



مطالعه تجربی شکل‌شناسی و رفتار ضربه‌ای نانوکامپوزیت‌های PA6/ABS/CaCO₃

محمد براهنی^۱، کریم شلش نژاد^{۲*}، اعظم میراعلمی^۳، علیرضا عدلی^۴، بهزاد هاشمی سودمند^۴

۱- کارشناس ارشد، مهندسی مکانیک، دانشگاه تبریز، تبریز

۲- دانشیار، مهندسی مکانیک، دانشگاه تبریز، تبریز

۳- کارشناس ارشد، پلیمر، شرکت کیمیا فروز، تهران

۴- دانشجوی دکترا، مهندسی مکانیک، دانشگاه تبریز، تبریز

* تبریز، صندوق پستی ۵۱۶۶۵-۳۱۵، shelesh-nezhad@tabrizu.ac.ir

چکیده

اطلاعات مقاله

دریافت: ۹۴/۶/۲۴

پذیرش: ۹۴/۹/۱۲

کلیدواژگان:

PA6/ABS

نانوذرات کلسیم کربنات

شکل‌شناسی

خواص ضربه‌ای

نانوکامپوزیت‌هایی بر پایه آمیخته PA6/ABS (۶۰/۴۰) در حضور ۳ قسمت وزنی سازگارکننده POE-gr-MA و حاوی ۲، ۵ و ۸ درصد وزنی نانوذرات کلسیم کربنات (۱۵-۱۰ نانومتر) با استفاده از اکسترودر دوپیچی و دستگاه قالب‌گیری تزریق پلاستیک تولید شد. شکل‌شناسی و خواص ضربه‌ای نمونه‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. وجود نانوذرات کلسیم کربنات پوشش داده شده باعث تغییر در ریزساختار و افزایش اندازه ذرات ABS در زمینه PA6 شد. این نتیجه به ماهیت غیرقطبی ABS و نانوذرات کلسیم کربنات پوشش داده شده و همچنین اندازه بسیار ریز نانوذرات نسبت داده شد. به‌کارگیری نانوذرات کلسیم کربنات در آمیخته PA6/ABS به‌طور قابل ملاحظه‌ای بر خواص ضربه‌ای اثر گذاشت. نتایج آزمایشات تجربی نشان داد، مقاومت ضربه‌ای شکاف‌دار در نمونه‌های محتوی ۲ درصد وزنی نانوذرات، بیش از ۱۶۰ درصد نسبت به آمیخته پلیمری PA6/ABS افزایش یافت. در نمونه‌های ضربه بدون شکاف، در حضور ۲ و ۵ درصد وزنی نانوذرات، به دلیل انعطاف‌پذیری زیاد نمونه‌ها، شکستی رخ نداد.

Experimental studies on morphology and impact behavior of PA6/ABS/CaCO₃ nanocomposites

Mohammad Baraheni¹, Karim Shelesh-Nezhad^{1*}, Azam Miralami², Ali Reza Adli¹, Behzad Hashemi Soudmand¹

1- Department of Manufacturing Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran

2- Kimia Forooz Inc., Tehran, Iran

* P.O.B. 51665-315, Tabriz, Iran, shelesh-nezhad@tabrizu.ac.ir

Keywords

PA6/ABS
 CaCO₃ nanoparticle
 Morphology
 Impact behavior

Abstract

Nanocomposites based on PA6/ABS (60/40) containing 3 phr of POE-gr-MA and 2, 5 and 8 wt.% of CaCO₃ nanoparticles (10-15 nm) were prepared by melt compounding, using a co-rotating twin-screw extruder, followed by injection molding process. The morphology and impact properties were characterized. The inclusion of coated CaCO₃ nanoparticles into PA6/ABS altered the morphology, and as a consequence, ABS particle size in PA6 matrix was increased. This result was attributed to the nonpolar natures of ABS and coated CaCO₃ as well as very small nanoparticles' size. Incorporation of CaCO₃ nanoparticles noticeably affected the impact properties. By adding 2 wt.% of nanoparticles, the impact strength in notched samples was increased as high as 160% when compared to net PA6/ABS. Due to their high flexibility, no break was observed in unnotched samples containing 2 and 5 wt.% of nanoparticles.

۱- مقدمه

برخوردار می‌باشد. با این وجود، ABS خالص دارای محدودیت در خواص کشسانی است. اختلاط دو ماده PA6 و ABS، می‌تواند منجر به دستیابی به تعادلی از چقرمگی و سفتی شود [۲]. اصولاً آمیخته‌های PA6 و ABS در گستره درصد‌های مختلف با همدیگر سازگاری مناسبی نداشته و آمیخته بدست آمده دارای چقرمگی ضربه پایینی می‌باشد [۳]. ناسازگاری PA6 و ABS موجب ایجاد چسبندگی بین سطحی ضعیف، شکل‌شناسی ناپایدار و خواص

پلی‌آمید دارای استحکام، سفتی و چقرمگی نسبتاً خوبی است و به عنوان یک پلاستیک مهندسی قلمداد می‌شود [۱]. از سوی دیگر، این پلیمر دارای معایبی همچون جذب زیاد آب و ناپایداری ابعادی بوده و همچنین در کاربردهایی که نیاز به مقاومت ضربه‌ای بالا می‌باشد، دارای محدودیت است. ABS در مقایسه با پلی‌آمید، از پایداری ابعادی و مقاومت ضربه‌ای بهتری

برای ارجاع به این مقاله از عبارت زیر استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Baraheni, M. Shelesh-Nezhad, K. Miralami, A. Adli, A. R. and Hashemi Soudmand, B., "Experimental studies on morphology and impact behavior of PA6/ABS/CaCO₃ nanocomposites", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 3, No. 1, pp. 43-50, 2016.

مکانیکی پایین می‌شود [۴]. تحقیقات متعددی برای بهبود کیفیت اختلاط در آمیخته‌های PA6/ABS انجام شده است. محمدیان و همکاران مشاهده کردند که وجود سازگارکننده استایرن مالئیک آنیدرید^۱ در آمیخته PA6/ABS موجب کاهش اندازه ذرات ABS در PA6 از حدود ۱۲۰۰ نانومتر به ۳۰۰ نانومتر می‌شود [۵]. میسرا و همکاران، نشان دادند که با افزودن سازگارکننده استایرن مالئیک آنیدرید به آمیخته PA6/ABS، استحکام، مدول کششی و خواص ضربه‌ای بهبود می‌یابد [۶]. نتایج دو تحقیق اخیر نشان می‌دهد که اندازه ذرات ABS در زمینه PA6 نقش مهمی در تعیین خواص ضربه‌ای دارد. لای و همکاران، دو سازگارکننده POE-gr-MA و PB-gr-MA را بطور مستقل در آمیخته PA6 و ABS بکار گرفتند و مشاهده شد که استفاده از سازگارکننده POE-gr-MA منجر به توزیع یکنواخت‌تر ذرات ABS در زمینه PA6 می‌شود [۷].

