

## Biobased Zinc Arginine Stearate/Layered Double Hydroxide Multi-mechanism Thermal Stabilizer for Improving PVC Performance

Ali Kord Dezfooli and Fatemeh Rafiemanzelat\*

Polymer Chemistry Research Laboratory, Department of Chemistry, University of Isfahan,  
P.O. Box: 81746-73441, Isfahan, Iran

Received: 7 June 2025, accepted: 6 December 2025

### ABSTRACT

**Hypothesis:** Considering the detrimental impact of conventional thermal stabilizers for poly(vinyl chloride) (PVC) in the environment, this research proposes a novel green multi-mechanistic thermal stabilizer for PVC. This stabilizer is synthesized from a combination of zinc arginine stearate (ZnArgSt) and layered double hydroxide (LDH). The study aims to investigate the combined effects of these components on the thermal stability and mechanical properties of PVC.

**Methods:** The ZnArgSt was synthesized through the reaction of zinc acetate and arginine, while LDH was synthesized from aluminum nitrate-nonahydrate and magnesium nitrate-hexahydrate. The effects of each component individually, as well as their combination, were compared regarding their influence on PVC properties. The impact of these materials on the thermal stability and mechanical performance of PVC was assessed using various tests including the following: visual color change assessments in an oven at 180 °C to evaluate the color durability of PVC; thermogravimetric analysis (TGA); Congo Red test to determine the release of HCl gas during degradation; UV-Vis spectroscopy to quantify the formation of unsaturated bonds resulting from HCl elimination; differential scanning calorimetry (DSC), Shore-A hardness, and tensile testing.

**Findings:** The results obtained from the tests indicated that this stabilizer exhibits a high capacity for absorbing HCl gas generated from the degradation of the polymer. PVC samples containing LDH+ZnArgSt demonstrated improvements of 34% in toughness, 11% in modulus, and 3.5% in hardness compared to PVC with LDH alone. Furthermore, compared to PVC containing only ZnArgSt, enhancements of 20%, 33% and 3.5% in mechanical properties were observed, respectively.

#### Keywords:

poly(vinyl chloride);  
multi-mechanism thermal  
stabilizer;  
green thermal stabilizer;  
zinc arginine stearate;  
layered double hydroxide

(\*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [rafiemanzelat@chem.ui.ac.ir](mailto:rafiemanzelat@chem.ui.ac.ir)

#### Please cite this article using:

Kord Dezfooli A. and Rafiemanzelat F., Biobased Zinc Arginine Stearate/Layered Double Hydroxide Multi-Mechanism Thermal Stabilizer for Improving PVC Performance, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **38**, 129-148, 2025.

# پایدارکننده گرمایی چندسازوکاری روی آرژنین استئارات- هیدروکسید دوگانه لایه‌ای زیست‌پایه برای بهبود کارایی پلی(وینیل کلرید)

علی کرد دزفولی، فاطمه رفیع منزلت\*

اصفهان، دانشگاه اصفهان، دانشکده شیمی، آزمایشگاه پژوهشی شیمی پلیمر، صندوق پستی ۷۳۴۴۱-۸۱۷۴۶

دریافت: ۱۴۰۴/۳/۱۷، پذیرش: ۱۴۰۴/۹/۱۵

## چکیده

**فرضیه:** با توجه به اثر مخرب پایدارکننده‌های گرمایی متداول پلی(وینیل کلرید) (PVC) بر محیط زیست، در این پژوهش پایدارکننده گرمایی سبز چندسازوکاری جدید برای PVC از ترکیب روی آرژنین استئارات (ZnArgSt) و هیدروکسید دوگانه لایه‌ای منیزیم-آلومینیم (Mg-Al CO<sub>3</sub> LDH)، ساخته شده و اثر هیبرید آن‌ها نه تنها بر پایداری گرمایی، بلکه بر خواص مکانیکی PVC نیز بررسی شد.

**روش‌ها:** ترکیب ZnArgSt از واکنش روی استات و آمینواسید آرژنین و ترکیب LDH از آلومینیم نیترات نه‌آبه و منیزیم نیترات شش‌آبه سنتز شد. سپس، اثر هر یک به‌تنهایی و اثر مخلوط آن‌ها بر خواص PVC مقایسه شد. اثر این مواد بر پایداری گرمایی و عملکرد مکانیکی PVC با استفاده از آزمون‌های تغییر رنگ ظاهری نمونه در آون °C ۱۸۰ برای بررسی دوام رنگ پلیمر، آزمون گرماوزن‌سنجی (TGA)، آزمون کاغذ کنگو برای تعیین خروج گاز HCl حاصل از تخریب، طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) برای تعیین مقدار پیوندهای غیراشباع تشکیل‌شده در زنجیر پلیمر ناشی از حذف HCl، گرماسنجی پویایی تفاضلی (DSC)، سختی‌سنجی (Shore A) و آزمون کشش بررسی شد. **یافته‌ها:** نتایج آزمون‌ها نشان داد، این پایدارکننده قابلیت زیادی در جذب گاز HCl ناشی از تخریب پلیمر دارد. نمونه‌های PVC دارای پایدارکننده گرمایی LDH+ZnArgSt در مقایسه با PVC دارای LDH به‌تنهایی، بهبود ۳۴٪ چقرمگی، ۱۱٪ مدول و ۳٪ سختی را نشان دادند. همچنین، در مقایسه با PVC دارای ZnArgSt، به‌ترتیب ۲۰، ۳۳ و ۳/۵٪ بهبود در خواص مکانیکی مشاهده شد. این روش نوین، جایگزینی امیدبخش برای تثبیت‌کننده‌های مرسوم PVC با مزیت‌های بالقوه از نظر عملکرد و سازگاری زیست‌محیطی ارائه می‌دهد.

## واژه‌های کلیدی

پلی(وینیل کلرید)،  
پایدارکننده گرمایی  
چندسازوکاری،  
پایدارکننده گرمایی سبز،  
روی آرژنین استئارات،  
هیدروکسید دوگانه لایه‌ای

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:  
fraftemanzelat@chem.ui.ac.ir

## مقدمه

پلی(وینیل کلرید) (PVC) برای اولین بار در ۱۸۳۵ میلادی توسط شیمیدان و فیزیکدان فرانسوی با نام Henri Victor Regnault به صورت کاملاً اتفاقی با تابش نور خورشید به محفظه‌ای که در آن گاز وینیل کلرید وجود داشت، سنتز شد [۱]. PVC با توجه به خواصی که دارد، یکی از کاربردی‌ترین و نیز پرمصرف‌ترین پلیمرها در مصرف روزانه است [۲].

فراوری و شکل دهی PVC با روش‌های مختلف از جمله اکستروژن، قالب‌گیری تزریقی و غلتک‌رانی انجام می‌شود [۳]. اما مشکلی که وجود دارد، این است که PVC پیش از آنکه به دمای ذوب و فراوری خود یعنی  $160^{\circ}\text{C}$  تا  $210^{\circ}\text{C}$  برسد؛ در دمای بیش از  $100^{\circ}\text{C}$  شروع به تخریب کرده و گاز HCl از خود آزاد می‌کند [۴،۵]. آزاد شدن گاز HCl نیز می‌تواند نقش خودکاتالیزی در تخریب داشته و باعث تسریع در فرایند تخریب PVC شود، که آن را تحت عنوان فرایند هیدروکلرزدایی (DHC) می‌شناسند [۶].

وجود نقص‌های ساختاری که حین سنتز در زنجیر PVC به وجود می‌آید [۷،۸]، منشأ آغاز تخریب گرمایی این پلیمر هستند که از جمله مهم‌ترین نقص‌ها می‌توان به کلر آللی و کلر نوع سوم اشاره کرد [۹،۶]. پایدارکننده‌های گرمایی با دو سازوکار اصلی می‌توانند از تخریب PVC جلوگیری کنند، استفاده از ساختارهایی که جایگزین کلر ناپایدار در ساختار پلیمر می‌شود و از پیشرفت واکنش تشکیل پیوندهای دوگانه در ساختار PVC جلوگیری می‌کنند [۱۰] و استفاده از ترکیباتی که بتوانند گاز HCl به وجود آمده در حین تخریب را جذب کنند تا پلیمر تحت اثر تخریب خودکاتالیزی قرار نگیرد. افزون بر سازوکارهای اصلی، پایدارکننده‌ها با دو سازوکار کمکی دیگر به پایداری پلیمر کمک خواهند کرد. از جمله واکنش پایدارکننده، طی واکنش دیلر-آلدر با پیوند دوگانه زنجیر پلیمر که در اثر خروج HCl ایجاد شده است [۱۱،۱۲] و واکنش با کلریدهای فلزی اسید لوئیس مانند  $\text{ZnCl}_2$  که خود نقش کاتالیزگر را در تخریب خواهند داشت. این کلریدهای فلزی، حاصل واکنش پایدارکننده گرمایی با کلر ناپایدار هستند [۱۲].

از جمله پایدارکننده‌های گرمایی که تا به امروز برای PVC ساخته شده و استفاده شده‌اند، پایدارکننده‌های گرمایی بر پایه نمک‌های آلی فلزی شامل نمک‌های بر پایه سرب، باریم-کادمیم و کلسیم-روی، پایدارکننده‌های گرمایی بر پایه قلع و مواد آلی، پایدارکننده‌های گرمایی بر پایه ترکیبات آلی، پایدارکننده‌های بر پایه آلکوکسیدهای فلزی و پایدارکننده‌های بر پایه مواد معدنی هستند [۱]. با توجه به اینکه استفاده از پایدارکننده‌های بر پایه

سرب و کادمیم می‌توانند برای سلامت انسان و محیط‌زیست مضر باشند، از طرفی نشت آن‌ها از طریق ضایعات PVC به طبیعت و وجود آن‌ها در میکروپلاستیک‌ها باعث آلودگی آب‌های زیرزمینی و خاک می‌شود [۱۳،۱۴]، همچنین پایدارکننده‌های بر پایه قلع گران هستند [۱۵،۱۶]، بنابراین امروزه به دلیل قوانین سخت‌گیرانه زیست‌محیطی، پایدارکننده‌های بر پایه کلسیم و روی و مواد معدنی، بیشتر مورد توجه صنعت و کارهای پژوهشی قرار گرفته‌اند و استفاده از افزودنی‌های دارای سرب، کادمیم و حتی قلع در تولید محصولات، در بسیاری از کشورها ممنوع شده‌اند. در این راستا، پژوهش‌های جدیدی به منظور سنتز پایدارکننده‌های آلی فلزی بر پایه فلز روی با دو گروه کربوکسیلاتی مختلف برای استفاده هم‌زمان از سازوکارهای مختلف پایداری گرمایی، انجام شده است. Ma و همکاران [۱۷] برای اولین بار با سنتز پایدارکننده‌ای بر پایه فلز روی که دارای دو آنیون متفاوت بود؛ پایدارکننده‌های جدیدی برای پایداری PVC معرفی کردند. در این پژوهش با استفاده از ۳-آمینو-۴،۲،۱-تری‌آزول و استئاریک اسید به عنوان دو آنیون متفاوت، پایداری گرمایی نسبت به PVC دارای روی استئارات به‌تنهایی و ۳-آمینو-۴،۲،۱-تری‌آزول به‌تنهایی افزایش داده شد. Shi و همکاران [۱۸]، پایدارکننده دارای دو آنیون مختلف آرژینین و استئاریک اسید و فلز روی را سنتز کردند که به دلیل کم‌بودن انرژی شکست پیوند میان فلز روی و استئارات (در نرم‌افزار گوسین محاسبه شد)، واکنش استئارات با کلر ناپایدار سریع‌تر رخ می‌دهد. از سوی دیگر آرژینین افزون بر واکنش با کلر ناپایدار، به دلیل داشتن گروه‌های نیتروژنی، موجب خنثی‌سازی HCl و جلوگیری از پدیده سوزاندگی روی [۱۹،۲۰]، است که ناشی از تشکیل  $\text{ZnCl}_2$  می‌شود.

Cui و همکاران [۲۱] به کمک تریپتوفان و سالیسیلیک آلدهید دو پایدارکننده متفاوت روی تریپتوفان (Trp-Zn) و روی سالیسیلیک تریپتوفان (SalTrp-Zn) سنتز کردند که دارای دو آنیون متفاوت بود. پایداری گرمایی PVC خالص ۵/۵ min و پایداری PVC با وجود روی تریپتوفان و روی سالیسیلیک تریپتوفان به ترتیب ۴۴/۷ و ۳۳/۲ min بود. در این پژوهش، نیز با توجه به سازوکار پیشنهاد شده؛ این پایدارکننده‌ها به دلیل وجود گروه‌های آمینی، قابلیت خنثی‌سازی گاز HCl و  $\text{ZnCl}_2$  را دارند.

افزون بر پایدارکننده‌های آلی فلزی دوستاندار محیط، ترکیبات معدنی مانند هیدروکسید دوگانه لایه‌ای (LDH)، رس‌ها، ژئولیت‌ها و چارچوب‌های فلزی-آلی (MOFs) به عنوان پایدارکننده‌های گرمایی سازگار با محیط‌زیست و غیرسمی مطرح هستند. این مواد به دلیل ساختار ذاتی خود قابلیت زیادی در جذب گاز HCl دارند. اما سازوکار

## تجربی

### مواد

PVC نوع E6834 با مقدار K (K-Value)، ۶۷-۶۹ از پتروشیمی اروند و دی اکتیل فتالات (DOP) از شرکت فخر آباده تهیه شدند. پایدارکننده تجاری کلسیم-روی از Jiaying Zhongtai New Material Co استئاریک اسید (۹۹/۵٪)، روی سولفات بدون آب (۹۸/۵٪)، آرژنین (۹۹٪)، منیزیم نیترات ۶ آبه (۹۸٪)، سدیم کربنات بدون آب (۹۹/۵٪)، کلسیم کلرید خشک (۹۰٪) و سدیم هیدروکسید (۹۸٪) از شرکت Merck خریداری شدند. آلومینیم نیترات ۹ آبه از شرکت Riedel-de Haen و اتانول نیز از شرکت معتمدشیمی تهیه شدند.

### دستگاه‌ها و روش‌ها

روی استئارات، کلسیم استئارات و روی آرژنین استئارات مطابق روش‌های منتشر شده در نشریات با اندکی بهینه‌سازی سنتز شدند.

