Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iranian Journal of Polymer Science and Technology
Vol. 25, No. 1, 53-64
April - May 2012
ISSN: 1016-3255

Nanomechanical Properties of Photo-Cured Cyanoacrylate Bioadhesives Crosslinked by TMPTMA or POSS Nanostructures

Samaneh Ghasaban, Mohammad Atai*, Mohammad Imani, Mojgan Zandi

Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14965-115, Tehran, Iran

Received 20 December 2011, accepted 8 May 2012

ABSTRACT

The surface modulus and hardness of photo-crosslinkable cyanoacrylate bioadhesives containing TMPTMA and POSS as crosslinking agents were studied using nanoindentation technique. Adhesives containing 2-octyl cyanoacrylate (2-OCA) and different percentages of POSS nanostructures and TMPTMA as crosslinking agents were prepared. 1-Phenyl-1,2-propanedione (PPD) was incorporated as photo-initiator into the adhesive in 4 wt%. Mechanical properties of the surface of the adhesives were measured using nanoindentation technique applying a Berkovich tip. The results (three replicates) were analyzed and compared using one-way ANOVA and Tukey test at a significance level of 0.05. The results showed that by incorporation of crosslinking agents, surface modulus and hardness increased and force loss during holding decreased. The incorporation of crosslinking agents into the adhesives enhanced their elastic properties. The surface modulus and hardness increased by increasing crosslinking concentration. The results also indicated that the elastic work increased, and plastic work dropped due to increasing crosslinking density. The samples which had been stored in water for 24 h before the tests, showed reduced elastic properties due to the plasticization effect of water.

Key Words:
cyanoacrylate,
photo-crosslinking,
POSS,
nanoindentation,
surface mechanical
properties

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: m.atai@ippi.ac.ir

قابل دسترس در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و پنجم، شماره ۱،
صفحه ۶۴-۵۳، ۱۳۹۱
ISSN: 1016-3255

خواص نانومکانیکی چسب‌های زیستی سیانوآکریلاتی نورپخت شبکه‌ای شده با TMPTMA یا نانوساختارهای POSS

سمانه قصابان، محمد عطایی*، محمد ایمانی، مژگان زندی

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۵-۱۴۹۶۵

دریافت: ۹۰/۹/۲۹، پذیرش: ۹۰/۲/۱۹

چکیده

در این پژوهش، خواص نانومکانیکی سطحی شامل مدول سطحی و سختی چسب‌های زیستی سیانوآکریلاتی شبکه‌ای‌شده با تابش نور حاوی یکی از دو نوع عامل شبکه‌ای‌کننده ۲- اتیل - (هیدروکسی متیل)- ۳،۱- پروپان دی‌ال تری‌متاکریلات (TMPTMA) یا نانوساختارهای پلی‌هدرال الیگومری سیلسسکویی اکسان متاکریل‌دارشده (POSS-MA) ارزیابی شده است. بدین منظور، چسب‌های حاوی ۲- اکتیل سیانوآکریلات (2-OCA) و درصدهای مختلف از TMPTMA یا نانوساختارهای POSS-MA تهیه و ۱- فنیل- ۲،۱- پروپان دیون (PPD) به عنوان آغازگر نوری به آنها افزوده شد. پس از پخت نوری نمونه‌ها، آزمون نانوسختی‌سنجی سطح به شیوه نانودندانه‌گذاری با استفاده از نوک نوع برکویچ انجام و نتایج حاصل به روش Oliver و Pharr تحلیل شدند. نتایج نشان داد، ورود یک عامل شبکه‌ای‌کننده در ساختار چسب، مدول و سختی سطحی آن را افزایش و افت نیرو در زمان ثابت نگه‌داشتن نیرو را کاهش می‌دهد. زیرا، با افزایش نسبت عامل شبکه‌ای‌کننده، درصد اتصالات عرضی و بنابراین مدول افزایش می‌یابد. از سوی دیگر، با افزایش اتصالات عرضی، مقاومت ماده در برابر نفوذ نوک دندانه‌گذار که نشان‌دهنده سختی سطح است، افزایش می‌یابد. کار کشسان، کار پلاستیک و کار خزش انجام شده نیز محاسبه شد. این انتظار که افزایش درصد عامل شبکه‌ای کننده با افزایش کار کشسان، کاهش کار پلاستیک و کاهش کار خزش همراه باشد، به دلیل افزایش چگالی اتصالات عرضی و کاهش لغزش زنجیرهای پلیمری روی هم در بعضی نمونه‌ها مشاهده شد. برای نمونه‌های در آب نگه‌داری شده پیش از انجام آزمون، نتایج متفاوت بود که نشان‌دهنده اثر نرم‌کنندگی ناشی از جذب آب بود.

واژه‌های کلیدی

سیانوآکریلات،
شبکه‌ای کردن نوری،
POSS،
نانو دندانه‌گذاری،
خواص مکانیکی سطح

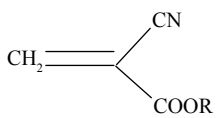
* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
m.atai@ippi.ac.ir

مقدمه

آلکیل سیانوآکریلات‌ها از جمله چسب‌هایی هستند که کاربرد زیستی گسترده‌ای به عنوان چسب بافتی یا عامل بندآوری خون دارند. به‌طور کلی، مونومرهای آلکیل سیانوآکریلاتی از واکنش تراکمی سیانواستات و فرمالدهید همراه با گرمادهی در خلاء سنتز می‌شوند و به طور عمومی مایعاتی با گرانروی کم هستند. این مونومرها به‌شدت واکنش‌پذیرند و در تماس با آغازگرهای آنیونی مختلف پلیمر می‌شوند و فیلم جامدی را تشکیل می‌دهند که می‌تواند بر زخم‌های بافتی پل زده و لبه‌های بریده شده را در کنار هم نگاه دارد. ویژگی واکنش‌پذیری مونومرهای آلکیل سیانوآکریلات به دلیل وجود گروه‌های نیتریل و استری موجود در ساختار آنهاست که هر دو گروه عاملی الکترون‌کشنده هستند و پیوند دوگانه را حتی در حضور هسته‌دوست‌های بسیار ضعیف قطبیده می‌کنند (شکل ۱). حتی آب نیز می‌تواند پیوند دوگانه موجود را قطبیده کند و باعث آغاز واکنش پلیمرشدن با ساز وکار آنیونی شود [۳-۱].

آلکیل‌سیانوآکریلات‌ها مانند سایر آکریلات‌ها، از ساز و کار رادیکالی آزاد به پلیمر متناظر تبدیل می‌شوند [۱]. اما، در همه مطالعاتی که کاربرد سیانوآکریلات‌ها را به عنوان چسب بافت گزارش کرده‌اند، این مونومرها با ساز وکار آنیونی پلیمر شده‌اند [۱۴-۴، ۲، ۱]. سرعت نسبتاً زیاد پلیمرشدن به روش آنیونی و در نتیجه زمان کوتاه گیرش (setting time) چسب در برخی از کاربردها سبب می‌شود که جراح هنگام عمل جراحی فرصت کافی برای اعمال صحیح چسب را نداشته باشد [۳]. تدبیر درپیش گرفته شده توسط نویسندگان برای رفع این مشکل، کنترل سرعت واکنش با تغییر ساز و کار پلیمرشدن از ساز و کار یونی به رادیکالی و آغاز واکنش با تابش نور مرئی است. در این شیوه، پس از اتمام عملیات بازسازی بافت‌های آسیب دیده و قراردادن چسب در موضع، می‌توان با تابش پرتوهای نور با شدت تابش محدود، چسب را پخت و بافت را در موضع تثبیت کرد [۱۵].

