

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

S. Mohammadian-Gezaz¹, I. Ghasemi*², and A.R. Oromiehie²

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, ϵ -caprolactam monomer was polymerized in presence of ABS via activated anionic polymerization to produce PA6. The main ingredients of the reaction mixture included: monomer (ϵ -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 α -structure was detected, while in the blends of higher ABS content, γ -form appeared and at the ABS content of 75% only γ -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

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

سمیه محمدیان گزاز^۱، اسماعیل قاسمی^{۲*}، عبدالرسول ارومیه‌ای^۲

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 α دیده شد. با افزایش مقدار ABS، بلورهای نوع γ پدید آمد و در ۷۵ درصد ABS فقط بلورهای γ 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 پلاستیک‌های مهم و پرمصرف هستند و آمیخته آنها دارای خواص شایان توجه است که در صنایع مختلف کاربرد یافته است. تولید صنعتی آمیخته‌های ABS/PA6 در دو دهه اخیر مورد توجه قرار گرفته است. این مواد در صنایع اتومبیل‌سازی، لوازم خانگی و اداری، الکترونیک و کاربردهای استفاده می‌شوند 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 آمیخته‌سازی این دو پلیمر در ابتدای امر مطرح می‌شود، عدم سازگاری آنهاست. پلی‌آمید با ABS امتزاج‌ناپذیر بوده و آمیختن مستقیم آنها، خواصی ضعیف‌تر از هر یک از آنها را در پی دارد. بنابراین، برای تهیه این آمیخته بسیار مفید و کاربردی، باید از روش‌های خاصی به منظور سازگاری استفاده شود. روش رایج در تهیه این آمیخته‌ها سازگاری در اکسترودرهای آمیخته‌ساز 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 سازگارکننده‌های قابل کاربرد و بررسی نحوه تغییرات خواص مهم آمیخته با تغییر شرایط آمیخته‌سازی است. سازگارسازی این دو پلیمر به طور عمده به وسیله کوپلیمرهای امتزاج‌پذیر با ABS، انجام می‌شود که دارای گروه‌های واکنشی هستند. طی آمیخته‌سازی گروه‌های فعال سازگارکننده با گروه‌های فعال انتهایی در PA6 واکنش داده و کوپلیمر پیوندی به وجود می‌آید که نقش سازگارکنندگی دارد [۳].

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

به تازگی روش جدیدی برای تهیه آمیخته‌های پلیمری بر پایه PA6 ابداع شده است که طی این روش کاپرولاکتام (مونومر PA6) در مجاورت پلیمر دوم به روش آنیونی فعال‌شده پلیمر می‌شود. 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، می‌توان

کاپرولاکتام و مواد افزودنی واکنش را طی عملیات آمیخته‌سازی، با مذاب پلیمر دوم مخلوط کرد و پلی‌آمید را حین آمیخته‌سازی سنتز کرد. در این جا از یک ماده درشت فعال‌کننده استفاده می‌شود که در حقیقت نقشی شبیه سازگارکننده در روش آمیخته‌سازی در اکسترودر دارد. اگر از پیش روی زنجیرهای پلیمر دوم، گروه‌های 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 امتزاج‌پذیر است، نیز تشکیل می‌شود. به این شیوه جدید سازگارسازی، پلیمر شدن و سازگارسازی درجا گفته می‌شود. کاربرد روش مزبور در آمیخته‌های PA6 با PP [۱۱-۶] و PS [۱۴-۱۲] در مقالات گزارش شده است. این در حالی است که برای آمیخته‌سازی 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].

بررسی‌های انجام شده نشان داده است، آمیخته‌سازی با سایر پلیمرها روی بلورینگی PA6 اثر می‌گذارد [۲]. بررسی بلورینگی آمیخته‌های ABS/PA6 نشان می‌دهد، در آمیخته‌هایی 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 آمیخته‌ها 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 می‌شود [۱۶]. در این پژوهش، به عنوان چشم‌اندازی نو در تهیه آمیخته‌های ABS/PA6 سعی بر آن بوده است که این آمیخته‌ها به روش پلیمر شدن و سازگارسازی درجا تهیه شوند. بدین ترتیب که در یک مرحله، تمام مواد در مخلوط‌کن داخلی با هم مخلوط شده و محصول نهایی از دستگاه خارج می‌شود. مواد مخلوط واکنشی شامل مونومر، کاتالیزور و درشت فعال‌کننده از موادی انتخاب شده اند که به طور معمول در این پلیمر شدن استفاده شده و پلیمر استیرین مالئیک انیدرید (SMA) به عنوان درشت فعال‌کننده 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 غلظت‌های مختلف بر پلیمر شدن آنیونی کاپرولاکتام مطالعه شده است. در این بخش، نمونه‌های PA6 خالص در مقادیر مختلف فعال‌کننده‌ها تهیه و پارامترهای مختلف بررسی شده‌اند و عملکرد مطلوب SMA به عنوان درشت فعال‌کننده تأیید شده است [۱۷]. پس از محرز شدن اثر SMA به عنوان درشت فعال‌کننده در سامانه مورد نظر، آمیخته‌های ABS/PA6 در ترکیب درصدهای مختلف، حاوی مقادیر متفاوتی از ریز و درشت فعال‌کننده در مخلوط‌کن داخلی تهیه شده‌اند. برای بررسی این شیوه آمیخته‌سازی و مقایسه

جدول ۲- فرمول بندی و نام گذاری نمونه های 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

نمونه ها با هم، خواص شکل شناسی و تغییرات بلورینگی فاز PA6 مطالعه شده است.