استفاده از ذرات معدنی در پلیمرها باعث دستیابی به مزیت‌های مختلف شامل تقویت خواص مکانیکی، پایداری ابعادی، دمای تخریب حرارتی و رسانایی حرارتی شده است [۸-۱۰]. به کارگیری الیاف شیشه اگرچه باعث بهبود خواص کشسانی آمیخته PA6/ABS می‌شود [۱۱]، ولی خاصیت سایشی الیاف شیشه باعث افزایش قابل ملاحظه در استهلاک تجهیزات قالب گیری شامل سیلندر، ماریچ و قالب می‌شود [۱۲]. فو و همکاران، اثر افزودن ذرات میکرونی کلسیم کربنات^۲ را بر رفتار کشسانی پلیمر ABS بررسی کردند و نشان دادند که افزودن ذرات میکرونی کلسیم کربنات به مقدار ۱۱/۷ و ۲۳/۵ درصد حجمی موجب کاهش بترتیب ۲۴ و ۴۰ درصدی استحکام کششی نسبت به ABS خالص می‌شود [۱۳]. به کارگیری ذرات صلب معدنی میکرونی منجر به کاهش خواص ضربه‌ای می‌شود [۱۴]. در سال‌های اخیر، نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری، به منظور دستیابی به خواصی برتر، مورد توجه قرار گرفته‌اند. اثرات نانوذرات بر خواص کامپوزیت وابستگی شدیدی به ابعاد ذرات، میزان پراکندگی، تمرکز ذرات و نیز چسبندگی بین سطحی پلیمر-نانوذرات دارد [۱۵-۱۷]. تحقیقات اندکی در زمینه به کارگیری نانوذرات معدنی در آمیخته PA6/ABS گزارش شده است. اصحابی و همکاران، اثر افزودن نانوذرات رس بر آمیخته PA6/ABS را در حضور سازگارکننده پلیمری سه جزئی متشکل از استایرن، اکریلونیتریل و مالئیک آنیدرید^۱ آزمایش کردند. نتایج نشان داد، به دلیل قرارگیری صفحات سیلیکاتی نانوذرات رس در فاز PA6، افزودن نانوذرات خاک رس باعث افزایش مدول ذخیره تا ۱۱۰ درصد نسبت به آمیخته PA6/ABS می‌شود [۱۸]. از سوی دیگر وجود نانوذرات رس در زمینه پلیمری می‌تواند منجر به افت مقاومت ضربه‌ای شود. وجود لایه‌های سیلیکاتی خاک رس باعث کاهش تحرک زنجیرهای پلیمری و ایجاد محدودیت در قابلیت تطبیق زنجیرهای پلیمر با تغییر شکل شده که این امر منجر به ترد شدن ماده می‌شود. محل وجود لایه‌های سیلیکاتی در پلیمر زمینه، نقاط تمرکز تنش هستند و می‌توانند به عنوان عوامل ترک‌زا عمل کنند [۱۹].

۲- تجربی

۲-۱- مواد

آمیخته پلیمری PA6/ABS (۶۰/۴۰)، محتوی ۳ قسمت وزنی سازگار کننده POE-gr-MA، با نام تجاری KIMIALON، محصول شرکت کیمیاپروز با شاخص جریان مذاب ۲/۵ g/10min (۲۳۰ °C و ۲/۱۶ kg) استفاده شد. نانوذرات کلسیم کربنات پوشش داده شده با اسید استتاریک با اندازه ذرات ۱۵-۵ نانومتر با نام NPCC-201، محصول شرکت NMT سنگاپور به کار برده شد. پوشش اسید استتاریک می‌تواند باعث پخش یکنواخت‌تر نانوذرات در زمینه پلیمری شود. به دلیل ماهیت غیرقطبی فاز پلیمری ABS و نانوذرات پوشش داده شده، از عامل جفت کننده بین نانوذرات و زمینه پلیمری استفاده نشد.

۲-۲- دستگاه‌ها

آماده‌سازی آمیخته‌ها، تولید نمونه‌های استاندارد آزمون ضربه آیزود و آزمون‌های ضربه آیزود در شرکت کیمیاپروز انجام شد. برای تهیه آمیخته‌ها از اکسترودر دوپیچی همسوگرد MHS 51، ساخت شرکت SMPLATEK کره جنوبی با قطر پیچ ۵۱ mm و نسبت طول به قطر ۴۰ استفاده شد. نمونه‌های استاندارد آزمون ضربه آیزود (ISO 180) با استفاده از دستگاه تزریق پلاستیک HTF-250X ساخت شرکت HAITIAN چین قالب‌گیری شدند. درازا، پهنا و عمق محفظه قالب برای نمونه آزمون ضربه آیزود به ترتیب برابر با ۸۰/۶۰، ۱۰/۱۰ و ۴/۰۰ mm بود. آزمون‌های ضربه آیزود با به کارگیری دستگاه PW53303 ساخت FRANK آلمان انجام شد. از دستگاه شکاف زنی Gt-7016-2 ساخت GOTECH تایوان برای آماده سازی نمونه‌های ضربه آیزود شکاف-دار با زاویه، عمق و شعاع شکاف به ترتیب ۴۵°، ۲/۰۰ و ۰/۲۵ mm استفاده شد. برای مطالعه شکل‌شناسی از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۵ TESCAN/VEGA II ساخت جمهوری چک استفاده شد.

۲-۳- روش‌ها

برای تهیه آمیخته‌ها و تولید نمونه‌های استاندارد آزمون ضربه، ابتدا مواد اولیه شامل PA6/ABS و نانوذرات کلسیم کربنات در دمای ۱۰۰°C به مدت ۲ ساعت رطوبت‌زدایی شدند. آمیخته‌های مختلف PA6/ABS/CaCO₃ محتوی ۲، ۵ و ۸ درصد وزنی از نانوذرات کلسیم کربنات ابتدا به روش مکانیکی و پس از آن به روش مذاب با استفاده از اکسترودر دوپیچی تهیه شدند. آمیخته

نانوذرات کلسیم کربنات را بر خواص مکانیکی و شکل‌شناسی نانوکامپوزیت PA6/CaCO₃ آزمایش کردند. نتایج نشان داد، به کارگیری نانوذرات کلسیم کربنات در آمیخته PA6/ABS، استحکام، مدول کششی و خواص ضربه‌ای بهبود می‌یابد [۶]. نتایج دو تحقیق اخیر نشان می‌دهد که اندازه ذرات ABS در زمینه PA6 نقش مهمی در تعیین خواص ضربه‌ای دارد. لای و همکاران، دو سازگارکننده POE-gr-MA و PB-gr-MA را بطور مستقل در آمیخته PA6 و ABS بکار گرفتند و مشاهده شد که استفاده از سازگارکننده POE-gr-MA منجر به توزیع یکنواخت‌تر ذرات ABS در زمینه PA6 می‌شود [۷].

