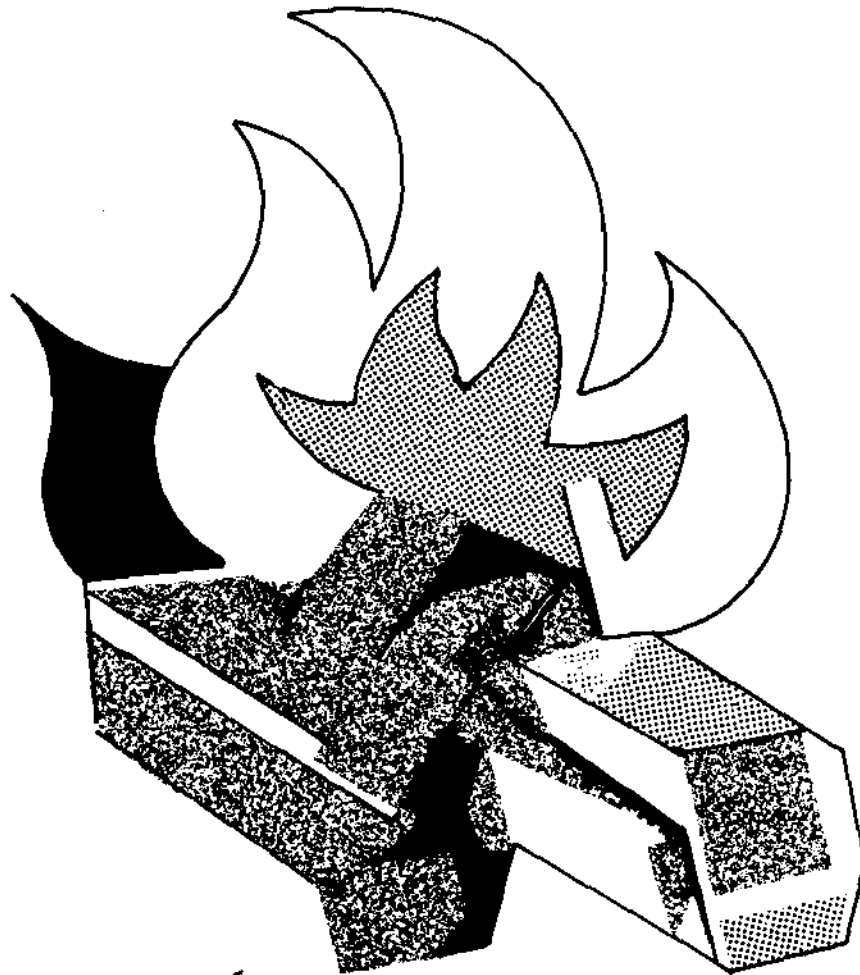


پایداری حرارتی الاستومرهای پلی‌یورتان (۱)

Thermal Stability of Polyurethane Elastomers (1)

تألیف: دکتر مهدی باریکانی



چکیده:

الاستومرهای پلی‌یورتان به دلیل داشتن خواص فیزیکی و مکانیکی بسیار خوب و عالی همواره مورد توجه در کاربردهای مختلف بوده‌اند. ضعف عمده این الاستومرها، عدم امکان کاربرد آنها در دماهای بالاست که خواص فیزیکی و مکانیکی عالی خود را از دست می‌دهند، بنابراین مقاومت حرارتی و افزایش این مقاومت در الاستومرهای پلی‌یورتان موضوع مهمی است که می‌تواند در به کارگیری آنها در زمینه‌های گوناگون از جمله تهیه و ساخت تایر اتوموبیل موثر واقع گردد.

واژه‌های کلیدی:

پلی‌یورتانها، پایداری حرارتی، یورتانها، پلی‌یورتانها، پایداری حرارتی، اثر قسمت‌های سخت و نرم

Key words:

Polyurethanes, Thermal stability, Isocyanurate, Thermally Stable Urethanes, Effect of Soft and Hard Segments

لذا در این مقاله ابتدا مقدمه‌ای در زمینه پایداری حرارتی پلی‌مرها بیان می‌شود و سپس شرایط بالا بردن پایداری حرارتی آنها به بحث و بررسی گذاشته خواهد شد. در این راستا، پارامترهای مهم و موثر در پایداری حرارتی یورتانها، شامل: اثر ساختار شیمیائی مواد تشکیل دهنده و انتخاب نوع مواد اولیه، اثر قسمتهای سخت، اثر قسمتهای نرم و اثر پیوندهای عرضی مورد بررسی قرار خواهند گرفت و به پیشرفت‌های اخیر در زمینه افزایش پایداری حرارتی نیز اشاره خواهد شد.

