

چسب‌های فشار حساس آکریلی زیست‌پایه

ترجمه و تلخیص: سمانه قصابان

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده علوم، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

قوانین روز افزون در صنعت چسب و تقاضای پیوسته برای پایداری بیشتر، به توسعه جایگزین‌های مناسب‌تر از نظر زیست‌محیطی برای چسب‌های فشار حساس (PSAs) پایه نفتی منجر شده است. این مقاله مروری، نگاهی کلی به راهبردها و روش‌های کنونی توسعه چسب‌های PSA آکریلی پایدار مشتق از منابع تجدیدپذیر مانند روغن‌های گیاهی، لیگنین، کربوهیدرات‌ها و ترپن‌ها دارد. در اینجا، بر برخی از مفاهیم اصلی در منابع علمی دهه اخیر تأکید شده است که راه را برای تمرکز بر بهبود خواص چسب با استفاده از آرایه کاملی از دسته‌های ساختاری طبیعی هموار می‌کند. در این زمینه، برخی از راهبردهای اخیر بحث شده‌اند که چسب‌های PSA با خواص چسبی سفارشی متناسب با کاربرد مدنظر به دست می‌دهند. با این دیدگاه مهم درباره مجموعه گسترده تلاش‌های پژوهشی در زمینه PSAهای آکریلی با منابع زیستی، هدف از این مقاله مروری، ارائه راهنمایی برای پژوهشگران جدید در این زمینه بسیار نوظهور است.

چکیده



سمانه قصابان

واژگان کلیدی

چسب‌های فشار حساس،
زیست‌توده،
آکریلی‌ها،
اسیدهای چرب،
لیگنین

منبع:

Droesbeke M.A., Aksakal R., Simula A., Asua J.M., and Du Prez F.E., Biobased Acrylic Pressure-Sensitive Adhesives, *Prog. Polym. Sci.*, **117**, 101396-101406, 2021.

مقدمه

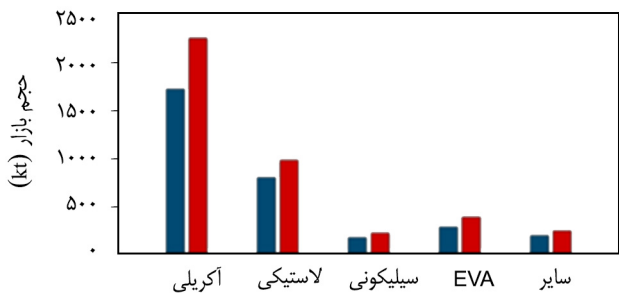
چسب‌های فشارحساس (PSA)، مواد پلیمری نرم و دارای چسبناکی دائمی هستند. وقتی به این چسب‌ها فشار ملایمی برای مدت کوتاهی وارد شود، آن‌ها بلافاصله به طیف گسترده‌ای از سطوح می‌چسبند. این مواد چسبنده با دو ویژگی متضاد چسبندگی و هم‌چسبی مشخص می‌شوند که به‌طور مستقیم به خواص گرانش و کشسان ماده مربوط می‌شود. پدیده چسبندگی، نتیجه ترشدن زیرآیند و تشکیل نیروهای اندروالس یا نیروهای قطبی بین چسب و زیرآیند است. از سوی دیگر، نیروهای بین‌مولکولی و پیوندهای کووالانسی مانند اتصالات عرضی بر هم‌چسبی یک سامانه چسب PSA اثر می‌گذارند. برای دست‌یابی به این خواص متضاد، چسب‌های PSA معمولاً کopolیم‌های دارای اتصالات عرضی کم با ۷۰ تا ۹۰ درصد وزنی مونومرهای نرم (مونومرهایی که پلیمرهای با دمای انتقال شیشه‌ای، T_g ، کم تشکیل می‌دهند) و ۱۰ تا ۳۰ درصد وزنی از مونومر سخت‌تر (که پلیمرهایی با T_g زیاد به وجود می‌آورد) هستند. افزون بر این، می‌توان حداکثر ۲ درصد وزنی از یک مونومر قطبی عامل‌دار را نیز به فرمول‌بندی چسب افزود [۱-۴].

محبوبیت چسب‌های PSA بیشتر به دلیل کاهش وزن در مقایسه با سایر روش‌های اتصال (که اغلب شامل قطعات فلزی هستند) و همچنین آسانی کاربرد آن‌ها در صنایع نهایی مختلف مانند خودرو، حمل‌ونقل، الکترونیک، ساختمان و ساخت‌وساز است [۵].

در سال ۲۰۱۶ میلادی، چسب‌های PSA آکریلی با تولید ۵۴/۵ درصد از کل تولید سالانه ۳/۱ mt چسب‌های PSA، بازار این نوع چسب‌ها را در دست گرفتند. انتظار می‌رود، این تولیدات با نرخ رشد سالانه ۵/۶ درصد تا سال ۲۰۲۱ به ۲/۲۵ mt میلیون تن برسند. نوآوری‌هایی مانند برچسب‌های اتاق تمیز (clean room labels)، برچسب‌های کارآمد، برچسب‌های تشخیصی بسامد رادیویی (radio-frequency identification, RFID) و برچسب‌های امنیتی (security) و هوشمند به تحقق این روند رشد کمک می‌کنند (شکل ۱) [۶].

محبوبیت چسب‌های PSA آکریلی، مدیون چسبناکی (tack) و چسبندگی پوستگی (peel) زیاد همراه با هم‌چسبی خوب، مقاومت زیاد در برابر نور فرابنفش، گرما و رطوبت است. این خواص، آن‌ها را برای شرایط محیطی مختلف مناسب ساخته است. همچنین تولید آسان مطابق با نیاز مشتری، تناسب در بسیاری از کاربردها و قیمت قابل رقابت آن‌ها موجب تقاضای زیاد این چسب‌ها شده است [۱-۴].

