

بررسی اثر سازگارکننده بر چسبندگی پلی اتیلن به نشاسته نرم شده

Investigation of the Effect of Compatibilizer on Adhesion of Polyethylene to Plasticized Starch

مرتضی غفوری، ناصر محمدی*، سید رضا غفاریان

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر، گروه تحقیقات بنیادین لقمان، صندوق پستی ۱۵۸۷۵/۴۴۱۳

دریافت: ۸۴/۹/۲، پذیرش: ۸۴/۱۱/۸

چکیده

استحکام چسبندگی اتصال پلی اتیلن سبک (LDPE) به نشاسته نرم شده گرمانرم (TPS) و انواع سازگار شده آنها با کاپلیمر اتیلن - وینیل استات (EVA)، پلی اتیلن عامل دار شده با مالئیک انیدرید (PE-g-MAH) و کاپلیمر استیرن - اتیلن - بوتادی ان - استیرن عامل دار شده با مالئیک انیدرید (SEBS-g-MAH) با آزمون پوست کن شدن بررسی شد. برای قرار دادن سازگارکننده‌ها در سطح مشترک دو پلیمر از اختلاط آنها با TPS استفاده شد. از طرف دیگر، کار ترمودینامیکی چسبندگی بین اجزای سطح مشترک با اندازه‌گیری انرژی آزاد سطوح و به کمک نظریه‌های موجود محاسبه شد. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که کار ترمودینامیکی چسبندگی سطح مشترک PE/TPS از ۶۴ mJ/m^2 ، اگر از سازگارکننده‌های PE-g-MAH، EVA و SEBS-g-MAH استفاده شود به ترتیب به ۷۹.۷۰ و ۸۶ mJ/m^2 افزایش می‌یابد. افزون بر این، استحکام چسبندگی بین سطحی (کار عملی) PE/TPS در صورت تقویت سطح با سه سازگارکننده یاد شده از ۴۱ N/m به ترتیب به ۱۳۹ ، ۲۵۰ و ۱۶۵ N/m تغییر می‌کند. بهبود چسبندگی بین سطحی به مهاجرت سازگارکننده‌ها به سطح مشترک حین تشکیل اتصال در دمای زیاد و انتقال بهینه تنش بین سطحی ارتباط داده می‌شود. همچنین، نتایج تجربی بدست آمده حاکی از آن است که تابع اتلاف اتصال به نسبت $\tan \delta$ در دمای محیط به اجزای اصلی (چسب و بازو) در آزمون پوست کن شدن وابسته نیست. اما، با در نظر گرفتن نقش اتلاف ویسکوالاستیک در لایه نازک سازگارکننده از طریق معرفی مشخصه نسبت $\tan \delta$ بازوی اتصال به حاصلضرب $\tan \delta$ چسب و سازگارکننده، تغییرات تابع اتلاف اتصال و در نتیجه استحکام چسبندگی بین سطحی بخوبی قابل پیش بینی خواهند بود.

واژه‌های کلیدی

نشاسته نرم شده، پلی اتیلن سبک، سازگارکننده، چسبندگی بین سطحی، آزمون پوست کن شدن

مقدمه

تشکیل اتصال شیمیایی یا فیزیکی بین سطحی و تمرکز سازگارکننده در سطح مشترک از جمله عوامل افزایش چسبندگی پلیمرها به شمار می‌روند [۳، ۴]. شایان ذکر است که بخشی از انرژی لازم برای تغییر شکل یا جداسازی اتصال صرف پدیده‌های اتلافی در اجزای اتصال

چسبندگی سطح مشترک پلیمر - پلیمر و پلیمر - جامد در کاربردهای متعدد از ریزالکترونیک تا صنعت هواپیماسازی بسیار حائز اهمیت است [۱]. ماهیت این پدیده در سطح مشترک دو پلیمر بسیار پیچیده و به مشخصه‌های شیمی فیزیکی و مکانیکی اتصال وابسته است [۲]. نفوذ متقابل،

Key Words

plasticized starch, low density polyethylene, compatibilizer, interfacial adhesion, peel test

محصول مناسبی بدست آمد [۱۴]. بنابراین، چسبندگی بین سطحی مطلوب با فراهم شدن حد معینی از نرم شدگی (قابلیت اتلاف) در اجزای اتصال نیز قابل دستیابی است.

با وجود موفقیت‌های نسبی بدست آمده در استنتاج نقش بر همکنش بین سطحی و اتلاف در اجزای سطح مشترک (با هدف قبلی یا به طور تصادفی)، تبیین کامل این موضوع به انجام پژوهش‌های نظری و تجربی بیشتری نیاز دارد. در پژوهش حاضر، افزایش چسبندگی پلی اتیلن سبک به نشاسته نرم شده با بکارگیری EVA، PE-g-MAH و SEBS-g-MAH به عنوان سازگارکننده ارزیابی شده است. در این راستا، ابتدا سازگارکننده به چسب (TPS) اضافه و مخلوط حاصل برای اتصال بازوهای پلی اتیلنی استفاده شده است.

