

## Bio-based Adhesives: Advantages and Confronting Their Challenges

Ali Salimi\*

Department of Adhesive and Resin, Faculty of Polymer Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box 14975-112, Tehran, Iran

Received: 14 February 2023, accepted: 12 September 2023

### ABSTRACT

Due to environmental concerns and considering the petroleum resources, the bio-based materials have recently attracted more attention both in academia and industries. In addition to environmental sustainability and renewability, the bio-based adhesives have shown some competing advantages with respect to fossil-based products. This article covers the advantages and challenges of bio-based adhesives. The main advantages of bio-based adhesives include their less greenhouse gas emission, lower volatile organic compounds (VOC), lower environmental and human toxicity. The bio-based adhesives show higher tendency to biodegradability, which may be considered as their strong aspect compared to fossil-based resources. The bio-based materials may be incorporated in adhesive formulation through direct usage of biopolymer, in the form of building blocks and/or reactive monomer, and in the form of adhesive formulation additives. In bio-based adhesives, the pioneering technologies belong to fabrication of paper and different wooden products using starch and/or protein-based adhesives. The main goal was to remove as much as possible the harmful emitting formaldehyde gases during fabrication and product service life. The modification of bio-resource materials through introduction of new functionalities in the molecular architecture may bring some specific properties. There are many reports on the effect of various vegetable oils on the improved hydrophobicity in epoxy and polyurethane adhesives. The bio-based vegetable oils and cashew nut shell liquids now have acquired reliable position in adhesive and coating market. Recent investigations on some specific bio-resource structures such as lignin and tannin with complex structures have shown promising results for the improved thermal and antibacterial activities in adhesive formulation. In order to make a strong decision on the effectiveness of the bio-based adhesives, much investigations on different biological/economical aspects such as life time prediction are needed to achieve this goal.

#### Keywords:

adhesive,  
bio-based,  
renewable,  
formulation,  
biodegradation

(\*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [a.salimi@ippi.ac.ir](mailto:a.salimi@ippi.ac.ir)

#### Please cite this article using:

Salimi A., Bio-based Adhesives: Advantages and Confronting Their Challenges, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **36**, 209-230, 2023.

## چسب‌های زیست‌پایه، مزایا و چالش‌های پیش‌رو

علی سلیمی\*

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند پلیمرها، گروه چسب و رزین، کدپستی ۱۳۱۱۵-۱۴۹۷۷

دریافت: ۱۴۰۱/۱۱/۲۵، پذیرش: ۱۴۰۲/۶/۲۱

### چکیده

در سال‌های اخیر مواد زیست‌پایه به دلیل آثار مثبت زیست‌محیطی، توجه زیادی را در بخش صنعت و نیز حوزه‌های علمی جلب کرده‌اند. افزون بر تجدیدپذیری و پایداری محیطی، برخی مزایای ویژه مواد زیست‌پایه در حوزه‌های رقابتی مانند بازار چسب و پوشش نیز نمایان شده است. مقاله حاضر مزایا و چالش‌های چسب‌های زیست‌پایه را پوشش می‌دهد. در مقایسه با انواع پایه‌نفتی، می‌توان به برتری‌های ویژه مواد زیست‌پایه شامل مقدار انتشار گاز گلخانه‌ای کمتر، محتوای آلی فرار، سمیت محیطی و سمیت انسانی کمتر اشاره کرد. همچنین زیست‌مواد تمایل بیشتری برای زیست‌سازگاری و زیست‌تخریب‌پذیری دارند که بر جذابیت آن‌ها می‌افزاید. مواد زیست‌پایه را می‌توان به‌طور مستقیم به‌عنوان مونومر و قطعه ساختاری تجدیدپذیر در فرمول‌بندی چسب استفاده کرد یا به‌عنوان افزودنی در فرمول‌بندی گنجانند. در حال حاضر از فناوری‌های پیش‌رو برای استفاده از چسب‌های زیست‌پایه می‌توان به استفاده از نشاسته و ترکیبات پروتئینی در تولید صفحه‌های چوبی با هدف حذف فرمالدهید اشاره کرد. همچنین، در چسب‌های زیست‌پایه می‌توان افزون بر دستیابی به نسبت عملکرد به قیمت مناسب، بعضی از خواص منحصر به فرد چسب همانند درجه آب‌گریزی را کنترل کرد. در این راستا، استفاده از انواع روغن گیاهی و مشتقات پوسته بادام هندی بسیار مؤثر شناخته شده‌اند. همچنین بعضی ساختارهای خاص همانند لیگنین یا تانن، قابلیت مناسبی در توسعه فرمول‌بندی چسب‌های مقاوم گرمایی یا حتی خاصیت ضدباکتریایی زیادی نشان می‌دهند. به‌طور کلی کارهای انجام‌شده تاکنون، بیانگر قابلیت مناسب چسب‌های زیست‌پایه برای مصرف در مقیاس صنعتی هستند. اما لازم است، تا مطالعات تکمیلی همانند مدل‌سازی عمر عملکردی چسب زیست‌پایه نیز انجام شود تا امکان جمع‌بندی مناسب درباره امکان استفاده از چسب‌های زیست‌پایه در صنعت فراهم شود.

### واژه‌های کلیدی

چسب،  
زیست‌پایه،  
تجدیدپذیر،  
فرمول‌بندی،  
زیست‌تخریب

\* پیام‌نگار:

a.salimi@ippi.ac.ir

## فهرست مطالب

۱- مقدمه.....	۲۱۱
۱-۱ مشوق‌های اصلی به‌کارگیری چسب‌های زیست‌پایه.....	۲۱۲
۱-۲ سایر جذابیت‌های به‌کارگیری چسب‌های زیست‌پایه.....	۲۱۳
۱-۳ دغدغه‌ها و تهدیدهای بالقوه.....	۲۱۵
۲- روش‌های به‌کارگیری مواد زیست‌پایه در فرمول‌بندی چسب.....	۲۱۶
۲-۱ استفاده مستقیم از پلیمرهای طبیعی با خاصیت چسبی مناسب.....	۲۱۶
۲-۲ سنتز پلیمر از مونومر و قطعه ساختاری تجدیدپذیر.....	۲۱۹
۲-۳ استفاده از مواد زیست‌پایه به‌عنوان افزودنی در فرمول‌بندی چسب.....	۲۲۳
۳- وضعیت فعلی و تحلیل بازار پیش‌رو.....	۲۲۴
۴- دورنمای استفاده از چسب‌های زیست‌پایه.....	۲۲۵
۵- نتیجه‌گیری.....	۲۲۵
۶- مراجع.....	۲۲۶

## ۱- مقدمه

امروزه با رقابتی شدن هرچه بیشتر بازار چسب و پوشش، نیاز به معرفی محصولات با حداکثر کیفیت و حداقل ضعف، بیشتر نمایان شده است. فعالیت‌های انجام‌شده در این حوزه به‌طور عمده بر معرفی مواد اولیه مناسب متمرکز بوده است. در واقع، با به‌کارگیری مواد مناسب می‌توان به درجه مناسبی از خواص نهایی مانند خواص مکانیکی و گرمایی مطلوب در محصول چسب یا پوشش دست یافت [۱-۳].

چسب‌های سبز یا دوست‌دار محیط‌زیست با رویکرد شیمی سبز و با هدف نهایی برای حفظ کره زمین و نیز موجودات معرفی شده‌اند. بر اساس روش مصرف، چسب‌های سبز مشتمل بر خانواده‌های چسب‌های تجدیدپذیر، بازیافت‌پذیر، قابل پالپ‌شدن (repulpable)، زیست‌تخریب‌پذیر یا کودشدنی (compostable) هستند [۳]. اهمیت و نیاز به چسب‌های سبز به‌طور عمده ناشی از افزایش آثار مخرب زیست‌محیطی در سال‌های اخیر و نیز وضع قوانین سخت‌گیرانه در این زمینه است. افزون بر این، نیاز به بهبود شرایط ایمنی (حین تولید و مصرف) و بهبود سلامتی مصرف‌کننده با کاهش مواد فرار (همانند حلال‌های آلی) از نیروهای محرک در حرکت به سمت چسب‌های سازگار با محیط‌زیست بوده است. بر این اساس حرکت‌هایی در جهت اصلاح محصولات موجود یا ایجاد فناوری‌های جدید شروع شده است [۴،۵].

به‌طور کلی و بر اساس اثر زیست‌محیطی می‌توان چسب‌های دوست‌دار محیط‌زیست را در یکی از سه دسته‌بندی زیر قرار داد:

- چسب‌های آب‌پایه، با هدف کاهش جزء فرار با جایگزینی حلال آلی با آب؛

- چسب‌های بدون حلال، با هدف کاهش حلال و افزایش محتوای جامد و

- چسب‌های زیست‌پایه، با هدف کاهش ردپای کربن (carbon footprint). گفتنی است، استفاده از زیست‌مواد تنها راه‌حل پایدار حفظ محیط‌زیست نیست و سایر روش‌ها نظیر بازیافت و بازمصرف از جنبه‌های اصلی در حوزه پایداری محیطی به‌شمار می‌آیند. بدیهی است، با توجه به‌عنوان مقاله حاضر، در این مقاله به‌طور عمده درباره چسب‌های زیست‌پایه بحث می‌شود.

ابتدا لازم است، درباره مفهوم زیست‌چسب (bio-adhesive) و چسب زیست‌پایه (bio-based adhesive) نکاتی به‌طور مختصر اشاره شود. اصطلاح چسب زیست‌پایه به چسبی گفته می‌شود که منشأ غیرنفتی (گیاهی یا حیوانی) دارد، در حالی که زیست‌چسب ماده‌ای است که به‌منظور اتصال به حداقل یک زیرآیند زیستی، همانند غشاهای مخاطی (mucosal Membranes) به‌کار می‌رود [۶]. بنابراین، زیست‌چسب می‌تواند منشأ طبیعی یا سنتزی داشته باشد. اخیراً زیست‌چسب در کاربردهای پزشکی و داروسازی بسیار مطرح شده و یکی از کاربردهای جدید آن به‌عنوان چسب مخاطی در رهایش دارو مورد توجه زیادی قرار گرفته است.

زیست‌چسب‌ها به‌طور عمده بر پایه پلیمرهای با گروه‌های عاملی آبدوست مانند -OH، -COOH، -NH<sub>2</sub> و -SO<sub>4</sub>H طراحی می‌شوند. از جمله این پلیمرها می‌توان به انواع مشتقات سلولوز، آلزینات و کیتوسان اشاره کرد که خاصیت زیست‌چسبندگی (bioadhesion) عالی نشان داده‌اند [۶-۸]. بر همین اساس، اصطلاح زیست‌چسبندگی برای اتصال پلیمر (سنتزی یا طبیعی) و بافتی نرم همانند یاخته‌های پوششی (epithelial) به‌کار می‌رود. همچنین چسبندگی مخاطی به‌عنوان زیرمجموعه‌ای از زیست‌چسبندگی مطرح است که به‌طور عمده به‌منظور افزایش زمان ماند (residence time) دارو طراحی می‌شود و به‌خوبی در حال جایگزینی با روش‌های مرسوم درمانی است [۹].

همچنین، به‌منظور بررسی روند پژوهش‌ها، مقاله‌های پژوهشی نمایه‌شده در مؤسسه اطلاعات علمی (ISI) گردآوری شده از پایگاه اطلاعاتی Web of Science استخراج شدند. با جست‌وجوی عنوان چسب‌های زیست‌پایه، تعداد مقاله‌ها درباره چسب‌های زیست‌پایه نمایه‌شده در ISI طی ۶ سال اخیر مشخص و در شکل ۱ نشان شده است [۱۰]. با توجه به نتایج آماری در شکل ۱، روند افزایشی مقالات ISI به‌ویژه مقالات مروری چاپ‌شده در سال‌های اخیر شایان توجه بوده به‌طوری که در ۲۰۲۲ میلادی، تعداد ۶ مقاله مروری درباره چسب‌های زیست‌پایه به‌چاپ رسیده است. افزون بر آمار مقالات علمی چاپ‌شده، تعداد ثبت‌اختراع‌های بین‌المللی در همین دوره

زمانی نیز روند صعودی داشته است. به طوری که تعداد ثبت اختراع‌های بین‌المللی با واژه کلیدی چسب زیست‌پایه در بخش عنوان و چکیده از ۳۷ ثبت اختراع در ۲۰۱۷ میلادی به ۱۳۱ ثبت اختراع در ۲۰۲۲ میلادی افزایش یافته است [۱۱].

در ادامه مقاله سعی شده است تا به مشوق‌های اصلی و نیز برتری‌ها و چالش‌های پیش‌رو در به‌کارگیری چسب‌های زیست‌پایه در صنعت اشاره شود. به منظور بررسی مزایای اصلی زیست‌چسب‌ها لازم است، عملکرد این نوع چسب‌ها در مقایسه با سایر انواع چسب‌های غیرزیستی یا پایه‌نفتی بررسی شود. گفتنی است، در مقاله حاضر، دسته‌بندی و ارائه مطالب بر اساس نحوه به‌کارگیری مواد زیست‌پایه در فرمول‌بندی چسب است. بدین معنا که مواد زیست‌پایه را می‌توان به طور مستقیم، به عنوان مونومر، قطعه ساختاری یا افزودنی در فرمول‌بندی چسب به کار برد. همچنین به منظور درک بهتر جایگاه فعلی و آتی این مواد در صنعت چسب و پوشش، برخی از کارهای انجام‌شده معرفی شده‌اند.

#### ۱-۱ مشوق‌های اصلی به‌کارگیری چسب‌های زیست‌پایه

بدیهی است که سهم عمده‌ای از توجه به مواد زیستی و حرکت به سمت چسب و پوشش زیست‌پایه، ناشی از مشوق‌های وضع‌شده در سال‌های اخیر است. در واقع می‌توان این مشوق‌ها را به نوعی مزیت رقابتی مواد زیست‌پایه نسبت به مواد فسیلی نیز به‌شمار آورد. از مهم‌ترین نیروهای محرک می‌توان به تقاضای مصرف‌کننده

سمت چسب و پوشش زیست‌پایه، ناشی از مشوق‌های وضع‌شده در سال‌های اخیر است. در واقع می‌توان این مشوق‌ها را به نوعی مزیت رقابتی مواد زیست‌پایه نسبت به مواد فسیلی نیز به‌شمار آورد. از مهم‌ترین نیروهای محرک می‌توان به تقاضای مصرف‌کننده

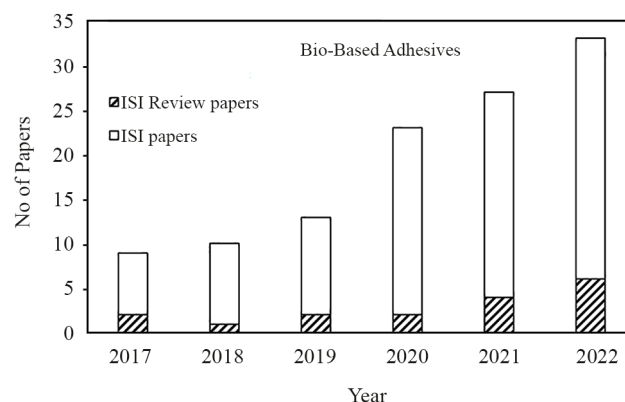
سمت منابع زیستی امکان بازتولید طی سال‌های متوالی را دارند. در کنار این موضوع، تغییرات شدید قیمت جهانی نفت و مشتقات آن به‌ویژه در دهه ۲۰۰۰، موجب حرکت هر چه بیشتر مصرف‌کنندگان عمده به سمت منابع قابل اتکا و با خطرپذیری کمتر شده است [۳].

