

مروری بر الیگومرها و مونومرهای تجدیدپذیر جهت تهیه پوشش‌های تابش‌پز

سحر عبداللهی باغبان

۱- دانشجوی دکترا، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

تاریخ دریافت: ۹۷/۱۰/۰۹ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۷/۱۱/۲۷ تاریخ پذیرش: ۹۷/۱۲/۱۲ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۷/۱۲/۲۱

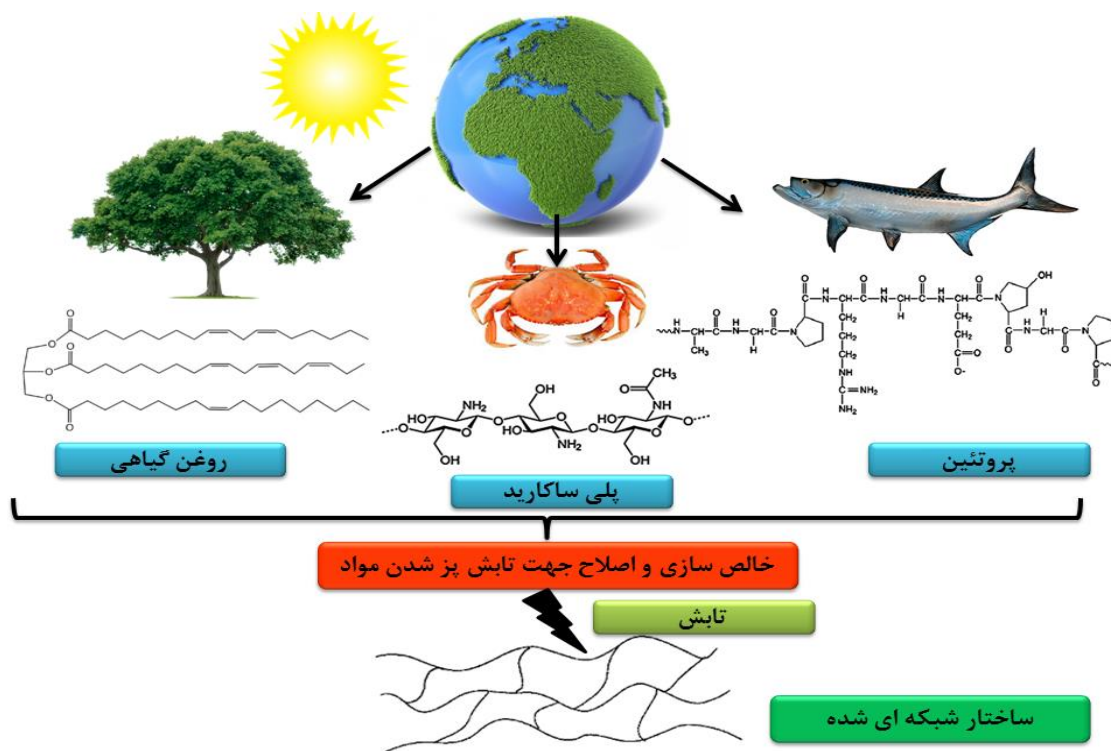
چکیده

هدف از این مقاله، معرفی انواع گونه‌های واکنش‌پذیر حساس به نور مشتق شده از زیست توده‌ها و زیست پلیمرها است که این ترکیبات می‌توانند طی فرآیند پلیمریزاسیون نوری که فرآیندی تمیز، سریع و بدون انتشار آلاینده‌ها مانند ترکیبات آلی فرار (VOC) است، پلیمر شوند و به شکل پوشش درآیند. زیست پلیمرهای اولیه می‌توانند برای به دست آوردن پلیمرهای حساس به نور اصلاح شوند. در این گزارش، ابتدا انواع الیگومرهای تابش‌پز معرفی می‌شوند، سپس انواع اصلی پلیمرهای طبیعی مانند لیپیدها، آمینو اسیدها (پروتئین‌ها)، کربوهیدرات‌ها، پلی‌ان‌ها، لاستیک طبیعی و غیره توصیف خواهند شد. در ادامه نحوه استخراج، اصلاح، استفاده یا یکپارچه‌سازی آنها در سامانه‌های پلیمریزاسیون نوری و کاربرد آنها به عنوان پوشش سطوح شرح داده می‌شود. تاکنون روش‌های مختلفی نظیر آکریلاسیون با مونومرهای اکریلیکی و جفت‌کننده تیول-انی برای اصلاح این مواد اولیه تجدیدپذیر استفاده شده است. مواد تجدیدپذیر اصلاح‌شده می‌توانند با سازگار پلیمریزاسیون‌های مختلف مانند رادیکالی، کاتیونی، خود شروع‌کننده و عاری از شروع‌کننده، تیول‌انی و غیره تهیه شوند. همچنین به ویژگی‌ها، واکنش‌پذیری، سمیت، زیست تخریب‌پذیری، زیست‌سازگاری و کاربرد نهایی این ترکیبات نیز اشاره خواهد شد.

واژه‌های کلیدی

پوشش‌های تابش‌پز، مواد تجدیدپذیر، روغن گیاهی، پلی ساکارید، پروتئین.

چکیده تصویری





A Review on the Renewable Oligomers and Monomers for Preparation of the Radiation Coatings

Sahar Abdollahi Baghban

Polymer Engineering and Color Technology Department, Amirkabir University of Technology, P. O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran.

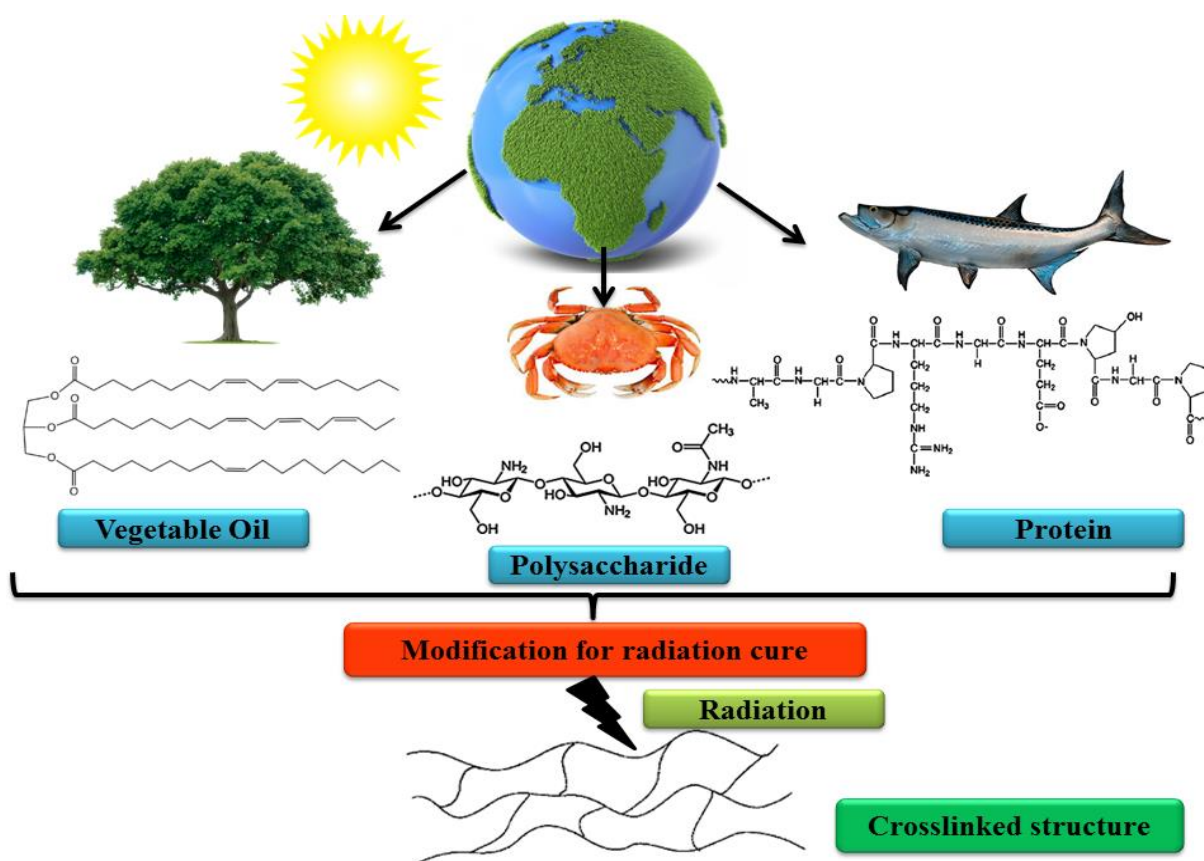
Abstract

The aim of this review was to describe the variety of reactive species derived from biomass that can lead to photosensitive materials through a photopolymerization process, a clean and quick process at room temperature without pollutant emission such as volatile organic compounds (VOC) to make radiation cure coatings. These biosourced macromolecules can be easily modified to obtain photosensitive or UV-reactive macromolecules. The main classes of naturally occurring molecules and macromolecules such as lipids, amino acids (proteins), carbohydrates, polyenes, natural rubber, etc. are detailed. The ways they are extracted, modified, used or integrated in photopolymerizable systems are described in relation to their applications: coatings, biomaterials, biodegradable drug delivery systems, microelectronics or optoelectronics. Different methods such as acrylation by acrylic monomers and thiol-ene coupling are used to modify these renewable feedstock use in materials. The modified renewable materials can be used in various photopolymerization such as radical, cationic, self-initiating, thiol-ene and etc. polymerization. This critical review takes into account the characteristics and reactivity of the various compounds as well as their cytotoxicity, biodegradability and their end uses.

Keywords

Radiation cure coatings, Renewable material, Vegetable oil, Polysaccharide, Protein.

Graphical abstract



۱- مقدمه

از اوایل دهه هفتاد، پوشش‌های تابش‌پز در صنایع مختلفی مثل پوشش‌های چوب و جوهرهای چاپ کاربرد فراوانی پیدا کرده‌اند. در این فناوری، با تحت تابش قرار گرفتن ترکیبات اصلی شامل آغازگر نوری، مونومرها و الیگومرها، پوشش‌های تابش‌پز ایجاد می‌شوند [۱، ۲]. کارایی فرآیند پخت با پرتو فرابنفش، بسیار بالا است و این فرآیند نیازی به تجهیزات نورتایی بسیار گران ندارد. از این رو این مواد برای ساخت طیف وسیعی از محصولات مانند جوهرها و رزین‌های پخت شونده با ارزش افزوده بالا مورد استفاده قرار می‌گیرند. پلیمریزاسیون نوری این ترکیبات با استفاده از واکنش‌های رادیکالی و یا کاتیونی و به ترتیب با سازوکار پلیمریزاسیون افزایشی^۱ پیوندهای دوگانه و یا حلقه‌های^۲ مولکول‌های حساس به نور صورت می‌گیرد. در این فناوری برای تشکیل گونه‌های فعال، از انرژی فوتون‌های منابع تابشی در محدوده ی طول موج‌های کوتاه طیف الکترومغناطیس، عمدتاً طیف UV-A، UV-B و UV-C، استفاده می‌شود. مهم‌ترین ویژگی پرتو ورودی این است که قابلیت شکستن پیوند C-C را داشته باشد. فوتون‌های پرتوهای ایکس و گاما انرژی لازم برای شکستن پیوندهای C-C و C-H را دارند، از این رو در حضور آنها نیازی به آغازگر نوری برای تشکیل اجزا رادیکالی نیست. فرآیندهای شکافتگی به صورت مستقیم در پرتوهای فرابنفش، به اندازه کافی موثر نیست، به همین دلیل در سامانه‌های پخت شونده با UV استفاده از آغازگرهای نوری امری ضروری است [۱، ۲]. یکی از مهم‌ترین

ترکیبات مورد استفاده در فرمول‌بندی پوشش‌های تابش‌پز، الیگومرها هستند که در ادامه به آنها پرداخته خواهد شد.

۲- انواع الیگومرهای مورد استفاده در پوشش‌های تابش‌پز

به طور کلی الیگومرهای مورد استفاده در تهیه فرمول‌بندی ترکیبات تابش‌پز بر اساس نوع واکنش پلیمریزاسیون به چهار دسته پلیمریزاسیون رادیکالی، کاتیونی، فاقد آغازگر نوری و پلیمریزاسیون افزایشی (تیول-انی) تقسیم می‌شوند (جدول ۱). همچنین برخی از الیگومرها که ممکن است پخت ترکیبی داشته باشند و یا شرایط ویژه و متمایزی نسبت به این چهار نوع الیگومر داشته باشند، تحت عنوان الیگومرهای خاص نامگذاری شده‌اند [۷-۱].

۲-۱- الیگومرهای مورد استفاده در فرآیند پلیمریزاسیون نوری

رادیکالی

جرم مولکولی الیگومرهای مورد استفاده، معمولاً بین ۱۰۰۰ تا ۵۰۰۰ گرم بر مول است. پرکاربردترین گروه الیگومر مورد استفاده، اپوکسی اکریلات‌ها هستند که از واکنش اپوکسی رزین‌ها (بیس فنل آ دی گلیسیدیل اتر) با اکریلیک اسید بدست می‌آیند. با توجه به گرانی و بالای این رزین‌ها، از رقیق‌کننده‌های فعال مانند مونومرهای آکریلاتی و متاکریلاتی تک یا چند عاملی استفاده می‌شود.

جدول ۱- الیگومرهای مورد استفاده در تهیه فرمول‌بندی ترکیبات تابش‌پز [۷-۱].

انواع الیگومر مورد استفاده	سازوکار پلیمریزاسیون			
۱) پلی استر آکرپله شده	رادیکالی	۱		
۲) پلی یورتان آکرپله شده				
۳) اپوکسی آکرپله شده				
۴) پلی اتر آکرپله شده				
۵) پلی آکریلات‌های آکرپله شده				
۶) پلی استر غیراشباع				
۷) روغن‌ها و روغن‌های آکرپله شده				
۸) پلی ساکاریدها				
۹) پلی ان‌ها				
اپوکسی‌ها	کاتیونی	۲		
الیگومر خود آغازگرهای نوری			فاقد آغازگر نوری	۳
			تیول-ان	۴
			الیگومرهای خودشروع‌کننده	۵
۱) الیگومرهای درختی ^۳ و پرشاخه ^۴			الیگومرهای خاص	۶
۲) الیگومرهای با پخت دوگانه				

¹ Polyaddition

² Cycloaddition

³ Dendritic

⁴ Hyperbranched

مقاله

رادیکالی تابش‌پز دارد؛ برای مثال بعد از در معرض گذاری کوتاه مدت در مقابل پرتو فرابنفش، فرآیند پلیمریزاسیون حتی در تاریکی تا درصد تبدیل بالا ادامه پیدا می‌کند، از این رو بعد از ۰/۵ ثانیه تحت تابش بودن و باقی ماندن در محیط تاریک تمام گروه‌های اپوکسی وارد واکنش می‌شوند [۲-۴]. دکر^۱ و همکارانش به طور گسترده بر روی پلیمریزاسیون نوری کاتیونی و آنیونی رابر طبیعی مایع اپوکسیده شده و مشتقات آکرپله شده آن مطالعه کردند [۴، ۵].

۲-۳- الیگومرهای تابش‌پز خود شروع کننده^۲

مطابق با شکل ۲، این رزین‌ها از طریق واکنش افزایشی از نوع مایکل بین بتا کتواسترها و دی آکرلیک‌ها به دست می‌آید. تابش‌دهی به رزین حاصل سبب ایجاد شکافت آلفا و جدایش گروه کتونی می‌شود و یک رادیکال استیل و یک رادیکال دیگر را بر روی پیکره پلیمر ایجاد می‌کند و در ادامه هر دو رادیکال می‌توانند گروه‌های آکرپلات را پلیمره کنند [۳]. واکنش مایکل یا افزایش مایکل، گونه‌ای از واکنش افزایشی هسته‌دوستی است که طی آن یک کربانیون یا گونه‌ای دیگر از هسته‌دوست‌ها، با یک ترکیب آلفا، بتا کربونیل غیراشباع واکنش می‌دهند. این روش، فرآیندی مفید در تشکیل یک پیوند کربن-کربن است که نخستین بار توسط شیمیدان آلی آمریکایی، آرتور مایکل معرفی گردید [۸].

همچنین در برخی کاربردها گاهی از مونومرهای غیرآکرپلاتی مانند استایرن، وینیل پیرولیدن، دی وینیل اترها و غیره استفاده می‌شوند. وینیل اترها و مونو اپوکسیدها هم به عنوان رقیق‌کننده‌های نوری در سیستم‌های کاتیونی مورد استفاده قرار می‌گیرند. اپوکسی، پلی استر یا پلی اتر آکرپلات‌ها از طریق استری شدن و یا گاهی اوقات ترنس استری شدن اپوکسی، پلی استر و پلی اتر هیدروکسیل‌دار با آکرپلیک اسیدها به دست می‌آیند. پلی اترول‌هایی که اغلب در این رابطه استفاده می‌شوند شامل گلیسرول اتوکسیله شده یا پروکسیله شده یا تری متیلول پروپان هستند [۱-۴].

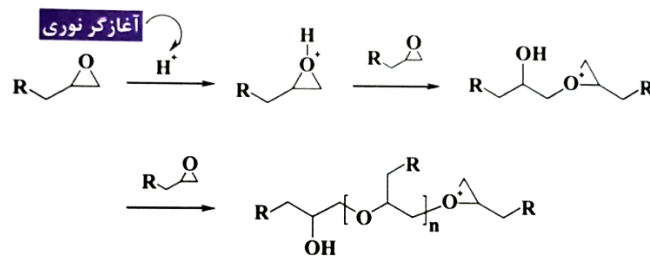
۲-۲- الیگومرهای مورد استفاده در پلیمریزاسیون نوری کاتیونی

شکل ۱ فرآیند پلیمریزاسیون کاتیونی را به صورت طرح وارده نشان می‌دهد. در این فرآیند اتم اکسیژن توسط یک پروتون یا یک اسید لوئیس فعال نگه داشته می‌شود تا هسته دوستی اکسیژن گروه اپوکسید به کربن و سپس به اکسیژن فعال را تسهیل کند. با بازگشایی حلقه، یک گروه هیدروکسیل ثانویه تشکیل می‌شود و واکنش زنجیری از طریق حلقه اکسیران فعال ادامه پیدا می‌کند [۲-۴].

