

بررسی مرفولوژی سطح و خواص مکانیکی و حرارتی ماده‌ی مرکب پلی آمید ۶- آلومینای گاما بهبود یافته با

کوپلی مر اتیلن اکتین گرافت شده با مالئیک انیدرید*

فاطمه السادات حسینی^(۱) سهیل سمعی^(۲) محمد رحیم واثقی جهرمی^(۳) ابراهیم احمدلو^(۴)

چکیده پلی آمیدها از جمله پلاستیک‌های مهندسی هستند که کاربرد بسیار وسیعی در صنایع مختلف دارند. با استفاده از پرکننده‌های معدنی، می‌توان خواص مکانیکی و حرارتی این پلاستیک‌ها را بهبود داد. این تحقیق، در راستای بهبود خواص پلی آمید انجام شده است. در این مقاله، پلی آمید ۶- γ - Al_2O_3 بهبود یافته با کوپلی مر اتیلن اکتین گرافت شده با مالئیک انیدرید با میزان‌های ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی از پودر آلومینا به کمک دستگاه روزن‌رانی با دو مارپیچه سنتز شد. خواص مکانیکی و حرارتی و مرفولوژی سطحی نمونه‌های ماده‌ی مرکب بررسی شد. نتایج نشان دادند که استحکام کششی و مقاومت به ضربه‌ی پلی آمید ۶- آلومینای گاما به ترتیب با استفاده از آلومینای گاما و اتیلن اکتین کوپلیمر پیوند شده با مالئیک انیدرید (EOC-g-MAH) بهبود می‌یابد. بررسی مرفولوژی نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان داد که توزیع مناسبی از ذرات آلومینا در زمینه‌ی پلی آمید وجود داشته است. این همگنی، ناشی از اختلاط مناسب در دستگاه روزن‌رانی با دو مارپیچ که نیروی برشی بالایی را اعمال می‌کند، بوده است. خواص حرارتی نمونه‌ها با استفاده از آزمون وزن‌سنجی حرارتی (TGA) بررسی شد. نتایج نشان دادند که با افزایش میزان آلومینا، مقاومت و تخریب حرارتی افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی پلی آمید ۶، آلومینای گاما، کوپلی مر اتیلن اکتین، خواص مکانیکی، خواص حرارتی، مرفولوژی سطحی.

The Study of Surface Morphology and Thermal and Mechanical Properties of Polyamide 6-Gamma Alumina Composite Modified with Ethylene Octene Copolymer Grafted by Maleic Anhydride

F. S. Hosseini S. Sameie M. R. Vaseghi Jahromi E. Ahmadloo

Abstract Polyamides are engineering plastics that have many applications in different industries. Using mineral fillers, the thermal and mechanical properties of these plastics can be improved. This research has been conducted in order to improve the properties of polyamide. In this paper, Polyamide 6- γ - Al_2O_3 modified with ethylene octene copolymer and grafted by maleic anhydride was synthesized using a double-screw extruder. The weight percents of alumina powder were considered to be 5, 10 and 15%. The mechanical and thermal properties as well as the morphology of the composite samples were examined. It was observed that the tensile strength and impact resistance of polyamide 6-gamma-alumina are improved using the gamma-alumina and EOC-g-MAH, respectively. The study of morphology of the composite samples with scanning electron microscope (SEM) also showed that there exists a favorable distribution of alumina particles in the polyamide matrix so that this homogeneity was considered to be due to the appropriate mixing stage which was conducted within the double-screw extruder with the application of high shear stresses. Thermal properties of the composite samples were investigated using TGA thermal analysis and the results showed that the resistance and thermal degradation of the samples increase with an increase in the amount of alumina used.

Keywords Polyamide 6, γ -Alumina, Ethylene Octene Copolymer, Mechanical properties, Thermal properties, Surface morphology.

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/۳/۲۶ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۴/۱/۲۶ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده مسئول، دانش آموخته کارشناسی ارشد، واحد داراب، دانشگاه آزاد اسلامی، داراب.

(۲) استادیار گروه مهندسی پلی مر، واحد داراب، دانشگاه آزاد اسلامی، داراب.

(۳) استادیار گروه مهندسی پلی مر، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز.

(۴) دانش آموخته کارشناسی ارشد، واحد داراب، دانشگاه آزاد اسلامی، داراب.

مقدمه

می‌بخشد. نکته‌ی قابل توجه این است که باید توازنی برای استحکام و چقرمگی ایجاد شود تا ماده‌ی مرکب چقرمه شود و استحکام کششی مناسبی پیدا کند. با این‌حال، در ماده‌ی مرکب سه جزئی که شامل ترموپلاستیک، پرکننده‌ی معدنی و بهبود دهنده‌ی مقاومت به ضربه می‌باشد، وجود جزء بهبود دهنده‌ی مقاومت به ضربه کمپلکسی با ساختار ریزی ایجاد می‌کند که به بهبود سازگاری بین ترموپلاستیک و پرکننده‌های معدنی و همچنین، سازگاری بین بهبود دهنده‌ی مقاومت به ضربه و زمینه‌ی پلی‌مری کمک می‌کند.

کوپلیمر اتیلن اکتین (EOC) یک پلاستومر پلی‌آلفینی جدید است که اخیراً توسط شرکت اگزان‌میل و با نام تجاری اگزکت عرضه شده است. این پلاستومرهای آلفینی با استفاده از کاتالیزور متالوسن با خواص الاستومری منحصر به فرد تولید شده است. در مقایسه با الاستومرهایی مانند الاستومر اتیلن پروپیلن دی‌ان مونومر (EPDM)، کوپلی‌مر اتیلن اکتین، فراوری مناسب‌تر، اختلاط آسان‌تر و پراکندگی بهتر با ترموپلاستیک‌های دیگر حاصل می‌شود [7,8]. این کوپلی‌مر با توجه به ساختار آلفینی که دارد، در مقایسه با پلاستیک‌های مهندسی دیگر دارای گروه‌های قطبی مانند پلی‌آمید، سازگاری بیش‌تری با ترموپلاستیک‌های آلفینی دارد.

