بهبود ضربه‌پذیری نایلون ۶ با لاستیک بوتادی‌ان

Modification of Nylon 6 Impact Strength by Butadiene Rubber

محمدعلی سمسارزاده[1]، محمودرضا محمودی‌نژاد نوبخت[1]، حمیرا شریعت‌پناهی[2]

۱ـ دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، بخش مهندسی شیمی، گروه پلیمر؛ ۲ـ پژوهشگاه صنعت نفت

دریافت: ۷۶/۴/۱، پذیرش: ۷۶/۱۲/۱۶

چکیده

نایلون ۶ با استفاده از لاستیک پلی‌بوتادی‌ان پیوند خورده با مالئیک انیدریددر برابر ضربه مقاوم شده است و نمونه‌های حاصل با وجود مقاومت زیاد در برابر ضربه کاهش قابل ملاحظه‌ای را از نظر مقاومت و مدول کششی، که برخی از پژوهشگران قبلا آن را گزارش کرده‌اند، نشان نمی‌دهد. اندازه و توزیع ذرات با استفاده از لاستیک پلی‌بوتادی‌ان پیوند خورده با مالئیک انیدرید کنترل می‌شود که بدین‌ترتیب موجب افزایش استحکام ضربه‌ای این لاستیک با نایلون ۶ می‌گردد. در این مقاله، اثر درصد وزنی مالئیک انیدرید با توجه به اندازه و توزیع ذرات بررسی و همراه با نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترون پویشی و مدلهای موجود ارائه می‌شود.

واژه‌های کلیدی: نایلون ۶، پلی‌بوتادی‌ان، مالئیک انیدرید، ذرات، مدل

Key Words: nylon 6, polybutadiene, maleic anhydride, particles, model

مقدمه

ازآنجاکه درصد مهمی‌از پلیمرهای مهندسی گرمانرم را نایلون ۶ تشکیل می‌دهد، مقدار تولید این ماده به میزان زیادی افزایش یافته است [۱]. تحقیقات در زمینه بهبود کیفیت و ضربه‌پذیری نایلون ۶، بدون تضعیف خواص مکانیکی آن، با استفاده از سیستمهای دو جزئی نایلون ۶ و الاستومرها توسعه یافته است و به علت کاربرد صنعتی، مسئله مهمی محسوب می‌شود [۲].

اصولا بهبود کیفیت و ضربه‌پذیری نایلون ۶ با استفاده از الاستومرها مطابق با معادله تیلور (معادله ۱) بستگی به فاصله بین ذرات الاستومر در سیستم دو فازی دارد. در این معادله نسبت گرانروی دو فاز (μ_d/μ_m)، سرعت برشی ($\dot{\gamma}$) و نیروی کشش بین سطحی (σ) بصورت زیر مشخص می‌شود [۱]:

$$d = \left(\frac{\sigma}{\dot{\gamma}\mu_m}\right) f\left(\frac{\mu_d}{\mu_m}\right) \qquad (۱)$$

اندازه‌قطر ذرات (R) نیز با استفاده از عدد وبر مطابق با معادله ۲ محاسبه می‌گردد:

$$We = \frac{\mu_m \dot{\gamma} R}{\sigma} \qquad (۲)$$

از معادله‌های ۱ و ۲ می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش گرانروی، اندازه ذرات الاستومر کمتر می‌شود و به همین ترتیب با کاهش نیروی کشش بین سطحی نیز ذرات الاستومر در سیستمهای دو جزئی کوچکتر می‌شود. مقاومت مکانیکی سیستمهای دو جزئی نایلون و الاستومر بستگی به غلظت جزء الاستومر دارد و با افزایش غلظت این جزء سیستم شکننده نایلون ۶ نرمتر و انعطاف‌پذیرتر می‌شود. از طرفی، همین معادله‌ها را می‌توان با توجه به تغییرات استحکام ضربه‌ای این سیستم نسبت به دما مورد بررسی قرار داد، در حالی که هر یک از اجزاء بصورت جداگانه دارای دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) همان جزء است. در سیستم دو جزئی، با توجه به معادله‌های خطی گرانروی نایلون ۶ و

تا میزان ۳۰ درصد وزنی الاستومر)، دمای انتقال شیشه‌ای مشاهده می‌شود. با توجه به نکات یاد شده، دمای حالت انتقال شکنندگی - چقرمگی یا T_{BT} نیز وجود خواهد داشت [۱]. با توجه به غلظت ثابت الاستومر و چسبندگی بین سطحی، استحکام ضربه‌ای به اندازه ذرات الاستومری سیستم نیز بستگی دارد و از مسائل مهم تحقیقاتی در سیستمهای دو جزئی اندازه‌گیری مقدار این استحکام و مشخص ساختن مقدار بهینه اندازه ذرات در سیستم است [۵-۳].

