

**Applied Research in
Chemical - Polymer
Engineering**

Preparation and Improvement of Shear Strength of a Water-Redispersible Waterborne Acrylic Adhesive for Making Cellulose Joints

Ali Ahmadi-Dehnoei, Somayeh Ghasemirad*, Reza Shiri

Polymer Engineering Department, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, P. O. Box 14115-114, Tehran, Iran

Abstract

Research subject: In recent years, many attempts have been devoted to industrial usage of bio-based adhesives, as a result of fossil resources shortage and unusual increase in oil-based products prices. Adhesion strength of this category of adhesives, however, needs improvement.

Research approach: In the current study, lap-shear strength of joints made of a natural polymer, Persian gum (PG), exuded from wild almond tree, and three various substrates, glass, poly(ethylene terephthalate), and cellulose fabric, was investigated. Furthermore, in order to prepare powder acrylic adhesive and evaluate its adhesion to aforementioned substrates, the gum dispersion was blended with synthesized poly(methyl methacrylate-co-butyl acrylate) random copolymer containing 30 wt.% methyl methacrylate (MBC30). Molecular interactions in PG, MBC30, and 50 wt. % PG-containing blend were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy. Moreover, morphology of blends containing various amounts of PG was evaluated using scanning electron microscopy of their fractured cross sections.

Main results: The textile joint made with PG dispersion in water showed high shear strength of about 340 kPa. However, PG could not form a suitable joint with glass and polyester substrates, as a consequence of its inability to form a homogeneous film, excessive brittleness, and its inability to diffuse and mechanically interlock with the substrates. Results showed that using an adhesive system containing 50/50 PG/MBC30, besides enabling preparation of powder adhesive, shear strength increased to 20, 11, and 14-fold with respect to pristine MBC30 on glass, poly(ethylene terephthalate), and textile substrates, respectively. In other words, shear strength of an adhesive could be improved by promoting the adhesive constituents interactions and subsequent increase in the blend cohesiveness, on the one hand, and increment of its adhesion to substrate, on the other hand. In the current research, Persian gum was introduced as a water-redispersing agent for acrylic pressure-sensitive adhesives and new adhesive systems were invented with usability in cellulose industry.

Keywords

Persian gum
Acrylic pressure-sensitive adhesive
Powder adhesive
Shear strength
Water-redispersibility

*To whom correspondence should be addressed:

ghasemirad@modares.ac.ir

تهیه و تقویت استحکام برشی چسب اکریلیکی پایه آبی با قابلیت بازپراکنش در آب برای ایجاد مفصل های سلولزی

علی احمدی دهنوئی، سمیه قاسمی راد*، رضا شیری

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۱۴-۱۴۱۱۵

پژوهش های کاربردی
مهندسی شیمی - پلیمر

فصلنامه علمی - پژوهشی بین رشته ای

سال سوم، شماره ۱، نسخه ۱،

بهار ۱۳۹۸، صفحه ۵۷-۴۷

چکیده

در سال های اخیر، به دلیل محدودیت منابع فسیلی و افزایش غیرمعمول قیمت محصولات پایه نفتی، تلاش های بسیاری در راستای بهره برداری صنعتی از چسب های مشتق از منابع طبیعی صورت گرفته است. اما استحکام چسبندگی این دسته از چسب ها نیازمند اصلاح است.

در مطالعه جاری، استحکام برشی لب به لب پلیمر طبیعی صمغ پارسی (Persian gum, PG) تراوش شده از درخت بادام کوهی بر سه زیرآیند شیشه، پلی (اتیلن ترفتالات) و پارچه سلولزی مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، به منظور تهیه چسب پودری اکریلیکی و ارزیابی چسبندگی آن بر زیرآیندهای مذکور، آلیاژسازی پراکنه صمغ با لاتکس کوپلیمر پلی (متیل متاکریلات - تصادفی - بوتیل اکریلات) با ۳۰ درصد وزنی متیل متاکریلات (Poly(methyl methacrylate-co-butyl acrylate) with 30 wt. % methyl methacrylate, MBC30) انجام شد. برهم کنش های مولکولی PG، MBC30 و آلیاژ حاوی ۵۰ درصد وزنی PG با طیف سنجی فرسرخ شناسایی گردید. همچنین مورفولوژی آلیاژهای حاوی مقادیر مختلف PG با استفاده از میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح مقطع شکست آن ها ارزیابی شد.

مفصل سلولزی تهیه شده با پراکنه آبی PG استحکام برشی بالایی برابر با ۳۴۰ کیلوپاسکال نشان داد؛ در حالی که PG به دلیل عدم توانایی تشکیل فیلم یکپارچه، تردی زیاد و عدم قابلیت نفوذ و درهم تنیدگی مکانیکی با زیرآیندهای شیشه ای و پلی استری، مفصل مناسبی تشکیل نداد. نتایج نشان داد که با افزودن ۵۰ درصد وزنی PG به MBC30، علاوه بر امکان تهیه چسب پودری، استحکام برشی MBC30 بر زیرآیندهای گوناگون از قبیل شیشه، پلی (اتیلن ترفتالات) و پارچه به ترتیب ۲۰، ۱۱ و ۱۴ برابر MBC30 خالص افزایش یافت. به عبارت دیگر، با تقویت برهم کنش اجزای سازنده چسب و در نتیجه افزایش هم چسبگی (Cohesiveness) آمیزه از یک سو و افزایش چسبندگی آمیزه چسب با زیرآیند از سوی دیگر می توان استحکام برشی چسب را بهبود بخشید. در پژوهش حاضر، صمغ پارسی به عنوان عامل بازپراکنش چسب های فشار- حساس اکریلیکی در آب معرفی و سامانه های چسبی جدیدی با قابلیت استفاده در صنایع سلولزی ابداع شد.

