

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



شهرشگاه پلیمر و ترشیمی ایران

پژوهشکده‌ی فرآیند

بررسی خواص توده و چسبندگی پودر پلی پروپیلن اصلاح شده با استفاده از
تخلیه الکتریکی (کرونا)

پایان‌نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی مهندسی صنایع پلیمر

ممتحن رحمت

اساتید راهنما:

دکتر سید مجتبی میرعابدینی

دکتر حمید رحیمی

تابستان ۱۳۸۹



پرونده شماره ۱۹۷۳
شهرک صنعتی اراک

بسمه تعالی

صور تجلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

بدینوسیله گواهی می‌شود آقای ممتحن رحمت دانشجوی کارشناسی ارشد رشته مهندسی صنایع پلیمر ورودی سال ۱۳۸۷ در تاریخ ۱۳۸۹/۶/۳۱ از پایان نامه خود با عنوان: بررسی خواص توده و

چسبندگی پودر پلی پروپیلن اصلاح شده با استفاده از تخلیه‌ی الکتریکی (کرونا) با اخذ نمره به عدد ۱۹۷۳ دفاع نمود.

به حروف نوزده و سه صد

الف: درجه عالی <input type="checkbox"/>	نمره ۲۰-۱۹	ب: درجه بسیار خوب <input type="checkbox"/>	نمره ۱۸-۱۸/۹۹
ج: درجه خوب <input type="checkbox"/>	نمره ۱۶/۵-۱۷/۹۹	د: قابل قبول <input type="checkbox"/>	نمره ۱۵-۱۶/۵
ه: غیر قابل قبول <input type="checkbox"/>			

اعضای هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضاء
۱- اساتید راهنما	دکتر حمید رحیمی	استادیار	
	دکتر سید مجتبی میرعابدینی	دانشیار	
۲- استاد ممتحن خارجی	دکتر غلامحسین ظهوری	استاد	
۳- استاد ممتحن داخلی	دکتر علی سلیمی	استادیار	
۴- نماینده کمیته تحصیلات تکمیلی	دکتر مسعود اسفنده	دانشیار	

دکتر محمد کرابی
مدیر امور پژوهشی و تحصیلات تکمیلی

F۱۴-۲۰/۰۰

تقدیم به پدر و مادر مهربان و عزیزم،

که آموزگاران عشق و محبت

در تمام طول زندگیم

بوده و هستند.

خدای را سپاس که فرصت بودن به من عطا فرمود، و راه سیر به آدمیت را در دیدگانم روشن ساخت.

و بر خود لازم می‌دانم که از زحمات بی‌دریغ، تلاش‌های بی‌وقفه و راهنمایی‌های ارزشمند اساتید گرامیم آقای دکتر حمید رحیمی و آقای دکتر سید مجتبی میرعابدینی در راستای انجام این پروژه تشکر و قدردانی نمایم، که معلمان و راهنمایانی دلسوز برای بنده بوده و هستند و در طول انجام پروژه هدایت‌هایشان را از من دریغ نداشتند، به ویژه در نقاط مشکل پروژه همواره امید دهنده و همفکر من بودند تا این پروژه به یاری خداوند مهربان به انجام برسد.

از کلیه کارمندان پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران به خصوص آزمایشگاه و کارگاه کامپوزیت بابت همکاری‌های فراوانشان، کمال تشکر و قدردانی را دارم.

