



پلی یورتانها

Polyurethanes

تألیف: دکتر مهدی باریکانی

کلید واژه

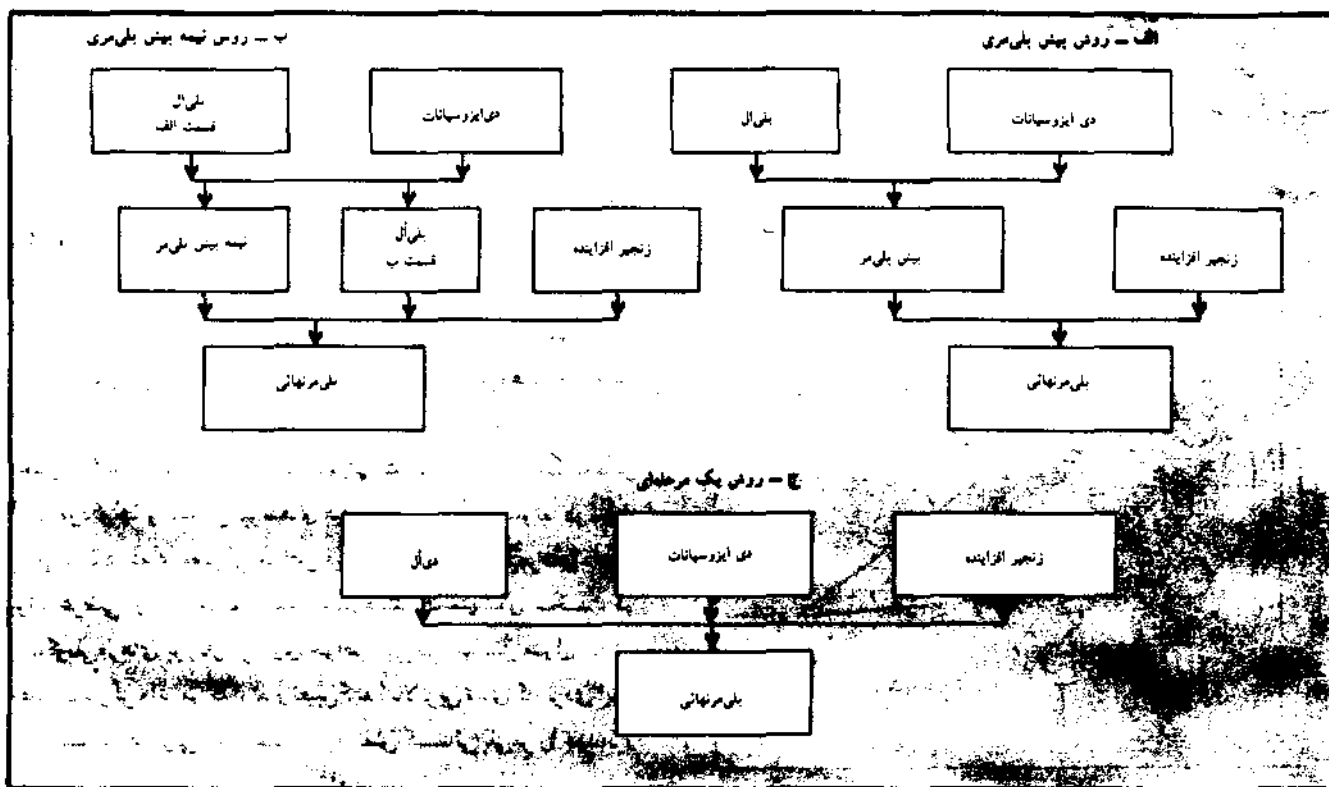
پلی یورتان، سنتز پلی یورتان، پلی یورتان الاستومرها، شکل شناسی پلی یورتان

چکیده

در این مقاله در ادامه بحث قبلی در مورد ساخت پلی یورتانها، در زمینه روشهای گوناگون سنتز پلی یورتانها، دسته بندی پلی یورتان الاستومرها اعم از پلی یورتانهای قابل ریخته گری، ترموپلاستیک و غلطک پذیر، رابطه بین خواص و ساختار پلی مری پلی یورتان الاستومرها و شکل شناسی (مورفولوژی) آنها مطالبی خواهد آمد.

Key words

1 - Polyurethane, 2 - Synthesis of Polyurethane, 3 - Polyurethane Elastomers, 4 - Morphology of Polyurethane



شماره ۱ - روشهای تولید پلی پورتان

پلی پورتانهای ترموپلاستیک به عنوان موادی که خاصیت الاستومری دارند، شناخته شده اند. آنها را می توان در دماهای بالا به روشهای تزریقی و یا اکستروژن قالب گیری کرد. این پلی مرها دارای خواص فوق العاده خوبی هستند از جمله: خاصیت ضدسائیدگی عالی، قدرت کششی خوب، استحکام در مقابل پارگی عالی، تراکم پذیری کم، مقاومت در مقابل هوا و مواد شیمیائی، نرمش در دماهای پایین و قدرت تحمل وزن زیاد [۳۵]. ترموپلاستیک پورتانها به علت خواص مکانیکی عالی و فرآیند پذیری ساده آنها، موارد کاربرد وسیعی در قسمتهای خارجی اتوموبیلها، پوشش کابلهای، شلنگهای صنعتی، چرخ دنده ها، مواد درزگیر، تسمه تقانه، کفشهای اسکی و چرخهای اسکیت پیدا کرده اند.

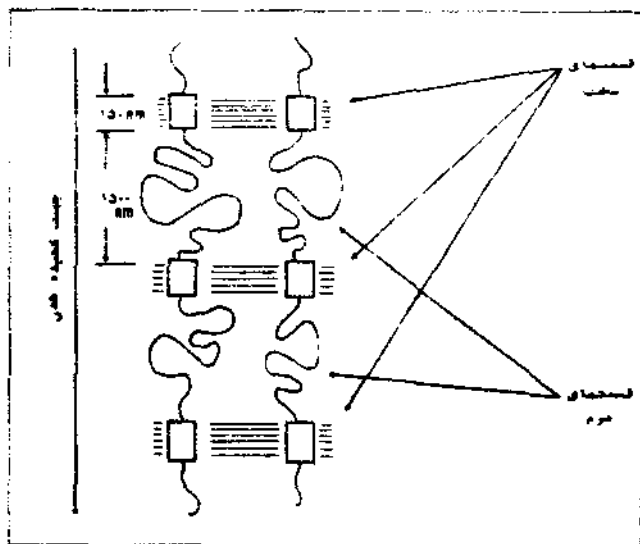
ارتباط کلی خواص و ساختار در پلی پورتانها

الاستومرهای پلی پورتان، بلوک کوپلی مرهائی هستند که در آنها قسمتهای سخت پورتانی در داخل قسمتهای نرم که معمولاً پلی اتری و یا پلی استری هستند، پراکنده شده اند. قسمتهای نرم به پلی مر حاصله خاصیت کشسانی می دهند، در حالی که قسمتهای سخت به دلیل داشتن نیروی جاذبه بین مولکولی، میزان سختی پلی مر را افزایش می دهند. وجود جاذبه های بین مولکولی باعث می شود که پلی مر خواص فیزیکی و مکانیکی خود را در دماهای بالا حفظ کند.

لاستیکها، بخت می شوند. عمل ایجاد پیوند عرضی را می توان با افزودن ایزوسیانات، سولفور و یا پراکسید و در روی غلطک انجام داد. پسرکنهائی (فیلر) چون دوده را نیز می توان در روی غلطک به آمیزه اضافه نمود. کلیه مراحل تولید از جمله پخت الاستومرها در دمای بالا، مطابق روشهای معمول در پخت لاستیک، صورت می گیرد. محصول نهائی این گروه در مقایسه با پلی پورتانهای به دست آمده از روش ریخته گری، خواص بست تری دارد ولی خیزش (کریپ) و تراکم پذیری آنها در مقایسه بهتر است. این روش تولید را بیشتر در مواردی به کار می گیرند که امکان تولید آنها از طریق ریخته گری میسر نیست، مثل: دریاچه های نازک و نرم، دیافراگمها و موارد مشابهی که تهیه آنها با سانی توسط عمل قالب گیری فشاری و به کارگیری الاستومرهای غلطک پذیر امکان پذیر خواهد بود [۳۴].

۳ - پلی پورتانهای ترموپلاستیک: پلی پورتانهای ترموپلاستیک، پورتانهای هستند که اخیراً در زمینه تکنولوژی پورتانها توسعه یافته اند. این پلی مرها معمولاً از واکنش یک دی ایزوسیانات، یک پلی آل (پلی اتری یا پلی استر) که در انتهای زنجیر پلی مری خود عامل OH دارد و یک گلیکول با وزن مولکولی کم که به عنوان زنجیر افزاینده مصرف می شود، به دست می آیند. در تهیه پلی پورتانهای ترموپلاستیک، نسبت دی ایزوسیانات به دی آل در واکنش معمولاً برابر با یک است که باعث می شود هیچ نوع پیوند عرضی در پلی مر ایجاد نشود.

