

# The Effective Parameters of Adhesion Strength in Polyurethane Systems

Mohammad Sadegh Amani\* and Mohammad Reza Porhoseini  
Make and Material College, Malek Ashtar University, Tehran, Iran

Received: 17 September 2016, Accepted: 27 December 2016

## Abstract

Polyurethane adhesives have wide applications in various industries. These adhesives are made of two major components, including isocyanate and polyol. In their synthesis, in accordance with their usage, other materials such as chain extenders, solvents, catalysts and additives are used. Despite all their advantages such as appropriate flexibility, high abrasion resistance, excellent mechanical properties and good adhesion to various surfaces, the adhesion strength of polyurethane adhesives highly depend on process parameters such as ratio of components, molecular weight of polyols, type of isocyanates and polyols, their surface quality and the process temperature. In this study, polyurethane adhesives and the effects of three variables such as, reactive component ratio, molecular weight of polyols and surface quality on polyurethane adhesive strength and properties are evaluated. Two variables of crystallization and the ratio of NCO/OH affect the hardness values of polyurethane adhesives, so that by increasing crystallinity and NCO/OH ratio the stiffness shows an ascending trend. By increasing of chain extender content (decreasing polyol content) the adhesive young's modulus is significantly increased. This is while the elongation-at-break shows a gradual decline. Also, higher polyol molecular weight increases the storage modulus of polyurethane adhesive. Different ways of surface treatment shows different results of surface roughness. In this fashion, the wettability of resin/substrate is also affected. It is worth mentioning that a polyurethane-stainless steel system without proper preliminary cleaning process exhibits poor adhesion and polyurethane-SBS rubber system without surface modification has low adhesion strength.

## Key Words

polyurethane adhesives,  
adhesion strength,  
molecular weight,  
surface quality,  
reactive components

(\*) To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: msamani89@gmail.com

## پارامترهای مؤثر بر استحکام چسبندگی و سامانه‌های پلی‌یورتانی

محمدصادق امانی\*، محمدرضا پورحسینی

تهران، لویزان، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، دانشکده مواد و ساخت

دریافت: ۱۳۹۵/۶/۲۷، پذیرش: ۱۳۹۵/۱۰/۷

چسب‌های پلی‌یورتان کاربرد گسترده‌ای در صنایع مختلف دارند. این دسته از چسب‌ها، از دو جزء اصلی ایزوسیانات و پلی‌ال تشکیل شده‌اند و در سنتز آن‌ها بر حسب کاربرد، از مواد دیگری شامل زنجیرافزا، حلال، کاتالیزور و افزودنی‌ها استفاده می‌شود. چسب پلی‌یورتان با وجود تمام مزایا مانند انعطاف‌پذیری مناسب، مقاومت سایشی زیاد، خواص فیزیکی و مکانیکی عالی و چسبندگی خوب به سطوح متنوع، دارای استحکام چسبندگی وابسته به پارامترهای فرایند مانند نسبت عوامل واکنشگر، وزن مولکولی پلی‌ال، نوع ایزوسیانات و پلی‌ال، کیفیت سطح و دمای فرایند است. در این مقاله، ضمن معرفی چسب پلی‌یورتان، اثر سهم پارامتر شامل نسبت عوامل واکنشگر، وزن مولکولی پلی‌ال و کیفیت سطح بر خواص و استحکام چسبندگی چسب پلی‌یورتان بررسی شده است. پژوهشگران مختلف به این نتیجه رسیده‌اند، دو متغیر بلورینگی و نسبت NCO/OH بر مقادیر سختی چسب پلی‌یورتان اثرگذارند، به طوری که سختی با افزایش بلورینگی و نسبت NCO/OH روند افزایشی نشان می‌دهد. با افزایش مقدار زنجیرافزا (کاهش پلی‌ال)، مدول یانگ چسب به طور چشمگیری افزایش می‌یابد، در حالی که ازدیاد طول تا پارگی روند کاهش تدریجی نشان می‌دهد. همچنین، با افزایش وزن مولکولی جزء پلی‌ال مدول ذخیره پلی‌یورتان افزایش می‌یابد. روش‌های مختلف اصلاح سطح بر قابلیت ترشوندگی رزین-سطح بستر اثرگذارند. سامانه پلی‌یورتان- فولاد بدون انجام فرایند تمیزکاری مقدماتی مناسب، چسبندگی ضعیفی دارد و سامانه پلی‌یورتان-لاستیک SBS بدون اصلاح سطحی از استحکام چسبندگی کمی برخوردار است.

### چکیده



محمدصادق امانی



محمدرضا پورحسینی

### واژگان کلیدی

چسب‌های پلی‌یورتان،  
استحکام چسبندگی،  
وزن مولکولی،  
کیفیت سطح،  
اجزای واکنشگر

مقدمه

Otto Bayer نخستین بار با ترکیب پلی‌استر پلی‌ال با پلی‌ایزوسیانات، چسب پلی‌یورتان را تولید کرد. امروزه، استفاده از چسب‌های پلی‌یورتان در سطوح مختلف همچون شیشه، چوب، پلاستیک، سرامیک و فلزات توسعه پیدا کرده است. پلی‌یورتان‌ها با توجه به خواص عالی آن‌ها از قبیل براقیت، چقرمگی، انعطاف‌پذیری در دمای کم، مقاومت سایشی، خواص فیزیکی-مکانیکی عالی، پخت سریع و قابلیت تشکیل فیلم، کاربردهای متنوعی در حوزه پوشش و چسب دارند. در مقابل، پایداری گرمایی و آب‌کافتی محدود و حساسیت به رطوبت از معایب این چسب‌ها به شمار می‌آید [۱، ۲]. پلی‌یورتان‌ها، نه‌تنها به دلیل پیکربندی مولکولی آن‌ها فراگیر هستند، بلکه با تعداد زیادی از سایر پلیمرها مانند رزین‌های فنولی و گرمانرم، اوره، اپوکسی، آکریلی و الاستومرها سازگارند که کاربرد آن‌ها را در حوزه‌های مختلف چسب گسترده می‌کند. چسب‌های پلی‌یورتان با چند روش طبقه‌بندی می‌شوند: براساس حامل (حلال یا آب)، تعداد اجزای سازنده، ماهیت پخت (گرمانرم یا گرماسخت) و شکل فیزیکی چسب (فیلم یا پودر). جدول ۱ طبقه‌بندی کلی چسب‌های پلی‌یورتان را نشان می‌دهد [۳].

انتخاب نوع سامانه چسب به مقاومت محیطی مورد نیاز بستگی دارد. به‌طور کلی، مواد گرماسخت مقاومت شیمیایی و گرمایی بیشتری نسبت به مشابه گرمانرم آن‌ها دارند. روش‌های اعمال، تخلخل و عدم تخلخل بستر و سایر متغیرها بر انتخاب نوع پخت اثرگذارند. سامانه‌های پایه‌آبی برای اعمال بر سطوح متخلخل استفاده می‌شوند [۳، ۴]. رشد سریع قیمت حلال و نیز محدودیت‌های زیست‌محیطی، دانشمندان را به سوی استفاده از آب به عنوان حلال اصلی در زمینه‌های کاربردی مختلف سوق داده است. پلی‌یورتان‌های پایه‌آبی (WBPU) به سبب استحکام مکانیکی و پایداری گرمایی زیاد کاربردهای گسترده‌ای در زمینه‌های ساختمان، اتومبیل، بسته‌بندی، حمل‌ونقل، لباس، کاغذ و صنایع کف‌پوش دارند [۵]. پلی‌یورتان‌های پایه‌آبی تک‌جزئی معمولاً برپایه دی‌ایزوسیانات‌های آلیفاتیک هستند و با چقرمگی و کشسانی زیاد، مقاومت در برابر مواد شیمیایی و پایداری مناسب شناخته می‌شوند. اصولاً پلی‌یورتان‌های گرمانرم خطی از راه واکنش پیش‌پلیمر دی‌ایزوسیانات و پلی‌ال (به‌طور عمده پلی‌اترها و پلی‌استرها) سنتز می‌شوند [۵]. دی‌ایزوسیانات‌ها در صنایع پلی‌یورتان به دو گروه آلیفاتیک و آروماتیک دسته‌بندی می‌شوند. گسترده‌ترین ایزوسیانات‌های استفاده شده در چسب، تولوئن دی‌ایزوسیانات‌ها (TDI) معمولاً در ترکیب ۸۰ به ۲۰ ایزومرهای ۴،۲- و ۲،۶-

جدول ۱- طبقه‌بندی چسب‌های پلی‌یورتانی [۳].

