

## Poly(vinyl chloride) Nanocomposites: Overview on Mechanical and Thermal Properties

Khadijeh Didehban<sup>1</sup>, Meisam Shabani<sup>2</sup>,  
Mahroo Khaleghi Moghaddam<sup>2\*</sup>

1. Department of Chemistry, Payam Noor University, Tehran, Iran

2. Department of Chemistry and Petrochemical Engineering,  
Standard Research Institute (SRI), P.O. Box: 31745-139, Karaj, Iran

Received: 31 May 2015, Accepted: 31 July 2016

### Abstract

Besides polyethylene and polystyrene, poly(vinyl chloride) (PVC) is one of today's most common plastics. This plastic has a large number of applications due to its wide range of properties such as good mechanical properties, chemical and photo stability and also special characteristics suitable for thermal processing. Because virgin PVC is unstable in the presence of heat, light and oxygen, it needs a host of additives to make it usable. Different ways have been used to improve the thermal and mechanical properties of PVC such as adding other polymers or additives for making PVC compounds. In PVC compounds, lead, cadmium and organotin are usually used as stabilizers, phthalates as softeners and other chemicals as additives. The solid additives are usually added first. Common additives used in the PVC compounds are generally hazardous materials, therefore incorporation of high performance non-toxic nano-scale inorganic fillers into poly(vinyl chloride) formulations has drawn the attention of many researchers in the last decades. The paper provides an overview on the mechanical and thermal properties of poly(vinyl chloride) nanocomposites.

### Keywords

poly(vinyl chloride),  
nanocomposite,  
nanofiller,  
mechanical properties,  
thermal properties

(\*) To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: m.khaleghi@standard.ac.ir

# نانو کامپوزیت‌های پلی‌وینیل کلرید: بررسی اجمالی خواص مکانیکی و گرمایی

بسیار ش

فصلنامه علمی- ترویجی

سال هفتم، شماره ۱،

صفحه ۶۰-۵۰، ۱۳۹۶

ISSN: 2252-0449

خدیجه دیده‌بان<sup>۱</sup>، میثم شعبانیان<sup>۲</sup>، ماهر و خالقی مقدم<sup>۳\*</sup>

۱- تهران، دانشگاه پیام نور، گروه شیمی

۲- کرج، پژوهشگاه استاندارد، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، گروه پژوهشی پتروشیمی،

صندوق پستی ۱۳۹-۳۱۷۴۵

دریافت: ۱۳۹۵/۳/۱۱، پذیرش: ۱۳۹۵/۵/۱۰

امروزه پلی‌وینیل کلرید در کنار پلیمرهایی مانند پلی‌اتیلن و پلی‌استیرن از جمله پرمصرف‌ترین گرمانرم‌های دنیاست که در مقایسه با سایر پلاستیک‌ها کارایی بیشتری دارد. کاربردهای متعدد پلی‌وینیل کلرید به علت دارا بودن خواص منحصر به فرد از قبیل خواص مکانیکی خوب، پایداری نوری و شیمیایی زیاد و مناسب بودن برای فرایندهای مختلف گرمایی است. ناپایداری پلی‌وینیل کلرید خالص، باعث کاهش فرایندپذیری آن شده است. این پلیمر هنگامی که در برابر گرما، اکسیژن، نور و انرژی مکانیکی قرار گیرد، تخریب می‌شود. از این رو، پلی‌وینیل کلرید به تنهایی فراورش نمی‌شود و به طور معمول برای بهبود خواص مکانیکی و گرمایی آن، در بیشتر موارد با افزودنی‌های ویژه یا با سایر پلیمرها مخلوط می‌شود. با توجه به این که کاربرد افزودنی‌های معمول از قبیل پایدارکننده‌های پایه سرب، کادمیم و نرم‌کننده‌هایی چون فتالات، اغلب در تولید محصولات مرتبط با سلامتی مخاطره‌آمیز هستند، در دهه‌های اخیر، توسعه مواد جدید بر پایه پلی‌وینیل کلرید از جمله نانو کامپوزیت‌ها، اهمیت ویژه‌ای یافته‌اند. در این مقاله، خواص مکانیکی و گرمایی نانو کامپوزیت‌های پلی‌وینیل کلرید به اجمال بررسی می‌شود.

## چکیده



خدیجه دیده‌بان



میثم شعبانیان



ماهر و خالقی مقدم

## واژگان کلیدی

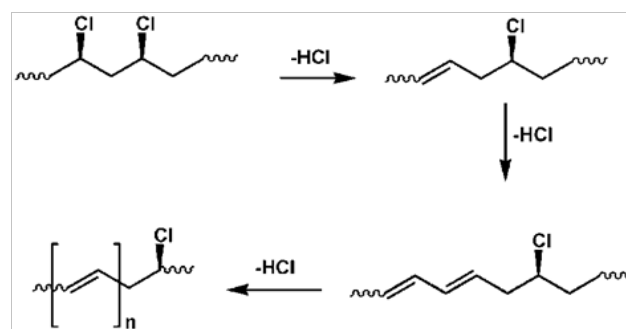
پلی‌وینیل کلرید،  
نانو کامپوزیت،  
نانوپرکننده،  
خواص مکانیکی،  
خواص گرمایی

## مقدمه

پلی‌وینیل کلرید (PVC)، از پلاستیک‌های پرمصرف است که از پلیمر شدن مونومر وینیل کلرید به دست می‌آید. این پلیمر به لحاظ تولید در میان کالاهای پلاستیکی دومین مقام را در دنیا دارد. PVC می‌تواند به عنوان پلاستیک سخت و سفت به کار رود یا با انواع نرم‌کننده‌ها آمیخته شده و پلاستیک انعطاف‌پذیری تولید کند. همچنین، به خاطر داشتن وزن مخصوص زیاد، قیمتی گران‌تر از سایر گرمانرم‌های کالایی دارد. این پلاستیک کاربردهای زیادی در صنایع مختلف، از جمله لوله، پروفیل، کف‌پوش، کابل، اسباب‌بازی، لوازم خانگی و پزشکی و غیره دارد [۱].

کاربرد زیاد PVC به علت دارا بودن خواص منحصر به فرد، از قبیل خواص مکانیکی خوب، مقاومت سایشی و شیمیایی زیاد و مناسب بودن برای فرایندهای مختلف گرمایی است. با تمام این مزایا در استفاده از آن مشکلات مهمی نیز وجود دارد که باید اصلاح شود. از بزرگ‌ترین مشکلات در کاربرد محصولات PVC، شکنندگی و خواص گرمایی ضعیف آن است که به‌ویژه در حین حمل و نقل و در دماهای زیاد ایجاد می‌شود [۱].

ناپایداری گرماکسایشی پلی‌وینیل کلرید در مقایسه با سایر پلاستیک‌ها، مشخصه‌ای است که فراورش آن را محدود می‌کند. هنگامی که PVC در برابر گرما، اکسیژن، نور و انرژی مکانیکی قرار گیرد، تخریب می‌شود. این اثر با تشکیل زنجیرهای پلیمر غیراشباع همراه است (شکل ۱). با از دست دادن هیدروکلریک اسید و تکه‌تکه شدن زنجیرهای پلیمری، اکسایش حاصل شده و به تغییر رنگ ظاهری PVC از روشن به زرد یا قهوه‌ای منجر می‌شود. این مسئله نیز مانند مشکل گرمایی، به‌طور متداول با افزودن پایدارکننده نوری برطرف می‌شود. بنابراین، PVC به تخریب بسیار حساس است و پایدارکننده آن باید بتواند بلافاصله با هیدروکلریک اسید ناشی از تخریب وارد واکنش شود، ولی در عین حال با کلر واکنش ندهد [۲].



