



## استفاده از چسب سیانوآکریلات در تهیه پوشش‌های ضخیم نوین پایه پلیمری با کمک روش تاگوچی

نسرتین صمدزاده و مهرداد کاشفی

گروه مهندسی مواد، دانشگاه فردوسی مشهد

در این تحقیق چسب آلکوکسی سیانوآکریلات با پودر سرامیکی آلومینا با اندازه دانه ۳ میکرون مخلوط گردید. به منظور تولید یک مخلوط مناسب برای پوشش دهی، از پاراتولون سولفونیک اسید به عنوان پایدار کننده و از کافین به عنوان شروع کننده خود گیری مخلوط استفاده شد. متغیرهای فرآیند مورد بررسی شامل نسبت کافین به اسید، ترتیب اعمال کافین به مخلوط، درصد حجمی پودر در مخلوط و زبری سطح زیرلایه می‌باشد. با استفاده از روش تاگوچی متغیرهای مورد بررسی در فرآیند، بهینه سازی شد. با افزایش میزان آغازگر خود گیری، استحکام چسبندگی کاهش می‌یابد. در صورتی که کافین بعد از اختلاط پودر به مخلوط اضافه شود استحکام افزایش می‌یابد. افزایش میزان پودر در مخلوط، موجب کاهش استحکام و افزایش زبری سطح زیرلایه، باعث افزایش استحکام مخلوط می‌گردد.

واژه‌های کلیدی: چسب سیانوآکریلات، روش تاگوچی، پوشش ضخیم.



دهمین سمینار سطح ایران  
29 و 30 اردیبهشت ماه 1388

## استفاده از چسب سیانواکریلات در تهیه پوششهای ضخیم نوین پایه پلیمری با کمک روش تاگوچی

نسرين صمدزاده<sup>1</sup>

مهرداد کاشفی<sup>2</sup>

### چکیده

در این تحقیق چسب آلکوکسی سیانواکریلات با پودر سرامیکی آلومینا با اندازه دانه 3 میکرون مخلوط گردید. به منظور تولید یک مخلوط مناسب برای پوشش دهی، از پاراتولون سولفونیک اسید به عنوان پایدار کننده و از کافین به عنوان شروع کننده خودگیری مخلوط استفاده شد. متغیرهای فرآیند مورد بررسی شامل نسبت کافین به اسید، ترتیب اعمال کافین به مخلوط، درصد حجمی پودر در مخلوط و زبری سطح زیرلایه میباشد. با استفاده از روش تاگوچی متغیرهای مورد بررسی در فرآیند، بهینه سازی شد. با افزایش میزان آغازگر خودگیری، استحکام چسبندگی کاهش مییابد. در صورتی که کافین بعد از اختلاط پودر به مخلوط اضافه شود استحکام افزایش مییابد. افزایش میزان پودر در مخلوط موجب کاهش استحکام و افزایش زبری سطح زیرلایه باعث افزایش استحکام مخلوط میگردد.

کلمات کلیدی: چسب سیانواکریلات، روش تاگوچی، پوشش ضخیم

<sup>1</sup> - دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد دانشکده مهندسی دانشگاه فردوسی مشهد

<sup>2</sup> - استادیار گروه مواد و متالورژی دانشکده مهندسی دانشگاه فردوسی مشهد

## مقدمه

با در نظر گرفتن پیشرفت علم و تکنولوژی همواره نیاز به استفاده از پوششهای جدید احساس میشود. یکی از انواع این پوششها، پوششهای پایه پلیمری میباشد. در این روش نوین پوشش دهی، پودر فلز و یا سرامیک طی یک فرآیند با چسب سیانواکریلات مخلوط شده و سپس در شرایط مناسب مخلوط خمیری حاصل با استفاده از کاردک روی زیرلایه مورد نظر پوشش داده میشود. فرآیند مخلوطسازی با استفاده از ممانعت کننده پلیمر شدن و آغازگر پلیمر شدن کنترل میگردد. پارامترهای فرآیند شامل نسبت پودر به چسب، مقدار آغازگر فرآیند پلیمر شدن، ترتیب مخلوط سازی اجزاء مواد و زبری زیرلایه میباشد.