از دیگر موارد مؤثر بر جدائی فازها، می‌توان از طول قسمت، ترکیب کوپلی‌مر، امکان تبلور هر یک از قسمتها، روش تولید و تهیه پلی‌مر، نام برد. قسمت‌های سخت به دو صورت نیمه بلوری و شیشه‌ای در داخل قسمت‌های نرم پراکنده شده‌اند. نمونه‌ای از این پراکندگی و ساختار حاصل در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱ - قسمت‌های سخت و نرم در الاستومرهای پلی‌پورتان

ساختار و ترکیب قسمت‌های سخت بیشترین اثر را بر روی خواص فیزیکی و مکانیکی پلی‌پورتان الاستومرها دارند. کلاگ و اشنیدر [۳۶] در تحقیقات خود نشان دادند که پلی‌پورتان الاستومرها پلی‌مرهای دوفازی هستند. در ادامه تحقیق آنها به همراهی کینگ و با به کارگیری روشهای کالریمتری DSC و TMA و اشعه ایکس، شواهد بیشتری در مورد ساختار بلوری و غیربلوری گرهای در الاستومرهای مختلف پورتان به دست آمد. مشاهدات آنها نشان داد که جدائی فازها در پلی‌پورتانهای با پایه پلی‌اتری بیشتر از پلی‌پورتانهای با پایه پلی‌استری است [۳۶]. همانطور که قبلاً اشاره شد، پورتانها به دلیل داشتن گروههای مختلف قطبی در زنجیر پلی‌مری خود و انرژی چسبندگی زیاد، امکان تشکیل پیوند هیدروژنی را دارند که به عنوان مثال می‌توان از قدرت الکترون‌دهی، قدرت نسبی و ترتیب قرار گرفتن گروههای پروتون‌پذیر در زنجیر پلی‌مر نام برد. گروه‌هایی که نقش‌پذیرنده پروتون را ایفا می‌کنند، عبارتند از: گروههای کربونیل، پورتان، کربوکسیل استر و اکسیژن‌اتر. نمونه‌هایی از تشکیل پیوند هیدروژنی بین گروههای استر - پورتان، اتر - پورتان و پورتان - پورتان در شکل ۲ نشان داده شده است.

سیمور و همکارانش [۴۲] با مطالعاتی که بر روی بعضی از سیستم‌های پلی‌پورتان انجام دادند به این نتیجه رسیدند که تقریباً تمامی گروههای NH موجود در زنجیر پلی‌مری پورتانها در تشکیل پیوندهای هیدروژنی شرکت می‌کنند. در این بررسیها همچنین تخمین زده شد که حدود ۶۰ درصد از

پلی‌پورتانها در زنجیرهای پلی‌مری خود مقادیر قابل ملاحظه‌ای از گروههای قطبی دارند که به عنوان مثال می‌توان از گروههای پورتان به دست آمده از واکنش بین ایزوسیانات و هیدروکسیل، گروههای استری، اوره‌ای و اتری نام برد. مجاورت و تماس این گروههای قطبی با یکدیگر نقش مهمی را در خواص پورتانها ایفا می‌کنند. تجمع این گروههای قطبی در پلی‌پورتانها ساختار کریستالی خاصی را ایجاد می‌کنند که به آنها اصطلاحاً گره (دُمین) می‌گویند. مقایسه‌ای از نیروی جاذبه گروههای مختلف قطبی موجود در پلی‌پورتانها، در جدول ۳ آمده است. همان‌گونه که در این جدول مشاهده می‌شود، نیروی جاذبه بین گروههای پورتان در مقایسه با دیگر گروهها قابل ملاحظه است. مجموع این نیروهای جاذبه بین مولکولی در پلی‌پورتانها، به اندازه‌ای است که تصور می‌شود پلی‌مر دارای ساختاری با پیوند عرضی است، در صورتی که این نیروها تنها به دلیل قطبیت مولکولها و تشکیل پیوندهای هیدروژنی حاصل می‌شوند. در نتیجه این پلی‌مرها در دمای معمولی خواص فیزیکی و مکانیکی پلی‌مرهای دارای پیوند عرضی را از خود نشان می‌دهند. قسمت‌های سخت در بلوک کوپلی‌مرهای پورتان بر روی خواص فیزیکی آنها مثل مدول، سختی و مقاومت پارگی، اثر می‌گذارند و تعیین‌کننده بالاترین دمای کاربردی این مواد هستند، در صورتی که قسمت‌های نرم نقش کشسانی پلی‌مر را عهده‌دار بوده و بر روی خواص پلی‌مر در دماهای پایین اثر می‌گذارند.

جدول ۳ - انرژی چسبندگی تخمینی گروههای موجود در الاستومرهای پلی‌پورتان

نام گروه	فرمول	انرژی چسبندگی KJ/mole
متیلن	-CH ₂ -	۲/۸۵
اکسیژن	O	۴/۱۸
کربنیل	-C-	۱۱/۱
کربوکسیل	O	۱۲/۱
فنیلن	-C ₆ H ₅ -	۱۶/۳
اوره	-C(=O)-NH-	۳۵/۳
پورتان	-O-C-NH-	۳۶/۶

ساختار مورفولوژیکی الاستومرهای پورتان

مورفولوژی (شکل‌شناسی) و خواص بلوک کوپلی‌مرهای پورتان، در دهه‌های گذشته مورد مطالعه دقیق قرار گرفته‌اند [۴۱-۳۶]. جدائی فازها به نواحی بسیار ریز و تشکیل گره حتی در مواردی که طول قسمت‌ها کوتاه بوده است نیز مشاهده شده است. نیروی اولیه مؤثری که دُمینها را تشکیل می‌دهد از تماس و جاذبه قوی بین واحدهای پورتان به وجود می‌آید. این واحدها، توان قابل ملاحظه‌ای در جهت تشکیل پیوندهای هیدروژنی دارند.

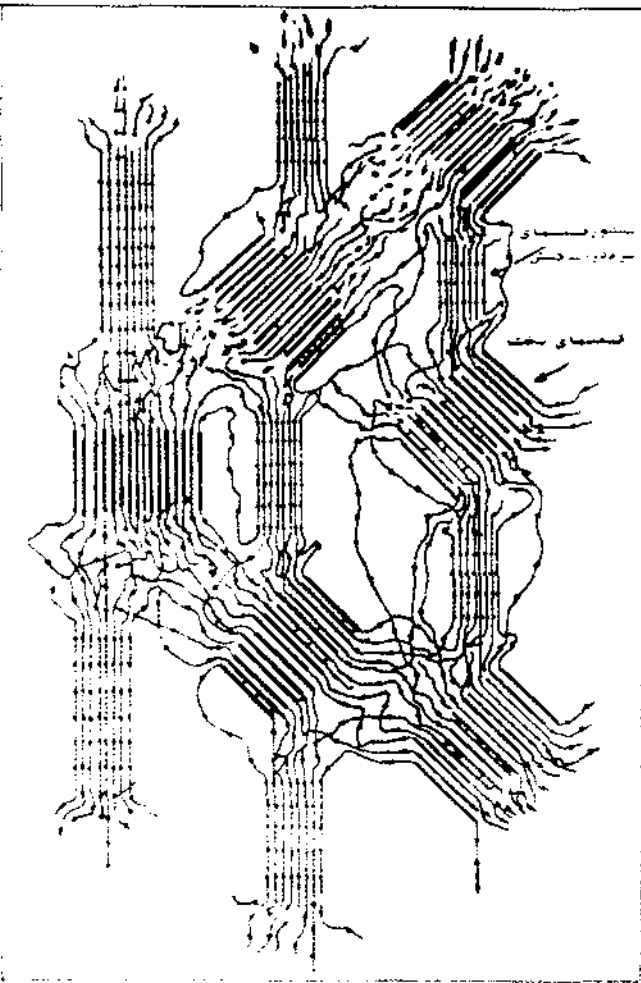
مورفولوژی (شکل شناسی) پلی مرها مفید بوده است [۴۴-۴۳]. با مطالعه الاستومرهای پلی یورتان توسط DSC، در سه ناحیه مختلف انتقال (ترانزیشن) مشاهده شده است که عبارتند از:

۱ - انتقال در دمای پائین (پائین تر از 30°C) که مربوط است به T_g قسمتهای نرم پلی مر.

۲ - انتقال در دمای 80°C - 150°C ، که انتقال در ناحیه 80°C مربوط به تفکیک پیوندهای هیدروژنی موجود بین یورتان و قسمتهای نرم و انتقال در ناحیه 150°C مربوط به تفکیک پیوندهای هیدروژنی یورتان - یورتان است.

