

بررسی خواص چسبندگی آمیزه‌های چسب‌های تماسی آکرلیک - سیلیکون

سید مجتبی تقی‌زاده، حمید میرزاده*، مهدی باریکانی، آرزو سروش‌نیا

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

دریافت: ۸۷/۱۰/۴، پذیرش: ۸۸/۲/۱۶



مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال بیست و دوم، شماره ۲،

صفحه ۹۷-۱۰۵، ۱۳۸۸

ISSN : 1016-3255

چکیده

در این مقاله آمیزه‌های مختلف دو چسب تماسی آکرلیک و سیلیکون تهیه و سپس خواص چسبندگی و شکل‌شناسی سطحی آنها بررسی شد. برای این منظور، مقدار ۹۰-۱۰ درصد وزنی - وزنی چسب آکرلیک به چسب سیلیکون اضافه و پس از یکنواخت شدن مخلوط، روی فیلم پلی‌اتیلن ترفتالات به کمک فیلم‌کش با ضخامت نهایی ۲۵، ۶۵ و ۱۱۰ μm کشیده شد. با بررسی شکل‌شناسی سطحی آمیزه‌ها به وسیله میکروسکوپ الکترون پویشی و با توجه به آزمون تجزیه گرمایی مشاهده شد، این دو آمیزه در تمام درصدها امتزاج ناپذیرند و دو دمای انتقال شیشه‌ای دارند. هم‌چنین، با اضافه شدن ۱۰ تا ۵۰ درصد وزنی سیلیکون به آمیزه آکرلیک - سیلیکون، فاز پیوسته آکرلیک و در درصدهای بیشتر سیلیکون فاز پیوسته است. با توجه به تجزیه سطح و نتایج آزمون پوستگی مشاهده شد، خواص سطحی یکی از عوامل تعیین‌کننده در مقدار استحکام پوستگی است. چسبناکی این آمیزه‌ها نیز با روند مدول اتلاف مشابه است.

واژه‌های کلیدی

چسب‌های تماسی،
آمیزه، چسبناکی، استحکام پوستگی،
خواص چسبندگی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

H.Mirzadeh@ippi.ac.ir

Evaluation of Adhesion Properties of Acrylic/Silicone Pressure Sensitive Adhesives Blends

S.M. Taghizadeh, H. Mirzadeh*, M. Barikani, and A. Soroushnia

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

Received 24 December 2008, accepted 6 May 2009

Abstract

In this study the blends of acrylic/silicone pressure sensitive adhesive (PSA) were prepared, and their adhesion properties and surface morphology were evaluated. For this purpose appropriate amounts of acrylic (10-90%w/w) were added to silicone PSA to obtain visually homogeneous solution. The resulting solution was evenly applied on a polyethylene terephthalate (PET) film with final specific thicknesses (35, 65 and 110 μm) by using a film applicator. The morphological analysis was performed through scanning electron microscopy (SEM) and by the study of thermal analysis using the differential mechanical thermal analysis (DMTA) behavior of the blends, and it was found that all acrylic/silicone blends were incompatible and showed two different glass transition temperatures. By addition of silicone from 10 to 50% to acrylic/silicone blends the continuous phase is acrylic and the dispersed phase is silicone. Equally by increasing the percentage of silicone in the blends the continuous and dispersed phases were interchanged. By study of surface analysis and peel strength results it was found that surface properties are the main factors to determine peel strength values. Viscoelastic studies of the blends were shown that tack values and G'' showed the same changing trend.

Key Words

pressure sensitive adhesives
blend, tack, peel strength,
adhesion properties

(* To whom correspondence should
be addressed.

E-mail: H.Mirzadeh@ippi.ac.ir

مقدمه

چسب‌های تماسی، چسب‌هایی هستند که با فشار کم به سوبسترای چسبیده و هنگام جدا شدن هیچ باقی مانده‌ای به جا نمی‌گذارند. این چسب‌ها مزایایی از قبیل عدم نیاز به آب، حلال یا گرما برای چسبیدن، پایداری مناسب در برابر شرایط محیطی و دما، سهولت ساخت و ظاهر مناسب دارند. در سامانه‌های تراپوستی استفاده از چسب‌های تماسی به دلیل ویژگی‌های آنها نسبت به سایر چسب‌ها ترجیح داده می‌شوند و یکی از اجزای کلیدی این سامانه‌ها به شمار می‌روند [۱-۴].

علاوه بر نیازهای معمول این چسب‌ها مانند چسبناکی کافی، استحکام چسبندگی و چسبندگی به پوست، عوامل دیگری هم در انتخاب چسب‌های تماسی مؤثرند. این پارامترها عبارتند از: زیست‌سازگاری، سازگاری فرمول‌بندی، سازگاری سامانه انتقال و تنظیم مناسب رهايش داروست. این چسب‌ها از نظر زیست‌سازگاری باید خنثی، بدون تحریک و حساسیت پوستی باشند. هم‌چنین، باید دارای ویژگی‌هایی از قبیل عدم واکنش با دارو و سایر مواد افزودنی داخل فرمول‌بندی، حفظ پایداری و انحلال‌پذیری مناسب باشند. سازگاری سامانه انتقال بدین معنی است که چسب‌های تماسی نفوذپذیری و رانش کافی را برای دارو فراهم آورند. بنابراین، چسب از اجزای مهم سامانه‌های تراپوستی محسوب می‌شود و هر تغییری در نوع چسب می‌تواند در زیست‌دستی یابی مؤثر واقع شود [۵،۶].

چسب‌های تماسی سیلیکونی از دهه ۱۹۵۰ میلادی کاربرد بهداشتی پیدا کرده‌اند [۷]. فرمول‌بندی این چسب‌ها بر پایه دو جزء اصلی شامل یک پلیمر پلی‌سیلوکسان سیلیکون و یک رزین سیلیکاست. پلیمر آن پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان با وزن مولکولی زیاد است که عامل سیلانول (SiOH) در انتهای زنجیرهای پلیمر دارد. رزین تری‌متیل‌سیلوکسی و ساختار سیلیکاتی بلوک شده با هیدروکسیل است.