## سیانواکریلات (Cyanoacrylate)

چسب سیانواکریلات برای اولین بار در سال 1955 به صورت تک جزئی و بدون حلال در بازار صنعت عرضه گردید. در مجموع سیانواکریلاتها چسبهای بدون حلال و تک جزئی هستند که به هنگام فشردن لایه نازکی از این چسب بین دو سطح به سرعت خود گیر میشوند [1]. محصولات با ویسکوزیته کم، قادر به پر کردن درز بزرگتر از  $0.001-0.002 \text{ in } (0.0254-0.0508 \text{ mm})$  نیستند در حالیکه محصولات با ویسکوزیته بالاتر توانایی پر کردن درزهای بزرگتر را دارند. ژلها قادرند درزهای عمودی و یا برگردان را پر کنند اما برای پر کردن درزهای بزرگتر از  $0.010 \text{ in } (0.254 \text{ mm})$  مناسب نیستند. عامل محدود کننده این چسبها برای پر کردن درزهای بزرگتر عدم توانایی در خودگیری مناسب در کل درز است. چون عامل فعال کننده سیانواکریلات سطح است و در درزهای بزرگ مقدار زیادی از چسب دور از سطح قرار گرفته در نتیجه دستیابی به پخت کامل مشکل میشود [2]. چسبهای سیانواکریلات مولکولهای خطی و قطبی هستند که بر پایه مونومرهای اکریلیک<sup>3</sup> میباشند. خصوصیت بارز آنها خودگیری سریع میباشد که منجر به تشکیل یک پلیمر ترموست میشود. مونومرهای سیانواکریلات به دو صورت رادیکالی و آنیونی پلیمر میشوند که صورت آنیونی بیشتر مورد توجه میباشد. علت این امر عمدتاً به خاطر این است که در اثر این نحوه پلیمر شدن مونومرهای سیانواکریلات توانایی واکنش پذیری بالایی از خود نشان میدهند، آنها قادرند در حضور بازهای ضعیف پلیمر شدن خود را آغاز کنند. این اتفاق با اضافه شدن عامل آنیونی به اتصال کربن-کربن روی میدهد که چگونگی این نوع پلیمر شدن در شکل (1) نشان داده شده است [3,4,5].

<sup>3</sup>- Acrylic monomers

## مواد و روش تحقیق

### انتخاب چسب

سیانواکریلات دارای بوی تند و سوزش آوری است که میتواند در صورت عدم استفاده از تهویه مطبوع ناخوشایند باشد. همچنین تبخیر مونومر سیانواکریلات میتواند منجر به تشکیل مه سفید رنگی در اطراف خط اتصال سیانواکریلات شود که این پدیده با اصطلاح "شکفته شدن" شناخته میشود. شکفته شدن هنگامی رخ میدهد که مونومرهای سیانواکریلات تبخیر شده و در اطراف خط اتصال در کنار یکدیگر آراسته میشوند و کریستالهای ریزی از رزین پلی سیانواکریلات تشکیل میشود [1]. راه حل کم شدن بو و پدیده شکفته شدن<sup>4</sup> چسبهای سیانواکریلات استفاده از چسبهایی با پایه منومری استر آلکوکسی سیانواکریلات<sup>5</sup> است که به خاطر وزن مولکولی بالاترش کمتر از اتیل سیانواکریلات و متیل سیانواکریلات استاندارد تبخیر میشود و بنابراین بوی تند و شدید ندارد و کمتر منجر به شکفته شدن می شود [1]. هرچه میزان تبخیر کمتر باشد تخلخل در پوشش کمتر بوده و محاسبات دقیقتر انجام میشود. چسب انتخاب شده در این آزمایش دارای استر آلکوکسی با شماره 460 از شرکت Loctite با ویسکوزیته 45 MPa.S و دانسیته  $1.1\text{gr/cm}^3$  میباشد.