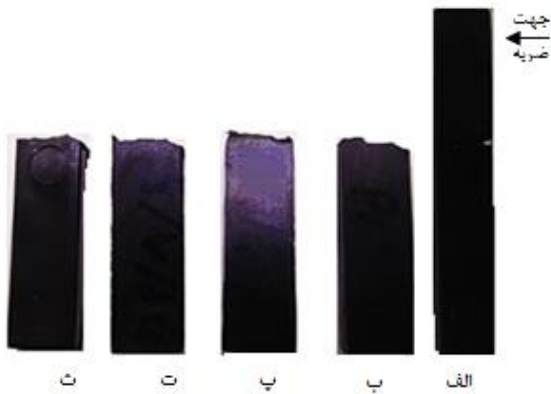
استفاده از ذرات معدنی در پلیمرها باعث دستیابی به مزیت‌های مختلف شامل تقویت خواص مکانیکی، پایداری ابعادی، دمای تخریب حرارتی و رسانایی حرارتی شده است [۸-۱۰]. به کارگیری الیاف شیشه اگرچه باعث بهبود خواص کشسانی آمیخته PA6/ABS می‌شود [۱۱]، ولی خاصیت سایشی الیاف شیشه باعث افزایش قابل ملاحظه در استهلاک تجهیزات قالب گیری شامل سیلندر، ماریچ و قالب می‌شود [۱۲]. فو و همکاران، اثر افزودن ذرات میکرونی کلسیم کربنات^۲ را بر رفتار کشسانی پلیمر ABS بررسی کردند و نشان دادند که افزودن ذرات میکرونی کلسیم کربنات به مقدار ۱۱/۷ و ۲۳/۵ درصد حجمی موجب کاهش بترتیب ۲۴ و ۴۰ درصدی استحکام کششی نسبت به ABS خالص می‌شود [۱۳]. به کارگیری ذرات صلب معدنی میکرونی منجر به کاهش خواص ضربه‌ای می‌شود [۱۴]. در سال‌های اخیر، نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری، به منظور دستیابی به خواصی برتر، مورد توجه قرار گرفته‌اند. اثرات نانوذرات بر خواص کامپوزیت وابستگی شدیدی به ابعاد ذرات، میزان پراکندگی، تمرکز ذرات و نیز چسبندگی بین سطحی پلیمر-نانوذرات دارد [۱۵-۱۷]. تحقیقات اندکی در زمینه به کارگیری نانوذرات معدنی در آمیخته PA6/ABS گزارش شده است. اصحابی و همکاران، اثر افزودن نانوذرات رس بر آمیخته PA6/ABS را در حضور سازگارکننده پلیمری سه جزئی متشکل از استایرن، اکریلونیتریل و مالئیک آنیدرید^۱ آزمایش کردند. نتایج نشان داد، به دلیل قرارگیری صفحات سیلیکاتی نانوذرات رس در فاز PA6، افزودن نانوذرات خاک رس باعث افزایش مدول ذخیره تا ۱۱۰ درصد نسبت به آمیخته PA6/ABS می‌شود [۱۸]. از سوی دیگر وجود نانوذرات رس در زمینه پلیمری می‌تواند منجر به افت مقاومت ضربه‌ای شود. وجود لایه‌های سیلیکاتی خاک رس باعث کاهش تحرک زنجیرهای پلیمری و ایجاد محدودیت در قابلیت تطبیق زنجیرهای پلیمر با تغییر شکل شده که این امر منجر به ترد شدن ماده می‌شود. محل وجود لایه‌های سیلیکاتی در پلیمر زمینه، نقاط تمرکز تنش هستند و می‌توانند به عنوان عوامل ترک‌زا عمل کنند [۱۹].

نانوذرات کلسیم کربنات به دلیل داشتن ساختاری بسیار ریز و تقریباً همسانگرد در برخی از کامپوزیت‌های پلیمری استفاده شده است [۲۰]. چنانچه همکاران، نشان دادند که با توزیع مناسب نانوذرات کلسیم کربنات در پلیمر پلی پروپیلن^۱ می‌توان بدون کاهش استحکام و مدول کششی ماده، استحکام ضربه‌ای را بطور قابل توجهی افزایش داد [۲۱]. فوآد و همکاران، اثر افزودن

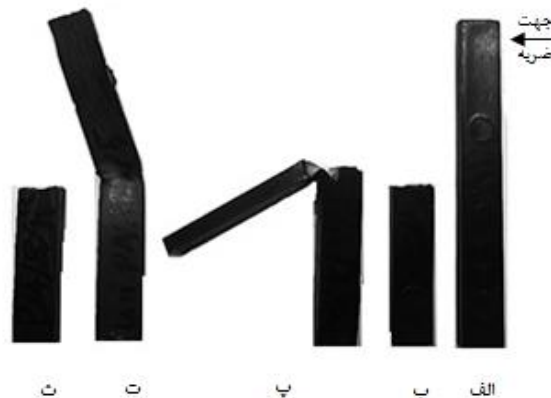
1. SMA
2. CaCO₃
3. Styrene Acrylonitrile Maleic Anhydride (SANMA)
4. PP

5. SEM

حضور سازگارکننده، باعث کاهش درجه اختلاط PA6 و ABS شده است. ماهیت غیرقطبی ABS و نانوذرات پوشش داده شده با اسید استتاریک می‌تواند باعث افزایش برهم‌کنش سطحی آنها با یکدیگر شود و در نتیجه از درجه اختلاط ABS با PA6 کاسته شود.



شکل ۱ نمونه های آزمون ضربه آیزود شکاف‌دار: (الف) PA6/ABS خالص قبل از ضربه، (ب) PA6/ABS خالص بعد از ضربه، (پ) PA6/ABS/2C بعد از ضربه، (ت) PA6/ABS/5C بعد از ضربه و (ث) PA6/ABS/8C بعد از ضربه



شکل ۲ نمونه های آزمون ضربه آیزود بدون شکاف: (الف) PA6/ABS خالص قبل از ضربه، (ب) PA6/ABS خالص بعد از ضربه، (پ) PA6/ABS/2C بعد از ضربه، (ت) PA6/ABS/5C بعد از ضربه و (ث) PA6/ABS/8C بعد از ضربه

بنابراین، شکل‌شناسی نانوکامپوزیت‌های PA6/ABS/CaCO₃ به شکل‌شناسی جزیره‌ای تمایل پیدا کرده است (شکل های ۳-ب تا ت). افزون بر این، کاهش درجه اختلاط PA6/ABS در اثر به‌کارگیری نانوذرات کلسیم کربنات را می‌توان به ابعاد بسیار ریز ذرات پرکننده (۵ تا ۱۵ نانومتر)، سطح ویژه و انرژی سطحی بسیار زیاد ذرات و همچنین دور بالای اکسترودر (۳۶۵ دور بر دقیقه) در طی اختلاط ذوبی نسبت داد. مقدار به‌کارگیری نانوذرات بر پراکنش، شکل و ابعاد ذرات ABS و سوراخ‌های به‌جامانده از وجود ذرات ABS در زمینه PA6، و همچنین بر پیوستگی در زمینه PA6 اثر گذاشته است. با افزایش مقدار نانوذرات، تعداد ذرات ABS و سوراخ‌های به‌جامانده از وجود ذرات ABS در زمینه PA6، افزایش پیدا کرده است (شکل ۶). با به‌کارگیری مقدار بالای نانوذرات (۸ درصد وزنی)، سوراخ‌های به‌جامانده از وجود ذرات ABS در زمینه PA6 به یکدیگر نزدیک یا متصل شده‌اند (شکل ۶-ت). وجود نانوذرات کلسیم کربنات بطور قابل توجهی بر ساختار آمیخته‌های PA6/ABS

