

## Polyurethane Coatings: A Comprehensive Review of Characteristics, Applications, and Development Trends (Part 1)

S. Kiani<sup>1</sup>, V. Haddadi-Asl<sup>1,\*</sup>, H. Eivaz Mohammadloo<sup>2</sup>

1- Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.

2- Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran.

### Abstract

Polyurethane coatings are widely used in various industries due to their unique characteristics such as high strength, excellent adhesion, good chemical and thermal resistance, flexibility, and long durability. This review article, presented in two parts, provides a comprehensive examination of polyurethane coatings. In the first part, different types of polyurethane coatings, including one-component and two-component systems, are introduced. Then, the diverse properties and characteristics of these coatings, such as solvent-borne, water-borne, UV-curable, high-solids, and powder polyurethanes, are discussed. Additionally, bio-based polyurethane coatings as the new generation of these materials are studied. Furthermore, the widespread applications of polyurethane coatings, especially their role in corrosion protection, are described. Subsequently, water-borne and isocyanate-free polyurethanes are introduced as the latest trends in the development of these coatings. The final section presents the future outlook of polyurethane coatings and a general summary. This comprehensive review article provides valuable information about polyurethane coatings, including their types, properties, applications, and development trends, and can serve as a reference source for researchers and professionals in this field.

### Keywords

Polyurethane, Coating, Corrosion, Bio-degradable, Synthesis

### Article history:

Received: 14-08-2024

Accepted: 07-10-2024

### Corresponding author:

\*[haddadi@aut.ac.ir](mailto:haddadi@aut.ac.ir)

## پوشش‌های پلی یورتانی: مرور جامع بر ویژگی‌ها، کاربردها و روندهای توسعه (قسمت اول)

سجاد کیانی<sup>۱</sup>، وحید حدادی اصل<sup>۱\*</sup>، حسین عبیوض محمدلو<sup>۲</sup>

۱- دانشکده‌ی مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۲- گروه رنگ و روکش‌های سطح، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

خوردگی فلزات خسارات اقتصادی هنگفتی به جوامع وارد می‌کند. خوشبختانه، با افزایش آگاهی مصرف‌کنندگان نسبت به حفظ محیط زیست و سلامت خود، یک تغییر قابل توجه در صنعت پوشش‌ها مشاهده می‌شود. پوشش‌های پلی‌یورتانی به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد خود همچون استحکام بالا، چسبندگی عالی، مقاومت شیمیایی و حرارتی مناسب، انعطاف‌پذیری و دوام طولانی، به طور گسترده در صنایع مختلف کاربرد دارند. این مقاله مروری در دو قسمت، به بررسی جامع پوشش‌های پلی‌یورتانی می‌پردازد. در قسمت اول، ابتدا به معرفی انواع مختلف پوشش‌های پلی‌یورتانی، شامل سیستم‌های تک‌جزئی و دوجزئی پرداخته می‌شود. سپس ویژگی‌ها و خواص متنوع این پوشش‌ها از جمله پلی‌یورتان‌های پایه حلال، آبی، پخت شونده با اشعه فرابنفش، پر جامد و پودری مورد بررسی قرار می‌گیرد. همچنین پوشش‌های پلی‌یورتانی زیستی به عنوان نسل جدید این مواد مطالعه می‌شوند. در ادامه، کاربردهای گسترده پوشش‌های پلی‌یورتانی و به‌ویژه نقش آن‌ها در مقابله با خوردگی مورد بحث قرار می‌گیرد. سپس پلی‌یورتان‌های پایه آب و عاری از ایزوسیانات به عنوان روندهای نوین در توسعه این پوشش‌ها معرفی می‌شوند. در بخش پایانی، چشم‌انداز آینده پوشش‌های پلی‌یورتانی و جمع‌بندی کلی ارائه می‌گردد. این مقاله مروری جامع، اطلاعات مفیدی را درباره پوشش‌های پلی‌یورتانی، شامل انواع، خواص، کاربردها و روندهای توسعه آن‌ها ارائه می‌دهد و می‌تواند به عنوان منبع مرجع برای محققان و متخصصان این حوزه مورد استفاده قرار گیرد.

تاریخ دریافت:

۱۴۰۳/۰۵/۲۴

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۳/۰۷/۱۶

پلی‌یورتان، پوشش، خوردگی، زیست تخریب پذیر، ساخت

واژگان کلیدی

## ۱- مقدمه

دی‌ایزوسیانات (TDI) در اواسط قرن بیستم، به رشد چشمگیر صنایع پلی‌یورتان الاستومری (کشسان) منجر شد. پیشرفت قابل توجه در تولید مقرون‌به‌صرفه پلی‌ال‌های پلی‌اتری، جایگاه ویژه‌ای برای پوشش‌های پلی‌یورتان در صنایع خودروسازی و رویه‌دوزی مبلمان ایجاد کرد. امروزه، پلی‌یورتان به بخش جدایی‌ناپذیر بسیاری از وسایل و المان‌های زندگی روزمره ما همچون کفش، میز، خودرو، لوازم خانگی، مبلمان، لباس و عایق‌های سقف و دیوار تبدیل شده است [۳، ۶].

## ۲-۲- شیمی

در پلی‌یورتان‌ها، برهم‌کنش بین یک گروه ایزوسیانات  $(N=C=O-)$  و گروه الکی  $(O-H-)$  پلی‌ال‌ها، منجر به تشکیل واحدهای سازنده‌ای به نام «یورتان» می‌شود. ایزوسیانات‌ها بسیار واکنش‌پذیر هستند و واکنش سریعی بین آن‌ها و هیدروژن‌های فعال گروه‌های هیدروکسیل  $(O-H-)$  و آمین  $(N-H-)$  رخ می‌دهد. میزان گسترش شبکه و اتصال عرضی در پلی‌یورتان‌ها به عوامل مختلفی مانند عاملیت ایزوسیانات‌ها و پلی‌ال‌ها، نوع کاتالیست و دما بستگی دارد [۷، ۸].

دو دسته اصلی از ایزوسیانات‌ها وجود دارد: آروماتیک و آلیفاتیک. دسته اول که شامل موادی مانند TDI است، عمر و مقاومت کمتری در برابر اشعه فرابنفش دارند و سریع‌تر در اثر نور یا هوا تجزیه می‌شوند. همچنین واکنش‌پذیری بالاتری نسبت به ایزوسیانات‌های آلیفاتیک دارند. در مقابل، دسته دوم مانند هگزامتیلن‌دی‌ایزوسیانات (HDI) عملکرد بهتری در برابر عوامل محیطی نشان می‌دهند و از انعطاف‌پذیری بیشتری برخوردارند [۷، ۸].

در صنعت پلی‌یورتان، طیف وسیعی از ترکیبات حاوی هیدروکسیل مانند پلی‌پروپیلن گلیکول، پلی‌اتیلن گلیکول، روغن کرچک و پلی‌ال‌پلی‌استر (PEPO) قابل استفاده هستند. این مواد می‌توانند به عنوان پلی‌ال یا عامل گسترش دهنده زنجیر برای واکنش با ایزوسیانات‌ها به کار روند. ساختار مولکولی پلی‌ال‌ها و ایزوسیانات‌ها بر شکل نهایی پوشش پلی‌یورتان تاثیر می‌گذارد. بدین ترتیب می‌توان با استفاده از پلی‌ال‌ها/ایزوسیانات‌های با وزن مولکولی بالا (زنجیره بلند) به پوشش‌های پلی‌یورتان نرم/قابل انعطاف و با استفاده از واکنش‌دهنده‌های با وزن مولکولی پایین و عملکرد بالاتر، به پوشش‌های پلی‌یورتان سخت/مقاوم دست یافت [۳، ۷، ۸].

در فرایند تولید پوشش‌های پلی‌یورتان، واکنش‌های شیمیایی بین ایزوسیانات‌ها و پلی‌ال‌ها معمولاً در دماهای بالا و با سرعت پایین

پوشش‌های نوین، کلیدی برای حفاظت و زیبایی سطوح فلزی هستند. نگرانی‌های زیست‌محیطی و رقابت صنعتی، محققان دانشگاهی و کارخانه‌های تولید پوشش را بر آن داشته تا رویکردهای جدیدی برای ساخت پوشش‌های آلی با دوام و کارایی بالاتر و با استفاده از علم شیمی نوین به کار گیرند [۱، ۲]. در سال‌های اخیر، به دلیل ساختار شیمیایی و خواص متنوع، پوشش‌های پلی‌یورتان (PU) در مقایسه با سایر سیستم‌های آلی مورد توجه بیشتری قرار گرفته‌اند [۳]. با دستکاری ساختار شیمیایی ایزوسیانات‌ها و اجزای سازنده پلی‌ال در پوشش‌های پلی‌یورتان، می‌توان طیف گسترده‌ای از ویژگی‌های فیزیکی و ترمومکانیکی منحصر به فرد به دست آورد، بدون آنکه جذابیت ظاهری مانند براقیت، رنگ و بافت سطح تحت تاثیر قرار گیرد [۳، ۴]. این پوشش‌ها در برابر سایش، اشعه فرابنفش (UV) و عوامل مخرب فیزیکی مقاومت بسیار بالایی از خود نشان می‌دهند. در نتیجه، پوشش‌های پلی‌یورتان مهندسی شده، گزینه‌های ایده‌آلی برای حفاظت فلزات در برابر پدیده‌های ساینده و خورنده، از جمله آسیب‌های فیزیکی/مکانیکی، تابش UV، رطوبت و تخریب‌های زیستی و الکتروشیمیایی هستند. مزایای ذکر شده پوشش‌های پلی‌یورتان، کاربرد آن‌ها را به محیط‌های داخلی و خارجی گسترش داده است [۳، ۵].

## ۲- انواع پوشش‌های پلی‌یورتانی

### ۲-۱- پیشینه

دسته‌ای نوین از پلیمرهای مصنوعی به نام پلی‌یورتان در اواسط قرن بیستم توسط اوتو بائر<sup>۱</sup> اختراع شد. داستان شکل‌گیری این پلیمر به دوران جنگ جهانی دوم بازمی‌گردد. در آن زمان، بائر و همکارانش به دنبال جایگزینی برای لاستیک بودند و موفق به معرفی پلی‌یورتان شدند [۶]. نخستین تلاش‌ها منجر به سنتز پلی‌اوره‌های آب‌دوست غیرقابل ذوب، حاصل از واکنش ایزوسیانات‌های آلیفاتیک با پلی‌آمین‌ها شد. اما تحقیقات بعدی نشان داد که برهم‌کنش ایزوسیانات‌های آلیفاتیک با گلیکول، پلیمرهای جدیدی با کاربردهای متنوع و خواص قابل توجه به وجود می‌آورد [۳، ۶].

پس از این کشف مهم، مشتقات پلی‌یورتان در طیف وسیعی از صنایع به کار گرفته شد. از جمله کاربردهای اولیه می‌توان به لباس‌های محافظ برای مقابله با گازهای سمی، پوشش‌های ضد خوردگی و مواد شیمیایی، پوشش‌های بدنه هواپیما و چسب [۳، ۵] اشاره کرد. تولید صنعتی پلی‌ایزوسیانات‌هایی همچون تولوئن

شبکه‌ای شدن ادامه می‌یابد. حمله‌ی هسته‌دوستی و تشکیل پیوندهای اوره‌ی آمین اولیه، منجر به ایجاد شبکه‌ی پلی‌یورتان می‌گردد. همچنین، برای تغییر سرعت خشک شدن یا استحکام نهایی پوشش، می‌توان در مرحله‌ی اولیه‌ی خشک کردن درون فر داغ، جریانی از آمونیاک یا بخار آمین تزریق کرد که انجام این روش نیاز به کنترل‌های بسیار دقیق دارد و هم چنین می‌تواند مشکلات زیست محیطی داشته باشد.

یکی از مزایای این نوع پوشش‌ها، مشارکت رطوبت سطح در فرآیند شبکه‌ای شدن است که به دلیل نفوذ پوشش به درون منافذ، به چسبندگی عالی به سطح منجر می‌شود. اما نقطه‌ی ضعفی که این گروه از پوشش‌ها دارند، عمر مفید کم ترکیب پیش از مصرف است که می‌تواند به دلیل تأثیر منفی محصولات جانبی باشد.

### ۲-۳-۱-۳- پلی‌یورتان‌های قابل پخت با گرما

در دنیای پلی‌یورتان‌های گرما سخت شونده، پیش‌پلیمرها حاوی گروه‌های ایزوسیانات پنهان هستند. با اعمال گرما، عوامل بلاک‌کننده آزاد شده و ایزوسیانات‌ها با گروه‌های هیدروکسیل واکنش نشان می‌دهند. این فرآیند پخت در دماهای بالاتر از ۱۴۰ درجه سانتی‌گراد فعال می‌شود (ایزوسیانات‌های بلاکی که در دمای ۱۰۰ آزاد شوند هم در صنعت موجود است). سیستم‌های تجاری پلی‌یورتان گرما سخت شونده به دلیل ویژگی‌های برتر الکتریکی، مکانیکی و شیمیایی، برای پوشش‌های پودری و عایق کابل و سیم مناسب هستند.

### ۲-۳-۱-۴- پلی‌یورتان‌های غیر واکنش‌پذیر

این نوع پوشش‌ها از زنجیره‌های پلی‌یورتان ترموپلاستیک تشکیل شده‌اند که در حلال‌ها حل می‌شوند. اصلی‌ترین مکانیسم تشکیل فیلم در این پوشش‌ها، تبخیر حلال است. ویژگی‌های نهایی پوشش پلی‌یورتان به خواص اولیه پلی‌یورتان مورد استفاده و برهم‌کنش‌های آن با حلال بستگی دارد.

### ۲-۳-۲- سیستم پلی‌یورتان دو جزئی

سیستم‌های دو جزئی پلی‌یورتان که می‌توانند بر پایه حلال یا آب باشند، به دلیل اتصال عرضی که بین اجزای پلی‌ال و ایزوسیانات رخ می‌دهد، به عنوان پوشش‌های با عملکرد بالا شناخته می‌شوند. این دو جزء باید درست قبل از اجرا با هم مخلوط شوند. برای سرعت بخشیدن به واکنش‌های پخت و افزایش درجه اتصال عرضی، می‌توان یک کاتالیزور به مخلوط پلی‌ال/ایزوسیانات اضافه کرد. به طور کلی، این سیستم عمر مفید محدودی دارد که می‌توان

انجام می‌پذیرد. برای کنترل دما و سرعت واکنش، از طیف وسیعی از «کاتالیست‌ها» مانند ترکیبات آلی فلزی و آمین‌های سه ظرفیتی استفاده می‌شود. محققان با مطالعه فرایندهای شیمیایی و نقش این «کاتالیست‌ها»، مکانیزم‌های مختلفی را برای بهینه‌سازی تولید پوشش‌های پلی‌یورتان پیشنهاد کرده‌اند [۳، ۷، ۸]. به عنوان مثال، ساساکی<sup>۱</sup> و همکاران [۹] نشان دادند که آمین‌های سه ظرفیتی می‌توانند با گروه‌های دی‌ایزوسیانات پیوند برقرار کنند و سپس با واکنش با پلی‌ال‌ها، واحدهای سازنده (یورتان) پلی‌یورتان را تشکیل دهند. در مورد ترکیبات آلی فلزی، تشکیل کمپلکس‌های میانی بین کاتالیست، ایزوسیانات و پلی‌ال می‌تواند بازده تولید واحدهای یورتان را به طور قابل توجهی افزایش دهد. بنابراین، با انتخاب «کاتالیست‌ها» مناسب بر اساس خواص و کاربردهای مورد نظر برای پوشش‌های پلی‌یورتان، می‌توان سرعت واکنش و بازده تولید را در دمای پایین‌تری نسبت به فرآیند معمولی به دست آورد [۳، ۷، ۸].

### ۲-۳-۲- فرم‌های تجاری پوشش‌های ساخته شده بر

#### پایه پلی‌یورتان

طبق استاندارد ASTM D16، پوشش‌های پلی‌یورتان به دو دسته اصلی تقسیم می‌شوند: تک جزئی و دو جزئی. هر یک از این دسته‌ها شامل انواع مختلفی از پلی‌یورتان‌ها هستند که در ادامه به طور خلاصه به آن‌ها پرداخته خواهد شد [۳، ۴، ۱۰]:

### ۲-۳-۱- سیستم پلی‌یورتان تک جزئی

#### ۲-۳-۱-۱- پوشش‌های از پیش واکنش داده شده با

#### پلی‌یورتان

دسته‌ای از پوشش‌های پلی‌یورتانی وجود دارند که در آن‌ها زنجیره‌های پلی‌یورتان، حاصل از واکنش مستقیم روغن‌های خشک‌کننده با ایزوسیانات‌ها هستند. این سیستم برخلاف روش‌های مرسوم، نیازی به خشک‌کننده‌های فلزی ندارد و فیلم نهایی از طریق اکسیداسیون روغن خشک‌کننده شکل می‌گیرد. مزیت اصلی این نوع پوشش‌های پیش واکنش داده شده، ایمنی بالای آن‌ها از نظر خطرات سلامتی است، چرا که در محصول نهایی ایزوسیانات آزاد (مضر) وجود ندارد.

### ۲-۳-۱-۲- پلی‌یورتان‌های قابل پخت با رطوبت

این نوع پوشش‌ها، نوع خاصی از پیش‌پلیمرهای پلی‌یورتان هستند که شبکه‌ی آن‌ها از طریق واکنش گروه‌های ایزوسیانات انتهایی با رطوبت شکل می‌گیرد. با نفوذ رطوبت به درون پوشش، فرآیند

ترکیبات آلی فرار (VOC) به شمار می‌روند. در چند دهه گذشته، تحقیقات زیادی برای توسعه پوشش‌های پلی‌یورتان با عملکرد بالا، مقاومت عالی در برابر عوامل محیطی و دوام طولانی، چسبندگی بالا، گرانبوی پایین و مقاومت حرارتی، مکانیکی و شیمیایی بهتر انجام شده است.

پوشش‌های پلی‌یورتان پایه آب اجزای اولیه مشابهی با پوشش‌های پلی‌یورتان پایه حلال دارند. تنها تفاوت اصلی آن‌ها در فرآیند تولید، وجود محصولات جانبی مانند پلی‌اوره ناشی از واکنش ایزوسیانات‌های اضافی با آمین‌ها و آب است. در سیستم‌های پلی‌یورتان پایه آب، وزن مولکولی پراکندگی پلی‌یورتان روی گرانبوی نهایی پراکندگی پلی‌یورتان/آب تأثیری ندارد. در نتیجه، تولید پوشش‌های پلی‌یورتان پایه آب با درصد جامد بالا و وزن مولکولی زیاد با استفاده از فناوری‌های موجود امکان‌پذیر است [۳، ۱۲، ۱۴].

## ۲-۴-۳- پلی‌یورتان‌های پخت شونده با اشعه فرابنفش

در سال‌های اخیر، پوشش‌های پلی‌یورتان پخت شونده با اشعه فرابنفش به دلیل مزایای فراوان، مورد توجه گسترده قرار گرفته‌اند. برخلاف سایر روش‌های پخت، در این روش شروع واکنش با جز آغازگر است و پس از اینکه تجزیه می‌شود، واکنش را پیش می‌برد و عموماً بخشی از زنجیر می‌شود و نیازی به تبخیر حلال وجود ندارد. به همین دلیل، پوشش‌های پخت شونده با اشعه فرابنفش به دلیل عدم وجود یا میزان کم ترکیبات آلی فرار، دوستدار محیط زیست تلقی می‌شوند. از دیگر مزایای این پوشش‌ها می‌توان به شکل‌گیری سریع لایه، هزینه پایین پخت با اشعه و مصرف کم انرژی اشاره کرد. اجزای اصلی این نوع پوشش‌ها معمولاً شامل الیگومرهای آکریلات (دو یا چند گروه عاملی آکریلات در هر زنجیره)، مونومرهای آکریلات یا رقیق‌کننده‌های واکنش‌پذیر و آغازگرهای نوری هستند [۱۵].

## ۲-۴-۴- پلی‌یورتان‌های پر جامد

در دهه ۱۹۸۰، پژوهشگران برای کاهش مواد فرار آلی و افزایش محتوای جامد پوشش‌های پلی‌یورتان پایه حلال، به توسعه‌ی نوع جدیدی از این پوشش‌ها با عنوان «پر جامد» روی آوردند. در روش اولیه، با کاهش مقدار حلال‌های آلی در فرمولاسیون، محتوای جامد را افزایش دادند. اما بدون حلال کافی، سیستم‌های پلی‌یورتان بسیار غلیظ می‌شدند. برای حل این مشکل، از روش‌های دیگری مانند استفاده از حلال‌های واکنش‌پذیر یا پلی‌ال‌ها و پلی‌ایزوسیانات‌های

با افزودن کاتالیزور آن را کوتاه‌تر کرد. علاوه بر این، به دمای پخت بالا یا زمان پخت طولانی نیاز دارد. همچنین برخی از اتصال‌دهنده‌ها در سیستم‌های پایه آب مستعد هیدرولیز هستند و به مقدار زیادی سورفکتانت نیاز دارند و بیشتر واکنش‌های اتصال عرضی در دمای پایین‌تر از ۱۰ درجه سانتی‌گراد امکان‌پذیر نیست [۱۱].

## ۲-۴-۵- انواع و خواص پوشش‌های پلی‌یورتان

علاوه بر دسته‌بندی‌های قبلی، پوشش‌های پلی‌یورتان را می‌توان به انواع مختلفی از جمله پوشش‌های پایه حلال، پایه آب، پخت شونده با اشعه ماوراء بنفش، جامد بالا و پودری تقسیم‌بندی کرد. هر یک از این موارد در ادامه به طور مفصل توضیح داده خواهد شد.

## ۲-۴-۶- پلی‌یورتان‌های پایه حلال

اولین نسل از پوشش‌های پلی‌یورتان، سیستم‌های پایه حلال مهندسی شده بودند. این سیستم‌ها می‌توانستند تمامی ویژگی‌های مورد نیاز برای پوشش‌های با کارایی بالا را برآورده کنند، از جمله سهولت اجرا، ظاهر فیزیکی، مقاومت حرارتی، مکانیکی، محافظت در برابر اشعه فرابنفش و مقاومت شیمیایی. پلی‌یورتان‌های پایه حلال معمولاً از پلی‌ال‌ها، پلی‌ایزوسیانات‌ها، کاتالیزورها، حلال‌ها، پرکننده‌ها و سایر افزودنی‌های فعال تشکیل می‌شوند. اولین پوشش تجاری پایه حلال پلی‌یورتان به سال ۱۹۵۵ بازمی‌گردد. این پوشش دو جزئی بوده و حاوی واکنش‌دهنده‌های تری‌متیلول‌پروپان (TMP) و TDI بود. پوشش‌های TMP/TDI همچنان برای چوب و فلز استفاده می‌شوند.

برای بهبود مقاومت نوری ضعیف پوشش‌های TMP/TDI، از پلی‌ایزوسیانات‌های با ثبات نوری بالا مانند هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات (HDI) و ایزوفورون دی‌ایزوسیانات (IPDI) به جای TDI استفاده شد. با این حال، به دلیل انتشار قابل توجه ترکیبات آلی فرار (VOCs)، تولید و استفاده از پوشش‌های پلی‌یورتان پایه حلال با محدودیت‌هایی به دلیل نگرانی‌های زیست‌محیطی مواجه شده است [۳، ۱۲، ۱۳].

## ۲-۴-۷- پلی‌یورتان‌های پایه آبی

نگرانی‌های زیست‌محیطی و سلامتی، توجه زیادی را به فرمولاسیون‌های بدون حلال جلب کرده است. در نتیجه، پوشش‌های پلی‌یورتان پایه آب (WPU) در دهه‌های اخیر محبوبیت زیادی پیدا کرده‌اند و به پوشش‌هایی با کارایی بالا و مقرون‌به‌صرفه تبدیل شده‌اند. این پوشش‌ها جایگزین قابل اعتمادی برای پوشش‌های پلی‌یورتان پایه حلال با سطوح بالای

داشته است تا با جایگزینی مواد مصنوعی با مواد طبیعی، به دنبال ساخت پلی‌یورتان‌های سازگار با محیط زیست باشند. روش‌های مختلفی برای استفاده از منابع تجدیدپذیر در تولید این پوشش‌ها وجود دارد، از پلی‌ال و ایزوسیانات به دست آمده از روغن‌های گیاهی تا سنتز پلی‌ال بر پایه کربن دی‌اکسید [۱۸، ۱۹].

