

Castor Oil-Based Waterborne Polyurethanes: An Overview

Hajar Jamshidi, Hengameh Honarkar*, Mina Mashhadi Farahani, Shokoufeh Hakim

Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box 14975-112, Tehran, Iran

Received: 15 November 2022, accepted: 17 December 2022

ABSTRACT

Keywords:

waterborne polyurethane,
renewable resource,
vegetable oil,
castor oil,
biodegradability

Polyurethanes, mainly synthesized by addition reactions of polyols with diisocyanates have been considered the most widely used polymers in various industries due to the variety of raw materials, synthetic methods, and properties. The high demand, the significant share of the world market, and the abundant use of this category of polymers have involved the major consumption of petroleum-based polyols and diisocyanates. Nonetheless, environmental challenges, and the crude oil crisis have led to greater interest in renewable resources and systems based on green chemistry. Today, with the synthesis of waterborne polyurethanes (WPU's) and the use of water as a safe solvent, the release of volatile organic compounds, and the production of solvent-based systems have been prevented to a considerable extent. The non-toxicity, non-flammability, environmentally friendly, and wide applications of WPU's in plastics, paints, adhesives, printing ink, and biomaterials are among the reasons for the further development of these water-based systems. Because there are only a few commercially available diisocyanates in the synthesis of WPU's, the choice of polyol may determine the WPU's properties. The most convenient renewable raw materials are natural oils, polysaccharides, wood and proteins, and vegetable oils which are the most beneficial options and have been widely studied. Today bio-polyols obtained from different vegetable oils have become vital in the synthesis of WPU's. However, castor oil has attracted special attention, as an excellent substitute for petroleum-based polyols and has been used in polyurethane compounds due to its availability, biodegradability, and inherent hydroxyl groups. Considering the importance of bio-polyols and their role in the development of vegetable oil-based WPU's, in this article, while briefly introducing WPU's and their synthetic methods, the properties of WPU's based on castor oil, as the only natural polyol, are reviewed. Some green approaches to acquire a clear picture of the current and potential future applications of WPU's-based bio-polyols in various fields are introduced.

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: H.Honarkar@ippi.ac.ir

Please cite this article using:

Jamshidi H., Honarkar H., Mashhadi Farahani M., Hakim S., Castor Oil-Based Waterborne Polyurethanes: An Overview, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **35**, 299-338, 2022.

مروری بر پلی‌یورتان‌های آب‌پایه بر پایه روغن کرچک

دسترس پذیر در نشانی: <http://jips.ippi.ac.ir>

هاجر جمشیدی، هنگامه هنرکار*، مینا مشهدی فراهانی، شکوفه حکیم

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

دریافت: ۱۴۰۱/۸/۲۴، پذیرش: ۱۴۰۱/۹/۲۶

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و پنجم، شماره ۴،

صفحه ۳۳۸-۲۹۹، ۱۴۰۱

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2022. 3268.2191

چکیده

پلی‌یورتان‌ها که حاصل واکنش افزایشی پلی‌ال‌ها با دی‌ایزوسیانات‌ها هستند، به دلیل تنوع در مواد اولیه، روش‌های سنتز و خواص، به عنوان یکی از پرمصرف‌ترین پلیمرها در صنایع مختلف مورد توجه قرار گرفته‌اند. افزایش تقاضا، توجه بازار جهانی و استفاده فراوان از این دسته از پلیمرها موجب مصرف عمده پلی‌ال‌ها و ایزوسیانات‌های پایه‌نفیتی شده است. با وجود این، چالش‌های زیست‌محیطی و بحران نفت خام، علاقه‌مندی به منابع تجدیدپذیر و سامانه‌های بر پایه شیمی سبز را افزایش داده است. در این راستا، یکی از چالش‌برانگیزترین اهداف در سنتز پلی‌یورتان‌ها، جایگزینی سامانه‌های حلال‌پایه برای کاهش انتشار ترکیبات آلی فرار و استفاده از آب به عنوان حلال ایمن بوده که موجب توسعه پلی‌یورتان‌های آب‌پایه (waterborne polyurethanes, WPU) شده است. سمی نبودن، اشتعال‌ناپذیری، سازگاری با محیط‌زیست و نیز کاربردهای گسترده WPU در پلاستیک‌ها، رنگ‌ها، چسب‌ها، جوهر چاپ و زیست‌مواد از دلایل توسعه روزافزون این سامانه‌های آب‌پایه بوده است. از آنجا که فقط چند دی‌ایزوسیانات به‌طور تجاری برای سنتز WPU در دسترس است، بنابراین انتخاب پلی‌ال تعیین‌کننده خواص در WPU است. روغن‌های طبیعی، پلی‌ساکاریدها، چوب و پروتئین‌ها پرمصرف‌ترین مواد اولیه تجدیدپذیر بوده که از این میان، روغن‌های گیاهی یکی از سودمندترین گزینه‌ها هستند و به‌طور گسترده بررسی شده‌اند. امروزه زیست‌پلی‌ال‌های حاصل از روغن‌های گیاهی مختلف در سنتز WPU اهمیت یافته‌اند. اما، روغن کرچک به دلیل دسترسی‌پذیری، زیست‌تخریب‌پذیری و داشتن گروه‌های هیدروکسیل ذاتی، به عنوان جایگزین عالی پلی‌ال‌های پایه‌نفیتی توجه ویژه‌ای را جلب کرده و در ترکیبات پلی‌یورتانی به کار گرفته شده است. از این رو، با توجه به اهمیت زیست‌پلی‌ال‌ها و نقش آن‌ها در توسعه WPU‌های بر پایه روغن‌های گیاهی، در مقاله حاضر ضمن معرفی مختصر WPU‌ها و روش‌های سنتز آن‌ها، خواص WPU‌های بر پایه روغن کرچک به عنوان تنها پلی‌ال طبیعی، مرور شده و برخی از رویکردهای سبز برای دستیابی به تصویر واضحی از کاربردهای فعلی و بالقوه آینده WPU‌های بر پایه این روغن در زمینه‌های مختلف معرفی شده‌اند.

واژه‌های کلیدی

پلی‌یورتان آب‌پایه،

منبع تجدیدپذیر،

روغن گیاهی،

روغن کرچک،

زیست‌تخریب‌پذیری

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

H.Honarkar@ippi.ac.ir

فهرست مطالب

۱- مقدمه.....	۳۰۱
۲- ساختار و خواص روغن‌های گیاهی.....	۳۰۳
۳- پلی یورتان‌های آب‌پایه و اهمیت آن‌ها.....	۳۰۵
۴- عوامل مؤثر بر خواص پلی یورتان‌های آب‌پایه.....	۳۰۶
۵- دسته‌بندی پلی یورتان‌های آب‌پایه.....	۳۰۹
۶- سازوکار پایدارسازی ذرات در پلی یورتان‌های آب‌پایه.....	۳۰۹
۷- روش‌های سنتز پلی یورتان‌های آب‌پایه.....	۳۱۰
۷-۱ فرایند اختلاط پیش‌پلیمر.....	۳۱۱
۷-۲ فرایند استون.....	۳۱۲
۷-۳ فرایند مذاب داغ.....	۳۱۲
۷-۴ فرایند کتیمین-کنازین.....	۳۱۲
۸- برتری‌ها و ضعف‌های پلی یورتان‌های آب‌پایه.....	۳۱۲
۹- اصلاح خواص پلی یورتان‌های آب‌پایه.....	۳۱۳
۱۰- پلی یورتان‌های آب‌پایه بر پایه روغن‌های گیاهی.....	۳۱۳
۱۰-۱ پلی یورتان‌های آب‌پایه بر پایه روغن کرچک.....	۳۱۴
۱۰-۱-۱ پلی یورتان‌های آب‌پایه آبیونی بر پایه روغن کرچک.....	۳۱۵
۱۰-۱-۲ پلی یورتان‌های آب‌پایه کاتیونی بر پایه روغن کرچک.....	۳۱۵
۱۱- کاربردهای پلی یورتان‌های آب‌پایه بر پایه روغن کرچک.....	۳۱۷
۱۱-۱ پوشش‌ها.....	۳۱۷
۱۱-۲ چسب‌ها.....	۳۲۵
۱۱-۳ زیست‌پزشکی و مهندسی بافت.....	۳۲۷
۱۱-۴ محصولات مراقبت شخصی.....	۳۲۸
۱۱-۵ صنعت کشاورزی.....	۳۲۹
۱۲- نتیجه‌گیری.....	۳۳۱
۱۳- مراجع.....	۳۳۲

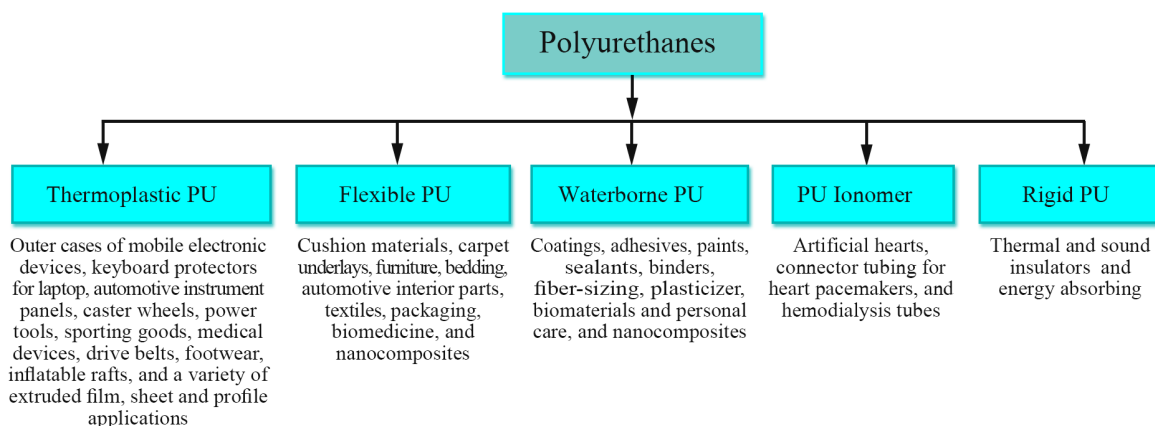
۱- مقدمه

پلی یورتان‌ها (polyurethanes, PUs) پلیمرهایی با استحکام مکانیکی زیاد، مقاومت فرسایشی خوب و مقاومت سایشی و شیمیایی عالی هستند که با گستره‌ای از مواد خام به روش‌های مختلف سنتز شده و به محصولاتی با خواص مطلوب برای کاربردهای متفاوت تبدیل می‌شوند. از زمان کشف PUها در اواخر دهه ۱۹۳۰، به دلیل خواص عالی آن‌ها توجه فزاینده‌ای به این پلیمرها شده است، به طوری که امروزه PUها به دلیل تنوع زیاد در مواد اولیه و روش‌های سنتز، به عنوان یکی از متنوع‌ترین و پرکاربردترین پلیمرهای مصرفی در صنایع مختلف مطرح شده‌اند. PUها بسته به ساختار شیمیایی می‌توانند به شکل فیلم، اسفنج یا پوشش با خواص الاستومری، گرمانرم یا گرماسخت تهیه شوند. از PUها به طور گسترده در صنایع

مختلفی همچون ساختمان‌سازی، خودرو، زیست‌پزشکی، نساجی، پوشش و چسب و در کالاهای مصرفی متعددی مانند مبلمان، صندلی خودرو، کف‌پوش‌ها، عایق گرمایی در دیوارها، رنگ‌های صنعتی، بسته‌بندی، تجهیزات پزشکی و محصولات مراقبت زیبایی استفاده می‌شود (شکل ۱) [۱-۳]. با تخمین تقاضای جهانی پلی یورتان‌ها از حدود ۶۵/۵ میلیارد دلار در سال ۲۰۱۸ به ۹۱ میلیارد دلار در سال ۲۰۲۶، می‌توان گفت PUها سهم چشمگیری از بازار جهانی پلیمر را به خود اختصاص داده‌اند [۴].

PUها از واکنش پلی‌ال‌ها (پلی‌اتر و پلی‌استر) با دی‌ایزوسیانات به عنوان مواد اولیه اصلی و در مجاورت کاتالیزگر مناسب و افزودنی‌های مشخص سنتز می‌شوند (شکل ۲). از این رو، پلی‌ال‌ها و ایزوسیانات‌های پایه‌نفی به طور عمده در صنایع مربوط به سنتز PUها مصرف می‌شوند. اما، در دهه‌های اخیر با کاهش ذخایر نفت خام جهان، توسعه مسیرهای جایگزین سنتزی با هدف کاهش اتکا به منابع نفتی، بسیار ضرورت یافته است. با تغییرات آب‌وهوایی و گرمایش جهانی، تخریب لایه اوزن، بروز مشکلات زیست‌محیطی و نیاز روزافزون به کاهش در آلاینده‌های هوا و ترکیبات آلی فرار (volatile organic compounds, VOCs)، روند استفاده از منابع تجدیدپذیر نیز شتاب یافته است [۵-۷]. در این راستا، دسترس‌پذیری و فراوانی زیست‌مواد با قیمت مناسب، سمی نبودن و امکان‌پذیری تولید محصولات در مقیاس صنعتی و کاربردی با استفاده از مونومرهای غیرنفی از دلایل الهام‌بخش به کارگیری مواد تجدیدپذیر در صنعت پلیمر بوده که پژوهشگران را به جایگزینی مواد اولیه پایه‌نفی با منابع تجدیدپذیر علاقه‌مند کرده است [۸،۹].

از سوی دیگر، هشدارهای زیست‌محیطی پژوهش‌ها را در مسیرهای متنوعی برای توسعه سامانه‌های نوین بر پایه رویکردهای شیمی سبز متمرکز کرده است [۱۰-۱۳]. در این راستا، جایگزینی سامانه‌های متداول حلال‌پایه و استفاده از آب به عنوان حلال ارزان، ایمن و غیرسمی، موجب گسترش پلی یورتان‌های آب‌پایه (waterborne polyurethanes, WPU) و سامانه‌های سازگار با محیط‌زیست شده است [۱۴-۱۶]. با توجه به روند و اهمیت استفاده از منابع تجدیدپذیر، در سال‌های اخیر به کارگیری این منابع در تولید انواع متعدد و متفاوت مواد شیمیایی هدف قرار گرفته است [۱۷،۱۸] و زیست‌پلی‌ال‌ها (به عنوان پلی‌ال‌های پلی‌استری) با ساختارهای مولکولی متفاوت تولید شده‌اند که انتخاب‌های امیدوارکننده‌ای برای جایگزینی پلی‌ال‌های پایه‌نفی هستند [۱۹،۲۰]. اما از میان پرمصرف‌ترین منابع تجدیدپذیر شامل روغن‌های گیاهی، پلی‌ساکاریدها (نشاسته و قندها)، چوب (لیگنوسلولوز) و



شکل ۱- کاربردهای متنوع انواع مختلف پلی‌یورتان‌ها.

Fig. 1. Various applications of different types of polyurethanes.

پروتئین‌ها، پلی‌ال‌ها و پلی‌یورتان‌های مشتق‌شده از روغن‌های گیاهی به دلیل روش تهیه ساده و فراوری آسان، عاملیت شیمیایی، هزینه نسبتاً کم و نیز کاربردهای بسیار امیدوارکننده در زمینه‌های مختلف (مانند اسفنج‌های انعطاف‌پذیر، اسفنج‌های صلب به عنوان عایق در دیوارها، وسایل پزشکی و کفش، چسب‌ها، درزگیرها و الاستومرهای استفاده‌شده در کف و فضای داخلی خودرو) در کانون توجه قرار گرفته‌اند [۲۴-۲۱].

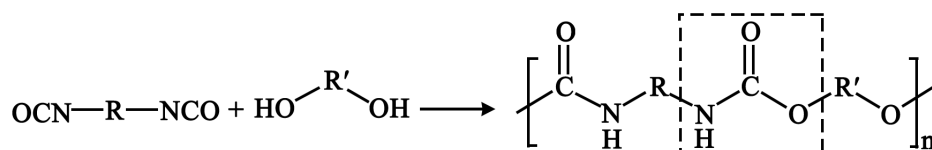
روغن‌های گیاهی زیادی مانند سویا، دانه پنبه، بزرک و کرچک در سطح جهانی در مقادیر بسیار زیاد با هزینه‌های مقرون‌به‌صرفه در دسترس هستند که با داشتن برخی خواص عالی می‌توان از آن‌ها در تولید مواد اولیه زیست‌تجدیدپذیر و تهیه PUها استفاده کرد. شرکت‌های Johnson Controls و DOW، Cargill از بزرگ‌ترین تولیدکنندگان زیست‌پلی‌ال‌ها در آمریکای شمالی هستند. شرکت‌های صنعتی بزرگی مانند Huntsman، BASF، Oleon و Huntsman، از تولیدکنندگان پلی‌ال‌های بر پایه روغن‌های گیاهی بوده که بیش از ۲۰ نوع مختلف از این نوع پلی‌ال‌ها در حال حاضر به شکل تجاری در دسترس هستند. گفتنی است، استفاده از پلی‌ال‌های بر پایه روغن‌های گیاهی، تولید پلی‌یورتان‌ها را با ۶۰٪ تا ۷۰٪ وزنی از منبع تجدیدپذیر امکان‌پذیر می‌سازد [۲۵، ۲۶].

زیست‌پلی‌ال‌های تجاری حاصل از روغن‌های گیاهی به طور عمده بر پایه روغن‌های سویا و کرچک هستند. اما، روغن کرچک

به دلیل روش تهیه ساده و فراوری آسان، عاملیت شیمیایی، هزینه نسبتاً کم و نیز کاربردهای بسیار امیدوارکننده در زمینه‌های مختلف (مانند اسفنج‌های انعطاف‌پذیر، اسفنج‌های صلب به عنوان عایق در دیوارها، وسایل پزشکی و کفش، چسب‌ها، درزگیرها و الاستومرهای استفاده‌شده در کف و فضای داخلی خودرو) در کانون توجه قرار گرفته‌اند [۲۴-۲۱].

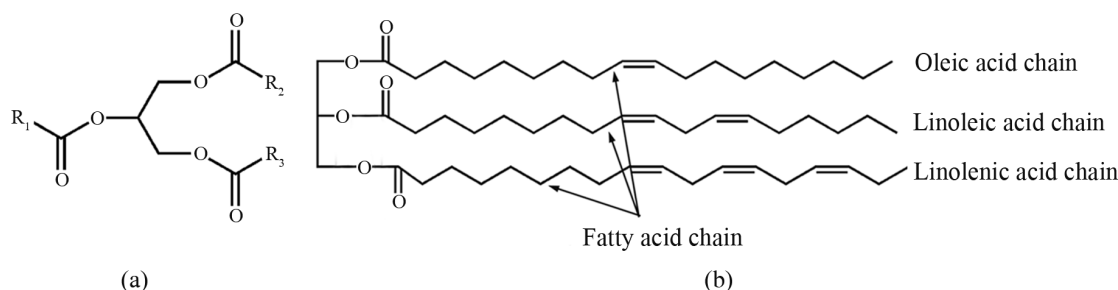
روغن‌های گیاهی زیادی مانند سویا، دانه پنبه، بزرک و کرچک در سطح جهانی در مقادیر بسیار زیاد با هزینه‌های مقرون‌به‌صرفه در دسترس هستند که با داشتن برخی خواص عالی می‌توان از آن‌ها در تولید مواد اولیه زیست‌تجدیدپذیر و تهیه PUها استفاده کرد. شرکت‌های Johnson Controls و DOW، Cargill از بزرگ‌ترین تولیدکنندگان زیست‌پلی‌ال‌ها در آمریکای شمالی هستند. شرکت‌های صنعتی بزرگی مانند Huntsman، BASF، Oleon و Huntsman، از تولیدکنندگان پلی‌ال‌های بر پایه روغن‌های گیاهی بوده که بیش از ۲۰ نوع مختلف از این نوع پلی‌ال‌ها در حال حاضر به شکل تجاری در دسترس هستند. گفتنی است، استفاده از پلی‌ال‌های بر پایه روغن‌های گیاهی، تولید پلی‌یورتان‌ها را با ۶۰٪ تا ۷۰٪ وزنی از منبع تجدیدپذیر امکان‌پذیر می‌سازد [۲۵، ۲۶].

زیست‌پلی‌ال‌های تجاری حاصل از روغن‌های گیاهی به طور عمده بر پایه روغن‌های سویا و کرچک هستند. اما، روغن کرچک



شکل ۲- طرح کلی سنتز پلی‌یورتان‌ها از واکنش پلی‌ال با دی‌ایزوسیانات.

Fig. 2. General scheme for synthesis of polyurethanes from reaction between diisocyanate and polyol.



شکل ۳- ساختار کلی (a) تری‌گلیسرید (R_1 , R_2 , R_3 نشان‌دهنده زنجیرهای اسید چرب هستند) و (b) زنجیر تری‌گلیسرید شامل سه زنجیر اسید چرب. Fig. 3. General structure of (a) the triglyceride (R_1 , R_2 , and R_3 represent fatty acid chains) and (b) the triglyceride chain containing three fatty acid chains.

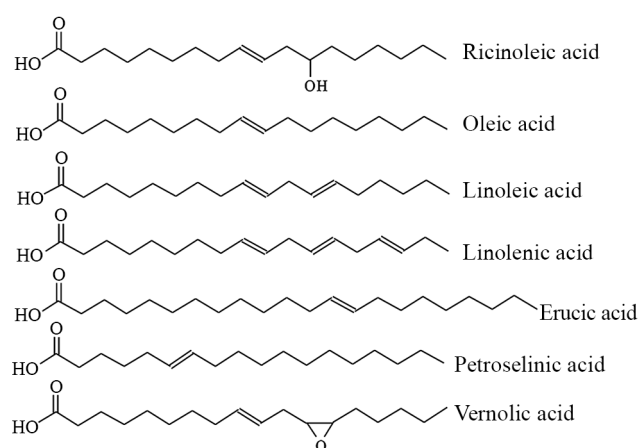
صنعتی نشان داده شده است. مقدار پیوندهای دوگانه یا اشباع‌نشده در روغن‌های گیاهی با اندازه‌گیری عدد یدی (iodine value) به‌دست می‌آید. مقدار عدد یدی بیشتر نشان‌دهنده اشباع‌نشده‌گی بیشتر است. روغن‌های گیاهی بسته به مقدار عدد یدی به سه دسته خشک‌شونده (> 130)، نیمه‌خشک‌شونده ($90-130$) و غیرخشک‌شونده (< 90) تقسیم‌بندی می‌شوند [۳۲-۳۴].

در ساختار روغن‌های گیاهی گروه‌های عاملی مختلفی مانند هیدروکسیل، استر، پیوندهای دوگانه و حلقه اپوکسی وجود دارد که آن‌ها را بسیار واکنش‌پذیر می‌سازد. بیشتر پیوندهای دوگانه کربن-کربن که به‌طور طبیعی در اکثر روغن‌های گیاهی وجود دارند، مزدوج نیستند. بنابراین، واکنش‌پذیری کمتری دارند. اما، برخی از روغن‌ها با داشتن پیوندهای دوگانه مزدوج فعالیت پلیمرشدن زیادی را نشان می‌دهند [۲۴]. اگرچه روغن‌های گیاهی دارای گروه‌های عاملی ذاتی مانند هیدروکسیل‌ها (روغن کرچک) و اپوکسی‌ها (روغن ورنونیا، vernonia) در ساختار زنجیر اسیدهای چرب خود می‌توانند به‌طور مستقیم با ایزوسیانات‌ها واکنش دهند و پلی‌یورتان تولید کنند. اما، برای استفاده از این روغن‌ها، به‌عنوان مونومر (پلی‌ال پلی‌استر) در سنتز پلی‌یورتان‌ها به‌دلیل نبود یا وجود مقدار کم گروه‌های عاملی در اکثر آن‌ها، باید زنجیر اصلی روغن با تغییرات شیمیایی مناسبی اصلاح شود [۲۶]. موقعیت‌های اصلی واکنش اصلاح در تری‌گلیسریدها پیوندهای دوگانه کربن-کربن و گروه‌های استری هستند که بستر مناسب برای ورود گروه‌های OH واکنش‌پذیر را به زنجیرهای آسیل فراهم می‌کنند تا این مواد اولیه ارزان‌قیمت و در دسترس طبیعی را به مونومرهای باارزش کاربردی تبدیل کنند. از این رو، اشباع‌نشده‌گی این روغن‌ها موقعیتی ایده‌آل برای تهیه زیست‌پلیمرهاست. معمولاً از واکنش‌های شیمیایی شامل اپوکسیدارشدن پیوند دوگانه و بازشدن حلقه اکسیران، هیدروژن‌دارشدن، هیدروفرمیل‌دارشدن، اوزن‌کافت،

۲- ساختار و خواص روغن‌های گیاهی

روغن‌های گیاهی، استرهای تری‌گلیسرید اسیدهای چرب (اشباع‌شده و اشباع‌نشده) هستند که ساختار کلی آن‌ها در شکل ۳ نشان داده شده است. تری‌گلیسریدها، به‌عنوان اجزای اصلی روغن‌های گیاهی از واکنش استری شدن گلیسرول با سه مولکول اسید چرب به‌دست می‌آیند. طول اسیدهای چرب معمولاً از ۸ تا ۲۴ اتم کربن و عاملیت پیوند دوگانه آن‌ها بین ۰-۳ است که به‌طور معمول روی اتم‌های ۹، ۱۲ یا ۱۵ قرار دارند. خواص فیزیکی و شیمیایی روغن‌های گیاهی با طول زنجیر اسیدهای چرب و تعداد و محل پیوندهای دوگانه در زنجیر تعیین می‌شود که بسته به نوع فراورده گیاهی، شرایط آب‌وهوایی و حتی روش خالص‌سازی طی فرایند بازیابی روغن متفاوت است [۳۱-۲۹].

در شکل ۴ ساختار شیمیایی رایج‌ترین اسیدهای چرب با اهمیت



شکل ۴- ساختار شیمیایی رایج‌ترین اسیدهای چرب با اهمیت صنعتی. Fig. 4. Chemical structure of the most common fatty acids with industrial importance (reprinted with permission from ref. 29. Copyright 2019 John Wiley and Sons).

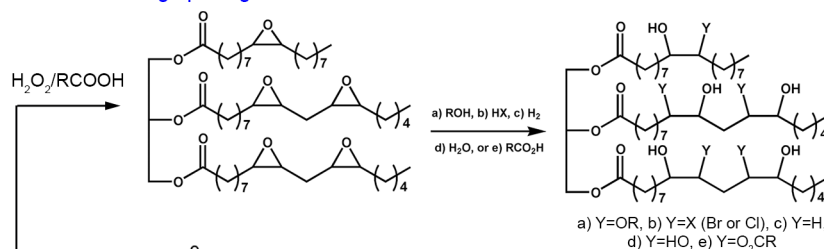
می‌شود. روغن سویا، کلزا و آفتابگردان به‌طور عمده از اسیدهای چرب اشباع‌نشده C18 تشکیل شده‌اند و بنابراین در کاربردهای پلیمری و روان‌کننده‌ها بیشتر استفاده می‌شوند. اما، روغن کرچک با داشتن مقادیر زیادی ریسینولئیک اسید، پلی‌ال طبیعی بوده که برای سنتز پلی‌یورتان‌ها مناسب است [۲۹].

روغن کرچک، روغنی چسبناک، غیرفرار، غیرخوراکی و غیرخشک‌شونده بوده که ارزش دارویی آن شناخته‌شده است. تقریباً ۹۰٪ اسیدهای چرب موجود در روغن کرچک، ریسینولئیک اسید و ۱۰٪ باقی‌مانده اسیدهای اولئیک و لینولئیک هستند و ۱۸ اتم کربن و یک گروه هیدروکسیل روی کربن ۱۲ دارد [۳۷]. بر اساس استانداردهای ASTM D1639-89 و D4274-94، در نوع تجاری روغن کرچک، $M_n = 932 \text{ g/mol}$ ، عاملیت متوسط هیدروکسیل ۲/۷، عدد هیدروکسیل $165-156 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$ و عدد اسیدی $3-27 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$ است [۳۸-۴۰]. روغن کرچک از مهم‌ترین تری‌گلیسریدهاست که به‌دلیل ساختار منحصربه‌فرد و متمایز از سایر روغن‌ها، مورد توجه قرار گرفته است.

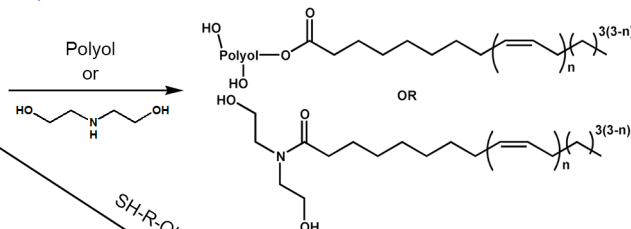
اکسایش نورشیمیایی و جفت‌شدن تیول-ان برای تولید پلی‌ال‌های بر پایه روغن‌های گیاهی استفاده می‌شود که برخی از این واکنش‌ها در شکل ۵ نشان داده شده است [۳۵،۳۶].

