

## Wollastonite as a Suitable Alternative to Glass Fibers in Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Composites

Mojtaba Zargoosh and Hadi Sobhani\*

Department of Chemical Engineering, Hamedan University of Technology, P.O. Box 65155-579, Hamedan, Iran

Received: 17 December 2019, accepted: 29 February 2020

### ABSTRACT

**Hypothesis:** Using glass fiber in acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) composites has its limitations by increasing the final price (cost) of the product, abrasions in processing machines, the environmental and health problems during recycling as well as the reduction in impact strength of the composite. This study was carried out to evaluate the effect of silane-treated wollastonite, with a needle structure similar to glass fiber, as an alternative to glass fiber in order to eliminate the drawbacks of ABS/glass fiber composites, on the mechanical properties of ABS/wollastonite composites and compared with ABS/glass fiber composites.

**Methods:** The ABS composites were produced using two types of wollastonite with different geometrical specifications. Dispersion of wollastonite in ABS matrix was evaluated using the SEM micrographs, and the mechanical properties of the composites were determined based on tensile and Izod impact testes. Then, the suitable wollastonite was selected and the ABS/wollastonite composites properties such as tensile, impact strength, thermal and dynamic-mechanical properties were compared with the ABS/glass fiber composites properties at similar percentage of reinforcement phase.

**Findings:** The experimental results showed that the geometrical specification, especially the length/diameter ratio of wollastonite has a significant effect on the impact strength of the ABS composite as a result of good interfacial interaction between the filler and polymer matrix. The results showed significant improvement in the impact strength of ABS/wollastonite composites compared with that of ABS/glass fibers, while the modulus and strength as well as the Vicat softening temperature were acceptable compared with those of ABS/glass fibers composites. According to the results, ABS/wollastonite composites can be a good alternative to ABS/glass fiber composites in many applications.

#### Keywords:

acrylonitrile-butadiene-styrene,  
wollastonite,  
glass fibers,  
mechanical properties,  
thermal properties

(\*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [sobhani@hut.ac.ir](mailto:sobhani@hut.ac.ir)

#### Please cite this article using:

Zargoosh M. and Sobhani H., Wollastonite as a Suitable Alternative to Glass Fibers in Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Composites, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **32**, 509-519, 2020.

# ولاستونیت، جایگزین مناسبی برای الیاف شیشه در کامپوزیت‌های آکریلونیتریل- بوتادی‌ان-استیرن

مجتبی زرگوش، هادی سبحانی\*

همدان، دانشگاه صنعتی همدان، گروه مهندسی شیمی، صندوق پستی ۶۵۱۵۵-۵۷۹

دریافت: ۱۳۹۸/۹/۲۶، پذیرش: ۱۳۹۸/۱۲/۱۰

## چکیده

**فرضیه:** استفاده از الیاف شیشه در کامپوزیت‌های آکریلونیتریل-بوتادی‌ان-استیرن (ABS) دارای مشکلاتی نظیر گرانی الیاف شیشه، سایش در تجهیزات فراورش، مشکلات زیست‌محیطی و بهداشتی طی بازیافت و کاهش استحکام ضربه‌ای کامپوزیت است. در این پژوهش، اثر ولاستونیت عمل‌آوری‌شده با سیلان دارای ساختار سوزنی و شبیه به الیاف شیشه، بر خواص مکانیکی کامپوزیت‌های ABS-ولاستونیت مطالعه و با کامپوزیت‌های ABS-الیاف شیشه مقایسه شد. **روش‌ها:** کامپوزیت‌های ABS با استفاده از دو نوع ولاستونیت با مشخصات هندسی متفاوت در درصد‌های وزنی مختلف تهیه شدند. نحوه پراکنش ولاستونیت در ماتریس ABS با ریزنگارهای میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) و خواص مکانیکی آن‌ها براساس آزمون‌های کشش و ضربه Izod مطالعه شد. سپس با انتخاب نوع ولاستونیت مناسب خواص کششی، گرمایی و دینامیکی-مکانیکی کامپوزیت‌های آن با کامپوزیت‌های ABS-الیاف شیشه در درصد‌های مشابه فاز تقویت‌کننده مقایسه شد.

**یافته‌ها:** نتایج تجربی اثر چشمگیر ویژگی‌های هندسی به‌ویژه نسبت طول به قطر ولاستونیت را بر استحکام ضربه‌ای کامپوزیت ABS نشان داد که به دلیل برهم‌کنش بین‌سطحی مناسب میان ماتریس پلیمر و پرکننده بود. همچنین، نتایج پژوهش حاکی از بهبود چشمگیر استحکام ضربه‌ای کامپوزیت‌های ABS-ولاستونیت نسبت به ABS-الیاف شیشه بود، در حالی که مدول و استحکام و نیز دمای نرم‌شدگی و یکات در حد قابل قبولی نسبت به کامپوزیت‌های ABS-الیاف شیشه حفظ شده بود. با توجه به نتایج، کامپوزیت‌های ABS-ولاستونیت می‌توانند در بسیاری از کاربردها جایگزین مناسبی برای کامپوزیت‌های ABS-الیاف شیشه باشند.

## واژه‌های کلیدی

آکریلونیتریل-بوتادی‌ان-استیرن،

ولاستونیت،

الیاف شیشه،

خواص مکانیکی،

خواص گرمایی

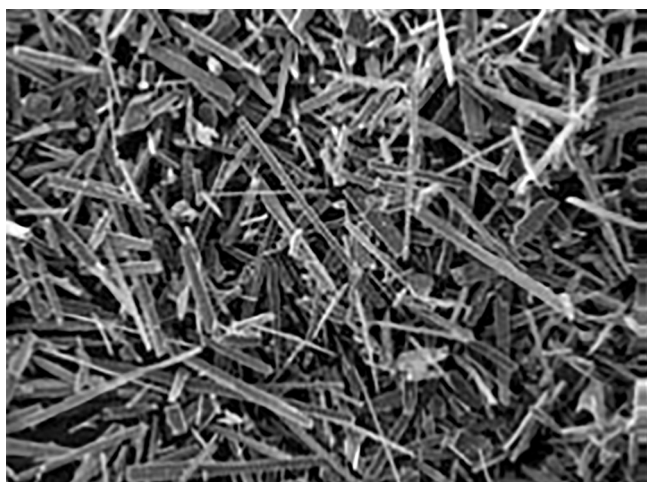
## مقدمه

ABS، پلیمر دوفازی شامل ذرات پخش شده لاستیک بوتادیان در ماتریس کوپلیمر استیرن-آکریلونیتریل (SAN) است. در این پلیمر، آکریلونیتریل (A) جزئی است که مقاومت شیمیایی و پایداری دمایی در شرایط آب‌وهوایی را در پلیمر ایجاد می‌کند. بوتادیان (B) نیز موجب چقرمگی (استحکام ضربه‌ای) و استیرن (S) سبب شفافیت، آسانی و ثبات فرایند به عبارتی فرایندپذیری می‌شود. با داشتن خواص مزبور، ABS به‌عنوان یکی از فراوان‌ترین پلیمرهای گرمانرم در صنایع مختلف شامل صنایع خودرویی و لوازم خانگی به‌کار گرفته می‌شود [۱-۴].

