

# مطالعه سازو کار تخریب حرارتی و پایداری در پلی (وینیل کلرید)

زهرا دانش فر<sup>۱\*</sup>

دانشگاه یزد، گروه مهندسی شیمی و پلیمر، استادیار، مهندسی پلیمر

پست الکترونیک مسئول مکاتبات: daneshfar@yazd.ac.ir

## چکیده

پلی (وینیل کلرید) یا پی وی سی یک پلیمر گرمانرم تجاری و اقتصادی است که کاربردهای گسترده‌ای در صنعت ساختمان، ساخت وساز و دستگاه‌های پزشکی دارد. با این حال، پی وی سی پایداری حرارتی ضعیفی از خود نشان می‌دهد بطوریکه توسط یک منبع انرژی مکانیکی، حرارتی یا نور تخریب می‌شود. تخریب حرارتی در اثر واکنش‌های شناخته شده هیدروکلرزدایی زیپ صورت گرفته که شامل حذف هیدروژن کلرید و تشکیل پیوندهای دوگانه مزدوج است و منجر به افت خواص مکانیکی، فیزیکی و شیمیایی در پلیمر می‌شود. مطالعات نشان می‌دهد که کلرهای آللیک و نوع سوم از مهمترین نقص‌های ساختاری در زنجیره های پی وی سی است که باعث تخریب حرارتی در پلیمر می‌شود. به منظور افزایش پایداری حرارتی در پی وی سی، انواع پایدار کننده‌های حرارتی با سازوکارهای مختلف شامل جایگزینی اتم‌های ناپایدار کلر، حذف رادیکال‌های کلر و هیدروژن کلراید، کاهش در توالی‌های پلی ان و آلکیلاسیون آروماتیک ها، مورد استفاده قرار می‌گیرد. در مطالعه حاضر، به توصیف سازوکارهای مختلف تخریب حرارتی و انواع نقص‌های ساختاری در زنجیره‌ی پی وی سی پرداخته شده است. در نهایت سه نوع از پایدار کننده‌های حرارتی و سازوکار پایداری آنها مرور شده است.

کلمات کلیدی: پلی (وینیل کلرید)، سازوکارهای تخریب حرارتی، پایدار کننده های حرارتی، سازوکارهای پایداری

Study of thermal degradation mechanisms and stability in poly (vinyl chloride)

Zahra Daneshfar <sup>\* 1</sup>

Yazd University, Department of Chemical and Polymer Engineering, Assistant Professor,

Keywords: Poly(vinyl chloride), Thermal degradation, Thermal stabilizers, Stabilization mechanism.

## Abstract

Poly (vinyl chloride) or PVC is a commercial and economical polymer thermoplastic that has wide applications in the construction industry, construction, and medical devices. However, PVC exhibits poor thermal stability as it is degraded by a mechanical, thermal or light energy source. Thermal degradation is caused by known zipper decolorization reactions that involve the removal of hydrogen chloride and the formation of conjugated double bonds, leading to a decrease in the mechanical, physical, and chemical properties of the polymer. Studies show that allylic and tertiary chlorides are the most important structural defects in PVC chains that cause thermal degradation in the polymer. In order to increase the thermal stability of PVC, various types of thermal stabilizers are used with different mechanisms including replacement of unstable chlorine atoms, removal of chlorine and hydrogen chloride radicals, reduction in polyone sequences and aromatic alkylation. In the present study, different mechanisms of thermal degradation and various structural defects in the PVC chain are described. Finally, three important categories of thermal stabilizers and their stabilization mechanisms are reviewed.

## ۱ مقدمه

پلی (وینیل کلرید)<sup>۱</sup> به عنوان یک گرمانرم پرکاربرد و اقتصادی محسوب می شود بطوریکه حجم تولید جهانی این پلیمر بعد از پلی الفین ها در رتبه دوم قرار دارد [۱-۲]. با این حال مشخص است که پی وی سی در دماهای بالا تجزیه می شود و هیدروکلریک اسید<sup>۲</sup> (HCl) تولید می کند که به نوبه خود روند تخریب را تسریع می کند [۳]. همچنین پیوندهای دوگانه مزدوج<sup>۳</sup> تشکیل شده که بسته به تعداد آنها محصول زرد، نارنجی، قرمز، قهوه ای و در

---

<sup>۱</sup> Poly (vinyl chloride)

<sup>۲</sup> Hydrochloric acid

<sup>۳</sup> conjugate

نهایت سیاه می‌شود [۴]. جدا شدن HCl از زنجیره این پلیمر بر خواص فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی پلیمر تأثیر می‌گذارد [۵]. تا قبل از کشف پایدار کننده‌های حرارتی، پی وی سی بدلیل تخریب در دماهای بالا در اثر شرایط فرایندی، یک پلیمر صنعتی بسیار مفید نبود. بنابراین استفاده از پایدار کننده‌های حرارتی در پی وی سی اجازه کار در دمای بالا را می‌دهد. افزودنی‌هایی که به عنوان پایدار کننده‌های حرارتی برای پی وی سی مورد استفاده قرار می‌گیرند عبارتند از صابون‌های فلزی اسیدهای آلی، ترکیبات آلی فلزی، و بازدارنده‌های واکنش زنجیره‌ای [۶-۷]. هر پایدار کننده با سازوکارهای متفاوتی مانند پیوند دادن هیدروژن کلرید حذف شده، جایگزینی اتم‌های ناپایدار کلر در زنجیره پلیمر و در نتیجه جلوگیری از هیدروکلر زدایی بیشتر، کاهش طول توالی‌های پلی‌ان به وجود آمده، باعث پایداری در پی وی سی می‌شوند [۸]. بین محققان در مورد علت ناپایداری حرارتی پی وی سی اتفاق نظر وجود ندارد زیرا عوامل زیادی به آن نسبت داده شده است. از سال ۱۹۸۹ جنبه‌های مختلف تخریب حرارتی و پایداری پی وی سی در چندین مقاله مروری مورد بحث قرار گرفته است [۹-۱۱]. همچنین برای طراحی سامانه پایدار کننده حرارتی، دانش کافی در مورد سازوکار تخریب حرارتی ضروری است. برخی از پایدار کننده‌ها از نظر سمیت، آلودگی محیطی و/یا هزینه بالا دارای معایبی هستند. صابون‌های فلزی و ترکیبات قلع ایمن‌تر از نمک‌های سرب هستند، اما اثرات پایدارکنندگی آن‌ها معمولاً کمتر از نمک‌های سرب است. در مطالعه حاضر سازوکارهای تجزیه حرارتی، نقص‌های ساختاری در زنجیره پی وی سی به طور خلاصه توصیف خواهد شد. در نهایت سه دسته مهم از پایدارکننده شامل صابون‌های فلزی، نمک سرب و ترکیبات آلی قلع و نحوه عملکرد آن در افزایش پایداری پی وی سی مرور شده است.

## ۲ سازوکارهای تخریب حرارتی پلی وینیل کلراید

سازوکار تخریب پی وی سی همچنان بحث برانگیز است و سازوکارهای مختلفی از جمله هماهنگ مولکولی<sup>۱</sup> [۱۲]، یونی<sup>۲</sup> [۱۰]، رادیکال آزاد<sup>۳</sup> [۱۳] و رادیکال یونی (پولارون)<sup>۴</sup> [۱۴] پیشنهاد شده است. همه این سازوکارها بر اساس شواهد تجربی ذکر شده است.

### ۲-۱. سازوکار حذف زیپ

---

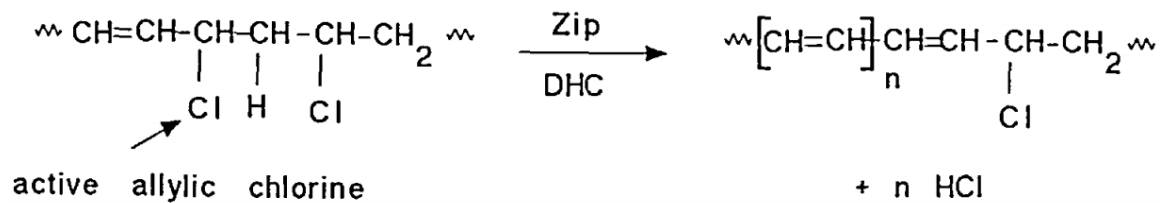
<sup>۱</sup> molecular concerted

<sup>۲</sup> ionic

<sup>۳</sup> free radical

<sup>۴</sup> mixed ion-radical (polaron)

علیرغم اختلاف نظر در تحقیق‌های انجام شده در مورد سازوکار دقیق تخریب حرارتی، پذیرفته شده است که در پی وی سی از طریق یک واکنش هیدروکلریناسیون<sup>۱</sup> اتوکاتالیستی "حذف زیپ<sup>۲</sup>" یا "باز کردن زیپ<sup>۳</sup>"، هیدروژن کلرید حذف شده و همزمان پیوندهای دوگانه غیر اشباع تشکیل خواهد شد [۳، ۱۵-۱۷]. همانطور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود پس از دست دادن اولین مولکول هیدروژن کلرید، کلر آللیک در زنجیر پلی وینیل کلراید تشکیل می‌شود. حضور این کلر آللیک (طرح ۲) در ساختار زنجیره، حذف کلرید هیدروژن دیگری را تحریک می‌کند و فرآیند مکرر منجر به هیدروکلر زدایی زنجیره ای یا زیپ می‌شود. بنابراین می‌توان فرآیند اولیه تخریب حرارتی در پی وی سی را به صورت سه مرحله اصلی در نظر گرفت: (۱) شروع هیدروکلر زدایی (۲) حذف HCl و تشکیل همزمان پیوند دوگانه مزدوج و (۳) پایان دادن به هیدروکلر زدایی. حذف HCl از پلیمر و تغییر رنگ به دلیل تشکیل توالی‌های پلی‌ان مزدوج از ۵ تا ۲۵ پیوند دوگانه اتفاق می‌افتد [۱۸].



