



مروری بر چسب‌های رزوه حاوی میکروکپسول‌های پُر شده با مواد واکنش‌پذیر

مریم رئیسی^۱، سید مجتبی میرعابدینی^{۲*}

۱- کارشناس ارشد، گروه رنگ و روکش‌های سطح، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۹۷۵/۱۱۲.

۲- استاد، گروه رنگ و روکش‌های سطح، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۹۷۵/۱۱۲.

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۴/۰۹ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۶/۰۸/۲۱ تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۸/۲۳ در دسترس به صورت الکترونیک: ۹۶/۱۲/۰۷

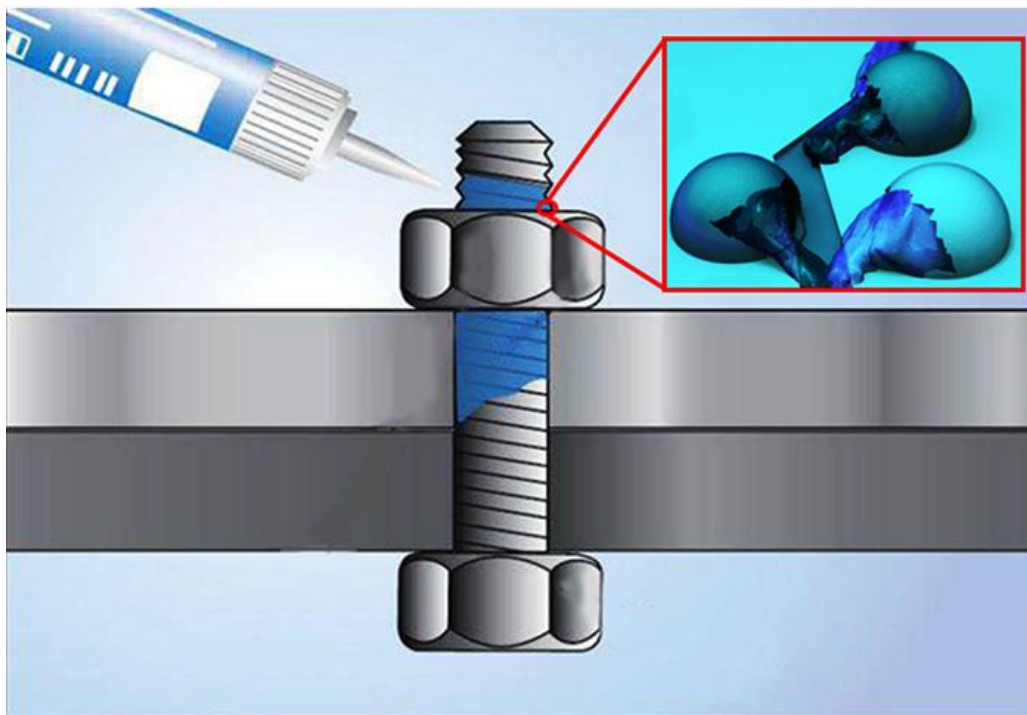
چکیده

معمولاً تجهیزات و قطعاتی که در معرض ارتعاش و یا حرکت مداوم، مانند خودروها قرار دارند، با مشکل شل و یا باز شدن اتصالات فلزی مواجه هستند که این موضوع سبب می‌شود اتصالات فلزی نتوانند عملکرد مناسبی داشته باشند و در نتیجه خسارات قابل توجهی ایجاد شود. یکی از روش‌های بهبود اتصالات فلزی، استفاده از چسب رزوه است که نه تنها از شل شدن اتصالات فلزی جلوگیری می‌کند بلکه با پُر کردن فضای خالی میان اتصالات فلزی، مانع از نفوذ اکسیژن و رطوبت به داخل آن‌ها و تأخیر در بروز خوردگی می‌شود. این چسب‌ها اغلب حاوی میکروکپسول‌های پُر شده با منومرهای واکنش‌پذیر است که درون یک سامانه معمولاً گرمانرم، پخش شده است. در زمان تثبیت اتصال و در اثر اعمال نیروی مکانیکی ناشی از بستن مهره بر روی پیچ آغشته به چسب رزوه، جداره میکروکپسول‌ها باز و مواد فعال در فضای خالی بین پیچ و مهره رها شده و با انجام واکنش‌های شیمیایی، اتصال بین پیچ و مهره محکم می‌شود. بدین ترتیب اجزای چسب تا زمان استفاده و انبارداری پایدار بوده و در زمان مناسب موجب افزایش استحکام چسبندگی بین اجزای اتصالات می‌شود. در این مقاله انواع چسب رزوه با تأکید بر استفاده از میکروکپسول‌ها معرفی و بررسی می‌شود.

واژه‌های کلیدی

چسب رزوه، چسب بی‌هوازی، چسب هوازی، میکروکپسوله کردن، پلیمریزاسیون درجا، چسبندگی.

چکیده تصویری





An Overview of Thread Locking Adhesives Containing Microcapsules Filled with Reactive Materials

Maryam Raeesi, Seyed Mojtaba Mirabedini*

Department of color and surface coatings, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P. O. Box: 14975/112, Tehran, Iran.