PA6/ABS خالص نیز در معرض شرایط اختلاط ذوبی مشابهی قرار گرفت. سرعت پیچ‌های اکسترودر برابر با ۳۶۵ دور بر دقیقه^۱ و دمای همه گرم کن‌ها از محل تغذیه تا قالب اکسترودر ۲۲۰ °C تنظیم شد. نمونه‌های آزمون ضربه مطابق با استاندارد ISO 180 به روش قالبگیری تزریقی تولید شدند. مقادیر فشار تزریق و دمای نازل دستگاه تزریق بترتیب ۶۰ بار و ۲۴۰ °C تنظیم شد. پیش از قالبگیری نمونه‌ها، آمیخته‌ها به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۰۰ °C رطوبت‌زدایی شدند.

۴-۲- آزمون‌ها

آزمون ضربه مطابق با استاندارد ISO 180 به روش آیزود با انرژی تنظیمی ۷/۵ ژول روی نمونه‌های شکاف‌دار و بدون شکاف انجام شد. همه آزمون‌های خواص مکانیکی در دمای محیط سه مرتبه تکرار شدند. نمونه‌های آزمون ضربه شکاف‌دار و بدون شکاف به ترتیب در شکل ۱ و ۲ نشان داده شده است. برای مشاهده وضعیت پیوستگی در زمینه پلیمری PA6/ABS و نانوکامپوزیت‌های PA6/ABS/CaCO₃ و همچنین پراکنش نانوذرات در زمینه پلیمری، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با بزرگنمایی‌های ۱۰۰۰۰ و ۱۵۰۰۰ برابر از مقاطع شکست نمونه‌های ضربه تهیه شد. پیش از آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی، سطح مقطع شکست نمونه‌ها با استفاده از روش لایه نشانی فیزیکی با طلا پوشش داده شد. برای اطمینان از وجود نانوذرات کلسیم کربنات در آمیخته‌های PA6/ABS، آنالیز عنصری ای دی ایکس^۲ نیز انجام شد. به منظور تشخیص فازهای پلیمری مختلف شامل ABS و PA6، نمونه‌های مختلف به مدت ۲۴ ساعت در محلول کلروفرم قرار گرفت تا بتوان فاز ABS را استخراج کرد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- شکل‌شناسی

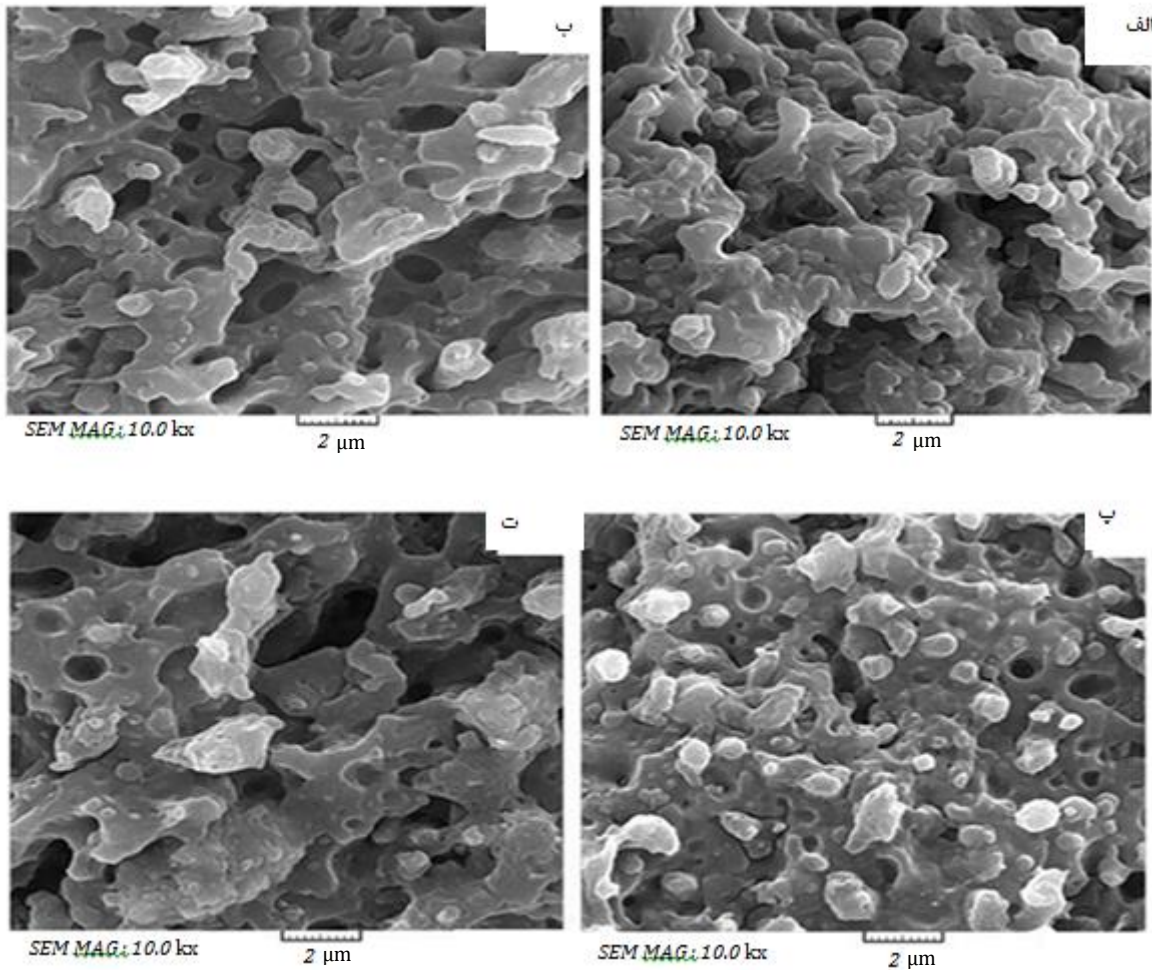
برای مشاهده اثر افزودن نانوذرات کلسیم کربنات بر شکل‌شناسی زمینه پلیمری PA6/ABS و همچنین وجود و پراکنش نانوذرات در زمینه پلیمری، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مقاطع شکست نمونه‌های آزمون ضربه تهیه شد. شکل ۳، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مقاطع شکست آمیخته PA6/ABS و نانوکامپوزیت‌های PA6/ABS/CaCO₃ محتوی ۲، ۵ و ۸ درصد وزنی نانوذرات کلسیم کربنات را نشان می‌دهد. در شکل‌های ۴ و ۵، نتایج آنالیز عنصری ای دی ایکس و توزیع عنصر کلسیم برای نمونه‌های PA6/ABS و PA6/ABS/8C با یکدیگر مقایسه شده است.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مقاطع شکست آمیخته‌ها که در محلول کلروفرم اچ شده‌اند در شکل ۶ نشان داده شده است. آمیخته PA6/ABS، به دلیل وجود سازگارکننده در آن، دارای یک شکل‌شناسی نسبتاً یکنواخت می‌باشد (شکل های ۳-الف و ۶-الف). لای و همکاران نیز با بکارگیری POE-gr-MA در آمیخته PA6/ABS (۶۰/۴۰) شکل‌شناسی مشابهی را بدست آوردند [۷].