محققان در حال بررسی منابع مختلفی از مواد زیستی مانند روغن‌های گیاهی [۱۹، ۲۱]، روغن مغزها، جلبک [۲۲، ۲۳]، لیگنین [۲۴، ۲۵]، قیر اکالیپتوس و ترپن برای تولید پوشش‌های سازگار با محیط زیست هستند. این مواد زیستی در مقایسه با مواد مصنوعی، تجدیدپذیر، کم‌هزینه، با خلوص بالا و بدون آسیب به محیط زیست هستند. وجود پیوندهای مختلف غیراشباع (دوگانه) و گروه‌های فعالی مانند هیدروکسیل، اپوکسی، آلکیل و گروه‌های استر، آن‌ها را به گزینه‌هایی مناسب برای تولید پلی‌ال و پلی‌ایزوسیانات‌های زیستی تبدیل کرده است. همچنین برخی تحقیقات بر استفاده از رقیق‌کننده‌های واکنش‌پذیر گیاهی متمرکز شده‌اند تا با کاهش ترکیبات آلی فرار، پوشش‌هایی با آسیب کمتر به محیط زیست تولید کنند [۲۶، ۲۷].

به دلیل تنوع مواد زیستی تجدیدپذیر و ویژگی‌های متنوع آن‌ها، پلی‌یورتان‌های زیستی در کاربردهای مختلفی از جمله پوشش‌های شفاف، پوشش‌های پرچامد و ویژگی‌های مکانیکی و ضربه‌ای عالی، پوشش‌های نهایی چوب، پوشش‌های زیست‌تخریب‌پذیر و پوشش‌های ضدآب با ویژگی‌های حرارتی و مکانیکی بهبود یافته، مورد توجه قرار گرفته‌اند [۳، ۱۹، ۲۸].

### ۳- کاربرد پوشش‌های پلی‌یورتانی

در چند دهه‌ی اخیر، پوشش‌های پلی‌یورتان به لطف ویژگی‌های منحصر به فردشان، به انقلابی در صنایع مختلف تبدیل شده‌اند. این پوشش‌ها با مقاومت فوق‌العاده در برابر آب و هوا، سایش، اشعه‌ی فرابنفش و عوامل خوردنده، گزینه‌ای ایده‌آل برای حفاظت از سطوح در محیط‌های بیرونی خشن به شمار می‌روند. به همین دلیل، صنایع ساخت‌وساز و دریایی از این پوشش‌ها به عنوان آستر، لاک و رویه در پروژه‌های خود استفاده می‌کنند. چسبندگی عالی، دوام و زیبایی ظاهری از دیگر مزایای این پوشش‌هاست [۳، ۴]. با وجود مزایای فراوان، استفاده از پوشش‌های پلی‌یورتان حاوی ایزوسیانات‌های آروماتیک تنها در فضای باز مجاز است. دانشمندان با افزودن ترکیبات فسفازنی، ارگانوفسفر، ارگانوبوران و سیلیسیکوکسیکسان یا تغییر ساختار آن‌ها با هالوژن‌ها، خاصیت ضدآتش‌سوزی را به پوشش‌های پلی‌یورتان بخشیده‌اند [۳].

با گرانروی کمتر استفاده شد. رزین‌های اکریلیک هیدروکسیله و رزین‌های پلی‌استر با انتهای هیدروکسیل، رایج‌ترین پلی‌ال‌های مورد استفاده در صنعت‌اند. استفاده از رزین‌های پلی‌استر در مقایسه با اکریلیک، موجب محتوای پر جامدتر، چسبندگی قوی‌تر و مقاومت بیشتر در برابر حلال‌ها می‌شود. علاوه بر این، برای دستیابی به پوشش‌های پلی‌یورتان با درصد جامد بالا، روش‌های دیگری نیز وجود دارد، از جمله کنترل وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی پلی‌ال‌ها/پلی‌ایزوسیانات‌ها، تعداد جایگاه‌های واکنش‌پذیر به ازای هر ماکرومولکول پلی‌ال/پلی‌ایزوسیانات و استفاده از حلال‌های پذیرنده پیوند هیدروژنی. ۴ و ۴-دی‌فیل متیلن دی‌ایزوسیانات (MDI)، HDI و HDI-ترایمر (N3300A) شناخته‌شده‌ترین ایزوسیانات‌های با گرانروی پایین در صنعت هستند [۳، ۱۳].

### ۲-۴-۵- پلی‌یورتان‌های نوع پودری

دو نوع اصلی پوشش‌های پودری پلی‌یورتان وجود دارد: ترموپلاستیک و ترموست. نوع ترموپلاستیک از رزین با وزن مولکولی بالا، رنگدانه، پرکننده، نرم‌کننده و تثبیت‌کننده تشکیل شده است. پوشش با گرما روان شده و تشکیل فیلم به صورت فیزیکی انجام می‌شود. در مقابل، پوشش پودری ترموست پلی‌یورتان حاوی رزین گرماسخت و عامل سخت‌کننده است که با افزایش دما (بین ۱۲۰ تا ۲۳۰ درجه سانتی‌گراد) با هم واکنش داده و فیلم را تشکیل می‌دهند. در نوع دوم، گرانروی مذاب فیلم به دلیل وزن مولکولی پایین رزین کاهش می‌یابد که امکان ایجاد پوشش‌های نازک‌تر را فراهم می‌کند [۱۶، ۱۷].

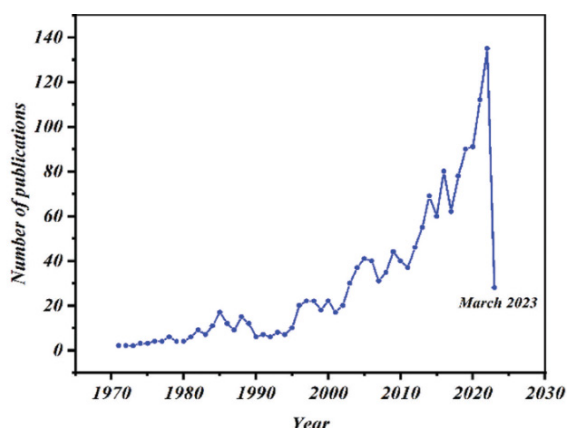
در میان انواع پوشش‌های پودری ترموست و ترموپلاستیک، پوشش‌های پودری ترموست پلی‌یورتان به دلیل دوام و ویژگی‌های مکانیکی عالی، عملکرد خوب در برابر عوامل محیطی، سختی سطح بالا و مقاومت شیمیایی مناسب، مورد توجه قرار گرفته‌اند. محققان و صنایع در حال رفع مهم‌ترین معایب پوشش‌های پودری پلی‌یورتان مانند عملکرد تسطیح، پایداری در نگهداری، واکنش‌های سخت‌شوندگی با دمای بالا (حدود ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد)، مسائل زیست‌محیطی پس از دفع و هزینه انرژی بالا هستند. همانطور که قبلاً گفته شد، به دلیل خواص برتر پوشش‌های پودری پلی‌یورتان، از آن‌ها می‌توان در طیف وسیعی از کاربردهای فضای باز و داخل سالن مانند بدنه دوچرخه، قطعات خودرو، میلمان و تجهیزات کشاورزی و تناسب اندام استفاده کرد [۳، ۵، ۱۶].

### ۲-۵- پلی‌یورتان‌های زیستی

نگرانی‌های زیست‌محیطی در مورد دوام پوشش‌ها، محققان را بر آن

در دنیای امروز، سازه های فلزی نقشی انکارناپذیر در زندگی شهری ایفا می کنند. زنگ زدگی، بزرگ ترین دشمن فلزات، نه تنها به عمر مفید سازه های مهندسی آسیب می زند، بلکه منجر به مخاطرات ایمنی و خسارات اقتصادی کلان می شود. استفاده از پوشش های آلی برای جلوگیری از خوردگی، روشی کم هزینه و موثر است و همین امر آن را به موضوعی جذاب برای تحقیق تبدیل کرده است. از سوی دیگر، پلی یورتان ها دارای ویژگی های مطلوبی مانند عملکرد مکانیکی مناسب، مقاومت شیمیایی و خوردگی عالی، و چسبندگی قوی به سطوح فلزی هستند که آن ها را به گزینه های ایده آل برای استفاده در پوشش های ضد خوردگی تبدیل می کند. همانطور که در شکل ۱ مشاهده می شود، به خصوص از سال ۲۰۱۰ تاکنون، روند رو به رشدی در تعداد مطالعات مربوط به پوشش های ضد خوردگی پلی یورتان وجود داشته است.

قطع ارتباط فلز با محیط خورنده، کلید اصلی کارکرد پوشش های آلی در مقابله با زنگ زدگی است. این پوشش ها از طریق دو مکانیزم اصلی، به صورت «غیرفعال» و «فعال» عمل می کنند. در روش غیرفعال، پوشش مانند یک سپر، فلز را از محیط خورنده جدا کرده و از پیشروی زنگ زدگی جلوگیری می نماید. در مقابل، روش فعال با فداکاری خود پوشش، مانع از اکسید شدن فلز می شود. به تازگی، روشی ترکیبی به نام «فعال-غیرفعال» نیز مطرح شده است که در آن، عملکرد فعال پوشش، منجر به ایجاد لایه ای محافظ بر روی فلز شده و از خوردگی آن جلوگیری می کند [۳۱، ۳۲]. محققان با افزودن ترکیبات مختلف مانند رنگدانه ها، حامل ها و نانومواد به پوشش های ضد خوردگی، در حال توسعه مواد و روش های جدیدی برای مقابله موثرتر با این پدیده هستند.



شکل ۱. تعداد انتشارات مرتبط با توسعه پوشش های ضد خوردگی پلی یورتانی، برگرفته از پایگاه اسکوپوس.

Figure 1. Number of publications related to the development of polyurethane anticorrosive coatings, sourced from the Scopus database.

برخی از شرکت ها مانند «پانتر کار» با استفاده از پوشش های پلی یورتان در رنگ های متنوع و براقیت بالا، امکان شخصی سازی خودروها را از طریق ترمیم های خارجی فراهم کرده اند. همچنین، فرمولاسیون های جدیدی از این پوشش ها، جایگزین مناسبی برای چرم طبیعی با قابلیت انعطاف پذیری و مقاومت بالا در برابر سایش به وجود آورده اند [۴].

علاوه بر این، با افزودن پرکننده های رسانای فلزی یا کربنی به پوشش های پلی یورتان، می توان رسانایی الکتریکی آن ها را افزایش داد و از آن ها برای ساخت نانوکامپوزیت های چند منظوره با خاصیت الکترومغناطیسی (EMI) در صنایع هوافضا و نظامی استفاده کرد [۲۹، ۳۰].

### ۳-۱-۱-۳ کاربردهای گسترده پوشش های پلی یورتان

#### ۳-۱-۱-۳-۱ حفاظت و زیبایی خودرو

صنایع خودروسازی از این پوشش ها برای افزایش دوام و جذابیت ظاهری خودروها بهره می گیرند.

#### ۳-۱-۱-۳-۲ مقاومت بالا در صنایع هوافضا

پوشش های پلی یورتان در صنایع هوافضا به دلیل مقاومت عالی در برابر مواد شیمیایی، دماهای بالا و سایش مورد استفاده قرار می گیرند.

#### ۳-۱-۱-۳-۳ حفاظت در برابر عوامل محیطی دریایی

این پوشش ها با مقاومت در برابر اشعه ماوراء بنفش، آب شور و سایر عوامل محیطی در صنایع دریایی کاربرد دارند.

#### ۳-۱-۱-۳-۴ پوشش مقاوم برای کف پوش ها

در صنعت کف پوش، پوشش های پلی یورتان علاوه بر زیبایی، از سطح زیرآیند خود (بتن، پارکت های چوبی، PVC و ...) محافظت می کنند.

#### ۳-۱-۱-۳-۵ طول عمر تجهیزات صنعتی

پوشش های پلی یورتان با خاصیت حفاظت طولانی مدت در صنایع مختلف برای تجهیزات صنعتی به کار می روند.

### ۳-۲-۳ به کارگیری پوشش های پلی یورتان برای مقابله با خوردگی

#### ۳-۲-۳-۱ خوردگی و پوشش های آلی

### ۳-۲-۲- انواع مختلف پوشش‌های ضدخوردگی پلی‌یورتان

اولین نسل پوشش‌های ضدخوردگی پلی‌یورتانی، پایه حلال بودند. این نوع پوشش‌ها با سابقه‌ای طولانی و توسعه یافته، به یک فناوری بالغ با تنوع وسیعی از ترکیبات شیمیایی و ساختارها تبدیل شده‌اند. برای دستیابی به خاصیت ضدخوردگی در پوشش‌های پلی‌یورتان پایه حلال، از روش‌های متعددی بهره گرفته می‌شود. پوشش‌های غنی شده با روی، از قدیمی‌ترین و رایج‌ترین پوشش‌های ضدخوردگی پلی‌یورتان هستند که حتی در محیط‌های خشن صنعتی و فراساحلی نیز مورد تحقیق و استفاده قرار می‌گیرند [۳۳، ۳۵]. نسل جدید پوشش‌های ضدخوردگی با استفاده از جدیدترین رنگدانه‌ها، نانومواد و مواد خودترمیم کننده، تنوع چشمگیری پیدا کرده‌اند.

در حال حاضر، محققان به طور گسترده روی ویژگی‌های ضدخوردگی پلی‌یورتان‌های پایه آب (WPU) مطالعه می‌کنند. با وجود پیشرفت‌های قابل توجه در این زمینه، کاربرد گسترده WPU به عنوان پوشش ضدخوردگی هنوز با پوشش‌های حلال آلی (SPU) فاصله دارد. دلیل این امر، مقاومت پایین‌تر WPU در برابر محیط‌های سخت و الزامات بسیار بالای این نوع پوشش‌هاست [۳۶]. برای تقویت عملکرد ضدخوردگی پوشش‌های WPU می‌توان از روش‌هایی مانند ساخت کامپوزیت‌های (نانومقیاس) [۱۹] یا هیبرید، خود ترمیم‌شوندگی، استفاده از عامل‌های افزایش زنجیر و پلی‌ال‌های خاص، یا ایزوسیانات‌های ویژه بهره برد. در حوزه پوشش‌های محافظ، سیستم‌های دو جزئی پلی‌یورتان به دلیل کارایی بالاتر نسبت به نمونه‌های تک جزئی، مورد توجه قرار گرفته‌اند. این برتری، ناشی از مقاومت بهتر آن‌ها در برابر خط و خش و ضربه است. علاوه بر این، امکان ایجاد شبکه‌ای متراکم با چگالی اتصال عرضی بالا و مقاومت شیمیایی مناسب، آن‌ها را به گزینه‌ای ایده‌آل برای حفاظت در برابر خوردگی تبدیل می‌کند. در سال‌های اخیر، مطالعات گسترده‌ای روی پوشش‌های ضدخوردگی پایه حلال و پایه آب انجام شده است [۳۷].

در سال‌های اخیر، از ترکیبات پلی‌یورتان آکریلات به عنوان مواد اولیه با کارایی بالا در پوشش‌های قابل اشعه‌دهی فرابنفش استفاده می‌شود. این مواد به دلیل انعطاف‌پذیری مناسب، مقاومت سایشی بالا، دوام عالی در برابر شرایط آب و هوایی و ویژگی‌های نوری مطلوب شناخته شده‌اند. اما نقطه ضعف آن‌ها، جذب آب است که بر کارایی ضدخوردگی‌شان اثر می‌گذارد. برای رفع این مشکل، از مواد (نانو) کامپوزیت یا ترکیبی با ویژگی‌های دفع آب و ایجاد سد محافظ استفاده شده است.

نوع دیگری از پوشش‌های پلی‌یورتان برای حفاظت فلزات در برابر خوردگی، پوشش‌های پودری هستند. پوشش‌های پودری گرماسخت، به دلیل ایجاد شبکه پلیمری (برخلاف نوع گرمانرم)، مقاومت شیمیایی بالاتری داشته و در نتیجه، عملکرد بهتری در جلوگیری از خوردگی نشان می‌دهند. مطالعات اخیر نشان داده است که استفاده از رنگدانه‌های فسفات‌دار در پوشش‌های پودری پلی‌یورتان، نتایج بسیار امیدوار کننده‌ای در پیشگیری از خوردگی فلزات به همراه داشته است. برخی از مزایای این پوشش‌های ضدخوردگی جدید شامل افزایش استحکام چسبندگی، بهبود درخشندگی و عملکرد نهایی پوشش، و حفاظت عالی در برابر زنگ‌زدگی است [۱۶].

### ۴- پلی‌یورتان‌های پایه آب

#### ۴-۱- مقدمه

با افزایش مصرف مواد سنتی مبتنی بر نفت تجدید ناپذیر، اهمیت استفاده از مواد زیستی به عنوان منابع تجدیدپذیر، روز به روز آشکارتر می‌شود. این مواد که عمدتاً از موجودات زنده به دست می‌آیند، مزایای قابل توجهی برای محیط زیست به ارمغان می‌آورند. به طوری که می‌توانند انتشار گازهای گلخانه‌ای را به طور قابل توجهی کاهش داده و حتی به «ردپای کربنی منفی» منجر شوند. علاوه بر این، مواد زیستی از طریق طراحی مولکولی و پلیمریزاسیون، می‌توانند جایگزینی مؤثر برای مواد نفتی با نسبت عملکرد به قیمت بالاتر باشند [۳۸].

در مقایسه با مواد سنتی مبتنی بر نفت و سایر پلیمرها، مواد زیستی از ویژگی‌های منحصر به فردی مانند سازگاری با محیط زیست، تجدیدپذیری مواد اولیه و زیست تخریب‌پذیری برخوردارند. این ویژگی‌ها در دو دهه گذشته مورد توجه گسترده محافل علمی و صنعتی قرار گرفته است [۳۹].

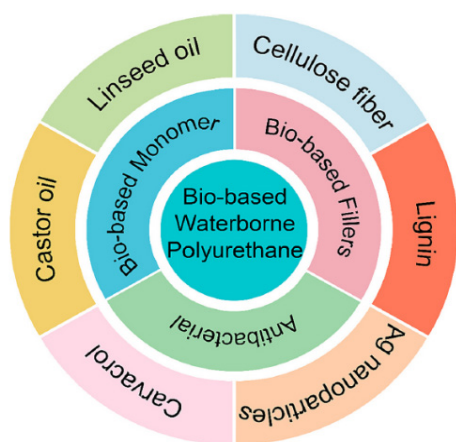
پس از تقریباً یک قرن توسعه، پلی‌یورتان به عنوان پنجمین پلاستیک پرمصرف جهان، به طور گسترده در لوازم خانگی، ساختمان‌سازی، حمل‌ونقل و لوازم ضروری روزانه به صورت فوم، پوشش، چسب، الاستومر و محصولات پلاستیکی به کار رفته است. با توجه به رو به اتمام رفتن منابع فسیلی، سنتز پلی‌یورتان زیستی تجدیدپذیر (BPU) راه‌حلی ایده‌آل ارائه می‌دهد. این راه‌حل با معرفی پلی‌ال‌های زیستی، ایزوسیانات یا نانوپرکننده‌های زیستی، مقدار مواد اولیه سنتی مبتنی بر نفت را کاهش می‌دهد یا حذف می‌کند [۴۰]. ترکیبات چند هیدروکسی در سنتز پلی‌یورتان ضروری هستند، زیرا به طور مؤثر می‌توانند ساختار مولکولی و خواص مکانیکی پلی‌یورتان را تنظیم کنند. روغن‌های گیاهی مانند روغن

عملکردهای مطلوب BWPU می شود

#### ۴-۲- سنتز BWPU

##### ۴-۲-۱- مونومرهای زیستی برای سنتز BWPU

با توجه به اهمیت توسعه پایدار و حفظ محیط زیست، پلی‌ال‌های زیستی به عنوان جایگزینی ایده‌آل برای مواد اولیه شیمیایی در سنتز BWPU مطرح شده‌اند. این پلی‌ال‌ها که عمدتاً از روغن‌های گیاهی و مشتقات آن‌ها به دست می‌آیند، مزایایی مانند منابع فراوان، تجدیدپذیری، سازگاری زیستی و قیمت پایین را ارائه می‌دهند.



شکل ۲. مواد اولیه متفاوت تهیه پلی‌یورتان‌های زیستی پایه آب (BWPU).

Figure 2. Different raw materials for the preparation of water-based bio-based polyurethanes. (BWPU).

روغن‌های گیاهی به دلیل ساختار زنجیره کربنی متنوع و گروه‌های فعال مانند هیدروکسیل در روغن کرچک، مواد اولیه مناسبی برای سنتز پلی‌ال‌ها به شمار می‌روند. روش‌های مختلفی مانند استریفیکاسیون، کلک شیمی، اپوکسیداسیون/شکاف حلقه و واکنش‌های افزایشی برای تبدیل این روغن‌ها به پلی‌ال‌های مورد استفاده در پلیمریزاسیون BWPU به کار گرفته می‌شوند [۵۴، ۵۷]. روغن کرچک به عنوان یک نمونه بارز از پلی‌ال‌های زیستی، به طور گسترده در تحقیقات مربوط به سنتز BWPU مورد مطالعه قرار گرفته است. ژانگ و همکاران [۵۸] با استفاده از روغن کرچک و گلیسرول، موفق به سنتز WPU با شبکه‌ای متصل عرضی شدند. این WPU به دلیل اتصال عرضی شیمیایی گلیسرول، از خواص مکانیکی عالی مانند استحکام کششی ۳۰ مگاپاسکال، مدول یانگ ۳۳۳ مگاپاسکال و ازدیاد طول در نقطه شکست ۲۶ درصد برخوردار است. پژوهشگران دیگر برای افزایش محتوای زیستی و کاربردهای تجاری BWPU، اثر بسط دهنده‌های زنجیره آبدوست و پلی‌ال‌های بسیار شاخه‌ای بر پایه روغن کرچک را

کرچک، روغن کلزا و روغن سویا پس از اپوکسیداسیون، استری شدن یا واکنش تیول-ان به طور موفقیت‌آمیزی برای سنتز BPU ترکیب شده‌اند [۴۳، ۴۱].

علاوه بر پلی‌ال‌های سنتی، سلولز زیستی نیز به عنوان ماده اولیه برای سنتز BPU به کار رفته است. این ماده می‌تواند به صورت مستقیم یا به عنوان پلی‌ال به BPU اضافه شود و امکان تقویت نانو و تهیه سبز همزمان را فراهم می‌کند [۴۴].

پلی‌یورتان پایه آب (WPU) نوع جدیدی از سیستم‌های پلی‌یورتان است که در آن به جای حلال‌های آلی، از آب به عنوان محیط پراکنندگی استفاده می‌شود. این امر مزایای متعددی از جمله سازگاری با محیط زیست، عدم انتشار VOC و خواص متنوع را به همراه دارد [۴۵]. تفاوت آشکار در مواد اولیه سنتز WPU در مقایسه با ماتریس پلی‌یورتان، استفاده از عامل افزایش زنجیر آبدوست است که نقشی اساسی در تعیین ساختار و عملکرد WPU ایفا می‌کند [۴۶]. در طی فرآیند سنتز، عامل افزایش زنجیر آبدوست (معمولاً حاوی گروه‌های کربوکسیل یا آمینو) با واکنش گروه‌های -OH یا -NH<sub>2</sub> - با گروه‌های NCO- به زنجیره اصلی پلی‌یورتان وارد می‌شود. سپس آب بدون یون با همزدن با سرعت بالا به عنوان حلال عمل کرده و امولسیون از WPU را تشکیل می‌دهد [۴۷].

WPU به دلیل خواص مکانیکی خوب، خاصیت چسبندگی، عملکرد تشکیل فیلم و هزینه کم، به طور گسترده‌ای در زمینه پوشش‌ها و چسب‌ها مورد استفاده قرار گرفته است. علاوه بر این، دانشمندان و محققان از منابع زیستی برای سنتز WPU، یعنی پلی‌یورتان زیستی پایه آب (BWPU) استفاده کرده‌اند تا به طور کامل به هدف تجدیدپذیری، تولید سبز، سازگاری با محیط زیست و عدم انتشار VOC دست یابند [۴۸، ۴۹]. ژانگ<sup>۱</sup> و همکاران [۵۰] نوع جدیدی از WPU مبتنی بر روغن گیاهی را طراحی کرده‌اند که به طور همزمان خاصیت خود ترمیمی، قابلیت باز فرآوری، حافظه شکلی و خواص مکانیکی بالا را به نمایش می‌گذارد. این امر ایده جدیدی برای کاربرد BWPU ارائه می‌دهد. تحقیقات گسترده‌ای در زمینه سنتز و کاربردهای BWPU انجام شده است [۵۱، ۵۳].

