

Thermal Stability and Mechanical Properties of Poly(vinyl chloride) Nanocomposites Containing a Schiff Base Complex and Magnesium Hydroxide Nanoparticles

Mohsen Hajibeygi* and Alireza Chizari

Department of Organic and Polymer Chemistry, Faculty of Chemistry, Kharazmi University,
15719-14911 Tehran, Iran

Received: 11 February 2026, accepted: 17 August 2026

ABSTRACT

Hypothesis: Due to the limited thermal stability of poly(vinyl chloride) (PVC), the development of multifunctional additive systems capable of simultaneously enhancing its thermal stability and mechanical performance has attracted considerable attention. The main hypothesis of this study was that the combination of two components including an organometallic thermal stabilizer with a phosphorus-containing nanostructured flame retardant could synergistically improve the thermal performance of PVC without compromising its mechanical properties.

Methods: Accordingly, a zinc Schiff base complex (ZSC) was synthesized as a thermal stabilizer, while magnesium hydroxide nanoparticles (MDH) modified with a DOPO-based dicarboxylic acid (DMMH) were prepared as a flame retardant. These additives were incorporated individually and in combination into the PVC matrix. PVC nanocomposite films were fabricated by the solution casting method using tetrahydrofuran (THF) as the solvent. The chemical structures and successful synthesis of the additives were confirmed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and elemental analysis. The thermal behavior and flame-retardant performance of the nanocomposites were evaluated using thermogravimetric analysis (TGA) and the limiting oxygen index (LOI) test, while their mechanical properties were assessed by tensile testing.

Findings: The results demonstrated that the simultaneous incorporation of ZSC and DMMH, compared to neat PVC, increased the temperature corresponding to 50% weight loss by 7.5%, enhanced the char yield by 50%, and improved the LOI value by 3%. Furthermore, the optimum additive formulation increased the tensile strength and Young's modulus by 40% and 47%, respectively, relative to neat PVC. These findings demonstrate that the proposed synergistic additive system provides an effective strategy for producing safer PVC materials with enhanced thermal stability, flame retardancy, and mechanical performance.

Keywords:

poly(vinyl chloride),
thermal stability,
mechanical properties,
magnesium hydroxide,
schiff-base complex

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mhajibeygi@khu.ac.ir

Please cite this article using:

Hajibeygi M. and Chizari A., Thermal Stability and Mechanical Properties of Polyvinyl Chloride Nanocomposites Containing a Schiff Base Complex and Magnesium Hydroxide Nanoparticles, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **38**, 457-476, 2026.

چکیده

واژه‌های کلیدی

پلی(وینیل کلرید)،
مقاومت گرمایی،
خواص مکانیکی،
منیزیم هیدروکسید،
کمپلکس باز شیف

پایداری گرمایی و خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های پلی(وینیل کلرید) دارای کمپلکس باز شیف و نانوذرات منیزیم هیدروکسید

محسن حاجی بیگی*، علیرضا چیدری

تهران، دانشگاه خوارزمی دانشکده شیمی، گروه شیمی آلی و پلیمر، کد پستی ۱۴۹۱۱-۱۵۷۱۹

دریافت: ۱۴۰۴/۱۱/۲۲، پذیرش: ۱۴۰۵/۵/۲۶

فرضیه: با توجه به محدودیت مقاومت گرمایی پلی(وینیل کلرید) (PVC)، توسعه سامانه‌های افزودنی چندمنظوره با کارایی هم‌زمان گرمایی و مکانیکی از اهمیت زیادی برخوردار است. فرضیه اصلی این پژوهش بر این اساس استوار است که ترکیب هم‌زمان دو جزء شامل پایدارکننده گرمایی فلز-آلی و تأخیرانداز شعله نانوساختار دارای گروه‌های عاملی فسفردار می‌تواند با اثر هم‌افزایی، به بهبود خواص گرمایی PVC بدون کاهش خواص مکانیکی منجر شود.

روش‌ها: در این راستا، کمپلکس باز شیف روی (ZSC) به‌عنوان پایدارکننده گرمایی و نانوذرات منیزیم هیدروکسید (MDH) اصلاح‌شده با دی‌کربوکسیلیک اسید (DMMH) دارای ۹،۱۰-دی‌هیدرو-۹-اکسا-۱۰-فسفانانترن-۱۰-اکسید (DOPO) به‌عنوان منبع فسفر، تهیه و به‌صورت جداگانه و ترکیبی به ماتریس PVC افزوده شدند. فیلم‌های نازک PVC با روش ریخته‌گری محلول درون حلال تتراهیدروفوران تهیه شد. ساختار شیمیایی و موفقیت فرایند سنتز افزودنی‌ها با طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)، رزونانس مغناطیسی هسته (NMR)، پراش پرتو X (XRD)، میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) و تجزیه عنصری تأیید شد. رفتار گرمایی و اشتعال‌پذیری نانوکامپوزیت‌ها به‌کمک آزمون گرم‌وزن‌سنجی (TGA) و شاخص اکسیژن حدی (LOI) بررسی شد و خواص مکانیکی نمونه‌ها نیز با آزمون کشش ارزیابی شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد، وجود هم‌زمان ZSC و DMMH موجب افزایش دمای ۵۰٪ تخریب گرمایی به مقدار ۷/۵٪، افزایش باقی‌مانده کربنی به مقدار ۵۰٪ و بهبود مقدار LOI به مقدار ۳٪ نسبت به نمونه PVC اولیه می‌شود. افزون بر این، ترکیب بهینه افزودنی‌ها به افزایش استحکام کششی به مقدار ۴۰٪ و مدول یانگ به مقدار ۴۷٪ نسبت به PVC اولیه منجر شد. این سامانه، راهبرد مؤثری برای تولید قطعاتی ایمن‌تر با عملکرد گرمایی بهبودیافته از PVC را فراهم می‌آورد.

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

mhajibeygi@khu.ac.ir

مقدمه

پلی(وینیل کلرید) (PVC) به دلیل داشتن خواص مطلوب شیمیایی و فیزیکی از جمله مقاومت شیمیایی زیاد، تولید مقرون به صرفه و سهولت در فرایند شکل دهی، به طور گسترده در حوزه‌هایی نظیر صنعت ساختمان، فرایندهای شیمیایی، بسته بندی و صنایع برق و الکترونیک کاربرد پیدا کرده است [۴-۱]. با وجود این، PVC به دلیل آغاز زود هنگام تخریب گرمایی هنگام فراوری، همواره به عنوان پلیمری با پایداری گرمایی کم شناخته شده است [۵]. در نتیجه، طی فرایند شکل دهی، افزودنی‌های پایدارکننده گرمایی به طور معمول باید به کار گرفته شود تا مقاومت در برابر گرما بهبود یابد و از تخریب زود هنگام جلوگیری به عمل آید [۶].

پایدارکننده‌های گرمایی رایج برای PVC شامل صابون‌های فلزی [۷]، ترکیبات سرب [۸]، عناصر خاکی کمیاب [۹] و مشتقات آلی قلع [۱۰] گزارش شده‌اند. در این میان، پایدارکننده‌های دارای سرب به دلیل سمیت زیاد، خطرهای جدی برای دستگاه عصبی انسان ایجاد کرده و به آلودگی زیست محیطی منجر شده‌اند [۱۱]. پایدارکننده‌های آلی قلع کارایی مناسبی نشان دادند، اما استفاده از آن‌ها به دلیل هزینه زیاد و سمیت نسبی محدود شده است [۱۲]. در مقابل، پایدارکننده‌های دارای کلسیم و روی به دلیل سمیت کم، سازگاری زیست محیطی و مزایای اقتصادی به عنوان گزینه‌های مطلوب تر مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۳]. از میان جایگزین‌های گوناگون، کمپلکس‌های فلزی باز شیف عملکرد امیدوارکننده‌ای در پایداری گرمایی گرمایی نشان داده‌اند که با سمیت کم و اثرهای حداقلی بر محیط زیست همراه بوده است [۱۴، ۱۵]. در همین راستا، یک کمپلکس باز شیف بر پایه روی سنتز شده که این ترکیب به عنوان پایدارکننده گرمایی بلندمدت برای PVC بسیار کارآمد بوده و خواص گرمایی و مکانیکی آن را نسبت به پایدارکننده‌های مرسوم Ca/Zn به طور قابل توجهی ارتقا داده است [۱۶]. همچنین، کمپلکس‌های فلزی باز شیف دارای یون‌های $Ni(II)$ و $Fe(III)$ ، $Cu(II)$ به عنوان پایدارکننده‌های نوری برای PVC تهیه شده و نتایج نشان داده است، کمپلکس‌های مس و نیکل با عملکردی به عنوان جاذب‌های رادیکالی و خواص ضد اکسندگی، به مقدار چشمگیری از تخریب نوری و کاهش وزن مولکولی PVC جلوگیری به عمل آورده است [۱۷].

یکی دیگر از چالش‌های مهم در ارتباط با PVC، افزایش اشتعال پذیری آن در مجاورت نرم کننده‌هاست [۱۷]. افزودن نرم کننده‌ها در حالی که موجب بهبود انعطاف پذیری، دوام و فرایند پذیری PVC می‌شود، اما مقاومت ذاتی آن در برابر شعله را کاهش می‌دهد [۱۸، ۱۹]. از این رو، طراحی سامانه‌های تأخیر انداز شعله کارآمد برای PVC نرم شده

به عنوان ضرورتی برای ارتقای ایمنی در برابر آتش و گسترش حوزه‌های کاربردی آن مورد توجه قرار گرفته است. در این میان، تولید نانوکامپوزیت‌های پایه PVC به عنوان رویکردی مؤثر برای بهبود پایداری گرمایی، ارتقای تأخیر اندازی شعله و کاهش مهاجرت نرم کننده‌ها شناخته شده است [۲۰-۲۳].

هیدروکسیدهای فلزی مانند منیزیم هیدروکسید (MDH) و آلومینیم هیدروکسید (ATH) به عنوان افزودنی‌های مؤثر تأخیر انداز شعله برای پلیمرها شناخته شده‌اند [۲۴، ۲۵]. در این میان، برای MDH، عملکرد ویژه‌ای در کاهش سرعت آزاد سازی گرما، خنک سازی ناحیه سوختن، به تعویق انداختن زمان اشتعال و کاهش تخریب گرمایی حین سوختن مؤثر، گزارش شده است [۲۶-۲۸]. با وجود این، دستیابی به ساختارهای نانومتری کنترل شده در نانوکامپوزیت‌های پلیمری همواره با چالش همراه بوده است، زیرا پراکنش نایکخواخت پرکننده‌ها می‌تواند عملکرد و کارایی نهایی را محدود کند. برای غلبه بر این مشکل، استفاده از عامل‌های جفت کننده یا مواد سطح فعال برای اصلاح سطح نانوذرات و بهبود سازگاری بین سطحی با ماتریس پلیمری رایج شده است [۲۹، ۳۰]. اصلاح سطح نانومواد یا مخلوط کردن آن‌ها با ترکیبات آلی فسفردار توانسته است، به طور هم زمان تأخیر اندازی شعله را افزایش دهد و پراکنش مناسب تری درون ماتریس پلیمری ایجاد کند [۲۹]. به دلیل کارایی زیاد تأخیر اندازی شعله و سازگاری زیست محیطی، تأخیر اندازهای شعله پایه فسفر/نیتروژن (P/N) به عنوان گزینه‌های امیدبخش برای استفاده به صورت افزودنی یا اصلاح کننده سطحی در نانومواد و سامانه‌های پلیمری مورد توجه قرار گرفته‌اند [۳۱، ۳۲]. در میان این دسته از بازدارنده‌ها، مشتقات ۱۰،۹-دی هیدرو-۹-اکسا-۱۰-فسفانترین-۱۰-اکسید (DOPO) به دلیل کارایی زیاد تأخیر اندازی شعله، وجود مرکز فعال فسفری و ساختار ناجور حلقه‌ای پایدار، به طور گسترده استفاده شده‌اند [۳۳، ۳۴]. به عنوان نمونه، نرم کننده‌هایی با ساختار ستاره‌ای بر پایه ایزوسیانات، DOPO و پلی کاپرولاکتون برای PVC انعطاف پذیر تهیه شده است که ضمن حفظ خواص مکانیکی و گرمایی، مقاومت شعله بسیار زیادی ارائه دادند [۳۵].

در این پژوهش، یک سامانه افزودنی چند منظوره بر پایه ترکیب کمپلکس شیف باز روی به عنوان پایدارکننده گرمایی و نانوذرات منیزیم هیدروکسید اصلاح شده با ترکیب آلی فسفردار بر پایه DOPO برای بهبود عملکرد پلی(وینیل کلرید) دارای نرم کننده، طراحی و بررسی شده است. ابتدا، افزودنی‌های مدنظر سنتز شده و ساختار شیمیایی و شکل شناسی آن‌ها با روش‌های طیف سنجی و آزمون‌های فیزیکی تأیید شد. سپس، این افزودنی‌ها به صورت جداگانه و ترکیبی

مطابق استاندارد ISO 182-1:1990 و آزمون قرمز کنگو ارزیابی شد. در این روش، ۱ g از هر نمونه در یک لوله آزمایش با فاصله ۵ cm از کاغذ معرف قرمز کنگو قرار داده شد. زمان پایداری گرمایی به عنوان زمان لازم برای تغییر رنگ کاغذ معرف از قرمز به آبی در دمای 180°C تعریف شد. تمام اندازه‌گیری‌ها برای اطمینان از تکرارپذیری نتایج، در پنج تکرار انجام شدند. خواص مکانیکی نمونه‌ها با دستگاه آزمون کشش مدل STM50 ساخت شرکت ایرانی SANTAM با سرعت کشش ۵ mm/min بررسی شد. برای هر نمونه، آزمون سه بار تکرار شد و میانگین نتایج حاصل گزارش شد. آزمون شاخص اکسیژن حدی (LOI) مطابق استاندارد ASTM D2863 با دستگاه آزمون شعله از نوع شمعی (Candle-type) مدل D (Toyo Seiki Seisaku-Sho) ساخت ژاپن انجام شد. هر نمونه در چهار تکرار مورد آزمون قرار گرفت. طیف‌های رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن ($^1\text{H-NMR}$) به کمک دستگاه NMR Bruker با بسامد ۳۰۰ MHz ثبت شدند.