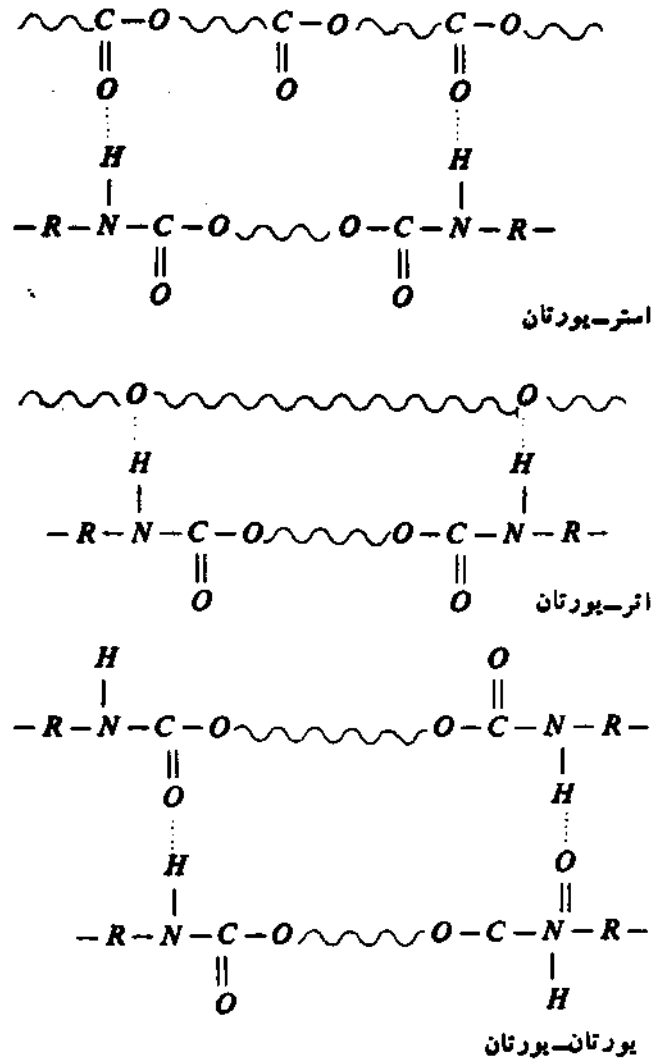
۳ - انتقال در دمای بالا (بالا تر از 160°C) که مربوط است به جدایی قسمتهای سخت که ممکن است بلوری و یا شبه بلوری باشند.

سیمور [۴۵] با مطالعات خود نشان داد که با انجام عمل سرد کردن آهسته و آرام پلی مر پس از گرم کردن آن (انسیلینگ)، انتقال (ترانزیشن)



شکل ۳ - نمای ساختار یک پلی اتر پلی یورتان الاستومر کشیده شده (۲۰۰٪) [۴۶]. خطوط ضخیم نشان دهنده قسمتهای سخت و خطوط نازک نمایانگر قسمتهای نرم می باشند. نقاط مشخص شده در قسمتهای نرم، نشان دهنده این است که بدیده تبلور در آنها به وقوع پیوسته است.

گروههای NH یورتانهای با پایه اتری، در تشکیل پیوندهای هیدروژنی یورتان - یورتان و حدود ۴۰ درصد بقیه در تشکیل پیوندهای هیدروژنی با اکسیژن اتر شرکت می کنند. در مورد سیستمهای با پایه استری به دلیل وجود گروههای کربونیل استرو احتمال تشکیل پیوندهای هیدروژنی یورتان - یورتان و یورتان - استر میزان جدایی فازها کمتر و در نتیجه میزان تشکیل پیوندهای یورتان - یورتان نسبت به سیستمهای اتری نیز کمتر است. گرچه میزان دخالت و نقش پیوندهای هیدروژنی در روی خواص فیزیکی و مکانیکی به طور دقیق مشخص نیست، ولی معلوم شده است که با افزایش درجه حرارت، پیوندهای هیدروژنی کاهش می یابند. در هر حال مشاهده شده است که حتی در دمای 200°C نیز هنوز مقداری از پیوندهای هیدروژنی باقی مانده اند [۴۲].

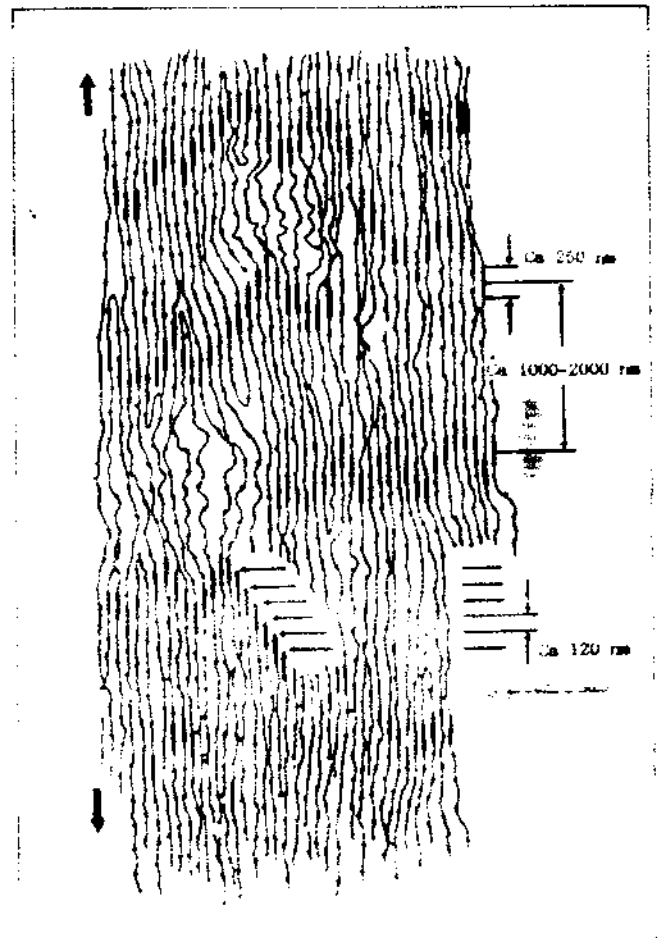


شکل ۲ - نمایش نموده‌ای پیوندهای هیدروژنی

جهت تعیین مقدار درهم رفتگی و میزان جدایی فازها در الاستومرهای یورتان از روشهای آنالیز حرارتی به میزان زیادی کمک گرفته می شود که از میان آنها روش DSC بیشترین کاربرد را داشته و در تجزیه و تشخیص

موجود در ناحیه 80°C کم کم به سمت انتقال 150°C حرکت می کنند و سرانجام با آن یکی می شود. این موضوع نشان دهنده جدایی و تفکیک بهتر فازها در اثر آهسته سرد کردن است.

نکته دیگری که ذکر آن در مورد الاستومرهای یورتان اهمیت دارد، عبارت از تبلور این پلی مرها در اثر کشش است که در آن قسمتهای بی شکل پلی مر در اثر کشیده شدن، متبلور می شوند (شکل ۳). پدیده مذکور باعث بالا رفتن قدرت کششی پلی مر می شود. دلیل بالا بودن قدرت کششی و مقاومت در مقابل سایش بعضی از پلی یورتانها، از جمله آنهاست که با پلی کاپرولاکتون به دست می آیند، بخاطر امکان تبلور آنها در اثر کشش است. این پدیده را به آسانی می توان به هنگام آزمایش پلی مر بر



شکل ۲ - الاستومرهای پلی یورتان که کشیده شده اند (۵۰٪) و در آب گرم 80°C قرار گرفته اند [۴۶].

روی دستگاه تنسومتر (کشش سنج) مشاهده کرد که در آن پلی مر در اثر کشش سفید رنگ می شود. تحت کشش قرار دادن الاستومرهای پلی یورتان و سپس رهاسازی آنها ممکن است به جهت گیری و نظم دوباره

مولکول هایی منجر شود که در ساختار اولیه پلی مر وجود داشته اند. قسمتهای نرم پلی مر در اثر کشش متبلور می شوند. این موضوع در مورد الاستومرهای دارای پایه پلی اتری یا کشیده شدن پلی مر تا حدود ۱۵۰ درصد، مشاهده می شود. در صورتی که در الاستومرهای بر پایه پلی استر، میزان کمتری از این نوع تبلور حاصل می شود که احتمالاً مربوط به بی نظمی بیشتر ساختار شیمیایی آنهاست. در این موارد اگر الاستومرها تا حدود ۵۰۰ درصد کشیده شوند تغییر کمی در جهت گیری قسمتهای نرم رخ می دهد، در صورتی که قسمتهای سخت، آرایش خود را در جهت نیروی کشش اعمال شده، کاملاً تغییر می دهند. توضیح عمل بدین صورت است که قسمتهای نرم به حد کافی کشیده شده اند و در مقابل کشیده شدن بیشتر مقاومت می کنند، لذا قسمتهای سخت پلی مر تغییر جهست داده و کشیده می شوند. ادامه این عمل باعث به وجود آمدن ساختار جدیدی در قسمتهای سخت پلی مر می شود، پدیده ای که با اعمال گرما شدت می یابد (شکل ۴).

پدیده جدایی فازها توسط میکروسکوپ الکترونی نیز مورد مشاهده و مطالعه قرار گرفته است و وجود دمین ها در الاستومرهای با پایه اتری و استری، توسط دستگاه TEM به اثبات رسیده است. جزیه های بلوری موجود در پلی یورتان الاستومرها، قابل توسعه به ساختارهای بزرگتری است که اصطلاحاً سوپراستراکچر (ابر ساختار) نامیده می شوند. ویلکز و همکارانش [۴۷] این پدیده را مورد مطالعه و بررسی قرار دادند و اعلام کردند که این ابر ساختارهای گویچه مانند، از مجموع دمین های منظم شده حاصل شده اند (شکل ۵).

