

## A Poly(vinyl acetate)/Colloidal SiO<sub>2</sub> Nanocomposite Synthesized by Emulsion Polymerization and Study of Its Mechanical, Thermal and Rheological Properties

Mehrdad Azamian Jazi<sup>1</sup>, Seyyed Arash Haddadi<sup>1</sup>, Ahmad Ramazani Saadat Abadi<sup>1\*</sup>, and Fariba Azamian<sup>2</sup>

1. Chemical and Petroleum Engineering Department, Sharif University of Technology, P.O. Box: 11365-9465, Tehran, Iran

2. Department of Materials Science and Nanotechnology, Sharif University of Technology, International Campus-Kish, Postal Code: 794117-76655, Kish Island, Iran

Received: 10 October 2016, accepted: 12 March 2017

### ABSTRACT

**E**ffect of colloidal nanosilica (SiO<sub>2</sub>) on the mechanical, thermal and rheological properties of poly(vinyl acetate) synthesized by in situ emulsion polymerization method was investigated. For this purpose, a poly(vinyl acetate) latex containing 1.5 wt% colloidal silica nanoparticles was produced and the results were compared with of a blank sample. The effect of nanoparticles on the shear strength of a blank and modified poly(vinyl acetate) was characterized by tensile test. The effect of nanoparticles on glass transition temperature (T<sub>g</sub>), thermal stability and char yield of pristine poly(vinyl acetate) and its nanocomposite was evaluated by differential scanning calorimetric (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA), respectively. The rheological behavior of the products was studied by rheometric mechanical spectrometry (RMS). Eventually, field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) coupled with elemental mapping of X-ray spectroscopy (EDX) was used to study the morphology and elemental analysis of the nanocomposite. The results showed that the shear strength was improved by 11% with increasing 1.5 wt% colloidal silica nanoparticles into poly(vinyl acetate). Besides, with the addition of silica nanoparticles, T<sub>g</sub> increased approximately 1°C due to creating more free volume between the polymer chains. The TGA results showed that the nanocomposite char yield increased by 3.8% at 800°C in comparison with the blank polymer char yield, suggesting a thermal stability improvement in the presence of colloidal silica nanoparticles as a result of molecular interactions. The results of RMS revealed the shear thinning behavior of the latexes. The FE-SEM-EDX results showed a uniform dispersion of nanoparticles throughout the poly(vinyl acetate) matrix.

#### Keywords:

poly(vinyl acetate),  
latex,  
colloidal silica,  
emulsion polymerization,  
rheometric mechanical  
spectrometry

(\*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ramazani@sharif.edu

#### Please cite this article using:

Azamian Jazi M., Haddadi S.A., Ramazani Saat Abadi A., and Azamian F., A Poly(vinyl acetate)/Colloidal SiO<sub>2</sub> Nanocomposite Synthesized by Emulsion Polymerization and Study of Its Mechanical, Thermal and Rheological Properties, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 151-161, 2017.

# ساخت نانوکامپوزیت پلی‌وینیل استات - نانوذرات سیلیکای کلوئیدی به روش پلیمرشدن امولسیون و مطالعه خواص مکانیکی، گرمایی و رئولوژی

مهرداد اعظمیان جزی<sup>۱</sup>، سید آرش حدادی<sup>۱</sup>، احمد رضانی سعادت‌آبادی<sup>\*</sup>، فریبا اعظمیان<sup>۲</sup>

۱- تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، صندوق پستی ۹۴۶۵-۱۱۳۶۵

۲- جزیره کیش، پردیس بین‌الملل، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده علم مواد و نانوتکنولوژی، کد پستی ۷۶۶۵۵-۷۹۴۱۱۷

دریافت: ۱۳۹۵/۷/۱۹، پذیرش: ۱۳۹۵/۱۲/۲۲

## چکیده

در این پژوهش، اثر نانوذرات سیلیکای کلوئیدی بر خواص مکانیکی، گرمایی و رئولوژی پلی‌وینیل استات تولیدی به‌وسیله پلیمرشدن امولسیونی درجا ارزیابی شد. بدین منظور، لاتکس پلی‌وینیل استات دارای ۱/۵٪ نانوذرات سیلیکای کلوئیدی ساخته و نتایج با نمونه بدون نانوذرات مقایسه شد. برای بررسی اثر نانوذرات بر استحکام برشی پلی‌وینیل استات خالص و اصلاح شده از آزمون کشش استفاده شد. اثر نانوذرات بر دمای انتقال شیشه‌ای، پایداری گرمایی و مقدار زغال‌گذاری پلی‌وینیل استات خالص و نانوکامپوزیت آن به ترتیب با استفاده از آزمون‌های گرماسنجی پویایی تفاضلی (DSC) و گرماوزن سنجی (TGA) بررسی شد. رفتار رئولوژی پلی‌وینیل استات خالص و کامپوزیت آن با استفاده از طیف‌سنج مکانیکی رئومتری (RMS) مطالعه شد. در نهایت، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی پویایی گسیل میدانی (FE-SEM) مجهز به تجزیه عنصری (EDX) ریزساختارها و تجزیه عنصری نانوکامپوزیت ساخته شده، مطالعه شد. نتایج نشان داد، افزودن ۱/۵٪ نانوذرات سیلیکا به پلی‌وینیل استات سبب بهبود استحکام برشی تا ۱۱٪ می‌شود. همچنین، دمای انتقال شیشه‌ای به دلیل افزایش حجم آزاد میان زنجیرها با افزودن نانوذرات، حدود ۱°C افزایش یافت. نتایج آزمون TGA نشان داد، مقدار زغال‌گذاری نانوکامپوزیت در مقایسه با پلیمر خالص در دمای ۸۰۰°C، ۳/۸٪ بیشتر شده است که حاکی از بهبود پایداری گرمایی پلی‌وینیل استات با وجود نانوذرات سیلیکای کلوئیدی است. نتایج آزمون RMS نشان‌دهنده رفتار رقیق‌شونده برشی در لاتکس‌های تولیدی بودند. همچنین، تصاویر حاصل از آزمون FE-SEM-EDX، توزیع یکنواخت نانوذرات را در سطح ماتریس پلی‌وینیل استات نشان دادند.

## واژه‌های کلیدی

پلی‌وینیل استات،  
لاتکس،  
سیلیکای کلوئیدی،  
پلیمرشدن امولسیونی،  
طیف‌سنجی مکانیکی رئومتری

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

ramazani@sharif.edu

## مقدمه

نیاز به چسباندن قطعه‌های چوبی و ساخت مصنوعات چوبی از گذشته‌های بسیار وجود داشته است. امروزه چسباندن قطعه‌های چوبی به یکدیگر، رویدادی روزانه در صنعت چوب به‌شمار می‌آید که نشان از اهمیت این موضوع چه از نظر فنی و چه از نظر اقتصادی دارد [۱]. مهم‌ترین چسب گرمانرم، امولسیون پلی‌وینیل استات کاتالیز شده است که طی سال‌ها با توجه به کاربرد در صنایعی همچون چسب چوب، پاکت‌های کاغذی، مقوا، پاکت‌های شیر و نوشیدنی‌ها، جعبه‌های تاشونده، برچسب لوازم اتاق خودرو، چرم، شیشه، کاغذ، آلومینیم، صنایع مبلمان و روکش و نجاری توجه زیادی را به خود جلب کرده است [۲].

