

## بررسی پایداری و تخریب حرارتی کامپوزیت‌های حاوی پلی‌وینیل کلراید/پلی‌متیل متاکریلات/نانو خاک رس آلی‌دوست

مصطفی پورنصراله<sup>۱</sup>، صاحبعلی منافی<sup>۱</sup> و محمود ترابی‌انگجی<sup>۲\*</sup>

۱- دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، دانشکده فنی و مهندسی، شاهرود، ایران

۲- گروه مهندسی شیمی، دانشگاه تهران، دانشکده مهندسی شیمی، تهران، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۲/۰۱/۱۸، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۲/۰۳/۲۹، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۲/۰۴/۲۱

### چکیده

هدف از این تحقیق، مطالعه اثر نانو خاک رس اصلاح شده و گرانول پلی‌متیل متاکریلات (PMMA) بر روی پایداری و تخریب حرارتی پلی‌وینیل کلراید (PVC) می‌باشد. نمونه‌های تهیه شده توسط تحلیل حرارت‌سنجی وزنی و افتراقی (TG-DT)، تفرق اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی با گسیل میدانی (FE-SEM) ارزیابی شدند. با توجه به تغییر رنگ مشهود PVC به علت تشکیل یافتن پیوندهای دوگانه متناوب که از آزاد شدن هیدروکلرید اسید (HCl) از زنجیره اصلی PVC ناشی می‌شود، از این‌رو روشی برای یافتن محدوده زمانی رخ دادن پدیده تخریب حرارتی ارائه می‌شود. به کمک این روش، محدوده زمانی تغییر رنگ محسوس نمونه نسبت به رنگ آن در زمان مرجع تعیین شده و با توجه به شدت تغییر رنگ ایجاد شده در نمونه، درباره تخریب حرارتی آن بحث می‌شود. به علت بی‌رنگ بودن گرانول PMMA تفاوت رنگ نمونه حاوی PMMA و نانو خاک رس نسبت به نمونه حاوی فقط نانو خاک رس زیاد نمی‌باشد. طبق نتایج حاصل از تحلیل TG-DT، دمای هیدروکلریدزدایی و تجزیه حرارتی نمونه‌های حاوی گرانول PMMA نسبت به نمونه حاوی فقط مواد متشکل PVC پایین آمده است.

**واژه‌های کلیدی:** پلی‌وینیل کلراید، خاک رس اصلاح شده، هیدروکلریدزدایی، خواص حرارتی.

### ۱- مقدمه

کارایی افزودن پرکننده‌ها برای تهیه کامپوزیت PVC در جهت ارتقا خواص آن اثبات شده است [۳]. طیف وسیعی از پرکننده‌ها در مقایسه نانو برای بهبود خواص زمینه PVC همچون مونت موری‌لونیت [۴]، گرافن [۵]، سیلیکا [۶]، اکسید روی [۷]، کلسیم کربنات [۸]، تیتانیوم اکسید [۹]، نانوصفحات گرافیت [۱۰] و نانولوله‌های کربنی [۱۱] مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. مخلوط دوتایی پلیمرها هنگامی سازگار به حساب می‌آید که سیستم جامد همگن بدون فاز جدا تشکیل شود. به این معنی که در حالت

پلی‌وینیل کلراید (PVC) دومین ترموپلاستیک (گرماترم) رایج بعد از پلی‌الفین‌ها می‌باشد و سالیان زیادی است که بطور گسترده در صنعت استفاده می‌شود [۱]. ناپایداری PVC در مقایسه با دیگر پلاستیک‌ها، مشخصه‌ای است که روند تهیه آن را محدود نموده و هنگامی که در معرض حرارت، اکسیژن، نور و انرژی مکانیکی قرار بگیرد، تخریب می‌گردد [۲].

نانوکامپوزیت‌های PVC/نانو خاک رس کلویزیت B۳۰ را افزایش دهد. هدف این تحقیق تهیه کامپوزیت سه جزئی متشکل از PVC، PMMA و نانو خاک رس به روش ذوب مستقیم است که کمترین تخریب حرارتی در حین فرآوری آن رخ دهد. بعلاوه، به بررسی عملکرد گرانول PMMA بر پایداری حرارتی PVC نیز پرداخته شده است.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۲-۱- مواد اولیه