به طور کلی دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) پایین، انعطاف‌پذیری و حجم تخلخل بین مولکولی زیاد این چسب‌ها موجب شده تا در محدوده گسترده‌ای از داروها از آنها استفاده شود. از طرف دیگر، چسب‌های تماسی سیلیکون خاصیت ترکندگی زیادی دارند. در دماهای پایین انعطاف‌پذیرتر هستند و در دماهای بالا پایداری گرمایی بیشتری دارند و در برابر سطوح با انرژی کم نیز چسبندگی مناسبی نشان می‌دهند. از جمله معایب چسب‌های تماسی سیلیکون، چسبناکی کم، قیمت زیاد و پایداری کم در برابر حلال است.

پلی‌آکریلات‌ها یا دقیق‌تر پلی‌آکریلیک استرها مدت زیادی است که شناخته شده‌اند، ولی کاربرد آنها در چسب‌های تماسی در دهه ۱۹۵۰ میلادی رایج شد. علاوه بر زیست‌سازگاری و چسبندگی پوستی خوب، این چسب‌ها سازگاری خوبی با عمده داروها و مواد افزودنی دارویی

دارند. این چسب‌ها فرایندپذیری خوبی دارند و می‌توان خواص انعطاف‌پذیری مورد نظر را از آنها به دست آورد [۷].

با توجه به مزایای اشاره شده این چسب‌ها معایبی نیز دارند. به عنوان مثال، چسب‌های تماسی آکریلیک در دمای پایین انعطاف‌پذیری کم و در دماهای بالا، پایداری گرمایی کم دارند و قدرت چسبندگی آنان به سطوحی با انرژی سطحی پایین، کم است [۸].

علاوه بر آن، دو ویژگی مهم در سامانه‌های دارورسانی تراپوستی خواص چسبندگی و نحوه رهايش داروست. بنابراین، تلاش زیادی برای بهینه‌سازی توام این خواص انجام شده است. یکی از آنها استفاده از آمیزه ترکیبی چندپلیمری است [۹]. در این سامانه‌ها به طور عمده از دو نوع چسب پایه آکریلیک و سیلیکون استفاده می‌شود. به طوری که یک چسب به عنوان حامل دارو خواص رهايشی سامانه را کنترل می‌کند و چسب دیگر خواص چسبندگی سامانه را به عهده دارد. با این روش از آن جا که مقدار چسبندگی و رهايش دارو به وسیله پلیمرهای مختلف کنترل می‌شود، این امکان فراهم می‌شود که با حداکثر تغییر یکی از خواص سامانه، خاصیت دیگر آن به مقدار جزئی تغییر یابد. در نهایت با افزایش غلظت مواد جامد در یک پلیمر می‌توان آن را به نیمه جامد تبدیل و درون چسب تماسی دیگری پراکنده کرد. بدین ترتیب، سامانه روغن در آب یا آب در روغن تهیه می‌شود که با تعیین دقیق نسبت‌های دارو و چسب‌های تماسی نحوه رهايش دارو و خواص چسبندگی تنظیم می‌شود. بر اساس بررسی‌های انجام شده در منابع اطلاعاتی موجود تا به حال گزارشی از خواص چسبندگی آمیزه چسب‌های تماسی سیلیکون - آکریلیک منتشر نشده است. در این مقاله آمیزه‌های چسب‌های تماسی سیلیکون - آکریلیک تهیه شده، برهم کنش و شکل‌شناسی، خواص سطحی و خواص چسبندگی آنها بررسی شدند.

تجربی

مواد

در این پژوهش از چسب پایه آکریلیک (Gelva Multi polymers solution-737) ساخت شرکت Solutia Inc، چسب پایه BioPSA4503 ساخت شرکت Dow corning و پشت لایه PET با ضخامت $10 \pm 85 \mu\text{m}$ ساخت شرکت داروپات شرق استفاده شد.

دستگاه‌ها

فیلم‌کش مدل K350 Casting knife, Applicator ساخت شرکت Elcometer SPRL، دستگاه میکرومتر مدل Micrometer Mitutoyo 156-101

و اتلاف (G") آنها گزارش شد.

طیف سنجی زیرقرمز تبدیل فوری (FTIR)

برای طیف سنجی زیرقرمز تبدیل فوری ابتدا قرص KBr تهیه و سطح آن با فرمول بندی‌ها آغشته شد. سپس، به کمک طیف سنج زیرقرمز طیف نمونه‌ها برداشت شد.

تجزیه گرمایی دینامیکی - مکانیکی

رفتار گرمایی نمونه‌ها در محدوده دمایی ۱۱۰- تا ۵۰°C با روش تجزیه گرمایی دینامیکی - مکانیکی به وسیله دستگاه DMTA-PL مطالعه شد. برای این منظور، ابتدا نمونه‌ها تا ۱۱۰°C سرد شده سپس با سرعت ۳°C/min گرم شدند.

اندازه‌گیری زاویه تماس

انرژی آزاد سطح و زوایای سطحی نمونه‌ها با استفاده از دو حلال آب یون زدوده و دی‌یدومتان در دمای محیط روی حداقل سه نمونه، به وسیله دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس به دست آمد. اجزای قطبی و ناقطبی و انرژی آزاد سطح با به کارگیری روش Owen محاسبه و گزارش شد.

آزمون چسبناکی میله‌ای

آزمون چسبناکی طبق استاندارد ASTM D2979 به وسیله دستگاه Probe Tack، انجام شد. برای این منظور از هر فرمول بندی حداقل ۵ نمونه با ابعاد حدود ۲/۵×۲/۵ cm تهیه شد. در این روش، میله با سرعت ۱۰±۰/۱ mm/s در کمتر از ۱/۰±۰/۱ s، با سطح چسب تماس داده شد. سپس، با سرعت ۱۰±۰/۱ mm/s از سطح چسب جدا شد. مقدار چسبناکی بر اساس نیروی بیشینه با واحد N/mm^۲ برای جداشدن میله گزارش شد.