مشکل دیگر در کاربرد چسب‌های سیانوآکریلاتی، کم بودن استحکام آنها برای کاربرد در تثبیت بافت‌های سختی مانند بافت‌های استخوانی زیر بارهای پویاست. هرچند سیانوآکریلات‌ها نسبت به سایر چسب‌های بافتی مانند انواع فیبرینی و پلی‌یورتانی، استحکام بیشتری دارند، ولی این مقادیر هنوز هم برای کاربردهای زیر بار

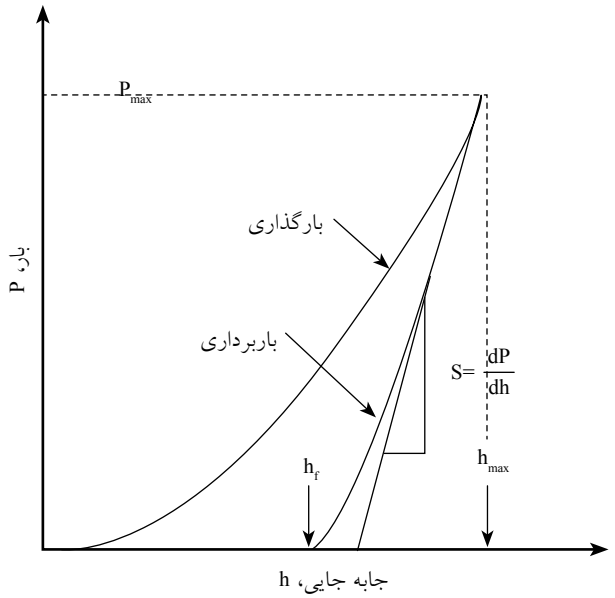


شکل ۱- ساختار کلی مونومر آلکیل سیانوآکریلات (R می‌تواند از متیل تا دسیل متغیر باشد) [۱].

مورد نظر کافی نیست [۱]. برای فائق شدن بر این مشکل می‌توان با استفاده از عوامل شبکه‌ای‌کننده چندآکریلاتی و ایجاد ساختاری سه‌بعدی پخت شده بر مدول و استحکام شبکه حاصل افزود. برای نمونه Wendell موفق شد، چسب جدید قابل پلیمرشدنی را توسعه دهد که استحکام پیوند هم‌چسبی بیشتری داشت و حاوی استر مونومری از α- سیانوآکریلیک اسید و شبکه‌ای‌کننده‌ای دوعاملی (مانند دی‌استری از آکریلیک یا متاکریلیک اسید و الکلی دارای حداقل دو گروه هیدروکسیل قابل استری شدن) بود. او توانست با وارد کردن عامل شبکه‌ای‌کننده، استحکام فشاری را به مقدار قابل توجهی افزایش دهد [۱۶].

پیش از ابداع آزمون نانوفرورفتگی، از یک سوزن سخت (hard tip) برای اندازه‌گیری سختی سطح ماده استفاده می‌شد. در این شیوه نیروی اعمالی و ابعاد اثر بر جای مانده از سوزن بر سطح ماده اندازه‌گیری و سختی سطح محاسبه می‌شد. کاربرد شیوه قدیمی آزمون نفوذ در دهه ۱۹۸۰، با گسترش علاقه به کاهش مقیاس آزمون‌های بر مبنای نفوذ برای سنجش خواص مکانیکی فیلم‌های نازک مورد تردید قرار گرفت. چون، تهیه نمونه‌های به اندازه کافی بزرگ از آنها امکان‌پذیر نبود، ضمن آن که حتی در حالت تهیه نمونه بزرگ از اثر بستر بر خواص نمونه‌های نازک نمی‌توان صرف‌نظر کرد. با تغییر مقیاس آزمون‌ها از میکرو به نانو امکان اندازه‌گیری اثر برجای‌مانده (residual impression) از سوزن از بین رفت. بنابراین، در آزمون نانوفرورفتگی به جای اثر برجای مانده از سوزن بر سطح، از نقطه حداکثر بارگذاری برای تعیین سختی استفاده می‌شود. آن چه از آزمون نانوفرورفتگی به دست می‌آید، منحنی نیرو بر حسب عمق نفوذ در طول بارگذاری و باربرداری است (شکل ۲) [۱۹-۱۷]. در طول فرایند بارگذاری، هر دو تغییر شکل کشسان و پلاستیک رخ می‌دهد، ولی در زمان باربرداری تنها تغییر شکل کشسان وجود دارد. از منحنی نیرو بر حسب عمق نفوذ در فرایند برداشتن نیرو برای تعیین خواص نانومکانیکی نمونه‌ها با استفاده از مدل‌های متفاوت مانند Oliver و Pharr استفاده می‌شود [۱۷،۱۹].

در این مطالعه، از دو نوع عامل شبکه‌ای‌کننده آکریلاتی شامل ۲-اتیل- (هیدروکسی متیل)-۳،۱- پروپان دی‌ال-تری‌متاکریلات (TMPTMA) با سه گروه عاملی آکریلاتی و دیگری ترکیبی دارای حدود ۱۰ گروه آکریلاتی اما با ساختاری قفسی‌شکل در ابعاد نانومتری استفاده شد. این دو عامل شبکه‌ای‌کننده که از خانواده سیلسسکویی اکسان‌ها با نام اختصاری POSS-MA بودند، هر یک جداگانه به فرمول‌بندی چسب‌ها اضافه و نتایج حاصل از آزمایش‌های نانوفرورفتگی آن دو مقایسه شد. در مطالعه پیشین



شکل ۲- نمایی از منحنی بار (P) بر حسب جابه‌جایی سوزن (h) در آزمون نانونفوذ (در این منحنی P_{max} حداکثر نیروی بارگذاری شده، h_{max} جابه‌جایی سوزن در بار حداکثر، h_f عمق اثر تماس پس از برداشتن بار و S سفتی اولیه پس از برداشتن بار است) [۲].

انجام شده توسط نویسندگان، خواص مکانیکی توده ماده تهیه شده با همین فرمول‌بندی‌ها به وسیله آزمون دینامیکی ـ مکانیکی گرمایی بررسی شد [۱۵].

تجربی

مواد

در این پژوهش، از مونومر ۲- اکتیل سیانوآکریلات (2-OCA، Tong Shen Enterprise Co. Ltd، تایوان، چین) به عنوان پایه چسب، ۱ـ فنیل ـ۲،۱ـ پروپان دیون (PPD، ۹۹٪ خلوص، Sigma-Aldrich، آمریکا) به عنوان آغازگر نوری و آکریلیک اسید (Fluka، آلمان) برای جلوگیری از پلیمرشدن زودهنگام مونومر چسبی به روش آنیونی استفاده شد. مونومر چندعاملی ۲-اتیل- (هیدروکسی متیل)-۳،۱-پروپان دی‌ال تری متاکریلات (TMPTMA، Merck، آلمان) و نانوساختارهای POSS متاکریل‌دار شده (POSS-MA، Hybrid Plastics Inc.، آمریکا) نیز به عنوان عوامل شبکه‌ای‌کننده به کار برده شدند. POSS-MA با نام آیوپاک (۲-پروپانوییک اسید، ۲- متیل- ۳- (تری متوکسی سیلیل) پروپیل استر، آب‌کافت شده) مخلوطی از قفس‌های مولکولی ۸، ۱۰ و۱۲ تایی است. شکل ۳ ساختار شیمیایی مواد استفاده شده را نشان می‌دهد.