تجربی

مواد

در این پژوهش، از پلی اتیلن سبک (پولیران ۲۰۰۰۲۰-LF) محصول شرکت پتروشیمی بندر امام (ره)، گلیسرول (G-۱۰۱) محصول شرکت شیمی ناب، آب یون زدایی شده به عنوان نرم کننده، کاپلیمر اتیلن - وینیل استات حاوی ۲۸ درصد مولی وینیل استات (EVA-۹۱۰) محصول شرکت سی تک، هیوندای، پلی اتیلن عامل دار شده با مالئیک انیدرید (AdmerNF-۵۲۸)، محصول شرکت Mitsui و SEBS عامل دار شده با مالئیک انیدرید (Kraton ۱۹۰۱-X) محصول شرکت Shell به عنوان سازگارکننده استفاده شد. نشاسته گندم نیز تهیه و به آمیخته ای حاوی ۵۰ درصد نرم کننده، آب و گلیسرین (با نسبت وزنی مساوی) تبدیل شد [۱۵].

دستگاهها

مخلوط کن داخلی Brabender مدل ۲۱۰۰ PL ساخت آلمان برای اختلاط PE، TPS و سازگارکننده، دستگاه کشش مدل ۵۰۰ ساخت شرکت Monsanto برای اندازه گیری استحکام چسبندگی، دستگاه اندازه گیری زاویه تماس Kruss مدل ۴۰ G برای اندازه گیری زاویه تماس قطره و دستگاه DMTA مدل ۹۸۳ ساخت شرکت Dupont برای بررسی رفتار گرمایی دینامیکی - مکانیکی فیلم‌های تهیه شده بکار گرفته شد.

روشها

ساخت اتصال چسبی

اتصال با قراردادن لایه ای نازک از چسب TPS (یا نوع مخلوط شده آن با سازگارکننده‌های مختلف) به ضخامت μ ۱۲۰ بین بازوهای ساخته

می شود. به عبارت دیگر، انرژی اتلافی در اجزای اتصال چسبی موجب افزایش قابل توجه در کار لازم برای انفصال سطح مشترک در مقایسه با کار لازم برای تشکیل اتصال می شود. این بخش از انرژی انفصال سطح مشترک چسبی نخستین بار توسط جنت و شولتز [۵] با عنوان تابع اتلاف اتصال یا عبارت $1+\phi$ معرفی شد:

$$G = W_0(1+\phi) \quad (1)$$

که G و W_0 به ترتیب کار عملی چسبندگی و کار ترمودینامیکی تشکیل سطح مشترک نامیده می شوند. بعدها، سایر گروه‌های پژوهشی این تابع را اصلاح کردند. در این راستا، تابع اتلاف اتصال به اجزای محدود به لایه مرزی سطح مشترک و توده چسب یا بازوی اتصال تقسیم شد [۶]. به منظور تبیین ماهیت موادی عبارت $1+\phi$ ، در اتصالی از چسب کوپلیمرهای متیل متاکریلات - بوتیل آکریلات و بازوهای شیشه‌ای، تابع اتلاف اتصال به تابعی از $\tan \delta$ چسب در دمای اندازه گیری چسبندگی ارتباط داده شد [۷، ۸]:

$$1+\phi = 16/9 + 16/21 (\tan \delta)^2 - 1/51 (\tan \delta)^2 \quad (2)$$

با این وجود، برای تحقق اتلاف مورد نظر در اجزای سطح مشترک یک اتصال چسبی، برهمکنش مناسب بین اجزا نیز از ضروریات اصلی به شمار می رود. از این رو، تبیین نقش انحصاری برهمکنش بین سطحی و اتلاف در اجزای اتصال در کار عملی چسبندگی از دیرباز به شکل سؤالی اساسی مطرح بوده است. در این زمینه پژوهشگران متعددی، بر اساس کنجکاو علمی یا نیاز به توسعه فرآورده ای صنعتی، به بررسی نقش این دو عامل کلیدی در دستیابی به اتصال مورد نظر اقدام کرده اند. برای مثال، فیلم دمشی از پلی اتیلن حاوی ۵۰ درصد وزنی از فاز پراکنده نشاسته نرم شده با استفاده از کوپلیمر اتیلن - آکرلیک اسید (EAA) - آمونیاک به عنوان اصلاح کننده چسبندگی بین سطحی تولید شد [۹، ۱۰]. بعدها، تشکیل کمپلکس V شکل بین گروه‌های کربوکسیلیک EAA با نشاسته به عنوان عامل افزایش خواص مکانیکی معرفی شد [۱۱، ۱۲].