برای این منظور مدلهای مختلفی ارائه شده است که مهمترین آنها مدل فاصله بین ذرات است که وو آن را ارائه کرده است (معادله ۳). در این مدل، فاصله بین ذرات بر اساس فرض اصلی حالت انتقال شکنندگی - چقرمگی محاسبه می‌شود که صرفاً مربوط به فاصله ذرات از سطحی به سطح دیگر، یا به عبارتی نزدیکترین فاصله موجود بین دو ذره بصورت قطر بحرانی آن (d_c) است [۱]:

$$d_c = I_D[(\frac{\pi}{6\phi_r})^{1/3}-1] \qquad (۳)$$

در این معادله I_D فاصله بین ذرات و ϕ_r کسر حجمی الاستومر است.

از آنجا که مالئیک انیدرید پیوند خورده به الاستومر نیروی کشش بین سطحی را کاهش می‌دهد، اضافه کردن این نوع الاستومر پیوند خورده موجب افزایش چسبندگی الاستومر به نایلون، بویژه در فاصله بین سطحی ذرات الاستومر و نایلون، می‌شود [۱،۶].

تجربی

مواد

از رزین تجارتی نایلون ۶، محصول شرکت آمریکایی آشلین با متوسط جرم مولکولی عددی ($\bar{M}_n$) برابر ۲۵۰۰۰، لاستیک پلی‌بوتادی‌ان محصول شرکت پتروشیمی اراک با جرم مولکولی متوسط ($\bar{M}_w$) برابر ۲۰۰,۰۰۰، مالئیک انیدرید با خلوص ۹۹/۹ درصد و دی‌کومیل پروکسید (DCP) نوع آزمایشگاهی محصول شرکت ریدل‌دهاین استفاده شده است.

دستگاهها

از مخلوط‌کن بنبوری، اکسترودر تک‌پیچه برابندر پلاستی‌کورد و دستگاه تزریق اینگل برای تهیه مواد و آمیزه استفاده شده است. برای اندازه‌گیری خواص و بررسی توزیع اندازه ذرات نیز به ترتیب رئومترمویین و دستگاه اندازه‌گیری استحکام کششی ساخت اینسترون و میکروسکوپ الکترون‌پویشی ساخت کمبریج بکار گرفته شده است.

روشها

لاستیک بوتادی‌ان به‌مدت ۸ دقیقه در مخلوط‌کن بنبوری با سرعت ۳۰ rpm آمیزه‌سازی و پس از اکسترودر تک‌پیچه ۱۹ mm برابندر با سرعت ۲۰ rpm در دمای ۱۳۰ °C و با استفاده از غلظتهای مختلف ۰/۵ تا ۳/۵ درصد وزنی مالئیک انیدرید واکنش انجام شده است [۷].

درصد پیوندخوردگی در لاستیک با استفاده از محصول خروجی اکسترودر و پس از حدود ۴۸ ساعت جداسازی به کمک متانول اندازه‌گیری شده است [۳]. محصول بدست آمده پس از خشک کردن مطابق با روش سئو با سود N ۰/۰۱ در مجاورت فنول فتالئین تیتر شده و حداکثر مقدار انیدرید تا معادل ۲/۵ درصد وزنی تعیین شده است.

