

## Preparation and Determining Factors in Adhesion Properties of Acrylic Pressure-Sensitive Adhesive

Seyed Mojtaba Taghizadeh\*, Mojgan Mirzataheri, and Hossein Abedi Moghadam

Faculty of Science, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 24 February 2015, accepted: 10 May 2015

### ABSTRACT

An acrylic pressure-sensitive adhesive was prepared by free radical polymerization of 2-ethyl hexyl acrylate in ethyl acetate and in the presence of an oil soluble initiator such as AIBN. In order to adjust the appropriate properties for the synthesized acrylic pressure-sensitive adhesive, two comonomers; vinyl acetate and hydroxyl ethyl acrylate were introduced into the structure of the acrylic adhesive. The prepared acrylic pressure-sensitive adhesive was characterized by analytical instruments such as FTIR (Fourier transform infrared), NMR (nuclear magnetic resonance), GPC (gel permeation chromatography) and HPLC (high performance liquid chromatography). Reaction conditions such as comonomer type and concentration, reaction time and initiator could affect the final properties of the synthesized acrylic pressure-sensitive adhesive. Therefore, the effect of parameters, especially time of the reaction, initiator concentration and that of each comonomer and degree of cross-linking was studied with respect to the final properties of the acrylic pressure-sensitive adhesive such as tack, peel strength and shear strength. Shear strength of the adhesive was increased by increases in the amount of HEA and VAc and reducing the amount of the initiator. Tack of the polymer was improved by the higher amounts of initiator and VAc monomer. Moreover, the peel strength of polymer was decreased by increasing the amount of VAc and raised by increasing the amount of HEA. It was found that cross-linking significantly raised shear strength of the adhesive. The optimum time of reaction was obtained by 10 h and the optimum amounts of initiator, vinyl acetate and hydroxyl ethyl acrylate were 0.5, 22 and 6 wt%, respectively.

#### Keywords:

pressure-sensitive adhesives,  
adhesion properties,  
acrylate copolymers,  
tack properties,  
peel strength

(\*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [s.m.taghizadeh@ippi.ac.ir](mailto:s.m.taghizadeh@ippi.ac.ir)

# تهیه چسب حساس به فشار آکریلی و بررسی عوامل مؤثر بر خواص چسبندگی آن

سید مجتبی تقی زاده\*، مژگان میرزاطاهری، حسین عابدی مقدم

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

دریافت: ۱۳۹۳/۱۲/۵، پذیرش: ۱۳۹۴/۲/۲۰

## چکیده

امروزه روش‌های نوین دارورسانی از راه پوست، جانشین روش‌های قدیمی‌تر دارورسانی از راه دهان و تزریق شده‌اند. از تمام انواع چسب‌ها، چسب‌های آکریلی محلولی به دلیل مزایای فراوان نسبت به سایر انواع چسب‌ها در این زمینه به‌طور گسترده استفاده می‌شوند. در این پژوهش، چسب حساس به فشار آکریلی از پلیمر شدن رادیکال آزاد ۲-اتیل هگزیل آکریلات در اتیل استات و در مجاورت آغازگر ۲،۲-آزوبیس‌ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) تهیه شد. برای تنظیم خواص آن، دو کومونومر وینیل استات و هیدروکسی اتیل آکریلات نیز در ساختار این چسب آکریلی استفاده شدند. چسب تهیه شده با آزمون‌های مختلف از قبیل طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)، رزونانس مغناطیسی هسته (NMR)، رنگ‌نگاری ژل تراوایی (GPC) و رنگ‌نگاری مایع کارآمد (HPLC) شناسایی شد. تمام عوامل مربوط به شرایط واکنش پلیمر شدن از قبیل نوع و مقدار کومونومر استفاده شده، مدت زمان انجام واکنش و مقدار آغازگر استفاده شده می‌توانند بر خواص نهایی چسب تهیه شده اثر بگذارند. بنابراین، اثر متغیرهای مختلف از قبیل مدت زمان انجام واکنش، مقدار آغازگر و کومونومرها و شبکه‌ای شدن بر خواص چسب حساس به فشار آکریلی محلولی بررسی شد. استحکام برشی چسب با افزایش مقدار هیدروکسی اتیل آکریلات و وینیل استات و کاهش مقدار آغازگر استفاده شده افزایش یافت. چسبناکی پلیمر با استفاده از مقادیر بیشتر آغازگر و مونومر وینیل استات، بهبود یافت. همچنین، استحکام پوستگی پلیمر با افزایش مقدار وینیل استات، کاهش و با افزایش مقدار هیدروکسی اتیل آکریلات افزایش یافت. شبکه‌ای شدن نیز استحکام برشی چسب را به مقدار شایان توجهی افزایش داد. زمان بهینه ۱۰ h و مقدار بهینه برای آغازگر، وینیل استات و هیدروکسی اتیل آکریلات به ترتیب ۰/۵، ۲۲ و ۶٪ وزنی به دست آمد.

## واژه‌های کلیدی

چسب‌های حساس به فشار،  
خواص چسبندگی،  
کوپلیمرهای آکریلی،  
خواص چسبناکی،  
استحکام پوستگی

## مقدمه

چسب‌های حساس به فشار دسته‌ای از چسب‌ها هستند که در دمای محیط و با اعمال فشار کم قابلیت چسبندگی را روی سطوح مختلف دارند [۱]. عدم نیاز به آب، حلال یا گرما برای چسبیدن، پایداری مناسب در برابر شرایط محیطی و دما، سهولت ساخت و ظاهر مناسب از مزایای این چسب‌هاست. چسب‌های حساس به فشار در زمینه‌های مختلف از جمله بسته‌بندی، چاپ، پوشش‌های محافظ و سامانه‌های دارورسانی کاربرد دارند [۲]. در سال‌های اخیر، استفاده از این چسب‌ها به‌ویژه در سامانه‌های دارورسانی تراپوستی برای رهایش کنترل شده دارو بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۳-۶]. از پلیمرهای مختلف برای تهیه چسب‌های حساس به فشار و به‌کارگیری در سامانه‌های دارورسانی تراپوستی استفاده شده است که متداول‌ترین آن‌ها پلی‌ایزوبوتیلن‌ها [۷]، پلی‌سیلوکسان‌ها (سیلیکون‌ها) [۸] و پلیمرهای آکریلی [۹] هستند. با وجود این، پلیمرهای آکریلی به دلیل زیست‌سازگاری، چسبندگی ذاتی و مقاومت زیاد در برابر اکسایش، بیشتر از سایر پلیمرها مورد توجه هستند [۱۰، ۱۱]. هوموپلیمر استرهای آکریلی گرچه چسبناک و نرم هستند، اما به دلیل خاصیت هم‌چسبی ضعیف، استحکام پوستگی و استحکام برشی کم، به تنهایی برای تولید چسب‌های حساس به فشار به‌کار نمی‌روند و با کopolymer شدن با کومونومرهای ثانویه یا مونومرهای دارای گروه‌های عاملی مثل هیدروکسیل و کربوکسیل اصلاح می‌شوند [۱۲-۱۴]. برای بهبود خواص این چسب‌ها می‌توان از روش‌های مختلف، مثل کopolymer کردن با مونومرهای قطبی، تنظیم وزن مولکولی، استفاده از مواد افزاینده چسبناکی، شبکه‌ای شدن و تشکیل آمیزه با سایر پلیمرها استفاده کرد [۱۵، ۱۶].