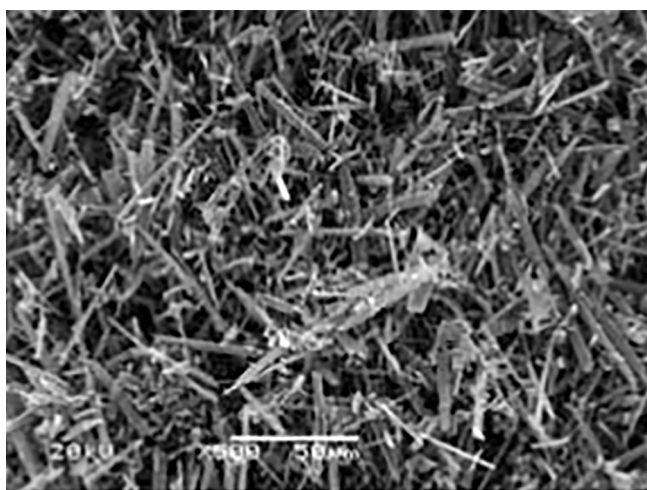
در تولید ABS، ابتدا لاتکس پلی‌بوتادیان با روش پلیمرشدن امولسیون تولید می‌شود. سپس استیرن و آکریلونیتریل به لاتکس‌های لاستیکی اضافه شده و مونومرها با سطح ذرات لاستیک واکنش می‌دهد تا یک لایه پیوندیافته استیرن-آکریلونیتریل (SAN) تشکیل شود. لاتکس پیوندخورده (با محتوای لاستیک زیاد) منعقد و خشک شده و پودری با نام G-ABS تولید می‌شود. در نهایت، این پودر با درصد‌های مختلف SAN آمیزه شده و ABS با خواص متفاوت به‌دست می‌آید [۵-۸]. خواص عملکردی ABS، به‌وسیله عوامل ساختاری از قبیل اندازه ذرات لاستیک، چگالی اتصالات عرضی ذرات لاستیک، مقدار لاستیک، مقدار پیوند SAN روی ذرات لاستیک، وزن و توزیع وزن مولکولی ماتریس SAN، وزن مولکولی SAN پیوندخورده، ترکیب SAN ماتریس و SAN پیوندخورده کنترل می‌شود [۹-۱۲].

برای بهبود خواص ABS، کامپوزیت‌های آن با استفاده از فاز تقویت‌کننده تولید می‌شود که معمولاً مواد معدنی نظیر الیاف شیشه، کلسیم کربنات، تالک و میکا هستند. این روش به‌دلیل امکان تغییر و بهینه‌سازی خواص همراه با کاهش قیمت نهایی محصول بیشتر مورد توجه صنایع مختلف است [۱۳-۱۶]. الیاف شیشه یکی از پرکننده‌های است که به‌وفور برای بهبود خواص مکانیکی و گرمایی پلیمر ABS استفاده می‌شود. مطالعات انجام شده درباره کامپوزیت‌های ABS-الیاف شیشه بیانگر افزایش خواص مکانیکی این کامپوزیت‌ها نظیر استحکام کششی و خمشی و نیز مقاومت گرمایی است. اما، وجود الیاف شیشه به کاهش استحکام ضربه‌ای و چقرمگی منجر می‌شود [۱۷-۱۸]. استفاده از الیاف شیشه به‌دلیل افزایش قیمت نهایی کامپوزیت ABS، ایجاد خوردگی در تجهیزات و دستگاه‌های فرایندی، مشکلات زیست‌محیطی و خطرهای ایجادشده برای متصدی به‌ویژه در زمان بازیافت و کاهش برخی خواص پلیمر ABS نظیر استحکام ضربه‌ای و خواص ظاهری موجب ایجاد محدودیت‌هایی در استفاده از این کامپوزیت در برخی از کاربردها شده است. برای رفع مشکلات

نامبرده مطالعاتی در زمینه جایگزینی الیاف شیشه در کامپوزیت‌های ABS انجام شده است. FU و همکاران [۱۵] مطالعه‌ای درباره جایگزینی بخشی از الیاف شیشه با کلسیم کربنات در کامپوزیت‌های ABS انجام دادند. بر اساس نتایج، کامپوزیت‌های ABS-الیاف شیشه دارای شکست ترد هستند و در آزمون کشش، تغییرشکلی خطی در تنش‌های کم و تغییرشکلی غیرخطی در تنش‌های زیاد نشان دادند. این شکست ترد ناشی از چسبندگی بین‌سطحی ضعیف در اطراف الیاف و ماتریس پلیمر بود. جایگزینی بخشی از الیاف شیشه با کلسیم کربنات در کامپوزیت‌های نامبرده به افزایش مدول منجر شد. اما، استحکام کششی کاهش یافت. در الیاف پوشش‌یافته افزایش چسبندگی با وجود کلسیم کربنات موجب افزایش استحکام شد. Basurto و همکاران [۱۷] خواص مکانیکی و گرمایی کامپوزیت‌های ABS-الیاف شیشه را در مجاورت نانو خاک رس بررسی و مطالعه کردند. در کامپوزیت‌های ABS-الیاف شیشه با ازدیاد درصد الیاف، افزایش مدول و دمای انحراف گرمایی دیده شد، اما استحکام ضربه‌ای به‌دلیل چسبندگی بین‌سطحی ضعیف به‌طور محسوس کاهش یافت. بر اساس نتایج گزارش شده وجود نانوذرات رس اثر هم‌افزایی بر افزایش مدول و استحکام کامپوزیت دارد، اما استحکام ضربه‌ای به‌دلیل تمرکز بیشتر تنش در اطراف نانوذرات و الیاف شیشه کاهش بیشتری یافت. Martins و همکاران [۱۹] خواص مکانیکی و گرمایی کامپوزیت‌های ABS را با الیاف نساجی مطالعه کردند که ترکیبی از الیاف پنبه و آکرلی بود. وجود این الیاف به افزایش استحکام و سفتی پلیمر منجر شد. اما، مقاومت گرمایی کامپوزیت فقط در درصد‌های زیاد الیاف (بیش از ۳۰٪) افزایش محسوس نشان داد. بر اساس نتایج DMTA، اثر تقویت‌کنندگی در دماهای بیش از دمای انتقال شیشه‌ای بسیار محسوس‌تر بود. Abdellah و همکاران [۲۰] خواص مکانیکی و سایشی کامپوزیت‌های ABS را با الیاف معدنی بازالت مطالعه کردند. بر اساس نتایج، ازدیاد درصد بازالت در کامپوزیت به افزایش سختی سطح و مقاومت سایشی ABS منجر شد اما، به‌دلیل نبود چسبندگی بین‌سطحی الیاف با پلیمر کاهش محسوس در استحکام ضربه‌ای دیده شد. همچنین استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی نیز کاهش نشان داد. سازوکار شکست در این کامپوزیت‌ها بیرون کشیده شدن و شکست الیاف گزارش شد. Abdelhaleem و همکاران [۲۱] کامپوزیت‌های ABS-الیاف بازالت را با روش قالب‌گیری تزریقی در درصد‌های مختلف بازالت تهیه و مطالعه کردند. در این پژوهش، اثر الیاف بازالت بر خواص کششی، استحکام ضربه‌ای و سختی کامپوزیت‌ها بررسی شد. بر اساس نتایج، استحکام کششی و سختی کامپوزیت با ازدیاد درصد الیاف افزایش اما استحکام



(a)



(b)

شکل ۱- تصاویر SEM وولاستونیت با بزرگ‌نمایی ۵۰۰۰: (a) SWA و (b) SWB.

