

# بررسی اثر عمل آوری گرمایی بر ساختار و خواص فیزیکی رشته‌های تایر نایلون ۶۶

## Study of the Effect of Heat Treatment on Nylon 66 Tire Cords Structure and its Physical Properties

صغری رضانی، محمد مرشد\*، محمد قانع  
دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده نساجی، کد پستی ۸۴۱۵۶  
دریافت: ۸۴/۹/۲۱، پذیرش: ۸۵/۸/۱۶

### چکیده

در این مقاله، اثر دما بر خواص فیزیکی و شیمیایی رشته‌های تایر نایلون ۶۶ در محدوده دمایی  $200^{\circ}\text{C}$  -  $50^{\circ}\text{C}$  در زمان ۱۶ h مطالعه شده است. نتایج نشان می‌دهد، عمل آوری گرمایی، استحکام پارگی رشته‌ها را به طور قابل توجهی کاهش می‌دهد. شدت کاهش استحکام پارگی در دماهای کمتر از  $100^{\circ}\text{C}$  و دماهای بیش از  $120^{\circ}\text{C}$  نسبت به دماهای بین این دو بیشتر است. مطالعات GPC، جمع شدگی و شکست مضاعف، کاهش استحکام پارگی در دماهای بیش از  $120^{\circ}\text{C}$  را به افزایش پهنای منحنی توزیع وزن مولکولی و افزایش بی‌نظمی زنجیره‌های پلیمر نسبت می‌دهد. زیرا، با افزایش دما دو پدیده تاخوردگی زنجیره‌های مولکولی و تخریب گرمایی زنجیره‌های مولکولی رخ می‌دهد. همچنین، مطالعات طیف‌نمایی FTIR، مدول کشسانی و شکست مضاعف نشان می‌دهد، در دماهای کمتر از  $100^{\circ}\text{C}$ ، تجزیه مناطق بی‌شکل سبب کاهش درصد فاز بی‌شکل و در نتیجه افزایش درصد بلورینی می‌شود. افزایش درصد بلورینی سبب شکنندگی و کاهش استحکام پارگی رشته تایر می‌شود. پایین‌تر بودن میزان کاهش استحکام پارگی در محدوده دمایی  $100^{\circ}\text{C}$  -  $120^{\circ}\text{C}$ ، ناشی از عدم افزایش چند توزیعی و بی‌نظمی زنجیره‌های مولکولی در مقایسه با دماهای بالاتر از  $120^{\circ}\text{C}$  و درصد بلورینی کمتر در مقایسه با دماهای پایین‌تر از  $100^{\circ}\text{C}$  است.

### واژه‌های کلیدی

عمل آوری گرمایی، رشته تایر،  
نایلون ۶۶، خواص کششی،  
توزیع وزن مولکولی

### مقدمه

نایلون ۶۶ به عنوان مهمترین رشته‌های صنعتی در ساختار تایر برای تقویت آن به کار گرفته می‌شوند. از مهم‌ترین پارامترهای ساختار رشته تایر، استحکام بخشی و دادن پایداری ابعادی به لاستیک است. در طول رانندگی، دمای تایر به واسطه نیروهای اصطکاکی و پسماندها خیلی

تایرهای مدرن امروزی از چندین جزء تشکیل شده‌اند. از اجزای مهم آنها پارچه اسکلت است که روی عامل ایمنی تایر شدیداً اثر دارد. امروزه رشته‌های پلی‌آمید، پلی‌استر، ریون، کولار و فولاد بیشترین کاربرد را به عنوان تقویت‌کننده تایر برعهده دارند. در این زمینه رشته‌های تایر

### Key Words

heat treatment, tire cord,  
nylon 66, tensile properties,  
molecular weight distribution

\* مؤلف مسئول مکاتبات، پیام‌نگار: morshed@cc.iut.ac.ir

وجود نمکهای فلزی همراه با یدید پتاسیم به عنوان پایدارکننده گرمایی سبب کاهش شدید ثابت سرعت مرحله ۳ می‌شود [۵]. همچنین، مطالعات CL و ICL در محدوده دمایی  $140^{\circ}\text{C}$  -  $100^{\circ}\text{C}$  روی فیلم نایلون ۶ پایدار شده و پایدار نشده، رفتار S شکل را برای منحنیهای زمان و شدت لومینسانس شیمیایی نشان می‌دهد. زمانی که CL بیشترین مقدار را پیدا می‌کند، ازدیاد طول تا پارگی فیلم نایلون ۶ افت می‌کند. پلی‌آمید پایدار شده با ضداکسنده فنولی Irganox ۱۰۹۸ نیز منحنی CL مشابهی نشان می‌دهد. با این تفاوت که لومینسانس شیمیایی با شدت کمتر و در زمانهای طولانی‌تر رخ می‌دهد. به عبارتی، شدت CL به مقدار پروکسیدها وابسته است [۶].

تخریب گرمایی در نتیجه اکسایش گرمایی پلیمر رخ می‌دهد. اگر شرایط فرایند به خوبی کنترل نشود، گرما در طول فرایند سبب تخریب پلیمر می‌گردد. مطالعات انجام شده [۷] درباره پایداری گرما اکسایشی فیلمهای پلی‌آمید ۶ در زمانهای طولانی (چند روز) و محدوده دمایی  $120^{\circ}\text{C}$  -  $100^{\circ}\text{C}$  نشان می‌دهد، متوسط وزن مولکولی فیلم پلی‌آمید ۶ در طول زمان دهی کاهش می‌یابد و مقدار چندتوزیعی ۲ را نشان می‌دهد. این امر بیانگر آن است که ساز و کار غالب تخریب در شرایط موجود، شکست تصادفی زنجیرهاست. برای پلی‌آمیدها، وزن مولکولی به طور پیوسته از شروع اکسایش کاهش می‌یابد و با کم شدن وزن مولکولی تا حدود  $50$  -  $40$  درصد، شکنندگی کامل فیلم پلیمر رخ می‌دهد. همچنین، عملیات زمان دهی پلی‌آمیدها ( $48$ ،  $24$  و  $72$  h) در دماهای  $100$ ،  $115$  و  $130^{\circ}\text{C}$  نشان می‌دهد، استحکام پارگی و ازدیاد طول تا پارگی در زمانهای اولیه به شدت افت می‌کند و پس از افت شدید، هر دو خاصیت تغییرات جزئی با زمان و دما نشان می‌دهند [۸].

