

واژه‌های کلیدی:

پلی وینیل کلرید
خوردگی
مقاومت شیمیایی
محیط شیمیایی

بررسی مقاومت شیمیایی و خوردگی پلی وینیل کلرید

ماهر و خالقی مقدم*^۱، خدیجه دیده‌بان^۲، میثم شعبانیان^۱

^۱ کرج، پژوهشگاه استاندارد، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، گروه پژوهشی پتروشیمی

^۲ تهران، دانشگاه پیام نور، گروه شیمی

چکیده ...

سالانه صنایع شیمیایی در اثر خوردگی متحمل هزینه‌های هنگفتی می‌شوند. در نتیجه مقدار زیادی از سرمایه از دست می‌رود که کاهش سود را به دنبال دارد. با انتخاب صحیح مواد، طراحی، نظارت دقیق و نگهداری مناسب می‌توان تا مقدار زیادی زیان‌های ناشی از خوردگی را کاهش داد. در برخی از موارد، به کارگیری مواد پلیمری باعث کاهش اتلاف سرمایه می‌شود. امروزه، مبحث خوردگی پلاستیک‌ها بسیار مورد توجه است. با وجود سازوکارهای متفاوت، آثار مشابهی در خوردگی فلزات و پلاستیک‌ها مشاهده می‌شود و بسیاری از انواع خوردگی فلزات در پلاستیک‌ها هم به چشم می‌خورد. پلی وینیل کلرید (PVC) از ارزشمندترین پلاستیک‌های تولیدی در صنعت پتروشیمی است که از آن در ساخت بسیاری از محصولات خانگی و صنعتی استفاده می‌شود. پلی وینیل کلرید مقاومت خوبی در برابر طیف گسترده‌ای از مواد شیمیایی نشان می‌دهد. این مقاومت تابعی از ساختار رزین وینیل کلرید و اجزای سازنده آن است. آگاهی از خواص خوردگی بلندمدت دردمای کارکرد در انتخاب نوع PVC برای محیطی خاص، اهمیت ویژه‌ای دارد. به کارگیری افزودنی‌ها برای بهبود کارایی پلی وینیل کلرید در برخی از کاربردهای ویژه، موجب کاهش مقاومت شیمیایی آن نسبت به PVC خالص می‌شود. در این مقاله، خوردگی پلاستیک‌ها، به ویژه پلی وینیل کلرید و روش‌های بهبود مقاومت شیمیایی این پلاستیک به طور اجمالی بررسی می‌شود.

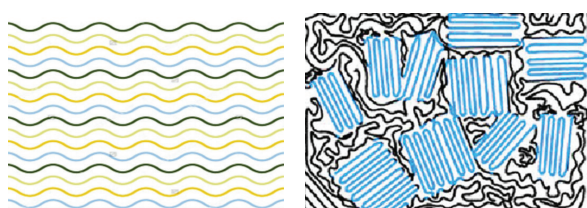
*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

m.khaleghi@standard.ac.ir

۱ مقدمه

فلز ساختار ۱۰۰ درصد بلوری دارد، در حالی که ساختار پلاستیک نیمه بلوری یا بی شکل است (شکل ۱). بنابراین فرایندهای فیزیکی مانند نفوذ اسمزی و تورم نقش اساسی در جریان خوردگی پلاستیکها دارند [۲ و ۳].

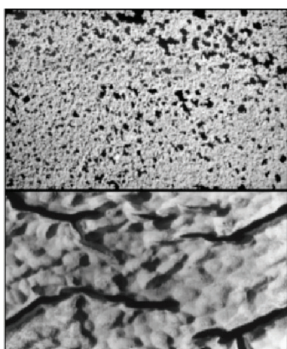
با وجود سازوکارهای متفاوت، آثار مشابهی در خوردگی فلزات و پلاستیکها مشاهده می شود. بسیاری از انواع خوردگی مشاهده شده در فلزات برای پلاستیکها هم وجود دارد، مانند خوردگی های یکنواخت، گزینشی، تنش، خستگی، سایشی، لایه ای و موضعی. برخی از انواع خوردگی، ویژه فلزات است، مانند خوردگی شیاری (Crevice Corrosion).



ب

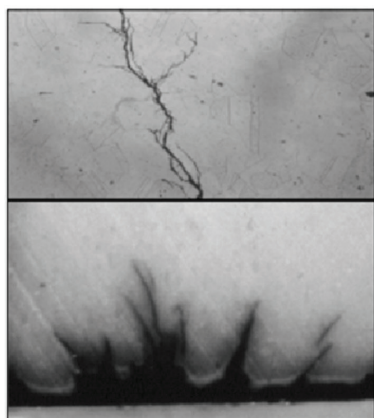
الف

شکل ۱ الف) ساختار بلوری فلزات و ب) ساختار نیمه بلوری پلاستیکها [۲].



شکل ۲ خوردگی موضعی در فولاد زنگ نزن (بالا) و پلی وینیل کلرید

(پایین) [۱].



شکل ۳ خوردگی ترک دار در فولاد زنگ نزن (بالا) و پلی اتیلن (پایین) [۱].

این واقعیت که برای مدتی طولانی، راه حل مشکل خوردگی فلزات در صنایع مختلف، استفاده از پلاستیکها بود، این باور را به وجود آورد که پلاستیکها در برابر حملات شیمیایی و حلالها مقاوم هستند؛ در حالی که این تصور اشتباه است.

امروزه به خوبی معلوم شده است که در کارخانه های صنایع شیمیایی و آسیاب ضایعات، آسیب خوردگی ممکن است در سازه های قطعات پلاستیکی نیز مانند سایر مواد رخ دهد. در بسیاری از موارد، طول عمر یا نیاز به تعمیر ساختارهای پلاستیکی با درجه حمله شیمیایی تعیین می شود [۱].