Fig. 1. SEM images of wollastonite with magnification of 5000: (a) SWA and (b) SWB.

#### دستگاه‌ها

اکسترودر دوپیچی هم‌سوگرد Zsk25 ساخت شرکت Werner and Pfeleiderer با نسبت L/D و D به ترتیب برابر ۴۰ و ۲۵، دستگاه تزریق ساخت شرکت KraussMaffei، میکروسکوپ الکترونی پوششی مدل JSM840A ساخت شرکت JEOL، دستگاه آزمون گرمایی دینامیکی- مکانیکی (DMTA) مدل TA Perkin-Elmer DMA 800، ساخت شرکت TA Instruments، دستگاه کشش مدل M350-5CT ساخت شرکت Testometric و دستگاه تعیین دمای نرم‌شدگی وایکات (Vicat softening temperature, VST) مدل GT-HV2000-M1 ساخت شرکت Golden Technologies به کار گرفته شدند.

ضربه‌ای به‌طور محسوسی کاهش یافت.

در پژوهش حاضر، اثر پرکننده معدنی وولاستونیت اصلاح‌شده با سیلان با ساختار هندسی سوزنی‌شکل بر خواص ABS مطالعه شد. هدف از پژوهش، جایگزینی الیاف شیشه با ماده‌ای معدنی برای حذف مشکلات مربوط به الیاف شیشه با حفظ خواص مکانیکی، به‌ویژه استحکام ضربه‌ای بود. در تهیه این کامپوزیت‌ها از دو نوع وولاستونیت با اندازه ذرات و نسبت سطح منظر مختلف به‌عنوان فاز تقویت‌کننده استفاده شد. خواص کششی کامپوزیت‌ها اندازه‌گیری و پراکنش وولاستونیت در ماتریس ABS با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) مطالعه شد. پس از بررسی اثر ساختار وولاستونیت بر خواص نهایی کامپوزیت ABS و انتخاب نوع مناسب‌تر، خواص مکانیکی و گرمایی کامپوزیت‌های آن با کامپوزیت‌های ABS-الیاف شیشه در درصدهای مختلف مطالعه و مقایسه شد.

## تجربی

### مواد

برای تولید ABS، پودر SAN شامل ۲۷٪ آکریلونیتریل و ۷۳٪ استیرن و پودر G-ABS شامل ۵۸٪ لاستیک بوتادی‌ان و ۴۲٪ SAN پیوندخورده روی آن از پتروشیمی تبریز تهیه شد. همچنین، افزودنی‌های اروکامید و کلسیم استارات به ترتیب به‌عنوان بهبوددهنده پراکنش ذرات در فاز ماتریس و بهبوددهنده گرانروی مذاب (شکل‌پذیری آسان‌تر) به کار گرفته شدند. برای تهیه کامپوزیت‌ها، دو نوع وولاستونیت با ساختار شیمیایی مشابه اما قطر و نسبت سطح منظر مختلف شامل وولاستونیت SWA با قطر ۷ μm و نسبت سطح منظر ۹:۱ و وولاستونیت SWB با قطر ۱۲ μm و نسبت سطح منظر ۱۳:۱ به کار گرفته شد که تصاویر SEM آن‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است. برای بهبود چسبندگی وولاستونیت و ماتریس پلیمری و نیز بهبود پراکنش ذرات در محیط پلیمر، سطح وولاستونیت‌ها با استفاده از تری‌متیل سیلوکسی‌سیلان پوشش یافت. بدین منظور، وولاستونیت به همراه ۱٪ سیلان درون مخلوط‌کن به مدت ۲۰ min در دمای ۹۵°C با سرعت ۵۰۰ rpm تحت اختلاط قرار گرفت. الیاف شیشه (GF) استفاده‌شده در این پژوهش از نوع 321C با طول ۳ mm و قطر ۱۰±۱ μm بود که از شرکت KCC کره جنوبی، تهیه شد.

جدول ۱- فرمول‌بندی‌های آمیزه‌سازی کامپوزیت‌ها.

Table 1. Compounding formulations of composites.

| Sample | SAN (wt%) | G-ABS (wt%) | Wollastonite SWA (wt%) | Wollastonite SWB (wt%) | Glass fiber (wt%) | Calcium stearate (g) | Erucamide (g) |
|--------|-----------|-------------|------------------------|------------------------|-------------------|----------------------|---------------|
| 1      | 70        | 30          | -                      | -                      | -                 | 7                    | 20            |
| 2      | 66.5      | 28.5        | 5                      | -                      | -                 | 7                    | 20            |
| 3      | 63        | 27          | 10                     | -                      | -                 | 7                    | 20            |
| 4      | 56        | 24          | 20                     | -                      | -                 | 7                    | 20            |
| 5      | 49        | 21          | 30                     | -                      | -                 | 7                    | 20            |
| 6      | 66.5      | 28.5        | -                      | 5                      | -                 | 7                    | 20            |
| 7      | 63        | 27          | -                      | 10                     | -                 | 7                    | 20            |
| 8      | 56        | 24          | -                      | 20                     | -                 | 7                    | 20            |
| 9      | 49        | 21          | -                      | 30                     | -                 | 7                    | 20            |
| 10     | 66.5      | 28.5        | -                      | -                      | 5                 | 7                    | 20            |
| 11     | 63        | 27          | -                      | -                      | 10                | 7                    | 20            |
| 12     | 56        | 24          | -                      | -                      | 20                | 7                    | 20            |
| 13     | 49        | 21          | -                      | -                      | 30                | 7                    | 20            |

## روش‌ها

## تهیه کامپوزیت‌ها

تزریق تهیه شدند و پس از تهیه نمونه‌ها مطابق با استاندارد، شکاف روی آن‌ها ایجاد شد. آزمون DMTA نمونه‌ها در محدوده دمایی  $120^{\circ}\text{C}$  تا  $180^{\circ}\text{C}$  با بسامد 1 Hz و زیر نیروی خمش انجام شد. مقاومت گرمایی کامپوزیت‌ها با آزمون ویکات (Vicat) مطالعه شد. اندازه نمونه در این آزمون  $10 \times 210$  mm بود و آزمون با سرعت افزایش دمای  $10^{\circ}\text{C/h}$  و زیر بار  $10 \pm 0.2$  N انجام شد.

