

Effect of Crosslinking Agent on Two-Component Acrylic Structural Adhesive Based on Methyl Methacrylate

Ali Ebadirad and Mohammad Hosain Beheshty*

Department of Composite, Faculty of Polymer Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute,
P.O. Box 14975-112, Tehran, Iran

Received: 31 December 2021, Accepted: 18 April 2022

ABSTRACT

Hypothesis: Acrylic adhesives based on methyl methacrylate are thermoplastic polymers due to their linear polymerization. By adding two or more functional acrylate or methacrylate monomers it is expected that crosslinking may occur partially in leading to their chemical and thermal resistance improvements. It is also possible to increase their adhesion strength by adding acidic acrylate or acidic methacrylate additives.

Methods: Compounds containing different percentages of methyl methacrylate monomer and poly(methyl methacrylate) were prepared. By measuring viscosity and contact angle, a suitable formulation based on surface wetting property was selected. Gel time measurement was used to find optimum amount of the second component of these two-component adhesives. For improving the properties, some modifying monomers including acidic monomer for increasing the adhesion property and a two-functional monomer for crosslinking were added. Crosslink density was assessed by dynamic mechanical analysis. Thermal gravimetry analysis, chemical resistance and lap shear test were used to evaluate other properties.

Findings: Results show that the lap shear strength of acrylic adhesive on aluminum substrate increased from 1.1 MPa to 2.7 MPa by adding acidic monomer as adhesion promoter. The strength increased to 3.5 MPa by using 4% of ethylene glycol dimethacrylate as a two-functional crosslinking agent. The decomposition temperature at 5% weight loss increased from 194 to 248°C. The chemical resistance of cured adhesives in water, ethanol, acetone and toluene was also studied. The results show that the specimen without crosslinking was dissolved in acetone while the crosslinked specimen showed 14.9% weight loss after 24 h immersion. Both the thermoplastic and thermoset adhesives showed good water resistance.

Keywords:

two-component adhesive,
acrylic,
methyl methacrylate,
crosslinking,
curing agent

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: m.beheshty@ippi.ac.ir

Please cite this article using:

Ebadirad A. and Beheshty M.H., Effect of Crosslinking Agent on Two-Component Acrylic Structural Adhesive Based on Methyl Methacrylate, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **34**, 569-578, 2022.

اثر عامل ایجاد اتصال عرضی در چسب‌های آکریلی ساختاری دوجزئی بر پایه متیل متاکریلات

علی عبادی‌راد، محمد حسین بهشتی*

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه کامپوزیت، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۴۰۰/۱۰/۱۰، پذیرش: ۱۴۰۱/۱/۲۹

چکیده

فرضیه: چسب‌های آکریلی بر پایه متیل متاکریلات به دلیل فرایند پلیمرشدن خطی، در دسته پلیمرهای گرمانرم قرار می‌گیرند. با افزودن مونومرهای دو یا چندعاملی آکریلاتی یا متاکریلاتی انتظار می‌رود، اتصال‌های عرضی به‌طور جزئی ایجاد شود و خواص گرمایی و شیمیایی بهبود یابد. همچنین، می‌توان با افزودن مونومرهای اسیدی آکریلاتی یا متاکریلاتی، استحکام چسبندگی این چسب‌ها را افزایش داد.

روش‌ها: آمیزه‌هایی شامل درصدهای مختلفی از مونومر متیل متاکریلات و پلی(متیل متاکریلات) تهیه شدند. سپس، با اندازه‌گیری گرانروی و تعیین زاویه تماس، مناسب‌ترین فرمول‌بندی از لحاظ خواص ترکندگی انتخاب شد. از آزمون زمان ژل‌شدن برای تعیین مقدار بهینه جزء دوم در این چسب دوجزئی، استفاده شد. به‌منظور بهبود خواص، مونومرهای اصلاح‌کننده شامل مونومر اسیدی برای افزایش چسبندگی و مونومر دوعاملی برای ایجاد اتصال‌های عرضی اضافه شدند. با استفاده از آزمون تجزیه دینامیکی مکانیکی، اثر چگالی اتصال‌های عرضی بر وزن مولکولی بین اتصال‌های عرضی و با آزمون‌های تجزیه گرماورزی، مقاومت شیمیایی و استحکام برشی، اثر اتصال‌های عرضی بر سایر خواص مطالعه شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد، افزودن مونومر اسیدی موجب شد تا مقدار استحکام برشی هم‌پوشان چسب آکریلی روی زیربند آلومینیمی از حدود ۱/۸ MPa به ۲/۷ MPa افزایش یابد. با استفاده از ۴٪ مونومر دوعاملی و ایجاد اتصال‌های عرضی، این استحکام تا حدود ۲/۵ MPa افزایش یافت. در بررسی مقاومت گرمایی مشاهده شد، با ایجاد ساختار شبکه‌ای، دمای کاهش ۵٪ وزن، از ۱۹۴°C به ۲۴۸°C افزایش یافت. همچنین مقاومت شیمیایی چسب‌های پخت‌شده، در آب، اتانول، استون و تولوئن بررسی شد. نتایج نشان داد، در حلال قوی استون، نمونه بدون اتصال عرضی حل شد، در حالی که هر دو چسب گرمانرم و گرماسخت مقاومت خوبی در برابر آب دارند. نمونه شبکه‌ای ۱۴/۹٪ کاهش وزن را پس از ۲۴ h غوطه‌وری در استون نشان داد.

واژه‌های کلیدی

چسب دوجزئی،
آکریلی،
متیل متاکریلات،
اتصال عرضی،
عامل پخت

*مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

مقدمه

چسب‌های آکریلی بر اساس ساختار می‌توانند به دو گروه اصلی طبقه‌بندی شوند. گروه اول، آکریلات‌ها و متاکریلات‌ها هستند که با پلیمر شدن افزایشی رادیکال آزاد پلیمر می‌شوند و گروه دوم، سیانواکریلات‌ها هستند که فرایند پلیمر شدن آن‌ها از نوع افزایشی یونی است. به‌طور معمول منظور از اصطلاح چسب‌های آکریلی، نوع اول است [۱،۲]. این چسب‌ها با فلزات از جمله فولاد و آلومینیم، کامپوزیت‌های پلیمری دارای ماتریس گرماسخت از جمله پلی‌استر سیرنشده، وینیل‌استر، فنول و اپوکسی و ماتریس گرمانرم از قبیل آکریلونیتریل‌بوتادی‌ان استیرن، پلی‌کربنات‌ها و پلی‌(وینیل کلرید) پیوند قوی برقرار می‌کنند، به‌همین دلیل جایگاه مهمی را در میان انواع چسب‌های ساختاری دارند [۳].