تأثیر فزاینده پژوهش‌ها بر چسب‌های PSA پایه‌آکریلاتی در

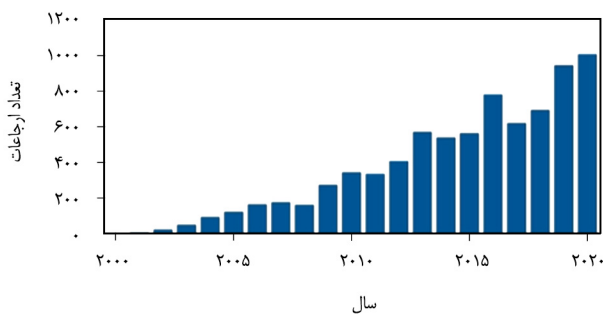


سال	آکریلی	لاستیکی	سیلیکونی	EVA	سایر
۲۰۱۶	۱۷۱۸/۲	۷۹۷/۱	۱۶۷/۳	۲۷۸/۹	۱۸۹/۶
۲۰۲۱	۲۲۵۳/۹	۹۷۷/۵	۲۱۶/۸	۳۸۱/۲	۲۳۸/۶

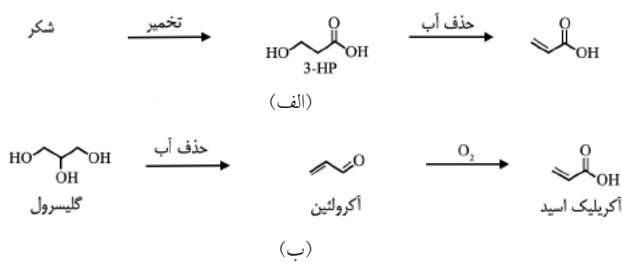
شکل ۱- بازار چسب‌های PSA براساس شیمی چسب و رشد مورد انتظار در سال‌های ۲۰۱۶ (آبی) و ۲۰۲۱ (قرمز).

طول دهه اخیر در شکل ۲ نشان داده شده است. مونومرهای متداول استفاده شده در تولید چسب‌های PSA آکریلی عبارت از لیگنین، اسیدهای چرب، کربوهیدرات‌ها و تریپن‌ها هستند. مونومرهای دیگری (مانند استیرن و وینیل استات) نیز در تولید چسب‌های PSA به کار می‌روند، ولی در تولید چسب‌های PSA آکریلاتی اغلب از همان چهار گروه یادشده استفاده می‌شود. در این سامانه‌ها، اتصالات عرضی از طریق انتقال بین‌مولکولی به پلیمر حاصل می‌شود که مشخصه پلیمرشدن مونومرهای آکریلی است [۷].

در حال حاضر، بازار چسب‌های PSA به‌طور کامل در دست پلیمرهای سنتزی است، یعنی پلیمرهایی که از منابع فسیلی تولید می‌شوند. با در نظر گرفتن قیمت و عملکرد این پلیمرها، رقابتی چندانی باقی نمی‌ماند. با این حال، نگرانی جامعه بشری درباره تأثیر این مواد بر سیاره زمین و منابع آن در حال افزایش است. هم‌اکنون دولت‌ها قوانین و محدودیت‌هایی را وضع می‌کنند که حامی جامعه زیست‌پایه و زیست‌پایدار است و مصرف‌کنندگان به دنبال جایگزین‌های پایدارتر هستند. چنین تغییری در طرز فکر،



شکل ۲- نمای کلی از ارجاعات سالانه به کلیدواژه‌های آکریلی و چسب‌های فشارحساس نشانگر افزایش در زمینه پژوهشی.



شکل ۳- دو روش تهیه آکریلیک اسید زیست‌پایه: (الف) روش 3-HP و (ب) روش تبدیل گلیسرول به آکریلیک اسید.

گروه اول: اجزای زیست‌پایه رایج سازنده چسب‌های PSA آکریلی

آکریلیک اسید و متاکریلیک اسید مبنای سنتز مونومرهای (متا)آکریلی هستند و هر دو را می‌توان از منابع تجدیدپذیر تهیه کرد. برای مثال، آکریلیک اسید (AA) می‌تواند از طریق تخمیر ذرت دکستروز با آب پوشی ۳-هیدروکسی پروپیونیک اسید (3-HP) تولید شود (شکل ۳). فرایند 3-HP با همکاری سه شرکت BASF, Novozimes و Cargill در سال ۲۰۱۲ توسعه یافته است [۱۱]. آکریلیک اسید زیست‌پایه را از گلیسرول و از طریق اکسایش آکرولئین (شکل ۳) و سایر روش‌ها نیز می‌توان تهیه کرد [۱۲].

خانواده کاملی از آکریلات‌های ۱۰۰ درصد تجدیدپذیر را می‌توان از طریق واکنش AA با الکل‌های تجدیدپذیر (ROH) نظیر n-بوتانول (نیشکر) یا الکل‌های چرب (روغن‌های گیاهی) تولید کرد (شکل ۴) [۱۳].

از نظر صنعتی، شرکت‌های شیمیایی بزرگ علاقه زیادی به این مونومرها دارند. هم‌اکنون در اختراعات، مشتقات آکریلی الکل‌های

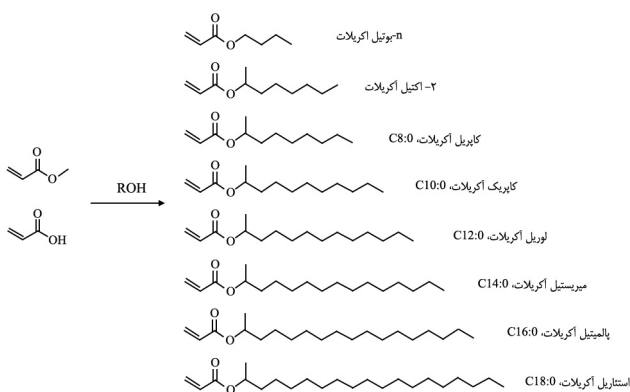
پنجره فرصت جدیدی را برای پلیمرهای زیست‌پایه و به ویژه برای چسب‌های PSA زیست‌پایه می‌گشاید [۸]. ولی منابع تولید این زیست‌پلیمرها، اغلب در رقابت با منابع غذایی و خوراکی ما هستند و جامعه شیمی سبز را با این پرسش روبه‌رو می‌کنند که آیا استفاده از چنین منابعی برای تولید زیست‌پلیمرها از نظر اخلاقی توجیه‌پذیر است. از منظر زیست‌پایداری باید اثرهای اجتماعی و زیست‌محیطی پلیمرهای زیست‌پایه بر تولید مواد اولیه به حداقل برسد. این چالش به تولید مواد اولیه خوراکی به اصطلاح نسل دوم زیست‌پایه با استفاده از ریزجلبک‌ها و مخمرهای مهندسی خاص منجر شده است [۹]. بدین ترتیب، منابع استفاده‌شده برای تولید پلیمرهای زیست‌پایه مشکلی برای تولید غذا و خوراک ایجاد نمی‌کنند. افزون بر این، زیست‌پایداری هم تحت تأثیر تولید (مواد اولیه و فرایند پلیمرشدن) و هم به کارگیری (قابلیت تبدیل به کمپوست و بازیافت) چسب‌های PSA است.

در ادامه، فرصت‌های موجود برای تولید چسب‌های PSA زیست‌پایه و زیست‌پایدار شامل جایگزین‌های مونومرهای کنونی، مونومرهای زیست‌پایه جدید و نیز روش‌های سنتز زیست‌پایدار بحث می‌شوند. در قسمت پایانی، بخشی درباره چالش‌های زیست‌پایداری مانند قابلیت‌های بازیافت و تبدیل به کمپوست مربوط به استفاده از چسب‌های PSA زیست‌پایه گنجانده شده است. ذکر این نکته نیز مهم است که این حوزه پژوهشی به سرعت در حال توسعه بوده و این بررسی، جامع نیست، زیرا مطالعات جدید به طور مکرر در حال گزارش هستند.

