



مطالعه تجربی جذب آب و خواص سایشی نانو کامپوزیت های PA6/CaCO3

علی نوزاد بناب¹، رسول محسنزاده²، سید محمد رضا سید نورانی^{3*}

1- دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی مکانیک، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز

2- کارشناسی ارشد، مهندسی مکانیک، دانشگاه تبریز، تبریز

3- استادیار، مهندسی مکاترونیک، دانشگاه تبریز، تبریز

* تبریز، صندوق پستی 5166616471، smrs.noorani@tabrizu.ac.ir

چکیده

اطلاعات مقاله

مقاله پژوهشی کامل

دریافت: 10 آذر 1393

پذیرش: 10 اسفند 1393

ارائه در سایت: 15 فروردین 1394

کلید واژگان:

نانو کامپوزیت

پلی آمید 6

نانو ذرات کربنات کلسیم

جذب آب

خواص سایشی

در این مقاله، تأثیر نانو ذرات کربنات کلسیم بر جذب آب و خواص سایشی پلی آمید مورد مطالعه قرار می گیرد. بدین منظور ابتدا نانو کامپوزیت هایی بر پایه ی پلی آمید 6، حاوی نانو ذرات کربنات کلسیم (1 تا 5 قسمت وزنی) و PA-g-MAH بعنوان سازگارکننده (1 قسمت وزنی) به روش اکسترودر دو پیچه و قالب گیری تزریقی تولید می شوند. آزمون سایش برای هر یک از نمونه ها تحت شرایط یکسان انجام می گیرد. سپس شکل شناسی نمونه ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی می شود. حضور نانو ذرات کربنات کلسیم، همراه با سازگارکننده، منجر به افزایش مقاومت سایش نمونه ها و کاهش جذب آب آن ها می گردد. نتایج آزمایش ها نشان می دهد که کمترین مقدار سایش در نمونه ی کامپوزیت حاوی 1 قسمت وزنی نانو ذرات کربنات کلسیم همراه با سازگارکننده رخ می دهد، و مقدار سایش این نمونه حدود 4 برابر کمتر از نمونه ی پلی آمیدی خالص می باشد. علاوه بر این حضور نانو ذرات کربنات کلسیم همراه با سازگارکننده، منجر به کاهش حدود 32 درصدی میزان جذب آب در نانو کامپوزیت نسبت به پلی آمید خالص می گردد. همچنین تأثیر سازگارکننده در پخش یکنواخت نانو ذرات در زمینه ی پلیمری و نتیجه ی آن بر روی خواص سایشی حائز اهمیت می باشد.

Experimental Study on the Water Absorption and Tribological Properties of PA6/CaCO3 Nanocomposites

Ali Nozad Bonab¹, Rasool Mohsenzadeh², Mohammad-Reza Sayyed Noorani^{2*}

1- Department of Mechanical Engineering, Islamic Azad University, Tabriz, Iran

2- Department of Mechanical Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran

3- Department of Mechatronics, School of Engineering Emerging Technologies, University of Tabriz, Tabriz, Iran

*P.O.B. 5166616471, Tabriz, Iran, smrs.noorani@tabrizu.ac.ir

ARTICLE INFORMATION

Original Research Paper
Received 01 December 2014
Accepted 01 March 2015
Available Online 04 April 2015

Keywords:

Nanocomposite
PA6
Nano-CaCO3 Particles
Water Absorption
Tribological Properties

ABSTRACT

In this paper, the effect of nano-CaCO3 on water absorption and tribological properties of polyamide-6 is investigated. To this end, nanocomposites based on polyamide-6 blend, containing 1 to 5 phr of nano-CaCO3, and 1 phr of maleated polyamide (PA-g-MAH) as compatibilizer are prepared via melt compounding followed by injection molding. The wear testing of each of the prototypes is carried out under identical conditions. Then, the morphology is studied using scanning electron microscopy. The addition of nano-CaCO3 particles with compatibilizer increases the wear resistance and reduces the water absorption. The results of experiments indicate that minimum wear rate is achieved by adding 1 phr of nano-CaCO3 with compatibilizer which is nearly 4 times less than pure PA6. Furthermore, the presence of nano-CaCO3 together with PA-g-MAH lowers the amount of water absorption to 32% wt in comparison to pure PA6. In addition, it also emerged that effect of compatibilizer is prominent on uniform distribution of the nano-CaCO3 particles among polyamide matrix, which leads to the tribological properties of the nanocomposite prototypes in the wear test being improved.

1- مقدمه

حداکثر خود خواهد رسید. انواع مختلفی از پرکننده ها با ابعاد نانو به کار گرفته شده اند که از میان آن ها می توان به نانو الیاف ها مانند نانو لوله های کربنی، سیلیکات های لایه ای مانند خاک رس و نانو ذرات همسانگرد از قبیل سیلیکا یا کربنات کلسیم اشاره کرد [1،2]. افزودن نانو ذرات پرکننده در پلیمرهای نیمه بلوری سبب افزایش جوامه های بلوری در هنگام انجماد شده، و از این رو علاوه بر کوچک تر شدن اندازه ی دانه های بلوری، موجب افزایش درجه ی ساختار بلوری و بهبود یکنواختی در زمینه ی پلیمری می شود [3،4].

در سال های اخیر، نانو کامپوزیت های پلیمری، به دلیل برخورداری از خواص بهبود یافته ی خود نسبت به پلیمرهای خالص، مورد توجه بسیاری از پژوهشگران و صنعتگران قرار گرفته اند. با افزودن مقادیر کمی از پرکننده های معدنی در مقیاس نانومتری به جای ذرات میکرونی و بزرگتر، می توان خواص سایشی، حرارتی و مکانیکی پلیمرها را بهبود بخشید. به ویژه هنگامی که ذرات بطور یکنواخت در بستر پلیمری پراکنده شوند، بهبود یافتگی خواص به

اصلاح کننده‌ی مقاومت ضربه‌ای در نانو کامپوزیت‌های پلیمری عمل کنند [18,19]. از مزایای دیگر استفاده از نانو ذرات کربنات کلسیم در زمینه‌ی پلیمری می‌توان به مواردی چون روانکاری و بهبود خواص سایشی [20-22]، پخش انرژی ضربه [23] و خاصیت جوانه‌زنی [24,25] اشاره نمود. این‌ها مواردی هستند که به طور مستقیم بر دوام مواد پلیمری اثر می‌گذارند.

