

سنتز الاستومرهای گرماینرم پلی یورتان و بررسی پارامترهای ساختاری مؤثر بر خواص آنها

Synthesis of Thermoplastic Polyurethane Elastomers and Effect of Structural Parameters on Their Properties

مهدی باریکانی، محمد بمر

مرکز تحقیقات پلیمر ایران

دربافت: ۱۴/۷۳/۵/۷۲، پذیرش: ۱۰/۵/۷۲

چکیده

الاستومرهای گرماینرم پلی یورتان که دسته مهمی از الاستومرهای پلی یورتان می باشد، عموماً خواص فیزیکی و مکانیکی بسیار خوبی دارند. هدف کار حاضر سنتز الاستومرهای گرماینرم در مقیاس آزمایشگاهی بوده است.

برای ساخت این مواد از روش پیش پلیمر استفاده شد. پس، نقش پارامترهای ساختاری برخواص الاستومرهای سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور از یک پلی ال بر پایه پلی یوریک و تولون دی ایزو سیانات، همراه با زنگیر افزاینده های دی الی مختلف استفاده شد. بررسی شکل شناسی و خواص الاستومرهای سنتز شده، آزمونهای فیزیکی - مکانیکی مختلف، تعزیره گرمایی مکانیکی - دینامیکی، تعزیره گرمایزنی، کشش، بهارگی و سختی انجام گرفت. در این مقاله نتایج به دست آمده مورد بحث و بررسی قرار می گیرد.

واژه های کلیدی: سنتز، شکل شناسی، پیش پلیمر، خواص فیزیکی و مکانیکی، بهارگاری گرماینرم

Key Words: Synthesis, morphology, prepolymer, mechanical and physical properties, thermal stability

برد [۲ و ۳] مجموع خواص یاد شده باعث رشد روزافزون مصرف این

مواد صنعتی گردیده است.

به طور کلی، کاربردهای الاستومرهای پلی یورتان را می توان به چند دسته اصلی تقسیم کرد، که عبارت اند از صنایع خودروسازی، کفش، قطعات مکانیکی عمومی، چسب و قطعات آب بندی، روکش غلتکها و سطوح مختلف دیگر، قطعات پزشکی، شیلنگ، لوله و صنایع ساختمانی [۴].

در شکل ۱ ساختار زنجیرهای TPUE مشاهده می شود. این

مقدمه
الاستومرهای گرماینرم پلی یورتان (TPUEs) از واکنش یک پلی ال (M_w = ۲۰۰۰)، یک دی ایزو سیانات و یک دی ال با جرم مولکولی کم به دست می آیند [۱]. از ویژگیهای مهم الاستومرهای گرماینرم پلی یورتان، در مقایسه با لاستیکهای معمولی، فرایند پذیری خوب به علت گرماینرمی و خواص عالی مکانیکی است. از جمله این خواص می توان از چفرمگی، جهندگی، انعطاف پذیری در دمای پایین، مقاومت سایشی، سختی از A shore ۵۰ تا D shore ۷۰ و مقاومت در برابر روغنها نام

خلاصه کنونو پری
سال هفتم، شماره دوم

۳- اندازه نسبی ساختارهای نرم و سخت.

موارد اول و دوم به انتخاب نوع پلی ال، دی ایزو سیانات و نوع زنجیر افزاینده بستگی دارد. ولی مورد سوم تأثیر از نسبت مولی مواد مورد استفاده است.

و اکنش ستر الاستومرهای پلی بورتان از نوع واکنشهای سرمهای است، که بر اساس گروههای فعال واکنش پذیر عمل می‌کند. گروههای واکنش دهنده، یکی گروههای هیدروکسی مربوط به پلی ال و زنجیر افزاینده و دیگری گروههای ایزو سیانات می‌باشد، که باید به نسبت استوکیومتری مورد استفاده قرار گیرند. مثلاً بر مبنای یک مول پلی ال، اگر دو مول دی ایزو سیانات به کار رود باید یک مول زنجیر افزاینده نیز مصرف شود. یا اگر از ۴ مول دی ایزو سیانات استفاده می‌شود باید ۳ مول زنجیر افزاینده به کار رود. با افزایش میزان مصرف مولی دی ایزو سیانات و زنجیر افزاینده می‌توان قسمت سخت را بزرگ‌تر کرد و در نتیجه خواص متفاوتی از الاستومر ستر شده، به دست آورد.