یکی دیگر از عمده نیروهای محرک برای حرکت به سمت مواد زیست‌پایه را می‌توان به قابلیت و امکان بیشتر زیست‌تخریب و به‌عبارتی راحتی بیشتر در بازیافت ربط داد [۴،۵]. باید توجه داشت، راحتی بیشتر در بازیافت محصول، یکی از مهمترین اجزای اقتصاد چرخشی است. مفهوم اقتصاد چرخشی در سال‌های اخیر گسترش زیادی یافته است و از جنبه‌های عملی در توسعه پایدار و متوازن جامعه به‌شمار می‌رود. نشانه‌های شروع این حرکت و تمایل به مصرف محصولات زیست‌تخریب‌پذیر در سایر محصولات پلیمری نیز به‌خوبی دیده می‌شود. از مثال‌های عمده در این زمینه می‌توان به آمیخته‌سازی انواع پلی‌اولفین با نشاسته یا پلی‌لاکتیک اسید (PLA) اشاره کرد [۳،۴].

افزون بر آسانی زیست‌تخریب و قابلیت بازیافت، باید به سایر مفاهیم توسعه پایدار توجه داشت. بدین معنا که افزون بر انتخاب مواد مناسب و فرایند پایدار باید به طراحی دوباره و نیز بازمصرف محصول تولیدی فکر کرد. در این صورت، چرخه تولید محصول خاص با صرف انرژی کمتر، بازده بیشتر و کاهش ردپای کربن ایجاد می‌شود که همه این اهداف می‌تواند با انتخاب مناسب چسب در تولید محصول به‌دست آید [۴،۵،۱۴]. به‌عنوان مثال خوب در زمینه بازمصرف، استفاده از چسب در ساخت برچسب بطری پلاستیکی است که قابلیت

در ادامه مقاله سعی شده است تا به مشوق‌های اصلی و نیز برتری‌ها و چالش‌های پیش‌رو در به‌کارگیری چسب‌های زیست‌پایه در صنعت اشاره شود. به منظور بررسی مزایای اصلی زیست‌چسب‌ها لازم است، عملکرد این نوع چسب‌ها در مقایسه با سایر انواع چسب‌های غیرزیستی یا پایه‌نفتی بررسی شود. گفتنی است، در مقاله حاضر، دسته‌بندی و ارائه مطالب بر اساس نحوه به‌کارگیری مواد زیست‌پایه در فرمول‌بندی چسب است. بدین معنا که مواد زیست‌پایه را می‌توان به طور مستقیم، به عنوان مونومر، قطعه ساختاری یا افزودنی در فرمول‌بندی چسب به کار برد. همچنین به منظور درک بهتر جایگاه فعلی و آتی این مواد در صنعت چسب و پوشش، برخی از کارهای انجام‌شده معرفی شده‌اند.

سمت چسب و پوشش زیست‌پایه، ناشی از مشوق‌های وضع‌شده در سال‌های اخیر است. در واقع می‌توان این مشوق‌ها را به نوعی مزیت رقابتی مواد زیست‌پایه نسبت به مواد فسیلی نیز به‌شمار آورد. از مهم‌ترین نیروهای محرک می‌توان به تقاضای مصرف‌کننده



شکل ۱- تعداد کل مقالات نمایه‌شده در ISI با کلید واژه چسب زیست‌پایه در ۶ سال اخیر از پایگاه جهانی علم (بخش رنگی ستون مربوط به تعداد مقالات مروری است).

Fig. 1. Total number of ISI papers for the bio-based adhesives in last six years extracted from WOS (The colored part shows the number of review papers).

تجدیدپذیر را برای همه ترکیبات شیمیایی در دستورکار دارد. براساس چشم‌انداز ۲۰۵۰ میلادی این کمیته در نظر است، کربن فسیلی کاملاً با کربن استخراجی از منابع زیستی، زیست‌توده و مصرف مستقیم و بازیافت گاز  $CO_2$ ، جایگزین شود.

افزون بر این‌ها باید توجه داشت، یکی از جذابیت‌های مواد زیست‌پایه برای پژوهشگران شیمی، ساختار شیمیایی آن‌هاست که به‌طور عمده پیچیده و گاهی منحصر به فرد است، به‌ویژه که عاملیت شیمیایی زیادی نیز دارند [۱۷]. مثال خوب در این زمینه ساختارهای پلی‌فنولی همانند لیگنین یا تانین هستند. در شکل ۲ نمونه از ساختار نسبتاً پیچیده لیگنین نشان داده شده است.

همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، ساختار نسبتاً پیچیده و نیز درجه عاملیت زیاد، به جذابیت این ماده افزوده است. در واقع عاملیت زیاد لیگنین، امکان استخلاف شیمیایی با سایر گروه‌های شیمیایی و نیز امکان شرکت در واکنش‌های شیمیایی مختلف مانند واکنش‌های پخت را فراهم می‌کند [۱۸].

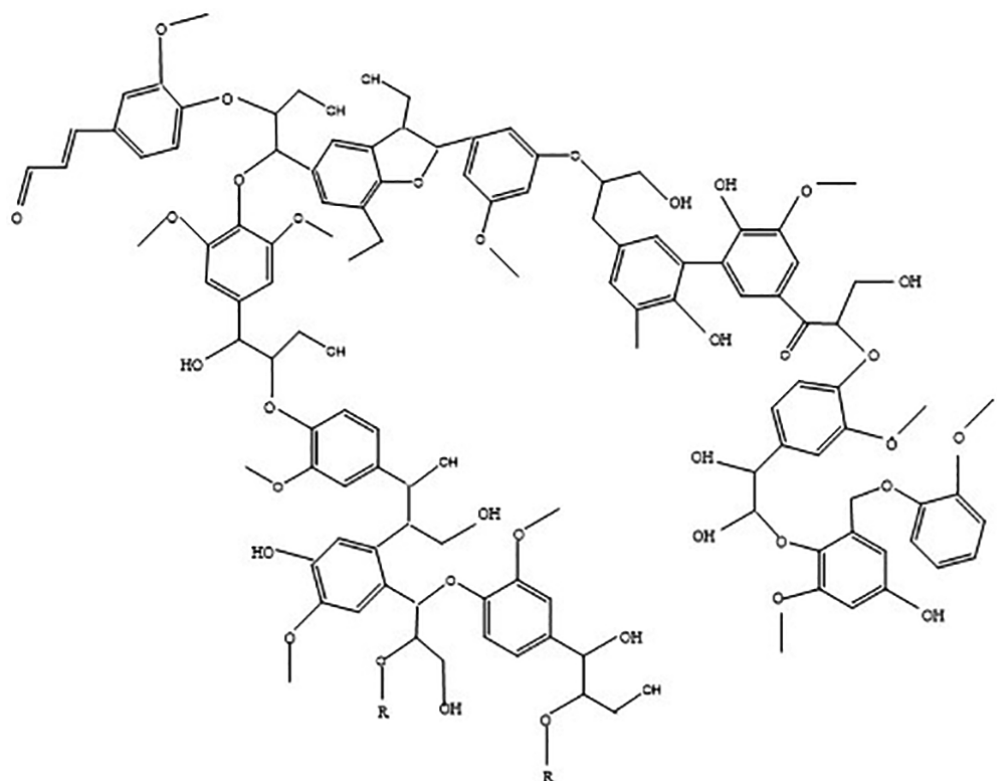
## ۲-۱ سایر جذابیت‌های به‌کارگیری چسب‌های زیست‌پایه

نیروی محرک اولیه برای حرکت به سمت مواد چسبی زیست‌پایه

شست‌وشوی راحت و در نتیجه امکان استفاده دوباره از بطری را فراهم می‌کند. طبق ادعای شرکت Beardowadams با استفاده از نوعی چسب قابل شست‌وشو با محلول قلیایی، امکان باز مصرف بطری تا ۱۵ مرتبه متوالی فراهم است [۱۵]. مثال جالب دیگر استفاده از سامانه‌های چسبی گرماسخت با قابلیت استفاده دوباره است که دارای شبکه‌های تطبیق‌پذیر کووالانسی (covalent adaptable networks, CANs) هستند که در بحث چسب‌های ساختاری اشاره می‌شود.

افزون بر نیروهای محرکی که به آن‌ها اشاره شد، می‌توان به اثرپذیری محیطی کمتر حین تولید و زمان عمر محصولات زیست‌پایه اشاره کرد. منظور از اثرپذیری محیطی کمتر زیست‌مواد، رد پای کربن کمتر این مواد است. در سال‌های اخیر و با بروز و تشدید تغییرات اقلیمی، توجه اقشار مختلف مردم جهان به آسیب‌های احتمالی گازهای گلخانه‌ای به بوم‌سازگان (ecosystem) موجود کره زمین و هشدارهای زیست‌محیطی، بیشتر جلب شده است [۱۶].

در سال ۲۰۱۶ و پس از توافق پاریس، فعالیت‌های متعددی برای کاهش دمای کره زمین در نظر گرفته شد، از جمله تشکیل کمیته ابتکار عمل برای کربن تجدیدپذیر (renewable carbon initiative, RCI) در سپتامبر ۲۰۲۰ که وظیفه تسریع در انتقال از کربن فسیل به کربن

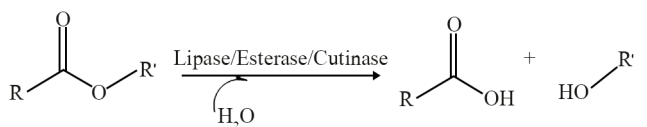


شکل ۲- ساختار نسبتاً پیچیده لیگنین [۱۷].

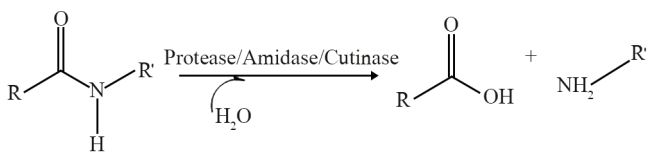
Fig. 2. The complex structure of lignin [17].

خواص همانند رفتار شبه‌پلاستیک، قابلیت ژل شدن، ظرفیت آب‌بندی (water binding capacity) و نیز زیست‌تخریب‌پذیری در این دسته از کاربردها بسیار مورد توجه هستند. یک مثال قدیمی، چسب فیبرین (fibrin glue) است که از نوعی پروتئین موجود در خون انسان (فیبرینوژن) و آنزیم ترومبین به‌دست می‌آید. این چسب در بسیاری از جراحی‌ها و برای بند آوردن خونریزی و تسریع ترمیم زخم به‌کار رفته است [۲۳]. همچنین، چسب بر پایه دکستران و کیتوسان برای ترمیم شکستگی استخوان طراحی شد که مطالعات رشد یاخته بیانگر زیست‌سازگاری مناسب چسب در بدن است [۱۶، ۲۴]. نیاز به سمیت کمتر در سایر کاربردهای چسبی همانند چسب پوست نیز مطرح است. در گزارشی، چسب تهیه‌شده بر پایه پلی‌(وینیل الکل)، پلی‌بوتیلن و صمغ گوار (guar gum)، مقدار تحریک پوستی کم و چسبندگی خوب نشان داد [۲۵]. باید توجه داشت، سمیت کمتر در فرمول‌بندی چسب شامل سمیت مواد فرار نیز می‌شود. مثال شناخته‌شده در این زمینه، خروج مواد فرار و متصاعد شدن گاز فرمالدهید سرطان‌زا از تخته چوب و چوب کامپوزیت حین تولید و مصرف است. طی ۵۰ سال گذشته کارهای متعددی به‌منظور حذف فرمالدهید و فنول انجام شده است [۱۴، ۱۷، ۲۶، ۲۷] که در بخش‌های بعدی به آن‌ها اشاره می‌شود.

یکی دیگر از مزایای استفاده از چسب‌های زیست‌پایه، کاهش مقدار کلی مصرف چسب مورد نیاز است که به نوبه‌خود به کاهش انرژی لازم در تولید، انتقال و اعمال چسب منجر می‌شود. لازم به توضیح است، کاهش مقدار چسب به‌معنای کاهش ضخامت لایه چسبی مورد نیاز برای دستیابی به استحکام اتصال حداقلی است. به‌عنوان مثال، در ساخت تخته سه‌لا گزارش شده است که با استفاده



(a)



(b)

شکل ۳- تخریب آنزیمی ترکیبات دارای (a) گروه استری و (b) گروه آمیدی [۲۱].

Fig. 3. The possible enzymatic degradation in compounds containing (a) ester group and (b) amid group [21].

به اثر مثبت آن‌ها بر تغییرات اقلیمی برمی‌گردد. در واقع، با بررسی دوره عمر محصولات زیست‌پایه مشخص می‌شود که آن‌ها در تولید و مصرف سوخت‌های فسیلی سهم کمی دارند و نیز قابلیت جذب گاز کربن دی‌اکسید (حین رشد گیاه مورد نیاز برای تولید محصولات زیست‌پایه) هستند [۱۹].

آثار مثبت محیطی این مواد فقط محدود به موارد نام‌برده نیست و شامل نداشتن سمیت برای بدن انسان و نیز موجودات زنده محیط‌زیست می‌شود. همچنان که قابلیت زیست‌تخریب‌پذیری به جذابیت این مواد می‌افزاید. همه نکته‌های اشاره‌شده در صنعت چسب بسیار مورد توجه هستند و موجب کاهش شایان توجه هزینه‌های مرتبط با سلامتی، ایمنی و نیز رعایت مقررات زیست‌محیطی می‌شوند. البته باید توجه داشت، زیست‌پایه‌ها کاملاً بی‌خطر نیز نیستند، اما با وجود این مقدار سمیت آن‌ها از انواع سنتزی و پایه‌نفتی به‌شدت کمتر است. مثال خوب در این زمینه، جایگزینی ترکیبات سمی فنولی با لیگنین یا جایگزینی مونومرهای خورنده آکریلی و متاکریلی با ایتاکونیک اسید (غیرخورنده) است [۱۹].

مشابه با موضوع سمیت، موضوع زیست‌تخریب‌پذیری برای یک ترکیب به عوامل متعددی وابسته است. پیرو مطالعات گسترده درباره زیست‌تخریب، به‌عنوان قاعده کلی می‌توان گفت، ترکیبات هالوژن‌دار، چندحلقه‌ای و ناجورحلقه‌ها و نیز پیوندهای آلیفاتیک اتری موجب کاهش زیست‌تخریب‌پذیری می‌شوند. در مقابل گروه‌های حساس به آب‌کافت آنزیمی مانند استری‌ها و گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار نظیر هیدروکسیلی‌ها یا آلدهیدی‌ها و گروه کربوکسیلیک اسید موجب افزایش زیست‌تخریب‌پذیری می‌شوند [۲۰]. گزارش شده که مقدار اکسیژن و نیز درجه قطبیت در مواد زیست‌پایه از مواد پایه‌نفتی به‌شدت بیشتر است [۲۱] که این موضوع سبب افزایش تعداد واحدهای جداشونده حین تخریب می‌شود. در شکل ۳ سازوکار آب‌کافت آنزیمی ساختارهای دارای گروه حساس مانند استری یا آمید ارائه شده است.

باید توجه داشت، در چسب‌های پایه‌پروتئینی، به‌دلیل حساسیت زیاد به آب‌کافت امکان تخریب زنجیر اصلی پلیمر بیشتر است که به نوبه خود به بهبود فرایند بازیافت منجر می‌شود. در حالی که قرارگیری در معرض رطوبت حین سرویس‌دهی محصول و در نتیجه آب‌کافت و تخریب بی‌موقع می‌تواند مشکل‌ساز شود.