آزمون استحکام پوستگی ۱۸۰°

آزمون استحکام پوستگی مطابق استاندارد ASTM 3330 انجام شد. برای این منظور نوارهایی از نمونه‌ها به عرض ۲۴ mm و طول تقریباً ۳۰۰ mm بریده و روی صفحه فولاد زنگ‌نزن به وسیله غلتک چسبانده شدند. از لحظه چسباندن نوارها روی صفحه فولاد زنگ‌نزن تا انجام آزمون پوستگی ۲۰ min زمان لازم است. پس از گذشت زمان مزبور آزمون مقاومت پوستگی به کمک دستگاه Adhesion/Release Tester، با زاویه ۱۸۰° و با سرعت ۵±۰/۲ mm/s انجام و نتایج براساس N/۲۵ mm گزارش می‌شود.

ساخت شرکت Mitutoyo، رئومتر مدل MCR-300 ساخت شرکت Anton Paar-Physica، طیف سنج زیرقرمز مدل Equinox 55 ساخت شرکت Bruker، دستگاه DMTA-PL ساخت شرکت Polymer Laboratory، دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس مدل Gio ساخت شرکت Kruss، دستگاه Probe Tack مدل PT-500 ساخت شرکت Chem Instruments Fair Field برای آزمون چسبناکی و دستگاه Adhesion/Release Tester مدل Ar-1000 ساخت شرکت Chem Instruments Fair Field برای آزمون استحکام پوستگی به کار گرفته شد.

روش‌ها

تهیه نمونه‌ها

آمیزه چسب‌های آکریلیک - سیلیکون بدین ترتیب تهیه شدند، ابتدا مقدار مناسبی از چسب‌های آکریلیک و سیلیکون بر اساس درصد جامد آنها طبق جدول ۱ توزین و به کمک هم‌زن مکانیکی به مدت ۱۰ min مخلوط شدند. عمل پوشش دهی فرمول بندی روی لایه پشتی به وسیله فیلم کش، به نحوی انجام شد که ضخامت در کل نواحی چسب یکسان باشد. پس از آن، نمونه‌ها به مدت ۲۰ min در دمای محیط و سپس ۴۵ min در گرم‌خانه با دمای ۵۰°C قرار داده شدند تا باقی مانده حلال نیز تبخیر شود. فیلم نهایی به ضخامت‌های ۳۵، ۶۵ و ۱۱۰ μm تهیه شد. به کمک دستگاه میکرومتر ضخامت فیلم‌ها اندازه‌گیری و براساس آزمون‌های مورد نیاز به ابعاد مشخص برش زده شدند.

آزمون‌ها

رئومتری

برای تعیین خواص ویسکوالاستیک، نمونه‌ها به ضخامت حدود ۳۰۰ μm تهیه و به وسیله رئومتر به روش صفحات موازی در دمای محیط در محدوده بسامد ۰/۱ تا ۶۰۰ rad/s مقادیر مدول‌های ذخیره (G')

جدول ۱ - ترکیب درصد آمیزه‌های مختلف سیلیکون - آکریلیک.

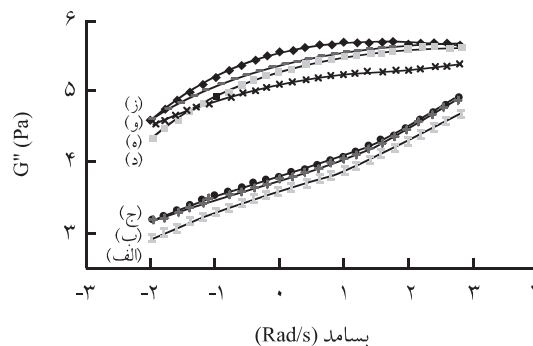
سیلیکون	آکریلیک	آمیزه
۱۰	۹۰	SA ۱۰۹۰
۳۰	۷۰	SA ۳۰۷۰
۵۰	۵۰	SA ۵۰۵۰
۷۰	۳۰	SAV۰۳۰
۸۰	۲۰	SA۸۰۲۰
۹۰	۱۰	SA۹۰۱۰

نتایج و بحث

برهم کنش و شکل شناسی آمیزه سیلیکون-آکرلیک

با استفاده از نتایج رئولوژی (شکل ۱) مشخص شد که در غلظت‌های ۵۰، ۷۰ و ۹۰ درصد وزنی - وزنی آکرلیک، فاز پیوسته آکرلیک است و در غلظت‌های کمتر یعنی در نمونه‌های حاوی ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی - وزنی آکرلیک، سیلیکون فاز پیوسته است. بنابراین، رفتار گرمایی این آمیزه در دو محدوده مختلف یعنی یکی در حالتی که سیلیکون فاز پیوسته است و دیگری مربوط به حالتی که آکرلیک فاز پیوسته است، بررسی شد. نتایج مربوط به تجزیه گرمایی دینامیکی - مکانیکی در جدول ۲ خلاصه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، به طور کلی این دو پلیمر امتزاج ناپذیرند، چرا که در آمیزه آنها دو T_g مشاهده می‌شود. این نتایج را می‌توان در دو محدوده مختلف یعنی زمانی که فاز پیوسته آکرلیک است و زمانی که فاز پیوسته، سیلیکون است، بررسی کرد. نتایج نشان می‌دهد که T_g مربوط به پلیمر آکرلیک زمانی که فاز پیوسته آکرلیک باشد، تغییر زیادی نمی‌کند، ولی زمانی که فاز پیوسته سیلیکون است T_g مربوط به پلیمر آکرلیک تغییر می‌کند.

