

Polymerization
Quarterly, 2023
Volume 12, Number 4
Pages 3-17
ISSN: 2252-0449

Polyethylene in Food Packaging Technology. I. The Effect of Chain Structure on Heat Sealing

Fatemeh Salmani¹, Mohammad Soroush Abzan², and Shervin Ahmadi^{1*}

1. Department of Plastic Processing and Engineering, Faculty of Polymer Processing, Iran

Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box 14975-112, Tehran, Iran

2. Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology, P.O. Box 15875-4413, Tehran, Iran

Received: 16 November 2021, Accepted: 21 February 2022

Abstract

In recent years, the use of polymers in the packaging industry has increased significantly due to their excellent advantages over conventional materials. In the meantime, polyethylenes (PE) have become one of the most important options in the manufacture of polymer food packaging, due to high structural diversity, low cost, easy processability, and flexibility in the design and chain architecture and their effect on the control of polymer engineering properties. The aim of this article is to introduce the heat sealing process of polymer films with an emphasis on polyethylene polymer as well as methods and mechanisms related to this process. In the heat-sealing process study, the diffusion phenomenon of tangled chains through the interface and the effect of chain structure on improving the adhesion strength and increasing the heat-sealing capability of polyethylene films were studied. Understanding the factors affecting the chain diffusion phenomenon, by controlling these factors, the strength of the interface during the heat-sealing process can be increased, which leads to improvement the adhesion of the two polymers to each other. Also, different methods of modifying the structure of polyethylene chains and placing different side groups on the chain were introduced. Hyper branching in the polymerization stage, using high-energy rays, and in the reactive melt mixing state using free radical generators are the three main methods for changing the structure of polyethylene chains. Each of these methods has its advantages and limitations, and different methods are used according to the desired properties of the polymer.

Key Words

packaging,
polyethylene,
heat sealing,
adhesion strength,
chain structure

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sh.ahmadi@ippi.ac.ir

پلی اتیلن در صنعت بسته بندی مواد غذایی: ۱- اثر ساختار زنجر بر درزگیری گرمایی

بسپارش
فصلنامه علمی
سال دوازدهم، شماره ۴،
صفحه ۱۷-۳، ۱۴۰۱
ISSN: 2252-0449

فاطمه سلمانی^۱، محمد سروش آبین^۲، شروین احمدی^{۳*}

۱- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند پلیمرها، گروه مهندسی پلاستیک، صندوق

پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

۲- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده پلیمر و رنگ، صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

دریافت: ۱۴۰۰/۸/۲۵، پذیرش: ۱۴۰۰/۱۲/۲

در سالهای اخیر، کاربرد پلیمرها در صنعت بسته بندی با توجه به مزایای فوق العاده آنها نسبت به مواد مرسوم با افزایش چشمگیری مواجه بوده است. در این میان، پلی اتیلن ها به دلیل تنوع ساختاری زیاد، قیمت کم، فرایندپذیری آسان و انعطاف پذیری در طراحی و معماری زنجیرها و اثر آنها بر کنترل خواص مهندسی پلیمر، به یکی از مهم ترین گزینه ها در ساخت بسته بندی های پلیمری مواد غذایی تبدیل شده اند. هدف از این مقاله، معرفی فرایند درزگیری گرمایی فیلم های پلیمری با تأکید بر پلیمر پلی اتیلن و همچنین روش ها و سازوکارهای مربوط به این فرایند است. در بررسی فرایند درزگیری گرمایی، پدیده نفوذ زنجیرهای درهم گیر از طریق مرز مشترک و اثر ساختار زنجیر بر بهبود استحکام چسبندگی و افزایش قابلیت درزگیری گرمایی فیلم های پلی اتیلنی مطالعه شد. شناخت عوامل مؤثر بر پدیده نفوذ زنجیرها موجب می شود تا با کنترل این عوامل، استحکام مرز مشترک در حین فرایند درزگیری گرمایی افزایش داده شود که به بهبود چسبندگی دو پلیمر به یکدیگر منجر می شود. همچنین، روش های مختلف اصلاح ساختار زنجیرهای پلی اتیلن و قراردادن گروه های جانبی مختلف روی زنجیر معرفی شده اند. ایجاد شاخه های جانبی در مرحله پلیمرشدن، با استفاده از پرتوهای پرانرژی و در حالت مذاب واکنشی با استفاده از عوامل ایجادکننده رادیکال آزاد سه روش اصلی به منظور تغییر در ساختار زنجیرهای پلی اتیلنی است. هر یک از این روش ها، مزایا و محدودیت های خاص خود را دارند و متناسب با خواص مدنظر برای پلیمر از روش های گوناگون استفاده می شود.

چکیده



فاطمه سلمانی



محمد سروش آبین



شروین احمدی

واژگان کلیدی

بسته بندی،
پلی اتیلن،
درزگیری گرمایی،
استحکام چسبندگی،
ساختار زنجیر

مقدمه

بسته‌بندی به معنی پوشش یا لفاف متشکل از سامانه‌ای است که وظیفه حفظ سلامت و کیفیت کالای بسته‌بندی‌شده را در فواصل زمانی مختلف پس از تولید، مراحل حمل و نقل، انبارش و توزیع تا مصرف نهایی محصول برعهده دارد. همچنین در کنار مصون نگه‌داشتن کالا از صدمات احتمالی فیزیکی یا شیمیایی، با ایجاد ظاهری زیبا و شکل به فروش بهتر محصول نیز کمک می‌کند. مواد به‌کاررفته در صنعت بسته‌بندی مواد غذایی باید دارای ویژگی‌های زیر باشند [۱، ۲]:

- در تماس با مواد غذایی سمیت ایجاد نکنند و از لحاظ بهداشتی ایمن باشند.

- در برابر پدیده هوازگی با عواملی چون نور، رطوبت، دما، آلاینده‌های شیمیایی و سایر عوامل مخرب مانند چربی و گاز مقاوم باشند.

- در عین سبکی، خواص مکانیکی مطلوبی داشته باشند تا حمل و نقل آن‌ها به آسانی انجام پذیرد.

- انعطاف‌پذیری زیاد در طراحی با توجه به نوع کاربرد شامل امکان درزگیری زیاد، استحکام چسبندگی عالی، درب آسان‌بازشونده و سایر موارد متعدد داشته باشند.

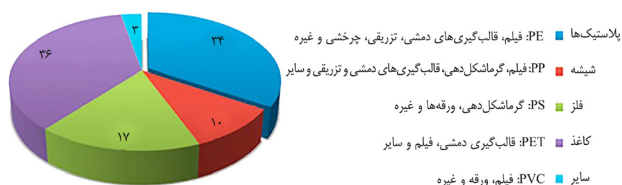
- قابلیت زیادی برای بازیافت زباله‌های بسته‌بندی در راستای کاهش حداکثری خسارت به محیط زیست داشته باشند.

شیشه، فلزات، کاغذ و پلاستیک سخت و انعطاف‌پذیر از جمله مواد متداولی هستند که استفاده زیادی در صنعت بسته‌بندی مواد غذایی دارند. بدین ترتیب، سهم مواد به‌کاررفته در صنعت بسته‌بندی در سراسر جهان شامل ۳۶٪ مواد کاغذی، ۱۷٪ فلز، ۳۴٪ پلاستیک، ۱۰٪ شیشه و ۳٪ سایر مواد است که هر یک مزایا و معایب خاص خود را دارند. شکل ۱، سهم مواد مختلف در صنعت بسته‌بندی را نشان می‌دهد [۲].

پلی‌اتیلن (PE)، متداول‌ترین پلیمر گرمانرم است که به‌طور صنعتی با استفاده از پلیمرشدن مونومر اتیلن با وجود آغازگر و

جدول ۱- خواص فیزیکی انواع پرکاربرد پلی‌اتیلن [۱، ۲].

خواص	HDPE	LDPE	LLDPE	UHMWPE
دمای ذوب (°C)	۱۳۵-۱۲۵	۱۲۰-۱۱۰	۱۲۰-۱۱۰	۱۵۲-۱۴۴
دمای انتقال شیشه‌ای (°C)	-	-۶۰	-۶۰	-
چگالی (g/cm ³)	۰/۹۶-۰/۹۸	۰/۹۱۵-۰/۹۴۵	۰/۹۱۵-۰/۹۴۵	۰/۹۳۰-۰/۹۳۵
وزن مولکولی (g/mol)	۲×۱۰ ^۵ -۵×۱۰ ^۵	۱×۱۰ ^۵ -۳×۱۰ ^۵	۱×۱۰ ^۵ -۳×۱۰ ^۵	۲×۱۰ ^۶ -۶×۱۰ ^۶



شکل ۱- مواد بسته‌بندی جهانی [۲].

کاتالیزگر تولید می‌شود. آغازگرها معمولاً پراکسیدهای آلی هستند که با دریافت انرژی شکسته می‌شوند، تولید رادیکال‌های آزاد کرده و با حمله به مونومر واکنش زنجیری ایجاد می‌کنند که به پلیمرشدن اتیلن منجر می‌شوند. ساختار PE از کربن و هیدروژن تشکیل شده که نسبت به سایر پلیمرها ساده‌تر است. در یک زنجیر پلی‌اتیلن، واحد تکرارشونده اتیلنی هزاران بار در طول زنجیر تکرار شده است. مولکول‌های بلند و زنجیرمانند که در آن اتم‌های هیدروژن به زنجیر اصلی کربنی متصل می‌شوند، می‌توانند به‌طور خطی یا شاخه‌ای تولید شوند. انواع شاخه‌ای تحت عنوان پلی‌اتیلن کم‌چگالی (LDPE) یا پلی‌اتیلن کم‌چگالی خطی (LLDPE) و انواع خطی به پلی‌اتیلن با چگالی متوسط (MDPE)، پلی‌اتیلن پرچگالی (HDPE) و پلی‌اتیلن فراسنگین (UHMWPE) شناخته می‌شوند. در جدول ۱، خواص فیزیکی انواع پرکاربرد پلی‌اتیلن آورده شده است. PE در برابر اغلب مواد شیمیایی به‌جز اسیدهای اکسنده، هالوژن‌ها و برخی از انواع کتون‌ها مقاوم است. همچنین، در دمای محیط نامحلول است، اما در دماهای بیش از ۶۰ °C می‌تواند در حلال‌های هیدروکربنی مانند تولوئن، زایلن و غیره حل شود.