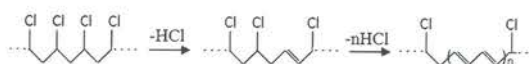
در فرمولاسیون PVC از پودر PVC با K-Value ۶۵ گرید S6558 از شرکت پتروشیمی بندر امام و افزودنی‌هایی همانند پایدار کننده حرارتی بر پایه قلع و نرم کننده دی‌اکتیل فتالات (DOP) به ترتیب ۱/۸ و ۵ درصد وزنی و همچنین ۱/۳ درصد وزنی مواد کمک فرآیند بر پایه اکریلات استفاده شد. گرانول PMMA استفاده شده در این پژوهش از شرکت تایوانی Chi Mei با نام تجاری Acryrex®CM-205 و با شاخص جریان مذاب (MFI) ۱۰ g/۱۰ min خریداری شده است. نانو خاک رس کلویزیت B۳۰ از شرکت آمریکایی Southern Clay خریداری شده که در عملیات اصلاح آن از اصلاح کننده آمونیوم چهار ظرفیتی استفاده شده است. میزان جزء آلی موجود در بین لایه‌های کلویزیت B۳۰ و همچنین دمای تخریب اولیه آن به ترتیب ۱۵/۸ درصد و ۲۱۹ °C است [۲۸]. نانو خاک رس کلویزیت B۳۰ در این پژوهش به میزان ۵ درصد وزنی استفاده شده است.

### ۲-۲- دستگاه‌ها و آزمون‌های مورد استفاده

نمونه‌ها در دو دستگاه آسیاب دو غلتکی (T.R.M) آزمایشگاهی مدل PM 3000 و مخلوط‌کن داخلی دو بازویی مدل ۳۵۰E که ساخت شرکت آلمانی Brabender می‌باشد، تهیه شدند.

برای تعیین میزان بازشدگی لایه‌های نانو خاک رس ناشی از قرارگیری زنجیرهای PVC در بین آنها، از آزمون تفرق اشعه ایکس (XRD) و استفاده از معادله براگ ( $n\lambda = 2d\sin\theta$ ) کمک گرفته شد.  $\lambda$  طول موج پرتو تابیده شده،  $\theta$  زاویه پراش و  $d$  فاصله بین صفحات خاک رس می‌باشد. برای این امر از دستگاه پراش پرتو ایکس ژاپنی

مذاب حلالیت دو جانبه‌ای بین آنها برقرار باشد. این حالت هنگامی پیش می‌آید که سیستم یک دمای انتقال شیشه‌ای شدن داشته باشد [۱۲]. می‌توان از پلی‌متیل متاکریلات (PMMA) به عنوان پلیمری نام برد که در مقادیر کم سازگاری خوبی با PVC دارد [۱۳]. روند تهیه پلیمرها و مخلوط‌های آنها اغلب به روش ذوب مستقیم می‌باشد و از این رو پایداری حرارتی این مواد اهمیت زیادی پیدا می‌کند [۱۴]. استفاده از روش ذوب مستقیم به دلیل عدم نیاز به حلال و همچنین استفاده از دستگاه‌های مرسوم در صنایع پلیمری، بسیار مورد توجه پژوهشگران می‌باشد [۱۵]. مهمترین دلیل کم بودن مقالات در مورد نانوکامپوزیت‌های PVC سخت به روش ذوب مستقیم، رخ دادن سریع پدیده تخریب حرارتی در هنگامی که کمتر از ۱۰ درصد نرم کننده استفاده شود، است [۱۶]. تخریب حرارتی بوسیله اعمال حرارت یا بالا رفتن دما بر روی یک ماده یا محصول باعث از بین رفتن خواص فیزیکی، مکانیکی یا الکتریکی می‌شود [۱۷]. حدود نیم درصد از کل کلرهای موجود در ساختار PVC ناپایدار هستند، اما اثر آنها بر روی ناپایداری حرارتی چشم‌گیر است [۱۸]. تخریب حرارتی PVC که در شکل ۱ بصورت شماتیک نشان داده شده است، توسط واکنش خود تسریع شونده هیدروکلریدزدایی با مشاهده چشمی تغییر رنگ پلیمر زمانیکه حداقل ۴-۶ پیوند دوگانه متناوب تشکیل شود، رخ می‌دهد [۱۹]. با رخ دادن تخریب حرارتی، پلیمر بی‌رنگ به زرد، نارنجی، قرمز، قهوه‌ای و در نهایت سیاه تغییر رنگ می‌دهد [۲۰]. این رخداد منوط به تعداد پیوندهای دوگانه متناوب تشکیل شده است و در این حالت ماده به شدت شکننده می‌شود.

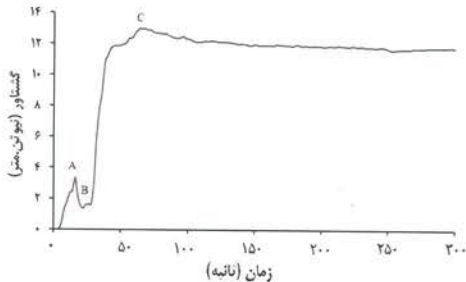


شکل ۱: شماتیک هیدروکلریدزدایی در طی تخریب حرارتی PVC.

