

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

تهیه و کاربرد بعضی از منوکربوکسیلاتها و دی کربوکسیلاتهای فلزات سنگین به
عنوان پایدارکننده‌های حرارتی در پلی‌وینیل کلراید نرم و بررسی تأثیر هم افزایی
آن‌ها

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی معدنی

بهشته حاجیان

استاد راهنما

دکتر حسین چینی فروشان

استاد مشاور

دکتر مرتضی حاجیان



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی خانم بهشته حاجیان

تحت عنوان

تهیه و کاربرد بعضی از منوکربوکسیلاتها و دی کربوکسیلاتهای فلزات سنگین به عنوان پایدارکننده‌های حرارتی در پلی‌وینیل کلراید نرم و بررسی تأثیر هم افزایی آن‌ها

در تاریخ ۱۳۹۲/۱۱/۰۱ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

دکتر حسین چینی فروشان

۱- استاد راهنمای پایان نامه

دکتر مرتضی حاجیان

۲- استاد مشاور پایان نامه

دکتر علی حسین کیانفر

۳- استاد داور

دکتر محمد دیناری

۴- استاد داور

دکتر علیرضا نجفی

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده

تقدیر و سپاس

سپاس بی کران پروردگار یکتا را که هستی مان بخشید و به طریق علم و دانش را، نمونه‌مان ساخت و به هم نشینی رهروان علم و دانش مفتخرمان نمود و خوشه چینی از علم و معرفت را روزمان ساخت.

از استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر حسین چینی فروشان که زحمات و راهنمایی‌های ایشان، همواره یاری رسان بنده در طول انجام این پروژه‌ی تحقیقاتی بودند و همچنین از جناب آقای دکتر مرتضی حاجیان که مشاورت این پایان‌نامه را بر عهده داشتند قدردانی می‌کنم.

همچنین از جناب آقایان دکتر کیانفر و دکتر دیناری که زحمت مطالعه و تصحیح پایان‌نامه را بر عهده داشتند کمال تشکر و قدردانی را دارم.

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،
ابتکارات و نوآوریهای ناشی از تحقیق موضوع
این پایان نامه (رساله) متعلق به دانشگاه صنعتی
اصفهان است.

تقدیم و پیشکش به بهترین های زندگی

پدر بزرگوارم و مادر عزیزم
که تجسم عینی فداکاری و مهربانی اند،

همسر عزیزم
که در یکایک لحظه های این دوره، همواره مشوق من بود،
فرزند دلبندم

و

برادرانم
که سلامتی و موفقیتشان آرزوی همیشگی من است.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
هشت	فهرست
۱	چکیده
	فصل اول: مقدمه
۲	۱-۱ مقدمه‌ای درباره ماهیت شیمیایی پلیمرها
۳	۲-۱ تاریخچه و ساختار شیمیایی پلی وینیل کلراید
۴	۱-۲-۱ منومر وینیل کلراید
۴	۲-۲-۱ روش‌های تهیه پلی وینیل کلراید
۴	۱-۲-۲-۱ پلیمرشدن امولسیون
۴	۲-۲-۲-۱ پلیمرشدن تعلیقی
۵	۳-۲-۲-۱ پلیمرشدن توده‌ای
۵	۳-۱ مهمترین خواص پلی وینیل کلراید
۶	۴-۱ تخریب پلی وینیل کلراید
۶	۱-۴-۱ تخریب حرارتی
۷	۲-۴-۱ تخریب نوری
۹	۵-۱ افزودنی‌های مختلف و نقش آن‌ها در محصولات پلی وینیل کلراید
۱۰	۱-۵-۱ پرکننده‌ها
۱۲	۲-۵-۱ نرم کننده‌ها
۱۳	۱-۲-۵-۱ دسته بندی کلی نرم کننده‌ها و نقش آن‌ها
۱۶	۳-۵-۱ پایدارکننده‌های حرارتی
۱۸	۱-۳-۵-۱ انتخاب پایدارکننده‌های حرارتی
۱۸	۲-۳-۵-۱ انواع پایدارکننده‌های حرارتی برای پلی وینیل کلراید
۱۸	۶-۱ ویژگی‌های مکانیکی پلی وینیل کلراید
۱۹	۱-۶-۱ مدول الاستیک (سختی)
۲۰	۷-۱ هدف

فصل دوم: بخش تجربی

۲۱	۱-۲ مقدمه
۲۲	۱-۱-۲ دستگاه تعیین نقطه ذوب ترکیبات سنتز شده
۲۲	۲-۱-۲ طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR)
۲۳	۳-۱-۲ تجربه وزن سنجی گرمایی (TGA)
۲۴	۴-۱-۲ میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM)
۲۵	۵-۱-۲ اندازه گیری تغییرات pH نمونه‌ها در اثر حرارت
۲۵	۶-۱-۲ آزمایش بررسی مهاجرت
۲۶	۷-۱-۲ دستگاه کشش
۲۷	۲-۲ مواد مصرفی
۲۸	۳-۲ سنتز پایدارکننده‌های حرارتی
۳۰	۴-۲ آماده سازی نمونه‌ها
۳۰	۱-۴-۲ تهیه خمیر پلی وینیل کلراید
۳۰	۲-۴-۲ روش تهیه فیلم‌های پلیمری
۳۰	۳-۴-۲ تهیه فیلم‌های پلیمری جهت بررسی مکانیسم پخت

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

۳۱	۱-۳ مقدمه
۳۲	۲-۳ بررسی ریخت شناسی پلاستی ژل‌های پلی وینیل کلراید
۳۴	۳-۳ بررسی تأثیر بعضی از پایدارکننده‌ها در کاهش میزان مهاجرت نرم کننده از نمونه‌ها
۳۵	۴-۳ بررسی کاهش وزن نمونه‌ها بوسیله آزمایش آنالیز حرارتی نمونه‌ها
۳۸	۵-۳ بررسی کاهش pH آب بوسیله آزاد شدن اسید کلریدریک با حرارت دادن نمونه‌ها
۳۹	۶-۳ بررسی طیف‌های مادون قرمز مربوط به نمونه خالص و نمونه‌های همراه با پایدارکننده
۴۲	۷-۳ اندازه گیری نقاط ذوب نمونه‌های سنتز شده بوسیله دستگاه تعیین نقطه ذوب
۴۴	۸-۳ بررسی تأثیر پایدارکننده‌های حرارتی بر خواص مکانیکی پلی وینیل کلراید
۴۴	۹-۳ تأثیر پایدارکننده‌های حرارتی بر کاهش میزان تغییر رنگ
۴۵	۱۰-۳ نتیجه گیری
۴۶	۱۱-۳ پیشنهادات
۶۲	مراجع و منابع