تجزیی

در این قسمت مواد مورد مصرف، دستگاههای مورد استفاده و روش ستر بیان می‌شود.

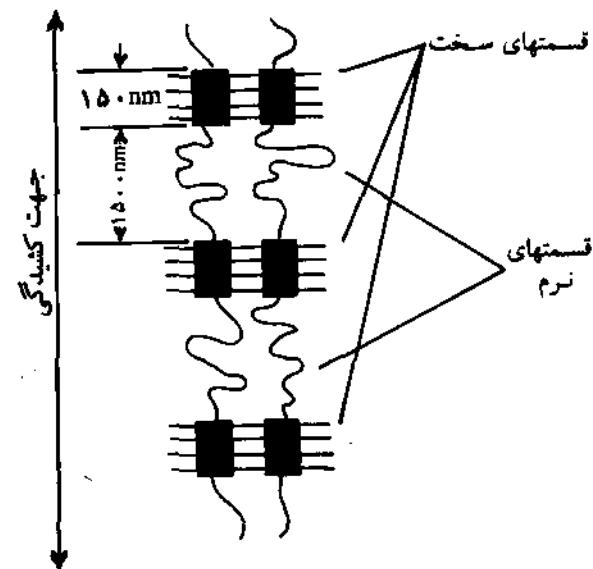
مواد

پلی ال مورد استفاده بر پایه پلی استر، با نام تجاری CAPA ۲۲۵، ساخت شرکت اینتروکس (Interox) می‌باشد. دی ایزو سیانات و زنجیر افزاینده‌های دی ال متعلق به شرکت مرک (Merck) هستند. این مواد به ترتیب عبارت از مخلوط ایزو مرنی ۶۰۴۲ و ۶۰۴۲- تولوئن دی ایزو سیانات (TDI) با نسبت ۲۰ به ۸۰، اتیلن گلیکول (EG)، ۱ و ۳- پروپان دی ال (PD)، ۱ و ۴- بوتان دی ال (BD)، ۱ و ۶- هگزان دی ال (HD) و ۱ و ۱۰- دکان دی ال (DD) می‌باشند.

تمام مواد نامبرده قطبی هستند و به علت نمکی‌تری همواره مقداری آب همراه دارند. از سوی دیگر، آب با گروههای ایزو سیانات واکنش می‌دهد و ضمن مصرف گروههای یاد شده، گاز دی اکسید کربن تولید می‌کند. نتیجه این واکنش از بین رفتن حالت استوکیومتری مواد و ایجاد حالت اسفنجی در سیستم الاستومر است، که در اثر آنها خواص الاستومر پلی بورتان افت خواهد کرد. بنابراین، حذف آب از مواد واکنش دهنده در مرحله آماده سازی مواد ضروری است. این عمل با استفاده از یک آون تحت خلاء صورت می‌گیرد. دمای آون و سدت زمان قرار گرفتن نمونه در آون، با توجه به نوع مواد متفاوت است.

دستگاهها

دستگاههای مورد استفاده برای آزمایش‌های کشش، پارگی، سختی،



شکل ۱- قسمتهای نرم و سخت در یک الاستومر پلی بورتان.

زنجیرها از دو بخش نرم و سخت تشکیل می‌شوند. همین جدایی فاز بین قسمتهای نرم و سخت باعث نشان دادن رفتار الاستومر این مواد است، به طوری که وجود پیوندهای قوی هیدروژنی در قسمتهای سخت نقش پیوندهای فیزیکی را در این مواد بازی می‌کنند [۵]. زمانی که این زنجیرها تحت تنش قرار می‌گیرند، به علت وجود پیوندهای هیدروژنی در قسمتهای سخت، تنش به قسمتهای نرم منتقل شده و باعث تغییر شکل آنها از حالت مارپیچی به حالت کشیده می‌شود. در اثر این رفتار، پلیمرها از دیاد طول قابل ملاحظه‌ای پیدا می‌کنند و با این تنش قسمتهای نرم، دوباره به حالت مارپیچی خود بر می‌گردند.