آماده‌سازی کمپلکس باز شیف روی (ZSC)

سنتز دی‌کربوکسیلیک اسید دارای ایمین (IDA)

اسید دی‌کربوکسیلیک بر پایه ایمین (IDA) از واکنش تراکمی بین ۵-آمینو ایزوفتالیک اسید و سالیسیل آلدهید سنتز شد. به‌طور مشخص، ۰/۰۹ g (۵ mmol) ۵-آمینو ایزوفتالیک اسید و ۰/۶۱ g (۵ mmol) سالیسیل آلدهید در ۱۲ mL از DMF در بالن ته‌گرد ۲۵ mL حل شد و مخلوط حاصل به مدت ۵ h در دمای 90°C هم‌زده و گرما داده شد. پس از اتمام واکنش که با سوانگاری لایه نازک پیگیری شد، مخلوط به ۱۰۰ mL آب مقطر اضافه شد که به تشکیل رسوب نارنجی رنگ منجر شد؛ این رسوب با صاف کردن جمع‌آوری و به‌طور کامل با آب مقطر شسته شد تا باقی‌مانده حلال کاملاً حذف شود. بازده سنتز ۸۵٪ و دمای ذوب 285°C گزارش شد.

تهیه ZSC

کمپلکس باز شیف روی (ZSC) به روش زیر تهیه شد:

در یک بالن ته‌گرد ۱۰۰ mL، ۰/۲۰ g (۰/۷۰۱ mmol) IDA از سنتز شده در مرحله قبلی در ۵ mL مخلوط متانول و DMF با نسبت حجمی ۳:۲ ریخته شد و مخلوط حاصل به مدت ۳۰ min در دمای محیط هم‌زده شد تا پراکنش کامل دی‌اسید در سامانه حلالی ایجاد شود. در بشر ۱۰۰ mL، ۰/۴۰ g (۲/۱۸ mmol) روی استات در ۵ mL از همان سامانه حلالی حل و در شرایط مشابه هم‌زده شد. سپس، محلول روی استات قطره‌ای به دی‌اسید افزوده شد و مخلوط حاصل به مدت ۴۸ h در دمای 40°C هم‌زده شد. محصول نهایی با ریختن

به ماتریس PVC افزوده شده و نانوکامپوزیت‌های حاصل ارزیابی شدند. رفتار گرمایی و پایداری تخریبی نمونه‌ها با گرمایزنسنجی و آزمون شاخص اکسیژن حدی بررسی شد و در ادامه، اثر افزودنی‌ها بر خواص مکانیکی PVC با آزمون کشش مطالعه شد. در نهایت براساس نتایج، اثر هم‌افزایی افزودنی‌ها بر پایداری گرمایی، تأخیراندازی شعله و خواص مکانیکی PVC تحلیل و تفسیر شد.

تجربی

مواد

۵-آمینو ایزوفتالیک اسید، سالیسیل آلدهید، DOP، دی‌اکتیل فتالات (DOP)، منیزیم نیترات شش‌آبه، N,N-دی‌متیل‌فرمامید، متانول و روی استات از شرکت Merck تهیه شدند. پلی(وینیل کلرید) نوع S-6058، با قابلیت پذیرش حداقل ۱۰٪ دی‌اکتیل فتالات (DOP)، با مقدار K (K-value) در محدوده ۵۹ تا ۶۱، از شرکت بندر امام (بسپاران)، ایران تهیه شد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) با طیف‌سنج PerkinElmer RXI ساخت آمریکا انجام شد. الگوهای پراش پرتو X (XRD) با پراش‌سنج Philips مدل PW1730 ساخت هلند مجهز به تابش $\text{Cu K}\alpha$ با طول موج $1.54 \text{ \AA}$ ، در ولتاژ ۴۰ kV و جریان ۳۰ mA به دست آمدند. شکل‌شناسی افزودنی‌های نانو ساختار با میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل میدانی (FE-SEM) مدل MIRA3 ساخت TESCAN جمهوری چک بررسی شد. همچنین، شکل‌شناسی مقطع عرضی فیلم‌های PVC با میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل Carl Zeiss NEON40 ساخت GmbH آلمان مطالعه شد. آزمون گرمایزنسنجی (TGA) با دستگاه TA Instruments مدل TGA Q5000 ساخت آمریکا در جو نیتروژن و با سرعت گرمایش 10°C/min انجام شد. همچنین، رفتار گرمایی نمونه‌ها در جو هوا با دستگاه TA Instruments مدل SDT Q600 ساخت آمریکا و با سرعت گرمایش 10°C/min بررسی شد. از حمام فراصوت PARASONIC S15 ساخت ایران با بسامد ۵۰ Hz به منظور بهبود پراکنش نانوذرات در بستر پلیمری استفاده شد. گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) با دستگاه TA Instruments مدل Q1000، ساخت New Castle, DE آمریکا در جو نیتروژن و با سرعت گرمایش 10°C/min انجام شد. پایداری گرمایی PVC خالص و نانوکامپوزیتی

آن DOP، در ۲۰ mL تتراهیدروفوران (THF) حل شد و به مدت ۲ h تحت هم‌زدن مغناطیسی در دمای محیط قرار گرفت. هم‌زمان، ۰/۰۱ g از DMMH و ۰/۰۱ g از ZSC (معادل ۱٪ وزنی هر افزودنی نسبت به PVC) در ۵ mL از THF اضافه شد و ضمن هم‌زدن با فراصوت به مدت ۲۰ min پراکنده شدند تا یکنواختی ذرات در THF حاصل شود. سپس، مخلوط نانوذرات اصلاح شده و کمپلکس روی به تدریج به محلول PVC افزوده شد و مخلوط حاصل به مدت ۲۴ h تحت هم‌زدن و چندین دوره تابش فراصوت قرار گرفت. تعلیق یکنواخت درون ظرف شیشه‌ای تمیز (Petri dish) ریخته شد و به مدت ۸ h در دمای محیط قرار گرفت تا حلال تبخیر شود. سپس، فیلم به مدت ۴ h درون خشک‌کن خلأ در دمای ۴۰ °C خشک شد تا حذف کامل THF تضمین شود. سایر فیلم‌های نانوکامپوزیتی نیز به همین شیوه آماده شدند. ترکیب درصد نمونه‌های PVC در جدول ۱ آمده است.

نتایج و بحث

بررسی سنتز و ساختار کمپلکس باز شیف روی (ZSC)

دی‌اسید بر پایه ایمین (IDA) از واکنش ۵-آمینو ایزوفتالیک اسید و سالیسیل آلدهید تهیه شد. ساختار IDA به گونه‌ای طراحی شد که شامل گروه‌های ارتو-هیدروکسی ایمین باشد که این گروه‌ها از تراکم سالیسیل آلدهید با گروه‌های آمینی ۵-آمینو ایزوفتالیک اسید ایجاد شدند. این پیکربندی ویژه موجب شد تا حلقه‌های چنگاله‌کننده پایدار از هماهنگی هم‌زمان نیتروژن ایمین و گروه‌های هیدروکسیل فنولی مجاور با یون‌های فلزی روی تشکیل شود. در تشکیل ساختار کمپلکس پیشنهاد شد، دو مولکول از دی‌اسید با یون دوظرفیتی روی

جدول ۱- ترکیب درصد نمونه‌های فیلم نازک PVC.

Table 1. Percentage composition of PVC thin film samples.

Sample	PVC (wt.%)	ZSC (wt.%)	DMMH (wt.%)
PVC	100	0	0
PC2	98	2	0
PD2	98	0	2
PCD2	98	1	1
PCD4	96	2	2
PCD10	90	5	5

مخلوط واکنش در متانول اضافی به صورت رسوب زرد کم‌رنگ حاصل شد. جامد حاصل با صاف کردن جمع‌آوری، چند بار با متانول شسته و در دمای محیط خشک شد. وزن محصول ۰/۳۲۴ g و بازده فرایند ۷۳٪ محاسبه شد.

سنتز دی‌کربوکسیلیک اسید دارای DOPO (DOD)

دی‌کربوکسیلیک اسید دارای DOPO (DOD) از واکنش تراکمی یک مرحله‌ای بین IDA و DOPO تهیه شد. به طور خلاصه، ۰/۲۰ g (۰/۷۰ mmol) IDA و ۰/۱۵۱ g (۰/۷۰ mmol) DOPO در ۵ mL از DMF در یک بالن ته‌گرد ۲۵ mL حل شدند و مخلوط حاصل به مدت ۲۴ h در دمای ۱۲۰ °C و تحت فشار محیط گرما داده شد. سپس، دمای واکنش به دمای محیط رسید و مخلوط واکنش به ۲۰ mL آب مقطر اضافه شد تا محصول به صورت جامد کرمی رنگ رسوب کند. جامد حاصل با صاف کردن جمع‌آوری شده، به طور کامل با آب مقطر شسته و درون خشک‌کن خلأ در دمای ۵۰ °C خشک شد. بازده سنتز ۸۵٪ و دمای بیش از ۳۰۰ °C تجزیه شد.

آماده‌سازی منیزیم هیدروکسید اصلاح شده (DMMH)

نانوذرات منیزیم هیدروکسید (MDH) ابتدا از روش هم‌رسوبی تهیه شدند. بدین منظور، ۵/۰ g (۱۹/۵ mmol) منیزیم نیترات ۶ آبه در ۱۰۰ mL آب مقطر حل شد. حین هم‌زدن، ۱۰۰ mL محلول ۱ مولار سدیم هیدروکسید به تدریج به مخلوط افزوده شد. سپس تعلیق حاصل به مدت ۲۴ h در دمای ۴۵ °C بدون هم‌زدن نگهداری شد تا تشکیل رسوب کامل شود. رسوب سفید حاصل با صاف کردن جمع‌آوری، با آب مقطر شسته و به مدت ۲ h درون خشک‌کن خلأ در دمای ۶۰ °C خشک شد. برای اصلاح سطح، ۰/۵ g نانوذرات MDH تهیه شده در ۶ mL اتانول اضافه شد و تحت امواج فراصوت در دو بازه ۱۰ min قرار گرفت تا پراکنش یکنواخت حاصل شود. به طور جداگانه، ۰/۵ g از DOD در ۴ mL از DMF حل و به مدت ۱۵ min هم‌زده شد. سپس، محلول DOD به تعلیق MDH افزوده شد و مخلوط حاصل به مدت ۲۴ h در دمای محیط هم‌زده شد. محصول نهایی با صاف کردن جمع‌آوری، با مخلوط اتانول (۳:۲) DMF شسته شد تا مولکول‌های آزاد حذف شوند و سپس با متانول شست‌وشو داده شد. وزن محصول نهایی پس از خشک شدن، ۰/۶۱ g به دست آمد.

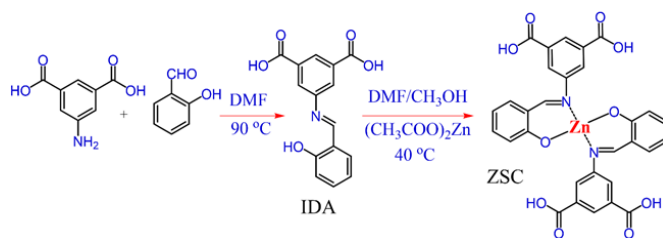
آماده‌سازی نمونه‌های فیلم نازک پلی(وینیل کلرید)

فیلم‌های نانوکامپوزیتی با روش حل شدن و اختلاط محلولی تهیه شدند. برای نمونه PC2، ابتدا ۰/۹۸ g از PVC به همراه ۱۰٪ وزنی

دیگری در ۱۲/۶۴ ppm به پروتون فنولی -OH نسبت داده شد. علامت مشخصه ۹/۱ ppm به پروتون ایمینی (-CH=N) اختصاص یافت که نشانه تشکیل پیوند باز شیف بود. پروتون‌های آروماتیک به صورت چند علامت در بازه ۶/۵ تا ۸/۳ ppm ظاهر شدند که بیانگر محیط‌های متفاوت هیدروژن‌های آروماتیک (e-i) و سازگار با ساختار متقارن IDA است. این نتایج تطابق بسیار خوبی با ساختار شیمیایی مورد انتظار IDA نشان داد.

در مرحله بعد، ساختار ZSC با روش‌های FTIR، EDX، طیف‌سنجی پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP) و تجزیه عنصری (CHN) ارزیابی شد. طیف FTIR مربوط به ZSC (شکل ۲ (a)) نشان داد، نوار پهنی در حدود 3289 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل (-OH) مشاهده شده است. نوار ضعیف در حوالی 3025 cm^{-1} به ارتعاش کششی C-H آروماتیک نسبت داده شد. نوار جذبی مشخص در 1689 cm^{-1} به ارتعاش کششی پیوند C=O گروه‌های کربوکسیلیک و نوار در 1611 cm^{-1} به ارتعاش کششی پیوند C=N ایمینی نسبت داده شد. وجود هم‌زمان این نوارهای جذبی نشان داد، گروه‌های عاملی کربوکسیل و ایمین در ساختار کمپلکس حفظ شده‌اند و در فرایند کوئوردیناسیون با یون روی مشارکت داشته‌اند. جابه‌جایی مختصر نوارهای C=O و C=N نسبت به پیش‌ماده‌ها نیز نشانه‌ای از برهم‌کنش و تشکیل کمپلکس میان گروه‌های باز شیف و نیز گروه‌های کربوکسیلیک اسید با یون فلزی Zn^{2+} در نظر گرفته شد.