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.

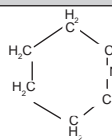
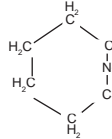
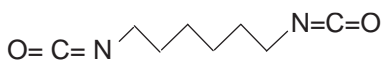
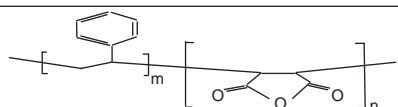
دستگاه ها و روش ها

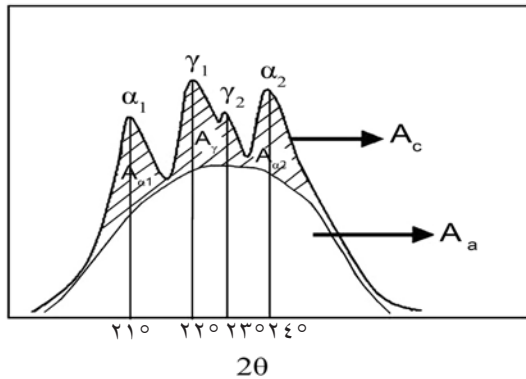
نمونه سازی

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]. نمونه ها 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 cm³) تهیه شدند. فرمول بندی این نمونه ها به روش پلیمر شدن و سازگاری درجا در جدول ۲ آمده است. ترکیب درصد نمونه ها بر مبنای Cap/ABS مقادیر ۵۰/۵۰، ۲۵/۷۵ و ۲۵/۷۵ انتخاب شد. غلظت HDI در دو سطح ۴ و ۶ phc بود و SMA در غلظت های ۰، ۳ و ۶ phc استفاده شد.

کاتالیزور کاپرولاکتامات سدیم با غلظتی مطابق با مقدار مولی مجموع فعال کننده ها استفاده شد. در نام گذاری این نمونه ها 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 ³		مونومر	کاپرولاکتام
Pacast AG	دمای ذوب: ۶۵°C دمای جوش: ۲۸۵°C چگالی: ۰/۴۶۵ g/cm ³		کاتالیزور	سدیم کاپرولاکتامات (NaCl)
Fluka	دمای جوش: ۸۵°C		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 بخش ها قرار دارند، A_{α_1} ، A_{γ} ، A_{α_2} ، A_a و A_c در طرح ۱ نشان داده شده اند.

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 کمیت های درصد بلورینگی، دمای انتقال شیشه ای، دمای ذوب و دمای بلورینگی مطالعه شد.

این آزمون در سه مرحله گرم کردن اولیه، سرد کردن و گرم کردن مجده انجام شد. در حدود ۱۰ mg از هر نمونه از دمای ۲۵ تا 250°C گرم شد و برای تاریخچه گرمایی و تنش، ۵ min در این دما نگه داشته شد، سپس، نمونه ها تا دمای محیط خنک شده و مجدداً تا 250°C گرم شد. در تمام مراحل، سرعت تغییرات دما ثابت و برابر $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ بود.

پارامترهای آنتالپی بلورینگی (H_c) و دمای ذوب به طور مستقیم از دمانگاشت ها 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، ΔH_{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 مهم ترین مطالب مورد توجه در آمیخته های پلیمری که تمام

روش هم زدن به کمک هم زن مغناطیسی، مذاب حاصل در ظرفی ریخته و درشت فعال کننده به آن اضافه شد. سپس، در محلی نسبتاً عاری از رطوبت قرار گرفت تا به حالت جامد درآید و پس از آن در گرم خانه در دمای 60°C قرار داده شد. پس از این مرحله، آمیخته ها در مخلوط کن داخلی تهیه شدند. در ابتدا ABS درون دستگاه ریخته و ذوب شده و سپس پیش مخلوط آماده شده از مواد واکنش دهنده از گرم خانه خارج شده و در دمای مورد نظر به ABS مذاب اضافه شد. پس از انجام واکنش و اختلاط، به ثبات رسیدن گشتاور دستگاه، آمیخته ها از آن خارج شدند.

شکل شناسی

برای بررسی شکل شناسی آمیخته ها، تصاویر SEM از سطح شکست حاصل از شکستن قطعه ای 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 نمونه های حاوی ۲۵ و ۵۰ درصد PA6، این پلیمر به وسیله فرمیک اسید (به مدت ۳۰ min) استخراج شد و در نمونه های 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 نمونه های 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 1.54056 \AA در محدوده 2θ برابر ۵ تا 40° درجه و در دمای محیط انجام شد. از نمودارهای XRD مقدار تشکیل بلور γ در PA6 با استفاده از معادله (۱) قابل محاسبه است:

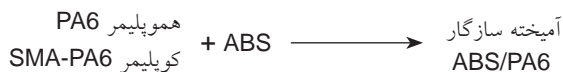
$$\% \gamma = \frac{A_{\gamma}}{A_{\gamma} + A_{\alpha_1} + A_{\alpha_2}} \quad (1)$$

در این معادله A_{α_1} ، A_{γ} و A_{α_2} به ترتیب سطح زیرمنحنی مربوط به بلورهای α_1 ، γ و α_2 است.