به طور کلی، ساختار زنجیر از پلی ال، دی ایزو سیانات و زنجیر افزاینده تشکیل می‌شود. قسمت نرم که معمولاً پلی استر یا پلی اتر است، بر خواص الاستومر در دماهای پایین مؤثر بوده و قسمت سخت مشخص کننده محدوده کاربرد این قطعات است. به عبارت دیگر، خواص کشسانی مربوط به قسمتهای نرم و خواص فیزیکی - مکانیکی از قبیل سختی، مدول و مقاومت در برابر پارگی مربوط به قسمتهای سخت است.

در واقع وجود پیوندهای هیدروژنی قوی در قسمتهای سخت، مشخص کننده خاصیت استحکام تا پارگی لاستیک یا همان استحکام نهایی است.

بنابراین، خواص این الاستومرهای می‌تواند متأثر از سه پارامتر

مهم زیر باشد [۶]:

- ۱- ساختار شیمیایی قسمت نرم ،
- ۲- ساختار شیمیایی قسمت سخت ،

راعیت می‌شود، الاستومر پلی بورتان به دست آمده از بیشترین جدایی فاز و در نتیجه بهترین خواص فیزیکی و مکانیکی برخوردار است [۷]. یکی از مشکلات جدی بیرون راه سنتر الاستومرهای پلی بورتان، ایجاد حباب در محصول است، از عوامل مهم مؤثر بر این پدیده می‌توان عمل نسکنیری، زمان و دمای واکنش و سرانجام تغیرات دور همزن را بشمرد. لازم به تذکر است که وجود حباب در الاستومر باعث افت قابل توجه خواص فیزیکی و مکانیکی الاستومر می‌شود.

نتایج و بحث

پس از سنتر موافقیت آمیز الاستومرهای گرماترم پلی بورتان در مقیاس آزمایشگاهی، با تغییر نوع زنجیر افزاینده آثار ساختاری این عوامل بر خواص الاستومرهای سنتر شده، بررسی گردید. نخستین آزمایشی که روی نمونه‌ها صورت گرفت، تعیین پایداری گرمایی با روش تجزیه گرمایی وزنی (TG) بود. در این آزمایش نمونه‌ها با سرعت ۱۰ °C/min

نتایج مربوط به آزمایش نمونه‌ها در شکل ۴ آورده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود با افزایش وزن مولکولی زنجیر افزاینده یا افزایش تعداد کرین این عوامل، پایداری گرمایی نیز افزایش می‌یابد. برای این پدیده دو دلیل وجود دارد که به آنها اشاره می‌شود. اگر سیستم فرمولیندی ثابتی را در نظر بگیریم که در آن تنها زنجیر افزاینده فرق کند، با افزایش تعداد کرین زنجیر افزاینده، وزن مولکولی زنجیر پلیمر شدن یکسان انتخاب شده، طبیعی است که پلیمرهای حاصل دارای درجه پلیمر شدن نسبتاً یکسانی می‌یابند. چون شرایط واکنش برای تمام سیستم‌های پلیمری از واکنش تعداد بسیار زیادی از مولکولهای پلی ال، دی ایزوپیتان و زنجیر افزاینده تشکیل می‌شود. بنابراین با افزایش وزن مولکولی زنجیر افزاینده، وزن مولکولی زنجیر پلیمر نیز افزایش خواهد یافت. به عبارت دیگر، تعداد پیوندهای کووالانسی برای هر زنجیر بیشتر خواهد شد. بنابراین، به علت وجود پیوندهای بیشتر و در نتیجه توزیع انرژی گرمایی در طول زنجیر، پایداری گرمایی نیز افزایش می‌یابد.

