

## Crystallization Behavior of PA6 in ABS/PA6 Blends Prepared by In Situ Polymerization and Compatibilization Method

S. Mohammadian-Gezaz<sup>1</sup>, I. Ghasemi\*<sup>2</sup>, and A.R. Oromiehie<sup>2</sup>

1. Islamic Azad University, Shahre Rey Branch, Chemistry Group  
P.O. Box:18155-144, Tehran, Iran

2. Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14965-115, Tehran, Iran

Received 4 November 2009, accepted 20 February 2010

### ABSTRACT

#### Key Words

Polymer blend,  
ABS, PA6,  
insitupolymerization  
andcompatibilization,  
crystallinity

A new method was used to prepare ABS/PA6 blends by in situ polymerization and compatibilization method. In this process,  $\epsilon$ -caprolactam monomer was polymerized in presence of ABS via activated anionic polymerization to produce PA6. The main ingredients of the reaction mixture included: monomer ( $\epsilon$ -caprolactam), catalyst (Na-caprolactamate), microactivator (HDI) and macro-activator (SMA). Then, in different steps caprolactam/ABS composition, micro-activator and macro-activator concentrations were selected as the variables. ABS/PA6 blends were prepared in an internal mixer (at 200°C) at three levels of ABS/caprolactam compositions (25/75, 50/50, 75/25), with varied concentrations of HDI (4 and 6 phc) and macro-activator (0, 3 and 6 phc). As a result of all the variations the blends produced different morphologies. In samples with dispersed structure, the particle size reduced with higher macro-activator content. Also, the effect of macro-activator at lower level of HDI was more significant, probably due to the competition between the activators in the reaction. In some of the blends, dispersed particles with sizes under 100 nm were observed. The crystalline structure of PA6 phase was investigated using XRD and DSC tests, which also showed changes with regard to initial composition and activator contents. In pure samples only  $\alpha$ -structure was detected, while in the blends of higher ABS content,  $\gamma$ -form appeared and at the ABS content of 75% only  $\gamma$ -form was observed. The crystallinity decreased as the function of ABS content. Pure synthesized PA6 showed higher  $T_m$  and  $H_c$  than the blends. The percentage crystallinity of the samples obtained from XRD and DSC tests showed good correlation

(\* ) To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [i.ghasemi@ippi.ac.ir](mailto:i.ghasemi@ippi.ac.ir)

## بررسی بلورینگی PA6 در آمیخته های ABS/PA6 تهیه شده به روش پلیمرشدن و سازگاری درجا

سمیه محمدیان گزاز<sup>۱</sup>، اسماعیل قاسمی<sup>۲\*</sup>، عبدالرسول ارومیه‌ای<sup>۲</sup>

۱- دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شهر ری، گروه شیمی، صندوق پستی ۱۴۴-۱۸۱۵۵

۲- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۵-۱۴۹۶۵

دریافت: ۸۸/۸/۱۳، پذیرش: ۸۸/۱۲/۱

### چکیده

در این پژوهش، از روش جدیدی به نام پلیمرشدن و سازگاری درجا برای تهیه آمیخته‌های ABS/PA6 استفاده شده است. در این روش، مونومر PA6 (کاپرولاکتام) در مجاورت ABS پلیمر می‌شود. اجزای اصلی واکنش عبارتند از: مونومر (کاپرولاکتام)، کاتالیزور (کاپرولاکتامات سدیم)، ریزفعال کننده هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات (HDI) و درشت فعال کننده استیرن مالئیک انیدرید (SMA). ترکیب درصد کاپرولاکتام-ABS و غلظت‌های ریز و درشت فعال کننده به عنوان پارامترهای متغیر در نظر گرفته شدند. آمیخته‌های ABS/PA6 در سه ترکیب درصد (۷۵/۲۵، ۵۰/۵۰ و ۲۵/۷۵) و غلظت‌های مختلف HDI (۲ و ۴ phc) و SMA (۳، ۰ و ۶ phc) در مخلوطکن داخلی، در دمای ۲۰۰°C به روش پلیمرشدن و سازگاری درجا تهیه شدند. به منظور مطالعه این آمیخته‌ها ساختار شکل شناسی و تغییرات بلورینگی فاز PA6 بررسی و مشخص شد، شکل شناسی آمیخته‌ها با هم متفاوت است. در نمونه‌های دارای ساختار پراکنده اندازه ذرات پراکنده با افزایش مقدار SMA کاهش یافت. اثر SMA در مقدار کمتر HDI مشهودتر بود که احتمالاً مربوط به مسئله رقابت بین فعال‌کننده‌هاست. هم‌چنین، در برخی از نمونه‌ها، ذرات ریزتر از ۱۰۰ nm دیده شد. بررسی‌ها به کمک آزمون‌های DSC و XRD نشان می‌دهد، ساختار بلورینگی PA6 متأثر از ترکیب درصد آمیخته و غلظت مواد فعال‌کننده است. در نمونه‌هایی که دارای PA6 بیشتر بودند، فقط بلورهای  $\alpha$  دیده شد. با افزایش مقدار ABS، بلورهای نوع  $\gamma$  پدید آمد و در ۷۵ درصد ABS فقط بلورهای  $\gamma$  وجود داشتند. درصد بلورینگی با افزایش ABS کاهش یافت.

### واژه‌های کلیدی

آمیخته پلیمری،  
ABS، PA6  
پلیمر شدن و سازگاری درجا،  
بلورینگی

## مقدمه

ABS و PA6 هر دو از پلاستیک های مهم و پرمصرف هستند و آمیخته آنها دارای خواص شایان توجه است که در صنایع مختلف کاربرد یافته است. تولید صنعتی آمیخته های ABS/PA6 در دو دهه اخیر مورد توجه قرار گرفته است. این مواد در صنایع اتومبیل سازی، لوازم خانگی و اداری، الکترونیک و کاربردهای استفاده می شوند که در آنها مقاومت به ضربه مناسب در دمای پایین و بالا، پایداری ابعادی در دمای بالا و مقاومت شیمیایی خوب مورد نیاز است [۱]. با این حال آن چه در مقوله آمیخته سازی این دو پلیمر در ابتدای امر مطرح می شود، عدم سازگاری آنهاست. پلی آمید با ABS امتزاج ناپذیر بوده و آمیختن مستقیم آنها، خواصی ضعیف تر از هر یک از آنها را در پی دارد. بنابراین، برای تهیه این آمیخته بسیار مفید و کاربردی، باید از روش های خاصی به منظور سازگاری استفاده شود. روش رایج در تهیه این آمیخته ها سازگاری در اکسترودرهای آمیخته ساز با افزودن سازگارکننده است [۲].

به دلیل کاربرد زیاد این آمیخته در صنایع مختلف، مطالعه در زمینه آمیخته ABS/PA6 در طول دو دهه گذشته مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. عمده این مطالعات در باره انواع سازگارکننده های قابل کاربرد و بررسی نحوه تغییرات خواص مهم آمیخته با تغییر شرایط آمیخته سازی است. سازگارسازی این دو پلیمر به طور عمده به وسیله کوپلیمرهای امتزاج پذیر با ABS، انجام می شود که دارای گروه های واکنشی هستند. طی آمیخته سازی گروه های فعال سازگارکننده با گروه های فعال انتهایی در PA6 واکنش داده و کوپلیمر پیوندی به وجود می آید که نقش سازگارکنندگی دارد [۳].

برای مثال، با استفاده از سازگارکننده SAN-MA در عملیات آمیخته سازی، گروه های شیمیایی فعال انتهایی PA6 ( $-NH_2$ ) با واحدهای انیدرید واکنش داده و کوپلیمر پیوندی تشکیل می دهند (SANMA-g-PA6) که شاخه های آن PA6 و بدنه آن پلیمر SAN-MA است. با به وجود آمدن این کوپلیمر، آمیخته ABS/PA6 سازگار می شود [۳]. افزایش مقدار سازگارکننده منجر به تشکیل شکل شناسی ریزتری در آمیخته می شود که سبب افزایش مقاومت ضربه می شود [۴، ۵]. از سوی دیگر، آمیخته سازگار شده ABS/PA6 مقاومت شیمیایی و دمای خمش گرمایی بیشتری نسبت به ABS دارد و می توان دامنه متنوعی از خواص و کاربرد را با تغییر ترکیب درصد به دست آورد [۱].

