

بررسی تاثیر ساختار افزودنی های گرافت شده با مالئیک انیدرید بر روی خواص فیزیکی و مکانیکی آمیزه های پلی آمید ۶ و پلی پروپیلن

کیانا انتظامی، مریم احمدی، محمدرضا قرقچیان

۱- کیانا انتظامی *، k-entezami@arsamplast.com

۲- مریم احمدی، m-ahmadi@arsamplast.com

۳- محمدرضا قرقچیان، m-ghoroghchian@arsamplast.com

چکیده

در پژوهش حاضر خواص فیزیکی و مکانیکی آمیزه های پلی آمید ۶ و پلی پروپیلن در ترکیب با افزودنی های گرافت شده با مالئیک انیدرید مورد بررسی قرار گرفته است. جهت حصول نتایج تاثیر ۵ نوع بهبود دهنده گرافت شده مالئیک انیدرید متفاوت نسبت به نوع پلیمر پایه و نحوه تولید و گرافت کردن مالئیک انیدرید بر روی شاخه های پلیمر پایه بر روی خواص فیزیکی و مکانیکی آمیزه های پلی آمید ۶ و پلی پروپیلن بررسی شد. خواص فیزیکی و مکانیکی آمیزه های پلی آمید ۶ و پلی پروپیلن در ترکیب با درصد های متفاوت از افزودنی های گرافت شده مالئیک انیدرید بررسی و مقایسه شد. نتایج به دست آمده حاکی از آن است که بر خلاف انتظار میزان درصد گرافت مالئیک انیدرید تاثیر کلیدی بر بهبود خواص پلیمر پایه نداشته و مشاهده شد که کارآمدی فرآیند گرافتینگ مالئیک انیدرید و نوع پلیمر پایه، دو عامل تاثیر گذار بر بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی آمیزه های پلی آمید ۶ و پلی پروپیلن در ترکیب با این نوع افزودنی هاست. نتیجه نهایی بدست آمده نشان می دهد که در استفاده از ترموپلاستیک کوپلیمرهای گرافت شده با مالئیک انیدرید به عنوان اصلاح کننده ضربه و عامل اتصال دهنده، میزان درصد مالئیک انیدرید گرافت شده در این افزودنی ها تاثیر کلیدی بر اثرگذاری آنها روی خواص نهایی نداشته و می توان تفاوت عملکرد آنها را به پلیمر پایه و نوع فرآیند گرافتینگ مالئیکه تعمیم داد.

واژه های کلیدی: پلی آمید ۶، پلی پروپیلن، شاخه ای شدن پلیمرها، مالئیک انیدرید، مقاومت به ضربه، مالئیک گرافت شده، عامل اتصال دهنده

مقدمه

سازگار کننده ها که گاه از آنها به عنوان Coupling Agent (عامل اتصال) نیز یاد می شود، افزودنی هایی هستند که با افزودن آنها به یک آمیزه امتزاج ناپذیر حین فرآیند اکستروژن، خواص سطح مشترک را بهبود داده و باعث پایدار سازی مخلوط مذاب پلیمری می شوند. آلیاژها یا آمیزه های پلیمری امتزاج ناپذیر می توانند مخلوط دو یا چند پلیمر غیر همسان و یا مخلوطی از پلیمر(ها) و اجزای معدنی و یا غیر معدنی باشند. یکی از موفقیت آمیزترین تکنیک های سازگار سازی، استفاده از ترموپلاستیک کوپلیمرهای گرافت شده با گروه عاملی مالئیک انیدرید است. سازگار سازی آلیاژهای پلیمری با افزودن ترموپلاستیک کوپلیمرهای مالئیکه باعث بهبود قابل توجه خواص مخلوط مذاب پلیمری با مواد غیرامتزاج پذیر می شود. در مخلوطهای پلیمری خواص نهایی توسط مورفولوژی آمیزه و همچنین چگونگی ترکیب و پخش فاز مواد معدنی در فاز پلیمر ثانویه تعیین می گردد. ترموپلاستیک کوپلیمر های مالئیکه ابزار مناسبی جهت اصلاح فازهای غیرهمگون هستند و بهبود خواص فیزیکی، دمایی و ظاهری آمیزه های پلیمری را به همراه دارد.