چسب‌های آکریلی ساختاری، چسب‌های دوجزئی هستند که جزء اول شامل محلولی از پلیمرها در مخلوطی از مونومرها به‌همراه سایر افزودنی‌های اصلاح‌کننده و جز دوم شامل موادی برای تولید رادیکال‌های آزاد و به‌عبارتی آغازگر واکنش پلیمر شدن است. البته شتاب‌دهنده رادیکال آزاد در جزء اول چسب قرار می‌گیرد. تا زمانی که هر دو جزء مخلوط نشوند، پلیمر شدن یا سخت شدن آغاز نمی‌شود. این چسب‌ها دو ویژگی مهم دارند. اول اینکه به اندازه‌گیری دقیق آغازگر نیازی ندارند و می‌توان متناسب با زمان سخت شدن لازم، از مقدارهای متفاوت آغازگر استفاده کرد و دوم اینکه به‌سرعت در دمای محیط با انواع بسترها اتصال قوی برقرار می‌کنند [۴-۷].

متیل متاکریلات مونومر اصلی است که در این چسب‌ها استفاده می‌شود. اما، سایر مونومرها یا پلیمرها و عامل ایجاد اتصال‌های عرضی نیز به‌کار گرفته می‌شوند. متیل متاکریلات به‌دلیل وجود پیوند دوگانه کربن-کربن در مجاورت رادیکال، به‌طور خطی رشد کرده و برای ایجاد اتصال‌های عرضی به مونومر آکریلاتی دو یا سه‌عاملی نیاز است. اتصال عرضی، موجب بهبود استحکام و مقاومت شیمیایی و گرمایی می‌شود، اما کاهش انعطاف‌پذیری را نیز به‌دنبال دارد. اتصال‌های عرضی کم، به کاهش مقاومت شیمیایی و استحکام منجر می‌شود، اما انعطاف‌پذیری بهبود می‌یابد. از این‌رو، مقدار اتصال‌های عرضی و ایجاد ساختار شبکه‌ای در چسب اهمیت زیادی دارد و متناسب با ویژگی مورد نیاز می‌توان آن را تنظیم کرد [۸-۱۰].

قابلیت حل‌کنندگی قوی متیل متاکریلات دو برتری مهم را برای اتصال‌پذیری به بستر یا زیربند فراهم می‌کند. اول اینکه باعث می‌شود، چسب پیش از اتمام مراحل سخت شدن، بتواند سطح برخی از بسترها را به‌طور جزئی حل کند و زبری سطح را افزایش دهد و به داخل بستر نفوذ کند. افزون بر این، حل‌کنندگی متیل متاکریلات

باعث کاهش حساسیت چسب و فرایند چسبندگی به آلاینده‌های سطح می‌شود و البته مهم‌تر از همه مقرون به صرفه‌بودن این مونومر است. با وجود همه این برتری‌ها، اشکال‌ها و محدودیت‌های ذاتی نیز دارد. متیل متاکریلات اشتعال‌پذیر است و بوی زننده و فراریت زیادی دارد. همچنین، از مضرات ذاتی متاکریلات مقاومت محدود در برابر برخی از حلال‌هاست. یکی دیگر از محدودیت‌های آن، شکنندگی پلی‌(متیل متاکریلات) است که باعث می‌شود، این چسب پس از پلیمر شدن، مقاومت ضربه‌ای کمی داشته باشد [۱۱].

افزون بر هزینه بیشتر و سایر محدودیت‌های مربوط به متاکریلات‌های با وزن مولکولی بیشتر، یکی دیگر از محدودیت‌های مربوط به آن‌ها این است که پلیمرهای مشتق شده از متاکریلات‌هایی با وزن مولکولی بیشتر به‌طور عموم دمای گذار شیشه‌ای کمتری نسبت به پلی‌(متیل متاکریلات) دارند. در حالی که این موضوع می‌تواند در بهبود چقرمگی و انعطاف‌پذیری چسب مفید باشد، اما عملکرد چسب را در دمای زیاد کاهش می‌دهد. البته مقاومت گرمایی کم را می‌توان با افزایش چگالی اتصال‌های عرضی چسب به‌کمک افزودن متاکریلات‌های چندعاملی تا حدودی جبران کرد، اما این روش ممکن است، معایبی نیز داشته باشد. افزایش بیش از حد مقادیر مونومرهای چندعاملی و عوامل ایجاد اتصال عرضی باعث افزایش سختی می‌شود و در نهایت می‌تواند به شکنندگی منجر شود.

به‌طور کلی عوامل ایجاد اتصال عرضی سرعت پخت چسب را افزایش می‌دهند و می‌توانند بر استحکام چسبندگی اثر منفی بگذارند. ساده‌ترین اعضای این گروه از مونومرهای چندعاملی استفاده شده در چسب‌های آکریلی اتیلن و پلی‌(اتیلن گلیکول) دی‌متاکریلات هستند. مواد دارای اتصال‌های عرضی در برابر گرما و مواد شیمیایی مقاوم‌اند. با افزودن مقادیر کم (معمولاً کمتر از ۵٪) از این مونومرها به هر یک از چسب‌های ساختاری بر پایه متاکریلات، می‌توان این خواص را در ترکیب ایجاد کرد [۱۱،۱۲].

در پژوهش‌های گذشته، چسب‌های ساختاری آکریلی دوجزئی و بررسی ایجاد اتصال‌های عرضی در آن‌ها کمتر مطالعه شده است [۴،۷،۱۳]. در این مقاله، ابتدا تلاش شده است، با استفاده از قابلیت حل‌کنندگی زیاد متیل متاکریلات، بدون وجود پرکننده‌ها و فقط با بهره‌گیری از درصد‌های مختلفی از پلی‌(متیل متاکریلات) فرمول‌بندی‌هایی با گران‌روی و زمان ژل شدن مناسب تهیه شود، سپس، خواص چسبندگی فرمول‌بندی‌های تهیه شده با افزودن مونومر اسیدی، بهبود یابد. در نهایت، اثر افزودن عامل ایجاد اتصال‌های عرضی با درصد‌های مختلف بر خواص گرمایی، شیمیایی و مکانیکی این چسب بررسی شود که کمتر تاکنون گزارش شده است.

تجربی

فرمول‌بندی و آغازگر، نمونه‌ها در دمای محیط سخت شدند و پس از گذشت سه روز تحت آزمون قرار گرفتند.

