

مطالعه و بررسی اثر گذاری بهبود دهنده های مقاومت به ضربه بر خواص مکانیکی آمیزه های پلی آمید ۶،۶ و پلی اتیلن ترفتالات تقویت شده با الیاف شیشه

فایزه محمدی

کارشناس مهندسی، (f-mohammadi@arsamplast.com)

چکیده

رفتار مکانیکی آمیزه ی پلی آمید ۶۶ و پلی اتیلن ترفتالات با ترکیب درصد های یکسان با بهبود دهنده های مختلف ضربه مورد بررسی قرار گرفت. علاوه بر این، ترکیب درصد های مورد بررسی متشابه در فرمولاسیون های داری ۳۰٪ الیاف شیشه نیز مطالعه گردید. تهیه آمیزه های بدون الیاف با اکسترودر دو مار دونه آزمایشگاهی و آمیزه های دارای الیاف، با اکسترودر دو مار دونه مجهز به فیدر تغذیه الیاف انجام گردید. نتایج حاصله بیانگر آن بود که در مجموع «استحکام کششی» با تقریب مناسبی نزدیک مقدار این مولفه در پلی آمید ۶۶ خالص بود. در دو مولفه «ازدیاد طول در نقطه شکست» و «مقاومت به ضربه آیزود نمونه شکافدار» افت خواص نسبت به مواد خالص مشاهده می شد که البته در «مقاومت به ضربه» این امر چشمگیر تر بود. با وجود تغییر در بهبود دهنده های مورد استفاده اثر گذاری مثبتی بر این دو مولفه مشاهده نگردید که می توان علت را در نبود عامل های مناسب برای ایجاد سازگاری با پلی اتیلن ترفتالات دانست. نکته قابل توجه در آمیزه ی پلی آمید ۶۶ / پلی اتیلن ترفتالات / الیاف شیشه بی اثر بودن بهبود دهنده های ضربه بر نوع برهم کنش پلی آمید و الیاف شیشه است در حالی که در پلی آمید ۶۶ / الیاف شیشه افزایش مقاومت به ضربه مشهود می باشد. در پایان به دست آوردن آمیزه ی الیافداری از پلی آمید ۶۶ و پلی اتیلن ترفتالات با خواص نزدیک به خواص پلی آمید ۶۶ الیاف دار می تواند نوید بخش کاربرد های بیشتری از پلی اتیلن ترفتالات در صنعت گسترده پلی آمید باشد.

واژه های کلیدی: پلی آمید ۶۶، پلی اتیلن ترفتالات، الیاف شیشه

مقدمه

امروزه رشد روزافزون اقبال عمومی به محصولات پلیمری، شکوفایی دانش آمیزه سازی پلیمر ها را به همراه داشته است. با بهره گیری از این دانش می توان محصولاتی را به دست آورد که دارای خواص بهبود یافته و نیز متناسب با کاربرد مطلوب باشد. بسیاری از این آمیزه ها، سامانه های تک فازی همگن می باشند و بسیاری دیگر، سامانه های غیر قابل امتزاج شامل یک فاز پیوسته و یک فاز ناپیوسته که در بستر فاز اول توزیع شده است می باشند. بعضا در برخی از این آمیزه ها هر دو فاز پیوسته می باشند. میزان سازگاری در هر یک از این سامانه ها، یا به عبارت دیگر ویژگی های سطح مشترک، از جمله مهم ترین عوامل دخیل در ویژگی های پایانی آن سامانه می باشد. از دیگر عوامل موثر بر این عملکرد می توان به: ویژگی های شیمیایی ذاتی پلیمرها، ترکیب درصد اجزا در آمیزه، ریخت شناسی آمیزه، وزن مولکولی اجزای پلیمری و نیز شرایط فرآیندی اشاره کرد (سایمن، ۱۹۷۹).

پلی اتیلن ترفتالات و پلی آمید ۶۶ هر دو موادی نیمه بلوری اند. درجه بلورینگی این دو پلیمر را می توان با شرایط فرآیندی تا حدی کنترل کرد: سرعت گرم کردن و سرد کردن به عنوان تاریخچه ی حرارتی-مکانیکی پلیمر از این دست است. درجه بلورینگی



این پلیمرها، اثر پیرنگی بر خواص حالت جامد مانند چگالی، شفافیت نوری، استحکام کششی و مقاومت به ضربه دارد (کمال و دیگران، ۱۹۸۲).

