

key words

Pressure-sensitive adhesive

Tack

Shear strength

Polyurethane/acrylic
blend

Viscoelasticity

Evaluation of Tack and Shear Strength of Pressure-Sensitive Adhesives Comprised of Polyurethane and Acrylic Copolymer Blend

As'ad Zandi and Somayeh Ghasemirad*

Polymer Engineering Department, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, P. O. Box 14115-114, Tehran, Iran

Abstract

Research subject: In recent years, several studies have been performed for improving the adhesion properties of polyurethane and acrylic pressure-sensitive adhesives (PSAs). Generally, polyurethane PSAs are of higher shear strength, while acrylic PSAs have higher tack. This research is a feasibility study of exploiting the properties of both of these adhesives through a simple blending method, and the adhesion properties were evaluated.

Research approach: First, acrylic copolymer (Ac) consisting of 82 vol. % butyl acrylate and 18 vol. % methyl methacrylate was solution polymerized. On the other hand, a thermoplastic polyurethane (TPU) containing 17.5 wt. % hard segment was prepared by bulk polymerization. Blending of these two polymers was performed by solution mixing. Solutions of the pure polymers and their blends at different contents were cast on polyethylene terephthalate backing and dried at room temperature. Fourier transform infrared spectroscopy, gel permeation chromatography, and differential scanning calorimetry were used to identify TPU and Ac. Loop tack, static shear strength, dynamic mechanical behavior, contact angle of sessile drop, morphology, and haze of the PSAs were evaluated.

Main results: Tack of the acrylic PSA was higher than TPU PSA. Tack of the blend PSAs containing 20, 40, and 60 wt. % TPU was higher than the pure components and that of the blend containing 40 wt. % TPU was maximum. This blend demonstrated the lowest water contact angle compared to the other blends and the shortest relaxation time compared to the pure polymers, which resulted in better wetting and higher tack. The shear strength of the PSAs increased with increase in the content of TPU to higher than 40 wt. % in the blends compared to the acrylic PSA; so that the pure TPU showed the highest modulus at various frequencies and hence exhibited high-shear PSA characteristics in the Chang's viscoelastic window and the highest adhesion strength. The immiscibility of the blends was confirmed by measuring the haze and calculating the Hansen solubility parameter.

*To whom correspondence should be addressed:
ghasemirad@modares.ac.ir

ارزیابی نوچی و استحکام برشی چسب‌های فشار حساس متشکل از آمیخته پلی‌یورتان و کوپلیمر اکریلیکی

اسعد زندی و سمیه قاسمی راد*

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۱۴-۱۴۱۱۵

چکیده

موضوع تحقیق: در سال‌های اخیر مطالعات زیادی برای بهبود خواص چسبندگی چسب‌های فشار حساس (PSA‌های) پلی‌یورتانی و اکریلیکی صورت گرفته است. به‌طور کلی، PSA‌های پلی‌یورتانی از استحکام برشی بالاتر و PSA‌های اکریلیکی از نوچی بالاتری برخوردارند. موضوع این پژوهش، امکان‌سنجی بهره‌برداری از خواص هر دو این چسب‌ها از طریق روش ساده آمیخته‌سازی و ارزیابی دو خاصیت مذکور بود.

روش تحقیق: ابتدا کوپلیمر اکریلیکی (Ac) متشکل از ۸۲ درصد حجمی بوتیل‌اکریلات و ۱۸ درصد حجمی متیل‌متاکریلات به روش محلولی سنتز شد. از سوی دیگر، پلی‌یورتان گرمانرم (TPU) حاوی ۱۷/۵ درصد وزنی بخش سخت به روش توده تهیه شد. آمیخته‌سازی این دو پلیمر از طریق اختلاط محلول آن‌ها انجام شد. محلول پلیمرهای خالص و آمیخته‌های آن‌ها در ترکیب‌درصدهای متفاوت بر لایه پلی‌اتیلن ترفتالات ریخته‌گری و در دمای محیط خشک شد. برای شناسایی پلیمرهای TPU و Ac از آزمون‌های طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه، سوانگاری ژل تراوایی و گرماسنجی پویایی تفاضلی استفاده شد. نوچی حلقوی، استحکام برشی استاتیک، رفتار دینامیکی مکانیکی، زاویه تماس قطره ایستا، ریخت‌شناسی (Morphology) و کدروی PSA‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت.

نتایج اصلی: نوچی PSA اکریلیکی از پلی‌یورتانی بالاتر بود. نوچی PSA‌های آمیخته‌ای حاوی ۲۰، ۴۰ و ۶۰ درصد وزنی TPU بالاتر از نوچی اجزای خالص و در آمیخته‌های حاوی ۴۰ درصد وزنی TPU بیشینه بود. این آمیخته نسبت به سایر آمیخته‌ها کم‌ترین زاویه تماس آب و نسبت به پلیمرهای خالص کم‌ترین زمان آسودگی را نشان داد که نتیجه آن ترشوندگی (Wetting) بهتر زیرآیند و نوچی بالاتر بود. استحکام برشی PSA‌ها با افزایش مقدار TPU به بالاتر از ۴۰ درصد وزنی در آمیخته‌ها نسبت به PSA اکریلیکی افزایش یافت؛ به‌طوری که TPU خالص با بالاترین مدول در بسامدهای مختلف و در نتیجه قرارگیری در منطقه PSA با استحکام برشی بالا در پنجره گرانروکشسانی چانگ، از بیشترین استحکام چسبندگی برخوردار بود. امتزاج‌ناپذیری آمیخته‌ها با آزمون کدروی سنجی و محاسبه پارامتر حلالیت هسنن تأیید شد.

فصلنامه علمی - پژوهشی بین‌رشته‌ای
سال پنجم، شماره ۴، نسخه ۱
زمستان ۱۴۰۰، صفحه ۶۷-۵۵

کلمات کلیدی

چسب فشار حساس

نوچی

استحکام برشی

آمیخته پلی‌یورتان / اکریلیک

گرانروکشسانی

*مسئول مکاتبات:

ghasemirad@modares.ac.ir

۱ مقدمه

چسب ماده‌ای غیرفلزی است که برای اتصال دو یا چند جسم مجزا استفاده می‌شود [۱]. امروزه ایجاد اتصال با استفاده از چسب، جایگزین شیوه‌های مکانیکی قدیمی ایجاد سازه یعنی اتصال اجزا به کمک میخ، پیچ و پرچ شده است. مزیت این نوع اتصال، کمینه‌سازی تمرکز تنش و اتلاف نیروی مکانیکی اعمالی از طریق خواص گرانبه‌کشان چسب است [۲]. چسب‌های فشارحساس (PSA) جامدات گرانبه‌کشان نرمی هستند که با اعمال فشار اندک، در مدت زمان بسیار کوتاهی روی بستر می‌چسبند [۳]. PSAها در طیف گسترده‌ای از زمینه‌های صنعتی مانند محصولات پزشکی، الکترونیک، خودرو و غیره کاربرد دارند [۴] و از مواد پلیمری متنوعی تهیه می‌شوند. نوچی و استحکام برشی، دو ویژگی مهم PSAها هستند. نوچی توانایی چسبندگی آنی چسب به زیرآیند تحت فشار کم و استحکام برشی، هم‌چسبی یا مقاومت PSA در برابر جریان را نشان می‌دهد [۵]. به‌طور کلی، وزن مولکولی، دما و ساختار پلیمر سازنده چسب، بر نوچی و برهم‌کنش بین سطح چسب و زیرآیند اثرگذار است [۶].