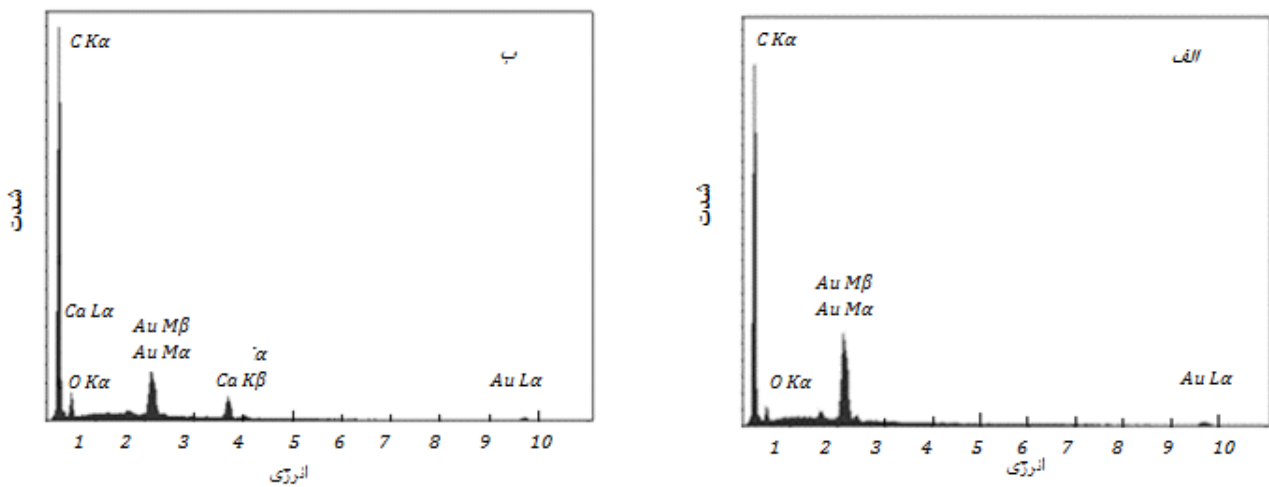
شکل ۶-الف آثاری جزئی از وجود فاز ABS در زمینه PA6 پس از به‌کارگیری حلال کلروفرم را نشان می‌دهد. در آمیخته‌های محتوی نانوذرات کلسیم کربنات (شکل های ۳-ب تا ت و ۶-ب تا ت)، عدم پیوستگی در زمینه پلیمری آشکار شده و تفکیک دو فاز شامل ذرات ناهمسانگرد ABS و زمینه PA6 امکان‌پذیر می‌شود. وجود نانوذرات در آمیخته PA6/ABS، حتی در

1. rpm
2. EDX

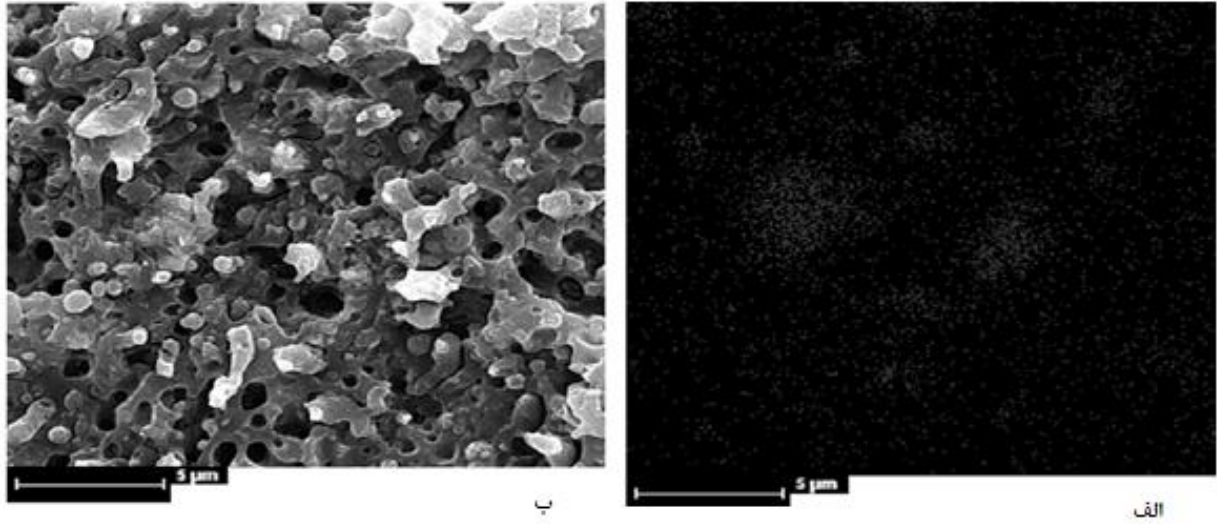
اثر گذاشته است. درجه پیوستگی و اندازه ذرات پلیمری در PA6/ABS می‌توانند بر مقاومت ضربه‌ای اثر گذارند [۲۴]. در شکل ۷ اثر افزودن نانوذرات کربنات کلسیم بر مقاومت ضربه‌ای نشان داده شده است.



