

مروری بر پوشش‌های پلی‌یورتان بر پایه مواد زیستی

زهرة طاهرخانی

استادیار، گروه پژوهشی طراحی فرآیندهای شیمیایی، دانشکده فنی، جهاد دانشگاهی، دانشگاه تهران، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۱۷۹۴۳۸۵۱.

تاریخ دریافت: ۹۹/۱۰/۱۳ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۹/۱۱/۲۱ تاریخ پذیرش: ۹۹/۱۱/۲۵ در دسترس بصورت الکترونیک: ۰۰/۰۳/۱۱

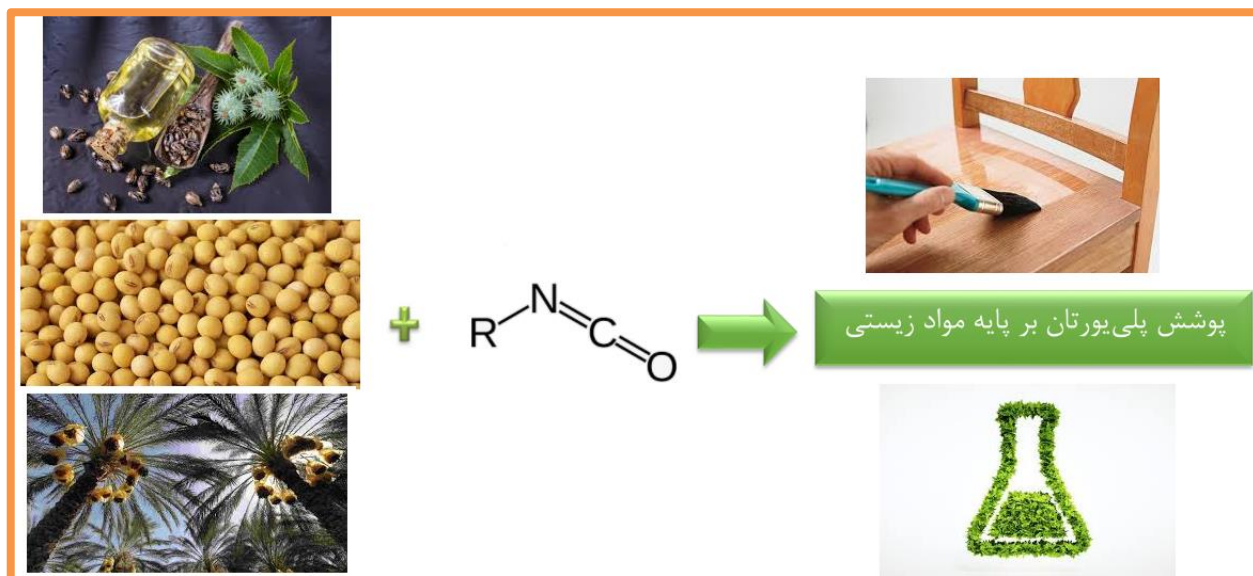
چکیده

پلی‌یورتان‌ها یکی از مهم‌ترین پلیمرهای چند منظوره هستند که به طور گسترده‌ای در ساخت فوم‌های سخت و نرم، چسب‌ها، پوشش‌ها، فیلم‌ها و سایر محصولات استفاده می‌شوند. پلی‌یورتان‌ها معمولاً از طریق واکنش بین ایزوسیانات‌ها و پلی‌ال‌ها تولید می‌شوند. اما افزایش نگرانی‌ها در مورد کاهش منابع نفتی، آلودگی محیط زیست و قیمت این مواد، تلاش‌های قابل توجهی را برای توسعه پلی‌یورتان‌ها و پلی‌ال‌ها از منابع تجدیدپذیر به ویژه در صنایع چسب و پوشش به دنبال داشته است. در پژوهش حاضر، طیف گسترده روغن‌های گیاهی مورد استفاده در سنتز پلی‌یورتان‌ها معرفی شده و ساختارهای شیمیایی، منشأ و روش‌های سنتز پلی‌ال، پلی‌ایزوسیانات و پلی‌یورتان‌ها از روغن‌های گیاهی بررسی می‌شود. سپس خصوصیات چسب و پوشش‌های بر پایه مواد زیستی بر اساس آخرین تحقیقات مورد بررسی قرار گرفته و با خصوصیات چسب‌های تجاری مقایسه می‌شود. بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که نوع روغن گیاهی، نسبت NCO/OH، انعطاف‌پذیری و حضور سایر مواد افزودنی از عوامل مهم و تاثیرگذار بر عملکرد چسب‌ها و پوشش‌های پلی‌یورتان هستند.

واژه‌های کلیدی

پلی‌یورتان، پوشش، چسب، روغن گیاهی، مواد زیستی.

چکیده تصویری



Bio-Based Polyurethane Coatings: A Review

Zohre Taherkhani

Chemical Process Design Research Group, ACECR, Faculty of Engineering, University of Tehran, P. O. Box: 1417943851, Tehran, Iran.

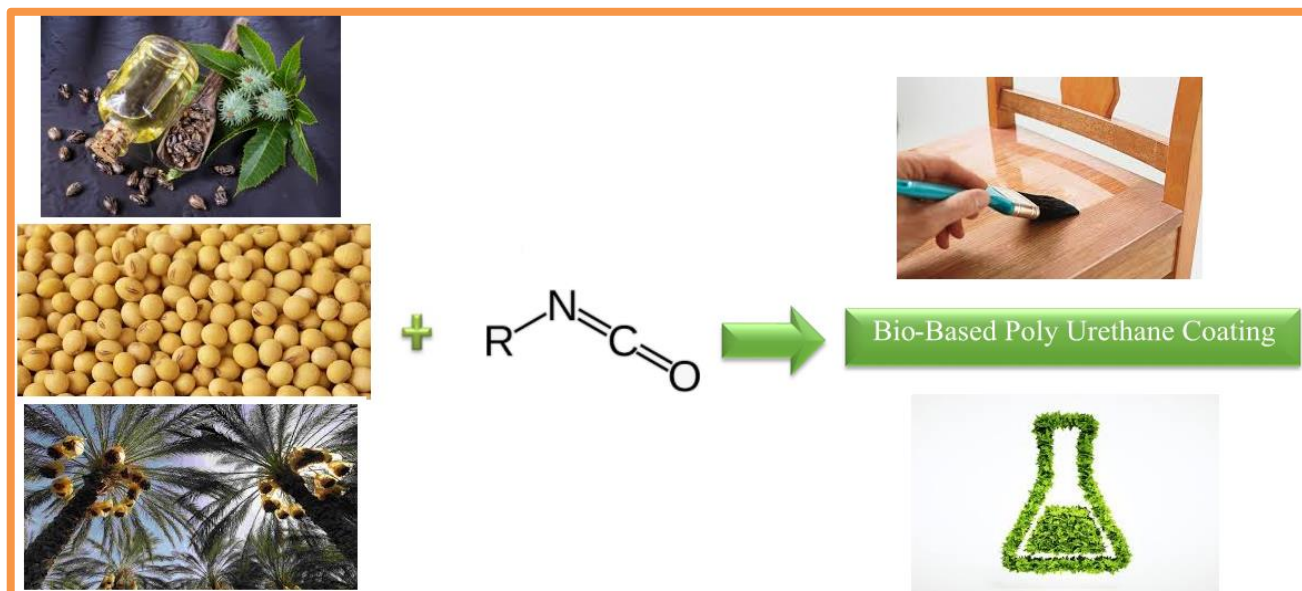
Abstract

Polyurethanes are one of the most important multifunctional polymers that are widely used in the manufacture of hard and soft foams, adhesives, coatings, films and other products. Polyurethanes are usually synthesized by the reaction between isocyanates and polyols. However, concerns over declining oil resources, environmental pollution, and the price of oil-based materials have led to significant efforts to develop polyurethanes and polyols from biorenewable sources, especially in the adhesive and coating industries. In the present study, a wide ranges of vegetable oils used in the preparation of polyurethanes are reviewed and the chemical structures and synthesis methods of polyol, polyisocyanates and bio-based polyurethanes from vegetable oils are investigated. Then the properties of adhesives and coatings based on biomaterials are discussed and compared with the properties of commercial adhesives. Studies show that the type of vegetable oil, NCO / OH ratio, flexibility and the presence of other additives are the most important parameters that affects the performance of polyurethane adhesives and coatings.

Keywords

Polyurethane, Coating and adhesive, Vegetable oil, Bio-Based material

Graphical abstract



۱- مقدمه

گیاهی^۱ (VO) هستند که می‌توانند به عنوان یک مونومر قابل اطمینان برای تولید PUهای سبز با طیف وسیعی از گروه‌های عاملی و ساختار شیمیایی، به دلیل در دسترس بودن فراوان، هزینه نسبتاً کم، سمیت کم و تجزیه‌پذیری ذاتی استفاده شوند [۱۲، ۱۱]. استفاده از سلولز در پوشش‌های پلیمری محدود است در حالی که روغن‌های گیاهی بیشتر در تهیه چسب‌های پلیمری برای فرمول‌بندی پوشش‌ها، کاربردهای رزین و مواد کف‌پوش‌ها استفاده می‌شوند [۱۳، ۱۲]. در گذشته و حال، چربی‌ها و روغن‌های منشا حیوانی و گیاهی نیز به عنوان مهم‌ترین مواد اولیه تجدیدپذیر برای سنتز مواد شیمیایی استفاده شده‌اند. به طور معمول، روغن‌های گیاهی حاصل از دانه‌های مختلف گیاهی مانند کرچک، پنبه، کلزا، ژاتروفا، نخل، سویا و غیره به مشتقاتی مانند، رزین‌های آلکیدی و پلی‌ال‌های بر پایه آلکید تبدیل می‌شوند. سپس پلی‌ال‌ها با دی‌ایزوسیانات‌های مختلف برای بدست آوردن پوشش‌های PU واکنش می‌دهند [۲].