امروزه استفاده از روغن‌های گیاهی به‌دلایل پیش‌گفته برتری‌های زیادی دارد. روغن‌های کرچک، سویا و کلزا بیشترین حجم تولید جهانی و مقرون‌به‌صرفه‌ترین قیمت‌ها را برای استفاده در مقیاس زیاد در محصولات تجاری داشته و افزون بر صنایع غذایی، در صنایع شیمیایی و سوخت‌های زیستی نیز کاربرد دارند. ترکیب‌بندی اسیدهای چرب، طول زنجیر، فضاشیمی پیوندهای دوگانه، درجه اشباع‌نشده‌گی و سایر گروه‌های عاملی موجود در ساختار روغن‌های گیاهی، تعیین‌کننده خواص فیزیکی و شیمیایی هستند و این خواص بر استفاده آن‌ها نیز اثرگذارند. ساختار شیمیایی برخی از مهم‌ترین روغن‌های گیاهی در شکل ۶ آمده است. به‌عنوان مثال، لینولئیک و لینولئیک برجسته‌ترین اسیدهای چرب موجود در روغن بزرک هستند و این روغن به‌طور عمده در پیوندهای (binders) رنگ استفاده

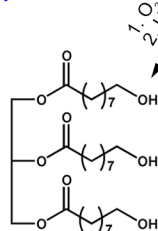
1) Epoxidation/oxirane ring opening



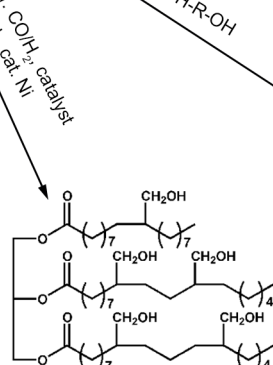
2) Transesterification/amidation



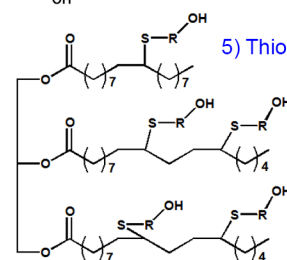
3) Ozonolysis/reduction



4) Hydroformylation/reduction



5) Thiol-ene coupling



شکل ۵- متداول‌ترین واکنش‌های شیمیایی برای ایجاد گروه‌های OH در تری‌گلیسریدها و تولید پلی‌ال‌های بر پایه روغن گیاهی.

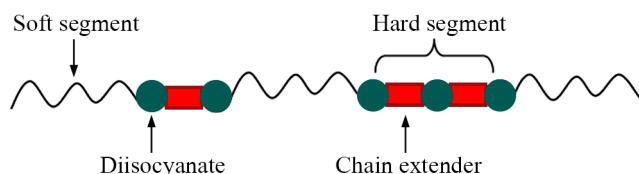
Fig. 5. The most common chemical reactions to introduce OH groups into triglycerides and produce vegetable oil-based polyols (reprinted with permission from ref. 36. Copyright 2011 John Wiley and Sons).

کرچک به طور گسترده به عنوان ماده اولیه در بسیاری از محصولات شیمیایی همچون رنگ‌ها، پوشش‌ها، جوهرها و روان‌کننده‌ها استفاده می‌شود و به دلیل وجود گروه هیدروکسیل ذاتی در ساختار مولکولی اسیده‌های چرب آن بهترین گزینه در سنتز WPUهاست [۴۱].

۳- پلی یورتان‌های آب پایه و اهمیت آن‌ها

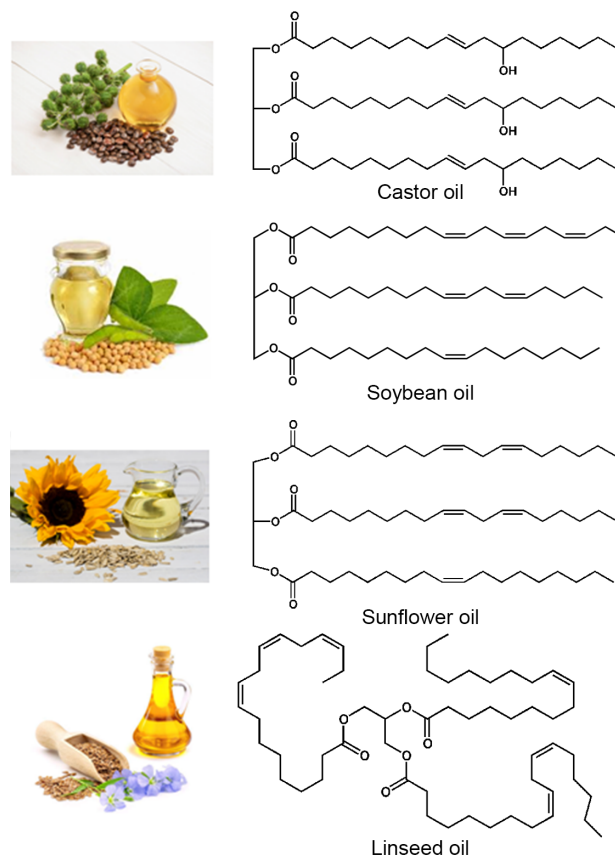
به طور کلی، WPUها از دو بخش شامل ساختار اصلی یا پیکره PU و امولسیون‌کننده تشکیل شده‌اند. PUها که کوپلیمرهای قطعه‌ای متشکل از واحدهای تکرارشونده متناوب قطعه‌های نرم (پلی‌ال) و سخت (ایزوسیانات و زنجیرافزا با وزن مولکولی کم) هستند، به طور کوالانسی با اتصال‌های یورتانی به هم متصل شده‌اند (شکل ۷). قطعه‌های نرم انعطاف‌پذیری پلی یورتان را موجب می‌شوند و قطعه‌های سخت استحکام مکانیکی و سختی را عرضه می‌کنند. اما، PUها به دلیل ماهیت آب‌گریز خود در آب حل نمی‌شوند [۴۲-۴۴]. بنابراین، گام متداول در فرمول‌بندی WPUها اصلاح ساختاری و ایجاد خاصیت آب‌دوستی در آن‌ها بوده که شامل گنجاندن مونومرهای آب‌دوست غیر یونی یا مونومرهای دارای گروه‌های یونی (مانند کربوکسیلات، سولفونات و نمک آمونیوم چهارتایی) درون زنجیر اصلی PUها و سپس افزودن آب یون‌زدوده برای امولسیون‌کردن و پراکنش پیش‌پلیمرهای آب‌دوست همراه با فرایند زنجیرافزایی است. قطعه‌های سخت دارای گروه‌های یونی آب‌دوست هستند و قطعه‌های نرم نقش بخش‌های آب‌گریز را ایفا می‌کنند [۴۵، ۴۶].

در واقع، امولسیون‌کننده‌ها همان ترکیبات آب‌دوست و دومیحیط‌دوست (amphiphilic) هستند که پراکنش پلی یورتان را در آب پایدار می‌کنند و به دو دسته داخلی و خارجی تقسیم‌بندی می‌شوند. در تهیه WPUها معمولاً از امولسیون‌کننده‌های داخلی استفاده می‌شود. امولسیون‌کننده‌های داخلی شامل مراکز غیر یونی و مراکز یونی آنیونی، کاتیونی یا دویونی (zwitterion) هستند.



شکل ۷- طرحی از ساختار زنجیر پلی یورتان قطعه‌ای.

Fig. 7. Schematic of the structure of the segmented polyurethane chain.



شکل ۶- ساختار شیمیایی برخی از مهم‌ترین روغن‌های گیاهی.

Fig. 6. Chemical structure of some of the most important vegetable oils.

شیمی روغن کرچک مطابق شکل ۶ بر مقدار زیاد ریسینوئیک اسید و سه نقطه عملکردی موجود در این مولکول متمرکز شده است که عبارت است از (۱) گروه کربوکسیل که می‌تواند گستره‌ای از واکنش‌ها شامل تبادل استری، آب‌کافت، صابونی‌شدن و کاهش را فراهم کند، (۲) اشباع‌نشده‌گی (پیوند دوگانه) که می‌تواند با ولکانش، هیدروژن‌دارشدن، اپوکسیددارشدن یا واکنش‌های افزایشی، تغییر یابد و (۳) گروه هیدروکسیل که می‌تواند استری، استیل‌دار یا آلکوکسیل‌دار شده یا با آب‌زدایی حذف شود تا با افزایش اشباع‌نشده‌گی ترکیب روغن نیمه‌خشک به دست آید [۴۱]. شایان ذکر است، توزیع یکنواخت گروه‌های هیدروکسیل در زنجیر اصلی روغن کرچک موجب ایجاد ساختار شبکه‌ای یکنواخت در PUها می‌شود که در خواص مکانیکی و پایداری گرمایی بسیار مهم است. گروه‌های هیدروکسیل موجود در روغن کرچک پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی یا بین‌زنجیری را نیز افزایش می‌دهند. از سایر خواص ویژه روغن کرچک می‌توان به گران‌روی زیاد در گستره‌ای از دما، حل‌پذیری در الکل و حل‌ناپذیری در سوخت‌ها و حلال‌های پتروشیمیایی آلیفاتیک اشاره کرد. روغن

حدود دو دهه پس از کشف پلی‌یورتان‌ها توسط Otto Bayer در سال ۱۹۳۷، DuPont اولین پراکنه WPU را در سال ۱۹۶۱ به شکل چسبی نوآورانه توسعه داد. پس از آن، WPU‌ها به طور گسترده بررسی شدند و در اواخر دهه ۱۹۶۰ به طور تجاری در دسترس قرار گرفتند و از آن زمان به بعد در بازار اهمیت یافته‌اند. اما، از اوایل سال ۲۰۰۰، پژوهش‌ها درباره WPU‌ها به طور چشمگیری مورد توجه قرار گرفت و آمار چندبرابر تعداد کل ثبت اختراعات در مقایسه با مقاله‌های علمی در زمینه WPU‌ها (شکل ۸) حاکی از توجه به تجاری‌سازی این ترکیبات است [۵۵-۵۲].

۴- عوامل مؤثر بر خواص پلی‌یورتان‌های آب‌پایه

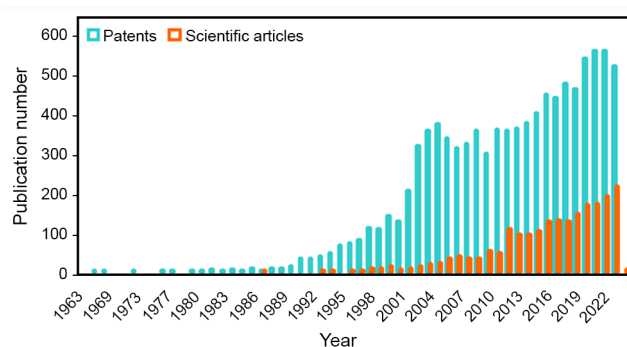
مطالعات نشان داده است، پایداری WPU‌ها و خواص فیلم‌های حاصل به طور عمده تحت تأثیر نسبت مولی قطعه‌های سخت و نرم، جدایی فاز این قطعه‌ها، چگالی اتصال عرضی، نوع گروه یونی، ساختار، خواص فیزیکی و شیمیایی پیش‌پلیمر و سایر عوامل بیرونی مانند روش سنتز، دمای فرایند و آماده‌سازی فیلم است. ساختار قطعه‌های نرم و سخت و عدد هیدروکسیل پلی‌ال، از مهم‌ترین پارامترهای فرمول‌بندی هستند که بر شکل‌شناسی، خواص مکانیکی، گرمایی و سطحی WPU‌ها اثر گذارند. با انتخاب قطعه‌های نرم و سخت و تنظیم نسبت آن‌ها می‌توان WPU‌هایی با ساختارهای شیمیایی متفاوت خطی، شاخه‌ای و شبکه‌ای با عملکرد مکانیکی و پایداری گرمایی مختلف بسته به نوع کاربرد به دست آورد [۵۶]. Arbelaiz و همکاران [۵۷] با مطالعه اثر نسبت مولی قطعه‌های سخت و نرم بر اندازه ذرات و پایداری پراکنه WPU‌ها بیان کردند، تغییرات نسبتاً کوچکی در ترکیب‌بندی WPU‌ها به تغییرات شایان توجهی در خواص منجر می‌شود و دامنه کاربرد آن‌ها را گسترش می‌دهد.

عواملی مانند اختلاط اجزا، سرعت افزودن مواد، شرایط واکنش و تغییرات جزئی دما و pH، خواص فیزیکی و مکانیکی پراکنه‌های WPU را کنترل می‌کنند. اندازه ذرات پراکنه‌های WPU کم و بیش با شرایط اختلاط مانند تعداد دور در دقیقه و دما کنترل می‌شود. آب‌دوستی پلیمر نیز عامل کلیدی است که دامنه اندازه ذرات و توزیع ذرات کلوئیدی را در پراکنه تعیین می‌کند. افزایش مقدار گروه‌های آب‌دوست در WPU‌ها، اندازه ذرات را کاهش می‌دهد و توزیع را محدود می‌کند، بنابراین پایداری پراکنه را بهبود می‌بخشد. اندازه ذرات کوچک‌تر به گران‌روی بیشتر پراکنه منجر می‌شود. با وجود این، تعادل مطلوب آب‌دوستی و آب‌گریزی از نظر کاربرد همیشه لازم است [۱۰].

امولسیون‌کننده‌های داخلی غیر یونی (مولکول‌های دارای بخش‌های پلی‌اتری مانند پلی‌اتیلن اکسید) به پراکنشی با پایداری کمتر در مقایسه با امولسیون‌کننده‌های یونی منجر می‌شوند. یادآور می‌شود، WPU‌ها زمانی تشکیل می‌شوند که پیش‌پلیمر دارای گروه عاملی ایزوسیانات در معرض مستقیم پراکنش در آب یا فرایند امولسیون و ارونکی فاز قرار گیرد [۴۷-۴۹]. از آنجا که ترکیبات ایزوسیانات به آب حساس هستند، هنگام تهیه پراکنه‌های WPU باید به واکنش ایزوسیانات با آب توجه شود. این واکنش جانبی باعث تغییر استوکیومتری می‌شود. افزون بر این، به دلیل واکنش سریع ایزوسیانات با آب، ترکیب کربامیک اسید ناپایدار تشکیل شده و به دنبال آن با ایجاد حباب‌های کربن دی‌اکسید روی سطح فیلم‌ها، خواص مکانیکی ضعیف می‌شود [۵۱، ۵۰].

اهمیت فنی و اقتصادی فزاینده پراکنه‌های پلی‌یورتانی به دلیل استفاده آسان از PU‌ها در محیط‌های آبی است. در حالت ایده‌آل، نداشتن آلودگی زیست‌محیطی طی خشک‌کردن و تبخیر آب، کاهش انتشار VOC در جو، کمک به حفظ محیط‌زیست، سمی نبودن، اشتعال‌ناپذیری و خواص منحصر به فرد WPU‌ها از دلایل عمده به‌کارگیری آن‌ها در صنایع مختلف بوده است. از آنجا که بسیاری از سازمان‌های دولتی (اروپایی و آمریکایی) مقررات سختگیرانه‌ای را برای تبخیر VOC در صنایع اعمال کرده‌اند، WPU‌ها جایگزین ایده‌آلی برای پلی‌یورتان‌های حلال‌پایه هستند.

در مقایسه با سامانه حلال‌پایه سنتی، WPU‌ها ایمن هستند و سازگاری و اصلاح‌پذیری عالی نشان می‌دهند. از دیدگاه تاریخی،



شکل ۸- تعداد مقاله‌های علمی و ثبت اختراعات‌های انتشار یافته درباره WPU‌ها از سال ۱۹۶۳ تا ۲۰۲۲ (جست‌وجوشده از پایگاه داده Scopus در ۷ نوامبر ۲۰۲۲).

Fig. 8. The number of scientific articles and patents published on waterborne polyurethanes since 1963 to 2022 (searched on 7 November 2022 in Scopus database).

مانند کاربامات‌ها و آلفانات‌ها افزایش می‌یابد که موجب انبوهش ذرات پلیمری پراکنده و افزایش اندازه ذرات پراکنه می‌شود. کاهش اندازه ذرات پراکنه و افزایش گروه‌های قطبی، فعالیت و نفوذپذیری رزین پلیمری را محدود می‌کند و گرانروی آن را افزایش می‌دهد. محتوای جامد، وزن مولکولی رزین پلی‌یورتان، عامل ایجاد اتصال عرضی و سایر عوامل اثر کمی بر گرانروی WPUها دارند، اما درجه شاخه‌دار شدن پلی‌یورتان را افزایش داده و استحکام چسبندگی آن را بهبود می‌بخشند. خواص نوری پراکنه‌های WPU نیز زمانی مهم است که به شفافیت نیاز باشد یا زمانی که برای دستیابی به رنگی خاص، رنگ‌دانه‌هایی به فرمول‌بندی اضافه شوند. شفافیت نوری پراکنه پلی‌یورتانی به اندازه ذرات WPU و ماهیت شیمیایی واکنشگرهای استفاده‌شده در سنتز وابسته است [۶۱، ۶۲].

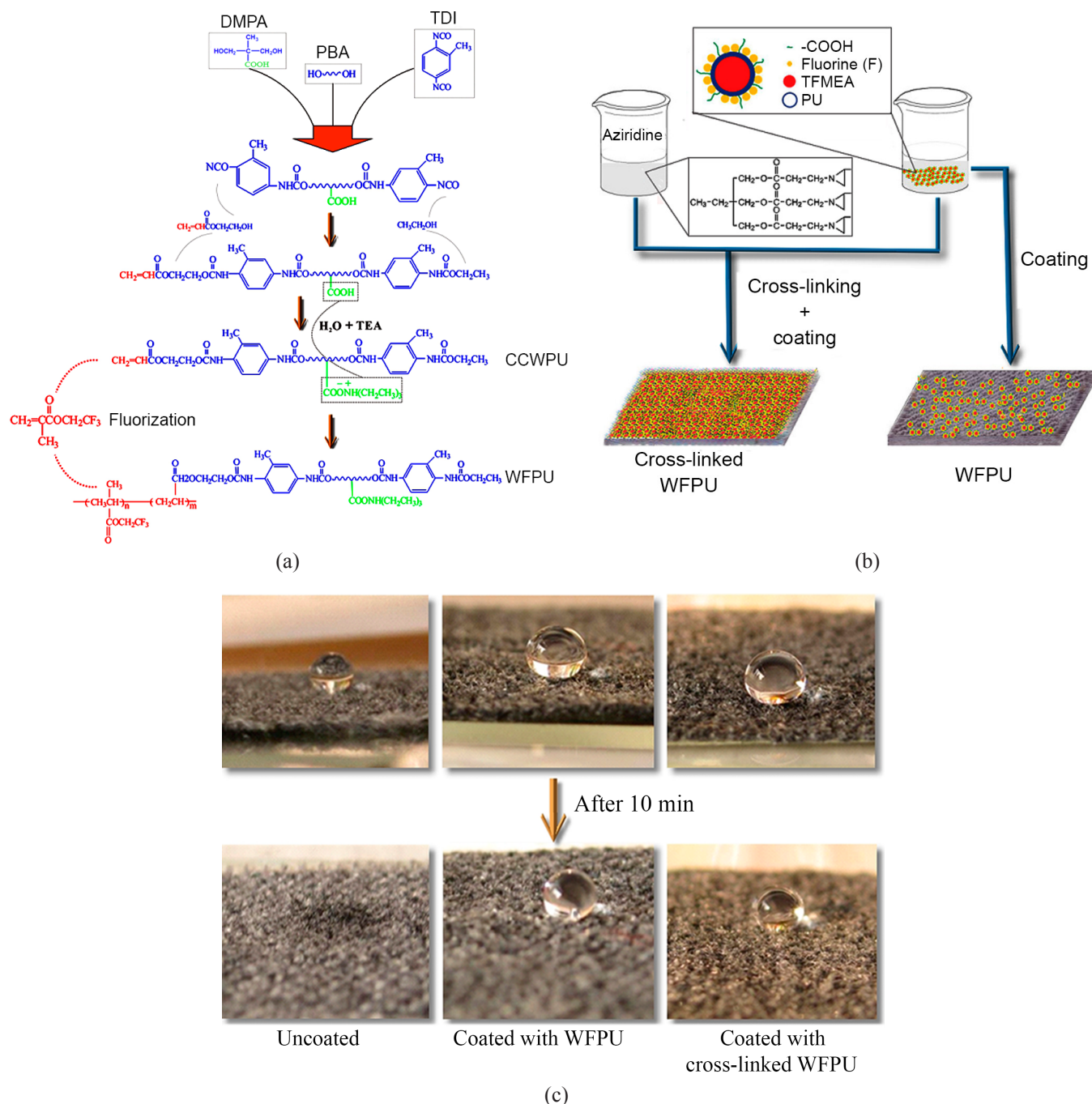
گفتنی است، بخش‌های آب‌دوست در WPUها به دلیل انرژی سطح نسبتاً زیاد، بر دفع آب و خاک اثر نامطلوبی دارند. یکی از راهکارها برای جبران این ضعف، گنجاندن اجزای آب‌گریز قوی مانند مونومرهای فلئوئوردار درون ساختار WPUهاست. به دلیل بیشترین الکترون‌خواهی و ماهیت قطبش‌پذیری کم اتم فلئوئور، WPUهای فلئوئوردار مقاومت خوبی در برابر آب نشان می‌دهند. انتظار می‌رود، امولسیون WPUهای فلئوئوردار (WFPU) مقاومت در برابر آب، خواص مکانیکی و مقاومت شیمیایی خوبی داشته باشد. پلیمرهای فلئوئوردار در گستره‌ای از کاربردها مانند میکروالکترونیک، ضدمه و ضدجرم‌گرفتگی استفاده شده‌اند. انرژی سطح بحرانی کمتر بسیاری از پلیمرهای دارای زنجیرهای جانبی فلئوئورکربن به‌طور عمده به گروه‌های CF_3 در سطوح آن‌ها نسبت داده می‌شود. Zhao و همکاران [۶۳] امولسیون هیبریدی کاتیونی WFPU را با پلیمر شدن امولسیون سنتز کرده و در این روش از آزیردین به‌عنوان عامل ایجاد اتصال عرضی به‌منظور بهبود در قابلیت تشکیل فیلم و عملکرد مکانیکی پلی‌یورتان فلئوئوردار استفاده کردند. در شکل ۹ (a) و (b) به‌ترتیب سازوکار دقیق واکنش و فرایند تهیه فیلم از WFPU شبکه‌ای‌شده نشان داده شده است. بر اساس نتایج این پژوهش، مقدار آزیردین استفاده‌شده بر خواص مکانیکی WFPU شبکه‌ای‌شده اثرگذار است. ظرفیت تشکیل فیلم خوب عامل کلیدی برای کاربرد WFPU به‌عنوان ماده پوششی آب‌گریز بسیار کارآمد است و از لاتکس‌های پلی‌آکریلات فلئوئوردار به‌طور گسترده به‌عنوان پوشش سطحی در پنبه، کاغذ و چرم استفاده می‌شود.

شکل ۹ (c) تصاویری از برهم‌کنش قطره آب را روی سطح پنبه پوشش‌یافته با WFPU و WFPU شبکه‌ای‌شده نشان می‌دهد که پس از زمان ۱۰ min، قطره روی WFPU هیچ تغییری نکرده و افزایش

اندازه ذرات WPU، توزیع و حالت کلوئیدی آن‌ها به بار سطح، خنثی‌سازی، عاملیت و واکنش‌پذیری مواد شیمیایی استفاده‌شده در فرمول‌بندی وابسته است. محتوای جامد نیز اثر مستقیمی بر رفتار رئولوژیکی پراکنه‌ها و خواص فیلم‌های خشک‌شده دارد. همچنین، رفتار رئولوژیکی به‌طور مستقیم بر تکرارپذیری عملکرد این سامانه‌ها اثر می‌گذارد. بنابراین، هر دو جنبه کلوئیدی و شیمیایی پراکنش و نیز ماهیت پلی‌ال‌ها، دی‌ایزوسیانات‌ها، امولسیون‌کننده‌های داخلی و مقدار خنثی‌سازی به‌شدت بر خواص نهایی فیلم اثرگذارند [۴، ۵۸، ۵۹].

یکی از برتری‌های فنی در پراکنه‌های WPU، مستقل بودن گرانروی از وزن مولکولی پلیمر است، در مقایسه با هم‌رده‌های حلال‌پایه که در آن‌ها گرانروی با افزایش وزن مولکولی افزایش می‌یابد. بنابراین، پراکنه‌های WPU پُر جامد با وزن‌های مولکولی زیاد را می‌توان آسان‌تر از سامانه‌های حلال‌پایه به‌منظور تشکیل فیلم‌هایی با عملکرد عالی فقط با خشک‌کردن فیزیکی در دمای محیط طی حذف آب، تهیه کرد [۱۰، ۴۴]. این بدان معنی است که تشکیل فیلم می‌تواند از به‌هم‌پیوستگی ذرات با تبخیر ساده آب حتی در دمای محیط رخ دهد. گرانروی WPUها را می‌توان با افزودن آب و عوامل غلیظ‌کننده محلول در آب تنظیم کرد. افزون بر عوامل غلیظ‌کننده، بار یونی، ساختار هسته-پوسته و اندازه ذرات امولسیون نیز بر گرانروی اثرگذارند [۵۹].

رابطه ساختار-خواص فیلم‌های حاصل از پراکنه‌ها اساساً با PUهای حلال‌پایه یکسان است. خواص کلی فیلم بر اساس نوع و مقدار قطعه‌های نرم و سخت، جدایی فاز این قطعه‌ها، چگالی اتصال عرضی و سایر موارد تعیین می‌شود. با وجود این، خواص معینی در پراکنه‌ها وجود دارد، شامل مقاومت تورمی در آب، پایداری هیدرولیتیکی و مقاومت حلالی که معمولاً نسبت به PUهای دوجزئی حلال‌پایه ضعیف‌تر هستند. مقاومت تورمی در آب و پایداری هیدرولیتیکی با کاهش مقادیر مراکز یونی افزایش می‌یابد که در این صورت تشکیل پراکنه‌های پایدار با اندازه ذرات ریز مشکل می‌شود. مقاومت حلالی را می‌توان با افزایش چگالی اتصال عرضی بهبود بخشید که از سوی دیگر تشکیل فیلم را به‌دلیل افزایش در دمای گذار شیشه‌ای (T_g) و در نتیجه دمای تشکیل فیلم، دشوار می‌کند. اما، چنین معایبی را می‌توان به‌حداقل رساند، با استفاده از فرمول‌بندی‌هایی که توازن دقیقی از مقدار گروه‌های آب‌دوست و درجه اتصال عرضی دارند [۱۰]. در این راستا، Kim و همکاران [۶۰] بیان کردند، WPUها با قطعه‌های نرم یونی به محلول‌هایی با اندازه ذرات کوچک‌تر و گرانروی بیشتر در پراکنه منجر می‌شوند. با توجه به اثر نسبت مولی NCO/OH بر گرانروی WPUها، با افزایش این نسبت، مقدار پیوندهای قطبی



شکل ۹- طرحی از (a) فرایند تهیه WFPU، (b) فرایند تهیه فیلم از WFPU و WFPU شبکه‌ای شده و (c) عکس‌هایی از جذب قطره‌های آب روی پنبه.

Fig. 9. Schematic diagram of (a) the preparation process of WFPU, (b) the films preparation process of WFPU and the cross-linked WFPU, and (c) photographs of cotton absorbing water droplets (reprinted with permission from ref. 63. Copyright 2014 American Chemical Society).

فیلم و خواص مکانیکی عالی، قابلیت استفاده به عنوان ماده پوششی را در کاربردهای دفع آب دارد. از این رو، امولسیون تهیه شده می‌تواند به عنوان رنگ ضد آب به کار گرفته شود.

آب‌گریزی پنبه پوشش یافته به طور چشمی تأیید شده است. مشخص شد، WFPU شبکه‌ای شده دارای ۳۰٪ وزنی آکریلات فلوئوردار و ۲/۹۳٪ وزنی پیوند عرضی به دلیل آب‌گریزی زیاد، ظرفیت تشکیل

۵- دسته‌بندی پلی‌یورتان‌های آب‌پایه

WPUها را می‌توان با توجه به ماهیت گروه‌های یونی روی زنجیر مولکول و بار آن‌ها به آنیونی، کاتیونی، دیونی و غیریونی دسته‌بندی کرد. گروه‌های یونی به‌کمک عوامل واکنش (دی‌ال‌های یونی یا دی‌ایزوسیانات یونی) یا پلیمرشدن پلی‌یورتان با واکنشگرهای یونی در زنجیر پلیمر گنجانده می‌شوند. ترکیب به‌دست‌آمده یونومر پلی‌یورتان نام دارد که بسته به نوع بار، آنیونومر، کاتیونومر و دیونی نامیده می‌شود. یونومرهای پلی‌یورتانی دارای هر دو برتری پلی‌یورتان و یونومر هستند. آنیونومرها از واکنش ایزوسیانات‌های دارای گروه‌های یونی با دی‌ال‌های معمولی یا ترکیبی از دی‌ال‌های دارای گروه‌های یونی با دی‌ایزوسیانات‌های معمولی، سنتز می‌شوند. دی‌ال‌های دارای گروه‌های یونی، به‌طور گسترده مطالعه شده‌اند که در این میان گروه‌های سولفونات، فسفونات و کربوکسیلات بیشترین کاربرد را دارند. آنیونومرها در شرایط قلیایی ($\text{pH} > 7$) پایدارند. کاتیونومرهای پلی‌یورتان نیز از واکنش دی‌ایزوسیانات‌ها با آلکیل دی‌ال‌های نیتروژن‌دار یا دی‌ال‌های گوگرددار سنتز می‌شوند. گروه‌های یونی با چهارتایی‌شدن (quaternization) اتم‌های نیتروژن (آمین‌های نوع سوم آلکیل‌دار شده یا پروتون‌دار شده) یا پایان‌دهی (ternization) اتم‌های گوگرد، به‌دست می‌آیند. اما، کاتیونومرها در شرایط اسیدی ($\text{pH} < 7$) پایدارند. دیونی‌ها نیز پلیمرهای دارای هر دو بار مثبت و منفی اما با بار کلی خنثی هستند که روی اتم‌های مختلف قرار دارند. سنتز این یونومرها کاملاً شبیه به سنتز کاتیونومرهاست. دیونی‌ها از چهارتایی‌شدن N-آلکیل دی‌ال‌ها با استفاده از سولتون‌ها و لاکتون‌ها سنتز می‌شوند [۵۹]. شایان ذکر است، سنتز و خواص یونومرها به‌ویژه در محیط‌های آبی در مقاله‌های دیگری مرور شده است [۵۵، ۶۴].