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

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

در این معادله A_c و A_a به ترتیب سطوح مربوط به نواحی بلوری و بی شکل 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.

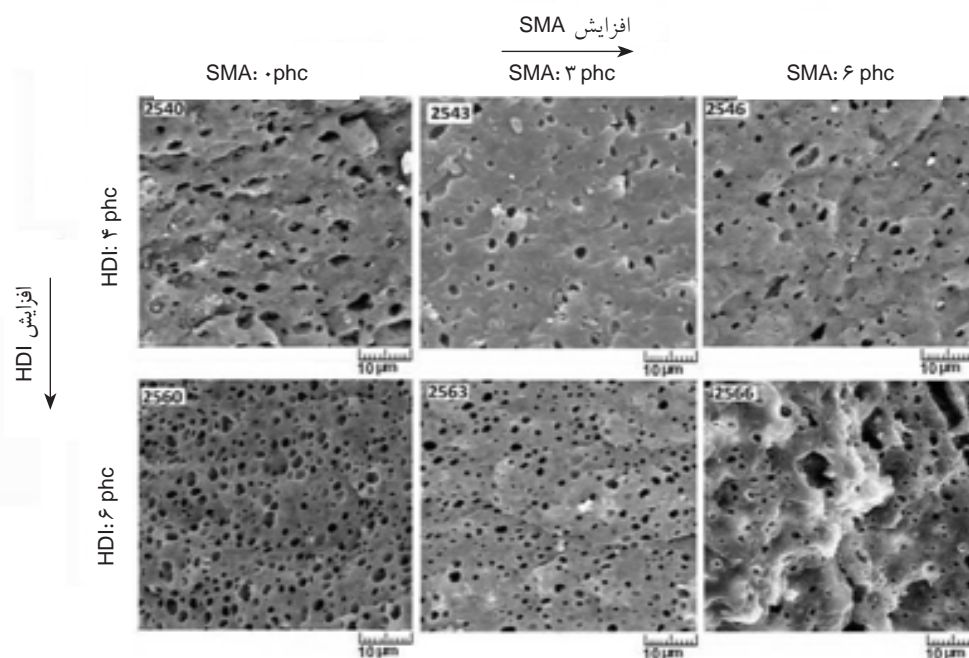
در شکل ۱ به نظر می‌رسد، با افزایش HDI، اندازه ذرات به ویژه در حالت فاقد SMA کروی‌تر می‌شوند. در این نمونه‌ها، با توجه به وجود فعال‌کننده HDI بیشتر، پلیمرشدن کاپرولاکتام در زمان‌های کمتری پایان یافته و زمان بیشتری برای اختلاط پلیمر سنتز شده با ABS و شکل‌گیری کروی ذرات PA6 در دسترس است.

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 پلی آمیدهای با گرانروی η_1 و η_2 هستند. به وسیله این معادله، تغییرات شکل شناسی قابل توجه است. وجود HDI بیشتر به معنی وزن مولکولی کمتر و در نتیجه گرانروی کمتر بوده که با توجه به رابطه مستقیم بین η و φ نقطه تغییر فاز در مقادیر کمتری از PA6 را نتیجه می‌دهد.

پس از بررسی شکل شناسی 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 فعال کننده متفاوت هستند. همان طور که در این شکل دیده می‌شود، ساختار شکل شناسی نمونه‌ها به شکل ذرات پراکنده ABS در زمینه PA6 است که با توجه به ترکیب درصد این دو پلیمر قابل پیش بینی است.