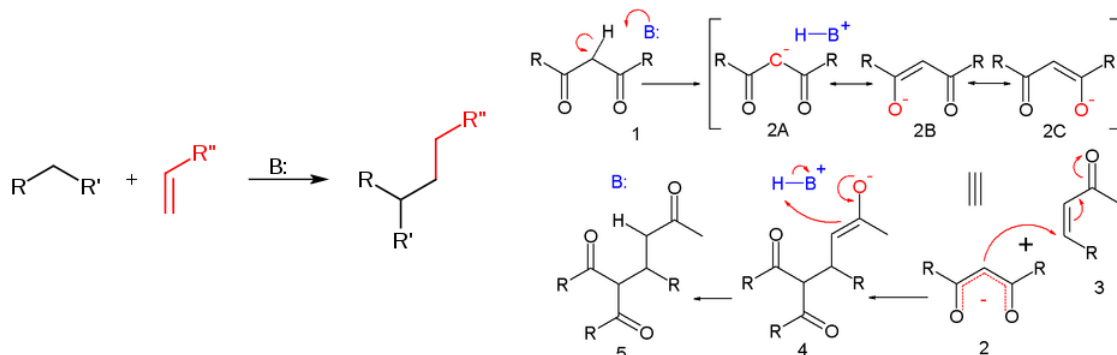
از جمله الیگومرهایی که در این سامانه‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند می‌توان به رزین‌های بر پایه ی اپوکسی شامل بیس-گلیسیدیل اتر بیس فنل آ و ۱-سیکلوآلیفاتیک ۳، ۴-اپوکسی هگزیل متیل ۳، ۴-اپوکسی-سیکلوهگزان-کربوکسیلات (با نام تجاری Cyacure UVR ۶۱۱۰ از شرکت Dow) و همچنین بسیاری از اپوکسی‌های سیکلوآلیفاتیک دیگر که با رزین‌های اختتام یافته با وینیل اتر همراه هستند، اشاره نمود [۳]. پلیمریزاسیون کاتیونی تابش‌پز مزایای خاصی در مقابل پلیمریزاسیون

¹ Decker

² Self-initiating



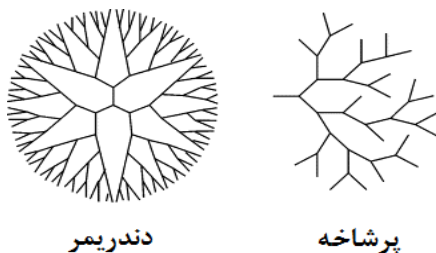
شکل ۱- طرح وارده پلیمریزاسیون کاتیونی اپوکساید [۳].



شکل ۲- مکانیزم واکنش مایکل [۸].

فرمول بندی مواد تابش‌پز، رزین‌های درختی^۲ و پرشاخه^۳ است. دندریمرها شکل کروی متقارن و توزیع جرم مولکولی یکنواختی دارند؛ در حالی که پرشاخه‌ها دارای توزیع جرم مولکولی پهنی هستند و تهیه‌ی آنها ارزان و آسان است (شکل ۳). مزیت این دندریمرها و الیگومرهای پرشاخه مثل پلی آکریلات‌های پرشاخه در مقایسه با پلی آکریلات‌ها و اپوکسی آکریلات‌های مرسوم در این است که در جرم مولکولی نسبتاً بالا و با عاملیت‌های بسیار زیاد، دارای گرانیروی پایینی هستند. پلی‌ال‌های درختی تحت نام تجاری بولتورن^۴ توسط شرکت پرستورپ کراپ^۵ در بازار موجود هستند. سریال H20، H30 و H40 بیانگر ساختار درختی (دوم، سوم و چهارم) هستند که به ترتیب عدد هیدروکسیل متوسط آنها ۱۶، ۳۲ و ۶۴ mg KOH/g است. یورتان آکریلات‌های پرشاخه نیز به صورت مشابه و بر اساس ساختارهای پلی استر پر شاخه به دست می‌آیند که عامل‌دار کردن آنها از طریق اختلاط ایزوفورن دی ایزوسیانات با هیدروکسی آلکیل آکریلات/متاکریلات صورت می‌گیرد [۱۳، ۲].

پلیمرهای پرشاخه، پلیمرهایی درختی هستند که ساختار شاخه‌ای منظمی دارند. مفهوم درشت مولکول‌های درختی اولین بار توسط تومالیا در سال ۱۹۸۵ معرفی شدند. این مولکول‌ها در مقایسه با مولکول‌های خطی بی‌شکل‌تر و معمولاً محلول در حلال‌های آلی هستند. پلیمرهای پرشاخه عموماً ساختار هسته-پوسته را ایجاد می‌کنند که در مرکز (هسته) تراکم شاخه‌ها بسیار بالاست [۲]. درجه شاخه‌ای شدن منجر به تغییرات خواص فیزیکی و مکانیکی پلیمرهای درختی از جمله حجم، دمای انتقال شیشه‌ای، درجه بلوری شدن درون مولکولی، درجه بلورینگی، گرانیروی مذاب، سازگاری زیستی و امکان خودساختاری می‌شود. افزودن الیگومرهای پرشاخه به دلیل افزایش تحرک مولکولی و در دسترس بودن بیشتر پیوندهای دوگانه آکریلاتی، منجر به افزایش درصد تبدیل، بهبود چقرمگی، افزایش مقاومت نسبت به آب و غیره می‌شود [۱۵، ۱۴]. پلیمرهای پرشاخه آکریلاتی بسیار متنوعی از جمله پلی اتر، پلی استر، پلی یورتان، اپوکسی و ملامین‌ها آکریلاتی شده‌اند و خواص قابل ملاحظه‌ای در قیاس با مونومرهای خطی آکریلاتی از خود نشان داده‌اند، از جمله اینکه تنش داخلی پلیمرهای پرشاخه آکریلاتی به طور محسوسی کاهش می‌یابد [۱۷].



دندریمر

پرشاخه

شکل ۳- شمایی از ساختار الیگومرهای دندریمر با شکل کروی [۲].

۲-۴- الیگومرهای وینیل اتر/مالئیمید بدون نیاز به آغازگر نوری تعداد محدودی از سامانه‌های تابش‌پز حاوی مونومرهای الکترون‌دهنده و الکترون‌گیرنده که قابلیت پخت بدون آغازگر نوری اضافی را دارند، به تازگی و توسط یونسون^۱ توسعه یافته‌اند. کارآمدترین سامانه‌ها بر پایه مالئیمید-N-جانشین شده به عنوان مونومر گیرنده و یک دهنده وینیل اتر هستند. واکنش‌پذیری این سامانه‌ها که فاقد آغازگر نوری هستند، در حدود رزین‌های آکریلات حاوی یک آغازگر نوری گزارش شده است. مالئیمید در طول موج ۳۰۰ نانومتر جذب دارد؛ در حالی که وینیل اتر در طول موج بالاتر از ۲۵۰ نانومتر جذبی ندارد. سازوکار پیشنهادی بر اساس دو نوع واکنش شروع، تشکیل حالت تهییج یافته بین مولکولی برای تولید گونه‌های دو رادیکالی و نیز نوع پذیرنده هیدروژن از حالت سه‌تایی مالئیمید است [۱۰-۸، ۲].

۲-۵- الیگومرهای پلی‌ان‌ها

شبکه‌ای شدن نوری الاستومرهای گرمانرم، ترکیبی از ویژگی‌های گرمانرم‌ها و الاستومرها را ارائه خواهد داد. محصول به شکل یک کوپلیمر دسته‌ای با ایجاد یک فاز سخت (مانند پلی استایرن) و یک فاز الاستومری (مانند بوتادی ان) قادر است تا از طریق عوامل غیراشباع در فاز الاستیک شبکه‌ای شود. در پخت با استفاده از تابش پرتو فرابنفش بر روی استایرن-بوتادی ان و آکریلونیتریل-بوتادی ان گزارش شده است که می‌توان خواص نهایی را با افزودن مونومرهای آکریلاتی چند عاملی یا تیول‌های چند عاملی بهبود داد. استفاده از این سیستم‌ها در الگوهای چاپی فلکسوگرافی و فوتولیتوگرافی می‌تواند بسیار مفید باشند [۲].

۲-۶- الیگومرهای مورد استفاده در سامانه‌های تیول-ان

واکنش پخت تیول-ان از طریق فرآیند پلیمریزاسیون افزایشی با تحریک رادیکالی از نوع رشد مرحله‌ای پیش می‌رود. بازدارندگی اکسیژن در خلال این فرآیند بر خلاف پلیمریزاسیون‌های بر پایه آکریلات وجود ندارد. اجزا پوشش‌های تابش‌پز تیول-انی شامل پلی‌ان‌ها و تیول‌های چندعاملی است که پلیمریزاسیون افزایشی در آنها با تابش پرتو فرابنفش رخ می‌دهد. پرتو فرابنفش سبب ایجاد یک رادیکال آغازگر نوری (PI*) شده و در مرحله‌ی اولیه و با جذب هیدروژن از یک تیول، رادیکال تیونیل (R-S[•]) تشکیل می‌شود. پس از آن رادیکال تیونیل به پیوند دوگانه اضافه می‌شود و یک پیوند یگانه سیگمای جدید و یک رادیکال با مرکزیت کربن ایجاد می‌شود [۱۲-۹، ۲].

۲-۷- الیگومرهای خاص

۲-۷-۱- پلیمرهای پرشاخه و درختی

همان‌طور که گفته شد دسته‌ی دیگر الیگومرهای مورد استفاده در

² Dendritic

³ Hyperbranched

⁴ Boltorn

⁵ Perstorp Crop

¹ Yuonson

مقاله

مثل اپوکسی ایزوسیانات‌ها یا اپوکسی اکریلات‌ها که شامل یک گروه اکریلات غیراشباع و یک گروه هیدروکسیل ثانویه هستند که می‌تواند با آمین یا ایزوسیانات وارد واکنش شوند. مزیت سیستم‌های ایزوسیانات اکریلات در گرانیزایی پایین آنها به دلیل داشتن پیوند هیدروژنی درون مولکولی به جای پیوند هیدروژنی بین مولکولی است [۱۹، ۱۸، ۱۰].

۳- الیگومرهای تابش‌پز تجدیدپذیر

حجم بالای مطالعات صورت گرفته بر روی مواد با دو منشأ^۱ طبیعی و نفتی، نشان دهنده ظرفیت بالای مواد تجدیدپذیر و قابلیت این مواد در جایگزینی با مواد پایه نفتی^۲ است. تا به امروز منبع گیاهی و حیوانی تعداد محدودی از پلیمرهای پایه نفتی به دست آمده است؛ به عنوان مثال از روغن بزرک برای تهیه پلی یورتان‌ها و پلی آمیدها^{۱۱} نیز استفاده شده است. امروزه مونومرهای نظیر اکریلیک اسید، اپی کلروهیدرین^۳ و اکریلونیتریل^۴ هم می‌توانند از مواد بر پایه ی منابع گیاهی و حیوانی تهیه شوند. تولید صنعتی پلی اتیلن سبز^۵ در کشور برزیل گواه این امر است که تهیه پلیمرهای بر پایه مواد طبیعی تنها یک فکر و تمایل نیست، بلکه یک جهش عظیم در علم شیمی می‌باشد.

زیست توده‌ها مانند جلبک‌ها، لیگنین‌ها، سلولوزها، پلی ساکاریدها و پروتئین‌های گیاهی، منابع نامحدود و در دسترس کربن به شمار می‌روند. این منابع کربن را می‌توان از برخی محصولات صنعتی و همچنین زباله‌های صنعتی (چوب، خمیر چوب، نشاسته و غیره) استخراج کرد.

پلیمرهای تجدیدپذیر شامل پلی ساکاریدها (کیتوسان، آلجینات، نشاسته، کیتین، اسیدهای لورونیک، پکتین، گالاتان، هپارین، آگارز، دکستران، آلجینات، کندروایتین، سولفات، پولولان، کوردلان، گلیکوز آمینوگلیکان)، پروتئین‌ها (کلاژن، ژلاتین، فیبرین، آلبومین، الاستین، فیبرونکتین، فیبرینوزن (پروتئین پلاسمای خون)، آنزیم‌ها، ابریشم تار عنکبوت و ابریشم تار کرم ابریشم) و لیپیدها هستند [۱۹].

بخش عمده مطالعات و تولیدات صنعتی در حوزه پوشش‌های تابش‌پز حاوی الیگومرهای حاصل از مواد تجدیدپذیر، مربوط به روغن‌های گیاهی و حیوانی و به خصوص گیاهی می‌شود، درحالی که الیگومرهای حاصل از پلی ساکاریدها و مولکول‌های حساس به پرتو فرابنفش به طور عمده در زمینه پزشکی کاربرد دارند. معمولاً مواد بر پایه ی منابع حیوانی و گیاهی مستقیماً پس از استخراج، مورد استفاده قرار نمی‌گیرند، بلکه پس از اصلاحات اولیه شامل خالص‌سازی، اصلاحات شیمیایی و آنزیمی و غیره مصرف می‌شوند. در این حوزه اصلاح و آماده‌سازی مواد بر پایه منابع حیوانی و گیاهی، یکی از بزرگ‌ترین چالش‌های شیمی‌دان‌ها است. با این حال روغن بزرک، جز معدود روغن‌هایی است که می‌تواند مستقیماً در

همچنین مشاهده شده است که خواص حرارتی و مکانیکی سامانه‌های حاوی مونومرهای خطی و پلیمرهای پرشاخه اکریلاتی در مقایسه با مونومرهای چندعامله اکریلاتی، بالاتر است [۱۷].

یکی از دلایل شاخه‌ای کردن الیگومرها، کاهش احتمال آتش‌گیری سامانه تابش‌پز است. اپوکسی اکریلات‌ها گونه بسیار مهمی از الیگومرها هستند که با توجه به وجود سختی و استحکام بالای شبکه‌های آن، مقاومت در برابر حلال و خواص شیمیایی و چسبندگی عالی در سامانه‌های پخت شونده با UV بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرند. با این حال به دلیل قابل احتراق بودن این رزین‌ها در حین پخت تابش‌پز، برای کاهش خطرات ناشی از آتش‌گیری، ضروری است که در فرمول‌بندی این پوشش‌ها از تاخیراندازنده‌های آتش استفاده شود. از این رو یکی از اقداماتی که در این خصوص مورد استفاده قرار می‌گیرد، استفاده از پلی فسفونات اکریلاتی پرشاخه حاوی سیلیکون است که از طریق پلیمریزاسیون افزایشی مایکل بین مونومر تری اکریلوآتیل فسفات با مونومر ۳- آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان سنتز و سپس با تلفیق پلی فسفونات اکریلاتی پرشاخه با اپوکسی اکریلات، دسته‌ای از پوشش‌های تاخیراندازنده شعله، تهیه می‌شوند [۱۷، ۴].

۲-۷-۲- الیگومرهای حاوی فلز

نوع دیگری از مواد اولیه جدید شامل رزین‌هایی بر پایه ی مونومرهای حاوی فلز است که چنین پلیمرهایی مانند دی اکریلات شبکه‌ای‌شونده فلز روی، چسبندگی به زیرآیندهای فلزی و شیشه‌ای را بهبود بخشیده و ممکن است با ایجاد واکنش شبکه‌ای شدن برگشت پذیر یونی به صورت درجا، برای کاربرد در چسب‌های گرمانرم فرابنفش یا فیلم‌های خودترمیم شونده مورد استفاده قرار بگیرند [۲].

۲-۷-۳- الیگومرهای بر پایه سیلیکون

الیگومرهای اکریلاتی و متاکریلاتی بر پایه سیلیکون در پلیمرهای به اصطلاح ترکیبی (هیبریدی) بر پایه ی واکنش‌های سل-ژل استفاده می‌شوند که در آنها یک شبکه معدنی از طریق واکنش تراکمی سیلوکسان و یک شبکه آلی از طریق پلیمریزاسیون فرابنفش یا گرمایی گروه‌های فعال مانند اکریلات‌ها و متاکریلات‌ها به دست می‌آیند. در این حالت پیش پلیمرها قادر هستند تا از طریق واکنش (تری آلکوکسی)-سیلوکسان عامل‌دار مانند اپوکسی، آمین و هیدروکسیل با اکریلات‌ها و متاکریلات‌های عامل‌دار ساخته شوند [۷].

۲-۷-۴- رزین‌های دوگانه پز

منظور از پخت دوگانه، پخت به روش حرارتی یا اکسایش به همراه پخت با تابش پرتو فرابنفش است که می‌تواند به کمک مخلوط رزین‌های مرسوم مانند پیش پلیمرهای اختتام یافته با اکریلات و ترکیبات پلی ایزوسیانات/پلی ال یا ملامین-فرمالدهید/پلی ال صورت بگیرد. به عبارت دیگر هر مولکول حاوی دو گروه عاملی متفاوت باشند که یکی از طریق گرمایی و یا اکسایش و دیگری از طریق تابش پرتو فرابنفش پخت شود؛

¹ Biosource-based materials

² Petrochemicalbased materials

³ Epichlorohydrin

⁴ Acrylonitrile

⁵ Green polyethylene

فسفولیپیدها^{۱۰} و گلیسریدها^{۱۱} تشکیل شده‌اند. گلیسریدها و به خصوص تری گلیسریدها^{۱۲} (TAGs) فراوان‌ترین ترکیبات در این حوزه هستند. طول زنجیر اکثر اسیدهای چرب بین ۱۰ تا ۲۲ اتم کربن است و این ترکیبات محتوی صفر تا سه پیوند دوگانه هستند. روغن‌های غیراشباع نسبت به اشباع‌ها فراوان‌ترند [۱۶-۱۴]. روغن‌ها بر حسب عدد یدی به سه دسته روغن خشک‌شونده^{۱۳} ($IV > 140$)، نیمه‌خشک‌شونده^{۱۴} ($IV < 125$) و خشک‌نشونده^{۱۵} ($IV < 125$) تقسیم می‌شوند. برخی از روغن‌ها گروه‌های عاملی خاصی دارند (شکل ۴). به طور مثال روغن ورنونیا^{۱۶} دارای گروه اپوکسی، روغن کرچک^{۱۷} یا اسید رسینولئیک^{۱۸} دارای گروه هیدروکسیل و روغن دانه لیکانیاریجیدا^{۱۹} حاوی گروه کتو (اکسو)^{۲۰} هستند [۲۲-۲۰].

۳-۱-۱- روش‌های تابش‌پز کردن روغن‌ها

روش‌های شیمیایی مختلفی برای عامل‌دار کردن تری گلیسریدها و اسیدهای چرب استفاده شده‌اند، که عبارتند از: هیدروفرمالیناسیون^{۲۱}، واکنش‌های تیول-انی^{۲۲} (TEC) و اکسایش انتخابی^{۲۳} (شکل ۵) [۲۴-۲۰]. روغن‌هایی مانند روغن بزرک می‌توانند از طریق تابش نور خورشید و یا پرتو فرابنفش با سازوکار اکسایش نوری^{۲۴} پخت شوند. در این حالت اکسایش نوری به مدت زیادی طول می‌کشد و برای سرعت بخشیدن به سرعت شبکه‌ای شدن باید نمک‌های فلزی به آن افزوده شود. نرخ خشک‌شوندگی بالا برای پوشش‌های صنعتی، امری ضروری است.

فرم اصلی خودش مورد استفاده قرار بگیرد و بدون اصلاحات اولیه، تحت تابش پرتو فرابنفش و حضور اکسیژن پلیمریزه شود. برخی از روغن‌های گیاهی از طریق اپوکسید شدن و تخریب آنزیمی نشاسته^۱ برای تهیه مونومرهای مختلف نظیر سوکسینسک اسید^۲، گلایکولیک اسید^۳ و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرند. استفاده و خالص‌سازی زیست‌توده‌ها، می‌تواند از نظر زیست‌محیطی که تولید زباله‌ها و انتشار مواد آلی فرار^۴ را محدود می‌کند، بسیار مناسب باشد [۲۰، ۱۹].