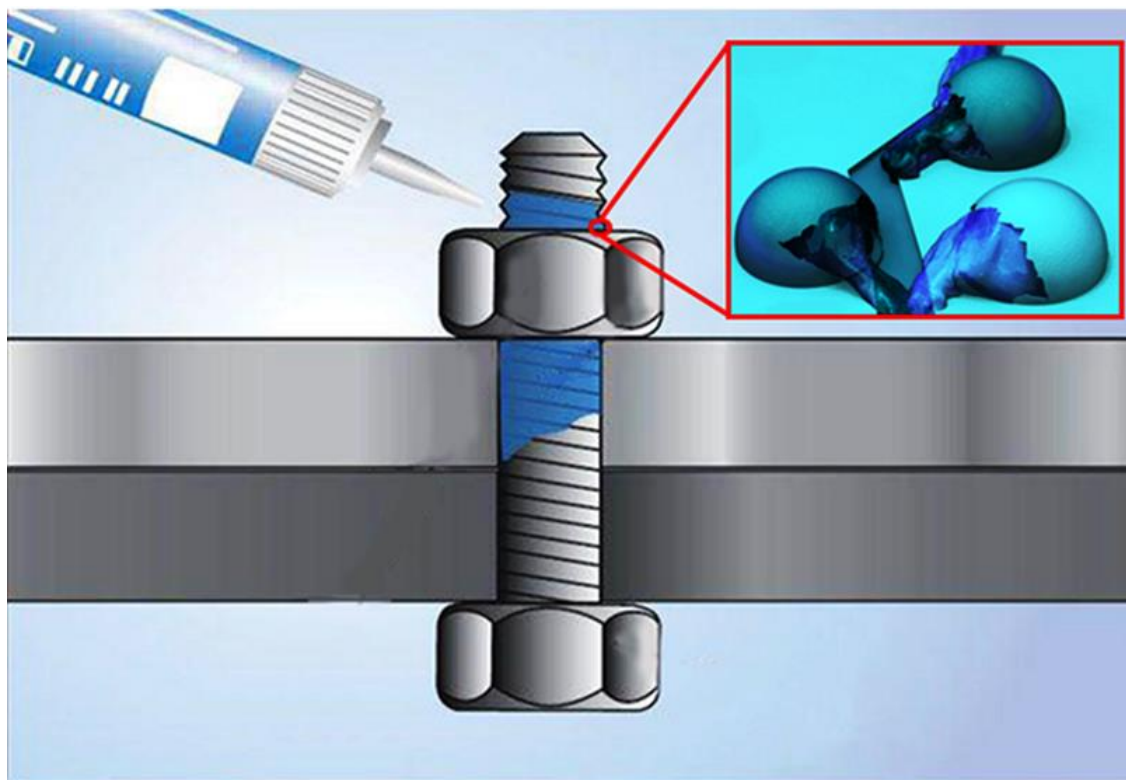
Abstract

Typically, equipments and devices that are subject to vibration or continuous movement such as cars usually are faced to loose or unplugged metallic joints, which causes metal joints not to function properly and further intensive damages can be occurred. One of the methods to enhance metallic joints is the use of thread locking adhesives. thread locking adhesives not only prevents the metal fittings from loosening, but also by filling the gap between metal fittings, prevents the penetration of oxygen and moisture into them and delaying the occurrence of corrosion. These adhesives contain microcapsules filled with active thermoset monomers, which are well-dispersed in a thermoplastic media. At the time of fixing the connection, and due to the applied mechanical force from the closure of the nut on the adhesive-coated screw, the microcapsule shells rupture and the reactive monomers release and flow into the gaps between the screw and the nut, and finally by chemical reactions, the connection between the screw and the nut is tightened. Therefore, this type of adhesive reveals appropriate storage time, with proper bonding strength between the joints, at the service life. In this article, we introduce and investigate the thread lockers adhesives containing microcapsules filled with reactive monomers.

Keywords

Thread locking adhesive, Anaerobic adhesive, Aerobic adhesive, Microencapsulation, In situ polymerization, Adhesion.

Graphical abstract



۱- مقدمه

یکی از مشکلات موجود در صنایع بزرگ مانند خودروسازی، شل شدن اتصالات فلزی با گذشت زمان و از دست دادن کارایی قطعات است که سالانه موجب بروز هزینه‌های بسیار زیادی برای رفع نقص در اتصالات فلزی می‌شود. استفاده از قفل‌کننده‌های مکانیکی مانند واشر، سرمه‌ره و غیره به دلیل ایجاد نیروی نگهدارنده بر روی اتصالات مکانیکی یکی از راه‌کارهایی است که برای رفع این مشکل به کار می‌روند. اما با این حال، این دسته از قفل‌کننده‌های مکانیکی معایبی دارند که سبب می‌شود آن‌ها نتوانند عملکرد خوبی را به‌ویژه در مواردی که اتصال در حرکت یا لرزش است، مانند اتصالات بکار رفته در وسایل نقلیه داشته باشند. در واقع، در این نوع از قفل‌کننده‌ها، وجود فواصل خالی بین قفل‌کننده مکانیکی و اتصالات فلزی سبب می‌شود زمانی که این ابزار تحت ارتعاش یا انبساط و انقباض قرار می‌گیرند، به اطراف حرکت نموده و پس از مدتی شل شده و نتوانند نقش خود را که در واقع حفظ نیروی نگهدارنده بر روی پیچ و مهره است، ایفا کند. از طرفی با گذشت زمان در اثر نفوذ اکسیژن و رطوبت به داخل این فواصل خالی، خوردگی قطعات فلزی رخ دهد. نیاز به طراحی و ساخت در اندازه و شکل‌های گوناگون از دیگر معایب قفل‌کننده‌های مکانیکی است. با استفاده از قفل‌کننده‌های شیمیایی معروف به چسب رزوه^۱ که عملکرد بهتری نسبت به قفل‌کننده‌های مکانیکی در قفل کردن اتصالات فلزی دارند، می‌توان معایب ذکر شده را از بین برد [۱].

۲- چسب رزوه

چسب رزوه عموماً تک‌جزئی و حاوی مایع قابل پلیمریزاسیون، عامل پخت، شتاب‌دهنده و سایر افزودنی‌ها است که با ترکیب درصدهای معین با هم مخلوط شده و به عنوان یک ترکیب مورد استفاده قرار می‌گیرند. این چسب‌ها فضای خالی میان اتصالات مکانیکی را پر نموده و از شل شدن آن‌ها در زمان سرویس‌دهی جلوگیری می‌کند و عمل اتصال و محکم بسته شدن پیچ و مهره به هم‌دیگر را بهتر انجام می‌دهند. مقاومت شیمیایی و حرارتی، کاهش هزینه‌های طراحی و ساخت، کاهش احتمال خوردگی از دیگر مزایای این دسته از چسب‌ها است [۲]. چسب‌های رزوه اغلب بر پایه چسب‌های هوازی و بی‌هوازی فرموله می‌شوند که در ادامه به توضیح این دو دسته چسب پرداخته خواهد شد. همچنین چسب رزوه به دو روش درجا^۲ و پیش‌آغشته‌سازی^۳ روی اتصالات مکانیکی اعمال می‌شوند. الف) استفاده درجا: این‌گونه قفل‌کننده‌ها مایع بوده و بلافاصله پیش و یا در حین اتصال دو قطعه به هم، روی قطعات اعمال می‌شود. این‌گونه چسب‌های مایع معایب و مشکلاتی دارند که در ادامه به چند مورد از آن‌ها اشاره می‌شود:

- کار کردن با اتصالات فلزی پوشش داده شده با این نوع چسب‌های مایع،

به دلیل چسبناک بودن آن‌ها مشکل است.

- نگهداری قطعاتی که از پیش با این ترکیبات مایع پوشش داده شده‌اند، مشکل است.
- ممکن است ترکیبات مایع در سطحی بسیار بیشتر از سطح مورد نیاز در اتصال به هم، پخش شوند [۳].

ب) روش پیش‌آغشته‌سازی: در تولید انبوه در صنایعی مانند خودروسازی که نیاز به سرعت بالای نصب و اتصال دارند، از چسب‌هایی استفاده می‌شود که پس از آن که بر روی اتصالات فلزی اعمال شد، به یک پوشش خشک و غیرچسبیده تبدیل می‌شوند. در این گروه از چسب رزوه، مایع قابل پلیمری شدن یا عامل پخت و یا هردو به صورت کپسوله شده در یک پیونده گرمانرم، به عنوان نگهدارنده اجزا پخش شده‌اند. پس از اجرا و تبخیر حلال، یک فیلم جامد بر روی سطح رزوه پیچ ایجاد می‌شود. زمانی که مهره بر روی پیچ بسته می‌شود، جداره میکروکپسول‌ها باز شده و رزین و عامل پخت با یکدیگر مخلوط شده و با انجام فرآیند پلیمریزاسیون، قفل شدن پیچ و مهره به یکدیگر به خوبی انجام می‌شود [۴].

این چسب‌ها با وجود نداشتن معایب ذکر شده برای چسب‌های مایع، دارای محدودیت‌هایی هستند که از جمله آن‌ها به موارد زیر می‌توان اشاره نمود:

- معمولاً این سامانه‌ها حاوی حلال‌های آلی هستند که علاوه بر گران بودن، از نظر سلامتی و زیست‌محیطی نیز مضر هستند. حتی در چسب‌های آب‌پایه نیز، برای مرحله خشک کردن نیاز به سامانه‌های گرمایشی مانند آون است که از لحاظ انرژی و تجهیزات مورد نیاز هزینه‌بر است.