بسته به نوع مواد پلاستیکی و محیط در معرض و نیز ترکیب اجزای محیط، دما و سایر عوامل، سرعت خوردگی و تغییرات خواص مکانیکی ممکن است ناچیز بوده یا طی دوره ای بیست ساله یا بیشتر رخ دهد و حتی ممکن است به شکست در چند هفته منجر شود.

از عوامل محیطی می توان به رطوبت، تابش های فرابنفش و حتی اثر گرما و تنش در خلال عملیات قالب گیری اشاره کرد. وجود حلالها یا حتی آب، به ویژه در زمان اعمال تنش، نیز می تواند بر تخریب مولکولی پلیمرها موثر باشد. بنابراین از این دیدگاه، فلزات و پلاستیکها یا سایر مواد مشابهت دارند. در این میان، نقطه ضعف پلاستیکها در مقایسه با فلزات آن است که علم خوردگی فلزات بسیار بیشتر از پلاستیکها توسعه یافته است [۱ و ۲].

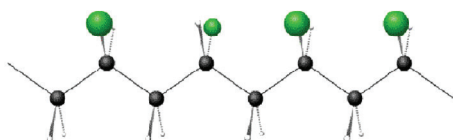
۲ مقاومت شیمیایی و خوردگی پلاستیکها

با دانستن تاریخچه و سیر تکاملی خوردگی فلزات، به لزوم توسعه علم خوردگی پلیمرها پی می بریم. هرچا سخن از خوردگی مواد پلاستیکی در متون علمی است، مقاومت شیمیایی مطرح می شود. گام مهم برای استفاده گسترده و درست از پلاستیکها در محیطهای مختلف خورنده، وجود داده های مربوط به خوردگی است. افزایش آگاهی درباره ویژگی های خوردگی مواد پلاستیکی به وجود دانش فنی کافی برای این آسیبها نیاز دارد.

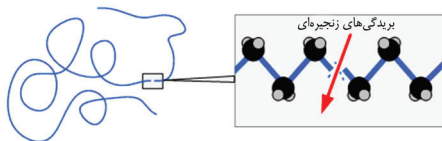
سازوکار خوردگی فلزات شامل واکنش شیمیایی یا الکتروشیمیایی مخرب بین سطح فلز و محیط اطراف آن است. در حالی که تفسیر سازوکار معادل برای خوردگی پلاستیکها، با واکنش های شیمیایی انجام می شود. تفاوت اصلی بین فلز و پلاستیک در ساختار آنها است.

۳ پلی‌وینیل کلرید

پلی‌وینیل کلرید می‌تواند به عنوان پلاستیک صلب و سفت به کار رود یا با انواع نرم‌کننده‌ها آمیزه‌کاری شده و انعطاف‌پذیر شود. کلر بخشی از ساختار این پلاستیک است و این اتم‌ها در طول زنجیرهای درشت مولکول PVC منظم نیستند. بنابراین ساختار بی‌آرایی با مقدار بلورینگی ۱۰ تا ۱۵٪ ایجاد می‌کنند (شکل ۵) [۶]. با توجه به ساختار نسبتاً بی‌شکل، دمای انتقال شیشه‌ای PVC حدود ۷۰°C است و تهیه محصولات شفاف از این پلاستیک امکان‌پذیر است. وجود گروه معلق کلر در بدنه اصلی پلیمر باعث ایجاد خواص ویژه در آن در مقایسه با سایر پلاستیک‌ها می‌شود. اتم کلر از به هم فشردگی مولکول‌های پلیمر به یکدیگر ممانعت می‌کند. همچنین به علت الکترون‌خواهی کلر، این پلاستیک حساسیت زیادی نسبت به حلال‌ها دارد. اگرچه برخی پلیمرها به دلیل مقاومت بهتر، در مقابل آسیب‌های شیمیایی استفاده می‌شوند، ولی ممکن است تماس آن‌ها با عوامل محیطی و شیمیایی، سبب درهم‌ریختگی ساختار شیمیایی و در نتیجه تخریب آن‌ها شود. بنابراین، محصولات بر پایه PVC پایداری شیمیایی، گرمایی و نوری کمی دارند. مثلاً در تأسیسات ساختمانی، لوله‌های PVC نمی‌توانند برای انتقال آب داغ مورد استفاده قرار گیرند [۷]. مواد و محیط‌های شیمیایی نیز بسته به دمای کاربرد، غلظت و تنش اعمالی در کاربرد می‌توانند بر قدرت، انعطاف‌پذیری، ظاهر سطح، رنگ، ابعاد و وزن پلاستیک اثرگذار باشند. حالت‌های عمومی که باعث این تغییرات می‌شوند، عبارتند از: الف) تخریب شیمیایی در زنجیر پلیمر (شکل ۶) که باعث افت خواص فیزیکی می‌شود، به عنوان مثال: اکسایش یا واکنش گروه‌های عاملی در زنجیر یا روی آن.



شکل ۵ قرارگیری کلر در ساختار پلی‌وینیل کلرید بی‌آرایی [۶].

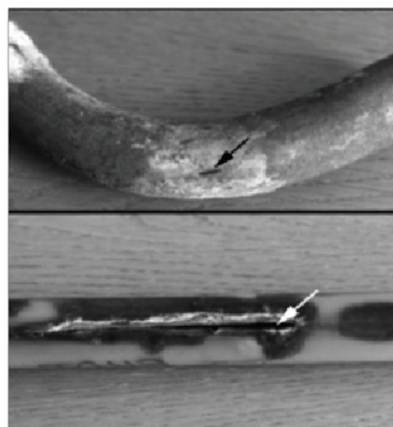


شکل ۶ شکست زنجیر پلیمری در اثر تخریب شیمیایی [۹].

