

اثر ترکیبات سیلانی بر استحکام چسبندگی لاکهای آکریلی به سطوح پلی پروپیلن پیش آماده سازی شده با شعله

Effect of Silane Compounds on the Adhesion Strength of Acrylic Lacquers to the Flame Pretreated Polypropylene Surfaces

محمد علی عبود زاده^۱، سید مجتبی میر عابدینی^{۱*}، محمد عطایی^۲

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی، ۱- پژوهشکده فرایند، گروه رنگ و روکشهای سطح، ۲- پژوهشکده علوم،

گروه علوم پلیمر، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

دریافت: ۸۴/۹/۲۹، پذیرش: ۸۵/۷/۲۲

چکیده

در این پژوهش، اثر ترکیبات سیلانی با گروههای عاملی آمین و اپوکسی بر استحکام چسبندگی دو نوع لاک آکریلی با عاملیت هیدروکسیل و کربوکسیل به صفحات پلی پروپیلن پیش آماده سازی شده با شعله بررسی شد. با استفاده از روشهای اندازه گیری زاویه تماس ایستا، SEM، AFM و FTIR-ATR، تغییرات انرژی سطحی، شکل شناسی و ساختار شیمیایی سطح پلی پروپیلن پس از اعمال شعله و آماده سازی سطح با ترکیبات سیلانی مطالعه شد. نتایج نشان می دهد که در اثر تماس مستقیم شعله، انرژی آزاد سطحی سطح پلی پروپیلن افزایش می یابد. همچنین، نتایج طیف سنجی FTIR-ATR، وجود گروه کربونیل را بعد از اعمال شعله و نیز وجود گروه عاملی سیلان (آمین و اپوکسی) را بعد از آماده سازی با ترکیبات سیلانی در سطح پلی پروپیلن تأیید می کند. بررسی شکل شناسی سطح بعد از تماس با شعله به کمک روشهای SEM و AFM، تشکیل ناهمواریهای سوزنی شکلی را که باعث افزایش زبری سطح پلی پروپیلن شده اند، نشان می دهد. استحکام چسبندگی بین سطح پلی پروپیلن و لاکهای مورد نظر با استفاده از روش Pull-off اندازه گیری شد. بر این اساس ترکیب سیلانی با گروه عاملی آلی اپوکسی، استحکام چسبندگی پوشش آکریلی با عاملیت کربوکسیل به سطح پلی پروپیلن شعله خورده را حدود ۳۰۰ درصد افزایش می دهد.

واژه های کلیدی

پلی پروپیلن، چسبندگی،
آماده سازی سطح،
شعله، سیلان

مقدمه

قابلیت چاپ پذیری یا زیست سازگاری مورد نظر است، شیمی سطح این مواد همیشه ایده ال نیست. با توجه به فواید پلیمرها مانند خواص فیزیکی و شیمیایی، فرایندپذیری و قیمت مناسب، آماده سازی سطح این مواد به طوری که با حفظ خواص توده ماده، آنها را به محصولات

برهمکنش سطوح پلیمری با دیگر مواد اهمیت فراوانی در بسیاری از کاربردهای آنها دارد. خواص سطح همچون ترکیب شیمیایی، آبدوستی، زبری و بلورینگی در موفقیت این برهمکنش اثر بسزایی دارد [۱]. در بسیاری از موارد که چسبندگی مناسب، ترشوندگی،

Key Words

polypropylene, adhesion,
surface treatment,
flame, silane

تجربی

مواد

در این پژوهش، پلی پروپیلن تهیه شده از شرکت پتروشیمی اراک با نام تجاری R ۶۰ برای قالبگیری تزریقی نمونه‌ها به شکل صفحاتی با ضخامت ۱/۵ mm، سیلانها شامل اپوکسی سیلان (گاما-گلیسیدوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان) با نام تجاری Silquest A-۱۸۷ و آمینوسیلان (گاما-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان) با نام تجاری Silquest A-۱۱۰۰ از شرکت Osi Specialties، اتانول (Merck) برای چربی‌گیری آبکافت سیلانها و ایزوپروپانول آزمایشگاهی (Merck) برای چربی‌گیری اولیه نمونه‌ها استفاده شد.

مشخصات لاکهای آکریلی تک جزئی و دو جزئی مورد استفاده در جدول ۱ آورده شده است. به عنوان جزء دوم لاک هیدروکسیلی سخت‌کننده با نام تجاری Desmodur NV۵ MPA از شرکت Bayer و برای رقیق کردن لاکها، از حلال پوششهای آکریلی محصول شرکت گوهر فام با کد تجاری AU-۱۰۱۲۱ استفاده شد. چسب سیانوآکریلات از شرکت شیمیایی رازی برای چسباندن گیره‌های آزمون چسبندگی به پوشش اعمال شده مصرف شد.

دستگاهها

در این پژوهش، دستگاه شعله‌دهی دستی HB-PG از شرکت BM، دارای مشعل خطی T شکل به طول ۲۰۰ mm و ۳ ردیف سوراخ نازل به قطر ۱/۸ mm برای آماده‌سازی سطح نمونه‌های PP، دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس Kruss مدل ۱۰G برای مطالعه ترشوندگی و تعیین انرژی سطح، دستگاه FTIR-ATR مدل ۵۵ Equinox از شرکت Bruker برای بررسی برهمکنشهای احتمالی در سطح پلیمر، میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) مدل S ۳۶۰ ساخت Cambridge و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) مدل Solver-Pro ساخت شرکت NT-MDT برای مطالعه شکل شناسی سطح و دستگاه کشش مدل Z/۱۰ از شرکت Zwick برای تعیین استحکام چسبندگی پوششهای آکریلی به روش Pull-off بکار گرفته شد.