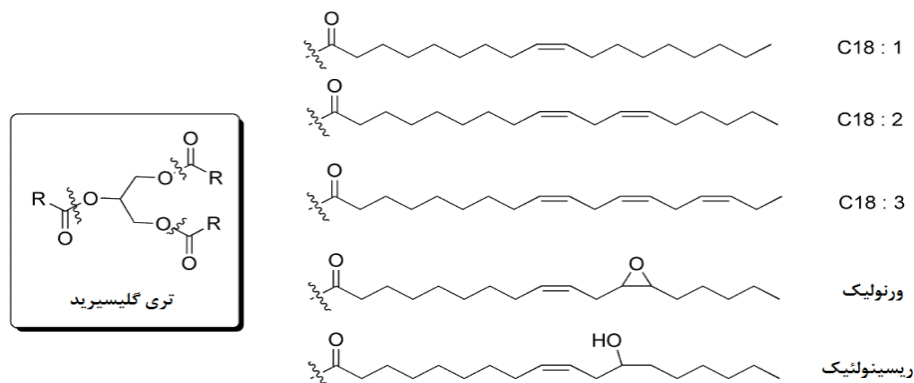
هدف از این بخش، شناسایی و دسته‌بندی مواد موجود در طبیعت با قابلیت شرکت در فرآیند پلیمریزاسیون نوری است. برخی از این مواد به طور طبیعی حساس به نور هستند و برخی دیگر نیاز به اصلاحاتی دارند که نسبت به تابش نور واکنش‌پذیر شوند. ترکیبات تجدیدپذیر قابل پخت تحت فرآیند پلیمریزاسیون نوری به چهار دسته لیپیدها، پلی ساکاریدها، لاستیک طبیعی و مولکول‌های تجدیدپذیر به عنوان گروه‌های عاملی برای مواد پخت‌شونده با نور تقسیم می‌شوند که به طور کلی دو منشأ حیوانی و گیاهی دارند. همچنین برخی منابع حیوانی مانند پروتئین‌ها نیز وجود دارند که با انجام اصلاحاتی نظیر اکریلاسیون می‌توانند قابلیت تابش‌پز شدن را در آنها ایجاد کرد [۱۹-۱۱].

۳-۱- لیپیدها

روغن‌های حیوانی و گیاهی، مهم‌ترین منابع تجدیدپذیر صنایع شیمیایی هستند که تولید آنها روندی رو به رشد را دارد و این مواد در جهت تولید مواد سطح فعال، پوشش‌ها و روان‌کننده‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. روغن‌های گیاهی از ترکیبات غیرقابل صابونی شدن^۵ و ترکیبات قابل صابونی شدن^۶ مانند ترپن‌ها^۷، استروئیدها^۸، اسیدهای چرب^۹،

- 10 Phospholipids
- 11 Glycerides
- 12 Triacylglycerols
- 13 Drying oils
- 14 Semi-drying oils
- 15 Non-drying oils
- 16 Vernonia oil
- 17 Castor oil
- 18 Ricinoleic acid
- 19 Licanariigida seed oil
- 20 Keto (oxo)
- 21 Hydroformylation
- 22 Thiol-ene reaction
- 23 Selective oxidation
- 24 Photooxidation

- 1 Enzymatic degradation of starch
- 2 Succinic acid
- 3 Glycolic acid
- 4 Volatile organic compounds (V.O.C.)
- 5 Unsaponifiable
- 6 Saponifiable
- 7 Terpenes
- 8 Steroids
- 9 Fatty acids



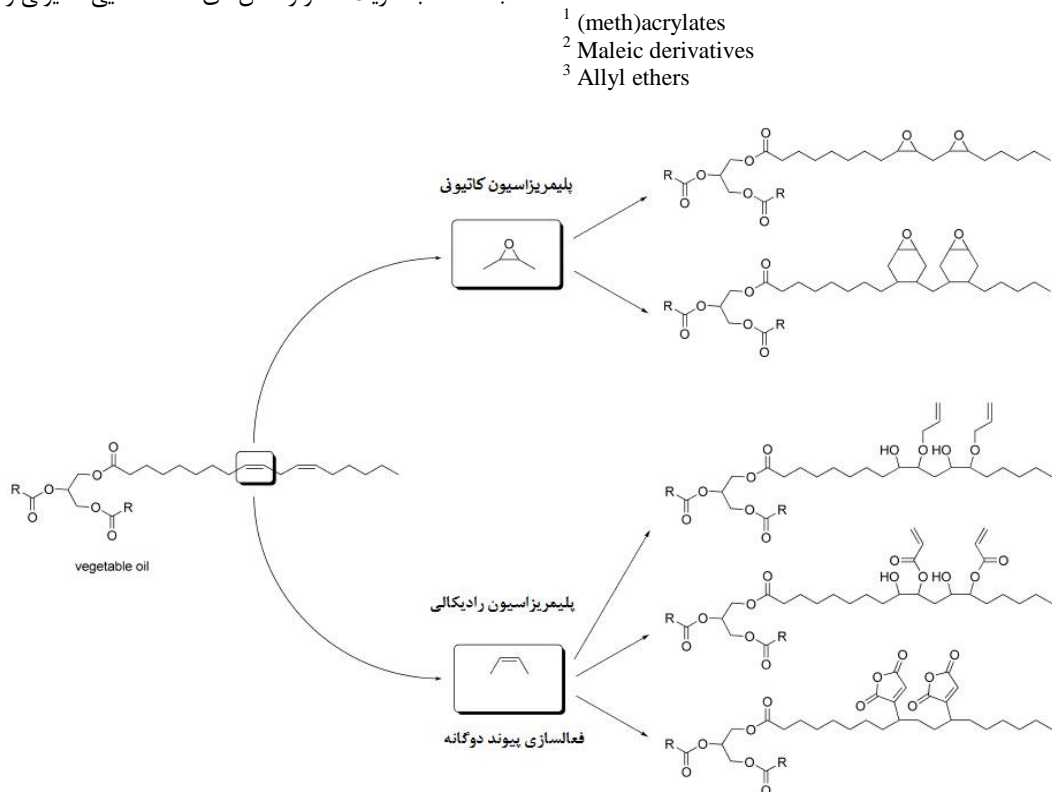
شکل ۴- گروه‌های عاملی موجود بر روی زنجیره روغن‌های گوناگون.

مقاله

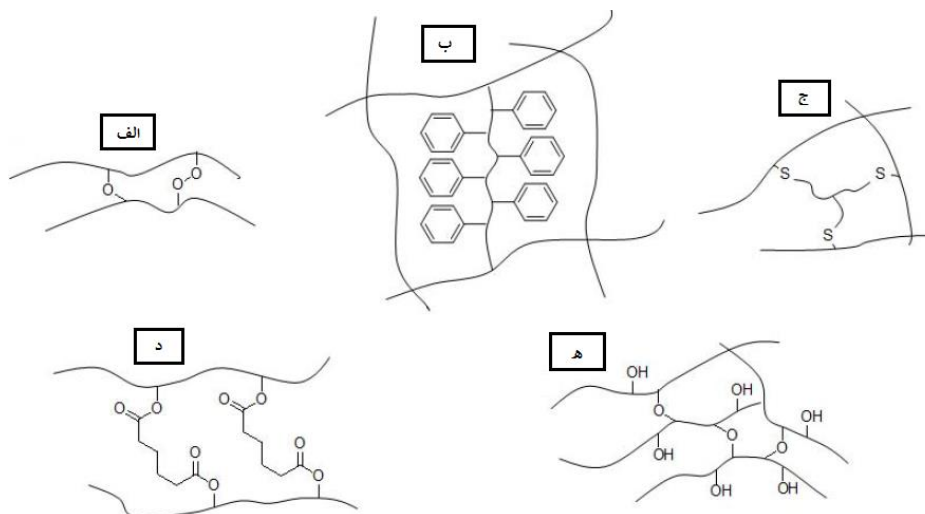
اپوکسی‌دار کردن پیوندهای دوگانه روغن‌ها و اسیدهای چرب، یکی از مهم‌ترین روش‌های تابش‌پز کردن این دسته از مواد محسوب می‌شود. علت این امر در این است که گروه‌های اپوکسی حاصله می‌توانند در واکنش‌های حلقه‌گشایی توسط یک واکنش‌گر هسته دوست (الکل، تیول، کربوکسیلیک اسید و آمین و غیره) مورد استفاده قرار گیرند [۲۷، ۲۸]. شکل ۶ ساختار شمایی روغن‌های گیاهی شبکه‌ای شده از طریق فرآیندهای مختلف تابش‌پز شامل اکسید کردن نوری، استایرنی کردن، تیولانی کردن، زنجیره روغن‌های جفت‌شده با آکریلات‌ها و واکنش‌های حلقه‌گشایی کاتیونی را نشان می‌دهد.

از این رو روغن‌های خام می‌توانند با ترکیبات غیراشباع مانند متیل متاکریلات^۱، مشتقات مالئیک^۲ و یا آلیل اترها^۳ توسط واکنش رادیکالی رادیکالی پخت شوند [۱۴-۱۲].

روش دیگر برای بهبود واکنش‌پذیری و پخت، استفاده از روغن‌های اپوکسی‌دار شده و یا روغن اپوکسی‌دار شده نوبورنیل است که واکنش پلیمریزاسیون آن توسط سیستم کاتیونی پیش می‌رود (شکل ۵) [۲۸-۲۵].



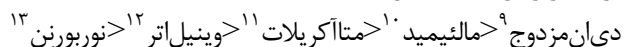
شکل ۵- اپوکسیده کردن و مالئینه کردن پیوندهای دوگانه برای انجام واکنش‌های پلیمریزاسیون کاتیونی و رادیکالی [۲۸-۲۵].



شکل ۶- روش‌های مختلف شبکه‌ای شدن زنجیره ی روغن‌های غیراشباع توسط تابش نور با استفاده از مونومرهای گوناگون.

چربی‌ها به منظور تشکیل ساختار شبکه‌ای واکنش بدهند. به دلیل پایداری حرارتی پایین ترکیبات لیپیدی، واکنش TEC به وسیله ی UV نیز توجیه پذیر است. مزیت دیگر واکنش پخت TEC با UV، حساسیت کمتر آن نسبت به واکنش بازدارندگی اکسیژن در مقابل دیگر پلیمریزاسیون‌های رادیکال آزاد است. ساختار شیمیایی مشتقات چربی غیراشباع و هم ساختار شیمیایی واکنش‌گرهای تیولی بر روی واکنش پذیری تاثیر می‌گذارند.

هوپل و بومن، واکنش پذیری واکنش‌گرهای غیراشباع با گروه تیول را به ترتیب زیر مرتبه بندی کردند.



امولسون^{۱۴} و همکارانش نشان دادند که پوشش‌ها می‌توانند با استفاده از روش TEC و با استفاده از پیوندهای دوگانه داخلی موجود در اسید چرب (متیل اولئات و متیل لینولئات) و تیول‌های چند عاملی مورد استفاده قرار بگیرند. بکسل^{۱۵} و همکارانش، واکنش پربازده TEC برای پوشش‌دهی سطح آلومینیم با فیلم روغن‌های گیاهی را گزارش کردند. در این واکنش، روغن بزرک با گروه‌های تیول موجود بر روی مرکاپتوسیلان‌ها واکنش دادند [۴۲-۳۸].

۳-۱-۱-۳- متاکریلاته کردن روغن و شبکه‌ای کردن آن

پیوندهای دوگانه بر روی روغن‌های گیاهی مثل روغن سویا، هسته انگور و بزرک، واکنش پذیری پایینی دارند؛ از این رو یک سری اصلاحات شیمیایی جهت فعال‌تر کردن آنها تحت تابش پرتو فرابنفش، صورت می‌گیرد. یکی از مهم‌ترین اصلاحاتی که برای اصلاح روغن‌ها انجام می‌شود، متاکریله کردن است که بین متاکریلات و روغن اپوکسی دار شده رخ می‌دهد.

این شکل در واقع نمایانگر این است که روغن‌های گیاهی می‌توانند از روش‌های مختلف توسط تابش نور و با استفاده از مونومرهای گوناگون، ساختارهای شبکه‌ای را ایجاد کنند و پخت شوند [۲۸-۲۵]. در ادامه سازوکار رخ دادن هر کدام از این فرآیندها توضیح داده خواهد شد.

۳-۱-۱-۱- اکسید کردن نوری روغن‌ها

سازوکار ایجاد اتصالات عرضی در روغن‌های حاوی پیوند دوگانه توسط ویستر^۱ و همکارانش بررسی شد و تشکیل ساختارهای شبکه‌ای لیپیدی توسط سازوکار چهار مرحله‌ای تشکیل ذرات رادیکالی، ایزومریزاسیون، هیدروپروکسیداسیون^۲ و ایجاد اتصالات عرضی^۳ توضیح داده شد [۳۳-۲۹]. عموماً برای افزایش سرعت واکنش اکسید کردن از کاتالیزورهای فلزی شامل اکسید فلزهایی مانند روی، سرب، منیزیم، کبالت و یا خشک کن‌های اولیه و ثانویه مانند کبالت، زیرکونیم، کلسیم و یا زیرکونیم اوکتوات^۴ استفاده می‌شود [۳۵-۳۳].

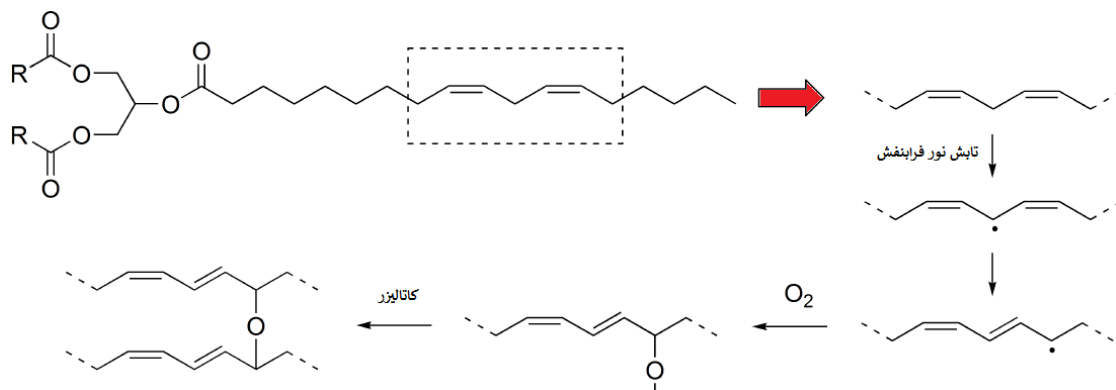
کلاسن^۵ و همکارانش پوششی را بر پایه روغن‌های خنثی با استفاده از یک فرآیند ترکیبی از پخت تحت تابش UV و اکسید کردن را آماده کردند. در مرحله ی اول یک شبکه جزئی توسط واکنش بین اسید چرب آفتابگردان و اکسیژن انجام شد. سپس پیوندهای دوگانه باقی مانده با استفاده از کاتالیزور وانادیل بی پیریدیل^۶ توسط فرآیند اکسید شدن مصرف شدند (شکل ۷) [۳۷-۳۵].

۳-۱-۱-۲- کوپل کردن تیول-انی^۷ (TEC) بر روی روغن‌ها

هوپله^۸ و بومن مواد تابش‌پز آلکنی را با استفاده از جفت‌کننده تیول-انی انی مطالعه کردند. به دلیل ذات غیراشباع تری گلیسیریدها، این مواد می‌توانند با TEC واکنش دهند. تیول‌های چندعاملی می‌توانند با

- ⁹ Conjugated diene
- ¹⁰ Maleimide
- ¹¹ (meth)acrylate
- ¹² Vinyl ether
- ¹³ Norbornene
- ¹⁴ Samuelson
- ¹⁵ Bexell

- ¹ Vebster
- ² Hydroperoxidation
- ³ Crosslinking
- ⁴ Zirconium octoates
- ⁵ Klaasen
- ⁶ Vanadylbipyridyl
- ⁷ Thiol-ene coupling (TEC)
- ⁸ Hoyle



شکل ۷- فرآیند فتواکسیداسیون زنجیره‌های روغن غیر اشباع [۳۶].

مقاله

می‌دهد که هر دو سازوکار پلیمریزاسیون رادیکال آزاد توده‌ای و پلیمریزاسیون اکسایش در پوشش‌های دوگانه پز، رخ داده است. در مورد پوشش دوگانه پز تابش‌پز/هواخشک، در مرحله ی اول یک لایه با اتصالات شبکه‌ای بالا ایجاد می‌شود که مانند سد نفوذی عمل می‌کند و از نفوذ اکسیژن به لایه‌های درونی ممانعت می‌کند. اما در سامانه ی هواخشک/تابش‌پز، پس از خشک‌شدن مقدماتی، فرآیند اصلی خشک‌شدن (پخت سریع با تابش فرابنفش) رخ می‌دهد که سازوکار اصلی خشک شدن محسوب می‌شود و پیوندهای دوگانه غیراشباع در داخل فیلم، ساختاری شبکه‌ای با چگالی بالا را پس از پخت با نور ایجاد می‌کنند. به این ترتیب مشاهده شد که پوشش‌های دوگانه پز دارای گرادیان چگالی اتصالات عرضی عمودی هستند. با اینکه پوشش‌های تابش‌پز/هواخشک و هواخشک/تابش‌پز دوگانه پز، چگالی اتصالات عرضی مشابهی در کل فیلم دارند، ولی در پوشش تابش‌پز/هواخشک اختلاف بزرگ‌تری بین چگالی اتصالات عرضی بین پوسته و بدنه فیلم ایجاد می‌شود و این پوشش سختی بالاتری نسبت به هواخشک/تابش‌پز دارد. چسبندگی پوشش‌های دوگانه پز و حتی پخت شونده با هوای تنها، نسبت به پوشش‌های پخت شونده با نور تنها خیلی بالاتر است. چسبندگی پایین پوشش‌های تابش‌پز مربوط به تنش‌های داخلی بالا و جمع‌شوندگی زیاد آنها در اثر پخت با سرعت بسیار بالا است. از این رو چسبندگی ضعیف سیستم‌های تابش‌پز تنها، با استفاده از پخت به وسیله اکسایش بهبود پیدا می‌کند. پوشش‌های هواخشک تنها نسبت به مابقی نمونه‌ها مقاومت سایشی کمتری دارد. همچنین نشانه‌هایی از چین و چروک نامنظم و برگشت‌ناپذیر روی سطح فیلم‌های پخت شده با هوا که تحت آزمون خمش قرار گرفته بودند، وجود داشت که دلیل آن اختلاف در چگالی شبکه‌ای شدن بین پوسته و لایه‌های داخلی فیلم هوا خشک بود. از این رو مقاومت خمش بسیار پایین پوشش هواخشک/تابش‌پز می‌تواند به چگالی اتصالات عرضی بیشتر لایه پوسته ناشی از پلیمریزاسیون اکسایشی و همچنین تنش داخلی بزرگ تر ناشی از پلیمریزاسیون سریع رادیکالی تابش‌پز نور فرابنفش باشد. پوشش‌های هواخشک/تابش‌پز و تابش‌پز/هواخشک بیشترین محتوای ژل، سختی، درصد ازدیاد طول در نقطه ی شکست و مقاومت کششی را داشتند [۴۹].

در مطالعه ای دیگر که توسط میشر^۸ و همکارانش در سال ۲۰۱۸ انجام شد، خواص پراکنه پلی یورتان پایه آبی بر پایه روغن کاردانول و پوشش نهایی آن که تحت فرآیند پخت اکسیداتیو/فرابنفش خشک شده بود، بررسی شد (شکل ۹) [۵۰]. در این مطالعه مطابق با مراحل و شرایط موجود در شکل ۹، پلی ال بر پایه کاردانول^۹ از کاردانول اپوکسی دار شده و اسید ایتاکونیک حاصل حاصل شد.

روش دیگر استری شدن متیل اکریلول اسید با روغن گیاهی حاوی گروه هیدروکسیل مثل روغن کرچک است. روش دیگر، پیوندزنی گروه متاکریلات، با مشتقات ایزوسیاناتی روغن‌هاست که روغن یورتان اکریلات را ایجاد می‌کند. به این منظور هومان^۱ و همکارانش یک گروه ایزوسیانات حاوی اکریلات را با روغن کرچک واکنش دادند [۴۴-۴۲].