به تازگی روش جدیدی برای تهیه آمیخته های پلیمری بر پایه PA6 ابداع شده است که طی این روش کاپرولاکتام (مونومر PA6) در مجاورت پلیمر دوم به روش آنیونی فعال شده پلیمر می شود. از آن جا که این نوع پلیمر شدن در زمانی کوتاه (در حد چند دقیقه) قابل انجام است، برای حصول آمیخته سازگار PA6 با سایر پلیمرها، می توان

کاپرولاکتام و مواد افزودنی واکنش را طی عملیات آمیخته سازی، با مذاب پلیمر دوم مخلوط کرد و پلی آمید را حین آمیخته سازی سنتز کرد. در این جا از یک ماده درشت فعال کننده استفاده می شود که در حقیقت نقشی شبیه سازگارکننده در روش آمیخته سازی در اکسترودر دارد. اگر از پیش روی زنجیرهای پلیمر دوم، گروه های عاملی قرار داده شده باشد که برخی زنجیرهای PA6 رشد خود را از این نقاط آغاز کنند، همراه با تشکیل هموپلیمر PA6، کوپلیمر آن که با پلیمر زمینه امتزاج پذیر است، نیز تشکیل می شود. به این شیوه جدید سازگارسازی، پلیمر شدن و سازگارسازی درجا گفته می شود. کاربرد روش مزبور در آمیخته های PA6 با PP [۶-۱۱] و PS [۱۲-۱۴] در مقالات گزارش شده است. این در حالی است که برای آمیخته سازی PA6 با ABS روش جدید پلیمر شدن و سازگاری درجا هنوز به طور جدی مطالعه نشده و با توجه به چندفازی بودن ساختار این پلیمر و مشکلات فرایندی موجود، منابع چندانی در زمینه استفاده از این نوع سازگارسازی، موجود نیست [۱۵].

بررسی های انجام شده نشان داده است، آمیخته سازی با سایر پلیمرها روی بلورینگی PA6 اثر می گذارد [۲]. بررسی بلورینگی آمیخته های ABS/PA6 نشان می دهد، در آمیخته هایی که PA6 فاز غالب است و ماده زمینه را تشکیل داده است، افزایش مقدار ABS (فاز پراکنده) تا ۲۵ درصد روی نوع ساختار بلورینگی PA6 اثری ندارد. با این حال، درصد بلورینگی و دمای ذوب در این آمیخته ها با ازدیاد مقدار ABS کاهش نشان داده است [۱۵]. افزون بر این، در حالتی که PA6 فاز پراکنده باشد، کاهش مقدار PA6 موجب کاهش بلورینگی و تشکیل نوع ناپایدار ۷ می شود [۱۶]. در این پژوهش، به عنوان چشم اندازی نو در تهیه آمیخته های ABS/PA6 سعی بر آن بوده است که این آمیخته ها به روش پلیمر شدن و سازگارسازی درجا تهیه شوند. بدین ترتیب که در یک مرحله، تمام مواد در مخلوط کن داخلی با هم مخلوط شده و محصول نهایی از دستگاه خارج می شود. مواد مخلوط واکنشی شامل مونومر، کاتالیزور و درشت فعال کننده از موادی انتخاب شده اند که به طور معمول در این پلیمر شدن استفاده شده و پلیمر استیرین مالئیک انیدرید (SMA) به عنوان درشت فعال کننده در نظر گرفته شده است. با توجه به اهمیت بررسی اثر این ماده در واکنش تهیه آنیونی PA6، در بخشی از این پژوهش، اثر آن در غلظت های مختلف بر پلیمر شدن آنیونی کاپرولاکتام مطالعه شده است. در این بخش، نمونه های PA6 خالص در مقادیر مختلف فعال کننده ها تهیه و پارامترهای مختلف بررسی شده اند و عملکرد مطلوب SMA به عنوان درشت فعال کننده تأیید شده است [۱۷]. پس از محرز شدن اثر SMA به عنوان درشت فعال کننده در سامانه مورد نظر، آمیخته های ABS/PA6 در ترکیب درصدهای مختلف، حاوی مقادیر متفاوتی از ریز و درشت فعال کننده در مخلوط کن داخلی تهیه شده اند. برای بررسی این شیوه آمیخته سازی و مقایسه

نمونه‌ها با هم، خواص شکل‌شناسی و تغییرات بلورینگی فاز PA6 مطالعه شده است.

جدول ۲- فرمول‌بندی و نام‌گذاری نمونه‌های تهیه شده به روش پلیمر شدن و سازگاری درجا.

کد نمونه	SMA(phc)*	HDI(phc)	ABS(%)	Cap(%)
۲۵۴۰	۰	۴	۷۵	۲۵
۲۵۶۰	۰	۶	۷۵	۲۵
۲۵۴۳	۳	۴	۷۵	۲۵
۲۵۶۳	۳	۶	۷۵	۲۵
۲۵۴۶	۶	۴	۷۵	۲۵
۲۵۶۶	۶	۶	۷۵	۲۵
۵۰۴۰	۰	۴	۵۰	۵۰
۵۰۶۰	۰	۶	۵۰	۵۰
۵۰۴۳	۳	۴	۵۰	۵۰
۵۰۶۳	۳	۶	۵۰	۵۰
۵۰۴۶	۶	۴	۵۰	۵۰
۵۰۶۶	۶	۶	۵۰	۵۰
۷۵۴۰	۰	۴	۲۵	۷۵
۷۵۶۰	۰	۶	۲۵	۷۵
۷۵۴۳	۳	۴	۲۵	۷۵
۷۵۶۳	۳	۶	۲۵	۷۵
۷۵۴۶	۶	۴	۲۵	۷۵
۷۵۶۶	۶	۶	۲۵	۷۵

\* phc: per hundred caprolactam

ترتیب نشان دهنده غلظت HDI و SMA بر مبنای phc است. ابتدا پیش مخلوطی از سامانه پلیمر شدن تهیه شد. در آغاز، مونومر درون بشر داغ در دمای ۸۰°C ذوب شد و سپس کاتالیزور و ریزفعال کننده به آن اضافه شدند. پس از یکنواخت شدن محلول به

## تجربی

### مواد

در این پژوهش، پلیمر ABS ساخت پتروشیمی تبریز، از گروه دارای کاربرد عمومی و از نوع SD-0150 انتخاب شد. مشخصات مواد مورد استفاده در پلیمر شدن آنیونی PA6 در جدول ۱ آمده است.

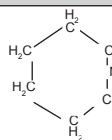
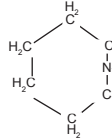
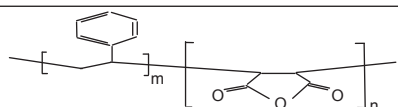
### دستگاه‌ها و روش‌ها

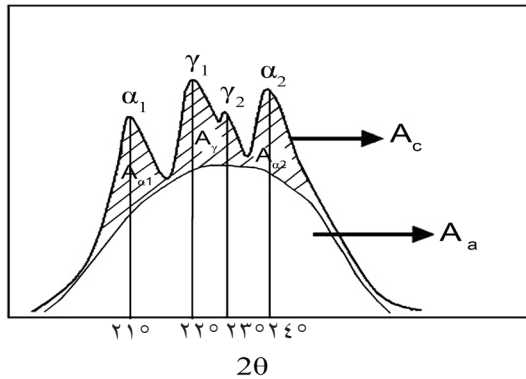
#### نمونه‌سازی

پلیمر شدن آنیونی کاپرولاکتام در دستگاه مخلوط کن در دماهای بالا قابل انجام است که بهترین نتایج در دماهای بالای ۱۹۰°C حاصل شده است [۸]. نمونه‌ها در دمای ۲۰۰°C و سرعت تیغه چرخنده ۶۰ rpm در مخلوط کن داخلی (ساخت شرکت Haake با نام تجاری SYS 90 و حجم مفید ۷۰ cm<sup>3</sup>) تهیه شدند. فرمول‌بندی این نمونه‌ها به روش پلیمر شدن و سازگاری درجا در جدول ۲ آمده است. ترکیب درصد نمونه‌ها بر مبنای Cap/ABS مقادیر ۲۵/۷۵، ۵۰/۵۰ و ۷۵/۲۵ انتخاب شد. غلظت HDI در دو سطح ۴ و ۶ phc بود و SMA در غلظت‌های ۰، ۳ و ۶ phc استفاده شد.

کاتالیزور کاپرولاکتامات سدیم با غلظتی مطابق با مقدار مولی مجموع فعال‌کننده‌ها استفاده شد. در نام‌گذاری این نمونه‌ها دو رقم اول نشان دهنده درصد کاپرولاکتام بوده و ارقام سوم و چهارم، به

جدول ۱- مواد مورد استفاده در پلیمر شدن آنیونی PA6 در این پژوهش.