در مطالعه‌ای با عنوان اثر عملیات کشش و بافت دهی بر توزیع وزن مولکولی نخهای نایلون ۶، سن گوپتا و همکارانش [۹] نشان دادند، با ثابت نگه‌داشتن پارامترهای دیگر، ازدیاد دما ( $200^{\circ}\text{C}$  -  $100^{\circ}\text{C}$ ) سبب افزایش گرمای ورودی به سیستم پلیمری می‌گردد و در نتیجه تعداد مولکولهای فعال زیاد می‌شود. با افزایش فعالیت مولکولی سرعت واکنش شیمیایی افزایش و پلیمر شدن در فاز جامد رخ می‌دهد. همچنین، دماهای بالا سبب افزایش درصد زنجیرهای تاخوردن نایلون به واسطه جمع شدگی می‌گردند. الیاف نایلون ۶۶ آرایش یافته در دماهای بالا در تنش صفر از حالت کشیده به حالت تاخوردن بدون تغییر در آرایش بلوری، تغییر شکل می‌دهند. این تغییر شکل با اندازه‌گیری خواص فیزیکی و ساختاری،  $x$ -ray، NMR، چگالی، مدول، جمع شدگی و خواص کششی مشخص می‌گردد [۱۰، ۱۱]. با توجه به افزایش دمای تایلر در طول رانندگی به واسطه نیروهای اصطکاکی و پسماندها، ممکن است دمای تایلر به دمای بالایی در حدود

بالا می‌رود و با توجه به رسانندگی گرمایی خیلی کم لاستیک، از دست دادن گرما در تایلر ضعیف است. همچنین، در مناطقی که دمای هوا بالاست دمای تایلر بیشتر افزایش می‌یابد. از این رو، رشته تایلر باید در برابر گرما مقاومت داشته باشد تا از افت استحکام تایلر جلوگیری کند.

در این مقاله، اثر دما در محدوده  $200^{\circ}\text{C}$  -  $50^{\circ}\text{C}$  بر خواص رشته تایلر نایلون ۶۶ در زمان  $16$  h مطالعه شده است. تحقیق انجام شده توسط ماخرجی و همکارانش [۱] روی رشته تایلر نایلون ۶ نشان می‌دهد، عمل‌آوری گرمایی در شرایط دمایی  $200^{\circ}\text{C}$  و زمان  $16$  h، استحکام پارگی را به طور قابل توجهی کاهش می‌دهد. کاهش استحکام پارگی، ناشی از کاهش متوسط وزن مولکولی و پهن شدن توزیع وزن مولکولی در اثر تخریب زنجیرهای مولکولی است. تخریب، عامل مهمی است که سبب تضعیف خواص مواد پلیمری می‌گردد. در دهه‌های اخیر، انواع تخریب نایلون ۶۶ به طور گسترده مطالعه شده است. تخریب نوراکسایشی یکی از انواع تخریب نایلون ۶۶ است که درجه تخریب در آن وابسته به طول موج نور UV و شرایط اتمسفری است [۲]. فنون مختلفی برای شناسایی تخریب نوری نایلون ۶۶ به کار برده می‌شود. اندازه‌گیری کاهش استحکام، تغییرات گرانشی ذاتی، بررسی طیف UV، طیف‌نمایی FTIR و آنالیز گروههای انتهایی از جمله روشهایی هستند که برای شناسایی تخریب نایلون ۶۶ بکار برده می‌شوند. تخریب نوراکسایشی نایلون ۶۶ سبب ایجاد تغییرات در نواحی جذبی گروه هیدروکسیل ( $3700\text{cm}^{-1}$  -  $3200$ ) می‌شود. به طوری که با افزایش زمان قرار گرفتن نایلون ۶۶ در معرض نور، شدت جذب گروه هیدروکسیل - هیدروپروکسید کاهش می‌یابد و تجزیه آن سبب تشکیل گروه آلدهید - ایمید می‌گردد که افزایش جذب در ناحیه  $1800\text{cm}^{-1}$  -  $1690$  با زمان، نشانگر افزایش گروه ایمید است. همچنین، میزان جذب گروه کربونیل با افزایش زمان زیاد می‌شود که این افزایش، دلیل خوبی برای تجزیه گروههای هیدروکسیل یا هیدروپروکسید است و نشان دهنده وقوع پدیده نوراکسایش است. همچنین، تغییرات فیزیکی در ماتریس پلیمر به واسطه نوراکسایش فاز بی‌شکل در اثر نفوذ اکسیژن به این مناطق است [۳]. مطالعات نشان می‌دهند که لومینسانس شیمیایی (CL) پلی‌آمید ۶۶ ناشی از سه مرحله است [۴]:

- خاتمه رادیکالهای پروکسی موجود در درون ماتریس پلیمر پس از فراورش و ذخیره آن،  
- کاهش گروههای انتهایی آمینو به واسطه اکسایش مستقیم یا تراکم آنها با محصولات اکسایش مانند آلدهید و  
- اکسایش واحدهای ساختاری زنجیر ( $-\text{CONH}-\text{CH}_2-$ ).

## دستگاهها

در این پژوهش، از گرمخانه آزمایشگاهی نوع ۰۵۳ شرکت طب آزمون برای عمل آوری گرمایی نمونه‌ها استفاده شد.

چگالی خطی نمونه‌ها مطابق استاندارد (۱۹۹۷) ASTM D۸۸۵، با کمک خطکش با دقت ۰/۱ mm و ترازوی آزمایشگاهی با دقت ۰/۰۰۱ معین شد. استحکام پارگی و ازدیاد طول تا پارگی و مدول کشسانی نمونه‌ها بر اساس استاندارد (۱۹۹۷) ASTM D ۸۸۵ با دستگاه ساخت Zwick آلمان مدل ۱۴۴۶ و درصد جمع‌شدگی مطابق استاندارد (۱۹۹۷) ASTM D ۸۸۵ با استفاده از آون آزمایشگاهی و خطکش با دقت ۰/۱ mm اندازه‌گیری شد.