پیتل^۲ و همکارانش [۴۵] مونوآسیل گلیسرول که به نام مونوگلیسرید و یا MAG معروف است را با دی ایزوسیانات‌هایی نظیر متیلن بیس (۴-فنیل ایزوسیانات) (MDI)^۳ و تولوئن دی ایزوسیانات (TDI) واکنش دادند که MAG خاتمه یافته با گروه‌های ایزوسیانات می‌توانند با مونومرهای حاوی گروه هیدروکسیل واکنش دهند. روش دیگر تولید روغن گیاهی یورتان اکریلات، واکنش مونومر حاوی ایزوسیانات و اکریلات با یک زنجیر حاوی عامل هیدروکسیل مثل روغن حاوی گروه هیدروکسیل یا اپوکسی و یا با پلی استر شاخه‌ای اختتام پیدا کرده با گروه‌های هیدروکسیل^۵ است [۴۸-۴۶].

در سال ۲۰۱۳ چانگ و لو^۶ مطالعاتی بر روی پوشش‌های پایه آبی پلی یورتان یورتان دوگانه پز (اکسایش/فرابنفش) تهیه شده از روغن سویا داشتند [۴۹]. آب پایه کردن سامانه‌های تابش‌پز مزایایی از جمله افزایش امکان استفاده از الیگومرهایی با وزن مولکولی بالا بدون داشتن مشکل گرانبوی زیاد، کاهش بو و سمیت را دارد. همچنین پخت دوگانه اکسایشی/تابش فرابنفش مزایایی همچون حذف مشکل نواحی سایه^۷ در سطوح با اشکال پیچیده، پخت یکنواخت تر، حذف تنش‌های درونی بالا و حذف مشکل بازدارندگی اکسیژن را دارا خواهد بود. به این ترتیب پخت این نوع از پوشش‌ها، به وسیله ی واکنش رادیکال آزاد سریع حاصل از تابش نور فرابنفش و یک واکنش آرام اکسایش رخ می‌دهد. روغن بزرگ تری گلیسریدی با سه نوع اسید چرب لینولئیک اسید، لینولئیک اسید و اولئیک اسید است. مطابق مراحل و شرایط موجود در شکل ۸، پراکنه پلی یورتان پایه آبی از روغن بزرگ تهیه شد و چهار نوع پوشش متناسب با شرایط خشک شدن متفاوت (هواخشک، هواخشک/تابش‌پز، تابش‌پز/هواخشک و تابش‌پز) آماده شدند.

پس از تهیه پراکنه پایه آبی، فیلمی با ضخامت تر ۲۵۰ میکرون بر روی ورقه‌های فلزی کشیده شد، ۱۰ دقیقه در دمای اتاق باقی ماند و سپس به مدت ۵ دقیقه در کوره با دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. بعد از آن نمونه‌هایی که نیاز به تابش داشتند، بر روی تسمه نقاله اتافک تابش (لامپ جیوه فشار بالا (UVC- ۳۶۲ W)، ۱۲۰ W/cm، فاصله لامپ از نمونه معادل با ۱ سانتی‌متر) با سرعت ۸ متر بر دقیقه قرار گرفتند و با تابش پرتو فرابنفش پخت شدند. این عملیات سه بار تکرار شد. خواص پوشش حاصل در جدول ۲ گزارش شده است. مشاهده شد که هر دو سیستم دوگانه پز نسبت به پوشش پخت شونده تنها با هوا و یا تابش‌پز، سختی بالاتری دارند که این امر نشان

¹ Homan

² Patel

³ Methylene bis(4-phenylisocyanate) (MDI)

⁴ Toluene diisocyanate (TDI)

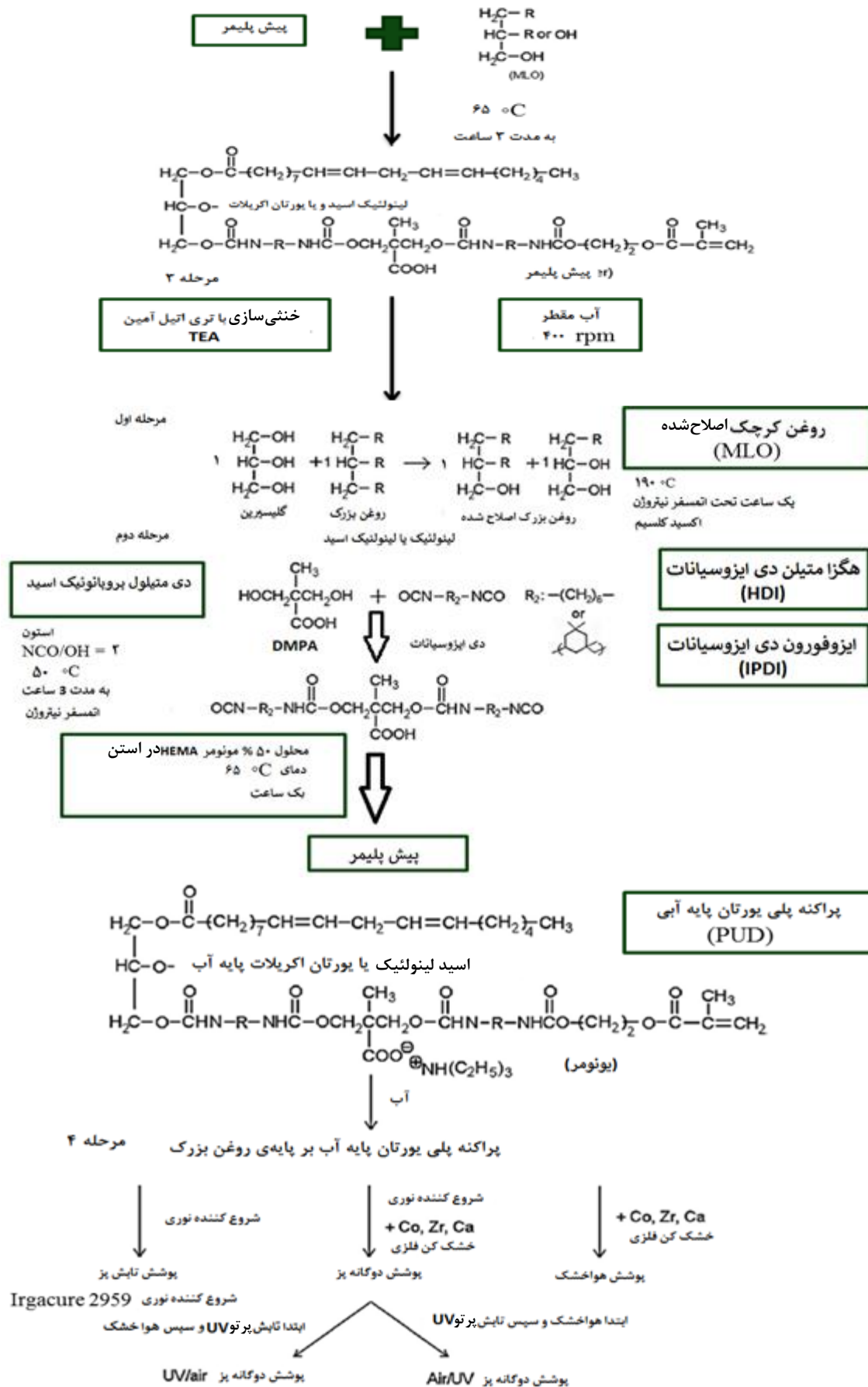
⁵ Hyperbranched hydroxyl-terminated polyester

⁶ Chia-Wei Chang, Kun-Tsung Lu

⁷ Shadow zones

⁸ Mishra

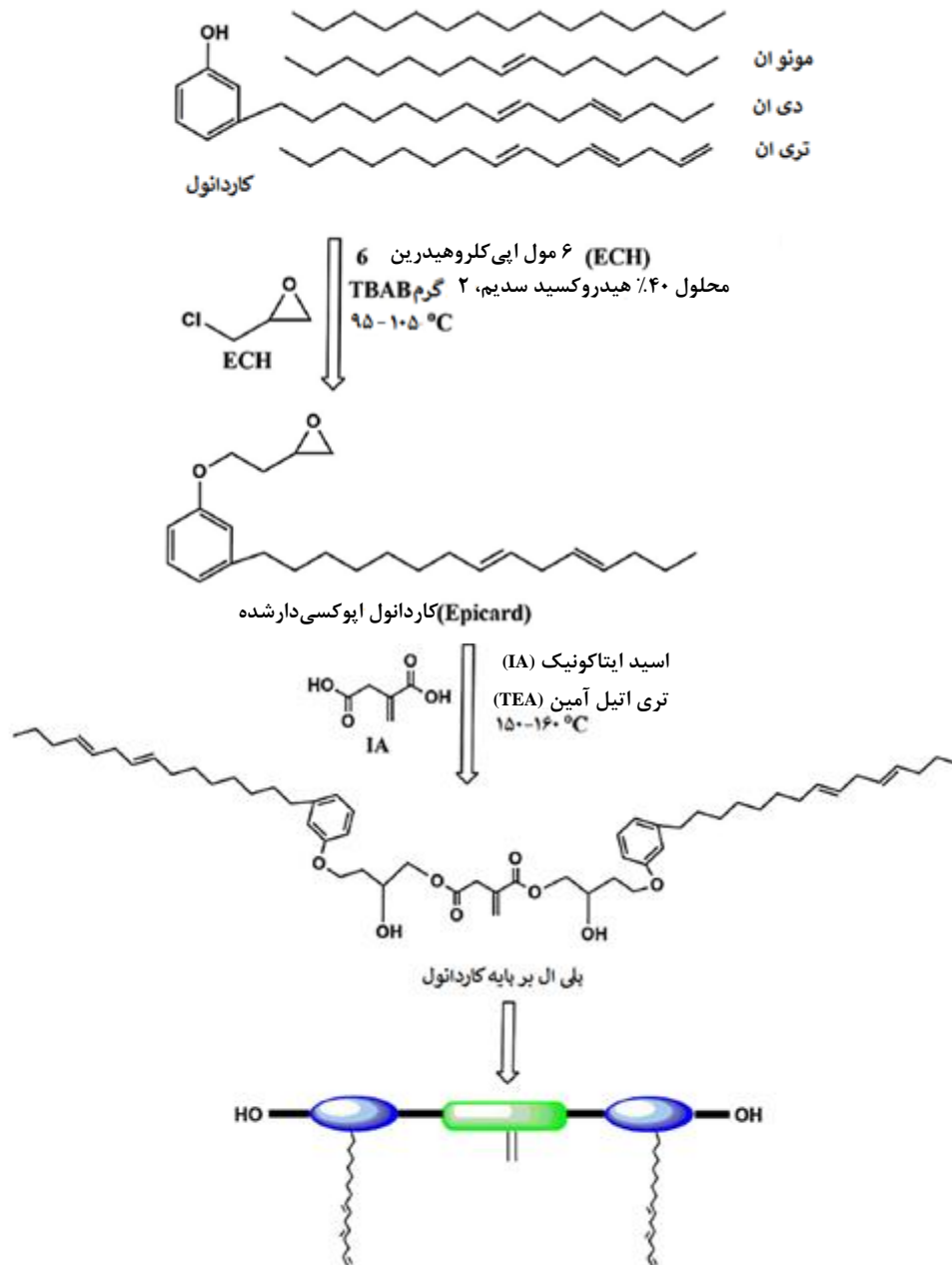
⁹ Cardanol-based polyol



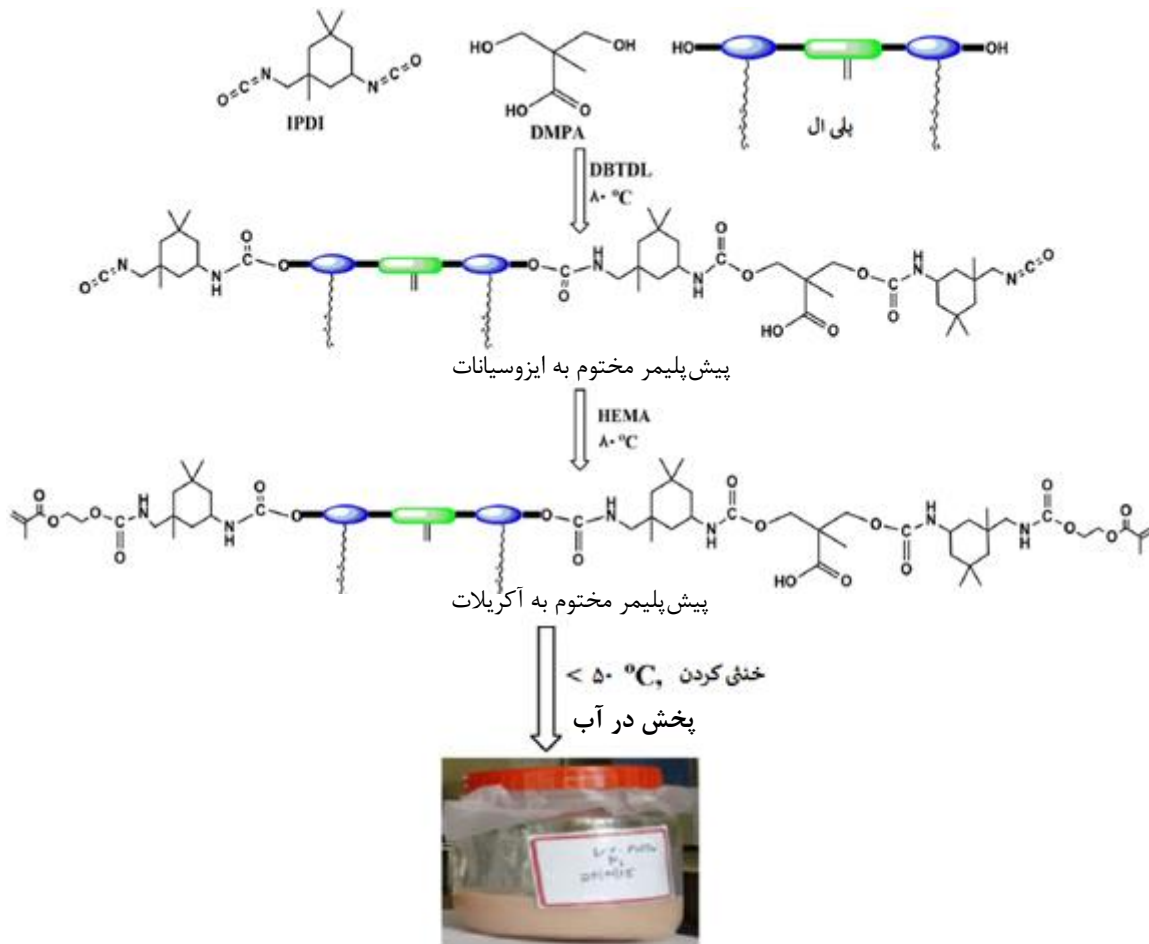
شکل ۸- تهیه پیش پلیمر و پوشش حاصل از پراکنه‌های پلی پورتان با سازکارهای پخت متفاوت [۴۹].

جدول ۲- خواص پوشش‌های حاصل از پراکنه‌های پلی یورتان بر پایه روغن بزرک با فرآیندهای پخت متفاوت [۴۹].

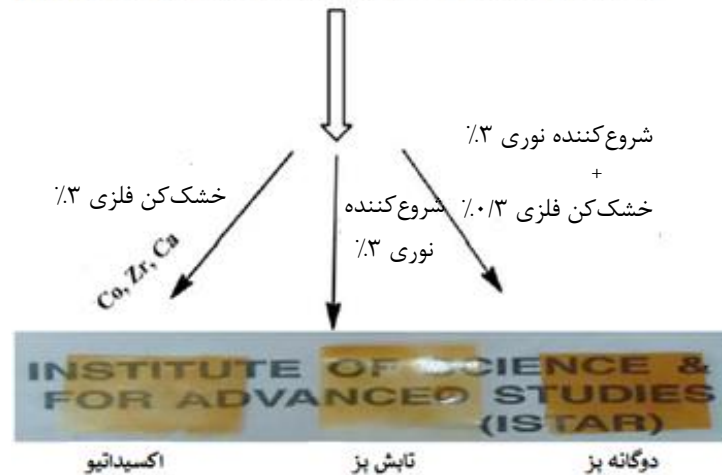
فرآیند پخت				خاصیت
هواخشک	هواخشک / تابش یز	تابش یز / هواخشک	تابش یز	
۴۶±۱	۷۷±۲	۶۹±۴	۶۳±۳	سختی کونینگ (ثابته)
۳۹±۱	۸۲±۱	۸۱±۸	۶۰±۵	مقاومت کششی (Kg/cm ^۲)
۲۵۶±۶	۲۲۳±۴	۲۲۳±۱۱	۱۹۷±۱۴	درصد ازدیاد طول در نقطه شکست (%)
۲۰	۱۰	۱۵	۱۰	مقاومت به ضربه (cm)
۳۵±۱/۸	۲۰±۱/۳	۱۸/۹±۰/۶	۲۱/۸±۱/۸	مقاومت به سایش (دور / ۱۰۰۰ mg)
۱۰	۱۰	۱۰	۴	چسبندگی
۶	۸	۳	۲ >	مقاومت خمشی
۶۲/۱±۱/۲	۶۲/۱±۰/۷	۶۱/۱±۰/۳	۵۷/۴±۰/۶	محتوای ژل (wt%)
۳۵/۹	۳۶/۸	۴۵/۷	۴۰/۶	نقطه انتقال شیشه‌ای (T _g) (°C)



شکل ۹- سنتز پراکنه‌های پلی یورتان دوگانه یز بر پایه روغن کاردانول و فرآیندهای پخت متفاوت آنها [۵۰].



پراکنه پایه پلی یورتان-آکریلات آبی بر پایه کاردائول دو گانه پز (اکسیداتیو / UV)



شکل ۹ (ادامه).

حرارتی، مکانیکی، شیمیایی و آب-حلال پوشش بالا می‌رود (جدول ۳).
 صالح و همکارانش رزین‌های یورتان آکریلاتی را بر پایه روغن پالم پرشاخه
 تهیه کردند که مزایای بسیاری داشت. برای این منظور ابتدا پلی استر پرشاخه
 با استفاده از دی پنتااریتریول به عنوان مولکول هسته و ۲، ۲-بیس
 (هیدروکسی متیل) پروپیونیک اسید به عنوان گسترش دهنده به روش
 پلیمریزاسیون ذوبی تهیه شد. سپس پلیمر پرشاخه با روغن پالم در دمای
 ۱۹۰ تا ۲۲۰ سانتی‌گراد واکنش داد.

این پلی ال برای تهیه پراکنه پلی یورتان پایه آبی دو گانه پز UV/oxidative
 مورد استفاده قرار گرفت. در این مطالعه سه نوع پوشش تابش پز/هواخشک،
 هواخشک و تابش پز تهیه شدند و از ترکیب خشک کن‌های فلزی و آغازگر
 نوری برای پخت آنها استفاده شد. نتایج آزمون DSC، DMTA و محتوای ژل
 نشان داد که سامانه دو گانه پز، چگالی شبکه‌ای شدن بالاتری نسبت به سامانه
 پخت اکسیداتیو و تابش پز تنها دارد. چگالی اتصالات عرضی نقش بسیار
 مهمی در خواص نهایی فیلم دارد، به طوری که با افزایش این کمیت مقاومت

مقاله

همچنین محمود و همکارانش کوپلیمریزاسیون استایرن با پلی استر غیراشباع بر پایه ی روغن پالم را انجام دادند. آنها پلی استر غیراشباع را توسط واکنش استری شدن بین MAG حاوی گروه هیدروکسیل و مالئیک انیدرید به دست آوردند [۴۱، ۳۵-۳۳].

