



نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

دانشگاه علم و صنعت ایران  
۳-۵ آذر، ماه ۱۳۸۳

## اصلاح چسبندگی پلی یورتان به سیلیکون رابر

حسن رضایی حقیقت\*، محمدرضا مقتدری، ابراهیم زنجیریان، توحید فرج

پور

کیلومتر ۱۶ جاده قدیم کرج، پژوهشکده مهندسی جهاد کشاورزی، کدپستی ۱۳۴۴۵-۷۵۴

[Rezaei@jercen.com](mailto:Rezaei@jercen.com)

### چکیده

معمولاً اصلاح سطح پلیمرها نظیر سیلیکون رابر به روشهای مختلف شیمیایی، فتوشیمیایی، کرونا، پلاسما و تابش پر انرژی با افزایش قطبیت سطح پلیمر باعث بهبود چسبندگی آن به پلی یورتان می شود. یکی از روشهای جایگزین، اصلاح سطح بواسطه آغشته کردن سطح سیلیکون رابر با پرایمرهای سیلانی می باشد که به عنوان ملکولهای پل ساز بین سطح سیلیکون رابر و پلی یورتان عمل می کنند. پرایمرهای سیلانی انواع گروههای مختلف فعال نظیر وینیل، اپوکسی، آمینی و گوگردی جهت واکنش با سطح آلی دارند. در این کار اثر انواع مختلف پرایمرهای سیلانی جهت افزایش چسبندگی سیلیکون رابر به پلی یورتان بررسی شده است. نتایج حاصل نشان می دهد که پرایمر آمینی باعث چسبندگی مناسب بین سیلیکون رابر و پلی یورتان می شود. همچنین تأثیر نسبت های مولی هر کدام از پرایمرها در میزان چسبندگی پلی یورتان به سیلیکون رابر بررسی شده است.

**کلمات کلیدی:** سیلیکون رابر، پلی یورتان، اصلاح سطح، چسبندگی

## مقدمه

چسبندگی به حالتی بین دو ماده اشاره می کند که در آن دو ماده غیرمشابه به وسیله تماس بین سطحی معین یکدیگر را نگه می دارند بطوریکه نیروی مکانیکی می تواند در طول لایه بین سطحی عبور کند. نیروهای بین سطحی که دو فاز را کنار هم نگه می دارند ممکن است ناشی از نیروهای واندروالس، اتصالات شیمیایی و یا برهم کنش های الکترواستاتیکی باشد [۱ و ۲]. استقامت مکانیکی سیستم نه تنها بوسیله نیروهای بین سطحی بلکه بوسیله خواص مکانیکی ناحیه بین سطحی نیز تعیین می شود. وقتیکه یک ساختار پیوند شده (اتصالات ناشی از چسبندگی) تحت تنش های کم، می شکند، اغلب گفته می شود که ساختار داری چسبندگی ضعیف است [۳]. سیلیکون رابرها به علت داشتن خواص فوق العاده ای نظیر مقاومت در برابر حرارت، الکتریسیته، آب و هوا، همواره به عنوان یکی از مواد پر مصرف بوده اند. این ترکیبات به عنوان پلیمرهای مهندسی در ساخت قطعات الکتریکی و ماشینها استفاده می شوند. برای بدست آوردن یک محصول با عمر مفید زیاد لازم است که سیلیکون با ماتریس چسبندگی قوی داشته باشد. پلی یورتان ها مقاومت سایشی مورد نیاز جهت جلوگیری از صدمه دیدن سطوح سیلیکونی را تأمین می کنند با این حال چسبندگی پی یورتان به سیلیکون رابر مناسب نیست. و لازم است سطح ماتریس سیلیکونی فعال شود [۴ و ۵].