PSAهای اکریلیکی یکی از مهم‌ترین دسته‌های این نوع از چسب‌ها هستند [۷، ۱] و در تولید نوارچسب‌ها (Tapes) [۸]، برچسب‌ها یا فیلم‌های محافظ [۹] کاربرد دارند. استفاده از مونومرهای متنوع اکریلیکی، امکان دستیابی به دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) پایین را فراهم می‌کند. به علاوه، PSAهای اکریلیکی، شفاف، بی‌رنگ و در برابر اکسایش مقاوم هستند [۱۰]. این نوع از PSAها از چسبندگی ذاتی بهتری نسبت به بسیاری از پلیمرها برخوردارند [۱] و پژوهش‌های زیادی را به خود اختصاص داده‌اند. اخیراً تاکاهاشی و همکاران [۱۱] اثر نوچی‌افزا (Tackifier) را بر رشته‌شوندگی (Fibrillation) PSA اکریلیکی در آزمون نوچی بررسی کردند. افزایش چشمگیر مدول ذخیره و اتلاف چسب حاوی نوچی‌افزا در سرعت‌های زاویه‌ای بالا، به مقاومت سطح چسب در برابر جمع‌شدگی (Shrinkage) در محل تماس با زیرآیند منجر شد. این امر متعاقباً به حفظ سطح تماس برای تأمین ازدیاد طول کافی حین رشته‌شوندگی چسب انجامید. چک (Czech) و همکارانش [۱۲] اثر عوامل اتصال عرضی گرمایی مختلفی را بر عملکرد سامانه PSA اکریلیکی پایه‌حلالی حاوی گروه‌های کربوکسیلی بررسی کردند. بهترین تعادل بین نوچی و استحکام برشی این چسب‌های دارای اتصال عرضی با استفاده از دی‌اتوکسی‌متیل-دی‌متوکسی‌متیل بنزوگوانامین و دو رزین ملایمی هگزامتوکسی‌متیل ملایمین و دی‌متوکسی‌متیل-تترامتیلول ملایمین به‌دست آمد. اگرچه عملکرد گرمایی و برشی چسب با استفاده از عامل اتصال عرضی رزین بنزوگوانامین بالاتر بود، اما

به‌دلیل قیمت بالاتر این رزین نسبت به رزین‌های ملایمین، استفاده از مخلوط این دو نوع رزین پیشنهاد شد.

دسته پرکاربرد و مهم دیگری از PSAها بر پایه پلی‌یورتان‌های گرمانرم (TPUs) بوده که از طریق واکنش دی‌ایزوسیانات با دی‌ال سنتز می‌شوند [۱]. تنظیم رابطه ساختار-خواص در TPUها به واسطه وجود اجزای سخت و نرم ناسازگار به لحاظ ترمودینامیکی، امکان‌پذیر است. جزء نرم انعطاف‌پذیر از دی‌ال‌های با وزن مولکولی بالا تشکیل می‌شود و جزء سخت با قطبیت بالاتر، متشکل از دی‌ایزوسیانات و دی‌ال با وزن مولکولی کم یا دی‌آمین به‌عنوان زنجیرافزا (Chain extender) بوده و به بهبود خواص مکانیکی منجر می‌شود. استفاده از چنین کوپلیمرهایی با هدف کنترل خواص گرانبه‌کشان PSAها و تأمین خواص کشسان توسط جزء سخت و خواص گرانبه‌کشان جزء نرم صورت می‌گیرد. اخیراً برای تنظیم خواص TPU-PSAها، راهکار ساده تغییر محتوای بخش سخت (Hard segment) از طریق اختلاط پلی‌اتر پلی‌ال‌های با وزن مولکولی کم و زیاد، با حفظ نسبت NCO به OH برابر با یک پیشنهاد شده است [۱۳، ۱۴]. با افزایش مقدار پلی‌ال با وزن مولکولی کم و در نتیجه افزایش محتوای بخش سخت این PSAها، استحکام برشی افزایش یافت، اما نوچی حلقوی (Loop tack) بدون بروز روند مشخص، در اکثر موارد کاهش نشان داد. فونسانتا و مارتین مارتینز [۱۵] TPU-PSA را با اختلاط دو پلی‌ال متفاوت پلی‌پروپیلن گلیکول و پلی (۴ بوتیلن آدیپات) و استفاده از نسبت NCO به OH برابر با ۱/۳ تهیه کردند که با افزایش مقدار پلی (۴ بوتیلن آدیپات) نوچی نمونه‌ها کاهش یافت. همچنین در پژوهشی دیگر از این گروه، TPU-PSA از اختلاط پلی‌ال‌های پلی‌پروپیلن گلیکول و پلی‌تترامتیلن اتر گلیکول و استفاده از نسبت NCO به OH برابر با ۱/۲ طراحی شد. با افزایش مقدار پلی‌تترامتیلن اتر گلیکول، استحکام برشی افزایش، اما نوچی در نمونه‌های شامل ۲۵ و ۵۰ درصد وزنی پلی‌تترامتیلن اتر گلیکول افزایش و برای نمونه ۷۵ درصد وزنی کاهش یافت [۱۵].

به‌طور کلی آمیخته‌سازی پلیمرها با هدف بهره‌برداری از خواص هر کدام از اجزای سازنده صورت می‌گیرد [۱۶]. اگرچه آمیخته‌های امتزاج‌پذیر مورد توجه اغلب پژوهشگران است، اما مطالعات هدفمندی بر آمیخته‌های امتزاج‌ناپذیر با هدف استفاده آسان از پلیمرها از طریق آمیخته‌سازی صورت گرفته است. کاهش محتوای پرکننده گران قیمت در سامانه [۱۷] و جداسازی گاز [۱۸، ۱۹] با استفاده از آمیخته‌های امتزاج‌ناپذیر گزارش شده است. تقی‌زاده و همکاران [۶] به‌منظور افزایش حلالیت دارو در زمینه پلیمری و در نتیجه بهبود رها

بوتان‌دی‌ال (1,4-Butanediol, BD) و کاتالیزگر دی‌بوتیل قلع دی‌لورات (Dibutyl tin dilaurate, DBTDL) از شرکت مرک (Merck) آلمان خریداری شدند. ۴ و ۴-متیلن‌بیس(فنیل ایزوسیانات) (Methylenebis, MDI) (phenyl isocyanate) (۴,۴-)، توسط شرکت پتروشیمی کارون فراهم شد. آغازگر آزوبیس(ایزوبوتیرونیتریل) (Azobis(isobutyronitrile), AIBN) از شرکت سامچون کره و پلی‌پروپیلن‌گلیکول با وزن مولکولی ۲۰۰۰ گرم بر مول (Polypropylene glycol, PPG) از شرکت اصفهان کوپلیمر خریداری شد. برای تعیین NCO آزاد، دی‌اتیل آمین، استون و بروموفنول آبی از شرکت مرک (Merck) آلمان و هیدروکلریک اسید (HCl) و سدیم هیدروکسید از شرکت دکتر مجلی خریداری شد.

۲-۲ سنتز کوپلیمر اکریلیکی

پلیمری شدن محلولی کوپلیمر اکریلیکی پلی(متیل متاکریلات-تصادفی-بوتیل اکریلات) حاوی ۱۸ درصد حجمی متیل متاکریلات به صورت پیمان‌های (Batch) در بالن سه‌دهانه ۲۵۰ میلی‌لیتری مجهز به مبرد و تحت دمش نیتروژن در دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴/۵ ساعت با سرعت اختلاط ۲۵۰

دارو از زمینه، از آمیخته PSA اکریلیکی و درصدهای مختلف پلی‌وینیل‌پیرولیدون (PVP) استفاده کردند. اگرچه آمیخته حاوی ۵ درصد وزنی PVP بیشینه نوچی را در بازه صفر تا ۳۰ درصد وزنی PVP نشان داد، اما مقدار نوچی آن از چسب فشارحساس اکریلیکی خالص کمتر بود. بالا بودن نوچی آمیخته حاوی ۵٪ وزنی PVP نسبت به سایر آمیخته‌ها، به توزیع مناسب این جزء در چسب و در نتیجه تشکیل فاز پیوسته توسط جزء اکریلیکی نسبت داده شد. اما با افزایش غلظت PVP فاز پراکنده به وجود آمد که به دلیل گرانی بالتر نسبت به فاز پیوسته، قادر به ترشوندگی زیرآیند نبود و در نتیجه باعث کاهش نوچی شد. فوجیتا و همکاران [۲۰] تأثیر امتزاج‌پذیری و خواص گرانی و کشسان را بر استحکام برشی چسب فشارحساس بر پایه لاستیک طبیعی بررسی کردند. در آمیخته‌های امتزاج‌ناپذیر با افزایش درصد رزین هیدروکربنی امتزاج‌ناپذیر (Kristalex ۱۱۲۰)، به دلیل افزایش مدول ترازه، استحکام برشی نمونه‌ها افزایش یافت.