شکل ۵ - مدل های ساختار گویچه مانند [۴۸].

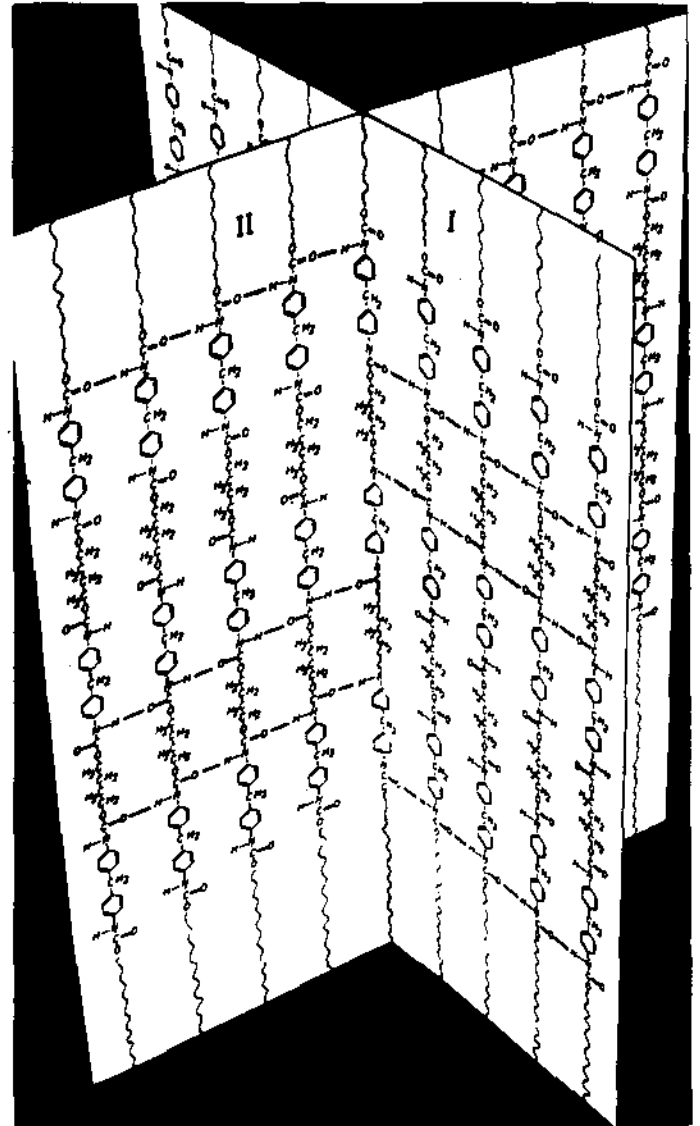
مورفولوژی و ساختار بلوک کوپلی مرهای پلی یورتان مورد مطالعه تشریحی قرار گرفته اند [۴۹]، که چکیده این مطالعات و بررسیها ذیلاً بیان می شوند:

- ۱ - اگر چه مقداری از بلوک های نرم و سخت پلی یورتانها درهم آمیخته اند، ولی به دلیل عدم تشابه و ناسازگاری آنها، الاستومرهای یورتان نشان دهنده مورفولوژی دو فازی هستند.
- ۲ - پیوندهای هیدروژنی بین بلوکهای سخت ایجاد می شوند و ساختار سه بعدی ثمین را تشکیل می دهند (شکل ۶).
- ۳ - پیوندهای هیدروژنی می توانند بین بلوکهای نرم و سخت نیز

تشکیل شوند، اگر چه تأثیر آنها بر روی خواص فیزیکی کاملاً روتین نیست.

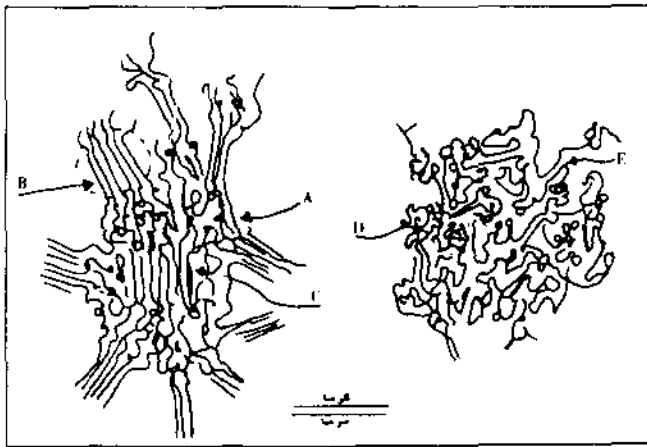
۴- دسین های حاصله می توانند با تشکیل گروه های بزرگتر و نظم گسترده تر، ساختارهای گویچه مانند در پلی مر به وجود آورند.

۵- مورفولوژی حاصله نسبت به تغییرات دما ناپایدار است و به ترکیب مواد شیمیایی تشکیل دهنده و تاریخچه حرارتی پلی مر بستگی دارد (شکل ۷).



شکل ۶ - نمایش نموداری ساختار سه بعدی پلی یورتانها [۴۹]

مکانیکی یورتان الاستومرها به خوبی و بر اساس ساختار مورفولوژی آنها قابل توضیح است. در این پلی مرها، قسمتهای سخت در ماتریس قسمتهای نرم پراکنده شده اند. قسمتهای نرم به دلیل داشتن دمای انتقال شیشه ای (T_g) پایین بر روی خواص پلی مر در دماهای پایین اثر منفی گذارند و قسمتهای سخت که به صورت گره های شبکه مانند هستند بر روی خواص پلی مر در دماهای بالا مؤثرند. تشابه بین قسمتهای سخت در الاستومرهای پلی یورتان و پرکنهای تقویت کننده در لاستیکهای معمولی، مفهوم تازه و جالبی از رابطه بین خواص و ساختار در الاستومرهای یورتان را مشخص می سازد. امروزه به خوبی روتین شده است که در مورد الاستومرهای ترموپلاستیکی که بر نوع خاصی از بلوک کوپلی مرها استوارند، خواص بسیار جالب فیزیکی آنها به دلیل وجود ساختارهای دسین در آنهاست. برای مثال در پلی مرهایی مثل استیرن - بوتادین - استیرن (SBS) و استیرن - ایزوپرن - استیرن (SIS)، عدم سازگاری بین دو بلوک مختلف تشکیل دهنده آنها باعث تشکیل دسین های شیشه ای پلی استیرن می شود. این دسین ها در ماتریس قسمتهای نرم که در دمای معمولی خاصیت کشسانی دارند، پراکنده شده اند. ساختار این پلی مرها شباهت بسیار با پلی یورتانها دارد و تعجب آور نیست اگر رابطه بین خواص و ساختار در مورد آنها بر یک اصل مشترک استوار باشند. ساختار



شکل ۷ - مدل شماتیکی، نشان دهنده مورفولوژی پلی یورتانها قبل و بعد از اعمال حرارت [۴۹]

پلی یورتانها نیز مانند SBS یا SIS متشکل از دو فاز است که در آنها فاز سخت در فاز نرم پراکنده شده است. مقایسه اثر تقویت کنندگی دسین ها در بلوک کوپلی مرهای دو فازی با اثر تقویت کنندگی پرکن ها در لاستیکها توسط بیشاپ [۵۱] و همکارانش انجام شده است. مطالعات آنها نشان داده است که اثر تقویت کنندگی دسین پلی استیرن با اثر تقویت کنندگی دوده از نوع HAF قابل مقایسه است. همانند اثر افزایش مقدار پرکن در لاستیکها، افزایش مقدار قسمتهای سخت در پلی یورتانها باعث بالا رفتن

ارتباط بین خواص و ساختار در الاستومرهای پلی یورتان

بر اساس مطالعات انجام شده توسط پژوهشگران، ارتباط بین ساختار و خواص بلوک کوپلی مر الاستومرهای پلی یورتان و اثر ترکیب شیمیایی بلوکهای نرم پلی اتر و یا پلی استر، نوع دی ایزوسیانات و زنجیر افزاینده و غیره، بر روی خواص فیزیکی، به خوبی مشخص شده و مطالبی نیز در این زمینه به رشته تحریر درآمده است [۵۰]. خواص فیزیکی و

پلی‌آل	علامت اختصاری	نوع	در صد مقومت کسی باقیمانده در اثر هیدرولیز
پلی‌اتیلن آدیپات گلیکول	PEA	پلی‌استر	۴۰
پلی‌هگزامتیلن آدیپات گلیکول	PHA	پلی‌استر	۳۰
پلی‌پنتان تترامتیل گلیکول			۸۸
پلی‌پنتان گلیکول	POP	پلی‌ایتر	۸۸