به تازگی نیز خواص مکانیکی فصل مشترک مخلوط‌های پلی اتیلن حاوی نشاسته نرم شده و نشده همراه با سازگارکننده یا بدون آن ارزیابی شده است. نتایج نشان می دهد که بکارگیری نشاسته نرم شده همراه با سازگارکننده به بهترین حالت استحکام سطح مشترک منتهی می شود [۱۳]. از طرف دیگر، در پژوهشی نشاسته نرم شده و پلی اتیلن در اکسترودر دو پیچه ای مخلوط شد و ظاهراً بدون نیاز به سازگارکننده

۳ min و خطای آزمایش $\pm 4^\circ$ بود [۷].

انرژی آزاد سطح (γ_s) پلی اتیلن سبک، TPS و سازگارکننده‌های مختلف و اجزای قطبی (γ_s^p) و پراکنشی (γ_s^d) آن با استفاده از اندازه‌گیری زوایای تماس و استفاده همزمان از معادلات یانگ و فوکس [۱۶] محاسبه شد:

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos\theta \quad (۳)$$

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{0.5} - 2(\gamma_s^p \gamma_l^p)^{0.5} \quad (۴)$$

که در این معادله‌ها γ_s ، γ_l ، γ_{sl} ، γ_s^d ، γ_l^d ، γ_s^p ، γ_l^p و θ به ترتیب انرژی آزاد سطح نمونه، کشش سطحی مایع مرجع، انرژی آزاد بین سطحی نمونه - مایع مرجع، جزء قطبی γ_s ، جزء قطبی γ_l ، جزء پراکنشی γ_s ، جزء پراکنشی γ_l و زاویه تماس هستند. با حذف γ_{sl} معادله (۵) بدست می‌آید:

$$\frac{1}{\gamma_l} \gamma_l (1 + \cos\theta) (\gamma_l^d)^{-0.5} = (\gamma_s^p)^{0.5} (\gamma_l^p)^{0.5} (\gamma_l^d)^{-0.5} + (\gamma_s^d)^{0.5} \quad (۵)$$

اگر مقادیر عبارت $\frac{1}{\gamma_l} \gamma_l (1 + \cos\theta) (\gamma_l^d)^{-0.5}$ بر حسب $(\gamma_l^p)^{0.5} (\gamma_l^d)^{-0.5}$ رسم شود، γ_s^d و γ_s^p یا مجموع آنها γ_s بدست خواهد آمد. همچنین، به علت اهمیت قابل توجه مقدار کار ترمودینامیکی چسبندگی، از نگاه عمیق‌تر به برهمکنش‌های بین سطحی در قالب مشخصه‌های نظریه ون اوس، چادری و گود (VOCG) صرف نظر شده است.

تحلیل گرمایی دینامیکی - مکانیکی

رفتار گرمایی دینامیکی - مکانیکی فیلم‌های پلی اتیلن سبک، TPS و سه سازگارکننده با استفاده از دستگاه DMTA با بسامد ۱ Hz در محدوده دمای 150°C تا 200°C شناسایی شد.

نتایج و بحث

نتایج شناسایی سطوح پلی اتیلن سبک، TPS و سه سازگارکننده همراه با MFI و ارتفاع $\tan\delta$ آنها در دمای 25°C ، در جدول ۱ گزارش شده است. انرژی آزاد سطح از PE به EVA کاهش و مجدداً در PE-g-MAH و SEBS-g-MAH افزایش یافته، در TPS به حداکثر مقدار می‌رسد. همچنین، اجزای قطبی انرژی‌های آزاد سطح به شکل منظم از پلی اتیلن



شکل ۱ نمایی از چیدمان اجزای اتصال برای اندازه‌گیری چسبندگی.

شده از فیلم پلی اتیلن سبک یا سازگارکننده‌های مختلف به ضخامت $150 \mu\text{m}$ و قالبگیری فشاری مجموعه در شرایط مناسب تهیه شد. در ضمن، به منظور تکرارپذیری آزمایشها و اطمینان از پیشرفت ترک از میان سطح مشترک، مجموعه سه لایه باد شده به وسیله ورقهای نازک آلومینیومی پوشش یافته با پلی اتیلن به ضخامت حدود $250 \mu\text{m}$ به عنوان پشتیبان (back up) تقویت شد (شکل ۱). در نهایت، مجموعه پنج لایه در دمای 180°C و فشار ملایم به مدت ۸ min قالبگیری شد. همچنین، با قرار دادن فیلم نازک تفلونی به ضخامت حدود $40 \mu\text{m}$ پیش ترکی (pre-crack) به طول ۲۵ mm در سطح مشترک چسب - بازو ایجاد شد. پس از اتمام قالبگیری، مجموعه تا دمای محیط سرد و به شکل نوارهایی با ابعاد $150 \times 30 \text{ mm}$ بریده شد. به منظور قرار دادن سازگارکننده در سطح مشترک اتصال چسب - بازو، ابتدا چسب و سازگارکننده (۵ درصد وزنی) در مخلوط کن داخلی در دمای 210°C ، دور ۶۰ rpm به مدت ۶ min مخلوط شدند. سپس، مخلوط TPS با سازگارکننده به شکل فیلم نازک قالبگیری و به عنوان لایه چسب در ساخت اتصال چسبی استفاده شد.