چکیده

پلی پروپیلن یکی از پلیمرهای پر مصرف در دنیای امروز می باشد. در بسیاری از موارد نیاز به چسبندگی و رنگ آمیزی محصولات پلی پروپیلنی می باشد، اما به علت ماهیت غیر قطبی این پلیمر خواص چسبندگی آن مناسب نیست. به همین دلیل روش های متفاوتی برای اصلاح سطح پلی پروپیلن به کار برده می شود، که در اغلب آن ها سعی در ایجاد گروه های قطبی بر روی سطح پلیمر می باشد. یکی از روش های اصلاح سطح پلیمرها تخلیه الکتریکی (کرونا) می باشد، که به طور گسترده ای در اصلاح سطح فیلم های پلیمری به کار می رود. اغلب تحقیقات انجام شده در زمینه ی کرونا، به بررسی اثر آن بر روی فیلم های پلیمری پرداخته اند، و اصلاح سطح پودرهای پلیمری توسط کرونا کمتر مورد توجه محققان قرار گرفته است. در این تحقیق سطح پودرهای پلی پروپیلن با عبور از مقابل کرونا اصلاح شده و نتیجه ی این تغییرات در خواص توده و استحکام چسبندگی ماده، به عنوان چسب گرمادوب بررسی شده است. میزان زردی نمونه ها با استفاده از آزمون رنگ سنجی بررسی گردید. همچنین تغییرات خواص سطحی و ترشوندگی نمونه ها با استفاده از آزمون زاویه تماس مشاهده شد. در بررسی زاویه تماس انرژی سطحی فیلم های تهیه شده از پودر اصلاح شده، مشخص شد که بعد از ذوب شدن پودرها سطح فیلم حاصل قطبیت خود را از دست داده است. در هنگامی که این فیلم ها در تماس با محیط قطبی نیز قرار می گیرند بازآرایی مولکول ها و قطبی شدن سطح اتفاق نمی افتد. برای مشخص شدن گروه های عاملی ایجاد شده بر روی سطح پلیمر از آزمون طیف سنجی زیرقرمز استفاده شد. در این آزمون وجود گروه های کربونیل و هیدروکسیل کاملاً مشهود است. خواص توده ی ماده، مانند استحکام و مدول کششی و خواص دینامیکی مکانیکی نیز مورد آزمایش قرار گرفت. و همچنین با استفاده از روش های گرماسنجی روبشی تفاضلی و پراش اشعه ایکس ساختارهای بلوری نمونه ها بررسی شد. نتایج حاصل نشان می دهد که ساختار بلوری پلیمرهای اصلاح شده بعد از ذوب شدن تغییر کرده و ساختارهای بلوری β ، که در پلیمر اصلاح نشده وجود ندارد، در پلیمر اصلاح شده ایجاد می شود. این تغییرات ساختاری بر روی برخی خواص توده ی ماده اثر گذار می باشد. برای بررسی نقش زنجیرهای شکسته شده در هنگام اصلاح سطح بر گرانیوی ماده، آزمون رئولوژی صفحات موازی انجام شد، که افت گرانیوی در نمونه های اصلاح شده مشاهده نمی شود. در نهایت برای بررسی استحکام چسبندگی، از نمونه ها به عنوان چسب گرمادوب در آزمون برش لب به لب استفاده شد، و نقش عوامل مختلف بر تغییرات استحکام چسبندگی بررسی شد. استحکام چسبندگی نمونه های اصلاح شده بیشتر با افزایش تعداد دفعات عبور از مقابل کرونا افزایش یافته است.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول: پدیده‌ی چسبندگی و روش‌های اصلاح سطح پلیمرها	۱
۱-۱ مقدمه.....	۱
۲-۱ مبانی چسبندگی و تئوری‌های آن.....	۲
۱-۲-۱ نظریه‌های چسبندگی.....	۲
۲-۲-۱ ترشوندگی و زاویه تماس.....	۶
۳-۱ روش‌های اصلاح سطح پلیمرها.....	۹
فصل دوم: مروری بر تحقیقات انجام شده در زمینه‌ی اصلاح سطح پلی‌اولفین‌ها با استفاده از کرونا	۱۶
۱-۲ ساز و کار اثر کرونا و گروه‌های عاملی ایجاد شده بر روی فیلم‌های پلیمری.....	۱۶
۱-۱-۲ مواد اکسیده‌ی با جرم مولکولی کم.....	۱۹
۲-۱-۲ اثر رطوبت بر ایجاد مواد اکسیده‌ی با جرم مولکولی کم.....	۲۱
۳-۱-۲ تغییرات زاویه تماس و انرژی سطحی.....	۲۳
۴-۱-۲ توپولوژی سطح اصلاح شده.....	۲۵
۵-۱-۲ تغییرات چسبندگی سطح فیلم پلی‌پروپیلن بعد از اصلاح توسط کرونا.....	۲۸
۶-۱-۲ اثر پیرشدگی بر فیلم اصلاح شده‌ی پلی‌پروپیلن توسط کرونا.....	۳۰
۲-۲ مطالعات مرتبط با اصلاح سطح پودرهای پلیمری.....	۳۶
۳-۲ نتیجه‌گیری و اهداف پروژه.....	۴۳
فصل سوم: تجربی	۴۴
۱-۳ مواد شیمیایی.....	۴۴
۲-۳ تجهیزات.....	۴۵
۳-۳ روش کار (طراحی دستگاه اصلاح سطح پودر با استفاده از کرونا (راکتور بستر سیال چرخشی)).....	۴۶
۱-۳-۳ بخش‌های مختلف راکتور بستر سیال چرخشی و نحوه‌ی ساخت آن‌ها.....	۴۷
۲-۳-۳ نحوه‌ی کار راکتور بستر سیال چرخشی.....	۵۱
۴-۳ طراحی آزمون (روش دستی آماده‌سازی پودرها).....	۵۲

۵۴ ۵-۳ آزمون ها
۵۴ ۱-۵-۳ آزمون های هویت شناسی پودرهای آماده سازی شده
۵۶ ۲-۵-۳ آزمون های مورد استفاده برای بررسی خواص
۵۹ فصل چهارم: نتایج و بحث
۵۹ ۱-۴ نتایج آزمون رنگ سنجی
۶۱ ۲-۴ نتایج آزمون طیف سنجی زیر قرمز (FTIR-ATR)
۶۶ ۳-۴ نتایج گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)
۷۳ ۴-۴ نتایج تفرق اشعه ایکس
۷۷ ۵-۴ نتایج زاویه تماس
۸۴ ۶-۴ نتایج آزمون کشش
۸۶ ۷-۴ نتایج آزمون خواص دینامیکی مکانیکی
۹۰ ۸-۴ نتایج رئولوژی صفحات موازی
۹۲ ۹-۴ نتایج چسبندگی آزمون برش لب به لب
۹۵ فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادات
۹۷ فصل ششم: پیوست ها
۱۰۴ مراجع