از مزایای PE که موجب شده است تا به‌عنوان یکی از مهم‌ترین گزینه‌ها برای کاربرد در صنایع بسته‌بندی مواد غذایی انتخاب شود، مقاومت بسیار زیاد آن در برابر آب و جذب رطوبت است. PE کاربردی‌ترین پلیمر گرمانرم برای تولید فویل است که به‌طور مستقیم به‌عنوان ماده بسته‌بندی مواد غذایی، دارویی، نساجی و سایر محصولات مانند کیسه‌های ساده حمل مواد مختلف و فیلم‌های

جمع شو استفاده می شود. این فیلم ها پس از کشش و گرم شدن، محکم به محصول مدنظر چسبیده و با حفظ هندسه محصول، سطح آن را کاملاً پوشش می دهند.

این نوع ورقه ها بسیار نرم، انعطاف پذیر، کشش پذیر و با قابلیت کشسانی زیاد هستند. آن ها شفاف بوده و قابلیت ایجاد لایه های محافظ روی بسته بندی، پارچه و سایر مواد پلیمری را دارند. همچنین، از فیلم های پلیمری در بسته بندی مواد غذایی منجمد و بسته بندی های انعطاف پذیر برای بطری ها و کیسه های چندبار مصرف PE استفاده می شود.

فیلم های LDPE به دلیل خواص مکانیکی خوب نظیر قابلیت شکل دهی زیاد با قالب گیری تزریقی، استحکام کششی و چقرمگی زیاد، انعطاف پذیری، مقاومت در برابر شکست به ویژه هنگامی که در معرض عمل آوری های گرمایی قرار می گیرند و سدگری بسیار زیاد در برابر گذردهی بخار آب در صنعت بسته بندی، قابلیت بالقوه تجاری زیادی دارند. افزون بر این، فیلم های LDPE حتی در دماهای کم (-50°C) انعطاف پذیری خود را حفظ می کنند. با این حال، از معایب آن ها می توان به عدم چاپ پذیری مناسب و نیاز به پیش تصفیه به وسیله کلر یا اکسایش اشاره کرد.

LLDPE در فشار و دمای کم در فاز گازی یا در محلول با کوپلیمر شدن اتیلن و α -اولفین ها (بوتان، هگزان و اکتن) تولید می شود. LLDPE تولید شده با فرایند کوپلیمر شدن، دارای توزیع وزن مولکولی باریک تر از LDPE معمولی است و در ترکیب با ساختار خطی، خواص رئولوژیکی کاملاً متفاوتی دارد. این نوع پلی اتیلن برای ساخت کیسه های پلاستیکی و فیلم ها (هنگامی که امکان استفاده از ضخامت کمتر در مقایسه با LDPE نیاز باشد)، بسته بندی پلاستیکی، بسته های کشش پذیر، کیسه ها، اسباب بازی ها، روکش ها، درب ها، لوله ها، سطل ها و ظروف، پوشش کابل، زمین ساز ورقی (geomembrane) و لوله های عمدتاً انعطاف پذیر استفاده می شود.

فرایند درزگیری گرمایی فیلم های پلیمری

درزگیری گرمایی به فرایندی گفته می شود که طی آن، دو فیلم پلیمری با ضخامت کمتر از 0/5 mm به یکدیگر متصل می شوند [3]. قابلیت درزگیری گرمایی فیلم های پلیمری از مهم ترین ویژگی های مورد نیاز در صنعت بسته بندی های پلیمری به ویژه بسته بندی مواد غذایی است. بدین جهت در تهیه فیلم های چندلایه بسته بندی همواره یک لایه (آخرین لایه داخلی) به لایه درزگیری اختصاص داده می شود. بدین منظور در طراحی و ترکیب فرمول بندی این لایه، شرایط ایده آل برای افزایش قابلیت درزگیری در نظر گرفته می شود [3].

قابلیت درزگیری گرمایی فیلم های پلیمری اثر مستقیمی بر سرعت، بازده و هزینه های تولید دارد. همچنین، طول عمر محصول بسته بندی شده را کنترل می کند. افزون بر این، ایجاد یک پارچگی در محل درزگیری و افزایش استحکام آن، مقاومت فیلم های بسته بندی را در برابر نفوذ اکسیژن و رطوبت بهبود داده و طول عمر نگهداری محصول بسته بندی شده را نیز افزایش می دهد.

سازوکار فرایند درزگیری گرمایی

در فرایند درزگیری گرمایی فیلم های پلیمری، در ابتدا سطح دو فیلم پیش از اعمال گرما تحت فشار مشخص روی هم قرار می گیرند. در این حالت، تنها نیروهای واندروالسی میان مولکول ها وجود دارد. سپس با اعمال گرما، زنجیرهای پلیمری شروع به حرکت کرده و به آرامی در سطح هم نفوذ می کنند. پس از طی یک بازه زمانی مناسب، زنجیرهای پلیمری در هم نفوذ می کنند، در هر دو سطح با هم درگیر می شوند و در هم فرومی روند. به عبارت دیگر، ابتدا فیلم ها با یکدیگر در تماس قرار می گیرند، سپس به وسیله فک های گرمایی، گرم می شوند تا زنجیرها به حرکت درآیند. در طول گرمادهی فیلم ها، نواحی بلوری پلیمرها ذوب می شوند. با فشار اعمال شده به وسیله دستگاه پرس، پدیده نفوذ زنجیر در مرز مشترک دو سطح رخ می دهد که با گره خوردگی بین زنجیری همراه است. بدین ترتیب، پس از جدا کردن این فیلم ها از دستگاه درزگیری و سرد شدن با گذشت زمان، فرایند بازبلور شدن انجام می شود و در نتیجه، درزگیری دو فیلم با استحکام بیشتری شکل می گیرد. شکل ۲، طرحواره ای از سازوکار فرایند درزگیری گرمایی فیلم های پلیمری را نشان می دهد.

فرایند درزگیری گرمایی پلیمرها با روش های مختلف انجام می گیرد. این روش ها کاربردهای گوناگونی را شامل می شوند که در ادامه به آن ها اشاره می شود [۵].

درزگیری هدایتی

در این روش، گرما از طریق یک یا دو فک که به طور الکتریکی گرم شده اند به نمونه منتقل می شود. فیلم های پلیمری ذوب شده و درهم نفوذ زنجیرها انجام می شود. کاربرد این نوع درزگیری گرمایی در بسته بندی های انعطاف پذیر فیلم های تک لایه است.

درزگیری لحظه ای

فرایند کلی آن مشابه درزگیری هدایتی است، با این تفاوت که در آن جریان الکتریسیته به طور لحظه ای و بر قدرت اعمال می شود تا نمونه

از آن در درزگیری داخلی بطری‌ها استفاده می‌شود.

درزگیری فراصوتی

این روش مشابه درزگیری القایی است با این تفاوت که به وسیله یک منبع تولیدکننده، سیگنال الکتریکی متغیری ایجاد می‌شود تا انرژی الکتریکی را به انرژی مکانیکی تبدیل کند. سپس، انرژی مکانیکی به گرما تبدیل می‌شود.

به منظور دستیابی به درزگیری گرمایی خوب با استحکام زیاد، دو پدیده باید در طول فرایند درزگیری رخ دهند:

- ۱- دمای مرز مشترک باید به اندازه‌ای زیاد باشد که امکان نفوذ نقاط انتهایی زنجیرها در سطح مرز مشترک را فراهم کند.
- ۲- حرکت براونی انتهایی زنجیر در سطح مرز مشترک باید تا حدی رخ دهد که به درهم‌تنیدگی زنجیر در سطح مشترک منجر شود [۶].

عوامل مؤثر بر فرایند درزگیری گرمایی

با توجه به سازوکارهای مختلف فرایندهای درزگیری گرمایی فیلم‌های پلیمری در بررسی قابلیت و استحکام درزگیری به عوامل متعددی می‌توان اشاره کرد. با این حال سه عامل دما، فشار و زمان درزگیری، مهم‌ترین عوامل با اثربخشی زیاد در استحکام درزگیری گرمایی فیلم‌های پلیمری هستند که در پژوهش‌های گسترده مطالعه و مدل‌سازی شده‌اند [۷].

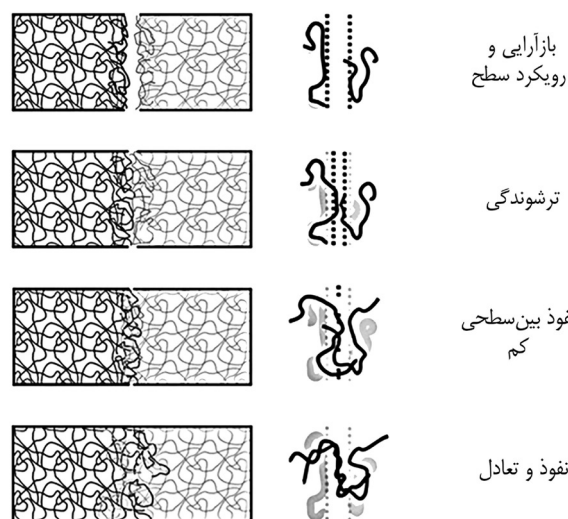
دمای درزگیری

استحکام درزگیری و در پی آن انرژی لازم برای درزگیری و ذوب نمونه‌ها با این عامل تعیین می‌شود. دمای درزگیری باید برای ذوب نواحی بلوری پلیمر کافی باشد تا فرایند ذوب زنجیرها به‌طور کامل انجام شود و امکان تحرک کافی برای نفوذ وجود داشته باشد. دمای درزگیری، مهم‌ترین عامل در کنترل فرایند درزگیری گرمایی فیلم‌های پلیمری است، چرا که بر انرژی اولیه برای حرکت زنجیرها و تحرک لازم برای وقوع پدیده نفوذ اثرگذار است.