اندازه‌گیری استحکام چسبندگی

اتصال چسبی (شکل ۱) در آرایش 180° و به وسیله دستگاه کشش در آزمون پوست کن شدن (peel test) قرار گرفت. نمونه‌ها به سمت لبه‌های آلومینیومی ناحیه نچسبیده به گیره فک دستگاه متصل و با سرعت 30 mm/min در دمای محیط و رطوبت نسبی ۶۰ درصد کشیده و جدا شدند. برای هر نمونه حداقل ۵ آزمون تکرار و مقادیر متوسط آن گزارش شد. حداکثر انحراف از مقادیر متوسط، حدود ۱۵ درصد بود.

شناسایی سطح

پلی اتیلن سبک، TPS و سازگارکننده‌های مختلف با استفاده از قالبگیری در بین صفحات فولادی پوشش داده شده با تفلون، به شکل فیلم‌های نازک با سطوح صاف تهیه شدند. سپس، زوایای تماس قطره ۴ میکرولیتری از آب سه بار تقطیر شده، متیلن دی‌یدید و فرمامید اندازه‌گیری شد. زمان لازم برای رسیدن به تعادل پیش از اندازه‌گیری

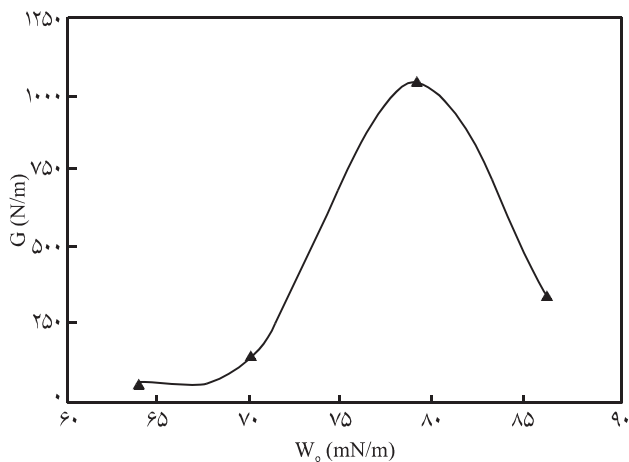
جدول ۱ انرژی آزاد سطح و اجزای آن برای PE، TPS و سه سازگار کننده استفاده شده، همراه با شاخص جریان مذاب و ارتفاع $\tan \delta$ آنها در دمای محیط.

ماده	γ_s (mJ / m ²)	γ_s^d (mJ / m ²)	γ_s^p (mJ / m ²)	MFI (g/۱۰ min, ۱۹۰°C, ۲/۱۶ kg)	$\tan \delta @ ۲۵^\circ\text{C}$ (arbitrary units)
PE	۳۳/۲	۳۲/۱	۱/۱	۲	۰/۱۶۰
EVA	۲۸/۵	۲۳/۲	۵/۳	۳۶۰	۰/۰۰۱
PE- g-MAH	۳۲/۵	۲۲/۴	۱۰/۱	۲/۵	۰/۱۱۳
SEBS- g-MAH	۳۷/۵	۲۴/۱	۱۳/۴	۰/۲۴	۰/۰۳۵
TPS	۵۲/۱	۲۷/۴	۳۰/۸	۱۱	۰/۴۶۵

همچنین، کار عملی چسبندگی سطح مشترک PE/TPS در صورت تقویت سطح با سه سازگار کننده از ۴۱ N/m به ترتیب به ۱۳۹، ۲۵۰ و ۱۶۵ N/m تغییر می کند.

شکل ۲ استحکام چسبندگی را برحسب کار ترمودینامیکی تشکیل سطح مشترک اتصالهای متقارن از بازوهای پلی اتیلن سبک، EVA، PE- g-MAH و SEBS- g-MAH با چسب TPS نشان می دهد. با افزایش بر همکنش بین سطحی اجزای اتصال در اثر جایگزینی بازوی PE با EVA نخست استحکام چسبندگی کمی افزایش یافته، متعاقباً با استفاده از PE- g-MAH تا مقدار حداکثری افزایش می یابد و با جایگزینی بازو با SEBS- g-MAH مجدداً کاهش می یابد.

