

پرکننده های معدنی، خواص و برتری ها

نویسندگان: مهندس افشین توسلی (شرکت نیرومندپلیمر پارس)
دکتر محمدجواد شیرکوند (شرکت نیرومند پلیمر پارس)

در دهه های اخیر، پلیمرها در کسب سهم بیشتری از بازار، همواره روند صعودی خود را حفظ کرده اند. این روند صعودی به گونه ای پیش رفته است که فروش جهانی ترموپلاستیک ها در سال ۲۰۱۴ چیزی حدود ۳۲۰ بیلیون دلار تخمین زده می شود. که از این میان پلی پروپیلن به تنهایی ۲۶٪ از سهم بازار را در اختیار دارد. با وجود تنوع در گریدهای مختلف پلیمرها، این گریدها به تنهایی قادر به تامین خواص مطلوب مهندسی نیستند. به همین جهت طیف وسیعی از افزودنی ها با آنها ترکیب می شوند. یکی از این افزودنی های اصلی در کامپاندهای پلیمری پرکننده های معدنی هستند. این مواد معدنی امکان دستیابی به کاهش قیمت، خواص مکانیکی و خواص حرارتی مطلوب را فراهم می کنند. در مقاله پیش رو سعی شده تا پرکننده های معدنی پر مصرف در صنعت کامپاندینگ، به طور کلی مورد بررسی و مقایسه قرار گیرند.

کربنات کلسیم

کربنات کلسیم یا CaCO_3 یک ماده معدنی استثنایی است که بیش از ۴٪ از پوسته ی زمین را شامل می شود. این ماده یکی از پرکننده های معدنی پر مصرف در صنعت است. کاربرد کربنات کلسیم در صنایع مختلف، به خلوص و اندازه ذرات آن بستگی دارد، این محصول دارای رنگ شیری روشن بوده و در حضور هیدروکلریک اسید رقیق با آن واکنش می دهد [۱].

کربنات کلسیم پوشش دار

با توجه به اینکه قطبیت کربنات کلسیم و پلیمرها متفاوت است، در نتیجه توانایی سازگاری این دو ماده با هم پایین می آید. وقتی سازگاری پایین باشد پلیمر مذاب نمی تواند کربنات کلسیم را به طور کامل خیس کند، در نتیجه کلوخه های خیلی ریز تشکیل می شود و همین مساله در یک محصول پلیمری نقطه ضعف محسوب می شود. با اصلاح سطح کلسیم کربنات و پوشش دار کردن آن، عمل خیس کردن^۱ در مذاب پلیمر به خوبی انجام می شود. کربنات کلسیم پوشش دار^۲ همان کربنات کلسیم می باشد که با لایه نازکی از اسید استتاریک (که از نوع اسیدهای چرب می باشد) پوشش داده شده است. استتاریک اسید ماده ای واکس ماند و جزء خانواده اسید های چرب می باشد. اصلاح سطح کلسیم کربنات معمولا توسط ۰.۵-۱.۵٪ استتاریک اسید صورت می پذیرد. چالش اصلی، متصل کردن و چسباندن استتاریک اسید به سطح پرکننده است که به این ترتیب اتصالات ضعیف فیزیکی به حداقل می رسد و موجب بهبود خواص می شود. از مزیت های بارز پرکننده های پوشش داده شده، می توان به بهبود انتقال تنش، کاهش چشمگیر جذب روغن، کاهش تجمع ذرات، آبگریزی و ... اشاره کرد.

در مقایسه با دیگر پرکننده ها از جمله الیاف شیشه، صفحات میکا و تالک، کلسیم کربنات در پلی اولفین ها معمولا چقرمگی بیشتر و استحکام ضربه (بدون ناچ) بیشتری ایجاد می کند. اگرچه این امر به قیمت افزایش مدول، استحکام کششی و HDT تمام می شود.

