بررسی انواع کربنات کلسیم بر روی خواص مکانیکی و حرارتی کامپاندهای پی وی سی

پریسا جهانمرد*[۱]، جعفر خراسانی [۲]،علیرضا تولمی [۳]

۱- سرپرست واحد تحقیق و توسعه شرکت داراکار، (paria.jahanmard@gmail.com)
۲- عضو هیئت علمی دانشکده شیمی دانشگاه اصفهان
۳- سرپرست آزمایشگاه شرکت داراکار

پی وی سی یکی از اصلی‌ترین رزین‌ها می‌باشد که به شکل وسیعی در صنایع ساختمان، سیم و کابل، اتومبیل سازی و ... استفاده می‌شود. در فرآیند تولید محصولات پی وی سی مواد افزودنی مختلفی به آن افزوده می‌گردد که از لحاظ وزنی بیشترین سهم از این مواد به کربنات کلسیم تعلق دارد. کربنات کلسیم هم در جهت بهبود خواص کامپاند و هم کاهش هزینه به رزین افزوده می‌گردد. در این تحقیق سه نوع کربنات کلسیم تجاری (معدنی (GCC)[۱]، رسوبی(PCC)[۲] و و یک نوع هم در مقیاس نانو) مورد بررسی قرار گرفته است. کربنات کلسیم GCC در اثر فرآیند مکانیکی تولید می‌گردد در حالی‌که کربنات کلسیم رسوبی در یک فرآیند شیمیایی تولید می‌گردد، بنابراین از درجه خلوص بسیار بالا و ناخالصی بسیار پایینی برخوردار است که اینها از ویژگی‌های بارز کربنات کلسیم رسوبی است. این ویژگی‌ها موجب شده است تا این محصول در یک طیف وسیع قابلیت مصرف در بسیاری از صنایع را داشته باشد که علاوه بر کاهش هزینه موجب افزایش کیفیت نیز می‌گردد. با توجه به اینکه کربنات کلسیم رسوبی در یک فرآیند شیمیایی تولید می‌گردد، همه عوامل تأثیرگذار بر کیفیت محصول (اعم از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی) تحت کنترل می‌باشد. از جمله دیگر ویژگی‌های بارز این محصول را می‌توان متحدالشکل بودن ذرات، همگن بودن اندازه ذرات، سفیدی بالا، درجه خلوص بالا، و ... نام برد. تمامی کربنات کلسیم‌های مصرفی در این تحقیق، از نوع پوشش‌دار بوده ولی از نظر شکل بلوری و دانه بندی با یکدیگر متفاوت می‌باشند. این فیلرها در درصدهای وزنی ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد به آمیزه بر پایه پی وی سی افزوده شدند و خواص مکانیکی نمونه‌ها از جمله مقاومت کششی، درصد ازدیاد طول، سختی، مقاومت حرارتی و ... بررسی شد. خواص مکانیکی این رزین به نسبت ابعاد پرکننده وابسته می‌باشد و نتایج نیز نشان داد که فیلرهای نانومقیاس خواص مکانیکی به مراتب بالاتری را نشان دادند. همچنین از آنجا که علاوه بر متوسط اندازه ذرات، سایز بزرگترین ذره نیز روی خواص مکانیکی اثرگذار است. PCC در مقایسه با GCC، با همان متوسط اندازه ذره، تعداد ذرات با سایز کمتری نسبت به GCC دارد اما در کل به دلیل سایز کمتر ذرات کربنات کلسیم نانو مقیاس، کامپاندهای حاوی نانو کربنات کلسیم خواص به مراتب بهتری داشتند.