شکل ۱- طرحواره تشکیل باند دوگانه در اثر تخریب حرارتی پلی وینیل کلراید با سازوکار زیپ [۱۴].

Figure 1- Scheme of double bond formation due to thermal degradation of polyvinyl chloride with zipper mechanism [14].

تخریب حرارتی در دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر (۷۰ درجه سانتیگراد) با حذف هیدروژن کلرید، که محصول اصلی و فرار است شروع شده و تا حدود ۳۳۰ درجه سانتیگراد ادامه دارد [۱۹]. تحقیقات متعدد نشان می‌دهد که واکنش در شکل ۱ احتمالاً بسیار سریعتر از زمانی است که رشد پلی‌ان منحصراً از واحدهای معمولی مونومر معمولی شروع شود [۹-۱۱]. از این رو فرض بر این است که تخریب حرارتی حداقل در ابتدای فرآیند، از سگمنت‌های ساختاری ناپایدار در اثر حرارت در زنجیره‌های پلیمری آغاز می‌شود. بنابراین ترتیب ماهیت، تعداد، پایداری نسبی و سازوکارهای شکل‌گیری این نقایص ساختاری مورد توجه محققان قرار گرفته است.

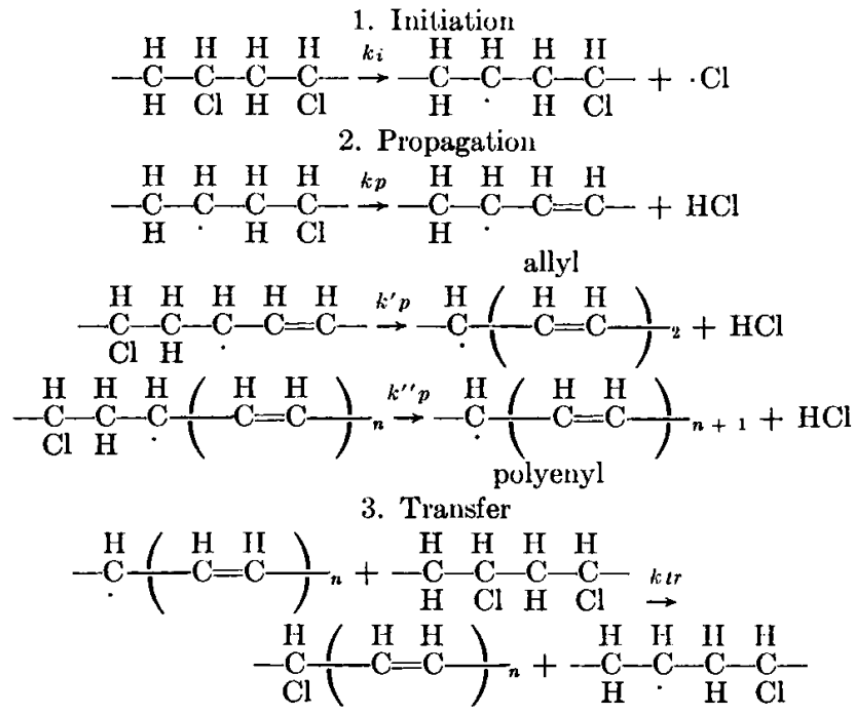
<sup>۱</sup> dehydrochlorination

<sup>۲</sup> zipper elimination

<sup>۳</sup> unzipping

## ۲-۲ سازوکار رادیکال آزاد

سازوکار زنجیره‌ای رادیکالی با شکست پیوند C-Cl شروع شده و در مرحله‌ی رشد، یک سری واکنش‌های زنجیره‌ای توسط حذف<sup>۱</sup> هیدروژن از اتم کربن مجاور به طور همزمان با تشکیل اتم کلر دیگر و بازسازی یک ماکرو رادیکال همراه است. ماکرو رادیکال تشکیل شده، کلر حساس را از بین می‌برد تا یک پیوند دوگانه ایجاد کند [۱۳]. بنابراین با حذف مولکول کلرید هیدروژن توسط رادیکال‌های آزاد آلیل و پلی‌انیل با انتقال مکرر محل واکنش به سایر زنجیره‌های پی‌وی سی، تخریب حرارتی به صورت واکنش زنجیره‌ای صورت می‌گیرد (شکل ۲). نتایج نشان می‌دهد که وابستگی سرعت تجزیه به مونومر با مرتبه ۳/۲ است و سازوکار زنجیره رادیکال آزاد با اختتام از نوع ترکیب با اتمهای کلر صورت می‌گیرد. به عبارت دیگر در خلاء، شواهدی مبنی بر افت رادیکال برای مدت طولانی وجود ندارد، به طوری که اختتام با تشکیل ماکرو رادیکال‌های آزاد پلی‌انیل و غیر واکنشی رخ می‌دهد. در هوا، رادیکال‌ها با اکسیژن واکنش می‌دهند و پراکسیدها و سایر محصولات اکسیداسیون را تشکیل می‌دهند.



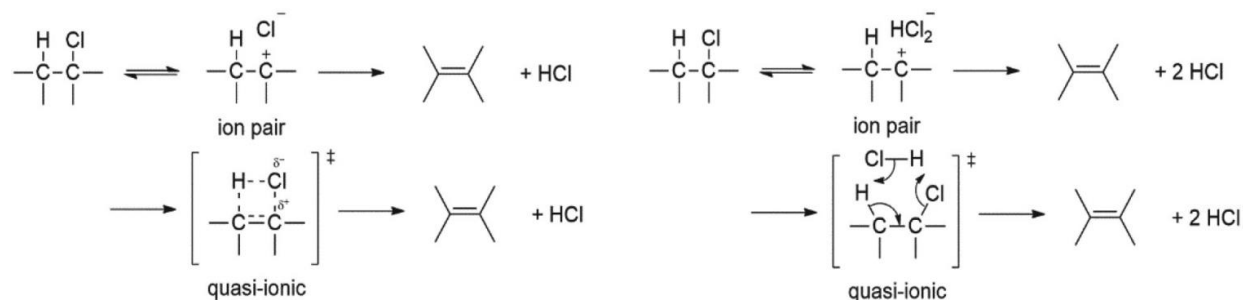
شکل ۲- طرحواره تخریب حرارتی پی‌وی سی با سازوکار رادیکال آزاد [۱۳].

Figure 2 - Scheme of thermal degradation of PVC with free radical mechanism [13].

## ۲-۳ سازو کار یونی

یکی از شواهدی که بیانگر سازوکار یونی است، افزایش سرعت تخریب پی وی سی با افزایش قطبیت حلال است. اسیدهای لوئیس، اسیدهای معدنی یا آلی، سرعت کلر زدایی پی وی سی را افزایش می‌دهند [۲۰]. در سازوکار یونی فرض کردند که جداسازی بار الکترونیکی مرتبط با پیوندهای کربن-کلر است که باعث از بین رفتن مولکول های HCl می‌شود و پیوندهای دوگانه جدیدی در زنجیره های پلیمری بوجود می‌آید (شکل ۳). در سازوکار یونی انتظار می‌رود که پیوند دوگانه تازه تشکیل شده جداسازی بار (یونیزاسیون پنهان) را تشدید کرده و در نتیجه کلر آللیک فعال شده و هیدروکلرزدایی زیپ ادامه یابد. با این حال براساس مطالعات دیگر مشخص شده است که حذف یونی HCl از طریق جداسازی کامل یون‌ها اتفاق نمی‌افتد [۲۱]، بلکه بیشتر سازوکار جفت یون یا یک سازوکار شبه یونی [۱۰] است که به انرژی فعال سازی به میزان قابل توجهی نیاز دارد.

براساس مطالعات حذف HCl در یک مرحله و از طریق یک حالت گذار چهارتایی<sup>۲</sup> مطابق شکل ۳ انجام می‌شود [۱۵، ۲۲]. در سازوکار یونی ترکیب واسطه به عنوان یک جفت یونی به جای یون‌های آزاد، با توجه به قطبیت پایین محیط، تشکیل می‌شود [۱۰].



شکل ۳- حذف کلرید هیدروژن (طرحواره چپ) و حذف اتوکاتالیستی کلرید هیدروژن (طرحواره راست) توسط سازوکار جفت یونی و شبه یونی [۱۰].

**Figure 3:** Elimination (the left schemes) and autocatalytic elimination (the right schemes) of HCl by an ion pair and quasi-ionic mechanism [10].