چکیده

هدف از انجام این پژوهش سنتز و کاربرد بعضی از منو کربو کسيلات‌ها و دی کربو کسيلات‌های فلزهای گروه‌های دو و ده جدول تناوبی عناصر، مثل سرب، کلسیم، کادمیم، روی و باریوم به عنوان پایدار کننده حرارتی در خمیر پلی وینیل کلراید (پلاستیسول) تهیه شده به روش امولسیون (EPVC) می باشد. بر این اساس، در این کار تحقیقاتی از واکنش‌های اسید استتاریک به عنوان یک منو کربو کسيليک اسید و از اسید آدیپیک به عنوان یک دی کربو کسيليک اسید با ترکیب‌هایی از فلزات مثل اکسید، کلرید و یا کربنات فلزات مربوطه در شرایط آسان و بهینه، منو کربو کسيلات‌ها و دی کربو کسيلات‌های فلزات نامبرده با بیشترین بازده تهیه و با اضافه کردن مقادیر گوناگون از آن‌ها به خمیر پلی وینیل کلراید فیلم‌هایی به ضخامت مشخص تهیه شد و پس از پخت در آون حرارتی، آزمایش‌هایی بر روی آنها انجام گرفت و تأثیر پایدار کننده‌های سنتز شده در نمونه‌ها بررسی گردید. آزمایش‌های گوناگونی تأثیر پایدار کننده‌گی حرارتی و همچنین تأثیر فرآیند هم افزایی آن‌ها و نیز خاصیت نرم کنندگی و تأثیر جلوگیری از مهاجرت افزودنی‌ها از پلیمر را تأیید نمود. روش‌های مختلفی از جمله، میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف سنجی مادون قرمز، اندازه گیری کاهش pH در اثر آزاد شدن HCl، آزمایش گرما سنجی حرارتی، آزمایش مهاجرت و آزمایش کشش-کرنش، تأثیر مواد سنتز شده را روی پلی وینیل کلراید تأیید نمود.

واژه‌های کلیدی: منو کربو کسيلات‌ها و دی کربو کسيلات‌های فلزی، پایدار کننده‌های حرارتی، پلی وینیل کلراید، تخریب حرارتی

فصل اول

مقدمه

۱-۱ مقدمه‌ای درباره ماهیت شیمیایی پلیمرها

شناخت موادی که امروزه پلیمر نامیده می‌شوند از دهه ۱۹۲۰ به بعد، زمانی که اشتودینگر^۱ واژه ماکرومولکول را به کار برد آغاز شد و تا قبل از آن هیچ سابقه‌ای در باره این واژه جدید وجود نداشت. این واژه به معنی مولکول بزرگ بوده و ریشه یونانی دارد، امروزه معادل با مفهوم پلیمر در زبان فارسی بسیار گفته می‌شود [۱].

پلاستیک‌ها به عنوان مخلوط مواد پلیمری با یک یا چند ترکیب افزودنی تعریف می‌شوند که با عملیات مخلوط کردن و آمیزه‌کاری^۲ به دست می‌آیند. انتخاب هر نوع ماده افزودنی و مقدار آن با توجه به نقش بسزایی که باید در فرآیندهای مخلوط سازی و شکل دهی محصول داشته باشند و میزان سازگاری آن با پلیمر مورد توجه قرار می‌گیرد. پلیمرها بطور کاملاً خالص و بدون مواد افزودنی^۳ در هیچ یک از صنایع پلیمری مثل رنگ‌های پوششی، الیاف سنتزی، پلاستیک‌ها، چسب‌ها و لاستیک‌ها کاربردی ندارند. این مواد افزودنی ممکن است از دسته ترکیبات معدنی، آلی و یا آلی معدنی باشند که بر خواص فیزیکی و مکانیکی پلیمرها و بر فرآیند پذیری، کارآیی، دوام و طول عمر

1-Staudinger

2-Compounding

3-Additives

آنها مؤثرند [۴-۲]. یکی از این پلیمرها پلی‌وینیل کلراید یا پی‌وی‌سی است که به عنوان یک پلیمر مهم گرمانرم هالوژن‌دار در صنایع مختلف که به آنها اشاره می‌شود کاربرد فراوان دارد و کارهای تحقیقاتی زیادی بر روی آن انجام گرفته است [۵ و ۶].

۲-۱ تاریخچه و ساختار شیمیایی پلی‌وینیل کلراید

پلی‌وینیل کلراید یکی از پلی‌الفین‌های گرمانرم است که از پلیمر شدن منومر وینیل کلراید بدست می‌آید. این پلیمر ممکن است به صورت هموپلیمر و یا کوپلیمر به دلیل داشتن خواص فیزیکی و مکانیکی متنوع قابل توجه به صورت محصولات سخت تا محصولات بسیار نرم و انعطاف پذیر در صنایع مختلف به کار برده می‌شوند. در مورد تاریخچه تولید این پلیمر لازم به ذکر است که قبل از جنگ جهانی اول در آلمان، پیشرفت‌هایی در مورد روش‌های الکتریکی انجام گردید و باعث افزایش مصرف کلسیم کاربید به عنوان لامپ‌های استیلنی شد، شخصی به نام فریتز کلات^۱ متوجه شد که استیلن می‌تواند با اسید هیدروکلریدریک واکنش داده و منومر وینیل کلراید تشکیل دهد. بعداً مشخص شد که این منومر به نوبه خود می‌تواند با استفاده از آغازگرهای رادیکالی به پلی‌وینیل کلراید تبدیل شود [۷]. تا حدود نیم قرن این پلیمر فقط یک محصول آزمایشگاهی بود، چون به علت سختی و شکنندگی ناشی از عدم اطلاع از فرآوری و شکل دادن آن، محصول مطلوبی نبود.