شرکت تولیدکننده	توضیحات	ساختار شیمیایی	اثر	ماده
Merck	دمای ذوب: ۷۰°C دمای جوش: ۲۷۰°C چگالی: ۰/۷ g/cm <sup>3</sup>		مونومر	کاپرولاکتام
Pacast AG	دمای ذوب: ۶۵°C دمای جوش: ۲۸۵°C چگالی: ۰/۴۶۵ g/cm <sup>3</sup>		کاتالیزور	سدیم کاپرولاکتامات (NaCl)
Fluka	دمای جوش: ۸۵°C	<chem>O=C=NCCCCCCN=C=O</chem>	ریز فعال کننده	هگزا متیلن دی ایزوسیانات (HDI)
Aldrich	Mw= ۲۲۴۰۰۰ g/mol Wt. MA= ۷%(wt)		درشت فعال کننده	استیرن مالئیک انیدرید (SMA)



طرح ۱- نمودار XRD برای PA6 و سطوح زیر منحنی.

دقیقا در کدام بخش‌ها قرار دارند،  $A_{\alpha_1}$ ،  $A_{\gamma}$ ،  $A_{\alpha_2}$ ،  $A_a$  و  $A_c$  در طرح ۱ نشان داده شده‌اند.

### آزمون DSC

آزمون DSC به کمک دستگاه Netzsch-20053 maia (ساخت آلمان) انجام شد. از این آزمون با هدف بررسی تغییرات بلورینگی و ذوب PA6 استفاده شد و کمیت‌های درصد بلورینگی، دمای انتقال شیشه‌ای، دمای ذوب و دمای بلورینگی مطالعه شد.

این آزمون در سه مرحله گرم کردن اولیه، سرد کردن و گرم کردن مجدد انجام شد. در حدود ۱۰ mg از هر نمونه از دمای ۲۵ تا ۲۵۰ °C گرم شد و برای تاریخچه گرمایی و تنشی، ۵ min در این دما نگه داشته شد، سپس، نمونه‌ها تا دمای محیط خنک شده و مجدداً تا ۲۵۰ °C گرم شد. در تمام مراحل، سرعت تغییرات دما ثابت و برابر ۱۰ °C/min بود.

پارامترهای آنتالپی بلورینگی ( $H_c$ ) و دمای ذوب به طور مستقیم از دمانگاشت‌ها به دست آمده و درصد بلورینگی (X) با استفاده از معادله (۳) محاسبه شد [۱۸]:

$$\%X = \frac{\Delta H_{fs}}{\Delta H_{fs} \times w_s} \times 100 \quad \Delta H_{f/100} = 204 \text{ J/g} \quad (3)$$

در این معادله،  $\Delta H_{fs}$  و  $\Delta H_{f/100}$  به ترتیب آنتالپی ذوب (بر واحد گرم) برای نمونه آزمون و PA6 صد در صد بلور و  $w_s$  جزء وزنی PA6 در نمونه است.

### نتایج و بحث

#### شکل شناسی

یکی از مهم‌ترین مطالب مورد توجه در آمیخته‌های پلیمری که تمام

روش هم‌زدن به کمک هم‌زن مغناطیسی، مذاب حاصل در ظرفی ریخته و درشت فعال‌کننده به آن اضافه شد. سپس، در محلی نسبتاً عاری از رطوبت قرار گرفت تا به حالت جامد درآید و پس از آن در گرم‌خانه در دمای ۶۰ °C قرار داده شد. پس از این مرحله، آمیخته‌ها در مخلوط‌کن داخلی تهیه شدند. در ابتدا ABS درون دستگاه ریخته و ذوب شده و سپس پیش‌مخلوط آماده شده از مواد واکنش دهنده از گرم‌خانه خارج شده و در دمای مورد نظر به ABS مذاب اضافه شد. پس از انجام واکنش و اختلاط، به ثبات رسیدن گشتاور دستگاه، آمیخته‌ها از آن خارج شدند.

#### شکل شناسی

برای بررسی شکل شناسی آمیخته‌ها، تصاویر SEM از سطح شکست حاصل از شکستن قطعه‌ای از نمونه در نیتروژن مایع، به وسیله دستگاه SEM Tescan-vaga II تهیه شدند. به منظور تشخیص نواحی مربوط به هر پلیمر، فازهای انتخابی به کمک حلال مربوط به آن پلیمر حکاکی شدند. در نمونه‌های حاوی ۲۵ و ۵۰ درصد PA6، این پلیمر به وسیله فرمیک اسید (به مدت ۳۰ min) استخراج شد و در نمونه‌های دارای ۷۵ درصد PA6، فاز ABS با قرارگیری نمونه در THF (به مدت چند روز) جدا شد.

#### آزمون XRD

آزمون XRD به منظور بررسی ساختارهای بلوری نمونه‌های تهیه شده به شیوه پلیمر شدن و سازگاری درجا مورد استفاده قرار گرفت. این آزمون به وسیله دستگاه Siemens D5000 ساخت آلمان دارای منبع Cu با طول موج  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$  در محدوده  $2\theta$  برابر ۵ تا ۴۰ درجه و در دمای محیط انجام شد. از نمودارهای XRD مقدار تشکیل بلور  $\gamma$  در PA6 با استفاده از معادله (۱) قابل محاسبه است:

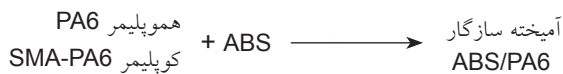
$$\% \gamma = \frac{A_{\gamma}}{A_{\gamma} + A_{\alpha_1} + A_{\alpha_2}} \quad (1)$$

در این معادله  $A_{\alpha_1}$ ،  $A_{\gamma}$  و  $A_{\alpha_2}$  به ترتیب سطح زیرمنحنی مربوط به بلورهای  $\alpha_1$ ،  $\gamma$  و  $\alpha_2$  است.

پارامتر مهم دیگری که از آزمون XRD قابل محاسبه است، درصد بلورینگی (X) است که با استفاده از معادله (۲) به دست می‌آید:

$$\%X = \frac{A_c}{A_c + A_a} \quad (2)$$

در این معادله  $A_c$  و  $A_a$  به ترتیب سطوح مربوط به نواحی بلوری و بی‌شکل است. برای مشخص شدن این که سطوح مزبور



طرح ۲ - مسیرهای تشکیل هموپلیمر PA6 و کوپلیمر SMA-PA6 در روش پلیمرشدن و سازگاری درجا.

فضای واکنش به قدر بیشتری در دسترس است.

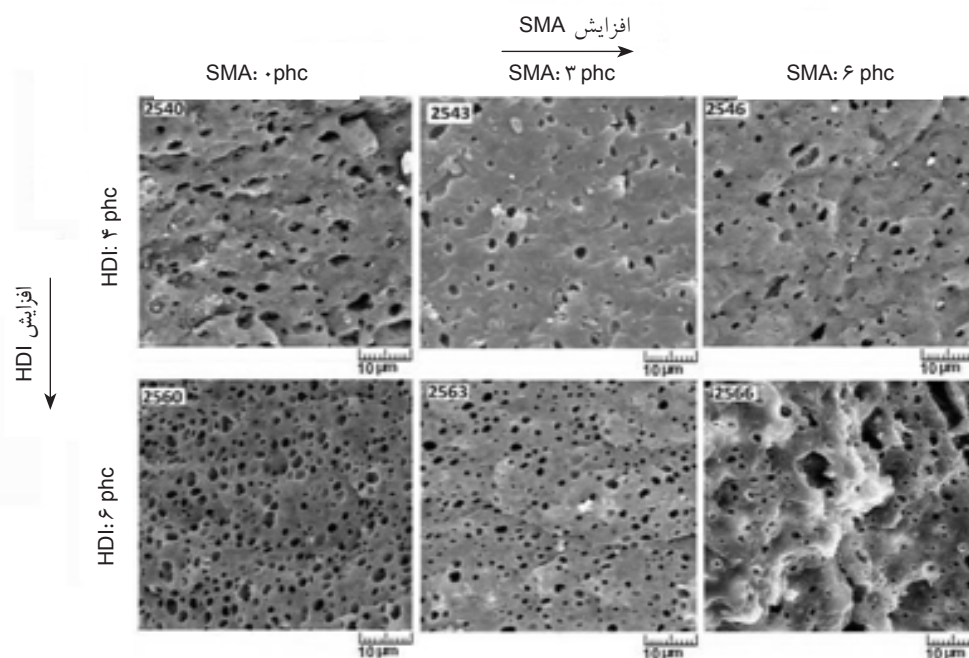
در شکل ۱ به نظر می‌رسد، با افزایش HDI، اندازه ذرات به ویژه در حالت فاقد SMA کروی‌تر می‌شوند. در این نمونه‌ها، با توجه به وجود فعال‌کننده HDI بیشتر، پلیمرشدن کاپرولاکتام در زمان‌های کمتری پایان یافته و زمان بیشتری برای اختلاط پلیمر سنتز شده با ABS و شکل‌گیری کروی ذرات PA6 در دسترس است.