برای بررسی گرانروی، از گرانروی‌سنج چرخشی Brookfield مدل RVDV-II+Pro استفاده شد و بر اساس استاندارد ASTM D 2196 حدود ۳ mL از نمونه تهیه‌شده، درون محفظه دستگاه قرار داده شده و در دمای ۳۰°C با اسپیندل ۱۴ گرانروی آن اندازه‌گیری شد. زاویه تماس و مقایسه قابلیت ترشوندگی سطح در دمای محیط، طبق استاندارد ASTM D7334 اندازه‌گیری شد. این آزمون روی سطح کامپوزیت پلی‌استر سیرنشده تقویت‌شده با الیاف شیشه به‌کمک دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس مدل G10 متعلق به شرکت KRUSS آلمان انجام شد. فرمول‌بندی‌های استفاده‌شده در این دو آزمون مطابق جدول ۱ تهیه شدند. زمان ژل‌شدن نمونه‌ها طبق استاندارد ISO 8130-6 و ASTM D4217 در دمای محیط اندازه‌گیری شد. بدین منظور، حدود ۲ g نمونه در ظرف دربسته قرار داده شد و زمان لازم برای ژل‌شدن اندازه‌گیری شد. فرمول‌بندی‌های استفاده‌شده در این آزمون مطابق جدول ۲ تهیه شدند.

برای بررسی اثر اتصال‌های عرضی در بهبود مقاومت شیمیایی چسب، آزمون مقاومت شیمیایی مطابق استاندارد ASTM D896 انجام شد. بدین منظور، نمونه‌ها پس از پخت کامل به مدت ۲۴ h در حلال‌های مختلف قرار داده شدند و پس از آن، از حلال خارج شده و پس از خشک‌کردن با قراردادن درون گرم‌خانه ۱۰۰°C، تغییرات وزن آن‌ها اندازه‌گیری شد. همچنین، تعیین چگالی نمونه‌ها مطابق استاندارد ASTM D792 انجام شد. در این آزمون قطعه مدنظر باید تمیز و عاری از هرگونه آلودگی بوده و نامخلخل، نامحلول در آب و با وزن بین ۱ g تا ۵ g باشد. ابتدا، با دستگاه مخصوص چگالی، نمونه مورد آزمون بیرون از آب وزن شد (وزن در هوا). سپس، نمونه درون آب غوطه‌ور و دوباره وزن شد (وزن در آب) و مطابق معادله (۱) چگالی نمونه‌ها به‌دست آمد [۱۴]:

مواد

مونومر متیل متاکریلات (MMA) که مایعی بی‌رنگ و بسیار فرار است و متاکریلیک اسید از شرکت Merck خریداری شدند. از مونومر اتیلن گلیکول دی‌متاکریلات (Sigma-Aldrich) به‌عنوان عامل ایجاد اتصال عرضی استفاده شد. از پلی‌متیل متاکریلات (با کد CM-205 ساخت تایوان استفاده شد که پلیمری شفاف و بی‌رنگ، با استحکام زیاد است. سامانه‌های سخت‌شدن این چسب شامل دو جزء شتاب‌دهنده و آغازگر است. از N,N-دی‌متیل‌آنیلین محصول Sigma-Aldrich که مایعی زردرنگ تا قهوه‌ای با بویی بسیار نامطلوب است، به‌عنوان شتاب‌دهنده، از خمیر بنزوئیل پراکسید (BPO ۵۰٪, Isatis Kimya, Turkey) به‌عنوان آغازگر و از بازدارنده پارابنوزکینون ساخت Merck برای جلوگیری از شروع خودبه‌خود پلیمرشدن استفاده شد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

برای تهیه چسب، مطابق مقادیر بیان‌شده در جدول‌های ۱، ۲ و ۳، ابتدا پلی‌متیل متاکریلات (با مونومرها از جمله مونومر متیل متاکریلات در داخل بالن درون حمام روغن در دمای ۱۰۰-۹۰°C و با همزن به مدت ۲ h مخلوط شد. باید توجه داشت، به‌دلیل فراریت زیاد متیل متاکریلات، سامانه باید به‌گونه‌ای باشد که تا حد امکان مونومرهای موجود در مخلوط از سامانه خارج نشوند. پس از گذشت ۲ h و تهیه مخلوط یکنواخت، عامل ایجاد اتصال عرضی و بازدارنده و پس گذشت زمان ۲۰-۱۰ min، شتاب‌دهنده به مخلوط اضافه شد و در نهایت نمونه‌ها تهیه شدند. B6 نمونه پایه و MPM نمونه اصلاح‌شده با ۱۴٪ متاکریلیک اسید و MPE1، MPE2 و MPE4 به‌ترتیب نمونه‌های دارای ۱، ۲ و ۴٪ از اتیلن گلیکول دی‌متاکریلات هستند. در آزمون‌هایی که لازم است نمونه‌ها سخت شوند، پس از ترکیب

جدول ۱- فرمول‌بندی‌های تهیه‌شده برای بررسی گرانروی و زاویه تماس.

Table 1. Formulations prepared to investigate the viscosity and contact angle.

Material	Code		
	PMMA25	PMMA30	PMMA35
Poly(methyl methacrylate) (%)	25	30	35
Methyl methacrylate (%)	75	70	65
Total (wt%)	100	100	100
Contact angle (degree)	51	77	80
Viscosity at 30°C (cP)	300-400	1600-1700	8000-9000

جدول ۲- فرمول‌بندی‌های تهیه‌شده برای بررسی اثر بنزوئیل پراکسید بر زمان ژل شدن.

Table 2. Formulations prepared to investigate the effect of benzoyl peroxide on gel time.

Material	Code			
	B4	B6	B7	B8
Methyl methacrylate (%)	64.77	64.77	64.77	64.77
Poly(methyl methacrylate) (%)	35	35	35	35
N,N-Dimethylaniline (%)	0.22	0.22	0.22	0.22
p-Benzoquinone (%)	0.01	0.01	0.01	0.01
Total (wt%)	100	100	100	100
Benzoyl peroxide (phr)	4	6	7	8
Gel time at 23°C (min)	>60	40≈	30±3	30±3

شد. برای بررسی مقاومت گرمایی و بررسی اثر اتصال‌های عرضی در بهبود مقاومت گرمایی، آزمون TGA طبق استاندارد ASTM E1131 در محدوده دمای ۲۵°C تا ۶۰۰°C با سرعت گرمادهی ۱۰°C/min و در جو گاز نیتروژن انجام شد. بدین منظور از دستگاه TGA/DSC1 ساخت شرکت Mettler Toledo سوئیس استفاده شد. فرمول‌بندی استفاده‌شده در آزمون‌های مقاومت شیمیایی، مقاومت گرمایی، چگالی و تجزیه دینامیکی مکانیکی مطابق جدول ۳ و استحکام برشی مطابق جدول‌های ۲ و ۳ تهیه شدند.