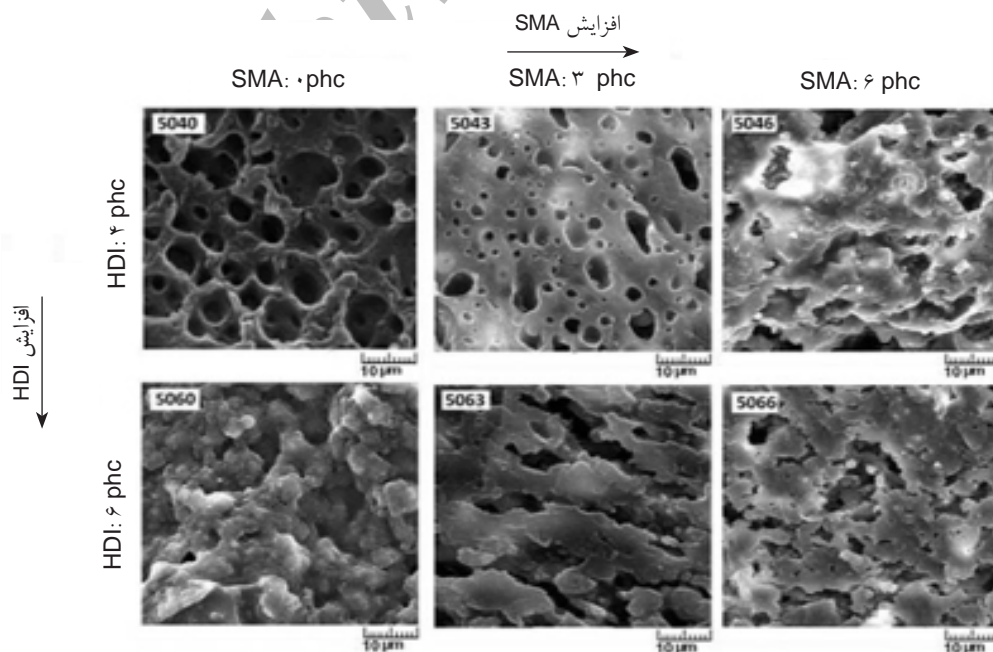
هنگام استخراج فاز ABS به کمک حلال در این آمیخته‌ها پدیده جالبی مشاهده شد. فاز ABS نمونه‌هایی که فاقد SMA بودند، با قرارگرفتن در THF به مدت دو روز به خوبی استخراج شد. این مطلب در ریزنگارها مشخص است (نمونه‌های ۷۵۴۰ و ۷۵۶۰). فاز ABS نمونه‌های دارای SMA، در شرایط مشابه به هیچ وجه جدا نشد. به منظور بررسی 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 همان طور که مشاهده می‌شود، در این شرایط نیز، جدا شدن ABS به طور کامل انجام نشد.

کاپرولاکتام را نشان می‌دهد که دارای مقادیر درشت و ریز فعال کننده متفاوت بوده‌اند. نکته جالب در این ترکیب درصد از آمیخته، تغییر نوع شکل شناسی با مقدار HDI در سامانه است. شکل شناسی 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 کوچک تر 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.

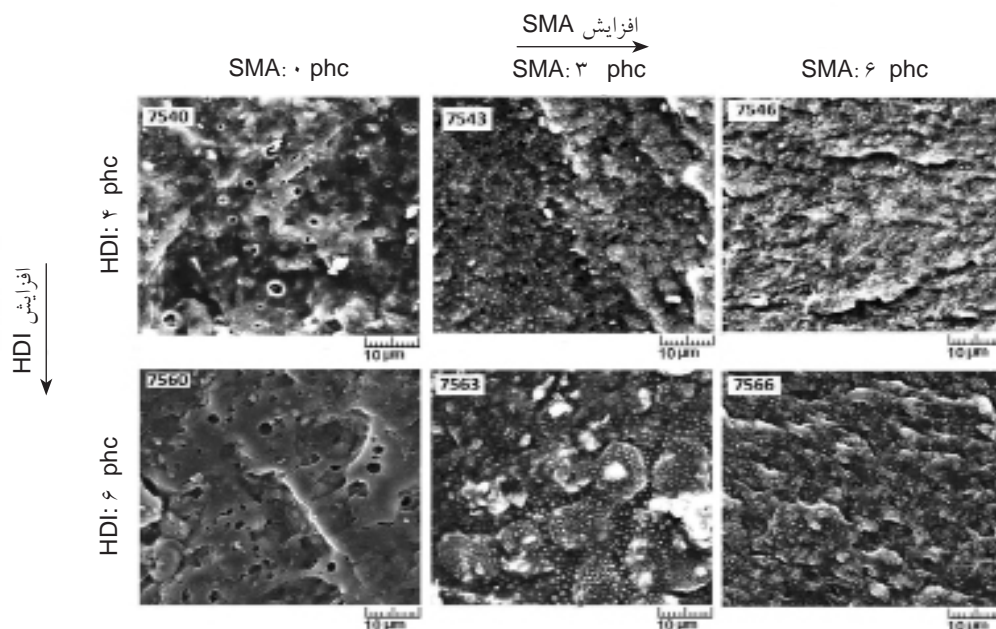
در ریزنگارهای SEM شکل ۲ تغییر نوع شکل شناسی از پراکنده به حالت به هم پیوسته با افزایش مقدار HDI در واقع به معنی تغییر نقطه تغییر فاز در آمیخته است. به عبارت دیگر، در ۶ phc از HDI، پدیده تغییر فاز در مقادیر کمتری از PA6 رخ می‌دهد. از آن جا که نقطه تغییر فاز در آمیخته‌های پلیمری نظیر آمیخته ABS/PA6 بسیار مهم است، پژوهش‌های بسیاری در این زمینه انجام شده و سعی بر پیش بینی 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]:

$$\varphi_1/\varphi_2 = 0.887 \times (\eta_1/\eta_2)^{0.9} \quad (4)$$

این معادله برای آمیخته‌هایی به دست آمده است که گرانروی فاز PA6 در آنها متغیر بوده است. در این معادله φ_1 و φ_2 نقاط تغییر



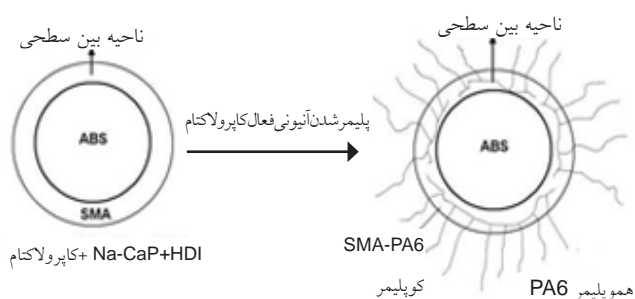
شکل ۲ - تصاویر SEM آمیخته‌های حاوی ۵۰ درصد کاپرولاکتام (پس از استخراج فاز PA6).