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱: نظریه‌ی نفوذ ۵
- شکل ۲-۱: زاویه تماس تعادلی: (راست) ترشوندگی خوب، (چپ) ترشوندگی ضعیف. ۶
- شکل ۳-۱: زاویه تماس ایستا بر روی سطح ۷
- شکل ۴-۱: مراحل تشکیل کرونا: (الف) شروع کرونا، (ب) شکست الکتریکی، (ج) بهمن الکترونی ۱۱
- شکل ۵-۱: دستگاه اصلاح سطح کرونا با سیستم قوس دمشی ۱۲
- شکل ۶-۱: طرح‌واره روش پلاسما برای اصلاح سطح پلیمرها ۱۳
- شکل ۷-۱: تأثیر کرونا بر میزان ترشوندگی پلیمرها ۱۵
- شکل ۸-۱: نحوه‌ی بهبود چسبندگی به وسیله‌ی اصلاح سطح زیرآیند توسط کرونا ۱۵
- شکل ۱-۲: ساز و کار واکنش رادیکال ایجاد شده بر روی سطح پلیمر در اثر اصلاح توسط کرونا ۱۷
- شکل ۲-۲: تغییرات منحنی‌های حاصل از XPS در زمان‌های مختلف از اصلاح سطح: (الف) اصلاح نشده (ب) ۵ دقیقه اصلاح (ج) ۱۵ دقیقه اصلاح ۱۸
- شکل ۳-۲: روند ایجاد گروه‌های مختلف بر روی سطح در انرژی‌های مختلف کرونا ۱۹
- شکل ۴-۲: تغییرات نسبت اکسیژن به کربن در انرژی‌های مختلف قبل و بعد از شستشو ۲۱
- شکل ۵-۲: ساز و کار اثر رطوبت بر واکنش‌های موجود در سطح پلیمر ۲۲
- شکل ۶-۲: زمان لازم اصلاح توسط کرونا برای رسیدن به درجه‌ی مطلوبی از چاپ‌پذیری در رطوبت‌های نسبی مختلف ۲۲
- شکل ۷-۲: تغییرات انرژی سطحی پلی‌پروپیلن (دایره) و بخش‌های قطبی (مربع) و غیر قطبی (مثلث) آن، علائم سفید رنگ مربوط به نمونه‌های شسته شده بعد از اصلاح سطح هستند ۲۴
- شکل ۸-۲: اثر میزان بلورینگی بر انرژی سطحی فیلم اصلاح شده ۲۵
- شکل ۹-۲: تغییرات توپولوژی سطح در تصاویر بدست آمده از AFM - (الف) اصلاح نشده، (ب) اصلاح شده در انرژی $1/7 \text{ j/cm}^2$ و رطوبت نسب ۲۶
- شکل ۱۰-۲: تغییرات توپولوژی سطح در تصاویر بدست آمده از AFM - (الف) اصلاح نشده، (ب) اصلاح شده، (ج) شسته شده بعد از اصلاح ۲۷
- شکل ۱۱-۲: اثر پیرشدگی بر انرژی سطحی در سه نمونه پلی‌پروپیلن اصلاح شده در انرژی‌های متفاوت ۳۲
- شکل ۱۲-۲: عوامل مؤثر بر ساز و کارهای پیرشدگی پلی‌پروپیلن ۳۵
- شکل ۱۳-۲: انواع راکتورهای مورد استفاده در اسلاخ‌ص سطح پودرها توسط پلاسما ۳۸
- شکل ۱۴-۲: مقایسه‌ی رابطه‌ی بین زاویه تماس و نسبت اکسیژن به کربن HDPE در تحقیقات مختلف ۴۲
- شکل ۱۵-۲: اثر میزان اکسیژن موجود در گاز فرآیند بر زاویه تماس و اثر پیرشدگی ۴۰ روزه‌ی نمونه‌ها بر زاویه تماس ۴۳
- شکل ۱-۳: طرح‌واره دستگاه کرونا ساخت شرکت Tantec ۴۵
- شکل ۲-۳: طرح‌واره راکتور ساخته شده و مراحل مختلف عملکرد آن ۴۷
- شکل ۳-۳: لوله‌ی ونتوری به منظور سیستم ورود خوراک ۴۸
- شکل ۴-۳: تغییرات اختلاف فشار بر حسب دبی در لوله‌ی ونتوری ۴۹
- شکل ۵-۳: طرح‌واره و نقشه ستون اصلی راکتور و ابعاد آن ۵۰
- شکل ۶-۳: طرح‌واره سیکلون و ساز و کار جداسازی پودر از هوا در سیکلون ۵۱