مقدمه

پایداری حرارتی پلی‌مرها از مسائل خاص و جدیدی است که طی بیست و پنج سال گذشته به عنوان موضوعی مستقل و تحت نام پلی‌مرهای مقاوم در مقابل حرارت مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است. پلی‌مرها در طول عمر کار بردی خود در معرض عوامل گوناگونی مثل حرارت، اکسید کننده‌ها، حلالها و غیره قرار می‌گیرند و پایداری آنها در مقابل این نیروها و عوامل تخریب کننده را می‌توان با اندازه گیری میزان خواص مکانیکی باقیمانده در شرایط خاص و با انجام آزمایش مشخص کرد. به طور کلی پایداری یک ماده پلی‌مری عبارت است از اینکه پلی‌مر مذکور بتواند در دما و زمان معینی، بدون کاهش چشمگیر خواص، دوام بیاورد. تغییرات حاصله در پلیمر معمولاً به یکی از صور زیر انجام می‌گیرد [۱].

۱ - تغییرات فیزیکی (برگشت پذیر)

۲ - تغییرات شیمیائی (برگشت ناپذیر)

تغییرات فیزیکی به طور مشخص شامل تغییرات در دمای انتقال شیشه‌ای (T_g)، پدیده‌های ذوب و بلورشدن و شکل شناسی، پلی‌مر می‌شود که نشان دهنده حالت گرما نرمی ماده است. مواد این گروه قبل از تجزیه نهائی، ذوب و غیر قابل استفاده می‌شوند. برای مثال عدم پایداری حرارتی پلی‌استیرن در دماهای $110 - 170$ °C را می‌توان در نظر گرفت که نشان دهنده محدودیت کاربرد آن است. در این گستره دمائی، پلی‌مر نرم و غیر قابل استفاده می‌شود؛ بدون آنکه تجزیه و تخریب گردد. تغییرات برگشت ناپذیر، در تعیین خواص حرارتی پلی‌مرهای گرما سخت و دارای پیوند عرضی، اهمیت دارد. در این پلی‌مرها عمل ذوب صورت نمی‌گیرد و تغییرات با تجزیه و تخریب ماده پلی‌مری همراه است. عمل تخریب در این پلی‌مرها به هر دو عامل گرما و زمان بستگی دارد و پایداری پلی‌مر با توجه به سرعت تجزیه آن در یک دمای معین مشخص می‌شود. بدیهی است هر چه میزان تجزیه و تخریب در یک دمای معین کمتر باشد پلی‌مر پایدارتر است. چون شکسته شدن پیوندهای شیمیائی و تشکیل مجدد آنها نقش عمده‌ای در این نوع تجزیه ایفا می‌کنند، لذا نقش شرایط محیطی حاکم بر پلی‌مر بسیار حساس و موثر خواهد بود. به عنوان مثال تجزیه پلی‌مر در حلال و یا اتمسفر بی‌اثر، با تجزیه آن در محیط دارای اکسیژن متفاوت خواهد بود. همچنین تجزیه پلی‌مر در یک محیط بسته که در آن گازهای حاصل از تجزیه، در واکنشهای دیگری شرکت نمی‌کنند، با تجزیه آن در یک محیط باز که در آن گازهای حاصل از تجزیه از محیط عمل خارج می‌شوند، متفاوت است. نامنظم بودن ساختار پلی‌مر، شاخه‌ای بودن آن،

وجود پراکسید و ناخالصیهای دیگر به عدم ثبات پلی‌مر می‌افزایند. در کاربرد پلی‌مرها همیشه پایداری آنها در مقابل اکسایش و انحلال مورد توجه بوده است. اکسیژن معمولاً یکی از مهمترین عوامل تخریب پلی‌مرهاست. همچنین پلی‌مرهایی که دارای گروههای استری، آمیدی، یورتانی و اوره‌ای هستند نسبت به تجزیه هیدرولیتیکی حساس‌اند. هر دو عامل آلودگی اسیدی و یا قلیائی در این عمل نقش کاتالیزور را ایفا می‌کنند و حضور آنها پایداری پلی‌مر را به طور محسوسی کاهش می‌دهد. خواص مطلوبی را که یک پلی‌مر باید در دماهای بالا داشته باشد به طور خلاصه می‌توان چنین بیان کرد [۲].