واژه های کلیدی: پی وی سی، کربنات کلسیم، نانو، خواص مکانیکی

مقدمه

PVC پلیمری گرمانرم[۳] است. پلی وینیل کلرید ساختاری آمورف[۴] (بی شکل) دارد، یعنی این پلیمر فاقد نظم موقعیتی در مقیاس مولکولی است. دوام زیاد همراه با قیمت مناسب باعث شده است تا این پلیمر پس از پلی اتیلن به عنوان دومین پلاستیک با بیشترین مقدار کالای تولیدی، محسوب شود. پلی وینیل کلرید را به دلیل پایداری گرمایی خیلی کم و گرانروی مذاب زیاد به تنهایی نمی‌توان فرآورش کرد. بنابراین ضروری است، به منظور ایجاد گستره وسیع و متغیری از خواص، با تعدادی از افزودنی‌های مناسب آمیخته شود تا کاربردهای بسیار متنوعی در استفاده نهایی آن مهیا گردد.

[1] Ground Calcium Carbonate
[2] Precipitated Calcium Carbonate
[3] Thermoplastic
[4] Amorph

مواد زیادی را می‌توان برای پی وی سی به عنوان فیلر به کار برد، مانند کربنات‌ها و سیلیکات‌های فلزی، سنگ گچ، خاک رس، باریت و خاک اره، که معمولترین آن‌ها کربنات‌های فلزی و بویژه کربنات کلسیم است که اغلب پر کننده‌های کربنات کلسیم برای بهبود سازگاری و پراکنش بهتر ابتدا با اسید استئاریک پوشش داده می‌شوند. کربنات کلسیم ارزان است و برای افزایش حجم پی وی سی و پلاستیک‌های پلی اولفینی به کار می‌رود. کربنات کلسیم در اندازه ذرات مختلف وجود دارد که به طور کلی می‌توان گفت هر چه اندازه ذرات ریزتر باشد، خواص مکانیکی بهتری را برای محصول ایجاد می‌کند.

کربنات کلسیم معدنی(GCC) از آسیاب کردن سنگ آهک یا از فرآیند کنترل شده ته نشین سازی فیزیکی بدست می‌آید. متداول‌ترین و ارزان‌ترین نوع کربنات کلسیم، کربنات کلسیم معدنی می‌باشد که میزان مصرف قابل توجهی در همه صنایع به خصوص پی وی سی دارد. کربنات کلسیم رسوبی سنتزی (PCC) از مواد طبیعی به وسیله تکلیس، آبدار شدن، کربنات شدن مجدد و رسوب دادن از محلول برای ایجاد اندازه ذرات ریز و استفاده در مناطقی با کارآیی زیاد ساخته می‌شود. از اوایل ۱۹۷۰ میلادی جهشی در تولید و مصرف کربنات کلسیم رسوبی به وجود آمده و با رشد چشمگیری در جهان رو به افزایش نهاد. آمار و ارقام نشان می‌دهد این محصول رقیب جدی برای کربنات کلسیم معدنی است. با توجه به اینکه کربنات کلسیم رسوبی در یک فرآیند شیمیایی تولید می‌گردد، همه عوامل تأثیرگذار بر کیفیت محصول(اعم از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی) تحت کنترل می‌باشد. از جمله ویژگی‌های بارز این محصول را می‌توان متحدالشکل بودن ذرات، همگن بودن اندازه ذرات، سفیدی بالا، درجه خلوص بالا و ... نام برد (Schiller, 2015). در سال‌های اخیر استفاده از فیلرهایی با ابعاد نانو بسیار گسترش یافته است (Kemal,2009:4066-4069,Chen,2004:169-174,Award, 2009:1857-1867). در مقایسه با ذرات سنتی با اندازه میکرو، نانو ذرات دارای خصوصیات ویژه‌ای هستند که به شرح زیر می‌باشد:

- سطح مخصوص بالای این ذرات، انتقال تنش را از ماتریس به نانو ذره به مقدار فراوانی افزایش می‌دهد. مقادیر مورد نیاز نانو ذرات در ماتریس پلیمری برای رسیدن به یک خاصیت ویژه، بسیار کمتر از میکروذرات می‌باشد. بنابراین بسیاری از خصوصیات ذاتی پلیمرهای خالص با افزودن نانو ذرات حفظ می‌شود.
- رفتار مکانیکی ماده به علت کم شدن زاویه ذرات کروی[5] در اثر تبدیل شدن به نانو ذرات می‌تواند بهبود یابد.