خواص رئولوژیکی نایلون ۶ و لاستیک بوتادی‌ان با دستگاه رئومتر مویین در سرعت برش $10-1000\ s^{-1}$ و در دماهای ۱۸۰، ۲۲۰ و ۲۵۰ °C اندازه‌گیری شده است. نمونه‌های SEM پس از شکسته شدن در دمای پایین در حلال THF قرار گرفته و سپس با لایه‌ای از طلا پوشش داده شده‌اند. سطح مقطع نمونه‌های شکسته شده با استفاده از میکروسکوپ الکترون‌پویشی بررسی و توزیع اندازه ذرات به کمک تجزیه تصویری (image analyses) مشخص شده است.

در طیف IR نایلون ۶ با پلی‌بوتادی‌ان پیوند خورده با مالئیک انیدرید پیک اصلی کربونیل در $1667\ cm^{-1}$ و پیک اصلی آمیدی در $1563\ cm^{-1}$ مطابق با گزارشهای موجود مشاهده می‌شود [۱،۳،۸].

تهیه آمیزه و قطعات

دانه‌های نایلون ۶ به مدت ۱۲ ساعت در آون خلاء در دمای ۱۰۰ °C خشک شده و در مرحله بعد همراه با الاستومر در مخلوط‌کن برابندر با حجم ۶۰ cm^3 و با تیغه‌های میله‌ای مخلوط شده است. قطعات نمونه برای آزمون ضربه‌پذیری به کمک دستگاه تزریق اینگل با فشار ۲۵۰۰ Psi و در دمای ۲۵۰ °C مطابق با استاندارد ASTM D 256 با ضخامت ۴ mm، پهنای ۱۲/۵۴ mm و طول ۱۲۷ mm تهیه شده است. در آزمون ضربه‌پذیری، نمونه‌ها به دو قطعه ۶۳/۵ mm بریده شده و شیاری به عمق ۲/۵۴ mm و با زاویه ۴۵° در نمونه ایجاد شده است. آزمون ضربه‌پذیری ایزود از دمای ۱۰ تا ۶۰ °C انجام‌شده است. آزمونهای کششی مطابق ASTM D 38 انجام گرفته است.

بررسی رئولوژی و فرایند

با توجه به معادله‌های ۱ تا ۳، نسبت μ_d/μ_m در دمای فرایند (۲۱۸ °C)

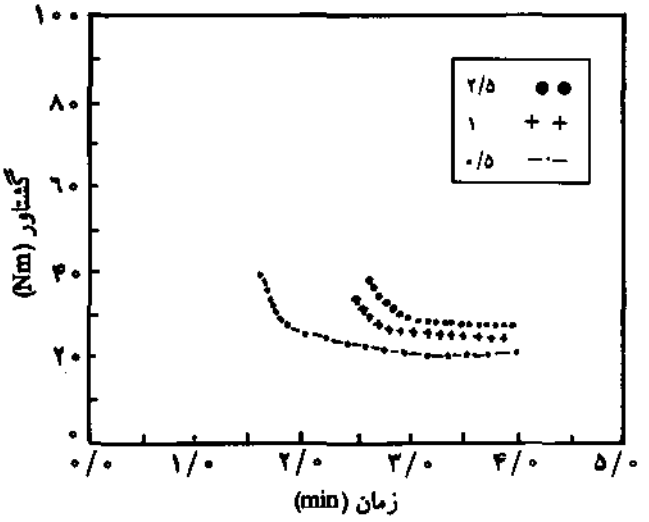
جدول ۱ - نسبت گرانروی لاستیک بوتادی‌ان به نایلون ۶ در سرعت برش $۳۶\ s^{-1}$ در دماهای مختلف.

دما (°C)	μ_d/μ_m
۲۱۸	۵/۲۳
۲۲۵	۵/۴۴
۲۵۰	۱۰/۲

با استفاده از آزمایشهای رئولوژیکی معین شده است. بررسی منحنیهای رئومتری نشان می‌دهد که با افزایش دما و سرعت برش، گرانروی لاستیک با شیب تندی کاهش می‌یابد. در حالی که، کاهش گرانروی نایلون ۶ با سرعت کندتری صورت می‌گیرد و در سرعتهای برش کم رفتاری معادل سیالات نیوتونی نشان می‌دهد. از آنجا که معلوم شده است نسبت گرانروی در دمای $۲۵۰\ ^{\circ}C$ تا ۱۰/۲ افزایش می‌یابد، اثر تغییرات دما از نظر رئولوژیکی بررسی شده است. بنابراین، با توجه به رفتار شبه پلاستیکی الاستومر پلی‌بوتادی‌ان، نسبت گرانروی دو فاز باید مورد توجه قرار گیرد.