کامپوزیت‌های مختلف مطابق با فرمول‌بندی‌های جدول ۱ تهیه شدند. بدین منظور، پلیمرها و پودرهای استفاده‌شده به مدت ۸ h درون گرم‌خانه خلأ در دمای  $90^{\circ}\text{C}$  رطوبت‌گیری شدند. سپس اجزای فرمول‌بندی‌ها مطابق جدول ۱ به حالت خشک، مخلوط و وارد اکسترودر دوپیچی هم‌سوگرد شدند. فرایند ذوب و اختلاط این اجزا در اکسترودر دوپیچی با نیم‌رخ دمایی ۱۸۰، ۱۹۰، ۲۰۰، ۲۱۰،  $215^{\circ}\text{C}$ ، سرعت پیچ ۳۰۰ rpm و سرعت تغذیه با ۱۰ kg/h تکمیل شد.

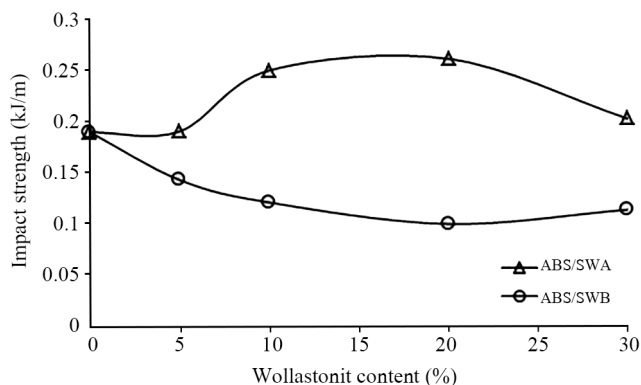
## نتایج و بحث

## اثر ساختار وولاستونیت بر خواص کامپوزیت‌های ABS

در این پژوهش، ابتدا اثر ساختار هندسی وولاستونیت بر خواص نهایی آمیزه بررسی شد. بدین منظور، دو نوع وولاستونیت شامل وولاستونیت SWA با اندازه قطر ذرات  $7 \mu\text{m}$  و نسبت سطح منظر ۹:۱ و وولاستونیت SWB با اندازه قطر ذرات  $12 \mu\text{m}$  و نسبت سطح منظر ۱۳:۱ برای تولید آمیزه‌ها به کار گرفته شد. کامپوزیت‌های ABS با درصدهای مختلف از دو نوع وولاستونیت تولید و خواص آن‌ها اندازه‌گیری و مقایسه شد. شکل ۲ مقایسه مدول یانگ کامپوزیت‌های ABS/SWA با ABS/SWB را در درصدهای مختلف وولاستونیت

## شناسایی

آزمون کشش نمونه‌ها طبق استاندارد ASTM D882، در دمای محیط با سرعت کشش ۵ mm/min انجام شد. بدین منظور، با استفاده از روش تزریق از تمام کامپوزیت‌ها مطابق با استاندارد نامبرده دمبل‌های آزمون کشش تهیه شد. از هر نمونه، پنج قطعه دمبل‌شکل مورد آزمون قرار گرفت و میانگین نتایج گزارش شد. از هر نمونه پنج آزمون استحکام ضربه‌ای با روش Izod، مطابق با استاندارد ASTM D256-02 انجام و میانگین نتایج گزارش شد. نمونه‌های آزمون ضربه با روش



شکل ۳- استحکام ضربه‌ای کامپوزیت‌های ABS در درصد‌های مختلف وولاستونیت.

Fig. 3. Impact strength of ABS composites in different percentages of wollastonite.

با SWA ذرات ریزتر هستند و پراکنش بهتر دیده می‌شود، در حالی که نمونه SWB به دلیل بزرگ‌تر بودن اندازه ذرات پخش ضعیف‌تری را نشان داد که اهمیت موضوع می‌تواند دلیل بیشتر بودن استحکام ضربه‌ای در کامپوزیت‌های ABS/SWA باشد.

با توجه به اختلاف کم مدول در دو نوع کامپوزیت و اهمیت استحکام ضربه‌ای کامپوزیت‌ها در این مرحله از پژوهش، وولاستونیت نوع SWA به‌عنوان نمونه مناسب برای تولید آمیزه‌ها و مقایسه با کامپوزیت‌های ABS-الیاف شیشه انتخاب شد.

#### مقایسه کامپوزیت‌های ABS با وولاستونیت و الیاف شیشه

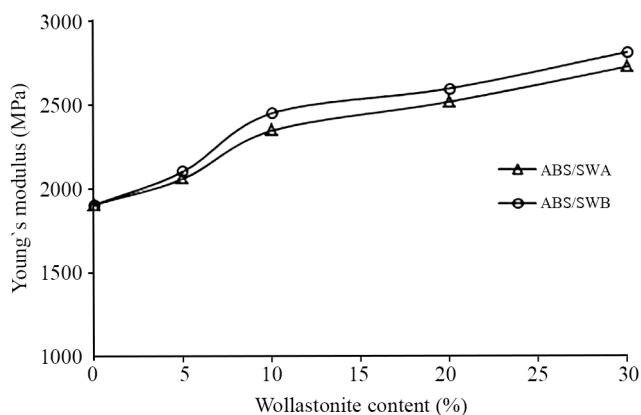
کامپوزیت‌های ABS تهیه‌شده با وولاستونیت نوع SWA (ABS/SWA) در درصد‌های مختلف با کامپوزیت‌های ABS-الیاف شیشه (ABS/GF) مقایسه شدند. در شکل‌های ۵ تا ۷ خواص فیزیکی و مکانیکی آمیزه‌های ABS/SWA با ABS/GF مقایسه شدند. تغییرات مدول یانگ برحسب درصد فاز تقویت‌کننده برای کامپوزیت‌های مختلف در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، مدول یانگ به‌عنوان شاخصی از مقاومت مواد در برابر تغییرشکل، با تغییر نوع فاز تقویت‌کننده معدنی و درصد آن، تغییر می‌کند. همان‌طور که در شکل نیز مشخص است، رابطه‌ای مستقیم میان افزایش مدول و درصد فاز تقویت‌کننده در هر دو کامپوزیت وجود دارد. در مقایسه کمی، کامپوزیت‌های تهیه‌شده با الیاف شیشه به دلیل ماهیت سفتی و سختی الیاف شیشه نسبت به کامپوزیت‌های تهیه‌شده با SWA مدول بزرگ‌تری دارند.