تحقیقات و بررسی های انجام شده بر روی رفتار مذاب دو ماده پلی اتیلن ترفتالات و پلی آمید ۶۶، نشانگر امتزاج پذیری این دو ماده در حالت مذاب است. اما با در نظر گرفتن نحوه تبلور و دمای تبلور این دو ماده، افزایش رفتار شکننده مشاهده گردیده است. این رفتار با توجه به دو مسأله قابل توضیح است: اول، ناسازگاری بین فازها و دوم، بالاتر بودن دمای بلورینگی پلی آمید نسبت به پلی اتیلن ترفتالات که این موجب می شود تا بلورهای پلی آمید برای پلی اتیلن ترفتالات به مثابه ی عامل هسته زا عمل کند و باعث افزایش درجه بلورینگی و در نتیجه رفتار شکننده گردد (کمال و دیگران، ۱۹۸۳). در راستای کاهش این رفتار و بهبود خواص مورد نظر، پیلون و همکاران (۱۹۸۷) اقدام به استفاده از کاتالیزگر در جهت افزودن واکنش تبادل استر-آمیدی به مواد و در نتیجه افزایش سازگاری دو فاز نمودند. با این همه بهبود حاصله چندان چشمگیر نبود.

نولولو و همکاران (۲۰۱۴) طی پژوهشی به بررسی آمیزه های پلی آمید ۶۶ و پلی اتیلن ترفتالات بازبافتی تقویت شده با الیاف شیشه پرداختند. آن ها در این مطالعه به بررسی ترکیب درصدی (۰/۱۰۰)، (۲۵/۷۵)، (۵۰/۵۰)، (۷۵/۲۵) و (۱۰۰/۰) پرداخته اند. نتایج حاصل از این پژوهش نشانگر افت بسیار در مقاومت به ضربه آمیزه ها و رفتار شکننده آن ها بوده است. در مطالعه حاضر سعی بر بررسی اثر بهبود دهنده های ضربه ی در دسترس در آمیزه های دارای الیاف شیشه و بدون الیاف شیشه بوده است.

بخش تجربی

مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش به شرحی که در ادامه می آید، می باشد؛ (الف) پلی اتیلن ترفتالات گرید بطری (TG645) تهیه شده از شرکت پتروشیمی شهید تندگویان، (ب) پلی آمید ۶۶ بازبافتی، (ج) پلی آمید ۶۶ نو، (د) الیاف شیشه از نوع E و با سطح آهار خورده بر پایه ی سیلان و دو بهبود دهنده مختلف، (ه) بهبود دهنده مالئیکه بر پایه پلی اتیلن (ADD 1) با ساختار یک ترپلیمیر تصادفی از اتیلن، آکرلیک استر و مالئیک انیدرید؛ (و) و یک بهبود دهنده مالئیکه بر پایه پلی پروپیلن (ADD 2) با ساختار پلی پروپیلن شاخه دار شده با مالئیک انیدرید.

نمونه های تولید شده به صورت الیاف دار و بدون الیاف مورد بررسی قرار گرفتند. نمونه های بدون الیاف با اکسترودر دو مارپیچه آزمایشگاهی نا همسوگرد با $L/D=40$ و نمونه های الیاف دار با اکسترودر دو مارپیچه نا همسوگرد با $L/D=40$ تولید گردیدند. برای بررسی خواص مکانیکی نمونه ها از دستگاه کشش ساخت شرکت صنایع و مطابق استاندارد ASTM D 256 استفاده گردید. برای بررسی مقاومت به ضربه نمونه ها از دستگاه ضربه آیزود ساخت شرکت صنایع و مطابق استاندارد ASTM D 638 استفاده گردید. تمام مواد پلیمری مورد استفاده، پیش از تولید به مدت یک ساعت در دمای $100^{\circ}C$ خشک گردیدند. سپس به همراه دیگر مواد تغذیه گشتند.

