

دانشگاه پیام نور استان تهران
تهران شرق

پوشش هیبریدی اپوکسی آکریلات / نانو اکسید روی اصلاح شده: سنتز و بررسی خواص ضد باکتری

پایان نامه برای دریافت درجه
در رشته شیمی گرایش آلی کارشناسی ارشد

نام دانشجو

فاطمه عسکری قالهی

استاد راهنما

دکتر بهزاد شیرکوندهداوند

استاد مشاور

دکتر مظفری

چکیده:

از آن جا که چسبنده‌های پایه حلالی سبب مصرف انرژی و آلودگی هوا می‌شوند، اخیراً تحقیق در جهت رشد مصرف رزین‌هایی صورت پذیرفته که می‌توانند توسط پرتو فرا بنفش پخت شوند. رزین‌های اپوکسی، پلیمرهایی هستند که به علت خاصیت چسبندگی بالایشان در تهیه پوشش‌ها کاربرد دارند و همچنین از نانو ذرات مختلفی در تهیه پوشش‌ها استفاده می‌شود و روش‌های متفاوتی برای پراکنش و تهیه نانو کامپوزیت و یا هیبریدی صورت گرفته است. ایجاد پراکنش یکسان و مناسب از مشکلاتی است که در تهیه نانو کامپوزیت وجود دارد. در صورتی که بتوان به کمک عوامل شیمیایی سطح نانو ذرات را به صورتی مساعد برای انجام واکنش شیمیایی فعال کرد، می‌توان نانو هیبریدی با پراکنش یکسان بدست آورد. در این طرح به اصلاح شیمیایی سطح نانو ذرات اکسید روی پرداخته خواهد شد. همچنین بررسی اثر ضد باکتری پوشش بدست آمده مورد بررسی قرار خواهد گرفت. رزین اپوکسی آکریلات از رزین اپوکسی در مجاورت کاتالیزور تری فنیل فسفین با موفقیت سنتز شد و نتایج طیفسنجی ساختار آن را تایید نمود. اصلاح سطح نانو ذرات به کمک عوامل جفت کننده سیلانی توسط آزمون طیفسنجی زیر قرمز به اثبات رسید و با سنتز نمونه‌هایی با درصدهای متفاوت از نانو ذرات اکسید روی، مشاهده گردید نمونه حاوی ۵٪ اکسید روی بالاترین خاصیت آنتی‌باکتریایی را دارا می‌باشد.

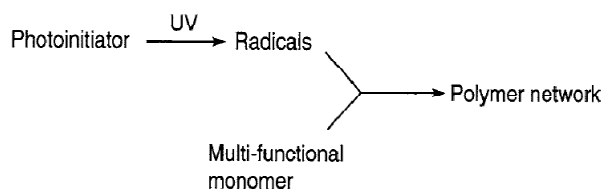
واژگان کلیدی: پوشش هیبریدی، تابش‌پز، نانو اکسید روی، اصلاح شیمیایی، خواص ضدباکتری

فصل ۱ - کلیات

۱-۱ پخت مواد چسبنده با پرتو فرابنفش

در صنعت مواد چسبنده تمایل به استفاده از رزین‌های فاقد حلال‌های آلی پیشرفت وسیعی نموده است. به علت نشر و خروج مواد آلی فرار، از رزین‌های بدون حلال در صنعت مواد چسبنده استفاده شده است. در این زمینه مواد چسبنده قابل پخت با پرتو فرابنفش ایده آل می‌باشند چرا که چنین فرمولاسیون‌های مایعی دارای حلال‌های آلی نیستند و به آسانی توسط یک تماس ناچیز با پرتو فرابنفش در دمای ملایم به جامد تبدیل می‌شوند. این ویژگی که هم مصرف کم انرژی و هم نشانه یک پخت فرابنفش با کیفیت بالاست، نشان دهنده افزایش این فناوری دوست محیطی در صنعت چسبندگی است.

پخت با پرتو فرابنفش اساساً مطابق با شکل ۱-۱ شامل پلیمریزاسیون مونومرهای چند عاملی توسط یک پرتو آغازی است که به یک پلیمر سه بعدی شبکه‌ای مطابق با شمای واکنش زیر انجام می‌گیرد [۱]:



شکل ۱-۱- پلیمریزاسیون توسط پرتو فرابنفش

آغازگر پرتو جهت جذب پرتو و تولید رادیکال‌های آزاد و اسید پروتونی به محض شکاف گونه‌های واکنش-پذیر به کار می‌رود که سبب شروع شدن واکنش پلیمریزاسیون به شکل اتصالات شبکه‌ای را می‌کند که به شکل مکانیسم کاتیونی و یا به شکل رادیکالی است. همین که رادیکال‌های آغازی و یا یون‌هایی تولید شدند، مراحل بعدی (انتشار و خاتمه زنجیر) همانند پلیمریزاسیون معمولی انجام می‌گیرد به جز مقادیر خیلی بالاتر که توسط نور خیلی شدید سبب می‌شود [۲].

با انجام عمل پلیمریزاسیون و تشکیل پیوندهای عرضی، رزین مایع در کسری از ثانیه به یک پلیمر تبدیل می‌شود.

یک مزیت فناوری پخت با پرتو فرابنفش کنترل دقیق زمانی و مکانی از فرآیند است که سبب می‌شود به نوبت به طور انتخابی در نواحی نورانی انجام شوند. چنین مزیتی همراه با نکات زیست محیطی عواملی هستند که سبب می‌شود چسبنده‌های فرابنفش در صنعت استفاده شوند.

یک عامل مهم در رشد کاربردی فرابنفش در چسبنده‌ها این است که روی مواد محافظت‌کننده مختلف مانند پلاستیک، شیشه، فلز و کاغذ به عنوان مواد عالی چسبنده به کار می‌رود. عدم حضور حلال در فرمولاسیون رزین به طور حتم یک ایراد در مقایسه با مواد چسبنده دارای حلال به شمار می‌رود. چرا که حلال سبب نرمی سطح مواد می‌شود. به علاوه در طول واکنش پخت که خیلی سریع می‌باشد، یک زنجیر بلند در پلیمر ساخته می‌شود که به طور هم‌زمان حجم را کاهش می‌دهد، که معمولاً منجر به چسبندگی ضعیف می‌شود. یک راه برای ختنی کردن این تاثیر مضر توسط پیشبرد شکل‌گیری پیوندهای واندروالسی یا هیدروژنی بین پلیمر پخت شده با پرتو فرابنفش و سطح است، و حتی پیوندهای کوالانسی پیوندهای نوری است. محدودیت دیگر فناوری فرابنفش در کاربردهای مواد چسبنده از این حقیقت ناشی می‌شود که پخت رزین تنها در نواحی روشن شده اتفاق می‌افتد به طوری که حداقل یک قسمت از گروه جمع شده احتیاج به این دارد که در برابر پرتو فرابنفش شفاف شود. به علاوه برای مواد سه بعدی پیچیده این مشکل وجود دارد که رزینی که در نواحی سایه‌دار است به طور مشکل سخت می‌شود. در صورت رفع این دو مشکل، ناحیه کاربردی مواد چسبنده قابل پخت با پرتو فرابنفش گسترش می‌یابد.

۱-۲- انواع متفاوت رزین‌های چسبنده قابل پخت با پرتو فرابنفش

به طور عمومی سخت شدن القاء نوری مواد چسبنده توسط یک واکنش پلیمریزاسیون بدست می‌آید که یا توسط یک مکانیسم رادیکالی (برای مثال رزین‌های آکرلیک) یا یک مکانیسم کاتیونی (برای مثال اپوکسیدها) است. در سیستم‌های دو بار پخت که تماس با پرتو فرابنفش توسط یک واکنش گرمایی نیز دنبال می‌شود، یک پخت موثر در نواحی سایه‌دار نیز صورت می‌گیرد [۳].