در پژوهش حاضر به علت برخورداری پلی آمید 6 از خواص مکانیکی، حرارتی و شیمیایی مناسب، این پلی آمید به عنوان «مورد مطالعاتی» انتخاب می‌شود. از نانو ذرات کربنات کلسیم نیز با هدف افزایش دادن مقاومت سایشی و تحصیل اثر روانکاری، و به علاوه افزایش دادن مقاومت ضربه‌ای که در اثر حفره‌سازی و جوانه‌زنی ایجاد می‌شود، استفاده می‌گردد [20-25]. بدین ترتیب، ابتدا آمیخته‌های نمونه‌ی مختلفی به روش ذوبی آماده شده و سپس تأثیر نانو ذرات کربنات کلسیم بر جذب آب و مقاومت سایشی هر یک از آن‌ها، به‌طور تجربی مورد مطالعه قرار می‌گیرد.

2- مواد و روش‌ها

2-1- مواد

پلی آمید 6 با نام تجاری آکولن¹ F223-D محصول شرکت DSM، ماده‌ی زمینه‌ی پلیمری را شکل می‌دهد. نانو ذرات کربنات کلسیم پوشش داده شده با اسید استایریک، محصول شرکت سولوی² فرانس به نام تجاری SOCAL312، در نقش ذرات نانو برای افزودن به زمینه‌ی پلیمری می‌باشد. همچنین از سازگارکننده‌ی پلی آمیدی پیوند خورده با مالئیک آنیدرید³ با نام تجاری PA-G110، همراه با 0/8 – 1/3 درصد مالئیک آنیدرید، محصول شرکت کیمیا جاوید سپاهان استفاده شد. سایر مشخصات فیزیکی – مکانیکی مواد اولیه در جدول 1 ذکر شده است.

2-2- قالب‌گیری نمونه‌ها

مواد اولیه شامل پلی آمید، نانو ذرات و سازگارکننده پس از رطوبت‌گیری (به مدت 8 ساعت و در دمای 80°C)، ابتدا به صورت مکانیکی و پس از آن به روش ذوبی و با استفاده از اکسترودر دو پیچی ZSK-25، ساخت شرکت کوپرن آلمان با قطر پیچ 25mm و نسبت طول به قطر 40، مخلوط شده و رشته‌های خروجی از اکسترودر توسط دستگاه آسیاب به گرانول تبدیل شدند. سرعت دورانی مارپیچ‌های اکسترودر معادل 250rpm و دمای گرم‌کن‌ها از محل تغذیه تا قالب اکسترودر به ترتیب روی مقادیر 220، 240، 260، 270، و در آخر 280 درجه‌ی سیلیسیوس تنظیم گردید. شایان ذکر است که این ایستگاه‌های دمایی با توجه به دمای ذوب پلی آمید تنظیم شده‌اند. همچنین، نمونه‌های آزمون سایش به روش قالب‌گیری تزریقی با دمای مذاب 220°C و دمای قالب 60°C تولید شدند. در اینجا نیز قبل از قالب‌گیری نمونه‌ها، آمیخته‌ها به مدت 6 ساعت و در دمای 80°C رطوبت‌گیری شدند.

جدول 2 فهرستی از نمونه‌های تهیه شده را، بر اساس نسبت وزنی حضور مواد مختلف در آمیزه‌ها، به همراه علائم اختصاری هر نمونه ارائه می‌دهد.

2-3- میکروسکوپ الکترونی روبشی

میکروسکوپ الکترونی روبشی با نام تجاری VEGA/TESCAN ساخت کشور چک و ولتاژ کاری 70kv برای بررسی ریز ساختار نانو کامپوزیت‌ها، نحوه پراکندگی نانو ذرات در زمینه و اندازه‌گیری ابعاد نانو ذرات مورد استفاده قرار

پلی آمید در ردیف پلیمرهای مهندسی قرار داشته و به‌طور نسبی در مقایسه با سایر پلیمرهای گرمانرم از مقاومت مکانیکی، حرارتی، سایشی و خواص عمومی مناسب‌تری برخوردار است [5]. با این حال، جذب رطوبت زیاد یکی از عمده معایب پلی آمید می‌باشد. جذب رطوبت، شرایط ابعادی و خواص مکانیکی محصولات قالب‌گیری شده‌ی پلی آمیدی را تحت تأثیر قرار می‌دهد. رطوبت جذب شده می‌تواند باعث کاهش مدول و استحکام کششی شود [6]. چن و وانگ، جذب آب پلی آمید را با افزودن الیاف شیشه کاهش دادند [7]. ولی افزودن الیاف شیشه باعث کاهش سیالیت می‌شود و این مسئله، قالب‌گیری قطعات با مقاطع نازک را با مشکل مواجه می‌سازد [8]. افزون بر این، خاصیت سایشی الیاف شیشه باعث افزایش قابل ملاحظه‌ی استهلاک تجهیزات قالب‌گیری می‌شود [9].

برخی دیگر از پژوهشگران، خواص سایشی و مکانیکی نانو کامپوزیت‌های پلی آمیدی را مورد بررسی قرار دادند. سریناس و نانامورتی نشان دادند، افزودن نانو ذرات خاک رس سبب بهبود خواص کششی و سایشی پلی آمید می‌شود [10]. آن‌ها در پژوهشی دیگر با افزودن نانو ذرات رس به پلی آمید 6، خواص سایشی آن را در دو حالت خشک و مرطوب به روش آزمایش پین روی دیسک بررسی کردند. آن‌ها دریافتند افزودن نانو ذرات مقاومت سایشی پلی آمید را بهبود می‌بخشد در حالی که رطوبت جذب شده در آن منجر به کاهش مقاومت سایشی می‌شود. از سوی دیگر افزودن نانو ذرات خاک رس با سازگارکننده و بدون آن سبب کاهش شدید مقدار ازدیاد طول تا پارگی و نیز شاخص جریان مذاب گردیده بود [11]. مود و همکارانش نشان دادند که وجود نانو ذرات خاک رس در زمینه‌ی پلی پروپیلن - پلی آمید 6 منجر به افت قابل ملاحظه‌ی مقاومت ضربه‌ای می‌شود. لایه‌های سیلیکاتی خاک رس سبب کاهش تحرک زنجیرهای پلیمر و ایجاد محدودیت در قابلیت تطبیق آن‌ها حین تغییر شکل می‌شدند که این امر به ترد شدن ماده می‌انجامید. تمرکز تنش در محل استقرار لایه‌های سیلیکاتی در پلیمر زمینه می‌توانست عامل ترک‌زایی گردد. علاوه بر این، ساختار ناهمسانگرد نانو ذرات رس باعث ناهمسانگردی در خواص مکانیکی و جمع شدگی پلیمر زمینه می‌شد [12].