چسب‌های حساس به فشار آکریلی معمولاً از پلیمر شدن رادیکال آزاد استرهای آکریلی و سایر مونومرهای حاوی گروه‌های عاملی تهیه می‌شوند [۱۷]. Vavia و Kotiyan چسب حساس به فشار آکریلی محلولی مناسب را برای سامانه دارورسانی تراپوستی سنتز کردند. آنها از مونومرهای ۲-اتیل هگزایل آکریلات و آکریلیک اسید و آغازگر AIBN برای سنتز چسب استفاده کرده و اثر متغیرهای حلال، دما، آغازگر و زمان را بررسی کردند [۱۸]. Wogciechowicz و Czech [۱۸]. واکنش شبکه‌ای کردن چسب‌های آکریلی محلولی حاوی آکریلیک اسید را با استفاده از کمپلکس‌های فلزی چنددندانه‌ای استیل استونات بررسی کردند. آنها پی‌بردند، از میان کمپلکس‌های فلزی چنددندانه‌ای، آلومینیم استیل استونات بهترین عملکرد را دارد [۱۹]. Jin و همکاران اثر تغییر ترکیب چسب حساس به فشار آکریلی را بر خواص استحکام برشی و پوستگی بررسی کردند. چسب محلولی

بر پایه ۲-اتیل هگزایل آکریلات، متیل متاکریلات و آکریلیک اسید بود. آنها به این نتیجه رسیدند، با افزایش درصد متیل متاکریلات در کopolymer از ۴۰٪ به ۵۰٪، استحکام پوستگی به شدت کاهش و استحکام برشی افزایش می‌یابد [۲۰].

تمام عوامل مربوط به شرایط واکنش پلیمر شدن از قبیل نوع و مقدار کومونومر استفاده شده، مدت زمان انجام واکنش و مقدار آغازگر مصرفی می‌توانند بر خواص نهایی چسب تهیه شده اثر بگذارند [۲۱]. با وجود پژوهش‌هایی که در زمینه تهیه چسب‌های حساس به فشار آکریلی انجام شده است، دستیابی به چسبی با خواص فیزیکی و چسبندگی خوب، همچنان به‌عنوان چالشی مطرح است. در این پژوهش، چسب حساس به فشار جدید برپایه کopolymer آکریلاتی تهیه شد. این چسب از سه مونومر ۲-اتیل هگزایل آکریلات، وینیل استات و هیدروکسی اتیل آکریلات با استفاده از روش پلیمر شدن ساده تهیه می‌شود. از آنجا که تاکنون گزارش‌های زیادی درباره اثر عوامل مربوط به شرایط واکنش پلیمر شدن از قبیل مدت زمان انجام واکنش، درصد مونومرها و مقدار آغازگر روی خواص چسب وجود ندارد، در این پژوهش، اثر این عوامل روی خواص چسبندگی سامانه تهیه شده بررسی شد. سه خاصیت مربوط به چسبندگی یعنی چسبناکی، استحکام برشی و استحکام پوستگی بررسی شد. با تنظیم شرایط واکنش و مقدار مونومرها، چسبی تهیه شد که خواص چسبندگی خوبی دارد و چسبناکی، استحکام برشی و استحکام پوستگی، همگی در سطح خوب و بهینه‌ای قرار دارند.

## تجربی

## مواد

آکریلیک اسید، وینیل استات (VAc) و ۲-اتیل هگزایل آکریلات (2-EHA) از شرکت Merck، هیدروکسی اتیل آکریلات (HEA) از شرکت Fluka و اتیل استات (EA) از شرکت Rideldelin تهیه شده و پس از تقطیر در خلأ استفاده شدند. ۲،۲-آزوبیس‌ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) با استفاده از روش تبلور مجدد در اتانول خالص سازی شد. آلومینیم استیل استونات (AlAcAc) و ایزوپروپانول از شرکت Merck خریداری شده و بدون هیچ خالص‌سازی اضافی استفاده شدند.

## دستگاه‌ها

در این پژوهش، از رنگ‌نگار ژل تراوای (GPC) مدل PL gel 10 μm ساخت شرکت Agilent آمریکا، طیف‌سنج زیرقرمز مدل Equinox 55

در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  درون گرم‌خانه خشک شد. سپس، با استفاده از طیف‌سنج زیرقرمز، طیف آن گرفته شد.

#### رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن ( $^1\text{H NMR}$ )

دو قطره چسب به مدت ۳ h درون گرم‌خانه خشک و سپس در  $\text{CDCl}_3$  کاملاً حل شد. از این نمونه با استفاده از طیف‌سنج  $400\text{ MHz}$   $^1\text{H NMR}$  گرفته شد.

#### آزمون چسبناکی

آزمون چسبناکی میله‌ای طبق استاندارد ASTM D2979 انجام شد. در این روش، میله با سرعت  $10 \pm 0.1\text{ mm/s}$  در کمتر از  $1.0 \pm 0.1\text{ s}$  با سطح چسب تماس داده می‌شود. سپس، با سرعت  $10 \pm 0.1\text{ mm/s}$  از سطح چسب جدا می‌شود. مقدار چسبناکی براساس نیروی بیشینه با واحد  $\text{N/mm}^2$  برای جداشدن میله گزارش شد. دمای آزمون  $25^{\circ}\text{C}$  و تعداد نمونه‌ها برای هر آزمون حداقل پنج نمونه بوده است.

#### آزمون استحکام پوستگی $180^{\circ}$

آزمون استحکام پوستگی مطابق استاندارد ASTM D3330 انجام شد. بدین منظور نوارهایی از نمونه‌ها به عرض  $25\text{ mm}$  و طول تقریباً  $300\text{ mm}$  بریده و روی صفحه فولاد زنگ‌نزن با غلتک چسبانده شد. از لحظه چسباندن نوارها روی این صفحه فولاد زنگ‌نزن تا انجام آزمون پوستگی  $20\text{ min}$  زمان لازم است. پس از گذشت این زمان، آزمون استحکام پوستگی با زاویه  $180^{\circ}$  و با سرعت  $15 \pm 0.2\text{ mm/s}$  انجام و نتایج براساس  $\text{N}/25\text{ mm}$  گزارش شد. دمای آزمون  $25^{\circ}\text{C}$  و تعداد نمونه‌ها برای هر آزمون حداقل پنج نمونه بوده است.

#### اندازه‌گیری استحکام برشی

این آزمون مطابق با استاندارد ASTM D6463-99 انجام شد. نوارها به عرض  $15\text{ mm}$  و طول  $6\text{ cm}$  بریده و یک طرف آن به وسیله غلتک روی صفحه فولاد زنگ‌نزن چسبانده شده و طرف دیگر آن به وزنه  $0.50\text{ kg}$  متصل شد. سپس، به دستگاه اندازه‌گیری استحکام برشی انتقال یافت و مدت زمانی را که طول کشید تا وزنه بیفتد به کمک دستگاه ثبت شد. دمای آزمون  $25^{\circ}\text{C}$  و تعداد نمونه‌ها برای هر آزمون حداقل پنج نمونه بوده است.

#### اندازه‌گیری مقدار مونومر آزاد در چسب

مقدار  $0.25\text{ g}$  چسب تر (با مقدار جامد  $50\%$ ) در ویال‌های  $2\text{ mL}$  وزن شد.  $0.8\text{ mL}$  استونیتریل به چسب اضافه و به مدت  $2\text{ min}$  روی

ساخت شرکت Bruker آلمان، طیف‌سنج رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن ( $^1\text{H NMR}$ )  $400\text{ MHz}$  ساخت Bruker آلمان و دستگاه HPLC ساخت شرکت Younglin Instrument کره استفاده شد. آزمون چسبناکی با دستگاه Probe Tack PT-500 و آزمون استحکام پوستگی با دستگاه Adhesion/release tester Ar-1000 هر دو ساخت شرکت Chem Instrument Fair Field آمریکا انجام شد. دستگاه مرکزگیز مدل 2-16k ساخت شرکت SIGMA به کار گرفته شد.

#### روش‌ها

نوع و مقدار کلی مواد استفاده شده در جدول ۱ آمده است. ابتدا نیمی از مقادیر درج شده در این جدول از HEA، 2-EHA، حلال و یک چهارم از مقدار VAc آمده در جدول درون راکتوری ریخته و با استفاده از همزن مغناطیسی کاملاً همگن شدند. به مخلوط حاصل به مدت  $25\text{ min}$  گاز نیتروژن تزریق شد. سپس، راکتور در حمام روغن در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  قرار گرفت و با سرعت  $120\text{ rpm}$  همزده شد. بخش دوم مواد (باقی مانده آغازگر، مونومرها و حلال) پس از  $10\text{ min}$  از شروع آزمون و طی مدت  $2\text{ h}$ ، به تدریج به راکتور اضافه شد. با استفاده از این روش، چسب‌هایی با فرمول‌بندی مختلف تهیه شده و خواص چسبندگی آن‌ها بررسی شد.