با ارزشی تبدیل کند، امری ضروری است.

کاربرد پلی پروپیلن (PP) به عنوان پلیمری سودمند در ساخت سپر خودرو روز به روز در حال افزایش است. به علت چسبندگی ضعیف رنگ به سطح پلی پروپیلن که ناشی از انرژی سطحی بسیار کم و فقدان گروههای عاملی مؤثر در سطح آن است [۲]، امروزه استفاده از مقادیر زیادی مواد آلاینده محیط نظیر تری کلرو اتیلن برای آماده‌سازی سطح و آسترهای گران برای بهبود چسبندگی رنگ در صنعت ساخت سپر متداول است.

برای بهبود چسبندگی پلاستیکهای غیرقطبی روشهای متعددی همچون آماده‌سازی شیمیایی، تخلیه هاله (corona discharge)، شعله‌دهی، پرتو افکنی با UV و پلاسما در هوا و خلأ استفاده می‌شوند [۳، ۴]. از میان این روشها، شعله‌دهی سطح سالیان زیادی است که برای بهبود چسبندگی پوشش به قطعات ساخته شده از PP بکار می‌رود، مطالعات بسیار گسترده‌ای نیز در این خصوص انجام شده است [۵-۹].

گرچه شعله‌دهی به عنوان یکی از روشهای کارآمد در افزایش چسبندگی مطرح است، ولی ارائه روشهای جدیدتر می‌تواند منجر به افزایش کارایی و طول عمر پوششها شود. ترکیبات سیلانی کارآمد در سطح مشترک بین زیربنا غیرآلی و ماده‌ای آلی به عنوان عوامل جفت‌کننده عمل می‌کنند، اما اطلاعاتی در زمینه افزایش چسبندگی پوشش به سطح پلیمرهای غیرقطبی با استفاده از ترکیبات سیلانی در دست نیست. سیلان به عنوان عامل جفت‌کننده، می‌تواند با گروههای عاملی ایجاد شده در سطح پلیمر پس از فرایند شعله‌دهی برهمکنش دهد، در نتیجه گروههای عاملی آلی در سطح PP ایجاد کند. این گروههای آلی با گروههای عاملی پوشش نهایی پیوند می‌دهند و چسبندگی سطح را بهبود می‌بخشند.

در این پژوهش، پس از چربی زدایی سطح به وسیله روشهای متداول، سطح پلی پروپیلن به روش شعله‌دهی اکسید و سپس با استفاده از ترکیبات سیلانی آماده‌سازی شد. تغییرات در انرژی سطحی، ساختار شیمیایی و گروههای عاملی موجود در سطح و نیز شکل شناسی سطح آماده‌سازی شده بررسی شد. در ادامه با اعمال دو نوع رزین آکریلی با عاملیتهای هیدروکسیل و کربوکسیل، استحکام چسبندگی سطوح PP آماده‌سازی شده با روش Pull-off ارزیابی شد.

جدول ۱ لاکهای آکریلی مورد استفاده و مشخصات فنی و تجاری آنها.

مشخصات فنی	شرکت تولیدکننده	نام تجاری	نوع لاک
درصد هیدروکسیل: ۴/۷	Surface Specialties	Macrynal SM ۵۱۸	هیدروکسیلی (B-۵۱۸)
عدد اسیدی (mg KOH/g) > ۳	Surface Specialties	Viacryl SC ۱۳۳	کربوکسیلی (B-۱۳۳)

روشها

آماده سازی سطح با شعله و سپس با ترکیبات سیلانی

بعد از چربی زدایی سطح نمونه های PP با حلال ایزوپروپانول، به وسیله دستگاه شعله گیری دستی با قابلیت استفاده از گاز پروپان و هوای فشرده سطوح نمونه ها آماده سازی شد. شرایط بهینه آماده سازی به کمک شعله برای هر کدام از لاکهای آکریلی مصرفی در جدول ۲ آورده شده است [۱۰]. در ادامه آبکافت دو نوع سیلان هر یک با ترکیب درصد های مختلف (۰/۵، ۲ درصد وزنی) در محلول ۷۰ به ۳۰ الکل و آب مقطر به مدت حدود ۶۰ min انجام شد، نمونه های پیش آماده سازی شده با شعله در این محلولها غوطه ور شدند. برای بررسی مدت زمان اثر سیلان روی سطح، خروج نمونه ها در زمانهای مختلف (۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ min) پس از غوطه وری انجام شد. به منظور شستن و حذف سیلانهای که با سطح برهمکنش نداشتند، نمونه ها پس از خروج از محلول سیلان با آب مقطر شسته و در دمای محیط خشک شدند.

گرمادهی ممکن است سبب تقویت لایه سیلوکسانی روی سطح شود، ولی در این پژوهش به دو دلیل اعمال نشد. اول اینکه اعمال گرما می تواند باعث تغییر صورتبندی زنجیرها در سطح شود و گروه های عاملی ایجاد شده پس از شعله دهی به توده پلیمر مهاجرت کنند و غلظت آنها در سطح کم شود. دوم اینکه گرمادهی یک مرحله به مراحل تولید اضافه می کند که از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نیست.