حالت فیزیکی	تک‌جزئی	دوجزئی
مایع		
برپایه حلال	گرمانرم یا گرماسخت	گرماسخت
بی‌حلال	گرماسخت	گرماسخت
پایه آبی	گرمانرم یا گرماسخت	گرماسخت
جامد		
مذاب داغ	گرمانرم	-
مذاب داغ واکنشی	گرماسخت	-
پودر	گرمانرم یا گرماسخت	-

متیلن-۴،۴-دی‌فنیل ایزوسیانات (MDI)، MDI پلیمری (PMDI) با عاملیت‌های NCO متغیر از ۲/۲ تا ۳ و ۴،۴،۴-تری‌فنیل‌متان تری‌ایزوسیانات (TTI) هستند. سایر ایزوسیانات‌های پرکاربرد ایزوفورون دی‌ایزوسیانات (IPDI) و متیلن-۴،۴-دی‌سیکلوهاگزان ایزوسیانات (HMDI) هستند. به‌طور کلی، پلی‌ال‌ها پلی‌استر یا پلی‌اترند و پلی‌ال پرکاربرد دیگر، پلی‌بوتادی‌ان خاتمه‌یافته با هیدروکسیل (HTPB) است [۳].

در سنتز پلی‌یورتان‌ها ممکن است از مواد دیگری مانند زنجیرافزاها که با واکنش با ایزوسیانات‌ها قطعه‌های سخت تشکیل می‌دهند، کاتالیزورها، حلال‌ها (برای کاهش گرانی و بهبود ترکندگی سطح بستر) و سایر افزودنی‌ها استفاده شود [۶]. زنجیرهای پلی‌یورتان یا پلی‌یورتان-اوره از بخش‌های کوتاه متناوب از قطعه‌های نرم (انعطاف‌پذیر) و سخت (صلب) تشکیل شده‌اند. قطعه‌های نرم به‌دست آمده، مشخصه الاستومری به پلیمر می‌بخشد و عملکرد قطعه‌های سخت به عنوان اتصالات عرضی فیزیکی است. قطعه‌های سخت شامل اتصالات یورتانی با قطبیت زیاد بوده و به دلیل پیوند هیدروژنی یورتان و اوره دو بخش نرم و سخت مستعد جدایش فازی در توده و تشکیل نواحی میکرومتری هستند [۷]. اثر متغیرهای مختلف از جمله ساختار و مقدار دی‌ایزوسیانات‌ها، پلی‌ال‌ها، گروه‌های آب‌دوست، عوامل ختنی‌کننده و زنجیرافزا بر تهیه پراکنش‌های پلی‌یورتانی و خواص آن‌ها به‌طور گسترده مطالعه شده است [۳، ۸].

خواص فیزیکی و مکانیکی چسب‌های پلی‌یورتان به مقدار جدایش فازی قطعه‌های نرم و سخت و اتصالات میانی قطعه‌های سخت وابسته است [۷]. اتصالات یورتانی در پلی‌یورتان‌ها هم به‌عنوان گیرنده پیوند هیدروژنی (گروه C=O در یورتان و اوره یا اتم اکسیژن اتصال اتری) و دهنده پیوند (گروه N-H در اتصالات

دلیل تشکیل ترکیبات آمینی و وجود ایزوسیانات‌های اختتام یافته با وزن مولکولی زیاد، جذب آب و تورم بیشتر می‌شود. خواص مکانیکی پلی‌یورتان‌های پایه آبی متأثر از نسبت NCO/OH بوده، به طوری که در نسبت نزدیک به یک دارای استحکام کششی بهتری است.

رحمان و همکاران، به بررسی اثر مقدار پلی‌ال پراکنش‌های پلی‌یورتان‌های پایه‌آبی تهیه شده با فرایند پیش‌پلیمر پرداخته و از تری‌اتیل آمین (TEA) به منظور خشی‌سازی گروه کربوکسیل پیش‌پلیمر اختتام یافته با NCO در محیط واکنش استفاده کرده‌اند [۶]. فرمول‌بندی مواد چسب براساس پراکنش پلی‌یورتان‌های پایه‌آبی، غلیظ‌کننده و سخت‌کننده بدین شکل بود که در آن مقدار مشخصی از پلی‌یورتان‌های پایه‌آبی با مقادیر معین از این دو عامل در دمای محیط مطابق جدول ۲ مخلوط شده، سپس چسب پلی‌یورتان‌های پایه‌آبی روی پارچه نایلونی اعمال و پارچه نایلونی دیگری روی سطح پوشش‌یافته قرار گرفت. برای تعیین شرایط بهینه، نمونه مزبور در شرایط دمایی  $100^{\circ}\text{C}$  و فشار  $15 \text{ kg/cm}^2$  در مدت ۱۰ min خشک شد. نتایج به‌دست آمده حاکی از آن بود، اندازه ذرات با افزایش مقدار DMPA کاهش می‌یابد. در شرایطی که با افزایش مقدار زنجیرافزا و کاهش مقدار پلی‌ال، اندازه ذرات روند افزایشی نشان می‌دهند که این موضوع به افزایش نسبت NCO/OH نسبت داده شد [۶، ۱۲].

Sung و همکاران، رخداد واکنش‌های جانبی در حین تهیه پراکنش‌های پلی‌یورتان‌های پایه‌آبی را در نسبت اتیلن دی‌آمین (EDA) به NCO بیش از ۰/۲۵ تایید کردند [۱۳]. بنابر نسبت استوکیومتری در سامانه پراکنش پلی‌یورتان‌های پایه‌آبی، در مقادیر بیشتر، مقدار گروه‌های NCO باقی‌مانده برای گسترش زنجیر بیشتر است. در مرحله پراکنش، مقدار زیادی از گروه‌های NCO در واکنش با آب و تشکیل اوره و کربن دی‌اکسید مشارکت می‌کنند. بدین ترتیب، واکنش‌های جانبی در مقادیر بیشتر EDA،

اوره و یورتان) عمل می‌کنند. در پلی‌یورتان پایه پلی‌اتری، گروه NH- یورتان هم با اتصال O- پلی‌اتر و گروه‌های C=O- یورتان وارد واکنش می‌شوند. در تشکیل پلی‌یورتان-اوره) پیوند NH-NH دیگری ناشی از اتصال اوره در واکنش‌ها شرکت می‌کند [۹]. عوامل مختلفی بر استحکام چسبندگی چسب‌های پلی‌یورتان اثرگذارند که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به نوع ایزوسیانات و پلی‌ال، عاملیت، نسبت NCO به OH، مشخصه سطح اعمال چسب و وزن مولکولی پلی‌ال اشاره کرد [۱۰]. در این مطالعه، اثر سه عامل نسبت NCO به OH، وزن مولکولی پلی‌ال و کیفیت سطح در دو گروه عوامل ساختاری و فیزیکی بررسی می‌شود. به دلیل مزایای پیش‌گفته پلی‌یورتان‌های پایه‌آبی، به بررسی این پلی‌یورتان‌ها نیز پرداخته شد.

## عوامل ساختاری

### اثر نسبت عوامل واکنشگر بر خواص

مطالعات محدودی راجع به چسب‌های پلی‌یورتان‌های پایه‌آبی انجام گرفته است. بهبود استحکام چسبندگی به پارچه‌های نایلونی، لاستیک و فیلم‌های پلی‌(وینیل کلرید) (PVC) با استفاده از پلی‌ال استری و مقادیر مختلف دی‌متیلول پروپیونیک اسید (DMPA) گزارش شده است [۵، ۱۱]. Jiu و همکاران، در بررسی اثر نسبت NCO/OH بر خواص پلی‌یورتان‌های پایه‌آبی از DMPA به عنوان زنجیرافزای آب‌دوست استفاده کرده‌اند [۴]. نتایج این گروه نشان داد، پلی‌یورتان‌های پایه‌آبی با نسبت NCO/OH بیشتر، دارای اندازه ذره بزرگ‌تر و تورم آب بیشتر هستند. دلیل این مسئله به واکنش DMPA با ایزوسیانات اضافه موجود در سامانه نسبت داده شد. از آنجا که ایزوسیانات اختتام یافته با DMPA در زنجیر اصلی مشارکت ندارد، به عنوان امولسیون‌کننده خارجی عمل کرده و به کاهش گرانیوی سامانه منجر می‌شود. از سوی دیگر، ترکیبات  $\text{NH}_2$  - در اثر واکنش ایزوسیانات اضافی با آب تشکیل می‌شوند. از این رو، در پلی‌یورتان‌های پایه‌آبی با افزایش نسبت NCO/OH، به

جدول ۲- نام‌گذاری و ترکیب پراکنه‌های پلی‌یورتان‌های پایه‌آبی [۶].