برای بررسی اثر شبکه‌ای شدن، به چسب تهیه شده  $0.3\%$  وزنی از کمپلکس AlAcAc حل شده در استیل استونات به‌عنوان عامل شبکه‌ای‌کننده و نیز  $10\text{ mL}$  ایزوپروپانول به‌عنوان پایدارکننده کمپلکس اضافه شد.

#### اندازه‌گیری وزن مولکولی

میانگین وزن مولکولی با استفاده از رنگ‌نگار ژل تراوا (GPC) در دمای محیط اندازه‌گیری شد. چند قطره نمونه در تتراهیدروفوران حل و سپس به ستون تزریق شد. آشکارساز استفاده شده از نوع آشکارساز ضریب شکست بود.

#### طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)

لایه نازکی از چسب روی قرص KBr قرار داده شد و به مدت  $2\text{ h}$

جدول ۱- مواد استفاده شده در تهیه چسب.

مقدار ماده	2-EHA	VAc	HEA	AIBN	EA
حجم (mL)	21/9	4/25	1/4	0.125 g	27
وزن (wt%)	77/6	15/8	6/1	0/5	-

برای بهبود خواص آن لازم است، از کومونومرهای دیگری نیز در ساختار پلیمر استفاده شود. در اینجا از VAc برای ایجاد سختی و از HEA به عنوان مونومر دارای گروه عاملی برای بهبود خواص فیزیکی و چسبندگی چسب استفاده شده است. HEA مونومر دارای گروه‌های هیدروکسیل است که می‌تواند با تشکیل پیوند هیدروژنی و شبکه‌ای شدن، خواص چسب را بهبود دهد. نتایج آزمون GPC نشان داد، وزن مولکولی متوسط عددی کوپلیمر تهیه شده (Mn) حدود  $500000 \text{ g/mol}$  و شاخص چندتوزیعی (PDI) آن حدود ۵ است.

طیف  $^1\text{H NMR}$  کوپلیمر تهیه شده در شکل ۱ نشان داده شده است. پیک مربوط به هر هسته روی شکل مشخص شده است. پیک‌های موجود در  $4/85$ ،  $3/95$  و  $3/64 \text{ ppm}$  به ترتیب مربوط به پروتون‌های C-H موجود در اسکلت پلیمری،  $\text{CH}_2$  اتیل‌هگزیل شاخه جانبی و  $\text{CH}_2$  شاخه جانبی هیدروکسی اتیل است. پیک‌های با کمترین جابه‌جایی یعنی  $0/89$  و  $1/28 \text{ ppm}$  مربوط به گروه‌های  $\text{CH}_2$  و  $\text{CH}_3$  شاخه اتیل‌هگزیل است. پیک موجود در  $7/20 \text{ ppm}$  مربوط به حلال ( $\text{CDCl}_3$ ) است.

طیف FTIR کوپلیمر تهیه شده در شکل ۲ نشان داده شده است. پیک موجود در  $3528/18 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی هیدروکسیل،  $1735/24 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه کربونیل و پیک‌های نزدیک به  $3000 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های C-H است. مونومرهای آکریلی خالص در عدد موجی  $1680-1600 \text{ cm}^{-1}$  جذب مربوط به پیوند دوگانه C=C را نشان می‌دهند. این پیک در کوپلیمر دیده نمی‌شود که حاکی از واکنش دادن پیوندهای دوگانه است.

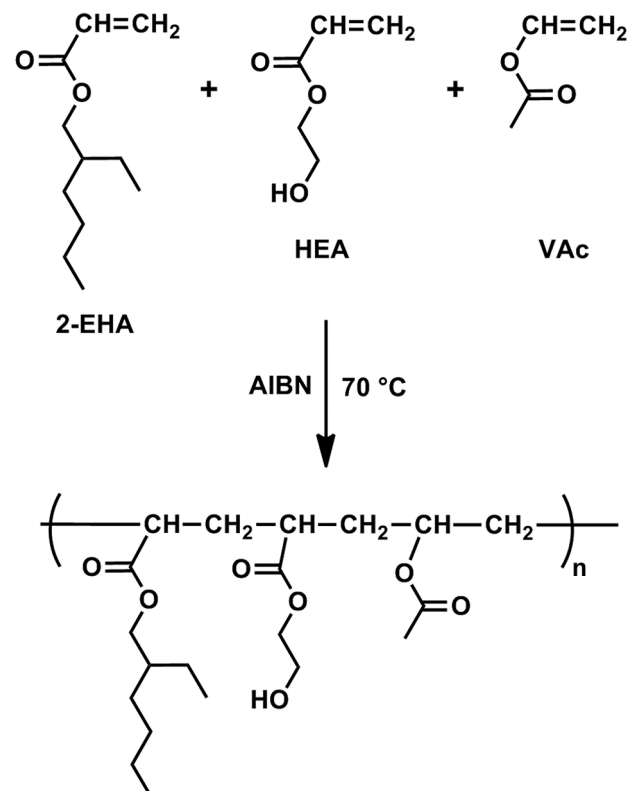
مقدار مونومر آزاد موجود در چسب تهیه شده به روش HPLC اندازه‌گیری شد. بررسی نمونه‌های استاندارد نشان داد، پیک‌های

همزن همزده شد. سپس،  $0/2 \text{ mL}$  آب دوبار تقطیر به آن اضافه و به مدت  $3 \text{ min}$  دیگر با همزن همزده شد. این مخلوط با سرعت  $10000 \text{ rpm}$  به مدت  $15 \text{ min}$  درون دستگاه مرکزگریز قرار داده شد تا چسب کاملاً رسوب کند. پس از صاف کردن مخلوط، محلول به دست آمده به ستون HPLC تزریق شد. مشخصات ستون در بخش بعدی آمده است. شویس به روش گرادینانی انجام شد. سرعت جریان در فاز متحرک  $1 \text{ mL/min}$ ، دمای ستون  $35^\circ\text{C}$  و حجم تزریق  $20 \mu\text{L}$  بود. برای رسم منحنی کالیبره، محلول‌هایی با غلظت‌های  $0/5$ ،  $1$ ،  $10$ ،  $25$ ،  $50$  و  $100 \mu\text{g/mL}$  از HEA، 2-EHA و VAc به‌طور جداگانه تهیه شدند.

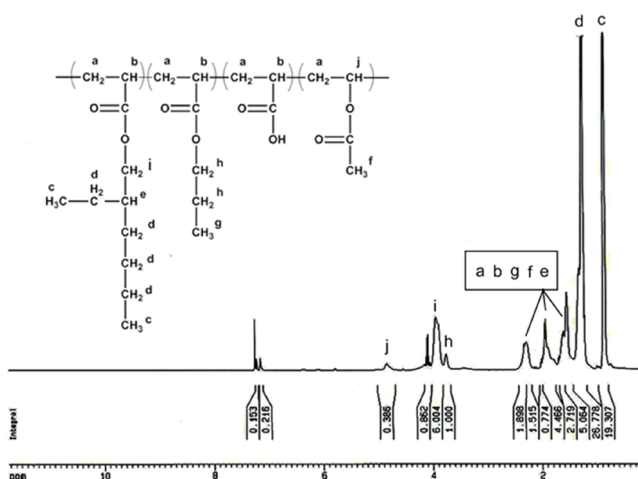
## نتایج و بحث

### شناسایی کوپلیمر سنتز شده

طرح کلی واکنش پلیمر شدن انجام شده، در طرح ۱ آمده است. سه نوع مونومر آکریلاتی مختلف در تهیه این کوپلیمر استفاده شدند که بیشترین مقدار به 2-EHA مربوط می‌شود. این مونومر می‌تواند پلیمری چسبناک، نرم و انعطاف پذیر با  $T_g$  تشکیل دهد. با وجود این،



طرح ۱- واکنش تهیه کوپلیمر آکریلاتی.



شکل ۱- طیف  $^1\text{H NMR}$  کوپلیمر آکریلاتی.

جدول ۲- نسبت واکنش پذیری مونومرهای مختلف.