۲۱ روز در آب ۷۰°C

تغییرات ساختاری پلی‌استرها [۵۴] خواصی مشابه آنچه را که در مورد پلی‌اترها مشاهده شد، در پلی‌یورتانها ایجاد می‌کنند. به عنوان مثال، گروههای جانبی موجود در ساختار آنها باعث کاهش خواص کششی و مدولوس پلی‌مر شده و از تبلور آن در اثر کشش جلوگیری می‌کنند. در پلی‌استر یورتانها پلی‌مرها پس از کشیده شدن و رها شدن کمتر به حالت اولیه برمی‌گردند و این موضوع ناشی از بساقیمانندن مقداری از کریستالینیتی پلی‌استر بعد از رها شدن پلیمر کشیده شده می‌باشد که با افزایش گروههای استری، افزایش می‌یابد [۵۵]. تمایل گروهی از پلی‌استرها به متبلور شدن و همچنین ایجاد پدیده سخت شدن در اثر سرما را می‌توان با به کارگیری کوبلی‌استرها از بین برد. این مواد، بی‌نظمی را در پلی‌مر بالا می‌برند و در نتیجه از تبلور آن جلوگیری می‌نمایند. وزن مولکولی قسمتهای نرم نیز اثر قابل توجهی بر روی خواص نهایی پلی‌مر دارند. در مطالعه‌ای که بر روی الاستومرهای یورتان بر پایه پلی‌کاپرولاکتون توسط سیفرید [۵۶] و همکارانش صورت گرفت به وضوح نشان داده شد که T_g قسمتهای نرم با کاهش وزن مولکولی افزایش می‌یابد (جدول ۶). این موضوع نشان می‌دهد که هر چه وزن مولکولی اجزای نرم کمتر باشد، در هم رفتگی اجزای نرم و سخت بیشتر و در نتیجه مولکول سخت و غیر کشسان می‌شود. پلی‌مری که مورد مطالعه قرار گرفت بر پایه پلی‌کاپرولاکتون، MDI، ۱ و ۴ - بوتان دی‌آل با نسبت مولی ۱:۲:۱ بود. وزن مولکولی پائین‌تر از ۶۰۰ اجزای نرم، پلی‌مر حاصل را سخت و غیر کشسان و بالاتر از ۱۰۰۰ آن را نرم و کشسان می‌کند.

اثر ساختاری قسمتهای سخت

همان طور که قبلاً اشاره شد، قسمتهای سخت در الاستومرهای پلی‌یورتان معمولاً از واکنش بین دی‌ایزوسیانات و دی‌آل به دست می‌آیند و ساختار سخت پلی‌یورتان و یا پلی‌اوره را موجب می‌شوند. قسمتهای سخت در الاستومرهای پلی‌یورتان مشخصاً بر روی خواص مکانیکی به

مدولوس ماده می‌شود. ساختار شیمیایی پلی‌یورتانها با تغییرات هر یک از موارد ذیل تغییر می‌کند:

- ۱ - ساختار شیمیایی قسمتهای نرم
- ۲ - ساختار شیمیایی قسمتهای سخت
- ۳ - اندازه‌های نسبی قسمتهای نرم و سخت
- ۴ - میزان و نوع پیوندهای عرضی

با توجه به موارد فوق به وضوح نقش انتخاب مواد، نسبت آنها و روش نظارت بر واکنش، در کنترل ساختار شیمیایی الاستومرهای پلی‌یورتان مشخص می‌شود. اثر مواد شرکت‌کننده در واکنش، اندازه قسمتهای سخت و نرم و نقش پیوندهای عرضی بر روی خواص پلی‌یورتانها ذیلاً شرح داده می‌شود:

اثر ساختاری قسمتهای نرم: پلی‌الها به عنوان قسمتهای نرم تشکیل‌دهنده ساختار پلی‌یورتانها، به میزان زیادی بر خاصیت کشسانی پلی‌مر و خواص آن در دماهای پائین، اثر می‌گذارند. دو دسته از پلی‌الهایی که در تهیه پلی‌یورتانها مورد استفاده قرار می‌گیرند، عبارتند از:

- ۱ - پلی‌ایتر
- ۲ - پلی‌استر

این پلی‌الهای آلیفاتیک دارای دمای انتقال شیشه‌ای پایین‌تر از دمای اطاق بوده و معمولاً بی‌شکل‌اند. این ترکیبات نقطه ذوب پائینی نیز دارند. انتخاب پلی‌آل در سنتز پلی‌یورتانها بستگی به نوع کاربرد و خواص فیزیکی مکانیکی مورد نیاز دارد. پلی‌اترها معمولاً الاستومرهایی با خواص فیزیکی بست‌تر از پلی‌استرها تولید می‌کنند که علت آن کمتر بودن جاذبه‌های بین مولکولی در آنهاست. بیشتر پلی‌مرهای با پایه‌های پلی‌اتری و یا پلی‌استری در اثر کشش متبلور می‌شوند و این موضوع علت خواص کششی خوب و بالای این پلی‌مرهاست.

کش آمدن بیشتر پلی‌اترها در مقایسه با پلی‌استرها، به دلیل ضعیف‌تر بودن نیروی جاذبه بین مولکولی و در نتیجه آسانتر شدن لغزش مولکولی در آنهاست. در عین حال، هر چه جرم مولکولی پلی‌آل مربوطه کمتر باشد، امکان برخورد گروههای یورتان بیشتر بوده و خواص مکانیکی پلی‌مر تقویت می‌شود. وجود گروههای جانبی در پلی‌الها باعث جداسازی بیشتر مولکولها می‌شود و در نتیجه با کاهش تراکم مولکولی، خواص فیزیکی تضعیف می‌گردد.

پلی‌اترها در درجات حرارتی پایین خواص بهتری در مقایسه با پلی‌استرها به پلی‌یورتان می‌دهند، زیرا T_g آنها نسبت به پلی‌استرها پایین‌تر است [۵۰]. همچنین پلی‌یورتانهای با پایه پلی‌ایتر، خواص پایداری هیدرولیتیکی بسیار بهتری نسبت به پلی‌یورتانهای با پایه پلی‌استر دارند [۵۲]. زیرا گروه اتری نسبت به حمله هیدرولیتیکی بسیار مقاومتر از گروه استری است. جدول ۴ به خوبی این موضوع را نشان می‌دهد.

اثر نوع پلی‌آلها بر خواص الاستومرهای یورتان توسط فراری [۵۳] مورد بررسی قرار گرفته است که خلاصه‌ای از نتایج به دست آمده را می‌توان در جدول ۵ مشاهده نمود.

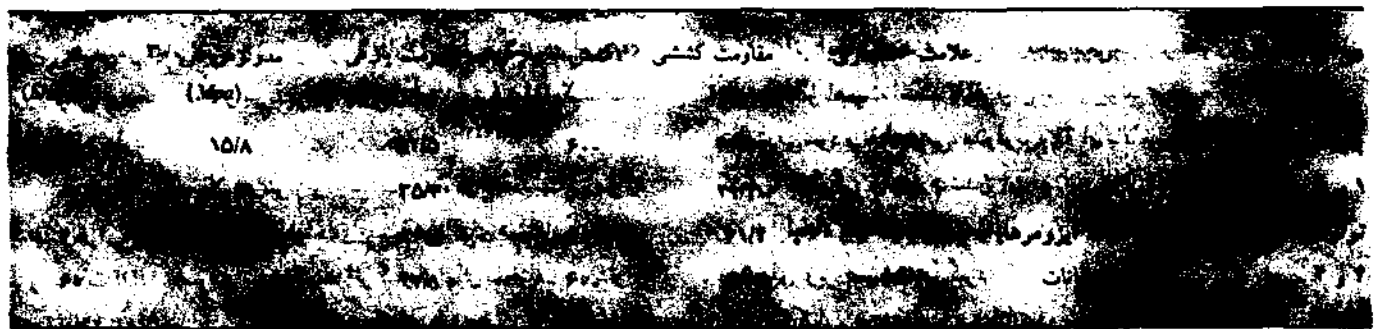


پلی‌پورتانهای که دارای مدولوس، مقاومت پارگی و نیروی کششی بالا هستند با استفاده از دی‌ایزوسیاناتهای با سختی بالا، توده مانند و متقارن به دست می‌آیند [۵۴] (جدول ۷).

اطلاعات موجود در جدول ۷ نشان می‌دهد که نفتالن دی‌ایزوسیانات، پورتانی با مدولوس و سختی بالاتری نسبت به پارافینلین دی‌ایزوسیانات و دی‌فنیل متان دی‌ایزوسیانات تولید می‌کند. دی‌ایزوسیاناتهای دارای مولکولهای نامتقارن مثل ۲ و ۴ - ۲ و ۶ - تولوئن دی‌ایزوسیانات، الاستومرهایی با مدولوس و سختی کمتری تولید می‌کنند. مقاومت کششی و پارگی نیز در مورد پلی‌مرهای حاصل از دی‌ایزوسیاناتهای متقارن بالاتر می‌باشد مخصوصاً در آنهایی که استخلافهای ۱ و ۴ - دارند مثل PPDI و MDI. خواص پلی‌مرها در دماهای پائین کمتر به نوع دی‌ایزوسیانات مصرف شده، بستگی دارد [۵۴]. اثر دی‌ایزوسیاناتهای مختلف بر روی دمای انتقال شیشه‌ای توسط جف^{*} تاکن^{*} مورد بررسی قرار گرفته است (جدول ۸). ایزوسیاناتهایی که در این بررسی مورد استفاده قرار گرفته‌اند، عبارتند از: MDI، TDI، HDI، H₁₂MDI، IPDI. پلی‌پورتان مورد آزمایش بر پایه پلی‌اتیلن آدیبات: MDI، ۱ و ۴ بوتان دی‌آل با نسبت مولی ۱:۴:۳ و وزن مولکولی پلی‌آل مورد استفاده ۲۰۰۰ است.

