

Experimental Investigation of Mechanical Properties, Fracture Mechanism and Crack Propagation of PA6/NBR/Clay Nanocomposites

Mohammad Reza Nakhaei^{1*}, Ghasem Naderi², and Mir Hamid Reza Ghoreishy²

1. Faculty of Mechanics and Energy, Shahid Beheshti University, P.O. Box 16589-53571, Tehran, Iran

2. Department of Rubber Processing and Engineering, Faculty of Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box 14975-112, Tehran, Iran

Received: 6 April 2020, accepted: 22 June 2020

ABSTRACT

Hypothesis: Polyamide 6 (PA6)/nitrile butadiene rubber (NBR) thermoplastic elastomer reinforced by nanoparticles has several applications in various industries. The addition of nanoparticles to thermoplastic elastomers will affect the tensile strength, impact strength, fracture mechanism and thermal properties of nanocomposites. There are different processes to fabricate these nanocomposites such as extruder, internal mixer, and friction stir process.

Methods: PA6/NBR/clay nanocomposites were fabricated by internal mixer (IM) and friction stir process (FSP). The mechanical properties and fracture mechanisms of these nanocomposites were investigated by mechanical testing (tensile, impact, and hardness) and essential work of fracture (EWF) methodology. X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) were used to investigate the morphology of samples.

Findings: The results indicated that with addition of nanoclay up to 5% in an elastomer containing internal mixer, the tensile strength increased, and beyond 5%, the tensile strength decreased. The friction stir process sample with 7% nanoclay showed a maximum tensile strength of 35.4 MPa. In the friction stir process sample with 7% nanoclay, the tensile modulus and total work of fracture, respectively, increased by 75% and 56%, while in the internal mixer sample, the modulus increased by 50% and total work of fracture decreased by 5%. With the addition of 7% nanoclay to PA6/NBR blend, the impact strength of friction stir process and internal mixer samples decreased by 4 and 18%, respectively. The addition of 7% nanoclay to PA6/NBR blend with friction stir process improved the thermal behavior as the crystallization temperature and melting temperature increased from 195.3 to 197.1°C and 221.3 to 222.5°C, respectively.

Keywords:

nanocomposite,
polyamide 6/nitrile
butadiene rubber,
fracture mechanism,
tensile strength,
impact strength

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: m_nakhaei@sbu.ac.ir

Please cite this article using:

Nakhaei M.R., Naderi G., and Ghoreishy M.H.R., Experimental Investigation of Mechanical Properties, Fracture Mechanism and Crack Propagation of PA6/NBR/Clay Nanocomposites, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 159-172, 2020.

بررسی تجربی خواص مکانیکی، سازوکار شکست و رشد ترک نانوکامپوزیت‌های PA6-NBR-خاک رس

محمد رضا نخعی^{۱*}، قاسم نادری^۲، میرحمید رضا قریشی^۲

۱- تهران، دانشگاه شهید بهشتی، دانشکده مکانیک و انرژی، صندوق پستی ۱۶۵۸۹-۵۳۵۷۱

۲- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشگاه فرایند، گروه لاستیک، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۳۹۹/۱/۱۸، پذیرش: ۱۳۹۹/۴/۲

چکیده

فرضیه: الاستومر گرمانرم پلی آمید ۶ (PA6)-لاستیک آکریلونیتریل بوتادی ان (NBR) تقویت شده با نانوذرات در صنایع مختلف کاربرد دارند. افزودن نانوذرات به الاستومرهای گرمانرم بر استحکام کششی و ضربه‌ای، سازوکار شکست و خواص گرمایی نانوکامپوزیت‌ها مؤثر است. برای ساخت این نانوکامپوزیت‌ها فرایندهای مختلفی مانند اکسترودر، مخلوطکن داخلی و اصطکاکی اغتشاشی وجود دارد.

روش‌ها: نانوکامپوزیت‌های PA6-NBR-خاکرس با استفاده از مخلوطکن داخلی و فرایند اصطکاکی اغتشاشی ساخته شدند. خواص مکانیکی و سازوکار شکست این نانوکامپوزیت‌ها با آزمون‌های مکانیکی (کشش، ضربه و سختی) و روش کار ضروری شکست (EWF) بررسی شد. پراش پرتو X (XRD) و میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) برای بررسی شکل‌شناسی نمونه‌ها به کار گرفته شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد، استحکام کششی نمونه حاصل از مخلوطکن داخلی با افزودن نانوخاکرس تا ۵٪ وزنی، افزایش و در بیش از ۵٪ وزنی کاهش یافت. نمونه حاصل از فرایند اصطکاکی اغتشاشی با ۷٪ وزنی نانوذرات خاکرس بیشترین استحکام کششی (۳۵/۴ MPa) را نشان داد. در نمونه حاصل از فرایند اصطکاکی اغتشاشی با ۷٪ وزنی نانوخاکرس، مدول کششی و کار کلی شکست به ترتیب ۷۵٪ و ۵۶٪ افزایش یافت، درحالی که در نمونه مخلوطکن داخلی، مدول کششی و کار کلی شکست ۵۰٪ افزایش و کار کلی شکست ۵٪ کاهش یافت. با افزودن ۷٪ وزنی نانوذرات به آمیخته PA6/NBR، استحکام ضربه‌ای نمونه‌های حاصل از فرایندهای اصطکاکی اغتشاشی و مخلوطکن داخلی به ترتیب ۴٪ و ۱۸٪ کاهش یافت. افزودن ۷٪ وزنی نانوخاکرس به آمیخته PA6/NBR با فرایند اصطکاکی اغتشاشی، موجب بهبود خواص گرمایی همچون افزایش دماهای تبلور و ذوب به ترتیب از ۱۹۵/۳°C به ۱۹۷/۱°C و ۲۲۱/۱°C به ۲۲۲/۵°C شد.

واژه‌های کلیدی

نانوکامپوزیت،
پلی‌آمید ۶-لاستیک
آکریلونیتریل بوتادی ان،
سازوکار شکست،
استحکام کششی،
استحکام ضربه‌ای

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

m_nakhaei@sbu.ac.ir

مقدمه

می‌تواند رفتار متفاوتی هنگام شکست نشان دهد [۷]. روش‌های مختلفی برای بررسی مقاومت در برابر شکست مواد پلیمری به کار گرفته می‌شود که از روش‌های مرسوم آن می‌توان به انتگرال J و کار ضروری شکست (essential work of fracture, EWF) اشاره کرد [۷،۸].

نظریه کار ضروری شکست

کار ضروری شکست (EWF) به طور گسترده برای ارزیابی چقرمگی شکست مواد پلیمری نرم در شرایط تنش صفحه‌ای استفاده می‌شود. این روش، ابتدا برای شکست نرم فلزات در حالت تنش صفحه‌ای پیشنهاد شد و سپس برای پلیمرها نیز به کار گرفته شد. روش EWF در مقایسه با روش انتگرال J برتری‌های زیادی مثل آسان‌بودن روش آزمون و قابلیت کاربرد برای نمونه‌های نازک‌تر را فراهم می‌کند [۸،۹].

همچنین، روش EWF برای ارزیابی چقرمگی شکست پلیمرهای چقرمه‌شده با ذرات لاستیک به کار رفته است. کار کلی شکست، کل انرژی لازم برای شکست ماده است که مطابق شکل ۱ از سطح زیر منحنی نیرو-جابجایی به دست می‌آید. به طوری که مطابق معادله (۱) کل انرژی جذب شده برای شکست به دو مؤلفه کار ضروری شکست (W_e) و کار غیر ضروری یا پلاستیک شکست (W_p) تقسیم می‌شود. کار ضروری شکست، مقدار انرژی است که در ناحیه داخلی برای ایجاد شکست واقعی مصرف می‌شود، در حالی که کار غیر ضروری شکست انرژی مربوط به سایر سازوکارها و اتلاف انرژی است [۱۰،۱۱]:

$$W_f = W_e + W_p \quad (1)$$

کار ضروری شکست به خواص ماده وابسته بوده و از هندسه قطعه مستقل است، در حالی که کار غیر ضروری شکست به شکل ناحیه تغییر شکل پلاستیک اطراف وابسته بوده و با اتلاف انرژی در واحد حجم ماده در ارتباط است. بنابراین، کار ضروری شکست با سطح شکست ($l \times t$) و کار غیر ضروری شکست با حجم ناحیه پلاستیک ($l^2 \times t$) متناسب است. معادله (۱) را می‌توان به شکل معادله (۲) نوشت:

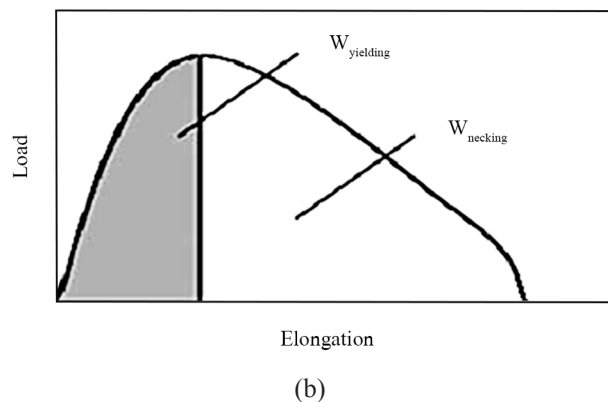
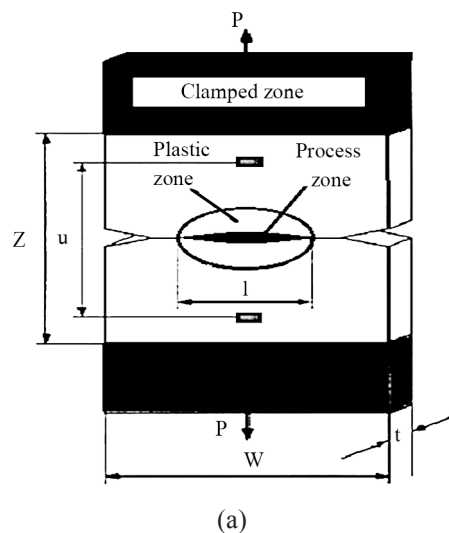
$$W_f = w_e \times l t + \beta w_p \times l^2 t \quad (2)$$