WPUها با توجه به شکل ظاهری و اندازه ذرات، به محلول‌های آبی، پراکنه‌ها و امولسیون‌ها طبقه‌بندی می‌شوند. محلول‌های آبی، شفاف و بی‌رنگ با اندازه ذرات کمتر از ۱ nm بوده، در حالی که پراکنه‌ها کمی کدر، سفید و شفاف با اندازه ذرات متغیر ۱ nm تا ۱۰۰ nm هستند. امولسیون‌ها، نیز سفید و کدر با اندازه ذرات بیش از ۱۰۰ nm هستند [۵۹]. قابلیت کنترل اندازه ذرات مهم است و اثر مستقیمی بر پایداری دارد. با تغییر قطر ذرات، ظاهر ماده می‌تواند از سُل نیمه‌شفاف تا پراکنه سفید شیری متفاوت باشد. پراکنه‌های با متوسط اندازه ذرات نسبتاً بزرگ ($< 1 \mu\text{m}$) معمولاً به‌دلیل ته‌نشینی ناپایدارند. پراکنه‌های با متوسط اندازه ذرات کوچک‌تر، مفیدترند، زیرا پایدارند و انرژی سطحی زیادی دارند که به نیروی محرک قوی برای تشکیل فیلم منجر می‌شود [۱۰]. WPUها بسته به

کاربرد به سامانه‌های تک‌جزئی یا دوجزئی دسته‌بندی می‌شوند. از تک‌جزئی‌ها بدون اتصال‌دهنده‌های عرضی می‌توان به‌منظور دستیابی به خواص مطلوب استفاده کرد، در حالی که دوجزئی‌ها معمولاً به اتصال‌دهنده‌های عرضی نیاز دارند [۵۹].

از نظر تجاری پراکنه‌های WPUهای آنیونی کاربردهای بی‌شماری به‌ویژه در صنایع پوشش و چسب دارند و بنابراین بیشترین مطالعه درباره آن‌ها انجام شده است. در مقایسه با WPUهای آنیونی و غیرآنیونی، پراکنه‌های کاتیونی چسبندگی زیادی به زیرآیندهای مختلف یونی، به‌ویژه سطوح غنی از الکترون، مانند چرم و شیشه دارند که به کاربردهای گسترده آن‌ها به‌عنوان چسب و منعقدکننده منجر می‌شود. خواص گرمामکانیکی و ضدباکتریایی برتر WPUهای کاتیونی، کاربرد آن‌ها را در پوشش‌دهی ابزارهای جراحی و صنایع غذایی مناسب کرده است [۵۰، ۶۵، ۶۶].

۶- سازوکار پایداری ذرات در پلی‌یورتان‌های آب‌پایه

سازوکارهای پایداری پراکنه‌های یونومری و غیریونومری متفاوت است. شکل ۱۰ (a) سازوکار تشکیل ذره در پراکنه‌های یونی WPU را نشان می‌دهد. در پراکنه‌های یونی WPU، پایداریسازی الکتروستاتیکی بر اساس تشکیل لایه دوگانه الکتریکی، با افزودن یون مخالف به گروه امولسیون‌کننده انجام می‌شود. پراکنه یونومری با تشکیل لایه‌های دوگانه الکتریکی میان اجزای یونی پایدار می‌شود که به‌طور شیمیایی به PU متصل هستند و یون‌های مخالف آن‌ها که به فاز آب در اطراف ذره گسترش می‌یابند. تداخل لایه دوگانه الکتریکی ذرات مختلف موجب دفع ذرات شده که به پایداریسازی پراکنه منجر می‌شود. افزودن الکترولیت‌های بی‌اثر به پراکنه یونومری، یون‌های اضافی در فاز آب ایجاد می‌کند که محدوده دافعه لایه دوگانه را کاهش می‌دهد.

پایداریسازی ذرات در پراکنه‌های غیریونی بر اساس سازوکار پایداریسازی فضایی است که مطابق شکل ۱۰ (b) معمولاً به‌کمک قطعه‌های نرم آب‌دوست فراهم می‌شود. در پراکنه غیریونومری، بخش‌هایی از زنجیرهای دارای قطعه‌های غیریونی آب‌دوست مانند پلی‌اتیلن اکسید (PEO) با لنگرانداختن روی سطح ذره به سمت فاز پیوسته آب گسترش می‌یابند و مانع از به‌هم‌پیوستگی میان نانوذرات پلیمری تشکیل‌شده می‌شوند. سازوکار پایداریسازی این نوع ساختار ذره‌ای را می‌توان برحسب دافعه آنتروپایی توضیح داد. هنگامی که ذرات نزدیک می‌شوند، آزادی حرکت زنجیرهای PEO در فاز آب

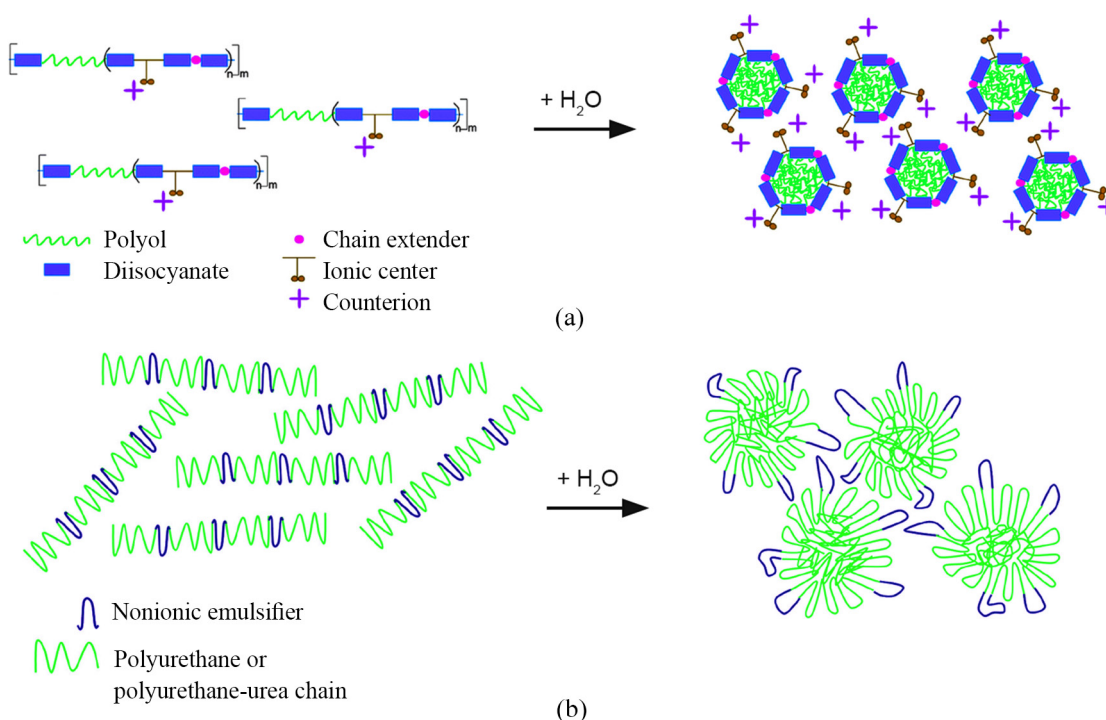
منسوجات، پوشش‌ها، روکش‌های خودرو یا فیلم‌های بسته‌بندی شده است. اما، مقدار زیاد نیتروژن در پراکنه‌های کاتیونی مؤید تمایل آن‌ها به زرد شدن است. این واقعیت حاکی از محدودیت‌های آن‌ها در برخی از کاربردهاست و بنابراین پراکنه‌های کاتیونی در مقایسه با پراکنه‌های آنیونی در کاربردهای صنعتی چندان توسعه نیافته‌اند [۶۷].

۲- روش‌های سنتز پلی‌یورتان‌های آب‌پایه

WPUها به کمک انواع مختلف پلیمرشدن‌های امولسیون‌ی تهیه می‌شوند که تفاوت اصلی آن‌ها بسته به نوع ماده سطح‌فعال در اندازه ذره امولسیون است. واکنش سنتز WPUها حداقل شامل چهار جزء است: (۱) پلی‌ال شامل منبع گروه‌های هیدروکسیل، (۲) دی‌ایزوسیاناتات شامل گروه‌های ایزوسیانات (NCO)، (۳) امولسیون‌کننده داخلی و (۴) خنثی‌کننده که برای خنثی‌سازی گروه‌های یونی امولسیون‌کننده داخلی و کمک به پایداری ذرات در آب استفاده می‌شود [۲۸، ۵۹]. سنتز WPUها بسته به مواد اولیه، حلال‌ها و ترتیب واکنش‌ها به چهار روش متداول شامل فرایندهای اختلاط پیش‌پلیمر (امولسیون‌سازی)، استون، مذاب داغ و کتیمین-کتازین انجام می‌شود. در مطالعات متعددی، روش‌های سنتز WPUها

محدود شده و به کاهش آنتروپی منجر می‌شود [۱۰]. از آنجا که گنجانیدن مراکز یونی و قطعه‌های آب‌دوست غیریونی در زنجیر پلیمر به سازوکار پایداری متفاوتی منجر می‌شود، بنابراین تفاوت‌های شایان توجهی در خواص ماکروسکوپی انتظار می‌رود. اما، برتری‌های یک نوع پراکنه ممکن است با معایبی جبران شود. پراکنه‌های غیریونومری از نظر پایداری در برابر الکترولیت‌ها، انجماد و نیروهای برشی قوی، نسبت به پراکنه‌های یونومری برتری‌های فنی دارند که در این میان، پایداری در برابر الکترولیت‌ها و افزودنی‌ها اهمیت ویژه‌ای دارد. از سوی دیگر، پراکنه‌های غیریونومری به دلیل کاهش حل‌پذیری پلی‌اتر در آب با افزایش دما، در برابر گرما ناپایدارند. اما، با ترکیب بخش‌های آب‌دوست یونی و غیریونی، اثرهای هم‌افزایی مطلوبی از نظر پایداری پراکنه و اندازه ذرات ریز گزارش شده است [۶۷].

شایان ذکر است، پراکنه‌های غیریونی، به دلیل ویژگی آب‌دوستی ضعیف‌تر امولسیون‌کننده‌های غیریونی (که واکنش را در آب دشوار می‌کند)، به اندازه نمونه‌های یونی توسعه نیافته‌اند. اما این نوع پراکنه‌ها به دلیل سمیت کمتر، پایداری الکترولیت بهتر و مقاومت برشی در دمای کم، مناسب‌ترین فرمول‌بندی برای کاربرد در پوشش تنفسی، رنگریزی و لوازم آرایشی هستند. گفتنی است، توسعه پراکنه‌های یونی (آنیونی و کاتیونی) موجب کاربردهای مختلف آن‌ها در چسب‌ها،



شکل ۱۰- سازوکار تشکیل ذره در پراکنه‌های WPU: (a) یونی و (b) غیریونی.

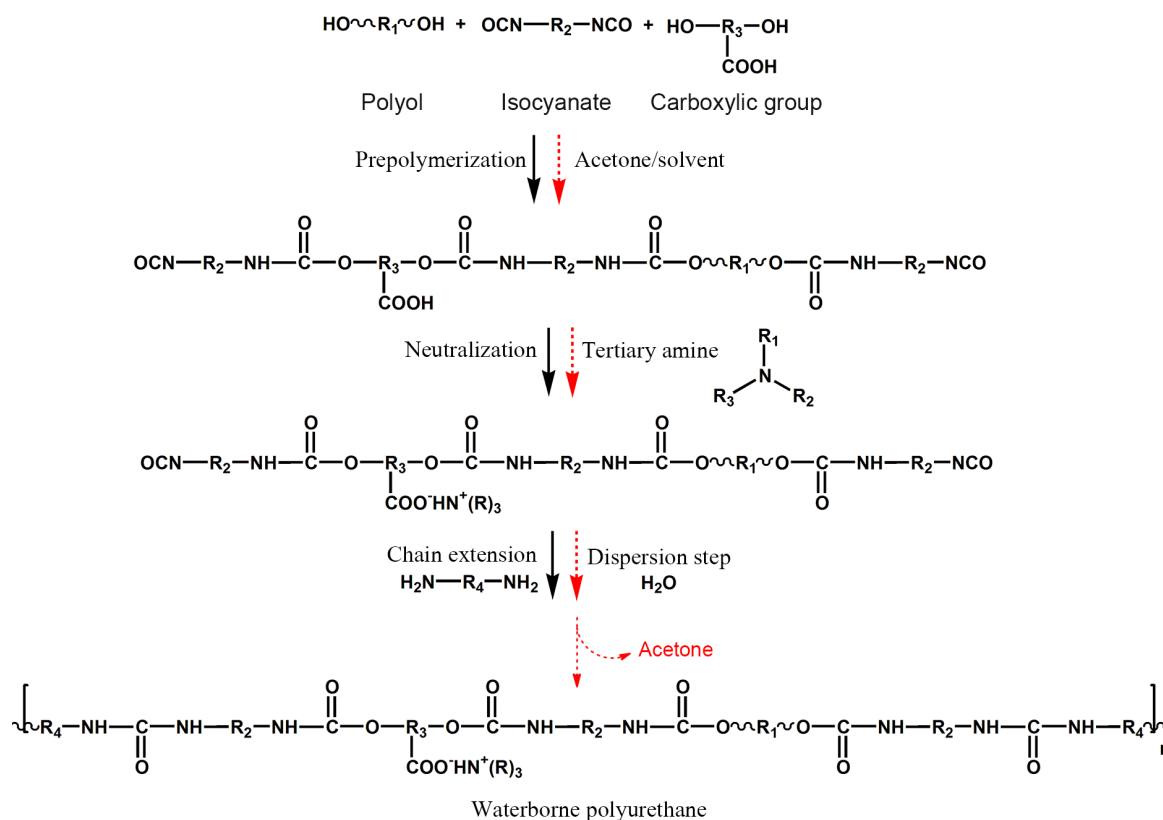
Fig. 10. The particle's formation mechanism in WPU dispersions: (a) ionic and (b) nonionic.

برای مرحله پراکنش باشد. در مرحله تشکیل پیش‌پلیمر از حلالی با دمای جوش کم (معمولاً استون) برای کنترل گرانروی استفاده می‌شود. این فرایند مانع از مصرف مقادیر زیاد حلال می‌شود. از مقدار کمی کمک‌حلال (N-متیل-۲-پیرولیدون یا حلال‌های گلیکول اتر) نیز برای کاهش گرانروی و افزایش پراکنش‌پذیری استفاده می‌شود. کمک‌حلال ممکن است، در پراکنه باقی بماند یا در صورت امکان با تقطیر در خلأ حذف شود [۱۰،۴۴،۴۹]. در نهایت، پیش‌پلیمرهای دارای گروه‌های یونی به‌طور معمول با آمین‌ها (معمولاً تری‌اتیل آمین) خنثی شده و طی آن گروه‌های آب‌دوست تشکیل می‌شوند که قطبی هستند و پیوندهای هیدروژنی تشکیل می‌دهند. مرحله آخر، شامل پراکنش پیش‌پلیمر در آب یون‌زدوده است که در دمای محیط با استفاده از همزن پُرسرعت انجام می‌شود [۴۳،۵۵،۶۴]. مرحله پراکنش باید در زمان کوتاهی در دمایی کمتر از دمای بحرانی انجام شود که گروه‌های NCO شروع به واکنش با آب می‌کنند تا واکنش NCO-آب ناچیز باشد. به‌همین دلیل، از پیش‌پلیمرهای ساخته‌شده از دی‌ایزوسیانات‌های آلیفاتیک حلقوی، به‌دلیل واکنش‌پذیری کم آن‌ها با آب، بیشتر استفاده می‌شود. زنجیرافزایی بلافاصله پس از

به‌طور جامع از دهه ۱۹۸۰ معرفی شده‌اند [۱۰،۱۱،۶۸]. خواص WPU تحت تأثیر روش‌های سنتز آن‌هاست. شایان ذکر است، روش‌های سنتز پلی‌یورتان‌های آب پایه قبلاً به‌طور کامل در مقاله‌های دیگری مرور شده‌اند [۵۵،۶۴]، بنابراین در ادامه، این روش‌ها به‌طور مختصر توضیح داده می‌شوند.

۲-۱ فرایند اختلاط پیش‌پلیمر

فرایند اختلاط پیش‌پلیمر (امولسیون‌سازی) متداول‌ترین روش برای تهیه WPUها بوده و به‌طور عمده برای پیش‌پلیمرهای با گرانروی کم مناسب است. در این فرایند، پیش‌پلیمر اصلاح‌شده یونی (آب‌دوست) با انتهای NCO، از واکنش پیش‌سازهای پلی‌یورتان معمولی (پلی‌ال، دی‌ایزوسیانات و زنجیرافزای دی‌الی) و امولسیون‌کننده سنتز می‌شود (شکل ۱۱). معمولاً امولسیون‌کننده دی‌الی دارای گروه یونی است که مراکز یونی یا غیریونی را در ساختار شیمیایی پلیمر می‌گنجاند و موجب می‌شود، پلیمر در مرحله نهایی به‌خوبی در آب پراکنده شود. در فرایند اختلاط پیش‌پلیمر کنترل دقیق عاملیت و گرانروی مخلوط ضروری است و گرانروی باید در محدوده مناسبی



شکل ۱۱- واکنش کلی سنتز WPUها با فرایندهای (خط پر) اختلاط پیش‌پلیمر و (خط چین) استون.

Fig. 11. Waterborne polyurethane synthesis via prepolymer mixing (solid line) and acetone (dashed line) processes.

در این فرایند، با گذاشتن پوششی (capping) از اوره روی پیش‌پلیمر پلی‌یورتان، بیورت به‌دست می‌آید. این اولیگومر پوشش‌یافته را می‌توان به‌آسانی و بدون هیچ حلال آلی در آب پراکنده کرد. واکنش با اوره در دمای زیاد ($>130^{\circ}\text{C}$) انجام می‌شود و اولیگومرهای حاصل معمولاً در دمای به‌اندازه کافی زیاد ($>100^{\circ}\text{C}$) برای کاهش گران‌روی در آب پراکنده می‌شوند. زنجیرافزایی با متیلول‌دارکردن گروه‌های بیورت به‌کمک فرمالدهید انجام می‌شود. در مرحله بعدی پلی‌یورتان-اوره طی واکنش تراکم به‌دست می‌آید. از این فرایند به‌دلیل نیاز به دمای زیاد به‌ندرت استفاده می‌شود [۱۰،۵۵،۶۴].

۴-۷ فرایند کتیمین-کتازین

روش کتیمین-کتازین (ketimine-ketazine) فرایندی مشابه اختلاط پیش‌پلیمر است. با این تفاوت که در این فرایند از زنجیرافزای دی‌آمین محافظت‌شده با کتون (کتیمین) یا هیدرازین محافظت‌شده با کتون (کتازین) استفاده می‌شود که به‌طور مستقیم با پیش‌پلیمر با انتهای NCO واکنش می‌دهد. در واقع طی مرحله پراکنش در آب، با آب‌کافت کتیمین یا کتازین به‌ترتیب دی‌آمین یا هیدرازین آزاد شده و به زنجیرافزایی منجر می‌شود. این فرایند شامل زنجیرافزایی نهفته است. مخلوط واکنش پیش از پراکنش در آب شامل پیش‌پلیمر با انتهای NCO همراه با گروه‌های کتیمین و کتازین است. این گروه‌ها در شرایط واکنش طبیعی با پیش‌پلیمر با انتهای NCO واکنش نمی‌دهند، اما به‌محض ورود آب در سامانه، واکنش اتفاق می‌افتد. پراکنده‌های تهیه‌شده با این فرایند پوشش‌های کارآمد ایجاد می‌کنند. در این فرایند، پراکنش PU از ایزوسیانات‌های آروماتیک به‌راحتی قابل دستیابی است [۱۰،۵۵،۶۴].

۸- برتری‌ها و ضعف‌های پلی‌یورتان‌های آب‌پایه

در چند دهه اخیر، WPUها به‌دلیل داشتن برتری‌های بسیار زیاد همچون مقادیر VOC صفر یا کم، انعطاف‌پذیری زیاد، رفتار خوب در دمای کم، چسبندگی به گستره‌ای از سطوح، براقیت، خواص رئولوژیکی مناسب، پایداری pH، تمیزکردن آسان و اکشنگاه پس از سنتز، گران‌روی و بوی کم، قابلیت تشکیل فیلم در دمای محیط و مقاومت در برابر سایش، هوازدگی، ضربه، پرتو فرابنفش، مواد شیمیایی و حلال‌ها مورد توجه قرار گرفته‌اند. یکی دیگر از برتری‌های پراکنده‌های WPU، مستقل بودن گران‌روی آن‌ها از وزن مولکولی پلیمر است. این موضوع به پراکنده‌های پُر جامد و در نتیجه پلیمرهایی با وزن

پراکنش باید در فاز ناهمگن انجام شود. بدین ترتیب، فرایند با توجه به اهمیت دستیابی به پلیمرهای با وزن مولکولی زیاد، طی یک مرحله زنجیرافزایی و واکنش پیش‌پلیمر با زنجیرافزای دی‌الی یا آمین‌های دو یا چندعاملی خاتمه می‌یابد [۶۹،۷۰].

۲-۷ فرایند استون

مطابق شکل ۱۱، فرایند استون از همان مراحل روش اختلاط پیش‌پلیمر پیروی می‌کند. اما، خنثی‌سازی و زنجیرافزایی بیشتر در استون یا سایر حلال‌های آلی امتزاج‌پذیر با آب انجام می‌شود تا از شرایط همگن اطمینان حاصل شود. نقش استون کنترل گران‌روی پیش‌پلیمر برای آسانی مرحله زنجیرافزایی و به دنبال آن خنثی‌سازی است که ذرات در مرحله پراکنش بهتر تفکیک می‌شوند. حلال استفاده‌شده با دمای جوش کم پس از پراکنش در آب با تقطیر در خلأ حذف می‌شود. استون حلال بسیار مناسبی در این روش است. زیرا، نسبت به واکنش‌های تشکیل‌دهنده پلی‌یورتان بی‌اثر و نسبت به ایزوسیانات‌ها واکنش‌ناپذیر بوده و با آب امتزاج‌پذیر است. برتری فرایند استون در سنتز WPUها، تکرارپذیری زیاد، کنترل خوب گران‌روی پیش‌پلیمر و نیز دستیابی به محصول نهایی با کیفیت و عاری از حلال است. این مزایا به‌طور عمده به‌دلیل تشکیل پلیمر در محلولی همگن است. اگرچه استون یکی از حلال‌های مناسب و متداول در این فرایند است. اما، استفاده از مقادیر زیادی استون و مرحله تقطیر حلال، از نظر اقتصادی نامطلوب است. به‌جای استون از حلال متیل اتیل کتون نیز می‌توان استفاده کرد [۷۱].

از فرایندهای اختلاط پیش‌پلیمر و استون به‌طور عمده در صنایع برای کنترل دقیق و پیش‌بینی آرایش مولکولی در محصول نهایی استفاده می‌شود. WPUهای سنتز شده با فرایند اختلاط پیش‌پلیمر و استون به‌ترتیب در صنعت پوشش و چسب به‌کار گرفته می‌شوند. در سنتز WPUهای آنیونی می‌توان به‌طور هم‌زمان ترکیب فرایندهای استون و اختلاط پیش‌پلیمر را به‌کار گرفت. پژوهشگران اثر غلظت یونی، درجه خنثی‌سازی و زنجیرافزایی را در WPUهای به‌دست‌آمده از فرایند استون بررسی کرده‌اند [۴۳،۴۴،۷۲].

۳-۷ فرایند مذاب داغ

فرایند مذاب داغ (hot melt) یا پراکنش داغ، مسیری بدون حلال برای سنتز WPUهاست. در این فرایند از مشکلات مربوط به زنجیرافزایی با آمین اجتناب می‌شود. پیش‌پلیمرهای PU با انتهای NCO با مقدار زیادی آمونیاک یا اوره واکنش می‌دهند و در نتیجه پیش‌پلیمر با گروه‌های انتهایی اوره یا بیورت (biuret) ایجاد می‌شود.

اتصال عرضی در WPU‌های آنیونی استفاده شده‌اند. آزیردین‌ها باید دقیقاً پیش از استفاده اضافه شوند. زیرا ممکن است، پس از دو روز نگهداری در شرایط محیط فعالیت خود را از دست بدهند. ویژگی مطلوب پلی‌آزیردین‌ها، انجام واکنش شبکه‌ای شدن در دمای کم است. اما، ویژگی منفی آن‌ها وجود تردید درباره سمی بودن این دسته از ترکیبات است. استفاده از ملامین-فرمالدهید به عنوان عامل ایجاد اتصال عرضی به‌ویژه برای پلیمرهای آکریلی به‌خوبی ثابت شده است [۱۰، ۱]. استفاده از سامانه شبکه‌ای تک‌جزئی نیز در تولید WPU‌ها بسیار سودمند است.

بهبود خواص WPU‌ها به‌طور معمول با واکنش‌های پس‌پخت حاصل می‌شود که باعث افزایش وزن مولکولی و چگالی اتصال‌های عرضی و تقویت خواص عملکردی می‌شود [۴۹]. پخت با پرتو UV یا باریکه الکترون موجب صرفه‌جویی در انرژی و کاهش یا حذف انتشار حلال می‌شود. بنابراین، چنین روشی به‌لحاظ تجاری از پوشش‌های محافظ گرفته تا نورمقاوم‌ها (photoresists) در ساخت دستگاه‌های میکروالکترونیک اهمیت یافته است [۱۰].

۱۰- پلی‌یورتان‌های آب‌پایه بر پایه روغن‌های گیاهی

توسعه جایگزین‌های مناسب برای مواد پلیمری پایه‌نفتی، چالشی است که به نگرانی‌های زیست‌محیطی و کاهش منابع نفتی نسبت داده می‌شود. از میان پرمصرف‌ترین مواد اولیه تجدیدپذیر، روغن‌های تری‌گلیسرید به‌دلایل پیش‌گفته یکی از سودمندترین گزینه‌ها هستند و به‌طور گسترده بررسی شده‌اند [۲۴]. اما، خواص مکانیکی و گرمایی WPU‌های بر پایه روغن‌های گیاهی به‌خوبی پلی‌یورتان‌های پایه‌نفتی نیست. بر اساس نتایج مطالعات، پایداری گرمایی و خواص مکانیکی WPU‌ها را می‌توان با اصلاح شیمیایی پیکره پلیمری به‌کمک وارد کردن گروه ناجورحلقه پایدار گرمایی، تنظیم نسبت قطعه‌های سخت و نرم و افزایش چگالی اتصال‌های عرضی یا گنجاندن پرکننده‌های آلی یا غیرآلی (مانند ذرات و الیاف) از منابع طبیعی یا سنتزی درون ماتریس‌های پلیمری زیست‌پایه به‌منظور تولید فرمول‌بندی‌های هیبریدی تا حد زیادی بهبود بخشید [۷۸-۷۶]. از کامپوزیت‌های WPU‌های تقویت‌شده با نانوذرات نیز به‌طور گسترده در کاربردهای مختلف استفاده شده است [۷۹، ۸۰]. در بخش کاربردها به برخی از این راهکارها به‌منظور بهبود خواص WPU‌های بر پایه روغن کرچک اشاره شده است.

مولکولی زیاد منجر می‌شود و فیلم‌هایی با عملکرد عالی ایجاد می‌کند که نتیجه آن خشک‌شدن فیزیکی در دمای محیط است. همچنین، قیمت WPU‌ها از انواع پایه‌حلالی اغلب کمتر است. اهمیت بیشتر پراکنده‌های پلی‌یورتانی در مقایسه با سایر پوشش‌های آب‌پایه، به‌دلیل سامانه پوششی دوستدار محیط‌زیست، خواص پوششی متنوع و راحتی کاربرد است.

گفتنی است با وجود برتری‌ها، معمولاً پلیمرهای آب‌پایه برای رقابت با پلیمرهای حلال‌پایه به اصلاح نیاز دارند. کشش سطحی زیاد و نیز ظرفیت گرمایی ویژه زیاد آب در فرایند تبخیر آب نسبت به سایر حلال‌های آلی اختلال ایجاد می‌کند که موجب کاهش در عملکرد پلیمرهای آب‌پایه می‌شود. WPU‌ها نیز ضعف‌هایی همچون چسبندگی ضعیف در محیط مرطوب، مقاومت آب‌کافتی کم، خواص مکانیکی ضعیف، ناپایداری گرمایی و زمان خشک‌شدن طولانی و ضخامت فیلم کم دارند [۷۵-۷۳]. راهکارهایی برای بهبود این خواص پیشنهاد شده است که در ادامه بیان می‌شوند. اما، با وجود ضعف‌های نام‌برده، WPU‌ها در گستره‌ای از کاربردها از مهندسی شیمی (چسب‌ها، فیلم‌ها، پوشش‌ها، تولید الیاف، مواد افزودنی و رنگ‌های نساجی و صنعت چرم) تا زیست‌پزشکی (سامانه‌های دارورسانی) به‌کار گرفته می‌شوند.

