ارتقاء چسبندگی مرکب‌های نیترو سلولز بر روی فیلم‌های پلی‌اتیلن غیر جاذب

علیرضا سوخته سرایی [1*]، علی خلیلی [2]

تاریخ دریافت مقاله: آبان ماه ۱۳۹۵

تاریخ پذیرش مقاله: اردیبهشت ماه ۱۳۹۶

چکیده

نیتروسلولز از جمله مهم‌ترین اتصال‌دهنده‌های مرکب چاپ فلکسوگرافی محسوب می‌شود؛ اما عدم چسبندگی مناسب مرکب بر پایه نیتروسلوز به فیلم پلی‌اتیلن یکی از مهم‌ترین مشکلات محسوب می‌شود. ارتقادهنده‌های چسبندگی از جمله بهترین ترکیباتی محسوب می‌شوند که به عنوان عامل تشکیل‌دهنده اتصالات عرضی و عوامل ضد آب در صنایع مرکب و پوشش‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این پژوهش از ارتقادهنده چسبندگی گاما-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان به منظور بهبود چسبندگی مرکب بر پایه نیتروسلولز به فیلم پلی‌اتیلن استفاده شد. نتایج حاکی از آن است که با حضور گاما-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان در فرمولاسیون مرکب بهبود چسبندگی مشاهده گردید. با افزایش ۵ درصد گاما-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان بهترین چسبندگی حاصل شد. با توجّه به نتایج آزمون زاویه تماس فیلم مرکب حاوی گاما-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان در مقایسه با فیلم مرکب بدون این سیلان در تشکیل یک فیلم آبگریز موفقیت‌آمیزتر عمل می‌کند. شایان ذکر است که با افزودن سیلان به فرمولاسیون مرکب، کاهش کشش سطحی مرکب مشاهده شد.

واژه‌های کلیدی

چسبندگی، نیتروسلولز[3]، فیلم پلی‌اتیلن، سیلان

۱- مقدمه

چاپ فلکسوگرافی به عنوان پرکاربردترین فنّاوری چاپ در صنعت بسته‌بندی مطرح می‌باشد، زیرا حالت ارتجاعی صفحات چاپ فلکسوگرافی امکان چاپ بر روی سطوح زیرآیندهای مختلف اعم از کاغذ، مقوا، پلی‌استرها، پلی‌اولفین‌ها[4] (پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن)، سطوح متخلخل و غیرمتخلخل، سطوح فلزدار شده، کاغذ دیواری و مجلّات و روزنامه‌ها را فراهم می‌سازد [۱].

اگرچه فرآیند فلکسوگرافی فرآیند غالب چاپ دنیا در صنعت بسته‌بندی می‌باشد؛ اما کیفیت محصولات چاپ شده با فلکسوگرافی کمتر از چاپ افست[5] است. عوامل مختلفی از جمله نوع و کیفیت زیرآیند، مرکب، نوع برهم‌کنش مرکب و زیرآیند و فنّاوری بر این مسئله تأثیرگذار می‌باشند[۵و۶]. یکی از مهم‌ترین مسائلی که کیفیت چاپ فلکسوگرافی را تهدید می‌کند، عدم چسبندگی مناسب مرکب‌های فلکسوگرافی به سطح زیرآیند به ویژه سطوح پلی‌اولفینی می‌باشد[۷]. از جمله عوامل مؤثر در چسبندگی ضعیف سطوح این نوع زیرآیندهای پلیمری می‌توان به پایین بودن انرژی سطحی و قطبیت کم اشاره کرد[۸]. لازمه ترشوندگی چنین زیرآیندهایی توسط مرکب و ایجاد چسبندگی خوب کاستن از کشش سطحی مرکب یا افزایش انرژی سطحی

۱- دانشجوی دکتری مهندسی کاغذسازی دانشگاه تهران، تهران، ایران
(* نویسنده مسئول:Sukhtesaraie@ut.ac.ir)

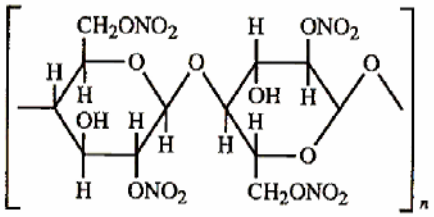
۲- دانشجو دکتری مهندسی کاغذسازی دانشگاه تهران، تهران، ایران(Alikhalili@ut.ac.ir).