در تعریف عمومی و اولیه، چسب‌های برپایه پلی‌وینیل استات ترکیبی از ماتریس پلیمری پلی‌وینیل استات به همراه سایر مواد افزودنی نظیر ذرات پرکننده برای اصلاح و بهبود خواص و نیز محافظ‌های کلئیدی هستند که با انجام عملیات پلیمر شدن در محیطی امولسیون، لاتکسی با مقاومت مکانیکی و گرمایی به مقدار زیاد تولید می‌شود [۳]. چسب‌های پلی‌وینیل استات دارای مزیت‌هایی از جمله استفاده آسان، هواخشک‌بودن و سرعت خشک‌شدن مناسب هستند. اما در کنار این محاسن، عیوبی از جمله استحکام پیوستگی کم در دماهای زیاد و کاهش خزش سرد دارند [۴]. بنابراین، استفاده از چسب اصلاح‌شده با پرکننده‌هایی در ابعاد نانو، افزون بر حل تمام این مشکلات، استفاده از این قطعه‌ها را با ایمنی زیاد میسر می‌سازد. مطالعات انجام شده درباره دمای انتقال شیشه‌ای نشان داد، افزایش نانوذرات سیلیکا به ماتریس پلیمری پلی‌وینیل استات، اثر چندانی بر خواص نانوکامپوزیت‌ها ندارد [۵]. همچنین، پژوهش‌هایی درباره خواص چسب‌های پلی‌وینیل استات اصلاح‌شده با سایر پرکننده‌ها از جمله نانوذرات گرافن [۶]، گرافیت اکسید [۷]، سولفات سرب [۸] و نانو خاک رس [۹] انجام شد که نتایج حاکی از بهبود مجموعه خواص مکانیکی و گرمایی چسب پلی‌وینیل استات بودند. در پژوهش‌هایی اثر کوپلیمر کردن وینیل استات با سایر گروه‌های شیمیایی همچون وینیل کلرید [۱۰]، پلی‌دی‌متیل سیلوکسان [۱۱] و دی‌بوتیل مالئات [۱۲] نیز مطالعه شد. نتایج همه این پژوهش‌ها نشان داد، افزودن تمام این گروه‌های شیمیایی به وینیل استات و ساخت کوپلیمر حین فرایند پلیمر شدن می‌تواند خواص بهتری از پلی‌وینیل استات خالص داشته باشد.

با توجه به خواص اصلاحی بسیار خوب نانوذرات سیلیکای کلئیدی در تهیه نانوکامپوزیت‌های با توزیع یکنواخت نانوذرات سیلیکا، هدف از این پژوهش، بررسی اثر افزودن این نانوذرات بر

مجموعه خواص مکانیکی، گرمایی و رئولوژی پلی‌وینیل استات تولید شده با روش پلیمر شدن امولسیون درجا به‌عنوان ماده اصلی در ساخت چسب چوب است که پیش از این، پژوهش مستقلی در این زمینه به‌ویژه درباره اثر نانوذرات سیلیکا بر خواص رئولوژی و ارتباط آن با سایر خواص، انجام نشده است. بدین منظور با استفاده از دستگاه کشش، استحکام برشی پلی‌وینیل استات خالص و پر شده با نانوذرات سیلیکای کلئیدی اندازه‌گیری شد. همچنین، با استفاده از آزمون‌های DSC و نیز TGA اثر نانوذرات بر دمای انتقال شیشه‌ای، پایداری گرمایی و نیز مقدار زغال‌گذاری نمونه‌ها بررسی شد. خواص رئولوژی پلی‌وینیل استات خالص و پر شده با نانوذرات سیلیکای کلئیدی نیز با استفاده از طیف‌سنج مکانیکی رئومتری ارزیابی و ارتباط خواص رئولوژی با سایر خواص بیان شد. در پایان، با استفاده از آزمون FE-SEM-EDX ریزساختارهای موجود و نیز نحوه توزیع نانوذرات در نانوکامپوزیت مزبور ارزیابی شد.

## تجربی

### مواد

وینیل استات به‌عنوان مونومر از پتروشیمی شازند اراک تهیه شد. پلی‌وینیل الکل، آمونیوم پرسولفات و سدیم هیدروکسید به ترتیب به‌عنوان امولسیون‌کننده، آغازگر و خالص‌کننده مونومر از ممانعت‌کننده‌ها، از شرکت Sigma-Aldrich آلمان خریداری شدند. سدیم بی‌کربنات به‌عنوان بافر از شرکت دکتر مجللی (ایران) و محلول ۴۰٪ سیلیکای آبدوست کلئیدی به شکل صنعتی از شرکت نانومواد ثانی ایران تهیه شد. در **جدول ۱**، خواص مواد به‌کار رفته در ساخت نانوکامپوزیت پلی‌وینیل استات- سیلیکای کلئیدی آمده است.

### دستگاه‌ها

دستگاه کشش HOUNSFIELD-H10KS ساخت آمریکا، دستگاه DSC مدل Q100 ساخت شرکت TA Instruments آمریکا، دستگاه TGA مدل STA PT1600 ساخت شرکت LINSEIS آمریکا، طیف‌سنج مکانیکی رئومتری مدل MCR 301 ساخت شرکت Anton Paar اتریش و میکروسکوپ الکترونی پویشی گسیل میدانی مجهز به تجزیه عنصری (FE-SEM-EDX) مدل Mira 3-XMU ساخت شرکت TEScan جمهوری چک به‌کار گرفته شد.

جدول ۱- خواص مواد استفاده شده برای تولید نانو کامپوزیت پلی وینیل استات.

نام ماده	حالت	اندازه ذرات (nm)	وزن مولکولی (g/mol)	چگالی (g/cm <sup>3</sup> )	خلوص (%)
وینیل استات	مایع شفاف	-	۸۶,۰۹	۰,۹۳۴	<۹۹
پلی وینیل الکل	پودر سفید	-	۸۹۰۰۰-۹۸۰۰۰	۱,۲۶۹	<۹۹
آمونیم پرسولفات	پودر سفید	-	۱۹۲,۰۴	۰,۹	<۹۸
سدیم هیدروکسید	گرانول سفید	-	۳۹,۹۸	۲,۱۳	<۹۸
سیلیکای کلونیدی	مایع شیری	۲۰-۳۰	-	۱,۳	۹۷

## روش‌ها

### آماده‌سازی نمونه پلیمر اصلاح شده با نانوذرات سیلیکای کلونیدی

نانو کامپوزیت پلی وینیل استات-نانوسیلیکا، از پلیمر شدن مونومر وینیل استات در مجاورت نانوسیلیکای کلونیدی با اندازه متوسط ذرات ۲۰ nm به روش درجا تولید شدند. براساس روش سنتز، ابتدا مقادیر معینی از آب مقطر به عنوان فاز پیوسته، پلی وینیل الکل به عنوان محافظ کلونیدی، سدیم بی کربنات به عنوان بافر به همراه ۱/۵٪ وزنی از نانوذرات سیلیکای کلونیدی درون راکتور شیشه‌ای مجهز به خنک کننده ریخته شدند و با تنظیم دمای حمام آب در محدوده ۵۵-۵۰°C، به کمک همزن با سرعت ۹۰-۱۰۰ rpm به مدت ۲ h برای اطمینان از انحلال کامل پلی وینیل الکل همزده شدند. سپس، دمای حمام تا ۷۲°C افزایش یافت و آغازگر با سرعت ۳ mL/h همراه با ۲۵٪ از وینیل استات به درون راکتور واکنش تزریق شدند. این مرحله، دانه گذاری نام دارد. باقی مانده مونومر قطره قطره طی انجام واکنش و همراه با تزریق آغازگر به امولسیون به مدت ۳ h اضافه شد. به مرحله اضافه کردن مونومر، مرحله خوراک دهی گویند. پس از خوراک دهی، نمونه به مدت ۱ h در دمای واکنش باقی ماند و سپس تا دمای ۴۵°C خنک شد [۱۳].