مونومر ۱	مونومر ۲	دما (°C)	r <sub>۱</sub>	r <sub>۲</sub>
2-EHA	VAc	۶۰	۷/۵	۰/۰۴
آکریلیک اسید	VAc	۷۰	۲	۰/۱

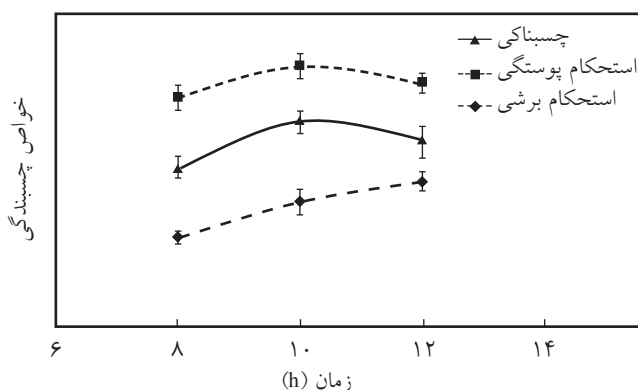
خواص تا حدی از وزن مولکولی پیروی می‌کند و وقتی از حدی فراتر رفت، سایر خواص با تغییر آن، تغییر چندانی نمی‌کند [۲۲]. به همین دلیل افزایش یا کاهش زیادی در چسبناکی، استحکام پوستگی و استحکام برشی به‌عنوان تابعی از زمان واکنش مشاهده نمی‌شود. تفاوت مشاهده شده می‌تواند ناشی از دلایل زیر باشد:

۱- چون وینیل استات ضریب واکنش پذیری بسیار کمتری از سایر کومونومرها دارد، در اواخر واکنش وارد واکنش شده و بر اثر تغییر ترکیب شیمیایی کوپلیمر، خواص پلیمر تغییر پیدا می‌کند [۲۲].

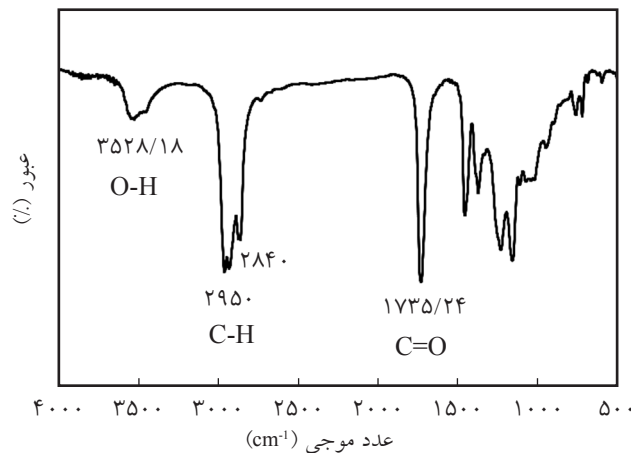
۲- با افزایش زمان، شاخه‌دار شدن (با انتقال زنجیر) افزایش می‌یابد که این اثر با ازدیاد گرانی ذاتی منعکس می‌شود [۱۸]. با توجه به نتایج ارائه شده در شکل ۴، زمان ۱۰ h را می‌توان زمان بهینه واکنش پلیمر شدن برای خواص چسبناکی پلیمر در نظر گرفت.

#### اثر مقدار آغازگر

تغییرات خواص چسبندگی بر حسب تغییرات مقدار آغازگر در شکل ۵ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد، با ازدیاد مقدار آغازگر، چسبناکی کوپلیمر نیز افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت آغازگر، وزن مولکولی پلیمر کم می‌شود. با کاهش وزن مولکولی، مدول کشسانی کم شده و تحرک زنجیرهای پلیمری و قابلیت جاری شدن برای



شکل ۴- تغییرات خواص چسبندگی بر حسب زمان (2-EHA) mL ۲۱/۹، VAc ۴/۲۵، HEA ۱/۴، آغازگر ۰/۵٪ وزنی و دمای آزمون (۲۵°C).

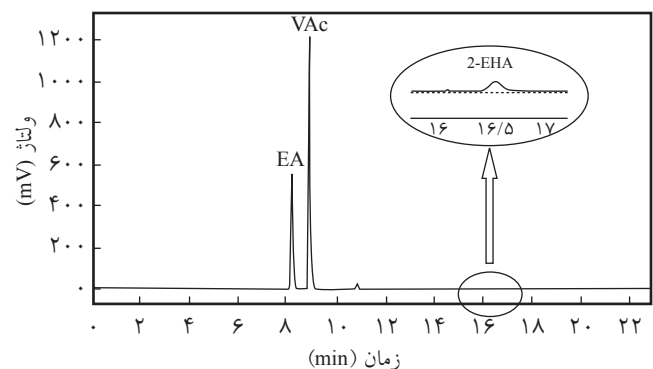


شکل ۲- طیف FTIR کوپلیمر آکریلاتی.

مربوط به VAc، HEA و 2-EHA به ترتیب در زمان‌های ۴/۰۶، ۸/۸ و ۱۶/۴ min از شروع شویش ظاهر می‌شوند. رنگ‌نگاشت مربوط به چسب تهیه شده در شکل ۳ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود، اغلب مونومر واکنش نکرده مربوط به مونومر وینیل استات است. همان‌طور که در جدول ۲ نشان داده شده است، این مونومر نسبت واکنش‌پذیری بسیار کمتری از سایر مونومرها دارد. مونومر HEA تقریباً به‌طور کامل واکنش می‌دهد و غلظت واکنش نکرده آن زیر حد تشخیص دستگاه است. محاسبات نشان داد، ۶٪ مونومرهای واکنش نکرده مربوط به VAc و ۰/۱۲٪ مربوط به 2-EHA است (بازده واکنش حدود ۹۳٪ اندازه‌گیری شده است).

#### اثر زمان واکنش

تغییرات خواص چسبندگی بر حسب مدت زمان واکنش پلیمر شدن در شکل ۴ نشان داده شده است. در پلیمر شدن افزایشی یا زنجیری به سرعت با وزن مولکولی زیاد می‌توان دست‌یافت، سپس وزن مولکولی به‌کندی افزایش می‌یابد. خواص نیز به پیروی از وزن مولکولی ابتدا روندی افزایشی یا کاهش‌ی را طی می‌کند، سپس ثابت می‌شود. از طرفی،



شکل ۳- رنگ‌نگاشت کوپلیمر آکریلاتی.

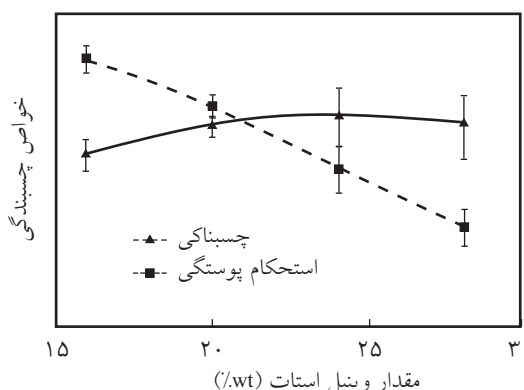


چسب بین ۱۶٪ تا ۲۶٪ تغییر داده شد. مهم ترین دلیل وارد کردن VAc به ترکیب کوپلیمر، افزایش نیروی هم چسبی است. شکل ۶ تغییرات خواص چسبندگی پلیمر را بر حسب تغییر درصد وزنی وینیل استات نشان می دهد. با افزایش درصد وزنی وینیل استات در کوپلیمر، چسبناکی اندکی افزایش می یابد و سپس به سطحی ثابت می رسد. از طرفی، VAc نسبت به مونومر اصلی و پایه پلیمر 2-EHA-2 قطبی تر است و قطبیت پلیمر را زیاد می کند. همچنین، با افزایش گرانیروی دمای انتقال شیشه ای، خاصیت ترکندگی سطح به وسیله چسب را کاهش می دهد. احتمالاً این دو خاصیت مقابل هم قرار گرفته و باعث ثابت ماندن چسبناکی می شود.

**شکل ۶** نشان می دهد، افزایش درصد VAc باعث کاهش استحکام پوستگی می شود. همچنین، با افزایش VAc شکست از هم چسبی به چسبی انتقال می یابد. در شکست چسبی (۲۶٪ وینیل استات) استحکام پوستگی کمتر است.