۱ - حفظ خواص مکانیکی و داشتن نقطه ذوب و نرمی بالا.

۲ - مقاومت زیاد در مقابل گسیختگی حرارتی.

۳ - مقاومت زیاد در مقابل اثرات شیمیائی مثل اکسایش و

هیدرولیز

نقطه نرم شدن را می‌توان با افزایش نیروهای بسین مولکولی زنجیرها افزایش داد. افزایش نیروهای بین مولکولی نیز با به کار بردن گروههای جانبی قطبی که امکان ایجاد پیوندهای هیدروژنی را افزایش می‌دهند، و همچنین با ایجاد شبکه‌های واقعی در زنجیرها امکانپذیر است. از دیگر روشهای افزایش نقطه نرم شدن پلی‌مر، ایجاد نظم بیشتر در زنجیر پلی‌مر است که امکان بالا بردن درجه تبلور در زنجیر را میسر می‌سازد. این امر با انتخاب گروههای حجیم حلقوی مخصوصاً آنهایی که در وضعیت «پارا» استخلاف می‌دهند امکانپذیرتر است [۳].

ساده‌ترین روش افزایش پایداری حرارتی، فاصل انتخاب گروهی از مواد است که پیوندهای قوی شیمیائی دارند و در نتیجه موادی که دارای ساختار متراکم و هم بست هستند در این گروه قرار می‌گیرند [۲]، به طور کلی جهت بالا بردن پایداری حرارتی یک پلی‌مر باید:

الف - تنها مواد دارای قوی‌ترین پیوندهای شیمیائی به کار برده شوند.

ب - ساختار مواد به گونه‌ای باشد که جابه جایی مولکولها به سادگی امکانپذیر نباشد.

ج - بیشترین حالت رزونانسی بر فرمول امکانپذیر باشد.

د - همه ساختارهای حلقوی دارای زوایای پیوندی نرمال باشند.

ه - تکرار پیوندها تا حد ممکن عملی شود (Polybonding).

پلی‌یورتانها از گروه پلی‌مرهای پیچیده‌ای هستند که این پیچیدگی نه تنها به نوع ساختاری مواد تشکیل دهنده و میزان استفاده از آنها بستگی دارد، بلکه به دلیل وجود بسیاری از پلی‌مرهای معروف تجارتي دیگر در ساختار پلی‌مری آنها نیز هست. به غیر از یورتان که ساختار اصلی پلی‌یورتان را تشکیل می‌دهد گروههای دیگری مثل اوره، ایزوسیانات، آلفانات، بی‌اوره، یورتیدین و کربودی‌ایمید نیز در ساختار پلی‌یورتان وجود دارند. این گروهها در خلال تولید پلی‌یورتان و در ساختار پلی‌مری حاصل می‌شوند. دو گروه مهم دیگر نیز در ساختار پلی‌یورتان وجود دارند که منشأ یورتانی ندارند، این گروهها عبارتند از گروههای استری و گروههای استری.

در زمینه پایداری حرارتی یورتانها مطالعات خاصی صورت گرفته

است [۷ - ۴] که به عنوان مثال می توان از پایداری حرارتی ترکیبات مدل که توسط شیهان (Sheehan) و همکارانش [۸] مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته اند، نام برد. بررسیهای آنها نشان می دهند که مشتقات S - تری آزین (S-triazine) ترکیبات پایداری در مقابل حرارت هستند. بکاس (Bakas) و همکارانش [۷] آتش گیری و پایداری حرارتی پلی مرهای بر پایه ایزوسیانات را در مجموعه ای از مدل های پلی یورتان و پلی اوره مورد بررسی و مطالعه قرار دادند. این پلی مرها از واکنش بین MDI با پلی ایزوسیانات و مواد آلیفاتیک و آروماتیک به دست آمده بودند. باید توجه داشت که ترکیبات مقاوم در مقابل اشتعال از موادی به دست می آیند که یا در مقابل حرارت پایدارند و غیر قابل تبخیر و تجزیه هستند و یا در اثر تجزیه محصولات غیر قابل اشتعال تولید می کنند. عوامل اصلی تعیین کننده پایداری حرارتی پلی یورتانها عبارتند از: ماهیت مواد تشکیل دهنده واکنش و شرایط و روش تهیه پلی مر مربوطه که بحث بعدی ما را تشکیل می دهند.