### آزمون مکانیکی

استحکام برشی نمونه‌های چسب زده شده با دستگاه کشش HOUNSFIELD-H10KS اندازه گیری شدند. بدین ترتیب که ابتدا نمونه‌های چوبی مطابق با ابعاد نشان داده شده در شکل ۱ و طبق استاندارد صنعتی چین [۱۴] برش زده شدند. پس از اعمال چسب روی سطوح با مساحت مشخص، قطعات چسبانده شده برای خشک شدن، به مدت ۲۴ h زیر فشار و در دمای محیط قرار گرفتند. استحکام برشی از معادله  $\delta_{max} = \frac{F_{max}}{A}$  اندازه گیری شد که در این معادله  $\sigma_{max}$ ،  $F_{max}$  و  $A$  به ترتیب استحکام برشی (MPa)، بیشترین بار در

نقطه تسلیم (N) و سطح مقطع مشترک چسب زده شده (۲ mm) است. سرعت کشش ۲ mm/min تنظیم شد. همچنین، برای بررسی تکرار پذیری، این آزمون سه مرتبه برای هر نمونه انجام و میانگین نتایج گزارش شد.

### آزمون گرماسنجی پویسی تفاضلی

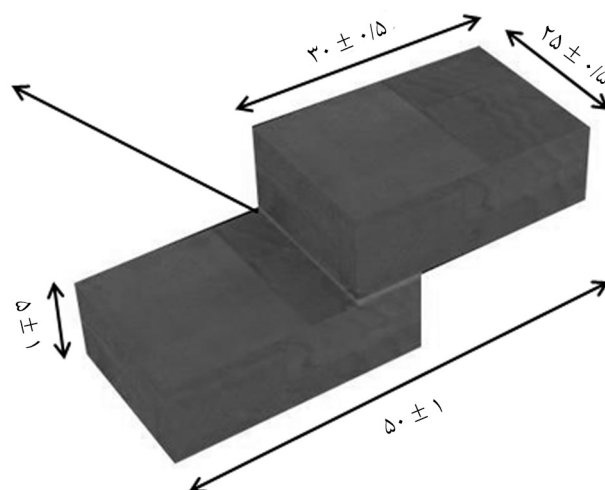
برای بررسی اثر نانوذرات بر دمای انتقال شیشه‌ای پلی وینیل استات، از آزمون گرماسنجی پویسی تفاضلی (DSC) استفاده شد. دقت دستگاه DSC، ۰/۱°C است و گرمای منتقل شده را با دقت ۰/۱ W/mg اندازه گیری می‌کند. برای به دست آوردن دمای انتقال شیشه‌ای پلی وینیل استات خالص و اصلاح شده با نانوذرات سیلیکای کلونیدی، ۱۰ mg پلیمر خالص و نیز پلیمر دارای ۱/۵٪ نانوذرات در ظروف آلومینیومی دستگاه قرار گرفت. برای پاک کردن تاریخچه گرمایی نمونه‌ها، ابتدا با سرعت ۱۰°C/min تا دمای ۲۰۰°C گرمادهی شدند و به مدت ۱۰ min در این دما نگه داشته شدند. پس از آن در مرحله دوم تا دمای ۲۰°C خنک شدند. در مرحله سوم، پس از ۱۵ min گرمادهی پایا تا دمای ۲۰۰°C، به مدت ۵ min به طور هم‌دما نگه داشته شدند. همچنین، برای بررسی تکرار پذیری و اطمینان از دماهای خوانده شده از روی نمودارها، این آزمون سه مرتبه برای هر نمونه تکرار شد.

### آزمون گرمایزن سنجی

برای بررسی اثر نانوذرات سیلیکای کلونیدی بر مقدار زغال گذاری پلی وینیل استات خالص و دارای نانوذرات سیلیکای کلونیدی، از آزمون TGA استفاده شد. برای بررسی مقدار زغال گذاری نمونه‌ها در جو نیتروژن، ابتدا نمونه‌ها به منظور خروج ترکیبات فرار از قبیل آب باقی مانده و مونومر واکنش نداده به مدت ۱ h در دمای ۵۰°C درون گرم‌خانه خلأ قرار داده شدند. سپس از هر یک از نمونه‌ها، ۸ mg درون دستگاه قرار گرفت و با سرعت ۱۰°C/min تا دمای ۸۰۰°C گرمادهی شد.

آزمون رئومتر (RMS) استفاده شد. خواص رئولوژی نمونه‌ها در این آزمون در دمای  $28^{\circ}\text{C}$ ، حالت پویا و کرنش ثابت ۱٪ از بسامد ۱۰۰-۰/۰۱ Hz اندازه‌گیری شد.

آزمون میکروسکوپی الکترونی پوشی گسیل میدانی مجهز به تجزیه عنصری برای بررسی ریزساختارهای شکل گرفته و نیز نحوه توزیع نانوذرات سیلیکا در ماتریس پلی‌وینیل استات از آزمون FE-SEM مجهز به تجزیه عنصری (EDX) استفاده شد. همچنین، برای رسانا کردن و پوشش‌دهی نمونه‌ها با طلا از دستگاه پوشش‌دهی پاششی از نوع پلارون استفاده شد.



واحد ابعاد: میلی‌متر

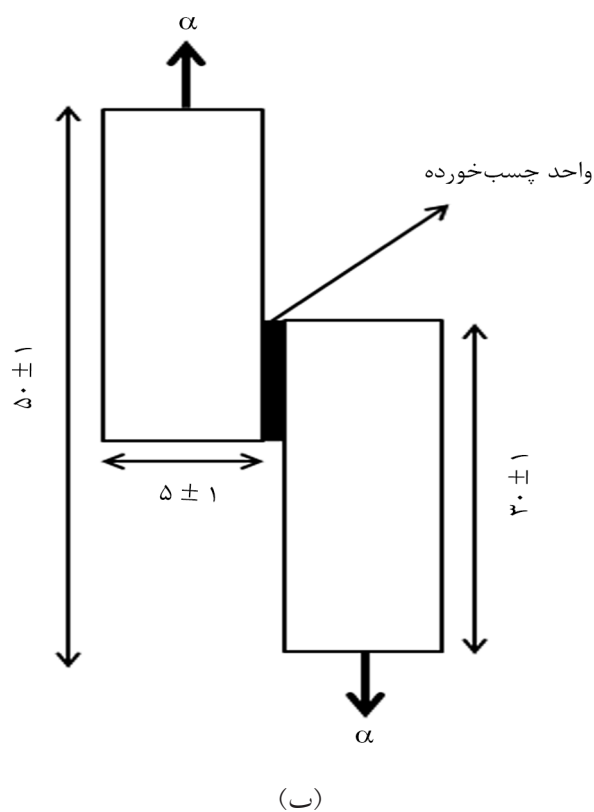
(الف)

## نتایج و بحث

### نتایج آزمون مکانیکی

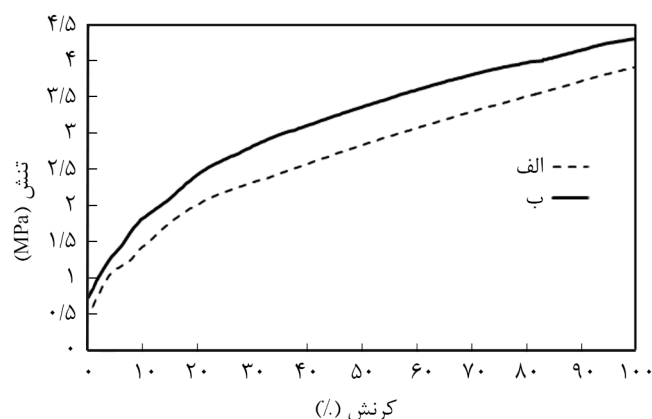
به دلیل کاربرد چسب‌های برپایه پلی‌وینیل استات در صنایع چوب، انجام آزمون‌های مکانیکی برای ارزیابی خواص چسبندگی بین پلیمر و نانوکامپوزیت‌های تولیدی با سطح چوب و نیز دانستن مقدار اثر نانوذرات بر عملکرد چسبندگی چسب‌های تولیدی بسیار مهم است. با انجام آزمون‌های برشی که برای هر نمونه سه مرتبه تکرار شدند، نمونه‌ها رفتار تنش برشی-کشش مطابق با شکل ۲ نشان دادند. با توجه به نتایج می‌توان گفت، با افزایش نانوذرات سیلیکا به مقدار ۱/۵٪ نسبت به پلیمر خالص، مقاومت شکست افزایش می‌یابد که نتایج مقاومت شکست در هر دو نمونه در نمودار میله‌ای شکل ۳ نشان داده شده است.