مستریج کربنات کلسیم نیز یکی از مستریج های پرمصرف و محبوب در صنایع پلاستیک می باشد که علاوه بر کاهش قیمت محصول موجب ایجاد برخی خواص مثبت دیگر در محصولات می گردد. برای مثال افزودن کربنات کلسیم با

¹ Wetting

² Coated Calcium Carbonate

درصد مشخص چاپ پذیری فیلم های پلی اتیلنی را بهبود می بخشد. اما نباید در استفاده از این مستریج زیاده روی کرد زیرا باعث ایجاد کاهش مقاومت کششی در محصول تولید شده می گردد. جدول ۱ خواص مکانیکی پلی اتیلن و کامپوزیت های حاوی ۴۰ درصد کربنات کلسیم پوشش دار و بدون پوشش در حضور و عدم حضور عامل اتصال شیمیایی را مقایسه می کند.

تالک

تالک کانی سیلیکات منیزیم آبدار با ترکیب شیمیایی $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ می باشد. تالک کانی دارای ساختمان تک صفحه ای است و صفحات آن با اتصال واندروالس به هم پیوند دارند که اجازه می دهد به آسانی بر روی هم بلغزند. این موارد باعث خاصیت نرمی فوق العاده تالک می شوند که بصورت چرب یا صابونی احساس می شود و آن را به عنوان روان ساز دماهای بالا ارزشمند می سازد. این ماده معدنی فعالیت شیمیایی بسیار کمی دارد. در دمای بالای ۹۰۰ درجه سانتی گراد گروه هیدروکسیل را از دست می دهد و

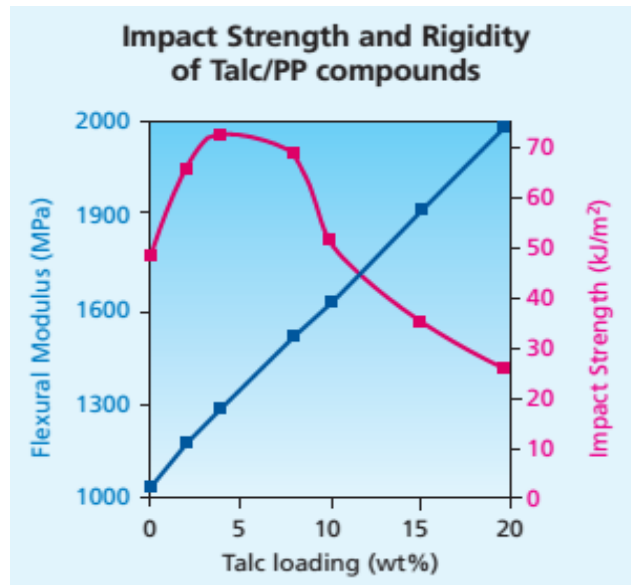
در دمای ۱۰۵۰ درجه مجددا کریستالیزه می شود. همچنین، دمای ذوب تالک ۱۵۰۰ درجه است.

کامپاند یا آمیزه PP پر شده با تالک یکی از کامپاندهای متداول می باشد و با درصد وزنی های ۱۰ الی ۵۰ درصد به پلی پروپیلن افزوده می شود.

افزودن تالک به پلی پروپیلن موجب سختی بیشتر و استحکام سطحی بهتر، کاهش ضریب انبساط حرارتی، کاهش جمع شدگی و باعث مقاومت شیمیایی بهتر می گردد. این پرکننده بر روی جمع شدگی پس از قالب پلی پروپیلن تاثیر می گذارد و سبب بهبود آن می گردد. افزایش مدول خمشی و استحکام کششی از دیگر خواصی است که با به کار گیری تالک به دست می آیند. اثر تالک بر ضربه پذیری و مدول خمشی پلی پروپیلن در شکل ۱ مشاهده می شود. علاوه بر موارد ذکر شده، تالک قابلیت جذب رطوبت، روغن ها و عطر ها را داشته و بعنوان روان ساز و نیز بعنوان ماده قابض در محصولات مورد استفاده برای پوست بکار می رود.

جدول ۱. مقایسه خواص پلی اتیلن پر شده با ۴۰٪ کلسیم کربنات [۲]

PE پر نشده	PE پر شده با 40%	PE پر شده با 40%	PE مالئیکه پر شده با 40% CC Coated	PE مالئیکه پر شده با 40% CC Uncoated	PE مالئیکه پر شده با 40% CC Coated
تنش تسلیم (MPa)	۲۴,۸	۲۳,۴	۲۰,۸	-	-
تنش پارگی (MPa)	۱۰,۸	۲۱,۸	۱۸,۳	۳۳,۱	۳۴,۰
کشیدگی تسلیم (%)	۹,۲	۵,۵	۵,۳	-	-
مدول خمشی (MPa)	۱۰۳۰	۱۸۰۰	۱۵۹۰	۱۸۵۰	۲۰۲۰
استحکام خمشی (MPa)	۳۰,۳	۳۳,۹	۳۰,۶	۳۸,۲	۳۹,۵
استحکام ضربه (J/m)	۴۸	۴۸	۵۳,۴	۸۰,۱	۵۸,۷