در سال ۱۹۳۹ سایر شرکت‌های آلمانی به رقابت با فریتز کلات پرداختند و پیشرفت‌هایی در میزان ترکیبات پی‌وی‌سی ایجاد کردند که منجر به استفاده عملی و کاربردی پی‌وی‌سی سخت و انعطاف پذیر در زمان جنگ جهانی اول شد [۷].

در طول سال‌های ۱۹۲۶ تا ۱۹۳۳ والدوسمون^۲ و گودریچ^۳ در ایالات متحده کشف کردند که تری‌کرزیل فسفات^۴ (TCP) و دی‌بوتیل فتالات^۵ (DBP) نرم‌کننده‌های مؤثری برای پی‌وی‌سی می‌باشند. پی‌وی‌سی به شکل سخت تا نرم و انعطاف پذیر با دانسیته‌های مختلف وجود دارد. مقاومت پی‌وی‌سی را می‌توان با افزودن پرکننده‌های مختلف و همچنین با پایدارکننده‌ها تثبیت کرد و به این وسیله قیمت آن را کاهش و سرعت تولید آن را افزایش داد و آن را در مقابل نور خورشید و حرارت مقاوم‌تر ساخت. هموپلیمر پلی‌وینیل کلراید یک پلیمر شبه بلور است و در دمای معمولی سخت و شکننده می‌باشد به همین جهت بدون نرم‌کننده هیچ‌گونه کاربردی ندارد [۸]. این پلیمر در بازار به صورت چسب بر پایه حلال آلی، به شکل آرد سفید و نرم به نام EPVC^۶ و نیز به صورت گرانول یا دانه‌های شکری شکل به نام SPVC^۷ یافت می‌شود. در این کار تحقیقاتی از EPVC استفاده گردید، چون هم این نوع پی‌وی‌سی در تهیه محصولات نرم و پوشش ابزارآلات بکار برده می‌شود و هم بر روی این نوع پلیمر کارهای تحقیقاتی کمتری از لحاظ پایداری حرارتی انجام گردیده است.

1-Frutze Klatte

2-Waldo Semon

3-B.F.Goodrich

4-Tricresyl phosphate

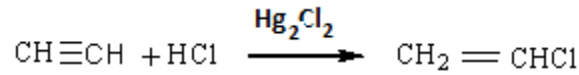
5-Di butyl phthalate

6-Emulsion plynvinyl chloride

7-Suspension plynvinyl chloride

۱-۲-۱ منومر وینیل کلراید

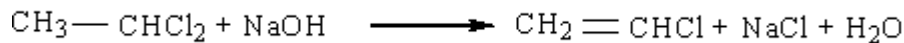
ماده اولیه تهیه پی‌وی‌سی، وینیل کلراید است. این ترکیب در دمای معمولی به صورت گاز می‌باشد. در حدود ۱۴- درجه سانتیگراد می‌جوشد و از لحاظ صنعتی این گاز بوسیله سه روش ذیل تهیه می‌شود [۹].
الف- با افزودن مستقیم اسید کلریدریک به استیلن



ب- با افزودن کنترل شده کلر به اتیلن و خارج ساختن اسید کلریدریک



ج- از راه واکنش محلول سود با دی کلرواتان



۱-۲-۲ روش‌های تهیه پلی‌وینیل کلراید

بدلیل نقطه جوش پایین وینیل کلراید، پلیمر شدن این منومر باید تحت شرایط خاصی انجام گیرد. این منومر را می‌توان با روش‌های گوناگونی و در مجاورت آغازگرهای مختلفی از قبیل پروکسیدهای آلی، ترکیبات آلیفاتیک آزو، ترکیبات پروکسی و سیستم‌های ردوکس به صورت پلیمر درآورد که در قسمت‌های زیر به آن‌ها اشاره می‌گردد. انتخاب این روش‌ها بستگی به کاربرد آن دارد [۴].

۱-۲-۲-۱ پلیمر شدن امولسیون^۱

این شیوه قدیمی‌ترین فرآیند تهیه پی‌وی‌سی است. در این روش با به کار بردن مواد صابونی مانند آلکیل سولفات‌ها، سولفات‌های الکلی، مواد قلیایی یا نمک‌های آمونیوم اسید چرب، منومر با آب مخلوط می‌شود. فرآیند پلیمر شدن با پروکسید پتاسیم، پرسولفات هیدروژن و یا دیگر مواد قابل حل در آب آغاز می‌شود و در محلول غلیظی بدست می‌آید، ذرات پی‌وی‌سی به حالت ذرات ریز پراکنده تشکیل می‌شوند (اندازه ذرات ۰/۱-۰/۵ میکرون) که پس از اسپری شدن (پخش) و یا خشک کردن، اندازه این ذرات بزرگتر می‌شود. حضور امولسیون کننده، فرآیند پلیمر شدن را آسان‌تر می‌سازد. در ضمن مواد امولسیون کننده در تیرگی رنگ پی‌وی‌سی اثر می‌گذارند و قابلیت جذب رطوبت را افزایش می‌دهند. از سوی دیگر، امولسیون کننده‌ها مقاومت الکتریکی پی‌وی‌سی را کاهش داده و آن را برای ساختن کابل‌های برق نامناسب می‌سازند. برخی از امولسیون کننده‌ها تدریجاً شسته شده و پی‌وی‌سی حاصل، از شفافیت و ثبات بیشتری برخوردار می‌گردد [۴].

۱-۲-۲-۲ پلیمر شدن تعلیقی^۲

در این روش، منومر وینیل کلراید به شکل قطره‌های بسیار کوچک در آب پخش شده و به شدت به هم‌زده می‌شود. برای جلوگیری از انعقاد قطرات، از پلیمرهای محلول جهت ثبات تعلیق استفاده می‌شود. مواد و ترکیبات مناسب برای این منظور عبارتند از مشتقات سلولوزی، ژلاتین، پلی‌وینیل‌الکل، نمک‌های اسیداکریلیک و کوپلیمرهای