جدول ۱ نتایج حاصل از اندازه‌گیری نسبت گرانروی پلی‌بوتادی‌ان به نایلون ۶ را در سرعت برش $۳۶\ s^{-1}$ در دماهای مختلف نشان می‌دهد.

از آنجا که نسبت گرانروی الاستومر به نایلون ۶ باید به حداقل ممکن کاهش داده شود و دما نیز یکی از عوامل مهم کاهش گرانروی محسوب می‌شود، کمترین دمای بکار برده شده در آزمایشهای رئولوژیکی، یعنی $۲۱۸\ ^{\circ}C$، در فرایند انتخاب شده است تا نسبت گرانروی تقریبا به نصف کاهش یابد و بدین‌ترتیب ذرات الاستومری با



شکل ۱ - منحنی گشتاور نسبت به زمان اختلاط آمیزه نایلون ۶ و پلی‌بوتادی‌ان‌بانسبت‌وزنی ۸۵به۱۵درغلظتهای مختلف مالئیک انیدرید.

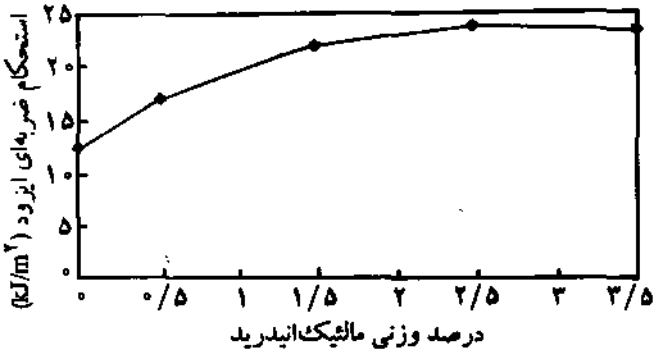
جدول ۲ - تغییرات مدول کشسی و تنش تسلیم آمیزه‌های نایلون ۶ و پلی‌بوتادی‌ان با درصدهای وزنی مختلف مالئیک انیدرید و لاستیک با ۰/۲ درصد پروکسید.

درصد وزنی MA	درصد وزنی لاستیک	مدول (MPa)	تنش تسلیم (MPa)
۰	۰	۱۹۹۷	۵۵/۷
	۱۰	۱۷۷۵	۴۹
	۱۵	۱۶۰۰	۴۷/۷
	۲۰	۱۲۴۵	۳۱
۱/۵	۵	۱۸۶۰	۴۹
	۱۰	۱۶۶۰	۳۷/۷
	۱۵	۱۵۴۰	۴۴/۸
	۲۰	۱۲۳۵	۲۶
۲/۵	۵	۱۹۶۰	۵۴/۶
	۱۰	۱۷۹۶	۴۸/۵
	۱۵	۱۶۲۹	۴۳
	۲۰	۱۶۲۰	۴۲/۳

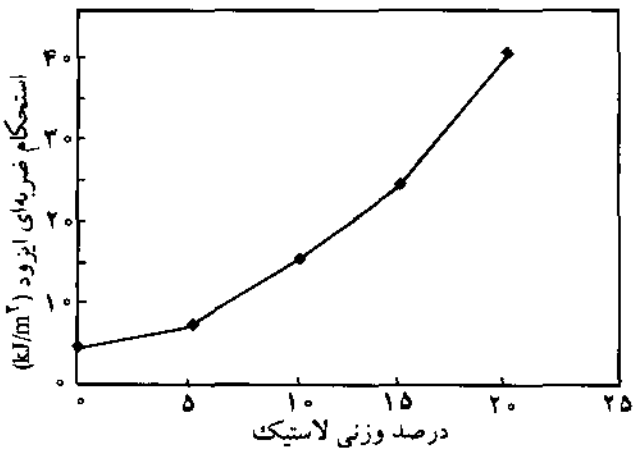
کوچکترین اندازه در سیستم دو جزئی تشکیل گردد [۱،۸].