زنجیرافزا		EDA/H <sub>12</sub> MDI (mol)	غلظت (mol)					نمونه
(%wt)	(%mol)		TEA	DMPA	PTMG	EDA	H <sub>12</sub> MDI	
۰/۴۱	۴/۱۷	۰/۰۸	۱	۱	۰/۸۳	۰/۱۷	۲	H1
۰/۹۵	۸/۳۳	۰/۱۷	۱	۱	۰/۶۷	۰/۳۳	۲	H2
۱/۶۸	۱۲/۵	۰/۲۵	۱	۱	۰/۵	۰/۵	۲	H3
۲/۷۳	۱۶/۶۷	۰/۳۳	۱	۱	۰/۳۳	۰/۶۷	۲	H4
۴/۳۸	۲۰/۸۳	۰/۴۲	۱	۱	۰/۱۷	۰/۸۳	۲	H5

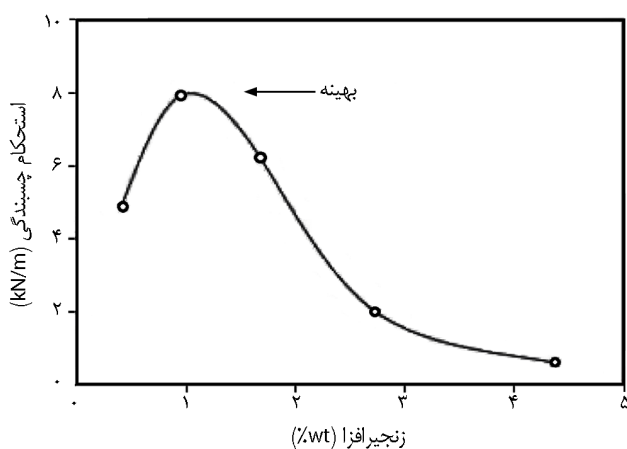
جدول ۳- خواص مکانیکی فیلم‌های پلی‌یورتان‌های پایه آبی [۶].

نمونه	سختی (shore D)	مدول یانگ (MPa)	استحکام کششی (MPa)	ازدیاد طول تا پارگی (%)
H <sub>1</sub>	۵۹	۲	۲۲	۹۷۳
H <sub>2</sub>	۶۳	۴	۳۰	۸۹۹
H <sub>3</sub>	۶۹	۵	۲۸	۷۸۱
H <sub>4</sub>	۷۸	۱۵	۲۰	۲۴۲
H <sub>5</sub>	۸۲	۴۵	۱۸	۲

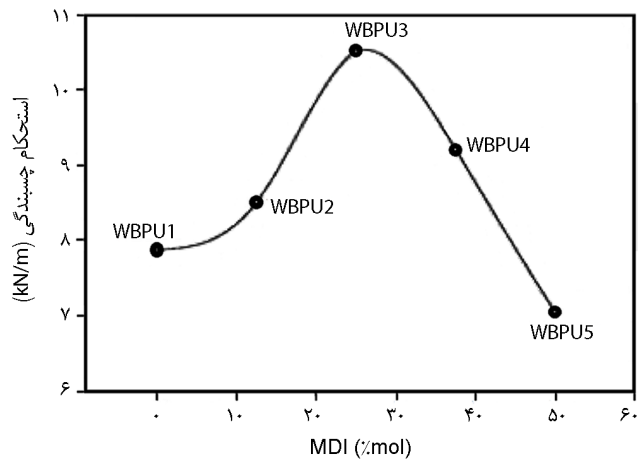
وزن مولکولی زیاد نمونه H2 در مقایسه با سایر نمونه‌ها نسبت داد. مقدار بهینه زنجیرافزا و پلی‌ال برای دست‌یابی به حداکثر استحکام چسبندگی به ترتیب wt ۰/۹۵٪ و wt ۶۳/۱٪ گزارش شده است. این پژوهشگران حداکثر استحکام چسبندگی نمونه H2 را به ترکیب وزن مولکولی بیشتر، استحکام کششی زیاد و نبود محصولات جانبی نامطلوب و همچنین ترکیب شکست هم‌چسبی و سطح مشترک نسبت داده‌اند [۶].

در پژوهشی دیگر Kwak و همکاران، در بررسی اثر DMPA بر استحکام چسبندگی پلی‌یورتان‌های پایه‌آبی (از نوع پلی‌استر) دریافتند که استحکام چسبندگی با ازدیاد مقدار DMPA روند افزایشی دارد [۵]. ایزوسیانات‌های آلیفاتیک و آروماتیک در صنایع مختلف به‌طور گسترده به عنوان عامل سخت‌کننده برای بهبود نیروی چسبندگی استفاده می‌شوند. رحمان و همکاران برای ارتقای نیروی چسبندگی چسب‌های پلی‌یورتان پایه‌آبی در بررسی نسبت عددی بهینه (نسبت مولی) گروه NCO سخت‌کننده به گروه یورتان-اوره دریافتند، در پلی‌یورتان‌های پایه‌آبی از نوع پلی‌(تترامیلن آدیپات گلیکول) (PTAD)، به دلیل وجود گروه استر قطبی بیشتر، اندازه

به گسترش زنجیر منجر می‌شود. در واکنش کربن دی‌اکسید با EDA اوره حلقه‌ای تشکیل می‌شود. اوره حلقه‌ای با گروه نمک اسید کربوکسیل زنجیر اصلی پلی‌یورتان‌های پایه‌آبی وارد واکنش می‌شود که با جابه‌جایی شیمیایی جزئی، گروه متیلن اوره حلقه‌ای در طیف NMR شناسایی شده است. همچنین، رحمان و همکاران، در نسبت بهینه مقدار زنجیرافزا (wt ۰/۹۵٪) و پلی‌ال (wt ۶۳/۱٪) به بیشترین وزن مولکولی فیلم پلی‌یورتان‌های پایه‌آبی دست یافتند [۶]. سختی فیلم پلی‌یورتان‌های پایه‌آبی در اصل متأثر از دو متغیر بلورینگی و نسبت NCO/OH است، به طوری که سختی با افزایش بلورینگی و نسبت NCO/OH روند افزایشی نشان می‌دهد. این گروه دریافتند، مقدار سختی فیلم‌های پلی‌یورتان‌های پایه‌آبی با کاهش مقدار پلی‌ال کاسته می‌شود (H1>H2>H3>H4>H5). از سوی دیگر، با کاهش مقدار پلی‌ال پلی‌تترامیلن اکسید گلیکول (PTMG)، نسبت NCO/OH (مقدار EDA) به طور هم‌زمان افزایش می‌یابد که با تشکیل گروه‌های اوره بیشتر و ایجاد پیوندهای هیدروژنی قطعه سخت-سخت، به افزایش سختی نمونه مدنظر منجر می‌شود [۶]. نتایج خواص مکانیکی شامل استحکام کششی، مدول یانگ و ازدیاد طول تا پارگی فیلم‌های پلی‌یورتان‌های پایه‌آبی در جدول ۳ به طور خلاصه آورده شده است. نتایج بیانگر پیروی شدید خواص مکانیکی از مقدار زنجیرافزا و پلی‌ال است. با افزایش مقدار زنجیرافزا (کاهش مقدار پلی‌ال)، مدول یانگ فیلم‌های پلی‌یورتان‌های پایه‌آبی به طور چشمگیری افزایش می‌یابد. در حالی که ازدیاد طول تا پارگی روند کاهش تدریجی نشان می‌دهد. دلیل آن به افزایش تعداد گروه‌های اوره با پیوند هیدروژنی در اثر افزایش مقدار زنجیرافزا و در نتیجه ایجاد فیلم سخت‌تر نسبت داده می‌شود. استحکام چسبندگی با پارچه‌های کربنی در شکل ۱ نشان داده شده است. شایان ذکر است، نوع شکست در نمونه‌ها به جز H2 همگی از نوع شکست هم‌چسبی بوده و شکست نمونه H2 ترکیبی از هم‌چسبی و بین‌سطحی (سطح مشترک) است که می‌توان به



شکل ۱- اثر مقدار زنجیرافزا بر استحکام چسبندگی چسب‌های پلی‌یورتان پایه آبی به پارچه نایلونی [۶].

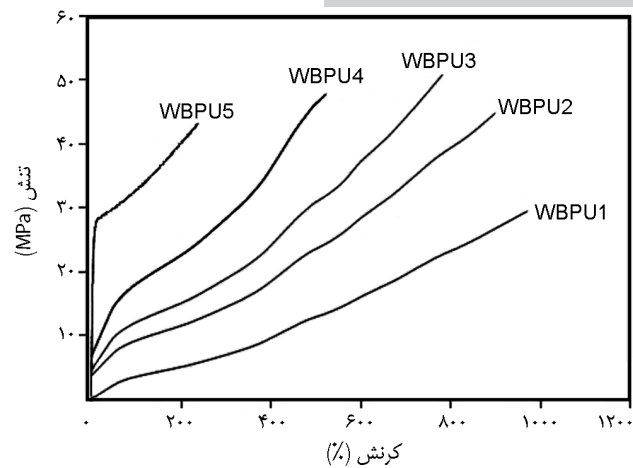


شکل ۳- استحکام چسبندگی پلی یورتان‌های پایه‌آبی به پارچه نایلونی [۱۵].

موضوع بیانگر وابستگی استحکام کششی به نوع دی‌ایزوسیانات، مقدار آن و واکنش جانبی انجام شده در سامانه است، به طوری که با افزایش مقادیر MDI، مقدار استحکام چسبندگی به دلیل وجود محصولات جانبی و همچنین سخت‌تر شدن زنجیر پلیمری با کاهش مواجه می‌شود.