به‌عنوان مثال، واهیت و همکاران [7]، کوپلی‌مر اتیلن اکتین را به‌عنوان عامل چقرمه‌کننده برای تولید نانوماده‌ی مرکب چقرمه‌شده‌ی PA6/PP به‌کار برده‌اند. نتایج آن‌ها نشان می‌دهد که افزودن کوپلی‌مر اتیلن اکتین به ماده‌ی مرکب موجب افزایش چقرمگی محصول می‌شود، اما به‌دلیل اختلاف قطبی شدن بین PA6 و کوپلی‌مر اتیلن اکتین، سازگاری کاهش می‌یابد که این خود محدودیت برای استفاده از این کوپلی‌مر ایجاد می‌کند. برای بهبود سازگاری پلاستومرهایی مانند اتیلن اکتین کوپلی‌مر، آن‌را با مالئیک انیدرید پیوند می‌زنند تا میزان قطبی بودن آن‌ها افزایش یابد. الاستومرهای مالئیت‌شده از جمله EPR-g-MAH،

پلی‌آمیدها از جمله ترموپلاستیک‌های مهندسی مورد توجه در صنایع هستند که با خواصی مانند سخت‌پایی مناسب، ضریب انبساط حرارتی پایین و ویژگی‌های مناسب عایق‌کاری، به‌طور گسترده در بسیاری از کاربردها به‌کار می‌روند [1]. پرکننده‌های معدنی مانند خاک رس، تالک، دانه‌های شیشه و اکسید آلومینیم می‌توانند به ترموپلاستیک‌های تجاری افزوده شوند و خواص آن‌ها را بهبود بخشیده و قیمت نهایی محصول را کاهش دهند. به‌عنوان نمونه، مدول کش‌سان و مقاومت به حرارت این پلی‌مرها با به‌کارگیری فازهای سرامیکی در ابعاد میکرونی و نانومتری [2]، بهبود می‌یابند، اما، ترکیب این نمونه از پرکننده‌ها با زمینه‌ی پلی‌مری، معمولاً به کاهش شدید مقاومت به ضربه و ازدیاد طول تا شکست منجر می‌شود [1,3]. از این‌رو، برای توازن خواص مکانیکی باید از افزودنی‌های دیگر به‌منظور بهبود خواص نهایی محصول استفاده کرد. مثلاً چا و همکاران در تحقیق خود، از نانوخاک رس برای بهبود خواص مکانیکی آلیاژ PA6/PP استفاده کرده‌اند و به‌این ترتیب، افزایش مدول کش‌سان و استحکام و کاهش چقرمگی نانوماده‌ی مرکب حاصل را گزارش کرده‌اند. برای جلوگیری از کاهش چقرمگی، از مواد بهبود دهنده‌ی مقاومت به ضربه در نانومواد مرکب زمینه‌ی پلی‌مری استفاده می‌شود. در این مطالعه، با به‌کارگیری بهبود دهنده‌ی مقاومت به ضربه نوع MAH-g-PP، استحکام کششی از حدود 39 MPa به 50 MPa افزایش یافت و ازدیاد طول تا شکست به‌میزان 1/5 درصد بهبود یافت [4].

از جمله‌ی این بهبود دهنده‌ها، الاستومرهایی مانند کوپلی‌مر پلی‌اتیلن- پروپیلن پیوند شده با مالئیک انیدرید (EPR-g-MAH) و لاستیک استایرن اتیلن بوتادین استایرن پیوند شده با مالئیک انیدرید (SEBS-g-MAH) بیش‌تر استفاده شده است [5,6]. بهبود دهنده‌های مقاومت به ضربه در واقع مقاومت به ضربه را در نمونه‌های ماده‌ی مرکب بهبود

۶- آلومینا را از طریق پلی‌مرسازی درجا مطالعه کرده‌اند [10]، اما چقرمگی این نوع ماده‌ی مرکب و چگونگی تهیه‌ی آن با حداقل ۱۰ درصد پودر آلومینا از طریق آلیاژسازی مذاب، مطالعه نشده است و یا کم‌تر به آن پرداخته شده است. پرکننده‌ها در مقیاس نانو گران هستند و بنابراین، تحقیقات روی ماده‌ی مرکب پلی‌آمید چقرمه با پودر آلومینا در مقیاس میکرونی، به دلیل کاهش هزینه، ضروری به نظر می‌رسد. هدف از انجام این تحقیق، تولید ماده‌ی مرکب پلی‌آمید ۶-آلومینا با استحکام، چقرمگی و پایداری حرارتی مناسب به کمک فرایند ذوب که دارای کاربرد صنعتی بسیاری است، می‌باشد. در اولین بخش از این پژوهش، به اثر بخشی آلومینا به عنوان پرکننده و تقویت کننده پرداخته شده است و در مرحله‌ی دوم، تأثیر کوپلی‌مر اتیلن اکتین مالئیت شده (MAH-g-EOC) به عنوان بهبود دهنده‌ی مقاومت به ضربه برای ماده‌ی مرکب آلومینا/PA6 بررسی می‌شود و مرفولوژی سطح، خواص مکانیکی و پایداری حرارتی آن به ترتیب با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، تجزیه و تحلیل مکانیکی و وزن‌سنجی حرارتی (TGA) مطالعه شده است.

