یازدهمین کنگره ملی سراسری
فناوریهای نوین در حوزه توسعه پایدار ایران
11th National Congress of
the New Technologies in Sustainable Development of Iran
senaconf.ir

اثر افزودن کربن به رزین پلی وینیل استات در خواص مکانیکی آن

مهسا صالحی[1]،سحر بیات، تقی سالم نوش ، سید البرز مجذوب حسینی

۱- نویسنده مسئول، ایمیل: m_salehi_1993@yahoo.com

صنایع شیمی ساختمان آبادگران، نشانی شهریار ، جاده ملارد، صفادشت، شهرک صنعتی صفادشت، انتهای خیابان ششم غربی

تلفن ۴-۶۵۷۴۱۹۱۱-۰۲۱

چکیده

خواص مکانیکی عالی ترکیبات کربنی آنها را به ماده پرکننده مناسبی برای تقویت کامپوزیت های پلیمری تبدیل می کند. در این مقاله به بررسی پیشرفت این کامپوزیت ها در زمینه تقویت مکانیکی پلیمرها با استفاده از نانولوله ها و گرافن می پردازیم. در ابتدا، معرفی اولیه کامپوزیت های تقویت شده ساختار های کربن انجام شده سپس اثربخشی روش های مختلف پردازش مقایسه شده و تاثیر استفاده از ترکیب درصد های متفاوت از این افزودنی ها بیان شده است. علاوه بر این، سطوح تقویتی که به دست آمده است را مورد بحث قرار می دهیم.

کلمات کلیدی: polyvinyl acetate، grapheme، CNT، چسب چوب

۱. مقدمه

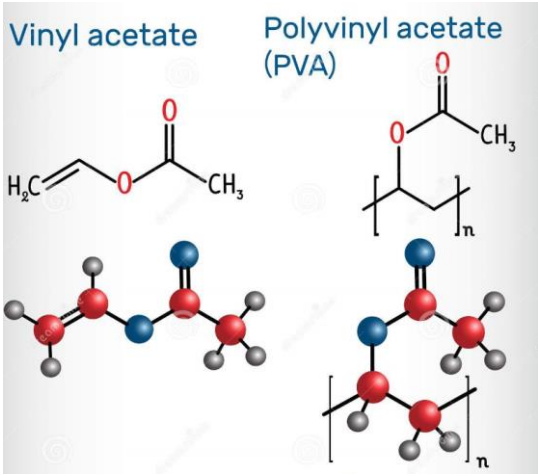
در دنیای امروز چسب ها نقش مهمی در ابعاد مختلف زندگی ایفا می‌کنند و در طیف وسیعی از زمینه ها از بسته بندی گرفته تا الکترونیک و فناوری هوافضا کاربرد دارند. میتوان گفت ساده ترین آن‌ها چسب های ترموپلاستیک مصنوعی هستند که در اصل محلول های پلیمری با غلظت بالا هستند که می‌توانند روی سطوحی که قرار است پیوند شوند پخش شده و پس از تماس سطوح، حلال به آرامی تبخیر می‌شود و به یک جامد پلیمری تبدیل میشود که یک پیوند مؤثر ایجاد می‌کند [۱] پلی وینیل استات (PVAc[1]) یکی از پرکاربرد ترین امولسیون های پلیمری است که کاربرد های گسترده ای به علت هزینه کم، سهولت استفاده و سادگی تولید دارد [۲]. یکی از کاربرد های آن استفاده به عنوان چسب برای مواد متخلخل نظیر چوب و کاغذ می باشد. با وجود کاربرد های فراوان این ترکیب همچنان به عنوان چسبی با خواص استحکامی ضعیف به شمار میرود. طیف گسترده ای از نانو مواد کربنی توانایی افزایش استحکام ترکیبات پلیمری را دارا هستند[۳]. به دلیل استحکام شبکه های کربنی و توانایی کربن در ایجاد شبکه های پایدار تاکنون انواع متفاوت کربن مانند گرافن، نانوذرات کربن، نانو لوله های کربنی و ... به ترکیبات پلیمری اضافه و تاثیر آن ها بر خواص فیزیکی و شیمیایی این ترکیبات بررسی شده است[۴]و[۵]. علاوه بر این کربن توانایی ایجاد پیوند کوالانسی با طیف وسیعی از مواد را دارا می باشد و میتوان با جهت دار کردن پیوند های کربن- کربن به ساختار های مستحکمی دست یافت و از آن‌ها برای استحکام موادی مانند ساختار های پلیمری بهره برد [۶]. با این حال همه انواع کربن به صورت تجاری قابل بهره برداری نیستند. مثلا نانو لوله های کربن با وجود اثر گذاری فوق العاده به علت قیمت بالا قابلیت تجاری سازی محدودی دارند. از طرفی نانو ذرات کربن قیمت پایین تری دارند اما خواص چشمگیر نانو لوله ها را از خود نشان نمی‌دهند [۱]. به این دلایل بررسی اثر گذاری انواع مختلف کربن بر روی خواص فیزیکی و شیمیایی پلمر ها مثل پلی وینیل استات میتواند در انتخاب ترکیب موثر به منظور افزایش استحکام حائز اهمیت باشد. در این مقاله مروری تاثیر افزودن نانو لوله های کربن و گرافن بر استحکام و خواص مکانیکی پلی وینیل استات بررسی شده و ویژگی ها مزایا و معایب هر ترکیب بیان می‌شود.