نتایج و بحث

بررسی گرانروی سنجی

در چسبندگی، فرایند ترکندگی سطح به سه عامل اساسی توپوگرافی سطح (زبری و صافی)، گرانروی چسب و نیز انرژی سطحی چسب و

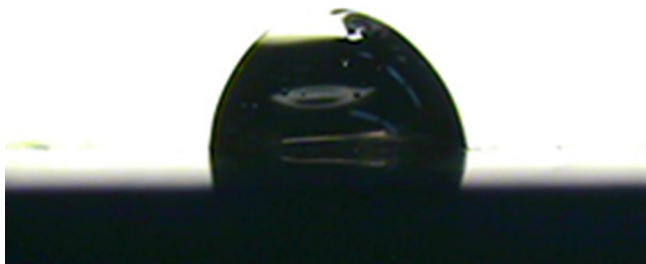
$$(1) \quad \text{چگالی آب} \times (\text{وزن در آب} - \text{وزن در هوا}) / \text{وزن در هوا} = \text{چگالی} \quad (\text{g/cm}^3)$$

آزمون استحکام برشی با دستگاه کشش SANTAM مدل STM-150 انجام شد. برای تهیه نمونه‌ها به‌منظور انجام آزمون استحکام برشی هم‌پوشان بر اساس استاندارد ASTM D1002، ورق‌های آلومینیمی با ابعاد ۲۵ mm × ۱۰۰ mm و ضخامت ۱/۶ mm تهیه شدند و آماده‌سازی سطح این ورق‌ها با استون و ورق سمباده ۸۰ انجام شد. ضخامت چسب بین زیرایندهای آلومینیمی به‌طور میانگین ۰/۲±۰/۰۳ mm در نظر گرفته شد. در این آزمون برای هر فرمول‌بندی پنج نمونه آماده شد و پس از انجام آزمون، میانگین نتایج آن‌ها گزارش شد. آزمون تجزیه دینامیکی مکانیکی از دمای ۲۵°C تا ۲۵۰°C با سرعت گرمادهی ۱۰°C/min و بسامد ۱ به‌شیوه خمش سه‌نقطه‌ای انجام شد. برای این آزمون نمونه‌های با طول ۳۵ mm عرض ۱۰/۵±۰/۲ mm و ضخامت ۳±۰/۲ mm تهیه شدند. این آزمون با دستگاه Triton مدل Triton 2000 DMA ساخت انگلستان انجام

جدول ۳- فرمول‌بندی‌های تهیه‌شده در بررسی اثر مقدار عامل ایجاد اتصال عرضی.

Table 3. Formulations prepared to investigate the effect of crosslink agent content.

Material	Code			
	MPM	MPE1	MPE2	MPE4
Methyl methacrylate (%)	50.77	49.77	48.77	46.77
Methacrylic acid (%)	14	14	14	14
Poly(methyl methacrylate) (%)	35	35	35	35
Ethylene glycol dimethacrylate (%)	-	1	2	4
N,N-Dimethyl aniline (%)	0.23	0.23	0.23	0.23
p-Benzoquinone (%)	0.01	0.01	0.01	0.01
Total (wt%)	100	100	100	100



شکل ۱- اندازه‌گیری زاویه تماس نمونه PMMA 35.

Fig. 1. Contact angle measurements of PMMA35.

بر زمان ژل شدن دارند، زمان ژل شدن کوتاه سبب می‌شود، مصرف‌کننده نتواند چسب را به‌خوبی اعمال و قطعات را روی یکدیگر بگذارد و زمان ژل شدن طولانی سبب زمان‌بر شدن عملیات سخت شدن می‌شود. به‌همین دلیل این موضوع مطالعه شد. بنابراین، چهار فرمول‌بندی مطابق جدول ۲، تهیه شدند که در آن‌ها مقدار شتاب‌دهنده آمینی ثابت در نظر گرفته شد. از مقادیر ۴، ۶، ۷ و ۸ phr آغازگر که خمیر بنزوئیل پراکسید است، استفاده شد که زمان ژل شدن آن‌ها در جدول ۲ آمده است. دیده می‌شود، با افزایش مقدار آغازگر زمان ژل شدن از بیش از ۶۰ min تا ۳۰ min کاهش یافته است. به‌دلیل آنکه در ادامه عامل ایجاد اتصال‌های عرضی به فرمول‌بندی‌ها افزوده خواهد شد و ایجاد اتصال‌های عرضی موجب افزایش سرعت پخت و کاهش زمان ژل شدن خواهد شد [۱۱، ۱۲]، مقدار ۶ phr برای ادامه کار انتخاب شد تا در صورت کاهش زمان ژل شدن همچنان فرمول‌بندی تهیه‌شده، زمان کاربری مناسبی در حدود ۳۰ min داشته باشد.

تجزیه گرماوزنی

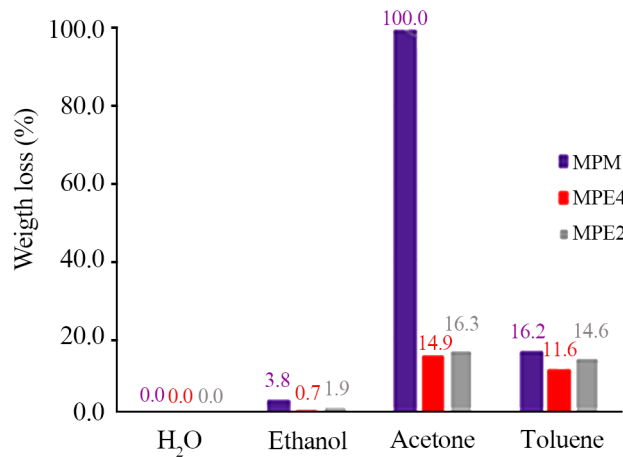
یکی از عوامل اثرگذار بر پایداری گرمایی، اتصال عرضی است [۱۷]، برای بررسی اثر ایجاد اتصال‌های عرضی بر مقاومت گرمایی، نمونه‌هایی دارای ۰، ۲ و ۴٪ از عامل ایجاد اتصال عرضی اتیلن گلیکول دی‌متاکریلات مطابق جدول ۳، تهیه شدند و تحت آزمون TGA قرار گرفتند. همان‌طور که در شکل ۲ و جدول ۴ دیده می‌شود، نمونه MPE4 یعنی نمونه دارای ۴٪ عامل ایجاد اتصال عرضی، به‌دلیل چگالی اتصال‌های عرضی بیشتر، مقاومت گرمایی بیشتر و سرعت کاهش وزن کمتری نسبت به سایر نمونه‌ها نشان داده است.