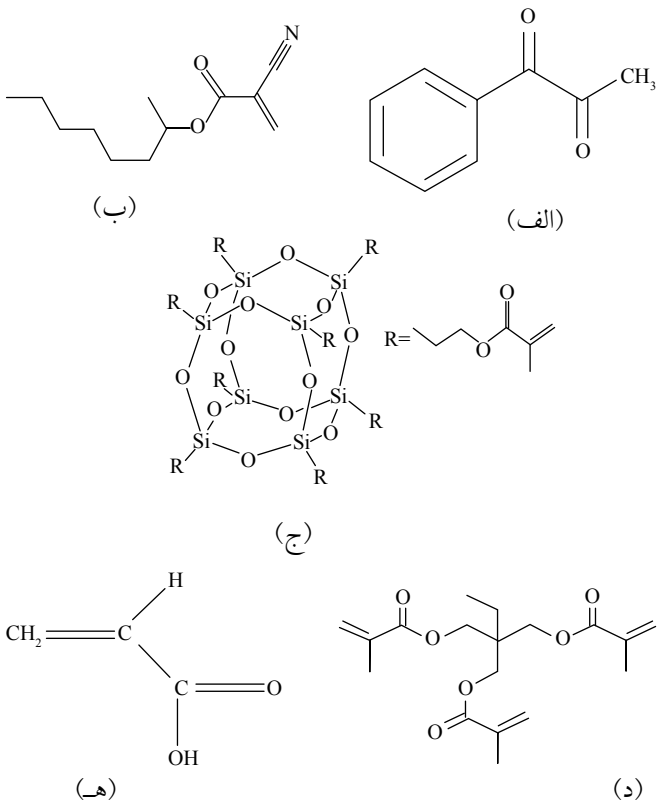
دستگاه‌ها و روش‌ها

تهیه نمونه‌ها

در ابتدا با افزودن ppm ۲۰۰ آکریلیک اسید به فرمول‌بندی چسب از انجام پلیمرشدن آنیونی جلوگیری شد. در مرحله بعد واکنش پلیمرشدن با ساز و کار رادیکالی آزاد با تابش نور آغاز و به پیش برده شد. بدین منظور از آغازگر نوری استفاده شد تا بر اثر تابش نور، رادیکال آزاد تولید شود و به پیوند دوگانه آکریلاتی حمله کند. در نتیجه، واکنش پلیمرشدن به طور عمده با ساز و کار رادیکالی پیش می‌رود.

برای بررسی اثر مقدار و نوع عامل شبکه‌ای‌کننده بر خواص نانومکانیکی چسب، ترکیباتی حاوی (w/w) ٤٪ از PPD و ۱۰، ۲۰ یا ٤۰٪ وزنی (نسبت به چسب پایه) از یکی از دو نوع عامل شبکه‌ای‌کننده TMPTMA یا POSS-MA ساخته شدند. ترکیب‌های آماده شده در قالب‌هایی از جنس لاستیک سیلیکون با ابعاد ۱۰×٤۰×۲mm ریخته شدند تا بتوان پس از انجام فرایند پخت، نمونه را به راحتی و بدون آسیب به سطوح از قالب خارج کرد.

ابتدا در تمام نمونه‌ها پلیمرشدن نوری با تابش نور مریی (دامنه نور



شکل ۳- ساختار شیمیایی: (الف) ۲- اکتیل سیانوآکریلات، (ب) PPD، (ج) TMPTMA، (د) POSS-MA و (ه) آکریلیک اسید.

آبی با طول موج ۵۰۰–۴۵۰ nm و شدت تابش ۶۰۰ mW/cm^2 به مدت ۳۰۰ s با استفاده از کاونده تابش نور مریی (مدل Optilux 501، ساخت شرکت Kerr آمریکا) انجام شد. سپس، نمونه‌ها برای اطمینان از کامل شدن پخت، به مدت ۲ h در محفظه پخت نوری (Tray Lux™ cure-unit، مدل M5، تایوان) با طول موج نور آبی قرار گرفتند. تعدادی از نمونه‌ها به‌مدت ۲۴ h پیش از انجام آزمون در آب مقطر در انکوباتور (مدل CO-150، ساخت شرکت New Brunswick Scientific، آمریکا) با دمای ۳۷°C قرار گرفتند تا اثر جذب رطوبت بر خواص سطحی نمونه‌ها بررسی شود.

آزمون نانودندانه‌گذاری

خواص نانومکانیکی سطح شامل سختی و مدول به روش نانودندانه‌گذاری براساس استاندارد ISO ۱۴۵۷۷ معین شدند. به این منظور از دستگاه آزمون نانونفوذ (Triboscope® Nanomechanical Test-Instrument،Hysitron Inc، آلمان) و از نرم افزار Hysitron TriboScope® (ویرایش 3.5.4.4) برای محاسبه مدول و سختی استفاده شد. از نرم‌افزار SPSS برای تحلیل آماری داده‌ها در حد معنی‌داری ۰/۰۵ استفاده شد.

پیش از انجام آزمون برای یکنواخت‌کردن سطح، سطح نمونه‌ها به‌ترتیب با کاغذهای سمباده ۷۰۰، ۱۰۰۰، ۱۵۰۰، ۲۰۰۰ و ۳۰۰۰ صاف شدند. برای نمونه‌های قرار گرفته در آب سطح کاغذ سمباده به هنگام سمباده‌زنی مرطوب شد. در این آزمون، مدت زمان نفوذ ۳۰ s و زمان نگه‌داشتن نفوذکننده در نانوکامپوزیت ۱۰ s بود. بدین ترتیب، در مدت ۳۰ s ابتدا بار با سرعت ثابت به سر نفوذکننده اعمال شد تا نفوذکننده در نمونه وارد شود.

پس از رسیدن به بیشینه عمق نفوذ، سر نفوذکننده به مدت ۱۰ s در نمونه نگه‌داشته شد و پس از آن با همان سرعت، نیروی اعمال‌شده از روی سر نفوذکننده برداشته شد. آزمون برای هر نمونه حداقل سه مرتبه تکرار و منحنی نیرو (μN) بر حسب جابه‌جایی (nm) یا همان عمق نفوذ به دست آمد. داده‌های بار–جابه‌جایی نفوذ بر اساس روش Oliver و Pharr تحلیل شد و پارامترهای مورد نظر شامل مدول کاهش‌یافته، سختی و افت نیرو در زمان ثابت نگه‌داشتن نیرو برای نمونه‌های مختلف محاسبه و مقایسه شدند. معادلات (۱) تا (۳) روابط ناظر بر محاسبه سختی، مدول و سفتی را مطابق بیان این دو دانشمند نشان می‌دهند. بدین ترتیب سختی سطح نمونه از معادله (۱) محاسبه شد:

$$H=\frac{P_{max}}{A} \qquad (۱)$$

که در آن P_{max} بیشینه نیروی بارگذاری شده و A سطح در معرض تماس با سوزن در حداکثر بارگذاری است.

سطح در معرض تماس (A) بسته به شکل سطح مقطع سوزن و عمق نفوذ به دست می‌آید. مدول کشسانی کاهش یافته (E_r) نیز از معادله (۲) و براساس این واقعیت محاسبه می‌شود که تغییر شکل کشسانی هم در نمونه مورد آزمون و هم در نفوذکننده رخ می‌دهد:

$$\frac{1}{E_r}=\frac{1-\upsilon^2}{E}+\frac{1-\upsilon_i^2}{E_i} \qquad (۲)$$

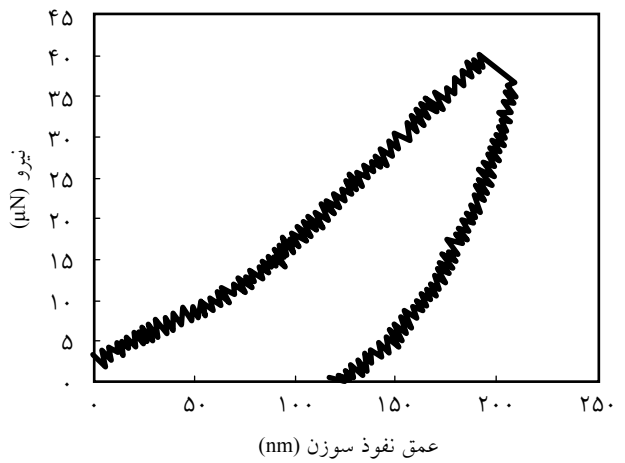
در این معادله E و υ به ترتیب مدول کشسانی و نسبت پواسون برای نمونه تحت آزمون و E_i و υ_i همین مقادیر برای نفوذکننده هستند. سفتی (S) به شکل شیب خط مماس بر منحنی نیرو بر حسب عمق نفوذ در نقطه برداشتن نیرو از معادله (۳) محاسبه می‌شود [۱۸،۱۹]:

$$S=\frac{dP}{dh}=\frac{2}{\sqrt{\pi}}E_r\sqrt{A} \qquad (۳)$$

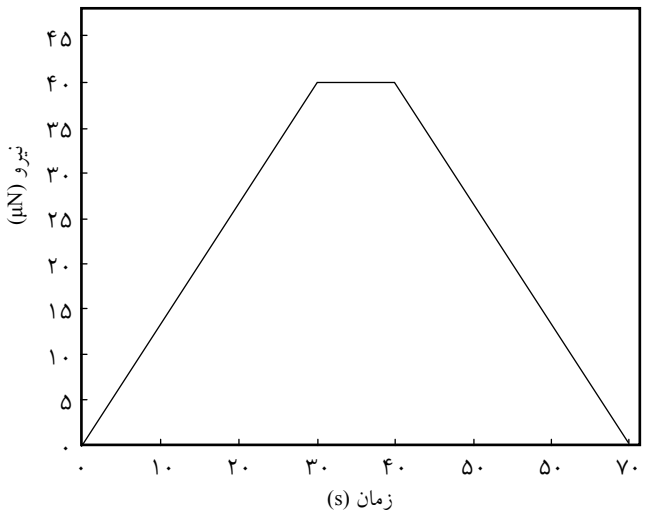
نتایج و بحث

عوامل بسیاری بر دقت نتایج حاصل از آزمون نانونفوذ اثرگذار هستند که برخی از آنها مانند تن‌دهی (compliance) دستگاه یا عیوبی در هندسه سر سوزن، حاصل طراحی و ساخت تجهیزات است. اما، برخی دیگر از این عوامل به ماهیت ماده مورد آزمون بستگی دارد و باید در تحلیل داده‌ها در نظر گرفته شوند. در این میان تمایل ماده به برآمدگی (pile-up) یا فرورفتگی (sink-in) در اطراف سطح تماس با سوزن از مؤثرترین عوامل هستند. سخت‌شدن ناشی از کرنش ماده در مجاورت نوک سوزن منجر به بروز تغییر شکل پلاستیک بیشتر در ناحیه در تماس می‌شود و الگویی فرو رفته در سطح نزدیک سوزن ایجاد می‌کند. بر عکس در موادی که سرعت سخت‌شدن ناشی از کرنش کم باشد، در اطراف سوزن برآمدگی روی سطح بر جای می‌ماند. به بیان دیگر، در این حالت سطح میل دارد که به جای فشرده‌شدن، باز شود. وجود این دو پدیده اثری منفی بر تعیین مساحت در تماس دارد و باعث عدم دقت در محاسبه مقادیر سختی و مدول یانگ به دست آمده با آزمون نانودندانه‌گذاری می‌شود. هندسه سر سوزن نیز در مقدار این پدیده اثر دارد [۱۷،۲۰].

شکل‌های ۴- الف و ب به ترتیب منحنی‌های نیرو بر حسب زمان و نیرو بر حسب عمق نفوذ را به طور طرح‌وار نشان می‌دهد.



(الف)

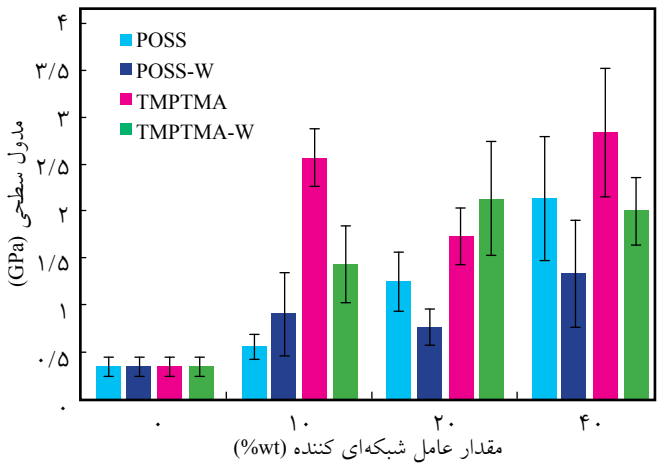


(ب)

شکل ٤- نمودار نیرو برحسب: (الف) زمان و (ب) عمق نفوذ سوزن.

همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، با اعمال نیرو به سوزن، عمق نفوذ افزایش می‌یابد. در برخی از روش‌های آزمون نانودندانه‌گذاری (مشابه شیوه به کار گرفته شده در این پژوهش) پس از رسیدن نیرو به بیشینه خود و پیش از برداشتن نیرو، سوزن مدت زمان معینی زیر نیروی ثابت روی نمونه نگه‌داشته می‌شود. در طول زمان نگه‌داشتن نیرو، جابه‌جایی سوزن ممکن است مخالف صفر باشد. این پدیده موسوم به خزش نفوذی به مشخصات وابسته به زمان پاسخ مواد ارتباط دارد [۲۱]. هر چند این نگه‌داشتن نیرو بر ماده می‌تواند سهم رفتار پلاستیک (تغییر شکل دائمی و برگشت‌ناپذیر) را بر داده‌های باربرداری به حداقل برساند، ولی آثار خزش به وجود آمده مقادیر سختی را تغییر می‌دهد. در این باره Fan و همکارش در اندازه‌گیری‌های نانومکانیکی استخوان متراکم انسان با مطالعه آثار گرانروکشسانی و نرم‌کنندگی وابسته به زمان نشان دادند که می‌توان با انجام چند چرخه بارگذاری ـ باربرداری اثر رفتار پلاستیک را بدون ایجاد مشکل خزش کم کرد [۲۲].

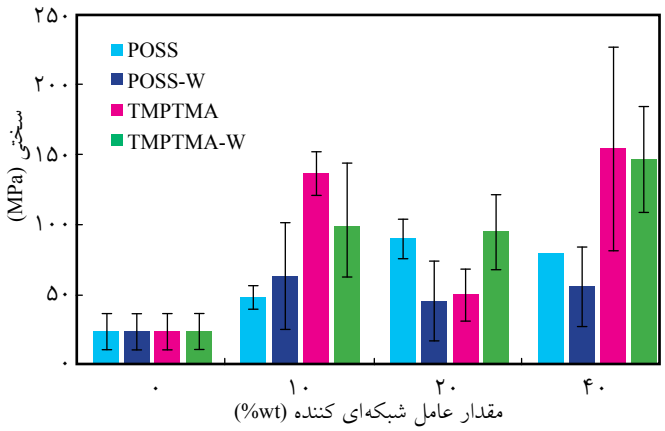
اما آن چه در تمام نمونه‌های مورد آزمون (به عنوان نمونه شکل ٤-الف) دیده شد، کاهش نیرو به همراه افزایش عمق نفوذ سوزن در مدت نگه داشتن نیرو است. در شرح این مشاهده می‌توان به دو پژوهش دیگر اشاره کرد. Broomell و همکاران نیز در بررسی خواص نانومکانیکی فک بالایی نوعی گونه جانوری به نام نریس (Nereis) پس از آن که نیرو به ۵۰۰ μN رسید، نیرو را به مدت ۱ min بر نمونه نگه داشتند. نتایج گزارش شده توسط آنها نیز افت اندک نیرو را در مدت زمان نگه‌داشتن نیرو نشان داد. آنها این مشاهده را به آسایش گرانروکشسان نمونه پیش از باربرداری نسبت دادند [۲۳]. در پژوهش دیگری که Shimamoto و همکارش برای کنترل عمق نفوذ در این آزمون بر شیشه باریم ـ بوروسیلیکات انجام دادند، مشاهده کردند، نیروی حداکثر در مدت زمان نگه‌داشتن نیرو کاهش می‌یابد که این کاهش به وقوع آسایش از تنش در نمونه نسبت داده شد [۲٤]. نمودار مدول سطح نانوکامپوزیت‌های حاوی درصدهای وزنی مختلف از عوامل شبکه‌ای‌کننده در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، با افزایش POSS-MA مدول افزایش می‌یابد. زیرا با افزایش مقدار عامل شبکه‌ای‌کننده، چگالی اتصالات عرضی بیشتر می‌شود، بنابراین مدول افزایش می‌یابد [۲۵]. در حالت مرطوب گرچه با افزایش POSS-MA مدول افزایش



شکل ۵- مدول سطحی نمونه‌های حاوی درصدهای مختلف از عوامل شبکه‌ای کننده TMPTMA یا POSS-MA (منظور از W نمونه‌هایی است که در آب قرار گرفته‌اند).