در پلیمرهای زیستی منشأ زیست‌سازگاری با بدن انسان، به‌دلیل مشابهت ساختاری آن‌ها، با پلیمرهای موجود در بدن انسان است. در حال حاضر پلیمرهای زیستی به‌ویژه انواع پلی‌ساکاریدی‌ها در بسیاری از کاربردهای چسبی در پزشکی استفاده می‌شوند [۲۲]. سایر

نتیجه تهدید غذایی و پیامدهای اجتماعی آن دانست. باید توجه داشت، روغن‌های گیاهی در بسیاری از موارد در فرمول‌بندی چسب‌ها به‌خوبی استفاده شده و موجب ایجاد خواص ویژه مانند آب‌گریزی خوب (مقاومت در برابر آب) شده‌اند که در بخش‌های بعدی در این باره بحث می‌شود. برای تهیه مواد اولیه زیستی باید مزارع مختص به این کار ایجاد کرد که برخی به آب کافی نیاز دارند. البته از لحاظ اختصاص سطح زیر کشت ظاهراً نگرانی چندانی به‌نظر نمی‌رسد، اما نمی‌توان به‌طور کلی در این باره اظهار نظر کرد و لازم است تا هر مورد به‌طور مستقل بررسی شود. بر این اساس برنامه‌های مطالعاتی متعددی برای استفاده از ضایعات کشاورزی و نیز محصولات جانبی (با عنوان نسل دوم مواد زیست‌پایه) تدوین شده که از آن جمله می‌توان به استفاده از جو، لیگنین، پوسته تخم‌مرغ و نیز پوست میگو اشاره کرد [۳۵]. راه‌حل دیگر برای کاهش نگرانی غذایی، معرفی و استفاده از انواع روغن غیرخوراکی با عنوان *Camelina Sativa Oil* بیانگر روغن گیاهی غیرخوراکی است. مطالعات اخیر درباره نوعی نتایج قابل قبولی از هم‌زمانی خواص چسبندگی و عملکردی خوب محصول است [۳۶].

یکی از دغدغه‌های همیشگی تولیدکنندگان و عرضه‌کنندگان بازار، نسبت قیمت-عملکرد محصول تولیدی است. در واقع، افزون بر محدوده قیمتی مناسب، عملکرد و کیفیت مناسب زیست‌چسب از دغدغه‌های اصلی پژوهشگران و نیز مصرف‌کنندگان محصولات زیستی است. در یک محصول چسبی، عملکرد و خواص مناسب چسب به‌عنوان عامل اصلی نگرانی و اثرگذار در انتخاب و به‌کارگیری چسب مطرح است که منشأ این نگرانی، عمدتاً به نبود ساختار آروماتیکی در مواد زیست‌پایه در مقایسه با ساختار آلیفاتیک برمی‌گردد [۳۷].

گزارش‌های متعددی از زیست‌چسب‌ها، به‌ویژه در چسب‌های پایه‌یورتانی با پلی‌ال بر پایه روغن‌های گیاهی، موجود است که بیانگر استحکام چسبندگی بیشتر نسبت به انواع سنتی است [۳۷-۳۹]. اما نکته مهمی که باید توجه داشت، اینکه در گزارش‌ها، به‌طور کلی مقایسه بین انواع چسب‌ها در شرایط یکسان آزمون انجام نشده است، یا برخی از چسب‌های بررسی‌شده از پایه‌پلیمری متفاوت تهیه شده بودند که باعث می‌شود، در دقت گزارش تردید شود. البته روشن‌نبودن دقیق ساختار در یک چسب با نام تجاری اجتناب‌ناپذیر است. بنابراین بدیهی است، با وجود تفاوت در ساختار شیمیایی چسب نمی‌توان به‌طور دقیق درباره اثر جزء زیستی در فرمول‌بندی چسب اظهار نظر کرد. با توجه به این محدودیت‌ها، راهکار برای تعیین کیفیت و بازده جزء زیستی در فرمول‌بندی چسب، بررسی رعایت استانداردهای لازم در کاربردی خاص است. به‌عنوان مثال دیده شد، چسب‌های

از Konjac Glucomannan مقدار چسب لازم به مقدار یک نهم حالتی است که از چسب فنول فرمالدهیدی استفاده می‌شود [۲۸]. در محصولاتی همانند چسب نواری و پایه‌پلی‌استری، می‌توان چسب با قابلیت تخریب ۱۰۰٪ طراحی کرد، در حالی که برای چسب نواری پایه پلی‌اولفینی یا آکریلی چنین امکانی فراهم نیست [۲۹]. گزارش شده است، با استفاده از چسب بر پایه پلی (لاکتیک اسید) امکان اتصال به زیرآیندهای فلزی و حتی تفلونی فراهم شده که قابلیت زیست‌تخریبی نیز دارند [۱۶،۳۰]. نوعی چسب مذاب داغ (hot melt) بر پایه روغن نارگیل، پلی‌کاپرولاکتون و پروتئین سویا تهیه شده است که اثر پروتئین سویا بر افزایش دمای نرمی چسب تا بیش از ۷۵°C مشهود بود [۳۱].

برتری دیگر زیست‌چسب‌ها، فرایندپذیری بهتر یا راحتی کاربرد آن‌هاست. مثال خوب در این زمینه دمای پرس کمتر در تولید صفحه‌های چوبی با جایگزینی چسب زیست‌پایه پروتئینی نسبت به رزین فرمالدهیدی است [۳۲]. باید توجه داشت، راحتی کاربرد، شامل کاهش گرانروی چسب نیز می‌شود. مثلاً در تهیه رزین بنزوکسازین با جایگزینی بیس‌فنول A با کاردانول زیستی، کاهش گرانروی محصول نهایی مشهود بود، به‌طوری که به استفاده از حلال در فرمول‌بندی چسب نیازی نبود [۳۳]. در مطالعه دیگری ساختار پُرشاخه رزین اپوکسی به زنجیر سلولوز متصل شد. ساختار نام‌برده افزون بر مقاومت شیمیایی مناسب، گرانروی نسبتاً کمی نشان می‌داد که به شکل گلوبولی (globular) ساختار پُرشاخه نسبت داده شد [۳۴]. به‌طور کلی، چسب‌های زیست‌پایه با طراحی پایدار مشتمل بر استفاده از راه‌حل‌های شیمی سبز هستند که استفاده از مواد با سمیت کمتر و ضررهای زیست‌محیطی کمتر را در دستور کار دارند. به‌طور خلاصه برتری اصلی برای محبوبیت چسب‌های زیست‌پایه شامل موارد زیر هستند:

- سمیت کمتر برای انسان و محیط‌زیست؛
- ردپای کربن کمتر؛
- زیست‌تخریب‌پذیری بیشتر و
- طراحی پایدار.

افزون بر مزایای نسبی اشاره‌ای نیز به تهدیدات بالقوه مواد زیست‌پایه نیز باید داشت که می‌توان به اثر بر کشاورزی و پیامدهای اجتماعی آن همانند کمبود خوراک و قحطی غذایی یا نسبت قیمت-عملکرد که همواره دغدغه تولیدکنندگان و عرضه‌کنندگان بازار بوده است.

### ۳-۱ دغدغه‌ها و تهدیدهای بالقوه

مهم‌ترین نگرانی در استفاده از مواد زیست‌پایه همانند روغن‌های گیاهی را می‌توان ناشی از خوراکی‌بودن آن و احتمال کمبود و در

۲-۱ استفاده مستقیم از پلیمرهای طبیعی با خاصیت چسبندگی مناسب همان‌طور که از عنوان مشهود است، امکان به‌کارگیری پلیمر زیست‌پایه با خاصیت چسبندگی مناسب، به‌طور مستقیم در فرمول‌بندی چسب مطرح است. مواد تجدیدپذیر مانند انواع پروتئین‌ها، پلی‌ساکاریدی‌ها نظیر سلولوز و نشاسته، پلی‌فنولی‌ها همانند لیگنین از سال‌های دور به‌عنوان ماده چسبی مصرف شده‌اند، اما به‌دلیل برتری خواص چسب‌های سنتزی، تا حدی جایگاه خود را از دست داده‌اند [۳، ۱۲، ۱۳]. مثال خوب در این زمینه، استفاده سنتی از صمغ عربی به‌عنوان چسب پشت تمبر و جایگزینی آن با پلی‌(وینیل استات) بود که مقاومت به آب و استحکام چسبندگی بیشتری دارد. البته این موضوع به آن معنا نیست که همه انواع چسب‌های زیست‌پایه سنتی اهمیت خود را از دست داده‌اند. مثال‌های عمده در این زمینه عبارت از به‌کارگیری نشاسته اصلاح‌شده در ساخت چسب نوشت‌افزار مانند چسب برچسبی (label adhesive) یا در صفحه‌های موج‌دار (corrugated card boards) استفاده از کازئین به‌عنوان برچسب، استفاده از چسب‌های پروتئینی در اتصال برچسب به بطری شیشه‌ای و نیز پلی‌ساکاریدی‌ها در چسب زخم (plaster) هستند. در مورد اخیر، سمی نبودن و قابلیت جذب رطوبت بدون کاهش چسبندگی بر جذابیت استفاده از پلی‌ساکارید زیستی افزوده است [۷]. گفتنی است، همه این مواد زیستی، قابلیت کاربرد به‌عنوان چسب‌های تجدیدپذیر را دارند، اما خواص آن‌ها ناشی از ماهیت و ساختار شیمیایی آن‌هاست و در شرایطی که به خواص عملکردی ویژه نیاز باشد، اصلاح ساختار لازم است [۴۱]. به‌عنوان مثال، در اصلاح چسب

زیستی بر پایه پروتئین، قابلیت خوبی در برآوردن استانداردهای لازم در ساخت محصولات چوبی را دارند و در گزارش دیگری اشاره شده که چسب پایه پروتئینی با اختلاط با انواع تجاری چسب چوب، موجب بهبود عملکرد چسب چوب شده است [۴۰]. در ادامه و در جدول ۱ با توجه به مشخصات اصلی چسب‌های زیست‌پایه، مزایا و معایب استفاده از چسب‌های زیست‌پایه، در مقایسه با انواع سنتی و پایه‌نفتی آورده شده است. با توجه به معایب بیان‌شده برای چسب‌های زیست‌پایه، در جدول ۱، راه‌حل‌های متعددی برای چالش‌های چسب‌های زیست‌پایه پیشنهاد شده‌اند که در جدول ۲ به تعدادی از این چالش‌ها اشاره می‌شود. درباره راه‌حل‌های پیشنهادی در جدول ۲ در بخش‌های پیش‌رو به‌طور مفصل بحث می‌شود.

## ۲- روش‌های به‌کارگیری مواد زیست‌پایه در فرمول‌بندی چسب

به‌طور کلی بر اساس نحوه استفاده از مواد زیست‌پایه در محصولات چسب یا پوشش، سه دسته‌بندی اصلی به شرح زیر وجود دارند:

- استفاده مستقیم از مواد طبیعی با خاصیت چسبی مناسب؛
- سنتز پلیمر از مونومر و قطعه ساختاری تجدیدپذیر و
- استفاده از مواد زیست‌پایه به‌عنوان افزودنی فرمول‌بندی.

در ادامه درباره هر یک از این روش‌ها به تفصیل بحث می‌شود، ضمن آنکه در همین مجال به چالش‌های موجود در هر روش اشاره می‌شود.

جدول ۱- مقایسه مزایا و معایب چسب‌های زیست‌پایه با توجه به مشخصه‌های ساختاری آن‌ها.

Table 1. Advantages and disadvantages of bio-based adhesives according to their structural characteristics.

Characteristics	Disadvantages	Advantages	Examples	References
Higher functionality	Need for additional process	Higher adhesive strength and higher crosslinking density	Lignin, tannin	[18]
Hydrophobic chains	Food starvation	Better water and chemical resistance	Vegetable oils	[37-39]
Intrinsic biodegradability and reduced toxicity	Water susceptibility	Medicinal applications and environmental benefits	Protein, polysaccharides	[20]
Low-cost starting materials and ease of handling	Water susceptibility	Cost saving	Protein, polysaccharides	[32]
Replacing organic solvent with water	Possible microorganism growth	Low volatile content	Lignin, starch based compounds	[13,33]



جدول ۲- راه‌حل‌های پیشنهادی برای حل چالش‌های چسب‌های زیست‌پایه.

Table 2. Solutions proposed for the challenges in bio-based adhesives.

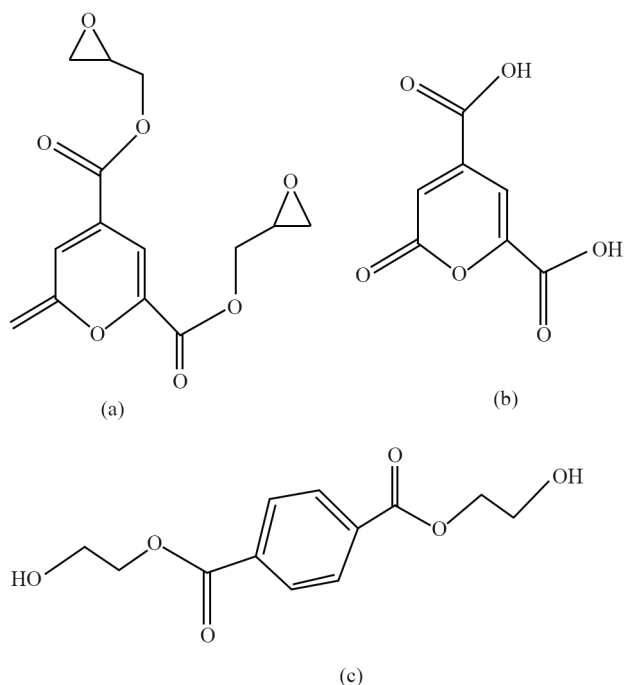
Challenges	Solutions	Examples	References
Low cure rate and low adhesive strength	Functionalization and substitution of functional groups	Epoxidized lignin, epoxidized soybean oil and tannin	[18,26, 32, 33]
Food starvation	Utilizing non-food resources and agricultural wastes	Camelina sativa oil, chitosan and lignin	[36,35]
Water susceptibility	Increasing of crosslinking density	starch ester	[41]

زیست‌پایه، می‌توان به امکان برقراری و تشکیل اتصال‌های شیمیایی و نیز افزایش سرعت پخت رزین اشاره کرد. به‌طور کلی، عاملیت مواد زیست‌پایه اغلب بیشتر از انواع سنتی رزین است که می‌تواند موجب کوتاه‌شدن زمان پخت یا گاهی بهبود استحکام چسبندگی شود [۱۸]. به‌عنوان مقایسه در ساختار لیگنین با وزن مولکولی حدود  $12200 \text{ g/mol}$  تقریباً ۴۳ گروه هیدروکسیل فنولی و ۳۷ گروه هیدروکسیل آلیفاتیکی موجود است. در حالی که در سایر ساختارهای پلی‌ال سنتزی، ۲ تا ۶ گروه هیدروکسیل در انتهای زنجیر موجودند. البته باید توجه داشت، فعالیت لیگنین در واکنش‌های تراکمی نسبتاً کم است، اما همین تعداد زیاد گروه‌های هیدروکسیلی، امکان استخلاف با گروه‌های عاملی فعال مانند گروه‌های اکسیرانی را فراهم می‌کند [۴۴]. با واکنش اپی‌کلروهیدرین با لیگنین، گروه‌های هیدروکسیلی لیگنین با گروه اکسیرانی استخلاف شده‌اند. گزارش شده که رزین اپوکسی به‌دست‌آمده در این روش با اختلاط با رزین اپوکسی بیس‌فنول A پایه‌نفی، به‌خوبی در ساخت کامپوزیت‌های الیاف‌دار استفاده شده است. همچنین، در بررسی رفتار پخت رزین تولیدشده با عامل سخت‌کننده دی‌آمینو دی‌فنیل متان ملاحظه شد که شروع پخت به دماهای کمتر منتقل شد. تسریع در انجام واکنش‌های پخت را به افزایش وجود گروه‌های هیدروکسیلی دانسته‌اند [۴۵].

