

## Engineered Polyurethanes on the Path to Next-Generation Smart Coatings: From Superhydrophobic Surfaces to Biodegradable Scaffolds

Salar Sadri<sup>1</sup>, Negin Nojoomi<sup>2</sup>, Morteza Ehsani<sup>2</sup>, Hossein Eivaz Mohammadloo<sup>2</sup>

1- Zist Fanavari & Banian Salamat Tat (BioTat Co.), Isfahan, Iran

2- Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran

### Abstract

Metal corrosion is considered one of the major challenges in modern industries, leading to performance degradation of equipment and significant economic losses. Consequently, the development of efficient protective coatings has attracted considerable attention. Among the available options, polyurethane coatings have emerged as a promising class of organic coatings due to their formulation versatility, desirable chemical stability, and the possibility of tailoring their properties for specific applications. This article provides an analytical overview of the controllable characteristics of polyurethane coatings and the factors influencing their performance. Particular attention is given to the role of polyol structures, the nature of isocyanates, and the structure–property relationships that determine the final behavior of these coatings. After reviewing the fundamental chemistry of polyurethanes, major classifications of these coatings are discussed, along with their performance in industrial environments and corrosive conditions. The article further examines emerging types of polyurethane systems, including waterborne polyurethanes, non isocyanate polyurethanes, hydrophobic and icephobic polyurethane coatings, as well as polyurethane materials used in biomedical applications. Finally, future perspectives and potential directions for improving the corrosion resistance and performance of polyurethane coatings are highlighted.

### Keywords

Polyurethane, Protective coatings, Corrosion resistance, Waterborne polyurethane, Non isocyanate polyurethane

### Article history:

Received: 01-06-2026

Accepted: 04-07-2026

### Corresponding author:

\*h.mohammadloo@ippi.ac.ir

## پلی‌یورتان‌های مهندسی شده در مسیر نسل آینده پوشش‌های هوشمند: از سطوح فوق‌آب‌گریز تا داربست‌های زیست‌تخریب‌پذیر

سالار صدری<sup>۱</sup>، نگین نجومی<sup>۲</sup>، مرتضی احسانی<sup>۲</sup>، حسین عیوض محمدلو<sup>۲\*</sup>

۱- شرکت زیست فناوری و بنیان سلامت تات، اصفهان، ایران

۲- پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران

تاریخ دریافت:

۱۴۰۵/۰۳/۱۱

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۵/۰۴/۱۳

خوردگی فلزات یکی از چالش‌های بنیادین صنایع مدرن است که با کاهش عملکرد تجهیزات و افزایش هزینه‌های تعمیراتی، توجه پژوهشگران را به سوی توسعه‌ی پوشش‌های کارآمدتر جلب کرده است. در میان گزینه‌های موجود، پلی‌یورتان‌ها به دلیل انعطاف‌پذیری فرمولاسیون، پایداری شیمیایی مطلوب و امکان مهندسی دقیق خواص، به عنوان نسلی پیشرو از پوشش‌های آلی مطرح شده‌اند. این مقاله‌ی مروری با رویکردی تحلیلی، به بررسی عوامل اثرگذار بر ویژگی‌های قابل تنظیم پوشش‌های پلی‌یورتانی می‌پردازد؛ عواملی نظیر ساختار پلی‌ال‌ها، ماهیت ایزوسیانات‌ها و روابط ساختار-ویژگی که بر رفتار نهایی پوشش اثر مستقیم دارند. پس از مرور بنیان‌های شیمیایی، دسته‌بندی‌های مهم این خانواده از پوشش‌ها ارائه شده و عملکرد آن‌ها در شرایط صنعتی و محیط‌های خورنده ارزیابی می‌شود. بخش‌های بعدی مقاله به معرفی و مقایسه نسل‌های نوین پلی‌یورتان، از جمله سامانه‌های پایه‌آب، پلی‌یورتان‌های بدون ایزوسیانات، پوشش‌های یخ‌گریز و آب‌گریز، و پلی‌یورتان‌های زیست‌سازگار مورد استفاده در حوزه‌های پزشکی اختصاص دارد. در پایان نیز ظرفیت‌های توسعه و مسیرهای آینده‌پژوهی برای ارتقای مقاومت خوردگی و پایداری این پوشش‌ها ترسیم می‌گردد.

چکیده

پلی‌یورتان، پوشش‌های پیشرفته، مقاومت خوردگی، پلی‌یورتان پایه‌آب،  
پلی‌یورتان بدون ایزوسیانات

واژگان کلیدی

## ۱- مقدمه

پوشش‌های نسل جدید، نقشی اساسی در حفاظت طولانی‌مدت سطوح فلزی و بهبود عملکرد و ظاهر آن‌ها دارند. فشارهای ناشی از الزامات زیست‌محیطی، محدودیت‌های اعمال‌شده بر استفاده از حلال‌های آلی فرار و نیاز روزافزون به افزایش طول عمر سازه‌ها، مسیر پژوهشگران و تولیدکنندگان صنعتی پوشش را به سمت توسعه‌ی سامانه‌های آلی با کارایی و دوام بالاتر هدایت کرده است [۱-۳]. در این زمینه، توجه ویژه‌ای به طراحی پوشش‌هایی معطوف شده است که علاوه بر ایجاد مانع مؤثر در برابر نفوذ عوامل مهاجم، در برابر سایش، تابش فرابنفش و تنش‌های مکانیکی و شیمیایی محیط نیز پایدار باقی بمانند. در میان انواع پوشش‌های آلی، سامانه‌های مبتنی بر پلی‌یورتان (PU) به دلیل تنوع بالای ساختار شیمیایی و امکان تنظیم دقیق ریزساختار نرم-سخت، جایگاه ویژه‌ای در کاربردهای حفاظتی پیدا کرده‌اند. با تغییر نوع و نسبت ایزوسیانات‌ها و پلی‌ال‌ها در فرمولاسیون پلی‌یورتان، می‌توان به طیفی گسترده از خواص مکانیکی، ترمومکانیکی و مقاومت محیطی دست یافت، بدون آن‌که ویژگی‌های ظاهری نظیر براقیت، رنگ یا بافت سطحی دچار افت چشمگیر شوند. این قابلیت مهندسی ساختار-ویژگی، پلی‌یورتان‌ها را به یکی از مهم‌ترین گزینه‌ها برای طراحی پوشش‌های حفاظتی سطوح فلزی در محیط‌های خورنده تبدیل کرده است [۳ و ۴]. یکی از روندهای کلیدی در دهه‌ی اخیر، توسعه‌ی سامانه‌های پلی‌یورتانی پایه‌آب و زیست‌پایه با هدف کاهش اثرات زیست‌محیطی و در عین حال حفظ یا ارتقای کارایی حفاظتی در برابر خوردگی است. مرورهای اخیر نشان می‌دهند که با طراحی مناسب ساختار شبکه‌ی پلی‌یورتان، اصلاح شیمی زنجیرهای نرم و سخت، و انتخاب هوشمندانه‌ی مونومرها و افزودنی‌ها، می‌توان پوشش‌های پایه‌آب و زیست‌پایه‌ای را توسعه داد که از نظر چسبندگی، نفوذپذیری و مقاومت در برابر خوردگی، با سامانه‌های مرسوم حلال‌محور قابل رقابت یا حتی برتر باشند. در این میان، پلی‌یورتان‌های پایه‌آب به‌طور خاص به‌عنوان بستر مناسبی برای پیاده‌سازی راهبردهای مختلف مهار خوردگی، از جمله استفاده از نانوذرات فعال، بازدارنده‌های کپسوله‌شده و ساختارهای چندلایه، مطرح شده‌اند [۱-۳]. هم‌زمان، رویکردهای نوینی همچون توسعه‌ی پوشش‌های ابرآب‌گریز و پوشش‌های هوشمند و خودترمیم‌شونده، برای افزایش دوام و قابلیت اطمینان پوشش‌های پلی‌یورتانی در شرایط سخت محیطی در حال گسترش است. مطالعات مروری بر پوشش‌های ابرآب‌گریز نشان داده‌اند که دوام و رفتار سایش این سامانه‌ها، به‌ویژه تحت سایش مکانیکی و تماس با محیط‌های مهاجم، یکی

از چالش‌های اصلی در مسیر صنعتی‌سازی آن‌ها است و نیاز به طراحی ریزساختارهای پایدارتر و ماتریس‌های پلیمری مقاوم‌تر را برجسته می‌کند. در این چارچوب، پلی‌یورتان‌ها به دلیل سازگاری با ساختارهای ابرآب‌گریز، امکان ترکیب با بازدارنده‌های خوردگی و قابلیت پیاده‌سازی سازوکارهای خودترمیمی، بستری امیدبخش برای توسعه‌ی پوشش‌های چندکارکردی ضد خوردگی به شمار می‌آیند [۳-۵]. بر همین اساس، پلی‌یورتان‌های مهندسی‌شده در سال‌های اخیر به‌عنوان گزینه‌ای بسیار مناسب برای محافظت از زیرلایه‌های فلزی در برابر پدیده‌های ساینده و خورنده شناخته می‌شوند؛ از جمله آسیب‌های مکانیکی، قرارگیری در معرض تابش UV، حضور رطوبت و یون‌های مهاجم، و انواع فرآیندهای تخریب زیستی و الکتروشیمیایی. شواهد ارائه شده در مطالعات مروری جدید نشان می‌دهد که با ترکیب رویکردهای مبتنی بر پوشش‌های پایه‌آب و زیست‌پایه، ساختارهای ابرآب‌گریز و سامانه‌های هوشمند و خودترمیم‌شونده، می‌توان عملکرد پوشش‌های پلی‌یورتان را در طیف وسیعی از کاربردهای داخلی و بیرونی، از سازه‌های زیرساختی و دریایی تا صنایع خودروسازی و انرژی، به‌طور معناداری ارتقا داد [۱-۴].

## ۲- تاریخچه و توسعه پلی‌یورتان‌ها

خاستگاه پلی‌یورتان‌ها به میانه قرن بیستم بازمی‌گردد؛ زمانی که اوتو بایر در جریان پژوهش‌های خود موفق به معرفی این خانواده از پلیمرهای سنتزی شد. انگیزه اصلی این تحقیقات، نیاز به یافتن جایگزینی مناسب برای لاستیک در سال‌های جنگ جهانی دوم بود [۶]. مطالعات اولیه بر واکنش ایزوسیانات‌های آلیفاتیک با پلی‌آمین‌ها متمرکز بود که به تولید پلی‌اوره‌هایی آب‌دوست و غیرقابل ذوب انجامید. با این حال، ادامه بررسی‌ها نشان داد که استفاده از گلیکول‌ها به جای پلی‌آمین‌ها در واکنش با ایزوسیانات‌های آلیفاتیک، مسیر تازه‌ای ایجاد می‌کند و منجر به تشکیل پلیمرهایی با کاربری گسترده‌تر و ویژگی‌های عملکردی مطلوب‌تر می‌شود [۳ و ۶].

به دنبال این دستاورد، توسعه صنعتی مشتقات پلی‌یورتان با سرعت چشمگیری گسترش یافت و این مواد در شاخه‌های مختلف صنعت جایگاه پیدا کردند. در مراحل ابتدایی کاربرد، از پلی‌یورتان‌ها برای ساخت پوشش‌های مقاوم در برابر مواد شیمیایی و خوردگی، لباس‌های حفاظتی در برابر گازهای سمی، پوشش بدنه هواپیما و نیز انواع چسب استفاده می‌شد [۵].

نقطه عطف مهم دیگر، تولید انبوه پلی‌ایزوسیانات‌هایی نظیر تولوئن دی‌ایزوسیانات (TDI) در همان بازه زمانی بود که مسیر رشد

طور کامل برطرف نشده است. پژوهش‌های متعددی برای توسعه سطوح ابر آب‌گریز با دوام بالا، استحکام مکانیکی و پایداری حرارتی انجام شده است [۱۷ و ۱۸].

### ۳-۲-۱- پوشش‌های پلی‌یورتان فلوئوردار (FPU)

پوشش‌های Fluorinated Polyurethane (FPU) دسته‌ای از پلی‌یورتان‌ها هستند که به خاطر ویژگی‌های سطحی و داخلی منحصر به فردشان شناخته شده‌اند [۱۹-۲۱]. این ویژگی‌ها شامل دوام بالا، پایداری حرارتی، انرژی سطحی پایین و مقاومت عالی در برابر مواد شیمیایی است. استحکام مکانیکی خوب و آب‌گریزی سطحی این مواد نیز به دلیل وجود اتم‌های فلوئور با الکترون‌گاتیو به بالا است که باعث ایجاد پیوندهای C-F کوتاه می‌شود. با افزایش مقدار فلوئور، انرژی سطحی کاهش می‌یابد و در نتیجه دفعه‌پذیری در برابر مایعات مختلف ایجاد می‌شود [۲۲]. پوشش‌های FPU علاوه بر کاربردهای متنوع در پوشش‌های محافظ، رنگ‌ها و پزشکی، به طور گسترده به عنوان ماده‌ای برای ایجاد سطوح فوق آب‌گریز مورد استفاده قرار می‌گیرند.

### ۳-۲-۱-۱- پلی‌ال‌های فلوئوردار و ایزوسیانات‌های فلوئوردار

یکی از روش‌های رایج برای وارد کردن اتم‌های فلوئور به ساختار پلی‌یورتان، جایگذاری آن‌ها قبل از فرآیند شبکه‌سازی و خشک شدن است. با این حال، به دلیل وجود گروه‌های هیدروکسیل، فلوئوردار کردن پلی‌ال‌ها نسبت به ایزوسیانات‌ها ساده‌تر است. بنابراین، تحقیقات بیشتری روی فلوئوردار کردن پلی‌ال‌ها متمرکز شده است. برای مثال، پژوهشگران هو<sup>۱</sup> و همکاران [۲۳] با این هدف، پلی‌ال‌های اتر فلوئوردار و ترکیبات اپوکسی فلوئوردار سنتز کردند تا پوشش‌های FPU با دی‌فنیل‌متان-دی‌ایزوسیانات (MDI) تولید کنند. نتایج نشان داد که با فلوئوردار کردن پلی‌یورتان با استفاده از پلی‌ال‌های اتر سنتز شده، زاویه تماس به طور قابل توجهی افزایش یافته و انرژی سطحی کاهش می‌یابد. همچنین، به دلیل آب‌گریزی بیشتر، منجر به مقاومت بالاتر در برابر آب می‌شوند. در نهایت، نتیجه‌گیری شد که پوشش‌های FPU پس از تست خوردگی توسط آزمون مه نمکی استاندارد (ASTM B117)، مقاومت بالایی در برابر ترک خوردن دارند. در مقایسه با پوشش‌های پلی‌یورتان، پوشش FPU سنتز شده پس از چند روز آزمایش خوردگی هیچ گونه رشد خوردگی نشان نداد. در پژوهشی اخیر، دانشمندان موفق به ساخت پوشش‌های شفاف FPU شدند [۲۴].

پلی‌یورتان‌های الاستومری را هموار کرد. متعاقب آن، دستیابی به روش‌های اقتصادی برای سنتز پلی‌ال‌های پلی‌اتری، امکان گسترش کاربرد این پلیمرها را در صنایع خودروسازی و تولید مبلمان فراهم ساخت. امروزه پلی‌یورتان‌ها به دلیل تنوع ساختاری و عملکردی خود، به بخشی جدایی‌ناپذیر از محصولات روزمره از جمله کفش، مبلمان، خودرو، لوازم خانگی و سامانه‌های عایق حرارتی در ساختمان‌ها تبدیل شده‌اند [۶].

### ۳- پلی‌یورتان‌های یخ‌گریز و آب‌گریز

#### ۳-۱- مقدمه

به تدریج، پلی‌یورتان‌ها به عنوان یک روکش سخت و بادوام که مقاومت زیادی در برابر شرایط آب و هوایی شدید مانند نور شدید خورشید، باد و باران دارد، جای خود را در صنایع مختلف باز کردند [۷-۱۲]. پوشش‌های صنعتی در معرض سرما و یخ‌زدگی با چالش‌هایی روبرو هستند. مواد تشکیل دهنده رایج این پوشش‌ها باعث جذب آب می‌شوند که کارایی آن‌ها را در دماهای پایین کاهش می‌دهند. از طرفی، برقراری پیوندهای قوی بین اجزای سازنده، استحکام مکانیکی بالایی به این پوشش‌ها بخشیده اما خاصیت دفع آب را تحت‌تأثیر قرار می‌دهد. به همین دلیل، طراحی پوشش‌هایی با خاصیت دفع فوق‌العاده آب (ابرآب‌گریز) یا حتی دفع آب معمولی (آب‌گریز) در دماهای پایین همچنان چالش‌برانگیز است. این محدودیت، کاربرد گسترده‌ی این پوشش‌ها در محیط‌های سرد را با مشکل مواجه می‌کند. علی‌رغم تلاش‌های فراوان برای رفع این مشکل، هنوز به روشی ایده‌آل برای تولید پوشش‌های پایدار با خاصیت دفع فوق‌العاده آب، ضد یخ‌زدگی یا یخ‌گریز دست نیافته‌ایم. پژوهش‌های اخیر نشان می‌دهد دانشمندان سراسر جهان در حال توسعه فناوری‌های نوینی برای ارتقای ویژگی‌های دفع آب و یخ پوشش‌های پلی‌یورتان در صنایع مختلف هستند.