۲. پلی وینیل استات

مکانیسم اثر بیشتر چسب های بر پایه پلیمر، از دست دادن حلال و سپس مستحکم شدن می‌باشد. PVAc نیز جزو این گونه از چسب ها می‌باشد. از همین رو در بیشتر مواقع چسبندگی برگشت پذیر دارند به این معنی که در اثر حرارت یا جذب حلال دوباره به صورت مایع تبدیل می‌شوند یا چسبندگی آن‌ها کاهش می‌یابند. بعضی از چسب‌ها براساس واکنش های پلیمری شدن با استفاده از اتصال دوگانه کربن –کربن تشکیل می‌شوند. اتیلن مونومر اولیه و شروع کننده برای ساخت طیف وسیعی از مواد پلیمری مثل پلاستیک‌ها است. در این ماده با اضافه شدن مولکول ها و تشکیل زنجیره پلیمری، ترکیبی به نام پلی اتیلن تشکیل می‌شود.حال اگر یکی از هیدروژن‌ها اتیلن با یک گروه استات جایگزین شود، پلیمری به نام پلی وینیل استات را تشکیل می‌دهد. حضور گروه استات در مولکول پلی وینیل استات درجه زیادی از قطبی بودن را در یک مولکول غیرقطبی، به وجود می آورد شکل ۱ تصویر مولکولی این پلیمر را نشان میدهد. به طورکلی چسبهای پلی وینیل استات دو نوع هستند؛ چسب‌های حاوی حلال و چسب‌های امولسیونی که نوع دوم کارایی بیشتری دارند .بیش از ۹۰ درصد رزین پلی‌وینیل استات در مقیاس صنعتی به روش امولسیون تولید میگردد، که این مزیت را دارند که فاقد حلال آلی، غیر قابل

[1] Polyvinyl acetate

اشتعال، ارزان و غیرسمی‌اند. فرمول‌بندی آنها مونومر، آب، پایدارکننده کلویید و یا امولسیون کننده بافر، کاتالیزور و عامل تنظیم کننده وزن مولکولی را در بر میگیرد [۷].