شکل ۱- مراحل تخریب گرمایی و نوری PVC [۲].

از این رو، PVC به تنهایی فراورش نمی‌شود و به طور معمول برای بهبود خواص مکانیکی و گرمایی آن، در بیشتر موارد با افزودنی‌های ویژه یا سایر پلیمرها مخلوط می‌شود. با توجه به ضرورت استفاده از این افزودنی‌ها در ساخت و این که بسیاری از آن‌ها برای سلامتی مخاطره‌آمیزند و نیز نیاز به مواد جدید با ویژگی‌هایی متناسب با پیشرفت روزافزون فناوری و ضرورت ایجاد کاربردهای خاص، توسعه مواد جدید بر پایه پلی‌وینیل کلرید، اهمیت ویژه‌ای یافته‌اند [۳].

نانوکامپوزیت‌ها از موادی هستند که می‌توانند ویژگی‌های موردنظر و دلخواه را پوشش دهند. به طور کلی، هدف از ساخت کامپوزیت‌ها بهره‌گیری از ویژگی‌های چند ماده به طور هم‌زمان است. نانوکامپوزیت‌های پلیمری از پرمصرف‌ترین نانوکامپوزیت‌ها طی سال‌های اخیر بوده است. نانوذرات با سازوکارهای مختلف، مشکلات بیان شده در کاربرد محصولات PVC را رفع و باعث تولید محصولی بهتر می‌شوند. به طور کلی، با افزودن مناسب فاز دوم در ابعاد نانو به ماتریس پلیمری، می‌توان خواص آن را به طور چشم‌گیری بهبود بخشید. بنا به تعریف، نانوکامپوزیت‌ها ترکیبی از دو یا تعداد بیشتری فاز با درصدهای متفاوت‌اند که حداقل یک فاز آن ابعادی کمتر از ۱۰۰ nm دارد. نانوذرات می‌توانند به شکل نانوذره، نانولوله یا نانوصفحه باشند [۴-۵].

امروزه استفاده از مواد معدنی در مقیاس نانو با درشت‌مولکول‌های آلی، از جمله PVC، به تولید پلیمرهای نانوکامپوزیتی با وزن سبک و افزودنی کمتر و در نتیجه هزینه کمتر نسبت به آنچه متداول بوده، منجر شده است.

نانوموادى که تا کنون در پلی‌وینیل کلرید به کار رفته‌اند، به شرح زیر است [۵،۶]:

الف- نانومواد رسی

- سیلیکات‌های لایه‌ای مانند مونت‌موریلونیت (MMT) در هر دو حالت ممکن، طبیعی به شکل سدیم مونت‌موریلونیت ( $\text{Na}^+\text{MMT}$ ) یا اصلاح شده با ترکیبات آلی (oMMT)،

- سایر ترکیبات رس‌های معدنی، نظیر لاپونیت، بنتونیت، هکتوریت، کائولینیت و هالوسیت،

- میکا و ورمیکولیت (ترکیبات معدنی نظیر میکا) و

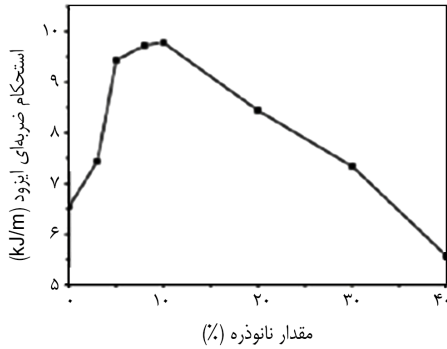
- هیدروکسید مضاعف لایه‌ای (LDH).

ب- نانومواد اکسیدی

- کلسیم کربنات ( $\text{CaCO}_3$ ) و

- اکسیدهای فلزی.

ج- نانومواد کربنی



شکل ۳- استحکام ضربه‌ای ایزود نانوکامپوزیت‌های PVC-نانولوله هالوسیت (HNT) [V].

مدول به طور معمول افزایش می‌یابد و می‌توان خواص کششی را بهبود داد (شکل ۲). اما، در توزیع‌های نامناسب چقرمگی و ازدیاد طول اغلب می‌تواند کاهش یابد [۵،۶]. در این نانوکامپوزیت‌ها، با استفاده از مقادیر بهینه نانوذرات از راه سازوکار حفره‌سازی بهبود خواص ضربه‌پذیری حاصل شده است (شکل ۳). در این سازوکار به دلیل سطح تماس زیاد نانوذرات با PVC حفره‌های ریز زیادی در سطح مشترک به وجود می‌آید که در نتیجه آن، انرژی ضربه قابلیت ایجاد و رشد ترک را نخواهد داشت.

استفاده از نانومواد مختلف برای PVC می‌تواند باعث بهبود یا کاهش مقاومت گرمایی شود. معمولاً MMT پایداری گرمایی را کاهش می‌دهد. نانوکلسیم کربنات، سایر نانوحاک‌های رس و LDH به‌طور معمول اثر مثبت دارند و افزودن نانوآکسیدهای فلزی نیز آثار مطلوبی بر مقاومت گرمایی می‌گذارد.

در بررسی‌های گرماسنجی، PVC سه دمای انتقال از خود نشان می‌دهد. دمای انتقال شیشه‌ای PVC، بسته به نوع دقیق فرمول‌بندی، در حدود ۸۰°C است. این پلیمر یک انتقال بتا (زیر دمای انتقال شیشه‌ای) و در اثر دوران گروه‌های جانبی مستقل از زنجیر اصلی رخ می‌دهد) نیز دارد که با تجزیه و تحلیل دینامیکی مکانیکی تشخیص داده می‌شود. این دما در اثر اعمال بسامد ۱۱۰ Hz به دو قسمت در محدوده ۵۰°C تا ۰°C تقسیم می‌شود که به جنبش بخش‌های زنجیری کوچک در مناطق بی‌شکل و بلوری پلیمر، وابسته است. نانومواد بسته به درجه پراکنش و مقدار برهم‌کنش سطحی با پلیمر، در مواردی به عنوان افزایش‌دهنده [۸،۹] و در مواردی به عنوان کاهش‌دهنده [۱۰،۱۱] دمای انتقال شیشه‌ای PVC گزارش شده‌اند.

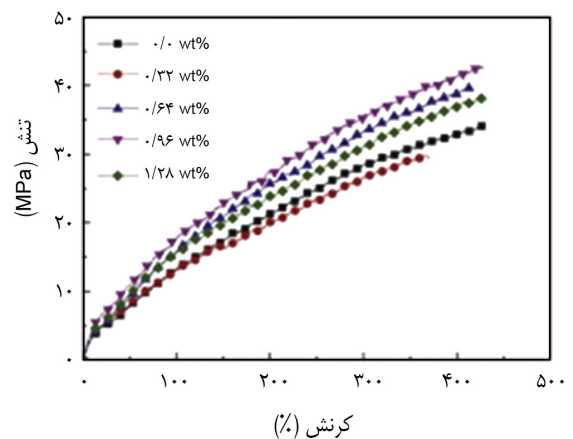
به‌کارگیری نانومواد مختلف در PVC می‌تواند مسیر پریچ و خمی را ایجاد کرده و از نفوذ بخارهای گازی و مایعات به درون پلیمر جلوگیری کند. این مواد افزون بر ایجاد خواص برجسته سدگری گازها، موجب بهتر شدن مقاومت شیمیایی و مقاومت در برابر

- صفحات گرافن و گرافن اکسید و  
- نانولوله‌های کربنی (CNT).