تقویت پلیمرها با الیاف شیشه باعث بهبود قابل توجه خواص مکانیکی و گرمایی برای کاربردهای مهندسی می‌شود. ترکیب الیاف شیشه کوتاه با پلیمرهایی چون PP و PA باعث افزایش سختی، استحکام و پایداری دمایی این مواد می‌شود. چسبندگی خوب ماتریس پلیمری و الیاف شیشه باعث انتقال تنش بهینه از فاز پیوسته ماتریس پلیمری به فاز پخش شده الیاف تقویت کننده می‌شود و می‌تواند جذب انرژی مواد را افزایش دهد. [۱ و ۲]

طبیعت آب‌دوست الیاف شیشه به خاطر گروه‌های هیدروکسیل سطح آن، اثر سوء در چسبندگی به ماتریس ترموپلاستیک آگریز دارد. در نتیجه چسبندگی بین الیاف و ماتریس ضعیف خواهد بود. برای بهبود چسبندگی لازم است تا الیاف شیشه با یک عامل اتصال حاوی گروه‌های عاملی پوشش‌دهی شود تا بین سطح رزین و الیاف پل بزند و اتصال برقرار کند. [۴] استفاده از آمیزه سیلان به عنوان اصلاح کننده سطح الیاف به دلیل واکنش پذیری و سازگاری آن با الیاف و ماتریس پلیمری است. [۳]

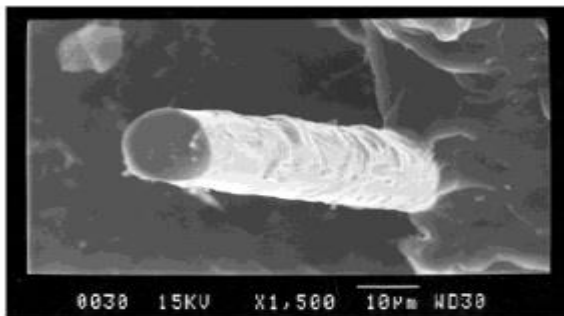
سیلان‌های آلی حاوی گروه‌های هیدروکسیل و گروه‌های عاملی هستند که موجب برقراری باند کووالانسی با رزین می‌شود. به دلیل پوشش سطح الیاف با لایه سیلان، الیاف پوشش‌دهی شده توسط رزین بهتر مرطوب می‌شوند و از انباشتگی الیاف جلوگیری می‌گردد و در نتیجه باعث بهبود خواص مکانیکی می‌شود.

جدول ۱- خواص مکانیکی آمیزه پلی‌پروپیلن تقویت شده با ۲۰٪ الیاف شیشه [۴]

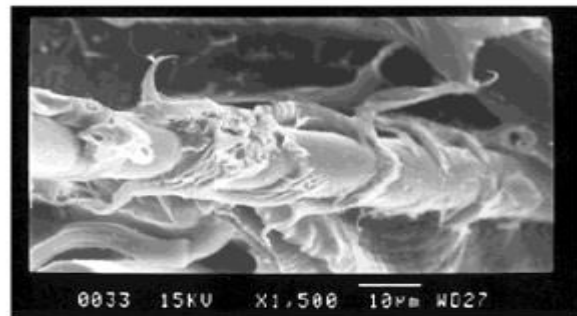
	PP20%GF PP-g-MA Absent	PP20%GF PP-g-MA Present
Tensile Strength (Mpa)		
None-Coated GF	24.4	31.6
Silane Coated GF	27.1	33.5
Elongation at Break (%)		
None-Coated GF	27.0	12.0
Silane Coated GF	15.0	20.0
Impact Strength (J/m)		
None-Coated GF	23.5	41.0
Silane Coated GF	31.0	46.0