- شکل ۷-۳: (راست) طرح‌واره و (چپ) تصویر روش دستی برای اصلاح سطح پودرهای پلی‌پروپیلن با استفاده از کرونا ۵۳
- شکل ۸-۳: نحوه‌ی آماده‌سازی نمونه‌ها برای آزمون چسبندگی برش لب به لب ۵۸
- شکل ۱-۴: تغییرات شاخص زردی بر اثر اصلاح سطح ۶۰
- شکل ۲-۴: طیف FTIR-ATR نمونه‌های C0, C10 و C20 ۶۱
- شکل ۳-۴: طیف FTIR-ATR نمونه‌های C0, C10 و C20 ۶۲
- شکل ۴-۴: تغییرات شاخص کربونیل با افزایش تعداد دفعات عبور از کرونا ۶۵
- شکل ۵-۴: تغییرات شاخص هیدروکسیل با افزایش تعداد دفعات عبور از کرونا ۶۵
- شکل ۶-۴: اثر اصلاح سطح بر نظم فضایی در توده‌ی ماده ۶۶
- شکل ۷-۴: نحوه‌ی قرار گرفتن لایه‌ها درون گویچه‌ها در ساختار α (چپ) و ساختار β (راست) ۶۷
- شکل ۸-۴: پیک بلوری شدن نمونه‌های C0, C10 و C20 در سرمایش اول ۶۸
- شکل ۹-۴: تغییرات دمای شروع بلورینگی با افزایش تعداد دفعات عبور از کرونا ۶۸
- شکل ۱۰-۴: پیک ذوب شدن نمونه‌های C0, C10 و C20 در گرمایش اول ۷۰
- شکل ۱۱-۴: پیک ذوب شدن نمونه‌های C0, C10 و C20 در گرمایش دوم ۷۱
- شکل ۱۲-۴: تغییرات درصد بلورینگی با کاهش جرم مولکولی ۷۲
- شکل ۱۳-۴: طیف XRD نوعی پلی‌پروپیلن ایزوتاکتیک و انواع ساختارهای بلوری در آن ۷۴
- شکل ۱۴-۴: طیف XRD نمونه‌های C0, C10 و C20 ۷۵
- شکل ۱۵-۴: تغییر شاخص واحد‌های بلوری نوع β با افزایش تعداد دفعات عبور از کرونا ۷۶
- شکل ۱۶-۴: تغییر شاخص آرایش یافتگی بلورهای α با افزایش تعداد دفعات عبور از مقابل کرونا ۷۶
- شکل ۱۷-۴: زاویه تماس فیلم‌های تهیه شده از نمونه‌های اصلاح شده در شرایط مختلف ۷۸
- شکل ۱۸-۴: طرح‌واره تفاوت در نحوه‌ی ترشوندگی نمونه‌ی پودری اصلاح نشده و اصلاح شده ۸۳
- شکل ۱۹-۴: تغییرات استحکام کششی و مدول کششی با افزایش دفعات عبور پودر از مقابل کرونا ۸۴
- شکل ۲۰-۴: تغییرات انرژی در شکست با افزایش دفعات عبور پودر از کرونا ۸۵
- شکل ۲۱-۴: مدول ذخیره‌ی نمونه‌های C0, C10 و C20 ۸۷
- شکل ۲۲-۴: تغییرات مدول ذخیره در نمونه‌های C0, C10 و C20 در دو دمای 80°C و 25°C ۸۸
- شکل ۲۳-۴: فاکتور اتلاف نمونه‌های C0, C10 و C20 ۸۹
- شکل ۲۴-۴: تغییرات دمای T_{\max} در نمودار فاکتور اتلاف ۹۰
- شکل ۲۵-۴: تغییرات ویسکوزیته‌ی پیچیده نمونه‌های C0, C10 و C20 با افزایش بسامد ۹۱
- شکل ۲۶-۴: استحکام برشی نمونه‌های C0, C10 و C20 ۹۳
- شکل ۲۷-۴: استحکام چسبندگی نمونه‌های اصلاح شده در راکتور بستر سیال چرخشی ۹۳
- شکل ۱-۶: طرح‌واره‌ی سیکلون ۹۷
- شکل ۲-۶: طرح خروجی‌های مختلف سیکلون ۹۸
- شکل ۳-۶: طرح‌های مختلف برای خروجی هوا از سیکلون ۹۹
- شکل ۴-۶: تغییرات $D50\%$ بر حسب دبی در سیکلون طراحی شده ۱۰۱
- شکل ۵-۶: آزمون صعود موین برای سنجش زاویه تماس نمونه‌های پودری، الف) اندازه‌گیری تغییرات وزن به وسیله‌ی اندازه‌گیری افزایش وزن لوله، ب) طرح‌واره نفوذ مایع بین ذرات پودری، ج) اندازه‌گیری تغییرات وزن به وسیله‌ی اندازه‌گیری کاهش وزن مایع ۱۰۳

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۱: پیوندهای مولکولی و انرژی‌های مربوط ۴
- جدول ۲-۱: روش‌های مختلف آماده‌سازی پلیمرها ۱۴
- جدول ۱-۲: کاهش وزن بعد از شستشوی نمونه‌های فیلم پلی‌پروپیلین اصلاح شده ۲۰
- جدول ۲-۲: تغییرات زاویه تماس بعد از اصلاح سطح و بعد از شستشوی سطح پلی‌پروپیلین اصلاح شده ۲۳
- جدول ۳-۲: چسبندگی فیلم پلی‌پروپیلین به مواد مختلف ۲۹
- جدول ۴-۲: اثر پیرشدگی بر زاویه تماس برای نمونه‌های پلی‌پروپیلین اصلاح شده در رطوبت نسبی‌های ۵ و ۸۰٪ قبل و بعد از شستشوی نمونه ۳۱
- جدول ۵-۲: اثر پیرشدگی بر نسبت اکسیژن به کربن در سطح نمونه‌های اصلاح شده ۳۲
- جدول ۶-۲: اثر پیرشدگی بر چسبندگی جوهر بر پایه پلی‌آمید به فیلم پلی‌پروپیلین ۳۳
- جدول ۷-۲: اثر پیرشدگی در دماهای مختلف بر نسبت اکسیژن به کربن در سطح پلیمر ۳۴
- جدول ۱-۳: مشخصات پلی‌پروپیلین XP1101 از شرکت پتروشیمی رجال ۴۴
- جدول ۲-۳: کدگذاری نمونه‌های آزمایش ۵۴
- جدول ۳-۳: مایعات مورد استفاده در اندازه‌گیری انرژی سطحی و مقادیر کشش سطحی آن‌ها ۵۶
- جدول ۱-۴: نتایج آزمون رنگ‌سنجی و شاخص زردی نمونه‌ها ۵۹
- جدول ۲-۴: تغییرات I_a, I_b نمونه‌های اصلاح شده با نمونه‌ی اصلاح نشده و تفاوت رنگ آن‌ها (ΔE) ۶۱
- جدول ۳-۴: عمق نفوذ تقریبی روش‌های مختلف آنالیز سطح ۶۳
- جدول ۴-۴: مقایسه درصد بلورینگی در نمونه‌ها ۶۹
- جدول ۵-۴: شدت جذب پیک‌های ساختارهای بلوری ۷۵
- جدول ۶-۴: تغییرات سطح و عمق آب در دوره‌های مختلف همزن در نمونه‌ی C0 و C20 ۸۰
- جدول ۱-۶: ابعاد تجربی برای سیکلون‌های مختلف با بازده‌های متفاوت ۹۸