در نانوکامپوزیت‌های پلیمری، پخش نانوذرات و چسبندگی سطح مشترک ماتریس - تقویت کننده نقش مهمی در تعیین خواص مکانیکی مواد نانوکامپوزیت ایفا می‌کند. بدون پخش مناسب مواد نانو، خواص مکانیکی بهبود یافته‌ای نسبت به کامپوزیت‌های متداول ایجاد نمی‌شود و در مواردی، پخش ضعیف نانو مواد می‌تواند خواص مکانیکی را کاهش دهد. به علاوه، بهینه کردن پیوند سطحی بین ماتریس و ذره، در بهبود خواص نانوکامپوزیت مؤثر است (Hussain, 2006:1511). در این پژوهش تأثیر این سه دسته کربنات کلسیم بر روی رزین پی وی سی مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد مورد استفاده

Pvc: پودر پی وی سی مورد استفاده گرید S70 شرکت Formasa کشور تایوان می‌باشد. دانسیته بالک رزین g/c.c ۰/۴۷±۰/۲ با درجه پلیمریزاسیون ۵۰±۱۲۵۰ است.

نرم کننده دی اکتیل فتالاتDOP[6] : محصول شرکت aeckyung کره با دانسیته مخصوص آن ۰/۹۸۶ و عدد استری ٪ ۹۹/۹۵ می‌باشد.

[5] Angularity

پایدارکننده: استبیلایزر حرارتی پایه سرب کد ۲۹۲۶ شرکت همپار (برلوخر) می‌باشد.

سایر افزودنی‌ها از نوع تجاری بودند مانند پلی اتیلن وکس ساخت شرکت wiwapolyethylene wax و استئاریک اسید ساخت شرکت palmac می‌باشد.

کربنات کلسیم معدنی: کد 1T از شرکت امیا با خلوص ۹۸٪ و با اندازه متوسط ذرات ۲ µm با تاپ کات[۷]، ۸ µm و میزان ذرات زیر اندازه ۲ میکرون ۵۰٪ می‌باشد. میزان جذب روغن آن نیز ۱۸ g/۱۰۰g می‌باشد. بالک دانسیته این کربنات کلسیم ۰/۹۵ g/ml می‌باشد.

کربنات کلسیم رسوبی: تولید شرکت شیمی همدان با کد ۹۰۲۵ با خلوص ٪ ۹۶/۵ با بالک دانسیته ۰/۸-۰/۸۵ g/ml است. متوسط اندازه ذرات ۲/۲۵ µm و تاپ کات ۶/۵ µm می‌باشد. جذب روغن ۲۶-۳۰ g/۱۰۰g و اندازه ذرات کمتر از ۲ میکرون ٪ ۵۲ و ساختار کریستالی آن کلسیت[۸] بوده است.

نانوکربنات کلسیم: محصول شرکت Hakuenka استرالیا می‌باشد و ساختار کریستالی کلسیت و شکل ذرات Rhombohedral می‌باشد. جذب روغن آن ۲۵ $cm^3/100$ g است. متوسط اندازه ذرات ۸۰ نانومتر و BET آن ۱۷ m^2/g و بالک دانسیته آن ۰/۴ g/ml می‌باشد.

تجهیزات مورد استفاده

میکسر: تقریباً در تمام فرآیندهای تولید مبتنی بر پودر PVC توربو میکسرها (Hot/Cold Mixer) بخش اجتناب ناپذیر فرآیند تولید هستند. این میکسرها یا مخلوط کن‌ها، شامل دو تانک اختلاط گرم و سرد بوده و جهت تولید آمیزه مخلوط شده برای تولید محصول مورد استفاده قرار می‌گیرند. میکسر مورد استفاده در این پژوهش میکسر آزمیشگاهی با ظرفیت ۳ کیلوگرمی (۱۰ لیتری) ساخت شرکت dersan ترکیه می‌باشد.