یافته ولی این افزایش در مقادیر مختلف این عامل شبکه‌ای کننده معنی‌دار نیست ($p>0/05$) که این امر ناشی از جذب آب است. در واقع در نمونه‌هایی که پیش از انجام آزمون به مدت یک روز در آب (دمای ۳۷°C) نگه‌داری شده‌اند، دو پدیده با هم رقابت می‌کنند. یکی افزایش مدول ناشی از شبکه‌ای شدن و دیگری جذب آب و نرم‌شدن چسب است. عملکرد آب به عنوان نرم‌کننده به کاهش مدول و سختی نمونه می‌انجامد. هم‌چنین، پلیمر شدن آنیونی مونومرهای عمل نکرده با وجود آب، می‌تواند محتمل باشد. با توجه به نتایج حاصل اثر نرم‌کنندگی بیشتر است. بنابراین، با جذب آب و اثر نرم‌کنندگی ناشی از آن افزایش مدول با افزایش عامل شبکه‌ای‌کننده مشاهده نمی‌شود. در نمونه‌های شبکه‌ای شده با TMPTMA نیز با افزایش TMPTMA روند افزایشی مدول مشاهده می‌شود. فقط در مقدار ۲۰٪ از این ماده کاهش یافته که می‌تواند ناشی از ناهمواری سطح و خطای آزمایش باشد. این نمونه‌ها در حالت خیس هم افزایش نشان می‌دهند، ولی مدول نسبت به حالت خشک در ۱۰ درصد وزنی TMPTMA کمتر است که مربوط به اثر نرم‌کنندگی آب است. در ۲۰ و ۴۰ درصد وزنی تفاوت معنی‌دار نیست ($p>0/05$). در واقع می‌توان گفت که با افزایش چگالی اتصالات عرضی، جذب آب کمتر می‌شود و آب‌دوستی نیز کاهش می‌یابد. بنابراین، اثر نرم کنندگی آب کمتر می‌شود.

شکل ٦ نمودار سختی سطح نانوکامپوزیت‌های حاوی درصدهای وزنی مختلف از عوامل شبکه‌ای‌کننده را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، با افزایش POSS-MA سختی افزایش می‌یابد. چون با افزایش مقدار عامل شبکه‌ای کننده، چگالی اتصالات عرضی بیشتر می‌شود و در نتیجه آن نیروهای بین‌مولکولی افزایش و بنابراین سختی سطح نیز افزایش می‌یابد. البته افزایش سختی سطح برای ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی POSS-MA معنی‌دار است، ولی بین ۲۰ و ۴۰ درصد وزنی معنی‌دار نیست ($p>0/05$). به طور کلی، افزایش مدول و سختی با افزایش چگالی اتصالات عرضی در ناحیه



شکل ٦- سختی سطح نمونه‌های حاوی درصدهای مختلف از عوامل شبکه‌ای‌کننده TMPTMA یا POSS (منظور از W نمونه‌هایی است که در آب قرار گرفته‌اند).

لاستیکی پلیمر بیشتر مشهود است [۲۵]. از آن جا که چسب مورد استفاده در دمای محیط در ناحیه شیشه‌ای قرار دارد، این تغییرات کمتر مشاهده می‌شود. در نمونه‌های قرار گرفته در آب تفاوت میان مقادیر مختلف POSS-MA معنی‌دار نیست ($p>0/05$). چون جذب سطحی آب، اثر شبکه‌ای کردن را خنثی می‌کند و سختی افزایش نمی‌یابد. در نمونه‌های شبکه‌ای شده با TMPTMA با افزایش این عامل شبکه‌ای کننده، سختی افزایش یافته (به جز ۲۰ درصد وزنی) ولی این افزایش بین ۱۰ و ۴۰ درصد وزنی به همان دلیلی که در نمونه‌های شبکه‌ای شده با POSS-MA دیده شد، معنی‌دار نیست. در نمونه‌های قرار گرفته در آب، باز هم روند کلی افزایش سختی وجود دارد، ولی تفاوت میان مقادیر مختلف معنی‌دار نیست ($p>0/05$). زیرا اثر افزایش سختی بر اثر افزایش چگالی اتصالات عرضی و کاهش سختی به واسطه اثر نرم‌کنندگی آب جذب شده، یک‌دیگر را خنثی می‌کنند.

در مقایسه میان دو نوع عامل شبکه‌ای کننده، TMPTMA اثر

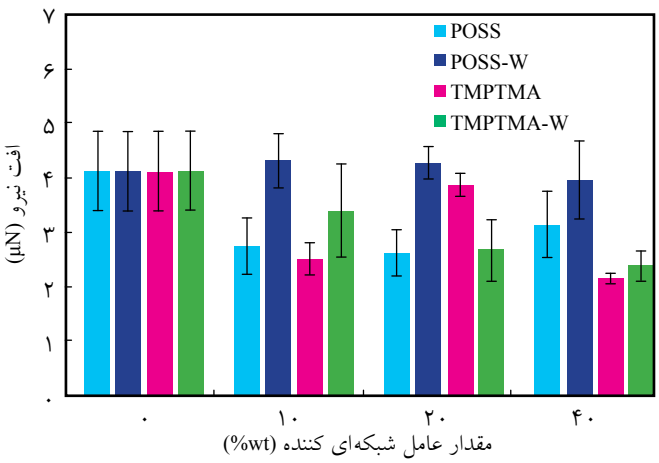
جدول ۱- مقادیر درصدهای مولی (معادل درصدهای وزنی) از عوامل شبکه‌ای کننده استفاده شده در فرمول‌بندی‌ها.

مقادیر	POSS (M_W=۱۷۹۱/۵ , x=۱۰)				TMPTMA (M_W= ۳۳۸/٤۰, x=۳)				OCA (M_W=۲۰۹, x=۱)
درصدهای وزنی در فرمول‌بندی	۱۰	۲۰	۳۰	٤۰	۱۰	۲۰	۳۰	٤۰	۱۰۰
وزن (g)	۰/۲	۰/٤	۰/٦	۰/۸	۰/۲	۰/٤	۰/٦	۰/۸	۲
تعداد مول ($\times 10^{4}$)	۱/۱۲	۲/۲۳	۳/۳۵	٤/٤۷	۵/۹۱	۱۱/۸	۱۷/۷	۲۳/٦	۹۵/۷
تعداد مول پیوند دوگانه آکریلاتی ($\times 10^{3}$)	۱/۱۲	۲/۲۳	۳/۳۵	٤/٤۷	۱/۷۷	۳/۵۵	۵/۳۲	۷/۰۹	۹/۵۷
نسبت مولی عامل شبکه‌ای کننده نسبت به سیانوآکریلات	۱۱/٦۷	۲۳/۳۳	۳٤/۹۹	٤٦/٦٦	۱۸/۵۲	۳۷/۰٦	۵۵/۵۸	۷٤/۱۱	۱۰۰

x: تعداد گروه‌های عاملی (پیوندهای دوگانه)

بیشتری بر افزایش مدول و سختی نمونه‌ها دارد، زیرا مطابق جدول ۱، در مقادیر وزنی یکسان از دو عامل شبکه‌ای‌کننده، به دلیل وزن مولکولی کمتر (TMPTMA در مقایسه با POSS) فرمول‌بندی حاوی TMPTMA تعداد گروه‌های عاملی (پیوندهای دوگانه آکریلاتی) بیشتری در محیط واکنش وارد می‌کند. بنابراین با فرض یکسان بودن پیشرفت واکنش پلیمرشدن در هر دو نمونه، درصد اتصالات عرضی در نمونه‌های شبکه‌ای شده با TMPTMA بیشتر از درصد اتصالات عرضی در نانوکامپوزیت‌های شبکه‌ای شده با POSS است که مدول بیشتر در چسب شبکه‌ای شده با TMPTMA را توجیه می‌کند.