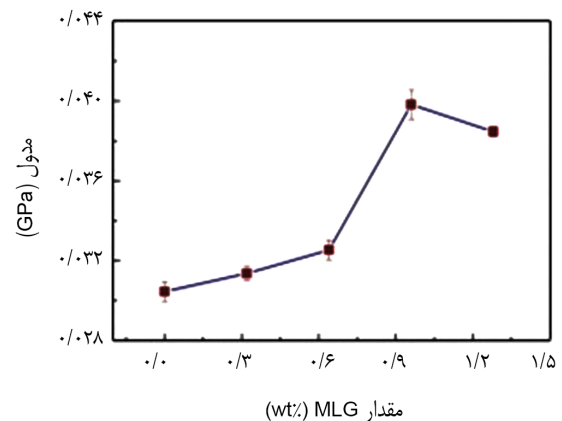
### اثر نانوذرات بر خواص PVC

نتایج پژوهش‌های مختلف نشان می‌دهند، در اثر عدم پراکنش یکنواخت نانومواد در PVC، خواص نانوکامپوزیت بهبود نمی‌یابد. در نتیجه، افزایش نانومواد مختلف آثار متفاوتی را به همراه دارد [۵]. از رایج‌ترین مزایای مورد انتظار در اثر اختلاط نانومواد در یک پلیمر، بهبود خواص مکانیکی است. بهبود خواص مکانیکی چون استحکام کششی، مدول یانگ، استحکام خمشی و استحکام ضربه‌ای، در واقع به علت وجود نانوذرات و برهم‌کنش PVC و این ذرات است.

خواص مکانیکی نانوکامپوزیت PVC به‌طور گسترده در پژوهش‌های مختلف بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد،

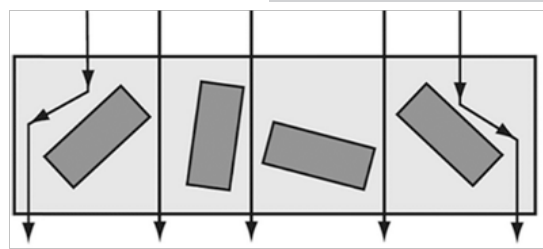


(الف)

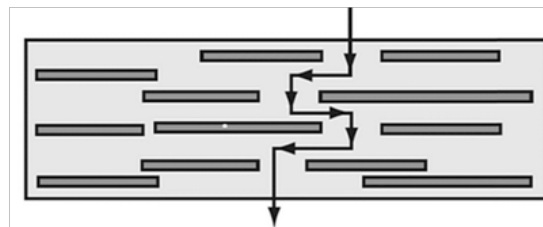


(ب)

شکل ۲- نمودار تغییرات: (الف) تنش-کرنش و (ب) مدول کششی فیلم‌های نانوکامپوزیت‌های PVC-گرافن چندلایه (MLG) با مقادیر مختلف MLG [۶].



(الف)



(ب)

شکل ۴- مسیر عبور گازها در: (الف) کامپوزیت متداول و (ب) نانوکامپوزیت [۱۲].

رطوبت نیز می‌شوند (شکل ۴). عقیده بر این است که درصد جرمی کم نانوذرات توزیع شده در زمینه PVC، می‌تواند سطح تماس بیشتری بین پلیمر و نانوذرات پرکننده ایجاد کند. این کار سبب برهم‌کنش بیشتر می‌شود، اما به دلیل تمایل ذرات به کلوخه شدن ناشی از برهم‌کنش‌های واندروالسی، دستیابی به این توزیع مناسب مشکل است.

### نانوکامپوزیت‌های رسی

نانو خاک‌های رس شامل صفحات کوچک و نامنظم با ضخامتی در حدود ۱ nm و قطر چندصد نانومترند. رس‌های رایج به طور طبیعی مواد معدنی هستند. ساختار بلوری آن‌ها به طور عمده شامل ساختاری با نام T-O-T است که به شکل دو لایه نازک از اتم سیلیسیم (چهاروجهی) در دو طرف بالا و پایین و یک لایه آلومینیم (هشت‌وجهی) در بین این دو لایه است. اصولاً این ساختار سه قسمتی یک لایه از نانو خاک رس (سیلیکات لایه‌ای) را تشکیل می‌دهد.

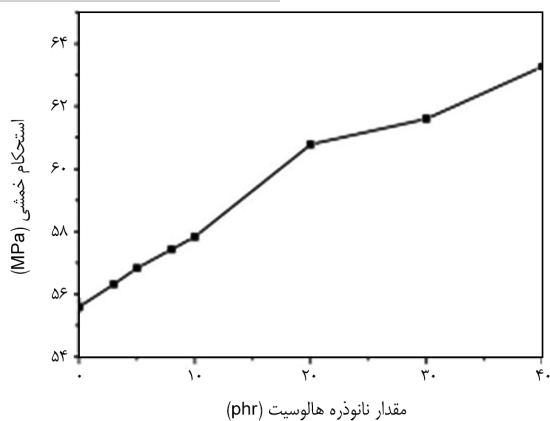
اجزای نانوکامپوزیت‌ها بر اثر برهم‌کنش سطحی ماده پایه و نانومواد، از خواص بهتری برخوردارند. نوع و مقدار برهم‌کنش‌ها نقش مهمی در خواص مختلف نانوکامپوزیت‌ها همچون انحلال‌پذیری، خواص نوری، الکتریکی و مکانیکی آن‌ها دارد [۱۴-۱۲]. نانوکامپوزیت‌های سیلیکات لایه‌ای را می‌توان به سه روش محلولی، پلیمر شدن در محل و اختلاط مذاب تهیه کرد. در بسیاری از پژوهش‌ها برای توزیع نانوذرات خاک رس از روش اختلاط

مذاب استفاده شده که تا اندازه‌ای با موفقیت همراه بوده است. اگرچه روش‌های محلولی نیز در برخی موارد به کار رفته است [۱۴،۱۵]. پلیمرهایی که با نانو خاک‌های رس ترکیب شده‌اند، در مقایسه با مواد پلیمری رایج خاصیت مقاومت گرمایی و ضدشعله بیشتری نشان می‌دهند و کارایی بیشتری در خاموش کردن شعله دارند. همچنین، تغییر شکل آن‌ها در معرض دماهای بسیار زیاد یا مواد شیمیایی کمتر است. از نتایج مهم باردار بودن نانو خاک‌های رس، یعنی قابلیت تعویض یون، امکان‌پذیری سازگار کردن خصلت متضاد آن‌ها با پلیمرهاست، چرا که بسیاری از پلیمرها آب‌گریزند. عملکرد ضروری برای تشکیل نانوکامپوزیت‌های پلیمر-خاک رس، تغییر قطبیت خاک رس و تبدیل آن به مواد آب‌گریز است [۵،۱۲،۱۵].