واژه های کلیدی

صمغ پارسی
چسب فشار- حساس اکریلیکی
چسب پودری
استحکام برشی
بازپراکنش در آب

*مسئول مکاتبات:

ghasemirad@modares.ac.ir

۱ مقدمه

اتصال چسبی روش جایگزین شیوه‌های مکانیکی قدیمی ایجاد سازه از طریق اتصال اجزاء به کمک میخ، پیچ و پرچ است [۱]. مزیت این نوع اتصال، کمینه‌سازی تمرکز تنش و اتلاف نیروی مکانیکی اعمالی از طریق خواص گرانروکشسان چسب می‌باشد. امروزه اغلب چسب‌های مورد استفاده در صنایع گوناگون از پلیمرهای پایه‌نفتی تهیه شده و از نظر کارایی اتصال چسبی و پایداری در برابر آب و حرارت، خواص نسبتاً مطلوبی دارند [۲]. چسب‌های اکریلیکی فشار- حساس مثالی از چسب‌های مصنوعی بوده که برای افزایش هم‌چسبی و چسبندگی به ترتیب نیازمند اتصالات عرضی شیمیایی یا فیزیکی [۳] و رزین‌های چسبناک‌کننده (Tackifier) با وزن مولکولی کم و دمای انتقال شیشه‌ای بالا [۴] هستند. با این حال، محدودیت منابع فسیلی و تأثیر مخرب چسب‌های مصنوعی بر محیط زیست، برای مثال انتشار فرمالدئید در بیشتر چسب‌های مصنوعی چوب، توجه را به پلیمرهای زیستی با قیمت مناسب‌تر معطوف کرده است [۵]. با وجود مزایای مذکور، این پلیمرها دارای خواص ضعیف‌تری نسبت به پلیمرهای پایه‌نفتی بوده و برای رقابت در بازار، نیازمند اصلاح خواص، بدون افزایش چشمگیر در هزینه، می‌باشند [۶]. پروتئین‌ها، تانن، لیگنین و پلی‌ساکاریدها نمونه‌هایی از چسب‌های زیستی قابل استفاده در صنایع سلولزی هستند.

پلی‌ساکاریدها از اتصال گلیکوزیدی مونوساکاریدها تشکیل شده و دارای چگالی عددی بسیار بالای گروه‌های هیدروکسیل هستند. بنابراین، پلی‌ساکاریدهای با جرم مولی بالا به افزایش استحکام هم‌چسبی (Cohesive strength) چسب می‌انجامند. از سوی دیگر، گروه‌های قطبی هیدروکسیل با تشکیل پیوند هیدروژنی امکان چسبندگی قوی با زیرآیندهای سلولزی را فراهم می‌کنند. نشاسته پلی‌ساکاریدی مورد توجه برای تهیه چسب‌های قابل استفاده در صنایع سلولزی اما نیازمند اصلاح خواص است. برای مثال، استحکام برشی چسب پایه‌نشاسته با افزودن ۴۰ درصد وزنی پلی‌(وینیل الکل)

به نشاسته و ایجاد اتصال عرضی، به بیش از ۱٫۵ برابر افزایش یافت [۶]. برای بهبود خواص چسب پایه‌نشاسته از روش‌های دیگری مانند پیوندزنی با وینیل استات یا افزودن نانوذرات نیز استفاده شده است [۲].

صمغ‌های طبیعی گروه دیگری از پلی‌ساکاریدها هستند که در صنایع غذایی و داروسازی به عنوان غلظت‌دهنده، پایدارکننده کلئید و کنترل‌کننده جریان مورد استفاده قرار می‌گیرند [۷]. همچنین، استفاده از این مواد در چسب دندان و کاغذ و چسب‌های پزشکی گزارش شده است [۲]. برای مثال، مصریان باستان از صمغ عربی به عنوان چسب برای پیچاندن مومیایی‌ها استفاده می‌کردند [۸]. در سال ۲۰۱۴، صمغ لوییای وحشی، با وجود محتوای کم جامد در حالت خشک، به عنوان چسب چوب طبیعی با استحکام برشی قابل مقایسه با چسب تجاری چوب پایه‌پلی‌(وینیل استات) معرفی شد [۲].

صمغ پارسی پلی‌ساکاریدی طبیعی، ارزان و بومی ایران است که به صورت شفاف یا نیمه‌شفاف از درخت‌های بادام کوهی در رشته کوه زاگرس ترشح می‌شود (شکل ۱).

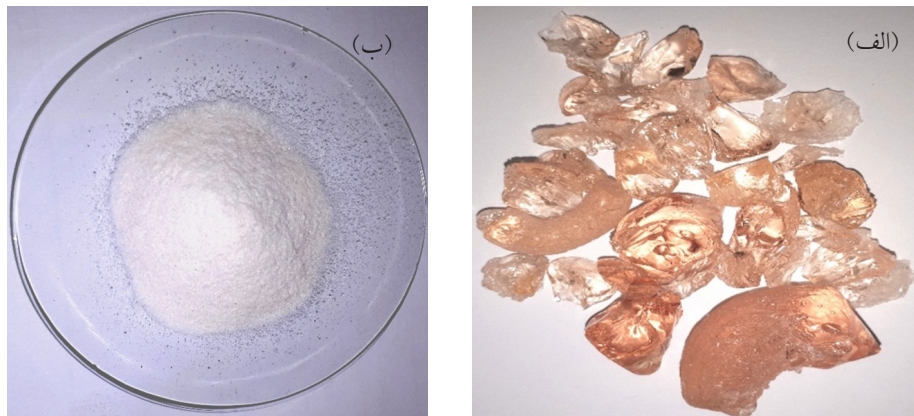
پیکره صمغ پارسی از مقدار زیادی پلی‌ساکارید (شامل α -L-آرابینوز، β -D-گالاکتوز، اورونیک اسید و سایر کربوهیدرات‌ها) و درصد کمی پروتئین و اجزای معدنی تشکیل شده است [۹] (شکل ۲).

در این مطالعه، برای اولین بار صمغ پارسی به عنوان چسب مناسب زیرآیندهای سلولزی معرفی شد. همچنین با آلیاژسازی پراکنه آبی این ماده با لاتکس کوپلیمر اکریلیکی پلی‌(متیل متاکریلات - تصادفی - بوتیل اکریلات) حاوی ۳۰ درصد وزنی متیل متاکریلات و خشک کردن آن، چسب پودری اکریلیکی قابل بازپراکنش در آب تهیه و خاصیت چسبندگی آن بر زیرآیندهای شیشه‌ای، پلی‌استری و پارچه‌ای بررسی شد.