### سنتز روی استات ( $ZnSt_2$ )

ابتدا، ۲/۸۴ g استئاریک اسید به همراه ۰/۴۴ g سدیم هیدروکسید و ۰/۹۲ g روی سولفات بدون آب وزن شد. ۲/۸۴ g (۰/۰۱ mol) استئاریک اسید به همراه ۲۰ mL آب مقطر به درون بالن ۱۰۰ mL دودهانه ریخته شد. پس از هم‌زدن به مدت ۵ min در دمای ۵۰ °C محلول آبی سدیم هیدروکسید ۱ مولار (۰/۴۴ g) در ۱۰ °C آب مقطر، به مخلوط واکنش در دمای ۶۵ °C به مدت ۳۰ min اضافه شد. دما تا ۷۰ °C افزایش یافت و ۳۰ min دیگر واکنش تا تشکیل نمک سدیم استئارات ادامه یافت. سپس، محلول آبی روی سولفات (۰/۹۲ g) در ۱۰ mL آب مقطر، معادل ۰/۰۰۵۵ mol) با قیف قطره‌چکان، به آرامی در این دما به مدت ۳۰ min به ظرف واکنش اضافه شد. پس از ۹۰ min هم‌زدن، پودر نرم و سفیدرنگ روی استئارات تشکیل شد که پس از شست‌وشو و جداسازی با قیف بوخنر؛ درون آون به مدت ۶ h در دمای ۵۵ °C کاملاً خشک شد [۲۳] (وزن محصول ۲/۹۷ g، بازده ۹۴٪ و دمای ذوب محصول ۱۲۴ °C).

### سنتز روی آرژنین استئارات ( $ZnArgSt$ )

مقدار ۱/۲۴ g (۰/۰۰۲ mol) از روی استئارات سنتز شده به همراه ۱۰ mL اتانول درون بالن دودهانه ریخته شد. پس از ۱۰ min هم‌زدن در دمای ۷۵ °C و تشکیل دوغاب یکدست، ۰/۳۵۳ g آرژنین (۰/۰۰۲ mol) در ۱۰ mL آب مقطر، به آرامی به کمک قیف قطره‌چکان به ظرف واکنش اضافه شد. سپس، مخلوط واکنش به مدت ۴ h در دمای ۷۵ °C

تک‌عملکردی آن‌ها معمولاً نیازمند ترکیب با سایر پایدارکننده‌هاست. در میان این مواد معدنی، LDHها توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده‌اند. LDHها به‌طور مؤثری HCl را جذب کرده و با کاهش تخریب خودکاتالیزی PVC ناشی از HCl آزاد شده، عمل پایدارکنندگی را انجام می‌دهند [۲۲].

در این پژوهش سعی بر این است، یک پایدارکننده گرمایی هیبریدی سبز چندسازوکاری و چندکاره جدید برای PVC تهیه شود. هدف از این پایدارکننده ترکیبی، ایجاد چند قابلیت هم‌زمان بهبود رنگ اولیه، تأمین پایداری گرمایی بلندمدت، جلوگیری از ایفای نقش کلر ناپایدار و سرکوب اثرهای خودکاتالیزی، تثبیت  $ZnCl_2$  و به‌طور هم‌زمان جلوگیری از کاهش خواص مکانیکی است. برای دستیابی به این اهداف، به‌صورت راهبردی پایدارکننده‌های کربوکسیلات فلزی و معدنی ترکیب شدند. ابتدا،  $ZnArgSt$ ، به‌عنوان پایدارکننده کربوکسیلات فلزی با دو گروه کربوکسیلاتی متفاوت، سنتز می‌شود. این ترکیب نقش حیاتی در به‌تأخیرانداختن تغییر رنگ PVC دارد، زیرا بخش استئارات آن می‌تواند جایگزین اتم‌های کلر ناپایدار در زنجیر پلیمری شود. افزون بر این، گروه آمین موجود در بخش آرژنین، قابلیت جذب و خنثی‌سازی محصولات جانبی مضر مانند  $HCl$  و  $ZnCl_2$  در طول تخریب گرمایی را دارد. همچنین، وجود LDH نیز، این سامانه را به جاذب قوی برای به‌دام‌انداختن و خنثی‌سازی مؤثر HCl تقویت شده تبدیل می‌کند، در نتیجه پایداری گرمایی را افزایش می‌دهد. اگرچه در پژوهش‌های پیشین به‌صورت جداگانه اثر  $ZnArgSt$  و LDH بر پایداری گرمایی PVC بررسی شده، اما مطالعه جامعی درباره استفاده هم‌زمان این دو ترکیب هنوز انجام نشده است. افزون بر این، در اکثر مطالعات درباره سنتز و تهیه پایدارکننده‌های دوستدار محیط‌زیست، فقط مقدار اثر این ترکیبات، بر پایداری گرمایی PVC بررسی شده و به اثر آن‌ها بر خواص مکانیکی PVC در کنار عملکرد گرمایی آن‌ها تمرکز نشده است. آنچه مسلم است، اضافه‌شدن یک افزودنی، با هدف بهبود یک ویژگی، می‌تواند بر سایر ویژگی‌های پلیمر نیز اثر مثبت یا منفی داشته باشد. پژوهش حاضر ضمن اینکه این خلأ را پوشش می‌دهد، عملکرد این پایدارکننده چندسازوکاری را دقیق‌تر بررسی کرده و درک جامعی از چگونگی بهبود مقاومت گرمایی و نیز تقویت ویژگی‌های مکانیکی ارائه داده است. این مطالعه بینش‌های ارزشمندی در این زمینه کمتر کاوش شده، ارائه داده و راه را برای فرمول‌بندی‌های بهبودیافته هموار می‌کند که دوام، کیفیت ظاهری و کاربردی محصولات PVC را ارتقا می‌بخشد.

طول موج  $1/54 \text{ \AA}$ ، سرعت پویش  $1/\text{min}$ ، برای شناسایی ساختار بلوری و فازهای نمونه LDH انجام شد.

### تهیه فیلم‌های PVC

پس از سنتز تمام پایدارکننده‌ها به منظور بررسی و انجام آزمون‌های پایداری گرمایی و مقاومت مکانیکی؛ از PVC به مقدار  $100 \text{ phr}$ ، DOP به مقدار  $50 \text{ phr}$  و پایدارکننده‌های گرمایی مختلف، مخلوط‌های PVC با فرمول‌بندی مطابق جدول ۱ تهیه شد. بدین صورت که خمیر حاصل از مخلوط PVC، DOP و پایدارکننده گرمایی، درون قالب فلزی با ابعاد مشخص ریخته و زیر پرس  $5 \text{ کیلوپی}$  در آون با دمای  $170^\circ \text{C}$ ، به مدت  $15 \text{ min}$ ، تا تثبیت کامل فیلم قرار گرفت. پس از خروج قالب از آون و سرد شدن آن، فیلم شفاف PVC از قالب جدا شد و برای آزمون‌های گرمایی و مکانیکی ارسال شد.

### آزمون‌های بررسی پایداری گرمایی

#### آزمون کاغذ کنگو

یکی از کاربردی‌ترین آزمون‌ها برای تشخیص پایداری PVC آزمون کاغذ کنگو است که در آن فیلم PVC با قطعات کوچک  $1 \times 1 \text{ mm}$  برش خورده و درون لوله‌های پیرکس با قطر  $8 \text{ mm}$  و ارتفاع  $10 \text{ cm}$  ریخته می‌شود. کاغذ کنگو که به تغییرات pH حساس است و  $2/5 \text{ cm}$  با فاصله، بیشتر از نمونه درون لوله قرار داده شده و لوله تا سطح نمونه درون حمام روغن با دمای  $180^\circ \text{C}$  قرار داده می‌شود. PVC در زمان تخریب گرمایی، گاز HCl آزاد می‌کند که باعث تغییر رنگ کاغذ کنگو از قرمز به آبی خواهد بود. جدول ۱- مقایسه زمان تأخیر در آزادسازی HCl در نمونه‌های مختلف PVC با آزمون قرمز کنگو در دمای  $180^\circ \text{C}$ .

Table 1. Comparison of HCl release delay times among different PVC samples evaluated by Congo red test at  $180^\circ \text{C}$ .

Coumpound name	Thermal stability (min)	Amount of stabilizer (phr)*
Pure PVC	$5 \pm 0.05$	-
LDH	$17.15 \pm 0.17$	3
ZnArgSt	$13.11 \pm 0.19$	3
LDH + ZnArgSt	$15.36 \pm 0.12$	$1.5 + 1.5$
LDH + ZnSt <sub>2</sub>	$8.18 \pm 0.18$	$1.5 + 1.5$
S Ca/Zn stab	$6.46 \pm 0.06$	3
C Ca/Zn stab	$6.34 \pm 0.09$	3

هم‌زده شد و رسوب حاصل صاف شده و به مدت  $8 \text{ h}$  در دمای  $55^\circ \text{C}$  درون آون خشک شد [۱۸] (وزن محصول  $0/85 \text{ g}$ ، بازده  $82\%$  و دمای ذوب محصول  $112^\circ \text{C}$ ).

### سنتز کلسیم استنارات (CaSt<sub>2</sub>)

مقدار  $2/84 \text{ g}$  ( $0/01 \text{ mol}$ ) استناریک اسید در  $20 \text{ mL}$  آب مقطر در بالن دودخانه  $100 \text{ mL}$  حل شد. مخلوط تحت هم‌زدن تا دمای  $50^\circ \text{C}$  به مدت  $5 \text{ min}$  گرم شد. سپس، محلول  $1 \text{ مولار}$  NaOH ( $0/44 \text{ g}$ ) معادل  $0/011 \text{ mol}$  NaOH در  $10 \text{ mL}$  آب مقطر، به آرامی به بالن اضافه شد. دما به  $65^\circ \text{C}$  افزایش یافت و واکنش به مدت  $30 \text{ min}$  تا تشکیل سدیم استنارات ادامه یافت. دما به  $70^\circ \text{C}$  افزایش داده شد و  $0/555 \text{ g}$  ( $0/005 \text{ mol}$ ) محلول کلسیم کلرید بدون آب در  $10 \text{ mL}$  آب مقطر، طی  $30 \text{ min}$  با قیف قطره‌چکان به مخلوط واکنش اضافه شد. سپس، مخلوط واکنش در دمای  $70^\circ \text{C}$  به مدت  $90 \text{ min}$  تا تشکیل کامل رسوب سفید کلسیم استنارات هم‌زده شد. محصول با استفاده از صافی خلأ جمع‌آوری و با آب مقطر داغ به خوبی شست‌وشو داده شد و درون آون در دمای  $55^\circ \text{C}$  به مدت  $8 \text{ h}$  خشک شد (وزن محصول  $2/94 \text{ g}$ ، بازده  $97\%$  و دمای ذوب محصول  $155^\circ \text{C}$ ).

### سنتز هیدروکسید منیزیم-آلومینیم

مقدار  $0/42 \text{ g}$  سدیم کربنات ( $0/002 \text{ mol}$ ) درون بالن  $100 \text{ mL}$  دودخانه ریخته شد و پس از تنظیم دما در  $60^\circ \text{C}$ ، مقدار  $1/03 \text{ g}$  منیزیم نیترات ۶ آبه ( $0/004 \text{ mol}$ ) و  $0/75 \text{ g}$  آلومینیم نیترات ۹ آبه ( $0/002 \text{ mol}$ )، حل شده در  $10 \text{ mL}$  آب مقطر به کمک قیف قطره‌چکان به بالن طی  $30 \text{ min}$  اضافه شد. سپس، pH ظرف واکنش به کمک محلول  $1 \text{ مولار}$  سدیم هیدروکسید روی  $10$  تنظیم شد و  $1 \text{ h}$  در دمای  $60^\circ \text{C}$  با دور هم‌زن  $1000 \text{ rpm}$  هم‌زده شد. سپس، مخلوط واکنش به مدت  $24 \text{ h}$  در دمای  $60^\circ \text{C}$  ثابت ماند. محصول LDH، با روش مرکزگریزی جدا شده و با آب تا رسیدن به pH برابر  $7$  شست‌وشو شد. رسوب حاصل درون آون در دمای  $60^\circ \text{C}$  به مدت  $12 \text{ h}$  خشک شد [۲۴].

### شناسایی مواد سنتزی

دستگاه طیف‌سنج زیرقرمز مدل JASCO-6300 ساخت ژاپن به منظور شناسایی گروه‌های عاملی پایدارکننده‌های گرمایی سنتز شده استفاده شد. آزمون نمونه‌های پودری، به صورت قرص KBr در گستره عدد موجی  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  ثبت شد. آزمون XRD با پراش‌سنج پرتو مدل D8 Advance ساخت شرکت Bruker آلمان با لامپ مس،

گرمایی مختلف، نمونه‌های دمبلی شکل مطابق (ASTM D638V) ساخته شدند. برای هر نمونه سه مرتبه آزمون کشش تکرار شد. ابعاد نمونه به ترتیب طول، عرض و ضخامت ۶۳ mm، ۳/۲ mm و ۱ mm بود و سرعت دستگاه ۱ mm/min تنظیم شد. آزمون کشش با دستگاه Santam STM-150 ساخت ایران انجام شد.

#### آزمون سختی

آزمون دیگری که برای بررسی خواص مکانیکی فیلم‌های PVC در مجاورت پایدارکننده‌های گرمایی مختلف انجام شد. آزمون سختی سنجی Shore A با استاندارد ASTM D2240 A بود. در این آزمون از فیلم‌های PVC با ضخامت ۱ mm سه مرتبه آزمون به عمل آمد و میانگین سختی‌ها محاسبه شد. آزمون سختی با سختی سنج (GS-709N Teclock (Japan) انجام شد (گفتنی است، به دلیل قراردادن یک صفحه MDF در زیر ورق (sheet) نمونه‌ها، داده‌های سختی، فقط مقایسه‌ای بوده و برای بررسی و مقایسه برهم‌کنش‌های شیمیایی موجود بین پایدارکننده‌ها و زنجیرهای PVC و اثرهای آن بر مقدار سختی نمونه‌هاست).

## نتایج و بحث

### شناسایی و تأیید ساختار ترکیبات سنتزی

مطابقت طیف IR و دمای ذوب نمونه‌های سنتز شده  $ZnSt_2$ ،  $CaSt_2$  و  $ZnArgSt$  با مقالات، تأییدکننده سنتز موفق این مواد است [۱۸]. همان‌طور که در نوارهای جذبی  $ZnSt_2$  قابل مشاهده است (شکل ۱(a))؛ نوار جذبی  $1396\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش کششی متقارن کربوکسیلات و نوار جذبی  $1538\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش کششی نامتقارن گروه کربوکسیلات مربوط است. نوار جذبی  $2850\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش خمشی گروه  $CH_2$  و نوارهای جذبی  $2918\text{ cm}^{-1}$  و  $2951\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن  $CH_3$  موجود در ساختار هیدروکربنی استتاریک اسید مربوط است. نوار جذبی پهن و ضعیف در ناحیه  $3400\text{ cm}^{-1}$  به جذب آب درون ساختار بلوری نمونه مربوط است [۲۶].