به منظور تعیین انرژی سطحی نمونه ها، سه نوع مایع آزمون شامل آب، متان دی یدید و فرمامید با مقادیر کشش سطحی (۷۱) مختلف استفاده شد. کشش سطحی هر مایع مجموعی از کشش سطحی قطبی و کشش سطحی پخشی آن است. پنج قطره از هر مایع با حجم معین (حدود ۰/۰۵ mL) با سوزن مخصوص روی سطح هر نمونه چکانده شد، سپس زاویه تماس آن با سطح معین شد.

اعمال لاک و بررسی چسبندگی سطح

حداکثر پس از گذشت ۲۴ h از آماده سازی سطح با شعله و سپس

جدول ۲ شرایط آماده سازی نمونه با شعله.

نمونه آزمایشی	نوع رزین	نسبت هوا به گاز	فاصله از شعله (cm)	سرعت حرکت شعله (m/min)
۱	هیدروکسیلی	۲۴	۹	۴
۲	کربوکسیلی	۲۴	۶	۸

ترکیبات سیلانی، لاکهای آکریلی مورد نظر به وسیله پیستوله روی سطح اعمال شد. به منظور مقایسه، روی سطح آماده سازی نشده، سطح آماده سازی شده با شعله و سطحی که فقط سیلان روی آن اعمال شده بود نیز لاک اعمال شد. گرانیروی پاشش لاک با حلال آکریلی به ۱۵ s (اندازه گیری شده با فورده کاپ) کاهش یافت. سپس، نمونه ها به مدت یک هفته در دمای محیط ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) خشک شدند. هدف از این امر کامل شدن تمامی واکنشهای احتمالی شامل واکنشهای بین سطح، لاک اعمال شده و واکنشهای داخلی فیلم رزین، تبخیر کامل تمامی حلالهای موجود در فیلم و خشک شدن عمقی آن بود. برای انجام آزمون چسبندگی از روش Pull-off استفاده شد که مهمترین روش اندازه گیری چسبندگی به روش کمی محسوب می شود. گیره های مخصوص این آزمون با چسب روی سطح رزین چسبانده شد. پس از گذشت ۲۴ h از چسباندن آنها، به کمک دستگاه کشش با حرکت فک بالایی آن با سرعت ۱۰ mm/min نیروی گسست آن از سطح بر حسب نیوتن ثبت شد.

تحلیل آماری نتایج

نتایج بدست آمده در آزمون اندازه گیری زاویه تماس (حداقل ۵ اندازه گیری برای هر نمونه) برای تعیین مدت زمان بهینه غوطه وری نمونه ها در محلول سیلان و نیز نتایج حاصل از آزمون بررسی استحکام چسبندگی (حداقل ۷ اندازه گیری برای هر نمونه)، با روشهای آماری ANOVA و آزمون Tukey در سطح معنی دار ۰/۰۵ با هم مقایسه شدند.

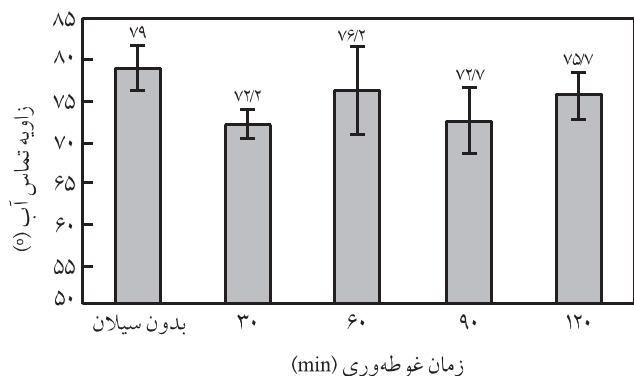
نتایج و بحث

بررسی تغییرات ایجاد شده در سطح نمونه بعد از آماده سازی

در جدول ۳ نتایج اندازه گیری زاویه تماس ایستای مایعات آزمون روی سطح نمونه هایی که طبق شرایط قید شده در جدول ۲ با شعله آماده سازی شده بودند، همچنین نمونه های چربی گیری شده آورده شده است. زاویه تماس هر یک از مایعات روی پنج نقطه مختلف سطح نمونه ها اندازه گیری شد و میانگین آنها درج شده است. با توجه به

جدول ۳ زاویه تماس مایعات آزمون روی نمونه ها (بر حسب درجه).