پژوهشگران دیگری نیز با توجه به شکل کروی نانو ذرات کربنات کلسیم، اثر این نانو ذرات را بر مقاومت سایشی و ضربه‌ای نانو کامپوزیت‌های پلیمری مورد آزمایش قرار داده‌اند. بکارگیری نانو ذراتی با ساختاری همسانگرد، مثل کربنات کلسیم که دارای ساختاری شبه کروی است، احتمالاً می‌تواند باعث بهبود مقاومت زمینه‌ی پلی آمیدی شود. ژانگ و همکارانش از نانو ذرات کربنات کلسیم جهت افزایش مقاومت سایشی پلیمر پلی - آلفا - آلفین استفاده کردند. آن‌ها نشان دادند نمونه‌های نانو کامپوزیتی از مقاومت سایشی بیشتر و ضریب اصطکاک پایین‌تری نسبت به نمونه‌های خالص برخوردار هستند. بهبود مقاومت سایشی به اثر روانکاری نانو ذرات کربنات کلسیم نسبت داده شده است [13]. قاسمی و همکارانش نیز با افزودن نانو ذرات کربنات کلسیم در زمینه‌ی پلی پروپیلن، موفق به افزایش استحکام ضربه و مدول یانگ پلی پروپیلن شدند [14]. قاسمی و همکارانش در پژوهشی دیگر، اثر نانو ذرات کربنات کلسیم بر خواص دینامیکی مکانیکی پلی پروپیلن را بررسی کردند. آن‌ها دریافتند با افزایش نانو ذرات کربنات کلسیم، می‌توان خواص میرایی نمونه‌ها را بهبود بخشید [15]. همچنین شلش نژاد و همکارانش، با افزودن نانو ذرات کربنات کلسیم به نانو کامپوزیت پلی پروپیلن - الیاف چوب، موفق به کاهش جذب آب شدند [16].

ذرات معدنی کربنات کلسیم در ابعاد میکرونی، اثری جزئی بر مقاومت ضربه‌ای دارند [17]. در حالی که نانو ذرات کربنات کلسیم می‌توانند به عنوان

1- Akulon
2- SOLVAY
3- PA-g-MAH

گرفت. پیش از قرار دادن نمونه‌ها در میکروسکوپ، اولاً هر کدام در نیتروژن مایع شکسته شدند، و ثانیاً جهت اجتناب از تجمع الکترونی و همچنین افزایش هدایت الکترونی به منظور جلوگیری از پالس‌های زائد، سطح شکست نمونه‌ها توسط طلا روکش‌دهی شدند.

4-2- آزمون جذب رطوبت

آزمون جذب رطوبت تحت استاندارد ASTM D570 انجام شد. مدت زمان پیشنهاد شده در استاندارد مذکور برای انجام آزمون جذب رطوبت 24 ساعت ذکر شده است. ولی طی آزمایش مشاهده شد که در این مدت زمان نمونه‌ها جذب آب زیادی انجام می‌دهند. به همین سبب آزمایش مذکور تا زمان ثبات میزان جذب آب ادامه داده شد. از این رو علاوه بر بازه‌ی زمانی 24 ساعت، میزان جذب آب نمونه‌ها در فواصل زمانی 3، 5 و 7 روز نیز اندازه‌گیری شد. نتایج نشان دادند که میزان آب جذب شده بین روزهای پنجم تا هفتم ناچیز بوده است. لذا در بخش 3، نتایج آزمون جذب رطوبت در دوره‌ی‌های 1 روزه (جهت عمل به استاندارد) و 7 روزه (که بیشترین مقدار جذب آب تا رسیدن به حد ثبات بوده است)، برای هر یک از نمونه‌ها گزارش داده می‌شود. همچنین جهت افزایش سطح تماس نمونه‌ها با آب، آن‌ها به شکل افقی و روی تکیه‌گاه‌های سیمی در داخل حمام آب قرار داده شدند. میزان جذب رطوبت با اندازه‌گیری وزن نمونه‌ها قبل و بعد از قرارگیری در حمام آب معین شد. شایان ذکر است که در طول انجام آزمایش‌ها، حمام آب در دمای $23 \pm 2^\circ \text{C}$ (در تعادل دمایی با محیط) قرار داشته است.

5-2- آزمون سایش

خواص سایشی نمونه‌های پلی آمیدی و نانو کامپوزیتی، با استفاده از دستگاه

جدول 1 مشخصات فیزیکی - مکانیکی مواد اولیه

پلی آمید 6	نانو ذرات کربنات کلسیم	سازگارکننده
چگالی	چگالی	دمای ذوب
1/13 g/cm ³	1/71 g/cm ³	205 °C
دمای ذوب	لزوجت	دمای بلوری شدن
220 °C	90 - 250 Pa.s	186 °C
دمای انحراف حرارتی	سطح ویژه	دمای انحراف حرارتی
65 °C @ 1/8 MPa	24 - 16 m ² /g	87 °C @ 0/45 MPa
شاخص جریان مذاب	اندازه‌ی متوسط	شاخص جریان مذاب
13 g /10min	50 nm	90-70 g /10min
مقاومت و مدول کششی	-	-
90 MPa - 3/5 GPa	-	-

جدول 2 دسته‌بندی نمونه پین‌های آزمایش بر اساس تعداد واحد وزنی نانو ذرات

نام آمیخته	پلی آمید (%wt)	نانو ذرات (phr)	سازگارکننده (phr*)
PA6	100	0	0
PA6 /1C	100	1	0
PA6/1M/1C	100	1	1
PA6/1M/3C	100	3	1
PA6/1M/5C	100	5	1