بازار جهانی پلی‌یورتان‌های بر پایه روغن گیاهی در سال ۲۰۱۳ برابر با ۱۶۳۴ تن بوده است و در سال ۲۰۲۰ با سرعت رشد ۶/۵٪ از ۲۵۴۶ تن (۳۷/۵ میلیون دلار) فراتر رفته است که حدود ۰/۰۷٪ از کل بازار تولید پلی‌یورتان است. حدود ۳۵٪ از کل حجم پلی‌یورتان گیاهی به پوشش‌ها، چسب‌ها، درزگیرها و الاستومرها اختصاص یافته است [۱۴، ۱۵].

هدف از این پژوهش معرفی و مروری بر روغن‌های گیاهی مورد استفاده در سنتز پلی‌یورتان، خواص آنها و همچنین کاربرد آنها در تهیه پوشش و چسب پلیمری است. به این منظور، در ابتدا، پلی‌ال‌ها و پلی‌ایزوسیانات‌های زیستی معرفی شده و روش‌های سنتز آنها مورد بررسی قرار می‌گیرد. در ادامه، خصوصیات چسب و پوشش‌های بر پایه مواد زیستی مختلف بر اساس آخرین تحقیقات مورد بررسی قرار گرفته و با خصوصیات چسب‌های تجاری مقایسه می‌شود.

۲- پوشش‌های پلی‌یورتان بر پایه روغن گیاهی

امروزه، تمرکز زیادی بر تغییر روش‌های متداول سنتز پلی‌یورتان به سمت رویکرد شیمی سبز وجود دارد. در میان روغن‌های گیاهی، روغن کرچک، روغن سویا، روغن نخل، روغن هسته انگور، روغن جاتروفا^۲، روغن چریش^۳، روغن کانولا، روغن دانه پنبه، روغن کرنجا^۴، روغن کتان، روغن آفتابگردان و روغن کاردانول به عنوان منبع پلی‌ال برای سنتز PU به این منظور استفاده شده‌اند [۱۶].

روغن‌های گیاهی به دست آمده از گیاهان مختلف، تری‌گلیسیریدهای تولید شده در طی واکنش استری شدن گلیسرول با اسید چرب هستند که در (شکل ۱) نشان داده شده است. آنچه که یک روغن گیاهی را از روغن دیگر متمایز می‌کند، ترکیب اسیدهای چرب آن‌هاست.

پلی‌یورتان‌ها (PU) برای اولین بار توسط دانشمند آلمانی اتو بایر و همکارانش در سال ۱۹۳۷ معرفی شدند. آن‌ها پلی‌یورتان را از طریق واکنش افزایشی بین دی‌ایزوسیانات و دی‌ال در حضور یک کاتالیزور بدون تشکیل هیچ گونه محصول جانبی سنتز کردند [۱]. پلی‌یورتان‌ها دسته‌ای از پلیمرها هستند که توسط پیوندهای یورتان (HN-C=O-O) به یکدیگر متصل شده‌اند. این مواد کاربردهای فراوانی در صنایع مختلف مانند چسب‌ها، پوشش‌های با کارآیی بالا، آب‌بندی و فوم‌های انعطاف‌پذیر یا سخت دارند. پوشش‌های PU به دلیل مقاومت عالی در برابر مواد شیمیایی و حلال‌ها، استحکام مناسب به همراه انعطاف‌پذیری خوب در دمای پایین، براقیت بالا، حفظ رنگ و مقاومت در برابر خراش، محافظت از مواد در برابر رطوبت و تخریب‌های زیستی و شیمیایی در کاربردهای مختلفی از جمله پوشش‌های صنعتی (چوب، پلاستیک، فلز)، صنایع خودرو، صنایع الکترونیک، پوشش‌های ساختمان، چرم، الکترونیک و محصولات چوبی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۲، ۳].

همچنین چسب‌های پلی‌یورتان به دلیل خصوصیات فیزیکی استثنایی مانند سمیت کم، مقاومت در برابر حرارت فوق‌العاده، خواص مکانیکی عالی، سرعت پخت قابل قبول و مقاومت در برابر مواد شیمیایی و رطوبت، در دسترس بودن، سهم بازار خود را به عنوان چسب‌های با کارآیی بالا در مقایسه با چسب‌های تجاری موجود (رزین‌های فرمالدئید و اپوکسی) به میزان قابل توجهی افزایش داده‌اند [۴]. برای سنتز پلی‌یورتان‌ها عمدتاً از پلی‌ایزوسیانات و پلی‌ال بر پایه مواد نفتی استفاده می‌شود. ایزوسیانات‌های بر پایه مواد نفتی بسیار فرار هستند و سمیت بالایی داشته و برای محیط‌زیست مضر هستند و باعث ایجاد مشکلات پوستی و حساسیت در قسمت‌های مختلف بدن مانند دست، بازو، صورت و گلو می‌شوند [۴]. از این رو، استفاده از این نوع ایزوسیانات در حال حاضر در فناوری چسب و پوشش برای کاربردهای خاص صنعتی محدود شده است.

همچنین مسایل مرتبط به قیمت، کاهش تدریجی منابع مبتنی بر نفت و مسائل مربوط به گرم شدن کره زمین، صنایع و موسسات تحقیقاتی را ترغیب کرده است که منابع بر پایه نفت را در سنتز پلی‌یورتان با منابع تجدیدپذیر جایگزین کنند. از این رو، تمایل به تهیه پلیمرها از منابع تجدیدپذیر، به عنوان مثال پلیمرهای بر پایه منابع زیستی حاصل از موجودات زنده مانند گیاهان، درختان و جلبک‌ها به دلیل محدودیت فراوان در تامین مواد اولیه نفتی در حال گسترش است [۵-۸]. استفاده از مواد تجدیدپذیر برای تولید پلی‌یورتان‌های سبز با اصل ۷ از ۱۲ اصل وضع شده در رویکرد "شیمی سبز" مطابقت دارد. اصل ۷ شیمی سبز بر مبنای استفاده از مواد اولیه تجدیدپذیر است. بر اساس این اصل، واکنش‌های شیمیایی باید به گونه‌ای طراحی شوند، تا در آن‌ها از مواد اولیه قابل بازیافت استفاده شود [۹، ۱۰].

دو منبع عمده مواد تجدیدپذیر موجود در زمین، سلولز و روغن‌های

¹ Vegetable oil

² Jatropha

³ Neem

⁴ Karnja

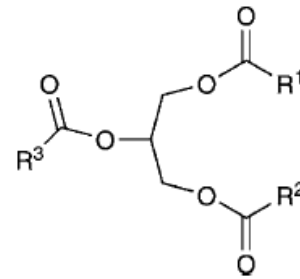
۳- پلی‌ال‌های زیستی

۳-۱- روش اپوکسی‌دار کردن و حلقه‌گشا اکسیران

اپوکسی‌دار کردن یکی از متداول‌ترین روش‌های عامل‌دار کردن پیوندهای دوگانه کربن-کربن است. اپوکسی‌دار کردن روغن‌های گیاهی را می‌توان در حالت توده یا محلول با پراسیدها، به عنوان عامل تأمین‌کننده اکسیژن فعال، در حضور کاتالیزور همگن یا ناهمگن انجام داد. اپوکسی‌دار کردن معمولاً در دمای ۳۰ تا ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۰-۱۰ ساعت با توجه به نوع مواد اولیه و نسبت واکنش‌دهنده‌ها انجام می‌شود. در شرایط بهینه، می‌توان بازده بالاتر از ۹۰٪ را به دست آورد. واکنش‌های جانبی نامطلوب باز شدن حلقه اکسیران در طول واکنش اپوکسی‌دار کردن را می‌توان با انجام واکنش در یک محلول و در دمای پایین و همچنین در حضور رزین تبادل یون اسیدی یا کاتالیزور لیپاز تا حد زیادی به حداقل رساند [۱۹-۱۷، ۱].

پلی‌ال‌ها از روغن گیاهی اپوکسید شده تحت واکنش حلقه‌گشا اکسیران با استفاده از طیف وسیعی از ترکیبات حاوی هیدروژن فعال مانند الکل‌ها، اسیدهای غیرآلی و آلی، آمین‌ها، آب و هیدروژن تولید می‌شوند [۱]. طرح‌واره تولید پلی‌ال از روغن‌های گیاهی توسط اپوکسی‌دار کردن و به دنبال آن باز شدن حلقه اکسیران در (شکل ۲) نشان داده شده است [۱۹]. معمولاً واکنش‌های اکسیدشدن و باز شدن حلقه در دو مرحله جداگانه انجام می‌شود، هرچند یک فرآیند یک مرحله‌ای ترکیبی نیز امکان‌پذیر است [۱].