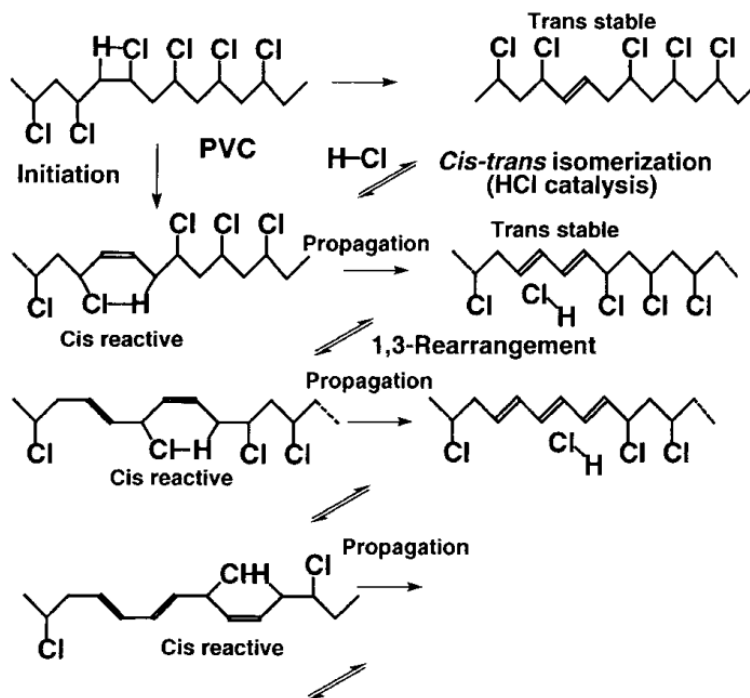
quasi-ionic<sup>۱</sup>

four-centred transition state<sup>۲</sup>

HCl تولید شده توسط واکنش جفت یونی (شکل ۳) به عنوان کاتالیزور هیدروکلر زدایی عمل میکند [۱۰]. شواهد مربوط به نحوه حذف یونی HCl در کلرهای آللیک و نوع سوم از تعیین سرعت واکنش ترکیبات مدل با در نظر گرفتن ساختار و شرایط واکنش آنها جمع آوری شد. انرژی پیوند C-Cl کلرهای آللیک ۵۸ کیلو کالری در مول است، در حالی که انرژی پیوند کلر نوع سوم ۶۷ کیلو کالری در مول است. همچنین بررسی سرعت واکنش کلرهای آللیک و نوع سوم در غلظت‌های مختلف HCl نشان داد که کلرهای آللیک در مقایسه با کلرهای نوع سوم حساسیت بیشتری نسبت به کاتالیزور کلرید هیدروژن دارند.

## ۲-۴ سازوکار هماهنگ مولکولی

همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، سازوکار هماهنگ مولکولی در سه مرحله زیر صورت می‌گیرد: اولین مرحله تشکیل آهسته پیوند دوگانه به طور تصادفی در امتداد زنجیره پلیمر با حذف تک مولکول HCl در پیکربندی<sup>۱</sup> ۱،۴- سیس از طریق یک حالت گذار حلقوی چهارتایی (در غیاب کاتالیزور) یا یک حالت گذار حلقوی شش‌تایی (در حضور کاتالیزور) است. در حضور کاتالیزور بی‌نظمی‌های ساختاری مانند اتم‌های کلر آللیک یا نوع سوم خیلی سریع‌تر از اتم‌های کلر نوع دوم و معمولی در زنجیره حذف می‌شوند. در مرحله دوم، یک مولکول کلرید هیدروژن از طریق یک حالت گذار حلقوی شش‌تایی از یک سیس-۷-الکیل-آلیل کلر حذف می‌شود و یک دی‌ان یا پلی‌ان مزدوج تولید می‌کند. سپس یک بازآرایی ۱،۳ کلر در حضور کاتالیزور HCl باعث تشکیل یک سیس-۷-الکیل-آلیل کلر جدید از پلی‌ان مزدوج می‌شود. فرآیند دوم و سوم ممکن است تا زمانی که HCl در سامانه وجود دارد ادامه یابد. بطوریکه حذف HCl بازآرایی ۱،۳ کلر و در نتیجه زنجیره واکنش را متوقف کند که بیانگر نقش بسیار مهم HCl در تخریب پلی وینیل کلرید است [۱۲].

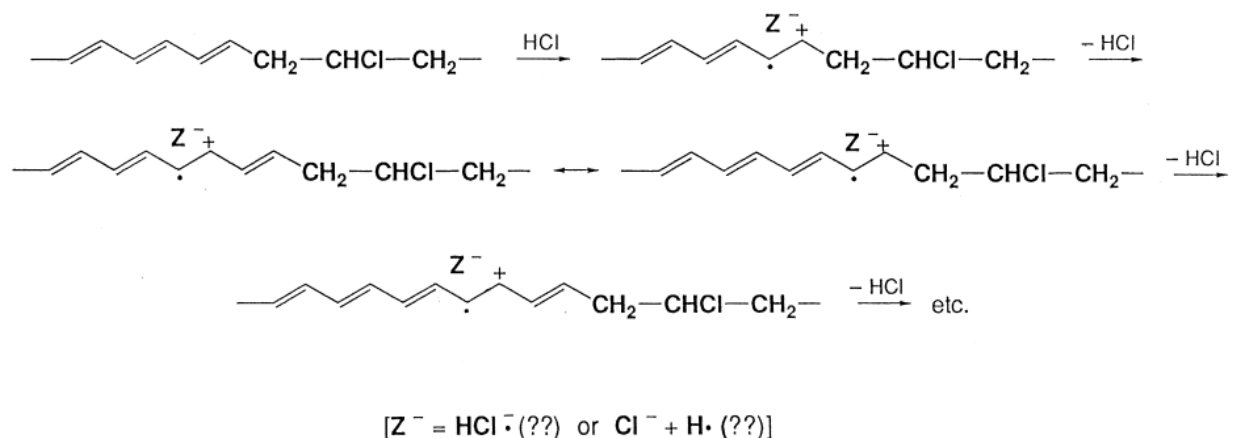


شکل ۴ - طرحواهای از سازوکار هماهنگ مولکولی در تخریب پی وی سی [۱۲].

Figure 4 -Schematic of Concerted elimination mechanism of PVC degradation [12].

## ۲-۵ سازوکار ترکیبی یونی-رادیکالی

در نهایت یک سازوکار ترکیبی یونی-رادیکالی (پولارون ها که همان رادیکال‌های مرتبط با یون‌ها هستند) نیز مورد بحث قرار گرفته است [۱۴]. در محیط، مولکولهای حلال یا محصولات جانبی مانند کلریدهای نمک با قابلیت ردوکس، می‌توانند واکنش اکسایش-کاهش را با الکترون‌های پای در پیوندهای دوگانه در پی وی سی انجام دهند و باعث ایجاد پولارون شوند. در فیزیک حالت جامد، یک یون رادیکالی که تا حدی بر روی برخی از بخش‌های پلیمری جابجا شده است، پولارون نامیده می‌شود که با قطبی کردن محیط اطراف، پایدار می‌شوند. از نقطه نظر مکانیکی، پولارون‌ها نه تنها پیامد خود تخریب هستند، بلکه به نوبه خود باعث تخریب توسط هیدروکلرزدایی در اتم‌های کلر آللیک و معمولی می‌شود. مراحل شروع و رشد این سازوکار در شکل ۵ نشان می‌دهد که گونه در حال رشد، یک رادیکال کاتیونی است [۱۴]. پولارون‌ها واکنش رشد و ساخت توالی‌های پلی آلیل را نسبتاً خوب توصیف می‌کنند.



شکل ۵- سازوکار پولارون برای رشد یک توالی پلی‌ان مزدوج در حین تخریب حرارتی پی‌وی سی [۱۰].

Figure 5- Polaron mechanism for the growth of a conjugated polyene sequence during PVC thermolysis [10].

## ۲-۶ سازوکار اکسایش

سازوکار تخریب حرارتی-اکسایش در پی‌وی سی به طور دقیق شناخته نشده است، اما اعتقاد بر این است که از دست دادن اولیه کلرید هیدروژن و تشکیل پلی‌ان شبیه به تجزیه حرارتی در غیاب اکسیژن است [۲۰]. توالی های پلی‌ان عمدتاً مستعد اکسایش هستند، اما پراکسیدهای تشکیل شده به سرعت تجزیه می‌شوند. در اکسایش مستقیم پلی‌ان‌های بانده دوگانه، پراکسیدهای حلقوی و رادیکال‌های پراکسی تشکیل می‌شوند [۱۹]. رادیکال‌هایی که در طی اکسایش پلی‌ان‌ها و تجزیه پراکسیدها تشکیل می‌شوند، به واحدهای پی‌وی سی حمله می‌کنند و باعث هیدروکلرزدایی بیشتر می‌شوند. باور دیگر این است که تجزیه حرارتی اکسایشی با شکست زنجیره<sup>۱</sup> اولیه شروع می‌شود.