تعدادی پژوهشگر برای بهبود خواص حرارتی PVC با استفاده از نانو خاک رس تلاش نموده‌اند [۲۷-۱۹]. در گزارش سعیدی و همکاران [۲۶] با توجه به تحلیل حرارت‌سنجی وزنی (TG) آمده است که افزودن پلیمر پلی‌اتیلن (PE) مستقیم است پایداری حرارتی

## ۲-۴- تئوری آزمایش

در هنگام تهیه نمونه‌ها توسط مخلوطکن داخلی، می‌توان از روی تغییرات گشتاور بر حسب زمان، از تخریب زیاد نمونه‌ها جلوگیری نمود. از این‌رو، نخست نمودار زمان بر حسب گشتاور  $S_0$  که در مخلوطکن داخلی تهیه شده است، مورد بررسی قرار گرفته و زمان تقریبی شروع تخریب پیدا می‌شود. این زمان، زمان مرجع برای تهیه این نمونه در آسیاب دو غلتکی فرض می‌شود. زمانیکه افزودن تمامی مواد به پایان رسیده و رنگ نمونه تقریباً ثابت شده است را زمان مرجع و رنگ نمونه در این زمان را، رنگ نمونه در زمان مرجع گویند. در شکل ۲، نقطه A بیانگر نرم شدن مواد، نقطه B هنگام شکستن ذرات PVC و نقطه C بیانگر بالاترین گشتاور و تقریباً ذوب کامل است. پس از نقطه C، پایدار کننده حرارتی تمام شده و تخریب سریع PVC رخ می‌دهد.



شکل ۲: نمودار گشتاور بر حسب زمان  $S_0$  هنگامی که در مخلوطکن داخلی تولید شود.

بر طبق شکل ۲، زمان رخ دادن کمترین تخریب برای  $S_0$  در زمان ۱۲۲ ثانیه است که گشتاور تقریباً در N.m ۱۲/۱۶ ثابت می‌شود. از این‌رو زمان مرجع برای این نمونه در دستگاه T.R.M، در دقیقه ۲ فرض شد. زمان مرجع سایر نمونه‌ها به دلیل افزایش نانو خاک رس و گرانول PMMA در حین روند تهیه، در دقیقه ۳ فرض شد. همانطور که شکل ۲ نشان می‌دهد، به علت کم بودن میزان DOP و پایدار کننده حرارتی، تخریب سریع نمونه هنگامی که توسط مخلوطکن داخلی تهیه می‌شود، رویت شد. اما دستگاه T.R.M این نمودار را ندارد و روند تهیه نمونه‌ها با رخ دادن تخریب، اجتناب‌ناپذیر است. از این‌رو برای یافتن تقریبی محدوده زمانی حداقل تخریب حرارتی

(Philips) در دمای محیط و دامنه زاویه ۱، ۲۰ تا ۱۰ درجه استفاده شد. نوع پراش سنج PW1840 بود. دستگاه با جریان ۳۰ mA و ولتاژ ۴۰ kV کار می‌کرد و طول موج پرتو تابانده شده  $1/54056 \text{ \AA}$  بود. برای بررسی ریز ساختار کامپوزیت سه جزئی تهیه شده، از دستگاه ژاپنی FE-SEM مدل Hitachi F4169 استفاده شد. کامپوزیت با قرار گرفتن در نیتروژن مایع شکسته شد. قبل از انجام آزمون، به منظور ایجاد رسانندگی مناسب برای جذب الکترون از سطح کامپوزیت، سطح شکست آن پوشش‌دهی نازکی با طلا شد.

عکس تهیه شده از نمونه در زمان مرجع و در زمانی که تغییر رنگ نسبت به زمان مرجع مشاهده شد، توسط دوربین دیجیتالی Canon مدل A2300 با کیفیت ۱۶ مگاپیکسل و قدرت بزرگنمایی ۵ برابر تهیه شد. برای بررسی پایداری حرارتی نمونه‌ها، تحلیل TG-DT در محدوده دمای محیط تا  $600^\circ \text{C}$  و در مجاورت هوا توسط دستگاه STA503 مدل STA503 صورت پذیرفت. میزان نمونه استفاده شده، ۲۲ الی ۲۳/۵ میلی‌گرم بود.

## ۲-۳- روش تهیه کامپوزیت‌ها

نخست  $S_0$  در مخلوطکن داخلی با سرعت ۴۰ rpm و دمای  $180^\circ \text{C}$  تهیه شد. سپس مجدداً  $S_0$  به همراه نمونه‌های دیگری که در جدول ۱ مشخص شده‌اند، توسط دستگاه T.R.M آزمایشگاهی که غلتک‌های آن با سرعت حداکثر ۲۵ rpm و دمای  $180^\circ \text{C}$  کار می‌کردند، تهیه شدند.

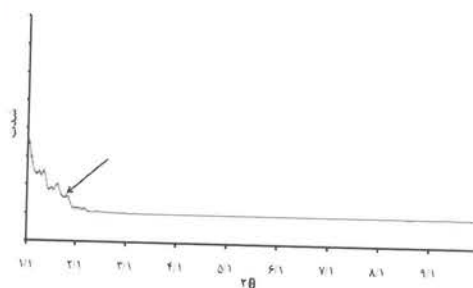
علت استفاده از دستگاه T.R.M، ایجاد پراکندگی مناسب نانو خاک رس در زمینه PVC نسبت به دیگر دستگاه‌های مرسوم تولید میکرو کامپوزیت‌ها می‌باشد [۱].