الگوی پاشنده انرژی پرتو X (EDX) مربوط به ZSC (شکل ۲ (b)) وجود عناصر اصلی O، N، C و Zn را در ساختار کمپلکس به وضوح تأیید کرد. مقادیر درصد وزنی نشان داد، کربن ۴۱/۸۷٪ و اکسیژن ۲۲/۵۵٪ سهم عمده را دارند که با وجود چارچوب آلی لیگاند هماهنگ



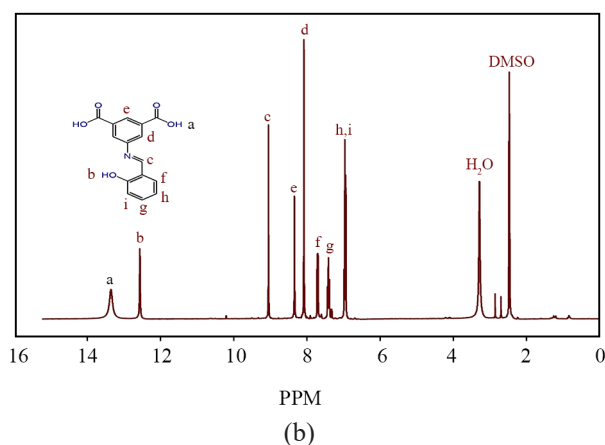
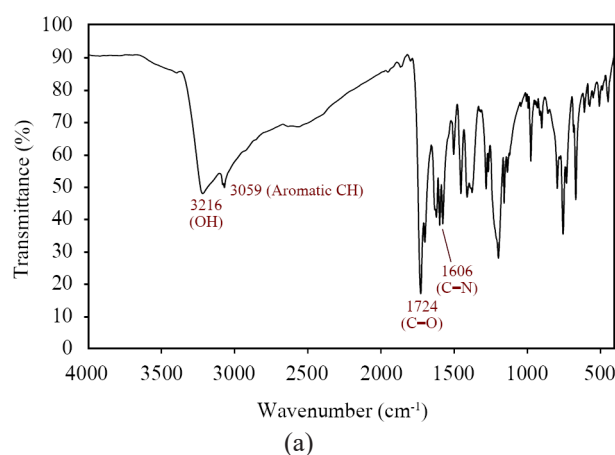
طرح ۱- مسیر سنتزی IDA و ZSC.

Scheme 1. Synthetic route of IDA and ZSC.

کمپلکس ایجاد کرده است. مسیر تهیه IDA و ZSC در طرح‌واره ۱ آمده است.

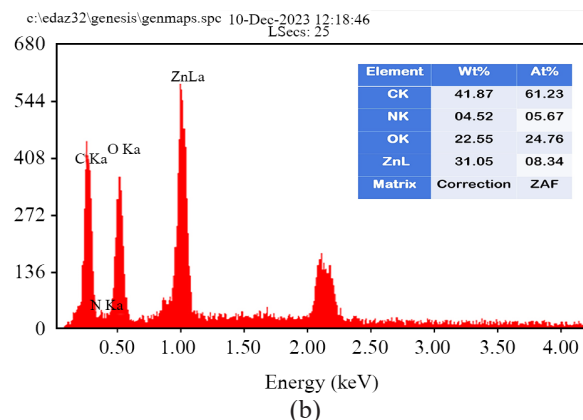
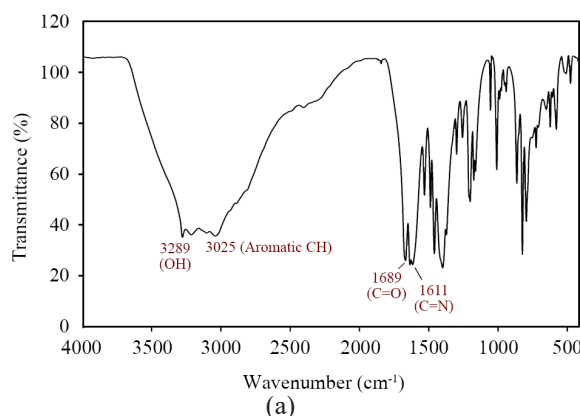
در مرحله نخست، ساختار IDA با روش‌های FTIR و $^1\text{H-NMR}$ ارزیابی شد. طیف FTIR مربوط به IDA (شکل ۱ (a))، شواهد محکمی از تشکیل دی‌اسید دارای گروه ایمین ارائه داد. یک نوار جذبی پهن در ناحیه 3216 cm^{-1} به ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسیل (-OH) نسبت داده شد. نوار جذبی مشاهده‌شده در 3059 cm^{-1} به ارتعاش کششی پیوندهای C-H آروماتیک مربوط است که وجود حلقه‌های آروماتیک را تأیید کرد. نوار جذبی قوی در 1724 cm^{-1} به ارتعاش کششی پیوند C=O گروه‌های کربوکسیلیک اسید اختصاص داده شد. مهم‌تر از همه، نوار مشخصه پیوند ایمینی (C=N) در 1606 cm^{-1} مشاهده شد که بیانگر تشکیل موفق پیوند ایمین است. مجموعه این نتایج وجود هم‌زمان گروه‌های کربوکسیلیک اسید و ایمین را در ساختار IDA تأیید کرد.

افزون بر این، طیف $^1\text{H-NMR}$ ثبت‌شده از IDA (شکل ۱ (b)) ساختار پیشنهادی را بیشتر تأیید کرد. یک علامت تک‌قله در ۱۳/۳۹ ppm به پروتون‌های اسیدی گروه‌های کربوکسیلیک (-COOH) و تک‌قله



شکل ۱- (a) طیف FTIR و (b) $^1\text{H-NMR}$ مربوط به IDA.

Fig. 1. (a) FTIR spectrum and (b) $^1\text{H-NMR}$ spectrum of IDA.



شکل ۲- (a) طیف FTIR و (b) الگوی XRD مربوط ZSC.

Fig. 2. (a) FTIR spectrum and (b) XRD pattern of ZSC.

مؤثر گروه‌های ایمینی و کربوکسیلی با یون‌های Zn^{2+} می‌شود. به‌منظور تأیید بیشتر تشکیل کمپلکس ZSC، نتایج تجزیه عنصری (CHN) با داده‌های حاصل از آزمون EDX مقایسه شدند. تجزیه عنصری نمونه ZSC مقادیر ۵۳/۴۶، ۳/۰۱ و ۴/۳۵٪ وزنی را به‌ترتیب برای کربن، هیدروژن و نیتروژن نشان داد، در حالی که آزمون EDX مقادیر ۴۱/۸۷، ۴/۵۲، ۲۲/۵۵ و ۳۱/۰۵٪ وزنی را به‌ترتیب برای عناصر کربن، نیتروژن، اکسیژن و روی ارائه کرد. با وجود تفاوت مقادیر مطلق، که ناشی از تفاوت ماهیت و اصول اندازه‌گیری دو روش و نیز وجود عنصر روی در داده‌های EDX است، وجود هم‌زمان عناصر کربن، نیتروژن، اکسیژن و روی در مقادیر قابل توجه، تشکیل موفق کمپلکس باز شیف روی را تأیید می‌کند. همچنین مقدار نیتروژن (۴/۵۲) اندازه‌گیری‌شده با EDX تطابق بسیار خوبی با مقدار حاصل از تجزیه عنصری ۴/۳۵٪ نشان می‌دهد که مؤید حفظ ساختار لیگاند پس از فرایند کمپلکس‌شدن با یون روی است.

بررسی ساختار DMMH

برای تهیه MDH اصلاح‌شده (DMMH)، ابتدا دی‌کربوکسیلیک اسید بر پایه DOPO (DOD) سنتز شد. مسیر سنتز DOD در طرح‌واره ۲

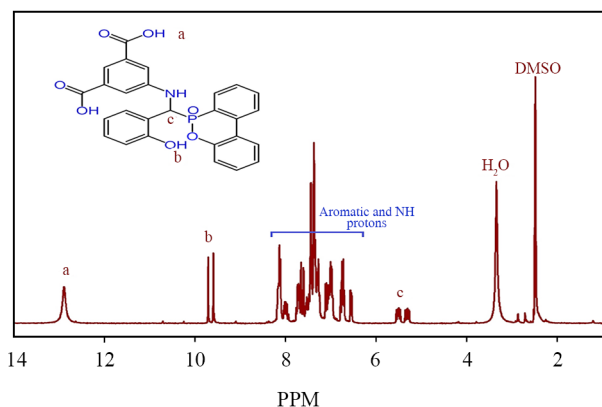
است. افزون بر این، وجود ۳۱/۰۵٪ روی نشان داد، کمپلکس‌سازی به‌طور موفق انجام شده است. مقدار نیتروژن ۴/۵۲٪ نیز تأییدکننده وجود گروه‌های ایمینی در ساختار است. این نتایج بیانگر آن است که کمپلکس نهایی دارای ترکیب مناسبی از عناصر آلی و معدنی بوده و فرایند کوئوردیناسیون به‌طور مؤثر انجام شده است.

نتایج تجزیه عنصری IDA و ZSC ارزیابی شد (جدول ۲). برای IDA، مقادیر تجربی برای کربن، هیدروژن و نیتروژن با مقادیر محاسبه‌شده همخوانی مناسبی نشان دادند و انحراف‌ها در حدود کمتر از ۰/۵ واحد درصد مشاهده شد؛ بنابراین خلوص نمونه و فرمول‌بندی پیشنهادی دی‌اسید تأیید شد. برای کمپلکس ZSC، مقادیر تجربی برای کربن ۵۳/۴۶٪، برای هیدروژن ۳/۰۱٪ و برای نیتروژن ۴/۳۵٪ به‌دست آمد؛ کاهش محسوس درصد کربن و تا حدی هیدروژن نسبت به IDA و حفظ تقریباً ثابت درصد نیتروژن، با ورود جزء معدنی (Zn^{2+}) به‌عنوان شواهدی از تشکیل کمپلکس فلزی و وجود واحدهای ایمینی در ساختار در نظر گرفته شد. همچنین نتیجه آزمون ICP برای نمونه ZSC نشان داد، غلظت یون روی ۲۰۸/۷ mg/L به‌دست آمده است. این مقدار بیانگر وجود قابل توجه یون‌های فلزی در ساختار نهایی بوده و به‌عنوان شواهدی مستقیم از کمپلکس‌شدن

جدول ۲- نتایج تجزیه عنصری IDA و ZSC.

Table 2. Elemental analysis results of IDA and ZSC.

samples	Calculated			Found		
	C (%)	H (%)	N (%)	C (%)	H (%)	N (%)
IDA	63.16	3.89	4.91	62.81	3.81	4.82
ZSC	-	-	-	53.46	3.01	4.35

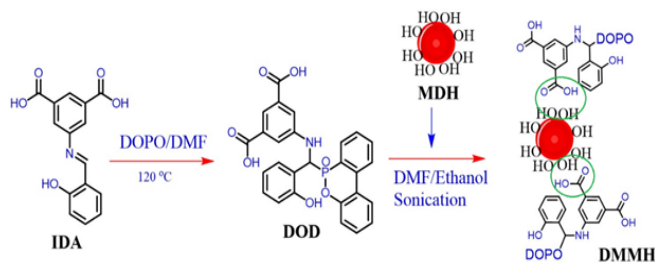


شکل ۳- طیف $^1\text{H-NMR}$ مربوط به DOD.

Fig. 3. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of DOD.

به صورت بافتی متراکم‌تر و فشرده‌تر ظاهر شد که به دلیل اثر وجود گروه‌های آلی همراه با نانوساختارهای هیدروکسید منیزیم است. الگوهای XRD مربوط به MDH و DMMH در شکل ۴ (c) نشان داده شده‌اند. الگوی XRD مربوط به MDH اصلاح نشده، بازتاب‌های مشخصی را در مقادیر 2° برابر $18/93$ ، $33/66$ ، $38/03$ ، $51/00$ ، $58/79$ و $61/99^\circ$ نشان می‌دهد که به صفحات بلوری (001) ، (100) ، (101) ، (102) ، (110) و (111) اختصاص دارند و با داده‌های مرجع کارت JCPDS شماره $007-039$ مطابقت دارند. پس از اصلاح، بازتاب‌های مشخصه MDH حفظ می‌شوند، اما شدت آن‌ها کمی کاهش یافته است که نشان می‌دهد ساختار بلوری MDH حفظ شده و سطح آن با یک لایه آلی بی‌شکل پوشانده شده است.

طیف‌های FTIR مربوط به MDH و DMMH در شکل ۴ (d) نشان داده شده‌اند. طیف‌های هر دو نمونه MDH و DMMH نشان‌دهنده تفاوت‌های قابل توجهی پس از اصلاح سطحی هستند. برای MDH، نوار جذبی گسترده در 3702 cm^{-1} به ارتعاش کششی پیوندهای MgO-H نسبت داده می‌شود و نوار جذبی در 3425 cm^{-1} مربوط به آب جذب شده است. نوار مشخصه در 587 cm^{-1} به ارتعاش‌های Mg-O اختصاص دارد. پس از اصلاح با DOD، طیف DMMH نوارهای جذبی جدیدی در 1666 و 1563 cm^{-1} نشان می‌دهد که به ترتیب به ارتعاش‌های کششی گروه‌های C=O و C-N مربوط به گروه‌های عملی کربوکسیلیک و آمینی موجود در DOD نسبت داده می‌شوند. گرمانگاشت‌های مربوط به MDH و DMMH در شکل ۵ نشان داده شده‌اند. منحنی‌های TGA و DTG نشان می‌دهند، MDH یک مرحله تخریب گرمایی را تجربه می‌کند که بیشینه سرعت تخریب آن در دمای حدود 356°C مشاهده می‌شود. این مرحله به تجزیه MDH و

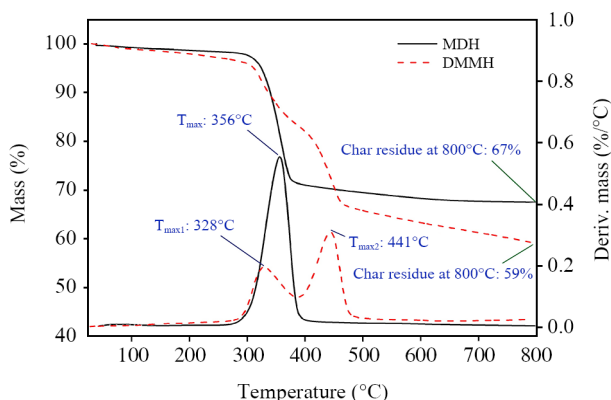


طرح ۲- مسیر سنتزی DOD و DMMH.

Scheme 2. Synthetic route of DOD and DMMH.

نشان داده شده است. ساختار شیمیایی DOD با طیف‌سنجی‌های $^1\text{H-NMR}$ و FTIR بررسی شد.

