

تأثیر افزودن نانوفیبر کربن اصلاح‌شده بر خواص مکانیکی و گرمایی چسب پلی‌وینیل استات

براتعلی کشته‌گر^۱، محراب مدهوشی^{۲*}، علیمراد رشیدی^۳، مهدی مشکور^۴

۱. دانشجوی دکتری فرآورده‌های چندسازه چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

۲. دانشیار گروه تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

۳. استاد مرکز تحقیقات نانوتکنولوژی، پژوهشگاه صنعت نفت ایران

۴. استادیار گروه تکنولوژی و مهندسی چوب، دانشگاه علوم کشاورزی و منابع طبیعی گرگان

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۱۰/۰۸، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۲/۲۷

چکیده

چسب پلی‌وینیل استات نوعی چسب با خواص استحکامی ضعیف و دارای قابلیت کاربرد در محصولات چوبی شناخته می‌شود. نانومواد کربنی مانند مواد تأثیرگذار بر خواص استحکامی مواد پلیمری هستند. از این رو در تحقیق حاضر، خواص مکانیکی و گرمایی چسب پلی‌وینیل استات تقویت‌شده با نانوفیبر کربن در دو حالت اصلاح‌شده و بکر و سه سطح صفر، ۰/۴ و ۱/۵ درصد وزنی چسب بررسی شد. نانوفیبرهای کربن اصلاح‌شده به صورت اصلاح شیمیایی سطحی به منظور بهبود پراکنش در ماتریس پلیمری استفاده شدند. نتایج آزمون طیف‌سنجی، اکسید شدن و حضور گروه‌های عاملی جدید روی سطح نانوفیبرهای کربن اصلاح‌شده را تأیید کرد. نانوکامپوزیت‌های مورد نظر با روش قالب‌ریزی محلول ساخته شدند و در ادامه، ویژگی‌های کششی، رفتار گرمایی و ریزساختار آنها ارزیابی شد. تصاویر میکروسکوپ الکترون پراکنش مناسب‌تر نانوذرات اصلاح‌شده در ۰/۴ درصد نسبت به مقادیر بیشتر را در ماتریس چسب تأیید کرد. همچنین تحلیل داده‌های آزمون کشش نمونه‌ها، بهبود رفتار مکانیکی نانوکامپوزیت (مدول الاستیسیته، مقاومت کششی و انرژی شکست) ناشی از حضور نانوذرات اصلاح‌شده را نسبت به نمونه‌های حاوی نانوذرات بکر به خوبی نشان داد. بهبود این خواص با نانوفیبر کربن اصلاح‌شده، به ترتیب ۲/۴، ۱/۶ و ۱/۸ برابر نسبت به پلی‌وینیل استات خالص بود. به علاوه، از نظر پایداری گرمایی نیز در هر دو سری نانوکامپوزیت، دو مرحله کاهش جرم نسبت به چسب خالص مشاهده شد. به طور کلی، بهترین استحکام کششی در نمونه‌های نانوکامپوزیت حاوی ۰/۴ درصد وزنی نانوفیبر کربن اصلاح‌شده مشاهده شد.

واژه‌های کلیدی: اصلاح سطحی، چسب پلی‌وینیل استات، خواص مکانیکی، خواص گرمایی، فیلم نانوکامپوزیت، نانوفیبر کربن.

مقدمه

مطلوب‌تر در مقایسه با کامپوزیت‌های متعارف ساخته‌شده با پلیمرها و پرکننده‌های معمولی به کار می‌روند [۱]. این مزیت به دلیل سطح ویژه زیاد نانومواد است که موجب افزایش سطح مشترک آنها با ماتریس پلیمر و بهبود چشمگیر اتصال و در نتیجه خواص مکانیکی فرآورده می‌شود [۲]. از دو دهه اخیر [۳]، استفاده از نانوفیبر کربن (CNF)^۱ به دلیل سطح ویژه زیاد، مقاومت کششی زیاد و چسبندگی

در طی یک دهه گذشته، ظهور نانوذرات فرصتی را برای بهبود خواص پلیمرها فراهم کرده است. در حال حاضر انواعی از نانوذرات آلی و معدنی به عنوان مواد پرکننده و اصلاح‌کننده خواص ماتریس‌های پلیمری به منظور تولید نانوکامپوزیت‌هایی با خواص گرمایی و مکانیکی بسیار

* نویسنده مسئول، تلفن: ۰۱۷۳۲۴۲۷۰۵۰

Email: madhoushi@gau.ac.ir

قیمت به نسبت کم، غیرسمی بودن و اثر منفی کم بر محیط زیست [۱، ۱۰]. این چسب اغلب به صورت امولسیون بر پایه آب است [۱] و به هنگام استفاده در مواد متخلخل مانند چوب و کاغذ، اتصال چسبی نیرومندی ایجاد می‌کند؛ از این رو روند تغییرات مقاومت چسبندگی به وسیله خواص مکانیکی پلیمر تعیین می‌شود [۱۱]. در زمینه تقویت چسب پلی‌وینیل استات با نانوذرات معدنی و آلی تحقیقات بسیار محدودی انجام گرفته است که به عنوان نمونه می‌توان به تقویت آن با نانوفیبرهای سلولزی [۱۲]، نانوذرات رس، نانولوله‌های کربنی، نانوگرافن [۸] اشاره کرد که هر یک مزیت‌ها و معایب خود را دارد.

با توجه به مزیت‌های بیان شده برای نانوفیبرهای کربن در بهبود خواص چسب‌های مورد استفاده در اتصالات چوبی، تحقیق حاضر به بررسی تأثیر افزودن آنها در چسب پلی‌وینیل استات با هدف بهبود خواص مکانیکی نهایی چسب و در نتیجه دستیابی به اتصالات چوبی مستحکم‌تر می‌پردازد. همچنین تأثیر اصلاح نانوفیبر کربن به روش عامل‌دار کردن بر بهبود خواص مکانیکی و گرمایی فیلم‌های پلی‌وینیل استات بررسی می‌شود.