با توجه به داده‌های جدول ۱ شاهد افزایش ۱۰ درصدی استحکام کششی و ۲۴ درصدی ضربه‌پذیری در اثر پوشش دهی سطح الیاف با عامل سیلان هستیم که نشان دهنده بهبود چسبندگی سطحی الیاف و ماتریس است. همچنین استفاده از ترموپلاستیک کوپلیمر مالئیکه همزمان با الیاف پوشش داده شده باعث افزایش خواص استحکام کششی و ضربه‌پذیری به ترتیب تا ۲۴ و ۴۸ درصد می‌گردد. این افزایش قابل توجه در خواص مکانیکی را می‌توان مستقیماً به اثر هم‌افزایی استفاده از دو عامل اتصال به صورت همزمان و همچنین قابلیت واکنش گروه انیدرید با گروه NH₂ مرتبط دانست که باعث چسبندگی بهتر ماتریس پلیمری و الیاف شیشه می‌شود. [4]

تصویربرداری SEM از آمیزه پلی‌پروپیلن-الیاف شیشه در شکل ۱ نشان داده شده است. با مقایسه تصویر (A) و (B) کاملاً مشخص است که در نمونه (B) با استفاده از عامل اتصال گرفت شده با مالئیک انیدرید (PP-g-MA) چسبندگی بهتری بین ماتریس پلیمری و الیاف شیشه اتفاق افتاده است که این مهم بر بهبود خواص مکانیکی نیز طبق داده‌های جدول ۱ تاثیر داشته است. [4]



(A)



(B)

شکل ۱- تصویر SEM آمیزه پلی پروپیلن-الیاف شیشه در حضور (A) و عدم حضور (B) عامل اتصال PP-g-MA [4]

در پژوهش فعلی اثر دو نوع ترموپلاستیک کوپلیمر گرافت شده با مالئیک انیدرید PA/LT و PPC در مقایسه با انواع مشابه و رایج در بازار به ترتیب بر روی آمیزه‌های PA6 و PP بررسی شده است.

مواد و روش تحقیق

آزمایش A: مواد PA6 گرید KN136 تولید شرکت Kolon به عنوان ماتریس و پلیمر پایه، مواد Lotader 4700 تولید شرکت Arkema و گرید PA/LT تولید شرکت Tecnofilm که هر دو مواد ترموپلاستیک کوپلیمر گرافت شده با مالئیک انیدرید هستند به عنوان افزودنی اصلاح کننده ضربه جهت ساخت آمیزه PA6 با مقاومت به ضربه بالا مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

در این آزمایش ۳ نمونه تولید شده است نمونه اول و دوم به ترتیب با درصد برابر Lotader و PA/LT در شرایط یکسان فرآیندی تولید شده‌اند. نمونه سوم ترکیب دو ماده PA/LT و Lotader با ترکیب درصد برابر با نمونه‌های ۱ و ۲ در شرایط یکسان تولید شده است. که در جدول ۲ آمده است.

جدول ۲- ترکیب درصد مواد در آمیزه PA6-آزمایش A

	T(A)-R1	T(A)-R2	T(A)-R3
PA6	1-X	1-X	1-X
Lotader 4700	X	0	X/2
PA/LT	0	X	X/2

آزمایش B: مواد PA6 گرید KN136 تولید شرکت Kolon به عنوان ماتریس و پلیمر پایه، الیاف شیشه محصول شرکت Taishan گرید T435N با طول 4.5mm و پوشش داده شده با سیلان به عنوان تقویت کننده، مواد Epimix تولید شرکت Epsan و PA/LT تولید شرکت Tecnofilm که هر دو مواد ترموپلاستیک کوپلیمر گرافت شده با مالئیک انیدرید هستند و به عنوان عامل اتصال دهنده مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

در این آزمایش، دو نمونه تولید شده است که نمونه اول با X درصد مواد Epimix و نمونه افزودنی دوم گرید PA/LT با ۲۰ درصد کاهش به میزان 0.8X در شرایط فرآیندی یکسان و در ترکیب با ۳۰ درصد الیاف شیشه تولید شده است که در جدول ۳ آمده است.