فرمولاسیون‌های ویژه مواد چسبنده قابل پخت شامل یک آغازگر نوری، یک الیگومر یا پلیمر است که ستون پلیمر شبکه‌ای سه بعدی را می‌سازد، و یک مونومری که به عنوان رقیق‌کننده واکنش یا پلاستیک‌سازی جهت تنظیم گرانیوی فرمولاسیون یا تغییر شکل ماده به کار می‌رود. سیستم‌های دو بار پخت شامل بعضی عوامل اضافی، معمولاً ایزوسیانات و گروه‌های هیدروژن به منظور ایجاد یک پیوند اتصالات شبکه‌ای موثر در نواحی تیره هنگام گرم شدن می‌باشند.

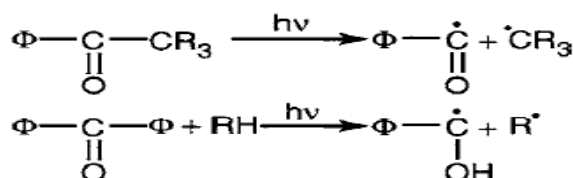
آغازگر نوری یک نقش کلیدی توسط کنترل میزان آغازی نور و نفوذ نور دارد و بنابراین بر عمق پخت نیز اثر گذار است. میزان پلیمریزاسیون بستگی به واکنش‌پذیری گروه عاملی، میزان تراکم آن، گرانیوی رزین و به علاوه شدت پرتو فرابنفش دارد.

ساختار شیمیایی و عاملیت هر دو الیگومر عامل‌دار شده و مونومر، عوامل موثری هستند که چگالی اتصالات شبکه‌ای و خواص ویسکوالاستیک پلیمر پخت شده با پرتو فرابنفش را مشخص می‌کنند. چسبندگی بهتر با

الاستومرهایی با ضریب کم است که یک وابستگی زیادی در جهت زیر لایه‌ها از طریق پیوندها یا اتصالات هیدروژنی نشان می‌دهد.

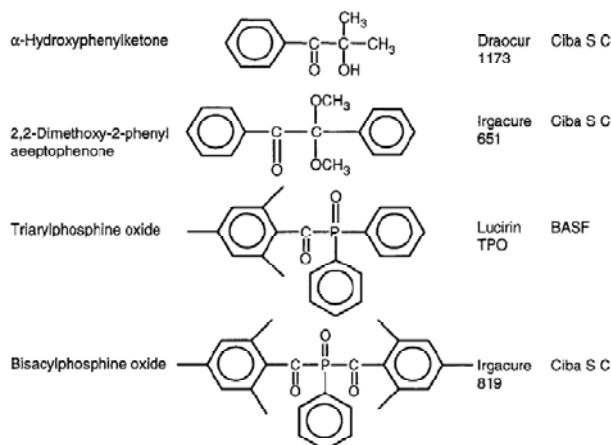
۳-۱- پلیمریزاسیون رادیکالی آغازگر نوری

بیشتر آغازگرهای نوع رادیکالی که در مواد چسبنده قابل پخت با پرتو فرابنفش به کار می‌روند شامل کتون‌های آروماتیک هستند که زمانی که در معرض پرتو فرابنفش قرار گیرند، تولید رادیکال‌های آزاد می‌کنند و یا توسط شکاف پیوندهای کربن - کربن (همجور) که توسط جذب هیدروژن از یک مولکول دهنده هیدروژن این رادیکالها ایجاد می‌شوند [۴]. در شکل ۲-۱ پلیمریزاسیون رادیکالی کتون‌ها نشان داده شده است.



شکل ۲-۱- پلیمریزاسیون رادیکالی کتون‌ها

هر دو رادیکال‌های بنزوئیل و آلکیل، پلیمریزاسیون را توسط افزوده شدن به مونومر دو بانده شروع می‌کنند. در حالی که رادیکال کتیل در جهت پیوند دو گانه وینیل غیرفعال است طوری که شروع توسط رادیکال دهنده هیدروژن اتفاق می‌افتد. برای موثر واقع شدن، یک آغازگر نوری می‌بایست به شکل موثری پرتو نشر شده از منبع نوری را جذب کند و تولید رادیکالهای آغازی با بهره بالا کند. در شکل ۳-۱ فرمول شیمیایی تعدادی آغازگرهای نوع رادیکالی نشان داده شده است.



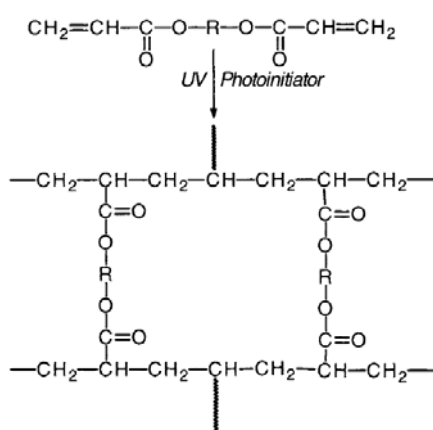
شکل ۳-۱- فرمول شیمیایی آغازگرهای نوع رادیکالی

تعداد زیادی از آغازگرهای نوری که اخیراً توسط دیتلیکر^۱ در یک گردآوری جامع و یک کتاب شامل متون بررسی شده‌اند، در دسترس هستند [۵-۶]. جذب آنها می‌بایست با نشر پرتو از منبع فرا بنفش همپوشانی کند، (معمولاً یک لامپ جیوه) زیرا واکنش‌های شیمیایی - نوری تنها زمانی اتفاق می‌افتد که نور جذب شده باشد.

۱-۴-رزین‌های آکرلیت قابل پخت با پرتو فرا بنفش

آکرلیت‌ها واکنش‌پذیرترین مونومرهای شناخته شده‌اند که توسط یک مکانیسم رادیکال آزاد پلیمریزاسیون را انجام می‌دهند. این ویژگی با خواص منحصر به فرد فوتوپلیمری سبب استفاده وسیعی از آکرلیت‌ها، که در مواد چسبنده قابل پخت با پرتو فرا بنفش استفاده می‌شوند، شده است. گستره وسیعی از الیگومرهای آکرلیت‌دار به طور تجاری قابل دسترس هستند [۷].

آنها در ساختار شیمیایی‌شان با هم فرق می‌کنند که می‌توانند پلی‌یورتان، پلی‌استر، پلی‌اتر و پلی‌سیلکسان‌ها باشند و وزن مولکولی آنها بین ۵۰۰ تا ۲۰۰۰ گرم است. پلیمریزاسیون اتصالات شبکه‌ای توسط آغازگر نوری در یک الیگومر آکرلیت‌دار در شکل ۱-۴ نشان داده شده است. خواص نهایی پلیمرهای آکرلیت قابل پخت با پرتو فرا بنفش بستگی به ساختار شیمیایی الیگومر عامل‌دار، درجه پخت و چگالی اتصالات شبکه‌ای دارد.