#### وزن مولکولی واکنشگرها

بررسی‌های انجام یافته در پژوهش‌های اخیر نشان داده‌اند، مقدار گروه یونی، وزن مولکولی پلی‌آل، مقدار جامد و نسبت قطعه سخت به نرم تعیین‌کننده خواص پلی‌یورتان‌های پایه‌آبی هستند. با افزایش وزن مولکولی پلی‌کربنات ۶،۱-هگزان دی‌آل و همچنین با کاهش اندازه متوسط ذرات و گرانشی پلی‌یورتان‌های پایه‌آبی، افزایش مقدار جدایش فازی میکرونی، ارتقای نظم نواحی سخت و بلورینگی فیلم‌های پلی‌یورتان‌های پایه‌آبی مشاهده شده است [۱۶، Liu]. همکاران [۱۶]، اثر وزن مولکولی و ساختار پلی‌کربنات دی‌آل‌ها (PCDLs) را بر عملکرد فیلم‌ها و پراکنه پلی‌یورتان‌های پایه‌آبی بررسی کرده‌اند. متغیرهای تهیه پلی‌یورتان‌های پایه‌آبی با وزن مولکولی و ساختار متفاوت PCDLs در جدول ۴ ارائه شده است. نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهند، اندازه متوسط ذرات پلی‌یورتان‌های پایه‌آبی تهیه شده از PCDLs با وزن مولکولی و ساختار متفاوت، با افزایش وزن مولکولی PCDLs کاهش می‌یابد. همچنین، کاهش وزن مولکولی PCDLs با افزایش مقدار یون همراه است که به تشکیل نیروهای بین‌مولکولی بیشتر منجر می‌شود. پراکنش‌های پلی‌یورتان‌های پایه‌آبی تهیه شده از کوپلیمر PCDL به خاطر مقدار گروه کربنات بیشتر پلی‌آل با قطبیت بیشتر سبب تسهیل



شکل ۲- منحنی تنش-کرنش فیلم‌های پلی‌یورتان‌های پایه‌آبی [۱۵].

متوسط ذرات آن نسبت به PTMG کوچک‌تر است. از طرف دیگر، در نمونه‌های دارای DMPA بیشتر، اندازه ذرات روند کاهشی نشان داد [۱۴].

رحمان و همکاران در بررسی اثر نسبت دی‌ایزوسیانات‌های آلیفاتیک ( $H_{12}$ MDI) و آروماتیک (MDI) بر خواص چسب‌های پلی‌یورتانی دریافتند، وجود MDI بیش از ۲۵٪ مولی در فرمول‌بندی، به رخداد واکنش‌های جانبی چشمگیر منجر می‌شود. در نتیجه واکنش‌های جانبی و شبکه‌ای شدن، از مرحله گسترش زنجیری در سنتز پراکنش پلی‌یورتان‌های پایه‌آبی ممانعت به عمل می‌آورد [۱۵، ۶]. وجود مقدار زیاد ساختار آروماتیک سخت MDI در ساختار پلی‌یورتان، موجب افزایش دمای انتقال شیشه‌ای سامانه می‌شود. همچنین، خواص مکانیکی شامل استحکام کششی، مدول یانگ و ازدیاد طول تا پارگی نیز به شدت تحت تأثیر مقدار دی‌ایزوسیانات‌های آلیفاتیک و آروماتیک هستند که این موضوع در منحنی‌های تنش-کرنش شکل ۲ نشان داده شده است. با افزودن MDI به مقدار ۲۵٪ مولی، استحکام کششی به حداکثر مقدار خود می‌رسد. با افزایش بیشتر مقدار جزء آروماتیک خواص استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی روند کاهشی و در مقابل مدول یانگ روند افزایشی نشان می‌دهد که این موضوع به صلبیت ساختار MDI نسبت داده می‌شود [۱۵].

نتایج استحکام چسبندگی نمونه‌ها بر حسب درصد مولی MDI در شکل ۳ ارائه شده است. چسب‌های پلی‌یورتانی تهیه شده از MDI و  $H_{12}$ MDI با نسبت ۲۵٪ مولی MDI، به دلیل داشتن استحکام مکانیکی کافی و انعطاف‌پذیری مناسب و همچنین نبود واکنش‌های جانبی، دارای بیشترین استحکام چسبندگی هستند. این

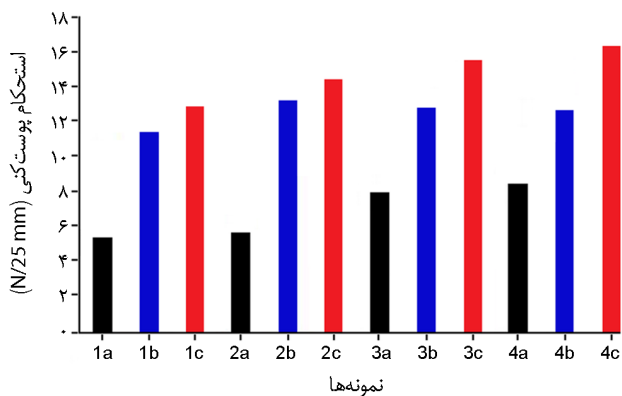
جدول ۴- نام‌گذاری، ترکیب درصد، مقدار یون و قطعه‌های سخت نمونه [۱۶].

مقدار قطعه سخت (%wt)	مقدار گروه یونی (%wt)	ترکیب درصد (%mol)					M <sub>n</sub>	نوع پلی‌ال	نمونه
		SIPG	DMPA	HDI	IPDI	پلی‌ال			
۳۶/۵۹	۲/۱۵	۱/۲	۱	۰/۷۸	۵	۱/۵	۱۰۰۰	T5651	PU-5651
۳۶/۵۹	۲/۱۵	۱/۲	۱	۰/۷۸	۵	۱/۵	۱۰۰۰	T6001	PU-6001
۲۵/۳۵	۱/۴۴	۱/۲	۱	۰/۷۸	۵	۱/۵	۲۰۰۰	T5652	PU-5652
۲۵/۳۵	۱/۴۴	۱/۲	۱	۰/۷۸	۵	۱/۵	۲۰۰۰	T6002	PU-6002

پایه‌آبی است. روند افزایش تنش با کرنش تا نقطه ۱۰۰٪ بیانگر پراکنش آسان بخش‌های نرم درون ماتریس بخش‌های سخت است. پلی‌یورتان‌های پایه‌آبی تهیه شده از PCDL دارای استحکام زیادی هستند. بازدهی بلورینگی القایی تحت کرنش، به تقارن ساختار شیمیایی بستگی داشته و ارتباط قوی با نظم تراکم قطعه‌های نرم وجود دارد [۱۶].

اکرم و همکاران [۱۷]، اثر وزن مولکولی پلی‌ال را بر خواص چسب‌های پلی‌یورتان بررسی کرده‌اند. درشت‌دی‌ال بر پایه پلی‌اتر، پلی‌پروپیلن گلیکول (PPG) با وزن‌های مولکولی متفاوت (M<sub>n</sub>) ۴۲۵، ۱۰۰۰، ۲۰۰۰ و ۲۷۰۰ g/mol استفاده شده و وزن مولکولی HTPB ثابت نگه داشته شد. نسبت HTPB از ۵ تا ۱۵٪ مولی افزایش و در نتیجه نسبت PPG کاهش یافت. همچنین، نمونه‌هایی با نسبت قطعه سخت به نرم مختلف سنتز شدند. کدگذاری نمونه‌های مختلف در جدول ۵ آمده است.

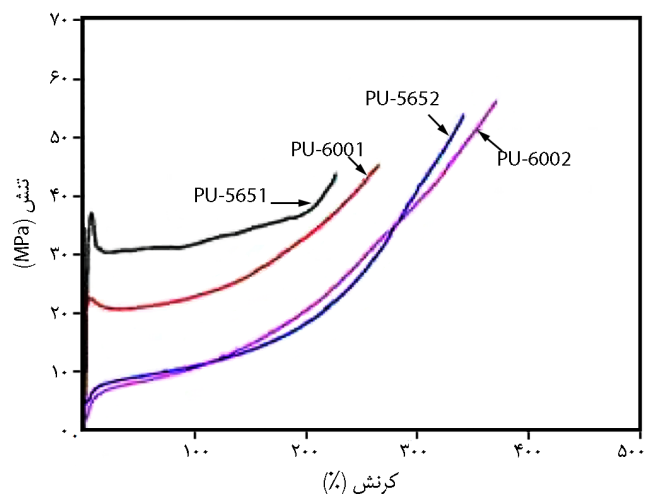
شکل ۵ روند تغییرات استحکام پوست‌کنی (peel strength) با نسبت HTPB (افزایش از a به c) و وزن مولکولی PPG (افزایش از HD1 به HD4) را نشان می‌دهد. نتایج این پژوهش نشان می‌دهند، استحکام چسبندگی پوست‌کنی هم با زیاد شدن مقدار HTPB و هم با افزایش وزن مولکولی PPG بهبود می‌یابد. بنابراین، می‌توان گفت



شکل ۵- چسبندگی پوست‌کنی چسب‌های پلی‌یورتان [۱۷].