زمان درزگیری

درزگیری گرمایی ترکیبی از پدیده‌های انتقال گرما و جرم است. بدین ترتیب به هنگام انجام فرایند درزگیری گرمایی جریان گرمایی باید از فک‌های گرماده به پلیمر انتقال یابد. سپس، نمونه ذوب شود و نفوذ انجام گیرد. همه این فرایندها تابعی از زمان هستند. پس زمان درزگیری باید کافی باشد تا فرایند انتقال جرم و گرما به‌طور کامل انجام شود.

دوخت مدل مولکولی مدل مرز مشترک



شکل ۲- طرحواره‌ای از نفوذ بین‌زنجیری در فرایند درزگیری گرمایی [۴].

ذوب شود. پیش از اینکه فک‌ها باز شوند، در همان محل فیلم‌های درزگیری‌شده، سرد می‌شوند. این روش برای بسته‌بندی‌های با محل درزگیری نازک مناسب است.

درزگیری به وسیله سیم داغ

در این روش، جریانی با ولتاژ کم اعمال می‌شود تا فیلم‌ها با سیم فلزی درزگیری شوند. برخلاف دو روش پیشین، این نوع درزگیری وابستگی شدیدی به تشکیل دانه‌های مذاب در ناحیه درزگیری دارد. این نوع سازوکار درزگیری گرمایی، برای فیلم‌های گرمانرم با چگالی مذاب کم مناسب است.

درزگیری دی‌الکتریکی

فرایند درزگیری با عبور گرمای دی‌الکتریکی به وسیله جریانی با بسامد زیاد از میان پلیمر انجام می‌پذیرد. این جریان به پلیمر گرما می‌دهد تا آن را ذوب کند. فشار نیز اعمال می‌شود تا به نفوذ زنجیرها کمک کند. این روش برای درزگیری مواد قطبی مانند پلی‌وینیل کلراید و نیز فیلم‌های پلی‌آمیدی مناسب است.

درزگیری القایی

این روش بدون تماس بوده و برپایه استفاده از یک صفحه آلومینیمی برای ایجاد خاصیت مغناطیسی طراحی شده است. در این روش، جریان مخالفی را در لایه آلومینیم اعمال می‌کنند تا نمونه ذوب شود و

فشار درزگیری

وقوع پدیده نفوذ زنجیرهای پلیمری از میان دو سطح، افزون بر زمان و دمای مناسب باید تماس کافی میان صفحات را برقرار کند. فشار تماس میان صفحات را کنترل می‌کند. فشار با از بین بردن اختلافات سطحی، سطح تماس واقعی دو فیلم را افزایش می‌دهد.

سایر عوامل

عوامل دیگری نیز وجود دارند که بر استحکام درزگیری فیلم‌های پلیمری اثرگذارند، مانند سرعت کشیدن دو لایه درزگیری شده به هم، نوع فیلم مورد درزگیری، نوع مواد افزودنی فیلم اصلی برای افزایش استحکام درزگیری و ضخامت لایه درزگیری که به‌طور اجمالی مرور می‌شوند.

نوع فیلم درزگیری

یکی از مهم‌ترین نکات که باید در درزگیری مناسب رعایت شود، توجه به اینکه ماده انتخابی مناسب این عمل باشد. برای مثال، ماده مدنظر باید ابتدا از استحکام مذاب مناسبی برای تبدیل آن به فیلم برخوردار باشد تا بتوان آن را با فرایند اکستروژن کردن دمشی، ریخته‌گری یا سایر روش‌های تهیه فیلم، به فیلم تبدیل کرد. همچنین، برای انجام درزگیری باید از انعطاف‌پذیری خوبی برخوردار باشد تا هم عملیات درزگیری و هم سایر فرایندهای تزئینی و کاربردی به‌آسانی روی آن انجام شود.

نوع مواد افزودنی

موادی که به‌عنوان افزودنی به فیلم اصلی اضافه می‌شوند، باید دارای خواص خوبی چون امتزاج‌پذیری و دمای ذوب نسبتاً کم بوده تا عاملی برای بهبود درزگیری و شرایط فرایندی آن باشند. همچنین بهتر است، این مواد طوری انتخاب شوند تا با افزودن مقدار کمی از آن‌ها بتوان فرایند درزگیری را بهبود بخشید و مانع از اثرگذاری آن‌ها بر سایر خواص پلیمر شد.

به‌طور کلی، برخی مواد با ویژگی‌هایی چون دمای ذوب کمتر نسبت به فیلم اصلی، بی‌نظمی زنجیرهای بیشتر یا درصد بلورینگی کمتر، قطبیت بیشتر و در نتیجه ایجاد نیروی جاذبه و چسبندگی بیشتر، می‌توانند اثر چشمگیری بر فرایند درزگیری گرمایی داشته باشند.

پدیده نفوذ

مطابق با این نظریه، هنگامی که دو پلیمر تحت فشار و در تماس با یکدیگر قرار می‌گیرند و دمای آن‌ها به حد کافی افزایش می‌یابد،

می‌توانند در یکدیگر نفوذ کنند. این امر بدان معناست که قطعه‌هایی از زنجیرهای هر دو پلیمر در سطح می‌توانند درون یکدیگر نفوذ کنند و در نهایت مرز اولیه میان آن‌ها از بین می‌رود. با توجه به این پدیده می‌توان گفت، چسبندگی میان دو پلیمر، از طریق حرکت زنجیرهای پلیمری در سطح مرز مشترک به سطح پلیمر دیگر به‌وجود می‌آید. چسبندگی تنها زمانی پدیدار می‌شود که زنجیرهای پلیمر متحرک باشند. بنابراین، این پدیده در دماهای بیش از دمای انتقال شیشه‌ای اتفاق می‌افتد.

هنگامی که دو پلیمر مختلف در تماس با یکدیگر باشند، پدیده نفوذ به‌شدت تحت تأثیر سازگاری شیمیایی دو پلیمر قرار می‌گیرد. این بدان معناست که نفوذ در پلیمرهایی رخ می‌دهد که در یکدیگر حل‌پذیر باشند. به‌دلیل عدم سازگاری مناسب میان اکثر پلیمرها، پدیده نفوذ در سامانه‌های محدودی رخ می‌دهد. این نظریه به پلیمرهای امتزاج‌پذیر یا پلیمرهای گرمانرم گرمادرزگیری‌شده، تعمیم‌پذیر است. پدیده نفوذ در علم پلیمر و در شاخه‌های مختلف از قبیل پزشکی-دارویی همواره چالش‌برانگیز است که مسائلی چون کنترل سامانه دارورسانی یا چسبندگی زیستی در فصل مشترک پلیمر سنتزی و یک زیرلایه زیستی مطرح هستند. همچنین، پژوهشگران یافته‌های فراوانی درباره اهمیت آن در ترمیم و بازسازی بافت ارائه کرده‌اند [۸].

به‌طور کلی، پدیده نفوذ در پلیمرها به دو حالت زیر دسته‌بندی شده است:

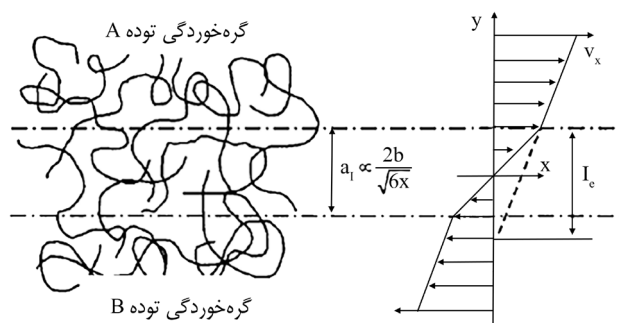
- نفوذ کوچک مولکول‌ها در محیطی همگن از سایر کوچک مولکول‌هایی مانند نفوذ حلال در یک حلال دیگر یا رنگینه در حلال و

- نفوذ کوچک مولکول‌ها در یک پلیمر شبکه‌ای دارای گره‌خوردگی‌های زیاد.

قانون فیک یکی از معادلات بنیادی در انتقال جرم را نشان می‌دهد:

$$\frac{dC}{Dt} = \nabla \cdot D \nabla C \quad (1)$$

که در آن، D ضریب نفوذ، ∇ اپراتور دل و C غلظت است. زمانی که زنجیرهای پلیمر از گره‌خوردگی‌های زیادی برخوردار باشند، سازوکار نفوذ پیچیده‌تر می‌شود. در مدل مارگونه de Gennes نشان داده شد، جابه‌جایی تک‌زنجیر در گره‌خوردگی‌های زیاد مثل ماده بی‌نظم دارای وزن مولکولی زیاد است. فرض می‌شود که به‌وسیله گره‌خوردگی‌های زنجیرهای جانبی عمل می‌کند که مانعی برای عبور زنجیرها هستند. طبق طرح مولکولی، زنجیرها به‌طور



شکل ۴- مرز مشترک ضعیف بین دو پلیمر ناسازگار [۱۰].

چسبندگی و استحکام مرز مشترک‌های نامتقارن بررسی می‌شود. پژوهش‌های گسترده‌ای درباره جوشکاری پلیمرها در زمان معین انجام گرفته است. در این پژوهش‌ها عمدتاً انرژی شکست چسبندگی به‌عنوان معیار اصلی برای تعیین استحکام مرز مشترک بررسی شده است.

انرژی شکست چسبندگی (Gc)، انرژی شکست بازگشت‌ناپذیر از مرز مشترک است که به‌صورت انرژی لازم برای رشد ترک از میان ماده با طول و عرض واحد معرفی می‌شود. به‌طور مشابه با سازوکارهای شکست، انرژی شکست چسبندگی نیز به‌صورت انرژی اتلافی در محل ترک در حین فرایند شکست نیز شناخته می‌شود [۱۲].