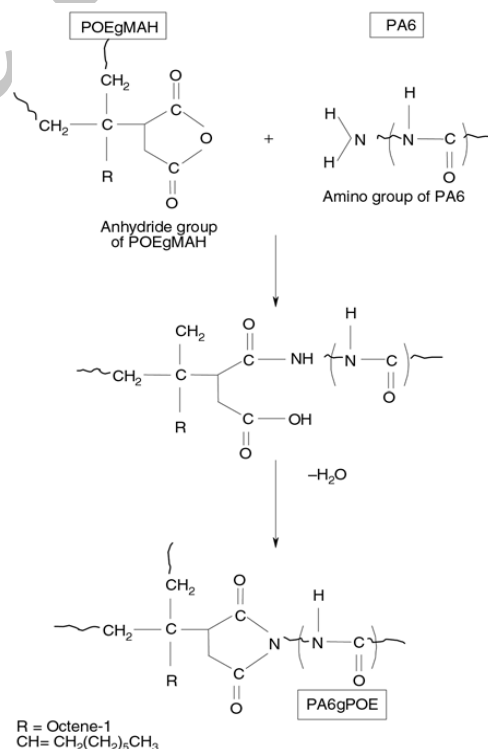
مواد و روش‌های آزمایش

در این تحقیق، پلی‌آمید ۶ با چگالی g/cm^3 و شاخص جریان مذاب برابر با $g/10\ min$ ۴ و $1/14$ در دمای $230^\circ C$ از شرکت پلاستیک‌های مهندسی تيسان ترکیه تهیه شده است. بهبود دهنده‌ی مقاومت به ضربه از نوع اتیلن اکتین کوپلی‌مر (EOC) با نام تجاری اگزکت ۰۲۰۳ با چگالی g/cm^3 ۰/۸۷ و شاخص جریان مذاب برابر با $g/10\ min$ ۳ از کمپانی اکسون موبیل آمریکا خریداری شده است. سازگار کننده‌ی پایه پلی‌اتیلن با چگالی کم، گرفت شده با ۱ درصد وزنی مالئیک انیدرید (PE-g-MAH) و با شاخص جریان مذاب برابر با $g/10\ min$ ۱/۷، از شرکت کران‌گین ایران و پودر Al_2O_3 (آلومینای گاما) به صورت پودر بهبود نیافته با مساحت سطح ویژه‌ی برابر با m^2/g ۱۹۰-۱۲۰، قطر میانگین حدود ۶۳ میکرون و چگالی g/cm^3 ۳/۹۴ از شرکت مرک آلمان تهیه شد.

SEBS-g-MAH و EPDM-g-MAH

ترموپلاستیک‌هایی مانند پلی‌اتیلن پیوند زده شده توسط انیدرید مالئیک، می‌توانند هم به عنوان بهبود دهنده‌ی مقاومت به ضربه و هم به عنوان سازگار کننده برای آلیاژ پلی‌آمید/پلی‌آلفین عمل کنند [5,6]. در واقع، مالئیک انیدرید در اثر واکنش با گروه انتهایی پلی‌آمید، کوپلی‌مر پیوندی تشکیل می‌دهد و نقش عامل جفت کننده را بازی می‌کند. این عامل، پراکندگی فاز آلفینی غیر قطبی را در زمینه‌ی پلی‌آمید قطبی را بهبود می‌بخشد (شکل ۱).

مطابق با گزارش تحقیقات لیم و همکاران [9]، چقرمگی شکست نانومواد مرکب سه‌تایی، پلی‌آمید/organoclay/۶ الاستومر پلی‌اتیلن اکتین (نوع دیگری از کوپلی‌مر اتیلن اکتین) به همراه کوپلی‌مر اتیلن اکتین گرفت شده با انیدرید مالئیک، به میزان قابل توجهی افزایش یافته است.



شکل ۱ واکنش شیمیایی بین پلی‌آمید و پلی‌اکتین کوپلی‌مر پیوند شده با مالئیک انیدرید [7]

برخی از محققان تهیه‌ی نانوماده‌ی مرکب پلی‌آمید

تهیه‌ی نمونه‌ها

برای آماده‌سازی نمونه‌های ماده‌ی مرکب، ابتدا پلی‌آمید ۶ و پودر آلومینای گاما برای حذف رطوبت جذب شده درون کوره در دمای 80°C به مدت زمان ۶ ساعت خشک شد و سپس، مجموعه مطابق با ترکیب شیمیایی ارائه شده در جدول (۱)، مخلوط شد و عمل آلیاژسازی با استفاده از دستگاه روزنرانی دوماریچ هم‌سان‌گرد (ساخت شرکت آلمانی کالین) با نسبت طول به قطر ۴۰ انجام گرفت. دمای فرایند درون دستگاه روزنرانی از ابتدا تا محل قالب برابر با 210°C تا 240°C و سرعت چرخش ماریچه حدود ۲۰۰ دور در دقیقه تنظیم شد. برای حذف هوای باقی مانده حین آلیاژسازی، پمپ خلاء در دستگاه روزنرانی قرار گرفت. در ادامه، نمونه‌های روزنرانی و گرانول شده و نمونه‌های آزمون کشش و ضربه مطابق با استاندارد ASTM با استفاده از دستگاه قالب‌گیری تزریقی‌های تیان (ساخت چین) آماده شدند. برای تمام نمونه‌ها، شرایط تزریق عبارت بود از: دمای تزریق بین 210°C تا 240°C ، دمای قالب برابر با 70°C و فشار تزریق برابر با ۵۰ MPa. در نهایت، نمونه‌ها در کوره‌ی خلاء در دمای 70°C به مدت ۲ ساعت خشک شدند و پس از آن، در محلی خشک در دمای محیط (دمای $27 \pm 2^{\circ}\text{C}$) نگهداری شدند.

تعیین خواص نمونه‌ها

آزمون‌های مکانیکی. آزمون کشش بر اساس استاندارد ASTM D638 و با استفاده از دستگاه کشش Zwick 1485 در دمای محیط با سرعت ۵۰ میلی‌متر بر دقیقه و آزمون ضربه نوع آیزود با استفاده از نمونه‌های شیاردار بر اساس استاندارد ASTM 256 در دستگاه ضربه‌ی نوع تویوسیکی در دمای محیط انجام شد.

بررسی رفتار حرارتی. برای بررسی تأثیر میزان آلومینای گاما بر رفتار حرارتی آلیاژهای ۶، ۸، ۹، ۱۰ (جدول ۱)، آزمون وزن‌سنجی حرارتی (با استفاده از دستگاه مدل Q50) در محدوده دمایی 25°C تا 600°C و با سرعت گرمایش $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و تحت گاز نیتروژن انجام شد. نمونه‌ها به ترتیب دارای ۰، ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی پودر آلومینای گاما بودند.