۳-۱-۱-۵- اپوکسیده کردن^۴ روغن‌ها

در این حالت واکنش پلیمریزاسیون روغن از نوع کاتیونی است. پلیمریزاسیون نوری روغن اپوکسی دار شده به اکسیژن حساسیتی ندارد و فیلم شبکه‌ای شده منعطفی را برای ایجاد فیلم‌های نازک مانند جوهرها و چسب‌ها ایجاد می‌کند (شکل ۱۰) [۵۴-۵۱].

۳-۱-۲- اسیدهای چرب و دیمرها آنها

همان‌طور که گفته شد، روغن‌ها تری گلیسرید اسیدهای چرب هستند که در اثر آبکافت این تری گلیسریدها، گلیسرول و اسید چرب تولید می‌شود که هر سه می‌توانند تابش‌پز شوند و در فرمول‌بندی رنگ‌های تابش‌پز مورد استفاده قرار بگیرند [۵۶-۵۳]. تمامی اصلاحاتی که جهت تابش‌پز کردن روغن‌ها معرفی شدند، می‌توانند برای اسیدهای چرب و دیمرها آنها نیز استفاده شوند [۵۹-۵۶].

دیمر شدن مشتقات روغنی توسط اتصالات کربن-کربن، می‌تواند توسط فرآیند حرارتی و یا تابش نور که منجر به تولید دی اسیدهای چرب می‌شوند، انجام شوند. این مشتقات پس از کاهیده شدن به دی‌ال‌های چرب می‌توانند به عنوان پلی ال‌های تابش‌پز در پراکنه‌های پلی یورتان مورد استفاده قرار گیرند. گرانبوی پایین دیمراسیدهای چرب در فرمول‌بندی یک مزیت مهم برای اعمال آنها به شکل اسپری محسوب می‌شود [۶۲-۶۰]. در ادامه به معرفی مشتقات حساس به نور گلیسرین خواهیم پرداخت.

جدول ۳- خواص حرارتی-مکانیکی پوشش‌های پلی یورتان دوگانه تابش‌پز بر پایه کاردائول [۵۰].

فرآیند پخت	T _g حاصل از DMA	T _g حاصل از DSC
هواخشک	۳۳/۷	۲۸/۵
تابش‌پز	۴۲/۵	۳۴/۵
پخت دوگانه تابش‌پز و هواخشک	۶۴/۱	۵۳/۸

بنابراین پیش پلیمرهای پرشاخه یورتانی منتهی به اکریلات از طریق واکنش مقدار مورد نیاز ایزوفورن دی ایزوسیانات با نسبت هیدروکسیل به ایزوسیانات ۹:۱ با پلی استر پر شاخه ی روغن پالمی در دمای ۴۰ °C تا ۷۵ برای ۳ ساعت و در حضور کاتالیزر DBTDL تولید شد.

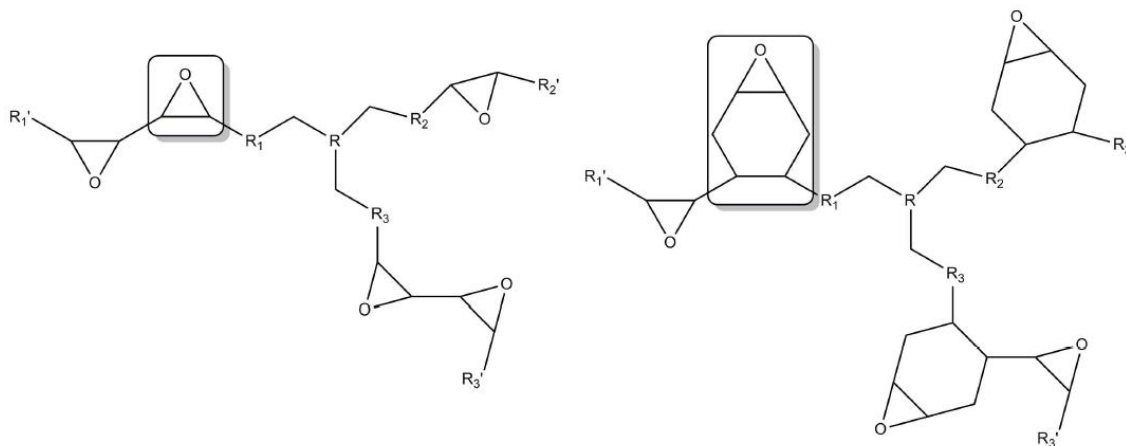
در گزارشی که از ونه‌وآیین^۱ در سال ۲۰۱۱ چاپ شد، پلی یورتان اکریلات پرشاخه آب پایه بر مبنای IPDI، پلی استر پرشاخه، مالئیک انیدرید (MA) و هیدروکسی اتیل اکریلات (HEA) در سه مرحله تولید شد و مقاومت حرارتی فیلم‌های پخت شده توسط آزمون TGA مورد بررسی قرار گرفت. با افزایش غلظت پیوندهای دوگانه، دمای تخریب اولیه افزایش و به علت افزایش چگالی شبکه‌ای شدن، پایداری حرارتی بهبود یافت [۵۰].

۳-۱-۱-۴- مالئینه کردن و پخت روغن با مونومر استایرن

روغن‌های گیاهی همان‌گونه که در شکل ۵ نشان داده شده است، می‌توانند توسط مالئیک انیدرید اصلاح شوند و توسط رقیق‌کننده‌های واکنش‌گر^۲ مانند ۲-هیدروکسی اتیل متاکریلات^۳ واکنش بدهند. با استفاده از واکنش کوپلیمریزاسیون بین استایرن و روغن اصلاح‌شده توسط انیدرید مالئیک، می‌توان به محصولی گرماسخت دست پیدا کرد.

⁴ Epoxidized oils

¹ Venhuo Aien
² Reactive diluents
³ 2-hydroxyethyl methacrylate



شکل ۱۰- نمایی از روغن اپوکسی‌دار شده [۵۲].

۳-۱-۳- مشتقات گلیسرین به عنوان مونومرهای تابش‌پز

گلیسرول، محصول جانبی واکنش ترنس استریفیکاسیون^۱ روغن‌ها در حضور الکل (متانل و اتانل)، به عنوان یک ماده ی اولیه جهت تهیه مونومرهای تابش‌پز تجدیدپذیر به شمار می‌رود. از این رو روغن‌های گیاهی، اسیدهای چرب و گلیسرین می‌توانند برای تهیه الیگومر و مونومرهای تابش‌پز مورد استفاده قرار بگیرند [۶۳-۶۵].

گلیسرین و مشتقات آن به دلیل قیمت مناسب، دسترسی گسترده و چند عاملی بودن، به شکل تجاری مورد استفاده قرار می‌گیرند. از این رو، گلیسرول به عنوان یک واسطه در تهیه ترکیبات مختلف می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. برخی از مشتقات گلیسرین مانند گلیسرین کربنات اکریلات^۲ (GCA)، گلیسرین کربنات متاکریلات^۳ (GCMA)، حلقه پنج عضوی استال گلیسرین اکریلات^۴ (5-CAGA)، حلقه ۶ عضوی استال گلیسرین اکریلات^۵ (6-CAGA) و کاربامتاکریلات کربونات سیکلیک^۶ (CCCA) حامل گروه متاکریلات هستند و می‌توانند در واکنش پلیمریزاسیون نوری مورد استفاده قرار بگیرند. ساختار شیمیایی این ترکیبات در شکل ۱۱ نشان داده شده‌اند [۶۶-۶۸].

بومن^۷ و همکارانش نرخ پلیمرشدن نوری مونومرهای مشتق شده بر پایه گلیسرول را بررسی کردند؛ به طوری که برهم‌کنش‌های بین مولکولی و

ممانعت‌های فضایی این مونومرها را نسبت به واکنش‌پذیری آنها کمی‌سازی کردند. برخی از این مونومرها نرخ پلیمریزاسیون را به دلیل واکنش‌های انتقال به زنجیر و اثر شیشه‌ای شدن^۸ تغییر دادند. علاوه بر آن، برخی از مشتقات گلیسرول مانند ۱، ۳-گلیسرول دی متاکریلات^۹ (GDM) و گلیسرول تری متاکریلات^{۱۰} (GTM) به‌عنوان مواد دندان‌های مورد استفاده قرار می‌گیرند که خواص مکانیکی محصول نهایی را بالا می‌برد [۶۷-۶۹].

۳-۲- پلی ساکاریدها

زیست توده‌ها منابع تجدیدپذیر مهمی برای تولید موادی مانند مخلوط پلی ساکاریدها^{۱۱} (نشاسته^{۱۲}، سلولز^{۱۳}) و الیگوساکاریدها^{۱۴} (ساکاروز، مالتوز و فروکتوز^{۱۵}) محسوب می‌شوند. پلی ساکاریدها فراوان‌ترین پلیمر طبیعی بر روی زمین هستند که از گیاهان، میکرواورگانیزمها^{۱۶}، قارچها، موجودات دریایی و حیوانات به دست می‌آیند. پلی ساکاریدها در دمای اتاق به حالت جامد هستند و با توجه به ساختار شیمیایی آنها، به شکل الیاف، گلوله و یا ژل درمی‌آیند.

⁸ Trommsdorff effect

⁹ 1,3-glycerol dimethacrylate (GDM)

¹⁰ Glycerol trimethacrylate (GTM)

¹¹ polysaccharides

¹² Starch

¹³ Cellulose

¹⁴ Oligosaccharides

¹⁵ Sucrose maltose and fructose).

¹⁶ Microorganisms

¹ Trans esterification

² Glycerin carbonate acrylate

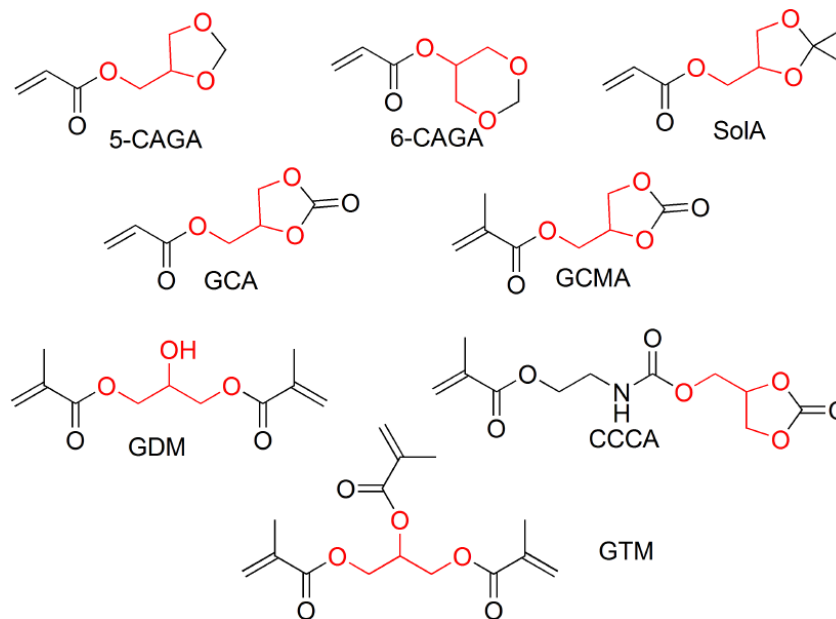
³ Glycerin carbonate methacrylate

⁴ 5-membered ring cyclic acetalglycerin acrylate (5-CAGA)

⁵ 6-membered ring cyclic acetalglycerin acrylate (6-CAGA)

⁶ Cyclic carbonate carbamateacrylate (CCCA)

⁷ Bowman



شکل ۱۱- ساختار شیمیایی مونومرهای حاصل از گلیسرین: گلیسرین کربنات اکریلات (GCA)، گلیسرین کربنات متاکریلات (GCMA)، حلقه ی سیکلیک ۵ عضوی استال گلیسرین اکریلات، حلقه ی سیکلیک ۶ عضوی استال گلیسرین اکریلات و کاربامتاکریلات کربونات سیکلیک (CCCA).

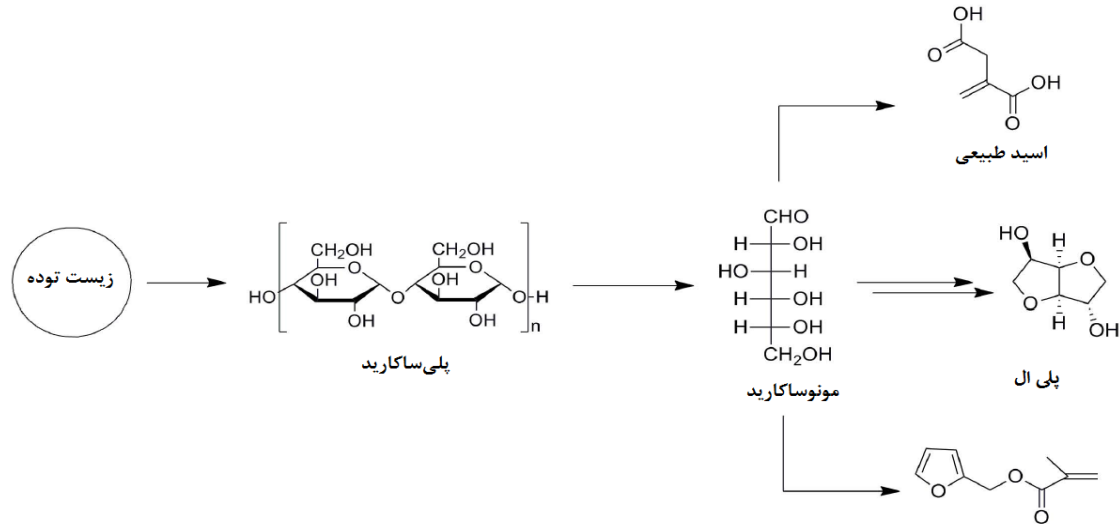
مقاله

پلی ساکاریدها می‌توانند به صورت گسترده در علم پزشکی به عنوان مواد زیست سازگار در زمینه ی دارورسانی^۴، کپسوله کردن^۵ و یا مهندسی بافت^۶ استفاده شوند. هر کدام از این پلی ساکاریدها گروه‌های شیمیایی مختص به خود را دارند. ساختار شیمیایی انواع پلی ساکاریدها در شکل ۱۳ گزارش شده است.

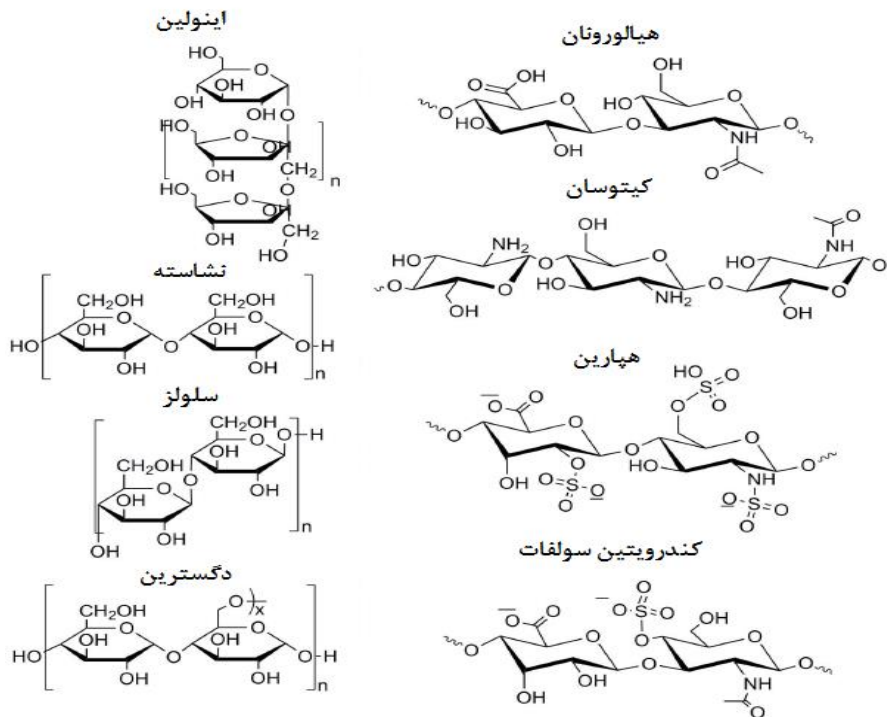
پلی ساکاریدها می‌توانند هم هوموپلی ساکارید^۱ (مخلوط یک نوع پلی ساکارید) و یا هتروپلی ساکارید^۲ باشند. با استفاده از فرآیندهای شیمیایی و یا آنزیمی، پلی ساکاریدها می‌توانند به مونوساکاریدها و مولکول‌های ساده تر مثل پلی ال‌ها، کربوکسیلیک اسیدهای غیراشباع و مشتقات فوران^۳ تجزیه شوند (شکل ۱۲) [۷۰-۷۲].

- ⁴ Drug delivery
⁵ Encapsulation
⁶ Tissue engineering

- ¹ Homopolysaccharides
² Heteropolysaccharides
³ Furan



شکل ۱۲- نمایی از مراحل تبدیل محصولات حاصل از زیست توده‌ها به مواد مورد استفاده در فرمول‌بندی ترکیبات تابش‌پذیر [۷۱].



شکل ۱۳- ساختار شیمیایی پلی ساکاریدهای مختلف.

انجام می‌شود. واکنش استری شدن گروه هیدروکسیل بر روی پلی ساکاریدهایی شامل آلجینات^{۱۱}، هیالورونان، سلولز^{۱۲} و کندرویتین با MA نیز در محیط آبی انجام شد و شرایط آزمایش‌های تجربی شامل دما، زمان، مقدار MA و تری متیل آمین^{۱۳}، توسط کیم و چو بررسی شد و شرایط برای دستیابی به درجه جانشینی ۱ تا ۷۵ درصد، بهینه و گزارش گردید [۵۴-۷۳].

روش‌های دیگری برای تهیه الیگومرهای پلی ساکارید تابش‌پز شامل افزودن آریلویل کلراید^{۱۴} بر روی کیتوسان [۷۳]، ۲-آمینواتیل متاکریلات^{۱۵} (AEMA) بر روی آلجینات [۷۸]، ۲-ایزوسیاناتواتیل متاکریلات^{۱۶} (IEMA) بر روی نشاسته [۷۹]، N-متیلول آریل آمید^{۱۷} (NMA) بر روی سلولز [۷۶] است. اعمال آریلویل کلراید و NMA در کاربردهای پزشکی ممنوع است. مونومرهای آریلاتی نسبت به متاکریلاتی سرعت واکنش بالاتری دارند، اما سمی هستند و برای کاربردهای پزشکی تنها استفاده از مونومرهای متاکریلاتی مجاز است. در این راستا لی و ژانگ^{۱۸} از آریلویل کلراید^{۱۹} برای اصلاح نشاسته استفاده کردند و به این الیگومر بر پایه آریلات زویترآیونیک^{۲۰} خاصیت شبکه‌ای شدن تحت تابش نور را بخشیدند [۸۰]. هیدروژل نهایی در پاسخ به محرک‌های یونی محیط، متورم^{۲۱} می‌شوند. گرانات^{۲۲} و همکارانش از کلرید آریلویل برای عامل‌دار کردن اتیل سلولز^{۲۳} استفاده کردند که ترکیب نهایی به عنوان محملی برای کنترل گرانروی جوهر تابش‌پز مورد استفاده قرار می‌گیرد [۷۳].