طیف $^1\text{H-NMR}$ مربوط به DOD (شکل ۳)، شواهد بیشتری از موفقیت آمیز بودن سنتز ارائه می‌دهد. علامت‌های $13/1$ و $11/3\text{ ppm}$ به ترتیب به پروتون‌های گروه‌های کربوکسیلیک و هیدروکسیل نسبت داده شده‌اند. پروتون آمیدی (NH) در ناحیه پایین میدان آروماتیک ظاهر شد و با علامت‌های آروماتیک هم‌پوشانی داشت. چند علامت بین $8/5$ تا $7/2\text{ ppm}$ به پروتون‌های آروماتیک هر دو بخش مشتق از DOPO و حلقه آروماتیک دارای گروه‌های اسیدی نسبت داده می‌شوند. دو علامت چندتایی شده در حوالی $5/3\text{ ppm}$ به گروه متین مربوط است، که به دلیل ساختارهای دیاسترومری در دو ناحیه مجزا ظاهر شده است. چندتایی شدن این سیگنال را می‌توان به جفت شدن پروتون متین با پروتون آمین مجاور و نیز برهم‌کنش سیگنال‌های ناشی از وجود دیاسترومرهای (diastereomers) مختلف نسبت داد. از آنجا که ساختار مولکول دارای دو مرکز کایرال در اتم فسفر و کربن متین است، تشکیل جفت‌های دیاسترومری امکان‌پذیر بوده و این موضوع موجب ایجاد محیط‌های شیمیایی اندکی متفاوت برای پروتون متین و در نتیجه پهن شدن و چندتایی شدن سیگنال آن می‌شود. در گام دوم، برای تهیه DMMH، نانوذرات (MDH) سنتز شده و سطح آن‌ها با DOD اصلاح شد. مسیر تهیه DMMH در طرح‌واره ۲ نشان داده شده است. موفقیت آمیز بودن اصلاح سطحی MDH با استفاده از DOD برای تشکیل DMMH، با تحلیل‌های XRD، FTIR و FE-SEM تأیید شد. شکل‌شناسی سطحی MDH و DMMH با FE-SEM بررسی شد، همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است. شکل ۴ (a) نشان‌دهنده شکل‌شناسی پولکی مانند نازک و روی هم‌چیده شده هستند که برای ساختارهای شبیه بروسیت معمول است. پس از اصلاح سطح با DOD دارای فسفر و نیتروژن، تغییرات شکل‌شناسی قابل توجهی مشاهده شد (شکل ۴ (b)). ذرات DMMH ساختار سطحی تجمع‌یافته‌تری نسبت به MDH اولیه نشان دادند. شکل‌شناسی



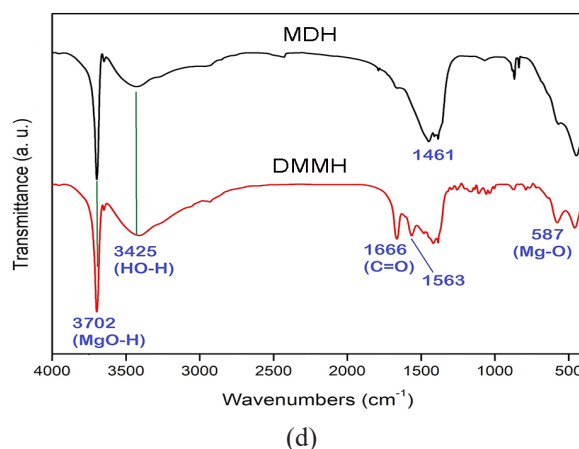
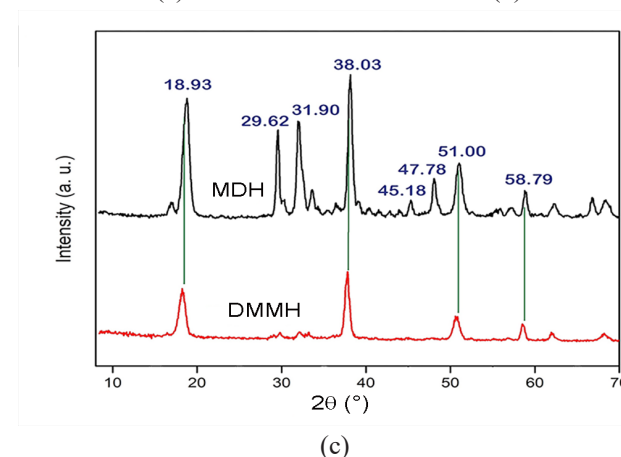
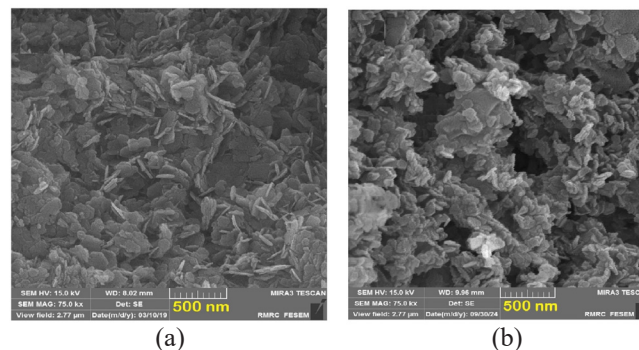
شکل ۵- گرمانگاشت‌های TGA و DTG مربوط به نمونه‌های MDH و DMMH.

Fig. 5. TGA and DTG thermograms of MDH and DMMH.

۴۴۱ °C ظاهر می‌شود. مرحله اول ناشی از تجزیه گروه‌های آلی دارای DOPO متصل به سطح نانوذرات به همراه حذف گروه‌های کربوکسیل از MDH و مرحله دوم به تخریب ساختارهای آلی کربنی شده و فرایندهای پایدارسازی زغال نسبت داده می‌شود. افزون بر این، کاهش باقی‌مانده وزنی از ۶۷٪ برای MDH به ۵۹٪ برای DMMH، شواهد روشنی از وجود بخش آلی روی سطح نانوذرات ارائه می‌دهد. با فرض اینکه باقی‌مانده نهایی هر دو نمونه به طور عمده ناشی از MgO باشد، اختلاف باقی‌مانده وزنی را می‌توان به مقدار عامل آلی متصل شده نسبت داد. بر این اساس، مقدار تقریبی عامل‌دارشدن MDH حدود ۱۱/۹٪ وزنی محاسبه می‌شود. این مقدار نشان می‌دهد، حدود ۱۲٪ وزنی از جرم DMMH را ترکیبات آلی بر پایه DOPO تشکیل می‌دهند که به طور موفقیت‌آمیز بر سطح نانوذرات منیزیم هیدروکسید تثبیت شده‌اند.

تهیه و شناسایی نانوکامپوزیت‌های پلی(وینیل کلرید)/کمپلکس روی/MDH

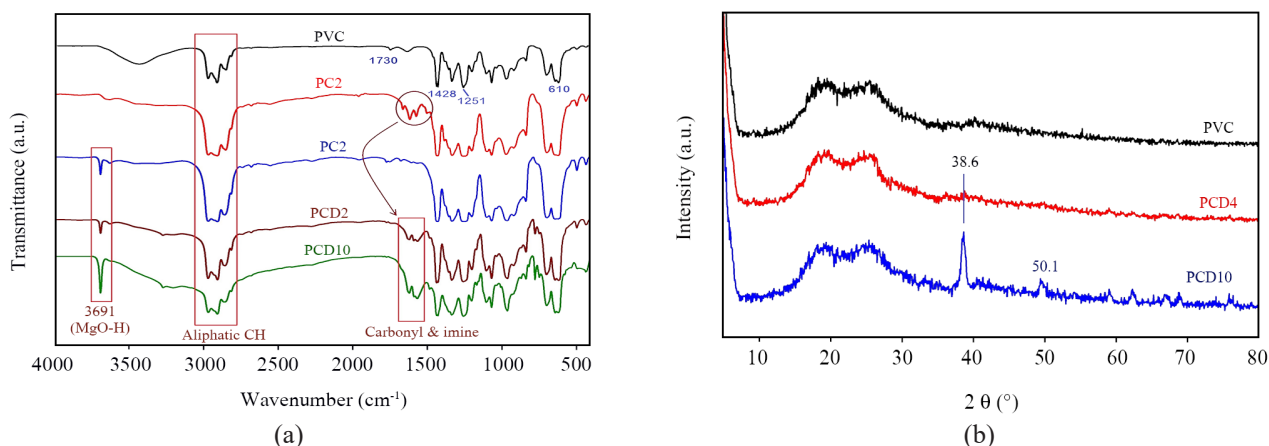
نانوکامپوزیت‌های بر پایه PVC با روش قالب‌گیری به روش محلول تهیه شدند تا اثرهای هم‌افزایی تأخیراندازی شعله و تثبیت گرمایی دو سامانه افزودنی متمایز، شامل کمپلکس روی (ZSC) و نانوذرات منیزیم هیدروکسید اصلاح‌شده (DMMH) بررسی شد. نانوکامپوزیت‌ها با افزودن مقادیر متفاوتی از ZSC و DMMH به ماتریس PVC، به صورت جداگانه و ترکیبی، تهیه شدند. نمونه‌ها به گونه‌ای طراحی شدند که اثر هر افزودنی بر رفتار تجزیه گرمایی، تشکیل زغال باقی‌مانده و قابلیت افزایش تأخیراندازی شعله PVC به طور نظام‌مند ارزیابی شود. استفاده ترکیبی از ZSC و DMMH



شکل ۴- (a)، (b) ریزنگاره‌های FE-SEM به ترتیب MDH و DMMH، (c) الگوی XRD و (d) طیف‌های FTIR مربوط MDH و DMMH.

Fig. 4. (a), (b) FE-SEM micrographs of MDH and DMMH, respectively, (c) XRD pattern, and (d) FTIR spectra of MDH and DMMH.

آزادشدن آب ساختاری نسبت داده می‌شود. باقی‌مانده وزنی نمونه MDH در ۸۰۰ °C برابر ۶۷٪ است که با تشکیل MgO پایدار پس از آب‌زدایی گرمایی مطابقت دارد. پس از اصلاح سطح و تشکیل DMMH، رفتار تخریب گرمایی به دو مرحله مجزا تبدیل می‌شود؛ به طوری که اولین بیشینه تخریب در ۳۲۸ °C و دومین بیشینه در



شکل ۶- (a) طیف‌های FTIR و (b) الگوی XRD مربوط به PVC خالص و نمونه‌های نانوکامپوزیت.

Fig. 6. (a) FTIR spectra and (b) XRD patterns of pure PVC and nanocomposite samples.

شکل ۶ (b)، الگوی پراش پرتو X مربوط به PVC خالص و نمونه‌های PCD4 و PCD10 را نشان می‌دهد. الگوی پراش پرتو X نمونه PVC خالص یک بازتاب پهن در 2θ برابر 30° – 10° نشان داد. نبود بازتاب تیز نشانگر بی‌شکل بودن این پلیمر است. در الگوی پراش پرتو X مربوط به فیلم نانوکامپوزیت PCD4 یک بازتاب پهن بدون انعکاس تیز چشمگیر ظاهر شد. نبود بازتاب‌های مربوط به MDH نشانگر این است که نانوذرات پخش حداکثری در ماتریس پلیمری داشته‌اند. با افزایش غلظت نانوذرات در نمونه PCD ۱۰، برخی بازتاب‌ها در $38/6^\circ$ و $50/1^\circ$ ظاهر شدند که به ساختار بلوری منیزیم هیدروکسید مربوط است. وجود بازتاب‌های ظاهر شده نشانگر این موضوع است که در برخی نواحی فیلم نانوکامپوزیتی تجمع نانوذرات MDH وجود دارد.

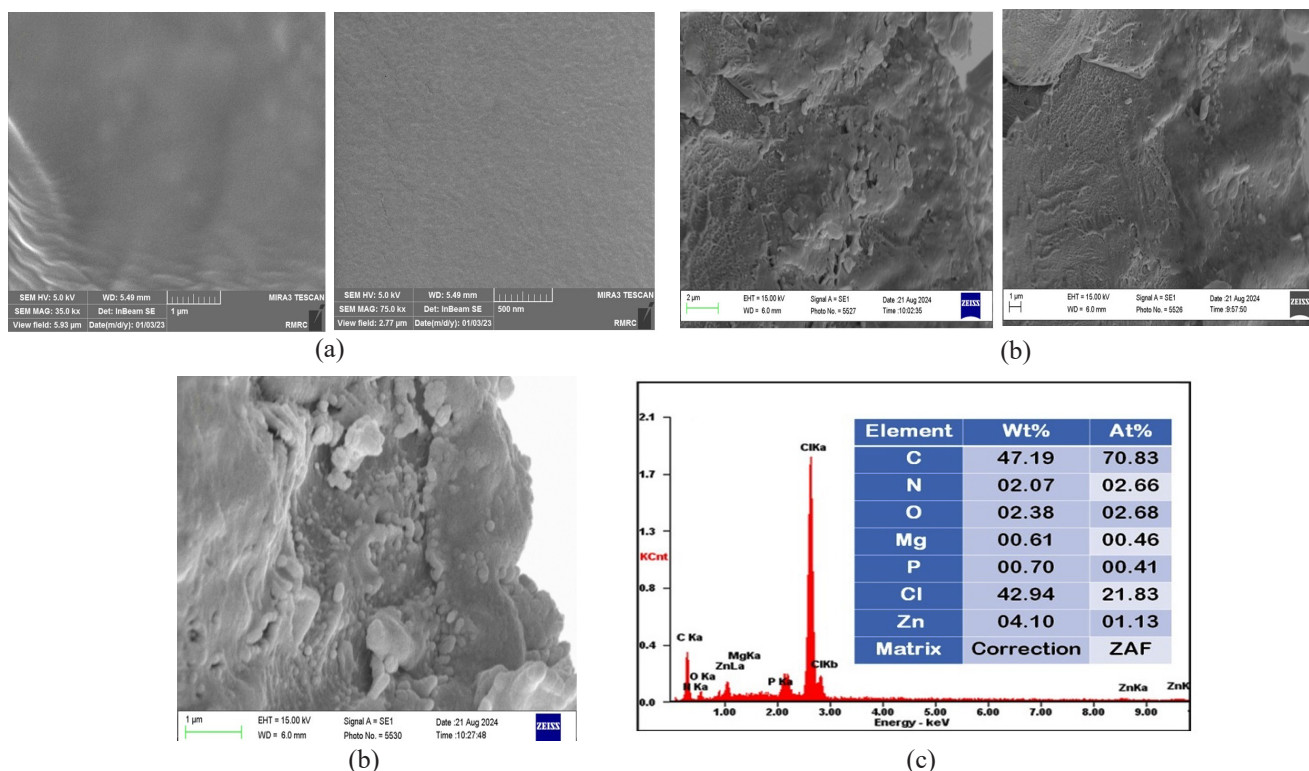
بررسی ریزنگاره‌های میکروسکوپ الکترونی پویشی و الگوی پاشنده انرژی پرتو X

شکل‌شناسی فیلم‌های تهیه شده با تصاویر SEM از سطح مقطع فیلم‌های ساخته شده بررسی شد. شکل ۷ (a) ریزنگاره FE-SEM میدان مربوط به PVC خالص را نشان می‌دهد که شکل‌شناسی ویژه‌ای در آن نمایان نیست. شکل ۷ (b) تصاویر FE-SEM مربوط به نمونه PCD4 را در دو بزرگ نمایی نشان می‌دهد. در این تصاویر وجود نانوذرات MDH اصلاح شده و کمپلکس دارای روی، به دلیل برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی قوی با ماتریس پلیمری باعث سطحی منسجم و نایک‌نواخت شده است. در ضمن در برخی نواحی، نانوذرات به صورت لکه‌های روشن در سطح و توده پلیمری دیده می‌شوند. همچنین الگوی EDX نمونه PCD4 (شکل ۷ (c))، به وضوح نشانگر وجود هریک از افزودنی‌ها در

فرض شد که اثر هم‌افزایی ایجاد کند و به بهبود تأخیراندازی شعله و پایداری گرمایی نسبت به سامانه‌های تک‌جزئی منجر شود. ساختار و شکل‌شناسی فیلم‌های نمونه PVC با طیف‌سنجی XRD، FT-IR، SEM مطالعه شد. همچنین، خواص گرمایی و تأخیراندازی شعله همراه با ویژگی‌های مکانیکی با آزمون TGA، زمان پیرسازی گرمایی، آزمون‌های UL94، LOI و کشش بررسی شد.