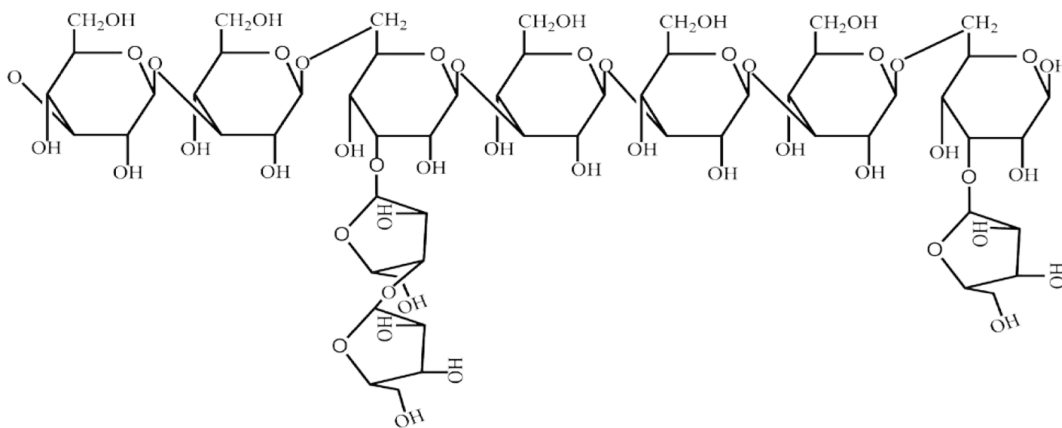
۲ بخش تجربی

۱-۲ مواد

مونومرهای متیل متاکریلات (Methyl methacrylate)



شکل ۱ (الف) صمغ پارسی به دست آمده از بادام کوهی (ارژن) در رنگ‌های مختلف و (ب) پودر صمغ پارسی آسیاب شده
 Figure 1 (a) Persian gum in various colors exuded from wild almond tree. (b) Ground Persian gum powder



شکل ۲ بخشی از ساختار شیمیایی صمغ پارسی با استفاده از مراجع [۱۰ و ۱۱]

Figure 2 A part of Persian gum chemical structure using references [10 and 11]

۲-۲ سنز و آلیازسازی

پلی(متیل متاکریلات - تصادفی - بوتیل اکریلات) با ۳۰ درصد وزنی متیل متاکریلات (Poly(methyl methacrylate)-co-butyl acrylate), MBC30 به روش کوپلیمر کردن امولسیون پیمانه‌ای (Batch) بر مبنای فرمول‌بندی از پیش طراحی شده [۱۲]، سنتز شد. ابتدا ۰٫۲ گرم KPS و ۰٫۰۶ گرم KOH هر یک در ۶۰ میلی لیتر آب مقطر حل شدند. ۰٫۱۵۲ گرم SDS نیز در ۲۰۰ میلی لیتر آب مقطر در ۶۰ درجه سانتی‌گراد حل شد. سپس، سامانه‌های تهیه شده در محفظه یک لیتری شیشه‌ای دوجداره ریخته شد. در ادامه، ۲۸ گرم BA و ۱۲ گرم MMA همراه با ۰٫۴

MMA) و بوتیل اکریلات (Butyl acrylate, BA) از شرکت سامچون (Samchun) کره خریداری شدند. هیدروکسید پتاسیم (Samchun Potassium hydroxide), KOH، به عنوان تنظیم‌کننده pH، سدیم دودسیل سولفات (Sodium dodecyl sulfate, SDS) به عنوان سطح‌فعال یونی)، ترشری دودسیل مرکاپتان (Tertiary dodecyl mercaptan, TDM) به عنوان عامل انتقال به زنجیر) و پرسولفات پتاسیم (Potassium persulfate, KPS) به عنوان آغازگر) از شرکت مرک خریداری شدند. صمغ پارسی (Persian gum, PG) از مناطق چهارمحال و بختیاری تهیه شد. از آب مقطر به عنوان بستر پلیمر شدن امولسیون استفاده شد.

سطحی به ابعاد ۲,۵ در ۲,۵ سانتی متر مربع از زیرآیندی از جنس شیشه، پلی (اتیلن ترفتالات) Poly(ethylene terephthalate), PET یا پارچه به ابعاد ۲,۵ در ۱۰ سانتی متر مربع ریخته شد. پس از پاشش مقدار معینی آب، زیرآیند هم جنس با زیرآیند اول تحت نیروی ثابت ۲۰ نیوتن در مدت زمان یک دقیقه بر سامانه پودری قرار گرفته و مفصل‌ها در دمای ۶۰°C خشک شدند. برای تهیه مفصل چسبی MBC-PG30 و MBC-PG40، پراکنه آبی حاوی ۲۰ درصد وزنی آمیزه (با مقداری برابر با چسب‌های پودری) بین دو زیرآیند ریخته و پس از یک دقیقه اعمال نیروی ثابت ۲۰ نیوتنی، در دمای ۶۰°C خشک شد. به منظور استفاده از MBC30 به صورت چسب فشار-حساس، فیلم خشک به ابعاد ۲,۵ در ۲,۵ سانتی متر مربع بریده و تحت نیروی ثابت ۲۰ نیوتن در مدت زمان یک دقیقه، بین دو زیرآیند قرار داده شد. استحکام برشی لب به لب مفصل‌های چسبی مطابق استاندارد ASTM D1002 با دستگاه آزمون چسبندگی ساخته شده در آزمایشگاه با سلول بارگذاری یک کیلونیوتن در دمای اتاق و فشار اتمسفری اندازه‌گیری و با استفاده از معادله ۱ محاسبه شد.

$$\text{Lap shear strength (kPa)} = \frac{\text{Shear force (kN)}}{\text{Bonded area (m}^2\text{)}} \quad (1)$$

سرعت کرنش اعمالی یک میلی‌متر بر دقیقه و فاصله اولیه دو گیره نگه‌دارنده ۱۲ سانتی متر بود. بیشترین خطای اندازه‌گیری استحکام برشی بر اساس میانگین‌گیری از داده‌های حداقل دو نمونه $\pm 15\%$ درصد بود.