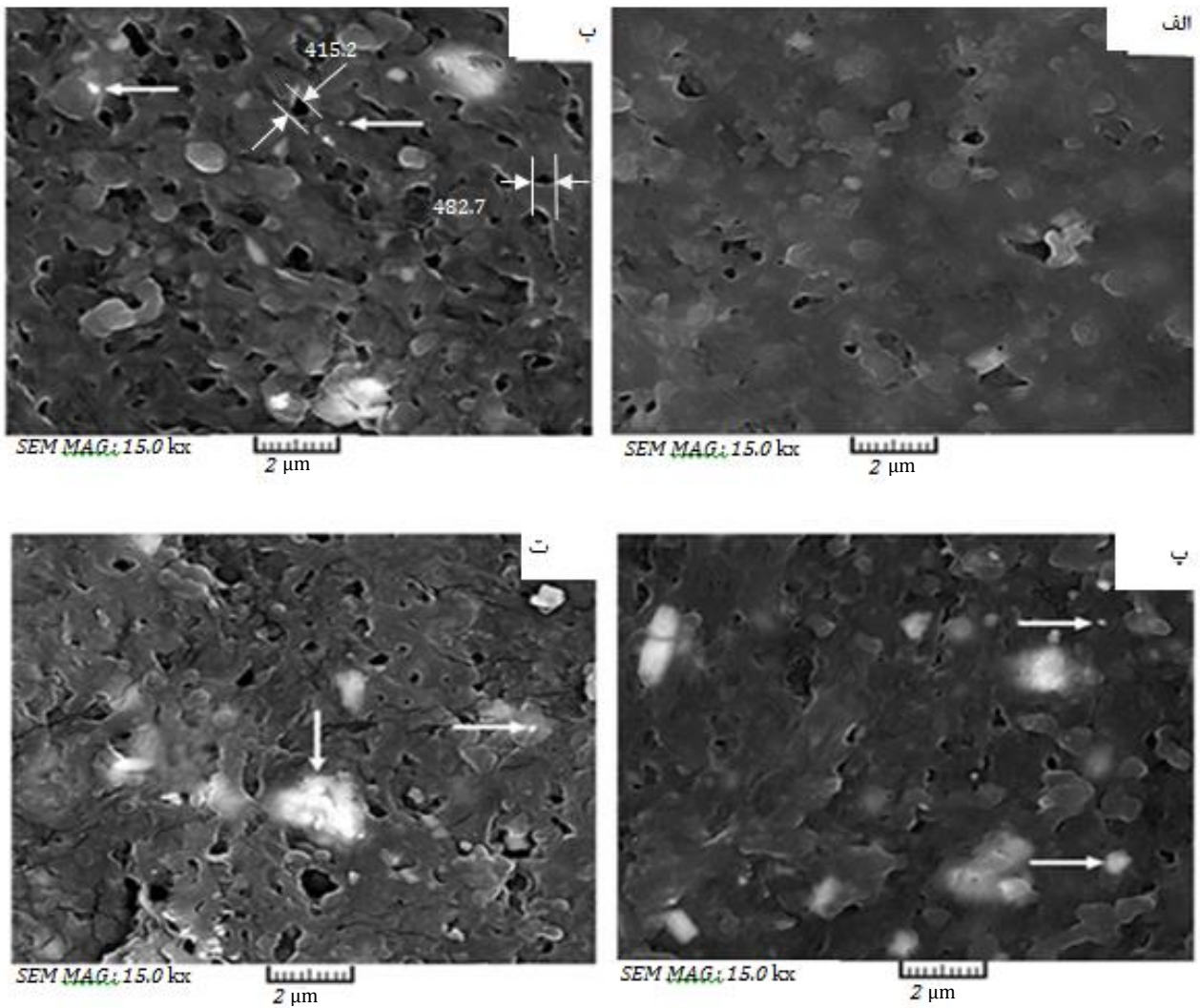
شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مقاطع شکست آزمون ضربه: (الف) آمیخته PA6/ABS (ب) آمیخته PA6/ABS/2C، (پ) آمیخته PA6/ABS/5C و (ت) آمیخته PA6/ABS/8C



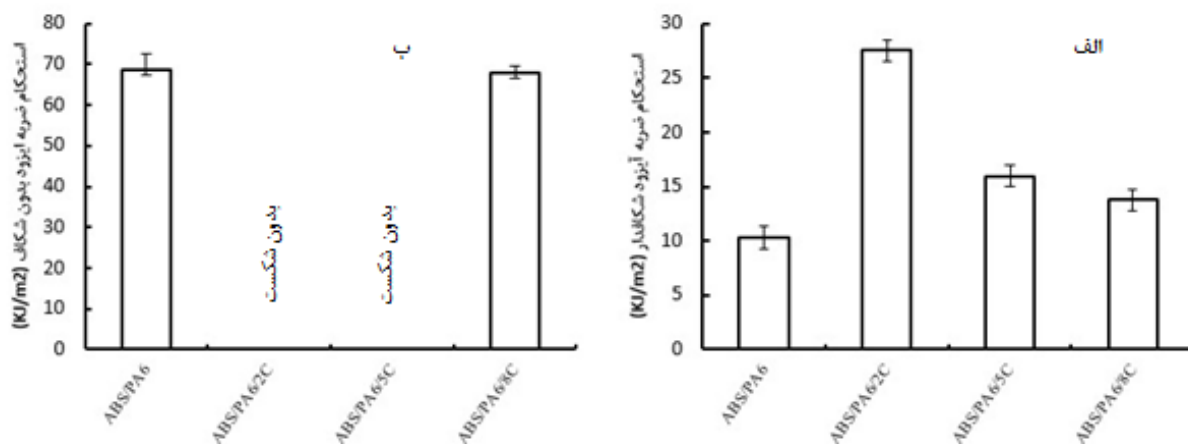
شکل ۴ آنالیز عنصری ای دی ایکس: (الف) آمیخته PA6/ABS و (ب) آمیخته PA6/ABS/8C



شکل ۵ (الف) توزیع عنصر کلسیم در آمیخته PA6/ABS/8C. (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از آمیخته PA6/ABS/8C



شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مقاطع شکست نمونه‌های اچ شده آزمون ضربه: (الف) آمیخته PA6/ABS (ب) آمیخته PA6/ABS/2C (پ) آمیخته PA6/ABS/5C و (ت) آمیخته PA6/ABS/8C



شکل ۷ اثر افزودن نانوذرات کربنات کلسیم بر مقاومت ضربه‌ای: (الف) شکاف‌دار، (ب) بدون شکاف

به‌وجود آمدن یک شکل‌شناسی جزیره‌ای از ذرات ABS در زمینه PA6 شده است. این نوع شکل‌شناسی می‌تواند باعث افزایش مقاومت ضربه‌ای شود. پلیمر ABS در مقایسه با PA6 از مقاومت ضربه‌ای بالاتر و حساسیت به شکاف کمتری برخوردار می‌باشد [۲۵].

حضور پراکنده ذرات ABS در زمینه PA6 می‌تواند باعث جذب انرژی ضربه بیشتری شود. مطابق شکل ۶، در نانوکامپوزیت محتوی ۲٪ وزنی نانوذرات در مقایسه با نانوکامپوزیت محتوی ۵٪ وزنی نانوذرات، اندازه ذرات ABS بزرگتر، پخش نانوذرات یکنواخت‌تر و تعداد نواحی ذرات کلوخه‌ای کمتر است.

با مطابقت دادن شکل‌شناسی آمیخته‌های مختلف (شکل‌های ۳ و ۶) با نتایج آزمون‌های ضربه (شکل ۷)، به نظر می‌رسد که بیشترین مقاومت ضربه‌ای در شرایطی بدست می‌آید که ذرات ABS در زمینه PA6 به طور یکنواخت پخش شوند و اندازه ذرات ABS در محدوده ۴۰۰-۵۰۰ نانومتر (شکل ۶-ب) باشد. افزودن بر این، پراکندگی مناسب نانوذرات کلسیم کربنات در پلیمر زمینه باعث پخش انرژی ضربه می‌شود.