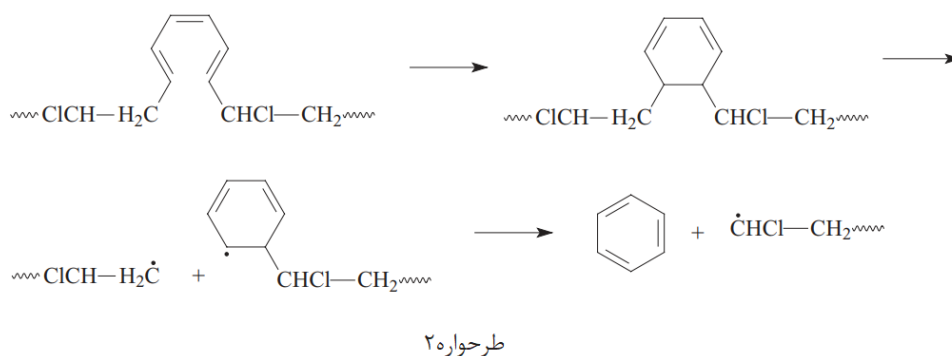
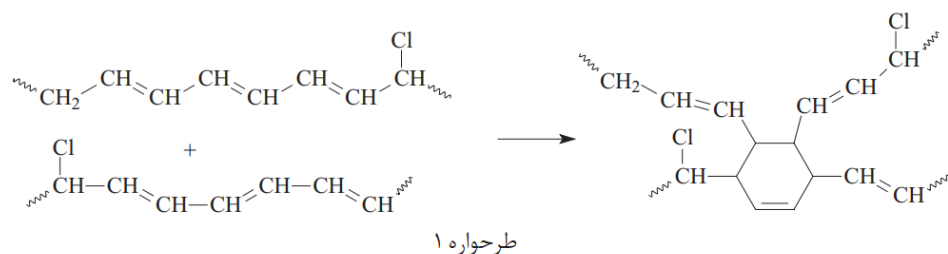
در حالی که مراحل اولیه در تخریب حرارتی پی‌وی سی توسط بسیاری از محققان بررسی شده است، فرآیندهای ثانویه در تخریب کمتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. فرآیندهای اصلی عبارتند از تشکیل پیوندهای عرضی، تشکیل مواد فرار آروماتیک، واکنش‌های دیلز-آلدر<sup>۲</sup> و در نهایت زغال شدن<sup>۳</sup> [۲۰]. همچنین ذکر این نکته ضروری است که در حضور هوا، اکسایش پلی‌ان‌ها ممکن است رخ دهد. این واکنش‌ها همراه با تکامل کلرید هیدروژن که قبلاً مورد بحث قرار گرفت، تأثیر عمده‌ای بر اشتعال‌پذیری پی‌وی سی دارند. بنابراین در

<sup>۱</sup> chain scission

<sup>۲</sup> Diels-Alder

<sup>۳</sup> charring

طی تخریب حرارتی، توالی‌های پلی‌ان ممکن است در واکنش‌های ثانویه از بین بروند، یکی از آنها ظاهراً یک فرآیند بین مولکولی دیلز-آلدر است که باعث تشکیل پیوند عرضی مطابق (طرحواره ۱) در شکل ۶ می‌شود و دیگری واکنش حلقوی شدن با حذف رادیکال است که مسئول تولید بنزن است (طرحواره ۲).



شکل ۶- طرحواره فرآیند دیلز-آلدر و تشکیل پیوند عرضی (طرح ۱)، واکنش حلقه‌ای شدن با حذف رادیکال و تولید بنزن (طرح ۲) [۲۰].

Figure 6- Schematic of Diels–Alder process that causes crosslink formation (scheme 1), cyclization with radical elimination responsible for generation of benzene (Scheme 2)[20].

مطالعات نشان می‌دهد که تشکیل بنزن در مقادیر کم در دماهای کمتر از ۱۵۰ تا ۱۶۰ درجه سانتیگراد مشاهده شده است. در حضور هیدروژن کلرید، سرعت تکامل بنزن افزایش می‌یابد [۲۰] و در دمای ۲۰۰ تا ۳۶۰ درجه سانتیگراد، حدود ۱۵ درصد پلی‌ان به بنزن تبدیل می‌شود. در دماهای بالاتر (۵۵۰ درجه سانتیگراد) سایر پیرولیزات آروماتیک حاوی باند دوگانه مانند استایرن، نفتالین از طریق واکنش‌های حلقوی درون مولکولی تشکیل می‌شوند [۲۰].

در بخش بعدی نقایص ساختاری موجود در زنجیر پی‌وی سی که باعث تخریب حرارتی می‌شوند سازوکار تشکیل کلرهای نوع سوم و آلپلیک ذکر شده است.

## ۳ نقایص ساختاری

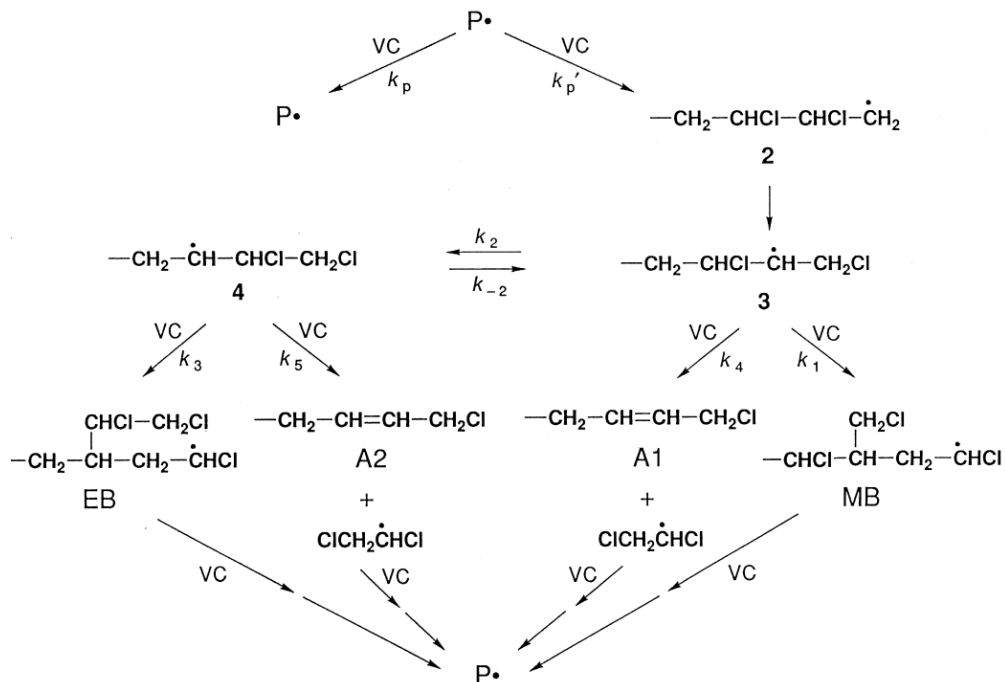
مطالعات گسترده ای از بی نظمی‌های احتمالی در پی وی سی و سهم آنها در ناپایداری پلیمر توسط Starnes منتشر شده است [۱۰]. نقص‌های ساختاری در زنجیره‌ی پی وی سی شامل ۱. اتمهای کلر آللیک و نوع سوم<sup>۱</sup> [۲۳]، ۲. اتم های کلر کتوآلیک  $(CO(CH=CH)_n CHCl- (n>1))$  ناشی از اکسایش هوا [۲۴]، ۳. توالی سه تایی ایزوتاکتیک GTTG گاش-ترانس-ترانس-گاش،  $(T = trans)$  به دلیل صورت بندی<sup>۲</sup> مطلوب [۲۵]، ۴. گروه‌های انتهایی مانند پیوندهای دوگانه  $(-CH=CH_2CCl=CH_2-)$  [۲۶]، ۵. باقی‌مانده‌های پراکسید [۲۶]، ۶. گروه‌های کلروآلیل بتا  $(-CH_2CH=CHCHCl-)$  [۲۷] و ۷. بخش‌های کتون غیراشباع  $\alpha, \beta$  تصادفی پیشنهاد شده‌اند که مورد هفتم به عنوان کاتالیزور واقعی برای کلر زدایی حرارتی در واحدهای معمولی مونومر عمل می‌کند [۲۸]. نتایج نشان می‌دهد واحدهای پی وی سی معمولی (یعنی آنهایی که حاوی نقص ساختاری در زنجیره نیستند) می‌توانند هیدروکلرزدایی حرارتی را در دمای معمولی فرایند آغاز کنند [۱۰]. اگرچه این واحدها بدون شک بسیار پایدارتر از نقص‌های ساختاری زنجیره پی وی سی هستند، تأثیر کلی آنها ممکن است به دلیل غلظت نسبتاً بالای آنها بسیار قابل توجه باشد. واحدهای پی وی سی معمولی به احتمال زیاد از طریق سازوکار یونی کلر زدایی می‌کنند زیرا آنتالپی فعال سازی کمتر از کلر زدایی رادیکال است. اکثر محققین در این زمینه اعتقاد دارند که کلر نوع سوم ناشی از تشکیل شاخه در زنجیره‌های پلی وینیل کلراید در طی پلیمریزاسیون و کلرهای آللیک داخلی ناشی از کلر زدایی گاه به گاه در طی پلیمریزاسیون مسئول اصلی ناپایداری پی وی سی هستند [۱۰].