نکته دیگری که در این شکل می‌توان بیان کرد، وجود مقدار SMA ثابت است. با کاهش HDI ذرات ریز بیشتری در نمونه‌ها مشاهده شده که می‌توان آن را مرتبط با افزایش سهم شرکت SMA در واکنش شروع در این شرایط دانست. رقابت بین فعال‌کننده‌ها در HDI بیشتر، سازگارکنندگی را تحت تاثیر قرار داده و با کاهش یافتن عملکرد SMA بر شکل‌شناسی مؤثر است. البته اندازه ذره در این نمونه‌ها بسیار به هم نزدیک بوده و بحث در این باره دشوار به نظر می‌رسد.

شکل ۲ ریزنگارهای SEM مربوط به نمونه‌های حاوی ۵۰ درصد

خواص آنها را تحت تاثیر قرار می‌دهد، شکل‌شناسی آنهاست. در این جا به عنوان پارامتر کلیدی اثرگذار، شکل‌شناسی آمیخته‌های تهیه شده به روش پلیمرشدن و سازگاری درجا بررسی می‌شود. شکل ۱ ریزنگارهای SEM مربوط به نمونه‌های حاوی ۲۵ درصد کاپرولاکتام را نشان می‌دهد که دارای مقادیر ریز و درشت فعال‌کننده متفاوت بوده‌اند. با توجه به ترکیب درصد ABS/PA6 در این ریزنگارها فاز پراکنده PA6 به وسیله حلال فرمیک اسید استخراج و به شکل حفره‌های ریز مشاهده می‌شود. با افزایش مقدار SMA، اندازه ذرات ریزتر می‌شود و تعداد ذرات بسیار ریز (در حد ۳۰۰ nm و کمتر) در تصاویر افزایش پیدا می‌کند. در واقع، کوپلیمر SMA-PA6 با قرارگیری در سطح مشترک فازها باعث کاهش انرژی بین سطحی و سازگاری دو پلیمر می‌شود.

مسیرهای تشکیل هموپلیمر PA6 و کوپلیمر SMA-PA6 در روش پلیمرشدن و سازگاری درجا در طرح ۲ نشان داده شده است. مسیر اول از راه عملکرد HDI به عنوان ریزفعال‌کننده انجام می‌شود که منجر به تولید هموپلیمر PA6 می‌شود. واکنش دوم با شرکت درشت فعال‌کننده SMA انجام می‌شود که نتیجه آن تشکیل کوپلیمر پیوندی در لایه بین سطحی است و نقش پایدارکننده ذرات PA6 سنتز شده را ایفا می‌کند. جزییات این واکنش‌ها در مرجع ۱۷ بحث شده است [۱۷]. این مسئله قابل توجه است که در این روش بر خلاف روش آمیخته‌سازی در اکسترودر، مشکل کمبود مقدار سطح مشترک فازی برای تشکیل کوپلیمر وجود نداشته و به عبارت دیگر،



شکل ۱- تصاویر SEM آمیخته‌های حاوی ۲۵ درصد کاپرولاکتام (پس از استخراج فاز PA6).



فاز (بر مبنای غلظت PA6) برای آمیخته‌های دارای پلی‌آمیدهای با گرانروی  $\eta_1$  و  $\eta_2$  هستند. به وسیله این معادله، تغییرات شکل‌شناسی قابل توجهی است. وجود HDI بیشتر به معنی وزن مولکولی کمتر و در نتیجه گرانروی کمتر بوده که با توجه به رابطه مستقیم بین  $\eta$  و  $\phi$  نقطه تغییر فاز در مقادیر کمتری از PA6 را نتیجه می‌دهد.

پس از بررسی شکل‌شناسی ترکیب درصدهای ۲۵ و ۵۰ درصد کاپرولاکتام، آخرین ترکیب درصد مطالعه شده در آمیخته‌ها، ترکیب درصد حاوی ۷۵ درصد کاپرولاکتام است. شکل ۳ ریزنگارهای SEM مربوط به این نمونه‌ها را نشان می‌دهد که دارای مقادیر ریز و درشت فعال‌کننده متفاوت هستند. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، ساختار شکل‌شناسی نمونه‌ها به شکل ذرات پراکنده ABS در زمینه PA6 است که با توجه به ترکیب درصد این دو پلیمر قابل پیش‌بینی است.

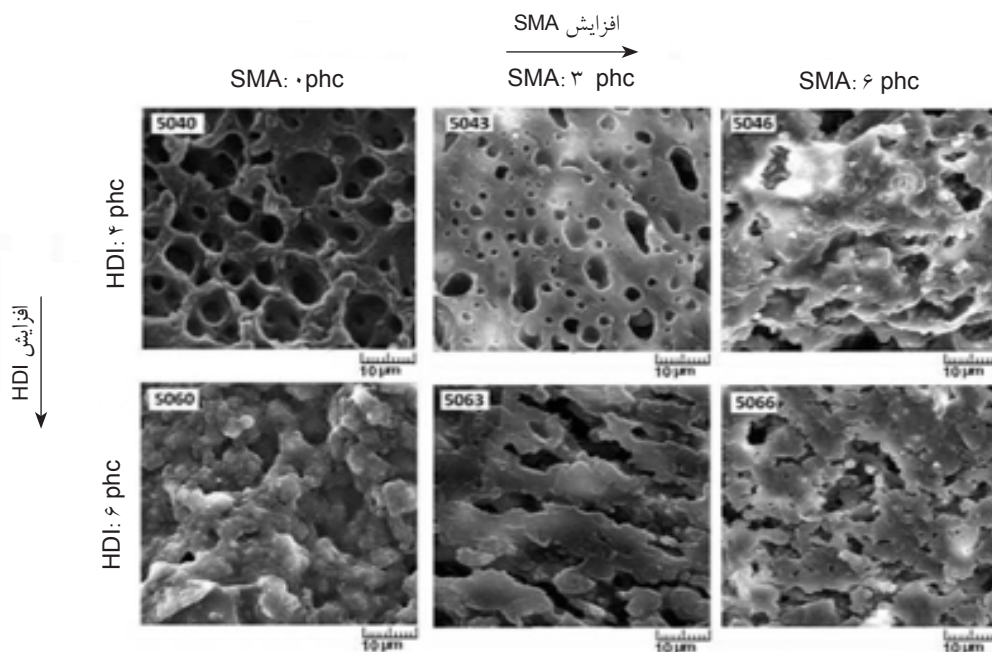
هنگام استخراج فاز ABS به کمک حلال در این آمیخته‌ها پدیده جالبی مشاهده شد. فاز ABS نمونه‌هایی که فاقد SMA بودند، با قرارگرفتن در THF به مدت دو روز به خوبی استخراج شد. این مطلب در ریزنگارها مشخص است (نمونه‌های ۷۵۴۰ و ۷۵۶۰). فاز ABS نمونه‌های دارای SMA، در شرایط مشابه به هیچ وجه جدا نشد. به منظور بررسی بیشتر این مسئله، زمان استخراج فاز ABS برای نمونه‌های ۷۵۴۳ و ۷۵۴۶ به مدت دو هفته افزایش یافت که نتایج بهتری حاصل شد (شکل ۴). ولی همان‌طور که مشاهده می‌شود، در این شرایط نیز، جدا شدن ABS به‌طور کامل انجام نشد.

کاپرولاکتام را نشان می‌دهد که دارای مقادیر درشت و ریز فعال‌کننده متفاوت بوده‌اند. نکته جالب در این ترکیب درصد از آمیخته، تغییر نوع شکل‌شناسی با مقدار HDI در سامانه است. شکل‌شناسی آمیخته دارای ۴ phc از HDI به شکل زمینه ABS و ذرات پراکنده PA6 است (نمونه ۵۰۴۰)، که با افزودن SMA به این نمونه، اندازه ذرات کوچک‌تر شده و نظم ذرات بهبود می‌یابد (نمونه ۵۰۴۳). در حالی که آمیخته دارای ۶ phc از HDI در تمام سطوح SMA، ساختار به هم پیوسته نشان می‌دهد.