شکل ۱- ساختار مولکولی وینیل استات و پلی وینیل استات

۳. تاثیر افزودن انواع ساختارهای کربن به رزین پلی وینیل استات

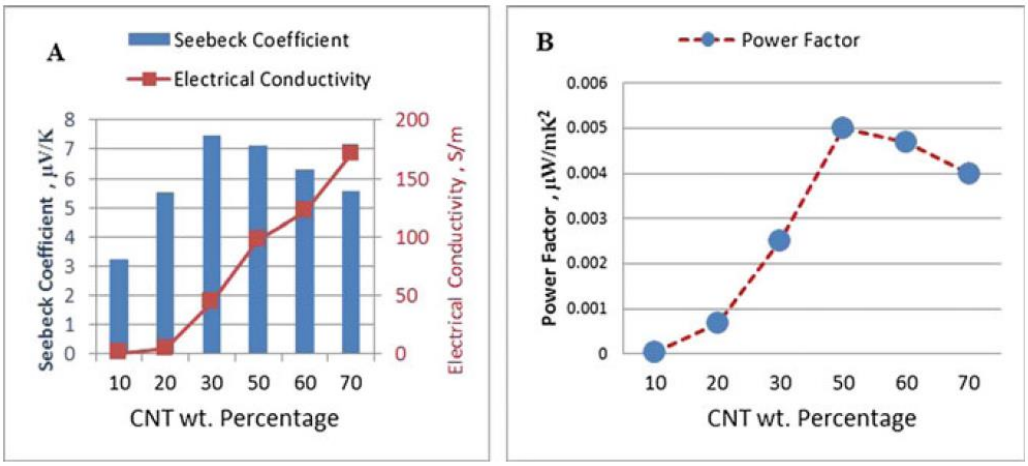
۱،۳. نانولوله کربن

امروزه نانولوله های کربن به ترکیباتی اطلاق میشوند که در آن‌ها یک ساختار استوانه ای شکل تشکیل شده از شبکه های کربن موجود است. نانولوله های کربن تک دیواره (SWCNT[۲]) ساختار هایی هستند که در آنها یک صفحه گرافن رول شده و به شکل استوانه با قطر حدود ۱ نانومتر درآمده است. نانولوله های کربن چند دیواره (MWCNT[۳]) از رول شدن متحدالمرکز چند صفحه گرافنی تشکیل شده‌اند که می‌توانند قطری حدود ۲ تا ۱۰۰ نانومتر داشته باشند [۴]. این ترکیبات از زمان کشف در سال ۱۹۹۱ به علت خواص الاستیکی و مکانیکی فوق العاده و نسبت طول به عرض بالا که منجر به خواص منحصر به فرد می‌شود، بسیار مورد توجه قرار گرفته اند [۵].با وجود کاربرد های گسترده این ماده، CNT اغلب در آب به سختی دیسپرس میشود و برای به کارگیری موثر باید آن را به کمک گروه های عاملی در آب پراکنده کرد [۸]. در پژوهشی به منظور ساخت کامپوزیت MWCNTs/PVAc برای بررسی رفتار ترموالکتریک این کامپوزیت از دی اکتیل سدیم سولفوسوکسینات (AOT[۴]) به عنوان سورفکتانت و یک حلال و مخلوط کردن امولسیون PVAc و درصد های وزنی متفاوت از MWCNT به مدت ۵ ساعت بر روی همزن مغناطیسی استفاده شد [۹]. شکل ۲ نتایج این تحقیقات را بر حسب

---

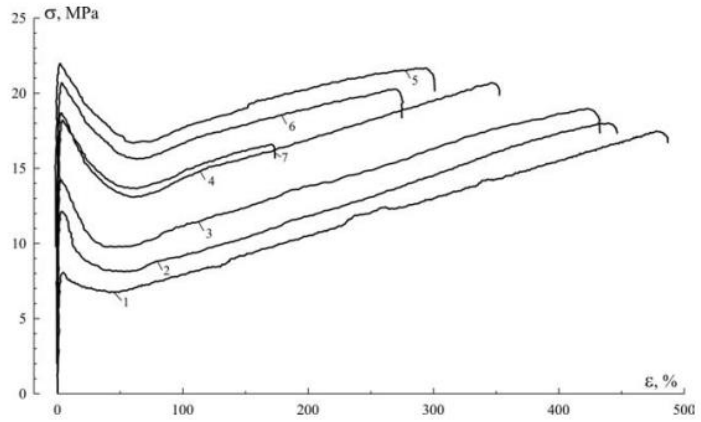
[2] Single walled nanotubes
[3] Multi-walled nanotubes
[4] dioctyl sodium sulfosuccinate

