AMNC
available online @ amnc.ir
نشریه علمی پژوهشی مواد پیشرفته و پوشش‌های نوین- ۲۱ (۱۳۹۶) ۱۵۴۹-۱۵۴۳

سنتز روان کننده چرم با استفاده از روغن کرچک/ چهارچوب های آلی- فلزی و در طی پلیمریزاسیون امولسیونی پیکرینگ

اعظم السادات سرداری[۱،۲]، علی اصغر صباغ الوانی[۳،*]، سیّد رضا غفاریان[۴]

۱ دانشجو دکتری رنگ، پژوهشکده رنگ و پلیمر دانشگاه صنعتی امیر کبیر، تهران، ایران

۲ دانشجو دکتری رنگ، دانشکده مهندسی رنگ و پلیمر دانشگاه صنعتی امیر کبیر، تهران، ایران

۳ دانشیار، پژوهشکده رنگ و پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۴ استاد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

چکیده

در این تحقیق یک روان کننده چرم بر پایه ی روغن کرچک و با استفاده از چهارچوب های آلی- فلزی (MOFs) به عنوان نامیزه ساز و در طی پلیمریزاسیون امولسیونی پیکرینگ سنتز شد. ارزیابی آزمون TEM تایید کرد که پلیمریزاسیون امولسیونی پیکرینگ با موفقیت انجام شده و روغن کرچک توسط MOFs احاطه شده است. بررسی بصری روان کننده سنتز شده، نشان داد بیشتر از ۸ ماه پایداری دارد. روان کننده سنتز شده روی چرم طبیعی اعمال و خواص مکانیکی آن بررسی شد، ازدیاد طول در نقطه شکست و استحکام کششی آن به ترتیب ۱۱۴% و ۲۸ MPa به دست آمد که در مقایسه با روان کننده های متداول بازار بهبود خواص مکانیکی را نشان می دهد. در این تحقیق به منظور افزایش مقاومت به نور فرابنفش، از ماده طبیعی کیتوسان استفاده شد که بررسی مقاومت به نور فرابنفش روان کننده روی چرم نشان داد ۲/۵ برابر روان کننده های متداول بازار مقاومت دارد. همچنین کیتوسان به دلیل سازگاری خوبی که با کلاژن چرم دارد نفوذ روان کننده را به داخل چرم افزایش می دهد.

تاریخ دریافت:
۹۶/۴/۱۷

تاریخ پذیرش:
۹۶/۶/۱۰

واژگان کلیدی
روان کننده چرم، چهارچوب های آلی- فلزی، روغن کرچک، پلیمریزاسیون امولسیونی پیکرینگ

عهده دار مکاتبات: Sabbagh_alvani@aut.ac.ir

۱) مقدمه

یکی از مهم ترین فرایندها در تولید چرم، فرایند روانکاری می باشد که در طی آن روان کننده های بر پایه ی روغن با وارد شدن به داخل چرم، مانعِ از هم گسیختگی فیبرها شده و آنها را در کنار هم نگه می دارند [۱ ,۲]. روان کننده ها در بهبود خواص چرم به ویژه نرمی و انعطاف پذیری آن نقش مهمی دارند [۳ ,۴].

روغن های مورد استفاده در سنتز روان کننده ها، عمدتا بعد از انجام یک اصلاح شیمیایی در امولسیون آبی، آماده ی مصرف می شوند. در طی این فرایند، نامیزه ساز نیز جهت ایجاد پایداری استفاده می شود. به منظور حفظ بیشتر قوانین زیست محیطی، تحقیقاتی روی جایگزینی روش های اصلاح شیمیایی سنتی و حذف نامیزه سازهای آلی انجام گرفته است که یکی از نتایج به دست آمده از این تحقیقات پلیمریزاسیون امولسیونی پیکرینگ می باشد، که اولین بار در سال ۱۹۰۳ توسط دکتر رامسدن[1] مطرح و سپس در سال ۱۹۰۷ توسط پیکرینگ[2] بیشتر مورد تحقیق قرار گرفت [۵ ,۶]. در پلیمریزاسیون امولسیونی معمولی، نامیزه سازها با قرار گرفتن در فصل مشترک آب/روغن پایداری را تأمین کرده و تعداد زیادی مایسل به وجود می آورند[۷]. در حالیکه در پلیمریزاسیون پیکرینگ نانوذرّات هستند که نقش نامیزه سازهای آلی را ایفا می کنند. پلیمریزاسیون پیکرینگ در مقایسه با پلیمریزاسیون امولسیونی معمولی پایداری بیشتری دارد، حباب کمتری تولید می کند (هم در مرحله ی تولید و هم هنگام مصرف)، دوباره تولید مناسب و قیمت کمتری نیز دارا می باشد و در صنایع آرایشی، غذایی، دارویی و تصفیه فاضلاب نیز کاربرد دارد. این نوع پلیمریزاسیون حتی با تغییر پارامترهای فیزیکی و شیمیایی مانند تغییر pH فاز پیوسته (آب)، تغییر دما و تغییر ترکیب درصد اجزاء فاز پیوسته، پایدار است [۸ ,۹].