چسب‌های فشارحساس آکریلی زیست‌پایه

تاکنون توسعه چسب‌های PSA محلول در آب، که به طور عمده از طریق پلیمرشدن امولسیون تهیه می‌شوند، موفق‌ترین روش افزایش زیست‌پایداری در چسب‌های PSA بوده که سهم بزرگی از بازار این چسب‌ها را نیز به دست آورده است. چسب‌های زیست‌پایه جدید نیستند و زیست‌پلیمرهای طبیعی برای هزاران سال به‌عنوان مواد اتصال‌دهنده استفاده شده‌اند و پیشینه طولانی دارند [۱۰].

در زمینه مونومرهای (متا)آکریلی زیست‌پایه برای کاربردهای چسب‌های PSA، دو نوع رامی توان معرفی کرد. گروه اول، مونومرهای (متا)آکریلی رایج بوده که از منابع زیست‌پایه تولید می‌شوند. گروه دوم، مونومرهای زیست‌پایه‌ای هستند که در صنعت چسب‌های PSA جدید بوده و از طریق اصلاح شیمیایی منابع تجدیدپذیر تولید می‌شوند. هر دو گروه در ادامه توضیح داده می‌شوند.



شکل ۴- مونومرهای آکریلاتی زیست‌پایه استفاده‌شده در فرمول‌بندی‌های چسب‌ها که از آکریلیک اسید زیست‌پایه یا متیل آکریلات و یک الکل طبیعی سنتز شده‌اند.

چرب کاپریل، کاپیک، لوریل، میریستیل و پارمیتیل، کاربردهای زیای در کاربردهای چسب‌های PSA یافته‌اند [۱۳].

در حال حاضر، شرکت‌های صنعتی بزرگ مانند Arkema (با نام تجاری VISIOMER®) و Evonic (با نام تجاری SARBIO®) گستره وسیعی از مونومرهای (متا)آکریلی زیست‌پایه را در مقادیر تجاری تولید می‌کنند. یکی از این محصولات که توسط Evonic تولید می‌شود، ایزوبورنیل متاکریلات است که برای تولید آن از کامفن آغاز می‌کنند که ترکیب ترپنی در صمغ درخت کاج است. امروزه این مونومرها، در تهیه فرمول‌بندی چسب‌ها استفاده می‌شوند [۱۴].

گروه دوم: مونومرهای زیست‌پایه جدید در زمینه چسب‌های PSA آکریلی

نوع دوم مونومرها با ایده جاه‌طلبانه‌تری در خلق چسب‌های PSA زیست‌پایه آغاز شده‌اند تا چسب‌هایی با ویژگی‌های بهبودیافته یا جدید در ساختار یا عملکرد به‌وجود آورند که با استفاده از مواد پتروشیمیایی ممکن نیست. این گروه از تازه‌واردان در حال تبدیل به نقطه کانونی جدیدی برای پژوهش‌های منابع تجدیدپذیر هستند و در ادامه به معرفی انواع آن‌ها پرداخته شده است.

مونومرهای برپایه اسیدهای چرب

اسیدهای چرب از تری‌گلیسیریدها به دست می‌آیند که جزء اصلی روغن‌های گیاهی است. این روغن‌ها از دانه‌های گیاهان خاصی مانند سویا، خرما، کلزا یا گل آفتابگردان استخراج می‌شوند. ترکیب شیمیایی آن‌ها به شدت تابع منشأ طبیعی این ترکیبات است [۱۵]. از تری‌گلیسیریدها و از طریق تبادل استری می‌توان استرهای چرب به دست آورد. کاربرد اصلی استرهای متیل اسید چرب (FAMES) در صنعت صابون‌سازی و زیست‌دیزل است که می‌توانند به اسیدهای چرب و الکل‌های چرب تبدیل شوند [۱۶]. افزون بر این، می‌توان از گلیسرول که محصول جانبی تبادل استری تری‌گلیسیرید است، برای تولید آکرلیک اسید و سایر مواد استفاده کرد [۱۷].

در زمینه چسب‌های PSA، اسیدهای چرب معمولاً برای استفاده در پلیمرهای PSA آکریلی به (متا)آکریلات‌ها تبدیل می‌شوند. ویژگی معروف این مواد، انعطاف‌پذیری ذاتی و T_g کم آن‌هاست. همچنین آب‌گریزی اسیدهای چرب، موجب افزایش چسبندگی آن‌ها به مواد با انرژی سطحی کم مانند پلی‌اولفین‌ها یا تفلون می‌شود. به بیان دیگر، نقش استرهای آکریلی چرب آب‌گریزی تنها بهبود خاصیت زیستی آن‌ها نیست، بلکه خواص چسب را نیز بهبود

می‌دهند [۱۸].

Maaben و همکاران از FAMES در چسب‌های PSA زیست‌پایه استفاده کردند. آن‌ها ابتدا استرهای متیل غیراشباع را اپوکسیدار کردند. سپس، از طریق واکنش حلقه‌گشایی به مونومرهای آکریلی تبدیل و مونومرها با روش پلیمرشدن رادیکالی توده‌ای پلیمر شدند. توازن خواص چسبی (چسبندگی و هم‌چسبی) می‌تواند با پخت چسب در دماهای زیاد تنظیم شود. در ابتدای پخت چسب، به دلیل تشکیل شبکه سبکی از اتصالات عرضی، هر دو خاصیت چسبناکی و مقاومت پوستگی افزایش پیدا می‌کنند. ولی پخت بیشتر، هر دو این خاصیت‌ها را کاهش می‌دهد. درباره چسبندگی به سطوح با انرژی کم و مقاومت بیشتر نسبت به آب نیز نتایج گزارش شد. با تغییر زیرآیند از فولاد زنگ‌نزن به پلی‌اتیلن، کاهش نسبی کمی در کار چسبندگی نمونه‌های چسبی تولیدشده با استفاده از اسید چرب به دست آمد [۱۹،۲۰].

در مطالعات دیگری، روغن دانه‌های سویا که اپوکسیدار و آکریلات‌دار شده‌اند، با تابش نور فرابنفش در محیط توده، پلیمر شدند [۲۱،۲۲]. روش پلیمرشدن توده دارای مشکلاتی بوده و روش دیگری که هم برای کاربر و هم محیط زیست محبوب‌تر است، روش پلیمرشدن امولسیون است که چسب‌های PSA پایه‌آبی از این طریق به دست می‌آیند. این روش امکان کنترل دمای بهتری را حین فرایند پلیمرشدن فراهم می‌کند و چسب حاصل نیز به‌طور مستقیم به همان شکل تولیدشده، قابل استفاده است [۲۳].