**شکل ۷** نشان می دهد، استحکام برشی با افزایش درصد وزنی VAc با شیب زیادی افزایش می یابد. VAc کومونومری سخت کننده است که پلیمر آن  $T_g$  بیشتری نسبت به هوموپلیمر پلی (2-EHA) دارد و وجود آن در ساختار پلیمر، دمای انتقال شیشه ای پلیمر، گرانیروی و هم چسبی را افزایش می دهد. در نتیجه، امکان لغزش زنجیرها روی یکدیگر کاهش یافته و استحکام برشی افزایش می یابد.

نتایج به دست آمده در این بخش نشان می دهد، در ۲۰٪ وزنی وینیل استات، استحکام پوستگی چندان کاهش نیافته است، در حالی که در این درصد وزنی، چسبناکی و استحکام برشی تا حدود زیادی افزایش یافته است. بنابراین، می توان این مقدار را به عنوان مقدار بهینه VAc در نظر گرفت.



**شکل ۶- تغییر خواص چسبندگی بر حسب تغییر درصد وزنی VAc (2-EHA ۲۱/۹ mL، VAc ۱/۴ mL، آغازگر ۰/۵٪ وزنی، زمان ۱۰ h و دمای آزمون ۲۵°C).**

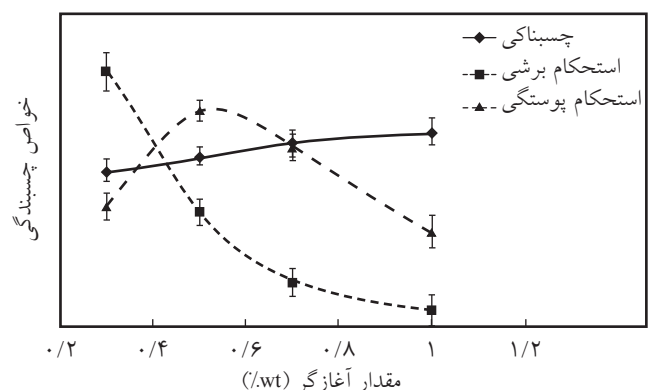
تشکیل پیوند با سطح (ترشدگی) زیاد می شود. در نتیجه، چسبناکی افزایش می یابد [۲۳].

همان طور که در شکل ۵ نشان داده شده است، با افزایش مقدار آغازگر، استحکام برشی کوپلیمر کاهش می یابد. با کاهش غلظت آغازگر و افزایش وزن مولکولی پلیمر، گرانیروی پلیمر افزایش می یابد. از سوی دیگر، استحکام برشی با گرانیروی چسب نسبت مستقیم دارد [۲۳]. بنابراین با کاهش غلظت آغازگر و افزایش وزن مولکولی پلیمر، استحکام برشی (هم چسبی) افزایش می یابد.

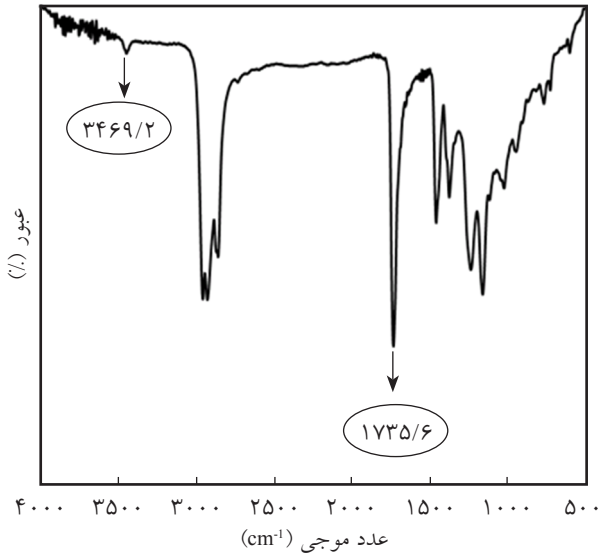
همچنین شکل ۵ نشان می دهد، با افزایش غلظت آغازگر، استحکام پوستگی پلیمر نیز ابتدا افزایش می یابد و به نقطه ای بیشینه می رسد. اما ادامه افزایش غلظت آغازگر، باعث کاهش استحکام پوستگی پلیمر می شود. این اثر نیز به تغییرات وزن مولکولی پلیمر مربوط می شود. در غلظت کم آغازگر (وزن مولکولی زیاد)، نیروی هم چسبی خیلی زیاد و چسبناکی کم است و شکست در حد فاصل زیرآیند-چسب رخ می دهد. در نتیجه، این افزایش هم چسبی به قیمت کاهش نیروی پوستگی تمام می شود. اما در ادامه، افزایش غلظت آغازگر باعث کاهش نیروی هم چسبی و انتقال شکست به توده چسب می شود. در نتیجه با کاهش وزن مولکولی (افزایش غلظت آغازگر) نیروی هم چسبی در توده چسب کم می شود. چون شکست در توده چسب رخ می دهد، استحکام پوستگی کاهش می یابد [۱۸]. همان طور که در شکل ۵ نشان داده شده است، در ۰/۵٪ وزنی آغازگر توازن خوبی میان خواص چسبندگی برقرار است.

### اثر مقدار وینیل استات

با توجه به اینکه معمولاً مقدار کومونومر سخت کننده در چسب ها در محدوده ۱۰٪ تا ۳۰٪ انتخاب می شود [۲۳]، مقدار این کومونومر در



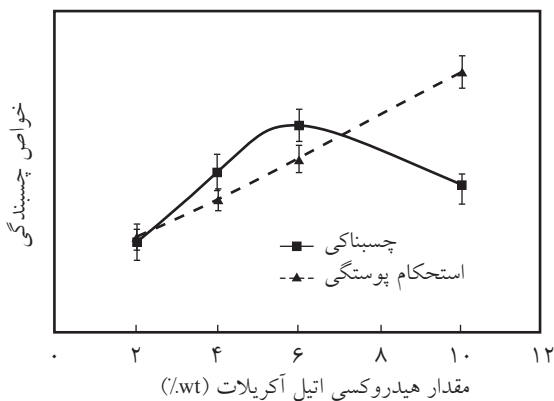
**شکل ۵- تغییرات خواص چسبندگی بر حسب تغییر درصد وزنی آغازگر (2-EHA ۲۱/۹ mL، VAc ۴/۲۵ mL، HEA ۱/۴ mL، زمان ۱۰ h و دمای آزمون ۲۵°C).**



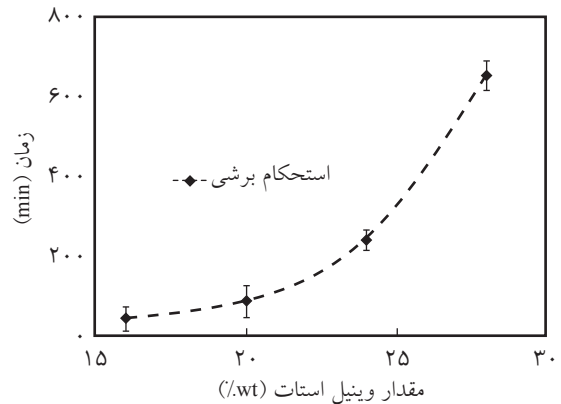
شکل ۹- طیف FTIR نمونه بدون هیدروکسی اتیل آکریلات (۰٪ HEA).

در شکل ۸ نشان داده شده است. با افزایش مقدار این کومونومر در ترکیب کوپلیمر پیک جذبی O-H قوی‌تر و پهن‌تر شده است. برای تفسیر دوقله‌ای بودن این پیک جذبی، چسبی سنتز شد که فقط حاوی مونومرهای Vac و 2-EHA بود (۰٪ HEA). این چسب یک نوار جذبی در بسامد دو برابر گروه کربونیل (در ناحیه O-H) نشان داد که مشخص کرد، مربوط به اورتون (نوار ترکیبی) گروه کربونیل است (شکل ۹). در نتیجه قله موجود در بسامد کوچک‌تر در چسب‌های حاوی HEA به دلیل جذب توأم گروه O-H و اورتون گروه کربونیل است. اورتون گروه کربونیل در بسامد دو برابر بسامد جذبی گروه کربونیل ظاهر می‌شود.