### ۳-۲- پوشش‌های آب‌گریز و فوق‌آب‌گریز بر پایه

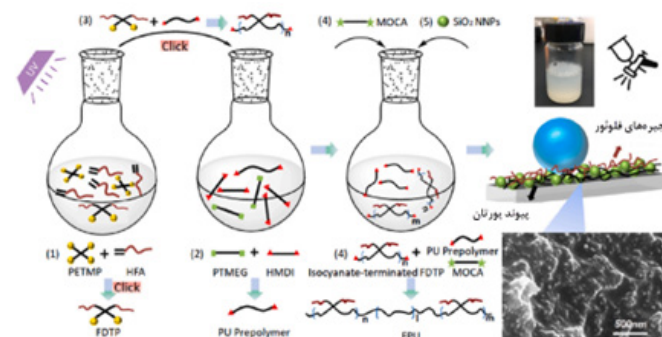
#### پلی‌یورتان

همانطور که در بخش‌های قبل اشاره شد، نوع خاصی از پوشش‌ها وجود دارند که باعث دفع آب می‌شوند [۱۳ و ۱۴]. به همین دلیل، توجه زیادی از سوی محققان و صنایع به توسعه این پوشش‌ها معطوف شده است [۱۵]. برای دستیابی به سطوح با خاصیت بالایی دفع آب (ابرآب‌گریزی)، به عوامل مختلفی مانند بافت سطح، شکل ظاهری و ترکیب شیمیایی آن نیاز است [۱۶]. با این حال، سطوح ناهموار (که لازمه خاصیت ابرآب‌گریزی هستند) در کاربردهای بیرونی دوام کافی ندارند و این موضوع چالشی است که هنوز به

### ۳-۲-۱-۲- نانوذرات دارای پوشش فلوئور

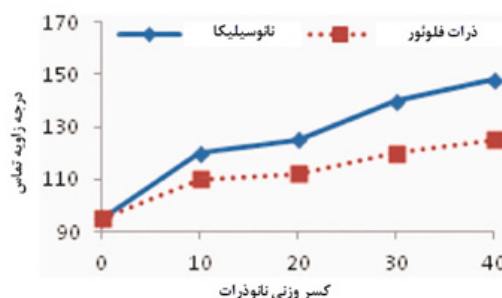
با افزودن نانوذرات (NPs) می توان سطح را زبر و ناهموار کرد. محققان برای کاهش انرژی سطح و زبری بیشتر، از نانوذرات فلوئوردار استفاده کرده یا نانوذرات را با روش سل-ژل فلوئوردار می کنند. سید مهدی و همکاران [۲۶] با ترکیب درصد بالایی از نانوذرات آب گریز، پوشش های پلی یورتان با خاصیت فوق آب گریزی تولید کردند که در دمای اتاق خشک می شوند. نانوذرات انتخاب شده، یعنی نانوذرات سیلیس ( $\text{SiO}_2$ ) (با میانگین اندازه ۲۰ نانومتر) و نانوذرات فلوئوردار (با میانگین اندازه ۲۰۰ نانومتر) به عنوان پر کننده در رزین فلوئورپلی ال مخلوط و سپس به پلی ایزوسیانات اضافه شدند. ماهیت فلوئوردار پیش ماده ها باعث کاهش انرژی سطح پوشش نهایی می شود. همانطور که در شکل ۲ مشاهده می شود، هنگامی که نانوذرات به صورت جداگانه در ماتریس FPU گنجانده شدند، نانوذرات سیلیس به دلیل اندازه کوچک تر و سطح ویژه بیشتر، عملکرد آب گریزی بهتری نسبت به نانوذرات فلوئوردار نشان دادند. روشی نوآورانه برای ایجاد پوشش هایی با خاصیت دفع آب فوق العاده، شامل افزودن مواد ریز خاصی به پوشش قبل از سفت شدن آن است. این مواد ریز، سطح را صاف تر کرده و باعث می شود آب به راحتی روی آن بلغزد. پوشش های

آن ها با روشی نوآورانه، پلیمریزاسیون رادیکالی آزاد را برای واکنش تریمر HDI با کوپلیمر حاوی فلوئوروآکریلات هیدروکسیل دار [۲۴] به کار گرفتند. در پژوهشی جدید، دانشمندان روشی نوآورانه برای ساخت FPU ارائه کردند. این روش شامل یک واکنش کلیک دو مرحله ای با تیول (شکل ۱) و ترکیب آن با نانوذرات  $\text{SiO}_2$  است. جزئیات این فرایند شامل سنتز دی تیول فلوئوردار با استفاده از مواد اولیه خاص و تابش فرابنفش است. در مقابل، پیش-پلیمر پلی یورتان با انتهای ایزوسیانات از طریق واکنش اجزای دیگر به دست آمد. در این مطالعه، روشی برای افزایش آب گریزی و دوام پوشش های نانوذرات سیلیکون دی اکسید با فلوروآلکیل ( $\text{FPU-SiO}_2$ ) ارائه شده است. این روش شامل فرایند حرارتی پس از سفت شدن پوشش است که باعث حرکت زنجیره های فلوروآلکیل به سطح پوشش می شود. با افزایش بارگذاری نانوذرات و مقدار فلورین (کنترل شده توسط غلظت دی تیول فلوردار) زاویه تماس آب (WCA) پوشش ها افزایش یافت. بنابراین، پوشش های نهایی به دلیل حرکت سطحی مولکول های فلوروآلکیل در دمای بالا، در برابر سایش، ضربه قطره، حمله اسید و خود ترمیم حرارتی پس از سایش و حمله قلیایی دوام مکانیکی بالایی از خود نشان دادند.



شکل ۱. فرایند تشکیل پیش پلیمر از دی تیول های فلوئوردار و پلی یورتان انتهای ایزوسیانات، به دنبال سنتز پوشش های FPU با استفاده از واکنش کلیک تیول-ایزوسیانات [۲۵].

**Figure 1.** The prepolymer formation process from fluorinated dithiols and isocyanate-terminated polyurethane, followed by the synthesis of FPU coatings via the thiol-isocyanate click reaction [25].



شکل ۲. تأثیر هر نانوذره بر ویژگی های آب گریزی پوشش های پلی یورتان [۲۶].

**Figure 2.** The effect of each nanoparticle on the hydrophobic properties of polyurethane coatings [26].

به دست آمده با این روش در برابر ساییدگی و ضربه نیز مقاوم هستند.

### ۳-۱-۲-۳- افزودنی‌های آلی فلورینه

مواد پرکننده معدنی اغلب با ماتریس‌های پلیمری آلی سازگاری ضعیفی دارند. به همین دلیل، برخی از پژوهشگران به دنبال افزودنی‌های آلی فلئوئودار برای دستیابی به پوشش‌هایی با پایداری و دوام بالاتر هستند.

برای نمونه، پژوهش جالبی توسط گولووین<sup>۱</sup> و همکاران [۲۷] انجام شد که طی آن با استفاده از پوشش پاششی تک مرحله‌ای، موفق به توسعه سطوح خودتعمیرکننده فوق آب‌گریز با کمک پرکننده‌های FPU و F-POSS (شکل ۳-الف) شدند. آن‌ها همچنین رابطه‌ای بین قابلیت اختلاط پرکننده‌های مختلف و چسب‌های پلیمری بر روی خاصیت فوق آب‌گریزی و دوام مکانیکی را تعیین کردند. بر اساس انرژی چسبندگی مواد، پارامترهای حالیت آن‌ها مشخص شد و پارامتر P\* (پتانسیل فوق آب‌گریزی) برای پوشش FPU/F-POSS به عنوان تابعی از تعداد چرخه‌های سایش پس از خود ترمیمی گزارش شد (شکل ۳-الف). قابلیت اختلاط جزئی F-POSS و FPU منجر به ایجاد حالت فوق آب‌گریز Cassie-Baxter با دوام بسیار بالا شد (نشان داده شده توسط کره‌های سبز و مشکی هسن در شکل ۳-ب). پوشش‌های فوق آب‌گریز F-POSS/FPU زاویه تماس  $>160^\circ$  درجه و زاویه غلتیدن کمتر از ۵ درجه را نشان دادند [۲۷]. روکش‌ها توانستند ویژگی دفع بسیار بالای آب (ابر آب‌گریزی) را برای تعداد قابل توجهی از چرخه‌های سایش حفظ کنند، اما این میزان با آنچه ادعا شده بود مطابقت نداشت. روش‌های دیگری مانند خراش با چاقو، اچ پلاسما، حمله اسید، قرار گرفتن در معرض نور ماوراء بنفش و حتی دماهای بالا نیز برای ارزیابی دوام پوشش‌ها به کار گرفته شد. نتایج این آزمایش‌ها نشان می‌دهد که این نوع روکش‌ها می‌توانند گزینه مناسبی برای کاربردهای ابر آب‌گریزی باشند، اما برای دستیابی به سطوح بالاتر دوام نیاز به تحقیقات بیشتر است.

### ۳-۱-۲-۴- پوشش‌های فوق آب‌گریز با پرکننده‌های فلورینه

این پوشش‌های چند منظوره که با مواد پرکننده حاوی فلئوئور ساخته می‌شوند، کاربردهای متنوعی از جمله ضد رسوب زیستی، ضد آلودگی و خودتمیز شوندگی دارند. در پژوهشی، دانشمندان موفق به ساخت پوششی با دوام مکانیکی

بالا بر پایه پلی‌یورتان و نانوذرات سیلیس شدند. برای بررسی استحکام پوشش، از آزمون سختی مدادی استاندارد (ASTM D3363) و برای سنجش چسبندگی آن از آزمون چسب نواری استاندارد (ASTM D3359) استفاده شد. این پوشش بر روی توری استیل ضد زنگ قرار گرفت. در این مطالعه، پوششی با خاصیت فوق آب‌گریز و دفع‌کنندگی روغن ساخته شده است که زاویه تماس آب آن تا ۱۵۹ درجه و زاویه لغزش آن تا ۳ درجه می‌باشد. این پوشش در برابر آب و روغن بسیار مقاوم است و این خاصیت حتی پس از سه روز غوطه‌وری در این مایعات نیز حفظ می‌شود. در مطالعه دیگری، پژوهشگران با به کارگیری نانولوله‌های کربنی فلئوئودار، پوششی با خاصیت دفع‌کنندگی آب و روغن عالی ساخته‌اند. این پوشش با ساختار سلسله مراتبی و با تخلخل در سه سطح (میکرو، نانو و زیرمیکرون) ایجاد شده است. زاویه تماس آب این پوشش نیز بیشتر از ۱۶۰ درجه و زاویه تماس آن با روغن‌های مختلف مانند روغن کلزا، گلیسرین و هگزادکان بیش از ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد. نتیجه‌گیری این بخش آن است که پوشش‌های پلی‌یورتان فلئوئودار، مزایای بسیاری را در ایجاد سطوح فوق آب‌گریز به ارمغان آورده‌اند.

### ۳-۲-۲- پوشش هیبریدی بر پایه پلی‌یورتان بدون فلور

این مواد به دلیل توزیع یکنواخت در پلیمرهای آلی و سطح ویژه بالا، عملکرد گسترده‌ای را ارائه می‌دهند. در میان نانوذرات غیرآلی، سیلیس به دلیل قابلیت تغییرپذیری آسان از طریق فرآیندهای شیمیایی اتصال سیلان، کاربرد بیشتری در پوشش‌های آب‌گریز فوق‌العاده پیدا کرده است. این قابلیت، امکان ایجاد ویژگی‌های سطحی منحصر به فرد را فراهم می‌کند.

در این پژوهش [۲۸] از نوع خاصی از پلی‌یورتان ترموپلاستیک (TPU) بر پایه پلی اتر/پلی استر برای ایجاد پوشش‌های دفع‌کننده آب (آب‌گریز) بسیار قوی استفاده شده است. این TPU به طور ذاتی آب دوست بود و با استفاده از روشی به نام پوشش‌دهی چرخشی، با نانوذرات سیلیس آب‌گریز پوشانده شد. برای حفظ خاصیت آب‌گریزی بسیار قوی به صورت بلندمدت، پوشاندن کامل سطح TPU با نانوذرات سیلیس ضروری بود. نفوذ مولکول‌های بزرگ TPU به لایه بالایی در دماهای بالا باعث کاهش خاصیت آب‌گریزی می‌شد، بنابراین پایداری حرارتی این پوشش‌ها به ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد محدود بود. این پوشش‌ها با استفاده از محلول ۰/۶ درصد وزنی نانوذرات سیلیس در تولوئن،

فولادی استفاده می‌کند (شکل ۴). برای اطمینان از چسبندگی بالای پوشش، بسترهای فولادی در یک محیط اسیدی آماده شدند. پوشش‌های حاصل شده زاویه تماس بالایی تا ۱۶۵ درجه و زاویه لغزش کمتر از ۴ درجه را نشان دادند. این پوشش‌های جدید همچنین چسبندگی خوبی به بستر، پایداری در محیط‌های شیمیایی مختلف، پایداری حرارتی تا ۲۳۰ درجه سانتی‌گراد، مقاومت در برابر سایش ماسه، مقاومت در برابر ضربه آب دینامیکی، خاصیت خود تمیز شوندگی و بهبود در محافظت از خوردگی بسترهای فولادی را از خود نشان دادند.

پژوهش‌های اخیر نشان داده است که پوشش‌های نانوذره‌ای با استفاده از روش سل-ژل قابل دستیابی هستند. این پوشش‌ها خاصیت دفع آب بسیار بالایی دارند (زبری سطح بالا) و در برابر سایش مقاوم‌اند. همچنین چسبندگی خوبی به سطوح زیرین داشته و نور را به طور قابل توجهی عبور می‌دهند.

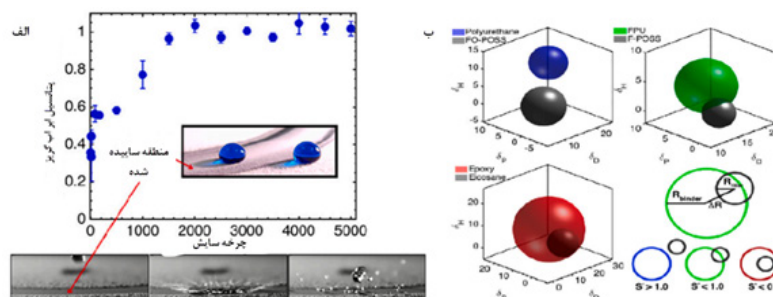
### ۳-۲-۱- نانوذرات غیرآلی غیرسیلیسی

با پیشرفت‌های اخیر، محققان به دنبال جایگزین‌های جدید برای نانوذرات سیلیسی در توسعه پوشش‌های پلی‌یورتان آب‌گریز هستند

زاویه تماس با آب بالایی در حدود ۱۶۱ درجه و زاویه لغزش بسیار پایینی در حدود ۳ درجه را نشان دادند. همچنین، تحلیل برخورد قطره نشان داد که وجود TPU در نانوذرات کامپوزیت به دلیل برهم‌کنش‌های مولکولی بیشتر، دوام آب‌گریزی بسیار قوی را افزایش می‌دهد.

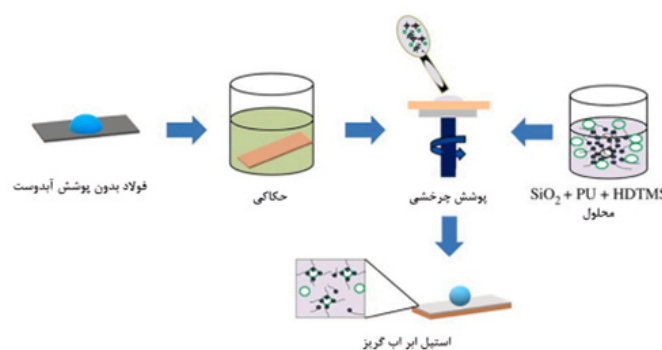
در پژوهشی توسط جیانگ<sup>۱</sup> و همکاران [۲۹] روشی برای ایجاد پوشش‌های فوق آب‌گریز بر پایه پلی‌یورتان ارائه شد. پوشش‌های بسیار نازک و چند منظوره به دست آمده با افزودن کمپلکس (europium (Eu(BA)<sub>3</sub>Phen) که از طریق واکنش EuCl<sub>3</sub>، اسید بنزوئیک (BA) و ۱۰ فنانترولین (Phen) با نسبت مولی ۱:۳:۱ ساخته شده بود، تا ۷۰ درصد شفافیت و خاصیت فلورسانس از خود نشان دادند. این پوشش‌ها همچنین برای مدت طولانی آب‌گریزی فوق العاده خود را حفظ کردند. بیشترین زاویه تماس ۱۶۶ درجه و کمترین زاویه لغزش (SA) ۶/۶ درجه با استفاده از غلظت ۳ درصدی نانوذرات TMS-SiO<sub>2</sub> به دست آمد.

تحقیقات دیگری [۳۰] نیز اخیراً گزارش شده است که از نانوذرات سیلیکای فوق آب‌گریز پوشش داده شده با اسپین کوتینگ در کامپوزیت‌های پلی‌یورتان برای محافظت از خوردگی سازه‌های



شکل ۳. الف) پارامتر  $P^*$  به عنوان تابعی از تعداد چرخه سایش برای پوشش FPU/F-POSS پس از خود ترمیمی، ب) نمایش سه حالت اختلاط پذیری بین پرکننده‌ها و چسباندنده‌ها در یک کره هنسن [۲۷]

Figure 3. a) The  $P^*$  parameter as a function of the number of abrasion cycles for the FPU/F-POSS coating after self-healing; b) schematic representation of the three states of miscibility between fillers and binders within a Hansen sphere [27].



شکل ۴. تهیه پوشش فوق آب‌گریز پلی‌یورتان برای سازه‌های فولادی با روش پوشش‌دهی چرخشی [۳۰].

Figure 4. Preparation of superhydrophobic polyurethane coatings for steel structures using the spin-coating method [30].

[۳۱ و ۳۲]. در یک نمونه، با استفاده از رس آلی (نانورس) در پوشش پلی‌یورتان و روش پاشش، سطحی با خاصیت دفع آب (فوق آب‌گریز) بدون نیاز به فلوئور ساخته شده است [۳۱]. خاصیت فوق آب‌گریزی این ترکیب بدون فلوئور با توجه به غلظت نانورس بررسی شد و زوایای تماس با آب استاتیکی بیش از ۱۶۰ درجه و زوایای پیش‌روی تماس کمتر از ۱۰ درجه با غلظت نسبی نانورس بیش از ۱۵ درصد به دست آمد.

در پژوهشی جدید، لیو<sup>۱</sup> و همکاران روشی برای ساخت پوشش‌های ضدلک بدون استفاده از فلوئور ارائه کرده‌اند [۳۲]. این پوشش‌ها خاصیت دفع‌کنندگی خوبی در برابر مایعات مختلف دارند. برای ساخت این پوشش‌ها از پلی‌یورتان استفاده شده است. ویژگی کلیدی این پوشش‌ها شبکه‌ای بسیار متراکم است که دوام و مقاومت آن‌ها در برابر سایش را بالا می‌برد. محققان کارایی این پوشش‌ها را با نمونه‌های رایج مقایسه کرده‌اند. همچنین با اضافه کردن ماده‌ای دیگر به پلی‌یورتان، خاصیت خود ترمیمی به آن بخشیده‌اند. این پوشش‌ها علاوه بر شفافیت بالا، دوام عالی و مقاومت سایشی مناسب دارند و می‌توانند در کاربردهای ضد خش نیز مفید باشند.

### ۳-۲-۳- پوشش‌های پلی‌یورتان اصلاح شده با کاپلیمرها برای بهبود آب‌گریزی

محققان با استفاده از کاپلیمرهای مختلف تلاش کرده‌اند تا خاصیت فوق آب‌گریزی را در پلی‌یورتان‌های ذاتا آب‌دوست ایجاد کنند. برای مثال، فیلم‌های متخلخل پلی‌یورتان حاوی میکروسفرهای پلی‌استایرن (PS) ساخته شده‌اند. که هم خاصیت فوق آب‌گریزی و هم خاصیت فوق چربی‌دوستی دارند. فیلم‌های متخلخل پلی‌یورتان موجود در بازار در امولسیون کلئیدی PS غوطه‌ور شده و سپس در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت عملیات حرارتی قرار می‌گیرند تا چسبندگی کلئیدهای PS در داخل پلی‌یورتان متخلخل بهبود یابد. خودآرایی کلئیدهای PS منجر به ایجاد زبری دوگانه روی فیلم‌های پلی‌یورتان متخلخل می‌شود و در نتیجه پوشش‌هایی با ویژگی‌های فوق آب‌گریزی و زاویه تماس با آب معادل ۱۵۸ درجه به دست می‌آیند.

پژوهشگران در مطالعه‌ای دیگر [۳۳] روشی برای ساخت پوشش فوق‌العاده با دوام آب‌گریز ارائه کرده‌اند. این پوشش با استفاده از رسوب لایه‌به‌لایه سوسپانسیون پلی‌یورتان-پلی‌متیل‌متاکریلات (PU-PMMA) برای ایجاد شبکه‌های نفوذپذیر (IPN) و سپس محلول سیلیکای فلوئوردار ساخته شده است. نانوذرات F-SiO<sub>2</sub>

در شبکه‌های نفوذپذیر تثبیت شده‌اند تا پوششی با ساختاری سلسله‌مراتبی ایجاد شود. محققان گزارش کرده‌اند که این پوشش آب‌گریز فوق‌العاده با دوام، در برابر سایش برای بیش از ۲۰۰ سیکل، نور فرابنفش، حمله اسید و آلودگی روغن در مدت زمان طولانی مقاوم است. همچنین این پوشش مستقل از بستر، دارای شفافیت بالایی با قابلیت عبور نور تا ۸۰ درصد و زوایای تماس با آب و لغزش به ترتیب ۱۶۵ درجه و کمتر از ۱۰ درجه است که به دلیل وجود نانوذرات فلوئوردار با انرژی سطح پایین است. این ویژگی حتی پس از هر اندازه‌گیری دوام همچنان حفظ می‌شود.