تورم و نفوذ اسمزی در پلاستیک‌ها دیده می‌شود. در شکل‌های ۲ تا ۴ مقایسه‌ای بین خوردگی‌های فلزات با پلاستیک‌های مختلف نشان داده شده است. با این تفاسیر با توسعه ترکیبات و آلایزهای پلیمری و اصلاح زمینه پلیمرها رفتارهای جدیدی از خوردگی برای این دسته از مواد مشاهده می‌شود [۲].

همان‌طور که گفته شد، در برگه‌های مشخصات فنی پلاستیک‌ها معمولاً داده‌های خوردگی به چشم نمی‌خورد، به جای آن، مقاومت شیمیایی مواد در محیط‌های متفاوت به شکل توصیه درباره حداکثر دمای کاربری، یا به همراه واژه‌هایی مانند "مقاوم"، "نسبتاً مقاوم" و "غیرمقاوم" آمده است. در نتیجه این داده‌ها اطلاعاتی در خصوص نوع حمله احتمالی و سرعت فرایند حمله شیمیایی و آسیب به وجود آمده به دست نمی‌دهند [۵ و ۴].

هنگام انتخاب ماده پلاستیکی برای کاربرد در محیطی خاص، دانستن خواص خوردگی بلندمدت آن مهم است. موضوع دیگر این است که چگونه محیط‌های مختلف روی این ماده اثر می‌گذارند و ماده متحمل چه آسیبی در شرایط کاربری می‌شود. مواد پلاستیکی متأثر از محیط‌های شیمیایی، در تجهیزات به کار رفته در صنعت کاغذ و خمیر کاغذ (عمدتاً در فرایند سفید کردن و آماده سازی شیمیایی) و صنایع شیمیایی دیگر مانند سامانه‌های تولید کلر، کلرات و سولفوریک اسید، سامانه‌های لوله‌گذاری، فاضلاب و زه‌کشی تحت فشار و غیره به کار می‌رود. در این میان، PVC کاربردهای زیادی در صنایع مختلف از جمله لوله پروفیل، کف‌پوش، کابل، اسباب بازی، لوازم خانگی، لوازم پزشکی و سایر محصولات دارد.



شکل ۴ خوردگی سایشی فولاد کربنی (بالا) و پلی‌وینیلیدین کلرید (پایین) در محیط سولفوریک اسید در دماهای متفاوت [۱].

معطر و مواد دیگر (به عنوان مثال استیک انیدرید) مورد حمله شیمیایی قرار می‌گیرد [۱۳]. به طور معمول افزایش دما نیز حساسیت‌های هوموپلیمرهای PVC و کوپلیمرهای آن را نسبت به حمله شیمیایی افزایش می‌دهد.

نخستین گام در حلال‌پوشی (PVC) (Solvation)، فرایند آهسته تورم است. بر اثر این فرایند، مولکول‌های پلیمر متورم می‌شوند. در مرحله دوم، پلیمرهای خطی و شاخه‌دار حل می‌شوند. پلیمرهای شبکه‌ای این مرحله را ندارند و در همان شرایط متورم باقی می‌مانند.

تورم، اغلب باعث کاهش شدید خواص فیزیکی و مکانیکی مانند استحکام کششی، انعطاف‌پذیری و مقاومت در برابر ضربه و قابلیت ترک برداری تنش می‌شود. در این موارد، حذف محیط شیمیایی از شرایط کاربری پلاستیک باعث رفع مشکل به وجود آمده نمی‌شود. در اغلب موارد روی ساختار پلاستیک اثر گذاشته و سبب افت خواص می‌شود، اگرچه حذف محیط شیمیایی که پلاستیک در معرض آن قرار می‌گیرد، همیشه امکان‌پذیر نیست [۷].

۴ محیط‌های شیمیایی و عوامل شتاب‌دهنده

مواد شیمیایی با سرعت خاصی به پلاستیک‌ها حمله می‌کنند. عواملی چون غلظت، دما یا تنش اعمالی بر میزان اثرگذاری مواد شیمیایی بر پلاستیک‌ها موثرند. معمولاً عمر کاربری پلاستیک با توجه به شرایط محیط تعیین می‌شود. در حالی که اثر هر ماده شیمیایی منفرد، خاص است، برخی از مواد شیمیایی می‌توانند بر اساس شباهت در ویژگی‌های شیمیایی به گروه‌های کلی مانند اسیدها، بازها، الکل‌ها و ... دسته‌بندی شوند. به عنوان مثال، محلول‌های آبی نمک‌های معدنی در برابر لوله‌های گرم‌انرم معمولاً آثار مشابهی با آب دارند. بنابراین محلول‌های سدیم کلرید، کلسیم کلرید، مس سولفات، پتاسیم سولفات و روی کلرید همانند آب در این لوله‌ها عمل می‌کنند. به کارگیری پلاستیک‌ها در دما یا غلظت‌های بیشتر یا در محیط‌های دارای مواد اکسنده می‌تواند روی پلاستیک‌ها اثرگذار باشد. افزون بر این، در گروه‌های مشخص مواد شیمیایی آلی با افزایش جرم مولکولی حلال، مقاومت شیمیایی مواد پلاستیک نیز ممکن است افزایش یابد، بنابراین اگرچه به کارگیری نوعی از پلی وینیل کلرید در دمای 73°C در محیط اتیل استات، غیرمقاوم و نامناسب است، در عوض بوتیل استات با جرم مولکولی بیشتر برای این منظور مناسب است. مقاومت شیمیایی پلی وینیل کلرید در محیط‌های شیمیایی

(ب) تغییر فیزیکی، از جمله جذب حلال و در نتیجه نرم شدن و تورم پلاستیک، نفوذ حلال به پلاستیک و انحلال در حلال.