مواد و روش‌ها

اصلاح و عامل کردن کردن نانوذرات

ابتدا نانوفیبر کربن بکر (V) در پژوهشگاه صنعت نفت ایران به روش لایه‌نشانی بخار شیمیایی (CVD) [۳، ۱۳] با مشخصاتی شامل قطر ۲۵ نانومتر و طول ۵-۱۰ میکرومتر ساخته شد. برای این منظور، روی سطح زیرپایه تحت تأثیر گاز شهری متان قرار گرفت و با واکنش شیمیایی بخارات پیش‌ماده با بخارات و گازهای دیگر، لایه‌نشانی انجام گرفت. برای این کار از گازی استفاده شد که گرم می‌شود و به شکل بخار در می‌آید و ته‌نشین می‌شود. سپس، نانوفیبرهای کربن تولیدشده به روش رفلکس^۲

بین سطحی مطلوب، به عنوان پرکننده کامپوزیت‌ها توجه محققان را جلب کرده است [۴]. قطر آنها اغلب بین ۵ تا ۱۰۰ نانومتر متغیر است و طول آنها به ۵ تا ۱۰۰ میکرومتر می‌رسد [۵]. خواص مکانیکی آنها شایان توجه بوده و مدول الاستیسیته آنها در محدوده ۷۲۵-۲۳۰ گیگاپاسکال گزارش شده است. از طرفی در سال‌های اخیر، نانوفیبر کربن رشدیافته با بخار (VGNCs)^۱، با قطر ۱۰۰ نانومتر، طول ۱۰۰-۲۰۰ نانومتر و مدول الاستیسیته ۱۰۰۰-۱۰۰ گیگاپاسکال با هزینه تولید کمتر معرفی شده‌اند [۶، ۷] که به دلیل ابعاد خیلی کوچک، سطح بسیار بیشتری در واحد حجم نسبت به الیاف کربن معمولی دارند؛ اما مشکل اصلی در استفاده از این نانوفیبرهای کربنی جدید، تمایل زیاد به تجمع درون فاز ماتریس به دلیل داشتن سطح ویژه زیاد است که در نتیجه دستیابی به توزیع خوب نانوذرات را در ماتریس پلیمری مشکل می‌کند [۸].

اصلاح شیمیایی سطحی یا عامل‌دار کردن روشی مؤثر برای بهبود پراکنش نانومواد و بهینه‌سازی خواص نانوکامپوزیت‌های پلیمری است. عامل‌دار کردن با قرار دادن گروه‌های عاملی روی سطح ماده نانو به کمک اتصال شیمیایی (کووالانسی) یا بدون اتصال شیمیایی (غیرکووالانسی) انجام می‌گیرد [۹]. تیمار شیمیایی سطحی نانوفیبر کربن با اسید سولفوریک/نیتریک یا اسید نیتریک به تنهایی سبب ایجاد گروه‌های حاوی اکسیژن در سطح آن می‌شود. در این فرایند، سازگاری بین گروه‌های عاملی دوفاز، عاملی اساسی است که پراکنش نانوفیبر کربن و عملکرد کلی کامپوزیت را تعیین می‌کند [۳].

با افزایش استفاده از محصولات چوبی در ساختمان‌ها، مصرف چسب‌ها نیز به شدت افزایش یافته است [۱۰]. پلی‌وینیل استات از پلیمرهای ترموپلاستیک است که کاربرد گسترده‌ای در صنایع چوب دارد. این چسب دارای مزایای انکارناپذیری نسبت به دیگر چسب‌های چوب است، مانند

استات به خوبی پراکنده شوند. شایان یادآوری است که پراکنش نانوذرات اصلاح شده در مقایسه با نوع بکر بهتر صورت گرفت و نانوذرات، بدون هیچ تجمعی در فاز مایع پایدار شده بودند. در ادامه، چسب‌های تقویت شده، روی قالب‌های تفلونی مخصوص ریخته شده و در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت و سپس در آن با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۸ ساعت قرار داده شد تا فیلم‌های نانوکامپوزیتی آماده شوند.

طیف‌سنجی FTIR نانوذرات

حضور گروه‌های عاملی مختلف ایجاد شده روی نانوفیبر کربن اصلاح شده در مقایسه با نوع بکر آن، به وسیله دستگاه طیف‌سنجی FTIR مدل Perkin Elmer Spectrum واقع در پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی بررسی شد. برای این منظور، از ۰/۲ گرم از هر یک از مواد یاد شده در دمای اتاق و در محدوده $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ از میانگین ۲۲ اسکن با وضوح 4 cm^{-1} استفاده شد.

ارزیابی‌های فیلم نانوکامپوزیت

بررسی ریزساختار

ریزساختار فیلم نانوکامپوزیت و پراکنش نانوذرات با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل CM۱۲۰ ساخت شرکت Philips واقع در مؤسسه تحقیقاتی پرتاوس مشهد در محدوده اندازه‌گیری $680 \times - 31 \times$ بررسی شد.

آزمون کشش

برای این منظور از فیلم‌های نانوکامپوزیت، نمونه‌هایی با ضخامت ۶۰ میکرومتر و ابعاد $6/65 \times 69/23$ میلی‌متر به کمک قالب برنده تهیه شد که با استفاده از دستگاه SANTAM STM-20 مجهز به سلول بار ۱ کیلونیوتن با سرعت بارگذاری ۵ میلی‌متر در دقیقه تحت آزمون کششی قرار گرفتند. آزمون در دمای ۲۰ درجه سانتی‌گراد و با سه تکرار برای هر تیمار انجام گرفت.

عامل‌دار شد و نانوفیبر کربن اصلاح شده (M) نام گرفت. برای این منظور، مخلوط نانوفیبر کربن و اسید نیتریک با غلظت ۱۲/۵ مولار (به‌ازای ۶۰ تا ۷۰ میلی‌لیتر برای ۱ گرم نانوفیبر) در یک بالون در شرایط رفلاکس شامل حمام (ظرف حاوی روغن سیلکون) با دمای ۶۰ تا ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفت. سپس مخلوط حاصل با آب دیونیزه روی کاغذ صافی شسته شد. شست‌وشو تا رسیدن pH محلول به بیشتر از ۵ ادامه یافت.