نمونه‌ای از این مطالعات، بررسی اثر استناریل آکریلات (SA) برخواص رئولوژیکی چسب PSA تولیدشده به روش امولسیونی است (شکل ۴) [۱۷]. مطابق این مطالعه، مقدار بهینه SA برای ایجاد توازن میان دو خاصیت چسبندگی و هم‌چسبی لازم است و مقدار اضافی آن، اثر زیانباری بر خواص چسب خواهد داشت. در مطالعه دیگری ۲-اکتیل آکریلات (2OA) به‌عنوان مونومر چسب PSA که برپایه اسیدهای چرب است برای تهیه چسب‌های PSA پایه‌آبی استفاده شده است (شکل ۴) [۲۴]. مونومر 2OA را می‌توان از روغن کرچک تهیه کرد و با ایزوبورنیل متاکریلات و متاکریلات اسید کوپلیمر کرد تا چسب PSA آکریلاتی پایه‌آبی و تا حدودی زیست‌پایه تولید کرد. استفاده از 2OA توسط شرکت 3M به ثبت رسیده است [۲۵]. افزون بر این، برای ایجاد توازن میان خواص چسبندگی و هم‌چسبی می‌توان مونومر پیرونیل متاکریلات را که با نور UV فعال می‌شود، به همراه 2OA به فرمول‌بندی اضافه کرد [۲۶]. در مطالعات مشابه دیگری برای تهیه چسب PSA پایه‌آبی تجدیدپذیر، از (متا)آکریلات متیل اولئات و اولئیک اسید

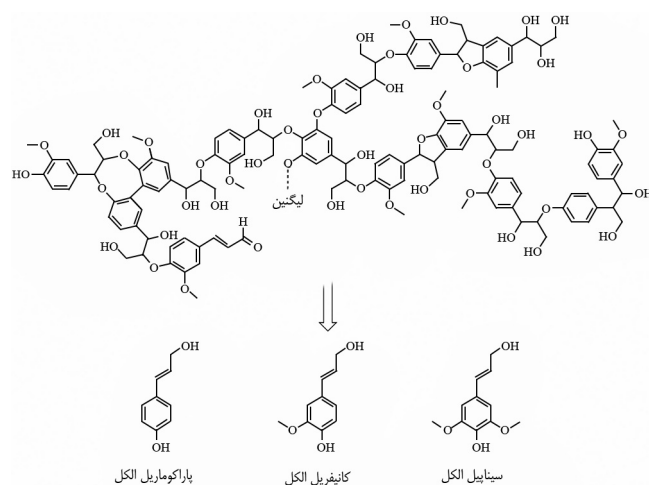
استفاده شده است که در کاربردهای مهندسی بافت، ترمیم زخم و دارورسانی تراپوستی قابل استفاده هستند [۲۷، ۲۸].

مونومرهای بر پایه لیگنین

لیگنین، پس از سلولوز و کیتین، بزرگترین منبع تجدیدپذیر ترکیبات آروماتیک است. در صنعت، این پلیمر گیاهی به شکل محصول جانبی در حین فرایند کرافت (Kraft) در صنعت کاغذ و خمیر تولید می شود [۲۹]. ساختار شیمیایی لیگنین، همان طور که در شکل ۵ دیده می شود، در نگاه اول پیچیده به نظر می رسد. ولی در واقع از سه پیش ماده مونومری اصلی یا مونولیگونال (monoligonal) به نام های p-کوماریل، کانیریل و سینوپیل الکل تشکیل شده است که با تشکیل اتصالات عرضی چگال، این معماری مولکولی را به وجود آورده اند. در ساختار لیگنین، گروه های هیدروکسیل زیادی وجود دارد، اما دسترسی به این گروه ها، به دلیل ممانعت فضایی مشکل است. این موضوع علاقه به استفاده از این ماده را در مقایسه با سایر منابع تجدیدپذیر کاهش داده است [۳۰، ۳۱].

همچنین، تنوع ساختارهای درشت مولکولی حاصل از واپلمر شدن لیگنین موجب عدم پایداری خواص ماده می شود. بدین دلیل امروزه، تنها ۲ درصد از لیگنین موجود برای تولید محصولات پلیمری استفاده می شود. لیگنین را می توان به ترکیبات دیگری نیز تبدیل کرد. وانیلین یکی از این ترکیبات است که طی فرایندی صنعتی، بهینه شده و با بازده قابل قبول از لیگنین، استخراج می شود [۳۲].

در حوزه چسب ها، Epps و همکاران وانیلین را به متاکریلات آن تبدیل کردند (شکل ۶) که می تواند جایگزین بخش سازنده



شکل ۵- بخشی از ساختار شیمیایی پیچیده لیگنین و سه مولکول آروماتیک فنیلی (مونولیگونال) سازنده آن.

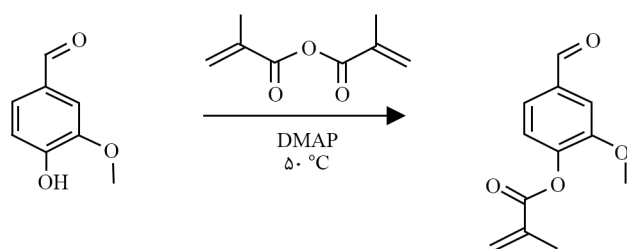
دارای T_g زیاد در کوپلیمر قطعه ای در ساخت چسب PSA شود [۳۳-۳۵]. هنگامی که وانیلین متاکریلات با لوریل متاکریلات ترکیب شود، متاکریلاتی بر پایه اسید چرب حاصل می شود که خواص گرمایی و رفتار جریانی آن با تغییر نسبت مونومرها، قابل تنظیم است [۳۳]. همین گروه پژوهشی، تهیه چسب PSA کارآمد بر پایه ۴-پروپیل سیرینگول (4-propylsyringol) و ۴-پروپیل گویاکول (4-propylguaiacyl) را گزارش کرده اند [۳۴]. این قطعات سازنده پلیمر چسبی، از واپلمر شدن لیگنین حاصل از درخت صنوبر به دست می آیند. با ترکیب دو ماده مزبور با n-بوتیل آکریلات از طریق سازوکار پلمر شدن RAFT، کوپلیمری قطعه ای با خواص چسبندگی و گرمایی عالی و مناسب برای کاربرد در چسب های PSA به دست می آید [۳۵].

بر اساس گزارش های روزافزون علمی درباره لیگنین، این پلیمر طبیعی ارزان، دردسترس و فراوان در صورتی که در مقادیر زیاد و به اندازه کافی خالص فراهم شود، می تواند یکی از بزرگترین فرصت های پژوهشی در زمینه پلیمرهای زیست پایه باشد.