جدول ۳- ترکیب درصد مواد در آمیزه PA6-30%GF-آزمایش B

	T(B)-R1	T(B)-R2
PA6-30GF	1-X	1-(0.8X)
Epimix	X	0
PA/LT	0	0.8X

آزمایش C: پلی پروپیلن به کار رفته در این پروژه هموپلیمر و با MFI: ۲۵ g/10min (۲/۱۶ Kg /۲۳۰ °C) می باشد. الیاف شیشه پوشش داده شده با سیلان گرید T538G تولید شرکت Taishan در این آزمایش مورد استفاده قرار گرفته است. برای مقایسه میزان تاثیرگذاری دو نوع سازگارکننده متفاوت Exxelor 1020 تولید شرکت Exxonmobil و گرید PPC تولید شرکت Tecnofilm در آمیزه پلی پروپیلن ۳۰ درصد الیاف دار دو نمونه با درصد ترکیب مساوی از سازگار کننده ها تولید و مطابق جدول ۴ مورد بررسی قرار گرفت

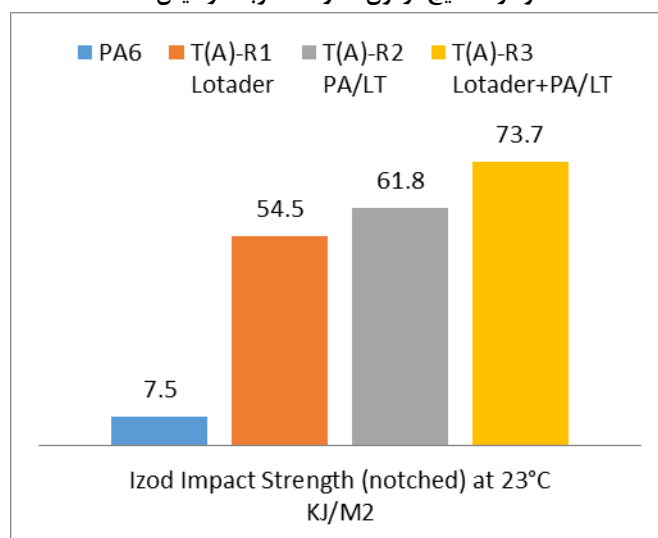
جدول ۴- ترکیب درصد مواد در آمیزه PP-30%GF-آزمایش C

	T(C)-R1	T(C)-R2
PP-30GF	1-X	1-X
Exxelor 1020	X	0
PP/C	0	X

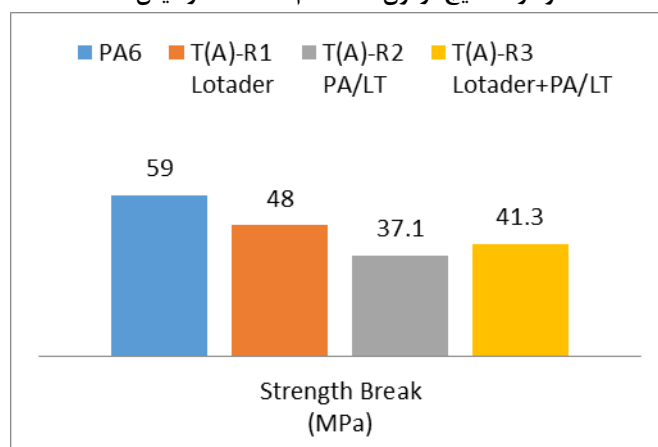
نتایج و بحث:

آزمایش A: در این آزمایش هدف طراحی آمیزه PA6 با خواص ضربه پذیری بسیار بالا می باشد. در نمونه R1 با افزودن X درصد از مواد Lotader به عنوان تقویت کننده ضربه موفق شدیم ضربه پذیری را نسبت PA6 پایه تا ۶ برابر افزایش دهیم. استفاده از افزودنی PA/LT با ترکیب درصد یکسان، خواص ضربه پذیری را نسبت به نمونه R1 تا ۱۳٪ افزایش داده است. در نمونه R3 با حفظ ترکیب درصد، دو افزودنی مذکور را به صورت ترکیبی استفاده کردیم که نتیجه این آزمایش افزایش ۱۹ درصدی خواص ضربه پذیری نسبت به نمونه R2 و ۳۵ درصدی نسبت به نمونه R1 می باشد. افت خواص کششی در آمیزه پلیمری ترکیب شده با اصلاح کننده ضربه اجتناب ناپذیر است. اما با توجه به اینکه هدف از ساخت این آمیزه نیل به خواص ابرضربه پذیری می باشد می توان در برابر بهبود ۶ برابری خواص ضربه پذیری از ۳۰٪ افت خواص کششی چشم پوشی کرد.