آب دوست، اسید مالئیک همراه با استایرین، وینیل استات، یا وینیل متیل اتر، پلیمر شدن در ذرات منومر صورت می‌گیرد و یک کاتالیزور تشکیل دهنده رادیکالی از نوع ترکیبات آلی دوست به عنوان شروع کننده به کار می‌رود. بهترین نوع آغازکننده‌هایی که در این مورد به کار می‌روند عبارتند از بنزوئیل پراکسید، لوریل پراکسید و آزودی‌ایزوبوتیرونیتریل. در این حالت، پی‌وی‌سی به شکل دانه‌هایی به اندازه ۱۰-۱۰۰ میکرون بدست می‌آید. بنابراین تفکیک آن از آب به کمک سانتریفیوژ آسان‌تر از روش امولسیون انجام می‌گیرد. پس از سانتریفیوژ کردن، پلیمر حاصل شسته می‌شود. باید توجه داشت که پی‌وی‌سی تعلیقی به مراتب خالص‌تر از نوع امولسیونی است و حاوی مقدار بسیار کمی از مواد اضافی می‌باشد و محصول نهایی آن فوق العاده شفاف و فاقد خاصیت جذب رطوبت است. از این پلیمر می‌توان در انواع مصارف (به استثنای حالت خمیر) استفاده کرد، مخصوصاً برای اشیایی که نیاز به مقاومت در برابر نور، هوا و هدایت الکتریکی کمی دارند مناسب است. پی‌وی‌سی تعلیقی از خاصیت خوب سیال بودن برخوردار است و ساختار ذرات آن سخت و یا متخلخل است [۴].

۱-۲-۳-۳ پلیمر شدن توده‌ای^۱

در این روش منومر وینیل کلراید در مجاورت یک آغازگر رادیکالی حرارت داده می‌شود. در این روش، مرتب از مقدار منومر کاسته شده و به مقدار پلیمر افزوده می‌شود. پلیمر حاصل به صورت سیال غلیظ و شفاف می‌باشد که از آن می‌توان بوسیله روش غلتک‌زنی (کالندرینگ) ورق تهیه نمود و یا بوسیله دستگاه اکسترودر به صورت رشته‌های موازی در آورد که پس از سرد کردن در دستگاه خوردکن به صورت دانه‌ای شکل در می‌آید. از معایب این روش کنترل دمای واکنش است، چون ممکن است در اثر افزایش ناگهانی حرارت، انفجار یا واکنش‌های تخریب حرارتی انجام شود. از محاسن این روش خالص بودن پلیمر حاصل نسبت به روش‌های دیگر است.

۱-۳-۳ مهمترین خواص پل وینیل کلراید

این پلیمر ماده‌ای است بی‌رنگ و سخت، دارای دانسیته نسبتاً بالا و نقطه نرمش پایین^۲، این پلیمر به خاطر داشتن پیوندهای کربن-کلر دارای ثابت الکتریک بالایی است. دمای انتقال شیشه‌ای^۳ آن ۸۰ درجه سانتیگراد است. پلی‌وینیل کلراید به علت داشتن اتم‌های کلر زیاد خاصیت خاموش‌کنندگی^۴ دارد [۱۰].

پلی‌وینیل کلراید دارای محدودیت حلالیت است. چون این پلیمر پروتون دهنده ضعیف می‌باشد. این پلیمر در دمای معمولی در حلال‌های اکسیژندار مثل اترها (دی‌اکسان، تتراهیدروفوران)، کتون‌ها (سیکلوهگزانون، متیل ایزوبوتیل کتون) و همچنین در حلال‌های کلردار (اتیلن کلراید) و ترکیبات نیترو (نیتروبنزن) به راحتی حل می‌شود. ترکیباتی تحت عنوان نرم‌کننده به عنوان حلال‌های تبخیر نشونده که پارامتر حلالیت^۵ آن‌ها نزدیک به پارامتر حلالیت پی‌وی‌سی باشد به عنوان حلال این پلیمر عمل می‌کنند. معمولاً ۴۰ تا ۶۰ قسمت نرم‌کننده با ۱۰۰ قسمت پلی‌وینیل کلراید، محصولاتی می‌دهد که لاستیکی و انعطاف‌پذیر^۶ می‌باشند. پلی‌وینیل کلراید در مقابل اسیدها، قلیاها و محلول‌های آبی مقاوم می‌باشد، حتی مواد اکسیدکننده قوی مثل اسیدهای کرمیک و نیتریک تأثیر کمی بر این پلیمر

1-Bulk Polymerization

2-Low softening point

3- Glass transition temperature (Tg)

4-Flame retarding

5-Solubility parameter

6-Flexible rubber like material

دارند. پلی‌وینیل کلراید خالص^۱ پایداری حرارتی بسیار ضعیفی در برابر حرارت و نور دارد که در فصل دوم بیشتر در مورد آن توضیح داده می‌شود [۱۱-۱۳].

از لحاظ شیمیایی پلی‌وینیل کلراید نسبتاً بی‌اثر است ولی این پلیمر را می‌توان تحت شرایطی هالوژنه و کلره نمود که از لحاظ تجاری کاربردهای ویژه‌ای دارد [۱۴].

۴-۱ تخریب پلی‌وینیل کلراید

عوامل زیادی از جمله حرارت، اکسیدکننده‌های قوی، عوامل بیولوژیکی و مکانیکی می‌توانند پلی‌وینیل کلراید را تخریب نمایند، ولیکن تخریب این پلیمر بوسیله حرارت و نور بیشتر مورد توجه می‌باشد و تاکنون کارهای تحقیقاتی زیادی در این موارد انجام گرفته است. پایدار کردن این پلیمر موضوع اصلی این کار تحقیقاتی می‌باشد.