مونومرهای بر پایه کربوهیدرات

کربوهیدرات ها فراوانترین گروه پلیمرهای طبیعی بوده و شامل سلولوز، نشاسته، همی سلولوز، آلژینات، کیتین و مشتقات آنها هستند. این مواد به دلیل فراوانی، عدم سمیت، زیست سازگاری و زیست تخریب پذیری در صنایع شیمیایی بسیار ارزشمند هستند. کربوهیدرات ها ساختارهای پیچیده ای دارند، شامل مونوساکاریدهای مختلف هستند و ترکیب شیمیایی آنها به شدت به منشأ این مواد بستگی دارد [۳۶، ۳۷].

قندهای سازنده سلولوز و همی سلولوز، مونومرهای غیراشباعی هستند که به دلیل عاملیت زیاد و قیمت کم، برای صنعت چسب جذاب هستند. شرکت Ecosynthetix که در زمینه مونومرهای آکریلی بر پایه قند کار می کند، نوعی چسب PSA زیست پایه جدید با نام تجاری Ecostix[®] توسعه داده است. این چسب های PSA



شکل ۶- تبدیل وانیلین به وانیلین متاکریلات.

صنعت شیمیایی و پلیمری رو به رشد است. فراوان‌ترین ترین‌ها مانند D-لیمونن و α - و β -پینن (شکل ۸) هم‌اکنون در مقیاس چندتنی در دسترس هستند و به‌طور گسترده به‌عنوان خوشبوکننده و طعم‌دهنده در صنعت اسانس و مواد غذایی به‌کار می‌روند [۴۲]. به دلیل مشکل بودن پلیمرشدن پیوند دوگانه در ترین‌ها، آن‌ها را به ترپنویید تبدیل می‌کنند (شکل ۸). آمادگی گروه هیدروکسیل در این ساختارها برای پلیمرشدن بیشتر و راحت‌تر است. اصلاح ترپنوییدها به مونومرهای (متا)آکریلات نیز گزارش شده است [۴۳].

تنوع ساختاری زیاد این مواد که به قطعات ساختاری با T_g های مختلف منجر می‌شود، در زمینه پژوهشی چسب‌های PSA مورد توجه قرار گرفته است. Baek و همکاران برای تهیه چسب‌های PSA آکریلی زیست‌پایه شفاف از تتراهیدروگرائیل (THGA) در ترکیب با ایزوبورنیل آکریلات [۴۴] و متیل آکریلات [۴۵] استفاده کردند (شکل ۹). پلیمرشدن این مونومرها در محیط توده و با تابش نور UV انجام شد که محصول و روش تهیه، دوست‌دار محیط زیست هستند.

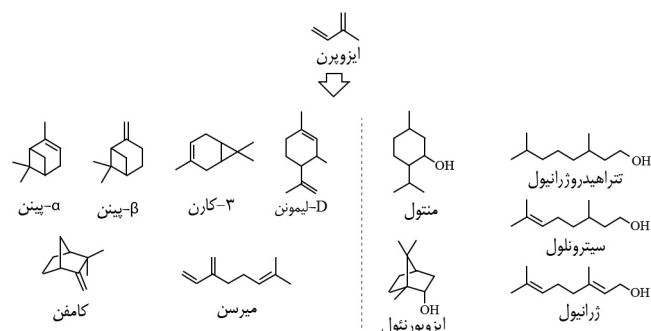
در حالی که چنین گزارش‌هایی، استفاده از ترین‌ها و به‌ویژه ترپنوییدها را ترغیب می‌کنند، چنین پژوهش‌هایی نیازمند بررسی‌های بیشتر است تا کارکردن با چسب حین کاربرد را آسان کند و با محدودیت‌ها و مقررات زیست‌محیطی جدید (که استفاده از چسب‌های برپایه حلال را متوقف می‌کند) مطابقت داشته باشد. در پاسخ به این پرسش، Noppalit و همکاران با استفاده از کopolymerهای سه‌قطعه‌ای برپایه ترپنویید که به روش ریزامولسیون پلیمر شده‌اند، چسب‌های فشارحساس آکریلیکی ساخته‌اند [۴۶]. در همین زمینه، Zhang و همکاران استفاده از روش‌های قابل انجام صنعتی‌تر، یعنی پلیمرشدن امولسیون را گزارش کرده‌اند. آن‌ها از ایزوبورنیل متاکریلات (iBnMA) به‌عنوان مونومر سخت در ترکیب با بوتیل آکریلات استفاده کردند تا چسب PSA آکریلی تهیه

جدید از درشت‌مونومرهای برپایه استرهای آلکیل پلی‌گلیکوسید مالئیک اسید ساخته شده‌اند و با مونومرهای متداول آکریلی در محیط امولسیون، کopolymer شده‌اند. واحدهای قند در چسب PSA، به‌گونه جالبی این ماده را پراکنش‌پذیر در آب و قابل خمیرکردن مجدد کرده و برای استفاده در صنعت کاغذسازی و بازیافت، مناسب ساخته است [۳۸].

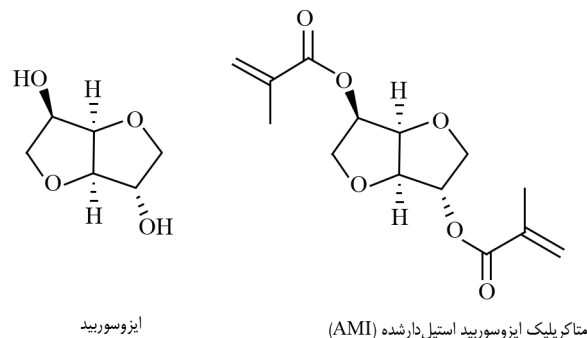
در متون علمی به استفاده از ایزوسوربید، که از هیدروژن‌دارکردن D-گلیکوز حاصل می‌شود، در چسب‌های PSA نیز اشاره شده است. ایزوسوربید چند نقش در تنظیم T_g ، طیف گرانبخشسان و خواص بین‌سطحی چسب ایفا می‌کند. Gallagher و همکاران در کار علمی خود، استفاده از متاکریلیک ایزوسوربید استیل‌دار شده (AMI) (شکل ۷) را به‌عنوان مونومری برای بخش سخت در کopolymerهای سه‌قطعه‌ای گزارش کرده‌اند [۳۹]. مقادیر کم از مونومرهای متاکریلات ایزوسوربید (حداکثر تا ۱ درصد وزنی) می‌تواند به ایجاد چسب فشارحساس پایه‌آبی منجر شود که قابلیت جداشدن آن در آب افزایش می‌یابد و بازیافت آن را بهبود می‌بخشد [۴۰]. گزارش شده، گلیکوز اصلاح شده با آکریلیک، جزء شیشه‌ای سودمندی برای توسعه خانواده جدیدی از کopolymerهای قطعه‌ای ABA برای مواد چسبی و الاستومری است [۴۱].