* phr: part per hundred resin

3- نتایج و بحث

1-3- شکل‌شناسی

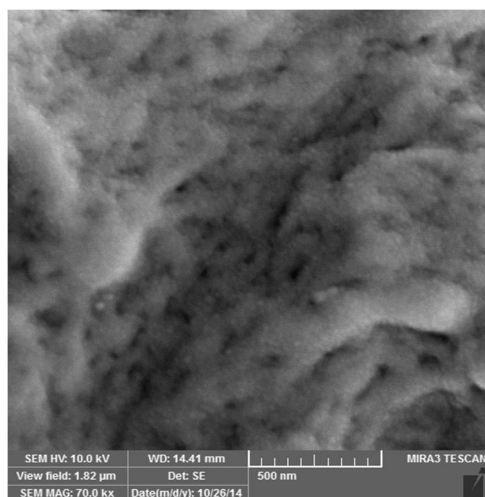
به منظور مشاهده‌ی تأثیر افزودن سازگارکننده بر یکنواختی آمیخته‌های نانو کامپوزیتی، و نیز بررسی وجود و نحوه‌ی پراکندگی نانو کربنات کلسیم در زمینه‌ی پلیمر، تصاویر SEM از مقاطع شکست نمونه‌های آزمون سایش تهیه شده است. شکل 1 مقایسه‌ای بین آمیخته‌های حاوی 1 قسمت وزنی نانو ذرات کربنات کلسیم بدون سازگارکننده (الف)، و نیز آمیخته‌های حاوی سازگارکننده با نسبت‌های وزنی 1، 3، و 5 قسمت وزنی نانو ذرات، به ترتیب شکل‌های (ب)، (ج)، و (د)، را نشان می‌دهد.

چنان‌که از تصاویر برمی‌آید، اضافه نمودن سازگارکننده توانسته است امکان پخش نانو کربنات کلسیم در زمینه‌ی پلیمری را بهبود بخشد و ساختار همگنی به وجود آورد. به علاوه نمونه‌ی حاوی 5 قسمت وزنی نانو ذرات کربنات کلسیم، اثراتی از پدیده‌ی کلوخه‌ای شدن را نشان می‌دهد. وجود سازگارکننده و روکش اسید استایریک بر سطح نانو ذرات، به طور چشم‌گیری انرژی آزاد سطح پرکننده و در نتیجه برهم‌کنش ذره-ذره را کاهش می‌دهد، که این امر منجر به پراکندگی بهتر نانو ذرات در زمینه و کاهش کلوخه شدن آن‌ها می‌گردد [28-26]. هر چند روکش‌دهی سطح، انرژی سطحی را به میزان قابل توجهی کاهش می‌دهد اما به دلیل کوچکی ذرات و بزرگی سطح ویژه و در نتیجه بالا بودن تراز انرژی آزاد سطح، باز هم احتمال به هم چسبیدن ذرات و کلوخه شدن در درصد‌های بیشتر پرکننده وجود دارد [29-31]. از این رو در نمونه‌ی حاوی 5 قسمت وزنی نانو ذرات کربنات کلسیم، پراکندگی ذرات کمی کاهش یافته و اندکی کلوخه شدن مشاهده می‌شود.

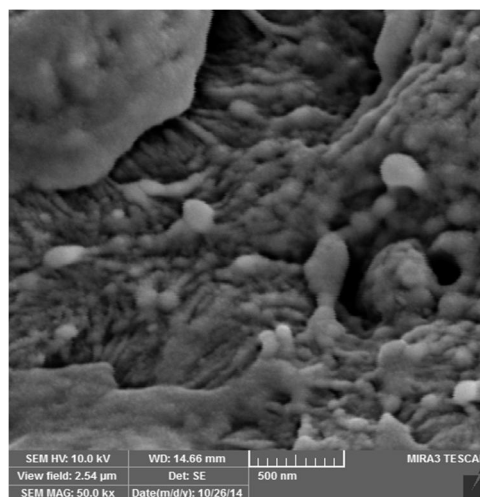
2-3- جذب آب

مطابق شکل 2، حضور نانو ذرات کربنات کلسیم و سازگارکننده سبب کاهش نسبی جذب آب گردیده است، به طوری که این کاهش جذب آب در مدت 1 هفته قابل ملاحظه می‌باشد. افزودن سازگارکننده مورد استفاده باعث کاهش جذب آب 6 درصدی نسبت به نمونه‌ی بدون سازگارکننده شده است. افزایش چسبندگی بین دو فاز نانو ذرات و زمینه‌ی پلیمری و از بین رفتن فضاهای خالی در مرز بین این دو فاز، جذب آب از طریق خاصیت موئینگی را کاهش می‌دهد. افزودن 5% نانو ذرات کربنات کلسیم به پلی آمید، منجر به کاهش جذب آب تا میزان 32% نسبت به پلی آمید خالص می‌شود.

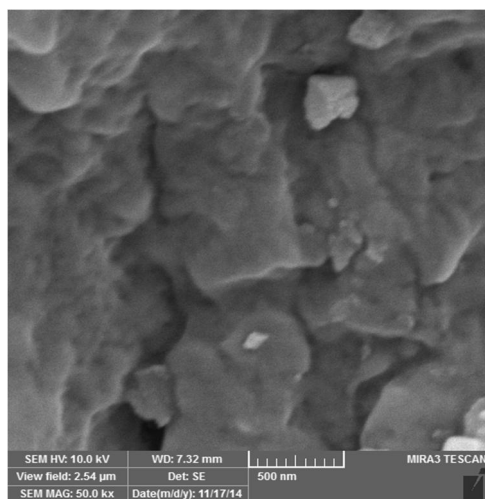
دلیل کاهش جذب آب را می‌توان به افزایش جوانه‌زنی و تغییر ساختار زمینه‌ی پلیمری در اثر حضور نانو ذرات کربنات کلسیم نسبت داد [6]. بنابراین با کاهش درجه ساختار آمورف، میزان جذب آب در پلیمر زمینه نیز کاهش یافته است.