3- Nitrocellulose

4- Polyolphins

5- Offset Printing

زیرآیند با استفاده از روش‌های مختلف عمل‌آوری سطح می‌باشد [۹]. چسبندگی ضعیف مرکب‌های بر پایه نیتروسلولز علاوه بر کاهش کیفیت چاپ مشکلات متعدّدی از جمله افزایش مهاجرت اجزای مرکب به داخل ماده غذایی را برای بسته‌بندی مواد غذایی ایجاد خواهد کرد. نیترو سلولز از جمله مهم‌ترین اتصال‌دهنده‌هایی محسوب می‌شود که در صنایع پوشش و چاپ به طور گسترده کاربرد دارد(شکل ۱). نیتروسلولز در مرکب‌های بسته‌بندی مواد غذایی، مرکب‌های دکوراتیو، فلکسوگرافی[1]، هلیوگراور[2] و همچنین لاک‌ها استفاده می‌شود. از مهم‌ترین شاخص‌های عملیاتی نیتروسلولز می‌توان به قابلیت اختلاط با رزین‌هایی از جمله مالئیک[3] و آکریلیک[4]، مقاومت شیمیایی بسیار زیاد، مقاومت به حرارت بالا و قدرت پخش شوندگی مناسب اشاره کرد. همچنین قابل ذکر است که نیتروسلولز مقاومت به سایش بسیار بالایی دارد[۱۰] .



شکل- ۱- ساختار شماتیک نیتروسلولز

بهینه‌سازی رزین نیتروسلولز در مرکب فلکسوگرافی از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است، زیرا مهاجرت مرکب به ماده غذایی باعث ایجاد مشکلات متعدّدی از جمله تیروئید خواهد شد[۱۰ و ۱۱]. سیلان‌ها از جمله مهم‌ترین ارتقاءدهنده‌های چسبندگی محسوب می‌شوند که به عنوان عامل تشکیل دهنده اتصالات عرضی و عوامل ضد آب نیز در صنایع مختلف مانند صنایع رنگ، مرکب و پوشش‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. یکی از متداول‌ترین کاربردهای خانواده سیلان‌ها، به‌کارگیری آن‌ها در قالب افزودنی پوشش و مرکب می‌باشد. پایداری اجزا مختلف مرکب در چاپ بسته‌بندی از اهمیت بسیار بالایی برخودار است که کیفیت این نوع چاپ به فنّاوری، خواص فیزیکی- شیمیایی مرکب‌ها و خصوصیات زیرآیند بستگی دارد. خصوصیات زیرآیند مانند توپوگرافی[5] سطح، تخلخل، انرژی سطحی و انواع گروه‌های عاملی موجود در سطح، تعیین‌کننده گیرایی مرکب و چسبندگی آن به سطح زیرآیند بوده و کیفیت نهایی چاپ را متأثر می‌سازند. به همین دلیل، توسعه یک مرکب مناسب و سطوح پلی‌اولفینی با ویژگی‌های سطحی مناسب دارای اهمیت فوق‌العاده‌ای در ارتباط با بهبود کیفیت چاپ هستند. همچنین توسعه مرکب‌هایی با قابلیت چسبندگی بهتر و جلوگیری از بروز مشکلات ناشی از عدم چسبندگی مناسب مرکب به سطوح پلی‌اولفینی مانند شسته شدن و مهاجرت اجزا مرکب به مواد غذایی امری اجتناب ناپذیر می‌باشد که بهینه‌سازی نیتروسلولز در مجاورت اتوکسی سیلان[6] می‌تواند به ارتقاء کیفیت چاپ و سلامت مردم در حفظ مواد غذایی بسته‌بندی شده کمک شایان توجّهی نماید. [۱۲و۱۳].

هدف کلی این تحقیق، بهبود چسبندگی مرکب‌های نیترو سلولز به سطوح پلی‌اتیلنی از طریق اصلاح فرمولاسیون مرکب بر پایه نیتروسلولز است.