۳ نتایج و بحث

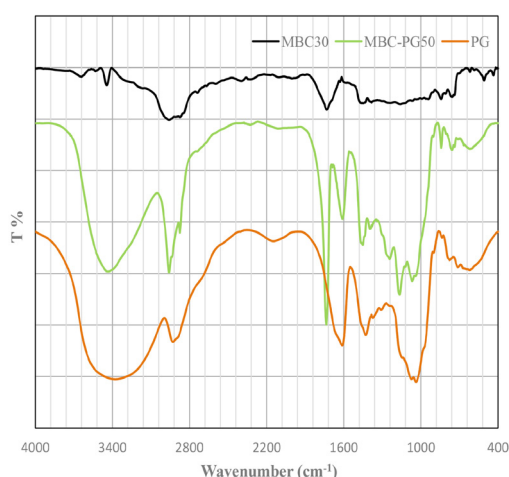
متوسط قطر ذرات (\bar{d}) و توزیع اندازه ذرات (PI) لاتکس اکریلیکی MBC30 با استفاده از آزمون DLS به ترتیب برابر ۱۹۷,۵ نانومتر و ۰,۱۷۴ و حاکی از توزیع اندازه نسبتاً باریک ذرات بود (شکل ۳). متوسط قطر ذرات و توزیع آن‌ها را می‌توان به ترتیب با استفاده از معادله ۲ و برازش تابع هم‌بستگی حاصل از نتایج آزمون DLS بدست آورد [۱۳]. به‌طور کلی، توزیع اندازه ذرات

گرم TDM و محلول آبی KPS به محفظه اضافه شد. کوپلیم‌کردن امولسیون با پره لنگری در دمای ۸۰°C و سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه به مدت ۴ ساعت انجام شد. برای آلیاژسازی، پراکنه آبی حاوی ۱۱ درصد وزنی PG (برابر با محتوای جامد لاتکس اکریلیکی) تهیه و با ترکیب درصدهای مشخص با لاتکس اکریلیکی مخلوط شد. سپس آمیزه در قالب تفلونی، ریخته‌گری و در دمای اتاق خشک شد. آمیزه‌ها به صورت MBC-PGx که X معرف ترکیب درصد PG است، کدگذاری شدند.

۳-۲ شناسایی

متوسط قطر ذرات لاتکس اکریلیکی MBC30 و توزیع آن‌ها با استفاده از آزمون تفرق نور دینامیکی (Dynamic light scattering, DLS) با دستگاه Zetasizer Nano Series شرکت Malvern Instruments انگلستان با زاویه تفرق ۱۷۳ درجه و طول موج ۶۹۴ نانومتر در دمای ۲۵°C اندازه‌گیری شد. به منظور شناسایی گروه‌های شیمیایی موجود در PG، MBC30 و MBC-PG50، آزمون طیف‌سنجی فروسرخ (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) با استفاده از قرص برمید پتاسیم (Potassium bromide, KBr) در محدوده ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ cm^{-1} با دستگاه Bruker Tensor 37 FTIR انجام شد. آزمون میکروسکوپی الکترونی روبشی (Scanning electron microscopy, SEM) از سطح مقطع آلیاژهای شکسته شده پس از پوشش با لایه نازک طلا با دستگاه SERON TECHNOLOGY AIS-2100 SEM در ولتاژ شتاب‌دهی ۲۰ کیلوولت تحت گاز آرگون در دمای اتاق روبش و عکس‌برداری شد.

برای تهیه مفصل چسبی، از PG، MBC-PG45 و MBC-PG50 به صورت پودری، از MBC-PG30 و MBC-PG40 به صورت پراکنه‌های آبی و از MBC30 به صورت چسب فشار-حساس استفاده شد. به عبارت دیگر، شیوه اعمال مناسب نمونه‌های مختلف با توجه به تفاوت در ماهیت شکلی چسب‌ها و با حداقل تغییرات ممکن نسبت به یکدیگر صورت گرفت. بنابراین، به‌منظور استفاده از چسب پودری، مقدار مشخصی از پودر بر

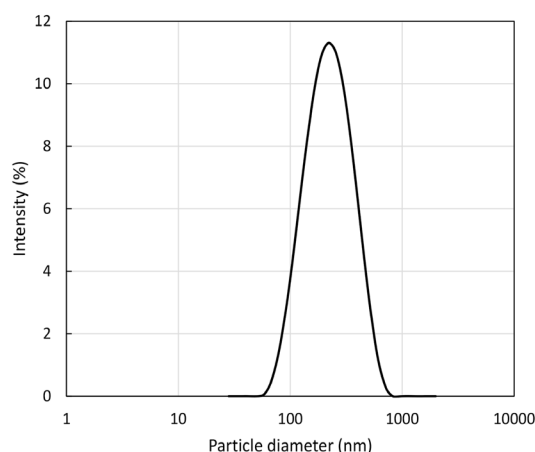


شکل ۴ طیف فروسرخ کوپلیمر اکریلیکی (MBC30)، صمغ پارسی (PG) و آلیاژ MBC-PG50

Figure 4 Infrared spectra of acrylic copolymer (MBC30), Persian gum (PG), and MBC-PG50 blend

شکل ۴ طیف فروسرخ کوپلیمر اکریلیکی (MBC30)، صمغ پارسی (PG) و آلیاژ MBC-PG50. قله موجود در 1445 cm^{-1} به کشش متقارن گروه C-O-C نسبت داده شد [۲۱ و ۲۲]. قله موجود در محدوده 1161 cm^{-1} به کشش گروه‌های C-O استناد گردید. در طیف MBC-PG50 تشکیل پیوند هیدروژنی در آمیزه چسب با قله‌های موجود در 3433 cm^{-1} و 1612 cm^{-1} تأیید شد. به علاوه، قله باریک و قوی در 1737 cm^{-1} بیانگر افزایش آرایش‌یافتگی گروه‌های کربوکسیل از طریق تشکیل پیوند هیدروژنی میان اکسیژن گروه کربوکسیل در MBC30 و گروه‌های هیدروکسیل PG بود [۲۵-۲۳].

استحکام برشی هر سامانه معیاری از هم‌چسبی درونی آن بوده [۲۶] و به طور کلی چسب‌های فشار-حساس اکریلیکی دارای هم‌چسبی ضعیفی هستند [۲۷]. بنابراین، استحکام برشی کم MBC30 بر زیرآیند شیشه‌ای به دلیل هم‌چسبی درونی ضعیف آن و منتج از فقدان اتصال عرضی شیمیایی یا برهم‌کنش‌های فیزیکی قوی در این سامانه بود. فیلم حاصل از کلیه آمیزه‌های مورد مطالعه حاوی PG فاقد چسبناکی (Tack) بود. افزایش مقدار PG به بالاتر از ۴۵ درصد وزنی به افزایش تدریجی و در نتیجه ایجاد قابلیت پودر شدن فیلم‌ها انجامید. خاصیت چسبندگی با پاشش مقدار اندکی آب بر پودرهای حاصل، تهییج و مفصل‌هایی با استحکام بالا