هدف از فعال سازی سطح، بهینه سازی شیمی و مورفولوژی یک لایه سطحی نازک می باشد. تأثیرگذاری فعال سازی سطح، به نوع ماده پایه و میزان فعال سازی بستگی دارد. بطور مثال، حلالهایی که سطح بعضی از مواد پایه را تمیز می کنند ممکن است در موارد دیگر موجب برهمکنش با سطح ماده شوند و مورفولوژی ماده را تغییر دهند. انرژی سطحی کامپوزیت ها معمولاً پایین است، به همین علت تر کردن سطح آنها با یک چسب مشکل است. برای فعال سازی سطح کامپوزیت ها روشهای متعدد شیمیایی، مکانیکی و انرژیاتی وجود دارد. یکی از این روشها استفاده از عمل آوری پلاسما است. در این فرآیند سیلیکون رابر پس از آنکه تحت پلاسمای گازی مشخصی قرارگرفت بطور غیر منتظره چسبندگی زیادی به پلی یورتان نشان می دهد. گاز مورد استفاده در این سیستم می تواند اکسیژن، نیتروژن، دی اکسیدکربن، هوا و یا هلیوم باشد [۶ و ۷]. روش بعدی وارد کردن یک کوپلیمر در آمیزه است که حاوی گروههایی باشد که با هر دو جزء، چسبندگی سازگاری داشته باشد. در این روش کوپلیمر PDMS-b-HTPB<sup>۱</sup> را وارد آمیزه سیلیکون می کنند و سپس آمیزه حاصل را به PU آغشته می کنند [۸]. روشهای دیگری برای فعال سازی سطح کامپوزیت ها وجود دارد که شامل: عمل آوری از طریق تخلیه الکتریکی، فعال سازی سطح با شعله، استفاده از پرایمرها، Sodablast و Acidetch می باشد [۹ و ۱۰].

مکانیزم اصلی که بر طبق آن بتوان علل تأثیرگذاری فعال سازی سطح را توضیح داد بسیار پیچیده است. دلایلی که برای بهبود کار این اتصالات برای فعال سازی سطح پیشنهاد می شود شامل موارد زیر می باشد.

- ۱- حذف لایه های مرزی ضعیف در سطح، نظیر اجسام آلوده، لایه های اکسید شده، اجزاء با وزن مولکولی کم و سطوح شکننده و شل.
- ۲- بهبود ترکنندگی سطوح کم انرژی

1- Polydimethle Siloxan -b- Hydroxy Terminted Poly butadiene

- ۳- بهینه سازی شیمیایی نظیر ایجاد گروههای شیمیایی قطبی
- ۴- افزایش زبری سطح که موجب بهبود گره خوردگی مکانیکی یا افزایش سطوح قابل اتصال می شود.

### پرایمرها:

استفاده از خواص ترکندگی پرایمرها برای کاربرد پوشش (چسبهای با ویسکوزیته بالا) مناسب می باشد. یکی دیگر از مزایای پرایمر، بوجود آوردن نیروهای قوی بین سطحی فی ما بین پوشش پلیمر و زیر لایه فلز می باشد. برای مثال می توان از پرایمرهای پایه سیلان جهت حصول اطمینان از چسبندگی کافی بین پوشش سیلیکون رابر و سطوح مختلف و یا از پرایمرهای پایه بنزوتتری آزول جهت رسیدن به پیوند محکم بر سطح مس نام برد.

پرایمرها انواع گوناگونی دارند. در بین پرایمرهای آلی، پرایمرهای پایه سیلان، بیشترین مصرف را دارند. پرایمرهای پایه سیلان یکی از مهمترین پرایمرهایی اند که دارای کاربرد زیادی جهت بهبود پیوندهای چسبی می باشند. پرایمرهای مذکور برای اولین بار در سال ۱۹۴۰ م. جهت آماده سازی شیشه و کامپوزیت های لیفی به منظور افزایش پایداری محیطی بین سطحی شیشه- پلیمر و نتیجتاً بهبود مقاومت این مواد در مقابل آب مصرف شده اند. پرایمرهای پایه سیلان که به عنوان عامل جفت کننده نامیده می شوند، در مصارف متنوعی از قبیل کامپوزیت ها، رنگ ها، چسب ها، پلیمرهای حاوی پرکننده های معدنی استفاده می شود. یکی از دلایل استفاده از پرایمرهای پایه سیلان افزایش دوام اتصالات پوشش ها به زیرلایه های معدنی و فلزی می باشد. این افزایش چسبندگی بر روی سطوحی از قبیل شیشه، سیلیکا، سیلیکون، مس، فولاد، آلیاژهای آلومنیوم و آلیاژهای تیتانیوم بدست می آید. [۹-۱۱].