دی اکسید تیتانیوم [۱۰]، اکسید روی [۱۱] و سیلیکا [۱۲] از رایج ترین نانوذرّات مورد استفاده در پلیمریزاسیون امولسیونی پیکرینگ می باشند. روغن های حیوانی و گیاهی نیز رایج ترین روغن های مورد استفاده هستند، که در میان آنها روغن کرچک به دلیل ارزانی، فراوانی و تجدیدپذیربودن، متداول ترین روغن مصرفی است. اما حضور مقدار زیادی باند دوگانه در ساختار آن روی مقاومت این ماده به نور فرابنفش اثر منفی گذاشته و به علّت اکسیداسیون باندهای غیر اشباع، رنگ چرم به تدریج تغییر کرده و سطح چرم متمایل به زرد می شود [۱۳ ,۱۴].

در تحقیقی که در سال ۲۰۱۴ انجام گرفت و منجر به ثبت اختراع جهانی شد هیدروژنه کردن روغن کرچک توسط hydrotreating به منظور حذف باندهای دوگانه آن و افزایش مقاومت به نور فرابنفش انجام گرفت، که در آن با استفاده از روش حلالی و حرارت-دهی، نانوذرّات اکسید روی با متوسط اندازه ۵۰ nm سنتز شده و با ریسونولئیک اسید هیدروژنه اصلاح شدند. سپس این نانو-کامپوزیت اصلاح شده با انیدریدمالئیک در دمای ۱۵۰ °C- ۸۰ به مدت ۷ ساعت واکنش داده شده است [۱۵].

یکی دیگر از تحقیقات انجام شده در زمینه سنتز روان کننده چرم با استفاده از پلیمریزاسیون امولسیونی پیکرینگ تحقیق لایو[3] و همکارانش بود که در سال ۲۰۱۶ انجام گرفت. آنها ابتدا یک کوپلیمر اکریلیکی شامل اکریلیک اسید، اتیل اکریلات و اکریل آمید تهیه نمودند. در این روش نیز مشابه تمامی روش های تحقیقاتی انجام شده تا کنون از حرارت دادن استفاده شده است. بدین ترتیب که روغن کرچک، کوپلیمر اکریلیکی، نانوذرّات دی اکسید تیتانیوم و آب مقطر به مدت ۱ ساعت در دمای ۸۵ °C هم زده شده سپس ۳۵ دقیقه در اولتراسونیک قرار داده شدند [۱۶].