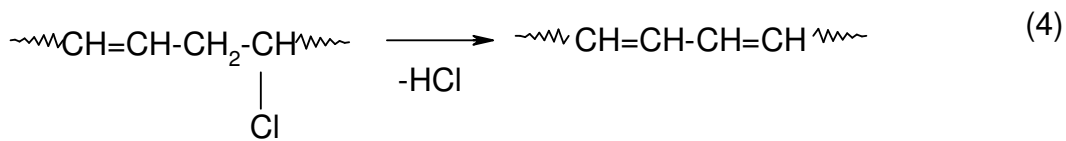
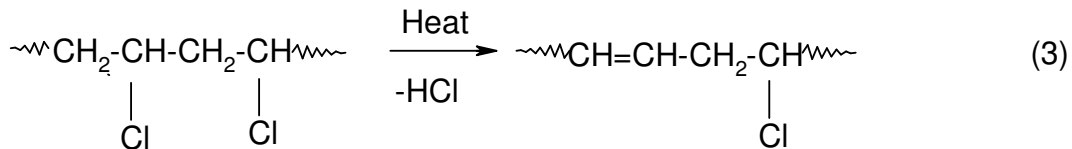
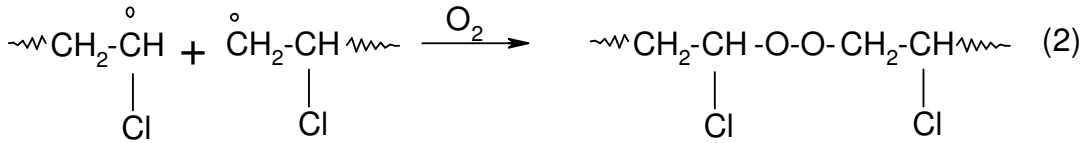
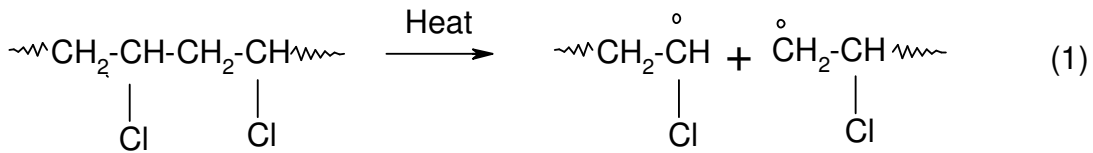
۱-۴-۱ تخریب حرارتی

خواص مکانیکی پی‌وی‌سی در برابر حرارت به شدت کاهش می‌یابد. همزمان با تغییر خواص پی‌وی‌سی رنگ آن نیز دگرگون شده و ویژگی‌های فیزیکی آن نیز کاهش می‌یابد. در این حالت وزن مولکولی پی‌وی‌سی تدریجاً کاهش یافته و رنگ آن در اثر انجام واکنش‌های شیمیایی (که به آنها اشاره می‌شود) تغییر کرده و خواص مکانیکی آن نیز تغییر می‌کند [۱۵]. به طور کلی وینیل کلراید و کوپلیمرهای مربوطه به یک یا دو طریق زیر خواص مکانیکی خود را از دست می‌دهند:

الف - به شکل برش زنجیره‌ای

ب - به شکل برش غیر زنجیره‌ای

در مورد اول، پیوندها در زنجیره پلیمر درهم می‌شکنند و مولکول‌های بزرگ تبدیل به مولکول‌هایی با رادیکال آزاد در محل شکست زنجیر ایجاد می‌شود (واکنش ۱ در طرح ۱-۱). این زنجیره‌های جدا شده از هم ممکن است در اثر حضور اکسیژن دوباره بهم متصل شوند (واکنش ۲ در طرح ۱-۱). ولی در مورد دوم، پیوندهای دیگری در اثر واکنش در برابر حرارت از هم جدا می‌شوند. این پیوندها اصولاً بین اتم‌های کلر و هیدروژن متصل به زنجیر اصلی پلیمر می‌باشد و منجر به تشکیل گاز هیدروکلرید می‌شود (واکنش ۴ در طرح ۱-۱) [۱۶، ۴]. چنین حالتی در مورد پیرولیز پلی‌وینیل استات نیز مشاهده و منجر به آزاد شدن اسید استیک به صورت محصولات فرار می‌شود. در هر دو مورد باقیمانده‌های کربنی غیر اشباع شده از آنها باقی می‌ماند.

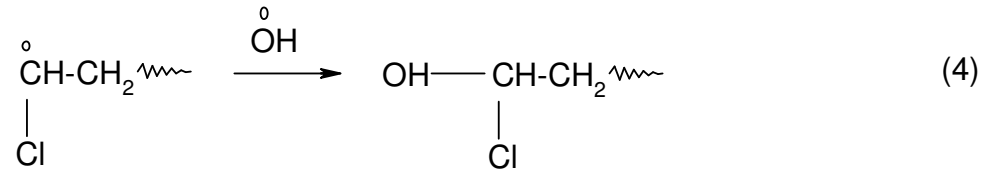
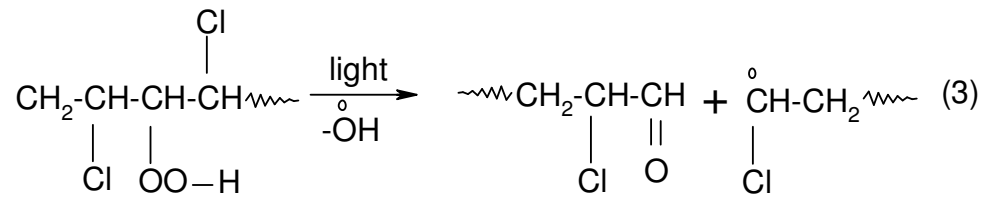
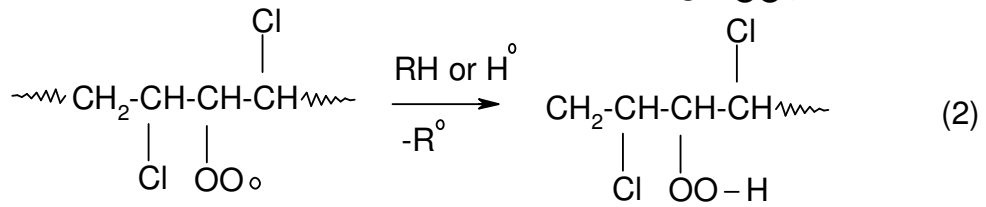
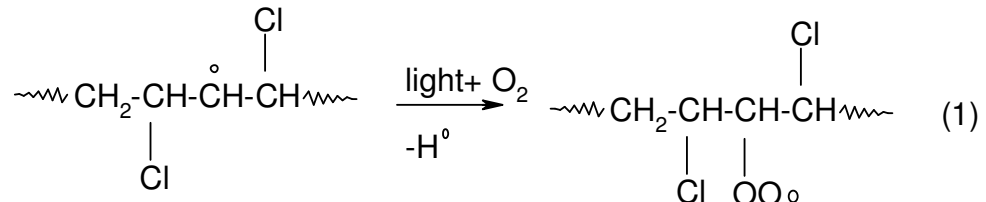


طرح ۱-۱ تخریب حرارتی پلیمر

هیدروکلراید زدایی پلی‌وینیل کلراید یک واکنش زنجیره‌ای آزاد خود پیش‌رونده است که در آن مرحله انتشار شامل تشکیل پیوند دوگانه و واکنش حذف کلر می‌باشد. تشکیل پیوند دوگانه در زنجیره، واحد مجاور را برای ترک یک اتم کلر فعال می‌سازد و باعث تشکیل مولکول HCl بعدی می‌شود (واکنش ۴ در طرح ۱-۱).