اثر ساختار شیمیائی مواد تشکیل دهنده

پایداری حرارتی الاستومرهای پلی یورتان، به ترکیب شیمیائی موادی که در فرمولبندی آنها به کار رفته است بستگی دارد. این موضوع در هر دو مورد پایداری حرارتی فیزیکی (ذوب و یا نرم شدن پلی مر) و پایداری حرارتی شیمیائی (جدائی و تجزیه گروه های یورتان) قابل توجه و بررسی است. قسمتهای نرم تشکیل دهنده پلی مر (گروه های اتتری و استری) نیز در پایداری حرارتی یورتانها، سهم دارند. نقطه ذوب پلی یورتانهای خطی در بعضی موارد بیش از ۲۰۰ °C است. این موضوع نه تنها با ماهیت مواد به کار رفته و نسبت مولی آنها بستگی دارد بلکه به روش سنتز نیز ارتباط پیدا می کند چون حضور و میزان دمیتهای میکرو کریستالی به وضعیت سنتز وابسته است. از طرفی افزایش دمیتهای باعث پایداری گرمایی بیشتر می گردند [۹]. ارتباط حرارتی الاستومرهای پلی استریورتان با مواد تشکیل دهنده آنها توسط ماسیولانیس (Masiulanis) [۱۰] مورد بررسی قرار گرفته است. بر اساس گزارشهای وی، برای پلی یورتانهای که میزان اجزاء سخت در آنها بیش از ۳۰ درصد است، هیدروکینون دی بنایدروکسی اتیل اتر (HQEE) بهترین زنجیر افزاینده برای موادی است که پایداری ترمومکانیکی مدنظر است. وی همچنین گزارش کرد که پایداری حرارتی پلی یورتانهای بر پایه بیس فنول A، نسبتاً کم است و نشان داد که پایداری حرارتی الاستومرهای تهیه شده از H12MDI در مقایسه با پلی مرهای تهیه شده از MDI کمتر است. نوع دی ایزوسیانات مصرفی، میزان پیوندهای عرضی، نوع پیوند و وجود ساختارهای حلقوی ایزوسیانات در زنجیر پلی مرها، اثرات مهمی بر پایداری حرارتی پلی یورتانها دارند. تعدادی از پارامترهای مهم و موثر در پایداری حرارتی یورتانها عبارتند از:

۱ - انتخاب نوع دی ایزوسیانات،

۲ - انتخاب مواد دارای هیدروکسیل:

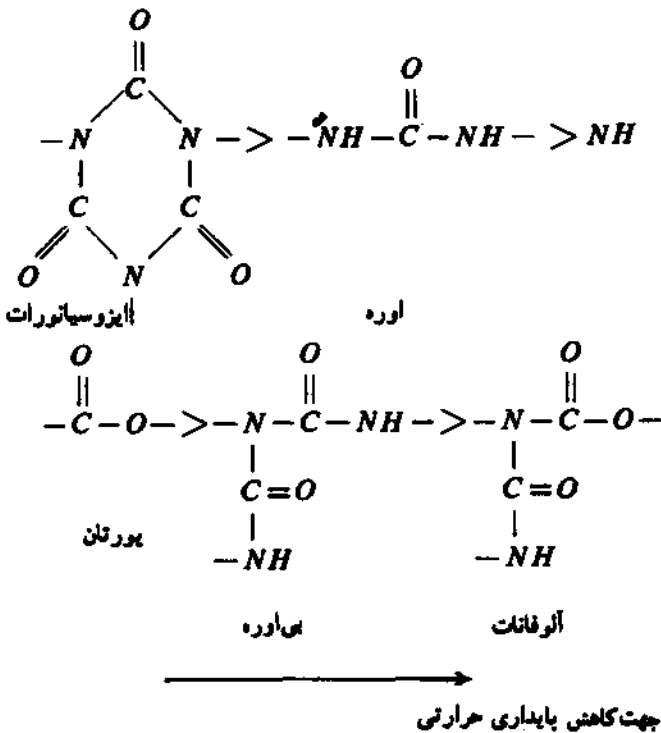
الف - پلی استر

ب - پلی اتر

ج - زنجیر افزاینده

۳ - نوع و مقدار پیوندهای عرضی در پلی مر

۴ - ایجاد پیوندهای غیر یورتانی مقاوم در مقابل حرارت پایداری حرارتی مشتقات ایزوسیانات به ترتیب زیر است:



اثر قسمتهای سخت:

حضور قسمتهای سخت، نیروی جاذبه بین مولکولی و پیوندهای عرضی در زنجیر پلی مر باعث تقویت خواص فیزیکی و مکانیکی و دوام پلی مر در دماهای بالا می شود [۱۱]. اگر چه پیوندهای عرضی می توانند هم در قسمتهای سخت و هم در قسمتهای نرم پلی مر وجود داشته باشند ولی جاذبه های بین مولکولی معمولاً بین قسمتهای سخت پلی مر موجودند. بنابراین همان طور که قسمتهای نرم تشکیل دهنده پلی مر می توانند بر خواص آن در دماهای پائین تأثیر زیادی داشته باشند، تصور می شود که ساختار قسمتهای سخت نیز اثر قابل توجهی بر خواص پلی مر در دماهای بالا دارد.

قسمتهای سخت موجود در زنجیر پلی مر، ممکن است حالت بلوری داشته باشند و این امر در شرایطی که پلی مرها تحت نیروی کشش قرار می گیرند، مشخص تر می شود. حالت های بلوری موجود نقش پیوندهای فیزیکی را در زنجیر پلی مر ایفا می کنند. استحکام، نقطه ذوب و مقاومت در مقابل تنش پلی مر بلوری با افزایش طول، تقارن و تناسب قسمتهای سخت که عامل ایجاد و تقویت نیروهای جاذبه بین مولکولی هستند، افزایش

جدول ۲ - تأثیر نوع گروه یورتان بر پایداری حرارتی پلی یورتانها.

نوع گروه یورتان	الترین دمای پایداری به طور تقریب (°C)
$n-Alkyl-NH-COO-n-Alkyl$	۲۵۰
$Aryl-NH-COO-n-Alkyl$	۲۰۰
$n-Alkyl-NH-COO-Aryl$	۱۸۰
$Aryl-NH-COO-Aryl$	۱۲۰

پایداری حرارتی یورتان (A) به نوع ترکیب هیدروکسیل که در تهیه آن به کار رفته است نیز بستگی دارد. در نتیجه با تغییر گروه R پایداری حرارتی به صورت زیر تغییر می کند.

الکیل نوع سوم > الکیل نوع دوم > الکیل نوع اول = R
 کاهش پایداری حرارتی

جدول ۳ - پایداری حرارتی مدل های یورتان در آرگون

RNHCOOR		TC°
R	R	
	n-but.	۲۳۵
	n-but.	۲۴۵
	s-but.	۲۰۰
	t-but.	۱۶۶
	t-but.	۱۷۰
	t-but.	۱۸۰

فریش و ماتوساک (Frisch & Matuszak) [۱۶] با پیرولیز ترکیبات مدل کربامیتها، یورتانها و پلی یورتان - اوره ها در فشار اتمسفر و اندازه گیری سرعت ثابت تجزیه حرارتی آنها، با تعیین مقدار دی اکسید کربن متصاعد شده، رابطه پایداری حرارتی ساختارهای شیمیایی را به صورت زیر نشان دادند.

سیکلو آلیفاتیک < آرالکیل < آروماتیک

می یابند. بنا بر این ایزوسیاناتهای متقارن و گلیکول های فاقد شاخه جانبی احتمالاً در بالا بردن مقاومت حرارتی پلی مرها مؤثر خواهند بود. در تحقیقاتی که توسط بریتین (Britain) درباره ایاف یورتان انجام شده است و نتایج آن در بسیاری از موارد دیگر پلی یورتانها نیز مصداق دارد. اثر تقارن ساختاری دی ایزوسیاناتها بر روی مقاومت حرارتی مورد بررسی قرار گرفته است [۱۲]. جدول ۱ بهبود مقاومت حرارتی پلی یورتان را در اثر افزایش تقارن ساختاری دی ایزوسیانات MDI به وضوح نشان می دهد.

جدول ۱ - اثر تقارن ساختاری دی ایزوسیانات بر مقاومت حرارتی پلی یورتان

درصد ایزومر ۴،۲ در ایزوسیانات MDI	دمای تغییر شکل
۱۵	۱۲۶
۱۰/۸	۱۳۱
۵/۴	۱۳۹
.	۱۴۸

با توجه به مطالبی که بحث شد یکی از عوامل اصلی تعیین کننده پایداری گرمایی یورتانها، ماهیت مواد اصلی تشکیل دهنده پلی مر است. جدول ۲ که نشان دهنده اثر ساختار شیمیایی بعضی از مواد اولیه تشکیل دهنده پلی مر، بر پایداری گرمایی است نیز گویای این مطلب است [۱۳]. یورتانهای حاصل از دی ایزوسیاناتهای آلیفاتیک در مقایسه با انواع آروماتیک آنها دارای پایداری حرارتی بیشتری هستند. در مورد سه نوع دی ایزوسیانات مهم و تجاری TDI، MDI و HDI بر اساس اندازه گیری دمای تغییر شکل بین فنیل کاربامیت حاصل از آنها، رابطه ذیل صادق است [۱۴].