همان‌طور که در نوارهای جذبی  $ZnArgSt$  قابل مشاهده است (شکل ۱(c))، نوار جذبی  $722\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش خمشی گهواره‌ای  $CH_2$  در استتارت، نوار جذبی  $1397\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش کششی متقارن کربوکسیلات، نوار جذبی  $1462\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش خمشی C-H، نوار جذبی  $1538\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش کششی نامتقارن کربوکسیلات، نوار جذبی پهن ظاهر شده  $1650-1590\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش خمشی

شد. مدت زمانی که از شروع گرمادهی نمونه درون حمام روغن، تا تغییر رنگ کاغذ به آبی به کمک زمان سنج محاسبه می‌شود، به عنوان میزانی برای پایداری هر نمونه در نظر گرفته می‌شود [۲۵].

### آزمون تغییر رنگ ظاهری نمونه در آون (پیرشدگی در آون)

فیلم‌های PVC با ابعاد  $20 \times 20 \times 0.6\text{ mm}$  و ضخامت ۰/۶ mm تهیه و درون آون مدل behdad 70 lit ساخت ایران در دمای  $180^\circ\text{C}$  قرار داده شدند. فیلم‌ها پس از هر ۱۰ min خارج شده و پایداری گرمایی PVC با نظارت بر مقدار تغییر رنگ ظاهری ارزیابی شد. به طوری که هر چقدر تغییر رنگ ظاهری نمونه زودتر و شدیدتر رخ دهد، نشان‌دهنده تشکیل سریع‌تر و بیشتر ساختارهای غیراشباع در زنجیر پلیمری به دلیل حذف HCl و تخریب آن است [۲۵].

### آزمون گرمایزن سنجی (TGA)

آزمون گرمایزن سنجی با گرماسنج (SetaramLABSYSEVO(France)، برای بررسی پایداری گرمایی فیلم‌های PVC و نیز بررسی مقدار کاهش وزن هر یک از نمونه‌ها با دما، تحت جو آرگون و با سرعت گرمادهی  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ، از دمای محیط تا  $600^\circ\text{C}$  انجام شد.

### آزمون گرماسنجی پویایی تفاضلی (DSC)

آزمون گرماسنجی تفاضلی پویایی برای بررسی پایداری و رفتار گرمایی هر یک از فیلم‌های PVC، با گرماسنج (SetaramDSC131EVO(France)، تحت جو آرگون و با سرعت گرمادهی  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ، از دمای محیط تا  $600^\circ\text{C}$  انجام شد.

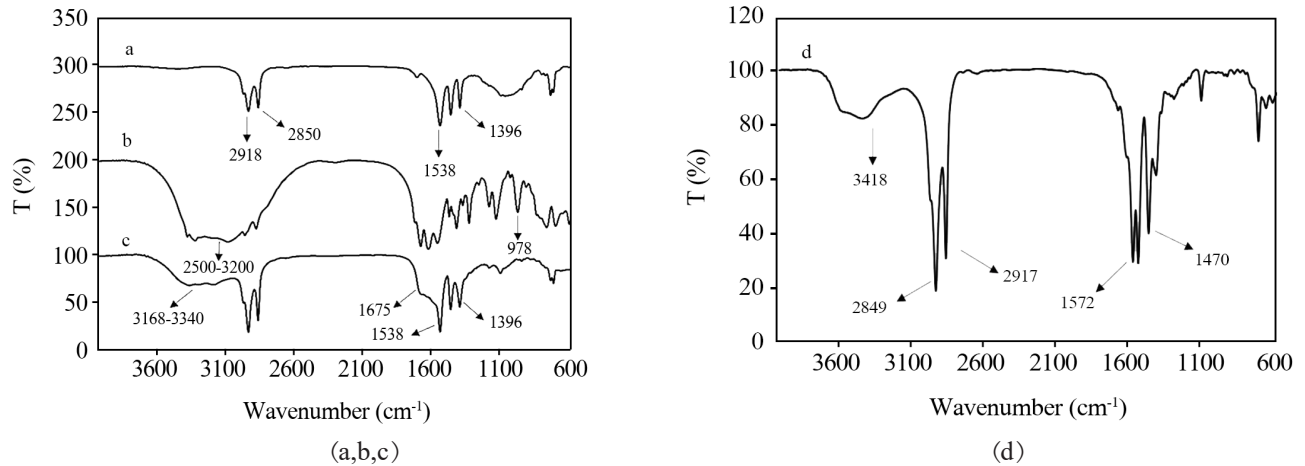
### آزمون طیف سنجی فرابنفش و مرئی بازتابی (UV-Vis DRS)

آزمون طیف سنجی فرابنفش و مرئی بازتابی با دستگاه طیف سنج (Japan) JASCO V670 در ناحیه ۲۰۰ nm تا ۹۰۰ nm، برای بررسی تشکیل ساختار پیوندهای غیراشباع و شدت تشکیل این پیوندها در اثر حذف HCl در فیلم‌های PVC انجام شد. فیلم‌ها یک بار بلافاصله پس از اولین مرحله قالب‌گیری (۱۵ min) و یکبار پس از ۴۵ min گرمادهی بیشتر، درون آون  $170^\circ\text{C}$ ، بررسی شدند. هرچقدر مقدار پیوندهای دوگانه تشکیل شده بیشتر باشد، شدت جذب بیشتر بوده و نشان‌دهنده تخریب بیشتر PVC است.

### آزمون‌های مکانیکی

#### آزمون کشش

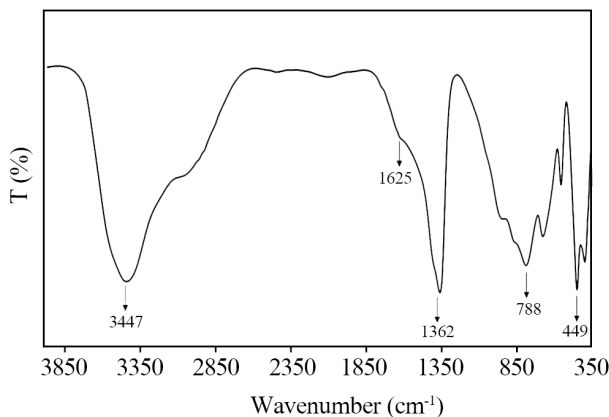
برای بررسی خواص مکانیکی فیلم PVC در مجاورت پایدارکننده‌های



شکل ۱- طیف FTIR: (a) روی استئارات، (b) آرژینین روی، (c) آرژینین استئارات و (d) کلسیم استئارات.

Fig. 1. FTIR spectra of: (a) zinc stearate, (b) arginine zinc, (c) arginine stearate, and (d) calcium stearate.

ساختار هیدروتالسیت مربوط است که با ساختار تأیید شده در مقالات مطابقت دارد [۲۸]. برای تأیید بیشتر ساختار LDH و بررسی فازهای تشکیل دهنده آن، آزمون XRD نیز به عمل آمد. با توجه به زوایای  $2\theta$  مشاهده شده (شکل ۳) در  $11/74^\circ$  و  $23/49^\circ$  که از مهم ترین شاخصه های این ساختار هستند و نیز شدت پیک ها که نشان دهنده بلوری بودن ساختار لایه ای نانوذرات هیدروتالسیت است که به دلیل جذب آب در میان لایه های LDH و تغییرات در فاصله لایه ها، پایه بازتاب  $d_{003}$  در پراش پرتو X اندکی پهن شده است. براساس این آزمون می توان نتیجه گرفت، هیدروتالسیت ( $Mg_2Al CO_3 LDH$ ) به درستی سنتز شده است. ترکیب فاز محصول نیز به کمک آزمون XRD وجود فاز  $Mg_2Al CO_3 (OH)_{14} \cdot 3H_2O$  را تأیید کرد که حاکی از خلوص زیاد و تکفازی بودن آن است. با توجه به ترکیب فازی مشخص شده نسبت به ۱ فلز منیزیم (دوظرفیتی) به فلز آلومینیم (سه ظرفیتی) مدنظر، به

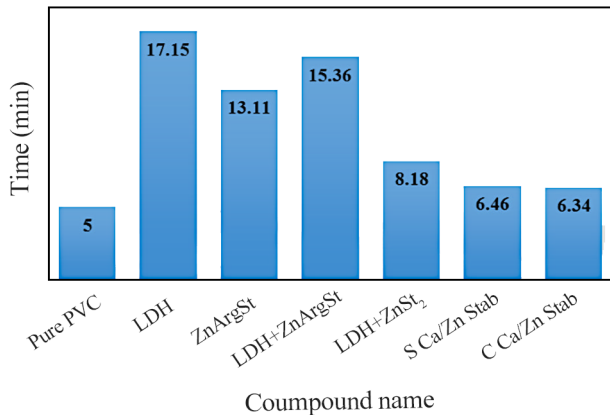


شکل ۲- طیف FTIR هیدروکسید دوگانه لایه ای LDH.

Fig. 2. FTIR spectrum of LDH.

جنبانه ای  $NH_2$  در آرژینین و نوار جذبی  $1675 cm^{-1}$  به ارتعاش کششی کربونیل  $C=O$  در استئارات و نیز در آرژینین مربوط است. نوار جذبی  $2849 cm^{-1}$  به ارتعاش خمشی گروه  $CH_2$  و نوارهای جذبی  $2918-2951 cm^{-1}$  به ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن  $CH_3$  موجود در ساختار هیدروکربنی استئاریک اسید و آرژینین مربوط هستند. نوار جذبی پهن در ناحیه  $3168-3340$  و  $3168$  به ارتعاش کششی  $N-H$  موجود در ساختار آرژینین مربوط است. با توجه به نوارهای جذبی مشاهده شده در نواحی  $1538-1675$  و  $1538-1675$  و نیز نوارهای جذبی پهن در ناحیه  $3168$  و  $3340-3168$  مربوط به ارتعاش کششی  $N-H$  موجود در ساختار آرژینین می توان نتیجه گرفت، آرژینین به عنوان یکی از

آنیون های متصل به فلز روی در ساختار است [۱۸]. همچنین، طیف کلسیم استئارات سنتزی و نوارهای جذبی شاخص آن در شکل ۱ (d) قابل مشاهده است [۲۷]. طیف های مشاهده شده در  $2847$  و  $2917$  به ارتعاش های کششی نامتقارن و متقارن  $C-H$  در زنجیرهای آلیفاتیک مربوط هستند. نوار جذبی در  $1572$  به ارتعاش کششی نامتقارن گروه کربوکسیلات ( $-COO$ ) اختصاص دارد که نشان دهنده تشکیل پیوند کوئوردیناسیون فلزی است. این ویژگی، مشخصه اصلی تشکیل کمپلکس فلز-کربوکسیلات در استئارات کلسیم است. همان طور که در طیف FTIR از LDH قابل مشاهده است (شکل ۲)، نوار جذبی  $449$  به ارتعاش کششی اکسید فلزی  $Mg-O$ ، نوار جذبی  $676$ ،  $788$  و  $946$  به ارتعاش کششی  $Al-O$ ، نوارهای جذبی  $676$ ،  $788$  و  $946$  به ارتعاش کششی اکسید فلزی  $O-Al-O$ ، نوار جذبی  $1362$  به ارتعاش کششی نامتقارن آنیون  $CO_3^{2-}$ ، نوار جذبی  $1625$  به ارتعاش خمشی مولکول های  $H_2O$  و نوار جذبی پهن در ناحیه  $3447$  به  $OH$  در



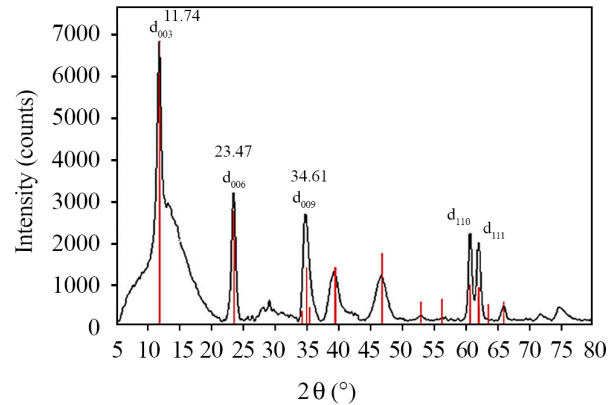
شکل ۴- مقایسه پایداری نمونه‌های مختلف PVC در دمای ۱۸۰ °C برحسب زمان تأخیر تغییر رنگ در آزمون کنگو.

Fig. 4. Comparative evaluation of PVC sample stability at 180°C based on color change delay time in Congo red test.

به‌دام‌انداختن گاز HCl دارد. پایدارکننده LDH + ZnSt<sub>2</sub> دارای کمترین زمان تأخیر تغییر رنگ کاغذ در مقایسه با پایدارکننده‌های هیبریدی، LDH و حتی پایدارکننده آلی فلزی ZnArgSt به‌تنهایی، است. دلیل آن نبود گروه‌های آمینی در ساختار آن‌ها نسبت به ساختار Arg در ترکیب آلی فلزی، افزون بر آنیون St در جذب HCl و برهم‌کنش با ZnCl<sub>2</sub> و حذف اثر سوزاندگی روی ناشی از آن، مؤثر بوده است.

دو نمونه کلسیم استنارات/روی استنارات سنتزی (S Ca/Zn stab) و پایدارکننده گرمایی خریداری شده (C Ca/Zn stab) به‌عنوان دو نمونه تجاری رایج کلسیم/روی در کنار سایر نمونه‌ها مقایسه شدند. با توجه به جدول ۱ دارای کمترین مدت زمان تأخیر در تغییر رنگ کاغذ در میان تمام نمونه‌های دارای پایدارکننده هستند که نشان از نبود قابلیت کافی در جذب HCl این نمونه‌هاست. درصد پایداری گرمایی افزایش یافته در برخی مطالعات پیشین نسبت به نمونه‌های دارای پایدارکننده سنتزی یا تجاری کلسیم استنارات/روی استنارات در VanHis-Zn، Ade-Zn، LaSt<sub>3</sub>/ZnGly، ZnOr<sub>2</sub>، Zn<sub>3</sub>Cy<sub>2</sub>، ZnMA و SDS-LDHs و PEG-LDHs به‌ترتیب ۲۱۶، ۱۸۸، ۱۲۸، ۱۲۵، ۲۱۴، ۲۰۰ و ۲۴۰٪ است [۱۱، ۲۵، ۲۹-۳۳]؛ در حالی که این مقدار برای LDH + ZnArgSt برابر با ۲۴۱٪ بوده که نشان‌دهنده عملکرد زیاد این پایدارکننده در جذب و خنثی‌سازی HCl است.