فصل اول

۱ پدیده‌ی چسبندگی و روش‌های اصلاح سطح پلیمرها

۱-۱ مقدمه

پلی‌پروپیلن از جمله پلیمرهای پر مصرف است که در دسته‌ی پلی‌الفین‌ها قرار می‌گیرد و بیشترین بازار را در اختیار داشته و در زمینه‌های مختلفی از جمله چسب‌های گرم‌آذوب، مواد زیست‌سازگار، پوشش‌های محافظ، صنایع بسته‌بندی، ساختمانی و حمل و نقل و غیره به کار می‌رود [۱]. چنانچه بتوان خواصی مانند آب‌دوستی و یا آب‌گریزی، قابلیت چسبندگی به سایر اجسام و ترکیبات، زبری، بلورینگی، هدایت حرارتی، خواص فیزیکی و مکانیکی مطلوب و یا سایر خواص ویژه را پلی‌الفین‌ها ایجاد نمود، کاربردهای آنها دوچندان خواهد بود. در طراحی سازه‌های مهندسی برای ایجاد خواص مناسب، در بسیاری از اوقات نیاز به اتصال پلیمرها به فلزات، به یکدیگر و سایر مواد وجود دارد و همچنین در موارد متعددی نیاز است تا پلی‌الفین‌ها رنگ‌آمیزی شوند. مخصوصاً این که پلاستیک‌هایی همچون پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن مصرف زیادی در صنایع بسته‌بندی داشته و اگر سطح آن‌ها قابل چاپ نباشد، بسته‌بندی‌های پلاستیکی علاوه بر اینکه زیبایی لازم را نخواهند داشت، قابل تفکیک از یکدیگر نیز نیستند. در صنایع دیگری مانند خودروسازی که از پلی‌اولفین‌ها در تهیه قطعات تزئینی داخل و سپر خودروها استفاده می‌شود، رنگ‌پذیری پلی‌الفین‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. با اینکه می‌توان از مستریج‌های رنگی در تولید پلاستیک‌های رنگی بهره برد، ولی تمام توانایی‌ها و کاربردهای پوشش‌های سطحی را نمی‌توان با استفاده از مستریج رنگی ایجاد کرد، و در ضمن استفاده از پوشش رنگی از لحاظ اقتصادی خیلی به صرفه‌تر از استفاده از مستریج‌های رنگی می‌باشد. ضعف در چسبندگی پلی‌الفین‌ها می‌تواند اثرات نامطلوبی داشته باشد. به عنوان مثال چسبندگی ضعیف پوشش به سپرهای پلی‌پروپیلنی می‌تواند باعث مرجوع شدن خودروها گردد. حتی اگر در مرحله‌ی تولید نیز ضعف در چسبندگی شناسایی شود باز هم جبران آن بسیار پر هزینه خواهد بود. در هنگام تولید بسیار اتفاق افتاده که خط تولید چندین روز تا برطرف شدن مشکل چسبندگی متوقف شده‌است.

ساختار تکرار شونده در زنجیر پلی پروپیلن به صورت $-(CHCH_3-CH_2)-$ می باشد، که مجموعه‌ای از عوامل غیر قطبی کربن و هیدروژن تشکیل شده است. به دلیل خنثی بودن ساختار شیمیایی، پلی پروپیلن تمایلی به شرکت در واکنش‌های شیمیایی را ندارد. کربن متصل به گروه متیل موجود در زنجیر پلیمر از نوع کربن نوع سوم می باشد و در شرایط مناسب توانایی شرکت در برخی واکنش‌های اکسیداسیون را دارد. بنابراین انتظار می رود که پلی پروپیلن در برخی از کاربردها که نیاز به ایجاد اتصال با سایر ترکیبات می باشد، دچار ضعف و مشکل شود.

از ساختار شیمیایی پلی پروپیلن می توان فهمید که پلی پروپیلن یک ترکیب غیرقطبی است و در ساختار آن هیچگونه گروه عاملی با قابلیت برقراری پیوند وجود ندارد. به همین دلیل پلی پروپیلن دارای انرژی سطحی پایینی می باشد.

اولین شرط برای ایجاد استحکام چسبندگی، قابلیت ترشوندگی^۱ مناسب زیرآیند می باشد. قابلیت ترشوندگی یک سطح به طور مستقیم به انرژی سطحی آن جسم مربوط می شود. هر قدر انرژی سطحی زیرآیند بیشتر باشد، فاصله‌ی بین مولکول‌های دو ماده کمتر و در نتیجه امکان برقراری پیوندهای شیمیایی بیشتر می شود. به علاوه با نزدیک شدن مولکول‌های دو ماده، سطح تماس در فصل مشترک افزایش می یابد و در نتیجه شانس برقراری پیوندهای مکانیکی نیز افزایش می یابد. از آنجایی که انرژی سطحی به طور مستقیم به استحکام چسبندگی وابسته است، چسبندگی پلی پروپیلن به سطوح دیگر دارای محدودیت‌های زیادی می باشد.