### ۳-۱-۳ تشکیل کلر آللیک از طریق دو سازوکار انتقال به مونومر

مطابق شکل ۷، با افزودن مونومر وینیل کلراید VC به صورت سر به سر به رادیکال پلیمری  $P^*$ ، رادیکال شماره ۲ تشکیل می‌شود. این رادیکال در اثر یک جابجایی استخلاف کلر بتا، به ساختار ۳ بازآرایی می‌یابد. ( به عبارت دیگر تنها واکنشی که رادیکال ۲ انجام می‌دهد، بازآرایی ۲ به ۳ است و تمام واکنش‌های احتمالی دیگر را می‌توان نادیده گرفت). سپس در اثر یک جابجایی ثانویه اتم کلر، ساختار ۳ به رادیکال ۴ تبدیل می‌شود. افزودن مونومر به رادیکالهای ۳ و ۴ به ترتیب شاخه‌های متیل MB و اتیل EB را نتیجه می‌دهد. سپس در رادیکال‌های ۳ و ۴ واکنش‌های انتقال زنجیره با مونومر VC صورت گرفته و ترکیبی با گروه‌های انتهایی حاوی کلر آللیک ( $A_1, A_2$ ) و رادیکال‌های ۱ و ۲-دی کلرواتیل را تولید می‌شود.

<sup>۱</sup> Tertiary

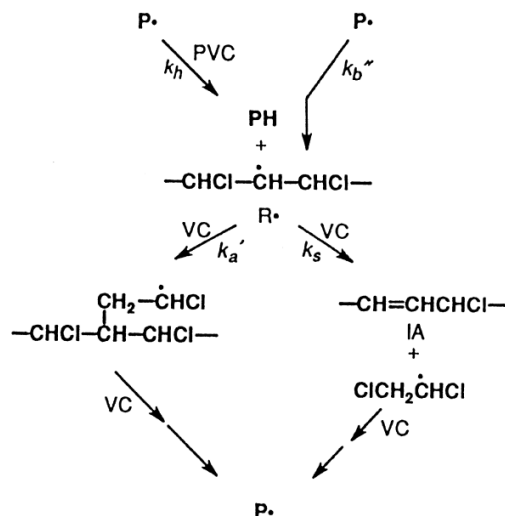
<sup>۲</sup> Conformation



شکل ۷- پیامدهای شیمیایی قرارگیری مونومر به صورت سر به سر در طی پلیمریزاسیون وینیل کلراید (VC)، که در آن  $P^\bullet$  ماکرورادیکال با اتصال سر به دم است [۲۹].

Figure 7- Chemical consequences of head-to-head emplacement of monomer during the polymerization of vinyl chloride (VC), where  $P^\bullet$  is the head-to-tail macroradical [29].

یک فرآیند انتقال کمکی در شکل ۸ نشان داده شده است. این فرآیند با حذف یک هیدروژن متیلن از یک ماکرورادیکال  $P^\bullet$  و تولید رادیکال پلیمری  $R^\bullet$  آغاز می‌شود. سپس در رادیکال پلیمری  $R^\bullet$  واکنش انتقال زنجیره به مونومر صورت گرفته و از طریق شکست اتم کلر بتا، یک ساختار کلر آلیلیک داخلی (IA) و رادیکال پلیمری تولید می‌شود.



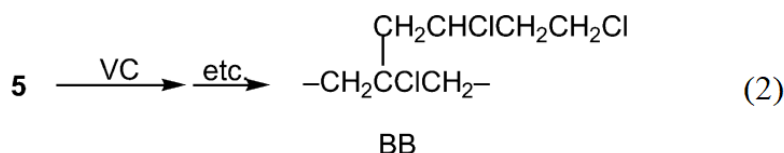
شکل ۸- سازوکار کمکی برای انتقال به مونومر در طول پلیمریزاسیون وینیل کلراید (VC)، که در آن  $P^*$  ماکرورادیکال با اتصال سر به دم است [۱۰].

Figure 8- Auxiliary mechanism for monomer transfer during vinyl chloride (VC) polymerization, where  $P^*$  is macroradical from head to tail [10].

مطالعات نشان می‌دهد که شواهد قطعی برای عملکرد فرآیند انتقال کمکی وجود دارد و وقوع هر دو سازوکار وجود یک پیوند دوگانه در هر مولکول پی وی سی است [۱۰].

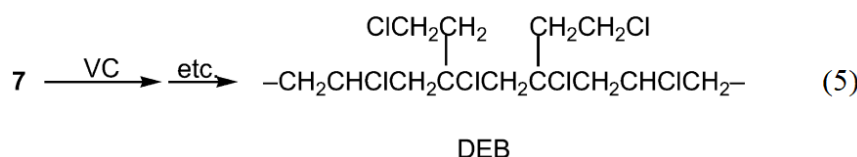
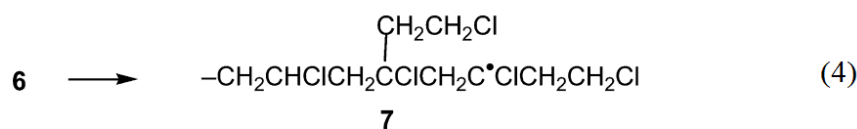
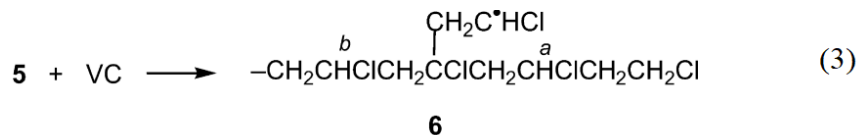
### ۳-۲ تشکیل کلر نوع سوم

اکثر کلر نوع سوم در شاخه‌های ۲،۴-دی کلر بوتیل (BB) در زنجیره پی وی سی ناشی می‌شود. شاخه‌ی BB از طریق فرآیند انتقال زنجیره‌ی داخلی که به آن *backbiting* گفته می‌شود، به وجود می‌آید [۱۰]:



در واکنش‌های ۱ و ۲، مرکز فعال در یک رادیکال زنجیره‌ی ای در حال رشد، به ترتیب به میانه‌ی زنجیره‌ی رادیکالی و مونومر وینیل کلراید، انتقال می‌یابد و منجر به ایجاد شاخه بر روی زنجیره‌ی پلیمری می‌شود.

مطالعات نشان می‌دهد که غلظت BB پلیمر توسط دو متغیر دما و میانگین غلظت مونومر [۳۰] تعیین می‌شود. هنگامی که غلظت مونومر در طی پلیمریزاسیون بسیار کم باشد، وضعیت در مورد کلر نوع سوم پیچیده تر است. تحت این شرایط، رادیکال ۵ منحصراً به ساختار BB تبدیل نمی‌شود. در عوض رادیکال (۶) توسط واکنش ۳ تشکیل می‌شود و متعاقباً توسط واکنش انتقال داخلی ثانویه تبدیل به رادیکال ۷ می‌شود (معادله ۴). سپس رادیکال با افزودن متوالی مونومر توسط معادله ۵، ساختار شاخه دی-۲-کلرواتیل (DEB) که حاوی دو کلر نوع سوم است، تشکیل می‌شود [۱۰].



محتوای DEB پلیمرهای کامل نسبتاً ناچیز است. با این وجود، در بخش‌های پلیمری که در مقدار مونومر بسیار کم ساخته می‌شوند، این محتویات احتمالاً به اندازه‌ای بزرگ هستند که باعث کاهش پایداری حرارتی می‌شوند [۱۰].

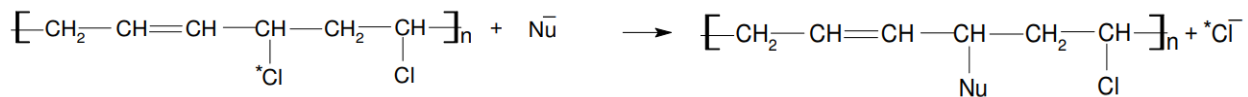
## ۴ پایدار کننده‌های حرارتی

پایدار کننده‌ها ممکن است حداقل به یکی از روشهای زیر تخریب حرارتی پی وی سی را به تعویق بیندازد: (۱) جایگزینی کلر آللیک یا کلر نوع سوم زنجیره پی وی سی، حذف عوامل ناپایدار پلیمر. این پایدار کننده‌ها قادر به کاهش تغییر رنگ اولیه هستند. (۲) جذب و خنثی کردن HCl آزاد شده در طول تخریب که نقش کاتالیزور دارد. (۳) واکنش با توالی‌های پلی‌ان مزدوج و مسدود کردن رشد بیشتر آنها. (۴) اسیر کردن رادیکال‌های آزاد [۳۱-۳۴]. اگرچه بیشتر این پایدارکننده‌ها در سطح صنعتی کاملاً کارآمد هستند، بقایای فلزی برخی از این ترکیبات آلی فلزی (سرب و قلع) ممکن است مشکلات زیست‌محیطی جدی ایجاد کند. بنابراین بهتر است که پایدار کننده‌های حرارتی غیر سمی و سازگار با محیط زیست استفاده شود. یک پایدار کننده ایده

آل باید دارای تعدادی ویژگی ثانویه مطلوب مانند بی‌رنگ، سازگار، ارزان، غیر سمی، بی بو و بی مزه باشد و نباید بر خصوصیات فیزیکی و رئولوژیکی پلیمر تأثیر بگذارد [۳۵]. پایدار کننده‌های حرارتی بر اساس نحوه عملکرد به دو دسته اولیه و ثانویه تقسیم می‌شود.