نوع حلال، PH و شرایط خشک کردن، نوع سطوح اتصال یابنده و نوع ساختار شیمیایی ماده پرایمر سیلانی بر استحکام اتصال اثر دارد [۱۲]. پرایمر سیلانی معمولاً به صورت محلول رقیق آبی بکار می رود. جهت کسب نتیجه بهتر از نظر کارائی اتصال، لازم است پرایمر سیلانی قبل از استعمال روی سطح مورد نظر هیدرولیز گردد تا تشکیل تری هیدروکسی سیلانول بدهد. زمانی که پرایمر روی سطح مورد نظر قرارگرفت باید پلیمریزه گردد و به پلی سیلوکسان شبکه ای تبدیل گردد تا به علت وزن مولکولی پایین بعنوان لایه مرزی عمل نماید. از طرف دیگر باید روی سطح جذب شیمیایی شود تا چسبندگی ذاتی خوبی تشکیل دهد. پیوندهای کووالانسی بین سطحی تشکیل شده، دارای خصلت یونی اند. این نوع فعل و انفعال سطحی پرایمر باعث شده است که به آنها عامل جفت کننده گویند.

### مواد اولیه

مواد مورد استفاده شامل سیلیکون رابر ساخت شرکت بایر- جنرال الکتریک با سختی ShoreA ۷۵، پرایمر سیلانی، پلی یورتان و الیاف کربن بود. که روشهای تهیه و ترکیب شیتهای سیلیکونی رابر و پلی یورتان توضیح داده می شود. پرایمرهای سیلانی مورد استفاده، ساخت شرکت Witco، به شرح زیر انتخاب شدند.

فرمول شیمیایی	نام ماده
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OEt})_3$	وینیل تری اتوکسی سیلان
$\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	گاما آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان
$\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	گاما مرکاپتو پروپیل تری متوکسی سیلان
$\text{CH}_2\text{OCHCH}_2\text{OC}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	گلیسیدوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان

### تهیه شیت آزمایشگاهی

جهت تهیه آمیزه، سیلیکون رابر با الیاف کربن تقویت شد و از آمیزه حاصل تحت دمای  $200^\circ\text{C}$  و فشار  $2800\text{ Psi}$  شیت‌های به ابعاد  $16 \times 8$  سانتی متر تهیه شد. برای این کار از تجربیات تهیه عایق سیلیکونی استفاده شد [۱۳]. پوشش پلی یورتان با پایه HTPB، عامل پخت TDI و پرکننده VolcasilC و با خواص مکانیکی زیر تهیه شد (جدول ۱).

جدول ۱- خواص مکانیکی پوشش پلی یورتان

مقاومت کششی (psi)	درصد ازدیاد طول	مدول (psi)
۳۰۵	۳۰۰	۱۰۸

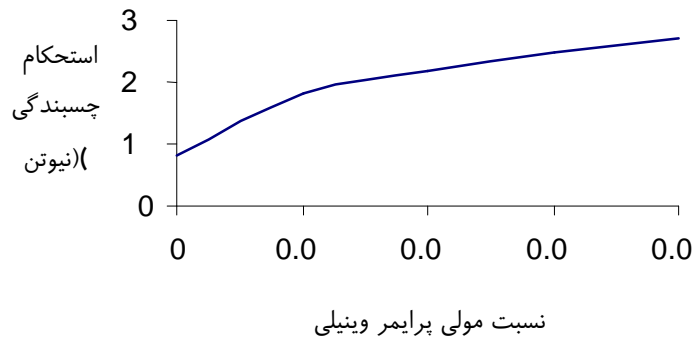
ابتدا سطوح شیت‌های تهیه شده از سیلیکون رابر توسط یک سمباده نرم سمباده کاری می شود. سپس به کمک استن سطح آنها کاملاً تمیز شده و جهت خشک شدن به مدت ۵ دقیقه داخل اتو  $50^\circ\text{C}$  قرار می گیرد تا استن آن کاملاً تبخیر گردد.