۲- مواد و روش‌ها

در این تحقیق، ارتقاءدهنده چسبندگی گاما- آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان[7] به منظور افزایش چسبندگی مرکب تهیه شده است. اتصال دهنده نیتروسلولز با نقطه ذوب ۱۶۵ درجه سانتی گراد و درجه بسپارش ۱/۹ تهیه شد. فیلم پلی‌اتیلنی با گراماژ ۴۰ گرم بر متر مربع تهیه شد. به منظور فرمولاسیون مرکب در ابتدا رنگدانه به همراه عامل پخش‌کننده در حلال ایزوپروپیل به آرامی افزوده شد و عمل هم زدن با همزن با قدرت ۲۰۰۰ دور در دقیقه به مدّت دو ساعت به منظور پخش شدن کامل ذرّات رنگدانه در حلال صورت گرفت. سپس رزین نیتروسلولز به مرکب

1- Flexographiy Printing
2- Heliography Printing
3- Maleic
4- Acrylic

5- Topography
6- Ethoxy Silane
7- Aminopropyl Three Ethoxy Silane

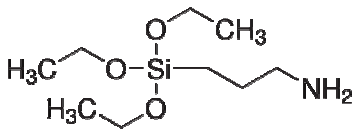
و در نهایت ارتقادهنده چسبندگی سیلانی طبق نسبت‌هایی که در (جدول ۱) ارائه شده است، اضافه شد. از جمله متغیرهای فرمولاسیون مرکب می‌توان به میزان استفاده از ارتقاءدهنده‌های چسبندگی سیلانی و مدّت زمان بکارگیری اشاره کرد. در این پژوهش، ارتقاءدهنده‌های چسبندگی سیلانی به صورت افزودنی سیلانی به فرمولاسیون مرکب افزوده شد(شکل ۲).

۳- نتایج و بحث

مشخصات و نسبت وزنی اجزای تیمارها در (جدول ۱) ارائه شده است. همچنین نتایج حاصل از اندازه‌گیری زاویه تماس، آزمون نواری و کشش سطحی در (نمودار۱) خلاصه شده است. هر یک از مقادیر ارائه شده، میانگین چهار اندازه‌گیری از چهار تکرار می‌باشد.

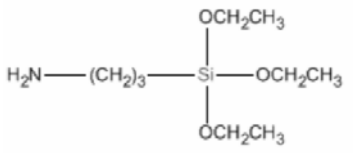
جدول۱- مشخصات و نسبت وزنی فرمولاسیون مرکب

شماره نمونه	نیتروسلولز (٪)	رنگدانه (٪)	پخش کننده (٪)	پلاستی‌سایزر (٪)	حلال (٪)	سیلان (٪)	مدّت زمان
شاهد	۲۰	۱۵	۲/۵	۳/۵	۵۰	۰	۰
۱	۲۰	۱۵	۲/۵	۳/۵	۵۰	۲	۱
۲	۲۰	۱۵	۲/۵	۳/۵	۵۰	۲	۲٤
۳	۲۰	۱۵	۲/۵	۳/۵	۵۰	۲	۷۲
٤	۲۰	۱۵	۲/۵	۳/۵	۵۰	۳/۵	۱
۵	۲۰	۱۵	۲/۵	۳/۵	۵۰	۳/۵	۲٤
٦	۲۰	۱۵	۲/۵	۳/۵	۵۰	۳/۵	۷۲
۷	۲۰	۱۵	۲/۵	۳/۵	۵۰	۵	۱
۸	۲۰	۱۵	۲/۵	۳/۵	۵۰	۵	۲٤
۹	۲۰	۱۵	۲/۵	۳/۵	۵۰	۵	۷۲



شکل ۲- ساختار گاما-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان

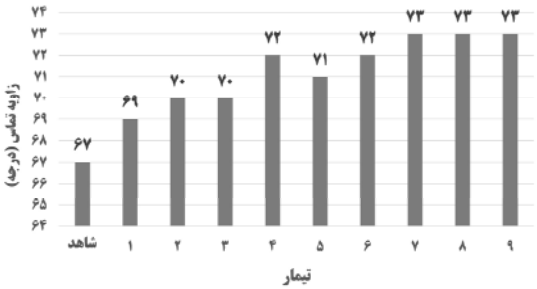
در این پژوهش جهت اعمال و تشکیل فیلم مرکب بر روی سطوح تیمار شده از دستگاه فیلم کش[1] استفاده خواهد شد.