در پژوهشی دیگر، از ماکرومونوکلترهای PDMS با انتهای آمینوپروپیل با وزن مولکولی متفاوت PDMS پیوند شده به پلی‌یورتان به عنوان پوشش‌های ضد رسوب استفاده شده است [۳۴]. این پوشش‌های پلی‌یورتان با استفاده از IPDI و پلی‌کاپرولاکتون پلی‌ال با کاتالیزور دی‌بوتین دی‌استات تهیه شدند. همانطور که انتظار می‌رفت، وجود PDMS در ماتریس پلی‌یورتان منجر به افزایش زاویه تماس آب و کاهش انرژی سطحی در مقایسه با پلی‌یورتان خالص شد. این امر به دلیل خودلایه شدن PDMS روی سطح ماتریس پلی‌یورتان، منجر به ایجاد فیلم کاپلیمر هیدروفوب شد. همچنین، این پوشش‌ها کاهش قابل توجهی در جذب باکتری‌های دریایی روی سطح را نشان دادند.

در پژوهشی جدید، دانشمندان روشی برای ایجاد پوشش‌های بسیار آب‌گریز بر پایه مواد پلیمری ارائه کرده‌اند. این پوشش‌ها با افزودن مقدار کمی از ترکیبات خاص (کمتر از ۲ درصد) به رزین‌های رایج، قابلیت دفع بالای آب را به دست می‌آورند [۳۵]. جالب اینجاست که این پوشش‌ها در عین خاصیت دفع آب، استحکام قابل قبولی در برابر سایش از خود نشان می‌دهند.

### ۳-۲-۴- پوشش‌های فوق آب‌گریز بر پایه پلی‌یورتان پایه آب

در پژوهش‌های مختلف، از پلی‌یورتان‌های حلال در آب (WPU) برای ساخت پوشش‌های سازگار با محیط زیست استفاده شده است [۳۶ و ۳۷]. این مواد برای ارتقای صنعت، به ویژه نساجی، بسیار کاربردی هستند، زیرا آب می‌تواند به عنوان حلال و جایگزینی برای حلال‌های آلی خطرناک، به کار رود [۳۸]. در پژوهشی جدید، دانشمندان روشی برای ایجاد پوشش‌های بسیار آب‌گریز ارائه کرده‌اند. این پوشش‌ها با استفاده از ترکیبات حاوی سیلیس و بدون نیاز به فلوئور ساخته شده‌اند. نتایج نشان می‌دهد که این پوشش‌ها را می‌توان روی سطوح مختلف اسپری کرد و سپس با حرارت دادن آن‌ها را تثبیت نمود. این پوشش‌ها در برابر سایش

ماده‌ای دیگر (ایزوسیانات محلول در آب) شبکه‌ای ایجاد می‌شود که روی پارچه قرار گرفته و با خشک شدن، خاصیت دفع آب را به پارچه می‌بخشد (شکل ۶).

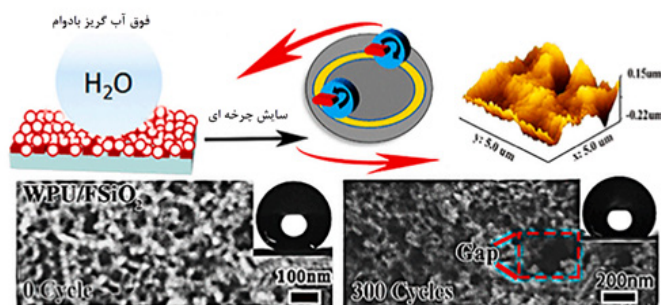
### ۳-۳- پوشش‌های یخ‌گریز بر پایه پلی‌یورتان

پوشش‌های خاص بر پایه پلی‌یورتان برای کاهش یخ‌زدگی سطوح کاربرد دارند. اثرگذاری این پوشش‌ها بر چند عامل کلیدی استوار است، از جمله به تعویق انداختن زمان یخ زدن، جلوگیری از تشکیل یخ کنشی و دفع قطرات آب بسیار سرد [۴۲ و ۴۳]. با این حال، مهم‌ترین هدف در توسعه‌ی این پوشش‌ها، کاهش چسبندگی یخ به سطوح جامد است [۴۴ و ۴۵]. پایداری در بلندمدت، سازگاری با محیط زیست و استحکام مکانیکی نیز از عوامل مهم در کاربردهای واقعی‌اند [۴۶ و ۴۷].

در حالی که یخ‌زدگی و تجمع یخ، چالش بزرگ‌تری نسبت به دفع آب در زیرساخت‌های شهری به شمار می‌رود، اما تحقیقات روی پوشش‌های یخ‌گریز پلی‌یورتانی در مقایسه با پوشش‌های آب‌گریز و فوق آب‌گریز مشابه، به دلیل موانع ذکر شده محدودتر است. با این وجود، محققان متعددی با رویکردهای مختلف به این موضوع پرداخته‌اند. در این بخش، برخی از این روش‌ها برای ایجاد سطوح یخ‌گریز با پایه پلی‌یورتان دسته‌بندی شده‌اند که از مکانیسم‌های

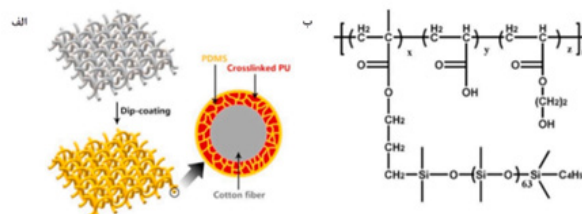
مقاوم بوده و با سطوح مختلف سازگار هستند. همچنین، آن‌ها خاصیت آب‌گریزی بالایی را حفظ می‌کنند. در پژوهشی دیگر، از مواد اصلاح شده با تکنیک TEOS برای پراکنده کردن PDMS و پلی‌تترافلوئورواتیلن (PTFE) در پلی‌یورتان پایه آب استفاده شد تا کامپوزیت‌هایی با انرژی سطحی پایین تولید شود [۳۹]. این کامپوزیت‌های جدید با نام اختصاری SHWPUC دارای ساختار سطحی میکرو ناهموار هستند که با پاشش الکترواستاتیکی نانوذرات سیلیس روی آن‌ها، انرژی سطحی کاهش می‌یابد. پژوهشگران به رهبری ژنگ<sup>۱</sup> و همکاران [۴۰] موفق به ساخت پوشش‌های فوق آب‌گریز مبتنی بر پلی‌یورتان با زاویه تماس اولیه آب بیش از ۱۷۰ درجه، زاویه لغزش کمتر از ۲ درجه و شفافیت ۷۰ درصد شده‌اند (شکل ۵). این پوشش‌ها با پاشش پراکنده‌ای از نانوذرات سیلیس فلوئوردار روی لایه‌ای از امولسیون پلی‌یورتان (WPU) ساخته شدند.

در پژوهشی جدید، از روشی نوآورانه برای ایجاد پارچه‌هایی با خاصیت فوق آب‌گریزی استفاده شد [۴۱]. در این روش، ترکیبی از دو ماده (کوپلیمر) با قابلیت جذب آب (HEA) و دفع آب (اسید آکرلیک) با مولکولی دیگر (PDMS) ترکیب شدند. این ترکیب در آب به شکل ذرات معلق (میسِل) درمی‌آید. سپس با استفاده از



شکل ۵. تاثیر اندازه نانوذرات  $\text{SiO}_2$  بر زوایای تماس آب پوشش‌های نانوکامپوزیت  $\text{WPU/F-SiO}_2$  [۴۰].

Figure5. Effect of  $\text{SiO}_2$  nanoparticle size on the water contact angles of WPU/F- $\text{SiO}_2$  nanocomposite coatings [40].



شکل ۶. الف) شرح شماتیک پوشش اتصال عرضی PU-PDMS رسوب داده شده روی الیاف پارچه پس از غوطه‌وری ب) ساختار شیمیایی کوپلیمر سنتز شده

$[\text{P(AA-HEA)-g-PDMS}]_{41}$

Figure6. a) Schematic illustration of the PU-PDMS interfacial coating deposited on fabric fibers after immersion, b) Chemical structure of the synthesized P(AA-HEA)-g-PDMS copolymer [41].

و افزایش زبری سطح، چسبندگی یخ را تا ۸۰ درصد کاهش داد. در پژوهشی جدید، دانشمندان روشی برای بهبود خواص سطحی پلی‌یورتان ارائه کرده‌اند. آن‌ها با استفاده از مواد شیمیایی نوآورانه، سطح را به گونه‌ای اصلاح کردند که هم آب‌گریزی بسیار بالا و هم دوام مکانیکی عالی داشته باشد. این روش شامل پوشاندن سطح با ذرات اصلاح شده با ترکیبات خاص و سپس پختن آن با نور ماوراء بنفش است. نتایج نشان داد که این پوشش در برابر سایش مقاوم بوده و در شرایط اسیدی و بازی شدید نیز خاصیت آب‌گریزی خود را حفظ می‌کند. همچنین، این پوشش باعث افزایش قابل توجه زمان یخ‌زدگی زیرساخت (مثلاً فلز) می‌شود. اگرچه استفاده از سطوح ناهموار ترکیبی روشی برای دفع یخ‌زدگی است، اما به دلیل احتمال ناهمگنی زبری سطح، جداسازی فاز و دوام پایین در شرایط مرطوب، ایده‌آل نیست. به همین دلیل، رویکردهای دیگری مانند استفاده از پوشش‌های با انرژی سطح پایین و حداقل زبری به عنوان راه حل جایگزین برای ایجاد پوشش‌هایی با خواص ضد یخ‌زدگی و دفع یخ بهتر مورد بررسی قرار می‌گیرد.

### ۳-۳-۲- پوشش‌های ضد یخ پلی‌یورتان با شیمی سطحی با انرژی پایین

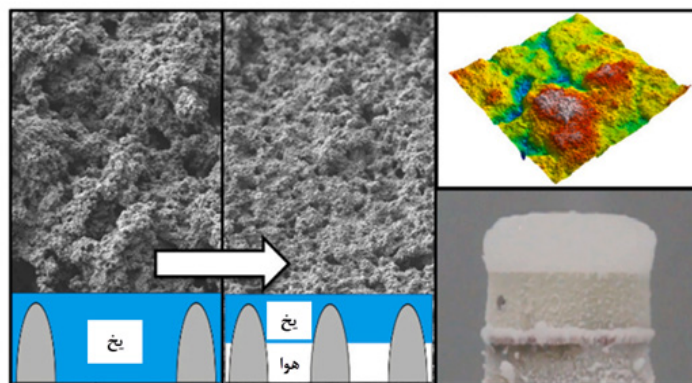
استفاده از مواد شیمیایی با انرژی سطح پایین و روش‌های اصلاح، می‌تواند مشکلات مرتبط با یخ‌گریزی بر روی سطوح ناهموار را به طور بالقوه برطرف کند. محققانی مانند گولووین و همکارانش [۵۰] با ایده‌ای نوآورانه، موفق به طراحی روکش‌های یخ‌گریز بسیار بادوام شدند. آن‌ها با کاهش «چگالی پیوند عرضی» در ناحیه تماس یخ و سطح، امکان سر خوردن یخ در انواع الاستومرها را فراهم آوردند. نتیجه‌گیری آن‌ها این بود که پوشش‌های پلی‌یورتان با چگالی پیوند عرضی

متفاوتی برای به تعویق انداختن غیرفعال تشکیل یخ، کاهش چسبندگی یخ و تسهیل ریزش آن بهره می‌گیرند.

### ۳-۳-۱- یخ‌گریزی روی پوشش‌های پلی‌یورتان آب‌گریز زبر

تحقیقات نشان داده است که افزایش زبری سطح پوشش می‌تواند منجر به کاهش دوام آن به دلیل افزایش تعداد نقص، ناپایداری رابط پوشش/بستر و نقاط تمرکز تنش شود. در همین راستا، محققان [۴۸] روشی برای تولید پوشش‌های ترکیبی فوق آب‌گریز پلی‌یورتان/سیلیکاژل/فلوئوراکریلیک ابداع کرده و تأثیر زبری بر استحکام چسبندگی یخ را بررسی نمودند.

هدف این بخش از مطالعه، به حداقل رساندن زبری سطوح پوشش داده شده با پاشش رنگ برای دستیابی به کمترین میزان چسبندگی یخ در هنگام برخورد قطرات و رطوبت بود. نتایج نشان داد که زبری متوسط ۲/۷ میکرومتر (شکل ۷) بهترین عملکرد را با کاهش ۶۰ درصدی استحکام چسبندگی یخ در مقایسه با آلومینیوم بدون پوشش ارائه می‌دهد. اگرچه این زبری کمترین مقدار نیست، اما با توجه به ترکیب شیمیایی و پارامترهای فرآیند استفاده شده، به عنوان آستانه مناسب برای خاصیت ضد یخ در نظر گرفته می‌شود. در پژوهشی، محققان روشی برای ایجاد پوشش ضد یخ با استفاده از نانوذرات سیلیس و اصلاح‌کننده‌های سیلان ارائه کردند. این پوشش با افزایش زبری سطح و کاهش انرژی سطح، خاصیت آب‌گریزی بالاتری نسبت به پلی‌یورتان خالص پیدا کرد. در مطالعه دیگری، پژوهشگران با ترکیب پلی‌ال با انتهای زنجیره هیدروکسیل و مخلوط کردن آن با حلال مناسب، رنگ پلی‌یورتان ساختند [۴۹]. سپس با استفاده از روش سل-ژل، لایه‌ای روی این رنگ پاشیده شد. این پوشش با جداسازی فازی PDMS در پوشش پلی‌یورتان



شکل ۷. الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و ب) پروفایل سنجی سه بعدی برای نشان دادن تأثیر استحکام چسبندگی یخ بر روی سطوح با دو مقیاس زبری متفاوت [۴۸].

Figure 7. a) Scanning electron microscopy (SEM) image, b) 3D profilometry to demonstrate the effect of ice adhesion strength on surfaces with two different roughness scales [48].

می‌شود و امکان حذف یخ با وزش باد ملایم را فراهم می‌کند. همچنین حضور لایه مرزی آبی تا دمای ۵۳- درجه سانتی‌گراد تضمین شده است.

تحقیقات آپادیا<sup>۲</sup> و همکاران [۵۲] نشان داده است که می‌توان با ترکیب مواد آب‌گریز و آب‌دوست، پوشش‌هایی با خاصیت ضد یخ‌زدگی ایجاد کرد. این پوشش‌ها در ابتدا برای جلوگیری از چسبیدن آلودگی به سطوح (AF/FR) ساخته شده بودند [۵۳]، اما بعداً مشخص شد که همین مکانیزم می‌تواند خاصیت ضد یخ‌زدگی را هم ایجاد کند. محققان با استفاده از وزن‌های مولکولی مختلف برای مواد PDMS و PEG و همچنین با افزودن آن‌ها به ایزوفورون دی‌ایزوسیانات (IPDI) با دو غلظت متفاوت، پیش‌پلیمرهای آمفی‌فیلیک ساختند. نتایج نشان داد که استحکام چسبندگی یخ در نمونه‌هایی که از مونومرهای با وزن مولکولی بالا استفاده شده بود به طور قابل توجهی کاهش یافته است.

تحقیقات روی پوشش‌های یخ‌گریز بر پایه‌ی پلی‌یورتان در مقایسه با انواع بسیار آب‌گریز آن‌ها هنوز محدود است. دلیل اصلی این موضوع، پیچیدگی پدیده‌های سطحی در هنگام تشکیل و پاک‌سازی یخ است. این سطوح مصنوعی مستعد فرسایش و تخریب هستند که در نهایت منجر به کاهش دوام دفع یخ آن‌ها می‌شود.

## ۴- پلی‌یورتان‌های کاربردی در بیوپزشکی

### ۴-۱- مقدمه

در سال ۱۹۶۷، نوع خاصی از پلی‌یورتان با نام پلی‌یورتان ترموپلاستیک با موفقیت در بدن موجودات زنده مورد استفاده قرار گرفت. این موفقیت، پتانسیل استفاده از پلی‌یورتان در ساخت اندام‌های مصنوعی مانند لوله‌های پزشکی، دریچه‌های قلبی و عایق سیم‌های ضربان‌ساز را نشان داد و زمینه‌ساز توسعه مواد زیستی پلی‌یورتانی برای کاربردهای پزشکی شد. TPU نوعی پلیمر بلوکی خطی است که از بخش‌های سخت و نرم به صورت متناوب تشکیل شده است (شکل ۸). همین ساختار منحصر به فرد، دلیل اصلی خاصیت ارتجاعی عالی، استحکام و سهولت فرآوری TPU است. از آن زمان تاکنون، تلاش‌های زیادی برای توسعه مواد زیستی بر پایه TPU صورت گرفته است که از انواع آن می‌توان به TPU زیست‌تخریب‌پذیر، ضدلخته شدن، ضد رسوب و موارد دیگر اشاره کرد. علاوه بر TPU که ساختار خطی دارد، نوع دیگری از PU وجود دارد که شبکه‌ای به هم پیوسته دارد. این نوع پلی‌یورتان را می‌توان با استفاده از ایزوسیانات یا پلی‌ال‌هایی که بیشتر از ۲

پایین، دوام بسیار بالاتر، طول عمر طولانی‌تر و چسبندگی یخ بسیار پایین‌تری (۴ ماه قرارگیری در شرایط زمستانی سخت) نسبت به PDMS-سیلان‌ها، پوشش‌های پلی‌یورتان حاوی روان‌کننده و حتی پلی‌یورتان‌های فلوئوردار دارند.

پژوهشگران روشی متفاوت برای ایجاد ریزبافت روی یورتان ترموپلاستیک با استفاده از چاپ داغ به کار بردند. دو نوع ریزبافت با شکل‌های استوانه‌ای و بیضی ساخته شد. سپس ریزساختارها با استفاده از رسوب شیمیایی بخار با کمک پلاسما در حضور دو نوع مختلف فلوئوروکربن پوشش داده شد. رسوب لایه‌های فلوئوردار با انرژی سطح پایین باعث بهبود آب‌گریزی برای هر نمونه شد، به طوری که زوایای تماس آب برای هر دو ریزساختار از ۱۵۰ درجه بیشتر و زوایای تماس هیستریزی (CAHs) کمتر از ۵ درجه بود. تحلیل کمی وابستگی آب‌گریزی با ابعاد هندسی و فاصله ساختارهای توسعه یافته ارائه شد. ترکیب ریزبافت‌سازی و اصلاح انرژی سطح پایین منجر به کاهش ۹۲ درصدی (۱۲۱ کیلوپاسکال) استحکام چسبندگی یخ با استفاده از بافت استوانه‌ای و C4F8 (treatment) نسبت به نمونه‌های صاف TPU بدون پوشش شد.

## ۳-۳-۳- سطوح لغزنده خود-روان‌کار

در سال‌های اخیر، سطوح الهام گرفته از طبیعت با قابلیت لغزندگی به عنوان روشی امیدوار کننده برای کاهش چسبندگی یخ مورد بررسی قرار گرفته است. این روش با کاهش اصطکاک بین سطح و رابط یخ کار می‌کند. با این حال، کاهش تدریجی روان‌کننده، یک مشکل اساسی در سطوح لغزنده حاوی روغن است و می‌تواند به سرعت خاصیت دفع یخ آن‌ها را از بین ببرد. بنابراین، تزریق روغن به پوشش‌های پلی‌یورتان راه‌حل بادوامی برای ایجاد پوشش‌های دفع یخ نیست.

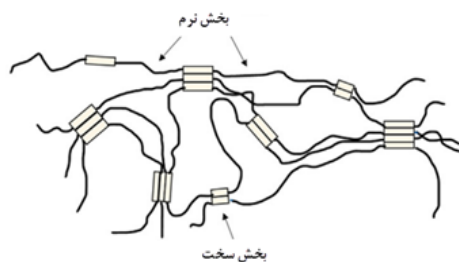
محققان با رویکردی جدید به دنبال ایجاد سطوح لغزنده‌ای هستند که تشکیل یک لایه مرزی آبی را برای ایجاد خودروان‌کاری تسهیل کنند. در این راستا، دو<sup>۱</sup> و همکارانش [۵۱] پلیمرهای مبتنی بر پلی‌یورتان با گروه‌های هیدروفیل (آب‌دوست) را با استفاده از پوشش‌دهی چرخشی و سپس پخت حرارتی سنتز کردند. این پوشش‌های پلی‌یورتان علاوه بر چسبندگی خوب به سطوح مختلف، با استفاده از اسید دی‌متیل‌لول‌پروپیونیک (DMPA) به عنوان گروه هیدروفیل، امکان یونیزه شدن آب را فراهم می‌کنند که حتی در دماهای پایین همچنان به صورت مایع باقی می‌ماند. این روش منجر به چسبندگی بسیار پایین یخ (حدود ۲۷ کیلوپاسکال)

متخصصان از رویکردهای مختلفی استفاده می‌کنند. این رویکردها شامل انتخاب و طراحی اجزای اولیه، کنترل فرآیند پلیمریزاسیون، تغییر ساختار مولکولی و ترکیب با مواد دیگر می‌شود. با به کارگیری ترکیبی و هوشمندانه این روش‌ها، می‌توان ساختارهای متنوعی از پلی‌یورتان را برای کاربردهای مختلف ایجاد کرد.