در مرحله اول این پروژه، ابتدا با کمک دستگاه اکسترودر آزمایشگاهی نمونه هایی از آلیاژ پلی اتیلن ترفتالات و پلی آمید آسیابی با دو بهبود دهنده مختلف و بدون آن دو تولید شد. در تمامی نمونه های تولیدی این مرحله پلی اتیلن ترفتالات به میزان ۲۰ درصد پلی آمید ۶۶ مورد استفاده قرار گرفت. چیدمان دمایی پیچ در تمامی مراحل یکسان و در بازه ی $260-275$ درجه سانتیگراد بوده است. ترکیب مواد در جدول ۱ قابل مشاهده است. در این مرحله برای بررسی نحوه تغییرات خواص مکانیکی، نمونه ای از پلی آمید پایه مورد استفاده به طور کاملاً خالص و بدون هرگونه افزودنی نیز تحت آزمون قرار گرفت (نمونه ۱-۰).

در مرحله ی دوم این پروژه، نمونه های الیافدار مطابق طریقه مرحله قبل و با چیدمان دمایی در بازه ی $260-275$ درجه سانتیگراد تولید گردیدند. ورود الیاف شیشه از محل مخصوص آن و ورود باقی مواد از تغذیه کننده اصلی ابتدای پیچ بوده است. پنج نمونه الیافدار در این مرحله تولید گردیدند. در این مرحله نیز مانند مرحله قبل، یک نمونه به عنوان مرجع مقایسه قرار گرفت (نمونه ۲-۰). این نمونه یک آمیزه ی پلی آمید ۶۶ نو، دارای ۳۰٪ الیاف شیشه و بهبود دهنده ضربه ADD 1 می باشد.



جدول ۱، نمونه های مرحله اول

ماده	نمونه	نمونه ۰-۱	نمونه ۱-۱	نمونه ۲-۱	نمونه ۳-۱
پلی اتیلن ترفتالات	۰	۲۲	۲۰	۲۰	۲۰
پلی آمید ۶،۶ آسیایی	۹۸	۷۶	۷۰	۷۰	۷۰
ADD 1	۰	۰	۸	۰	۰
ADD 2	۰	۰	۰	۰	۸
مستربریج مشکی	۲	۲	۲	۲	۲

اولین نمونه تولیدی در مرحله دوم بر پایه ی پلی آمید ۶۶ آسیایی بود. اما به دلیل فاصله ی خواص حاصله با نمونه مرجع ۰-۲ در نمونه های بعدی پایه پلی آمید انتخابی از آسیایی به نو تغییر یافت (نمونه ۲-۲). خواص حاصله در این مرحله مطلوب نبوده و به همین دلیل نمونه ۲-۳ با کاهش پلی اتیلن ترفتالات و نمونه ۲-۴ با تغییر بهبود دهنده ضربه به ADD 1 تولید گردیدند. آخرین نمونه نیز بدون استفاده از هرگونه بهبود دهنده ضربه تولید گردید. جزییات ترکیب درصد مواد در مرحله دوم در جدول ۲ قابل مشاهده است.

جدول ۲، نمونه های مرحله دوم

ماده	نمونه	نمونه ۰-۲	نمونه ۱-۲	نمونه ۲-۲	نمونه ۳-۲	نمونه ۴-۲	نمونه ۵-۲
پلی اتیلن ترفتالات	۰	۱۲	۱۲	۱۲	۷	۱۲	۱۲
پلی آمید ۶،۶ آسیایی	۰	۴۸	۰	۰	۰	۰	۰
پلی آمید ۶،۶ نو	۶۰	۰	۴۸	۴۸	۵۳	۴۸	۵۶
الیاف شیشه	۳۰	۳۰	۳۰	۳۰	۳۰	۳۰	۳۰
ADD 1	۸	۰	۰	۰	۰	۸	۰
ADD 2	۰	۸	۸	۸	۸	۰	۰
مستربریج مشکی	۲	۲	۲	۲	۲	۲	۲