دستگاه طیف‌سنجی زیرقرمز BOMEM مدل MB۱۰۰، برای بررسی‌های طیف‌نورسنجی و اندازه‌گیری درصد بلورینگی نمونه‌ها استفاده شد. با تعیین خارج قسمت درصد شدت پیک بلوری (۹۴۰-۹۳۰) به بی‌شکل (۱۱۳۰-۱۱۴۵ cm<sup>-1</sup>)، درصد بلورینگی معین شد.

گرانروی ذاتی نمونه‌ها مطابق D۴۶۰۳، ASTM D۲۸۵۷، با گرانروی سنج آبلهود Cap. II، از شرکت Schott معین شد. برای تهیه محلولها از بورت دیجیتالی و ترازوی آزمایشگاهی با دقت ۰/۰۰۱ استفاده شد. توزیع وزن مولکولی نمونه‌ها با کروماتوگراف ژل تراوای ساخت شرکت BASF اندازه‌گیری شد.

میکروسکوپ قطبیده با روش جبرانی متعلق به شرکت Carl-Zeiss Iene، همراه با جدول رنگهای تداخلی میشل لوی برای اندازه‌گیری ضریب شکست مضاعف نمونه‌ها به کار برده شد.

تصاویر SEM نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترون پویشی Phillips با سیستم Sputter coater، با ایجاد خلاء و تبخیر طلا و قرار دادن یک لایه از آن با ضخامت ۵ mm در زمان ۶۰ s روی نمونه‌ها تهیه شد.

## روشها

### عمل آوری گرمایی

نمونه‌های نایلون ۶۶ در دماهای ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۲۰، ۱۴۰، ۱۶۰، ۱۸۰ و ۲۰۰°C به مدت ۱۶ h عمل آوری شدند. رشته نخ به شکل کلافهای کوچک بدون اعمال تنش تهیه و به کمک نخ دیگری، کلاف به میله فلزی متصل گردید و مجموعه در گرمخانه با جریان هوا، قرار داده شد. پس از اتمام عمل آوری گرمایی، نمونه‌ها در شرایط دمایی ۲۰±۲°C و رطوبت ۶۵±۲ درصد، به مدت ۱۲ h شرایط دهی شدند، سپس آزمایشهای لازم روی نمونه‌ها انجام شد.

۲۰۰°C برسد. از این رو به احتمال زیاد رشته تایلر در این شرایط متحمل تغییرات ساختاری و شیمیایی می‌گردد که سبب تضعیف تایلر می‌شود. در این زمینه ماخرجی و همکارانش [۱]، اثر عمل آوری گرمایی را بر خواص رشته تایلر نایلون ۶۶ در دمای ۲۰۰°C مطالعه کرده‌اند. ولی، در باره اثر عمل آوری گرمایی بر ساختار و خواص رشته تایلر نایلون ۶۶، که دارای خواص فیزیکی متفاوتی با نخ نایلون ۶۶ مناسب نساجی یا فیلم نایلون ۶۶ است، مطالعه‌ای انجام نگرفته است. از این رو، در این تحقیق تلاش گردید که رفتار رشته‌های تایلر نایلون ۶۶ در محدوده دمایی ۲۰۰°C-۵۰ به طور جامع‌تری بررسی شود و نتایج با مطالعات ماخرجی و همکارانش [۱] مقایسه شود. لازم به ذکر است، با اینکه نخها در تایلر با سایر مواد همراه و زیر تنش قرار می‌گیرد، این مطالعه در آون با جریان هوا و بدون تنش روی رشته‌های خام (بدون آغشته‌سازی در محلول رزورسینول فرمالدهید لاتکس برای بهبود چسبندگی رشته به لاستیک) به منظور بررسی جداگانه اثر عمل آوری گرمایی بر ساختار و خواص رشته‌های تایلر نایلون ۶۶، بدون دخالت سایر پارامترها انجام گرفته است.

## تجربی

### مواد

مشخصات موادی که در این پژوهش استفاده شده‌اند به شرح زیر است: رشته تایلر نایلون ۶۶ از شرکت الیاف صنعتی ملایر با مشخصات آمده در جدول ۱، سولفوریک اسید ۹۶ درصد از شرکت Merck برای تهیه محلولهای گرانروی، کلریدریک اسید رقیق شده به نسبت ۱:۳ برای شستشوی گرانروی سنج، آب مقطر با هدایت کمتر از ۱ μs/cm برای آبکشی گرانروی سنج و استون برای خشک کردن گرانروی سنج. همچنین، از پتاسیم برمید برای اختلاط با پودر الیاف و تهیه قرص طیف FTIR نمونه‌ها استفاده شد.

جدول ۱ مشخصات رشته تایلر نایلون ۶۶.

۱۲۶۰×۲	چگالی خطی (دنیر)
۳۹۰	تاب (T/m)
۲۶۵/۲	استحکام پارگی (N)
۳۴/۹	ازدیاد طول نسبی (%)

جدول ۲ خواص فیزیکی و شیمیایی رشته تایر نایلون ۶۶ عمل‌آوری شده در محدوده دمایی ۲۰۰-۵۰ °C در زمان ۱۶ h.