عوامل بازکننده حلقه اکسیران در روش اپوکسی‌دار کردن به سه دسته عمده الکل‌ها، اسیدها و هیدروژن تقسیم می‌شوند. باز شدن حلقه گروه‌های اپوکسی توسط الکل‌ها یا آب در حضور کاتالیزورهای اسیدی، با اسیدهای آلی، اسیدهای غیرآلی و یا هیدروژن‌دار کردن انجام می‌شود. در حالی که پلی‌ال‌های حاصل از باز شدن حلقه با الکل‌ها مایع هستند، استفاده از هیدروژن، HCl و یا HBr منجر به تولید پلی‌ال جامد در دمای اتاق می‌شود [۲۰].

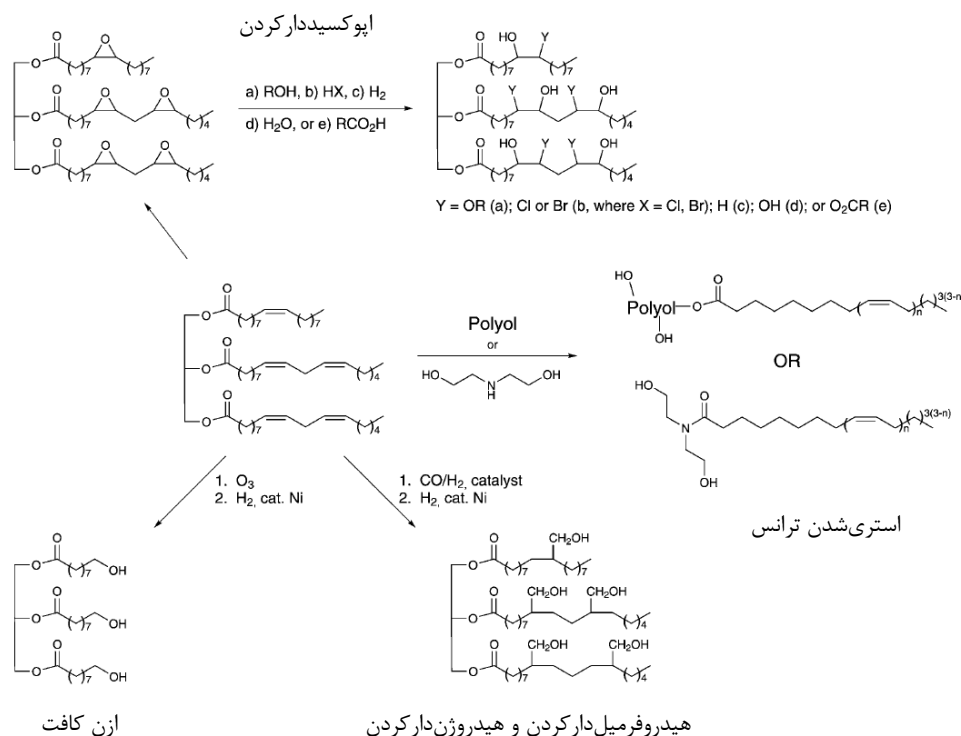


شکل ۱- ساختار تری‌گلیسیرید، R1، R2 و R3 زنجیر جانبی اسید چرب [۲].

این اسیدهای چرب می‌توانند زنجیره‌های اشباع نشده آلیفاتیک با پیوندهای دوگانه (اولئیک / لینولئیک / ریسینولئیک اسید) یا اشباع شده با زنجیره‌های آلیفاتیک غیرواکنشی (استئاریک / پالمیتیک) باشند. اسید ریسینولئیک سازنده اصلی روغن کرچک است و از اهمیت قابل‌توجهی برای صنعت برخوردار است. اسیدهای چرب به دلیل وجود زنجیره طولانی گروه‌های متیلن (CH₂) و ماهیت چند عاملی، در تولید پلیمرهای سبز نقش حیاتی دارند [۱۶، ۲]. ساختار شیمیایی اسیدهای چرب متداول در (جدول ۱) نشان داده شده است. مطالعات قبلی گزارش کرده‌اند که حضور شیمیایی اسیدهای چرب در ساختار مواد پلیمری باعث ایجاد خصوصیات بهتر در مقایسه با افزودن فیزیکی اسیدهای چرب به پلیمرها می‌شود. اسیدهای اشباع نشده مورد توجه بیشتری هستند، زیرا امکان انجام واکنش‌های بیشتری را برای تولید پلی‌ال‌ها فراهم می‌کنند که در ادامه از طریق واکنش با ایزوسیانات به PU تبدیل می‌شوند. پیوندهای دوگانه، موقعیت‌های آللیک، گروه‌های استری و سایر بخش‌ها مهم‌ترین مکان‌های واکنشی در VOها هستند که برای سنتز مونومرها یا تولید پلیمرها استفاده می‌شوند. پلی‌ال‌ها و پلی‌ایزوسیانات‌ها که مواد اولیه اصلی برای سنتز پلی‌یورتان‌ها هستند، می‌توانند با استفاده از این مکان‌های واکنشی به راحتی سنتز شوند [۲]. در ادامه روش‌های مختلف سنتز پلی‌ال و پلی‌ایزوسیانات بر مبنای روغن‌های گیاهی بررسی می‌شود.

جدول ۱- اسیدهای چرب متداول موجود در روغن‌های گیاهی [۱۷].

ساختار	اسید چرب
	پالمیتیک (C16:0)
	استئاریک (C18:0)
	اولئیک (C18:1)
	لینولئیک (C18:2)
	لینولنیک (C18:3)
	ریسینولئیک (C18:1 OH)



شکل ۲- روش‌های معمول سنتز پلی‌ال‌های بر پایه روغن گیاهی [۱۹].

پلی‌ال‌های بدست آمده از فرآیند با حضور کاتالیزور رودیم، تعداد هیدروکسیل و گروه‌های عاملی بیشتری نسبت به فرآیند با کاتالیزور کبالت دارند [۱]. مهم‌ترین مزیت فرآیند هیدروفرمیل‌دار کردن تشکیل گروه‌های هیدروکسیل اولیه است که به گروه‌های هیدروکسیل ثانویه (که معمولاً از روش اپوکسید دار کردن بدست می‌آیند) ترجیح داده می‌شود. در نتیجه، پلی‌ال‌های تولید شده توسط روش هیدروفرمیلاسیون، واکنش‌پذیری بیشتری نسبت به پلی‌ال‌های اپوکسید شده دارند و برای واکنش آن‌ها با ایزوسیانات‌ها، مقدار کمتری کاتالیزور لازم است. هنگامی که پلی‌ال‌های حاصل از این روش با ایزوسیانات‌ها برای سنتز پلی‌یورتان واکنش می‌دهند، زمان ژل کمتر و بازده پخت بهتر نسبت به پلی‌ال‌های روش اپوکسید دار کردن حاصل می‌شود [۱۹، ۱].

۳-۳- روش ازون کافت

تولید پلی‌ال از روغن‌های گیاهی توسط روش ازون کافت معمولاً شامل دو مرحله است (شکل ۲). مرحله اول تشکیل ازونید در مکان‌های غیراشباع روغن‌های گیاهی و تجزیه همزمان ازونید به آلدئید و کربوکسیلیک اسید و مرحله دوم احیا آلدئید به الکل‌ها با یک کاتالیزور مانند رنی نیکل است. به دلیل شکسته شدن تمام پیوندهای دوگانه در طی واکنش، تنها یک گروه هیدروکسیل اولیه در هر زنجیره اسید چرب غیراشباع ایجاد می‌شود، بنابراین پلی‌ال‌هایی با بیشینه سه گروه عاملی، به دست می‌آیند. با توجه به ترکیب درصد اسیدهای چرب روغن‌های گیاهی، پلی‌ال‌های حاصل از روش ازون کافت، مخلوطی از مقادیر مختلف مونومر، دی‌ و تری‌ال‌ها با ساختارهای تری‌گلیسیرید و تری‌گلیسیریدهای

خواص پلی‌ال‌های تولید شده توسط روش اپوکسید دار کردن به چندین متغیر تولید از جمله ویژگی‌های مواد اولیه و عوامل بازکننده حلقه بستگی دارد به طوری که روغن‌های گیاهی با درجه غیراشباعیت بالاتر، پلی‌ال‌هایی با گروه‌های عاملی هیدروکسیل بالاتر ایجاد می‌کنند، که منجر به تولید پلی‌یورتان‌هایی با پیوند عرضی و مقاومت کششی بیشتر می‌شود [۱].

۳-۲- روش هیدروفرمیل‌دار کردن و هیدروژن‌دار کردن

هیدروفرمیل‌دار کردن و به دنبال آن هیدروژن‌دار کردن روش مهم دیگری برای تهیه پلی‌ال‌های مشتق شده از روغن گیاهی است. در این روش، پیوندهای دوگانه در ساختار روغن گیاهی در ابتدا از طریق واکنش هیدروفرمیل‌دار کردن در حضور کاتالیزور گاز سنتز (مخلوط ۱:۱ از H₂:CO) به آلدئیدها تبدیل شده و سپس از طریق هیدروژن‌دار کردن آلدئید به گروه‌های هیدروکسیل تبدیل می‌شوند (شکل ۲). کاتالیزورهای بر پایه رودیم یا کبالت از رایج‌ترین کاتالیزورهای فرآیند هیدروفرمیل‌دار کردن روغن‌های گیاهی هستند. بازده واکنش با استفاده از کاتالیزورهای رودیم ۹۵٪ و با کاتالیزورهای کبالت ۶۷٪ است. با این حال، کاتالیزورهای رودیم گران هستند و هنگامی که به عنوان کاتالیزورهای هیدروفرمیل‌دار کردن استفاده می‌شوند، حضور کاتالیزور رنی نیکل در فرآیند هیدروژن‌دار کردن مرحله بعد ضروری است. در مقابل، کاتالیزورهای کبالت از قیمت کمتری برخوردار هستند و توانایی کاربرد در واکنش‌های هیدروفرمیل‌دار کردن و هیدروژن‌دار کردن را دارند [۱۹، ۱]. مقایسه بین کاتالیزورهای مبتنی بر رودیم و کبالت نشان می‌دهد که

اشباع هستند [۱۹، ۱].