## ۱-۴ پایدار کننده‌های اولیه

این نوع پایدار کننده‌ها با واکنش با اتم‌های کلر آللیک، یا واسطه‌های زنجیره تخریب زیپ، واکنش داده و در نتیجه از هیدروکلر زدایی بیشتر جلوگیری می‌کنند (شکل ۹). این فرآیند باید سریعتر از رشد خود زنجیره باشد و به یک هسته دوست بسیار فعال نیاز دارد. با این حال، واکنش هسته دوستی نباید آنقدر زیاد باشد که با کلر ثانویه زنجیره پی وی سی واکنش نشان دهد، فرآیندی که پایدار کننده را مصرف می‌کند [۳۵].



شکل ۹- طرحواره پایدار کننده حرارتی پلی وینیل کلراید توسط پایدار کننده اولیه [۳۵].

Figure 9- Schematic of PVC thermal stabilizer by a primary stabilizer [35].

## ۲-۴ پایدار کننده‌های ثانویه

این نوع پایدار کننده‌ها با از بین بردن رادیکال‌های HCl/Cl تولید شده عمل می‌کنند. با این وجود، پاکسازی<sup>۱</sup> نمی‌تواند فرآیند تخریب را به طور کامل متوقف کند [۳۵]. با این حال، مهار HCl به طور قابل توجهی سرعت تخریب را کاهش می‌دهد و از سیاه شدن پی وی سی جلوگیری می‌کند [۳۶]. پایداری با این واقعیت پیچیده است که پایدار کننده‌های اولیه، یک اسید لوئیس قوی هستند و با HCl که به عنوان کاتالیزور تخریب پی وی سی عمل می‌کند، واکنش می‌دهند. برای جلوگیری از این امر و حفظ پایدار کننده‌های اولیه، از پایدار کننده‌های ثانویه استفاده شده تا با HCl واکنش دهند. اگرچه نشان داده شده است که نمک‌های سرب و ترکیبات آلی برپایه قلع در پایداری پی وی سی بسیار موثر هستند، سمیت بالا برای نمک‌های سرب و قیمت بالا برای ترکیبات آلی برپایه قلع کاربرد آنها را محدود می‌کند [۳۷-۳۸]. اخیراً پایدار کننده حرارتی کلسیم/روی

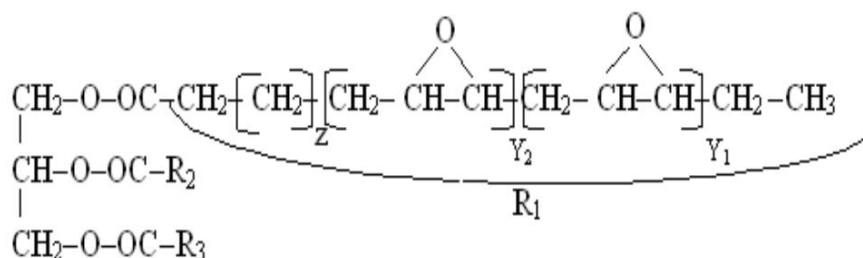
<sup>۱</sup> scavenging

(Ca/Zn)، به عنوان یکی از متداول‌ترین پایدار کننده‌های صابون فلزی، به دلیل سمیت کم، نقش مهمی در این زمینه ایفا می‌کند [۳۹-۴۰]. با این حال، یک محصول نامطلوب تشکیل شده از کلسیم/روی در پی وی سی، کلرید روی ( $ZnCl_2$ ) است که ممکن است بدلیل اسیدیته لوئیس قوی، تخریب پی وی سی را تسریع کند و منجر به یک واکنش زیپ زدایی ناگهانی شود، بنابراین می‌تواند باعث پدیده «سوختن روی»<sup>۱</sup> شود [۴۱]. در ادامه جدیدترین مطالعات انجام شده در مورد سه دسته مهم پایدار کننده‌های حرارتی پی وی سی ارائه شده است.

## ۵. ساز و کار پایداری حرارتی توسط پایدارکننده‌ها

### ۱-۵ پایدار کننده بر پایه صابون فلزی

CHELIL و همکارانش [۴۲] از روغن آفتابگردان تجاری اپوکسید شده، مشتقات صابون فلزی شامل باریم، روی، سرب و کادمیم تهیه کرده و از آنها به عنوان پایدار کننده حرارتی پلی (وینیل کلرید) استفاده کردند. نتایج نشان داد که صابون سرب، بهترین عملکرد در پایداری حرارتی پی وی سی را ایجاد می‌کند. حلقه اکسیران<sup>۲</sup> یک گروه اسیدی پذیرنده الکترون در روغن آفتابگردان اپوکسید شده است (شکل ۱۰).  $HCl$  آزاد شده از تخریب اولیه توسط روغن آفتابگردان اپوکسید شده پاکسازی شد و گروه اپوکسی را به کلروهیدرین تبدیل کرد. همچنین پیشنهاد شده است که حلقه اپوکسی ممکن است به‌عنوان یک مسدودکننده پلی ان عمل کرده بطوریکه با هیدروژن حساس در پی وی سی واکنش داده و یک پیوند اتری با اپوکسی کلردار تشکیل دهد.



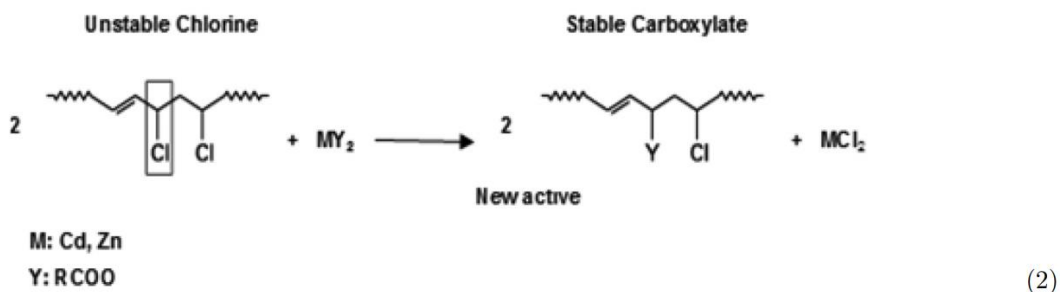
شکل ۱۰. ساختار شیمیایی روغن آفتابگردان اپوکسید شده [۴۲].

Figure 10- Chemical structure of epoxidized sunflower oil [42].

<sup>۱</sup> zinc burning

<sup>۲</sup> oxirane

نقش پایدار کننده‌های مبتنی بر نمک باریم، کادمیم، کلسیم و روی در گرفتن HCl آزاد شده توسط پلیمر (واکنش ۱ در شکل ۱۱)، جایگزینی کلرهای حساس (واکنش ۲) و کاهش رنگ پلیمر تجزیه شده است. این پایدار کننده‌ها در ابتدای عملیات حرارتی پی وی سی کارآمد بودند، اما پس از مصرف کامل، افزایش سریع آزادسازی HCl با تغییر رنگ در پلیمر مشاهده شد [۴۲].



شکل ۱۱- سازوکار پایداری پی وی سی توسط پایدارکننده‌های برپایه نمک فلزات [۴۲].

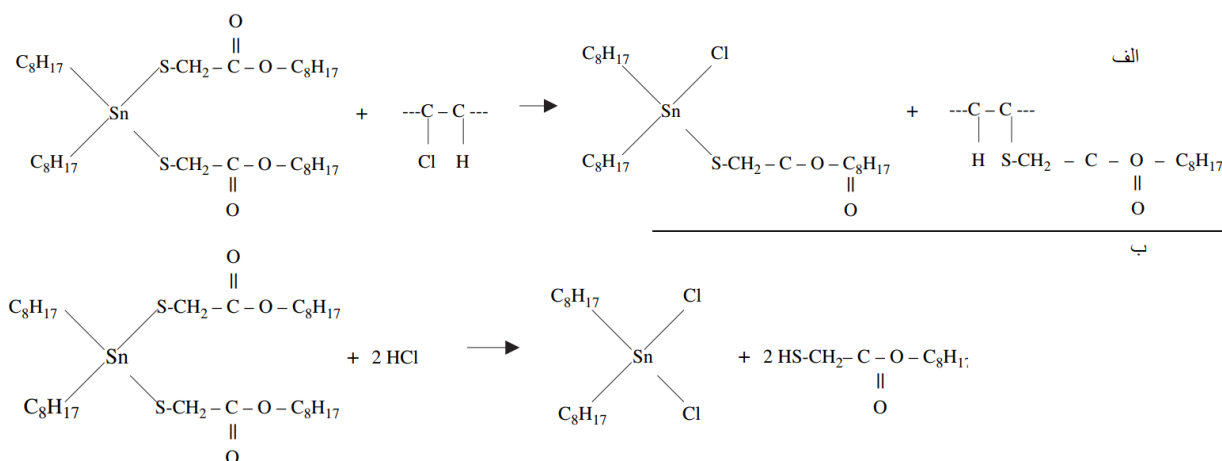
Figure 11- Stabilization mechanism of PVC by metal salt based stabilizers [42].