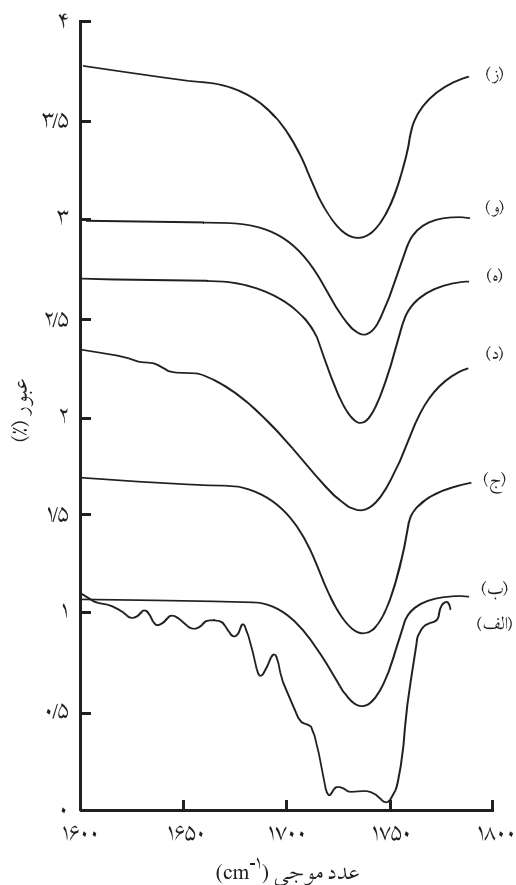
برای تفسیر نتایج از طیف‌های FTIR پلیمرهای خالص و آمیزه‌های مربوط استفاده شد. جذب‌های مربوط به گروه‌های $C=O$ و OH پلیمر آکرلیک به ترتیب در نواحی ۱۷۲۹، ۳۴۴۶ و ۳۵۲۳ cm^{-1} دیده می‌شود. طیف این دو ناحیه در شکل‌های ۲ و ۳ آورده شده است. در اثر اتصال هیدروژنی انتقال به نواحی با بسامدهای کم مشاهده می‌شود [۱۰]. با مقایسه جذب‌های $C=O$ در حالتی که فاز پیوسته آکرلیک و فاز پراکنده سیلیکون است، یعنی غلظت ۵۰ تا ۹۰ درصد وزنی آکرلیک، تغییری در محل‌های جذب $C=O$ و OH مشاهده نمی‌شود. در ناحیه جذب OH آکرلیک که در چسب خالص به شکل دو قله مجزا دیده می‌شود، تغییر



شکل ۱ - تغییرات مدول آمیزه‌ها با افزایش بسامد: (الف) SA۵۰۵۰، (ب) SA۱۰۹۰، (ج) SA۳۰۷۰، (د) SA۹۰۱۰، (ه) SAV۰۳۰، (و) SA۸۰۲۰ و (ز) سیلیکون.

جدول ۲ - تغییرات دمای انتقال شیشه‌ای آکرلیک، سیلیکون و آمیزه‌ها.

دمای انتقال شیشه‌ای (°C)		آمیزه
در محدوده آکرلیک	در محدوده سیلیکون	
-	-۱۷	Ac
-۱۰۱	-۱۶	SA۱۰۹۰
-۱۰۰	-۱۸	SA۳۰۷۰
-۹۸	-۱۸	SA۵۰۵۰
-۱۰۰	-۹	SAV۰۳۰
-۱۰۱	-۶	SA۸۰۲۰
-۱۰۰	۲	SA۹۰۱۰
-۱۰۱	-	Si

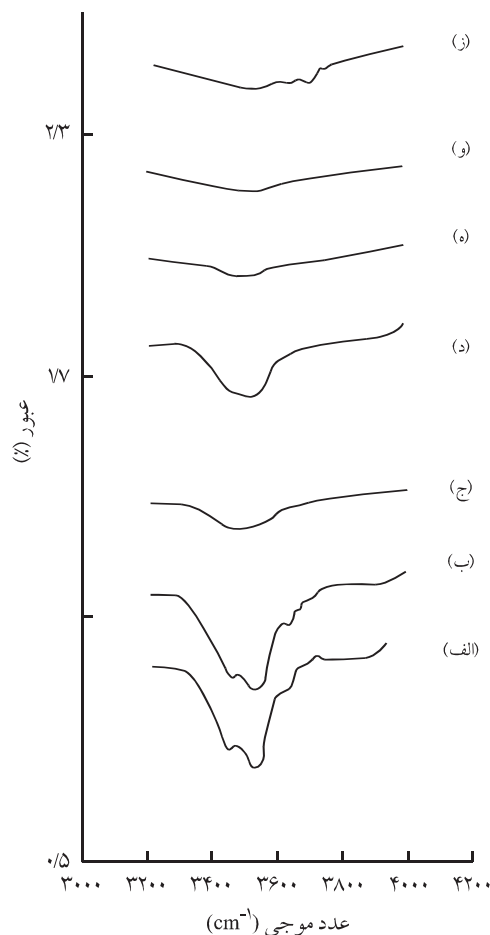


شکل ۲ - طیف‌های FTIR ناحیه $C=O$ آکرلیک و آمیزه‌ها: (الف) آکرلیک، (ب) SA۱۰۹۰، (ج) SA۳۰۷۰، (د) SA۵۰۵۰، (ه) SAV۰۳۰، (و) SA۸۰۲۰ و (ز) SA۹۰۱۰.

نمونه SA ۹۰۱۰ کاهش می‌یابد. تشکیل این نواحی در آکرلیک در تصاویر SEM نیز مشاهده می‌شود، به طوری که این نواحی با افزایش مقدار آکرلیک بزرگ‌تر می‌شوند (شکل ۴).