به‌طور کلی، PSA‌های اکریلیکی نوچی بالاتر اما استحکام برشی پایین‌تری نسبت به PSA‌های پلی‌یورتانی دارند [۲۱]. بنابراین، پژوهش جاری با

جدول ۱. فرمول‌بندی سنتز کوپلیمر اکریلیکی
Table 1. Formulation for synthesis of acrylic copolymer

Content (g)	Ingredient
43.79	BA
10.15	MMA
81.18	EAc
0.539	AIBN

دور بر دقیقه انجام شد [۲۲]. فرمول‌بندی سنتز این کوپلیمر در جدول ۱ ارائه شده است.

۲-۳ سنتز پلی‌یورتان گرمانرم

سنتز TPU در بالن سه‌دهانه ۲۵۰ میلی‌لیتری تحت دمش نیتروژن انجام شد. بدین منظور، پس از ذوب MDI در ۸۰ درجه سانتی‌گراد، اختلاط آن با PPG با نسبت ۱:۱ NCO:OH در همین دما با سرعت اختلاط ۲۵۰ دور بر دقیقه انجام شد [۱۳، ۱۴]. PPG پیش از استفاده در ۸۰ درجه سانتی‌گراد تحت خلاء ۳۰۰ mbar به مدت ۲ ساعت خشک شد. پس از ۳۰ دقیقه از شروع واکنش، ۰/۱۴ گرم کاتالیزگر DBTDL به سامانه اضافه و سرعت اختلاط به ۸۰ دور بر دقیقه کاهش داده شد. زمان لازم برای ثابت شدن NCO آزاد در پیش‌پلیمر، از طریق تیتراسیون با دی‌بوتیل‌آمین، ۲ ساعت به‌دست آمد. بنابراین، پس از گذشت ۲/۵ ساعت از آغاز واکنش، زنجیرافزا افزوده شد و اختلاط به مدت ۵ دقیقه

هدف امکان‌سنجی استفاده از آمیخته این دو پلیمر در طراحی چسب فشارحساس و بررسی اثر ترکیب درصد اجزا بر نوچی و استحکام برشی به عنوان دو خاصیت در تقابل PSA‌ها انجام شده است. بدین منظور TPU-PSA به روش توده (Bulk) و PSA اکریلیکی به روش محلولی سنتز و با یکدیگر در حلال مشترک مخلوط شد. نوچی، استحکام برشی، خواص گرانی و کشسانی، خواص سطحی، ریخت‌شناسی (Morphology) و کدری PSA‌های حاصل مورد ارزیابی قرار گرفت.

۲ بخش تجربی

۲-۱ مواد

مونومرهای متیل متاکریلات (Methyl methacrylate, MMA) و بوتیل اکریلات (Butyl acrylate, BA)، حلال‌های اتیل استات (Ethyl acetate, EAc) و دی‌متیل‌فرمامید (N,N-dimethylformamide, DMF)، زنجیرافزای (۴-

به‌عنوان حامل پلیمر استفاده شد. آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی با استفاده از دستگاه Mettler Toledo DSC1 با نرخ تغییرات دمایی ۱۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه و تحت دمش نیتروژن با دبی ۸۰ میلی‌لیتر بر دقیقه انجام شد. فیلم‌های TPU و Ac نخست از دمای اتاق تا ۸۰- درجه سانتی‌گراد سرد شدند و سپس، هم‌زمان با گردآوری داده، تا دمای بالا (۲۵۰) درجه سانتی‌گراد برای TPU و ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد برای Ac) حرارت دیده و بلافاصله تا دمای ۸۰- درجه سانتی‌گراد سرد شده و مجدداً تا دمای بالا (۲۵۰) درجه سانتی‌گراد برای TPU و ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد برای Ac) حرارت دیدند.

آزمون دینامیکی مکانیکی گرمایی فیلم‌های Ac، TPU و Ac-TPU۴۰ با استفاده از دستگاه Netzsch DMA 242 در محدوده بسامد ۰/۱ تا ۱۰۰ هرتز در دمای ثابت ۲۵ درجه سانتی‌گراد انجام شد. اندازه‌گیری‌ها با تغییر شکل برشی نمونه‌های دایره‌ای با قطر ۱۰ میلی‌متر و ضخامت یک میلی‌متر، با دامنه کرنش ۱٪ در ناحیه گرانروکشسانی خطی انجام شد. آزمون میکروسکوپی الکترونی پویشی گسیل میدانی (Field-emission scanning electron microscopy)، FESEM بر سطح مقطع آمیخته‌ها پس از پوشش‌دهی با لایه نازک طلا با دستگاه SERON TECHNOLOGY AIS-2100 SEM در ولتاژ شتاب‌دهی ۲۰ کیلوولت تحت گاز آرگون در دمای اتاق انجام شد. اندازه ناحیه زیر در سطح فیلم‌های چسب، با استفاده از نرم‌افزار ImageJ و میانگین‌گیری از ۵۰ داده تعیین شد. آزمون کدری‌سنجی فیلم‌های چسب با استفاده از دستگاه ساخت شرکت صنایع که بنا به استاندارد ASTM D1003 طراحی شده است، انجام شد. این آزمون برای هر نمونه سه بار تکرار و میانگین گزارش شد. زاویه تماس آب بر فیلم‌های چسب، با استفاده از روش قطره ایستا و تحلیل با نرم‌افزار ImageJ تعیین شد. قطره‌گذاری با استفاده از سرنگ انسولین و پمپ سرنگی مدل SP110 ساخت شرکت سفیر ثریا سپاهان با قابلیت کنترل دبی با دقت ۰/۰۰۲ میلی‌لیتر بر دقیقه و عکس‌برداری با استفاده از دوربین Basler ace acA3800-14uc انجام شد. نوچی حلقوی با تماس PSA به ابعاد ۱۰۰ × ۲۵ میلی‌متر مربع بر سطح ۲۵ × ۲۵ میلی‌متر مربعی از زیرآیند شیشه با نرخ اتصال ۵۰ میلی‌متر بر دقیقه و نرخ جدایش ۳۰۰ میلی‌متر بر دقیقه با استفاده از دستگاه ساخته‌شده در آزمایشگاه ارزیابی شد. استحکام برشی ایستای PSA با ابعاد ۱۰۰ × ۲۵ میلی‌متر مربع بر سطح ۲۵ × ۲۵ میلی‌متر مربعی از زیرآیند فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ تحت اعمال نیروی ثابت ۱۰ نیوتنی با استفاده از دستگاه ساخته‌شده در آزمایشگاه اندازه‌گیری شد.

ادامه یافت. برای محاسبه مقدار NCO آزاد، مطابق با مرجع [۲۳]، ۰/۳ گرم پیش‌پلیمر در ۱۰ گرم مخلوط استون/تتراهیدروفوران (با نسبت وزنی ۱:۱) حل شد. سپس ۷ گرم محلول ۰/۰۵ mol/kg از دی‌اتیل‌آمین در تتراهیدروفوران به آن اضافه شد. پس از اختلاط به مدت ۳۰ دقیقه، محلول بروموفنول آبی به مخلوط افزوده و مخلوط با محلول ۰/۰۲ مولال HCl، تیترا شد. محلول بروموفنول آبی مورد استفاده حاوی ۰/۰۱ گرم بروموفنول آبی و ۰/۱۵ میلی‌لیتر محلول سدیم هیدروکسید ۱ نرمال بود که با آب مقطر تا رسیدن به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر رقیق شد. درصد بخش سخت (HS(%)) TPU مذکور، طبق رابطه ۱، برابر با ۱۷/۵ درصد وزنی تنظیم شد.

$$HS(\%) = \frac{MDI + BD}{MDI + BD + PPG} \quad (1)$$

۲-۴ آمیخته‌سازی

برای آمیخته‌سازی، ابتدا محلول ۲۸ درصد وزنی پلی‌یورتان در DMF در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت ۳۵۰ دور بر دقیقه با استفاده از همزن مغناطیسی تهیه شد. سپس این محلول، به مدت ۵ ساعت در دمای محیط با محلول ۳۰ درصد وزنی کوپلیمر اکریلیکی در اتیل‌استات با سرعت مشابه مخلوط شد. کدگذاری آمیخته‌ها به صورت TPUx-Ac انجام شد که در آن TPU و Ac به ترتیب نمایان‌گر پلی‌یورتان گرمانرم و کوپلیمر اکریلیکی خالص و x معرف ترکیب درصد وزنی TPU در آمیخته است.