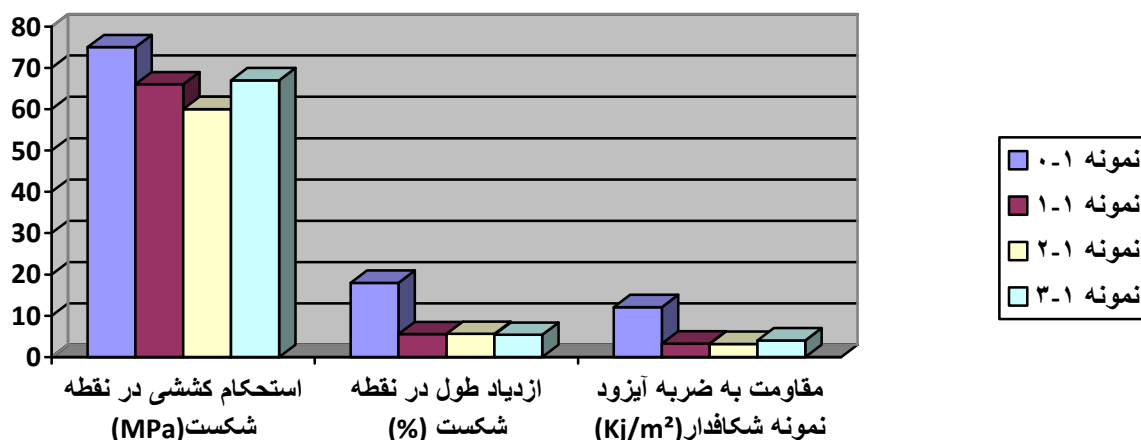
بحث و بررسی نتایج

نتیجه آزمون کشش و آزمون مقاومت به ضربه نمونه های مرحله اول و دوم به ترتیب در جدول ۳ و جدول ۴ قابل مشاهده است. این نتایج به عنوان دورنمایی از آنچه در سطح مشترک فاز ها میگذرد، مورد بررسی قرار گرفته اند.

جدول ۳، نتایج آزمون کشش و مقاومت به ضربه در مرحله اول

عنوان نمونه	استحکام کششی در نقطه شکست (MPa)	از دیاد طول در نقطه شکست (%)	مقاومت به ضربه آیزود نمونه شکافدار (Kj/m ²)
نمونه مرجع ۰-۱	۷۵	۱۸	۱۲،۱
نمونه ۱-۱	۶۶	۵،۵۵	۳،۲۵
نمونه ۲-۱	۶۰	۵،۶۳	۳،۲
نمونه ۳-۱	۶۷	۵،۴	۴،۰۶

در مرحله اول به بررسی میزان اثر گذاری دو نوع بهبود دهنده مختلف در نمونه های بدون الیاف پرداخته شده است. نمونه ۱-۱ در مقایسه با نمونه ۰-۱، آشکارا افت در خواص کششی و به ویژه در مقاومت به ضربه را نشان می دهد. این افت را می توان به ناسازگاری دو فاز در حالت جامد و برهم کنش ضعیف سطح مشترک آن دو نسبت داد. دو نمونه ی ۲-۱ و ۳-۱ با هدف بررسی اثر دو