با استفاده از ساختار پلی‌فنولی لیگنین می‌توان به ساختارهای آروماتیکی شبکه‌ای نیز دست یافت که وزن مولکولی زیادی دارند و خاصیت ضد میکروبی و ضد اکسند قوی نشان می‌دهند. همین ساختار پیچیده، در آب نامحلول و در سایر حلال‌های آلی کم‌محلول است و امکان ذوب ندارد. به‌همین دلایل مقدار فرایندپذیری لیگنین کم است و امکان تخریب گرمایی تا پیش از ذوب وجود دارد [۱۷، ۱۸]. چالش اساسی دیگر در استفاده از لیگنین و تانین، افزایش واکنش‌پذیری و بهبود تکرارپذیری ساختار است و بر این اساس و برای بهبود فرایندپذیری لیگنین یا تانین، استفاده از مشتقات آن‌ها و نیز انجام

نشاسته، اصلاح شیمیایی برای بهبود مقاومت به آب مطرح بوده است. در این راستا، نشاسته‌های استری شده به‌خوبی این هدف را برآورده می‌سازند. هرچند که سایر فرایندهای تکمیلی همانند شبکه‌ای کردن، اتری کردن، پیوندزنی یا حتی استفاده از عوامل جفت‌کننده زیست‌پایه در این مورد استفاده شده‌اند که در مرجع ۴۱ مرور شده‌اند. در سال‌های اخیر با توجه به نیاز صنایع بسته‌بندی برای بازیافت ۱۰۰٪ سعی بر استفاده از چسب مذاب داغ زیست‌پایه بوده است که در این زمینه استفاده از نشاسته اصلاح‌شده، پروتئین سویا، پلی‌لاکتید، پلی‌آمید، لیگنین، روغن‌های گیاهی به‌عنوان جایگزین بخشی یا تمام اجزای چسب سنتزی پایه‌نفی مطرح بوده است [۴۲]. اخیراً شرکت Evonik محصولات بر پایه پلی‌آلفا-اولفین با نام تجاری VESTOPLAST®eCO دارای بیش از ۹۰٪ بخش تجدیدپذیر را توسعه داده است که به‌خوبی در چسب‌های مذاب داغ استفاده می‌شود [۴۳].

نکته‌شایان توجه اینکه با وجود معرفی انواع مونومرهای زیستی، در صورت وجود پلیمرهای زیستی، دیگر به انجام واکنش‌های پلیمر شدن نیازی نیست. ضمن آنکه ساختار نسبتاً پیچیده و نیز عاملیت زیاد پلیمرهای زیستی بعضاً با روش‌های معمول پلیمر شدن قابل دستیابی نیست [۴۴]. مثال خوب در این زمینه ماده لیگنین است که ساختار پیچیده آن با گروه‌های عاملی هیدروکسیلی در شکل ۲ نشان داده شده است. باید توجه داشت، استفاده از مواد پایه‌گیاهی همانند لیگنین می‌تواند به بروز خواص منحصر به فردی منجر شود که به‌طور عمده ناشی از درجه عاملیت زیاد و وزن مولکولی زیاد مواد سازنده است. مثلاً ادعا شده است، این قابلیت لیگنین می‌تواند موجب افزایش درجه شبکه‌ای شدن و نیز بهبود چسبندگی به گستره وسیعی از زیرآیندها شود [۴۴]. در واقع گروه‌های عاملی در پلیمرهای زیستی، قابلیت اصلاح در پلیمر را فراهم می‌کنند. از نتایج مهم وجود گروه‌های عاملی شایان توجه در ساختار مواد



شکل ۴- تعدادی از مشتقات لیگنین شامل ساختار (a) مشتق دی‌اپوکسی، (b) ۲-پیرون-۴،۶-دی‌کربوکسیلیک اسید و (c) بیس (۲-هیدروکسی‌اتیل) ترفتالات [۴۸].

Fig. 4. The structures of lignin derivatives such as (a) diepoxy derivative and (b) 2-pyron- 4,6- dicarboxylic acid, and (c) bis(2-hydroxyethyl) terephthalate [48].

تقویت‌کنندگی و خاصیت اتصال‌دهی طبیعی را ناشی از افزایش وجود گروه‌های هیدروکسیل دانسته‌اند [۵۲].

فعالیت‌ها برای حذف گازهای سمی فقط متمرکز بر فرمالدهید نبوده و برای حذف سایر آلاینده‌ها مانند فنول در رزین‌های فنول فرمالدهید نیز تلاش شده است. پیشنهاد خوب در این زمینه استفاده از مشتقات لیگنین است. تلاش‌های انجام‌شده طی سال‌های گذشته، به افزایش سهم لیگنین متمرکز بود. ابتدا با افزودن ۱۵-۳۰٪ از لیگنین، کاهش خواص مکانیکی کامپوزیت محسوس بود. اخیراً ادعا شده که جایگزینی ۱۰۰٪ فنول با لیگنین اصلاح‌شده، بدون دست‌دادن خواص مهمی مانند چسبندگی برشی در تخته سه‌لا (plywood) فراهم شده است. [۱۹]. لیگنین همچنین قابلیت ترکیب با مواد زیست‌پایه دیگری مانند فورفورال، پروتئین سویا یا تانین را دارد تا مقدار فرمالدهید بیشتر کاهش یابد. اما، با وجود پیشرفت‌های انجام‌شده هنوز چالش‌های زیادی در استفاده کامل از این مواد وجود دارد [۴۴].

استفاده از تانین به‌همراه لیگنین برای تولید چسب زیست‌پایه نیز

واکنش‌های تکمیلی در دستور کار پژوهشگران قرار دارد [۱۸،۴۶]. گفتنی است، به‌دلیل ساختار پیچیده لیگنین و نبود دسترسی مناسب به گروه‌های هیدروکسیل موجود، عملاً تبدیل لیگنین به واحدهای پایه فنیل آروماتیک هدف‌گذاری شد [۴۷]. یک راه‌کار برای افزایش واکنش‌پذیری لیگنین، به‌کمک واکنش دی‌متیل‌دارشدن لیگنین است [۴۸]. بدین معنی که با تبدیل گروه‌های متوکسی به گروه هیدروکسیل فنولی مقدار واکنش‌پذیری لیگنین نیز بهبود یافت. در شکل‌های ۴ و ۵ تعدادی از ساختارهای مشتق‌شده از لیگنین و تانین نشان داده شده‌اند. برای بهبود تکرارپذیری ساختار و حذف ناهمگونی ساختار می‌توان از جزء به‌جزء کردن حلالی استفاده کرد. در این حالت حلال مصرفی می‌تواند متانول و اتیل استات باشد. طبیعی است، مشتقات لیگنین را نیز می‌توان اصلاح کرد. یک مثال خوب در این زمینه مشتق لیگنین با عنوان ۲-پیرون-۴،۵-دی‌کربوکسیلیک اسید است. گزارش شده است که مشتق دی‌اپوکسی آن استحکام چسبندگی زیادی به فلزات نشان می‌دهد، ضمن آنکه زمان و دمای پخت آن در مقایسه با رزین اپوکسی بیس فنول A کاهش یافته است که آن را به قطبیت زیاد مونومر و اثر کی‌لیت‌سازی (chelation) مونومر نسبت داد [۴۹]. اگرچه در استفاده از همین مونومر به‌همراه پلی‌استر، کاهش مقاومت گرمایی و افزایش تخریب هیدرولیکی رزین گزارش شد. افزون بر لیگنین، اثر مثبت گروه‌های عاملی در بهبود استحکام چسبندگی در چسب پایه‌یورتانی نیز دیده شد. در گزارشی با استفاده از تولوئن دی‌ایزوسیانات اثر مثبت گروه‌های هیدروکسیلی بر مقدار استحکام برشی چسب گزارش شد [۳۷،۵۰].

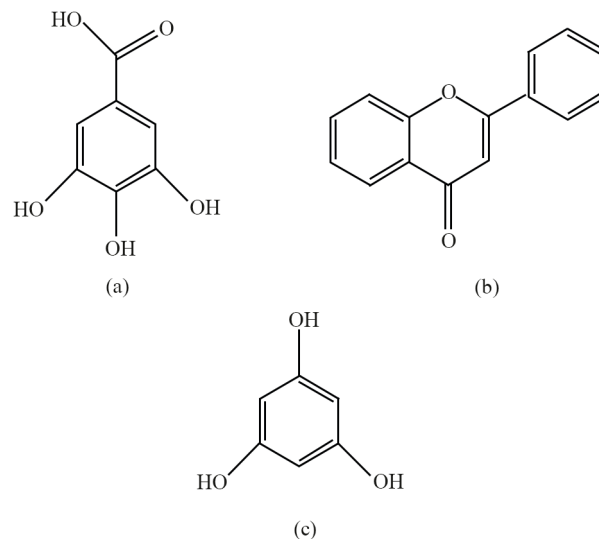
در چسب‌های زیست‌پایه برای کاربرد چوب، از سلولوز، پروتئین، لیگنین و تانین استفاده شده که با استفاده از عوامل پراکنده‌ساز و شبکه‌ای‌کننده استحکام چسبندگی و نیز مقاومت با آب به‌خوبی بهبود یافته است. به‌گونه‌ای که به‌خوبی رقابت‌پذیر با انواع نمونه‌های سنتی چسب چوب هستند [۱۸،۴۰،۵۱]. در چسب چوب با توجه به نگرانی موجود درباره گازهای متصاعدشده، سعی بر این است که لیگنین به‌صورت درصدی یا به‌طور کامل جایگزین چسب سنتزی بر پایه فنولی‌ها یا فرمالدهید شود. Trosa و همکاران، موفق به جایگزینی درصدی از فرمالدهید با تانین در ساخت تخته MDF شدند. به‌گونه‌ای که با ۹٪ چسب تانین، مقدار استحکام خمشی تخته به ۳۸ MPa رسید که نسبت به نوع دارای فرمالدهید (۳۰ MPa) افزایش خوبی نشان داد [۴۶]. همچنین گزارش شده است استفاده از نانوالیاف سلولوز در چسب چوب بر پایه پلی‌وینیل‌الکل (امکان اصلاح و شبکه‌ای‌شدن در ماتریس پلی‌وینیل‌الکل) را فراهم می‌کند. در این حالت مقاومت گرمایی و چسبندگی پیونده (binder) چوب افزایش می‌یابد. دلیل

موفق به تهیه اتیل استات با خلوص ۹۷/۵٪ از پروتئین آب پنی‌ر شدند. گفتنی است، پروتئین آب پنی‌ر به‌عنوان محصول فرعی صنایع لبنی در دسترس است [۵۸]. همچنین، با استفاده از پروتئین آب پنی‌ر به‌همراه ایزوسیانات، چسب پلی‌یورتانی محلول در آب تهیه شد که به‌خوبی در ساخت چوب چندلایه (laminated timber) به کار رفته است [۵۹]. گروه‌های هیدروکسیلی افزون بر واکنش با عوامل سنتی شبکه‌ای‌کننده مانند پلی‌متیلن دی‌فنیل ایزوسیانات قابلیت اصلاح با واکنشگرهای سیلانی را نیز دارند. در این حالت مقدار مقاومت چسب در برابر رطوبت، به‌طور شایان توجهی بهبود می‌یابد [۶۰]. در شکل ۶ سازوکار سیلانی کردن لیگنین آمده است [۱۸].

یادآور می‌شود، یکی از چالش‌های اساسی در استفاده از مواد زیست‌پایه، مقاومت کم در برابر رطوبت و آب به‌ویژه در صنعت تولید ورق چوبی است. مقاومت ضعیف در برابر آب به‌طور عمده به وجود گروه‌های قطبی مانند گروه هیدروکسیل در ساختار پلیمر برمی‌گردد. راهکار غلبه بر این مشکل و به‌عبارتی افزایش مقاومت در برابر آب، با ترکیب با پلیمرهای سنتزی مقاوم به آب یا افزایش درجه شبکه‌ای‌شدن پلیمر و در نتیجه تشکیل شبکه متراکم‌تر امکان‌پذیر است. مثال مناسب در این زمینه استفاده از هگزامتوکسی متیل ملامین در چسب چوب بر پایه نشاسته ذرت است که با ایجاد شبکه در ماتریس، به بهبود شایان توجه استحکام برشی چسب منجر شد [۶۱]. همچنین در پژوهش دیگری شبکه‌ای‌کردن پروتئین سویا به‌کمک رزین اپوکسی بیس فنول A گزارش شد که مقدار استحکام برشی تر چسب به ۵۵٪ افزایش یافت. در پژوهش دیگری گزارش شد، در چسب بر پایه پروتئین سویا، با به‌کارگیری ترکیب اپوکسی سیلان به مقدار ۳٪ مقدار استحکام برشی تر چسب تقریباً دو برابر شد [۶۰].

## ۲-۲ سنتز پلیمر از مونومر و قطعه ساختاری تجدیدپذیر

در سال‌های اخیر استفاده از قطعه‌های ساختاری زیستی در تهیه چسب‌های بر پایه رزین اپوکسی، پلی‌استری‌ها و نیز پلی‌یورتانی‌ها مطرح بوده است. باید توجه داشت، ساختار شیمیایی این چسب‌ها با

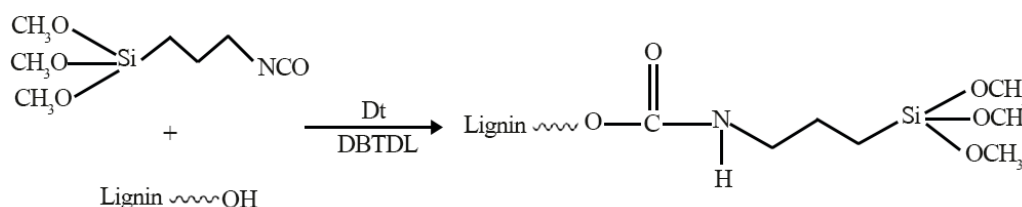


شکل ۵- تعدادی از ساختارهای بر پایه تانین (a) گالیک اسید، (a) فلاوون و (c) فلوروگلوکوسینول [۴۸].

Fig. 5. Some of the basic structures of tannin (a) gallic acid, (b) flavone, and (c) phloroglucinol [48].

مطرح است [۵۲]. گزارش‌های متعددی درباره استفاده از انواع ترکیبات تانین به‌عنوان چسب زیست‌پایه و به‌عنوان ماده اولیه در تهیه رزین اپوکسی پلی‌یورتان و پلی‌اتیلن ایمین و پایه فورفوریل وجود دارند. همچنین ادعا شده است، استفاده از چسب‌های پایه‌طبیعی در تولید تخته خرده (particle board) چوب، به کاهش شایان توجه هزینه تولید و نیز کاهش مخاطرات سلامتی منجر شده است [۵۳-۵۶]. در گزارشی برای ساخت نانوکامپوزیت پروتئین شیر سویا-کلسیم کربنات در ساخت تخته سه‌لا، مقدار استحکام چسبندگی به برهم‌کنش‌های خوب بین بلور کلسیم کربنات و گروه‌های عاملی آزاد پروتئین شیر سویا نسبت داده شد [۵۷]. به‌گونه‌ای که با استفاده از کلسیم نانوکربنات مقدار استحکام برشی چسب از ۱/۷ MPa به بیش از ۵ MPa افزایش یافت.

