

A Review on Chitosan-Containing Polyurethanes: Synthesis, Properties and Applications

Abbas Mohammadi*, Zahra Shahsanaei Goneirani, Alireza Fatahi

Department of Organic Chemistry and Polymer, Faculty of Chemistry, University of Isfahan,
Postal Code 81746-73441, Isfahan, Iran

Received: 20 January 2023, accepted: 10 April 2023

ABSTRACT

Today, the specialists' attention on polyurethanes is increasing day by day due to easy synthesis, available raw materials, favorable mechanical properties, biocompatibility, and the possibility of providing different products, such as water-based polyurethanes, foams, hydrogels and glues. Chitosan is a natural polymer that is extracted from the deacetylation of chitin and contains glucosamine and N-acetyl glucosamine units. This non-toxic natural polymer has very useful properties such as antimicrobial activity, biocompatibility, biodegradability, and tissue repair and regeneration effects. One of the weaknesses of chitosan is its poor solubility and processability due to its strong intra- and intermolecular hydrogen bonding. Therefore, chitosan has been used mainly in modified form or in combination with other polymers in various applications. The combination of synthetic polymers with natural polymers is of particular importance because natural polymers such as chitosan can show some properties such as biocompatibility, biodegradability, low toxicity, high cell viability, and internal tissue growth; while the synthetic polymers have other characteristics such as favorable processing, mechanical and physical properties, and appropriate chemical and thermal stability. Recently, chitosan has been used in combination with polyurethanes to improve its mechanical properties, thermal stability, biodegradability, antimicrobial properties and biological activity. During these studies, products in various forms such as composite, elastomer, fiber, foam, scaffold, and hydrogel have been prepared for different applications. In this review, polyurethanes containing chitosan and their synthesis methods for various applications are discussed. The products prepared in these studies have been suggested for various applications such as antibacterial coating, wound dressing, tissue engineering scaffold, fabric modification, fibers, hydrogels and foams.

Keywords:

polyurethane,
chitosan,
synthesis,
properties,
application

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: a.mohammadi@sci.ui.ac.ir

Please cite this article using:

Mohammadi A., Shahsanaei Goneirani Z., Fatahi A., A Review on Chitosan-Containing Polyurethanes: Synthesis, Properties and Applications, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **36**, 3-22, 2023.

مروری بر پلی یورتان‌های دارای کیتوسان: سنتز، خواص و کاربردها

عباس محمدی*، زهرا شاه‌سنایی گنیرانی، علیرضا فتاحی

اصفهان، دانشگاه اصفهان، دانشکده شیمی، گروه شیمی آلی و پلیمر، کد پستی ۸۱۷۴۶-۷۳۴۴۱

دریافت: ۱۴۰۱/۱۰/۳۰، پذیرش: ۱۴۰۲/۱/۲۱

چکیده

امروزه توجه به پلی یورتان‌ها به دلیل سنتز آسان، مواد اولیه در دسترس، خواص مکانیکی مطلوب، زیست‌سازگاری و امکان ارائه محصولات متفاوت به شکل پلی یورتان‌های آب‌پایه، اسفنج، هیدروژل و چسب در حال افزایش است. کیتوسان پلیمری طبیعی بوده که از استیل‌زدایی کیتین استخراج می‌شود و دارای واحدهای گلوکوز آمین و N-استیل گلوکوز آمین است. این پلیمر طبیعی غیرسمی، خواص بسیار مفیدی نظیر فعالیت ضد میکروبی، زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری و آثار ترمیم و بازسازی بافت را دارد. از ضعف‌های کیتوسان می‌توان به حل‌پذیری و فرایندپذیری ضعیف به دلیل تعدد پیوندهای هیدروژنی درون و بین مولکولی قوی آن اشاره کرد. از این رو، به‌طور عمده از کیتوسان به صورت اصلاح‌شده یا در ترکیب با سایر پلیمرها در کاربردهای گوناگون استفاده شده است. ترکیب پلیمرهای سنتزی با پلیمرهای طبیعی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است، زیرا پلیمرهای طبیعی مانند کیتوسان می‌توانند برخی از خواص مانند زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری، سمیت کم، زنده‌مانی یاخته‌ای زیاد و رشد ذاتی بافت را نشان دهند، در حالی که پلیمرهای سنتزی ویژگی‌های دیگری مانند فرایندپذیری مطلوب، خواص فیزیکی و مکانیکی و پایداری شیمیایی و گرمایی مناسب را دارند. اخیراً از کیتوسان به‌منظور بهبود در خواص مکانیکی، پایداری گرمایی، زیست‌تخریب‌پذیری، خاصیت ضد میکروبی و فعالیت زیستی در ترکیب با پلی یورتان‌ها استفاده شده است. طی این مطالعات، محصولات گوناگونی مانند کامپوزیت، الاستومر، لیاف، اسفنج، داربست و هیدروژل برای کاربردهای مختلف تهیه شده است. در این مقاله، پلی یورتان‌های دارای کیتوسان و روش‌های سنتز آن‌ها برای کاربردهای مختلف مرور شده است. محصولات تهیه‌شده در این مطالعات برای کاربردهای متنوع نظیر اصلاح پارچه‌ها و در تهیه پوشش‌های ضدباکتری، زخم‌پوش‌ها، داربست‌های مهندسی بافت، لیاف، هیدروژل و اسفنج پیشنهاد شده‌اند.

واژه‌های کلیدی

پلی یورتان،
کیتوسان،
سنتز،
خواص،
کاربرد

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

a.mohammadi@sci.ui.ac.ir

فهرست مطالب

۱- مقدمه.....	۵
۲- پلی‌یورتان‌های دارای کیتوسان.....	۶
۱-۲ الاستومرهای پلی‌یورتانی دارای کیتوسان.....	۶
۱-۲-۱ کامپوزیت‌ها و نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان دارای کیتوسان.....	۷
۲-۲ پلی‌یورتان آب‌پایه دارای کیتوسان.....	۸
۲-۲-۱ کامپوزیت‌ها و نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان آب‌پایه دارای کیتوسان.....	۹
۲-۳ الیاف پلی‌یورتانی دارای کیتوسان.....	۱۰
۲-۴ اسفنج‌های پلی‌یورتانی دارای کیتوسان.....	۱۲
۲-۵ هیدروژل‌های پلی‌یورتانی دارای کیتوسان.....	۱۳
۲-۶ سایر کاربردها.....	۱۴
۲-۶-۱ اصلاح پارچه‌ها با پلی‌یورتان‌های دارای کیتوسان.....	۱۴
۲-۶-۲ پلی‌یورتان‌های خودترمیم دارای کیتوسان.....	۱۵
۲-۶-۳ پوشش‌ها و غشاهای زیستی پلی‌یورتانی دارای کیتوسان.....	۱۶
۲-۶-۴ زیست‌چسب‌های پلی‌یورتانی دارای کیتوسان.....	۱۷
۳- نتیجه‌گیری.....	۱۸
۴- مراجع.....	۱۸

۱- مقدمه

در ۱۹۳۰ میلادی، Otto Bayer پلی‌یورتان‌ها (polyurethanes, PUs) را در آلمان معرفی کرد. سپس، این پلیمرها با گذشت زمان به دلیل خواص منحصر به فرد فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی توسعه یافتند و در زمینه‌های مختلف نظیر پزشکی، نساجی و حمل‌ونقل به صورت اسفنج‌های سخت و نرم، پوشش‌ها، الیاف، چسب‌ها، درزگیرها و الاستومرها استفاده شده‌اند [۶-۱]. پلی‌یورتان‌ها از لحاظ شکل‌شناسی از دو قطعه نرم و سخت تشکیل شده‌اند که برهم‌کنش آن‌ها می‌تواند روی خواص کشسانی، گرمایی، سختی و مقاومت پارگی اثرگذار باشد. قطعه نرم شامل پلی‌ال‌هاست و قطعه سخت از واکنش ایزوسیانات‌ها و زنجیرافزاها ایجاد می‌شود. در صورت تغییر هر یک از این قطعه‌ها، دستیابی به خواص جدید در پلی‌یورتان‌ها امکان‌پذیر است [۹-۷].

پلی‌یورتان‌ها از واکنش شیمیایی بین دی‌ایزوسیانات‌ها و دی‌پلی‌ال‌ها تشکیل می‌شوند. برخی از افزودنی‌ها را می‌توان طی فرایند تولید پلی‌یورتان برای کنترل واکنش، بهبود شرایط واکنش و نیز اصلاح خواص محصول نهایی استفاده کرد. افزودنی‌های مصرفی در پلی‌یورتان‌ها شامل کاتالیزورها، زنجیرافزاها، عوامل ایجاد اتصال عرضی، پرکننده‌ها، رطوبت‌زداها و عوامل اسفنج‌زا هستند [۱۱، ۱۰]. با توجه به تنوع فرمول‌بندی پلی‌یورتان‌ها می‌توان این پلیمرها را به صورت محصولاتی مانند اسفنج‌های سخت و انعطاف‌پذیر، پوشش‌ها، چسب‌ها، درزگیرها، الاستومرها، پیوندها (binders) و

پلی‌یورتان‌های آب‌پایه تهیه کرد. کیتوسان (chitosan, CS) به‌عنوان یکی از مهم‌ترین ناجورپلی‌ساکاریدها در طبیعت، از استیل‌زدایی کیتین استخراج می‌شود. این پلیمر دارای واحدهای گلوکوزآمین و N-استیل گلوکوزآمین است که از پیوندهای β -(۴-۱) گلیکوزیدی به هم متصل شده‌اند [۱۳، ۱۲]. میگو و خرچنگ رایج‌ترین منابعی هستند که به‌عنوان مواد خام برای تهیه کیتوسان استفاده می‌شوند [۱۸-۱۴].

کیتوسان دارای خواص مفید بسیاری از جمله فعالیت ضد میکروبی، زیست‌سازگاری، سمیت کم، زیست‌تخریب‌پذیری و آثار بازسازی بافت است [۲۰، ۱۹]. خاصیت ضد میکروبی کیتوسان و مشتقات یا مخلوط‌های آن به دلیل برهم‌کنش‌های الکتروستاتیک بین پلیمر پلی‌کاتیونی و اجزای آنیونی باکتری‌هاست. افزون بر این، کیتوسان با درجه استیل‌زدایی بیشتر، مهارکننده قوی‌تری برای رشد میکروب است. در pH بیش از pK_a ، آثار آب‌گریزی، تشکیل کی‌لیت با دیواره یاخته‌ای و برهم‌کنش الکتروستاتیک هنگام تماس با میکروب‌ها موجب مهار رشد آن‌ها می‌شود [۲۱].

فعالیت کیتوسان و مشتقات آن نسبت به باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی متفاوت است و این تفاوت در فعالیت را می‌توان به تفاوت در ترکیب دیواره یاخته‌ای مرتبط دانست. دیواره یاخته‌ای باکتری‌های گرم مثبت برخلاف باکتری‌های گرم منفی بدون غشای خارجی است. رایج‌ترین مدل شامل جذب الکتروستاتیکی گروه‌های کاتیونی سطح کیتوسان به سمت اجزای دارای بار منفی موجود در سطح باکتری است [۲۴-۲۲]. برهم‌کنش الکتروستاتیکی با توجه به نوع گونه‌های باکتریایی متفاوت عمل می‌کند. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، در باکتری‌های گرم مثبت، پپتیدوگلیکان‌های موجود در دیواره یاخته‌ای آب‌کافت شده و به نشت اجزای داخل یاخته منجر می‌شود. در گونه‌های باکتریایی گرم منفی، کیتوسان می‌تواند با ایجاد نوعی پیوند یونی، تغییراتی در نفوذپذیری پوشش خارجی ایجاد کند. این تغییرات به جلوگیری از انتقال مواد مغذی به داخل یاخته و ایجاد فشار اسمزی داخلی منجر می‌شود. در نهایت، یاخته به دلیل کمبود مواد مغذی از بین می‌رود.

کیتوسان به دلیل پیوند هیدروژنی درون و بین مولکولی قوی حل‌پذیری ضعیفی در آب دارد. این مسئله در کاربرد زیست‌پزشکی کیتوسان در pH فیزیولوژیکی ۷/۴ محدودیت ایجاد می‌کند [۲۶، ۲۵]. بنابراین از کیتوسان به‌طور عمده به صورت اصلاح‌شده یا در ترکیب با سایر پلیمرها برای توسعه فعالیت‌های زیستی جدید و بهبود خواص مکانیکی آن استفاده می‌شود [۲۷].

در این مطالعه، اهمیت استفاده از کیتوسان به‌عنوان پلیمر طبیعی و پلی‌یورتان به‌عنوان پلیمر سنتزی بررسی شده است. پلیمرهای

۲-۱ الاستومرهای پلی‌یورتانی دارای کیتوسان

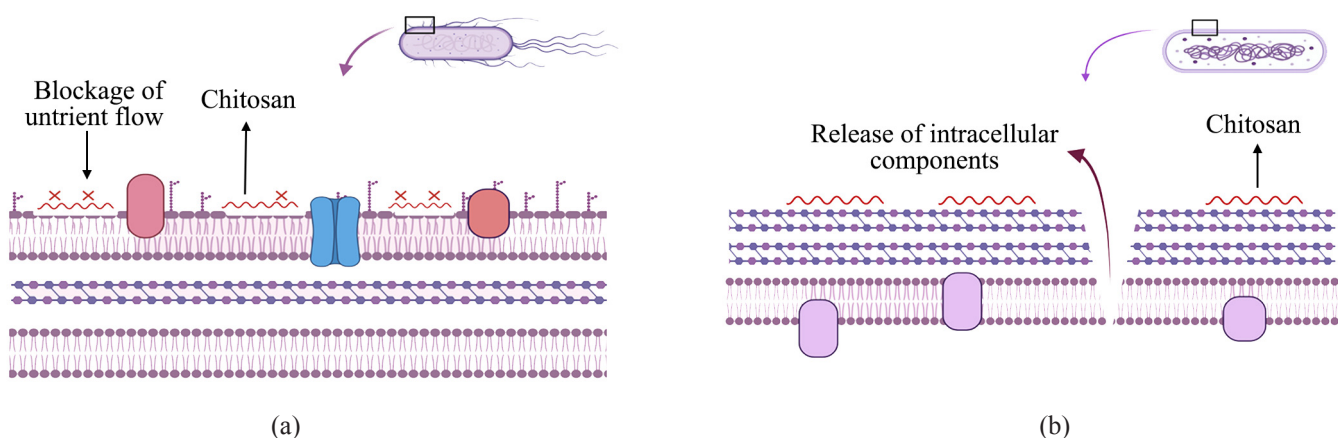
الاستومرهای پلی‌یورتانی احتمالاً شکل‌پذیرترین گروه پلیمرها هستند، زیرا می‌توان آن‌ها را قالب‌گیری، تزریق، اکستروژن و بازیافت کرد. از این ترکیبات به‌طور گسترده به‌عنوان مواد مهندسی در صنایع مختلف استفاده می‌شود و به دلیل داشتن خواص منحصربه‌فرد به‌خوبی شناخته شده‌اند. الاستومرهای پلی‌یورتانی در زمینه‌های زیست‌پزشکی، جایگزین سایر پلیمرهای سنتزی و طبیعی مانند لاستیک طبیعی، پلی‌اتیلن، پلی‌(وینیل کلراید)، فلئوروپلیمرها و سیلیکون‌ها می‌شوند. زیرا، خواص مکانیکی جالبی دارند، رفتار بافت‌های مختلف را تقلید می‌کنند و با توجه به تشابه پیوند یورتان با پیوند پپتیدی موجود در پروتئین‌ها زیست‌سازگاری نسبتاً خوبی دارند. بنابراین در ساخت بخیه‌های جذب‌پذیر و جذب‌ناپذیر، دریچه‌های قلب، غشاهای دیالیز، سوندها و بالون‌های داخل‌اُورت کاربرد دارند. تغییرات زیادی در ساختار پلی‌یورتان برای تهیه الاستومر پلی‌یورتانی زیست‌تخریب‌پذیر با گنجاندن زنجیرافزاهای مناسب در زنجیر اصلی پلی‌یورتان مانند کیتین، کیتوسان و نشاسته به‌منظور افزایش آثار ضدانعقادی (anti-thrombogenicity) و زیست‌سازگاری انجام می‌شود [۲۸].