بررسی خواص فیزیکی و مکانیکی

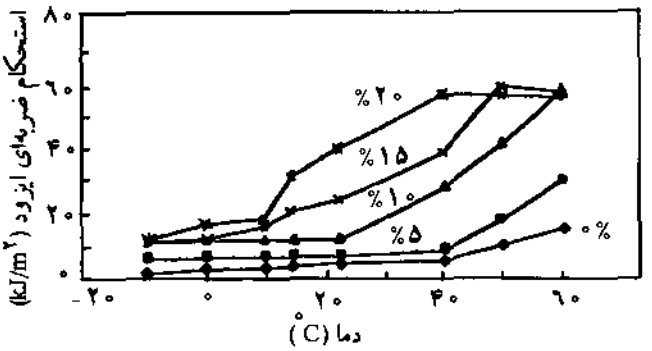
منحنی گشتاور نسبت به زمان اختلاط نایلون ۶ و الاستومر با نسبتهای وزنی ۸۵ به ۱۸ با توجه به درصدهای مختلف مالئیک انیدرید در دمای انتخاب شده $۲۱۰\ ^{\circ}C$ و سرعت ثابت ۶۰ rpm در شکل ۱ نشان داده شده است. منحنیهای بدست آمده نشان می‌دهد با افزایش درصدانیدرید پیوند زده شده به الاستومر، زمان لازم برای رسیدن به گشتاور ثابت افزایش می‌یابد [۹]. آزمایشهای انجام شده نشان می‌دهد که حداقل



شکل ۲ - نمودار استحکام ضربه‌ای ایزود آمیزه نایلون ۶ و پلی‌بوتادی‌ان نسبت به غلظتهای مختلف مالئیک انیدرید.



شکل ۳- نمودار استحکام ضربه‌ای آمیزه نایلون ۶ و پلی‌بوتادی‌ان نسبت به غلظتهای مختلف این لاستیک.



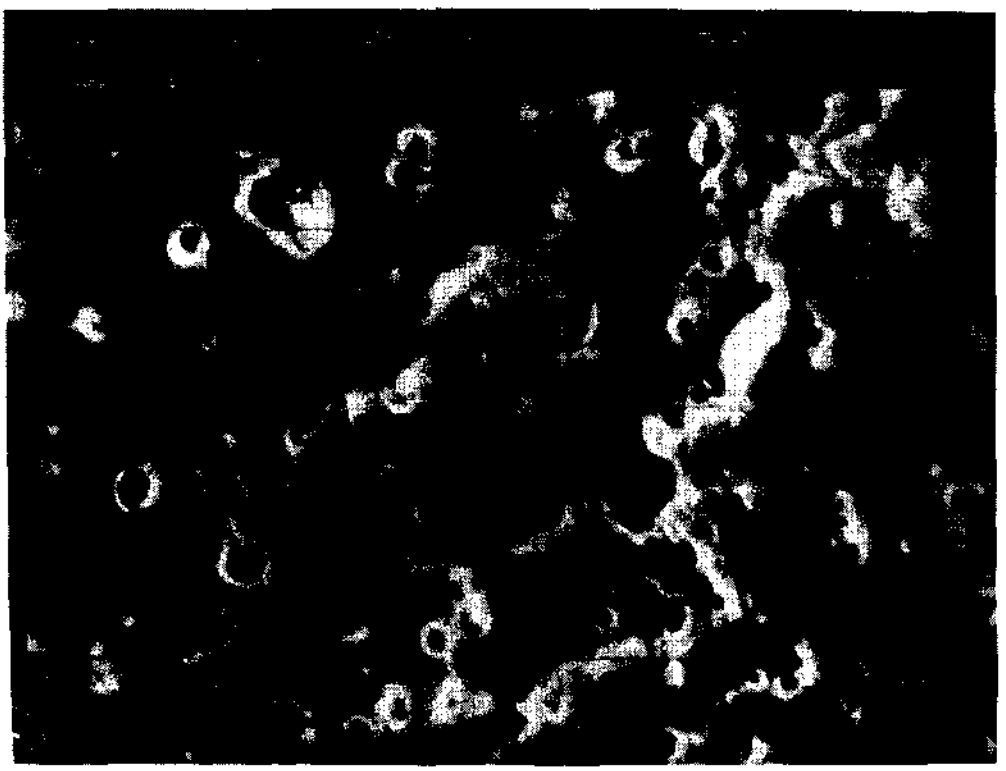
شکل ۴- استحکام ضربه‌ای آمیزه‌های نایلون ۶ و پلی‌بوتادی‌ان در دما وغلظتهای مختلف درمخلوط کن برابندر در سرعت rpm ۶۰ وزمان ۴ دقیقه.