(ج) تنش ترک‌زایی از برهم‌کنش پلاستیک با عامل تنش ترک‌زایی [۳].

در برخی مواقع، شرایط کاربرد محصولات بر پایه PVC ایجاب می‌کند که در تماس با محیط‌های خاص شیمیایی یا شرایط دمایی بالایی باشند. به عنوان مثال وجود کلر در ساختار شیمیایی این پلیمر باید سبب مقاومت در برابر رشد جلبک‌ها و قارچ‌ها در آن شود؛ در حالی که این مزیت نسبی است. زیرا مواردی گزارش شده که در شرایط دمایی زیاد، نور کم و نبود اکسیژن، رشد جلبک‌ها مشاهده شده است (شکل ۷). برای جلوگیری از صدمات جبران‌ناپذیر، کاربران به ناچار از مواد شیمیایی برای رفع مشکل استفاده کرده‌اند. به عنوان مثال در لوله‌های PVC از سدیم هیپوکلریت (NaOCl) برای حذف این مشکل استفاده شده است [۱۱ و ۱۰].

هوموپلیمر پلی وینیل کلرید در دماهای معمولی به بسیاری از محیط‌های معدنی از جمله محلول‌های نمک آبی، عوامل اکسنده (به استثنای نیتریک اسید غلیظ) و کاهشی، محلول‌های آبی از مواد پاک‌کننده، روغن‌ها (معدنی، حیوانی و گیاهی)، چربی‌ها، هیدروکربن‌های آلیفاتیک و الکل مقاوم است. با این حال، این پلیمر به وسیله برخی از کتون‌ها (تراهایدرو فوران، سیکلو هگزانون و ایزوفورون) و حلال‌های کلردار هیدروکربن‌های آروماتیک ترکیبات آمینی



شکل ۷ مواردی از رشد جلبک در مخزن انتهایی برج‌های خنک‌کننده نیروگاه‌ها [۱۲].

همه می‌توانند شامل نرم‌کننده‌هایی باشند که تحت محیط‌های خاص شیمیایی در طول زمان، به ساختار PVC سخت مهاجرت کند و منجر به نرم شدن و شکست احتمالی قطعه شود [۱۷ و ۱۱].

۵-۲ تخریب شیمیایی

تخریب در PVC هنگامی رخ می‌دهد که رزین وینیل کلرید یا سایر ترکیبات و افزودنی‌های همراه، تغییر کرده یا از بین بروند. تخریب، معمولاً با در معرض قرار گرفتن طولانی مدت تحت شرایط خاص دما، فشار و غلظت مواد شیمیایی، به شکل‌های متفاوت از جمله لکه‌های سیاه و تاول بروز می‌کند [۱۷ و ۱۱].

۵-۳ ترک‌زایی تنش محیطی

هنگامی که PVC، در زیر نقطه تسلیم خود متحمل تنش یا کرنش در هوا شود (شکل ۸)، پس از دوره زمانی که ممکن است خیلی طولانی باشد، متحمل ترک‌زایی ناشی از تنش اعمالی می‌شود. این تنش‌ها می‌توانند داخلی، خارجی یا ترکیبی از هر دو باشند. قراردادن هم‌زمان در معرض محیط شیمیایی و تنش یا کرنش منجر به کوتاه شدن زمان خرابی در مقایسه با قرارگرفتن در محیط بی اثر می‌شود. این پدیده به عنوان ترک‌زایی تنش محیطی (ESC) شناخته می‌شود. به عبارت دیگر، وجود مداوم محیط شیمیایی فعال برای رخ دادن این پدیده به جهت نفوذ در ساختار پلیمر و ایجاد شکست، لزوماً شامل واکنش شیمیایی محیط فعال با پلاستیک نیست. بلکه نفوذ و نزدیک بودن عوامل انحلال‌پذیری کافی است. محیط شیمیایی یا سیال مهاجم در ساختار پلیمر برای ایجاد و شتاب‌دهی به این پدیده به علت حضور هم‌زمان دما، تنش و تأثیر محیط اتفاق می‌افتد و مقاومت پلاستیک در برابر این شکست همان ترک‌زایی تنش است.

درواقع دما، تنش و تأثیر محیط شیمیایی اثر ترکیبی هم‌افزایی داشته و ایجاد ترک‌های کوچک را تسریع می‌کنند. با این حال هنوز هم این پدیده به طور کامل شناخته شده نیست و این‌گونه به نظر می‌رسد عوامل شیمیایی حاضر در محیط با پلاستیک (پلیمر) برهم‌کنش داشته، سرعت ایجاد حفره و ترک‌های کوچک در زنجیرهای پلیمر افزایش می‌یابد و حفره‌های ایجاد شده در مقابل تنش افزایش یافته و بزرگ‌تر می‌شوند که در نهایت منجر به رشد و بزرگ‌تر شدن آن‌ها و ایجاد شکست در پلاستیک می‌شود [۱۷ و ۱۱ و ۱۴].

متفاوت در منابع مختلف بررسی و دسته‌بندی شده‌اند: - دسته اول) حلال‌های خانواده بنزن از جمله بنزن و تولوئن از دسته حلال‌هایی هستند که PVC می‌تواند با آن‌ها مواجه شود. خوشبختانه این ترکیبات آروماتیک، به ندرت در تماس با این پلیمر استفاده می‌شوند و سرعت حمله آن‌ها بسیار آهسته است. با وجود این، حلال‌های مزبور فرارند و تماس با آن‌ها می‌تواند عملکرد لوله‌های فاضلاب را به خطر بیندازد.