جدول ۱: نمونه‌های تهیه شده به تفکیک اجزاء.

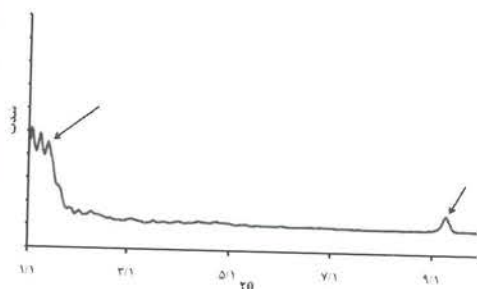
نمونه	میزان کلویزیت B ۳۰ (%wt.)	میزان PMMA (%wt.)
$S_0$	ندارد	ندارد
$S_1$	ندارد	۳/۵
$S_2$	۵	ندارد
$S_3$	۵	۳/۵



توانسته‌اند با نفوذ در بین لایه‌های خاک رس باعث جابجایی قله مونت موری لونیت خاک رس به  $1/82$  درجه شوند که در ارتباط با فاصله بین لایه‌ای ( $d_{001}$ )  $48/32 \text{ \AA}$  می‌باشد. این مقادیر برای  $S_3$  از شکل ۵ به ترتیب  $1/52$  درجه و  $58 \text{ \AA}$  می‌باشد. تحلیل قله‌ها توسط نرم‌افزار X'Pert HighScore و با قرار دادن در معادله براگ صورت پذیرفته است. در  $S_3$  میزان باز شدن لایه‌های نانوخاک رس از  $S_2$  بیشتر است. اختلاف  $12 \text{ \AA}$  مشخصه  $d_{001}$  نانوخاک رس در این دو نمونه را با توجه به نوع و میزان نانوخاک رس به کار رفته، می‌توان به PMMA استفاده شده نسبت داد. افزودن PMMA در قرار گرفتن بیشتر زنجیره‌های PVC در بین لایه‌های نانوخاک رس تاثیر دارد [۱۳].



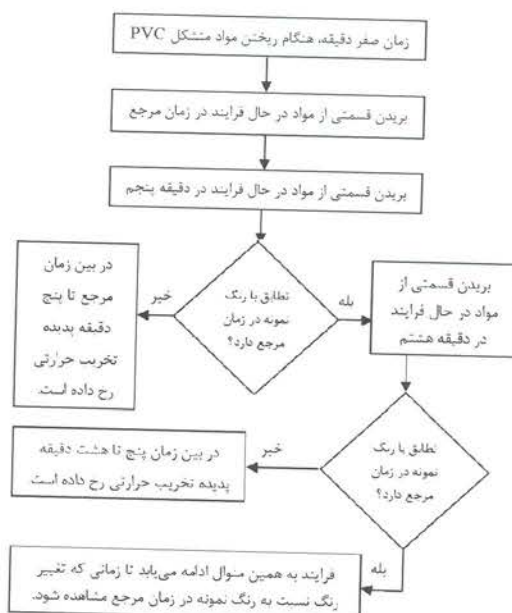
شکل ۴: الگوی پراش اشعه ایکس  $S_2$ .



شکل ۵: الگوی پراش اشعه ایکس  $S_3$ .

ساختار  $S_2$  بین لایه‌ای می‌باشد. قله دومی در  $S_3$  که تفاوت آن با  $S_2$  در وجود گرانول PMMA در آن می‌باشد، در محدوده ۹ تا ۱۰ درجه مشاهده می‌شود. چنین پیکی در مطالعه صورت گرفته بروی نانوکامپوزیت‌های PVC/نانوخاک رس توسط پپرنایسک و همکارانش [۲۴] بوجود آمده است. آنها این پیک را به اینکه بعضی از لایه‌های MMT همچنان ساختار کریستالی خود را نگه

در هر نمونه، نمودار شکل ۳ ارائه شد. برای تهیه چهار نمونه  $S_0$ ،  $S_1$ ،  $S_2$  و  $S_3$  با کمترین تخریب حرارتی، طبق روش ارائه شده در شکل ۳ عمل می‌شود. مواد متشکل PVC پس از اختلاط، بین فاصله موجود در دو استوانه دستگاه ریخته شد. به غیر از  $S_0$  و  $S_1$ ، برای دو نمونه دیگر، نانوخاک رس در همان ابتدا به مواد متشکل PVC که در حال تهیه هستند، اضافه شد. گرانول PMMA به غیر از  $S_0$  و  $S_2$  برای دو نمونه دیگر در دقیقه دوم اضافه شد.



شکل ۳: فلوجارت روش یافتن زمان فرآوری نمونه‌ها با حداقل تخریب توسط تغییر رنگ چشمی آنها.