بررسی مورفولوژی سطح. مورفولوژی سطح نمونه‌های آلیاژ شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (مدل فیلیپس) بررسی شد. نمونه‌ها در نیتروژن مایع شکسته شدند و پس از پوشش‌دهی سطح شکست با طلا، مطالعات میکروسکوپی انجام شد. تصویربرداری تحت ولتاژ ۲۰ کیلوولت و با بزرگ‌نمایی ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ برابر انجام شد.

جدول ۱ ترکیب شیمیایی مواد اولیه در نمونه‌های ماده‌ی مرکب*

شماره‌ی نمونه	نام‌گذاری نمونه	PE-g-MAH (wt.%)	اتیلن اکتین کوبلی مر (wt.%)	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (wt.%)	پلی‌آمید ۶ (wt.%)
۱	PA/F5	-	-	۵	۹۵
۲	PA/F10	-	-	۱۰	۹۰
۳	PA/F15	-	-	۱۵	۸۵
۴	PA/M5/E5	۵	۵	-	۹۰
۵	PA/M5/E10	۵	۱۰	-	۸۵
۶	PA/M5/E15	۵	۱۵	-	۸۰
۷	PA/M5/E20	۵	۲۰	-	۷۵
۸	PA/F5/M5/E15	۵	۱۵	۵	۷۵
۹	PA/F10/M5/E15	۵	۱۵	۱۰	۷۰
۱۰	PA/F15/M5/E15	۵	۱۵	۱۵	۶۵

*علائم PA، F، M و E به ترتیب نشان‌دهنده‌ی پلی‌آمید ۶، آلومینای گاما، مالئیک انیدرید گرفت شده و کوبلی مر اتیلن اکتین می‌باشند.

بحث و نتایج

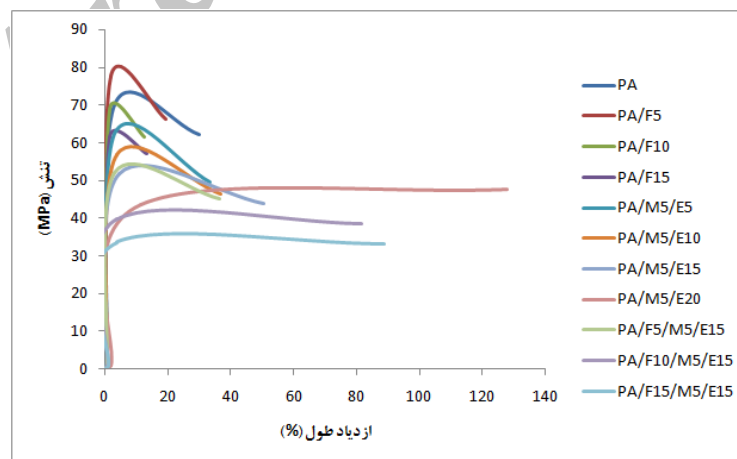
خواص مکانیکی

خواص مکانیکی مواد مرکب پلی آمید ۶/آلومینای گاما بهبود یافته و بهبود نیافته، در شکل های (۲)، (۳) و (۴) ارائه شده اند.

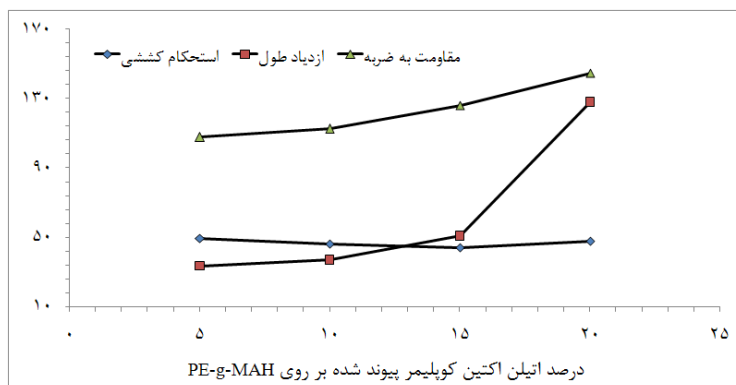
در شکل (۲)، نمودار تنش- کرنش همگی نمونه های ماده ی مرکب پلی آمید ۶/آلومینای گاما در حالت بهبود یافته و نیافته ارائه شده است. شکل (۳)، تأثیر کوپلی مر اتیلن اکترین مالئیته شده بر خواص مکانیکی پلی آمید ۶ خالص را نشان می دهد. همان گونه که در این شکل و جدول (۲) مشاهده می شود، با به کارگیری بهبود دهنده ی مقاومت به ضربه، (EOC-g-MA)، استحکام کششی (شکل (۲)) و مدول یانگ (جدول (۲)) کاهش یافته اند، به طوری که بیشترین کاهش مربوط به بالاترین میزان بهبود دهنده است. در واقع، این کاهش به علت مدول یانگ پایین ماده ی بهبود دهنده است که منجر به ازدیاد طول بیش تر شده است. افزون بر این، در شکل (۳)، مقاومت به ضربه با افزایش میزان بهبود دهنده افزایش یافته است که دلیل آن، انتقال بهتر تنش در طول سطح مشترک ترکیب ها می باشد. در واقع، اگر فاز بهبود دهنده ی مقاومت به

ضربه به خوبی پراکنده شود، می تواند به طور مؤثری به عنوان عامل توزیع تنش عمل کند و کرنش شکست در فاز اصلی را بهبود بخشد. افزون بر این، تأثیر میزان آلومینا بر پلی آمید بهبود یافته و بهبود نیافته، در شکل (۴) نشان داده شده است.