همان‌طور که در شکل ۱۰ نشان داده شده است، با افزایش مقدار HEA تا ۶٪ وزنی در کوپلیمر، چسبناکی به مقدار بیشینه می‌رسد و



شکل ۱۰- تغییرات خواص چسبندگی بر حسب درصد وزنی HEA (۲۱/۹ mL 2-EHA، ۴/۲۵ mL Vac، آغازگر ۰/۵٪ وزنی، زمان ۱۰ h و دمای آزمون ۲۵°C)

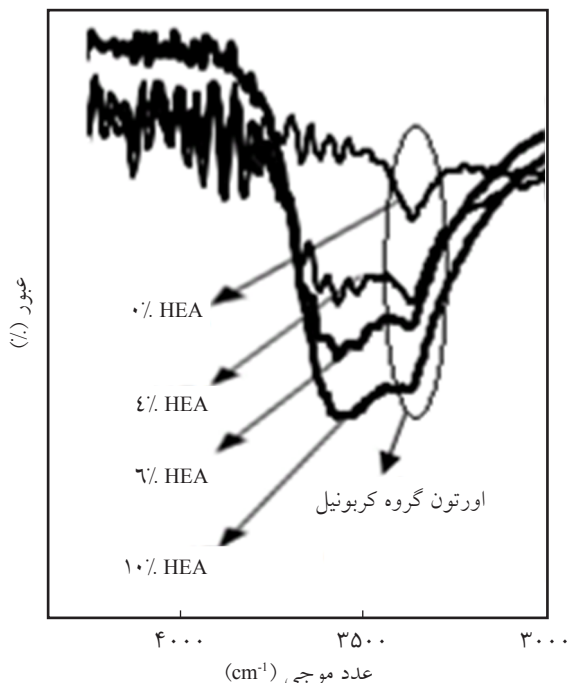


شکل ۷- تغییرات استحکام برشی بر حسب درصد وزنی Vac (۲۱/۹ mL 2-EHA، ۱/۴ mL HEA، آغازگر ۰/۵٪ وزنی، زمان ۱۰ h و دمای آزمون ۲۵°C).

### اثر هیدروکسی اتیل آکریلات

مقدار این کومونومر ۲٪ تا ۱۰٪ وزنی تغییر داده شد. چون آزمون‌ها نشان داد، سنتز کوپلیمر با درصد وزنی HEA بیش از ۱۰٪ به دلیل مشکل شدن فرایند اختلاط و ژل شدن سامانه، امکان‌پذیر نیست. از طرفی، مقدار این کومونومر عاملی در چسب‌ها معمولاً ۳٪ تا ۶٪ انتخاب می‌شود.

طیف FTIR ناحیه O-H کوپلیمرها با درصدهای مختلف HEA



شکل ۸- طیف‌های FTIR ناحیه O-H پلیمرهای حاوی مقادیر مختلف هیدروکسی اتیل آکریلات.



جدول ۳- مقادیر انرژی سطحی و کار چسبندگی برای چسب‌ها با مقادیر مختلف HEA.

فلاد زنگ‌نزن	۱۰٪ HEA	۶٪ HEA	۴٪ HEA	۲٪ HEA	۰٪ HEA
۳۳/۸۸	۹/۳۸	۳/۳۶	۲/۹۰	۱/۵۸	$\gamma^p$ (mN/mm <sup>2</sup> )
۱۰/۸	۷/۶۰	۱۵/۹۱	۱۷/۷۳	۲۰/۸۷	$\gamma^d$ (mN/mm <sup>2</sup> )
۴۴/۶۸	۱۶/۹۹	۱۹/۲۷	۲۰/۶۳	۲۲/۴۵	انرژی کلی سطح (mN/mm <sup>2</sup> )
-	۳۵/۶۵	۲۱/۳۴	۱۹/۸۲	۱۴/۶۳	$W^p_A$ (mN/mm <sup>2</sup> )
-	۱۸/۱۱	۲۶/۲۲	۲۷/۶۷	۳۰/۰۳	$W^d_A$ (mN/mm <sup>2</sup> )
-	۵۳/۷۷	۴۷/۵۵	۴۷/۵۰	۴۴/۶۶	W (mN/mm <sup>2</sup> )

مرحله تشکیل پیوند برای آزمون استحکام پوستگی (نسبت به آزمون چسبناکی) مسئله‌ای کمتر بحرانی است. از سوی دیگر، مقاومت در برابر گسست پیوند وابسته به تعادل گرانش و کشسانی و سرعت کشش است که این دو عامل روی مقاومت در برابر جدا شدن را (در آزمون استحکام پوستگی) نسبت به اندازه‌گیری چسبناکی خیلی بیشتر تحت اثرگذارند. پس به‌طور خلاصه چسبناکی بیشتر به خواص خوب جاری شدن چسب (برای تشکیل پیوند) و استحکام پوستگی بیشتر به مقاومت در برابر جاری شدن در سرعت‌های کشش زیاد (برای گسست پیوند) وابسته است [۲۵]. پس، مقاومت در برابر جاری شدن است که سبب افزایش استحکام پوستگی با افزایش درصد HEA در کوپلیمر می‌شود. برای تأیید روند مشاهده شده مقادیر انرژی سطحی و کار چسبندگی برای چسب‌ها با مقادیر مختلف HEA در جدول ۳ آمده است.

همان‌طور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود، عموماً با افزایش HEA در کوپلیمر، کار چسبندگی (W) روند افزایشی دارد و در نتیجه آن، استحکام پوستگی نیز افزایش یافته است. به‌طور کلی کومونومرهای قطبی استحکام پوستگی را افزایش می‌دهند [۱۸].

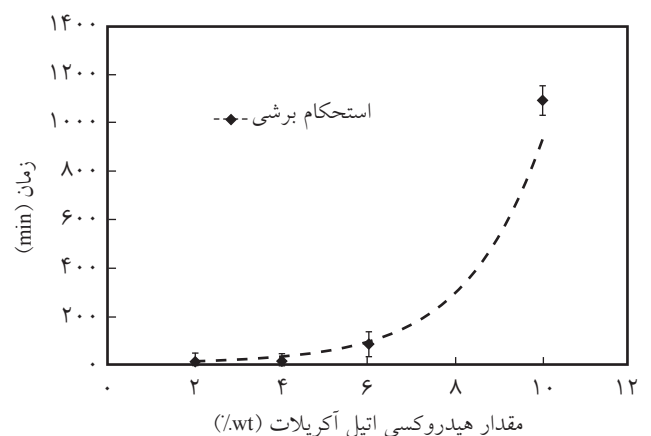
بررسی تغییرات استحکام برشی بر حسب تغییرات درصد هیدروکسی اتیل آکریلات (شکل ۱۱) نشان داد، با افزایش HEA، استحکام برشی نیز افزایش می‌یابد. علت این اثر، تشکیل پیوند هیدروژنی میان زنجیرها و شبکه‌ای شدن فیزیکی است که باعث افزایش نیروی هم‌چسبی و در نتیجه افزایش استحکام برشی می‌شود. به‌طور خلاصه تا ۶٪ از HEA تمام خواص چسبندگی افزایش می‌یابند.

### نوع شکست در آزمون استحکام پوستگی

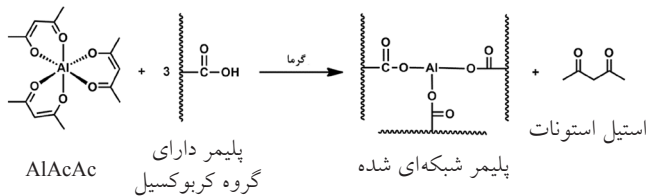
به‌طور کلی، انتقال شکست از چسبی به هم‌چسبی و انتقال از حالت کشسانی شبه‌لاستیکی به رفتار گرانش شبه‌مایع است. نتایج نشان داد، با افزایش مقدار مونومر HEA (در ۱۰٪) یا VAc (در ۲۴٪) در کوپلیمر، شکست از هم‌چسبی به چسبی تغییر می‌یابد. کومونومر HEA مونومر

پس از آن کاهش می‌یابد. ابتدا به دلیل افزایش HEA در کوپلیمر و امکان ایجاد پیوند هیدروژنی بیشتر با سطح زیرآیند، چسبناکی افزایش می‌یابد. اما، در ادامه این عامل تحت تأثیر افزایش زیاد گرانش و دمای انتقال شیشه‌ای قرار می‌گیرد و خاصیت جریان‌پذیری چسب کاهش می‌یابد، در نتیجه چسبناکی کم می‌شود [۲۴].