پرس داغ: ساخت شرکت سنجش بسپار نوین با ظرفیت ۲۰ تن می‌باشد.

دستگاه اندازه‌گیری دانسیته: برای اندازه گیری دانسیته از دانسیته سنج مدل ME204 ساخت شرکت متلرتولدو[۹] استفاده شد. در این دستگاه از ترازویی با دقت اندازه‌گیری چهار رقم اعشار دقت در گرم استفاده شده است. اندازه گیری دانسیته با استفاده از قانون ارشمیدس انجام گرفت. (استاندارد ISO 1183-1).

دستگاه سختی سنج : برای اندازه‌گیری سختی نمونه‌ها از دستگاه آزمونگر سختی Shore A مدل .Teclock.GS709N ساخت کشور ژاپن استفاده شده است. در این دستگاه با قرار دادن سوزن سختی می‌توان با توجه به روش استاندارد، سختی نمونه‌ها را به‌دست آورد. آزمایش سختی مطابق استاندارد ISO868 انجام شده است.

اندازه‌گیری مقاومت کششی: آزمون مقاومت کششی و درصد ازدیاد طول بر اساس استاندارد IEC 6081-1-1 با استفاده از دستگاه santam-SMT20 و با سرعت کشش ۲۵۰ mm/min انجام شده است.

آزمون پایداری حرارتی: در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد و طبق استاندارد VDE 472-614 انجام می‌شود.

---

[6] Dioctyl Phtalate
[7] Top Cut(d98%)
[8] Calcite
[9] Mettler Toledo

نحوه ساخت ترکیبات

فرمولاسیون طوری تنظیم گردیده که هم تأثیر نوع کربنات کلسیم و هم میزان کربنات کلسیم در آمیزه‌ها بررسی گردد. فرمولاسیون پایه مطابق جدول ۱ بوده و کربنات کلسیم به میزان ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد به ترکیب زیر اضافه شده است.

جدول۱: ترکیب اصلی آمیزه‌های مورد بررسی

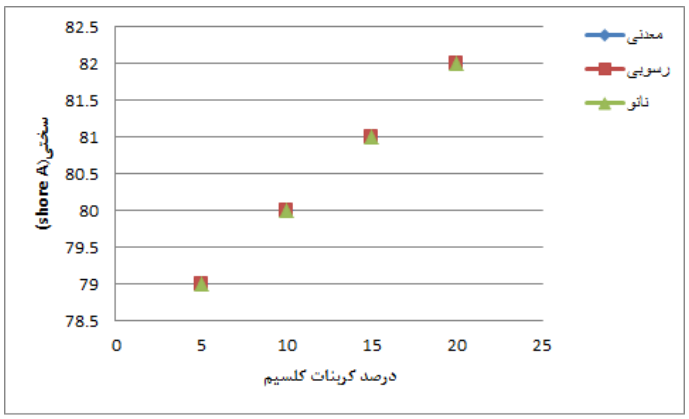
ترکیبات	میزان
پی وی سی	۳ کیلوگرم
نرم کننده	۱/۵ کیلوگرم
کربنات کلسیم	با درصدهای متفاوت
سایر افزودنی ها	۵۰ گرم

افزودنی ها در میکسر با دور ۲۰۰۰ rpm با یکدیگر مخلوط می‌شوند. دمای دیگ بالا ۱۰۵ ^{o}C بوده و روغن نیز در دمای ۷۰ ^{O}C به آن اضافه شده است. پس از اختلاط مناسب مواد در دیگ بالا، مواد وارد دیگ پایین شده و هنگامی که دمای مواد در دیگ پایین به ۴۰ ^{O}C رسید، مواد از مخلوط کن تخلیه می‌شوند. کل زمان اختلاط در حدود ۴/۵ دقیقه بود.