نمودار ۱- نتایج آزمون مقاومت ضربه-آزمایش A



نمودار ۲- نتایج آزمون استحکام شکست-آزمایش A

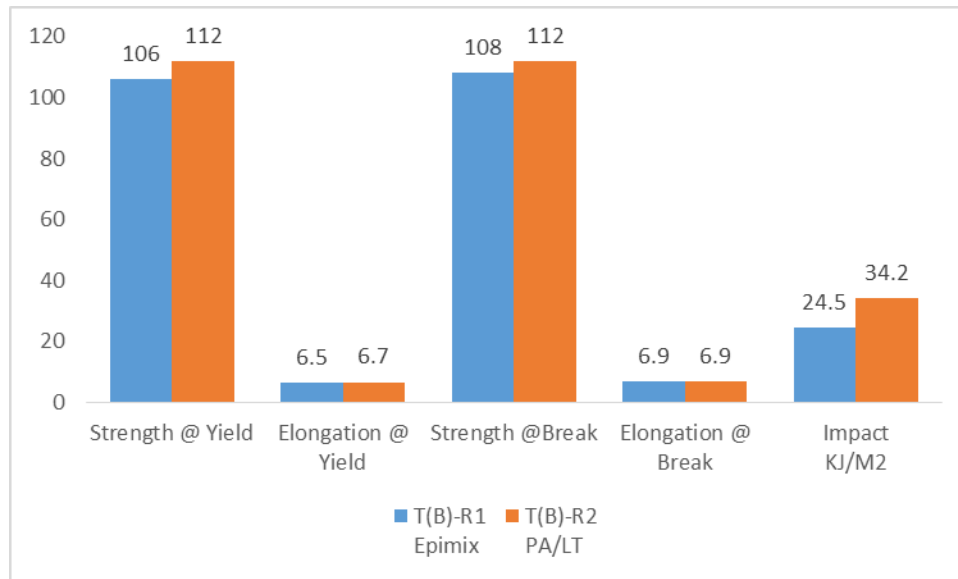


آزمایش B: در این آزمایش هدف اتصال و پخش بهینه الیاف شیشه به ماتریس پایه PA6 است. همانطور که در مقدمه نیز توضیح داده شد، ترموپلاستیک کوپلیمرهای گرافت شده با مالئیک انیدرید میتوانند نقش به سزایی در مرطوب کردن و اتصال سطح الیاف پوشش داده شده با سیلان و ماتریس پلیمری را داشته باشند. در این آزمایش یک نوع ماده اتیلن اوکتن کوپلیمر گرافت شده با مالئیک انیدرید گرید Epimix در مقایسه با ماده اتیلن الاستومر پلاستومر گرافت شده با مالئیک انیدرید گرید PA/LT استفاده شده است.

همانطور که در جدول ۳ نشان داده شده است در نمونه R1، درصد ماده Epimix در ترکیب با آمیزه PA6-30GF و در نمونه R2 با کاهش ۲۰ درصد نسبت به نمونه R1 مواد، PA/LT در ترکیب با همان آمیزه پلیمری استفاده شده است. همانطور که در نمودار ۳ نشان داده شده است، با توجه به کاهش درصد ترکیب سازگارکننده PA/LT به میزان ۲۰ درصد در نمونه R2 بهبود جزئی خواص کششی و افزایش ۲۸ درصدی خواص ضربه پذیری را شاهد هستیم. که این مهم باعث ارزان سازی در محصول نهایی و نیل به نتیجه به مراتب بهتر را در بر داشته است.