شکل ۱. اثر افزودن تالک به کوپلیمر پلی پروپیلن بر خواص ضربه پذیری و مدول خمشی

میکا

به لحاظ شیمیایی میکا سیلیکای آلومینیوم آبدار و شامل پستاسیم، منیزیم، آهن، سدیم/لیتیم فلوئورین و مقادیر جزئی از دیگر عناصر است. این پرکننده معدنی بسیار پایدار بوده و در واکنش با آب، اسیدها(بجز هیدروفلوئوریک اسید و سولفوریک اسید غلیظ)، بازها، حلال‌های متداول و روغن‌ها کاملاً خنثی است خواص پلی پروپیلن پر شده با میکا، با پر نشده در جدول ۲ مقایسه شده است..

میکا نامی عمومی است که به گروهی از مواد که خواص فیزیکی و شیمیایی مشابهی دارند گفته می‌شود. این مواد گروهی از مواد معدنی سیلیکاتی هستند که به صورت صفحاتی مجزا روی هم قرار گرفته اند. [۳]

جدول ۲ مقایسه خواص PP پر نشده با PP پر شده با میکا و میکای اصلاح شده و همچنین PP/30% الیاف شیشه.

PP پر شده با 30% الیاف شیشه	PP پر شده با 40% میکا اصلاح شده با Azidosilane	PP پر شده با 40% میکا	PP پر نشده	
۴۴,۱	۴۳,۴	۲۸,۷	۳۲,۹	تنش تسلیم (MPa)
۶,۵۱	۷,۷۰	۶,۵۱	۱,۲۶	مدول خمشی (GPa)
۷۰,۷	۶۶,۵	۴۵,۵	۳۱,۵	استحکام خمشی (MPa)
۷۴,۸	۳۴,۷	۳۲,۰	۲۴,۰	استحکام ضربه (J/m)
۱۲۵	۱۰۸	۸۹	۵۶	HDT, 1.8 MPa (°C)

کائولین

پرکننده، پوشش دهنده و روان ساز استفاده می شوند، باید به وسیله عملیات هزینه بر کوبش و آسیا کردن، کاهش اندازه داده و به پودر تبدیل شوند.

صفحات بلوری نازک قدرت پوشش دهی خوبی را فراهم می آورد و برای پوشش روی کاغذ و رنگ بهتر است. کائولن اغلب در فرآیندهای صنعتی به عنوان سوسپانسیون پلیمر مایع یا آب به کار می رود. ویسکوزیته یا گرانیوی این اسلاری های مایع نکته ای مهم می باشد. اساسا ارزش کائولن به علت گرانیوی خیلی کم آن در درصدهای جامد بالا می باشد. این خصوصیت بر خلاف ویژگی بنتونیت است. [۵]

خواص مکانیکی و ضربه پذیری پلی اتیلن حاوی کائولن و کربنات کلسیم و تالک به صورت مقایسه ای در جدول ۳ با پلی اتیلن فاقد پرکننده معدنی، آورده شده است.

در گذشته اصطلاح خاک چینی به عنوان مترادف کائولن استفاده می شد. نام کائولن از کلمه کائولینگ چینی به معنای تپه سفید مشتق شده است که از آن خاک کائولن استخراج می شده است. کائولن یا خاک چینی به رنگ سفید بیشترین کاربرد را در تولید چینی و سرامیک دارد. آمریکا، روسیه، جمهوری چک و برزیل بزرگ ترین تولید کنندگان کائولن می باشند.

سنگ کائولین برحسب نوع پیوندهایش به دو گروه پیوند نرم و سخت طبقه بندی می شود. یکی از مهم ترین خصوصیات صنعتی کائولن ماهیت شیمیایی خنثی آن می باشد. کائولن تحت شرایط شیمیایی صنعتی و در محدوده PH بین ۳ تا ۹ پایدار می باشد. بنابراین می تواند به راحتی به عنوان رنگدانه، پوشش و پرکننده با سایر ترکیبات استفاده شود.