۲-۵ تهیه چسب فشارحساس

آمیخته‌ها بلافاصله بعد از اختلاط بر لایه ۲۰ میکرونی پلی‌اتیلن ترفتالات (PET) ریخته‌گری و به مدت ۷۲ ساعت تا ثابت شدن وزن و تبخیر کامل حلال در دمای محیط نگهداری شدند. ضخامت فیلم‌های چسب تهیه‌شده ۱۰ ± ۹۰ میکرون بود.

۲-۶ آزمون‌ها

به‌منظور شناسایی گروه‌های شیمیایی موجود در TPU و Ac، آزمون طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) استفاده از قرص برمیدپتاسیم (Potassium bromide, KBr) در محدوده عدد موجی ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ cm⁻¹ با دستگاه PerkinElmer Frontier Spectrometer انجام شد. وزن مولکولی و توزیع آن با سوانگاری ژل تراوایی با دستگاه Agilent 1100 مجهز به ردیاب ضریب شکست تعیین شد. از سه ستون Agilent Plgel کالیبره‌شده با پلی‌استایرن استاندارد برای تفکیک زنجیرها و از حلال تتراهیدروفوران (THF) با دبی ۱ میلی‌لیتر بر دقیقه

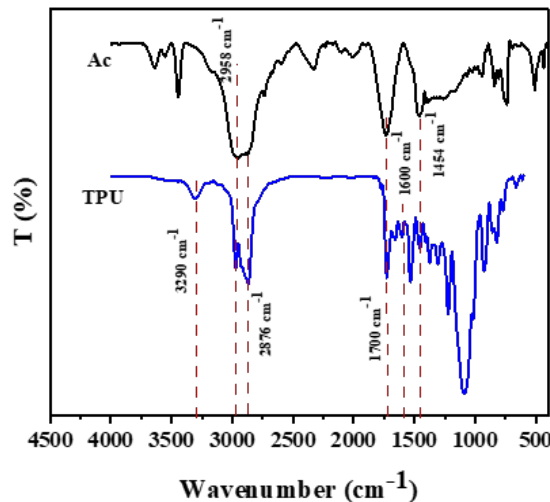
۳ نتایج و بحث

در این بخش ابتدا به شناسایی پلی‌یورتان و کوپلیمر اکریلیکی و سپس به بررسی خواص آمیخته‌ها پرداخته شده است.

۱-۳ شناسایی پیوندها و گروه‌های شیمیایی

برای تأیید سنتز پلی‌یورتان و کوپلیمر اکریلیکی به ترتیب به صورت توده‌ای و محلولی، آزمون FTIR انجام شد (شکل ۱). در طیف پلی‌یورتان، وجود قله‌های 3290 cm^{-1} و 1700 cm^{-1} و 1454 cm^{-1} به ارتعاشات کششی گروه‌های NH ، C=O و C-N است.

۳-۲ تعیین وزن مولکولی پلیمرها
توزیع وزن مولکولی کوپلیمر اکریلیکی و TPU با استفاده از آزمون GPC ارزیابی شد (شکل ۲). مقادیر متوسط عددی وزن مولکولی (M_n)، متوسط وزنی وزن مولکولی (M_w) و پراکندگی (Đ) این دو پلیمر در جدول ۲ گزارش شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود وزن مولکولی TPU بالاتر از کوپلیمر اکریلیکی بوده اما هر دو در یک مرتبه بزرگی (Order of magnitude) از وزن مولکولی هستند.

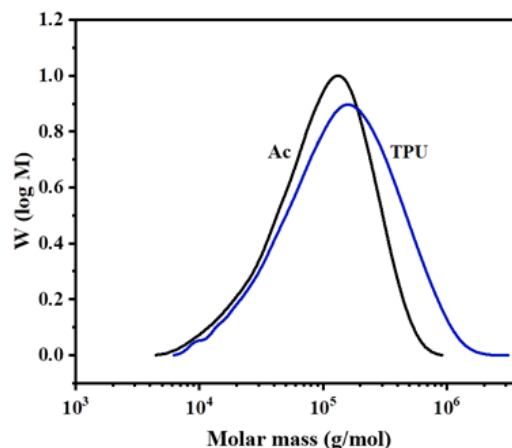


شکل ۱. طیف فروسرخ تبدیل فوریه کوپلیمر اکریلیکی (Ac) و پلی‌یورتان گرمانرم (TPU)
Fig. 1. Fourier transform infrared spectrum of acrylic copolymer (Ac) and thermoplastic polyurethane (TPU)

۳-۳ تحلیل گرمایی پلیمرهای خالص

دمای انتقال شیشه‌ای Ac و TPU سنتز شده، به دلیل اثرگذاری این مشخصه بر خواص چسبندگی و هم‌چسبی چسب‌های فشارحساس [۲۷]، با استفاده از آزمون DSC مورد ارزیابی قرار گرفت (شکل ۳). کوپلیمر اکریلیکی در دمای $27/9\text{ °C}$ و TPU در نزدیکی $45/5\text{ °C}$

که حضور همزمان این گروه‌ها حاکی از تشکیل گروه یورتانی بود [۲۴،۲۵]. در طیف کوپلیمر اکریلیکی، قله‌های 1454 cm^{-1} ، 2876 cm^{-1} و 2958 cm^{-1} به ترتیب به کشش گروه‌های C-O ، CH_2 و CH_3 است. همچنین گروه C=O در بوتیل‌اکریلات و متیل‌متاکریلات در اعداد موجی 1737 cm^{-1} و 1731 cm^{-1} مشاهده می‌شود [۲،۲۶].



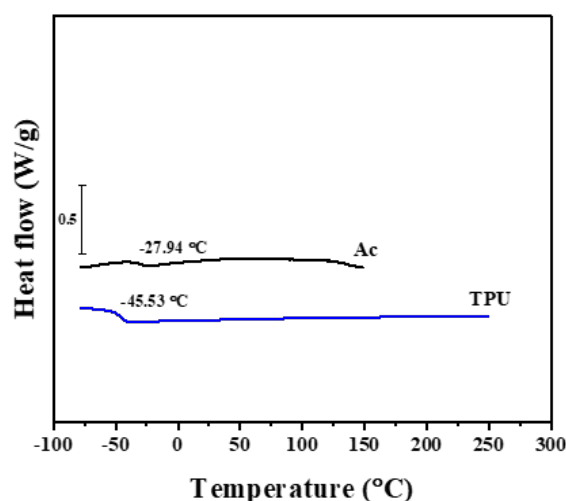
شکل ۲. توزیع وزن مولکولی Ac و TPU
Fig. 2. Molecular weight distribution of Ac and TPU

جدول ۲. متوسط عددی و وزنی وزن مولکولی و پراکندگی و TPU و Ac
Table 2. Number and weight-average molecular weights and dispersity of Ac and TPU

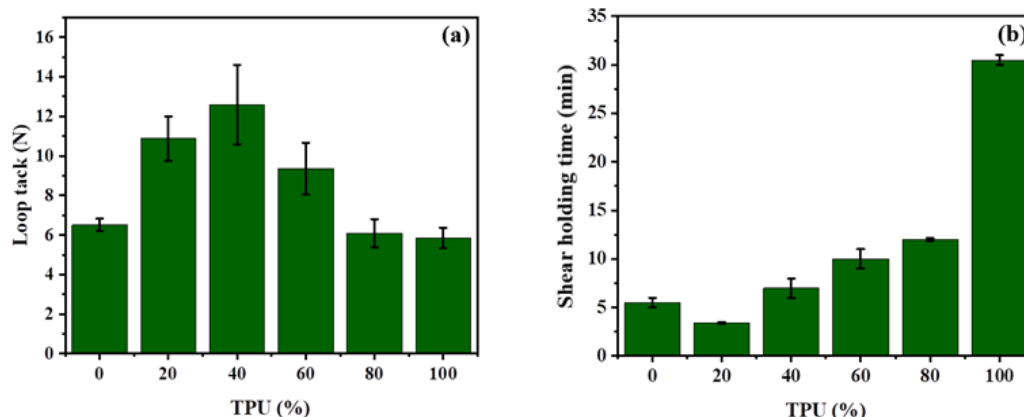
Sample	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	\bar{D}
Ac	63173	136090	2.154
TPU	80999	218950	2.703