دلیل افزایش استحکام شکست در نانوکامپوزیت نسبت به پلیمر خالص را می‌توان، برقراری پیوندهای هیدروژنی میان گروه‌های



(ب)

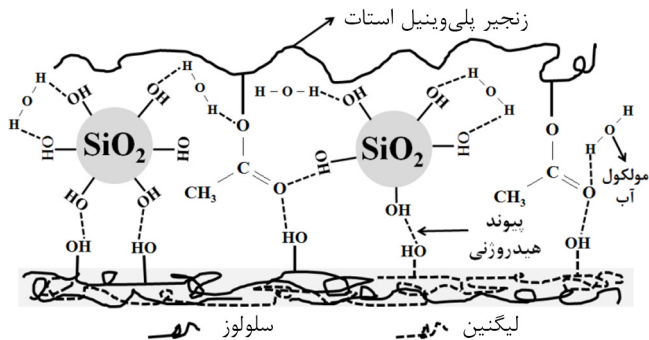
شکل ۱- تصاویر: (الف) سه‌بعدی و (ب) از پهلو نمونه‌ها در آزمون مکانیکی.



شکل ۲- نمودار تنش برشی-کشش: (الف) پلی‌وینیل استات خالص و (ب) پلی‌وینیل استات دارای ۱/۵٪ نانوذرات سیلیکای کلونیدی.

### آزمون طیف‌سنجی مکانیکی رئومتر

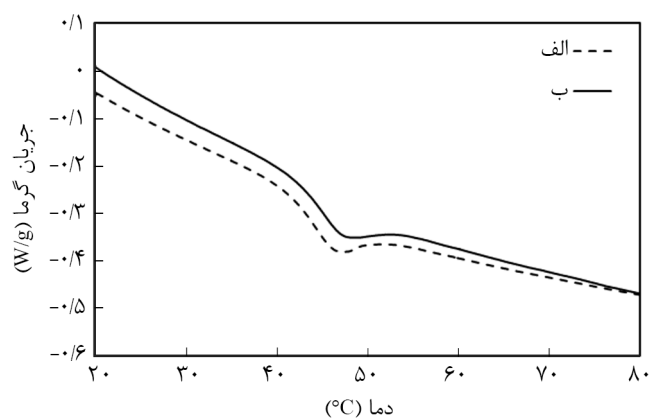
برای بررسی مقدار اثر نانوذرات بر خواص رئولوژی امولسیون نهایی از جمله گرانیوی و تنش برشی در آزمون برشی پایا، از



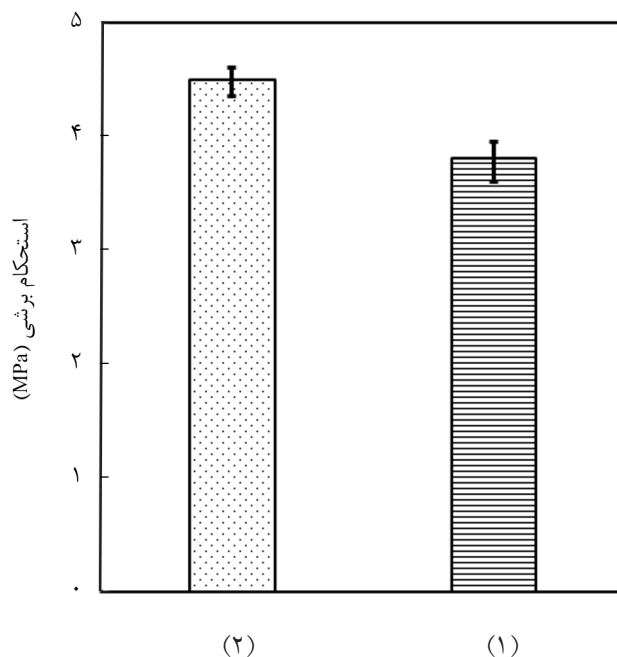
شکل ۴- برهم کنش میان گروه‌های هیدروکسیل موجود در پلی وینیل استات، ذرات سیلیکا، سلولوز و لیگنین در قالب پیوندهای هیدروژنی.

پلیمری سبب افزایش  $1^{\circ}\text{C}$  دمای انتقال شیشه‌ای نانوکامپوزیت نسبت به پلیمر خالص شده است که می‌تواند حاکی از اثر و برهم کنش نانوذرات سیلیکا با زنجیرهای پلی وینیل استات باشد. با توجه به اینکه اندازه‌گیری دمای انتقال شیشه‌ای از روی دمانگاشت‌های آزمون DSC می‌تواند با خطایی تا حدود  $1^{\circ}\text{C}$  همراه باشد، در این پژوهش سعی شده است تا مقادیر دماهای انتقال شیشه‌ای برای نمونه خالص و نانوکامپوزیتی با تکرار آزمون برای هر دو نمونه و نیز خواندن دماها از روی نمودارهای DSC با دقت یکسان در محدوده دمای انتقال شیشه‌ای گزارش شود.

با نگرش از منظر ساختاری به رفتار و برهم کنش زنجیرهای پلی وینیل استات و نانوذرات کلونیدی، مطابق با طرح‌واره‌ای که در شکل ۶ نشان داده شده است، این‌طور استنباط می‌شود که وجود نانوذرات در کنار زنجیرهای پلیمری، دو ناحیه اصلی را می‌توان مشاهده کرد. ناحیه مرزی بین نانوذرات و پلی وینیل استات که در آن به دلیل وجود پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های کربونیل موجود در



شکل ۵- دمانگاشت DSC: (الف) پلی وینیل استات خالص و (ب) پلی وینیل استات دارای ۱/۵٪ نانوذرات سیلیکای کلونیدی.

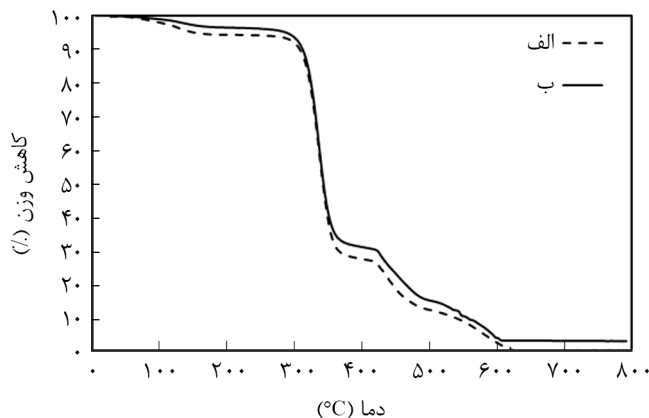


شکل ۳- نمودار میله‌ای مقاومت شکست: (۱) پلی وینیل استات خالص و (۲) پلی وینیل استات دارای ۱/۵٪ نانوذرات سیلیکای کلونیدی.

هیدروکسیل موجود روی سطح نانوذرات با گروه‌های استات زنجیرهای پلی وینیل استات و گروه‌های هیدروکسیل موجود در ساختار سلولوز و لیگنین موجود در چوب دانست که باعث چسبیدن محکم‌تر چسب به سطح چوب می‌شود. شکل‌گیری این پیوندهای هیدروژنی میان این گروه‌ها همراه با درگیری مکانیکی توده چسب با خلل و فرج موجود در سطح چوب می‌تواند سبب افزایش استحکام برشی پلی وینیل استات دارای نانوذرات سیلیکای کلونیدی شود. همچنین، نتایج پژوهش‌های پیشین به وضوح نشان داده است، افزودن پرکننده‌های معدنی پایه سیلیکا حتی در مقادیر کم نیز سبب بهبود خواص پلیمرها می‌شود [۱۵]. در شکل ۴ نحوه برهم کنش‌های مولکولی میان زنجیرهای پلی وینیل استات با ذرات سیلیکا، سلولوز و لیگنین در قالب پیوندهای هیدروژنی نشان داده شده است.