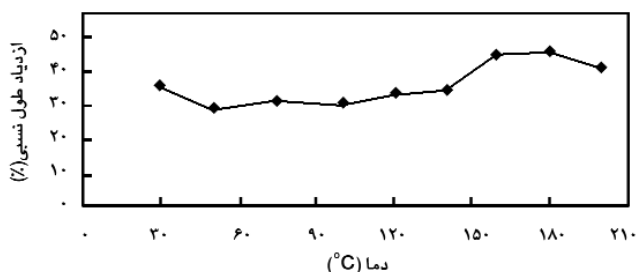
دما (°C)	چگالی خطی (دنیر)	استحکام پارگی (N)	ازدیاد طول نسبی (%)	مدول کشسانی (cN/tex)	جمع شدگی (%)	درصد بلورینگی (%)	گرانروی ذاتی (dL/g)
۳۰	۳۶۹۵	۲۶۵/۲	۳۵/۰	۱۷۵/۴		۵۳/۸	۱/۲
۵۰	۳۶۴۰	۲۲۹/۷	۲۸/۷	۱۹۶/۳	-۰/۸	۶۲/۳	۱/۲
۷۵	۳۶۱۱	۲۳۹/۵	۳۰/۷	۲۰۹/۸	-۰/۴	۵۷/۲	۱/۲
۱۰۰	۳۶۰۶	۲۵۴/۲	۳۰/۵	۲۰۷/۷	-۱/۲	۵۴/۴	۱/۲
۱۲۰	۳۶۸۳	۲۵۶/۳	۳۳/۰	۲۰۶/۳	-۰/۸	۵۴/۰	۱/۴
۱۴۰	۳۶۸۲	۲۴۷/۵	۳۴/۳	۲۰۰/۸	۱/۲	۵۳/۰	۱/۳
۱۶۰	۳۸۰۴	۲۴۴/۷	۴۴/۷	۱۴۲/۲	۰/۸	۴۸/۰	۱/۴
۱۸۰	۳۷۹۵	۲۲۴/۸	۴۵/۳	۱۳۳/۸	۲	۵۰/۰	۱/۶
۲۰۰	۳۸۱۱	۱۸۵/۴	۴۰/۷	۱۴۱/۶	۳/۲	۵۲/۰	۱/۶

### توزیع وزن مولکولی

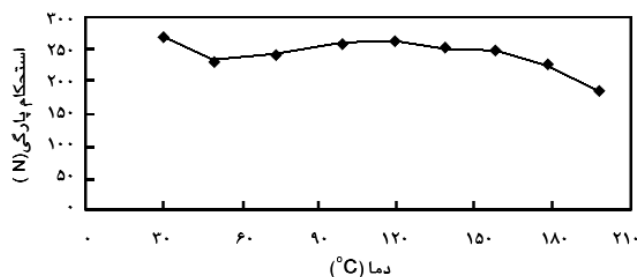
۴۰-۵۰ mg از نمونه در ۲۰ mL حلال (مخلوط ۵ حجم از انیدریدتری فلئورواستیک و ۹۵ حجم از دی‌کلرومتیل) در دمای ۲۵ °C حل و ۱۰۰ μL از محلول تهیه شده به ستونهای St-DVB با قطر داخلی ۸ mm و طول ۳۰۰ mm با اندازه ذرات ۱۰ μm و نسبت خلل و فرج ۱۰<sup>۶</sup>، ۱۰<sup>۴</sup> و ۱۰<sup>۳</sup> تزریق شد. متوسط وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی نسبت به استانداردهای پلی‌استیرن، محاسبه شده است.

### نتایج و بحث

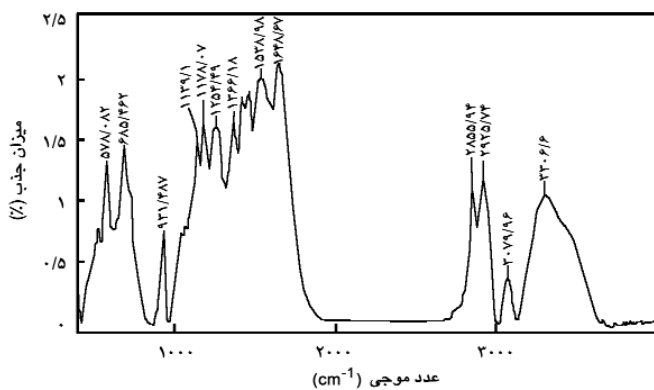
جدول ۲ خواص فیزیکی و شیمیایی رشته‌های تایر نایلون ۶۶ عمل‌آوری شده در محدوده دمایی ۲۰۰-۵۰ °C را در زمان ۱۶ h بدون اعمال تنش نشان می‌دهد. داده‌های بدست آمده از اندازه‌گیریهای خواص فیزیکی، تجزیه و تحلیل آماری شده و نتایج در سطح اطمینان آماری ۹۵ درصد بدست آمده است. در استحکام پارگی و ازدیاد طول نسبی تا پارگی، اختلاف معنی‌داری بین رشته‌های عمل‌آوری شده در دماهای مختلف



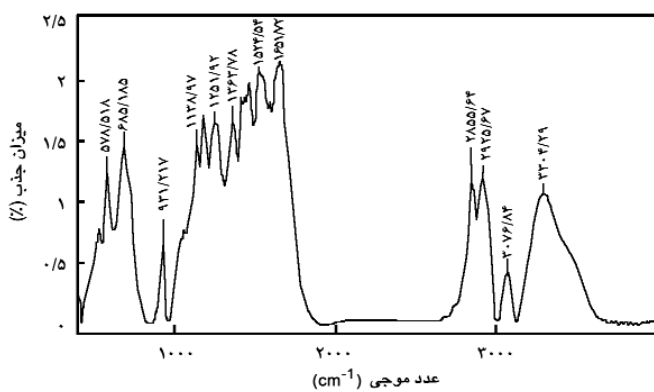
شکل ۲ نمودار تغییرات ازدیاد طول نسبی با دمای عمل‌آوری گرمایی در زمان ۱۶ h و تنش صفر.



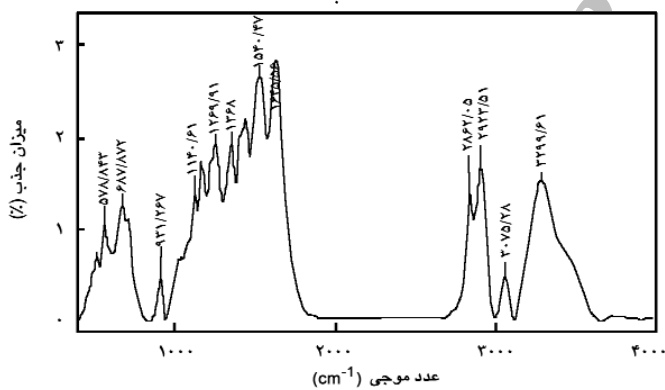
شکل ۱ نمودار تغییرات استحکام پارگی با دمای عمل‌آوری گرمایی در زمان ۱۶ h و تنش صفر.