خواص سطحی آمیزه سیلیکون-آکرلیک

روش‌های تعیین تنش سطحی یک سطح از روی اندازه‌گیری زاویه تماس به طور عمده براساس معادله یانگ است [۱۱]. در این پژوهش، نیز خواص سطحی چسب خالص و آمیزه‌ها از روی اندازه‌گیری زاویه تماس به دست آمده و در جدول ۳ خلاصه شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، کاهش قابل ملاحظه در انرژی آزاد بین سطحی آمیزه‌ها در مقایسه با پلیمرهای خالص دیده می‌شود. برخی از پژوهش‌گران آن را دلیلی بر امتزاج‌پذیری دو پلیمر دانستند. این فرضیه به این علت است که یک زوج امتزاج‌پذیر به شکل توزیع یکنواخت ذرات بسیار ریز تا حد ذرات مولکولی با تنش بین سطحی کم ظاهر می‌شوند. چنان‌چه فاز پراکنده زوج امتزاج‌ناپذیر گرایش به جدایی فاز داشته باشد، به شکل فاز کروی بزرگ ظاهر می‌شود تا مساحت سطح تماس را کاهش دهد. ولی، با توجه به نتایج تجزیه گرمایی، کلیه آمیزه‌ها دارای دو T_g بودند که دلیل بر امتزاج‌ناپذیری پلیمرها در نمونه‌هاست. نتایج مشابهی توسط سایر پژوهش‌گران گزارش شده است. به طوری که با وجود کاهش انرژی آزاد بین سطحی در آمیزه نسبت به انرژی آزاد سطحی دو پلیمر، آمیزه آنها امتزاج‌پذیر نبودند [۱۱-۱۴]. از طرف دیگر، شکل‌شناسی سطح آمیزه‌ها نشان می‌دهد، در تمام آمیزه‌ها سطحی ناهموار وجود دارد. در نتیجه محاسبه انرژی آزاد بین سطحی، کاملاً



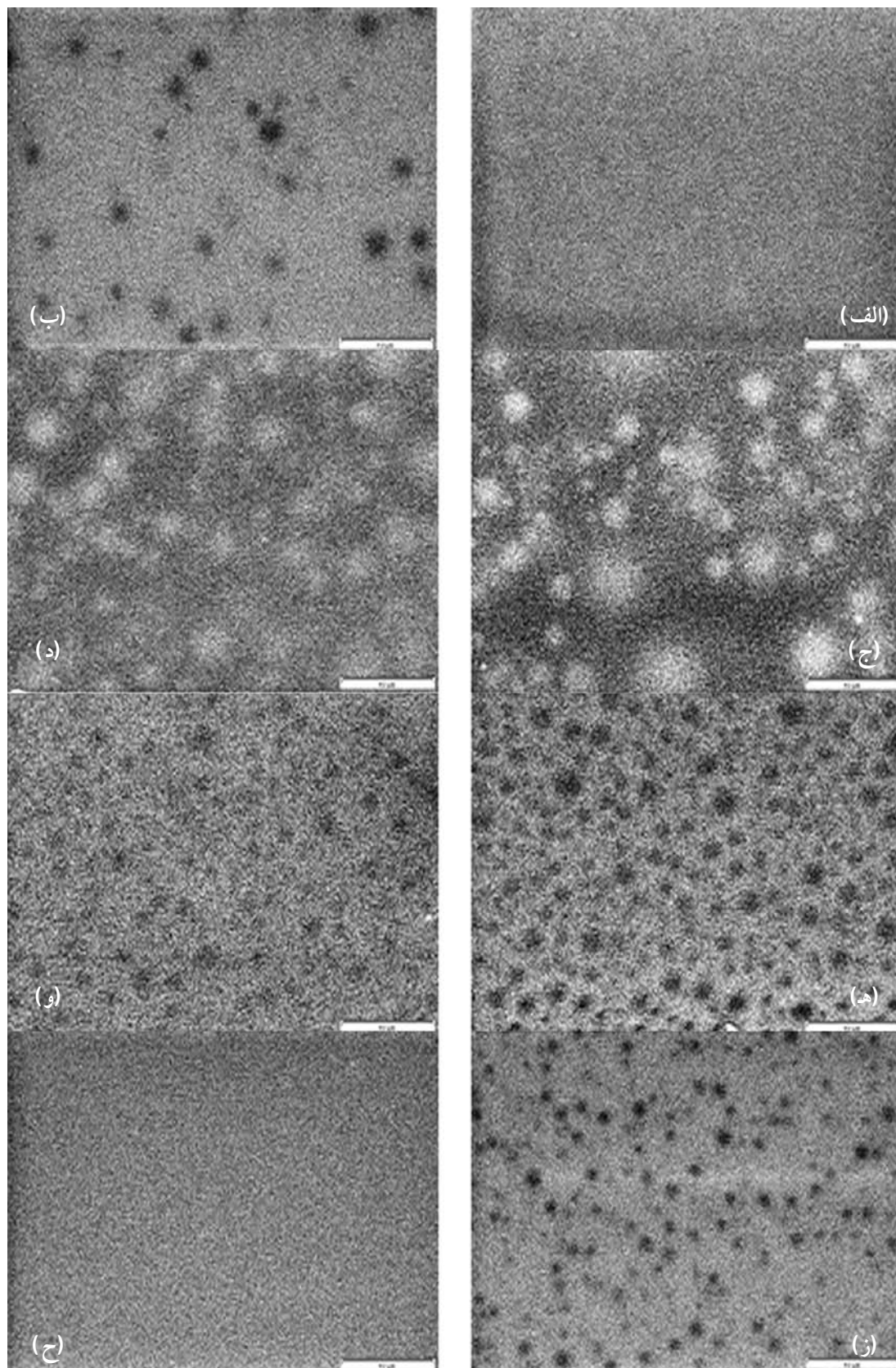
شکل ۳- طیف‌های FTIR ناحیه O-H پلیمر آکرلیک و آمیزه‌ها: (الف) آکرلیک، (ب) A1۰۹۰، (ج) SA۳۰۷۰، (د) SA۵۰۵۰، (ه) SA۷۰۳۰، (و) SA۹۰۱۰ و (ز) SA۸۰۲۰.

جدول ۳- انرژی آزاد سطحی آکرلیک، سیلیکون، آمیزه‌ها و فولاد زنگ‌زن.