شکل ۷ مقدار افت نیرو را در مدت زمان نگه‌داشتن نیرو برای نمونه‌های مختلف نشان می‌دهد. با افزودن عوامل شبکه‌ای کننده به پایه چسبی اکتیل‌سیانوآکریلات، مقدار این افت نیرو کمتر می‌شود که نشان‌دهنده کمتر شدن آسایش از تنش در نمونه است. در واقع زمان آسایش از تنش نمونه افزایش یافته و چون مدت زمان نگه‌داشتن نیرو بر نمونه ثابت است، عدد دبورا (Deborah) یعنی نسبت مقیاس زمانی عکس‌العمل ماده به مقیاس زمانی فرایند اندازه‌گیری افزایش می‌یابد [۲۶]. بنابراین، ماهیت گرانروی ماده کمتر و کشسانی آن افزایش یافته است. این نتیجه با توجه به افزایش درصد اتصالات عرضی و مدول ناحیه لاستیکی با افزایش درصد عوامل شبکه‌ای کننده (مطابق نتایج آزمون DMTA در پژوهش پیشین نویسندگان) انطباق دارد [۱۵]. به بیان دیگر، سهم فنر (معیار رفتار کشسان) در مدل چهار جزیی افزایش یافته است. البته اختلاف میان مقادیر مختلف POSS-MA معنی‌دار نیست. در نمونه‌های شبکه‌ای شده با POSS-MA که در آب قرار گرفته‌اند، افت نیرو نسبت به نمونه شبکه‌ای نشده کاهش



شکل ۷- افت نیرو در مدت زمان نگه داشتن آن در نمونه‌های حاوی درصدهای مختلف از عوامل شبکه‌ای کننده TMPTMA یا POSS (منظور از W نمونه‌هایی است که در آب قرار گرفته‌اند).

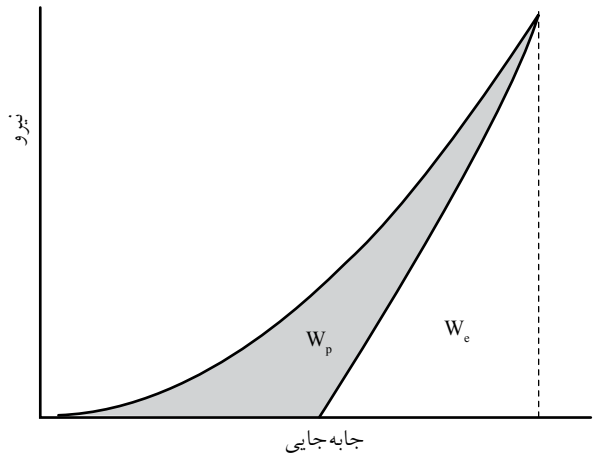
نیافته است. این مشاهده به دلیل اثر نرم‌کنندگی آب و خنثی کردن اثر شبکه‌ای کننده است. در نمونه‌های شبکه‌ای شده با TMPTMA نیز به همان دلیل بیان شده در بالا افت نیرو در درصدهای وزنی ۱۰ و ۴۰ کاهش یافته، ولی در درصد وزنی ۲۰ کاهش نیافته است که این احتمالاً به دلیل خطای آزمایش است. در نمونه‌های شبکه‌ای شده با TMPTMA که در آب قرار گرفته‌اند، افت نیرو نسبت به نمونه شبکه‌ای نشده کمتر شده است و روند مشاهده شده با افزایش مقدار عامل شبکه‌ای‌کننده، کاهش بیشتر افت نیروست، گرچه به دلیل اثر نرم‌کنندگی آب معنی‌دار نیست.

در مقایسه میان دو نوع عامل شبکه‌ای کننده در نمونه‌های قرار گرفته در آب، TMPTMA موجب کاهش بیشتر افت نیرو می‌شود. زیرا همان‌طور که پیش‌تر بیان شد، به دلیل بیشتر بودن درصد اتصالات عرضی در این نمونه‌ها اثر نرم‌کنندگی آب کمتر است. هم‌چنین، آب‌گریزی TMPTMA از POSS-MA بیشتر است. بنابراین، با افزایش مقدار آن جذب آب در نمونه کمتر می‌شود.

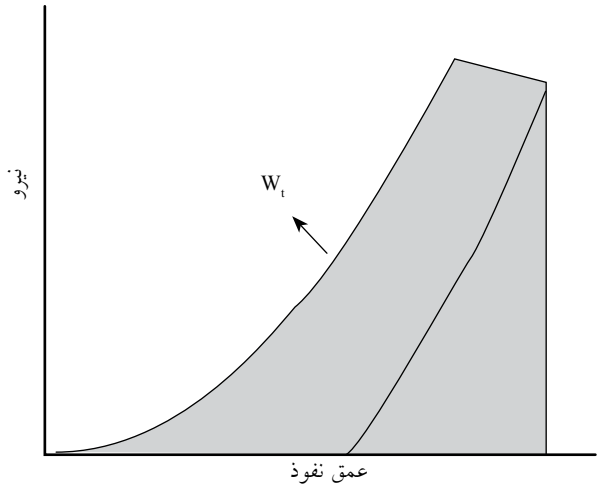
محاسبه کار کشسان و کار پلاستیک

کار مکانیکی به شکل حاصل ضرب نیرو در جا به جایی تعریف می‌شود. بنابراین، سطح زیر منحنی بار- جا به جایی برابر کل انرژی مصرف شده برای فشار دادن نفوذکننده در داخل ماده است که به معادله (٤) داده می‌شود:

$$W_t = \int F dh \qquad (٤)$$



شکل ۸- نمودار نیرو بر حسب عمق نفوذ که در آن سهم کار کشسان و پلاستیک مشخص شده است (سطح کل زیر منحنی W_t را نشان می‌دهد).



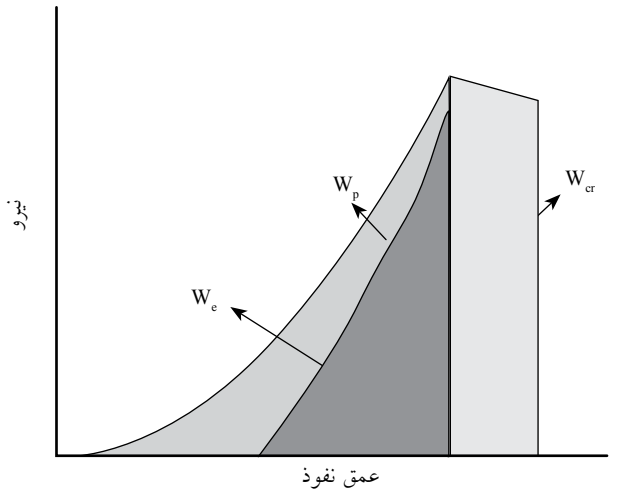
شکل ۹- نمودار کل کار انجام شده به صورت سطح زیر منحنی نیرو- عمق نفوذ.

که در آن F نیرو و h عمق نفوذ است [۲۷].

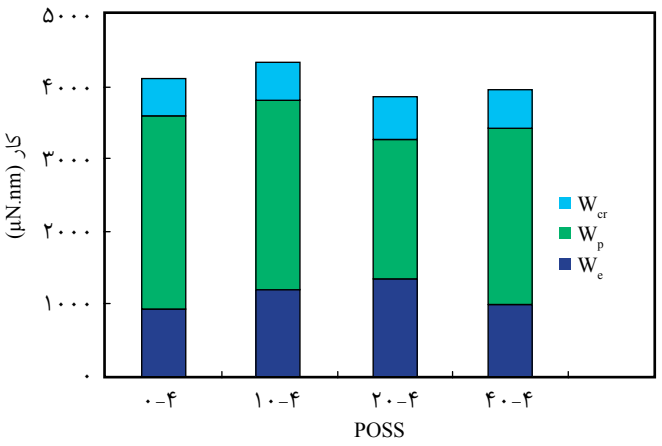
با برداشتن نیرو، سهم کار نفوذ کشسان ماده برمی‌گردد و کار کشسان و پلاستیک از هم جدا می‌شود (شکل ۸). سطح زیر منحنی نیرو- جابه‌جایی در قسمت برداشتن بار برابر انرژی کشسان (W_e) است و تفاوت W_t و W_e سهم کار پلاستیک را معین می‌کند [۲۸].