(الف)



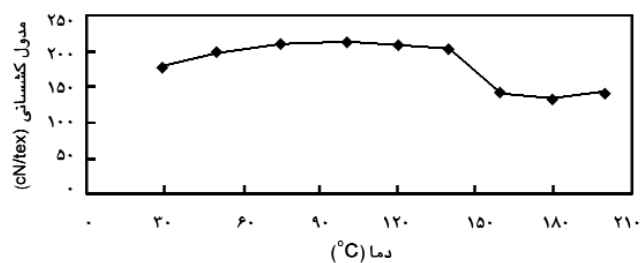
(ب)



(ج)

شکل ۴ طیف FTIR رشته تایلون ۶۶: (الف) بدون عمل‌آوری گرمایی، (ب) عمل‌آوری شده در دمای ۵۰°C و (ج) عمل‌آوری شده در دمای ۲۰۰°C.

درصد بلورینگی کاهش می‌یابد، به طوری که در محدوده دمایی ۱۴۰°C-۱۰۰ درصد بلورینگی افزایش چندانی نشان نمی‌دهد. با افزایش دمای عمل‌آوری گرمایی درصد بلورینگی کاهش می‌یابد و در دمای ۱۵۰°C به کمترین مقدار می‌رسد و سپس با افزایش دما از شدت کاهش درصد بلورینگی کاسته شده و در دمای ۲۰۰°C به ۵۲٪ می‌رسد.



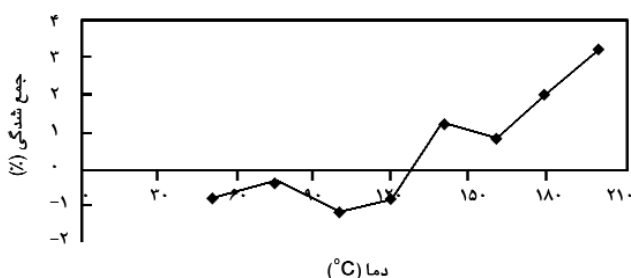
شکل ۳ نمودار تغییرات مدول کشسانی با دمای عمل‌آوری گرمایی در زمان ۱۶ h و تنش صفر.

مشاهده می‌شود.

شکل‌های ۱ و ۲ تغییرات استحکام پارگی و ازدیاد طول نسبی تا پارگی رشته تایلون ۶۶ در محدوده دمایی ۲۰۰-۵۰°C و زمان ۱۶ h نشان می‌دهد. همان طور که ملاحظه می‌شود، استحکام پارگی رشته‌های تایلون ۶۶ با عمل‌آوری گرمایی در محدوده دمایی ۲۰۰-۵۰°C کاهش می‌یابد. این نمودار نشان می‌دهد، با افزایش دمای عمل‌آوری گرمایی تا ۱۲۰°C از شدت کاهش استحکام پارگی کاسته شده و پس از این دما شدت کاهش مجدداً افزایش می‌یابد تا به بیشترین مقدار خود در دمای ۲۰۰°C می‌رسد. همچنین، عمل‌آوری گرمایی در محدوده دمایی ۱۴۰-۵۰°C سبب کاهش درصد ازدیاد طول نسبی می‌شود و در دماهای بالاتر از ۱۴۰°C درصد ازدیاد طول نسبی افزایش می‌یابد (شکل ۲).

نمودار تغییرات ازدیاد طول نسبی در محدوده دمایی ۲۰۰-۵۰°C نشان می‌دهد که با افزایش دمای عمل‌آوری گرمایی تا ۱۴۰°C از شدت کاهش ازدیاد طول نسبی کاسته می‌شود و در دماهای بالاتر از ۱۴۰°C ازدیاد طول نسبی روند معکوس یعنی افزایش را نشان می‌دهد. به نظر می‌رسد، کاهش ازدیاد طول نسبی در محدوده دمایی ۱۴۰-۵۰°C ناشی از افزایش مدول کشسانی در این محدوده دمایی و افزایش ازدیاد طول نسبی در دماهای بالاتر از ۱۴۰°C ناشی از کاهش مدول کشسانی است (شکل ۳).

تغییرات مدول کشسانی با دما، نشان دهنده وقوع تغییرات ساختاری در رشته‌های تایلون ۶۶ در اثر عمل‌آوری گرمایی است. نتایج اندازه‌گیریهای درصد بلورینگی با تهیه طیف FTIR نمونه‌ها (شکل‌های ۴ و ۵) نشان می‌دهد، عمل‌آوری گرمایی سبب تغییر درصد بلورینگی رشته تایلون ۶۶ می‌شود. همان‌گونه که شکل ۵ نشان می‌دهد درصد بلورینگی نمونه‌های عمل‌آوری شده در دماهای ۱۰۰-۵۰°C افزایش یافته است و در دماهای بالاتر از ۱۴۰°C درصد بلورینگی کاهش می‌یابد. نمودار تغییرات درصد بلورینگی نمونه‌های عمل‌آوری شده در محدوده دمایی ۱۰۰-۵۰°C نمایانگر آن است که با افزایش دمای عمل‌آوری گرمایی مقدار افزایش

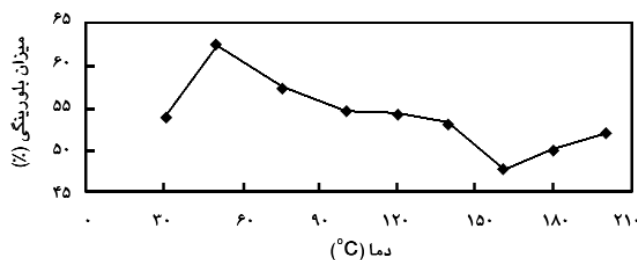


شکل ۷ نمودار تغییرات درصد جمع‌شدگی با دمای عمل‌آوری گرمایی در زمان ۱۶ h و تنش صفر.