از آنجا که زمان پایداری برحسب زمان تأخیر خروج گاز HCl در آزمون کاغذ کنگو، به‌تنهایی قضاوت کاملی درباره قابلیت



شکل ۳- طیف XRD هیدروکسید دوگانه لایه‌ای.

Fig. 3. XRD spectrum of LDH.

درستی سنتز شده است [۲۸].

### بررسی اثر پایدارکننده‌های مختلف بر پایداری گرمایی PVC

با توجه به آزمون کاغذ کنگو (جدول ۱ و شکل ۴)، PVC دارای پایدارکننده LDH دارای بیشترین زمان تغییر رنگ کاغذ است (۱۷ min و ۱۵ s) و پس از آن به‌ترتیب PVC دارای پایدارکننده LDH + ZnArgSt (۱۵ min و ۳۶ s) و PVC دارای فقط پایدارکننده آلی فلزی ZnArgSt (۱۳ min و ۱۱ s) است. کمترین زمان تغییر رنگ کاغذ را در بین PVC‌های دارای پایدارکننده گرمایی، نمونه دارای LDH + ZnSt<sub>2</sub> (۸ min و ۱۸ s) داشته و PVC بدون هیچ یک از پایدارکننده‌های گرمایی، زمان ۵ min را نشان می‌دهند. این آزمون نشان می‌دهد، LDH بیشترین قابلیت جذب HCl خارج شده در اثر حذف گرمایی هیدروژن کلرید را داشته و به‌طور مؤثری اثر کاتالیزگری HCl آزادشده را در تخریب گرمایی باز می‌دارد. پایدارکننده LDH به‌کمک آنیون‌های فراوان کربناتی که در ساختار لایه‌ای خود دارد، همچنین از طریق به‌دام‌انداختن گاز HCl در ساختار لایه‌ای، وجود آب در میان‌لایه‌ها و گروه‌های هیدروکسیل OH، قدرت زیاد در جذب گاز HCl و خنثی‌سازی آن نشان‌دهنده و بنابراین دارای بیشترین زمان تأخیر در تغییر رنگ کاغذ است. LDH + ZnArgSt نیز با توجه به داشتن هر دو گروه آمینی در Arg و گروه کربناتی در LDH قابلیت جذب و خنثی‌سازی زیاد گاز HCl را دارد. اما، عملاً به‌دلیل کاهش مقدار LDH امکان به‌دام‌افتادن گاز HCl در ساختار لایه‌ای آن‌ها نیز کاهش می‌یابد. همچنین، تخریب ساختارهای آلی Arg و St نیز سرعت سوختن را افزایش می‌دهد؛ در نتیجه پایداری گرمایی کمتری نسبت به LDH تنها دارد. اما پایداری گرمایی آن بیشتر از ZnArgSt به‌تنهایی است. در مجموع این مقایسه نشان می‌دهد، LDH قدرت بیشتری در جذب و

ساختارهایی که قابلیت خنثی سازی این اسید را داشته باشند به یکباره شروع به سوختن و سیاه شدن کامل کرد.

نمونه‌های LDH + ZnArgSt و ZnArgSt به دلیل وجود استنارات، از راه این آنیون در ساختار خود، سرعت زیادی در جانشینی کلر ناپایدار دارند. همچنین، به دلیل وجود گروه‌های آمینی موجود در آرژینین قابلیت خنثی سازی  $ZnCl_2$  و HCl را دارند. بنابراین، برخلاف نمونه LDH + ZnSt<sub>2</sub> به یکباره سیاه نشده و تغییر رنگ آن‌ها کندتر رخ داد. وجود LDH در کنار ZnArgSt نشان می‌دهد، تا دقیقه ۹۰ نمونه به طور کامل سیاه نشده و ساختارهای کمتری تخریب شده است. در نمونه PVC بدون پایدارکننده (PVC خالص) نیز به دلیل نبود پایدارکننده، تغییر رنگ ابتدایی، خیلی سریع رخ می‌دهد؛ اما به دلیل اینکه ساختارهایی نظیر اسیدهای لویس حاصل از پایدارکننده‌ها نیز در آن وجود ندارد، از دقیقه ۴۰ به بعد دارای تغییر رنگ ثابتی است که نشان‌دهنده این است که وجود برخی ساختارهای مضر با اثر کاتالیزی، در برخی پایدارکننده‌های موجود، اگرچه تغییر رنگ اولیه را حفظ می‌کنند، اما در ماندگاری رنگ پلیمر موفق عمل نمی‌کنند. آن‌ها نه تنها اثر قابل ملاحظه‌ای در افزایش پایداری نخواهند داشت؛ بلکه سرعت تخریب و تغییر رنگ را نیز بیشتر کرده‌اند. نمونه‌های S Ca/Zn stab و C Ca/Zn stab نیز به سرعت و پس از گذشت مدت زمانی کوتاه دچار تغییر رنگ ظاهری می‌شوند که نشان از عملکرد نامطلوب نمونه‌ها در ممانعت از تشکیل ساختارهای غیراشباع فراوان در زنجیر پلیمری است. بنابراین در ادامه بررسی‌ها کنار گذاشته شدند. برای بررسی دقیق‌تر اثر پایدارکننده‌ها، نتایج آزمون TGA تمام نمونه‌ها در جدول ۲ و شکل ۶ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تخریب PVC دو مرحله‌ای است که مرحله اول با حذف و خروج گاز HCl آغاز می‌شود. با توجه به این آزمون، بیشترین تأخیر در کاهش وزن ناشی از شروع تخریب مرحله اول را LDH دارد. زیرا، با جذب HCl‌های آزاد شده و رسانندگی گرمایی زیاد با توجه به داشتن مقدار زیادی از فلز منیزیم و آلومینیم، در همان ابتدای تخریب، 5٪ و 10٪ T بیشتر از همه نمونه‌هاست. در واقع تأخیر در کاهش وزن مرحله اول، ناشی از نگه‌داشتن گاز HCl آزاد شده در ساختار LDH است که با نتایج تأخیر خروج HCl آزمون کنگو، هم‌خوانی دارد. اما، گام کاهش وزن بلندتر این مرحله، به دنبال آن ناحیه مسطح کوتاه‌تر دوم و کمترین بازده زغالی و نزدیک به PVC خالص، نشان از ضعف عملکرد تک‌سازوکاری LDH دارد. دلیل نداشتن قابلیت LDH در جانشینی کلر ناپایدار است که عملاً اجازه فرایند هیدروکلرزدایی را می‌دهد. در همین مدت، پلیمر در اثر خروج گاز HCl که با LDH به دام افتاده است، در حال تخریب و

Time (Min)	Compound name						
	LDH+ZnSt <sub>2</sub>	LDH	Pure PVC	ZnArgSt	LDH+ZnArgSt	S Ca/Zn Stab	C Ca/Zn Stab
0							
10							
20							
30							
40							
50							
60							
70							
80							
90							

شکل ۵- مقایسه سرعت تغییر رنگ ظاهری فیلم‌های مختلف PVC با زمان در دمای  $180^\circ C$ .

Fig. 5. Comparative evaluation of color change rate in various PVC films versus time at  $180^\circ C$ .

پایدارکنندگی یک افزودنی ارائه نمی‌دهد. در صورتی که پایدارکننده استفاده شده، فقط سازوکار جذب HCl داشته باشد، حین گرمایی پلیمر، با وجود حذف HCl، ابتدا به دلیل به دام افتادن این گاز با پایدارکننده، تغییر رنگ کاغذ کنگو رخ نمی‌دهد و زمان خروج گاز HCl با این آزمون، دیرتر گزارش خواهد شد. بنابراین، از نمونه‌ها آزمون تغییر رنگ ظاهری نمونه در آن نیز به عمل آمد که نتایج آن در شکل ۵ قابل مشاهده است.

نمونه‌ای که دارای LDH به تنهایی است، به دلیل نداشتن سازوکار جانشینی با کلر ناپایدار و جلوگیری از حذف کلر، فقط قابلیت به دام انداختن گاز HCl را پس از حذف آن دارد. بنابراین به سرعت تغییر رنگ می‌دهد، اما از آنجا که جاذبی قوی برای این گاز است، اثر کاتالیزگری HCl را محدود کرده و از دقیقه ۶۰ تا ۹۰ min دارای یک تغییر ثابت است. LDH + ZnSt<sub>2</sub> به دلیل وجود LDH در ساختار خود قدرت جذب گاز HCl را دارد. همچنین، به دلیل وجود آنیون استنارات که دارای انرژی پیوند کمی با فلز روی است و به سرعت شکسته می‌شود، دارای سرعت زیادی در جانشینی با کلر ناپایدار است. به همین دلیل تا دقایق اولیه، دقیقه ۴۰، تغییر رنگ ظاهری در نمونه مشاهده نشد. اما، از دقیقه ۴۰ به بعد به دلیل به وجود آمدن اسید لویس  $ZnCl_2$  که اثر خودکاتالیزی در تخریب PVC دارد و نبود

جدول ۲- پایداری گرمایی نمونه‌های مختلف PVC با توجه به آزمون TGA.

Table 2 . Thermal stability data of different PVC samples according to the TGA analysis.

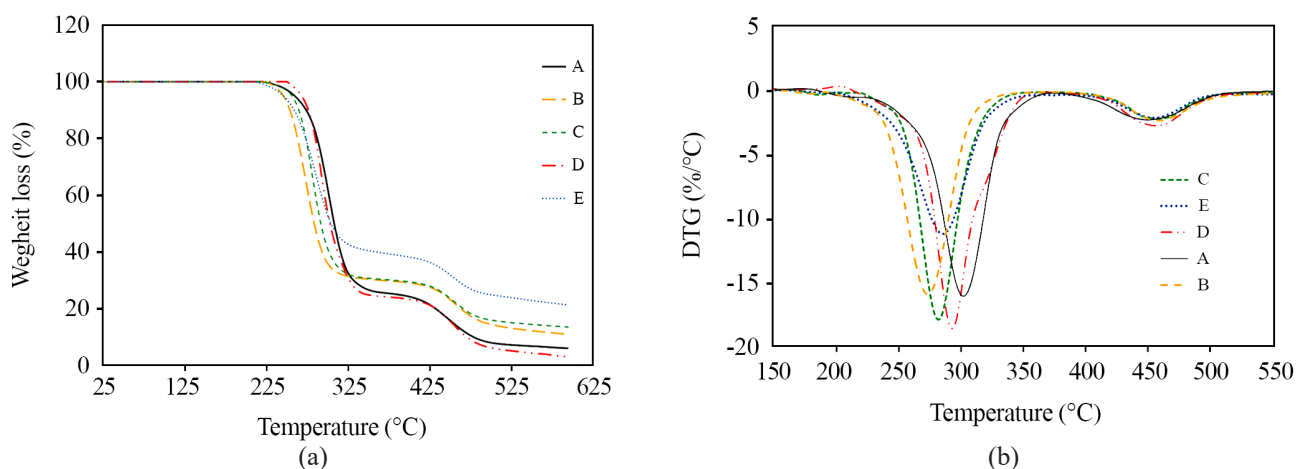
Coumpoud name	Char yield (%)	Residence time (s)***	T 5% (°C)*	T 10% (°C)**	First/second stage weight loss (%)	T <sub>DTG</sub> (°C) (first/second) peak
Pure PVC	6	877	260	272	75/19	302/448
LDH	3	960	269	277	76/21	293/454
ZnArgSt	21	1003	246	259	61/18	285/453
LDH + ZnArgSt	13	1039	257	265	70/17	282/457
LDH + ZnSt <sub>2</sub>	10	1093	247	254	71/19	274/457

\*The temperature at which 5% weight loss was recorded by TGA., \*\* The temperature at which 10% weight loss was recorded by TGA, \*\*\* The time duration between the first and the second stages of PVC degradation.

آرژنین دارد، می‌تواند HCl را به کمک گروه‌های نیتروژنی خود نیز جذب کند. اما همان‌طور که در آزمون کنگو نیز دیده شد، قدرت این پایدارکننده در جذب HCl کمتر از LDH بوده و 5% T و 10% T آن کمتر از LDH است. به دلیل وجود گروه‌های آلی آرژنین و استنارات؛ رسانندگی گرمایی کاهش یافته و شروع تخریب، زودتر از PVC تنها، رخ می‌دهد. از طرفی به دلیل قدرت زیاد این ساختار در جایگزینی با کلر ناپایدار، جلوگیری از تشکیل ساختارهای غیراشباع، جلوگیری از اثر کاتالیزگری HCl و ZnCl<sub>2</sub> [۱۸] و نیز قابلیت تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین کلر موجود در ساختار PVC و نیتروژن‌ها و کربونیل‌های موجود در ساختار ZnArgSt و آرژنین [۳۵،۳۶]، باعث تأخیر در تخریب مرحله دوم می‌شود.

تشکیل پیوند دوگانه است که با آزمون تغییر رنگ آون، تأیید می‌شود. سپس با مصرف شدن تمام یون‌های کربناتی که خشی‌کننده HCl بودند و در نهایت به وجود آمدن AlCl<sub>3</sub> که خود یک اسید لوویس قوی است و می‌تواند اثر کاتالیزی بر تخریب PVC بگذارد، تخریب سریع‌تر در گام دوم مشاهده شد [۳۴]. در این مرحله، به دلیل اینکه در پلیمر پیوندهای دوگانه تشکیل شده، تخریب مرحله دوم که خروج گازهای آروماتیک در اثر گسست این ساختارهای غیراشباع است، با وجود LDH بیشتر و سریع‌تر رخ می‌دهد؛ بنابراین باقی‌مانده زغالی کمتر می‌شود.

نمونه دارای ZnArgSt افزون بر اینکه قابلیت جذب گاز HCl را به کمک آنیون‌های کربوکسیلات خود و تبدیل آن‌ها به استناریک اسید و



شکل ۶- گرم‌نگاشت‌های (a) TGA و (b) DTG نمونه‌های مختلف (Pure PVC:A, LDH + ZnSt<sub>2</sub>:B, LDH + ZnArgSt:C, LDH:D, ZnArgSt:E) از دمای ۲۵ °C تا ۶۰۰ °C.