مونومرهای برپایه ترین

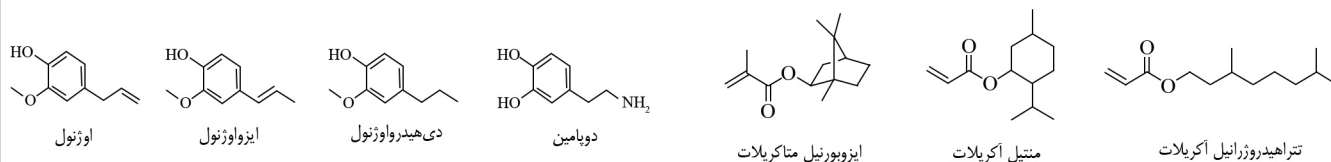
ترین‌ها به لحاظ ساختاری، گروه بزرگ و متنوعی از ترکیبات عالی تجدیدپذیر هستند [۱۵، ۴۲]. تمایز ساختاری این ترکیبات از سایر مواد طبیعی، در واحدهای ایزوپرن تشکیل‌دهنده آن‌هاست. با شروع از واحد ۵ کربنی می‌توان گستره کاملی از ساختارها و گروه‌های عاملی با نام ترین‌ها را به دست آورد که قابلیت بازآرایی در حضور آنزیم‌های خاص را دارند (شکل ۸) [۱۵]. به دلیل این تنوع ساختاری و عاملیت زیاد، علاقه به این ترکیبات در هر دو



شکل ۸- ترین‌های متداول (چپ) و ترپنوییدها (راست) استفاده شده در متون علمی.



شکل ۷- ساختار شیمیایی ایزوسوربید و متاکریلیک ایزوسوربید استیل‌دار شده مشتق از آن (AMI).



شکل ۹- (متا)آکریلات های برپایه ترپنئید در متون علمی در زمینه چسب های PSA.

شکل ۱۰- ساختار شیمیایی ایگنول، ایزوایگنول، دی هیدروایگنول و دوپامین.

همین موضوع کاربردهای تجاری مطابق با شرایط درخواستی را محدود می کند [۵].

استفاده از محصولات طبیعی در کاربردهای چسبی در منابع پژوهشی بسیاری آمده است. ولی، جامعه علمی نباید نقش طبیعت را تنها به تأمین کننده خوراک تجدیدپذیر محدود کند، بلکه باید بتواند از طبیعت، راهکارهایی برای اتصال جدید الهام بگیرد. برای مثال، توانایی چسبندگی مؤثر جانداران دریایی در بسیاری از شرایط لازم سخت و زیر آب، نمونه‌ای از این موضوع است. جزء فعال در این نوع اتصال L-دوپامین است (شکل ۱۰) [۴۹،۵۰]. این آمینو اسید حاوی کتکول، در ساختار پروتئین پای صدف یافت شده است. چسب های صدفی از نقطه نظر نیاز چسبندگی به چسب های درخور توجهی هستند که می توانند در محیط های زیر آب مانند قایق ها یا تجهیزات پزشکی استفاده شوند [۴۹]. همچنین، دوپامین به عنوان افزاینده چسبندگی به سطوح با سطح انرژی کم مانند پلی اولفین ها گزارش شده است.

چالش های زیست پایداری در استفاده از چسب های PSA زیست پایه

در این کار مروری، تمرکز بر تولید چسب های PSA آکرلی بود و با در نظر گرفتن موضوع زیست پایداری، به استفاده از مواد خام زیست پایه و فرایندهای دوستدار محیط زیست پرداخته شد. چسب های PSA موادی هستند که در بسیاری از محصولات وجود دارند، بنابراین به طور مستقیم بر محیط زیست اثر گذارند، زیرا با فرایندهایی مانند کمپوست سازی و بازیافت تداخل دارند. به منظور کاهش مؤثر اثرهای زیست محیطی ناشی از چسب های PSA در محصولات مختلف، باید آن ها را زیست تخریب پذیر کرد تا توسط ریزاندامگان تخریب شوند [۸]. تخریب کامل چسب های PSA، به دلیل آکرلی بودن زنجیر اصلی پلیمر آن ها مشکل به نظر می رسد. اما، قراردادن گروه های جانبی مانند کربوهیدرات ها، اسیدهای چرب و پلی استرها می تواند آن ها را زیست تخریب پذیر کند [۵]. وجود چسب های PSA در محصولات، بر بازیافت آن ها اثر گذار

شود که به طور کامل زیست سازگار باشد. مطابق گزارش Zhang و همکاران، iBnMA اثر مثبتی بر عملکرد چسب دارد، زیرا با ایجاد فاصله میان زنجیرها، ترشوندگی و در نتیجه چسبندگی چسب PSA را افزایش می دهد [۱۴]. این گزارش ها، نقطه شروع مطالعه Du Prez و همکاران شد تا محتوای زیست پایه را افزایش دهند و چسب های PSA آکرلی آبی برپایه ترپنئید را از طریق پلیمر شدن امولسیون سنتز کنند. مطابق این پژوهش، چسب حاصل خواص چسبندگی (چسبناکی، پوستگی و برشی) مشابه چسب های PSA برپایه نفت خام نشان داد. افزون بر این، چسب مزبور مشکلات سامانه های حلال پایه را هم نداشت [۴۷].

چنین مطالعاتی نشانگر علاقه فزاینده به ترین ها برای کاربرد در چسب PSA است و به عنوان جانشین معتبری برای مونومرهای برپایه نفت کنونی محسوب می شوند.

سایر مونومرهای زیست پایه

استفاده از مونومرهای زیست پایه به موارد پیش گفته در این مقاله، محدود نمی شود. برای مثال اوژنول (eugenol) (شکل ۱۰) و مشتقات آن، که از روغن گل میخک یا واپلیمر شدن لیگنین به دست می آیند، نیز منبع تجدیدپذیری برای قطعات سازنده (متا)آکرلی در کاربردهای چسبی هستند. در پژوهش Molina-Gutierrez و همکاران، با استفاده از پلیمر شدن امولسیون اوژنول، ایزو اوژنول و دی هیدرو اوژنول، لاتکس هایی با خواص چسبی به دست آمدند. ولی نبود روش مؤثری برای واپلیمر شدن لیگنین، استفاده از این اجزای ارزشمند را در تهیه چسب های PSA در مقیاس صنعتی با محدودیت مواجه کرده است [۴۸].