در این معادله، t ضخامت، l طول لیگامنت (ligament) نمونه (فاصله میان دو شیار) و β به شکل ناحیه پلاستیک عمود بر راستای رشد ترک وابسته است. با تقسیم معادله (۲) بر سطح شکست ($l t$) معادله (۳) به دست می‌آید:

$$w_f = \frac{W_f}{l t} = w_e + \beta w_p \times l \quad (3)$$

در سال‌های اخیر یکی از پیشرفت‌های انجام شده در صنعت پلاستیک و کامپوزیت‌ها توسعه و تجاری‌سازی نانوکامپوزیت‌های پایه پلیمری است. نانوکامپوزیت‌های پلیمری بر پایه الاستومرهای گرمانرم و پرکننده‌های معدنی و غیر معدنی در کاربردهای مهندسی از جمله صنایع خودروسازی، هوافضا، ساختمان و تجهیزات پزشکی جالب توجه هستند [۱]. پلی‌آمید ۶ (PA6) از پلیمرهای مهندسی است که استحکام کششی، انعطاف‌پذیری، مقاومت سایشی و شیمیایی در برابر اسیدها و بازها دارد [۲]. PA6 از پرکاربردترین پلیمرها در صنایع تولیدی، پزشکی و بسته‌بندی است. استحکام ضربه‌ای کم در دماهای کم و مقدار کرنش زیاد موجب محدودیت استفاده از PA6 شده است. آمیخته‌سازی PA6 با لاستیک‌هایی همچون آکریلونیتریل بوتادی‌ان (NBR) موجب افزایش چقرمگی آن می‌شود [۳]. اگرچه آمیخته‌سازی پلی‌آمید با لاستیک موجب بهبود ضربه‌پذیری آن می‌شود، اما از طرفی بعضی خواص مکانیکی مانند مدول و سختی را کاهش می‌دهد. افزودن درصد بسیار کم تقویت‌کننده‌هایی مانند نانوذرات خاک‌رس، نانولوله‌های کربن و گرافن خواص مکانیکی و گرمایی را می‌تواند به طور چشمگیری بهبود دهد. محلاتی و همکاران [۲،۴] اثر نانوذرات خاک‌رس و لاستیک NBR را بر خواص مکانیکی و گرمایی نانوکامپوزیت‌های PA6-NBR-خاک‌رس بررسی کردند. نتایج نشان داد، با افزودن نانوذرات خاک‌رس مدول کششی و سختی نمونه‌ها افزایش یافت، در حالی که استحکام ضربه‌ای و ازدیاد طول هنگام شکست کاهش یافت. روش‌های مختلفی مانند استفاده از اکسترودر دوپیچی و مخلوط‌کن داخلی برای ساخت نانوکامپوزیت‌های پلیمری به کار گرفته می‌شود. اخیراً ساخت کامپوزیت‌ها و نانوکامپوزیت‌های پلیمری با فرایند اصطکاکی اغتشاشی (friction stir process, FSP) بررسی شده است [۴،۵]. Barmouz و همکاران [۶] با روش FSP ساخت نانوکامپوزیت پلی‌اتیلن پرچگالی با نانوذرات خاک‌رس را در شرایط مختلف فرایند بررسی کردند. نتایج XRD نشان داد، اختلاط مواد با روش FSP در همه شرایط فرایند موجب از بین رفتن پیک نمودار XRD برای ذرات خاک‌رس شده است. همچنین نتایج میکروسختی نمونه‌های تولید شده با روش FSP نشان داد، سختی نمونه اولیه Shore D ۴۴ بود و با تولید نمونه‌ها با روش FSP این مقدار حداقل به ۶۲ رسید که نشانگر ۴۰٪ افزایش بود، در حالی که نمونه تولید شده با مخلوط‌کن داخلی ۲۲٪ افزایش را نسبت به نمونه اولیه نشان داد. از مهم‌ترین خواص مکانیکی که در نانوکامپوزیت‌های پلیمری بررسی می‌شود، انرژی شکست و نحوه رشد ترک در این مواد است. چسبندگی نانوذرات با فاز پایه و نحوه پراکنش نانوذرات در فازهای ماده پایه الاستومر یا گرمانرم یا در میان فازها

در این معادله، $W_{e,n}$ و $W_{e,y}$ به ترتیب مقدار کار ضروری شکست در مرحله تسلیم و پارگی و $\beta W_{p,y}$ و $\beta W_{p,n}$ به ترتیب کار پلاستیک در مرحله تسلیم و گردنه‌ای شدن است. بر اساس نظریه Hill مقدار بیشینه تنش اعمال شده به ماده در حالت تنش صفحه‌ای σ_y ۱/۱۵ است. برای به دست آوردن مقدار بیشینه تنش و اطمینان از اعمال حالت تنش صفحه‌ای هنگام آزمون EWF، مقدار بیشینه نیرو بر سطح مقطع شکست (فاصله میان نوک دو ترک) تقسیم می‌شود. همچنین داده‌های به دست آمده از تنش بیشینه (σ_{max}) برای هر نمونه در طول لیگامنت‌های مختلف دارای مقدار متوسط σ_m است که برای اطمینان از حالت تنش صفحه‌ای باید تمام تنش‌های بیشینه در طول لیگامنت‌های مختلف در محدوده $0.9\sigma_m$ تا $1.1\sigma_m$ قرار گیرند [۷، ۱۲]. مصطفی پور و همکاران [۱۳] اثر عامل‌های فرایند اصطکاکی اغتشاشی را بر چقرمگی شکست نانوکامپوزیت‌های PP-EPDM-خاک‌رس بررسی کردند، نتایج نشان داد، عامل‌های سرعت دورانی، سرعت خطی و دمای شانه (shoulder) ابزار بر انرژی شکست اثرگذار است. وجود فاز الاستومر و اندازه ذرات الاستومر می‌تواند موجب تغییر رفتار شکست و نحوه رشد ترک در گرم‌نرم‌ها شود. مزیدی و همکاران [۱۴] اثر مقدار فاز الاستومر بر رفتار شکست و رشد ترک را در کامپوزیت سه‌فازی PP/PA6/EPDM بررسی کردند. نتایج نشان داد، هرچه قدر اندازه ذرات الاستومر بزرگ‌تر باشد، شروع پدیده شکست راحت‌تر انجام می‌شود. Kumar و همکاران [۱۵] با بررسی مکانیک شکست نانوکامپوزیت‌های PA6 و PA12/POE-g-MA تقویت شده با نانوذرات هالوسیت گزارش کردند، با اضافه کردن ۲ و ۵٪ نانوذرات به ماده پایه، کار ضروری شکست ۳۲ و ۴۹٪ افزایش می‌یابد. Lim و همکاران [۱۶] با مطالعه چقرمگی شکست و رشد ترک در نانوکامپوزیت‌های سه‌فازی نایلون ۶-نانو خاک‌رس/POE-g-MA دریافتند، افزودن فاز سازگارکننده POE-g-MA و نانوذرات خاک‌رس به ترتیب موجب افزایش و کاهش چقرمگی شکست می‌شود. خدابنده‌لو و همکاران [۱۷] با مطالعه چقرمگی شکست نانوکامپوزیت PP/EPDM با نانولوله‌های کربن چندلایه نشان دادند، ولکانش PP و EPDM و افزودن عامل سازگارکننده PP-g-MA موجب افزایش کار ضروری شکست می‌شود. نانولوله‌های کربن در صورت کلوخه شدن می‌توانند محلی برای شروع ترک باشند و نیز موجب انحراف رشد ترک شوند. هدف اصلی این مطالعه، بررسی امکان‌سنجی تهیه نانوکامپوزیت PA6/NBR تقویت شده با خاک‌رس با فرایندهای اصطکاکی اغتشاشی (FSP) و مخلوکن داخلی (IM) بود. از این‌رو، اثر مقدار نانوذرات خاک‌رس بر خواص مکانیکی، سازوکار شکست، رشد ترک و ریزساختار بررسی شد. ریزساختار



شکل ۱- (a) نمونه استاندارد کار ضروری شکست برای پلیمرها و (b) منحنی نیرو- ازدیاد طول (جاب‌جایی).

Fig. 1. (a) Essential work of fracture standard sample for polymers and (b) load-elongation (displacement) curve.

بر اساس منحنی نیرو-جاب‌جایی به دست آمده از آزمون شکست، کل سطح زیر منحنی به عنوان کل انرژی لازم برای شکست (W_f) شناخته می‌شود که می‌توان آن را به دو مؤلفه انرژی لازم برای تسلیم ماده (W_y) و انرژی لازم برای گردنه‌ای شدن و پارگی (W_n) تقسیم کرد که در معادله (۴) آمده است. انرژی لازم برای تسلیم ماده به سطح زیر منحنی نیرو-جاب‌جایی تا بیشینه نیرو اشاره دارد، در حالی که بقیه انرژی برای گردنه‌ای شدن و پارگی نمونه استفاده می‌شود:

$$W_f = W_y + W_n \quad (4)$$

از ترکیب دو معادله (۳) و (۴)، معادله (۵) به دست می‌آید:

$$W_f = W_y + W_n = ((W_{e,y}) + (\beta W_{p,y} \times l)) + ((W_{e,n}) + (\beta W_{p,n} \times l)) \quad (5)$$