از جمله خصوصیات اقتصادی مهم کائولن اندازه ریز ذرات آن می باشد. اغلب دیگر موادی که به عنوان رنگدانه،

جدول ۳ مقایسه خواص مکانیکی HDPE پر شده با پرکنندههای معدنی مختلف (1.Translink 445-Engelhard, 2.Translink 555-Engelhard)

HDPE+20%Talc	HDPE+20%CC	HDPE+20% Kaolin[2]	HDPE+20% Kaolin[1]	HDPE	
۲۳,۸	۲۴,۱	۲۹,۹	۲۸,۳	۲۱,۱	تنش تسلیم (MPa)
۱۱,۷	۱۳,۶	۱۴,۵	۱۵,۰	۱۷,۰	درصد کشیدگی در تسلیم (%)
۷۲۳,۴	۶۲۰,۱	۶۸۲,۱	۶۶۸,۳	۴۵۴,۷	مدول کششی (MPa) (1% Secant)
۱۴۳۳	۱۰۶۸	۱۲۴۰	۱۱۵۱	۸۱۳,۰	مدول خمشی (MPa)
۲۳,۰۸	۳۱,۳	۹۷,۰	۷۰,۵	۴۵,۶	استحکام ضربه (J/m)

ولاستونیت

در پلی آمید ها معمولا گرید های با وجه منظر بالا با اصلاح آمینو سیلانی تا حدود ۴۰٪ مورد استفاده قرار می گیرند. برای کامپاندهایی که ولاستونیت به عنوان جایگزینی برای الیاف شیشه مورد استفاده قرار می گیرند، ترکیب ولاستونیت/لیف شیشه معمولا سبب استحکام، مدول، استحکام ضربه (ناچ دار) و HDT بالاتری نسبت به ولاستونیت تنها می شود. در جدول ۴ خواص مکانیکی کامپوزیت پلی آمید و ولاستونیت آورده شده است.

ولاستونیت یک ماده معدنی سیلیکاتی سوزنی شکل است. به لحاظ شیمیایی این ماده کلسیم متا سیلیکات است که دارای فرمول $CaSiO_3$ می باشد. در حالت خالص این ماده سفید است که در صورت وجود ناخالصی رنگ آن متمایل به کرم، صورتی و یا حتی قرمز میشود. این ماده در هیدروکلریک اسید حل می شود و برخی گونه های آن فلورسنت خواهند شد.

جدول ۴ خواص پلی آمید ۶،۶ تقویت شده با ولاستونیت

PA + 40% Wollastonite +15% GF	PA + 40% Wollastonite	Polyamide 6,6	
۱۲۶	۹۹,۴	۸۴	تنش تسلیم (MPa)
۳	۳	۶۰	درصد کشیدگی در پارگی (%)
۹,۸	۷,۳۵	۲,۹	مدول خمشی (GPa)
۵۳,۴	۳۲,۰۴	۵۳,۴	استحکام ضربه (J/m)
۲۵۴	۲۲۹	۹۰,۵	HDT, 1.8 MPa (°C)

[3] Nielsen, L. E. Mechanical Properties of Polymers and Composites, 2nd ed.; Marcel Dekker: New York, 1994.

[4] Leong, Y. W., et al. "Comparison of the mechanical properties and interfacial interactions between talc, kaolin, and calcium carbonate filled polypropylene composites." *Journal of Applied Polymer Science* 91.5 (2004): 3315-3326.

[5] Deblieck, Rudy AC, et al. "Failure mechanisms in polyolefines: The role of crazing, shear yielding and the entanglement network." *Polymer* 52.14 (2011): 2979-2990.

منابع

[1] Demjén, Zoltán, Béla Pukánszky, and József Nagy. "Evaluation of interfacial interaction in polypropylene/surface treated $CaCO_3$ composites." *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 29.3 (1998): 323-329.

[2] Järvelä, P. A., and P. K. Järvelä. "Multicomponent compounding of polypropylene." *Journal of Materials Science* 31.14 (1996): 3853-3860.

[6] Mondo Minerals B.V. Technical Bulletin 1301
www.mondominerals.com