خطی رشته‌های تایر نایلون ۶۶ است. نمودار تغییرات درصد جمع‌شدگی رشته‌های تایر نایلون ۶۶ با دمای عمل‌آوری گرمایی نشان می‌دهد که در محدوده دمایی  $50-120^{\circ}\text{C}$  رشته‌های تایر جمع‌شدگی نشان نمی‌دهند که می‌تواند به دلیل از بین رفتن فاز بی‌شکل در این محدوده دمایی باشد. همچنین، نتایج اندازه‌گیریهای ضریب شکست مضاعف (جدول ۳) نیز این مسئله را تایید می‌کند. به عبارتی، در این محدوده دمایی ضریب شکست مضاعف افزایش می‌یابد. در مطالعه انجام شده توسط ماخرجی نیز نشان داده شده است، نمونه نایلون ۶ که بیشترین مقدار کاهش در ضریب شکست مضاعف را دارد، بیشترین مقدار جمع‌شدگی را نشان می‌دهد.

جدول ۳ ضریب شکست مضاعف رشته تایر نایلون ۶۶ عمل‌آوری شده در محدوده دمایی  $50-200^{\circ}\text{C}$  در زمان ۱۶ h.

ضریب شکست مضاعف	دما ( $^{\circ}\text{C}$ )
۰/۰۱۵	۳۰
۰/۰۲۲	۵۰
۰/۰۳۴	۷۵
۰/۰۲۱	۱۰۰
۰/۰۲۲	۱۲۰
۰/۰۱۶	۱۴۰
-۰/۰۴	۱۶۰
-۰/۰۴	۱۸۰
-۰/۰۴۵	۲۰۰

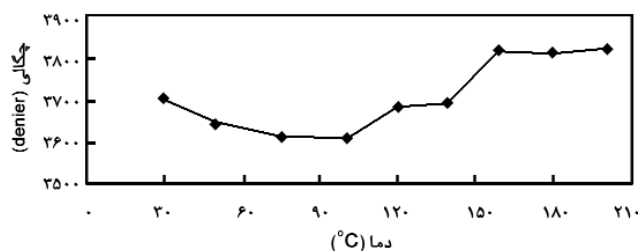


شکل ۵ نمودار تغییرات درصد بلوری با دمای عمل‌آوری گرمایی در زمان ۱۶ h و تنش صفر.

به نظر می‌رسد کاهش درصد فاز بی‌شکل یا افزایش درصد بلورینی با عمل‌آوری گرمایی در اتمسفر محیط در محدوده دمایی  $50-100^{\circ}\text{C}$  ناشی از تجزیه مناطق بی‌شکل در مجاورت اتمسفر اکسیژن است، که با نظریه تانکی [۳] در این زمینه سازگار است.

تانکی از بین رفتن فاز بی‌شکل با زمان را در اثر نور اکسایش فاز بی‌شکل دانست. همچنین، نتایج اندازه‌گیری چگالی خطی رشته‌های تایر نایلون ۶۶ (شکل ۶)، کاهش معنی‌دار چگالی خطی نمونه‌های عمل‌آوری شده در محدوده دمایی  $50-100^{\circ}\text{C}$  را نشان می‌دهد که ناشی از کاهش قابلیت جذب رطوبت نمونه‌های عمل‌آوری شده به واسطه کاهش درصد فاز بی‌شکل در محدوده دمایی  $50-100^{\circ}\text{C}$  است. با افزایش دمای عمل‌آوری گرمایی از شدت کاهش چگالی خطی کاسته می‌شود و به مقدار تقریباً یکسانی در محدوده دمایی  $120-140^{\circ}\text{C}$  می‌رسد. با افزایش بیشتر دمای عمل‌آوری گرمایی مقدار چگالی خطی افزایش می‌یابد.

نتایج اندازه‌گیریهای درصد جمع‌شدگی (شکل ۷) نیز نشان می‌دهد، در دماهای بالای  $120^{\circ}\text{C}$  این درصد افزایش می‌یابد که ناشی از تاخوردگی زنجیرهای مولکولی به واسطه تخریب گرمایی است. یکی از عوامل کاهش استحکام پارگی و افزایش ازدیاد طول نسبی و چگالی



شکل ۶ نمودار تغییرات چگالی خطی با دمای عمل‌آوری گرمایی در زمان ۱۶ h و تنش صفر.

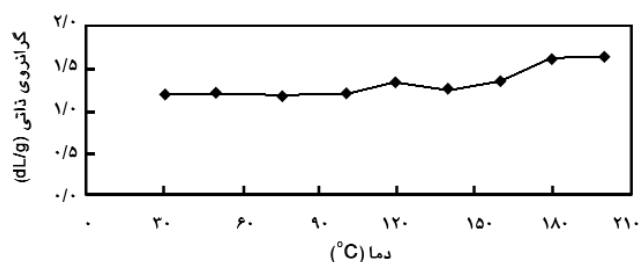
جدول ۴ نتایج وزن مولکولی عددی، وزنی و چندتوزیعی نمونه‌های ۶۶ در دماهای مختلف.

Mn/Mw	Mn	Mw	دما (°C)
۳۰	۷۷۰۰۰	۲۱۰۰۰	۳/۷
۵۰	۷۸۰۰۰	۲۲۰۰۰	۳/۵
۱۰۰	۷۷۰۰۰	۲۲۰۰۰	۳/۵
۱۲۰	۸۴۰۰۰	۲۳۰۰۰	۳/۷
۲۰۰	۱۳۰۰۰۰	۲۳۰۰۰	۵/۷

می‌گردد. به عبارتی وزن مولکولی افزایش می‌یابد (شکل ۸). هم‌زمان با افزایش وزن مولکولی، پهنای منحنی توزیع وزن مولکولی نیز افزایش می‌یابد.