محلول پرایمر مورد استفاده شامل یکی از این چهار نوع پرایمر بهمراه آب و الکل بود. مخلوط آب و الکل جهت سهولت ایجاد عوامل هیدروکسیل استفاده می شوند. معمولاً ۱۰ درصد وزنی ترکیب آن، آب و بقیه الکل و پرایمر می باشد که می توان با تغییر غلظت پرایمر نسبت مناسب را به دست آورد. محلول حاصل بر روی شیت‌های سیلیکونی ای که از قبل داخل قالب‌هایی از فویل آلومینیوم قرارداده شده اند، ریخته می شود. پس از فعال سازی شیت‌ها، سطح آنها را به پرایمر آغشته کرده و به مدت یک ساعت داخل اتو  $70^\circ\text{C}$  قرارداده می شود آغشته سازی باید به گونه ای باشد که تمام سطح شیت موردنظر زیر لایه ای از پرایمر قرارگیرد. پس از گذشت یک ساعت بعد از آنکه پرایمر به طور کامل خشک شد لایه ای از پلیمر PU به ضخامت  $4\text{ mm}$  بر روی شیت ها ریخته می شود.

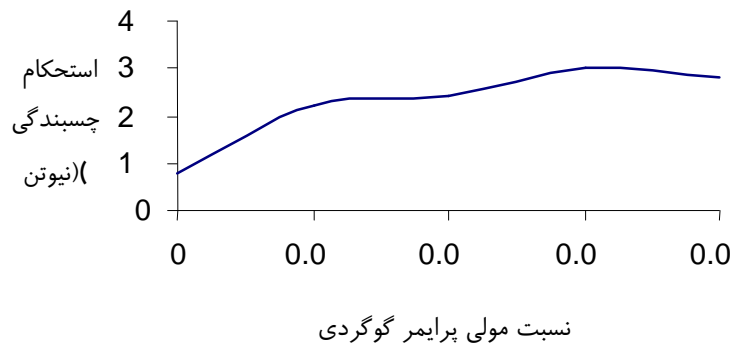
سپس این نمونه ها داخل اتو  $70^\circ\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت قرار می گیرد تا پخت PU کامل شود. در مرحله بعد نمونه ها مطابق استاندارد ASTM D1876 و در دستگاه Instron 1122 با سرعت کشش  $200\text{ mm/min}$  تحت تست Peel قرار گرفتند. عرض دمبل در نمونه ها ۲۵ میلی متر بوده است.

### بحث و نتایج

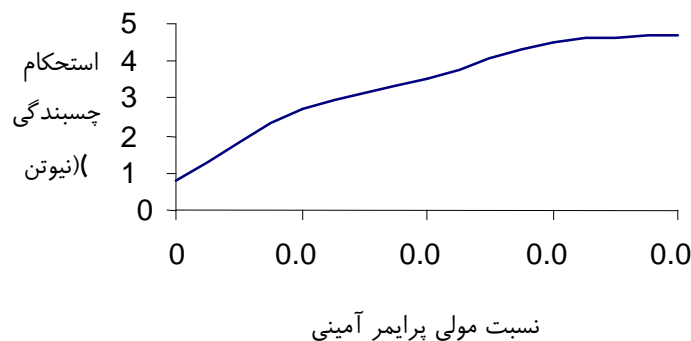
برای این منظور محلول های پرایمری با درصد مولی متفاوت تهیه و میزان تأثیر آن در استحکام چسبندگی پلی یورتان به سیلیکون بررسی شد. همانطور که در شکل های زیر مشاهده می شود با افزایش نسبت مولی پرایمر، استحکام چسبندگی نیز افزایش می یابد. این وضعیت برای پرایمر حاوی گروه گوگردی تا نسبت مولی ۰/۰۶ صادق است و پس از آن کاهش یافته است (شکل ۲). اما در سه پرایمر دیگر با افزایش نسبت مولی پرایمر نسبت به سایر اجزا همچنان افزایش استحکام چسبندگی مشاهده می شود (شکل ۱ و ۳ و ۴).