تشکیل توزیع پهن‌تر اندازه ذرات می‌شود. همچنین، با کاهش وزن مولکولی PCDLs، مقدار قطعه سخت پلی‌یورتان و گروه‌های اوره و یورتان روند افزایشی نشان می‌دهند. کاهش وزن مولکولی PCDLs به افزایش بیشتر قدرت پیوندهای کششی گروه‌های اوره آزاد و دارای پیوند منظم نسبت به گروه‌های یورتان منجر می‌شود و ساختار سفت (کربامات و اوره) در زنجیر مولکولی پلی‌یورتان‌های پایه‌آبی افزایش می‌یابد. این مسئله نشان‌دهنده تحکیم پیوند هیدروژنی و انرژی هم‌چسبی است که با کاهش انعطاف‌پذیری زنجیر مولکولی و تشکیل فیلم‌های بسیار سخت همراه است [۱۶]. نتایج آزمون تنش-کرنش در شکل ۴ ارائه شده است.

نکته درخور توجه، کاهش استحکام کششی فیلم‌های PU با کاهش وزن مولکولی PCDLs است. استحکام کششی در برخی از یونومرها با افزایش مقدار گروه یونی و در نتیجه نیروی درون‌مولکولی رشد فزاینده‌ای نشان می‌دهد. روند تناقض در فیلم‌های پلی‌یورتانی تهیه شده در کار پژوهشی Liu و همکاران، بیانگر اثر زیاد مقدار گروه یونی بر خواص فیلم‌های پلی‌یورتان‌های



شکل ۴- منحنی تنش-کرنش پلی‌یورتان‌های حاصل از PCDL‌های متغیر [۱۶].

جدول ۵- ترکیب درصد و وزن‌های مولکولی PPG استفاده شده در سنتز پلی‌یورتان‌ها [۱۷].

ترکیب درصد (%mol)						وزن مولکولی PPG (g.mol <sup>-1</sup> )	نمونه
BD	DMPA	TEA	HDI	HTPB	PPG		
۱	۱	۱	۳	۰/۰۵	۰/۹۵	۴۲۵	HD1a
۱	۱	۱	۳	۰/۱۰	۰/۹۰	۴۲۵	HD1b
۱	۱	۱	۳	۰/۱۵	۰/۸۵	۴۲۵	HD1c
۱	۱	۱	۳	۰/۰۵	۰/۹۵	۱۰۰۰	HD2a
۱	۱	۱	۳	۰/۱۰	۰/۹۰	۱۰۰۰	HD2b
۱	۱	۱	۳	۰/۱۵	۰/۸۵	۱۰۰۰	HD2c
۱	۱	۱	۳	۰/۰۵	۰/۹۵	۲۰۰۰	HD3a
۱	۱	۱	۳	۰/۱۰	۰/۹۰	۲۰۰۰	HD3b
۱	۱	۱	۳	۰/۱۵	۰/۸۵	۲۰۰۰	HD3c
۱	۱	۱	۳	۰/۰۵	۰/۹۵	۲۷۰۰	HD4a
۱	۱	۱	۳	۰/۱۰	۰/۹۰	۲۷۰۰	HD4b
۱	۱	۱	۳	۰/۱۵	۰/۸۵	۲۷۰۰	HD4c

### نیروهای چسبندگی

چسبندگی ناشی از نیروهای جاذبه بین‌مولکولی شامل نیروهای واندروالسی، نیروهای دوقطبی و پیوند هیدروژنی است. به‌طور کلی، پیوندهای هیدروژنی ۱۰-۵ برابر قوی‌تر از نیروهای دوقطبی هستند.

### تورکودن سطح

استحکام چسب وابستگی زیادی به قابلیت آن در تر کردن بستر دارد. ترکندگی به مقدار درخور توجهی تحت تأثیر ماهیت نیروهای جاذبه درون چسب و بستر قرار می‌گیرد. چسب با نیروهای درون‌مولکولی قوی، سطحی با نیروهای مولکولی ضعیف را خیس نمی‌کند. چون مولکول‌های درون چسب نسبت به مولکول‌های بستر، با نیروی قوی‌تری به یکدیگر جذب می‌شوند. برای مثال، چسب پلی‌یورتان با پیوندهای هیدروژنی قوی، سطح پلی‌اتیلن را که دارای نیروهای دوقطبی است، خیس نمی‌کند. زیرا این چسب تنها نیروهای واندروالسی را به اشتراک می‌گذارد [۲۱]. انرژی سطحی بحرانی معیار خوبی برای اندازه‌گیری نیروهای جاذبه در ماده است. مواد با انرژی سطحی بیشتر تمایل دارند، نیروهای جاذبه قوی‌تری نسبت به بسترهای با انرژی سطحی کم داشته باشند. برای اطمینان از ترشدن کافی بستر بهتر است، انرژی سطحی چسب کمتر از بستر باشد. زبری سطح انحراف‌های عمودی در جهت بردار عمود سطح از حالت ایده‌آل است. بزرگ‌بودن انحراف‌ها به معنی زبر بودن

که نسبت HTPB و وزن مولکولی PPG بیشتر، به افزایش انرژی چسبندگی منجر می‌شود [۱۷].

### عامل فیزیکی کیفیت سطح

از کلیدی‌ترین گام‌ها در چسبندگی پلی‌یورتان به سطح، آماده‌سازی بستر و کیفیت سطح است [۱۸، ۱۹]. دو عملیات اصلی آماده‌سازی سطح که بر استحکام چسبندگی اثرگذارند، عبارت‌اند از:

۱- حذف تمام آلودگی‌های سطح از قبیل زنگ‌زدگی، رسوب، لکه، چربی یا روغن، جداکننده قالب یا رطوبت به‌منظور ایجاد چسبندگی مطلوب و

۲- بهبود شیمیایی سطح برای برقراری پیوند شیمیایی خوب و نیز ارتقای پیوستگی مکانیکی [۱۹].

گسترده‌ترین سطوح استفاده شده در چسب‌های پلی‌یورتان، فلزها هستند. چند روش برای اصلاح سطح فلز به منظور آماده‌سازی آن برای چسباندن به کار گرفته شده‌اند. برخی از این روش‌ها شن‌سایی، پرداخت (buffing)، حکاکی شیمیایی (chemical etching)، برس‌کاری، فسفات‌کاری، آندی‌کردن و استفاده از امواج فراصوت و پلاسما هستند. این روش‌ها روی سطوح نامنظم اجراشدنی بوده و ایجاد سطح تمیز زبر با تخلخل بسیار برای بهبود چسبندگی و تشکیل برهم‌کنش مطلوب را دارا هستند [۲۰]. در این قسمت از مقاله، ابتدا درباره مبانی چسبندگی توضیح داده شده و سپس چند کار عملیاتی در زمینه سطح مرور می‌شوند.



سامانه الاستومر پلی‌یورتان- فولاد بدون انجام فرایند تمیزکاری مقدماتی مناسب، چسبندگی ضعیفی دارد. بنابراین، استفاده از روش تمیزکاری مناسب برای فولاد و حفاظت سطح آن از آلودگی هوا و سایر آلودگی‌ها در حین نقل و انتقال و انبارش ضروری به نظر می‌رسد. Liu و همکاران اندازه‌گیری‌های زاویه تماس و کار چسبندگی آب بر سطح فیلم‌ها را به منظور مطالعه اثر انواع PCDLs بر خواص چسبندگی پلی‌یورتان‌های پایه‌آبی بررسی کردند. نتایج به‌طور خلاصه در جدول ۶ آمده است [۱۶].

$$W_{ad} = \gamma_{water}(1 + \cos \theta) \quad (3)$$

که  $W_{ad}$ ،  $\gamma_{water}$  و  $\theta$  به ترتیب کار چسبندگی، کشش سطحی آب و زاویه تماس آب هستند. ترتیب کاهش زاویه تماس در سطح نمونه‌های مختلف پلی‌یورتان پایه‌آبی PU-6002>PU-5651>PU-6001>5652 بوده و روند کار چسبندگی به‌شکل معکوس است. افزایش کار چسبندگی یا کاهش زاویه تماس در نمونه‌های PU-5651 و PU-6001 بسیار چشمگیر است که به دلیل قابلیت سطح پلی‌یورتان‌های پایه‌آبی برای ایجاد پیوندهای هیدروژنی با مولکول‌های آب است. همچنین، این مشاهدات با آب‌دوستی بهتر مقادیر یونی بیشتر و کاهش زاویه تماس کمتر تطابق دارد. ترشوندگی کمتر PU-6002 نسبت به PU-5651، PU-6001 و PU-5652 بیانگر نقش اثرگذار انعطاف‌پذیری زنجیر در کنترل زاویه تماس است و اینکه صلبیت زنجیر امکان جابه‌جایی جزئی گروه‌های یونی به سطح ذره را مهیا می‌سازد [۱۶].