کیتوسان^۱ و هیالورونیک اسید^۲ به التیام زخم شتاب می‌بخشند و خواص ضد میکروبی دارند [۷۴-۷۲]. کندریتین^۳ پلی ساکاریدی است که در غضروف^۴ وجود دارد و به بازسازی و احیا بافت غضروفی کمک می‌کند. دگزتران^۵ برای دارورسانی کولونی مناسب است؛ به طوری که در حضور دگزتراناز^۶ موجب تسریع تخریب هیدروژل^۷ می‌شوند. پلی ساکاریدها و مونومرهای آریلیکی برای تشکیل بلور مایع تحت تابش پرتو فرابنفش استفاده شدند. مواد تابش‌پز حاصل از پلی ساکاریدها تحت عنوان هیدروژل نامیده می‌شوند [۷۷-۷۵].

۳-۲-۱- روش‌های تابش‌پز کردن پلی ساکاریدها

۳-۲-۱-۱- واکنش با مواد آریلاتی

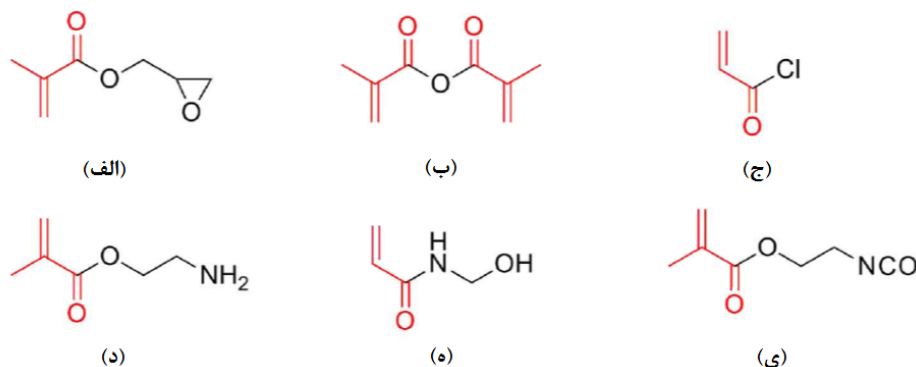
ترکیبات موجود در شکل ۱۴ عموماً برای اصلاح و تابش‌پز کردن پلی ساکاریدها مورد استفاده قرار می‌گیرند. متاکریلات‌ها برای پلیمریزاسیون نوری به دلیل سرعت بالا و خواص مکانیکی عالی و همچنین ایجاد حساسیت‌های کمتر مناسب هستند [۷۶].

۳-۲-۱-۲- سنتز پلی ساکاریدهای آریلاته شده قابل شبکه‌ای شدن

گلیسیدال متاکریلات (GMA) و انیدرید متاکریلات (MA) موادی هستند که معمولاً برای اصلاح پلی ساکاریدها مورد استفاده قرار می‌گیرند. واکنش بین پلی ساکاریدهایی مثل هپارین^۸، دکستران^۹، کندرویتین و هیالورونان^{۱۰} با حقله اپوکسی GMA یکی از مرسوم‌ترین اصلاحات است که افزودن GMA به ساکاریدها معمولاً در محیط آبی و یا در محیط بافری (محلول بافری فسفات) انجام می‌دهد.

- 11 Alginate
- 12 Cellulose
- 13 trimethylamine
- 14 acryloyl chloride
- 15 2-aminoethyl methacrylate
- 16 2-isocyanatoethylmethacrylate
- 17 N-methylolacrylamide
- 18 Li and Zhang
- 19 Acryloyl chloride
- 20 Zwitterionic acrylate-based monomer
- 21 Swelling
- 22 Granat
- 23 Ethyl cellulose

- 1 Chitosan
- 2 Hyaluronic acid
- 3 Chondroitin
- 4 Cartilage
- 5 Dextran
- 6 Dextranase
- 7 Hydrogels
- 8 Heparin
- 9 Dextran
- 10 Hyaluronan



شکل ۱۴- ترکیبات مورد استفاده برای تابش‌پز کردن پلی ساکاریدهای گوناگون. (الف) گلیسیدال متاکریلات، (ب) انیدرید متاکریلات، (ج) آریلویل کلراید، (د) آمینواتیل متاکریلات، (ه) N-متیلول آریلامید و (ی) ۲-ایزوسیاناتواتیل متاکریلات.

مقاله

ترکیباتی که حساسیت زا نباشند، لیو^۳ و همکارانش از یک ماده شبکه‌ای‌کننده حساس به نور حاوی گروه عاملی دی‌آزونیوم^۴ برای واکنش هپارین^۵ و نمک سدیم آلجینیک اسید^۶ استفاده کردند [۸۲]. همان‌گونه که در شکل ۱۶ نشان داده شده است، گروه عاملی دی‌آزونیوم با گروه‌های کربوکسیلات بر روی آلجینات و گروه‌های سولفات بر روی هپارین بدون آغازگر نوری واکنش می‌دهند.

ما^۱ و همکارانش از یک ترکیب دی‌اکریلات مانند PEGDA و یا اتیلن گلیکول اکریلات متا کریلات^۲ برای قراردادن گروه‌های عاملی اکریلات بر روی کیتوسان استفاده کردند که در نهایت یک واکنش مایکل بین گروه‌های آمین کیتوسان و پیوندهای دوگانه دی‌اکریلات رخ داد (شکل ۱۵) [۸۱]. ترکیباتی که برای اکریله کردن پلی‌ساکاریدها استفاده می‌شوند مانند AEMA، MA، GMA و غیره تنها در حلال‌های آلی حل می‌شوند [۷۲]. حلالیت کیتوسان را می‌توان با اصلاح توسط انیدرید فتالیک در حلال‌های آلی بالا برد. جهت جایگزینی گروه‌های عاملی اکریلات با

³ Liu

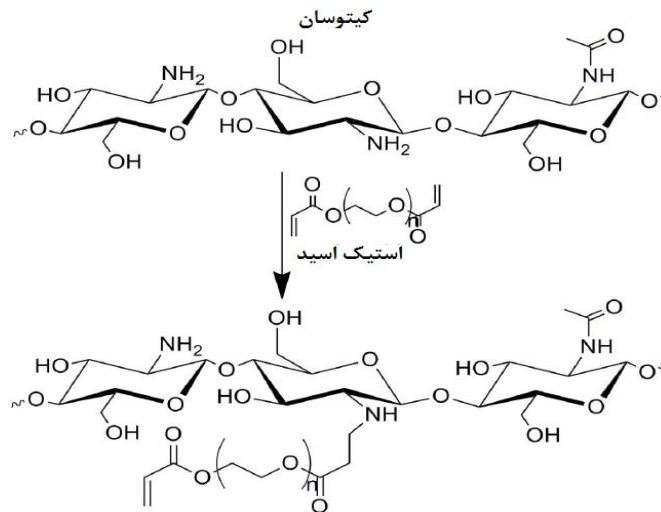
⁴ Diazonium functional group as photosensitive crosslinker

⁵ Heparin

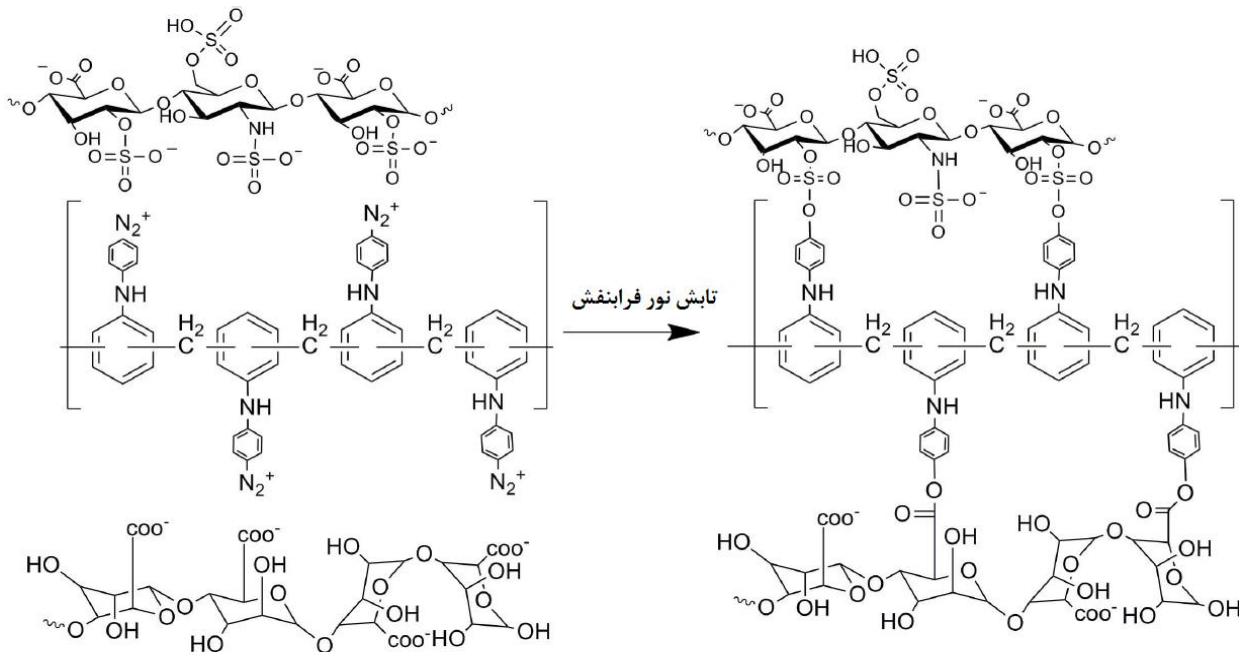
⁶ Alginic acid sodium salt

¹ Ma

² Ethylene glycol acrylate methacrylate



شکل ۱۵- فرآیند اکریله کردن الیگومر پلی‌ساکارید [۸۱]



شکل ۱۶- فرآیند تابش‌پذیر پلی‌ساکارید هپارین تحت تابش پرتو فرابنفش بدون آغازگر نوری در حضور ترکیبات دی‌آزونیوم. (شبکه‌ای‌شدن عوامل کربوکسیلات با پلی

ساکاریدها توسط پلیمر (p-diazoniumdiphenyl amine) [۸۲]

مناسب هستند، چرا که می‌توانند با مواد مورد نیاز واکنش بدهند و آنها را با خود حمل کنند [۸۶].

۳-۳- پروتئین‌ها

پروتئین‌ها از اسید آمینه‌ها و در واقع پیوندهای پپتیدی تشکیل می‌شوند. ساختار شیمیایی اسیدهای آمینه، $\text{NH}_2\text{-CRH-COOH}$ است که تفاوت پروتئین‌ها عموماً بر سر ۲۰ نوع گروه مختلف R است، از این رو ۲۰ نوع اسید آمینه مختلف وجود دارد. یکی از مهم‌ترین پروتئین‌ها، ژلاتین است که اصلاحاتی جهت تابش‌پذیر شدن آن صورت گرفته است. ژلاتین به عنوان محصول جانبی صنایع گوشت و چرم تقریباً به میزان ۴۰۰۰۰۰-۳۷۵۰۰۰ تن در سال در دنیا تولید می‌شود. ژلاتین پروتئین جانوری است که قابلیت تشکیل ژل را دارد و شکل بازگشت‌پذیر آبکافت‌شده کلژن است که بسته به نوع و میزان آبکافت، می‌تواند طیف وسیعی از جرم مولکولی، بین چندین هزار تا بیش از چند میلیون دالتون، را داشته باشد. ژلاتین خالص بدون آب ترد و شکننده، بی‌رنگ (و یا کمی زرد رنگ تا کهربایی)، شفاف، بی‌بو و بی‌مزه است. ژلاتین، حساس به دماست و قیمت پایینی دارد. زمانی که ساختار کلژن به ژلاتین تبدیل می‌شود، پیوندهای درون مولکولی، بین مولکولی^۳ و هیدروژنی که منجر به ایجاد ساختار مارپیچ می‌شوند، شکسته می‌شوند [۸۷].

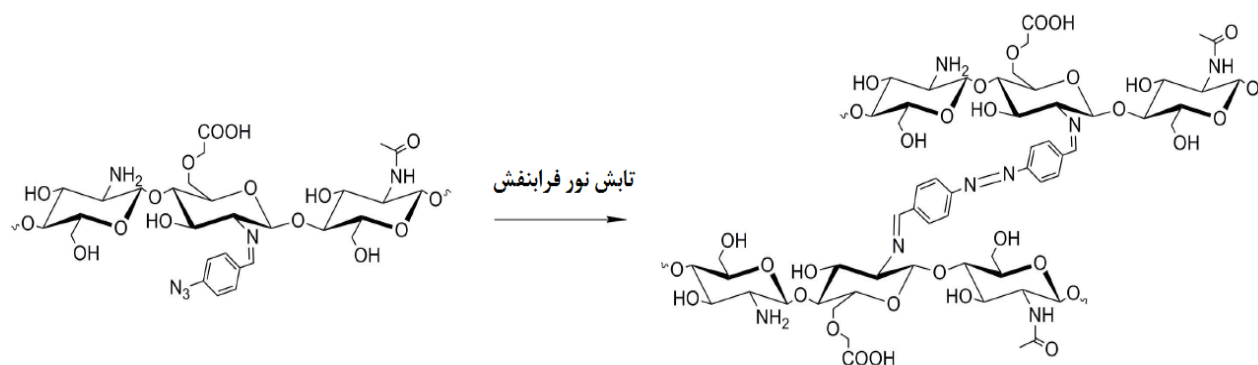
گروه‌های دی‌آزونیوم به شدت واکنش‌پذیرند و برای شبکه‌ای کردن توسط فرآیند پلیمری شدن نوری بسیار موثرند و فقط به عنوان محصول جانبی نیتروژن تولید می‌کنند. با این وجود تهیه پلیمرهای دی‌آزونیوم سخت است و نیاز به مراحل مختلفی دارد. همچنین گروه آزید (N_3) نیز مانند گروه دی‌آزونیوم عامل شبکه‌ای‌کننده است که در حین واکنش، گاز نیتروژن و اتم‌های نیتروژن بسیار فعال را ایجاد می‌کنند، از این رو کیتوسان دارای استخلافات لاکتوز و آزید می‌شود تا یک پوشش و یا چسب تابش‌پذیر را تولید کند (شکل ۱۷) [۸۴-۸۳].

روش دیگر برای تهیه کیتوسان تابش‌پذیر، اعمال استخلافات مالئینه به وسیله انیدرید مالئیک بر روی کیتوسان است که این امر توسط دون^۱ و همکارانش گسترش پیدا کرده است. گروه‌های مالئینه بر روی کیتوسان مالئینه‌شده می‌توانند با مونومرهای حاوی پیوند دوگانه از طریق واکنش پلیمریزاسیون رادیکال آزاد، تحت تابش نور فرابنفش در حضور آغازگر واکنش دهند (شکل ۱۸) [۸۵].

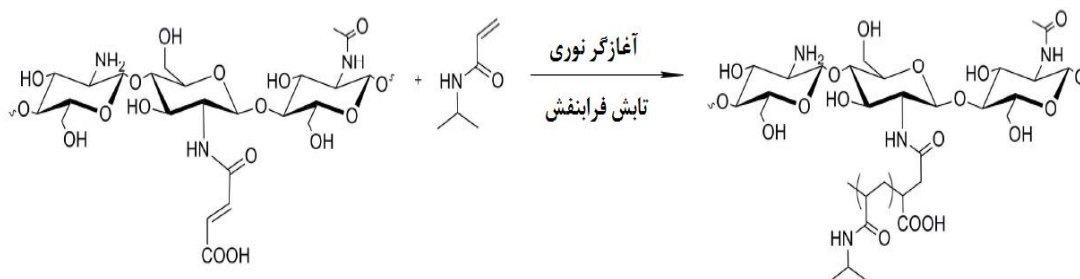
ژونگ^۲ و همکارانش روش مشابهی را به کار بردند؛ به طوری که از کیتوسان مالئینه‌شده و PEGDA استفاده کردند (مطابق شکل ۱۹). نسبت تورم، خواص مکانیکی و اندازه تخلخلات به راحتی توسط تغییر نسبت کیتوسان مالئینه‌شده به PEGDA قابل کنترل است. گروه‌های عاملی مالئیک گرفت شده بر روی کیتوسان موجب ایجاد یک سری گروه‌های کربوکسیل آزاد می‌شود که برای کاربردهای پزشکی بسیار

³ Intermolecular and intramolecular bonds

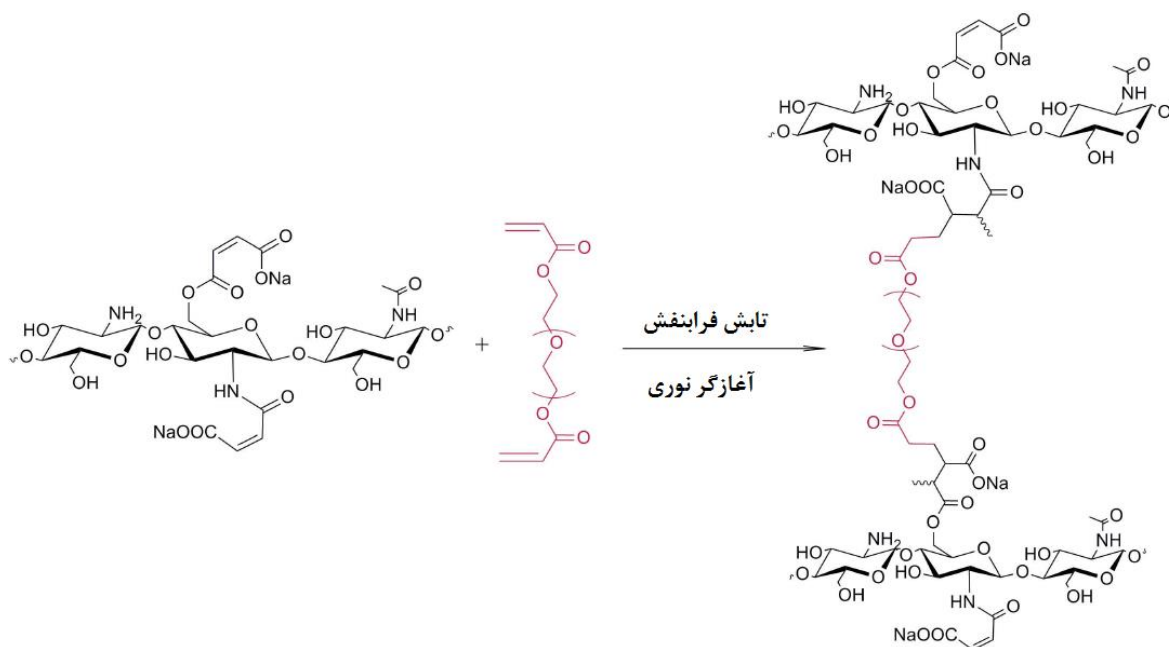
¹ Doun
² Joung



شکل ۱۷- شبکه‌ای شدن نوری کیتوسان کربوکسیل متیل به دلیل حضور گروه آزید [۸۳].



شکل ۱۸- کیتوسان مالئینه‌شده به عنوان ماکرو آغازگر برای PNIPAAm [۸۵].



شکل ۱۹- شبکه‌ای شدن کیتوسان مالئینه با PEGDA به عنوان شبکه‌کننده نوری [۸۶].

ژلاتین در صنایع خوراکی به خصوص در محصولات پاستیل، ژله، ماست، غلظت‌دهنده برای پودینگ‌ها و آب‌نبات‌ها، بافت دهنده به خصوص در ماست، کیک، پنیرخامه‌ای و مارگارین و همچنین پوشش‌های صنایع غذایی مثل فرآورده‌های گوشتی (گوشت قرمز، مرغ و ماهی و میگو و سوسیس، پوشش‌دهی میوه‌ها و سبزیجات) کاربردهای فراوانی دارد. این ماده همچنین در مواد غذایی فاقد چربی یا چربی کاهش یافته استفاده می‌شوند و برای آنها حالت چربی را در دهان ایجاد می‌کنند [۸۷-۸۹].