تغییرات تنش تسلیم کامپوزیت‌ها در درصد‌های مختلف فاز

نشان می‌دهد. مدول یانگ به‌عنوان شاخصی از مقاومت مواد در برابر تغییرشکل، با تغییر ساختار هندسی وولاستونیت و مقدار آن در کامپوزیت تغییر می‌کند. همان‌طور که در شکل ۲ نیز مشخص است، به‌عنوان نتیجه قابل پیش‌بینی، رابطه مستقیم میان افزایش مدول و درصد فاز تقویت‌کننده در هر دو کامپوزیت وجود دارد [۲۲، ۲۳]. مقایسه کامپوزیت‌های تهیه‌شده با دو نوع وولاستونیت مشخص کرد، کامپوزیت‌های تهیه‌شده با SWB به دلیل بزرگ بودن نسبت سطح منظر، مدول بیشتری را نسبت به نوع SWA نشان دادند. این افزایش در مقدارهای بیش از ۵٪ وولاستونیت محسوس‌تر بود.

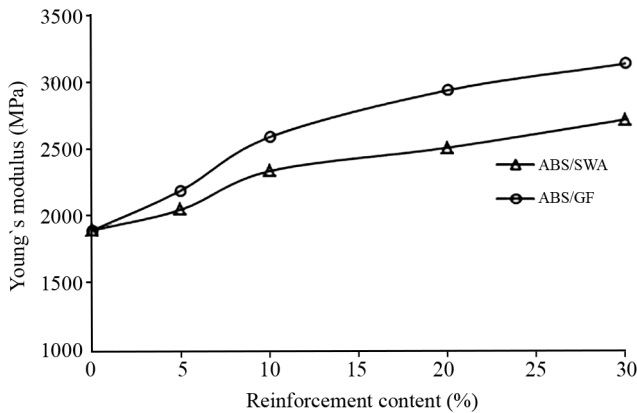
تغییرات استحکام ضربه‌ای با درصد فاز تقویت‌کننده در کامپوزیت‌های مختلف در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل نیز مشخص است، استحکام ضربه‌ای در کامپوزیت‌های ABS/SWB با افزایش درصد فاز تقویت‌کننده روند کاهشی نشان داده، در حالی که استفاده از وولاستونیت SWA افزون بر اینکه موجب کاهش استحکام ضربه‌ای نشده، به افزایش استحکام ضربه‌ای حتی در درصد‌های زیاد وولاستونیت نیز منجر شده است. مطابق شکل، استحکام ضربه‌ای برای کامپوزیت‌های ABS/SWA با افزایش مقدار وولاستونیت تا ۲۰٪ وزنی، روند افزایشی دارد و پس از آن کاهش می‌یابد. این نتیجه بیانگر پراکنش و برهم‌کنش مناسب میان وولاستونیت نوع SWA با ABS است. به عبارتی اندازه ذره و نسبت سطح منظر اثر مستقیمی بر استحکام ضربه‌ای و انتقال تنش در کامپوزیت‌ها دارد و با افزایش اندازه و نسبت سطح منظر استحکام ضربه‌ای کاهش چشمگیری را نشان می‌دهد.

مقایسه تصاویر SEM از سطح شکست کامپوزیت‌ها با ۲۰٪ وولاستونیت در شکل ۴ نشان داده شده است. در نمونه تولیدشده



شکل ۲- تغییرات مدول یانگ کامپوزیت‌ها برحسب مقدار وولاستونیت.

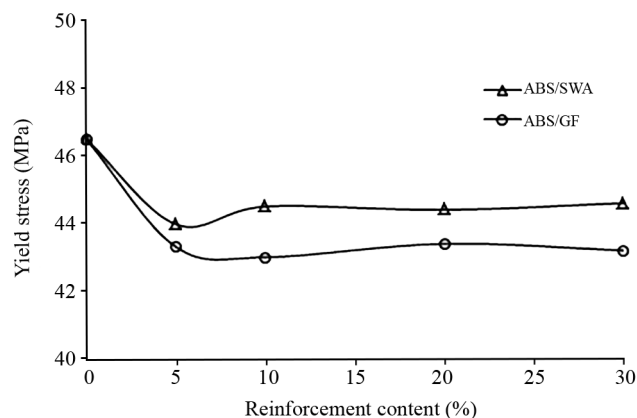
Fig. 2. Variation of young's modulus of composites against wollastonite content.



شکل ۵- تغییرات مدول یانگ کامپوزیت‌ها برحسب درصد فاز تقویت‌کننده.

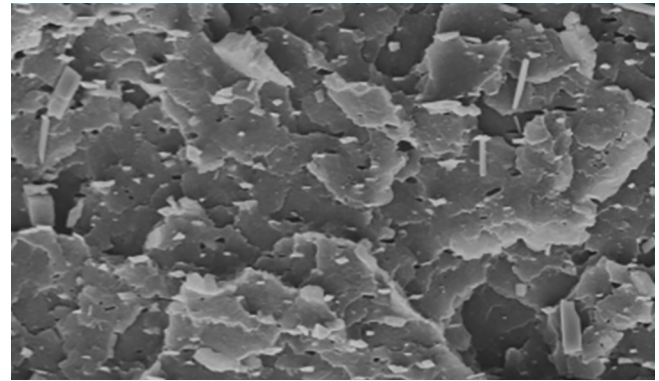
Fig. 5. Variation of young's modulus of composites against reinforcement phase percentage.

استحکام ضربه‌ای ABS منجر شده که با ازدیاد درصد الیاف شیشه این کاهش بیشتر است. با وجود اثر محسوس الیاف شیشه بر افزایش مدول و مقاومت گرمایی کامپوزیت این کاهش استحکام ضربه‌ای به‌عنوان نقطه ضعف کلیدی برای کامپوزیت‌های الیاف شیشه به‌شمار می‌آید. در حالی‌که در کامپوزیت‌های ABS-وولاستونیت افزایش استحکام ضربه‌ای دیده می‌شود. به‌عبارتی می‌توان هم‌زمان افزایش مدول و استحکام ضربه‌ای را در این کامپوزیت مشاهده کرد. با توجه به مقایسه نتایج این دو کامپوزیت می‌توان وولاستونیت را به‌عنوان جایگزین مناسبی برای الیاف شیشه و حتی در برخی موارد بهتر از الیاف شیشه در تولید کامپوزیت‌های ABS مطرح کرد. گفتنی است،

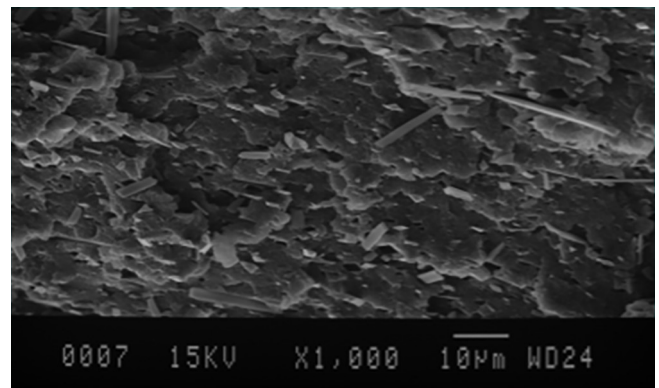


شکل ۶- منحنی تنش نقطه تسلیم کامپوزیت‌های ABS در درصد‌های مختلف فاز تقویت‌کننده.