Fig. 6. (a) TGA thermograms and (b) DTG curves (right) of different PVC samples (Pure PVC:A, LDH + ZnSt<sub>2</sub>:B, LDH + ZnArgSt:C, LDH:D, ZnArgSt:E) from 25 °C to 600 °C.

در سایر پژوهش‌ها [۳۱] مانند  $\text{CaSt}_2$  (۷۳/۵۴٪)،  $\text{ZnSt}_2$  (۷۴/۹۸٪)،  $\text{Ade-Zn}$  (۷۱/۱۴٪) و  $\text{Ca}(\text{acac})_2$  (۷۳/۲۷٪) کمترین کاهش وزن در بین تمام نمونه‌ها در مرحله دوم (۱۷٪) نیز است که باز هم عملکرد مطلوب این نمونه در جلوگیری از تشکیل ساختارهای آروماتیک در مرحله دوم را نشان می‌دهد. گرماوزن‌سنجی تفاضلی (DTG) نمونه‌های مختلف نیز در شکل ۶ نشان داده شده است. با توجه به جدول ۲، در ناحیه تخریب اولیه بیشترین تأخیر را PVC بدون پایدارکننده داشته ( $302^\circ\text{C}$ ) و این در حالی است که به دلیل نبود پایدارکننده، سریع‌ترین تخریب را در مرحله دوم دارد ( $448^\circ\text{C}$ ). اما در میان سایر نمونه‌ها  $\text{LDH} + \text{ZnArgSt}$  دارای بیشترین پایداری در مرحله دوم است که نشان‌دهنده عملکرد مطلوب در جلوگیری از تشکیل پیوندهای دوگانه در ساختار است.

برای بررسی دقیق‌تر دماهای شروع تخریب مرحله اول و دوم، آزمون DSC نیز برای بررسی وقوع برهم‌کنش‌ها و انتقال‌های گرمایی (گرما و انرژی گرفته‌شده برای شکست زنجیر PVC و شکست پیوند میان فلز و کربوکسیلات در ترکیبات آلی فلزی)، روی تمام نمونه‌ها انجام شد (جدول ۳، شکل ۷).  $\text{LDH}$  دارای دمای  $T_1$ ،  $266^\circ\text{C}$  است که بیشتر از PVC خالص و سایر آمیزه‌هاست. ماهیت معدنی این ترکیب، وجود گروه‌های مختلف هیدروکسیل و آب، رسانش و انتقال گرمای بهتر و عدم تمرکز گرما و نقاط داغ موضعی، از عواملی است که دمای این انتقال را به دماهای بیشتر جابه‌جا کرده است.

دمای انتقال سریع‌تر  $T_1$  در DSC حاکی از عملکرد سریع  $\text{ZnArgSt}$  در انجام واکنش تبادل  $\text{St}$  با کلر ناپایدار است. به عبارت دیگر، انرژی پیوند کم میان استئارات با فلز روی و شکست راحت‌تر پیوند میان فلز و کربوکسیلات برای واکنش سریع‌تر با پیوندهای دوگانه زنجیر و جانشینی با کلر ناپایدار است، این نکته با توجه به دمای  $\text{ZnArgSt}$   $T_2$

PVC دارای پایدارکننده  $\text{LDH} + \text{ZnArgSt}$  رفتاری حدواسط بین دو ترکیب  $\text{LDH}$  و  $\text{ZnArgSt}$  به تنهایی، را نشان می‌دهد. به طوری که قدرت زیادی در جذب گاز HCl در مقایسه با  $\text{ZnArgSt}$  و نیز قابلیت زیاد در جانشینی کلر ناپایدار در مقایسه با  $\text{LDH}$  داشته و بنابراین مقدار  $T_5\%$  و  $T_{10\%}$  آن بیشتر از  $\text{ZnArgSt}$  و بازده زغالی آن نیز  $10\%$  بیشتر از  $\text{LDH}$  و  $7\%$  بیشتر از PVC بدون پایدارکننده است. PVC دارای پایدارکننده  $\text{LDH} + \text{ZnSt}_2$  اگرچه قابلیت اولیه در جانشینی کلر ناپایدار را دارد، اما همان‌طور که گفته شد، به دلیل به وجود آمدن  $\text{ZnCl}_2$  و اثر کاتالیزی آن در تخریب PVC و خروج HCl، دارای  $T_{10\%}$  و  $T_{5\%}$  کمتر از تمام نمونه‌های دارای پایدارکننده است و بازده زغالی آن نیز به دلیل تشکیل پیوندهای غیراشباع بیشتر در مرحله قبل و تشکیل گازهای ناشی از گسست این ساختارها در مرحله دوم،  $5\%$  از  $\text{LDH} + \text{ZnArgSt}$  است.

افزون بر مطالب گفته‌شده، مدت‌زمان ماند بین مرحله اول و دوم تخریب PVC نیز محاسبه شد (براساس دمای ابتدا و انتهای پله دوم) که همان‌طور که در نمودار و جدول مشخص است، نمونه‌های دارای هر دو پایدارکننده معدنی و آلی فلزی ( $\text{LDH} + \text{ZnArgSt}$  و  $\text{LDH} + \text{ZnSt}_2$ ) دارای بیشترین مدت‌زمان ماند هستند. این مطلب به درستی نشان‌دهنده این است که وجود  $\text{LDH}$  به عنوان جاذب قوی HCl در کنار یک پایدارکننده آلی-فلزی که قدرت جانشینی کلر ناپایدار را دارد، می‌تواند تشکیل ساختارهای آروماتیک و تخریب مرحله دوم را به تعویق اندازد. نمونه  $\text{ZnArgSt}$  نیز به دلیل داشتن سازوکارهای متعدد، زمان ماند بیشتری نسبت به پایدارکننده معدنی تک‌سازوکاری دارد. PVC بدون پایدارکننده نیز کمترین زمان ماند را دارد. مطابق جدول ۳ نمونه دارای  $\text{LDH} + \text{ZnArgSt}$  دارای کمترین کاهش وزن در مرحله اول (۷۰٪) پس از نمونه دارای  $\text{ZnArgSt}$  و نسبت به نمونه‌های دیگر

جدول ۳- پایداری گرمایی نمونه‌های مختلف PVC با توجه به آزمون DSC.

Table 3. Thermal stability data of different PVC samples according to the DSC analysis.

Compound name	$T_{1\text{ Onset}} (^\circ\text{C})^*$	$T_{2\text{ Onset}} (^\circ\text{C})^{**}$	Residence time (s)	Heat <sub>1</sub> /Heat <sub>2</sub> (J/g) <sup>***</sup>
Pure PVC	262	424	568	295/81
LDH	266	439	654	238/36
ZnArgSt	220	444	742	227/48
LDH + ZnArgSt	260	447	808	242/30
LDH + ZnSt <sub>2</sub>	234	451	847	238/17

\* Onset temperature of the first stage of reactions; \*\* Onset temperature of the second stage of reactions; \*\*\* Heat of different interactions and reactions of the first and second stages; respectively.

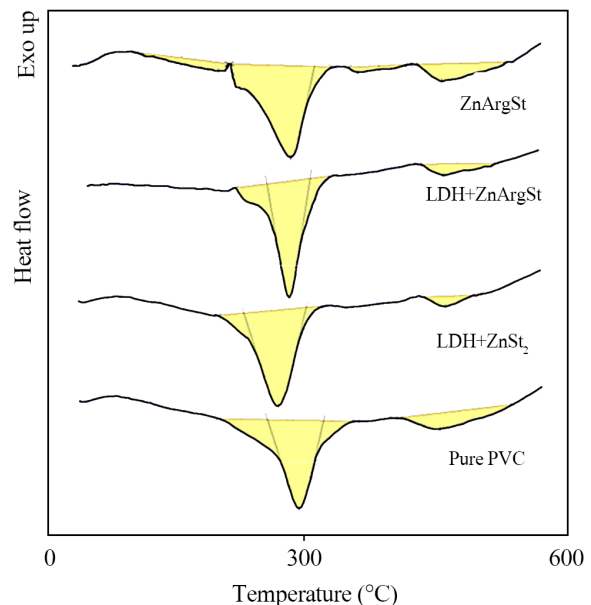
نسبتاً مشابهی را نشان می‌دهند. به‌طور کلی بررسی گرمای واکنش به ویژه در مرحله اول به دلیل تنوع واکنش‌ها و برهم‌کنش‌های گسست و تشکیل پیوند، پیچیده است. کمترین گرمای واکنش مرحله دوم ناشی از گسست زنجیر و خروج گازهای غیراشباع، در نمونه‌های دارای پایدارکننده معدنی و با محتوی آلی کمتر دیده می‌شود. همچنین مدت زمان ماند در این آزمون نیز نتایج آزمون TGA را تأیید می‌کند.

### بررسی تشکیل ساختارهای غیراشباع و تغییر رنگ در PVC

تجزیه گرمایی PVC در مرحله اول که با خروج گاز HCl توام است، به تشکیل پیوندهای دوگانه در زنجیر پلیمر و تغییر رنگ بصری منجر می‌شود. با توجه به تعداد پیوندهای دوگانه متوالی تشکیل شده در زنجیر، نوارهای جذبی در ناحیه ۴۰۰-۲۰۰ nm در طیف UV-Vis قابل مشاهده است [۲۵]. هرچه عملکرد یک پایدارکننده گرمایی بهتر باشد، تعداد کمتری پیوند دوگانه در زنجیر به دلیل جایگزینی کلرهای ناپایدار و جذب HCl تولیدشده، تشکیل می‌شود؛ که به کاهش جذب در طیف UV-Vis منجر خواهد شد. LDH به دلیل قابلیت زیاد در جذب HCl، از تشکیل ساختارهای تری‌ان‌جلوگیری می‌کند [۳۸]. با وجود این، در مجاورت این پایدارکننده، ساختارهای تتران، پنتان، هگزان و سایر ساختارها افزایش می‌یابند، زیرا این پایدارکننده فقط یک سازوکار پایداری دارد و قابلیت جایگزینی با کلر ناپایدار و پایان‌دادن به روند تشکیل ساختارهای ناپایدار و غیراشباع را ندارد. ZnArgSt به‌تنهایی به دلیل وجود گروه‌های آمینی و جذب HCl، ساختارهای تری‌ان‌جلوگیری کمتری تشکیل می‌دهد. اما، با وجود این پایدارکننده، ساختارهای تتران، پنتان، هگزان و سایر ساختارها تشکیل می‌شوند. LDH+ZnSt<sub>2</sub> و ZnArgSt + LDH به دلیل داشتن هر دو سازوکار جذب گاز HCl و جایگزینی با کلر ناپایدار، مقادیر کمتری از ساختارهای تتران، پنتان، هگزان و سایر ساختارها را دارند. با توجه به اینکه ناحیه ۷۰۰-۴۰۰ nm ناحیه طیف مرئی است، می‌توان نتیجه‌گیری کرد، نمونه ZnArgSt + LDH کمترین جذب و بنابراین کمترین تغییر رنگ را در ناحیه نور مرئی دارد [۹]. براساس شکل ۹ که طیف‌های UV-Vis تمام نمونه‌ها را پس از مجموع زمان ۶۰ min قرارگرفتن در آون (۴۵ min) گرمادهی بیشتر پس از آماده‌سازی اولیه فیلم نمونه) نشان می‌دهد، نمونه پایدارشده با ZnArgSt + LDH کمترین مقدار ساختارهای تری‌ان، تتران، پنتان، هگزان و سایر ساختارها را دارد. این به دلیل سازوکارهای جایگزینی و جذب HCl و نیز قابلیت کلیلت‌کردن ZnCl<sub>2</sub> است. از طرف دیگر، LDH + ZnSt<sub>2</sub>، با وجود عملکرد مشابه با ZnArgSt + LDH در زمان کوتاه (۱۵ min) مطابق شکل ۸، عملکرد بلندمدت (۶۰ min)

(۴۴۴ °C) قابل تأیید است، زیرا با وجود دمای شروع تخریب کم به دلیل توضیح داده شده اما دمای T2 آن به موجب جانشینی با کلر ناپایدار و جلوگیری از تشکیل ساختارهای غیراشباع LDH است. با وجود این، زمانی که ZnArgSt به‌طور ترکیبی همراه با LDH استفاده می‌شود، دمای T1 آن به ۲۶۰ °C ارتقا می‌یابد و دمای T2 آن بیشتر از LDH و ZnArgSt به‌تنهایی است که ناشی از اثر تأخیری نانوذرات معدنی LDH در تخریب گرمایی و ماهیت معدنی این ترکیب و نیز سرعت زیاد ZnArgSt در جانشینی با کلر ناپایدار است.

افزون بر دماهای شروع و پایان تخریب، مقدار گرمای جذب‌شده نیز مقایسه شد. مقدار بیشتر گرمای جذب‌شده در مرحله اول نشان‌دهنده شکست بیشتر پیوندهای C-Cl و C-H است که ناشی از تخریب و آزادسازی بیشتر HCl و تشکیل ساختارهای غیراشباع بیشتر یا ناشی از واکنش‌های تبادل کربوکسیلات با کلر ناپایدار، برهم‌کنش پایدارکننده با HCl و ZnCl<sub>2</sub> آزادشده است. PVC خالص گرمای جذب‌شده بسیار زیادی به مقدار ۲۹۵ J/g دارد که نشان می‌دهد، در غیاب هر نوع پایدارکننده، PVC دچار گسست بیشتر C-H و C-Cl و از دست‌دادن HCl بیشتری خواهد شد [۳۷]. ZnArgSt کمترین گرمای واکنش اول را نشان می‌دهد که نتیجه مجموع برهم‌کنش‌های گرماگیر و گرمازا شامل گسست پیوند C-Cl ناپایدار، گسست ZnSt<sub>2</sub> تشکیل برهم‌کنش‌های St با زنجیر پلیمر و برهم‌کنش‌های به جذب و خنثی‌سازی HCl و ZnCl<sub>2</sub> مربوط است. پس از آن سایر پایدارکننده‌ها قرار دارند که مقادیر جذب گرمای



شکل ۷- منحنی‌های DSC نمونه‌های مختلف PVC.