بررسی طیف‌های زیرقرمز و الگوی پراش پرتو X

شکل ۶ (a) طیف‌های زیرقرمز نمونه PVC خالص و سایر نمونه‌های تهیه شده را نشان می‌دهد. در طیف FT-IR فیلم PVC خالص نوارهای جذبی در نواحی 2914 و 2974 cm^{-1} به ارتعاش کششی پیوند C-H مربوط هستند. همچنین نوارهای جذبی در نواحی 1251 و 1428 cm^{-1} ارتعاش‌های خمشی گروه‌های CH_2 ، CHCl و C-H را نشان می‌دهند. ارتعاش کششی گروه C-Cl نیز در ناحیه 610 cm^{-1} ظاهر شده است. همچنین نوار جذبی ضعیف در 1730 cm^{-1} به کربونیل استری نرم‌کننده مربوط است. در سایر نمونه‌های تهیه شده، به همراه نوارهای جذبی مربوط به PVC، نوارهای جذبی گروه‌های عاملی افزودنی‌ها به وضوح پدیدار شدند. در طیف نمونه PC2، نوارهای جذبی مربوط به کمپلکس دی‌اسید به ویژه مربوط به گروه‌های ایمین و کربونیل در نواحی به ترتیب 1600 و 1650 cm^{-1} ظاهر شده است. نمونه‌های دارای MDH اصلاح شده، نوار جذبی در 3691 cm^{-1} را نشان دادند که به ارتعاش کششی پیوند MgO-H مربوط است. نمونه‌های شامل مخلوط دو افزودنی (PCD4 و PCD10) نوارهای جذبی مربوط به گروه‌های کربونیل و ایمین نیز به دیگر نوارهای جذبی اضافه شده است. این نتایج نشان از وجود افزودنی‌ها در ماتریس پلیمری PVC است.

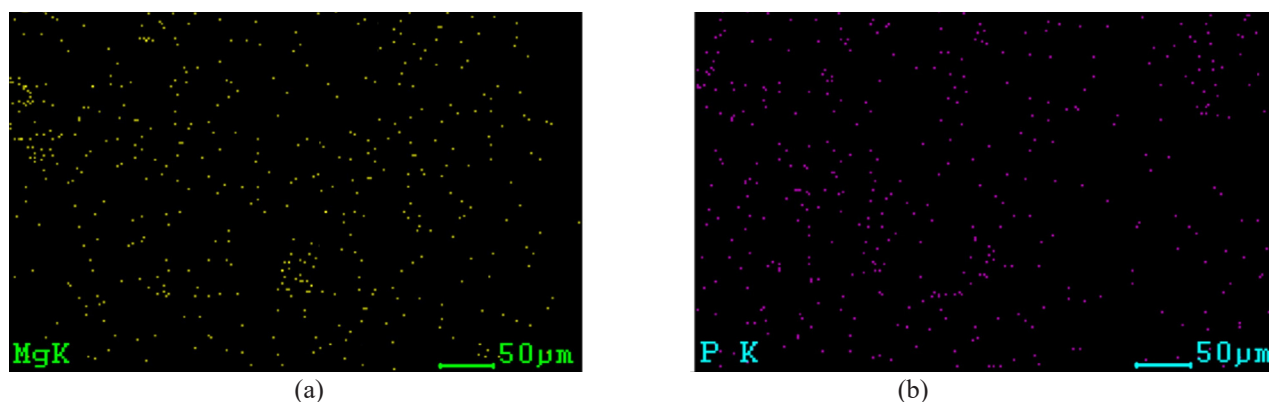


شکل ۷- (a)، (b) ریزنگاره‌های SEM و FE-SEM نمونه‌ها به ترتیب PVC خالص و PCD4 و (c) الگوی EDX نمونه PCD4. Fig. 7. (a), (b) SEM and FE-SEM micrographs of the neat PVC and PCD4, respectively and (c) EDX pattern of the PCD4 sample.

خواص گرمایی

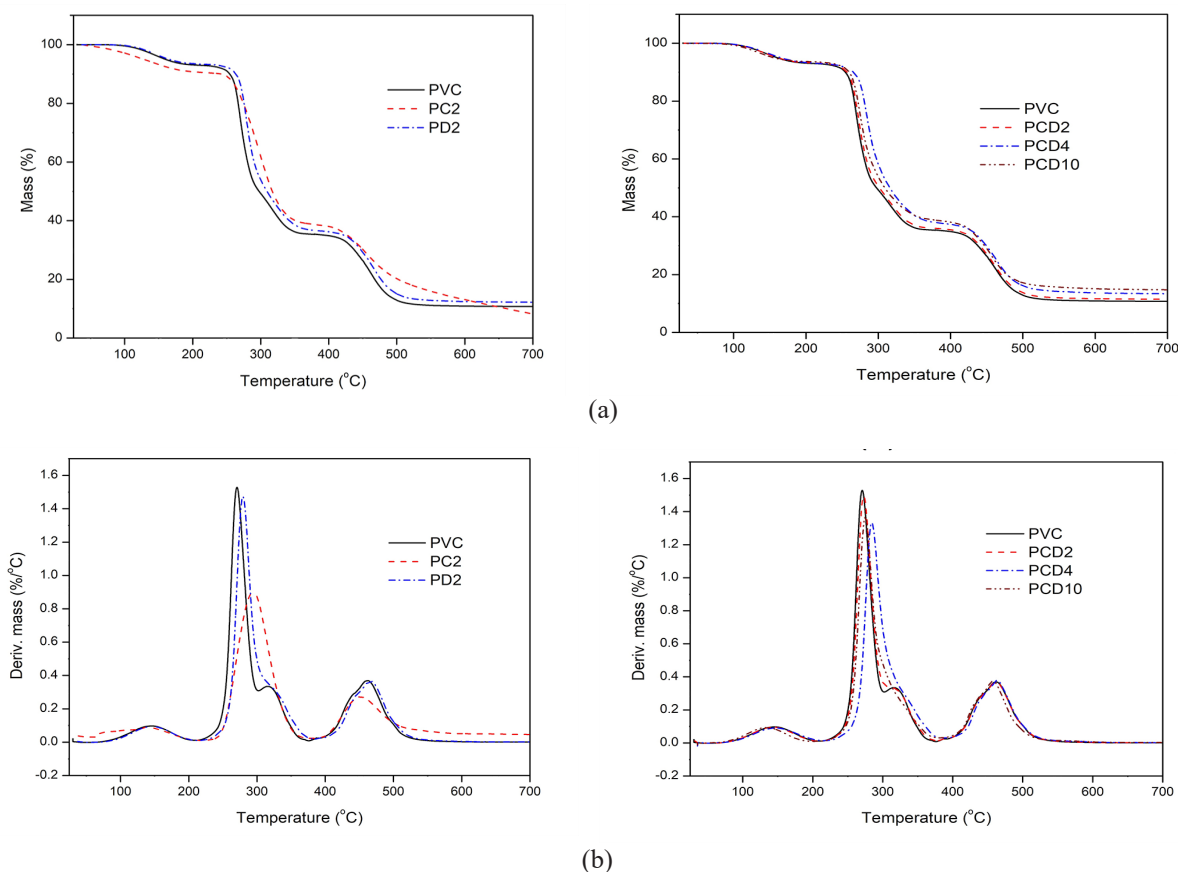
رفتار تخریب گرمایی نمونه‌های مختلف PVC و نانوکامپوزیت‌های تهیه‌شده با آزمون گراموزن‌سنجی (TGA) و مشتق آن (DTG) تحت جو نیتروژن بررسی شد و نتایج استخراج‌شده در جدول ۳ و شکل ۹ ارائه شده‌اند. همان‌طور که انتظار می‌رود، PVC خالص تخریب گرمایی خود را در دماهای نسبتاً کم آغاز می‌کند که این پدیده به ماهیت ناپایدار پیوند C-Cl و فرایند هیدروکلرزدایی زود هنگام این

نمونه نانوکامپوزیتی است. عناصر نیتروژن و روی مربوط به کمپلکس باز شیف دی‌اسید با روی است. همچنین عناصر فسفر و منیزیم نشانگر وجود MDH اصلاح‌شده با دی‌اسید دارای DOPO است. شکل ۸ پراکندگی عناصر را در تصویر نقشه پراکندگی عناصر منیزیم و فسفر مربوط به نمونه PCD4 را نشان می‌دهد. با توجه به تصاویر می‌توان نتیجه گرفت، نانوذرات MDH اصلاح‌شده با ترکیب دارای DOPO در بستر پلیمر پراکندگی مناسبی را داشته‌اند.



شکل ۸- نقشه عنصری (a) منیزیم و (b) فسفر نمونه PCD4.

Fig. 8. Elemental mapping images (a) magnesium and (b) phosphorous for PCD4 sample.



شکل ۹- (a) منحنی گرماوزن‌سنجی (TGA) و (b) مشتق منحنی گرماوزن‌سنجی (DTG) مربوط به فیلم‌های نانوکامپوزیتی در نیتروژن.
Fig. 9. (a) Thermogravimetric analysis (TGA) curves and (b) derivative thermogravimetric (DTG) curves of the nanocomposite films in N_2 .

خنثی‌سازی HCl آزاد شده و DMMH با آزادسازی آب در دماهای زیاد و ایجاد یک لایه محافظ معدنی-کربنی، به‌صورت هم‌زمان فرایند تخریب را کنترل می‌کنند.

الگوهای DTG نشان می‌دهند، تمام نمونه‌ها دارای دو مرحله اصلی تخریب هستند. مرحله اول که در محدوده $260-290^\circ\text{C}$ رخ می‌دهد، به هیدروکلرزدایی و تشکیل توالی‌های پلی‌ان نسبت داده می‌شود، در حالی که مرحله دوم تخریب در بازه دمایی حدود $450-470^\circ\text{C}$ مربوط به تجزیه پیکره کربنی و ساختارهای آروماتیک باقی‌مانده است. جابه‌جایی T_{max1} به دماهای بیشتر در نمونه PCD4 (270°C به 285°C) نشان می‌دهد که افزودنی‌های ترکیبی به‌طور مؤثری سرعت تخریب مرحله اول را کاهش داده‌اند. افزایش مقدار باقی‌مانده کربنی (CY) در نمونه‌های دارای DMMH و به‌ویژه در PCD10 (۱۵٪) نشان‌دهنده قابلیت این سامانه در تقویت تشکیل زغال پایدار است. وجود گروه‌های فسفری و نیتروژنی در ساختار DOD و برهم‌کنش آن‌ها با ماتریس PVC، به تسهیل فرایند کربنی‌شدن و

پلیمر نسبت داده می‌شود. دمای متناظر با کاهش ۱۰٪ وزنی (T10) برای PVC خالص 254°C گزارش شد، در حالی که افزودن کمپلکس باز شیف روی (PC2) موجب کاهش جزئی این مقدار شد. این رفتار می‌تواند ناشی از ایجاد بی‌نظمی‌های اولیه در ساختار پلیمر و تسریع جزئی فرایند آزادسازی HCl در مراحل ابتدایی تخریب باشد. در مقابل، نمونه دارای نانوذرات منیزیم هیدروکسید اصلاح‌شده (PD2) موجب افزایش در T10 و به‌ویژه در باقی‌مانده کربنی در مقایسه با PVC خالص نشان داد که بیانگر نقش مؤثر DMMH در جذب HCl، رقیق‌سازی فاز گازی و مهار تخریب زنجیرهای PVC است. در نمونه‌های دارای هر دو افزودنی (PCD)، رفتار تخریب گرمایی بهبود یافته است. به‌ویژه نمونه PCD4 بیشترین مقدار T10 (265°C) و افزایش قابل توجه T50 (314°C) را نشان می‌دهد که حاکی از تأخیر در شروع و پیشرفت فرایند تخریب گرمایی است. این بهبود به اثر هم‌افزایی بین کمپلکس روی و DMMH نسبت داده می‌شود؛ به‌طوری‌که کمپلکس باز شیف روی با مهار مراکز فعال کلردار و

جدول ۳- پارامترهای گرمایی استخراج شده از آزمون TGA تحت نیتروژن.

Table 3. Thermal parameters extracted from TGA analysis under nitrogen.