نتایج اندازه‌گیریهای توزیع وزن مولکولی به روش GPC نشان می‌دهد (جدول ۴ و شکل ۹) منحنی توزیع وزن مولکولی به سمت راست کشیده شده و پهنای منحنی افزایش یافته است. به عبارتی، با وجود رخ دادن پلیمرشدن در فاز جامد و افزایش وزن مولکولی، چندتوزیعی زنجیرهای مولکولی افزایش یافته است که ناشی از شکست زنجیرهای مولکولی در اثر پدیده تخریب گرمایی است. به طوری که چندتوزیعی زنجیرهای مولکولی رشته تایر نایلون ۶۶ عمل‌آوری شده در دمای ۲۰۰°C به ۵/۷ افزایش یافته است. از این رو، منفی شدن ضریب شکست مضاعف در دماهای بالاتر از ۱۴۰°C می‌تواند ناشی از چندتوزیعی زیاد زنجیرهای مولکولی باشد. لازم به ذکر است در جستجوهای انجام گرفته در زمینه تغییرات چندتوزیعی زنجیرهای مولکولی نایلون ۶۶ و اثر آن بر آرایش مولکولی و ضریب شکست مضاعف مطلبی یافت نشده است که می‌تواند موضوع مطالعات آینده قرار گیرد.

همچنین، نتایج مطالعات انجام گرفته توسط ترزیلیوس [۷] روی فیلم نایلون ۶ در محدوده دمایی ۱۰۰-۱۲۰°C در زمانهای طولانی (چند روز) نشان می‌دهد که عمل‌آوری گرمایی فیلمهای پلی‌آمیدی در محدوده دمایی ۱۰۰-۱۲۰°C سبب کاهش متوسط وزن مولکولی می‌شود و کاهش زیاد آن در حدود ۴۰-۵۰ درصد سبب شکنندگی پلیمر می‌شود. در حالی که بررسیهای ساختاری رشته تایر نایلون ۶۶ در این تحقیق در محدوده دمایی ۱۲۰°C - ۵۰ تغییر در وزن مولکولی و چندتوزیعی نشان نمی‌دهد که به نظر می‌رسد، ناشی از حضور پایدارکننده‌های

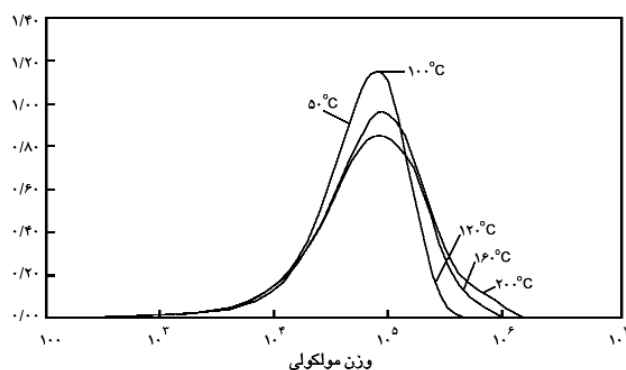


شکل ۸ نمودار تغییرات گرانیوی ذاتی با دمای عمل‌آوری گرمایی در زمان ۱۶ h.

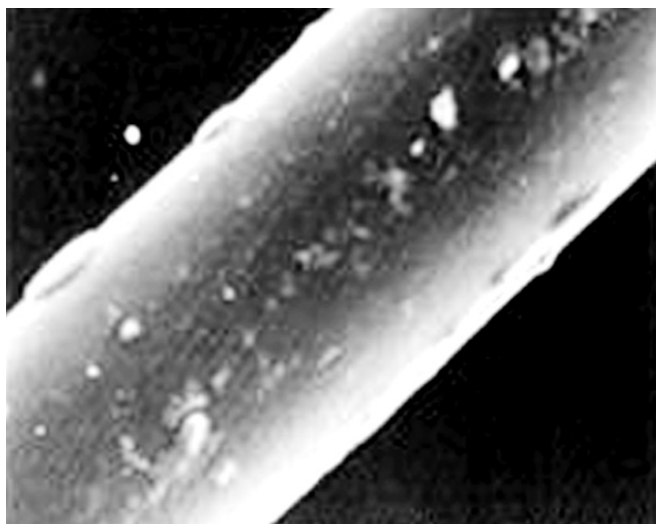
عمل‌آوری گرمایی در دماهای بالاتر از ۱۴۰°C سبب شکست پیوند بین زنجیرهای مولکولی همراه با تخریب آنها و در نتیجه سبب افزایش بی‌نظمی زنجیرهای مولکولی می‌گردد. بی‌نظمی در حدی است که ضریب شکست مضاعف منفی می‌گردد (جدول ۴). به عبارتی  $n_{11}$  کوچکتر از  $n_{12}$  می‌شود.

در مطالعه انجام شده توسط ماخرجی روی ۴ رشته تایر نایلون ۶ با وزنهای مولکولی متفاوت، عمل‌آوری گرمایی در دمای ۲۰۰°C و زمان ۱۶h بدون تنش، سبب کاهش وزن مولکولی و افزایش چندتوزیعی و بی‌نظمی زنجیرهای مولکولی می‌شود که این تغییرات ساختاری سبب افت استحکام رشته تایر نایلون ۶ می‌شود. مقایسه مقادیر افت استحکام پارگی نمونه‌ها نشان می‌دهد، نمونه‌ای که در اثر عمل‌آوری مقدار چندتوزیعی زنجیرهای مولکولی آن بیشتر است، مقدار افت استحکام پارگی زیادتری نشان می‌دهد و بیشترین افت (۲۷/۴۳٪) در ضریب شکست مضاعف را نشان می‌دهد.

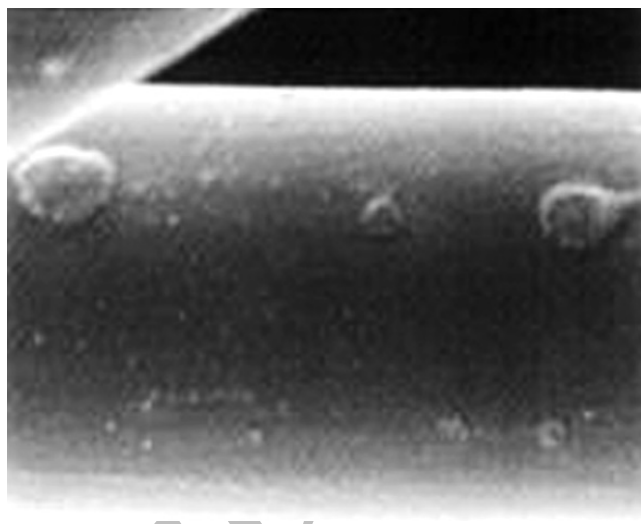
مطالعات ساختاری رشته تایر نایلون ۶۶ نشان می‌دهد، عمل‌آوری گرمایی در دماهای بالاتر از ۱۲۰°C سبب وقوع پلیمرشدن در فاز جامد



شکل ۹ منحنی تغییرات توزیع وزن مولکولی با دمای عمل‌آوری گرمایی در زمان ۱۶ h.