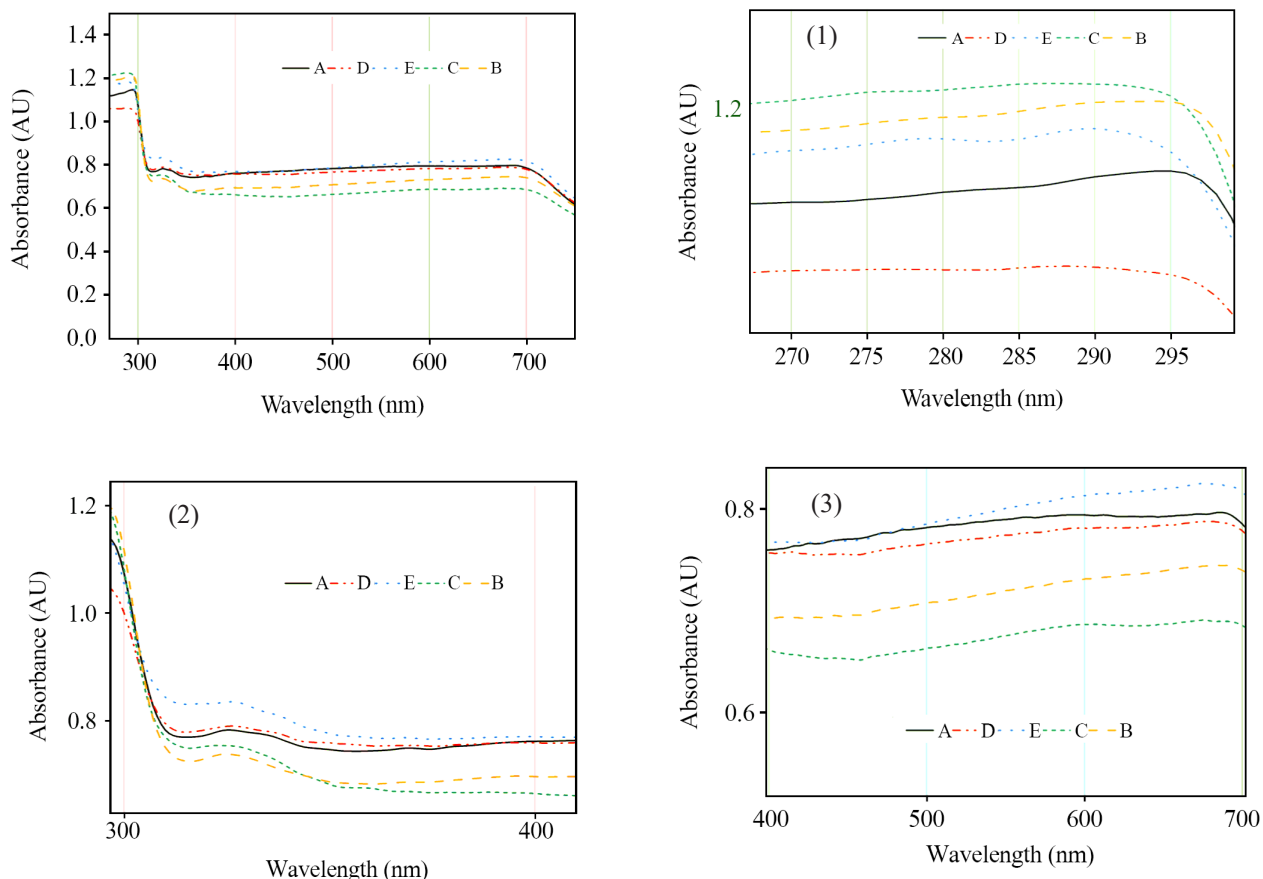
Fig. 7. DSC curves of different PVC samples.

$ZnCl_2$  است. این نتایج با آزمون ماندگاری در آون نیز مطابقت دارد.

### بررسی اثر افزودن پایدارکننده‌های گرمایی بر خواص مکانیکی

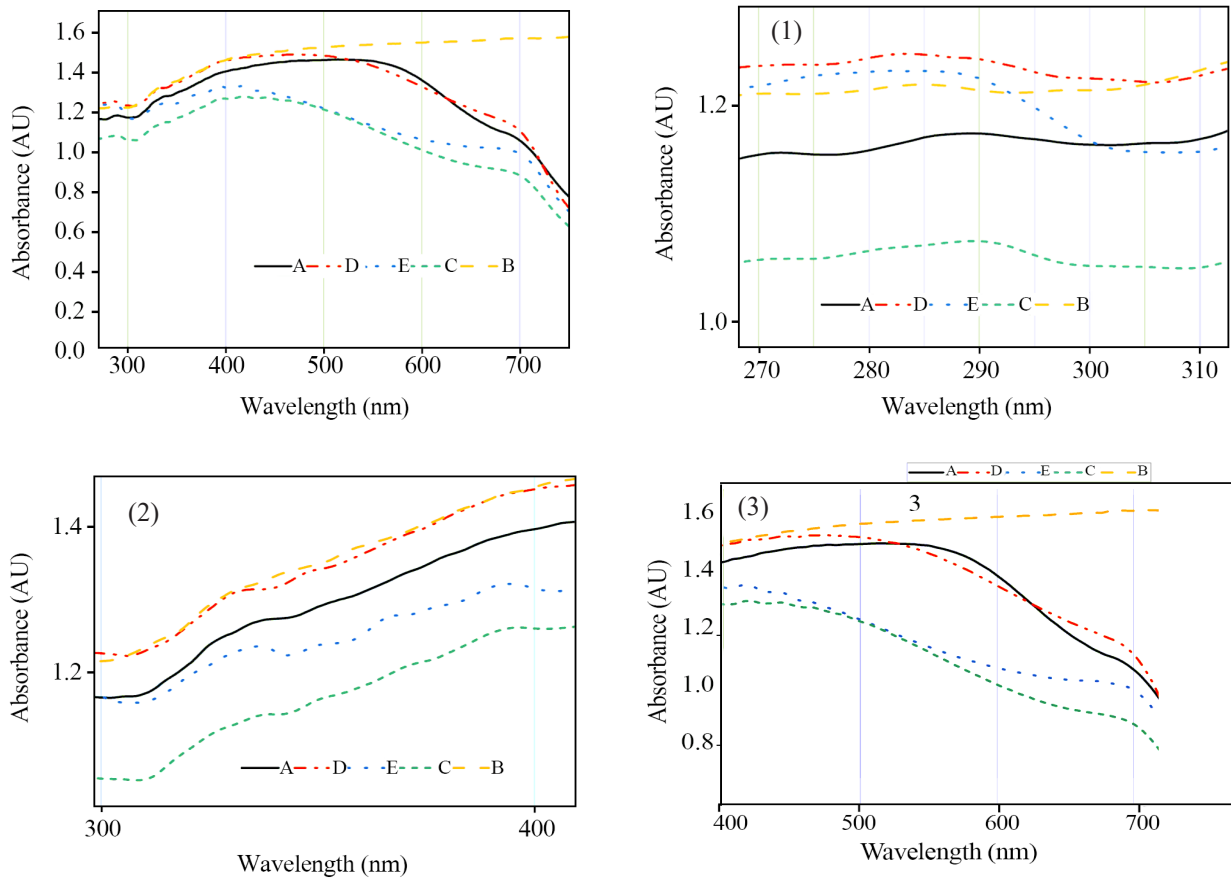
در این پژوهش افزون بر پایداری گرمایی، خواص مکانیکی فیلم‌های PVC در مجاورت پایدارکننده‌های گرمایی مختلف نیز بررسی شد که نتایج آن در جدول ۴ آورده شده است. پایدارکننده LDH به‌عنوان نانوذره معدنی با ماهیت لایه‌ای و غیرآلی خود، در بستر PVC به‌طور یکنواخت پخش نشده است [۳۹] و تشکیل کلوخه [۴۰] منجر به تمرکز تنش را می‌دهد که در نهایت باعث کاهش اندکی در استحکام کششی نسبت به PVC می‌شود (شکل ۱۰) [۴۱، ۴۲]. از طرفی کاهش در ازیاد طول و چقرمگی نیز نشان می‌دهد، گرچه در آزمون‌های

خوبی ندارد، زیرا  $ZnCl_2$  تشکیل می‌شود و گروه‌های آمینی در آرژنین برای کی‌لیت کردن آن‌ها وجود ندارد. در نتیجه، تعداد زیادی پیوند دوگانه در ساختار ایجاد می‌شود (پدیده سوزاندگی روی). نمونه‌ای که LDH دارد، در جلوگیری از تشکیل ساختارهای تری‌ان در زمان کوتاه (۱۵ min) عملکرد خوبی داشت، اما در بلندمدت (۶۰ min) تعداد زیادی ساختار ناپایدار تشکیل می‌دهد. این به دلیل اشباع شدن این پایدارکننده برای جذب HCl آزاد شده و نبود سازوکار جایگزینی کلر در ساختار آن است. نمونه‌ای که ZnArgSt دارد، در ناحیه ۳۰۰-۴۰۰ nm عملکرد خوبی داشته و ساختارهای تتران، پنتان و هگزان کمتری تشکیل شده است که نشان‌دهنده عملکرد خوب آن در جلوگیری از گسترش پیوندهای دوگانه و نیز از اثر سوزاندگی روی



شکل ۸- نمودار UV-Vis نمونه‌های مختلف PVC (Pure PVC:A, LDH +  $ZnSt_2$ :B, LDH + ZnArgSt:C, LDH:D, ZnArgSt:E) در ناحیه ۲۰۰ تا ۹۰۰ nm پس از ۱۵ min گرمادادن در دمای  $170^\circ C$  (۱، ۲ و ۳ به ترتیب نشان‌دهنده شدت طیف بزرگ‌نمایی شده در ناحیه تری‌ان، تتران تا نونان و ناحیه نور مرئی است).

Fig. 8. UV-Vis spectra of different PVC samples (Pure PVC:A, LDH +  $ZnSt_2$ :B, LDH + ZnArgSt:C, LDH:D, ZnArgSt:E) after heating for 15 min at  $170^\circ C$  from 200 to 900 nm (Curves at 1, 2, and 3 represent the magnified spectra of the triene region, the tetraene to nonaene region, and the visible range, respectively).



شکل ۹- نمودار UV-Vis نمونه‌های مختلف PVC (Pure PVC:A, LDH + ZnSt<sub>2</sub>:B, LDH + ZnArgSt:C, LDH:D, ZnArgSt:E) در ناحیه ۲۰۰ nm تا ۹۰۰ nm پس از گرمادادن در دمای ۱۷۰ °C (نمودارهای ۱، ۲ و ۳ به ترتیب نشان دهنده شدت طیف بزرگ‌نمایی شده در ناحیه تری‌ان، تتراان تا نوناان و ناحیه نور مرئی است).

Fig. 9. UV-Vis spectra of different PVC samples (Pure PVC:A, LDH + ZnSt<sub>2</sub>:B, LDH + ZnArgSt:C, LDH:D, ZnArgSt:E) after heating for 60 min at 170°C from 200 to 900 nm (Curves at 1, 2, and 3 represent the magnified spectra of the triene region, the tetraene to nonaene region, and the visible range, respectively).

میان دو نمونه دارای هر دو پایدارکننده آلی فلزی و معدنی، نمونه ZnArgSt + LDH مدول کشسانی و نیز چقرمگی بیشتری را نشان می‌دهد. این پایدارکننده، در کنار دارابودن گونه استنارات و اثر انعطافی آن، به دلیل به وجود آمدن شبکه پیوند هیدروژنی بین هر سه ساختار (PVC/LDH/ZnArgSt)، (شکل ۱۰) چنین اثر استحکامی-انعطافی را نشان داده است [۴۳]. وجود کلر و هیدرون مجاور آن در PVC امکان برهم‌کنش آن را با گروه‌های قطبی دیگر مانند کربونیل، کربوکسیلات، اکسیژن، NH و OH فراهم می‌کند [۳۵، ۳۶]. با وجود این، نمونه LDH + ZnSt<sub>2</sub> از دید طول تا پارگی بیشتر، اما مدول کمتری نشان می‌دهد، می‌توان آن را به وجود ساختارهای متعدد استنارات نسبت داد. ماهیت اسید چرب و زنجیر بلند (۱۸ اتم کربن) این ساختارها

کنگو و TGA پایدارکننده LDH نسبتاً موفق عمل کرده است، اما استفاده آن به‌تنهایی، خواص پایداری گرمایی بلندمدت و خواص مکانیکی برتری نسبت به PVC نمی‌تواند ایجاد کند. PVC که تنها دارای ZnArgSt است، ضمن کاهش در مدول، استحکام کششی چندان متفاوتی نسبت به PVC را نشان نمی‌دهد. با وجود این، انعطاف و ازدیاد طول تا پارگی آن به دلیل وجود گروه‌های استنارات که موجب اثر روان‌کنندگی و ایجاد فاصله بین زنجیرهای پلیمری می‌شود؛ نسبت به LDH زیاد است. اما، این اثر به‌تنهایی در مقایسه با PVC بهبود زیادی ایجاد نکرده است. نمونه‌های دارای هر دو نوع پایدارکننده آلی-فلزی و معدنی، در بهبود خواص استحکامی، چقرمگی و انعطافی موفق‌تر از پایدارکننده‌های تنها عمل کرده‌اند. در

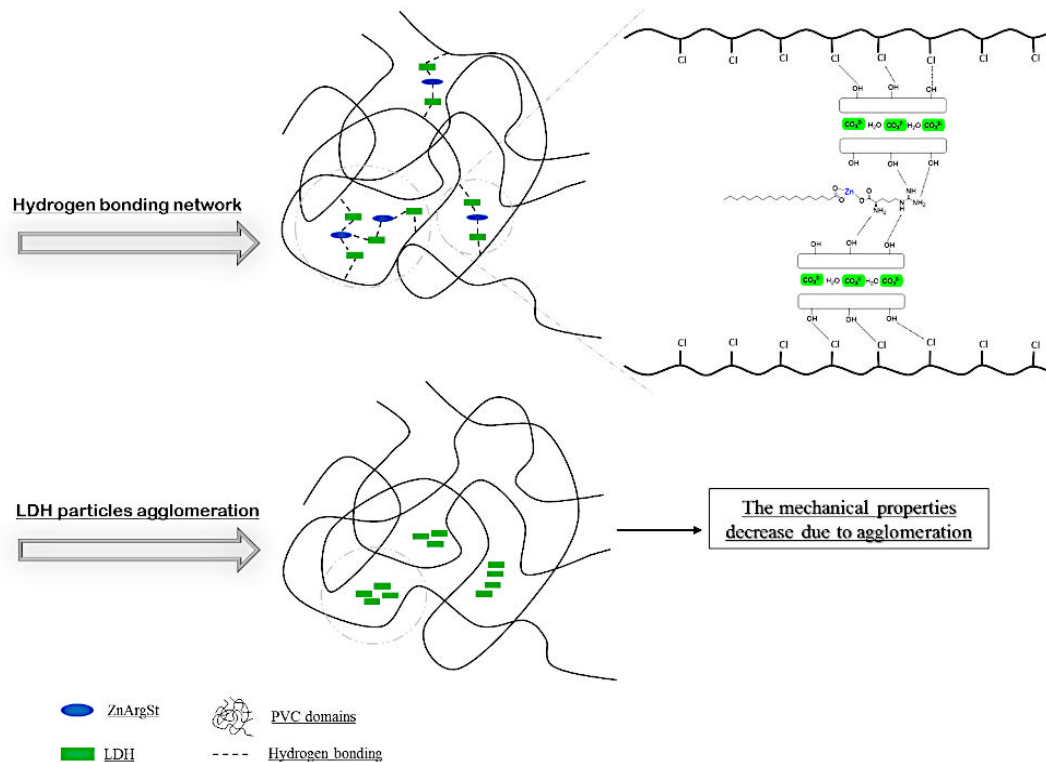
جدول ۴- نتایج خواص مکانیکی نمونه‌های مختلف PVC با توجه به آزمون‌های کشش و سختی.