۳-۴ خواص چسبندگی، خواص سطحی و ریخت‌شناسی نوچی حلقوی و استحکام برشی چسب‌های فشارحساس تهیه‌شده از پلیمرهای خالص و آمیخته‌های آن‌ها به ترتیب در شکل‌های a۴ و b۴ نشان داده شده است. به طور کلی نوچی Ac کمی بالاتر از نوچی TPU بود اما با افزایش درصد TPU در آمیخته، ابتدا نوچی افزایش و سپس کاهش یافت (شکل a۴). در بین آمیخته‌های مورد بررسی، Ac-TPU۴۰ از بالاترین مقدار نوچی برخوردار بود؛ به طوری که وجود ۴۰ درصد وزنی TPU در آمیخته، سبب افزایش حدود ۱۰۰ درصدی نوچی

دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) نشان دادند. عدم مشاهده T_g پلی پروپیلن گلیکول (-69°C) [۱۴] در منحنی جریان گرمای TPU به معنای مصرف این جزء در واکنش پلیمری شدن با دی‌ایزوسیانات بود. همچنین فقدان قله ذوب در منحنی جریان گرمای این دو پلیمر، به معنای ساختار آریخت (Amorphous) و فقدان نواحی بلورین در این دو پلیمر بود. در مستندات علمی، به ساختار آریخت کوپلیمر اکریلیکی متشکل از متیل متاکریلات و بوتیل اکریلات [۲۸] و پلی یورتان متشکل از PPG با وزن مولکولی 2000 g/mol MDI و BD [۱۳، ۱۴] اشاره شده است.



شکل ۳. منحنی‌های جریان گرمای حاصل از گرمایش دوم Ac و TPU در نرخ گرمایش $10^\circ\text{C}/\text{min}$
Fig. 3. DSC thermograms of Ac and TPU (2nd heating run) at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$



شکل ۴. (a) نوچی حلقوی و (b) استحکام برشی Ac، TPU، و آمیخته‌های TPU-Ac
Fig. 4. (a) Loop tack and (b) shear strength of TPU, Ac, and TPUx-Ac blends

آمیخته‌سازی، متأثر از زبری سطح [۳۰] فیلم‌های چسب آمیخته بود (شکل ۵ و جدول ۴). افزایش نوچی از ترکیب درصد صفر تا ۴۰ درصد وزنی TPU در آمیخته را می‌توان به افزایش زبری سطح PSA و در نتیجه امکان ترشوندگی بهتر سطح زیرآیند نسبت داد. اما کاهش نوچی از TPU۴۰-Ac به TPU۶۰-Ac را می‌توان به کاهش آبدوستی (افزایش زاویه تماس آب) مرتبط دانست. این روند به دلیل غالب شدن محتوای TPU با

نسبت به PSA اکریلیکی شد. نوچی و ترشوندگی سطح زیرآیند توسط PSA متأثر از برهم‌کنش مناسب بین اتم‌های آن‌ها یا ماهیت آبدوستی یا آب‌گریزی آن‌هاست [۲۹]. از آنجا که شیشه زیرآیندی آبدوست است، زاویه تماس آب بر سطح فیلم‌های چسب، برای مطالعه ماهیت سطح PSA اندازه‌گیری شد (جدول ۳). زاویه تماس کمتر آب بر سطح مبین آبدوستی بیشتر آن سطح است. از آنجا که زاویه تماس آب بر سطح

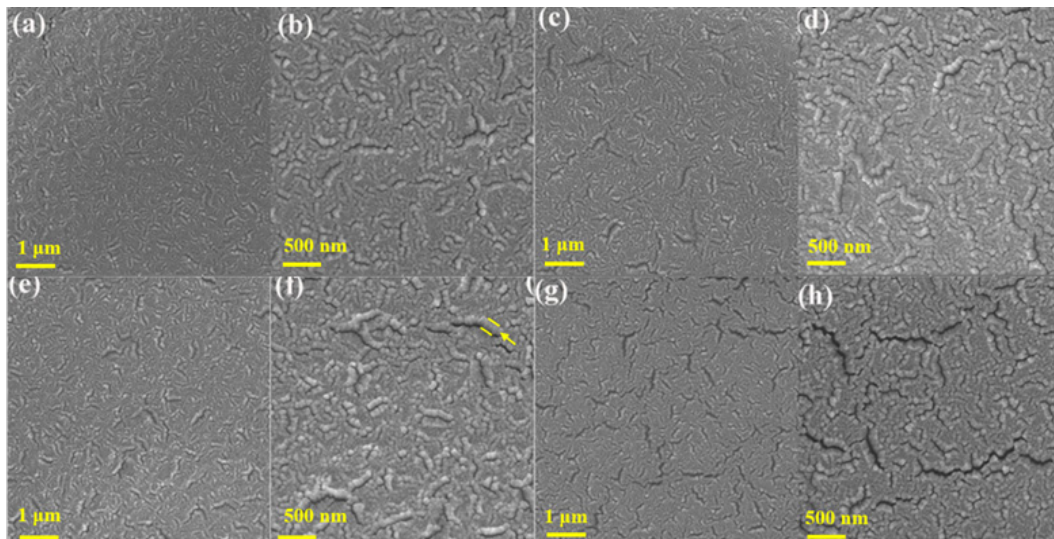
جدول ۳. زاویه تماس آب بر فیلم‌های PSA
Table 3. Contact angle of water on PSA films

Sample	Contact angle (°)
Ac	90.67±1.84
TPU-20Ac	110.22±0.75
TPU-40Ac	105.64±1.55
TPU-60Ac	110.99±1.10
TPU-80Ac	111.10±1.12
TPU	95.01±2.79

آبدوستی کمتر نسبت به اکریلیک و در نتیجه تفاوت بیشتر با زیرآیند، منطقی به نظر می‌رسد. همچنین در TPU۸۰-Ac کاهش شدید زبری نیز بر کاهش امکان ترشوندگی زیرآیند و در نتیجه کاهش نوچی مؤثر بود (جدول ۴).

استحکام برشی به عنوان دیگر خاصیت مهم PSAها در شکل ۴ ارائه شده است. نتایج حاکی از استحکام برشی بالاتر TPU-PSA نسبت به PSA اکریلیکی بود. با افزایش ترکیب درصد TPU، استحکام برشی ابتدا در

PSAهای مورد بررسی از ۹۰ درجه بالاتر بود، هیچ یک از PSAها را نمی‌توان آبدوست دانست و مقایسه آبدوستی آن‌ها به‌طور نسبی ارائه شده است. در میان PSAهای مورد بررسی، PSA اکریلیکی به‌طور نسبی آبدوست‌تر از TPU بود و در میان PSAهای آمیخته‌ای، TPU۴۰-Ac از آبدوستی نسبی بیشتری برخوردار بود. همچنین، زاویه تماس آب بر سطح PSAهای آمیخته نسبت به PSAهای خالص افزایش نشان داد که علاوه بر تغییر انرژی آزاد سطح PSAها در اثر



شکل ۵. تصاویر FESEM TPU۲۰-Ac (a,b)، TPU۴۰-Ac (c,d)، TPU۶۰-Ac (e,f) و TPU۸۰-Ac (g,h). بزرگنمایی تصاویر a, c, e و g، ۵۰ هزار برابر و تصاویر b, d, f و h، ۱۰۰ هزار برابر است. فلش در شکل (f) نشان‌دهنده نمونه‌ای از اندازه ناحیه زبر است.

Fig. 5. FESEM images of (a,b) TPU20-Ac, (c,d) TPU40-Ac, (e,f) TPU60-Ac, and (g,h) TPU80-Ac. The magnification of a, c, e, and g images, and b, d, f, and h images are 50k and 100k, respectively. The arrow in Fig. (f) shows a typical coarse domains size.