۳-۱- زاویه تماس

در این پژوهش به وسیله آزمون اندازه‌گیری زاویه تماس حاصل از فیلم مرکب و کشش سطحی مرکب، پدیده ترشوندگی بررسی شد. همان‌طور که در (نمودار۱) مشاهده می‌شود، مقدار زاویه تماس بیشینه مربوط به تیمارهای ۷، ۸ و ۹ می‌باشد که دارای ۵ درصد گاما-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان می‌باشد و مقدار کمینه آن مربوط نمونه شاهد است.

1- Barcoater



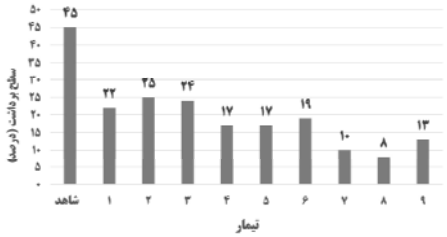
نمودار ۱- تأثیر تیمار بر زاویه تماس

کشش سطحی سیلان‌های آلی پایین است که این امر باعث تاثیر در کاهش کشش سطحی نهایی مرکب و در نهایت آبگریزی پوشش می‌شود[۱٤] . حال اگر در فرآیند تشکیل فیلم، انرژی سطحی سوبسترا[1] پایین باشد، عموماً سطح در پخش شوندگی عملکرد پایینی نشان می‌دهد و قطره با زاویه بیشتر تشکیل می‌گردد. محسنی و همکاران (۱۳۹۲) ، در پژوهشی چند نوع از متداول‌ترین پیش‌ترکیب‌های سیلان به نام تترا اتوکسی سیلان[2] (TEOS)، وینیل تری متوکسی سیلان[3](VTMS) و ۳- متو آکریلوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان[4](MPS) و انواع مخلوط‌های دوتایی و سه تایی را با سامانه سل- ژل تحت شرایط اسیدی مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که اولیگومرهای[5] دارای وینیل تری متوکسی سیلان به سطح پوشش مهاجرت کرده و زاویه تماس را تحت تأثیر خود قرار دادند. قابل ذکر است این مهاجرت باعث زبری سطح پوشش هم خواهد شد. برخلاف وینیل تری متوکسی سیلان، حضور ۳- متو آکریلوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان(MPS) در اولیگومرها باعث ایجاد پیوندهای کووالانسی[6] بین فاز آلی و معدنی در توده فیلم شده و خواص سطح آن را بدون تغییر نگه داشته است[۱] .

1- Substrate
2- Tetra Ethoxy Silane(TEOS)
3- Vinyl Trimethoxy Silane
4- 3- Metho Acryloxypropyl Trimethoxysilane
5- Oligomer
6- Covalent Bond

۳-۲- آزمون نواری[7]

در این پژوهش به منظور کمی نمودن شاخص چسبندگی از آزمون نواری در شرایط یکسان استفاده گردید. نمونه‌ها در هوای آزاد تحت شرایط یکسان خشک شدند؛ سپس با استفاده از آزمون نواری سطح مشخصی از نمونه برداشته شد و با استفاده از نرم افزار ایلوس تریتِر[8] میزان سطح برداشته شده تعیین شد. همان‌طور که در (نمودار ۲) مشاهده می‌شود، بیش‌ترین مقدار سطح برداشت مربوط به تیمار شاهد می‌باشد و کم‌ترین مقدار آن مربوط به تیمار های ۸،۷ و ۹ که دارای ۵ درصد گاما- آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان می‌باشد.