الاستومرهای پلی‌یورتانی دارای کیتوسان طی فرایند دومرحله‌ای سنتز می‌شوند. در مرحله اول پیش‌پلیمر پلی‌یورتان با انتهای ایزوسیانات تهیه شده و در مرحله دوم ترکیبی از کیتوسان و زنجیرافزا (به‌عنوان مثال ۴،۱-بوتان‌دی‌ال) به پیش‌پلیمر پلی‌یورتان اضافه می‌شود. پیش از افزودن کیتوسان به پیش‌پلیمر پلی‌یورتان، کیتوسان با نسبت حجمی ۳:۱ آب مقطر و هیدروژن پراکسید مخلوط و به مدت ۴۸ h در دمای معمولی هم‌زده می‌شود. هیدروژن پراکسید باعث شکستن پیوندهای ۴،۱- β -D-گلوکوزید کیتوسان و تشکیل اولیگوساکاریدها می‌شود.

طبیعی مانند کیتوسان برخی از خواص مانند زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری، سمیت کم، بهبود زنده‌مانی یاخته‌ای و رشد ذاتی بافت را فراهم می‌سازند و پلیمرهای سنتزی نیز خواص دیگری مانند خواص فیزیکی و مکانیکی و پایداری شیمیایی و گرمایی را بهبود می‌دهند. افزون بر این، مطالعات درباره استفاده از پلی‌یورتان‌های دارای کیتوسان در کاربردهای مختلف مانند تهیه الاستومرها، پلی‌یورتان‌های آب‌پایه، هیدروژل‌ها، الیاف و اسفنج‌ها بررسی شده است. همچنین به استفاده از کیتوسان در پلی‌یورتان‌ها برای کاربردهای جدیدی مانند اصلاح پارچه و خودترمیمی و تهیه پوشش، غشا و زیست‌چسب‌ها نیز اشاره شده است.

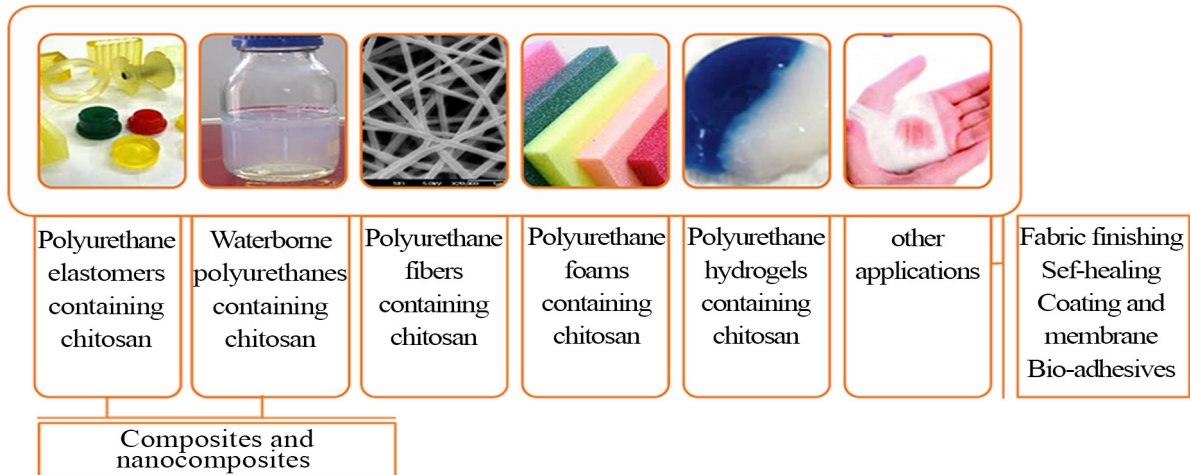
۲- پلی‌یورتان‌های دارای کیتوسان

اصلاح پلیمرهای سنتزی با پلیمرهای طبیعی به‌طور عمده به‌کمک پلی‌ساکاریدهایی مانند کیتوسان انجام می‌شود که فرایند مناسبی برای توسعه مواد طبیعی است. پلی‌یورتان‌های دارای کیتوسان به دلیل انعطاف‌پذیری غیرعادی در خواص مکانیکی و زیستی طیف گسترده‌ای از کاربردها را ارائه می‌دهند. افزودن کیتوسان به پلی‌یورتان در نقش‌های مختلف مثل زنجیرافزا، عامل اتصال عرضی و به‌صورت اصلاح‌شده باعث بهبود خواص مکانیکی، پایداری گرمایی، زیست‌تخریب‌پذیری و فعالیت ضدباکتریایی می‌شود. پلی‌یورتان‌های دارای کیتوسان همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، می‌توانند در زمینه‌های مختلف به‌کار گرفته شوند.



شکل ۱- اثر اتصال کیتوسان به پوشش خارجی باکتری‌های (a) گرم منفی و (b) گرم مثبت.

Fig. 1. Effect of chitosan binding to the outer envelope of bacteria (a) gram-positive and (b) gram-negative.



شکل ۲- کاربردهای مختلف پلی‌یورتان‌های دارای کیتوسان.

Fig. 2. Different applications of polyurethanes containing chitosan.

توربین بادی در مقیاس گسترده استفاده می‌شود. حتی با افزودن کیتوسان به این نانوکامپوزیت‌ها به دلیل خاصیت ضد میکروبی کاربردهای پزشکی نیز خواهند داشت [۳۱]. در ۲۰۱۹ میلادی [۳۲] فیلم‌های بسته‌بندی مواد غذایی زیست‌تخریب‌پذیر از پلی‌یورتان بر پایه روغن ماهوآ و کیتوسان ساخته شد که با نسبت‌های مختلف نانوذرات روی اکسید (ZnO) ترکیب شده بود. فیلم کامپوزیتی کیتوسان-پلی‌یورتان با نسبت وزنی ۰/۷۵:۰/۲۵ و ۵٪ وزنی ZnO به‌عنوان ترکیب بهینه تهیه شد. کیتوسان باعث بهبود خواص سدی در برابر اکسیژن و افزایش کشش در نقطه پارگی فیلم‌ها شد. در حالی که PU سرعت انتقال بخار آب و قابلیت ترشدن سطحی فیلم‌ها را به‌طور مثبتی تغییر داد. افزودن نانوذرات ZnO باعث بهبود شایان توجه خواص مکانیکی و ویژگی‌های ضد میکروبی فیلم‌ها شد. با توجه به خواص پلی‌یورتان، کیتوسان و ZnO، این فیلم‌های کامپوزیتی می‌توانند در کاربردهای بسته‌بندی مواد غذایی جایگزین کیسه‌های پلی‌اتیلنی متداول شوند و اثربخشی بیشتری برای جلوگیری از رشد میکروب و افزایش ماندگاری مواد غذایی داشته باشند.

Wang و همکاران [۳۳] غشای فراصافشی پلی‌اترسولفون را از پوشش کامپوزیتی کربوکسی متیل کیتوسان-نقره-پلی‌یورتان با خواص دوگانه ضد جرم‌گرفتگی و ضدباکتری تهیه کردند. به‌طور معمول به‌منظور ایجاد پیوند با گروه‌های آمین و کربوکسیل کیتوسان به کاتالیزگرهای کربودی‌ایمیدی نیاز است. در این مطالعه، درشت مولکول O-کربوکسی متیل کیتوسان به‌طور مستقیم با کاتکول در غیاب کاتالیزگرهای کربودی‌ایمیدی واکنش نشان داد. سپس، گروه‌های کربوکسیل و آمین در زنجیرهای کربوکسی متیل کیتوسان و

استون به‌عنوان ضدحلال به محلول حاصل از اولیگوساکاریدها اضافه شده و جامد رسوب داده‌شده جمع‌آوری و به مدت ۲۴ h در خلأ خشک می‌شود. در نهایت، کیتوسان اصلاح‌شده در دی‌متیل سولفوکسید حل شده و در تهیه پلی‌یورتان استفاده می‌شود. نتایج این مطالعه نشان داد، پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی کیتوسان و پلی‌یورتان به پخش کیتوسان در ماتریس پلی‌یورتان و بهبود خواص مکانیکی، استحکام کششی، انعطاف‌پذیری و خواص زیستی الاستومری منجر می‌شود که به‌عنوان نخ بخیه کاربرد دارد [۲۹].

در پژوهشی Zia و همکاران [۳۰] الاستومر پلی‌یورتانی بر پایه کیتوسان را با روش پلیمر شدن مرحله‌ای با استفاده از پلی‌کاپرولاکتون) و ۴،۲-تولون دی‌ایزوسیانات تهیه کردند. پیش‌پلیمر پلی‌یورتان تهیه‌شده با نسبت‌های مولی مختلف کیتوسان و ۴،۱-بوتان‌دی‌ال گسترش یافت. واکنش گروه یورتان به‌طور عمده با گروه NH_2 کیتوسان رخ داد که در آن پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی قوی و هیچ ممانعت فضایی وجود نداشت. اگرچه در دو موقعیت باقی‌مانده کیتوسان (C6 OH و C3 OH) نیز تا حدودی واکنش با گروه یورتانی مشاهده شد. مولکول‌های کیتوسان به‌خوبی در پلیمر توزیع شدند و واکنش کیتوسان سه‌عاملی با پیش‌پلیمر PU به تشکیل ساختار شبکه‌ای سه‌بعدی منجر شد که با افزایش غلظت کیتوسان، پایداری افزایش و ترک‌خوردگی کاهش یافت.

۱-۱-۲ کامپوزیت‌ها و نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان دارای کیتوسان

نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتان به دلیل فرایند آسان، چسبندگی و چقرمگی خوب و نیز دوام و ماندگاری زیاد در کاربردهای گوناگون نظیر قطعات خودرو، ساخت‌وساز، صنعت کفش و الکترونیک و

پلی‌یورتانی در فاز آبی پراکنده شده‌اند. دلیل پراکندگی این ذرات آب‌گریز در فاز آبی، وجود امولسیون‌کننده در زنجیر اصلی پلیمر است. این امولسیون‌کننده به دو دسته امولسیون‌کننده‌های یونی و غیر یونی تقسیم می‌شوند [۴۳]. معمولاً با افزایش مقدار امولسیون‌کننده، اندازه ذرات پلی‌یورتانی توزیع شده در آب کاهش می‌یابد [۴۴].

برای سنتز پلی‌یورتان‌های آب‌پایه روش‌های مختلفی معرفی شده است که متداول‌ترین آن‌ها روش پیش‌پلیمر است. در این فرایند ابتدا پیش‌پلیمر با انتهای ایزوسیاناتی از واکنش دی‌ال‌ها یا پلی‌ال‌های مناسب با مقادیر اضافی از دی‌ایزوسیانات‌ها تهیه شده و سپس زنجیرافزا و امولسیون‌کننده اضافه می‌شود تا پراکنش پلیمر را در آب امکان‌پذیر سازد [۴۵]. از سایر روش‌ها می‌توان روش استون، مذاب داغ و کتامین-کتازین را نام برد که از میان روش‌های نام‌برده، فرایند استون متداول‌ترین روش برای سنتز پلی‌یورتان آب‌پایه است. در این روش از استون به‌عنوان حلال به‌منظور کنترل گرانروی طی مرحله زنجیرافزایی استفاده می‌شود. در نهایت، پلی‌یورتان با وزن مولکولی زیاد تهیه شده و در نهایت نیز استون تحت خلأ خارج می‌شود [۴۶، ۴۷].

Arshad و همکاران [۴۸] مجموعه‌ای از پلی‌یورتان‌های آب‌پایه دارای کیتوسان را تهیه کردند. سنتز در سه مرحله انجام شد. در مرحله اول، پلی‌(اتیلن‌گلیکول)، دی‌متیلول پروپیونیک اسید و ایزوفوران دی‌ایزوسیانات برای تشکیل پیش‌پلیمر پلی‌یورتان با انتهای ایزوسیانات (NCO) واکنش دادند. در مرحله دوم، با استفاده از تری‌اتیل‌آمین خنثی‌سازی انجام شد. در مرحله آخر با افزودن نسبت‌های مولی مختلف کیتوسان حل شده در استیک اسید و واکنش گروه‌های NH_2 کیتوسان با انتهای ایزوسیاناتی، زنجیرافزایی انجام شد. در نهایت، با اضافه کردن مقدار آب محاسبه شده، پراکنه تشکیل شد (شکل ۳). نتایج این مطالعه نشان داد، پراکنه پلی‌یورتان آب‌پایه دارای کیتوسان تهیه شده می‌تواند بدون اثر منفی بر خواص استحکامی منسوجات پلی‌استر-پنبه باعث بهبود فعالیت‌های ضدباکتریایی آن‌ها شود.