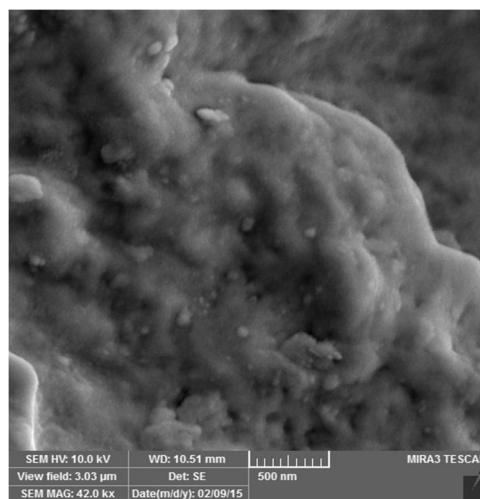
ب



الف



د



ج

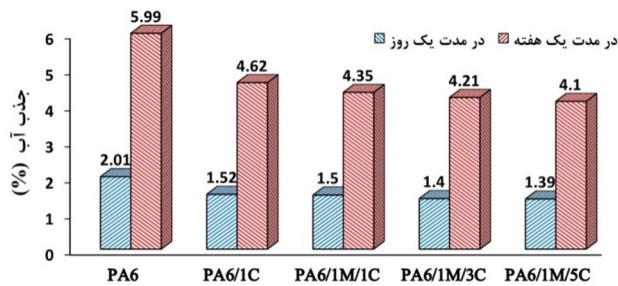
شکل 1 تصاویر میکروسکوپ الکترونی به ترتیب برای نمونه‌های نانو کامپوزیت: الف) PA6/1C، ب) PA6/1M/1C، ج) PA6/1M/3C، د) PA6/1M/5C

3-3- سایش

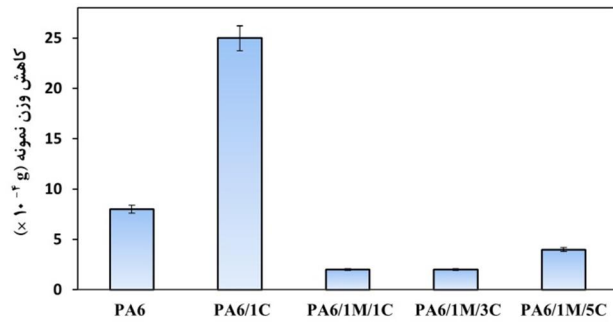
علاوه بر این، نانو ذرات کربنات کلسیم در پلیمر زمینه موجب افزایش جوانه‌زنی شده و می‌توانند منجر به افزایش درجه‌ی بلورینگی شوند [24,25]. افزایش جوانه‌زنی و درجه‌ی بلورینگی می‌تواند افزایش مقاومت سایشی پلیمر زمینه را سبب شود. با افزایش مقدار نانو ذرات کربنات کلسیم، به تراکم ذرات افزوده می‌شود و از این رو احتمال تشکیل کلوخه‌هایی در زمینه‌ی پلیمری به وجود می‌آید. آنگاه این ذرات کلوخه‌ای به عنوان عامل ساینده عمل می‌کنند و منجر به تشدید سایش می‌شوند [10,11].

مقادیر ضریب اصطکاک به دست آمده از آزمون سایش، برای نمونه‌های پلی آمیدی خالص و نانو کامپوزیت‌های آن تحت بار 60N، در شکل 4 نشان داده شده است. نانو کامپوزیت‌های پلی آمید همراه با سازگارکننده، ضریب اصطکاک کمتری نسبت به نمونه‌های پلی آمید خالص دارند. نانو ذرات کربنات کلسیم با تغییر در درجه‌ی بلورینگی پلیمر زمینه، منجر به کاهش ضریب اصطکاک می‌گردند. شایان ذکر است به این نکته اشاره کنیم که ضریب اصطکاک با افزایش درجه بلورینگی کاهش می‌یابد. علاوه بر این، نانو ذرات معدنی به علت آنکه ضریب اصطکاک پایین‌تری نسبت به پلیمر دارند، منجر به کاهش ضریب اصطکاک پلیمر زمینه می‌شوند [10].

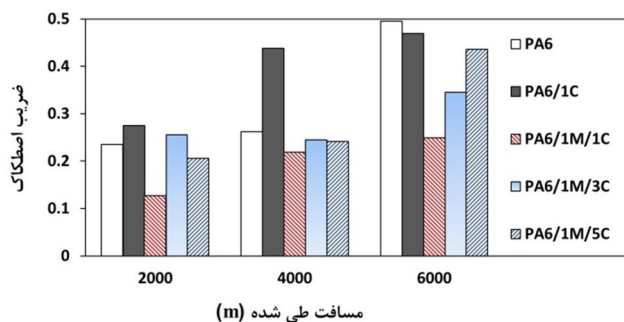
تأثیر نانو ذرات کربنات کلسیم در مقدار سایش نمونه‌های نانو کامپوزیت در مقایسه با نمونه‌ی پلی آمیدی خالص در شکل 3 نشان داده شده است. با توجه به نمودار سایش، نمونه‌ی نانو کامپوزیتی بدون سازگار کننده، به علت عدم پخش یکنواخت و چسبیدگی مناسب نانو ذرات کربنات کلسیم در پلیمر زمینه، رفتار سایشی ضعیفی از خود نشان داده است. بالعکس آن، نمونه‌های نانو کامپوزیتی با سازگارکننده، مقاومت بیشتری در مقابل سایش نسبت به نمونه‌ی پلی آمیدی خالص نشان می‌دهند. این رفتار را می‌توان به علت برهم‌کنش قوی نانو ذرات تقویت‌کننده و پلیمر زمینه دانست [10]. با توجه به پراکنده شدن نانو ذرات در پلیمر زمینه و بالا بودن سطح ویژه نانو ذرات کربنات کلسیم، برهم‌کنش این نانو ذرات و پلیمر زمینه بیشتر گشته، که این امر نیز منجر به تقویت خواص سایشی پلیمر زمینه شده است. افزون بر این نانو ذرات کربنات کلسیم، به دلیل برخورداری از شکل هندسی شبه کروی، می‌توانند نقش روانکار را ایفا کنند. به عبارت دیگر این نانو ذرات نقش غلتکی را دارند که هنگام بریده شدن رشته‌ای از پلیمر در مرز واسط بین زمینه‌ی پلیمری و دیسک ساینده، بین دو سطح سایش قرار می‌گیرند و از لغزش مستقیم آن‌ها بر هم جلوگیری می‌کنند [13].