به‌تازگی پژوهشگران مؤسسه IKTS Franhufer و TU Dresden



شکل ۶- سازوکار سیلانی شدن لیگنین به‌کمک کاتالیزگر دی‌بوتیل قلع دی‌لورات (DBTDL) [۱۸].

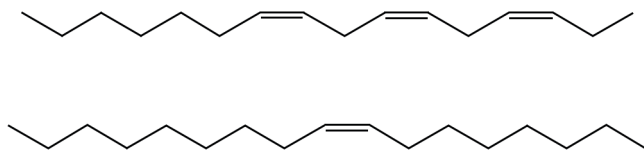
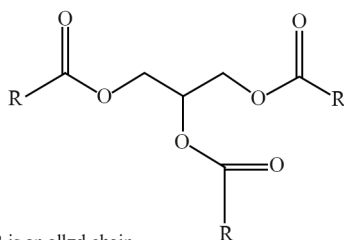
Fig. 6. The mechanism of lignin silanization using dibutyltin dilaurate (DBTDL) [18].

گلیسرول با سه زنجیر بلند اسید چرب هستند که بسته به منشأ روغن، ترکیب متفاوتی دارند [۴۸]. در واقع، اجزای روغن گیاهی همان گلیسرول و اسید چرب هستند که می‌توان هر یک را به‌طور مستقیم به پلی‌یورتان یا پلی‌استر اضافه کرده یا اینکه آن‌ها را اصلاح کرد و به‌عنوان قطعه ساختاری جدید معرفی کرد. واکنش‌های اصلاح به‌کمک موقعیت‌های فعال واکنشگر روی زنجیر انجام می‌شود. موقعیت‌های فعال روی زنجیر، شامل پیوند اشباع‌نشده (دوگانه)، موقعیت آلیلی و گروه‌های استری هستند [۶۷] که در شکل ۷ نشان داده شده‌اند.

بدیهی است، درجه اشباع‌نشده‌گی، طول زنجیر و محل و شیمی فضایی پیوند دوگانه از عوامل مهم در تولید پلی‌ال یا پلی‌ایزوسیانات به‌عنوان پیش‌پلیمر یورتانی است. در واقع، به‌دلیل همین مشخصه ساختاری در روغن‌های گیاهی، امکان دستیابی به خواص ویژه در چسب‌های بر پایه روغن گیاهی وجود دارد [۳۸،۳۹]. در تهیه پلی‌ال از روغن گیاهی، روش عمده شامل اپوکسیدشدن، حلقه‌گشایی و سپس تشکیل گروه هیدروکسیل ثانویه است. همچنین، در تهیه پلی‌ایزوسیانات از روغن‌های گیاهی، برتری عمده استفاده از روش سنتز بدون استفاده از گاز سمی فسژن (نسبت به روش‌های سنتی) است که بر جذابیت استفاده از روغن گیاهی می‌افزاید [۶۸].

افزون بر استفاده از روغن گیاهی، می‌توان از ترکیبات پوسته بادام زمینی به‌عنوان پیونده در پوشش استفاده کرد [۶۹]. این ترکیبات، یک نوع لیپید فنولی به رنگ قهوه‌ای متمایل به قرمز هستند که به‌طور عمده شامل ترکیبات فنولی (استخلاف‌شده در موقعیت متا) همانند کاردانول هستند که در شکل ۸ نشان داده شده‌اند.

روغن‌های گیاهی را می‌توان به‌صورت ساختار تری‌گلیسیریدی یا



شکل ۷- ساختار کلی روغنی گیاهی و موقعیت‌های فعال آن [۶۷].  
Fig. 7. The general structure of vegetable oil and its reactive sites [67].

خواص منحصر به‌فرد خود، به‌طور عمده از دو یا چند قطعه ساختاری تشکیل می‌شود. به‌عنوان مثال در تهیه رزین پلی‌استری، از اجزای سازنده شامل دی‌اسید و دی‌ال استفاده می‌شود که می‌توانند از منابع طبیعی تهیه شوند. از معروف‌ترین دی‌اسیدهای طبیعی می‌توان به دی‌کربوکسیلیک اسید، سوکسینیک اسید، ایتاکونیک اسید و سباسیک اسید اشاره کرد. همچنین، از پلی‌ال‌های طبیعی، پروپان دی‌ال و بوتان دی‌ال بیشترین موارد مصرف را به خود اختصاص داده‌اند [۶۲].

در ساختارهای پلی‌یورتانی برای تهیه قطعه‌های ساختاری از منابع تجدیدپذیر، عمده توجه بر توسعه پلی‌ال‌های طبیعی بوده است. هر چند اخیراً تهیه دی‌ایزوسیانات زیست‌پایه نیز گزارش شده است. در پژوهشی، چسب یورتانی تهیه‌شده از تولوئن دی‌ایزوسیانات به‌همراه تعدادی از پلی‌ال زیست‌پایه مقایسه‌ای مطالعه شدند. برای انواع پلی‌ال زیست‌پایه نتایج آزمون چسبندگی برشی زیادی گزارش شد که آن را به ارزش هیدروکسیل زیاد در پلی‌ال زیست‌پایه نسبت داده‌اند [۳۷،۶۳]. اخیراً در یک مقاله مروری، مثال‌های خوبی در زمینه استفاده از منابع روغن‌های گیاهی و نیز لیگنوسولولوز برای تهیه چسب پلی‌یورتانی ارائه شده است [۶۴].

در سال‌های اخیر استفاده از مواد بر پایه فنالکامین (phenalkamines) مورد توجه زیادی قرار گرفته است. این مواد که از پوسته بادام زمینی تهیه می‌شوند به‌عنوان عامل پخت رزین اپوکسی یا دسته گسترده‌ای از پلی‌ال‌ها مطرح است. این دسته از محصولات ابتدا توسط شرکت Cardolite به بازار معرفی شدند و اکنون نیز جایگاه مناسبی در بازار چسب و پوشش به خود اختصاص داده‌اند [۶۵]. ادعا شده است، چسب پایه‌یورتانی تهیه‌شده از پلی‌ال Cardolite NX-9014 استحکام کششی زیاد و چسبندگی خوبی به زیربند آلومینیم دارد.

دسته بزرگی از مواد زیست‌پایه در گروه روغن‌های گیاهی قرار دارند. افزون بر سلولوز، روغن‌های گیاهی نیز به‌عنوان یکی از منابع عمده تجدیدپذیر گیاهی در کره زمین به‌شمار می‌آیند. از گذشته‌های دور، استفاده از روغن‌های گیاهی به‌طور گسترده در تهیه پیونده به‌ویژه در رزین‌های آلکیدی برای پوشش مصنوعات چوبی و نیز در جوهرهای چاپ، در سنتز مواد شیمیایی مانند محصولات آرایشی و بهداشتی، صابون، عامل سطح‌فعال و نیز انواع روان‌کننده و نرم‌کننده متداول بوده است [۲]. روغن‌های گیاهی از بذر گیاهانی مانند سویا، سریش، کرچک، پنبه، کلزا و نخل تهیه می‌شوند و از معروف‌ترین آن‌ها می‌توان به روغن سویا، روغن کانولا و روغن کنجد اشاره کرد [۳۸،۶۶].

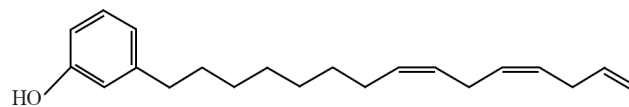
در روغن‌های گیاهی، قابلیت انجام دسته بزرگی از واکنش‌های اصلاح وجود دارد. شایان ذکر است، ساختار روغن‌های گیاهی به‌صورت تری‌گلیسیریدی هستند. ساختار تری‌گلیسیریدی، استر

پروپان دی‌ال به‌دست آمده بود. سپس با استفاده از متیلن دی‌فیتیل دی‌ایزوسیانات پلیمری چسب یورتانی دوجزئی تهیه شد که مقدار استحکام برشی به  $5/4$  MPa رسید که بیش از چند نوع چسب یورتانی تجاری با نشان تجاری Henkel بود. دلیل اصلی افزایش استحکام چسبندگی پس از قرارگیری در محیط آبی را به زنجیر روغن گیاهی در چسب زیستی نسبت داده‌اند [۳۹]. نتایج مشابهی برای چسب بر پایه پراکنه پلی‌یورتانی (PUD) مصرفی در صنعت کفش گزارش شد [۷۸] که مقدار جذب آب به  $25\% - 10\%$  پس از هفت روز قرارگیری در آب رسید، که نسبت به انواع PUD به مقدار  $100\%$  کاهش شدیدی را نشان می‌دهد.

اثر روغن گیاهی با به‌کارگیری روغن سویا نیز گزارش شده است [۷۵] به‌ویژه در پیونده آکریلی-یورتان در صنعت چاپ منسوجات به‌طوری که مقدار روغن بیشتر ( $20\%$ )، افزایش زاویه تماس (از  $65^\circ$  به  $91^\circ$ ) و کاهش مقدار جذب آب (از  $22\%$  به کمتر از  $0/8\%$ ) گزارش شد [۷۳]. کاربرد دیگری از روغن‌های گیاهی بهبود سازگاری با سایر ترکیبات مانند انواع ترکیبات اپوکسی است. به‌عنوان مثال، روغن‌های گیاهی اپوکسیدار شده سازگاری مناسبی با ترکیبات اپوکسی‌دار یا حتی زیرآیندهای اپوکسی نشان داده‌اند. بر اساس گزارش Liu و همکاران، با استفاده از پلی‌ال روغن سویا اپوکسیدار شده و شبکه‌کننده بر پایه روغن سویا دی‌هیدروکسی شده سازگاری خوبی بین اجزای سازنده دیده شد [۳۲].

در سامانه‌های بر پایه رزین اپوکسی به‌منظور بهبود سازگاری روغن گیاهی می‌توان هر یک از سه زنجیر تری‌گلیسرید را اپوکسیدار کرد یا ایجاد گروه‌های هیدروکسیلی اولیه یا ثانویه و ترکیب دو نوع هیدروکسیل در ساختار پلیمر می‌تواند به بهبود شایان توجه خواص چسبندگی منجر شود. استفاده از روغن سویای اپوکسیدار شده و شبکه‌ای شده با پلی‌استر بر پایه ایتاکونیک اسید نیز موجب تهیه پوشش گرماسخت با درجه جذب آب بسیار کم شد [۳۳]. در جدول ۳ عملکرد روغن‌های گیاهی در بهبود مقاومت به آب مقایسه شده است.

بخش عمده استفاده از روغن‌های گیاهی عامل‌دار شده به تهیه چسب‌های حساس به فشار (pressure sensitive adhesive, PSA) برمی‌گردد [۷۶]. در حال حاضر حرکت به سمت مونومرهای زیست‌پایه با خواص ویژه نسبت به انواع مونومرهای سنتی هدف‌گذاری شده به‌عنوان مثال با استفاده از مونومرهای بر پایه اسید چرب به دمای گذار شیشه‌ای ( $T_g$ ) کم و قابلیت آب‌گریزی و بهبود اتصال به سطوح کم انرژی دست یافته‌اند [۴۷]. همچنین با استفاده از مشتقات لیگنین مانند وانیلین و متاکریل‌دار کردن وانیلین و ترکیب با سایر مونومرهای آکریلی، چسب حساس به فشار با دمای  $103^\circ\text{C}$



شکل ۸- ساختار کاردانول [۶۹].

Fig. 8. The structure of cardanol [69].

اسیدهای چرب استفاده کرد. با توجه به تنوع گسترده روغن‌های گیاهی، مخلوطی از زنجیرهای اسید چرب با طول زنجیر و درجه اشباعی متفاوت وجود دارند. بدیهی است به‌دلیل ماهیت غیرآب‌دوستی زنجیر آلکیل، هر چقدر طول زنجیر آلکیلی بلندتر باشد مقدار آب‌گریزی محصول بیشتر می‌شود و به‌عبارتی مقاومت محصول تولیدی چسب یا پوشش، در برابر آب یا رطوبت افزایش می‌یابد [۴۸]. در یک مطالعه با افزودن  $20\%$  وزنی از روغن سویا در پیونده بر پایه یورتان-آکریلی، مقدار زاویه تماس قطره آب به بیش از  $91^\circ$  و مقدار جذب آب به کمتر از  $8/5\%$  رسید که بیانگر درجه زیاد آب‌گریزی محصول است. در تهیه پلی‌استر با روغن سویای اپوکسیدار شده و ایتاکونیک اسید، دیده شد، مقدار جذب آب به‌شدت کاهش یافت [۷۰].

می‌توان گروه اپوکسی را روی زنجیر آلکیل نشانند و سپس با واکنش حلقه‌گشا، به گروه هیدروکسی (ثانویه) تبدیل کرد. این گروه‌های هیدروکسیلی در تشکیل شبکه مفید هستند، اما در ضمن انتهای آویزان (dangling) زنجیر می‌تواند نقش نرم‌کننده را نیز ایفا کند [۷۴]. این مثال نشان‌دهنده آن است که افزودن بر خاصیت آب‌گریزی در روغن‌های گیاهی، می‌توان خواص دیگری را نیز در محصول نهایی فراهم کرد. در واقع، قابلیت تشکیل انواع مختلف ساختارها از یک نوع مونومر جالب است و بر همین اساس می‌توان انواع چسب‌های بر پایه روغن‌های گیاهی طراحی کرد که خواص جدید و منحصر به فردی داشته باشند. مثال خوب در این زمینه، استفاده از روغن‌های گیاهی برای تهیه قطعه یونی در تهیه پراکنه پلی‌یورتانی است. Chen و همکاران، گروه آزاد کربوکسیلیک اسید در روغن بذر کنجد را برای پایداری بار در پراکنه یورتانی آنیونی استفاده کردند [۷۲]. همچنین، با استفاده از مرکاپتوپروپیونیک اسید و روغن کرچک، به نتایج مشابهی دست یافتند.

در بررسی مقدار مقاومت به آب و رفتار آب‌گریزی چسب، از روش‌های متفاوتی بهره برد که از آن جمله می‌توان به اندازه‌گیری زاویه تماس (آب) [۷۳] مقدار جذب آب [۷۴، ۷۵] و نیز اندازه استحکام چسبندگی پس از قرارگیری در محیط آبی (داغ) [۳۸] اشاره کرد. در مورد اخیر، بررسی مقاومت به آب در نوعی چسب پایه‌یورتانی انجام شد که پلی‌ال از واکنش روغن کانولا اپوکسیدار شده و  $3,1-$

جدول ۳- مقایسه کارایی مقاومت به آب روغن‌های گیاهی.

Table 3. A comparison of water resistance efficiency of plant oils.

System	Test method	Degree of variation	Reference
2-Component PU adhesive from canola oil and pMDI	Lap shear strength after storage in hot water	Higher than Three commercial PU adhesives, (5.9 MPa)	[38]
PU dispersion shoe adhesive from natural rubber seed oil	Water uptake of films after 7 days	Decrease from 1000% to less than 25%	[74]
Soybean oil-MDI adhesive	2 h in water mass absorption	Decrease from 50% to less than 26%	[73]
UV-curable PU binder with 20% soybean oil	Water contact angle	Decrease from 91° to 65°	[70]

بیانگر قابلیت جایگزینی خوب ایزوسوربید به جای منابع فسیلی مانند ترفتالات یا حتی بیس فنول A است و در حال حاضر به‌عنوان یکی از ۱۲ نوع برتر مولکول زیستی مطرح است [۸۱،۷۷] که افزون بر جایگزینی بیس فنول A به‌عنوان مونومر جایگزین دی‌ال در سنتز پلی‌یورتانی‌ها نیز مطرح است [۸۱،۸۲].