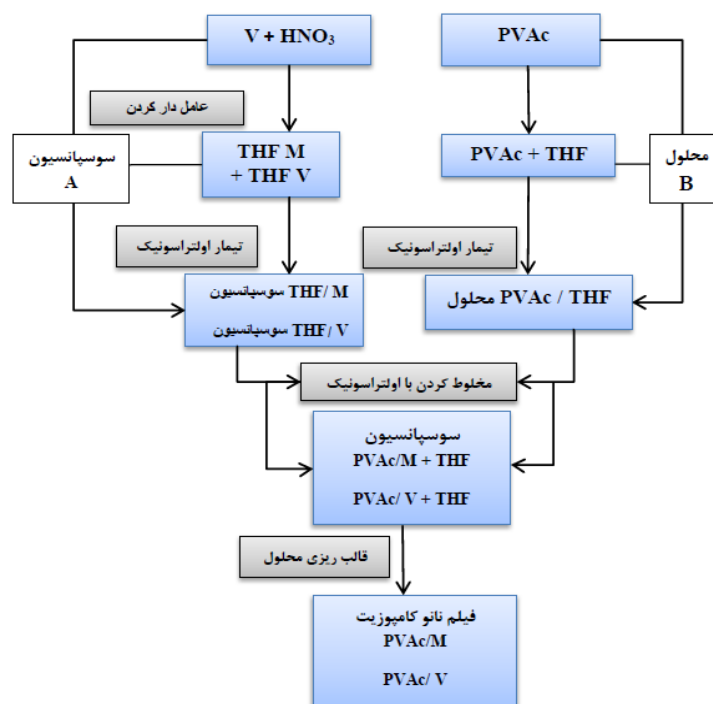
چسب پلی‌وینیل استات

چسب چوب پلی‌وینیل استات با علامت تجاری RSH-۹۵۰ با مشخصات زیر به کار گرفته شد (براساس اطلاعات شرکت سازنده): درصد ماده جامد 50 ± 1 ، اندازه ذرات ۱-۲ میکرومتر، pH ۴-۵، حداقل دمای تشکیل فیلم ۱۶-۱۵ درجه سانتی‌گراد، فیلم شفاف، سخت، شکل ظاهری خمیر سفید (امولسیون پایه آب) و گرانروی ۱۲۰۰۰۰-۸۰۰۰۰ پواژ.

ساخت فیلم‌های نانوکامپوزیت

نانوفیبرهای کربن در دو حالت اصلاح شده (M) و بکر (V) در سه سطح صفر، ۴/۰ و ۵/۱ درصد براساس وزن پلی‌وینیل استات محاسبه و مطابق روش خان و همکاران [۱۱] به چسب اضافه شد (شکل ۱). برای این منظور، ابتدا مقدار دو نوع نانوفیبر برای هر یک از درصدهای یاد شده محاسبه شد و به ترتیب با ۴، ۸ و ۳۰ میلی‌لیتر حلال تتراهیدروفوران^۱ به وسیله دستگاه اولتراسونیک در دمای ۳۵-۲۰ درجه سانتی‌گراد، توان ۹۰ وات و فرکانس ۸۰ هرتز به مدت ۴ ساعت به منظور پراکنش ذرات هم زده شد (مرحله A). سپس ۱۰ گرم چسب پلی‌وینیل استات درون ۵۰ میلی‌لیتر تتراهیدروفوران به طور کامل حل (مرحله B) و به سوسپانسیون آماده شده در مرحله A اضافه شد و با استفاده از دستگاه اولتراسونیک مجدداً به مدت ۴ ساعت هم زده شد تا نانوفیبرهای کربن در چسب پلی‌وینیل

1. Tetrahydrofuran



شکل ۱. روند مراحل آماده‌سازی محلول و ساخت فیلم نانوکامپوزیت (PVAc) نانوفیبر کربن اصلاح‌شده (M)، تتراهیدرو فوران (THF)، اسید نیتریک (HNO_3)، نانوفیبر کربن بکر (V)، پلی‌وینیل استات (PVAc)

محاسبه انرژی شکست

انرژی شکست آزمون‌ها براساس محاسبه سطح زیر منحنی تنش-کرنش حاصل از آزمون کشش و با استفاده از نرم‌افزار محاسبه سطح Areaan صورت گرفت.

آزمون وزن‌سنجی حرارتی (TGA)

اندازه‌گیری TGA با استفاده از آنالیزکننده ترموگراویمتر مدل Mettler Toledo روی ۱۵-۱۳ میلی‌گرم از نمونه‌ها در محدوده حرارتی ۳۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت گرمادهی ۱۰ درجه سانتی‌گراد در دقیقه تحت اتمسفر نیتروژن به‌منظور اجتناب از اکسید شدن ناخواسته انجام گرفت.

طرح آماری

در پژوهش حاضر، اثر تیمارهای مختلف با کاربرد آنالیز واریانس یکطرفه و به‌کمک نرم‌افزار SPSS ارزیابی شد. همچنین مقایسه میانگین‌ها با استفاده از آزمون چنددامنه‌ای دانکن برای بررسی معنی‌دار بودن اثر متغیرها در ($P \leq 0.05$) انجام گرفت.