سپس آمیزه‌های حاصل از مخلوط کن، اکسترود شده و سپس توسط پرس داغ ورق‌های نازکی تهیه شد. اکسترودر آزمایشگاهی با دور ۴۰ rpm و دمای متوسط ۱۴۰ ^{O}C مواد را اکسترود می‌کند. سپس قصعات بریده شده نوار اکسترود شده، در قالب مورد نظر (قالب صفحه‌ای با ابعاد ۱/۲×۲۰۰×۲۰۰mm) ریخته و قالبگیری در دمای ۱۸۵$^{\circ}C$ انجام شد. سیکل قالبگیری شامل ۵ دقیقه با اعمال فشار ۴۵ بار و ۱۰ دقیقه هم تحت فشار ۱۱۰bar می‌باشد که در مجموع ۱۵ دقیقه می‌باشد.

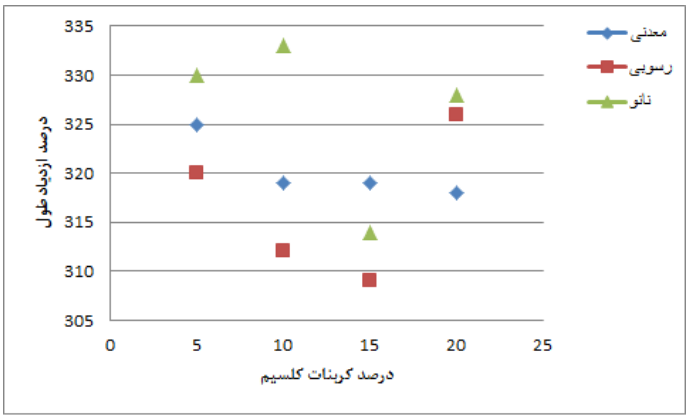
نتایج

برای بررسی خواص مکانیکی نمونه‌ها از تست کشش و سختی استفاده شد. نمودارهای خواص مکانیکی نمونه‌ها به ترتیب در شکل-های۱ تا ۳ آورده شده است. نمودار ۱ میزان سختی نمونه‌ها را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود نوع کربنات کلسیم مصرفی بر روی سختی اثرگذار نبوده است و در همه انواع در درصد ثابت عدد یکسان داشته است. اما در همه نمونه‌ها با افزایش میزان کربنات کلسیم میزان سختی افزایش یافته است که به دلیل ساختار سخت‌تر کربنات کلسیم در مقابل پلیمر می‌باشد که منجر به افزایش سختی می‌گردد.