#### ۴-۲-۱- طراحی و انتخاب مونومر

برای انتخاب مواد مناسب در ساخت پلی‌یورتان، انتخاب نوع مونومرها، به ویژه ایزوسیانات‌ها، پلی‌ال‌ها و گسترش دهنده‌های زنجیر، بسیار مهم است. این انتخاب ساختار مولکولی پلی‌یورتان را تغییر می‌دهد و باعث می‌شود برای کاربردهای خاصی مناسب شود. منابع زیادی از جمله کتاب‌ها و مقالات مروری به ارتباط پیچیده بین ساختار مونومرهای رایج و خواص مواد پلی‌یورتان پرداخته‌اند [۶۹-۷۱ و ۷۲]. در دهه ۱۹۶۰، پلی‌استر یورتان (PESU) به عنوان ماده‌ای برای وسایل پزشکی کاشتنی بلند مدت مورد بررسی قرار گرفت [۷۳ و ۷۴]. اما محققان متوجه شدند که گروه‌های استر در PESU به سرعت در بدن تجزیه می‌شوند و منجر به تخریب ایمپلنت‌های مبتنی بر PESU می‌شوند [۷۵]. بنابراین، در اوایل دهه ۱۹۷۰، محققان به دلیل پایداری هیدرولیز گروه اتر، توجه خود را به پلی‌اتر یورتان (PETU) معطوف کردند [۷۶]. با این حال، مطالعات بعدی نشان داد که اتصالات اتر با پایداری هیدرولیز بالا نیز در شرایط بدن با مشکلاتی مانند ترک خوردن سطح و شکستگی به دلیل اکسیداسیون پیوندهای اتر و تنش‌های مکانیکی پیش از بارگذاری مواجه هستند [۷۷-۸۱]. این نشان داد که نه PESU و نه PETU برای ایمپلنت‌های بلندمدت در بدن ایده‌آل نیستند و به تحقیقات بیشتری در زمینه پلی‌یورتان با دوام زیستی نیاز است. در دهه ۱۹۸۰، معرفی پلی‌کربنات یورتان (PCAU) پیشرفت قابل توجهی در این زمینه بود. PCAU با جایگزینی دی‌ال‌پلی‌استر و دی‌ال‌پلی‌اتر با دی‌ال‌پلی‌کربنات، پایداری هیدرولیز و اکسیداتیو بهبود یافته و خواص مکانیکی، شیمیایی و بیولوژیکی قابل مقایسه یا حتی برتر نسبت به PESU و PETU نشان داد [۸۲-۸۶]. همزمان، نوع دیگری از پلی‌یورتان‌های با ثبات زیستی، پلی‌یورتان سیلیکونی (SBPU) توسعه یافت. SBPU با الهام از خواص پلی‌(دی‌متیل سیلوکسان) (PDMS) مانند پایداری حرارتی، اکسیداتیو و هیدرولیزی استثنایی، به عنوان جایگزین امیدوارکننده‌ای مطرح شد. در مطالعه‌ای توسط رودز<sup>۱</sup> و همکاران [۸۷]، پایداری زیستی PCAU آروماتیک با SBPU سنتز شده از ماکرو دی‌ال و زنجیربر سیلوکسان (Elast-Eon)

گروه فعال دارند، سنتز کرد. این نوع پلی‌یورتان شبکه‌ای از لحاظ شیمیایی، استحکام بسیار بالاتری نسبت به همتای خطی خود دارد. همچنین، امکان ساخت آن با استفاده از قالب‌گیری تزریقی واکنش‌پذیر (RIM) با ایزوسیانات و پلی‌ال مایع وجود دارد که این ویژگی آن را برای کاربرد در بازسازی استخوان مناسب می‌کند [۵۴ و ۵۵]. نکته قابل توجه دیگر این است که گاز دی‌اکسید کربن حاصل از واکنش ایزوسیانات با آب، به عنوان عامل دمنده عمل کرده و باعث ایجاد حفره در ساختار فوم پلی‌یورتان می‌شود. وجود شبکه‌ای از حفره‌های به هم پیوسته در فوم پلی‌یورتان به رشد سلول‌ها و بافت کمک می‌کند و این ویژگی، فوم پلی‌یورتان را به عنوان یک داربست بافتی مناسب معرفی می‌کند. با ترکیب تکنیک RIM با فرآیند فوم‌دهی، می‌توان به راحتی یک داربست فوم پلی‌یورتان تزریقی تولید کرد که برای پر کردن حفره‌های استخوانی بسیار کاربردی است [۵۶ و ۵۷]. امروزه، زیست‌موادهای پلی‌یورتان با ساختارهای متنوع، به طور گسترده مورد بررسی و کاربرد در زمینه‌های تخصصی مختلف در حوزه زیست‌پزشکی قرار گرفته‌اند. این حوزه‌ها شامل مهندسی بافت، ترمیم زخم، درمان‌های سلولی، وسایل پزشکی، اندام‌های مصنوعی، سیستم‌های انتقال دارو و موارد دیگر می‌شود. اخیراً چندین مقاله مروری جامع با تمرکز بر زیست‌موادهای پلی‌یورتان منتشر شده است که طیف وسیعی از موضوعات را پوشش می‌دهد، از جمله زیست‌مواد TPU با ثبات زیستی، زیست‌مواد TPU زیست‌تخریب‌پذیر، زیست‌مواد پلی‌یورتان با حافظه شکلی، زیست‌مواد پلی‌یورتان از منابع تجدیدپذیر، سیستم‌های انتقال مبتنی بر پلی‌یورتان، زیست‌مواد پلی‌یورتان حلال در آب، زیست‌مواد پلی‌یورتان چند منظوره و غیره [۵۸-۶۸].



شکل ۸. مهم‌ترین واکنش در شیمی پلی‌یورتان.

Figure 8. The most important reaction in polyurethane chemistry.

#### ۴-۲- استراتژی‌های کلی برای مهندسی ساختار پلی‌یورتان

در حوزه مواد، برای تولید پلی‌یورتان با ویژگی‌های خاص،

این روش، موفق به توسعه نوع جدیدی از این ماده برای استفاده در ایمپلنت‌های پزشکی شده‌اند. نتایج اولیه، سازگاری این ماده با بدن و قابلیت شکل‌دهی آن درون بافت را نشان داده است که نویدبخش کاربردهای کم‌تهاجمی در حوزه ترمیم بافت است.

در گذشته، از روشی مشابه در مهندسی برای ساخت مولکول‌های بزرگ (ماکرومولکول) اصلاح کننده سطح بر پایه مواد خاصی (پلی یورتان) استفاده شده است. یکی از نمونه‌های این مواد، اندکسو نام دارد. اندکسو با داشتن انتهای فلوئوردار، به عنوان یک افزودنی برای تغییر ویژگی‌های سطحی (کاهش انرژی سطح) مواد پلیمری رایج در تجهیزات پزشکی به کار می‌رود. این روش شامل اختلاط ساده مواد است [۹۳].

تحقیقات نشان می‌دهد که استفاده از اندکسو در تجهیزات پزشکی منجر به بهبود عملکرد سطحی چندگانه می‌شود. این بهبود شامل کاهش قابل توجه چسبندگی پلاکت، باکتری و همچنین کاهش رسوب باکتریایی و ضریب اصطکاک است [۹۴].

#### ۴-۲-۳- اصلاح زنجیرهای پلیمری

با اعمال تغییرات شیمیایی روی زنجیره‌های پلی یورتان ساخته شده، می‌توان ویژگی‌های آن‌ها را بهبود بخشید و قابلیت‌های جدیدی به آن‌ها اضافه کرد. در حوزه پزشکی، یک نمونه‌ی رایج از این روش، تغییر سطح پلی یورتان‌ها است. گروه‌های یورتان و اوره موجود در زنجیره‌های پلی یورتان همچنان واکنش پذیر هستند، به ویژه در حضور کاتالیزورهای مناسب [۷۱]. بنابراین، می‌توان با استفاده مستقیم از واکنش پذیری گروه‌های یورتان یا اوره، گروه‌های فعال زیستی مانند پپتیدها، هپارین، پلی اتیلن گلیکول (PEG) و گروه‌های یونی را به ساختار زنجیره‌ای پلی یورتان متصل کرد. به عنوان مثال، برای تسهیل فرآیند پوشیده شدن سطح با سلول‌های اندوتلیال، پژوهشگران روشی برای اتصال پپتیدهای حاوی آرژنین-گلیسین-آسپارتیک اسید (RGD) به اسکلت اصلی پلی یورتان با استفاده از واکنش جانشینی هسته دوست دو مولکولی گروه یورتان در حضور سدیم هیدرید (NaH) توسعه داده‌اند [۹۵]. با استفاده از روشی مشابه ترانس یورتانیزاسیون کاتالیز شده توسط سدیم هیدرید، محققان دیگری موفق به اتصال PEG به سطح مواد پلی یورتان شدند و خاصیت ضدچسبندگی به پروتئین، سلول، پلاکت خون و باکتری را برای آن ایجاد کردند [۹۶]. همچنین می‌توان از واکنش پذیری پیوندهای یورتان یا اوره در برابر گروه‌های ایزوسیانات برای تشکیل گروه‌های آلفانات یا بیورات استفاده کرد.

#### ۴-۲-۴- هیبریدسازی/ترکیب با مواد دیگر

TM 2) و (Elast-Eon<sup>TM</sup> 3) مقایسه شد. نتایج نشان داد که در حالی که PCAU به مدت ۸ هفته پایدار ماند، آن‌ها به طور قابل توجهی تا ۶ ماه تخریب شدند. در مقابل، SBPU در طول هر دو بازه زمانی پایدار باقی ماند [۸۷]. در اواخر قرن بیستم، علاقه به مواد زیست تخریب پذیر به عنوان جایگزینی برای مواد غیرقابل تجزیه (پایدار زیستی) به شدت افزایش یافت. این روند تا حد زیادی ناشی از کارهای پیشگامانه‌ی گوگولوسکی<sup>۱</sup> و همکارانشان [۸۸-۹۲] بود. مواد تجزیه پذیر به گونه‌ای طراحی می‌شوند که به تدریج به اجزای بی خطر و غیرسمی برای سلول‌ها تجزیه شوند و همین ویژگی آن‌ها را برای کاربردهایی مانند مهندسی بافت و آزادسازی کنترل شده‌ی دارو ایده آل می‌سازد. در این میان، نوع ایزوسیانات و عامل اتصال دهنده زنجیر اهمیت ویژه‌ای دارد. ترکیبات آلی به دلیل عدم ایجاد مواد سرطان زا در فرآیند تجزیه، نسبت به ترکیبات آروماتیک در اولویت قرار می‌گیرند. در حوزه مواد زیستی، ماندگاری<sup>۲</sup> و تجزیه پذیری<sup>۳</sup> دو ویژگی متضاد هستند، با این حال هر دوی آن‌ها برای کاربردهای خاص پزشکی مطلوب‌اند. پلی یورتان با ماندگاری بالا در ایمپلنت‌های بلندمدت که دوام و مقاومتشان در برابر تخریب اهمیت دارد، کاربرد پیدا می‌کند. نمونه‌هایی از این موارد شامل وسایل قلبی عروقی مانند دریچه‌های مصنوعی قلب و استنت‌ها و همچنین ایمپلنت‌های ارتوپدی مانند جایگزین‌های مفصل می‌شود. از طرف دیگر، پلی یورتان تجزیه پذیر در کاربردهایی که به پشتیبانی موقت یا رهایش کنترل شده دارو نیاز است، مانند داربست‌های مهندسی بافت یا سیستم‌های انتقال دارو، مفید است. این پلی یورتان‌ها با گذشت زمان تجزیه می‌شوند و امکان ادغام با بافت یا آزادسازی تدریجی عوامل درمانی را بدون نیاز به جراحی برداشت فراهم می‌کنند.

#### ۴-۲-۴- تنظیم پارامترهای پلیمریزاسیون

ساخت مواد پلیمری مانند پلی یورتان تحت تأثیر عوامل مختلفی قرار دارد. دانشمندان با کنترل این عوامل می‌توانند مواد با ویژگی‌های منحصر به فردی برای کاربردهای گوناگون تولید کنند. برای نمونه، با تنظیم نسبت اجزای تشکیل دهنده، می‌توان محصولاتی با وزن و ساختار مولکولی متفاوت به دست آورد.

یکی از مواد جالب توجه در این زمینه، پلی یورتان آکریلات است که با ترکیب دو نوع ماده دیگر ساخته می‌شود. این ماده کاربردهای گسترده‌ای در صنایع مختلف دارد و اخیراً توجه محققان حوزه پزشکی را نیز به خود جلب کرده است. پژوهشگران با الهام از

1- Gogolewski  
2- Biostability  
3- Biodegradability

پراکنده شدن در آب را دارند که منجر به سهولت بیشتر در فرآیند و سازگاری با محیط زیست می‌شوند. به دلیل خواص منحصر به فرد، کاربرد این مواد نوآورانه در صنایع مختلفی از جمله پوشش دهی، چسبندگی، ساخت و ساز، حمل و نقل، نساجی و حوزه‌های پزشکی در حال بررسی و توسعه است.

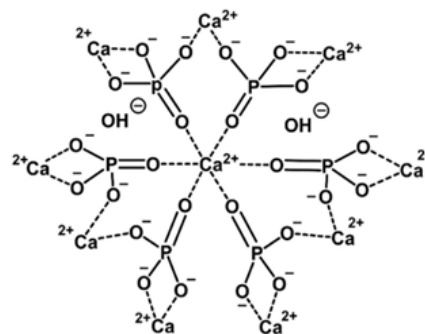
#### ۴-۳-۱-۱- پلی‌یورتان آبیونیک ضد پلاک

یکی از پیشرفت‌های قابل توجه، توسط رمبام<sup>۱</sup> و همکارانش رقم خورد. آن‌ها با استفاده از خواص ضدلخته شدن هپارین (یک مولکول قنددار با بار منفی حاوی گروه سولفونات)، کمپلکس‌هایی از پلی‌یورتان کاتیونی و هپارین ساختند و از آن‌ها برای تولید لوله‌های پزشکی مقاوم به لخته شدن استفاده کردند [۹۹]. محققان با بررسی تاثیر لایه‌های پروتئینی روی پلیمرهای خاصی، دریافتند که این لایه‌ها می‌توانند بر ویژگی‌های ضدلخته شدن مواد تاثیر بگذارند. آن‌ها کشف کردند که نوع خاصی از این پلیمرها، قابلیت جذب بالاتری برای پروتئین‌های ویژه دارد. این کشف منجر به روشی جدید برای بهبود سازگاری مواد با بدن شد [۱۰۰]. بر اساس این یافته‌ها، دانشمندان نوع جدیدی از این مواد را توسعه دادند که کارایی بهتری در جلوگیری از لخته شدن خون نشان داد (شکل ۱۰). مطالعات بعدی نشان داد که این ماده جدید، جذب پروتئین‌های خاصی را افزایش می‌دهد که این امر به نوبه خود باعث کاهش چسبندگی سلول‌های خونی و در نتیجه سازگاری بیشتر با خون می‌شود [۱۰۱]. این دستاوردهای علمی، پتانسیل این نوع مواد را در کاربردهای پزشکی پررنگ می‌کند و مسیر را برای نوآوری‌های آینده هموار می‌سازد.

#### ۴-۳-۱-۲- پلی‌یورتان زویتیرونی غیرآلوده

نوع جدیدی از پلی‌یورتان‌ها با ویژگی‌های منحصر به با الهام از پلیمرهای پیشرفته، در برابر تجمع ناخواسته ذرات زیستی از خود مقاومت نشان می‌دهند. ساختار خاص این پلیمرها باعث ایجاد یک «لایه محافظ» در سطح آن‌ها می‌شود که از چسبیدن باکتری‌ها و پروتئین‌ها جلوگیری می‌کند. این ویژگی در کاربردهای پزشکی مانند ایمپلنت‌ها و تجهیزات در تماس با خون بسیار مهم است، زیرا خطر عفونت و لخته شدن خون را کاهش می‌دهد. علاوه بر این، این پلیمرها می‌توانند در انتقال کنترل شده داروها مفید باشند و با جلوگیری از فعل و انفعالات ناخواسته، اثربخشی درمان را بالا ببرند. در تحقیقی، محققان از ماده‌ای به نام گلیسروفسفوریل کولین (GPC) برای ساخت این پلی‌یورتان‌های جدید استفاده کردند. در

دانشمندان با ترکیب مواد جدید مانند نانوذرات یا انواع دیگر پلاستیک (پلیمرها) با ماده اولیه رایج پلی‌یورتان موفق به ساخت مواد ترکیبی با ویژگی‌های بسیار بهتر شده‌اند. این روش باعث می‌شود تا بتوان بر اساس نیاز نهایی، محصول نهایی را بسیار محکم‌تر و کارآمدتر ساخت. در حوزه پزشکی، یکی از محبوب‌ترین مواد ترکیبی ساخته شده با پلی‌یورتان، ترکیب پلی‌یورتان با ماده‌ای به نام هیدروکسی آپاتیت (HA) است (شکل ۹). این ترکیب، خاصیت ترمیم استخوانی ماده HA را با استحکام پلی‌یورتان ادغام می‌کند و برای بازسازی و مهندسی بافت استخوان کاربرد دارد [۹۷]. در سال ۲۰۰۷، مطالعه‌ای نشان داد که ترکیب پلی‌یورتان با HA در ترمیم استخوان نسبت به استفاده از پلی‌یورتان به تنهایی عملکرد بهتری دارد [۹۸]. یکی از راه‌های نوآورانه برای ساخت مواد زیستی با کارایی بالا، ترکیب پلی‌یورتان با پلیمرهای طبیعی مانند کیتوزان و اسید هیالورونیک است. محققان با استفاده از این روش، هیدروژل‌های تزریقی ویژه‌ای تولید کرده‌اند که می‌تواند به ترمیم بافت‌های آسیب دیده کمک کند. برای نمونه، پژوهشگران موفق شدند با تزریق هیدروژلی خاص، مشکل اسکار تارهای صوتی را که عامل اصلی اختلالات گفتاری است، برطرف سازند. این هیدروژل با قابلیت تزریق آسان و سازگاری زیستی بالا، به کاهش التهاب و بازسازی طبیعی بافت کمک می‌کند و نتایج آن در بهبود عملکرد تارهای صوتی بسیار امیدوار کننده است.



شکل ۹. ساختار شیمیایی هیدروکسی آپاتیت.

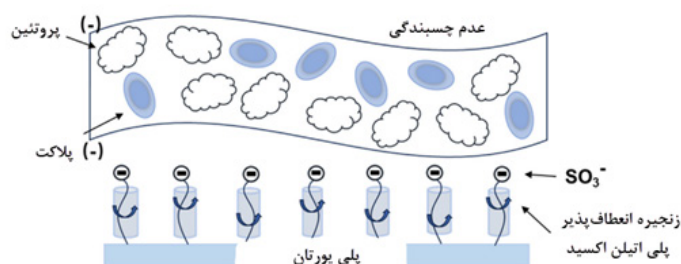
Figure9. Chemical structure of hydroxyapatite.