اخیراً گزارش‌هایی درباره تهیه چسب غیرهوازی از منابع زیستی گزارش شده است. چسب‌های غیرهوازی به‌طور کلی از مونومرهای آکریلی تهیه می‌شوند. در پژوهشی این چسب‌ها با سنتز اولیگومر ستاره‌ای بر پایه گلیسرول لاکتیک اسید تهیه شدند و اثر طول بازوی لاکتیک اسید بر خواص چسبندگی بررسی شد. با جایگزینی مونومرهای آکریلی تا ۹۵٪ وزنی با ساختار ستاره‌ای نتایج قابل قبولی در خواص چسبندگی و نیز مقاومت شیمیایی چسب گزارش شد [۸۳]. گفتنی است، چسب‌های غیرهوازی به‌عنوان یکی از گزینه‌های مناسب پایداری محیطی در بخش MRO (maintenance, repair, operations) مطرح هستند. همچنین با افزودن نانو ساختار سیلسسکوئید اکسان اولیگومری چندوجهی (POSS) به پایه سیانوآکریلات، چسب غیرهوازی با خواص گرمایی مناسب به‌دست آمده است [۸۴].

از مهم‌ترین چسب‌های گرماسخت می‌توان به انواع رزین اپوکسی اشاره کرد. رزین اپوکسی تهیه‌شده از روغن‌های گیاهی، فوران، لیگنین، رزین وانیلین و نیز ایتاکونیک اسید به‌عنوان چسب ساختاری در صنایع مختلف از جمله رنگ، پوشش، چسب و کامپوزیت و پزشکی استفاده شده است [۸۵]. در چسب‌های ساختاری پایه‌اپوکسی، بخش عمده در ایجاد پایداری محیطی به عامل پخت اپوکسی نیز برمی‌گردد. بدین معنا که با اصلاح یا تهیه عامل پخت اپوکسی، می‌توان نسبت به افزایش پایداری محیطی چسب کمک کرد. در این زمینه فعالیت‌های شرکت Evonik محصولات جدید با نام‌های تجاری متعددی همانند

تهیه شد. وانیلین قابل استحصال از لیگنین کرافت (Kraft lignin) است و قابلیت متاکریل‌دار شدن را دارد که امکان کوپلیمر شدن با سایر مونومرهای آکریلی را فراهم می‌سازد [۷۷،۷۸]. در شکل ۹ تهیه وانیلین و نیز متاکریل‌دار کردن آن نشان داده شده است.

در واقع اجزای سازنده تجدیدپذیر متعددی در تهیه مونومر/پلیمر آکریلی معرفی شده که موجب بهبود دمای  $T_g$  و خواص چسبندگی شده‌اند. عمده این مونومرها به دو روش کلی تهیه می‌شوند که عبارت‌اند از [۷۷]:

- آکریل‌دار یا متاکریل‌دار شدن طی واکنش استری شدن گروه هیدروکسیل به کمک آکریلیک اسید یا مشتقات آن  
- آلفا-متیلن‌دار شدن استری‌ها یا لاکتون‌ها.

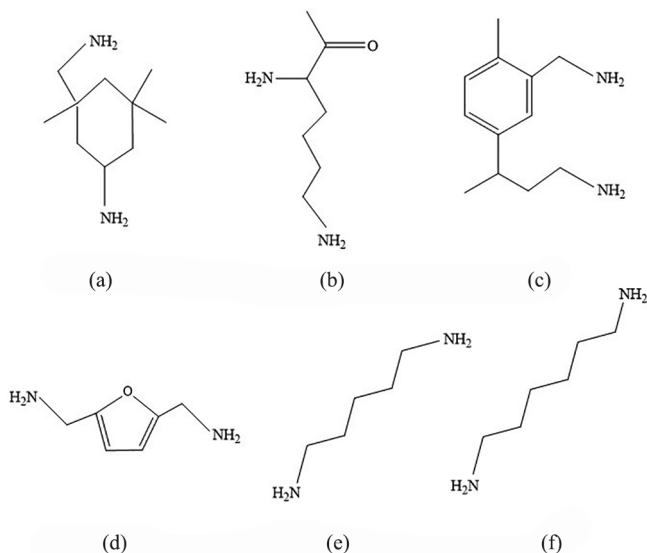
به‌عنوان مثال واکنش آکریلیک اسید با بوتانول یا الکل چرب به تولید گستره وسیعی از مونومرهای آکریلی زیست پایه منجر شده است [۴۷،۷۹]. استفاده از مونومر Eugenol و مشتقات آن نیز نتایج خوبی در چسب‌های حساس به فشار داشته است [۸۰]. مونومر Eugenol از واپلیمر شدن لیگنین یا از روغن گل میخک (clove oil) به‌دست می‌آید.

در تهیه چسب‌های حساس به فشار از منابع زیستی می‌توان به استفاده از مونومرهای هیدروکربنی نیز اشاره کرد. یک مثال خوب و عملی فعالیت‌های شرکت Ecosynthetix است که درباره مونومرهای آکریلی پایه‌قندی (sugar-based acrylics) فعالیت می‌کند و یا استفاده از ایزوسوربید به‌همراه امولسیون آکریلی نتایج خوبی در چسب‌های حساس به فشار داشته است [۴۷].

ایزوسوربید به‌عنوان یکی از مهم‌ترین قطعه‌های ساختاری مطرح است که به‌دلیل ممانعت فضایی ناشی از ساختار دو حلقه‌ای مقاومت گرمایی-مکانیکی پلی‌استری‌ها مانند PET را افزایش می‌دهد که

می‌شود. یکی از موارد اولیه در زمینه به‌کارگیری مواد زیست‌پایه به‌عنوان افزودنی فرمول‌بندی چسب، به استفاده از نشاسته به‌عنوان اصلاح‌کننده رئولوژی و تنظیم گرانروی چسب مربوط است [۹۰]. همچنین از گذشته‌های دور، استفاده از مواد زیست‌پایه به‌عنوان افزودنی چسبناک‌کننده (tackifier) در چسب‌های حساس به فشار مرسوم بوده است. در این زمینه می‌توان به استفاده از رزین و مشتقات آن به‌عنوان عامل چسبناک‌کننده در چسب‌های حساس به فشار اشاره کرد. رزین که از شیره نوعی درخت کاج استخراج می‌شود، در تهیه چسب حساس به فشار یا حتی چسب مذاب داغ قابل استفاده است [۴۲]. همچنین از پلی‌(بتاپینن) به‌عنوان عامل چسبناک‌کننده در چسب مذاب داغ نیز استفاده شده است [۹۱]. باید توجه داشت، چسبناک‌کننده‌های سنتی از ساختارهای هیدروکربنی با طول زنجیر مختلف تهیه می‌شدند. البته از سال‌های گذشته، استفاده از مواد غیرزیستی همانند نانومواد شامل سیلیکا، گرافن اکسید یا حتی بنتونیت برای بهبود مقاومت در برابر آب و نیز چسبندگی چسب زیست‌پایه معمول بوده است [۹۰، ۹۲].

از روغن‌های طبیعی و چربی زیست‌پایه نیز می‌توان به‌عنوان



شکل ۱۰- تعدادی از ساختارهای عامل پخت رزین اپوکسی با منشأ زیستی توسعه‌یافته در شرکت Evonik با نام‌های (a) ایزوفوران دی‌آمین، (b) لیزین، (c) دی‌آمین لیمویی، (d) فورانیل دی‌آمین، (e) ۱،۵-هگزادی‌آمین و (f) ۱،۶-هپتادی‌آمین [۸۶].

Fig. 10. The structure of some bio-based epoxy curing agents developed by Evonik. (a) isophorone diamine, (b) lysine, (c) limonene diamine, (d) furanyl amine, (e) 1,5 hexadecyl diamine, and (f) 1,6 heptadecyl diamine [86].

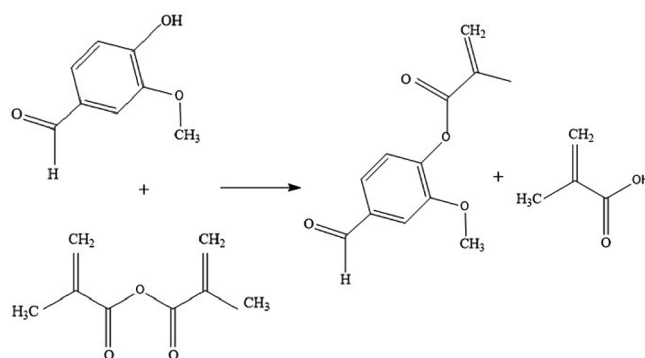
Imicure و Curezol، Ancamide، Ancamine، Amicure را برای توسعه تهیه چسب‌های پایه‌اپوکسی تک‌جزئی یا دوجزئی به بازار معرفی کرده و اشاره شده است، با افزایش سهم محتوای زیستی تا ۷۰٪ در عامل پخت، عملکرد چسب ساختاری قابل قبول گزارش شده است. در شکل ۱۰ ساختار شیمیایی تعدادی از این عوامل پخت اپوکسی با منشأ زیستی نشان داده شده است [۸۶].

نمونه‌هایی از عوامل پخت اپوکسی با منشأ گیاهی شامل دی‌آمین لیمویی از ترپن پوست پرتقال، لیزین از اسید آمینه موجود و نیز فورانیل آمین از قند هستند. اخیراً پژوهشگران به دنبال نوعی چسب پایه‌اپوکسی زیستی دارای پیوندهای اشتراکی (کووالانسی) پویا توسعه یافته هستند. شایان ذکر است، پیوندهای اشتراکی پویا خواصی مانند قابلیت خودترمیمی، جوش خوردگی و بیکربندی دوباره (reconfigurationability) و نیز بازیافت‌پذیری را برای رزین گرماسخت فراهم می‌کنند [۸۷].

استفاده از مشتقات فورانی همانند دی‌فورفوریل آمین در پخت سامانه‌های اپوکسی گزارش شده است که سرعت پخت مشابه با عوامل پخت سنتی آلیفاتیکی نشان می‌دهد [۸۸]. در تهیه رزین آروماتیکی سیانات استر به‌کمک فنول زیست‌پایه، بهبود خواص گرمایی و کاهش جذب آب گزارش شده است. این دسته از رزین‌ها به‌طور گسترده در پوشش‌های مقاوم و چسب‌های ساخت کامپوزیت و نیز میکروالکترونیک کاربرد دارند [۸۹، ۹۰].

### ۲-۳ استفاده از مواد زیست‌پایه به‌عنوان افزودنی در فرمول‌بندی چسب

ابتدا باید یادآور شد، استفاده از مواد زیست‌پایه به‌عنوان افزودنی در فرمول‌بندی چسب در مقایسه با دو راهکار پیشین یعنی به‌کارگیری مستقیم و نیز تهیه مونومر یا قطعه ساختاری، توسعه زیادی نداشته است. با وجود این به بعضی موارد محدود در این زمینه اشاره



شکل ۹- سازوکار متاکریل‌دارشدن وانیلین [۷۸].

Fig. 9. The mechanism of vanillin methacrylation [78].

جدول ۴- معرفی مثال‌هایی از مهمترین افزودنی‌های زیست‌پایه در فرمول‌بندی چسب.

Table 4. Some of the important bio-based additives in adhesive formulation.

Role	Example	Reference
Rheology modifier	Starch, modified linseed oil	[95,96]
Tackifier	Rosin, poly(beta-pinene)	[41,91]
Plasticizer	Natural fat and oil, depolymerized polyethylene terephthalate, wax,	[93,94,97]
Crosslinker	citric acid	

انواع سنتی چسب بیان شده است.

### ۴- وضعیت فعلی و تحلیل بازار پیش‌رو

مطابق مطالب پیش‌گفته، در حال حاضر مواد زیست‌پایه توجه و اهمیت زیادی نسبت به گذشته پیدا کرده‌اند. این اهمیت در زمینه معرفی و توسعه محصولات جدید و نیز در جایگزینی محصولات سنتی (پایه نفتی) برقرار است. در حال حاضر مقدار سهم مواد زیست‌پایه در بازار چسب و پوشش کم است، به طوری که در ۲۰۱۹ میلادی به حدود ۵٪ ارزش جهانی فروش رسیده است، اما طبق نظر کارشناسان بازار، قابلیت کسب سهم بیشتر در بازار این حوزه وجود دارد [۹۹]. طبق گزارش بلومبرگ که در نوامبر ۲۰۲۲ منتشر شد، بازار چسب‌های زیست‌پایه در ۲۰۲۱ میلادی به ۵/۲۷ میلیارد دلار رسید و پیش‌بینی می‌شود، طی یک دوره پنج‌ساله (۲۰۲۷-۲۰۲۲ میلادی) با مقدار رشد سالیانه معادل ۴/۹٪ به ۷ میلیارد دلار در ۲۰۲۷ میلادی افزایش یابد [۱۰۰].

بر اساس همین گزارش در حال حاضر بیشترین بخش بازار متعلق به صنایع بسته‌بندی و کاغذ با ۳۳٪ سهم است. درباره بازار چسب‌های زیستی نیز می‌توان به گزارش شرکت IMARC اشاره کرد که یکی از شرکت‌های پیشرو بازار به‌شمار می‌آید. طبق گزارش این شرکت، ارزش بازار چسب‌های زیستی به حدود ۲/۲ میلیارد دلار در ۲۰۲۱ میلادی رسید و پیش‌بینی می‌شود، با مقدار رشد سالیانه شایان توجه معادل ۱۳/۹٪ در یک دوره پنج‌ساله به ۴/۸۱ میلیارد دلار در ۲۰۲۷ میلادی افزایش یابد [۱۰۱].

دلیل رشد زیاد چسب‌های زیست‌پایه در سال‌های اخیر را می‌توان به قابلیت خون‌سازگاری و بافت‌سازگاری عالی آن‌ها ربط داد، ضمن آنکه با افزودن مزایای بیشتر (به‌عنوان مثال خاصیت ضدباکتری) به‌خوبی جایگزین روش‌های قدیمی درمان زخم شده‌اند. این چسب‌ها در تجهیزات پایش متصل به پوست، زخم‌پوش و نیز روش‌های دارورسانی تراپوستی (transdermal) نیز پیشنهاد شده‌اند [۸]. در

نرم‌کننده در فرمول‌بندی محصول استفاده کرد. مثالی در این زمینه استفاده از پلی(اتیلن ترفتالات) دیمکر شده در صنعت ساخت کف‌پوش چوبی است [۹۳]. همچنین دسته جدیدی از افزودنی موم زیست‌پایه توسط شرکت Shamrock معرفی شده است که قابلیت استفاده در فرمول‌بندی چسب‌های مذاب داغ را دارد [۹۴].

رقیق‌کننده‌های فعال نیز در بهبود رفتار رئولوژیکی و خواص مکانیکی چسبندگی چسب پایه‌اپوکسی مؤثر شناخته شده‌اند. با اپوکسیدارکردن یا کربناتی‌کردن حلقوی (cyclocarbonation) روغن کنجد می‌توان رقیق‌کننده فعال برای سامانه‌های چسب اپوکسی تهیه کرد [۹۵،۹۶]. اخیراً شرکت UBE نوعی دی‌متیل کربنات را به‌عنوان جایگزین حلال‌های قطبی مانند کتون‌ها، استری‌ها و حتی گلیکول‌ها معرفی کرده که قابلیت ترکیب با حلال‌های متعدد و نیز زیست‌تخریب‌پذیری را نشان داده است [۹۷].