با نسبت وزنی ۳۰/۷۰ به‌کمک مخلوط‌کن داخلی Brabender مدل 50w ساخت آلمان در سرعت ۸۰ rpm و دمای ۲۲۰°C به مدت ۸ min انجام شد. دستگاه پرس هیدرولیکی ساخت شرکت Davenport انگلستان با دمای ۲۳۰°C، فشار نهایی ۱۳۰ MPa و زمان پخت ۳۰ s برای ساخت ورق‌ها با ابعاد ۱۰×۶۵×۲۰۰ mm به‌کار گرفته شد. برای تولید نانوکامپوزیت PA6/NBR/Clay از دستگاه فرز دکل مدل FMP4 ساخت شرکت ماشین‌سازی تبریز استفاده شد. ابتدا، قطعه‌های اولیه PA6/NBR روی نگه‌دارنده (fixture) ثابت شده و شیار با تیغه فرز اره‌ای در وسط قطعه‌ها ایجاد شد و نانوذرات خاک‌رس تا ارتفاع مشخص درون شیار فشرده شدند. عمق شیار ایجاد شده برای تولید نانوکامپوزیت‌های دارای ۳، ۵ و ۷٪ خاک‌رس از معادله‌های (۶) و (۷) به‌دست آمد:

$$A_s = \frac{A_p \times \%wt}{100} \quad (6)$$

$$h_s = \frac{A_s}{t_s} \quad (7)$$

در این معادله‌ها، A_s نشانگر مقطع عرضی تیغه فرز اره‌ای، $\%wt$ درصد وزنی نانوذرات و A_p مقطع عرضی ناحیه فرایند است که از حاصل ضرب قطر پین در عمق نفوذ پین در ماده پایه حین فرایند به‌دست می‌آید. t_s و h_s به ترتیب برابر ضخامت تیغه فرز اره‌ای و عمق شیار است. ارتفاعی از نانوذرات خاک‌رس (h_n) که باید درون شیار قرار گیرد تا نانوکامپوزیتی با مقادارهای مختلف نانوذرات خاک‌رس ساخته شود، از معادله (۸) به‌دست آمد:

$$h_n = \frac{h_s}{D_r} \quad (8)$$

در این معادله، D_r نشانگر نسبت چگالی خاک‌رس به چگالی کامپوزیت PA6/NBR بوده که مقدار آن برابر $(1/98/1/1=1/8)$ است. با توجه به

نانوکامپوزیت‌ها، نحوه پراکنش نانوذرات، فاصله صفحه‌های خاک‌رس و نحوه رشد ترک در نانوکامپوزیت‌ها با آزمون‌های پراش پرتو X (XRD)، میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) و نوری عبوری (TOM) مطالعه شد. خواص مکانیکی، سازوکار شکست و رشد ترک در این نانوکامپوزیت‌ها نیز با آزمون‌های کشش، ضربه و کار ضروری شکست (EWF) ارزیابی شد. اثر نانوذرات خاک‌رس بر رفتار تبلور و دمای ذوب نانوکامپوزیت‌های تولید شده با دو روش FSP و IM با گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) مطالعه شد.

تجربی

مواد

از مواد اولیه پلی‌آمید ۶ (PA6)، آکریلونیتریل بوتادیان (NBR) و نانوذرات خاک‌رس (Cloisite 30B) استفاده شد که مشخصات آن‌ها در جدول ۱ آمده است.

دستگاه‌ها و روش‌ها

برای ساخت نمونه‌ها، PA6 و نانوذرات خاک‌رس به مدت ۲۴ h در دمای ۸۰°C درون گرم‌خانه رطوبت‌زدایی شدند. ساخت نانوکامپوزیت PA6/NBR تقویت شده با ۳، ۵ و ۷٪ وزنی نانوذرات خاک‌رس با فرایند اصطکاکی اغتشاشی (FSP) و مخلوط‌کن داخلی (IM) انجام شد. شرایط فرایند برای ساخت نانوکامپوزیت‌ها با توجه به مقاله‌های پیشین انتخاب شد که در روش FSP، سرعت دورانی، سرعت پیشروی و دمای شانه ابزار به ترتیب ۱۲۰۰ rev/min، ۳۰ mm/min و ۱۵۰°C بود. در روش IM سرعت دورانی ۸۰ rev/min، دمای فرایند ۲۳۰°C و زمان اختلاط ۶ min در نظر گرفته شد. برای ساخت نانوکامپوزیت‌ها با روش FSP، ابتدا اختلاط کامپوزیت PA6/NBR

جدول ۱- مشخصات مواد اولیه.

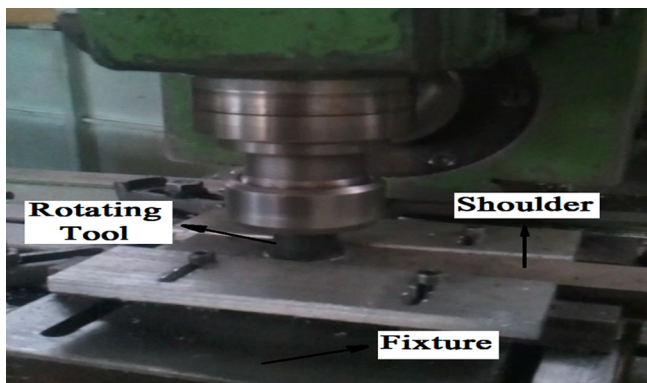
Table 1. Characterization of row materials.

Material	Company	Grade name	Paramete	Amount
PA6	Kolon plastics (Korea)	KOPA KN136	Density (g/cm ³)	1.14
			MFI at 230°C, 2.16 kg (g/10 min)	3.14
NBR	Kumho polychem (Korea)	35L	Mooney viscosity ML (1+8 min) 100°C (M)	41
			Acrylonitrile content 34 wt%	0.98
Cloisite 30B	Southern clay (USA)	30B	Density (g/cm ³)	0.98
			d-spacing (Å)	18.5

جدول ۲- ابعاد شیار و ارتفاع نانوذرات خاک‌کرس.

Table 2. Dimension of slot and height of clay nanoparticles.

Sample	A_s (mm ²)	t_s (mm)	h_s (mm)	h_n (mm)
PA6/NBR/Clay (3%)	2.7	1	2.7	1.5
PA6/NBR/Clay (5%)	4.5	2	2.25	1.25
PA6/NBR/Clay (7%)	6.3	2	3.15	1.75



شکل ۲- نگه‌دارنده و دستگاه فرز برای فرایند اصطکاکی اغتشاشی.
Fig. 2. Fixture and milling machine for friction stir process.

پس از فرایند FSP، نمونه‌ها طبق استاندارد به کمک دستگاه لیزر با ابعاد مشخص برای آزمون کشش و ضربه آماده شدند [۱۸، ۱۹]. برای آزمون کشش از دستگاه کشش ساخت شرکت Zwick آلمان استفاده شد که بررسی خواص کششی در سرعت فک ۵ mm/min انجام شد. آزمون ضربه با دستگاه ضربه ساخت آلمان انجام شد. برای هر نمونه ساخته‌شده سه آزمون کشش و ضربه انجام شد که نتایج بیان‌شده در بخش خواص مکانیکی، میانگین سه آزمون است.

آزمون شکست کار ضروری شکست

آزمون شکست با روش کار ضروری شکست (EWF) و آماده‌سازی نمونه‌های شکست با ابعاد ۱ mm × ۸۰ × ۲۵ به کمک پرس داغ مطابق استاندارد ISO293 انجام شد. پس از آماده‌شدن نمونه‌های مستطیلی، با تیغ تیز جراحی شیری روی آن‌ها ایجاد شد. فاصله میان دو شیار ایجادشده در محدوده ۱۳ mm تا ۱۹ mm بود. برای نشان‌دادن اینکه سازوکار شکست مستقل از طول لیگامنت است، در این محدوده چهار طول لیگامنت مختلف در نظر گرفته شده است که برای هر طول لیگامنت آزمون چهار مرتبه تکرار شد.

شکل‌شناسی شکست

برای بررسی سطح‌های شکست در آزمون ضربه، اندازه فاز لاستیک و سطح‌های شکست از میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل Vegall XMU ساخت شرکت Tescan جمهوری چک استفاده شد. ابتدا، سطح شکست با لایه نازکی از طلا با ضخامت ۵۰۰-۱۰۰ Å پوشش یافت و با میکروسکوپ الکترونی پویشی بررسی شد. برای بررسی نقاط اطراف شیار در نمونه‌های شکست EWF از میکروسکوپ نوری عبوری استفاده شد که تصویربرداری از نمونه‌های با طول و عرض ۸۰ × ۲۰ mm و ضخامت ۵۰ μm انجام شد. در یک طرف نمونه

معادله‌های (۷) و (۸) مقدار عرض و ارتفاع شیار ایجادشده و ارتفاع نانوذرات فشرده‌شده درون آن برای نانوکامپوزیت‌های با مقدارهای مختلف نانوذرات خاک‌کرس در جدول ۲ و فرمول‌بندی نمونه‌های ساخته‌شده با این دو فرایند در جدول ۳ آمده است. مطابق شکل ۲ ابزار دورانی را با شیار ایجادشده هم‌مرکز می‌کنند و به درون قطعه نفوذ و در طول شیار حرکت می‌دهند تا نانوذرات خاک‌کرس را در ماده پایه پخش کند. برای ساخت نانوکامپوزیت‌ها با فرایند اصطکاکی اغتشاشی از ابزاری از جنس فولاد گرم کار H13 با پین استوانه‌ای رزوه‌دار با قطر ۱۰ mm استفاده شد. آزمون‌های استاندارد برای بررسی خواص مکانیکی به کار گرفته شدند، به طوری که برای آزمون کشش و ضربه، نمونه‌ها به ترتیب طبق استاندارد ASTM D638 و ASTM D256 آماده شدند آماده‌سازی نمونه‌ها برای آزمون‌های کشش، ضربه و شکست با دستگاه قالب‌گیری فشاری نوع Mini Test Press مدل WCH ساخت ژاپن در دمای ۲۴۰°C و به مدت ۶ min انجام شد.