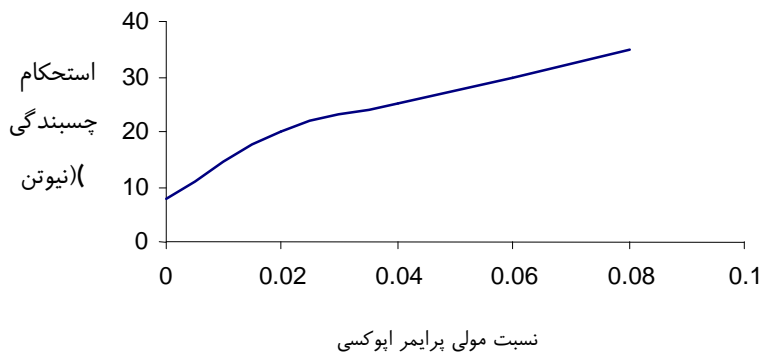
شکل ۱- تأثیر درصد مولی پرایمر وینیلی در استحکام چسبندگی پلی یورتان به سیلیکون رابر



شکل ۲- تأثیر درصد مولی پرایمر گوگردی در استحکام چسبندگی پلی یورتان به سیلیکون رابر



شکل ۳- تأثیر درصد مولی پرایمر آمینی در استحکام چسبندگی پلی یورتان به سیلیکون رابر



شکل ۴- تأثیر درصد مولی پرایمر اپوکسی در استحکام چسبندگی پلی یورتان به سیلیکون رابر

با توجه به برهم کنش چسبندگی مناسب بین گروه‌های آمینی و ایزوسیانات، در فصل مشترک پرایمر آمینی و پلی یورتان انرژی چسبندگی قابل ملاحظه بوده است. با این حال بعلت قطبیت کم گروه وینیل نسبت به گروه‌های اپوکسی، آمینی و مرکاپتو، گروه‌های ایزوسیانات برهم کنش شیمیایی مناسبی با پرایمر وینیلی نداشته‌اند. پرایمر سیلانی عموماً از طریق تشکیل یک یا دو پیوند سطحی  $\text{Si-O}$ -روی سطح زیر لایه جذب می‌گردد. در مورد بعضی پرایمرهای سیلانی، پلیمریزه شدن و فعل انفعالات بین سطحی ممکن است در حضور کاتالیزورهای مناسب سریع‌تر پیش رود. بطور کلی سه مکانیزم چسبندگی ذیل جهت اتصال بین سطحی پرایمر سیلانی و چسب پیشنهاد شده است [۱۲].

الف- واکنش گروه‌های (عوامل) شیمیایی پرایمر سیلانی با پوشش پلیمر (چسب).  
برای مثال در استفاده از پرایمر آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان برای سطوح فلزی قبل از پوشش با کامپوزیت پلی یورتان، گروه آمین با عامل ایزوسیانات پیش پلیمر پلی یورتان واکنش داده و اتصالات بین سطحی پرایمر عایق بوجود می‌آید. با توجه به واکنش پذیری مناسب گروه‌های آمینی، اپوکسی و مرکاپتو با گروه‌های ایزوسیانات و واکنش ناپذیری گروه وینیل با گروه‌های ایزوسیانات، می‌توان گفت که تشکیل پیوند های شیمیایی عامل موثر در تفاوت چسبندگی بوده است.