- در این سامانه، پیونده به کار رفته در فرمول‌بندی، صرفاً محملی برای نگهداشتن میکروکپسول‌ها است و در عمل چسبندگی بین اتصالات فلزی نقشی ندارند، لذا استحکام فیلم حاصل از این دسته از چسب‌ها به اندازه فیلم حاصل از مونومر تنها (مانند فیلم‌های بدست آمده از چسب‌های مایع) نیست و چسبندگی کمتری ایجاد می‌کنند. بنابراین طول عمر استفاده از این گونه چسب‌ها محدودتر می‌باشد [۵].

۳- چسب‌های رزوه حاوی میکروکپسول‌ها

همانطور که اشاره شد در روش پیش‌آغشته‌سازی از روش میکروکپسوله کردن استفاده می‌شود. میکروکپسوله کردن فرآیندی است که در آن ترکیباتی در ابعاد میکرومتری (جامد، مایع یا گاز) توسط ترکیب دومی به‌عنوان پوشش یا جداره محصور می‌شوند [۸-۶]. از این شیوه برای محافظت، رهایش تدریجی و همچنین ممانعت از بروز ناسازگاری مواد محصور شده با محیط پیرامونی استفاده می‌گردد [۹]. اندازه میکروکپسول‌ها در حد میکرومتر یا نانومتر بوده و شکل آنها نیز کروی منظم و یا نامنظم است. یک میکروکپسول را می‌توان به دو بخش هسته و پوسته تقسیم کرد که به صورت دو فاز مجزا در مشاهدات میکروسکوپی دیده می‌شود. هسته (بخش درونی یا پر شده) شامل ماده فعال بوده و پوسته (بخش بیرونی، دیواره یا غشاء) بطور دائمی یا موقت از هسته در برابر اتمسفر خارجی محافظت می‌کند [۱۰، ۱۱]. در شکل ۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی یک

¹ Thread locking adhesive

² In situ

³ Pre-applied

مقاله

یکی از اجزا مانند رزین، عامل پخت و یا هر دو کپسوله شده تا با یکدیگر تماس نداشته باشند و سپس آن‌ها در داخل یک پیونده قرار می‌گیرند. زمانی که لایه‌ای از این چسب روی اتصالات فلزی اعمال می‌شود، در حین اتصال دو قطعه به هم مانند پیچ و مهره، با اعمال یک نیروی فشاری یا پیچشی میکرو کپسول‌ها شکسته و مایع قابل پلیمریزاسیون و عامل پخت در تماس با هم قرار گرفته و عمل پلیمریزاسیون آغاز می‌شود و سبب قفل شدن و محکم بسته شدن پیچ و مهره به هم می‌شود [۵].

دیواره میکروکپسول‌های مورد استفاده در چسب رزوه باید ویژگی‌هایی زیر را داشته باشند تا از رها شدن زود هنگام هسته جلوگیری شود:

- دیواره باید از لحاظ شیمیایی نسبت به محیط داخلی و خارجی میکروکپسول واکنش‌ناپذیر باشد.
- کاملاً نفوذناپذیر باشد.
- الاستیک و انعطاف‌پذیر بوده و شکننده نباشد.
- در برابر تغییرات دمایی پایدار باشد [۱].

برای دستیابی به همه ویژگی‌های بالا، در بسیاری از موارد نیاز به اصلاحات بعدی است. برای مثال تهیه میکروکپسول‌هایی با پوسته دو لایه که منجر به ایجاد پوسته‌ای محافظ و نفوذناپذیر با استحکام مکانیکی مناسب می‌شود. برای بررسی استحکام مکانیکی دیواره میکروکپسول‌ها از آزمون دندان‌گذاری نانو^۷ استفاده می‌شود که روشی کاربردی با قدرت تفکیک و حساسیت بالا می‌باشد. در این آزمون با اعمال بار مشخص و با نرخ ثابت، طی یک چرخه بارگذاری و باربرداری حفره‌ای کوچک با ابعاد نانومتری روی سطح نمونه ایجاد می‌شود. در مرحله بارگذاری، نوک دندان‌گذار با اعمال یک بار عمودی و از پیش تعیین شده فرو می‌رود.

میکروکپسول شامل هر دو جزء نشان داده شده است. برای تهیه میکروکپسول‌ها روش‌های متنوعی وجود دارد و بطور کلی آن‌ها را می‌توان به دو دسته اصلی تقسیم کرد. دسته اول تهیه میکروکپسول‌ها در اثر واکنش‌های شیمیایی است که مواد شروع‌کننده آن‌ها، منومرها یا پیش پلیمرها هستند که میکروکپسول‌های حاصل از روش پلیمریزاسیون درجا^۱ [۱۲] و پلیمر شدن بین‌سطحی^۲ [۱۳] را می‌توان جزء این دسته نام برد. دسته دوم روش‌هایی با تنوع بیشتری هستند که در آن‌ها تشکیل میکروکپسول‌ها با تغییر فاز و شرایط فیزیکی انجام می‌شود، مانند توده‌ای شدن یا جدایش فازی^۳ [۱۴]، تبخیر حلالی^۴ [۱۵]، خشک کردن پاششی^۵ [۱۶] و غیره. از بین روش‌های مختلف، پلیمریزاسیون درجا، آسان‌ترین و بهترین روش برای تهیه میکروکپسول‌ها است، زیرا نیاز به تجهیزات بسیار جدید و پیشرفته ندارد [۱۷].

سامانه‌های حاوی منومر و آغازگر با مشکل زمان گیرش^۶ محدود روبه‌رو هستند و ممکن است در زمان انبارداری و پیش از استفاده، پلیمریزاسیون در آن‌ها آغاز می‌شود. این امر به دلیل تخریب زود هنگام آغازگر و ایجاد رادیکال آزاد و به دنبال آن، واکنش بین رادیکال آزاد و مولکول‌های منومر رخ می‌دهد. با میکروکپسوله کردن آغازگرهای رادیکال آزاد و جدا نمودن آن‌ها از منومرها، می‌توان پایداری سامانه را افزایش داد و از انجام واکنش‌های زود هنگام بین منومر و آغازگر جلوگیری کرد. اما به محض اینکه میکروکپسول‌ها شکسته و جداره آن‌ها باز شود، منومر و آغازگر در تماس با یکدیگر قرار گرفته و پلیمریزاسیون آغاز می‌شود [۱۸].

در چسب‌های رزوه مورد استفاده در اتصالات فلزی نیز از این روش استفاده می‌شود و به منظور جلوگیری از پلیمریزاسیون زود هنگام معمولاً

¹ In situ polymerization

² Interfacial polymerization

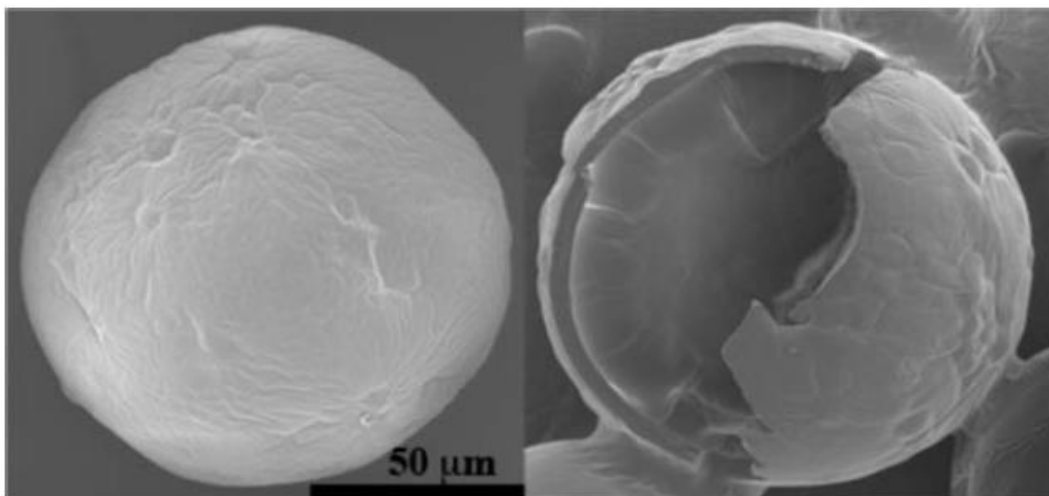
³ Coacervation/phase separation

⁴ Solvent evaporation

⁵ Spray drying

⁶ Pot life

⁷ Nano indentation



ب

الف

شکل ۱- تصاویر SEM از ساختار (الف) میکروکپسول و (ب) میکروکپسول شکسته شده با ضخامت پوسته معلوم [۱۰].