Ye و همکارانش تاثیر نوع جدیدی از پایدارکننده‌ی حرارتی، اوروات روی ( $Zn_3Ur_2$ ) را بررسی کردند. نتایج نشان می‌دهد که پایداری حرارتی پی وی سی پس از افزودن  $Zn_3Ur_2$  به طور مثبت افزایش می‌یابد [۴۳]. در مقایسه با پایدار کننده حرارتی تجاری، استئارات روی ( $ZnSt_2$ )، یک پیشرفت قابل توجه‌ای مشاهده شد که  $Zn_3Ur_2$  می‌تواند "سوزاندن روی" پی وی سی را به تعویق بیندازد. این عمدتاً به آنیون در ساختار  $Zn_3Ur_2$  نسبت داده می‌شود که می‌تواند HCl آزاد شده توسط پی وی سی را جذب کند و همچنین جایگزین اتم‌های ناپایدار کلر در ساختار پی وی سی شود. علاوه بر این، اختلاط  $Zn_3Ur_2$  با کلسیم استئارات ( $CaSt_2$ ) در نسبت‌های جرمی مختلف می‌تواند پایداری حرارتی پی وی سی را به طور قابل توجهی بهبود دهد. با توجه به نتایج تجربی فوق‌الذکر، یک سازوکار قابل تصور برای پی وی سی پایدار شده توسط  $Zn_3Ur_2$  پیشنهاد شده است. کلر آللیک ناپایدار روی زنجیره پی وی سی ابتدا به عنوان یک یون کلر جدا می‌شود و سپس یک کربوکاتیون روی زنجیره پلیمری از خود باقی می‌گذارد. یون کلر جدا شده توسط  $Zn_3Ur_2$  جذب می‌شود و منجر به تشکیل واسطه‌های آنیون اورواتات و  $ZnCl_2$  می‌شود. واسطه‌های آنیون اورواتات به بار مثبت تولید شده در زنجیره پی وی سی اضافه می‌شوند. این نشان می‌دهد که  $Zn_3Ur_2$  می‌تواند تخریب بیشتر زیپ را با جایگزینی اتم‌های ناپایدار کلر در زنجیره‌های پی وی سی به تعویق بیندازد. علاوه بر این، آنیون‌های اورواتات موجود در  $Zn_3Ur_2$  دارای توانایی شدیدی برای جذب کلرید هیدروژن آزاد شده در اثر تخریب پی وی سی هستند که باعث کاهش تشکیل  $ZnCl_2$  می‌شود. همانطور که مطالعات نشان می‌دهند "سوزاندن روی" فقط در غلظت‌های  $ZnCl_2$  به



مطالعات نشان می‌دهند که تیوگلیکولات‌های قلع تخریب حرارتی PVC را به دو طریق کاهش می‌دهند (شکل ۱۳):

۱. اتم‌های ناپایدار کلر توسط اتم‌های S جایگزین می‌شوند و از تشکیل پیوند دوگانه مزدوج جلوگیری می‌شود.
۲. مهار کلرید هیدروژن تولید شده که در اثر تخریب پی وی سی تکامل یافته و تشکیل پیوند دوگانه مزدوج را سرعت می‌بخشد.



شکل ۱۳- سازوکار پایداری پی وی سی توسط پایدارکننده‌های برپایه ترکیبات قلع [۴۵].

Figure 13- Stabilization mechanism of PVC by tin-based stabilizers [45].

یک پایدارکننده قلع معمولاً دارای سه نوع پیوند Sn-C، Sn-O و Sn-S در مقایسه با تنها پیوند M-O در صابون‌های فلزی است. پایداری پیوندهای SnC یک عامل حیاتی است زیرا هرگونه واکنش بیشتر با HCl منجر به تشکیل اسید لوئیس،  $R_3SnCl$  یا  $SnCl_4$  می‌شود که منجر به سرعت تخریب بسیار بالا و شکست فاجعه‌بار پلیمر می‌شود. شکست آسان پیوند Sn-X یک شرط لازم برای واکنش کارآمد است، اما به همان اندازه مهم است که پیوند C-Sn حاصل دست نخورده باقی بماند. براساس مطالعات انجام شده ترتیب واکنش گروه‌های X به شرح زیر است [۴۵]:

تیوگلیکولات < مالئات > لائورات

در عمل، پایدارکننده‌های آلی برپایه قلع قادر به تجزیه پراکسیدها هستند و اثرات کندکنندگی از خود نشان می‌دهند. با این حال ترکیبات آلی قلع پایداری حرارتی اولیه خوبی نشان می‌دهند [۴۶].

## ۶ نتیجه گیری

پلی (وینیل کلرید) یکی از ارزشمندترین و پرکاربردترین محصولات صنعت پتروشیمی محسوب می‌شود. با این حال پایداری حرارتی ضعیف در پی وی سی از بزرگترین معایب آن به شمار می‌آید که بر خواص پلیمر و کاربرد آن تاثیر می‌گذارد. تخریب حرارتی پی وی سی در یک فرآیند چند مرحله‌ای که شامل حذف کلرید هیدروژن، تشکیل پلی ان‌های مزدوج و در نهایت پیوندهای عرضی است، صورت می‌گیرد. مطالعات نشان می‌دهد که حذف کلرید هیدروژن به دلیل دو عامل بی‌نظمی‌های ساختاری (کلرهای آللیک و سوم) شروع می‌شود. برای غلبه بر پایداری حرارتی ضعیف پلی وینیل کلرید، استفاده از پایدارکننده‌های حرارتی مورد نیاز است. پایدارکننده‌ها نه تنها باید کلرید هیدروژن را پایدار کنند، بلکه باید به گونه‌ای عمل کنند که بتوانند توالی‌های پلی‌انی یا خصوصیات کروموفوریک آنها را برای کاهش سیاه شدن از بین ببرند. با توجه به خطرات زیست‌محیطی پایدارکننده‌ها بر پایه سرب، استفاده از ترکیبات آلی و معدنی به عنوان پایدارکننده‌های حرارتی پی وی سی پیشنهاد می‌گردد. با این حال، برای دستیابی به این ویژگی از نظر اقتصادی، ملاحظات بهداشتی و زیست‌محیطی و اثرات حرارتی، پیشرفت‌های بیشتری قابل انتظار است.

## ۷ مراجع

[1] Yoshioka, T., Kameda, T., Leshige, M., Okuwaki, A., "Dechlorination behaviour of flexible poly(vinyl chloride) in NaOH/EG solution". *Polymer Degradation & Stability*, 93: pp. 1822-1825, (2008).

[2] Gong, F., Zhao, C., Feng, M., Qin, H., Yang, M., "Synthesis and characterization of PVC/montmorillonite nanocomposite", *Journal of Materials Science*, 39: pp. 293 -294, (2004).

[3] McNeill, I.C., Memetea, L., Cole, W. J., "A study of the products of PVC thermal degradation". *Polymer Degradation & Stability*, 49: pp. 181 -191, (1995).

[4] Sabaa, M. W., Mohamed, R. R., "Organic thermal stabilizers for rigid poly(vinyl chloride). Part XIII. Eugenol (4-allyl-2-methoxy-phenol)". *Polymer Degradation & Stability*, 92: pp. 587-595, (2007).

[5] Sabaa, M. W., Mohamed, R. R., Yassin, A. A., "Organic thermal stabilizers for rigid poly(vinyl chloride) VIII. Phenylurea and phenylthiourea derivatives". *Polymer Degradation & Stability*, 81: pp. 37 -45, (2003).

[6] Palma, G., Carenza, M., "Degradation of poly(vinyl chloride). I. Kinetics of thermal and radiation-induced dehydrochlorination reactions at low temperatures". *Journal of Applied Polymer Science*, 14: pp. 1737-1754, (1970).

[7] Atakul, S., Balkose, D., Ulku, S., "Synergistic effect of metal soaps and natural zeolite on poly(vinyl chloride) thermal stability". *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 11: pp. 47-56, (2005).

[8] Oremusová, J., Šimon, P., Valko, L., Kovařík, P., "Influence of metal stearates on thermal stability of

polyvinyl chloride. I. Calcium stearate”, Chemical Papers- Slovak Academy of Sciences, 43: pp. 721-73, (1989).

[9] Zaikov, G. E., Gumargalieva, K. Z., Pokholok, T. V., Moiseev, Y. V., Zaikov, V. G., “Kinetic aspects of aging of poly(vinyl chloride)-based polymer materials”. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 39: pp. 567-650, (2000).

[10] Starnes Jr, W. H., “Structural and mechanistic aspects of the thermal degradation of poly(vinyl chloride)”. Progress in Polymer Science. , 27: pp. 2133-2170, (2002).