Samples	T_{10}^a (°C)	T_{50}^b (°C)	T_{max1}^c (°C)	T_{max2}^c (°C)	CY ^d	T_g^e (°C)
PVC	254	292	270	462	10	70
PC2	241	316	279	466	8	- ^f
PD2	259	306	275	465	14	-
PCD2	256	299	272	462	12	-
PCD4	265	314	285	463	13	72
PCD10	259	304	275	462	15	74

^{a, b} Temperature at 10% and 50% mass loss, ^c Main mass loss temperature, ^d CY: Char yield (%), Mass percentage of material left after TGA analysis at a maximum temperature of 700°C, ^e Glass transition temperature was recorded by DSC at a heating rate of 10°C/min in N₂, ^f Not measured.

برخوردار بودند و نمونه PCD4 با T_{50} ، T_{10} و T_{max} به ترتیب برابر با ۱۸۸، ۲۹۹ و ۲۷۹ °C، بهترین عملکرد گرمایی را در میان نمونه‌های بررسی شده نشان داد.

مقایسه مقدار باقی‌مانده وزنی در دو جو نیز اطلاعات ارزشمندی درباره منشأ زغال ارائه می‌دهد. مقدار باقی‌مانده PVC از ۱۰٪ در نیتروژن به ۱٪ در هوا کاهش یافت که نشان می‌دهد، بخش عمده زغال تشکیل شده از ماهیت کربنی برخوردار بوده و در محیط اکسیدکننده مصرف می‌شود. به‌طور مشابه، باقی‌مانده وزنی نمونه‌های PCD4، PCD2 و PCD10 به ترتیب از ۱۲، ۱۳ و ۱۵٪ در نیتروژن به ۲، ۳ و ۵٪ در هوا کاهش یافت. بنابراین، می‌توان به‌صورت تقریبی استنباط کرد که بیشترین بخش زغال در تخریب گرمایی در جو نیتروژن مرتبط با بخش معدنی افزودنی‌ها بوده است. این نتایج نشان می‌دهد، سامانه ZSC/DMMH افزون بر افزایش تشکیل زغال محافظ در محیط غیراکسنده، موجب تشکیل یک لایه معدنی پایدار در محیط اکسنده

جدول ۴- پارامترهای گرمایی استخراج شده از آزمون TGA تحت هوا.

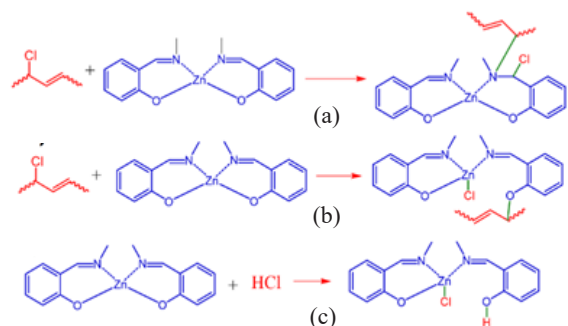
Table 4. Thermal parameters extracted from TGA analysis under air.

Samples	T_{10}^a (°C)	T_{50}^b (°C)	T_{max1}^c (°C)	CY ^d
PVC	163	286	261	1
PCD2	176	290	268	2
PCD4	188	299	279	3
PCD10	179	301	275	5

(^{a, b}) Temperature at 10% and 50% mass loss, (^c) Main mass loss temperature, (^d) CY: Char yield (%), Mass percentage of material left after TGA analysis at a maximum temperature of 700°C.

ایجاد یک لایه محافظ عایق گرمایی منجر می‌شود که نقش مهمی در افزایش پایداری گرمایی و تأخیراندازی شعله ایفا می‌کند. مقایسه نتایج TGA با تصاویر SEM و الگوهای XRD نشان می‌دهد، کیفیت پراکنش نانوذرات در ماتریس PVC ارتباط مستقیمی با پارامترهای پایداری گرمایی دارد. در نمونه PCD4، احتمالاً توزیع یکنواخت DMMH و ZSC موجب حداکثر شدن سطح مؤثر تماس بین افزودنی‌ها و زنجیرهای PVC شده و بیشترین مقادیر T_{10} و T_{50} را در پی داشته است. در مقابل، در نمونه PCD10، تجمع نسبی نانوذرات که از بازتاب‌های XRD مربوط به MDH قابل استنتاج است، کارایی سازوکار جذب HCl را در مرحله اول تخریب کاهش داده، اما به دلیل افزایش مطلق محتوای فسفر و نیتروژن، تشکیل لایه زغالی در دماهای بیشتر تقویت شده و باقی‌مانده کربنی بیشتری حاصل شده است. این نتایج تأیید می‌کنند، بهینه‌سازی هم‌زمان ترکیب درصد افزودنی و کیفیت پراکنش آن‌ها، عامل تعیین‌کننده در دستیابی به بهترین عملکرد پایداری گرمایی است.

همچنین، رفتار تخریب گرمایی نمونه‌های PVC تهیه شده با استفاده از آزمون گرمایزن سنجی (TGA) و مشتق آن (DTG) تحت جو هوا نیز بررسی شد و نتایج استخراج شده در جدول ۴ و شکل ۱۰ ارائه شده‌اند. در تمام نمونه‌ها، دماهای T_{50} ، T_{10} و T_{max} تحت جو هوا کمتر از مقادیر متناظر در نیتروژن بودند که بیانگر کاهش پایداری گرمایی در مجاورت اکسیژن است. در جو هوا، اکسیژن افزون بر تسریع فرایند تخریب زنجیرهای PVC، موجب اکسایش زغال تشکیل شده نیز می‌شود. از این‌رو، مقدار باقی‌مانده وزنی در دمای ۷۰۰ °C به‌طور قابل توجهی کمتر از جو نیتروژن است. با وجود این، تمام نانوکامپوزیت‌ها نسبت به PVC خالص از پایداری گرمایی بیشتری



طرح ۳- سازوکار بهبود مقاومت گرمایی PVC با ZSC.

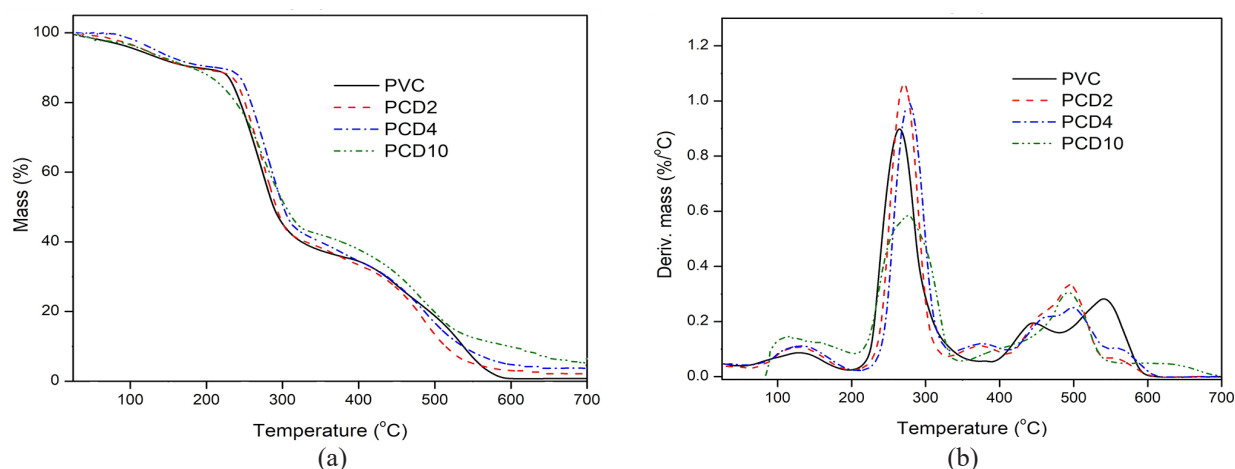
Scheme 3. The proposed thermal stability mechanisms of PVC by ZSC.

بیشترین مقادیر T_{50} و T_{10} به عنوان فرمول بندی بهینه از منظر پایداری گرمایی معرفی می شود. طرح‌واره ۳ سازوکار بهبود مقاومت گرمایی PVC با ZSC را نشان داده است. ساختار کوئوردیناسیونی ZSC مسیرهای متعددی را برای پایدارسازی PVC دارای پیوندهای دوگانه کربن-کربن فراهم می کند. مطابق طرح‌واره‌های ۳ (a) و (b)، گروه‌های کلرید آللی در زنجیرهای تخریب شده PVC با مرکز روی (Zn) و اتم‌های نیتروژن ایمینی موجود در ساختار ZSC برهم کنش برقرار می کنند. این برهم کنش موجب جایگزینی اتم‌های کلر ناپایدار شده و در نتیجه فرایند تخریب خودکاتالیزگر را کاهش می دهد. افزون بر این، همان‌طور که در طرح‌واره ۳ (c) نشان داده شده است، این کمپلکس قادر است، HCl آزاد شده را از کوئوردیناسیون به یون روی و سپس برداشت پروتون به کمک نیتروژن ایمینی خنثی کند و به‌طور مؤثر اثر کاتالیزگر HCl بر تخریب PVC را کاهش دهد [۱۶].

نیز می شود؛ به طوری که هر دو سازوکار به صورت هم افزا در افزایش پایداری گرمایی و بهبود عملکرد تأخیراندازی شعله PVC نقش دارند. افزون بر این، نتایج DSC نشان داد، دمای گذار شیشه‌ای (T_g) نمونه‌های دارای هر دو افزودنی، در مقایسه با PVC خالص، افزایش یافته است (PCD4 و PCD10) که می تواند ناشی از برهم کنش‌های بین مولکولی قوی تر بین افزودنی‌ها و زنجیرهای PVC و کاهش تحرک زنجیرها باشد. این پدیده بیانگر بهبود هم زمان پایداری گرمایی و استحکام ساختاری سامانه نانوکامپوزیتی است.

افزون بر این، مقاومت نمونه‌های PVC خالص، PCD4 و PCD10 در برابر تخریب گرمایی از هیدروکلرزدایی با استفاده از آزمون قرمز کنگو ارزیابی شد. طی گرمادهی، آزاد شدن گاز HCl به عنوان یک کاتالیزگر خودتسریع کننده عمل کرده و بدین ترتیب فرایند تخریب PVC را تسریع می کند [۳۶]. زمان پایداری گرمایی PVC خالص در دمای 180°C برابر 6 ± 161 ثانیه اندازه گیری شد. در مقابل، نمونه‌های اصلاح شده پایداری به مراتب بیشتری نشان دادند، به طوری که PCD4 و PCD10 به ترتیب زمان‌های پایداری 7 ± 305 و 5 ± 299 ثانیه را از خود نشان دادند. نتایج آزمون قرمز کنگو به روشنی نشان داد، افزودن افزودنی‌های سنتز شده موجب افزایش پایداری گرمایی PVC می شود، که این موضوع با تأخیر در آزادسازی HCl و افزایش زمان پایداری نسبت به PVC خالص قابل مشاهده است.

شایان ذکر است، افزایش باقی مانده کربنی در نمونه PCD10 را نمی توان صرفاً به تشکیل لایه زغالی کربنی محافظ نسبت داد، زیرا بخشی از این افزایش ناشی از تجمع بقایای معدنی پایدار نظیر MgO و روی اکسید در دماهای بیشتر است. از این رو، نمونه PCD4 با



شکل ۱۰- (a) منحنی گرمایی (TGA) و (b) مشتق منحنی گرمایی (DTG) مربوط به فیلم‌های نانوکامپوزیتی در هوا.

Fig. 10. (a) Thermogravimetric analysis (TGA) curves and (b) derivative thermogravimetric (DTG) curves of the nanocomposite films in air.

کاهش خواص مکانیکی شود [۲۸،۴۰]. در مقابل، سامانه هیبریدی حاضر در مقادیر نسبتاً کم افزودنی، افزون بر بهبود پایداری گرمایی، عملکرد تأخیراندازی شعله بهتری نشان داده است. همچنین، در مقایسه با پژوهشی که در آن از تأخیرانداز شعله MH@DOPO@MF با ساختار هسته-دوپوسته در PVC نرم استفاده شده بود [۴۱]، در غلظت ۱۰٪ وزنی به مقدار LOI حدود ۳۰٪/۸ دست یافته بود، کامپوزیت‌های PVC تهیه‌شده در این پژوهش عملکردی تقریباً مشابه از نظر تأخیراندازی شعله از خود نشان دادند.

خواص مکانیکی

خواص مکانیکی نمونه‌های مختلف PVC و نانوکامپوزیت‌های تهیه‌شده با آزمون کشش ارزیابی شد و پارامترهای استحکام کششی، مدول یانگ و ازدیاد طول در نقطه شکست در جدول ۶ آمده است. این پارامترها امکان بررسی هم‌زمان استحکام، سختی و انعطاف‌پذیری سامانه‌های نانوکامپوزیتی را فراهم می‌کنند. شکل ۱۱ منحنی‌های تنش-کرنش نمونه‌های PVC و نانوکامپوزیت‌های تهیه‌شده را نشان می‌دهد.

نمونه PVC خالص استحکام کششی ۴۵/۴۴ MPa، مدول یانگ ۲/۰۲ MPa و ازدیاد طول در نقطه شکست ۳/۳۰٪ را نشان داد که به‌عنوان مقادیر مرجع برای مقایسه اثر افزودنی‌ها در نظر گرفته می‌شود. افزودن کمپلکس باز شیف روی به‌تنهایی (نمونه PC2) به کاهش قابل توجه استحکام کششی و ازدیاد طول در نقطه شکست منجر شد. کاهش استحکام کششی به ۳۸/۲۱ MPa نشان می‌دهد که وجود این افزودنی به‌صورت منفرد می‌تواند موجب ایجاد نواحی تمرکز تنش و کاهش قابلیت تغییر شکل ماتریس PVC شود، که احتمالاً به پراکنش محدود و برهم‌کنش ناکافی با زنجیرهای پلیمری نسبت داده می‌شود. در مقابل، نمونه دارای نانوذرات منیزیم هیدروکسید اصلاح‌شده

این سازوکارها در مجموع باعث افزایش پایداری گرمایی می‌شوند، به‌طوری‌که هم‌زمان HCl را حذف می‌کنند، جایگاه‌های کلر ناپایدار را جایگزین می‌سازند و از گسترش توالی‌های پلی‌ان مزدوج جلوگیری می‌کنند. نقش دوگانه روی، به‌عنوان مرکز الکترون‌دوست برای جایگزینی کلر و نیز به‌عنوان مرکز اسید لوئیس برای اتصال HCl، همراه با قابلیت الکترونی‌دهندگی لیگاندهای باز شیف، اساس عملکرد برتر ZPC به‌عنوان پایدارکننده گرمایی بلندمدت را تشکیل می‌دهد.