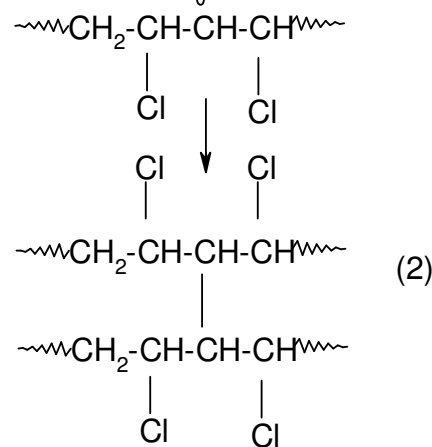
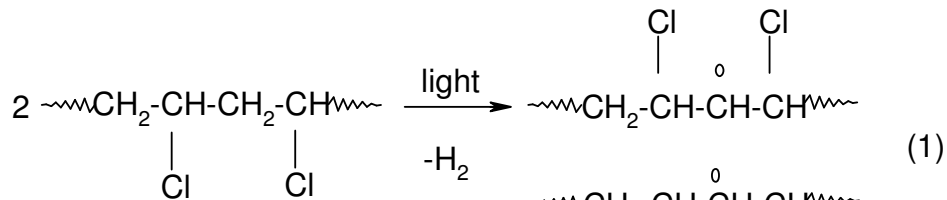
۱-۴-۲ تخریب نوری^۱

همان‌طور که اشاره شد پی‌وی‌سی مانند کلیه پلیمرها در برابر نور خواص خود را از دست می‌دهد. فرآیند تخریب بوسیله نور نه تنها به نوع پی‌وی‌سی بلکه به میزان ترکیبات آن، بویژه از لحاظ شدت و مدت زمان حرارت دادن آن بستگی دارد. البته از جزئیات فعل و انفعالات شیمیایی تخریب پی‌وی‌سی بوسیله نور اطلاع زیادی در دست نیست، ولی می‌توان گفت که در حضور اکسیژن مرحله اول این عمل اکسایش نوری است که به دنبال آن زنجیر پلیمر دارای پراکسی رادیکال حاصل می‌شود (واکنش ۲ در طرح ۱-۲)، سپس با گرفتن هیدروژن رادیکالی از زنجیر مجاور هیدروپراکسید تولید می‌کند (واکنش ۲ در طرح ۱-۲) چون این پیوند در مقابل نور ناپایدار است، شکسته می‌شود و زنجیر دارای هیدروکسی رادیکال و اکسی رادیکال تشکیل می‌شود (واکنش ۴ در طرح ۱-۲). در زنجیر دارای اکسی رادیکال همزمان با انجام واکنش شکست زنجیر^۲، گروه آلدهید تشکیل می‌شود (واکنش ۳ در طرح ۱-۲). واکنش فرآیند تخریب نوری پی‌وی‌سی با پیچیدگی زیادی همراه است، علت آن نزدیک بودن حرارت ذوب به حرارت تخریب آن است [۹-۱۵].



طرح ۱-۲ واکنش تخریب اکسایشی پی وی سی در معرض تابش ماوراء بنفش

تخریب نوری پلی وینیل کلراید در اثر نبودن اکسیژن، باعث تشکیل پیوندهای عرضی^۱ (واکنش ۲ در طرح ۱-۳) می شود [۹-۱۵].



طرح ۱-۳ واکنش تخریب اکسایشی پی وی سی در معرض تابش ماوراء بنفش دور از اکسیژن

خوشبختانه با اضافه کردن موادی تحت عناوین پایدارکننده‌های حرارتی و نوری می‌توان از انجام این واکنش‌های تخریب که نهایتاً منجر به از دست دادن خواص مکانیکی پی‌وی‌سی می‌شود جلوگیری نمود. البته ناگفته نماند این مواد مخصوصاً نقش‌های دیگری نیز ممکن است همراه داشته باشند که از آن جمله پایدارکننده‌های حرارتی می‌باشند که می‌توانند خاصیت نرم‌کنندگی، بیشتر کردن خاصیت خاموش‌کنندگی و خاصیت روانسازی داشته و از مهاجرت افزودنی‌های مختلف مثل نرم‌کننده‌ها و رنگدانه‌ها جلوگیری نمایند [۱۶ و ۱۵].

۵-۱ افزودنی‌های مختلف و نقش آن‌ها در پلی‌وینیل کلراید

افزودنی‌ها به موادی گفته می‌شود که بطور فیزیکی در بافت پلیمر پراکنده شده بدون اینکه بر ساختار مولکولی پلیمر اثر داشته باشند. مواد شبکه‌کننده و کاتالیزورها از تعریف فوق استثناء هستند. حضور این مواد در پلیمرها با توجه به نقش آن‌ها موجب تغییر و اصلاح برخی از خواص و ساختارهای پلیمر می‌گردد. طبقه‌بندی مواد افزودنی در پلاستیک‌ها بویژه در پلی‌وینیل کلراید با توجه به نقش آن‌ها در جدول (۱-۱) خلاصه شده است [۱۷].