همچنین شکل ۱۰ نشان می‌دهد، با افزایش مقدار HEA در کوپلیمر استحکام پوستگی افزایش می‌یابد. این مسئله به تفاوت آزمون‌های چسبناکی و استحکام پوستگی مربوط است. چسبناکی اندازه‌ای از مقاومت چسب در برابر جدا شدن پس از تماس زمانی کوتاه است ولی استحکام پوستگی به زمان تماس طولانی یا نسبتاً طولانی (حد اقل زمان تماس ۱۰۰ برابر طولانی‌تر از آزمون چسبناکی) مربوط می‌شود. زمان در دسترس برای تشکیل پیوند (ترکدن و نفوذ به سطح) در طول مرحله تماس اولیه برای اندازه‌گیری استحکام پوستگی طولانی‌تر از آزمون چسبناکی است. در نتیجه، خواص جاری شدن چسب در طول



شکل ۱۱- تغییرات استحکام برشی بر حسب درصد وزنی HEA (2-EHA) mL ۲۱/۹، VAc mL ۴/۲۵، آغازگر ۰/۵٪ وزنی، زمان ۱۰ h و دمای آزمون ۲۵°C.

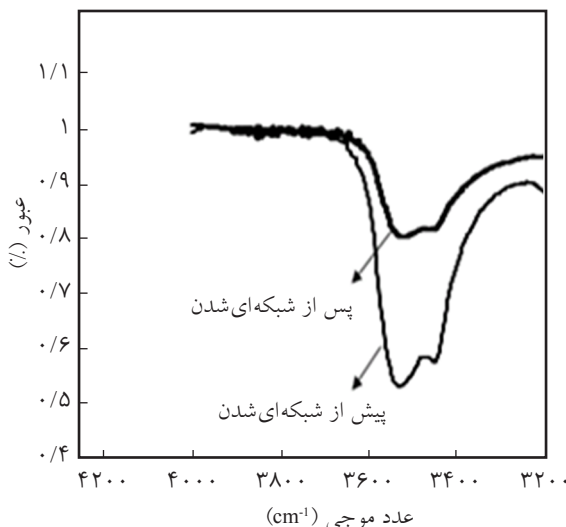


طرح ۲- شبکه‌ای شدن چسب آکریلی به وسیله کمپلکس AlAcAc.

اثر آن بسیار بیشتر است. شبکه‌ای شدن با افزایش گرانیوی جریان پایا، استحکام برشی چسب‌های حساس به فشار را زیاد می‌کند و به کاهش چسبناکی و استحکام پوستگی منجر می‌شود و درصد ژل را افزایش می‌دهد که معیاری از مقدار شبکه‌ای شدن است. شبکه‌ای شدن با افزایش نیروی هم‌چسبی، سبب تغییر شکست از هم‌چسبی به چسبی می‌شود.

چسب سنتز شده چسبی خودپخت‌شونده است، یعنی شبکه‌ای شدن در دمای محیط انجام می‌شود. بدین ترتیب که وقتی چسب در مجاورت هوا قرار می‌گیرد، جزء همراه فلز که با فلز کمپلکس تشکیل داده است، تبخیر می‌شود و فلز با ترکیب دارای هیدروژن فعال (مثل هیدروژن اسیدی) واکنش می‌کند و شبکه‌ای شدن رخ می‌دهد. این واکنش در **طرح ۲** نشان داده شده است.

هیدروژن اسیدی کوپلیمر به استیل استونات منتقل شده که در ادامه تبخیر می‌شود و در طیف FTIR دیده نمی‌شود. در **شکل ۱۲** طیف FTIR کوپلیمر پیش و پس از شبکه‌ای شدن آمده است. پیش از شبکه‌ای شدن، هیدروژن اسیدی و الکلی به‌طور هم‌زمان وجود دارند و پیک موجود در ناحیه  $3500\text{ cm}^{-1}$  بسیار شدید است. پس از شبکه‌ای شدن فقط جذب هیدروژن الکلی وجود دارد و از شدت



شکل ۱۲- طیف‌های FTIR ناحیه O-H کوپلیمر پیش و پس از شبکه‌ای شدن.

قطبی است و قابلیت تشکیل پیوند هیدروژنی را دارد که این باعث افزایش نیروی میان‌زنجیرها می‌شود. از طرفی، با افزایش مقدار این کومونومر در ترکیب چسبناکی در ۱۰٪ وزنی کاهش می‌یابد که به تمیزکنده شدن چسب (شکست چسبی) منجر می‌شود. VAc نیز که کومونومری سخت‌کننده است و وجود آن سبب سخت‌تر شدن کوپلیمر تشکیل شده می‌شود، باعث افزایش خاصیت هم‌چسبی پلیمر می‌شود و شکست از هم‌چسبی به چسبی تغییر می‌یابد. هرچه مدول کمتر شود، باقی‌مانده بیشتری از چسب روی زمینه باقی می‌ماند.

### اثر شبکه‌ای شدن

کوپلیمر سنتز شده خاصیت هم‌چسبی نسبتاً ضعیفی دارد و به‌ویژه زمانی که در پیچ استفاده می‌شود، شرایط سخت‌تر می‌شود. چون در این حالت، مقدار زیادی افزایش نفوذ وجود دارد که ممکن است، خاصیت هم‌چسبی پلیمر را کم کند. در نتیجه، برای بهبود این خاصیت از روش شبکه‌ای کردن استفاده شد. بدین ترتیب که کومونومر آکرلیک اسید وارد ساختار شده و سپس به محلول چسب پس از سنتز، عامل شبکه‌ای‌کننده (AlAcAc به همراه ایزوپروپانول) اضافه شد. شبکه‌ای شدن خاصیت هم‌چسبی را به مقدار بسیار زیادی بهبود بخشید. افزودن مقدار زیاد آکرلیک اسید به چسب سبب تقویت چسبندگی با زمان شده که این نوع چسب برای کاربردهای که به تمیزکنده شدن چسب نیاز باشد (مثلاً برای استفاده در پیچ پوستی) مناسب نیست. به همین سبب، مقدار ۰/۵٪ وزنی آن انتخاب شد. اثر شبکه‌ای شدن بر خواص نمونه‌ای از چسب در جدول ۴ آمده است. همان‌طور که در **جدول ۴** مشاهده می‌شود، شبکه‌ای شدن اثری مانند افزایش وزن مولکولی بر خواص چسب دارد. با این تفاوت که

جدول ۴- اثر شبکه‌ای شدن بر خواص چسب.

مواد و خواص	شبکه‌ای نشده	شبکه‌ای شده
آکرلیک اسید (%wt)	۰	۰/۴۸
ALAcAc (%wt)	۰	۰/۳۰
چسبناکی (N/mm <sup>2</sup> )	۷/۷۶	۷/۰۰
استحکام پوستگی (N/25mm)	۲۶/۰۴۳	۲۳
استحکام برشی (min)	۹۰	۱۲۰۰۰
T <sub>g</sub>	-۵۹/۸	-۵۳
محتوای ژل	۰/۳۲۳	۲۰/۳۷
شکست	انتقال شکست	چسبی

استحکام‌های پوستگی و برشی بررسی شد. نتایج نشان داد، با افزایش مقدار آغازگر، چسبناکی پلیمر افزایش و استحکام برشی آن کاهش می‌یابد. در ۰/۵٪ وزنی از آغازگر، استحکام پوستگی در حالت بهینه قرار دارد و در مقادیر کمتر یا بیشتر از آن، این خاصیت کاهش می‌یابد. با افزایش مقدار VAc، استحکام برشی افزایش و استحکام پوستگی کاهش یافت. چسبناکی نیز با افزایش مقدار وینیل استات با شیب ملایمی افزایش یافت و به مقدار تقریباً ثابتی رسید. افزایش مقدار HEA نیز باعث افزایش استحکام پوستگی و استحکام برشی چسب شد. همچنین در ۶٪ وزنی HEA، چسبناکی در حالت بهینه قرار گرفت و در مقادیر کمتر یا بیشتر از آن، این خاصیت کاهش یافت.