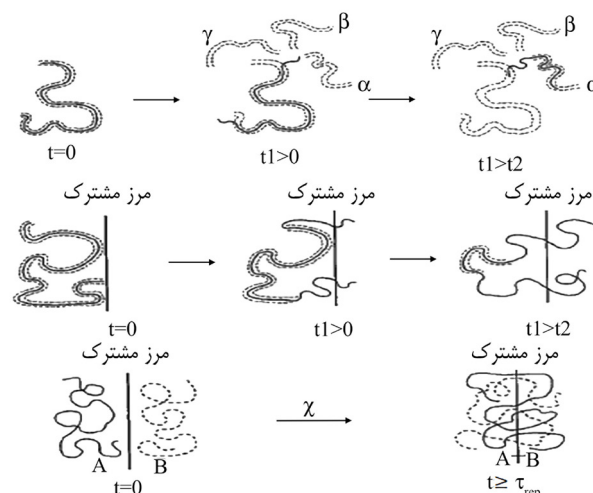
بررسی عوامل میکروسکوپی پدیده نفوذ

هنگامی که پلیمرها از مرز مشترک در حین فرایند درزگیری گرمایی نفوذ می‌کنند، مواد بیشتری درگیر تغییر شکل حین فرایند شکست می‌شوند تا زمانی که انرژی شکست چسبندگی به انرژی شکست توده پلیمر برسد. پیچیدگی تفسیر در این حالت، برقراری ارتباط میان انرژی شکست در مرز مشترک با عوامل کوچک‌مولکول پدیده نفوذ است.

ترشوندگی

هنگامی که دو سطح پلیمری در تماس با یکدیگر قرار می‌گیرند، میزان نزدیکی آن‌ها در مقیاس کوچک‌مولکولی از طریق تشکیل پیوندهای چسبندگی تعیین می‌شود. اصطلاح ترشوندگی، نشانگر حالتی است که دو ماده روی سطح یکدیگر پخش می‌شوند تا هوا یا هرگونه آلودگی دیگر موجود میان آن‌ها را جابه‌جا کنند.

بسته به فشار، دما، جهت‌گیری زنجیرها، وجود پیوندهای عرضی میان زنجیرها یا ساختارهای بلوری در سطوح، ترشوندگی می‌تواند



شکل ۳- عبور زنجیر از فصل مشترک پلیمر-پلیمر [۸].

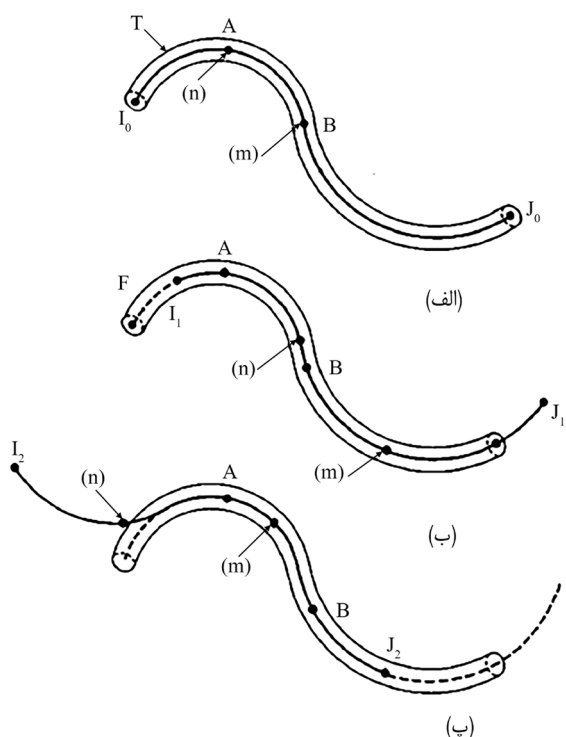
تصادفی حرکت رو به جلو و عقب را طی مدت معینی در امتداد لوله انجام می‌دهند [۸]. در شکل ۳، عبور زنجیر از فصل مشترک پلیمر-پلیمر نشان داده شده است.

در زمان‌های طولانی‌تر که با زمان خزش همراه است (τ_{rep})، زنجیرها به‌طور کامل از پیکربندی خود در درون لوله خارج می‌شوند. شکل ۴، ناسازگاری دو پلیمر را نشان می‌دهد. زنجیرها در فصل مشترک از گره‌خوردگی کمی نسبت به سطح برخوردار هستند. زمانی که تنش برشی به فصل مشترک اعمال می‌شود، سرعت برش به‌طور ناپیوسته از ناحیه فصل مشترک عبور می‌کند [۹].

مطالعه مرز مشترک پلیمر-پلیمر در فیلم‌های پلیمری گرمادرزگیری شده

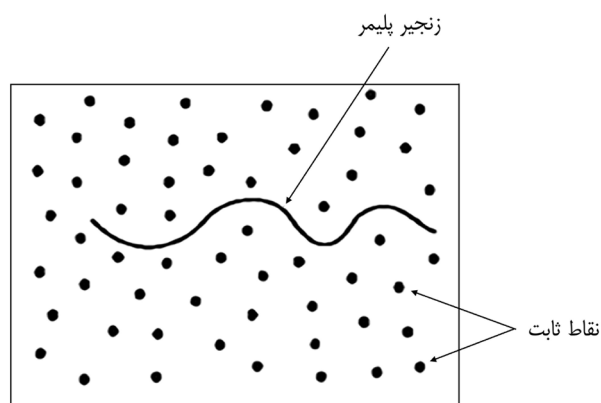
مرزهای مشترک پلیمر-پلیمر در دو دسته کلی متقارن (الف-الف) و نامتقارن (الف-ب) تقسیم‌بندی می‌شوند. مرز مشترک متقارن هنگامی تشکیل می‌شود که پلیمرها در هر دو طرف مرز مشترک یکسان باشند. بدین ترتیب مرز مشترک نامتقارن در حالتی به‌وجود می‌آید که پلیمرهای مختلف در دو سوی مرز مشترک قرار داشته باشند. مثالی در این باره آمیخته‌های پلیمری، فیلم‌های چندلایه، پلیمرهای کواکستروده، پلیمرهای بازیافتی و غیره است. این دو پلیمر مختلف در مرزهای مشترک نامتقارن می‌توانند سازگار یا ناسازگار باشند. همچنین، آن‌ها می‌توانند ساختار شیمیایی مشابه، اما معماری زنجیرها یا وزن مولکولی متفاوت داشته باشند (مانند انواع مختلف پلی اتیلن) [۱۱].

با توجه به آنکه تمرکز این مطالعه بر درزگیری گرمایی فیلم‌های پلی اتیلنی به‌منظور به‌کارگیری در بسته‌بندی‌های انعطاف‌پذیر است،



شکل ۵- مدل حرکت مارگونه پلیمر: (الف) موقعیت اولیه، (ب) زنجیر به سمت راست با خزش حرکت می کند و (پ) زنجیر به سمت چپ حرکت کرده و سر زنجیر مسیر دیگر را انتخاب می کند [۱۴].

در جوشکاری مرز مشترک شیشه ای پلیمرهای بی نظم، عرض مرز مشترک و میانگین فاصله بین گره خوردگی ها عواملی هستند که چقرمگی شکست را کنترل می کنند. نشان داده شد، زنجیرها برای تشکیل گره خوردگی ها نیاز به نفوذ در یکدیگر فراتر از یک فاصله معین دارند که در نتیجه، انتقال تنش میان دو سطح پلیمر رخ می دهد. زنجیرها به عنوان عامل اتصال دهنده عمل می کنند و



شکل ۶- مدل مارگونه زنجیر پلیمر از میان نقاط ثابت [۱۴].

به زمان وابستگی داشته باشد. پس از مرحله ترشوندگی، زنجیرها قابلیت حرکت در سراسر سطح مشترک را می یابند. با این حال، نفوذ میان مناطق ترشده رخ می دهد، بنابراین مرحله ترشوندگی با مرحله نفوذ ترکیب می شود و بر توسعه استحکام در مرز مشترک اثر می گذارد [۱۱-۱۳].

نفوذ در مرز مشترک

سازوکار نفوذ میان زنجیرهای با مدل چرخش زنجیر از de Gennes و Doi و Edwards بیان شد. مطابق این مدل، اگر یک زنجیر پلیمری در شبکه ای محصور در نظر گرفته شوند، در حالت مذاب زنجیرها می توانند طبق حرکت براونی، حرکت کنند ولی نمی توانند با یکدیگر متقاطع باشند. این زنجیر، قابلیت عبور از محفظه اطراف آن را ندارد، اما می تواند به صورت مارگونه میان آن ها حرکت کند که به آن حرکت مارگونه می گویند. مفهوم لوله به وسیله Edwards معرفی شد. لوله شامل زنجیر در شکل ۵ نشان داده شده است. زنجیر در امتداد خط مرکزی لوله به جلو و عقب می رود، شکل آن را تغییر می دهد و از لوله تعریف شده در لحظه اولیه، جدا می شود. همان طور که گفته شد، اساس مدل de Gennes در تله افتادن یک زنجیر پلیمری P، در یک شبکه سه بعدی همچون یک ژل پلیمری است. این شبکه حاوی نقاط ثابتی است که زنجیر پلیمر از میان این نقاط ثابت عبور می کند، اما مجاز به برخورد با این نقاط نیست (شکل ۶). de Gennes را با استفاده از اصول تناسب معادله (۲)، می توان بین ضریب نفوذ یک زنجیر پلیمری در ژل و وزن مولکولی آن (M) به دست آورد. او همچنین نشان داد، هنگامی که وزن مولکولی زیاد باشد، حرکت زنجیر به کندی رخ می دهد و نفوذ آرام تر انجام می گیرد [۱۴].

این در حالی است که وجود و افزایش مولکول های کوچک روی ضریب نفوذ اثرگذار است. بدین ترتیب، توزیع وزن مولکولی روی ضریب خود نفوذی اثر می گذارد و در توزیع وزن مولکولی پهن تر زنجیرهای پلیمر سریع تر نفوذ می کنند [۱۵].