در مطالعه حاضر سطح کل زیر منحنی مجموع کار کشسان، کار پلاستیک و کار انجام شده طی آزمون خزش است. شکل ۹ کار کل انجام شده و شکل ۱۰ سهم هر یک را به طور مجزا نشان می‌دهد. مطابق شکل داریم:

$$W_t = W_e + W_p + W_{cr} \qquad (۵)$$

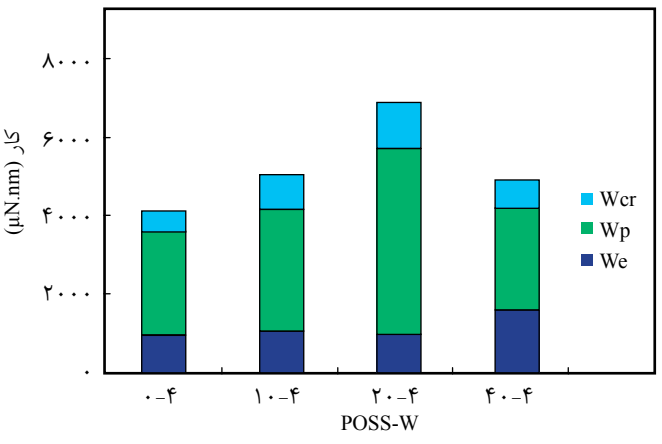


شکل ۱۰- سهم هریک از کارهای کشسان، لاستیک و خزش.

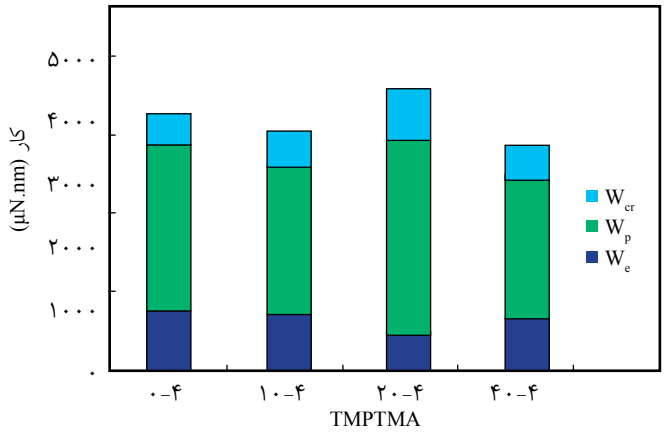


شکل ۱۱- کار کشسان (W_e)، کار پلاستیک (W_p) و کار خزش (W_{cr}) در نمونه‌های شبکه‌ای شده با POSS.

شکل‌های ۱۱ تا ۱۴ کار کشسان، کار پلاستیک و کار خزش را به ترتیب برای نمونه‌های شبکه‌ای شده با MA-POSS یا TMPTMA و نمونه‌های قرار گرفته در آب پیش از آزمون نشان می‌دهد. انتظار می‌رود، با افزایش درصد عامل شبکه‌ای کننده، به دلیل افزایش چگالی اتصالات عرضی، سهم کار کشسان افزایش یابد. هم‌چنین همان‌طور که پیش‌تر بیان شد، با توجه جدول ۱ در مقادیر وزنی یکسان از دو عامل شبکه‌ای‌کننده و با فرض یکسان بودن پیشرفت واکنش پلیمرشدن، درصد اتصالات عرضی در نمونه‌های شبکه‌ای شده با TMPTMA بیشتر از درصد اتصالات عرضی در نانوکامپوزیت‌های شبکه‌ای شده با MA-POSS است. به عبارت دیگر، چگالی اتصالات عرضی در چسب‌های شبکه‌ای شده با TMPTMA بیشتر است. بنابراین انتظار می‌رود، این نمونه‌ها کار کشسان بیشتری را نشان



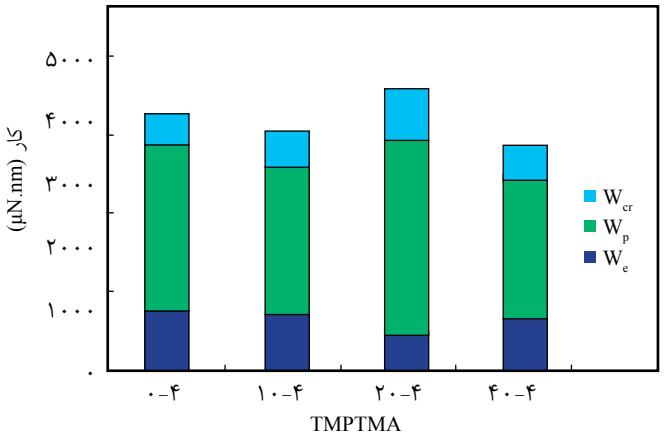
شکل ۱۲- کار کشسان (W_e)، کار پلاستیک (W_p) و کار خزش (W_{cr}) در نمونه‌های شبکه‌ای شده با POSS که پیش از انجام آزمون در آب قرار گرفته‌اند.



شکل ۱۳- کارکشسان (W_e)، کار پلاستیک (W_p) و کار خزش (W_{cr}) در نمونه‌های شبکه‌ای شده با TMPTMA.

دهند. در مورد کار خزش نیز انتظار می‌رود، با افزایش چگالی اتصالات عرضی کار خزش کاهش یابد. زیرا، خزش پلیمر ناشی از لغزش زنجیرهای پلیمری روی هم است و با افزایش اتصالات عرضی میان زنجیرها، امکان لغزش آنها روی هم و در نتیجه خزش کاهش می‌یابد. مطابق شکل ۱۱ روند کلی مشاهده شده افزایش کار کشسان با افزایش درصد MA-POSS است، ولی بین ۲۰ و ۴۰ درصد وزنی چنین روندی مشاهده نمی‌شود. این موضوع می‌تواند ناشی از دوفازی شدن نمونه‌ی حاوی ۴۰ درصد وزنی MA-POSS باشد که منجر به ایجاد نواحی غنی از MA-POSS در ساختار می‌شود [۱۵]. این موضوع که در آزمایش DMTA انجام شده توسط نویسندگان اثبات شده است، باعث می‌شود که برخی نواحی که کمتر شبکه‌ای شده‌اند، رفتار کشسان کمتری نشان دهند و تفاوت معنی‌داری میان نمونه‌های حاوی ۲۰ و ۴۰ درصد وزنی MA-POSS مشاهده نشود. کار پلاستیک نیز در نمونه‌های شبکه‌ای شده با MA-POSS کاهش یافته و در ۴۰ درصد وزنی به دلیل دوفاز شدن کمتر از مقدار مورد انتظار است. برای کار خزش تفاوت معنی‌دار نیست. احتمالاً زمان ۱۰ s برای این آزمون مناسب نیست.

در شکل ۱۲ کار کشسان، کار پلاستیک و کار خزش در نمونه‌های شبکه‌ای شده با MA-POSS که پیش از انجام آزمون در آب قرار گرفته‌اند، آمده است. روند کلی مشاهده شده در نمودار این است که کار کشسان افزایش نیافته و کار پلاستیک و کار خزش افزایش یافته است. این تغییرات به واسطه اثر نرم‌کنندگی آب است. البته این روند میان نمونه‌های شبکه‌ای شده با ۴۰ درصد وزنی مشاهده نمی‌شود که احتمالاً به دلیل اثر دو فاز شدن کامپوزیت حاصل در درصد وزنی



شکل ۱۴- کار کشسان (W_e)، کار پلاستیک (W_p) و کار خزش (W_{cr}) در نمونه‌های شبکه‌ای شده با TMPTMA که پیش از انجام آزمون در آب قرار گرفته‌اند.