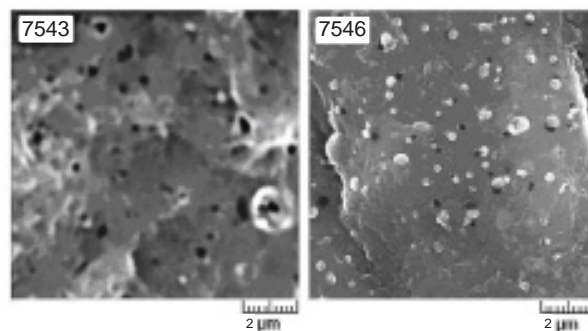
شکل ۳- تصاویر SEM آمیخته‌های حاوی ۷۵ درصد کاپرولاکتام (پس از دو روز استخراج فاز ABS).

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 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 α و γ است که ساختار α پایدارتر بوده و معمولاً مشاهده می شود.

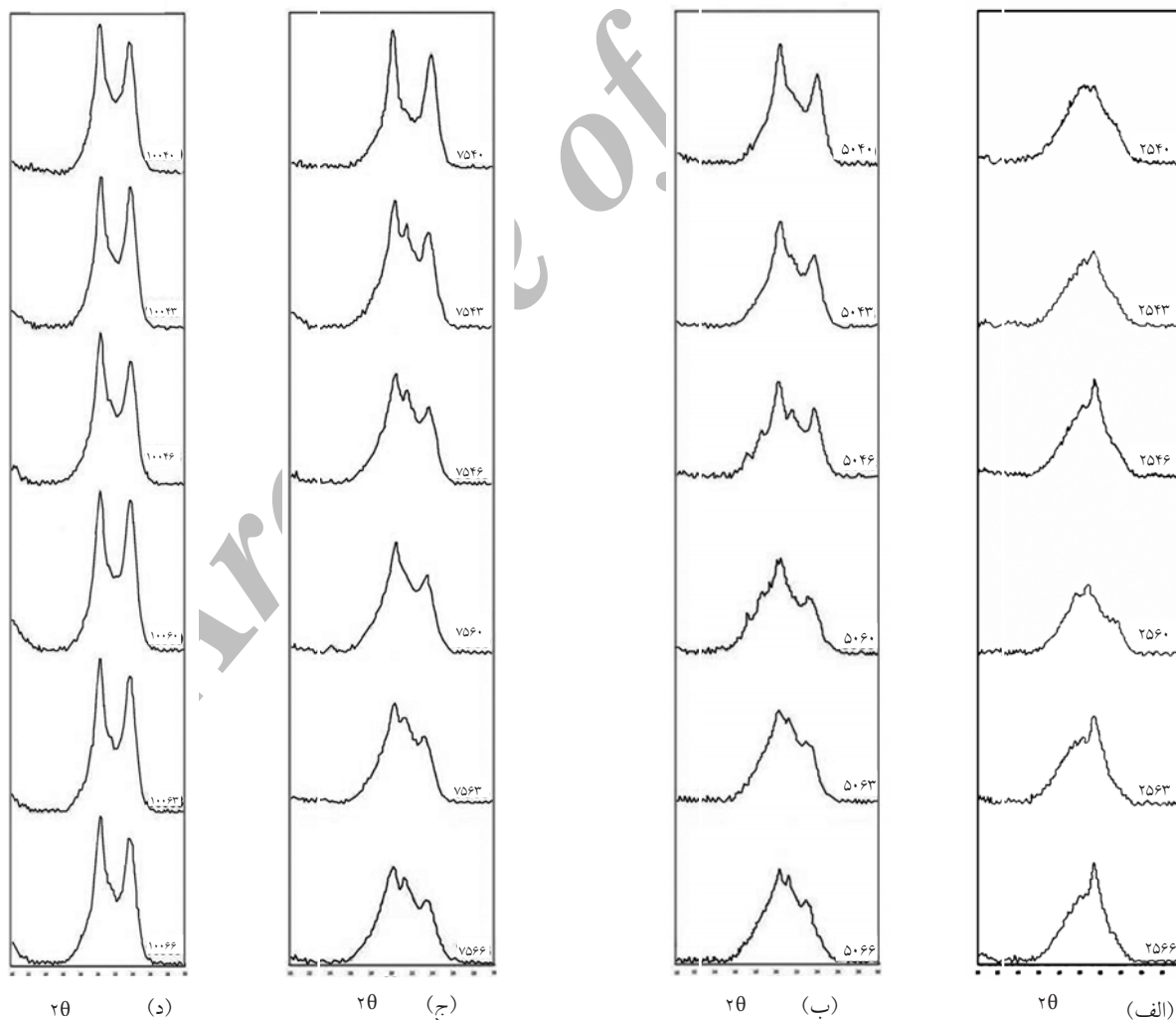
طیف XRD مربوط به بلورهای PA6 به طور عمومی در طرح ۱ آمده است. همان طور که ملاحظه می شود، زوایای 2θ برای α در 21° (α_1 : صفحه ۲۰۰) و 24° (α_2 : صفحه ۰۰۲/۲۰۲) بوده و زاویه