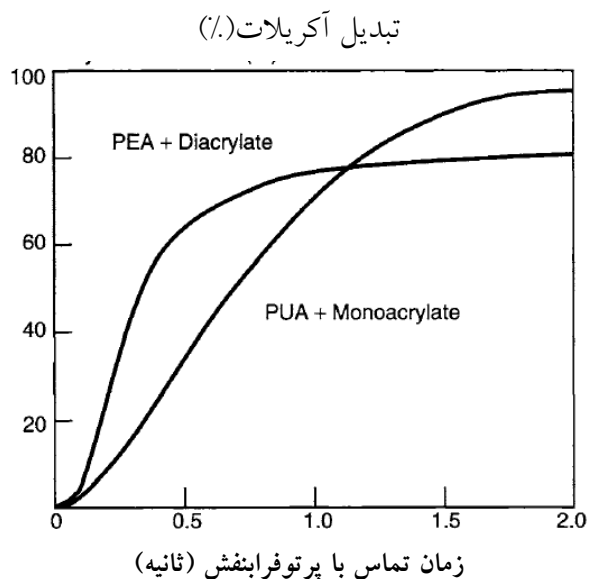
شکل ۱-۴- پخت پرتو فرا بنفش الیگومر آکرلیت‌دار، R پلی‌استر، پلی‌اتر، پلی‌یورتان، پلی‌سیلکسان، پلی‌بوتادی‌ان

۱-۵-الیگومر آکرلیت‌دار

الاستومرهای (لاستیک) با ضریب کم به طور عمومی با ترکیبات آلیفاتیک بدست می‌آیند که دارای سیگمانت-های نرم هستند و زمانی مواد شیشه‌ای و سخت شکل می‌گیرند که ساختارهای آروماتیک در زنجیر پلیمر حاضرند.

¹ Dietliker

به علت محدودیت‌های تحرک مولکولی در طول تبدیل فاز مایع توسط نور به جامد، زمانی که شیشه‌سازی اتفاق می‌افتد پلیمریزاسیون متوقف می‌شود که منجر به ایجاد یک ماده با پخت ناتمام شیشه‌ای می‌گردد. درجات بالاتر از پلیمریزاسیون (نزدیک به ۱۰۰٪ تبدیل) با آکرلیت‌های پلی‌یورتان آلیفاتیک بدست می‌آید که در برابر پرتو فرابنفش پخت شده و در دمای محیط مواد الاستومری می‌دهند که برای کاربردهای مواد چسبنده مناسب می‌باشند. شکل ۱-۵ تعدادی پروفایل‌های ویژه پلیمریزاسیون را که توسط اسپکتروسکوپی زیر قرمز گزارش شده است نشان می‌دهد، برای یک پلی‌اتر-آکرلیات (ماده شیشه‌ای) و یک پلی‌یورتان-آکرلیات (ماده الاستومری) توسط استفاده از رقیق کننده‌های دی‌آکرلیات و مونوآکرلیات به ترتیب مونومر برای کم کردن گرانشی توسط کنترل نه تنها مکانیسم پلیمریزاسیون بلکه خواص پلیمر شکل گرفته شده به شکل اتصالات شبکه‌ای، نقش کلیدی بازی می‌کند. افزایش عاملیت مونومر سبب شتاب واکنش پخت می‌شود و هم چنین به علت انعقاد و شیشه‌سازی سریع نمونه پرتوافکنی سبب کاهش درجه نهایی پلیمریزاسیون می‌شود چگالی بالاتر اتصال شبکه‌ای منجر به مواد پلیمری شیشه‌ای می‌شود که سخت اما شکننده هستند و بنابراین، برای کاربردهای چسبندگی ضعیف عمل می‌کنند.



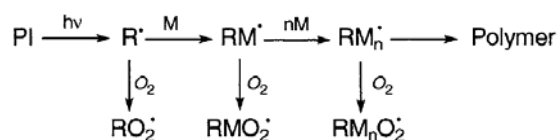
شکل ۱-۵- پروفایل‌های پلیمریزاسیون توسط اسپکتروسکوپی زیر قرمز هنگام تماس با پرتو فرابنفش یک پلی‌یورتان آلیفاتیک - آکرلیات (PUA) یا یک پلی‌اتر آروماتیک - آکرلیات (PEA) در حضور یک رقیق کننده مونوآکرلیات یا یک دی‌آکرلیات واکنش پذیر (۲۵٪)، به ترتیب. سختی کم: ۴۰ mWcm. فیلم متورق.

چسبنده‌هایی که با پرتو فرابنفش پخت می‌شوند معمولاً شامل مونو آکرلیات‌ها به عنوان رقیق کننده‌های واکنش-پذیر (شبیه آکرلیات‌های کاربامات یا آکرلیات ایزوبرنیل [۸]) هستند که تولید الاستومرهای نرم و قابل انعطاف

می‌کنند که قدرت چسبندگی قوی را در لایه‌های مختلف باعث می‌شوند. چسبندگی عالی به پلاستیک‌ها با فنوکسیل‌آکریلات^۱ بدست آمده، و نسبت به مواد و لایه‌های غیرقطبی با دسیل - مونو آکریلات^۲، زمانی که چنین مونومرهایی به یک اورتان دی‌آکریلات الیگمر^۳ همراه باشد.

در مواردی که چسبندگی خوب مشکل بدست می‌آید از رزین‌های پلی‌استرکلرینات رقیق شده با مونومرهای دی‌آکریلات مثل دی‌آکریلات‌هگزان‌دی‌ال^۴ یا دی‌آکریلات‌تری‌پروپیلن‌گلیکول^۵ استفاده می‌شود که ثابت شده که برای لایه‌های چسبنده قابل پخت با فرابنفش خیلی موثر هستند. در مورد لایه‌های فلزی، پلی‌استر آکریلاتها همراه با مونومرهای دارای گروه‌های کربوکسیلات (اسید آکریلات یا دیمرش) به طور قابل ملاحظه‌ای اثر چسبندگی را در فویل‌های فلزی بالا می‌برند.

الیگمرهای بلند اورتان-آکریلات اخیراً به عنوان چسبنده‌های قابل پخت با پرتو فرابنفش برای پیوندهای شفاف در مواد مختلف (کاغذ، پلاستیک، فویل) به کار می‌روند و یک لایه خیلی قوی چسبنده می‌باشند. زمانی که از آغازگر نوری بی‌ساییل فسفین اکسید^۶ استفاده می‌شود [۹] بهترین عملکرد حاصل می‌شود در لایه‌های چسبنده قابل پخت با پرتو فرابنفش، با افزایش پخت و مقدار پرتو فرابنفشی که دریافت می‌شود قدرت پیوند افزایش می‌یابد. یکی از مشکلات مواجه شده در پلیمریزاسیون آغازگر نوری تاثیر ممانعت اکسیژن اتمسفری مطابق با شکل ۱-۶ مشاهده می‌گردد که به راحتی با رادیکال‌های آزاد واکنش می‌دهد و رادیکال‌های پراکسیل غیرفعال می‌دهد.