- دسته دوم) حلال‌های کلردار شامل کربن تتراکلرید و متیلن دی‌کلریدند که به عنوان حلال پاک‌کننده قلم‌های مخصوص نقاشی استفاده می‌شود. PVC از پلاستیک‌هایی است که در تهیه این الیاف به کار می‌رود. این حلال‌ها در آزمون‌های مقدار ژل شدن PVC به کار می‌روند. در این روش‌ها درجه تخریب ناشی از حلال شیمیایی در معرض، در مدت زمان مشخصی مشاهده می‌شود و نتیجه رد یا قبول را به دست می‌دهد. در حین فرایند ذوب PVC، ساختار قطعه به حالت ژل‌مانند درمی‌آید. ژل شدن بر کیفیت اجزا و خواص مکانیکی آن اثر می‌گذارد. دمای زیاد و زمان فرایند، درجه ژل را افزایش می‌دهد. با استفاده از این روش، بخش‌های دچار نقص ناگهانی در طول عملکرد، ارزیابی می‌شوند. این آزمون برای تعیین مقدار پخت و یکنواختی درجه ژل شدن PVC-U و تنظیم دماهای قالب انجام می‌گیرد.

- دسته سوم) گروهی از موادمند که می‌توانند آثار بسیار متفاوتی را ایجاد کنند. این دسته شامل استون نیز می‌شوند که برای آزمون حمله سطحی به PVC، از دوساعت تا چند روز استفاده می‌شود. همچنین، متیل اتیل کتون، به عنوان آستری و نیز جزئی از چسب‌های حلالی PVC استفاده می‌شود. این حلال‌ها نیز می‌توانند، عملکرد لوله‌های فاضلاب را به خطر بیندازند [۱۷ و ۱۱].

۵ انواع شکست و خوردگی شیمیایی PVC

۵-۱ نرم شدن

آلودگی شیمیایی در صنعت PVC از منابع متفاوت به وجود می‌آیند. روغن می‌تواند از پمپ‌ها یا سایر تجهیزات مکانیکی نشأت کند. نرم‌کننده‌ها می‌توانند از انواع واشر، شیلنگ یا لوله‌ها و واشرهای مخازن خارج شوند. همچنین، حلال‌ها یا نرم‌کننده‌ها ممکن است از محیط خارجی به سامانه لوله‌کشی جذب شوند. واشرهای آب بند یا پوشش مواد بر پایه پلی‌وینیل کلرید

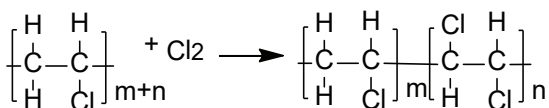
۶ روش‌های اصلاح مقاومت شیمیایی PVC

۶-۱ کلردار کردن

همانگونه که گفته شد، PVC پلیمری گرمانرم، بی‌شکل و قطبی است که در برابر شرایط جوی مواد شیمیایی و همین‌طور آتش‌سوزی مقاومت نسبتاً مناسبی دارد. ولی همواره نیاز به اصلاح آن در شرایط متفاوت و خاص شیمیایی، گرمایی وجود دارد.

به دلیل مشکلات مطرح شده در باره PVC و برای بهبود یا اصلاح خواص شیمیایی آن، در بیشتر موارد با افزودنی‌های خاص یا با سایر پلیمرها مخلوط می‌شود. به عنوان مثال، با افزایش محتوای کلر در محصولات نظیر پلی‌وینیل‌کلرید کلردار شده (Chlorinated Polyvinyl Chloride, CPVC) تا ۶۹ درصد با استفاده از روش‌های نورشیمیایی، می‌توان مقاومت این لوله‌ها را در برابر دمای زیاد بیشتر کند. این لوله می‌تواند تا دمای ۸۷ °C مقاومت کنند [۱۵].

پلی‌وینیل‌کلرید می‌تواند با کلردار شدن برای تولید پلاستیکی با مقاومت شیمیایی اصلاح شده و مقاومت در دماهای ۲۰°C تا ۳۰°C درجه بیشتر استفاده شود. بنابراین، CPVC که دارای مقاومت شیمیایی بهتری نسبت به PVC است، می‌تواند به عنوان لوله، اتصالات، مجراها، مخزن‌ها و پمپ‌های در تماس با مایعات خوردنده و آب داغ استفاده شود. CPVC در حقیقت همان هوموپلیمر PVC است که تحت واکنش کلردار شدن قرار می‌گیرد (شکل ۱۰)، در PVC، اتم‌های کلر حدود ۲۵ درصد از مواضع پیوندی را در زنجیر اصلی اشغال می‌کنند، در حالی که مواضع باقی‌مانده به وسیله هیدروژن اشغال می‌شوند. تفاوت CPVC با PVC در این است که در CPVC تقریباً ۴۰ درصد از مواضع پیوندی روی زنجیر کربنی پلیمر، به گونه متناسبی با اتم‌های کلر جایگزین می‌شوند و ۶۰ درصد باقی‌مانده در اختیار اتم‌های هیدروژن قرار می‌گیرند. وجود گروه‌های حجیم کلر در اطراف زنجیر اصلی کربنی در CPVC، دسترسی به اسکلت کربنی را محدود کرده، اتم‌های کلر اضافی آن را در برابر حمله‌های شیمیایی و همچنین گرمایی محافظت می‌کند.



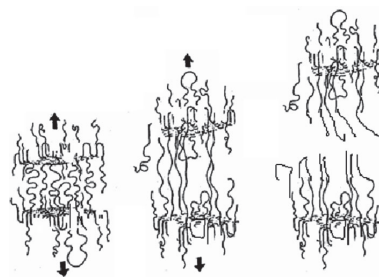
شکل ۱۰ واکنش کلردار شدن پلی‌وینیل‌کلرید [۸].