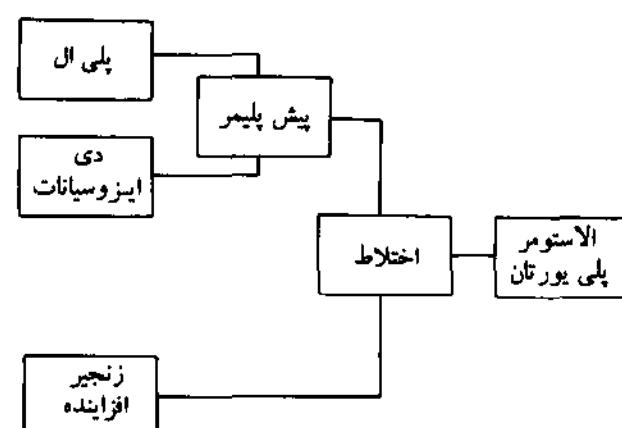
از سوی دیگر، هر چه تعداد کرین زنجیر افزاینده کمتر شود، اندازه قسمتهای سخت کوچکتر می‌شود و همین مسئله به توزیع نواحی سخت در نواحی فرم کمک می‌کند. به عبارت دیگر هرچه تعداد کرین زنجیر افزاینده بیشتر شود، اندازه قسمتهای سخت بزرگتر می‌شود و در نتیجه نواحی سخت بزرگتری به وجود می‌آید که این امر به جدایی فاز بهتر نواحی سخت از نواحی فرم کمک می‌کند. در اثر جدایی فاز، تراکم نواحی سخت بیشتر می‌شود و انرژی زیادتری برای از بین رفتن پیوندهای فیزیکی آنها صرف می‌شود. در نتیجه پایداری گرمایی افزایش می‌یابد.

تجزیه گرمایی وزنی و تجزیه گرمایی مکانیکی - دینامیکی به ترتیب مدل‌های 6025، Instron Zwick 3123، STA - PL و DMTA MK II بوده‌اند.

سنتر روشهای که برای سنتر الاستومرهای گرماترم پلی بورتان مورد استفاده قرار گرفت، روش پیش پلیمر بود (شکل ۲). سیستم فرمولیندی پلی ال، دی ایزوپیتان و زنجیر افزاینده با نسبت مولی ۲:۳:۱ در نظر گرفته شد و چون هدف سنتر الاستومر گرماترم بود، مواد با درجه عاملیت ۲ مورد استفاده قرار گرفتند. در روش پیش پلیمر ابتدا پلی ال با تمام دی ایزوپیتان واکنش داشت. در این مرحله غلظت گروههای ایزوپیتانی چندین برابر گروههای هیدروکسی است. با مصرف گروههای هیدروکسی، واکنش خاتمه می‌یابد و احتمال رشد زنجیر و پیشرفت پلیمر شدن بسیار ضعیف است. بالا نرفتن گرانزوی تأییدی بر توقف واکنش است.

عمل تشکیل پیش پلیمر در شرایط دمایی و زمانی مناسب صورت می‌گیرد. در مرحله بعد به سیستم پیش پلیمر که فقط دارای گروههای ایزوپیتانی است، زنجیر افزاینده دی الی افزوده می‌شود. با واکنش بین گروههای هیدروکسی زنجیر افزاینده و گروههای ایزوپیتانی، قسمتهای سخت تشکیل می‌شوند. واکنش بین این گروهها سریع و باعث افزایش قابل ملاحظه گرانزوی سیستم می‌شود. بنابراین در این مرحله علاوه بر دما و زمان واکنش، دور همزن نیز از اهمیت زیادی برخوردار است، زیرا علاوه بر اینکه اختلاط کامل مورد نیاز است، باید از هرگونه جس شدن هوا در سیستم نیز اجتناب کرد. پس از گذر از این مرحله، عمل ریخته گری صورت می‌گیرد.

در روش پیش پلیمر به علت ترتیبی که در مورد انجام واکنشها.



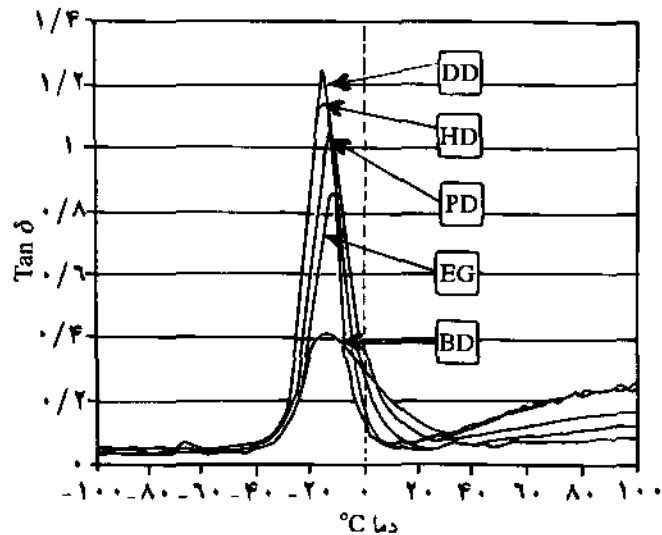
شکل ۲ - روش پیش پلیمر.