Fig. 6. Yield point stress curve of ABS composites in different percentages of reinforcement phase.



(a)



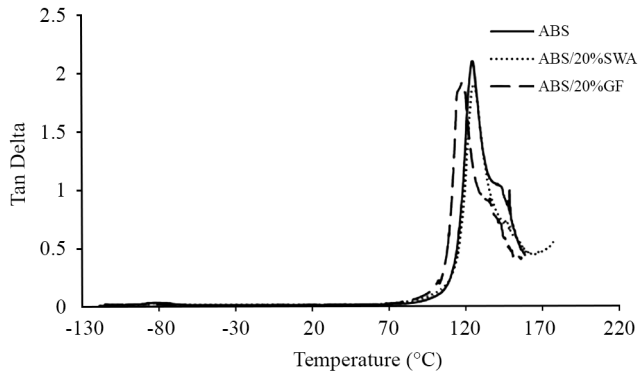
(b)

شکل ۴- تصاویر SEM از سطح شکست کامپوزیت‌ها با ۲۰ wt% وولاستونیت: (a) ABS/SWA و (b) ABS/SWB.

Fig. 4. SEM image of the fracture surface of composites with 20 wt% of wollastonite: (a) ABS/SWA and (b) ABS/SWB.

تقویت‌کننده در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل نیز مشخص است، تنش تسلیم در تمام درصد‌های فاز تقویت‌کننده برای کامپوزیت‌های ABS/SWA بیشتر از کامپوزیت‌های ABS/SGF است. از لحاظ کمی مقدار تنش تسلیم در درصد‌های کم از فاز تقویت‌کننده برای هر دو کامپوزیت اختلاف ناچیزی دارد. اما، در درصد‌های بیشتر از فاز تقویت‌کننده این اختلاف اندکی بیشتر می‌شود. با توجه به شکل، تنش تسلیم در کامپوزیت‌های ABS/SWA و ABS/SGF با افزایش فاز تقویت‌کننده تغییر محسوسی نمی‌کند. مقایسه این پارامتر برای دو آمیزه بیانگر بیشتر بودن تنش تسلیم به‌عبارتی زیادتر بودن حد تنش ناحیه کشسان در کامپوزیت‌های وولاستونیت است.

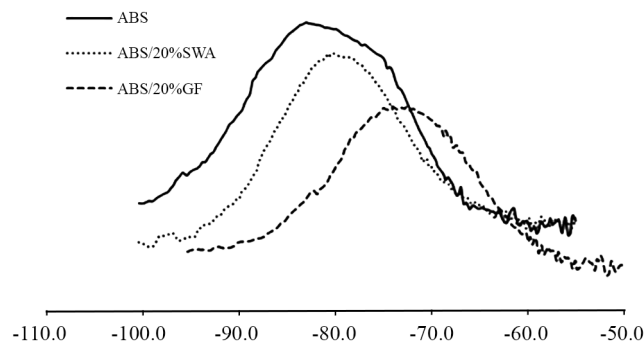
مقایسه نتایج استحکام ضربه‌ای برای کامپوزیت‌ها در درصد‌های مختلف پرکننده در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، وجود الیاف شیشه به کاهش چشمگیری



شکل ۸- تغییرات  $Tan\delta$  کامپوزیت‌ها برحسب دما.

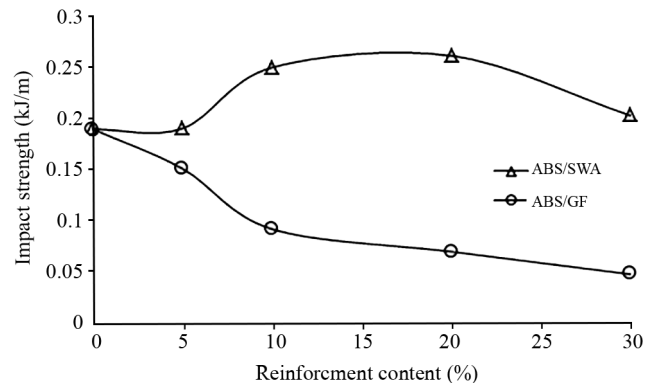
Fig. 8. Variation of  $Tan\delta$  of composites against temperature.

محدود شده است [۲۵،۲۶]. اما، در کامپوزیت‌های با ۲۰٪ الیاف شیشه تغییر محل پیک یا مقدار  $T_g$ ، نسبت به وولاستونیت بیشتر است. به عبارتی محدودیت حرکت زنجیرها برای این کامپوزیت‌ها بیشتر است. این محدودیت حرکت زنجیرهای پلیمری دلیل بر کاهش محسوس استحکام ضربه‌ای در کامپوزیت‌های ABS-الیاف شیشه است. وجود الیاف شیشه و وولاستونیت به تغییر محل و ارتفاع  $Tan\delta$  در ناحیه مربوط به SAN نیز منجر شده است. اما مقدار تغییرات در ناحیه مربوط به لاستیک بوتادیان محسوس‌تر است که این موضوع می‌تواند به دلیل کم‌تر بودن حجم ذرات پراکنده لاستیک بوتادیان در فاز SAN و نیز محدودیت بیشتر حرکت زنجیرهای لاستیک بوتادیان در مجاورت ذرات پراکنده به‌ویژه در درصد‌های زیاد پراکنده باشد. شکل ۱۰ وابستگی مدول کامپوزیت‌ها به دما را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، ABS خالص کاهش ناگهانی در دمای  $70^\circ C$  - نشان می‌دهد که مربوط به انتقال شیشه‌ای لاستیک بوتادیان است. با وجود وولاستونیت و الیاف شیشه مقدار



شکل ۹- تغییرات  $Tan\delta$  برحسب دما در ناحیه مربوط به لاستیک بوتادیان.

Fig. 9. Variation of  $Tan\delta$  against temperature for in the butadiene rubber region.



شکل ۷- استحکام ضربه‌ای کامپوزیت‌های ABS در درصد‌های مختلف فاز تقویت‌کننده.

Fig. 7. Impact strength of ABS composites in different percentages of reinforcement phase.

با توجه به حفظ خواص استحکام ضربه‌ای در کامپوزیت‌های ABS- وولاستونیت با درصد‌های زیاد پراکنده (بیش از ۳۰٪) و نیز افزایش مدول در این کامپوزیت‌ها، به‌عنوان ماده‌ای ویژه در کاربردهای خودروبی و لوازم خانگی قابل تجاری‌سازی است.