تابعی از درصد وزنی CNT نشان می‌دهد. PVAc خالص یک پلیمر آلی عایق است که هدایت الکتریکی در حدود 10^{-3} S/m دارد. در حالی که CNT یک ماده با رسانایی بالا، با رسانایی الکتریکی در محدوده ۱۰-۱۰^{۷} S/m می‌باشد [۱۰]. با توجه به شکل هدایت الکتریکی کامپوزیت ساخته شده به صورت خطی با افزایش محتوای MWCNT افزایش می یابد. این افزایش هدایت، به افزایش غلظت حامل بار و ایجاد یک شبکه CNT بسیار رسانا نسبت داده می شود که به تحرک حامل بار کمک می کند. ضریب Seebeck، که توانایی ماده برای تبدیل انرژی حرارتی به انرژی الکتریکی است نیز ثبت شد [۹].



شکل ۲- تغییرات ضریب توان و Seebeck با تغییر محتوای CNT [۹].

در پژوهشی دیگر به بررسی کامپوزیت های پلی وینیل استات اصلاح شده با MWCNT با تمرکز بر خواص مکانیکی کامپوزیت پرداخته شد. مقدار CNT ها از ۰,۰۱ به ۲ درصد وزنی تغییر یافت. مشخصات تنش-کرنش نانو کامپوزیت‌های PVAc/CNT به وضوح اثرات تقویت‌شده قابل‌توجه پس از افزودن تنها ۰,۰۱ درصد وزنی CNT را نشان داد. شکل۳ منحنی تنش- کرنش PVAc پر نشده و پر شده با درصد وزنی های مختلف CNT را نشان میدهد [۱۱].



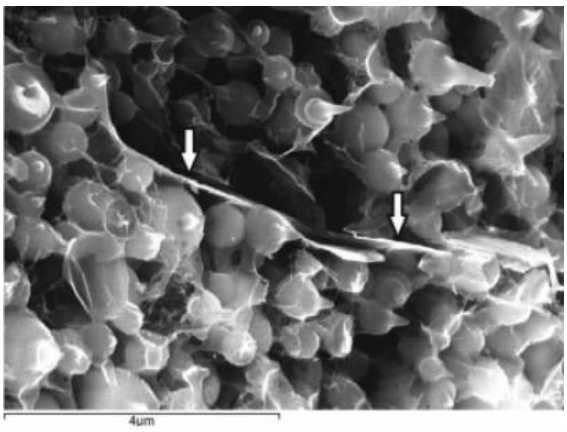
شکل ۳- منحنی تنش کرنش مربوط به ۱) PVAc پر نشده، ۲) همراه با ۰,۰۱، ۳) ۰,۰۵، ۴) ۰,۱، ۵)۰,۵، ۶) ۱ و ۷)۲ درصد وزنی MWCNT[11]