جدول ۱- دماهای انتقال α برای الاستومرهای ستر شده با TDI/CAPA ۲۲۵ و زنجیر افزاینده‌های دی الی مختلف (نسبت مولی ۲:۳:۱).

| نوع زنجیر افزاینده | دماهای انتقال α |
|--------------------|------------------------|
| EG | -۱۱/۵ |
| PD | -۱۳/۵ |
| BD | -۱۵ |
| HD | -۱۵/۵ |
| DD | -۱۵/۵ |

جدول ۲ نتایج مربوط به آزمایش کشش را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود، الاستومر ستر شده با زنجیر افزاینده بوتان دی ال کمترین استحکام کششی را دارد.

همچنین الاستومرهای ستر شده با زنجیر افزاینده‌های دکان دی ال و هگزان دی ال به ترتیب از بیشترین مقادیر استحکام کششی برخوردارند. طول زنجیر افزاینده به کار رفته در ستر الاستومر می‌تواند دو اثر متفاوت بر خواص استحکام کششی داشته باشد. هرچه طول زنجیر افزاینده کمتر باشد، تراکم پیوندهای یورتانی بیشتر می‌شود و چگالی پیوندهای هیدروژنی بیشتری حاصل می‌گردد. از سوی دیگر، کوتاهتر شدن زنجیر افزاینده، کاهش اندازه نواحی سخت را به دنبال دارد و تفکیک فازی ضعیفتری را ایجاد می‌کند. بنابراین، خواص کششی ارائه شده از سوی الاستومر پلی یورتان، برایندی از این دو اثر است. در

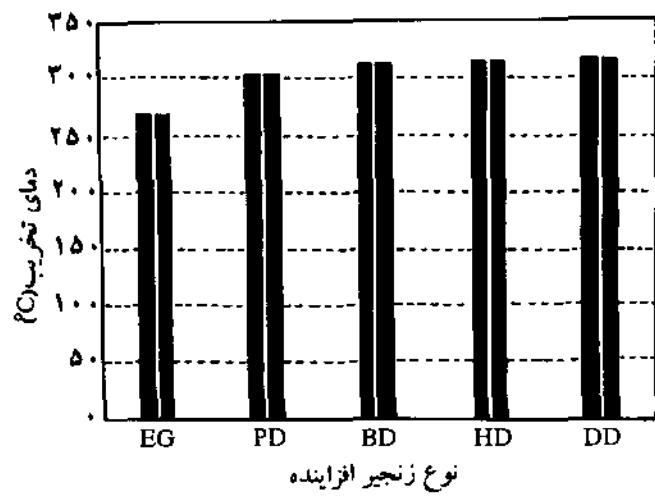


شکل ۴- مقایسه منحنیهای δ Tan برای الاستومرهای ستر شده با TDI/CAPA ۲۲۵ و زنجیر افزاینده‌های مختلف دی الی (نسبت مولی ۲:۳:۱).

آزمایش تجزیه گرمایی مکانیکی - دینامیکی برای تعیین دمای انتقال α که می‌تواند معیار بسیار خوبی از دمای انتقال شیشه‌ای باشد و نیز مطالعات شکل شناسی نمونه‌ها انجام شد. جدول ۱ دماهای انتقال α را برای الاستومرهای ستر شده نشان می‌دهد. تغییرات دمای انتقال α با تفسیر زنجیر افزاینده ناچیز و در حد 30°C می‌باشد، بدین ترتیب که از $11/5^{\circ}\text{C}$ - برای اتیلن گلیکول شروع شده و به $15/5^{\circ}\text{C}$ - برای هگزان دی ال و دکان دی ال ختم می‌شود. علت کاهش دمای انتقال α به انعطاف پذیری نسبی قسمت‌های سخت با زنجیر افزاینده‌های بزرگتر مربوط می‌شود.