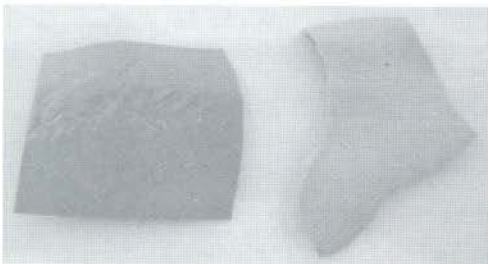
### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- بررسی فازی

مشخصه  $d_{001}$  نانوخاک رس کلویزیت B  $30$  بر طبق گزارش شرکت سازنده آن  $18/5 \text{ \AA}$  می‌باشد. با توجه به این که PVC در محدوده  $20$  تا  $10$  درجه، دارای هیچ قله‌ای نمی‌باشد [۲۹]، پس قله موجود نمونه‌ها در این محدوده متعلق به مونت موری لونیت می‌باشد. اگر این قله به سمت زوایایی پایین‌تر انتقال یابد به منزله تشکیل نانوکامپوزیت با ساختار بین لایه‌ای است و اگر ناپدید شود، به منزله تشکیل نانوکامپوزیت با ساختار لایه لایه می‌باشد. در شکل ۴ مشاهده می‌شود که در  $S_2$  زنجیره‌های PVC

### ۳-۳- زمان مناسب برای تهیه کامپوزیت‌ها با حداقل تخریب حرارتی

فرآوری ذوب باعث می‌شود تا بعضی تغییر رنگ‌ها در تمامی فرمولاسیون‌های PVC رخ دهد. این تغییر رنگ‌ها در هنگام استفاده از نانو خاک رس، می‌تواند هم به رنگ ذاتی خود نانو خاک رس و هم به هیدروکلریدزدایی شدن PVC مرتبط باشد. چندین پژوهشگر پایداری حرارتی نانوکامپوزیت‌های PVC/خاک رس را به کمک مشاهده تغییر رنگ نمونه‌ها مورد مطالعه قرار داده‌اند [۱۹،۲۲،۲۷]. آنها دریافته‌اند که تغییر رنگ نمونه‌ها به نوع اصلاح کننده آلی و شرایط روند تهیه وابسته است. با اجرای روش ارائه شده در فلوچارت شکل ۳، تغییر رنگ تمامی نمونه‌ها نسبت به رنگ آنها در زمان مرجع، در دقیقه پنجم از زمان آغاز روند تهیه آن مشاهده شد. اما  $S_2$  و  $S_3$  تغییر رنگ شدیدتری نسبت به رنگ خود در زمان مرجع دانست. رنگ  $S_3$  در زمان مرجع و در زمان تغییر رنگ نسبت به زمان مرجع در شکل ۶ نشان داده شده است.



شکل ۷: رنگ  $S_3$  در زمان مرجع (سمت راست) و در دقیقه پنجم (سمت چپ).

رنگ  $S_0$  و  $S_1$  در پایان روند تهیه نسبت به رنگ آنها در زمان مرجع، تغییر ناچیزی یافته‌اند. این به دلیل کمتر از ۴ بودن طول پلی‌ان‌های (Polyenes) متناوب تشکیل یافته می‌باشد که برای رخ دادن پدیده تخریب حرارتی شدید آن نمونه‌ها کافی نمی‌باشد. از طرفی، رنگ  $S_2$  و  $S_3$  به علت استفاده از اصلاح کننده آمونیوم چهارتایی تغییر زیادی دارند و نمونه‌ها تخریب شدیدی را متحمل شده‌اند. به عبارتی در این نمونه‌ها هم می‌تواند پلی‌ان‌های متناوب با

داشته‌اند و در ذرات ابتدایی آنها باقی مانده‌اند، نسبت داده‌اند.

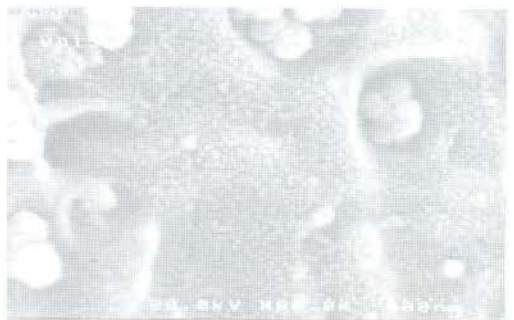
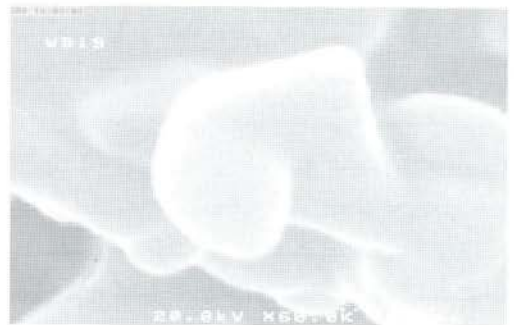
با توجه به عدم ظهور این پیک برای نمونه بدون گرانول PMMA، احتمال دارد PMMA بر ظهور این پیک تاثیر داشته باشد. ساختار  $S_3$  را می‌توان بین لایه‌ای تجمعی دانست [۳۰].