اولئیک به دی‌اسید و در مرحله دوم به دی‌ایزوسیانات تبدیل می‌شود (شکل ۳). نتایج نشان می‌دهد که خواص فیزیکی پلی‌یورتان بر پایه ۷۰۱ هپتامیلن دی‌ایزوسیانات تجدیدپذیر مشابه با پلی‌یورتان بر پایه دی‌ایزوسیانات سنتی است، در حالیکه پلی‌یورتان بر پایه ۶۰۱ دی‌ایزوسیانات هگزادک-۸-ان استحکام مکانیکی بالاتری در مقایسه با نمونه سنتی دارد [۲۰، ۲].

همچنین، استفاده از ایزوسیانات روغن سویا و ایزوسیانات بر پایه روغن نخل برای سنتز پوشش پلی‌یورتان توسط محققین مختلف گزارش شده است. کایلی^۱ و همکارانش [۲۲] ایزوسیانات‌های مشتق شده از روغن سویا را از طریق واکنش بین روغن سویا و AgNCO در دو مرحله با بازده ۷۰-۶۰٪ سنتز کردند [۲۲]. در مرحله اول سنتز، تری‌گلیسیرید در موقعیت آلیلی از طریق واکنش با N-برموسوکسینامید، برم‌دار شده، و در مرحله دوم، این گونه‌های برم‌دار شده با AgNCO واکنش داده و آنها را به تری‌گلیسیریدهای حاوی ایزوسیانات تبدیل می‌کنند (شکل ۴). در پایان واکنش، تقریباً ۷۰-۶۰٪ از برم توسط گروه‌های NCO جایگزین شده و پیوندهای دوگانه تری‌گلیسیرید مصرف نشده باقی می‌مانند. بازده واکنش با افزایش مقدار AgNCO، افزایش یافت. سپس، ایزوسیانات سنتز شده با روغن کرچک و گلیسیرین برای سنتز پلی‌یورتان و با تری‌اتیلن تترامین برای سنتز پلی‌اوره واکنش داده و پلی‌یورتان‌ها و پلی‌اوره سنتز شده مقاومت مکانیکی کم و کشیدگی زیادی نشان دادند. این مواد قابلیت کاربرد در صنایع ساخت فوم‌های پلی‌یورتان را دارند که به خصوصیات مکانیکی بالایی احتیاج نیست. ساهو^۲ و همکارانش [۲۳] نیز از ایزوسیانات بر پایه روغن نخل برای سنتز پلی‌یورتان استفاده کرده و نشان دادند که پلیمر حاصل سمیت کمتر و قیمت پایین‌تر دارد.

۵- چسب‌ها و پوشش‌های پلی‌یورتان بر پایه مواد زیستی

روغن‌های گیاهی منبع غنی از مواد اولیه مورد استفاده برای سنتز پلی‌ال‌ها و ایزوسیانات‌های بر پایه مواد زیستی هستند که برای تولید چسب‌ها و پوشش‌های پلی‌یورتان "سبزتر" در نظر گرفته می‌شوند. روغن کرچک، روغن سویا، روغن هسته خرما، روغن کانولا و روغن ژاتروفا از مهم‌ترین و پرکاربردترین این مواد هستند [۱۶]. پژوهش‌های مختلفی در مورد تولید چسب و پوشش‌های پلی‌یورتان بر پایه پلی‌ال و پلی‌ایزوسیانات حاصل از منابع زیستی انجام شده است که در ادامه به صورت کامل مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۵-۱- پوشش و چسب بر پایه روغن کرچک

روغن کرچک^۳ (CO) یک روغن غیر خوراکی است که عمدتاً در هند، چین و برزیل تولید می‌شود و حدود ۹۰٪ از ترکیب آن را اسید ریسینولئیک با گروه‌های هیدروکسیل ثانویه تشکیل داده است.

پلی‌ال‌های حاصل از روش ازون کافت همچنین می‌توانند از طریق واکنش یک مرحله‌ای بدون هیدروژن‌دار کردن تولید شوند. به طور معمول، الکل‌های چند عاملی، مانند اتیلن گلیکول یا گلیسرول، با روغن گیاهی و کاتالیزور مخلوط می‌شوند (به عنوان مثال، هیدروکسید سدیم، کربنات کلسیم و اسید سولفوریک). سپس با دمیدن ازون، الکل با واسطه‌های ازونید تولید شده از ازون کافت روغن گیاهی واکنش داده و پیوندهای استری ایجاد می‌کند و پلی‌ال‌های پلی‌استر با گروه‌های هیدروکسیل انتهایی تولید می‌کند [۱۹، ۱].

در مقایسه با پلی‌ال‌های حاصل از روش اپوکسی‌دار کردن و حلقه‌گشا و روش هیدروفرمیل‌دار کردن و هیدروژن‌دار کردن، که گروه‌های هیدروکسیلی در اواسط زنجیره اسیدهای چرب قرار دارند، پلی‌ال‌های حاصل از روش ازون کافت، فقط دارای گروه‌های هیدروکسیل اولیه هستند و سرعت پخت سریع‌تری با ایزوسیانات‌ها دارند و به طور موثری بیشتر زنجیره‌های نامطلوب را از بین می‌برند [۱۹، ۱].

۳-۴- روش استری شدن ترانس

تمام روش‌های گفته شده در بالا برای تولید پلی‌ال‌های بر پایه روغن گیاهی، در محل پیوند دوگانه روغن‌های گیاهی صورت می‌گیرد. اما روش ترانس استریفیکاسیون از رویکرد متفاوتی برخوردار است، به طوری که امکان استفاده از گروه استری در ساختار روغن‌های گیاهی را برای تولید پلی‌ال‌ها فراهم می‌کند.

واکنش استری شدن ترانس یک واکنش تبادل تعادلی در حضور کاتالیزورهایی مانند اسید، باز و آنزیم است. از طریق واکنش بین روغن گیاهی با الکل‌های چند عاملی (به عنوان مثال گلیسیرین)، مخلوطی از مونوگلیسیرید و دی‌گلیسیرید به دست می‌آید. هنگامی که محصولات با ایزوسیانات واکنش می‌دهند، محصول نهایی روغن‌های یورتان هستند که به عنوان پوشش چوب استفاده می‌شوند. کاتالیزورهای این واکنش، اسیدهای قوی، بازهای معدنی، متوکسید سدیم و پتاسیم و طیف وسیعی از بازهای آلی هستند. واکنش ترانس استریفیکاسیون روغن‌ها برای ساخت رزین‌های پوششی، چسب پلی‌یورتان برای چوب، رزین‌های آلکید، پیش‌پلیمرهای پلی‌یورتان با گرانروی تنظیم شده، استرهای مونو و تری‌گلیسیرید و برای استفاده در پلیمرها کاربرد زیادی دارد [۲۰، ۱].

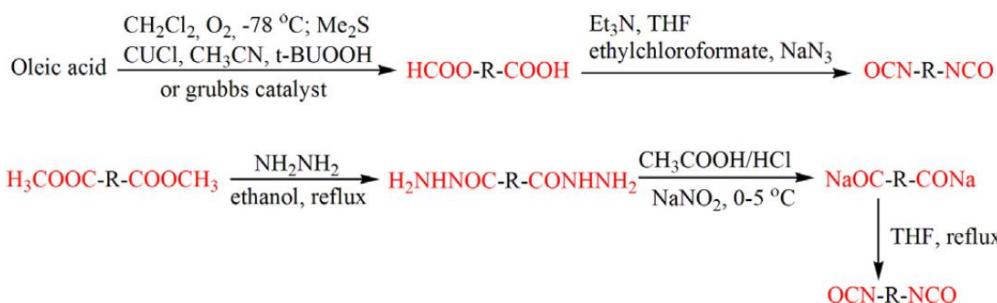
۴- پلی‌ایزوسیانات بر پایه مواد زیستی

از نظر صنعتی، ایزوسیانات از طریق واکنش فسژن گازی (بسیار سمی) با آمین‌ها یا نمک‌های مربوط به آن‌ها سنتز می‌شود. در حالی که، ایزوسیانات‌های بر پایه مواد زیستی، ایزوسیانات‌های حاصل از منابع تجدیدپذیر مانند روغن‌های گیاهی هستند. در دهه‌های اخیر، محققان بر سنتز دی‌ایزوسیانات از منابع تجدیدپذیر تمرکز فراوانی کرده‌اند. اسیدهای چرب مواد اولیه خوبی برای سنتز ایزوسیانات‌های زیستی هستند. اسید اولئیک برای تولید ۷۰۱ هپتامیلن دی‌ایزوسیانات و ۶۰۱ دی‌ایزوسیانات هگزادک-۸-ان استفاده شده است. در مرحله اول، اسید

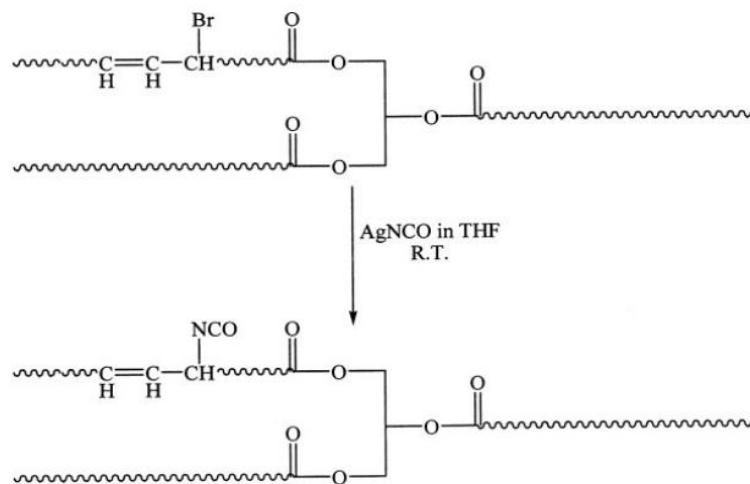
¹ Cayli

² Sahoo

³ Castor oil



شکل ۳- سنتز ایزوسیانات بر پایه روغن گیاهی [۲۰]



شکل ۴- سنتز ایزوسیانات بر پایه روغن سویا [۲۲].