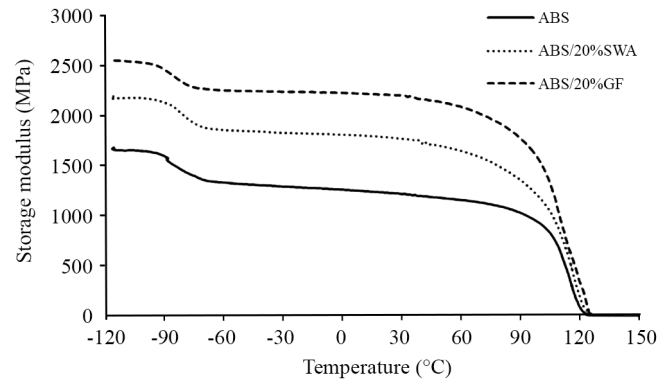
برای بررسی خواص گرانش‌کشسان کامپوزیت‌ها، خواص دینامیکی-مکانیکی با آزمون DMTA تعیین و بررسی شد. این آزمون در محدوده دمایی  $120^\circ C$  - تا  $180^\circ C$  انجام شد. شکل‌های ۸ و ۹ منحنی  $Tan\delta$  را برای کامپوزیت‌های ABS نشان می‌دهد. سه مشخصه انتقال ABS در این تصویر به‌وضوح دیده می‌شود. دمای انتقال دیده‌شده در  $80^\circ C$  - مربوط به دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ ) پلی‌بوتادیان است. ناحیه مربوط به فاز SAN در محدوده  $55^\circ C$  - و  $110^\circ C$  است و  $T_g$  مربوط به فاز SAN در  $120^\circ C$  دیده می‌شود [۱۹،۲۴]. همان‌طور که در شکل ۹ دیده می‌شود،  $Tan\delta$  در ناحیه مربوط به لاستیک بوتادیان با اضافه‌کردن وولاستونیت و الیاف شیشه به ABS تغییر یافته است. این تفکر وجود دارد که کاهش ارتفاع پیک  $Tan\delta_{max}$  در کامپوزیت‌ها نشانگر محدود شدن حرکت قطعه‌های زنجیر به دلیل وجود پراکنده است [۲۵]. مقایسه کامپوزیت‌های ABS با ۲۰٪ وولاستونیت و الیاف شیشه با ABS خالص بیانگر کاهش ارتفاع پیک  $Tan\delta_{max}$  در مجاورت هر دو پراکنده است که می‌تواند بیانگر محدود شدن حرکت قطعه‌های زنجیر لاستیک بوتادیان به دلیل وجود پراکنده باشد. این کاهش ارتفاع پیک و محدود شدن حرکت قطعه‌ها در مجاورت الیاف شیشه نسبت به وولاستونیت بیشتر است. افزون بر کاهش ارتفاع پیک  $Tan\delta$  محل این پیک نیز به دماهای بیشتر انتقال یافته است که نشان می‌دهد، افزون بر محدود شدن حرکت قطعه‌های لاستیک بوتادیان حرکت کلی زنجیرهای لاستیک بوتادیان نیز



با توجه به شکل ۱۱ وجود فاز تقویت‌کننده موجب افزایش VST می‌شود، زیرا زنجیرهای پلیمر در مجاورت وولاستونیت و الیاف شیشه به دلیل محدودیت ایجادشده به وسیله پرکننده حرکت کندتری داشته و به زمان بیشتری برای حرکت و تغییر شکل نیاز دارند. این وابستگی زمانی می‌تواند دلیلی برای افزایش VST باشد. اما، همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، کامپوزیت‌های تهیه‌شده با الیاف شیشه VST بیشتری نشان می‌دهند که این روند در مدول کشسانی نیز دیده می‌شود. به عبارتی ارتباط مستقیمی میان مدول و VST دیده می‌شود [۱۷،۲۷].

### نتیجه گیری

نتایج این پژوهش نشان داد، استحکام ضربه‌ای کامپوزیت‌های ABS/SWA با افزایش درصد وولاستونیت تا ۲۰٪ وزنی روند افزایشی دارد. این نتیجه بیانگر پراکنش، سازگاری و برهم‌کنش وزنی مناسب میان وولاستونیت نوع SWA با ABS است. به عبارتی اندازه ذره و نسبت سطح منظر اثر مستقیمی بر استحکام ضربه‌ای و انتقال تنش در کامپوزیت‌ها دارد و با افزایش اندازه و نسبت سطح منظر استحکام ضربه‌ای کاهش چشمگیری را نشان می‌دهد. الیاف شیشه با وجود اثر محسوس بر افزایش مدول و مقاومت گرمایی ABS به کاهش چشمگیر استحکام ضربه‌ای حتی در درصد‌های کم الیاف شیشه منجر می‌شوند. در حالی که در کامپوزیت‌های ABS-ولاستونیت افزایش هم‌زمان مدول و استحکام ضربه‌ای در مجاورت درصد زیاد وولاستونیت (۳۰٪) نیز دیده می‌شود. نتایج آزمون DMTA بیانگر اثر بیشتر الیاف شیشه بر ناحیه لاستیکی بوتادیان در کامپوزیت بوده به طوری که رفتار کشسان پلیمر تحت تأثیر بیشتری قرار گرفته است. با توجه به مقایسه نتایج دو نوع کامپوزیت می‌توان وولاستونیت را به‌عنوان جایگزین مناسبی برای الیاف شیشه و حتی در برخی موارد بهتر از الیاف شیشه در تولید کامپوزیت‌های ABS مطرح کرد. گفتنی است، با توجه به حفظ خواص استحکام ضربه‌ای در کامپوزیت‌های ABS-ولاستونیت با درصد‌های زیاد پرکننده، کاهش مشکل خوردگی تجهیزات فراورش و نیز کاهش قیمت نهایی کامپوزیت تا ۳۰٪ نسبت به کامپوزیت‌های الیاف شیشه، به‌عنوان ماده‌ای ویژه در کاربردهای خودرویی و لوازم خانگی قابل تجاری‌سازی است.

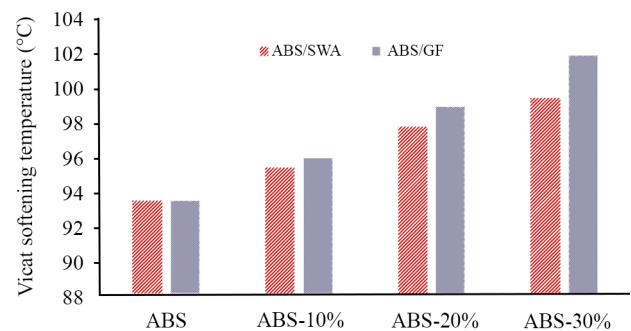


شکل ۱۰- تغییرات مدول ذخیره کامپوزیت‌ها برحسب دما.

Fig. 10. Variation of storage modulus of composites against temperature.

مدول افزایش یافته است. این موضوع به دلیل وجود ذرات پرکننده و ممانعت از حرکت زنجیرهای پلیمر و نیز ماهیت سفتی ذاتی پرکننده نسبت به پلیمر است. در ناحیه لاستیکی  $70^{\circ}\text{C}$  تا  $90^{\circ}\text{C}$  نوع پرکننده اثر محسوسی بر مدول داشته، به طوری که در کامپوزیت‌های با الیاف شیشه مدول افزایش بیشتری داشته است. به عبارتی کامپوزیت‌های تهیه‌شده با الیاف شیشه صلبيت بیشتری را نشان می‌دهند.