۹- اصلاح خواص پلی‌یورتان‌های آب‌پایه

اصلاح به‌طور عمده به‌منظور بهبود خواص مکانیکی و نیز خواص مقاومتی فیلم‌ها در برابر آب، حلال و مواد شیمیایی انجام می‌شود. بهبود در این خواص کم و بیش با ایجاد اتصال‌های عرضی، پیوندزنی سایر پلیمرها، آمیخته‌سازی یا تشکیل شبکه پلیمری درهم‌نفوذی حاصل می‌شود که از این میان، پیوندزنی و ایجاد اتصال‌های عرضی بیشتر انجام شده‌اند.

پیوندزنی معمولاً در فاز آبی با روش‌های مرسوم پلیمرشدن امولسیون انجام می‌شود. روش اصلاح با ایجاد اتصال‌های عرضی که یکی از مهم‌ترین روش‌ها در بهبود خواص WPU‌هاست، شامل اتصال‌های عرضی تک‌جزئی و دوجزئی است. در سامانه دوجزئی، عامل ایجاد اتصال عرضی به‌عنوان جزء دوم دقیقاً پیش از استفاده به WPU اضافه می‌شود تا با گروه‌های فعال در زنجیرهای مولکولی WPU در دمای محیط واکنش دهد. عوامل ایجاد اتصال عرضی متداول برای WPU‌ها به‌طور عمده شامل کاربامید و پلی‌آزیردین‌ها هستند. پلی‌آزیردین‌ها، به‌ویژه سه‌عاملی‌ها به‌طور گسترده برای ایجاد

۱-۱۰ پلی‌یورتان‌های آب‌پایه بر پایه روغن کرچک

روغن کرچک از روغن‌های گیاهی سودمند در صنایع شیمیایی و پلیمری به‌عنوان ماده خام تجدیدپذیر و غیرخوراکی است و در صنایع دارویی و سنتز محصولات صنعتی مانند پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر، رنگ‌ها، پوشش‌ها و حتی به‌عنوان زیست‌سوخت کاربرد دارد. روند فعلی در صنایع شیمیایی استفاده از روغن‌های غیرخوراکی بوده، از این لحاظ روغن کرچک در میان روغن‌های گیاهی مختلف، پیش‌تاز است. همچنین طبق مطالب پیش‌گفته، وجود گروه‌های هیدروکسیل ذاتی (تقریباً ۲/۷ در هر تری‌گلیسرید) در ساختار مولکولی اسیدهای چرب روغن کرچک بدون نیاز به هیچ‌گونه اصلاح و نیز توزیع همگن گروه‌های هیدروکسیل در زنجیر اصلی آن که به ساختار شبکه‌ای یکنواخت با مقاومت مکانیکی زیاد و پایداری گرمایی خوب در پلی‌یورتان منجر می‌شود، این روغن را به گزینه ایده‌آلی در تولید پلی‌یورتان تبدیل کرده است [۳۷].

یکی از معایب اصلی WPUها، اثر منفی گروه‌های آب‌دوست بر مقاومت در برابر آب پوشش‌های حاصل از WPUهاست. از راهکارهای بهبود مقاومت در برابر آب این پوشش‌ها، استفاده از روغن‌های گیاهی به‌عنوان پلی‌ال است. نتایج پژوهش‌ها نشان داده است، PUهای بر پایه روغن کرچک به‌دلیل داشتن زنجیر اسیدهای چرب بلند، در برابر آب مقاوم و انعطاف‌پذیر هستند [۸۱]. گفتنی است، مقدار هیدروکسیل کم روغن کرچک و نیز وجود هیدروکسیل‌های نوع دوم موجب واکنش‌پذیری کم و در نتیجه چگالی اتصال عرضی کم می‌شود که چالشی در تولید PUهاست. گزارش شده است، PUهای بر پایه روغن کرچک به‌دلیل عدد هیدروکسیل کم دارای مدول، مقاومت پارگی کم و سرعت پخت کم هستند. برای رفع این محدودیت‌ها در سنتز PUها، اصلاح روغن کرچک با واکنش تبادل استری به‌کمک الکل‌های مختلف (گلیسرول، پنتاریتول، تری‌متیلول‌پروپان و سوربیتول) مدنظر قرار گرفته است [۸۲-۸۴]. اما، روغن کرچک به‌دلیل ماهیت چندعاملی خود به چقرمگی PU کمک می‌کند که به تولید مواد نیمه‌انعطاف‌پذیر تا نیمه‌صلب منجر شده و در ساخت الاستومرهای PU، پلی‌یورتان‌های آسیاب‌شدنی [۸۵]، چسب‌ها و پوشش‌ها [۸۶]، شبکه‌های پلیمری درهم‌نفوذی [۸۷] و اسفنج‌های PU نیمه‌صلب با کاربردهای بالقوه در عایق‌های گرمایی [۸۸] استفاده می‌شود.

پایداری گرمایی PUهای بر پایه روغن کرچک در گروه‌های پژوهشی مختلفی بررسی شده است. طبق گفته Lu و Larock [۸۹] فیلم‌های پلی‌یورتان بر پایه روغن‌های گیاهی مختلف از جمله کرچک، کلزا و سویا، خواص گرمایی و مکانیکی قابل‌مقایسه با پلی‌ال‌های

پایه‌نفتی دارند. نتایج آن‌ها نشان داد، عاملیت و توزیع گروه‌های OH و ساختار پلی‌ال‌های بر پایه روغن گیاهی نقش مهمی در متوسط اندازه ذرات پراکنه‌ها و رفتارهای گرمایی و مکانیکی فیلم‌های WPUهای شامل ۷۰-۵۰٪ وزنی از پلی‌ال بر پایه روغن گیاهی به‌عنوان منبع تجدیدپذیر ایفا می‌کند.

نسبت مولی NCO/OH به‌عنوان عامل مؤثری برای تعیین خواص فیزیکی و شیمیایی مطلوب در WPUها مدنظر قرار گرفته است. عدد هیدروکسیل زیاد معمولاً به افزایش هزینه فرمول‌بندی به‌دلیل مصرف ایزوسیانات بیشتر منجر می‌شود. اخیراً پژوهشگران اثر NCO/OH را بر WPUهای بر پایه روغن کرچک بررسی کردند. با افزایش نسبت NCO/OH پارامترهای گرمایی و مکانیکی عالی گزارش شده است [۵۶]. Luo و همکاران [۹۰] امولسیون هیبریدی پلی‌یورتان-آکریلات اصلاح‌شده به‌کمک روغن کرچک (CPUA) را با ایزوفورون دی‌ایزوسیانات (IPDI)، پلی‌اتر دی‌ال (N220)، روغن کرچک و متیل متاکریلات به‌عنوان مواد خام اصلی سنتز کردند. اثر مقدار روغن کرچک بر خواص CPUA و لایه‌های پوششی بررسی و مشخص شد، خواص امولسیون‌ها و فیلم‌ها، مانند گران‌روی، انعطاف‌پذیری فیلم، جذب رطوبت و خواص مکانیکی، زمانی بهبود می‌یابد که نسبت مولی گروه‌های OH در روغن کرچک و پلی‌اتر دی‌ال بین ۱/۳ تا ۱/۵ باشد.

سرداری و همکاران [۹۱] اثر مقدار پلی‌ال را بر خواص WPUهای سنتزی بر پایه روغن کرچک از جمله اندازه ذره، شاخص پراکندگی، وزن مولکولی، گران‌روی، جذب آب، براقیت، سختی، چسبندگی و دمای گذار شیشه‌ای بررسی کردند. در بررسی WPUهای سنتز شده با پلی‌ال‌های بر پایه روغن‌های گیاهی مختلف مشخص شد، نمونه‌های با ۴۰٪ وزنی پلی‌ال حداقل اندازه ذرات و شاخص پراکندگی را دارند، در حالی که WPUهای با ۶۰٪ وزنی پلی‌ال بیشترین وزن مولکولی و کمترین گران‌روی، جذب آب، براقیت، سختی، چسبندگی و T_g را نشان می‌دهند. تفاوت در خواص فیزیکی فیلم‌های WPUهای بر پایه روغن کرچک و سایر روغن‌های گیاهی به‌عنوان منبع پلی‌ال، به توزیع همگن‌تر گروه‌های هیدروکسیل در ساختار روغن ناشی از ترکیب تری‌گلیسرید نسبت داده شد. به‌گفته این پژوهشگران می‌توان با چنین دستکاری‌های ساختاری، راهکارهایی را برای افزایش خواص پوشش‌ها در کاربردهای آبی فراهم کرد. از اسیدهای چرب بر پایه روغن کرچک به‌منظور بررسی اثر مقدار زیست‌پلی‌ال‌ها بر خواص گرمایی مکانیکی WPUهای پُرشاخه نیز استفاده شد. هدف از این کار تأکید بر رویکرد زیست‌محیطی بی‌خطرتر و سبزتر برای سنتز WPUهای پُرشاخه بر پایه اسیدهای چرب روغن کرچک بود. نتایج این پژوهش

یونی آب‌دوست در قطعه سخت قرار می‌گیرند. از این‌رو در محیط پراکنش، گروه‌های آب‌دوست با گروه‌های یورتان که امولسیون‌کننده را در خود جای داده‌اند، در سطح ذرات (پوسته) قرار می‌گیرند و باعث ایجاد سطحی آب‌دوست می‌شوند. در حالی که بخش‌های آب‌گریز اسید چرب در داخل ذرات تشکیل‌دهنده هسته قرار دارند. این موضوع به افزایش زمان تشکیل فیلم منجر می‌شود، زیرا آب نگهداری شده در ماتریس به راحتی تبخیر نمی‌شود. افزون بر این، مراکز یونی در قطعه‌های سخت موجب افزایش قطبیت این قطعه‌ها و بنابراین کاهش سازگاری بین قطعه‌های سخت و نرم می‌شوند [۶۷]. مقدار وزنی امولسیون‌کننده در فرمول‌بندی نه تنها بر اندازه نانوذرات WPU بلکه بر پایداری پراکنه و آب‌گریزی پوشش‌ها نیز اثرگذار است. مقدار امولسیون‌کننده باید حداقل باشد تا پراکنه پایدار به دست آید. غلظتی که به ماهیت امولسیون‌کننده، نوع واکنش‌دهنده‌ها، دما، وارونگی فاز و نسبت قطعه‌های سخت-نرم بستگی دارد [۹۴]. Liang و همکاران [۹۵] اثر دو امولسیون‌کننده DMPA و DMBA و مقدار آن‌ها را بر خواص پراکنه WPU‌های بر پایه روغن کرچک و نیز فیلم‌های آن‌ها بررسی کردند. نتایج نشان داد، با افزایش مقدار امولسیون‌کننده، اندازه ذرات و پتانسیل زتای پراکنه‌ها کاهش یافت، در حالی که استحکام کششی فیلم‌های حاصل افزایش اما پایداری گرمایی و مقاومت شیمیایی و مقاومت در برابر آب کاهش یافت. پراکنه‌های حاصل از DMBA اندازه ذرات کوچک‌تری را نسبت به DMPA داشتند و فیلم‌های تشکیل‌شده استحکام کششی بیشتر اما پایداری گرمایی و مقاومت در برابر آب کمتری نشان دادند. این یافته‌ها راهکار جدیدی را برای سنتز WPU‌های زیست‌پایه سازگار با محیط‌زیست ارائه می‌دهند که خواص آن‌ها را می‌توان با توجه به کاربردهای مختلف در پوشش، جوهر، چرم و محصولات طراحی، تنظیم کرد.

۱-۱-۲ پلی یورتان‌های آب‌پایه کاتیونی بر پایه روغن کرچک

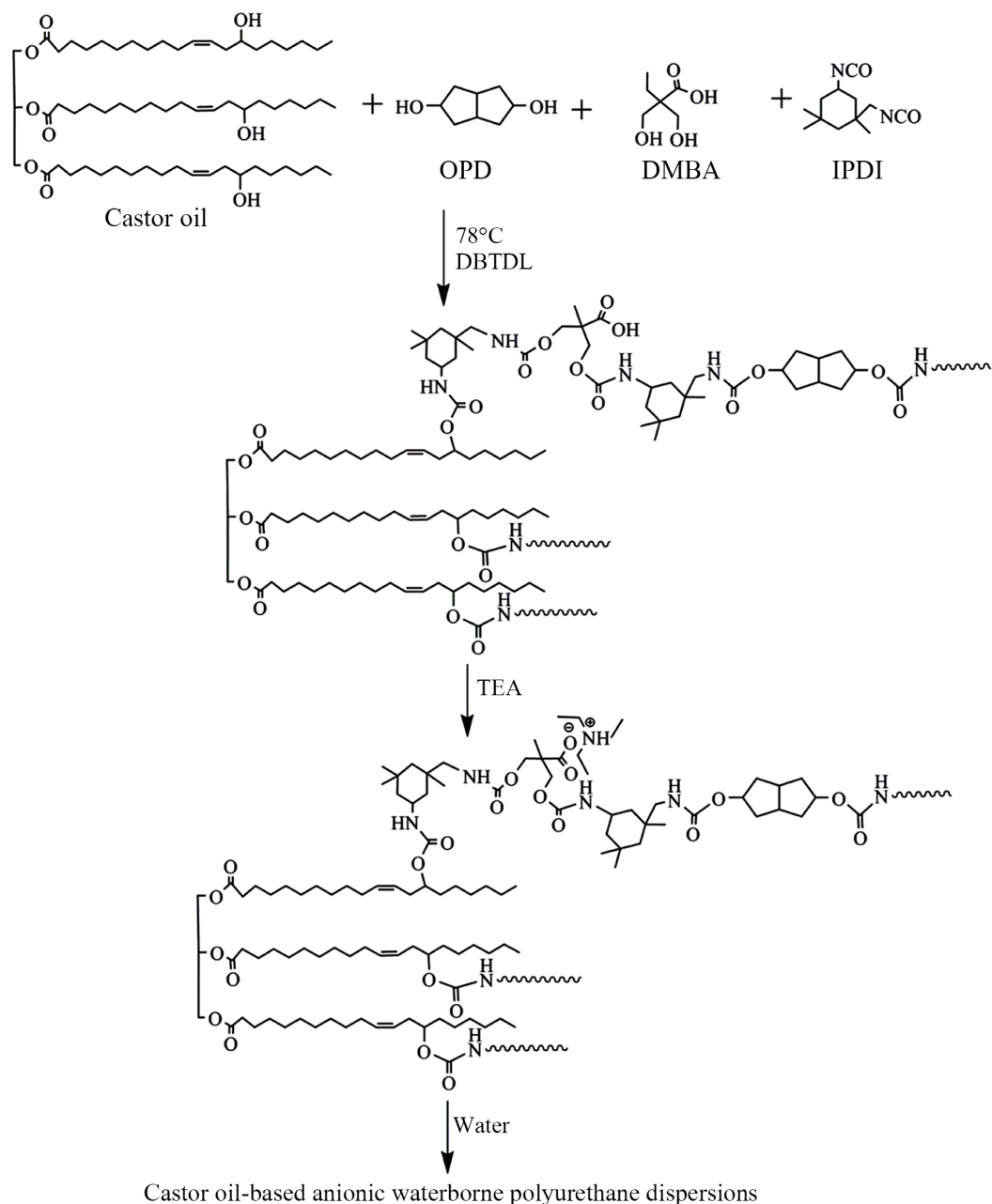
WPU‌های کاتیونی معمولاً با اضافه کردن دی‌ال دارای یک گروه آمین (آمین‌های نوع سوم آلکیل‌دار شده) تولید می‌شوند. به عبارت دیگر، پراکنه‌های کاتیونی آمین‌های نوع سوم هستند که با گنجاندن N-متیل دی‌اتانول آمین (MDEA) (ساختار آمده در شکل ۱۳) درون ساختار پلیمر تشکیل می‌شوند. MDEA به عنوان امولسیون‌کننده کاتیونی، بیشترین استفاده را در تهیه WPU‌های کاتیونی دارد. در حال حاضر، پژوهش‌ها به طور عمده مربوط به WPU‌های آنیونی است، اما WPU‌های کاتیونی نیز گسترش یافته‌اند، هر چند در مقایسه با انواع آنیونی صنعتی مهم، کمتر استفاده می‌شوند.

حاکی از سنتز WPU‌های پُرشاخه به عنوان ماده پلیمری پایدار و سازگار با محیط‌زیست است. فیلم‌های WPU‌های پُرشاخه ساخته شده از این پلی‌ال‌ها تفاوت‌های شایان توجهی در خواص گرمامکانیکی نشان دادند که بدین ترتیب، می‌توان فرصت‌های جدیدی را برای استفاده از خواص گرمامکانیکی WPU‌های پُرشاخه در گستره‌ای از کاربردهای تجاری فراهم کرد [۹۲].

Liang و همکاران [۹۳] از اکتاهیدرو-۵،۲-پنتالن دی‌ال (OPD) تهیه شده از ستریک اسید طبیعی همراه با روغن کرچک به عنوان مخلوط پلی‌ال برای تولید WPU‌های پایه‌زیستی به منظور افزایش خواص مکانیکی استفاده کردند. در شکل ۱۲ مسیر سنتزی پراکنه‌های WPU بر پایه مخلوط دو پلی‌ال نشان داده شده است. اثر مقدار OPD بر اندازه ذرات و پتانسیل زتای پراکنه WPU‌ها و پایداری گرمایی، مکانیکی و آب‌دوستی فیلم‌های حاصل بررسی شد. با بهره‌گیری از ساختارهای حلقوی سفت و سخت OPD و زنجیر اسیده‌های چرب انعطاف‌پذیر روغن کرچک، فیلم‌های WPU با عملکرد مکانیکی مناسب از پلیمرهای الاستومری گرفته تا پلاستیک‌های سفت و سخت با موفقیت تهیه و شناسایی شدند. با تغییر مقدار OPD به روغن کرچک از نسبت ۱۰:۰ به ۵:۵ استحکام کششی نمونه‌ها افزایش و ازدیاد طول تا شکست کاهش یافت. افزایش شایان توجهی در دمای گذار شیشه‌ای، شفافیت و خاصیت ضدخوردگی برای فیلم‌های WPU با افزایش مقدار OPD دیده شد. افزون بر این، زاویه تماس با آب برای فیلم‌های تهیه شده از مخلوط پلی‌ال‌ها در مقایسه با فیلم WPU تهیه شده از روغن کرچک خالص کمی افزایش نشان داد. اگرچه پایداری گرمایی کمی کاهش یافت، اما این کار مسیر جدیدی را برای تنظیم عملکرد WPU‌های بر پایه روغن گیاهی با گنجاندن حلقه‌های سفت و سخت در شبکه‌های پلیمری نرم ارائه می‌دهد.

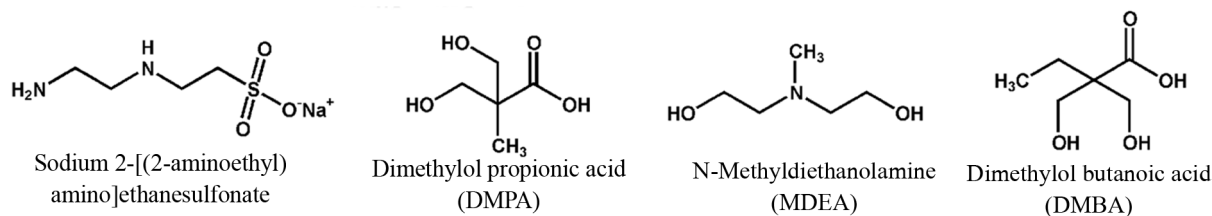
۱-۱-۱۰ پلی یورتان‌های آب‌پایه آنیونی بر پایه روغن کرچک

به طور کلی، WPU‌های آنیونی با دی‌ال‌های دارای گروه‌های یونی (مانند کربوکسیلات، سولفونات یا نمک آمونیوم چهارتایی)، به عنوان امولسیون‌کننده سنتز می‌شوند. گستره‌ای از امولسیون‌کننده‌ها از جمله دی‌متیلول پروپیونیک اسید (DMPA)، دی‌متیلول بوتانوئیک اسید (DMBA)، N-متیل دی‌اتانول آمین (MDEA) یا ترکیبات سولفونیک اسید مانند پلی‌اتر دی‌ال سولفونات‌ها را می‌توان در نظر گرفت که ساختار شیمیایی برخی از آن‌ها در شکل ۱۳ آمده است. در WPU‌های بر پایه DMPA، پراکنه‌ها با خواص نهایی متفاوت بسته به واکنش‌دهنده‌های استفاده شده، ساختار شیمیایی، نسبت مولی، روش سنتز به کاررفته و ماهیت امولسیون‌کننده داخلی، سنتز می‌شوند. مراکز



شکل ۱۲- سنتز پراکنه‌های WPU بر پایه اکتاهیدرو-۵,۲-پنتالن‌دی‌ال/روغن کرچک.

Fig. 12. Synthesis of octahydro-2,5-pentalenediol (OPD)/castor oil-based waterborne polyurethane dispersions (reprinted with permission from ref. 93. Copyright 2020 American Chemical Society).



شکل ۱۳- ساختار شیمیایی برخی از امولسیون‌کننده‌های داخلی در سنتز WPUها.

Fig. 13. Chemical structures of some internal emulsifiers for the synthesis of WPUs.

ضدباکتریایی را در فیلم‌های WPU ایجاد می‌کند. این نتایج نشان‌دهنده پیشرفت شایان توجه نسبت به روش‌های سنتی و ارائه راهکاری ساده برای تنظیم عملکرد WPU‌های کاتیونی و جایگزینی آمینواسید سازگار با محیط زیست به جای اسیدهای رایج همچون استیک اسید، کلریدریک اسید و گلیکولیک اسید است. روشی که مشکلات بلندمدت در PUها، مانند بوی تحریک‌کننده، خوردگی و آلودگی هوا را حذف می‌کند.

۱۱- کاربردهای پلی یورتان‌های آب پایه بر پایه روغن کرچک

امروزه با وضع مقررات فزاینده برای منع استفاده از محصولات دارای VOC و آلاینده‌های خطرناک، تلاش‌های شایان توجهی در دانشگاه و صنعت، به توسعه WPUها برای کاربردهای مختلف اختصاص یافته است. به‌طور کلی، کاربردهای WPU‌های بر پایه روغن کرچک به دو دسته زیستی و غیرزیستی طبقه‌بندی می‌شود که در این مقاله برخی از این کاربردها به‌طور مختصر معرفی شده‌اند.

۱۱-۱ پوشش‌ها

یکی از دشوارترین چالش‌های پیش روی صنایع پوششی توسعه پوشش‌های باکیفیت و با VOC صفر یا کم است. پوشش‌های حلال پایه افزون بر مشکلات زیست‌محیطی موجب افزایش هزینه تولید محصول نیز می‌شوند. به‌طوری که هزینه‌های بیشتر حلال‌ها و نیز مقررات سختگیرانه درباره انتشار آن‌ها، صنایع مختلف را به سمت استفاده از سامانه‌های آب پایه هدایت کرده و امروزه تلاش‌های متعددی از دیدگاه‌های علمی و فناوریانه برای توسعه سامانه‌های پوششی آب پایه انجام شده است. اما، سنتز پوشش‌های آب پایه چالش بزرگی برای این صنعت است. زیرا، تولید با مشکلاتی مانند پایداری و واکنش جانبی مواجه است. افزون بر این، پوشش آب پایه باید خواص مقاومت مکانیکی و شیمیایی متعادل و خواص عملکردی تقریباً مشابهی با سامانه‌های حلال پایه نشان دهد [۹۹].

تفاوت خواص فیزیکی و مقاومت مکانیکی عالی فیلم‌های WPU‌های بر پایه روغن کرچک نسبت به فیلم‌های بر پایه سایر روغن‌های گیاهی به توزیع همگن گروه‌های هیدروکسیل در روغن کرچک نسبت داده شده است. Lei و همکاران [۱۰۰] اولین گزارش از تهیه WPU‌های شبکه‌ای شده ذاتی با پلیمرشدن تراکمی بدون وجود حلال را با استفاده از روغن کرچک به‌عنوان عامل ایجاد اتصال عرضی ارائه دادند. در این مطالعه، اثر مقدار روغن کرچک در WPU‌های

مهم‌ترین برتری‌های WPU‌های کاتیونی شامل خاصیت ضدباکتری، چسبندگی، سازگاری خوب با نرم‌کننده‌ها و مقاومت سایشی خوب است. بنابراین، به‌طور عمده در کاربردهایی مانند رنگرزی، چرم، روکش، چسب، پارچه و کاغذ به‌کار گرفته می‌شوند. با وجود این، معایبی مانند مقدار جامد کم و انعطاف‌پذیری کمتر را نسبت به WPU‌های آنیونی نشان می‌دهند. در مقایسه با پراکنه‌های پایدار یونی، پراکنه‌های غیریونی پایداری بیشتری را نسبت به الکترولیت‌ها، یخ‌زدگی و سرعت برش زیاد نشان می‌دهند. از این‌رو، استفاده ترکیبی از گروه‌های یونی و غیریونی در پلیمر به‌منظور استفاده از مزایای هر دو نوع پایدارسازی امکان‌پذیر است [۹۶]. Li و همکاران [۹۷] WPU‌های کاتیونی با مقدار جامد زیاد را با ترکیب بخش‌های یونی کاتیونی MDEA و غیریونی (پلی‌اکسی‌اتیلن آلکیل آمین) سنتز کردند.

در WPU‌های کاتیونی که طی گنجاندن گروه‌های یونی آب‌دوست در ساختار پلیمر و با تشکیل امولسیون‌های پایدار پروتون‌دار شده و در آب پراکنده می‌شوند، به‌طور سنتی، از اسیدها به‌عنوان تأمین‌کننده پروتون برای تولید پراکنه استفاده می‌شود. مدت‌هاست، از استیک اسید (HAc) به‌دلیل عملکرد عالی فیلم‌های حاصل از آن استفاده می‌شود. اگرچه HAc از منابع زیستی مشتق می‌شود، اما مایعی اشتعال‌پذیر با بوی بشدت تند است که این معایب مانع از کاربرد آن در برخی از زمینه‌ها به‌ویژه کاربردهای حساس به بو می‌شود. افزون بر این، برای پوست و چشم نیز بسیار خورنده است و قرار گرفتن تصادفی بلندمدت و کوتاه‌مدت در معرض HAc با سندرم اختلال عملکرد راه‌های هوایی مرتبط بوده که بیماری مزمن شبه‌آسم است. این آثار هنگام تولید انبوه WPU‌های کاتیونی بسیار حائز اهمیت است. از هیدروکلریک اسید و گلیکولیک اسید نیز برای تهیه WPU‌های کاتیونی استفاده شده است، اما هیدروکلریک اسید خورنده و فرار است. از این‌رو، آمینواسیدها گزینه ایده‌آلی برای مواد زیست‌سنتزی هستند و به‌دلیل سمی نبودن، زیست‌سازگاری خوب و تخریب‌پذیری، کاربرد بالقوه زیادی در مواد پزشکی و زیستی دارند. Liang و همکاران [۹۸] اثر آمینواسیدهای مختلف (گلوتامیک اسید و آسپارتیک اسید) به‌عنوان منبع پروتون را بر تنظیم عملکرد WPU‌های کاتیونی زیست‌پایه در مقایسه با اسیدهای رایج بررسی کردند. مشخص شد، اسیدها نقش حیاتی در تنظیم استحکام پیوند هیدروژنی فیلم‌های WPU و در نتیجه عملکرد آن‌ها دارند. نتایج نشان داد، خواص فیلم‌های WPU بر پایه روغن کرچک را می‌توان به‌سادگی با اسیدهای مختلف و مقدار آن‌ها طراحی کرد و فیلم‌هایی از الاستومرهای انعطاف‌پذیر تا پلاستیک‌های سخت به‌دست آورد. قابلیت تنظیم استحکام پیوند هیدروژنی، عملکرد چندمنظوره مانند جذب پرتو فرابنفش، خواص ضدخوردگی و عملکرد بلندمدت

بوده که موضوع اساسی است. بهبود در خواص گرمایی، مکانیکی و مقاومت خوردگی و کاهش اشتعال‌پذیری در پوشش‌های بر پایه مواد هیبریدی آلی-غیرآلی، حاصل ترکیب ویژگی انعطاف‌پذیری و شکل‌پذیری از پلیمرها و صلبیت، سفتی، پایداری گرمایی و استحکام کششی از مواد غیرآلی است.