۲,۳. گرافن

گرافن یک ورقه دو بعدی از کربن باند sp2 است که به دلیل خواص عالی خود مشهور شده است. به عنوان مثال، گرافن خالص دارای مدول و استحکام به ترتیب ۱ TPa و ۱۳۰ GPa است. در گذشته دستیابی به مقادیر زیاد گرافن مشکل بوده است اما اکنون می توان گرافن را در مقادیر زیادی با لایه برداری از گرافیت در حلال ها، محلول های سورفکتانت آبی یا محلول های پلیمری تولید کرد. با در نظر گرفتن این موضوع، به نظر می رسد گرافن یک افزودنی امیدوارکننده برای چسب های ترموپلاستیک باشد [۱]. در یک صفحه گرافن، هر اتم کربن یک پیوند آزاد در خارج از صفحه دارد .این پیوند مکان مناسبی برای قرارگیری برخی گروه‌های عاملی و همچنین اتم‌های هیدروژن است .پیوندهای بین اتم‌های کربن در اینجا کووالانسی بوده و بسیار محکم است بنابراین گرافن استحکام بسیار زیادی دارد. مقاومت شکست گرافن 42 نیوتن بر مترمربع است .برای یک فیلم نازک فرضی از فولاد با ضخامت مشابه گرافن، مقاومت شکست در حدود ۰,۴۲ تا ۰,۰۸۴ نیوتن بر متر مربع است که نشان دهنده استحکام ۱۰۰ برابری گرافن در مقایسه با فولاد است [۷]. گرافن لایه‌ای از گرافیت است که به صورت بسیار نازک با ضخامتی در حد چند دهم نانومتر از آن جدا میشود. گرافن دارای ویژگیهای منحصر به فردی مانند اندازه نانومتری، سختی و استحکام مکانیکی بسیار زیاد، قدرت رسانایی الکتریکی و حرارتی بسیار بالا، انعطاف پذیری و خاصیت مغناطیسی می باشد .به همین دلیل این ماده کاربردهای فراوانی در نانو الکترونیک، پیلهای خورشیدی، ابزارهای ذخیره انرژی مثل باتری‌ها و ابرخازن‌ها، جاسازی در پلاستیک، تغییر آب دوستی و آب گریزی ترکیبات و استفاده در کامپوزیت‌های پلیمری برای افزایش خواص مکانیکی دارد [۱۲]. برای افزایش خواص مکانیکی کامپوزیت های پلیمری، درصد وزنی گرافن دارای یک مقدار بهینه می‌باشد. به دلیل آنکه با افزودن مقدار بیشتر از درصد بهینه، صفحات گرافن بر روی هم تجمع کرده و در صورت گلوله شدن و چسبیدن حتی ممکن است باعث ثاثیر منفی و افت خواص بشود. از این رو یکی از مزیت های استفاده از گرافن در کامپوزیت های پلیمری عدم احتیاج به درصد های بالا است. با توجه به سطح آزاد صفحات گرافن و تمایل به پیوند بالابه علت تعداد پیوندهای آزاد بیشتر نسبت به نانو لوله های کربنی ، هنگام استفاده از این ماده از درصدهای وزنی بسیار کم استفاده میگردد تا از گلوله شدن و چسبیدن ذرات به یکدیگر جلوگیری شود [7].

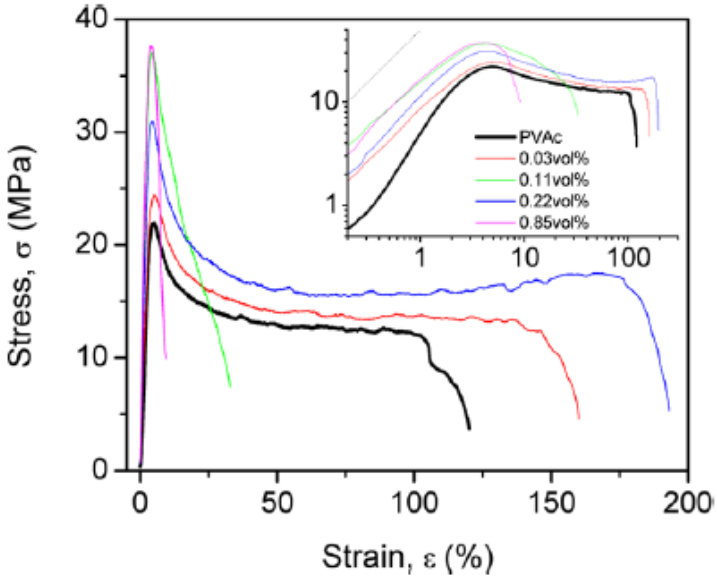
در پژوهشی که توسط پینتو و همکاران (۲۰۱۲) انجام شد، پلاکت‌های گرافن به طور مستقیم در درصد وزن های متفاوت در لاتکس PVAcبدون استفاده از هیچ روش اضافی یا افزودنی پراکنده شدند. آن‌ها مشاهده کردند کلوئیدهای محافظ موجود در لاتکس مسئول تثبیت گرافن در شبکه لاتکس هستند و فعل و انفعالات صورت گرفته باعث افزایش ویسکوزیته شد و رفتار شبه پلاستیک لاتکس را برجسته کرد. با استفاده از طیف سنجی رامان مشاهده کردند در درصد های بالاتر ، گرافن آگلومره شده افزایش یافته است. استحکام چسب بر روی نوارهای روکش راش با استفاده از ABES[5] ارزیابی شد و استحکام برشی با ادغام تنها ۰,۱ درصد وزنی گرافن بیش از ۵۰ درصد افزایش یافت ، در حالی که مقاومت برشی برای غلظت‌های گرافن بالای ۰,۳ وزنی به دلیل تجمع و آگلومره شده کاهش یافت [۱۳]. شکل ۴ تصویر SEM از کامپوزیت PVAc با ۰,۳ درصد وزنی گرافن را نشان می‌دهد.