ژلاتین در صنایع دارویی مانند تولید کپسول، قرص، پماد، پوشش ویتامین‌ها، شامپو، ماسک صورت، لوازم آرایشی و بهداشتی، بسترهای رهایش دارو، داربست، اسفنج‌ها و بافت‌های سه‌بعدی^۱ نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد. ژلاتین‌های نوع پزشکی و فتوگرافیکی از پوست خوک و استخوان گاو به دست می‌آیند [۹۰-۹۲].

زنجیره پلی پپتیدی ژلاتین حاوی پرولین^۲، هیدروکسی پرولین^۳ و گلیسین^۴ است که گلیسین مسئول پکیجینگ نزدیک زنجیره‌های ژلاتین است. مقدار هر نوع آمینواسید موجود در ژلاتین‌های مختلف متفاوت است، ولی به طور میان میانگین این مقادیر شامل ۲۱٪ گلیسین، ۱۲٪ پرولین، ۱۲٪ هیدروکسی پرولین، ۱۰٪ گلوتامیک اسید^۵، ۹٪ آلانین^۶، ۸٪ آرژینین^۷، ۶٪ اسید آسپارتیک^۸، و ۲۲٪ مابقی موارد است [۹۰]. نوع A ژلاتین بین ۷۸ تا ۸۰ میلی مول گروه اسید کربوکسیلیک آزاد در هر

۳-۳-۱- اصلاح ژلاتین به منظور تابش‌پز شدن

به دلیل زیست‌سازگاری و مشابهت ساختاری ژلاتین با بافت بدن، در این پژوهش از ژلاتین به عنوان بخش آب‌دوست جایگزین پوستی استفاده خواهد شد. یکی از بهترین روش‌ها جهت افزایش مقاومت مکانیکی ژلاتین، پخت آن با استفاده از فرآیند رادیکالی و تابش نور بر ژلاتین خالص، ژلاتین اصلاح‌شده با گروه‌های اکریلاتی و یا مخلوط ژلاتین خالص و یا اکریله شده با الیگومرها و مونومرهای تابش‌پز است. برای اکریل‌دار کردن این پلیمر روش‌های مختلفی وجود دارد که یکی از مناسب‌ترین روش‌ها، واکنش مستقیم آمین موجود در ژلاتین با متاکریلات انیدرید (MAG) و یا گلیسیدیل متاکریلات است که ساختار شیمیایی آنها در شکل ۱۴ نشان داده شده است [۹۲-۸۷].

¹ Three dimensional tissue

² Proline

³ Hydroxyproline

⁴ Glycine

⁵ Glutamic acid

⁶ Alanine

⁷ Arginine

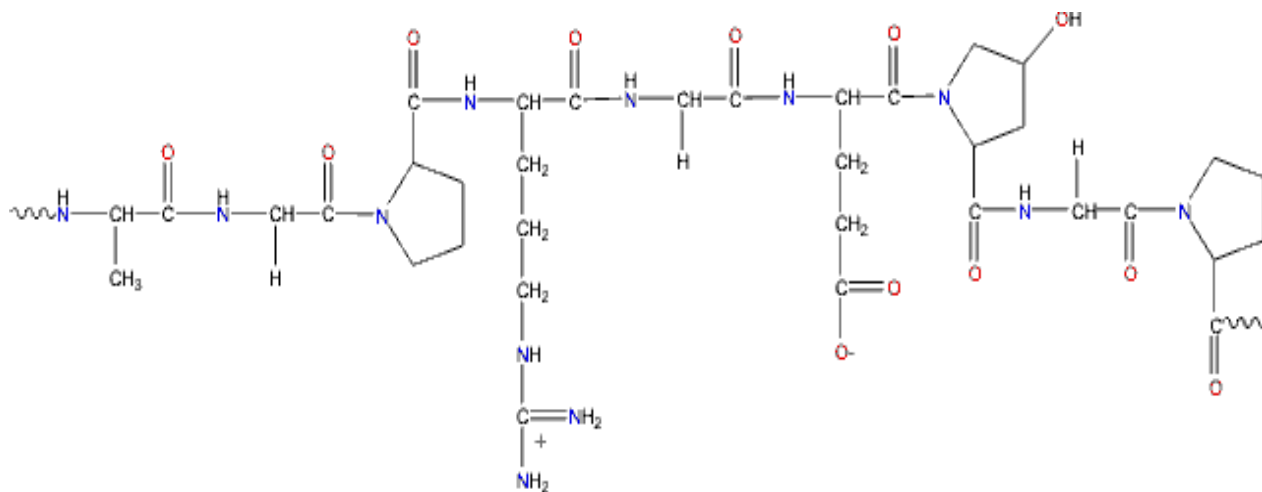
⁸ Aspartic acid

⁹ Tensile strength

¹⁰ Elongation at break

¹¹ Water uptake

¹² Softening point



شکل ۲۰- ساختار شیمیایی ژلاتین [۹۰].

و پلی آمید دی اکریلات ترکیب نمود. مونومرهای متاکریلاتی با اینکه سرعت پایین تری نسبت به اکریلات‌ها دارند، ولی به دلیل ایجاد حساسیت کمتر (خارش و سوزش) در پزشکی و محصولات زیستی بیشتر استفاده می‌شوند [۹۲-۹۰، ۸۷].

۳-۴- لاستیک طبیعی^۳

رابر طبیعی یکی از مواد خام تجدیدپذیر است که از شیر درخت هوا گرفته می‌شود (شکل ۲۲). ایجاد اتصالات عرضی بر روی ایزوپرن توسط پرتو فرابنفش به دلیل واکنش پذیری پایین اتصالات عرضی دوگانه ی روی آن، همواره با تخریب همراه است؛ چراکه برای شبکه‌ای شدن باید مدت زمان بیشتری در معرض پرتو UV قرار بگیرند. تبدیل این گروه‌های عاملی به اپوکسی و یا گروه‌های اکریلات سبب تسریع در واکنش ایجاد اتصالات عرضی در معرض تابش کوتاه و مقدار آغازگر کافی می‌شود. پلی ایزوپرن‌های اپوکسی‌دار شده^۴ توسط اصلاح لاستیک طبیعی با اسید پراستیک به مدت ۶ ساعت تحت دمای ۵ °C به دست می‌آیند. پلیمریزاسیون حلقه‌گشایی گروه‌های اپوکسی در حضور نمک‌های تری آریل سولفونیم با ایجاد پیوندهای اتری با سرعت بالایی انجام می‌شود. پلی ایزوپرن اکریله شده می‌تواند در حضور آغازگر نوری و طی فرآیند پلیمریزاسیون نوری به ماده‌ای سخت و نامحلول تبدیل شود [۵۹]. به این ترتیب پیوندهای دوگانه آمیلن^۵ بین زنجیره ای پلی ایزوپرن می‌تواند با پیوندهای دوگانه اکریلاتی کوپلیمر شوند و پلیمر سختی را ایجاد کنند. به طور کلی مطالعات اندکی بر روی پلیمریزاسیون نوری NR صورت گرفته است که تمرکز این مطالعات بر روی اصلاح پیوند آمیلن برای به دست آوردن پلی ایزوپرن عامل‌دار شده است که بتواند توسط تابش پرتو فرابنفش پلیمریزه شود.

برای اکریل‌دار کردن ژلاتین ابتدا ژلاتین در محلول بافر (محلول بافر: ۴ NaOH مولار) حل می‌شود، سپس مونومر انیدرید متاکریلیک به صورت قطره ای با نسبت مولار ۱ به ۵ با نسبت مولار ۱ به ۵ (نسبت مونومر متاکریلیک انیدرید به تعداد گروه‌های عاملی آمین آزاد بر روی ژلاتین) طی یک ساعت به محلول ژلاتین همراه با هم‌زدن شدید افزوده می‌شود. واکنش به مدت ۴ تا ۵ ساعت انجام و pH بر روی ۷/۴-۷/۵ تثبیت می‌شود. در نهایت محلول حاصل رقیق می‌شود و به مدت ۲۴ ساعت تا ۴ روز با آب دیالیز انجام می‌شود. در ادامه برای به دست آوردن پودر سفید ژلاتین متاکریل آمید^۱ اصلاح شده، عملیات Freeze-dry صورت می‌گیرد. برای پخت، آغازگر نوری به محلول ژلاتین اکریل‌دار شده در آب اضافه می‌شود و اختلاط صورت می‌گیرد. این محلول بر روی سینی تفلونی ریخته و تا دمای محیط خنک می‌شود و سپس در معرض تابش پرتو مرئی و یا فرابنفش قرار می‌گیرد.

پس از شبکه‌ای شدن از طریق تابش نور در حضور آغازگر نوری، هیدروژل ژلاتین متاکریل آمید به دست می‌آید که نقطه ذوب آن به اندازه‌ای بالا خواهد بود که می‌تواند خواص مکانیکی خود را بر روی بدن انسان حفظ کند؛ از این رو ورقه‌های نازک آن می‌توانند به عنوان زخم پوش استفاده شوند. ماده حاصل در شرایط IN VITRO و IN VIVO کاملاً زیست‌سازگار است. سازوکار اکریل‌دار کردن و شبکه‌ای شدن ژلاتین اکریلات در شکل ۲۱ نشان داده شده است [۹۱-۸۷].

همان‌طور که گفته شد، برای افزایش مقاومت مکانیکی ژلاتین، می‌توان ژلاتین خالص و یا اکریل‌دار شده را با مونومرهایی مانند تری متیلول پروپان تری متاکریلات^۲ و یا الیگومرهای اکریلاتی نظیر سیلیکون‌دی اکریلات، پلی اتیلن گلیکول دی اکریلات، یورتان دی اکریلات (پلی یورتان بر پایه ی روغن‌های گیاهی، پلی تترامتیلن اکساید، پلی کاپرولاکتون، پلی لاکتیک اسید، پلی گلیکولیک اسید)، پلی وینیل الکل

³ Natural Rubbers

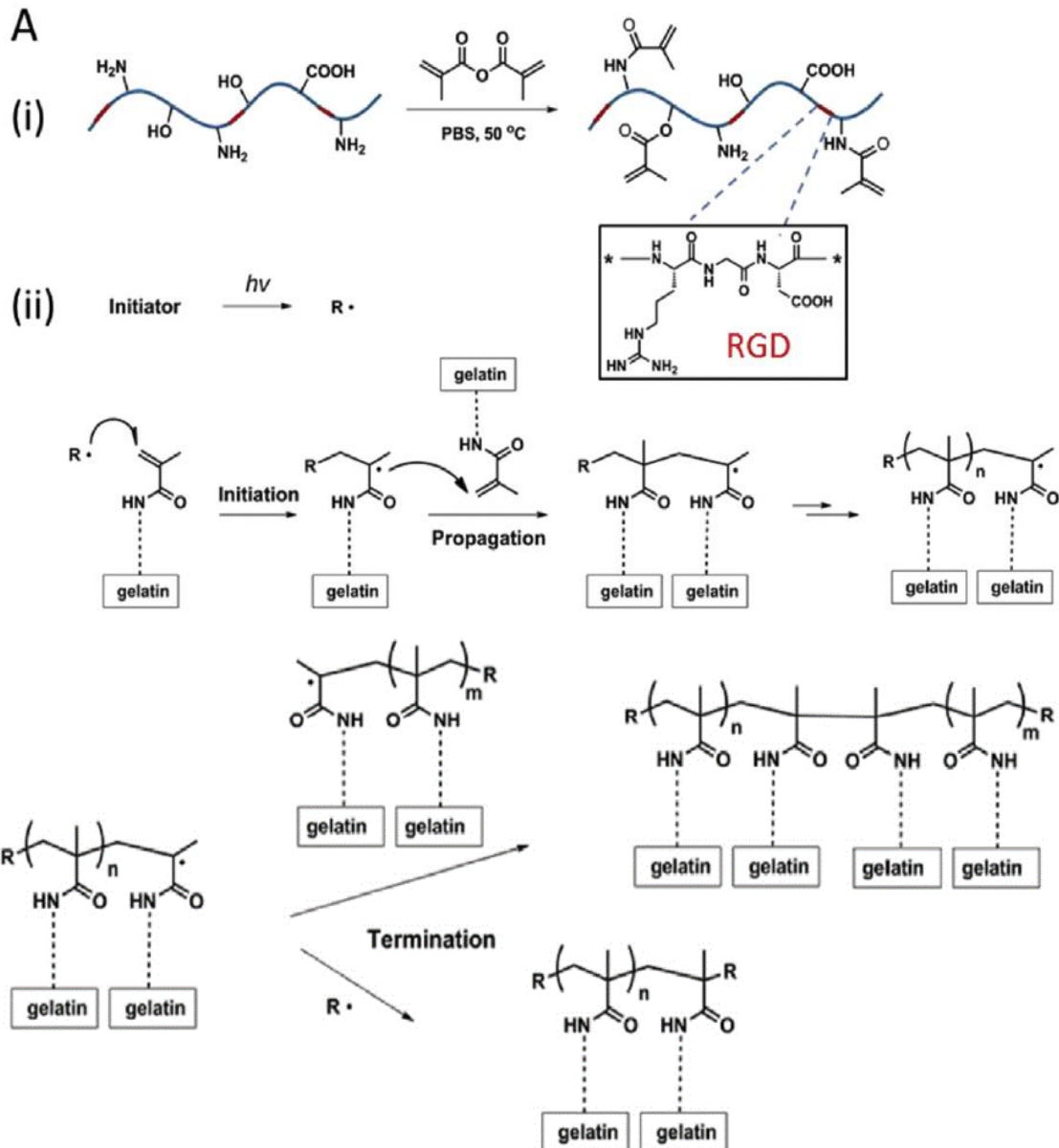
⁴ Epoxidized polyisoprene (EPI)

⁵ Amylene

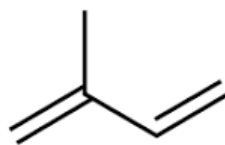
¹ Methacrylamide-modified gelatin

² trimethylol propane trimethacrylate (TMPTMA)

مقاله



شکل ۲۱- سازوکار اکریله‌دار کردن و شبکه‌ای شدن ژلاتین اکریلات [۹۱].



شکل ۲۲- ساختار شیمیایی مونومر ایزوپرن.

✓ مولکول‌های تجدیدپذیر به عنوان گروه‌های عاملی برای مواد تابش‌پز

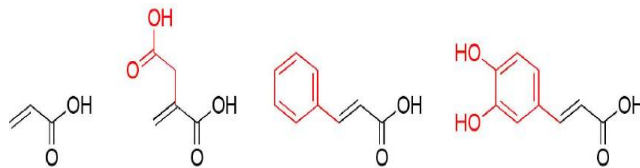
در این مولکول‌ها گروه‌های عاملی خاصی مانند گروه هیدروکسیلی نوع اول و دوم وجود دارند که قابلیت تبدیل به پیوند دوگانه را دارد؛ به عبارتی می‌توانند به طریقی به بدنه الیگومر متصل شوند و در اثر واکنش‌هایی که بر روی گروه‌های عاملی آنها صورت می‌گیرد، منابع

لاستیک طبیعی (NR) خواص خوبی مانند مقاومت کششی بالا، انعطاف‌پذیری، مقاومت به پاره‌شدن و ضربه دارد؛ اما در مقابل مشکلاتی مثل مقاومت به شعله پایین، مقاومت کم در مقابل حلال‌ها و مقاومت کم در برابر اکسیژن و اکسایش توانایی مقابله ندارد؛ از این رو اصلاح NR برای رفع این مشکلات بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۹۴، ۹۳، ۳].

۴- نتیجه گیری

هدف از این مقاله، معرفی پلیمرها و انواع گونه‌های واکنش‌پذیر حساس به نور مشتق شده از زیست توده‌ها بود که این ترکیبات می‌توانند به وسیله فرآیند پلیمریزاسیون نوری که فرآیندی تمیز، سریع و بدون انتشار آلاینده‌ها مانند ترکیبات آلی فرار (VOC) است، پلیمره شوند. این زیست پلیمرها می‌توانند به آسانی برای به دست آوردن پلیمرهای حساس به نور و واکنش‌پذیر اصلاح شوند. در این گزارش، ابتدا انواع الیگومرهای تابش‌پذیر معرفی شدند و سپس انواع اصلی این پلیمرهای طبیعی مانند لیپیدها، آمینو اسیدها (پروتئین‌ها)، کربوهیدرات‌ها، پلی‌ان‌ها، لاستیک طبیعی و غیره توصیف شدند. همچنین نحوه استخراج، اصلاح، استفاده یا یکپارچه‌سازی آنها در سامانه‌های پلیمریزاسیون نوری و کاربرد آنها شرح داده شد. تاکنون روش‌های مختلفی نظیر آکریلاسیون با مونومرهای آکریلیکی و جفت‌کننده تیول -انی برای اصلاح این مواد اولیه تجدیدپذیر استفاده شده است. نتایج نشان داد که مواد تجدیدپذیر اصلاح شده می‌توانند با سازوکار مختلف مانند رادیکالی، کاتیونی، خودشروع‌کننده و عاری از شروع‌کننده، تیول‌انی و غیره استفاده شوند. در ادامه، به ویژگی‌ها، واکنش‌پذیری و همچنین سمیت، زیست تخریب‌پذیری، زیست سازگاری و کاربرد نهایی این ترکیبات اشاره شد.

گروه‌های متاکریلات بر روی الیگومر باشند. یکی از این ترکیبات شکر است که می‌تواند گروه‌های عاملی متاکریلاتی را بر روی زنجیر الیگومر ایجاد کند. از دیگر مولکول‌های مهم که به طور گسترده در مواد تابش‌پذیر مورد استفاده در صنایع دارویی و پزشکی استفاده می‌شوند، می‌توان به اسیدهای طبیعی^۱، آمینو اسیدها^۲ و کیومارین‌ها^۳ اشاره کرد (شکل ۲۳) [۲].