زمانی که بار به حداکثر مقدار خود رسید، مرحله باربرداری آغاز می‌شود که در آن بار عادی آن کاهش می‌یابد. در نهایت خواص مکانیکی دیواره میکروکپسول، از منحنی بار-جاب‌جایی و انجام محاسبات مربوطه بدست می‌آید.

۴-چسب‌های بی‌هوازی

چسب‌های بی‌هوازی در غیاب اکسیژن به عنوان یک بازدارنده پلیمریزاسیون و در تماس با فلزات فعال، سخت می‌گردند و به مدت طولانی در دمای اتاق و در حضور اکسیژن پایدار هستند. این نوع چسب‌ها عموماً حاوی مخلوطی از رزین و منومر، سامانه آغازگر رادیکالی، شتاب‌دهنده‌ها و پایدارکننده‌ها هستند [۴]. مشهورترین و پراستفاده‌ترین نوع از چسب‌های اکریلاتی، مخلوط قابل پلیمریزه‌شدن پلیمرهای پراکنده‌شده یا حل‌شده درون مونومر متیل متاکریلات هستند و به محض تماس با آغازگر و عامل کاهنده و در غیاب اکسیژن، پلیمریزاسیون رادیکال آزاد مونومر متیل متاکریلات آغاز می‌شود [۲].

در اواخر دهه ۱۹۴۰ اولین چسب‌های بی‌هوازی توسط شرکت جنرال الکتریک به عنوان پرمافیل^۱ تجاری شد. برنت و نردلند^۲ این چسب مایع را با وارد کردن حباب‌های اکسیژن در مونومر متاکریلاتی در حضور یک پراکساید آلی و در دمای بالا تولید کردند و مخلوط مونومر اکسیژن‌دارشده واکنش‌پذیر را تهیه کردند که پس از تجزیه شدن تشکیل رادیکال آزاد می‌دهد [۱۹]. اما این سامانه نیاز به اکسیژن‌دهی مداوم برای جلوگیری از پلیمریزاسیون زود هنگام داشت و به محض قطع اکسیژن، به سرعت پلیمریزاسیون آغاز و شبکه‌ای شده و یک ماده پلیمری جامد تشکیل می‌دهند. سرانجام این چسب به دلیل مشکلات در نگهداری و پایداری ضعیف و مشکلات در بسته‌بندی از خط تولید حذف شد [۴].

در سال ۱۹۵۳، کرایبل^۳ فرمول‌بندی چسب پرمافیل را بهبود داد و محصول پایداری که نیاز به اکسیژن‌دارشدن مداوم نداشت را به‌دست آورد. آن‌ها به فرمول‌بندی، مقدار کنترل‌شده‌ای از کیومن هیدروپراکساید (CHP) اضافه کردند. فرمول‌بندی حاصل هنوز به حضور اکسیژن برای جلوگیری از پلیمریزاسیون نیاز داشت؛ اما مقدار اکسیژن مورد نیاز به قدری کاهش پیدا کرد که نفوذ هوا از دیواره پلی‌اتیلن برای این منظور کافی بود تا محصول موردنظر در دمای اتاق به مدت یک سال در حالت مایع باقی بماند [۲۰].

دلیل نیاز به اکسیژن کمتر نسبت به سامانه پرمافیل این بود که تجزیه CHP خیلی آهسته‌تر است، در نتیجه مقدار کمتری رادیکال ایجاد شده و اکسیژن کمتری برای پایداری محصول نیاز است. زمانی که چسب بین دو لام شیشه‌ای قرار می‌گرفت، سرعت پخت آن آهسته بود. اما زمانی که چسب بین دو صفحه فلزی قرار می‌گرفت، سرعت پخت سریع بود. این تفاوت در سرعت

پخت، اهمیت وجود یک فلز واسطه در فرمول‌بندی را نشان می‌دهد [۲۱]. کرایبل این محصول را با نام لاکتایت^۴ در سال ۱۹۵۶ تجاری کرد [۲]. در سال‌های بعد فرمول‌بندی این چسب‌ها به منظور افزایش سرعت پلیمریزاسیون بهبود داده شد؛ بدون اینکه اثرات منفی روی پایداری چسب‌ها ایجاد شود. در سال ۱۹۶۲، کرایبل به فرمول‌بندی، شتاب‌دهنده تری‌آلکیل‌آمین اضافه کرد. احتمالاً آمین نقش قطبی‌کردن یون هیدروکسید را دارد. اما این سامانه همچنان به ماهیت زیرآیند حساس بوده و روی سطوحی مانند مس و آهن به سرعت پخت می‌شد، در حالی که روی فلزاتی مانند روی و کادمیم با سرعت خیلی کمتری پخت می‌شد [۲۲].

در سال ۱۹۶۵، کرایبل یک کمک شتاب‌دهنده شامل ساخارین و دی‌آلکیل‌آریل‌آمین را به فرمول‌بندی اضافه کرد که سرعت پخت روی تمام سطوح را افزایش می‌داد [۲۳]. در شکل ۲ سازوکار تجزیه آغازگر پراکسیدی به رادیکال آزاد در حضور فلز، ساخارین و دی‌آلکیل‌آریل‌آمین نشان داده شده است. ساخارین و دی‌آلکیل‌آریل‌آمین تشکیل کمپلکس داده و با انتقال الکترون، سبب تجزیه پراکسید و ایجاد رادیکال آزاد می‌شود [۲]. در سال‌های بعدی به منظور افزایش پایداری فرمول‌بندی، از بازدارنده‌های پلیمریزاسیون مانند کینون‌ها به مقدار کم استفاده می‌شد تا از پلیمریزاسیون زود هنگام جلوگیری گردد [۲۴].

در سال ۱۹۸۱، فرائن گلاس و گرمن^۵ برای حذف مقدار کم آلودگی‌های فلزی در فرمول‌بندی و افزایش پایداری، یک عامل کیلیت‌کننده مانند اتیلن‌دی‌آمین‌تترااستیک‌اسید^۶ (EDTA) استفاده کردند. افزایش پایداری حاصل از این اصلاح یک‌بار دیگر حساسیت فرآیند تولید رادیکال را به غلظت‌های کم فلزات واسطه برجسته کرد [۲۵].