[11] Yassin, A. A., Sabaa, M. W., “Degradation and stabilization of poly (vinyl chloride)”. Journal of Macromolecular Chemistry and Physics, Part CL Polymer Reviews, 30: pp. 491-558, (1990).

[12] Fisch, M. H., Bacaloglu, R., “Mechanism of poly(vinyl chloride) stabilization”. Plastics, Rubber & Composites: Macromolecular Engineering, 28: pp. 119-124, (1999).

[13] Salovey, R., Bair, H. E., "Degradation of poly(vinyl chloride) ", Journal of Applied Polymer Science, 14: pp. 713-721, (1970).

[14] Tran, V. H., “Polaron mechanism in the thermal degradation and stabilization of poly(vinyl chloride)”. Journal of Macromolecular Chemistry and Physics, Part CL Polymer Reviews, 38: pp. 1-52, (1998).

[15] Bacaloglu, R., Fisch, M. H., “Degradation and stabilization of poly(vinyl chloride) II. Kinetics of the thermal degradation of poly(vinyl chloride)”. Polymer Degradation & Stability, 45: pp. 325-333, (1994).

[16] Simon, P., “Kinetics of polymer degradation involving the splitting off of small molecules: 1 Basic concept”. Polymer Degradation & Stability, 29: pp. 155-163, (1990).

[17] Simon, P., “Kinetics of polymer degradation involving the splitting off of small molecules: Part VII- Thermo-oxidative dehydrochlorination of PVC”. Polymer Degradation & Stability, 36: pp. 85-89, (1992).

[18] Minsker, K. S., Kolesov, S.V., Zaikov, G.E., “Stabilization of poly(vinyl chloride) by -dicarbonyl compounds”. European polymer journal, 25: pp. 1245-1250, (1989).

[19] Klaric, I., Roje, U., Bravar, M., “Thermo-oxidative degradation of poly(vinyl chloride)/acrylonitrile-butadiene-styrene blends”. Journal of Applied Polymer Science, 61: pp. 1123-1129, (1996).

[20] Levchik, S. V., Weil, E.D., “Overview of the recent literature on flame retardancy and smoke suppression in PVC”. Polymers for Advanced Technologies, 16: pp. 707-716, (2005).

[21] Starnes Jr, W. H., Edelson, D., “Mechanistic Aspects of the Behavior of Molybdenum(VI) Oxide

as a Fire-Retardant Additive for Poly(vinyl chloride). An Interpretive Review". *Macromolecules*, 12: pp. 797-802, (1979).

[22] Boughdady, N .M., Chynoweth, K. R., Hewitt, D. G., "Thermal Dehydrochlorination of Poly(vinyl chloride) Model Compounds. I. ". *Australian Journal of Chemistry*, 44: pp. 567-579, (1991).

[23] Ivan, B., Turcsanyi, B., Kelen, T., Tudos, F., "Effect of metal stearate stabilizers on the thermal degradation of PVC in solution: The reversible blocking mechanism of stabilization". *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 12: pp. 126-135, (1990).

[24] Minsker, K. S., "Characteristic effects in degradation and stabilization of halogen-containing polymers". *International Journal of Polymeric Materials*, 24: pp. 235-245, (1994).

[25] Martinez, G., Gomez-Elvira, J. M., Millan, J., "Influence of tacticity on the thermal degradation of PVC: VII. Further approaches to the conformational mechanism through a temperature effect study". *Polymer Degradation & Stability*, 40: pp. 1-8, (1993).

[26] Hjertberg, T., Sorvik, E. M., "Formation of anomalous in PVC and their influence on the thermal stability: I. Branch structure and tertiary chlorine". *Polymer*, 24: pp. 673-684, (1983).

[27] Minsker, K. S., Zaikov, G. E., "Achievements and research tasks for poly(vinyl chloride) aging and stabilization". *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 7: pp. 222-234, (2001).

[28] Lukas, R., Pradova, O., "Thermal dehydrochlorination of poly(vinyl chloride) 2. Transiently and permanently acting structural defects". *Die Makromolekulare Chemie*, 187: pp. 2111-2122, (1986).

[29] Starnes J.r. WH., Wojciechowski, B.J., "Mechanism and microstructure in the free-radical polymerization of vinyl chloride: Head-to-head addition revisited". *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*, 70-71: pp. 1-11(1993).

[30] Starnes, Jr. WH, Wojciechowski, B.J., Chung, H., Benedikt, G.M., Park, G.S., Saremi, A.H., "Dichlorobutyl Branch Formation and the Question of Diffusion-Controlled Propagation in the Polymerization of Vinyl Chloride". *Macromolecules*. 28: pp. 945-949, (1995).

[31] Mohamed, N., Yassin, A., Khalil, K. D., Sabaa, M., "Organic thermal stabilizers for rigid poly (vinyl chloride) I. Barbituric and thiobarbituric acids". *Polym Degrad Stab.* Vol. 70 pp.5 -10, (2000).

[32] Arkis, E., Balkose, D., "Thermal stabilisation of poly (vinyl chloride) by organotin compounds". *Polym Degrad Stab.* Vol. 88 pp.46 -51, (2005).

[33] Ureta, E., Cantu, M.E., " Zinc maleate and zinc anthranilate as thermal stabilizers for PVC". *Journal of Applied Polymer Science*, 77: pp. 1123-1129, (2000).

[34] Xie, L., Li, D., Zhang, J., "The effect of pentaerythritol-aluminum on the thermal stability of rigid poly (vinyl chloride) ". *Journal of Applied Polymer Science*, 130: pp. 3704-3709, (2013).

[34] Sabaa, M., Mohamed, N., Khalil, K. D., Yassin, A., "Organic thermal stabilizers for rigid poly (vinyl chloride) II. Benzal thiobarbituric acid and some of its derivatives" *Polymer Degradation & Stability*, 70: pp.121 -133, (2000).

[35] Folarin, O. M., Sadiku, E. R., "Thermal stabilizers for poly(vinyl chloride): A review". *International Journal of the Physical Sciences*, 6: pp. 4323-4330, (2011).

[36] Tamer, K., Jale, Y., Mithat, Y., Mehmet, S., Micheal, S., "Degradation of PVC containing mixtures in the presence of HCl fixators". *Journal of Polymers and the Environment*, 13: pp. 365 – 379, (2005).

[37] Zeddami, C., Belhaneche-Bensemra, N., "Application of FT-IR spectroscopy to the specific migration study of an organotin heat stabilizer from rigid poly(vinyl chloride) into food simulants". *Polimery*, 56: pp. 657–661, (2011).

[38] Bjorn, A.; Horsing, M.; Karlsson, A.; Mersiowsky, I.; Ejlertsson, J. "Impacts of temperature on the leaching of organotin compounds from poly(vinyl chloride) plastics—A study conducted under simulated landfill conditions". *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 13: pp. 176–188, (2007).

[39] Wang, M., Song, X. H., Jiang, J. C., Xia, J. L., Li, M., "Binary amide-containing tung-oil-based Ca/Zn stabilizers: Effects on thermal stability and plasticization performance of poly(vinyl chloride) and mechanism of thermal stabilization", *Polymer Degradation & Stability*, 143: pp. 106-117, (2017).

[40] Fang, L., Song, Y. H., Zhu, X. N., Chen, S. H., Du, P. H., Zheng, Q. A., "Influence of lanthanum stearate and calcium/zinc stabilizers on stabilization efficiency of dibutyltin dilaurate to polyvinyl chloride". *Chinese Journal of Polymer Science*, 28: pp. 637-645, (2010).

[41] Wang, M., Xia, J. L., Jiang, J. C., Li, S. H., Huang, K., Mao, W., Li, M., "A novel liquid Ca/Zn thermal stabilizer synthesized from tung-maleic anhydride and its effects on thermal stability and mechanical properties of PVC". *Polymer Degradation & Stability*, 133: pp. 136-143, (2016).

[42] Chelil, O., Belhaneche-Bensemra, N., GARCÍA, D. L., Fernandez-Garcia, M., Benaniba, M.T., "Preparation of epoxidized sunflower oil metal soap derivatives and their use as heat stabilizers for polyvinyl chloride". *Turkish Journal of Chemistry*, 43: pp. 582-593, (2019).

[43] Ye, F., Guo, X., Zhan, H., Lin, J., Lou, W., Ma, X., Wang, X., "The synergistic effect of zinc urate with calcium stearate and commercial assistant stabilizers for stabilizing poly(vinyl chloride) ". *Polymer Degradation & Stability*, 156: pp. 193-201, (2018).

[44] Kalouskova, R., Novotna, M., Vymazal, Z., "Investigation of thermal stabilization of poly(vinyl chloride) by lead stearate and its combination with synthetic hydrotalcite ". *Polymer Degradation & Stability*, 85: pp. 903-909, (2004).

[45] Arkıxs, E., Balkose, D., "Thermal stabilisation of poly(vinyl chloride) by organotin compounds". *Polymer Degradation & Stability*, 88: pp. 46-51, (2004).

[46] Wang, B., Lu, Y., Lu, Y. W., "Organic tin, calcium–zinc and titanium composites as reinforcing agents and its effects on the thermal stability of polyvinyl chloride ". *Polymer Degradation & Stability*, 88: pp. 46-51, (2020).