نمونه آزمایشی	آب	فرمامید	متان دی یدید
۱	۷۹(۳)	۶۷/۲(۵/۳)	۴۷/۱(۱/۳)
۲	۸۶/۴(۳/۲)	۷۴/۵(۱/۳)	۵۳/۱(۷/۹)
آماده سازی نشده	۸۹/۲(۲/۶)	۷۵/۰(۱/۵)	۵۵/۶(۲/۱)

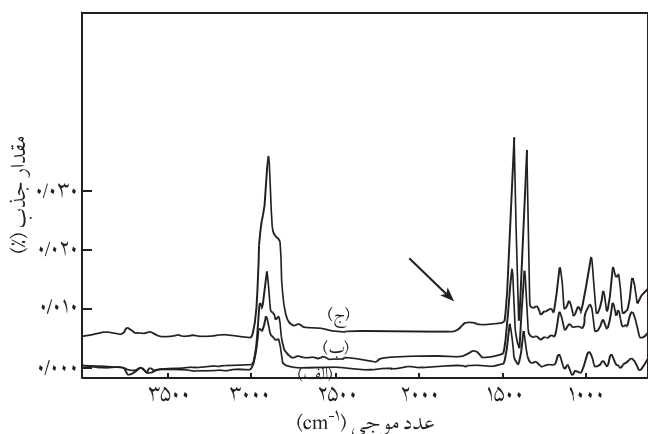


شکل ۲ اثر مدت زمان غوطه‌وری در محلول اپوکسی سیلان بر زاویه تماس آب روی سطح نمونه آزمایشی (۱).

کاهش زاویه تماس آب روی سطح پلیمر بطور نسبی بیش از ترکیب آمینو سیلان است.

برای شناسایی گروه‌های عاملی احتمالی ایجاد شده روی سطح در اثر تماس با شعله و همچنین آماده‌سازی با محلول سیلانی، از سطح نمونه‌ها طیف بازتابندگی کلی تضعیف شده (ATR) گرفته شد. در مقایسه طیف سطوح آماده‌سازی شده با شعله با طیف پلی پروپیلن آماده‌سازی نشده پیک ضعیفی در محدوده $1800-1591 \text{ cm}^{-1}$ بوجود آمده که می‌توان آن را به تغییرات شیمیایی ایجاد شده در اثر اکسایش سطح به وسیله شعله نسبت داد (شکل ۳) [۵]. پیک در ناحیه عدد موجی 1708 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند C=O (گروه کربونیل) است.

پیکهای ظاهر شده در ناحیه اعداد موجی 1373 و 1455 cm^{-1} مربوط به گروه‌های CH_2 و CH_3 و جذب در ناحیه عدد موجی 2913 cm^{-1} مربوط به گروه‌های آلیفاتیک است. در طیفهای بازتابندگی کلی تضعیف



شکل ۳ طیف FTIR-ATR: (الف) پلی پروپیلن آماده‌سازی نشده، (ب) نمونه آزمایشی (۱) و (ج) نمونه آزمایشی (۲).

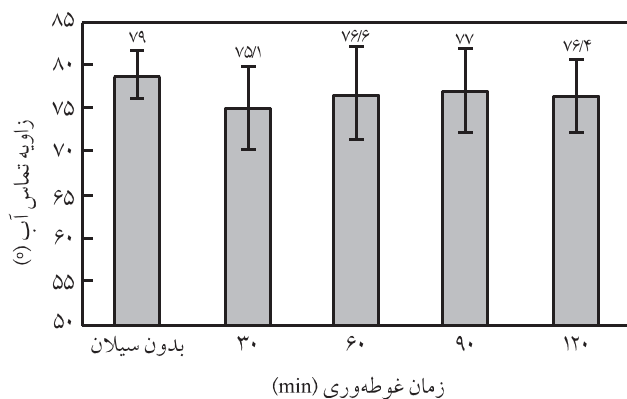
جدول ۴ مقادیر انرژی سطحی (mN/m) نمونه‌ها اندازه‌گیری شده به روشهای مختلف.

نمونه آزمایشی	روش آونز		
	γ_s^d	γ_s^p	γ_s
۱	۳۱/۷	۴/۲	۳۵/۹
۲	۲۹/۹۵	۲/۳	۳۲/۲۵
آماده‌سازی نشده	۲۹/۳	۱/۹	۳۱/۲

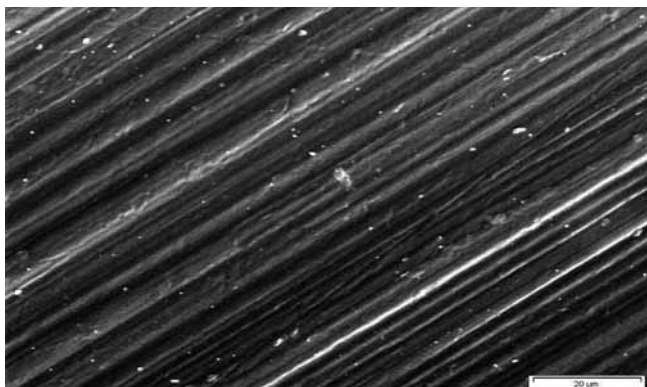
مقادیر بدست آمده و استفاده از روابط تجربی آونز (Owens) و همکارانش و زیسمن (Zisman) انرژی سطحی نمونه‌ها محاسبه شد که نتایج آنها در جدول ۴ آورده شده است.

نتایج نشان دهنده کاهش زاویه تماس و بنابراین افزایش نسبی در انرژی آزاد سطح پلی پروپیلن آماده‌سازی شده با شعله است. بدیهی است که اگر انرژی آزاد سطح پلیمری افزایش یابد، خواص چسبندگی آن بهبود می‌یابد.