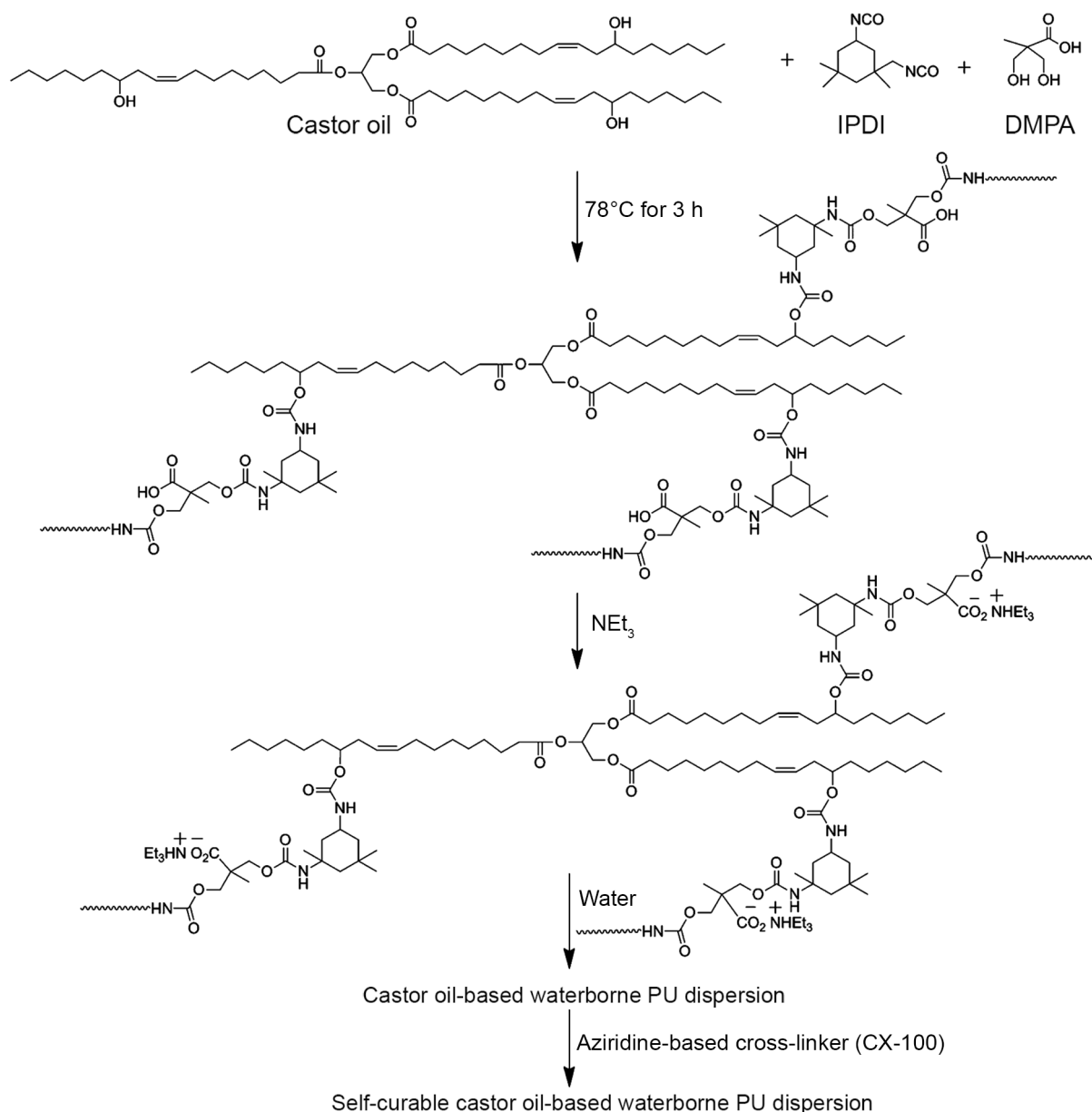
اثر افزودن ذرات پرکننده آلی و غیرآلی به پراکنه‌های WPU به‌منظور بهبود خواص نهایی فیلم‌ها بررسی شده که برخی از مطالعات در زمینه نانوکامپوزیت‌های WPU بر پایه روغن کرچک به‌طور خلاصه در جدول ۱ آمده است. مواد پرکاربرد در تهیه نانوکامپوزیت‌ها شامل سیلیس برای افزایش سختی، نانورس برای اصلاح خواص گرمایی و سدی (barrier)، نقره برای بهبود مقاومت میکروبیستی و نانوسلولوز برای بهبود خواص مکانیکی و پایداری گرمایی و بهره‌مندی از سازگاری شناخته‌شده پلی‌یورتان‌ها و سلولوز است. سازگاری پرکننده-پلیمر در فرمول‌بندی پراکنه‌های کامپوزیتی بسیار مهم است. افزون بر این، هنگامی که پلیمر و ذرات را بتوان در محیط پراکنده کرد، تهیه پراکنه نانوکامپوزیتی تا حد زیادی آسان می‌شود. اما، در سامانه‌های پوشش هیبریدی آب‌پایه، پایداری امولسیون مهم است. از پوشش‌های پلی‌یورتانی آب‌پایه به‌طور گسترده در پوشش‌های ضدخوردگی فلزی، پوشش‌های ضدباکتری، پوشش‌های معماری، رنگ‌های مبلمان چوبی و بسیاری دیگر از زمینه‌های تزئینی استفاده شده است که در مجموع بهترین عملکرد را نشان داده‌اند.

نانوذرات غیرآلی تا حدی از پایداری امولسیون می‌کاهند. بنابراین، پراکنش نانوذرات غیرآلی در امولسیون‌ها به چالشی برای تهیه پوشش‌های هیبریدی آلی-غیرآلی تبدیل شده است. برخی از مطالعات نشان داده‌اند، می‌توان برای رفع این چالش از روش سُل-ژل بهره گرفت. برتری روش سُل-ژل که به‌طور گسترده برای افزودن نانوذرات به ماتریس پلیمری استفاده می‌شود، دستیابی به نانوساختار یکنواخت در دمای کم است. اما، از معایب این روش جمع‌شدگی حجمی زیاد و ترک‌خوردگی حین خشک‌شدن است که برای حل این مشکل از عوامل شبکه‌ای‌کننده استفاده می‌شود. ۳-آمینوپروپیل تری‌متوکسی‌سیلان (APTMS) یکی از شبکه‌ای‌کننده‌های استفاده‌شده با خواص منحصربه‌فرد مانند انرژی سطح کم، انعطاف‌پذیری زیاد، شفافیت، آب‌گریزی و پایداری گرمایی عالی است که در اثر گنجاندن آن درون ماتریس پلیمری، ضمن افزایش عملکرد پلیمر امکان ایجاد برخی خواص جدید را نیز در ماتریس پلیمری فراهم می‌کند.

Chung و Gurunathan [۱۰۲] مجموعه‌ای از پوشش‌های شبکه‌ای‌شده پلی‌یورتان بر پایه روغن کرچک-سیلوکسان را با استفاده از APTMS مطابق روش سنتری در شکل ۱۵ تهیه کردند.

شبکه‌ای‌شده بر خواص امولسیونی، خواص مکانیکی ایستایی و دینامیکی، آب‌دوستی و پایداری گرمایی به‌طور کامل مطالعه شد. فیلم‌های WPU شبکه‌ای‌شده پایداری خوب و استحکام مکانیکی زیادی نشان دادند که آن‌ها را مکمل مناسبی برای WPUهای متداول، می‌سازد. فیلم‌های تهیه‌شده با دمای تجزیه اولیه بیش از 250°C ، پایداری گرمایی خوبی نشان دادند. همه خواص اشاره‌شده حاکی از این است که WPUهای تهیه‌شده در مسیر توسعه‌یافته سازگار با محیط‌زیست، چشم‌انداز بالقوه‌ای برای کاربرد گسترده در چسب‌ها، پوشش‌ها، مواد درزبندی، چرم مصنوعی و برخی صنایع دیگر دارند. همان‌طور که پیش‌تر گفته شد، پلی‌آزیریدین یکی از عوامل متداول ایجاد اتصال عرضی در WPUهاست. افزایش چگالی اتصال‌های عرضی در PU تحرک زنجیر را کاهش می‌دهد. بنابراین، به استحکام کششی و کشیدگی کمتر هنگام شکست منجر می‌شود. Xia و Larock [۱۰۱] پراکنه‌های PU آنیونی بر پایه روغن کرچک را مطابق شکل ۱۴ با استفاده از عامل ایجاد اتصال عرضی آزیریدین به‌منظور تهیه پوشش‌هایی با خواص مکانیکی و گرمایی بهتر پخت کردند. بررسی نتایج خواص گرمایی و مکانیکی فیلم‌های حاصل با آزمون‌های کشش، DMA، DSC و TGA حاکی از بهبود چشمگیر خواص مکانیکی است که به افزایش چگالی اتصال‌های عرضی ناشی از گروه‌های کربوکسیلات در پراکنه PU با عامل پخت آزیریدین نسبت داده شد. با ازدیاد آزیریدین از ۰ به ۱۰۰٪، مدول ینگ و استحکام کششی و نیز دمای شروع تجزیه فیلم‌ها افزایش یافت که نشان‌دهنده افزایش شایان توجه پایداری گرمایی با ازدیاد مقدار آزیریدین است. نتایج تأیید کرد، این روش، راهکار مؤثری برای پخت WPUهای آنیونی زیست‌تجدیدپذیر در تهیه پوشش‌های کارآمد و دوستدار محیط‌زیست است.

گفتنی است، معمولاً پلیمرهای آب‌پایه برای رقابت با پلیمرهای حلال‌پایه به اصلاح نیاز دارند. دو روش اصلی برای افزایش عملکرد پلیمرها شامل (۱) اصلاح شیمیایی از راه اختلاط با سایر پلیمرها به‌منظور تشکیل آمیخته‌ها، ساختارهای هیبریدی و شبکه‌های درهم‌نفوذی و (۲) افزودن مقدار بهینه از نانوذرات به‌منظور بهبود در خواص گرمامکانیکی WPUها، پیشنهاد شده است. تلاش‌ها برای جادادن نانوذرات مختلف مانند SiO_2 ، TiO_2 ، Cu، Ag و سایر مواد در پراکنه‌های WPU، افزون بر بهبود خواص، ورود عاملیت جدید از راه هم‌افزایی بین ماتریس پلی‌یورتان و نانوذرات آلی یا غیرآلی را در صورت وجود همگنی در پراکنه و ماتریس پلیمری جامد امکان‌پذیر می‌سازد [۴۴، ۵۴]. شرط استفاده از مقدار بهینه نانوذرات، جلوگیری از تجمع، انبوهش و کلوخگی ذرات و نقص در شکل‌شناسی پلیمر



شکل ۱۴- سنتز پراکنده‌های PU بر پایه روغن کرچک پخت‌شده با شبکه‌ای‌کننده بر پایه آزیریدین.

Fig. 14. Synthesis of the castor-oil-based PU dispersions cured aziridine-based crosslinker (reprinted with permission from ref. 101. Copyright 2011 John Wiley and Sons).

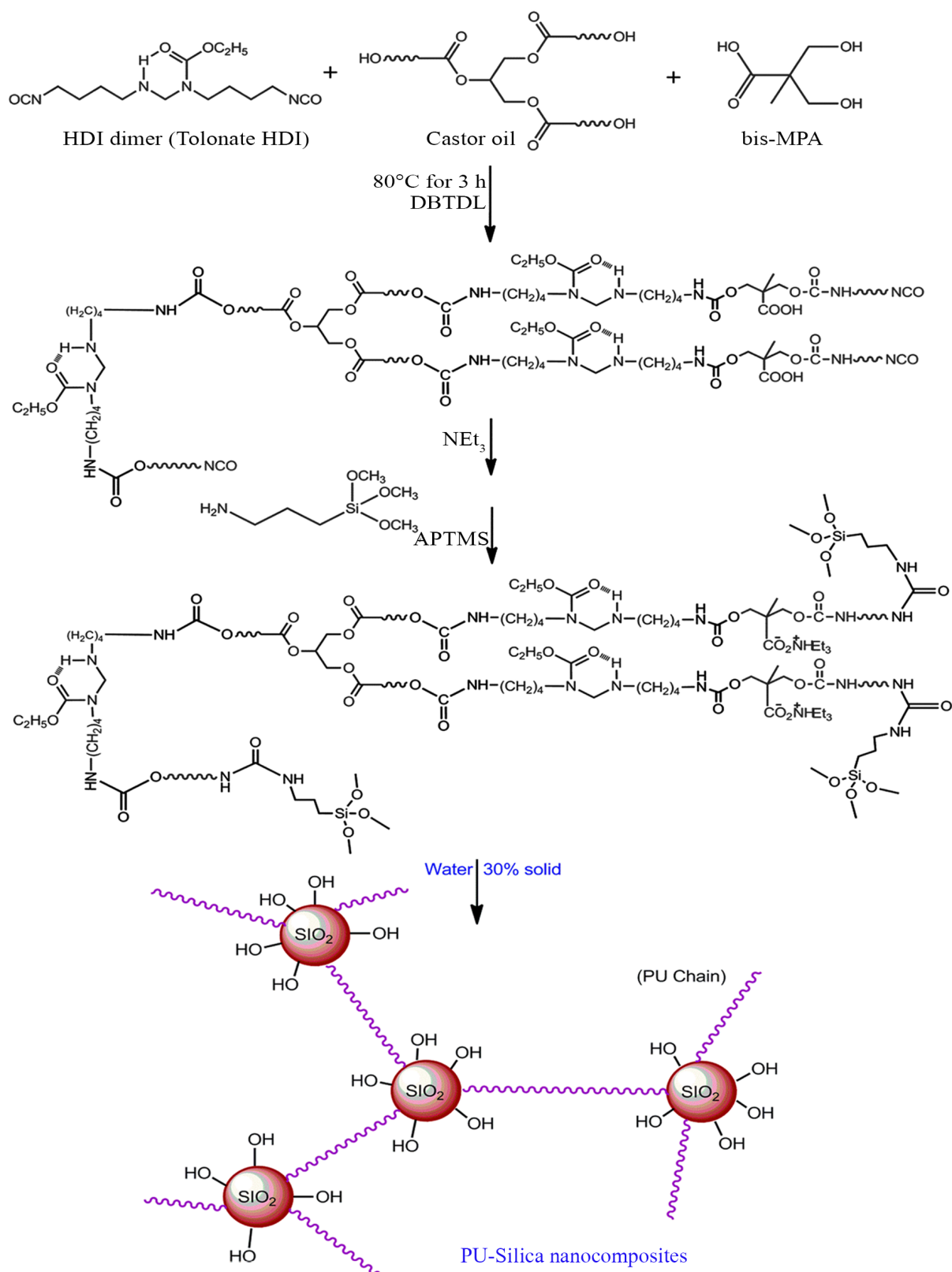
کششی نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان نیز به ترتیب از ۲۶/۳ MPa به ۱۰۹/۳ MPa و ۱۳/۴ MPa به ۲۵/۹ MPa افزایش یافت. تصاویر AFM نشان داد، گنجاندن نانوذرات سیلیکا در ماتریس پلیمری زبری سطح خوبی را به دست می‌دهد که به طور عمده ناشی از تشکیل شبکه Si-O-Si است. در نهایت عملکرد کلی پوشش‌ها نشان داد، نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان بر پایه روغن کرچک-سیلوکسان را می‌توان به عنوان پوشش در کاربردهای مختلف به کار گرفت. خواص WPU را می‌توان با افزودن نانوپرکننده‌های تقویت‌کننده

نتایج طیف‌های ²⁹Si NMR و FTIR به ترتیب تشکیل ساختار شبکه‌ای پلی‌یورتان-سیلوکسان و وجود برهم‌کنش هیدروژنی در سطح مشترک پلی‌یورتان بر پایه روغن کرچک-سیلوکسان را تأیید کرد. مشخص شد، افزودن نانوذرات سیلیکا موجب پایداری گرمایی و افزایش دمای گذار شیشه‌ای نمونه‌های نانوکامپوزیتی شد. بهبود پایداری گرمایی نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان به نقش مهم APTMS و تشکیل پیوندهای Si-O-Si در ماتریس نسبت داده شد. با افزایش مقدار نانوذرات سیلیکا از ۰ به ۵٪ مدول یانگ و استحکام

جدول ۱- سنتز نانوکامپوزیت‌های WPU بر پایه روغن کرچک و کاربردهای بالقوه آنها.

Table 1. Synthesis of castor oil-based WPU nanocomposites and their potential applications.

Title	Synthesis process for castor oil-based WPU	Nanomaterial component	Potential application	Ref.
Synthesis and properties of castor oil-based waterborne polyurethane cloisite 30B nanocomposite coatings	Acetone process	Nanoclay	Advanced surface coating material and other useful products	71
Multiwalled carbon nanotubes/castor oil-based waterborne polyurethane nanocomposite prepared using a solvent-free method	Acetone process	Multiwalled carbon nanotubes	Nanocomposite filmes with enhanced thermal stability and tensile strength	80
Physicochemical properties of amino-silane-terminated vegetable oil-based waterborne polyurethane nanocomposites	Acetone process	Silica nanoparticles	Nanocomposite coatings in various applications	102
Effect of reactive organoclay on physico-chemical properties of vegetable oil-based waterborne polyurethane nanocomposites	Prepolymer mixing process	Nanoclay	Eco-friendly coating and adhesive	103
Preparation and properties of waterborne bio-based polyurethane/siloxane cross-linked films by an in situ sol-gel process	Prepolymer mixing process	Silica nanoparticles	Nanocomposite coatings with efficient thermal and surface properties	104
Biocompatible elastomer of waterborne polyurethane based on castor oil and polyethylene glycol with cellulose nanocrystals	Prepolymer mixing process	Cellulose nanocrystals	Health and environmental safety applications	105
Preparation and characterization of waterborne polyurethane/silica hybrid dispersions from castor oil polyols obtained by glycolysis poly(ethylene terephthalate) waste	Prepolymer mixing process	Silica nanoparticles	Adhesives and elastomeric or hard coatings for various industries	106
Effect of the silica nanofiller on the properties of castor oil-based waterborne polyurethane hybrid dispersions based on recycled PET waste	Prepolymer mixing process	Silica nanoparticles	Adhesives in civil engineering, metal or polymer industry	107
Morphology and mechanical properties of UV-curable castor oil-based waterborne polyurethane/organic montmorillonite nanocomposites	Acetone process	Organic montmorillonite	Nanocomposite coatings with enhanced thermal stability and rigidity in humid environments	108



شکل ۱۵- طرح کلی سنتز نانوکامپوزیت‌های WPUهای بر پایه روغن کرچک.

Fig. 15. Schematic of the synthesis of castor oil-based waterborne PU nanocomposites (reprinted with permission from ref. 102. Copyright 2016 American Chemical Society).

خواص مکانیکی نمونه‌ها نشان داد، با افزایش مقدار APTMS، سامانه سخت‌تر شده است که به افزایش استحکام کششی و مدول یانگ و کاهش ازدیاد طول هنگام شکست منجر شد. طبق یافته‌ها، خواص بهینه به نمونه شامل ۲۵٪ وزنی PCL، ۷۵٪ وزنی روغن کرچک و ۵٪ وزنی APTMS، مربوط بود. وجود عامل جفت‌کننده سیلانی خواص مکانیکی نمونه‌ها را به‌طور شایان توجهی بهبود بخشید که این پراکنه‌های خودپخت‌پذیر را برای کاربردهای پوشش مناسب می‌سازد. پوشش‌های مصرفی در صنایع غذایی، ساختارهای دریایی و تصفیه فاضلاب باید مقاومت زیادی در برابر زیست‌تخریب داشته باشند، زیرا اغلب در معرض انواع مختلف محیط‌های باکتریایی قرار دارند. بنابراین، توسعه پوشش‌های WPU با خواص گرمایی، مکانیکی و ضدباکتریایی کارآمد ضروری است.

در مقایسه با سایر نانومواد، نانوذرات نقره به‌دلیل گستره اثر ضدباکتریایی و ضد میکروبی خوب در برابر میکروارگانیسم‌های باکتریایی بهترین عملکرد را دارد. با وجود این، پراکنش همگن نانوذرات نقره در ماتریس پلیمری به‌دلیل کلوخگی آسان آن و ناسازگاری فازهای آلی و غیرآلی دشوار است. نانولوله‌های هالوسیت (HNTs) انتخاب خوبی برای تقویت نانوکامپوزیت‌های پلیمری هستند. HNTها به‌دلیل ساختار بلوری منحصربه‌فرد، شکل لوله‌ای و چگالی کم گروه‌های هیدروکسیل سطحی به‌راحتی در ماتریس‌های پلیمری پراکنده می‌شوند. Fu و همکاران [۱۱۲] نانوکامپوزیت‌های ضدباکتری WPUهای بر پایه روغن کرچک-نقره هالوسیت را با گنجاندن کامپوزیت نقره-هالوسیت در WPUها از راه پلیمرشدن درجا تهیه کردند. هدف از این مطالعه، تهیه نانوکامپوزیت جدید ضدباکتریایی WPU-نقره-هالوسیت بر پایه روغن کرچک بود. بر اساس نتایج، نانوکامپوزیت‌های WPU-نقره-هالوسیت بر پایه روغن کرچک خواص گرمایی و مکانیکی بهبودیافته و فعالیت ضدباکتریایی عالی را در برابر *Escherichia coli* و *Staphylococcus aureus* نشان دادند. روغن کرچک به‌عنوان عامل ضد میکروب طبیعی فعالیت ضد میکروبی پراکنه WPUها را افزایش می‌دهد. از این‌رو، نانوکامپوزیت‌های به‌دست‌آمده کاربردهای امیدبخشی در پوشش‌های ضدباکتری کارآمد دارند.

امروزه پوشش‌های سازگار با محیط‌زیست، شامل پوشش‌های پُرجامد، پوشش‌های پودری، پوشش‌های آب‌پایه و پوشش‌های پخت‌پذیر با فرابنفش (UV)، برای جایگزینی با پوشش‌های حلال‌پایه متداول ساخته شده و با موفقیت به بازار راه یافته‌اند. از این میان، پوشش‌های آب‌پایه پخت‌پذیر با UV موادی هستند که تولید سریع‌تر پوشش با VOC صفر را امکان‌پذیر می‌کنند و خواصی مشابه با

نیز بهبود بخشید. از این‌رو در پژوهشی، برای تهیه WPUهای سازگار با محیط‌زیست بر پایه روغن کرچک از دو نوع مختلف نانوسلولوز شامل نانوبلورهای سلولوز و سلولوز باکتریایی به‌عنوان تقویت‌کننده استفاده شد. فیلم‌های زیست‌کامپوزیت شفاف نوری از WPUهای بر پایه روغن کرچک با دو روش ساده تهیه شدند. بررسی اثر دو نوع زیست‌نانوتقویت‌کننده بر خواص فیلم‌های زیست‌کامپوزیت نشان داد، پایداری گرمایی سلولوز باکتریایی بیش از نانوبلورهای سلولوز بود، زیرا در روش تهیه دومی (آب‌کافت اسیدی) گروه‌های سولفات روی سطح قرار گرفتند که پایداری گرمایی آن را کاهش داد. با وجود این، هر دو زیست‌تقویت‌کننده پایداری گرمایی زیست‌کامپوزیت‌ها را نسبت به ماتریس پلیمری کمی افزایش دادند. از آنجا که سلولوز تقویت‌کننده‌ای زیست‌پایه است، می‌توان برای دستیابی به خواص متعدد، این مواد را روی زیرآیندهای فلزی پوشش داد. مشخص شد، خواص آب‌دوستی هر دو تقویت‌کننده برای پراکنه‌های WPU مفید است و فیلم‌های تهیه‌شده می‌توانند در زمینه‌های مختلفی مانند پوشش‌های محافظ و تزئینی (کامپوزیت‌های نانوبلورهای سلولوز) و غشاها و مواد زیست‌پزشکی (کامپوزیت‌های سلولوز باکتریایی) کاربرد داشته باشند [۱۰۹].

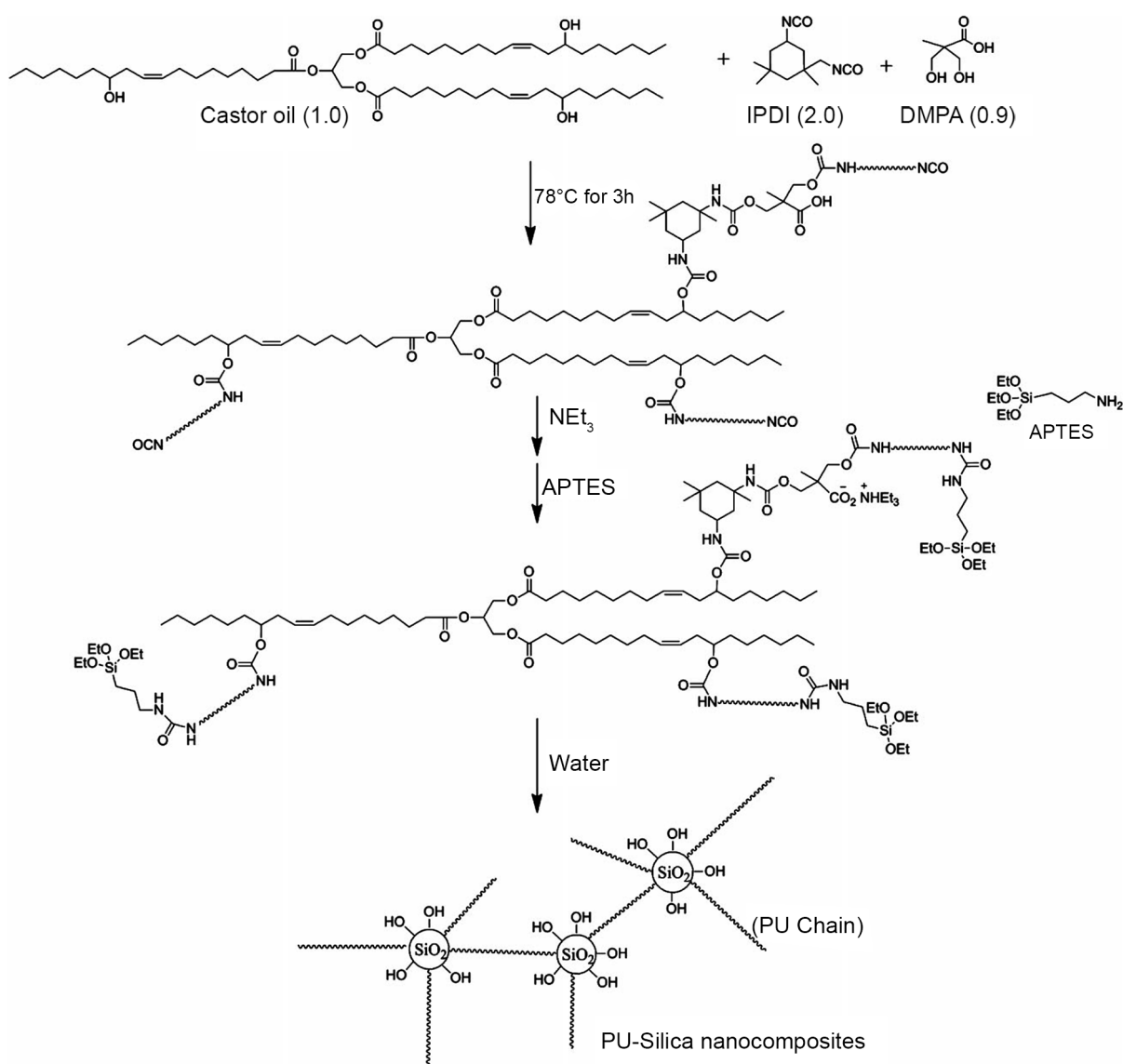
نانوکامپوزیت‌های WPUهای بر پایه روغن کرچک با ماتریس پلیمری و نانوذرات سیلیکای پیوندخورده شیمیایی نیز با موفقیت از فرایند سُل-ژل تهیه شدند. Xia و Larock [۱۱۰] عامل جفت‌کننده سیلانی (۳-آمینوپروپیل تری‌اتوکسی سیلان) را بر مولکول پلی‌یورتان بر پایه روغن کرچک پیوند زدند تا نانوکامپوزیت آب‌پایه با خواص ذخیره‌سازی پایدار را مطابق شکل ۱۶ تهیه کنند. بر اساس نتایج، تشکیل نانوذرات سیلیکا در آب نه تنها پوشش‌های حاصل را تقویت کرد، بلکه چگالی اتصال عرضی نانوکامپوزیت‌ها را نیز افزایش داد. افزون بر این، نانوذرات سیلیکا در ماتریس پلیمری نقش مهمی بر بهبود خواص مکانیکی و پایداری گرمایی نانوکامپوزیت‌های حاصل نشان دادند. ذرات سیلیکا به‌عنوان پرکننده تقویت‌کننده، به‌طور شایان توجهی مقاومت سایشی، خواص گرمایی، مکانیکی و سختی مواد را بهبود بخشیدند. این راهکار روش امیدوارکننده و مؤثری برای تهیه پوشش‌های نانوکامپوزیت کارآمد و زیست‌تجدیدپذیر ارائه می‌کند، جایی که ماتریس پلیمری و پرکننده از نظر شیمیایی به‌هم متصل می‌شوند.

هنرکار و همکاران [۱۱۱] WPUهای آنیونی بر پایه روغن کرچک را با پلی (کاپرولاکتون) دی‌ال (PCL)، DMPA به‌عنوان مرکز یونی و ۳-آمینوپروپیل تری‌متوکسی سیلان (APTMS) با نسبت‌های مختلف به روش اختلاط پیش‌پلیمر سنتز کردند. بررسی اثر APTMS بر

شده است [۱۱۳، ۱۱۴]. Mishra و همکاران [۱۱۵] مجموعه‌ای از پراکنه‌های WPUهای آکریلاتی بر پایه روغن کرچک جدید پخت‌پذیر با پرتو فرابنفش، را به کمک فرایند استون سنتز و شناسایی کردند. یافته‌های این پژوهشگران نشان داد، WPUهای آکریلاتی بر پایه روغن کرچک پخت‌پذیر با پرتو فرابنفش با انعطاف‌پذیری عالی، مقاومت در برابر آب و خواص جذب شوک و عایق الکتریکی در زمینه پوشش‌ها و جوهرهای چاپ کاربرد دارند.