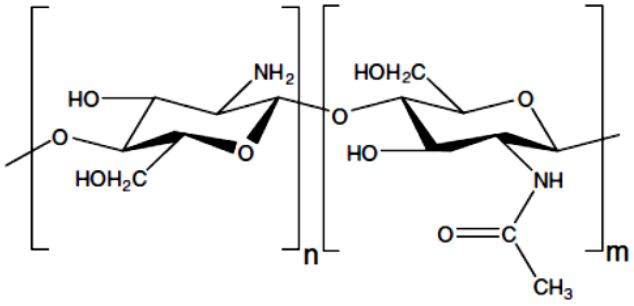
هدف از این تحقیق سنتز روان کننده بر پایه روغن کرچک می باشد، به گونه ای که در تهیه ی آن به حرارت دهی و استفاده از نامیزه سازهای آلی نیاز نباشد. ضمن اینکه به خوبی در چرم نفوذ کرده و زمان اقامت بالایی داشته باشد. از طرفی با روشی ساده و با استفاده از مواد طبیعی بتواند مقاومت به نور فرابنفش و مقاومت به سایش را تأمین نماید. جهت رسیدن به اهداف بیان شده یک نانوامولسیون تهیه شد که پایداری آن را چهارچوب های آلی- فلزی حاصل از واکنش دی متیل ایمیدازالیوم و نیترات روی تأمین می کنند. افزایش مقاومت به نورفرابنفشِ نانوامولسیون تهیه شده با افزودن پلیمر طبیعی کیتوسان تأمین می شود. کیتوسان یک پلی ساکارید به دست آمده از دِاستیلاسیونِ کیتین است که جزء اصلی اسکلتِ خارجی سخت پوستان را تشکیل می دهد. کیتوسان از نظر ساختاری شبیه سلولز و کیتین است. ساختار این ماده عاملدار در شکل ۱ نشان داده شده است. این پلیمر طبیعی در طیف وسیعی از کاربردها مانند غشاها، حذف یونهای فلزی از فاضلاب، سیستم های تحویل دارو، کاربردهای بیولوژیکی، مهندسی بافت، بایو-سنسورها و بسته بندی استفاده دارد [۱۷ ,۱۸].

۲) تجربی

۲)۱) مواد

روغن کرچکِ گرید صنعتی، نیترات روی، N و Nدی فنیل استامید ۹۹%، کیتوسان و ۱و۳دی متیل ایمیدازالیوم که همه از شرکت Sig-ma-Aldrich تهیه شدند. ویژگی های روغن کرچک مورد استفاده در جدول ۱ آورده شده است.

1Ramsden
2Pickering
3Lyu



شکل ۱) ساختار کیتوسان

جدول ۱) ویژگی های روغن کرچک مورد استفاده

ویژگی	مقدار
چگالی در ۲۰°c	۰/۹۵۱ gr/cm^3
گرانروی در ۲۰°c	۹۷۰-۱۱۰۰ c.p
عددیدی	۸۶/۳ (۱۰۰gr oil)$^{-1}$
عددهیدروکسیل	۱۶۰ mg KOHg^{-1}
عددصابونی‌شدن	۱۸۳/۳ mg KOHg^{-1}
عدداسیدی	۳/۱ mg KOHg^{-1}

۲)۲) تهیه ی نانو امولسیونِ پایدار شده با چهارچوب های آلی- فلزی (MOF)

ابتدا آب و روغن کرچک با نسبت ۵۰ به ۵۰ به مدت ۱ ساعت با دور ۵۰۰ تا ۶۰۰ rpm هم زده می شوند. این محلول را به عنوان محلول شماره ۱ نامگذاری می کنیم. سپس دی متیل ایمیدازالیوم را به نسبت ۱ به ۱۰ در آب حل کرده و بعد ار انحلال، هم وزنِ آبِ محلول به آن دی فنیل استامید اضافه می کنیم و به عنوان محلول شماره ۲ نامگذاری می کنیم. محلول شماره ۱ و ۲ را با هم مخلوط کرده و به مدت ۲۰ دقیقه زیر همزن قرار می دهیم. سپس محلول نیترات روی را که به نسبت ۱ به ۱۰ در آب حل شده است به مخلوط زیر همزن اضافه می کنیم تا احاطه شدن ذرّات روغن کرچک توسط چهارچوب های آلی- فلزی حاصل از واکنش دی متیل ایمیدازالیوم و نیترات روی انجام گیرد و پایداری امولسیونِ تهیه شده تأمین شود.

۲)۳) افزودن کیتوسان به نانو امولسیون تهیه شده

به منظور افزایش مقاومت به سایش و مقاومت به نور فرابنفش، به نانو امولسیون تهیه شده ماده ی طبیعی کیتوسان را که سازگار با کلاژن چرم است، در اولتراسونیک و با نسبت وزنی ۷ به ۱۰۰ نسبت به محلول آب و روغن (محلول شماره۱) اضافه می کنیم. گروه های $-NH_2$ و -OH- درکیتوسان فاصله ی مناسبی بین فیبرهای کلاژن برقرار کرده و این فاصله را حفظ می کنند بدین ترتیب فیبرهای کلاژن توسط باندهای هیدروژنی، نیروهای الکترواستاتیکی و پیوندهای شیمیایی در کنار هم نگه داشته می شوند. بنابراین کیتوسان به عنوان یک نامیزه ساز کمکی جذب و نفوذ روغن کرچک به داخل چرم را ارتقا می دهد.