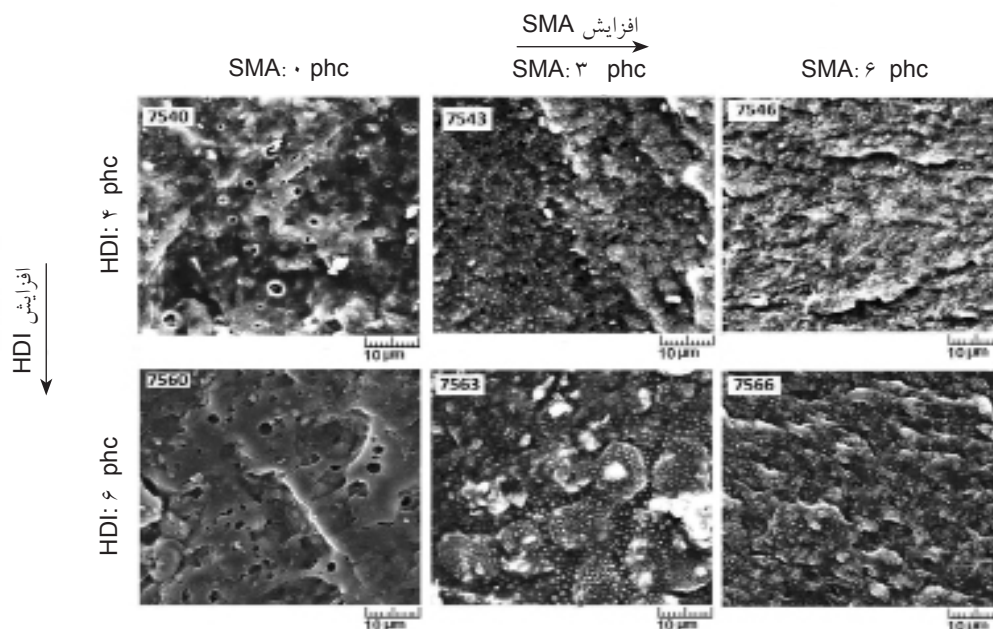
در ریزنگارهای SEM شکل ۲ تغییر نوع شکل‌شناسی از پراکنده به حالت به هم پیوسته با افزایش مقدار HDI در واقع به معنی تغییر نقطه تغییر فاز در آمیخته است. به عبارت دیگر، در ۶ phc از HDI، پدیده تغییر فاز در مقادیر کمتری از PA6 رخ می‌دهد. از آن‌جا که نقطه تغییر فاز در آمیخته‌های پلیمری نظیر آمیخته ABS/PA6 بسیار مهم است، پژوهش‌های بسیاری در این زمینه انجام شده و سعی بر پیش‌بینی این نقطه با توجه به شرایط فرایند بوده است. یکی از این معادلات، که برای ارتباط بین نقطه تغییر فاز و گرانروی فاز برای این نوع از آمیخته‌ها استفاده شده است به ترتیب زیر است [۱۹]:

$$\phi_1/\phi_2 = 0.887 \times (\eta_1/\eta_2)^{0.9} \quad (4)$$

این معادله برای آمیخته‌هایی به دست آمده است که گرانروی فاز PA6 در آنها متغیر بوده است. در این معادله  $\phi_1$  و  $\phi_2$  نقاط تغییر



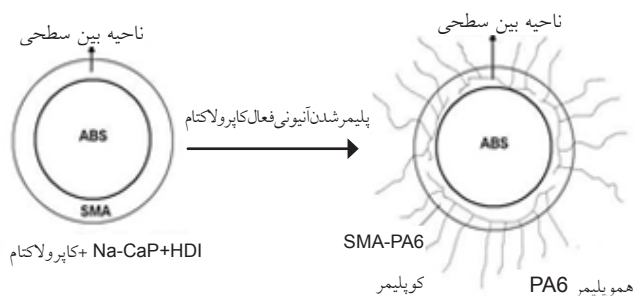
شکل ۲ - تصاویر SEM آمیخته‌های حاوی ۵۰ درصد کاپرولاکتام (پس از استخراج فاز PA6).



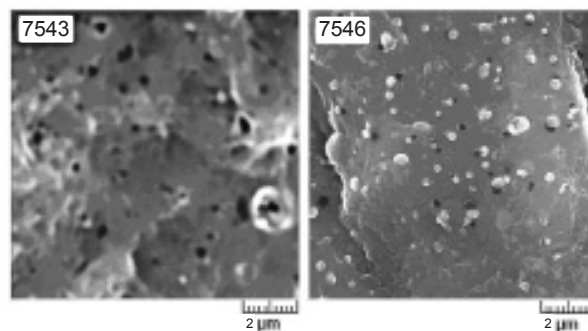
شکل ۳- تصاویر SEM آمیخته‌های حاوی ۷۵ درصد کاپرولاکتام (پس از دو روز استخراج فاز ABS).

پیدا می‌کند. هم چنین، با کاهش غلظت HDI اندازه ذرات ریزتر می‌شود. این امر را می‌توان به مسئله رقابت موجود بین درشت و ریز فعال کننده‌ها مربوط دانست. به این سبب در مقدار HDI کمتر، سازگارسازی بهتر انجام شده و اندازه ذرات کوچک‌تر است. در این نمونه‌ها، اندازه ذرات پراکنده به طور کلی کمتر از  $1 \mu\text{m}$  است و حتی تا حد  $100 \text{ nm}$  در نمونه ۷۵۴۶ کاهش پیدا می‌کند. این امر در مقایسه با نمونه سازگار حاصل از روش آمیزه‌سازی در اکسترودر با ترکیب درصد مشابه که در فعالیت قبلی گروه تهیه شدند [۲۰]، ریزتر است. ذکر این نکته لازم است، حتی در نمونه‌های فاقد درشت فعال کننده که اختلاط توأم با پلیمر شدن PA6 انجام شده است، اندازه ذرات حاصل نسبت به نمونه اختلاط معمولی دو پلیمر بسیار ریزتر است.

در نمونه‌های حاوی ۷۵ درصد کاپرولاکتام، عدم استخراج موفق ABS به وسیله حلال احتمالاً به دلیل لایه بین سطحی قوی، نفوذ کوپلیمر در لایه بین سطحی و آغشته بودن سطح ذرات با کوپلیمر است. در طرح ۳ نحوه تشکیل و قرار گرفتن کوپلیمر SMA-PA6 در سطح ذرات ABS در این نمونه‌ها به طور نمادی پیشنهاد شده است. حل شدن این کوپلیمر در THF مشکل است و با توجه به قرارگیری آن در سطح ذرات ABS، استخراج این فاز را محدود می‌کند. بر طبق این مشاهدات، چنین استنباط می‌شود که دانه‌های موجود در ریزنگارهای شکل ۳ در حقیقت همان ذرات ABS است که به علت برهم کنش قوی یاد شده، به وسیله حلال THF خارج نشده‌اند. همان طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار SMA در هر دو سطح HDI، اندازه ذرات ABS کاهش مشخصی



طرح ۳- چگونگی تشکیل کوپلیمر در آمیخته (با فاز پراکنده ABS).



شکل ۴- تصاویر SEM نمونه‌های ۷۵۴۳ و ۷۵۴۶ پس از دو هفته استخراج ABS در THF.



## آزمون XRD

PA6 از دسته پلیمرهای نیمه بلوری است که ساختار بلورینگی آن حائز اهمیت است و می تواند خواص آن را تحت تاثیر قرار دهد. نحوه و مقدار بلورینگی PA6 به طور مؤثری می تواند بر خواص آمیخته تهیه شده اثرگذار باشد.

در این بخش، ساختار بلورینگی فاز PA6 در نمونه های ABS/PA6 تهیه شده به روش پلیمر شدن و سازگارسازی درجا، با استفاده از آزمون XRD بررسی شده است.

ساختارهای بلوری PA6 شامل دو نوع اصلی  $\alpha$  و  $\gamma$  است که ساختار  $\alpha$  پایدارتر بوده و معمولاً مشاهده می شود.