Xu و همکاران [۴۹] با هم‌گذاری (assembly) پلی‌الکترولیتی در امولسیون آبی، مجموعه‌ای از نانوذرات کمپلکس یونی هسته-پوسته دارای پلی‌یورتان آنیونی و کیتوسان کاتیونی را سنتز کردند. بدین روش که ابتدا از پلی‌(تترامیلن اکسید) گلیکول، ایزوفوران دی‌ایزوسیانات، دی‌متیلول پروپیونیک اسید و تری‌اتیل‌آمین برای سنتز پلی‌یورتان آب‌پایه آنیونی استفاده شد. هنگامی که محلول کیتوسان کاتیونی از راه کمپلکس یونی به پلی‌یورتان آب‌پایه آنیونی اضافه شود، کیتوسان و پلی‌یورتان با برهم‌کنش الکتروستاتیک لایه‌های فشرده $\text{H}_3\text{N}^+\text{-COO}^-$ را تشکیل

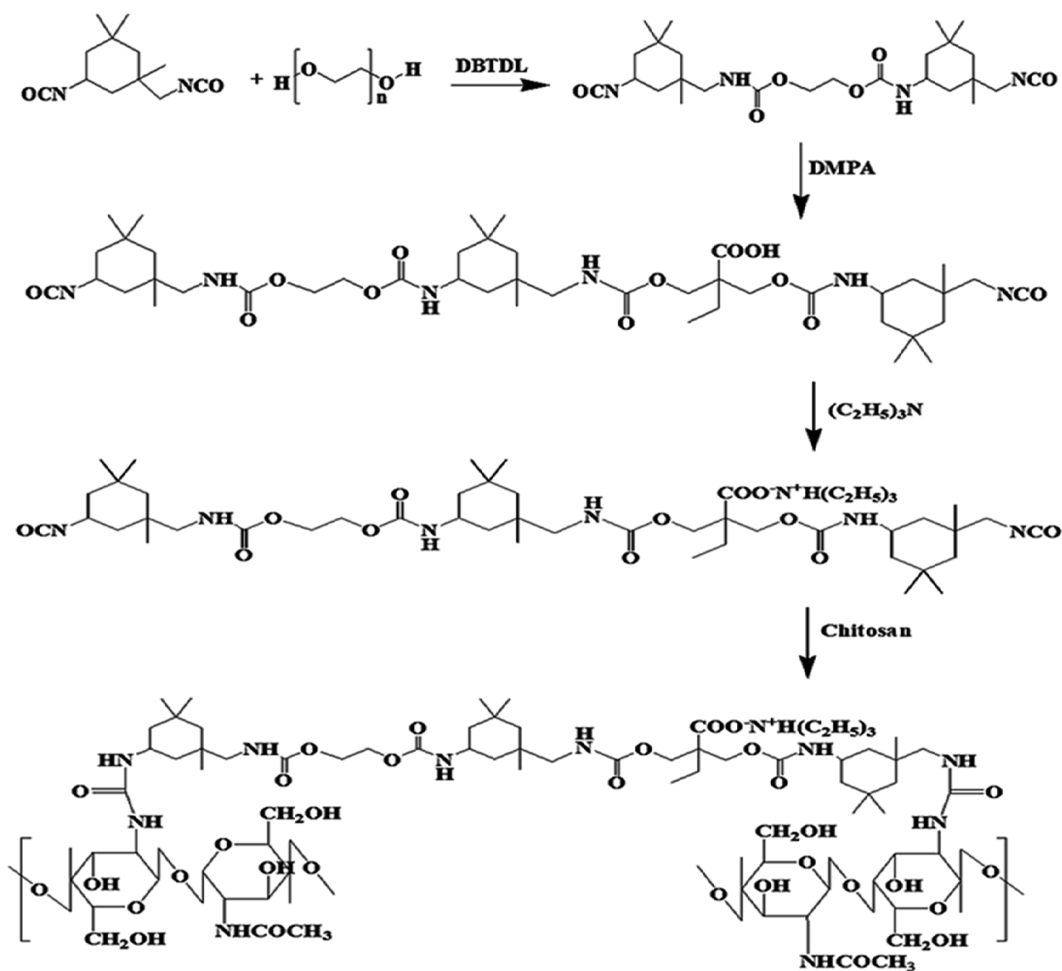
بخش‌های کاتکول باقی‌مانده، Ag^+ را به نانوذرات نقره کاهش دادند که پوشش و بارگذاری نانوذرات نقره با کاهش در محل انجام شود. پس از آن، پلی‌یورتان سنتز شده دارای بخش‌های پلی‌(اتیلن‌گلیکول) و گروه‌های انتهای NH_2 روی پوشش‌های اکسید شده لنگر انداخت. افزون بر این، کیتوسان درشت‌مومولکول می‌توانست موقعیت‌های اتصال عرضی را در مقیاس بزرگ ایجاد کند و پوشش‌های پایدارتری نسبت به مولکول‌های کوچک لیزین تشکیل دهد. بنابراین پوشش کامپوزیتی لیزین-نقره-پلی‌یورتان برای مقایسه استفاده شدند. پوشش کربوکسی‌متیل کیتوسان-نقره-پلی‌یورتان می‌توانست *E. coli* و *S. aureus* چسبیده به غشا یا معلق در محیط را از بین ببرد و در برابر جرم‌گرفتگی ناشی از پروتئین و باکتری مقاومت کند. افزون بر این، پوشش می‌تواند ذرات نقره را برای استفاده دوباره پس از فرایند بارگیری کند.

نجف‌آبادی و همکاران [۳۴] فیلم نانوکامپوزیتی پلی‌یورتان دارای نانوصفحه‌های گرافن اکسید اصلاح شده با کیتوسان (PU/CS-GO) را سنتز کردند. فیلم پلی‌یورتان تهیه شده دارای نانوصفحه‌های گرافن اکسید اصلاح شده با کیتوسان دمای انتقال شیشه‌ای و مدول ذخیره‌سازی بیشتری نسبت به نمونه دارای گرافن اکسید اصلاح نشده بود. افزون بر این، نانوکامپوزیت اصلاح شده، زیست‌سازگاری بهتر و فعالیت ضدباکتریایی بیشتری را در برابر باکتری‌های گرم مثبت *S. aureus* و گرم منفی *E. coli* نشان داد. این مشاهدات به فعالیت ضدباکتریایی قوی کیتوسان متصل به سطوح گرافن اکسید نسبت داده شده است و نیز کیفیت پراکندگی نانوصفحه‌ها را در ماتریس پلی‌یورتان بهبود می‌بخشد که باعث تماس بیشتر باکتری‌ها با نانوصفحه‌ها می‌شود. نتایج نشان داد، نانوکامپوزیت PU/CS-GO را می‌توان به‌عنوان ماده مؤثر در زخم‌پوش ضدباکتری استفاده کرد.

۲-۲ پلی‌یورتان آب‌پایه دارای کیتوسان

در سنتز پلی‌یورتان‌ها از حلال‌ها و ترکیبات آلی فرار استفاده شده که باعث ایجاد مشکلات جدی در محیط زیست و سلامتی انسان‌ها می‌شود. در سالیان اخیر، پلی‌یورتان‌های آب‌پایه به‌منظور رفع این مشکلات توسعه یافته‌اند [۳۷-۳۵]. پلی‌یورتان‌های متداول در محیط آبی پراکنش خوبی ندارند. بنابراین، اصلاح ساختار اصلی آن‌ها به‌منظور ایجاد پراکنه‌ای پایدار در آب ضروری است [۳۸]. اخیراً پلی‌یورتان‌های آب‌پایه به‌دلیل گرانروی کم، قدرت چسبندگی زیاد به انواع سطوح و قابلیت پخش راحت انواع افزودنی‌ها بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۴۲-۳۹].

پلی‌یورتان آب‌پایه، سامانه کلوییدی است که ذرات آب‌گریز



شکل ۳- روش سنتز پلی یورتان‌های آب پایه دارای کیتوسان

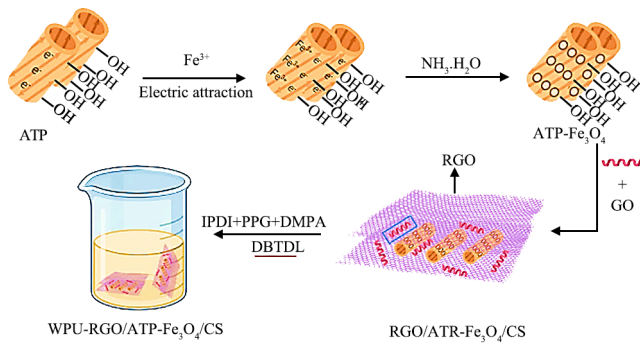
Fig. 3. Synthesis method of waterborne polyurethanes containing chitosan.

خواص مکانیکی ضعیف به دلیل وجود گروه‌های یونی آب دوست یا بخش‌های محلول در آب را دارند. افزون بر این به رطوبت و سایر محیط‌های شیمیایی نیز حساس هستند. این باعث می‌شود، خواص مکانیکی، پایداری گرمایی و مقاومت شیمیایی ضعیف‌تری در مقایسه با پلی یورتان‌های حلال پایه داشته باشند. با وجود این، اقدام‌هایی مانند اختلاط، ایجاد اتصال‌های عرضی یا شبکه‌های درهم‌نقوذاً برای بهبود خواص پلی یورتان‌های آب پایه انجام شده است. افزون بر این، راهکارهای بر پایه نانوفناوری در قالب نانوکامپوزیت پلیمری می‌تواند به طور مؤثری مشکل مرتبط با پلی یورتان‌های آب پایه را برطرف کند. نانوکامپوزیت‌های پلی یورتان آب پایه متعددی در مطالعات گزارش شده است که پس از گنجاندن مقدار کمی از نانوپرکننده‌ها در پلیمر، بهبود چشمگیری در خواص مکانیکی نشان داده‌اند. از انواع مختلفی از نانوپرکننده‌ها مانند اکسیدهای گرافن، روی اکسید، نانوذرات نقره، نانورس و نانولوله‌های کربن عامل‌دار در ساخت نانوکامپوزیت‌ها

می‌دهند که به تشکیل نانوذرات PU-c-CS با ساختار هسته-پوسته منجر می‌شود. برتری شایان توجه این ساختار ترکیب خواص زیستی و مکانیکی کیتوسان و پلی یورتان است. آزمایش‌های کشت یاخته (HUVECs) نشان داد، فیلم PU-c-CS سمیت یاخته‌ای بسیار کمی را نشان می‌دهد و چسبندگی و تکثیر یاخته را با توجه به بار مناسب و دامنه آب‌گریز و آب دوست آسان می‌کند. در حالی که فیلم پلی یورتان با بار منفی و فیلم کیتوسان با بار مثبت به تنهایی برای چسبندگی و تکثیر یاخته مناسب نبودند. نتایج نشان داد، PU-c-CS برای کاربردهای عملی مواد کاشت‌پذیر بسیار مفید است.

۲-۱-۲ کامپوزیت‌ها و نانوکامپوزیت‌های پلی یورتان آب پایه دارای کیتوسان

از پلی یورتان آب پایه به دلیل مقاومت در برابر سایش، ایمنی و آسانی اصلاح، در زندگی روزمره زیاد استفاده می‌شود. پلی یورتان‌های آب پایه با وجود برتری‌های نام برده، برخی مشکلات جدی مانند



شکل ۴- روش ساخت کامپوزیت‌های WPU-RGO/ATP-Fe₃O₄/CS
Fig. 4. The fabrication procedure of WPU-RGO/ATP-Fe₃O₄/CS composites.

مغناطیسی به دست آید. به منظور تهیه نانوکامپوزیت‌ها، مقادیر مختلف نانوذره مغناطیسی تهیه شده به پلی‌یورتان آب پایه افزوده شد (شکل ۴). با افزایش محتوای نانوذره تهیه شده در کامپوزیت‌های پلی‌یورتانی، خواص الکتریکی و مغناطیسی، پایداری گرمایی و استحکام کششی نانوکامپوزیت‌ها بهبود یافت.

Mo و همکاران [۵۳] پوشش‌های پلی‌یورتان آب پایه دارای مونت‌موریلونیت‌های اصلاح شده با کیتوسان را برای افزایش مقاومت در برابر آب و محافظت در برابر خوردگی در ورقه‌های فولادی تهیه کردند. بدین منظور، ابتدا از راه واکنش تبادل یونی در فضای بین لایه‌های مونت‌موریلونیت قرار گرفت. اصلاح مونت‌موریلونیت با کیتوسان ظرفیت بارگذاری Ce³⁺ را در مونت‌موریلونیت افزایش داد و پایداری پراکنه پلی‌یورتان آب پایه بهبود یافت (شکل ۵). نتایج این مطالعه نشان داد، افزودن نانوذرات مونت‌موریلونیت اصلاح شده با کیتوسان در پوشش‌های پلی‌یورتانی باعث ایجاد پیوندهای هیدروژنی کیتوسان با گروه‌های هیدروکسیل سطحی و بهبود قدرت چسبندگی می‌شود. همچنین، افزایش چگالی اتصال عرضی، ریزحفره‌ها و نقاط نقص در پوشش را کاهش می‌دهد و از نفوذ و انتشار مولکول‌های آب در سطح ماتریس جلوگیری می‌کند که باعث بهبود مقاومت در برابر آب و خوردگی می‌شود.

۲-۳ الیاف پلی‌یورتانی دارای کیتوسان

الکترورسی روشی است که می‌توان آن را برای تولید الیاف در مقیاس نانو و با نسبت سطح به حجم زیاد با استفاده از گستره‌ای از پلیمرهای طبیعی و سنتزی به کار گرفت [۵۴، ۵۵]. استفاده از پلی‌یورتان به تنهایی در ساخت نانوالیاف باعث ایجاد محدودیت‌های عمده‌ای در تخریب آهسته آن تحت تأثیر باکتری‌ها و ویروس‌ها می‌شود. با وجود

استفاده شده است. افزون بر این، پرکننده‌های زیستی مختلفی مانند کربوکسی‌متیل‌کیتوسان نیز به منظور بهبود خواص پلی‌یورتان‌های آب پایه به کار گرفته شده‌اند [۵۰].

Zhang و همکاران [۵۱] مجموعه‌ای از مواد کامپوزیتی با ترکیب کربوکسی‌متیل‌کیتوسان را در پلی‌یورتان آب پایه بر پایه روغن کرچک تهیه کردند که به تشکیل شبکه‌های پلیمری نیمه‌درهم‌نفوذی (semi-IPNs) منجر شد. از آنجا که کیتوسان حل‌پذیری ضعیفی در آب دارد و باید آن را در محلول‌های استیک اسید حل کرد، وجود باقی‌مانده اسید می‌تواند بر پایداری پراکنش پلی‌یورتان آب پایه طی فرایند ترکیب اثر بگذارد. بنابراین، با وارد کردن کربوکسی‌متیل‌کیتوسان با حل‌پذیری خوب در آب به ماتریس پلی‌یورتان آب پایه، مواد پلیمری سازگار با محیط‌زیست تهیه شد. با تغییر محتوای کربوکسی‌متیل‌کیتوسان از ۰٪ تا ۱۰٪ چگالی اتصال عرضی از ۱۱/۹۷ mol/m³ به ۱۷۸/۶۷ mol/m³ افزایش یافت که به افزایش بخش سخت فیلم‌ها و برهم‌کنش پیوند هیدروژنی قوی بین پلی‌یورتان‌ها و کربوکسی‌متیل‌کیتوسان نسبت داده شد. افزون بر این، افزایش غلظت کربوکسی‌متیل‌کیتوسان باعث افزایش مقاومت در برابر کشش و مدول‌های یانگ از ۱/۲۴ MPa به ۶/۷ MPa شد. می‌توان گفت افزایش خواص مکانیکی کامپوزیت‌ها به سه دلیل بود:

- برهم‌کنش بین‌سطحی قوی میان کربوکسی‌متیل‌کیتوسان و پلی‌یورتان می‌تواند محدودیت را در حرکت زنجیری مولکولی پلیمرها تحمیل کرده و فیلم‌های پلی‌یورتان آب پایه را از الاستومرهای نرم به پلاستیک سخت تبدیل کند.
- تشکیل شبکه‌های پلیمری نیمه‌درهم‌نفوذی و پیوند هیدروژنی ناشی از گروه‌های قطبی قوی مانند OH و COOH، باعث افزایش چگالی اتصال عرضی فیزیکی و مانع از حرکت زنجیرهای پلیمری شد.
- ورود کربوکسی‌متیل‌کیتوسان به ماتریس پلی‌یورتان آب پایه باعث افزایش محتوای قطعه سخت شبکه پلی‌یورتان و بهبود سختی کامپوزیت‌های پلیمری شد.