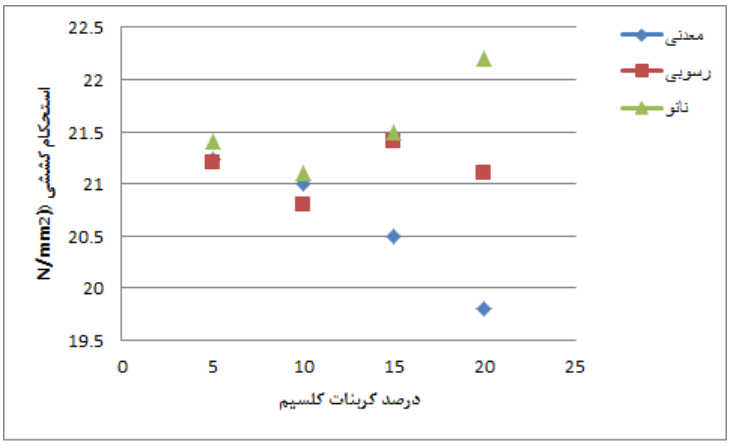


نمودار ۱ : اثر نوع و میزان درصد وزنی کربنات کلسیم بر روی سختی

میزان استحکام کششی و درصد ازدیاد طول نمونه‌ها در نمودار ۲ و ۳ آورده شده است. استحکام کششی و درصد ازدیاد طول با افزایش میزان کربنات کلسیم معدنی کاهش می‌یابد زیرا ماده معدنی بوده و به عنوان فیلر در بافت پلیمر حضور دارد. اما کربنات کلسیم رسوبی به دلیل ساختار شیمیایی که دارد و برهمکنش خوب با پی وی سی میزان افت خواص استحکام کششی آن با افزایش میزان کربنات کاهش کمتری داشته است. همچنین افزایش خواص مکانیکی نمونه‌های نانو را می‌توان به میزان پخش و توزیع ذرات نانو و اتصال ایجاد شده بین فیلر و پلیمر ربط داد. افزایش میزان ذرات نانو تا ۱۰٪ وزنی سبب کاهش استحکام کششی شده است. اما در ۱۵ و ۲۰٪ افزایش مجدد را نشان می‌دهد. افزایش نسبی مقاومت کششی در درصدها بالا مربوط به کسر وزنی این جزء هم می‌باشد. عدم روند یکنواخت درصد ازدیاد طول با افزایش درصد کربنات کلسیم نانو می‌تواند به دلیل عدم توزیع خوب فیلر باشد.



نمودار ۲: اثر نوع و میزان درصد وزنی کربنات کلسیم بر روی درصد ازدیاد طول



نمودار ۳: اثر نوع و میزان درصد وزنی کربنات کلسیم بر روی استحکام کششی

نمودار ۴ میزان پایداری حرارتی نمونه‌ها را نشان می‌دهد. پایداری حرارتی GCC بیشتر از PCC است که به دلیل ساختار کربنات می‌باشد. کربنات کلسیم رسوبی در اثر فرآیند شیمیایی تشکیل می‌گردد از این رو در اثر دما احتمال تخریب بیشتر می‌باشد. اما از آنجا که کربنات کلسیم معدنی در اثر فرآیند مکانیکی و خرد کردن سنگ معدن ایجاد می‌گردد. از این رو در اثر حرارت مقاومت بهتری خواهد داشت. نانوذرات به دلیل سطح تماس خوبی که دارند و پیوستگی خوب ایجاد شده با بافت PVC پایداری حرارتی به مراتب بالاتری نسبت به دو نوع دیگر دارد. میزان پایداری حرارتی در دو نوع معدنی و نانوذرات با افزایش میزان پرکننده ثابت بوده اما در مورد نوع رسوبی افزایش داشته است.

نمودار ۴: اثر نوع و میزان درصد وزنی کربنات کلسیم بر روی پایداری حرارتی

نتیجه‌گیری

از آنجا که علاوه بر متوسط اندازه ذرات، سایز بزرگترین ذره نیز روی خواص مکانیکی اثرگذار است، PCC در مقایسه با GCC، با همان متوسط اندازه ذره، تعداد ذرات با سایز کمتری نسبت به GCC دارد اما در کل به دلیل سایز کمتر ذرات کربنات کلسیم نانو مقیاس، کامپاندهای حاوی نانو کربنات کلسیم خواص به مراتب بهتری داشتند.

مراجع

[1]Hussain, F., et al., **Review article: polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview**. Journal of composite materials, 2006. 40(17):1511.
[2]I. Kemal, A.Whittle, R.Burford, T. Vodenitcharova, M. Hoffman, **Toughening of unmodified polyvinylchloride through the addition of nanoparticle calcium carbonate**, Polymer 50:2009, 4066-4069
[3]Michael Schiller, **PVC additives**, 2015, hanser publisher, Munich
[4]Ning Chen, Chaoying Wan, Yong Zhang, Yinxi Zhang, **Effect of nano-CaCO3 on mechanical properties of PVC and PVC/Blendex blend**, Polymer Testing 23,2004, 169-174
[5]Walid H.Awad,Gunter Beyer, Daphne Benderly, Wouter L.Ijdo, Ponusa Songtipa,etc. **Material properties of nanoclay PVC composites**, Polymer 50: 2009, 1857-1867