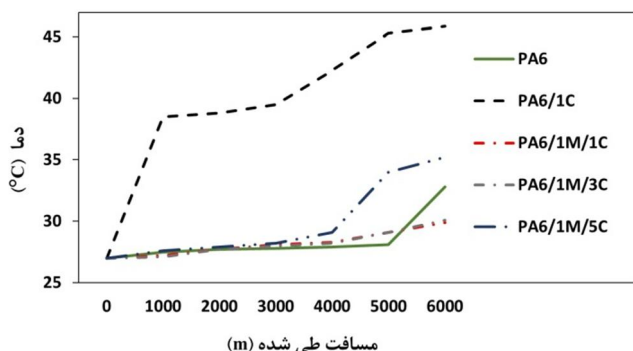
شکل 2 اثر افزودن سازگارکننده و نانو ذرات کربنات کلسیم بر مقدار جذب آب



شکل 3 مقایسه‌ی کاهش وزن نمونه‌ها در آزمایش سایش



شکل 4 مقایسه‌ی ضریب اصطکاک نمونه‌ها در آزمون سایش



شکل 5 مقایسه‌ی تغییرات دمای سطحی نمونه‌ها در آزمون سایش

- 2- افزودن نانو ذرات کربنات کلسیم سبب کاهش جذب آب 32 درصدی نسبت به پلی آمید خالص گردید.
- 3- افزودن نانو ذرات تا 1 قسمت وزنی منجر به کاهش ضریب اصطکاک، دمای سطح مالش نمونه و در نهایت کاهش مقدار سایش گردید.
- 4- عدم حضور سازگارکننده منجر به عدم پخش مناسب نانو ذرات و در نتیجه افزایش دمای سطح مالش، حتی نسبت به پلی آمید خالص، می‌شود.

شکل 5 تغییرات دمای نمونه‌ی استوانه‌ای را، حین آزمون سایش تحت نیروی اسمی 60N و سرعت 0.5 m/s، نشان می‌دهد. کمترین مقدار دمای سطحی نقطه به نقطه، در بین نمونه‌های نانو کامپوزیتی مربوط به نمونه‌ی حاوی 1 قسمت وزنی نانو ذرات کربنات کلسیم همراه با سازگارکننده است. علاوه بر این دمای سطحی نمونه‌ی مذکور نیز در مقایسه با نمونه‌ی پلی آمیدی خالص، حدوداً پس از 5000 متر سایش، مقدار کمتری داشته است. شایان ذکر است، نانو ذرات معدنی دارای هدایت گرمایی بالاتری در مقایسه با پلی آمید خالص بوده و به دلیل داشتن سطح ویژه بیشتر، برهم کنش سطحی زیادی با پلیمر زمینه دارند، که این امر می‌تواند منجر به افزایش هدایت گرمایی در نمونه شده و از انباشتگی حرارت در سطح آن ممانعت کند.

از سوی دیگر مشاهده می‌شود که با وجود حضور نانو ذرات در نمونه‌ی حاوی 1 قسمت وزنی نانو ذرات کربنات کلسیم بدون سازگارکننده، ولیکن دمای سطحی در مقایسه‌ی سایر نمونه‌ها و حتی نمونه‌ی پلی آمید خالص به شدت افزایش یافته است. این امر به دلیل پراکندگی نامناسب نانو ذرات در پلیمر زمینه می‌باشد، که به سبب عدم حضور سازگارکننده ایجاد شده است. بنابراین عدم توزیع یکنواخت نانو ذرات در حجم زمینه سبب نامناسب شدن هدایت گرمایی شده است. همچنین، دمای سطحی نمونه‌ی حاوی 5 قسمت وزنی نانو ذرات کربنات کلسیم به علت پدیده‌ی کلوخه‌ای شدن بیشتر از دمای سطحی نمونه‌ی پلی آمیدی خالص شده است.

تصویربرداری انجام گرفته به وسیله‌ی میکروسکوپ الکترونی از سطح سایش و تحلیل آن‌ها، اطلاعات مفیدی را در مورد سازکار سایش ارائه می‌دهد. در شکل 6 برخی از تصاویر مربوط به سطوح سایش نشان داده شده است. با توجه به آن‌ها، در سطح نمونه‌ی پلی آمید خالص (الف)، سایش شدید با عمق سایش زیاد که توسط دیسک ساینده ایجاد شده مشاهده می‌شود. علت این امر، نرم بودن سطح سایش نمونه‌های بدون نانو ذرات می‌باشد. در اثر اصطکاک مالشی دمای سطح نمونه‌ها افزایش یافته و به علت مقاومت پایین پلیمر زمینه در مقابل حرارت، پیوند بین زنجیره‌های پلیمری بیشتر شکسته می‌شود. بدین ترتیب زنجیره‌های پلیمری از زمینه کنده شده و مقدار سایش افزایش می‌یابد. در مقابل، کامپوزیت حاوی نانو ذرات همراه با سازگارکننده (ب)، در مقایسه با پلی آمید خالص مقاومت بیشتری در مقابل حرارت از خود نشان می‌دهد. اگر چه در این مورد نیز حرارت ناشی از اصطکاک مالشی ایجاد می‌شود، ولی از آنجا که اتصال نانو ذرات با زمینه قوی می‌باشد به راحتی کنده نمی‌شوند. نمونه‌های نانو کامپوزیتی بدون سازگارکننده (ج)، به علت عدم چسبندگی کافی نانو ذرات کربنات کلسیم با زمینه‌ی پلیمری، وضعیتی بدتر از پلی آمید خالص دارند. این نانو ذرات به دلیل کشش سطحی بالا و عدم چسبندگی و پخش‌شدگی مناسب در پلیمر زمینه، به هم می‌چسبند و کلوخه‌هایی تشکیل می‌دهند که این کلوخه‌ها خود منجر به شدت یافتن سایش می‌شود.