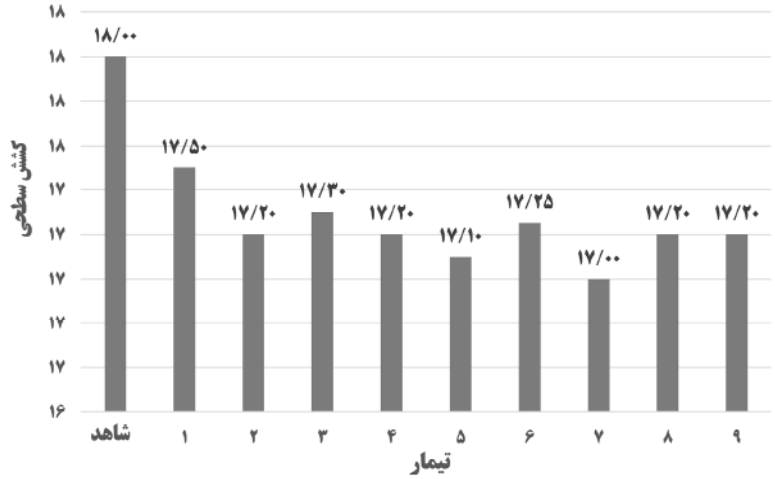
نمودار ۲- تأثیر تیمار بر سطح برداشت

نتایج حاصل از این پژوهش با نتایج عبودزاده و همکاران (۱۳۸۵) مطابقت دارد. آن‌ها اعلام کردند که سیلان‌ها به عنوان عامل جفت‌کننده با گروهای عاملی ایجاد شده در سطح پلیمر برهمکنش می‌دهند و در نتیجه گروهای عاملی آلی در سطح پلی‌پروپیلن ایجاد می‌کنند. این گروه‌های آلی با گروهای عاملی پوشش نهایی پیوند می‌دهند و چسبندگی سطح را بهبود می‌بخشند [۲] . عامل جفت‌کننده سیلانی باعث تشکیل پیوند فیزیکی و شیمیایی با سطح زیر آیند می‌شود[۱۵] .

۳-۳- آزمون کشش سطحی

همان‌طور که در(نمودار ۳) مشاهده می‌شود بیش‌ترین مقدار کشش سطحی مربوط به تیمار شاهد می‌باشد و کم‌ترین مقدار آن مربوط به تیمار ۷ می‌باشد

7- Tape Test
8- Illustrator Software



نمودار ۳- تأثیر تیمار بر کشش سطحی

که دارای ۵ درصد گاما- آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان می‌باشد. لازمه ترشوندگی زیرآیندهای پلی‌اولفینی توسط مرکب و ایجاد چسبندگی خوب کاستن از کشش سطحی مرکب یا افزایش انرژی سطحی زیرآیند با روش‌های مختلف عمل‌آوری سطح می‌باشد[۱۶].ارتقادهنده‌های چسبندگی سیلانی ذاتاً دارای کشش سطحی پایینی هستند. افزودن آن‌ها به فرمولاسیون مرکب و پوشش در کشش سطحی مرکب تأثیرگذار است. نتایج حاصل از این تحقیق با نادری و همکاران (۱۳۸۳) مطابقت دارد. آن‌ها بهبود چسبندگی روکش‌های اپوکسی و آکریلیک یورتان[1] به سطح آلومینیوم آلیاژ سری ۱۰۵۰ درحضور لایه سیلان آماده‌سازی شده به روش سل- ژل را مورد بررسی قرار دادند. با اندازه‌گیری کشش سطحی به روش استاتیک، بهبود ترشوندگی در حضور لایه سیلان مشاهده گردید[۳] .

٤- نتیجه گیری

نیترو سلولز از جمله مهم‌ترین اتصال‌دهنده‌های مرکب چاپ فلکسوگرافی محسوب می‌شود؛ اما عدم چسبندگی مناسب مرکب پایه نیتروسلوز به فیلم پلی‌اتیلن یکی از مهم‌ترین مشکلات صنعت چاپ و بسته‌بندی به شمار می‌آید. سیلان‌ها از جمله بهترین ارتقاء دهنده‌های چسبندگی به حساب می‌آیند که به عنوان عامل تشکیل‌دهنده اتصالات عرضی و عوامل ضد آب در صنایع مرکب و پوشش‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این پژوهش از ارتقادهنده چسبندگی گاما- آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان به منظور بهبود چسبندگی مرکب بر پایه نیتروسلوز به فیلم پلی‌اتیلن استفاده شد. نتایج حاکی از آن است که با افزایش میزان گاما- آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان در فرمولاسیون مرکب بهبود چسبندگی مشاهده می‌گردد که با افزایش ۵ درصدی، بهترین چسبندگی حاصل شد. علاوه بر این، فیلم مرکب حاوی سیلان در مقایسه با فیلم مرکب بدون سیلان در آزمون زاویه تماس قطرات زاویه تماس بیشتری را تشکیل دادند که نشان از تشکیل یک فیلم آبگریز می باشد. شایان ذکر است که با افزودن سیلان به فرمولاسیون مرکب، کاهش کشش سطحی نیز مشاهده گردید.