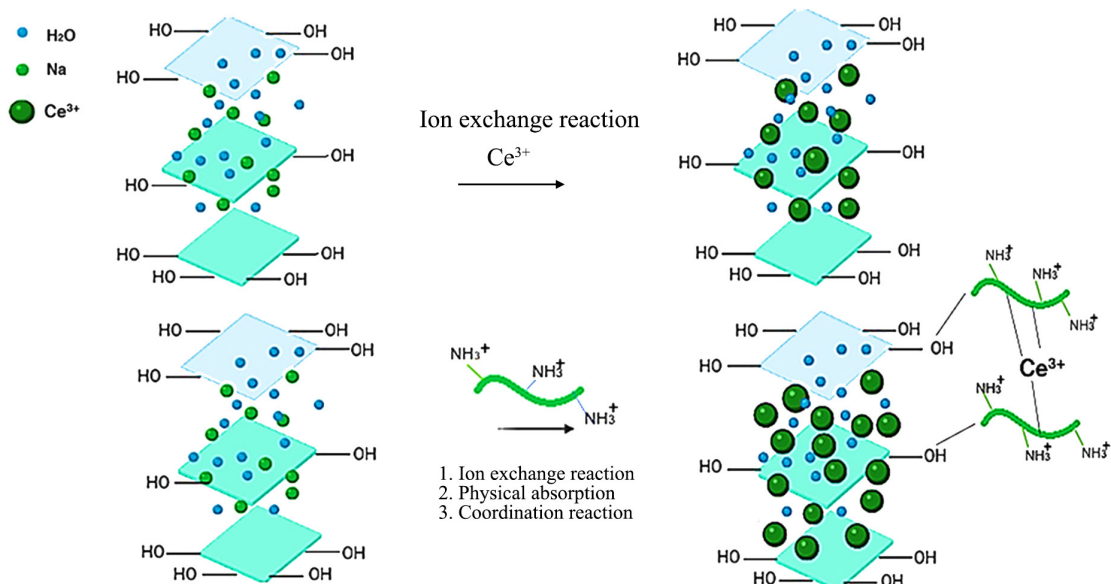
تمام پراکنه‌های کامپوزیتی پایداری ذخیره‌سازی عالی را نشان دادند و حداقل در سه ماه پایداری بسیار خوبی را در دمای معمولی بدون تهنشینی یا لخته‌سازی آشکار داشتند. این مطالعه روش ساده‌ای را برای تهیه زیست‌کامپوزیت‌های پلیمری با ویژگی‌های تنظیم‌پذیر و کاربرد کارآمد در زمینه پوشش‌ها، چسب‌ها و جوهر ارائه می‌دهد. در مطالعه‌ای [۵۲] به منظور بهبود پراکنش گرافن اکسید در پلی‌یورتان آب پایه از کیتوسان به عنوان عامل کاهنده استفاده شد. در این مطالعه، گرافن اکسید ابتدا با کیتوسان کاهش داده شد، سپس با آتاپولژیت (Attapulgit, ATP) و Fe₃O₄ اصلاح شد تا نانوذره

محرز و همکاران [۶۱] اثر پارامترهای مختلف بر قطر و یکنواختی نانوالیاف پلی‌یورتان-کیتوسان الکترورسی شده و ارزیابی عملکرد صافش و فعالیت ضد میکروبی آن‌ها را در برابر نانویروس‌ها و باکتری *E. coli* به‌عنوان زیست‌ارگانیسم، بررسی کردند. با افزایش غلظت محلول پلیمری پلی‌یورتان، میانگین قطر نانوالیاف افزایش و یکنواختی آن‌ها کاهش یافت. در حالی که با افزایش ولتاژ اعمال شده و محتوای کیتوسان میانگین قطر نانوالیاف کاهش یافت. افزون بر این، نانوالیاف پلی‌یورتان-کیتوسان الکترورسی شده فعالیت ضدباکتریایی خوبی در برابر باکتری *E. coli* به‌عنوان میکروارگانیسم نشان دادند. صافی‌های نانوالیافی تهیه شده، محدوده قابل قبولی از فاکتور کیفیت و کاهش فشار را برای استفاده در کاربردهای صافشی مانند فرایندهای صافش صنعتی (صافی‌های هوا) و ماسک صورت نشان دادند. از سوی دیگر، این صافی‌های نانولیفی به دلیل وزن پایه سبک‌تر، ضخامت کمتر، تولید ساده و قیمت کمتر در مقایسه با صافی‌های هوای رایج، می‌توانند برتری‌های بالقوه دیگری نیز داشته باشند.

Shrestha و همکاران [۶۲] داربست الیافی را با جادادن زئین و کیتوسان در پلی‌یورتان همراه با نانولوله‌های کربن چنددیواره به‌عنوان ماده ترمیم‌کننده یاخته‌های استخوانی تهیه کردند. استفاده از پلی‌یورتان به‌تنهایی در ساخت داربست الیافی باعث ایجاد محدودیت‌های عمده‌ای در تخریب آهسته آن شد، زیرا به راحتی تحت تأثیر باکتری‌ها و ویروس‌ها قرار می‌گرفت و آب‌گریزی آن مانع برهم‌کش‌های یاخته‌ای و سطحی می‌شد. با وجود این، مدول

این، مدول کشسانی زیاد و زیست‌سازگاری خواص ذاتی هستند که اغلب آن را به پایگاه مناسب برای توسعه مواد زیستی تبدیل می‌کند. بسیاری از پژوهشگران از نانوالیاف پلی‌یورتانی دارای کیتوسان در انواع کاربردهای زیست‌پزشکی، از جمله اندام‌های مصنوعی و زخم‌پوش‌ها استفاده کرده‌اند [۵۸-۵۶]. کیتوسان می‌تواند با الیاف به قطرهای ۱۰۰ nm تا چند میکرون تبدیل شود [۵۹].

احمدی و همکاران [۶۰] داربست الکتروفعلال و تجزیه‌پذیر را از الکترورسی پلی‌یورتان دارای کیتوسان و نانولوله‌های کربن (CNTs) تهیه کردند. نانولوله‌های کربن به‌عنوان پرکننده رسانا، فعالیت الکتریکی را به داربست‌ها می‌دهند. افزودن کیتوسان و CNT به محلول‌های پلی‌یورتانی، رسانندگی الکتریکی محلول‌ها را حین الکترورسی افزایش داد که باعث کاهش شایان توجه قطر الیاف شد. همچنین، افزودن کیتوسان و CNT به داربست‌های الکترورسی پلی‌یورتانی باعث افزایش آب‌دوستی نانوالیاف شد که ناشی از ماهیت آب‌دوست و بار سطحی مثبت کیتوسان و وجود گروه کربوکسیل در CNT بود. بررسی خواص مکانیکی نانوالیاف نشان داد، با افزایش غلظت کیتوسان و CNT، استحکام کششی نانوالیاف کاهش یافته و مدول اولیه افزایش یافت. در مقابل، افزایش غلظت پلی‌یورتان، به افزایش استحکام کششی و کاهش مدول یانگ منجر شد. داربست‌های نانوالیافی الکترورسی شده رسانا، زیست‌سازگاری مناسبی را برای چسبندگی و تکثیر یاخته‌ای نشان دادند. از این نانوالیاف می‌توان در بازسازی عضله قلبی از بین رفته استفاده کرد.



شکل ۵- طرحی از مراحل تهیه Ce-Mt و Ce-CS-Mt.

Fig. 5. Schematic presentation of preparation steps of Ce-Mt and Ce-CS-Mt.

مختلف مانند صنعت الکترونیک، کفش، نساجی، مبلمان، بسته‌بندی، ساختمان و خودرو استفاده کرد [۶۹،۷۰]. اخیراً از کیتوسان به منظور بهبود خواص و ایجاد ویژگی‌های جدید در اسفنج‌های پلی‌یورتانی استفاده شده است.

Lin و همکاران [۷۱] پوشش دولایه متشکل از کیتوسان و نانوصفحه‌های بسیار نازک MXene را با رویکرد هم‌گذاری لایه‌به‌لایه روی اسفنج پلی‌یورتانی تهیه کردند که به‌طور شایان توجهی اشتعال‌پذیری و انتشار دود این اسفنج‌ها را کاهش داد. رسوب نانوپوشش کیتوسان-MXene با غوطه‌وری متناوب اسفنج پلی‌یورتانی در محلول کیتوسان با بار مثبت و پراکنه آبی MXene (Ti_3C_2) با بار منفی ایجاد شد که به تعداد دولایه‌های مختلف (bilayer, BL) در محدوده ۲، ۵ و ۸ منجر شد. به دلیل استفاده از نانوصفحه‌های بسیار نازک MXene، افزایش وزن برای پوشش BL ۸، تنها ۶/۹٪ بود که اثر نامطلوب بر خواص ذاتی اسفنج پلی‌یورتانی را به حداقل رساند. پوشش BL ۸ به کاهش شایان توجه حداکثر شدت رهایش گرما (PHRR) و کل رهایش گرما (THR) به ترتیب ۵۷/۲٪ و ۶۵/۵٪ در مقایسه با اسفنج پلی‌یورتانی خالص دست یافت. همچنین قابلیت چشمگیری در سرکوب دود نشان داد که حداکثر شدت تولید دود (PSPR) و کل رهایش دود (TSP) به ترتیب ۶۰/۳٪ و ۷۱/۱٪ کاهش یافت. افزون بر این، کاهش شایان توجه حداکثر تولید CO و CO₂ (PCOP و PCO₂P) به ترتیب ۶۸/۶٪ و ۷۰/۸۰٪ را نشان داد که اسفنج پلی‌یورتان با پوشش کیتوسان-MXene تولید گازهای خفه‌کننده را در شرایط شعله‌ور سرکوب می‌کند (جدول ۱). تمام بهبودها در خواص ایمنی آتش‌سوزی اسفنج‌های پلی‌یورتانی پوشش‌یافته به اثر کربنی شدن طی فرایند سوزاندن نسبت داده شد. پوشش پیشنهادی با هم‌گذاری لایه‌به‌لایه برای اسفنج پلی‌یورتانی نه تنها مقاومت در برابر شعله و عملکرد سرکوب دود را بهبود می‌بخشد، بلکه دولایه حاصل نیز به‌عنوان فیلم رسانای الکتریکی با کاربردهای بالقوه از جمله حسگرهای فشار و اسفنج ضدایستا برای ماشین‌آلات عمل می‌کند.

Qin و همکاران [۷۲] اسفنج پلی‌یورتانی اصلاح‌شده با کیتوسان-گرافن اکسید را به‌عنوان جاذب مؤثری برای حذف بلور بنفش سنتز کردند. کیتوسان می‌تواند رنگینه‌ها و فلزات سنگین را به دلیل وجود گروه‌های هیدروکسیل و آمین حذف کند و به‌عنوان موقعیت‌های فعال در جذب رنگینه عمل کند. افزون بر این با توجه به حساسیت کیتوسان و گرافن اکسید به pH در مقدار pH کم، سطح اسفنج با جذب یون‌های H⁺ بار مثبت به‌دست آورد. این موضوع به کاهش جذب رنگینه بلور بنفش کاتیونی به دلیل دافعه الکتروستاتیکی منجر

کشسانی زیاد و زیست‌سازگاری خواص ذاتی بودند که اغلب آن را به انتخاب مناسب برای توسعه مواد زیستی بافت سخت تبدیل می‌کرد. کیتوسان ویژگی‌های اساسی دارد (به‌عنوان مثال قابلیت تشکیل ژل، تخلخل، قابلیت کشت یاخته‌های استخوانی و زیست‌تخریب‌پذیری) که به ظرفیت بازسازی یاخته‌های استخوانی برای تسریع ترمیم بافت آن کمک می‌کند. از سوی دیگر، داربست‌های زئین‌دار ساختار متخلخل با شبکه‌های به‌هم‌پیوسته را نشان دادند. چنین چارچوبی به نفوذ، مهاجرت و تکثیر یاخته‌ها کمک می‌کرد. افزون بر این، نانولوله کربن چنددیواره، ماده نانوساختار با گروه‌های مختلف آلی و غیرآلی مانند پیتیدها، هیدروکسیل، سولفید و کربوکسیلیک است که می‌تواند مولکول‌های زیستی را به‌طور مؤثر تحریک کند و در آماده‌سازی داربست برای رشد یاخته‌های استخوانی و نیز جلوگیری از تحلیل استخوان استفاده شود. داربست مهندسی بافت بر پایه کیتوسان دارای ۰/۱ mg/mL نانولوله‌های کربن چنددیواره نتایج هم‌افزایی قوی را نشان داد که در آن افزایش قدرت زیست‌مکانیکی، آب‌دوستی و اثر ضدباکتریایی باعث ایجاد داربستی شبیه به ماتریس طبیعی برون‌یاخته‌ای شد که در محیط‌های ریزیاخته‌های استخوانی یافت می‌شود.

Lee و همکاران [۶۳] زخم‌پوش جدیدی از نانوالیاف پلی‌یورتان-کیتوسان دارای سولفادiazین نقره را به‌منظور افزایش فعالیت ضدباکتریایی و استحکام مکانیکی طراحی کردند. استحکام و شکل‌شناسی نانوالیاف کیتوسان با واردکردن پلی‌یورتان به ترکیب بهبود یافت. همچنین فعالیت ضدباکتریایی الیاف پلی‌یورتان-کیتوسان با افزودن سولفادiazین نقره بهبود یافت. مشاهده شد، الیاف تهیه‌شده درجه اثربخشی مشخصی را در برابر *S. aureus*، *P. aeruginosa* و *MRSA* نشان می‌دهد. افزون بر این، با افزایش مقدار سولفادiazین نقره در الیاف، فعالیت ضدباکتریایی آن در برابر همه باکتری‌ها افزایش می‌یابد. در نتیجه، از الیاف تهیه‌شده می‌توان به‌عنوان مواد زخم‌پوش و آنتی‌بیوتیک قوی در زمینه زیست‌پزشکی استفاده کرد.

۲-۴ اسفنج‌های پلی‌یورتانی دارای کیتوسان

اسفنج‌های پلی‌یورتانی با پلیمرشدن تراکمی ایزوسیانات‌ها با پلی‌ال‌ها (دی‌ال‌ها، تری‌ال‌ها، پلی‌اترها یا پلی‌استرها) و به دنبال آن تولید داخلی یا آزادسازی گاز در محیط سیال تهیه می‌شوند [۶۸-۶۴]. اسفنج پلی‌یورتانی بسیار متنوع است و به دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فرد خود مانند استحکام کششی عالی، مقاومت فشاری، مقاومت ضربه‌ای، مقاومت سایشی و عایق الکتریکی می‌تواند در گستره وسیعی از سختی و سفتی تهیه شود. از اسفنج‌های پلی‌یورتانی می‌توان در کاربردهای

واکنش دادند. کیتوسان میل ترکیبی قوی برای رنگینه‌های آنیونی نشان می‌دهد، زیرا از نظر ساختاری مثبت است. بنابراین می‌توان با ورود گروه‌های کربوکسیل در کیتوسان، به قابلیت جذب رنگینه‌های کاتیونی دست یافت. اما جداسازی آن از محلول آبی دشوار است. به‌منظور حل این مشکل، مقدار بهینه ۵٪ از آن در اسفنج پلی‌یورتانی به‌منظور ساخت اسفنج کامپوزیتی جدید بارگذاری شد و ظرفیت جذب اسفنج ساخته‌شده برای آبی متیلن به $118/2 \text{ mg/g}$ رسید که مقدار حذف ۹۷/۱٪ بود که بسیار بیشتر از ۱۸/۹٪ اسفنج پلی‌یورتانی به‌تنهایی است. پس از پنج‌مرتبه بازیافت، مقدار حذف به ۸۳/۲٪ رسید که به‌شدت قابلیت استفاده دوباره این اسفنج را تأیید کرد. از سوی دیگر، مدول یانگ و استحکام کششی نسبت به حالت خالص ۹۷٪ افزایش یافت. بنابراین، اسفنج اصلاح‌شده قابلیت بازیابی عالی، پایداری زیاد و بازده جذب خوبی را نشان داد و می‌تواند کاربرد بالقوه‌ای در تصفیه پساب رنگینه‌ها داشته باشد [۷۴].