می تواند مقاومت کششی بالا، کشیدگی زیاد در هنگام شکستگی و بهبود خصوصیات حرارتی و غیره را به وجود آورد.

گورانانان^۱ و همکارانش [۲۴] سنتز پیش پلیمر پلی یورتان را با استفاده از ایزوفرون دی ایزوسیانات (IPDI) و روغن کرچک با نسبت های مختلف NCO:OH گزارش کردند. آنها جزئیات مربوط به ساختار شیمیایی و خصوصیات پیش پلیمر PU بر پایه روغن کرچک را بررسی کرده و دریافتند که ترکیب درصد بخش سخت پلی یورتان تاثیر قابل توجهی بر خصوصیات پلیمر تولیدی خصوصاً در مورد رفتار فیزیکی شیمیایی این مواد نشان می دهد. این گروه ادعا کردند که خواص موثر ترکیبات تولید شده می تواند نیازهای صنعتی برای زمینه های مختلف، مانند فناوری پوشش و چسب را برآورده کند.

اما استفاده مستقیم از روغن کرچک در چسب PU، سختی را کاهش می دهد و وجود گروه های هیدروکسیل ثانویه در CO باعث ایجاد بی نظمی ساختاری با سرعت پخت کم به دلیل ممانعت فضایی در هنگام تشکیل PU می شود. برای غلبه بر این محدودیت ها که ناشی از استفاده مستقیم از روغن کرچک است، اصلاح شیمیایی از طریق فرآیندهای اپوکسی دار کردن، استری شدن ترانس، آمیددار کردن ترانس انجام شده و

از آنجا که روغن کرچک به طور طبیعی حاوی گروه های هیدروکسیل است، تقریباً ۲/۷ گروه هیدروکسیل در هر تری گلیسیرید، برای تولید پلی یورتان ها مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. گروه های هیدروکسیل در روغن کرچک به طور یکنواخت در ساختار مولکول تری گلیسیرید توزیع می شوند. این موضوع باعث ایجاد ساختار پیوند عرضی یکنواخت در پلی یورتان شده و خواص مکانیکی را بهبود می بخشد. از این رو، روغن کرچک در میان روغن های گیاهی اشباع نشده مختلف، به عنوان یک ماده مناسب برای تولید چسب PU تجاری در صنایع چسب چوب، چسب های پایه آب، چسب گرما ذوب و چسب های پخت شونده با UV و غیره مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. روغن کرچک تنها روغن گیاهی طبیعی تجاری موجود است که مستقیماً از منبع گیاهی با گروه عاملی هیدروکسیل (OH) برای سنتز PU تولید می شود در حالی که، تمام روغن های گیاهی دیگر قبل از سنتز PU به اصلاح شیمیایی نیاز دارند [۴،۲۱].

پتروویک^۱ و همکارانش [۲۴] و گورانانان و همکارانش [۲۵] تاثیر استفاده مستقیم از روغن کرچک را به عنوان یک پلی آل بر خواص پلی یورتان مطالعه کردند. آن ها نشان دادند که پلی یورتان بر پایه روغن کرچک

² Gurunathan

¹ Petrović

با افزایش عدد هیدروکسیل، درجه شبکه‌ای شدن و سختی شبکه پلی‌یورتان افزایش می‌یابد. محققان مختلفی در مورد توسعه چسب پلی‌یورتان از طریق اصلاح و ترکیب پلی‌ال بر پایه روغن کرچک و ایزوسیانات مطالعه کرده‌اند. سوومانی^۱ و همکارانش [۲۶] پتانسیل استفاده از چسب PU بر پایه روغن کرچک را جهت کاربرد اتصال چوب به چوب بررسی کردند. آن‌ها چسب PU را با استفاده از واکنش پلی‌ال پلی‌استر مشتق شده از روغن کرچک با ترکیب ایزوسیانات آروماتیک / ایزوسیانات آلیفاتیک تهیه کردند. نویسندگان نتیجه گرفتند که یک پلی‌ال با عدد هیدروکسیل بالاتر با ایزوسیانات آروماتیک با نسبت مولی (۱:۱/۳ - NCO: OH)، مقاومت برشی ۱۰ برابر بیشتر از چسب چوب تجاری در بازار را نشان می‌دهد. جدول ۲ تاثیر عوامل مختلف را بر روی مقاومت برشی پلی‌یورتان‌های سنتز شده نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود مقاومت برشی در ابتدا با افزایش نسبت NCO/OH افزایش یافته، سپس با افزایش بیشتر نسبت NCO/OH کاهش می‌یابد. با افزایش نسبت NCO/OH (چگالی پیوند عرضی بیشتر)، سختی و استحکام چسبندگی افزایش می‌یابد. در میان پلی‌یورتان‌های (جدول ۲) برای نسبت خاص NCO/OH در چسب PU، پلی‌ال‌های A، B، C از اتیلن گلیکول، دی‌اتیلن گلیکول و تری اتیلن گلیکول سنتز شده و طول زنجیره از پلی‌ال A به پلی‌ال C افزایش می‌یابد. وجود طول زنجیره کوتاه‌تر در پلی‌ال A منجر به کاهش وزن مولکولی بین دو نقطه اتصال عرضی و افزایش تراکم پیوند عرضی می‌شود، در حالی که وجود پیوندهای اکسید اتیلن در پلی‌ال B و C باعث افزایش انعطاف‌پذیری و فاصله بین دو نقطه اتصال عرضی می‌شود. دو عامل ذکر شده باعث افزایش مقاومت برشی در پلی‌یورتان‌های حاصل از پلی‌ال‌های B و C، می‌شوند. سیستم A-Aro2 با نسبت مولی NCO/OH برابر با ۱/۳، بهترین عملکرد چسب را نشان می‌دهد. با این حال، در سامانه‌های چسب PU حاوی ترکیب‌های ایزوسیانات آلیفاتیک، با افزایش نسبت NCO/OH، مقاومت برشی رفتار جزیی کاهش می‌دهد.

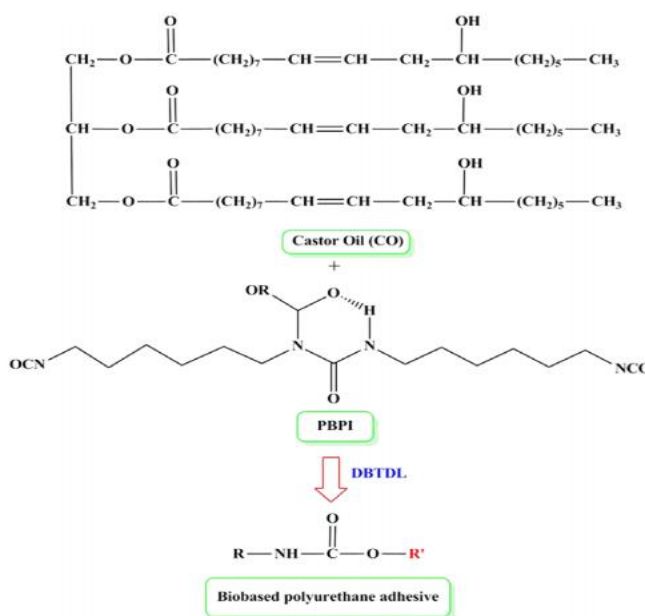
مقاومت برشی چسب بر پایه روغن کرچک ۱۰ برابر بیشتر از چسب‌های چوب موجود در بازار است [۲۶]. پتل^۲ و همکارانش [۲۷] نیز پلی‌ال بر پایه ترکیبات زیستی را با اصلاح مکان‌های فعال روغن کرچک سنتز کردند. آن‌ها دریافتند که با افزایش نسبت مولی NCO: OH، چگالی پیوند عرضی کاهش یافته و قدرت چسبندگی کاهش می‌یابد. نسبت مولی NCO/OH برابر با ۱/۳ از نظر استحکام اتصال چسب به عنوان نسبت بهینه انتخاب شد. حضور NCO اضافی (حدود ۳۰٪) مقاومت بهتری به چسب نهایی PU داد. چسب پلی‌یورتان تهیه شده مقاومت خوبی در برابر آب سرد و گرم، مقاومت متوسط در برابر اسیدها و مقاومت ضعیف در برابر قلیا داشت. ساهو و همکاران [۲۸] چسب PU زیستی را در سه نسبت استوکیومتری مختلف جزء سخت به نرم (NCO/OH) برابر با ۱:۱، ۱:۱/۳ و ۱:۱/۵ با استفاده از روغن کرچک و ایزوسیانات آلیفاتیک زیستی جزیی در حضور دی بوتیلن دی لورات به عنوان کاتالیزور سنتز کرده (شکل ۵) و تأثیر نسبت استوکیومتری را بر استحکام اتصال لایه زیرین چوب به چوب با استفاده از آزمون مقاومت برشی مورد مطالعه قرار دادند. استحکام برشی چسب‌های PU در نسبت‌های مختلف در جدول ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش نسبت NCO، بازده چسبندگی تا نسبت ۱:۱/۳ افزایش یافته و سپس کاهش می‌یابد. دلیل این رفتار، حضور پیوندهای شیمیایی قوی بین گروه‌های NCO آزاد چسب و OH موجود در سطح چوب است. استحکام برشی نمونه CO-PU1.3:1، ۲-۴ برابر بیشتر از چسب‌های تجاری است و می‌تواند جایگزین آن‌ها در کاربردهای صنعتی شود [۲۸]. همچنین استیرنا^۳ و همکاران [۲۹]، پلی‌ال‌های بر پایه روغن کرچک را با استفاده از روش استری شدن ترانس با تری اتانل آمین و روش آمیدار کردن با دی اتانل آمین سنتز کردند.