پس از اعمال سیلان روی سطح آماده‌سازی شده با شعله نیز کاهش زاویه تماس ایستا مشاهده می‌شود. در شکل‌های ۱ و ۲ نمودار تغییر زاویه تماس ایستای آب روی نمونه آزمایشی (۱) به عنوان تابعی از زمان غوطه‌وری در محلول سیلان ۰/۵ درصد، نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود با افزایش مدت زمان غوطه‌وری در محلول سیلان تغییر معنی‌داری در زاویه تماس آب بوجود نیامده است ($p > 0.05$)، بنابراین برای آزمونهای بعدی غوطه‌وری، مدت زمان ۳۰ min در محلول سیلان در نظر گرفته شد. همچنین، چنانچه در شکل ۲ ملاحظه می‌شود، اثر اپوکسی سیلان به دلیل قطبیت بیشتر بر مقدار

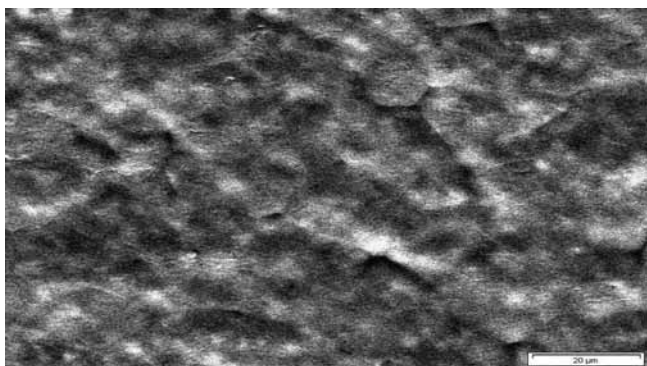


شکل ۱ اثر مدت زمان غوطه‌وری در محلول آمینو سیلان بر زاویه تماس آب روی سطح نمونه آزمایشی (۱).

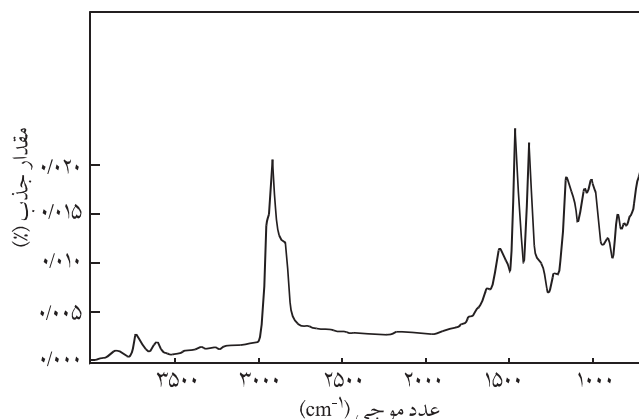


شکل ۶ تصویر SEM از سطح PP آماده سازی نشده.

می دهد (شکل ۶). بعد از شعله دهی روی سطح، بیشتر این شیارها ناپدید شدند و ایجاد حفره هایی در سطح که باعث افزایش زبری سطح شده اند مشهود است (شکل های ۷ و ۸). تعداد و ابعاد این حفره ها در نمونه آزمایشی (۱) که مدت زمان بیشتری در تماس با شعله بوده بیشتر است. چنانچه در تصاویر AFM از سطح نمونه ها مشاهده می شود (شکل های ۹ تا ۱۱)، با اعمال شعله زبری و خشونت سطح (ارتفاع ناهمواریها) افزایش یافته است. یکنواخت ترین ساختار مربوط به پلی پروپیلن آماده سازی نشده است (شکل ۹) به طوری که ارتفاع ناهمواریها در سطح آن حداکثر ۴۰۰ nm است. با مقایسه شکل شناسی سطح نمونه های آماده سازی شده با شعله می توان نتیجه گرفت در موردی که مدت زمان تماس شعله با سطح زیاد بوده است، نمونه آزمایشی (۱) ساختار سطح از حالت یکنواخت خارج شده و با به وجود آمدن حفره هایی تبدیل به ساختاری گوی مانند همراه با ناهمواریهای سوزنی شکل با حداکثر ارتفاع حدود ۷۶ μm شده است (شکل ۱۰). در حالی که این ناهمواریها در سطح نمونه آزمایشی (۲) با حداکثر ارتفاع حدود ۷۰۰ nm در حال بوجود آمدن است (شکل ۱۱). بنابراین، مدت زمان شعله دهی اثر بیشتری در ایجاد ساختار ناهموار و متخلخل داشته است.



شکل ۷ تصویر SEM از سطح نمونه آزمایشی (۱) با بزرگنمایی ۱۰۰۰.

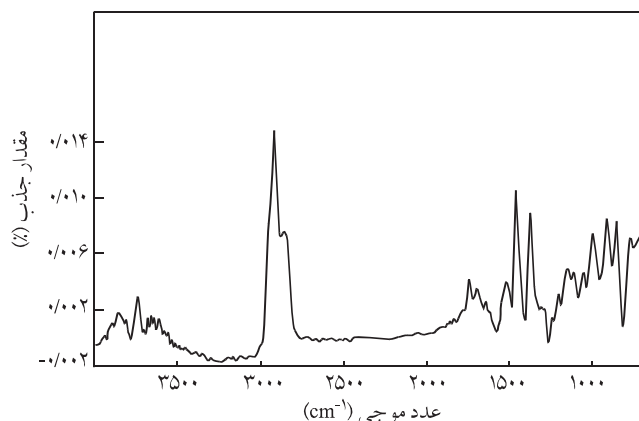


شکل ۴ طیف FTIR-ATR نمونه آزمایشی (۱) آماده سازی شده با محلول ۲ درصد آمینوسیلان.