4- نتیجه‌گیری

تأثیر نانو ذرات کربنات کلسیم بر جذب آب و خواص سایشی پلی‌آمید 6، در نمونه‌های نانو کامپوزیتی با 1 (با حضور و بدون حضور سازگارکننده)، 3 و 5 (با حضور سازگارکننده) قسمت وزنی نانو ذرات افزوده در پلیمر زمینه به طور تجربی بررسی گردید، که نتایج حاصل به شرح زیر بیان می‌گردند:

- 1- افزودن سازگارکننده منجر به بهبود چسبندگی بین نانو ذرات کلسیم و پلیمر زمینه می‌گردد.

5- تقدیر و تشکر

نویسندگان تشکرات خود را از شرکت (سهامی خاص) «کیمیا فروز» به جهت در اختیار گذاشتن مواد خام پلی آمید و سازگارکننده (به صورت رایگان) و نیز انتقال تجربیاتی ارزشمند که در تنظیمات مربوط به قالب‌گیری نمونه‌ها بسیار مفید واقع گشت، ابراز می‌دارند.

همچنین از شرکت (دانش بنیان) «پارسا پلیمر شریف» به جهت ارسال (رایگان) نانو ذرات کربنات کلسیم، تشکر صمیمانه می‌نماییم.

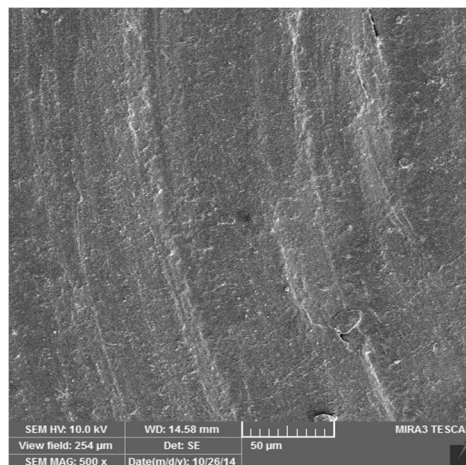
در آخر لازم است از «ستاد ویژه توسعه فناوری نانو» به جهت «حمایت تشویقی از پایان‌نامه‌ی کارشناسی ارشد» آقای علی نوزاد بناب، که در دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات آذربایجان شرقی انجام گرفت، نهایت سپاس و قدردانی را بنماییم. لازم به ذکر است که مقاله‌ی حاضر، مستخرج از این پایان‌نامه می‌باشد.

6- مراجع

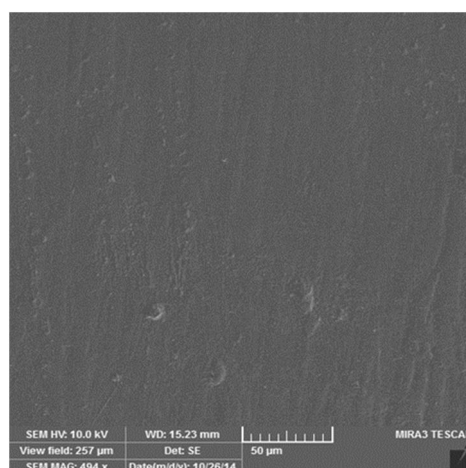
- [1] M.Y.A. Fuad, H. Hanim, R. Zarina, Z.A. Mohd-Ishak, A. Hassan, Polypropylene/Calcium Carbonate Nanocomposites - Effects of Processing Techniques and Maleated Polypropylene Compatibiliser. *EXPRESS Polym. Lett.*, Vol. 4, pp. 611-620, 2010.
- [2] S. Sahebhan, S.M. Zebarjad, S.A. Sajjadi, The Effect of Temperature and Nano-sized Calcium Carbonate on Tensile Properties of Medium Density Polyethylene. *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, Vol. 21, No. 2, pp. 133-140, 2008.
- [3] S.N. Bhattacharya, M.R. Kamal, R.K. Gupta, Polymeric Nanocomposites - theory and practice. *Hanser Gardner Publications*, 2008.
- [4] X. Kong, S.S. Chakravarthula, Y. Qiao, Evolution of collective damage in a polyamide6-silicate nanocomposite. *International Journal of Solids and Structures*, Vol. 43, pp. 5969-5980, 2006.
- [5] E. Alfredo Compo, Selection of Polymeric Materials. USA: *William Andrew*. pp. 26-27, 2008.
- [6] D.P.N. Vlasveld, J. Groenewold, H.E.N. Bersee, S.J. Picken, Moisture Absorption in Polyamide-6 Silicate Nanocomposites and its Influence on the Mechanical Properties, *Polymer*, Vol. 46, pp. 12567-12576, 2005.
- [7] Y. Chen . and Q. Wang., Preparation, Properties and Characterizations of Halogen-Free Nitrogen-phosphorous Flame-Retarded Glass Fiber Reinforced Polyamide 6 Composite, *Polym.* Vol. 91, pp. 2003-2013, 2006.
- [8] D.P.N. Vlasveld, M.D. Jong, H.E.N. Bersee, A.D. Gotsis, S.J. Picken, The Relation between Rheological and Mechanical Properties of PA6 Nano- and Micro-Composites, *Polymer*, Vol. 46, pp. 10279-10289, 2005.
- [9] J. Bergstorm, F. Thuvander, P. Devos, C. Boher, Wear of Die Materials in Full Scale Plastic Injection Molding of Glass Fiber Reinforced Polycarbonate, *Wear*, Vol. 251, pp. 1511-1521, 2001.
- [10] G. Srinath, R. Nanamoorthy, Effect of nanoclay reinforcement on tensile and tribo behavior of Nylon 6. *Journal of Materials Science*, Vol. 40, pp. 2897 - 2901, 2005.
- [11] G. Srinath, R. Nanamoorthy, Sliding wear performance of polyamide6-clay nano composites in water. *Composites Science and Technology*, Vol. 67, pp. 399-405, 2007.
- [12] Z.A. Mohd-Ishak, Kusmono, W.S. Chow, T. Takeichi, Ro-chmadi, Effect of Organoclay Modification on the Mechanical, Morphology, and Thermal Properties of Injection Molded Polyamide6/ Polypropylene/ Montmorillonite Nanocomposites. *Proceedings of the Polymer Processing Society 24th Annual Meeting*, Salerno (Italy), June 15-19, 2008.
- [13] M. Zhang, X.B. Wang, X.S. Fu, Y.Q. Xia, Performance and anti-wear mechanism of CaCO₃ nanoparticles as a green additive in poly-alpha-olefin. *Tribol. Int.*, Vol. 42, pp. 1029-1039, 2009.
- [14] F. Ashenai Ghasemi, Gh. Payganeh, M. Rahmani, Effect of stearic acid surface-modified calcium carbonate nanoparticles and PP-g-MA on the mechanical properties of PP/CaCO₃/PP-g-MA nanocomposites. *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 13, No. 4, pp. 139-152, 2013. (In Persian)
- [15] F. Ashenai Ghasemi, M. Eslami Farsani, Effect of nano-CaCO₃ on dynamic mechanical properties of polypropylene. *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 13, No. 6, pp. 1-10, 2013. (In Persian)
- [16] J. Ehsani Zonuz, S. Montakhabi Kalajahi, K. Shelesh-Nezhad, Experimental studies on the mechanical properties, thermal behavior and water absorption of pp/wood fiber/CaCO₃ nanocomposites. *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 13, No. 2, pp. 70-78, 2013. (In Persian)
- [17] J.F. Deboest, Reinforced Polypropylene, *Eng. Plast.*, pp. 192-193, 1988.
- [18] K. Yang, Q. Yang, Morphology and Mechanical Properties of Polypropylene/Calcium Carbonate Nanocomposites. *Mater. Lett.*, Vol. 60, pp. 805-809, 2006.
- [19] H. Imrek, Performance improvement method for Nylon 6 spur gears. *Tribology International*, Vol. 42, pp. 503-510, 2009.