مواد افزودنی به غیر از نرم‌کننده‌ها و پرکننده‌ها اغلب با غلظت کم (۲-۰/۱ درصد وزنی) در پلاستیک‌ها بویژه در پی‌وی‌سی بکار می‌روند. از مهمترین ویژگی‌ها نداشتن عوارض جانبی منفی است، چون ممکن است بهبود یک خاصیت بوسیله یک ماده افزودنی منجر به افت خواص دیگر در پلیمر شود. لذا عملکرد کلی یک ماده افزودنی در پلاستیک‌ها تعیین کننده انتخاب نهایی آن است. به علاوه میزان کارایی یک ماده افزودنی نه تنها به مقدار آن، بلکه رعایت صحت اختلاط در شبکه پلیمر بستگی دارد. اگر قرار باشد که مولکول‌های ماده افزودنی با مولکول‌های پلیمر برهمکنش داشته باشند سازگاری و تحرک یا قابلیت نفوذ مولکول‌های ماده افزودنی در شبکه پلیمر ضروری است. در صورتیکه عملکرد ماده افزودنی ناشی از خواص فیزیکی ذاتی آن باشد و مستقل عمل نماید سازگاری و تحرک مولکولی لازم است. ماده افزودنی در شبکه پلیمر نباید ضمن عملیات فرآیند تبخیر شود و یا به سطح محصول مهاجرت نماید. پس ماده افزودنی باید دارای فشار بخار پایین در دمای بالا باشد، و نباید رسوب نموده و یا متبلور شود و فیلمی از آن روی سطح جسم برجا بماند. ماده افزودنی نباید بوسیله مایعاتی که ضمن فرآیند تکمیل با آن در تماس می‌باشند استخراج شوند و همچنین نباید ضمن استفاده از محصول پلاستیکی از شبکه پلیمر خارج گردد، که به پدیده بلورینگی^۱ موسوم است. انجام این پدیده‌ها نه تنها مطلوب نیست بلکه اتلاف مقداری از ماده افزودنی هم موجب افت کارایی آن می‌گردد. چون این دو پدیده به سینتیک نفوذ وابسته‌اند، توجه به پارامترهایی از قبیل سازگاری مواد افزودنی با پلیمر، اندازه مولکولی، برهمکنش فیزیکی-شیمیایی بین ماده افزودنی و مولکول‌های پلیمر و صورتبندی زنجیره‌های مولکول پلیمر بسیار مهم می‌باشند [۱۷ و ۱۸]. مواد افزودنی غیر قابل انحلال، مثل رنگدانه‌ها و پرکننده‌ها احتمال بلورینگی نداشته، درحالی‌که نرم‌کننده‌ها با وزن مولکولی کم و قابل انحلال، احتمال خروج از شبکه پلیمر به سطح جسم ضمن عملیات فرآیندی را داشته و حتی به عنوان حامل، جهت مهاجرت سایر افزودنی‌ها (مثل پایدارکننده‌ها) عمل می‌نمایند.

جدول ۱-۱ طبقه بندی افزودنی‌ها و نقش آن‌ها در صنایع پلاستیک بویژه در پی‌وی‌سی [۱۸]

شماره گروه	انواع مواد	نقش مواد
۱	روان کننده‌ها(داخلی و خارجی)- پایدارکننده‌های فرآیندی مذاب- افزایشدهنده‌های جریان	تسهیل فرآیند
۲	پرکننده‌های ذره‌ای - رقیق کننده‌ها - بسط دهنده‌ها	کاهش هزینه
۳	نرم کننده‌ها	نرم و انعطاف پذیر کردن
۴	مواد ضد الکتریسیته ساکن - ضد سایش - افزایشدهنده چسبندگی	اصلاح خواص سطح
۵	رنگدانه‌ها و رنگینه‌ها - هسته ساز بلورها	اصلاح خواص نوری
۶	کندکننده‌ها و بازدارنده‌های آتش (شعله)	مقاوم کننده در برابر آتش
۷	پایدارکننده‌های نوری UV	مقاوم کننده در برابر نور
۸	پف کننده‌ها (حجیم کننده‌ها)	جهت حجیم کردن
۹	پایدارکننده‌های حرارتی	ضد اکسیدان و ضد تخریب حرارتی
۱۰	ضدباکتری‌ها و ضدقارچ‌ها	ضدتخریب‌های بیولوژیکی
۱۱	پرکننده‌های تقویت کننده - چقرمه کننده‌ها	تغییر و اصلاح خواص مکانیکی

۱-۵-۱ پرکننده‌ها

پرکننده‌ها معمولاً ترکیباتی می‌باشند که به منظور حجیم کردن و همچنین برای ایجاد بعضی از خواص مورد نظر به فرآورده‌های پلیمری به صورت الیاف، رنگ، لاستیک و پلاستیک هنگام فرآیند افزوده می‌شود. پرکننده‌ها اغلب مواد معدنی و در بعضی موارد از ضایعات پلیمرهای گرماسخت نیز استفاده می‌شوند (جدول ۱-۲).

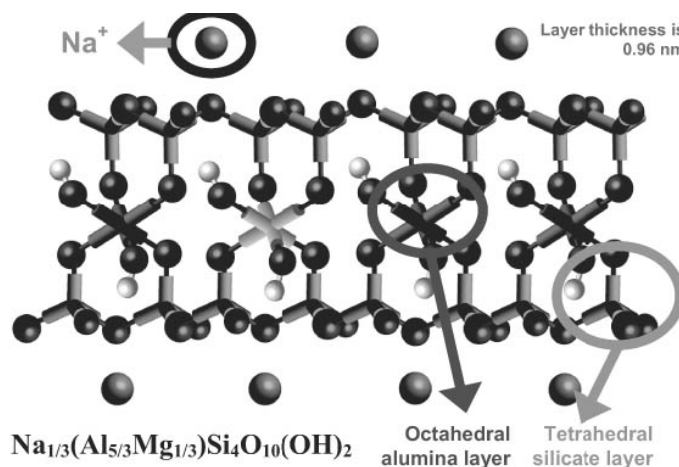
جدول ۱-۲ انواع پرکننده‌های قابل استفاده در پلی‌وینیل کلراید [۲۰]

نام	ترکیب شیمیایی	نوع ذرات	وزن مخصوص ۲۵°C	رنگ	ضریب شکست نوری
خاک رس	آلومینیوم سیلیکات	ورقه ای	۲/۶	سفید	۱/۵۶
پودر تالک	منیزیم سیلیکات	تخت	۲/۷۱	سفید	۱/۵۹
میکا	پتاسیم آلومینیوم سیلیکات	ورقه نازک	۲/۷۵	کاملاً سفید	۱/۶
آزبست	منیزیم سیلیکات	رشته باریک	۲/۵۶	خاکستری	۱/۵۲
کربنات کلسیم	کلسیم کربنات	بلور	۲/۶۵	سفید	۱/۶۵
دیاتومیت	سیلیکا	دیاتومه	۲	کرم	۱/۴۶
تیتان دی اکسید	آناناز	بلور	۳/۸	سفید	۲/۷۶
باریت	باریم سولفات	بلور دانه ای	۴/۴۶	سفید	۱/۶۰