#### ۴-۱-۱- مسیره‌های سنتز پلی‌یورتان زیستی پایه آب BWPU

شکل ۲ مسیره‌های اصلی تهیه BWPU را نشان می‌دهد. این روش‌ها شامل استفاده از پلی‌ال‌های مبتنی بر روغن‌های حیوانی و گیاهی، افزایش‌دهنده‌های زنجیر زیستی، پرکننده‌های نانو پلی ساکارید و اصلاحات ضد باکتری برای دستیابی به خواص و

1-Zhang

برای رفع مشکل پایداری حرارتی پایین BWPU، از سیلوکسان برای ایجاد شبکه‌ای متصل عرضی با زنجیره پلی‌یورتان استفاده می‌شود.

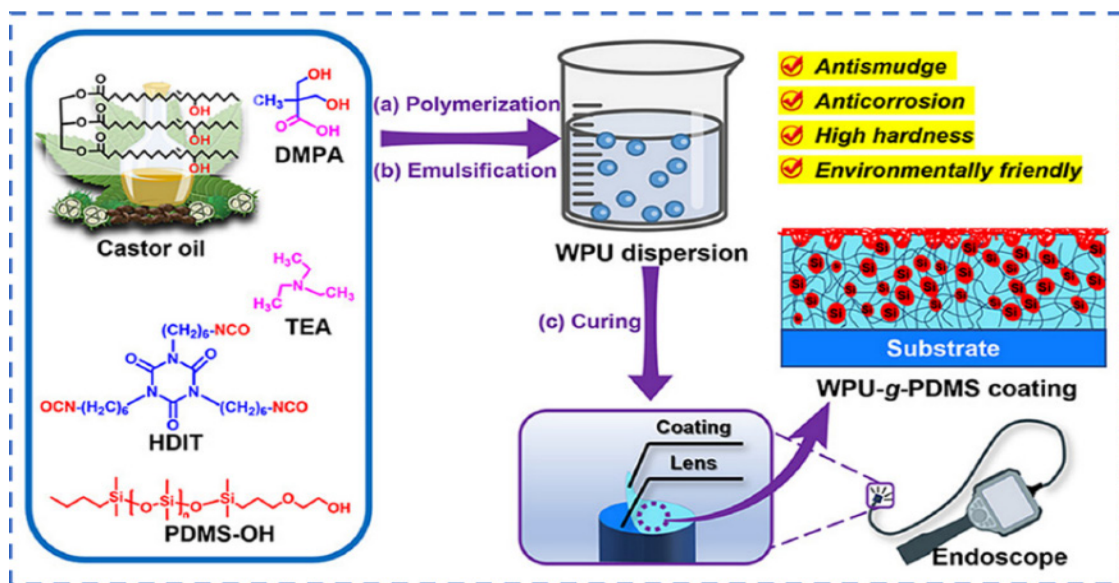
این روش با معرفی پیوندهای Si-O-Si یا نانو سیلیکا، پایداری حرارتی و خواص مکانیکی BWPU را به طور قابل توجهی ارتقا می‌دهد [۶۷، ۶۸]. همچنین، مجموعه‌ای از کامپوزیت‌های WPU/ پلی‌هگزا متیلن گوانیدین بر پایه روغن کرچک با استفاده از روش خودآرایی الکترواستاتیک تولید شده‌اند که از خواص مکانیکی عالی و خاصیت ضد میکروبی بادوام برخوردار هستند [۶۹].

#### ۴-۲-۳- کاربرد روغن سویا در سنتز BWPU

روغن سویا، ماده اولیه‌ای برای سنتز BWPU است که به دلیل عدم وجود گروه‌های هیدروکسیل، نیاز به اصلاحاتی مانند اپوکسیداسیون یا متوکسیلاسیون دارد [۷۰، ۷۱]. لاروک<sup>۲</sup> و همکاران از روغن سویا و پلی (استایرن-بوتیل آکریلات) برای سنتز لاتکس‌های هیبریدی هسته-پوسته بدون سورفکتانت با خواص مکانیکی و حرارتی بهبود یافته استفاده کرده‌اند. علاوه بر این، روغن سویای اپوکسی‌دار شده با اکریلات و پنتاریتریتول تری‌اکریلات با موفقیت در رزین یورتان آکریلات آبی پخت شونده با اشعه فرابنفش به کار گرفته شده‌اند تا به شبکه‌ای شدن سریع تحت تابش نور لامپ LED پخت شونده با اشعه فرابنفش ۳۹۵ نانومتری دست یابند. این روش کاربرد امیدوارکننده‌ای در پوشش چوب دارد. سامانه پخت شونده با اشعه فرابنفش به طور کلی از

بررسی کرده‌اند [۵۹، ۶۰]. ها<sup>۱</sup> و همکاران [۶۱] با استفاده از روغن کرچک، پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان، تری‌مر هگزامتیلن‌دی‌ایزوسیانات و اسید ۲،۲-بیس-(هیدروکسی‌متیل) پروپیونیک، پوشش‌های شفاف BWPU پیوند شده با مقادیر کمی پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان (WPU-g-PDMS) را سنتز کردند (شکل ۳). اتصال عرضی بالای حاصل از واکنش روغن کرچک با تری‌مر هگزامتیلن‌دی‌ایزوسیانات، منجر به شفافیت و سختی بالا، چسبندگی و انعطاف‌پذیری خوب پوشش WPU-g-PDMS می‌شود. علاوه بر این، شبکه پلی‌یورتان با اتصال عرضی بالا و لایه نازک PDMS هیدروفوب روی سطح پوشش، به آن خاصیت ضد خوردگی خوبی می‌بخشد. این روش، راه‌حلی برای توسعه پایدار و سازگار با محیط زیست پوشش‌های کاربردی مبتنی بر BWPU ارائه می‌دهد. علاوه بر روغن کرچک، دانشمندان از پلی‌ال‌های زیستی دیگری مانند پلی‌ال سویا، پلی‌تترامتیلن اتر گلیکول، اکتا‌هیدرو-۲،۵-پنتالن‌دی‌ال و ۱-تیوگلیسرول برای سنتز BWPU با خواص بهبود یافته مانند استحکام کششی، بازدارندگی شعله، ازدیاد طول در نقطه شکست و زاویه تماس با آب استفاده کرده‌اند [۵۶، ۷۲]. همچنین BWPU/اکریلات پخت شونده با اشعه فرابنفش با موفقیت ساخته شده است که به دلیل واکنش شبکه‌ای شدن سریع، برای کاربردهای صنعتی مناسب‌تر است [۶۵].

#### ۴-۲-۲- افزایش پایداری حرارتی BWPU با سیلوکسان و پلی‌هگزا متیلن گوانیدین

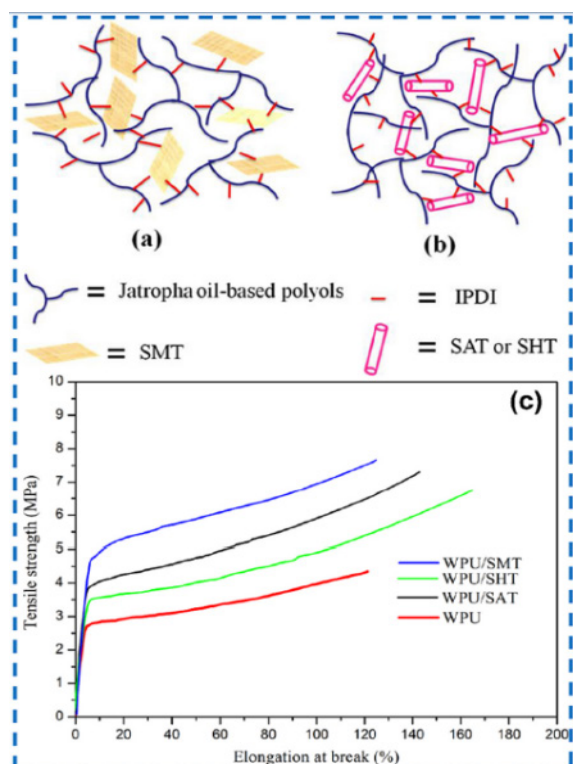


شکل ۳. روش تهیه WPU-g-PDMS [۶۱].

Figure 3. Method for preparing WPU-g-PDM [61].

از روغن پنبه‌دانه، به طراحی پراکنه‌های جدید پلی‌یورتان آبی بدون اسید دی‌متیلول پروپیونیک و بدون کاتالیزور با اندازه ذرات متفاوت (از ۳۲ نانومتر تا ۶۸ نانومتر) و خواص حرارتی و مکانیکی بهتر در افزایش محتوای هیدروکسیل دست یافتند.

پلی‌ال‌های زیستی مشتق شده از روغن‌های گیاهی معمولاً حاوی زنجیره‌های جانبی هستند. مطالعات نشان داده‌اند که WPU حاوی زنجیره‌های جانبی، آب‌گریزی، ازدیاد طول و مقاومت در برابر دمای پایین بالاتری دارند، اما پایداری حرارتی و استحکام کششی آن‌ها پایین‌تر است [۸۱].



شکل ۴. تصویر شماتیک برای تشکیل شبکه (الف) WPU/SMT (اصلاح شده با مونت موریلونیت)، (ب) WPU/SAT (اصلاح شده با آتاپولگیت) و WPU/SHT (اصلاح شده با نانولوله‌های هالوزیتی). (ج) منحنی‌های تنش-کرنش نانو کامپوزیت‌های BWPU [۷۵].

**Figure 4.** Schematic image for network formation: (a) WPU/SMT (modified with montmorillonite), (b) WPU/SAT (modified with atapulgite), and WPU/SHT (modified with halloysite nanotubes).

(c) Stress-strain curves of BWPU nanocomposites [75].

#### ۴-۲-۶- کاربرد روغن‌های حیوانی در سنتز BWPU

امروزه، روغن‌های حیوانی مانند روغن ماهی و دنبه، به عنوان منابع تجدیدپذیر زیستی، جایگزین‌های امیدوارکننده‌ای برای روغن‌های معدنی محسوب می‌شوند. این روغن‌ها را می‌توان با فرآیندهای

مزایای زمان شبکه‌ای شدن سریع، بازده آماده‌سازی بالا و هزینه کم برخوردار است. استفاده گسترده از روغن سویا در BWPU می‌تواند منجر به کمبود روغن خوراکی شود. بازیافت روغن مصرف شده راه‌حلی برای این مشکل است.

#### ۴-۲-۴- روغن جاتروفا: گزینه‌ای نویدبخش برای صنعت شیمی

روغن جاتروفا، استخراج شده از دانه‌های میوه گیاه Ricinus communis، جایگزینی امیدوارکننده برای مواد شیمیایی رایج در صنایع مختلف به شمار می‌رود. صلاح<sup>۱</sup> و همکاران [۷۳] با استفاده از این روغن، پلی‌ال‌ها، اسید دی‌متیلول پروپیونیک و ایزوسیانات، موفق به تولید پراکنه‌های سازگار با محیط زیست پلی‌یورتان آبی شدند. فیلم‌های حاصل از این پراکنه‌ها، دارای خواص الاستیک پلیمری مطلوبی هستند. علاوه بر این، صلاح و همکاران [۷۴] پایداری کلوتیدی و رئولوژی WPU مبتنی بر روغن جاتروفا را به طور مفصل بررسی کرده‌اند. نتایج نشان می‌دهد که رفتار جریان این نوع WPU مشابه محصولات تجاری است و می‌توان آن را به مدت ۱۸ ماه در دمای اتاق به طور پایدار نگهداری کرد.

تحقیقات دیگری بر روی تقویت WPU مبتنی بر روغن جاتروفا از طریق پلیمریزاسیون در محل نانوذرات رس اصلاح شده با سیلوکسان برای بهبود خواص مکانیکی آن انجام شده است [۷۵]. همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، مونت‌موریلونیت اصلاح شده، بیشترین اثر تقویت‌کنندگی را بر روی WPU دارد. گروه‌های سیلانول موجود در سیلوکسان می‌توانند با سطح نانوذرات رس پیوند شیمیایی برقرار کنند، در حالی که گروه آمین با گروه ایزوسیانات واکنش داده و منجر به ایجاد اثر تقویت‌کنندگی مناسب توسط نانوذرات رس می‌شود.

#### ۴-۲-۵- کاربرد سایر روغن‌ها در سنتز BWPU

علاوه بر روغن جاتروفا، روغن‌های گیاهی دیگری مانند روغن تانگ، روغن بذر کتان، روغن پنبه‌دانه و مونولئات سوربیتول نیز برای معرفی گروه‌های هیدروکسیل و سنتز WPU اصلاح شده‌اند [۷۶، ۷۹]. یانگ<sup>۲</sup> و همکاران [۸۰] با استفاده از فرآیند ساده تصفیه در دمای واکنش پایین، به طور مؤثری پلی‌ال‌های مبتنی بر روغن تانگ را برای تهیه مجموعه‌ای از WPU کاتیونی مبتنی بر روغن تانگ تولید کردند.

پالانیسامی<sup>۳</sup> و همکاران [۷۸] با استفاده از پلی‌ال فسفردار حاصل

1-Saalah  
2-Yang  
3-Palanisamy

**۴-۲-۸- کاربرد لاستیک طبیعی در سنتز BWPU**

لاستیک طبیعی، به عنوان تنها لاستیک تجاری، زیستی و تولید انبوه که به طور مستقیم از طبیعت به دست می‌آید، توسط کریستف کلمب کشف و توسط گودیر<sup>۵</sup> فرآوری (Vulcanized) شد [۹۰]. گروه تحقیقاتی ساتانگ<sup>۶</sup> با موفقیت لاستیک طبیعی را برای سنتز WPU هیدروکسیله اصلاح کرده‌اند [۹۱، ۹۴]. آن‌ها تاثیر وزن مولکولی لاستیک طبیعی با انتهای هیدروکسیل، مقدار افزایش دهنده زنجیره هیدروفیل، نسبت NCO به OH و امولسیفایر را بر خواص WPU به طور مفصل بررسی کرده‌اند. ساتانگ و همکاران [۹۵] برای اولین بار WPU کاتیونی را بر پایه پلی‌ال‌های لاستیک طبیعی دوسرعاملدار<sup>۷</sup> هیدروکسیله اپوکسید شده گزارش دادند که از آب‌دوستی خوب، انرژی سطحی بالا و عملکرد چسبندگی مناسب برخوردار است. مدول یانگ فیلم BWPU با افزایش گروه‌های اپوکسی افزایش می‌یابد، در حالی که استحکام کششی روندی عکس دارد. تشکیل گروه‌های اپوکسی همچنین مکان‌های فعالی را برای چسبندگی بالای آن فراهم می‌کند.

علاوه بر این، از ترکیب لاستیک طبیعی تله‌شیمی هیدروکسیل و روغن هسته هیدروکسیله شده برای سنتز امولسیون BWPU استفاده شده است که متعاقباً با آکریلات‌ها پیوند زده می‌شود تا قابلیت واکنش و استحکام چسبندگی آن افزایش یابد [۹۶]. نتایج تست چسبندگی نشان می‌دهد که BWPU سنتز شده، اثر اتصال خوبی روی چرم گاوی واقعی دارد، با توجه به مطالعات فوق، لاستیک طبیعی هیدروکسیله برای تهیه WPU با خواص مکانیکی مناسب، پایداری حرارتی و عملکرد نگهداری طولانی مدت ایده‌آل است.

**۴-۲-۹- نقش امولسیفایرهای زیستی در سنتز****BWPU**

برای سنتز BWPU به طور سنتی از امولسیفایرهای داخلی مبتنی بر نفت مانند اسید دی‌متیلول پروپیونیک و اسید دی‌متیلول بوتیریک استفاده می‌کنند. این امولسیفایرها، BWPU را با معرفی گروه‌های هیدروفیل به زنجیره‌های مولکولی، به صورت امولسیون در می‌آورند.

در سال‌های اخیر، امولسیفایرهای زیستی به عنوان جایگزینی پایدار و سازگار با محیط زیست، مورد توجه قرار گرفته‌اند. موجی<sup>۸</sup> و همکاران [۹۷] با استفاده از اسید تارتاریک به جای اسید دی

اصلاحی به پلی‌ال‌های زیستی تبدیل کرد که در تولید مواد مختلف کاربرد دارند.

تران<sup>۱</sup> و همکاران [۸۲] با استفاده از تکنیک کاویتاسیون، موفق به سنتز بیوپلی‌ال روغن گرباوی<sup>۲</sup> از روغن ماهی گرباوی شدند. این روش مزایایی مانند بازده واکنش بالا، دمای واکنش پایین و زمان کوتاه را به همراه دارد. بیوپلی‌ال روغن گرباوی سنتز شده، در دماهای پایین عملکرد مطلوبی از خود نشان می‌دهد و از گرانبوی بالا، پایداری اکسیداتیو و زیست‌تخریب‌پذیری مناسبی برخوردار است.

بناش<sup>۳</sup> و همکاران [۸۳] نیز با بازیافت فوم‌های انعطاف‌پذیر پلی‌یورتان ساخته شده از پلی‌ال‌های مبتنی بر روغن ماهی و روغن کرچک، پلی‌ال‌های بازیافتی تولید کردند. از این پلی‌ال‌های بازیافتی با موفقیت برای تولید فوم سخت پلی‌یورتان استفاده شد. علاوه بر این، دنبه، منبع تجدیدپذیر دیگری در بخش کشاورزی، به راحتی قابل تبدیل به دنبه اپوکسید شده است. واکنش دنبه اپوکسید شده با سوربیتول و اکسید پروپیلن، پلی‌ال‌های با عملکرد بالا را به ارمغان می‌دهد که در تولید فوم‌های پلی‌یورتان با دانسیته بالا کاربرد دارند [۸۴].

**۴-۲-۷- نقش پلی‌کاپرولاکتون در سنتز BWPU**

پلی‌کاپرولاکتون به دلیل سازگاری زیستی و زیست‌تخریب‌پذیری بالا، به عنوان جایگزینی امیدوارکننده برای مواد شیمیایی رایج در سنتز WPU مورد توجه قرار گرفته است. این ماده به طور کامل طی ۶ تا ۱۲ ماه در محیط طبیعی تجزیه می‌شود و از این رو، دی‌ال پلی‌کاپرولاکتون به عنوان بخش نرم در ساختار WPU به کار گرفته شده است [۸۵، ۸۶].

ساختار کریستالی پلی‌کاپرولاکتون، جداسازی فازی داخلی را در WPU بر پایه دی‌ال پلی‌کاپرولاکتون پس از تشکیل فیلم تسهیل می‌کند و منجر به خواص مکانیکی عالی آن می‌شود.

در تحقیقی دیگر، از اسید تانیک، یک ترکیب چند هیدروکسی، برای اتصال عرضی WPU و ارتقای استحکام کششی، مدول یانگ و پایداری حرارتی آن استفاده شده است [۸۷، ۸۸]. رن<sup>۴</sup> و همکاران [۸۹] نیز با کمک گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل اسید گالیک، موفق به سنتز WPU با اتصال عرضی سازگار با محیط زیست شدند. این یافته‌ها نشان می‌دهد که اصلاح با اتصال عرضی، روشی مؤثر برای ارتقای خواص مکانیکی فیلم‌های WPU است.

5-Goodyear  
6-Saetung's group  
7-telechelic  
8-Mucci

1-Tran  
2-Cod liver oil  
3-Bene  
4-Ren

ایسیزا<sup>۲</sup> و همکاران، از نانوذرات سلولز تهیه شده با روش های مختلف برای تقویت BWPU استفاده کردند و نتایج نشان داد که نانوذرات سلولز تهیه شده با روش های آنزیمی، پایداری ترمومکانیکی و خواص مکانیکی BWPU را به طور قابل توجهی ارتقا می دهند. علاوه بر این، سلولز می تواند به صورت اکسیداتیو اصلاح شود تا مکان های فعال شیمیایی برای تقویت BWPU ایجاد شود. نانو الیاف سلولز با درجات مختلف کربوکسیل شدن، منجر به افزایش چشمگیر در مدول، تنش تسلیم و تنش شکست BWPU می شوند. پیوند هیدروژنی و اصلاح سطح سلولز با آمینوپلی سیل سسکویوکسان ها، نقش مهمی در ایجاد اثر تقویت کنندگی قوی دارند.

استفاده از نانوذرات زیستی، روشی سازگار با محیط زیست برای تقویت BWPU و ارتقای خواص آن ارائه می دهد. این امر، کاربردهای جدیدی برای BWPU در زمینه های مختلف مانند بسته بندی، پوشش ها و مواد کامپوزیتی ایجاد می کند.

لیگنین به عنوان یک ماده زیست توده فراوان، با ساختار شبکه ای سه بعدی و خواص جذب UV مناسب، منبعی تجدیدپذیر و ارزشمند در میان ترکیبات آروماتیک محسوب می شود. محققان به طور فزاینده ای از لیگنین برای تقویت BWPU و بهبود خواص آن استفاده می کنند.

ژانگ و همکاران [۱۰۰] با استفاده از لیگنین سولفونات سدیم، نانوکامپوزیتی با محتوای زیستی ۷۰ درصد و خواص مکانیکی چشمگیر تولید کردند. این خواص عالی به اثر تقویت کنندگی نانومقیاس لیگنین سولفونات سدیم، تشکیل پیوندهای عرضی فیزیکی مناسب و استحکام ذاتی لیگنین نسبت داده می شود.

ژو<sup>۳</sup> و همکاران [۱۰۱] نیز با استفاده از لیگنین قلبایی صنعتی به عنوان بسط دهنده زنجیره آب دوست، مجموعه ای از امولسیون های BWPU مبتنی بر لیگنین با مقادیر مختلف لیگنین تهیه کردند. این فیلم ها در برابر فرسایش UV مقاومت خوبی از خود نشان دادند. مشاهدات میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان داد که لیگنین به طور یکنواخت در ماتریس پراکنده شده است که دلیل اصلی خواص عالی نانوکامپوزیت ها است.

علاوه بر لیگنین، از مواد دیگری مانند آلژینات سدیم و نقاط کوانتومی زیستی نیز برای تقویت BWPU و ارتقای خواص آن مانند استحکام کششی، مدول، چقرمگی و پایداری حرارتی استفاده می شود [۱۰۲، ۱۰۳]. استفاده از نانو پرکننده های زیستی در BWPU، محتوای زیستی آن را افزایش می دهد و مزایای زیست محیطی قابل توجهی به همراه دارد.

متیلول پروپیونیک، BWPU با محتوای زیستی بالا و دمای انتقال شیشه ای پایین تر (مناسب برای مواد انعطاف پذیر) سنتز کردند. ژانگ و همکاران [۹۸] با موفقیت یک امولسیفایر کاملاً زیستی از روغن سویا و اسید گلو تاریک بدون نیاز به حلال و با روش خود-کاتالیستی تهیه کردند. این امولسیفایر، پایداری، محتوای زیستی و محتوای جامد BWPU را به طور قابل توجهی افزایش داد.

امولسیفایرهای داخلی بر پایه روغن آفتابگردان نیز مورد مطالعه قرار گرفته اند. ژانگ و همکاران [۹۹] با استفاده از واکنش فتوشیمیایی کلیک، تیول-ان، یک امولسیفایر کاملاً زیستی از روغن کرچک و مشتق سیستین در دمای اتاق سنتز کردند. این امولسیفایر، پلیمریزاسیون ساده و قابل ارتقا، محتوای زیستی ۱۰۰ درصد و BWPU با استحکام کششی و چقرمگی بالا را به ارمغان آورد.

نتایج نشان می دهد که طراحی و سنتز دقیق امولسیفایرهای داخلی زیستی، روشی نوین برای سنتز BWPU با خواص مکانیکی، پایداری و عملکرد ترمودینامیکی برتر ارائه می دهد و ایده جدیدی برای پلیمریزاسیون BWPU با عملکرد بالا به شمار می رود.