۲)۴) فرایند روانکاری چرم

به منظور بررسی کارایی روان کننده پایدار شده با MOF، فرایند روانکاری یکبار با روان کننده سنتز شده و یکبار با روان کننده های متداول بازار به عنوان نمونه شاهد روی چرم طبیعی به ضخامت ۱mm انجام شد. ترتیب انجام مراحل فرایند به صورت زیر می باشد: (تمام وزن ها بر اساس وزن اولیه ی چرم می باشند.)

i. مرحله ی پشت خیسی: چرم را وزن کرده و سپس ۲ برابر وزن آن آب و ۱/۵% وزنی آن عامل ترکننده به آن اضافه می کنیم و ۲ ساعت در دمای اتاق قرار می دهیم. سپس چرم را خارج می کنیم.

ii. مرحله ی روانکاری: در این مرحله چرم را با ۱۴% وزنی روان کننده و همچنین دو برابر وزن آن آب به مدت ۹۰ دقیقه در دمای ۵۵ °C شستشو می دهیم.

iii. عملیات تثبیت: ۲% وزنی اسید فرمیک را طی ۹۰ دقیقه به چرم اضافه کرده تا pH روی ۴ قرار بگیرد. بعد از این چرم را به مدت ۱۵ دقیقه شستشو می دهیم.

۲)۵) ارزیابی

ارزیابی نمونه روان کننده سنتز شده با دستگاه TEM، پایداری آن به صورت بصری و تعیین خواص مکانیکی چرمِ روانکاری شده با دستگاه کششی انجام شد. نمونه های چرم با ابعاد ۴×۴ آماده شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق قرار داده شدند. روی این نمونه ها آزمون های مقاومت به نور فرابنفش، انعطاف و میزان مهاجرت روان کننده به سطح چرم انجام گرفت.

۳) نتایج و بحث

۳)۱) پایداری روان کننده پایدار شده با MOF

پایداری روان کننده ها روی جذب و نفوذ آنها به داخل چرم، اثر دارد. تصاویر پایداری روان کننده سنتز شده در شکل ۲ آورده شده است که نشان می دهد محصول به دست آمده قادر است پایداری خود را بیش از ۸ ماه حفظ کند. تصاویر به صورت الف، ب، پ و ت به ترتیب مربوط به پایداری بعد از ۴، ۶، ۸ و ۱۰ ماه می باشند که بعد از ۱۰ ماه مقداری حالت دوفازی در محصول مشاهده شد. شکل ۳ تصویر پایداری روان کننده متداول بازار را نشان می دهد که بعد از ۶ ماه دوفازی مشاهده شد. بنابراین با استفاده از MOF به جای نامیزه سازهای آلی سنتی، بهبود پایداری را داریم.

۳)۲) تصاویر TEM از روان کننده پایدار شده با MOF

تصاویر TEM گرفته شده از روان کننده سنتزشده در شکل ۴ نشان داده شده است. تشکیل چهارچوب های آلی- فلزی باعث ایجاد شبکه ای سه بعدی با فضاهای خالی می شود که این فضاهای خالی با روغن کرچک پر می شوند. کیتوسان مورد استفاده پایداری شبکه سه بعدی MOF در آب را بهبود می بخشد. با حرکت از نواحی روشن به سمت نواحی تیره، میزان روغن کرچک کاهش و میزان MOF افزایش می یابد.