#### ۴-۳-۲- پیشرفت‌های اخیر در مهندسی ساختارهای

#### پلی‌یورتان برای تنظیم عملکردهای زیستی خاص

#### ۴-۳-۱-۱- ایونومرهای پلی‌یورتان

یک دسته جدید از مواد پلیمری با پتانسیل‌های کاربردی گسترده، با تغییر ساختار شیمیایی پلی‌یورتان‌های رایج به دست آمده، ویژگی‌های فیزیکی و عملکردی متفاوتی از خود نشان می‌دهند. برخلاف پلی‌یورتان‌های سنتی، این مواد جدید قابلیت حل یا



شکل ۱۰. تصویر شماتیک مدل «مژک منفی» پلی یورتان حاوی زنجیره‌های انعطاف‌پذیر پلی (اتیلن اکسید) با گروه انتهایی سولفونات روی سطح آن.

Figure 10. Schematic representation of a negative polyurethane brush model, containing flexible poly(ethylene oxide) chains with terminal sulfonate groups on the surface.

قبلا در موردشان صحبت شد، چند بخشی بوده و قابلیت‌های مختلفی دارند. برای مثال، برخی از آن‌ها به خاطر داشتن بخش نرم و انعطاف‌پذیر از جنس پلی استر، تجزیه‌پذیر در طبیعت هستند، بخش دیگری از مولکول آن‌ها خاصیت جلوگیری از چسبیدن مواد خارجی را دارد و بخش سخت‌شان نیز به ترمیم بافت کمک می‌کند. پلی یورتان‌های چند بلوکی به دلیل اینکه می‌توان ترکیبات مختلفی از آن‌ها ساخت، به راحتی ساخته می‌شوند و در زمینه‌های مختلفی موفق بوده‌اند، انتخابی عالی برای ساخت مواد جدید با چندین ویژگی خاص هستند.

#### ۴-۳-۱-۲-۱- نانواسمبل‌های پلی یورتان چندکاره چند بلوکی برای انتقال کنترل شده دارو

اخیراً از انواع مختلف ذرات ریز پلیمری به عنوان روش‌هایی برای انتقال داروها و مواد درمانی زیستی به بدن استفاده شده است. این ذرات به دلیل اینکه می‌توانند قابلیت حل شدن و ماندگاری داروها را افزایش دهند، نحوه‌ی عملکرد و توزیع آن‌ها در بدن را بهینه کنند و عوارض جانبی ناخواسته را کاهش دهند، مورد توجه قرار گرفته‌اند. در میان انواع مختلف ذرات ریز پلیمری، نوع خاصی از پلیمر با چند بخش مختلف در حال پیشرفت است. این نوع پلیمر به دلیل اینکه دانشمندان می‌توانند ساختار آن را بهتر کنترل و متنوع کنند و همچنین ذرات ریز پلیمری با چند محفظه جداگانه بسازند، بیشتر مورد توجه است. پلی یورتان‌های بلوکی چندگانه از این نوع پلیمرها هستند که به دلیل سهولت در ساخت، ایمنی برای بدن، قابلیت تغییر و تنظیم ساختار مولکولی و کاربردهای گسترده در صنایع مختلف از جمله پزشکی، شناخته شده‌اند. انتظار می‌رود این ذرات جدید کارایی درمان با داروهای شیمیایی را بالا ببرند و نویدبخش درمان‌های مخصوص هر بیمار باشند [۱۰۷]. دانشمندان در سال ۲۰۱۲ نوع جدیدی از حامل دارو را برای درمان سرطان ارائه دادند که مشکلاتی مانند حل نشدن دارو در بدن، تجزیه سریع دارو و رسیدن دارو به نقاط نامناسب را حل می‌کرد. این

سال‌های اخیر، ترکیب ویژگی‌های ضد چسبندگی و سازگار با بدن این پلی یورتان‌ها با انعطاف‌پذیری شیمیایی آن‌ها، منجر به تولید انواع تازه‌ای از بیوموادهای کاربردی شده است. این مواد جدید می‌توانند در حل مشکلاتی مانند تشکیل لایه‌ای از باکتری‌ها، لخته شدن خون ناشی از وسایل پزشکی و واکنش بدن به اجسام خارجی موثر باشند.

#### ۴-۳-۱-۳- پلی یورتان کاتیونی برای کاربردهای ضد میکروبی و انتقال ژن

نوعی از مواد پلاستیکی به نام پلیمرهای کاتیونی وجود دارند که به دلیل داشتن بار مثبت می‌توانند با اجزای مهم باکتری و مواد ژنتیکی آن‌ها برهم‌کنش داشته باشند [۱۰۲]. این ویژگی آن‌ها را برای دو کاربرد مهم یعنی مبارزه با باکتری و انتقال ژن بدون نیاز به ویروس، مناسب می‌سازد [۱۰۳-۱۰۶]. در مبارزه با باکتری، این پلیمرها به غشای سلولی باکتری می‌چسبند و آن را تخریب می‌کنند که منجر به مرگ باکتری می‌شود [۱۰۴-۱۰۶]. در انتقال ژن، این پلیمرها با مواد ژنتیکی که بار منفی دارند، ترکیب می‌شوند و از آن‌ها محافظت می‌کنند تا بتوانند به درون سلول‌های هدف بروند. پس از ورود به سلول، آن‌ها به رهایی مواد ژنتیکی کمک می‌کنند تا بتوانند اثر درمانی خود را بگذارند [۱۰۳].

#### ۴-۳-۲- پلی یورتان چند منظوره بلوکی

بویت و کاربرد گسترده نوع خاصی از پلاستیک به نام پلی یورتان، به ویژه نوع گرم‌انرم آن، به خاطر ساختار مولکولی با بخش‌های مختلف برمی‌گردد [۶۹]. یک پلی یورتان گرما نرم معمولی از چند بخش نرم و انعطاف‌پذیر و چند بخش سخت و محکم تشکیل شده است. این ساختار باعث ایجاد لایه‌های مجزای نرم و سخت در مولکول شده و در نتیجه پلاستیکی بسیار محکم، با سختی مناسب و قابلیت ارتجاعی خوب، مقاوم در برابر خراشیدگی و مواد شیمیایی به دست می‌دهد [۶۹]. بسیاری از پلی یورتان‌هایی که

چیدمان  $\pi-\pi$  با پپتید Fmoc-FF انجام می‌شود (شکل ۱۱) [۱۰۸]. این برهم‌کنش‌ها تشکیل یک هیدروژل را تسهیل می‌کند که نه تنها ظرفیت بارگذاری بالایی برای کورکومین دارد (تا ۳/۳ درصد وزنی) بلکه باعث آزادسازی تدریجی دارو نیز می‌شود.

#### ۴-۳-۳- پلی‌یورتان‌های الکترورفعال زیست تخریب پذیر

علاوه بر پلی‌یورتان‌ها، پلیمرهای رسانا نیز در کنترل فعالیت‌های سلولی مانند چسبندگی، مهاجرت، تکثیر و تمایز، عملکرد قابل توجهی نشان داده‌اند [۱۰۹]. این مواد به ویژه در بهبود ترمیم و بازسازی بافت‌هایی که به تحریک الکتریکی پاسخ می‌دهند، از جمله ماهیچه قلب، اعصاب، عضلات، پوست و استخوان امیدوار کننده هستند [۱۱۰-۱۱۳]. با این حال، پلی‌یورتان‌های رسانای زیست تخریب پذیر اولیه، اساساً کامپوزیت‌هایی بودند که با پلیمرهای رسانای غیرقابل تجزیه یا مواد معدنی ساخته می‌شدند [۱۱۴-۱۱۷]. این ترکیب یک مشکل قابل توجه را به وجود آورد زیرا اجزای غیرقابل تجزیه می‌توانستند به طور بالقوه باعث التهاب و عفونت مزمن شوند و در نهایت منجر به شکست ایمپلنت شوند [۶۷]. این چالش، تحقیقات را به سمت ادغام الیگومرهای رسانای آنیلین، مانند تریمر و پنتامر آنیلین، در سنتز پلی‌یورتان‌های زیست تخریب پذیر سوق داد [۱۱۸-۱۲۳]. در حالی که رسانایی الکتریکی پلیمرهای حاصل، بین ۷-۱۰ تا ۳-۱۰ S/cm، نسبتاً پایین و در رده نیمه هادی‌ها قرار می‌گیرد، برای انتقال سیگنال‌های الکتریکی در بدن موجود زنده کافی است [۱۲۴]. از این رو به آن‌ها پلیمرهای الکترواکتیو زیست تخریب پذیر (BEAPU) گفته می‌شود.

#### ۵- پوشش‌های خودترمیم‌کننده پلی‌یورتانی

##### ۵-۱- مقدمه

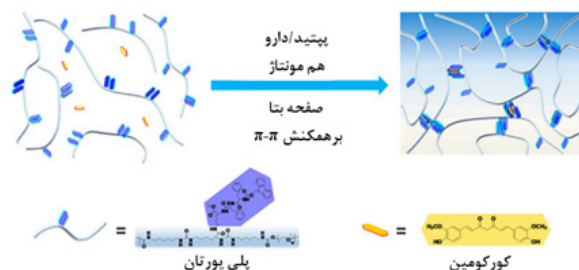
پوشش‌های محافظ نقش حیاتی در حفاظت از سطوح مختلف در برابر عوامل محیطی مخرب ایفا می‌کنند. این پوشش‌ها نه تنها به

حامل نوآورانه، از ویژگی‌های مختلفی برای افزایش کارایی خود بهره می‌برد:

- بخش انتهایی محلول در آب (PEG) به ماندگاری کافی دارو در خون کمک می‌کند.
- بخش تجزیه‌پذیر (PCL) داروهای نامحلول در آب را حمل می‌کند.
- بخش با بار مثبت (بلوک کاتیونی دوقلوی آمونیوم کواترنری) به رسیدن دارو به سلول‌های سرطانی و رهاسازی آن در محل هدف درون سلول کمک می‌کند.

#### ۴-۳-۲- داربست‌های پلی‌یورتان چندکاره چندبلوکی برای بازسازی بافت

در پژوهش‌های اخیر، دانشمندان بر روی کاربردهای بالقوه پلی‌یورتان در مهندسی بافت تمرکز کرده‌اند. ظهور مواد جدیدی به نام پلیمرهای یورتان با قابلیت تجزیه توسط متال‌پروتئینازهای ماتریکس (MMPUs) در کنار نانوساختارهای ساخته شده از این مواد، نویدبخش کاربردهای گسترده‌تر در مهندسی بافت و رهاسازی کنترل شده دارو است. در پژوهشی جدید، دانشمندان با استفاده از پیوندهای دی سولفیدی قابل شکستن با ردوکس، نوعی پلی‌یورتان تخریب پذیر با محرک GSH برای بازسازی بافت ساخته‌اند. این روش پیشرفته، با بهره‌مندی از ویژگی‌های آنتی اکسیدانی GSH، یک فرایند تخریب پویا را ارائه می‌دهد که چالش سرعت تخریب داربست را که قبلاً فقط به مکانیسم‌های غیرفعال وابسته بود، برطرف می‌کند. این پلی‌یورتان‌های تجزیه‌پذیر با قابلیت تنظیم سرعت تخریب، با مراحل مختلف بازسازی بافت همخوانی دارند. در پژوهشی دیگر، دانشمندان موفق به ساخت یک پلی‌یورتان با عملکرد پپتیدی شدند. این پلی‌یورتان از HDI، پپتید FK4 و پگ تشکیل شده است. این پلی‌یورتان قادر است کورکومین، یک داروی آب‌گریز را به دام اندازد. این فرایند به کمک برهم‌کنش‌های



شکل ۱۱. ساختار یک پلی‌یورتان عامل‌دار شده با پپتید که از هگزامتیلن دی ایزوسیانات، پپتید FK4 و پلی اتیلن گلیکول سنتز شده است. این پلی‌یورتان قادر است کورکومین، یک داروی آب‌گریز را از طریق برهم‌کنش چیدن  $\pi-\pi$  با پپتید Fmoc-FF محصور کند [۱۰۸].

**Figure 11.** A peptide-functionalized polyurethane structure, synthesized from hexamethylene diisocyanate, the FK4 peptide, and polyethylene glycol, was developed. This polyurethane is capable of encapsulating curcumin, a hydrophobic drug, via  $\pi-\pi$  stacking interactions with the Fmoc-FF peptide [108].

همراه با پیوندهای هیدروژنی قوی بین گروه‌های آمید و یورتان، خواصی مانند استحکام کششی، مقاومت به سایش و انعطاف‌پذیری را به پلی‌یورتان‌ها می‌بخشد [۱۳۰].

ویژگی‌های ساختاری پلی‌یورتان‌ها آن‌ها را به کاندیدایی ایده‌آل برای طراحی سیستم‌های خودترمیم‌کننده تبدیل کرده است:

• **انعطاف‌پذیری:** بخش‌های نرم پلی‌یورتان، خواص الاستومری را به آن می‌بخشند و امکان جذب انرژی و انطباق با تنش‌های وارده را فراهم می‌کنند. این انعطاف‌پذیری برای فعال‌سازی مکانیزم‌های خودترمیم ضروری است.

• **شبکه‌های دینامیک:** پیوندهای هیدروژنی و سایر برهم‌کنش‌های بین‌مولکولی در پلی‌یورتان‌ها، اغلب برگشت‌پذیر هستند. این پویایی به پلیمر اجازه می‌دهد تا در اثر حرارت یا تنش، ساختار خود را بازآرایی کرده و عیوب را ترمیم کند [۱۳۱].

• **قابلیت تنظیم ساختار:** با تغییر ماهیت مونومرها (ایزوسیانات، پلی‌ال، زنجیره‌کننده)، وزن مولکولی و نسبت بخش‌های سخت و نرم، می‌توان خواص پلی‌یورتان‌ها را به طور دقیق مهندسی کرد. این قابلیت امکان طراحی پلی‌یورتان‌هایی را فراهم می‌کند که به طور خاص برای انواع خاصی از مکانیزم‌های خودترمیم‌بهنیه‌سازی شده‌اند [۱۳۲].

به طور کلی، ترکیبی از ماهیت پلیمری، قابلیت تشکیل شبکه‌های دینامیک و امکان مهندسی ساختار، پلی‌یورتان‌ها را به بستری بسیار مناسب برای توسعه نسل جدیدی از پوشش‌های محافظ خودترمیم‌کننده تبدیل کرده است.

## ۳-۵- استراتژی‌های طراحی پوشش‌های پلی‌یورتانی خودترمیم‌کننده

استراتژی‌های مختلفی برای طراحی و سنتز پوشش‌های پلی‌یورتانی خودترمیم‌کننده مورد استفاده قرار می‌گیرند که عمدتاً به دو دسته ذاتی<sup>۱</sup> و برون‌زاد<sup>۲</sup> تقسیم می‌شوند. همچنین، استفاده از نانوکامپوزیت‌ها به عنوان رویکردی مکمل، خواص خودترمیم و مکانیکی این پوشش‌ها را بهبود می‌بخشد.

### ۳-۵-۱- سیستم‌های خودترمیم ذاتی

در سیستم‌های خودترمیم ذاتی، قابلیت ترمیم در خود ساختار مولکولی پلیمر تعبیه شده است. این به این معنی است که پلیمر قادر به ترمیم آسیب‌های خود بدون نیاز به عامل ترمیمی اضافی است. در پوشش‌های پلی‌یورتانی، این امر اغلب از طریق مکانیزم‌های زیر حاصل می‌شود:

حفظ ظاهر و زیبایی اجسام کمک می‌کنند، بلکه با جلوگیری از تخریب سطوح، عمر مفید آن‌ها را به طور قابل توجهی افزایش می‌دهند. با این حال، پوشش‌ها خود در معرض انواع آسیب‌های مکانیکی و شیمیایی قرار دارند. عواملی نظیر سایش، خراش، ضربه، ترک‌خوردگی و خوردگی می‌توانند به پوشش آسیب رسانده و کارایی حفاظتی آن را کاهش دهند [۱۲۵]. این آسیب‌ها می‌توانند پیشرفت کرده و در نهایت منجر به تخریب کامل سطح زیرین شوند که هزینه‌های تعمیر و نگهداری بالایی را به همراه دارد.

در دهه‌های اخیر، مفهوم پوشش‌های خودترمیم‌کننده<sup>۱</sup> به عنوان یک راه حل نوآورانه برای مقابله با این چالش‌ها مطرح شده است [۱۲۶]. این پوشش‌ها به گونه‌ای طراحی می‌شوند که قادر به ترمیم خودکار آسیب‌های وارد شده به خود باشند، بدون نیاز به دخالت خارجی. این قابلیت خودترمیم می‌تواند منجر به افزایش چشمگیر طول عمر مفید پوشش و کاهش هزینه‌های تعمیر و نگهداری شود [۱۲۷].

توسعه پوشش‌های خودترمیم‌کننده در ابتدا بر روی سیستم‌های پلیمری متمرکز شد، زیرا پلیمرها به دلیل انعطاف‌پذیری ساختاری و قابلیت مهندسی بالا، بستر مناسبی برای طراحی مکانیزم‌های خودترمیم فراهم می‌کنند. در میان طیف گسترده‌ای از پلیمرها، پلی‌یورتان‌ها به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد خود، به یکی از سیستم‌های مهم و پرکاربرد برای توسعه پوشش‌های خودترمیم‌کننده تبدیل شده‌اند [۱۲۸].

## ۲-۵- پلی‌یورتان‌ها و ویژگی‌های ساختاری مؤثر در خودترمیم

پلی‌یورتان‌ها دسته‌ای از پلیمرها هستند که از طریق واکنش پلیمریزاسیون بین ایزوسیانات‌ها و پلی‌ال‌ها تشکیل می‌شوند. ساختار شیمیایی کلی پلی‌یورتان به صورت زنجیره‌ای تکرارشونده حاوی واحدهای یورتان (-NH-CO-O-) است. این زنجیره‌ها معمولاً از دو نوع بلوک ساختمانی تشکیل شده‌اند: بخش‌های سخت که عمدتاً از ایزوسیانات‌های آروماتیک یا آلیفاتیک و زنجیره‌های کشیده تشکیل شده‌اند و بخش‌های نرم که از پلی‌ال‌های با وزن مولکولی بالا (مانند پلی‌اترها یا پلی‌استرها) مشتق می‌شوند [۱۲۹]. ترکیب و نسبت این دو بخش، انعطاف‌پذیری، خواص مکانیکی و ترمومکانیکی پلی‌یورتان‌ها را تعیین می‌کند. بخش‌های سخت به دلیل گروه‌های قطبی و پتانسیل تشکیل پیوندهای هیدروژنی، تمایل به تجمع و تشکیل نواحی میکروفازی دارند که در ماتریس الاستومری بخش‌های نرم پراکنده می‌شوند. این ساختار دوفازی،

2- Intrinsic  
3- Extrinsic

1- Self-Healing Coatings

• **پیوندهای هیدروژنی:** همانطور که پیشتر ذکر شد، پیوندهای هیدروژنی نقش مهمی در ساختار پلی‌یورتان‌ها ایفا می‌کنند. این پیوندها، اگرچه کووالانسی نیستند، اما به اندازه کافی قوی هستند که خواص مکانیکی را تامین کنند. مزیت کلیدی آن‌ها برگشت‌پذیری‌شان است. در صورت ایجاد ترک، این پیوندها می‌توانند شکسته شده و در اثر اعمال حرارت یا تنش، مجدداً تشکیل شده و ترک را ببندند [۱۳۳].

• **برهم‌کنش‌های فوق‌مولکولی:** علاوه بر پیوندهای هیدروژنی، سایر برهم‌کنش‌های ضعیف بین‌مولکولی مانند نیروهای واندروالسی نیز می‌توانند در پویایی شبکه پلی‌یورتان و تسهیل خودترمیم نقش داشته باشند.