بالاتر بودن T_g در سیستم TDI (-16°C) نسبت به T_g در سیستم MDI (-31°C) نشان دهنده کاهش جدائی فازها در سیستم TDI است. به همین دلیل پائینتر بودن T_g در سیستمهای بر پایه دی‌ایزوسیاناتهای آلیفاتیک نسبت به سیستمهای بر پایه MDI، نشان دهنده جدائی بیشتر فازها در آنهاست و همچنین مشخص کننده پیوندهای هیدروژنی قوی بین قسمتهای سخت پلی‌پورتانهای به دست آمده از دی‌ایزوسیاناتهای آلیفاتیک است.

جدول ۷ - اثر ساختاری دی‌ایزوسیاناتها بر خواص فیزیکی پورتان الاستومرها



ویژه مدولوس، سختی، مقاومت پارگی اثر می‌گذارند. کاربرد الاستومرها در دماهای بالا ارتباط زیادی به شکل ساختمانی اجزاء سخت و بایرداری آنها در آن درجات حرارتی دارد. در این بخش اثر هر یک از اجزاء تشکیل دهنده قسمتهای سخت، اعم از دی‌ایزوسیانات و زنجیر افزاینده‌ها، بر روی خواص مکانیکی به طور مجزا مورد بررسی قرار می‌گیرد.

جدول ۵ - مقایسه اثر پلی‌اتر و پلی‌استر بر خواص الاستومر پورتان

نوع	I	II	III	IV
قیمت	۲	۲	۲	۱
سادگی فرآیند	۲	۲	۱	۱
سفتی	۱	۱	۲	۳
مقاومت سایشی	۱	۱	۲	۳
مقاومت در مقابل حلالها	۱	۲	۳	۳
مقاومت حرارتی و اکسید شوندهگی	۱	۱	۲	۳
نقطه شکنندگی	۳	۱	۱	۳
انعطاف‌پذیری	۳	۲	۱	۳
گرمای ایجاد شده در اثر حرکت	۳	۲	۱	۲-۱
مقاومت در مقابل تغییرات آب و هوا	۳	۳	۲	۲

I = پلی‌اتیلن آدیبات

II = مخلوط آدیباتهای گلیکول

III = پلی‌تترامتیلن اتر گلیکول

IV = پلی‌اکسی پروپیلن گلیکول

کلید جدول:

۱ = خیلی خوب

۲ = خوب

۳ = متوسط یا ضعیف

اثر دی‌ایزوسیاناتها

دی‌ایزوسیاناتها بر روی خواص پلی‌مر نهائی اثر محسوسی دارند. اثر ساختمانی دی‌ایزوسیانات بر خواص فیزیکی پلی‌پورتانها توسط تعدادی از محققین مورد بررسی قرار گرفته است

نشان داده شده است. در این جدول خواص فیزیکی سیستم دی ال MDI/ پلی اتیلن ادبیات آمده است [۵۶]. بالا بودن مدولوس پلی مرهائی که در آنها اتیلن گلیکول مورد استفاده قرار گرفته است، احتمالاً به دلیل وجود گروه $-(CH_2)_2-$ در هر دو جزء سخت و نرم است که باعث نظم بیشتر ساختار مولکول می‌شود. اسکولن برگر [۵۲] چنین اثری را در مسورد سیستم ۱ و ۴ - بوتان دی ال MDI/ پلی تترامتیلن نشان داده است. با استفاده از تری الهائی مثل تری میتلول پروپان (TMP) می‌توان در سیستم پلی مر پیوند عرضی ایجاد کرد.

اثر اندازه قسمت‌های سخت و نرم

کوشش‌های زیادی جهت تعیین اثر تغییرات اندازه قسمت‌های نرم و سخت بر الاستومرهای پلی یورتان صورت گرفته است. ان جی [۵۸] و همکارانش سیستم BD/PTMO بی‌پرازین را که پلی‌مری با قسمت‌های مشخص تولید می‌کند و تشکیل پیوند هیدروژنی در آن امکانپذیر نیست، مورد مطالعه قرار دادند. آنها مشاهده کردند در کوبلی مرهائی که در آنها قسمت‌های سخت باریک، جهت یافته و توزیع طولی شده‌اند، در مقایسه با موادی که قسمت‌های سخت آنها جهت یافته نیستند و در هم ریخته‌اند، جدائی میکروفازی بهتر، مدولوس و کشش تا پارگی، بالاتر است. هازل [۵۹] گزارش داد که یک سیستم حاوی دو واحد بی‌پرازین واکنش داده با بوتان دی‌ال، دارای نقطه ذوب مشخصی در $50^\circ C$ است و در این سری از پلی یورتانها نقطه ذوب با افزایش طول قسمت‌های سخت، افزایش می‌یابد. در مسورد سیستمهای [۶۰] POP/TDI/MOCA مشاهده شده است که با افزایش وزن مولکولی قسمت‌های نرم، مقاومت کششی، مدولوس، سختی و مقاومت پارگی کاهش ولی مقاومت سایشی افزایش می‌یابد. اثر غلظت گروه یورتان بر خواص الاستومرهای پلی یورتان توسط اسمیت و مگوسون [۶۱ و ۶۲] مورد مطالعه قرار گرفت و نشان داده شد که T_g با افزایش غلظت یورتان در الاستومرهای بر پایه پلی‌اکسی پروپیلن افزایش می‌یابد و مقاومت کششی نیز زیاد می‌شود. به طور کلی، جمع بندی برسیهای انجام شده نشان می‌دهد که با افزایش غلظت گروه یورتان در الاستومرهای پلی یورتان، مقاومت کششی، سختی، مدولوس و مقاومت پارگی، افزایش می‌یابند.

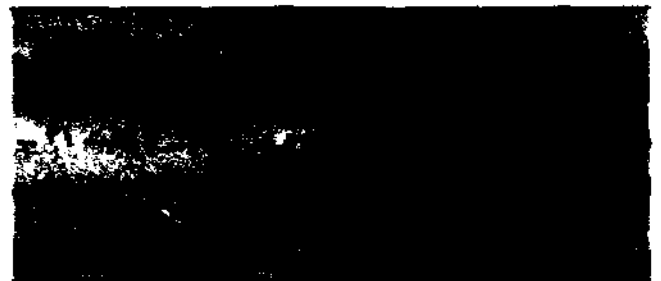
اثر ایجاد پیوند عرضی

اثر ایجاد پیوند عرضی در زنجیر پلی‌مر بر بسیاری از خواص پلی‌مر حائز اهمیت است. با افزایش میزان پیوند عرضی، پلی‌مر بی‌شکل، سخت می‌شود و نقطه نرمی، مدولوس، T_g آن بالا می‌رود و علاوه بر این کشش تا پارگی و متورم شدن آن در اثر حلال، کاهش می‌یابد. ایجاد پیوند عرضی شیمیائی در الاستومرهای پلی‌یورتان به یکی از روشهای زیر صورت می‌گیرد:

۱ - به کاربردن دی‌ایزوسیانات در مقادیری بیش از حد

زنجیر افزاینده‌های مورد استفاده در یورتان الاستومرها عبارتند از: دی‌آلها و دی‌آمینها. در اثر به کار بردن دی‌آلها، الاستومرهای تولید می‌شود که قسمت‌های سخت یورتان در آنها وجود دارد و با به کار بردن دی‌آمینها، الاستومرهای یا قسمت‌های سخت اوره تولید می‌شوند. این اختلاف اساسی در پلی‌مرهای پلی‌یورتان، باعث تفاوت‌هایی در خواص فیزیکی آنها می‌شود، وقتی دی‌آمینها به عنوان زنجیر افزاینده مصرف می‌شوند، درجه بالائی از خواص فیزیکی در مقایسه با به کار گیری دی‌آلها به دست می‌آید. این امر احتمالاً به دلیل تشکیل قسمت‌های سخت اوره‌ای و شرکت آنها در پیوندهای قوی هیدروژنی است. دی‌آمینها را معمولاً در مواقعی به عنوان زنجیر افزاینده انتخاب و به کار می‌برند که، دی‌ایزوسیانات مصرفی نامتقارن باشد، مثل (۴ - ۲ - TDI). در این حالت وجود پیوندهای قوی هیدروژنی بر بی‌نظمی زنجیر غلبه کرده و پلی‌مر، خواص مطلوبی پیدا می‌کند. اثر به کار گیری دی‌آمینها بر روی خواص پلی‌یورتانها در جدول ۹ نشان داده شده است. پیش پلی‌مر مسورد استفاده آدیپین L۱۰۰ (پلی‌اثر - TDI) از شرکت دویان است.