در سال ۱۹۷۰، کرایبل با به کارگیری روش تهیه میکروکپسول، منومر اکریلاتی استفاده شده در چسب‌های بی‌هوازی را میکروکپسوله کرد و آن را به این نحو از آغازگر جدا کرد. در نهایت این میکرو کپسول‌ها هنگام کاربرد در اثر فشار وارده شکسته و منومر به بیرون رهایش پیدا کرده و در تماس با آغازگر، پلیمریزاسیون آغاز می‌شود. او با به کار بردن این روش توانست به پوشش خشک و غیرچسبیده دست یابد و به عنوان چسب رزوه استفاده کند [۳].

در سال ۱۹۸۶، ویلیام تامسون^۷ توانست چسبی را تهیه کند که پلیمریزاسیون آن از راه دو سازوکار پلیمریزاسیون نوری و افزایشی رادیکال آزاد انجام می‌شد. ترکیب حاصل حاوی منومر اکریلاتی، آغازگر میکروکپسوله شده، یک فعال‌کننده آغازگر مانند آمین نوع سوم، یک آغازگر نوری و یک پشت‌پوش‌کننده^۸ (مانند مواد انحلال‌پذیر که پرتوهای UV را جذب می‌کند و یا مواد پودری مانند رنگدانه یا پودر فلزی که نسبت به تابش UV نفوذناپذیر هستند) بود.

⁴ Loctite

⁵ Frauenglass and Gorman

⁶ Ethylenediaminetetraacetic acid

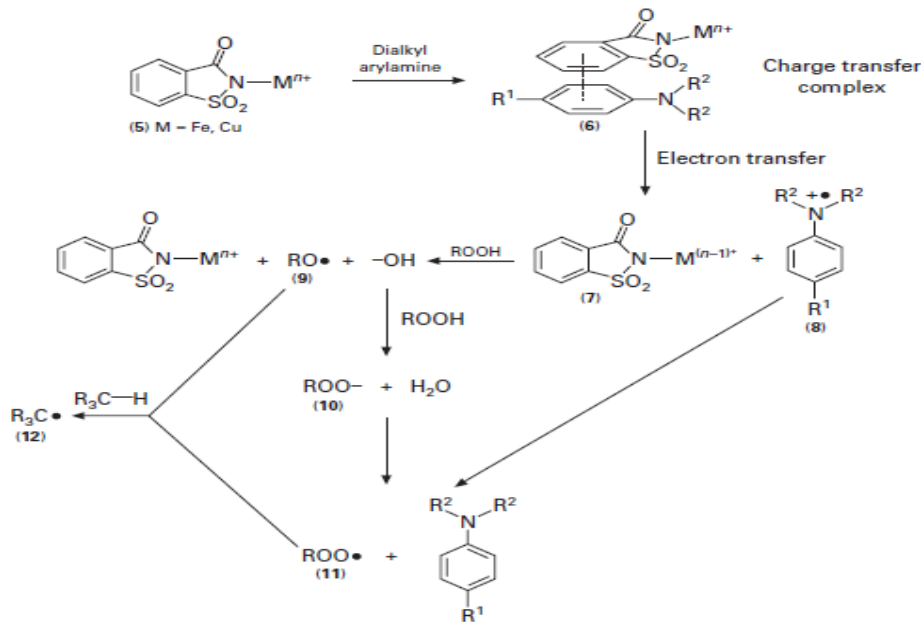
⁷ William Thompson

⁸ Opacifier

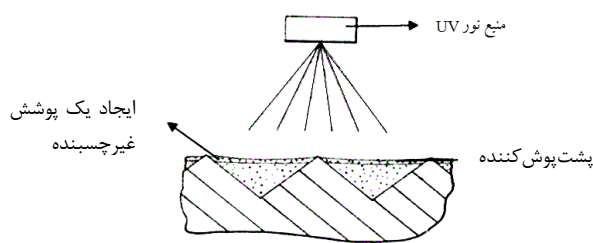
¹ Permafил

² Bennett and Nordland

³ Kriebel



شکل ۲- واکنش تجزیه آغازگر پراکسیدی به رادیکال آزاد در حضور ساخارین و دی‌آلکیل‌آریل‌آمین [۲].



شکل ۳- تصویر پیچ پوشش داده شده با مایع قابل پلیمریزاسیون و نحوه تشکیل یک سطح غیرچسبنده بر روی آن [۵].

بدین صورت که میکروکپسول‌های با پوسته ژلاتین اصلاح شده و ژلاتین معمولی به تولوئن اضافه شده و پس از ۱۰ و ۹۰ روز میزان رهایش هسته با کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی جرمی اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد که میزان رهایش هسته از میکروکپسول‌های با دیواره اصلاح‌شده ژلاتین نسبت به نوع اصلاح‌نشده بسیار کمتر بوده و دارای پوسته تقریباً نفوذناپذیر است [۲۶].

والاس و بار^۳ در سال ۲۰۰۸ فروسن و مشتقات آن را در پوسته ملامین اوره اوره فرمالدهید کپسوله کردند و در داخل رزین آکریلاتی حاوی آغازگر پراکسیدی پخش کردند. سفت شدن چسب بدین صورت بود که پس از آغشته‌سازی اتصالات فلزی با چسب حاصل و اعمال تنش، میکروکپسول‌ها شکسته و فروسن در تماس با پراکسید قرار گرفته و باعث ایجاد رادیکال آزاد و آغاز پلیمریزاسیون رزین آکریلاتی می‌شد [۲۷].

در سال ۲۰۱۷ نیز رئیسی و همکارانش میکروکپسول‌های حاوی آغازگر بنزوئیل‌پراکساید را با پوسته دو لایه ژلاتین-صمغ عربی اوره فرمالدهید را طی

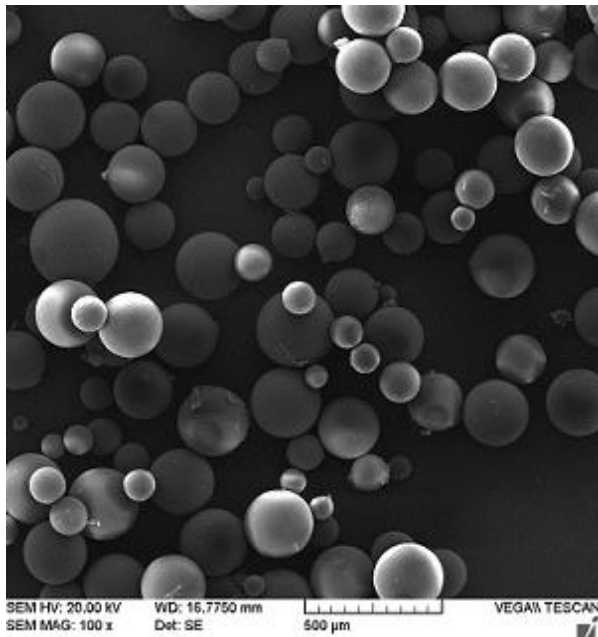
سازوکار اول از راه تابش نور مرئی یا فرابنفش آغاز می‌شود، اما به دلیل وجود مواد پشت‌پوش‌کننده، مایع پلیمر شونده تا حدودی در برابر تابش اعمال شده پشت‌پوش بوده و سبب می‌شود که تنها لایه سطحی ترکیب، پلیمریزه شود. بدین ترتیب یک سطح خشک و غیرچسبنده ایجاد می‌شود. در حالی که سطح زیرین ترکیب تحت تأثیر تابش قرار نگرفته و تغییری در آن ایجاد نمی‌شود. سازوکار دوم زمانی آغاز می‌شود که دو قطعه مورد نظر که ترکیب فوق روی آن‌ها اعمال شده است به هم متصل شده و در اثر نیروی وارده، میکروکپسول‌های حاوی آغازگر شکسته شده و در اثر تماس با ترکیب قابل پلیمریزاسیون، پخت آن آغاز می‌شود. از جمله مزایای این سامانه، عدم استفاده از حلال و تجهیزات حرارتی مانند آن است. در شکل ۳ قطعه‌ای از پیچ پوشش داده شده با ترکیب قابل پلیمریزاسیون نشان داده شده است [۵].