پوشش‌های پلی‌یورتانی بر پایه لیزوزیم نیز فعالیت‌های ضدباکتریایی را در بسیاری از دستگاه‌های جراحی و صنایع غذایی

هم‌رده‌های حلال‌پایه یا ۱۰۰٪ جامد دارند. WPUهای پخت‌پذیر با UV مزایای منحصربه‌فردی در بسیاری از کاربردهای پوشش از چوب گرفته تا کاغذ و پلاستیک، شامل افزایش در بهره‌وری، مقاومت در برابر آب، خواص گرمایی و مکانیکی را در مقایسه با پوشش‌های WPU معمولی نشان می‌دهند. پراکنه WPUهای پخت‌پذیر با UV در چند سال گذشته از توجه روزافزونی بهره‌مند شده‌اند. این پراکنه‌ها، اولیگومرهای پلی‌یورتان آکریلاتی هستند و خواص منحصربه‌فردی دارند. از آنجا که اختلاط آکریلات‌ها و WPUها می‌تواند ترکیبات جدیدی با خواص عالی به دست دهد، مطالعاتی در این زمینه انجام



شکل ۱۶- سنتز نانوکامپوزیت‌های WPU-سیلیکا بر پایه روغن کرچک.

Fig. 16. Synthesis of castor oil-based Waterborne polyurethane-silica nanocomposites (reprinted with permission from ref. 110. Copyright 2011 John Wiley and Sons).

نشان داده‌اند. باکتری‌ها می‌توانند در عرض چند ساعت با چسبیدن به سطوح مواد سنتزی، زیست‌فیلمی محافظ تشکیل دهند و در نتیجه آلودگی باکتریایی ایجاد کنند که برای کاشتینه‌های پزشکی، بسته‌بندی‌های مواد غذایی و در انتقال آب مضر است. استفاده از آفت‌کش‌ها ممکن است، عوارض جانبی مانند سمیت یاخته‌ای ایجاد کند. در این زمینه، جایگزینی آفت‌کش‌ها با آنزیم ضدجرم‌گرفتگی غیرسمی به‌عنوان راهکار مناسبی پیشنهاد شده است. لیزوزیم می‌تواند با آب‌کافت پپتیدوگلیکان‌ها به دیواره‌های یاخته باکتریایی آسیب برساند. نفوذپذیری باکتری را افزایش دهد و باعث ترکیدن باکتری شود. آنزیم‌های ضدباکتری روی سطح مواد با گنجاندن پلیمرهای تشکیل‌دهنده فیلم یا پیوند کووالانسی تثبیت می‌شوند. در مسیر اول، لیزوزیم معمولاً به‌طور فیزیکی با پلیمرها مخلوط می‌شود تا پوشش تشکیل شود. استفاده بلندمدت از این پوشش به دلیل رهایش آسان لیزوزیم‌ها محدود است. تثبیت کووالانسی لیزوزیم روی سطوح مواد پلیمری روش مؤثری در کاهش چسبندگی باکتری و تشکیل زیست‌فیلم بوده، اما فرایندی زمان‌بر و پیچیده است. Liu و همکاران [۱۱۶] WPU‌های آکریلاتی کاتیونی بر پایه روغن کرچک پخت‌پذیر با UV و لیزوزیم اصلاح‌شده با پیوند دوگانه را برای ساخت پوشش‌های آنزیمی تهیه کردند. اتصال کووالانسی لیزوزیم اصلاح‌شده با پیوند دوگانه در رنگ‌های پلی‌یورتان پخت‌پذیر با UV روش ساده‌ای را برای تهیه سطوح سترون ارائه می‌دهد. پلیمرشدن آنزیم‌ها با پلی‌یورتان-آکریلات می‌تواند به گیرافتادن کووالانسی آنزیم‌ها و تشکیل پوشش‌های آنزیمی در دمای محیط منجر شود. این روش را می‌توان به سایر آنزیم‌های ضدجرم‌گرفتگی مانند پروتئاز، لیپاز و آمیلاز تعمیم داد و رنگ‌های ضدجرم بسیار فعال، پایدار و سازگار با محیط‌زیست تهیه کرد.

پوشش‌های بدون VOC بر پایه منابع تجدیدپذیر با خواص ضدخوردگی عالی، بیشترین تقاضا را در صنعت پوشش‌های سطح دارند. حدود ۳٪ از تولید ناخالص داخلی در مقیاس جهانی به دلیل خوردگی هدر می‌رود. یکی از عوامل مؤثر بر خواص پوشش‌ها، چگالی شبکه‌ای شدن ماتریس پلیمری است. روغن کرچک با داشتن گروه‌های هیدروکسیل و پیوندهای دوگانه و امکان عامل‌دارشدن با انواع مواد شیمیایی به گزینه امیدوارکننده‌ای برای کاربرد در پوشش‌های ضدخوردگی تبدیل شده است. با وجود امکان طراحی کامپوزیت‌ها برای بهبود خواص، برخی از پوشش‌های زیست‌پایه را می‌توان با کوپلیمرشدن برای دستیابی به ساختار جدید با خواص رضایت‌بخش استفاده کرد. در این زمینه اثر کوپلیمرشدن بر خواص گرمایی، شیمیایی، فیزیکی و مکانیکی و عملکرد خوردگی فیلم‌های

WPU‌های بر پایه روغن کرچک بررسی شد. کوپلیمرهای قطعه‌ای پراکنه WPU‌های بر پایه روغن کرچک-پلی‌آمید سولفون آروماتیک با واکنش کوپلیمرشدن طی پلیمرشدن امولسیون سنتز شدند. مطالعه خواص گرمایی، فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی فیلم‌های خشک‌شده نشان داد، وزن مولکولی پراکنه با افزایش مقدار پلی‌آمید سولفون آروماتیک در زنجیرهای PU افزایش اما شاخص پراکندگی کاهش یافت. اندازه ذرات پراکنه نیز کاهش یافت و توزیع اندازه آن‌ها پس از فرایند کوپلیمرشدن باریک‌تر شد. کاهش اندازه ذرات و توزیع اندازه باریک‌تر طی فرایند کوپلیمرشدن، دو عامل بسیار مهمی است که عملکرد ضدخوردگی فیلم‌های WPU را در صورت اعمال به‌عنوان پوشش روی دیواره‌های فولادی بهبود می‌بخشد. نمونه‌های کوپلیمرشدن پایداری گرمایی بهتری را نسبت به نمونه‌های کوپلیمرنشده نشان دادند که به پیوندهای هیدروژنی قوی‌تر و گروه‌های آروماتیک سفت و سخت ایجادشده در زنجیرهای کوپلیمری نسبت داده شده است. فیلم‌های WPU‌های بر پایه روغن کرچک در این پژوهش چسبندگی عالی به فولاد و مقاومت بسیار خوبی را در برابر آب، بازها و اسیدها نشان دادند. افزون بر این، افزایش وزن مولکولی ناشی از فرایند کوپلیمرشدن به پوشش‌دهی مناطق گسترده‌ای از فلز در حال خوردگی کمک می‌کند [۱۱۷].

Gurunathan و همکاران [۱۱۸] دریافتند، پلی‌آنیلین به‌خوبی می‌تواند در پراکنه‌های WPU‌های بر پایه روغن کرچک پراکنده شود و از فیلم‌های آمیخته‌ای رسانای حاصل می‌توان به‌عنوان مواد پوششی ضدالکتریسته ساکن و ضدخوردگی دوستدار محیط‌زیست استفاده کرد. در پوشش‌های WPU رسانای الکتریکی، پرکننده‌های رسانای آب‌گریز مانند دوده، گرافن و نانولوله‌های کربن به‌راحتی در فاز آب انبوه می‌شوند. بنابراین پراکنش پرکننده در PU، عامل مهمی در رسانندگی الکتریکی پوشش‌های WPU است. Dai و همکاران [۱۱۹] به‌منظور بهبود در پراکنش پرکننده‌ها و نیز مقاومت در برابر آب این پوشش‌ها، ابتدا روغن کرچک اصلاح‌شده (MCO) را از واکنش شیمی کلیک تیول-ان به‌کمک ۳-مرکاپتوپروپیل تری‌متوکسی‌سیلان تهیه کردند. سپس، با استفاده از MCO در سنتز پراکنه‌های WPU پخت‌پذیر با UV، پوشش‌های ضدایستا پرشده با دوده تهیه کردند. در شکل ۱۷ روش اصلاح روغن کرچک و مسیر سنتز پراکنه‌ها نشان داده شده است. بر اساس یافته‌ها، پراکنه‌های WPU با MCO پایداری ذخیره‌سازی خوبی داشتند و پوشش WPU با ۷٪ از MCO آب‌گریزی سطح زیادی نشان داد و جذب آب آن کمتر از ۳/۲٪ بود. بنابراین، MCO می‌تواند مقاومت پوشش را در برابر آب بهبود بخشد. این رویکرد جدید می‌تواند مانع از اختلال در مقاومت پوشش‌ها در برابر

روند جدیدی برای به حداقل رساندن نگرانی‌های زیست‌محیطی تبدیل شده است و مواد سبز به دلیل ردپای محیطی بهبود یافته و وابسته نبودن به منابع نفتی توجه زیادی را جلب کرده‌اند [۱۲۰]. برتری اصلی چسب‌های پلی‌یورتانی آب‌پایه سازگاری با محیط‌زیست است. اما، قدرت چسبندگی ضعیف این چسب‌ها در مقایسه با پلی‌یورتان پایه‌حلالی، مانند مقاومت حلالی و شیمیایی کم و خاصیت ضدآب ضعیف، کاربردهای گسترده آن‌ها را محدود می‌کند. افزون بر این، مواد چسبنده WPU ها از نظر پایداری هیدرولیتیکی، استحکام مکانیکی و پایداری گرمایی ضعیف هستند. در این زمینه با روش‌های ترمبکشی مانند اصلاح سطح، آمیخته‌سازی، ایجاد اتصال‌های عرضی و گنجاندن نانوذرات در ماتریس پلیمری به‌طور شایان توجهی خواص گرمایی، مکانیکی و چسبندگی این چسب‌ها بهبود یافته است [۱۲۱].

Yang و همکاران [۱۲۲] برای بهبود خواص چسب‌های WPU های تک‌جزئی، مجموعه‌ای از WPU های شبکه‌ای شده با پلی‌ال پلی‌استری سه‌عاملی را به‌عنوان عامل اتصال عرضی تهیه کردند. در این مطالعه، از پلی‌ال پلی‌استری سه‌عاملی (P210) مشتق‌شده از روغن کرچک در تهیه چسب‌های WPU استفاده شد. نتایج نشان داد، استحکام چسب، سختی و استحکام کششی فیلم‌های WPU به‌طور شایان توجهی با ایجاد اتصال عرضی تا مقدار بهینه عامل اتصال عرضی افزایش یافته است. همچنین مشخص شد، خواص گرمایی و عملکرد ضدآب چسب‌های WPU دارای اتصال‌های عرضی در مقایسه با چسب خطی با همان شاخص ایزوسیانات و مقدار DMPA به‌مقدار چشمگیری افزایش یافته است. بر اساس این نتایج، با در نظر گرفتن استحکام چسب و خواص مکانیکی، WPU های اتصال عرضی‌یافته بهینه کاربردهای بالقوه زیادی را به‌عنوان چسب در برآورده کردن نیازهای بسیار متنوع در فناوری چسب‌های نوین در چرم، فلزات، کامپوزیت، سرامیک، پلاستیک و ترکیبات آن‌ها دارند و جایگزین مناسب چسب‌های پلی‌یورتان پایه‌حلالی هستند.

تعداد کم هیدروکسیل در روغن کرچک باعث عملکرد ضعیف مواد پلیمری به‌دست‌آمده از آن می‌شود. یکی از راهکارهای افزایش مقدار هیدروکسیل در این روغن، فرایند تبادل استری است. در این راستا، از واکنش گلیکول‌کافت پلی (اتیلن ترفتالات) ضایعاتی با نسبت مولی متفاوت پلی (اتیلن گلیکول) (PEG400)، به‌کمک فرایند تبادل استری برای تولید پلی‌ال‌های پلی‌استری با عاملیت هیدروکسیل اشباع‌شده با روغن کرچک استفاده شده است. چسب‌های پلی‌یورتانی آب‌پایه از پلی‌ال‌های پلی‌استری اشباع‌شده، ایزوفورون دی‌ایزوسیانات، DMPA و هگزامتوکسی‌متیل ملامین (HMMM) به‌عنوان عامل ایجاد اتصال عرضی طی فرایند متداول اختلاط پیش‌پلیمر سنتز شدند. پایداری

آب ناشی از ورود اجزای آب‌دوست شود که به‌منظور بهبود پراکنش پرکننده‌ها در فاز آب استفاده می‌شوند. دوده رسانا (CB) پرکننده‌ای است که به‌طور گسترده استفاده می‌شود و آب‌گریزی پراکنش آن را در فاز آب دشوار می‌کند. از این‌رو، برای دستیابی به رسانندگی الکتریکی مطلوب، به اصلاح آب‌دوستی دوده نیاز است. پرکننده‌ها ممکن است، اثر منفی بر خواص مکانیکی پوشش‌های WPU داشته باشند و نیز اصلاح آب‌دوستی، مقاومت پوشش‌های WPU را در برابر آب مختل می‌کند. پوشش‌های WPU پرشده با دوده رسانا با MCO به‌کمک پرتو UV پخت شدند. همان‌طور که در شکل ۱۸ نشان داده شده است، دوده به‌عنوان پرکننده رسانا در مجاورت گروه سیلوکسی (MPU) به WPU اضافه شد. طی فرایند امولسیون، به‌مدت ۱۲ h گروه‌های متوکسی را می‌توان به‌طور کامل آب‌کافت کرد تا با سایر گروه‌های سیلوکسی یا گروه‌های هیدروکسیل در سطح دوده واکنش دهند. در نتیجه، افزایش برهم‌کنش بین MPU موجب شد تا CB بتواند به‌خوبی در WPU پراکنده شود. تصاویر SEM نیز پراکنش CB را در پوشش‌های WPU تأیید کرد. کاهش آستانه نفوذ رسانندگی پراکنده‌ها به ۰/۷۶٪ می‌تواند به برهم‌کنش قوی پرکننده-پلیمر نسبت داده شود. از این پراکنده‌های WPU تهیه‌شده سازگار با محیط‌زیست می‌توان برای تولید پوشش‌های WPU زیست‌پایه با قابلیت کاربرد عالی در زمینه‌های پوشش ضدایستا استفاده کرد [۱۱۹].

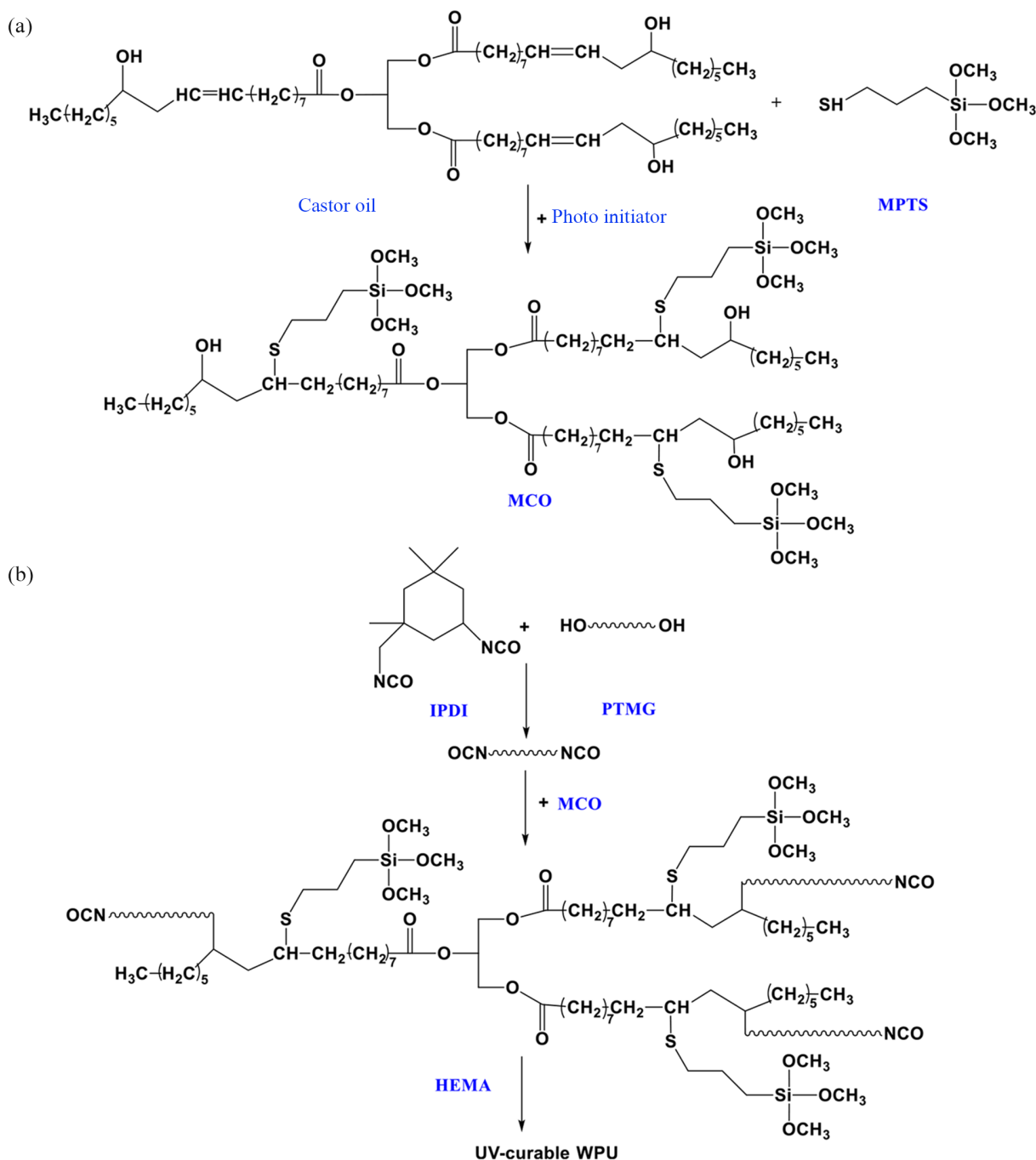
در دهه‌های اخیر توجه زیادی به پوشش‌های WPU به‌دلیل خواص سطحی عالی مانند چسبندگی عالی با زیرآیند و مقاومت خوردگی عالی در برابر حلال‌ها، اسیدها و قلیا شده است که برای محافظت خوردگی استفاده می‌شوند. در حال حاضر، تمرکز بر توسعه مواد زیست‌پایه با خواص جدید برای عملکرد بهتر و کاربردهای نوآورانه است. بی‌شک استفاده از پلی‌ال‌ها بر پایه روغن کرچک و اصلاح ساختاری آن‌ها موجب تولید پوشش‌های با چسبندگی عالی، مقاومت در برابر خراش، برایت مناسب، انعطاف‌پذیری و استحکام ضربه‌ای در لایه نهایی می‌شود. از این‌رو می‌توان گفت، پوشش‌های پلی‌یورتان بر پایه روغن کرچک راه‌حل جامعی را برای پاسخگویی به راهکار آینده به‌منظور توسعه پایدار و سبز با مقدار VOC صفر ارائه می‌دهند.

۱۱-۲ چسب‌ها

چسب‌ها با قابلیت نگه‌داشتن زیرآیندهای متفاوت، نیازها در کاربردهای مختلف را از صنعت تا مصارف پزشکی برآورده می‌کنند. حفاظت از محیط‌زیست، هزینه زیاد مشتقات نفتی و فشار قانونی جامعه علمی، پژوهش‌ها را به سوی توسعه چسب‌های پایدار بدون حلال هدایت کرده است. در این راستا، ترویج چسب‌های آب‌پایه به

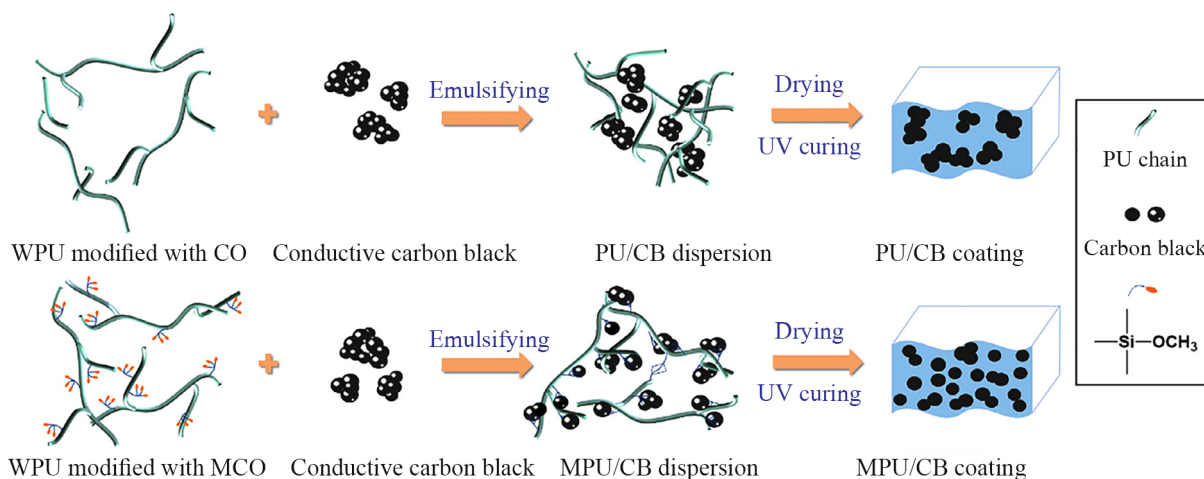
مختلف اولیگواسترهای پلیمرشده به روغن کرچک مقایسه شود. چسب‌های پلی‌یورتان با استفاده از HMMM به‌عنوان عامل اتصال عرضی در نسبت‌های وزنی مساوی پخت شدند. چسب‌های پلی‌یورتان شبکه‌ای شده عملکرد بسیار خوبی نشان دادند و مشخص شد، تحت تأثیر نسبت مولی PET/PEG400 در واکنش گلیکول‌کافت و نسبت

گرمایی WPUهای شبکه‌ای شده با کاهش مقدار روغن کرچک در فرایند تبادل استری برای به‌دست‌آوردن پلی‌ال پلی‌استری به‌عنوان بخش نرم به‌طور شایان توجهی افزایش یافت. به‌همین دلایل، سعی شد، خواص چسب‌های پلی‌یورتان بر پایه HMMM به‌عنوان عامل اتصال عرضی، تهیه‌شده از پلی‌ال پلی‌استری بر اساس نسبت وزن‌های



شکل ۱۷- مسیر سنتزی (a) روغن کرچک اصلاح‌شده و (b) WPU پخت‌پذیر با UV.

Fig. 17. Synthetic route of (a) modified castor oil and (b) UV-curable WPU (reprinted with permission from ref. 119. Copyright 2020 John Wiley and Sons).



شکل ۱۸- طرح کلی در تهیه پوشش‌های PU/CB و MPU/CB (CB، دوده؛ CO، روغن کرچک؛ MCO، روغن کرچک اصلاح‌شده؛ PU، پلی‌یورتان؛ WPU، پلی‌یورتان آب‌پایه).

Fig. 18. Schematic illustration for the preparation of PU/CB and MPU/CB coatings. CB, carbon black; CO, castor oil; MCO, modified castor oil; PU, polyurethane; WPU, waterborne polyurethane (reprinted with permission from ref. 119. Copyright 2020 John Wiley and Sons).

این، اصلاح توده و سطح PUها با گنجاندن زیست‌مولکول‌هایی مانند ضدانعقادها یا گروه‌های زیست‌تشخیصی و نیز تعادل آب‌دوستی-آب‌گریزی با تغییر گروه‌های شیمیایی درون ساختار PU امکان‌پذیر است. چنین اصلاحاتی برای بهبود پذیرش کاشتنه‌ها طراحی شده است. به همین دلیل، PUهای حلال‌پایه متداول استاندارد را برای سامانه‌های کارآمد ایجاد کرده‌اند که به‌طور گسترده در مهندسی بافت، دارورسانی، پوشش‌های ضدباکتریایی، زخم‌پوش‌ها، لوله‌گذاری، غشاهای ضدباکتری، سوندها و مواد در تماس با خون استفاده می‌شوند. با وجود این، محصولات پلی‌یورتانی پایه‌نفتی به دلیل وجود مقدار شایان توجهی حلال‌های آلی در آن‌ها برای سلامتی و محیط‌زیست مضرند. از این‌رو، WPUها با مقدار صفر یا بسیار کم حلال‌های آلی، به دلیل سمی نبودن، نبود باقی‌مانده ایزوسیانات و مقرون‌به‌صرفه بودن، در کاربردهای زیست‌پزشکی در کانون توجه قرار گرفته‌اند.

گفتنی است، از PUهای بر پایه روغن‌های گیاهی در کشت بافت استخوان، بازسازی استخوان و زیست‌چسب استفاده شده است [۱۲۵]. اما، برتری روغن کرچک در میان روغن‌های گیاهی به دلیل داشتن تقریباً ۲/۷ گروه هیدروکسیل در هر تری‌گلیسرید و نیز توزیع یکنواخت گروه‌های هیدروکسیل در زنجیر اسیدهای چرب آن است که موجب تشکیل ساختار شبکه‌ای یکنواخت با خواص مکانیکی خوب در PUها می‌شود. اغلب در کاربردهای زیست‌پزشکی، از WPUهای کاتیونی استفاده می‌شود. زیرا، زیست‌سازگاری بهتر و مقاومت پارگی و سایشی زیادی نشان

وزن پلی‌ال‌های گلیکول‌کافت‌شده به روغن کرچک استفاده‌شده در فرایند تبادل استری، قرار گرفته‌اند. اثر نسبت وزنی روغن کرچک به پلی‌ال پلی‌استری به‌دست‌آمده، بر خواص گرمایی و مکانیکی، فرصتی را برای تنظیم دقیق عملکرد پراکنه‌های WPU فراهم می‌کند. این رویکرد جدیدی است که در آن اثر مقدار روغن کرچک در فرایند تبادل استری، بر خواص پراکنه‌های WPU، بر اساس پلی‌ال پلی‌استری و HMMM به‌عنوان عامل ایجاد اتصال عرضی بررسی شد [۱۲۳].

WPUها را با توجه به برتری‌های گفته‌شده می‌توان به‌شکل چسب و پوشش فرمول‌بندی کرد. از این‌رو، WPUهای بر پایه روغن‌های گیاهی به دلیل عملکرد چسبندگی خوب در لاستیک‌های طبیعی و سنتزی به‌عنوان چسب استفاده شده‌اند. همچنین به‌طور گسترده در محصولات کفش، محصولات کاغذی، ساخت‌وساز، فراوری پلاستیک و تزئینات خودرو به‌کار رفته‌اند. در بین یونومرهای پلی‌یورتان، پراکنه‌های پلی‌یورتان آنیونی بیشترین استفاده را در صنایع پوشش و چسب داشته‌اند. کیفیت WPUها نسبت به پلی‌یورتان‌های پایه‌حلالی، در افزایش خواص مکانیکی و چسبندگی عالی روی بسیاری از سطوح مانند الیاف شیشه و پلیمر به دلیل وجود مراکز یونی و برهم‌کنش‌های الکتروستاتیکی قوی (نیروهای کولمبی) میان گروه‌های یونی است [۶۵].

۱۱-۳ زیست‌پزشکی و مهندسی بافت

PUها به دلیل زیست‌سازگاری و خون‌سازگاری عالی برای گسترده‌ای از کاربردهای بالقوه زیست‌پزشکی مناسب هستند [۱۲۴]. افزون بر

کرچک با خواص تنظیم‌پذیر را با ۲،۲-دی‌متیلول بوتانوئیک اسید (DMBA) و زنجیرافزای آب‌دوست سنتز کردند. طیف IR فیلم‌های WPU‌های بر پایه روغن کرچک نشان داد، با ازدیاد مقدار DMBA پیوندهای هیدروژنی بین بخش‌های سخت افزایش می‌یابد. همچنین، خواص گرمایی و مکانیکی فیلم‌های WPU‌های بر پایه روغن کرچک به دلیل افزایش برهم‌کنش پیوند هیدروژنی تغییر آشکاری نشان داد و دارای رفتاری مانند الاستومر نرم یا پلاستیک سفت و سخت بودند. افزون بر این، فیلم‌های حاصل به دلیل آب‌دوستی سطح، قابلیت آب‌کافت آنزیمی داشتند و خواص گرمایی، مکانیکی، آب‌دوستی و زیست‌تخریب‌پذیری بسیار تنظیم‌پذیر را نشان دادند. برخی از ویژگی‌های فیلم‌های WPU‌های بر پایه روغن کرچک در این پژوهش با پلی‌یورتان‌های پایه‌نفی قابل مقایسه است که می‌توانند جایگزین بخشی از مواد پلیمری پایه‌نفی شوند. به گفته این پژوهشگران، زیست‌تخریب‌پذیری و زیست‌سازگاری عالی در فیلم‌های WPU‌های بر پایه روغن کرچک به دلیل سمی نبودن مواد خام (روغن کرچک) و حلال واکنش (آب) به دست آمد که آن‌ها را برای گستره‌ای از کاربردهای زیست‌پزشکی مانند کاشتنه‌های زیست‌پزشکی و مهندسی بافت مناسب می‌سازد. از آنجا که استفاده از روغن‌های گیاهی به عنوان مواد اولیه در سنتز WPU‌ها به دلیل زیست‌تخریب‌پذیری ذاتی و زیست‌سازگاری آن‌ها راهکار جدیدی برای حل برخی از مشکلات بیان شده است، از این‌رو ترکیب برتری WPU‌ها و روغن‌های گیاهی در حال تبدیل شدن به زمینه پژوهشی نوظهور در PU‌هاست.