همچنین در شکل ۴ منحنیهای δ Tan (که یانگر نسبت مدول اتلافی به مدول حقیقی پلیر است) برای نمونه‌های بالا مقایسه شده‌اند. میزان باریک بودن این منحنیها می‌تواند تفکیک فازی بهتر فازهای نرم و سخت است [۸]. با مشاهده شکل مشخص می‌شود که الاستومرهای ستر شده با زنجیر افزاینده ۱ و ۰ - دکان دی ال از بیشترین تفکیک فازی و الاستومرهای ستر شده با زنجیر افزاینده ۱ و ۴ - بوتان دی ال از کمترین تفکیک فازی برخوردارند.

خواص کششی الاستومرهای ستر شده نیز مطابق با روش آزمون استاندارد ASTM D412 صورت گرفت، و تنش در مقادیر ۱۰۰، ۲۰۰ و 300 MPa از دیاد طول و سرانجام در نقطه پارگی گزارش شده است. در این آزمونها، سرعت دستگاه 200 mm/min بود. همچنین برای تهیه نمونه‌های دمبلی شکل جهت آزمون کشش از روش آزمون استاندارد ASTM D412 با قالب دمبلی از نوع C استفاده شد.



شکل ۵- مقایسه پایداری گرمایی الاستومرهای ستر شده با TDI/CAPA ۲۲۵ و زنجیر افزاینده‌های مختلف: اتیلن گلیکول (EG)، ۱ و ۰ - پروپان دی ال (PD)، ۱ و ۴ - بوتان دی ال (BD)، ۱ و ۶ - هگزان دی ال (HD) و ۱ و ۰ - دکان دی ال در جو نیتروژن (نسبت مولی ۲:۳:۱).

جدول ۲ - خواص کششی الاستومرهای ستر شده با زنجیر افزاینده‌های مختلف دی الی (نسبت مولی ۲:۳:۱).

| ازدیاد طول (%) | تش در نقطه پارگی N/mm ² | تش در % ۳۰۰ | تش در % ۲۰۰ | تش در % ۱۰۰ | نوع زنجیر افزاینده |
|----------------|------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|--------------------|
| | | N/mm ² | N/mm ² | N/mm ² | |
| ۴۱۱/۹ | ۸/۲۸۱ | ۲/۵۷۰ | ۲/۱۳۸ | ۱/۸ | EG |
| ۴۴۸ | ۷/۷۱۹ | ۲/۰۸۳ | ۱/۸۵۷ | ۱/۶۴۱ | PD |
| ۵۲۹ | ۵/۴۸۸ | ۱/۴۳۴ | ۱/۴۰۱ | ۱/۴۲ | BD |
| ۵۷۵ | ۱۳/۴ | ۱/۸۶۰ | ۱/۷۹۷ | ۱/۶۵۲ | HD |
| ۷۴۷/۷ | ۱۱/۲۱ | ۱/۱۸۵ | ۱/۲۰۹ | ۱/۲۵۹ | DD |

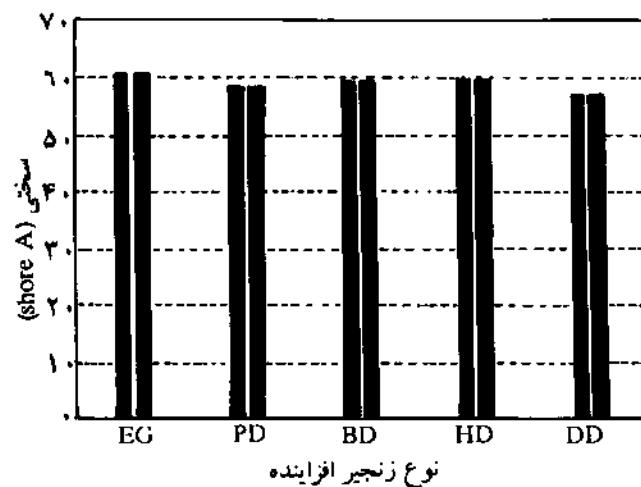
از آزمایش‌های فیزیکی و مکانیکی دیگری که روی الاستومرهای ستر شده پلی بورتان صورت گرفت، اندازه گیری مقاومت پارگی بود. تهیه نمونه و روش آزمایش بر اساس BS 903 (part A3) انجام گرفت. بر اساس این روش یک نوار به انبعاد ۲۵×۱۲ mm تهیه و در وسط آن یک ترک ۲ mm ایجاد شد. سپس دو سرنوشه توسط دستگاه کشش کشیده شد و ماکسیمم نیروی لازم برای پارگی کامل به دست آمد. از تقسیم این نیرو (بر حسب KN) بر ضخامت نمونه (بر حسب متر)، مقاومت پارگی محاسبه می‌شود. جدول ۳ نتایج مربوط به این محاسبات را نشان می‌دهد. قابل توجه است که نتیجه گزارش شده برای الاستومر ستر شده با زنجیر افزاینده دکان دی ال مقدار نهایی نیست، زیرا این نمونه به علت مقاومت خیلی زیاد در مقابل پارگی، با نشان دادن یک ازدیاد طول قابل توجه از میان فکهای دستگاه لیز خورد و خارج شد (این آزمایش با خراش دادن نمونه جهت ایجاد اصطکاک ک