از طرف دیگر، استفاده از TPS به عنوان چسب، PE به عنوان بازوی اتصال و افزودن کوپلیمرهای سازگار کننده از راه چسب به سطح مشترک روند کیفی تقریباً مشابهی در تابعیت استحکام چسبندگی برحسب مقدار برهمکنشهای بین سطحی سطح مشترک مشاهده شد



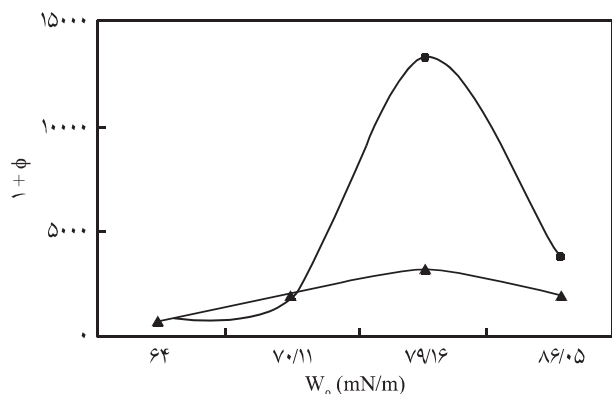
شکل ۲ استحکام چسبندگی بین سطحی برحسب کار ترمودینامیکی چسبندگی برای اتصالهایی از TPS به عنوان چسب و PE، EVA، PE- g-MAH و SEBS- g-MAH به عنوان بازوی اتصال.

سبک به PE، EVA، PE مالئیک دار شده، SEBS مالئیک دار شده و در نهایت TPS افزایش پیوسته نشان می دهند. یادآوری این نکته ضروری است که برای مشاهده اثر اجزای قطبی کوپلیمرها باید به روشی آنها را به سطح نمونه منتقل کرد. در غیر این حالت، انرژی آزاد سطح بدست آمده غیر واقعی خواهد بود. به عبارت دیگر، به دلیل تهیه این مواد از راه عامل دار کردن پلیمرهای موجود یا کوپلیمر شدن مونومرهای قطبی و غیرقطبی، خواص سطحی آنها به طور عمده به عامل شیمیایی هدایت شده به سطح بستگی خواهد داشت. این امر مهم به سطح تماس مشترک و دینامیک مناسب برای تغییر آرایش سطحی به هنگام تشکیل سطح مشترک وابسته است [۱۷]. برای ترغیب به چرخش (flipping) گروههای قطبی و فرارگرفتن آنها در سطح نمونه، فیلم نازکی از سازگار کننده ها به مدت ۳۶ h در آب حاوی ۵ درصد وزنی سدیم کلرید و دمای ۸۰°C قرار گرفت. سپس، دمای نمونه به ۲۵°C کاهش یافته، از محلول خارج و قبل از اندازه گیری زاویه تماس، با آب مقطر شسته و خشک شد.

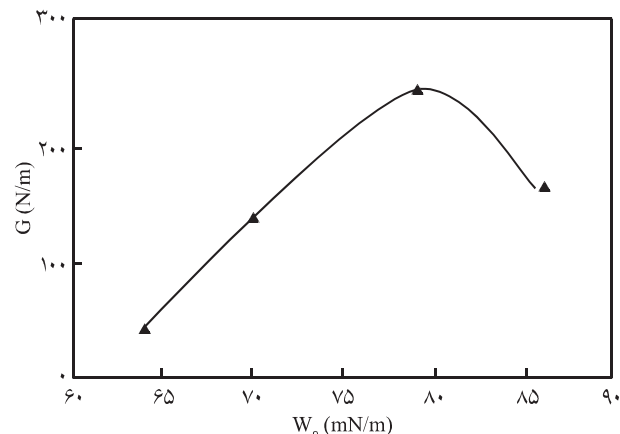
با توجه به شکست چسبندگی در غالب سطوح مشترک ارزیابی شده یا حاکمیت گسست نیروهای ثانویه در فرایند شکست سطح مشترک نمونه ها، کار ترمودینامیکی چسبندگی (W_0) سطوح مشترک مختلف براساس معادله فوکس [۱۶] محاسبه شد:

$$W_0 = 2(\gamma_{\text{Adr}}^d \gamma_{\text{Ads}}^d)^{1/2} + 2(\gamma_{\text{Ads}}^p \gamma_{\text{Adr}}^p)^{1/2} \quad (6)$$

که در این معادله زیروندهای Ads و Adr به ترتیب مربوط به چسب و بازو است. نتایج بدست آمده نشان می دهد که کار ترمودینامیکی چسبندگی سطح مشترک PE/TPS از ۶۴ mJ/m² در هنگام استفاده از سازگار کننده های EVA، PE- g-MAH و SEBS- g-MAH به ترتیب به ۷۹، ۷۰ و ۸۶ mJ/m² افزایش می یابد. انرژی برهمکنش سطح مشترک زوجهای مختلف به طور عمده از تشکیل اتصال هیدروژنی بین گروه مالئیک انیدرید سازگار کننده و گروه هیدروکسیل چسب نشأت می گیرد.