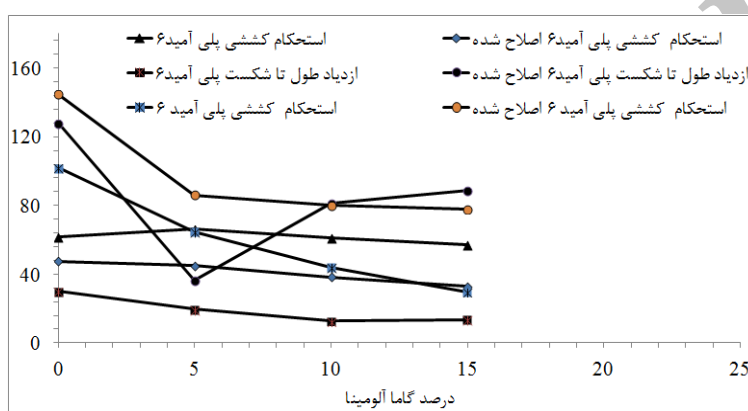
با بررسی نتایج ارائه شده در جدول (۲) و شکل (۴)، می توان مشاهده کرد که در نمونه های حاوی پرکننده ی آلومینای گاما و پلی آمید ۶ بهبود نیافته، استحکام و ازدیاد طول تا نقطه ی شکست کم تر از پلی مر خالص است که علت آن، درگیری زنجیرهای پلی مری با آلومینای گاما است. این برهم کنش، از کشیدگی زنجیرهای پلی مر جلوگیری می کند و در نتیجه، ازدیاد طول تا نقطه ی شکست کاهش می یابد. افزایش میزان آلومینا تا ۱۵ درصد وزنی، با پدیده ی کلوخه ای شدن همراه شده است. بنابراین، نمونه ی حاوی ۱۵ درصد آلومینا، ازدیاد طول کل کم تری را در مقایسه با نمونه ی حاوی ۱۰ درصد آلومینا نشان داده است. افزون بر این، افزایش میزان ازدیاد طول تا نقطه ی تسلیم در مواد مرکب حاوی آلومینا را می توان به بهبود ویژگی های کشسانی زنجیرهای پلی مری در حضور جامد کشسان آلومینا نسبت داد.



شکل ۲ نمودارهای تنش- کرنش مواد مرکب پلی آمید ۶/آلومینای گاما بهبود یافته و بهبود نیافته



شکل ۳ تأثیر کوپلی مر اتیلن اکتین پیوند شده با مالئیک انیدرید بر خواص مکانیکی پلی آمید ۶ خالص



شکل ۴ تأثیر میزان آلومینا بر پلی آمید بهبود یافته و بهبود نیافته

جدول ۲ خواص مکانیکی مواد مرکب پلی آمید ۶/آلومینای گاما قبل و پس از بهبود یافتن

نام گذاری نمونه	استحکام کششی تا نقطه تسلیم (MPa)	نقطه شکست استحکام کششی تا (MPa)	ازدیاد طول تا تسلیم (%)	ازدیاد طول تا شکست (%)	مدول کشش سان (GPa)	مقاومت به ضربه (J/m²)
پلی آمید ۶	۷۰	۶۲	۲/۹	۳۰	۲/۳	۱۰۲
PA/F5	۷۷/۷	۶۶/۳	۲/۱	۱۹/۵	۲/۸	۶۴/۷
PA/F10	۶۸/۹	۶۱/۴	۱/۷	۱۲/۶	۲/۴	۴۴/۱
PA/F15	۶۱/۶	۵۷/۲	۱/۷۲	۱۳/۴	۲/۲	۲۹/۸
PA/M5/E5	۶۳	۴۹/۵	۳/۵	۳۳/۳	۱/۹	۱۰۷/۵
PA/M5/E10	۵۶/۸	۴۶/۳	۳/۸	۳۶/۸	۱/۵	۱۱۲/۴
PA/M5/E15	۵۱/۸	۴۴	۴/۷	۵۰/۶	۱/۳	۱۲۶
PA/M5/E20	۴۳/۶	۴۷/۶	۱۱/۵	۱۲۷/۸	۰/۵	۱۴۴/۶
PA/F5/M5/E15	۵۲	۴۵	۳/۲	۳۶/۴۳	۱/۴	۸۶
PA/F10/M5/E15	۳۹/۶	۳۸/۴	۳/۷	۸۱/۴	۱/۰۷	۸۰
PA/F15/M5/E15	۳۳/۶	۳۳	۳/۹	۸۸/۸	۰/۸	۷۷/۸

درصد وزنی منجر به افزایش استحکام کششی و مدول کش سان شده است. دلیل این افزایش این است که اگر چه کوپلی مر اتیلن اکتین بهبود دهنده مقاومت به ضربه است و به دلیل تشکیل فاز الاستومری درون زمینه در کرنش‌های بالا مانع از شکست می‌شود و کاهش مدول کش سان نهایی ماده‌ی مرکب را به همراه دارد، اما از سوی دیگر، با استفاده از سازگارکننده‌هایی چون مالئیک انیدرید، اتصال بهتری بین فاز الاستومری اتیلن اکتین کوپلیمر و پلی‌آمید را به وجود می‌آورد. در واقع، این بهبود در استحکام کششی به علت شکست شبکه‌ی ذرات و جریان ذرات پرکننده درون ساختار زمینه‌ی پلی‌مر به شکل لایه‌های آلومینا است. این پدیده را می‌توان برای مقاومت به ضربه‌ی ماده‌ی مرکب پلی‌آمید ۶ هم مشاهده کرد. بهبود ازدیاد طول و استحکام ضربه در این حالت را می‌توان به علت اتصال دوقطبی - دوقطبی و ایجاد پیوند هیدروژنی بین مالئیک انیدرید و گروه انتهایی پلی‌آمید و اتصال دوقطبی - دوقطبی با پودر آلومینا دانست. این دو عامل باعث افزایش مقاومت به ضربه و ازدیاد طول ماده‌ی مرکب شده‌اند.

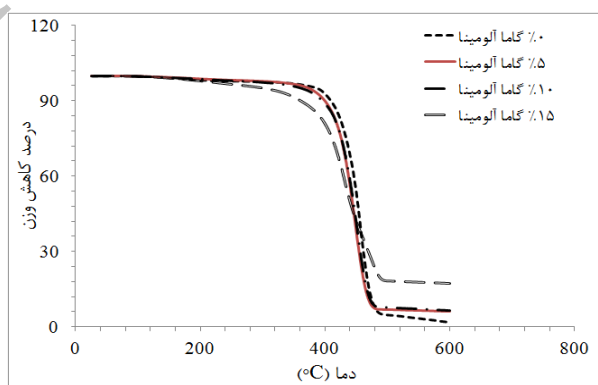
خواص حرارتی

پایداری حرارتی پلی‌آمید ۶ بهبود یافته در حضور پرکننده و عدم حضور پرکننده، به روش وزن‌سنجی حرارتی (TGA) بررسی شد و نتایج در شکل (۵) ارائه شده‌اند.