استفاده از سیتریک اسید نیز به‌عنوان افزودنی فرمول‌بندی با نقش‌های مختلفی مانند کاتالیزگر، شبکه‌ای‌کننده و عامل پخش‌کننده یا حتی به‌عنوان کومونومر مطرح شده است. در این حالت، کوپلیمرشدن سیتریک اسید با سوربیتول به‌عنوان چسب زیست‌پایه در ساخت تخته چوب گزارش شده است [۹۸]. در جدول ۴ به تعدادی از مهم‌ترین مواد افزودنی زیست‌پایه در فرمول‌بندی چسب اشاره شده است. بسیاری از افزودنی‌ها نیز برای بهبود بازیافت‌پذیری و نیز افزایش خواص نهایی محصول بازیافتی توصیه می‌شوند. از آنجا که این افزودنی‌ها در فرمول‌بندی چسب به‌کار نمی‌روند و فقط حین بازیافت به مواد افزوده می‌شوند، بر این اساس در این مقاله به آن‌ها اشاره نشده است.

پس از بیان توضیحات درباره روش‌های مختلف استفاده از منابع زیستی در چسب زیست‌پایه، لازم است تا به وضعیت بازار جهانی چسب زیست‌پایه و دورنمای موجود اشاره شود. اما پیش از آن در جدول ۵، کاربردهای بالقوه و بالفعل چسب‌های زیست‌پایه مرور شده‌اند. در این جدول، افزون بر بیان کاربردهای بالفعل و بالقوه هر دسته از چسب‌های زیست‌پایه، مزایای احتمالی آن‌ها در مقایسه با



جدول ۵- مزایای احتمالی، کاربردهای بالفعل و بالقوه تعدادی از مهمترین چسب‌های زیست‌پایه.

Table 5. Possible advantages and applications of some of the important bio-based adhesives.

System	Possible advantages	Potential and current applications	Reference
Poly saccharide-fibrin	Compatibility with human, biodegradability, low toxicity	Medical adhesive	[20]
Tannin-lignin-starch	Low formaldehyde emission, better performance due to higher functionality	Plywood, MDF	[18,46,53]
Polysaccharides	Replacing organic solvent with water	Wood adhesive, paperboard	[12,13,33]
PU with bio-based polyol/ isocyanate	High adhesive strength, improved water and chemical resistance, ease of recycling	Adhesive for aluminum, metal and shoes	[37,39,50,63,78]
Soy protein-polycaprolactone-starch	Biodegradability, low cost	Hot melt adhesive, plywood	[32,42]
Vegetable oil- itaconic acid	Increased water resistance, biodegradability	Composite structure, structural adhesive, microelectronics	[85,89]

#### ۴- دورنمای استفاده از چسب‌های زیست‌پایه

به‌منظور کاهش از ضعف‌های موجود در چسب‌ها و آثار زیان‌بار زیست‌محیطی، حرکت به سمت چسب‌های زیست‌پایه سرعت بیشتری گرفته است. در حال حاضر چالش‌های موجود در استفاده از این چسب‌ها، امکان به‌کارگیری گسترده در صنعت را محدود می‌سازد. بنابراین، افزون بر پژوهش و توسعه در مقیاس آزمایشگاهی لازم است، تا پژوهش‌های تکمیلی در مقیاس صنعتی نیز انجام شود تا قابلیت مناسب برای مصرف چسب‌های زیست‌پایه در مقیاس صنعتی فراهم شود. در واقع، باید فعالیت‌های جدیدی درباره مدل‌سازی پیش‌بینی عمر (modeling life prediction) عملکردی چسب زیست‌پایه از جنبه‌های اقتصادی و زیست‌محیطی انجام گیرد تا امکان تصمیم‌سازی مناسب در حوزه بازار مصرف چسب‌های زیست‌پایه فراهم شود.

#### ۵- نتیجه‌گیری

در حال حاضر درباره فایده استفاده از مواد زیستی در تهیه چسب‌ها، نمی‌توان به‌طور قطع اظهارنظر کرد. افزون بر استفاده مستقیم از پلیمرهای زیستی در فرمول‌بندی چسب، نیاز به صرف هزینه و

سایر حوزه‌ها نیز روند تقریباً مشابهی برقرار است. به‌عنوان مثال، در بسته‌بندی انعطاف‌پذیر و پایدار تقاضای جهانی به‌شدت رو به افزایش است. در صنعت حمل‌ونقل توجه بر تولید خودرو و ناوگان حمل‌ونقل با وزن کمتر متمرکز است تا با این روش مصرف سوخت و در پی آن مقدار ردپای کربن کمتر شود. همچنین در صنعت ساختمان، رویکرد جهانی بر کاهش مصرف انرژی با به‌کارگیری و مصرف مواد اولیه کارآمد مدنظر است یا استفاده از روش‌های نوین تولید انرژی مانند سلول‌های خورشیدی نیاز به چسب‌های مناسب این صنعت را بیشتر کرده است. در سال‌های اخیر و در حوزه‌های جدیدتر و با معرفی محصولات زیست‌فناوری و نیز میکروالکترونیک یا کوچک‌سازی در صنعت الکترونیک، نیاز به استفاده از چسب‌های مرتبط و متناسب با این حوزه نیز بیشتر احساس می‌شود [۱].

از لحاظ جغرافیایی، منطقه اروپا با محوریت آلمان بیشترین سهم بازار چسب‌های زیست‌پایه را در اختیار دارد، اما منطقه آسیا-اقیانوسیه بیشترین سرعت رشد سالیانه بازار معادل ۴/۴٪ را طی سال‌های ۲۰۲۲-۲۰۲۷ میلادی به خود اختصاص خواهد داد. در حال حاضر صنایع تولید کاغذ و چوب بیشترین سهم بازار چسب‌های زیست‌پایه در جهان را کسب کرده است. اما پیش‌بینی می‌شود، بیشترین رشد مصرف در صنعت بسته‌بندی باشد [۱۰۲]. شرکت‌های پیشرو در این زمینه عموماً اروپایی و آمریکایی هستند که به ترتیب پنج شرکت پیشرو جهانی در این زمینه H.B. Fuller، Arkema، Henkel، 3M و Ashland هستند [۱۰۱].

زیست‌محیطی و نیز معرفی تعدادی از محصولات زیست‌پایه توسط شرکت‌های پیشرو، عملکرد مثبت چسب‌های زیست‌پایه درباره محیط‌زیست هنوز به‌طور کامل شفاف نیست و به‌طور عمده بر پایه فرضیه‌ها و نظریه‌ها و نیز محصولات اثبات نشده است. در واقع، بسیاری از فناوری‌های تبدیلی از منابع فسیلی به منابع زیستی، در مقیاس آزمایشگاهی هستند و هنوز در مقیاس صنعتی به‌کار گرفته نشده‌اند. در حال حاضر مطالعات و کارهای انجام‌شده بیانگر قابلیت مناسب چسب‌های زیست‌پایه برای مصرف در مقیاس صنعتی هستند. اما بازار مصرف هنوز پذیرای این قابلیت نیست. در واقع باید فعالیت‌های جدیدی در این زمینه انجام شود تا حلقه مناسب و پایدار بین تولید و مصرف در حوزه بازار چسب‌های زیست‌پایه فراهم شود.

زمان برای ایجاد ساختار مناسب برای استفاده از مواد زیستی در فرمول چسب‌ها نیز مطرح است. از فناوری‌های پیشرو در استفاده از چسب‌های زیست‌پایه می‌توان به استفاده از نشاسته و ترکیبات پروتئینی در تولید صفحه‌های چوبی با هدف حذف فرمالدهید اشاره کرد. در سال‌های اخیر فعالیت‌های زیادی به‌منظور افزایش سهم مصرف بخش زیستی، با ایجاد قطعه ساختاری انجام شده است. مثال‌های خوب شامل استفاده از پلی‌ال زیست‌پایه اصلاح‌شده در چسب پایه‌یورتانی یا ترکیبات لیگنین اپوکسیددارشده در چسب پایه‌اپوکسی هستند. در این حالت خواص ویژه‌ای مانند آب‌گریزی یا خاصیت ضد میکروبی در چسب به‌دست آمده است. به‌طور کلی باید توجه داشت، با وجود مشوق‌های فراوان

## ۶- مراجع

- Packham D.E., Adhesive Technology and Sustainability, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **29**, 248-252, 2009.
- Moini N., Khaghanipour M., Faridani F., Jahandideh A., Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science, Altalhi T. (Ed.), Inamuddin, Elsevier, Chapt. 6, 2022.
- Eisen A., Bussa M., and Röder H., A Review of Environmental Assessments of Biobased Against Petrochemical Adhesives, *J. Clean. Prod.*, **277**, 124277, 2020.
- Eissenberger K., Ballesteros A., De Bisschop R., Bugnicourt E., Cinelli P., Defoin M., Demeyer E., Fürtauer S., Gioia C., and Gómez L., Approaches in Sustainable, Biobased Multilayer Packaging Solutions, *Polymers*, **15**, 1184, 2023.
- Vamza I., Krigers G., and Valters K., A Review of Bio-Based Adhesives from Primary and Secondary Biomass for Wood Composite Applications, *Enviro. Clim. Technol.*, **26**, 1350-1360, 2022.
- Ahmady A. and Abu Samah N.H., A Review: Gelatine as a Bioadhesive Material for Medical and Pharmaceutical Applications, *Int. J. Pharm.*, **608**, 1210372, 2021.
- Kumar K., Dhawan N., Sharma H., Vaidya Sh., and Vaidya B., Bioadhesive Polymers: Novel tool for Drug Delivery, *Artif. Cell. Nanomed. Biotech.*, **42**, 274-283, 2014.
- Ugoeze K.C., Bioadhesive Polymers for Drug Delivery Applications, Mittal K.L., Bakshi I.S., and Narang J.K. (Eds.), Chapt. 2, Scrivener Publishing LLC, 2020.
- Asati S., Jain Sh., and Choubey A., Bioadhesive or Mucoadhesive Drug Delivery System: A Potential Alternative to Conventional Therapy, *J. Drug Deli. Therap.*, **9**, 2019.
- <https://clarivate.com>, accessed 28/12/2022.
- <https://www.lens.org/lens/search>, accessed 22/2/2023.
- Antov P., Savov V., and Neykov N., Sustainable Bio-based Adhesives for Eco-friendly Wood Composites, *Wood Res.*, **65**, 2020.
- Arias A., González-Rodríguez S., Vetroni Barros M., Salvador R., Carlos de Francisco A., Moro Piekarski C., and Moreira M.T., Recent Developments in Bio-based Adhesives from Renewable Natural Resources, *J. Clean. Prod.*, **314**, 127892, 2021.
- Pizzi A., Recent Developments in Eco-efficient Bio-Based Adhesives for Wood Bonding: Opportunities and Issues, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **20**, 829, 2006.
- [www.beardowadams.com/alkali-washable-adhesive](http://www.beardowadams.com/alkali-washable-adhesive), accessed 10/9/2022.
- Shybi A.A., Varghese S., Maria H.J., Thomas S., Natural Polymer Based Adhesives, in *Biobased Adhesives*, Dunky M., Mittal K.L. (Eds.), Wiley and Scrivener, Chapt. 11, 2023.
- Siahkamari M., Emmanuel S., Hodge D.B., and Nejad M., Lignin-Glyoxal: A Fully Biobased Formaldehyde-Free Wood Adhesive for Interior Engineered Wood Products, *ACS Sustaina. Chem. Eng.*, **10**, 3430, 2022.
- Magalhães S., Alves L., Medronho B., Fonseca A.C., Romano

- A., Coelho J.F.J., and Norgren M., Brief Overview on Bio-Based Adhesives and Sealants, *Polymers*, **11**, 1685, 2019.
19. Kalami S., Arefmanesh M., Master E., and Nejad M., Replacing 100% of Phenol in Phenolic Adhesive Formulations with Lignin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **134**, 45124, 2017.
  20. Boethling R.S., Sommer E., and DiFiore D., Designing Small Molecules for Biodegradability, *Chem. Rev.*, **107**, 2207-2227, 2007.
  21. Rajagopalan A. and Kroutil W., Biocatalytic Reactions: Selected Highlights, *Mater. Today*, **14**, 144-152, 2011.
  22. Gupta M.N. and Raghava S.R., *Natural Based Polymers for Biomedical Applications*, 1st ed., Woodhead, Reis R.L. (Eds.), 120-154, 2008.
  23. Noori A., Ashrafi S.J., Vaez-Ghaemi R., Hatamian-Zaremi A., and Webster T.J., A Review of Fibrin and Fibrin Composites for Bone Tissue Engineering, *Int. J. Nanomed.*, 4937-4961, 2017.
  24. Hoffmann B., Volkmer E., Kokott A., Augat P., Ohnmacht M., Sedlmayr N., Schieker M., Claes, L., Mutschler W., and Ziegler G., Characterisation of a New Bioadhesive System Based on Polysaccharides with the Potential to be Used as Bone Glue, *Mater. Sci.: Mater. Med.*, **20**, 2001-2009, 2009.
  25. Kim J.H., Min H.J., Park K., and Kim J., Preparation and Evaluation of a Cosmetic Adhesive Containing Guar Gum, *Korean J. Chem. Eng.*, **34**, 2236-2240, 2017.
  26. El Mansouri Ne., Pizzi A., and Salvadó J., Lignin-Based Wood Panel Adhesives without Formaldehyde, *Holz Roh Werkst*, **65**, 65-70, 2007.
  27. Rhazi N., Oumam M., Sesbou A., Hannache H., and Charrier-El Bouhtoury F., Physico-Mechanical Properties of Plywood Bonded with Ecological Adhesives from Acacia Mollissima Tannins and Lignosulfonates, *Eur. Phys. J.: Appl. Phys.*, **78**, 34813, 2017.
  28. Umemura K., Inoue A., and Kawai S., Development of New Natural Polymer-Based Wood Adhesives I: Dry Bond Strength and Water Resistance of Konjac Glucomannan, Chitosan, and Their Composites, *J. Wood Sci.*, **49**, 221-226, 2003.
  29. Vendamme R., Olaerts K., Gomes M., Degens M., Shigematsu T., and Eevers W., Interplay between Viscoelastic and Chemical Tunings in Fatty-Acid-Based Polyester Adhesives: Engineering Biomass Toward Functionalized Step-Growth Polymers and Soft Networks, *Biomacromolecules*, **13**, 1933-1944, 2012.
  30. Jenkins C.L., Siebert H.M., and Wilker J.J., Integrating Mussel Chemistry into a Bio-based Polymer to Create Degradable Adhesives, *Macromolecules*, **50**, 561-568, 2017.
  31. Choi W.Y., Lee C.M. and Park H.J., Development of Biodegradable Hot-Melt Adhesive Based on Poly-ε-Caprolactone and Soy Protein Isolate for Food Packaging System, *Food Sci. Technol.*, **39**, 591-597, 2006.
  32. Liu Y. and Li K., Chemical Modification of Soy Protein for Wood Adhesives, *Macromol. Rapid Commun.*, **23**, 739-742, 2002.
  33. Monisha M., Shukla S., and Lochab B., Nanoparticles as Curing and Adhesive Aid for Biobased and Petrobased Polybenzoxazines, *Green Mater.*, **5**, 1-30, 2017.
  34. Duarah R. and Karak N., A Starch Based Sustainable Tough Hyperbranched Epoxy Thermoset, *RSC Adv.*, **5**, 64456-64465, 2015.
  35. Patel M.K., Bechu A., Villegas J.D., Bergez-Lacoste M., Yeung K., Murphy R., Woods J., Mwabonje O.N., Ni Y., Patel A.D., Gallagher J., and Bryant D., Second Generation Biobased Plastics are Becoming a Reality Nonrenewable Energy and Greenhouse Gas (GHG) Balance of Succinic Acid Based Plastic End Products Made from Lignocellulosic Biomass, *Biofpr*, **12**, 426-441, 2018.
  36. Kim N., Li Y., and Sun X.S., Epoxidation of Camelina Sativa Oil and Peel Adhesion Properties, *Ind. Crops Prod.*, **64**, 1-8, 2015.
  37. Malik M. and Kaur, R., Influence of Aliphatic and Aromatic Isocyanates on the Properties of Poly(ether ester) Polyol Based PU Adhesive System, *Polym. Eng. Sci.*, **58**, 112-117, 2018.
  38. Kong X., Liu G., and Curtis J.M., Characterization of Canola Oil Based Polyurethane Wood Adhesives, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **31**, 559-564, 2011.
  39. Ang K.P., Lee C.S., Cheng S.F., and Chuah C.H., Synthesis of Palm Oil-Based Polyester Polyol for Polyurethane Adhesive Production, *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, 39967, 2014.
  40. Xu Y., Han Y., Li J., Luo J., Shi S.Q., Li J., Gao Q., and Mao A., Research Progress of Soybean Protein Adhesive: A Review, *J. Renew. Mater.*, **1**, 2519-2541, 2022.
  41. Watcharakitti J., Win E.E., Nimnuan J., and Smith S.M., Modified Starch-Based Adhesives: A Review, *Polymers*, **14**, 2023, 2022.
  42. Vineeth S.K. and Gadhav R.V., Sustainable Raw Materials in Hot Melt Adhesives: A Review, *Open J. Polym. Chem.*, **10**, 103003, 2020.
  43. <https://bioplasticsnews.com/13/01/2022/evonik-sustainable>