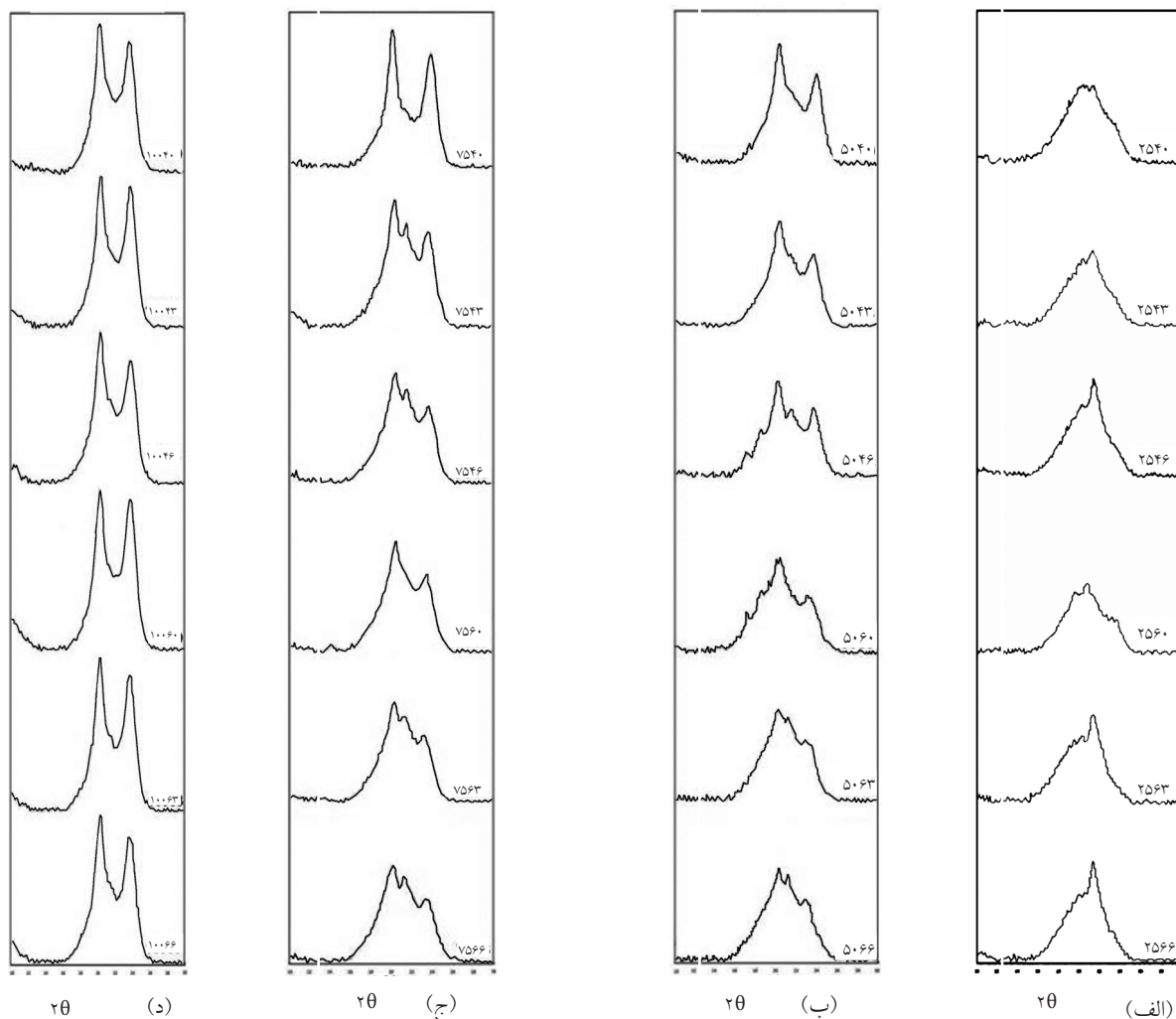
طیف XRD مربوط به بلورهای PA6 به طور عمومی در طرح ۱ آمده است. همان طور که ملاحظه می شود، زوایای  $2\theta$  برای  $\alpha$  در  $21^\circ$  ( $\alpha_1$ : صفحه ۲۰۰) و  $24^\circ$  ( $\alpha_2$ : صفحه ۰۰۲/۲۰۲) بوده و زاویه

اصلی  $\gamma$  در  $22^\circ$  (صفحه ۰۰۱) است که ممکن است یک پیک در  $23^\circ$  (صفحه ۲۰۰/۲۰۱) نیز مشاهده شود. در بلورهای  $\alpha$ ، پیک اول ( $\alpha_1$ ) فاصله بین زنجیرهایی را نشان می دهد که با هم پیوند هیدروژنی دارند و پیک دوم ( $\alpha_2$ ) از جدایی صفحاتی که پیوند هیدروژنی در سطح آنها برقرار است، حاصل می آید.

با توجه به زوایای مربوط، فاصله پیوندهای هیدروژنی در  $\alpha$  کمتر از  $\gamma$  است و همان طور که گفته شد، بلور پایدارتری را نتیجه می دهد. دمای بلوری شدن، سرعت خنک کردن یا تاریخچه های گرمایی بر نوع بلور تشکیل شده مؤثر است.

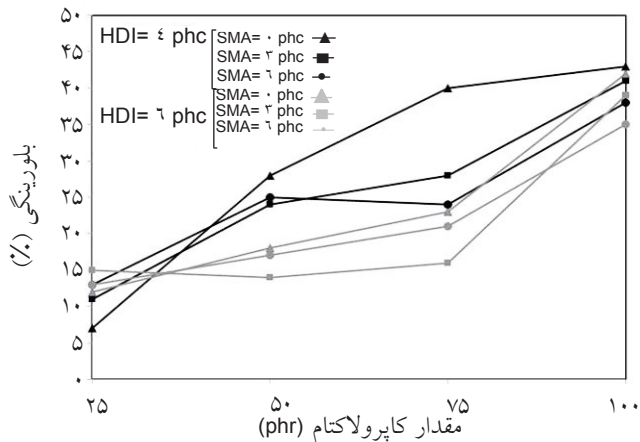
تنش های مکانیکی، پراکنده بودن بلورینگی و محدود شدن آن موجب تشکیل ساختار  $\gamma$  خواهد شد [۲۱].

نمودارهای XRD تمام آمیخته ها به همراه نمودارهای مربوط به پلی آمید خالص سنتز شده به روش آنیونی در غلظت



شکل ۵- نمودارهای XRD آمیخته ها و پلی آمید خالص سنتزی، در غلظت های متفاوت فعال کننده ها و مقادیر مختلف کاپروکتام: (الف) ۲۵ درصد، (ب) ۵۰ درصد، (ج) ۷۵ درصد و (د) ۱۰۰ درصد.





شکل ۸- درصد بلورینگی نمونه‌ها حاصل از DSC بر حسب مقدار کاپرولاکتام در غلظت‌های مختلف فعال‌کننده.

### آزمون DSC

به کمک آزمون DSC می‌توان رفتار ذوب و بلورینگی پلیمرهای نیمه‌بلوری را مطالعه کرد. از این آزمون با هدف تکمیل مبحث XRD در زمینه بلورینگی استفاده شده است.

شکل ۸ درصد بلورینگی به دست آمده از DSC را بر مبنای ترکیب درصد نمونه‌ها، برای غلظت‌های مختلف فعال‌کننده نشان می‌دهد. خلاصه تغییرات مشاهده شده برای این پارامتر با عوامل مختلف بدین ترتیب است:

- افزایش درصد بلورینگی با ازدیاد درصد کاپرولاکتام،
- کاهش درصد بلورینگی با افزایش غلظت HDI،
- کاهش درصد بلورینگی نمونه‌های سازگار شده دارای ۵۰ و ۷۵ درصد کاپرولاکتام نسبت به آمیخته‌های ناسازگار با ترکیب درصد مشابه و
- افزایش مقدار بلورینگی با افزایش SMA در نمونه‌های دارای ۲۵ درصد کاپرولاکتام.

ملاحظه می‌شود که روند مشاهده شده مشابه با نتایج به دست آمده برای درصد بلورینگی محاسبه شده از آزمون XRD است که در بخش قبل مورد تحلیل قرار گرفت. شکل ۹ درصد بلورینگی حاصل از DSC و XRD را مقایسه می‌کند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تفاوت‌های ملاحظه شده برای این دو آزمون در محدوده قابل قبولی قرار دارد.