افزون بر این، ازدیاد طول تا نقطه‌ی شکست در حضور بهبود دهنده و عامل نرم‌کننده روندی متفاوت را نشان می‌دهد. در حضور بهبود دهنده و نرم‌کننده با حضور ۵ درصد ماده‌ی پرکننده، ازدیاد طول تا نقطه‌ی شکست کاهش یافته است. این کاهش نشان‌دهنده‌ی میزان بالای برهم‌کنش بین پلی‌مر پیوند شده و پرکننده‌ی بهبود یافته است. اگر چه با افزایش میزان پرکننده تا ۱۰ و ۱۵ درصد، کلوخه‌ای شدن ذرات پرکننده و در نتیجه، آزادی بیش‌تر زنجیرهای پلی‌مری مشاهده می‌شود و ازدیاد طول تا نقطه‌ی شکست افزایش می‌یابد.

همان‌طور که در شکل (۴) مشاهده می‌شود، استحکام کششی و مدول کش سان پلی‌آمید ۶ خالص و پلی‌آمید بهبود یافته با EOC-g-MA با افزودن ۵ درصد وزنی پرکننده‌ی آلومینای گاما افزایش یافته است. با افزایش میزان پرکننده به‌میزانی بیش از ۵ درصد وزنی، استحکام کششی و مدول کش سان کاهش یافته‌اند. این کاهش را می‌توان به کلوخه‌ای شدن ذرات ارتباط داد. با این حال، به‌ازای میزان بالاتر آلومینا (۵ و ۱۰ درصد وزنی)، عدم توزیع ذرات موجب تشکیل ساختارهای متراکم شده می‌شود که این مانع از بهبود خواص مکانیکی خواهد شد. این بیان‌گر عدم توزیع مناسب ذرات پرکننده است.

همان‌گونه که در شکل (۴) مشاهده می‌شود، افزوده شدن پرکننده‌ی آلومینا در زمینه‌ی پلی‌آمید تا ۵



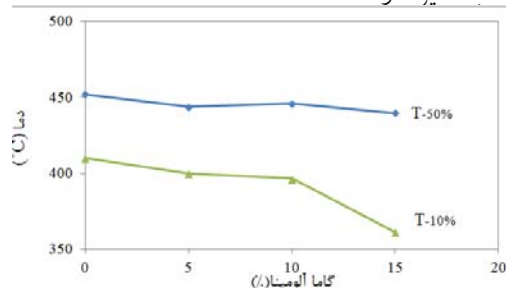
شکل ۵ کاهش وزن نمونه‌های با درصدهای ۰، ۵، ۱۰، ۱۵ پودر آلومینای گاما با تحلیل‌گر ترموگرافی متری مدل Q50

مورفولوژی سطح

شکل (۷)، توزیع مناسب ذرات آلومینای گاما در زمینه‌ی پلی‌آمید ۶ را نشان می‌دهد. تصویرهای ۷-الف و ۷-ب، تصویرهای SEM از پلی‌آمید بهبود یافته و چقرمه شده توسط کوپلی‌مر اتیلن اکریل پینون زده شده با مالئیک انیدرید را نشان می‌دهند. برای آلیاژ بدون پرکننده، سطح شکست نمونه‌ها نسبتاً صاف به‌نظر می‌رسد. به‌دلیل وجود سازگار کننده‌ی مالئیک در این آلیاژ، اختلاط بسیار مناسبی بین اجزاء صورت گرفته است، به‌طوری که تشخیص فاز پراکنده از فاز زمینه مشکل است. به‌عبارت دیگر، فاز پراکنده در آلیاژ بدون پرکننده کاملاً توسط فاز زمینه پوشیده شده و چسبندگی بسیار مناسبی بین این دو فاز از طریق سازگار کننده ایجاد شده است.

در تصویرهای SEM در شکل ۷، پ تا خ، می‌توان مشاهده کرد که با افزودن تدریجی فاز پرکننده به آلیاژ اولیه، سطح شکست نمونه‌ها به‌تدریج زبرتر شده است. با افزایش تدریجی غلظت فاز پرکننده، تعداد ذرات پرکننده درون زمینه افزایش یافته که خود سبب زبری سطح شکست شده است. اگر چه تعدادی از حفره‌ها به‌اندازه‌ی فاز پرکننده که درون زمینه پخش شده‌اند، بر روی سطح شکست نمونه‌ی حاوی ۵ درصد وزنی پرکننده دیده می‌شود، اما به‌نظر می‌رسد که چسبندگی نسبتاً مناسبی بین ذرات جامد پخش شده درون زمینه و زمینه‌ی اطراف آن‌ها وجود داشته باشد. این حالت در تصویرهای SEM مربوط به نمونه‌های حاوی مقادیر بیش‌تری از فاز پرکننده‌ی صلب، به‌وضوح قابل مشاهده است. حضور فاز مالئیک‌دار ممکن است دلیل چسبندگی مناسب بین ذرات جامد و زمینه‌ی پلی‌آمیدی باشد. وجود این چسبندگی در فصل مشترک بین ذرات صلب و زمینه‌ی پلی‌آمیدی، سبب انتقال تنش مؤثر از فاز زمینه به فاز جامد پراکنده می‌شود. نتیجه این‌که تأثیر قابل توجهی بر سایر خواص از جمله خواص مکانیکی در مقیاس درشت حاصل می‌شود که قبلاً به آن‌ها اشاره شد.