جهت افزایش پایداری حرارتی

با مطالعه پایداری حرارتی ترکیبات مدل یورتان در اتمسفر آرگون، مشاهده شده است که تجزیه حرارتی یورتانها در دمای پائینتر از ۱۶۶°C صورت نمی گیرد (جدول ۳). اثر ساختاری دی ایزوسیاناتهای آلیسیکلیک و زنجیر افزاینده های آلیفاتیک نیز بر پایداری حرارتی یورتانها مورد بررسی قرار گرفته است [۱۴].

در یورتان (A) با فرمول عمومی: $R-NH-C(=O)-O-R$ پایداری حرارتی با تغییر گروه R به صورت زیر تغییر می کند [۱۵].

الکیل نرمال < بنتزیل < فنیل < پارانیترو فنیل < کلروسولفونیل = R
 بوتیل نوع سوم < سیکلو هگزیل <
 افزایش پایداری حرارتی

پلی‌الهای استری و اتری یکی از قسمتهای اصلی و مشخص تشکیل‌دهنده ساختار پلی‌یورتانها می‌باشند. پلی‌استرها از پایداری حرارتی بهتری در مقایسه با پلی‌اترها برخوردارند و مقاومت آنها در مقابل اکسایش نسبتاً خوب است [۱۷].

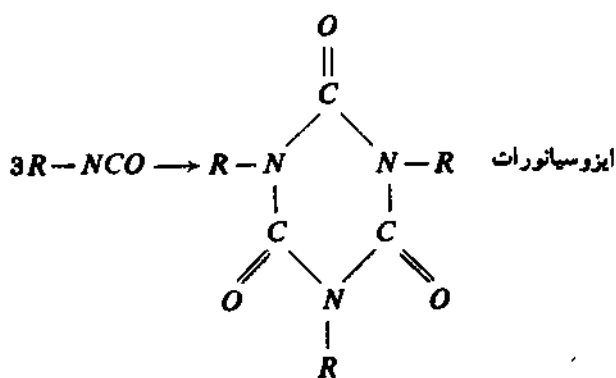
برتری پایداری پلی‌استرها را با اندازه‌گیری رهائی از تنش (Stress Relaxation) پلی‌مرهای مربوطه در هوا و نیتروژن مشخص کرده‌اند [۱۹ - ۱۸]، شکل ۱. منحنی نسبتاً خطی به دست آمده در مورد پلی‌یورتانهای تهیه شده از پلی‌استرها نشان‌دهنده این است که شکسته شدن زنجیرهای آنها در اثر اکسایش نبوده و لذا برگشت‌پذیر می‌باشد و پلی‌مر مربوطه خواص اولیه‌اش را کم‌وبیش حفظ کرده است. در صورتی که در مورد پلی‌یورتانهای تهیه شده از پلی‌اترها، تجزیه سریع و برگشت‌ناپذیر آنها در هوا (در نیتروژن چنین نخواهد بود) نشان‌دهنده گسیختگی زنجیر و ماهیت اکسیدشوندگی این پلی‌مرهاست.

در مورد یورتانهایی که پلی‌ال تشکیل‌دهنده آنها پلی‌اتر است، گروهی که با اکسید پرویلین تهیه می‌شوند در مقایسه با آنهایی که با اکسید پلی‌اتیلن و یا اکسید ۶ و ۴ - بوتیلین ساخته می‌شوند سریعتر و آسانتر مورد حمله اکسیژن قرار می‌گیرند و اکسید می‌شوند [۲۰]. مطالعات رهائی از تنش الاستومرهای دارای پیوندهای عرضی در محیط هوا نیز نشان‌دهنده مقاومت حرارتی بهتر استریورتانها نسبت به اتریورتانهاست [۲۱]. بنابراین در مواردی که پایداری بهتری در مقابل اکسایش حرارتی مورد نیاز است تحقیقاً پلی‌استریورتانها انتخاب می‌شوند.