Gahde و همکاران [۲۰]، چسبندگی پلی‌یورتان‌های متشکل از MDI، ۴،۱-بوتان‌دی‌آل و یک پلی‌استر بلندزنجیر یا ترجیحاً پلی‌اتر را برای دستیابی به شرایط بهینه میان‌چسبندگی، ماده و خواص فراورش پلی‌یورتان بررسی کرده‌اند. سنتز چسب پلی‌یورتانی به روش پیش‌پلیمر با نسبت مولکولی ایزوسیانات، پلی‌اتر و بوتان‌دی‌آل ۱:۱:۲ انجام شد. چند روش آماده‌سازی به منظور پاک‌سازی سطح فولاد برای دستیابی به چسبندگی بهتر پلی‌یورتان به سطح آن به‌کار

رفتند. سطح و کوچک بودن آن‌ها بیانگر صاف و هموار بودن سطح است. طبق معادله (۱)، زبری سطح متوسط ( $R_a$ ) به شکل میانگین حسابی قدرمطلق مقادیر انحراف ارتفاع نیم‌رخ از خط میانه داخل طول سنجش تعریف می‌شود [۲۱]:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |Z(x)| dx \quad (1)$$

در این معادله،  $L$  طول سنجش و  $Z$  فاصله عمودی از خط میانه تا نقطه مشخصه است. برای تعیین نیم‌رخ زبری پیش و پس از اصلاح سطح، از نیم‌رخ‌سنج سطح استفاده می‌شود. طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS) آزمون دیگر تجزیه عناصر شیمیایی سطح است [۲۱].

### زاویه تماس

تعیین زاویه تماس روی سطوح بستر با استفاده از دستگاه زاویه‌سنج (goniometer) انجام می‌شود. معمولاً چند قطره از مایع یا رزین روی سطح قرار داده شده و چند مشاهده برای هر نمونه انجام می‌شود. زوایای تماس ارتباط نزدیکی با قابلیت ترکندگی دارند. مایع (چسب) زمانی جامد (بستر) را خیس می‌کند که انرژی سطحی آن کمتر از انرژی سطحی جامد باشد. موازنه نیروها یا تعادل در سطح مشترک جامد-مایع برای زوایای تماس بیش از صفر با معادله یانگیان می‌شود (معادله (۲)):

$$\gamma_{lg} \cos \theta = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} \quad (2)$$

در این معادله،  $\theta$  زاویه تماس و  $\gamma_{lg}$ ،  $\gamma_{sg}$  و  $\gamma_{sl}$  به ترتیب انرژی‌های آزاد سطحی سطوح مشترک مایع-گاز، جامد-گاز و جامد-مایع هستند [۲۲، ۲۳]. زاویه تماس کوچک‌تر به معنی این است که در یک حجم مشخص و معلوم، سیال در مساحت بیشتری پخش می‌شود. از این رو، سیال قابلیت ترکندگی بیشتری روی آن سطح دارد. کامپوزیت‌های پلی‌یورتان و فولاد نقش مهمی در حوزه‌های مختلف فناوری ایفا می‌کنند [۲۴]. در برخی موارد، چسبندگی ضعیف پلی‌یورتان‌ها و فولاد سبب بروز مشکلات می‌شود.

جدول ۶- متغیرهای زاویه تماس قطره آب بر سطح پلی‌یورتان‌های پایه‌آبی [۱۶].

PU-6002	PU-5652	PU-6001	PU-5651	عوامل
۱۱۲/۲	۱۰۸	۹۷/۷	۷۷/۶	زاویه تماس (°)
۴۵/۳۲	۵۰/۲۵	۶۳/۰۱	۸۸/۴۳	کار چسبندگی (mN/m)

گرفته شدند. ابتدا چربی و روغن روی سطح فولاد با برخی حلال‌ها و گرمادهی یا بدون آن زدوده شد. سپس، اصلاح سطح با استفاده از فراصوت دهی و شن‌سایی با ماسه کوارتز ادامه یافت. این کارها برای چربی‌زدایی و همچنین حذف لایه‌های ضخیم زنگ‌زدگی برای بهبود چسبندگی و برهم‌چسبی لازم است. بدون حذف لایه‌های ضخیم‌تر آهن اکسید، چسبندگی بادوام به دست نمی‌آید [۲۰]. برای بررسی خواص چسبندگی چسب‌ها به آلومینیم، می‌توان این فلز را در آب جوشان غوطه‌ور ساخت، سپس از سیلان استفاده کرد. عملیات سطحی سیلان به عنوان روش مؤثری در کاربردهای چسبندگی استفاده می‌شود. اما متأسفانه در زمینه کاربردهای صنعتی، غوطه‌وری ورقه آلومینیمی در آب جوشان، به‌ویژه در کاربردهای هواپیمایی آسان نیست. چنین محدودیتی توجه پژوهشگران را به یافتن روش جایگزین جلب کرده است. Saleema و همکاران بسترهای آلومینیمی را در محلول سدیم هیدروکسید غوطه‌ور ساختند [۱۸]. نتایج حاصل نشان داد، اصلاح با سدیم هیدروکسید به طور درخور توجهی چسبندگی را افزایش می‌دهد. افزون بر این، به منظور اصلاح سطح نیازی به استفاده از دماهای زیاد نیست. از لحاظ نظری، زمانی که آلومینیم در محلول سدیم هیدروکسید غوطه‌ور می‌شود، نمک محلول در آب سدیم آلومینات و گاز هیدروژن تولید می‌شود. اکثر کارهای پژوهشی عملیات سطحی درباره چسب‌های اپوکسی بوده و کارهای کمی درباره چسب‌های پلی‌یورتان انجام شده است.

در پژوهش دیگری Zain و همکاران، اثر عملیات سطحی را بر دوام و استحکام چسبندگی چسب‌های پلی‌یورتان به آلیاژ آلومینیم بررسی کردند [۱۹]. تمرکز آن‌ها روی واکنش پلی‌ال با نسبت‌های NCO:OH مختلف و ترکیبی از دی‌ایزوسیانات‌های سیکلوالیفاتیکی و آروماتیک با نسبت ۶۵:۳۵ بوده است. این گروه، نمونه‌های مختلف پلی‌یورتانی را با سنتز پلی‌ال پلی‌کاپرولاکتون و ترکیب کردن MDI و  $H_{12}$ MDI آماده کرده و از محلول ۵٪ سدیم هیدروکسید و نیز محلول ۱٪ گاما‌گلیسیدکسی پروپیل-تری‌متوکسی سیلان ( $\gamma$ -GPS) برای اصلاح سطحی آلومینیم استفاده کردند. نسبت‌های NCO به OH استفاده شده در سنتز ۱:۳، ۱:۵ و ۱:۷ بود که با نام PU1.5، PU1.3 و PU1.7 مشخص شده‌اند. نتایج به دست آمده نشان می‌دهند، مقدار زبری سطح (Ra بر حسب  $\mu m$ ) در نمونه اصلاح‌نشده حدود ۰/۵۹، در نمونه NaOH حدود ۰/۶۸ و در نمونه  $\gamma$ -GPS حدود ۰/۹۲ بوده که حاکی از آن است، اصلاح گلیسیدکسی پروپیل-تری‌متوکسی سیلان باعث ایجاد سطحی زبرتر نسبت به اصلاح NaOH می‌شود. مقایسه زاویه تماس سطوح مختلف به شکل زیر

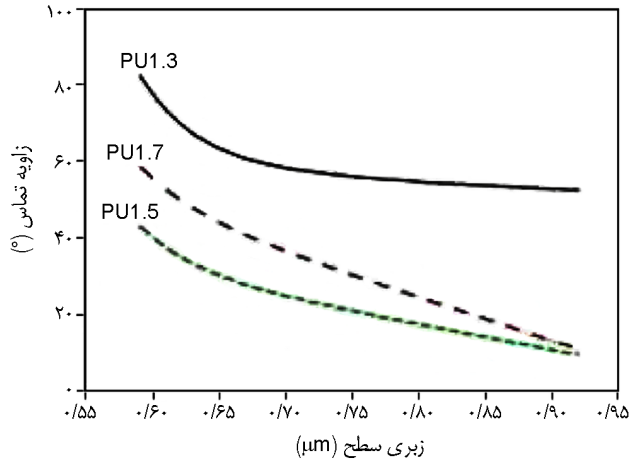
است [۱۹]:

سطح اصلاح‌شده با GPS > سطح اصلاح‌شده با سدیم هیدروکسید > سطح اصلاح‌نشده

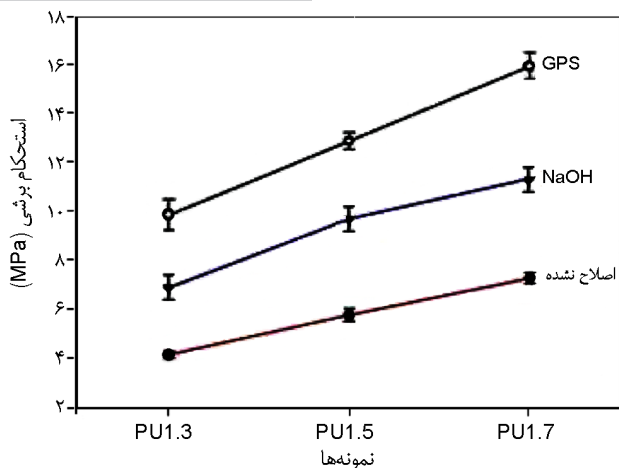
رفتار مشابه سه چسب پلی‌یورتان-آلومینیم گواه این مطلب است که ترشوندگی بهتری از اصلاح با GPS نسبت به اصلاح فلیایی حاصل می‌شود. این موضوع ممکن است، به خاطر انرژی سطحی کمتر سطوح اصلاح‌نشده باشد. انرژی سطحی بستر مد نظر روی نیروی چسبندگی بین چسب و بسترها اثرگذار است. انرژی سطحی بیشتر، موجب قوی‌تر شدن جاذبه بین مولکول‌های چسب و بستر می‌شود. در نتیجه، زاویه تماس بین چسب و بسترها کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر، انرژی سطحی کمتر ناشی از جاذبه ضعیف بین مولکول‌های مایع و بستر، سبب ایجاد زاویه تماس بیشتر می‌شود. افزون بر این، پدیده مزبور با زبری سطح ارتباط دارد [۱۹].

پدیده ترشدن به زبری سطح بستر نیز نسبت داده می‌شود، به عبارتی، هرچه سطح در مقیاس میکرو زبرتر باشد، زاویه تماس کوچک‌تر می‌شود. بنابراین، ترشوندگی بین بسترها و چسب پلی‌یورتان بهتر می‌شود [۱۰]. ارتباط بین زاویه تماس و زبری سطح در شکل ۶ قابل مشاهده است، جایی‌که زاویه تماس به طور معکوس با زبری سطح تغییر می‌کند.

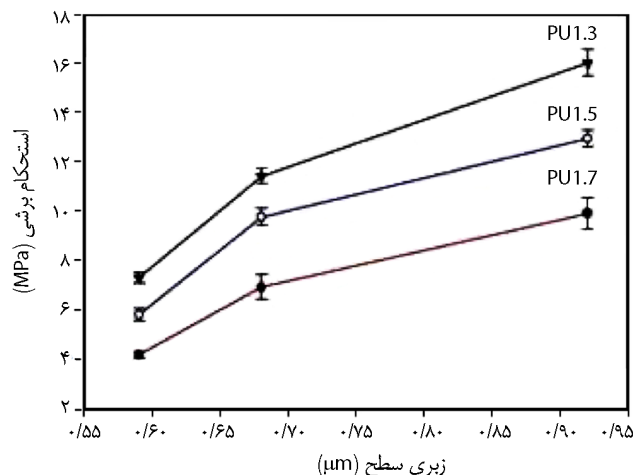
Wenzel بر این عقیده است، اگر مقدار زبری سطح آب‌دوست افزایش یابد، سطح آب‌دوست‌تر می‌شود. وی گزارش کرده است که سطح زبر، سطح مشترک بیشتری دارد و به انرژی سطحی بیشتر و زاویه تماس کوچک‌تر برای سطح آب‌دوست منجر می‌شود [۲۲]. ترشدن مناسب زمانی اتفاق می‌افتد که رزین چسب پلی‌یورتان به داخل هر میکروشیار یا میکروحفرة روی سطح بستر جریان پیدا کند. از این رو، تعداد قله‌ها و دره‌ها (پستی و بلندی‌ها) در جریان رزین چسب پلی‌یورتان روی سطح بستر اثر می‌گذارد. میکروحفرة



شکل ۶- اثر زبری سطح بر ترشوندگی [۱۹].



شکل ۸- اثر اصلاح سطح بر استحکام برشی چسب [۱۹].



شکل ۷- اثر زبری سطح بر استحکام چسبندگی برشی [۱۹].

در مقایسه با PU1.3 دارد و حالت شکست سطح PU1.7 به‌طور عمده هم‌چسبی است.

سطوح شکسته‌شده آلومینیم اصلاح‌شده با NaOH در همه نمونه‌ها ترکیبی از دو حالت شکست هم‌چسبی و دگرچسبی دارند. اما، مساحت حالت شکست با افزایش مقدار NCO کاهش می‌یابد. این روند کاملاً مشابه چسب پلی‌یورتانی است که به سطح آلومینیم اصلاح‌شده با GPS اتصال می‌یابد تا نسبت NCO:OH بیشتر استحکام هم‌چسبی و دگرچسبی چسب‌های پلی‌یورتان را بهبود دهد. با وجود این، سطح شکسته‌شده چسب پلی‌یورتانی که به آلومینیم اصلاح‌شده با سدیم هیدروکسید متصل می‌شود، مساحت شکست دگرچسبی بزرگ‌تری در مقایسه با نمونه GPS دارد [۱۹].

از سطوحی که چسب‌های پلی‌یورتان پایه‌آبی روی آن‌ها اعمال می‌شوند و در صنایع مختلف کاربرد دارند، سطوح پلیمری هستند. Bao و همکاران [۲۶]، خواص چسبندگی و مقدار ترشدگی چسب‌های پلی‌یورتان پایه‌آبی را روی سطح سه پلیمر مختلف لاستیک استیرن-بوتادی-ان-استیرن (SBS)، اتیلن وینیل استات (EVA) و پلی‌وینیل کلرید (PVC) مطالعه کردند. این گروه برای سنتز چسب مد نظر از موادی شامل پلی (۴،۱-بوتان‌دی‌ال آدیپات) دی‌ال (PBA)، ایزوفورون دی‌ایزوسیانات (IPDI)، ۶،۱-هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات (HDI)، ۲،۲-بیس (هیدروکسی‌متیل) پروپیونیک اسید (DMPA)، ۴،۱-بوتان‌دی‌ال (BDO)، تری‌اتیل‌آمین (TEA) و اتیلن گلیکول استفاده کرده‌اند. سطح لاستیک SBS به دلیل غیرقطبی بودن نیز پیش از اعمال چسب به دو روش پلاسما و هالوژن‌دار کردن اصلاح شده است. نتایج این پژوهش حاکی از آن بود که سطوح قطبی (مانند PVC)، دارای خواص چسبندگی خوب چسب پلی‌یورتان پایه‌آبی هستند. برخلاف آن، سطوح غیرقطبی

بیشتر و در نتیجه مساحت سطح بیشتر بستر در تماس با رزین پلی‌یورتان، سبب می‌شود تا رزین بیشتری وارد میکروتخلخل‌ها شود. کمترین زاویه تماس بین سطح بستر و رزین، به ترشوندگی کامل منجر می‌شود.

پدیده ترشدگی، چسبندگی بین بستر و چسب‌های پلی‌یورتان را افزایش می‌دهد که به نوبه خود بر استحکام و دوام چسبندگی چسب اثر می‌گذارد. اثر زبری سطح بر مقاومت برشی چسب در شکل ۷ نشان داده شده است. با افزایش زبری سطح، استحکام برشی چسب بیشتر می‌شود که این مسئله به دلیل نظریه درهم‌گیری است. طبق این نظریه، چسبندگی خوب تنها زمانی رخ می‌دهد که چسب به داخل حفره‌ها، تخلخل‌ها، شکاف‌ها و سایر بی‌نظمی‌های سطح بستر نفوذ کند و به‌طور مکانیکی به بستر قفل شود. ایجاد میکروزبری در سطح، ضریب اصطکاک را افزایش می‌دهد. بنابراین، سازوکار چسبندگی زمانی رخ می‌دهد که سطح فلز در تماس با چسب پلی‌یورتان قرار می‌گیرد. چسب به داخل سطح میکروزبر نفوذ کرده و تماس مکانیکی نسبتاً قوی ایجاد می‌کند. این پدیده موجب افزایش استحکام برشی هم‌پوشانی چسب می‌شود [۱۹].