جدول ۴. اندازه ناحیه زیر و عرض ترک‌های ایجادشده در سطح PSAها به‌دست‌آمده از تحلیل تصاویر FESEM
Table 4. Coarse domains size and width of the cracks formed at the surface of the PSAs obtained by analyzing the FESEM images

Sample	TPU-20Ac	TPU-40Ac	TPU-60Ac	TPU-80Ac
Coarse domains size (nm)	61.40±10.47	65.78±12.80	68.62±11.83	47.72±10.65
Crack width (nm)	18.39±4.26	17.56±3.81	16.55±3.98	23.3±3.76

به زمان کمتری برای ترشوندگی زیرآیند نیاز داشت و در نتیجه از نوچی بالاتری برخوردار بود. به‌علاوه، TPU-PSA با کمترین $f_{\text{crossover}}$ و در نتیجه بالاترین زمان آسودگی، کمترین نوچی را نشان داد.

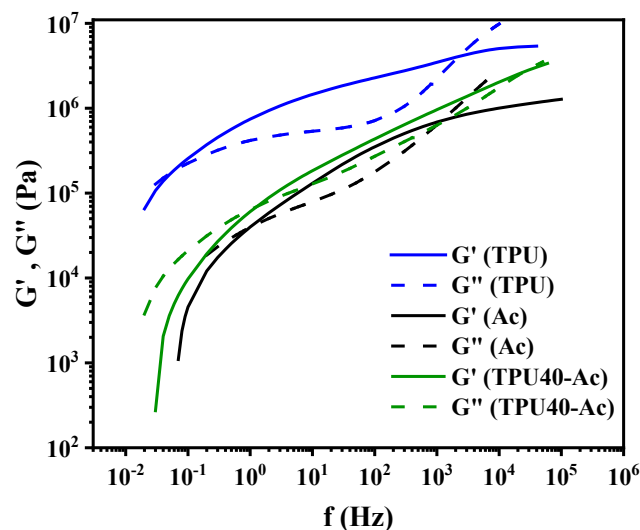
تعادل مناسب بین خاصیت گرانیرو برای ترشوندگی زیرآیند و خاصیت کشسان برای تحمل تنش برشی به‌واسطه هم‌چسبی مناسب، برای دستیابی به PSA مطلوب، ضروری به نظر می‌رسد. طبق نظر دالکوئیست [۱۳]، مدول ذخیره کمتر از 3×10^5 پاسکال در بسامد کم (در اینجا $G'_{1\text{Hz}}$) بیانگر کارآمدی PSA برای اتصال به زیرآیند در دمای مورد نظر (در اینجا ۲۵ درجه سانتی‌گراد) است. هر سه PSA اکریلیکی، TPU-۴۰ و TPU طبق این معیار رفتار کرده و از قابلیت اتصال مطلوب به زیرآیند به واسطه ترکندگی مناسب برخوردار بودند (جدول ۵). علاوه بر این، نسبت G' در بسامد زیاد به کم (در اینجا $G'_{100\text{Hz}}/G'_{1\text{Hz}}$) برای هر سه PSA در محدوده مقدار تعیین‌شده توسط چو [۳۱] یعنی بین ۵ و ۳۰۰ و در نتیجه حاکی از خواص چسبندگی مطلوب بود.

شکل ۷ پنجره گرانیروکشسانی چانگ [۳۲] PSAها را نشان می‌دهد. به‌طور کلی پنجره‌های گرانیروکشسانی PSAها را می‌توان با استفاده از چهار چارک و یک ناحیه مرکزی توصیف کرد. مختصات پنجره گرانیروکشسانی PSA با استفاده از مقدار مدول ذخیره و اتلاف در بسامد

TPU۲۰-Ac کاهش و سپس افزایش یافت. علت این امر را می‌توان به اندازه بزرگ ترک‌ها در TPU۲۰-Ac نسبت داد (جدول ۴) و TPU به‌دلیل مقدار کم در سامانه، قادر به مقابله با این پدیده نبود. با افزایش مقدار TPU تا ۸۰ درصد وزنی در آمیخته، مقدار جزء با استحکام برشی بالاتر در سامانه افزایش، اندازه ترک‌ها کاهش و در نتیجه استحکام برشی افزایش یافت. اما وجود ترک‌های بزرگ در TPU۸۰-Ac، منجر به اختلاف زیاد استحکام برشی آن نسبت به TPU-PSA شد. به‌دلیل نقش مهم خواص گرانیروکشسان PSAها بر عملکرد چسبندگی [۹]، در ادامه به بررسی این خواص پرداخته می‌شود.

۳-۵ خواص گرانیروکشسانی

منحنی مدول ذخیره و اتلاف بر حسب بسامد در شکل ۶ نشان داده شده است. افزایش مدول ذخیره از PSA اکریلیکی به TPU۴۰-Ac به‌عنوان نماینده PSA های آمیخته‌ای و سپس به TPU-PSA، افزایش استحکام برشی را با همین ترتیب تأیید کرد [۹]. همچنین PSA های متشکل از TPU، Ac و TPU۴۰-Ac به‌ترتیب افزایش بسامد تلاقی ($f_{\text{crossover}}$) را در بسامدهای پایین نشان دادند که از کاهش زمان آسودگی آن‌ها حکایت داشت. این پارامتر را می‌توان به‌عنوان دیگر عامل مؤثر بر نوچی دانست. به عبارت دیگر، PSA متشکل از TPU۴۰-Ac



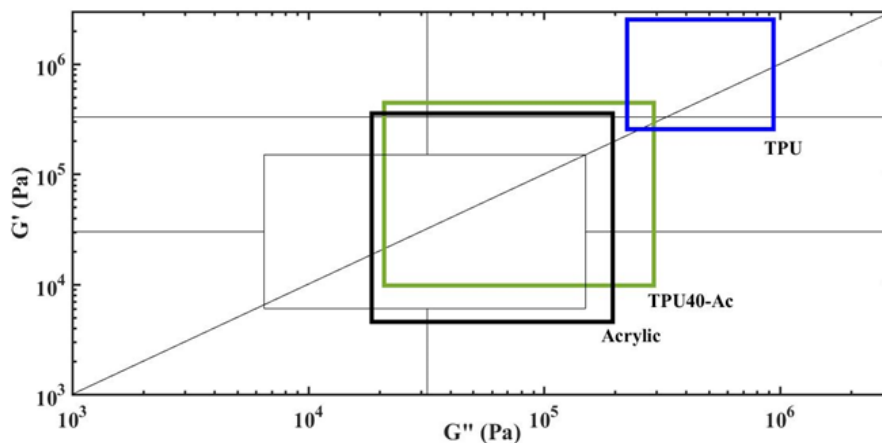
شکل ۶. مدول ذخیره و اتلاف PSAها بر حسب بسامد
Fig. 6. Storage and loss modulus of the PSAs versus frequency

جدول ۵. مدول ذخیره PSAها در بسامد ۰/۱ و ۱۰۰ هرتز و معیار چو
Table 5. Storage modulus of the PSAs at 0.1 and 100 Hz and the Chu's criterion

Sample	G'₀.۱Hz (kPa)	G'₁۰۰Hz (kPa)	G'₁۰۰Hz/G'₀.۱Hz	f_crossover (Hz)
Ac	4.55	351	77.14	0.969
TPU-40Ac	9.74	435	46.66	1.292
TPU	256	2280	8.90	0.055

اجزای این آمیخته بود [۳۳]. برای تأیید نتایج به‌دست‌آمده، پارامتر حلالیت کوپلیمر اکریلیکی و TPU محاسبه و بررسی شد. برای این منظور ابتدا بخش‌های پراکنشی (δ_d)، قطبی (δ_p) و هیدروژنی (δ_h) پارامتر حلالیت هنسن (Hansen) PMMA و PBA خالص [۳۹] و جزء سخت TPU (MDI, BD) [۳۹, ۴۰] از منابع استخراج و برای PPG با استفاده از مرجع [۴۱] محاسبه شد (جدول ۶). سپس با استفاده از کسر