۲-۱ مبانی چسبندگی و تئوری‌های آن

۱-۲-۱ نظریه‌های چسبندگی

برای بحث درباره‌ی پدیده‌ی چسبندگی ابتدا لازم است ساز و کارهای آن مشخص شود. نظریه‌های زیادی برای توصیف چسبندگی ارائه شده است، و از آنجا که عبارت چسبندگی محدوده‌ی وسیعی از موارد را در بر می گیرد، هیچ نظریه‌ای به تنهایی قادر به پوشش تمام حالات نمی شود. برای بیان ساز و کار چسبندگی پنج نظریه عمده ارائه شده است، که عبارتند از [۲]:

^۱ Wettability

- درگیری مکانیکی^۱
- الکترواستاتیک^۲
- جذب^۳
- نفوذ^۴
- لایه ایجاد مرزی ضعیف^۵

الف) نظریه درگیری مکانیکی

بر اساس این نظریه که قدیمی ترین توصیف برای پدیده‌ی چسبندگی می‌باشد، دلیل عمده‌ی به هم چسبیدن دو ماده، درگیری‌های مکانیکی ناشی از خلل و فرج و برجستگی‌های سطح دو ماده است. فاز متحرک درون ناهمگونی‌های سطح جریان می‌یابد و بعد از سخت شدن اتصالات مکانیکی بوجود می‌آید. حکاکی (شیمیایی یا مکانیکی) روشی برای بهبود چسبندگی با توجه به این نظریه است.

ب) نظریه الکترواستاتیکی

اساس این نظریه برای توصیف اتصالات بین فلزات بنا نهاده شده است. با توجه به نظریه الکترواستاتیکی اگر دو فلز با هم در تماس باشند الکترون‌های یک فلز می‌تواند به فلز دیگر انتقال یابد، و منجر به ایجاد لایه‌ی مضاعف الکتریکی شده و نیروی جاذبه‌ای ایجاد می‌کند. به دلیل نارسا بودن پلیمرها، این نظریه کمتر در مورد آن‌ها به کار می‌رود.

ج) نظریه جذب

بر اساس این نظریه، زنجیرهای بلند فاز متحرک به سطح جذب می‌شوند و توسط نیروهایی از نیروهای پخشی ضعیف تا پیوندهای شیمیایی بر روی سطح قرار می‌گیرند و یک سطح مشترک تشکیل می‌شود. در بین نظریه‌های چسبندگی، نظریه جذب بیشترین کاربرد را دارد. این نظریه نیروهای سطحی را علت اصلی چسبندگی می‌داند. برخی انواع پیوندهای محتمل در این نظریه در جدول ۱-۱ خلاصه شده است.

¹ Mechanical interlocking

² Electronic

³ Adsorption

⁴ Diffusion

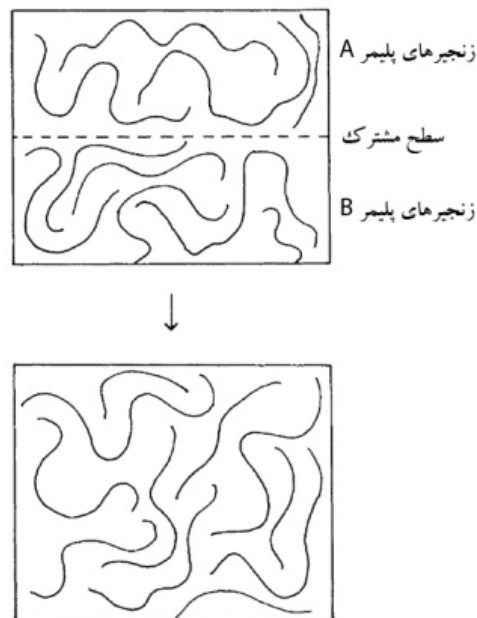
⁵ weak Boundry layer

جدول ۱-۱: پیوندهای مولکولی و انرژی‌های مربوط [۳]

انرژی پیوند (KJ/mol)	نوع پیوند
پیوندهای اولیه	
۶۰۰-۱۱۰۰	یونی
۶۰-۷۰۰	کووالانسی
۱۱۰-۳۵۰	فلزی
پیوندهای دهنده-گیرنده	
حداکثر ۱۰۰۰	برهمکنش اسید و باز برونشتد
حداکثر ۸۰	برهمکنش اسید و باز لوئیس
پیوندهای نوع دوم	
<i>پیوندهای هیدروژنی</i>	
حداکثر ۴۰	• پیوند هیدروژنی حاوی فلوئور
۱۰-۲۵	• پیوند هیدروژنی بدون فلوئور
<i>پیوندهای واندروالس</i>	
۴-۲۰	• برهمکنش دو قطبی دائمی
کمتر از ۲	• برهمکنش دو قطبی القائی
۰/۰۸-۴۰	• نیروهای پخشی

(د) نظریه نفوذ

بر اساس نظریه نفوذ که بیشتر در خصوص پلیمرها صادق است، چسبندگی در اثر انتشار ماده چسبنده در لایه مرزی سطح زمینه ایجاد می‌گردد و بر خلاف سایر نظریه‌ها که چسبندگی را یک فرآیند دو بعدی در نظر می‌گیرند، توجه به چسبندگی سه بعدی و حجمی است. چسبندگی پلیمرها به یکدیگر، نتیجه‌ی نفوذ همزمان مولکول‌های پلیمر در فصل مشترک بین آن‌ها می‌باشد. برای نفوذ مناسب زنجیره‌های پلیمری باید مولکول‌های پلیمری دارای توانایی تحرک کافی داشته باشند. برای حصول چنین چسبندگی، مواد چسبنده و زمینه باید از نظر ترمودینامیکی نیز با هم سازگار باشند (شکل ۱-۱).