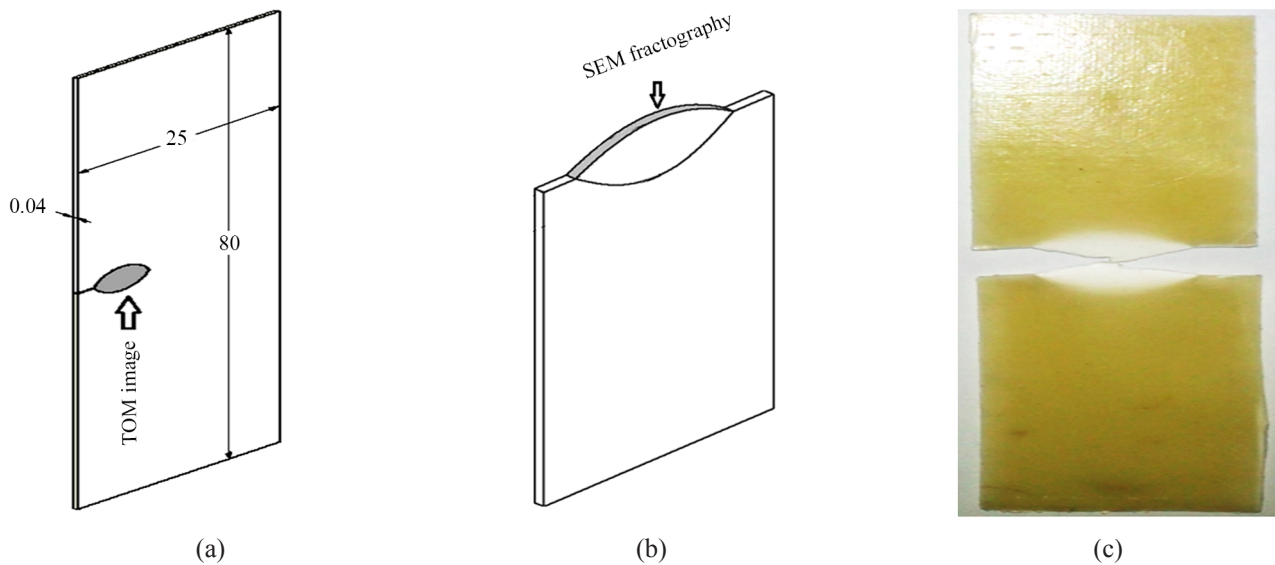
آزمون کشش و ضربه

بررسی خواص مکانیکی کشش و ضربه به ترتیب مطابق با استاندارد ASTM D638 (نوع ۱) و ASTM D256 در دمای محیط انجام شد.

جدول ۳- فرمول‌بندی نانوکامپوزیت‌ها.

Table 3. Formulation of nanocomposites.

Sample code	PA6 (wt %)	NBR (wt %)	Clay (wt %)	Process
IMC3	67	30	3	Internal mixer
IMC5	65	30	5	Internal mixer
IMC7	63	30	7	Internal mixer
FSPC3	67	30	3	Friction stir process
FSPC5	65	30	5	Friction stir process
FSPC7	63	30	7	Friction stir process



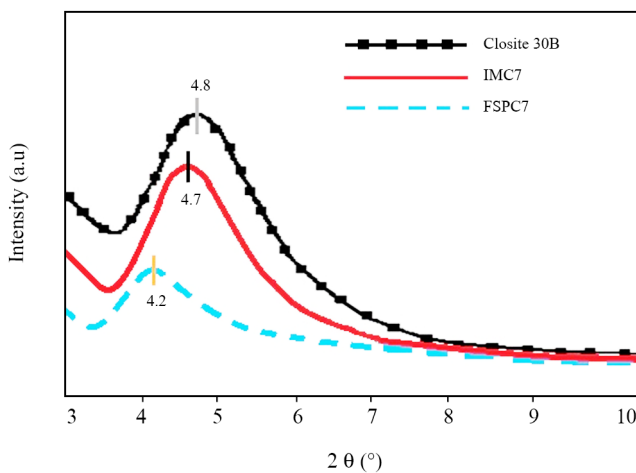
شکل ۳- طرحی از (a) نمونه TOM، (b) ناحیه تصویربرداری SEM نمونه EWF و (c) نمونه EWF پس از شکست.

Fig. 3. Schematic of (a) TOM sample, (b) SEM fractography zone of EWF sample, and (c) EWF sample after fracture.

نتایج و بحث

بررسی پراش پرتو X

نتایج آزمون XRD مربوط به دو نمونه فرایند FSP و IM به همراه ۷٪ وزنی ذرات خاک‌رس کلویزیت 30B در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، در نمونه FSP مقدار زاویه 2θ



شکل ۴- الگوهای پراش پرتو X نانوذرات خاک‌رس (کلویزیت 30B) و نمونه‌های IMC7 و FSPC7.

Fig. 4. X-Ray diffraction patterns of clay nanoparticles (Cloisite 30B) and IMC7 and FSPC7 samples.

شیاری ایجاد شد و با اعمال نیروی ۱۰۰ N تحت آزمایش کشش با سرعت ۵ mm/min قرار گرفت. پس از اعمال نیرو، منطقه تغییر شکل پلاستیک و نحوه رشد ترک در اطراف شیار ایجادشده با میکروسکوپ نوری عبوری بررسی شد. در شکل ۳ ناحیه تصویربرداری SEM از نمونه شکست و سطح شکست پس از آزمون نشان داده شده است.

آزمون پراش پرتو X

آزمون پراش پرتو X برای مشخص کردن فاصله صفحه‌های خاک‌رس در فاز پایه و نفوذ پلیمر در میان این صفحه‌ها و بازشدن آن‌ها استفاده می‌شود. این آزمون با پراش سنج پرتو X مدل D5000 ساخت شرکت Siemens آلمان در دمای معمولی با سرعت $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ در محدوده دمای 0°C تا 10°C انجام شد. برای آزمون پراش پرتو X از پرتو $\text{CuK}\alpha$ با طول موج 1.541 \AA ، ولتاژ ۵۰ kV و جریان ۴۰ mA استفاده شد.

آزمون گرمایی و ساختار بلوری

دستگاه Maia-200F3 ساخت شرکت NETZSCH آمریکا برای آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) و بررسی رفتار ذوب و تبلور کامپوزیت و نانوکامپوزیت‌ها به کار گرفته شد. در این آزمون، نمونه‌ها با وزن تقریبی ۱۰ mg آماده شده و با سرعت گرمادهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ تا دمای 200°C گرم شدند و به مدت ۵ min در این دما نگه داشته شدند. پس از طی زمان مشخص، از دمای 200°C با همان سرعت گرمادهی قبلی سرد شدند.

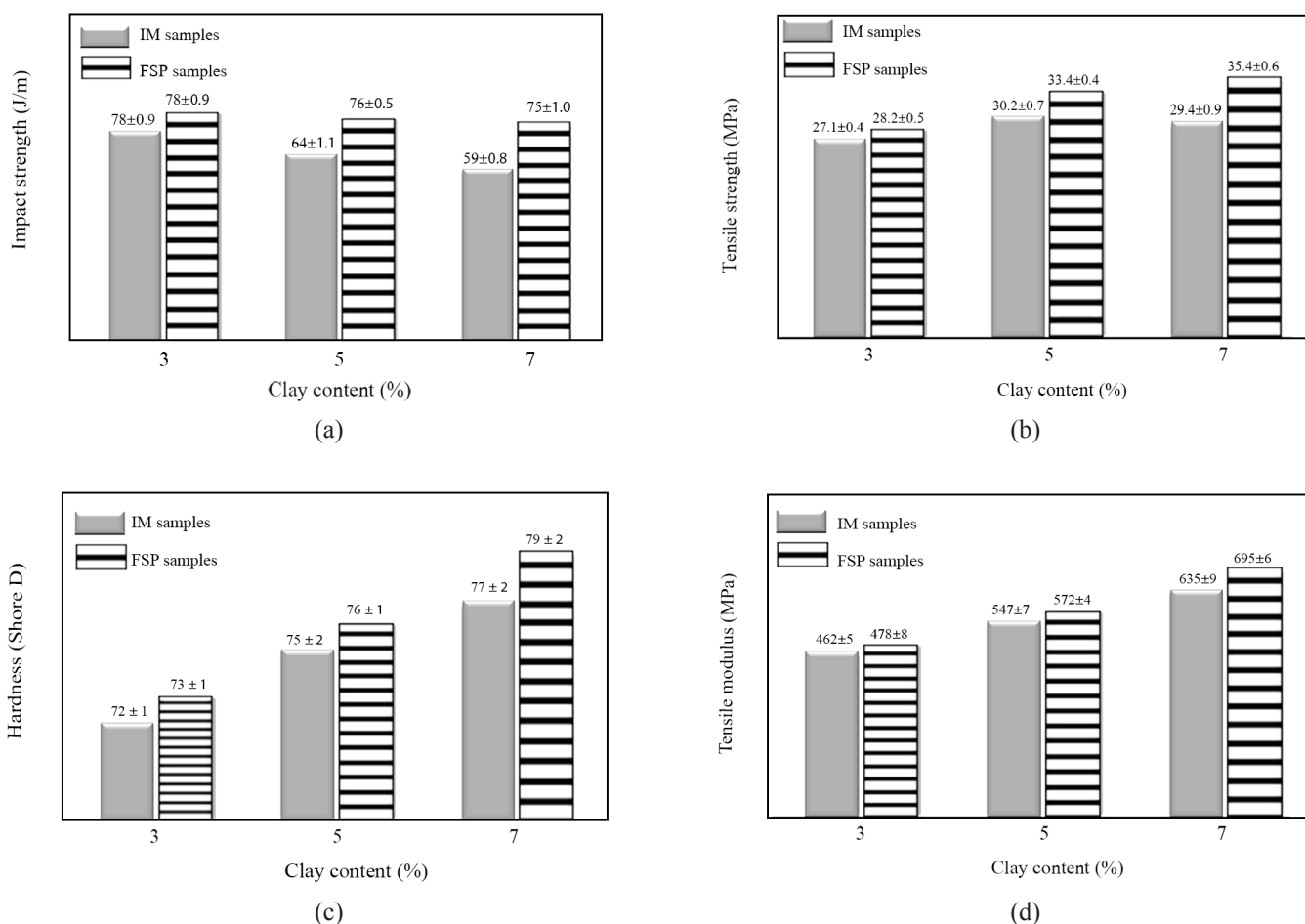
جدول ۴- زاویه پراش پرتو X و فاصله صفحه‌های نانوخاک‌کرس نانوکامپوزیت‌ها.