کم و زیاد تعیین می‌شود. طبق نتایج به‌دست‌آمده، PSAهای Ac و TPU۴۰-Ac در محدوده عام‌منظوره (General purpose) یا محدوده دارای مدول ذخیره و اتلاف متوسط قرار داشتند. قرارگیری مختصات گوشه پایین سمت چپ پنجره گرانووکشسانی این دو PSA در زیر خط مورب تانژانت اتلاف برابر با یک، احتمال شکست هم‌چسبی آن‌ها را بیان کرد که در واقعیت نیز شکست از نوع هم‌چسبی بود. پنجره گرانووکشسانی



شکل ۷. پنجره گرانووکشسانی چانگ PSAهای Ac، TPU۴۰-Ac و TPU
Fig. 7. The Chang's viscoelastic window for Ac, TPU40-Ac, and TPU PSAs

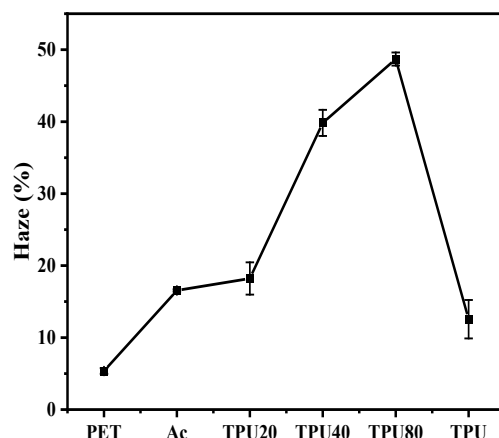
حجمی اجزای مورد استفاده، بخش‌های مختلف پارامتر حلالیت هنسن کوپلیمر اکریلیکی و TPU تعیین شد که پارامتر حلالیت کوپلیمر اکریلیکی بالاتر از TPU بود. در ادامه، اختلاف بین پارامتر حلالیت هنسن دو پلیمر (R_p) با استفاده از معادله ۲ محاسبه و به‌عنوان معیاری از امتزاج‌پذیری آمیخته استفاده شد [۴۲]. از آنجا که حد بالایی این مشخصه برای امتزاج‌پذیری دو جزء، مشخصه برای کوپلیمر اکریلیکی و TPU مورد مطالعه برابر با $۹/۵۸ J^{1/2}/cm^{3/2}$ بدست آمد، امتزاج‌پذیری کوپلیمر اکریلیکی و TPU تأیید شد.

$$R_a^2 = 4(\delta_{d2} - \delta_{d1})^2 + (\delta_{p2} - \delta_{p1})^2 + (\delta_{h2} - \delta_{h1})^2 \quad (۲)$$

TPU-PSA در محدوده چارک بالا سمت راست یعنی در محدوده PSAهای با مدول ذخیره و اتلاف بالا و در نتیجه استحکام برشی بالا قرار گرفت.

۳-۶ رفتار فازی

با وجود گزارش امتزاج‌ناپذیری عمومی پلی‌یورتان و پلیمر اکریلیکی [۱۶] در مستندات علمی، در مطالعه جاری نیز به بررسی رفتار فازی این دو نوع پلیمر پرداخته شد. از آنجا که کدر شدن آمیخته دو پلیمر شفاف به معنای جدایی فازی و امتزاج‌ناپذیری اجزا است [۳۳]، به‌طور مشابه با سایر مستندات علمی [۳۴-۳۷] از آزمون کدري برای مطالعه رفتار فازی استفاده شد. هر دو PSA اکریلیکی و TPU که به‌صورت ماکروسکوپی شفاف بودند، در آزمون کدري سنجی نیز کم‌ترین درصد کدري را نشان دادند (شکل ۸). اما افزایش کدري آمیخته‌ها که به‌صورت ماکروسکوپی نیز کدر بودند، حاکی از جدایی فازی و امتزاج‌ناپذیری



شکل ۸. درصد کدری فیلم PET و PSAها
Fig. 8. Haze of the PET film and the PSAs

جدول ۶. پارامتر حلالیت هنسن Ac، TPU و اجزای سازنده آنها
Table 6. Hansen solubility parameter of Ac, TPU, and their comprising components

Sample	δ_d ($J^{1/2}/cm^{3/2}$)	δ_p ($J^{1/2}/cm^{3/2}$)	δ_h ($J^{1/2}/cm^{3/2}$)	δ ($J^{1/2}/cm^{3/2}$)
PMMA [39]	17.46	5.95	9.24	20.64
PBA [39]	17.14	4.26	7.81	19.31
Ac	17.20	4.57	8.07	19.55
MDI,BD [40,41]	18.20	8.20	13.80	24.30
PPG	11.46	3.61	5.20	13.10
TPU	12.47	4.30	6.49	14.77

۴ نتیجه‌گیری

قدردانی
نویسندگان مقاله از شرکت پتروشیمی کارون برای تأمین ۴۰-۴۴-متیلن‌بیس(فنیل ایزوسیانات) مورد استفاده در این پژوهش، قدردانی می‌کنند.

در این کار تحقیقاتی خواص چسبندگی آمیخته دو چسب فشارحساس پلی‌یورتانی و اکریلیکی مورد بررسی قرار گرفت. نوچی PSA اکریلیکی کمی بالاتر از TPU-PSA اما استحکام برشی TPU-PSA شش برابر PSA اکریلیکی بود. آمیخته‌سازی با هدف بهره‌برداری از خواص هر دو جزء سازنده انجام شد. با وجود امتزاج‌ناپذیری اجزای این آمیخته، PSA حاوی ۴۰ درصد وزنی TPU از بیشترین مقدار نوچی نسبت به سایر آمیخته‌ها و نیز نوچی دو برابری نسبت به PSA اکریلیکی برخوردار بود. این فرمول‌بندی علاوه بر دارا بودن قابلیت ترشوندگی زیرآیند طبق معیار دالکویست، آبدوستی نسبی بالاتر و همچنین زبری سطح فیلم بالایی را به‌واسطه وجود نواحی زبر روی سطح نشان داد که موجب ترکندگی مناسب آن بر سطح زیرآیند و در نتیجه بروز چسبندگی آنی بالا شد. همچنین، با افزایش مقدار TPU در آمیخته به مقادیر بالاتر از ۴۰ درصد وزنی، استحکام برشی PSA به دلیل بهره‌برداری از مدول بالاتر TPU، افزایش یافت. PSAهای تهیه‌شده در این مطالعه، کاربرد از محدوده عام‌منظوره تا محدوده استحکام برشی بالا را پوشش دادند.