### نتایج آزمون DSC

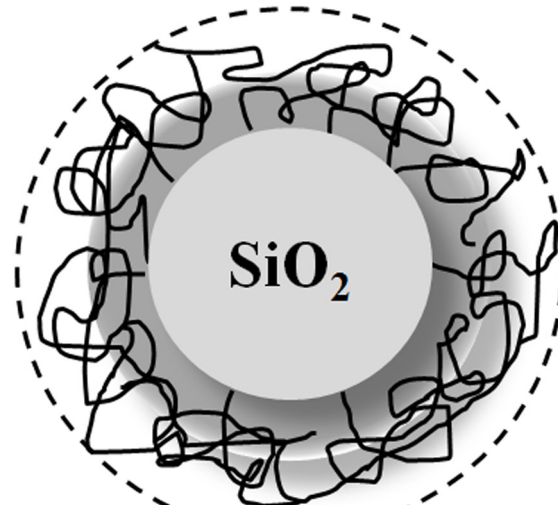
وجود سطوح مشترک (ذرات یا سایر مواد) ممکن است، تحرک زنجیرهای مولکولی را تحت تاثیر قرار دهند، به ویژه آن‌هایی که به سطح نزدیک‌تر هستند. اگر پیوند بین پلیمر و ماده پرکننده قوی باشد، این پدیده سبب کاهش دمای انتقال شیشه‌ای می‌شود. شکل ۵، طیف مربوط به آزمون DSC را در اطراف دمای انتقال شیشه‌ای پلی وینیل استات خالص و دارای نانوذرات کلونیدی سیلیکا نشان می‌دهد. با توجه به نتایج می‌توان دریافت، افزایش نانوذرات سیلیس به ماتریس



شکل ۷- دمانگاشت TGA: (الف) پلی‌وینیل استات خالص و (ب) پلی‌وینیل استات دارای ۱/۵٪ نانوذرات سیلیکای کلئیدی.

با دقت در دمانگاشت می‌توان دریافت در مرحله مقدماتی، با گرمادهی نمونه‌ها تا دمای حدود  $150^{\circ}\text{C}$  تغییر وزن جزئی دیده می‌شود که می‌توان آن را به خروج ترکیبات فرار همچون آب و مونومرهای واکنش نداده همراه با افزایش دما نسبت داد. در این مرحله به جز حذف ترکیبات فرار یادشده، هیچ واکنش تخریبی اتفاق نمی‌افتد. با ادامه روند گرمادهی، نمونه‌ها تا حدود دمای  $290^{\circ}\text{C}$  پایدار می‌مانند. اما، از دمای  $300^{\circ}\text{C}$  به بعد، کاهش ناگهانی وزن نمونه‌ها با افزایش دما کاملاً مشهود است. به دلیل واضح نبودن سرعت تخریب مواد در این مرحله، می‌توان از نمودارهای مشتق گرماوزن‌سنجی (DTG) استفاده کرد. ارتفاع نمودار DTG در هر دما، مقدار تغییر وزن نمونه در آن دما را نشان می‌دهد، در نتیجه بیشترین ارتفاع یا بیشینه این نمودار، نشان‌دهنده تغییر وزن بیشینه است (شکل ۸).

با افزودن مقدار ۱/۵٪ از نانوذرات سیلیکای کلئیدی به ماتریس پلیمری انتظار می‌رفت، مقدار زغال‌گذاری نیز ۱/۵٪ بهبود یابد، حال آنکه این مقدار ۳/۸٪ است. این نتایج به‌وضوح نشان از اثر نانوذرات سیلیکا بر سینتیک تخریب پلی‌وینیل استات دارد. در دماهای زیاد با تخریب ماتریس پلیمری، ترکیبات پایدار گرمایی همچون کربن، سیلیسیم کاربید و سایر ترکیبات کربنی تولید می‌شوند که خود سبب افزایش مقدار زغال‌گذاری حین فرایند تخریب گرمایی در دماهای زیاد می‌شوند [۱۵]. در تجزیه گرمایی پلی‌وینیل استات، استیک اسید جزء اولین ترکیباتی است که در محدوده دمایی  $360^{\circ}\text{C}$ – $300^{\circ}\text{C}$  زنجیر اصلی را ترک می‌کند. اگرچه مقادیر اندکی از مولکول‌های بنزن، مشتقات تولوئن و نفتالن که جزء مولکول‌های اصلی در انتهای فرایند تخریب هستند، نیز در فرایند حذف گروه‌های جانبی شناسایی شده‌اند. استیک اسید طی واکنش غیرمعمول زنجیری تولید می‌شود. آغاز این واکنش در انتها یا نزدیک انتهای زنجیر پلیمری و بدون



شکل ۶- طرح‌واره‌ای از برهم‌کنش بین نانوذرات و زنجیرهای پلیمری [۱۸].

پلی‌وینیل استات و گروه‌های هیدروکسیل موجود در سطح نانوذرات سیلیکا، تحرک زنجیرهای پلیمری به شدت کم شده است. با فاصله گرفتن از سطح نانوذرات، تحرک زنجیرها افزایش می‌یابد و ناحیه‌ای دیده می‌شود که دارای رفتاری شبیه به توده پلیمر خالص است [۱۶]. دلیل تغییر نه چندان زیاد دمای انتقال شیشه‌ای با وجود نانوذرات می‌تواند این‌طور توضیح داده شود که افزایش نانوذرات، سبب افزایش حجم آزاد و نیز کاهش چگالی توده مولکول‌ها می‌شود که این عامل سبب افزایش تحرک زنجیرهای پلیمری شده و اثر عامل پیوندهای بین‌مولکولی را کم می‌کند که باعث کاهش تحرک زنجیرها می‌شود [۱۷].

### نتایج آزمون TGA

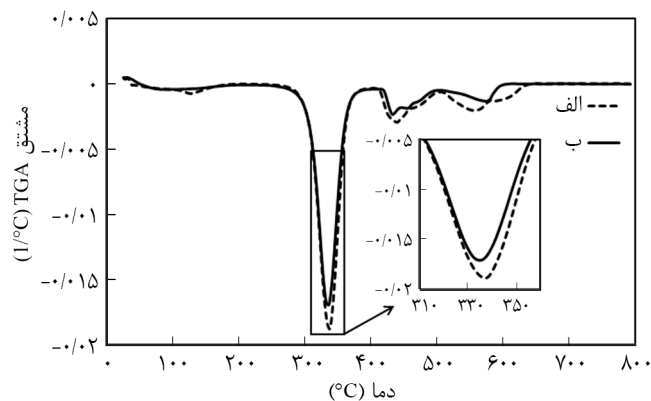
برای بررسی پایداری گرمایی پلی‌وینیل استات خالص و دارای نانوذرات سیلیکای کلئیدی تولیدی و بررسی اثر پرکننده بر مقدار زغال‌گذاری آن‌ها، از آزمون TGA استفاده شد. در این آزمون، تغییرات وزن نمونه با افزایش دما معیاری از پایداری نمونه است. با توجه به نتایج این آزمون برای نمونه پلی‌وینیل استات خالص و دارای نانوذرات کلئیدی که در شکل ۷ نشان داده شده است، می‌توان دریافت، فرایند تجزیه گرمایی نمونه‌ها شامل چند مرحله اصلی مقدماتی، حذف گروه‌های جانبی و زغال‌گذاری حاصل از تخریب زنجیر اصلی پلیمر باقی‌مانده است.