Table 4. Data of the mechanical properties of different PVC samples based on the tensile and hardness tests.

Compound name	Stress (MPa)	Strain (%)	Elastic modulus (MPa)	Toughness (J)	Shore A
Pure PVC	1.77 ± 0.01	25.34 ± 0.50	8.33 ± 0.74	15.17 ± 0.01	81 ± 0.81
LDH	1.68 ± 0.01	19.23 ± 0.13	8.95 ± 0.13	10.55 ± 0.20	77.60 ± 0.94
ZnArgSt	1.68 ± 0.04	23.36 ± 0.84	7.47 ± 0.21	13.35 ± 0.02	77.60 ± 1.24
LDH + ZnArgSt	1.76 ± 0.02	24.13 ± 0.77	9.94 ± 0.24	16.03 ± 1.39	80.33 ± 0.46
LDH + ZnSt <sub>2</sub>	1.80 ± 0.01	25.59 ± 0.39	7.76 ± 0.18	15.43 ± 0.06	78 ± 0.81

غیراشباع در ساختار زنجیر تشکیل می‌شوند. LDH به‌عنوان جاذب قوی HCl عمل کرده و از تشکیل ساختارهای جدید غیراشباع در زنجیر جلوگیری می‌کند، اما نمی‌تواند با جایگزینی با کلر ناپایدار از تشکیل نوارهای غیراشباع بیشتر جلوگیری کند. در نهایت، مرحله دوم تخریب (بیش از ۳۳۰ °C) با شکستن زنجیر پلیمری، آزادسازی گازهای آروماتیک و کاهش وزن مولکولی پلیمر به‌سرعت رخ

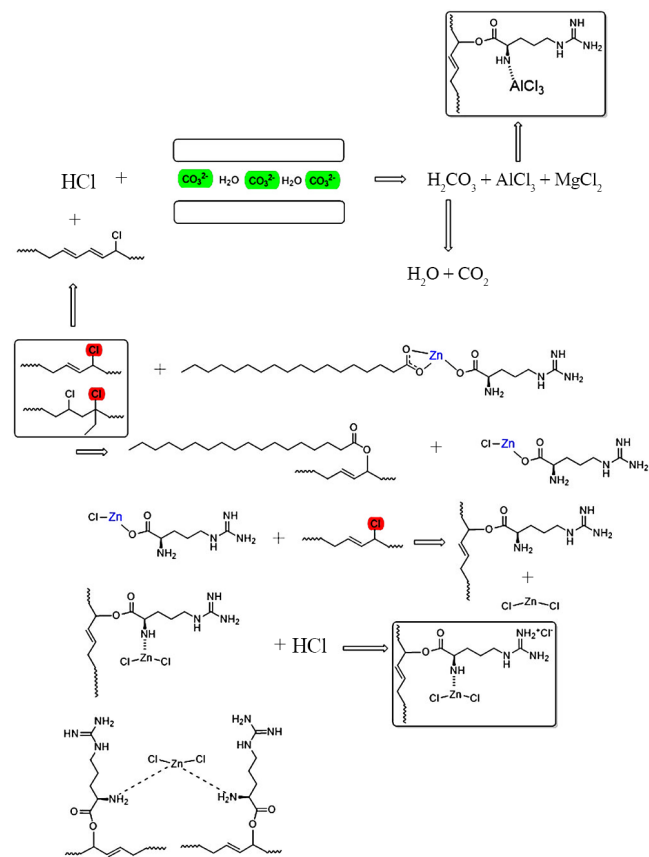
اثر روان‌کنندگی را افزایش داده و فاصله بین زنجیرهای PVC را نیز افزایش می‌دهد، اما با توجه به نبود Arg شبکه برهم‌کنش‌های هیدروژنی بسیار محدودتری نسبت به ZnArgSt + LDH می‌تواند تشکیل دهد. PVC در دماهای بیشتری ۱۲۰ °C شروع به تخریب می‌کند. در مرحله اول (۲۳۰-۳۲۰ °C)، با از دست‌دادن گاز HCl، ساختارهای



شکل ۱۰- طرح‌واره شبکه پیوندهای هیدروژنی میان LDH، PVC و آرژنین موجود در ZnArgSt و افزایش مدول کشسانی، سختی و چقرمگی و تجمع پایدارکننده LDH در بستر PVC.

Fig. 10. Schematic representation of the hydrogen bonding network interactions among the PVC, LDH, and Arg moiety in ZnArgSt with resulting in the highest elastic modulus, hardness and toughness and LDH stabilizer agglomeration in PVC matrix.

آرژنین و گروه‌های هیدروکسیل در سطح LDH، تشکیل پیوندهای هیدروژنی با زنجیر PVC را آسان می‌کند (شکل ۱۰). این شبکه پیوند هیدروژنی می‌تواند فضاهای آزاد بین‌زنجیرها را کاهش دهد و در نتیجه به افزایش سختی و سایر خواص مکانیکی کمک کند. در مجموع می‌توان گفت، خواص مکانیکی PVC به‌طور قابل توجهی تحت تأثیر نوع و تعامل پایدارکننده‌های گرمایی در بستر آن قرار گرفته است. مطالعه حاضر افزون بر مقایسه عملکرد گرمایی این پایدارکننده‌ها، این موضوع را نیز مقایسه کرد که چگونه پایدارکننده‌های گرمایی مختلف بر سختی، مدول کشسانی، چقرمگی، استحکام (تنش) و کرنش PVC اثر می‌گذارند. بنابراین، برای انتخاب مناسب پایدارکننده‌های گرمایی، افزون بر در نظر گرفتن بهبود رفتار گرمایی پلیمر حین فرایند و دوام رنگ پلیمر، باید به نقش بسزایی که بر رفتار مکانیکی PVC دارند، نیز توجه شود. با توجه به نحوه پراکندگی پایدارکننده‌های گرمایی، برهم‌کنش‌های شیمیایی آن‌ها با پلیمر و اثرهای ساختاری ناشی از



شکل ۱۱- سازوکار پیشنهادی و برهم‌کنش پایدارکننده گرمایی LDH + ZnArgSt با کلرناپایدار،  $\text{HCl}$ ،  $\text{ZnCl}_2$  و  $\text{AlCl}_3$ .

Fig. 11. Suggested stabilization mechanism and interactions of LDH + ZnArgSt thermal stabilizer with labile chlorine, released HCl,  $\text{ZnCl}_2$  and  $\text{AlCl}_3$ .

می‌دهد و در پی آن نیز خواص مکانیکی کاهش می‌یابد. بنابراین، کاهش خواص مکانیکی در مجاورت LDH را می‌توان به این موضوع نیز مرتبط دانست. این ویژگی به‌وضوح در شکل ۸ نمودار UV قابل مشاهده است.

نمونه دارای ZnArgSt کمترین مدول کشسان را در میان نمونه‌ها دارد که بازهم به‌وضوح از شکل ۸ نمودار UV قابل توجیه است. همان‌طور که در این نمودار دیده می‌شود، نمونه دارای ZnArgSt عملکرد کمتری در جذب گاز HCl و نیز در شکستن روند تشکیل پیوندهای غیراشباع با سازوکار جایگزینی کلر ناپایدار در طول زمان فراوری (۱۵ min) دارد. نمونه LDH + ZnArgSt بیشترین مدول کشسانی و نیز بیشترین استحکام کششی را در میان تمام نمونه‌های PVC نشان می‌دهد. استحکام کششی در نمونه‌های LDH + ZnSt<sub>2</sub> و LDH + ZnArgSt نیز به‌طور شایان توجهی بیشتر از سایر نمونه‌هاست که عملکرد مؤثر این پایدارکننده‌ها را در جلوگیری از تشکیل پیوندهای غیراشباع، تخریب PVC و جلوگیری از کاهش خواص مکانیکی نشان می‌دهد.

بنابراین افزون بر توجه به ارتباط خواص مکانیکی مشاهده‌شده، با نوع برهم‌کنش‌های بین گروه‌های عاملی پلیمر و افزودنی‌ها، می‌توان براساس آزمون‌های UV-Vis که روند تخریب زنجیر را در مجاورت افزودنی‌ها نشان می‌دهد، اثر پایدارکننده‌ها را بر خواص مکانیکی توجیه کرد. طبق این آزمایش، در طول دوره گرمادهی در مدت زمان زیاد (شکل ۹)، نمونه PVC دارای LDH + ZnSt<sub>2</sub> به‌دلیل آزاد شدن  $\text{ZnCl}_2$  و اثر کاتالیزی آن در تخریب، دارای بسیاری از ساختارهای غیراشباع است. در نتیجه، انتظار می‌رود، خواص مکانیکی این ترکیب زمانی که مدت زمان زیادی تحت گرماست؛ به‌طور قابل توجهی کاهش یابد. با وجود این، نمونه LDH + ZnArgSt بهترین عملکرد را در مدت زمان بیشتر گرمادهی در بین تمام نمونه‌ها داشته است و پیش‌بینی می‌شوند، بهترین خواص مکانیکی را نیز نشان دهد.

براساس داده‌های جدول ۴، تمام نمونه‌ها، سختی کمتری نسبت به PVC خالص دارند. تمام پایدارکننده‌ها موجب به‌وجود آمدن فضاهای آزاد بین‌زنجیری می‌شوند و سختی PVC را کاهش می‌دهند. با وجود این، نمونه‌های دارای هر دو پایدارکننده‌های آلی فلزی و معدنی هنوز هم سختی بیشتری دارند که این موضوع به وجود افزودنی معدنی LDH و نیز جلوگیری از تخریب بیشتر پلیمر و ایجاد برهم‌کنش‌های بیشتر در بستر پلیمر بازمی‌گردد. دلیل عملکرد بهتر LDH + ZnArgSt نسبت به LDH + ZnSt<sub>2</sub>، تعداد کمتر آنیون‌های استئارات در ساختار این ترکیب است که با زنجیر بلند خود فضاهای آزاد بیشتری در بستر پلیمر ایجاد می‌کند. همچنین، وجود گروه‌های آمینی در ساختار

طیف‌سنجی UV-Vis شود، اما استفاده هم‌زمان ZnArgSt با LDH پایدارکنندگی مطلوب‌تری ایجاد می‌کند. سامانه LDH+ZnArgSt مقاومت تغییر رنگ اولیه و بلندمدت مطلوب‌تری در آزمون‌های گرمایی و نوارهای جذب کمتری در مقایسه با ZnArgSt به‌تنهایی، نشان می‌دهد که حاکی از بهبود پایداری گرمایی است. آزمون TGA تأیید می‌کند، ترکیبات با قابلیت جذب زیاد HCl مانند LDH در افزایش دمای شروع تخریب ( $T_{onset}$ ) مؤثرند، در حالی که وجود ساختارهای جایگزین‌کننده کلر باعث افزایش زمان ماند و بازده زغالی می‌شوند. در مقابل، نمونه دارای LDH + ZnSt<sub>2</sub> که انتظار می‌رفت، با داشتن سازوکار جانشینی کلر و جذب HCl بتواند پایداری مناسبی ایجاد کند، اما پایداری کاهش یافت و  $T_{onset}$  کمتری نشان داد. این موضوع بیانگر این است که فقط ترکیب اجزای آلی-فلزی و معدنی و چندسازوکاربودن، بدون سازوکارهای مؤثرتر، تضمینی برای بهبود پایداری گرمایی نخواهد بود. افزون بر این، برای انتخاب مناسب پایدارکننده‌های گرمایی برای رسیدن به فرمول‌بندی‌های کاربردی، فقط نمی‌توان به اثر پایدارکنندگی گرمایی آن‌ها در بهبود رفتار گرمایی پلیمر حین فرایند و دوام رنگ پلیمر تمرکز کرد و باید نقش آن‌ها بر رفتار مکانیکی PVC را نیز مدنظر قرارگیرد.

در مجموع، فرمول‌بندی LDH + ZnArgSt به‌عنوان پایدارکننده سبز چندسازوکاری امیدبخش معرفی می‌شود که ویژگی‌های مطلوبی شامل تأخیر در تغییر رنگ، بهبود دمای شروع تخریب، بهبود دوام بلندمدت و تقویت خواص مکانیکی مانند مدول کشسانی و چقرمگی را نشان می‌دهد. این انتخاب در راهکارهای پایداری PVC نه تنها عمر مواد پلیمری را افزایش می‌دهد، بلکه یکپارچگی مکانیکی و جلوه بصری آن‌ها را نیز حفظ می‌کند.

### قردانی

پژوهشگران این اثر، مراتب تشکر خود را از معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه اصفهان و شرکت صنعتی دارا کار تولیدکننده محصولات PVC و سرکار خانم مهندس پریسا جهانمرد مسئول تحقیق و توسعه این شرکت، به‌دلیل حمایت از این پژوهش، به‌عمل می‌آورند.