همان‌طور که در شکل (۵) مشاهده می‌شود، پایداری حرارتی و تخریب ماده‌ی مرکب پلی‌آمید ۶ با افزودن پودر آلومینای گاما افزایش یافته است. علت این افزایش را می‌توان به وجود ذرات آلومینای گاما و بهبود دهنده‌ی مقاومت به ضربه‌ی پیوند شده با مالئیک انیدرید نسبت داد. به‌عبارت دیگر، به‌علت برقراری پیوند فیزیکی قوی و تأثیر متقابل بین ذرات پرکننده و فاز زمینه، این ذرات در بهبود مقاومت حرارتی ماده‌ی مرکب تأثیر دارند.



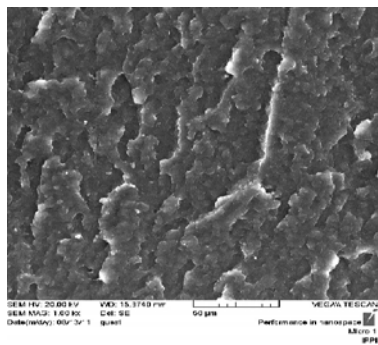
شکل ۶ نمودارهای تغییرات دما برحسب درصد آلومینای گاما مربوط به کاهش ۱۰ و ۵۰ درصد وزنی نمونه‌ها

در شکل (۶)، نتایج حاصل از آزمون وزن‌سنجی حرارتی برای ۱۰ و ۵۰ درصد تخریب نمونه‌های پلی‌آمید بهبود یافته در حضور میزان‌های مختلف از پودر آلومینای گاما و بدون آن رسم و نتایج حاصل در جدول (۳) آورده شده‌اند.

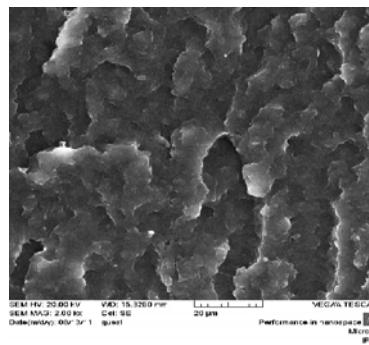
جدول ۳ دمای ۱۰ و ۵۰ درصد تخریب نمونه‌ها در حضور و عدم حضور پودر آلومینای گاما

میزان آلومینای گاما (درصد)	T-10%	T-50%
۰	۴۰۹/۸۴	۴۵۱/۸۵
۵	۳۹۹/۸۵	۴۴۳/۶۵
۱۰	۳۹۶/۳۹	۴۴۵/۷
۱۵	۳۶۱/۲۲	۴۳۹/۶۱

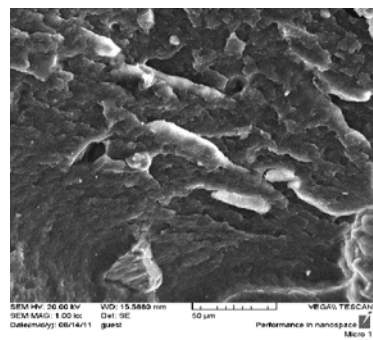
همان‌طور که در جدول (۳) و شکل (۶) به‌وضوح مشاهده می‌شود، حضور ذرات آلومینای گاما موجب محدود شدن حرکت زنجیرهای زمینه‌ی پلی‌مری شده است و به‌این دلیل، کاهش دمای T-10% و T-50% برای نمونه‌های آلیاژ شده در حضور پرکننده را به‌همراه داشته است.



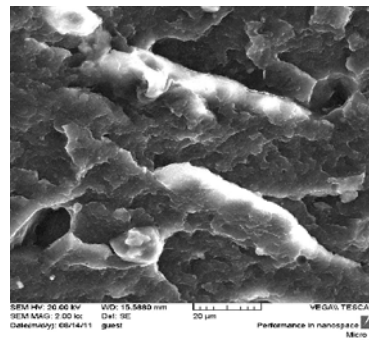
الف



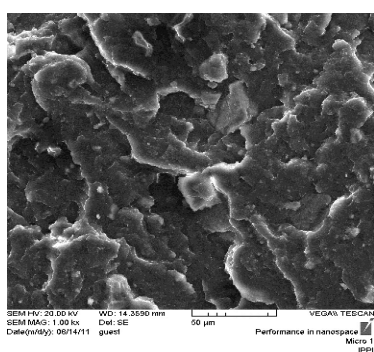
ب



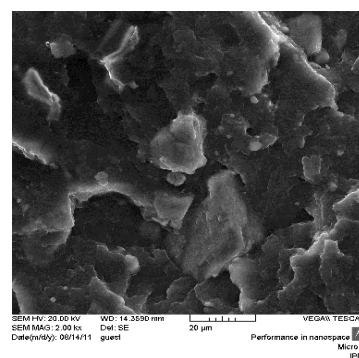
پ



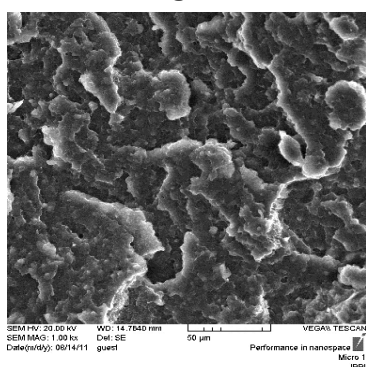
ت



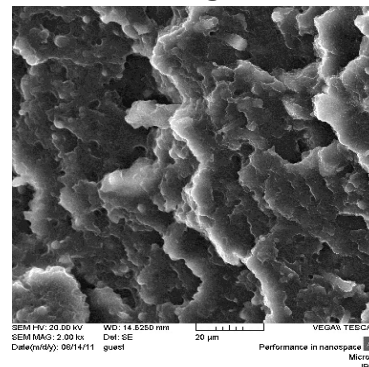
ج



ث



ح



خ

شکل ۷ تصاویر SEM از ماده‌ی مرکب پلی‌آمید ۶ بهبود یافته در حضور و عدم حضور ماده‌ی پرکننده. الف و ب) نمونه‌ی PA/M5/E15 با بزرگ‌نمایی به ترتیب ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ برابر. پ و ت) نمونه‌ی PA/F5/M5/E15 با بزرگ‌نمایی به ترتیب ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ برابر. ج و ح) نمونه‌ی PA/F10/M5/E15 با بزرگ‌نمایی به ترتیب ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ برابر. د و خ) نمونه‌ی PA/F15/M5/E15 با بزرگ‌نمایی به ترتیب ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ برابر. مخفف‌های PA، M، F، E به ترتیب بیان‌گر پلی‌آمید ۶، پرکننده‌ی آلومینا، مالئیک انیدرید پیوند شده و کوپلی‌مر اتیلن گلیکول می‌باشند.