جدول ۴ نشان می‌دهد، دمای کاهش وزن ۵٪ از ۱۹۴°C به ۲۴۸°C

سطح استفاده‌شده بستگی دارد. چسب‌ها پیش و پس از پخت خاصیت رئولوژیکی بسیار متفاوتی دارند. رئولوژی چسب‌ها مسئله بسیار مهمی هنگام استفاده است که خواصی از قبیل: فراورش‌پذیری، کاربرد و آغشته‌سازی را کنترل می‌کند [۱۳، ۱۵]. پیش از پخت، لازم است، چسب‌ها در حالت مایع و با استفاده از فرایند آغشته‌سازی سطح، از شکل‌شناسی سطح پیروی کنند. طی فرایند پخت، گران‌روی چسب افزایش می‌یابد تا زمانی که به‌طور کامل سخت شود. در این لحظه، چسب به خواص مکانیکی کافی می‌رسد. از آنجا که چسبندگی پدیده سطحی است، ریزساختار سطح اثر زیادی بر استحکام چسب دارد. مشاهده شده است، اصلاح سطحی زیرین به‌طور شایان توجه استحکام و دوام اتصال را بهبود می‌بخشد. زبری سطح باعث افزایش سطح واقعی می‌شود، بنابراین قابلیت ایجاد پیوند بین چسب و بستر را افزایش می‌دهد. اما، اگر ناهمواری خیلی زیاد باشد، می‌تواند استحکام را کاهش دهد. برخی بیان کرده‌اند، مقدار بحرانی ناهمواری وجود دارد. این مقدار بحرانی به عملیات سطح و خواص چسب و چسبندگی بستگی دارد که شامل آغشته‌سازی و گران‌روی است. روی زبری از مقداری به بعد که به آن مقدار بحرانی می‌گویند، به‌نظر می‌رسد، مسائلی مانند وجود حباب‌های به‌دام‌افتاده هوا و کاهش مقدار ترک‌کنندگی چسب اثرگذار باشد که ممکن است، باعث کاهش قدرت اتصال شود. گران‌روی چسب نیز می‌تواند در نفوذ به داخل حفره‌ها و زبری سطح اثر بگذارد. این رفتار ممکن است، بر روند تر شدن و آغشته‌سازی و در نتیجه قدرت چسبندگی اثر بگذارد [۱۵، ۱۶]. با توجه به این مطالب، گران‌روی چسب باید به‌گونه‌ای باشد که چسب افزون بر ترک‌کنندگی سطح و پُر کردن حفره‌های آن، روی سطح مدنظر بماند و شُرّه نکند. بدین منظور، سه فرمول‌بندی مطابق جدول ۱ تهیه شدند و مقدار گران‌روی و زاویه تماس آن‌ها روی زیریند کامپوزیتی پلی‌استر-الیاف شیشه بررسی شد. نتایج این جدول نشان می‌دهد، گران‌روی نمونه‌های PMMA 25 و PMMA 30 در حد کم بوده و برای تهیه چسب‌های ساختاری مناسب نیستند، پس نمونه PMMA 35 برای ادامه این پژوهش انتخاب شد. شکل ۱ زاویه تماس نمونه PMMA 35 را نشان می‌دهد که شامل ۳۵٪ وزنی پلی‌متیل متاکریلات و ۶۵٪ وزنی مونومر متیل متاکریلات است، همان‌طور که در جدول ۱ دیده می‌شود و مشابه نتایج ارائه‌شده در سایر مطالعات [۱۶]، افزایش گران‌روی باعث افزایش زاویه تماس می‌شود. افزایش گران‌روی به‌معنای افزایش کششی سطحی و در نتیجه کاهش ترک‌کنندگی سطح است.

زمان ژل شدن

در چسب‌های دوجزئی، مقدار آغازگر و شتاب‌دهنده اثر بسیار زیادی



شکل ۳- اثر افزایش اتصال عرضی بر مقاومت شیمیایی نمونه‌ها.

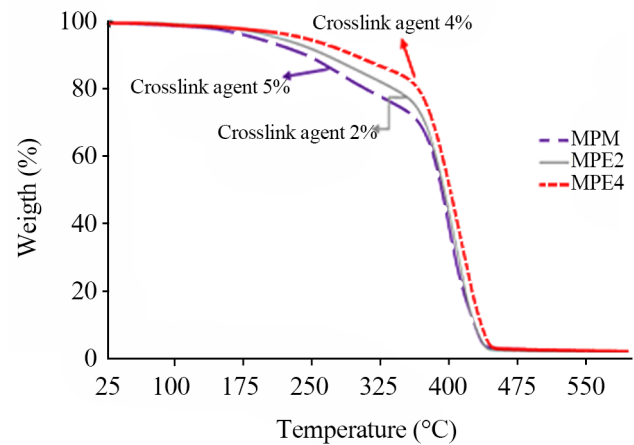
Fig. 3. The effect of increasing crosslinking on chemical resistance of samples.

شبکه‌ای بیشتر نسبت به دو نمونه دیگر مقاومت شیمیایی زیادتری نشان داده است. در حلال استون نیز دوباره نمونه MPE4 مقاومت شیمیایی بیشتر و کاهش وزن کمتری را نشان داد اما، MPM یعنی نمونه شبکه‌ای نشده (چسب گرمانرم) پس از ۲۴ h به‌طور کامل در استون حل شده و صددرصد وزن خود را از دست داده است. شکل ۳ نشان می‌دهد، چسب‌های آکریلی گرمانرم و نیز گرماسخت از مقاومت خوبی در برابر آب برخوردارند، همچنین مقاومت خوبی در برابر اتانول نشان می‌دهند. نمونه گرمانرم آن‌ها به‌راحتی در استون حل شده اما نمونه‌های شبکه‌ای شده آن از مقاومت نسبتاً خوبی در برابر استون برخوردارند که حلال بسیار قوی است. همچنین نتایج نشان می‌دهد، چسب‌های آکریلی گرمانرم و شبکه‌ای شده با مقادیر ۲ و ۴٪ از عامل ایجاد اتصال‌های عرضی در برابر حلال تولوئن به‌ترتیب پس از ۲۴ h، ۱۶/۲، ۱۴/۶ و ۱۱/۶٪ کاهش وزنی نشان می‌دهند.