شکل ۴ تابع اتلاف اتصال برحسب کار ترمودینامیکی چسبندگی: (■) اتصالهایی از TPS به عنوان چسب و PE-g-MAH، EVA، PE و PE به عنوان بازوی اتصال و (▲) اتصالهایی از PE به عنوان بازوی اتصال و SEBS-g-MAH به عنوان بازو و SEBS-g-MAH، EVA، PE-g-MAH و PE به عنوان چسب.



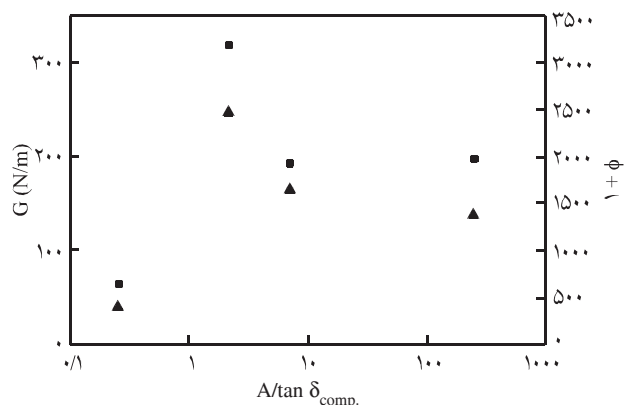
شکل ۳ استحکام چسبندگی بین سطحی برحسب کار ترمودینامیکی چسبندگی برای اتصالهایی از PE به عنوان بازوی اتصال و TPS سازگار شده با PE-g-MAH، EVA، PE-g-MAH و SEBS-g-MAH به عنوان چسب.

سطح مشترک به توده شود. البته، ضرورت تحقق چنین امری، دارا بودن امکان اتلاف مناسب (ارتفاع $\tan \delta$ در دمای اندازه گیری چسبندگی) نیز است. نکته حائز اهمیت اینکه، فیلمهای پلی اتیلن و پلی اتیلن مالئیک دار شده مصرفی از نظر قابلیت اتلاف شرایط مشابهی دارند. بنابراین، تفاوت چشمگیر در تابع اتلاف اتصالهای متقارن با استفاده از این دو ماده به عنوان بازو را می توان به امکان انتقال نیروی بهتر در سطح مشترک اتصال پلی اتیلن مالئیک دار شده یا W_0 بزرگتر آن، همچنین سهولت جریان پذیری این پلیمر در تغییر شکلهای بزرگتر (MFI بیشتر) و در نتیجه تغییر شکل بیشتر بازوهای آن در آزمون پوست کن شدن نسبت داد. به عبارت دیگر، تغییر شکل اعمال شده بر نمونه در آزمون پوست کن شدن برای جدا کردن سطح مشترک دو ماده ویسکوالاستیک به طور عمده در ناحیه غیرخطی قرار می گیرد. بنابراین، اجزای سطح مشترک برای آسوده کردن بار اعمالی قویاً به طرف خزش بلند دامنه هدایت می شوند. این امر موجب می شود که لغزش زنجیرهای پلیمری (که با MFI نمونه ها کمی شده است) نیز در مصرف انرژی جدایش سطح مشترک نقش کلیدی ایفا کند. از طرف دیگر، MFI نمونه ها در حالت مذاب اندازه گیری شده و حال آن که آزمون چسبندگی در دمای محیط ارزیابی شده است. این تناقض را می توان به تحول ناحیه فعال رأس ترک در اثر بارگذاری مکانیکی شدید و دستیابی به حالت شبه مذاب تعبیر کرد.

اما، برای تبیین عامل اصلی کنترل کننده تغییر شکل و پیشرفت ترک بین سطحی در اتصالها، باید تابع اتلاف اتصال را به مشخصه اجزا مرتبط کرد [۲]. در راستای گسترش مفهوم معرفی شده، تابع ویسکوالاستیک

(شکل ۳). با این وجود، مقادیر بدست آمده برای استحکام سطح مشترک دو گروه از اتصالهای یاد شده (نتایج شکلهای ۲ و ۳) با یکدیگر بسیار متفاوتند. به عبارت دیگر، با چسبش PE/TPS به عنوان بازو - چسب و استفاده از کوپلیمرها و پلیمرهای قطبی شده به عنوان سازگارکننده، با وجود ثابت بودن کار ترمودینامیکی چسبندگی، استحکام عملی متناظر کاهش می یابد. به عبارت دیگر، استفاده از بازوی سفت (PE به جای هر یک از سازگارکننده ها) ضمن حفظ برهمکنشهای بین سطحی یکسان، موجب محدودیت اتلاف در بازو و اضافه شدن اثر ویسکوالاستیک لایه نازک سازگارکننده به اتلاف اتصال می شود. بنابراین، تغییر مشاهده شده در کار عملی چسبندگی در اثر تعویض چیدمانی اجزا (بکارگیری سازگارکننده ها به عنوان بازو یا انتقال دهنده تنش در سطح مشترک) به اختلاف توابع ویسکوالاستیک اتصال نسبت داده می شود. بنابراین، برای تعیین نقش تابع ویسکوالاستیک اتصال در استحکام عملی چسبندگی، عبارت $1 + \phi$ دو مجموعه از انطباق با معادله جنت - شولتز محاسبه و در شکل ۴ ارائه شده است.