در سال ۱۹۹۷ ردولف هینتروالد^۱ تهیه میکروکپسول‌های حاوی رزین آکریلاتی و آغازگر پراکسیدی با پوسته نفوذناپذیر را با استفاده از یک هیدروکلونید اصلاح شده گزارش کرد. بدین صورت که ابتدا ژلاتین را با گروه‌های آکریلاتی عامل‌دار کرد. شبکه‌ای شدن ژلاتین در دو مرحله انجام می‌شود. در مرحله اول شبکه‌ای کردن با گلو تار آلدهید که یک شبکه‌ای‌کننده متداول برای ژلاتین است و در مرحله دوم با به کار بردن یک آغازگر ردوکس شبکه‌ای شدن ژلاتین از راه واکنش رادیکالی گروه‌های آکریلاتی با یکدیگر، انجام می‌شد و بدین ترتیب میکرو کپسول‌هایی با پوسته نفوذناپذیر تهیه شد. برای بررسی میزان رهایش هسته و پایداری میکروکپسول‌ها در تولوئن از آزمون کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی جرمی^۲ استفاده شد.

³ Wallace and Barr

¹ Rudolf Hinterwaldner

² Gas Chromatography/ Mass Spectrometry

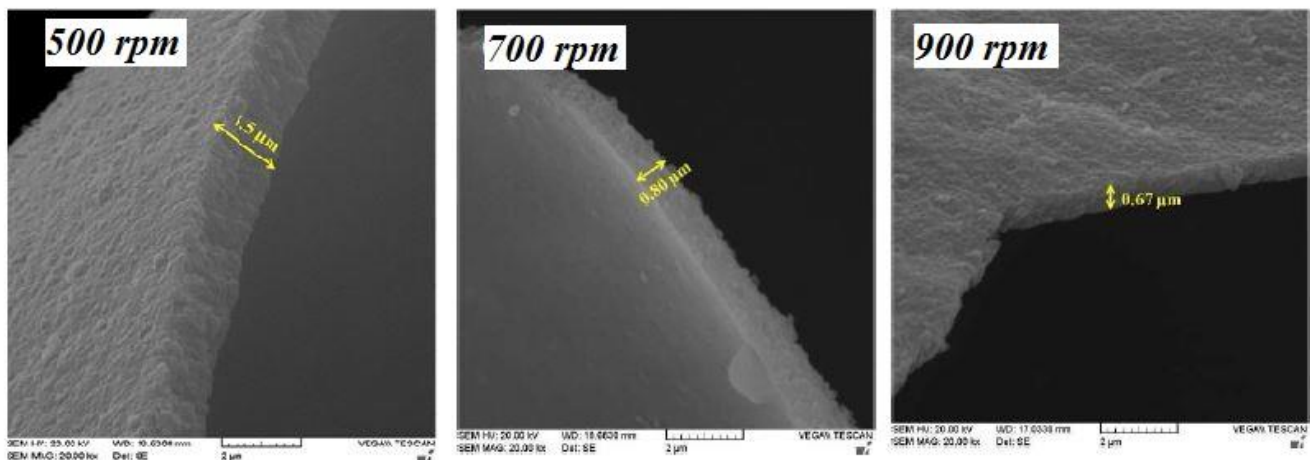


شکل ۴- تصویر SEM میکروکپسول دولایه ژلاتین-صمغ عربی/اوره فرمالدهید حاوی بنزوئیل پراکساید [۲۸].

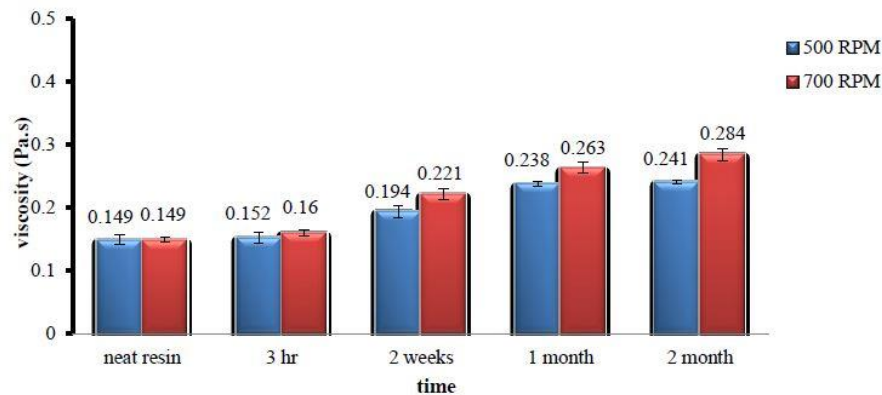
روش دو مرحله‌ای شامل توده‌ای شدن پیچیده^۱ و پلیمریزاسیون درجا تهیه کردند و به میکروکپسول‌های کروی و بدون چسبندگی به یکدیگر دست یافتند. در شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی میکروکپسول‌های دو لایه حاوی بنزوئیل پراکساید نشان داده شده است [۱، ۲۸].

آن‌ها نشان داد که با کاهش دور هم‌زن ضخامت پوسته میکروکپسول‌ها افزایش می‌یابد و این امر موجب می‌شود میکروکپسول‌های تهیه شده در دوره‌های پایین هم‌زن در حلال تولوئن و رزین اکریلاتی از پایداری بیشتری برخوردار باشند. نتایج حاصل در شکل ۵ الف نشان داده شده است. در این تحقیق نشان داده شد که زمان انبارداری چسب اکریلاتی حاوی بنزوئیل پراکساید میکروکپسوله شده می‌تواند به بیش از ۲ ماه افزایش یابد، چنانچه در شکل ۵ ب نشان داده شده، گرانروی چسب طی دو ماه بررسی، تغییرات بسیار ناچیزی داشته است. هم‌چنین نشان داده شد که بنزوئیل پراکساید تحت تاثیر فرایند کپسوله شدن قرار نگرفته و پس از پایان فرآیند کپسوله شدن و شکست میکروکپسول‌ها توانایی آغاز پلیمریزاسیون رزین اکریلاتی را دارد [۱، ۲۸].

^۱ Complex coacervation



الف



ب

شکل ۵- الف) تصاویر میکروسکوپ الکترونی از میکروکپسول‌های شکسته شده در دوره‌های مختلف هم‌زن و ب) نمودار تغییرات گرانروی رزین اکریلاتی حاوی بنزوئیل پراکساید میکروکپسوله شده [۱، ۲۸].

مقاله

۵- چسب‌های هوازی

این دسته از چسب‌ها اغلب دو جزئی و شامل چسب‌های اپوکسی، فنولیک و سیلیکونی هستند. البته چسب‌های اپوکسی دارای گسترده‌ترین بازه کاربردی در بین چسب‌های چسب رزوه است. مهم‌ترین خواص اپوکسی‌ها عبارتند از: چسبندگی به سطوح مختلف، آب رفتگی^۱ کم، دارای بازه وسیع خواص پخت [۲۹].