Table 4. X-Ray diffraction angel and d-spacing of nanoclay of nanocomposites.

Parameter	IMC3	FSPC3	IMC5	FSPC5	IMC7	FSPC7
2θ (°)	-	-	4.15	-	4.8	4.2
d-spacing (Å)	-	-	21.26	-	18.35	21.01

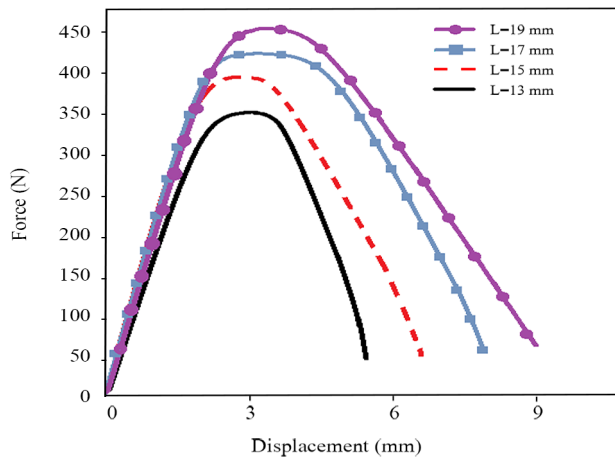
زاویه ۲θ برای نمونه FSP به دلیل سرعت‌های دورانی بیشتر است. زیرا، سرعت دورانی بیشتر موجب اعمال تنش برشی بیشتر به ماده می‌شود. این تنش برشی بیشتر به نفوذ بیشتر زنجیرهای پلیمری میان صفحه‌های خاک‌کرس و پراکنش بهتر نانوذرات درون فاز پایه منجر می‌شود. باز شدن بیشتر صفحه‌های خاک‌کرس از یکدیگر و پراکنش یکنواخت نانوذرات درون ماده پایه از عامل‌های مهم بهبود خواص مکانیکی است [۱۲]. مطابق داده‌های جدول ۴، نتایج نشان داد، در مقدارهای کم نانوخاک‌کرس (۳٪ وزنی) برای نمونه‌های ساخته شده با

به زاویه‌های کمتر از زاویه مربوط به ذرات خاک‌کرس انتقال یافته است، به طوری که زاویه ۲θ برای ذرات خاک‌کرس برابر ۴/۸° است، در حالی که این زاویه در نمونه FSP به ۴/۲° جابه‌جا شده است. کاهش زاویه پرتو X به دلیل افزایش فاصله صفحه‌های خاک‌کرس بوده که این افزایش فاصله صفحه‌ها به دلیل نفوذ زنجیرهای پلیمری میان صفحه‌های خاک‌کرس است. مقدار زاویه ۲θ برای نمونه IM برابر ۴/۷° بود که نشانگر نفوذ کمتر زنجیرهای پلیمری درون صفحه‌های خاک‌کرس در آن نسبت به نمونه FSP است. دلیل کاهش بیشتر

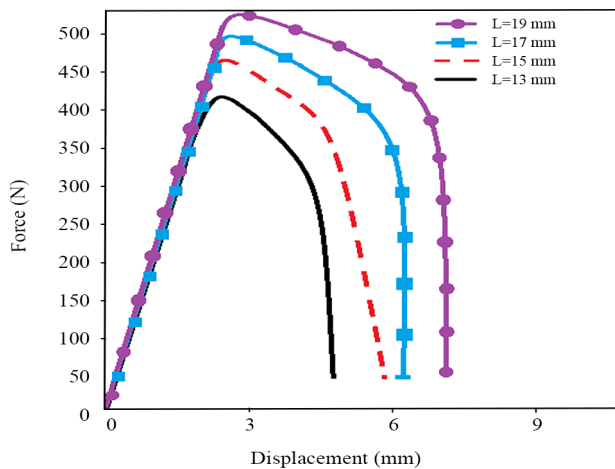


شکل ۵- (a) استحکام ضربه‌ای، (b) استحکام کششی، (c) سختی و (d) مدول کششی نمونه‌های IMC7 و FSPC7.

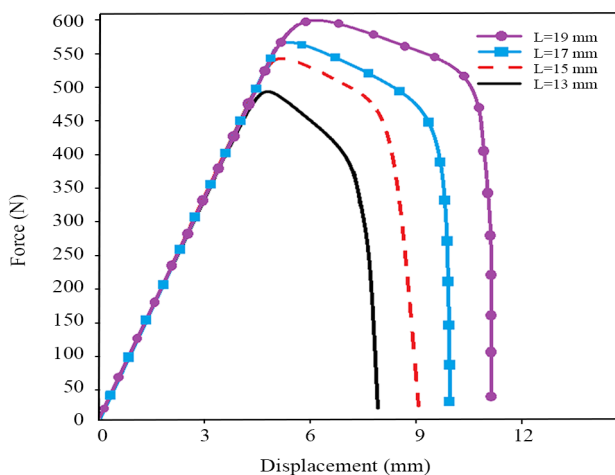
Fig. 5. (a) Impact strength, (b) tensile strength, (c) hardness, and (d) tensile modulus of IMC7 and FSPC7 samples.



(a)



(b)



(c)

شکل ۶- منحنی‌های نیرو-جاب‌جایی نمونه‌های: (a) PA6/NBR، (b) IMC7 و (c) FSPC7

Fig. 6. Force-displacement curves of samples: (a) PA6/NBR, (b) IMC7, and (c) FSPC7.

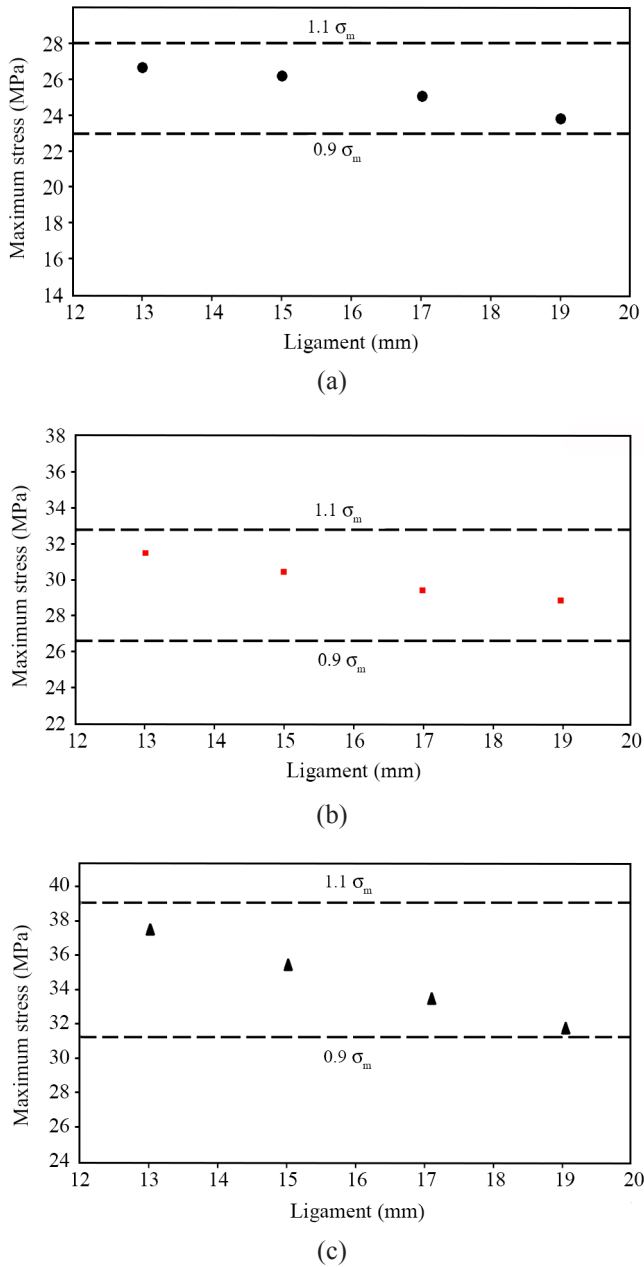
دو روش، پیکی ظاهر نمی‌شود که نشانگر نفوذ زنجیرهای پلیمری و بازشدن صفحه‌های خاک‌رس است [۲]. در مقدار ۵٪ وزنی نانوخاک رس در نمونه IMC5 پیکی در زاویه $4/15^\circ$ ظاهر شده است، در حالی که در نمونه FSPC5 پیکی ظاهر نشده است که این به دلیل تنش‌های برشی بیشتر در FSP است [۱۳،۴]

نتایج آزمون‌های کشش و ضربه

بررسی نتایج خواص مکانیکی ماده پایه PA6/NBR نشان داد، استحکام کششی و ضربه‌ای، مدول کششی و سختی در این آمیخته به ترتیب $25/4$ MPa، 74 J/m، 356 MPa و 63 Shore D است. نتایج خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های ساخته‌شده با دو روش IM و FSP در شکل ۵ نشان داده شده است. افزودن نانوذرات تا ۷٪ وزنی به ماده پایه با روش FSP موجب افزایش استحکام و مدول کششی شد. از طرفی بیشینه استحکام کششی در نمونه با ۵٪ وزنی نانوذرات خاک‌رس ساخته‌شده با روش IM به دست آمد و در نمونه IMC7 استحکام کاهش یافت. نتایج پژوهش حاضر با نتایج پژوهش‌های محلاتی و همکاران مطابقت دارد [۲،۴]. افزایش استحکام کششی نسبت به ماده پایه برای نمونه IMC7 و FSPC7 به ترتیب ۱۵٪ و ۳۹٪ بود. با افزودن نانوذرات به کامپوزیت PA6/NBR، سختی نمونه‌ها افزایش یافت، به طوری که بیشترین سختی برای نمونه‌های با ۷٪ وزنی نانوذرات خاک‌رس به دست آمد. مقایسه سختی نمونه‌های با مقدار یکسان نانوذرات و روش ساخت متفاوت نشان داد، افزایش سختی برای نمونه‌های ساخته‌شده با روش FSP بیشتر می‌شود. در نمونه ساخته‌شده با روش FSP ۳٪ وزنی نانوذرات، استحکام ضربه‌ای ۵/۴٪ افزایش یافت، در حالی که در نمونه ساخته‌شده با روش IM با مقدار خاک‌رس یکسان، استحکام ضربه‌ای ۲/۷٪ کاهش یافت. مطابق شکل ۵ (b) استحکام ضربه‌ای در همه نمونه‌ها با افزایش مقدار نانوذرات کاهش یافت، به طوری که در نمونه‌های با ۷٪ وزنی نانوذرات خاک‌رس ساخته‌شده با روش IM نسبت به کامپوزیت PA6/NBR، ۲۰٪ کاهش یافت [۲،۱۳].