### مراجع

- Li D. and Liu P., Trends and Prospects for Thermal Stabilizers in Polyvinyl Chloride, *J. Vinyl Addit. Technol.*, **28**, 669-688, 2022.
- Yu J., Sun L., Ma C., Qiao Y., and Yao H., Thermal Degradation of PVC: A Review, *Waste Manag.*, **48**, 300-314, 2016.
- Titov W.V., *PVC Plastics: Properties, Processing and Applications*, Springer Science and Business Media, New York, 2012.
- Fu Z., Yang Z., Rong Y., Deng L., and Wu J., A Zinc Schiff Base

آن‌ها که برای کاربردهای عملی بسیار حیاتی است، می‌توان خواص PVC را با توجه به الزام‌های خاص، تنظیم کرده و از این طریق کاربرد آن را در زمینه‌های متنوعی گسترش داد. با توجه به اینکه پایدارکننده ZnArgSt + LDH در مجموع خواص گرمایی و مکانیکی بهتری از خود نشان داد، می‌توان اثر آن را بر خواص مکانیکی در شکل ۱۰ و اثر آن بر خواص گرمایی را در شکل ۱۱ خلاصه کرد. این پایدارکننده یک پایدارکننده چندسازوکاری (۸ سازوکار) است (شکل ۱۱) که (۱) جایگزینی آنیون استئارات با کلر ناپایدار [۱۸] (به‌دلیل انرژی پیوند کمتر نسبت به آنیون آرژنین با فلز روی)، (۲) جذب کلر به‌وسیله فلز روی [۳۲]، (۳) جایگزینی آنیون آرژنین با کلر ناپایدار در زنجیر PVC برای جلوگیری از تشکیل ساختارهای غیراشباع [۱۸]، (۴) خنثی‌سازی ZnCl<sub>2</sub> با گروه‌های آمینی آرژنین که به‌کمک زوج الکترون‌های ناپیوندی و اوربیتال خالی در ZnCl<sub>2</sub> صورت می‌گیرد [۱۸، ۴۴]، (۵) جذب گاز HCl به‌وسیله آرژنین، (۶) افزایش جذب گاز HCl با استفاده از LDH [۴۵]، (۷) کمپلکس AlCl<sub>3</sub> روی گروه‌های آمینی به‌وسیله آرژنین و (۸) افزایش رسانندگی گرمایی با استفاده از فلزهای آلومینیم با رسانندگی گرمایی زیاد ۲۳۷ W/m·K [۴۶] موجود در ساختار LDH همگی از سازوکارهای این پایدارکننده گرمایی هستند.

### نتیجه‌گیری

این مطالعه بر اهمیت استفاده از پایدارکننده‌های گرمایی سازگار با محیط‌زیست در بهبود پایداری گرمایی و دوام بصری PVC تأکید دارد. ترکیب ZnArgSt و LDH به‌دلیل وجود گروه‌های آمین در آرژنین و یون‌های کربنات لایه‌ای در LDH، قابلیت جذب استثنایی گاز HCl را نشان می‌دهد. نتایج آزمون کاغذ کنگو حاکی از عملکرد برتر سامانه LDH+ZnArgSt در جذب HCl در مقایسه با پایدارکننده آلی-فلزی ZnArgSt به‌تنهایی است. نکته شایان توجه اینکه اگرچه ظرفیت جذب HCl زیاد LDH به‌تنهایی، نمی‌تواند مانع تغییرات رنگی سریع در آزمون‌های گرمایی و افزایش نوارهای جذب در

- Complex as High-Efficiency Stabilizer for Flexible Poly(vinyl chloride) Against Thermal Degradation, *J. Vinyl Addit. Technol.*, **27**, 367-375, 2021.
5. Zhang J., Li D., Fu M., Zhang Y., Zhang L., and Zhao P., Synergistic Effect of Adipic Acid Pentaerythritol Ester with Calcium and Zinc Stearates on Poly(vinyl chloride) Thermal Stability, *J. Vinyl Addit. Technol.*, **22**, 293-299, 2016.
  6. Starnes Jr W.H., Structural Defects in Poly(vinyl chloride) and the Mechanism of Vinyl Chloride Polymerization: Comments on Recent Studies, *Procedia Chem.*, **4**, 1-10, 2012.
  7. Starnes Jr W.H., Chung H., Wojciechowski B., Skillicorn D., and Benedikt G., Auxiliary Mechanism for Transfer to Monomer During Vinyl Chloride Polymerization: Implications for Thermal Stability of Poly(vinyl chloride), *Adv. Chem.*, **249**, 1996.
  8. Starnes Jr W.H., Schilling C., Plitz I.M., Cais E., Freed D.J., Hartless L., and Bovey A., Branch Structures in Poly(vinyl chloride) and the Mechanism of Chain Transfer to Monomer During Vinyl Chloride Polymerization, *Macromolecules*, **16**, 790-807, 1983.
  9. Endo k., Synthesis and Structure of Poly(vinyl chloride), *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 2021-2054, 2002.
  10. Shi Y., Chen S., Ma M., Wu B., Ying J., Xu X., and Wang X., Highly Efficient and Antibacterial Zinc Norfloxacin Thermal Stabilizer for Poly(vinyl chloride), *RSC Adv.*, **6**, 97491-97502, 2016.
  11. Wang M., Li H., Huang X., and Yi L., Zinc Maleate and Calcium Stearate as a Complex Thermal Stabilizer for Poly(vinyl chloride), *J. Vinyl Addit. Technol.*, **20**, 1-9, 2014.
  12. Dong T., Li D., Li Y., Han W., Zhang L., Xie G., Sunarso J., and Liu S., Design and Synthesis of Polyol Ester-Based Zinc Metal Alkoxides as a Bi-Functional Thermal Stabilizer for Poly(vinyl chloride), *Polym. Degrad. Stab.*, **159**, 125-132, 2019.
  13. Da Costa J.P., Avellan A., Mouneyrac C., Duarte A., and Rocha-Santos T., Plastic Additives and Microplastics as Emerging Contaminants: Mechanisms and Analytical Assessment, *Trends Analyt. Chem.*, **158**, 116898, 2023.
  14. Maddela N.R., Kakarla D., Venkateswarlu K., and Megharaj M., Additives of Plastics: Entry into the Environment and Potential Risks to Human and Ecological Health, *J. Environ. Manag.*, **348**, 119364, 2023.
  15. Dworkin R., PVC Stabilizers of the Past, Present, and Future, *J. Vinyl Addit. Technol.*, **11**, 15-22, 1989.
  16. Fu M., Li D., Liu H., Ai H., Zhang Y., and Zhang L., Synergistic Effects of Zinc-Mannitol Alkoxide with Calcium/Zinc Stearates and with B-Diketone on Thermal Stability of Rigid Poly(vinyl chloride), *J. Polym. Res.*, **23**, 1-13, 2016.
  17. Ma B., Wang X., Lu S., He H., Ma M., Shi Y., and Chen S., A Novel Double Agent of Triazole-Based Zinc-Containing Complex Which Constituted Zn/Zn Stabilizer System With Zinc Stearate as Thermal Stabilizer for Poly(vinyl chloride), *Polym. Degrad. Stab.*, **168**, 108953, 2019.
  18. Shi Y., Chen L., Lu S., Yao Y., Chen S., He H., Ma M., and Wang X., A New Organic Zinc Thermal Stabilizer Containing Two Kinds of Anions with Excellent Thermal Stability on Poly(vinyl Chloride) by Multistep Substitution, *J. Appl. Polym. Sci.*, **140**, e53960, 2023.
  19. Han W., Zhang M., Kong Y., Li D., Liu L., Tang S., Ding Jie., and Liu S., Pentaerythritol Stearate Ester-Based Tin (Ii) Metal Alkoxides: A Tri-Functional Organotin as Poly(vinyl chloride) Thermal Stabilizers, *Polym. Degrad. Stab.*, **175**, 109129, 2020.
  20. Wu J., Tang Z., Liu X., Lin W., Feng M., Lin X., Gu Y., Li Y., and Yi G., A Facile Strategy Improving Poly(vinyl chloride) Stability by Introducing Unsaturated Maleic Acid-Sorbitol Ester and Zinc Maleic Acid-Sorbitol Ester Complex, *Polym. Degrad. Stab.*, **181**, 109343, 2020.
  21. Cui Z., Jiang P., Leng Y., Zhihao L., Feng S., Mei X., Chen S., and Sheng X., A One-Pot Method for Synthesizing Zinc Tryptophan and Its Derivatives as Highly Efficient PVC Thermal Stabilizer with Excellent Mechanical Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **141**, 21, e55394, 2024.
  22. Guo Y., Leroux F., Tian W., Li D., Tang P., and Feng Y., Layered Double Hydroxides as Thermal Stabilizers for Poly(vinyl chloride): A Review, *Appl. Clay Sci.*, **211**, 106198, 2021.
  23. Gönen M., Balköse D., İnal F., and Ülkü S., Zinc Stearate Production by Precipitation and Fusion Processes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 1627-1633, 2005.
  24. Wang Q., Gao Y., Luo J., Zhong Z., Borgna A., Guoc Z., and O'Hared D., Synthesis of Nano-Sized Spherical Mg<sub>3</sub>Al-CO<sub>3</sub> Layered Double Hydroxide as a High-Temperature CO<sub>2</sub> Adsorbent, *RSC Adv.*, **3**, 3414-3420, 2013.
  25. Xu X., Chen S., Tang W., Qu Y., and Wang X., Investigation of Basic Zinc Cyanurate as a Novel Thermal Stabilizer for Poly(vinyl chloride) and Its Synergistic Effect with Calcium Stearate, *Polym. Degrad. Stab.*, **99**, 211-218, 2014.
  26. El-Ghaffar A.M.A., Youssef E.A.M., and Afify M.F., High Performance Metal Stearates Thermal Stabilizers for Poly(vinyl chloride), *Int. J. Petrochem. Sci. Eng.*, **4**, 162-168, 2019.

27. Shi X., Rosa R., and Lazzeri A., On the Coating of Precipitated Calcium Carbonate with Stearic Acid in Aqueous Medium, *Langmuir*, **26**, 8474-8482, 2010.
28. Lin Y., Li D., Evans D., and Duan X., Modulating Effect of Mg-Al-CO<sub>3</sub> Layered Double Hydroxides on the Thermal Stability of PVC Resin, *Polym. Degrad. Stab.*, **88**, 286-293, 2005.
29. Ye F., Ye Q., Zhan H., Ge Y., Ma X., Xu Y., and Wang X., Synthesis and Study of Zinc Orotate and Its Synergistic Effect with Commercial Stabilizers for Stabilizing Poly(vinyl chloride), *Polymers*, **11**, 194, 2019.
30. Jiang P., Song Y., Dong Y., Yan C., and Liu P., Zinc Glycerolate with Lanthanum Stearate to Inhibit the Thermal Degradation of Poly(vinyl chloride), *J. Appl. Polym. Sci.*, **127**, 3681-3686, 2013.
31. Wang N., Jiang P., Zhang P., Qi S., Xu J., Chen S., Sheng X., Gao J., and Gao H., Synthesis of Multifunctional Heat Stabilizer Bio-Based Ade-Zn and Its Application in PVC, *Macromol. Rapid Commun.*, **46**, e00487, 2025.
32. Wang N., Jiang P., Zhang P., Mei P., Zhu X., Chen S., Sheng X., Gao J., and Gao H., Development and Synthesis of Anti-Zinc Burn and Antibacterial Schiff Base Zinc Complexes as Multi-Functional Thermal Stabilizers for PVC Formulations, *J. Vinyl Addit. Technol.*, **31**, 589-603, 2025.
33. Mei X., Jiang P., Zhang P., Cui Z., Zhu X., Chen S., Sheng X., Gao J., and Gao H., Enhancing Mechanical Properties of Polyvinyl Chloride: Novel Organic-Modified Cinnamate-Intercalated Calcium Aluminum Hydrotalcite as a High-Efficiency Thermal Stabilizer, *J. Vinyl Addit. Technol.*, **30**, 1177-1189, 2024.
34. Xie L., Li D., and Zhang J., The Effect of Pentaerythritol-Aluminum on the Thermal Stability of Rigid Poly(vinyl chloride), *J. Appl. Polym. Sci.*, **130**, 3704-3709, 2013.
35. Chen J., Nie X., and Jiang J., Synthesis of a Novel Bio-Oil-Based Hyperbranched Ester Plasticizer and Its Effects on Poly(vinyl chloride) Soft Films, *ACS Omega*, **5**, 5480-5486, 2020.
36. Chen J., Li K., Wang Y., Huang J., Nie X., and Jiang J., Synthesis and Properties of a Novel Environmental Epoxidized Glycidyl Ester of Ricinoleic Acetic Ester Plasticizer for Poly(vinyl chloride), *Polymers*, **9**, 640, 2017.
37. Shnawa H.A., Thermal Stabilization of Polyvinyl Chloride with Traditional and Naturally Derived Antioxidant and Thermal Stabilizer Synthesized from Tannins, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **129**, 789-799, 2017.
38. Rao Z., Li K., Liu P., Lin Y., and Lyu X., Study on the Thermal Stabilizing Process of Layered Double Hydroxides in PVC Resin, *Molecules*, **28**, 23, 2023.
39. Ipakchi H., Panchal K., Mafi R., and Xi L., Surface-Functionalized Layered Double Hydroxides (Ldhs) Nanoplatelets for Enhanced Thermal Stability of Plasticized Polyvinyl Chloride (PVC) Films, *Chem. Eng. J.*, **510**, 161430, 2025.
40. Wright H., *Layered Double Hydroxides as PVC Thermal Stabilisers: the Effect of Particle Size and Concentration*, Master Thesis, University of Pretoria, South Africa, 2016.
41. Yang K., Liu W., Zhang S., Yu W., Shi J., Lin Z., and Zheng Q., Influence of the Aggregated Structures of Layered Double Hydroxide Nanoparticles on the Degradation Behavior of Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Composites, *Appl. Clay Sci.*, **230**, 106713, 2022.
42. Pérez Amaro L., Coiai S., Conzatti L., Manariti A., Ciardelli F., and Passaglia E., The Effect of Layered Double Hydroxides Dispersion on Thermal and Mechanical Properties of Poly(vinyl chloride)/Poly(methyl methacrylate) Blends, *Polym. Int.*, **62**, 554-565, 2013.
43. Hajibeygi M., Maleki M., Shabani M., Ducos F., and Vahabi H., New Polyvinyl Chloride (PVC) Nanocomposite Consisting of Aromatic Polyamide and Chitosan Modified ZNO Nanoparticles with Enhanced Thermal Stability, Low Heat Release Rate and Improved Mechanical Properties, *Appl. Surf. Sci.*, **439**, 1163-1179, 2018.
44. Wang X., Zhang G., Dong H., and Zhang Y., Synergistic Effect of Ca/Zn Main Stabilizer and Maltitol Auxiliary Stabilizer on the Thermal Stability, Mechanical Properties, and Transparency of Poly(vinyl chloride), *J. Appl. Polym. Sci.*, **142**, 56460, 2025.
45. Jia P., Duan J., Liu Z., Li Y., Du G., Hu Y., and Wu J., Preparation of Rare-Earth LDHs Stabilizers and Their Effects on the Thermal Stability of Poly(vinyl chloride), *Iran. Polym. J.*, **34**, 99-109, 2025.
46. Zhang A and Li Y., Thermal Conductivity of Aluminum Alloys- A Review, *Materials (Basel)*, **16**, 2972, 2023.