## ۴-۲-۱۰- نانو پرکننده های زیستی برای سنتز BWPU

استفاده از نانوذرات زیستی مانند سلولز، کیتوزان، نشاسته و لیگنین، روشی کارآمد برای تقویت و افزایش استحکام BWPU است. سلولز به عنوان فراوان ترین منبع پلیمری تجدیدپذیر، به دلیل ویژگی های منحصر به فرد و پایداری، جایگاه ویژه ای در این میان دارد. لیگنین نیز به عنوان دومین پلیمر طبیعی فراوان، پتانسیل قابل توجهی برای تقویت BWPU نشان می دهد.

مطالعات گسترده ای برای بررسی اثر نانوذرات سلولز بر خواص BWPU انجام شده است. نتایج نشان می دهد که افزودن سلولز، به طور قابل توجهی خواص مکانیکی فیلم های BWPU را بهبود می بخشد. پراکندگی یکنواخت سلولز در آب، از تمرکز تنش ناشی از تجمع جلوگیری می کند و گروه های هیدروکسیل موجود در سلولز، پیوند هیدروژنی قوی با گروه های کربوکسیل و استر در ساختار پلی یورتان ایجاد می کنند که مانع از پیشرفت ترک می شود.

یو<sup>۱</sup> و همکاران، اثر تقویتی نانوذرات کریستالی سلولز بر WPU مبتنی بر روغن کرچک را بررسی کردند و افزایش قابل توجهی در استحکام کششی و مدول یانگ آن مشاهده کردند. همچنین، نانوذرات کریستالی سلولز، جدایش میکروفاز BWPU را بهبود می بخشد و دمای انتقال شیشه ای بخش های نرم و سخت را افزایش می دهند.

2-Eceiza  
3-Zhou

1-Yu

#### ۴-۳- اصلاح آنتی باکتریال BWPU

یکی از کاربردهای مهم BWPU، ایجاد سطوحی با خاصیت ضدباکتری است. این امر با اتصال، آزادسازی و افزودن مواد ضدباکتری به ساختار BWPU انجام می‌شود. محققان با موفقیت نمک‌های آمونیوم چهارپایه را به BWPU متصل کردند و این کار منجر به خاصیت ضد عفونی‌کنندگی آن در برابر باکتری‌های گرم منفی مانند *E. coli* و گرم مثبت مانند *S. epidermidis* شد. این فیلم دارای زیست‌سازگاری مطلوبی است و خاصیت ضدباکتری تماسی قابل‌بازبایی دارد. همچنین، پیوند زدن BWPU با اتر دیگلیسیدیل اتیلن پایداری آن را افزایش می‌دهد. ژانگ و همکاران نشان دادند که با افزایش محتوای N-متیل دیاتانول آمین و کاهش گروه‌های فعال پلی‌ال، فعالیت ضدباکتری BWPU در برابر *Vibrio parahaemolyticus* افزایش می‌یابد، اما تاثیر چندانی بر روی *Listeria monocytogenes* ندارد.

ژنگ و همکاران از اسید فنلیک طبیعی به عنوان خنثی‌کننده در BWPU استفاده کردند. این کار نه تنها استحکام کششی ماتریس را افزایش داد، بلکه جذب UV و خاصیت ضدباکتری آن (در برابر باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی) را نیز بهبود بخشید. این روش راهی جدید برای سنتز BWPU های پیشرفته با عملکردهای مختلف ارائه می‌دهد. اضافه کردن ترکیبات ضد میکروب مانند نقره و کارواکرول، روشی کارآمد برای ایجاد خاصیت ضدباکتری در BWPU است. اونال<sup>۱</sup> و همکاران [۱۰۴] نانوذرات ضد میکروبی بر پایه نانولوله‌های هالوزیت حاوی کارواکرول و نانوکامپوزیت‌های پایه آب آن‌ها با عملکرد ضدباکتری را معرفی کردند. نانولوله‌های هالوزیت، نوعی ماده معدنی رسی با ساختار لوله‌ای توخالی و دوستدار آب هستند که به دلیل این ساختار، قابلیت ترکیب با مواد ضد میکروب و ضد پیری را دارند.

فو و همکاران [۱۰۵] نیز یک نانوکامپوزیت پایه روغن گیاهی تقویت شده با نانولوله‌های هالوزیت حاوی نقره را طراحی کردند که خاصیت ضدباکتری عالی در برابر باکتری‌های گرم مثبت مانند استافیلوکوکوس اورئوس و گرم منفی مانند اشریشیاکلی دارد. نانوذرات نقره با قطر حدود ۵ نانومتر، با استفاده از سدیم بوروهیدرید ( $\text{NaBH}_4$ ) روی سطح نانولوله‌های هالوزیت اصلاح شده با ۳- (۲-آمینو اتیل آمینو) پروپیل دی متوکسی متیل سیلان و کیتوزان تولید شدند که عامل اصلی عملکرد ضدباکتری خوب این نانوکامپوزیت‌ها است. علاوه بر این، مطالعاتی بر روی کیتوزان پروتون‌دار و سلولز کربوکسیله شده همراه با نانوذرات نقره برای افزودن خاصیت ضدباکتری به BWPU انجام شده است

[۱۰۷، ۱۰۶]. کاربرد دیگر نانوذرات در BWPU، ارتقای خواص مکانیکی فیلم آن است. محققان یک سیستم انتقال آفت‌کش مبتنی بر روغن کرچک BWPU توسعه دادند و نتایج نشان داد که کامپوزیت‌های کاتیونی BWPU، رفتار آزادسازی تدریجی و محافظت فتوحهراتی بهتری برای *azadirachtin* ایجاد می‌کنند. BWPU مورد استفاده در این مطالعه، جذب، مقاومت در برابر باران، ظرفیت نگهداری، محافظت و رفتار آزادسازی تدریجی را بهبود بخشیده است و می‌تواند به عنوان مرجعی برای طراحی سیستم‌های انتقال آفت‌کش سازگار با محیط زیست مورد استفاده قرار گیرد. همچنین، نوع جدیدی از WPU پایه روغن آفتابگردان بر پایه آب برای انتقال مداوم داروهای آب‌گریز مورد بررسی قرار گرفته است [۱۰۸]. نتایج بررسی حیات سلولی MCF-7 *in vitro* نشان داد که نانوذرات بارگذاری شده با رالوکسیفن بعد از ۷۲ ساعت اثر ضد تکثیر عالی بر سلول‌های سرطان سینه نسبت به گروه کنترل داشتند. این‌ها نشان‌دهنده چشم‌اندازهای کاربردی گسترده و ارزش تجاری قابل توجه اصلاحات ضدباکتریایی BWPU است.

#### ۴-۴- WPU کاملاً زیستی

یک ماده کاملاً بیوپایه به نام WPU، از منابع تجدیدپذیر چون روغن سبزی و سلولز به طور کامل تولید می‌شود که ردپای کربن و اثرات زیست محیطی کمی دارد که برای توسعه پایدار مهم است. چن<sup>۲</sup> و همکاران [۱۰۹] یک روش جدید برای تولید WPU مبتنی بر روغن کاستور را ابداع کردند، که عملکرد محصول و هزینه‌های تولید آن امکانات کاربردی بیشتری را ارائه می‌دهد. هر چند نیاز به تحقیقات و توسعه بیشتری برای بهبود فرآیند تولید و مشکلات سنتز آن وجود دارد. با توجه به ویژگی‌های زیست محیطی و پایداری آن، انتظار این می‌رود که WPU کاملاً بیوپایه با پیشرفت تکنولوژی و توسعه پایدار، در آینده کاربردهای گسترده‌تری پیدا کند.

#### ۴-۵- کاربردهای BWPU

##### ۴-۵-۱- کاربرد BWPU در پوشش‌ها

پوشش لایه نازکی است که به منظور محافظت، عایق کاری، تزئین و ضد الکتریسیته بر روی فلز، پارچه، پلاستیک و سایر لایه‌ها اعمال می‌شود. کولکارنی<sup>۳</sup> و همکاران [۱۱۰] پوشش‌های فلزی BWPU مقاوم در برابر خوردگی، مقاوم در برابر هوا، بر پایه پلی استرآمید انواع روغن‌های گیاهی (روغن دانه کتان/کرچک/کارنیا) و اسید ایتاکونیک طراحی کردند و ریزساختار و خواص ماکروسکوپی

2-Chen

3-Kulkarni

1-Unal

ساردن<sup>۴</sup> و همکاران [۱۱۴] یک مطالعه عمیق بر روی یک پوشش WPU مقاوم به آتش و خود تصلیح با پایه روغن کتان سیلانیزه آزاد از هالوژن انجام داده‌اند. فیلم WPU با ۸/۷٪ وزنی مواد ضد آتش حاوی فسفر مقدار شاخص اکسیژن محدود ۳۰/۴٪ را نشان داد. نتایج تحقیقات فوق نشان می‌دهد که پتانسیل بزرگی در استفاده پوشش‌های BWPU، به خصوص پوشش‌های کاربردی، وجود دارد که ارزش ادامه تحقیق را دارند.

## ۴-۵-۲- کاربرد BWPU در مواد ضد میکروبی

با پیشرفت مواد پزشکی، پوشش‌ها یا سطوح ضد عفونی نیز به شدت توسعه یافته‌اند. ژنگ و همکاران [۱۱۵] نتوانستند تاثیر اسیدهای مختلف بر ویژگی‌های پلی‌یورتان‌های آبی کاتیونی مبتنی بر زیستی را گزارش دهند و اثر آن‌ها با انتخاب اسید به راحتی قابل کنترل است. این موضوع توسعه کاربردهای ضد میکروبی برای BWPU را ترویج می‌دهد. همچنین، استفاده از اسیدهای آمینه در فرآیند تعدیل به حالت نیترو پلی‌یورتان کاتیونی می‌تواند به طور مؤثر از معایب بو و آلاینده‌های ایجاد شده توسط اسید هیدروکلریک و استیک اسید جلوگیری نماید. علاوه بر این، ژانگ و همکاران [۱۱۶] برای افزایش مقاومت آفت‌کش‌های کشاورزی در برابر بارندگی، نانوذره‌ای را طراحی کردند که در آن صابون چای، یک آفت‌کش زیستی سبز و کارآمد، با یک WPU مبتنی بر روغن گیاهی سازگار با محیط زیست مخلوط شده بود. سیستم BWPU گزارش شده در این مقاله دارای مزایای هزینه کم، عملکرد ساده، پلیمر قابل تجزیه، مقاومت خوب در برابر باران، توانایی مهار کردن رشد قوی میکروبیوم برنجی است که پتانسیل‌های گسترده‌ای در کاربردهای مقاومت در برابر آفات دارد. همچنین، استفاده از نانوذرات نقره/BWPU در چسب‌های ضد عفونی نیز مورد بررسی قرار گرفته است [۱۱۷]. حضور نانوذرات نقره می‌تواند تضمین کند که چسب دارای ویژگی‌های خوب ضد عفونی باشد. مشاهده می‌شود که BWPU با خواص ضد عفونی به دلیل فرآیند آماده‌سازی ساده، هزینه کم، عملکرد برتر و محیط زیست‌دوست توجه بسیاری جلب کرده است.

## ۴-۵-۳- سایر کاربردهای BWPU

در این جا، برخی از کاربردهای دیگر BWPU ارائه شده است که شامل پوشش‌های نانوکامپوزیت خودترمیم‌کننده، عوامل اندازه‌گیری الیاف کربن و مواد سد شیمیایی الکترومغناطیسی می‌باشد. لو<sup>۵</sup> و همکاران [۱۱۸] گرافن اصلاح شده را به WPU

را مشخص کردند: مانند ساختار مولکولی، دمای انتقال شیشه، براقیت، چسبندگی و مقاومت در برابر خوردگی. این پوشش‌ها از استانداردهای مختلفی مانند براقیت، مقاومت در مقابل اسید و باز، و آزمون‌های انعطاف‌پذیری با موفقیت گذر کرده‌اند. BWPU تهیه شده بر اساس اسید ایتاکونیک و روغن گیاهی، می‌تواند به طور مؤثر جایگزین استفاده از مواد اولیه مبتنی بر نفت سنتی شود. ناردلی<sup>۱</sup> و همکاران [۱۱۱] مکانیسم مهار خوردگی پوشش‌های پلی‌یورتان اصلاح شده با تانن را از طریق آزمایش‌های جامع توضیح دادند، با توجه به این نکته که تانن عمدتاً یک بازدارنده آندی است. همچنین، نانوکریستال‌های سلولزی و نانوسیلیکا به امولسیون‌های BWPU افزوده شده‌اند تا آب‌گریزی، سختی و حساسیت به رطوبت پوشش‌ها را تنظیم کرده و به موازات با نیازهای متنوع کاربردی هماهنگ شوند. استفاده از BWPU به عنوان یک پوشش بافتی برای افزایش خاصیت ضدآبی، دوام و راحتی بافت‌ها نیز توجه پژوهشگران را جلب کرده است. مطالعات نشان داده‌اند که شیخ<sup>۲</sup> و همکاران [۱۱۲] با موفقیت یک WPU ضد باکتریایی نوین از پلی‌ال‌های مبتنی بر مواد زیستی برای پوشش بافت تهیه کردند. نتایج نشان داد که بافت پوشش داده شده فعالیت ضد باکتریایی خوبی، تراوایی هوا و پایداری حرارتی داشت. ویژگی‌های ضد باکتریایی خوب ممکن است به دلیل تشکیل نمک‌های آمونیوم چهارتایی باشد. از سوی دیگر، چوب به عنوان ماده اولیه اصلی برای ساخت میلمان استفاده می‌شود، و پوشش‌دهی و تزئین سطح آن نیز می‌تواند از طریق پوشش‌های BWPU برای بهبود ویژگی‌های مکانیکی، ویژگی‌های زیبایی و مقاومت در برابر آب زیرسطح انجام شود. او<sup>۳</sup> و همکاران [۱۱۳] از یک روش ساده نفوذ از طریق مکمل نفتی دانه کتان مبتنی بر WPU به تخته‌های چوب تکه‌تکه استفاده کردند تا محصولات تزئینی انعطاف‌پذیر توسعه دهند. از طریق نفوذ WPU و ترکیب رابط خوب، مقاومت کششی عرضی ماتریس از ۰/۷ مگاپاسکال به ۳/۸ مگاپاسکال افزایش یافت و مقاومت کششی طولی از ۶۴/۲ مگاپاسکال به ۱۱۴/۷ مگاپاسکال افزایش یافت. علاوه بر این، یک پوشش BWPU با توانایی شکست بالا و مقاومت به آتش سوزی با وارد کردن یک تمدن زنجیره‌ای حاوی عناصر فسفر به وجود آمد. از طریق معرفی زنجیره‌ای حاوی فسفر، مقاومت کششی، شکست سختی، کشش در نقطه شکست و مقاومت به آتش سوزی فیلم BWPU به طور قابل توجهی بهبود یافت و شاخص اکسیژن محدود به ۲۸٪/۲ افزایش یافت.

1-Nardeli  
2-Sheikh  
3-Ou

4-Sardon  
5-Lu

فرآیند سل-ژل را برای تولید (۳-آمینوپروپیل) تری اتوکسی سیلان برای بهبود پایداری گرمایی و ویژگی‌های مکانیکی ماتریس با افزایش چگالی عامل اتصال دهنده انجام داد [۱۲۷]. زمان شبکه ای شدن چسب در برنامه‌های عملی بسیار اهمیت دارد. نهایتاً، پوشش‌های پلی‌یورتان قابل پخت با اشعه ماوراء بنفش پایه آب با محتوای بالای از منابع زیستی (بیش از ۹۰ درصد) با زمان شبکه ای شدن سریع و حدود ۳ دقیقه توسط لیو و همکاران [۱۲۸] تهیه شد. این پوشش ایده‌آل برای تولید چسب‌های سبز است. WPU مبتنی بر روغن‌های گیاهی همچنین برای اتصال کاتد سولفور در باتری‌های لیتیوم-سولفور مورد استفاده قرار می‌گیرد، زیرا حاوی تعداد زیادی گروه پولار در ساختار خود است که با جذب مؤثر لیتیوم پلی‌سولفیدها در الکترولیت مانع از انجام شکست جلوگیری می‌کند. به نظر می‌رسد چسب‌های BWPU به تدریج به دلیل مزایای قابل تجدید، سازگار بودن با محیط زیست و عملکرد برجسته توسط پژوهشگران تحت توجه قرار گرفته‌اند.

## ۵- پلی‌یورتان‌های عاری از ایزوسیانات

### ۵-۱- مقدمه

با وجود مزایای فراوان، چالش‌هایی نیز در خصوص تولید پلی‌یورتان وجود دارد. یکی از مشکلات اصلی، استفاده از ایزوسیانات سمی و حساس به رطوبت در فرآیند تولید است. وجود این ماده خطرناک، تولید پلی‌یورتان را به فرآیندی بسیار سمی و خطرناک تبدیل می‌کند. به علاوه، بخش عمده‌ای از پلی‌یورتان موجود، از مواد شیمیایی مبتنی بر نفت خام (تجدید ناپذیر) به دست می‌آید. این چالش‌ها، محققان و صنایع را به یافتن روش‌های جایگزین سازگار با محیط زیست و پایدارتر برای تولید پلی‌یورتان سوق می‌دهد. اخیراً با توجه به اهمیت «شیمی سبز»، پیشرفت در تولید پلی‌یورتان زیستی بر ساخت «پلی‌ال زیستی»، «ایزوسیانات زیستی»، و «پلی‌یورتان بدون ایزوسیانات» متمرکز شده است [۱۲۹]. به ویژه، پلی‌یورتان بدون ایزوسیانات (NIPU) به دلیل مزایای فراوان این روش، مورد توجه محققان قرار گرفته است. تولید NIPU به دلیل عدم وجود ایزوسیانات، ایمن‌تر است، اثرات زیست‌محیطی کمتری دارد، انتشار ترکیبات آلی فرار را کاهش می‌دهد و پتانسیل صرفه‌جویی در هزینه را داراست. سنتز NIPU را می‌توان بدون نیاز به کاتالیزور و حلال در شرایط واکنش ملایم انجام داد. استفاده از روغن‌های گیاهی برای تولید NIPU به دلیل فراوانی، تجدیدپذیری، دوستدار محیط زیست بودن و کاهش سمیت و خطرات سلامتی منطقی است.

اضافه کردند تا جذب UV، هدایت الکتریکی و خودترمیمی را بهبود بخشند. این پوشش نانوکامپوزیت با افزودن گرافن تغییر یافته با لیگن، توانایی ترمیم ۱۰۰ درصدی را پس از ۱۵۰ ثانیه تابش فرورسرخ دارد، که نویسندگان این مطالعه این توانایی را به مشارکت‌های آنتروپی و انتالپی گرافن تغییر یافته با لیگن نسبت داده‌اند. همچنین، ژانگ و همکاران [۱۱۹] یک BWPU مبتنی بر روغن کرچک پایدار و دوست دار محیط زیست برای کاهش سمیت و آلودگی اسپری مدلینگ مو طراحی کردند. ویژگی‌های فیلم‌های BWPU شامل جذب رطوبت کم، عبور نور بالا، خصوصیات آبدوستی و خواص مکانیکی مطلوب می‌باشد. زمانی که مدول یانگ از ۵۰ مگاپاسکال بیشتر شود، ازدیاد طول در هنگام شکست در محدوده ۱۵ تا ۳۰۰ درصد کنترل می‌شود و جذب رطوبت در محدوده ۴ درصد است. این نمونه‌ها خاصیت حالت‌دهی موی خوبی دارند و هیچ نشانه‌ای از تحریک در پوست خرگوش ندارند، که در حال حاضر بهتر از اسپری حالت دهنده موی تجاری است. ژانگ و همکاران [۱۲۰] گروه‌های آمونیوم نوع چهارم<sup>۱</sup> را روی یک BWPU مبتنی بر روغن کرچک پیوند داده‌اند. با ترکیب ژلاتین با غلظت‌های مختلف از BWPU مبتنی بر روغن کرچک، فیلم‌های ترکیبی تولید شدند که دارای اثر مهار مناسب بر روی باکتری‌های اشرشیاکلی و استافیلوکوکوس اورئوس بودند به دلیل توانایی ضد باکتری آمونیوم کواترنری. این فیلم ترکیبی می‌تواند در بسته‌بندی مواد غذایی به عنوان جایگزین قابل استفاده باشد. در مقابل، برای افزایش چسبندگی بین ذرات تقویت کننده الیاف کربن و ماتریس نایلون ۶ در کامپوزیت‌های مربوطه، از WPU مشتق شده از اسید تارتاریک به عنوان عامل آهار استفاده شد [۱۲۱]. همچنین، برخی از تحقیق‌گران BWPU را با گرافن / نانو لوله‌های کربن یا MXene ترکیب کرده‌اند تا سنسورهای فشار بسیار حساس یا فیلم‌های سد الکترومغناطیسی با کارایی بالا را آماده کنند، زیرا فیلم‌های BWPU دارای مقاومت خستگی خوب، قابلیت طراحی سازه و دوستدار محیط زیست هستند [۱۲۲، ۱۲۳]. از مطالعات فوق می‌توان دید که به دلیل ویژگی‌های خوب و آسانی آماده‌سازی، BWPU چشم‌اندازهای کاربرد گسترده‌ای در جوانب مختلف دارد. BWPU به دلیل خصوصیات ضدآلودگی، تشکیل فیلم عالی و چسبندگی قوی در زمینه چسب‌ها استفاده می‌شود [۱۲۴، ۱۲۵]. در یک تحقیق، چاکچ<sup>۲</sup> و تیمش [۱۲۶] یک چسب BWPU با استفاده از محصولات گلاکولیز پلی‌اتیلن ترفتالات و روغن بذر کاستور به عنوان مواد اولیه ساختند و از هگزامتوکسی متیل ملامین به عنوان عامل اتصال دهنده استفاده کردند. همچنین، چاکچ

1-quaternary ammonium groups

2-Caki'c

## ۵-۲- نگاهی به مواد پلی یورتان - عاری از ایزوسیانات (NIPU)

پلی یورتان در بسیاری از کاربردها، ایمن و خنثی در نظر گرفته می شود. با وجود این، مونومرهای ایزوسیانات موجود در آن، خطراتی برای سلامتی به همراه دارند. ایزوسیانات ها به عنوان مواد شیمیایی با واکنش پذیری بالا، در صورت تماس، می توانند باعث تحریک پوست، چشم و سیستم تنفسی شوند. بنابراین، در زمان جابه جایی، حمل و نقل و نگهداری این مواد، رعایت دقیق نکات ایمنی ضروری است.

علاوه بر این، در تولید ایزوسیانات از فسژن، گازی سمی و مرگبار، به عنوان ماده اولیه استفاده می شود که خطرات خاص خود را دارد. همچنین، ایزوسیانات می تواند به آلودگی هوا، به ویژه به شکل ترکیبات آلی فرار که در فرآیند تولید آزاد می شوند، کمک کند. این امر کیفیت هوا را تحت تاثیر قرار داده و به طور بالقوه باعث ایجاد مشکلات زیست محیطی می شود [۱۳۰].

یکی دیگر از نگرانی ها در تولید پلی یورتان، حساسیت ایزوسیانات به رطوبت است. آن ها با آب واکنش پذیری بالایی دارند و در صورت تماس، می توانند به سرعت واکنش نشان دهند. این واکنش می تواند منجر به سفت شدن زودرس مواد و در نتیجه، تولید محصولات جانبی غیر قابل استفاده شود [۱۳۱]. در نهایت، همانند اکثر پلیمرها، پیش ماده های پلی یورتان یعنی پلی ال ها و ایزوسیانات، عمدتاً از مواد اولیه شیمیایی به دست می آیند که بر پایه منابع تجدیدناپذیر نفت یا گاز طبیعی هستند.