شکل ۳ نمودار توزیع شدت تفرق بر حسب قطر ذرات لاتکس اکریلیکی MBC30

Figure 3 Scattering intensity versus MBC30 acrylic latex particles diameter

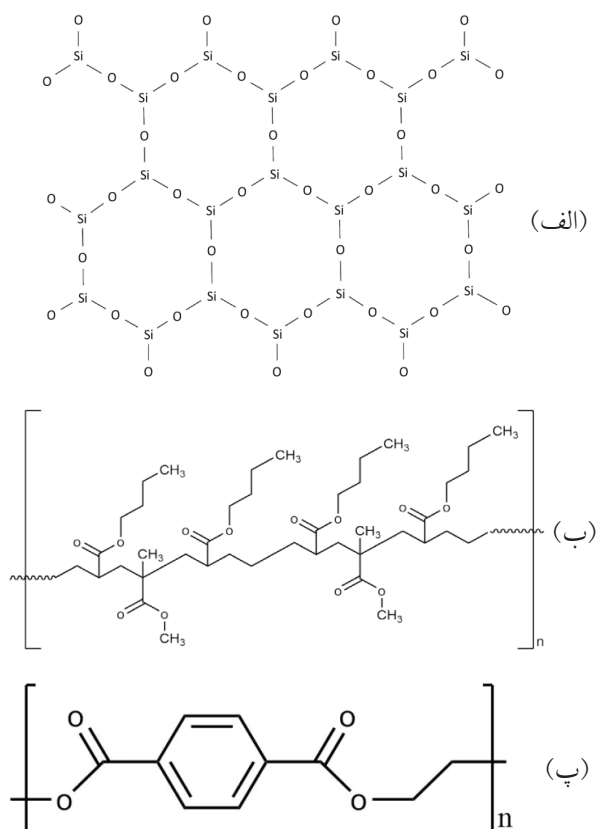
کومتر از ۰,۳ تا ۰,۳ میکرون از وجود ذرات همگن در سامانه‌های کلونیدی است [۱۴].

$$\bar{d} = \frac{\sum_i N_i d_i^6}{\sum_i N_i d_i^5} \quad \text{معادله (۲)}$$

که N_i تعداد ذرات با قطر d_i است.

شکل ۴ طیف فروسرخ PG را نشان می‌دهد. قله پهن مشهود در 3375 cm^{-1} به ارتعاش کششی گروه‌های OH و قله ظاهر شده در 620 cm^{-1} به خمش خارج از صفحه OH مربوط شد [۱۵]. قله پدیدار شده در 1429 cm^{-1} و 2930 cm^{-1} به ترتیب به خمش و کشش نامتقارن گروه‌های CH_2 نسبت داده شد [۱۵] و [۱۶]. قله‌های موجود در 1000 تا 1100 cm^{-1} به ارتعاشات کششی گروه‌های C-O و C-C مربوط شد [۱۶].

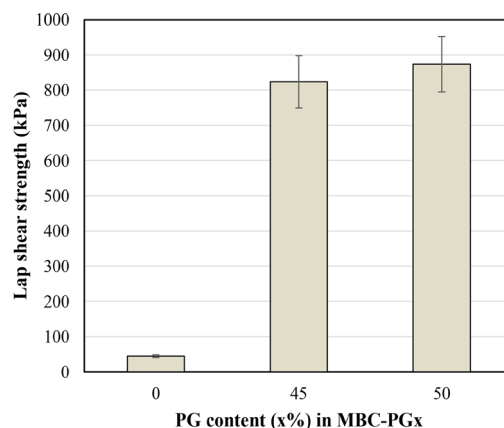
قله مشهود در 1150 cm^{-1} به ارتعاشات نامتقارن C-O در پل‌های اکسیژنی منسوب شد [۱۵]. قله نسبتاً قوی در محدوده 1600 تا 1620 cm^{-1} به برهم‌کنش‌های درون‌مولکولی گروه‌های هیدروکسیل و وجود گروه‌های کربوکسیل اورونیک اسید استناد شد [۱۷]. در طیف MBC30، قله پهن در محدوده 2800 تا 3000 cm^{-1} به کشش گروه‌های CH در مولکول‌های BA و MMA نسبت داده شد [۱۸ و ۱۹]. قله موجود در 1730 cm^{-1} متناسب با گروه کربوکسیلیک در هردو مونومر بود [۱۸].



شکل ۶ ساختار شیمیایی (الف) شیشه، (ب) پلی(متیل متاکریلات - تصادفی - بوتیل اکریلات) و (پ) پلی(اتیلن ترفثالات)

Figure 6 Chemical structure of (a) glass, (b) poly(methyl methacrylate-co-butyl acrylate), and (c) poly(ethylene terephthalate)

۱۳ کیلوپاسکال و استحکام برشی آمیزه‌ها بر زیرآیند پلی استری با افزایش میزان PG تا ۴۰ درصد وزنی، به دلیل پیوند هیدروژنی بین اجزای سامانه ضمن برهم کنش مناسب آن‌ها با زیرآیند [۲۹]، شکل ۶ پ، به میزان ۲۱ برابر استحکام MBC30 افزایش یافت (شکل ۸). اما افزایش بیشتر میزان PG به کاهش استحکام برشی چسب اما همچنان بیشتر از استحکام MBC30 خالص منجر شد. به علاوه، PG خالص، قادر به تشکیل فیلم یکپارچه و در نتیجه مفصل بر زیرآیند پلی استری، همانند زیرآیند شیشه‌ای، نبود. روند بهبود استحکام برشی با افزایش مقدار PG به