[5]Automated bonding evaluation system



شکل ۴- تصویر SEM از کامپوزیت PVAc با ۰,۳ درصد وزنی گرافن[۱۳]

در پژوهشی دیگر به منظور بررسی استحکام و خواص چسبندگی از کامپوزیت های PVAc و گرافن لایه برداری شده با حلال استفاده شد. در این پژوهش منحنی تنش کرنش برای درصد های مختلف از گرافن رسم شد. برای پلیمر، تنش در ابتدا به صورت غیرخطی با کرنش افزایش می یابد. پلیمر در حدود ۵ درصد کرنش تولید می‌کند که بالاتر از آن تنش کاهش می‌یابد. اگرچه مهم است که تاکید کنیم که پاسخ مکانیکی PVAc در دمای اتاق به نرخ کرنش بسیار حساس است. در غیر این صورت، شکل‌های تقریباً مشابهی با پلیمر دارند. شکل۴ منحنی‌های تنش-کرنش برای فیلم کامپوزیت PVAc/گرافن مورد مطالعه در این کار را نشان می‌دهد. منحنی های تنش-کرنش هم در مقیاس لگاریتمی و هم به خطی (به صورت نقطه چین) نشان داده شده است. نتایج این پژوهش نشان داد افزودن حدود ۰,۱ درصد گرافن منجر به دو برابر شدن مدول استحکام و شکل‌پذیری می‌شود. هنگامی که به عنوان چسب استفاده می شود، افزودن ۰,۷٪ گرافن منجر به افزایش استحکام چسب می شود. این ماده از یک پیش ماده گرافیت تولید می شود که بسیار ارزان است و از نظر اقتصادی قابل قبول است. [۱].



شکل ۵-منحنی‌های تنش-کرنش برای فیلم کامپوزیت PVAc/گرافن[۱].

۴. نتیجه‌گیری

یکی از دستاورد های بزرگ نانو بهره گیری از ترکیبات نانو مواد در ساختار پلیمر ها برای مصارف گوناگون می‌باشد. اثر افزودن نـانو لولـه های کربن به رزین های پلی وینیل استات به عنوان یکی از ترکیبات پر کاربرد نانو با خواص ویژه و منحصر به فرد برررسی شد. مشـخص شد نانولوله های کربن به صورت موثر منجر به افزایش خواص ترموالکتریک این کامپوزیت می‌شوند و هدایت الکتریکی را افزایش می‌دهد. همچنین مقاومت و استحکام کامپوزیت به صورت معناداری با افزودن درصد مشخصی از نانولوله های کربن افزایش می‌یابد.

همچنین با بررسی نتایج تحقیقات انجام شده چنین استنباط شد که استفاده از گرافن در ساختار پلی وینیـل اسـتات منجـر بـه افـزایش استحکام و مقاومت چسب میگردد. در واقع گرافن به عنوان یک پر کننده (filler) قوی عملکرده و خواص مکانیکی رزین را بهبـود مـی-بخشد. علاوه بر این مشخص شد گرافن به علت ساختار خود، تاثیر بهتری بر خواص مکانیکی رزین پلی وینیل استات نسبت به نـانو لولـه های کربن از خود نشان می‌دهد.