شکل ۱-۶- واکنش اکسیژن با رادیکالها و تشکیل پراکسیل

در روکش‌های نازک که در تماس با هوا هستند، لازم است ورقه‌های قوی قرار گیرند تا بتوانند اکسیژن حل شده در نمونه را بگیرند و مصرف کنند و زمان تماس را در طول نشر اکسیژن اتمسفری درون روکش کوتاه کند. همانطور که در شکل ۱-۷ مشاهده می‌شود بعد از مدت زمان کوتاه مصرف اکسیژن حل شده توسط

¹ Ebecryl114 from UCB Chemicals

² ODA-N from UCB

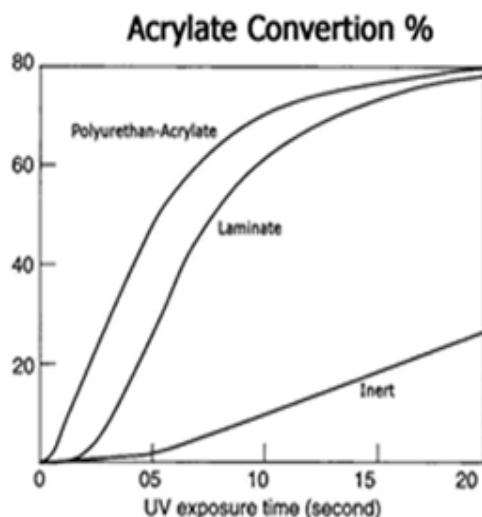
³ Ebecryl230 or 270

⁴ Ebecryl 524

⁵ Ebecryl525

⁶ BAPO

رادیکال‌های آغازگر، پلی‌مریزاسیون پیوند دوگانه آکریلات در نمونه لایه‌دار نسبت به محیط اتمسفری خنثی خیلی سریع‌تر می‌گردد و حتی در یک پوشش رزین آکریلات-پلی‌یورتان سریع‌تر می‌گردد.



شکل ۱-۷- تاثیر ممانعت‌پذیری اکسیژن اتمسفری روی پلی‌مریزاسیون نوری یک رزین پلی‌یورتان-آکریلات + رزین دی‌آکریلات در تماس با پرتو فرابنفش ($I = 20 \text{ mW cm}^{-2}$). ضخامت فیلم: $10 \mu\text{m}$

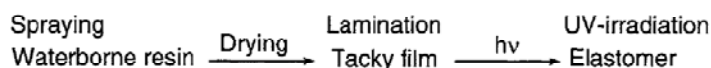
مواد چسبنده نیاز به الاستومرهای با ضریب کم دارند تا بعد از پخت با پرتو فرابنفش فرمول رزین گرفته شود، یک ماده نرم با دمای گذار شیشه‌ای کم (Tg). برای ایجاد چسبندگی خوب پیوند دوگانه آکریلات شامل پرتو فرابنفش-چسب، می‌بایست از الاستومرهایی با ضریب کم استفاده شود تا (کمتر یا مساوی ۳ مول بر کیلوگرم) انقباض را به حداقل برساند که توسط استفاده از الیگومرهای با وزن مولکولی بالا مثل آکریلات اورتان پلی-استرالیفاتیک^۱ از سارکمر^۲ که تولید مواد چسبنده عالی روی لایه‌های پلی‌یورتان و پلی‌کربونات می‌کند [۱۰]. یک الیگمر تری‌آکریلات دارای ساختار tris (۲-هیدروکسیل) ایزوسیانات^۳ چسبندگی را در این نوع لایه‌ها افزایش می‌دهد که علت آن خاصیت قطبی، انقباض کم و چسبندگی خوب توسط استفاده از رزین‌های آکریلات پایه آبی قابل پخت با پرتو فرابنفش، شبیه PE^{55W} از BASF، همراه با زیر قرمز gqcure2959 از Ciba SC به عنوان آغازگر نوری، که بعد از خشک کردن در ۸۰ درجه سانتیگراد فیلم چسبناک بدست می‌آید که یک ماده چسبنده عالی برای چسباندن ورقه‌های شیشه‌ای یا فیلم‌های شفاف توسط یک تماس کوتاه با پرتو فرابنفش می-

¹ SR-966

² Sarkomer

³ SR-368 from Sarkomer

باشد و رزین چسبناک را به الاستومر با ضریب کم تبدیل می‌کند. فرآیند چند مرحله‌ای مطابق شکل ۱-۸ انجام می‌شود:



شکل ۱-۸- تشکیل الاستومر

نکته دیگر مهم برای بدست آوردن چسبندگی زیاد، ایجاد رطوبت عالی لایه توسط رزین مایع می‌باشد. که اگر سطح انرژی رزین کمتر از سطح انرژی لایه باشد بدست می‌آید و این ثابت می‌کند که چرا چسبندگی بالا روی پلاستیک‌ها مثل پلی‌اولفین‌ها که دارای سطح انرژی هستند به سختی بدست می‌آید. در این مورد پیوند شیمیایی رزین آکریلات از طریق پیوند نوری موثرترین راه برای این نوع مواد است [۱۱]. رادیکالهای آغازگر نوری اتم-های هیدروژن را از لایه‌های پلیمری جذب می‌کنند و تولید محل‌های فعال واکنش پذیر در سطحش می‌کند. یک راه موثر برای افزایش رطوبت روی لایه‌های با انرژی کم توسط افزودن مقادیر کم از سطوح فلئوئوردار (1wt%) یا سیلیکون‌دار که سبب می‌شوند سطح انرژی آن کمتر شود. بنابراین افزایش چسبندگی مواد قابل پخت با پرتو فرابنفش روی پلی اتیلن و پلی کربونات را سبب می‌شود [۱۲]. مونومرهای آکرلیک عامل‌دار فلئوئوردار و سیلیکون‌دار برای متعادل‌سازی سطح شبکه‌های پلی‌یورتان قابل پخت با پرتو فرابنفش به کار می‌روند

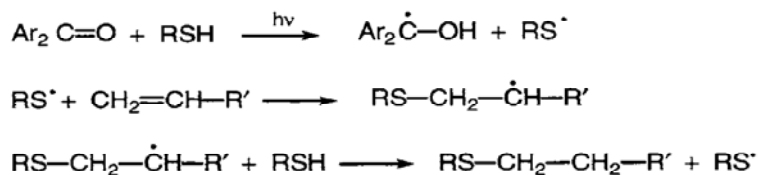
چسبندگی روی لایه‌های آلی توسط استفاده از رزین‌های قابل پخت با پرتو فرابنفش که قادرند پیوندهای هیدروژنی مثل آکریلات پلی‌یورتان‌های عامل‌دار شده پلیمرها، همچنین پلیمرهای شبیه پلی (وینیل کلراید) یا پلی‌یورتان‌های آلیفاتیک را بسازند، بدست می‌آید. پلیمرهای آکریلات عامل‌دار پلاستیک‌دار شده با یک مونومر آکریلات چند عاملی، بعد از تشکیل پیوندهای شبکه‌ای نوری چسبندگی خوبی را روی شیشه نشان داده‌اند و به راحتی برای تولید سریع شیشه در دمای اتاق به کار می‌روند

۱-۶- سیستم پلی‌ان - تیول

افزودن القاء نوری یک تیول (RSH) به یک پیوند دوگانه الفینی^۱ برای تولید شبکه‌های پلیمری به کار می‌روند که توسط به کار بردن مونومرهای چند عاملی به دست می‌آید. پلیمریزاسیون تیول - ان توسط یک مکانیسم اضافی رشد که توسط یک رادیکال آزاد گسترش می‌یابد، زنجیر واکنش را به رادیکال‌های درگیر تیول (RS)

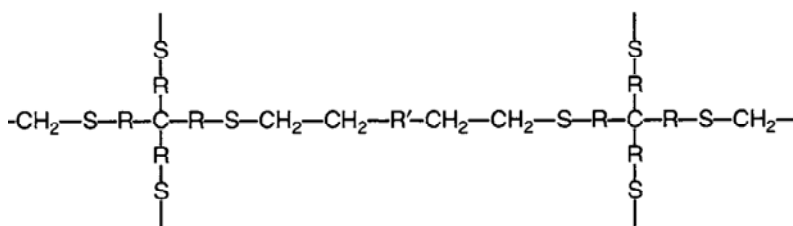
¹ Olefinic

منتقل می‌کند. رادیکال‌های اولیه تیول می‌توانند به آسانی توسط پرتو فرابنفش یک تیول در حضور یک آغازگر نوری نوع رادیکالی تولید شوند. کل واکنش در شکل ۹-۱ نشان داده شده است:



شکل ۹-۱- تولید رادیکال‌های اولیه تیول

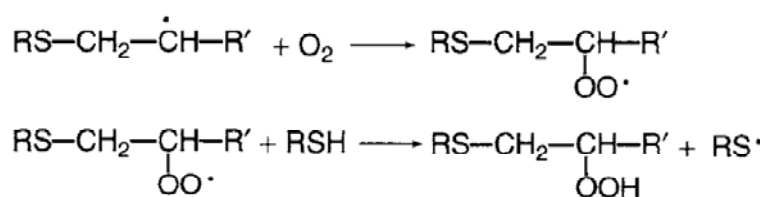
یک زنجیر پلیمر تنها اگر هم تیول و هم ترکیب الیفینیک را شامل باشند شکل می‌گیرد، حداقل ۲ عامل واکنش- پذیر برای مثال یک دی‌ان به اضافه یک دی‌تیول با مونومرهای چندعاملی، همانند یک تتراتیول ۴(CRSH) همراه با یک دی‌ان $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}'-\text{CH}=\text{CH}_2)$ ، یک شبکه ۳ بعدی تولید می‌شود، که مطابق شکل ۱۰-۱ اتصال زنجیرها تولید یک کوپلیمر جایگزین را می‌کند:



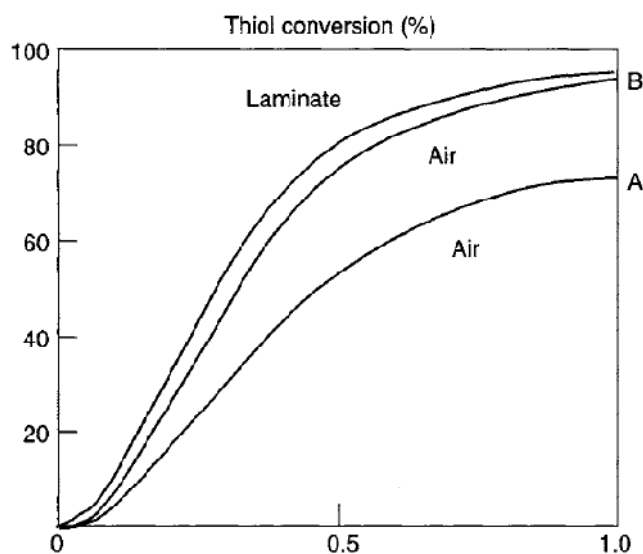
شکل ۱۰-۱- تشکیل کوپلیمر

چگالی پیوندهای شبکه‌ای شبکه پلیمر علاوه بر خواص آن، به عاملیت، طول و طبیعت شیمیایی پلی‌ان (R') و زنجیرهای تی‌ال (R) بستگی دارد و بنابراین، می‌تواند به طور دلخواه شکل گیرد. پلیمرهای با ضریب کم مناسب برای کاربردهای چسبندگی هستند که توسط استفاده از زنجیرهای آلیفاتیک پری‌پلیمر بدست می‌آید به ویژه با الاستومرهای بر اساس پلی‌بوتادی‌ان که به طور شبکه‌ای می‌باشند توسط پرتو فرابنفش در حضور یک تری یا تتراتیول [۱۳]. چون تنها تعدادی از پیوندهای شبکه‌ای احتیاج به شکل‌گیری دارند بین زنجیرهای پلیمری تا لاستیک غیر قابل حل بسازند، تراکم‌های کم تیول (۲ WT%) مناسب این پیوندهای شبکه‌ای هستند. شکل ۱-۱۲ بعضی از پروفایل‌های ویژه گزارش شده را نشان می‌دهد که توسط اسپکتروسکوپی زیرقرمز هنگام حضور پرتو فرابنفش در برابر دو مخلوط استوکیومتری تتران تتراتیول شامل یک آغازگر نوری هیدروکسی‌فنیل کتون انجام شده است. پلیمریزاسیون کامل برای نمونه که شامل سیگمانت‌های نرم تتران هستند منجر به تولید

پلیمر با ضریب کم می‌شود که مناسب برای کاربردهای چسبندگی است. بیشتر از ۹۰٪ از گروه‌های تیول کمتر از ۱ ثانیه با نمونه لایه‌دار و پوششی که در تماس با هوا است واکنش می‌دهند. باید خاطر نشان شد که پلیمریزاسیون تی‌ال‌ان حساسیت کمتری به ممانعت اکسیژن دارند نسبت به پلیمریزاسیونهای القاء رادیکالی (مثل آکریلات‌ها) زیرا مطابق با واکنش ۱-۱۱ رادیکال‌های پراکسی شکل گرفته که نتیجه واکنش رادیکال‌های آلکیل با اکسیژن می‌باشند، قادرند واکنش زنجیر را توسط جذب هیدروژن از تی‌ال و تولید رادیکال حامل تیول، گسترش دهند.



شکل ۱-۱۱- تولید رادیکال حامل تیول



شکل ۱-۱۲- پلیمریزاسیون آغازگر نوری یک مخلوط از یک تتراتیول با مولار ۱/۱ و یک رزین تتران شامل سیگمانت‌های سخت A و یا نرم B ($I=100 \text{ Mw cm}^{-2}$)، ضخامت فیلم: ۱۵ میکرومتر

با پیشرفت انواع جدید پلیمرها، همانند وینیل عامل‌دار شده با سیلیکون‌ها [۱۴]، علاقه شدیدی به پلیمریزاسیون تیول - ان به ویژه برای چسبنده‌های حساس به فشار و کاربردهایی در درزگیرها [۱۵].

فقدان ممانعت اکسیژن یک مزیت مهم است چرا که فلئوئیدهای سیلیکون به طور قابل ملاحظه‌ای نسبت به اکسیژن نفوذپذیرند. مقاومت به ورود رطوبت و تنزل گرمایی از ارجحیت این روش است. به علاوه استفاده از آلکن‌های حلقوی، همانند نوریورن، ادغام با یک تتراتیول، پلیمرهای شبکه‌ای می‌دهد که انقباض کمی را در حجم نشان می‌دهد، که آنها را به طور ویژه برای کاربردهای چسبندگی جذاب می‌نماید.

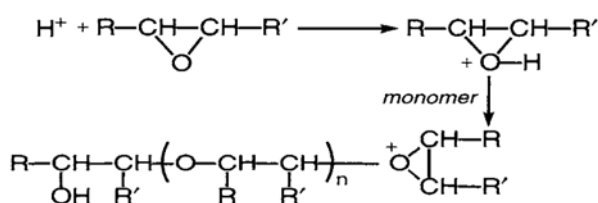
۱-۷- پلیمریزاسیون کاتیونی آغازگر نوری

پلیمریزاسیون القاء-نوری یکی از موثرترین روش‌ها برای پخت سریع مونومرهایی است که در جهت گونه‌های رادیکالی غیرفعال هستند، مثل وینیل‌اترها [۱۶] یا اپوکسیدها. این فناوری از لحاظ تجاری مورد توجه واقع نشده است به علت تعداد کم این مونومرها و واکنش‌پذیری کم آنها.