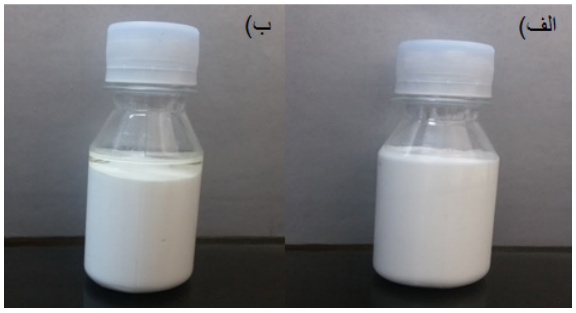
۳)۳) مقاومت نوری نمونه های چرم روانکاری شده

به منظور ارزیابی مقاومت به نور روان کننده سنتز شده روی چرم، مقاومت به نور سه چرم به صورت چرمِ روانکاری شده با روان کننده سنتز شده، چرمِ روانکاری شده با روان کننده متداول بازار و چرمِ بدون روان کننده اندازه گیری شد که نتایج آن در جدول ۲ آورده شده است و نشان می دهد روان کننده سنتز شده در مقایسه با روان کننده های متداول بازار ۲/۵ برابر و در مقایسه با چرم بدون روان کننده حدود ۴ برابر بهبود مقاومت در برابر نور فرابنفش را دارد.

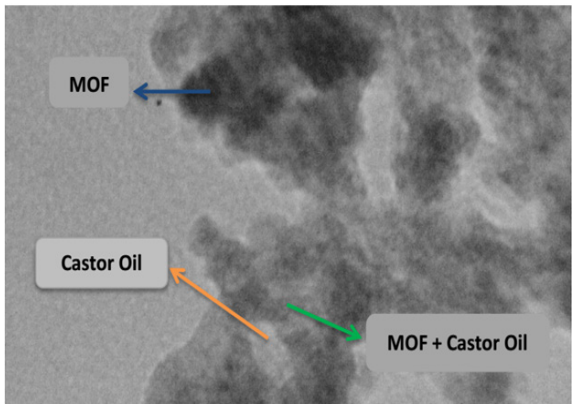
۳)۴) انعطاف چرم روانکاری شده

انعطاف نمونه های چرم روانکاری شده با روان کننده سنتز شده، طبق استاندارد صنعتی GT-303, DungguanGotech Testing Ma-

شکل۲) تصاویر پایداری روان کننده سنتز شده، الف، ب، پ و ت به ترتیب مربوط به پایداری بعد از ۴ ، ۶ ، ۸ و ۱۰ ماه



شکل۳) تصاویر پایداری روان کننده متداول بازار، الف و ب به ترتیب مربوط به پایداری بعد از ۴، ۶ ماه



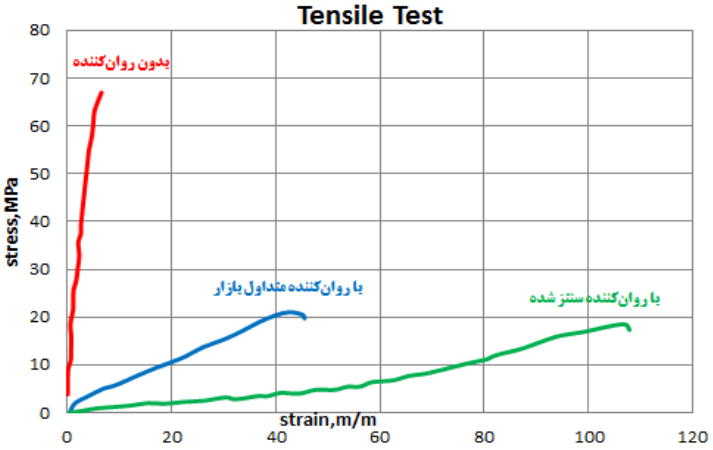
شکل٤) تصویر TEM گرفته شده از روان کننده سنتزشده

جدول۲) مقایسه مقاومت سه نمونه چرم در مقابل نور فرابنفش

مقاومت به نورفرابنفش (ساعت)	چرمِ روانکاری‌شده با روان‌کننده سنتزشده	چرمِ روانکاری‌شده با روان‌کننده متداول بازار	چرم بدون روان-کننده
	۱۷۵۰	۶۸۰	۴۰۰-۴۵۰

جدول۳) مقایسه کاهش وزن نمونه های چرم در آزمون بررسی میزان مهاجرت روان کننده به سطح چرم