شکل ۱۱ نمودار تغییرات دمای نرم‌شدگی گرمایی وایکات (VST) کامپوزیت‌های ABS را در درصد‌های مختلف فاز تقویت‌کننده نشان می‌دهد. VST دمایی است که میله پلیمر زیر باری مشخص تغییرشکل می‌دهد و تابعی پیچیده از مدول‌های کامپوزیت و خواص پلیمر از قبیل دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ )، دمای ذوب ( $T_m$ )، درجه بلورینگی و پیوند میان پلیمر و پرکننده در سطح مشترک پلیمر با پرکننده است.



شکل ۱۱- دمای نرم‌شدگی وایکات کامپوزیت‌های ABS در درصد‌های مختلف فاز تقویت‌کننده.

Fig. 11. Vicat softening temperature of ABS composites in different percentages of reinforcement phase.

## مراجع

1. Difallah B.B., Kharrat M., Dammak M., Monteil G., Mechanical and Tribological Response of ABS Polymer Matrix Filled with Graphite Powder, *Mater. Design*, **34**, 782--787, 2012.
2. Arslan C. and Dogan M., The Effect of Fiber Silane Modification on the Mechanical Performance of Chopped Basalt Fiber/ABS Composites, *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, 2019. DOI10.1177/0892705719829515
3. Yang Sh., Castilleja J.R., Barrera E.V., and Lozano K., Thermal Analysis of an Acrylonitrile-Butadiene-Styrene/SWNT Composite, *Polym. Degrad. Stab.*, **83**, 383-388, 2004.
4. Ismail N.H.Ch., Akil H.M., and Abdul Salim Z.A.S., Thermal and Morphological Properties of ABS/Muscovite Layered Silicate Composites, *Mater. Sci. Forum*, **947**, 185-189, 2019.
5. Morbitzer L., Kranz D., Humme G., and Ott K.H., Structure and Properties of ABS Polymers. X. Influence of Particle Size and Graft Structure on Loss Modulus Temperature Dependence and Deformation Behavior, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 2691-2704, 1976.
6. Lee S.M., Choi C.H., and Kim B.K., Effect of Matrix SAN in ABS/PMMA Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1765-1770, 1994.
7. Liu X. and Nomura M., Kinetic Modeling and Simulation of Emulsion Grafting Copolymerization of Styrene and Acrylonitrile in the Presence of Polybutadiene Seed Latex Particles, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 17580-17588, 2014.
8. Heckmann W., McKee G.E., Ramsteiner F., Structure-Property Relationships in Rubber-Modified Styrenic Polymers, *Macromol. Symp.*, **214**, 85-96, 2004.
9. Donald A.M. and Kramer E.J., Craze Initiation and Growth in High Impact Polystyrene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 3729, 1982.
10. Bucknall C.B., Cote F.F.P., and Partridge I.K., Rubber Toughening of Plastics, *J. Mater. Sci.*, **21**, 301-306, 1986.
11. Ahn K.H., Ha D.H., Lee B.D., Doh J.G., and Choi J.H., Effect of Graft ratio on the Dynamic Moduli of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Copolymer, *Polym. Eng. Sci.*, **42**, 605-610, 2002.
12. Xu X.F., Wang R., Tan Z.Y., Yang H.D., Zhang M.Y., and Zhang H.X., Effects of Polybutadiene-g-SAN Impact Modifiers on the Morphology and Mechanical Behaviors of ABS Blends, *Eur. Polym. J.*, **41**, 1919-1926, 2005.
13. Kaseem M., Hamad K., and Deri F., On-Line Rheological Measurements and Mechanical Properties of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene/Corn Starch Composite, *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, **62**, 260-264, 2013.
14. Wang W., Wang G., Zeng X., Shao L., and Chen J., Preparation and Properties of Nano-CaCO<sub>3</sub>/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 3609-3614, 2008.
15. Fu Sh.Y. and Lauke B., Characterization of Tensile Behaviour of Hybrid Short Glass Fiber/Calcite/ABS Composites, *Composites Part A*, **29A**, 575-583, 1998.
16. Hashemi S., Hybridisation Effect on Flexural Properties of Single and Double Gate Injection Moulded ABS Filled with Short Glass Fiber and Glass Beads, *J. Mater. Sci.*, **43**, 4811-4819, 2008.
17. Basurto F.C., López D.G., Bastardo N.V., Merino J.C., and Pastor J.M., Composites and Nanocomposites of ABS: Synergy between Glass Fiber and Nano-sepiolite, *Composites Part B*, **47**, 42-47, 2013.
18. Mahesh T.S., Nandeeshaiyah, and Krishna M., Statistical Optimization of Process Parameters on Mechanical Properties of ABS/Glass Composites, *Mater. Today Proc.*, **4**, 9542-9546, 2017.
19. Martins J.N., Klohn T.G., Bianchi O., Fiorio R., and Freire E., Dynamic Mechanical, Thermal and Morphological Study of ABS/Textile Fiber Composites, *Polym. Bull.*, **64**, 497-510, 2010.
20. Abdellah M.Y., Fathi H.I., Abdelhaleem A.M.M., and Dewidar M., Mechanical Properties and Wear Behavior of a Novel Composite of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Strengthened by Short Basalt Fiber, *J. Compos. Sci.*, **2**, 34, 2018.
21. Abdelhaleem A.M., Abdellah M.Y., Fathi H.I., and Dewidar M., Mechanical Properties of ABS Embedded with Basalt Fiber Fillers, *J. Manuf. Sci. Prod.*, **16**, 69-74, 2016.
22. Sobhani H. and Khorasani M.M., Optimization of Scratch Resistance and Mechanical Properties in Wollastonite-Reinforced Polypropylene Copolymers, *Polym. Adv. Tech.*, **27**, 765-773, 2016.
23. Cunha M.P., Grisa A.M.C., Kleina J., Polettoa M., and Brandalisea R.N., Preparation and Characterization of Hollow

- Glass Microspheres- Reinforced Poly(acrylonitrile-co-butadiene-co-styrene) Composites, *Mater. Res.*, **21**, 2018.
24. Wyzgoski M.G., Physical Aging of Poly(acrylonitrilebutadienestyrene). I. Dynamic Mechanical Measurements, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 1443-1453, 1980.
25. Kiziltas A., Gardner D.J., Han Y., and Yang H.S., Dynamic Mechanical Behavior and Thermal Properties of Microcrystalline Cellulose (MCC)-Filled Nylon 6 Composites, *Thermochim. Acta*, **519**, 38-43, 2011.
26. Leyvaa M.E., Soaresa B.G., and Khastgir D., Dynamic-Mechanical and Dielectric Relaxations of SBS Block Copolymer: Polyaniline Blends Prepared by Mechanical Mixing, *Polymer*, **43**, 7505-7513, 2002.
27. Brydson J.A., *Plastic Material*, 7<sup>th</sup> ed. Oxford, UK, 189, 1999.