### انتخاب پودر سرامیکی

آلومینا ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) معمولترین سرامیک پیشرفته مهندسی است. برخی خواص خوب آلومینا مقاومت در برابر سایش، استحکام در دمای بالا و مقاومت در برابر خوردگی است. در فرآیند تزریق سرامیک داخل قالب اندازه دانه پودر باید از 20 میکرون کمتر باشد. در حالت ایدهآل اندازه دانه بین 2-8 میکرون بهترین انتخاب است [6]. پودر آلومینای انتخاب شده دارای خلوص بیش از 99/99٪ و اندازه دانه  $3\mu\text{m}$  میباشد اطلاعات بیشتر در مورد این پودر در جدول (1) آمده است. همچنین تصویر SEM این پودر در شکل (2) نمایش داده شده است.

### انتخاب پایدار کننده سیانواکریلات

واکنش آنیونی پلیمر شدن چسب سیانواکریلات در محیطهای اسیدی متوقف میشود. بنابراین با اضافه کردن مقادیر کمی اسید ضعیف به چسب میتوان از پلیمر شدن چسب هنگام نگهداری و قبل از استفاده جلوگیری کرد [3]. برای این که بازدارندگی به طور مؤثر انجام شود بازدارنده باید در مونومر قابل حل

<sup>4</sup> - Low odour and non-blooming

<sup>5</sup> - Cyanoacrylate alkoxy ester

باشد. اسیدهای لوویس<sup>6</sup> بازدارنده‌های مناسبی هستند [5]. این بازدارنده‌ها شامل اسیدهای گازی مانند سولفور دیاکسید، سولفور تریاکسید، نیتریک اکسید و فلئورید هیدروژن<sup>7</sup> [7,8]، پاراتولوئن سولفونیک اسید<sup>8</sup> [9,10] هستند. در این آزمایش از پاراتولوئن سولفونیک اسید، محصول شرکت Merck با CAS-No: 6192-52-5، خلوص بالاتر از 98٪ و دانسیته  $1.24 \text{ gr/cm}^3$  استفاده شد.

### انتخاب آغازگر سیانواکریلات

قبل از پلیمر شدن، خنثی شدن اسید اتفاق می‌افتد. در عمل هر نوع باز دهنده الکترون؛ مانند بازهایی که در مقادیر بسیار کم معمولاً در رطوبت روی سطح زیرلایه حضور دارند؛ میتواند محرک پلیمر شدن باشد [11]. آقای بیرکنشو و همکارانش از *t-butylamine*، *pyridine*، *caffeine*. به عنوان شروع کننده خودگیری استفاده کردند [7]. در این آزمایش از کافئین به عنوان شروع کننده پلیمر شدن استفاده شد. کافئین مورد استفاده از شرکت Merck با CAS-No: 58-08-2 و دانسیته  $1.23 \text{ gr/cm}^3$  تهیه گردید.

### شرح آزمایش با استفاده از روش تاگوچی

در این تحقیق، اثر متغیرهای فرآیند روی استحکام چسبندگی برشی فصل مشترک مورد بررسی قرار گرفت. این متغیرها شامل مقدار پودر در مخلوط، نسبت کافئین به اسید، ترتیب اعمال کافئین در مخلوط و زبری زیرلایه میباشد. به غیر از متغیر ترتیب اعمال کافئین که در دو سطح انتخاب شد سایر متغیرها در سه سطح در نظر گرفته شد. بعد از ارزیابی روش تاگوچی و با توجه به متغیرها و سطوح هر متغیر، آرایه L9 برای طراحی جدول آزمایشات انتخاب شد. مقادیر متغیرها در هر آزمایش در جدول (2) آمده است. تمام آزمایشات با 1 گرم چسب و 0/1 گرم اسید، در دمای محیط انجام گرفته است. استحکام چسبندگی برشی پوشش، بر اساس ASTM D1002 بررسی شد. نمونه استاندارد شامل دو تسمه آلومینیومی به ابعاد  $2 \times 25/4 \times 101/6$  میلیمتر است، شکل (3). ابتدا زیرلایه با استفاده از مواد شوینده، استن و آب مقطر شسته شد. سپس مخلوط روی قسمتی از زیرلایه آلومینیوم (تسمه اول) با ضخامت 0/6-0/9 میلیمتر پوشش داده شد. بعد از خودگیری پوشش، با استفاده از چسب دوقلو قسمت دوم (تسمه دوم) بر روی پوشش چسبانده شد.