شکل ۵ استحکام برشی MBC30 خالص (x برابر با صفر) و

آمیزه‌های MBC-PGx بر زیرآیند شیشه‌ای بر حسب درصد PG

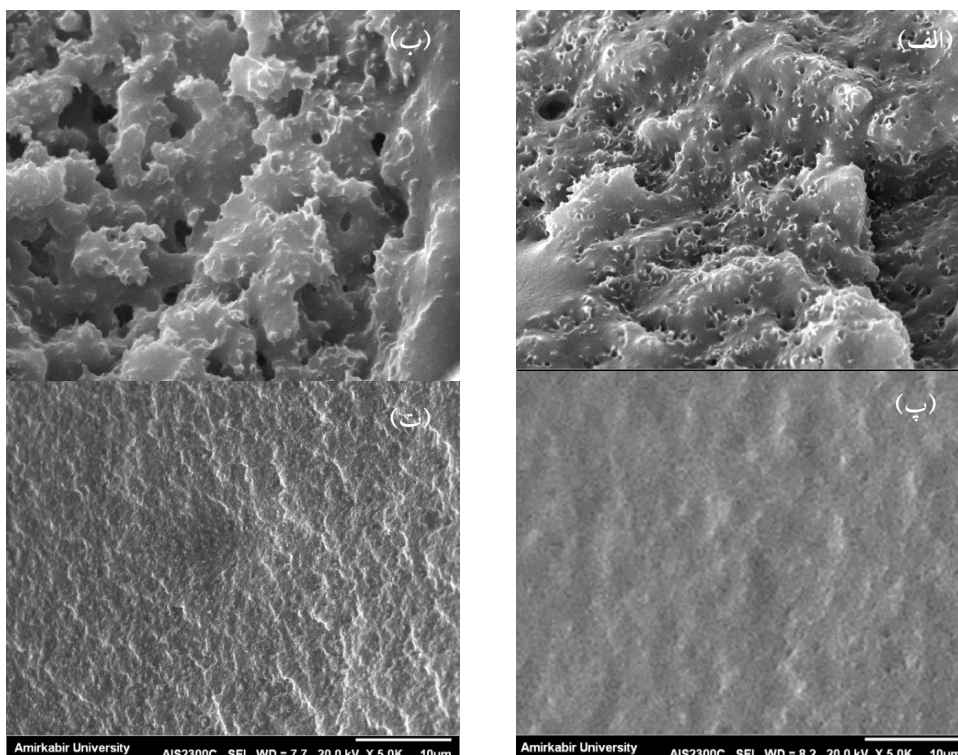
Figure 5 Shear strength of pristine MBC30 (x equal to zero) and MBC-PGx blends on glass substrate versus PG content

تشکیل شد (شکل ۵).

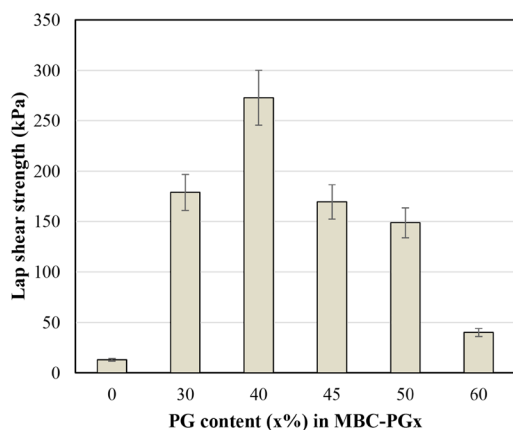
با افزودن ۴۵ و ۵۰ درصد وزنی PG به MBC30، استحکام برشی به ترتیب به میزان ۱۸ و ۲۰ برابر استحکام MBC30 افزایش یافت (شکل ۵). این امر به افزایش هم‌چسبی درونی سامانه در اثر برهم کنش هیدروژنی بین گروه‌های کربوکسیل MBC30 و هیدروکسیل PG ضمن برهم کنش هیدروژنی اجزای سامانه با مراکز اکسیژن زیرآیند شیشه استناد شد (شکل‌های ۲، ۶ الف و ۶ ب).

عدم مشاهده نواحی جدایی فازی با ابعاد بیشتر از یک میکرون، بعد گزارش شده برای آلیاژهای امتزاج‌ناپذیر با مورفولوژی قطره-ماتریس [۲۸]، در تصویر میکروسکوپی الکترونی و پراکنش یکنواخت کلوخه‌ها در آمیزه، برهم کنش مناسب PG و MBC30 را تأیید کرد (شکل ۷). اما PG خالص به دلیل عدم توانایی تشکیل فیلم یکپارچه، تردی زیاد و عدم قابلیت نفوذ و درهم‌تنیدگی مکانیکی با زیرآیند شیشه‌ای مفصل تشکیل نداد. به عبارت دیگر، PG خالص بر زیرآیند شیشه چسبندگی نداشت و پس از خشک شدن پراکنه، مفاصل ایجاد شده به صورت خودبه‌خودی از یکدیگر جدا شدند.

استحکام برشی MBC30 خالص بر زیرآیند پلی استری



شکل ۷ تصاویر میکروسکوپی الکترونی رویشی از سطح شکست آمیزه‌های MBC-PGx با مقدار X برابر با: (الف) ۳۰، (ب) ۴۰، (پ) ۵۰ و (ت) ۶۰.
Figure 7 Scanning electron microscopy images of the fractured surfaces of MBC-PGx blends with x equal to (a) 30, (b) 40, (c) 50, and (d) 60.



شکل ۸ استحکام برشی MBC30 خالص (x برابر با صفر) و آمیزه‌های MBC-PGx بر زیرآیند پلی استری بر حسب درصد PG
Figure 8 Shear strength of pristine MBC30 (x equal to zero) and MBC-PGx blends on polyester substrate versus PG content

تقویت توأمان استحکام درونی چسب و استحکام فصل مشترک آن با زیرآیند از طریق برهم‌کنش هیدروژنی گروه‌های هیدروکسیل در PG، شکل‌های ۲ و ۴، با گروه‌های کربوکسیل PET، شکل ۶ پ، نسبت داده شد. با وجود امکان این برهم‌کنش بین PG و PET، افزایش بیشتر مقدار PG به کاهش استحکام برشی انجامید. این امر را می‌توان به افزایش تردی آمیزه ناشی از برهم‌کنش مولکول‌های PG با زنجیرهای هم‌نوع خود از طریق پیوند هیدروژنی نسبت داد (شکل ۴).

کاهش استحکام برشی سامانه‌ها بر زیرآیند PET نسبت به شیشه، به انرژی آزاد سطح کمتر اولی، حدود ۳۵ میلی‌نیوتن بر متر [۳۰]، نسبت به دومی، حدود ۵۵ میلی‌نیوتن بر متر [۳۱]، استناد شد. شایان گفتن است که اگرچه فیلم MBC30 خالص به دلیل تمایل بسیار کم به آب، قابلیت انحلال مجدد در آب را نداشت، با افزودن PG به MBC30 (در ترکیب درصدهای بالاتر از ۳ درصد