روند رو به رشدی برای تولید پلی یورتان دوستدار محیط زیست با روشی غیر از بکارگیری ایزوسیانات در حال شکل گیری است. روش های مختلف تولید پلی یورتان عاری از ایزوسیانات (NIPU)، عمدتاً بر واکنش گروه های کربنات حلقوی و آمین استوار است. با استفاده از این روش، NIPU می تواند نیاز به ایزوسیانات یا مشتقات فسژن را از بین ببرد و به جذب دی اکسید کربن کمک کند. بدون استفاده از ایزوسیانات، سنتز NIPU از نظر ایمنی و تأثیر زیست محیطی مطمئن در نظر گرفته می شود. علاوه بر اینکه NIPU نسبت به رطوبت حساس نیست، تولید آن از ترکیبات آلی فرار نیز بسیار کم و یا اصلاً استفاده نمی کند. با این حال، با وجود امیدوار کننده بودن، برخی چالش های فنی همچنان مانع تجاری سازی NIPU می شوند، مانند پلیمریزاسیون کند، زمان واکنش طولانی، خواص مکانیکی پایین و مشکل سنتز محصولات با وزن مولکولی بالا. عوامل مختلفی از جمله غلظت و نسبت مونومرها، شرایط سنتز (دما، فشار و زمان واکنش)، نوع و حضور کاتالیست ها و مکانیسم پلیمریزاسیون بر تولید محصولات با وزن

مولکولی بالا تأثیر می گذارد.

## ۵-۳- اولین مطالعات در مورد NIPU

اولین بسترهای ساخت NIPU در سال ۱۹۵۷ توسط دایر<sup>۱</sup> و اسکات<sup>۲</sup> معرفی شد. آن ها در مطالعه خود، روشی برای سنتز یورتان ها و اوره حلقوی با واکنش دادن کربنات اتیلن و انواع دی آمین برای تولید β-هیدروکسی کاربامات ارائه کردند. این ترکیبات متعاقباً از طریق یک واکنش ترانس استریفیکاسیون متراکم شدند [۱۳۲]. از آن زمان به بعد، NIPU مبتنی بر شیمی کربنات حلقوی-آمین به عنوان یک حوزه مهم تحقیقاتی ظهور کرد. در حال حاضر، چهار رویکرد اصلی برای سنتز NIPU وجود دارد، از جمله چند متراکم شدن، پلیمریزاسیون حلقه گشا، بازآرایی و واکنش پلیمریزاسیون افزایشی.

## ۵-۴- مواد اولیه کلیدی برای ساخت NIPU از طریق واکنش پلیمریزاسیون افزایشی

### ۵-۴-۱- ترکیبات حلقوی کربنات

ترکیبات حلقوی کربنات، گروهی از ترکیبات چند منظوره هستند که به دلیل ویژگی های مطلوب در زمینه شیمی سبز و پایداری، مورد توجه محققان قرار گرفته اند. این ترکیبات نسبتاً کم خطر، کم فرار و از پایداری حرارتی و مکانیکی خوبی برخوردارند. همچنین امکان تهیه آن ها از مواد اولیه نسبتاً ارزان وجود دارد. علاوه بر کاربرد به عنوان مونومر در سنتز پلیمر، می توانند به عنوان ماده واکنش دهنده یا حلال سبز در واکنش های شیمیایی، در فرمولاسیون الکترولیت برای دستگاه های ذخیره انرژی مانند باتری های لیتیوم یونی [۱۳۳]، روان کننده های صنعتی و به عنوان واسطه های سازگار با محیط زیست برای تهیه طیف گسترده ای از محصولات شیمیایی آلی قرار گیرند [۱۳۴]. در حال حاضر، تولید صنعتی کربنات های حلقوی عمدتاً بر پایه کربنات پروپیلن و کربنات اتیلن است که به ترتیب از اکسید پروپیلن و اکسید اتیلن به دست می آیند.

### ۵-۴-۲- عوامل پخت آمینی

قابلیت های پلی یورتان عاری از ایزوسیانات را می توان با انتخاب نوع آمین در مرحله سنتز تنظیم کرد. این انتخاب بر وزن مولکولی، چگالی اتصال عرضی و میزان شاخه دار شدن پلیمر تأثیر می گذارد که به نوبه خود، خواص مکانیکی، حرارتی و سایر ویژگی های مرتبط با NIPU نهایی را تعیین می کند [۱۳۵]. همچنین می توان با تنظیم نسبت آمین به کربنات حلقوی استفاده شده در سنتز، خواص NIPU را کنترل کرد. نسبت بالاتر آمین به کربنات

1-Dyer  
2-Scott

حلقوی می‌تواند منجر به چگالی اتصال عرضی بیشتر و بهبود خواص مکانیکی شود، در حالی که نسبت کمتر ممکن است منجر به پلیمری انعطاف‌پذیرتر و با سختی کمتر شود. انواع مختلفی از آمین‌ها مانند دی‌آمین، تری‌آمین یا پلی‌آمین با ساختار آلیفاتیک، سیکلوآلیفاتیک یا آروماتیک مورد بررسی قرار گرفته‌اند. نکته مهم این است که در سنتز NIPU، پیش ماده پلی‌آمین باید حداقل دارای دو گروه آمین در ساختار خود باشد.

### ۵-۵-۵- قابلیت‌های پلی‌یورتان غیرایزوسیانات

قابلیت‌های NIPU را می‌توان متناسب با نیازهای خاص محصولات نهایی تنظیم کرد [۱۳۶]. با انتخاب پیش‌ماده‌های مناسب و افزودن مواد افزودنی، می‌توان خواص NIPU را سفارشی‌سازی کرد. این انعطاف‌پذیری در تنظیم خواص، بهینه‌سازی NIPU را برای کاربردهای مختلف امکان‌پذیر می‌کند. گزارش شده است که NIPU در مقایسه با پلی‌یورتان معمولی از پایداری حرارتی، مقاومت در برابر آب و مقاومت در برابر حلال‌های بهتری برخوردار است [۱۳۷]. وجود گروه‌های هیدروکسیل جانبی در ساختار NIPU، آن را قادر می‌سازد تا پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی با گروه‌های کربونیل یورتان تشکیل دهد. این پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی منجر به کاهش حساسیت پیوندهای یورتان به هیدرولیز می‌شود. علاوه بر این، NIPU به دلیل نداشتن گروه‌های آلفانات و بیورات ناپایدار حرارتی که معمولاً در ساختار شیمیایی پلی‌یورتان معمولی وجود دارند، پایداری حرارتی بالاتری را نشان می‌دهد.

با این حال، خواص مکانیکی NIPU به طور قابل توجهی تحت تأثیر شرایط فرآیند، نسبت کربنات/آمین و وجود پرکننده‌ها قرار می‌گیرد. در این بخش به برخی از ویژگی‌های جالب NIPU مانند خودترمیمی، اثر حافظه شکل و قابلیت بازیافت به صورت مختصر پرداخته می‌شود.

### ۵-۵-۱- ترمیم خودکار

در سال‌های اخیر، مفهوم مواد خودترمیم‌کننده برای افزایش طول عمر، کاهش نیاز به نگهداری و تعویض قطعات، توجهات زیادی را به خود جلب کرده است. به طور کلی، پلیمرهای خودترمیم‌کننده (SHP) را می‌توان بر اساس مکانیزم و فرآیند شیمیایی آن‌ها، دسته‌بندی کرد. پلیمرهای خودترمیم‌کننده ذاتی به موادی اشاره دارند که بدون نیاز به کمک خارجی، توانایی بازگرداندن ساختار داخلی خود را دارند، در حالی که SHP‌های بیرونی به عوامل خارجی تعبیه شده در ماتریس پلیمری نیاز دارند تا آن‌ها را برای

ترمیم آسیب تحریک کنند.

از نظر فرآیند شیمیایی، SHP را می‌توان به دو دسته مستقل و غیرمستقل تقسیم کرد. پلیمرهای مستقل می‌توانند به طور خودکار شکل خود را بازیابی کنند یا به آسیب پاسخ دهند و بدون نیاز به محرک خارجی برای شروع فرآیند ترمیم، بهبود یابند. با این حال، پلیمرهای خودترمیم‌کننده غیرمستقل برای ترمیم سطح آسیب دیده به محرک (تحریک) خارجی نیاز دارند. بدون وجود محرک، فرآیند ترمیم اتفاق نمی‌افتد.

### ۵-۵-۲- رفتار حافظه‌دار

ایده‌ی «خود ترمیمی» و «حافظه شکلی» در پلیمرها با هم مرتبط هستند. پلیمرهای خود ترمیم شونده با بازسازی ساختار مولکولی، آسیب را برطرف می‌کنند، در حالی که «رفتار حافظه شکلی» به توانایی پلیمرها در به خاطر سپردن شکل اولیه و بازیابی آن پس از تغییر شکل (معمولاً با محرک‌های خاص مانند گرما، نور، برق یا واکنش‌های شیمیایی) اشاره دارد. حافظه شکلی روشی برای تسهیل ترمیم مواد است. حافظه شکلی ناشی از ساختار مولکولی، تغییرات برگشت پذیر تحرک، آنتروپی آرایش فضایی مولکول‌ها (آنتروپی کانفورماسیونی) و برنامه‌ریزی اولیه است. چندین پژوهش بر اثرات حافظه شکلی مواد پلیمری هوشمند با واحدهای اوره و ایزوسیانات (NIPU) تمرکز کرده‌اند. برای مثال، یک گروه پژوهشی موفق به ساخت NIPU نیمه بلورین با قابلیت بازیابی سه حالت قابل تنظیم شدند. این کار با افزودن اسید بهنیک<sup>۱</sup> به سیستم انجام شد [۱۳۸]. آن‌ها توانستند به NIPU با نرخ بازیابی شکل نزدیک به ۱۰۰ درصد دست یابند [۱۳۹].

### ۵-۵-۳- قابلیت بازیافت

قابلیت بازیابی مجدد یکی از ویژگی‌های مهم پلیمرها است که امکان بازیافت، تغییر شکل و استفاده مجدد از این مواد را فراهم می‌کند. این ویژگی به توانایی یک پلیمر برای تحت پردازش مجدد بدون افت قابل توجه خواص اشاره دارد. تحقیقات اخیر نشان داده‌اند که مواد پلیمری NIPU قابلیت بازیافت دارند. پورواتو<sup>۲</sup> و همکارانش روشی سریع برای ساخت فوم‌های NIPU منبسط‌شونده قابل بازیافت با استفاده از واکنش‌های رقابتی آمینولیز کربنات حلقوی و تی‌ال‌دکربوکسیلاسیون<sup>۳</sup> ارائه کرده‌اند. آن‌ها توانستند زمان تولید فوم را به طور قابل توجهی از ۲۰ ساعت به ۳۰ دقیقه کاهش دهند، در حالی که واکنش ژل‌سازی در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد انجام

1-behenic acid

2-Purwanto

3-thioldecarboxylation

می‌شد. فوم‌های NIPU قابلیت ذوب مجدد و تبدیل به فیلم‌های محکم را برای چندین چرخه با بازیابی کامل چگالی اتصال عرضی دارند [۱۴۰]. با توجه به مشاهدات انجام شده در مطالعات ارائه شده تاکنون، می‌توان نتیجه گرفت که NIPU، از جمله انواع ساخته شده از منابع زیستی، دارای خواص بازیافت‌پذیری است.

## ۶-۵- مطالعات بر روی روغن‌های گیاهی برای دستیابی به NIPU

روغن‌های گیاهی، به دو دسته خوراکی و غیرخوراکی تقسیم می‌شوند. روغن‌های خوراکی به طور مستقیم وارد چرخه غذایی انسان می‌شوند، در حالی که روغن‌های غیرخوراکی کاربرد خوراکی ندارند. استفاده از روغن‌های خوراکی برای تولید پلیمر هم رایج بوده است. اما این موضوع نگرانی‌هایی در مورد امنیت غذایی ایجاد می‌کند. به همین دلیل، استفاده از روغن‌های غیرخوراکی به عنوان جایگزینی مناسب برای روغن‌های خوراکی، راه‌حلی با صرفه اقتصادی و سازگار با محیط زیست برای صنعت پلیمر به شمار می‌رود. این بخش به بررسی نمونه‌هایی از روغن‌های گیاهی طبیعی و غیرقابل مصرف برای تولید پلی‌یورتان‌های عاری از ایزوسیانات (NIPU) می‌پردازد.

### ۱-۶-۵- روغن سویا

روغن سویا پس از روغن پالم، دومین منبع بزرگ روغن‌های گیاهی در جهان است. بر اساس آمارها، بیش از نیمی از تولید جهانی سویا مربوط به آمریکای جنوبی است. این روغن حاوی مقادیر بالایی از اسیدهای چرب غیر اشباع است، به طوری که حدود ۸۰ درصد آن را اسیدهای اولئیک، لینولئیک و لینولنیک تشکیل می‌دهند. روغن سویا مورد توجه دانشمندان و صنایع مختلف قرار گرفته است. از جمله کاربردهایش می‌توان به تولید زیستی پلاستیک‌ها، پوشش‌ها، رنگ‌ها، روان‌کننده‌ها و به عنوان ماده اولیه در تولید پلی‌یورتان اشاره کرد [۱۴۱]. اولین مطالعه روی NIPU مبتنی بر روغن سویا توسط تامامی<sup>۱</sup> و همکاران انجام شد تا تأثیر گروه‌های مختلف آمینی بر خواص فیزیکی NIPU حاصل را بررسی کند. آن‌ها از دو گروه دی‌آمین، اتیلن‌دی‌آمین (EDA) و هگزامیلن‌دی‌آمین (HMDA) و یک گروه تری‌آمین، تریس (۲-آمینواتیل) آمین (TA) استفاده کردند. NIPU حاصل از TA، بالاترین دمای انتقال شیشه‌ای معادل ۴۳ درجه سانتی‌گراد، کمترین کرنش در نقطه‌ی شکست (۷۰ درصد) و کمترین بخش محلول (۶/۸٪) را در مقایسه با EDA و HMDA نشان داد.

در مطالعه دیگری، جاونی<sup>۲</sup> و همکاران استفاده از دی‌آمین‌های آروماتیک و سیکلوالیفاتیک را برای افزایش استحکام و سختی NIPU بررسی کردند. نتایج نشان داد که خواص مکانیکی به چگالی اتصال عرضی و پیوند هیدروژنی بین گروه‌های یورتان، هیدروکسیل و استر بستگی دارد که توسط نسبت کربنات به آمین و نسبت آمین کنترل می‌شود. وجود ساختارهای صلب آروماتیک و سیکلوالیفاتیک باعث افزایش برهم‌کنش‌های فیزیکی بین قطعات و در نتیجه استحکام بالاتر می‌شود.

تحلیل حرارتی نشان داد که Tg تحت تأثیر نسبت کربنات به آمین قرار می‌گیرد. در مورد تورم NIPU در تولوئن، عواملی مانند درجه اتصال عرضی و پارامترهای حلالیت NIPU بر رفتار تورم تأثیر می‌گذارد. علاوه بر این، NIPU بر پایه دی‌آمین‌های آروماتیک و سیکلوالیفاتیک آب‌گریزی بالاتری از خود نشان داد و در مقایسه با آن‌هایی که بر پایه دی‌آمین‌های آلیفاتیک ساخته شده‌اند، کمتر در معرض نفوذ آب قرار گرفتند [۱۴۲].

پژوهشگران با استفاده از روغن سویا، نوع جدیدی از پانسمن زخم با خاصیت ضد باکتری تهیه کرده‌اند. این پانسمن با کاهش قابل توجه میکروب‌ها در محل زخم، نیاز به مصرف خوراکی آنتی‌بیوتیک (که می‌تواند عوارض جانبی داشته باشد) را از بین می‌برد. این پانسمن‌ها به دلیل توانایی جذب مایعات (تا ۳۰ درصد جذب آب در حالت تعادل) یا تبخیر آن‌ها به صورت بخار آب (نرخ انتقال بخار آب از ۳۹۰ تا ۷۱۰ گرم بر متر مربع در روز برای پانسمن‌های خشک و مرطوب)، می‌توانند محیطی مرطوب را برای بهبود زخم‌های خفیف تا متوسط ایجاد کنند. بنابراین، این پانسمن‌ها پتانسیل بالایی برای تسریع بهبود بافت آسیب دیده پوست در شرایط بهداشتی دارند.

پژوهشی دیگر توسط یانگ<sup>۳</sup> و همکاران بر روی قابلیت خود ترمیمی و بازیافت بالقوه پلیمرهای نوآورانه بر پایه روغن سویا انجام شد. در این تحقیق، از دو نوع آمین برای واکنش با روغن سویا کربن‌دار شده (CSBO) استفاده شد. این پیوندها قابلیت بازآرایی دینامیکی تحت اثر محرک‌های مختلف (نور، گرما، فراصوت و غیره) دارند که امکان بازیافت و ترمیم مواد را در شرایط ملایم فراهم می‌کند. پلیمرهای تولید شده از پایداری حرارتی خوبی برخوردار بودند و با معرفی پیوندهای دوگانه گوگرد، استحکام کششی آن‌ها نیز بهبود یافت.

### ۲-۶-۵- روغن دانه کتان

روغن دانه کتان از دانه‌های این گیاه استخراج می‌شود. ویژگی اصلی ترکیب شیمیایی روغن دانه کتان، وجود درصد بالایی از

2-Javni

3-Yang

1-Tamami

(۴ درصد)، اولئیک (۳ درصد)، پالمیتیک (۱ درصد)، استتاریک (۱ درصد) و لینولنیک (کمتر از ۱ درصد) هستند. این روغن به دلیل ویژگی‌های خاص خود، قرن‌هاست که در مصارف دارویی و صنعتی کاربرد دارد. از جمله کاربردهای آن می‌توان به روان‌کننده‌ها، روکش‌ها، مواد فعال سطحی، جوهر چاپ، رنگ و غیره اشاره کرد [۱۴۶]. علاوه بر غیرقابل مصرف بودن برای خوراک، وجود بالای اسید ریسینولئیک در روغن کرچک، آن را به گزینه‌ای مناسب برای تولید پلی‌یورتان عاری از ایزوسیانات تبدیل کرده است [۱۴۷]. پژوهشگران در گذشته اقدام به ساخت (NIPU) از مشتقات روغن کرچک کردند. در این تحقیق، ابتدا اسیدهای چرب روغن کرچک (DCOFA) با یک ترکیب شیمیایی خاص (THEIC) واکنش داده شد تا ماده اولیه (TEFA) به دست آید. سپس این ماده اولیه تحت فرآیندهای اپوکسیداسیون (ETEFA) و کربناته شدن (CTEFA) قرار گرفت. محصول نهایی (CTEFA) با سه نوع ترکیب آمینی مختلف تا NIPU نهایی تولید شود. نتایج نشان می‌دهد پوشش‌هایی که با آمین‌های آروماتیک و سیکلوالیفاتیک ساخته می‌شوند، در مقایسه با پوشش‌های ساخته شده با آمین‌های آلیفاتیک، مقاومت به خوردگی بهتری دارند. سخت‌کننده آروماتیک (DDPS) باعث ایجاد استحکام و خاصیت محافظتی در برابر نفوذ به پوشش می‌شود، در حالی که زنجیره بلند آلیفاتیک در سخت‌کننده HMDA، پوشش را متخلخل و نفوذپذیر کرده و در نتیجه خاصیت محافظتی آن را کاهش می‌دهد [۱۴۸].

#### ۵-۶-۵- روغن جاتروفا

دانه‌های این گیاه حاوی مقادیر قابل توجهی روغن (حدود ۳۵ تا ۴۰ درصد) است و در سراسر جهان کشت می‌شود. روغن این گیاه ترکیبی از اسیدهای چرب اشباع نشده (حدود ۷۹ درصد) و اشباع شده (حدود ۲۱ درصد) است. به دلیل وجود برخی مواد سمی، روغن این گیاه به طور مستقیم قابل مصرف نیست، اما با تصفیه مناسب می‌توان از آن برای تولید بیودیزل، روان‌کننده‌ها، لوازم آرایشی، صابون و همچنین مواد پلیمری مانند پوشش‌ها و الکترولیت‌های پلیمری استفاده کرد.

تیمی از محققان به رهبری حنیفه، مطالعه‌ای بهینه‌سازی روی واکنش کربناسیون روغن جاتروفا اپوکسید شده (EJO) با استفاده از پارامترهای مختلفی مانند دما و فشار انجام دادند. آن‌ها همچنین رزین آلکید کربناته (CAR) را از روغن جاتروفا تهیه کردند. EJO کربناته شده (CJO) با CAR در نسبت‌های وزنی مختلف مخلوط شد و سپس با ۱ و ۳-دی‌آمینوپروپان (DM) و

اسیدهای چرب غیر اشباع (حدود ۷۳٪) شامل اسید لینولنیک و اسید لینولئیک است. همچنین حاوی ۱۸٪ اسید چرب تک غیر اشباع (اسید اولئیک) و ۹٪ اسید چرب اشباع (اسید استتاریک) می‌باشد [۱۴۳، ۱۴۴].

این روغن به دلیل خشک شدن سریع پس از پوشاندن بر روی سطوح غیر جاذب و قرار گرفتن در معرض هوا، به عنوان «روغن خشک شونده» طبقه بندی می‌شود. محصول نهایی این خشک شدن، یک لایه سخت، غیر قابل ذوب و غیر قابل حل در آب است. فرآیند خشک شدن در اثر واکنش پلیمریزاسیون آغاز شده توسط نور و تسهیل شده توسط اکسیژن اتمسفر از طریق مجموعه‌ای از واکنش‌های شیمیایی به نام اتواکسیداسیون رخ می‌دهد. این خواص، روغن دانه کتان را به یک ماده محبوب در رنگ‌ها، لاک‌ها و براده‌های چوبی تبدیل کرده است.

#### ۵-۶-۳- روغن آفتابگردان

این روغن حاوی مقادیر قابل توجهی اسید چرب غیر اشباع (حدود ۸۵ درصد) است. لینولئیک اسید و اسید اولئیک به عنوان اسیدهای چرب اصلی این روغن شناخته می‌شوند. این روغن علاوه بر کاربردهای آشپزی، به دلیل خاصیت مرطوب‌کنندگی و تغذیه‌کنندگی در محصولات آرایشی و بهداشتی نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۴۵]. تحقیقات اخیر نشان می‌دهد که از این روغن گیاهی می‌توان در ساخت مواد پلیمری مانند پلی‌یورتان استفاده کرد. پژوهشگران با استفاده از روغن آفتابگردان کربناته شده و آمین‌های زیستی جدید که از روغن کرچک و اسید اولئیک سنتز شده‌اند، موفق به ساخت (NIPU) شدند. این آمین‌های زیستی در سه نوع مختلف سنتز شدند: آمید/آمین تری استر (TEAA)، پلی‌آمین-پلی‌ال (PAPO) و دی‌آمید/آمین (DAA). سپس، روغن آفتابگردان کربناته شده از طریق واکنش روغن آفتابگردان اپوکسید شده با CO<sub>2</sub> در فشار اتمسفر تهیه شد. در نهایت، NIPU بدون نیاز به کاتالیزور و حلال از واکنش CSFO با گروه‌های آمین زیستی به دست آمد. بر اساس مشخصات حرارتی و فیزیکی، NIPU زیستی پایداری حرارتی عالی، مقاومت در برابر تخریب و جذب آب کمی را نشان می‌دهد.

#### ۵-۶-۴- روغن کرچک

ماده اصلی تشکیل دهنده این روغن، اسید چرب ریسینولئیک با زنجیره ۱۸ کربنی است. این ماده حدود ۹۰ درصد روغن را تشکیل می‌دهد و دارای یک گروه هیدروکسیل در دوازدهمین کربن خود است. سایر اسیدهای چرب موجود در این روغن شامل لینولئیک

کردند. حلقه‌های کربنات حلقوی به دلیل تقویت برهمکنش‌های بین مولکولی شامل اتم‌های اکسیژن قطبی در گروه‌های کربنات حلقوی، باعث افزایش گرانشی می‌شوند. سپس CLA با درصد‌های مختلفی از اتیلن دی آمین (EDA) برای تهیه پلیمر جدید واکنش داده شد. افزایش بارگذاری EDA به دلیل درجه بالای اتصال عرضی در پلیمر جدید و کاهش زمان بدون چسبندگی (کوتاه شدن زمان پخت) منجر به گرانشی بالاتر شد. در مطالعه اخیر آن‌ها، کربنات حلقوی از روغن هسته لاستیک اپوکسید شده (ERSO) با استفاده از روش فشار پایین سنتز شد. این مطالعه بیشتر بر روی بخش سنتز ERSO متمرکز بود که در آن اثرات دماهای مختلف واکنش و نسبت پراکسید هیدروژن و اسید فرمیک بر خواص ERSO را بررسی کردند. با این حال، در بحث، کمتر به روغن هسته لاستیک کربناته و پلیمر جدید پرداخته شده است.