بخش قطبی، γ^P (mN/mm ²)	بخش ناقطبی، γ^d (mN/mm ²)	انرژی آزاد سطح، γ (mN/mm ²)	آمیزه
۰	۲۰/۱۲	۲۰/۱۲	آکرلیک
۷۲۵	۱۱۷۹	۱۳/۱۵	سیلیکون
۷۴۰	۶/۷۰	۸/۱۰	SA ۹۰۱۰
۷۸۰	۵/۰۳	۶/۸۳	SA ۸۰۲۰
۷۵۰	۵/۹۶	۷/۴۶	SA ۷۰۳۰
۲۳۰	۵/۷۸	۸/۰۸	SA ۵۰۵۰
۲/۹۰	۴/۵۰	۷/۴۰	SA ۳۰۷۰
۰/۷۵	۴/۶۰	۵/۳۵	SA ۱۰۹۰
۱۵/۸	۳۳/۸۸	۴۴/۶۸	فولاد زنگ‌زن

مکان جزیی مشاهده می‌شود. اگرچه این تغییر مکان جزیی می‌تواند ناشی از کاهش جزیی پیوند هیدروژنی با C=O و افزایش جزیی اتصال هیدروژنی با OH آکرلیک باشد، اما در مجموع اثری روی T_g چسب آکرلیک، نداشته است. به عبارت دیگر، شاید مجموع برهم‌کنش گروه‌های عاملی با یک دیگر اثر زیادی روی حرکت زنجیرهای آکرلیک و در نتیجه T_g آن نداشته است.

هنگامی که فاز پیوسته سیلیکون است، با توجه به شکل ۳ مشاهده می‌شود که جذب‌های مربوط به OH آمیزه آکرلیک نسبت به پلیمر خالص، در نواحی پایین‌تری ظاهر می‌شوند که مؤید برهم‌کنش بیشتر زنجیرهای آکرلیک با یک دیگر به وسیله گروه‌های OH و پدیده خودتجمعی و تشکیل فاز غنی از آکرلیک می‌شود که موجب افزایش T_g پلیمر می‌گردد. با افزایش مقدار آکرلیک در درصدهای ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی، به مرور این برهم‌کنش‌ها کاهش یافته و T_g آن نسبت به



شکل ۴- تصاویر SEM سیلیکون و آکرلیک و آمیزه‌های آنها با بزرگ‌نمایی ۲۵۰۰ برابر: (الف) آکرلیک، (ب) SA۱۰۹۰، (ج) SA۳۰۷۰، (د) SA۵۰۵۰، (ه) SAV۰۳۰، (و) SA۸۰۲۰، (ز) SA۹۰۱۰ و (ح) سیلیکون.

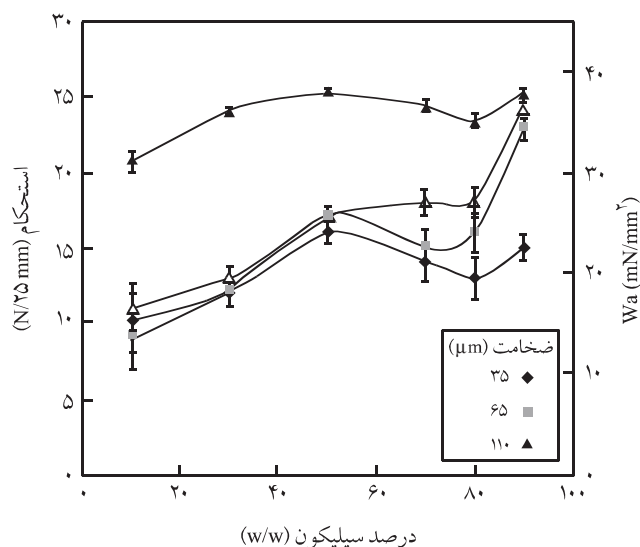
عوامل تعیین کننده در مقدار استحکام پوستگی آمیزه‌های سیلیکون - آکریلیک، خواص سطحی آن است.

در ادامه خواص چسبناکی آمیزه‌ها مطابق روش توضیح داده شده برای سه ضخامت بررسی شد که نتایج حاصل در جدول ۵ خلاصه شده است. چسبناکی یکی از مهم ترین خواص است که به کمک T_g ماده، امتزاج پذیری ماده چسبناک کننده و چسب و سرعت جداسازی تحت تأثیر قرار می گیرد [۱۷،۱۸].

خواص چسب می تواند با خواص ویسکوالاستیک مانند G' و G'' ارزیابی شود. از آن جا که فرایندهای اتصال و جدایش چسب تماسی و سرعت جداسازی وابسته هستند، بنابراین چنان چه چسبناکی یک چسب تماسی (T) با در نظر گرفتن فرایندهای اتصال و جدایش بررسی شود، داریم [۱۹،۲۰]:

$$T = W_A \times B \times D \quad (2)$$

که W_A کار چسبندگی میان چسب و سوبستراست، B تابع فرایند اتصال است و به مدول کشسان در ناحیه خطی بستگی دارد و D به فرایند جدایش بستگی دارد که با افزایش G'' افزایش می یابد. بنابراین، پارامتر D به شدت تحت تأثیر سرعت جداسازی و دما قرار می گیرد. در آزمون‌های انجام شده شرایط مزبور ثابت بودند. زمانی که G' مساوی یا کمتر از 710 dyn/cm^2 باشد، مقدار B برای آزمایش‌های چسب‌های تماسی ثابت فرض می شود.



شکل ۵ - تغییرات استحکام پوستگی آمیزه‌ها با افزایش درصد سیلیکون در سه ضخامت مختلف و کار چسبندگی.

منطبق بر معادله یانگ نیست. البته انطباق خواص چسبندگی با انرژی آزاد سطح در آمیزه‌ها می تواند صحت داده‌های این انرژی را آشکار کند. بنابراین، وجود حفره‌های پراکنده و آکنده از هوا روی سطح می تواند علت کاهش قابل ملاحظه انرژی سطح آمیزه‌ها در مقایسه با پلیمرهای خالص باشد.