در زنجیر اصلی باقی مانده باشند [۲۰]. با افزایش دما و نزدیک شدن به مرحله دوم کاهش وزن، به تدریج تمام گروه‌های جانبی حذف و فقط زنجیرهای با پیوند دوگانه باقی می‌مانند. برای تشکیل زغال، پلیمر از مراحل متعددی عبور می‌کند. این مراحل شامل ایجاد ساختارهای با پیوند دوگانه، حلقه‌زایی، تشکیل ساختارهای آروماتیک، اتصال ساختارهای آروماتیک و آغاز به ایجاد ساختارهای گرافیتی و گرافیتی شدن است. با دقت در نتایج آزمون، در محدوده دمایی ۴۳۰-۵۲۰°C، زنجیرهای پلی‌اتیلنی شکسته شده و با اتصال این زنجیرها به یکدیگر، حلقه‌های آروماتیک تولید شده که با ادامه روند افزایش دما، پلی‌آروماتیک‌ها تولید می‌شوند. در نهایت، با افزایش دما تا حدود ۶۲۵°C، ترکیبات آروماتیکی تخریب شده و در نهایت به ساختارهای گرافیتی تبدیل می‌شوند. با دقت در شکل ۷، به‌وضوح مشخص است که با افزایش نانوذرات به ماتریس پلیمری، مقاومت نمونه‌ها نسبت به کاهش وزن در دماهای زیاد و نیز مقدار زغال‌گذاری نهایی آن‌ها افزایش یافته است. این موضوع نشان‌دهنده بهبود خواص گرمایی نمونه‌ها به دلیل افزایش نانوذرات سیلیکای کلونیدی حین فرایند پلیمر شدن است [۲۱].

#### نتایج آزمون RMS

خواص رئولوژی نانوکامپوزیت‌ها به چگونگی پراکندگی پرکننده در ماتریس و وجود پیوندهای شیمیایی بستگی دارد. به دلیل سطح ویژه زیاد نانوذرات سیلیکا، برهم‌کنش‌های بین‌ذره‌ای اثر شدیدی بر خواص رئولوژی پلی‌وینیل استات دارای نانوذرات سیلیکای کلونیدی دارند [۲۲]. به کمک نمودارهای گرانروی مواد برحسب سرعت برش که بر آن‌ها اعمال می‌شود، می‌توان اطلاعات دقیقی درباره فرایند و عملکرد پلیمرهای دارای نانوذرات به‌دست آورد، به همین دلیل سعی شده است تا با انجام آزمون رئولوژی پایا، اثر نانوذرات بررسی شوند. نمودار گرانروی برحسب سرعت برش در شکل ۱۰ نشان داده شده است. همچنین، شکل ۱۱ نمودار تنش برشی برحسب سرعت برش را در آزمون برشی پایا نشان می‌دهد.

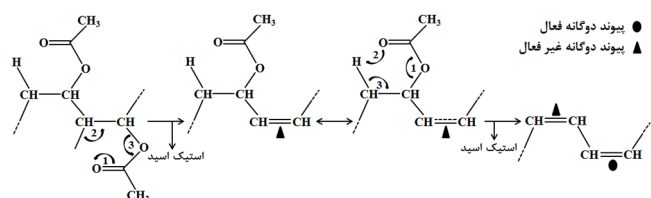
با توجه به شکل ۱۰، رفتار رقیق‌شونده برشی (شبه‌پلاستیک) نمونه‌ها یعنی کاهش گرانروی با افزایش سرعت برش مشاهده می‌شود. در واقع، رفتار شبه‌پلاستیک نمونه‌ها با افزایش مقدار پرکننده زیاد می‌شود. این رفتار را می‌توان به این شکل بیان کرد که زنجیرهای مولکولی نامتقارن در بسیاری از موارد برهم‌کنش‌های فیزیکی همچون گره‌خوردگی دارند و زیر برش، زنجیرها آرایش می‌یابند. این پدیده باعث کاهش مقدار گره‌خوردگی‌ها می‌شود و با شکست پیوندهای فیزیکی ضعیف در ساختار، سبب کاهش گرانروی



شکل ۸- دمانگاشت DTG در ناحیه مربوط به حذف گروه‌های جانبی: (الف) پلی‌وینیل استات خالص و (ب) پلی‌وینیل استات دارای ۱/۵٪ نانوذرات سیلیکای کلونیدی.

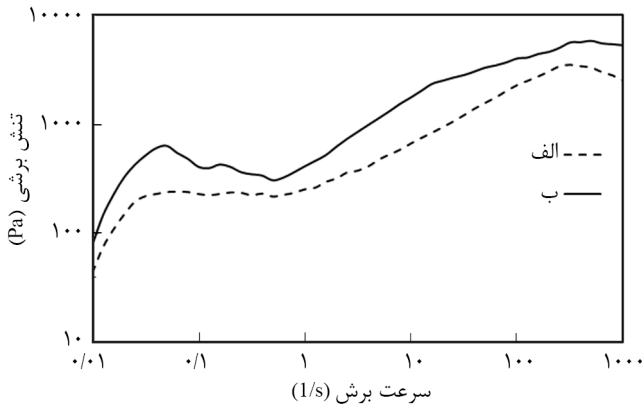
وجود هیچ نوع آغازگری اتفاق می‌افتد، در نتیجه آن مطابق با شکل ۹، با آزاد شدن یک مولکول استیک اسید، پیوند دوگانه‌ای به وجود می‌آید. به محض تشکیل این پیوند دوگانه، فرایند کاتالیزوری آغاز می‌شود، بدین ترتیب که با تشکیل اولین پیوند دوگانه، یک گروه متیلن در مجاورت یک گروه استیل قرار می‌گیرد که این ساختار بسیار واکنش‌پذیر است و سبب آزاد شدن یک مولکول استیک اسید و نیز ایجاد یک پیوند دوگانه دیگر و برجای گذاشتن مجدد یک گروه متیلن در مجاورت گروه استیل می‌شود [۱۹].

نکته جالب توجه اینکه با پیشرفت بیشتر این واکنش انتقال زنجیری، با آزاد شدن هر مولکول استیک اسید، یک ساختار با واکنش‌پذیری بیشتر باقی می‌ماند. واکنش انتشار تا آزاد شدن تمام گروه‌های جانبی و رسیدن به انتهای دیگر زنجیر مولکولی و به‌دست آمدن یک ساختار پلی‌اتیلنی ادامه می‌یابد. حین افزایش دما، استیک اسیدهای آزاد شده می‌توانند به کتون و آب یا متان و کربن‌دی‌اکسید تجزیه شوند. همچنین مشخص شده است، تمام گروه‌های جانبی به استیک اسید تبدیل نمی‌شوند، بلکه با انتقال یک پیوند دوگانه به گروه جانبی ممکن است، گروه‌های کربونیل به همراه گروه‌های کتونی تولید شوند. به دلیل تصادفی بودن محل شروع حذف گروه‌های جانبی استات از زنجیر اصلی، ممکن است تعداد اندکی از گروه‌های جانبی همچنان

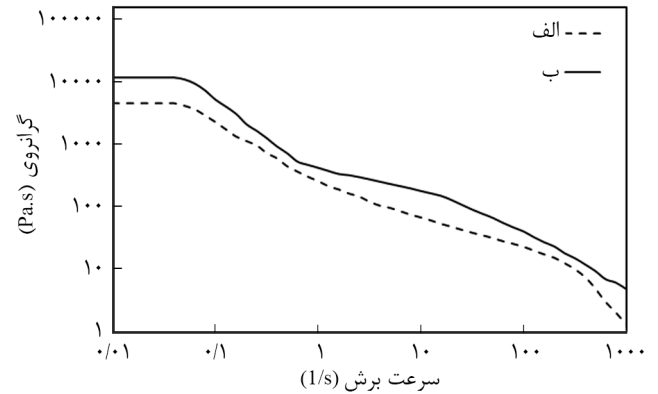


شکل ۹- فرایند حذف گروه‌های جانبی از زنجیر اصلی [۱۹].