² Patel
³ Stirna

¹ Somani

جدول ۲- استحکام برشی چسب‌ها [۲۶]

نام	نسبت NCO/OH پلی‌ال با ایزوسیانات آروماتیک	استحکام برشی (N/m ² × 10 ⁵)	نام	نسبت NCO/OH پلی‌ال با ایزوسیانات آلیفاتیک	استحکام برشی (N/m ² × 10 ⁵)
A-Ali 1	۱/۰	۱۳/۱	A-Aro 1	۱/۰	۹۳/۰
A-Ali 2	۱/۳	۱۲/۳	A-Aro 2	۱/۳	۹۶/۷
A-Ali 3	۱/۷	۱۳/۸	A-Aro 3	۱/۷	۹۴/۳
B-Ali 1	۱/۰	۶/۵	B-Aro 1	۱/۰	۷۰/۷
B-Ali 2	۱/۳	۷/۵	B-Aro 2	۱/۳	۹۰/۴
B-Ali 3	۱/۷	۸/۶	B-Aro 3	۱/۷	۷۷/۳
C-Ali 1	۱/۰	<۵/۲	C-Aro 1	۱/۰	۵۶/۳
C-Ali 2	۱/۳	۶/۳	C-Aro 2	۱/۳	۸۲/۵
C-Ali 3	۱/۷	۷/۲	C-Aro 3	۱/۷	۷۳/۳



شکل ۵- سنتز چسب پلی یورتان بر پایه روغن کرچک [۲۸]

جدول ۳- استحکام برشی چسب‌های پلی یورتان در نسبت مختلف NCO:OH [۲۸]

نسبت مولی NCO/OH	نمونه	استحکام برشی (N/m ² × 10 ⁵)
۱/۱ : ۱	CO-PU1.1:1	۳۲
۱/۳ : ۱	CO-PU1.3:1	۴۰
۱/۵ : ۱	CO-PU1.5:1	۱۹

پلی یورتان بر پایه روغن سویا و هسته خرما را سنتز کرده و خواص آن‌ها را بررسی کردند. نتایج تحقیقات آن‌ها مقاومت چسبندگی خوب چسب پلی یورتان را بر روی بستر چوب و همچنین مقاومت در برابر هیدرولیز بالا را در مقایسه با چسب PU تجاری به دلیل وجود اسید چرب طولانی در پلی ال بر پایه روغن گیاهی نشان داد.

بنک^۳ و همکارانش [۳۴]، پوشش‌های پلی یورتان با محتوای آلی (VOC) صفر یا کم را از پلی ال‌های گلیسیرید روغن سویا تهیه شده توسط فرآیند ازنولیز یک مرحله‌ای با گلیسرول تهیه کردند. پوشش‌های تولید شده سختی، براقیت و مقاومت شیمیایی بالا و همچنین چسبندگی عالی به سطوح فلزی را به نمایش گذاشتند به طوری که برای کاربردهای صنعتی، خودرویی و معماری مناسب هستند.

همچنین در مطالعه دیگری، از طریق واکنش بین روغن‌های گیاهی با تریمرهای ایزوفرون دی ایزوسیانات، پوشش‌های PU حاصل از پلی ال بر پایه گلیسرولیز از روغن‌های بذر سویا، کتان و کنجد تهیه شدند. پوشش‌های تولید شده به طور کلی خاصیت انعطاف پذیری و چسبندگی و همچنین مقاومت شیمیایی خوبی را نشان دادند [۳۵].

نتایج حاصل از اندازه‌گیری خواصی مانند براقیت، مقاومت در برابر خراش، انعطاف‌پذیری و چسبندگی در جدول ۴ نشان داده شده است.

عدد هیدروکسیل پلی ال‌های حاصل در محدوده ۵۱۲-۲۹۱ KOH / g و بدست آمد و پوشش‌های پلی یورتان حاصل از این پلی ال‌ها، مقاومت کششی بالاتر (۵۷/۴ - ۱۹/۸ مگاپاسکال) و دمای انتقال شیشه بالاتر (۴۴/۵-۸۴/۵ درجه سانتی‌گراد) نسبت به پلی یورتان بر پایه روغن کرچک اصلاح نشده (مقاومت کششی: ۱۴/۱ مگاپاسکال؛ دمای انتقال شیشه: ۱۸/۶ درجه سانتی‌گراد) نشان دادند [۲۹].

روغن کرچک همچنین در ترکیب با پلی اتیلن ترفتالات بازیافتی (PET)، اسید آدیپیک و پلی اتیلن گلیکول (PEG) برای تهیه پوشش‌های پلی یورتان جهت ساخت عایق‌ها استفاده شده است. استحکام کششی بالاتر و عملکرد بهتر عایق الکتریکی (قابل مقایسه یا برتر از عایق PU معمولی) با افزایش تراکم پیوند عرضی در شبکه‌های PU بدست آمده است. این پوشش‌ها همچنین مقاومت بسیار خوبی در برابر محلول‌های اسید (۱ یا ۱۰٪ اسید سولفوریک) و قلیایی (۱٪ هیدروکسید سدیم) و درجه خاصی از تورم در تولوئن و دی متیل فرمامید از خود نشان دادند که کاربرد آن‌ها را به عنوان پوشش جذاب می‌کند [۳۰-۳۱].

۵-۲- پوشش و چسب بر پایه روغن سویا

چوی^۱ و همکارانش [۳۲] و بدری^۲ و همکارانش [۳۳] چسب چوب

² Badri

³ Benecke

¹ Choi

جدول ۴- خواص پوشش پلی‌یورتان بر پایه روغن‌های مختلف [۳۵].

پلی‌یورتان حاصل از								خاصیت
روغن کنجد		روغن سویا		روغن کتان		روغن کرچک		
۱/۲	۱/۱	۱/۲	۱/۱	۱/۲	۱/۱	۱/۲	۱/۱	
۷۸	۷۳	۷۵	۷۲	۷۸	۷۳	۷۵	۷۶	براقیت
۵۰۰	۵۰۰	۶۰۰	۵۰۰	۵۰۰	۵۰۰	۱۲۰۰	۱۲۰۰	مقاومت (g)
تایید	تایید	تایید	تایید	تایید	تایید	تایید	تایید	انعطاف پذیری
۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	چسبندگی (%)

جدول ۵- مقاومت شیمیایی پلی‌یورتان بر پایه روغن‌های مختلف [۳۵].

پلی‌یورتان حاصل از				مواد شیمیایی	شماره
روغن	روغن	روغن	روغن		
کنجد	سویا	کتان	کرچک		
۱/۲	۱/۲۱	۱/۳۱	۰/۹۵	H ₂ SO ₄ 25%	۱
۰/۶۷	۰/۷۱	۰/۶۸	۰/۵۸	HCl 25%	۲
۱/۴۵	۱/۵۳	۱/۵۱	۱/۳۵	HNO ₃ 25%	۳
۱/۶۹	۱/۶۵	۱/۶۳	۱/۵۵	CH ₃ COOH 25%	۴
۰/۵۰	۰/۴۴	۰/۴۹	۰/۴۵	NaOH 10%	۵
۰/۱۲	۰/۱۱	۰/۰۹	۰/۰۸	NH ₄ OH 10%	۶
۰/۷۰	۰/۷۱	۰/۷۰	۰/۷۵	NaCl 10%	۷
۰/۱۴	۰/۱۱	۰/۱۴	۰/۰۹	آب مقطر	۸
۱/۳۲	۱/۳۵	۱/۳۶	۱/۲۷	MEK	۹
۱/۰۱	۱/۰۰	۱/۳۲	۰/۹۱	CCl ₄	۱۰
۱/۴۱	۱/۴۷	۱/۴۴	۱/۳۵	CHCl ₃	۱۱
۱/۹۵	۱/۹۰	۲/۰۱	۱/۹۳	تولوئن	۱۲

نسبت NCO/OH برابر با ۱: ۱/۱

لونسکو^۴ و همکارانش [۳۶] نیز پلی‌یورتان بر پایه پلی‌استر را با استفاده از پلی‌ال حاصل از روغن نخل از طریق واکنش پلیمری شدن حلقه‌گشا سنتز کردند. آن‌ها نتیجه گرفتند که چسب پلی‌یورتان بر پایه مواد زیستی^۵ (BPU) با عدد هیدروکسیل کم، وزن مولکولی زیاد و زمان ژل بیشتر می‌تواند برای استفاده از چسب مناسب باشد.