چسبندگی پلیمری در پلیمرهای بی نظم

مطالعات مختلفی درباره چقرمگی شکست مرز مشترک میان پلیمرهای بی نظم انجام گرفته است. در اوایل دهه ۹۰، پیشرفت های چشمگیری در زمینه درک ریزسازوکارهای نفوذ و شکست در مرز مشترک و توسعه بازتاب نوترونی به عنوان فنی برای اندازه گیری عرض مرز مشترک بین پلیمرها با وضوح آنکستروم انجام شد که پیشرفت چسبندگی پلیمرها را تقویت کرد.

وجود اتصالات از جنس گره خوردگی های فیزیکی در مرز مشترک، استحکام مرز مشترک را تقویت می کند [۱۱].

خودچسبی در پلیمرهای نیمه بلوری

Boyko و همکاران، خودچسبی پلی اتیلن ترفتالات (PET) را به دو شکل بی نظم و بلوری مطالعه کردند. آن ها فیلم های PET مذاب را به سرعت سرد کردند تا نمونه های بی نظم تشکیل شوند. استحکام برشی مرزهای مشترک PET بی نظم-بی نظم در مجاورت دمای T_g یک مرتبه در توان، بیش از مرز مشترک های PET بلوری-بلوری بود. مولکول ها در مرزهای مشترک بلوری-بلوری در بلورها به دام می افتند، بنابراین نفوذ تنها در فواصل کوتاه رخ می دهد. در مطالعه مرز مشترک PET بلوری-بلوری، وضعیت مشابهی با درزگیری گرمایی در دمای کمتر از دمای ذوب (T_m) مشاهده شد. با این حال، زمان تماس بسیار بیشتر از زمان متداول چسبندگی درزگیری گرمایی است. با وجود این، نفوذ کم در دماهای کمتر از T_m نیز در مطالعات درزگیری گرمایی گزارش شده است.

اثر سازگارسازی بر استحکام مرز مشترک پلیمر-پلیمر در فیلم های پلیمری گرمادرزگیری شده

هنگامی که دو فیلم پلیمری مختلف تحت فرایند درزگیری گرمایی قرار می گیرند، امتزاج پذیری یا سازگاری میان زنجیرهای هر دو پلیمر اثر بسزایی بر استحکام مرز مشترک دارد. این مسئله تحت تأثیر پدیده نفوذ زنجیرها در یکدیگر و درهم تنیدگی آن ها در سطح مرز مشترک قرار می گیرد.

به طور کلی، ساختار و استحکام مرز مشترک دو پلیمر وقتی تحت فشار و دمای معینی در تماس با یکدیگر هستند به سه حالت زیر تقسیم بندی می شوند [۱۶]:

- مرز مشترک ضعیف: در حالتی که پلیمرها کاملاً امتزاج ناپذیر باشند و پدیده نفوذ به شدت محدود رخ دهد که در اثر ضربه به سادگی دچار شکست می شوند.
- مرز مشترک قوی: در حالتی که پلیمرها کاملاً امتزاج پذیرند و پدیده نفوذ در سطح گسترده رخ دهد که استحکام چسبندگی زیادی ایجاد می شود.
- هنگامی که استحکام مرز مشترک بین دو ماده ناسازگار (A/B) به وسیله سازگارکننده افزایش می یابد.
- شرط سازگاری دو پلیمر با یکدیگر، منفی بودن انرژی آزاد گیبس است:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (2)$$

که ΔH_m آنتالپی مخلوط، ΔS_m آنتروپی مخلوط و T دمای مطلق است. زمانی که ΔS_m مثبت و روند افزایشی باشد و ΔG_m نیز منفی بوده و کاهش یابد، به مخلوط ایده آلی دست می یابیم که ΔH_m باید منفی و بسیار بزرگ باشد [۱۶]. از پارامتر حل پذیری (δ_s) برای پیش بینی انحلال پذیری پلیمرها استفاده می شود که مطابق زیر به دست می آید:

$$\delta_s = [\Delta H_v - RT/V]^{1/2} \quad (3)$$

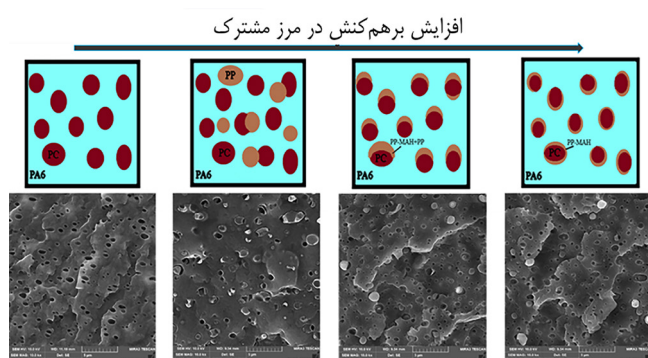
$$\Delta H_m = V \phi_1 \phi_2 (a_1/b_2 - a_2^{1/2}/b_2)^2 \quad (4)$$

که در آن، ΔH_v گرمای مولی تبخیر، V حجم مولی، ϕ کسر حجمی و a و b ثابت های واندروالس هستند.

آبزن و همکاران [۱۷]، در پژوهشی به بررسی اثر سازگارکنندگی واکنشی در آمیخته پلی آمید ۶-پلی کربنات بر افزایش استحکام مرز مشترک میان دو فاز پرداختند. آن ها نشان دادند، با تغییر در میزان واکنش های شیمیایی در مرز مشترک، اتصال شیمیایی میان زنجیرها بیشتر می شود و درهم روندگی زنجیرها و سطح مرز مشترک میان فازها افزایش می یابد. شکل ۷، طرحواره ای از افزایش ضخامت مرز مشترک در اثر افزودن سازگارکننده پلی پروپیلن مالئیک دارشده-پلی پروپیلن به آمیخته پلی آمید ۶-پلی کربنات نشان می دهد.

در ادامه، آن ها اثر افزایش سازگارسازی واکنشی میان فازهای مختلف آمیخته را بر ضخامت مرز مشترک به طور کمی با تحلیل تصویرهای میکروسکوپ الکترونی بررسی کردند. یافته های حاصل که در شکل ۸ نشان داده شده است، تأییدی بر افزایش ضخامت مرز مشترک بود.

به طور مشابه در فیلم های پلیمری نشان داده شد، افزایش



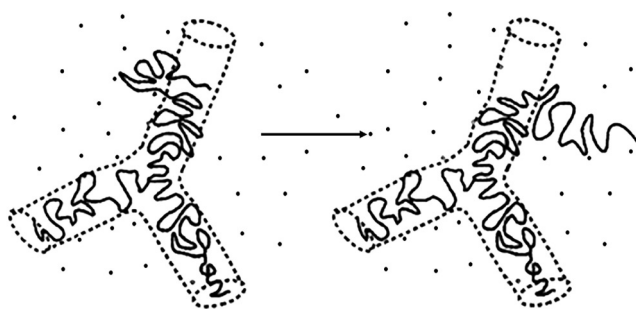
شکل ۷- اثر افزایش سازگارکنندگی واکنشی بر ضخامت فاز مشترک [۱۷].

اثر معماری زنجیرها بر رفتار درزگیری گرمایی فیلمهای پلی اتیلنی

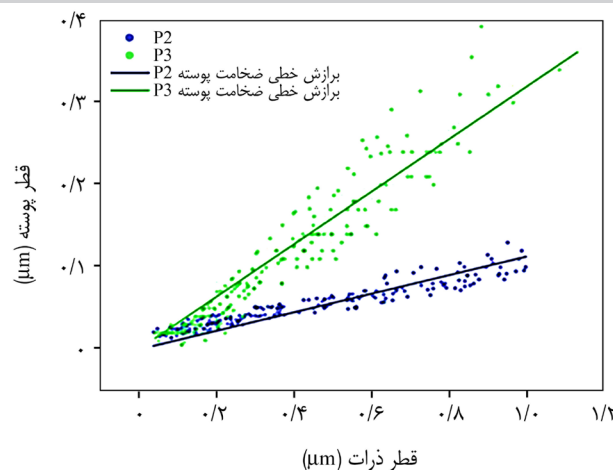
پلیمرهای ابرشاخه دار شده (HBPs)، درشت مولکول هایی با شاخه های جانبی فراوان در ساختار زنجیر هستند که با معماری درختی سه بعدی وجود دارند. پلیمرهای ابرشاخه دار شده به دلیل وجود تعداد زیادی شاخه روی زنجیر اصلی، دارای مزایایی از قبیل استحکام مذاب زیاد در عین حال گرانروی کم، حل پذیری خوب و تعداد زیادی از گروه های عاملی پایانی هستند [۱۹]. پلیمرهای ابرشاخه دار شده از واحدهای خطی، درختی و پایانی تشکیل شده اند. بنابراین، اصطلاح درجه شاخه ای شدن (DB) برای توصیف ترکیب این سه واحد سازه ای و در نتیجه معماری پلیمر شاخه ای معرفی شد. درجه شاخه ای شدن یکی از مهم ترین عوامل ذاتی برای پلیمرهای ابرشاخه دار شده است که اثر زیادی بر خواص فیزیکی و شیمیایی پلیمرها دارد.

بدین ترتیب، کنترل درجه شاخه ای شدن و خواص، یکی از مهم ترین رویکردها در مطالعه رفتار پلیمرهای ابرشاخه دار شده است. در سال های اخیر، رویکردهای مختلفی برای کنترل معماری شاخه ها در پلیمرهای ابرشاخه دار شده ایجاد شده است. با کمک این روش های ساخت، مجموعه ای از پلیمرها با معماری های مختلف شاخه ای از پلیمرهای پر شاخه تا پلیمرهای خطی با موفقیت تهیه شده اند [۱۹].