خواص چسبندگی آمیزه سیلیکون-آکریلیک

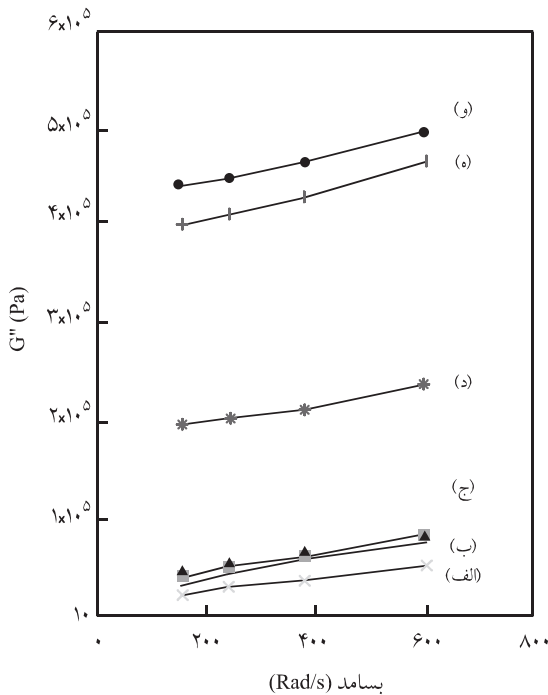
برای بررسی خواص چسبندگی دو خاصیت استحکام پوستگی و چسبناکی بررسی شدند. به منظور بررسی استحکام پوستگی نمونه‌هایی که دارای چسب به ضخامت‌های ۳۵، ۶۵ و ۱۱۰ μm بود، مطابق روش پیش گفته، تهیه شدند. سپس استحکام پوستگی آنها اندازه گیری شد. برای آمیزه‌های مختلف، کار چسبندگی براساس داده‌های جدول ۳ و با استفاده از معادله (۱) محاسبه و همراه استحکام پوستگی در جدول ۴ خلاصه شده است [۱۵،۱۶]:

$$W_A = 2[(\gamma_A^d \gamma_S^d)^{1/2} + (\gamma_A^p \gamma_S^p)^{1/2}] \quad (1)$$

در این معادله $\gamma_A^p, \gamma_S^p, \gamma_A^d, \gamma_S^d$ به ترتیب بخش‌های قطبی و ناقطبی چسب (یا آمیزه‌ها) و سوبسترا (فولاد زنگ‌نزن) هستند. این روند با تغییر درصد سیلیکون در شکل ۵ مشاهده می شود. همان‌طور که ملاحظه می شود، تغییرات استحکام پوستگی با کار چسبندگی با تغییر درصد سیلیکون رابطه مستقیم دارد. بنابراین، یکی از

جدول ۴ - استحکام پوستگی و کار چسبندگی آکریلیک، سیلیکون و آمیزه‌ها.

استحکام پوستگی (N/۲۵ mm)			W_A (mN/mm ²)	آمیزه
ضخامت (μm)				
۱۱۰	۶۵	۳۵		
۳۶	۲۲	۱۹	۵۲	آکریلیک
۳۱	۳۲	۳۲	۴۷	سیلیکون
۱۱	۹	۱۰	۳۱	SA ۹۰۱۰
۱۳	۱۲	۱۲	۳۶	SA ۸۰۲۰
۱۷	۱۷	۱۶	۳۷	SA ۷۰۳۰
۱۸	۱۵	۱۴	۳۶	SA ۵۰۵۰
۱۸	۱۶	۱۳	۳۶	SA ۳۰۷۰
۲۴	۲۳	۱۵	۳۸	SA ۱۰۹۰



شکل ۷ - تغییرات مدول اتلاف با افزایش بسامد در آمیزه‌های مختلف: (الف) SA5050، (ب) SA1090، (ج) SA3070، (د) SA7030، (ه) SA9010 و (و) SA8020.

روند تغییرات G'' در آمیزه‌های مختلف رابطه مستقیم دارد و از معادله (۳) پیروی می‌کند.

نتیجه‌گیری

به طور کلی، آمیزه آکرلیک - سیلیکون امتزاج ناپذیر است و دو T_g دارد. اما، خواص چسبندگی آمیزه با افزایش سیلیکون بهبود می‌یابد. در کلیه آمیزه‌ها مقدار T_g سیلیکون تغییر زیادی نمی‌کند و اگر چه در حالتی که فاز پیوسته آکرلیک و فاز پراکنده سیلیکون است، T_g آکرلیک نیز تغییر چندانی نمی‌کند. اما زمانی که فاز پیوسته سیلیکون است، با تشکیل پدیده خودتجمعی فازی غنی از آکرلیک به وجود می‌آید و T_g آکرلیک افزایش می‌یابد. پس از محاسبه کار چسبندگی نمونه‌ها با استفاده از خواص سطحی ملاحظه می‌شود، تغییرات استحکام پوستگی با کار چسبندگی با تغییر درصد سیلیکون روند مشابهی دارد. بنابراین، خواص سطحی یکی از عوامل تعیین کننده در مقدار استحکام پوستگی آمیزه‌های سیلیکون - آکرلیک است. پس از رسم تغییرات G'' برای آمیزه‌های مختلف در محدوده بسامد مشاهده می‌شود که روند

جدول ۵ - چسبناکی آکرلیک، سیلیکون و آمیزه‌ها.

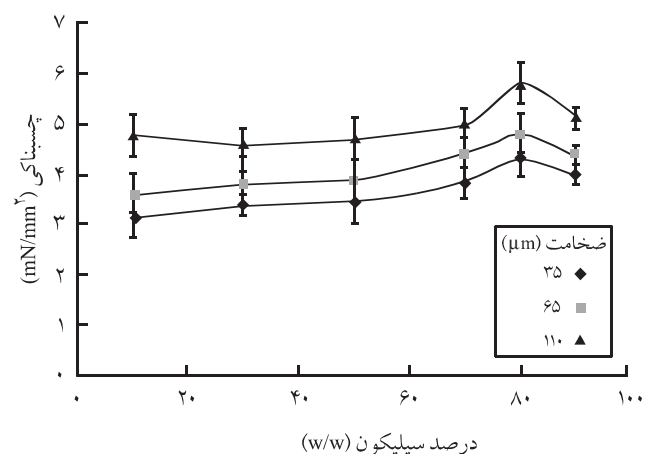
آمیزه	چسبناکی (N/mm^2)		
	ضخامت (μm)		
	۱۱۰	۶۵	۳۵
آکرلیک	۹/۸	۸/۸	۸/۶
سیلیکون	۴/۸	۵/۵	۵/۸
SA ۹۰۱۰	۴/۷	۳/۶	۳/۱
SA ۸۰۲۰	۴/۶	۳/۸	۳/۴
SA ۷۰۳۰	۳/۹	۳/۹	۳/۴
SA ۵۰۵۰	۴/۱	۴/۴	۳/۸
SA ۳۰۷۰	۵/۸	۴/۶	۴/۳
SA ۱۰۹۰	۵/۱	۴/۶	۴/۰