شکل ۱۱- نمودار تنش برشی برحسب سرعت برش در آزمون برشی پایا: (الف) پلی‌وینیل استات خالص و (ب) پلی‌وینیل استات دارای ۱/۵٪ نانوذرات سیلیکای کلئیدی.



شکل ۱۰- نمودار گرانشی برحسب سرعت برش در آزمون برشی پایا: (الف) پلی‌وینیل استات خالص و (ب) پلی‌وینیل استات دارای ۱/۵٪ نانوذرات سیلیکای کلئیدی.

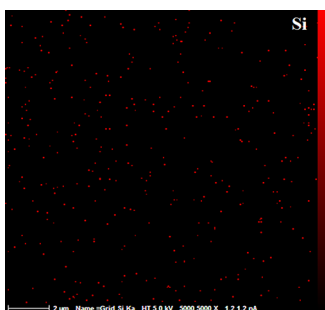
گرمایی پلیمر شود و نتایج DSC و TGA می‌تواند به‌وضوح آن را اثبات کند.

#### نتایج آزمون FE-SEM-EDX

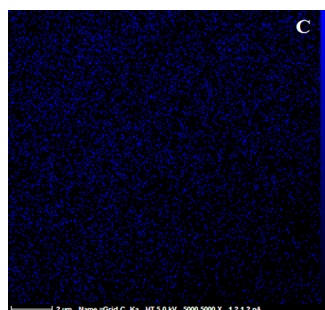
توزیع مناسب پرکننده در ماتریس پلیمری از پارامترهای مهم و اثرگذار برای بهبود خواص مکانیکی و چسبندگی نانوکامپوزیت‌هاست [۲۴]. به همین علت، برای بررسی چگونگی توزیع نانوذرات سیلیکا در ماتریس پلی‌وینیل استات از تصاویر EDX-FE-SEM استفاده شد. در شکل ۱۲، تصاویر FE-SEM و EDX-mapping مربوط به سطح و سطح شکست پلی‌وینیل استات دارای نانوذرات سیلیکای کلئیدی همراه با تجزیه عنصری عناصر کربن و سیلیسیم نشان داده شده است.

با دقت در تصاویر می‌توان توزیع مناسب نانوذرات سیلیکا را در ماتریس پلی‌وینیل استات مشاهده کرد. وجود گروه‌های کربونیل در زنجیر پلی‌وینیل استات سبب قطبی شدن زنجیر و آب‌دوست شدن نسبی پلی‌وینیل استات شده است و نانوذرات آب‌دوست سیلیکا

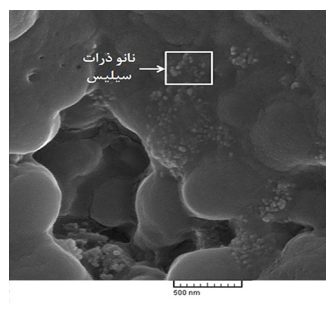
می‌شود [۲۳]. همچنین، افزایش گرانشی با افزودن نانوسیلیس به ماتریس پلی‌وینیل استات می‌تواند ناشی از شکل‌گیری پیوندهای هیدروژنی میان زنجیرهای پلی‌وینیل استات و گروه‌های هیدروکسیلی آزاد موجود روی سطح سیلیکا باشد. شکل‌گیری این پیوندها در توده پلی‌وینیل استات همچون چهارچوب فیزیکی عمل می‌کند و سبب افزایش گرانشی نسبت به پلی‌وینیل استات خالص می‌شود. اما باید بدین نکته توجه شود که افزایش بیش از حد نانوذرات سیلیکای کلئیدی در ماتریس پلی‌وینیل استات می‌تواند موجب افزایش بیش از حد گرانشی ماتریس پلیمری و در نتیجه برهم‌کنش آن‌ها با پلیمر شود. این افزایش گرانشی، به کاهش مقدار نفوذ پلی‌وینیل استات اصلاح‌شده به درون خلل و فرج‌های موجود در سطح چوب منجر می‌شود و کاهش درگیری مکانیکی چسب با زیرآیند چوبی و خواص مکانیکی را در پی دارد. این در حالی است که افزودن نانوذرات به‌ویژه نانوذرات سیلیکای کلئیدی می‌تواند موجب بهبود خواص



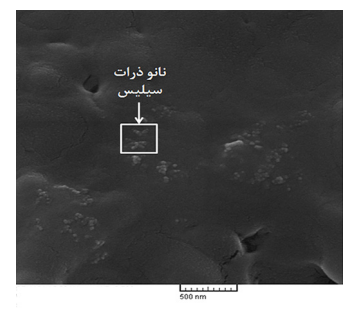
(د)



(ج)



(ب)



(الف)

شکل ۱۲- تصاویر FE-SEM: (الف) سطح و (ب) سطح شکست پلی‌وینیل استات دارای ۱/۵٪ نانوذرات سیلیکای کلئیدی (ج) و (د) همراه با تجزیه عنصری عناصر کربن و سیلیسیم.

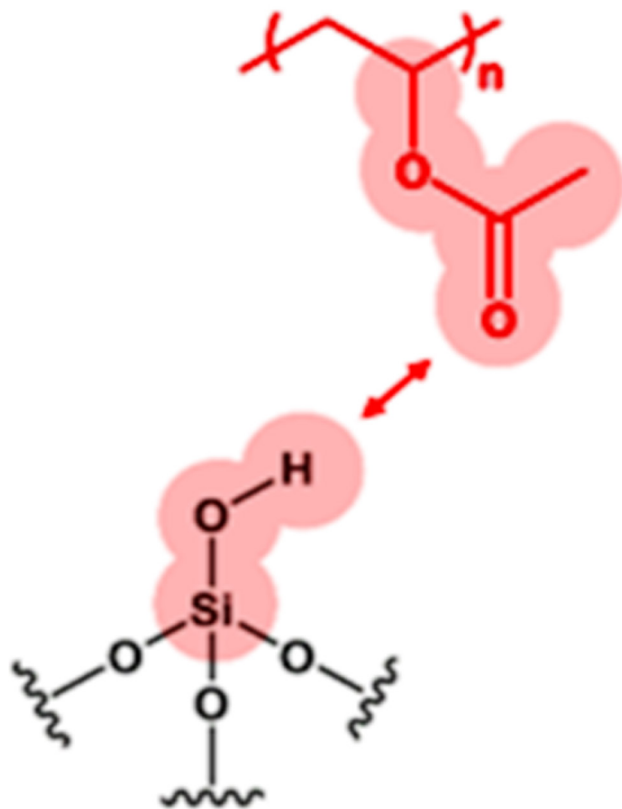
نانوکامپوزیت‌های با توزیع ذرات پرکننده یکنواخت‌تر نسبت به سایر روش‌ها، تعداد کمی تجمع نانوذرات سیلیکا به دلیل تمایل شدید بین گروه‌های هیدروکسیل به تجمع، اجتناب‌ناپذیر است.