۲-۵ هیدروژل‌های پلی‌یورتانی دارای کیتوسان

هیدروژل‌ها، پلیمرهای انعطاف‌پذیر و زیست‌سازگار با جذب آب زیاد هستند که کاربردهای گسترده‌ای در زمینه‌های پزشکی دارند. اخیراً به هیدروژل‌های سازگار با محیط‌زیست، هیدروژل‌های تریقی، هیدروژل‌های خودترمیم و کرایوژل‌ها به‌عنوان مواد بالقوه زیست‌پزشکی به‌دلیل عملکرد عالی آن‌ها توجه شده است [۷۵]. هیدروژل‌های سازگار با محیط‌زیست به‌عنوان هیدروژل‌های هوشمند نیز شناخته می‌شوند که می‌توانند خواص شیمیایی یا ساختار فیزیکی خود را در واکنش به محرک‌های محیطی تغییر دهند و اغلب در رهایش داروها و حسگرها استفاده می‌شوند. هیدروژل‌های تریقی دارای قابلیت شکل‌دهی در محل هستند که امکان انجام عمل جراحی را با حداقل تهاجم فراهم می‌کنند. بنابراین، در رهایش دارو، کپسول‌سازی یاخته‌ها و مهندسی بافت کاربرد دارند. در همین حال، هیدروژل‌های خودترمیم‌شونده از خودترمیمی در زیست‌شناسی الهام گرفته‌اند که موادی با قابلیت خودترمیمی دارای کاربردهای بالقوه زیست‌پزشکی مانند رهایش دارو، ساخت شبکه مویرگی و خون‌ایستا

می‌شود. با افزایش pH سامانه آبی، تعداد موقعیت‌های دارای بار منفی با جذب یون‌های OH^- افزایش یافت و جاذبه الکتروستاتیکی شایان توجهی بین سطح بار منفی اسفنج پلی‌یورتانی اصلاح‌شده با کیتوسان-گرافن اکسید و مولکول‌های رنگینه کاتیونی ایجاد شده که به حداکثر جذب رنگینه منجر شد. بررسی پارامترهای ترمودینامیکی نشان داد، جذب بلور بنفش از محلول آبی با اسفنج پلی‌یورتانی اصلاح‌شده با کیتوسان-گرافن اکسید فرایند خودبه‌خود و گرماگیر است. در نتیجه، اسفنج تهیه‌شده جاذب کارآمدی برای حذف بلور بنفش از محلول‌های آبی است.

در مطالعه‌ای اسفنج پلی‌یورتانی-کیتوسان با استفاده از پلی‌ال مشتق‌شده از روغن کرچک به‌منظور حذف رنگینه آنیونی Food Red 17 (FR17) از محلول‌های آبی سنتز شد. رنگینه‌های سنتزی مانند FR17 که دارای گروه‌های آزوئیک (N=N) و حلقه‌های آروماتیک بوده، برای تمام سامانه‌های زیستی مضر هستند و می‌توانند به سلامت انسان آسیب وارد کنند. از این‌رو، حذف آن‌ها اهمیت زیادی دارد. اسفنج پلی‌یورتانی-کیتوسان ساخته‌شده ویژگی‌ها و قابلیت جذب بهتری نسبت به اسفنج پلی‌یورتانی به‌تنهایی برای حذف این رنگینه نشان داد، زیرا کیتوسان با داشتن موقعیت‌های واکنش‌پذیری مانند گروه‌های هیدروکسیل (OH^-) و آمین (NH_2^-) قابلیت جذب بسیار زیادی دارد. معمولاً کیتوسان به‌حالت پودر در حذف رنگینه‌ها استفاده می‌شود. با وجود این، سطح ویژه و مقاومت مکانیکی آن کم بوده و در محیط اسیدی محلول است، بنابراین به‌منظور غلبه بر این معایب از اسفنج‌های پلی‌یورتانی به‌دلیل مساحت سطح زیاد و ساختار متخلخل سلول‌باز برای تثبیت جاذب کیتوسان استفاده شده است. این ویژگی‌ها برای جداسازی‌های جذبی کافی بودند و با استفاده از شرایط جذب یکسان، به‌کمک اسفنج پلی‌یورتانی-کیتوسان بیش از ۹۸٪ رنگینه FR17 از محلول حذف شد، در حالی که اسفنج پلی‌یورتانی به‌تنهایی ۴۰٪ آن را حذف کرد [۷۳].

در پژوهش دیگری اسفنج کامپوزیتی با تثبیت کربوکسی‌متیل کیتوسان روی اسفنج پلی‌یورتانی تهیه شد که در آن گروه‌های آمین کربوکسی‌متیل کیتوسان با گروه‌های ایزوسیانات پیش‌پلیمر پلی‌یورتان

جدول ۱- داده‌های آزمون گرماسنجی مخروطی اسفنج پلی‌یورتانی خالص و اسفنج پلی‌یورتانی پوشش‌یافته.

Table 1. Cone calorimetry analysis data of neat PU foam (PUF) and coated PU foam.

Sample	PHRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	PSPR (m ² /s)	TSP (m ² /m ²)	PCOP (g/s)	PCO ₂ P (g/s)
Neat PUF	276	11.9	0.068	173	0.0048	0.191
8 Bilayers	118	4.1	0.027	50	0.0014	0.060

PHRR, peak heat release rate; THR, total heat release; PSPR, peak smoke production rate; TSP, total smoke production; PCOP, peak CO production; PCO₂P, peak CO₂ production.

تخریب کنترل‌پذیر و نسبتاً طولانی بودند که الزامات کاربرد به‌عنوان زخم‌پوش را برآورده می‌کند.

۲-۶ سایر کاربردها

۲-۶-۱ اصلاح پارچه‌ها با پلی‌یورتان‌های دارای کیتوسان

افزایش دانش عمومی و آگاهی از انتقال بیماری و عفونت‌های ناشی از میکروارگانیسم‌ها، موجب توجه زیادی به مواد ضد میکروبی در بسیاری از کاربردها، مانند تولید لباس محافظ برای پرستاران، لباس زیر، لباس ورزشی و سایر موارد بهداشتی شده است. فیلم‌های پلی‌یورتان آب‌پایه، سختی و خواص مکانیکی کمتری نسبت به اکثر فیلم‌های پلی‌یورتان پایه‌حلالی دارند. اما دارای ویژگی‌های ضدخاک، ضدایستا و آب‌دوستی هستند و به‌طور گسترده در رنگ‌آمیزی و پرداخت الیاف سنتزی استفاده می‌شوند. کیتوسان می‌تواند در زمینه نساجی به‌عنوان عامل پایدارکننده رنگ، ضخیم‌کننده و چسبنده برای چاپ رنگ‌دانه در پارچه‌های سلولوزی استفاده شود و نیز خواص استحکامی پارچه‌های رنگ‌شده را افزایش دهد [۷۸].

Naz و همکاران [۷۹] مجموعه‌ای از امولسیون‌های پلی‌یورتان آب‌پایه بر پایه کیتوسان را سنتز کردند، سنتز با فرایند پلیمرشدن امولسیون دو مرحله‌ای انجام شد. پیش‌پلیمر با استفاده از هگزامتیلن‌دی‌ایزوسیانات و پلی‌اتیلن‌گلیکول (با وزن مولکولی ۶ kDa) تهیه شد. پس از آن، مرحله زنجیرافزایی با نسبت‌های مولی مختلف کیتوسان انجام شد. امولسیون‌های آبی با روش‌های غوطه‌وری در پارچه‌های رنگی و چاپی پنبه‌ای پلی‌استر بافته‌شده با کیفیت متفاوت استفاده شدند. پلی‌یورتان آب‌پایه تهیه‌شده بر پایه کیتوسان به‌دلیل وجود گروه‌های عاملی ویژه در زنجیر اصلی پلی‌یورتان، خواص پلی‌الکترولیت نشان داد. افزون بر این، هیچ جدایی فازی به‌مدت ۱۰ ماه نشان نداد و در نتیجه با افزایش نسبت مولی کیتوسان، امولسیون پایدار ماند و فعالیت‌های ضد میکروبی پارچه‌ها و خواص مکانیکی مانند مقاومت در برابر پارگی و استحکام کششی آن بهبود یافت. بنابراین، امولسیون پلی‌یورتان آب‌پایه تهیه‌شده بر پایه کیتوسان انتخاب بالقوه برای پرداخت پارچه بود و می‌توانست بر تشکیل زیست‌لایه‌های بیماری‌زا روی پارچه‌ها و عوارض عفونی متعاقب آن غلبه کند.

در مطالعه دیگری کیتوسان با وزن مولکولی ۸۰ kDa به پلی‌یورتان آب‌پایه اضافه شد [۸۰]. از امولسیون پلی‌یورتان-کیتوسان تهیه‌شده برای اصلاح پارچه پشمی استفاده شد که اثر ضدنمدی داشت. از بین‌بردن گرایش نمدی پشم با فرایندهای مختلف نظیر فرایند Chlorine-Hercosett انجام شد. با وجود این، چنین اصلاح شیمیایی

(hemostasis) هستند. از طرفی کرایوژل‌ها دارای ویژگی‌های جذابی از ساختار درشت‌متخلخل به‌هم‌پیوسته هستند که امکان انتقال مواد مغذی و مواد زائد از طریق آن‌ها فراهم می‌شود. کرایوژل‌ها در مواد سوانگاری، حامل‌های تثبیت زیست‌مولکول‌ها و یاخته‌ها، ماتریس‌های جداسازی یاخته و کشت یاخته‌ای کاربرد دارند [۷۶].

Lin و همکاران [۷۶] نانوذرات پلی‌یورتان دو عاملی تهیه‌شده از گلی‌اکسال را به‌عنوان عوامل ایجاد اتصال عرضی تجزیه‌پذیر برای شبکه‌ای کردن کیتوسان سنتز کردند. پیوندهای باز شیف بین آلدهید، نانوذرات پلی‌یورتان و آمین کیتوسان با موفقیت هیدروژل‌های خودترمیمی را در دمای معمولی تولید کرد، زمانی که نسبت اتصال عرضی به زنجیر اصلی کیتوسان بهینه شد (۲٪ وزنی کیتوسان و ۱٪ وزنی نانوذرات پلی‌یورتان دو عاملی)، هیدروژل پایدار و اشباع از آب بود. هیدروژل‌های کیتوسان-پلی‌یورتان دارای خواص خودترمیمی چشمگیری بودند که به‌طور کامل (۱۰۰٪) پس از آسیب بهبود یافتند و هیدروژل بهبودیافته قابلیت تحمل کشش را بدون گسستگی در موقعیت ترمیم داشت. استحکام مکانیکی هیدروژل پس از چرخه‌های متعدد فرایندهای ترمیم آسیب به حالت اولیه نزدیک بود که نشان‌دهنده بازیابی سریع شبکه داخلی این هیدروژل است. افزون بر این هیدروژل در شرایط برش زیاد به‌حالت مایع تبدیل شد و پس از حذف تنش برشی به‌سرعت به‌صورت ژل بازیابی شد. ژل‌های کرایوژل پس از انجماد در دمای -20°C تولید شدند. کرایوژل‌های کیتوسان-پلی‌یورتان جذب آب زیاد (۲۷۳٪) تراکم‌پذیری (۸ برابر) و قابلیت بازیابی شکل در عرض یک ثانیه را نشان دادند. از سوی دیگر، هیدروژل‌های خودترمیمی کیتوسان-پلی‌یورتان و کرایوژل‌ها قابلیت تزیق و تکثیر یاخته‌ای خوبی را (به ترتیب ۴۹۷٪ و ۵۷۱٪ پس از ۷ روز) نشان دادند. بنابراین، عوامل شبکه‌ای نانوذرات پلی‌یورتان دو عاملی تهیه‌شده و ژل‌های کیتوسان-پلی‌یورتان مواد جدیدی را در کاربردهای زیست‌پزشکی نوید داده‌اند.

در مطالعه‌ای فیلم هیدروژلی از ژلاتین آب‌کافت‌شده-پلی‌یورتان آب‌پایه (WPU-g-GH) بارگذاری شده با کربوکسی‌متیل کیتوسان (CMC) طی کاپلیمرشدن امولسیون آبی سنتز شد [۷۷]. پیوندهای هیدروژنی قوی بین مولکول‌های CMC و WPU-g-GH ایجاد شد و خواص مکانیکی بهبود یافت. بهترین عملکرد فیلم هیدروژل با محتوای ۶٪ از کربوکسی‌متیل کیتوسان بود، بدین صورت که حداکثر استحکام کششی و افزایش طول در شکست فیلم هیدروژل به ترتیب $447/187\text{ MPa}$ و $31/69$ بود. ویژگی ضدباکتری ایده‌آل با قطرهای منطقه بازدارندگی *S. aureus* و *E. coli* به ترتیب ۲۰ و ۱۶ mm به‌دست آمد. افزون بر این، فیلم‌های هیدروژل تهیه‌شده دارای فرایند

مکانیکی کاهش و بازده خودترمیمی افزایش یافت. پس از ترمیم گرمایی به مدت ۲۴ h در دما 110°C ، بازده خودترمیمی ۴۷٪ برای پلی‌یورتان آب‌پایه با بیشترین محتوای کیتوسان مشاهده شد و خراش سطح نیز به‌طور کامل ترمیم شد. در صورتی که بازده خودترمیمی در نمونه پلی‌یورتان آب‌پایه با کمترین غلظت کیتوسان ۳۵٪ و در نمونه بدون کیتوسان ۴٪ مشاهده شد.

در مطالعه‌ای [۸۲] مشتق جدید آب‌دوست و نیمه‌رسانای کیتوسان بی‌گوانیدین (CSG)-پلی‌آنیلین (PANI) از کیتوسان ساخته شد که به‌عنوان عامل استخوان‌ساز در ساختار پلی‌یورتان آب‌پایه بر پایه پیوندهای دی‌سولفید و طلا-تیول با ویژگی‌های حافظه شکلی و خودترمیمی بارگذاری شد. داربست‌های ساخته‌شده دارای خواص حافظه شکلی بسیار خوب با ثبات شکل ($< 97\%$)، نسبت بازیابی شکل ($< 98\%$) و خودترمیمی عالی ($< 93\%$) در دمای نزدیک به دمای بدن بودند. طی فرایند خودترمیمی پیوندهای دی‌سولفید و طلا-تیول به‌ترتیب از واکنش تبادل تیول-دی‌سولفید و پیوندهای عرضی با گروه‌های تیول آزاد در سراسر سطح ترک ایجاد می‌شود. همچنین، افزودن کیتوسان بی‌گوانیدین-پلی‌آنیلین (۱:۱ w/w، CSG:PANI) به ماتریس پلیمری باعث افزایش چگالی پیوندهای هیدروژنی، درهم‌تنیدگی بیشتر و نفوذ بین زنجیرها در سراسر سطح ترک می‌شود. بنابراین، ویژگی خودترمیمی را بهبود می‌بخشد. از آنجا که زنجیرهای پلیمری ممکن است، آنقدر متحرک نباشند که لبه‌های قطعات آسیب‌دیده را به‌هم نزدیک کنند، ویژگی حافظه شکلی به‌عنوان نیروی کمکی می‌تواند باعث نزدیک شدن لبه‌های ترک به یکدیگر، افزایش واکنش تبادل تیول و تسریع روند بهبود شود. داربست‌های پلی‌یورتان تهیه‌شده خواص ضدباکتریایی نشان دادند که ناشی از انتقال الکترون و برهم‌کنش الکتروستاتیک بین کیتوسان بی‌گوانیدین و پلی‌آنیلین دوپه‌شده با بار مثبت و دیواره یاخته‌ای باکتری با بار منفی و نیز آزادسازی طلا از ساختار داربست است. یون‌های طلا می‌توانند با پروتئین‌های گوگرددار در غشای یاخته‌ای میکروارگانیسم‌ها برهم‌کنش داشته باشند و نفوذپذیری آن را تغییر دهند، به DNA متصل شوند و از رونویسی (transcription) جلوگیری کنند یا به نشت اجزای درون‌یاخته‌ای و در نهایت مرگ یاخته منجر شوند. بنابراین، طلا در ساختار در مراحل اولیه تجزیه پلیمر به‌عنوان عامل خودترمیمی عمل کرده و نیز در مراحل بعدی تخریب، انتشار آن باعث افزایش خواص ضدباکتریایی داربست‌ها شده است. این سازه‌های مهندسی چندمنظوری، مواد زیستی مؤثری برای ترمیم نقایص مختلف استخوانی هستند.