#### ۵-۶-۷- روغن کانولا

روغن کانولا نوعی روغن خوراکی است که از گونه‌ای خاص از کلزا به دست می‌آید. این گیاه متعلق به تیره چلیپاییان است که شامل هزاران گونه است. روغن کانولا یکی از روغن‌های مهم تجاری در سطح جهان است و به طور گسترده‌ای به عنوان روغن پخت و پز استفاده می‌شود. این روغن دارای درجه بالایی از اسیدهای چرب غیر اشباع و میزان بسیار کمی از اسیدهای چرب اشباع است [۱۵۹]. روغن کانولا تقریباً از ۶۰ درصد اسید اولئیک (C18:1)، ۲۰ درصد اسید لینولئیک (C18:2) و ۱۰ درصد اسید آلفا-لینولئیک (C18:3) تشکیل شده است. در مقایسه با سایر روغن‌های گیاهی، روغن کانولا با ۷ درصد یا کمتر، کمترین میزان اسید چرب اشباع را داراست. علاوه بر استفاده برای مصارف غذایی، کانولا برای محصولات غیرغذایی از جمله سوخت‌های زیستی، روان‌کننده‌ها و صابون‌ها نیز به کار می‌رود. پژوهش‌هایی برای بررسی امکان استفاده از روغن کلزا به عنوان ماده اولیه برای تولید پلی‌یورتان با کاربردهای متنوع مانند پوشش‌دهی، چسب، فوم و الاستومر انجام شده است. در مورد (NIPU)، گروهی از یک کمپلکس فلزی جدید به عنوان کاتالیزوری نوآورانه [۱۶۰] برای تولید روغن کلزای کربناته (CCO) در شرایط ملایم استفاده کردند. نتایج نشان می‌دهند که این کاتالیزور جدید می‌تواند زمان واکنش را به طور قابل توجهی به یک چهارم زمان مورد نیاز کاتالیزورهای معمولی کاهش دهد.

#### ۵-۷- کاربردهای بالقوه NIPU

این مواد جدید پلیمری که از نظر خواص و مزایای زیست‌محیطی

IPDA برای تولید NIPU واکنش داده شد. در نهایت، نمونه‌ها بر اساس خواص ترمومکانیکی و مقاومت شیمیایی آن‌ها مورد ارزیابی قرار گرفتند. تجزیه و تحلیل، شرایط بهینه را در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد، فشار CO<sub>2</sub> ۲ مگاپاسکال و زمان واکنش ۳۰ ساعت نشان داد که به ترتیب به تبدیل کربنات ۹۹ درصد و ۹۷ درصد برای CJO و CAR دست یافت. این ترکیب (NIPU) در مقایسه با CJO و CAR تک در هنگام پخت با DM و IPDA، مقاومت حرارتی، مکانیکی و شیمیایی بهبود یافته‌ای را نشان داد. مشاهده شد که NIPU مبتنی بر IPDA/CJO(1:3) در مقایسه با IPDA/CJO(1:3)\_DM مقاومت بیشتری در برابر حلال و مواد شیمیایی دارد. علاوه بر محتوای آمین، مخلوط کردن CJO و CAR به بهبود سطح رابطی NIPU کمک کرد.

پژوهش دیگری توسط باکری و همکارانش بر روی ماده جدیدی بر پایه روغن جاتروفا برای کاربرد در کامپوزیت چوب انجام شد. این ماده از واکنش روغن با ماده شیمیایی شناخته شده با فعالیت آمینی بالا در برابر کربنات حلقوی به دست آمد. وجود سیلان در این ماده شیمیایی باعث ایجاد پیوندهای سیلوکسان (Si-O-Si) بین مولکول‌ها می‌شود که منجر به افزایش خاصیت دفع آب ماده نهایی می‌شود. همچنین، افزودن کاتالیزور لوئیس مانند کلرید لیتیم سرعت واکنش را با فعال کردن کربنات حلقوی و بدون تأثیرگذاری بر روی آمین، تحت تأثیر قرار می‌دهد.

#### ۵-۶-۶- روغن دانه لاستیکی<sup>۱</sup>

این روغن به دلیل وجود ترکیبات سمی به نام گلیکوزیدهای سیانوژنیک، بدون تصفیه به عنوان منبع غذایی قابل استفاده نیست [۱۴۹]. این نوع روغن سرشار از اسیدهای چرب غیر اشباع است؛ به طوری که ۷۷ تا ۸۲ درصد آن را اسیدهای اولئیک، لینولئیک و لینولئیک تشکیل می‌دهد و تنها ۱۷ تا ۲۰ درصد آن اشباع شده است [۱۵۰]. روغن دانه لاستیکی عمدتاً در مصارف غیر خوراکی مانند سوخت‌های زیستی [۱۵۱]، پوشش‌ها [۱۵۲]، نرم‌کننده‌ها [۱۵۳]، لوازم آرایشی [۱۵۴] و ... کاربرد دارد. همچنین گزارش‌هایی از استفاده از این روغن در تولید انواع پلی‌یورتان مانند پلی‌یورتان پایه آب [۱۵۵]، فوم‌ها [۱۵۶]، پلی‌یورتان گرماسخت [۱۵۷] و رزین‌ها [۱۵۸] وجود دارد.

رادن<sup>۲</sup> و همکارانش، یک مطالعه اولیه با استفاده از اسید لینولئیک اپوکسید شده (ELA) استخراج شده از روغن هسته لاستیک انجام شد. ELA را به اسید لینولئیک کربناته (CLA) تبدیل کردند و افزایش گرانشی را از ۷۰۵ سی پی به ۱۴۷۱ سی پی مشاهده

1-Rubber seed  
2-Raden

آب شسته می‌شود.

مطالعه دیگری توسط چونگ<sup>۱</sup> و همکاران بر روی روکش‌های ترکیبی با منشاء زیستی با قابلیت ترمیم‌پذیری ذاتی و قابل بازیافت با استفاده از سه مکانیزم مختلف ترمیم؛ ترمیم حرارتی، ترمیم رطوبتی و خودترمیمی در دمای اتاق انجام شد. این ویژگی‌های مطلوب با افزودن اتصال دهنده بیسمالئید به دست آمد. نکته جالب توجه، خاصیت ترمیم‌پذیری عالی این پوشش در برابر رطوبت است که به دلیل وجود گروه‌های هیدروکسیل در ساختار آن است.

#### ۵-۷-۲- چسب‌ها

در بخش صنعت چسب، چسب‌های بر پایه پلی‌یورتان به وفور یافت می‌شوند و کاربرد گسترده‌ای در صنایع بسته‌بندی، خودروسازی، ساخت‌وساز، چوب‌کاری و موارد دیگر دارند. تقاضا برای این نوع چسب‌ها به دلیل چسبندگی عالی، انعطاف‌پذیری و عملکرد مناسب در دماهای پایین همچنان رو به افزایش است. همین موضوع محرک اصلی تحقیقات مستمر برای توسعه‌ی چسب‌های سبز بر پایه NIPU به عنوان جایگزینی برای چسب‌های پلی‌یورتان رایج است. در یک مطالعه، چسب‌های چوبی NIPU بر پایه تانن با دمای پخت پایین ساخته و خواص آن بررسی شد. در این پژوهش، از گلسیرول دی‌گلیسیدیل اتر (GDE) تجاری به عنوان تسریع کننده‌ی پخت چسب‌های NIPU بر پایه تانن استفاده شد. GDE فرآیند پخت را در دمای پایین‌تر تسهیل کرده و باعث افزایش میزان پیوند عرضی بین گروه‌های اپوکسی GDE و گروه‌های آمینی موجود در محصولات مشتق شده از NIPU می‌شود. مشخص شد که افزودن GDE با نسبت مناسب باعث کاهش دمای پخت، بهبود عملکرد چسبندگی و کاهش انتشار مواد مضر در طول فرآیند ساخت چسب‌های NIPU بر پایه تانن می‌شود [۱۶۲]. یکی از محققان با نام شی<sup>۲</sup> و همکارانش، چسب جدیدی بر پایه ساکارز سنتز کردند. این چسب با واکنش ساکارز، متیل کرنات و هگزا متیلن دی آمین برای اتصال تخته خرده چوب ساخته شد. برای کاهش دمای پخت، از یک عامل اتصال دهنده سیلان به عنوان تسهیل کننده اتصال عرضی استفاده شد. نتایج نشان داد که تخته‌های خرده چوبی چسبانده شده با چسب ساکارز مبتنی بر NIPU در دمای ۲۳۰ درجه سانتی‌گراد، خواص بسیار خوبی از خود نشان دادند. با این حال، با کاهش زمان پرس، خواص چسب کاهش یافت.

تحقیق دیگری بر روی چسب‌های زیستی پایه چوب انجام شد. در این مطالعه، پروتئین سویا، کرنات دی متیل و هگزا متیلن

شبهت‌هایی با پلی‌یورتان‌های رایج دارند، با توجه به انعطاف‌پذیری بالایی که ارائه می‌دهند، طیف وسیعی از کاربردها را در بر می‌گیرند. علاقه‌ی زیادی به استفاده از این مواد در بسیاری از زمینه‌ها، از جمله بخش‌هایی که هم‌اکنون از پلی‌یورتان‌های سنتی استفاده می‌کنند و همچنین کاوش در کاربردهای جدید، وجود دارد. این مواد پلیمری جدید در صنایع و بخش‌های مختلفی مانند پوشش‌دهنده‌ها، چسب‌ها، مواد بسته‌بندی، عایق کاری، کاربردهای زیست‌پزشکی، قطعات الکترونیکی و موارد دیگر کاربرد دارند. این بخش به طور خلاصه چندین کاربردی را که در آن‌ها این مواد جدید مورد بررسی قرار گرفته است، مرور می‌کند، اما محدود به مواردی که با مواد اولیه مبتنی بر روغن‌های گیاهی تولید می‌شوند، نیست.

#### ۵-۷-۱- پوشش‌ها

NIPU به دلیل چسبندگی عالی، دوام و مقاومت شیمیایی، کاربردهای جذابی در حوزه پوشش‌دهی پیدا کرده است. این ماده را می‌توان به عنوان پوشش محافظ برای سطوح مختلف مانند فلز، پلاستیک و چوب استفاده کرد. در یک پژوهش، دانشمندان به بررسی پوششی از NIPU پرداختند که سختی، شفافیت، چسبندگی قوی و قابلیت ارتجاعی فوق‌العاده‌ای داشت. این پوشش از ترکیب نانوذرات اپوکسی-اولیگوسیلوکسان و یک عامل پخت آمینی تهیه شد. مخلوط حاصل بر روی بسترهای مختلفی از جمله شیشه، فولاد، سرامیک، اپوکسی، آلیاژ آلومینیوم، قلع، تیتانیوم و پلی‌اتیلن ترفتالات ریخته شد. این مطالعه نشان داد که چسبندگی قوی بین پوشش NIPU و بستر، ناشی از تراکم بالای گروه‌های قطبی در NIPU است. همچنین، افزودن پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان انتهایی آمینه با کشش سطحی پایین، به پوشش قابلیت‌های منحصربه‌فردی مانند ضد یخ‌زدگی، خود تمیز شونده‌ی و ضد لکه شدن بخشید. این پژوهش موفق به تولید پوششی از NIPU شد که ترکیبی از سختی سرامیک و انعطاف‌پذیری پلیمر را به نمایش می‌گذارد [۱۶۱].

پژوهش دیگری روی پوشش جدیدی با عملکرد دفع مایعات مختلف انجام شده است. این پوشش از ترکیب یک ماده شیمیایی حلقوی با مایع دفع کننده مایعات و یک پلیمر شاخه دار ساخته شده است. ماده شیمیایی حلقوی نقش دفع مایعات را ایفا می‌کند و پلیمر شاخه‌دار باعث ایجاد شبکه‌ای متراکم در ساختار پوشش می‌شود. نتایج نشان داد که پوشش جدید در برابر مایعات مختلف مانند آب، روغن، شیر و حتی جوهر مقاومت بالایی از خود نشان می‌دهد. همچنین، این پوشش خود تمیز شونده بوده و به راحتی با

حرارتی، سازگاری با خون و سازگاری زیستی بالاتری با سلول‌های استخوانی MC3T3-E1 و سلول‌های عضلانی C2C12 نشان داد. همچنین، این ماده اثر غیر ایمنی‌زا بر روی ماکروفاژها داشت. برخلاف واکنش شدید ایجاد شده توسط رزین‌های تجاری، NIPUA در کاشت درون زنده باعث ایجاد پاسخ التهابی نشد. علاوه بر این، تجزیه و تحلیل رونویسی نشان داد که سلول‌های MC3T3-E1 درمان شده با NIPUA، کاهش بیان ژن‌های مرتبط با مرگ سلولی و اختلال در چرخه سلولی را نسبت به سلول‌های درمان شده با رزین تجاری نشان می‌دهند. از سوی دیگر، افزایش بیان ژن‌های مرتبط با اتوفآژی (خودخواری سلولی) و فعالیت ضد توموری مشاهده شد.

به طور خلاصه، رزین NIPUA با دارا بودن خواص مکانیکی و حرارتی عالی، و همچنین سازگاری زیستی مطلوب با سلول‌های استخوانی، عضلانی و ماکروفاژها، گزینه‌ای مناسب برای استفاده در راهنمای جراحی ارتوپدی به نظر می‌رسد.

در پژوهشی توسط گروه ویسر<sup>۲</sup>، روشی برای تولید داربست‌های پلیمری زیست سازگار با استفاده از الکتروریسی و واکنش تراس اوره تانیزاسیون معرفی شد [۱۶۷]. بررسی با میکروسکوپ الکترونی روشی نشان داد که الیاف تولید شده دارای قطر زیرمیکرون هستند. برای ارزیابی قابلیت این داربست‌ها به عنوان جایگزین پریکار (پوشش قلب) در مهندسی بافت قلب، سمیت سلولی آن‌ها با استفاده از فیبروبلاست‌های انسانی و یک رده سلولی اپیتلیال انسانی بررسی شد. جالب توجه است که داربست‌های NIPUA بدون نیاز به اصلاح زیستی بیشتر، چسبندگی سلولی بسیار خوبی از خود نشان دادند و عملکرد بهتری نسبت به داربست‌های NIPUA اصلاح شده با کلاژن داشتند.

### ۵-۷-۵- حفاظت از تازگی مواد غذایی

پژوهش جالبی توسط یانگ و همکارانش در زمینه استفاده از مواد زیستی نوآورانه در بسته‌بندی مواد غذایی انجام شده است. NIPUA از ضایعات سیب‌زمینی شیرین (SPR) حاصل از صنعت نشاسته به دست می‌آید. ابتدا SPR خام به حالت مایع تبدیل می‌شود و مولکول‌های زنجیره‌ای همگنی با گروه‌های هیدروکسیل فعال تشکیل می‌دهد. سپس SPR مایع تحت واکنش‌های اپوکسیداسیون و کربناته شدن قرار می‌گیرد تا کربنات‌های حلقوی تولید شود. پیش ماده کربنات حلقوی با انواع مختلف آمین‌ها همچون EDA، IPDA، DETA، HMDA و TAEA واکنش می‌دهد. در میان پنج گروه آزمایش شده، فیلم TAEA\_NIPUA به دلیل خواص

دی آمین با هم واکنش داده شدند و محصول نهایی ترکیبی از مولکول‌های خطی و شاخه‌دار بود که می‌توانستند با هم شبکه‌ای محکم تشکیل دهند. نتایج نشان داد که قدرت چسبندگی خشک شده با استانداردهای مربوطه مطابقت دارد و این چسب برای استفاده در ساخت تخته چندلای داخلی ساختمان مناسب است [۱۶۳].

### ۵-۷-۳- فوم‌ها

فوم‌های جدید با پایه ترکیبی (NIPU) به دلیل کاربردهای بالقوه فراوان در صنایع مختلفی از جمله بسته‌بندی، مبلمان و لوازم خواب، صنعت خودرو و غیره، توجه محققان را به خود جلب کرده‌اند. در یک مطالعه، فوم‌های خود باد کننده قابل بازیافت NIPU با رویکرد آمینولیز ساخته شد. این روش بر اساس واکنش‌های متفاوت آمین‌ها با کربنات‌های حلقوی و تیولاک تون عمل می‌کند. ترکیب این واکنش دهنده‌ها به ایجاد یک شبکه پلیمری منجر می‌شود و با واکنش تی‌ال (سولفیدریل) با کربنات حلقوی، عامل دمنده (CO<sub>2</sub>) به صورت درون‌بستر تولید می‌شود. این فرآیند منجر به تشکیل پیوندهای مختلفی از جمله هیدروکسی یورتان، تیواتر و امید در شبکه پلیمری می‌شود. فوم‌های تولید شده دارای ساختار سلول باز هستند و بسته به فرمولاسیون و شرایط واکنش می‌توانند انعطاف‌پذیر یا سخت باشند. پژوهشگران روشی برای تولید فوم‌های جدید با خاصیت ضد حریق بهتر ارائه کرده‌اند. این فوم‌ها بر پایه تانن متراکم و گلوکز ساخته شده و در آن‌ها از تانن به عنوان یک ماده کندسوز استفاده شده است. آزمایش‌های احتراق نشان داد که فوم‌های اصلاح شده با تانن، در مقایسه با فوم‌های معمولی، زمان سوختن طولانی‌تر و وزن باقی‌مانده‌ی بیشتری دارند. همچنین، با افزودن تانن متراکم، شاخص اکسیژن محدود کننده از ۱۷٪/۵ به ۲۵٪/۵ افزایش یافت [۱۶۴].

### ۵-۷-۴- کاربردهای زیست‌پزشکی

تحقیقات پیشین نشان داده است که NIPU به دلیل خواص غیرسمی و سازگار با بدن، پتانسیل کاربرد در حوزه زیست‌پزشکی را دارد. همان‌طور که در بخش‌های قبل بحث شد، غلامی و یگانه موفق به تهیه‌ی پانسمان زخم ضدباکتری بر پایه روغن سویا و حاوی گروه‌های آرتیدینوم از نوع NIPU گیاهی شدند [۱۶۵]. مطالعه‌ی اخیر توسط وانگ<sup>۱</sup> و همکاران بر ساخت رزین حساس به نور NIPU آکریلات (NIPUA) برای چاپ سه‌بعدی راهنمای جراحی ارتوپدی سفارشی و سازگار با بدن تمرکز کرده است [۱۶۶]. NIPUA در مقایسه با رزین‌های حساس به نور تجاری، پایداری

### صنعت رنگ

با ترکیب مواد چندمنظوره مانند گرافن، MXene، نیتريد بور هگزاگونال (h-BN)، دی سولفید مولیبدن (MoS<sub>2</sub>)، 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.

### ۷- جمع بندی

پوشش‌های آلی، روشی کارآمد و اقتصادی برای حفاظت از سطوح فلزی در برابر زنگ‌زدگی هستند. پلی‌یورتان‌ها به لطف تنوع ساختاری، در صنعت و پژوهش به عنوان گروهی از پوشش‌های با پتانسیل قابل توجه در حفاظت در برابر خوردگی شناخته می‌شوند. با دسترسی به طیف گسترده‌ای از پلی‌ال‌ها، افزایش دهنده‌های زنجیر و ایزوسیانات‌ها، امکان تولید پوشش‌های پلی‌یورتان سفارشی با کاربردهای متنوع فراهم می‌شود. همچنین، نوع پوشش پلی‌یورتان بر اساس کاربرد نهایی آن انتخاب می‌گردد. برای تقویت ویژگی‌های ضدخوردگی پوشش‌های پلی‌یورتان، می‌توان از مواد افزودنی مانند رنگدانه‌ها، کپسول‌کننده‌ها و نانومواد استفاده کرد. این افزودنی‌های ضدخوردگی با ایجاد دو مکانیزم فعال و غیرفعال، خواص پوشش را بهبود می‌بخشند. مکانیزم غیرفعال با طولانی‌تر کردن مسیر نفوذ عوامل خوردنده و مکانیزم فعال با کارگیری رنگدانه‌های فعال الکتروشیمیایی و کپسول‌کننده‌های حاوی بازدارنده‌های مناسب ایجاد می‌شود. گاهی اوقات، برای دستیابی به ویژگی‌های اضافی مانند خود-تمیز شونده و مقاومت در برابر حریق، ترکیبی از نانومواد مختلف در کنار ویژگی‌های ضدخوردگی به کار می‌رود.

بالای شبکه‌ای شدن و اتصال عرضی TAEA، بالاترین استحکام کششی (۵/۸ مگاپاسکال) را نشان داد. نویسندگان پیشنهاد کرده‌اند که NIPU حاصل از SPR برای استفاده به عنوان پوشش چسباننده مواد غذایی ایمن باشد و به طور مؤثر تازگی مواد غذایی را حفظ کند [۱۶۸].