جدول ۳ - نتایج مربوط به آزمایش مقاومت پارگی برای الاستومرهای ستر شده با زنجیر افزاینده‌های TDI/CAPA ۲۲۵ و زنجیر افزاینده‌های مختلف دی الی (نسبت مولی ۱:۳:۲).

| نوع زنجیر افزاینده | KN/M |
|--------------------|---------|
| EG | ۲۲/۳۸۷ |
| PD | ۵۴/۹۲ |
| BD | ۴۲/۹۷۴ |
| HD | ۵۸/۶۱۲ |
| DD | ۲۴/۸۶۱* |

* این رقم، مقدار نهایی مقاومت پارگی نیست، چون نمونه قبل از پارگی کامل از میان فکهای دستگاه لیز خورد است.

صورتی که نمونه‌های الاستومر ستر شده با زنجیر افزاینده‌های هگزان دی ال و دکان دی ال را در نظر بگیریم، همان طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، منحنی Tan δ مربوط به دو الاستومر از باریکی نسبتاً یکسانی برخوردار است. بنابراین، از نظر تفکیک فازی تقریباً معادل می‌باشد. پس، این اثر برای هر دو یکسان است، ولی الاستومر ستر شده با زنجیر افزاینده دکان دی ال، به علت طول بیشتر زنجیر افزاینده و تراکم کمتر پیوندهای بورتانی، استحکام کششی کمتری دارد. نتایج مربوط به آزمایش سختی در شکل ۵ ارائه شده است. نتایج به دست آمده تغییرات سختی را بین مقادیر ۶۰ - ۵۷ shore A نشان می‌دهد. بنابراین، ساختار زنجیر افزاینده‌های دی الی اثر قابل ملاحظه‌ای بر مقادیر سختی نمونه‌های یاد شده ندارد.



شکل ۵ - مقادیر سختی برای الاستومرهای مختلف TDI/CAPA ۲۲۵ و زنجیر افزاینده‌های مختلف دی الی (نسبت مولی ۱:۳:۲) ستر شده‌اند.

- ACS Symposium Series 172; 149-166; 1981.
- 2 Kipphardt H., Influence of the Soft Segment of Thermoplastic Polyurethanes on Final Product Properties: Polyesters or Polyethers as Raw Materials, *Polyurethanes World Congress*, 46-148, 1987.
- 3 Russell D., As You Like Them TPUs Tailored to Suit, *Urethane Technol.*, 19-24, June/July 1989.
- 4 Modest Growth for TPUs, *Urethane Technol.* 13, June/July, 1992.
- 5 Blackwell J., Nagarajan M.R. and Hottink T.B., The Structure of the Hard Segments in MDI/diol/PTMA Polyurethane Elastomers, *Urethane Chemistry and Applications*, ACS symposium series 172, 179-196, 1981.
- 6 Barikani M., Thermally Stable Polyurethane Elastomers: Their Synthesis and Properties; (Doctoral Thesis), 1989.
- 7 Hepburn C., *Polyurethane Elastomers*, Applied Science Publishers, 1982.
- 8 Ng H.N., Allegrezza A.E., Seymour R.W., and Cooper S.L., Effect of Segment Size and Polydispersity on the Properties of Polyurethane Block Polymers, *Polymer*, 14, June 1973.