۴-۱۱ محصولات مراقبت شخصی

در دو دهه اخیر، WPU‌ها با توجه به مقدار VOC صفر، زیست‌سازگاری عالی، قابلیت تشکیل فیلم و انعطاف‌پذیری، به عنوان مواد اولیه جالب در کاربردهای مختلف محصولات مراقبت شخصی از ضدآفتاب گرفته تا حالت‌دهنده‌های مو شناخته شدند. قابلیت تشکیل فیلم عالی WPU‌ها موجب ساخت و توسعه فرمول‌بندی‌های ضدآفتاب با محافظت بلندمدت از پوست در برابر آب و آفتاب شده است. از طرفی این مواد به دلیل انعطاف‌پذیری و بازیابی کشسانی افزایش یافته برای کاربردهای مراقبت از پوست و مو مفید هستند. به طور ویژه، محصولات مراقبت از مو بر پایه WPU-پلی‌کربنات گزارش شده‌اند که عملکرد چشمگیری در حفظ فرم مو در شرایط رطوبت و دمای شدید نشان می‌دهند. Wang و همکاران [۱۲۸] پراکنه‌های WPU دارای پلی‌ال‌انیونی بر پایه روغن کرچک به عنوان محصولات سبز حالت‌دهنده مو را برای حفظ فرم مو با مقاومت در برابر رطوبت خوب و

می‌دهند و قابلیت اتصال به باکتری‌ها و سایر میکروب‌ها را دارند. در تجهیزات زیست‌پزشکی دیده شده است، بیشتر عفونت‌ها از چسبیدن و تکثیر باکتری‌ها به یکدیگر ایجاد می‌شود. برای غلبه بر این مشکل، کشتن و دفع میکروب‌ها به طور هم‌زمان مهم است.

Liang و همکاران [۱۲۶] از روغن کرچک و مشتقات آن و نیز MDEA به عنوان مرکز یونی در تهیه پراکنه‌های WPU‌های کاتیونی استفاده کردند. اثر عاملیت پلی‌ال و مقدار زنجیرافزای یونی بر اندازه ذرات و خواص ضدباکتریایی پراکنه‌های پلی‌یورتان و خواص گرمایی، پایداری گرمایی، خواص مکانیکی و جذب آب/حلال فیلم‌های حاصل به طور کامل بررسی شده است. بر اساس نتایج، WPU‌های بر پایه روغن کرچک پایداری بسیار خوبی در ذخیره‌سازی دارند. تعداد هیدروکسیل زیاد پلی‌ال‌ها نیز موجب افزایش در چگالی اتصال عرضی، استحکام کششی و T_g در فیلم‌های پلی‌یورتان به دست آمده شد. همچنین، ازدیاد مقدار زنجیرافزای یونی موجب افزایش در آب‌دوستی، استحکام کششی، T_g و جذب آب و حلال فیلم‌های پلی‌یورتان شد. شایان ذکر است، از مواد پلیمری دارای آمونیوم چهارتایی به طور گسترده در کاربردهای ضدباکتریایی استفاده شده است. مشخص شد، گروه‌های آمونیوم چهارتایی با بار مثبت با یاخته‌های باکتریایی با بار منفی یا غشاهای سیتوپلاسمی برهم‌کنش دارند. افزون بر این، روغن کرچک عامل ضدمیکروب طبیعی (ضدباکتری، ضدویروس و ضدقارچ) است که برای انواع بیماری‌های پوستی از جمله آماس پوستی، عفونت‌های پوستی، ترمیم زخم، خارش، کیست‌های چربی و حتی ریزش مو مفید است. از این‌رو، در این مطالعه، اثر مقدار MDEA، به عنوان فراهم‌کننده گروه‌های آمونیوم چهارتایی و نیز مقدار روغن کرچک بررسی شده که ممکن است، نقش کلیدی را در اثرگذاری بر خواص ضدباکتریایی پلیمر حاصل داشته باشند. روغن کرچک به عنوان عامل ضدمیکروب طبیعی فعالیت ضدمیکروبی پراکنه WPU‌ها را افزایش داد. تمام پراکنه‌های پلی‌یورتان با افزایش مقدار MDEA و کاهش عاملیت پلی‌ال، فعالیت ضدباکتریایی افزایش یافته‌ای را در برابر *Vibrio parahaemolyticus* نشان دادند، اما به ندرت فعالیت ضدباکتریایی را در برابر *Listeria monocytogenes* نشان می‌دادند. بر اساس یافته‌های این مطالعه، WPU‌های کاتیونی سنتزی بر پایه روغن کرچک با خواص مکانیکی خوب و خواص ضدباکتریایی می‌توانند به طور بالقوه به عنوان پوشش در تجهیزات پزشکی، فراوری مواد غذایی یا به عنوان افزودنی در رنگ‌ها برای کنترل عوامل بیماری‌زا استفاده شوند.

Liu و همکاران [۱۲۷] مجموعه‌ای از WPU‌های بر پایه روغن

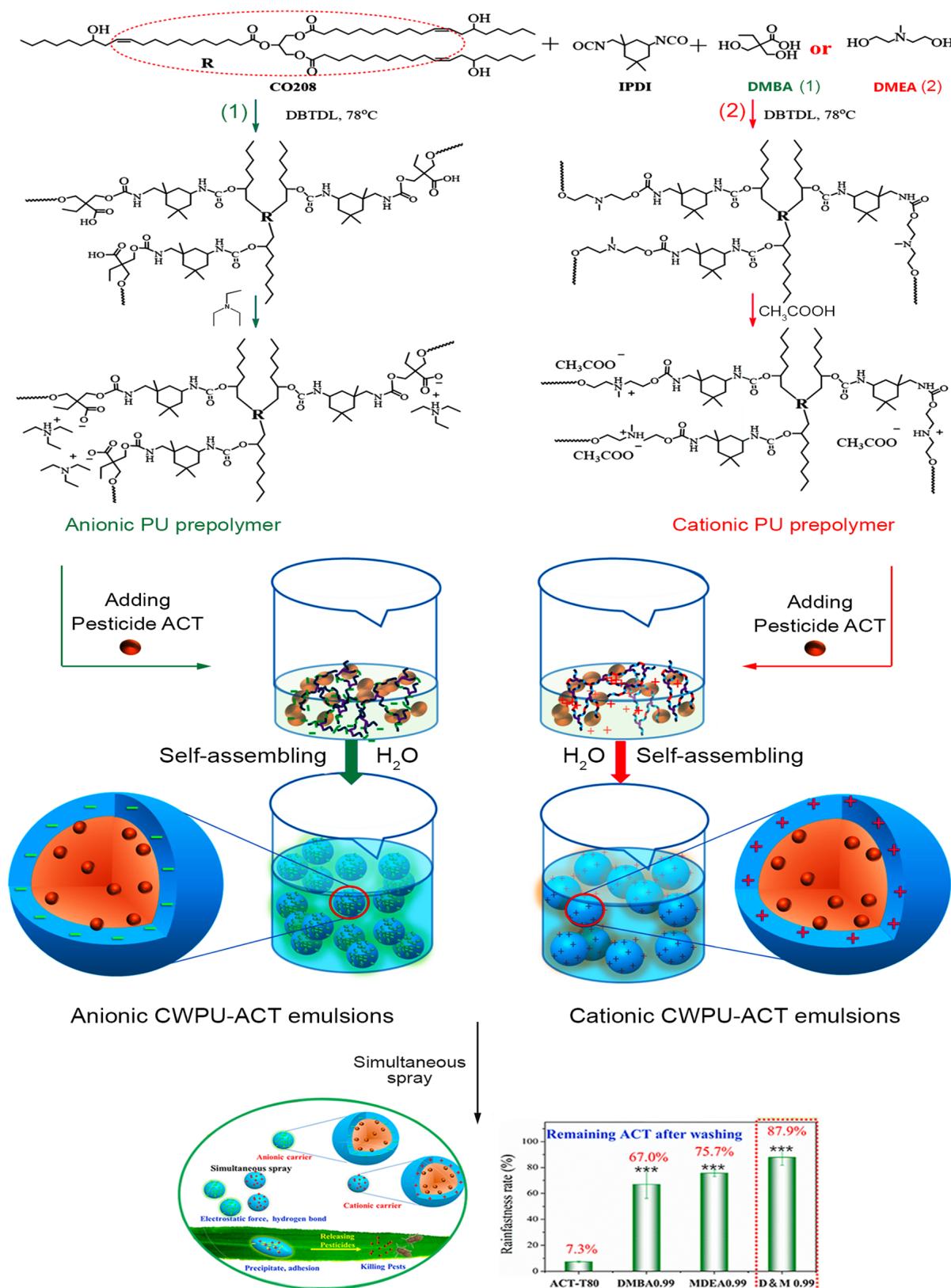
(azadirachtin, ACT) به‌عنوان داروی مدل به روش آسان و اقتصادی نشان‌دهنده‌شده در شکل ۱۹ تهیه شد. در این مطالعه، Zhang و همکاران [۱۳۰] از پراکنه WPU‌های کاتیونی و آنیونی بر پایه روغن کرچک برای کپسول‌دار کردن زیست‌آفت‌کش در هسته‌های آب‌گریز (WPU-ACT) پراکنه‌ها استفاده کردند که دوماحیط‌دوستی شایان توجه و شکل‌شناسی نانوذرات را با ساختار هسته-پوسته نشان دادند. طبق نتایج، حامل‌های کاتیونی WPU-ACT رهایش پایدار بهتر و اثر محافظتی مطلوب‌تری را در برابر نور و گرما برای ACT نشان دادند. افشاندن هم‌زمان WPU-ACT آنیونی و کاتیونی نیز به‌طور شایان توجهی رسوب‌دهی افشانه را افزایش داد و ماندگاری سموم دفع آفات را طولانی‌تر کرد. ارزیابی کارایی سامانه در مزرعه نشان داد، افشاندن هم‌زمان WPU-ACT آنیونی و کاتیونی به‌دلیل کاهش کشش سطحی ناشی از برهم‌کنش الکتروستاتیکی هنگام تماس دو قطره با بارهای مخالف با یکدیگر، می‌تواند آلودگی گیاه را در محصولات برنج کنترل کند. در این مطالعه، WPU‌های بر پایه روغن کرچک به‌عنوان سامانه رهایش آفت‌کش کارآمد با افزایش رسوب‌دهی، مقاومت در برابر باران، قابلیت ماندگاری، حفاظت و رفتار رهایش پایدار عمل کردند که نویددهنده کارایی فرمول‌بندی‌های آفت‌کش‌های افشانه‌ای در کاربردهای کشاورزی نوین و سازگار با محیط‌زیست است.

برای غلبه بر معایب آفت‌کش‌های معمولی، در چند سال گذشته سامانه‌های رهایش آفت‌کش با توسعه نانوفناوری نیز بررسی شده است. پلی‌یورتان‌های بر پایه روغن کرچک (CO-PU) به‌دلیل زیست‌تخریب‌پذیری، اندازه بهینه نانومقیاس و سایر خواص فیزیکی تنظیم‌پذیر، ماده مناسبی برای رهایش آفت‌کش در نظر گرفته شده‌اند. آورمکتین (avermectin, AVM) زیست‌آفت‌کشی بسیار فعال با سمیت کم، جایگزینی برای آفت‌کش‌های با سمیت زیاد است، اما به‌راحتی با پرتو UV تخریب می‌شود که به نورپایداری ضعیف، نیمه‌عمر کوتاه، مصرف بیش از حد و هزینه زیاد منجر می‌شود. از سوی دیگر نامحلول بودن AVM در آب موجب مصرف زیاد حلال آلی در فرمول‌بندی اصلی می‌شود. Zhang و همکاران [۱۳۱] پلی‌یورتان‌های زیست‌تخریب‌پذیر بر پایه روغن کرچک (CO-PU) را به‌عنوان حامل برای ساخت نوع جدیدی از نانوامولسیون AVM/CO-PU به روش تبخیر حلال امولسیون مطابق شکل ۲۰ سنتز کردند. ساختار شیمیایی، خاصیت کلوتیدی، ظرفیت بارگذاری AVM، رفتار رهایش کنترل‌شده و نورپایداری سامانه دارورسانی AVM/CO-PU بررسی شد. نتایج نشان داد، AVM به‌طور فیزیکی در نانوکره‌های حامل CO-PU کپسول‌دار شده است، قطر نانوذرات AVM/CO-PU کمتر از ۵۰ nm بوده و فیلم‌های AVM/CO-PU صاف و بدون هیچ

بازده حالت‌دهی برتر از محصولات تجاری، روی خرگوش بررسی کردند. آن‌ها گزارش کردند، فیلم‌های WPU با افزایش طول تا پارگی در محدوده ۱۵٪ تا ۳۰۰٪ و جذب رطوبت کمتر از ۴٪ بهترین عملکرد را بدون تحریک پوستی در حالت‌دهی مو نشان داده‌اند. Zhang و همکاران [۱۲۹] نیز مجموعه‌ای از پراکنه‌های کامپوزیتی بر پایه روغن کرچک دوستدار محیط‌زیست با پایداری ذخیره‌سازی عالی را طی آمیخته‌سازی پراکنه با سدیم لیگنوسولفونات تهیه کردند. مشخص شد، با افزایش مقدار سدیم لیگنوسولفونات، استحکام مکانیکی فیلم‌های کامپوزیتی افزایش و ازدیاد طول تا پارگی کاهش یافت که می‌توان این یافته را با سه سازوکار نانوتقویت‌کنندگی سدیم لیگنوسولفونات، افزایش چگالی اتصال عرضی فیزیکی WPU و مشخصه سفتی و سختی لیگنین تفسیر کرد. مهم‌تر آنکه، پس از افزودن سدیم لیگنوسولفونات به ماتریس پلی‌یورتان، کامپوزیت‌های WPU جذب UV عالی را نشان دادند. به‌گفته این پژوهشگران، خواص گرمافیزیکی و مکانیکی مناسب در ترکیب با جذب UV عالی، این کامپوزیت‌های زیست‌پایه را برای کاربردهای با ارزش افزوده زیاد لیگنین در پوشش‌های جاذب UV و کرم‌های ضدآفتاب تا حد زیادی گسترش می‌دهد.

۱۱-۵ صنعت کشاورزی

در فرایندهای کشاورزی نوین، از آفت‌کش‌های شیمیایی به‌طور گسترده برای بهبود بازده محصول استفاده می‌شود. اما اکثر آفت‌کش‌ها هنگام استفاده از بین می‌روند یا تخریب می‌شوند و تنها حدود ۱٪/۰ آن‌ها در نهایت می‌توانند ارگانسیم‌های مضر را تحت تأثیر قرار دهند. بی‌شک مصرف بیش از حد نیز مشکلات آلودگی محیط‌زیست و سلامت انسان را به‌همراه خواهد داشت. از این‌رو، رسوب‌دهی آفت‌کش‌ها و ماندگاری آن‌ها در سطح گیاه چالش حیاتی برای کشاورزی نوین است که به‌طور مستقیم بر زیست‌دسترس‌پذیری، کارایی و هدررفت آفت‌کش‌ها اثر می‌گذارد. فرمول‌بندی آفت‌کش‌های افشانه‌ای سنتی، معایبی مانند مقدار حلال آلی زیاد، پراکنش‌پذیری ضعیف و زیست‌دسترس‌پذیری کم را دارد. طی فرایند افشاندن نیز بیش از ۵۰٪ این آفت‌کش‌ها به‌دلیل ماندگاری ضعیف در سطح آب‌گریز گیاهان هدر می‌رود. به‌منظور افزایش رسوب‌دهی افشانه و حفظ آفت‌کش در سطح گیاه، سامانه رهایش بر پایه WPU‌های دوستدار محیط‌زیست به‌ویژه بر پایه روغن‌های گیاهی، گزینه امیدوارکننده‌ای برای کپسول‌دار کردن آفت‌کش‌های بسیار سمی محلول در آب یا آب‌گریز و رهایش آن‌هاست. در این راستا، سامانه دارورسانی جدید سازگار با محیط‌زیست طی بارگذاری زیست‌آفت‌کش آزادیراکتین



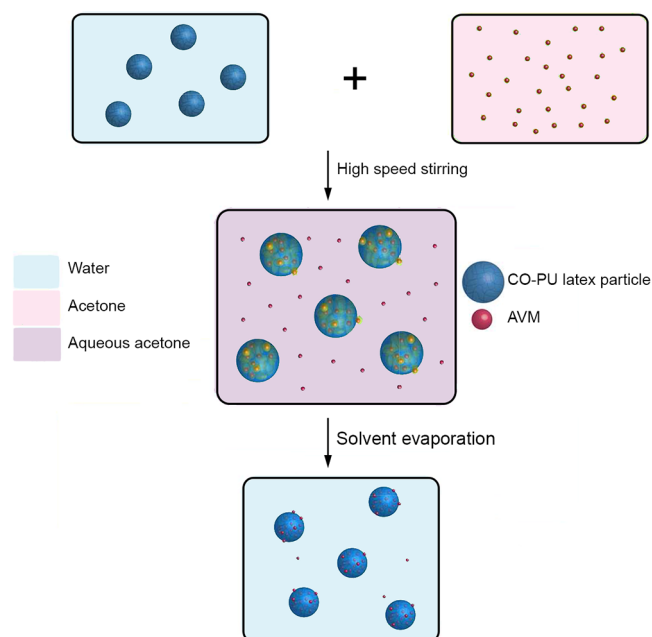
شکل ۱۹- طرح کلی سنتز امولسیون‌های WPU-ACT، قابلیت ماندگاری و رفتار ره‌ایش فرمول‌بندی‌ها در کاربردهای کشاورزی.

Fig. 19. Schematic of the synthesis of WPU-ACT emulsions, retention ability, and release behavior of formulations in agricultural applications (reprinted with permission from ref. 130. Copyright 2020 American Chemical Society).

موضوع جدی توسط دولت‌ها، صنایع و پژوهشگران دنبال شده است. وجود آب در ساختار WPU می‌تواند مقدار VOC را به شدت کاهش دهد. افزون بر این، خواص سامانه‌های WPU همچون مقاومت سایشی، چسبندگی به گستره‌ای از زیرآیندها، مقاومت در برابر حلال و مواد شیمیایی، انعطاف‌پذیری و چقرمگی، آن‌ها را به عنوان گزینه ایده‌آلی برای کاربردهای گسترده مطرح کرده است. امروزه پیشرفت‌های گسترده‌ای در زمینه روش‌های سنتز و فناوری پراکنش WPU‌ها به دلیل اهمیت آن‌ها از لحاظ زیست‌تخریب‌پذیری و سازگاری با محیط‌زیست حاصل شده است. از سوی دیگر با توجه به توسعه زیست‌پایدار، تحولات جدیدی در سنتز WPU‌های بر پایه روغن‌های گیاهی به عنوان پلی‌ال زیست‌پایه ایجاد شده است. در میان، تری‌گلیسریدها به عنوان اجزای اولیه روغن‌های گیاهی که به طور عمده شامل اسیدهای چرب اشباع‌نشده هستند، به دلایل مختلف جایگاه خود را به عنوان منبع تجدیدپذیر، ارزشمند و بادوام در تولید WPU‌ها تثبیت کرده‌اند. اشباع‌نشده‌گی روغن‌های گیاهی که گستره‌ای از واکنش‌ها را برای پلیمرشدن فراهم می‌کند، کاربرد این ترکیبات را در تهیه پلیمرهای زیست‌پایه، مطلوب کرده است. استفاده از روغن‌های گیاهی به عنوان منبع پلی‌ال در سنتز WPU‌ها زمینه کاری نسبتاً جدیدی بوده که در دهه‌های اخیر پیشرفت‌هایی را در تولید، کیفیت و کاربردهای WPU‌های بر پایه روغن‌های گیاهی فراهم کرده است.

طبیعت روغن‌های گیاهی مختلفی را عرضه می‌کند که از این میان، وجود گروه‌های هیدروکسیل ذاتی در ساختار مولکولی اسیدهای چرب روغن کرچک (تقریباً ۲/۷ در هر تری‌گلیسرید) بدون نیاز به هیچ‌گونه اصلاح، این روغن را برای تولید پلی‌یورتان مناسب کرده است. پراکنه‌های WPU‌های آنیونی و کاتیونی بر پایه روغن‌های کرچک، بزرگ و سویا، از بخش‌های مهم در حال توسعه پلی‌یورتان‌ها هستند که هدف در این مقاله تمرکز ویژه بر WPU‌های بر پایه روغن کرچک بوده است. روغن کرچک در واقع تنها پلی‌ال طبیعی تجاری است که به طور مستقیم در طبیعت تولید می‌شود و طی واکنش با ایزوسیانات‌های چندعاملی، PU‌هایی را تشکیل می‌دهد که خواص آن‌ها از پلیمرهای صلب تا الاستومرها متغیر است. همچنین، توزیع همگن گروه‌های هیدروکسیل در زنجیر اصلی روغن کرچک، به ساختار شبکه‌ای یکنواخت با مقاومت مکانیکی زیاد و پایداری گرمایی خوب در پلی‌یورتان منجر می‌شود.

چالش عمده در تهیه WPU‌های بر پایه روغن کرچک، شکاف عملکردی آن‌ها در مقایسه با پلیمرهای پایه نفتی است. همان‌طور که در این بررسی مشخص شد، تلاش‌های شایان توجهی برای کاهش این تفاوت‌های عملکردی انجام شده است. اصلاحات شیمیایی



شکل ۲۰- طرح کلی سنتز نانوامولسیون‌های AVM/CO-PU.

Fig. 20. Schematic illustration of the synthesis of AVM/CO-PU nanoemulsion (reprinted with permission from ref. 131. Copyright 2018 American Chemical Society).

انبوهش AVM بودند. ظرفیت بارگیری دارو تا ۴۲/۳٪ وزنی با بازده کپسول‌دارشدن بیش از ۸۵٪ به دست آمد. نمودار رهایش نشان داد، سرعت رهایش در مراحل اولیه نسبتاً زیاد و سپس کند می‌شود که می‌تواند با مقدار AVM بارگذاری شده، دما و pH محیط رهایش، تنظیم شود. ماندگاری آفت‌کش‌های نانوامولسیون‌های AVM/CO-PU بهبود یافت و سرعت نورکافت AVM در نانوذرات AVM/CO-PU به طور شایان توجهی کندتر از AVM آزاد بود. بدین ترتیب با روشی آسان، AVM نامحلول در آب با موفقیت به سامانه آب‌پایه منتقل شد که نانوامولسیون‌های AVM/CO-PU حاصل می‌توانند زیست‌دسترس‌پذیری را به طور شایان توجهی بهبود بخشند و ضایعات و آسیب AVM را کاهش دهند.

۱۲- نتیجه گیری

در سال‌های اخیر افزایش تهدیدات شدید ناشی از آلودگی زیاد صنایع شیمیایی، محدودیت منابع نفتی، کاهش تدریجی سوخت‌های فسیلی و در نتیجه افزایش قیمت حلال‌ها، استفاده فزاینده از حلال‌های آلی را در سنتز PU‌ها محدود کرده، به طوری که کاهش VOC به عنوان

متنوع این ترکیبات متناسب با نیازها بود. گفتنی است، WPU‌های بر پایه روغن‌های گیاهی به‌جز اجتناب از به‌کارگیری حلال‌های آلی و کاهش انتشار VOC و برترهای زیست‌محیطی، دارای ویژگی‌های عملکردی استثنایی مانند فراورش‌پذیری خوب، محتوای جامد و وزن مولکولی زیاد، گرانروی کم، خواص اشتعال‌ناپذیری و قابلیت تشکیل فیلم خوب در دمای محیط و ماهیت غیرسمی هستند. افزون بر این، می‌توان فیلم‌هایی با خواص مشابه پلی‌یورتان‌های معمولی مانند مقاومت شیمیایی عالی، انعطاف‌پذیری زیاد، چسبندگی به بسیاری از پلیمرها و سطوح را به‌دست آورد.

به‌طور کلی، با توجه به توسعه WPU‌های بر پایه روغن‌های گیاهی برای گستره‌ای از کاربردها می‌توان گفت، روغن‌های گیاهی راه‌حل جامعی را برای توسعه پایدار و سبز با مقدار VOC صفر ارائه می‌دهند. چشم‌انداز WPU‌های بر پایه روغن‌های گیاهی با توجه به نیازهای بلندمدت به جایگزینی با پلیمرهای پایه‌نفتی امیدوارکننده است. بنابراین، تولید محصولات تجاری با WPU‌های بر پایه روغن‌های گیاهی ادامه خواهد یافت که باعث صرفه‌جویی در هزینه و به‌حداقل‌رساندن تفاوت عملکردی در مقایسه با پلیمرهای معمولی می‌شود. با توجه به کاهش منابع نفتی و نگرانی در دسترس‌پذیری بلندمدت آن و نیز هشدارهای زیست‌محیطی، استفاده از منابع گیاهی در توسعه پلیمرهای زیست‌پایه یکی از اهداف اساسی پژوهشگران در سال‌های آتی خواهد بود که ممکن است، به توسعه اقتصادی جدیدی منجر شود.

موجب بهبود در خواص فراوری (واکنش‌پذیری شیمیایی)، گرمایی و مکانیکی (استحکام، مدول و چقرمگی) می‌شود. خواص مکانیکی و گرمایی WPU‌های بر پایه روغن کرچک را می‌توان تا حد زیادی با گنجاندن اجزای ثانویه (آلی، غیرآلی یا مخلوط آن‌ها)، پرکننده‌های آلی یا غیرآلی و نانوپرکننده‌ها از منابع طبیعی یا سنتزی درون ماتریس‌های پلیمری زیست‌پایه برای کاربردهای تجاری بهبود بخشید و خواص جدیدی را برای توسعه حوزه‌های کاربردی فراهم کرد. نتایج پژوهش‌ها، افزون بر برتری‌های مهمی همچون کاهش در انتشار VOC و وابستگی به منابع تجدیدناپذیر، حاکی از خواص شایان توجه پلی‌یورتان‌های زیست‌پایه در مقایسه با پلی‌یورتان‌های پایه‌نفتی بوده است. از سوی دیگر، با توجه به اینکه برخی از پرکننده‌ها و افزودنی‌ها از مواد اولیه تجدیدپذیر، کشاورزی یا محصولات جانبی صنعتی مشتق شده‌اند، طراحی مواد پلیمری کاملاً پایدار و حتی کاهش قیمت نهایی فراورده را فراهم می‌کنند. از این‌رو، تلاش‌های جهانی برای تبدیل روغن‌های گیاهی به‌عنوان پلی‌ال در پلی‌یورتان با خواص متنوع فیزیکی، مکانیکی و گرمایی قابل مقایسه با پلی‌یورتان‌های پایه‌نفتی در حال گسترش بوده و امروزه با وضع مقررات فزاینده برای منع استفاده از محصولات دارای VOC و آلاینده‌های خطرناک، پژوهش‌های شایان توجهی در دانشگاه و صنعت، به توسعه این ترکیبات در کاربردهای مختلف اختصاص یافته است. حذف آلودگی، هزینه کم و صرفه‌جویی در مصرف انرژی به روندی متداول در صنعت تبدیل شده است. از این‌رو، با توسعه این مواد همچنان می‌توان شاهد رشد تعداد فرمول‌بندی‌های جایگزین و جدید و نیز کاربردهای

۱۳- مراجع

- Rosthauser J.W. and Nachtkamp K., *Advances in Urethane Science and Technology*, Frisch K.C. and Klempner D. (Eds.), Lancaster, Technomic, 121-162, 1987.
- Tian S., Recent Advances in Functional Polyurethane and Its Application in Leather Manufacture: A Review, *Polymers*, **2020**, 12, 1996.
- Khatoun H., Iqbal S., Irfan M., Darda A., and Kanwar Rawat N., A Review on the Production, Properties and Applications of Non-isocyanate Polyurethane: A Greener Perspective, *Prog. Org. Coat.*, **154**, 106124, 2021.
- Mucci V.L., Hormaiztegui M.E.V., and Aranguren M.I., Plant Oil-Based Waterborne Polyurethanes: A Brief Review, *J. Renew. Mater.*, **8**, 579-601, 2020.
- Paraskar P.M., Prabhudesai M.S., Hatkar V.M., and Kulkarni R.D., Vegetable Oil Based Polyurethane Coatings-A Sustainable Approach: A Review, *Prog. Org. Coat.*, **156**, 106267, 2021.
- Morales-Cerrada R., Tavernier R., and Caillol S., Fully Bio-Based Thermosetting Polyurethanes from Bio-Based Polyols and Isocyanates, *Polymers (Basel)*, **13**, 2021. DOI: 10.3390/polym13081255
- Sharma V. and Kundu P.P., Addition Polymers from Natural Oils-A Review, *Prog. Polym. Sci.*, **31**, 983-1008, 2006.
- Chowdhury A. and Anthony P., A Review on Biodegradable Polymeric Materials Derived from Vegetable Oils for Diverse Applications, *Int. J. Sci. Res.*, **5**, 1786-1791, 2016.