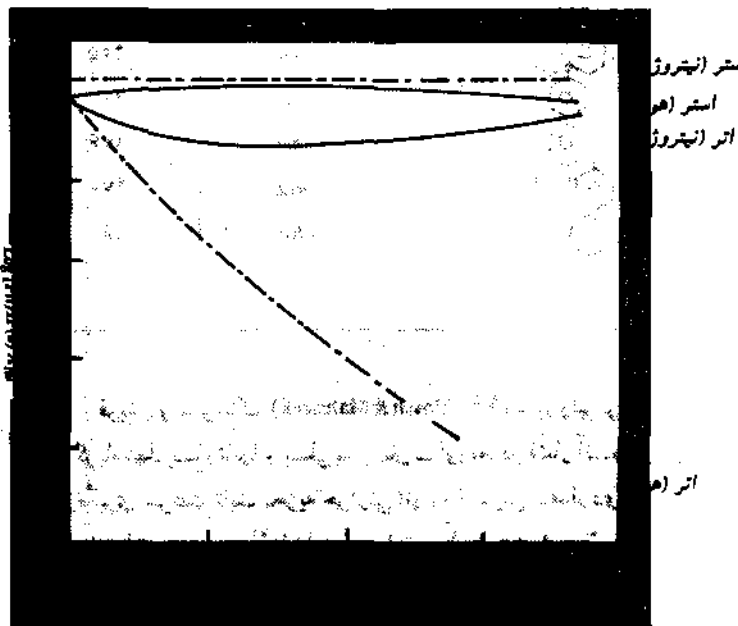
ایجاد پیوندهای عرضی در الاستومرهای یورتان، با به‌کارگیری مواد اولیه دارای ظرفیت بیشتر از ۲ و استفاده از دی‌ایزوسیانات اضافی امکانپذیر است. در این قسمت اثر ایجاد پیوندهای عرضی بر پایداری حرارتی پلی‌مرهای یورتان مورد بررسی و مطالعه قرار می‌گیرد. افزایش پیوندهای عرضی در زنجیر الاستومرهای پلی‌یورتان، همانند بسیاری از پلی‌مرها، باعث افزایش پایداری حرارتی می‌گردد، زیرا برای تجزیه کامل پلی‌مر، باید پیوندهای شیمیایی بیشتری شکسته شوند و لذا پلی‌مر باید اتر خواص مانند. به هر حال تکنیک ایجاد پیوندهای عرضی به منظور بالا بردن خواص پایداری حرارتی الاستومرها محدودیت انجام دارد، چون بر دیگر خواص مطلوب مورد نظر الاستومرها، مثل کشسانی، کشش تا پارگی و غیره اثر منفی می‌گذارد. پیوندهای عرضی مختلف موثر بر پایداری حرارتی که در الاستومرهای یورتان با به‌کارگیری دی‌ایزوسیانات اضافی به وجود می‌آیند شامل: آلفانانها، بی‌اوره‌ها و ایزوسیاناتها هستند که در بین آنها، ایزوسیاناتها باعث ایجاد بیشترین پایداری حرارتی در پلی‌یورتانها می‌شوند. آلفانانها و بی‌اوره‌ها در دماهای $170^{\circ}C - 160^{\circ}C$ به طور کامل تجزیه می‌شوند [۲۲] ولی ایزوسیاناتها در دماهای بالاتر از مقادیر ذکر شده پایداری بیشتری در مورد آنها ذیلاً ارائه می‌شود. انواع پیوندهای عرضی در شکل ۲ نشان داده شده‌اند.

اثر پیوند عرضی ایزوسیانات

پیوند عرضی ایزوسیانات علاوه بر افزودن سختی پلی‌مر دارای ساختاری مقاوم در مقابل گرما بوده و دمای تجزیه آن بالاست (جدول ۴)، تری‌مر شدن ایزوسیانات جهت تشکیل ایزوسیانات اولین بار توسط هوفمن (Hofmann) گزارش شد. وی تری‌فنیل ایزوسیانات را با به‌کار بردن فنیل ایزوسیانات در مجاورت کاتالیزور تری‌اتیل فسفین سنتز کرد.