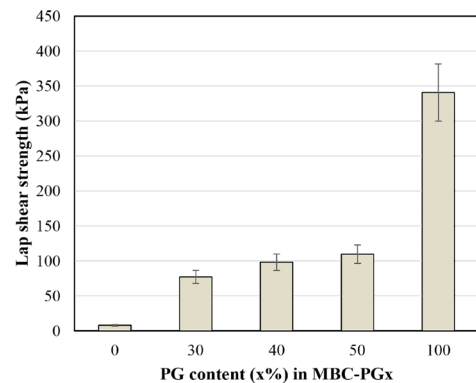
و کم تر از استحکام آن بر زیرآیند شیشه‌ای بود (شکل ۹). این کاهش استحکام به کاهش مساحت فصل مشترک میان چسب فشار- حساس و زیرآیند پارچه‌ای به دلیل افزایش خلل و فرج زیرآیند از پارچه به شیشه نسبت داده شد. با افزایش میزان PG در آمیزه از ۳۰ به ۴۰، ۵۰ و نهایتاً PG خالص، استحکام برشی بر زیرآیند پارچه‌ای به ۱۰، ۱۲، ۱۴ و ۴۳ برابر MBC30 خالص افزایش یافت. این افزایش به برهم‌کنش هیدروژنی بین MBC30 و PG ضمن برهم‌کنش هیدروژنی اجزای سامانه با الیاف سلولزی پارچه استناد شد. با این وجود، به دلیل گرانبوی بالای پراکنه آلیاژی، عدم امکان نفوذ آن در خلل و فرج پارچه و در نتیجه کاهش مساحت فصل مشترک چسب و زیرآیند، استحکام برشی بر آن در مقایسه با زیرآیندهای دیگر کاهش نشان داد.

نتیجه‌گیری

در این کار تحقیقاتی، برای اولین بار از صمغ پارسی به‌عنوان چسب مناسب زیرآیندهای پارچه‌ای استفاده شد. همچنین چسب‌های آلیاژی آن با کوپلیمر پلی(متیل متاکریلات - تصادفی - بوتیل اکریلات) حاوی ۳۰ درصد وزنی متیل متاکریلات برخلاف فیلم آکریلیکی خالص از قابلیت بالای بازپراکنش در آب برخوردار بودند. آلیاژهای دارای ترکیب درصدهای بالاتر از ۴۵ درصد وزنی صمغ به‌صورت پودر قابل تهیه بوده و خاصیت چسبندگی آن‌ها با اندکی مرطوب‌سازی تهیج شد. به علاوه، چسب‌های آلیاژی به‌دلیل بهبود برهم‌کنش‌های درونی اجزاء و نیز استحکام فصل مشترک آن‌ها با زیرآیندهای شیشه‌ای، پلی‌استری و پارچه‌ای، از استحکام برشی بسیار بالاتری نسبت به کوپلیمر آکریلیکی خالص برخوردار بودند. پژوهش انجام شده درجه جدیدی از مطالعه و کاربرد صمغ پارسی را در صنعت چسب، با قابلیت کاربرد در صنعت نساجی و نیز به صورت کاربردی‌تر در صنعت چوب، گشوده است.

قدردانی

نویسندگان همواره قدردان مرحوم آرمان احمدی دهنوئی برای تهیه صمغ پارسی مورد استفاده در این پژوهش هستند.



شکل ۹ استحکام برشی MBC30 خالص (X برابر با صفر) و آمیزه‌های MBC-PGx بر زیرآیند پارچه‌ای بر حسب درصد PG
Figure 9 Shear strength of pristine MBC30 (x equal to zero) and MBC-PGx blends on textile substrate versus PG content

وزنی) به دلیل عملکرد سطح‌فعال زنجیرهای PG از طریق گروه‌های هیدروکسیل موجود در ساختار شیمیایی، فیلم MBC30 به‌صورت کامل در آب پراکنده شد.

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح شکست آمیزه‌های MBC-PGx نشان داد که در تمامی نمونه‌ها، لاتکس آکریلیکی به دلیل امکان تشکیل فیلم از طریق نفوذ بینابینی ذرات، فاز پیوسته بود (شکل ۷). با افزایش مقدار PG از ۳۰ به ۴۰ درصد وزنی، اندازه نواحی جدایی فازی (ذرات روشن‌تر) افزایش یافت (شکل ۷ الف و ب). با این وجود، ابعاد نواحی جدایی فازی همچنان کمتر از کمینه بعد جدایی فازی در آلیاژهای امتزاج‌ناپذیر یعنی یک میکرون بود. به عبارت دیگر، به دلیل برهم‌کنش هیدروژنی بین اجزای سامانه، جدایی فازی ماکروسکوپی مشاهده نشد و کلوخه‌ها به‌صورت یکنواخت در زمینه آکریلیکی پخش شدند. با افزایش بیشتر مقدار PG به ۵۰ درصد وزنی و امکان برهم‌کنش هیدروژنی بیشتر بین PG و MBC30 ابعاد ناحیه جدایی فازی کاهش یافت (شکل ۷ پ). در مقدار ۶۰ درصد وزنی PG، اندازه نواحی جدایی فازی مجدداً افزایش نشان داد اما همچنان از ابعاد جدایی فازی در ترکیب درصدهای کمتر از ۵۰ درصد وزنی کوچک‌تر بود (شکل ۷ ت).