به طور کلی اعتقاد بر این است که ESC از طریق فرایندهای زیر روی می‌دهد:

۱- تشکیل ریزحفره در نمونه از طریق تجمع تنش میکروسکوپی پس از اعمال تنش.
۲- تشکیل و رشد درشت حفره‌های حاصل از شکستن پیوندهای درون مولکولی در فضاهای خالی که از عمل محیط شیمیایی خاص حاصل می‌شود و تشکیل ریز ترک‌هایی که ترکیبی از به هم پیوستن حفره‌ها و رشته‌های کوچک است.
۳- وجود شکاف در نوک ریز ترک‌ها که منجر به خرابی شکننده می‌شود.

۴- ترک‌ها ممکن است تا عمق ماده نفوذ کنند و آن را به دو یا چند قطعه تقسیم کنند یا روی مناطق با تنش کمتر یا ریخت‌شناسی متفاوت متوقف شوند.

افزودن فاز دوم به پلیمر در ابعاد میکرو یا نانو بر خواص مقاومت شیمیایی آن اثرگذار است. در صورتی که پلیمر نسبت به ماده شیمیایی خاصی نفوذپذیر باشد، آن پلیمر مقاومت شیمیایی ضعیفی دارد. با اضافه کردن اصلاح‌کننده یا قرار دادن آن در ماتریس پلیمر ثانویه مقاوم نسبت به آن حلال، دسترسی به بدنه اصلی پلیمر اولیه محدود می‌شود و بدین ترتیب می‌توان مقاومت شیمیایی را بهبود بخشید. در ادامه به روش‌های مختلف اصلاح مقاومت شیمیایی PVC پرداخته می‌شود.



شکل ۸ نمایشی از تغییر ساختار پلی‌وینیل‌کلرید در ترک‌زایی تنش محیطی [۱۱].

ABS	ABS مقاوم شیمیایی	PBT/ABS
محیط شیمیایی	محیط شیمیایی	محیط شیمیایی
حلال اجازه نفوذ به سطح را دارد و سبب افزایش تنش می‌شود	حلال نفوذی به سطح پلیمر توسط اصلاح‌کننده جذب می‌شود	حلال نمی‌تواند به سطح PBT نفوذ کند
افزایش تنش، ترک سطحی و شکست را ایجاد می‌کند مقاومت شیمیایی ضعیف	جذب حلال توسط اصلاح‌کننده‌ها از افزایش تنش جلوگیری می‌کند مقاومت شیمیایی خوب	عدم نفوذ سطحی؛ افزایش تنش به سیستم تحمیل نمی‌کند مقاومت شیمیایی عالی

شکل ۹ اثر افزودن فاز دوم به پلیمرها در بهبود مقاومت شیمیایی [۱۴].

۶-۲ آلیاژ سازی با سایر پلیمرها

روش دیگر به کار گرفته شده برای افزایش مقاومت شیمیایی این گرمانرم، تهیه کوپلیمرهای وینیل کلرید یا اختلاط با پلیمرهای دیگر (آلیاژ سازی) است که یکی از روش‌های بسیار جالب و پر بازده است و معمولاً مقرون به صرفه بوده و سریع‌تر از سایر روش‌ها به نتیجه مطلوب می‌رسد.

از ترکیب و اختلاط PVC با دیگر مواد پلیمری، ماده‌ای جدید تهیه می‌شود. در روش آلیاژ سازی مواد پلیمری مختلف با خصوصیات و کاربردهای متفاوت با هم ترکیب شده تا هم بهبود خواص اجزای آلیاژ را حاصل و هم اهداف مورد تقاضا تأمین شود.

برای پلیمر PVC معمولاً از آلیاژ سازی با سایر پلیمرها با خواص سازگار همراه با نانو مواد در اصلاح خواص شیمیایی استفاده می‌شود که در ادامه بیشتر به آن اشاره می‌شود.

۶-۳ نانوکامپوزیت سازی

باتوجه به ضرورت استفاده از افزودنی‌ها در ساخت محصولات و همچنین با پیشرفت روزافزون فناوری و ایجاد کاربردهای خاص، نیاز به مواد جدید با ویژگی‌هایی متناسب ضرورت می‌یابد. در این راستا توسعه مواد جدید بر پایه پلی‌وینیل کلرید، اهمیت ویژه‌ای یافته‌اند. وارد کردن مستقیم افزودنی‌های بهبوددهنده خواص به ساختار PVC مشکلات اقتصادی و همچنین ناپایداری فرمول‌بندی و آلودگی زیست‌محیطی را به دنبال خواهد داشت. بنابراین نانوکامپوزیت‌ها از جمله موادی به شمار می‌روند که می‌توانند ویژگی‌های مورد نظر و دلخواه را پوشش دهند. همان‌گونه که می‌دانیم هدف از ساخت کامپوزیت‌ها بهره‌گیری از ویژگی‌های چند ماده به طور هم‌زمان است. نانوکامپوزیت‌های پلیمری یکی از پرمصرف‌ترین نانوکامپوزیت‌ها طی سال‌های اخیر بوده است.

به طور کلی، با افزودن مناسب فاز ثانویه در ابعاد نانو به زمینه پلیمری، می‌توان خواص آن را به طور چشم‌گیری بهبود بخشید. بنا به تعریف، نانوکامپوزیت‌ها ترکیبی از دو یا تعداد بیشتری فاز با درصد‌های متفاوتند که حداقل یک فاز آن ابعادی کمتر از ۱۰۰ nm دارد. ذرات نانو می‌توانند به شکل نانوذره، نانولوله یا صفحه‌های

نزدیک به نیم قرن، در تحقیقات مختلف در آزمایشگاه‌های آزمون، مقاومت CPVC در برابر محیط‌های شیمیایی مختلف بررسی شده است.