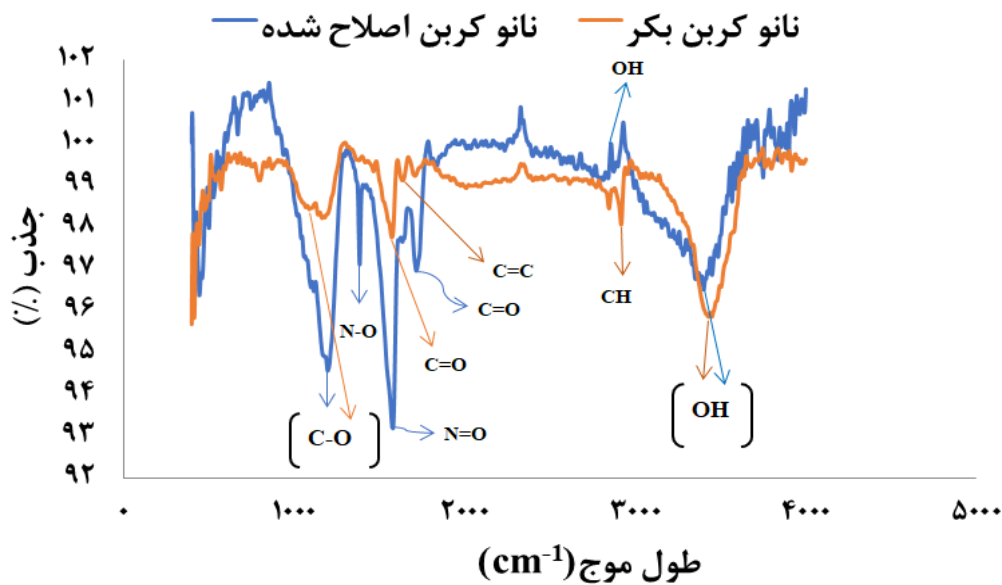
نتایج و بحث

طیف‌سنجی FTIR

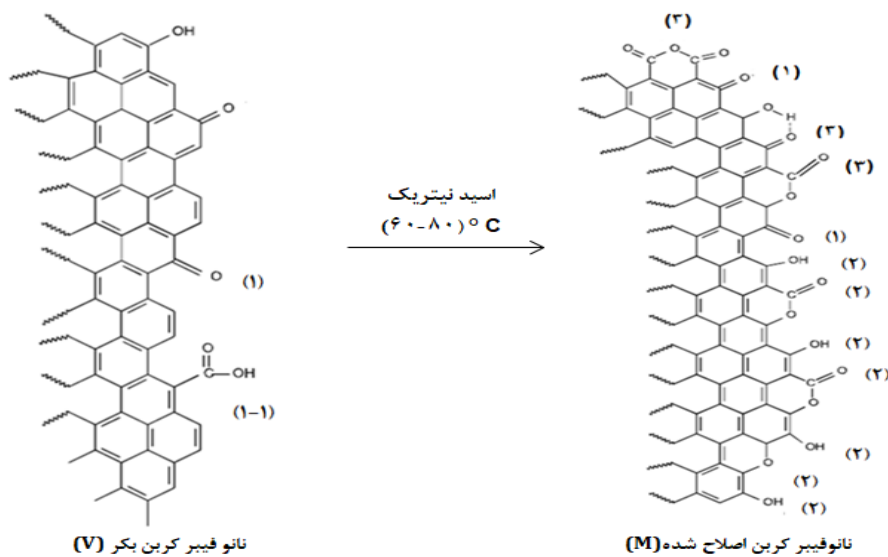
نمودارهای FTIR (شکل ۲) دو باند جذب اصلی را برای دو نوع نانوفیبر کربن اصلاح‌شده (M) و بکر (V) نشان می‌دهد. در این نمودارها، نوارهای جذب $1197/28 \text{ cm}^{-1}$ در نوع (V) و $1163/74 \text{ cm}^{-1}$ در نوع (M) گروه عاملی (C-O) را نشان می‌دهند که به‌ترتیب مربوط به گروه کششی اتری و گروه کششی استری است. درحالی‌که باندهای پهن $3448/70 \text{ cm}^{-1}$ در نوع V و $3400/54 \text{ cm}^{-1}$ در نوع M به گروه هیدروکسیل (OH) مربوط به جذب آب اختصاص می‌یابد. در این آنالیز باندهای جذب 1640 cm^{-1} ، 2917 cm^{-1} و 1573 cm^{-1} در نوع V به‌ترتیب مربوط به گروه‌های ارتعاشی کششی الکیل (C=C)، کششی متیلن (CH) و کششی کربوکسیل (C-O) است. همچنین باندهای جذب 2812 cm^{-1} ، 1717 cm^{-1} و 1578 cm^{-1} و 1384 cm^{-1} در نوع M به‌ترتیب مربوط

شکل (۳) در اثر اکسید شدن، گروه عاملی شماره (۱) و گروه‌های کربوکسیل (COOH) شماره (۱-۱) ناپدید شدند که موجب افزایش اکسیژن ساختار گرافنی نانوفیبرهای کربن اصلاح شده در باندهای (۱)، (۲) و (۳) شد. در نهایت گروه‌های عاملی انیدرید، استری، هیدرواکسید الکلی و دیگر گروه‌ها تشکیل می‌شوند [۱۵].

به گروه‌های کربنیل اسیدهای کربوکسیلیک (C=O)، OH، الکلی، ارتعاشی نامتقارن نیتروآلیفاتیک (N=O) و کششی متقارن نیترو (N-O) است [۱۴]. بررسی این طیف سنجی، تولید گروه‌های عاملی جدید کربنیل اسید کربوکسیلیک، الکلی، نیترو و گروه کششی استری (C-O) را در نانوفیبرهای کربن اصلاح شده نشان می‌دهد. در طی فرایند عامل دار شدن نانوفیبرهای کربن بکر



شکل ۲. FTIR نانوفیبر کربن‌های اصلاح شده (M) و بکر (V) (حروف انگلیسی نشان‌دهنده گروه‌های عاملی است)

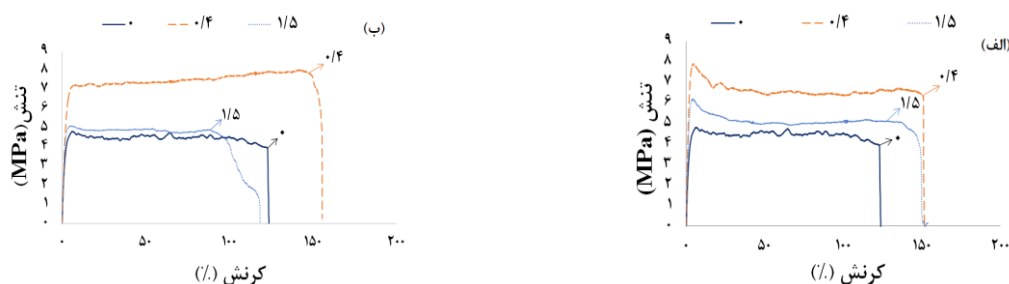


شکل ۳. نمای شماتیک از شیمی نانوفیبرهای کربن بکر (V) و اصلاح شده (M) (حروف انگلیسی نشان‌دهنده گروه‌های عاملی است)