تجزیه دینامیکی مکانیکی

یکی از روش‌هایی که اغلب در بررسی ساختار پلیمرهای شبکه‌ای استفاده می‌شود، تجزیه مکانیکی دینامیکی (DMA) است. در این آزمون، با استفاده از مدول ذخیره (ΔE) در ناحیه لاستیکی می‌توان وزن مولکولی بین اتصال‌های عرضی (M_c) را محاسبه کرد که با بررسی نتایج آن، اطلاعاتی مفیدی درباره ساختار شبکه به‌دست می‌آید. وزن مولکولی بین اتصال‌های عرضی با توجه به معادله (۲) قابل محاسبه است [۱۸]:

$$M_c = \frac{3RTd}{E'} \quad (2)$$



شکل ۲- اثر غلظت عامل ایجاد اتصال عرضی بر پایداری گرمایی نمونه‌ها.

Fig. 2. The effect of crosslinking agent concentration on thermal stability of samples.

یعنی ۵۴°C افزایش یافته است که افزایش شایان توجهی است. همچنین، دمای بیشینه تخریب گرمایی از ۳۹۶°C به ۴۲۴°C یعنی ۳۰°C افزایش یافته است که این افزایش پایداری گرمایی درخور توجه است. به‌نظر می‌رسد، این افزایش پایداری گرمایی ناشی از شبکه متراکم‌تر و اتصال‌های عرضی بین زنجیرها و هم‌پوشانی بعضی از اتصال‌هاست.

آزمون مقاومت شیمیایی

برای بررسی اثر افزودن عامل ایجاد اتصال عرضی بر مقاومت شیمیایی، نمونه‌های دارای ۰، ۲ و ۴٪ از عامل اتصال عرضی، در چهار حلال آب مقطر، استون، اتانول و تولوئن قرار گرفته و مقاومت آن‌ها در برابر این حلال‌ها پس از ۲۴ h ارزیابی شد. نتایج این بررسی در شکل ۳ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود، حلال آب، هیچ تغییری در وزن سه نمونه ایجاد نکرده است و در برابر این حلال هر سه نمونه مقاومت زیادی نشان دادند. در حلال‌های اتانول و تولوئن، نمونه MPE4 به‌دلیل چگالی اتصال‌های عرضی و ساختار

جدول ۴- نتایج آزمون TGA نمونه‌ها.

Table 4. TGA test results of samples.

Thermal property	Code		
	MPM	MPE2	MPE4
T _{50%} (°C)	194	219	248
T _{max} (°C)	396	419	424
Ash at 600°C (%)	2.2	1.9	2.6

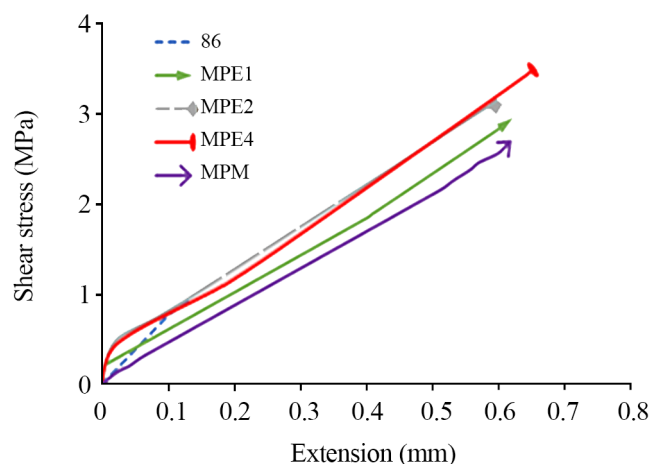
جدول ۵- چگالی دو فرمول‌بندی تهیه‌شده.

Table 5. The density of two prepared formulations.

Characteristic	Code	
	MPE4	MPM
Weight out of water (g)	1.036	1.123
Weight in water (g)	0.14	0.176
Density (g/cm ³)	1.156	1.185

چسب نهایی بتواند سطح را تر کند و روی آن پخش شود، بتواند روی سطح بماند. این مرحله از پژوهش نیز بر اساس مفاهیم نظریه ترمودینامیک انجام شد. در نهایت تلاش شد تا خواص چسبندگی و استحکام برشی نمونه با افزودن مونومر اسیدی تا حد ممکن بهبود یابد. مشخص است، افزایش قطبیت و پیوندهای هیدروژنی تشکیل‌شده در لایه مرزی چسب-بستر می‌تواند تا حد زیادی بر مقدار چسبندگی بین دو ماده، سهمیم باشد [۳، ۱۹]. همچنین تلاش شد تا مقدار اتصال‌های عرضی بیش از حد افزایش نیابد تا موجب افزایش شکنندگی و کاهش خواص نشود.

استحکام برشی پنج فرمول‌بندی B6، MPE1، MPE2، MPE4 و MPE4 بررسی شدند و خواصی مانند استحکام برشی هم‌پوشان و مساحت زیر نمودار تنش-ازدیاد طول (به روش عددی) بررسی شد که انرژی شکست یا مقدار کار انجام‌شده تا شکست را نشان می‌دهد. نمونه منحنی‌های تنش برشی-ازدیاد طول و استحکام برشی نمونه‌های بررسی‌شده در شکل‌های ۵ و ۶ نشان داده شده است. بر اساس نتایج شکل ۵، تمام نمونه‌ها رفتار شکننده دارند که مطابق مطالب بیان‌شده این رفتار از مشخصه‌های بارز پلی(متیل متاکریلات) است.



شکل ۵- منحنی‌های تنش برشی-ازدیاد طول نمونه‌ها.

Fig. 5. Typical shear stress-extension curves of samples.