در جدول زیر بهبود خواص مقاومت شیمیایی نمونه‌های پلاستیک CPVC نسبت به PVC در تعدادی از محیط‌های مختلف آورده شده است. در این جدول که بر اساس داده‌های حاصل از آزمون غوطه‌وری نمونه‌ها در محیط‌های شیمیایی گزارش شده است، دماهایی که در آن پلاستیک، تورم کمتر از ۳ درصد، یا کاهش وزن کمتر از ۰/۵ درصد داشتند و همچنین ازدیاد طول تا پارگی آن‌ها تغییر چندانی نشان نداده است، عنوان "مقاوم" در آن دما برای آن پلاستیک تعیین شده است. دماهایی که در آن پلاستیک، تورم ۳-۵ درصد، یا کاهش وزن کمتر از ۰/۵-۵ درصد داشتند و همچنین ازدیاد طول تا پارگی آن‌ها کمتر از ۵۰ درصد بود، عنوان "دارای مقاومت محدود" در آن دما برای پلاستیک تعیین شده است. دماهایی که در آن پلاستیک، تورم بیشتر از ۸ درصد، یا کاهش وزن بیشتر از ۵ درصد داشتند و همچنین ازدیاد طول تا پارگی آن‌ها بیشتر از ۵۰ درصد بود، عنوان "غیرمقاوم" در آن دما برای پلاستیک تعیین شده است [۱۶].

جدول ۱ مقایسه مقاومت شیمیایی CPVC و PVC در محیط‌های شیمیایی مختلف [۱۶].

محیط شیمیایی	حداکثر دمای تحمل کاربری (°F)		
	CPVC	PVC	
استیک اسید	۱۸۰ (مقاوم)	۱۴۰ (مقاوم)	۲۵
آلومینیم سولفات	۱۸۰ (مقاوم)	۱۴۰ (مقاوم)	۲۰
باریم نیترات	۱۸۰ (مقاوم)	۷۳ (مقاومت محدود)	استاندارد
استون	غیرمقاوم	غیرمقاوم	۵
روغن ذرت	۱۸۰ (مقاومت محدود)	۱۴۰ (مقاوم)	--
سوخت دیزلی	۱۸۰ (مقاومت محدود)	۱۴۰ (مقاوم)	--
سدیم هیپوکلریت	۱۸۰ (مقاوم)	۷۳ (مقاوم)	۲
سولفوریک اسید	۱۵۰ (مقاوم)	۷۳ (مقاوم)	۹۰

نانو باشند [۱۷-۱۹]

اولاد و همکاران، با مخلوط کردن PVC با پلی آنیلین اصلاح شده با روی اکسید و تهیه نانوکامپوزیت (PVC/ZnO-PANI) نشان دادند که پوشش‌های تهیه شده از این آمیزه می‌تواند مقاومت خوبی در برابر محیط‌های خورنده شیمیایی داشته باشد [۱۹].

خان و همکاران [۲۰] در پژوهشی نشان دادند که نانوکامپوزیت‌های پلی وینیل کلرید/پلی وینیل الکل/اکسید روی در محیط‌های اکسندماند مانند پتاسیم پرمنگنات، اسیدی مانند نیتریک اسید ۲ مولار و قلیایی مانند سدیم هیدروکسید ۲ مولار پس از ۲۰، ۴۰ و ۱۶۰ ساعت، تورم و ترک در بافت نانوکامپوزیت حاصل نشد.

نانوذرات طی سازوکارهای مختلف مشکلات بیان شده در کاربرد محصولات PVC را رفع و باعث تولید محصول بهتری خواهند شد [۲۱]. پژوهش‌های انجام شده در این زمینه تاکنون بسیار محدود بوده است.

۷ آزمون‌های مقاومت شیمیایی

مقاومت شیمیایی مواد پلاستیکی، از جمله PVC، به طور معمول با آزمون تعیین تغییرات در شکل ظاهری، ابعاد، (جرم یا دیگر ویژگی‌های نمونه پس از دوره‌ای از تماس معمولاً با غوطه‌وری) با مواد شیمیایی مورد بررسی قرار می‌گیرد. برخی از استانداردهای مربوط فهرستی از مواد شیمیایی برای تعیین مقاومت عمومی و مشخص کردن خواص به عنوان معیارهای ارزیابی ارائه می‌دهد [۲۴-۲۲]. در میان این روش‌ها دو استاندارد پذیرفته شده بین‌المللی [۱۴، ۲۳] برای آزمون مقاومت شیمیایی PVC، استاندارد ISO ۲۲۰۲۸ به معرفی روش‌هایی برای تعیین مقاومت در برابر ترک‌زایی تنش محیطی (ESC) پلاستیک گرمانرم هنگامی که

تحت بار کششی ثابت و در محیط شیمیایی قرار دارد، می‌پردازد. در شرایط استاندارد، نمونه PVC به طور کامل در ماده شیمیایی غوطه‌ور می‌شود در زمان غوطه‌وری، یک بار کششی ثابت در جهت محور طولی به نمونه اعمال می‌شود، زمان و/یا تنش که نمونه در آن متحمل شکست می‌شود ثبت می‌شود.