## نتیجه‌گیری

در این پژوهش، اثر افزودن ۱/۵٪ نانوذرات سیلیکای کلونیدی بر خواص پلی وینیل استات تولید شده به روش پلیمر شدن امولسیون درجا بررسی شد. نتایج آزمون مکانیکی، افزایش استحکام برشی پلی وینیل استات را در نتیجه افزودن نانوذرات سیلیکا نشان داد که دلیل آن را می‌توان، برقراری پیوندهای هیدروژنی بین گروه‌های کربونیل و نانوذرات با گروه‌های آب‌دوست سلولوز و لیگنین روی سطح چوب دانست. همچنین، اثر افزایش نانوذرات بر خواص گرمایی از جمله دمای انتقال شیشه‌ای به کمک آزمون DSC ارزیابی شد. نتایج نشان داد، با وجود محدود شدن تحرک زنجیرها به دلیل وجود نانوذرات، دمای انتقال شیشه‌ای نانوکامپوزیت نسبت به پلیمر خالص تغییر چندانی نکرده است. دلیل این اتفاق را می‌توان افزایش حجم آزاد و کاهش چگالی توده مولکول‌ها دانست که اثر عامل قبل را تا حد زیادی خنثی می‌کنند. با استفاده از آزمون TGA، سازوکار تجزیه گرمایی مطالعه شد که شامل حذف مواد فرار، حذف گروه‌های جانبی و مرحله زغال‌گذاری است. همچنین، بررسی خواص رئولوژی نمونه‌ها در آزمون برشی پایا، رفتار رقیق‌شونده برشی و نیز افزایش گرانی را به‌خوبی در اثر افزودن نانوذرات سیلیکا در نتیجه برهم‌کنش آن‌ها با زنجیرهای پلی وینیل استات نشان داد. در پایان، نتایج حاصل از آزمون SEM، نشان‌دهنده توزیع مناسب نانوذرات در ماتریس پلی وینیل استات بودند که با توجه به انتخاب روش پلیمر شدن درجا به عنوان روش ساخت نانوکامپوزیت، تجمع نانوذرات به حداقل رسید.

## مراجع

1. Preading A. and Conditioning P.C., *Adhesive Bonding of Wood Materials*, 1999.
2. Khalid H., Hussain T., Khan S.N., Shah T.A., and Fayyaz Z., Production of Polyvinyl Acetate, *Technology*, **1**, 2, 2014.
3. Erbil Y.H., *Vinyl Acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization with Acrylic Monomers*, CRC, CRC, USA, 6-13, 2000.
4. Mittal K.L., *Adhesion Aspects of Polymeric Coatings*, Springer Science and Business Media, USA, 569-582, 2012.
5. Bogoslovov R.B., Roland C.M., Ellis A.R., Randall A.M., and Robertson C.G., Effect of Silica Nanoparticles on the Local Segmental Dynamics in Poly(vinyl acetate), *Macromolecules*,



شکل ۱۳- نحوه برقراری پیوندهای هیدروژنی بین نانوذرات سیلیکا و ماتریس پلی وینیل استات [۲۵].

می‌توانند با برقراری پیوندهای هیدروژنی با این گروه‌ها که طرح‌واره آن در شکل ۱۳ نشان داده شده است، مطابق با شکل‌های ۱۲-الف و ۱۲-ب، افزون بر قرارگیری در سطح ماتریس پلیمری، وارد بستر پلیمری نیز شوند [۲۵]. تجزیه صفحه‌ای عناصر کربن و سیلیسیم به‌وضوح توزیع یکنواخت و قابل قبول ذرات سیلیکا را در ماتریس پلی وینیل استات نشان می‌دهد. انتخاب کربن نیز به دلیل زنجیر اصلی کربنی در پلی وینیل استات است که می‌تواند به‌عنوان نماینده‌ای از زنجیرهای پلیمری در نمونه‌ها انتخاب شود. البته با وجود انتخاب روش پلیمر شدن درجا به‌عنوان روش مناسبی برای ساخت

- 41, 1289-1296, 2008.
6. Khan U., May P., Porwal H., Nawaz K., and Coleman J.N., Improved Adhesive Strength and Toughness of Polyvinyl Acetate Glue on Addition of Small Quantities of Graphene, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 1423-1428, 2013.
  7. Liu P., Gong K., Xiao P., and Xiao M., Preparation and Characterization of Poly (vinyl acetate)-Intercalated Graphite Oxide Nanocomposite, *J. Mater. Chem.*, **10**, 933-935, 2000.
  8. Qiao Z., Xie Y., Chen M., Xu J., Zhu Y., and Qian Y., Synthesis of Lead Sulfide/Polyvinyl Acetate Nanocomposites with Controllable Morphology, *Chem. Phys. Lett.*, **321**, 504-507, 2000.
  9. Kaboorani A. and Riedl B., Effects of Adding Nanoclay on Performance of Polyvinyl Acetate (PVA) as a Wood Adhesive, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **42**, , 1031-1039, 2011.
  10. Ziaei F., Salehi H., and Hasannia M., Synthesis of Vinyl Chloride-vinyl Acetate Copolymer Through Batch Emulsion Polymerization, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **16**, 2-8, 2003.
  11. Farrokhi M., Abdollahi M., and Barari M., Synthesis and Characterization of Poly(vinyl acetate)-*b*-Poly(dimethyl siloxane) Diblock I Copolymer by Iodine Transfer Radical Polymerization, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **28**, 455-463, 2016.
  12. Farrokhi M. and Abdollahi M., Synthesis and Characterization of Vinyl Acetate and Dibutyl Maleate Copolymers by Reverse Iodine Transfer Radical Polymerization, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **64**, 1808-1819, 2015.
  13. Wen N., Tang Q., Chen M., and Wu L., Synthesis of PVAc/SiO<sub>2</sub> Latices Stabilized by Silica Nanoparticles, 320, 152-158, 2008.
  14. Wang Z., Gu Z., Hong Y., Cheng L., and Li Z., Bonding Strength and Water Resistance of Starch-Based Wood Adhesive Improved by Silica Nanoparticles, *Carbohydr. Polym.*, **86**, 72-76, 2011.
  15. Haddadi S.A., Mahdavian-Ahadi M., and Abbasi F., Effect of Nanosilica and Boron Carbide on Adhesion Strength of High Temperature Adhesive based on Phenolic Resin for Graphite Bonding, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 11747-11754, 2014.
  16. Kropka J.M., Garcia Sakai V., and Green P.F., Local Polymer Dynamics in Polymer- C60 Mixtures, *Nano Lett.*, **8**, 1061-1065, 2008.
  17. Lin Y., Liu L., Xu G., Zhang D., Guan A., and Wu G., Interfacial Interactions and Segmental Dynamics of Poly(vinyl acetate)/Silica Nanocomposites, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 12956-12966, 2015.
  18. Chen L., Zheng K., Tian X., Hu K., Wang R., Liu C., Li Y., and Cui P., Double Glass Transitions and Interfacial Immobilized Layer in In-Situ-Synthesized Poly(vinyl alcohol)/Silica Nanocomposites, *Macromolecules*, **43**, 1076-1082, 2009.
  19. Holland B.J. and Hay J.N., The Thermal Degradation of Poly(vinyl acetate) Measured by Thermal Analysis-Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *Polymer*, **43**, 2207-2211, 2002.
  20. Troitskii B.B., Razuvaev G.A., Khokhlova L.V., and Bortnikov G.N., On the Mechanism of the Thermal Degradation of Polyvinyl Acetate, *J. Polym. Sci.: Polym. Symposia*, **42**, 1363-1375, 1973.
  21. Costa L., Avataneo M., Bracco P., and Brunella V., Char Formation in Polyvinyl Polymers I. Polyvinyl Acetate, *Polym. Degrad. Stab.*, **77**, 503-510, 2002.
  22. Instruments T.A., Understanding Rheology of Structured Fluids, *Pap. Revis. by Fr. AJ TA Instruments*, 1-11, 2004.
  23. Kovacevic V., Lucic S., Hace D., and Glasnovic A., Rheology and Morphology of Poly(vinyl acetate)+ Calcite Films, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 134-1139, 1996.
  24. Zou H., Wu S., and Shen J., Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications, *Chem. Rev.*, **108**, 3893-3957, 2008.
  25. Mortazavian H., Fennell C.J., and Blum F.D., Surface Bonding Is Stronger for Poly(methyl methacrylate) than for Poly(vinyl acetate), *Macromolecules*, **49**, 4211-4219, 2016.