٪ کاهش وزن	چرمِ روانکاری‌شده با روان‌کننده سنتزشده	چرمِ روانکاری‌شده با روان‌کننده متداول بازار	چرم بدون روان‌کننده
	۱/۲	۵/۳	-



شکل ۵) نتیجه آزمون کششی روی سه نمونه چرم

جدول ٤) مقایسه خواص مکانیکی سه نمونه چرم

خواص‌مکانیکی	چرمِ روانکاری‌شده با روان‌کننده سنتزشده	چرمِ روانکاری‌شده با روان‌کننده متداول بازار	چرم بدون روان-کننده
مدول‌یانگ	۰/۲	۰/۲۷	۷/۸
ازدیادطول‌درنقطه‌شکست	٪۱۱۴ ± ۲/۱	٪۴۳ ± ۳/۸	٪۱۲ ±۱/۸
استحکام‌کششی (MPa)	۲۸	۲۱	۱۸
مقاومت‌دربرابرجداشدگی (MPa)	۱۶/۱ ± ۲/۵۴	۱۰/۵ ± ۱/۶	۵/۱ ± ۲/۱

chines Co. انجام شد و ۷/۳۲ mm به دست آمد که با انعطاف نمونه های چرم روانکاری شده با روان کننده متداول بازار که ۶۵/۶ mm به دست آمد قابل مقایسه است. قرار گرفتن روغن کرچک اطراف الیاف کلاژن، انعطاف آنها را تأمین می کند.

۳)۵) میزان مهاجرت روان کننده به سطح چرم

جهت بررسی میزان مهاجرت روان کننده به سطح چرم، مقدار ۲ گرم چرمِ روانکاری شده با روان کننده ی سنتزی و ۲ گرم چرمِ روانکاری شده با روان کننده متداول بازار را داخل توری فلزی گذاشته و در بالن cc ۵۰۰ مجهز به کندانسور و حاوی استونِ در حال جوش به مدت ۱۸ ساعت قرار می دهیم. سپس از بالن خارج کرده و در آون قرار می دهیم. نمونه ها را بعد از خشک شدن مجددا توزین کرده و کاهش وزن را به دست می آوریم.

طولانی بودن زمان اقامت روان کننده و عدم مهاجرت آن به سطح چرم مزیّت عدم نیاز به عملیات پسا روان کنندگی را به دنبال دارد.

۳)٦) ارزیابی خواص مکانیکی چرم روانکاری شده

مقایسه ی خواص مکانیکی شامل مدول یانگ، ازدیاد طول در نقطه شکست، استحکام کششی و مقاومت در برابر جدا شدگی بین سه نمونه چرم روانکاری شده با روان کننده سنتز شده و چرم روانکاری شده با روان کننده متداول بازار و چرمِ بدون روان کننده انجام شد. نتیجه آزمون کششیِ انجام شده روی سه نمونه چرم در شکل ۵ و مقایسه

خواص مکانیکی این سه نمونه چرم در جدول ۴ آورده شده است.

٤) نتیجه گیری

آلودگی های زیست محیطی و افزایش آگاهی در این زمینه باعث شده تحقیقات زیادی در زمینه جایگزینی مواد شیمیایی مضر انجام گیرد. در این تحقیق یک روان کننده چرم بر پایه روغن کرچک و با استفاده از چهارچوب های آلی- فلزی (MOFs) به عنوان نامیزه ساز و در طی پلیمریزاسیون امولسیونی پیکرینگ تنها با یک هم زدن مکانیکی و بدون نیاز به اصلاح شیمیایی سنتز شد که جایگزین روان کننده های متداول مصرفی است که حاوی نامیزه سازهای آلی هستند و به اصلاح شیمیایی نیاز دارند. روان کننده سنتز شده مقاومت به نور و خواص مکانیکی مناسبی روی چرم ایجاد می کند. ضمن اینکه دوستدار محیط زیست بوده و زیست تخریب پذیر می باشد. پایداری روان کننده سنتز شده را چهارچوب‌های آلی- فلزی که از واکنش دی متیل ایمیدازالیوم و نیترات روی به وجود می‌آیند تأمین می کنند. جهت افزایش نفوذ روان کننده به داخل چرم از ماده طبیعی کیتوسان که سازگاری خوبی با کلاژن چرم دارد، استفاده شده است.