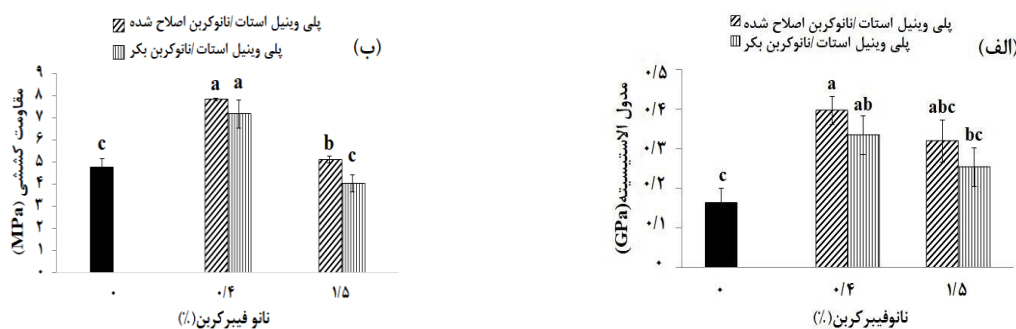
آزمون کشش

منحنی‌های تنش-کرنش پلی‌وینیل استات خالص و تقویت‌شده با نانوذرات در شکل ۴ نشان داده شده است. با توجه به نتایج آنالیز آماری خواص مکانیکی کششی (جدول‌های ۱ و ۲)، مدول و مقاومت کششی پلی‌وینیل استات با افزودن نانوفیبر کربن بهبود یافته‌اند. افزایش مدول‌ها تحت تأثیر مقدار نانوفیبر کربن قرار دارد و با ۰/۴ درصد افزایش و بیشتر از آن کاهش نشان می‌دهد، به طوری که در مقدار ۰/۴ درصد نانوذره در نوع اصلاح‌شده، مدول و مقاومت کششی فیلم نانوکامپوزیت به ترتیب ۲/۴ و ۱/۶ برابر و در نوع بکر، هر دو خاصیت به ترتیب ۲ و ۱/۵ برابر در مقایسه با فیلم پلی‌وینیل استات خالص افزایش یافت. علت افزایش مدول الاستیسیته و مقاومت کششی با مقدار نانوفیبر کربن (شکل ۵)، می‌تواند این‌گونه بیان شود که افزودن نانومواد چون نانوفیبر کربن به دلیل استحکام کششی زیاد، سبب تقویت و همچنین سفت‌کنندگی و مقاومت در برابر تغییر شکل ماده زمینه‌ای پلیمر به شکل مطلوبی می‌شود.

به طور کلی، از آنجا که انتقال نیرو یا تنش از طریق فصل مشترک ماده نانو و رزین انجام می‌گیرد، با توجه به توزیع مناسب فیبرهای کربن و قرار گرفتن آنها در جهات ترجیحی، سبب ایجاد فصل مشترک یا تعامل بین صفحه‌ای مناسب بین نانوفیبر کربن و زنجیره‌های ماتریس پلی‌وینیل استات شده است [۱۶] که مانند پل عمل می‌کند و انتقال تنش را از ماتریس چسب به الیاف نانوفیبر کربن به‌طور چشمگیری افزایش می‌دهد و در نتیجه سبب بهبود و افزایش خواص مکانیکی کامپوزیت نهایی می‌شود. این بهبود خواص در نانوکامپوزیت‌های اصلاح‌شده بیشتر مشاهده می‌شود که علت آن ممکن است ایجاد گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن (کربوکسیلیک، الکلی، نیترو، گروه کششی استری) در سطح نانوفیبر کربن باشد که به پراکنش آنها در ماده زمینه‌ای پلیمر کمک می‌کند [۳]. از طرفی مقدار نانوذرات هم در بهبود خواص مذکور تأثیرگذار بوده، به طوری که تا ۰/۴ درصد سبب بهبود شده و مقدار بیشتر از آن با توجه به پراکنش نامناسب نانوذرات خواص مکانیکی کاهش داشته است.



شکل ۴. نمودار تنش و کرنش در فیلم نانوکامپوزیت PVAc ساخته‌شده با نانوفیبر کربن (الف) اصلاح‌شده (M) و (ب) بکر (V)



شکل ۵. (الف) مدول الاستیسیته و (ب) مقاومت کششی فیلم نانوکامپوزیت PVAc با نانوفیبر کربن اصلاح‌شده (M) و بکر (V) (حروف انگلیسی متفاوت، اختلاف معنی‌داری را نشان می‌دهد)

کششی و انرژی شکست کامپوزیت پلی‌وینیل استات را دارند. این نتایج مطابق با تحقیقات قبلی در افزایش مقاومت‌های پلی‌وینیل استات تقویت‌شده با دیگر مواد مانند نانورس و نانولوله کربن [۱۰، ۱۱] است. به طوری که در پژوهش کبورانی و همکاران خواص مقاومتی چسب پلی‌وینیل استات با ۴ درصد نانورس، ۲۵ درصد افزایش داشت، در حالی که در پژوهش حاضر با ۰/۴ درصد نانوفیبر کربن، خواص مقاومتی چسب اصلاح شده ۱/۶ برابر نسبت به چسب خالص بهبود داشت.

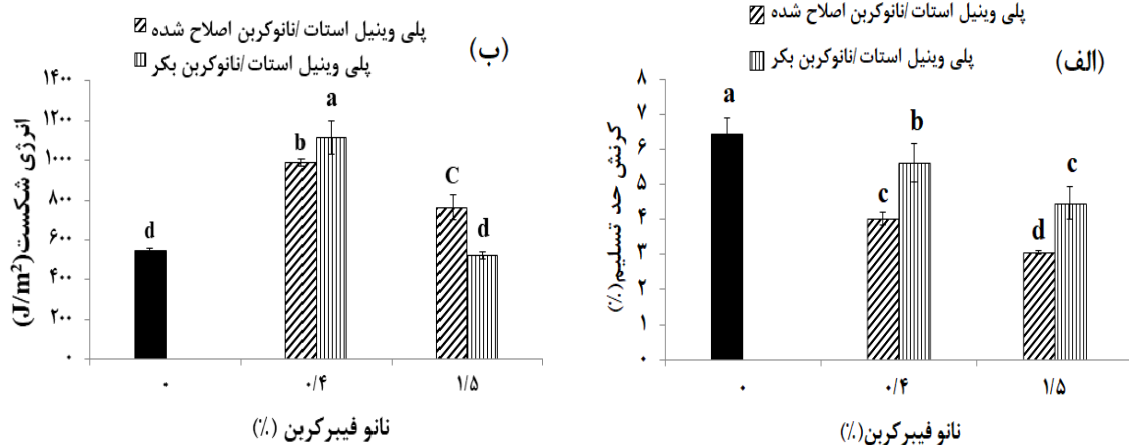
شکل ۶-الف کاهش مقادیر متوسط ماکزیمم کرنش در نقطه تسلیم با افزایش مقدار نانوفیبر کربن M و V را نشان می‌دهد. این کاهش بیانگر محدود شدن تغییر شکل و کاهش انعطاف‌پذیری پلی‌وینیل استات توسط نانوفیبر کربن است. بررسی انرژی شکست در شکل ۶-ب (ب) نشان می‌دهد که تقویت با تیمار ۰/۴ درصد در نوع اصلاح‌شده (M) ۱/۸ برابر و در نوع بکر (V) ۲ برابر نسبت به پلی‌وینیل استات خالص افزایش معنی‌داری دارد (جدول ۲). بنابراین نانوفیبرهای کربن قابلیت بهبود و افزایش مدول، مقاومت