پیش تر، مدل حرکت مارگونه برای بررسی حرکت پلیمرهای خطی و دو حالت کلی نیز برای مطالعه حرکت زنجیرهای شاخه دار شده معرفی شد. در حالت اول، انتهای زنجیر به جلو حرکت کرده و شاخه جانبی را به درون لوله ای می کشد که خود در آن حرکت می کند. این حالت از طرف زنجیرهای اطراف با مقاومت روبه رو می شود، چرا که برای موازی کردن شاخه نسبت به زنجیر اصلی دو لوله مجاور، کاهش درخور توجه آنتروپی رخ می دهد. در حالت دوم، برای پلیمر شاخه ای از نظر انرژی بازآرایی از طریق توبری

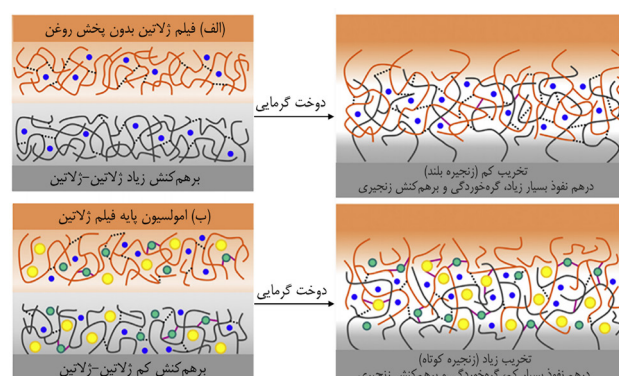


شکل ۱۰- مراحل اصلی نفوذ شاخه ای [۲۰].



شکل ۸- ضخامت مرز مشترک برحسب اندازه ذرات فاز پراکنده برای دو نمونه P2 سطح مرز مشترک کوچک تر و P3 سطح مرز مشترک بزرگ تر [۱۸].

سازگارکننده یا عوامل سطح فعال به فیلم های پلیمری می تواند افزایش استحکام مرز مشترک را به دنبال داشته باشد. در نتیجه، خواص مکانیکی و استحکام چسبندگی فیلم پلیمری افزایش می یابد. Tongnuanchan و همکاران [۱۸]، در پژوهشی به بررسی اثر افزودن عوامل سطح فعال مختلف بر خواص گرمایی و مکانیکی فیلم های ژلاتینی از پوست ماهی پرداختند. آن ها نشان دادند، افزایش Tween 20 به عنوان عامل سطح فعال، موجب افزایش قابلیت درزگیری گرمایی فیلم های ژلاتینی می شود. از این مواد می توان به عنوان جایگزین پلیمرهای زیست تخریب ناپذیر در صنعت بسته بندی استفاده کرد (شکل ۹).



شکل ۹- طرحواره ای از درهم نفوذ مولکولی و امکان وقوع واکنش در ناحیه درزگیری گرمایی بستر فیلم ژلاتینی در: (الف) عدم وجود روغن و (ب) وجود روغن [۱۸].

مکانیکی فیلم دمشی و قالب‌گیری تزریقی مؤثر باشند. همچنین وقتی طول شاخه‌های جانبی افزایش پیدا کند، استحکام در حالت مذاب بهبود می‌یابد [۲۲].

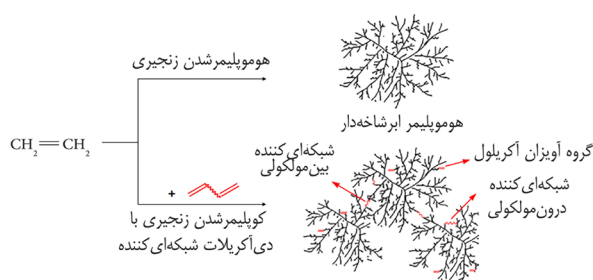
فرایندهای شاخه‌دار کردن پلی‌اتیلن به منظور بهبود چسبندگی فیلم‌های پلیمری گرمادرزگیری شده

به‌طور کلی، فرایند شاخه‌دار کردن پلی‌اولفین‌ها از سه طریق ممکن است. در مرحله سنتز پلیمر با انتخاب کاتالیزگر مناسب یا ایجاد رادیکال فعال روی زنجیر و پیوند زنی شاخه جانبی از موضع فعال روی پلیمر با روش‌های تابش فرابنفش و در حالت دیگر افزودن عوامل تولید رادیکال میسر است. در ادامه این فرایندها به‌طور اجمالی بررسی می‌شوند.

ایجاد شاخه جانبی در مرحله پلیمر شدن

طراحی و سنتز پلیمر با شاخه‌های بلند از طریق کاتالیزگر مناسب، روش بسیار مؤثری برای رسیدن به پلیمر با خواص ازپیش‌معین است. اما این روش اغلب در مقیاس آزمایشگاهی انجام‌پذیر است. چرا که در مقیاس صنعتی، دستیابی به هر میزان از شاخه‌های جانبی متناسب با کاربردهای مختلف، نیازمند ایجاد واحدهای جداگانه و پرهزینه پتروشیمیایی است [۲۳].

Ye و همکاران [۲۴]، در پژوهشی به سنتز پلی‌اتیلن ابرشاخه‌دار شده شامل ساختارهای شبکه‌ای شده پرداختند. در این پژوهش مطابق شکل ۱۱، از روش کوپلیمر شدن پیمایشی زنجیر (chain walking copolymerization) از مونومرهای اتیلن با عامل شبکه‌ای‌کننده دی‌آکریلات، ۱،۴-بوتان‌دی‌ال دی‌آکریلات و کاتالیزگر پالادیم دی‌ایمین استفاده شد. شکل‌شناسی زنجیر ابرشاخه‌دار شده از طریق این روش در مجاورت کاتالیزگر پالادیم دی‌ایمین حاصل شد. با کنترل غلظت خوراک‌دهی دی‌آکریلات، پلی‌اتیلن ابرشاخه‌دار شده بدون تشکیل ژل



کوپلیمر پلی‌اتیلن ابرشاخه‌دار شامل ساختار شبکه‌ای کننده

شکل ۱۱- فرایندهای هوموپلیمر شدن و کوپلیمر شدن مرحله‌ای زنجیر اتیلن به‌وسیله دی‌آکریلات [۲۴].

(retracing) شاخه آسان‌تر است.

مطابق آنچه در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود، نفوذ در پلیمرهای شاخه‌ای به‌مراتب آهسته‌تر از پلیمرهای خطی است. در زنجیرهای حلقوی نیز این امر کندتر است. برای نفوذ در پلیمرهای حلقوی، حلقه باید به شکل فضایی شبه‌خطی درآید تا نفوذ مرکز ثقل در آن انجام پذیرد [۲۰]. از آنجا که تعداد زیادی از پلیمرهای تجاری معمولاً شاخه‌ای یا ستاره‌ای شکل هستند و گرانروی زیادی دارند، پدیده نفوذ در خود، در آن‌ها کم اتفاق می‌افتد. پلیمرهای ستاره‌ای سه‌بازویی، هزار مرتبه کندتر از پلیمرهای خطی نفوذ می‌کنند [۱۴].

در پلیمرهایی که در زیر دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) خود هستند، تنها حرکت لرزشی و ارتعاشی خفیف زنجیرها وجود دارد. اما در بیش از T_g چنانچه پلیمر شبکه‌ای نشده باشد، قابلیت جریان‌یابی دارد و در اندازه مولکولی، زنجیرها با حرکات خزشی مارگونه درون هم نفوذ می‌کنند.

همان‌طور که اشاره شد، استحکام مذاب پلیمرهای خطی استفاده‌شده در بسته‌بندی‌های پلیمری به‌سرعت پس از دمای ذوب با کاهش مواجه می‌شوند. این در حالی است که استفاده از پلیمرها در کاربردهایی مانند گرمایش‌دهی و قالب‌گیری دمشی نیازمند استحکام مذاب زیاد است. از راه‌های بهبود استحکام مذاب پلیمرهای مصرفی در صنعت بسته‌بندی، ایجاد شاخه‌های جانبی روی زنجیر اصلی پلیمر خطی است [۲۱].

Jordan و همکاران [۲۲]، در سال ۱۹۹۷ با استفاده از پلیمرهای شاخه‌ای سه‌بازویی PEP (کوپلیمر پلی‌پروپیلن-پلی‌اتیلن-پلی‌پروپیلن) دریافتند، وقتی نسبت‌های وزن‌های مولکولی زنجیر اصلی (M_p) به درهم‌رفتگی (M_e) برابر $2/4$ باشد، خواص مشابه پلیمر شاخه‌ای را نتیجه می‌دهد. همچنین آن‌ها نشان دادند، این مقدار کمتر از مقدار مورد نیاز برای پلیمر ستاره‌ای مقارن است. این بدان معناست که شاخه‌ها وقتی بسیار کوچک‌تر از زنجیر اصلی باشند، زودتر خواص جریان را دست‌خوش تغییر می‌کنند. بنابراین، زمانی که طول شاخه‌های جانبی کمی بیش از صد اتم کربن یعنی در حدود دو یا سه برابر وزن مولکولی درهم‌رفتگی‌ها باشد، شاخه‌ای شدن بلند زنجیر (LCB) نامیده می‌شود. هنگامی که شاخه‌ها کوچک‌تر باشند، به آن شاخه‌ای شدن کوتاه زنجیر (SCB) گفته می‌شود. هر دو ساختار شاخه‌ای بلند و کوتاه، خواص فیزیکی و مکانیکی و فرایندپذیری پلیمر را تحت تأثیر قرار می‌دهند. طول و توزیع شاخه‌های جانبی کوتاه می‌تواند برای کنترل خواصی از جمله سینتیک بلورش، شکل‌شناسی، سازگاری آمیزه‌ها، خواص

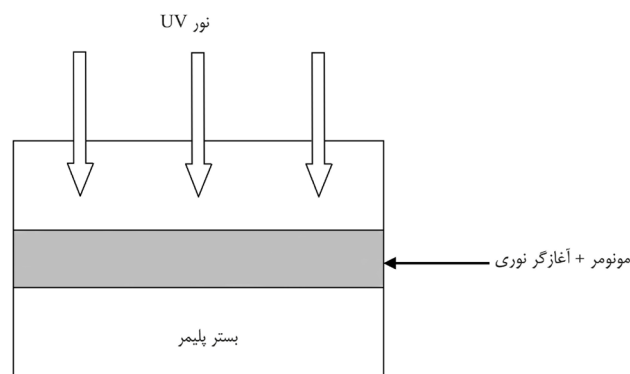
در سه مقدار مختلف از چگالی عامل شبکه‌ای‌کننده سنتز شد.