جدول ۸ - اثر دی‌ایزوسیاناتهای مختلف بر T_g الاستومرهای پلی‌یورتان



بسیاری از دی‌آمینها را به دلیل فعالیت زیاد آنها و نبودن وقت کافی جهت مخلوط شدن کامل آنها با پیش پلی‌مر و همچنین ژل شدن سریع آنها پس از مخلوط کردن، نمی‌توان در تهیه الاستومرها به کار گرفت. یکی از معروفترین و معمولیترین دی‌آمینهای که در تهیه یورتان الاستومرهای تجارتي به کار برده می‌شود، موکا (MOCA) نام دارد. این ماده هم سرعت واکنش مناسبی دارد و هم خواص فیزیکی بسیار خوبی به الاستومر نهائی می‌دهد. بزرگترین نقطه ضعف دی‌آمینهای آروماتیکی، که بر کاربرد آنها اثر منفی می‌گذارد، سرطان‌زائی آنهاست، هرچند این مواد خواص فیزیکی خوبی به پلی‌مر نهائی می‌دهند، این اثر سرطان‌زائی در بیشتر دی‌آمینهای آروماتیکی و مخصوصاً در بنزیدین (۲ و ۴ دی‌آمینو بی‌فنیل) و مشتقات آنها وجود دارد.

دی‌آلها را معمولاً به عنوان زنجیر افزاینده در سیستمهای مورد استفاده قرار می‌دهند که در آنها دی‌ایزوسیاناتهای متقارن مثل دی‌ایزوسیانات MDI مصرف شده باشند. اثر گلیکولهای مختلف به عنوان زنجیر افزاینده بر خواص فیزیکی الاستومرهای پلی‌یورتان در جدول ۱۰

دی‌آمین	مقاومت کششی	۱۰۰٪ مدولوس	۳۰۰٪ مدولوس	کشش تا پارگی	مقاومت پارگی	سختی
	Mpa	Mpa	Mpa	%	KN/m	Shore A
۲ و ۳ - دی‌آمین‌های فئیل متان	۳۳/۵	۶/۲	۱۲/۵	۲۵۰	۸۲/۲	۹۱
۲ و ۳ - دی‌آمین‌های فئیل متان	۲۰	۷/۹	۱۲/۱	۵۲۰	۹۲/۲	۸۶
۱ - دی‌آمین‌های فئیل متان	۱۰/۸	۱/۶	۱/۶	۳۰۰	۱۱۲/۸	۹۱
۲ و ۳ - دی‌آمین‌های فئیل متان	۵/۸	۵/۸	۷/۶	۵۵۰	۷۲/۶	۹۳
۲ و ۳ - دی‌آمین‌های فئیل متان	۵/۸	۱۲/۷	۲۱/۶	۵۵۰	۱۱۸/۷	۹۵
۲ و ۳ - دی‌آمین‌های فئیل متان	۸/۲	۸/۲	۱۶/۱	۲۷۰	۹۹/۱	۸۶
۲ و ۳ - دی‌آمین‌های فئیل متان	۱۰/۸	۱۰/۸	۱۰/۸	۳۰۰	۱۰۰/۸	۹۲

استروکیومتری. مقادیر اضافی با زنجیر اصلی یورتان و یا اوره واکنش می‌دهد و گروه‌های آلفانات، یورت و ایزوسیانات تولید می‌کند. ۲ - استفاده از پلی‌اتر یا پلی‌استر شاخه‌ای دارای گروه‌های هیدروکسیل بالاتر از دو در مولکول آنها.

۳ - به کار بردن تری‌ال با وزن مولکولی کم مثل TMP. پیگوت و همکارانش [۵۴] اثر ایجاد پیوند عرضی شیمیایی را بر خواص پلی‌یورتان‌ها بررسی قرار دادند و مشاهده کردند که میزان پیوند عرضی با افزایش مقدار TMP که همراه با BD-۲ و ۱ به کار برده شده بود، افزایش می‌یابد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که با افزایش میزان پیوند عرضی، قدرت کششی، کشش تا پارگی، مدولوس، سختی و مقاومت پارگی کاهش می‌یابد. مدولوس و قدرت کششی تا حد مینیمی کاهش یافته و سپس افزایش می‌یابد. مقدار این افزایش مخصوصاً در مورد مدولوس و درجات بالای پیوند عرضی زیاد است. همانگونه که انتظار می‌رفت با افزایش میزان پیوندهای عرضی، میزان متورم شدن پلی‌مر در اثر جذب حلال نیز کاهش می‌یافت.

اسمیت و مگتسون [۶۱] اثر ایجاد پیوند عرضی را بر T_g در سری الاستومر POP/TDI/TMP مورد مطالعه قرار دادند و هیچ‌گونه تغییری در T_g آن بر اثر افزایش شبکه مشاهده نکردند، قدرت کششی آن کمی تغییر کرد، در حالی که مدولوس آن افزایش و کشش تا پارگی آن کاهش یافت. در الاستومرهای بر پایه پلی‌اتر که در آنها دی‌ال به عنوان زنجیر افزاینده مورد استفاده قرار گرفته نیز، مشاهده شده است که با افزایش پیوندهای عرضی، سختی و مدولوس افزایش می‌یابد. به طور کلی و بر اساس مطالعات انجام شده این نتیجه به دست آمد که در الاستومرهای دارای پیوندهای قوی هیدروژنی مثل پلی‌یورتانهای بر پایه استری، با افزایش میزان پیوند عرضی، خواص فیزیکی تضعیف می‌شود. در صورتی که در

جدول ۱۰ - اثر ساختاری دی‌آمینها بر خواص فیزیکی پلی یورتان‌ها

دی‌آمین	مقاومت کششی	۳۰۰٪ مدولوس	کشش تا پارگی	سختی
	(MPa)	(MPa)	%	Shore A
اتیلن گلیکول	۲۴/۸	۱۳/۸	۵۰۰	۶۱
۱ و ۳ - پروپان‌دی‌ال	۲۵/۵	۶/۶	۶۰۰	۶۱
۱ و ۲ - بوتان‌دی‌ال	۵۴/۵	۶/۹	۶۰۰	۶۱
۱ و ۵ - پنتان‌دی‌ال	۲۹	۶/۲	۶۰۰	۶۲
۱ و ۶ - هگزان‌دی‌ال	۵۱	۵/۹	۵۰۰	۶۰

ساساکی* و همکارانش [۶۳] اثر پیوندهای عرضی ایزوسیانات را بر یک الاستومر بر پایه پلی‌اکسی پروپیلن دی‌ال مورد مطالعه قرار دادند و مشاهده کردند که با افزایش دانسیته پیوند عرضی مدولوس به صورت خطی افزایش می‌یابد. این پدیده، احتمالاً به دلیل تشکیل حلقه‌های ایزوسیانات در داخل دمین‌های سخت است.

علاوه بر مواردی که قبلاً ذکر شد، پراکسیدها و گوگرد نیز به عنوان عامل ایجادکننده پیوند عرضی، در گروه خاصی از یورتانها مورد استفاده قرار می‌گیرند. ایجاد گروه‌های جانبی دارای پیوند دوگانه کربن - کربن در زنجیر اصلی الاستومرهای پلی یورتان، شبکه‌ای کردن الاستومرها را