استاندارد ASTM D۵۴۳، به مقاومت مواد پلاستیکی از جمله PVC در شرایط غوطه‌وری می‌پردازد. در این آزمون، نمونه PVC توزین شده، کاملاً در مایع شیمیایی، حداقل به مدت ۷ روز غوطه‌ور می‌شود. تغییر جرم نمونه‌های خارج شده از مایع غوطه‌وری، در فواصل زمانی ۲۴ ساعت تا ۷ روز و در صورت لزوم در دوره‌های زمانی بیشتر، باید تعیین شود. همچنین سطح نمونه‌ها باید به منظور وجود تغییر احتمالی بافت، رنگ‌پریدگی، تورم، کدری، پوسته پوسته شدن، ترک و حباب بررسی شود، در این استانداردها نیز آزمون مکانیکی مشابه استاندارد پیشین، پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری امکان‌پذیر است. آزمون‌های مکانیکی که پس از غوطه‌وری انجام می‌شود شامل آزمون مقاومت به ضربه، بار کششی ثابت و آزمون خمش است.

۸ نتیجه‌گیری

کاربرد زیاد PVC به علت دارا بودن خواص منحصر به فرد آن از قبیل خواص مکانیکی خوب، مقاومت ساییدگی و شیمیایی نسبتاً مناسب آن است. با تمام این مزایا، سازگاری شیمیایی در هنگام طراحی محصولات پلیمری بر پایه PVC یکی از چالش‌های اساسی در این زمینه است. این مقاله نگاهی به مقاومت شیمیایی پلیمرها، چگونگی مقاومت شیمیایی بسته به نوع ساختار مولکولی، استانداردها، آزمون‌های مرتبط و روش‌های جدید برای اصلاح مقاومت شیمیایی می‌پردازد.

مراجع

1. Bergman G., "Managing Corrosion on Plastics-An Analysis of Experience from Industrial Applications", *Corrosion-National Association of Corrosion Engineers Annual Conference (NACE)*, Orlando, Florida, **2000**.
2. Philip A., Schweitzer P.A., "Corrosion of Polymers and Elastomers", CRC, New York, **2006**
3. Ohiduzzaman Md., "Corrosion of Polymeric Materials", <https://www.corrosionpedia.com>. available in, 13 May **2015**.
4. Dhand V., Mittal G., Rhee K.Y., Park S.-J., and Hui D., "A Short Review on Basalt Fiber Reinforced Polymer Composites", *Compos. Part B: Eng.*, **73**, 166-180, **2015**.
5. Wahit M.U., Hassan A., Ibrahim A.N., Zawawi N.A., and Kunasegeran K., Mechanical, Thermal and Chemical Resistance of Epoxidized Natural Rubber Toughened Polylactic Acid Blends, *Sains Malaysiana*, **44**, 1615-1623, **2015**.
6. Owen J., "Degradation and Stabilisation of PVC", Springer, New York, **2012**.
7. Titow W.V., "*PVC Plastics: Properties, Processing, and Applications*", Springer, New York, **2012**.
8. Titow W.V., *PVC Technology*, Springer, New York, **2012**.
9. Corrosion of Polymers, <http://xapps.xyleminc.com/Crest.Grindex>, available in 23 November **2016**.
10. Smith S.O., "Method and Apparatus for Inspection of Cooling Towers", *US Pat. 20,150,279,488*, **2015**.
11. Technote, Use of PVC Sewer pipe for Industrial Applications, <http://www.vinidex.com.au>, available in 23 November **2016**.
12. Zwiers J.W.F., "As Companies Dig Deeper for New Fuel Sources, Valve and Bearing Coatings Can Ensure Long Wear and Fewer Breakdowns", <http://www.pow-er-eng.com>, available in 23 November **2016**.
13. Woishnis W. and Ebnesajjad S., "Chemical Resistance of Thermoplastics", 1st Edition, USA, **2011**.
14. "International Organization for Standardization, Plastics - Determination of Resistance to Environmental Stress Cracking (ESC)", ISO Standard, 22088, **2006**.
15. Utracki L.A., Mukhopadhyay P., and Gupta R., *Polymer Blends: Introduction*, Polymer Blends Handbook, Springer, 3-170, **2014**.
16. Mittal V., "Functional Polymer Nanocomposites with Graphene: A Review", *Macromol. Mater. Eng.*, **299**, 906-931, **2014**.
17. Zare Y., New Models for Yield Strength of Polymer/Clay Nanocomposites, *Compos. Part B: Eng.*, **73**, 111-117, **2015**.
18. Li H., Wang L., Song G., Gu Z., Li P., Zhang C., and Gao L., "Study of NBR/PVC/OMMT Nanocomposites Prepared by Mechanical Blending", *Iran. Polym. J.*, **19**, 39-46, **2010**.
19. Olad A. and Nosrati R., "Preparation and Corrosion Resistance of Nanostructured PVC/ZnO-Polyaniline Hybrid Coating", *Prog. Organ. Coat.*, **113-118**, 76.1, **2013**.
20. Khan M.M.A., "PVC Based Polyvinyl Alcohol Zinc Oxide Composite Membrane: Synthesis and Electrochemical Characterization for Heavy Metal Ions", *J. Indust. Eng. Chem.*, **2013**, 1365-1370, 19.
21. Feldman D., "Poly(vinyl chloride) Nanocomposites", *J. Macromol. Sci., Part A*, **2014**, 659-667, 51.
22. Standard Test Method for Solidification Point of BPA, "Standard Specification for Rigid Poly(vinyl chloride)(PVC) Compounds and Chlorinated Poly(vinyl chloride)(CPVC) Compounds", D 1784, **2011**.
23. Standard Test Method for Solidification Point of BPA, "Standard Practices for Evaluating the Resistance of Plastics to Chemical Reagents", D 543, **2014**.
24. Technical Reports, "Chemical Resistance of Thermoplastics Piping Materials", TR-19, Plastics Pipe Institute, **2007**.