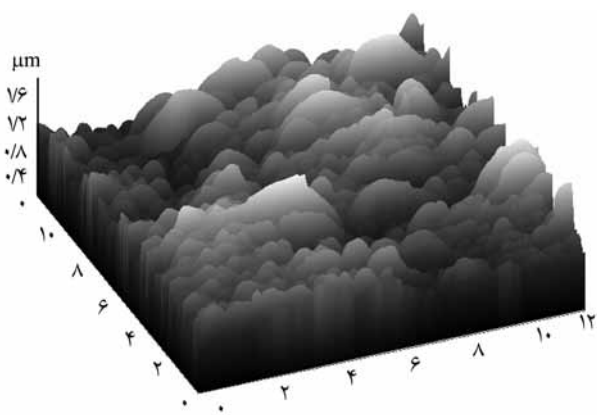
شده از سطوح پیش آماده سازی شده با شعله که سیلان روی آن اعمال شد، پیک گروه آمینی در ناحیه 1556 cm^{-1} در نتیجه آماده سازی سطح با آمینو سیلان و پیک گروه اپوکسی در ناحیه 902 cm^{-1} مربوط به گروه اپوکسی در ترکیب سیلانی مشاهده شد (شکل های ۴ و ۵).

چسبندگی بین سطح و پوشش اعمال شده تحت تأثیر دو ساز و کار قرار دارد: اول اینکه زبریهای کوچک باعث افزایش سطح مؤثر می شود و دوم اینکه احتمال درگیریهای مکانیکی با زبری سطح افزایش می یابد [۱]. بدین منظور، شکل شناسی سطح نمونه ها قبل و بعد از آماده سازی با شعله به وسیله SEM و همچنین با هدف مشاهده بهتر و دقیقتر به روش AFM بررسی شد.

تصویر SEM از سطح PP آماده سازی نشده، سطحی صاف و یکنواخت را با شیارهای ایجاد شده در اثر قالبگیری تزریقی نشان



شکل ۵ طیف FTIR-ATR نمونه آزمایشی (۱) آماده سازی شده با محلول ۲ درصد اپوکسی سیلان.



شکل ۱۰ تصویر AFM از سطح نمونه آزمایشی (۱).

گرفته بود، بسیار کم و در محدوده ۰/۰۹۵ تا ۰/۱۹ MPa قرار دارد. با اعمال ترکیبات سیلانی، استحکام چسبندگی پوششهای آکریلی به سطوح پیش آماده سازی شده به روش شعله بهبود می یابد. گروههای آلکوکسی روی اتم سیلیکون ترکیب سیلان در اثر آبکافت به سیلانولها تبدیل می شوند. سپس، سیلانولها با گروههای هیدروکسیلی که با فرایند شعله دهی در سطح ایجاد شده اند (با استفاده از XPS ثابت شده است [۴]) جفت شده تا یک پیوند اکسانی و مولکول آب را تشکیل دهند (طرح ۱). همچنین، تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین گروه OH در سیلانول و گروههای اکسیژن دار در سطح (نظیر کربونیل) محتمل است. بنابراین، گروه عاملی آلی سیلان به طور آزاد روی سطح باقی می ماند که جایگاه مناسبی برای برقراری پیوند با گروههای عاملی در پوشش نهایی است. در شکل ۱۲ استحکام چسبندگی لاک آکریلی هیدروکسیلی به نمونه آزمایشی (۱) به عنوان تابعی از غلظت و نوع سیلان مورد استفاده نشان داده شده است. نوع شکست برای هر حالت نیز در شکل آورده شده است. همان طور که ملاحظه می شود با اعمال ترکیب سیلانی با



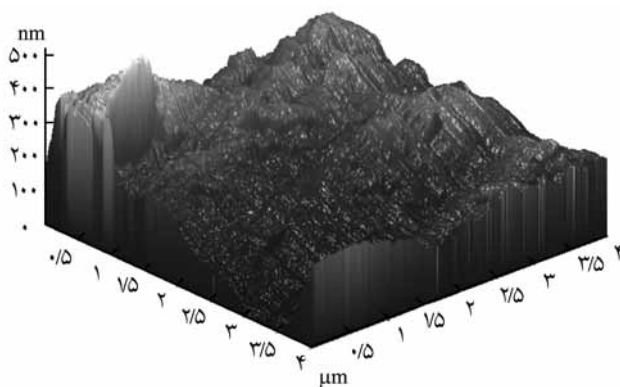
شکل ۱۱ تصویر AFM از سطح نمونه آزمایشی (۲).



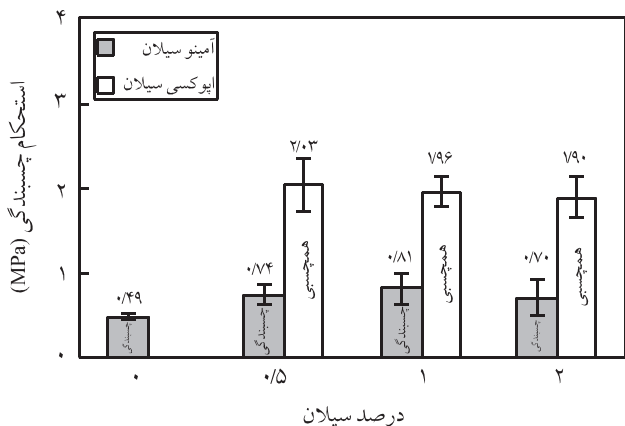
شکل ۸ تصویر SEM از سطح نمونه آزمایشی (۲) با بزرگنمایی ۱۰۰۰.