با افزایش کار ترمودینامیکی سطح مشترک در هر دو مجموعه از نمونه ها (نتایج شکلهای ۲ و ۳)، تابع اتلاف اتصال نخست افزایش و پس از رسیدن به حداکثر کاهش می یابد. با این وجود، اتلاف قابل حصول در دو مجموعه به ویژه در اتصال سازگار شده با پلی اتیلن مالئیک دار شده بسیار متفاوتند. تفاوت چسبش اجزا در این دو نوع اتصال چسبی، به علت استفاده از لایه بسیار نازک سازگارکننده یا استفاده از آن به عنوان بازو در دو شیوه ایجاد اتصال است. این امر باعث می شود که برای مثال، استفاده از پلی اتیلن مالئیک دار شده به عنوان بازو موجب تعمیم اتلاف انرژی



شکل ۶ استحکام چسبندگی بین سطحی و تابع اتلاف اتصال برحسب نسبت $\tan \delta$ کاهش یافته برای اتصالهایی از PE به عنوان بازوی اتصال و TPS سازگار شده با EVA، PE-g-MAH و SEBS-g-MAH به عنوان چسب.

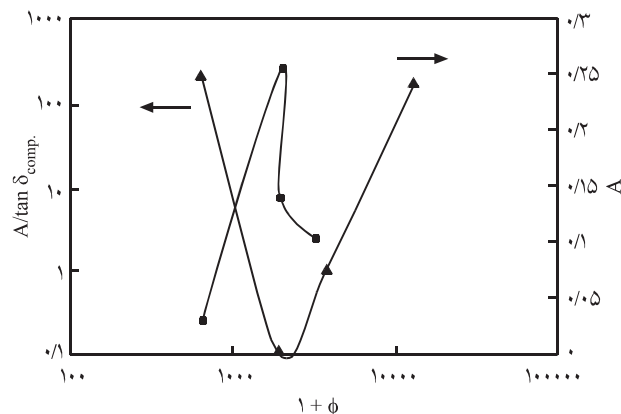
اینکه، تابع معرفی شده دو مشخصه مهم اتصال را بخوبی پیش بینی می کند. بنابراین، علاوه بر برهمکنشهای بین سطحی کافی به عنوان شرطی لازم برای دستیابی به چسبندگی بین سطحی مطلوب، تابعی از $\tan \delta$ اجزای اتصال ($A/\tan \delta_{comp}$) نیز تابع ویسکوالاستیک و استحکام چسبندگی اتصال را کنترل می کند.

نتیجه گیری

اندازه گیری چسبندگی بین سطحی اتصال TPS/PE با قرارداد ۵ درصد وزنی از چند سازگارکننده در سطح مشترک اتصالها نشان می دهد که بهبود کار ترمودینامیکی چسبندگی و تابع اتلاف اتصال به طور توأم سازوکارهای تقویت اتصال هستند. افزون بر این، نتایج بدست آمده حاکی از آن است که تابع اتلاف اتصال نه تنها با مشخصه اتلاف اجزای اصلی (بازو و چسب) بلکه به طور مشخص به تابع اتلاف لایه نازک سازگارکننده ها نیز وابسته است. بنابراین، به منظور پیش بینی کار عملی چسبندگی برای نخستین بار تابع پیچیده تری از $\tan \delta$ اجزای اتصال به طور موفقیت آمیز معرفی و تأیید شد.

مراجع

1. Retsof H., Gorodyska G., Kiriy A., Stamm M. and Creton C., Adhesion between Chemically Heterogeneous Switchable Polymeric Brushes and an Elastomeric Adhesive, *Langmuir*, **21**, 7722-



شکل ۵ تغییرات تابع A (نسبت $\tan \delta$ بازو به چسب) و تابع کاهش یافته آن نسبت به $\tan \delta$ سازگارکننده ($A/\tan \delta_{comp}$) برحسب تابع ویسکوالاستیک دو نوع اتصال تهیه شده.

دو نوع اتصال تهیه شده برحسب نسبت $\tan \delta$ اجزای اصلی (A) و تابع کاهش یافته آن نسبت به $\tan \delta$ سازگارکننده یعنی $A/\tan \delta_{comp}$ در شرایط اندازه گیری چسبندگی رسم شد (شکل ۵).