نتیجه گیری

در این مقاله، خواص مکانیکی، حرارتی و مورفولوژی سطح پلی آمید ۶ چقرمه شده و تقویت شده با آلومینای گاما مطالعه شد و نتایج زیر به دست آمد:

۱- به کارگیری کوپلی مر اتیلن اکتین مالئیته شده در پلی آمید ۶ نشان داد که کرنش و مقاومت به ضربه‌ی پلی آمید ۶ به علت پیوند بین سطحی فاز اصلی پلی آمید و ذرات پراکنده‌ی اتیلن اکتین کوپلیمر، افزایش می‌یابد. افزون بر این، به دلیل مدول کش‌سان کم اتیلن اکتین کوپلیمر، افزایش میزان آن استحکام کششی و مدول یانگ را در مقایسه با پلی آمید ۶ کاهش داد.

۲- با افزودن پودر آلومینا تا ۵ درصد وزنی به زمینه‌ی پلی آمید، استحکام کششی ماده‌ی مرکب بهبود یافت و استحکام شکست پلی آمید به میزان ۷ درصد افزایش یافت. دلیل این افزایش، خواص بسیار مطلوب پرکننده‌های سرامیکی و برهم کنش مناسب بین پرکننده و زمینه‌ی پلی مری و جهت‌گیری پرکننده عنوان شد. در نمونه‌های حاوی بیش از ۵ درصد وزنی پودر آلومینا درون زمینه، به دلیل ازدیاد توده‌ی ذرات و پدیده‌ی کلوخه‌ای شدن ذرات، استحکام کششی و مدول کش‌سان کاهش یافتند، به طوری که مدول کش‌سان نمونه‌ی با ۵ درصد وزنی پرکننده به ترتیب $14/3$ و $21/4$ درصد از

مدول‌های کش‌سان نمونه‌های با ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی پرکننده کم‌تر به دست آمد.

۳- پایداری حرارتی نمونه‌های ماده‌ی مرکب با افزایش میزان پرکننده به میزان کمی افزایش یافت. این افزایش کم به علت حضور فاز سرامیکی و تأثیر ماده‌ی بهبود دهنده بود.

۴- تصویرهای SEM، یکنواخت بودن ریزساختار نمونه‌های ماده‌ی مرکب پلی آمید با ۵ درصد وزنی پودر آلومینای گاما را نشان دادند، به طوری که به ازای میزان‌های بالاتر از این پودر، کلوخه‌ای شدن ذرات پرکننده رخ داد و ذرات پرکننده به طور کامل توزیع نشدند.

۵- ماده‌ی مرکب بهبود یافته‌ی پلی آمید ۶ و تقویت شده با آلومینای گاما که در این تحقیق تولید شد، می‌تواند به عنوان قطعات مقاوم با استحکام ضربه‌ی بالا و مقاومت حرارتی خوب در صنایع مختلف به کار رود.

تشکر و قدردانی

به این وسیله، از کارکنان محترم کارگاه‌های پلاستیک در دانشگاه آزاد اسلامی واحد داراب، کارشناسان محترم در آزمایشگاه دانشگاه آزاد اسلامی واحد شیراز و سایر کسانی که در پیش‌برد این تحقیق ما را یاری کرده‌اند، قدردانی می‌شود.

مراجع

1. Karrad, S., Lopez-Cuesta, JM., Crespy, A. Influence of a fine talc on the properties of composites with high density polyethylene and polyethylene/polystyrene blends. *Journal of Materials Science* 33, 453-461, (1998).
2. Unal H, "Morphology and mechanical properties of composites based on polyamide 6 and mineral additives", *Materials and Design*, 25, pp 483-487, (2004).
3. Lauke B., "On the effect of particle size on fracture toughness of polymer composites", *Composites Science and Technology*, 68 pp 3365-3372, (2008).

4. Chow W. S., Mohd Ishak Z. A., Karger-Kocsis J., Apostolov A. A., Ishiaku U. S. "Compatibilizing effect of maleated polypropylene on the mechanical properties and morphology of injection molded polyamide 6/polypropylene/organoclay nanocomposites", *Polymer*, 44, pp 7427–7440, (2003).
5. Chow, W.S., Ishak Z.A., Kocsis J.K., Apostolov A.A., Ishiaku U.S.: *European Polymer Journal* 41, pp 687-696, (2005).
6. Bai, S.L., Wang G.T., Hiver J.M., G'Sell, C: *Polymer*. 45, pp 3063-3071, (2004).
7. Wahit M. U., Hassan A. Mohd Ishak Z. A., Rahmat A. R., Abu Bakar A. "Morphology, thermal, and Mechanical behavior of ethylene octene copolymer toughened polyamide 6/polypropylene nanocomposites", *Journal of Thermoplastics Composites Materials*, 19 ,pp 545–567, (2006).
8. Bai S-L., Wang M. "Plastic damage mechanisms of polypropylene/polyamide 6/polyethylene octene elastomer blends under cyclic tension", *Polymer*, 44, pp 6537– 6547, (2003).
9. Lim J.W., Hassan A., Rahmat A.R., Wahit M.U. "Phase Morphology and Mechanical Properties of Rubber-Toughened Polypropylene Nano composites: Effect of Elastomer Polarity", *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 47, pp 411-419, (2008).
10. Xian Jia, Xiaomei Ling, Influence of Al₂O₃ reinforcement on the abrasive wear characteristic of Al₂O₃/PA1010 composite coatings, *Wear* 258, 1342–1347, (2005).

Archive of SID

Archive of SID