5- افزودن نانو ذرات کربنات کلسیم، می‌تواند منجر به ایجاد سطح سایش منظم‌تر نسبت به نمونه پلی آمیدی خالص می‌شود.

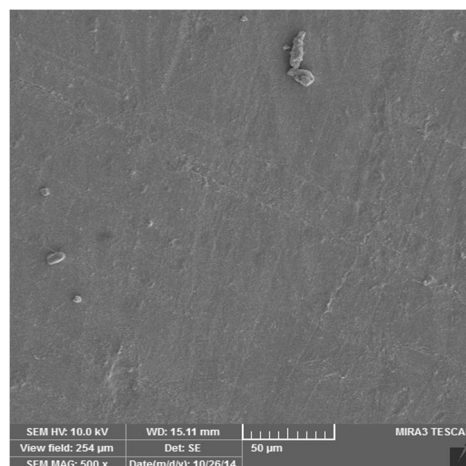
6- افزایش بیش از 1 قسمت وزنی نانو ذرات کربنات کلسیم، احتمال کلوخه‌ای شدن را افزایش داده و سبب افزایش سایش می‌گردد.



الف



ب



ج

شکل 6 تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح ساییده شده‌ی نمونه‌های مختلف،

(الف) پلی آمید خالص، (ب) PA6/1M/1C، (ج) PA6/1C

- CaCO₃/polypropylene nanocomposites. *Materials Science and Engineering*, Vol. 501, pp. 87-93, 2009.
- [26] Y. Lin, H. Chen, C.M. Chan, J. Wu, High Impact Toughness Polypropylene/CaCO₃ Nanocomposites and the Toughening Mechanism. *Macromolecules*, Vol. 41, No. 23, pp. 9204-9213, 2008.
- [27] Y. Lin, H. Chen, C.M. Chan, J. Wu, Effects of Coating Amount and Particle Concentration on the Impact Toughness of Polypropylene/CaCO₃ Nanocomposites. *European polymer journal*, Vol. 47, pp. 294-304, 2010.
- [28] Q.X. Zhang, Z.Z. Yu, X.L. Xie, Y.W. Mai, Crystallization and Impact Energy of Polypropylene/CaCO₃ Nanocomposites with Nonionic Modifier. *Polymer*, Vol. 45, pp. 5985-5994, 2004.
- [29] A. Kiss, E. Fekete, B. Pukanszky, Aggregation of CaCO₃ Particles in PP Composites: Effect of Surface Coating. *Composites Science and Technology*, Vol. 67, pp. 1574-1583, 2007.
- [30] C.M. Chan, J. Wu, J.X. Li, Y.K. Cheung, Polypropylene/Calcium Carbonate Nanocomposites. *Polymer*, Vol. 43, pp. 2981-2992, 2002.
- [31] B.L. Lee, L.E. Nielsen, Temperature Dependence of the Dynamic Mechanical Properties of Filled Polymers. *Polymer Science: Polymer Physics Edition*, Vol. 15, No. 4, pp. 683-692. 1977.
- [20] A.A. Aly, Sh.B. Zeidan, A.A. Alshennawy, A.A. El-Masry, W.A. Wasel, Friction and Wear of Polymer Composites Filled by Nano-Particles. *World Journal of Nano Science and Engineering*, Vol. 2, pp. 32-39, 2012.
- [21] D. Li, A. Chang, F. Klaus, Enhancement effect of nanoparticles on the sliding wear of shortfiber-reinforced polymer composites: A critical discussion of wear mechanisms. *Tribology International*, Vol. 43, pp. 2355-2364, 2010.
- [22] L. Chang, Z. Zhang, H. Zhang, A.K. Schlarb, On the sliding wear of nanoparticle filled polyamide 6 composites. *Composites Science and Technology*, Vol. 66, pp. 3188-3198, 2006.
- [23] I. Kemal, A. Whittle, R. Burford, T. Vodenitcharova, M. Hoffman, Toughening of unmodified polyvinylchloride through the addition of nanoparticulate calcium carbonate. *Polymer*, Vol. 50, pp. 4066-4079, 2009.
- [24] S. Kirupasankar, C. Gurunathan, R. Gnanamoorthy, Transmission efficiency of polyamide nanocomposite spur gears. *Materials and design*, Vol. 39, pp. 338-3403, 2012.
- [25] T.D. Lam, T.V. Hoang, D.T. Quang, J.S. Kim, Effect of nanosized and surface-modified precipitated calcium carbonate on properties of