۵-۴- پوشش و چسب بر پایه روغن کانولا

پتروویچ^۶ و همکارانش [۲۴] پلی‌ال حاصل از روغن کانولای اپوکسید شده را برای سنتز چسب پلی‌یورتان تهیه کردند. چسب PU سنتز شده از پلی‌ال‌های اصلاح شده با استفاده از فرآیند تجزیه با ازن، زمان ژل شدن بسیار کوتاه از خود نشان داد که مهمترین نقطه ضعف آن بود و منجر به عدم استفاده یکنواخت چسب روی بستر چوب به دلیل افزایش گرانبوی محلول چسب شد [۳۸]. برای کنترل این مشکل، پلی‌ال‌های اپوکسید

همان‌طور که مشاهده می‌شود، براقیت تمام نمونه‌های پلی‌یورتان در محدوده ۷۲ تا ۷۶ بوده و مقاومت خراش پوشش‌های پلی‌یورتان از ۵۰۰ تا ۱۲۰۰ گرم متفاوت است. با این حال، نمونه‌های تهیه شده با استفاده از نسبت مولی NCO/OH برابر با ۱: ۱/۲ از نظر مقاومت در برابر خراش نسبت به نمونه‌های تهیه شده با نسبت ۱: ۱/۱ عملکرد بهتری نشان دادند. همچنین نمونه‌ها تست انعطاف‌پذیری را بدون هیچ‌گونه ترک یا شکستگی در فیلم پشت سر گذاشته و خواص چسبندگی بسیار خوبی بروز دادند. مقاومت شیمیایی به صورت درصد از دست دادن وزن نمونه‌های پلی‌یورتان در جدول ۵ خلاصه شده است. همه نمونه‌های PU مقاومت اسیدی، قلیایی و حلال خوبی نشان دادند. علاوه بر این، مشاهده شد که هیچ تغییر قابل توجهی در شکل ظاهری نمونه به جز مورد H₂SO₄ و CHCl₃ وجود ندارد، به طوری که نمونه‌ها در اسید سولفوریک نرم شده و هنگام خشک شدن کمی مایل به زرد شدند. به طور خلاصه، PUها مقاومت خوبی در برابر اسیدها، مواد قلیایی و حلال‌ها نشان دادند [۳۵].

۵-۳- پوشش و چسب بر پایه هسته خرما

خون^۱ و همکارانش [۳۶] چسب پلی‌یورتان را با استفاده از واکنش بین پلی‌ال پلی‌استری بر پایه روغن نخل با پلیمر ۴،۴-متیلن دی فنیل دی‌یزوسیانات (PMDI) با شاخص ایزوسیانات ۱/۳، سنتز کردند. آن‌ها چسب بسیار عالی با گرانبوی کم و با قابلیت پخش‌پذیری زیاد در سطح بستر چوب و زمان ژل کم را بدست آوردند. چسب پلی‌یورتان سنتز شده بر پایه مواد زیستی، مقاومت برشی دو برابر بالاتر از چسب‌های چوب تجاری را نشان داد. مقاومت مکانیکی چسب‌های PU با دو چسب تجاری تیتباند^۲ TM و ولدباند^۳ TM با استفاده از بستر چوب مقایسه شد. نتایج نشان می‌دهد که مقاومت برشی چسب‌های پلی‌یورتان (۵/۳MPa) در مقایسه با چسب‌های تجاری دو برابر بیشتر است. بررسی قدرت چسبندگی چسب‌ها نشان داد که خرابی چسب برای نمونه‌های چوب که توسط چسب‌های PU بهم پیوسته‌اند ناشی از جدا شدن اجزای چسب از یکدیگر است، در حالی که در نمونه‌های چسب‌بند شده توسط تیتباند TM و ولدباند TM، اتصال بین چسب و چوب دچار تخریب شده است. بنابراین، چسب‌های PU تولید شده از روغن نخل خاصیت چسبندگی قوی را به نمایش می‌گذارند.

⁴ Ionescu

⁵ Bio-based Polyurethane

⁶ Petrović

¹ Khoon

² Titebond

³ Weldbond

جای مواد پایه نفتی در تحقیقات و صنعت، رویکردهای ترکیبی متفاوتی ارائه شده است. به طور کلی روغن‌های گیاهی ارزان هستند. از این رو چسب و پوشش‌های پلی‌یورتان بر پایه روغن گیاهی برای صنعت امیدوارکننده و چالش برانگیز به نظر می‌رسند. به علاوه، جهت دستیابی به کیفیت بالاتر در مقاومت چسبندگی و خواص مکانیکی PU، توسعه مواد افزودنی مورد استفاده و پرکننده‌ها مانند پلی‌یورتان/رس، پلی‌یورتان، الیاف سلولز و غیره اهمیت فراوان دارد. همچنین استفاده از روش‌های مختلف برای کاهش VOC، فرسودگی لایه ازون، محافظت در برابر پرتو فرابنفش و صرفه‌جویی در هزینه و غیره مهم است. بنابراین با دیدگاه نوآورانه، باید مطالعات و بررسی‌های بیشتری در زمینه ترکیب، طراحی و اجرای پوشش و چسب پلی‌یورتان با شیمی سبز انجام پذیرد تا بتواند در تجاری سازی این محصولات مورد استفاده قرار بگیرد [۴].

۷- نتیجه‌گیری

روغن‌های گیاهی از نظر صنعتی از اهمیت قابل توجهی برخوردار هستند و در حال حاضر در کاربردهای بیشماری استفاده می‌شوند. در طول چند دهه گذشته، تمرکز فراوانی به جایگزینی پلی‌ال‌های پایه نفتی با روغن‌های گیاهی در تهیه مواد پلی‌یورتان شده است. در مقاله حاضر مروری بر تهیه پلی‌یورتان از روغن‌های گیاهی به عنوان یک منبع تجدیدپذیر برای فرمول‌بندی پوشش‌ها و چسب‌ها انجام شد. روش‌های مختلف سنتز پلی‌ال‌ها و پلی‌ایزوسیانات از روغن‌های گیاهی ارائه شد و سپس خواص و کاربردهای پوشش‌های حاصل از مواد زیستی مورد بررسی قرار گرفته و با چسب‌های تجاری مقایسه شد. نتایج نشان داد که پوشش‌های حاصل چسبندگی عالی، مقاومت در برابر خراش، براقیت، انعطاف‌پذیری، مقاومت در برابر ضربه و مقاومت برشی مناسب دارند و می‌توانند به عنوان جایگزین مواد پایه نفتی در تولید چسب و پوشش‌های پلی‌یورتانی استفاده شوند.

شده بر پایه مواد زیستی با واکنش پلیمری شدن حلقه‌گشا اصلاح شدند. حضور گروه هیدروکسیل ثانویه منجر به افزایش زمان ژل شدن در چسب PU در مقایسه با گروه هیدروکسیل اولیه شد. علاوه بر این، در مقایسه با چسب پلی‌یورتان بر پایه مواد نفتی، مقاومت مکانیکی خوب و مقاومت در برابر آب گرم از خود نشان داد.

۵-۵- پوشش و چسب بر پایه روغن ژاتروفا

مین^۱ و همکارانش [۳۹] چسب PU را با استفاده از روغن ژاتروفا سنتز کردند. آن‌ها خصوصیات فیزیکی و شیمیایی چسب‌های چوب پلی‌یورتان بر پایه روغن جاتروفا را با چسب‌های پلی‌یورتان بر پایه روغن نخل مقایسه کردند.

آن‌ها دریافتند که چسب‌های PU بر پایه روغن ژاتروفا مقاومت برشی قابل توجه و مقاومت شیمیایی عالی در مقایسه با چسب PU بر پایه روغن نخل نشان می‌دهند. گروه‌های اپوکسی پلی‌ال روغن ژاتروفا نه تنها خاصیت چسبندگی مناسب ایجاد می‌کنند، بلکه پوشش‌های مقاوم در برابر پرتو فرابنفش را با قابلیت اطمینان بالا و عملکرد بهتر فراهم می‌کنند. با این حال، هر دو چسب بر پایه مواد زیستی هستند و جایگزینی ارزشمند برای مواد پلیمری با پایه نفتی در کاربرد چسب می‌باشند [۴۰].