ایجاد شاخه جانبی با استفاده از پرتوهای پرنرزی

از پرتوهای پرنرزی مانند پرتوهای الکترونی، گاما و فرابنفش در فرایند پلیمرشدن در مرحله آغاز شکست با آغازگر نوری استفاده می‌شود. همچنین، از تابش این پرتو به پلیمر و ایجاد رادیکال روی زنجیر برای فرایند پخت و برقراری اتصالات عرضی و نیز به‌منظور پیوندزنی شاخه‌های جانبی به زنجیر پلی‌اتیلن استفاده می‌شود. این حالت پرتودهی به پلیمر معمولاً در حالت جامد اتفاق می‌افتد. به‌طور مشخص، در پلیمر نیمه‌بلوری در اثر استفاده از پرتو با انرژی زیاد، شاخه‌ها در نواحی بی‌نظم تشکیل می‌شوند. چرا که در این ناحیه، آزادی حرکت قطعات پلیمری و فضاهای خالی برای حرکت درشت‌رادیکال‌های ایجادشده به‌وسیله تابش، اتصال آن‌ها به یکدیگر و تولید شاخه جانبی فراهم است [۲۳].

Yang [۲۵]، در پژوهشی به بهبود چسبندگی پلی‌اتیلن با استفاده از شاخه‌دارکردن آن از طریق تابش فرابنفش پرداخت. پیوندزنی با تابش، به‌دلیل مزایای درخور توجه آن، روش مفیدی برای اصلاح و عامل‌دارسازی مواد پلیمری است. بسیاری از پژوهشگران، مزایای این روش را مانند هزینه کم فرایند، شرایط واکنش ملایم، فرایند آسان و کنترل‌پذیری شاخه‌زنی بدون اثرگذاری بر توده پلیمر و پایداری طولانی‌مدت پیوند زنجیر بررسی کرده‌اند. از رویکردهای با قابلیت صنعتی‌شدن، فرایند شاخه‌دارکردن با استفاده از تابش فرابنفش است که در دو مرحله انجام می‌گیرد. مرحله اول، شامل پوشش‌دهی سطح یا اعمال آغازگر نوری روی سطح پلیمر است. مرحله دوم، محلول مونومر در تابش فرابنفش افزوده می‌شود.

با این حال، چگالی پیوند و طول زنجیر شاخه جانبی، عوامل ریزساختاری مهمی هستند که بر خواص نهایی پلیمر شاخه‌دارشده



شکل ۱۲- پیوند بین منطقه‌ای سطح توده پلیمر با دستگاه پیوندزنی نوری [۲۵].

اثرگذارند. این در حالی است که کنترل این دو عامل در روش‌های مرسوم شاخه‌زنی دشوار است. Ma و همکاران [۲۶، ۲۷]، روش جدید پلیمرشدن زنده دومرحله‌ای با تابش فرابنفش را توسعه دادند. مطابق شکل ۱۲، در مرحله اول پوششی از آغازگر روی بستر پلیمری تحت تابش فرابنفش در مجاورت محلول بنزوفنون تشکیل می‌شود. در مرحله دوم، مونومرهای روی سطح به‌وسیله پلیمرشدن زنده با آغاز نوری از سطح، پلیمر می‌شوند.

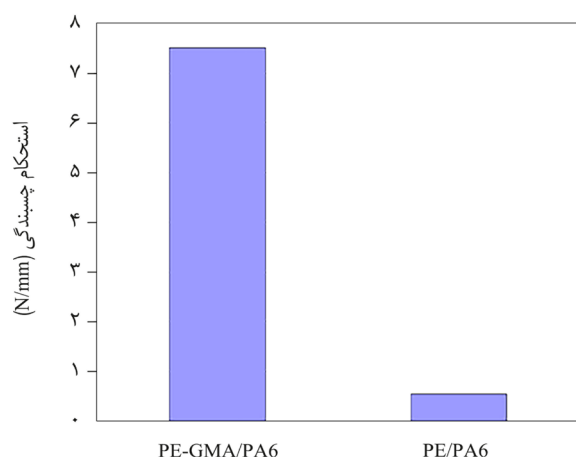
چسبندگی را می‌توان به دو دسته واکنشی و غیرواکنشی تقسیم کرد. در حالت غیرواکنشی، تعامل با زنجیرهای پلیمری شاخه‌دارشده به‌وسیله نیروهای واندروالس انجام می‌گیرد. در حالت واکنشی نیز اجزای واکنشگر می‌توانند پیوندهای شیمیایی را با پلیمر شاخه‌دارشده با گروه عاملی واکنشی، افزون بر نیروهای واندروالس ایجاد کنند. پیوندهای شیمیایی معمولاً بسیار قوی‌تر از نیروهای واندروالس هستند. بنابراین از لحاظ نظری، چسبندگی نمونه‌هایی که با مونومرهای واکنشی پیوند یافته‌اند و سپس با چسبندگی واکنشی به هم پیوند خورده‌اند، باید بسیار بیشتر از نمونه‌های پیوندیافته با مونومرهای غیرواکنشی باشد.

ایجاد شاخه جانبی در حالت مذاب با استفاده از عوامل ایجادکننده رادیکال آزاد

روش ایجاد شاخه جانبی در حالت مذاب برپایه روش اختلاط مذاب (استفاده از دستگاه‌های اختلاط مذاب در مخلوط‌کن داخلی یا اکسترودر) به‌همراه عامل ایجادکننده رادیکال مانند ترکیبات پراکسید یا آزو در بود یا نبود یک مونومر چندعاملی است. بدین ترتیب، آغازگرها در دمای اختلاط مذاب شکسته می‌شوند و رادیکال‌ها را ایجاد می‌کنند. رادیکال‌های تولیدشده با حمله به زنجیرهای پلیمری آن‌ها را فعال کرده و یک زنجیر رادیکالی (درشت‌رادیکال) ایجاد می‌کنند. همچنین، رادیکال‌ها می‌توانند با یک پیوند غیراشباع در زنجیر پلیمر واکنش دهند و یک رادیکال آلیلی ایجاد کنند.

ایجاد رادیکال روی زنجیر اصلی پلیمر بدین ترتیب است که ابتدا آغازگر تجزیه می‌شود. رادیکال حاصل باید به اندازه کافی پرنرزی باشد تا بتواند از زنجیر، هیدروژن جذب کند. پلیمر باید هیدروژن فعال داشته باشد و درواقع نباید تمام هیدروژن‌ها به یک اندازه ناپایدار باشند. در این روش، رادیکال زنجیر می‌تواند بسته به بود یا نبود ساختار شاخه‌ای، از نوع دوم یا سوم باشد [۲۸].

واکنش‌های شیمیایی فاز پلیمری به‌منظور اصلاح شیمیایی ساختار پلیمر مانند فرایندهای عامل‌دارکردن، شاخه‌دارکردن یا سازگارسازی واکنشی آمیخته به‌طور معمول در حالت محلولی



شکل ۱۴- استحکام چسبندگی فیلم‌های دولایه PEGMA/PA6 و PE/PA6 [۳۰].

کشی بسیار بیشتری نشان داد. به عنوان مثال، مدول‌های دینامیک افزایش یافتند و گرانروی ترکیبی بیشتر در محدوده بسامد کم مشاهده شد. همچنین، استحکام مذاب و رفتار سخت شدن کرنشی (strain hardening) به طور چشمگیری بهبود یافت.

در پژوهشی Lamnawar و همکاران [۳۰]، به بررسی رفتار رئولوژیکی فیلم‌های چندلایه پلی‌اتیلن-پلی‌آمید ۶ در حالت غیرواکشی در مرز مشترک و پلی‌اتیلن عامل‌دار شده با گلیسیدیل متاکریلات-پلی‌آمید ۶ در حالت واکشی و اثر آن بر استحکام چسبندگی پرداختند. نتایج حاصل از این آزمون، گویای تفاوت شگرفی میان دو حالتی بود که واکنش‌های شیمیایی در مرز مشترک رخ می‌دهد و حالتی که مرز مشترک از لحاظ واکنش‌های شیمیایی خنثی است. واکنش‌های شیمیایی رخدادپذیر در مرز مشترک دو فیلم در شکل ۱۳ نشان داده شده است.

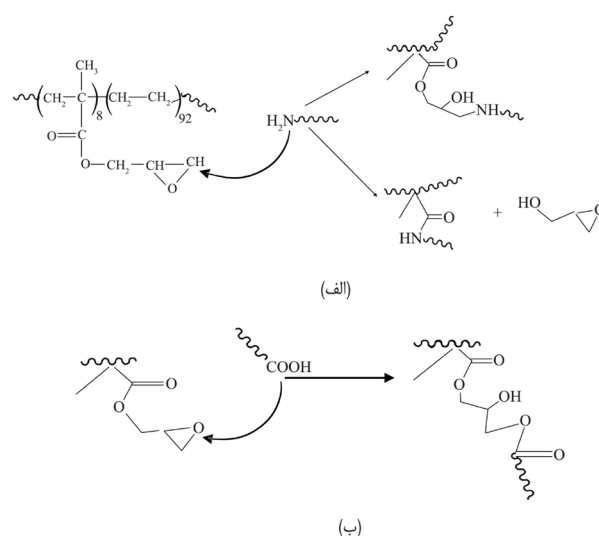
مطابق شکل ۱۳ الف، گروه‌های عاملی گلیسیدیل متاکریلات با گروه‌های آمینی انتهای پلی‌آمید ۶ وارد واکنش شیمیایی می‌شوند. در شکل ۱۳ ب نیز این گروه‌های عاملی با گروه‌های اسیدی پلی‌آمید ۶ واکنش شیمیایی برقرار می‌کنند. افزایش پیوندهای کووالانسی در نتیجه این واکنش‌ها، افزایش چسبندگی فیلم‌های چندلایه را به دنبال دارد که در شکل ۱۴ نشان داده شده است.