سطح PP با شعله کم سوخت (نسبت گاز به هوا برابر ۰/۹۳) و پرسوخت (نسبت گاز به هوا برابر ۷/۱۵) آماده سازی شد [۱۱]. تصاویر AFM بدست آمده نشان می دهد که تغییرات ایجاد شده در شکل شناسی سطح آماده سازی شده با شعله پرسوخت نسبت به سطح آماده سازی شده با شعله کم سوخت بسیار کمتر بوده، هیچ نوع برآمدگی و ساختار گوی مانندی نیز در سطح آن تشکیل نشده است. بنابراین، تشکیل ناهمواریها در سطح با اکسایش PP که با شعله انجام می شود، ارتباط مستقیم دارد و هر نوع ذوب شدگی در سطح منجر به تشکیل این نوع ساختار نمی شود.

بررسی استحکام چسبندگی پوششهای آکریلی روی سطح PP آماده سازی شده
نیروی که در اثر آن گیره از روی سطح جدا می شود به عنوان نتیجه آزمون چسبندگی به روش Pull-off گزارش می شود. با توجه به اینکه گیره ها دارای ابعاد و سطوح مساوی بودند، سطحی که تحت اثر این نیروی قرار گرفته در همه آزمونها ثابت است. استحکام چسبندگی سطح پلی پروپیلن آماده سازی نشده و سطحی که فقط در محلول سیلانی قرار



شکل ۹ تصویر AFM از سطح PP آماده سازی نشده.

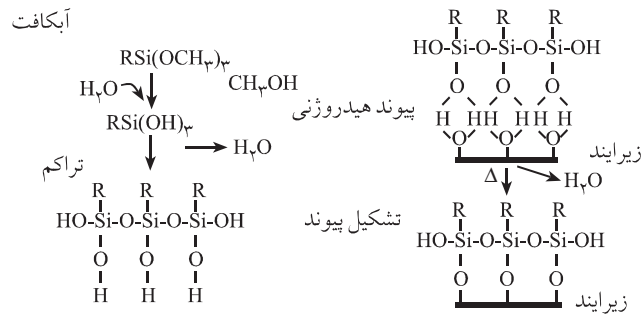


شکل ۱۳ استحکام چسبندگی لاک کربوکسیلی به نمونه آزمایشی (۲) به عنوان تابعی از غلظت و نوع سیلان همراه با نوع شکست برای هر حالت.

شده است. همان طور که ملاحظه می شود با اعمال ترکیب سیلانی با گروه عاملی آمین، استحکام چسبندگی سطوح پیش آماده سازی شده به روش شعله افزایش یافته است ($p < 0.05$). اما، مقدار این افزایش چندان محسوس نیست (حدود ۴۰ تا ۶۰ درصد). در مقابل ترکیب سیلانی با گروه عاملی اپوکسی، استحکام چسبندگی پوشش آکریلی با عاملیت کربوکسیل به سطح را حدود ۳۰۰ درصد افزایش داده است ($p < 0.05$) که علت این افزایش احتمالاً باز شدن حلقه اپوکسی در ترکیب سیلانی و واکنش آن با گروه کربوکسیل پوشش اعمالی است. واکنش بین حلقه اپوکسی و گروه کربوکسیل با استفاده از XPS بخوبی اثبات شده است [۱۲]. در اینجا نیز تفاوت معنی داری بین استحکام چسبندگی حاصل شده در غلظتهای مختلف اپوکسی سیلان مشاهده نمی شود ($p > 0.05$). براساس این نتایج بنظر می رسد پیوند شیمیایی پایداری بین گروههای عاملی در پوشش و گروه آمین در ترکیب سیلان که روی سطح ظاهر شده است، تشکیل نشده باشد. همچنین، افزایش استحکام چسبندگی با اعمال اپوکسی سیلان را می توان ناشی از برهمکنش و ایجاد پیوند بین گروههای اپوکسی موجود در سطح و گروههای عاملی در پوشش دانست.

نتیجه گیری

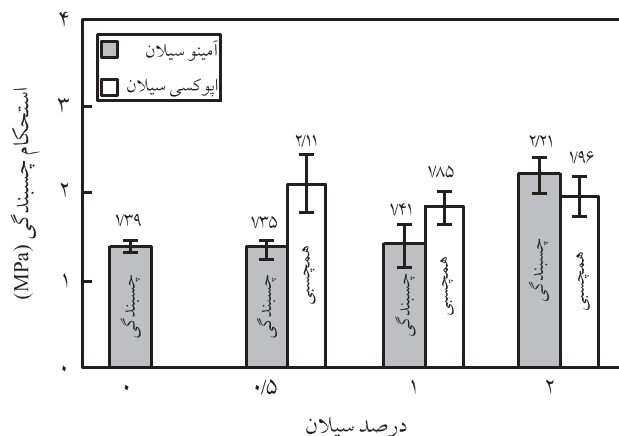
با اعمال ترکیبات سیلانی روی سطح PP پیش آماده سازی شده به روش شعله، استحکام چسبندگی آن به طور قابل ملاحظه ای افزایش می یابد که در نتیجه تغییرات ایجاد شده در سطح پلیمر است. ابتدا، با شعله گیری انرژی سطحی افزایش یافته که باعث بهبود ترشوندگی آن می شود.