بررسی سازوکار شکست

نمودار نیرو-جاب‌جایی سه نمونه کامپوزیت PA6/NBR و نانوکامپوزیت‌های IMC7 و FSPC7 در شکل ۶ نشان داده شده است. بررسی چشمی نمونه‌ها هنگام آزمون EWF و تغییرات نیرو در نمودارهای نیرو-جاب‌جایی به گونه‌ای بوده که نشانگر تسلیم کامل لیگامنت پیش از شروع رشد ترک است. با افزایش نیرو، فاصله میان لبه‌های شکاف‌های ایجادشده در دو طرف افزایش می‌یابد و منطقه سفیدشدگی از نوک شیار اولیه شروع می‌شود. با ازدیاد نیرو،



شکل ۷- تنش بیشینه برحسب طول لیگامنت برای نمونه‌ها: (a) PA6/NBR، (b) IMC7، و (c) FSPC7.

Fig. 6. Maximum stress versus ligament length of samples: (a) PA6/NBR, (b) IMC7, and (c) FSPC7.

اعمال تنش صفحه‌ای در نمونه‌ها هنگام آزمون EWF است [۱۰، ۲۲].

پارامترهای کار کلی شکست

مقادیر w_p و βw_p به دست آمده از نمودار نیرو-جابجایی برای سه نمونه کامپوزیت PA6/NBR و نانوکامپوزیت‌های IMC7 و FSPC7

سفیدشدگی به سمت وسط لیگامنت گسترش پیدا می‌کند. هنگامی که نیرو به بیشینه مقدار می‌رسد، سفیدشدگی نیز به وسط لیگامنت می‌رسد و تسلیم کامل لیگامنت اتفاق می‌افتد. با توجه به نمودار نیرو-جابجایی سه نمونه نامبرده، مقدار نیروی بیشینه برای نمونه‌های IMC7 و FSPC7 نسبت به کامپوزیت PA6/NBR بیشتر است که با نتایج خواص مکانیکی (استحکام کششی) مطابقت دارد. پس از رسیدن نیرو به بیشینه مقدار، مرحله گلوبی و پاره شدن در نمونه‌ها شروع می‌شود که با کاهش نیرو همراه است. مقدار افزایش جابه‌جایی به مقاومت در برابر رشد ترک نمونه‌ها وابسته است. با توجه به نمودار نیرو-جابجایی مربوط به نانوکامپوزیت IMC7، مقدار جابه‌جایی در این نمونه بسیار کمتر از دو نمونه دیگر بوده که این به دلیل وجود کلوخه‌های ذرات خاک‌کرس است. وجود این کلوخه‌ها در فاز ماتریس موجب می‌شوند، حفره‌های ایجادشده در مرحله اول (تسلیم) بزرگ‌تر باشند و در مرحله دوم (پارگی) تنش بیشتری بر فاز ماتریس وارد شود. در نتیجه به دلیل تنش بیشتر اعمال شده به ماتریس PA6، لیفچه‌های تشکیل شده از کشش این فاز سریع‌تر پاره می‌شوند و ترک به سرعت رشد می‌کند و شکست اتفاق می‌افتد. در حالی که در نمونه نانوکامپوزیت FSP در مرحله اول (تسلیم) حفره‌های ایجادشده به دلیل اعمال نیرو بسیار ریز هستند [۲۰، ۱۱]. ریزتر بودن حفره‌ها بدین دلیل است که هم فاز لاستیک ریزتر است و حفره‌های ایجادشده از جدایی فاز لاستیک با فاز PA6 کوچک‌تر هستند. از طرفی حفره‌های ایجادشده اطراف نانوذرات به دلیل پراکندگی و پخش بهتر نانوذرات نیز کوچک‌تر هستند. تنش اعمال شده به فاز ماتریس و لیفچه‌های تشکیل شده در مرحله گلوبی شدن و پارگی کاملاً در طول لیگامنت پخش شده است که این موجب مقاومت بیشتر لیفچه‌ها در برابر رشد ترک می‌شود [۲۱]. برای اطمینان از رعایت الزامات آزمون EWF، بر اساس شیوه‌نامه ESIS TC4، نمودار نیرو-جابجایی برای هر نمونه در طول لیگامنت‌های مختلف (۱۳ mm تا ۱۹ mm) شبیه هم هستند. این موضوع نشان می‌دهد، رفتار شکست تمام نمونه‌ها مستقل از ابعاد نمونه و طول لیگامنت است. از طرفی برای اطمینان از این موضوع که اعمال تنش واردشده به نمونه‌ها هنگام آزمون EWF در حالت تنش صفحه‌ای بوده است، از مقایسه تنش‌های بیشینه ($\sigma_{max} = f_{max}/Lt$) در هر نمونه و برای لیگامنت‌های مختلف استفاده می‌شود که این تنش‌های بیشینه باید در محدوده ۰/۹ تا ۱/۱ میانگین تنش‌های بیشینه (σ_m) باشد. شکل ۷ تنش بیشینه بر حسب طول لیگامنت را برای سه نمونه کامپوزیت PA6/NBR و نانوکامپوزیت‌های TSE و FSP نشان می‌دهد. برای هر سه نمونه، تنش‌های بیشینه برای چهار طول لیگامنت مشخص شده در محدوده ۰/۹ تا ۱/۱ (σ_m) است و این نشانگر

جدول ۵- نتایج کار ضروری و غیر ضروری شکست نمونه‌های PA6/NBR، IMC7 و FSPC7.

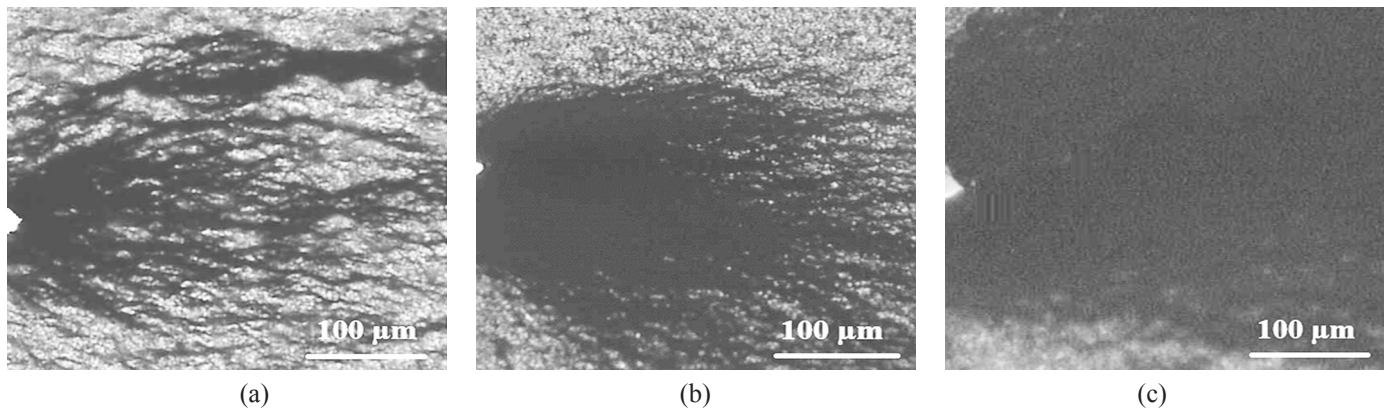
Table 5. The results of essential and non-essential work of fracture PA6/NBR, IMC7 and FSPC7 samples.

Sample	w_e	bw_e	$w_{e,y}$	$bw_{p,y}$	$w_{e'n}$	$bw_{p,n}$
PA6/NBR	7.35±1.0	27.35±2.1	1±0.17	10.5±1.4	6.35±0.9	16.85±1.2
IMC7	6.85±0.8	28.5±1.9	0.98±0.21	10.1±1.1	5.87±0.3	17.4±0.8
FSPC7	9.5±0.5	71.1±2.5	2.95±0.38	25.8±2.3	6.55±0.7	45.3±2.1

پخش مناسب نانوذرات است که موجب افزایش هم‌زمان کار ضروری شکست و کار پلاستیک (غیر ضروری شکست) در مرحله گلوئی شدن و پارگی شده است. به دلیل اینکه نانوذرات درون فاز ماتریس PA6 وجود دارند، این نانوذرات به عنوان مانع در مسیر رشد ترک عمل می‌کنند و با تغییر مسیر ترک مقدار کار انجام شده هنگام رشد ترک و پارگی را افزایش می‌دهند [۷، ۱۳]. از عکس‌های میکروسکوپ نوری عبوری (TOM) برای بررسی مقدار کار پلاستیک انجام شده در اطراف نواحی طول لیگامنت روی نمونه‌های کامپوزیت PA6/NBR، نانوکامپوزیت IMC7 و FSPC7 استفاده شده است. همان‌طور که در شکل ۸ دیده می‌شود، در نمونه FSP نواحی سفیدشدگی (در تصویر تیره دیده می‌شود) بسیار بزرگ‌تر از دو نمونه دیگر است. این به دلیل ریزتر شدن فاز لاستیک و پراکنش مناسب نانوذرات است. هنگام اعمال نیرو حفره‌های ایجاد شده بسیار ریز و به تعداد زیاد هستند و زمانی که نمونه در زیر میکروسکوپ نوری عبوری قرار می‌گیرند، این حفره‌ها موجب شکست نور می‌شوند، نور را عبور نمی‌دهند و تصویر تیره دیده می‌شود. در نمونه نانوکامپوزیت IMC7 نیز مقدار ناحیه سفیدشدگی که نشانگر کار پلاستیک در اطراف طول لیگامنت بوده کمی نسبت به کامپوزیت PA6/NBR بزرگ‌تر و به هم فشرده‌تر است. این به دلیل وجود نانوذرات خاک رس و کوچک‌تر شدن بسیار کم فاز لاستیک است.