9. Xia Y. and Larock R.C., Vegetable Oil-Based Polymeric Materials: Synthesis, Properties, and Applications, *Green Chem.*, **12**, 1893-1909, 2010.
10. Kim B., Aqueous Polyurethane Dispersions, *Colloid Polym. Sci.*, **274**, 599-611, 1996.
11. Dieterich D., Aqueous Emulsions, Dispersions and Solutions of Polyurethanes, Synthesis and Properties, *Prog. Org. Coat.*, **9**, 281-340, 1981.
12. Li R. and Shan Z., Research for Waterborne Polyurethane/Composites with Heat Transfer Performance: A Review, *Polym. Bull.*, **75**, 4823-4836, 2018.
13. Pandya H. and Mahanwar P., Fundamental Insight into Anionic Aqueous Polyurethane Dispersions, *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.*, **3**, 102-110, 2020.
14. Honarkar H., Barmar M., and Barikani M., Synthesis, Characterization and Properties of Waterborne Polyurethanes Based on Two Different Ionic Centers, *Fibers Polym.*, **16**, 718-725, 2015.
15. Honarkar H., The Effect of Different Acrylic Monomers Contents on the Properties of Waterborne Polyurethane/Acrylate Hybrids, *Polym. Sci., B*, **61**, 743-752, 2019.
16. Minoofar Gh., Honarkar H., and Barikani M., A Review of Waterborne Polyurethane/Acrylate Hybrids, *Iran Polym. Technol., Res. Develop., (Persian)*, **3**, 65-74, 2018.
17. Gaddam S.K. and Palanisamy A., Anionic Waterborne Polyurethane Dispersions from Maleated Cotton Seed Oil Polyol Carrying Ionisable Groups, *Colloid Polym. Sci.*, **294**, 347-355, 2016.
18. Madbouly S.A., Waterborne Polyurethane Dispersions and Thin Films: Biodegradation and Antimicrobial Behaviors, *Molecules*, **26**, 2021. DOI: 10.3390/molecules26040961
19. Ma Y., Lei R., Yang X., and Yang F., Eco-Friendly Waterborne Alkyd Resin from Polyethylene Terephthalate Waste, *J. Polym. Environ.*, **28**, 1083-1094, 2020.
20. Singh I., Samal S.K., Mohanty S., and Nayak S.K., Recent Advancement in Plant Oil Derived Polyol-Based Polyurethane Foam for Future Perspective: A Review, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **122**, 1900225, 2020.
21. Tenorio-Alfonso A., Sánchez M.C., and Franco J.M., A Review of the Sustainable Approaches in the Production of Bio-Based Polyurethanes and Their Applications in the Adhesive Field, *J. Polym. Environ.*, **28**, 749-774, 2020.
22. Poussard L., Lazko J., Mariage J., Raquez J.M., and Dubois P., Biobased Waterborne Polyurethanes for Coating Applications: How Fully Biobased Polyols May Improve the Coating Properties, *Prog. Org. Coat.*, **97**, 175-183, 2016.
23. Athawale V.D. and Nimbalkar R.V., Waterborne Coatings Based on Renewable Oil Resources: An Overview, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **88**, 159-185, 2011.
24. Zhang C., Garrison T.F., Madbouly S.A., and Kessler M.R., Recent Advances in Vegetable Oil-Based Polymers and Their Composites, *Prog. Polym. Sci.*, **71**, 91-143, 2017.
25. Sawpan M.A., Polyurethanes from Vegetable Oils and Applications: A Review, *J. Polym. Res.*, **25**, 2018. DOI: 10.1007/s10965-018-1578-3
26. Maisonneuve L., Chollet G., Grau E., and Cramail H., Vegetable Oils: A Source of Polyols for Polyurethane Materials, *OCL-Oilseeds Fats Crops Lipids*, **23**, 2016. DOI: 10.1051/ocl/2016031
27. Arévalo-Alquichire S. and Valero M., Castor Oil Polyurethanes as Biomaterials, *Elastomers*, 2017. DOI: 10.5772/intechopen.68597
28. Hormaiztegui M.E.V., Daga B., Aranguren M.I., and Mucci V., Bio-Based Waterborne Polyurethanes Reinforced with Cellulose Nanocrystals as Coating Films, *Prog. Org. Coat.*, **144**, 105649, 2020.
29. Nekhavhambe E., Mukaya H.E., and Nkazi D.B., Development of Castor Oil-Based Polymers: A Review, *J. Adv. Manuf. Process.*, **1**, 1-13, 2019.
30. Miao S., Wang P., Su Z., and Zhang S., Vegetable-Oil-Based Polymers as Future Polymeric Biomaterials, *Acta Biomater.*, **10**, 1692-1704, 2014.
31. Desroches M., Escouvois M., Auvergne R., Caillol S., and Boutevin B., From Vegetable Oils to Polyurethanes: Synthetic Routes to Polyols and Main Industrial Products, *Polym. Rev.*, **52**, 38-79, 2012.
32. Ren X. and Soucek M., Soya-Based Coatings and Adhesives, *Soy-Based Chemicals and Materials: Growing the Value Chain*, ACS, Washington DC, Chapt. 10, 207-254, 2014.
33. Gorgani-Firuzjaee S., Khatami S., Adeli K., and Meshkani R., Effect of Structure on Properties of Polyols and Polyurethanes Based on Different Vegetable Oils, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **464**, 1028-1033, 2015.
34. Petrovic Z.S., Polyurethanes from Vegetable Oils, *Polym. Rev.*, **48**, 109-155, 2008.
35. Ghasemlou M., Daver F., Ivanova E.P., and Adhikari B.,

- Polyurethanes from Seed Oil-Based Polyols: A Review of Synthesis, Mechanical and Thermal Properties, *Ind. Crops Prod.*, **142**, 111841, 2019.
36. Pfister D.P., Xia Y., and Larock R.C., Recent Advances in Vegetable Oil-Based Polyurethanes, *ChemSusChem*, **4**, 703-717, 2011.
 37. Patel V.R., Dumancas G.G., Kasi Viswanath L.C., Maples R., and Subong B.J.J., Castor Oil: Properties, Uses, and Optimization of Processing Parameters in Commercial Production, *Lipid Insights*, **9**, 1-12, 2016.
 38. Gadhave R.V., Mahanwar P.A., and Gadekar P.T., Bio-Renewable Sources for Synthesis of Eco-Friendly Polyurethane Adhesives-Review, *Open J. Polym. Chem.*, **07**, 57-75, 2017.
 39. Chang C.W. and Lu K.T., Natural Castor Oil Based 2-Package Waterborne Polyurethane Wood Coatings, *Prog. Org. Coat.*, **75**, 435-443, 2012.
 40. Gurunathan T., Mohanty S., and Nayak S.K., Isocyanate Terminated Castor Oil-Based Polyurethane Prepolymer: Synthesis and Characterization, *Prog. Org. Coat.*, **80**, 39-48, 2015.
 41. Mazo P.C., Estenoz D., and Rios L.A., Kinetics of the Esterification of Maleic Anhydride with Castor Oil, *Lat. Am. Appl. Res.*, **41**, 11-15, 2011.
 42. *Sustainable Production and Applications of Waterborne Polyurethanes*, Inamuddin, Boddula R. and Khan A. (Eds.), Springer, 2021.
 43. Pérez-Limiñana M.Á., Arán-Aís F., Torró-Palau A.M., Orgilés-Barceló C., and Martín-Martínez J.M., Structure and Properties of Waterborne Polyurethane Adhesives Obtained by Different Methods, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **20**, 519-536, 2006.
 44. Anil D., Berksun E., Durmuş-Sayar A., Sevinis, -Özbulut E.B., and Ünal S., Recent Advances in Waterborne Polyurethanes and Their Nanoparticle-Containing Dispersions, *Handbook of Waterborne Coatings*, Elsevier, Chapt. 11, 2020.
 45. Kang S., Ji Zh., Tseng L.F., Turner S.A., Villanueva D.A., Johnson R., Albano A., and Langer R., Design and Synthesis of Waterborne Polyurethanes, *Adv. Mater.*, **17**, 1706237, 2018.
 46. Rahman M.M., Hasneen A., Jo N.J.H., Kim I., and Lee W.-K., Properties of Waterborne Polyurethane Adhesives with Aliphatic and Aromatic Diisocyanates, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **25**, 2051-2062, 2011.
 47. Zafar F., Ghosal A., Sharmin E., Chaturvedi R., and Nishat N., A Review on Cleaner Production of Polymeric and Nanocomposite Coatings Based on Waterborne Polyurethane Dispersions from Seed Oils, *Prog. Org. Coat.*, **131**, 259-275, 2019.
 48. Honarkar H., Barmar M., Barikani M., and Shokrollahi P., Synthesis and Characterization of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane-Based Waterborne Polyurethane Nanocomposites, *Korean J. Chem. Eng.*, **33**, 319-329, 2016.
 49. Chattopadhyay D.K. and Raju K.V.S.N., Structural Engineering of Polyurethane Coatings for High Performance Applications, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 352-418, 2007.
 50. Coutinho F.M.B. and Delpech M.C., Some Properties of Films Cast from Polyurethane Aqueous Dispersions of Polyether-Based Anionomer Extended with Hydrazine, *Polym. Test.*, **15**, 103-113, 1996.
 51. Chen R., Zhang C., and Kessler M.R., Anionic Waterborne Polyurethane Dispersion from a Bio-Based Ionic Segment, *RSC Adv.*, **4**, 35476-35483, 2014.
 52. Lei L., Zhong L., Lin X., Li Y., and Xia Z., Synthesis and Characterization of Waterborne Polyurethane Dispersions with Different Chain Extenders for Potential Application in Waterborne Ink, *Chem. Eng. J.*, **253**, 518-525, 2014.
 53. Honarkar H., Barmar M., and Barikani M., New Sulfonated Waterborne Polyurethane Dispersions: Preparation and Characterization, *J. Dispers. Sci. Technol.*, **37**, 1219-1225, 2016.
 54. Noreen A., Zia K.M., Zuber M., Tabasum S., and Saif M.J., Recent Trends in Environmentally Friendly Waterborne Polyurethane Coatings: A Review, *Korean J. Chem. Eng.*, **33**, 388-400, 2016.
 55. Honarkar H., Waterborne Polyurethanes: A Review, *J. Dispers. Sci. Technol.*, **39**, 507-516, 2018.
 56. Panda S.S., Panda B.P., Mohanty S., and Nayak S.K., The Castor Oil Based Waterborne Polyurethane Dispersion; Effect of NCO/OH Content: Synthesis, Characterization and Properties, *Green Process. Synth.*, **6**, 341-351, 2017.
 57. Santamaria-Echart A., Arbelaiz A., Saralegi A., Fernández-d'Arlas B., Eceiza A., and Corcuera M.A., Relationship Between Reagents Molar Ratio and Dispersion Stability and Film Properties of Waterborne Polyurethanes, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **482**, 554-561, 2015.
 58. Hormaiztegui M.E.V., Aranguren M.I., and Mucci V.L., Synthesis and Characterization of a Waterborne Polyurethane Made from Castor Oil and Tartaric Acid, *Eur. Polym. J.*, **102**,

- 151-160, 2018.
59. Liu X., Hong W., and Chen X., Continuous Production of Waterborne Polyurethanes: A Review, *Polymers (Basel)*, **12**, 1-17, 2020.
 60. Kim B., Yang J., Yoo S., and Lee J., Waterborne Polyurethanes Containing Ionic Groups in Soft Segments, *Colloid Polym. Sci.*, **281**, 461-468, 2003.
 61. Nanda A.K., Wicks D.A., Madbouly S.A., and Otaigbe J.U., Effect of Ionic Content, Solid Content, Degree of Neutralization, and Chain Extension on Aqueous Polyurethane Dispersions Prepared by Prepolymer Method, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 2514-2520, 2005.
 62. Li C., Xiao H., Wang X., and Zhao T., Development of Green Waterborne UV-Curable Vegetable Oil-Based Urethane Acrylate Pigment Prints Adhesive: Preparation and Application, *J. Clean. Prod.*, **180**, 272-279, 2018.
 63. Zhao J., Zhou T., Zhang J., Chen H., Yuan C., Zhang W., and Zhang A., Synthesis of a Waterborne Polyurethane-Fluorinated Emulsion and Its Hydrophobic Properties of Coating Films, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 19257-19264, 2014.
 64. Honarkar H., Review on Waterborne Polyurethanes, *Iran Polym. Technol. Res. Develop. (Persian)*, **1**, 5-15, 2017.
 65. Gündüz G. and Kisakürek R.R., Structure-Property Study of Waterborne Polyurethane Coatings with Different Hydrophilic Contents and Polyols, *J. Dispers. Sci. Technol.*, **25**, 217-228, 2004.
 66. Zhang S., Lv H., Zhang H., Wang B., and Xu Y., Waterborne Polyurethanes: Spectroscopy and Stability of Emulsions, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 597-602, 2006.
 67. Santamaria-Echart A., Fernandes I., Barreiro F., Corcuera M.A., and Eceiza A., Advances in Waterborne Polyurethane and Polyurethane-Urea Dispersions and Their Eco-Friendly Derivatives: A Review, *Polymers*, **13**, 1-32, 2021.
 68. Rosthauser J.W. and Nachtkamp K., Waterborne Polyurethanes, *J. Coat. Fabr.*, **16**, 39-79, 1986.
 69. Yang X.H., Zhang P.H., Wang Z.M., Jing F., Zhou Y.H., and Hu L.H., Synthesis and Bioactivity of Lignin Related High-Added-Value 2H,4H-Dihydro-Pyrano[2,3-c]Pyrazoles and 1H,4H-Dihydro-Pyrano[2,3-c]Pyrazoles, *Ind. Crops Prod.*, **52**, 413-419, 2014.
 70. Ranjbarfar B., Taghvaei Ganjali S., Alavi Nikje M.M., and Moradi S., Synthesis, Characterization and Physicomechanical Properties of Novel Water-Based Biodegradable Polyurethane Dispersion, *Russ. J. Appl. Chem.*, **91**, 1198-1208, 2018.
 71. Panda S.S., Panda B.P., Mohanty S., and Nayak S.K., Synthesis and Properties of Castor Oil-Based Waterborne Polyurethane Cloisite 30B Nanocomposite Coatings, *J. Coat. Technol. Res.*, **14**, 377-394, 2017.
 72. Rahman M.M., Synthesis and Properties of Waterborne Polyurethane Adhesives: Effect of Chain Extender of Ethylene Diamine, Butanediol, and Fluoro-Butanediol, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **27**, 2592-2602, 2013.
 73. Honarkar H. and Barikani M., Nanoclay Dispersion and Its Effect on Properties of Waterborne Polyurethanes, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **26**, 393-401, 2014.
 74. Qian L. and Xiang-mei W., Synthesis of a Water Polyurethane Emulsion with High Solid Content, Low Viscosity via Core-Shell Method, *Prog. Org. Coat.*, **131**, 435-440, 2019.
 75. Hormaiztegui M.E.V., Mucci V.L., Santamaria-Echart A., Corcuera M.A., Eceiza A., and Aranguren M.I., Waterborne Polyurethane Nanocomposites Based on Vegetable Oil and Microfibrillated Cellulose, *J. Appl. Polym. Sci.*, **133**, 44207, 2016.
 76. Liang H.Y., Feng Y.C., Lu J.Y., Liu L.X., Yang Z.H., Luo Y., Zhang Y., and Zhang C.Q., Bio-Based Cationic Waterborne Polyurethanes Dispersions Prepared from Different Vegetable Oils, *Ind. Crop. Prod.*, **122**, 448-455, 2018.
 77. Dai Z., Jiang P., Lou W., Zhang P., Bao Y., Gao X., Xia J., and Haryono A., Preparation of Degradable Vegetable Oil-Based Waterborne Polyurethane with Tunable Mechanical and Thermal Properties, *Eur. Polym. J.*, **139**, 109994, 2020.
 78. Zhang Ch., Liang H., Liang D., Lin Z., Chen Q., Feng P., and Wang Q., Renewable Castor-Oil-Based Waterborne Polyurethane Networks: Simultaneously Showing High Strength, Self-Healing, Processability and Tunable Multishape Memory, *Angew. Chemie*, **133**, 4335-4345, 2021.
 79. Madbouly S.A., Xia Y., and Kessler M.R., Rheological Behavior of Environmentally Friendly Castor Oil-Based Waterborne Polyurethane Dispersions, *Macromolecules*, **46**, 4606-4616, 2013.
 80. Dai Z., Multiwalled Carbon Nanotubes/Castor-Oil-Based Waterborne Polyurethane Nanocomposite Prepared Using a Solvent-Free Method, *Polym. Adv. Technol.*, **32**, 1038-1048, 2021.
 81. Valero M., Pulido J., Ramirez A., and Zhendong Z., Simultaneous Interpenetrating Polymer Networks of

- Polyurethane from Pentaerythritol-Modified Castor Oil and Polystyrene: Structure-Property Relationships, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **86**, 383-392, 2009.
82. Kaushik A. and Paramjit S., Synthesis and Characterization of Castor Oil/Trimethylol Propane Polyol as Raw Materials for Polyurethanes Using Time-of-Flight Mass Spectroscopy, *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, **10**, 373, 2005.
 83. Valero M.F. and Gonzalez A., Polyurethane Adhesive System from Castor Oil Modified by a Transesterification Reaction, *J. Elast. Plast.*, **44**, 433, 2012.
 84. Das S., Pandey P., Mohanty S., and Nayak S.K., Influence of NCO/OH and Transesterified Castor Oil on the Structure and Properties of Polyurethane: Synthesis and Characterization, *Mater. Express*, **5**, 377-389, 2015.
 85. Yeganeh H. and Mehdizadeh M.R., Synthesis and Properties of Isocyanate Curable Millable Polyurethane Elastomers Based on Castor Oil as a Renewable Resource Polyol, *Eur. Polym. J.*, **40**, 1233-1238, 2004.
 86. Trevino A.S. and Trumbo D.L., Acetoacetylated Castor Oil in Coatings Applications, *Prog. Org. Coat.*, **44**, 49-54, 2002.
 87. Xie H.Q. and Guo J.S., Room Temperature Synthesis and Mechanical Properties of Two Kinds of Elastomeric Interpenetrating Polymer Networks Based on Castor Oil, *Eur. Polym. J.*, **38**, 2271-2277, 2002.
 88. Oggunniyi D.S., Fakayejo W.R.O., and Ola A., Preparation and Properties of Polyurethanes from Toluene Diisocyanate and Mixtures of Castor Oil and Polyol, *Iran. Polym. J.*, **5**, 56-59, 1996.
 89. Lu Y. and Larock R.C., Aqueous Cationic Polyurethane Dispersions from Vegetable Oils, *ChemSusChem*, **3**, 329-333, 2010.
 90. Luo Y., Shen H., and Chen H., Effects of Castor Oil on Properties of Aliphatic Waterborne Polyurethane-Acrylate Hybrid Emulsion, *Tuliao Gongye*, **38**, 40-42, 2008.
 91. Sardari A., Sabbagh Alvani A.A., and Ghaffarian R.S., Castor Oil-Derived Water-Based Polyurethane Coatings: Structure Manipulation for Property Enhancement, *Prog. Org. Coat.*, **133**, 198-205, 2019.
 92. Gurunathan T. and Arukula R., High Performance Polyurethane Dispersion Synthesized from Plant Oil Renewable Resources: A Challenge in the Green Materials, *Polym. Degrad. Stab.*, **150**, 122-132, 2018.
 93. Liang H., Li Y., Huang S., Huang K., Zeng X., Dong Q., Liu Ch., Feng P., and Zhang Ch., Tailoring the Performance of Vegetable Oil Based Waterborne Polyurethanes Through Incorporation of Rigid Cyclic Rings into Soft Polymer Networks, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **8**, 914-925, 2020.
 94. Nanda A.K. and Wicks D.A., The Influence of the Ionic Concentration, Concentration of the Polymer, Degree of Neutralization and Chain Extension on Aqueous Polyurethane Dispersions Prepared by the Acetone Process, *Polymer*, **47**, 1805-1811, 2006.
 95. Liang H., Wang S., He H., Wang M., Liu L., Lu J., Zhang Y., and Zhang C., Aqueous Anionic Polyurethane Dispersions from Castor Oil, *Ind. Crop. Prod.*, **122**, 182-189, 2018.
 96. Bullermann J., Friebe S., Salthammer T., and Spohnholz R., Novel Polyurethane Dispersions Based on Renewable Raw Materials-Stability Studies by Variations of DMPA Content and Degree of Neutralisation, *Prog. Org. Coat.*, **76**, 609-615, 2013.
 97. Li M., Liu F., Li Y., and Qiang X., Synthesis of Stable Cationic Waterborne Polyurethane with a High Solid Content: Insight from Simulation to Experiment, *RSC Adv.*, **7**, 13312-13324, 2017.
 98. Liang H., Lu Q., Liu M., Ou R., Wang Q., Quirino R.L., Luo Y., and Zhang Ch., UV Absorption, Anticorrosion, and Long-Term Antibacterial Performance of Vegetable Oil Based Cationic Waterborne Polyurethanes Enabled by Amino Acids, *Chem. Eng. J.*, **421**, 127774, 2021.
 99. Manvi G.N. and Jagtap R.N., Effect of DMPA Content of Polyurethane Dispersion on Coating Properties, *J. Dispers. Sci. Technol.*, **31**, 1376-1382, 2010.
 100. Lei Y., Liu Z., Wu B., Jiang L., and Lei J., Preparation and Properties of Cross-Linked Waterborne Polyurethane Based on Solvent-Free Route, *Polym. Bull.*, **77**, 3263-3275, 2020.
 101. Xia Y. and Larock R.C., Castor-Oil-Based Waterborne Polyurethane Dispersions Cured with an Aziridine-Based Crosslinker, *Macromol. Mater. Eng.*, **296**, 703-709, 2011.
 102. Gurunathan T. and Chung J.S., Physicochemical Properties of Amino-Silane-Terminated Vegetable Oil-Based Waterborne Polyurethane Nanocomposites, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **4**, 4645-4653, 2016.
 103. Gurunathan T., Mohanty S., and Nayak S.K., Effect of Reactive Organoclay on Physico-chemical Properties of Vegetable Oil-Based Waterborne Polyurethane Nanocomposites, *RSC Adv.*, **5**, 11524-11533, 2015.
 104. Fu C., Hu X., Yang Z., Shen L., and Zheng Z., Preparation and

- Properties of Waterborne Bio-Based Polyurethane/Siloxane Cross-Linked Films by an In Situ Sol-Gel Process, *Prog. Org. Coat.*, **84**, 18-27, 2015.
105. Gao Z., Peng J., Zhong T., Sun J., Wang X., and Yue C., Biocompatible Elastomer of Waterborne Polyurethane Based on Castor Oil and Polyethylene Glycol with Cellulose Nanocrystals, *Carbohydr. Polym.*, **87**, 2068-2075, 2012.
 106. Cakić S.M., Ristić I.S., Cincović M.M., Stojiljković D.T., and Simendić J.B., Preparation and Characterization of Waterborne Polyurethane/Silica Hybrid Dispersions from Castor Oil Polyols Obtained by Glycolysis Poly(ethylene terephthalate) Waste, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **70**, 329-341, 2016.
 107. Cakić S.M., Ristić I.S., Stojiljković D.T., Nikolić N.N., Todorović B.Ž., and Radosavljević-Stevanović N.V., Effect of the Silica Nanofiller on the Properties of Castor Oil-Based Waterborne Polyurethane Hybrid Dispersions Based on Recycled PET Waste, *Polym. Bull.*, **76**, 1217-1238, 2019.
 108. Hao N., Wu J., Wan J., and Liu Zh., Morphology and Mechanical Properties of UV-Curable Castor Oil-Based Waterborne Polyurethane/Organic Montmorillonite Nanocomposites, *Plast., Rubber Compos.*, **46**, 346-354, 2017.
 109. Hormaiztegui M.E.V., Marin D., Gañán P., Stefani P.M., Mucci V., and Aranguren M.I., Nanocelluloses Reinforced Bio-Waterborne Polyurethane, *Polymers (Basel)*, **13**, 2853, 2021.
 110. Xia Y. and Larock R.C., Preparation and Properties of Waterborne Castor Oil-Based Polyurethane-Silica Nanocomposite Dispersions Through a Sol-Gel Process, *J. Macromol. Rapid Commun.*, **32**, 1331-1337, 2011.
 111. Mashhadi Farahani M., Honarkar H., and Ehsani M., Investigation of APTMS Effect on the Mechanical Properties of Waterborne Polyurethanes Based on Castor Oil, *15th International Seminar on Polymer Science and Technology*, Isfahan University of Technology, Iran, 8-10 October, 2022.
 112. Fu H., Wang Y., Li X., and Chen W., Synthesis of Vegetable Oil-Based Waterborne Polyurethane/Silver-Halloysite Antibacterial Nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, **126**, 86-93, 2016.
 113. Li K., Shen Y., Fei G., Wang H., and Li J., Preparation and Properties of Castor Oil/Pentaerythritol Triacrylate-Based UV Curable Waterborne Polyurethane Acrylate, *Prog. Org. Coat.*, **78**, 146-154, 2015.
 114. Honarkar H., Minoofar Gh., and Barikani M., Effect of the Type of Anionic Center on the Characteristics of Eco-Friendly Waterborne Polyurethane/Acrylate Hybrids, *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*, **153**, 1269-1275, 2022.
 115. Mishra V., Mohanty I., Patel M.R., and Patel K.I., Development of Green Waterborne UV-Curable Castor Oil-Based Urethane Acrylate Coatings: Preparation and Property Analysis, *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, **20**, 504-513, 2015.
 116. Liu K., Su Z., Miao S., Ma G., and Zhang S., UV-Curable Enzymatic Antibacterial Waterborne Polyurethane Coating, *Biochem. Eng. J.*, **113**, 107-113, 2016.
 117. Mohamed H.A., Badran B.M., Rabie A.M., and Morsi S.M.M., Synthesis and Characterization of Aqueous (Polyurethane/Aromatic Polyamide Sulfone) Copolymer Dispersions from Castor Oil, *Prog. Org. Coat.*, **77**, 965-974, 2014.
 118. Gurunathan T., Arukulab R., Chunga J.S., and Raob C.R.K., Development of Environmental Friendly Castor Oil-Based Waterborne Polyurethane Dispersions with Polyaniline, *Polym. Adv. Technol.*, **27**, 1535-1540, 2016.
 119. Dai M., Song P., and Zhang Y., Preparation and Characterization of Modified Castor Oil via Photo-Click Chemistry for UV-Curable Waterborne Polyurethane with Enhanced Water Resistance and Low Conductive Percolation Threshold, *J. Appl. Polym. Sci.*, **138**, 49913, 2021.
 120. Pradhan S., Waterborne Adhesives, *Green Adhesives: Preparation, Properties and Applications*, Wiley, 121-128, 2020.
 121. Rahman M.M. and Lee W.K., Properties of Isocyanate-Reactive Waterborne Polyurethane Adhesives: Effect of Cure Reaction with Various Polyol and Chain Extender Content, *J. Appl. Polym. Sci.*, **114**, 3767-3773, 2009.
 122. Yang D., Han L., Zhang H., and Qiu F., Monocomponent Waterborne Polyurethane Adhesives: Influence of the Cross-Linking Agent on Their Properties, *J. Macromol. Sci. Part A: Pure Appl. Chem.*, **48**, 277-283, 2011.
 123. Cakić S.M., Ristić I.S., Cincović M.M., Stojiljković D.T., János C.J., Miroslav C.J., and Stamenković J.V., Glycolized Poly(ethylene terephthalate) Waste and Castor Oil-Based Polyols for Waterborne Polyurethane Adhesives Containing Hexamethoxymethyl Melamine, *Prog. Org. Coat.*, **78**, 357-368, 2015.
 124. Zdrahala R.J. and Zdrahala I.J., Biomedical Applications of Polyurethanes: A Review of Past Promises, Present Realities, and a Vibrant Future, *J. Biomater. Appl.*, **14**, 67-90, 1999.
 125. Shin E.J. and Choi S.M., Advances in Waterborne Polyurethane-

- Based Biomaterials for Biomedical Applications, *Adv. Exp. Med. Biol.*, **1077**, 251-283, 2018.
126. Liang H., Liu L., Lu J., Chen M., and Zhang C., Castor Oil-Based Cationic Waterborne Polyurethane Dispersions: Storage Stability, Thermo-physical Properties and Antibacterial Properties, *Ind. Crops Prod.*, **117**, 169-178, 2018.
 127. Liu K., Miao S., Su Z., Sun L., Ma G., and Zhang S., Castor Oil-Based Waterborne Polyurethanes with Tunable Properties and Excellent Biocompatibility, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **118**, 1512-1520, 2016.
 128. Zhang Y., Zhang W., Wang X., Dong Q., Zeng, X., Quirino R.L., Lu Q., Wang Q., and Zhang C., Waterborne Polyurethanes from Castor Oil-Based Polyols for Next Generation of Environmentally Friendly Hair-Styling Agents, *Prog. Org. Coat.*, **142**, 105588, 2020.
 129. Zhang W., Zhang Y., Liang H., Liang D., Cao H., Liu C., Qian Y., Lu Q., and Zhang C., High Bio-Content Castor Oil Based Waterborne Polyurethane/Sodium Lignosulfonate Composites for Environmental Friendly UV Absorption Application, *Ind. Crops Prod.*, **142**, 111836, 2019.
 130. Zhang Y., Liu B., Huang K., Wang Sh., Quirino R.L., Zhang Zh., and Zhang Ch., Eco-Friendly Castor Oil-Based Delivery System with Sustained Pesticide Release and Enhanced Retention, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 37607-37618, 2020.
 131. Zhang H., Qin H., Li L., Zhou X., Wang W., and Kan C., Preparation and Characterization of Controlled-Release Avermectin/Castor Oil-Based Polyurethane Nanoemulsions, *J. Agric. Food Chem.*, **66**, 6552-6560, 2018.