انرژی ضربه باعث جدایی پلیمر از ذرات و شکل‌گیری حفره میکرونی حول هر ذره می‌شود. حفره‌سازی اجازه تغییر شکل بیشتری را به زمینه پلیمری می‌دهد و باعث جذب و استهلاک انرژی ضربه می‌شود [۲۶]. افزودن بر این، نانوذرات صلب، به عنوان مانعی در مقابل انتشار ترک عمل می‌کنند [۲۷].

مطابق شکل‌های ۳-ب تا ۳-ت، تشخیص وجود و پراکنش نانوذرات در بزرگنمایی ۱۰۰۰۰ برابر میسر نمی‌باشد. این می‌تواند به دلیل ابعاد بسیار ریز ذرات کلسیم کربنات (۱۰ تا ۱۵ نانومتر) و همچنین غیر یکنواختی ایجاد شده در شکل‌شناسی آمیخته‌های PA6/ABS/2C، PA6/ABS/5C و PA6/ABS/8C باشد.

در شکل ۶ انرژی از ذرات کلوخه‌ای شده کلسیم کربنات مشاهده می‌شود. در آمیخته‌های محتوی ۲ و ۵ درصد وزنی نانوذرات کلسیم کربنات، تعداد نواحی کلوخه‌ای کمتری در مقایسه با آمیخته محتوی ۸ درصد وزنی مشاهده می‌شود. بنابراین، برای تعیین وجود و پخش نانوذرات کلسیم کربنات در زمینه PA6/ABS، آنالیز عنصری ای دی ایکس انجام شد. شکل ۴، قله مربوط به وجود عنصر کلسیم در آمیخته نانوکامپوزیتی PA6/ABS/8C را نشان می‌دهد. شکل ۵، نحوه توزیع عنصر کلسیم در آمیخته PA6/ABS/8C را نشان می‌دهد که در برخی نواحی تمایل به کلوخه‌ای شدن وجود دارد.

۳-۲- خواص ضربه‌ای

نتایج آزمون ضربه آیزود شکاف‌دار و بدون شکاف نمونه‌ها در جدول ۱ نشان داده شده است. مطابق شکل ۷، مقاومت ضربه‌ای شکاف‌دار با افزودن ۲ و ۵ درصد وزنی نانوذرات کلسیم کربنات به ترتیب بیش از ۱۶۰ و ۵۵ درصد افزایش داشته است. در آزمون ضربه برای نمونه‌های بدون شکاف، محتوی ۲ و ۵ درصد وزنی نانوذرات کلسیم کربنات، شکست رخ نداد. مطابق شکل‌های ۳ و ۶، حضور نانوذرات باعث تغییر در شکل‌شناسی آمیخته PA6/ABS و

جدول ۱ نتایج آزمون ضربه آیزود شکاف‌دار و بدون شکاف

انحراف معیار	مقاومت ضربه بدون شکاف (KJ/m ²)				انحراف معیار	مقاومت ضربه شکاف‌دار (KJ/m ²)				آمیخته
	میانگین	نمونه ۳	نمونه ۲	نمونه ۱		میانگین	نمونه ۳	نمونه ۲	نمونه ۱	
۲/۰۰	۶۸/۵	۶۸/۵	۶۶/۵	۷۰/۵	۰/۸۰	۱۰/۳	۹/۴	۱۱/۰	۱۰/۵	PA6/ABS
-	بدون شکست	بدون شکست	بدون شکست	بدون شکست	۱/۸۰	۲۷/۵	۲۹/۵	۲۷/۰	۲۶/۰	PA6/ABS/2C
-	بدون شکست	بدون شکست	بدون شکست	بدون شکست	۲/۰۹	۱۵/۹	۱۳/۸	۱۶/۰	۱۸/۰	PA6/ABS/5C
۱/۰۹	۶۷/۷	۶۷/۲	۶۷/۰	۶۹/۰	۱/۳۹	۱۳/۷	۱۵/۲	۱۲/۵	۱۳/۵	PA6/ABS/8C

- [12] Bergstorm, J. Thuvander, F. Devos, P. and Boher, C., "Wear of Die Materials in Full Scale Plastic Injection Molding of Glass Fiber Reinforced Polycarbonate," *Wear*, Vol. 251, pp. 1511-1521, 2001.
- [13] Fu, S. and Lauke, B., "Characterization of Tensile Behavior of Hybrid Short Glass Fiber/Calcite Particle/ABS Composite," *Composites*, Vol. 29A, pp. 575-583, 1998.
- [14] DeBoest, J.F., "Reinforced Polypropylenes," *Engineering Plastics*, Vol. 2, pp. 192-193, 1988.
- [15] Moczko, J. and Pukanszky, B., "Polymer Micro and Nanocomposites: Structure, Interactions, Properties," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 14, No. 5, pp. 535-563, 2008.
- [16] Tjong, S.C., "Structural and Mechanical Properties of Polymer Nanocomposites," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Vol. 53, No. 3-4, pp. 73-197, 2006.
- [17] Schmidt, D. Shah, D. and Giannelis, E.P., "New Advances in Polymer/Layered Silicate Nanocomposites, Current Opinion in Solid State and Materials Science," Vol. 6, No. 3, pp. 205-212, 2002.
- [18] Ashabi, L. Jafari, S.H. and Khonakdar, H. A., "The Preparation and Properties of Compatibilized PA6/ABS/Clay Nanocomposites," In Persian, second nanotechnology conference, University of Kasahan, 2007.
- [19] Mohd Ishak, Z.A. Kusmono chow, W.S. Takeichi, and Rochmadi. T., "Effect of Organoclay Modification in the Mechanical, Morphology and Thermal Properties of Injection Molded Polyamide6/Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites," *Proceedings of the Polymer Processing Society, 24th Annual Meeting, Salerno (Italy)*, pp. 15-19, 2008.
- [20] Gorna, K. Hund, M. Vucak, M. Gröhn, F. and Wegner G., "Amorphous Calcium Carbonate in Form of Spherical Nanosized Particles and Its Application as Fillers for Polymers," *Materials Science and Engineering*, Vol. 477, pp. 217-225, 2008.
- [21] Chan, C.M. Wu, J. Li, J.X. and Cheung, Y.K., "Polypropylene/Calcium Carbonate Nanocomposites," *Polymer*, Vol. 43, No. 10, pp. 2981-2992, 2002.
- [22] Fuad, M. Y. A. Hanim, H. R. Zarina, Z. and Mohd, A., "Polypropylene/Calcium Carbonate Nanocomposites-Effects of Processing Techniques and Maleated Polypropylene Compatibiliser," *Express Polymer Letters*, Vol. 4, No. 10, pp. 611- 620, 2010.
- [23] Shelesh-Nezhad, K. Montakhabi-Kalajahi, S. and Ehsani-zonuz, J., "Mechanical Properties, Shrinkage Behavior and Water Absorption of PA6/PP/CaCO₃ Nanocomposites," In Persian, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 24, No. 6, pp. 481-492, 2012.
- [24] Jafari, S.H. Khonakdar, H.A. and Ashabi, L., "Evolution of Co-continuous Morphology along the Screw Length in a Co-rotating Twin-screw Extruder and Its Effect on Impact Strength of Compatibilized PA6/ABS Blend," In Persian, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 23, No. 1, pp. 41-52, 2010.
- [25] Rao, N. and O'Brien, K., "Design Data for Plastics Engineers," First edition, Hanser Publishers, Germany, pp. 17-18, 1998.
- [26] Zhang, Q. Yu, Z. Xie, X.L. and Maim, Y.W., "Crystallization and Impact Energy of Polypropylene /CaCO₃ Nanocomposites with Nonionic Modifier," *Polymer*, Vol. 45, pp. 5985-5994, 2004.
- [27] Fu, S.Y. Feng, X.Q. Lauke, B. and Mai, Y.W., "Effects of Particle Size, Particle/Matrix Interface Adhesion and Particle Loading on Mechanical Properties of Particulate-Polymer Composites," *Composites Part B*, Vol. 39, pp. 933-961, 2008.
- [28] Lam, T.D. Hoang, T.V. Quang, D.T. and Kim, J.S., "Effect of Nano-Sized and Surface Modified Precipitated Calcium Carbonate on Properties of CaCO₃/Polypropylene Nanocomposites," *Materials Science and Engineering Part A*, Vol. 501, pp. 87-93, 2009.
- [29] Guo, J. Tang, Y. and Xu, Z., "Performance and Thermal Behavior of Wood Plastic Composite Produced by Nonmetals of Pulverized Waste Printed Circuit Boards," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 179, pp. 203-207, 2010.