زمان مخلوط شدن در این شرایط معادل ۳ دقیقه است.

مدول کششی و تنش نمونه‌های نایلون ۶ و پلی‌بوتادی‌ان یا پلی‌بوتادی‌ان پیوند خورده با مالئیک انیدرید به نسبت ۲/۵ درصد وزنی در جدول ۲ نشان داده شده است. خواص مکانیکی پلی‌بوتادی‌ان پیوند خورده موجب کاهش مقاومت (که تا حدود ۴۳ درصد قبلا گزارش شده است) نمی‌شود، بلکه در مقایسه آن را تا یک برابر افزایش می‌دهد (۲۲/۶۳ %) [۳].

استحکام ضربه‌ای نایلون ۶ و پلی‌بوتادی‌ان پیوند خورده با مالئیک انیدرید با نسبت وزنی ۸۵ به ۱۸ در شکل ۲ نشان داده شده است. با افزایش درصد مالئیک انیدرید، استحکام ضربه‌ای نمونه، به علت کاهش فشار بین سطحی و احتمال تشکیل پیوند بین الاستومر و نایلون افزایش می‌یابد [۱،۷].

اثر غلظت الاستومر پیوند خورده با ۲/۵ درصد مالئیک



شکل ۵- تصویر SEM آمیزه نایلون ۶ و پلی‌بوتادی‌ان.

جدول ۳- مشخصات فیزیکی آمیزه‌های نایلون ۶ و پلی‌بوتادی‌ان با نسبت وزنی ۸۵ به ۱۵ (۱۶/۵ درصد حجمی لاستیک).

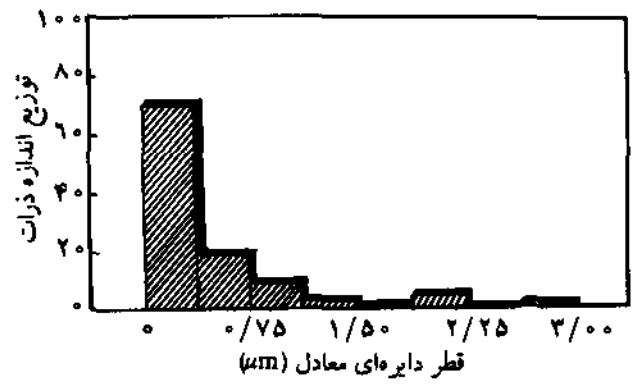
d_w (μm)	d_n (μm)	Id_w (μm)	استحکام ضربه‌ای (kJ/m^2)	دمای انتقال شیشه‌ای ($^\circ C$)	درصد وزنی MA	درصد وزنی DCP	تنش تسلیم (Mpa)
۱/۹۸	۱/۹	۰/۹۳	۱۲	۵۰	۰	۰/۲	۴۷/۷
۱/۱۲	۱/۷	۰/۵۳	۱۷	-	۰/۵	۰/۲	-
۰/۷۳۸	۱/۱۴	۰/۳۵	۲۲	-	۱/۵	۰/۲	۴۴/۸
۰/۵۸۸	۱/۳۹	۰/۲۸	۲۴	۰	۲/۵	۰/۲	۴۳

انیدرید بر استحکام ضربه‌ای در شکل ۳ نشان داده شده است. با اضافه کردن ۲۰ درصد پلی‌بوتادی‌ان پیوند خورده، استحکام ضربه‌ای نمونه تا۸ برابر افزایش می‌یابد.