پروتئین ها نیز منبع الهام بخشی برای ساختن چسب ها هستند. ساختار پیچیده و منحصر به فرد آن ها، گستره وسیعی از کارکردها و ظرفیت های به کارگیری را ایجاد می کند. پروتئین های سویا و خون یا کازئین حاصل از شیر نیز در بسیاری از کاربردهای چسبی استفاده شده اند. اما، ساختار و خواص آن ها به گونه ای است که بسیار مستعد جذب رطوبت و در نتیجه کاهش استحکام اتصال هستند.

آن‌ها شرح داده شد تا خوانندگان را با تعدادی از پژوهش‌ها و پیشرفت‌های صنعتی آشنا کند و فرصت‌های موجود در زمینه‌های پژوهشی مختلف را ارائه کند. در سال‌های اخیر، پژوهش‌های فزاینده درباره یافتن جایگزین‌های زیست‌پایه برای استفاده در چسب‌های PSA با پیشرفت‌های مهمی همراه بوده است. چالش موجود، در ادامه این پیشرفت‌ها توسعه روش‌های زیست‌پایدار برای یافتن و سنتز مونومرهای سازگار با روش‌های پلیمرشدن مناسب است. بدین ترتیب، می‌توان به محصولات چسبی با خواص مدنظر و مطابق با نیاز نهایی دست یافت. افزون بر این، درک بهتر تغییرات و پیشرفت‌ها در زمینه توپولوژی درشت‌مولکول‌ها، چشم‌اندازهای احتمالی جدیدی در این زمینه و راه‌حل‌هایی برای چالش‌های کنونی و محدودیت‌های موجود در چسب‌های PSA جدید را ارائه خواهد داد.

است. مثال واضحی در این باره، بازیافت کاغذ است. در فرایند بازیافت کاغذ و خمیرسازی، اجزای کاغذ جدا می‌شوند تا الیاف خالص و بدون هر گونه افزودنی به دست آید. بنابراین، چسب‌ها نیز باید جدا شوند. اگر بخش‌های چسبناک بزرگ باشند، به‌طور مؤثر جدا می‌شوند. ولی اگر کوچک‌تر از 0.5 mm باشند، نمی‌توان آن‌ها را جدا کرد و کیفیت محصول بازیافتی نهایی کاهش می‌یابد [۵۲]. در این باره نیز استفاده از مونومرهای آکریلی آب‌گریز زیست‌پایه، جدایش چسب را آسان‌تر می‌کند [۵۳].

نتیجه‌گیری و چشم‌انداز آینده

در این نوشتار، خلاصه‌ای درباره مونومرهای مختلف برای چسب‌های PSA آکریلی زیست‌پایه و روش‌های مختلف سنتز

مراجع

- Creton C., Pressure-Sensitive Adhesives: An Introductory Course, *MRS Bull.*, **28**, 434-439, 2003.
- Benedek I., *Pressure-Sensitive Adhesives and Applications*, Marcel Dekker, New York, 2005.
- Satas D., *Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology*, Springer, New York, 1989.
- Paul C.W., Pressure-Sensitive Adhesives (PSAs), in *Handbook of Adhesion Technology*, Springer, Berlin, 2011.
- Pizzi A. and Mittal K.L., Pressure-Sensitive Adhesives, *Handbook of Adhesive Technology*, Chap. 44, CRC, 2018.
- Pressure Sensitive Adhesives Market-Global Forecast to 2026, Markets and Markets, 2016.
- Ballard N. and Asua J.M., Radical Polymerization of Acrylic Monomers: An Overview, *Prog. Polym. Sci.*, **79**, 40-60, 2018.
- Heinrich L.A., Future Opportunities for Bio-Based Adhesives—Advantages Beyond Renewability, *Green Chem.*, **21**, 1866-1888, 2019.
- Lambert S. and Wagner M., Environmental Performance of Bio-Based and Biodegradable Plastics: The Road Ahead, *Chem. Soc. Rev.*, **46**, 6855-6871, 2017.
- Buchan S., Rubber to Metal Bonding, Crosby Lockwood and Son, 1959.
- BASF, Cargill and Novozymes Achieved Another Milestone In Bio-Based Acrylic Acid, Available in: <https://www.basf.com/fi/en/media/news-releases/2014/09/p-14-336.html>, November 2020.
- Tichý J., Oxidation of Acrolein to Acrylic Acid over Vanadium-Molybdenum Oxide Catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.*, **157**, 363-385, 1997.
- Ying-Yuh L. and Anderson K.S., Microsphere Pressure Sensitive Adhesive Composition, *W.O. Pat. 2010/075387A2*, 2009.
- Zhang L., Cao Y., Wang L., Shao L., and Bai Y., Polyacrylate Emulsion Containing IBOMA for Removable Pressure Sensitive Adhesives, *J. Appl. Polym. Sci.*, **133**, 2016.
- Gandini A. and Lacerda T.M., From Monomers to Polymers from Renewable Resources: Recent Advances, *Prog. Polym. Sci.*, **48**, 1-39, 2015.
- European Biodiesel Board, Grouping Major Biodiesel Producers and Promoting the Use of Biodiesel in the EU. Available in: <https://www.ebb-eu.org>, November 2020.
- McCoy M., Dow Plans Propylene Glycol from Renewable Feedstock, *Chem. Eng. News*, **85**, 2007.
- Agirre A., Nase J., Degrandi E., Creton C., and Asua J.M., Improving Adhesion of Acrylic Waterborne PSAs to Low Surface Energy Materials: Introduction of Stearyl Acrylate, *J.*

- Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **48**, 5030-5039, 2010.
19. Maassen W., Meier M.A., and Willenbacher N., Unique Adhesive Properties of Pressure Sensitive Adhesives from Plant Oils, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **64**, 65-71, 2016.
 20. Maaßen W., Oelmann S., Peter D., Oswald W., Willenbacher N., and Meier M.A., Novel Insights into Pressure-Sensitive Adhesives Based on Plant Oils, *Macromol. Chem. Phys.*, **216**, 1609-161, 2015.
 21. Ahn B.K., Sung J., Rahmani N., Wang G., Kim N., Lease K., and Sun X.S., UV-Curable, High-Shear Pressure-Sensitive Adhesives Derived from Acrylated Epoxidized Soybean Oil, *J. Adhes.*, **89**, 323-338, 2013.
 22. Li Y. and Sun X.S., Synthesis and Characterization of Acrylic Polyols and Polymers from Soybean Oils for Pressure-Sensitive Adhesives, *RSC Adv.*, **5**, 44009-44017, 2015.
 23. Fonseca G.E., McKenna T.F., and Dube M.A., Miniemulsion vs. Conventional Emulsion Polymerization for Pressure-Sensitive Adhesives Production, *Chem. Eng. Sci.*, **65**, 2797-2810, 2010.
 24. Badía A.N., Movellan J., Barandiaran M.A.J.S., and Leiza J.R., High Biobased Content Latexes for Development of Sustainable Pressure Sensitive Adhesives, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **57**, 14509-14516, 2018.
 25. Anderson K.S., Lewandowski K.M., Fansler D.D., Gaddam B.N., Joseph E.G., 2-Octyl (Meth)Acrylate Adhesive Composition, *U.S. Pat. 7, 893,179*, 2008.
 26. Badía A.N., Santos J.I., Agirre A., Barandiaran M.J., and Leiza J.R., UV-Tunable Biobased Pressure-Sensitive Adhesives Containing Piperonyl Methacrylate, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **7**, 19122-19130, 2019.
 27. Wool R.P. and Bunker S.P., Pressure Sensitive Adhesives From Plant Oils, *Google Patents*, 2003.
 28. Bunker S., Staller C., Willenbacher N., and Wool R., Miniemulsion Polymerization of Acrylated Methyl Oleate for Pressure Sensitive Adhesives, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **23**, 29-38, 2003.
 29. Lora J., *Industrial Commercial Lignins: Sources, Properties and Applications, Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, Elsevier, Amsterdam, 225-241, 2008.
 30. Ganewatta M.S., Lokupitiya H.N., and Tang C., Lignin Biopolymers in the Age of Controlled Polymerization, *Polymers*, **11**, 1176, 2011.
 31. Wang Y.-Y., Meng X., Pu Y., and Ragauskas A.J., Recent Advances in the Application of Functionalized Lignin in Value-Added Polymeric Materials, *Polymers*, **12**, 2277, 2020.
 32. Voith T. and Rohr P.R.V., Demonstration of a Process for the Conversion of Kraft Lignin into Vanillin and Methyl Vanillate by Acidic Oxidation in Aqueous Methanol, *Indust. Eng. Chem. Res.*, **49**, 520-525, 2010.
 33. Holmberg A.L., Stanzione J.F., Wool R.P., and Epps T.H., A Facile Method for Generating Designer Block Copolymers from Functionalized Lignin Model Compounds, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2**, 569-573, 2014.
 34. Wang S., Shuai L., Saha B., Vlachos D.G., and Epps T.H., From Tree to Tape: Direct Synthesis of Pressure Sensitive Adhesives from Depolymerized Raw Lignocellulosic Biomass, *ACS Cent. Sci.*, **4**, 701-708, 2018.
 35. Holmberg A.L., Reno K.H., Wool R.P., Epps T.H., Biobased Building Blocks for the Rational Design of Renewable Block Polymers, *Soft Matter.*, **10**, 7405-7424, 2014.
 36. Galbis J. and García-Martín M., Sugars as Monomers, in *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, Elsevier, 89-114, 2008.
 37. Llevot A., Dannecker P.K., von Czapiewski M., Over L.C., Söyler Z., and Meier M.A., Renewability is Not Enough: Recent Advances in the Sustainable Synthesis of Biomass-Derived Monomers and Polymers, *Chem.-A Eur. J.*, **22**, 11510-11521, 2016.
 38. Bloembergen S., McLennan I.J., and Narayan R., Environmentally Friendly Sugar-Based Vinyl Monomers Useful in Repulpable Adhesives and Other Applications, *Google Patents*, 2001.
 39. Gallagher J.J., Hillmyer M.A., and Reineke T.M., Isosorbide-Based Polymethacrylates, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **3**, 662-667, 2015.
 40. Badía A., Agirre A., Barandiaran M.J., and Leiza J.R., Removable Biobased Waterborne Pressure-Sensitive Adhesives Containing Mixtures of Isosorbide Methacrylate Monomers, *Biomacromolecules*, **21**, 4522-4531, 2020.
 41. Nasiri M. and Reineke T.M., Sustainable Glucose-Based Block Copolymers Exhibit Elastomeric and Adhesive Behavior, *Polym. Chem.*, **7**, 5233-5240, 2016.
 42. Silvestre A.J. and Gandini A., *Terpenes: Major Sources, Properties and Applications, in Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, Elsevier, 17-38, 2008.
 43. Droesbeke M.A. and Du Prez F.E., Sustainable Synthesis

- of Renewable Terpenoid-Based (Meth)Acrylates Using the CHEM21 Green Metrics Toolkit, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **7**, 11633-11639, 2019.
44. Baek S.-S., Jang S.-H., and Hwang S.-H., Construction and Adhesion Performance of Biomass Tetrahydro-Geraniol-Based Sustainable/Transparent Pressure Sensitive Adhesives, *J. Indust. Eng. Chem.*, **53**, 429-434, 2017.
45. Baek S.S. and Hwang S.H., A Preparation of Biomass-Based Transparent Pressure Sensitive Adhesives for Optically Clear Adhesive and Their Adhesion Performance, *Eur. Polym. J.*, **92**, 97-104, 2017.
46. Noppalit S., Simula A., Billon L., and Asua J.M., On the Nitroxide Mediated Polymerization of Methacrylates Derived from Bio-Sourced Terpenes in Miniemulsion, A Step towards Sustainable Products, *Polym. Chem.*, **11**, 1151-1160, 2020.
47. Drosbeke M.A., Simula A., Asua J.M., and Du Prez F.E., Biosourced Terpenoids for the Development of Sustainable Acrylic Pressure-Sensitive Adhesives via Emulsion Polymerization, *Green Chem.*, **22**, 4561-4569, 2020.
48. Molina-Gutiérrez S., Ladmiral V., Bongiovanni R., Caillo S., and Lacroix-Desmazes P., Emulsion Polymerization of Dihydroeugenol, Eugenol, and Isoeugenol-Derived Methacrylates, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **58**, 21155-21164, 2019.
49. Faure E., Falentin-Daudré C., Jérôme C., Lyskawa J., Fournier D., Woisel P., and Detrembleur C., Catechols as Versatile Platforms in Polymer Chemistry, *Prog. Polym. Sci.*, **38**, 236-270, 2013.
50. Kord Forooshani P. and Lee B.P., Recent Approaches in Designing Bioadhesive Materials Inspired by Mussel Adhesive Protein, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **55**, 9-33, 2017.
51. Lander M.R., Zhang J., and Severtson S.J., Pressure-Sensitive Adhesives having High Bio-Based Content and Macromonomers for Preparing Same, *Google Patents*, 2016.
52. Doshi M., Aziz S., De Jong R., and Houtman C., Effect of Pulper Consistency on Stickies Size Distribution, *TAPPI J.*, **17**, 8, 461-468, 2018.
53. Guo J., Severtson S.J., and Gwin L.E., Optimizing the Monomer Composition of Acrylic Water-Based Pressure-Sensitive Adhesives to Minimize their Impact on Recycling Operations, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 2753-2759, 2007.