در ادامه به‌منظور بررسی رفتار اشتعال‌پذیری نمونه‌های تهیه‌شده، از شاخص اکسیژن حدی (LOI) استفاده شد. LOI به‌عنوان یکی از معیارهای کلیدی برای ارزیابی اشتعال‌پذیری پلیمرها، حداقل درصد اکسیژن لازم برای تداوم فرایند سوختن را مشخص می‌کند. مقادیر بیشتر LOI بیانگر کاهش تمایل ماده به سوختن و بهبود رفتار تأخیراندازی شعله هستند. نتایج آزمون LOI برای نمونه‌های مختلف PVC و نانوکامپوزیت‌های تهیه‌شده در جدول ۵ آمده است. نمونه PVC اولیه مقدار LOI برابر ۲۶/۵٪ را نشان می‌دهد که بیانگر اشتعال‌پذیری نسبتاً کم این پلیمر به‌همراه نرم‌کننده است.

مقایسه نتایج نمونه‌های PCD4 و PCD10 امکان بررسی اثر مقدار و ترکیب افزودنی‌ها بر رفتار تأخیراندازی شعله PVC را فراهم می‌کند. در نمونه PCD4، مقدار LOI به ۲۷/۲٪ افزایش یافته است که نشان‌دهنده بهبود نسبی مقاومت در برابر سوختن نسبت به PVC خالص است. این افزایش را می‌توان به شروع اثر هم‌افزایی میان کمپلکس باز شیف روی و نانوذرات منیزیم هیدروکسید اصلاح‌شده نسبت داد که به کاهش سرعت پیشروی شعله و افزایش پایداری فاز جامد حین سوختن منجر می‌شود. بیشترین مقدار LOI مربوط به نمونه PCD10 با مقدار ۲۹/۴٪ است که افزایش قابل توجهی نسبت به PVC خالص و نمونه PCD4 نشان می‌دهد. این افزایش بیانگر کاهش اشتعال‌پذیری و نیاز به غلظت بیشتری از اکسیژن برای تداوم سوختن است. در این نمونه، وجود مقدار بیشتر نانوذرات اصلاح‌شده و کمپلکس روی به تقویت سازوکارهای تأخیراندازی شعله، از جمله تسهیل تشکیل لایه زغالی پایدار، رقیق‌سازی فاز گازی و کاهش انتقال گرما به ناحیه سوختن منجر شده است.

در مقایسه با پایدارکننده‌های گرمایی متداول بر پایه Ca/Zn که به‌طور عمده پایداری گرمایی را فراهم می‌کنند و دارای کارایی محدود در تأخیراندازی شعله هستند [۳۷-۳۹]، سامانه ZSC/DMMH با ترکیب هم‌زمان پایداری گرمایی و تأخیراندازی شعله، رویکردی چندمنظوره ارائه می‌دهد. بازدارنده‌های شعله سنتی مانند هیدروکسیدهای فلزی معمولاً برای دستیابی به عملکرد مؤثر در کاهش اشتعال‌پذیری به مقادیر مصرف زیادی نیاز دارند که این موضوع می‌تواند موجب

جدول ۵- نتایج آزمون شاخص اکسیژن حدی (LOI).

Table 5. Limiting oxygen index (LOI) results.

samples	LOI (%)
PVC	26.5 ± 0.1
PC2	- ^a
PD2	-
PCD2	-
PCD4	27.2 ± 0.3
PCD10	29.4 ± 0.2

^a Not measured

جدول ۶- پارامترهای مکانیکی حاصل از آزمون کشش.

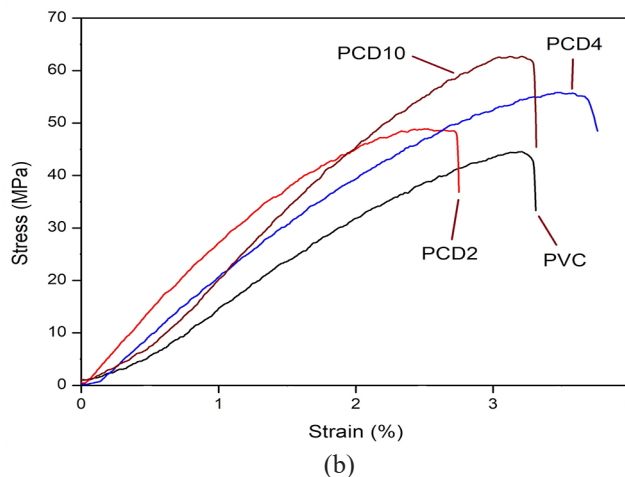
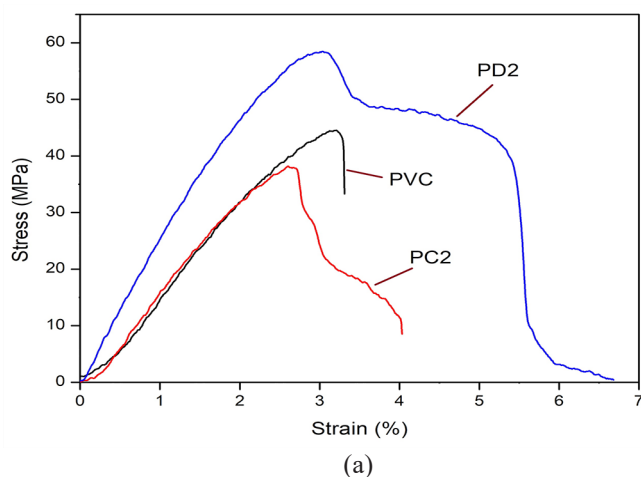
Table 6. Mechanical parameters obtained from the tensile test.

Samples	Tensile strength (MPa)	Young's modulus (GPa)	Elongation at break (%)	Toughness (MJ/m ³)
PVC	44.45 ± 1.84	2.02 ± 0.19	3.30 ± 0.74	0.81 ± 0.03
PC2	38.21 ± 2.34	1.99 ± 0.21	4.02 ± 0.58	0.82 ± 0.04
PD2	58.47 ± 2.39	2.49 ± 0.28	6.67 ± 0.63	2.27 ± 0.05
PCD2	48.98 ± 1.90	2.72 ± 0.25	2.73 ± 0.46	0.86 ± 0.02
PCD4	55.82 ± 3.37	2.14 ± 0.32	3.76 ± 0.79	1.28 ± 0.05
PCD10	62.73 ± 2.08	2.97 ± 0.23	3.29 ± 0.41	1.16 ± 0.03

بارگذاری است. طرح‌واره ۴ ساختار PVC نانوکامپوزیت به‌همراه برهم‌کنش‌های مؤثر آن را نشان می‌دهد. با افزایش مقدار افزودنی‌ها در نمونه PCD4، استحکام کششی در مقایسه با PVC خالص، به ۵۵/۸۲ MPa و مدول یانگ به ۲/۱۴ MPa افزایش یافت و نیز بیشترین مقدار ازدیاد طول در نقطه شکست (۳/۷۶) ثبت شد. این ترکیب به‌عنوان فرمول‌بندی بهینه از نظر توازن میان استحکام، سختی و انعطاف‌پذیری قابل معرفی است و نشان می‌دهد، اثر هم‌افزایی بین کمپلکس روی و نانوذرات اصلاح‌شده در این غلظت به بیشترین مقدار خود رسیده است. در نمونه PCD10، با وجود افزایش قابل توجه استحکام کششی (۶۲/۷۳ MPa) و مدول یانگ (۲/۹۷ GPa)، ازدیاد طول در نقطه شکست به ۳/۲۹٪ کاهش یافته است. این رفتار می‌تواند به تجمع نسبی نانوذرات در غلظت‌های بیشتر نسبت داده شود که به محدود شدن تحرک قطعه‌ای زنجیرهای PVC و افزایش

(PD2) افزایش هم‌زمان در استحکام کششی و مدول یانگ را نشان داد، به‌طوری‌که استحکام کششی به ۵۸/۴۷ MPa و مدول یانگ به ۲/۴۹ MPa افزایش یافت. این افزایش بیانگر نقش تقویت‌کنندگی مؤثر DMMH و انتقال مناسب تنش از ماتریس به فاز تقویت‌کننده است. با وجود این، کاهش ازدیاد طول در نقطه شکست نسبت به PVC خالص (۶/۶۷٪) نشان می‌دهد، افزایش سختی با کاهش نسبی انعطاف‌پذیری همراه بوده است.

در نمونه‌های دارای هر دو افزودنی، رفتار مکانیکی متعادل‌تر و بهینه‌تری مشاهده می‌شود. نمونه PCD2 افزایش استحکام کششی تا ۴۸/۹۸ MPa و مدول یانگ تا ۲/۷۲ MPa را نشان داد، در حالی که ازدیاد طول در نقطه شکست در حد قابل قبولی (۲/۷۳٪) حفظ شد. این رفتار نشان‌دهنده ایجاد برهم‌کنش‌های بین‌سطحی مؤثر میان افزودنی‌های ترکیبی و ماتریس PVC و توزیع یکنواخت‌تر تنش حین



شکل ۱۱- منحنی‌های تنش-کرنش نمونه‌های PVC.

Fig. 11. Stress-strain curves of the PVC samples.

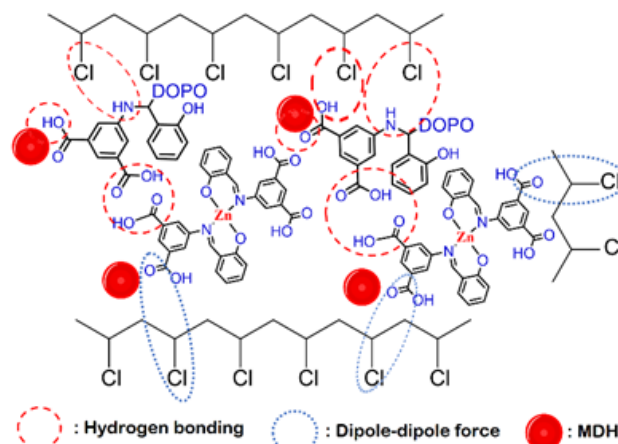
توجهی در چقرمگی نشان دادند که می‌تواند ناشی از بهبود برهم‌کنش بین فاز پلیمری، مواد افزودنی، نانوذرات و توزیع مناسب‌تر آن‌ها در زمینه پلیمر باشد. در نمونه PCD10 با افزایش درصد ماده معدنی، ازدیاد طول در نقطه شکست به‌همراه چقرمگی کاهش یافته است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، سامانه نانوکامپوزیتی چندجزئی بر پایه پلی(وینیل کلرید) با هدف رفع هم‌زمان محدودیت‌های ذاتی این پلیمر در حوزه پایداری گرمایی، اشتعال‌پذیری و عملکرد مکانیکی طراحی و ارزیابی شد. بدین منظور، کمپلکس باز شیف روی به‌عنوان پایدارکننده گرمایی و نانوذرات منیزیم هیدروکسید اصلاح‌شده با دی‌کربوکسیلیک اسید دارای DOPO به‌عنوان تأخیرانداز شعله، به‌صورت جداگانه و ترکیبی به ماتریس PVC افزوده شدند. نتایج آزمون‌های ساختاری و شکل‌شناسی نشان داد، اصلاح سطح نانوذرات و وجود گروه‌های عاملی آلی موجب بهبود سازگاری بین‌سطحی با PVC و توزیع مناسب افزودنی‌ها در ماتریس پلیمری شده است. این موضوع نقش کلیدی در شکل‌گیری رفتار هم‌افزایی افزودنی‌ها و دستیابی به خواص عملکردی بهینه ایفا می‌کند.

ارزیابی خواص گرمایی و احتراقی نانوکامپوزیت‌ها نشان داد، استفاده هم‌زمان از کمپلکس روی و نانوذرات اصلاح‌شده به بهبود معنی‌دار پایداری گرمایی PVC منجر می‌شود. افزایش دمای شروع تخریب و دمای حداکثر تخریب، همراه با افزایش باقی‌مانده کربنی، بیانگر مهار مؤثر فرایند هیدروکلرزدایی و تسهیل تشکیل لایه زغالی پایدار حین تخریب گرمایی است. نتایج آزمون شاخص اکسیژن حدی نیز این روند را تأیید کرد؛ به‌طوری‌که مقدار LOI با افزایش مقدار افزودنی‌های ترکیبی به‌طور قابل توجهی افزایش یافت و بیشترین مقدار در نمونه دارای بیشترین درصد افزودنی مشاهده شد. این بهبود به اثر هم‌افزایی میان یون‌های روی، گروه‌های فسفری-نیتروژنی و نانوذرات منیزیم هیدروکسید نسبت داده شد که به‌صورت هم‌زمان در فاز جامد و فاز گازی عمل کرده و انتقال گرما و اکسیژن به ناحیه سوختن را محدود می‌کنند.

نتایج آزمون کشش نشان داد، افزودن هدفمند و کنترل‌شده افزودنی‌ها امکان تنظیم خواص مکانیکی PVC را نیز فراهم می‌کند. در حالی که استفاده منفرد از هر یک از افزودنی‌ها می‌تواند به کاهش برخی خواص مکانیکی منجر شود، ترکیب بهینه آن‌ها به افزایش استحکام کششی و مدول ینگ همراه با حفظ انعطاف‌پذیری مناسب منجر



طرح‌واره ۴- ساختار PVC نانوکامپوزیت.

Scheme 4. The schematic structure of PVC nanocomposite.

رفتار ترد سامانه منجر می‌شود.

مقایسه تصاویر SEM و الگوهای XRD با نتایج آزمون کشش نشان می‌دهد، کیفیت پراکنش نانوذرات در ماتریس PVC اثر مستقیمی بر خواص مکانیکی دارد. در نمونه PCD4، توزیع یکنواخت نانوذرات که از غیاب بازتاب‌های مشخصه MDH در الگوی XRD و یکنواختی سطح مقطع در تصاویر SEM قابل استنتاج است، موجب انتقال مؤثر تنش از ماتریس به فاز تقویت‌کننده شده و بهترین توازن بین استحکام کششی، مدول ینگ و ازدیاد طول در نقطه شکست را به‌همراه داشته است. در مقابل، ظهور بازتاب‌های مشخصه MDH در الگوی XRD نمونه PCD10 که نشانگر تجمع نسبی نانوذرات در این غلظت است، با وجود افزایش استحکام کششی و مدول ینگ، با کاهش ازدیاد طول در نقطه شکست همراه بوده که بیانگر ایجاد نقاط تمرکز تنش و افزایش رفتار ترد سامانه در غلظت‌های بیشتر افزودنی است.