۶- چشم‌اندازهای آینده

در طول سال‌های گذشته، تلاش‌هایی جهت تولید چسب و پوشش‌های پلی‌یورتان سبز با استفاده از منابع تجدیدپذیر به منظور دستیابی به خواص ویژه و جهت برآورده کردن الزامات اجتماعی، از دیدگاه فنی و اقتصادی شده است. به منظور بررسی استفاده از منابع تجدیدپذیر به

¹ Min

۸- مراجع

1. Y. Li, X. Luo, S. Hu, "Bio-based Polyols and Polyurethanes", USA, Springer, 2015.
2. A. Noreen, K. M. Zia, M. Zuber, S. Tabasum, A. F. Zahoor, "Bio-based polyurethane: An efficient and environment friendly coating systems: A review", Prog. Org. Coat. 91, 25-32, 2016.
۳. م. اکبری، م. ا. علیا، م. عطائی‌فرد، م. مهدویان، "پوشش‌های سطوح داخلی خطوط لوله پساب صنعتی"، نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ، ۴، ۱۰۰-۸۹، ۱۳۹۳.
4. S. Sahoo, S. Mohanty, S. K. Nayak, "Biobased polyurethane adhesive over petroleum based adhesive: Use of renewable resource", J. Macromol. Sci. A 55, 36-48, 2018.
5. J. V. Beilen, Y. Poirier, "Prospects for bio-polymer production in plants", Berlin, Springer, 2007.
۶. ب. غلامپور، ه. غلامیان، "مواد مورد مصرف در آستری و پوشش‌های چوب و انواع روش‌های میکروسکوپی جهت ارزیابی آنها"، نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ، ۱۱-۲۲/۱-۲۲/۱، ۱۴۰۰.
7. R. V. Gadhave, P. S. Kasbe, P. A. Mahanwar, P. T. Gadekar, "Synthesis and characterization of lignin-polyurethane based wood adhesive", Int. J. Adhes. Adhes. 95, 102427, 2019.
8. C. K. Patil, S. D. Rajput, R. J. Marathe, R. D. Kulkarni, H. Phadnis, D. Sohnd, P. P. Mahulikar, V. V. Gite, "Synthesis of bio-based polyurethane coatings from vegetable oil and dicarboxylic acids", Prog. Org. Coat. 106, 87-95, 2017.
9. M. Lancaster, "Green chemistry: an introductory text", 2nd edition, UK, RSC, 2010.
10. W. Abdussalam-Mohammed, A. Q. Ali, A. O. Errayes, "Green chemistry: principles, applications, and disadvantages", Chem. Methodol. 4, 408-423, 2020.
11. S. Das, P. Pandey, S. Mohanty, S. Nayak, "Insight on castor oil based polyurethane and nanocomposites: recent trends and development", Polym. Plast. Technol. Eng. 56, 1556-1585, 2017.
12. Z. Dai, P. Jiang, W. Lou, P. Zhang, Y. Bao, X. Gao, J. Xia, A. Haryono, "Preparation of degradable vegetable oil-based

- waterborne polyurethane with tunable mechanical and thermal properties", *Eur. Polym. J.* 139, 109994, 2020.
13. R. Gu, S. Konar, M. Sain, "Preparation and Characterization of Sustainable Polyurethane Foams from Soybean Oils", *J. Am. Oil Chem. Soc.* 89, 2103-2111, 2012.
 14. H. Vahabi, H. Rastin, E. Movahedifar, K. Antoun, N. Brosse, M. R. Saeb, "Flame Retardancy of Bio-Based Polyurethanes: Opportunities and Challenges", *Polym.* 12, 1234, 2020.
 15. Bio-Based Polyurethane (PU) Market Analysis and Forecast to 2020. Available online: <https://bioplasticsnews.com/2015/02/13/bio-based-polyurethane-pu-market-analysis-and-forecasts-to-2020/>, 2020.
 16. S. S. Panda, B. P. Panda, S. K. Nayak, S. Mohanty, "Review on Waterborne Thermosetting Polyurethane Coatings Based on Castor Oil: Synthesis, Characterization and Application", *Polym. Plast. Technol. Eng.* 57, 500-522, 2018.
 17. S. Sinadinović-Fišer, M. Janković, Z. S. Petrović, "Kinetics of in situ epoxidation of soybean oil in bulk catalyzed by ion exchange resin", *J. Am. Oil Chem. Soc.* 78, 725-731, 2001.
 18. Z. S. Petrović, A. Zlatanić, C. C. Lava, S. Sinadinović-Fišer, "Epoxidation of soybean oil in toluene with peroxyacetic and peroxyformic acids - kinetics and side reactions", *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 104, 293-299, 2002.
 19. D. P. Pfister, Y. Xia, R. C. Larock, "Recent Advances in Vegetable Oil-Based Polyurethanes", *Chem. Sus. Chem.* 4, 703-717, 2011.
 20. Z. S. Petrovic, "Polyurethanes from Vegetable Oils", *Polym. Rev.* 48, 109-155, 2008.
 21. S. Miao, P. Wang, Z. Su, S. Zhang, "Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials", *Acta Biomater.* 10, 1692-1704, 2014.
 22. G. Cayli, S. Kusefo-glu, "Biobased polyisocyanates from plant oil triglycerides: Synthesis, polymerization, and characterization", *J. App. Pol. Sci.* 109, 2948-2955, 2008.
 23. S. Sahoo, H. Kalta, S. Mohanty, S. K. J. Nayak, "Synthesis of Vegetable Oil-Based Polyurethane: A Study on Curing Kinetics Behavior", *Chem. Kinet.* 48, 622-634, 2016.
 24. Z. S. Petrović, W. Zhang, I. Javni, "Structure and properties of polyurethanes prepared from triglyceride polyols by ozonolysis", *Biomacromolecules.* 6, 713-719, 2005.
 25. T. Gurunathan, S. Mohanty, S. K. Nayak, "Isocyanate terminated castor oil-based polyurethane prepolymer: Synthesis and characterization", *Prog. Org. Coat.* 80, 39-48, 2015.
 26. K. P. Somani, S. S. Kansar, N. K. Patel, A. K. Rakshit, "Castor oil based polyurethane adhesives for wood-to-wood bonding", *Int. J. Adhes. Adhes.* 23, 269-275, 2003.
 27. S. D. Desai, J. V. Patel, V. K. Sinha, "Polyurethane adhesive system from biomaterial-based polyol for bonding wood", *Int. J. Adhes. Adhes.* 23, 393-399, 2003.
 28. S. Sahoo, H. Kalita, S. Mohanty, S. K. Nayak, "Synthesis and characterization of vegetable oil based polyurethane derived from low viscous bio aliphatic isocyanate: adhesion strength to wood-wood substrate bonding", *Macromol. Res.* 25, 772-778, 2017.
 29. U. Stirna, B. Lazdina, D. Vilsone, M. J. Lopez, M. V. G. Carmen, F. Suárez-Estrella, J. Moreno, "Structure and properties of the polyurethane and polyurethane foam synthesized from castor oil polyols", *J. Cell Plast.* 48, 476-488, 2012.
 30. H. Yeganeh, M. A. Shamekhi, "Novel polyurethane insulating coatings based on polyhydroxyl compounds, derived from glycolysed PET and castor oil", *J. Appl. Polym. Sci.* 99, 1222-1233, 2006.
 31. H. Yeganeh, H. R. Moeini, "Novel polyurethane electrical insulator coatings based on amide-ester-ether polyols derived from castor oil and re-cycled poly(ethylene terphthalate)", *High Perform. Polym.* 19, 113-126, 2007.
 32. S. W. Choi, D. W. Seo, Y. D. Lim, Y. G. Jeong, M. S. I. Mollah, H. Park, W. H. Tae, G. K. Whan, "Controllable properties and microstructure of hydrogels based on crosslinked poly(ethylene glycol) diacrylates with different molecular weights", *J. Appl. Polym. Sci.* 121, 764-769, 2011.
 33. K. H. Badri, A. H. Ujar, Z. Othman, F. H. Sahaldin, "Shear strength of wood to wood adhesive based on palm kernel oil", *J. Appl. Polym. Sci.* 100, 1759-1764, 2006.
 34. H. P. Benecke, B. R. Vijayendran, D. B. Garbark, K. P. Mitchell, "Low cost and highly reactive biobased polyols: a co-product of the emerging biorefinery economy", *Clean (Weinh)* 36, 694-699, 2008.
 35. V. V. Gite, R. D. Kulkarni, D. G. Hundiwale, U. R. Kapadi, "Synthesis and characterisation of polyurethane coatings based on trimer of isophorone diisocyanate (IPDI) and monoglycerides of oils", *Surf. Coat. Int.* 89, 117-122, 2006.
 36. P. A. Khoon, S. L. Choy, F. C. Sit, H. C. Cheng, "Synthesis of palm oil-based polyester polyol for polyurethane adhesive production", *J. appl. polym. sci.* 131, 39967, 2014.
 37. M. Ionescu, "Oligo-Polyols for Elastic Polyurethane in Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes", UK, Rapra Technology Limited, 2005.
 38. B. Lin, L. Yang, H. Dai, A. Yi, "Kinetic Studies on oxirane ring cleavage of epoxidized soybean oil by methanol and characterization of polyols", *J. Am. Oil Chem. Soc.* 85, 113-117, 2008.
 39. M. A. Min, A. Y. Zahir, K. Siti, C. A. Luqman, "Synthesis and characterization of *Jatropha* (*Jatropha curcas* L.) oil-based polyurethane wood adhesive", *Ind. Crop. Prod.* 60, 177-185, 2014.
 40. H. Sardon, L. Irusta, M. J. Fernández-Berridi, M. Lansalot, E. Bourgeat-Lami, "Synthesis of room temperature self-curable waterborne hybrid polyurethanes functionalized with (3-aminopropyl) triethoxysilane (APTES)", *Polym.* 51, 5051-5057, 2010.