نه تنها به زردی و از دست دادن مقاومت پارچه‌ها و لباس‌های پشمی منجر می‌شود، همچنین می‌تواند به دلیل وجود ارگانوهایلوژن‌های جذب‌شدنی طی فرایند به محیط آسیب برساند. اصلاح افزودنی با پلی‌یورتان‌های آب‌پایه، از گزینه‌های بدون کلر برای دستیابی به اثرهای ضدنمد روی پارچه‌های پشمی است. با وجود این، به دُرّهای نسبتاً زیاد از پلیمر نیاز است و زبردست پارچه ساخته‌شده ممکن است، زبر باشد. بنابراین، کاربرد این نوع روش‌ها محدود است. زمانی که امولسیون پلی‌یورتان دارای ۴٪ وزنی کیتوسان بود، جمع‌شدگی ۰/۳٪ شد. وقتی از 110 g/L پلی‌یورتان خالص استفاده شد، نیز همین نتیجه حاصل شد. این بدان معناست که افزودن ۴٪ وزنی کیتوسان به پلی‌یورتان مقدار آن را ۴۵٪ کاهش داده است. افزون بر این، غلظت کم امولسیون پلی‌یورتان-کیتوسان فیلم نازک‌تر تولید می‌کند. پیوندهای پلیمری بین الیاف، انعطاف‌پذیری را کمتر می‌کند و زبردست نمونه‌های پارچه اصلاح‌شده بهبود یافته است. در این مطالعه تلاش شده است، فیلم پلی‌یورتان-کیتوسان بتواند چشم‌انداز جدیدی درباره پرداخت زیست‌عملکردی پارچه پشمی ارائه دهد.

۲-۶-۲ پلی‌یورتان‌های خودترمیم‌دارای کیتوسان

در چند سال گذشته، تلاش‌هایی برای تهیه پلیمرهایی از جمله سیلیکون، پلیمرهای گرماسخت، لاستیک، پلی‌یورتان و هیدروژل‌ها با ویژگی‌های خودترمیمی انجام شده است. از این میان، پلی‌یورتان با ساختار شیمیایی ویژه و انعطاف‌پذیری‌های مختلف به انتخاب جذابی تبدیل شده که برای غلبه بر مشکلات مربوط به ضعف و کاهش عملکرد مفید بوده است. خودترمیمی پلی‌یورتان را می‌توان با خواص ذاتی و غیرذاتی آن‌ها ایجاد کرد. خواص خودترمیمی ذاتی بر اساس ماهیت ذاتی برهم‌کنش‌های فیزیکی یا پیوندهای کووالانسی در پلیمرهاست. در حالی که خواص خودترمیمی غیرذاتی به آن‌ها اجازه می‌دهد تا خود را با عوامل ترمیمی از پیش تعبیه‌شده ترمیم کنند. بسیاری از پژوهشگران تلاش‌های زیادی برای دستیابی به پلی‌یورتان خودترمیم با ورود پیوندهای شیمیایی برگشت‌پذیر مانند افزودن واکنش Diels-Alder، گروه‌های دی‌سولفید، گروه‌های هیدروکسیل، گروه‌های ایمین، اوره، لیگاند‌های فلزی و مواد افزودنی انجام داده‌اند [۸۱].

Lee و همکاران [۸۱] فیلم‌های خودترمیم از پلی‌یورتان آب‌پایه تهیه کردند که در آن‌ها کیتوسان نقش زنجیرافزا را داشت. واکنش تبادل بین گروه‌های OH کیتوسان و پلی‌یورتان در دمای زیاد به خواص خودترمیمی فیلم‌ها منجر شد. افزایش غلظت کیتوسان موجب کاهش جداسازی میکروفازها، به دلیل افزایش چگالی اتصال‌های عرضی شد. افزون بر این واکنش‌های تبادل نیز افزایش یافت. در نتیجه استحکام

۲-۶-۳ پوشش‌ها و غشاهای زیستی پلی‌یورتانی دارای کیتوسان

پوشش‌های پلی‌یورتانی، به‌عنوان نوعی از محصولات کلاسیک، دارای طیف گسترده‌ای از کاربردها از جمله برای موانع گاز، بازدارنده‌های شعله، محافظ تداخل الکترومغناطیسی، مجراهای عصبی و غشا هستند. افزون بر این، کیتوسان خواص تشکیل فیلم نشان می‌دهد و در بسته‌بندی مواد غذایی و کاربردهای زیست‌پزشکی استفاده می‌شود. فیلم‌های کیتوسان زیست‌سازگاری و خاصیت ضد میکروبی خوبی نشان می‌دهند. از معرف‌های ضدباکتری مختلف مانند کیتوسان، نمک‌های آمونیوم چهارتایی و یون‌های فلزی برای افزایش خواص ضدباکتریایی غشاها نیز استفاده می‌شود [۸۳].

در پژوهشی [۸۴] پوشش پلی‌یورتان آب‌پایه تهیه شد. بدین صورت که از مشتق کیتوسان با نام کیتوسان بی‌گوانید هیدروکلرید (CSGH)، به‌عنوان عامل مسدودکننده و عامل شبکه‌ای‌کننده برای مشارکت در پلیمرشدن پلی‌یورتان آب‌پایه کاتیونی استفاده شد. نتایج SEM نشان داد، CSGH و پلی‌یورتان آب‌پایه به‌خوبی ادغام شده‌اند، درحالی که در آمیزه فیزیکی پلی‌یورتان آب‌پایه و کیتوسان جدایی فاز دیده شد. اندازه ذرات نمونه‌های پلی‌یورتان آب‌پایه تهیه‌شده یکنواخت بوده و با افزایش محتوای CSGH، اندازه ذرات امولسیون در مقایسه با ترکیب فیزیکی پلی‌یورتان آب‌پایه و CSGH افزایش یافته است. از طرفی به‌دلیل افزودن ۳٪ وزنی CSGH، زاویه تماس آب با سطح پوشش از $97/01^\circ$ به $69/30^\circ$ کاهش یافت که نشان می‌دهد، سطح پوشش از آب‌گریز به آب‌دوست تغییر کرده است. با بهره‌گیری از تشکیل شبکه، خواص ترمودینامیکی پوشش به‌طور شایان توجهی بهبود یافت و این پوشش‌ها مقاومت خاصی در برابر *S. aureus* و *E. coli* بدون سمیت نشان دادند. بر اساس نتایج، این پوشش قابلیت زیادی برای کاربرد در زمینه پوشش‌دهی سوندهای مداخله‌ای پزشکی دارد، زیرا سطح سوندها روان‌کاری ضعیفی دارد و اصطکاک بین سوند و بافت را تشدید می‌کند که باعث آسیب بافتی، تشدید چسبندگی یاخته‌ها و پروتئین‌ها، انعقاد خون در عروق (thrombosis) و حساسیت پوستی می‌شود. برای حل مشکلات نام‌برده، سطح ماده اصلی با پوشش اصلاح شد.

در مطالعه‌ای پوشش مقاوم به خوردگی با استفاده از گرافن اکسید اصلاح‌شده با کیتوسان و سپس خودگردایش (self-assembly) الکتروستاتیکی با هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای یا هیدروتالسیت (LDH) پیشنهاد شد. گرافن اکسید با کیتوسان اصلاح شد تا عملکرد ممانعت و مقاومت در برابر خوردگی آن افزایش یابد و هیدروتالسیت به روش خودآرایی الکتروستاتیکی روی سطح گرافن اکسید پوشش یافت تا پراکندگی هیدروتالسیت و سازگاری

سطحی با رزین را بهبود بخشید. وجود هم‌زمان PO_4^{3-} بین لایه‌های هیدروتالسیت موجب ایجاد قابلیت خودترمیمی در پوشش شد. در نهایت، این مخلوط کامپوزیتی به پلی‌یورتان آب‌پایه وارد شد و با پاشش روی سطح آلایژ آلومینیمی پوشش مقاوم به خوردگی با ضخامت حدود $40 \mu m$ تهیه شد. رفتار ضدخوردگی عالی در اثر هم‌افزایی گرافن اکسید و انباشته‌شدن هیدروتالسیت به‌دلیل تشکیل لایه محافظ متراکم و ویژگی خودترمیمی یون‌های کیتوسان و فسفات به‌دست آمد. این مطالعه راه جدیدی را برای توسعه پوشش‌های ضدخوردگی زیستی، با کارایی زیاد و عمر طولانی گشوده است [۸۵]. Yan و همکاران [۸۶] غشاهای پلی‌یورتان آب‌پایه-آکریلات دارای نانوسیلیکای لیفی درخت‌وار (DFNS) بارگذاری‌شده با نانوذرات کیتوسان را از پلیمرشدن درجا تهیه کردند. به‌منظور تسهیل بارگذاری بیشتر کیتوسان و بهبود خواص ضدباکتریایی با ۳-آمینوپروپیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان اصلاح شد (شکل ۶ (a)). سپس، هیبرید پلی‌یورتان آب‌پایه-آکریلات با افزودن مونومر هیدروکسی‌اتیل‌آکریلات به پیش‌پلیمر پلی‌یورتان آب‌پایه و پلیمرشدن با متیل‌متاکریلات، بوتیل‌آکریلات و آکرلیک اسید تهیه شد (شکل ۶ (b)). در نهایت، از نانوسیلیکای لیفی درخت‌وار دارای کیتوسان (DFNS@CS) به‌عنوان نانوپرکننده برای تهیه غشاهای پلی‌یورتان آب‌پایه با پلیمرشدن امولسیون درجا استفاده شد. با توجه به سطح زیاد، ساختار منافذ ۷شکل، حجم منافذ بزرگ و دسترسی DFNS به مولکول مهمان، کیتوسان به‌خوبی محصور شد و پراکندگی خوبی نشان داد. در نتیجه، غشاهای تهیه‌شده افزایش نفوذپذیری بخار آب و فعالیت ضدباکتریایی مؤثری نشان دادند. این غشاها ممکن است، کاربردهای مؤثری در صنایع نساجی، چرم و پوشاک داشته باشند.

Feng و همکاران [۸۷] سامانه ره‌ایش کنترل‌پذیر و قابل کاشت را با فراصوت‌دهی از غشای پلی‌یورتان آب‌پایه و کیتوسان تهیه کردند. از این غشا به‌عنوان حامل دارو دوکسوروبیسین (DOX) با ظرفیت بارگذاری تغییرپذیر استفاده شد. پلی‌یورتان آب‌پایه با وزن مولکولی کم و گروه‌های آب‌دوست فراوان در مراحل اولیه خیلی سریع تخریب شده و احتمالاً باعث ترشح ناگهانی داروها می‌شود. گروه‌های آمین روی زنجیرهای مولکولی کیتوسان می‌توانند به‌صورت الکتروستاتیک به گروه‌های کربوکسیل در پلی‌یورتان آب‌پایه آنیونی جذب شوند و پس از ترکیب‌شدن به‌عنوان اتصال عرضی فیزیکی عمل می‌کنند که از تجزیه سریع مواد در مراحل اولیه جلوگیری می‌کند. این غشاها آب‌دوستی، سازگاری یاخته‌ای مطلوب و سازگاری عالی را با خون نشان می‌دهند. مقدار خون‌کافت پلی‌یورتان آب‌پایه، ۱/۴۸٪ بود. این موضوع نشان می‌دهد، پارگی گلبول‌های قرمز در تماس پلی‌یورتان

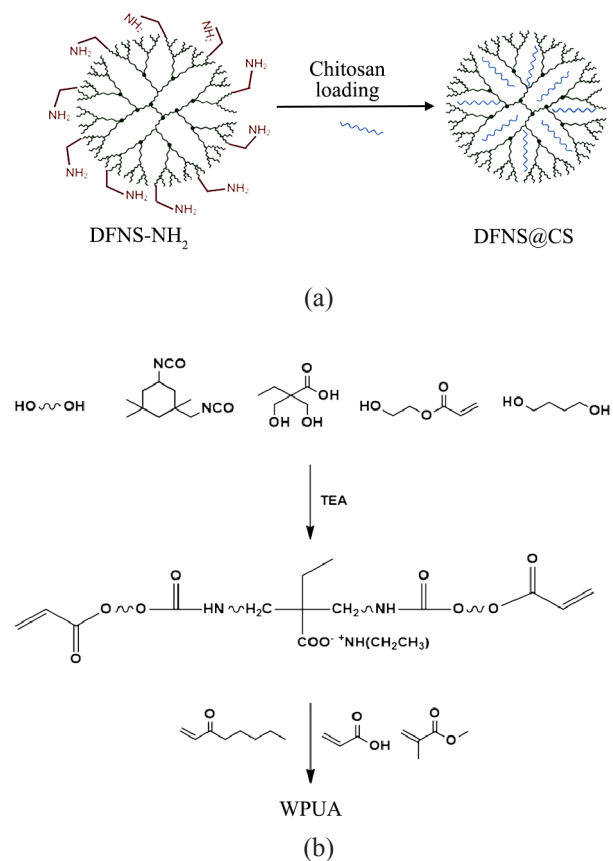
از بخیه جراحی در گذشته، چسب بافت زیست‌سازگار دارای چند برتری از جمله تجویز سریع، عدم بیهوشی غیرضروری، صدمه‌نزدن به بافت، برداشتن نخ، تسکین درد و بهبود نتایج زیبایی است. در سال‌های اخیر، زیست‌چسب‌ها به‌طور گسترده‌تر توسط متخصصان پزشکی در حوزه‌های تروما، جراحی، اورژانس، پزشکی داخلی و اطفال استفاده می‌شوند. متداول‌ترین زیست‌چسب‌های استفاده‌شده بر پایه ماتریس‌های فیبرین و سیانوآکریلات هستند که هر دو با پخت سریع، زیست‌تخریب‌پذیری و زیست‌سازگاری زیاد مشخص می‌شوند. با وجود این، نقایص جدی مانند چسبندگی ضعیف به بافت‌ها، مشکلات التهابی و واکنش‌های حساسیت‌زا را نیز نشان داده‌اند که مانع از کاربرد آن‌ها می‌شود. اخیراً مشخص شده است، کاربامات ماده خوبی برای چسبندگی زیستی در میان سایر مواد سنتزی است. اگر به‌صورت پیش‌پلیمر سنتز شود، دارای گروه عاملی ایزوسیانات آزاد در ساختار خود است که قابلیت واکنش با یک گروه آمینه در زیست‌مولکول را دارد. این واکنش باعث تشکیل پیوندهای اوره می‌شود که اثر چسبندگی را بیشتر می‌کند و این ویژگی در پلی‌یورتان وجود دارد [۸۸،۸۹]. از سوی دیگر، وجود کیتوسان به‌دلیل ویژگی‌هایی از قبیل زیست‌سازگاری، خواص ضدباکتریایی، اصلاح‌کی‌لیت در حذف فلزات سنگین از جریان خون، تشکیل زل، آبدوستی و میل ترکیبی شایان توجه با پروتئین‌ها برای این کاربرد مناسب است [۹۰].