شکل ۹ عکس SEM سطح شکست نمونه‌های آزمون EWF کامپوزیت PA6/NBR و نمونه‌های IMC7 و FSPC7 را نشان می‌دهد. با توجه به سطح نمونه‌ها مشخص می‌شود، تغییر شکل پلاستیک هنگام آزمون EWF انجام شده و تمام نمونه‌ها رفتاری چقرمه نشان می‌دهند. حفره‌های ایجاد شده روی سطح شکست آزمون EWF به دلیل جدایی فاز لاستیک از فاز PA6 یا پاره شدن فاز لاستیک از درون خود است. همان‌طور که دیده می‌شود، در نمونه IMC7 حفره‌های ایجاد شده از نظر اندازه نامنظم هستند. این به دلیل پخش نامنظم ذرات لاستیک درون فاز PA6 است که هنگام اعمال نیرو به دلیل چسبندگی کم لاستیک با فاز پایه، لاستیک از فاز پایه جدا یا پاره شده که در روی سطح شکست به شکل حفره

در جدول ۵ آمده است. مقایسه داده‌های کار ویژه شکست نشان می‌دهد، افزودن نانوذرات خاک رس موجب افزایش کار پلاستیک یا کار غیر ضروری شکست (βw_p) می‌شود. مقدار کار ضروری شکست (w_e) در نمونه IMC7 نسبت به کامپوزیت PA6/NBR کاهش در حالی که برای نانوکامپوزیت FSPC7 افزایش یافت. دلیل کاهش کار ضروری شکست در نمونه نانوکامپوزیت IMC7 وجود کلوخه‌های ذرات خاک رس و ذرات بزرگ NBR است که این ذرات محل‌های مناسبی برای تمرکز تنش هستند و با اعمال نیرو هنگام آزمون EWF، ذرات خاک رس و ذرات فاز لاستیک NBR به دلیل چسبندگی کم از فاز پایه جدا شده و حفره ایجاد می‌شود. هر چقدر اندازه فاز لاستیک و ذرات خاک رس (کلوخه‌ها) بزرگ‌تر باشند، حفره‌های تشکیل شده بزرگ‌تر می‌شوند و سریع‌تر رشد می‌کنند. حفره‌های ایجاد شده در نمونه نانوکامپوزیت FSPC7 به دلیل ریزتر شدن فاز لاستیک و پراکندگی بهتر نانوذرات کوچک‌تر می‌شوند. این موضوع موجب می‌شود، کار پلاستیک یا کار غیر ضروری شکست اطراف نواحی طول لیگامنت بیشتر و مقاومت نمونه در برابر نیروهای اعمال شده به دلیل ایجاد حفره‌های ریز بیشتر شود [۸، ۱۱]. همچنین، پارامترهای مربوط به ناحیه تسلیم (W_y) و گرده‌ای شدن (W_n) نمونه‌ها در جدول ۵ آمده است. همان‌طور که در این جدول دیده می‌شود، بیشتر کار کلی شکست در نمونه‌ها به ناحیه گرده‌ای شدن و پارگی نمونه‌ها مربوط می‌شود. مقدار کار انجام شده برای تسلیم طول لیگامنت در دو نمونه کامپوزیت PA6/NBR و نانوکامپوزیت IMC7 تقریباً برابر بوده و در نمونه نانوکامپوزیت FSPC7، بیشتر از دو نمونه دیگر است. مقدار کار انجام شده در W_n برای سه نمونه خیلی بیشتر از کار انجام شده در مرحله تسلیم است. دلیل کاهش مقدار کار انجام شده در مرحله گلوئی شدن و پارگی برای نمونه IMC7 نسبت به کامپوزیت PA6/NBR وجود حفره‌های بزرگ اطراف ذرات لاستیک و کلوخه‌های خاک رس است. زیرا، این حفره‌های بزرگ محل‌های مستعد برای رشد ترک هستند و ترک با رسیدن به این حفره‌ها سریع رشد می‌کند و شکست در ماده اتفاق می‌افتد. در نمونه نانوکامپوزیت FSPC7 مقدار W_n بزرگ‌تر از دو نمونه دیگر است. این به دلیل ریزتر شدن فاز لاستیک و



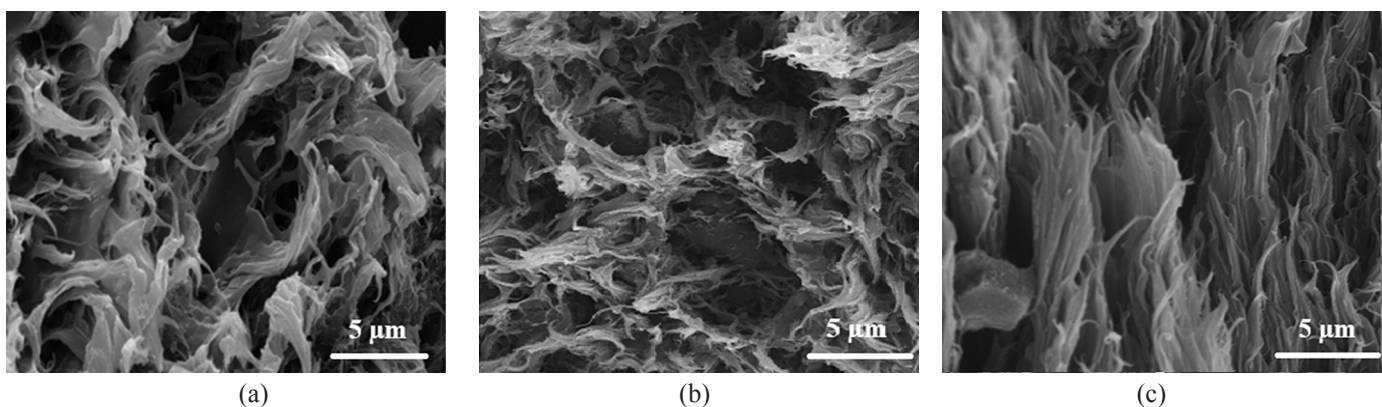
شکل ۸- عکس‌های میکروسکوپی نوری عبوری: (a) کامپوزیت PA6/NBR و نمونه‌های (b) IMC7 و (c) FSPC7.

Fig. 8. Transmission optical microscopy images of: (a) PA6/NBR composite, (b) IMC7, and (c) FSPC7 samples.

نتایج آزمون گرماسنجی تفاضلی پویایی

جدول ۶ داده‌های آزمون گرماسنجی (درصد بلورینگی، دما و آنتالپی ذوب و دمای تبلور) کامپوزیت PA6/NBR و نانوکامپوزیت‌های IMC7 و FSPC7 را نشان می‌دهد. مقادیر آنتالپی ذوب (ΔH_m) با استفاده از نمودار آزمون DSC به دست آمد. نتایج نشان داد، با افزودن ذرات خاک‌رس مقدار ΔH_m کاهش می‌یابد، به طوری که در کامپوزیت PA6/NBR و نانوکامپوزیت‌های IMC7 و FSPC7 به ترتیب برابر $۵۱/۴$ ، $۴۹/۳$ و $۴۷/۱$ J/g به دست آمد. مطابق جدول ۶، افزودن نانوخاک‌رس به PA6/NBR، موجب افزایش دماهای تبلور و ذوب می‌شود. افزایش دمای ذوب نانوکامپوزیت‌ها نسبت به کامپوزیت PA6/NBR بدون ذرات خاک‌رس بدین دلیل است که صفحه‌های پخش شده نانوخاک‌رس در ماتریس پلیمری مانند سپر عمل می‌کنند و مانع از رسیدن گرما به بلورها می‌شوند. در نتیجه، بلورها در دمای بیشتری ذوب می‌شوند. افزایش دمای تبلور در

دیده می‌شود. به دلیل وجود حفره‌های بزرگ در مرحله تسلیم شدن، مقاومت ماده در برابر گلوبی شدن و پارگی کمتر می‌شود [۲۳، ۱۲]. مقاومت کم فاز پایه به دلیل وجود کلوخه‌های ذرات خاک‌رس است که وجود آن‌ها در ماده پایه سبب ایجاد حفره‌های میکرونی حین اعمال نیرو در فاز پایه می‌شود. این حفره‌ها موجب می‌شوند، مقدار تغییر شکل پلاستیک قابل تحمل در نمونه کمتر شود و لیفچه‌های تشکیل شده با طول کوتاه‌تری در سطح شکست وجود داشته باشند. به دلیل پراکنش بهتر نانوذرات و ریزتر شدن فاز لاستیک در نمونه FSPC7، حفره‌های ایجاد شده کوچک‌تر هستند که به دلیل شرکت بیشتر فاز پایه در تغییر شکل پلاستیک هنگام شکست، لیفچه‌های با طول بیشتر تشکیل می‌شود. این لیفچه‌ها روی این حفره‌های ریز را می‌گیرند و قابل دیدن نیستند. لیفچه‌های تشکیل شده در این نمونه، ضخامت کم و طول بزرگ‌تری دارند که نشانگر تغییر شکل پلاستیک و کار غیر ضروری شکست بیشتر است.



شکل ۹- ریزنگارهای SEM از سطح شکست: (a) کامپوزیت PA6/NBR و نمونه‌های (b) IMC7 و (c) FSPC7.

Fig. 9. SEM micrographs of the fracture surface of: (a) PA6/NBR composite, (b) IMC7, and (c) FSPC7 samples.