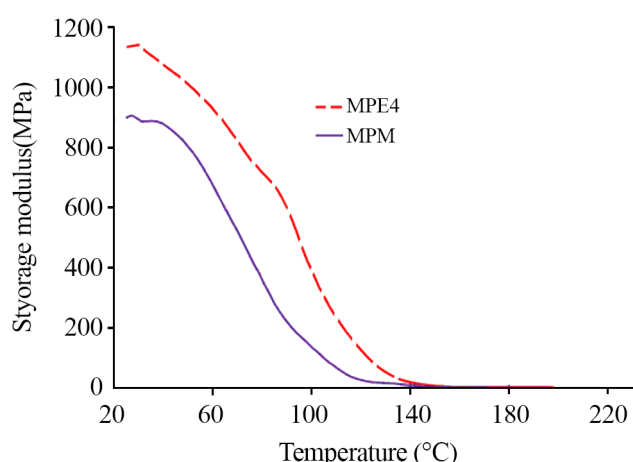
در این معادله، T دمای مطلق است که مدول در آن تعیین می‌شود، d چگالی پلیمر و R ثابت جهانی گازهاست. تغییرات مدول ذخیره نمونه MPE4 برحسب دما با این آزمون بررسی شد. در شکل ۴ مشابه مطالب بیان‌شده در سایر مطالعات [۱۰]، مشخص است، نمونه شبکه‌ای‌شده از مدول ذخیره بیشتری در تمام محدوده دمایی بررسی‌شده نسبت به نمونه شبکه‌ای‌نشده برخوردار است. اما با افزایش دما مدول هر دو نمونه کاهش یافته اما مقدار کاهش مدول نمونه دارای اتصال‌های عرضی به‌مراتب کمتر از نمونه دیگر است. یادآور می‌شود، در محدوده لاستیکی نیز نمونه شبکه‌ای‌شده حتی تا دمای 190°C مدول بیشتری نشان داد. اما، تفاوت‌های آن‌ها از دمای 160°C به بعد شایان توجه نبود. مطابق معادله (۲) و با توجه به چگالی نمونه (جدول ۵)، M_c برای نمونه MPE4 برابر است با:

$$M_{c,MPE4} = 3 \times 8 / 314 (144/8 + 273/15) / 156 / 11 / 4 = 1057/1$$

بدیهی است، هرچه مقدار اتصال‌های عرضی افزایش یابد، وزن مولکولی بین اتصال‌های عرضی کاهش می‌یابد.

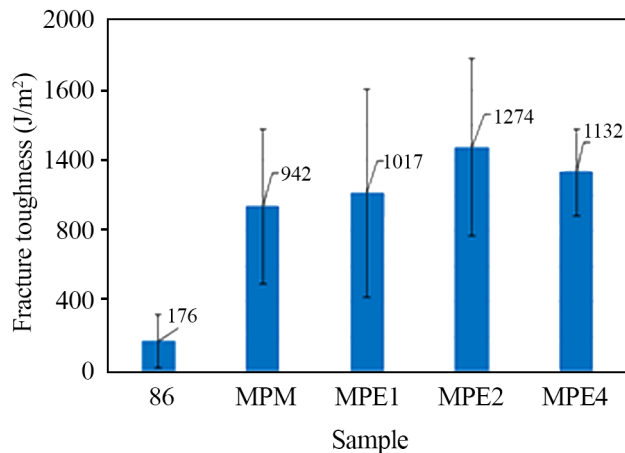
استحکام برشی

پیش‌تر بیان شد، برای انجام آزمون استحکام برشی سطح ورق‌های آلومینیمی پیش از انجام آزمون، با سمباده زبر شد، این آماده‌سازی با استفاده از نظریه درهم‌گیری مکانیکی انجام شد. زیرا، مطابق این نظریه، به دلیل زبری‌ها و بی‌نظمی‌های سطح، اتصال ایجاد می‌شود. همچنین، در تهیه فرمول‌بندی مناسب برای انجام این آزمون، تلاش شد تا نمونه‌ای با زاویه تماس مناسب انتخاب شود که افزون بر اینکه



شکل ۴- منحنی مدول-دما در آزمون DMTA.

Fig. 4. Modulus-temperature curve in DMTA test.

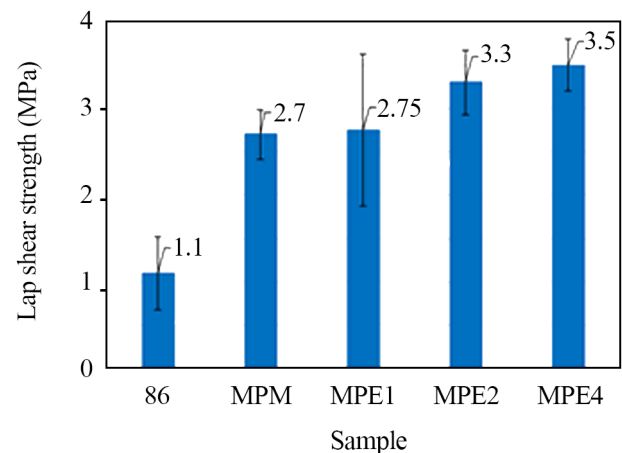


شکل ۷- مقایسه سطح زیر منحنی تنش-ازدیاد طول نمونه‌ها.

Fig. 7. Comparison of area under shear stress-extension curve of samples.

نتیجه‌گیری

چسب‌های آکریلی قابلیت برقراری اتصال با طیف گسترده‌ای از مواد از جمله کامپوزیت‌ها و فلزات را دارند، می‌توانند در دمای محیط سخت شوند و سرعت سخت شدن آن‌ها بسیار متغیر است که می‌توان متناسب با ویژگی‌های مدنظر آن را تنظیم کرد. می‌توان با اضافه کردن مونومرهای آکریلی دو یا چند عاملی، ساختار شبکه‌ای در این چسب‌ها ایجاد کرد و استحکام و مقاومت آن‌ها را بسیار بهبود بخشید. البته ساختار شبکه‌ای باید کنترل شده باشد، زیرا در صورت افزایش زیاد چگالی اتصال‌های عرضی، ممکن است، انعطاف‌پذیری چسب کاهش یابد. در این پژوهش، پس از تهیه نمونه‌ای با مقدار گران‌روی و زمان ژل شدن مناسب، با استفاده از مونومر متاکریلیک اسید خواص چسبندگی آمیزه نمونه افزایش یافت. سپس، با افزودن مونومر دو عاملی، ساختار شبکه‌ای در نمونه ایجاد شد تا با ایجاد اتصال‌های عرضی مقاومت شیمیایی و گرمایی نمونه افزایش یابد. دیده شد، چسب‌های آکریلی گرمانرم و نیز گرماسخت مقاومت خوبی در برابر آب دارند، همچنین مقاومت خوبی در برابر اتانول نشان می‌دهند. نمونه گرمانرم آن‌ها به راحتی در استون حل می‌شود، اما نمونه‌های شبکه‌ای شده آن از مقاومت نسبتاً خوبی در برابر استون برخوردارند که حلال بسیار قوی است. همچنین نتایج نشان داد، چسب‌های آکریلی گرمانرم و نیز شبکه‌ای شده مقاومت ضعیفی در برابر تلوئن دارند. با افزایش مقدار مونومرهای دو عاملی تا ۴٪، استحکام برشی نمونه نیز افزایش یافت. اما، خواصی مانند مساحت زیر نمودار تنش-ازدیاد طول که می‌توان آن را انرژی شکست در نظر گرفت، ابتدا افزایش و سپس کاهش نشان داد.