جدول ۱. میانگین خواص کششی PVAc و نانوکامپوزیت‌ها

انرژی شکست (J/m ²)	کرنش حد تسلیم (%)	مقاومت کششی (MPa)	مدول کششی (GPa)	نانوکربن (%)	ماده
۵۴۶/۰۹	۶/۴۵	۴/۷۵	۰/۱۶	صفر	پلی‌وینیل استات
۹۸۹/۱۵	۴/۰۳	۷/۸۷	۰/۳۹	۰/۴	پلی‌وینیل استات/ نانوکربن اصلاح‌شده
۱۱۵/۶۲	۵/۶۱	۷/۱۷	۰/۳۳	۰/۴	پلی‌وینیل استات/ نانوکربن بکر
۷۶۳/۵۳	۴/۰۶	۶/۱۰	۰/۳۱	۱/۵	پلی‌وینیل استات/ نانوکربن اصلاح‌شده
۵۲۳/۱۴	۴/۴۷	۵/۱۰	۰/۲۵	۱/۵	پلی‌وینیل استات/ نانوکربن بکر

جدول ۲. تجزیه واریانس خواص کششی PVAc و نانوکامپوزیت‌های آن

تیمارها	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	فاکتور F	فاکتور P
مدول کششی	۰/۰۶۹	۴	۰/۰۱۷	۴/۱۷۴	۰/۰۳
مقاومت کششی	۳۱/۹۷۳	۴	۷/۹۹۳	۴۶/۰۶۶	۰/۰۰
کرنش حد تسلیم	۲۱/۱۹۵	۴	۵/۲۹۹	۳۵/۵۸۸	۰/۰۰
انرژی شکست	۸۳۱۱۹۸/۸۳۱	۴	۲۰۷۷۹۹/۷۰۸	۸۹/۲۴۴	۰/۰۰



شکل ۶. (الف) کرنش حد تسلیم و (ب) انرژی شکست فیلم نانوکامپوزیت PVAc با نانوفیبر کربن اصلاح‌شده (M) و بکر (V) (حروف انگلیسی متفاوت، اختلاف معنی‌داری را نشان می‌دهد)

در ماتریس پلی‌وینیل استات دچار مشکل شده و در نقاط مختلف تجمع یافته و حالت آگلومریت پیدا کرده است.

آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA)

گرم‌اوزن‌سنجی چسب پلی‌وینیل استات و نانوکامپوزیت‌های آن با کاهش جرم از ۳۰ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت اتمسفر نیتروژن اندازه‌گیری شد. کاهش جرم در فیلم‌های حاوی نانوفیبر اصلاح‌شده (M) در محدوده دمایی ۱۰۷ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد (شکل ۸ الف) و در فیلم‌های حاوی نانوفیبر بکر (V) در محدوده ۶۵ تا ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد (شکل ۸ ب) اتفاق افتاد. همه نانوکامپوزیت‌ها، پایداری گرمایی زیادی تا ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان داده و بیشتر از آن به‌طور محسوس دچار کاهش جرم شدند. به‌طور کلی، کاهش جرم در دو مرحله اتفاق افتاد. در فیلم‌های حاوی نانوفیبر اصلاح‌شده مرحله اول کاهش جرم به مقدار ۷۰ درصد و در دامنه ۳۰۵ تا ۳۷۶ درجه سانتی‌گراد اتفاق افتاد و سپس در مرحله دوم آهسته‌تر شد و در محدوده دمای ۴۰۵ تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد رخ داد. این دو مرحله کاهش جرم با چند درجه کمتر در فیلم‌های حاوی نانوفیبر بکر نیز مشاهده شد. با توجه به تحقیقات قبلی، در مرحله اول کاهش جرم تغییر شکل پلی‌وینیل استات و نانوکامپوزیت‌های آن با جداسازی گروه‌های استات^۱ اتفاق می‌افتد و به‌تبع آن پیوندهای اتصال مضاعف در طول زنجیر اصلی پلیمر تشکیل می‌شود. در مرحله دوم کاهش جرم، تشکیل ترکیبات آروماتیک بر اثر تخریب ساختار پلیمر رخ می‌دهد [۲۰]. دلیل بهبود نیافتن پایداری گرمایی چسب پلی‌وینیل استات با نانوفیبر کربن ممکن است تأثیر دما بر برهمکنش بین ماتریس و نانوفیبر کربن باشد. به این صورت که در دمای کم، زنجیره‌های مولکولی پلی‌وینیل استات در فضای کم تثبیت می‌شوند و نانوفیبرهای کربن همراه با ماده زمینه‌ای حفظ می‌شود. اما در دمای بیشتر،

در مورد دلیل افزایش انرژی شکست نانوکامپوزیت‌ها، سازوکارهای متعددی ارائه شده است. مهم‌ترین آنها، سازوکار پل زدن نانوذرات در محل ترک است که در مورد نانومواد فیبری بیشتر دیده می‌شود. نانوفیبر کربن نیز مطابق چنین سازوکاری، موجب بهبود انرژی شکست پلیمر پلی‌وینیل استات شده است [۱۷]. در مقابل، در درصد‌های وزنی بیشتر نانوفیبر کربن، به‌دلیل توزیع نامناسب و تجمع نانوذرات، مراکز تمرکز تنش تشکیل می‌شود و انرژی شکست کاهش می‌یابد [۱۸].