دمای انتقال شکنندگی-چقرمگی یا T_{BT} سیستم با در نظر گرفتن نسبتهای مختلف پلی‌بوتادی‌ان پیوند خورده با مالئیک انیدرید به میزان ۲/۵ درصد وزنی، اندازه‌گیری و استحکام ضربه‌ای نمونه‌ها دردماهای مختلف از ۱۰ تا $^\circ C$ ۶۰ معین شده است. در شکل ۴ رفتار استحکام ضربه‌ای نمونه‌ها در دماهای انتقال شکنندگی-چقرمگی نشان داده شده است. از آنجا که حالت انتقال شکنندگی-چقرمگی بستگی‌به T_g نایلون ۶ و پلی‌بوتادی‌ان دارد. بنابراین با افزایش مقدار الاستومر دمای T_{BT} کاهش می‌یابد [۷].

بررسی مدلهای موجود و قطر ذرات

تصویر SEM نمونه نایلون ۶ با پلی‌بوتادی‌ان پیوند خورده (با ۲/۵ درصدوزنی‌مالئیک‌انیدرید)درشکل۵نشان داده شده است. دراین شکل ذرات لاستیک بصورت یکنواخت و کوچک مشاهده می‌شوند. توزیع اندازه ذرات این سیستم با استفاده از ۰/۵ درصد مالئیک انیدرید پیوندزده شده در شکل ۶ نشان داده شده است. از آنجا که استحکام ضربه‌ای سیستم نایلون ۶ و پلی‌بوتادی‌ان مانند سیستمهای دو جزئی



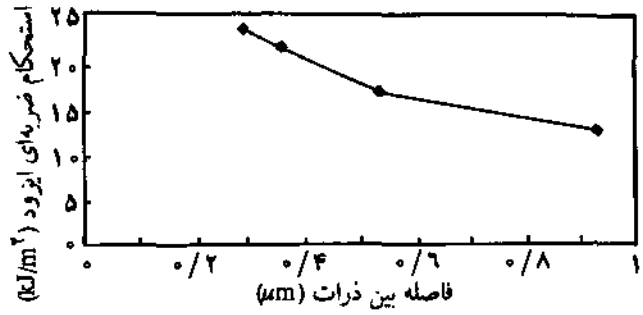
شکل ۶- توزیع اندازه ذرات در آمیزه نایلون ۶ و پلی‌بوتادی‌ان با نسبت وزنی ۸۵ به ۱۵ و ۰/۵ درصد مالئیک انیدرید پیوندزده شده.

دیگر با ازدیاد غلظت الاستومر افزایش می‌یابد(شکل ۳)، مدلهای مختلفی با توجه به کسر حجمی الاستومر (ϕ_r)، سطح بین لایه‌ای بحرانی هر واحد از حجم (A_c) و غلظت بحرانی ذرات (N_c) به منظور محاسبه قطر متوسط ذرات الاستومر در سیستمهای دو جزئی ارائه شده است:

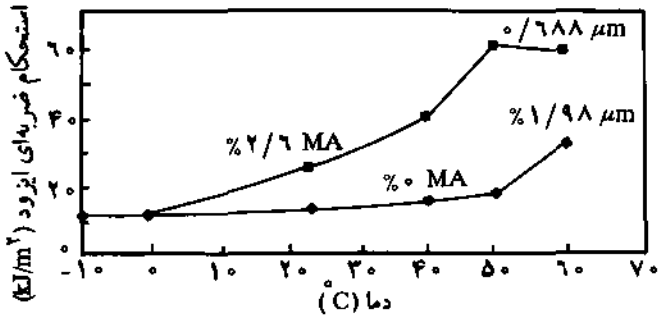
$$d_c = \frac{۶\phi_r}{A_c} \qquad (۴)$$