<sup>6</sup>- Lewis acids

<sup>7</sup>- Sulphur dioxide, carboxylic acids

<sup>8</sup>- Trichloroacetic, picric, and para-toluene sulphonie acid

## نتایج و بحث

نتایج استحکام چسبندگی نمونهها در جدول (2) نشان داده شده است. به دلیل خطای موجود در دادهها برخی از آنها حذف شدهاند. میزان سیگنال به نویز برای هر یک از نمونهها محاسبه شده است. آزمایش - های 2 و 8 به دلیل آگلومره شدن مخلوط پوشش، قابل پوشش دهی نبوده و برای آنها عدد استحکام گزارش نشده است. مقدار میانگین سیگنال به نویز برای هر یک از متغیرهای فرآیند در هر کدام از سطوح متغیر، در جدول (3) نشان داده شده است. پس از رجوع به دادههای حاصل از این جدول مقادیر بهینه به شرح زیر میباشد:

1 میزان کافین داخل مخلوط نسبت به اسید: 1:1      2- نحوه اعمال کافین: بعد از مخلوط کردن پودر

3 مقدار پودر داخل مخلوط: 2.2 گرم      4- زبری سطح: سمباده Mesh 80

### الف- اثر ترتیب اضافه کردن کافین

اگر کافین بعد از مخلوط کردن اسید در بایندر اضافه شود، کافین به صورت همگن در مخلوط پخش شده و استحکام را بیشتر میکند، جدول (2). اما چون بایندر شروع به خودگیری میکند و یسکوزیته بالا رفته و عملاً نمیتوان بیشتر از 2/2 گرم پودر آلومینا در بایندر اضافه کرد به طوریکه مخلوط حاصل قابل پوشش دهی باشد. وقتی کافین بعد از پودر آلومینا به مخلوط اضافه میشود همگنی کمتر میشود اما تا 3/3 گرم پودر آلومینا به مخلوط میتوان اضافه کرد به طوریکه مخلوط قابل پوشش دهی باشد. در نمودار (1) میزان تأثیر این متغیر در بهینه سازی استحکام نشان داده شده است.

### ب- مقدار پودر

هرچه میزان پودر داخل مخلوط بیشتر باشد، استحکام چسبندگی بین پودر و چسب کم شده در نتیجه تأثیر آن روی استحکام مخلوط روند نزولی را نشان میدهد، نمودار (2). از آنجایی که نوع چسبندگی مخلوط پوشش به زیرلایه از نوع قفل شدن مکانیکی است هرچه زبری سطح بیشتر باشد استحکام چسبندگی نیز بیشتر میشود. چگونگی تأثیر این پارامتر در نمودار (3) نمایش داده شده است.

### د- نسبت کافین به اسید

در مورد تأثیر کافین ثابت شده است که هرچه میزان آغازگر خودگیری بیشتر شود سرعت پلیمر شدن افزایش یافته و پیرو آن استحکام تا حدی افزایش یافته و سپس کاهش مییابد. اما در نمودار (4) به جای

مشاهده یک ماکزیمم، یک مینیمم دیده میشود که ناشی تأثیر متقابل پارامترها روی یکدیگر میباشد. برای بررسی صحیح این پارامتر ابتدا میبایست متغیر ترتیب اعمال کافین را حذف و به دنبال آن جدول آزمایشات به صورت 3 متغیر در 3 سطح تغییر یابد.

### نتیجه گیری

در نهایت متغیر ترتیب اعمال کافین 50/6٪ در افزایش میزان چسبندگی فصل مشترک مؤثر میباشد. درصد تأثیر این متغیر از باقی متغیرها بیشتر میباشد. متغیر مقدار پودر داخل مخلوط 2/6٪ در میزان چسبندگی مؤثر است که کمترین درصد مشارکت را دارد. درصد مشارکت هر یک از متغیرها در جدول (4) نشان داده شده است.