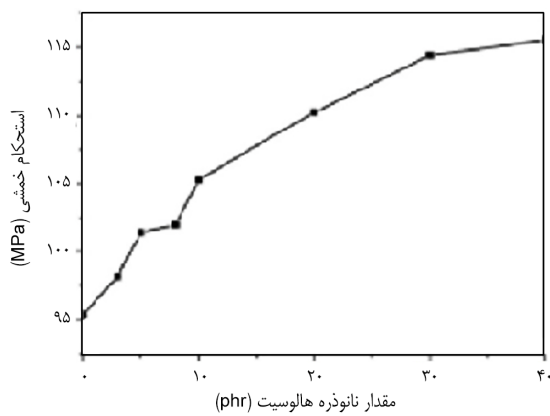
متداول‌ترین نانو خاک رس، مونت‌موریلونیت است. میان صفحات ساختاری مونت‌موریلونیت می‌تواند کاتیون‌های مختلف از قبیل  $Na^+$ ،  $Ca^{2+}$ ،  $Mg^{2+}$  قرار گیرد که هر یک را ویژه کاربرد خاصی کرده است. سدیم مونت‌موریلونیت که کاتیون بین‌لایه‌ای غالب در آن سدیم است، به دلیل این که ورقه‌ها در این نوع می‌توانند در فاصله‌های بیشتری نسبت به یکدیگر قرار گیرند، از قابلیت تورم‌پذیری زیادی برخوردار است [۱۲].

گانگ و همکاران [۱۳] نانوکامپوزیت‌های PVC-مونت‌موریلونیت را به روش پلیمر شدن درجا تهیه کردند. آن‌ها رفتار گرمایی این نانوکامپوزیت‌ها را بررسی کرده و گزارش دادند، در منحنی DTG PVC خالص، دو پیک تخریب دارد. مرحله اول در اثر آزاد شدن هیدروکلریک اسید از ساختار پلیمر و ایجاد ساختار پلی‌انی و مرحله دوم در نتیجه شکست گرمایی ساختار پلی‌انی است که با اصلاح به وسیله مونت‌موریلونیت، هر دو تخریب به تأخیر افتاده است (شکل ۵). منحنی‌ها نشانگر این است که نانوکامپوزیت‌های PVC در هر دو مرحله بهبود حاصل کرده‌اند و مقدار کاهش وزن پلیمر در مرحله اول تخریب با اصلاح، کمتر شده است.

در بررسی دیگری درباره خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های PVC-مونت‌موریلونیت با کاربرد مقادیر مختلف از نانوپرکننده، افزایش در مدول یانگ و تنش در نقطه تسلیم مشاهده شده است. در حالی که این مقدار با افزایش مقدار نانوپرکننده کاهش می‌یابد [۱۶]. پژوهش‌های زیادی در باره اصلاح خواص اشتعال‌پذیری PVC-مونت‌موریلونیت [۱۵] انجام شده است. مونت‌موریلونیت اصلاح شده، که در آن یون‌های سدیم با یون‌های مس دو ظرفیتی جایگزین شده‌اند، بهبود قابل ملاحظه‌ای در خواص اشتعال‌پذیری و فرونشانی دود دارند [۱۷،۱۸]. مونت‌موریلونیت اصلاح شده با



(الف)

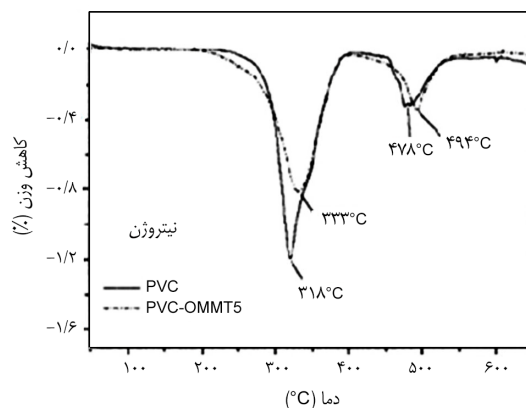


(ب)

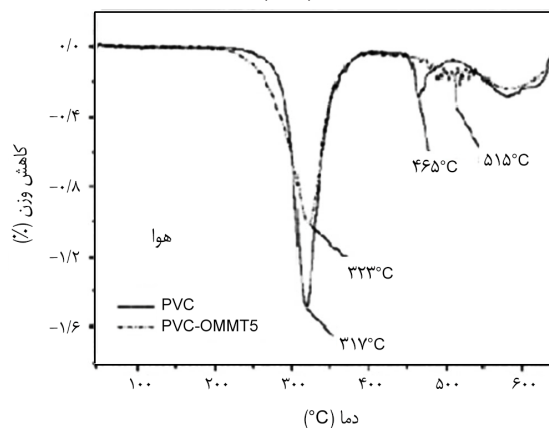
شکل ۶- خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های PVC-هالوسیت در مقادیر مختلف نانوذرات: (الف) استحکام کششی و (ب) استحکام خمشی [۷].

بودن مقدار مونت‌موریلونیت به‌کار رفته در PVC است. بهبود خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های PVC-مونت‌موریلونیت، اغلب با استفاده از مقادیر کم مونت‌موریلونیت گزارش شده است [۱۵]. برای مثال، در اثر کاربرد مونت‌موریلونیت اصلاح شده با گروه‌های سیلان، افزایش استحکام ضربه‌ای مشاهده شده است [۵، ۱۲]. افزایش سایر نانوفاک‌های رس نظیر لاپونیت، کلوزیت، بتونیت، هکتوریت، کائولینیت و هالوسیت به بستر PVC، موجب بهبود خواص مکانیکی می‌شود (شکل ۶). هر یک از عواملی چون نوع نانوفاک رس مصرفی و مقدار آن، شرایط فراورش، نوع و مقدار نرم‌کننده بر شکل‌شناسی و خواص مکانیکی این نانوکامپوزیت‌ها نقش موثری دارد [۹].

واندویر و ایچولز مشکلات مربوط به توزیع نانو مواد را در تعلیق PVC بررسی کرده و با متمرکز شدن روی اختلاط سدیم بتونیت با امولسیون PVC، به خواص مناسبی در روش توزیع پراکنده دست یافتند [۲۱]. هشام و همکاران [۲۲] نانوفاک رس لاپونیت را با دونه



(الف)

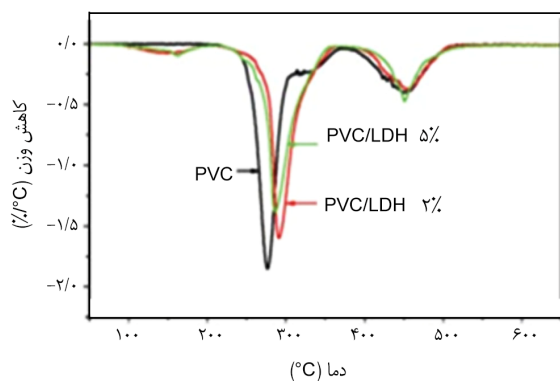


(ب)

شکل ۵- منحنی DTG پلی‌وینیل کلرید خالص در مقایسه با نانوکامپوزیت PVC-مونت‌موریلونیت: (الف) در نیتروژن و (ب) در هوا [۱۳].