اصلی γ در 22° (صفحه ۰۰۱) است که ممکن است یک پیک در 23° (صفحه ۲۰۰/۲۰۱) نیز مشاهده شود. در بلورهای α ، پیک اول (α_1) فاصله بین زنجیرهایی را نشان می دهد که با هم پیوند هیدروژنی دارند و پیک دوم (α_2) از جدایی صفحاتی که پیوند هیدروژنی در سطح آنها برقرار است، حاصل می آید.

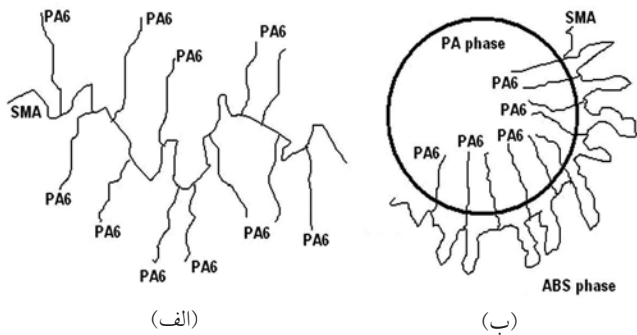
با توجه به زوایای مربوط، فاصله پیوندهای هیدروژنی در α کمتر از γ است و همان طور که گفته شد، بلور پایدارتری را نتیجه می دهد. دمای بلوری شدن، سرعت خنک کردن یا تاریخچه های گرمایی بر نوع بلور تشکیل شده مؤثر است.

تنش های مکانیکی، پراکنده بودن بلورینگی و محدود شدن آن موجب تشکیل ساختار γ 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.



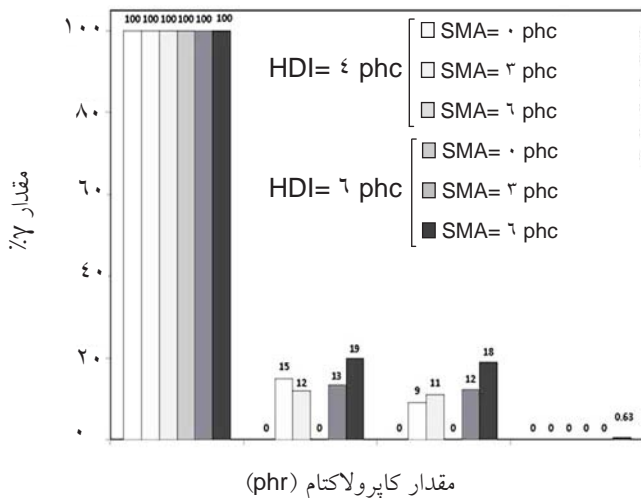
متفاوت فعال کننده در شکل ۵ آمده است. با استفاده از این منحنی ها می توان وجود پیک های α و γ را در زوایای مشخص هر یک بررسی کرد. همان طور که ملاحظه می شود، در نمونه های PA6 خالص فقط ساختار α مشاهده می شود. در سایر مقالاتی که از HDI به عنوان فعال کننده در پلیمر شدن آنیونی کاپرولاکتام استفاده شده نیز PA6 آنیونی تهیه شده با HDI فقط ساختار α را نشان داده است [۲۲].

طرح ۴- چگونگی قرارگیری کوپلیمر SMA-PA6: (الف) نمونه ۱۰۰ درصد کاپرولاکتام (حاوی SMA) و (ب) لایه بین سطحی آمیخته سازگار شده ABS/PA6 (۷۵/۲۵).

طیف های XRD مربوط به آمیخته ها بیان گر آن است که ساختار بلوری این نمونه ها در مقایسه با PA6 خالص، تغییر کرده است. بدین ترتیب که در مقادیر بیشتر PA6، ساختار α غالب است که با کاهش درصد این پلیمر ساختار γ پدید آمده، سهم α کمتر شده و به طور کل از شدت پیک های مشاهده شده کاسته می شود. در آمیخته های دارای فاز پراکنده PA6، بلورهای γ در ساختار بلوری این پلیمر ظاهر می شود و با ریزتر شدن اندازه ذره، نوع α کمتر و در ترکیب درصدهای کمتر PA6، حتی ناپدید شده و γ نمایان تر می شود. به این نوع بلورینگی عنوان بلورینگی محدود شده داده شده است که هنگام رشد بلورها در مجاورت ماده ای دیگر (محدود بودن فاز PA6) رخ می دهد [۱۶]. در این پژوهش، نیز در نمونه هایی که PA6 فاز پراکنده بوده است (نمونه های حاوی ۲۵ درصد کاپرولاکتام)، نتایج مشابهی دیده شد، بدین ترتیب که در این نمونه ها پیک مشخصه در 2θ حدود 22° مشاهده می شود که متعلق به بلورهای γ است.