شکل ۱-۱: نظریه‌ی نفوذ [۴]

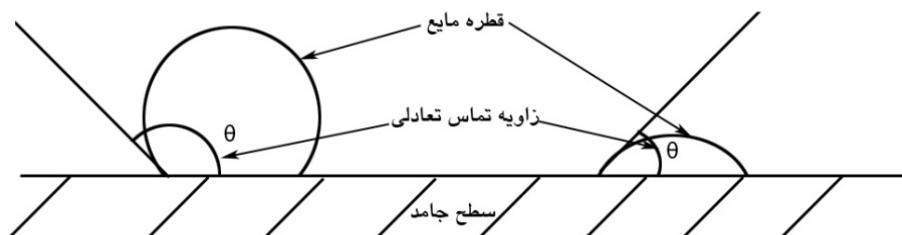
(ه) نظریه لایه مرزی ضعیف

طبق این نظریه ممکن است که دو سطح کاملاً تمیز بتوانند با همدیگر پیوندهای قوی ایجاد کنند ولی برخی آلودگی‌ها مانند پوشش‌های قدیمی، چربی و روغن‌ها که دارای استکام همچسبی مناسب نیستند، می‌توانند به عنوان لایه‌ای نازک عمل کنند. البته اگر این مواد در چسب و یا زیر لایه حل شوند سبب ایجاد لایه مرزی ضعیف نخواهند کرد [۴].

۲-۲-۱ ترشوندگی و زاویه تماس

برای آنکه دو سطحی که قرار است به یکدیگر متصل شوند، چسبندگی خوبی داشته باشند لازم است که بتوانند همدیگر را بخوبی تر کنند. معیار میزان ترشوندگی معمولاً با اندازه گیری زاویه تماس تعادلی مایعات مختلف با کشش سطحی های معلوم و تعیین انرژی سطحی امکان پذیر می باشد. انرژی سطحی عبارت است از کار برگشت پذیر مورد نیاز برای ایجاد یک واحد سطح در ماده است [۵].

وقتی قطره ای از یک مایع روی سطح جامدی قرار گیرد و کشش سطحی مایع بیشتر از جامد باشد، زاویه تماسی معین بین فاز مایع و جامد ایجاد می شود، به این زاویه، زاویه تماس ایستا^۱ می گویند. هرچه انرژی سطحی جامد بیشتر شود، زاویه تماس تعادلی کاهش می یابد. این موضوع در شکل ۲-۱ نشان داده شده است.



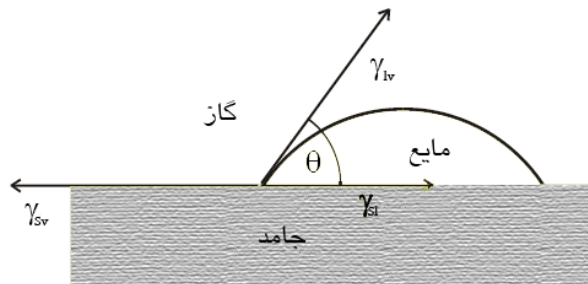
شکل ۲-۱: زاویه تماس تعادلی: (راست) ترشوندگی خوب، (چپ) ترشوندگی ضعیف [۴].

انرژی سطحی معمولاً برای جامدات و با واحد mJ/m^2 و کشش سطحی برای مایعات و با واحد mN/m بیان می شوند. می توان با استفاده از زاویه تماس تعادلی از طریق رابطه ی یانگ، انرژی سطحی جامد را تخمین زد. در اندازه گیری زاویه تماس جامدات، یک قطره از مایعات دارای کشش سطحی مشخص روی سطح جامد قرار داده می شود، با فرض اینکه با جامد واکنش نمی دهد و سطح جامد کاملاً صاف و یکنواخت است. زاویه تماس یک قطره روی یک سطح جامد با تعادل مکانیکی قطره تحت عمل سه کشش بین سطحی جامد-بخار (γ_{sv})، جامد-مایع (γ_{sl}) و مایع-بخار (γ_{lv}) تعریف می گردد (شکل ۱-۳). در این معادله که به معادله یانگ مشهور است θ زاویه تماس تعادلی است [۴].

¹ Static contact angle

$$\gamma_{lv} \cos(\theta) = \gamma_{sv} - \gamma_{sl}$$

۱-۱



شکل ۱-۳: زاویه تماس ایستا بر روی سطح

جامد هستند. هر قدر انرژی سطحی جامد بالاتر باشد، کشش سطحی مایع و انرژی بین سطحی کمتر باشد مقدار $\cos\theta$ به یک نزدیک می شود و این یعنی ترشوندگی بهتر دو ماده به یکدیگر می باشد [۶].