- polyalphaolefins adhesives, accessed 20/8/2022.
44. Huang C., Peng Z., Li J., Li X., Jiang X., and Dong Y., Unlocking the Role of Lignin for Preparing the Lignin-Based Wood Adhesive: A Review, *Indust. Crops Products*, **187**, 115388, 2022.
  45. Ferdosian F., Zhang Y., Yuan Z., Anderson M., and Xu C., Curing Kinetics and Mechanical Properties of Bio-Based Epoxy Composites Comprising Lignin-Based Epoxy Resins, *Euro. Polym. J.*, **82**, 153-165, 2016.
  46. Trosa, A. and Pizzi, A., A No-Aldehyde Emission Hardener for Tannin-Based Wood Adhesives, *Holz Roh- Werkst.*, **59**, 266-271, 2001.
  47. Drosesbeke M.A., Aksakal R., Simula A., Asua J.M., and Du Prez F.E., Biobased Acrylic Pressure Sensitive Adhesives, *Prog. Polym. Sci.*, **117**, 101396, 2021.
  48. Heinrich L.A., Future Opportunities for Bio-Based Adhesives-Advantages Beyond Renewability, *Green Chem.*, **21**, 1866-1888, 2019.
  49. Hasegawa Y., Shikinaka K., Katayama Y., Kajita S., Masai E., Nakamura M., Otsuka Y., Ohara S., and Shigehara K., Tenacious Epoxy Adhesives Prepared from Lignin-Derived Stable Metabolic Intermediate, *Sen-i Gakkaishi*, **65**, 359-362, 2009.
  50. Desai S.D., Patel J.V., and Sinha V.K., Polyurethane Adhesive System from Biomaterial-Based Polyol for Bonding Wood, *Int. J. Adhes. Adhes.*, 2003, **23**, 393-399.
  51. Nazrul Islam M., Rahman F., Das A., and Hiziroglu S., An Overview of Different Types and Potential of Bio-Based Adhesives Used for Wood Products, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **112**, 102992, 2022.
  52. Vineeth S.K., Gadhave R.V., Gaddekar P.T., Chemical Modification of Nanocellulose in Wood Adhesive: Review, *Open J. Polym. Chem.*, **9**, 94008, 2019.
  53. Saražin J., Schmiedl D., Pizzi A., and Sernek M., Bio-Based Adhesive Mixtures of Pine Tannin and Different Types of Lignins, *Bio.Res.*, **15**, 9401-9412, 2020.
  54. Dhawale P.V., Vineeth S.K., Gadhave R.V., Fatima M.J.J., Supekar M.V., Thakur V.K., and Raghavan P., Tannin as a Renewable Raw Material for Adhesive Applications: A Review, *Mater. Adv.*, **3**, 3365-3388, 2022.
  55. Esmaceli N., Salimi A., Zohuriaan-Mehr M.J., Vafayan M., and Meyer W., Bio-Based Thermosetting Epoxy Foam: Tannic Acid Valorization toward Dye-Decontaminating and Thermo-Protecting Applications, *J. Hazard. Mater.*, **357**, 30-39, 2018.
  56. Esmaceli N., Zohuriaan-Mehr M.J., Salimi A., Vafayan M., and Meyer W., Tannic Acid Derived Non-Isocyanate Polyurethane Networks: Synthesis, Curing Kinetics, Antioxidizing Activity and Cell Viability, *Thermochim. Acta*, **664**, 64-72, 2018.
  57. Liu D., Chen H., Chang P.R., Wu Q., Li K., and Guan L., Biomimetic Soy Protein Nanocomposites with Calcium Carbonate Crystalline Arrays for Use as Wood Adhesive, *Biores. Technol.*, **101**, 6235-6241, 2010.
  58. <https://www.fraunhofer.de/en/press/research-news/2022/september-2022/green-adhesives-made-from-whey.html>, accessed 5/9/2022.
  59. Xu H., Luo J., Gao Q., Zhang S., and Li J., Improved Water Resistance of Soybean Meal-Based Adhesive with SDS and PAM, *BioResources*, **9**, 4667-4678, 2014.
  60. Li C., Li H., Zhang S., and Li J., Preparation of Reinforced Soy Protein Adhesive Using Silane Coupling Agent as an Enhancer, *BioResources*, **9**, 5448-5460, 2014.
  61. Imam S.H., Gordon S.H., Mao L., and Chen L., Environmentally Friendly Wood Adhesive from a Renewable Plant Polymer: Characteristics and Optimization, *Polym. Degrad. Stab.*, **73**, 529-533, 2001.
  62. Kaur R., Singh P., Tanwar S., Varshney G., and Yadav S., Assessment of Bio-Based Polyurethanes: Perspective on Applications and Bio-Degradation, *Macromol*, **2**, 284-314, 2022.
  63. Tenorio-Alfonso A., Carmen Sánchez M., and Franco J.M., A Review of the Sustainable Approaches in the Production of Bio-Based Polyurethanes and Their Applications in the Adhesive Field, *J. Polym. Environ.*, **28**, 749-774, 2020.
  64. Aristri M.A., Lubis, M.A.R., Yadav S.M.; Antov P., Papadopoulos A.N., Pizzi, A., Fatriasari, W., Ismayati M., and Iswanto A.H., Recent Developments in Lignin- and Tannin-Based Non-Isocyanate Polyurethane Resins for Wood Adhesives-A Review, *Appl. Sci.*, **11**, 4242-2471, 2021.
  65. Voirin C., Caillol S., Sadavarte N.V., Tawade B.V., Boutevin B., and Wadgaonkar P.P., Functionalization of Cardanol: Towards Biobased Polymers and Additives, *Polym. Chem.*, **5**, 3142-3162, 2014.
  66. Jian X.Y., He Y., Li Y.D., Wang M., and Zeng J.B., Curing of Epoxidized Soybean Oil with Crystalline Oligomeric Poly(butylene succinate) towards High Performance and Sustainable Epoxy Resins, *Chem. Eng. J.*, **326**, 875-885, 2017.

67. Nurchi C., Buonvino S., Arciero I., and Melino S., Sustainable Vegetable Oil-Based Biomaterials: Synthesis and Biomedical Applications, *Int. J. Mol. Sci.*, **24**, 2153-2172, 2023.
68. Niesiobędzka J. and Datta J., Challenges and Recent Advances in Bio-Based Isocyanate Production, *Green Chem.*, **25**, 2482-2504, 2023.
69. Uchoa A.F.J., Rocha W.S., Feitosa J.P.M., Brito D.H.A., Gondim L.M., Ricardo N.M.P. S., Soares J.B., and Soares S.A., Exploiting Epoxidized Cashew Nut Shell Liquid as a Potential Bio-Additive to Improve Asphalt Binder Performance, *J. Clean. Prod.*, **314**, 128061, 2021.
70. Li C., Xiao H., Wang X., and Zhao T., Development of Green Waterborne UV-Curable Vegetable Oil-Based Urethane Acrylate Pigment Prints Adhesive: Preparation and Application, *J. Clean. Prod.*, **180**, 272-279, 2018.
71. Petrovic Z., Polyurethanes from Vegetable Oils, *Polym. Rev.*, **48**, 109-155, 2008.
72. Chen R., Zhang C., and Kessler M.R., Anionic Waterborne Polyurethane Dispersion from a Bio-Based Ionic Segment, *RSC Adv.*, **4**, 35476-35483, 2014.
73. Sitz E.D., Bajwa D.S., Webster D.C., Monono E.M., Wiesenborn D.P., and Bajwa S.G., Epoxidized Sucrose Soyate, A Novel Green Resin for Crop Straw Based Low Density Fiberboards, *Ind. Crops Prod.*, **107**, 400-408, 2017.
74. Saetung A., Rungvichaniwat A., Tsupphayakorn-ake P., Bannob P., Tulyapituk T., and Saetung N., Properties of Waterborne Polyurethane Films: Effects of Blend Formulation With Hydroxyl Telechelic Natural Rubber And Modified Rubber Seed Oils, *J. Polym. Res.*, **23**, 264, 2016.
75. Ma Y., Ji Y., Zhang J., Sha Y., Jia P., and Zhou Y., Research Advances in Vegetable Oil Based Pressure Sensitive Adhesives, *Green Mater.*, 2022.
76. Veith C., Diot-Néant F., Miller S.A., and Allais F., Synthesis and Polymerization of Bio-Based Acrylates: A Review, *Polym. Chem.*, **11**, 7452-7470, 2020.
77. 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.
78. Stanzione J.F., Sadler J.M., La Scala J.J., Reno K.H., and Wool R.P., Vanillin-Based Resin for Use in Composite Applications, *Green Chem.*, **14**, 2346-2352, 2012.
79. Stanzione J.F., Sadler J.M., La Scala J.J., and Wool R.P., Lignin Model Compounds as Bio-Based Reactive Diluents for Liquid Molding Resins, *Chem. Sus. Chem*, **5**, 1291-1297, 2012.
80. Molina-Gutiérrez S., Li W.S.J., Perrin R., Ladmira V., Bongiovanni R., Caillol S., and Lacroix-Desmazes P., Radical Aqueous Emulsion Copolymerization of Eugenol-Derived Monomers for Adhesive Applications, *Biomacromolecules*, **21**, 4514-4521, 2020.
81. Nguyen T.P., Kim B., Kim Y.-J., Lee S.-H., Shin S., and Cho J.K., Synthesis of the Bio-Based Alternative to Bis-GMA and Its Application to Photo-Polymerizable Adhesives, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **80**, 60-65, 2018.
82. Moini N., Khaghanipour M., Kabiri K., Salimi A., Zohuriaan-Mehr M.J., and Jahandideh A., Engineered Green Adhesives Based on Demands: Star-Shaped Glycerol-Lactic Acid Oligomers in Anaerobic Adhesives, *ACS Sust. Chem. Eng.*, **7**, 16247-162567, 2019.
83. Ghasaban S., Atai M., Imani, M., and Zandi M., Nanomechanical Properties of Photo-Cured Cyanoacrylate Bioadhesives Crosslinked by TMPTMA or POSS Nanostructures, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (persian)*, **25**, 53-64, 2012.
84. Caillol S.A.R., David G., Boutevin B., and Pascault J.P., Biobased Thermosetting Epoxy: Present and Future, *Chem. Rev.*, **114**, 1082-1115, 2014.
85. Kumar S., Samal S.K., Mohanty S., and Nayak S.K., Recent Development of Biobased Epoxy Resins: A Review, *Polym. Plast., Technol. Eng.*, **57**, 133-155, 2018.
86. Clermont S. and Nardo S., Sustainable Structural Adhesives, <https://www.adhesivesmag.com/articles/99781/>. accessed 22/12/2022
87. Zhao X.L., Li Y.D., and Zeng J.-B., Progress in the Design and Synthesis of Biobased Epoxy Covalent Adaptable Networks, *Polym. Chem.*, **13**, 6573-6588, 2022.
88. Zolghadr M., Zohuriaan-Mehr M.J., Shakeri A., and Salimi A., Epoxy Resin Modification by Reactive Bio-Based Furan Derivatives: Curing Kinetics and Mechanical Properties, *Thermochim. Acta*, **673**, 147-157, 2019.
89. Ramdani N., Zaimeche H., Derradji M., and Biobased Thermally-Stable Aromatic Cyanate Ester Thermosets: A Review, *React. Funct. Polym.*, **168**, 105037, 2021.
90. Wang Z., Gu Z., Hong Y., Cheng L., and Li Z., Bonding Strength and Water Resistance of Starch-Based Wood Adhesive Improved by Silica Nanoparticles, *Carbohydr. Polym.*, **86**, 72-76, 2011.

91. Gaspar A.S., Cordeiro J.B., Simões P.A., Gameiro D., Rocha F.A., Serra A.C., Coelho J.F.J., Fonseca A.C., Poly(beta-pinene) as an Efficient Biobased Tackifier for Metallocene Poly(ethylene) Based Hotmelt Adhesives, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **114**, 103111, 2022.
92. Bandara N., Esparza Y., and Wu, J., Exfoliating Nanomaterials in Canola Protein Derived Adhesive Improves Strength and Water Resistance, *RSC Adv.*, **7**, 6743, 2017.
93. Langer E., Bortel K., Waskiewicz S., and Lenartowicz-Klik M., Plasticizers Derived from Post-Consumer PET, Research Trends and Potential Applications, Ebnesajjad S. (Ed.), Elsevier, 101-126, 2020.
94. <https://shamrocktechnologies.com/products>, accessed 2/9/2022.
95. Khalina M., Beheshty M.H., and Salimi A., The Effect of Reactive Diluent on Mechanical Properties and Microstructure of Epoxy Resins, *Polym. Bull.*, **76**, 3905–3927, 2019.
96. Ghasemi Rad N., Karami Z., Zohuriaan-Mehr M. J., Salimi A., and Kabiri K., Linseed Oil-Based Reactive Diluents Preparation to Improve Tetra-Functional Epoxy Resin Properties, *Polym. Adv. Technol.*, **30**, 2361-2369, 2019.
97. [https://www.ube.com/contents/en/chemical/fine/dimethyl\\_carbonate.html](https://www.ube.com/contents/en/chemical/fine/dimethyl_carbonate.html), accessed 11/11/2022.
98. Lin C.F., Karlsson O., Jones D., and Sandberg D., Bio-Based Adhesive Derived from Citric Acid and Sorbitol for Wood-Composite Manufacture, *Wood Mater. Sci. Eng.*, **17**, 397-399, 2022.
99. [www.mordorintelligence.com](http://www.mordorintelligence.com), accessed 04/1/2023.
100. [www.bloomberg.com/press-releases](http://www.bloomberg.com/press-releases), accessed 29/11/2022.
101. [www.adhesivesmag.com/articles/99390/](http://www.adhesivesmag.com/articles/99390/), accessed 15/11/2022.
102. [www.mordorintelligence.com/industry-reports/packaging-adhesives-market](http://www.mordorintelligence.com/industry-reports/packaging-adhesives-market), accessed 14/12/2022.