اسید پروتونی که لازم است توسط پرتو فرابنفش واکنش زنجیر را آغاز کند نمکهای دی آریل آیودونیوم یا تری آریل سولفونیوم تولید می‌کند. ویژگی متمایز پلیمریزاسیون کاتیونی آغازگر نوری فقدان حساسیت در جهت اکسیژن اتمسفری است که گونه‌های کاتیونی را خارج نمی‌کند هم چنین تکثیر کاتیونهای پلیمر سبب واکنش بین خودشان نمی‌شود. در مقایسه با پلیمریزاسیون آغازگر رادیکالی واکنش زنجیر ادامه پیدا خواهد کرد تا در تماس با پرتو فرابنفش در تاریکی دنبال شود، ویژگی که استفاده می‌شود تا ادغام مواد غیر شفاف توسط لایه-های چسبنده قابل پخت با پرتو فرابنفش صورت گیرد.

۱-۸- پخت با پرتو فرابنفش در اپوکسیدها:

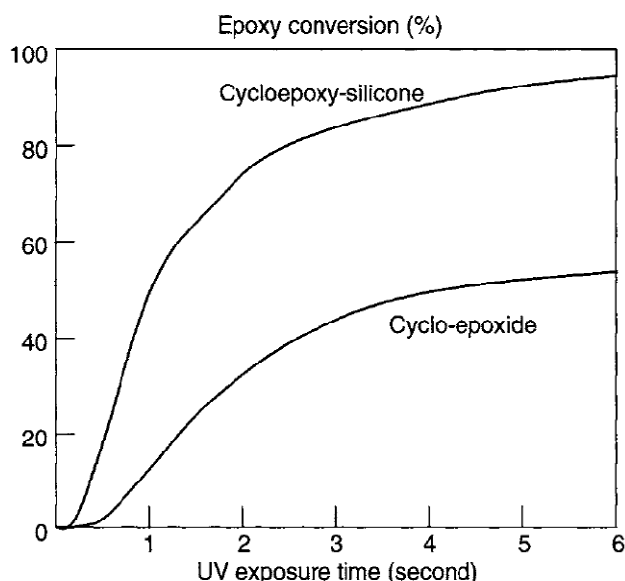
در حضور اسید پروتونی تولید کننده نور، حلقه شکافته می‌شود تا پلیمریزاسیون اپوکسید از طریق یون اکسونیوم که توسط زنجیر حمل می‌شود ادامه می‌یابد و در نهایت تولید یک پلی اتر مطابق با شکل ۱-۱۳ را می‌کند:



شکل ۱-۱۳- تشکیل پلی اتر توسط پلیمریزاسیون اپوکسید

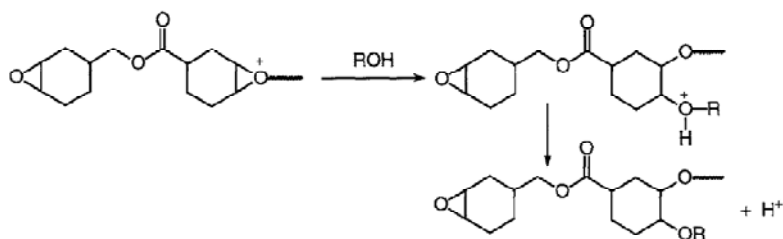
با سیکلواپوکسیدها واکنش زنجیر در سه بعد صورت می‌گیرد تا یک پلیمر شبکه‌ای محکم شکل گیرد [۱۷] در این مورد نقش قابل توجه سیلیکونهای اپوکسی سیکلوالیفاتیکی می‌بایست ذکر گردد، چرا که چنین مونومرهایی به سرعت و به وسعت مونومرهای آکریلات و با خواص مکانیکی عالی به شکل کاتیونی با توجه به شکل ۱-۱

۱۴ پلیمریزه می‌شوند در شکل ۱-۱۴ پروفایل‌های پلی‌مریزاسیون توسط طیف سنجی زیر قرمز را نشان می‌دهد که ناپدید شدن حلقه اپوکسی به محض تماس با پرتو فرابنفش در حضور نمک دی‌آریل‌آیودونیوم هگزا فلوروفسفات مشاهده می‌شود. یکی از دیگر فواید سیلیکون‌های اپوکسی قابلیت افزایش پخت دی‌اپوکسیدهای معمولی در مخلوط می‌باشد.



شکل ۱-۱۴- پلیمریزاسیون کاتیونی نور آغازی یک دی‌سیکلو‌اپوکسید آلیفاتیک و یک دی‌سیکلو‌اپوکسی سیلیکون . نمک دی‌آریل‌آیودونیوم (۱ wt%) آغازگر ($I=85 \text{ Mw cm}^{-2}$)

پلیمریزاسیون ناقص دی‌اپوکسیدسیکلوآلیفاتیک به علت شیشه‌سازی زود هنگام و ممانعت‌های حرکتی مربوطه می‌باشد به طوری که پلیمر پخت شده با پرتو فرابنفش نامناسب برای کاربردهای چسبندگی است. افزودن گاما کاپرولاکتون تیول (Tone Polyol from Dow Chemical) تولید یک پلیمر پلیمریزه شده نرمتر و کاملتر را توسط پیشرفت واکنش زنجیر می‌کند [۱۸]. چسبندگی بالاتر توسط افزایش محتوای پلی‌ال هم چنین وزن مولکولی، که بهترین حالت برای یک اپوکسی/هیدروکسیل با نسبت ۲ طبق شکل ۱-۱۵ بدست می‌آید.

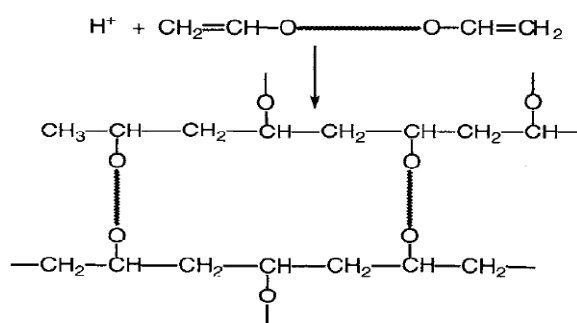


شکل ۱-۱۵- پلیمر اپوکسی/هیدروکسیل با نسبت ۲

پلیمر قابل انعطاف پخت شده با پرتوفرابنفش که چسبندگی خوبی نشان می‌دهد توسط استفاده از بیس (۴و۳ اپوکسی سیکلوهگزیل) آدیپات (Cyracure UVR-6128 from Dow Chemicals) بدست می‌آید [۱۹]. ارجحیت چسبندگی که با چنین اپوکسیدهای پخت شده با پرتوفرابنفش به شکل کاتیونی بدست می‌آید مربوط به انقباض کمی دارد که در طول باز شدن زنجیر پلیمریزاسیون اتفاق می‌افتد: کمتر از ۰.۵٪، در مقایسه با آکریلات‌ها که ۱۰٪ است.