### منابع و مراجع

- [1]. <http://www.divicelink.com>
- [2]. <http://www.omnexus4adhesives.com/adhesive-knowledge/articles.aspx?id=84>
- [3]. دکتر روح ا... باقری و خانم مهندس اعظم خوش منش "چسبها (آشنایی و کاربرد)"، چاپ اول تابستان 75، جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان
- [4]. D. E. Packham, Handbook of Adhesion Second Edition, Copyright 2005
- [5]. Metals Handbook, Vol. 21, ASM, USA, 2001.
- [6]. S.H. Ng\*, J.B. Hull, J.L. Henshall, "Machining of novel alumina/cyanoacrylate green ceramic compacts", 2006, Journal of Materials Processing Technology
- [7]. Fred Leonard, George Brandes, Underwater adhesive process, 1971, US patents
- [8]. MCDONNEL et al, Cyanoacrylate composite forming system; 2007, US patent
- [9]. J.S. Ridgway, J.B. Hull, C.R. Gentle, development of a novel binder system for manufacturing of ceramic heart valve prostheses., (1995), Elsevier
- [10]. C. Birkinshaw, M. Buggy, A. O'Neill, J. Chem. injection molding and extrusion, 1996, Elsevier
- [11]. W. A. Lee, Adhesive in Engineering Design,

## جداول، شکلهای و نمودارها

جدول(1): خواص فیزیکی و ترکیب پودر آلومینا

(%) Purity	%99.99
Particle size	3 $\mu$
density	3.99g/cm <sup>3</sup>
Chemical analysis ICP (ppm)	
Fe	3
Na	13
Si	18
Ca	2
K	22
Mg, Ti, Mn, Ni, Cu, Zn	<1 each

جدول(2): ترتیب چیدمان آزمایشات بر طبق آرایه L9 و نتایج آزمون استحکام چسبندگی

N	میزان کافین	نحوه اعمال کافین	مقدار پودر نسبت به چسب	زبری سطح	استحکام نمونه 1	استحکام نمونه 2	S/N
1	1:02	بعد از پودر	3.3	80	2.97	2.66	8.94
2	1:02	بعد از چسب	2.7	600	-	-	-4.31
3	1:02	بعد از پودر	2.2	1200	1.48		3.41
4	1:01	بعد از پودر	2.7	1200		4.30	12.68
5	1:01	بعد از چسب	2.2	80	4.85	5.44	14.18
6	1:01	بعد از پودر	3.3	600	5.76	4.42	13.91
7	1:03	بعد از پودر	2.2	600	3.15		9.97
8	1:03	بعد از چسب	3.3	1200	-	-	-4.31
9	1:03	بعد از پودر	2.7	80	3.74		11.47

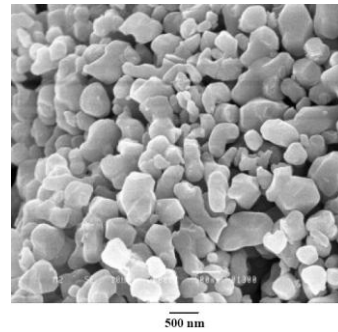
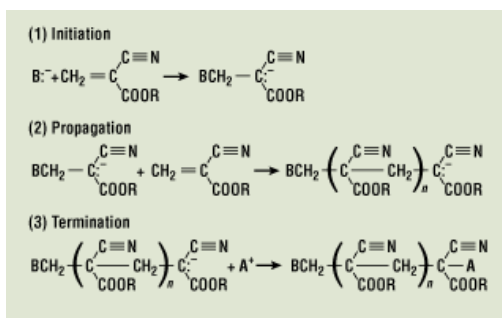
جدول(3): مقادیر میانگین S/N و نمایش سطوح بهینه