• **پیوندهای کووالانسی برگشت‌پذیر:** برای دستیابی به ترمیم قوی‌تر و پایدارتر، می‌توان از واحدهای سازنده پلی‌یورتان استفاده کرد که حاوی گروه‌های عاملی تشکیل‌دهنده پیوندهای کووالانسی برگشت‌پذیر هستند. از جمله این پیوندها می‌توان به واکنش‌های DA<sup>۱</sup> و پیوندهای دی‌سولفید (-S-S-) اشاره کرد [۱۳۴]. در واکنش DA، یک دی‌ان<sup>۲</sup> با یک دینوفیل<sup>۳</sup> واکنش داده و یک حلقه شش‌ضلعی تشکیل می‌دهد. این واکنش در دماهای بالا برگشت‌پذیر بوده و حلقه باز می‌شود. این چرخه باز و بسته شدن پیوند، امکان ترمیم کووالانسی را فراهم می‌کند. پیوندهای دی‌سولفید نیز با اعمال حرارت یا مواد شیمیایی احیاکننده، قادر به شکستن و تشکیل مجدد هستند [۱۳۵].

### ۵-۳-۲- سیستم‌های خودترمیم برون‌زاد

در سیستم‌های خودترمیم برون‌زاد، عامل ترمیمی به صورت مجزا در پوشش گنجانده می‌شود و در زمان نیاز، فعال شده و فرایند ترمیم را انجام می‌دهد.

• **میکروکپسول‌ها:** این استراتژی شامل پراکنده کردن میکروکپسول‌های حاوی عامل ترمیمی (مانند رزین یا مونومر) در ماتریس پلی‌یورتان است. پوسته میکروکپسول معمولاً از مواد پلیمری ساخته شده که در برابر ضربه شکننده است. هنگامی که ترکی در پوشش ایجاد می‌شود، میکروکپسول‌ها شکسته شده و عامل ترمیمی آزاد می‌شود. این عامل با یک کاتالیزور (که ممکن است به صورت جداگانه در پوشش وجود داشته باشد یا با عامل ترمیمی واکنش دهد) مخلوط شده و پلیمریزه می‌شود و ترک را پر و ترمیم می‌کند.

- 1- Diels-Alder
- 2- diene
- 3- dienophile
- 4- Microcapsules

• **شبکه‌های عروقی:** این سیستم‌ها شبیه به سیستم گردش خون موجودات زنده طراحی می‌شوند. کانال‌های میکروسکوپی در درون پوشش تعبیه شده و با مایع ترمیمی پر می‌شوند. هنگامی که آسیب رخ می‌دهد، این کانال‌ها شکسته شده و مایع ترمیمی به محل آسیب هدایت می‌شود تا فرایند ترمیم را آغاز کند. این رویکرد امکان ترمیم چندباره را فراهم می‌کند، اما پیچیدگی ساخت آن نسبتاً بالاست.

### ۵-۳-۳- نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتانی خودترمیم

افزودن نانوذرات به ماتریس پلی‌یورتان می‌تواند به طور قابل توجهی خواص مکانیکی، پایداری و همچنین کارایی خودترمیم را بهبود بخشد.

• **نانوذرات معدنی:** نانوذراتی مانند سیلیس یا تیتانیوم دی‌اکسید (TiO<sub>2</sub>) می‌توانند باعث افزایش سختی، مدول الاستیسیته و مقاومت به سایش شوند. در سیستم‌های خودترمیم، این نانوذرات می‌توانند به عنوان هسته‌هایی برای بارگذاری عامل ترمیمی در میکروکپسول‌ها عمل کنند یا خود باعث بهبود توزیع عامل ترمیم شوند.

• **نانومواد کربنی:** گرافن اکسید (GO) و نانولوله‌های کربنی (CNTs) به دلیل نسبت سطح به حجم بالا و خواص مکانیکی عالی، در بهبود استحکام و خواص الکتریکی پوشش‌ها مؤثر هستند. این مواد می‌توانند همچنین به عنوان افزودنی‌هایی برای تسریع مکانیزم‌های خودترمیم یا بهبود انتقال حرارت در سیستم‌های ترمیمی فعال با حرارت عمل کنند.

• **نانوکپسول‌ها:** استفاده از نانوکپسول‌ها به جای میکروکپسول‌ها، امکان توزیع یکنواخت‌تر و اندازه‌ی کوچک‌تر عامل ترمیمی را فراهم می‌کند. این امر می‌تواند به بهبود یکپارچگی پوشش و کارایی ترمیم در مقیاس میکروسکوپی کمک کند.

ترکیب استراتژی‌های فوق، امکان طراحی پوشش‌های پلی‌یورتانی خودترمیم‌کننده با قابلیت‌ها و ویژگی‌های متنوعی را فراهم می‌کند که پاسخگوی طیف گسترده‌ای از نیازهای کاربردی است.

### ۵-۳-۳-۱- بررسی مطالعات موردی در

#### نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتانی

برای ارتقای بیشتر خواص مکانیکی و نظارت بر آسیب‌های ترمیم، ژانگ<sup>۶</sup> و همکاران [۱۳۶] راهبرد طراحی "شبکه دینامیک نانو-محدود شده" را پیشنهاد دادند (شکل ۱۲-الف). از طریق تنظیم

5- Vascular Networks  
6- Zhang

بخش‌های مقاله گزارش شده است.

## ۵-۴- کاربردهای پوشش‌های پلی‌یورتانی خودترمیم‌کننده

پوشش‌های پلی‌یورتانی خودترمیم‌کننده به دلیل مزایای قابل توجهی که در افزایش طول عمر و کاهش هزینه‌های نگهداری ارائه می‌دهند، در صنایع مختلفی مورد توجه قرار گرفته‌اند. برخی از کاربردهای کلیدی این پوشش‌ها عبارتند از:

- **ضد خوردگی در فلزات:** خوردگی فلزات یکی از مشکلات عمده در صنایع مختلف است که منجر به خسارات اقتصادی فراوان می‌شود. پوشش‌های پلی‌یورتانی خودترمیم‌کننده می‌توانند با ترمیم خودکار خراش‌ها و ترک‌های ایجاد شده در پوشش، از نفوذ رطوبت و یون‌های خورنده به سطح فلز جلوگیری کرده و مقاومت به خوردگی را به طور قابل توجهی افزایش دهند. این کاربرد در سازه‌های دریایی، پل‌ها، خطوط لوله و مخازن ذخیره سازی بسیار حائز اهمیت است.

- **صنایع خودروسازی:** بدنه خودرو به طور مداوم در معرض عواملی مانند سنگ‌ریزه، خراش‌های ناشی از برخورد با موانع و عوامل محیطی قرار دارد. پوشش‌های خودترمیم‌کننده پلی‌یورتانی می‌توانند خراش‌های سطحی را ترمیم کرده و ظاهر خودرو را برای مدت طولانی‌تری حفظ کنند. این امر نه تنها جذابیت بصری خودرو را افزایش می‌دهد، بلکه ارزش فروش مجدد آن را نیز حفظ می‌کند.
- **صنایع هوافضا:** در صنعت هوافضا، اجزای هواپیما و فضاپیما تحت شرایط محیطی بسیار سخت و متغیر مانند دماهای شدید، تابش UV و برخورد ذرات معلق قرار دارند. پوشش‌های خودترمیم‌کننده می‌توانند مقاومت این اجزا را در برابر آسیب‌های مکانیکی و محیطی افزایش داده و ایمنی و قابلیت اطمینان پرواز را بهبود بخشند.

- **تجهیزات صنعتی:** ماشین‌آلات و تجهیزات مورد استفاده در محیط‌های صنعتی اغلب در معرض سایش، ضربه و مواد شیمیایی خورنده قرار دارند. پوشش‌های خودترمیم‌کننده پلی‌یورتانی می‌توانند عمر مفید این تجهیزات را افزایش داده و هزینه‌های تعمیر و جایگزینی را کاهش دهند.

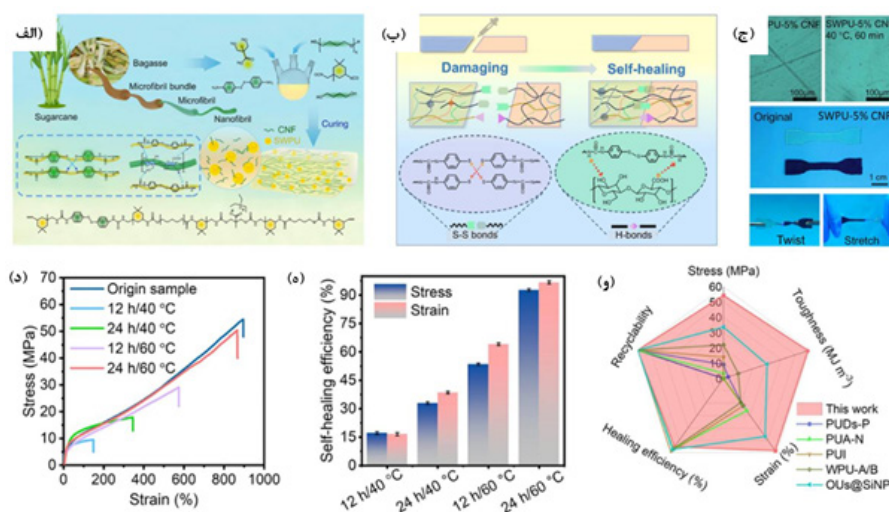
- **پوشش‌های مقاوم به خراش و سایش:** حتی در کاربردهای غیر از حفاظت در برابر خوردگی، مقاومت به خراش و سایش یکی از خواص مطلوب پوشش‌ها محسوب می‌شود. پلی‌یورتان‌های خودترمیم‌کننده می‌توانند این خاصیت را بهبود بخشند و از ایجاد خراش‌های دائمی جلوگیری کنند. این امر در سطوح نمایشگرها، مبلمان، کفپوش‌ها و سایر محصولات که نیاز

رابط چند مقیاسی بین نانوالیاف سلولز (CNF) و ماتریس PU، ماده عملکرد مکانیکی قابل توجهی را تحت اثر محدودکنندگی نانوالیاف نشان داد و به استحکام کششی  $54/4$  مگاپاسکال و چقرمگی  $255/6$  مگاژول بر متر مکعب رسید (شکل ۱۲-و). در همین حال، پیوند هیدروژنی دینامیک تشکیل شده بین ساختار پلی‌هیدروکسی CNF و ماتریس PU به‌طور هم‌افزا قابلیت خودترمیم‌شوندگی ماده را بهبود بخشید و پس از ۲۴ ساعت در دمای  $40^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی‌گراد، به راندمان ترمیم تا  $92/7$  درصد رسید (شکل ۱۲-ج تا ه). شایان ذکر است، برهمکنش بین CNF و قطعات PU، ماده را قادر ساخت تا تحت تحریک  $365$  نانومتر، فلورسانس آبی از خود نشان دهد و یک رویکرد نوآورانه برای نظارت بر سلامت بلادرنگ پوشش‌های محافظ هوشمند از طریق طراحی یکپارچه "خود-تشخیص و خود-ترمیم آسیب" ارائه دهد.

علاوه بر نانوالیاف سلولزی، استفاده از نانوپرکننده‌های کربنی برای ایجاد ویژگی‌های عملکردی نظیر رسانایی نیز مورد توجه قرار گرفته است. در همین راستا وو<sup>۱</sup> و همکاران [۱۳۷] در پژوهشی، یک کامپوزیت پلی‌یورتان رسانا و خودترمیم‌شونده بر پایه روغن کرچک (یک منبع تجدیدپذیر) به همراه نانولوله‌های کربنی ساختند. در این پژوهش، ابتدا یک پلی‌یورتان زیست‌پایه حاوی پیوندهای دی‌سولفیدی پویا و پیوندهای هیدروژنی سنتز شد و سپس نانولوله‌های کربنی با درصد بهینه  $1/5$  درصد وزنی در زمینه پلیمری پخش شدند. همان‌طور که در شکل ۱۳ نشان داده شده است، ارزیابی قابلیت خودترمیمی این کامپوزیت به شرح زیر انجام شد:

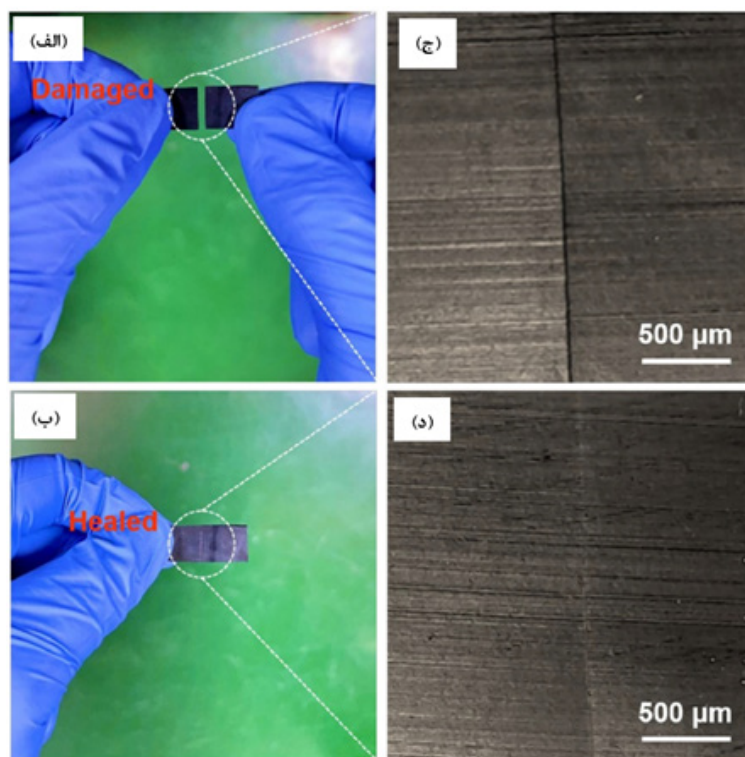
- نمونه کامپوزیت  $\text{BPU-3/CNT-1.5\%}$  که BPUC نامیده شد، با تیغ به دو نیم تقسیم شد (شکل ۱۳-الف)
- سپس دو نیمه در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت در کنار هم قرار گرفتند و فرایند ترمیم انجام شد (شکل ۱۳-ب)
- تصاویر میکروسکوپ نوری از سطح نمونه قبل و بعد از ترمیم (شکل‌های ۱۳-ج و د) به وضوح نشان می‌دهند که شکاف و برش ایجاد شده پس از فرایند ترمیم کاملاً ناپدید شده است.

نتایج این بخش نشان داد که کامپوزیت ساخته شده پس از ترمیم، قابلیت کشش قابل توجهی بدون پارگی در ناحیه ترمیم شده از خود نشان داد و شکاف بین دو قسمت جدا شده به‌طور کامل از بین رفت. این خودترمیمی عالی به حضور پیوندهای دی‌سولفیدی تبادل‌پذیر و پیوندهای هیدروژنی فراوان در زنجیره مولکولی پلی‌اورتن نسبت داده شد. این یافته‌ها هم‌سو با نتایج کمی ترمیم الکتریکی ( $98\%$ ) و مکانیکی ( $84\%$ ) در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی‌گراد بود که در سایر



**شکل ۱۲.** (الف) نمودار آماده سازی WPU (پلی یورتان آبی) اصلاح شده توسط نانوسلولز باگاس نیشکر. (ب) نمودار مکانیزم خودترمیم فیلم بریده شده. (ج) تصاویر میکروسکوپ نوری که نمونه های خراشیده شده و متعاقباً ترمیم شده را نشان می دهند. (د) منحنی های تنش-کرنش SWPU-5% CNF (پلی یورتان خودترمیم شونده حاوی 5% نانوفیبر سلولزی) تحت شرایط ترمیم مختلف. (ه) نمودار میله ای راندمان خودترمیم تحت شرایط ترمیم مختلف. (و) یک تصویر مقایسه ای از این کار با سایر پلی یورتان های خودترمیم شونده [۱۳۶]

**Figure 12.** a) Schematic illustration of the preparation of sugarcane bagasse nanocellulose-modified WPU (waterborne polyurethane); b) schematic mechanism of the self-healing process of the cut film; c) optical microscopy images showing the scratched and subsequently healed samples; d) stress-strain curves of SWPU-5% CNF (self-healing polyurethane containing 5% cellulose nanofibers) under various healing conditions; e) bar chart of the self-healing efficiency under different healing conditions; f) a comparative representation of the present work with other self-healing polyurethanes [136].



**شکل ۱۳.** تصاویر دیجیتالی از کامپوزیت، (الف) BPU-3/CNT-1.5% (BPUC) نمونه بریده شده با تیغ، (ب) سطح ترمیم شده پس از فرایند ترمیم حرارتی در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۰ ساعت، ج و د) تصاویر نوری که مورفولوژی سطح کامپوزیت آسیب دیده و ترمیم شده را نشان می دهند [۱۳۷].

**Figure 13.** Digital images of the composite: (a) blade-cut sample of BPU-3/CNT-1.5%; (b) healed surface after the thermal healing process at 100 °C for 10 h; (c, d) optical microscopy images showing the surface morphology of the damaged and healed composite [137].

به حفظ ظاهر و کارایی خود دارند، کاربرد دارد.

تنوع در استراتژی‌های طراحی و قابلیت سفارشی‌سازی خواص پلی‌یورتان‌ها، این نوع پوشش‌ها را برای طیف وسیعی از نیازهای تخصصی در صنایع مختلف مناسب می‌سازد.

## ۶- سناریو آینده

پوشش‌های پلی‌یورتان سال‌هاست که در صنایع مختلف کاربرد دارند و با پیشرفت تکنولوژی، انواع جدیدی از این پوشش‌ها با کاربردهای متنوع به بازار آمده‌اند. با نگاهی به آینده می‌توان چندین روند مهم را در این حوزه پیش‌بینی کرد:

### ۶-۱- رویکردهای نوین در صنعت رنگ: حفاظت از محیط زیست

صنعت رنگ همگام با دغدغه‌های زیست‌محیطی، در حال حرکت به سمت توسعه‌ی پوشش‌های سازگار با محیط زیست است. این مسیر را می‌توان با توسعه‌ی پوشش‌های پلی‌یورتان زیستی و پوشش‌های پایه آب دنبال کرد.

### ۶-۲- پلی‌ال‌های زیستی: گامی نو در تولید پوشش‌های پلی‌یورتان

استفاده از پلی‌ال‌های زیستی در ساخت پوشش‌های پلی‌یورتان، زمینه‌ای امیدوارکننده در عرصه‌ی تحقیق و توسعه است. با انجام تغییرات شیمیایی روی پلی‌یورتان‌ها، می‌توان انواع جدیدی از پوشش‌ها را خلق کرد. لیگنین، یک ماده‌ی زیستی است که پس از فرآیند اصلاح شیمیایی، قابلیت جایگزینی پلی‌ال‌های سنتی را در ساخت این پوشش‌ها دارد.

### ۶-۳- پوشش‌های آینده‌نگر: فراتر از حلال‌ها

آینده‌ی صنعت رنگ به سمت توسعه‌ی پوشش‌های پودری و قابل پخت UV بدون استفاده از حلال‌های آلاینده در حرکت است.

### ۶-۴- پوشش‌های خودترمیم‌کننده: دوام و پایداری بالاتر

ساخت پوشش‌های خودترمیم‌کننده، گامی بلند در افزایش طول عمر و دوام آن‌هاست. این پوشش‌های هوشمند قادرند بدون دخالت انسان، آسیب‌های جزئی را ترمیم کنند.

### ۶-۵- پوشش‌های هوشمند: مواد نوآورانه در خدمت صنعت رنگ

با ترکیب مواد چندمنظوره مانند گرافن، MXene، نیتريد بور هگزاگونال (h-BN)، دی‌سولفید مولیبدن ( $\text{MoS}_2$ )، چارچوب‌های فلزی-آلی (MOFs)، چارچوب‌های آلی کووالانسی (COFs) و مشتقات آن‌ها در ساختار پوشش‌های آینده‌نگر، شاهد خلق نسل جدیدی از پوشش‌های هوشمند با قابلیت‌های خارق‌العاده خواهیم بود.