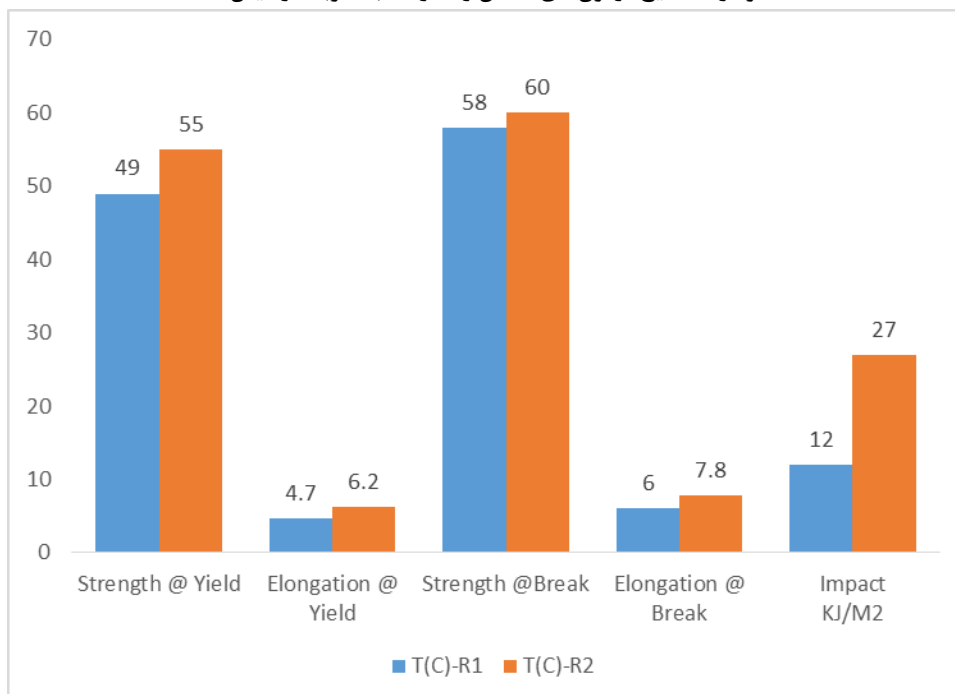


نمودار ۳- نتایج آزمون‌های کشش و مقاومت به ضربه-آزمایش B



آزمایش C: در این آزمایش هدف اتصال و پخش بهینه الیاف شیشه به ماتریس پایه PP است. در این آزمایش با ترکیب درصد مساوی از ۲ نوع متفاوت سازگارکننده تحت عنوان Exxelor 1020 و PPC استفاده شده است.

نمودار ۴- نتایج آزمون‌های کشش و مقاومت به ضربه-آزمایش C



همانطور که در نمودار ۴ نشان داده شده است، با استفاده از مواد سازگار کننده PPC با درصد مساوی به جای مواد Exxelor1020 شاهد افزایش جزئی در خواص کششی و افزایش ۱۲۵ درصدی مقاومت ضربه هستیم.



نتیجه گیری

نتیجه نهایی بدست آمده نشان می دهد که در استفاده از ترموپلاستیک کوپلیمرهای گرافت شده با مالئیک انیدرید به عنوان اصلاح کننده ضربه و عامل اتصال دهنده، میزان درصد مالئیک انیدرید گرافت شده در این افزودنی ها تاثیر کلیدی بر اثرگذاری آنها روی خواص نهایی نداشته چرا که کلیه نمونه های افزودنی گرافت شده با مالئیک انیدرید مورد بررسی قرار گرفته در این پژوهش از درصد مالئیکه یکسانی برخوردار بودند. در نتیجه می توان تفاوت عملکرد آنها را به پلیمر پایه و نوع فرآیند گرافتینگ مالئیکه تعمیم داد.

مراجع

1. Reinhart, T. J.; Clements, L. L.; 1987; In Engineered Materials Handbook; ASM International, Gauthier, M. M., Ed.; ASM International: Cleveland, OH; Vol. 1, p 27.
2. Bascom, W. D.; 1987; In Engineered Materials Handbook; ASM International, Gauthier, M. M., Ed.; ASM International: Cleveland, OH, Vol. 1, p 119.
3. Plueddemann, E. P.; 1991; Silane Coupling Agents, 2nd ed.; Plenum: New York,.
4. D. Bikiaris, P. Matzinos, A. Larena, V. Flaris, C. Panayiotou; 2001; Use of Silane Agents and Poly(propylene-g-maleic anhydride) Copolymer as Adhesion Promoters in Glass Fiber/Polypropylene Composites; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 81, 701-709; John Wiley & Sons, Inc.