### ۳-۲- تصاویر FE-SEM

در تصاویر FE-SEM برای  $S_3$  در شکل ۶ مشاهده می‌شود که در قسمتی از آن تجمع نانو خاک رس و گرانول PMMA وجود دارد اما در قسمت دیگر اثری از آنها مشاهده نمی‌شود.

این به معنای این است که استفاده از گرانول PMMA با وجود افزایش دادن قرارگیری زنجیرهای PVC در بین لایه‌های نانو خاک رس، باعث پراکندگی بد و ایجاد تجمع آنها شده است.

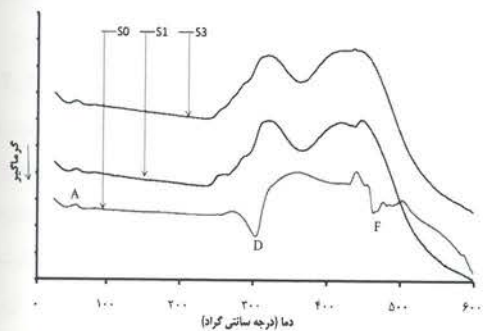
در نتیجه می‌توان وجود پیک در الگوی XRD این نمونه را در محدوده ۹ تا ۱۰ درجه به حضور گرانول PMMA مرتبط دانست.



شکل ۶: تصاویر FE-SEM از  $S_3$ .

## Archive of SID

PMMA در حدود  $260^{\circ}\text{C}$  می‌باشد. دومین قله گرماگیر (نقطه F) را می‌توان به تجزیه حرارتی PVC نسبت داد. برای  $S_0$  بیشترین فراریت اجزاء در دمای حدود  $460^{\circ}\text{C}$  و برای  $S_1$  و  $S_3$  که حاوی PMMA هستند، در دمای حدود  $360^{\circ}\text{C}$  اتفاق می‌افتد.



شکل ۸: نمودار DTA برای  $S_0$ ،  $S_1$  و  $S_3$ .

تحلیل TG برای ارزیابی تجزیه حرارتی PVC و کامپوزیت‌های آن در شکل ۹ و جدول ۲ آورده شده است. دمای نمونه در هنگام از دست رفتن ۱۰ درصد از وزن ( $T_{10}$ ) به عنوان معیاری از دمای شروع تخریب، و دما در هنگام از دست رفتن ۵۰ درصد از وزن نمونه ( $T_{50}$ ) به عنوان معیاری در نقطه میانی تخریب حرارتی و درصد باقیمانده نمونه در دمای  $600^{\circ}\text{C}$ ، معیاری از باقیمانده غیرفرار است. از جدول ۲ مشاهده می‌شود که افزودن گرانول PMMA در  $S_1$  و  $S_3$  باعث کاهش در  $T_{50}$  و  $T_{10}$  نسبت به  $S_0$  شده است. به این معنی که سرعت تجزیه در آنها نسبت به  $S_0$  بیشتر شده است. کاهش  $T_{50}$  و  $T_{10}$  در نمونه حاوی گرانول PMMA و کلویزیت ۳۰B نسبت به نمونه حاوی تنها گرانول PMMA به علت وجود نمک‌های آلکیل آمونیوم بین لایه‌های داخلی نانوخاک رس اصلاح شده است که تخریب شدن PVC را تسریع نموده است [۳۳]. تولید باقیمانده غیرفرار از واکنش حلقه‌ای شدن پیوند دوگانه که در طی حذف HCl بوجود می‌آید، ناشی می‌شود. از نتایج این جدول مشاهده می‌شود که باقیمانده غیرفرار (زغال) در دمای بالا، برای نمونه  $S_1$  و  $S_3$  کاهش یافته است. کاهش در دمای تخریب به معنی تسریع تخریب است اما کاهش در جزء باقیمانده غیرفرار به این معنا می‌تواند باشد که از تشکیل پیوندهای دوگانه یا

طول کمتر از ۳ تشکیل شده باشند ولی به علت تجزیه یون آمونیوم به آمین‌های نوع سوم، هیدروکلریدزدایی PVC تسریع یافته است [۱۹]. از این‌رو زمان پیشنهادی برای تهیه  $S_2$  و  $S_3$  با حداقل تخریب و با توجه به تغییر رنگ شدید نسبت به سایر نمونه‌ها، ۳ دقیقه پیشنهاد می‌شود. برای  $S_1$  این زمان در بازه بیشتر از ۳ و کمتر از ۵ دقیقه و برای  $S_0$  در بازه بیشتر از ۲ و کمتر از ۵ دقیقه پیشنهاد می‌شود.