ب- لایه پلی سیلوکسان دارای ساختار منفذدار و متخلخل است که مایع چسب به داخل آن نفوذ می‌کند و سپس سخت می‌شود و تشکیل یک شبکه نفوذی بین فازی می‌دهد. نتایج چسبندگی نیز تأثیر قابل ملاحظه سمباده کاری را نشان می‌دهد. تأثیر قابل توجه سمباده کاری در چسبندگی به علت حضور الیاف دریافت عایق سیلیکونی است که با نفوذ سر آزاد الیاف در لایه PU چسبندگی به میزان قابل توجهی افزایش می‌یابد (جدول ۲).

ج- انجام نفوذ بین مولکولی در مناطق سطحی فیلم پرایمر- پوشش پلیمر امکان پذیر است و شدت آن به نفوذ پذیری و سازگاری در ناحیه فصل مشترک وابسته است. سه مکانیزم عمده چسبندگی اتصال بین سطحی فیلم پرایمر-پوشش پلیمر ممکن است در یک سیستم پوشش دهی اتفاق افتد و یا اینکه با توجه به ماهیت شیمیایی لایه های چسب و پرایمر و خواص مکانیکی هر یک از آنها، ممکن است یکی از آنها مکانیزم غالب باشد.

جدول ۲- نتایج استحکام چسبندگی پلی یورتان به سیلیکون رابر با اعمال پرایمرهای مختلف (درصد مولی ۰/۰۶)

نوع پرایمر	آمینی	وینیلی	اپوکسی	گوگردی	سمباده شده و بدون پرایمر	بدون پرایمر و بدون سمباده کاری
استحکام چسبندگی (نیوتن)	۴۵	۲۵	۳۰	۳۰	۱۸	۸

نتایج تست چسبندگی نشان می دهد از چهار نوع پرایمری که جهت بهبود چسبندگی سیلیکون رابر به پلی یورتان، مورد استفاده قرار گرفتند پرایمرهای حاوی گروه آمینی، گوگردی و اپوکسی چسبندگی مناسب را ارائه می کنند و پرایمر حاوی گروه وینیلی نسبت به این سه گروه دیگر اثر کمتری بر روی استحکام چسبندگی دارد. بهترین چسبندگی را پرایمر حاوی گروه آمینی داشت با این حال سمباده کاری سطح نیز به لحاظ افزایش سطح تماس سیلیکون رابر تأثیر قابل ملاحظه ای بر روی استحکام چسبندگی داشته است.

## منابع و مراجع

- 1- Kinloch, A. j., “ Adhesion and adhesives science and technology”, Chapman and Hall, New York, P- 00 – 167, (1987).
- ۲- ناصر محمدی، علیرضا شریف، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، ۱۳۸۰، ص ۱-۳۰.
- 3- Sou heng wu, “polymer Interface and Adhesion”, Marcel dekker, New york, P.337-339, (1982).
- 4- Tsai, us patent 5677007, (1997).
- 5- 5-Salensky et al., us patent 4312693, (1982).
- 6- J.R.J. wingfield, J.Adhesion and adhesive, 13, No.3, p.151-156, july (1993).
- 7- 7-Nnir board, “gums, Adhesives, sealants Technology”, Asia pacific Business pressinc, Dehli, P. 22 – 70.
- 8- Ming - Fu TSAI , j.App l.Polym.Sci. , 70, p.1669-1675, (1998).
- 9- D.A .Tod, J. Adhesion and Adhesives, 12, No.3, p.159-163, july (1992).
- 10- Ona et al., us patent 4889770, (1989).
- 11- Tsai et al, us patent 6290891, (2001).
- ۱۲- ناصر محمدی، محمد رضا مقبل، افزایش چسبندگی عایق- فلز به کمک پرایمرهای سیلانی، تابستان، ص ۱-۱۵، (۱۳۷۸).
- ۱۳- عباس موید، تهیه عایق حرارتی، پژوهشکده مهندسی جهاد کشاورزی، تابستان (۱۳۷۶).