مراجع

[1] U. Khan, P. May, H. Porwal, K. Nawaz, and J. N. Coleman, “Improved adhesive strength and toughness of polyvinyl acetate glue on addition of small quantities of graphene,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 4, pp. 1423–1428, 2013, doi: 10.1021/am302864f.

[2] P. V. Dhawale, S. K. Vineeth, R. V. Gadhave, and P. A. Mahanwar, “Cellulose Stabilized Polyvinyl Acetate Emulsion: Review,” *Open J. Org. Polym. Mater.*, vol. 11, no. 02, pp. 51–66, 2021, doi: 10.4236/ojopm.2021.112002.

[3] م. م. کشته گر براتعلی, مدهوشی محراب, رشیدی علی مراد, "تاثیر افزودن نانوفیبر کربن اصلاح شده بر خواص مکانیکی و گرمایی چسب پلی وینیل استات," *جنگل و فرآورده های چوب (منابع طبیعی ایران* .vol ,(تابستان ۱۳ .no ,دوره ۷۲, شماره ۲ .p ,از صفحه ۱۴۷ تا صفحه ۱۵۸, ۲۰۱۹ .doi: 10.22059/jfwp.2019.269662.978 ,

[4] J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau, and Y. K. Gun’ko, “Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites,” *Carbon N. Y.*, vol. 44, no. 9, pp. 1624–1652, 2006, doi: 10.1016/j.carbon.2006.02.038.

[5] R. D. Maksimov, J. Bitenieks, E. Plume, J. Zicans, and R. Merijs Meri, “The effect of introduction of carbon nanotubes on the physicomechanical properties of polyvinylacetate,” *Mech. Compos. Mater.*, vol. 46, no. 3, pp. 237–250, 2010, doi: 10.1007/s11029-010-9142-1.

[6] M. R. Zakaria, H. Md Akil, M. H. Abdul Kudus, F. Ullah, F. Javed, and N. Nosbi, “Hybrid carbon fiber-carbon nanotubes reinforced polymer composites: A review,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 176, no. April, p. 107313, 2019, doi: 10.1016/j.compositesb.2019.107313.

[7] م. ح. پرست, "بررسی امکان استفاده از گرافن در بهبود خواص مقاومتی رزین پلی وینیل استات," *پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد* .شهریور, ۱۳۹۶.

[8] M. Seneewong-Na-Ayutthaya and T. Pongprayoon, "Water-dispersible carbon nanotube prepared by non-destructive functionalization technique of admicellar polymerization," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 60, pp. 111–116, 2015, doi: 10.1016/j.diamond.2015.10.030.

[9] H. Badr *et al.*, "Thermoelectric behaviour of polyvinyl acetate/CNT composites," *Miner. Met. Mater. Ser.*, vol. Part F6, pp. 287–294, 2017, doi: 10.1007/978-3-319-51493-2_27.

[10] G. Wang *et al.*, "Conducting MWNT/poly(vinyl acetate) composite nanofibres by electrospinning," *Nanotechnology*, vol. 17, no. 23, pp. 5829–5835, 2006, doi: 10.1088/0957-4484/17/23/019.

[11] Z. Yang, H. Peng, W. Wang, and T. Liu, "Crystallization behavior of poly(ε-caprolactone)/layered double hydroxide nanocomposites," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 116, no. 5, pp. 2658–2667, 2010, doi: 10.1002/app.

[12] B. Yuan *et al.*, "Synergetic dispersion effect of graphene nanohybrid on the thermal stability and mechanical properties of ethylene vinyl acetate copolymer nanocomposite," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 3, pp. 1143–1149, 2014, doi: 10.1021/ie403438k.

[13] A. M. Pinto, J. Martins, J. A. Moreira, A. M. Mendes, and F. D. Magalhães, "Dispersion of graphene nanoplatelets in poly(vinyl acetate) latex and effect on adhesive bond strength," *Polym. Int.*, vol. 62, no. 6, pp. 928–935, 2013, doi: 10.1002/pi.4379.