مطابق شکل‌های ۳-ت و ۶-ت، وجود مقادیر بالای نانوذرات (۸ درصد وزنی) در زمینه پلیمری، باعث اتصال ذرات ABS به یکدیگر می‌شود و از مقاومت ضربه‌ای (شکل ۷)، در مقایسه با نانوکامپوزیت‌های محتوی ۲ و ۵ درصد وزنی نانوذرات کلسیم کربنات، کاسته می‌شود. با افزایش درصد وجود نانوذرات، تمایل ذرات به کلوخه شدن افزایش می‌یابد [۲۸]. کلوخه‌ای شدن، باعث ایجاد مناطقی با تمرکز تنش بالا می‌شود و ترک‌ها در اطراف این مناطق به انرژی کمتری برای انتشار نیاز دارند [۲۹].

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، شکل‌شناسی و خواص ضربه‌ای نانوکامپوزیت‌های PA6/ABS/CaCO₃ به طور تجربی مطالعه شد. افزودن ۲ درصد وزنی نانوکلسیم کربنات سبب افزایش ۱۶۰ درصدی در مقاومت ضربه‌ای شکاف دار در مقایسه با PA6/ABS شد. پخش یکنواخت نانوذرات و نیز به وجود آمدن یک شکل‌شناسی جزیره‌ای از ذرات ABS، با ابعادی در محدوده ۵۰۰-۴۰۰ نانومتر، در زمینه PA6، یک عامل مهم در بهبود خواص ضربه‌ای نانوکامپوزیت PA6/ABS/CaCO₃ می‌باشد. ابعاد بسیار ریز ذرات پرکننده (۵ تا ۱۵ نانومتر)، دور بالای اکسترودر در طی اختلاط ذوبی و ماهیت غیر قطبی ABS و نانوذرات پوشش داده شده با اسید استئاریک را می‌توان به عنوان عوامل تعیین کننده شکل‌شناسی و رفتار ضربه‌ای نانوکامپوزیت‌های PA6/ABS/CaCO₃ برشمرد.

۵- قدردانی

نویسندگان این مقاله بر خود لازم می‌دانند، تشکر صمیمانه خود را از مدیر عامل محترم شرکت کیمیاپروز جناب آقای مهندس جبارزاده و همچنین از خانم مهندس میراعلمی، آقای مهندس خاشعی، آقای مهندس خالصی، خانم مهندس پیدایش و سایر کارکنان شرکت کیمیاپروز برای همکاری‌های مستمر و ارزنده، تبادل نظر، تولید مواد و انجام آزمایشات، ابراز نمایند.

۶- مراجع

- [1] Crawford, R.J., "Plastics Engineering," Third ed., Elsevier Butterworth-Heinemann publication, USA, pp. 13-14, 2008.
- [2] Utracki, L. A., "Polymer blends handbook," First ed., Kluwer Academic Publishers, Netherlands, pp. 1045-1070, 2002.
- [3] Tjong, S. C. Xu, S. A. Li, R. K. Y. Mai, and Y. W., "Short Glass Fibre-Reinforced Polyamide 6,6 Composites Toughened with Maleated SEBS," *Composites Science Technology*, Vol. 62, No. 15, pp. 2017-2027, 2002.
- [4] Arsad, A. Rahmat, A.R. and Hasan, A., "Mechanical and Rheological Properties of PA6/ABS Blends _ With and Without Short Glass Fiber," *Reinforced Plastics and Composites*, Vol. 29, pp. 2808-2820, 2010.
- [5] Mohammadian-Gezaz, S. Ghasemi, I. and Oromiehie, A.R., "Crystallization Behavior of PA6 in ABS/PA6 Blends Prepared by In Situ Polymerization and Compatibilization Method," In Persian, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 22, No. 6, pp. 469-482, 2010.
- [6] Misra, A. Sawhney, G. and Ananda, K. R., "Structure and Properties of Compatibilized Blends of Polyamide-6 and ABS," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 50, pp. 1179 - 1186, 1993.
- [7] Lai, S.-M. Li, H.-C. and Liao, Y.-C. "Properties and preparation of Compatibilized Nylon 6 Nanocomposites/ABS Blends: Part II - Physical and Thermal Properties," *European Polymer Journal*, Vol. 43, pp. 1660-1671, 2007.
- [8] Ajayan, P.M. Schadler, L.S. and Braun, P.V., "Nanocomposite Science and Technology," First ed., Weinheim: Wiley- VCH, Germany, pp. 77-80, 2003.
- [9] Pinnavaia, T.J. and Beall, G.W., "Polymer-clay Nanocomposites," First ed., Wiley, UK, pp. 173-189, 2001.
- [10] Deng, F. and Zheng, Q.S., "Interaction Models for Effective Thermal and Electric Conductivity of Carbon Nanotube Composites," *Acta Mechanical Solida Sinica*, Vol. 22, No. 1, pp. 1-16, 2009.
- [11] Karsli, N. G. Yilmaz, T. Aytac, A. and Ozkoc G., "Investigation of Erosive Wear Behavior and Physical Properties of SGF and/or Calcite Reinforced PA6/ABS Composites," *Composites*, Vol. 44, pp. 385-393, 2013.