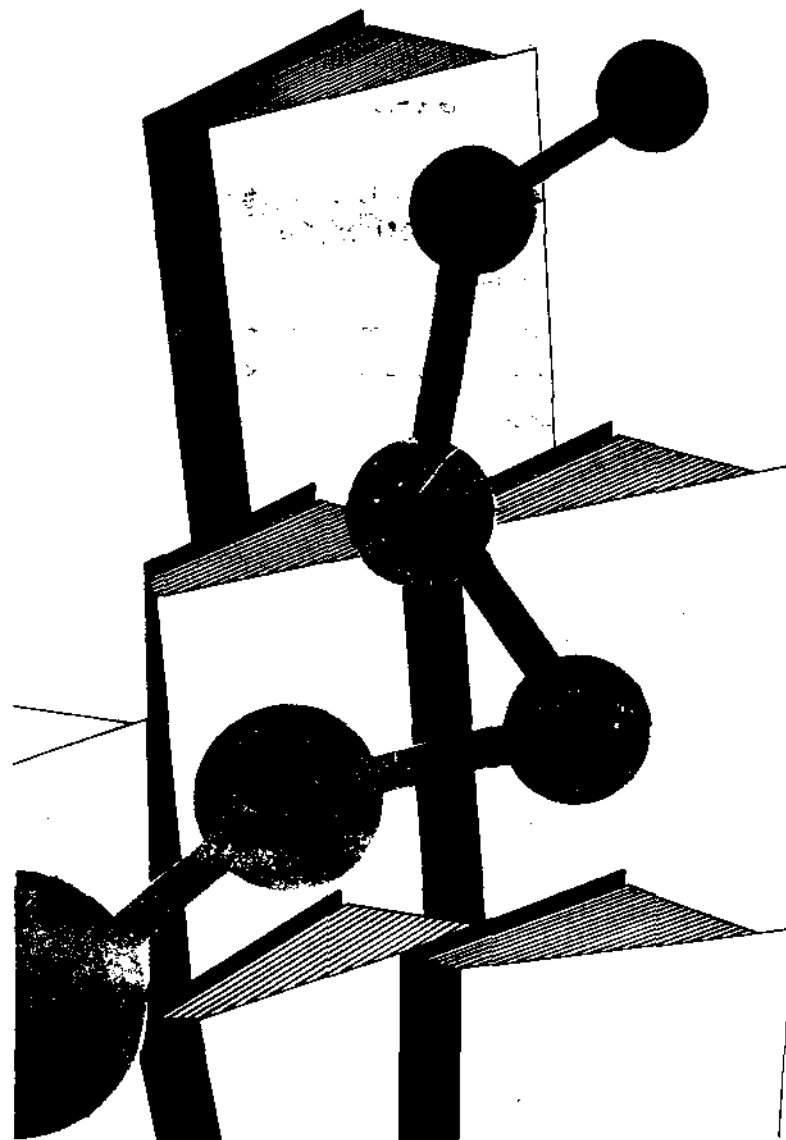
Annealing	آینتینگ
Elongational	بلوری شدن در اثر کشش
Spherulite	گویچه
Superstructure	ساختار برتر
Compatible	سازگار
Incompatible	ناسازگار
Chemical Constitution	تاریخچه حرارتی - تاریخچه گرمایی
Thermal History	مواد شیمیایی تشکیل دهنده
Interaction	برخورد
Permanent Set	برگشت ناپذیری بعد از کشش
Cold Hardening	سخت شدن در سرما
Bulky	توده‌ای، توده مانند
Tensile Strength	مقاومت کششی - استحکام کششی
Elongation at Break	کش آمدن تا حد پارگی
Polydispersed	درهم و برهم ریخته
Abrasion Resistance	مقاومت سایشی
Softening Point	نقطه نرمی

بر اساس روشهای معمول و توسط گوگرد، امکانپذیر می‌سازد. گوگرد در شبکه‌های ولکانیزه می‌تواند به صورتهای گوناگون وجود داشته باشد. که عبارتند از مونوسولفید، دی سولفید، پلی سولفید، مونوسولفید حلقه‌ای و دی سولفید حلقه‌ای [۶۴].

ایجاد پیوند عرضی توسط پرکسید، روشی است عمومی که در مورد کلیه الاستومرهای غلطک پذیر یورتان اعم از انبساط و غیر انبساط مورد استفاده قرار می‌گیرد و وجود پیوندهای غیر انبساط در زنجیر پلی‌مر، مانند مورد گوگرد، امری ضروری نیست. مکانیسم واکنش به صورت رادیکالی است و پیوندهای پایدار کربن - کربن بین زنجیرهای اصلی تولید می‌شود [۶۵].



Prepolymer	پیش پلی‌مر
Quasi Prepolymer	نیمه پیش پلی‌مر
Organo - Metallic	آلی فلزی
One Shot	یک مرحله‌ای
Selective Action	گزینش پذیری
Solid Polyurethane	پلی‌یورتان جامد
Stabilizer	پایدار کننده
Castable Polyurethane	پلی‌یورتان قابل ریخته‌گری
Millable	غلطک پذیری
Thermoplastic	ترموپلاستیک
Rotational	چرخانه‌ای، چرخشی
Centrifugal	سانتری فیوژی
Random	نامنظم
Spray	اسپری
Mill	غلطک
Soft Segment	قسمت نرم
Segment	قسمت جزء
Soft	نرم
Hard Segment	قسمت سخت
Structure	ساختار
Domain	گره
Cohesion	جسبندگی
Modulus	مدولوس
Hardness	سختی
Tear Strength	مقاومت در برابر پارگی قدرت باره شدن، مقاومت پارگی
Composition	ترکیب
Segment Length	طول قسمت
Semi Crystalline	نیمه کریستالی - نیمه بلوری
Glassy	شیشه‌ای



- [30] HEPBURN, C.
"Polyurethane elastomers", *Applied Science*, London, (1982).
- [31] HARGET, D.C.
"Influence of chain extension agents on the properties of polyether based urethane elastomers at elevated temperatures", PhD Thesis, Loughborough University of Technology, UK (1977).
- [32] NISCHK, G.
(To Farbenfariken Bayer A.G.), DBP. 924751 (1955).
- [33] BUIST, J.M. and LOWE, A.
Trans. J. Plastics Inst., 67, 13 (1959).
- [34] WRIGHT, P. and CUMMING, A. P. C.
"Solid polyurethane elastomers", Chap. 7, *Maclaren and Sons*, London (1969).
- [35] WOLKENBREIT, S.
"Handbook of thermoplastic elastomers", Van Nostrand Reinhold Company, 216 (1974).
- [36] CLOUGH, S. B. and SCHNEIDER, N. S.
J. Macromol. Sci. Phys., B2, 553 (1968).
- [37] CLOUGH, S. B., SCHNEIDER, N. S. and KING, A.O.
J. Macromol. Sci. Phys., B2, 641 (1968).
- [38] ESTES, G. M., COOPER, S. L. and TOBOLSKY, A. V.
J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem., 4, 313 (1970).
- [39] AGGARWAL, S. L. (Ed),
"Block polymers", Plenum Press, New York (1970).
- [40] NOSHAY, A. and McGRATH, J.E. (Eds).
"Block copolymers", Wiley, New York (1973).
- [41] COOPER, S.L. and ESTES, G.M. (Eds),
"Multiphase polymers", *Adv. Chem. Ser.* 176, American Chemical Society, Washington, DC (1979).
- [42] SEYMOUR, R. W., ESTES, G. M. and COOPER, S.L.
Macromol., 3, 579 (1970).
- [43] MILLER, G.W. and SAUNDERS, J.H.
J. Appl. Pol. Sci., 13, 1277 (1969).
- [44] MILLER, G.W. and SAUNDERS, J.H.
J. Pol. Sci., (A - 1), 8, 1923 (1970).
- [45] SEYMOUR, R.W. and COOPER, S.L.
Macromol., 6, 48 (1973).
- [46] BONART, R., MORBITZER, L. and HENTZE, G.
J. Macromol. Sci., Phys., B3 (2), 337 (1969).
- [47] SAMUELS, S.L. and WILKES, G.L.
J. Polym. Sci. (C), 43, 149, (1973).
- [48] CHANG, Y.P. and WILKES, G.L.
J. Polym. Sci. Phys., 13, 455 (1975).
- [49] COOPER, S.L., WEST, J.C. and SEYMOUR, R.W.
Encyclopaedia of Polymer Science and Technology, Supplement Vol. 1, (1976).
- [50] ALLPORT, D.C. and MOHAJER, A.A.
In Block Copolymers, D.C. Allport and W.H. James (Eds), Applied Science, London, Ch, 8C, (1973).
- [51] BISHOP, E.T. and DAVISON, S.
J. Polym. Sci. Part C, Poly. Symp., 26, 59 (1969).
- [52] SCHOLLENBERGER, C.S.
"Polyurethane thermoplastics", Chap. 10, of *Polyurethane Technology*, edited by P.F. Brian, Wiley Interscience, New York (1969).
- [53] FERRARI, R.J.
Rubber Age, 53, (Feb. 1967).
- [54] Pigott, K.A., FRYE, B.F., ALLEN, K.R., STEINGISER, S., DARR, W.C. and SAUNDERS, J.H.
J. Chem. Eng. Data, 5 (3), 391 (1960).
- [55] B.F. GOODRICH CO.,
British Patent 1,025,970 (1966).
- [56] SEEFRIED, C.G., KOLESKE, J.V. and CRITCHFIELD, F.E.
J. Appl. Polym. Sci., 19, 2493 (1975).
- [57] SAUNDERS, J.H.
Rubb. Chem. Tech., 33 (5), 1259 (1960).
- [58] NG, H.N., ALLEGREZZA, A.E., SEYMOUR, R.W. and COOPER, S.L.
Polymer, 14, 255 (1973).
- [59] HARREL, L.L.
J. Macromol. 2, 607 (1969).
- [60] AXELROOD, S.L. and FRISCH, K.C.
Rubber Age, 88 (3), 465 (1960).
- [61] SMITH, T.L. and MAGNUSSON, A.B.
J. Polym. Sci., 42, 391 (1960).
- [62] SMITH, T.L. and MAGNUSSON, A.B.
J. Appl. Polym. Sci., 5, 218 (1961).
- [63] SASAKI, N., YOKOYAMA, T. and TANAKA, T.
J. Polym. Sci., (A1), 11, 1765 (1973).
- [64] BLOW, C.M. and HEPBURN, C.
"Rubber Technology and Manufacture", Second Edition, Butterworth Scientific, London, (1982).

ادامه دارد.