همان طور که مشاهده می شود، با افزایش تابع اتلاف اتصالهای متقارن از TPS (چسب) و سایر پلیمرها به عنوان بازو، ابتدا نسبت $\tan \delta$ اجزای اتصال (بازو و چسب) به شدت کاهش یافته، پس از رسیدن به حداقلی مجدداً افزایش می یابند. بنابراین، نسبت $\tan \delta$ اجزا (A) با روند تغییرات تابع اتلاف همخوانی ندارد. اما، با افزایش تابع اتلاف اتصال TPS/PE و نوع سازگار شده آنها، تابع $A/\tan \delta_{comp}$ روند مناسبی را نشان می دهد. به عبارت دیگر، مقدار این تابع با افزودن سازگارکننده EVA به سطح مشترک اتصال TPS/PE افزایش می یابد. متعاقباً، تابع $A/\tan \delta_{comp}$ با جایگزینی PE-g-MAH و SEBS-g-MAH در سطح مشترک کاهش می یابد. یعنی تابع معرفی شده، به تغییرات سطح مشترک ناشی از تعویض سازگارکننده حساسیت خوبی نشان می دهد. به عبارت دیگر، روند تغییرات این نسبت با یکی از شاخصهای اصلی تعیین کننده چسبندگی هماهنگ است.

شکل ۶ استحکام چسبندگی و تابع اتلاف اتصال متقارن TPS/PE حاوی سازگارکننده های مختلف را برحسب نسبت $\tan \delta$ بازو به حاصلضرب $\tan \delta$ چسب و سازگارکننده نشان می دهد. جالب توجه

7725, 2005.

2. Sharif A., Mohammadi N., Moghbeli M.R. and Zanjirian E., Heterogeneity in the Strength of Interfacial Bonds and the

- Resultant Synergism in Promoting Polyurethane/SBR Adhesion Strength, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **17**, 1727-1739, 2003.
3. Wool R.P., Yuan B.L. and Mc Garel O., Welding of Polymer Interfaces, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 1340-1367, 1989.
 4. Guiu A. and Shanahan M.E., Adhesion of Grafted Polyethylene to an Ethylene/Vinyl Alcohol Copolymer, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **39**, 2843-2851, 2001.
 5. Gent A.N. and Schultz J., Effect of Wetting Liquids on the Strength of Adhesion of Viscoelastic Materials, *J. Adhesion*, **3**, 281-294, 1972.
 6. Magnipudi V.S., Tirrel M. and Pocius A.V., Direct Measurement of Molecular Level Adhesion between Poly(ethylene terephthalate) and Polyethylene Films: Determination of Surface and Interfacial Energies, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **8**, 1251-1270, 1994.
 7. Sharif A., Mohammadi N., Nekoomanesh M. and Jahani Y., The Role of Interfacial Interactions and Loss Function of Model Adhesives on Their Adhesion to Glass, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **16**, 33-45, 2002.
 8. Sharif A., Mohammadi N. and Taheri_Qazvini N., *Polymer Surface Modification: Relevance to Adhesion*, Mittal K.L. (Ed.), VSP Utrecht, 477, 2004.
 9. Otey F.H. and Westhoff R.P., Starch-based Films: Preliminary Diffusion Evaluation, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **23**, 284-287, 1984.
 10. Otey F.H., Westhoff R.P. and Doane W.M., Starch-based Blown Films: 2, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **26**, 1659-1663, 1987.
 11. Fanta G.F., Swanson C.L. and Doane W.M., Composites of Starch and Poly(ethylene-co-acrylic acid): Complexing between Polymeric Components, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 811-821, 1990.
 12. Shogren R.L., Greene R.V. and Wu Y.V., Complexes of Starch Polysaccharides and Poly(ethylene-co-acrylic acid): Structure and Stability in Solution, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 1701-1709, 1991.
 13. Wang S., Yu J. and Yu J., Influence of Maleic Anhydride on the Compatibility of Thermal Plasticized Starch and Linear Low-density Polyethylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 686-695, 2004.
 14. Rodriguez-Gonzalez F.J., Ramsay B.A. and Favis B.D., High Performance LDPE/Thermoplastic Starch Blends: A Sustainable Alternative to Pure Polyethylene, *Polymer*, **44**, 1517-1526, 2003.
 15. Sadati M., *Gel Spinning of Starch and Evaluation of Erosion of Its Filaments: Effect of Molecular Structure and Orientation During Process*, MSc Thesis, Amir Kabir University of Technology, Iran, 2002.
 16. Fowkes F.M., Predicting Attractive Forces at Interfaces, *Ind. Eng. Chem.*, **56**, 40-53, 1964.
 17. Andrade J.D., Gregonis D.E. and Smith L.M., *Physicochemical Aspects of Polymer Surfaces*, Mittal K.L. (Ed.), Plenum, New York, 911-922, 1983.

Arch