مراجع

- [1] Mapari S., Mestry S., Mhaske S., Developments in Pressure Sensitive Adhesives: A Review, *Polymer Bulletin*, 78, 4075–4108, 2020.
- [2] Ahmadi-Dehnoei A., Ghasemirad S., Shirri R., Preparation and Improvement of Shear Strength of a Water-Redispersible Waterborne Acrylic Adhesive for Making Cellulose Joints, *Applied Research in Chemical - Polymer Engineering*, 47-57, 2019.
- [3] Sivasankarapillai G., Eslami E., Laborie M., Potential of Organosolv Lignin Based Materials in Pressure Sensitive Adhesive Applications, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7, 12817–12824, 2019.
- [4] Kim J., Hwang J., Baek D., Kim H., Kim Y., Characterization and Flexibility Properties of UV LED Cured Acrylic Pressure-Sensitive Adhesives for Flexible Displays, 10, 1176-1183, 2021.
- [5] Fuensanta M., Martín-Martínez J., Viscoelastic and Adhesion Properties of New Poly(Ether-Urethane) Pressure-Sensitive Adhesives, *Frontiers in Mechanical Engineering*, 6, 37, 2020.
- [6] Taghizadeh S., Mirzadeh H., Barikani M., Yousef M., Miscibility and Tack of Blends of Poly (Vinylpyrrolidone)/Acrylic Pressure-Sensitive Adhesive, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 29, 302–308, 2009.
- [7] Ahmadi-Dehnoei A., Ghasemirad S., Designing of Desired Nanocomposite Pressure-Sensitive Adhesives through Tailoring the Structural Characteristics of Polysilsesquioxane-Acrylic Core-Shell Nanoparticles, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 111, 102973, 2021.
- [8] Lei H., He D., Guo Y., Tang Y., Huang H., Synthesis and Characterization of UV-Absorbing Fluorine-Silicone Acrylic Resin Polymer, *Applied Surface Science*, 442, 71-77, 2018.
- [9] Stîngă G., Băran A., Iovescu A., Aricov L., Anghel D., Monitoring the Confinement of Methylene Blue in Pyrene Labeled Poly(Acrylic Acid), *Molecular Liquids*, 273, 125-133, 2018.
- [10] Baek S., Jang S., Hwang S., Construction and Adhesion Performance of Biomass Tetrahydro-Geraniol-Based Sustainable/Transparent Pressure Sensitive Adhesives, *Industrial and Engineering Chemistry*, 53, 429-437, 2017.
- [11] Takahashi K., Yanai F., Inaba K., Kishimoto K., Kozono Y., Sugizaki T., Sticking Effect of a Tackifier on the Fibrillation of Acrylic Pressure Sensitive Adhesives, *Langmuir*, 37, 11457–11464, 2021.
- [12] Bartkowiak M., Czech Z., Mozelewska K., Nowak M., Influence of Thermal Reactive Cross-linking Agents on the Tack, Peel Adhesion, and Shear Strength of Acrylic Pressure-Sensitive Adhesives, *Polymer Testing*, 90, 106603, 2020.
- [13] Fuensanta M., Martínez J., Thermoplastic Polyurethane Pressure Sensitive Adhesives Made with Mixtures of Polypropylene Glycols of Different Molecular Weights, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 88, 81-90, 2018.
- [14] Fuensanta M., Miguel Martín J., Thermoplastic Polyurethane Coatings Made With Mixtures of Polyethers of Different Molecular Weights with Pressure Sensitive Adhesion Property, *Progress in Organic Coatings*, 118, 148–156, 2018.
- [15] Fuensanta M., Martín-Martínez J., Structural and Viscoelastic Properties of Thermoplastic Polyurethanes Containing Mixed Soft Segments with Potential Application as Pressure Sensitive Adhesives, *Polymers*, 13, 3097, 2021.
- [16] Mehravar S., Ballard N., Tomovska R., Asua J., Polyurethane/Acrylic Hybrid Waterborne Dispersions: Synthesis, Properties and Applications, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58, 46, 20902-20922, 2019.
- [17] Marischal L., Cayla A., Lemort G., Campagne C., Devaux E., Selection of Immiscible Polymer Blends Filled with Carbon Nanotubes for Heating Applications, *Polymers*, 11, 1827, 2019.
- [18] Panapitiya N., Wijenayake S., Nguyen D., Karunaweera C., Huang Y., Balkus K., Musselman I., Ferraris J., Compatibilized Immiscible Polymer Blends for Gas Separations, *Materials*, 9, 643, 2016.
- [19] Robeson Lloyd M., Polymer Blends in Membrane Transport Processes, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49, 23, 2010.
- [20] Fujita M., Takemura A., Ono H., Kajiyama M., Hayashi S., Mizomachi H., Effects of Miscibility and Viscoelasticity on Shear Creep Resistance of Natural-Rubber-Based Pressure-Sensitive Adhesives, *Applied Polymer Science*, 25, 1535-1545, 1999.
- [21] Fuensanta M., Vallino-Moyano M., Martín-Martínez J., Balanced Viscoelastic Properties of Pressure Sensitive Adhesives Made with Thermoplastic Polyurethanes Blends, *Polymers*, 11,

- 1608, 2019.
- [22] Taghizadeh S., Ghasemi D., Synthesis and Optimization of a Four-component Acrylic-based Copolymer as Pressure Sensitive Adhesive, *Iranian Polymer Journal*, 19, 343-352, 2010.
- [23] Mehravar S., Ballard N., Agirre A., Tomovska R., Asua J., Relating Polymer Microstructure to Adhesive Performance in Blends of Hybrid Polyurethane/Acrylic Latexes, *Iranian Polymer Journal*, 87, 300-307, 2016.
- [24] Wong C., Haji Badri K., Chemical Analyses of Palm Kernel Oil-Based Polyurethane Prepolymer, *Materials Sciences and Applications*, 3, 78-86, 2012.
- [25] Jiao L., Xiao H., Wang Q., Sun J., Thermal Degradation Characteristics of Rigid Polyurethane foam and the Volatile Products Analysis with TG-FTIR-MS, *Polymer Degradation and Stability*, 98, 2687-2696, 2013.
- [26] He Z., Li Y., Xiao Z., Jiang H., Zhou Y., Luo D., Synthesis and Preparation of (Acrylic Copolymer) Ternary System Peelable Sealing Decontamination Material, *Polymers*, 12, 1556, 2020.
- [27] Akram N., Gurney R., Zuber M., Ishaq M., Keddie J., Influence of Polyol Molecular Weight and Type on the Tack and Peel Properties of Waterborne Polyurethane Pressure-Sensitive Adhesives, *Macromolecular Reaction Engineering*, 7, 493-503, 2013.
- [28] Jin S., Lee D., Preparation and Properties of the Nanocomposites Based on Poly(methyl methacrylate-co-butyl acrylate) and Multiwalled Carbon Nanotube, *Nanoscience and Nanotechnology*, 8, 4675-4678, 2008.
- [29] Kowalski A., Czech Z., Byczyn'ski Ł., How does the Surface Free Energy Influence the Tack of Acrylic Pressure-Sensitive Adhesives (PSAs)?, *Journal of Coatings Technology and Research*, 10, 879-885, 2013.
- [30] Arisawa D., Umetsu Y., Yoshizawa A., Hill C., Eastoe J., Guittard F., Darmanin T., Sagisaka M., Controlling Water Adhesion on Superhydrophobic Surfaces with Bi-Functional Polymers, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 616, 126307, 2021.
- [31] Chu S.G., Dynamic Mechanical Properties of Pressure-Sensitive Adhesives, Lee L.H. (Ed.) *Adhesive Bonding*, Springer Science+Business Media, New York, 97-138, 1991.
- [32] Chang E.P. Viscoelastic Windows of Pressure-Sensitive Adhesives, *Adhesion*, 34, 189-200, 1991.
- [33] Liu X., Xiong Y., Shen J., Guo S., Fast Fabrication of a Novel Transparent PMMA Light Scattering Materials with High Haze by Doping with Ordinary Polymer, *Optics express*, 23, 17793-17804, 2015.
- [34] Bubmann T., Seidel A., Altstädt V., Transparent PC/PMMA Blends Via Reactive Compatibilization in a Twin-Screw Extruder, *Polymers*, 11, 2070, 2019.
- [35] Chen X., Xiang M., Formulating of a Novel Polyolefin Hazy Film and the Origins of Haze Thereof, *Polymer Bulletin*, 64, 925-937, 2010.
- [36] Maruhashi Y., Iida S., Transparency of Polymer Blends, *Polymer Engineering and Science*, 41, 11, 2001.
- [37] Park H., Seo H., Kwon K., Lee J., Shin S., Enhanced Heat Resistance of Acrylic Pressure-Sensitive Adhesive by Incorporating Silicone Blocks Using Silicone-Based Macro-Azo-Initiator, *Polymers*, 12, 2410, 2020.
- [38] Ahmadi-Dehnoei A., Ghasemirad S., Introducing Water-Redispersible Powderable Acrylic Adhesives Using Persian Gum, *Industrial Crops & Products*, 173, 114083, 2021.
- [39] Ginzburg V.V., Bicerano J., Christenson C.P., Schrock A.K., Patashinski A.Z., Theoretical Modeling of the Relationship between Young's Modulus and Formulation Variables for Segmented Polyurethanes, *Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 45, 2123-2135, 2007.
- [40] Gallu R., F. Méchin, Dalmas F., Gérard J., Perrin R., Loup F., On the Use of Solubility Parameters to Investigate Phase Separation-Morphology-Mechanical Behavior Relationships of TPU, *Polymer*, 207, 122882, 2020.
- [41] Van Krevelen D.W., Te Nijenhuis K., Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure, their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions, Fourth Edition, Elsevier, Amsterdam, 189-225, 2009.
- [42] Wang Y.Z., Bi L.Y., Zhang H.J., Zhu X.T., Liu G.Y., Qiu G.X., Liu S.S., Predictive Power in Oil Resistance of Fluororubber and Fluorosilicone Rubbers based on Three-Dimensional Solubility Parameter Theory, *Polymer Testing*, 75, 380-386, 2019.