$$d_c = \left(\frac{۶\phi_r}{\pi N_c}\right)^{۱/۳} \qquad (۵)$$

آزمایش نشان داده است که رابطه تجربی و محاسباتی مربوط به سیستمهای دو جزئی نایلون ۶ با الاستومرها صرفاً از معادله ۳ پیروی می‌کند. برای بررسی این مدل، اندازه ذرات الاستومری پیوند خورده به میزان ۰/۵، ۱/۵ و ۲/۵ همراه با الاستومر با ϕ_r=۱۶/۵ در مورد سیستم نایلون ۶ و الاستومر با نسبت وزنی ۸۵ به ۱۵ آزمایش شده و قطر متوسط ذرات بصورت عددی و وزنی و توزیع آنها اندازه‌گیری و در جدول ۳ ارائه شده است. در مرحله بعد، پس از اندازه‌گیری استحکام ضربه‌ای، فاصله بین ذرات مطابق این مدل محاسبه و نتایج در شکل ۷ نشان داده شده است. نتایج حاصل از جدول ۳ و شکل ۷ نشان می‌دهد که حداکثر فاصله بین ذرات در این سیستم معادل یا کمتر از μm ۰/۳ است (مقدار مشابهی را قبلا سایر پژوهشگران در مورد سیستم نایلون ۶ و الاستومر و ER گزارش کرده‌اند) [۹،۱۰].



شکل ۷- استحکام ضربه‌ای آمیزه نسبت به فاصله بین ذرات لاستیک.



شکل ۸ ـ نمودار استحکام ضربه‌ای ایزود آمیزه نایلون ۶ و پلی‌بوتادی‌ان با نسبت وزنی ۸۵ به ۱۵ در برابر دما که برای دو اندازه مختلف از ذرات لاستیک رسم شده است.

از آنجا که مهمترین کاربرد عملی این سیستمها استفاده از دمای انتقال شکنندگی ـ چقرمگی یا T_{BT} آنهاست، آزمایشهای انجام گرفته رابطه دمای انتقال T_{BT} را با اندازه ذرات مشخص می‌سازد. همان گونه که در شکل ۸ نشان داده شده است، پلی‌بوتادی‌ان پیوند خورده موجب کاهش نیروهای کشش بین سطحی و افزایش گرانروی و چسبندگی سیستم می‌شود. بنابراین، استحکام ضربه‌ای نمونه‌ها به علت ذرات کوچکتر (۰/۶۸۲ μm) افزایش می‌یابد. دمای انتقال شکنندگی ـ چقرمگی نیز با توجه به قطر بزرگتر ذرات در دمای بیشتری روی می‌دهد. با توجه به نتایج موجود، مکانیسم شکست در سیستم نایلون ۶ و پلی بوتادی‌ان پیوند خورده با مالئیک انیدرید احتمالا بصورت تشکیل حفره است، که در اثر آزادشدن تنشهای سه محوری در زاویه شکاف ترک گزارش شده است [۱، ۷، ۱۱].

نتیجه‌گیری

سیستم دوجزئی نایلون ۶ و پلی‌بوتادی‌ان پیوند خورده با مالئیک انیدرید مطابق با معادله‌های سیستمهای دوجزئی نایلون و الاستومرها عمل می‌کند. با استفاده از نتایج رئولوژیکی می‌توان دمای لازم برای کاهش اندازه ذرات الاستومر در سیستم را کنترل کرد. پلی‌بوتادی‌ان پیوند خورده با مالئیک انیدرید نه تنها موجب کاهش اندازه قطر ذرات الاستومری و افزایش استحکام ضربه‌ای آنها به نسبت ۸ برابر می‌شود، بلکه از کاهش بسیار زیاد مدول و تنشهای کششی نیز جلوگیری می‌کند.

مراجع

1 Collyer A. A.; *Rubber Toughened Engineering Plastics*; Chapman & Hall, Chs. 2 & 7, London, 1994.

2 Li D. et al.; *Polymer*; **34**, 4471, 1993.

3 Seo Y. et al.; **34**, 1667, 1993.

4 Wu C. W., Kuo J. F. and Chen C. Y.; *Polym. Eng. Sci.*; **33**, 1329, 1993.

5 Armat R. and Moet A.; *Polymer*; **34**, 997, 1993.

6 Muratoglue O. K. et al.; *Polymer*; **36**, 921, 1995.

7 Bog greve R. J. M., Gaymans R. J. and Schuijer J. S.; *Polymer*; **30**, 71, 1989.

8 Dharmarajan N. and Datta S.; *Polymer*; **33**, 3848, 1992.

9 Datta S. et al.; *Polym. Eng. Sci.*; **33**, 721, 1993.

10 Scott C. E. and Macosko C. W.; *Polymer*; **36**, 461, 1995.

11 Semsarzadeh M. A.; *Proceeding of the International Seminar on Polymer Science and Technology*; **230**, 1997.