پارامتر	میزان کافین	نحوه اعمال کافین	مقدار پودر	زبری سطح
مقدار سطح 1	1:02	بعد از پودر	3.3	80
سطح 1 (S/N)	2.68		6.18	11.53
مقدار سطح 2	1:01	بعد از چسب	2.7	600
سطح 2 (S/N)	13.59		6.61	6.52
مقدار سطح 3	1:03		2.2	1200
سطح 3 (S/N)	5.71		9.19	3.93



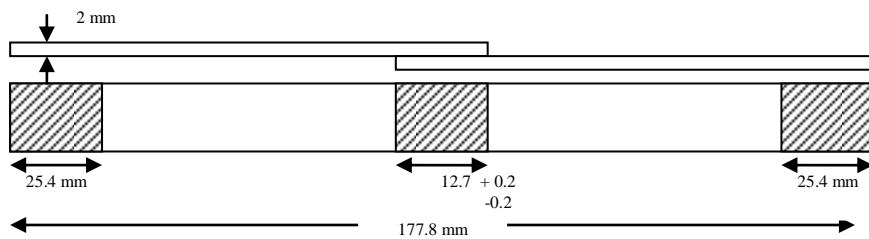
جدول(4): نمایش در صد تاثیر هر پارامتر در آزمایش

متغیرهای آزمایش	سطح 1	سطح 2	سطح 3	p%
میزان کافین به اسید	13.59	2.68	5.71	31.77
مقدار پودر	6.18	6.61	9.19	2.65
زبری سطح	11.53	6.52	3.93	14.96
ترتیب اعمال کافین	10.06	1.85		50.63

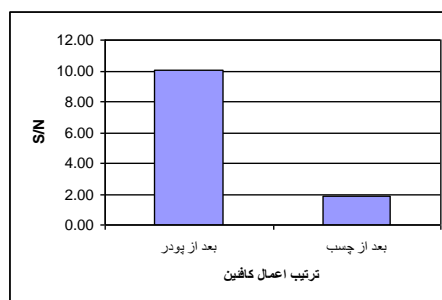


شکل(1): مراحل پلیمر شدن سیانواکریلات[6]

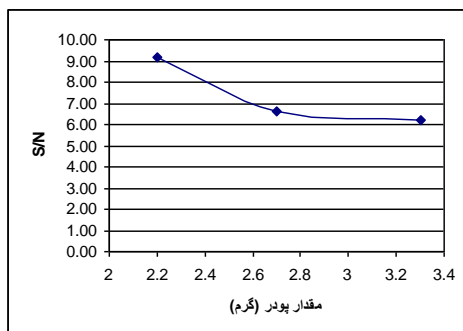
شکل(2): تصویر SEM پودر آلومینا



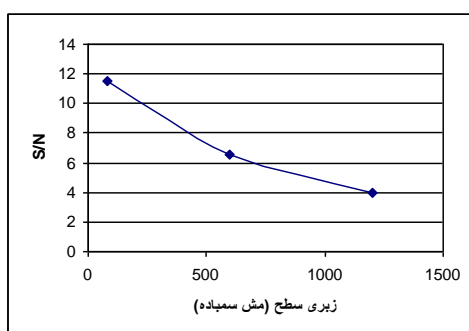
شکل(3): نمونه استاندارد تست چسبندگی ASTM D1002



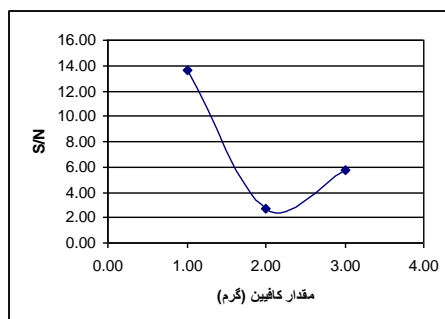
نمودار(1): نمایش تاثیر متغیر ترتیب اعمال کافین



نمودار(2): نمایش تاثیر متغیر مقدار پودر



نمودار(3): نمایش تاثیر متغیر زبری سطح



نمودار(4): نمایش تاثیر متغیر میزان کافئین نسبت به اسید