### ۶-۲- محدودیت‌ها و چالش‌های فنی پوشش‌های پلی‌یورتان

با وجود این مزایا و پیشرفت‌ها، به‌کارگیری صنعتی پوشش‌های پلی‌یورتانی با چالش‌هایی نیز همراه است که در ارزیابی متوازن عملکرد این سامانه‌ها باید مورد توجه قرار گیرند. از یک سو، پلی‌یورتان‌های بر پایه‌ی ایزوسیانات‌های آروماتیک به‌طور ذاتی نسبت به تخریب نوری و زردشدگی تحت تابش فرابنفش حساس هستند؛ پدیده‌ای که می‌تواند به گچی‌شدن سطح، افت براقیت و کاهش تدریجی خواص مکانیکی منجر شود و در سرویس‌های بیرونی، پایداری ظاهری و عملکردی پوشش را محدود کند. برای جبران این ضعف، معمولاً از ایزوسیانات‌های آلیفاتیک گران‌تر و/یا ترکیبی از جاذب‌های UV، پایدارکننده‌های نوری و طراحی چندلایه‌ی سامانه‌های پوششی استفاده می‌شود، اما این راهکارها خود به افزایش هزینه‌ی مواد و پیچیدگی فرمولاسیون منجر می‌گردند. علاوه‌براین، در پوشش‌های ابرآب‌گریز و چندکارکردی، رابطه‌ی ظریف بین ایجاد ریزساختارهای سطحی حساس و حفظ دوام در برابر UV و سایش، طراحی را چالش‌برانگیزتر می‌کند و لزوم مهندسی دقیق‌تر ماتریس پلی‌یورتان و افزودنی‌ها را برجسته می‌سازد [۱۳۸].

از سوی دیگر، نگرانی‌های مرتبط با سلامت و ایمنی در زنجیره‌ی تولید و کاربرد پلی‌یورتان‌ها، به‌ویژه به‌دلیل حضور مونومرها و پیش‌پلیمرهای ایزوسیاناتی، همچنان یکی از موضوعات مهم در بحث پایداری این فناوری است. ایزوسیانات‌ها می‌توانند باعث تحریک شدید دستگاه تنفسی و پوست، بروز آسم شغلی و حساس‌شدن سیستم ایمنی شوند و بنابراین کار با آن‌ها نیازمند زیرساخت مناسب، تهویه‌ی کارآمد و استفاده‌ی دقیق از تجهیزات حفاظت فردی است. این چالش‌ها، در کنار فشارهای نظارتی و زیست‌محیطی، انگیزه‌ی نیرومندی برای توسعه‌ی سامانه‌های کم‌مونومر، فرمولاسیون‌های پایه‌آب با انتشار پایین و پلی‌یورتان‌های بدون ایزوسیانات (NIPU) ایجاد کرده است؛ سامانه‌هایی که هدف آن‌ها حفظ مزایای عملکردی پلی‌یورتان، در عین کاهش ریسک‌های سلامتی و زیست‌محیطی است و در

زاویه تماس بسیار بالا و مقاومت شیمیایی و مکانیکی مطلوب فراهم کرده است. نتایج گزارش شده برای سامانه‌های FPU و ترکیبات FPU/F-POSS نشان داد که می‌توان با طراحی ساختار سلسله‌مراتبی و کنترل پارامترهای حلالیت و اختلاط‌پذیری، پوشش‌هایی با حالت Cassie-Baxter پایدار و دوام سایش قابل قبول ایجاد کرد، هرچند هنوز فاصله معناداری تا دستیابی به دوام کاملاً صنعتی وجود دارد.

مطالعات مرور شده بر پوشش‌های ابرآب‌گریز و یخ‌گریز پلی‌یورتانی بیانگر آن است که مهم‌ترین چالش‌ها، حفظ بافت ناهموار سطحی تحت سایش مکانیکی، پایداری حرارتی و جلوگیری از افت زاویه تماس در طول زمان است و رویکردهایی نظیر استفاده از نانوذرات سیلیس اصلاح‌شده، نانولوله‌های کربنی فلئوئوردار و طراحی کامپوزیت‌های هیبریدی پلی‌یورتان/سیلیکا، راهکارهای امیدبخشی برای افزایش دوام ارائه کرده‌اند. همچنین، مرور پژوهش‌های مرتبط با پلی‌یورتان‌های زیست‌سازگار نشان داد که این خانواده پلیمرها، به دلیل ترکیب‌پذیری با عوامل زیست‌فعال و امکان تنظیم زیست‌سازگاری، گزینه‌ای مناسب برای کاربردهای پزشکی و کاشتنی، از جمله پوشش ایمپلنت‌ها، محسوب می‌شوند.

برآیند این بررسی نشان می‌دهد که آینده پژوهش در حوزه پوشش‌های پلی‌یورتانی، به سمت توسعه سامانه‌های چندکارکردی هوشمند شامل ترکیب پایه آب و زیست‌پایه، ساختارهای ابرآب‌گریز و یخ‌گریز، و سازوکارهای خودترمیمی متمایل است و ادغام مفاهیم نانوکامپوزیت، طراحی سبز و مهندسی سطح می‌تواند نسل جدیدی از پوشش‌های مقاوم در برابر خوردگی و سایش را برای صنایع زیرساختی، دریایی، خودروسازی و انرژی فراهم کند. با این حال، نیاز به مطالعات عمیق‌تر در خصوص پایداری بلندمدت، ارزیابی عملکرد در مقیاس صنعتی، تحلیل چرخه عمر و همچنین جنبه‌های ایمنی و زیست‌محیطی مواد فلئوئوردار و نانوذرات، همچنان باقی است و می‌توان آن را به‌عنوان مسیرهای کلیدی تحقیقات آینده پیشنهاد کرد.

سال‌های اخیر به‌طور گسترده مورد توجه قرار گرفته‌اند. با این حال، بسیاری از این رویکردهای نوین هنوز در مرحله‌ی توسعه و بهینه‌سازی قرار دارند و نیاز به ارزیابی بیشتر در مقیاس صنعتی و شرایط سرویس واقعی دارند تا بتوانند به‌طور کامل جایگزین سامانه‌های متداول شوند [۱۳۹ و ۱۴۰].

علاوه بر این ملاحظات فنی و ایمنی، جنبه‌های اقتصادی نیز نقش مهمی در انتخاب پوشش مناسب برای کاربردهای ضدخوردگی ایفا می‌کنند. در بسیاری از سرویس‌های عمومی که حساسیت عملکردی بسیار بالا نیست، پوشش‌های اپوکسی ساده همچنان به‌دلیل هزینه‌ی مواد اولیه و اعمال پایین‌تر، در مقایسه با فرمولاسیون‌های پلی‌یورتانی پیشرفته، گزینه‌ای رقابتی باقی مانده‌اند. پلی‌یورتان‌ها معمولاً زمانی ترجیح داده می‌شوند که نیاز به ترکیب مقاومت خوردگی با دوام مکانیکی، پایداری نوری و کیفیت ظاهری بالا وجود داشته باشد و طول عمر بیشتر پوشش بتواند اختلاف اولیه‌ی هزینه را در طول چرخه‌ی عمر سازه جبران کند. بنابراین، طراحی و انتخاب سامانه‌ی پوششی بهینه مبتنی بر پلی‌یورتان مستلزم موازنه‌ی دقیق بین عملکرد فنی، ملاحظات ایمنی و زیست‌محیطی، و هزینه‌ی کل چرخه‌ی عمر است؛ موازنه‌ای که در سال‌های اخیر در مرکز توجه بسیاری از مطالعات مروری و پژوهش‌های کاربردی قرار گرفته است.

## ۷- جمع بندی

نتایج این مقاله‌ی مروری نشان می‌دهد که پلی‌یورتان‌ها به دلیل تنوع ساختاری بالا، قابلیت مهندسی ریزساختار نرم-سخت و امکان تنظیم دقیق خواص سطحی و حجمی، همچنان یکی از مهم‌ترین گزینه‌ها برای طراحی پوشش‌های حفاظتی پیشرفته به شمار می‌آیند. در بخش‌های مختلف این مرور، نقش ساختار پلی‌ال‌ها، نوع و ماهیت ایزوسیانات‌ها و روابط ساختار-ویژگی در تعیین خواص مکانیکی، ترمومکانیکی و مقاومت خوردگی پوشش‌های پلی‌یورتانی به صورت سیستماتیک تحلیل شده و نشان داده شد که چگونه می‌توان با ترکیب هوشمندانه این پارامترها، عملکرد پوشش را در شرایط سخت محیطی ارتقا داد.

بررسی ادبیات نشان داد سامانه‌های پلی‌یورتان پایه آب و زیست‌پایه، در صورت طراحی مناسب شبکه پلیمری و استفاده از نانوذرات فعال و بازدارنده‌های کپسوله، قادرند با پوشش‌های حلال‌محور از نظر چسبندگی، نفوذپذیری و مقاومت در برابر خوردگی رقابت کرده یا حتی از آن‌ها پیشی بگیرند. در عین حال، توسعه پوشش‌های فلئوئوردار و هیبریدی بر پایه پلی‌یورتان، بستر مناسبی برای دستیابی به سطوح آب‌گریز و فوق‌آب‌گریز با انرژی سطحی پایین،

## ۷- مراجع

- [1] Z. Wang, et al., Recent advances in waterborne polyurethane coatings for corrosion protection, *Chem. Eng. J.* 454 (2023) 140239, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140239>.
- [2] Recent trends in waterborne and bio based polyurethane coatings for corrosion protection, *Adv. Mater. Interfaces* 9 (2022) 2101775, <https://doi.org/10.1002/admi.202101775>.
- [3] Recent developments and future prospective of polyurethane coatings for corrosion protection – a focused review, *Eur. Polym. J.* 210 (2024) 112982, <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2024.112982>.
- [4] Polyurethanes for corrosion protective coatings, in: *Advances in Corrosion Protection by Organic Coatings*, ACS Symposium Series 1452, American Chemical Society, Washington, DC, 2023, Chapter 8, <https://doi.org/10.1021/bk-2023-1452.ch008>.
- [5] E. Vazirinasab, R. Jafari, G. Momen, Durability of superhydrophobic coatings: A review of wear testing and wear mechanisms, *Prog. Org. Coat.* 163 (2022) 106656, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106656>.
- [6] Bayer, O. Das di-isocyanat-polyadditionsverfahren (polyurethane). *Angew Chem* 1947, 59 (9), 257–272. DOI: 10.1002/ange.19470590901.
- [7] C. Prisacariu, *Polyurethane Elastomers: From Morphology to Mechanical Aspects*, New York, Springer Verlag, Wien, 2011.
- [8] M.F. Sonnenschein, *Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends*, Wiley, Hoboken New Jersey, 2015.
- [9] A. Das, P. Mahanwar, A brief discussion on advances in polyurethane applications, *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* 3 (2020) 93–101, <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2020.07.002>.
- [10] J.O. Akindoyo, M.D.H. Beg, S. Ghazali, M.R. Islam, N. Jeyaratnam, et al., Polyurethane types, synthesis and applications – a review, *RSC Adv.* 6 (2016) 114453–114482, <https://doi.org/10.1039/C6RA14525F>.
- [11] D.K. Chattopadhyay, K. Raju, Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications, *Prog. Polym. Sci.* 32 (2007) 352–418, <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.05.003>.
- [12] D. Dieterich, E. Grigat, W. Hahn, H. Hespe, HG Schmelzer - *Polyurethane handbook, Principles of Polyurethane Chemistry and Special Applications*, Publishers, Hanser, 1993.
- [13] Robin H.A. Ras, Abraham Marmur, *Non-Wettable Surfaces: Theory, Preparation and Applications*. Soft Matter Series, Royal Society of Chemistry, 2016.
- [14] P. Roach, N.J. Shirtcliffe, M.I. Newton, Progress in superhydrophobic surface development, *Soft Matter* 4 (2008) 224–240, <https://doi.org/10.1039/b712575p>.
- [15] M. Hosseini, A.S.H. Makhlof, *Industrial Applications for Intelligent Polymers and Coatings*, Springer, Cham, 2016.
- [16] Y. Sun, Z. Guo, Recent advances of bioinspired functional materials with specific wettability: from nature and beyond nature, *Nanoscale Horiz* 4 (2019) 52–76, <https://doi.org/10.1039/c8nh00223a>.
- [17] I. Bayer, On the durability and wear resistance of transparent superhydrophobic coatings, *Coatings* 7 (2017) 12, <https://doi.org/10.3390/coatings7010012>.
- [18] S.P. Dalawai, M.A. Saad Aly, S.S. Latthe, R. Xing, R.S. Sutar, et al., Recent advances in durability of superhydrophobic self-cleaning technology: a critical review, in: *Progress in Organic Coatings* 138, 2020, p. 105381, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105381>.
- [19] P.-C. Wang, D. Lu, H. Wang, R.-K. Bai, A new strategy for the synthesis of fluorinated polyurethane, *Polymers (Basel)* (2019) 11, <https://doi.org/10.3390/polym11091440>.
- [20] E. Alyamac, M.D. Soucek, Acrylate-based fluorinated copolymers for high-solids coatings, in: *Progress in Organic Coatings* 71, 2011, pp. 213–224, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.02.015>.
- [21] K.-Y. Chen, J.-F. Kuo, Synthesis and properties of novel fluorinated aliphatic polyurethanes with fluoro chain extenders, *Macromol. Chem. Phys.* 201 (2000) 2676–2686, [https://doi.org/10.1002/1521-3935\(20001201\)201:183.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/1521-3935(20001201)201:183.0.CO;2-7).
- [22] N. Li, F. Zeng, Y. Wang, D. Qu, W. Hu, et al., Fluorinated polyurethane based on liquid fluorine elastomer (LFH) synthesis via two-step method: the critical value of thermal resistance and mechanical properties, *RSC Adv.* 7 (2017) 30970–30978, <https://doi.org/10.1039/c7ra04509c>.
- [23] X. Wang, J. Hu, Y. Li, J. Zhang, Y. Ding, The surface properties and corrosion resistance of fluorinated polyurethane coatings, *J. Fluor. Chem.* 176 (2015) 14–19, <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.04.002>.
- [24] Y. Guo, D. Tang, F. Yang, Transparent fluorinate acrylic polyurethane with hydrophobicity obtained by crosslinking of hydroxyl-containing fluoroacrylate copolymer with HDI trimer, *Mater. Sci.-Pol.* 33 (2015) 451–459, <https://doi.org/10.1515/>

msp-2015-0076.

[25] K. Fu, C. Lu, Y. Liu, H. Zhang, B. Zhang, et al., Mechanically robust, self-healing superhydrophobic anti-icing coatings based on a novel fluorinated polyurethane synthesized by a two-step thiol click reaction, *Chem. Eng. J.* 404 (2021) 127110, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127110>.

[26] S.A. Seyedmehdi, H. Zhang, J. Zhu, Fabrication of superhydrophobic coatings based on nanoparticles and fluoropolyurethane, *J. Appl. Polym. Sci.* 128 (2013) 4136–4140, <https://doi.org/10.1002/app.38418>.

[27] K. Golovin, M. Boban, J.M. Mabry, A. Tuteja, Designing self-healing superhydrophobic surfaces with exceptional mechanical durability, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 11212–11223, <https://doi.org/10.1021/acsami.6b15491>.

[28] J. Seyfi, S.H. Jafari, H.A. Khonakdar, G.M.M. Sadeghi, G. Zohuri, et al., Fabrication of robust and thermally stable superhydrophobic nanocomposite coatings based on thermoplastic polyurethane and silica nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.* 347 (2015) 224–230, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.04.112>.

[29] C. Jiang, Y. Zhang, Q. Wang, T. Wang, Superhydrophobic polyurethane and silica nanoparticles coating with high transparency and fluorescence, *J. Appl. Polym. Sci.* 129 (2013) 2959–2965, <https://doi.org/10.1002/app.39024>.

[30] M.K. Meena, B.K. Tudu, A. Kumar, B. Bhushan, Development of polyurethanebased superhydrophobic coatings on steel surfaces, *Philos. Trans. A Math. Phys. Eng. Sci.* 378 (2020) 20190446, <https://doi.org/10.1098/rsta.2019.0446>.

[31] I.S. Bayer, A. Steele, P.J. Martorana, E. Loth, Fabrication of superhydrophobic polyurethane/organoclay nano-structured composites from cyclomethicone-in-water emulsions, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 823–826, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.072>.

[32] M. Rabnawaz, G. Liu, H. Hu, Fluorine-free anti-smudge polyurethane coatings, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 54 (2015) 12722–12727, <https://doi.org/10.1002/anie.201504892>.

[33] W.S.Y. Wong, Z.H. Stachurski, D.R. Nisbet, A. Tricoli, Ultra-durable and transparent self-cleaning surfaces by large-scale self-assembly of hierarchical interpenetrated polymer networks, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 13615–13623, <https://doi.org/10.1021/acsami.6b03414>.

[34] S. Sommer, A. Ekin, D.C. Webster, S.J. Stafslin, J. Daniels, et al., A preliminary study on the properties and fouling-release performance of siloxane-polyure-

thane coatings prepared from poly(dimethylsiloxane) (PDMS) macromers, *Biofouling* 26 (2010) 961–972, <https://doi.org/10.1080/08927014.2010.531272>.

[35] J. Zhou, C. Zhu, H. Liang, Z. Wang, H. Wang, Preparation of UV-curable low surface energy polyurethane acrylate/fluorinated siloxane resin hybrid coating with enhanced surface and abrasion resistance properties, *Materials (Basel)* (2020) 13, <https://doi.org/10.3390/ma13061388>.

[36] F. Zafar, A. Ghosal, E. Sharmin, R. Chaturvedi, N. Nishat, A review on cleaner production of polymeric and nanocomposite coatings based on waterborne polyurethane dispersions from seed oils, in: *Progress in Organic Coatings* 131, 2019, pp. 259–275, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.02.014>.

[37] X. Zhou, Y. Li, C. Fang, S. Li, Y. Cheng, et al., Recent advances in synthesis of waterborne polyurethane and their application in water-based ink: a review, *J. Mater. Sci. Technol.* 31 (2015) 708–722, <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2015.03.002>.

[38] H. Honarkar, Waterborne polyurethanes: a review, *J. Dispers. Sci. Technol.* 39 (2018) 507–516, <https://doi.org/10.1080/01932691.2017.1327818>.

[39] F. Wang, L. Feng, G. Li, Z. Zhai, H. Ma, et al., Fabrication and properties of superhydrophobic waterborne polyurethane composites with micro-rough surface structure using electrostatic spraying, *Polymers (Basel)* 11 (2019), <https://doi.org/10.3390/polym11111748>.

[40] H. Zheng, M. Pan, J. Wen, J. Yuan, L. Zhu, et al., Robust, transparent, and superhydrophobic coating fabricated with waterborne polyurethane and inorganic nanoparticle composites, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (2019) 8050–8060, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b00052>.

[41] S. Huang, G. Liu, K. Zhang, H. Hu, J. Wang, et al., Water-based polyurethane formulations for robust superhydrophobic fabrics, *Chem. Eng. J.* 360 (2019) 445–451, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.220>.

[42] M. Farzaneh, *Atmospheric Icing of Power Networks*, Springer, Dordrecht, London, 2008.

[163] Z. Zhang, X.-Y. Liu, Control of ice nucleation: freezing and antifreeze strategies, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 7116–7139, <https://doi.org/10.1039/c8cs00626a>.

[43] Z. Zhang, X.-Y. Liu, Control of ice nucleation: freezing and antifreeze strategies, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 7116–7139, <https://doi.org/10.1039/c8cs00626a>.

[44] A. Work, Y. Lian, A critical review of the measurement of ice adhesion to solid substrates, *Prog. Aerosp. Sci.* 98 (2018) 1–26, <https://doi.org/10.1016/j.paer.2018.04.001>.

org/10.1016/j.paerosci.2018.03.001.