در مطالعه‌ای [۹۱] پلی‌یورتان اصلاح‌شده با کیتوسان پیوندشده با اکرتان (OXE-CHI-PU) به‌کمک آغازگر نوری کامفورکینون، به‌عنوان زیست‌چسب برای التیام زخم‌ها تهیه شد. اکرتان و کیتوسان ابتدا با پلیمرشدن پیوندی در پیش‌پلیمر تهیه شده و سپس به پلی‌ال و ایزوسیانات برای تشکیل پلی‌یورتان اضافه شدند. از منبع نور آبی W20 به‌منظور ترمیم استفاده شد. با افزودن کیتوسان-اکرتان، شبکه‌ای شدن بین زنجیرهای مولکولی افزایش یافت و پلی‌یورتان با موفقیت پخت شد. از آزمون چسبندگی مشخص شد، پلی‌یورتان تهیه‌شده با افزودن ۳٪ کامفورکینون بهترین اثر چسبندگی $3622/2 \pm 56/0$ kPa یعنی بیش از ۶ برابر پلی‌یورتان خالص را دارد. از سوی دیگر، پلی‌یورتان اصلاح‌شده با کیتوسان-اکرتان بهترین تخریب‌پذیری را پس از ۸ هفته نشان داد و تخریب‌پذیری با مقدار کامفورکینون اضافه‌شده نسبت معکوس داشت. در نهایت مشخص شد، پلی‌یورتان اصلاح‌شده زیست‌سازگاری خوب و سمیت کمی دارد و فیروبلست‌های اپیدرم انسانی را می‌توان به‌راحتی به این ماده متصل کرد که در مقایسه با پلی‌یورتان اصلاح‌شده با پلی‌یورتان خالص و سایر پلی‌یورتان‌ها، آثار درمانی و چسبندگی بهتری دارد.

آب‌پایه با خون رخ نمی‌دهد. پس از مخلوط‌شدن با کیتوسان، مقدار خون‌کافت افزایش یافت، اما هنوز به‌مراتب کمتر از مقدار ایمن ۵٪ بود که معیار قضاوت برای خون‌سازگاری عالی است. همچنین، غشا می‌تواند سمیت دوکسوروبیسین را برای یاخته‌های طبیعی به‌مقدار شایان توجهی کاهش دهد. نتایج این مطالعه نشان داد، کاشت غشاها، دارای قابلیت درمان تومور هوشمند بوده و روش جایگزین برای درمان تومورهای بدخیم سطح بدن و جلوگیری از برگشت آثار آن پس از جراحی است.

۲-۶-۴ زیست‌چسب‌های پلی‌یورتانی دارای کیتوسان

امروزه در جراحی پزشکی، بخیه رایج‌ترین روش بستن زخم‌هاست، اما محدودیت‌های بخیه‌های جراحی اغلب از نظر حرکت بدنی یا بهبود زخم باعث ناراحتی زیادی در بیماران می‌شود. براساس این انگیزه‌ها جراحان و پژوهشگران روش جایگزین مانند چسب بافت زیست‌سازگار را برای بهبود زخم ارائه کرده‌اند. در مقایسه با استفاده



شکل ۶- طرحی از سنتز (a) DFNS@CS و (b) WPUA.
Fig. 6. Schematic illustration of the synthesis of (a) DFNS@CS, and (b) WPUA.

۳- نتیجه‌گیری

با ویژگی‌های مختلف ساخت. اصلاح آسان و سفارشی‌سازی اصلی‌ترین ویژگی پلی‌یورتان‌ها هستند که سازنده را قادر می‌سازد تا پلی‌یورتان‌ها را برای کاربردهای مختلف فقط با اصلاح پلی‌ال یا ایزوسیانات تولید کند. در این مقاله مروری به استفاده از کیتوسان در پلی‌یورتان‌ها برای کاربردهای مختلف مانند تهیه الاستومرهای پلی‌یورتانی، پلی‌یورتان‌های آب‌پایه، الیاف، اسفنج‌ها و هیدروژل‌ها اشاره شده است. افزون بر این، استفاده از کیتوسان به‌منظور بهبود خواص پلی‌یورتان‌ها در کاربردهای اصلاح پارچه‌ها، خودترمیمی و تهیه غشا، پوشش و زیست‌چسب‌ها نیز بررسی شده است. ترکیب این دو پلیمر قطعاً به ایجاد نقشه راه برای پیشرفت در کاربردهای مختلف منجر می‌شود. نشان داده شد، وجود این دو پلیمر سنتزی و طبیعی در کنار هم به رفع مشکلات آن‌ها کمک می‌کند. افزون بر این، بسیاری از خواص آن‌ها را بهبود می‌دهد یا خواص جدیدی ایجاد می‌کند که برای طیف گسترده‌ای از کاربردهای ممکن، چالش برانگیز و در عین حال ارزشمند است.

کیتوسان به دلیل فعالیت زیستی، زیست‌سازگاری عالی و زیست‌تخریب‌پذیری زیاد، همراه با سمیت کم، به‌عنوان پلیمر منحصربه‌فرد طیف گسترده‌ای از کاربردها را دارد. کیتوسان با ویژگی‌های زیستی، مکانیکی و فیزیکی و به دلیل کاربردهای بی‌شمار علاقه شایان توجهی را در صنایع پزشکی، آرایشی، غذایی و زیست‌فناوری جلب کرده است. کیتوسان به دلیل داشتن گروه‌های هیدروکسیل و آمین در معرض انواع اصلاحات قرار می‌گیرد که آن را به ماده عالی برای استفاده در زمینه‌های مختلف پژوهشی تبدیل کرده است. از سوی دیگر، پلی‌یورتان‌ها نیروی محرکه اصلی در پوشش‌ها، چسب‌ها، درزگیرها، الاستومرها، اسفنج‌ها، منسوجات و صنایع خودروسازی و دریایی هستند. اخیراً پلی‌یورتان در زمینه زیست‌پزشکی نیز کاربرد یافته است. پلی‌یورتان‌ها را می‌توان با گستره‌ای از پلی‌ال‌ها و ایزوسیانات‌ها تهیه کرد و از پلی‌یورتان محصولاتی

علائم اختصاری

CSGH	Chitosan Biguanide Hydrochloride	LDHS	Layered Double Hydroxides
CSG	Chitosan-Guanidine	PCOP	Peak CO Production
CMC	Carboxymethyl Chitosan	PCO ₂ P	Peak CO ₂ Production
CNTs	Carbon Nanotubes	PHRR	Peak Heat Release Rate
DOX	Doxorubicin	PSPR	Peak Smoke Production Rate
DFNS	Dendritic Fibrous Nano-Silica	PANI	Polyaniline
HUVECS	Human Umbilical Vein Endothelial Cells	THR	Total Heat Release
IPNs	Interpenetrating Polymer Networks	TSR	Total Smoke Release
GO	Graphene Oxide	WPU	Waterborne Polyurethane

۴- مراجع

- Petrović Z.S., Cho Y.J., Javni I., Magonov S., Yerina N., Schaefer D.W., and Waddon A., Effect of Silica Nanoparticles on Morphology of Segmented Polyurethanes, *Polymer*, **45**, 4285-4295, 2004.
- Domb A.J., Beyth N., and Farah S., Quaternary Ammonium Antimicrobial Polymers, *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, **1569**, 97-107, 2013.
- Teo L.S., Chen C.Y., and Kuo J.F., Fourier Transform Infrared Spectroscopy Study on Effects of Temperature on Hydrogen Bonding in Amine-Containing Polyurethanes and Poly(urethane-urea)s, *Macromolecules*, **30**, 1793-1799, 1997.
- Hepburn C., *Polyurethane Elastomers*, Springer Science and Business Media, 2nd ed., London and New Yor, **2**, 6-29, 2012.
- Hood M.A., Wang B., Sands J.M., La Scala J.J., Beyer F.L., and Li C.Y., Morphology Control of Segmented Polyurethanes by Crystallization of Hard and Soft Segments, *Polymer*, **51**, 2191-2198, 2010.
- Mohammadi A., Barikani M., and Lakouraj M.M., Biocompatible Polyurethane/Thiacalix[4]arenes Functionalized Fe₃O₄ Magnetic Nanocomposites: Synthesis and Properties, *Mater. Sci. Eng., C*, **66**, 106-118, 2016.
- Mohammadi A., Barikani M., and Barmar M., Effect of Polyol Structure on the Properties of the Resultant Magnetic Polyurethane Elastomer Nanocomposites, *Polym. Adv.*

- Technol.*, **24**, 978-985, 2013.
8. Bankoti K., Rameshbabu A.P., Datta S., Maity P.P., Goswami P., Datta P., and Dhara S., Accelerated Healing of Full Thickness Dermal Wounds by Macroporous Waterborne Polyurethane-Chitosan Hydrogel Scaffolds, *Mater. Sci. Eng., C*, **81**, 133-143, 2017.
 9. Daemi H., Barikani M., and Barmar M., Compatible Compositions Based on Aqueous Polyurethane Dispersions and Sodium Alginate, *Carbohydr. Polym.*, **92**, 490-496, 2013.
 10. Mohammadi A., Lakouraj M.M., and Barikani M., Synthesis and Investigation of Properties of Thiocalix[4]arene-Based Polyurethane Elastomers, *Polym. Int.*, **64**, 421-429, 2015.
 11. Dutta A.S., Polyurethane Foam Chemistry, In *Recycling of Polyurethane Foams*, William Andrew, 17-27, 2018.
 12. Bil M., The Effect of Chitosan Form on the Shape Memory Properties of Polyurethane Based Composites, *Mater. Lett.*, **284**, 129007, 2021.
 13. Silva S.S., Menezes S.M.C., and Garcia R.B., Synthesis and Characterization of Polyurethane-g-Chitosan, *Eur. Polym.*, **39**, 1515-1519, 2003.
 14. Elieh-Ali-Komi D. and Hamblin M.R., Chitin and Chitosan: Production and Application of Versatile Biomedical Nanomaterials, *Int. J. Adv. Res.*, **4**, 411, 2016.
 15. *Chitin, Chitosan, Oligosaccharides and Their Derivatives: Biological Activities and Applications*, Kim S.K. (Ed.), CRC, Boca Raton, 2010.
 16. Yao K., Li J., Yao F., and Yin Y., *Chitosan-Based Hydrogels: Functions and Applications*, Taylor and Francis Group, CRC, 1st. ed., 1-39, 2012.
 17. Younes I. and Rinaudo M., Chitin and Chitosan Preparation from Marine Sources. Structure, Properties and Applications, *Marine Drugs*, **13**, 1133-1174, 2015.
 18. Kou S.G., Peters L.M., and Mucalo M.R., Chitosan: A Review of Sources and Preparation Methods, *Int. J. Biolog. Macromol.*, **169**, 85-94, 2021.
 19. Zhang S., *Hydroxyapatite Coatings for Biomedical Applications*, Taylor and Francis Group, CRC, 1st ed., 39-40, 2013.
 20. Mahanta A.K., Mittal V., Singh N., Dash D., Malik S., Kumar M., and Maiti P., Polyurethane-grafted Chitosan as New Biomaterials for Controlled Drug Delivery, *Macromolecules*, **48**, 2654-2666, 2015.
 21. Kara F., Aksoy E.A., Yuksekdog Z., Hasirci N., and Aksoy S., Synthesis and Surface Modification of Polyurethanes with Chitosan for Antibacterial Properties, *Carbohydr. Polym.*, **112**, 39-47, 2014.
 22. Young D.H. and Kauss H., Release of Calcium from Suspension-Cultured Glycine Max Cells by Chitosan, Other Polycations, and Polyamines in Relation to Effects on Membrane Permeability, *Plant Physiol.*, **73**, 698-702, 1983.
 23. Sahariah P. and Másson M., Antimicrobial Chitosan and Chitosan Derivatives: A Review of the Structure-Activity Relationship, *Biomacromolecules*, **18**, 3846-3868, 2017.
 24. Chung Y.C. and Chen C.Y., Antibacterial Characteristics and Activity of Acid-Soluble Chitosan, *Bioresour. Technol.*, **99**, 2806-2814, 2008.
 25. Snyman D., Hamman J.H., Kotze J.S., Rollings J.E., and Kotze A.F., The Relationship between the Absolute Molecular Weight and the Degree of Quaternisation of N-Trimethyl Chitosan Chloride, *Carbohydr. Polym.*, **50**, 145-150, 2002.
 26. Bakshi P.S., Selvakumar D., Kadirvelu K., and Kumar N.S., Chitosan as an Environment Friendly Biomaterial-A Review on Recent Modifications and Applications, *Int. J. Biolog. Macromol.*, **150**, 1072-1083, 2020.
 27. *Electroactive Polymers: Materials and Devices*, Hashmi S.A., Chandra A., Singh R.K., Chandra A., and Chandra S. (Eds.), Allied, India, **5**, 3-5, 2015.
 28. Zia K.M., Zuber M., Bhatti I.A., Barikani M., and Sheikh M.A., Evaluation of Biocompatibility and Mechanical Behavior of Polyurethane Elastomers Based on Chitin/1,4-Butane Diol Blends, *Int. J. Biolog. Macromol.*, **44**, 18-22, 2009.
 29. Usman A., Zia K.M., Zuber M., Tabasum S., Rehman S., and Zia F., Chitin and Chitosan Based Polyurethanes: A Review of Recent Advances and Prospective Biomedical Applications, *Int. J. Biolog. Macromol.*, **86**, 630-645, 2016.
 30. Zia K.M., Anjum S., Zuber M., Mujahid M., and Jamil T., Synthesis and Molecular Characterization of Chitosan Based Polyurethane Elastomers Using Aromatic Diisocyanate, *Int. J. Biolog. Macromol.*, **66**, 26-32, 2014.
 31. Zhang S., Liu X., Jin X., Li H., Sun J., and Gu X., The Novel Application of Chitosan: Effects of Cross-Linked Chitosan on the Fire Performance of Thermoplastic Polyurethane, *Carbohydr. Polym.*, **189**, 313-321, 2018.
 32. Indumathi M.P. and Rajarajeswari G.R., Mahua Oil-Based Polyurethane/Chitosan/Nano ZnO Composite Films for Biodegradable Food Packaging Applications, *Int. J. Biolog.*