با توجه به شکل ۷ مشاهده می‌شود که مقدار G' کمتر از 710 dyn/cm^2 است. از طرفی، با محاسبه مقدار کار چسبندگی مشخص شده که کار چسبندگی با تغییر درصد سیلیکون در آمیزه‌ها تقریباً ثابت مانده است (جدول ۴). بنابراین، معادله (۲) به شکل زیر خلاصه می‌شود:

$$T = (\text{constant}). D \quad (3)$$

از روی معادله (۳) می‌توان چنین نتیجه‌گیری کرد که چسبناکی نمونه‌ها فقط به G'' در بسامدهای زیاد وابسته است.

پس از رسم تغییرات G'' برای آمیزه‌های مختلف در محدوده بسامد ۴۰۰-۶۰۰ rad/s (شکل ۶)، مشاهده می‌شود که روند چسبناکی نمونه‌ها با



شکل ۶ - تغییرات چسبناکی با افزایش درصد سیلیکون در سه ضخامت مختلف.

خواص چسبندگی سامانه را تأمین می‌کند، این امکان فراهم می‌شود که با توجه به خواص شیمی فیزیکی دارو، آمیزه مناسب انتخاب شود.

چسبناکی نمونه‌ها با روند تغییرات "G در آمیزه‌های مختلف رابطه مستقیم دارد. از آن جا که در سامانه‌های تراپوستی حاوی آمیزه آکریلیک - سیلیکون، فاز پراکنده به عنوان مخزن دارو عمل می‌کند و فاز پیوسته

مراجع

1. Toddywala R. and Chien Y.W., Evaluation of Silicone-based Pressure-sensitive Adhesives for Transdermal Drug Delivery .I. Effect of Petrant Hydrophilicity, *J. Control. Rel.*, **14**, 29-41, 1990.
2. Kokubo T., Sugibayashi K., and Morimoto Y., Diffusion of Drug in Acrylic-type Pressure-sensitive Adhesive Matrices .I. Influence of Physicl Property of the Matrices on the Drug Diffusion, *J. Control. Rel.*, **17**, 69-78,1991.
3. Maruo S., Minematsu H., and Kawaguchi T., Novel Acrylic Adhesive for Transdermal Drug Delivery, *Polym. J.*, **32**, 171-172, 2000.
4. Donatas S., *Handbook of Pressure Sensitive Adhesive*, 2nd ed., Van Nostrand Reinhold, NewYork, 1989.
5. Aymonier A., Leclercq D., Tordjeman P., Papon E., and Villenave J.J., Control of Structure and Tack Properties of Acrylic Pressure-sensitive Adhesives Designed by a Polymerization Process, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 2749-2756, 2003.
6. Wokovich A.M., Proddutur S., Doub W.H, Hussain A.S., and Buhse L.F., Transdermal Drug Delivery System (TDDS) Adhesion as a Critical Safety, Efficiency and Quality Attribute, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, **64**, 1-8 ,2006.
7. Klykken P., Servinski M., and Thomas X., Silicone Film Forming Technologies for Health Care Applications, www.Dowcorn-ing.com, 1-9, 2004.
8. Woo Y., *Inelastic Analysis of the Loop Tack Test for Pressure Sensitive Adhesives*, PhD Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, 2002.
9. Tobing S., Klein A., Sperling L.H., and Petrasko B., Effect of Network Morphology on Adhesive Performance in Emulsion Blends of Acrylic Pressure Sensitive Adhesives, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 2109-2117, 2001.
10. Taghizadeh S.M., Mirzadeh H., Barikani M., and Yousefi M., Miscibility and Tack of Blends of Poly(vinylpyrrolidone)/Acrylic Pressure-sensitive Adhesive, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **29**, 302-308, 2009.
11. Rankl M., Laib S., and Seeger S., Surface Tension Properties of Surface-coating for Application in Biodignostis Determined by Contact Angle Measurements, *Colloid. Surface. B: Biointer-faces*, **30**, 177-186, 2003.
12. Levine M., Ilkka G., and Weiss P., Relation of the Critical Sur-face Tension of Polymers to Adhesion, *Polym. Lett.*, **2**, 915-919, 1964.
13. Krump H., Luyt A.S., and Molefi J.A., Change in Free Surface Energy as Indicator of Polymer Blend Miscibility, *Mater. Lett.*, **59**, 517-519,2005.
14. Guerrica-Echevarria G., Eguiazabal J.I., and Nazabal J., Inter-facial Tension as a Parameter to Characterize the Miscibility Level of Polymer Blends, *Polym. Test.*, **19**, 849-854, 2000.
15. Chivers R.A., Easy Removal of Pressure Sensitive Adhesives for Skin Applications, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **21**, 381-388, 2001.
16. Comyn J., Contact Angles and Adhesive Bonding, *Int. J. Adhe-sion Adhesives*, **12**, 145-149, 1992.
17. Chau K.W. and Swei G.S., Contact Time and Interfacial Frac-ture Energy of Tacky Polymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 3013-3025, 2004.
18. Yang H., Sa U., Kang M., Ryu H.S., Ryu C.Y., and Cho K., Near-surface Morphology Effect on Tack Behavior of Poly(styrene-butadiene-*b*-styrene) Triblock Copolymer/Rosin Films, *Polymer*, **47**, 3889-3895, 2006.
19. Kano Y. and Akiyama S., Poly(butyl acrylate)/Poly(vinylidene fluor de-*co*-hexafluoro acetone) Blends as Pressure-sensitive Adhesives, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 307-313, 1997.
20. Yang H.W.H., Water-based Polymers as Pressure-sensitive Adhesives: Viscoelastic Guidelines, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 645-652, 1995.