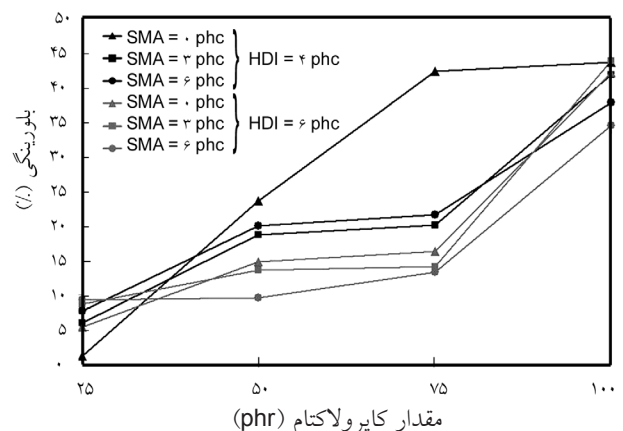
پارامتر مقدار آنتالپی بلورینگی ( $H_c$ ) در شکل ۱۰ برای نمونه‌های مختلف مقایسه شده است. تغییرات  $H_c$  مطابق با روندی است که برای درصد بلورینگی وجود داشت و می‌توان آن را به این ترتیب خلاصه کرد: افزایش  $H_c$  با افزایش درصد کاپرولاکتام، کاهش آن با افزایش HDI، کاهش با SMA در نمونه‌های دارای ۵۰ و ۷۵

نمونه‌های حاوی ۲۵ درصد کاپرولاکتام دارای حداکثر مقدار بلور ۷ بوده که با افزایش مقدار کاپرولاکتام کاهش می‌یابد تا جایی که نمونه ۱۰۰ درصد کاپرولاکتام فاقد این نوع ساختار بلور است.

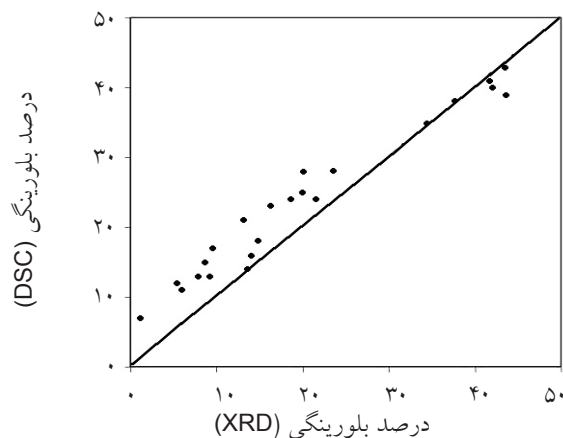
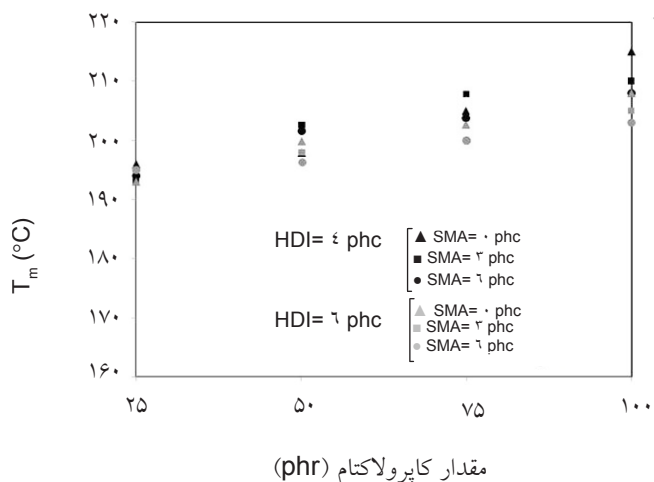
در شکل ۷ تغییرات درصد بلورینگی به دست آمده، معادله (۲)، بر حسب مقدار کاپرولاکتام و غلظت فعال‌کننده آمده است. با توجه به این شکل می‌توان دریافت که این کمیت با ازدیاد درصد کاپرولاکتام افزایش پیدا می‌کند. این موضوع با توجه به اثر محدودکنندگی آمیخته‌سازی بر بلورینگی PA6 قابل انتظار است.

افزون بر این، درصد بلورینگی در غلظت کمتر HDI، بیشتر است. در توجیه این مشاهده می‌توان گفت که وجود مولکول فعال‌کننده (HDI) نظم ساختاری را بر هم زده و قرارگیری زنجیر را در واحد بلور دشوارتر می‌سازد که در مقالات دیگر نیز نتایج مشابهی برای تغییرات درصد بلورینگی در سامانه‌های کاپرولاکتام خالص با فعال‌کننده HDI دیده شده و به همین ترتیب توجیه شده است [۲۲].

هم‌چنین، شکل ۷ این مسئله را نشان می‌دهد که نمونه‌های سازگار شده دارای ۵۰ و ۷۵ درصد کاپرولاکتام نسبت به آمیخته‌های ناسازگار با ترکیب درصد مشابه، دارای درصد بلورینگی کمتری هستند. این مسئله می‌تواند به دلیل اثر SMA روی برهم خوردن نظم ساختاری زنجیرهای PA6 باشد. در حالی که، در ۲۵ درصد PA6 که این پلیمر فاز پراکنده را تشکیل می‌دهد، افزودن SMA اثر معکوسی بر بلورینگی دارد، به این ترتیب که در این نمونه‌ها مقدار بلورینگی با SMA افزایش پیدا می‌کند. این مشاهده، با توجه به نحوه امکان موازی شدن زنجیرها (طرح ۴) در فاز PA6 قابل توجیه است. وجود SMA و تشکیل کوپلیمر SMA-PA6، برخی زنجیرهای موازی از جنس PA6 را در لایه بین سطحی شکل داده و درصد بلورینگی را در این ترکیب درصد آمیخته افزایش می‌دهد.



شکل ۷- درصد بلورینگی نمونه‌ها حاصل از XRD بر حسب مقدار کاپرولاکتام در غلظت‌های مختلف فعال‌کننده.



شکل ۹- مقایسه درصد بلورینگی نمونه‌ها، محاسبه شده از آزمون‌های DSC و XRD.

شکل ۱۱- دمای ذوب نمونه‌ها حاصل از DSC بر حسب مقدار کاپرولاکتام در غلظت‌های مختلف فعال‌کننده.

و افزایش SMA در ترکیب درصدهای ۵۰ و ۷۵ عواملی هستند که موجب محدودتر شدن قرارگیری زنجیرهای PA6 در ساختار بلوری شده و H<sub>c</sub> را کاهش می‌دهند، حال آن‌که در نمونه‌های دارای ۲۵ درصد PA6، به دلیل ساختار منظمی که کوپلیمر بین سطحی ایجاد می‌کند (طرح ۴)، بلور شدن ممکن‌تر است و H<sub>c</sub> افزایش می‌یابد. خاصیت مهم دیگر، دمای ذوب است که تغییرات آن با مقدار PA6 در غلظت‌های مختلف فعال‌کننده در شکل ۱۱ آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش کاپرولاکتام، T<sub>m</sub> زیاد می‌شود. با توجه به احتمال تشکیل بلورهای γ در آمیخته با کاهش مقدار کاپرولاکتام و پایین‌تر بودن دمای ذوب آن نسبت به بلورهای α، این تغییرات قابل توجیه است، به نحوی که در نمونه‌های فاقد بلورهای γ (نمونه‌های خالص) بیشترین T<sub>m</sub> مشاهده می‌شود.

اثر متغیرهای HDI و SMA روی T<sub>m</sub> در آمیخته‌ها به این شکل است که وجود مقدار بیشتری از ریز یا درشت فعال‌کننده با کاهش دادن وزن مولکولی و برهم زدن نظم زنجیرهای PA6، تعداد پیوندهای هیدروژنی را کم کرده و منجر به کاهش T<sub>m</sub> می‌شود.

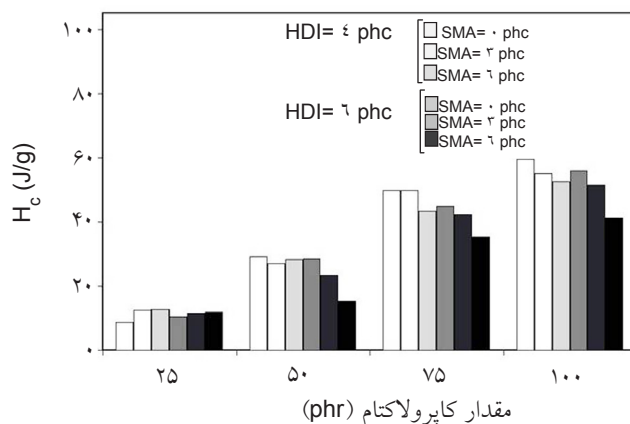
### نتیجه‌گیری

آمیخته‌های ABS/PA6 با استفاده از روش پلیمرشدن و سازگاری درجا در غلظت‌های مختلف HDI و SMA و ترکیب درصدهای متفاوت آمیخته در مخلوط‌کن داخلی تهیه شد و نتایج بررسی‌ها به شرح زیر بود:

شکل‌شناسی نمونه‌ها در ترکیب درصدهای مختلف ABS/PA6

درصد کاپرولاکتام و افزایش SMA با نمونه‌های دارای ۲۵ درصد کاپرولاکتام.