### 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

## ۸- مراجع

- [1] Khanna, A. S. High Perform Polym Coat; Elsevier, 2008
- [2] Knudsen, O. Ø.; Forsgren, A. Corrosion control through organic coatings; CRC Press, 2017.
- [3] Chattopadhyay, D. K.; Raju, K. Structural engineering of polyurethane coatings for highperformance applications. *Prog. Polym. Sci.* 2007, 32 (3), 352–418. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2006.05.003.
- [4] Heath, R. Polyurethanes as Surface Coatings—A Review. *J. Coated Fabrics* 1985, 15 (2), 78–88. DOI: 10.1177/152808378501500202.
- [5] Golling, F. E.; Pires, R.; Hecking, A.; Weikard, J.; Richter, F.; Danielmeier, K.; Dijkstra, D. Polyurethanes for coatings and adhesives—chemistry and applications. *Polym. Int.* 2019, 68 (5), 848–855. DOI: 10.1002/pi.5665.
- [6] Bayer, O. Das di-isocyanat-polyadditionsverfahren (polyurethane). *Angew Chem* 1947, 59 (9), 257–272. DOI: 10.1002/ange.19470590901.
- [7] Akindoyo, J. O.; Beg, M.; Ghazali, S.; Islam, M.; Jeyaratnam, N.; Yuvaraj, A. Polyurethanetypes, synthesis and applications—a review. *RSC Adv.* 2016, 6 (115), 114453–114482. DOI: 10.1039/C6RA14525F.
- [8] de Souza, F. M.; Kahol, P. K.; Gupta, R. K. Introduction to polyurethane chemistry. In *Polyurethane Chemistry: Renewable Polyols and Isocyanates*, ACS Publ., 2021; pp 1-24. DOI: 10.1021/bk-2021-1380.ch001.
- [9] Sasaki, N.; Yokoyama, T.; Tanaka, T. Properties of isocyanurate-type crosslinked polyurethanes. *J. Polym. Sci. Pol. Chem. Ed.* 1973, 11 (8), 1765–1779. DOI: 10.1002/pol.1973.170110801.
- [10] Dieterich, D.; Grigat, E.; Hahn, W.; Hesse, H.; Schmelzer, H. Principles of polyurethane chemistry and special applications. *Polyurethane handbook: Chemistry, raw materials, processing, application, properties* 1993, 11–31.
- [11] Parvate, S.; Mahanwar, P. Advances in self-crosslinking of acrylic emulsion: What we know and what we would like to know. *J. Dispersion Sci. Technol.* 2019, 40 (4), 519–536. DOI: 10.1080/01932691.2018.1472012.
- [12] Noble, K.-L. Waterborne polyurethanes. *Prog. Org. Coat.* 1997, 32 (1-4), 131–136. DOI: 10.1016/S0300-9440(97)00071-4.
- [13] Chen, A. T.; Wojcik, R. T. Polyurethane coatings for metal and plastic substrates. *Metal Finish.* 2000, 98 (6), 143–154. DOI: 10.1016/S00260576(10)80220-X.
- [14] Noreen, A.; Zia, K. M.; Zuber, M.; Tabasum, S.; Zahoor, A. F. Bio-based polyurethane: An efficient and environment friendly coating systems: A review. *Prog. Org. Coat.* 2016, 91, 25–32. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2015.11.018.
- [15] Lutz, A.; van den Berg, O.; Van Damme, J.; Verheyen, K.; Bauters, E.; De Graeve, I.; Du Prez, F. E.; Terryn, H. A shape-recovery polymer coating for the corrosion protection of metallic surfaces. *ACS Appl. Mater. Inter.* 2015, 7 (1), 175–183. DOI: 10.1021/am505621x.
- [16] Farshchi, N.; Gedan-Smolka, M. Polyurethane powder coatings: A review of composition and characterization. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020, 59 (34), 15121–15132. DOI: 10.1021/acs.iecr.0c02320.
- [17] Li, G.; Feng, L.; Tong, P.; Zhai, Z. The properties of MWCNT/polyurethane conductive composite coating prepared by electrostatic spraying. *Prog. Org. Coat.* 2016, 90, 284–290. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2015.10.018.
- [18] Alagi, P.; Ghorpade, R.; Choi, Y. J.; Patil, U.; Kim, I.; Baik, J. H.; Hong, S. C. Carbon Dioxide Based Polyols as Sustainable Feedstock of Thermoplastic Polyurethane for Corrosion-Resistant Metal Coating. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2017, 5 (5), 3871–3881. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b03046.
- [19] Paraskar, P. M.; Prabhudesai, M. S.; Hatkar, V. M.; Kulkarni, R. D. Vegetable oil based polyurethane coatings—A sustainable approach: A review. *Prog. Org. Coat.* 2021, 156, 106267. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2021.106267.
- [20] Alagi, P.; Ghorpade, R.; Jang, J. H.; Patil, C.; Jirimali, H.; Gite, V.; Hong, S. C. Functional soybean oil-based polyols as sustainable feedstocks for poly-

- urethane coatings. *Ind. Crop. Prod.* 2018, 113, 249–258. DOI: 10.1016/j.indcrop.2018.01.041.
- [21] Patil, A. M.; Jirimali, H. D.; Gite, V. V.; Jagtap, R. N. Synthesis and performance of bio-based hyperbranched polyol in polyurethane coatings. *Prog. Org. Coat.* 2020, 149, 105895. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2020.105895.
- [22] Patil, C. K.; Jirimali, H. D.; Paradeshi, J. S.; Chaudhari, B. L.; Alagi, P. K.; Mahulikar, P. P.; Hong, S. C.; Gite, V. V. Chemical transformation of renewable algae oil to polyetheramide polyols for polyurethane coatings. *Prog. Org. Coat.* 2021, 151, 106084. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2020.106084.
- [23] Patil, C. K.; Jirimali, H. D.; Paradeshi, J. S.; Chaudhari, B. L.; Gite, V. V. Functional antimicrobial and anticorrosive polyurethane composite coatings from algae oil and silver doped egg shell hydroxyapatite for sustainable development. *Prog. Org. Coat.* 2019, 128, 127–136. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2018.11.002.
- [24] Wang, S.; Hu, Z.; Shi, J.; Chen, G.; Zhang, Q.; Weng, Z.; Wu, K.; Lu, M. Green synthesis of graphene with the assistance of modified lignin and its application in anticorrosive waterborne epoxy coatings. *Appl. Surf. Sci.* 2019, 484, 759–770. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.03.229.
- [25] Lai, Y.; Qian, Y.; Yang, D.; Qiu, X.; Zhou, M. Preparation and performance of lignin-based waterborne polyurethane emulsion. *Ind. Crop. Prod.* 2021, 170, 113739. DOI: 10.1016/j.indcrop.2021.113739.
- [26] Mannari, V. M.; Massingill, J. L., Jr Two-component high-solid polyurethane coating systems based on soy polyols. *JCT Res.* 2006, 3 (2), 151–158. DOI: 10.1007/s11998-006-0018-1.
- [27] Kong, X.; Liu, G.; Qi, H.; Curtis, J. M. Preparation and characterization of high-solid polyurethane coating systems based on vegetable oil derived polyols. *Prog. Org. Coat.* 2013, 76 (9), 1151–1160. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2013.03.019.
- [28] Noreen, A.; Zia, K. M.; Zuber, M.; Tabasum, S.; Saif, M. J. Recent trends in environmentally friendly water-borne polyurethane coatings: A review. *Korean J. Chem. Eng.* 2016, 33, 388–400. DOI: 10.1007/s11814-015-0241-5.
- [29] Kim, J. M.; Lee, Y.; Jang, M. G.; Han, C.; Kim, W. N. Electrical conductivity and EMI shielding effectiveness of polyurethane foam-conductive filler composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 2017, 134 (5). DOI: 10.1002/app.44373.
- [30] Liu, Z.; Bai, G.; Huang, Y.; Ma, Y.; Du, F.; Li, F.; Guo, T.; Chen, Y. Reflection and absorption contributions to the electromagnetic interference shielding of single-walled carbon nanotube/ polyurethane composites. *Carbon* 2007, 45 (4), 821–827. DOI: 10.1016/j.carbon.2006.11.020.
- [31] Pehkonen, S. O.; Yuan, S. Self-Assembly ultrathin film coatings for the mitigation of corrosion: General considerations. *Interface Sci. Technol.*, Vol. 23; Elsevier, 2018; pp 13-21. DOI: 10.1016/B978-0-12-813584-6.00002-8.
- [32] Yan, D.; Liu, J.; Zhang, Z.; Wang, Y.; Zhang, M.; Song, D.; Zhang, T.; Liu, J.; He, F.; Wang, J. Dual-functional graphene oxide-based nanomaterial for enhancing the passive and active corrosion protection of epoxy coating. *Compos. Part B-Eng.* 2021, 222, 109075. DOI: 10.1016/j.compositesb.2021.109075.
- [33] Pereira, D.; Scantlebury, J.; Ferreira, M.; Almeida, M. The application of electrochemical measurements to the study and behaviour of zinc-rich coatings. *Corros. Sci.* 1990, 30 (11), 1135–1147. DOI: 10.1016/j.compositesb.2021.109075.
- [34] Kalendova, A. Mechanism of the action of zinc-powder in anticorrosive coatings. *Anti-Corros. Methods Mater.* 2002, 49 (3), 173–180. DOI: 10.1108/00035590210426436.
- [35] Shreepathi, S.; Bajaj, P.; Mallik, B. Electrochemical impedance spectroscopy investigations of epoxy zinc rich coatings: Role of Zn content on corrosion protection mechanism. *Electrochim. Acta* 2010, 55 (18), 5129–5134. DOI: 10.1016/j.electacta.2010.04.018.
- [36] Stojanovic, I.; Cindric, I.; Turkalj, L.; Kurtela, M.; Rakela-Ristevski, D. Durability and Corrosion Properties of Waterborne Coating Systems on Mild

- Steel Dried under Atmospheric Conditions and by Infrared Radiation. *Materials* (Basel) 2022, 15 (22). DOI: 10.3390/ma15228001.
- [37] Anand, A.; Kulkarni, R. D.; Patil, C. K.; Gite, V. V. Utilization of renewable bio-based resources, viz. sorbitol, diol, and diacid, in the preparation of two pack PU anticorrosive coatings. *RSC Adv.* 2016, 6 (12), 9843–9850. DOI: 10.1039/C5RA17202K.
- [38] G. Lligadas, J.C. Ronda, M. Galia, ' V. C' adiz, Renewable polymeric materials from vegetable oils: a perspective, *Mater. Today* 16 (9) (2013) 337–343.
- [39] E. Sharmin, F. Zafar, D. Akram, M. Alam, S. Ahmad, Recent advances in vegetable oils based environment friendly coatings: a review, *Industrial Crops and Products* 76 (2015) 215–229.
- [40] T.A. Phung Hai, M. Tessman, N. Neelakantan, A.A. Samoylov, Y. Ito, B.S. Rajput, N. Pourahmady, M.D. Burkart, Renewable polyurethanes from sustainable biological precursors, *Biomacromolecules* 22 (5) (2021) 1770–1794.
- [41] A. Tenorio-Alfonso, M.C. Sanchez, ' J.M. Franco, A review of the sustainable approaches in the production of bio-based polyurethanes and their applications in the adhesive field, *J. Polym. Environ.* 28 (3) (2020) 749–774.
- [42] V.L. Mucci, M.E. Hormaiztegui, M.I. Aranguren, Plant oil-based waterborne polyurethanes: a brief review (review), *Journal of Renewable Materials* No.6 (2020) 579–601.
- [43] G. Lligadas, J.C. Ronda, M. Galia, ' V. C' adiz, Plant oils as platform chemicals for polyurethane synthesis: current state-of-the-art, *Biomacromolecules* 11 (11) (2010) 2825–2835.
- [44] K. Benhamou, H. Kaddami, A. Magnin, A. Dufresne, A. Ahmad, Bio-based polyurethane reinforced with cellulose nanofibers: a comprehensive investigation on the effect of interface, *Carbohydr. Polym.* 122 (2015) 202–211.
- [45] S.A. Madbouly, J.U. Otaigbe, Recent advances in synthesis, characterization and rheological properties of polyurethanes and POSS/polyurethane nanocomposites dispersions and films, *Prog. Polym. Sci.* 34 (12) (2009) 1283–1332.
- [46] S.-Y. Kang, Z. Ji, L.-F. Tseng, S.A. Turner, D.A. Villanueva, R. Johnson, A. Albano, R. Langer, Design and synthesis of waterborne polyurethanes, *Adv. Mater.* 30 (18) (2018) 1706237.
- [47] Y. Ahmadi, S. Ahmad, Recent progress in the synthesis and property enhancement of waterborne polyurethane nanocomposites: promising and versatile macromolecules for advanced applications, *Polym. Rev.* No.2 (2020) 226–266.
- [48] 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, *Prog. Org. Coat.* 131 (2019) 259–275.
- [49] P.M. Paraskar, M.S. Prabhudesai, V.M. Hatkar, R.D. Kulkarni, Vegetable oil based polyurethane coatings – a sustainable approach: a review, *Prog. Org. Coat.* 156 (2021), 106267.
- [50] C. Zhang, H. Liang, D. Liang, Z. Lin, Q. Chen, P. Feng, Q. Wang, Renewable castor-oil-based waterborne polyurethane networks: simultaneously showing high strength, self-healing, processability and tunable multishape memory, *Angew. Chem. Int. Ed.* 60 (8) (2021) 4289–4299. [16] X. Wei, J. Ge, F. Gao, F. Chen, W. Zhang, J. Zhong, C. Lin, L. Shen, Bio-based selfhealing coating material derived from renewable castor oil and multifunctional alamine, *Eur. Polym. J.* 160 (2021), 110804.
- [51] X. Wei, J. Ge, F. Gao, F. Chen, W. Zhang, J. Zhong, C. Lin, L. Shen, Bio-based selfhealing coating material derived from renewable castor oil and multifunctional alamine, *Eur. Polym. J.* 160 (2021), 110804.
- [52] J. Li, Y. Hu, H. Qiu, G. Yang, S. Zheng, J. Yang, Coaxial electrospun fibres with graphene oxide/PAN shells for self-healing waterborne polyurethane coatings, *Prog. Org. Coat.* 131 (2019) 227–231.
- [53] S. Chen, M. Yang, Y. Han, H. Liu, H. Zou, Hydrophobically modified sustainable bio-based polyurethane for controllable release of coated urea, *Eur. Polym. J.* 142 (2021), 110114.

- [54] H. Liang, Y. Feng, J. Lu, L. Liu, Z. Yang, Y. Luo, Y. Zhang, C. Zhang, Bio-based cationic waterborne polyurethanes dispersions prepared from different vegetable oils, *Industrial Crops and Products* 122 (2018) 448–455.
- [55] M.S. Gaikwad, V.V. Kusumkar, O.S. Yemul, D.G. Hundiwale, P.P. Mahulikar, Ecofriendly waterborne coating from bio-based polyester amide resin, *Polym. Bull.* 76 (6) (2019) 2743–2763.
- [56] L. Wang, J. Xiang, S. Wang, Z. Sun, J. Wen, J. Li, Z. Zheng, H. Fan, Synthesis of oleic-based primary glycol with high molecular weight for bio-based waterborne polyurethane, *Industrial Crops and Products* 176 (2022), 114276.
- [57] G. Gogoi, N. Karak, Waterborne hyperbranched poly(ester amide urethane) thermoset: mechanical, thermal and biodegradation behaviors, *Polym. Degrad. Stab.* 143 (2017) 155–163.
- [58] J. Zhang, Y.-M. Wu, H.-L. Zhang, T.-H. Yan, Y.-Z. Huang, J.-X. Jiang, J.-J. Tang, Castor oil-glycerol-based waterborne polyurethane dispersions, *Prog. Org. Coat.* 157 (2021), 106333.
- [59] H. Liang, S. Wang, H. He, M. Wang, L. Liu, J. Lu, Y. Zhang, C. Zhang, Aqueous anionic polyurethane dispersions from castor oil, *Industrial Crops and Products* 122 (2018) 182–189.
- [60] T. Gurunathan, R. Arukula, High performance polyurethane dispersion synthesized from plant oil renewable resources: a challenge in the green materials, *Polym. Degrad. Stab.* 150 (2018) 122–132.
- [61] Z. Ha, L. Lei, M. Zhou, Y. Xia, X. Chen, P. Mao, B. Fan, S. Shi, Bio-based waterborne polyurethane coatings with high transparency, antimud and anticorrosive properties, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 15 (5) (2023) 7427–7441.
- [62] C. Wang, J. Zhang, J. Huang, H. Wang, M. He, L. Ding, Flame retardant modified bio-based waterborne polyurethane dispersions derived from castor oil and soy polyol, *European Journal of Lipid Science & Technology* No.4 (2021) 1–7.
- [63] X. Liu, F. Sun, Y. Liu, B. Yao, H. Liang, M. Mu, X. Liu, H. Bi, Z. Wang, C. Qian, X. Li, Synthesis and properties of castor oil-based cationic waterborne polyurethane modified by epoxy resin, *Colloid Polym. Sci.* (2023).
- [64] H. Liang, Y. Li, S. Huang, K. Huang, X. Zeng, Q. Dong, C. Liu, P. Feng, C. Zhang, Tailoring the performance of vegetable oil-based waterborne polyurethanes through incorporation of rigid cyclic rings into soft polymer networks, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 8 (2) (2020) 914–925.
- [65] Y. Zhang, Z. Wu, L. Shi, L. Dai, R. Liu, L. Zhang, B. Lyu, S. Zhao, V.K. Thakur, From castor oil-based multifunctional polyols to waterborne polyurethanes: synthesis and properties, *Macromol. Mater. Eng.* 308 (6) (2023) 2200662.
- [66] K. Li, Y. Shen, G. Fei, H. Wang, J. Li, Preparation and properties of castor oil/ pentaerythritol triacrylate-based UV curable waterborne polyurethane acrylate, *Prog. Org. Coat.* 78 (2015) 146–154.
- [67] T. Gurunathan, J.S. Chung, Physicochemical properties of amino-silaneterminated vegetable oil-based waterborne polyurethane nanocomposites, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 4 (9) (2016) 4645–4653.
- [68] C. Fu, X. Hu, Z. Yang, L. Shen, Z. Zheng, Preparation and properties of waterborne bio-based polyurethane/siloxane cross-linked films by an in situ sol-gel process, *Prog. Org. Coat.* 84 (2015) 18–27.
- [69] Z. Zheng, D. Liang, H. Deng, F. Xie, X. Chen, Y. Luo, C. Zhang, Castor oil-based, robust, non-leaching and durable antibacterial waterborne polyurethane/polyhexamethylene guanidine composites prepared via an electrostatic selfassembly strategy, *Chem. Eng. J.* 462 (2023), 142060.
- [70] C.P. Uzunoglu, G. Çaylı, Electrical properties of bio-based polyurethanes derived from oleic acid, *Electr. Eng.* 105 (6) (2023) 3983–3995.
- [71] Y. Lu, R.C. Larock, Soybean oil-based, aqueous cationic polyurethane dispersions: synthesis and properties, *Prog. Org. Coat.* 69 (1) (2010) 31–37.
- [72] Y. Lu, Y. Xia, R.C. Larock, Surfactant-free core-shell hybrid latexes from soybean oil-based waterborne polyurethanes and poly(styrene-butyl acrylate),

- Prog. Org. Coat. 71 (4) (2011) 336–342.
- [73] S. Saalah, L.C. Abdullah, M.M. Aung, M.Z. Salleh, D.R. Awang Biak, M. Basri, E. R. Jusoh, Waterborne polyurethane dispersions synthesized from jatropha oil, *Industrial Crops and Products* 64 (2015) 194–200.
- [74] S. Saalah, L.C. Abdullah, M.M. Aung, M.Z. Salleh, D.R. Awang Biak, M. Basri, E. R. Jusoh, S. Mamat, Colloidal stability and rheology of jatropha oil-based waterborne polyurethane (JPU) dispersion, *Prog. Org. Coat.* 125 (2018) 348–357.
- [75] L. Liao, X. Li, Y. Wang, H. Fu, Y. Li, Effects of surface structure and morphology of nanoclays on the properties of *Jatropha curcas* oil-based waterborne polyurethane/clay nanocomposites, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 55 (45) (2016) 11689–11699.
- [76] R. Chen, C. Zhang, M.R. Kessler, Anionic waterborne polyurethane dispersion from a bio-based ionic segment, *RSC Adv.* 4 (67) (2014) 35476–35483.
- [77] Z. Cheng, Q. Li, Z. Yan, G. Liao, B. Zhang, Y. Yu, C. Yi, Z. Xu, Design and synthesis of novel aminosiloxane crosslinked linseed oil-based waterborne polyurethane composites and its physicochemical properties, *Prog. Org. Coat.* 127 (2019) 194–201.
- [78] S.K. Gaddam, S.N.R. Kutcherlapati, A. Palanisamy, Self-cross-linkable anionic waterborne polyurethane–silanol dispersions from cottonseed-oil-based phosphorylated polyol as ionic soft segment, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 5 (8) (2017) 6447–6455.
- [79] W. Xiong, B. Chen, H. Zhang, J. Peng, X. Pan, M. Guo, X. Luo, C. Zhou, Y. Liu, A bio-based waterborne polyurethane with high toughness, superior wear resistance, and water resistance enabled by sorbitol monooleate, *Prog. Org. Coat.* 185 (2023), 107895.
- [80] L. Man, Y. Feng, Y. Hu, T. Yuan, Z. Yang, A renewable and multifunctional ecofriendly coating from novel tung oil-based cationic waterborne polyurethane dispersions, *J. Clean. Prod.* 241 (2019), 118341.
- [81] L. Wang, H. Luo, Q. Gao, L. Jiang, Z. Wang, H. Fan, Y. Chen, J. Yan, J. Xiang, The missing piece: effect of dangling chains on the synthesis and properties of biobased waterborne polyurethane, *J. Polym. Sci.* 61 (9) (2023) 748–7
- [82] T.H. Tran, Q. Huynh, M.T. Phan, Synthesis of biological base oils by a green process, *Green Processes Synth.* 11 (1) (2022) 84–95.
- [83] H. Beneš, T. Vlček, R. Černá, J. Hromádková, Z. Walterová, R. Svitáková, Polyurethanes with bio-based and recycled components, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 114 (1) (2012) 71–83.
- [84] E.J. Saggese, A. Bilyk, B. Artymyshyn, M. Zubillaga, Urethane foams from animal fats. XI. Urethane polyols from epoxidized tallow, sorbitol or trimethylolpropane and propylene oxide; preparation and properties of rigid foams, *J. Cell. Plast.* 16 (2) (1980) 102–112.
- [85] X. Liu, K. Xu, H. Liu, H. Cai, J. Su, Z. Fu, Y. Guo, M. Chen, Preparation and properties of waterborne polyurethanes with natural dimer fatty acids based polyester polyol as soft segment, *Prog. Org. Coat.* 72 (4) (2011) 612–620.
- [86] S.M. Čakić, I.S. Ristić, M.M. Cincović, N.Č. Nikolić, L.B. Nikolić, M.J. Cvetinović, Synthesis and properties biobased waterborne polyurethanes from glycolysis product of PET waste and poly(caprolactone) diol, *Prog. Org. Coat.* 105 (2017) 111–122.
- [87] S. Gogoi, N. Karak, Bio-based high-performance waterborne hyperbranched polyurethane thermoset, *Polymers for Advanced Technologies* No.6 (2015) 589–596.
- [88] S. Luo, K. Yang, Z. Zhong, X. Wu, T. Ren, Facile preparation of degradable multiarm-star-branched waterborne polyurethane with bio-based tannic acid, *RSC Adv.* 8 (66) (2018) 37765–37773.
- [89] L. Ren, X. Ma, J. Zhang, T. Qiang, Preparation of gallic acid modified waterborne polyurethane made from bio-based polyol, *Polymer* 194 (2020), 122370.
- [90] S. Tang, J. Li, R. Wang, J. Zhang, Y. Lu, G.-H. Hu, Z. Wang, L. Zhang, Current trends in bio-based

- elastomer materials, *SusMat* 2 (1) (2022) 2–33.
- [91] N. Sukhawipat, N. Saetung, J.-F. Pilard, S. Bistac, A. Saetung, Synthesis and characterization of novel natural rubber based cationic waterborne polyurethane—effect of emulsifier and diol class chain extender, *J. Appl. Polym. Sci.* 135 (3) (2018) 45715.
- [92] A. Saetung, L. Kaenhin, P. Klinpituksa, A. Rungvichaniwat, T. Tulyapitak, S. Munleh, I. Campistron, J.-F. Pilard, Synthesis, characteristic, and properties of waterborne polyurethane based on natural rubber, *J. Appl. Polym. Sci.* 124 (4) (2012) 2742–2752.
- [93] A. Saetung, P. Tsupphayakorn-ake, T. Tulyapituk, N. Saetung, P. Phinyocheep, J. F. Pilard, The chain extender content and NCO/OH ratio flexibly tune the properties of natural rubber-based waterborne polyurethanes, *J. Appl. Polym. Sci.* No.36 (2015) (n/a).
- [94] L. Kaenhin, P. Klinpituksa, A. Rungvichaniwat, J.F. Pilard, Waterborne polyurethane: effect of functional groups in aromatic isocyanate and the chain length of hydroxyl terminated natural rubber, *Adv. Mat. Res.* 2032 (2011).
- [95] N. Sukhawipat, N. Saetung, P. Pasetto, J.-F. Pilard, S. Bistac, A. Saetung, A novel high adhesion cationic waterborne polyurethane for green coating applications, *Prog. Org. Coat.* 148 (2020), 105854.
- [96] N. Sukhawipat, W. Raksanak, E. Kalkornsura-pranee, A. Saetung, N. Saetung, A new hybrid waterborne polyurethane coating synthesized from natural rubber and rubber seed oil with grafted acrylate, *Prog. Org. Coat.* 141 (2020), 105554.
- [97] M.E.V. Hormaiztegui, M.I. Aranguren, V.L. Mucci, Synthesis and characterization of a waterborne polyurethane made from castor oil and tartaric acid, *Eur. Polym. J.* 102 (2018) 151–160.
- [98] L. Liu, J. Lu, Y. Zhang, H. Liang, D. Liang, J. Jiang, Q. Lu, R.L. Quirino, C. Zhang, Thermosetting polyurethanes prepared with the aid of a fully bio-based emulsifier with high bio-content, high solid content, and superior mechanical properties, *Green Chem.* 21 (3) (2019) 526–537.
- [99] X. Wang, H. Liang, J. Jiang, Q. Wang, Y. Luo, P. Feng, C. Zhang, A cysteine derivative-enabled ultrafast thiol–ene reaction for scalable synthesis of a fully bio-based internal emulsifier for high-toughness waterborne polyurethanes, *Green Chem.* 22 (17) (2020) 5722–5729.
- [100] W. Zhang, Y. Zhang, H. Liang, D. Liang, H. Cao, C. Liu, Y. Qian, Q. Lu, C. Zhang, High bio-content castor oil based waterborne polyurethane/sodium lignosulfonate composites for environmental friendly UV absorption application, *Industrial Crops and Products* 142 (2019), 111836.
- [101] Y. Lai, Y. Qian, D. Yang, X. Qiu, M. Zhou, Preparation and performance of ligninbased waterborne polyurethane emulsion, *Ind. Crop. Prod.* 170 (2021), 113739.
- [102] B. Ghosh, S. Gogoi, S. Thakur, N. Karak, Bio-based waterborne polyurethane/ carbon dot nanocomposite as a surface coating material, *Prog. Org. Coat.* 90 (2016) 324–330.
- [103] X. Wang, Y. Zhang, H. Liang, X. Zhou, C. Fang, C. Zhang, Y. Luo, Synthesis and properties of castor oil-based waterborne polyurethane/sodium alginate composites with tunable properties, *Carbohydr. Polym.* 208 (2019) 391–397.
- [104] S. Hendessi, E.B. Sevinis, S. Unal, F.C. Cebeci, Y.Z. Menciloglu, H. Unal, Antibacterial sustained-release coatings from halloysite nanotubes/waterborne polyurethanes, *Prog. Org. Coat.* 101 (2016) 253–261.
- [105] H. Fu, Y. Wang, X. Li, W. Chen, Synthesis of vegetable oil-based waterborne polyurethane/silver-halloysite antibacterial nanocomposites, *Composites Science and Technology* 126 (2016) 86–93.
- [106] N. Sukhawipat, A. Suwan, E. Kalkornsura-pranee, A. Saetung, N. Saetung, Cationic waterborne polyurethane–chitosan based on natural rubber as new green antimicrobial coating, *Prog. Org. Coat.* 161 (2021), 106497.
- [107] H. Liu, J. Song, S. Shang, Z. Song, D. Wang, Cellulose nanocrystal/silver nanoparticle composites as bifunctional nanofillers within waterborne polyurethane, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4 (5) (2012) 2413–2419.