برای رسیدن به شرایط پایدار در معادله ی یانگ باید شروط زیر برقرار باشد تا یک زاویه تماس منفرد

ایجاد شود:

- سطح جامد باید سخت و غیر قابل حرکت باشد. همانطور که در شکل ۱-۳ مشخص است، مؤلفه ی عمودی کشش سطحی مایع در تعادل با تنش الاستیک القا شده در جامد می باشد. چنانچه مدول یک جسم کم باشد، زاویه تماس اندازه گیری شده، با خطاهای زیادی همراه است. این خطاها هنگامی که مقدار مدول یانگ از 10^5 dyne/cm^2 بزرگتر باشد ناچیز می شود.
- سطح باید صاف باشد، زبری سطح زیر $0.5 - 1 \mu\text{m}$ قابل قبول است. در صورتیکه سطح زبر باشد ضریب زبری در معادله یانگ وارد می شود.
- ساختار سطح یکسان باشد، ناهمگونی ترکیب درصد سطح معمولاً ناشی از مهاجرت مواد از توده به سطح جامد است.

- سطح جامد تحت تأثیر مایع قرار نگیرد.

طبق نظر Fowkes انرژی آزاد سطحی جامد و مایع مجموع دو نوع برهمکنش بخش قطبی و بخش پخشی است (معادله ۲-۱) [۷].

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad 2-1$$

γ^d و γ^p به ترتیب نشان دهنده‌ی بخش پخشی و بخش قطبی انرژی سطحی می‌باشند.

Owens و همکارانش بیان کردند که انرژی آزاد بین سطحی γ_{sl} را می‌توان توسط رابطه ۳-۱ بدست آورد [۲].

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} - 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \quad 3-1$$

با ترکیب رابطه‌ی ۳-۱ و معادله یانگ ارتباط زاویه تماس با بخش‌های قطبی و پخشی انرژی سطحی جامد به دست می‌آید.

$$1 + \cos\theta = 2\sqrt{\gamma_s^d} \left(\frac{\sqrt{\gamma_l^d}}{\gamma_l} \right) + 2\sqrt{\gamma_s^p} \left(\frac{\sqrt{\gamma_l^p}}{\gamma_l} \right) \quad 4-1$$

$$\frac{1 + \cos\theta}{2} \frac{\gamma_l}{\sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_s^p} \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} + \sqrt{\gamma_s^d} \quad 5-1$$

با استفاده از رابطه‌ی ۵-۱ و استفاده از مایعات مختلف که اجزای انرژی سطحی آن‌ها مشخص است و

رسم $\frac{1 + \cos\theta}{2} \frac{\gamma_l}{\sqrt{\gamma_l^d}}$ بر حسب $\sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}}$ می‌توان اجزای قطبی و پخشی انرژی سطحی جامد را از شیب و عرض از مبدأ نمودار بدست آورد [۶].

۱-۳ روش‌های اصلاح سطح پلیمرها

روش‌های مختلفی برای آماده‌سازی سطوح برای افزایش رنگ‌پذیری آن‌ها وجود دارد که در به کاربری هر کدام از آنها باید توجه داشت که علت اصلی عدم رنگ‌پذیری و چسبندگی ضعیف پلی‌الفین‌ها به سطوح دیگر ناشی از ماهیت غیرقطبی آنها می‌باشد، به طوری که پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن از پلیمرهایی هستند که دارای کمترین مقدار چسبندگی به پوشش‌های آلی می‌باشند.

هدف اصلی از آماده‌سازی سطوح پلی‌الفین‌ها، بهبود چسبندگی، چاپ‌پذیری و رنگ‌پذیری آنها می‌باشد. عمده روش‌های آماده‌سازی سطح پلی‌الفین‌ها بر اساس ایجاد گروه‌های قطبی بر سطح پلی‌الفین بنا شده‌اند، تا بتوان اتصالات محکم شیمیایی قوی بین سطح پلی‌الفین با پوشش ایجاد کرد. البته با تغییراتی در سطح پلیمر و حذف لایه مرزی ضعیف و ایجاد شرایط برای درگیری مکانیکی بیشتر پلیمر با پوشش، چسبندگی نیز بهبود خواهد یافت.

در حدود سال ۱۹۵۰ روش‌های متداول برای اصلاح سطح شامل تخلیه الکتریکی (کرونا)^۱، شعله^۲، غوطه‌وری در اسید کرومیک و گاز کلر فعال شده با اشعه فرا بنفش بود.

استفاده از اسید کرومیک در آماده‌سازی سطح قطعات سه بعدی که دارای حفرات زیادی است بسیار مناسب می‌باشد ولی با توجه به روند پیشرفت صنایع با آلودگی کمتر، استفاده از این گونه ترکیبات متداول نیست، و می‌تواند سبب بروز مشکلات زیادی در محیط زیست گردد. استفاده از گاز کلر نیز به همین دلیل محدود شده است.

آماده‌سازی به روش شعله‌دهی هنوز هم کاربرد زیادی در صنایع مختلف دارد و برای اصلاح سطوح سپر و قطعات رنگ‌آمیزی شونده‌ی خودرو بهترین روش و اقتصادی‌ترین روش می‌باشد. ولی یکی از معایب این روش ایجاد حرارت زیاد بر روی پلیمر است و به همین دلیل هم نمی‌توان از آن در اصلاح سطح فیلم‌های نازک پلیمری استفاده کرد [۳].

روش کرونا که مورد بحث این مطالعه می‌باشد، هنوز یکی از پر مصرف‌ترین روش‌ها در اصلاح پلیمرها به خصوص فیلم‌های پلیمری می‌باشد.

¹ Corona discharge

² Flame