بهتر و جلوگیری از لیز خوردن بارها تکرار شد، ولی نمونه به طور کامل پاره نشد).

نتیجه گیری

مطالعات شکل شناسی توسط روش تجزیه گرمایی مکانیکی - دینامیکی روی الاستومرهاست شده نشان می دهد که با بلندتر شدن زنجیر افزاینده، قسمتهای سخت نیز بزرگ شده و تفکیک فازی بهتری حاصل می شود. بنابراین، خواص فیزیکی و مکانیکی بهتری انتظار می رود. نتایج مربوط به آزمایشها پایداری گرمایی، کشش و پارگی نیز همین مسئله را تأیید می کند. البته، بعضی از انحرافاتی که در نتایج کشش و پارگی مشاهده می شود، به اثر مخالف دیگری در ارتباط با تغییر اندازه قسمتهای سخت بر می گردد. زیرا، با تغییر اندازه زنجیر افزاینده، فاصله بین پوندهای یورتانی نیز تغییر می کند و چگالی این پوندها متفاوت می شود. بدین ترتیب، با بزرگ شدن قسمت سخت تفکیک فازی بهتری صورت می گیرد ولی چگالی پوندهای یورتانی کمتر می شود. خواص به دست آمده بر ایندی از این دو اثر است.

مراجع

- 1 Hager S.L., McMurry T.B., Gerkin R.M. and Critchfeld F.E.; Urethane Block Polymers Kinetics of Formation and Phase Development, *Urethane Chemistry and Applications*.

کارل شیپ مارول

کارل مارول در زمینه شیمی آلی به مدت ۷۲ سال فعالیتی استادی داشت. وی از سال ۱۹۶۱ تا ۱۹۲۰ عضو هیئت علمی دانشگاه ایلینوی بود و پس از بازنشستگی در ۱۹۸۷ در دانشگاه آریزونا همچنان به کار خود ادامه داد. او در حدود ۶۰ سال مشاور شرکت دوپان بود. مارول دانشمندی برجسته در رشته شیمی آلی است و از او به عنوان پدر شیمی ستر پلیمر یاد می شود. سهم وی در ستر آلی را می توان به روشی با مرور مجموعه‌ای گردآوری شده از ۲۶۴ روش تهیه که وی تقریباً ۲۰٪ از آنها را ارائه یا تصحیح کرده است، دریافت. مارول در مزرعه‌ای نزدیک ویترویل تحصیل کرد، که در آنجا زبانهای لاتین و یونانی را آموخت. وی در ۱۹۱۱ تحصیل شیمی در دانشگاه وسلیان ایلینوی را آغاز کرد. وی این رشته را به دلیل تشویق عمومی خود که معلم دیرستان بود و با هدف کشاورز شدن انتخاب کرد، زیرا نسل جدید کشاورزان نیاز به دانش علمی برای بهره‌گیری بیشتر از کار خود داشتند. کارل مارول در وسلیان ایلینوی علاقهٔ خاصی به شیمی آلی پیدا کرد و با استفاده از کمک هزینه تحصیلی در دانشگاه ایلینوی تحصیلات عالی خود را شروع کرد. او هنگامی که از درس خواندن فارغ می شد تا دیر وقت شب در آزمایشگاه کار می کرد، در نتیجه شیبادیر می خواید، ولی با این حال قبل از اینکه در اتاق پذیرایی بسته شود جلوی میز صبحانه حاضر می شد. همکاران دانشجوی مارول به این نتیجه رسیدند که این تنها زمانی بود که او عجله می کرد و به او لقب "اسپید" (به معنای سریع) داده بودند.

همان گونه که از ادبیات علمی بعد از ۱۹۲۰ و استاد و جواز ییشار اسپید مارول استباط می شود، هنگامی که وی به گروه شیمی دانشگاه ایلینوی ملحق شد، به عنوان نخستین حرکت با ستر شروع کرد و سپس جسورانه به زمینه‌های نوآرایی، شیمی رادیکال آزاد، اثر پذیری مغناطیسی، پیوند هیدروژنی، ایزومری فضایی، ساختار ترکیبات آلی جیوه‌ای و فسفری و پلیمرها، که از همه مهمتر بود، روی آورد. وی عقیده بقیه در پاورقی صفحه ۱۱۲