۱-۹- پخت وینیل‌اترها با پرتوفرابنفش

وینیل‌کلریدها از مونومرهای واکنش‌پذیری هستند که به شکل کاتیونی پلیمریزه می‌شوند و به شکل قابل توجهی در رزین‌های قابل پخت نوری استفاده می‌شوند، آنها یا به شکل خالص و یا همراه با اپوکسیدها [۲۰]، آکریلاتها، مالایمیدها یا پلی‌استرهای غیراشباع. پلیمریزاسیون کاتیونی آغازگر نوری یک دی‌وینیل‌اتر به شکل ۱-۱۶ نوشته می‌شود:



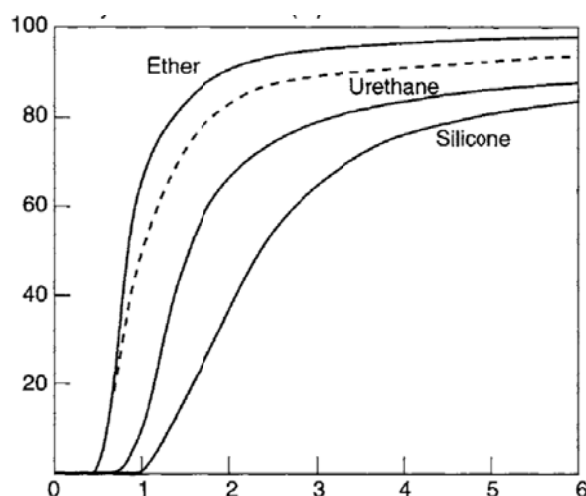
شکل ۱-۱۶- پلیمریزاسیون کاتیونی آغازگر نوری

سینتیک واکنش به طور کامل بررسی شده [۲۱] و یک دید جامع در مقاله‌ای توسط لاپین^۱ در این مورد می‌باشد.

شکل ۱۷-۱ نشان می‌دهد که پروفایل‌های پلیمریزاسیون وینیل‌اتر عامل‌دار شده اورتان و الیگمرهای سیلیکوندار مقایسه با دی‌وینیل‌اتر از تری‌اتیلن‌گلیکول (DVE-3) اغلب به عنوان رقیق کننده واکنش استفاده می‌شوند. پلیمرهای قابل پخت با پرتوفرابنفش ضریب الاستیکی کمی دارند و می‌توانند توسط یک انتخاب مناسب از ساختار شیمیایی الیگمر (گروه‌های آلیفاتیک) برای کاربردهای چسبندگی به کار روند و وزن مولکولی آن ($1000\text{gM} \leq$) می‌باشد.

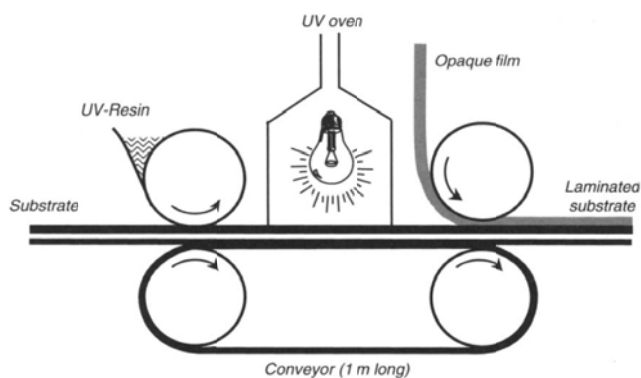
¹ Lapin

بعد از پلیمریزاسیون، آنچه که اتفاق می افتد بعد از تماس با پرتو فرابنفش در محیط کاتیونی پخت نوری، توسط طیف سنجی زیر قرمز بررسی می گردد. همان گونه که در شکل ۱-۱۷ برای DVE-3 (منحنی خط چین) نشان داده شده است، بعد از ۰/۷ ثانیه تماس با پرتو فرابنفش، وینیل اتر در تاریکی پلیمریزه می شود، در طول چند ثانیه تبدیل از ۱۰٪ به ۹۰٪ می رسد. یک مزیت از چنین فرآیند پخت در تاریکی، ادغام فویل های غیر شفاف توسط چسبنده های قابل پخت با پرتو فرابنفش است.



شکل ۱-۱۷- تاثیر ساختار شیمیایی الیگمر عامل دار روی پخت با پرتو فرابنفش به شکل کاتیونی در یک وینیل اتر بر پایه رزین (I=20 Mw cm-2). (-----): بعد از پلیمریزاسیون در تماس ۰/۷ ثانیه ای دی وینیل اتر تری اتیلن گلیکول با پرتو فرابنفش.

شکل ۱-۱۸ نشان می دهد که با عبور پرتو فرابنفش به شکل خطی با سرعت ۱ متر بر ثانیه، فویل دوم روی سطح بالایی فویل تابش داده شده به شکل لایه قرار می گیرد در زمان ۰/۵ ثانیه (۵۰ سانتیمتر) بعد از تماس با پرتو فرابنفش، به طوری که بیشتر پلیمریزاسیون وینیل اتر در تاریکی صورت می گیرد. رزین های اپوکسی قابل پخت با پرتو فرابنفش به عنوان چسبنده برای تولید و لایه دار کردن فیلم های غیر شفاف و کدر توسط یک تاریکی شدید در مکانیسم پخت استفاده می شوند.



شکل ۱-۱۸- تولید لایه های غیر شفاف توسط پلیمریزاسیون کاتیونی آغازگر نوری

وینیل اتر مونومرها مانند ۳-DVE رقیق‌کننده‌های واکنش‌پذیر بسیار موثری در رزین‌های قابل پخت با پرتو فرابنفش با پایه اپوکسی هستند. نه تنها ویسکوزیته فرمولاسیون را کاهش می‌دهند و کاربرد اسپری کردن را سبب می‌شوند بلکه یک پخت آسانتر و سریعتر را سبب می‌شوند. وینیل اترها و اپوکسی مونومرها توسط یک مکانیسم کاتیونی کمک به پلیمریزاسیون می‌کنند. به علاوه افزودن وینیل اتر ممکن است موجب مقداری ارتجاعی شدن در اپوکسید پخت شده با پرتو فرابنفش شود. بنابراین، برای ایجاد چسبندگی بیشتر در لایه‌های قابل ارتجاع از آن استفاده می‌شود [۲۲].

۱-۱۰- سیستم‌های هیبرید پخت شده با پرتو فرابنفش:

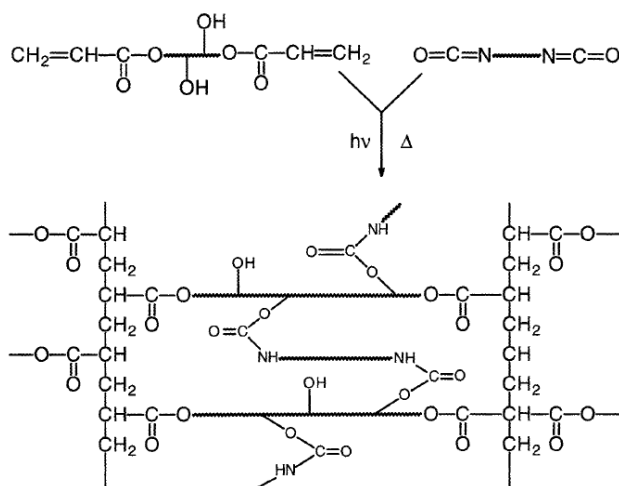
پلیمریزاسیون یک مخلوط از مونومرهای چند عاملی یا الیگمرهایی که توسط ساز و کارهای متفاوت پلیمریزه می‌شوند منجر به ساخته شدن شبکه‌های پلیمری دو نفوذی می‌شود (IPN). یک نیاز واضح این است که دو مونومر باید به طور کامل قابل ادغام باشند و هم چنین پلیمرهای آنها به این منظور که از تفکیک جلوگیری شود و مواد هتروفازی شکل گیرد. تعدادی از مونومرهای ادغام شده برای تولید IPNs به شکل خیلی سریع در دمای محیط، در مخلوط مونومرهای آکریلات با اپوکسیدها یا وینیل اترها استفاده می‌شوند. مطالعات سینتیکی نشان داده است که دو مونومر می‌توانند به طور هم‌زمان و یا به ترتیب توسط یک طول موج تابش مناسب پلیمریزه شوند.