- Macromol.*, **124**, 163-174, 2019.
33. Wang R., Song X., Xiang T., Liu Q., Su B., Zhao W., and Zhao C., Mussel-Inspired Chitosan-Polyurethane Coatings for Improving the Antifouling and Antibacterial Properties of Polyethersulfone Membranes, *Carbohydr. Polym.*, **168**, 310-319, 2017.
 34. Najafabadi S.A.A., Mohammadi A., and Kharazi A.Z., Polyurethane Nanocomposite Impregnated with Chitosan-Modified Graphene Oxide as a Potential Antibacterial Wound Dressing, *Mater. Sci. Eng., C*, **115**, 110899, 2020.
 35. Mohammadi A., Lakouraj M.M., and Barikani M., Waterborne Polyurethanes Based on Macrocyclic Thiocalix[4]arenes as Novel Emulsifiers: Synthesis, Characterization and Anti-Corrosion Properties, *RSC Adv.*, **6**, 87539-87554, 2016.
 36. Kim B.K., Aqueous Polyurethane Dispersions, *Colloid Polym. Sci.*, **274**, 599-611, 1996.
 37. Liu N., Zhao Y., Kang M., Wang J., Wang X., Feng Y., and Li Q., The Effects of the Molecular Weight and Structure of Polycarbonatediols on the Properties of Waterborne Polyurethanes, *Prog. Org. Coat.*, **82**, 46-56, 2015.
 38. 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.
 39. Mohammadi A., Doctorsafaei A.H., Burujeny S.B., Rudbari H.A., Kordestani N., and Najafabadi S.A.A., Silver (I) Complex with a Schiff Base Ligand Extended Waterborne Polyurethane: A Developed Strategy to Obtain a Highly Stable Antibacterial Dispersion Impregnated with in Situ Formed Silver Nanoparticles, *Chem. Eng. J.*, **381**, 122776, 2020.
 40. Xia Y., Zhang Z., Kessler M.R., Brehm-Stecher B., and Larock R.C., Antibacterial Soybean-Oil-Based Cationic Polyurethane Coatings Prepared from Different Amino Polyols, *ChemSusChem*, **5**, 2221-2227, 2012.
 41. Mohammadi A., Hosseini D., Isfahani A.P., Dehghani Z., and Shams E., Waterborne Polyurethane Nanocomposite Incorporated with Phytic Acid Intercalated Layered Double Hydroxides: A Highly Stable Aqueous Dispersion with Desired Corrosion Protection Capability, *Polym. Adv. Technol.*, **32**, 4014-4028, 2021.
 42. Zo S., Choi S., Kim H., Shin E., and Han S., Synthesis and Characterization of Carboxymethyl Chitosan Scaffolds Grafted with Waterborne Polyurethane, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **20**, 5014-5018, 2020.
 43. Cakić S.M., Ristić I.S., Marinović-Cincović M., and Špirková M., The Effects of the Structure and Molecular Weight of the Macrodiol on the Properties Polyurethane Anionic Adhesives, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **41**, 132-139, 2013.
 44. Fu H., Wang Y., Chen W., and Xiao J., Reinforcement of Waterborne Polyurethane with Chitosan-Modified Halloysite Nanotubes, *Appl. Surface Sci.*, **346**, 372-378, 2015.
 45. Barni A. and Levi M., Aqueous Polyurethane Dispersions: A Comparative Study of Polymerization Processes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 716-723, 2003.
 46. Barikani M., Valipour Ebrahimi M., and Seyed Mohaghegh S.M., Preparation and Characterization of Aqueous Polyurethane Dispersions Containing Ionic Centers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 3931-3937, 2007.
 47. Jayakumar R., Nanjundan S., and Prabakaran M., Developments in Metal-Containing Polyurethanes, Copolyurethanes and Polyurethane Ionomers, *J. Macromol. Sci., Part C: Polym. Rev.*, **45**, 231-261, 2005.
 48. Arshad N., Zia K.M., Jabeen F., Anjum M.N., Akram N., and Zuber M., Synthesis, Characterization of Novel Chitosan Based Water Dispersible Polyurethanes and Their Potential Deployment as Antibacterial Textile Finish, *Int. J. Biolog. Macromol.*, **111**, 485-492, 2018.
 49. Xu D., Wu K., Zhang Q., Hu H., Xi K., Chen Q., and Jia X., Synthesis and Biocompatibility of Anionic Polyurethane Nanoparticles Coated with Adsorbed Chitosan, *Polymer*, **51**, 1926-1933, 2010.
 50. Ghosh B., Gogoi S., Thakur S., and Karak N., Bio-Based Waterborne Polyurethane/Carbon Dot Nanocomposite as a Surface Coating Material, *Prog. Org. Coat.*, **90**, 324-330, 2016.
 51. Zhang W., Deng H., Xia L., Shen L., Zhang C., Lu Q., and Sun S., Semi-Interpenetrating Polymer Networks Prepared from Castor Oil-Based Waterborne Polyurethanes and Carboxymethyl Chitosan, *Carbohydr. Polym.*, **256**, 117507, 2021.
 52. Song M., Zhou M., Hu H., and Fu H., Research on WPU-RGO/ATP-Fe₃O₄/Chitosan Composites with Excellent Electrical and Magnetic Properties, *Polym. Adv. Technol.*, **31**, 1164-1171, 2020.
 53. Mo Q., Li W., Yang H., Gu F., Chen Q., and Yang R., Water Resistance and Corrosion Protection Properties of Waterborne Polyurethane Coating Enhanced by Montmorillonite Modified

- with Ce^{3+} , *Prog. Org. Coat.*, **136**, 105213, 2019.
54. Greiner A. and Wendorff J.H., Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 5670-5703, 2007.
 55. Dzenis Y., Spinning Continuous Fibers for Nanotechnology, *Science*, **304**, 1917-1919, 2004.
 56. Elsabee M.Z., Naguib H.F., and Morsi R.E., Chitosan Based Nanofibers, Review, *Mater. Sci. Eng., C*, **32**, 1711-1726, 2012.
 57. Schiffman J.D. and Schauer C.L., A Review: Electrospinning of Biopolymer Nanofibers and Their Applications, *Polym. Rev.*, **48**, 317-352, 2008.
 58. Klossner R.R., Queen H.A., Coughlin A.J., and Krause W.E., Correlation of Chitosan's Rheological Properties and Its Ability to Electrospin, *Biomacromolecules*, **9**, 2947-2953, 2008.
 59. Gu B.K., Park S.J., Kim M.S., Kang C.M., Kim J.I., and Kim C.H., Fabrication of Sonicated Chitosan Nanofiber Mat with Enlarged Porosity for Use as Hemostatic Materials, *Carbohydr. Polym.*, **97**, 65-73, 2013.
 60. Ahmadi P., Nazeri N., Derakhshan M.A., and Ghanbari H., Preparation and Characterization of Polyurethane/Chitosan/CNT Nanofibrous Scaffold for Cardiac Tissue Engineering, *Int. J. Biolog. Macromol.*, **180**, 590-598, 2021.
 61. Mohraz M.H., Golbabaie F., Yu I.J., Mansournia M.A., Zadeh A.S., and Dehghan S.F., Preparation and Optimization of Multifunctional Electrospun Polyurethane/Chitosan Nanofibers for Air Pollution Control Applications, *Int. J. Env. Sci. Technol.*, **16**, 681-694, 2019.
 62. Shrestha S., Shrestha B.K., Ko S.W., Kandel R., Park C.H., and Kim C.S., Engineered Cellular Microenvironments from Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes Integrating Zein/Chitosan@Polyurethane for Bone Cell Regeneration, *Carbohydr. Polym.*, **251**, 117035, 2021.
 63. Lee S.J., Heo D.N., Moon J.H., Park H.N., Ko W.K., Bae M.S., and Kwon I.K., Chitosan/Polyurethane Blended Fiber Sheets Containing Silver Sulfadiazine for Use as an Antimicrobial Wound Dressing, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **14**, 7488-7494, 2014.
 64. Khan M.S.J., Kamal T., Ali F., Asiri A.M., and Khan S.B., Chitosan-Coated Polyurethane Sponge Supported Metal Nanoparticles for Catalytic Reduction of Organic Pollutants, *Int. J. Biolog. Macromol.*, **132**, 772-783, 2019.
 65. Qin H. and Wang K., Study on Preparation and Performance of PEG-Based Polyurethane Foams Modified by the Chitosan with Different Molecular Weight, *Int. J. Biolog. Macromol.*, **140**, 877-885, 2019.
 66. Mohammadi A., Lakouraj M.M., and Barikani M., Preparation and Characterization of *p*-tert-Butyl Thiacalix[4]arene Imbedded Flexible Polyurethane Foam: An Efficient Novel Cationic Dye Adsorbent, *React. Funct. Polym.*, **83**, 14-23, 2014.
 67. Dmitrienko S.G. and Zolotov Y.A., Polyurethane Foams in Chemical Analysis: Sorption of Various Substances and Its Analytical Applications, *Russ Chem. Rev.*, **71**, 159-174, 2002.
 68. Abrishamkar S., Mohammadi A., De La Vega J., Wang D.Y., and Kalali E.N., Layer-by-Layer Assembly of Calixarene Modified GO and LDH Nanostructures on Flame Retardancy, Smoke Suppression, and Dye Adsorption Behavior of Flexible Polyurethane Foams, *Polym. Degrad. Stab.*, **207**, 110242, 2023.
 69. Ashida K., *Polyurethane and Related Foams: Chemistry and Technology*, CRC, Boca Raton, 1st ed., 2006.
 70. Mohammadi A., Wang D.Y., Hosseini A.S., and De La Vega J., Effect of Intercalation of Layered Double Hydroxides with Sulfonate-Containing Calix[4]arenes on the Flame Retardancy of Castor Oil-Based Flexible Polyurethane Foams, *Polym. Test.*, **79**, 106055, 2019.
 71. Lin B., Yuen A.C.Y., Li A., Zhang Y., Chen T.B.Y., Yu B., and Wang C.H., MXene/Chitosan Nanocoating for Flexible Polyurethane Foam towards Remarkable Fire Hazards Reductions, *J. Hazard. Mater.*, **381**, 120952, 2020.
 72. Qin J., Qiu F., Rong X., Yan J., Zhao H., and Yang D., Adsorption Behavior of Crystal Violet from Aqueous Solutions with Chitosan-Graphite Oxide Modified Polyurethane as an Adsorbent, *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**, 41828, 2015.
 73. da Rosa Schio R., da Rosa B.C., Gonçalves J.O., Pinto L.A., Mallmann E.S. and Dotto G.L., Synthesis of a Bio-Based Polyurethane/Chitosan Composite Foam Using Ricinoleic Acid for the Adsorption of Food Red 17 Dye, *Int. J. Biolog. Macromol.*, **121**, 373-380, 2019.
 74. Ren L., Tang Z., Du J., Chen L., and Qiang T., Recyclable Polyurethane Foam Loaded with Carboxymethyl Chitosan for Adsorption of Methylene Blue, *J. Hazard. Mater.*, **417**, 126130, 2021.
 75. Viezzer C., Mazzuca R., Machado D.C., de Camargo Forte M.M., and Ribelles J.L.G., A New Waterborne Chitosan-Based Polyurethane Hydrogel as a Vehicle to Transplant Bone Marrow Mesenchymal Cells Improved Wound Healing of Ulcers in a Diabetic Rat Model, *Carbohydr. Polym.*, **231**, 115734, 2020.

76. Lin T.W. and Hsu S.H., Self-Healing Hydrogels and Cryogels from Biodegradable Polyurethane Nanoparticle Crosslinked Chitosan, *Adv. Sci.*, **7**, 1901388, 2020.
77. Zhang M., Yang M., Woo M.W., Li Y., Han W., and Dang X., High-Mechanical Strength Carboxymethyl Chitosan-Based Hydrogel Film for Antibacterial Wound Dressing, *Carbohydr. Polym.*, **256**, 117590, 2021.
78. Atef El-Sayed A., El Gabry L.K., and Allam O.G., Application of Prepared Waterborne Polyurethane Extended with Chitosan to Impart Antibacterial Properties to Acrylic Fabrics, *J. Mater. Sci., Mater. Med.*, **21**, 507-514, 2010.
79. Naz F., Zuber M., Zia K.M., Salman M., Chakraborty J., Nath I., and Verpoort F., Synthesis and Characterization of Chitosan-Based Waterborne Polyurethane for Textile Finishes, *Carbohydr. Polym.*, **200**, 54-62, 2018.
80. Shi J., Han X., and Kelu Y., A Novel Bio-Functional Finishing Agent for Wool Based on Waterborne Polyurethane Mixed with Chitosan, *Text. Res. J.*, **84**, 1174-1182, 2014.
81. Lee D.I., Kim S.H., and Lee D.S., Synthesis of Self-Healing Waterborne Polyurethane Systems Chain Extended with Chitosan, *Polymers*, **11**, 503, 2019.
82. Shaabani A. and Sedghi R., Preparation of Chitosan Biguanidine/PANI-Containing Self-Healing Semi-Conductive Waterborne Scaffolds for Bone Tissue Engineering, *Carbohydr. Polym.*, **264**, 118045, 2021.
83. Xu J., Fu C.Y., Tsai Y.L., Wong C.W., and Hsu S.H., Thermoresponsive and Conductive Chitosan-Polyurethane Biocompatible Thin Films with Potential Coating Application, *Polymers*, **13**, 326, 2021.
84. Liu Y., Zou Y., Wang J., Wang S., and Liu X., A Novel Cationic Waterborne Polyurethane Coating Modified by Chitosan Biguanide Hydrochloride with Application Potential in Medical Catheters, *J. Appl. Polym. Sci.*, **138**, 50290, 2021.
85. Xie C., Jia Y., Xue M., Yin Z., Luo Y., Hong Z., and Liu W., Anti-Corrosion and Self-Healing Behaviors of Waterborne Polyurethane Composite Coatings Enhanced via Chitosan-Modified Graphene Oxide and Phosphate Intercalated Hydrotalcite, *Prog. Org. Coat.*, **168**, 106881, 2022.
86. Yan K., Liu C., and Ma J., Dendritic Fibrous Nanosilica Loaded Chitosan for Improving Water Vapor Permeability and Antibacterial Properties of Waterborne Polyurethane Acrylate Membranes, *J. Clean. Prod.*, **291**, 125922, 2021.
87. Feng Z., Zheng Y., Zhao L., Zhang Z., Sun Y., Qiao K., and He W., An Ultrasound-Controllable Release System Based on Waterborne Polyurethane/Chitosan Membrane for Implantable Enhanced Anticancer Therapy, *Mater. Sci. Eng. C*, **104**, 109944, 2019.
88. Alves P., Ferreira P., and Gil M.H., Biomedical Polyurethanes-Based Materials, Polyurethane: Properties, Structure and Applications, in *Polymer Science and Technology*, Nova Science, New York, 25-50, 2012.
89. Han J., Chen B., Ye L., Zhang A.Y., Zhang J., and Feng Z.G., Synthesis and Characterization of Biodegradable Polyurethane Based on Poly(ϵ -caprolactone) and L-Lysine Ethyl Ester Diisocyanate, *Front. Mater. Sci. China*, **3**, 25-32, 2009.
90. Krajewska B., Application of Chitin- and Chitosan-Based Materials for Enzyme Immobilizations: A Review, *Enzyme Microb. Technol.*, **35**, 126-139, 2004.
91. Huang Y.J., Chou Y.N., Lin Y.J., Chen W.Y., Chen C.Y., and Lin H.R., Polyurethane Modified by Oxetane Grafted Chitosan as Bioadhesive, *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, **70**, 1100-1114, 2021.