چقرمگی نمونه‌ها از روی منحنی‌های تنش-کرنش حاصل از آزمون کشش محاسبه شد. بدین منظور، مساحت زیر منحنی تنش-کرنش تا نقطه شکست که بیانگر مقدار انرژی جذب‌شده به‌وسیله واحد حجم ماده پیش از شکست است، با انتگرال‌گیری عددی دوزنقه‌ای (trapezoidal integration) محاسبه شد که نتایج آن در جدول ۶ آمده است. نتایج چقرمگی نشان داد، نمونه PD2 با مقدار $2/27 \text{ MJ/m}^3$ بیشترین چقرمگی را در بین نمونه‌های بررسی‌شده دارد که نشان‌دهنده قابلیت زیاد این نمونه در جذب انرژی تا پیش از شکست است. در مقابل، نمونه PCD2 در نمونه‌های مخلوط با مقدار $0/86 \text{ MJ/m}^3$ کمترین چقرمگی را نشان داد که بیانگر کاهش ظرفیت جذب انرژی و افزایش رفتار ترد در این نمونه است. با افزایش درصد افزودنی‌ها، در نمونه PCD4 با مقدار $1/28 \text{ MJ/m}^3$ نسبت به PCD2 افزایش قابل

شد. این رفتار نشان‌دهنده انتقال مؤثر تنش، کاهش تمرکز تنش‌های موضعی و محدود شدن تحرک نامطلوب زنجیرهای پلیمری در اثر برهم‌کنش‌های بین‌سطحی است. به‌طور کلی، نتایج این پژوهش نشان می‌دهد، سامانه پیشنهادی مبتنی بر کمپلکس باز شیف روی و نانوذرات

منیزیم هیدروکسید اصلاح‌شده، راهبردی کارآمد، تنظیم‌پذیر و چندمنظوره برای ارتقای عملکرد گرمایی، مکانیکی و ایمنی PVC فراهم می‌کند و می‌تواند چشم‌انداز مناسبی برای توسعه نسل جدید مواد PVC با کارایی زیاد در کاربردهای مهندسی و صنعتی ارائه دهد.

مراجع

1. Li W., Bai Z., Zhang T. Jia Y., Hou Y., Chen J., Guo Z., Kong L., Bai J., and Li W., Comparative Study on Pyrolysis Behaviors and Chlorine Release of Pure PVC Polymer and Commercial PVC Plastics, *Fuel*, **340**, 127555, 2023.
2. Hajibeygi M., Maleki M., Shabanian 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.
3. Thabet A.A., Al Mufadi F., and EbnaIwaled A., Synthesis and Measurement of Optical Light Characterization for Modern Cost-Fewer Polyvinyl Chloride Nanocomposites Thin Films, *Trans. Electr. Electron. Mater.*, **25**, 98-109, 2024.
4. Hazer B., Karahaliloglu Z., and Ashby R.D., Poly(vinyl chloride) Derived Food Packaging Applications with Antioxidative and Anticancer Properties, *ACS Food Sci. Technol.*, **3**, 761-771, 2023,
5. Guo Y., Zhang Q., Hu Q., Tian W., Leroux F., Tang P., Li D., and Feng Y., Size-dependent Effect of Mg-Al-Layered Double Hydroxides Derived from $Mg(OH)_2$ on Thermal Stability of Poly(vinyl chloride), *Mater. Today Commun.*, **29**, 102851, 2021.
6. Folarin O., Sadiku E., Thermal Stabilizers for Poly(vinyl chloride): A Review, *Int. J. Phys. Sci.*, **6**, 4323-4330, 2011
7. Yetgin S. and Egbuchunam T., Thermal Behavior of the Divalent Metal Soaps of Flax, Hemp, and Safflower Seed Oils, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **61**, 17707-17714, 2022.
8. Kalouskova R., Novotna M., and Vymazal Z., Investigation of Thermal Stabilization of Poly(vinyl chloride) by Lead Stearate and its Combination with Synthetic Hydrotalcite, *Polym. Degrad. Stab.*, **85**, 903-909, 2004
9. Wang M., Wu T., Bu Q., Song X., Li M., and Yuan S., Rare Earth Ce Based Metal Organic Framework as Efficient Synergistic Thermal Stabilizer for PVC: Preparation and Thermal Stabilization Behavior, *Thermochim. Acta*, **718**, 179365, 2022.
10. Putrawan I.D.G.A. and Azharuddin A., Valorization of Palm Oil Refining by-Product for Organotin Mercaptide as a Polyvinyl Chloride Thermal Stabilizer: Synthesis, efficacy and Comparison to Mixed Metal Stearate, *J. Bioresour. Bioprod.*, **9**, 565-576, 2024
11. Ma T., Liu W., Bi M., Chen Z., Luan X., Zhang M., and Cui Z., Revealing the Long Way Towards Lead-Free Plastic in China Through Dynamic Material Flow Analysis of Lead Salt Heat Stabilizers in PVC Products, *Resour. Conserv. Recycl.*, **203**, 107409, 2024.
12. Wang M., Li S., Ding H., Xia J., and Li M., Construction of Efficient Tung-Oil-Based Thermal Stabilizers Bearing Imide And Epoxy Groups for PVC, *New. J. Chem.*, **44**, 4538-4546, 2020.
13. Shnaw H.A., Synthesis and Evaluation of Calcium and Zinc Humates for Stabilization of Poly(vinyl chloride) and Study Their Self-Synergistic Effect, *J. Polym. Res.*, **30**, 201-213, 2023.
14. Hammoda R.G., Shaalan N., Al-Mashhadani M.H., Ahmed A., Yusop R.M., Bufaroosha M., and Yousif E ., Design ,and Synthesis of a Plasticizer-Schiff's Bases Complexes as Additive for Polystyrene, *J. Polym. Res.*, **30**, 265-280, 2023.
15. Negm N.A., Zaki M.F., and Salem M.A., Synthesis and Evaluation of 4-Diethyl Amino Benzaldehyde Schiff Base Cationic Amphiphiles as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Different Acidic Media, *J. Surfactants Deterg.*, **12**, 321-329, 2009.
16. Cui Z., Jiang P., Leng Y., Feng S., Lu M., Chen S., and Sheng X., Synthesis of Zinc Schiff Base Complex and Its Application as Highly Efficient Thermal Stabilizer for Flexible Poly(vinyl chloride), *Polym. Degrad. Stab.*, **211**, 11031, 2023
17. Mohamed E.A., Altalhi A.A., Ahmed H.M., and Negm N.A., Synergistic Effects and Comprehensive Analysis of Photodegradability Inhibition of PVC Plastics Film by Novel Schiff Base Metal Complex Additives: Performance and Dechlorination Mechanism, *J. Organomet. Chem.*, **1032**, 123626, 2025.
18. Zhang C., Yu E., Liu S., Wang H., and Wei Z., Enhancing Fire Performance and Thermal Stability of Flexible PVC with Lanthanum

- Phytate Montmorillonite, *Appl. Clay Sci.*, **258**, 107454, 2024.
19. Li Y., Yu E., Yang X., and Wei Z., Multiarm Hyperbranched Polyester-*b*-Poly(ϵ -caprolactone): Plasticization Effect and Migration Resistance for PVC, *J. Vinyl Addit. Technol.*, **26**, 35-42, 2020.
 20. Hajibeygi M., Soltani F., Shabani M., Maleki M., Khonakdar H.A., and Kruppke B., Plasticized Polyvinyl Chloride/Melamine-Cyanurate Modified $Mg(OH)_2$ @Bentonite Nanocomposites; Mechanical, Thermal, and Flame Retardant Properties, *J. Vinyl Addit. Technol.*, **30**, 114-129, 2024.
 21. Ma Y., Liao S., Li Q., Guan Q., Jia P., and Zhou Y., Physical and Chemical Modifications of Poly(vinyl chloride) Materials to Prevent Plasticizer Migration-Still on the Run, *React. Funct. Polym.*, **147**, 104458, 2020.
 22. Gao L., Jin D., Lu Y., and Xu S., Effects of TiO_2 @ZnAlSn/PETMP on the Properties of Plasticized Polyvinyl Chloride Composites, *J. Vinyl Addit. Technol.*, **28**, 762-774, 2022.
 23. Tabatabaei A. and Farbodi M., Characterization of Chemically Synthesized Polyaniline-Polyvinylchloride-Montmorillonite Nanocomposite, *Iran. J. Polym. Sci. Technol (Persian)*, **28**, 121-130, 2015.
 24. Hajibeygi M. and Faramarzinia S., Polyamide Nanocomposites Containing Hydrazide-Hydrazone Group Reinforced with Functionalized Polyethyleneimine Modified $Mg(OH)_2$ Nanoparticles: Study on Thermal Properties, Combustion Resistance, and Lead ion Adsorption, *Polym. Compos.*, **42**, 5904-5917, 2021.
 25. Bunderšek A., Japelj B., Mušič B., Rajnar N., Gyergyek S., Kostanjšek R., and Krajnc P., Influence of $Al(OH)_3$ Nanoparticles on the Mechanical and Fire Resistance Properties of Poly(methyl methacrylate) Nanocomposites, *Polym. Compos.*, **37**, 1659-1666, 2016.
 26. Hajibeygi M., Javadi-gharyesafa A., Shabani M., Khonakdar H.A., Kruppke B., and Meier-Haack J., Improving the Properties of Rigid Polyvinyl Chloride with Surface-Treated $Mg(OH)_2$ Nanoparticles and Ester-Functionalized Organic Additive, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **148**, 4059-4073, 2023.
 27. Lu Y., Wu C., and Xu S., Mechanical, Thermal and Flame Retardant Properties of Magnesium Hydroxide Filled Poly(vinyl chloride) Composites: The Effect of Filler Shape, *Compos. A: Appl. Sci. Manuf.*, **113**, 1-11, 2018.
 28. Liu X., Wu W., Qu H., Sun J., and Xu J., Flame-retarding and Mechanical Properties of Flexible Polyvinyl Chloride with Surface-Treated Lamellar Magnesium Hydroxide, *J. Macromol. Sci. Part B*, **55**, 115-127, 2016.
 29. Asaad J.N., El-Nashar D.E., and Mansour S.H., Effect of Modified Clay and $Mg(OH)_2$ on the Properties of Ethylene Propylene Diene Monomer/Silicon Rubber Nanocomposites. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, *J. Nanoeng. Nanosyst.*, **229**, 121-130, 2015.
 30. Almasi H., Ghanbarzadeh B., and Dehghannia J., Properties of Poly(lactic acid) Nanocomposite Film Containing Modified Cellulose Nanofibers, *Iran. J. Polym. Sci. Technol (Persian)*, **26**, 485-497, 2014.
 31. Chi Z., Guo Z., Xu Z., Zhang M., Li M., Shang L., and Ao Y., A DOPO-Based Phosphorus-Nitrogen Flame Retardant Bio-Based Epoxy Resin from Diphenolic Acid: Synthesis, Flame-Retardant Behavior and Mechanism, *Polym. Degrad. Stab.*, **176**, 109151, 2020.
 32. Leu, T.S. and Wang C.S. Synergistic effect of a phosphorus-nitrogen flame retardant on engineering plastics, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 410-417, 2004.
 33. Jiao D., Zhao H., Sima H., Cheng C., Liu B., and Zhang C., Engineering Flame Retardant Epoxy Resins with Strengthened Mechanical Property by Using Reactive Catechol Functionalized DOPO Compounds, *Chem. Eng. J.*, **485**, 149910, 2024.
 34. Salmeia K.A. and Gaan S., An Overview of Some Recent Advances in DOPO-Derivatives: Chemistry and Flame Retardant Applications, *Polym. Degrad. Stab.*, **113**, 119-134, 2015.
 35. Zhang X.P., Zhao J., Wang X.H., Chen Y., Li H.C., and Yang L., Highly Efficient Flame-Retardant Plasticizers for Flexible Poly(vinyl chloride) via the Synergism of Integrated Isocyanurate, DOPO and Poly(ϵ -caprolactone), *Chem. Eng. J.*, **510**, 161658, 2025.
 36. Shieh Y.T., Hsieh K.C., and Cheng C.C., Carbon Nanotubes Stabilize Poly(vinyl chloride) Against Thermal Degradation, *Polym. Degrad. Stab.*, **144**, 221-230, 2017.
 37. Fang Y., Xue A., Wang F., Zhang Z., Song Y., Wang W., and Wang Q., The Influence of Zinc Compounds on Thermal Stability and Flame Retardancy of Wood Flour Polyvinyl Chloride Composites, *Constr. Build. Mater.*, **320**, 126203, 2022.
 38. Wu B., Wang Y., Chen S., Wang M., Ma M., Shi Y., and Wang X., Stability, Mechanism and Unique "Zinc Burning" Inhibition Synergistic Effect of Zinc Dehydroacetate as Thermal Stabilizer for Poly(vinyl chloride), *Polym. Degrad. Stab.*, **152**, 228-234, 2018.
 39. Morsy A., Anwar A., Anwar H., Abdel-Hamid H., and Soliman A., Utilizing a Blend of Expandable Graphite and Calcium/

- Zinc Stearate as a Heat Stabilizer Environmentally Friendly for Polyvinyl Chloride, *SPE Polym.*, **5**, 45-57, 2024.
40. Li X., Zhang J., Yang X., Jin Y., Lv Z., Lan S., Zhu D., and Dang L., Self-emulsification Synthesis of Epoxy Phosphate Ester and Its Flame-Retardant Mechanism in Flexible Poly(vinyl chloride)/Magnesium Hydroxide Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **141**, e55354, 2024.
41. Xu J., Yang H., Luo Z., Wu D., and Cao G., Synergistic Effects of Core@Double-Shell Structured Magnesium Hydroxide Microcapsules on Flame Retardancy and Smoke Suppression in Flexible Poly(vinyl chloride), *RSC Adv.*, **12**, 2914-2927, 2022.