یون‌های آهن نیز خواص مقاومت به شعله را افزایش دادند [۱۹]. در پژوهش دیگری که در باره پایداری گرمایی نانوکامپوزیت‌های PVC اصلاح شده با سیلیکات‌های لایه‌ای انجام شد، از آمونیم چهار ظرفیتی دی‌متیل دی‌دوسیل آمونیم کلرید (DDAC) برای اصلاح مونت‌موریلونیت استفاده شد. نتایج نشان داد، شتاب یافتن تخریب مرحله اول به علت شتاب یافتن خودبه‌خود رهاسازی هیدروکلریک اسید رخ می‌دهد [۱۳، ۱۹]. تغییرات در اثر لایه‌های مونت‌موریلونیت را به خواص سدگری این ساختار در برابر مولکول‌های هیدروکلریک اسید رها شده از ساختار نانوکامپوزیت مربوط دانسته‌اند.

Wan و همکاران [۲۰] با کاربرد مقدار کمتر از یک درصد وزنی مونت‌موریلونیت اصلاح شده با ترکیب آلی آمین‌دار مشخص کردند، این مقدار از نانو مواد اولین مرحله تخریب را به تأخیر می‌اندازد. ولی در مقادیر بیشتر ۳ و ۵٪ با شتاب یافتن تخریب، رنگ PVC از سفیدی به زردی می‌گراید. این مسئله نشانگر حساس



شکل ۷- منحنی DTG نانوکامپوزیت‌های PVC-LDH با ۲ و ۵٪ LDH در مقایسه با PVC خالص [۲۷].

اسید بررسی می‌شود. پایداری گرمایی به وسیله مشاهده زمان لازم برای دیدن یک تغییر رنگ در نانوکامپوزیت LDH/PVC در دمای  $200^{\circ}\text{C}$  اندازه‌گیری می‌شود [۵]. Huang و همکاران با لایه‌نشانی نانولایه‌های LDH (شکل ۷) در زمینه PVC گزارش دادند، افزایش در هر دو دمای تخریب فاز PVC در نانوکامپوزیت LDH/PVC مشاهده شده است [۲۷].

آثار سودمند هیدروتالکیت (هیدروکسید مضاعف لایه‌ای با ساختار  $(\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4(\text{H}_2\text{O}))$  بر پایداری گرمایی PVC، به‌ویژه شکل اصلاح شده آن، در پژوهش‌های متعددی گزارش شده است. مشخص شده است، نانوپرکننده با کاهش چگالی دود و افزایش شاخص حدی اکسیژن (limiting oxygen index, LOI) [۲۸، ۲۹] خواص آتش‌گیری را بهبود می‌دهد.

### نانومواد کربنی

گرافن از اعضای جدید خانواده مواد کربنی، گرافیتی چندبعدی است. این خانواده شامل فولرن، نانولوله‌های کربنی و گرافیت به ترتیب به عنوان نانوماده‌های صفربعدی، یک‌بعدی و سه‌بعدی است. غیر از گرافن تک‌لایه و دولایه، لایه‌های گرافنی از ۳ تا ۱۰ لایه را گرافن کم‌لایه و بین ۱۰ تا ۳۰ لایه را گرافن چندلایه یا گرافن ضخیم، می‌نامند [۳].

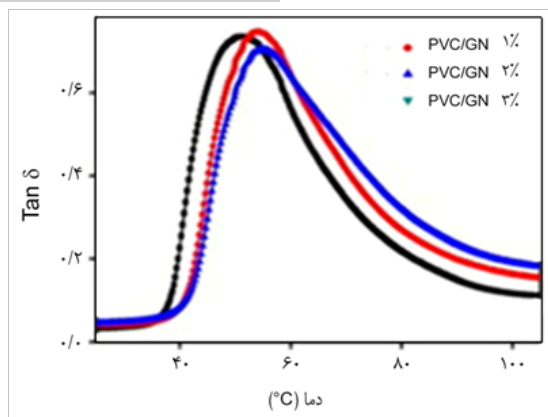
گرافن تک‌لایه حاوی اتم‌های کربن هیبرید شده  $\text{SP}^2$  است که به شکل مجموعه‌ای مترام از صفحات لانه زنبوری آرایش یافته‌اند. پژوهش‌ها حاکی از این است که کاربرد مقادیر بسیار کم از گرافن در بستر پلیمری می‌تواند خواص پلیمر را به طور چشمگیری ارتقا دهد. علت آن است که در صفحات گرافن نسبت عرض به ضخامت زیاد است. کاربرد گرافن به عنوان نانولایه در تهیه نانوکامپوزیت‌ها مزایای دیگری از جمله کاهش هزینه‌ها و سبک شدن وزن پلیمر و

ملازمین فرمالدهید با روش توزیع لایه لایه اصلاح و به بستر PVC اضافه کردند. بر پایه آزمون‌های میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)، پراش پرتو ایکس، جذب فرابنفش مرئی (UV-VIS) و سایر آزمون‌ها گزارش شده است، مقاومت این آمیزه در برابر تابش فرابنفش و تخریب نوری افزایش یافته است. در مطالعه‌ای که روی نانوکامپوزیت‌های سیلوکسان‌های چندوجهی اولیگومری دارای گروه اکتیل (PVC-(o-POSS) انجام گرفت، استحکام ضربه‌ای PVC با وجود مقدار ۱/۵٪ از o-POSS افزایش داشته است [۲۳]. نانوخاک‌های رس هکتوریت و بتونیت به کار رفته در ساختار PVC نرم، کاهش مقدار نفوذ اکسیژن را تا ۷۷٪ نشان داده‌اند و بهبود ۵ برابری در جلوگیری از نفوذ اکسیژن در اثر افزودن مونت‌موریلونیت اصلاح شده، نیز گزارش شده است [۲۴]. هیدروکسید مضاعف لایه‌ای با علامت اختصاری (layered double hydroxide, LDH) دارای ساختار لایه لایه و چگالی بار متغیر در میان لایه‌ها بوده و از ویژگی تبادل آنیون برخوردار است. به لحاظ نظری، نوع آنیونی که بین دو لایه قرار می‌گیرد، محدودیتی ندارد. عناصر و مولکول‌های طبیعی هم می‌توانند به این گروه از آنیون‌ها اضافه شوند.

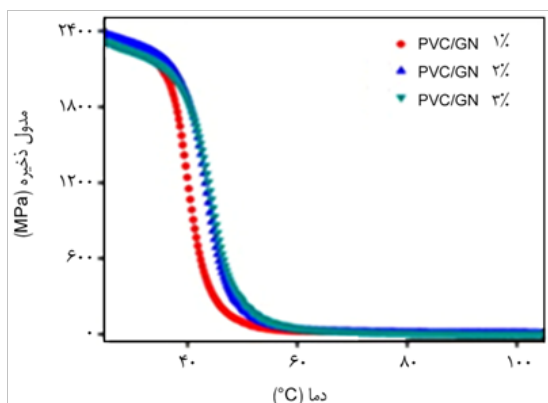
معمولاً نانوکامپوزیت پلیمر-LDH به چهار روش قابل تهیه است: افزایش مونومر و به دنبال آن پلیمر شدن درجا، افزایش مستقیم زنجیر پلیمری در لایه‌ها با بهره‌گیری از واکنش‌های تبدیلی در مجاورت رسوب‌دهنده، بازسازی ساختار LDH در مجاورت پلیمر و رسوب‌دهی کلئید LDH در محلول مناسب با وجود پلیمر [۲۵، ۲۶].