٥- منابع

۱.محسنی، م.، میرعابدینی، م.، شامردانی، خ.(۱۳۸۲). «**بهبود چسبندگی پوشش اپوکسی روی زیرآیند آلومینیم با استفاده**

1- Acrylic urethane

از ترکیبات سیلان». مجلّه علوم و تکنولـوژی پلیمر، ۱۶(۲)، ۱۰۳-۱۱۰.

۲.عبـودزاده، م، ع.، میـر عابـدینی، س،م.، عطـایی، م.(۱۳۸۵). «**اثر ترکیبات سیلانی بر استحکام چسبندگی لاک‌های آکریلی به سـطوح پلـی پروپیلن پیش آماده‌سـازی شـده بـا شـعله».** مجلّه علوم و تکنولوژی پلیمـر، ۱۹(٤)، ۳۱۷-۳۲٤.

۳. نـــادری،ب.،محـــسنی،م،میرعابدینی،م.(۱۳۸۳). «**بررسی عملکرد وینیل تری متوکسی سیلان در بهبود چسبندگی روکش‌های اپوکـسی و اکریلیکی ورتان به سطح آلومینیوم»**، نهمـین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران،دانشگاه علـم وصنعت ایران،تهران.

4. Kippen, H. (2001). **"Handbook of Print Media: Technologies and Production Methods."** Springer, Berlin, Germany.
5. Tryznowska, Z., Izdebska, J. (2013). **"Flexographic Printing Ink Modified with Hyperbranched Polymers: BoltornTM P500 and BoltornTM P1000."** Dyes and Pigments, 96(2): 602-608.
6. Tryznowska, Z., Izdebska, J., and Rryznowski, M. (2015). **"Branched Polyglycerols as Performance Additives for Water-Based Flexographic Printing Inks."** Progress in Organic Coatings 78: 334–339.
7. Laden, P. (1997): **"Chemistry and Technology of Water-Based Inks."** Blackie Academic and Professional: London, UK.
8. Garnish, E.W., and Haskines, G.G. (1980) **"Aspects of Adhesion."** University of London, London.
9. Podhajny, R.M. (1991). **"Surface Tension Effects on the Adhesion and Drying of Water-Based Inks and Coatings."** Surface Phenomena and Fine Particles in Water-Based Coatings and Printing Technology, 41-58.
10. McKay, R.B. (1998). **"Influence of organic pigment particles on millbase flow of nitro-cellulose/alcohol-rich liquid inks."** Progress in Organic Coatings, 33(3):187–195.
11. Geraerts, K.W. Li. (1988). **"Fixation increases sensitivity of India ink staining of proteins and peptides on nitrocellulose paper."** Analytical Biochemistry, 174(1):97-100.
12. Plueddemann, E.P. (1970). **"Adhesion through Silane Coupling Agents."** Journal of Adhesion, 2(3): 184- 197.
13. Tryznowska, Z., Izdebska, J., and Rryznowski, M. (2015). **"Branched Polyglycerols as Performance Additives for Water-Based Flexographic Printing Inks."** Progress in Organic Coatings 78: 334–339.
14. Plueddemann, E.P. (1991). **"Silane Coupling Agents."** 2nd Edition, Plenum Press, New York.
15. U.S. Pat. No. 6200684 (Mar 13, 2001). Yamaguchi, H., Yamaguchi, K, Kishita, H. Perfluoropolyether-Modified Aminosilane, Surface Treating Agent, and Aminosilane - Coated Article.
16. Leach, R. H., and Pierce, R. J. (1999). **"The Printing Ink Manual, 5th Edition".** Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, Netherland.

آدرس نویسنده

استان البـرز- شهرسـتان کـرج- بلـوار هفـت تیـر- خیابان کوثر - بن بست اشکان- ساختمان عرفـان- واحد ۱.