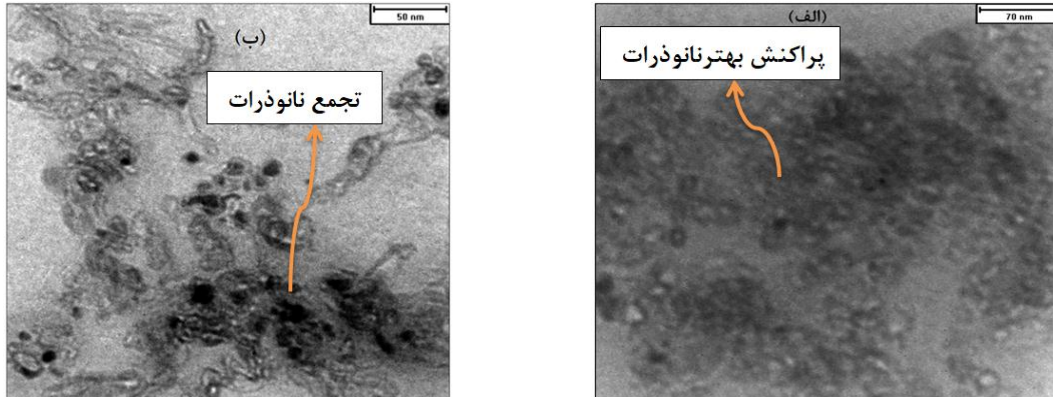
به‌طور کلی، درباره تأثیر مقادیر متفاوت نانوفیبر کربن بر رفتار کششی فیلم نانوکامپوزیت، استفاده از نانوذره به مقدار ۰/۴ درصد وزنی که موجب بهبود خواص مکانیکی می‌شود، می‌تواند شاخص مناسبی نیز برای نشان دادن اتصالات عرضی بهتر و پراکنش یکنواخت نانوذرات از طریق قرار گرفتن در جهات مناسب (به‌خصوص در نوع اصلاح‌شده) باشد که سبب ایجاد فصل مشترک و تعامل بین صفحه‌ای بهتر آنها با ماتریس زمینه می‌شود و می‌تواند بر انتقال تنش تأثیرگذار باشد. در مقابل، در مقادیر بیشتر از ۰/۴ درصد، به‌علت توزیع نامطلوب نانومواد در ماتریس و باقی ماندن محل‌های بدون اتصال، نمی‌توان تقویت خواص مورد نظر را انتظار داشت [۱۹، ۲]. شایان ذکر است که موضوع مطرح‌شده در این مقاله در پروژه تحقیقاتی گسترده‌تری در پنج سطح نانوفیبر کربن بررسی شد که نتایج بهترین و ضعیف‌ترین حالت به‌همراه درصد صفر از نانوذرات (در مجموع سه سطح) در این مقاله گزارش شده است.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی

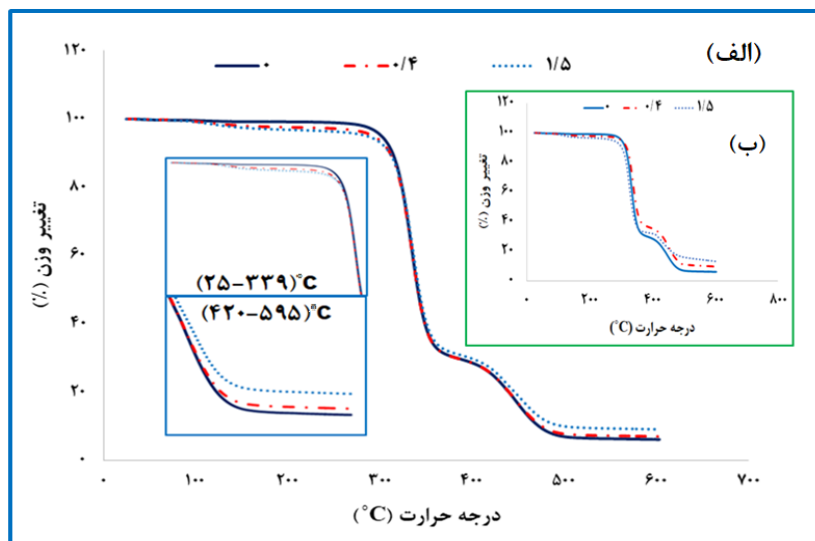
شکل ۷ تصاویر ریزساختار فیلم پلی‌وینیل استات در حضور نانوذرات اصلاح‌شده را نشان می‌دهد. مقایسه تصاویر، پراکنش بهتر نانوفیبر کربن را در ۰/۴ درصد وزنی نسبت به ۱/۵ درصد وزنی نشان می‌دهد، به‌طوری که با افزایش نانوفیبر کربن از ۰/۴ به ۱/۵ درصد، پراکنش آنها

کربن تضعیف می‌شود. در نتیجه نانوفیبرهای کربن نمی‌توانند دمای تجزیه پلیمر را افزایش دهند [۷].

زنجیره‌های مولکولی می‌توانند آزادانه در فضای بیشتری حرکت کنند و برهمکنش بین ماده زمینه‌ای و نانوفیبرهای



شکل ۷. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از فیلم نانوکامپوزیت پلی‌وینیل استات تقویت شده با (الف) ۰/۴ درصد و (ب) ۱/۵ درصد نانوفیبر اصلاح شده



شکل ۸. منحنی‌های TGA فیلم‌های نانوکامپوزیت‌ها پلی‌وینیل استات با درصدهای متفاوت نانوذرات (الف) اصلاح شده و (ب) بکر

افزایش بیشتر مدول الاستیسیته (۲/۴ برابر) و مقاومت کششی (۱/۶ برابر) پلی‌وینیل استات می‌شود. این تغییرات تا مقدار ۰/۴ درصد وزنی نانوفیبر کربن افزایش و در مقادیر وزنی بیشتر، کاهش نشان داد. از نظر خواص گرمایی، تغییرات معنی‌داری در خواص نانوکامپوزیت‌ها مشاهده نشد. در پایان، می‌توان مقدار وزنی ۰/۴ درصد نانوفیبر کربن در ترکیب با پلی‌وینیل استات را بهترین تیمار معرفی کرد.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق فیلم نانوکامپوزیت با موفقیت با اختلاط چسب پلی‌وینیل استات و دو نوع نانوفیبر کربن اصلاح شده و بکر ساخته شد که در مقایسه با چسب خالص، خواص مقاومتی بهتری داشتند. آنالیز طیف‌سنجی FTIR، اکسید شدن و حضور گروه‌های عاملی بر سطح نانوفیبر کربن را به خوبی تأیید کرد. همچنین نتایج نشان داد که اصلاح نانوفیبر در مقایسه با نانوفیبر بکر موجب