از میان این روش‌ها، بازسازی ساختار لایه‌ای است که در آن برای تهیه نانوکامپوزیت‌های بر پایه پلیمر حساس به دما نظیر پلی‌وینیل کلراید بهتر است، LDH به طور مرحله‌ای در مجاورت حلال‌های مناسب به شکل تک‌لایه، دولایه و چندلایه بازسازی شود. در نتیجه، به شکل سامانه کلئیدی در مجاورت PVC رسوب‌دهی می‌شود. اگرچه به طور معمول، LDH بکر به دلیل چگالی بار زیاد لایه‌ها، برای اهداف لایه‌گذاری مناسب نیست، اخیراً اصلاح LDH به وسیله آنیون‌های آلی به عنوان رویکرد موفق در لایه‌گذاری در حلال مطرح شده است.

همان‌گونه که پیش‌تر مطرح شد، وقتی PVC در معرض گرما یا نور قرار داشته باشد، دچار هیدروکلزادایی خودکاتالیزوری شده و در نتیجه ترد و شکننده می‌شود. در این حالت، رنگ آن به زردی می‌گراید. وقتی LDH به PVC اضافه می‌شود با جذب هیدروکلریک اسید آزاد شده، سرعت تغییر رنگ کاهش می‌یابد. این موضوع با اندازه‌گیری مقدار پایداری گرمایی و ظرفیت جذب هیدروکلریک



(الف)



(ب)

شکل ۸- تغییرات: (الف) مدول ذخیره و (ب)  $Tan\delta$  در فیلم PVC-گرافن در درصدهای وزنی متفاوت گرافن برحسب دما [۳۴].

در شکل ۸، مقادیر  $T_g$  و نمودار ضریب اتلاف ( $Tan\delta$ ) در نتیجه کاربرد درصدهای مختلف گرافن در زمینه PVC را نشان می‌دهد. دیده می‌شود، ضریب اتلاف با افزایش درصد نانوذرات ابتدا افزایش و سپس کاهش قابل ملاحظه‌ای یافته است. این موضوع نشانگر سیالیت و حرکت زنجیرهای مولکولی در هنگام انتقال شیشه‌ای است، به طوری که در اثر وجود نانوذرات، به مقدار زیادی، کاهش می‌یابد. افزایش ثابت مقدار  $T_g$  با افزایش مقدار گرافن، نشانگر اثر تقویت‌کنندگی گرافن در کاهش تحرک زنجیرهاست.

در این بررسی Mudassar و همکاران با استفاده از روش‌های میکروسکوپ الکترونی پویشی، تیفسنجی رامان، پراش پرتو ایکس، تجزیه گرمایی، گرماسنجی دیفرانسیلی پویشی، تجزیه و تحلیل دینامیکی مکانیکی نشان دادند، فیلم‌های PVC-گرافن به دلیل پراکندگی نامناسب و کم نانولوله‌ها در PVC، نمی‌توانند مانند گرافن لایه‌ای خواص را اصلاح کنند.

Horacio و همکاران در مطالعه خواص مکانیکی و گرمایی نانوکامپوزیت‌های گرافن اکسید کاهش‌یافته-PVC، گزارش

توزیع‌پذیری مناسب در زمینه را به همراه دارد [۳۰، ۳۱]. گرافن در بسترهای پلیمری زیادی از جمله پلی‌استیرن، پلی‌استر، اپوکسی، پلی‌متیل متاکریلات و پلی‌وینیل کلرید به کار رفته است. نکته مهم در دستیابی به خواص بهبودیافته، چگونگی توزیع نانوپرکننده‌هاست. با کاهش شدید ابعاد پرکننده‌ها تمایل ذرات به تجمع، افزایش می‌یابد و این مسئله سبب توزیع نامناسب در بستر پلیمر می‌شود. گرافن، به دلیل برخورداری از نیروی واندروالسی در سطح لایه‌ها و قابلیت ترشوندگی آن‌ها، نمی‌تواند در زمینه پلیمر هدف به خوبی پخش شود. از این رو، برای رفع این مشکل به اصلاح گرافن با اکسایش یا عامل‌دار کردن نیاز است. با انجام این اصلاحات، نانوکامپوزیت‌های تهیه شده دارای خواص بهبودیافته چشمگیری در مقایسه با سایر نانوپرکننده‌ها می‌شوند [۳۰-۳۲].

در سایر دگرشکل‌های گرافن از جمله نانولوله کربنی، پارامترهایی مانند طول، قطر و نحوه چینش اتم‌ها در ساختار نانولوله، تعداد دیواره‌ها، نقص‌های ساختاری و گروه‌های عاملی موجود روی نانولوله از جمله خواص فیزیکی و شیمیایی هستند که در تعیین خواص نقش دارند. یک نانولوله، همان‌طور که از نامش برمی‌آید، استوانه‌ای توخالی با قطری در حد نانومتر است. طول هر نانولوله می‌تواند از چند نانومتر تا چند میکرومتر باشد [۳].

نانولوله‌های کربنی، بسیاری از خواص منحصر به فرد، مانند وزن کم، نسبت ابعادی زیاد و رسانایی الکتریکی و گرمایی زیاد را داراست. با وجود این، استفاده از این نانولوله‌ها به دلیل تمایل به کلوخه شدن در فاز پلیمر محدود شده است. همچنین، قیمت زیاد و محدودیت دسترسی به نانولوله‌های کربنی بدون نقص ساختاری در مقیاس زیاد، استفاده از تک‌لایه‌های گرافن اصلاح شده را انتخاب برتر قرار داده است. طی سال‌ها تک‌لایه‌های گرافیت در ساختار اصلاح شده بررسی شدند، ساختارهایی مانند گرافن اکسید، ورقه‌ای از گرافن که با گروه‌های هیدروکسیل و اپوکسید پوشیده شده یا گرافن اکسید کاهش یافته [۳۳].

Mudassar و همکاران خواص مکانیکی-گرمایی و همچنین توزیع نانوپرکننده بر پایه گرافن را در نانوکامپوزیت‌های فیلم‌های نازک پلی‌وینیل کلرید-نانولوله‌های کربنی چنددیواره و PVC-گرافن حاصل از اختلاط مقادیر مختلف نانوذرات در حلال تتراهیدروفوران در زمینه PVC مقایسه کردند. آن‌ها گزارش دادند که از میان این دو، نانوکامپوزیت‌های گرافن-PVC دارای خواص مکانیکی بهبود یافته‌اند و علت را به چگونگی توزیع نانومواد مربوط دانستند [۳۴]. بررسی نتایج آزمون دینامیکی-مکانیکی نشان داد، بهبود قابل ملاحظه‌ای در مدول ذخیره حاصل شده است.



روش آغشته‌سازی، به شدت ویژگی‌های کاربردی کامپوزیت‌ها را در تماس با محیط‌های خشن افزایش می‌دهد. همچنین در بهبود خواص شیمیایی پلیمر، اکسید فلزات بسیار مؤثر عمل می‌کنند. نانوذرات  $Al_2O_3$  اصلاح شده با گروه‌های سیلان به روش پلیمرشدن مذاب در تهیه نانوکامپوزیت‌های PVC به کارگرفته شدند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) پراکنش مناسبی از نانوذرات را در فاز پلیمری نشان داده‌اند (شکل ۱۰) که سبب بهبود موثر خواص مکانیکی شده است [۳۷].