### ۳-۴- تحلیل حرارتی

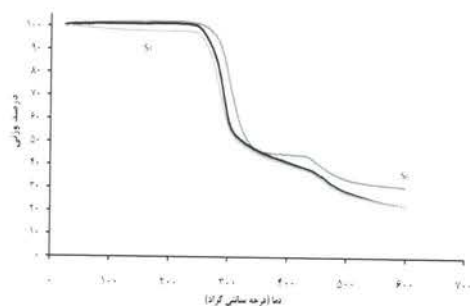
پدیده تخریب PVC را می‌توان به دو محدوده دمایی تقسیم نمود. محدوده اول  $200-360^{\circ}\text{C}$  که مربوط به هیدروکلریدزدایی از زنجیره PVC می‌باشد و مرحله دوم در  $360-560^{\circ}\text{C}$  که مربوط به تجزیه حرارتی PVC در پی آزاد شدن HCl و تشکیل پیوندهای دوگانه متناوب می‌باشد. طبق نمودار تحلیل حرارتی افتراقی (DTA) که متزگر و ماتلاک [۳۱] برای PVC ارائه داده‌اند، نقطه A بیانگر دمای شیشه‌ای شدن می‌باشد. از این‌رو همانگونه که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، قله‌های گرمازا، دمای شیشه‌ای شدن برای  $S_0$ ،  $S_1$  و  $S_3$  را به ترتیب  $54/53^{\circ}\text{C}$ ،  $54/64^{\circ}\text{C}$  و  $56$  نشان می‌دهد. در واقع حضور ۳/۵ درصد وزنی از گرانول PMMA در نمونه باعث افزایش ناچیز دمای انتقال شیشه در  $S_1$  شده است اما اضافه نمودن آن به همراه نانوخاک رس کلویزیت ۳۰B در  $S_3$ ، این مقدار را افزایش داده است. علت افزایش Tg برای  $S_3$  نسبت به  $S_0$  را می‌توان به این عقیده که بعضی از زنجیره‌های PVC کامپوزیت، کنار یا درون نانوخاک رس بی‌حرکت شده‌اند و مانع حرکت بندبند زنجیره‌های پلیمری می‌شود [۲۲]، مرتبط دانست. در واقع شعاع چرخش زنجیره پلیمر ( $10-5$  nm) [۳۲] بیشتر از فاصله بین لایه‌های نانوخاک رس است و هنگامی که زنجیره‌های پلیمر بین فضای داخلی لایه‌های نانوخاک رس قرار می‌گیرند، محیط محصور شده باعث محدود شدن حرکت زنجیره‌های پلیمر می‌شود. از نتایج DTA، اولین قله گرماگیر (نقطه D) که برای نمونه‌های حاوی گرانول PMMA پهن شده است، دمای شروع هیدروکلریدزدایی می‌باشد. این دما برای  $S_0$  در