References

- [1]. Kaboorani, A., and Riedl, B. (2012). Nano-aluminum oxide as a reinforcing material for thermoplastic adhesives. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(3): 1076-1081.
- [2]. Norhakim, N., Ahmad, S. H., Chia, C. H., and Huang, N. M. (2014). Mechanical and thermal properties of graphene oxide filled epoxy nanocomposites. *Sains Malaysiana*, 43(4): 603-609.
- [3]. Feng, L., Xie, N., and Zhong, J. (2014). Carbon nanofibers and their composites: a review of synthesizing, properties and applications. *Materials*, 7(5): 3919-3945.
- [4]. Ozkan, T., Chen, Q., and Chasiotis, I. (2012). Interfacial strength and fracture energy of individual carbon nanofibers in epoxy matrix as a function of surface conditions. *Composites Science and Technology*, 72(9): 965-975.
- [5]. Izadi, N., Rashidi, A., Borghei, M., Karimzadeh, R., and Tofigh, A. (2012). Synthesis of carbon nanofibres over nanoporous Ni-MgO catalyst: influence of the bimetallic Ni-(Cu, Co, Mo) MgO catalysts. *Journal of Experimental Nanoscience*, 7(2): 160-173.
- [6]. Coleman, J. N., Khan, U., Blau, W. J., and Gun'ko, Y. K. (2006). Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites. *Carbon*, 44(9): 1624-1652.
- [7]. Zhou, Y., Pervin, F., Jeelani, S., and Mallick, P. K. (2008). Improvement in mechanical properties of carbon fabric-epoxy composite using carbon nanofibers. *Journal of Materials Processing Technology*, 198(1-3): 445-453.
- [8]. Zhang, Y., Zhang, J., Shi, J., Toghiani, H., Xue, Y., and Pittman Jr, C. U. (2009). Flexural properties and micromorphologies of wood flour/carbon nanofiber/maleated polypropylene/polypropylene composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 40(6-7): 948-953.
- [9]. Mittal, G., Dhand, V., Rhee, K. Y., Park, S. J., and Lee, W. R. (2015). A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21: 11-25.
- [10]. Kaboorani, A., and Riedl, B. (2011). Effects of adding nano-clay on performance of polyvinyl acetate (PVA) as a wood adhesive. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42(8): 1031-1039.
- [11]. Khan, U., May, P., Porwal, H., Nawaz, K., and Coleman, J. N. (2013). Improved adhesive strength and toughness of polyvinyl acetate glue on addition of small quantities of graphene. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5(4): 1423-1428.
- [12]. Gong, G., Pyo, J., Mathew, A. P., and Oksman, K. (2011). Tensile behavior, morphology and viscoelastic analysis of cellulose nanofiber-reinforced (CNF) polyvinyl acetate (PVAc). *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42(9): 1275-1282.
- [13]. Manawi, Y. M., Samara, A., Al-Ansari, T., and Atieh, M. A. (2018). A Review of Carbon Nanomaterials' Synthesis via the Chemical Vapor Deposition (CVD) Method. *Materials*, 11(5): 822.
- [14]. Coates, J. (2006). Interpretation of infrared spectra, a practical approach. *Encyclopedia of analytical chemistry: applications, theory and instrumentation*, 12: 10815-10837.
- [15]. Lakshminarayanan, P. V., Toghiani, H., and Pittman Jr, C. U. (2004). Nitric acid oxidation of vapor grown carbon nanofibers. *Carbon*, 42(12-13): 2433-2442.
- [16]. Zhu, J., Wei, S., Ryu, J., Budhathoki, M., Liang, G., and Guo, Z. (2010). In situ stabilized carbon nanofiber (CNF) reinforced epoxy nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*, 20(23): 4937-4948.
- [17]. Hsieh, T. H., Kinloch, A. J., Masania, K., Lee, J. S., Taylor, A. C., and Sprenger, S. (2010). The toughness of epoxy polymers and fibre composites modified with rubber microparticles and silica nanoparticles. *Journal of Materials Science*, 45(5): 1193-1210.
- [18]. Park, S. H., and Bandaru, P. R. (2010). Improved mechanical properties of carbon nanotube/polymer composites through the use of carboxyl-epoxide functional group linkages. *Polymer*, 51(22): 5071-5077.

- [19]. Barick, A. K., and Tripathy, D. K. (2010). Effect of nanofiber on material properties of vapor-grown carbon nanofiber reinforced thermoplastic polyurethane (TPU/CNF) nanocomposites prepared by melt compounding. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(10): 1471-1482.
- [20]. Bitenieks, J., Merijs Meri, R., Zicans, J., and Kalnins, M. (2017). Characterization of Polyvinyl Acetate/Multi Walled Carbon Nanotube Nanocomposites. In *Key Engineering Materials* 721: 13-17.

Effect of adding modified carbon nanofiber on mechanical and thermal properties of polyvinyl acetate adhesive

B. A. Keshtegar; Ph.D. Student, Gorgan University of Agriculture Sciences and Natural Resources, I.R. Iran

M. Madhoushi*; Assoc. Prof., Department of Wood Engineering and Technology, Gorgan University of Agriculture Sciences and Natural Resources, I.R. Iran

A. M. Rashidi; Prof., Nanotechnology Research Center, Research Institute of Petroleum Industry, I.R. Iran

M. Mashkour; Assist. Prof., Department of Wood Engineering and Technology, Gorgan University of Agriculture Sciences and Natural Resources, I.R. Iran

(Received: 29 December 2018, Accepted: 08 March 2019)

ABSTRACT

Generally, PVAc (polyvinyl acetate) adhesive has weak strength properties with capability of using in wooden products such as wood adhesive. The carbon nanomaterial (CNF) is one of the most influential substances on the strength properties of polymer materials. Thus, the mechanical and thermal properties of polyvinyl acetate glue reinforced with carbon nanofibers were investigated in both modified and unmodified cases and in three levels of zero, 0.4 and 1.5% by weight of glue. Modified carbon nanofibres were used to improve the dispersion of (CNF) into polymeric matrix by surface chemical modification method. The results of the FTIR spectroscopy analysis were confirmed an oxidation and presence of new functional groups on the surface of modified carbon nanofibers. Mentioned nanocomposites made by solvent molding method and the tensile properties, thermal behavior (TGA) and microstructure were evaluated. Transmission electron microscope (TEM) images indicated better dispersion of modified nanoparticles in 0.4 wt% than higher values in the polymer matrix. In addition, the tensile results showed an improvement of mechanical behavior of nanocomposites (elasticity modulus, tensile strength, and fracture energy) due to the presence of modified nanoparticles. Improvement of these properties with modified carbon nanofibers was 2.4, 1.6 and 1.8 times respectively, compared to pure polyvinyl acetate. In addition, two stages of reduction mass relative observed than the pure adhesive in thermal stability of both nanocomposite series. Generally, the best tensile strength observed in nanocomposite specimens containing 0.4% w/w with modified carbon nanofibers.

Keywords: Carbon nanofiber, Mechanical properties, Nanocomposite film, Polyvinyl acetate adhesive, Surface modification, Thermal properties.

* Corresponding Author, Email: madhoushi@gau.ac.ir, Tel: +981732427050