- [108] I. Omrani, N. Babanejad, H.K. Shendi, M.R. Nabid, Preparation and evaluation of a novel sunflower oil-based waterborne polyurethane nanoparticles for sustained delivery of hydrophobic drug, *European Journal of Lipid Science & Technology* No.8 (2017), 1600283(1-13).
- [109] C. Fu, Z. Zheng, Z. Yang, Y. Chen, L. Shen, A fully bio-based waterborne polyurethane dispersion from vegetable oils: from synthesis of precursors by thiol-ene reaction to study of final material, *Prog. Org. Coat.* 77 (1) (2014) 53–60.
- [110] P.M. Paraskar, M.S. Prabhudesai, R.D. Kulkarni, Synthesis and characterizations of air-cured polyurethane coatings from vegetable oils and itaconic acid, *React. Funct. Polym.* 156 (2020), 104734.
- [111] J.V. Nardeli, C.S. Fugivara, M. Taryba, M.F. Montemor, S.J.L. Ribeiro, A. V. Benedetti, Novel healing coatings based on natural-derived polyurethane modified with tannins for corrosion protection of AA2024-T3, *Corros. Sci.* 162 (2020), 108213.
- [112] C.-W. Chang, K.-T. Lu, Linseed-oil-based waterborne UV/air dual-cured wood coatings, *Prog. Org. Coat.* 76 (7) (2013) 1024–1031.
- [113] L. Zhi, C. Zhang, Z. Liu, T. Liu, X. Dou, Y. Chen, R. Ou, Q. Wang, Flexible decorative wood veneer with high strength, wearability and moisture penetrability enabled by infiltrating castor oil-based waterborne polyurethanes, *Compos. Part B Eng.* 230 (2022), 109502.
- [114] F. Tabatabaee, M. Khorasani, M. Ebrahimi, A. Gonzalez, L. Irušta, H. Sardon, Synthesis and comprehensive study on industrially relevant flame retardant waterborne polyurethanes based on phosphorus chemistry, *Prog. Org. Coat.* 131 (2019) 397–406.
- [115] H. Liang, Q. Lu, M. Liu, R. Ou, Q. Wang, R.L. Quirino, Y. Luo, C. Zhang, UV absorption, anticorrosion, and long-term antibacterial performance of vegetable oil based cationic waterborne polyurethanes enabled by amino acids, *Chem. Eng. J.* 421 (2021), 127774.
- [116] F. Zheng, Y. Li, Z. Zhang, J. Jia, P. Hu, C. Zhang, H. Xu, Novel strategy with an eco-friendly polyurethane system to improve rainfastness of tea saponin for highly efficient rice blast control, *J. Clean. Prod.* 264 (2020), 121685.
- [117] M.A. Pérez-Liminana, F. Aran-Aís, C. Orgil'es-Barcelo, Waterborne polyurethane adhesives based on gelatine-stabilized AgNPs with improved antimicrobial properties, *J. Adhes.* No.10 (2014) 860–876.
- [118] S.I. Seyed Shahabadi, J. Kong, X. Lu, Aqueous-only, green route to self-healable, UV-resistant, and electrically conductive polyurethane/graphene/lignin nanocomposite coatings, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 5 (4) (2017) 3148–3157.
- [119] Y. Zhang, W. Zhang, X. Wang, Q. Dong, X. Zeng, R.L. Quirino, Q. Lu, Q. Wang, C. Zhang, Waterborne polyurethanes from castor oil-based polyols for next generation of environmentally-friendly hair-styling agents, *Prog. Org. Coat.* 142 (2020), 105588.
- [120] Y. Zhong, T. Zhang, W. Zhang, G. Wang, Z. Zhang, P. Zhao, X. Liu, H. Li, Antibacterial castor oil-based waterborne polyurethane/gelatin films for packaging of strawberries, *Food Packag. Shelf Life* 36 (2023), 101055.
- [121] S. Dai, P. Li, X. Li, C. Ning, L. Kong, L. Fang, Y. Liu, L. Liu, Y. Ao, Waterborne polyurethanes from self-catalytic tartaric acid-based polyols for environmentally friendly sizing agents, *Composites Communications* 27 (2021), 100849.
- [122] J. Zhai, Y. Zhang, C. Cui, A. Li, W. Wang, R. Guo, W. Qin, E. Ren, H. Xiao, M. Zhou, Flexible waterborne polyurethane/cellulose nanocrystal composite aerogels by integrating graphene and carbon nanotubes for a highly sensitive pressure sensor, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 9 (42) (2021) 14029–14039.
- [123] J. Lu, Y. Zhang, Y. Tao, B. Wang, W. Cheng, G. Jie, L. Song, Y. Hu, Self-healable castor oil-based waterborne polyurethane/MXene film with outstanding electromagnetic interference shielding effectiveness and excellent shape memory performance, *J. Colloid Interface Sci.* 588 (2021) 164–174.
- [124] N. Sukhawipat, N. Saetung, J.-F. Pilard, S.

- Bistac, A. Saetung, Effects of molecular weight of hydroxyl telechelic natural rubber on novel cationic waterborne polyurethane: a new approach to water-based adhesives for leather applications, *International Journal of Adhesion and Adhesives* 99 (2020), 102593.
- [125] G.M.M.S. Maryam Mosayebi, Roghieh Jamjah, Synthesis of waterborne polyurethane nanocomposite adhesives of bio-based polyol from rapeseed cake residual and cellulose nanowhisker, *J. Appl. Polym. Sci.* No.15 (2022) 51954.
- [126] S.M. Cakić, I.S. Ristić, M.M. Cincović, D.T. Stojiljković, C.J. Janos, C.J. Miroslav, J.V. Stamenković, Glycolized poly(ethylene terephthalate) waste and castor oilbased polyols for waterborne polyurethane adhesives containing hexamethoxymethyl melamine, *Prog. Org. Coat.* 78 (2015) 357–368.
- [127] S.M. Cakić, M.D. Valčić, I.S. Ristić, T. Radusin, M.J. Cvetinov, J. BudinskiSimendić, Waterborne polyurethane-silica nanocomposite adhesives based on castor oil-recycled polyols: effects of (3-aminopropyl) triethoxysilane (APTES) content on properties, *Int. J. Adhes. Adhes.* 90 (2019) 22–31.
- [128] J. Dai, S. Ma, Y. Wu, J. Zhu, X. Liu, High bio-based content waterborne UVcurable coatings with excellent adhesion and flexibility, *Prog. Org. Coat.* 87 (2015) 197–203.
- [129] B. Bizet, B. Bizet, E. Grau, H. Cramail and J. M. Asua, *Polym. Chem.*, 2020, 11, 3786–3799.
- [130] J. Catal'a, I. Guerra, J. M. Garc'ia-Vargas, M. J. Ramos, M. T. Garc'ia and J. F. Rodr'iguez, *Polymers*, 2023, 15, 1589.
- [131] A. Das and P. Mahanwar, *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.*, 2020, 3, 93–101.
- [132] M. Ghasemlou, F. Daver, E. P. Ivanova and B. Adhikari, *Eur. Polym. J.*, 2019, 118, 668–684.
- [133] X. Ma, J. Chen, J. Zhu and N. Yan, *Macromol. Rapid Commun.*, 2021, 42, 2000492.
- [134] M. Tryznowski, J. Izdebska-Podsiadły and Z. ZołekTryznowska, *Prog. Org. Coat.*, 2017, 109, 55–60.
- [135] V. Ca, G. Lligadas, J. C. Ronda and M. Galia, *Mater. Today*, 2013, 16, 337–343.
- [136] C. Zhang, K.-c. Huang, H. Wang and Q. Zhou, *Prog. Org. Coat.*, 2020, 148, 105855.
- [137] A. Patti, F. Costa, M. Perrotti, D. Barbarino and D. Acierno, *Materials*, 2021, 14, 1951.
- [138] C. C. Hornat and M. W. Urban, *Prog. Polym. Sci.*, 2020, 102, 101208.
- [139] X. Yin, H. Liu, R. Lin, X. Liu, Z. Huang, J. Du, Y. Gu, X. Lin, W. Lin and G. Yi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2023, 140, e53705.
- [140] F. M. de Souza, P. K. Kahol and R. K. Gupta, in *Polyurethane Chemistry: Renewable Polyols and Isocyanates*, ACS Publications, 2021, pp. 1–24.
- [141] H. Choe and J. H. Kim, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2019, 69, 153–160.
- [142] Y. Li, X. Luo and S. Hu, *Poyols and Polyurethanes from Vegetable Oils and Their Derivatives*, in *Bio-based Polyols and Polyurethane*, Springer International Publishing, 2015, pp. 15–43, DOI: 10.1007/978-3-319-21539-6.
- [143] C. Pronoitis, M. Hakkarainen and K. Odelius, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2022, 10, 2522–2531.
- [144] M. A. Aristri, M. A. R. Lubis, S. M. Yadav, P. Antov, A. N. Papadopoulos, A. Pizzi, W. Fatriasari, M. Ismayati and A. H. Iswanto, *Appl. Sci.*, 2021, 11, 4242.
- [145] G. dong Feng, Y. Ma, M. Zhang, P. you Jia, L. hong Hu, C. guo Liu and Y. hong Zhou, *Prog. Org. Coat.*, 2019, 133, 267–275.
- [146] S. Laurichesse, C. Huillet and L. Av'eros, *Green Chem.*, 2014, 16, 3958–3970.
- [147] T. N. M. Tuan Ismail, N. A. Ibrahim, M. A. Mohd Noor, S. S. Hoong, K. D. P. Palam, S. K. Yeong, Z. Idris, C. M. Schiffman, I. Sendijarevic, E. Abd Malek, N. Zainuddin and V. Sedijarevic, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 2018, 95, 509–523.
- [148] S. Cui, Z. Liu and Y. Li, *Ind. Crops Prod.*, 2017, 108, 798–805.
- [149] R. Galhano, N. F. Acero, S. Matos, R. Carvalho, M. Vale, A. C. Marques, J. C. Bordado and M. M. Mateus, *J. Polym. Environ.*, 2017, 1–10.

- [150] Q. Wang and N. Tuohedi, *Sustainability*, 2020, 12, 4214.
- [151] Y. Cao, Z. Liu, B. Zheng, R. Ou, Q. Fan, L. Li, C. Guo, T. Liu and Q. Wang, *Composites, Part B*, 2020, 200, 108295.
- [152] H. Tian, J. Wu and A. Xiang, *J. Vinyl Addit. Technol.*, 2017, 24, 105–111.
- [153] R. Morales-Cerrada, R. Tavernier and S. Caillol, *Polymers*, 2021, 13, 1255.
- [154] K. Błażek and J. Datta, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 2019, 49, 1–39.
- [155] P. M. Paraskar, M. S. Prabhudesai, V. M. Hatkar and R. D. Kulkarni, *Prog. Org. Coat.*, 2021, 156, 106267.
- [156] T. Dong, E. Dheressa, M. Wiatrowski, A. P. Pereira, A. Zeller, L. M. L. Laurens and P. T. Pienkos, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2021, 9, 12858–12869.
- [157] T. Liu, X. Yang, S. Zhang, Q. Wang, N. Jiang and G. Wang, *RSC Adv.*, 2022, 30167–30173.
- [158] E. Dyer and H. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, 79, 672–675.
- [159] A. Z. Yu, R. A. Setien, J. M. Sahooani, J. Docken and D. C. Webster, *J. Coat. Technol. Res.*, 2019, 16, 41–57.
- [160] M. Malik and R. Kaur, *Polym. Adv. Technol.*, 2017, 29, 1078–1085.
- [161] Y. Suryawanshi, P. Sanap and V. Wani, *Polym. Bull.*, 2019, 76, 3233–3246.
- [162] P. Stachak, I. Łukaszewska, E. Hebda and K. Pielichowski, *Materials*, 2021, 14, 3497.
- [163] A. Cornille, R. Auvergne, O. Figovsky, B. Boutevin and S. Caillol, *Eur. Polym. J.*, 2017, 87, 535–552.
- [164] L. Filippi and M. A. R. Meier, *Macromol. Rapid Commun.*, 2021, 42, 2000440.
- [165] J. Datta and M. Włoch, *Polym. Bull.*, 2016, 73, 1459–1496.
- [166] Y. Wang, Z. Zheng, J. L. Pathak, W. Feng, W. Wu, C. Yang, L. Wu and H. Zheng, *Int. J. Bioprint.*, 2023, 9, 80–93.
- [167] N. Ismail, M. Essalhi, M. Rahmati, Z. Cui, M. Khayet and N. Tavajohi, *Green Chem.*, 2021, 23, 2130–2147.
- [168] C. C. Su, M. He, R. Amine, Z. Chen, R. Sahore, N. Dietz Rago and K. Amine, *Energy Storage Mater.*, 2019, 17, 284–292.
- [169] C. Prisacariu, *Polyurethane Elastomers: From Morphology to Mechanical Aspects*, New York, Springer Verlag, Wien, 2011.
- [170] M.F. Sonnenschein, *Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends*, Wiley, Hoboken New Jersey, 2015.
- [171] 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>.
- [172] 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>.
- [173] 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>.
- [174] D. Dieterich, E. Grigat, W. Hahn, H. Hespe, HG Schmelzer - *Polyurethane handbook, Principles of Polyurethane Chemistry and Special Applications*, Publishers, Hanser, 1993.
- [175] Robin H.A. Ras, Abraham Marmur, *Non-Wettable Surfaces: Theory, Preparation and Applications*. Soft Matter Series, Royal Society of Chemistry, 2016.
- [176] 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>.
- [177] M. Hosseini, A.S.H. Makhlof, *Industrial Applications for Intelligent Polymers and Coatings*, Springer, Cham, 2016.
- [178] 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>.

- [179] I. Bayer, On the durability and wear resistance of transparent superhydrophobic coatings, *Coatings* 7 (2017) 12, <https://doi.org/10.3390/coatings7010012>.
- [180] 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>.
- [181] 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>.
- [182] 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>.
- [183] 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).
- [184] 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>.
- [185] 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>.
- [186] 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>.
- [187] 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>.
- [188] 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>.
- [189] 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>.
- [190] 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>.
- [191] 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>.
- [192] 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>.
- [193] I.S. Bayer, A. Steele, P.J. Martorana, E. Loth, Fabrication of superhydrophobic polyurethane/organoclay nano-structured composites from cyclomethicone-inwater emulsions, *Appl. Surf. Sci.* 257 (2010) 823–826, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.07.072>.
- [194] 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>.
- [195] 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 hierarchi-

- cal interpenetrated polymer networks, ACS Appl. Mater. Interfaces 8 (2016) 13615–13623, <https://doi.org/10.1021/acsami.6b03414>. [150] S. Sommer, A. Ekin, D.C. Webster, S.J. Stafslie, J. Daniels, et al., A preliminary study on the properties and fouling-release performance of siloxane-polyurethane coatings prepared from poly(dimethylsiloxane) (PDMS) macromers, Biofouling 26 (2010) 961–972, <https://doi.org/10.1080/08927014.2010.531272>.
- [196] S. Sommer, A. Ekin, D.C. Webster, S.J. Stafslie, J. Daniels, et al., A preliminary study on the properties and fouling-release performance of siloxane-polyurethane coatings prepared from poly(dimethylsiloxane) (PDMS) macromers, Biofouling 26 (2010) 961–972, <https://doi.org/10.1080/08927014.2010.531272>.
- [197] 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>
- [198] 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>.
- [199] 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>.
- [200] H. Honarkar, Waterborne polyurethanes: a review, J. Dispers. Sci. Technol. 39 (2018) 507–516, <https://doi.org/10.1080/01932691.2017.1327818>.
- [201] 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>.
- [202] 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>.
- [203] 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>.
- [204] 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>.
- [205] 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>.
- [206] 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.paerosci.2018.03.001>.
- [207] 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.
- [208] 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>.
- [209] 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>.
- [210] A. Davis, Y.H. Yeong, A. Steele, I.S. Bayer, E. Loth, Superhydrophobic nanocomposite surface topography and ice adhesion, ACS Appl. Mater. In-

- terfaces 6 (2014) 9272–9279, <https://doi.org/10.1021/am501640h>.
- [211] 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>.
- [212] 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>.
- [213] 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>.
- [214] 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>.
- [215] 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>.
- [216] Guelcher SA. Biodegradable polyurethanes: synthesis and applications in regenerative medicine. *Tissue Eng Part B Rev* 2008;14:3–17.
- [217] 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.
- [218] 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.
- [219] 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.
- [220] Pedersen DD, Kim S, Wagner WR. Biodegradable polyurethane scaffolds in regenerative medicine: clinical translation review. *J Biomed Mater Res A* 2022;110:1460–87.
- [221] Wendels S, Avérous L. Biobased polyurethanes for biomedical applications. *Bioact Mater* 2021;6:1083–106.
- [222] 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.
- [223] 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.
- [224] 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.
- [225] Sobczak M, Kędra K. Biomedical polyurethanes for anti-cancer drug delivery systems: a brief, comprehensive review. *Int J Mol Sci* 2022;23:8181.
- [226] Shin EJ, Choi SM. Advances in waterborne polyurethane-based biomaterials for biomedical applications. *Adv Exp Med Biol* 2018;1077:251–83.
- [227] Joseph JV, Patel R, Wenham AM, Smith JR. Biomedical applications of polyurethane materials and coatings. *Trans Inst Met Finish* 2018;96:121–9.
- [228] Ramezani M, Monroe MBB. Biostable segmented thermoplastic polyurethane shape memory polymers for smart biomedical applications. *ACS Appl Polym Mater* 2022;4:1956–65.
- [229] 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
- [230] 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.
- [231] Szycher M. Szycher's handbook of polyurethanes: CRC press; Boca Raton;1999.

- [232] Chattopadhyay DK, Raju KVS. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. *Prog Polym Sci* 2007;32:352–418.
- [233] 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.
- [234] Petrović ZS, Ferguson J. Polyurethane elastomers. *Prog Polym Sci* 1991;16:695–836.
- [235] Salvatore JE, Mandarino MP. Polyurethane polymer, its use in osseous lesions: an experimental study. *Ann Surg* 1959;149:107–9.
- [236] Dreyer B, Akutsu T, Kolff WJ. Aortic grafts of polyurethane in dogs. *J Appl Physiol* 1960;15:18–22.
- [237] Gogolewski S. In vitro and in vivo molecular stability of medical polyurethanes: a review. *Trends Polym Sci* 1991;1:47–61.
- [238] Boretos JW, Pierce WS. Segmented polyurethane: a polyether polymer. An initial evaluation for biomedical applications. *J Biomed Mater Res* 1968;2:121–30.
- [239] 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.
- [240] Stokes K, McVenes R, Anderson JM. Polyurethane elastomer biostability. *J Biomater Appl* 1995;9:321–54.
- [241] Stokes K. Polyether polyurethanes: biostable or not? *J Biomater Appl* 1988;3:228–59.
- [242] Stokes K, Coury A, Urbanski P. Autooxidative degradation of implanted polyether polyurethane devices. *J Biomater Appl* 1986;1:411–48.
- [243] 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.
- [244] Szycher M. Biostability of polyurethane elastomers: a critical review. *J Biomater Appl* 1988;3:297–402.
- [245] Kambic HE. Biomaterials in artificial organs. *Chem Eng News* 1986;64:30–48.
- [246] Reed AM, Potter J, Szycher M. A solution grade biostable polyurethane elastomer: chronoFlex® AR. *J Biomater Appl* 1994;8:210–36.
- [247] Pinchuk L., inventor; Corvita Corporation, assignee. Crack-resistant polycarbonate urethane polymer prostheses. United States patent US 5133742A. 1992 Jul 28.
- [248] Szycher M., Reed A.M.; inventor. PolyMedia Industries, Inc., assignee. Biostable polyurethane products. United States patent US5254662A. 1993 Oct 19.
- [249] 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.
- [250] Gogolewski S, Galletti G, Ussia G. Polyurethane vascular prostheses in pigs. *Colloid Polym Sci* 1987;265:774–8.
- [251] Gogolewski S, Walpoth B, Rheiner P. Polyurethane microporous membranes as pericardial substitutes. *Colloid Polym Sci* 1987;265:971–7.
- [252] Gogolewski S, Galletti G. Degradable, microporous vascular prosthesis from segmented polyurethane. *Colloid Polym Sci* 1986;264:854–8.
- [253] Nielsen FF, Karring T, Gogolewski S. Biodegradable guide for bone regeneration. *Acta Orthop Scand* 1992;63:66–9.
- [254] 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.
- [255] Fisher C, Shao H, Ho CH. Improved hemocompatibility of polysulfone hemodialyzers with Endexo® surface modifying molecules. *J Biomater Res B* 2022;110:1335–43.
- [256] Evonik Industries Proprietary surface modification technology to improve medical device safety and functionality; 2023 <https://healthcare.evonik.com/en/medical-devices/surface-modification-technolo>

- gies [accessed 17 October 2023].
- [257] 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.
- [258] Rhoné B, Galtayries A, Semetey V. Efficient one-step passivation of polyurethane using transurethanization. *Macromol Biosci* 2023;2300168.
- [259] Sultan M. Hydroxyapatite/polyurethane composites as promising biomaterials. *Chem Pap* 2018;72:2375–95.
- [260] 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.
- [261] 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.
- [262] 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.
- [263] I. Bayer, On the durability and wear resistance of transparent superhydrophobic coatings, *Coatings* 7 (2017) 12, <https://doi.org/10.3390/coatings7010012>.
- [264] 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.
- [265] De Smedt SC, Demeester J, Hennink WE. Cationic polymer based gene delivery systems. *Pharm Res* 2000;17:113–26.
- [266] 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.
- [267] Phuong P, Oliver S, Boyer C. Design of Antimicrobial Polymers. *Macromol Chem Phys* 2023;224:2200226.
- [268] Namivandi-Zangeneh R, Wong EHH, Boyer C. Synthetic antimicrobial polymers in combination therapy: tackling antibiotic resistance. *ACS Infect Dis* 2021;7:215–53.
- [269] Ding MM, Li JH, Tan H, Fu Q. Self-assembly of biodegradable polyurethanes for controlled delivery applications. *Soft Matter* 2012;8:5414–28.
- [270] 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.
- [271] 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>.
- [272] 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.
- [273] 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.
- [274] 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.
- [275] 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.
- [276] Sirivisoot S, Harrison BS. Skeletal myotube formation enhanced by electrospun polyurethane carbon nanotube scaffolds. *Int J Nanomedicine* 2011;6:2483–97.
- [277] 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.
- [278] Yang HS, Lee B, Tsui JH, Macadangang J, Jang SY, Im SG, et al. Electroconductive nanopatterned substrates for enhanced myogenic differentiation and

- maturation. *Adv Healthc Mater* 2016;5:13745.
- [279] Javadi M, Gu Q, Naficy S, Farajikhah S, Crook JM, Wallace GG, et al. Conductive tough hydrogel for bioapplications. *Macromol Biosci* 2018;18.
- [280] 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.
- [281] 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.
- [282] 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.
- [283] 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.
- [284] Xu CC, Yopez 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.
- [285] Xu CC, Huang YH, Yopez G, Wei Z, Liu FQ, Bugarin A, Tang L, Hong Y. Development of dopant-free conductive bioelastomers. *Sci Rep* 2016;6.
- [286] 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.