های خالص و آمیخته سازگار شده ABS/PA6 (ترکیب درصد ۷۵/۲۵، فاز پراکنده: PA6) مقایسه می کند. در نمونه خالص، این کوپلیمر به شکل تصادفی در توده ماده قرار می گیرد، حال آن که در حالت آمیخته، کوپلیمر مزبور در لایه بین سطحی قرار گرفته به طوری که زنجیر اصلی SMA در فاز ABS بوده و شاخه های آن درون ذره PA6 قرار می گیرند. به علت این شیوه خاص جاگیری کوپلیمر در لایه بین سطحی، در قیاس با نمونه خالص، زنجیرهای PA6 موجود روی کوپلیمر قابلیت قرارگیری به شکل موازی را داشته، در نتیجه بلورینگی بیشتر شده و ایجاد ساختار γ محتمل تر است. درصد بلور γ به دست آمده برای نمونه ها با استفاده از معادله (۱) بر حسب متغیرهای فرمول بندی، در شکل ۶ آورده شده است. تمام موارد عنوان شده در باره تشکیل این نوع بلور در فرمول بندی های مختلف در این شکل مشخص است. همان طور که قبلا ذکر شد،

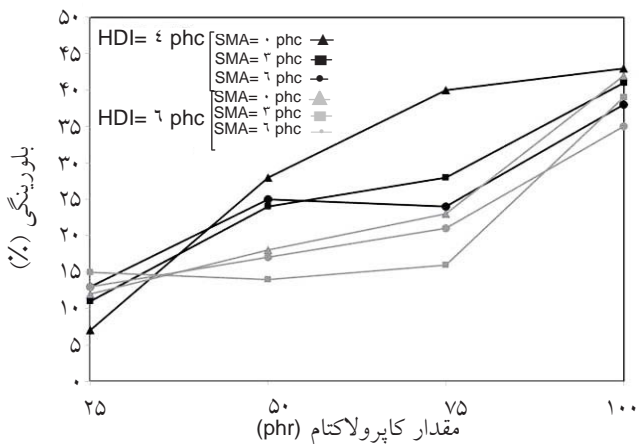
همان طور که نمودارهای XRD در شکل ۵ نشان می دهد، وجود SMA در آمیخته موجب پدید آمدن بلورهای γ و نمایان تر شدن آن می شود. تشکیل بلورهای γ در نمونه های دارای ۲۵ درصد کاپرولاکتام بسیار مشخص تر است و در نمونه های حاوی ۵۰ و ۷۵ درصد از کاپرولاکتام نیز مشاهده می شود.



نکته جالب آن است که این ماده در نمونه های PA6 خالص چنین اثری ندارد و نمونه های حاوی SMA، که ۱۰۰ درصد کاپرولاکتام دارند، فقط ساختار بلوری α را نشان داده اند. بنابراین، اثر SMA در ایجاد بلور γ در آمیخته ها را می توان با تاثیر خاص آن بر نحوه شکل گیری آمیخته مرتبط دانست. این مسئله از دو دیدگاه اثر SMA بر شکل شناسی و قرارگیری کوپلیمر در لایه بین سطحی، به شرح زیر، قابل بررسی است:

شکل ۶- درصد بلور γ نمونه ها بر حسب مقدار کاپرولاکتام در غلظت های مختلف فعال کننده.

دیدگاه شکل شناسی: وجود SMA به دلیل ایجاد سازگاری، اندازه ذرات فاز PA6 را کاهش داده و همان طور که گفته شد، کاهش اندازه ذرات PA6 تمایل به بلور شدن را به شکل γ در پی دارد. قرارگیری کوپلیمر در لایه بین سطحی: طرح ۴ قابل پیشنهاد درباره چگونگی قرار گرفتن کوپلیمر SMA-PA6 را در PA6



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

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 فعال کننده 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.

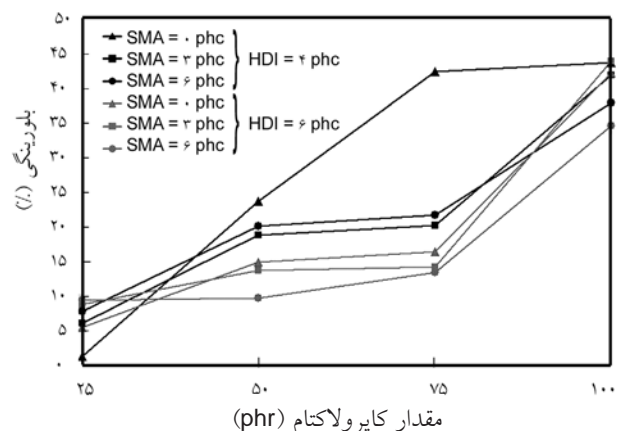
پارامتر مقدار آنتالپی بلورینگی (H_c) در شکل ۱۰ برای نمونه‌های مختلف مقایسه شده است. تغییرات H_c مطابق با روندی است که برای درصد بلورینگی وجود داشت و می‌توان آن را به این ترتیب خلاصه کرد: افزایش H_c با افزایش درصد کاپرولاکتام، کاهش آن با افزایش HDI، کاهش با SMA در نمونه‌های دارای ۵۰ و ۷۵

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.