شبکه‌ای شدن پلیمر، اگرچه چسبناکی و استحکام پوستگی چسب را اندکی کاهش داد، ولی استحکام برشی آن را به مقدار زیادی افزایش داد. براساس نتایج به دست آمده، غلظت بهینه برای آغازگر ۰/۵٪ و برای VAc ۲۰٪ وزنی است که در این غلظت‌ها خواص چسبندگی از توازن خوبی برخوردار بودند. زمان بهینه واکنش نیز ۱۰ h بود که پس از آن خواص ثابت شد. همچنین مشخص شد، با افزایش مقدار وزنی HEA در چسب تا مقدار ۶٪ وزنی، تمام خواص مربوط به چسبندگی افزایش می‌یابد.

## مراجع

- Cantor A.S. and Menon V.P., Pressure-Sensitive Adhesives., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley and Sons, 2010.
- Benedek I., *Developments in Pressure-Sensitive Products*, CRC, 2010.
- Subedi R.K., Oh S.Y., Chun M.K., and Choi H.K., Recent Advances in Transdermal Drug Delivery, *Arch. Pharm. Res.*, **33**, 339-351, 2010.
- Wolff H.M. and Dodou K., Investigations on the Viscoelastic Performance of Pressure Sensitive Adhesives in Drug-in-Adhesive Type Transdermal Films, *Pharm. Res.*, **31**, 2186-2202, 2014.
- Chen X., Liu W., Zhao Y., Jiang L. Xu H., and Yang X., Preparation and Characterization of PEG-Modified Polyurethane Pressure-Sensitive Adhesives for Transdermal Drug Delivery, *Drug Dev. Ind. Pharm.*, **35**, 704-711, 2009.
- Banerjee S., Chattopadhyay P., Ghosh A., Datta P., and Veer V., Aspect of Adhesives in Transdermal Drug Delivery Systems, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **50**, 70-84, 2014.
- Trenor S., Suggs A., and Love B., Influence of Penetration Enhancers on the Thermomechanical Properties and Peel Strength of a Poly(isobutylene) Pressure Sensitive Adhesive, *J. Mater. Sci. Lett.*, **21**, 1321-1323, 2002.
- Kuo C.F.J., Chen J.B., Shih C.Y., and Huang C.Y., Silicone Resin Synthesized by Tetraethoxysilane and Chlorotrimethylsilane Through Hydrolysis-Condensation Reaction, *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, 40317-40324, 2014.
- Kajtna J., Šebenik U., and Krajnc M., Synthesis and Dynamic Mechanical Analysis of Nanocomposite UV Crosslinkable 100% Solid Acrylic Pressure Sensitive Adhesives, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **49**, 18-25, 2014.
- Daniloska V., Carretero P., Tomovska R., and Asua J.M., High Performance Pressure Sensitive Adhesives by Miniemulsion Photopolymerization in a Continuous Tubular Reactor, *Polymer*, **55**, 5050-5056, 2014.

پیک این ناحیه کم شده است. مشخص شده است، گروه هیدروکسیل الکلی به شبکه‌ای شدن منجر نمی‌شود و شبکه‌ای شدن فقط زمانی رخ می‌دهد که زنجیرهای پلیمری حاوی گروه کربوکسیلیک باشند. دلیل افزودن ایزوپروپانول به چسب این است که ایزوپروپانول نقش پایدارکننده را برای کمپلکس AIACAC ایفا می‌کند و از تشکیل کمپلکس فلز-کوپلیمر و شبکه‌ای شدن نابهنگام (یعنی پیش از تشکیل فیلم) جلوگیری می‌کند. دلیل انتخاب این کمپلکس نیز این است که براساس مطالعات انجام شده توسط Czech و Wogciechowicz، از میان کمپلکس‌های متداول موجود، کمپلکس AIACAC گرانروی محلول چسب را با زمان تغییر نمی‌دهد [۱۹].

## نتیجه گیری

در این پژوهش، ابتدا کوپلیمر آکریلاتی بر پایه سه نوع مونومر مختلف یعنی VAc، 2-EHA و HEA تهیه و شناسایی شد. متوسط عددی وزن مولکولی ۵۰۰۰۰۰ و شاخص چندتوزیعی آن حدود ۵ به دست آمد. از این کوپلیمر به عنوان چسب حساس به فشار آکریلی استفاده شد و اثر متغیرهای مختلف از قبیل مدت زمان انجام واکنش، آغازگر و مقدار کومونومرها بر سه ویژگی اصلی چسب تهیه شده یعنی چسبناکی،

11. Jang S.J., Baek S.S., Kim J.Y., and Hwang S.H., Preparation and Adhesion Performance of Transparent Acrylic Pressure Sensitive Adhesives for Touch Screen Panel, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **28**, 1990-2000, 2014.
12. Peykova Y., Lebedeva O.V., Diethert A., Müller-Buschbaum P., and Willenbacher N., Adhesive Properties of Acrylate Copolymers: Effect of the Nature of the Substrate and Copolymer Functionality, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **34**, 107-116, 2012.
13. Gower M. and Shanks R., Acrylic Acid Level and Adhesive Performance and Peel Master-Curves of Acrylic Pressure-Sensitive Adhesives, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **44**, 1237-1252, 2006.
14. Taghizadeh S.M. and Joorabloo A.R., Functionality Effect of Acrylic Pressure Sensitive Adhesive Formulations on Release Performance and Adhesion Properties of Stimulants in an Adhesive Patch, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **24**, 493-503, 2012.
15. Lee S.W., Park J.W., Park C.H., Kim H.J., Kim E.A., and Woo H.S., Optical Properties and Adhesion Performance of Optically Clear Acrylic Pressure Sensitive Adhesives Using Chelate Metal Acetylacetonate, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **47**, 21-25, 2013.
16. Ito K., Shitajima K., Karyu N., Fujii S., Nakamura Y., and Urahama Y., Influence of the Degree of Crosslinking on the Stringiness of Crosslinked Polyacrylic Pressure-Sensitive Adhesives, *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, 40336-40346, 2014.
17. Taghizadeh S.M. and Ghasemi D., Rheological and Adhesion Properties of Acrylic Pressure Sensitive Adhesives, *J. Appl. Polym. Sci.*, **120**, 411-418, 2011.
18. Kotiyan P. and Vavia P., Synthesis and Characterization of an Acrylate Pressure Sensitive Adhesive for Transdermal Drug Delivery, *Polym. Adv. Technol.*, **13**, 137-143, 2002.
19. Czech Z. and Wojciechowicz M., The Crosslinking Reaction of Acrylic PSA Using Chelate Metal Acetylacetonates, *Eur. Polym. J.*, **42**, 2153-2160, 2006.
20. Jin X., Bai Y., Shao L., Yang B., and Tang Y., Properties of Solvent-Borne Acrylic Pressure-Sensitive Adhesives Synthesized by a Simple Approach, *Express Polym. Lett.*, **3**, 814-820, 2009.
21. Lu X., Cao G., Niu Z., and Pan Q., Viscoelastic and Adhesive Properties of Single-Component Thermo-resistant Acrylic Pressure Sensitive Adhesives, *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, 40086-40095, 2014.
22. Chanda M., *Introduction to Polymer Science and Chemistry*, Taylor and Francis Group, New York, 2006.
23. Benedek I., *Pressure-sensitive Adhesives and Applications*, CRC, 2004.
24. Satas D., *Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology*, Van Nostrand Reinhold, 1989.
25. Li L., Tirrell M., Korba G.A., and Pocius A.V., Surface Energy and Adhesion Studies on Acrylic Pressure Sensitive Adhesives, *J. Adhes.*, **76**, 307-334, 2001.