## Archive of SID

- Hjertberg, *Eur. Polym. J.*, **46**, 2010, 1203.
- [2] D. Gautam, K. Niranjani, *J. Vinyl. Addit. Technol.*, **18**, 2012, 168.
- [3] M. Conradi, M. Zorko, I. Jerman, B. Orel, I. Verpoest, *Polym. Eng. Sci.*, **53**, 2012, 1448.
- [4] M. Mondragon, S.S. Valdes, M.E. Espindola, J.E. Lopez, *Polym. Eng. Sci.*, **51**, 2011, 641.
- [5] S. Vadukumpully, J. Paul, N. Mahanta, S. Valiyaveetil, *Carbon*, **49**, 2011, 198.
- [6] G.A. Ari, I. Aydin, *Polym. Eng. Sci.*, **51**, 2011, 1574.
- [7] W.E. Mahmoud, A.A. Al-Ghamdi, *Polym. Compos.*, **32**, 2011, 1143.
- [8] C.B. Patil, U.R. Kapadi, D.G. Hundiwale, P.P. Mahulikar, *J. Mater. Sci.*, **44**, 2009, 3118.
- [9] P. Sokhandani, A.A. Babaluo, M. Rezaei, M. Shahrezaei, A. Hasanzadeh, S.G. Mehmandoust, R. Mehdizadeh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **129**, 2013, 3265.
- [10] O.A. Al-Hartomy, F. Al-Salamy, A.A. Al-Ghamdi, M.A. Fatah, N. Dishovsky, F.E. Tantawy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **120**, 2011, 3628.
- [11] I. Ghasemi, A.T. Farsheh, Z. Masoomi, *J. Vinyl. Addit. Technol.*, **18**, 2012, 161.
- [12] M. Dixit, V. Mathur, S. Gupta, M. Baboo, K. Sharma, N. S. Saxena, *Optoelectronics and Advanced Material-Rapid Communications*, **3**, 2009, 1099.
- [13] D. Page, N. Cunningham, N. Chan, G. Carran, J. Kim, *J. Vinyl. Addit. Technol.*, **13**, 2007, 91.
- [14] K. Aouachria, N. Belhaneche-Bensema, *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 2006, 504.
- [15] Y. Ma, Y.P. Wu, L.Q. Zhang, Q.F. Li, *J. Appl. Polym. Sci.*, **109**, 2008, 1925.
- [16] D. Wang, D. Parlow, Q. Ya, C.A. Wilkie, *J. Vinyl. Addit. Technol.*, **8**, 2002, 139.
- [17] T. Peprnicek, A. Kalendova, E. Pavlova, J. Simonik, J. Duchet, J.F. Gerard, *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 2006, 3322.
- [18] O.M. Folarin, E.R. Sadiku, *International Journal of the Physical Sciences*, **6**, 2011, 4323.
- [19] K. Sterky, T. Hjertberg, H. Jacobsen, *Polym. Degrad. Stab.*, **94**, 2009, 1564.
- [20] M.W. Sabaa, R.R. Mohamed, *Polym. Degrad. Stab.*, **92**, 2007, 587.
- [21] J. Pagacz, K. Pielichowski, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **111**, 2013, 1571.
- [22] W.H. Awad, G. Beyer, D. Benderly, L.I. Wouter, P. Songtipya, M. Gasco, E. Manias, C.A. Wilkie, *Polymer*, **50**, 2009, 1857.
- [23] J. Pagacz, K. Pielichowski, *Modern Polymeric Materials for Environmental Applications*, **3**, 2008, 159.
- [24] T. Peprnicek, J. Duchet, L. Kovarova, J. Malac, J.F. Gerard, J. Simonik, *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 2006, 1855.
- [25] A. Rodolfo, L. H. I. Mei, *J. Appl. Polym. Sci.*, **116**, 2010, 946.
- [26] M. Saecedi, I. Ghasemi, M. Karrabi, *Iranian Polymer Journal*, **20**, 2011, 423.
- [27] N. Yarahmadi, I. Jakubowicz, T. Hjertberg, *Polym. Degrad. Stab.*, **95**, 2010, 132.
- [28] A.R. McLauchlin, N.L. Thomas, *Polym. Degrad. Stab.*, **94**, 2009, 868.
- [29] J. Pagacz, K. Pielichowski, *J. Vinyl. Addit. Technol.*, **15**, 2009, 61.
- [30] F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto, R. Gorga, *Journal of Composite Materials*, **40**, 2006, 1511.
- [31] J.D. Matlack, A.P. Metzger, *J. Polym. Sci. B Polym. Lett.*, **4**, 1966, 875.
- [32] C.Y. Wan, X. Qiao, Y. Zhang, Y.X. Zhang, *Polymer Testing*, **22**, 2003, 453.
- [33] C.Y. Wan, Y. Zhang, Y.X. Zhang, *Polymer Testing*, **23**, 2004, 299.
- [34] D. Wang, C.A. Wilkie, *J. Vinyl. Addit. Technol.*, **8**, 2002, 238.

حلقه‌ای شدن پس از آن و یا اینکه از هر دو آنها، جلوگیری شده است همانند آنچه که در مطالعه ویکی و وانگ [۳۴] آورده شده است. این رخداد نشان دهنده تغییر در مسیر پدید آمدن تخریب حرارتی نمونه‌ها می‌باشد.



شکل ۹: نمودار TGA برای S<sub>0</sub> و S<sub>1</sub> و S<sub>3</sub>.

جدول ۲: نتایج TGA برای نمونه‌های S<sub>0</sub> و S<sub>1</sub> و S<sub>3</sub>.

نمونه	T <sub>10</sub>	T <sub>50</sub>	درصد باقیمانده در دمای ۶۰۰ °C
S <sub>0</sub>	۲۷۷	۳۳۷	۲۸/۵۴
S <sub>1</sub>	۲۷۳	۳۲۶	۲۲/۵۶
S <sub>3</sub>	۲۶۷	۳۱۹	۲۲/۵۴

#### ۴- نتیجه‌گیری

یکی از روش‌های بررسی تخریب حرارتی PVC، مشاهده تغییر رنگ نمونه می‌باشد که ناشی از تشکیل پلی‌ان‌های متناوب است. با توجه به حضور اصلاح کننده آلی در بین لایه‌های نانو خاک رس، زمان رخ دادن پدیده تخریب حرارتی در نمونه‌های حاوی PVC/نانو خاک رس آلی دوست در زمان‌های کمتری نسبت به نمونه حاوی تنها مواد متشکل PVC اتفاق می‌افتد. از تحلیل نمودارهای TG-DTA نتیجه می‌شود حضور PMMA در نمونه‌ها باعث کاهش پایداری حرارتی نسبت به نمونه حاوی تنها مواد متشکل PVC شده است.

#### مراجع

- [1] K. Sterky, H. Jacobsen, I. Jakubowicz, N. Yarahmadi, T.