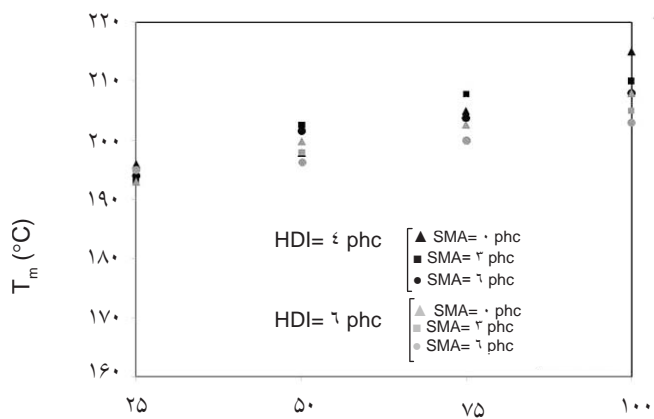
در شکل ۷ تغییرات درصد بلورینگی به دست آمده، معادله (۲)، بر حسب مقدار کاپرولاکتام و غلظت فعال کننده‌ها آمده است. با توجه به این شکل می‌توان دریافت که این کمیت با ازدیاد درصد کاپرولاکتام افزایش پیدا می‌کند. این موضوع با توجه به اثر محدودکنندگی آمیخته‌سازی بر بلورینگی PA6 قابل انتظار است.

افزون بر این، درصد بلورینگی در غلظت کمتر HDI، بیشتر است. در توجیه این مشاهده می‌توان گفت که وجود مولکول فعال کننده (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 فعال کننده 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 فعال کننده.



مقدار کاپرولاکتام (phr)

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

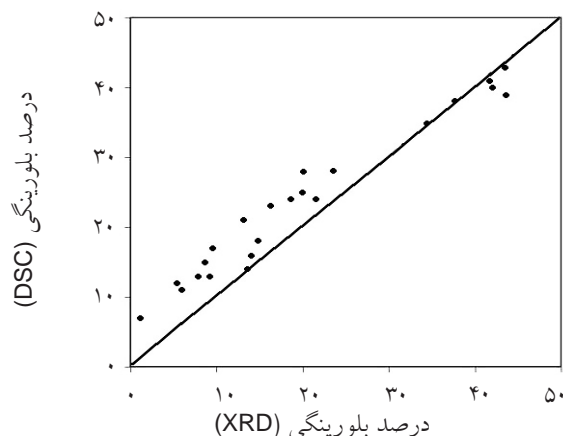
و افزایش SMA در ترکیب درصدهای ۵۰ و ۷۵ عواملی هستند که موجب محدودتر شدن قرارگیری زنجیرهای PA6 در ساختار بلوری شده و H_c را کاهش می‌دهند، حال آن‌که در نمونه‌های دارای ۲۵ درصد PA6، به دلیل ساختار منظمی که کوپلیمر بین سطحی ایجاد می‌کند (طرح ۴)، بلور شدن ممکن‌تر است و H_c افزایش می‌یابد. خاصیت مهم دیگر، دمای 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_m 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_m مشاهده می‌شود.

اثر متغیرهای HDI و SMA روی T_m 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_m 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:

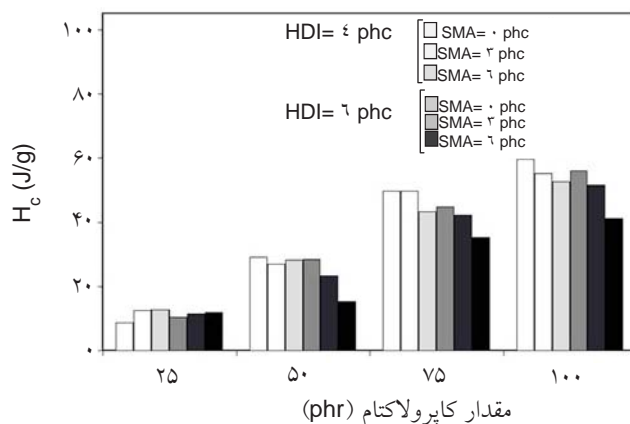
شکل‌شناسی نمونه‌ها در ترکیب درصدهای مختلف ABS/PA6



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

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

در مقدار متغیر از PA6، هنگامی که H_c 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_c 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_c 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_c را تغییر دهد. افزایش مقدار HDI در نمونه‌ها



شکل ۱۰- آنتالپی بلورینگی (H_c) نمونه‌ها حاصل از DSC بر حسب مقدار کاپرولاکتام در غلظت‌های مختلف فعال‌کننده.

نمونه‌ها، ساختار γ نیز دیده شد تا جایی که در نمونه‌های دارای ۲۵ درصد PA6 فقط ساختار γ 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 γ بودند کمتر بود که این کمیت با افزایش مقدار PA6 در آمیخته افزایش نشان داد.

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 ϵ -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 ϵ -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 ϵ -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.

Archive of SID