افزایش نانوذرات  $CaCO_3$  به PVC مزایایی از قبیل کوچک‌تر شدن محدوده ذوب و زمان ژل شدن، افزایش مقاومت به ضربه، به‌ویژه در دماهای کم، بهبود خواص سطحی و برایت، حذف مشکلات مربوط به خروج از قالب، بهبود خواص هوازدگی و خواص درخور توجه در جذب هیدروژن کلرید را به همراه دارد [۵،۳۹].

### نتیجه‌گیری

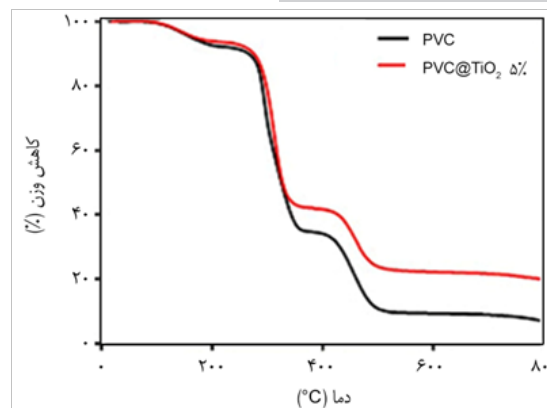
در این مطالعه، پیشرفت‌های اخیر پژوهشگران مختلف در زمینه تهیه نانوکامپوزیت‌های PVC با نانومواد مختلف بررسی شد. بر این اساس نتایج زیر حاصل شده است:

- استفاده از نانوپرکننده‌های مختلف برای PVC به ایجاد نانوکامپوزیت‌هایی با خواص بهبود یافته نسبت به پلیمر اصلی منجر شده است.

- برخی از این افزودنی‌های جدید، به عنوان جاذب هیدروژن کلرید عمل می‌کنند و سبب به تأخیر افتادن دماهای تخریب PVC و آزادسازی هیدروژن کلرید می‌شوند.

- بسته به نوع نانوپرکننده انتخابی و توزیع ذرات، در کنار بهبود خواص گرمایی نانوکامپوزیت‌های PVC، بهبود خواص مکانیکی، رئولوژی، پایداری نوری، سدگری و مقاومت به شعله نیز مشاهده شده است.

همان‌طور که گفته شد، مهم‌ترین چالش در تولید نانوکامپوزیت‌های پلیمری، توزیع مناسب نانوذرات در پلیمر است. با اصلاح سطحی ذرات می‌توان این توزیع را به شکل یکنواخت، به گونه‌ای انجام داد که از تجمع ذرات جلوگیری شده و توزیع مناسب فاز تقویت‌کننده فراهم شود. در واقع نکته مهم در تمام این فرایندها، اصلاح فصل مشترک بین پلیمر و نانوذرات با ایجاد گروه‌های عاملی مناسب و سازگار است. استفاده از فرایندهای سطحی سبب توزیع یکنواخت



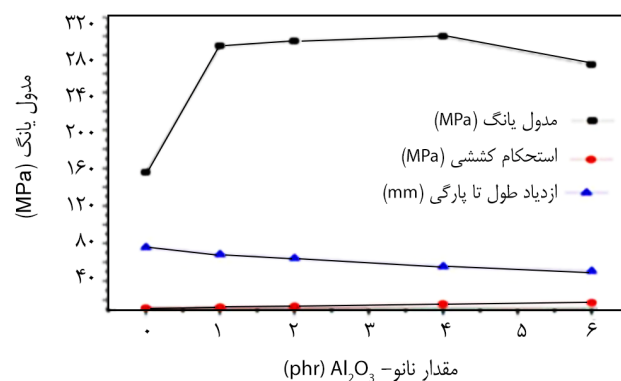
شکل ۹- دمانگاشت گرموزن‌سنجی نانوکامپوزیت  $PVC/TiO_2$  [۳۷].

دادند، افزودن گرافن اکسید کاهش‌یافته به PVC اصلاح شده با ۴-هیدروکسی تیوفنولات سبب بهبود در خواص گرمایی و مکانیکی شده است [۳۲]. با وجود این، در پژوهشی با بارگذاری نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره در PVC، افزایش دمای انتقال شیشه‌ای به علت اثر متقابل زنجیرهای پلیمری و نانومواد ایجاد شده است [۳۵].

### نانوپرکننده‌های اکسیدی

نانومواد اکسیدی معمولاً کروی شکل هستند. اگر توزیع ذرات یکنواخت باشد، این نانوذرات می‌توانند بهبود درخور توجهی در خواص گرمایی سامانه پلیمری ایجاد کنند. برخی نانومواد اکسیدی مانند  $CaCO_3$ ،  $Al_2O_3$ ،  $TiO_2$ ،  $CuO$  در پژوهش‌های مختلف در تهیه نانوکامپوزیت‌ها به کار رفته‌اند [۳۶-۳۸]. شکل ۹ تغییر خواص گرمایی در اثر افزایش  $TiO_2$  به PVC را در منحنی گرموزن‌سنجی نشان می‌دهد که افزایش ۵٪ از نانوذرات می‌تواند موجب کم شدن درصد کاهش وزن شود.

به‌کارگیری نانوذرات اکسیدی در کامپوزیت‌های پلیمری به



شکل ۱۰- خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های PVC-نانوذرات  $Al_2O_3$  در مقادیر مختلف نانوذرات [۳۷].

انتظارات در این نانوکامپوزیت‌ها برآورده نشده و در راستای پیشرفت فناوری باید برای این کار اقدام کرد.