طرح ۱ آبکافت سیلان و تشکیل پیوند با سطح.

گروه عاملی آمین، تغییری در استحکام چسبندگی سطوح پیش آماده سازی شده به روش شعله بوجود نیامده است ($p > 0.05$). فقط هنگامی که آماده سازی با غلظت ۲ درصد از این سیلان انجام گرفته، استحکام چسبندگی حدود ۶۰ درصد افزایش یافته است ($p < 0.05$). علت این امر احتمالاً بهبود ترشوندگی سطح ناشی از افزایش انرژی سطحی است یا اینکه برای رسیدن به چسبندگی زیاد نیاز به مقادیر غلظت بیشتری از این سیلان است. در حالت آماده سازی سطح با سیلان دارای گروه عاملی اپوکسی، استحکام چسبندگی حدود ۵۰-۳۰ درصد افزایش یافته است ($p < 0.05$), اما تفاوت معنی داری بین استحکام چسبندگی در غلظتهای مختلف اپوکسی سیلان مشاهده نمی شود ($p > 0.05$).

در شکل ۱۳ استحکام چسبندگی لاک آکریلی کربوکسیلی به نمونه آزمایشی (۲) به عنوان تابعی از غلظت و نوع سیلان مورد استفاده نشان داده شده است. نوع شکست برای هر حالت نیز در شکل آورده



شکل ۱۴ استحکام چسبندگی لاک هیدروکسیلی به نمونه آزمایشی (۱) به عنوان تابعی از غلظت و نوع سیلان همراه با نوع شکست برای هر حالت.

می دهد. سپس، با اعمال ترکیب سیلانی گروه عاملی سیلان روی سطح ظاهر می شود که قابلیت ایجاد پیوند شیمیایی قوی با پوشش نهایی دارد. از میان دو نوع سیلان استفاده شده، اثر اپوکسی سیلان در بهبود استحکام چسبندگی پوشش اعمال شده روی سطح PP پیش آماده سازی شده با شعله به طور نسبی بیشتر از آمینو سیلان است.

تصاویر میکروسکوپی الکترونی و نیروی اتمی از نمونه های آماده سازی شده با شعله نمایانگر پیدایش حفره هایی در سطح پلیمر است که با افزایش سطح تماس مؤثر و گیرهای مکانیکی، استحکام چسبندگی بین سطح و پوشش اعمال شده را افزایش می یابد. نوعی اکسایش نیز در سطح پلیمر رخ می دهد که گروه های اکسیژن دار را روی سطح افزایش

مراجع

1. Zeiler T., Kellermann S. and Mutmunstedt H., Different Surface Treatments to Improve the Adhesion of Polypropylene, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **14**, 619-634, 2000.
2. Cho D.L., Shin K., Lee W. and Kim D., Improvement of Paint Adhesion to a Polypropylene Bumper by Plasma Treatment, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **15**, 653-664, 2001.
3. Chan C.M., *Polymer Surface Modification and Characterization*, Hanser, New York, 39, 1994.
4. Garbassi F., Morra M. and Occhiello E., *Polymer Surfaces from Physics to Technology*, John Wiley & Sons, Chichester, 1995.
5. Pijpers A.P. and Meier R.J., Adhesion Behaviour of Polypropylene after Flame Treatment Determined by XPS (ESCA) Spectral Analysis, *J. Electron Spectroscopy & Related Phenomena*, **121**, 299-313, 2001.
6. Strobel M., Sullivan N., Branch M.C., Park J., Ulsh M., Kapaun R.S. and Leys B., Surface Modification of Polypropylene Film Using N₂O-Containing Flames, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **14**, 1243-1264, 2000.
7. Strobel M., Branch M.C., Ulsh M., Kapaun R.S., Kirk S. and Lyons C.S., Flame Surface Modification of Polypropylene Film, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **10**, 515-539, 1996.
8. Garbassi F., Occhiello E., Polato F. and Brown A., Surface Effect of Flame Treatments on Polypropylene (Part 1), *J. Mater. Sci.*, **22**, 207-217, 1987.
9. Sutherland I., Brewis D.M., Health R.J. and Sheng E., Modification of Polypropylene Surfaces by Flame Treatment, *Surf. Interf. Anal.*, **17**, 507-510, 1991.
10. Ebrahimi H., *Flame Surface Treatment of Polypropylene Substrates in Order to Enhance Adhesion Behaviour to Surface Coatings*, MSc Thesis, Amir Kabir University of Technology, Iran, 2004.
11. Strobel M., Sullivan N., Branch M.C., Jones V., Park J., Ulsh M. and Lyons C.S., Gas-phase Modeling of Impinging Flames Used for the Flame Surface Modification of Polypropylene Film, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **15**, 1-21, 2001.
12. Alexander M.R., Whittle J.D., Barton D. and Short R.D., Plasma Polymer Chemical Gradients for Evaluation of Surface Reactivity: Epoxide Reaction with Carboxylic Acid Containing Surfaces, *J. Mater. Chem.*, **14**, 408-412, 2004.