استحکام برشی چسب پلی‌یورتان و همچنین اثر نسبت NCO:OH بر عملکرد چسب در شکل ۸ نشان داده شده است. با افزایش مقدار NCO، عملکرد چسب بهبود می‌یابد. روند افزایشی استحکام برشی هم‌پوشانی برای بسترها پس از اصلاح سطح بسیار درخور توجه است. استحکام چسبندگی بین آلومینیم با اصلاح گلیسیدکسی‌پروپیل - تری‌متوکسی‌سیلان و چسب پلی‌یورتان ۵۰٪ بیشتر از آلومینیم اصلاح‌نشده است. همچنین مشخص شد، حالت شکست در نمونه‌های PU1.3 و PU1.5 وقوع هم‌زمان دو شکست هم‌چسبی و دگرچسبی است. PU1.5 شکست هم‌چسبی بیشتری

ساختار MDI نسبت داده می‌شود. انرژی چسبندگی با افزایش وزن مولکولی PPG افزایش یافته و استحکام چسبندگی پوست‌کنی با افزایش مقدار HTPB و نیز وزن مولکولی PPG بهبود می‌یابد. از این نتایج می‌توان دریافت، نسبت HTPB و وزن مولکولی PPG بیشتر، به افزایش انرژی چسبندگی منجر می‌شود. همچنین، با ازدیاد وزن مولکولی PPG مدول ذخیره نمونه‌ها افزایش نشان می‌دهد. استحکام چسبندگی وابستگی زیادی به زبری و اصلاح سطح دارد. مواد شیمیایی و روش‌های اصلاح سطحی عوامل اصلی در ایجاد چسبندگی خوب بین رزین چسب و بستر هستند. سامانه پلی‌یورتان-فولاد بدون انجام فرایند تمیزکاری مقدماتی مناسب چسبندگی ضعیفی دارد. بنابراین، استفاده از روش تمیزکاری مناسب و اصلاح سطح برای فولاد ضروری به نظر می‌رسد. ترکیب روش‌های شست‌وشو با استون، ساب‌پاشی با پودر شیشه و استفاده از پلاسما ی هیدروژن یا اکسیژن کم‌فشار سبب ایجاد بیشترین استحکام برشی می‌شود. اصلاح سطحی با گلیسیدکسی پروپیل-تری‌متوکسی سیلان، ترشوندگی و استحکام چسبندگی بهتری در مقایسه با اصلاح سطحی خوردگی نامنظم سطحی قلیایی فراهم می‌کند. برای سامانه‌های پلی‌یورتان-لاستیک SBS نتایج نشان دادند، برای دستیابی به چسبندگی مناسب و بهبود استحکام پوست‌کنی، باید پیش از اعمال چسب، اصلاح سطح انجام شود. این کار با دو روش پلاسما و هالوژن‌دار کردن انجام می‌گیرد. ملاحظه شد، روش پلاسما موجب بهبود بیشتر استحکام چسبندگی و ترشوندگی چسب روی سطح SBS می‌شود.

## مراجع

- Engels H.W., Pirkel H.G., Albers R., Albach R.W., Krause J., Hoffmann A., Casselmann H., and Dormish J., Polyurethanes: Versatile Materials and Sustainable Problem Solvers for Today's Challenges, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 9422-9441, 2013.
- García-Pacios V., Costa V., Colera M., and Martín-Martínez J.M., Waterborne Polyurethane Dispersions Obtained with Polycarbonate of Hexanediol Intended for Use as Coatings, *Prog. Org. Coat.*, **71**, 136-146, 2011.
- Szycher M., *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, 2<sup>nd</sup> ed., CRC, USA, 393-416, 2012.
- Jiu Y.B., Zeng X.M., Ji J.H., Zhai Y., and Wang L.C., Properties of Waterborne Polyurethanes: Effect of NCO/OH Ratio, *Adv. Mater. Res.*, **284**, 624-627, 2011.
- Kwak Y.S., Kim E.Y., Ha Yoo B., and Kim H.D., Preparation and Properties of Waterborne Poly(urethane urea) for Adhesives: The Effects of the 2,2-Bis(hydroxymethyl) Propionic Acid Content on the Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **94**, 1743-1751, 2004.
- Rahman M.M., Kim H.D., and Lee W.K., Properties of Waterborne Polyurethane Adhesives: Effect of Chain Extender and Polyol Content, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **23**, 177-193, 2009.
- Yang C.Z., Grasel T.G., Bell J.L., Register R.A., and Cooper S.L., Carboxylate-Containing Chain-Extended Polyurethanes,

## نتیجه‌گیری

در این مقاله، اثر سه متغیر عوامل واکنشگر، وزن مولکولی پیش‌پلیمر و کیفیت سطح بر خواص و استحکام چسبندگی چسب‌های پلی‌یورتان بررسی شد. پژوهش‌ها نشان می‌دهند، دو متغیر بلورینگی و نسبت NCO:OH بر مقادیر سختی چسب‌های پلی‌یورتان اثرگذارند، به طوری که سختی با افزایش بلورینگی و نسبت NCO:OH روند افزایشی می‌یابد. با افزایش مقدار زنجیرافزا (کاهش مقدار پلی‌ال)، مدول یانگ چسب به طور چشمگیری افزایش می‌یابد، در حالی که ازدیاد طول تا پارگی روند کاهش تدریجی نشان می‌دهد. با افزودن مقدار MDI به ۲۵٪ mol، استحکام کششی به حداکثر مقدار خود می‌رسد. با افزایش بیشتر مقدار جزء آروماتیک، خواص استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی روند کاهش و در مقابل مدول یانگ روند افزایشی می‌یابد که به صلیبیت

- J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **29**, 581- 588, 1991.
8. García-Pacios V., Colera M., Iwata Y., and Martín-Martínez J.M., Incidence of the Polyol Nature in Waterborne Polyurethane Dispersions on Their Performance as Coatings on Stainless Steel, *Prog. Org. Coat.*, **76**, 1726-1729, 2013.
  9. Yen F.S. and Hong J.L., Hydrogen-Bond Interactions Between Ester and Urethane Linkages in Small Model Compounds and Polyurethanes, *Macromolecules*, **30**, 7927-7938, 1997.
  10. Rahman M.M., Yoo H.J., Mi C.J., and Kim H.D., Synthesis and Characterization of Waterborne Polyurethane/Clay Nanocomposite—Effect on Adhesive Strength, *Macromol. Symp.*, **249**, 251-258, 2007.
  11. Jhon Y.K., Cheong I.W., and Kim J.H., Chain Extension Study of Aqueous Polyurethane Dispersions, *Colloids Surf. A*, **179**, 71-78, 2001.
  12. Yen M.S. and Kuo S.C., PCL–PEG–PCL Triblock Ester–Ether Copolydiol-Based Waterborne Polyurethane. II. Effect of NCO/OH Mole Ratio and DMPA Content on The Physical Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 1301-1311, 1998.
  13. Sung C.P. and Hu C.B., Orientation Studies of Segmented Polyether Poly(urethaneurea) Elastomers by Infrared Dichroism, *Macromolecules*, **14**, 212-215, 1981.
  14. Mizanur Rahman M. and Kim H.D., Effect of Polyisocyanate Hardener on Adhesive Force of Waterborne Polyurethane Adhesives, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 3663-3669, 2007.
  15. Rahman M.M., Hasneen A., Jo N.J., Kim H.I. and Lee W.K., Properties of Waterborne Polyurethane Adhesives with Aliphatic and Aromatic Diisocyanates, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **25**, 2051-2062, 2011.
  16. Liu N., Zhao Y., Kang M., Wang J., Wang X., Feng Y., Yin N., and Li Q., The Effects of the Molecular Weight and Structure of Polycarbonatediols on the Properties of Waterborne Polyurethanes, *Prog. Org. Coat.*, **82**, 46-56, 2015.
  17. Akram N., Gurney R.S., Zuber M., Ishaq M., and Keddie J.L., Influence of Polyol Molecular Weight and Type on the Tack and Peel Properties of Waterborne Polyurethane Pressure-Sensitive Adhesives, *Macromol. React. Eng.*, **7**, 493-503, 2013.
  18. Saleema N., Sarkar D.K., Paynter R.W., Gallant D., and Eskandarian M., A Simple Surface Treatment and Characterization of AA 6061 Aluminum Alloy Surface for Adhesive Bonding Applications, *Appl. Surf. Sci.*, **261**, 742-748, 2012.
  19. Zain N.M., Ahmad S.H. and Ali E.S., Effect of Surface Treatments on the Durability of Green Polyurethane Adhesive Bonded Aluminium Alloy, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **55**, 43-55, 2014.
  20. Gähde J., Friedrich J.F., Gehrke R., Loeschcke I., and Sachse J., Adhesion of Polyurethane to Surface-Modified Steel, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **6**, 569-586, 1992.
  21. Song J., Batra A., Rego J.M., and Macosko C.W., Polyethylene/Polyurethane Blends for Improved Paint Adhesion, *Prog. Org. Coat.*, **72**, 492-497, 2011.
  22. Wenzel R.N., Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 988-994, 1936.
  23. Moadeli M. and Sefidruh M., Improving Adhesives Characteristics with Nano-Reinforcement: A Review, *Polymerization (Persian)*, **5**, 43-53, 2015.
  24. González-García Y., González S., and Souto R.M., Electrochemical and Structural Properties of a Polyurethane Coating on Steel Substrates for Corrosion Protection, *Corros. Sci.*, **49**, 3514-3526, 2007.
  25. Nouranian S., Garmabi H., and Mohammadi N., Taguchi-Based Optimization of Adhesion of Polyurethane to Plasticized Poly(vinyl chloride) in Synthetic Leather, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **21**, 705-724, 2007.
  26. Bao L., Fan H., Chen Y., Yan J., Yang T., and Guo Y., Effect of Surface Free Energy and Wettability on the Adhesion Property of Waterborne Polyurethane Adhesive, *RSC Adv.*, **6**, 99346-99352, 2016.