مزیت عمده سیستم‌های هیبرید قابل پخت با پرتو فرابنفش این است که با انتخاب دو ماده قابل ادغام مواد با کاربردهای دلخواه ساخته می‌شوند.

۱-۱۱- سیستم‌های دو بار پخت

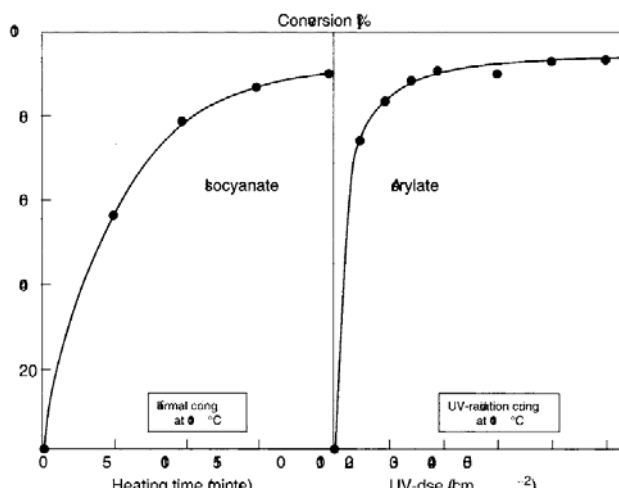
زمانی که رزین‌های قابل پخت با پرتو فرابنفش به عنوان لایه چسبنده برای محافظت مواد چند بعدی با شکل‌های پیچیده استفاده می‌شوند، ممکن است این اتفاق بیافتد که بعضی نواحی دور در تماس با تابش پرتو فرابنفش قرار نگیرند و بنابراین نپخته باقی بمانند. برای چنین مواردی از سیستم‌های دو بار پخت با ادغام پرتو فرابنفش و گرمایش استفاده می‌شود [۲۳]. آنها شامل دو نوع عملیات واکنش‌پذیر می‌شوند: یک گروه عامل‌دار قابل پخت با پرتو فرابنفش (معمولاً یک پیوند دوگانه آکریلات) و یک گروه عامل‌دار قابل پخت به شکل گرمایی (معمولاً یک ایزوسیانات همراه با یک پلی‌ال). در شکل ۱-۱۸ اساس فرآیند دو مرحله پخت برای یک هیدروکسیل عامل‌دار دی‌آکریلات پری‌پلیمر همراه با یک دی‌ایزوسیانات شبکه‌ای حتی در نواحی که پخت نمی‌تواند انجام گیرد، گرمای ۱۴۰ درجه سانتیگراد برای مدت ۱۵ دقیقه صورت می‌گیرد. زمانی که شکل‌گیری

پلی‌یورتان توسط افزایش پلیمرها در دمای محیط به آرامی صورت می‌گیرد، سیستم‌های دوبار پخت (شکل ۱-۱۹) شامل دو فرمولاسیون که بعد از ادغام در یک ظرف کمتر از یک روز انجام می‌شود.



شکل ۱-۱۹ - پلیمر دوبار پخت شده شبکه‌ای توسط پخت با پرتو فرابنفش در پیوندهای دوگانه آکریلات و پخت گرمایی ایزوسیانات و گروه‌های هیدروکسیل.

به منظور بدست آوردن پخت کامل‌تر هر دو عامل، توصیه می‌شود که ابتدا از طریق گرمایی و بلافاصله تماس نمونه گرم با پرتو فرابنفش انجام گردد. شکل ۱-۲۰ بعضی از پروفایل‌های ویژه پخت را نشان می‌دهد که توسط طیف سنجی ناپدید شدن گروه ایزوسیانات (2270 cm^{-2}) را هنگام گرمای و هم چنین پیوند دوگانه آکریلات (1410 cm^{-1}) را هنگام تماس با پرتو فرابنفش نشان می‌دهد.



شکل ۱-۲۰ - دو بار پخت یک پلی‌یورتان-آکریلات عامل‌دار هیدروکسیل همراه با یک ایزوسیانات شبکه‌دار

می‌بایست ذکر شود که دی‌آکریلات پری‌پلیمر نسبت به مونومر آکریلات معمولاً در یک حلال حل می‌شود (۵۰wt% ~)، به این منظور که انقباض را به حداقل می‌رساند و چسبندگی خوبی حاصل شود. حلال به آسانی در مرحله ابتدایی گرمایی خارج می‌شود و در واکنش‌های پخت دخالت نمی‌کند، این واکنش‌ها در واقع در مواد جامد نرم اتفاق می‌افتند. مهم این است که در کاربردهای چسبندگی سفت شدن را به حداقل برسانیم، معمولاً توسط اضافه نمودن سیگمانت‌های نرم در زنجیر پری‌پلیمر و توسط کم کردن چگالی شبکه‌دار شبکه پلیمر. در مورد لایه‌های حساس به گرما واکنش اضافه شدن پلیمر نیاز به این دارد که در دمای محیط انجام شود، بعد از حذف حلال و تماس با پرتو فرابنفش اتصالات شبکه‌ای صورت می‌گیرد.

۱-۱۲- کاربردهای چسبنده‌های قابل پخت پرتو فرابنفش

چسبنده‌های قابل پخت با پرتو فرابنفش رشد ثابت در بخش‌های متفاوت در دهه گذشته داشته‌اند زیرا مزایایی داشته‌اند از جمله مهم‌ترین آن کاهش قابل توجه در فرآیند زمانی برای عملیات مونتاژ، یک کاهش بسیار زیاد در نشر ترکیبات آلی فرار، یک کنترل دقیق از فرآیندی که به انرژی کمتر و نور کمتر مورد نیاز می‌باشد. این فناوری دوست محیطی در ۲ طبقه عمده از چسبنده‌ها کاربرد دارد. در اولی، چسبندگی توسط القاء - نوری اتصالات عرضی بدست می‌آید که سبب پیوند قوی بین ۲ ترکیب می‌شود، مثلاً در درزگیرها، کامپوزیت‌ها و چسبنده‌های لایه‌ای. در طبقه دوم یک پلیمر چسبناک توسط پخت ایجاد می‌شود از یک رزین بدون حلال و به عنوان یک چسبنده ذوب شونده در گرما یا حساس به فشار استفاده می‌شود. در این مورد، چسبندگی توسط به کار بردن فشار یا حرارت ایجاد می‌شود به طوری که نیازی به پرتو برای ایجاد پیوند محکم نیست. چسبنده‌های قابل پخت با پرتو فرابنفش در چندین مقاله مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

۱-۱۳- ساختار چسبنده‌ها

کارهای بسیاری در مورد اتصال دو عنصر با استفاده از چسبنده‌های قابل پخت با پرتو فرابنفش صورت گرفته است [۲۴].

ساختار ۲ عنصری که توسط پخت پرتو فرابنفش به هم می‌چسبند، می‌تواند شبیه به هم باشد (لایه‌های یک شکل) یا از طبیعت متفاوت باشند (لایه‌های غیرهمشکل) و شامل فیلم‌های قابل ارتجاع شبیه به پلی استرها، پلی (وینیل استات)، نایلون، فویل‌های آلومینیم و کاغذ یا صفحه‌های شفاف محکم مثل پلی (متیل متاکریلات)، پلی‌کربونها، پلی (وینیل کلراید) و شیشه‌های معدنی. به طور واضح یکی از قسمت‌ها می‌بایست نسبت به پرتو فرابنفش حساس باشد به این منظور که یک پخت موثر در چسبنده انجام شود. اگر این طور نباشد، همانند