استفاده از این دسته از چسب‌ها به عنوان چسب رزوه زمانی امکان‌پذیر است که حداقل یکی از اجزا رزین اپوکسی و یا عامل پخت آمینی در داخل یک پوشش نفوذناپذیر محبوس شده و با نسبت مشخصی در یک پیونده پلیمری قرار گرفته و به عنوان یک چسب تک‌جزئی مورد استفاده قرار گیرد. میکروکپسول‌ها پس از اعمال چسب بر روی اتصالات فلزی و بسته شدن آن‌ها، شکسته و رزین اپوکسی و عامل پخت در تماس با یکدیگر قرار گرفته و در دمای محیط پخت می‌شوند. به این ترتیب با میکروکپسوله کردن حداقل یکی از اجزا می‌توان دو جزء را با هم مخلوط کرد و در یک بسته‌بندی قرار داد و به عنوان چسب‌های چسب رزوه به کار برد [۳۰]. تاکنون مطالعات زیادی در زمینه کپسوله شدن اپوکسی و عامل پخت آمینی گزارش شده است [۳۱-۳۳]. پرکاربردترین گونه از اپوکسی‌ها، رزین‌های آروماتیک بر پایه دی‌گلیسیدیل اتریس فنل A هستند.

در سال ۱۹۸۵ هارت^۲ و همکارانش میکروکپسول‌های جدا از هم حاوی رزین اپوکسی و پوسته پلی‌وینیل‌الکل-اوره-رزورسینول تهیه کردند. آن‌ها همچنین میکروکپسول‌های حاوی عامل پخت Ancamine TL (محلول ۴۵٪ متیلن‌دی‌آنیلین در یک نرم‌کننده غیرفرار) را به روش توده‌ای شدن پیچیده بین پلی‌وینیل‌الکل و اوره-رزورسینول تهیه نموده و رزین اپوکسی میکروکپسوله شده را به محلول آبی حاوی عامل پخت کپسوله شده اضافه و از چسب پایه آبی به عنوان چسب رزوه استفاده کردند [۳۰].

در سال ۱۹۶۸ کرمر^۳ و همکارانش میکروکپسول‌های ژلاتینی حاوی عامل پخت آمینی را تهیه و در منومر اپوکسی پخش کردند. سامانه حاصل از پایداری بالایی در دمای اتاق برخوردار بود [۳۴].

در سال ۲۰۱۶، اسنیدر و هابل^۴ رزین اپوکسی بیس فنل F نوالاک را به روش پلیمریزاسیون درجا و با دیواره ملامین اوره فرمالدهید میکروکپسوله کردند و در چسب رزوه پایه آبی به کار بردند. آن‌ها با انجام آزمون اندازه‌گیری گرانیوی پایداری چسب را بررسی کردند و نشان دادند که چسب حاصل از پایداری خوبی برخوردار بوده و پس از گذشت ۸ هفته، گرانیوی چسب تنها ۲۸ تا ۶۰۰ سانتی پواز افزایش داشته است. نتایج این پژوهش هم‌چنین نشان داد که پس از اعمال چسب بر روی پیچ و مهره و محکم کردن آن، میکروکپسول‌ها شکسته و چسب پخت شده و دارای استحکام چسبندگی مناسبی است [۳۵].

کاماتا و کوبویاما^۵ نیز در سال ۲۰۱۶ توانستند میکروکپسول‌هایی با ترکیبی حاوی حداقل ۳ گروه عاملی و رزین اپوکسی به عنوان هسته و ملامین فرمالدهید به عنوان پوسته تهیه کنند. آن‌ها میکروکپسول‌های تهیه شده را در رزین گرمانرم به عنوان پیونده پخش کردند و چسب حاصل را به عنوان چسب رزوه به کار بردند [۳۶].

۶- روش بررسی استحکام چسبندگی چسب‌های رزوه

برای تعیین میزان چسبندگی چسب‌های رزوه مایع از آزمون برشی لبه‌ای^۶ استفاده می‌شود. این آزمون طبق استاندارد ASTM D1002 انجام می‌شود. برای انجام این آزمون چسب بین صفحات فلزی با ابعاد مشخص قرار گرفته و آزمون با کشیدن دو انتهای هم‌پوشانی کننده در حالت کشش، انجام می‌شود و کشش موجب می‌شود تا چسب در حالت برشی تحت نیرو قرار بگیرد و نیروی مورد نیاز برای جدایش دو صفحه فلزی اندازه‌گیری می‌شود [۳۷]. شکل ۶ ابعاد صفحات فلزی مورد استفاده در آزمون برشی لبه‌ای را نشان می‌دهد. آزمون دیگری که برای بررسی چسبندگی چسب رزوه حاوی میکروکپسول انجام می‌شود، آزمون گشتاورسنجی است.

⁴ Snyder and Hable

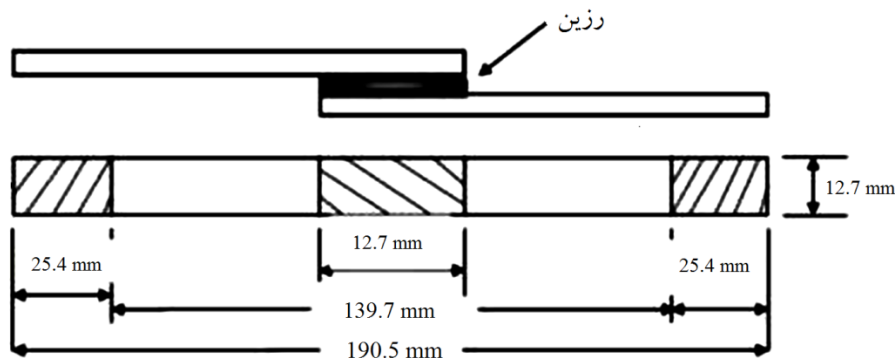
⁵ Kamata and Kuboyama

⁶ Lap shear

¹ Shrinkage

² Hart

³ Kremer



شکل ۶- ابعاد صفحات فلزی در آزمون استحکام برشی لبه‌ای [۳۷].

۷- نتیجه‌گیری

- با استفاده از چسب‌های رزوه، می‌توان نقص شل شدن اتصالات فلزی در حین سرویس‌دهی و یا گذر زمان را برطرف نمود.
- چسب‌های رزوه تک جزئی و حاوی رزین، عامل پخت، شتاب‌دهنده و سایر افزودنی‌ها است و به دو روش درجا و پیش‌آغشته‌سازی استفاده می‌شود. در روش درجا چسب مایع قبل یا در حین اتصال دو قطعه فلزی به یکدیگر، روی قطعات اعمال می‌شود. در روش پیش‌آغشته‌سازی از روش میکروکپسوله کردن استفاده می‌شود و چسب پس از اعمال بر روی اتصالات فلزی، به یک پوشش خشک تماسی تبدیل می‌شود و در زمان بستن اتصالات فلزی، در اثر شکست میکروکپسول‌ها، اجزای چسب در تماس با هم قرار گرفته و عمل چسبندگی را انجام می‌دهد.
- میکروکپسوله کردن اجزای چسب با استفاده از پوسته محکم و نفوذناپذیر، از رهايش زود هنگام هسته و پلیمریزاسیون چسب قبل از زمان کاربری جلوگیری نموده و زمان انبارداری چسب رزوه افزایش می‌یابد.
- یکی دیگر از مزایای استفاده از چسب رزوه این است که به دلیل جلوگیری از نفوذ رطوبت و اکسیژن به میان اتصالات فلزی، مانع از ایجاد خوردگی در سطح فلز می‌شود.