(ب)



(الف)

شکل ۱۰ تصاویر SEM: (الف) نمونه عمل‌آوری نشده و (ب) نمونه عمل‌آوری شده در دمای ۲۰۰°C.

پهن‌تر به واسطه تخریب و شکست زنجیرهای مولکولی، دو عامل کاهش استحکام پارگی و افزایش درصد ازدیاد طول نسبی تا پارگی هستند. مقایسه میزان کاهش استحکام پارگی رشته تایر نایلون ۶۶ در محدوده دمایی ۲۰۰°C-۵۰ نشان می‌دهد که در دماهای ۵۰ و ۱۲۰-۱۰۰ و ۲۰۰°C استحکام پارگی رشته تایر نایلون ۶۶، به ترتیب حدود ۳۰، ۱۳ و ۴ درصد افت می‌کند. در دماهای کمتر از ۱۲۰°C عمل‌آوری گرمایی رشته‌های تایر نایلون ۶۶ اتصالات بین زنجیرهای مولکولی را مورد حمله قرار می‌دهد که با توجه به قابلیت نفوذ اکسیژن به مناطق بی‌شکل، درصد فاز بی‌شکل کاهش می‌یابد و در نتیجه درصد بلورینگی افزایش می‌یابد که سبب شکنندگی رشته تایر می‌گردد. در دماهای بالا، علاوه بر اتصالات بین زنجیرهای مولکولی، تخریب زنجیر مولکولی نیز رخ می‌دهد که سبب افزایش چندتوزیعی زنجیرهای مولکولی می‌شود. کاهش کمتر استحکام پارگی در محدوده ۱۰۰-۱۲۰°C ناشی از عدم تغییر چندتوزیعی زنجیرهای مولکولی و افزایش کم درصد بلورینگی در این محدوده دمایی است.

### تشکر و قدردانی

بدین وسیله از مدیریت محترم عامل شرکت نخ تایر صبا، آقای مهندس قناد رضایی که در به نتیجه رسیدن این تحقیق ما را یاری دادند، صمیمانه سپاسگزاری می‌شود.

گرمایی در ساختار پلیمر رشته تایر است که با نظر سابی من و همکارانش [۵] سازگار است.

### بررسی سطح نمونه‌ها به روش SEM

بررسی تصاویر SEM نمونه‌های عمل‌آوری شده در دماهای ۲۰۰°C-۵۰ نشان می‌دهد که این عمل‌آوری ظاهراً سبب تخریب سطح نمونه‌ها نمی‌شود.

### نتیجه‌گیری

نتایج این پژوهش نشان می‌دهد، استحکام پارگی رشته تایر نایلون ۶۶ در اثر عمل‌آوری گرمایی در محدوده دمایی ۲۰۰°C-۵۰ و زمان ۱۶ h کاهش می‌یابد. بررسی‌ها نشان می‌دهند که کاهش استحکام پارگی و ازدیاد طول نسبی رشته تایر نایلون ۶۶ در محدوده دمایی ۱۴۰°C-۵۰، ناشی از شکنندگی رشته تایر به واسطه کاهش درصد فاز بی‌شکل در اثر تجزیه این مناطق در مجاورت اکسیژن است. کاهش چگالی خطی، افزایش درصد بلورینگی، افزایش مدول کشسانی و افزایش ضریب شکست مضاعف در این محدوده دمایی کاهش درصد فاز بی‌شکل را اثبات می‌کنند. در دماهای بالاتر از ۱۴۰°C افزایش بی‌نظمی زنجیرهای پلیمری در اثر جمع‌شدگی و تاخوردگی زنجیرهای مولکولی و ایجاد توزیع وزن مولکولی



## مراجع

1. Mukherjee A.K., Gupta B.D. and Kulkarni S.G., Effect of Heat Treatment on Nylon 6 Tire Cords, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 4417-29, 1985.
2. Thanki P., *Photo-oxidation and Photostabilization of Nylon 66 in Presence of Acid Blue Dyes*, Ph.D Thesis, Pune University, India, 1999.
3. Thanki P.N. and Singh R.P., Photo-oxidative Degradation of Nylon 66 Under Accelerated Weathering, *Polymer*, **39**, 25, 6363-67, 1998.
4. Cerruti P. and Carfagna C., Chemiluminescence from Oxidation of Polyamide 66. I. The Oxidation of Pure Polyamide, *Polym. Degrad. Stab.*, **82**, 477-485, 2003.
5. Subiman G., Khastgir D., Bhowmick A.K. and Mukunda P.G., Thermal Degradation and Ageing of Segmented Polyamides, *Polym. Degrad. Stab.*, **67**, 427-436, 2000.
6. Cerruti P. and Rychly J., Chemiluminescence from Oxidation of Polyamide 66. I. The Effect of Metal Salts, *Polym. Degrad. Stab.*, **84**, 199-206, 2004.
7. Forsstrom D. and Terselius B., Thermo-oxidative Stability of Polyamide 6 Films I. Mechanical and Chemical Characterization, *Polym. Degrad. Stab.*, **67**, 69-78, 2000.
8. Forsstrom D. and Reitberger T., Thermo-oxidative Stability of Polyamide 6 Films II. Chemiluminescence Techniques, *Polym. Degrad. Stab.*, **67**, 266-261, 2000.
9. Sengupta A.K., Effect of Drawing and Texturizing on the Molecular Weight Distribution of Nylon 6 Multifilament Yarns, *Text. Res. J.*, **44**, 3, 155-63, 1974.
10. Gupta V.B., *Manufactured Fiber Technology*, 193-196, Springer New York, 1997.
11. Hearle J.W.S., Physical Properties of Textile Fibres, 235-9, Textile Institute, Manchester, 1993.