در مقدار متغیر از PA6، هنگامی که H<sub>c</sub> بیشتری مشاهده شود، به معنی آن است که به دلیل وجود درصد بیشتری از پلیمر نیمه بلوری در نمونه، مقدار بلورهای تشکیل شده بیشتر است بنابراین، سطح زیر منحنی بلورینگی افزایش می‌یابد که روند مشاهده شده در شکل ۱۰ نیز چنین است. حال آن‌که افزایش H<sub>c</sub> در درصد ثابتی از PA6، با توجه به گرمازا بودن پدیده بلورینگی، به این مفهوم است که بلور شدن آسان‌تر است و با راحت‌تر شدن شکل‌گیری بلورها گرمای بیشتری آزاد می‌شود. با توجه به این واقعیت، می‌توان تغییرات H<sub>c</sub> را در مقادیر مختلف فعال‌کننده تحلیل کرد. بدین ترتیب، وجود یا تغییر غلظت ریز یا درشت فعال‌کننده عاملی است که ممکن است، سبب محدودتر یا آسان‌تر شدن بلورینگی در فاز PA6 شده و می‌تواند از این راه H<sub>c</sub> را تغییر دهد. افزایش مقدار HDI در نمونه‌ها



شکل ۱۰- آنتالپی بلورینگی (H<sub>c</sub>) نمونه‌ها حاصل از DSC بر حسب مقدار کاپرولاکتام در غلظت‌های مختلف فعال‌کننده.

نمونه‌ها، ساختار  $\gamma$  نیز دیده شد تا جایی که در نمونه‌های دارای ۲۵ درصد PA6 فقط ساختار  $\gamma$  مشاهده شد. تغییرات درصد بلورینگی نمونه‌ها در دو آزمون با هم مطابقت خوبی نشان داد. بدین ترتیب، درصد بلورینگی با افزایش مقدار کاپرولاکتام و کاهش غلظت HDI افزایش یافت.

افزایش مقدار SMA در ۲۵ درصد PA6 بلورینگی را بهبود داد، درحالی که در سایر ترکیب درصدها افزایش این ماده، درصد بلورینگی را کاهش داد. تغییرات  $H_c$  کم و بیش مشابه با تغییرات درصد بلورینگی بود. مقدار  $T_m$  نمونه‌هایی که دارای بلور  $\gamma$  بودند کمتر بود که این کمیت با افزایش مقدار PA6 در آمیخته افزایش نشان داد.

(۷۵/۲۵، ۵۰/۵۰ و ۲۵/۷۵) در غلظت‌های مختلف HDI و SMA مطالعه شد. در نمونه‌های دارای شکل شناسی پراکنده، همان‌طور که انتظار می‌رفت وجود SMA موجب کاهش اندازه ذرات پراکنده شد که این اثر در حالتی که ABS فاز پراکنده بود، مشخص تر بود. در این نمونه‌ها اندازه ذرات فاز پراکنده تا زیر ۲۰۰ nm کاهش نشان داد. حتی نمونه‌های سازگار نشده تهیه شده به این روش دارای ذراتی ریزتر از نمونه‌های سازگار شده به روش آمیخته سازی در اکسترودر بودند.

تغییرات ساختار بلوری جزء PA6 در نمونه‌ها به وسیله آزمون‌های XRD و DSC بررسی شد. در نمونه‌های ۱۰۰ درصد PA6 ساختار بلوری مشاهده شده فقط  $\alpha$  بود که با کاهش سهم این پلیمر در

## مراجع

- Adams M., Buckley D., Colborn R., England W., and Schissel D., Acrylonitrile Butadiene Styrene Polymers, Rapra Review Report, **6**, 10, Report 70, 1993.
- Utracki L.A., *Polymer Blends Handbook*, Kluwer Academic, 1st ed., 2002.
- Weber M., Engineering Polymer Alloys by Reactive Extrusion, *Macromol. Symp.*, **181**, 189-200, 2002.
- Kitayama N., Keskkula H., and Paul D.R., Reactive Compatibilization of Nylon 6/Styrene-Acrylonitrile Copolymer Blends - Part 2. Dispersed Phase Particle Size, *Polymer*, **41**, 8053-8060, 2000.
- Kitayama N., Keskkula H., and Paul D.R., Reactive Compatibilization of Nylon 6/Styrene-Acrylonitrile Copolymer Blends - Part 3. Tensile Stress-Strain Behavior, *Polymer*, **42**, 3751-3759, 2000.
- Hu G., Cartier H., and Plummer C., Reactive Extrusion: Toward Nanoblends, *Macromolecules*, **32**, 4713-4718, 1999.
- Horsnby P.R. and Tung J.F., Microstructural Characterization of PA6/PP Blends Formed during Reactive Extrusion of  $\epsilon$ -CL, *Plast. Rubber Compos. Pross. Appl.*, **24**, 69-77, 1995.
- Hu G., Cartier H., Feng L., and Li B., Kinetics of the In Situ Polymerization and In Situ Compatibilization of PP and PA6, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 1498-1504, 2004.
- Hu G., Li H., and Feng L., Rate of the Activated Anionic Polymerisation of Caprolactam onto an Isocyanate Bearing Polypropylene in the Melt, *Polymer*, **46**, 4562-4570, 2005.
- Hu G., Li H. and Feng L., Follow-Up of the Course of the Anionic Ring-Opening Polymerization of Lactams onto an Isocyanate Bearing Polymer Backbone in the Melt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 4394-4403, 2006.
- Teng J., Otaigbe J.U., and Taylor E.P., Reactive Blending of Functionalized Polypropylene and Polyamide 6: In situ Polymerization and In Situ Compatibilization, *Polym. Eng. Sci.*, **44**, 648-659, 2004.
- Pei A., Liu A., Xie T., and Yang G., Blends of Immiscible Polystyrene/Polyamide6 via Successive In-Situ Polymerizations, *Macromol. Chem. Phys.*, **207**, 1980-1985, 2006.
- Zhang C., Feng L., and Hu G., Anionic Polymerization of Lactams: A Comparative Study on Various Methods of Measuring the Conversion of Caprolactam to Polyamide 6, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 1972-1981, 2006.
- Zhang C., Feng L., and Hu G., Grafting of Polyamide 6 by the Anionic Polymerization of Caprolactam from an Isocyanate Bearing Polystyrene Backbone, *J. Polym. Sci.*, **46**, 4766-4776, 2008.
- Hou L. and Yang G., Morphology and Thermal Properties of MCPA6/ABS by in situ Polymerization



- of  $\epsilon$ -Caprolactam, *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 1887–1895, 2005.
16. Tol R.T., Mathot V.B.F., Reynaers H., Goderis B., and Groeninckx G., Confined Crystallization Phenomena in Immiscible Polymer Blends with Dispersed Micro-and Nanometer Sized PA6 Droplets Part 4: Polymorphous Structure and (meta)-Stability of PA6 Crystals Formed in Different Temperature Regions, *Polymer*, **46**, 2966–2977, 2005.
17. Mohammadian-Gezaz S., Ghasemi I., and Oromiehie A., Anionic Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactam: The Effect of Styrene Maleic Anhydride as the Macroactivator, *Polym. Test*, **28**, 534–542, 2009.
18. Ozkoc G., Bayram G., and Bayramli E., Effects of Olefin-based Compatibilizers on the Morphology, Thermal and Mechanical Properties of ABS/Polyamide-6 Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 926-935, 2007.
19. Kitayama N., Keskkula H., and Paul D.R., Reactive Compatibilization of Nylon 6/Styrene-Acrylonitrile Copolymer Blends - Part 1. Phase Inversion Behavior, *Polymer*, **41**, 22, 8041-8052, 2000.
20. Mohammadian-Gezaz S., Ghasemi I., and Oromiehie A., Study on the Properties of Compatibilized ABS/PA6 Blends Using Response Surface Methodology, *J. Vinyl Additive Technol.*, **15**, 191-198, 2009.
21. Aharoni S.M., *n-Nylons: Their Synthesis, Structure and Properties*, England, John Wiley and Sons, 1997.
22. Desai M.R., Pandya M.V., and Shah C.S., Effect of Initiator Structure on Physical and Thermal Properties of Nylon-6, *Polym. Int.*, **29**, 137-144, 1992.