## مراجع

1. Wilkes C.E., Summers J.W., and Daniels C.A., *PVC Handbook*, Hanser Verlag, Munich, 414-415, 2006.
2. Folarin O.M. and Sadiku E.R., Thermal Stabilizers for Poly(vinyl chloride): A Review, *Int. J. Phys. Sci.*, **6**, 4323-4330, 2011.
3. Vikas M., Functional Polymer Nanocomposites with Graphene: A Review, *Macromol. Mater. Eng.*, **229**, 906-931, 2014.
4. Zare Y., New Models for Yield Strength of Polymer/Clay Nanocomposites, *Compos. Part B: Eng.*, **73**, 111-117, 2015.
5. Gilbert M., *Poly(vinyl chloride) Based Nanocomposites, Advances in Polymer Nanocomposites Types and Applications*, Woodhead, Cambridge, UK., 216-237, 2013.
6. Feldman D., Poly(vinyl chloride) Nanocomposites, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **51**, 659-667, 2014.
7. Liu C., Luo Y.F., Jia Z.X., Guo B.C., and Jia D.M., Enhancement of Mechanical Properties of Polyvinyl Chloride by Polymethyl Methacrylate Grafted Halloysite Nanotube, *Express Polym. Lett.*, **5**, 591-603, 2011.
8. Haider S., Kausar A., and Muhammad B., An Overview of Various Sorts of Polymer Nanocomposite Reinforced with Layered Silicate, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **55**, 723-743, 2016.
9. Sajjadi Jazi S.H., Bagheri R., and Nasr Esfahany M., The Effect of Surface Modification of (Micro/Nano)-Calcium Carbonate Particles at Various Ratios on Mechanical Properties of Poly(vinyl chloride) Composites, *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, **28**, 479-495, 2015.
10. Gehlen1 A., Ornaghi Junior H.L., Vinicius Pistor1 V., Jose Antonio Covas J.N., Mara Zeni1 M., and Zattera A.J., Influence of Different Organomodified Clays on the Viscoelastic Response of Ethylene Vinyl Acetate/Poly(vinyl chloride)/Organoclay Nanocomposites, *J. Elastomers Plast.*, **47**, 636-646, 2015.
11. Zhang H.M., Zhang S., Stewart P., Zhu C., Liu W., Hexemer A., Schaible E., and Wang C., Thermal Stability and Thermal Aging of Poly(vinyl chloride)/MgAl Layered Double Hydroxides Composites, *Chin. J. Polym. Sci.*, **34**, 542-551, 2016.
12. Cui Y., Kumar S., Rao Kona B., and van Houcke D., Gas Barrier Properties of Polymer/Clay Nanocomposites, *RSC Adv.*, **5**, 63669-63690, 2015.
13. Waché R., Klopffer M., and Gonzalez S., Characterization of Polymer Layered Silicate Nanocomposites by Rheology and Permeability Methods: Impact of the Interface Quality, *Oil Gas Sci. Technol. Rev. IFP Energies Nouvelles*, **70**, 267 - 277, 2015.
14. Sedaghat S., Synthesis of Polyvinyl Chloride/MMT Nanocomposites and Evaluation of their Morphological and Thermal Properties, *International Conference on Nanotechnology: Fundamentals and Applications*, Prague, Czech Republic, **312**, August 11-13, 2014.
15. Pagacz J. and Pielichowski K., PVC/MMT Nanocomposites, DSC with Stochastic Temperature Modulation Study at Glass Transition Region, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **111**, 1571-1575, 2013.
16. Zheng X. and Gilbert M., Structure and Properties of Poly(vinyl chloride)/Montmorillonite Composites Produced from Plastisols, *J. Vinyl Addit. Technol.*, **22**, 140-145, 2014.
17. Sarfaraz A., Farooq Warsi M., Sarwar M.I., and Ishaq M., Improvement in Tensile Properties of PVC-Montmorillonite Nanocomposites through Controlled Uniaxial Stretching, *Bull. Mater. Sci.*, **35**, 539-544, 2012.
18. Fang Y., Wang Q., Guo C., Song Y., and Cooper P.A., Effect of Zinc Borate and Wood Flour on Thermal Degradation and Fire Retardancy of Polyvinyl Chloride (PVC) Composites, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **100**, 230-236, 2013.
19. Kong Q.H., Zhang J.H., Ma J.J., Yi C.W., Li F.C., Liu H., and Lu W.L., Flame Retardant and Smoke Suppressant of Fe-organophilic Montmorillonite in Polyvinyl Chloride Nanocomposites, *Chinese J. Chem.*, **26**, 2278 - 2284, 2008.
20. Wan C., Qiao X., and Zhang Y., Effect of Different Clay Treatment on Morphology and Mechanical Properties of PVC-Clay Nanocomposites, *Polym. Test.*, **22**, 453-461, 2003.

21. Turu E.M., Kolawole E.G., Gimba C.E., Dallatu Y.A., and Yerima Y., Effect of Fired Clay on the Physical and Mechanical Properties of Un-plasticized Poly(vinyl chloride) Composite, *J. Am. Chem. Soc.*, **3**, 20-28, 2014.
22. Essawy H.A., Abd El-Wahab N.A., and Abd El-Ghaffar M.A., PVC-laponite Nanocomposites: Enhanced Resistance to UV Radiation, *Polym. Degrad. Stabil.*, **93**, 1472–1478, 2008.
23. Du Y., Gao J., Yang J., and Liu X., Dynamic Rheological Behavior And Mechanical Properties of PVC/O-POSS Nanocomposites, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **51**, 920-925, 2012.
24. Lan T. and Beye G., *Polymer Nanocomposites*, Springer International, Switzerland, Ch. 12, 323-346, 2016.
25. Liu S.T., Zhang P.P., Yan K.K., Zhang Y.H., Ye Y., and Chen X.G., Sb-intercalated Layered Double Hydroxides - Poly(vinyl-chloride) Nanocomposites: Preparation, Characterization, and Thermal Stability, *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**, 1-7, 2015.
26. Yu J., Sun L., Ma C., Qiao Y., and Yao H., Thermal degradation of PVC: A Review, *Waste Manage.*, **48**, 300–314, 2016.
27. Huang N.H. and Wang J.Q., A New Route to Prepare Nanocomposites Based on Polyvinyl Chloride and Mg Al Layered Double Hydroxide Intercalated with Lauryl Ether Phosphate, *Express Polym. Lett.*, **3**, 595–604, 2009.
28. Zhang Z., Zhu M., Sun B., Zhang Q., Yan C., and Fang S., The Effect of Hydrotalcite and Zinc Oxide on Smoke Suppression of Commercial Rigid PVC, *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.*, **43**, 1807–1814, 2006.
29. Gao F., *Advances in Polymer Nanocomposites: Types and Applications*, Woodhead, Sawston, Cambridge, 220-230, 2012.
30. Hyunwoo K., Abdala A.A., and Macosko C.W., Graphene/ Polymer Nanocomposites, *Macromolecules*, **43**, 6515–6530, 2010.
31. Potts J.R., Dreyerb D.R., Bielawskib C.W., and Ruoff R.S., Graphene-based Polymer Nanocomposites, *Polym. J.*, **52**, 5-25, 2011.
32. Horacio J. and Martinez G., Importance of Covalent Linkages in the Preparation of Effective Reduced Graphene Oxide-Poly(vinyl chloride) Nanocomposites, *Macromolecules*, **44**, 2685–2692, 2011.
33. Kiang C. and Pumera C.M., Carbocatalysis: The State of "Metal-Free" Catalysis", *Chem. Eur. J.*, **21**, 12550 –12562, 2015.
34. Mudassir H. and Lee M., Enhancement of the Thermo-mechanical Properties and Efficacy of Mixing Technique in the Preparation of Graphene/PVC Nanocomposites Compared to Carbon Nanotubes/PVC Materials, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, **24**, 579–587, 2014.
35. Chipara M., Cruz J., Edgar R., Alarcon J., Mion T., Chipara D.M., Ibrahim E., Tidrow S.C., and Hui D., Polyvinylchloride-Single-Walled Carbon Nanotube Composites Thermal and Spectroscopic Properties, *J. Nanomater.*, **2012**, 1-6, 2012.
36. Sokhandani P., Abdi M.A., Mehmandoust S.G., Babaluo A.A., Mehdizadeh R., Rezaei M., and Rakhshani M., Effects of Carbon Coated Titanium Dioxide Nanoparticles as a Photo Stabilizer on the Photodegradation of Rigid Poly(vinyl chloride), *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, 1-9, 2014.
37. Bonadies I., Avella M., Avolio R., Carfagna C., Errico M.E., and Gentile G., Poly(vinyl chloride)/CaCO<sub>3</sub> Nanocomposites: Influence of Surface Treatments on the Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **122**, 3590–3598, 2011.
38. Nikam P.N. and Pawde S.M., Effect of Concentration of Nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Mechanical and Dielectric Properties of Plasticized Poly(vinyl chloride) Nanocomposites, *Int. J. Chem. Technol. Res.*, **6**, 1757-1759, 2014.
39. Yun-xiang Z., Mechanical and Thermal Properties of Nano-sized Titanium Dioxide Filled Rigid Poly(vinyl chloride), *Chinese J. Polym. Sci.*, **31**, 325-332, 2013.