نتیجه گیری

اصلاح ساختار زنجیرهای پلی‌اتیلن از طریق قراردادن شاخه‌های جانبی با طول زنجیر کوتاه و بلند و همچنین گروه‌های عاملی

انجام می‌شوند. هرچند، این واکنش‌های شیمیایی قابلیت رخداد در اکسترودرهای واکنشی در یک یا دو مرحله فرایند شکل‌دهی را دارند. اختلاط خوب، انتقال گرمای مناسب و قابلیت پمپاژ خوب برای مواد با گرانروی زیاد از جمله مزایای استفاده از اکسترودرهای واکنشی به عنوان واکنشگاه‌های شیمیایی است. کلیه این موارد، اکسترودرهای واکنشی را به عنوان واکنشگاه‌های پلیمر شدن یا فرایند اصلاح مواد پلیمری بدون استفاده از مقادیر زیاد حلال معرفی می‌کند که از نقطه نظر زیست‌محیطی نیز به خوبی شناخته شده‌اند. افزون بر این، نبود حلال در این دستگاه به صرفه اقتصادی نیز منجر می‌شود. زیرا، مرحله بسیار هزینه‌بر جداسازی حلال حذف می‌شود و فرایند از لحاظ میزان مصرف انرژی سودمندتر می‌شود. همچنین، انعطاف‌پذیری با توجه به مقیاس، یکی دیگر از مزایای اکسترودرهای واکنشی است.

Cao و همکاران [۲۹]، در پژوهشی به بررسی افزایش استحکام مذاب پلی‌پروپیلن شاخه‌دار شده از طریق فرایند اکسترودر کردن واکنشی پرداختند. آن‌ها از فرایند اکسترودر کردن، برای واکنش پلی‌پروپیلن مالئیک‌دار شده و اتیلن‌دی‌آمین به عنوان ماده شبکه‌ای‌کننده در اکسترودر دوپیچی همسوگرد در تولید پلی‌پروپیلن شاخه‌دار شده استفاده کردند. قسمتی از پلی‌پروپیلن مالئیک‌دار شده با پلی‌اتیلن پرچگالی مالئیک‌دار شده یا پلی‌اتیلن کم‌چگالی خطی مالئیک‌دار شده جایگزین شد تا ترکیبی از پلی‌اولفین‌های دارای شاخه بلند تشکیل شود. پلی‌اولفین دارای شاخه‌های بلند حاصل از این فرایند در مقایسه با پلی‌پروپیلن مالئیک‌دار شده و پلی‌اتیلن مالئیک‌دار شده و آمیخته آن‌ها، برش دینامیکی و رفتار رئولوژیکی



شکل ۱۳- واکنش‌های شیمیایی احتمالی در مرز مشترک پلی‌اتیلن عامل‌دار شده و پلی‌آمید ۶ [۳۰].

فرایند درزگیری گرمایی با امکان نفوذ بیشتر می تواند استحکام چسبندگی را افزایش دهد. این مسئله لزوم شناخت پدیده نفوذ زنجیرها در یکدیگر را نشان می دهد. همچنین باید یادآور شد، رخداد واکنش های شیمیایی در مرز مشترک دو فیلم پلیمری نیز بر تقویت استحکام پیوند اثر بسزایی دارد.

مختلف، اثر ویژه ای بر قابلیت درزگیری گرمایی فیلم های حاصل از این پلیمر دارد. واکنش های اصلاح ساختار زنجیر با پیوندزنی شاخه های جانبی عموماً در حین فرایند پلیمرشدن یا از طریق تابش فرابنفش و همچنین در حالت اختلاط مذاب واکنشی انجام می گیرد. وجود شاخه های جانبی در مرز مشترک دو پلیمر در حین

مراجع

- Selke S.E.M., Culter J.D., Auras R.A., and Rabnawaz M., *Plastics Packaging: Properties, Processing, Applications, and Regulations*, Hanser, Germany, 2-8, 2021.
- Ghosh A., *Technology of Polymer Packaging*, Hanser, Stuttgart, Germany, 19-80, 2015.
- Troughton M.J., *Handbook of Plastics Joining: A Practical Guide*, William Andrew, New York, USA, 121-126, 2008.
- Wu D.Y., Meure S., and Solomon D., Self-healing Polymeric Materials: A Review of Recent Developments, *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 479-522, 2008.
- Mihindukulasuriya S.D.F., *Investigations of Heat Seal Parameters and Oxygen Detection in Flexible Packages*, PhD Thesis, University of Guelph, Canada, May 2012.
- Kanani Aghkand Z., Jalali Dil E., Ajji A., and Dubois C., Simulation of Heat Transfer in Heat Sealing of Multilayer Polymeric Films: Effect of Process Parameters and Material Properties, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, 14571-14582, 2018.
- Poisson C., Hervais V., Lacrampe M.F., and Krawczak P., Optimization of PE/Binder/PA Extrusion Blow-Molded Films. II. Adhesion Properties Improvement Using Binder/EVA Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 118-127, 2006.
- Bousmina M., Qiu H., Grmela M., and Klemberg-Sapieha J.E., Diffusion at Polymer/Polymer Interfaces Probed by Rheological Tools, *Macromolecules*, **31**, 8273-8280, 1998.
- Zhao R. and Macosko C.W., Slip at Polymer-Polymer Interfaces: Rheological Measurements on Coextruded Multilayers, *J. Rheol.*, **46**, 145-167, 2002.
- Grewell D. and Benatar A., Welding of Plastics: Fundamentals and New Developments, *Int. Polym. Proc.*, **22**, 43-60, 2007.
- Najarzadeh Z., *Control and Optimization of Sealing Layer in Films*, PhD Thesis, École Polytechnique de Montréal, Canada, April 2014.
- Wool R.P. and O'Connor K.M., A Theory Crack Healing in Polymers, *J. Appl. Phys.*, **52**, 5953-5963, 1981.
- Wool R.P. and O'Connor K.M., Time Dependence of Crack Healing, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **20**, 7-16, 1982.
- Sperling L.H., *Introduction to Physical Polymer Science*, John Wiley and Sons, USA, 185-259, 1992.
- Pokrovskii V.N., Reptation and Diffusive Modes of Motion of Linear Macromolecules, *J. Exp. Theor. Phys.*, **106**, 604-607, 2008.
- Kovacevic V., Surface and Interface Phenomenon in Polymers, *International Workshop on Advanced Polymer Science and Turbulent Drag Reduction*, University of Zagreb, Croatia, 1984-2077, 10-20 March, 2008.
- Abzan M.S., Mirzaee R., and Ahmadi S., The Correlation Between Morphological Variations and Thermo-Mechanical Properties of the PA6/PC/PP Ternary Blends: An Established Boundary Between Structures, *Polym. Test.*, **93**, 106930, 2020.
- Tongnuanchan P., Benjakul S., Prodpran T., Pisuchpen S., and Osako K., Mechanical, Thermal and Heat Sealing Properties of Fish Skin Gelatin Film Containing Palm Oil and Basil Essential Oil with Different Surfactants, *Food Hydrocolloid.*, **56**, 93-107, 2016.
- Zhu X., Zhou Y., and Yan D., Influence of Branching Architecture on Polymer Properties, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **49**, 1277-1286, 2011.
- McLeish T.C.B., Tube Theory of Entangled Polymer Dynamics, *Adv. Phys.*, **51**, 1379-1527, 2002.
- Yang Z., Peng H., Wang W., and Liu T., Crystallization Behavior of Poly(ϵ -caprolactone)/Layered Double Hydroxide Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **116**, 2658-2667, 2010.
- Gell C.B., Graessley W.W., Efstratiadis V., Pitsikalis M., and Hadjichristidis N., Viscoelasticity and Self-Diffusion in Melts of Entangled Asymmetric Star Polymers, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **35**, 1943-1954, 1997.
- Wang J. and Mao Q., Methodology Based on the PVT Behavior of Polymer for Injection Molding, *Adv. Polym. Technol.*, **32**, 474-485, 2012.
- Ye J., Ye Z., and Zhu S., Synthesis and Characterization of Hyperbranched Polyethylenes Containing Cross-Linking Structures by Chain Walking Copolymerization of Ethylene with Diacrylate Comonomer, *Polymer*, **49**, 3382-3392, 2008.
- Wang H., Improving the Adhesion of Polyethylene by UV

- Grafting, *J. Adhes.*, **82**, 731-745, 2006.
26. Ma H., Davis R.H., and Bowman C.N., A Novel Sequential Photoinduced Living Graft Polymerization, *Macromolecules*, **33**, 331-335, 2000.
 27. Ma H., Davis R.H., and Bowman C.N., Principal Factors Affecting Sequential Photoinduced Graft Polymerization, *Polymer*, **42**, 8333-8338, 2001.
 28. Brown M.W.R., Johnson A.F., and Coates P., Reactive Extrusion of Polymers, *Eng. Plast.*, **8**, 406-409, 1995.
 29. Cao K., Li Y., Lu Z., Wu S., Chen Z., Yao Z., and Huang Z.M., Preparation and Characterization of High Melt Strength Polypropylene with Long Chain Branched Structure by the Reactive Extrusion Process, *J. Appl. Polym. Sci.*, **121**, 3384-3392, 2011.
 30. Lamnawar K. and Maazouz A., Rheological Study of Multilayer Functionalized Polymers: Characterization of Interdiffusion and Reaction at Polymer/Polymer Interface, *Rheol. Acta*, **45**, 411-424, 2006.