شکل ۲۳- مولکول‌های تجدیدپذیر به عنوان گروه‌های عاملی برای مواد تابش‌پذیر [۶۱]

¹ Natural acids

² Amino acids

³ Coumarin

۵- مراجع

1. Y. J. Park, D. H. Lim, H. J. Kim, D. S. Park, I. K. Sung, "UV- and thermal-curing behaviors of dual-curable adhesives based on epoxy acrylate oligomers", *Int. J. Adhes.* 29, 710-717, **2009**.
2. R. Schwalm, "Coatings basics, recent developments and new applications", Elsevier Science, **2006**.
3. C. Decker, H. Le Xuan, T. N. Thi Viet, "Photocrosslinking of functionalized rubber. II. Photoinitiated cationic polymerization of epoxidized liquid natural rubber", *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 33, 2759-2772, **1995**.
4. C. Decker, K. Moussa, "Kinetic study of the cationic photopolymerization of epoxy monomers", *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 28, 3429-3443, **1990**.
5. A. Asif, W. Shia, X. Shenb, K. Nie, "Physical and thermal properties of UV curable waterborne polyurethane dispersions incorporating hyperbranched aliphatic polyester of varying generation number", *Polymer*, 46, 11066-11078, **2005**.
6. F. Mirshahi, S. Bastani, M. Ganjaee Sari, "Studying the effect of hyperbranched polymer modification on the kinetics of curing reactions and physical/mechanical properties of UV-curable coatings", *Prog. Org. Coat.* 90, 187-199, **2016**.
7. X. Wang, J. Zhan, W. Xing, X. Wang, L. Song, X. Qian, B. Yu, Y. Hu, "Flame retardancy and thermal properties of novel UV-curable epoxy acrylate coatings modified by a silicon-bearing hyperbranched polyphosphonate acrylate", *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 5548-5555, **2013**.
8. Th. Poon, "The Michael Reaction", *J. Chem. Edu.* 79, 264-267, **2012**.
9. W. Yin, X. Zeng, H. Li, Y. Hou, Q. iongzhi Gao, "Synthesis photo polymerization kinetics and thermal properties of UV-curable waterborne hyperbranched polyurethane acrylate dispersions", *J. Coat. Technol. Res.* 8, 577-584, **2011**.
10. D. James, "Unique characteristics of a dendritic polyether for radiation curing", *PRA Radcure Coat. Inks*, Manchester, UK, **2002**.
11. J. P. Fouassier "Photoinitiation, photopolymerization, and photocuring: fundamentals and applications", Carl Hanser Verlag GmbH & Co, **1995**.
12. N. Pietschmann, K. Stengel, "UV hardening and high solid binders based on plant oil", *Farbe. Lack.* 110, 29-33, **2004**.
13. H. Pelletier, N. Belgacem, A. Gandini, "Acrylated vegetable oils as photocrosslinkable materials", *J. Appl. Polym. Sci.* 99, 3218-3221, **2006**.
14. A. Koeckritz, A. Martin, "Oxidation of unsaturated fatty acid derivatives and vegetable oils", *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.* 110, 812-824, **2018**.
15. M. Desroches, S. Caillol, V. Lapinte, R. Auvergne, B. Boutevin, "Synthesis of biobased polyols by thiol-ene coupling from vegetable oils", *Macromol.* 44, 2489-2500, **2011**.
16. M. Stemmelen, F. Pessel, V. Lapinte, S. Caillol, J.P. Habas, J.J. Robin. "A fully biobased epoxy resin from vegetable oils: From the synthesis of the precursors by thiol-ene reaction to the study of the final material", *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 49, 2434-2444, **2011**.
17. م. کرامتی نیا، ف. نجفی، م. ر. صائب، "پوشش‌های تابش‌پذیر بر پایه پلیمرهای پراشاخه"، نشریه علمی ترویجی دنیای رنگ، ۷، ۱۳-۲۳، **۱۳۹۶**.
18. Ch.W. Chang, K.T. Lu, "Linseed-oil-based waterborne UV/air dual-cured wood coatings", *Prog. Org. Coat.* 76, 1024-1031, **2013**.

19. V. Mishraa, J. Desai, B. Kalpesh, I. Patel, "(UV/Oxidative) dual curing polyurethane dispersion from cardanol based polyol: synthesis and characterization", *Ind. Crop. Prod.* 111, 165–178, **2018**.
20. U. Biermann, U. Bornscheuer, M.A.R. Meier, J.O. Metzger, H.J.Schäfer, "Oils and fats as renewable raw materials in chemistry", *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 3854-3871, **2011**.
21. C. A. Teacă, D. Roşu, F. Tanasă, M. Zănoagă, F. Mustaţă, "Epoxidized vegetable oils for thermosetting resins and their Potential applications", *Func. Biopolym.*, 27, 217-238, **2017**.
22. B. Sajjadi, W. Y. Chena, A. A. A. Raman, Sh. Ibrahimc, "Microalgae lipid and biomass for biofuel production: A comprehensive review on lipid enhancement strategies and their effects on fatty acid composition", *Renewable Sustainable Energy Rev.* 97, 200-232, **2018**.
23. A. Guo, D. Demydov, W. Zhang, Z.S. Petrovic, "Polyols and polyurethanes from hydroformylation of soybean oil", *J. Polym. Environ.* 10, 49-52, **2012**.
24. Z. S. Petrović, "Polyurethanes from vegetable oils", *Polym. Rev.* 48, 109-155, **2008**.
25. A. H. Mahmoud, G.S. Tay, H.D. Rozman, "A Preliminary study on ultraviolet radiation-cured unsaturated polyester resin based on palm oil", *Polym. Plast. Technol. Eng.* 50, 573-580, **2002**.
26. T. Eren, S. H. Küsefoğlu, "Hydroxymethylation and polymerization of plant oil triglycerides", *J. Appl. Polym. Sci.* 91, 4037-4046, **2004**.
27. S. N. Khot, J. J. Lascala, E. Can, S. S. Morye, G. I. Williams, G. R. Palmese, S. H. Kusefoglu, R. P. Wool, "Development and application of triglyceride-based polymers and composites", *J. Appl. Polym. Sci.* 82, 703-723, **2017**.
28. Z. Chen, B. Chisholm, R. Patani, J. Wu, S. Fernando, K. Jogodzinski, D. Webster, "Soy based UVcurable thiol-Ene coatings", *J. Coat. Technol. Res.* 7, 603-613, **2010**.
29. M. Lazzari, O. Chiantore, "Drying and oxidative degradation of linseed oil", *Polym. Degrad. Stab.* 65, 303-313, **1999**.
30. HF. Payne, "*Organic Coating Technology*", Vol. 1. New York: John Wiley & sons, 42-132, **1965**.
31. F. Seniha Güner, Y. Yağcı, A. Tuncer Erciyes, "Polymers from triglyceride oils", *Prog. Polym. Sci.* 31, 633-670, **2016**.
32. V. Sharma, P. P. Kundu, "Addition polymers from natural oils—A review", *Prog. Polym. Sci.* 31, 983-1008, **2006**.
33. K. Hill, "Fats and oils as oleochemical raw materials", *Pure. Appl. Chem.* 72, 1255-1264, **2000**.
34. B. Çakmaklı, B. Hazer, İ. Ö. Tekin, F. B. Cömert, "Synthesis and characterization of polymeric soybean oil-g-methyl methacrylate (and n-butyl methacrylate) graft copolymers: biocompatibility and bacterial adhesion", *Biomacromol.* 6, 1750-1758, **2015**.
35. R. P. Klaasen, R. P. C. Van der Leeuw, "Fast drying cobalt-free high solids alkyd paints", *Prog. Org. Coat.* 55, 149-153, **2006**.
36. A. Paramarta, X. Pan, D.C. Webster, "Synthesis and photopolymerization of highly functional acrylated biobased resins", *Polym. Chem.* 52, 552, **2011**.
37. S. Bovatzis, E. Ioakimoglou, P. Argitis, "UV exposure and temperature effects on curing mechanisms in thin linseed oil films: spectroscopic and chromatographic studies", *J. Appl. Polym. Sci.* 84, 936-49, **2002**.
38. C. E. Hoyle, C. N. Bowman "Thiol-Ene click chemistry", *Angew. Chem. Int.* 49, 1540-1573, **2010**.
39. S. Boileau, B. Mazeaud-Henri, R. Blackborow, "Reaction of functionalized thiols with oligoisobutenes via free-radical addition", *Eur. Polym. J.* 39, 1395-1404, **2003**.
40. J. Samuelsson, M. Jonsson, T. Brinck, M. Johansson, "Thiol-ene coupling reaction of fatty acid monomers", *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 42, 6346-6352, **2014**.
41. C.E. Hoyle, T.Y. Lee, T. Roper, "Thiol-enes: chemistry of the past with promise for the future", *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 42, 5301-5338, **2004**.
42. U. Bexell, R. Berger, M. Olsson, T.M. Grehk, P.E. Sundell, "Johansson M. Bonding of vegetable oils to mercapto silane treated metal surfaces: surface engineering on the nano scale", *Thin Solid Films.* 515, 838-841, **2006**.
43. B. S. Sitaramam, P. C. Chatterjee, M. A. Sivasamban, "Use of castor-based products in formulating UV-curable coatings", *Paintindia*, 36, 17-18, **1986**.
44. J. G. Homan, X. H. Yu, T. J. Connor, S. L. Cooper, "Castor oil-based UV-curable polyurethane-acrylate interpenetrating networks", *J. Appl. Polym. Sci.* 43, 2249-2257, **1991**.
45. K. I. Patel, R. J. Parmar, J. S. Parmar, "Novel binder system for ultraviolet-curable coatings based on tobacco seed (*Nicotiana rustica*) oil derivatives as a renewable resource", *J. Appl. Polym. Sci.* 107, 71-81, **2008**.
46. E. Dzunuzovic, S. Tasic, B. Bozic, D. Babic, B. Dunjic, "UV-curable hyperbranched urethane acrylate oligomers containing soybean fatty acids", *Prog. Org. Coat.* 52, 136-143, **2005**.
47. H. M. Kim, H. R. Kim, B. S. Kim, "Soybean Oil-Based Photo-Crosslinked Polymer Networks", *J. Polym. Environ.* 18, 291-7, **2010**.
48. H. M. Kim, H. R. Kim, C. T. Hou, B. S. Kim, "Biodegradable photo-crosslinked thin polymer networks based on vegetable oil hydroxy fatty acids", *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 87, 1451-1459, **2010**.
49. Ch.W. Chang, K.T. Lu, "Linseed-oil-based waterborne UV/air dual-cured wood coatings", *Prog. Org. Coat.* 76, 1024-1031, **2013**.
50. V. Mishraa, J. Desai, Kalpesh I. Patela, "(UV/Oxidative) dual curing polyurethane dispersion from cardanol based polyol: Synthesis and characterization", *Ind. Crop. Prod.* 111, 165–178, **2018**.
51. H. Gu, K. Ren, D. Martin, T. Marino, D. Neckers, "Cationic UV-cured coatings containing epoxidized soybean oil initiated by new onium salts containing tetrakis (pentafluorophenyl) gallate anion", *J. Coat. Technol.* 74, 49-52, **2002**.
52. R. A. Ortiz, D. P. Lopez, M. L. G. Cisneros, J. C. R. Valverde, J.V. Crivello, "A kinetic study of the acceleration effect of substituted benzyl alcohols on the cationic photopolymerization rate of epoxidized natural oils", *Polymer.* 46, 1535-1541, **2015**.
53. J. V. Crivello, R. Narayan "Epoxidized triglycerides as renewable monomers in photoinitiated cationic polymerization", *Chem. Mater.* 4, 692-699, **1992**.
54. J. Samuelsson, P. E. Sundell, M. Johansson "Synthesis and polymerization of a radiation curable hyperbranched resin based on epoxy functional fatty acids", *Prog. Org. Coat.* 50, 193-198, **2014**.
55. A. H. Johnson, L. E. Meemken, M.D. Soucek, "UV-curable linseed oil based ceramers", *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* 42, 747-748, **2001**.
56. N. Jiratumnukul, R. Intarat "Ultraviolet-curable epoxidized sunflower oil/organoclay nanocomposite coatings", *J. Appl. Polym. Sci.* 110, 2164-2167, **2008**.

57. K. Zou, M. D. Soucek, "UV-curable cycloaliphatic epoxide based on modified linseed oil: synthesis, characterization and kinetics", *Macromo. Chem. Phys.* 206, 967-975, **2005**.
58. J. Chen, M. D. Soucek, W. J. Simonsick, R.W. Celikay, "Synthesis and photopolymerization of norbornyl epoxidized linseed oil", *Polymer*. 43, 5379-5389, **2012**.
59. Z. Zong, J. He, M. D. Soucek, "UV-curable organic-inorganic hybrid films based on epoxynorbornene linseed oils", *Prog. Org. Coat.* 53, 83-90, **2005**.
60. R. Hoffman, P. Wells, H. Morrison, "Further studies on mechanism of coumarin photodimerization - observation of an unusual heavy atom effect", *J. Org. Chem.* 36, 102-108, **1971**.
61. C.H. Krauch, S. Farid, G.O. Schenck, "Photo-c4-cyclodimerisation von cumarin", *Chem. Ber.* 99, 625-633, **1966**.
62. F.D. Lewis, S.V. Barancyk, "Lewis acid catalysis of photochemical-reactions. Photodimerization and cross-cycloaddition of coumarin", *J. Am. Chem. Soc.* 111, 8653-8661, **1989**.
63. A. Behr, J. Eilting, K. Irawadi, J. Leschinski, F. Lindner, "Improved utilisation of renewable resources: new important derivatives of glycerol", *Green. Chem.* 10, 13-30, **2008**.
64. C.H. Zhou, J.N. Beltrami, Y.X. Fan, G.Q. Lu, "Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals", *Chem. Soc. Rev.* 37, 527-49, **2008**.
65. P. D. Pham, S. Monge, V. Lapinte, Y. Raoul, J. J. Robin, "Various radical polymerizations of glycerol-based monomers", *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.* 115, 28-40, **2012**.
66. H. Kilambi, S. K. Reddy, L. Schneidewind, J. W. Stansbury, C. N. Bowman, "Influence of the secondary functionality on the radical-vinyl chemistry of highly reactive monoacrylates", *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* 47, 4859-4870, **2009**.
67. H. Kilambi, J. W. Stansbury, C. N. Bowman, "Deconvoluting the impact of intermolecular and intramolecular interactions on the polymerization kinetics of ultrarapid mono(meth)acrylates", *Macromol.* 40, 47-54, **2007**.
68. J. Park, J. Eslick, Q. Ye, A. Misra, P. Spencer, "The influence of chemical structure on the properties in methacrylate-based dentin adhesives", *Dent. Mat.* 27, 1086-1093, **2011**.
69. P. Maciej, "Synthesis and characterization of acetyloxypropylene dimethacrylate as a new dental monomer", *Dent. Mat.* 27, 748-754, **2011**.
70. K.J. Zeitsch, "*The Chemistry and technology of furfural and its many by-Products*", Amsterdam: Elsevier Science, **2000**.
71. B.G. Amsden, A. Sukarto, D.K. Knight, S.N. Shapka, "Methacrylated glycol chitosan as a photopolymerizable biomaterial", *Biomacromol.* 8, 3758-3766, **2017**.
72. J. Baier Leach, K. A. Bivens, J.R. C.W. Patrick, C.E. Schmidt, "Photocrosslinked hyaluronic acid hydrogels: Natural, biodegradable tissue engineering scaffolds", *Biotechnol. Bioeng.* 82, 578-589, **2003**.
73. P. Granat "Synthesis of acrylated ethylcellulose for UV-curing ink", *Carbohydr. Polym.* 57, 225-228, **2004**.
74. R. N. Kumar, P. L. Po, H.D. Rozman, "Studies on the synthesis of acrylamidomethyl cellulose ester and its application in UV curable surface coatings induced by free radical photoinitiator. Part 1: Acrylamidomethyl cellulose acetate", *Carbohydr. Polym.* 64, 112-126, **2016**.
75. P. Wojciechowski, L. Okrasa, J. Ulański, M. Kryszewski, "Thermally stable optically anisotropic polymer networks obtained from mesogenic LC cellulose derivatives", *Adv. Mater. Opt. Electron.* 6, 383-386, **1996**.
76. S. Shimamoto, Y. Uraki, Y. Sano, "Optical properties and photopolymerization of liquid crystalline (acetyl) (ethyl) cellulose/acrylic acid system", *Cellulose.* 7, 347-58, **2000**.
77. L. Okrasa, G. Boiteux, J. Ulański, G. Seytre, "Molecular relaxation in anisotropic composites based on (hydroxypropyl) cellulose and acrylic polymer", *Polymer.* 42, 3817-3825, **2001**.
78. A. D. Rouillard, Y. Tsui, W. J. Polacheck, J.Y. Lee, L.J. Bonassar, B.J. Kirby, "Control of the electromechanical properties of alginate hydrogels via ionic and covalent cross-linking and microparticle doping", *Biomacromol.* 11, 2184-2189, **2010**.
79. A. P. Vieira, P. Ferreira, J. F. J. Coelho, M. H. Gil. "Photocrosslinkable starch-based polymers for ophthalmologic drug delivery", *Int. J. Biol. Macromol.* 43, 325-32, **2008**.
80. J. M. Li, L. M. Zhang, "Characteristics of novel starch-based hydrogels prepared by UV photopolymerization of acryloylated starch and A zwitterionic monomer", *Starch. Stärke.* 59, 418-422, **2007**.
81. Y. Zhou, G. Ma, S. Shi, D. Yang, J. Nie, "Photopolymerized water-soluble chitosan-based hydrogel as potential use in tissue engineering", *Int. J. Biol. Macromol.* 48, 408-413, **2011**.
82. M. Liu, X. Yue, Z. Dai, L. Xing, F. Ma, N. Ren, "Stabilized hemocompatible coating of nitinol Devices based on photo-cross-linked alginate/heparin multilayer", *Langmuir.* 23, 9378-9385, **2007**.
83. K. Ono, Y. Saito, H. Yura, K. Ishikawa, A. Kurita, T. Akaike, M. Ishihara, "Photocrosslinkable chitosan as a biological adhesive", *J. Biomed. Mater. Res.* 49, 289-95, **2000**.
84. M. Ishihara, K. Obara, S. Nakamura, M. Fujita, K. Masuoka, Y. Kanatani, B. Takase, H. Hattori, Y. Morimoto, M. Ishihara, T. Maehara, M. Kikuchi, "Chitosan hydrogel as a drug delivery carrier to control angiogenesis", *J. Artif. Organs.* 9, 8-16, **2006**.
85. T. M. Don, H. R. Chen, "Synthesis and characterization of AB-crosslinked graft copolymers based on maleilated chitosan and N-isopropylacrylamide", *Carbohydr. Polym.* 61, 334-347, **2005**.
86. C. Zhong, J. Wu, C.A. Reinhart-King, C.C. Chu, "Synthesis, characterization and cytotoxicity of photo-crosslinked maleic chitosan-polyethylene glycol diacrylate hybrid hydrogels", *Acta. Biomater.* 6, 3908-3918, **2010**.
87. K. Boady Djagnya; Zh. Wang; Sh. Xu, "Gelatin: A Valuable protein for food and pharmaceutical industries: Review", *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 41, 481-492, **2010**.
88. A. Tanbir; I. Amin; A. Siti Aqlima, Kh. Khalilah, A. Kumar, "Recent advances on the role of process variables affecting gelatin yield and characteristics with special reference to enzymatic extraction: A review", *Food Hydrocolloids.* 63, 85-96, **2017**.
89. K. Yue, G. Trujillo-de Santiago, M. Moises Alvarez, A. Tamayol, N. Annabi, A. Khademhosseini, "Synthesis, properties, and biomedical applications of gelatin methacryloyl (GelMA) hydrogels", *Biomater.* 73, 254-271, **2015**.
90. V. Vijven, J. P. Luijsterburg, P. A. Verhagen, A. P. van Osch, G. J. Kloppenburg, M. Bierma-Zeinstra, "Symptomatic and chondroprotective treatment with collagen derivatives in osteoarthritis: a systematic review", *Osteoarthritis and cartilage / OARS, Osteoarthritis Res. Socy.* 20, 809-821, **2012**.
91. S. Kh. Lim, B. S. Schon, N. V. Mekhileri, G. C. J. Brown, C. M. Chia, S. Prabakar, G. J. Hooper, T. B. F. Woodfield, "New visible-light photoinitiating system for improved print fidelity in gelatin-based bioinks", *Biomater. Sci. Eng.* 2, 1752-1762, **2016**.

مقاله

92. J. P. Van Vijven, P. A. Luijsterburg, A. P. Verhagen, G. J. van Osch, M. Kloppenburg, S.M. Bierma-Zeinstra, "Symptomatic and chondroprotective treatment with collagen derivatives in osteoarthritis: a systematic review", *Osteoarthritis Res. Socy.* 20, 809-21, **2012**.
93. D. R. Burfield, K. L. Lim, K. S. Law, "Epoxidation of natural rubber latices: Methods of preparation and properties of modified rubbers", *J. Appl. Polym. Sci.* 29, 1661-1673, **1984**.
94. H. Le Xuan, C. Decker, "Photocrosslinking of acrylated natural rubber", *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* 31, 769-780, **1993**.