استحکام برشی MBC30 خالص بر پارچه ۸ کیلوپاسکال

مراجع

1. Stokke D.D., Wu Q., and Han G., Introduction to Wood and Natural Fiber Composites, John Wiley & Sons Ltd, United Kingdom, p. 130, 2014.
2. Norström E., Fogelström L., Nordqvist P., Khabbaz F., and Malmström E., Gum Dispersions as Environmentally Friendly Wood Adhesives, *Industrial Corps and Products* 52, 736-744, 2014.
3. Arrington K.J., Radzinski S.C., Drummey K.J., Long T.E., and Matson J.B., Reversibly Cross-linkable Bottlebrush Polymers as Pressure-Sensitive Adhesives, *ACS Applied Materials and Interfaces* 10(31), 26662-26668, 2018.
4. Canetta E., Marchal J., Lei C.H., Deplace F., Koenig A.M., Creton C., Ouzineb K., and Keddie J.L., A Comparison of Tackified, Miniemulsion Core-Shell Acrylic Latex Films with Corresponding Particle-Blend Films: Structure-Property Relationships, *Langmuir* 25(18), 11021-11031, 2009.
5. Petri E.M., Adhesion & Bonding: Adhesives—Enablers of Sustainability, *Metal Finishing* 108(5), 20-22, 2010.
6. Imam S.H., Gordon S.H., Mao L., and Chen L., Environmentally Friendly Wood Adhesive from a Renewable Plant Polymer: Characteristics and Optimization, *Polymer Degradation and Stability* 73, 529-533, 2001.
7. Soleiman A., Challenges towards Characterization and Applications of a Novel Hydrocolloid: Persian Gum, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 28, 37-45, 2017.
8. Yadav M.P., Igartuburu J.M., Yan Y., Nothnagel E.A., Chemical Investigation of the Structural Basis of the Emulsifying Activity of Gum Arabic, *Food Hydrocolloids* 21, 297-308, 2007.
9. Mahfoudhi N., Chouaibi M., Donsi F., Ferrari G., and Hamdi S., Chemical Composition and Functional Properties of Gum Exudates from the Trunk of the Almond Tree, *Food Science and Technology International* 18(3), 241-250, 2012.
10. Mohammadi S. and Abbasi S., Scanlon M.G., Development of Emulsifying Property in Persian Gum using Octenyl Succinic Anhydride (OSA), *International Journal of Biological Macromolecules* 89, 396-405, 2016.
11. Cui S.W. (Ed.), *Food Carbohydrates: Chemistry, Physical Properties, and Applications*, CRC Press, Taylor & Francis Group, Chapter 6, 2005.
12. Ghasemirad S. and Mohammadi N., How Do Soft Nanoparticles Affect Temperature-Induced Nonlinearity of a UCST Copolymer Blend?, *Colloid and Polymer Science* 293(3), 677-686, 2015.
13. Hassan P.A., Rana S., and Verma G., Making Sense of Brownian Motion: Colloid Characterization by Dynamic Light Scattering, *Langmuir* 31(1), 3-12, 2014.
14. Parisi O.I., Morelli C., Scrivano L., Sinicropi M.S., Cesario M.G., Candamano S., Puoci F., and Sisci D., Controlled Release of Sunitinib in Targeted Cancer Therapy: Smart Magnetically Responsive Hydrogels as Restricted Access Materials, *RSC Advances* 5, 65308-65315, 2015.
15. Paluszkiwicz C., Stodolak E., Hasik M., and Blaze-wicz M., FT-IR Study of Montmorillonite–Chitosan Nanocomposite Materials, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 79(4), 784-788, 2011.
16. Valentin. R, Bonelli. B, Garrone. E, Di Renzo. F, Quignard. F, Accessibility of the Functional Groups of Chitosan Aerogel Probed by FT-IR-Monitored Deuteration, *Biomacromolecules* 8(11), 3646-3650, 2007.
17. Rezaei A., Nasirpour A., and Tavanai H., Fractionation and Some Physicochemical Properties of Almond Gum (*Amygdalus Communis* L.) Exudates, *Food Hydrocolloids* 60, 461-469, 2016.
18. Poddar M.K., Sharma S., Pattipaka S., Pamu D., and Moholkar V.S., Ultrasound-Assisted Synthesis of Poly(MMA–Co–BA)/Zno Nanocomposites with Enhanced Physical Properties, *Ultrasonics Sonochemistry* 39, 782-791, 2017.
19. Jia S., Chen Y., Yu Y., Han L., Zhang H. and Dong L., Effect of Ethylene/Butyl Methacrylate/Glycidyl Methacrylate Terpolymer on Toughness and Biodegradation of Poly(L-Lactic Acid), *International Journal of Biological Macromolecules* 127, 412-424, 2019.
20. Francisco-Vieira, L., Benavides R., Cuara-Diaz E., and Morales-Acosta D., Styrene-co-Butyl Acrylate Copolymers with Potential Application as Membranes in PEM Fuel Cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.01.181, 2019.

21. Jingshui. X, Yangchuan. K, Qian. Z, and Xianglong. H, Synthesis and Properties of Poly(Butyl Acrylate-Co-Methyl Methacrylate) Copolymer Microspheres of Tunable Size using Suspension Polymerization, Composite Interfaces 20(3), 165-176, 2013.
22. Taenghom. T, Pan. Q, Rempel G.L, and Kiatkamjornwong. S, Synthesis and Characterization of Nano-Sized Poly[(Butyl Acrylate)-Co-(Methyl Methacrylate)-Co-(Methacrylic Acid)] Latex via Differential Microemulsion Polymerization, Colloid and Polymer Science 291(6), 1365-1374, 2013.
23. Van der Schueren L., Steyaert I., Schoenmaker B.D., and Clerck, K.D., Polycaprolactone/Chitosan Blend Nanofibres Electrospun from an Acetic Acid/Formic Acid Solvent System, Carbohydrate Polymers 88(4), 1221-1226, 2012.
24. Honma T., Senda T., and Inoue Y., Thermal Properties and Crystallization Behavior of Blends of Poly(ϵ -Caprolactone) with Chitin and Chitosan, Polymer international 52(12), 1839-1846, 2013.
25. Ghorbani F.M, Kaffashi B., Shokrollahi P., Akhlaghi S., and Hedenqvist M.S., Effect of Hydroxyapatite Nano-Particles on Morphology, Rheology and Thermal Behavior of Poly(Caprolactone)/Chitosan Blends, Materials Science and Engineering: C 59, 980-989, 2016.
26. Czech Z., Maciejewski Z., and Kondratowicz-Maciejewska K., Water-Borne Pressure-Sensitive Adhesive Acrylics Modified Using Amorphous Silica Nanoparticles, Polish Journal of Chemical Technology 18(4), 124-128, 2016.
27. Patel S., Ganguly A., and Bhowmick A.K., Synthesis and Properties of Nanocomposite Adhesives, Journal of Adhesion Science and Technology 20(4), 371-385, 2006.
28. Akhlaghi S., Sharif A., Kalae M., Nouri A., and Manafi M., Morphology, Nanomechanical and Thermodynamic Surface Characteristic of Nylon6/Feather Keratin Blend Films: An Atomic Force Microscopy Investigation, Polymer International 61, 646-656, 2012.
29. Erchqui F., Fotso Talla A.S., and Page J.S.Y.D., Influence of the Choice of Additives in High Melting Polyesters (HMP) Reinforced with Natural Fibers (NF) in View of Structural Applications, 26th ASC Annual Technical Conference of the American Society of Composites, Montreal, September, 2011.
30. Guragain R.P., Gautam S., Subedi D.P., and Shrestha R., Effect of Plasma Treatment on the Surface of Polyethylene Terephthalate with 50Hz Dielectric Barrier Discharge at Near-Atmospheric Pressure, International Journal of Recent Research and Review 9, 34-37, 2016.
31. Szymczyk K., Zdziennicka A., and Janczuk B., Adsorption and Wetting Properties of Cationic, Anionic and Nonionic Surfactants in the Glass-Aqueous Solution of Surfactant-Air System, Materials Chemistry and Physics 162, 166-176, 2015.