اخیراً در ساخت آمیزه‌های پلیمری^۱ از پرکننده‌های نانویی استفاده می‌گردد. پرکننده‌های نانویی دارای انواعی می‌باشند که عبارتند از [۱۹]:

الف- پرکننده‌های تک‌بعدی یا صفحه‌ای

سیلیکات‌های لایه‌ای همان خاک رس‌های از نوع اسمکتیت^۲، هکتوریت^۳ و مونت موریلونیت^۴ هستند که به منظور بهبود خواص پلیمرها به آن‌ها افزوده می‌شوند. در این میان، مونت موریلونیت بواسطه این که نسبت به سایر سیلیکات‌های لایه‌ای در محیط آبی و آلی بیشترین انبساط را در فضای بین لایه‌ای از خود نشان می‌دهد، کاربرد بیشتری را در ساخت آمیزه‌های پلیمری دارا است. فرمول شیمیایی خاک رس مونت موریلونیت به صورت $\text{Na}_{1/3}(\text{Al}_{5/3}\text{Mg}_{1/3})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ است (شکل ۱-۱) [۱۹].



شکل ۱-۱ ساختار شیمیایی خاک رس مونت موریلونیت [۱۹]

- 1-Composite
- 2-Smectite
- 3-Hectorite
- 4-Montmorillonite

ب- پرکننده‌های دوبعدی

این دسته شامل نانوالیاف و نانولوله‌های کربنی است. همانگونه که از نام این ترکیبات برمی‌آید، دو بعد (قطر و ضخامت) در مقیاس نانومتر قرار دارند. نانوالیاف، الیافی هستند که قطر آنها در محدوده ۱۰۰ nm و کمتر می‌باشد. بارزترین ویژگی چنین الیافی، نسبت بسیار بالای سطح به حجم آنها است. بنابراین در بسیاری از کاربردها که این ویژگی تعیین‌کننده عملکرد سیستم است، استفاده از نانوالیاف باعث بهبود چشمگیری در کارایی آمیزه‌های پلیمری موردنظر می‌گردد [۲۰].

ج- پرکننده‌های سه‌بعدی (نانوذرات)

نانوذرات در سه بعد در مقیاس نانومتری هستند و در نتیجه می‌توانند برهمکنش بسیار وسیعی را در بستر پلیمری ایجاد کنند. امروزه ترکیبات بسیار زیادی (آلی و معدنی) به عنوان نانوذرات وجود دارند که از آنها در ساخت نانوآمیزه‌های پلیمری، مخصوصاً پی‌وی‌سی سخت استفاده می‌شود. معمولاً نانوذرات، موادی هستند که نقش‌های چند منظوره‌ای دارند. امروزه انواع رنگدانه‌ها، پرکننده‌ها، کمک‌فرآیندها و دیگر ذرات شناخته شده در مقیاس نانو عمل‌آوری شده و در ساخت آمیزه‌های پلیمری به کار می‌روند [۲۰].

۱-۵-۲ نرم‌کننده‌ها^۱

از میان کلیه مواد افزودنی که در صنایع پلاستیک برای افزودن بعضی خواص به پلیمرها بکار می‌روند گروه نرم‌کننده‌ها یکی از مهمترین آنها هستند. امروزه ۸۰ تا ۸۵ درصد از کل تولید نرم‌کننده‌ها به همراه پی‌وی‌سی بکار می‌روند تا محصولات انعطاف‌پذیر متعددی را تولید نمایند. به هر حال مصرف نرم‌کننده‌ها در بسیاری از پلیمرها از اهمیت بسزایی برخوردار است [۲۰].

در دانشنامه جهانی پلاستیک‌ها در سال ۲۰۰۳، حدود ۴۲۰ نوع نرم‌کننده معرفی شده است که از این تعداد ۲۷۹ نوع آنها قابلیت اختلاط خوبی را با پی‌وی‌سی دارند [۲۱]. تقریباً نیمی از کلیه پلی‌وینیل کلراید مصرفی با ۵۰ قسمت وزنی نرم‌کننده همراه است. استرهای دی‌آلکیل‌اورتوفتالات پرکاربردترین نوع نرم‌کننده در پی‌وی‌سی هستند. اکنون مصرف پی‌وی‌سی سخت (دارای نرم‌کننده کم) به نوع انعطاف‌پذیر (دارای نرم‌کننده زیاد) افزایش یافته و این امر ناشی از رشد مصرف لوله‌های پی‌وی‌سی در صنایع ساختمانی می‌باشد. در اواخر دهه ۱۹۲۰ برخی نرم‌کننده‌های نوع فتالات به بازار وارد شد، ولی کل نیاز به اینگونه مواد چندان قابل ملاحظه نبود، زیرا تنها پلاستیک‌هایی که در آن هنگام مورد استفاده تجاری قرار داشتند از مشتقات سلولزی بودند. سال ۱۹۳۳ مهمترین زمان در تاریخچه نرم‌کننده‌ها بود، در این سال فن‌آوری نرم‌کردن پی‌وی‌سی از طریق افزودن موادی با درجه جوش بالا نظیر دی‌بوتیل‌فتالات پیشنهاد گردید. این رویداد دروازه‌های جدیدی را بر صنعت نوپای پلاستیک‌سازی باز کرد. اینک پی‌وی‌سی حاوی نرم‌کننده می‌تواند به عنوان انواع پوشش، کف‌پوش و عایق سیم‌های برق مورد استفاده قرار گیرد. نرم‌کننده‌ها باید دارای نقطه جوش بالا و فشار بخار کم باشند تا در طی فرآیندهایی که مستلزم درجه حرارت زیادی می‌باشند در ترکیب باقی مانده و بتوان آنها را در معرض حرارت‌های شدید قرار داد. سمیت نرم‌کننده‌ها نگرانی‌هایی را به صورت روز افزون در مرحله ساخت و در تولیدات نهایی بوجود آورده‌اند [۲۲]. در اکثر کشورها مسایل بهداشتی در مورد محصولات تولیدی بوسیله سازمان‌های مربوطه شدیداً کنترل می‌شود. این امر در مورد تولیداتی که در تماس