زیاد عامل شبکه‌ای‌کننده است [۱۵].

نتایج مربوط به نمونه‌های شبکه‌ای شده با TMPTMA در شکل‌های ۱۳ و ۱۴ آمده است. مشاهده می‌شود، کار پلاستیک به علت ایجاد ساختار شبکه‌ای اندکی کاهش یافته و کار خزش به دلیل کافی نبودن مدت زمان نگه‌داشتن نیرو تغییری نکرده است. در نمونه‌هایی که پیش از آزمون در آب نگه‌داری شدند (شکل ۱۴) کار پلاستیک تغییری نکرده است، زیرا اثر نرم‌کنندگی آب، اثر شبکه را خنثی کرده است. کار خزش نیز تغییری نکرده است.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، خواص نانومکانیکی سطحی چسب‌های بر پایه اکتیل سیانوآکریلات شبکه‌ای شده با TMPTMA یا POSS-MA بررسی شدند. نتایج نشان داد، با افزودن عامل شبکه‌ای کننده، مدول سطحی و سختی افزایش و افت نیرو در زمان ثابت نگه‌داشتن نیرو کاهش می‌یابد. در واقع ایجاد اتصالات عرضی موجب افزایش سهم رفتار کشسان در نمونه‌ها می‌شود. جذب آب نمونه‌ها به واسطه اثر نرم‌کنندگی آب برای چسب‌های حاصل موجب خنثی کردن اثر افزایش چگالی اتصالات عرضی می‌شود.

با افزایش عامل شبکه‌ای کننده به دلیل افزایش چگالی اتصالات عرضی و کاهش امکان لغزش زنجیرها روی هم، کار کشسانی افزایش و کار پلاستیک و کار خزش کاهش می‌یابد.

مراجع

1. Dumitriu S., *Polymeric Biomaterials*, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, 2002
2. Adam J., James V., and Judd E., The Cyanoacrylate Topical Skin Adhesives, *Am. J. Emerg. Med.*, **26**, 490-496, 2008.
3. Chaudhury M. and Pocius A.V., *Adhesion Science and Engineering-2, Surfaces, Chemistry and Applications*, 1st ed., Elsevier Science, The Netherlands, 2002.
4. Dadaş B., Alkan S., Cifci M., and Başak T., Treatment of Tripod Fracture of Zigomatic Bone by N-2-Butyl Cyanoacrylate Glue Fixation, and Its Effect on the Tissue, *Eur. Arch. Oto-rhinol.*, **264**, 539-544, 2007.
5. Ahn D.K., Sims C.D., Randolph M.A., O'Connor D., Butler P., Amarante M., and Yaremchuk M., Craniofacial Skeletal Fixation Using Biodegradable Plates and Cyanoacrylate Glue, *Plats. Reconst. Surg.,* **99**, 1508-1515, 1997.
6. Kim Y.O., Use of Cyanoacrylates in Facial Bone Fractures, *J. Craniofac. Surg.*, **8**, 229-234, 1997.
7. Saska S., Hochuli-Vieira E., Minarelli-Gaspar A.M., Gabrielli M.F.R., Capela M.V., and Gabrielli M.A.C., Fixation of Autogenous Bone Grafts with Ethyl-cyanoacrylate Glue or Titanium Screws in the Calvaria of Rabbits, *Int. J. Oral Max. Surg*., **38**, 180-186, 2009.
8. Harper M.C. and Ralston M., Isobutyl 2-Cyanoacrylate as an Osseous Adhesive in the Repair of Osteochondral Fractures, *J. Biomed. Mater. Res.*, **17**, 167-177, 1983.
9. Avery B.S. and Ord R.A., The Use of Butyl Cyanoacrylate as a Tissue Adhesive in Maxillo-Facial and Cranio-Facial Surgery, *Brit. J. Oral Surg.*, **20**, 84-95, 1982.
10. Perry M.J. and Youngson C.C., In Vitro Fracture Fixation: Adhesive Systems Compared with a Conventional Technique, *Brit. J. Oral Max. Surg.*, **33**, 224-227, 1995.
11. Maurer P., Bekes K., Gernhardt C.R., Schaller H.G., and Schubert J., Tensile Bond Strength of Different Adhesive Systems between Bone an Composite Compared: an in Vitro Study, *J. Cranio Maxill, Surg.*, **32**, 85-89, 2004.
12. Sidle D.M. and Maas C.S., Determination of Shear Strength of Periosteum Attached to Bone with BioGlue Surgical Adhesive, *Arch. Facial Plast. Surg*., **10**, 316-320, 2008.
13. Hunter K.M., Cyanoacrylate Tissue Adhesive in Osseous Repair, *Brit. J, Oral Surg.*, **14**, 80-86, 1976.
14. Lauto A., Mawad D., and Foster J., Adhesive Biomaterials for Tissue Reconstruction, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **83**, 464-472, 2008.
15. Ghasaban S., Atai M., Imani M., Zandi M., and Shokrgozar M.-A., Photo-Crosslinkable Cyanoacrylate Bioadhesive: Shrinkage Kinetics, Dynamic Mechanical Properties, and Biocompatibility of Adhesives Containing TMPTMA and POSS Nanostructures as Crosslinking Agents, *J. Biomed. Mater. Res. A*, **99A**, 2011.
16. Overhults W.C., Cross-linked Cyanoacrylate Adhesive Compositions*, US Pat. 3, 940362*, 1976
17. Garrido Maneiro M.A. and Rodrı´guez J., Pile-up Effect on Nanoindentation Tests with Spherical–Conical Tips, *Scripta Mater*., **52**, 593-598, 2005.
18. Oliver W.C. and Pharr G.M., Measurement of Hardness and Elastic Modulus by Instrumented Indentation: Advances in Understanding and Refinements to Methodology, *J. Mat. Res*., **19**, 3-20, 2004.
19. Mohamad D., Young R., Mann A., and Watts D., Post-polymerization of Dental Resin Composite Evaluated with Nanoindentation and Micro-Raman Spectroscopy, *Archives Orofacial Sci*., **2**, 26-31, 2007.
20. Wang Y., Raabe D., Kluber C., and Roters F., Orientation Dependence of Nanoindentation Pile-up Patterns and of Nanoindentation Microtextures in Copper Single Crystals, *Acta Mater*., **52**, 2229–2238, 2004
21. Berke P., Tam E., Delplancke-Ogletree M.P., and Massart T.J., Study of the Rate-Dependent Behavior of Pure Nickel in Conical Nanoindentation through Numerical Simulation Coupled to Experiments, *Mechanic. Mater.,* **41**, 154–164, 2009.
22. Fan Z. and Rho J.Y., Effects of Viscoelasticity and Time-dependent Plasticity on Nanoindentation Measurements of Human Cortical Bone, *J. Biomed. Mater. Res*., **67A**, 208–214, 2003.
23. Broomell C.C., Mattoni M.A., Zok F.W., and Waite J.H., Critical Role of Zinc in Hardening of Nereis Jaws, *J. Experim. Biolog*., **209**, 3219-3225, 2006.
24. Shimamoto A. and Tanaka K., Development of a Depth Controlling Nanoindentation Tester with Subnanometer Depth and

Submicro-newton Load Resolutions, *Rev. Sci. Instrum*., **68**, 3494-3503, 1997.

25. Nielson L.E. and Landel R.F., *Mechanical Ptoperties of Polymer and Composites*, 2nd ed., Marcel Deker, New York, 1994.
26. Menard K.P., *Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction,* 2nd ed., CRC, Tailor and Francis Group, Boca Raton, 2008.
27. Beegana D., Chowdhury S., and Laugier M.T., Work of Indentation Methods for Determining Copper Film Hardness, *Surface Coat. Technol*., **192**, 57– 63, 2005.
28. Bartali R., Micheli V., Gottardi G., Vaccari A., and Laidani N., Nanoindentation: Unload-to-load Work Ratio Analysis in Amorphous Carbon Films for Mechanical Properties, *Surface Coat. Technol*., **204**, 2073–2076, 2010.