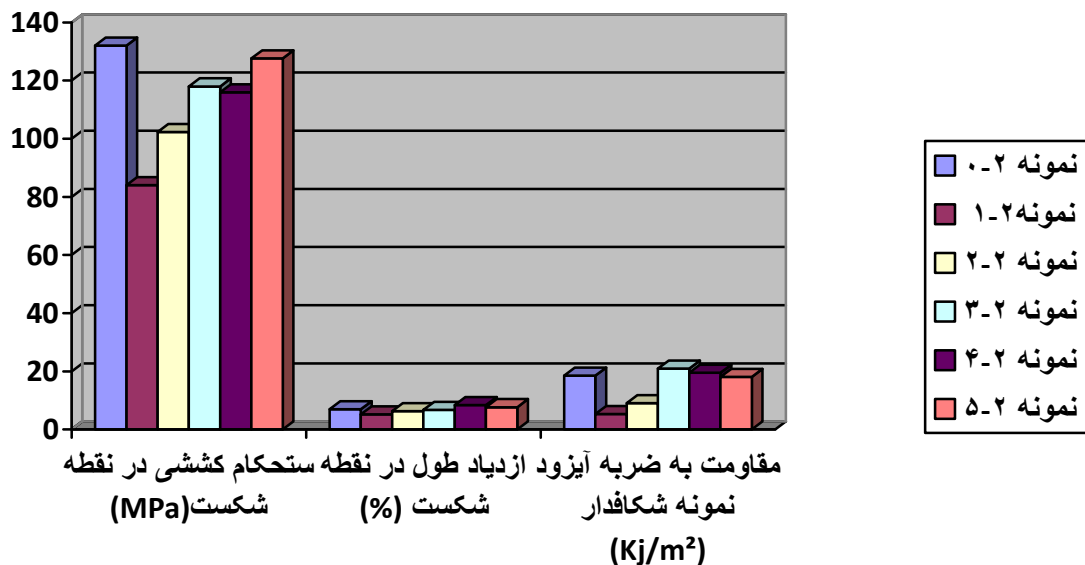
شکل ۱. نتایج مرحله اول

بهبود دهنده ADD 1 و ADD 2 بر بهبود برهم کنش های بین فازی و در نتیجه بهبود خواص مکانیکی تولید گردیدند. نتایج حاصل از آزمون این دو نمونه تقریباً هیچ گونه بهبودی را در استحکام کششی، ازدیاد طول و مقاومت به ضربه در اثر استفاده از دو بهبود دهنده ADD 1 و ADD 2 نمودار نکردند. این مسئله می تواند بدان معنا باشد که بهبود دهنده های مورد استفاده بر این برهم کنش های سطحی اثربخش نبوده است. به عبارتی بهبود دهنده های مورد استفاده قادر بر ایجاد پیوند بین فاز قطبی پلی آمید و فاز تقریباً ناقطبی پلی اتیلن ترفتالات نبوده است؛ هرچند توقع می رفت ADD 1 که دارای گروه استری و گروه مالئیکه به طور همزمان است بتواند خواص سطح مشترک را بهبود بخشد. چنین به نظر می رسد که بهبود دهنده ی ضربه پیش از آن که بتواند در سطح مشترک فازها فعالیت کند، به طور کامل وارد یکی از این فاز ها گردیده و به همین دلیل اثربخش نبوده است.

جدول ۴. نتایج آزمون کشش و مقاومت به ضربه در مرحله دوم

عنوان نمونه	استحکام کششی در نقطه شکست (MPa)	ازدیاد طول در نقطه شکست (%)	مقاومت به ضربه آیزود نمونه شکافدار (Kj/m ²)
نمونه ۰-۲	۱۳۲	۷	۱۸,۵
نمونه ۱-۲	۸۴	۵,۲	۵,۳۴
نمونه ۲-۲	۱۰۲,۳	۶,۳	۹,۱
نمونه ۳-۲	۱۱۸	۶,۸	۲۱
نمونه ۴-۲	۱۱۶	۸,۴	۱۹,۵
نمونه ۵-۲	۱۲۷,۶	۷,۷	۱۸,۱

در مرحله دوم، الیاف شیشه به مجموعه مواد افزوده گردید. هدف این مرحله رسیدن به خواص نمونه ی ۰-۲ بوده است. اولین نمونه مرحله دوم، نمونه ۱-۲، فرمولاسیونی مشابه نمونه ۳-۱ دارد با این تفاوت که بدان ۳۰٪ الیاف شیشه افزوده گردیده است. بررسی نتایج حاصله از آزمون این نمونه نشان می دهد که حتی افزودن الیاف شیشه به نمونه های مرحله اول موجب بهبود مطلوب در خواص مکانیکی و مقاومت به ضربه نمونه ها نمی گردد به همین جهت در نمونه ۲-۲ پلی آمید پایه مورد استفاده تغییر داده شد. این تغییر از پلی آمید آسیاب شده به پلی آمید نو تا حد مناسب استحکام کششی را افزایش داد اما با این همه، نتایج آزمون ها با مقادیر حاصله نمونه ۰-۲ (پلی آمید ۶۶ با ۳۰٪ الیاف) همچنان فاصله دارند. بالاترین مقاومت به ضربه در نمونه ۳-۲ مشاهده می شود. در این نمونه مقدار پلی اتیلن ترفتالات ۵٪ کاهش داده شده است. این کاهش موجب بهبود استحکام کششی و مقاومت به ضربه تا حد مناسبی