شکل ۶- مقایسه استحکام برشی هم‌پوشان نمونه‌ها.

Fig. 6. Comparison of lap shear strength of samples.

با اصلاحات انجام شده خواص نمونه B6 که در این بررسی نمونه اولیه بوده به طور شایان توجهی بهبود یافته است.

همان‌طور که در شکل ۶ دیده می‌شود، نمونه اولیه استحکام برشی ۱/۱ MPa دارد که با افزودن مونومر متاکریلیک اسید و تهیه نمونه MPM و افزایش برهم‌کنش‌های قطبی میان چسب و سطح فلز، این استحکام به ۲/۷ MPa افزایش یافت. در ادامه این پژوهش، افزودن ۱، ۲ و ۴٪ از عامل ایجاد اتصال عرضی و افزایش چگالی اتصال‌های عرضی در نمونه موجب شد تا استحکام برشی میانگین از ۲/۷ MPa به ۳/۵ MPa افزایش یابد. یعنی در مقایسه با نمونه پایه ۲۱۸٪ افزایش یافته است. مشخص است، هدف اصلی از افزودن عامل اتصال عرضی بهبود مقاومت شیمیایی و گرمایی است، اما با ایجاد اتصال‌های عرضی، استحکام هم‌چسبی نیز افزایش یافته که افزایش جزئی استحکام برشی را نیز به دنبال داشته است.

شکل ۷ مساحت زیر نمودار تنش-ازدیاد طول را نشان می‌دهد که می‌توان آن را به عنوان کار یا انرژی شکست چسب در نظر گرفت. با افزایش استحکام برشی از نمونه اولیه تا نمونه شامل ۲٪ از عامل اتصال‌های عرضی، مقدار انرژی شکست از ۱۷۶ J/m² به ۱۲۷۴ J/m² یعنی ۶۲۴٪ افزایش می‌یابد. اما، با افزایش مقدار عامل ایجاد اتصال عرضی و رشد ساختار شبکه‌ای، این مقدار به ۱۱۳۲ J/m² کاهش می‌یابد. علت این کاهش را می‌توان افزایش برهم‌کنش بین مولکولی و کاهش انعطاف‌پذیری دانست که این موضوع به کاهش اتلاف تنش‌های خارجی منجر خواهد شد. بدیهی است، نباید این نتایج را با چقرمگی شکست که با روش دیگری تعیین می‌شود، اشتباه گرفت، اما نتیجه مفیدی از انرژی لازم برای شکست اتصال چسبی است.

مراجع

1. *Handbook of Adhesion*, Packham D.E. (Ed.), John Wiley and Sons, West Sussex, England, 2nd ed., 12-14, 2006.
2. Mirzataheri M. and Lotfaliei M., *Adhesives (Persian)*, Ideh Pardazan-e Fan Va Honar, 1th ed., Tehran, 2012.
3. *Handbook of Adhesive Technology*, Pizzi A. and Mittal K.L. (Eds.), CRC, 61-73 and 737-748, 2017.
4. Tutunchi A., Kamali R., and Kianvash A., Adhesive Strength of Steel-Epoxy Composite Joints Bonded with Structural Acrylic Adhesives Filled with Silica Nanoparticles, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **29**, 195-206, 2015.
5. Lees W.A., The Science of Acrylic Adhesives, *British Polym. J.*, **11**, 64-71, 1979.
6. Del Real J.C., Ballesteros Y., Chamochin R., Abenojar J., and Molisani L., Influence of Surface Preparation on the Fracture Behavior of Acrylic Adhesive/CFRP Composite Joints, *J. Adhes.*, **87**, 366-381, 2011.
7. Real J.C., Del M., De Santayana C., Abenojar J., and Martinez M.A., Adhesive Bonding of Aluminium with Structural Acrylic Adhesives: Durability in Wet Environments, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **20**, 1801-1818, 2006.
8. www.scigrip.com, An Introduction to MMA Structural Adhesives, Available in December 2021.
9. Björkner B., Acrylic Resins, *Handbook of Occupational Dermatology*, Springer, Berlin, Heidelberg, 562-569, 2000.
10. Bianchi N., Garbassi F., Pucciariello R., and Apicella A., Compositional Influence on Toughness of Structural Acrylic Adhesives, *J. Mater. Sci.*, **26**, 434-440, 1991.
11. Briggs P.C. and Jialanella G.L., Advances in Acrylic Structural Adhesives, *Adv. Struct. Adhes. Bond.*, 132-150, 2010.
12. Ramelow U.S. and Pingili S., Synthesis of Ethylene Glycol Dimethacrylate-Methyl Methacrylate Copolymers, Determination of Their Reactivity Ratios, and a Study of Dopant and Temperature Effects on Their Conductivities, *Polymer*, **2**, 265-285, 2010.
13. Paz E., Narbon J.J., Abenojar J., Cledera M., and Del Real J.C., Influence of Acrylic Adhesive Viscosity and Surface Roughness on the Properties of Adhesive Joint, *J. Adhes.*, **92**, 877-891, 2016.
14. Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement, ASTM International, D 792, 2008.
15. *Handbook of Adhesive Technology*, Da Silva L.F., Öchsner A., and Adams R.D. (Eds.), Springer Science and Business Media, 2011.
16. Kubiak K.J., Wilson M.C., Mathia T.G., and Carval P., Wettability versus Roughness of Engineering Surfaces, *Wear*, **271**, 523-528, 2011.
17. *Structural Adhesives: Chemistry and Technology*, Hartshorn S.R. (Ed.), Springer Science and Business Media, 309-346, 2012.
18. Barszczewska-Rybarek I.M., Korytkowska-Walach A., Kurcok M., Chladek G., and Kasperski J., DMA Analysis of the Structure of Crosslinked Poly(methyl methacrylate)s, *Acta Bioeng. Biomech.*, **19**, 47-53, 2017.
19. Awaja F., Gilbert M., Kelly G., Fox B., and Pigram P.J., Adhesion of Polymers, *Prog. Polym. Sci.*, **34**, 948-968, 2009.