بر خواص مکانیکی از جمله استحکام و مدول کششی، استحکام ضربه‌ای، سختی و کار کلی شکست نانوکامپوزیت‌های تولیدشده مطالعه شد. نتایج XRD نشان داد، در نانوکامپوزیت‌های با ۳٪ وزنی نانوذرات خاک‌رس ساخته‌شده با مخلوط‌کن داخلی پیکی ظاهر نشده است و صفحه‌های خاک‌رس کامل از هم باز شده‌اند. اما، در نمونه‌های دارای ۵ و ۷٪ وزنی ذرات خاک‌رس فاصله صفحه‌ها به ترتیب ۲۸/۲۱ و ۱۸/۷۸ Å بود، در حالی که در نمونه‌های تهیه‌شده با روش اصطکاکی اغتشاشی دارای ۳ و ۵٪ وزنی ذرات خاک‌رس، پیک مربوط به ذرات به‌طور کامل حذف شد. استحکام و مدول کششی نانوکامپوزیت‌های با ۷٪ خاک‌رس افزایش یافت، به‌طوری که استحکام نمونه مخلوط‌کن داخلی و فرایند اصطکاکی اغتشاشی نسبت به ماده پایه PA6/NBR به ترتیب ۱۵ و ۳۹٪ بود. استحکام ضربه‌ای نمونه ساخته‌شده با روش اصطکاکی اغتشاشی دارای ۳٪ نانوذرات، ۴/۵٪ افزایش یافت، در حالی که در نمونه ساخته‌شده با مخلوط‌کن داخلی با ۳٪ وزنی نانوذرات خاک‌رس، استحکام ضربه‌ای ۷/۲٪ کاهش یافت. کار کلی شکست (w_f) نمونه تولیدشده با روش اصطکاکی اغتشاشی (FSPC7)، ۵۶٪ افزایش یافت، در حالی که w_f در نمونه ساخته‌شده با مخلوط‌کن داخلی (IMC7)، ۵٪ کاهش یافت. پارامترهای کار کلی شکست نشان داد، افزودن نانوذرات خاک‌رس موجب افزایش کار پلاستیک یا کار غیرضروری شکست (βw_p) شد، در حالی که مقدار کار ضروری شکست (w_p) در نمونه مخلوط‌کن داخلی نسبت به ماده پایه ۸/۶٪ کاهش یافت. اما، این مقدار برای نمونه اصطکاکی اغتشاشی ۲/۲۹٪ افزایش یافت.

مراجع

- Ghoreishy M.H.R., Naderi G., and Mansour M., Numerical Modeling and Experimental Study of Elastic-Plastic Behavior of Carbon Nanotubes Reinforced Nanocomposites of PA6/NBR Using a Microfinite Element Model, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **27**, 409-421, 2014.
- Mahallati P., Arefazar A., and Naderi G., Thermoplastic Elastomer Nanocomposites Based on PA6/NBR, *Int. Polym. Proc.*, **25**, 132-138, 2010.
- Faramarzi T., Razzaghi M., and Mehranpour M., Mechanism of Improvement in Tribological Properties of Polyamide 6 by Addition of Irradiated Polytetrafluoroethylene Powder, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **28**, 403-12, 2015.
- Mahallati P., Arefazar A., and Naderi G., Thermal and Morphological Properties of Thermoplastic Elastomer Nanocomposites Based on PA6/NBR, *Iran. J. Chem. Eng.*, **8**, 56-65, 2011.
- Mostafapour A., Akbari A., and Nakhaei M., Application of Response Surface Methodology for Optimization of Pulsating Blank Holder Parameters in Deep Drawing Process of Al 1050 Rectangular Parts, *Int. J. Adv. Manuf. Tech.*, **91**, 731-7, 2017.
- Barmouz M., Seyfi J., Givi MKB., Hejazi I., and Davachi S.M., A Novel Approach for Producing Polymer Nanocomposites by In-Situ Dispersion of Clay Particles via Friction Stir Processing, *Mat. Sci. Eng. A.*, **528**, 3003-3006, 2011.

جدول ۶- داده‌های آزمون DSC نمونه‌های PA6/NBR، IMC7 و FSPC7.
Table 6. DSC test data of the PA6/NBR, IMC7 and FSPC samples.

Parameter	PA6/NBR	IMC7	FSPC7
Melting temperature (°C)	221.3	221.9	222.5
ΔH (J/g)	51.4	49.3	47.1
Crystallinity (%)	21.4	20.5	19.6
Crystallization temperature (°C)	195.3	196.2	197.1

کامپوزیت PA6/NBR و نمونه‌های IMC7 و FSPC7 به دلیل وجود ماده ثانویه (ذرات لاستیک و نانوذرات خاک‌رس) در فاز PA6 است که این ذرات محل‌های مناسبی برای هسته‌زایی هستند. دلیل بیشتر بودن دمای تبلور نمونه FSPC7 نسبت به نمونه IMC7 پخش بهتر نانوذرات است که موجب مشارکت بیشتر ذرات در هسته‌زایی و افزایش محل‌های هسته‌زا شده و نتیجه این عوامل به افزایش دمای تبلور منجر می‌شود [۴، ۱۰].

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، ابتدا امکان‌سنجی ساخت نانوکامپوزیت بر پایه PA6-NBR-خاک‌رس با دو فرایند اصطکاکی اغتشاشی و مخلوط‌کن داخلی بررسی شد. در ادامه، اثر مقدار نانوذرات خاک‌رس (۳، ۵ و ۷٪ وزنی)

7. Zahedi M., Malekimoghadam R., Rafiee R., and Icardi U., A Study on Fracture Behavior of Semi-Elliptical 3D Crack in Clay-Polymer Nanocomposites Considering Interfacial Debonding, *Eng. Fract. Mech.*, **209**, 245-259, 2019.
8. Akherati Sany S.R., Mortezaei M., and Amiri Amraei I., Improving Fracture Toughness of Epoxy Nanocomposites by Silica Nanoparticles, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 3-17, 2017.
9. Bárány T., Czigány T., and Karger-Kocsis J., Application of the Essential Work of Fracture (EWF) Concept for Polymers, Related Blends and Composites: A Review, *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 1257-87, 2010.
10. Mohsenzadeh M.S., Mazinani M., and Zebarjad S.M., Evaluation of Fracture Behavior of Polyethylene/CaCO₃ Nanocomposite Using Essential Work of Fracture (EWF) Approach, *Nanocomposites.*, **1**, 27-35, 2015.
11. Karger-Kocsis J. and Lendvai L., Polymer/Boehmite Nanocomposites: A Review, *J. Appl. Polym. Sci.*, **135**, 1-32, 2018.
12. Khodabandelou M., Aghjeh M.K.R., and Mazidi M.M., Fracture Toughness and Failure Mechanisms in Un-Vulcanized and Dynamically Vulcanized PP/EPDM/MWCNT Blend-Nanocomposites, *RSC. Adv.*, **5**, 70817-70831, 2015.
13. Mostafapour A., Naderi G., and Nakhaei M.R., Effect of Process Parameters on Fracture Toughness of PP/EPDM/Nanoclay Nanocomposite Fabricated by Novel Method of Heat Assisted Friction Stir Processing, *Polym. Compos.*, **39**, 2336-2346, 2018.
14. Mazidi M.M., Aghjeh M.K.R., and Hasanpour M., Fracture Resistance and Micromechanical Deformations in PP/PA6/EPDM Ternary Blends: Effect of Rubber Functionality, Dispersion State and Loading Conditions, *Eng. Fract. Mech.*, **191**, 65-81, 2018.
15. Kumar S., Maiti S.N., and Satapathy B.K., Halloysite Nanotubes Filled in Asymmetric Blend of Polyamide 6, 12/ Poly(ethylene-octene) Elastomer: Tough-to-Brittle Transition in Nanocomposites. *Macromol. Symp.* **373**, 1-18, 2017.
16. Lim S.H., Dasari A., Yu Z.Z., Mai Y.W., Liu S., and Yong M.S., Fracture Toughness of Nylon 6/Organoclay/Elastomer Nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 2914-2923, 2007.
17. Khodabandelou M., Aghjeh M.K.R., Khonakdar H.A., and Mazidi M.M., Effect of Localization of Carbon Nanotubes on Fracture Behavior of Un-vulcanized and Dynamically Vulcanized PP/EPDM/MWCNT Blend-Nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, **149**, 134-48, 2017.
18. Zoghi S., Naderi G., Bakhshandeh G., Ehsani M., and Shokoochi S., Elastomer Nanocomposite Based on Btadiene Rubber Nanoclay and Epoxy: Polyester-Hybrid: Microstructure and Mechanical Properties, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **26**, 233-242, 2013.
19. Mehrabzadeh M., Morshedian J., and Naderpour N., A Study on Calcium Carbonate Filled PP: The Effect of Particle Size and Surface Modification of CaCO₃ on Impact Strength of the PP/ CaCO₃ Composite, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **2**, 85-94, 1998.
20. Haghnegahdar M., Naderi G., and Ghoreishy M., Fracture Toughness and Deformation Mechanism of Un-vulcanized and Dynamically Vulcanized Polypropylene/Ethylene Propylene Diene Monomer/Graphene Nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, **141**, 83-98, 2017.
21. Mazidi M.M., Aghjeh M.R., and Abbasi F., Evaluation of Fracture Toughness of ABS Polymers via the Essential Work of Fracture (EWF) Method, *J. Mater. Sci.*, **47**, 6375-6386, 2012.
22. Das D. and Satapathy B.K., Designing Tough and Fracture Resistant Polypropylene/Multi Wall Carbon Nanotubes Nanocomposites by Controlling Stereo-complexity and Dispersion Morphology, *Mater. Des.*, **54**, 712-726, 2014.
23. Paran S.M.R., Naderi G., Ghoreishy M.H.R., and Dubois, C., Essential Work of Fracture and Failure Mechanisms in Dynamically Vulcanized Thermoplastic Elastomer Nanocomposites Based on PA6/NBR/XNBR-grafted HNTs, *Eng. Fract. Mech.*, **200**, 251-262, 2018.