شکل ۲، نتایج مرحله دوم

گردیده است. ریشه این مسئله را می توان بدین گونه توضیح داد که مقدار پلی اتیلن ترفتالات به قدری اندک بوده است که به شکل قطره های ریزی در بستر پلی آمید تبدیل و اثراتش بر خواص نهایی ناچیز گردیده است. نمونه ۴-۲ با تغییر نوع بهبود دهنده از ADD 1 به ADD 2 و بازگشت مقدار پلی اتیلن ترفتالات به مقدار سابق خود تولید گردید. مقایسه خواص مکانیکی این نمونه با نمونه ۲-۲ (بهبود دهنده: ADD 2) می تواند بیانگر این موضوع باشد که عامل اصلی بالا نبودن خواص در نمونه ۲-۲ وجود پلی اتیلن ترفتالات نبوده است بلکه در واقع خیس نشدن مناسب الیاف شیشه در پلیمر و نبود چسبندگی کافی بین الیاف شیشه و بستر پلیمری منجر به این قضیه بوده است. با در نظر گرفتن این نکته، نمونه ۵-۲ بدون هرگونه بهبود دهنده تولید گردید. این نمونه همچنان استحکام کششی مناسب و حتی بالاتر از نمونه ۴-۲ را از خود نشان داده اما مقاومت به ضربه آن تا حدودی کاهش یافته است که البته به طور طبیعی چنین مساله ای قابل پیش بینی بود. زیرا نحوه عملکرد بسیاری از بهبوددهنده ها بدین گونه است که خواص ضربه را بهبود و استحکام کششی را اندکی کاهش می دهند. نمونه ۱-۲ و ۲-۲ دارای بیشترین فاصله تا نمونه مرجع اند. نمونه ۳-۲ و ۴-۲ به جهت خواص تقریباً در یک سطح قرار دارند و نمونه ۵-۲ با اختلاف ۵ MPa نسبت به نمونه ۰-۲ دارای نزدیک ترین استحکام کششی به نمونه ۰-۲ است.

نتیجه گیری

موفقیت در به دست آوردن خواص مد نظر مواد این چینی وابسته به جنبه های مختلف ریخت شناسانه شامل ریخت شناسی آمیزه، اندازه های الیاف شیشه و نحوه توزیع آن در آمیزه پلیمری، میزان چسبندگی بین الیاف شیشه و بستر پلیمری و دیگر موارد می باشد (نوولو و دیگران، ۲۰۱۴). بررسی خواص مکانیکی و مقاومت به ضربه نمونه ۵-۲ نشانگر آن است که استفاده از پلی اتیلن ترفتالات به مقدار بیست درصد پلی آمید موجود در فرمولاسیون، در مقایسه با نمونه الیاف داری که در آن پلی اتیلن ترفتالات استفاده نشده، نمونه ۰-۲، نتایج قابل قبول حاصل می دارد. بررسی ها در هر دو مرحله حاکی از آن است که بهبود دهنده های ضربه پلی پروپیلن و پلی آمید مورد استفاده بر بهبود خواص مکانیکی اثر گذار نبوده اند.



مراجع

1. A. Siegmann, (1979), **Crystalline/Crystalline Polymer Blends: Some Structure-Property Relationships**, Journal of Applied Polymer Science, 24, John Wiley & Sons, Inc.
2. M. R. Kamal and M. A. Sahto and L. A. Utracki, (1982), **Some Solid-State Properties of Blends of Polyethylene Terephthalate and Polyamide-6,6**, Polymer Engineering & Science, 17, John Wiley & Sons, Inc.
3. M. R. Kamal and M. A. Sahto and L. A. Utracki, (1983), **Mechanical Properties of Injection Molded Blends of Poly(Ethylene-Terephthalate) and Poly(Amide-6,6)**, Polymer Engineering & Science, 11, John Wiley & Sons, Inc.
4. L. Z. Pillon and J. Lara, (1987), **On the Crystallinity and Some Structure/ Property Relationships of Poly(Ethylene Terephthalate)- Poly(Amide-6,6) Blends**, Polymer Engineering & Science, 13, John Wiley & Sons, Inc.
5. M. V. Novelloa, L. G. Carreira, L. B. Canto, (2014), **Post-consumer Polyethylene Terephthalate and Polyamide 66 Blends and Corresponding Short Glass Fiber Reinforced Composites**, Materials Research, 5, Materials Research Express.