طبق استاندارد ASTM D5649 در این آزمون پیچ‌های آغشته به چسب رزوه قبل از انجام آزمون در دمای محیط یا در دماهای بالا برای مدت زمان معین قرار گرفته، سپس در دستگاه گشتاورسنج قرار می‌گیرد و گشتاور مورد نیاز برای شکستن پیوند چسب و باز شدن پیچ اندازه‌گیری می‌شود [۳۸]. شکل ۷ نحوه قرارگیری پیچ و مهره را در دستگاه گشتاورسنج نشان می‌دهد.



شکل ۷- نحوه قرارگیری پیچ و مهره در دستگاه گشتاورسنج [۳۸].

۸- مراجع

1. M. Raeesi, "Preparation of Microcapsules Containing Peroxide Initiator used in Acrylic-based Adhesives Reinforced with Silica Nanoparticles" MSc thesis, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran, **2016**.
2. D. A. Dillard, "Advances in structural adhesive bonding", 1st ed, US, Elsevier, **2010**.
3. V. K. Kriebel, "Interfitting parts with nontacky coating of anaerobically polymerizable liquid composition", US patent No. 3489599 A, **1970**.
4. J. M. Rooney, B. M. Malofsky, "Anaerobic Adhesives." Handbook of Adhesives. US, Springer, 451-462, **1990**.
5. W. H. Thompson, "Polymerizable fluid," U.S. Patent No. 4,632,944, **1986**.
6. R. Dubey, "Microencapsulation technology and applications", Def. Sci. J., 59, 82-95, **2009**.
7. A. Jamekhorshid, S.M. Sadrameli, M. Farid, "A review of microencapsulation methods of phase change materials (PCMs) as a thermal energy storage (TES) medium", Renew. Sustain. Energy Rev., 31, 531-542, **2014**.
8. C. Jegat, J.L. Taverdet, "Stirring speed influence study on the microencapsulation process and on the drug release from microcapsules", Polym. Bull., 44(3), 345-351, **2000**.
9. A. Lamprecht, R. Bodmeier, "Microencapsulation," Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 23, 157-172, **2012**.
10. J. A. Syrett, C. R. Becer, D. M. Haddleton, "Self-healing and self-mendable polymers", Polym. Chem., 1, 7, 978-987, **2010**.
11. T. Szabó, L. Molnár-Nagy, J. Bognár, L. Nyikos, J. Telegdi, "Self-healing microcapsules and slow release microspheres inpaints", Prog. Org. Coat., 72, 1, 52-57, **2011**.
۱۲. م. دانش، م. خطیب زاده، "مروری بر روش میکروکپسول کردن با روش پلیمریزاسیون درجا و اهمیت آن در سیستم ترموکرومیک"، نشریه علمی ترویجی مطالعات در دنیای رنگ، جلد ۷ / شماره ۴ / ۱۳۹۶..... ۹
13. J. Yang, M. W. Keller, J. S. Moore, S. R. White, N. R. Sottos, "Microencapsulation of isocyanates for self-healing polymers", Macromolecules, 41, 9650-9655, **2008**.
14. R. Arshady, "Microspheres and microcapsules, a survey of manufacturing techniques Part II: Coacervation," Polym. Eng. Sci., 30, 905-914, **1990**.
15. R. Arshady, "Microspheres and microcapsules, a survey of manufacturing techniques: Part III: Solvent evaporation", Polym. Eng. Sci., 30, 915-924, **1990**.
16. M. I. Ré, "Microencapsulation by spray drying", Drying technol., 16, 1195-1236, **1998**.
17. M. Emami, E. Aram, A. Mahdavian, "Smart Polymers: III. Self Healing Polymers", Baspaersh, 3, 27-38, **2013**.
18. B. McFarland, S. Popwell, J. A. Pojman, "Free-radical frontal polymerization with microencapsulated initiator: characterization of microcapsules and their effect on pot life, front velocity, and mechanical properties", Macromolecules, 39, 55-63, **2006**.
19. R. E. Burnett, B. W. Nordlander, "Oxygenated polymerizable acrylic acid type esters and methods of preparing and polymerizing the same", US Patent No. 2,628,178, **1953**.
20. V. K. Kriebel, "Compositions containing hydroperoxide polymerization catalyst and acrylate acid diester", US Patent No. 2,895,950, **1959**.
21. E. S. Grant, "Drop by drop: the Loctite story", Loctite Corp., 1953-1980, **1983**.
22. V. K. Kriebel, "Anaerobic curing compositions containing acrylic acid diesters", U.S. Patent No. 3,041,322, **1962**.

مقاله

23. V. K. Kriable, "Accelerated anaerobic compositions and method of using same", U.S. Patent No. 3,218,305, **1965**.
24. R. H. Kriable, "Anaerobic curing sealant composition having extended shelf stability", U.S. Patent No. 3,043,820, **1962**.
25. E. Frauenglass, J. W. Gorman, "Highly stable anaerobic compositions and process for preparing them", U.S. Patent No. 4,262, 106, **1981**.
26. R. Hinterwaldner, B. Hertrich, W. Babel, "Use of a polymer material on the basis of modified hydrocolloids as covering material," U.S. Patent No. 5,690,869, **1997**.
27. R. Wallace, J. A. Barr, "Anaerobic adhesive compositions having microencapsulated metal ions", U.S. Patent No. 8,865,794 B2, **2014**.
28. M. Raeesi, S. M. Mirabedini, R. R. Farnood, "Preparation of Microcapsules Containing Benzoyl Peroxide Initiator with Gelatin-Gum Arabic/Polyurea-Formaldehyde Shell and Evaluating Their Storage Stability", ACS Appl. Mater. Interfaces, 9 (24), 20818–20825, **2017**.
29. H. Nagata, "Structural adhesives", J. Surf. Finish. Soc. Jpn., 40(11), 1171-1178, **1989**.
30. R. L. Hart, D. E. Work, C. E. Davis, "Microencapsulated epoxy adhesive system", US Patent No. 4,536,524, **1985**.
31. L. Yuan, G. Liang, J. Xie, L. Li, J. Guo, "Preparation and characterization of poly (urea-formaldehyde) microcapsules filled with epoxy resins", polymer, 47, 5338-5349, **2006**.
32. Y. C. Yuan, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, J. Chen, G. C. Yang, X. M. Li, "Self-healing polymeric materials using epoxy/mercaptan as the healant", Macromolecules, 41, 5197-5202, **2008**.
33. T. Yin, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, G. C. Yang, "Self-healing epoxy composites—preparation and effect of the healant consisting of microencapsulated epoxy and latent curing agent", Compos. Sci. Technol., 67, 201-212, **2007**.
34. R. M. Washburn, P. AH. Kremer, "Epoxy systems containing encapsulated pressure fracturable curing agents", U.S. Patent No. 3,395,105, **1968**.
35. D. N. Snyder, C. T. Hable, "Adhesive composition and article including the same", U.S. Patent No. 20,160,068,726 A1, **2016**.
36. K. Kamata, K. Kuboyama, "Microcapsule type curable resin composition", U.S. Patent No. 20,160,257,864, **2016**.
37. ASTM International, "ASTM D-1002", Standard Test Method for Apparent Shear Strength of Single-lap-joint Adhesively Bonded Metal Specimens by Tension Loading (metal-to-metal), **2010**.
38. ASTM International, "ASTM D-5649", Standard Test Method for Torque Strength of Adhesives Used on Threaded Fasteners, **2001**.