٥) تشکر و قدردانی

از پژوهشکده رنگ و پلیمر دانشگاه صنعتی امیرکبیر به خاطر راهنمایی های ارزشمند و حمایت های صورت گرفته تشکر و قدردانی می گردد.

٦) مراجع

[1] Y. Zhang, L. Wang, Recent research progress on leather fatliquoring agents, Polymer-Plastics Technology and Engineering 48(3) (2009) 285-291.

[2] B. Nyamundal, M. Moyo, F. Chigondo, Synthesis of fatliquor from waste bovine fat for use in small scale leather industry, Indian Journal of Chemical Technology 20 (2013) 116-120.

[3] Y. SHEN, J. Yang, X. Li, Preparation and properties of sulfonated lanolin-maleic anhydride esters as the leather fatliquoring agents, Fine Chemicals 17(6) (2000) 311-314.

[4] W. Xu, L. Hao, Q. FengAn, L. Zhou, Minimization of the environmental impact of leather processing: A benign and enzyme-based integrated leather processing technology, Material Science & Engineering 113 (2010) 1614-1618.

[5] Proc. Roy. Soc. 72 (1903) 156.

[6] S. U. Pickering, CXCVI.-Emulsions. J. The Chemical Society, Transactions 91 (1907) 2001-2021.

[7] M. Yeganeh Shad, M. Nouri, A. Salmasifar, H. Sameie, R. Salimi, H. Eivaz Mohammadloo, A.A. Sabbagh Alvani, M. Ashuri, M. Tahriri, Wet-Chemical synthesis and electrochemical properties of Ce-doped FeVO4 for use as new anode material in Li-ion batteries. J. Inorg. Organomet. Polym, 23(6) (2013) 1226-1232.

[8] T. Horozov, B.P. Binks, Particle-stabilized emulsions: a bilayer or a bridging monolayer? Angew. Chem. Int. Ed. 45 (2006) 773 –776.

[9] D. Tambe, M.M. SHaftma, The effect of colloidal particles on fluid-fluid interfacial properties and emulsion stability, Advances in Colloid and Interface

Science 52 (1994) l-63.

[10] W. Zhai, Z.M. Wu, X. Wang, P. Song, Y. He, R.M. Wang, Preparation of epoxy-acrylate copolymer@nano-TiO2 Pickering emulsion and its antibacterial activity, Progress in Organic Coatings 87 (2015) 122–128.

[11] J. Ma, L. Duan, J. Lu, B. Lyu, D. Gao, X. Wu, Fabrication of modified hydrogenated castor oil/ GPTMS-ZnO composites and effect on UV resistance of leather, Sci Rep. 7 (2017) 3742.

[12] S. Bjorkegren, L. Nordstierna, A. Torncrona, A. Palmqvist, Hydrophilic and hydrophobic modifications of colloidal silica particles for Pickering emulsions, J. Colloid and Interface Science 487 (2016) 250-257.

[13] V. Sivakumar, R.P. Prakash, P.G. Rao, B.V. Ramabrahmam, G. Swaminathan, Power ultrasound in fatliquor preparation based on vegetable oil for leather application, J. Cleaner Production 16 (2008) 549-553.

[14] B. Lu, J.zh. Ma, D. Gao, L. Hong, J. Zhang, Q. Xu, Synthesis and properties of modified rapeseed oil/ montmorillonite nanocomposite fatliquoring agent, J.Composite Materials 45(24) (2011) 2573-2578.

[15] M. Zhong, D. Limin, L. Bin, Method for preparing nano ZnO composite leather greasing agent with ultraviolet protecting function, CN103509890A (2013)

[16] B. Lyu, H. Wang, J.zh. Ma, D. Gao, P. Jin, Preparation and application of castor oil/nano-TiO2 composite fatliquoring agent via a Pickering emulsion method, J. Cleaner Production 126 (2016) 711-716.

[17] A. Gandini, Polymers from Renewable Resources: A Challenge for the Future of Macromolecular Materials, Macromolecules 41(24) (2008) 9491-9504.

[18] J.M. Raquez, M. Deleglise, M.F. Lacrampe, P. Krawczak, Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources: A critical review, Progress in Polymer Science 35 (2010) 487–509.