[45] K.L. Mittal, C.-H. Choi, Ice adhesion: mechanism, measurement, and mitigation, in: K.L. Mittal, Chang-Hwan Choi (Eds.), *Adhesion and Adhesives. Fundamental and Applied Aspects* 1st, Wiley-Scrivener, Hoboken, 2020.

[46] H. Sojoudi, M. Wang, N.D. Boscher, G.H. McKinley, K.K. Gleason, Durable and scalable icephobic surfaces: similarities and distinctions from superhydrophobic surfaces, *Soft Matter* 12 (2016) 1938–1963, <https://doi.org/10.1039/c5sm02295a>.

[47] K. Maghsoudi, E. Vazirinasab, G. Momen, R. Jafari, Icephobicity and durability assessment of superhydrophobic surfaces: the role of surface roughness and the ice adhesion measurement technique, *J. Mater. Process. Technol.* 288 (2021) 116883, <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2020.116883>.

[48] A. Davis, Y.H. Yeong, A. Steele, I.S. Bayer, E. Loth, Superhydrophobic nanocomposite surface topography and ice adhesion, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 9272–9279, <https://doi.org/10.1021/am501640h>.

[49] F. Carreno, ~ M.R. Gude, S. Calvo, O. La Rodriguez de Fuente, N. Carmona, Design and development of icephobic coatings based on sol-gel/modified polyurethane paints, *Mater. Today Commun.* 25 (2020) 101616, <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101616>.

[50] K. Golovin, S.P.R. Kobaku, D.H. Lee, E.T. DiLoreto, J.M. Mabry, et al., Designing durable icephobic surfaces, *Sci. Adv.* 2 (2016), e1501496, <https://doi.org/10.1126/sciadv.1501496>.

[51] R. Dou, J. Chen, Y. Zhang, X. Wang, D. Cui, et al., Anti-icing coating with an aqueous lubricating layer, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 6998–7003, <https://doi.org/10.1021/am501252u>.

[52] V. Upadhyay, T. Galhenage, D. Battocchi, D. Webster, Amphiphilic icephobic coatings, in: *Progress in Organic Coatings* 112, 2017, pp. 191–199, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.07.019>.

[53] T.P. Galhenage, D.C. Webster, A.M.S. Moreira, R.J. Burgett, S.J. Stafslin, et al., Poly(ethylene) glycol-modified, amphiphilic, siloxane–polyurethane coatings and their performance as fouling-release surfaces, *J. Coat. Technol. Res.* 14 (2017) 307–322, <https://doi.org/10.1007/s11998-016-9862-9>.

[54] Guelcher SA. Biodegradable polyurethanes: synthesis and applications in regenerative medicine. *Tissue Eng Part B Rev* 2008;14:3–17.

[55] Bonzani IC, Adhikari R, Houshyar S, Mayadunne R, Gunatillake P, Stevens MM. Synthesis of two-component injectable polyurethanes for bone

tissue engineering. *Biomaterials* 2007;28:423–33.

[56] Guelcher SA, Srinivasan A, Dumas JE, Didier JE, McBride S, Hollinger JO. Synthesis, mechanical properties, biocompatibility, and biodegradation of polyurethane networks from lysine polyisocyanates. *Biomaterials* 2008;29:1762–75.

[57] Guelcher SA, Patel V, Gallagher KM, Connolly S, Didier JE, Doctor JS, et al. Synthesis and in vitro biocompatibility of injectable polyurethane foam scaffolds. *Tissue Eng* 2006;12:1247–59.

[58] Pedersen DD, Kim S, Wagner WR. Biodegradable polyurethane scaffolds in regenerative medicine: clinical translation review. *J Biomed Mater Res A* 2022;110:1460–87.

[59] Wendels S, Avérous L. Biobased polyurethanes for biomedical applications. *Bioact Mater* 2021;6:1083–106.

[60] Griffin M, Castro N, Bas O, Saifzadeh S, Butler P, Huttmacher DW. The current versatility of polyurethane three-dimensional printing for biomedical applications. *Tissue Eng Part B Rev* 2020;26:272–83.

[61] Tan RYH, Lee CS, Pichika MR, Cheng SF, Lam KY. PH responsive polyurethane for the advancement of biomedical and drug delivery. *Polymers (Basel)* 2022;14:1672.

[62] Cui M, Chai Z, Lu Y, Zhu J, Chen J. Developments of polyurethane in biomedical applications: a review. *Resour Chem Mater* 2023;2:262–76.

[63] Sobczak M, Kędra K. Biomedical polyurethanes for anti-cancer drug delivery systems: a brief, comprehensive review. *Int J Mol Sci* 2022;23:8181.

[64] Shin EJ, Choi SM. Advances in waterborne polyurethane-based biomaterials for biomedical applications. *Adv Exp Med Biol* 2018;1077:251–83.

[65] Joseph JV, Patel R, Wenham AM, Smith JR. Biomedical applications of polyurethane materials and coatings. *Trans Inst Met Finish* 2018;96:121–9.

[66] Ramezani M, Monroe MBB. Biostable segmented thermoplastic polyurethane shape memory polymers for smart biomedical applications. *ACS Appl Polym Mater* 2022;4:1956–65.

[67] Xu C, Hong Y. Rational design of biodegradable thermoplastic polyurethanes for tissue repair. *Bioact Mater* 2022;15:250–71. 30 H. Wang, T. Li, J. Li et al. *Progress in Polymer Science* 151 (2024) 101803

[68] Singh S, Kumar Paswan K, Kumar A, Gupta V, Sonker M, Ashhar Khan M., et al. Recent advancements in polyurethane-based tissue engineering. *ACS Appl Bio Materials* 2023;6:327–48.

[69] Szycher M. Szycher's handbook of polyurethanes: CRC press; Boca Raton;1999.

- [70] Chattopadhyay DK, Raju KVS. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. *Prog Polym Sci* 2007;32:352–418.
- [71] Delebecq E, Pascault JP, Boutevin B, Ganachaud F. On the versatility of urethane/urea bonds: reversibility, blocked Isocyanate, and non-isocyanate polyurethane. *Chem Rev* 2013;113:80–118.
- [72] Petrovic' ZS, Ferguson J. Polyurethane elastomers. *Prog Polym Sci* 1991;16:695–836.
- [73] Salvatore JE, Mandarino MP. Polyurethane polymer, its use in osseous lesions: an experimental study. *Ann Surg* 1959;149:107–9.
- [74] Dreyer B, Akutsu T, Kolff WJ. Aortic grafts of polyurethane in dogs. *J Appl Physiol* 1960;15:18–22.
- [75] Gogolewski S. In vitro and in vivo molecular stability of medical polyurethanes: a review. *Trends Polym Sci* 1991;1:47–61.
- [76] Boretos JW, Pierce WS. Segmented polyurethane: a polyether polymer. An initial evaluation for biomedical applications. *J Biomed Mater Res* 1968;2:121–30.
- [77] Stokes K. New test methods for the evaluation of stress cracking and metal catalyzed oxidation in implanted polymers. *Polyurethanes Biomed Eng* 1987;0:109–27.
- [78] Stokes K, McVenes R, Anderson JM. Polyurethane elastomer biostability. *J Biomater Appl* 1995;9:321–54.
- [79] Stokes K. Polyether polyurethanes: biostable or not? *J Biomater Appl* 1988;3:228–59.
- [80] Stokes K, Coury A, Urbanski P. Autooxidative degradation of implanted polyether polyurethane devices. *J Biomater Appl* 1986;1:411–48.
- [81] Zhao Q, Agger MP, Fitzpatrick M, Anderson JM, Hiltner A, Stokes K, et al. Cellular interactions with biomaterials: in vivo cracking of prestressed pellethane 2363-80A. *J Biomed Mater Res A* 1990;24:621–37.
- [82] Szycher M. Biostability of polyurethane elastomers: a critical review. *J Biomater Appl* 1988;3:297–402.
- [83] Kambic HE. Biomaterials in artificial organs. *Chem Eng News* 1986;64:30–48.
- [84] Reed AM, Potter J, Szycher M. A solution grade biostable polyurethane elastomer: chronoFlex® AR. *J Biomater Appl* 1994;8:210–36.
- [85] Pinchuk L., inventor; Corvita Corporation, assignee. Crack-resistant polycarbonate urethane polymer prostheses. United States patent US 5133742A. 1992 Jul 28.
- [86] Szycher M., Reed A.M.; inventor. PolyMedia Industries, Inc., assignee. Biostable polyurethane products. United States patent US5254662A. 1993 Oct 19.
- [87] Rhodes N., Shortland A., Hunt J., Doherty R., Williams D. In vivo biostability of polyurethanes purported to be biologically stable. Annual Meeting-Society For Biomaterials In Conjunction With The International Biomaterials Symposium 1999. p. 62.
- [88] Gogolewski S, Galletti G, Ussia G. Polyurethane vascular prostheses in pigs. *Colloid Polym Sci* 1987;265:774–8.
- [89] Gogolewski S, Walpoth B, Rheiner P. Polyurethane microporous membranes as pericardial substitutes. *Colloid Polym Sci* 1987;265:971–7.
- [90] Gogolewski S, Galletti G. Degradable, microporous vascular prosthesis from segmented polyurethane. *Colloid Polym Sci* 1986;264:854–8.
- [91] Nielsen FF, Karring T, Gogolewski S. Biodegradable guide for bone regeneration. *Acta Orthop Scand* 1992;63:66–9.
- [92] Warrer K, Karring T, Nyman S, Gogolewski S. Guided tissue regeneration using biodegradable membranes of polylactic acid or polyurethane. *J Clin Periodontol* 1992;19:633–40.
- [93] Fisher C, Shao H, Ho CH. Improved hemocompatibility of polysulfone hemodialyzers with Endexo® surface modifying molecules. *J Biomater Res B* 2022;110:1335–43.
- [94] Evonik Industries Proprietary surface modification technology to improve medical device safety and functionality; 2023 <https://healthcare.evonik.com/en/medical-devices/surface-modification-technologies> [accessed 17 October 2023].
- [95] Lin HB, García-Echeverría C, Asakura S, Sun W, Mosher DF, Cooper SL. Endothelial cell adhesion on polyurethanes containing covalently attached RGD-peptides. *Biomaterials* 1992;13:905–14.
- [96] Rhoné B, Galtayries A, Semetey V. Efficient one-step passivation of polyurethane using transurethanization. *Macromol Biosci* 2023;2300168.
- [97] Sultan M. Hydroxyapatite/polyurethane composites as promising biomaterials. *Chem Pap* 2018;72:2375–95.
- [98] Hill CM, An YH, Kang QK, Hartsock LA, Gogolewski S, Gorna K. Osteogenesis of osteoblast seeded polyurethane-hydroxyapatite scaffolds in nude mice. *Macromol Symp* 2007;253:94–7.
- [99] Rembaum A, Yen SPS, Ingram M, Newton JF, Hu CL, Frasher WG, et al. Platelet Adhesion to heparin-bonded and heparin-free surfaces. *Biomaterials* 1973;1:99–119.
- [100] Han DK, Jeong SY, Kim YH, Min BG, Cho HI.

- Negative cilia concept for thromboresistance: synergistic effect of PEO and sulfonate groups grafted onto polyurethanes. *J Biomed Mater Res* 1991;25:561–75.
- [101] I. Bayer, On the durability and wear resistance of transparent superhydrophobic coatings, *Coatings* 7 (2017) 12, <https://doi.org/10.3390/coatings7010012>.
- [102] Samal SK, Dash M, Van Vlierberghe S, Kaplan DL, Chiellini E, Van Blitterswijk C, et al. Cationic polymers and their therapeutic potential. *Chem Soc Rev* 2012;41:7147–94.
- [103] De Smedt SC, Demeester J, Hennink WE. Cationic polymer based gene delivery systems. *Pharm Res* 2000;17:113–26.
- [104] Ding XK, Duan S, Ding XJ, Liu RH, Xu FJ. Versatile antibacterial materials: an emerging arsenal for combatting bacterial pathogens. *Adv Funct Mater* 2018;28:1802140.
- [105] Phuong P, Oliver S, Boyer C. Design of Antimicrobial Polymers. *Macromol Chem Phys* 2023;224:2200226.
- [106] Namivandi-Zangeneh R, Wong EHH, Boyer C. Synthetic antimicrobial polymers in combination therapy: tackling antibiotic resistance. *ACS Infect Dis* 2021;7:215–53.
- [107] Ding MM, Li JH, Tan H, Fu Q. Self-assembly of biodegradable polyurethanes for controlled delivery applications. *Soft Matter* 2012;8:5414–28.
- [108] Zhang FJ, Hu C, Kong QS, Luo RF, Wang YB. Peptide-/drug-directed self-assembly of hybrid polyurethane hydrogels for wound healing. *ACS Appl Mater Interfaces* 2019;11:37147–55.
- [109] S. Yang, L. Wang, C.-F. Wang, L. Chen, S. Chen, Superhydrophobic thermoplastic polyurethane films with transparent/fluorescent performance, *Langmuir* 26 (2010) 18454–18458, <https://doi.org/10.1021/la103496t>.
- [110] Dvir T, Timko BP, Brigham MD, Naik SR, Karajanagi SS, Levy O, et al. Nanowired three-dimensional cardiac patches. *Nat Nanotechnol* 2011;6:720–5.
- [111] Hirata E, Uo M, Takita H, Akasaka T, Watari F, Yokoyama A. Multiwalled carbon nanotube-coating of 3D collagen scaffolds for bone tissue engineering. *Carbon N Y* 2011;49:3284–91.
- [112] Durgam H, Sapp S, Deister C, Khaing Z, Chang E, Luebben S, et al. Novel degradable co-polymers of polypyrrole support cell proliferation and enhance neurite out-growth with electrical stimulation. *J Biomater Sci Polym Ed* 2010;21:1265–82.
- [113] Chen MC, Sun YC, Chen YH. Electrically conductive nanofibers with highly oriented structures and their potential application in skeletal muscle tissue engineering. *Acta Biomater* 2013;9:5562–72.
- [114] Sirivisoot S, Harrison BS. Skeletal myotube formation enhanced by electrospun polyurethane carbon nanotube scaffolds. *Int J Nanomedicine* 2011;6:2483–97.
- [115] Kai D, Tan MJ, Prabhakaran MP, Chan BQY, Liow SS, Ramakrishna S, et al. Biocompatible electrically conductive nanofibers from inorganic-organic shape memory polymers. *Colloids Surf, B* 2016;148:557–65.
- [116] Yang HS, Lee B, Tsui JH, Macadang-dang J, Jang SY, Im SG, et al. Electroconductive nanopatterned substrates for enhanced myogenic differentiation and maturation. *Adv Healthc Mater* 2016;5:137–45.
- [117] Javadi M, Gu Q, Naficy S, Farajikhah S, Crook JM, Wallace GG, et al. Conductive tough hydrogel for bioapplications. *Macromol Biosci* 2018;18.
- [118] Chen J, Dong RN, Ge J, Guo BL, Ma PX. Biocompatible, biodegradable, and electroactive polyurethane-urea elastomers with tunable hydrophilicity for skeletal muscle tissue engineering. *ACS Appl Mater Interfaces* 2015;7:28273–85.
- [119] Li M, Chen J, Shi MT, Zhang HL, Ma PX, Guo BL. Electroactive anti-oxidant polyurethane elastomers with shape memory property as non-adherent wound dressing to enhance wound healing. *Chem Eng J* 2019;375.
- [120] Wu YB, Wang L, Guo BL, Shao YP, Ma PX. Electroactive biodegradable polyurethane significantly enhanced Schwann cells myelin gene expression and neurotrophin secretion for peripheral nerve tissue engineering. *Biomaterials* 2016;87:18–31.
- [121] Zhao X, Dong RN, Guo BL, Ma PX. Dopamine-incorporated dual bioactive electroactive shape memory polyurethane elastomers with physiological shape recovery temperature, high stretchability, and enhanced C2C12 myogenic differentiation. *ACS Appl Mater Interfaces* 2017;9:29595–611.
- [122] Xu CC, Yepez G, Wei Z, Liu FQ, Bugarin A, Hong Y. Synthesis and characterization of conductive, biodegradable, elastomeric polyurethanes for biomedical applications. *J Biomed Mater Res, Part A* 2016;104:2305–14.
- [123] Xu CC, Huang YH, Yepez G, Wei Z, Liu FQ, Bugarin A, Tang L, Hong Y. Development of dopant-free conductive bioelastomers. *Sci Rep* 2016;6.
- [124] Niple JC, Daigle JP, Zaffanella LE, Sullivan T, Kavet R. A portable meter for measuring low frequency currents in the human body. *Bioelectromagnetics* 2004;25:369–73.

- [125] White SR, Sottos NR, Geubelle PH, Moore JS, Kessler MR, Sriram SR, Brown EN, Viswanathan S. Autonomic healing of polymer composites. *Nature* 2001;409:794–7.
- [126] Urban MW. Self-healing polymers and polymer composites. *Prog Polym Sci* 2009;34:679–702.
- [127] Yang Y, Urban MW. Self-healing polymeric materials. *Chem Soc Rev* 2013;42:7446–67.
- [128] Burattini S, Colquhoun HM, Greenland BW, Hayes W. Healable polymeric materials: a tutorial review. *Chem Soc Rev* 2010;39:1973–85.
- [129] Davoodi MM, Saeb MR, Shabani MA. Self-healing polyurethane coatings: a review of recent developments. *Prog Org Coat* 2018;114:202–15.
- [130] Brown EN, Sottos NR, White SR. Fracture testing of a self-healing polymer composite. *Exp Mech* 2002;42:372–9.
- [131] Blaiszik BJ, Kramer SLB, White SR, Sottos NR. Self-healing polymers and composites. *Annu Rev Mater Res* 2010;40:179–211.
- [132] Chen X, Wudl F, Mal AK, Shen H, Nutt SR. New thermally remendable highly cross-linked polymeric materials. *Macromolecules* 2003;36:1802–7.
- [133] Ma Z, Yang Y, Urban MW. Self-healing waterborne polyurethane coatings based on reversible hydrogen bonding. *Prog Org Coat* 2011;72:321–8.
- [134] Canadell J, Goossens H, Klumperman B. Self-healing materials based on disulfide links. *Macromolecules* 2011;44:2536–41.
- [135] Zhu Q, Rong M, Zhang M. Self-healing polymeric materials based on microencapsulated healing agents: From design to preparation. *Prog Polym Sci* 2015;49–50:175–220.
- [136] Zhang X, Dong F, Yu M, Xu X, Liu H, Lu H. Multifunctional waterborne polyurethane–cellulose nanofiber composite: realizing ultrarobust, photoluminescence and swift self-healing via multi-dynamic bonding. *Chem Eng J* 2025;507:160302.
- [137] Vu V, Kim S, Mai V, Ra S, An S, Lee S. Bio-based conductive polyurethane composites derived from renewable castor oil with enhanced self-healing ability for flexible supercapacitors. *J Mater Sci Technol* 2024;188:44–61.
- [138] S. P. Dalawai, M. A. Saad Aly, S. S. Latthe, R. Xing, R. S. Sutar, S. Nagappan, H. Chang-Sik, K. K. Sadasivuni, S. Liu, Recent Advances in durability of superhydrophobic self-cleaning technology: A critical review, *Progress in Organic Coatings* 138 (2020) 105381.
- [139] X.F. Yang, C. Vang, D.E. Tallman, G.P. Bierwagen, S.G. Croll, S. Rohlik, Weathering degradation of a polyurethane coating, *Polymer Degradation and Stability* 74 (2001) 341–351.
- [139] M. Rayung, N. A. Ghani, N. Hasanudin, A review on vegetable oil-based non isocyanate polyurethane: towards a greener and sustainable production route, *RSC Adv.* 14 (2024) 9273–9299.
- [140] E. Coureau, L. Fontana, C. Lamouroux, C. Pélissier, B. Charbotel, Is Isocyanate Exposure and Occupational Asthma Still a Major Occupational Health Concern? Systematic Literature Review, *Int. J. Environ. Res. Public Health* 18 (2021) 13181.