تولید و ایجاد ساختار ایزوسیانات در پلی‌یورتانها جهت بالا بردن پایداری حرارتی آنها به آسانی امکانپذیر است و مواردی نیز در این زمینه گزارش شده است [۲۴، ۱۶]. بنابراین می‌توان با جانشین کردن قسمتی از پیوندهای یورتانی با گروههای مقاوم در مقابل حرارت، از جمله ایزوسیانات، پایداری حرارتی پلی‌یورتانها را افزایش داد. نمونه‌های



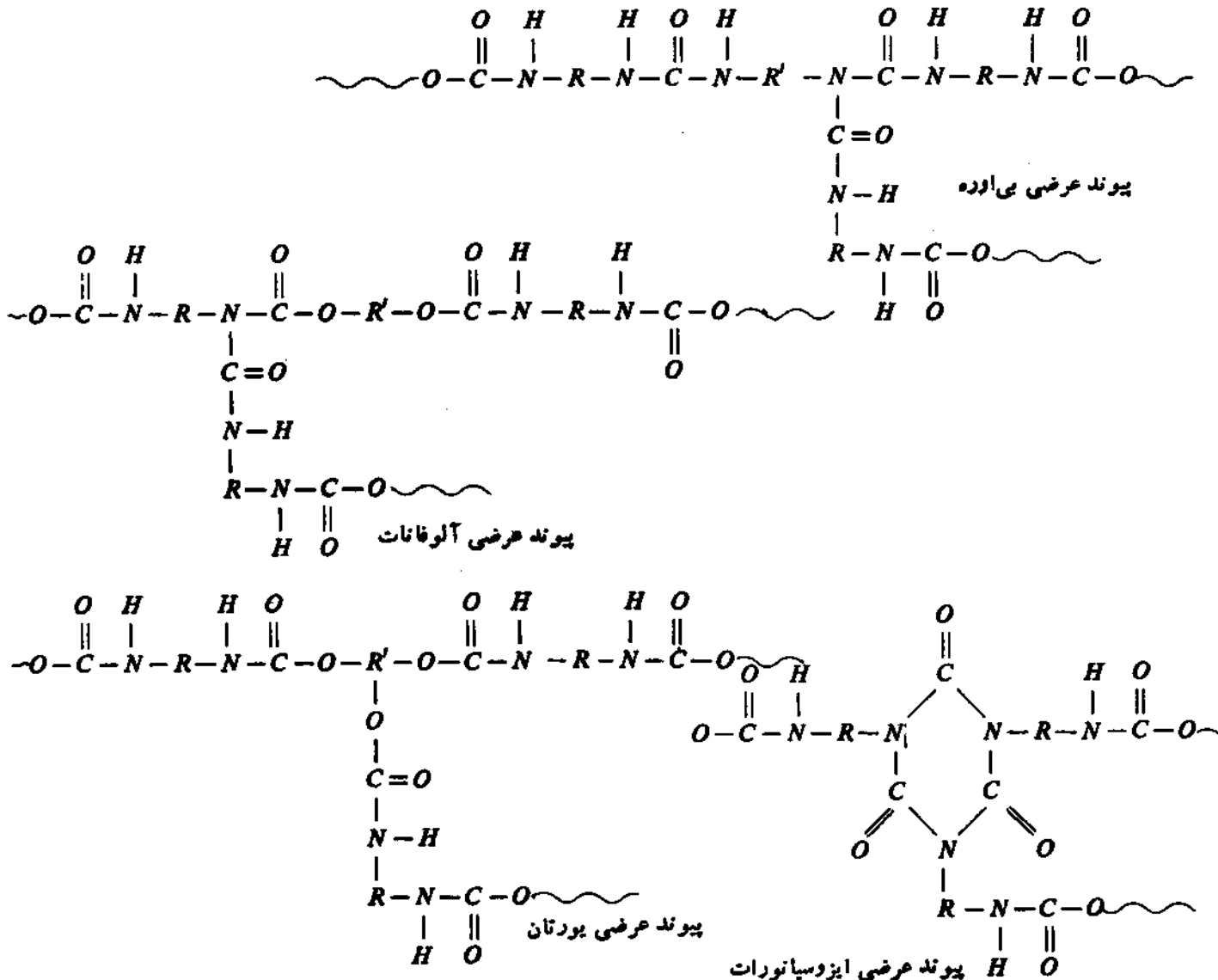
شکل ۱ - رهائی از تنش متناوب (Intermittent Stress Relaxation) پلی‌استری پلی‌یورتانها در $130^{\circ}C$ [۱۴].

نقطه ذوب °C	تری‌مر
۲۸۵	فتیل ایزوسیانات
۳۷۴	دی‌فتیل ایزوسیانات
۳۵۵	۱ - نفتیل ایزوسیانات
۳۴۴	۲ - نفتیل ایزوسیانات

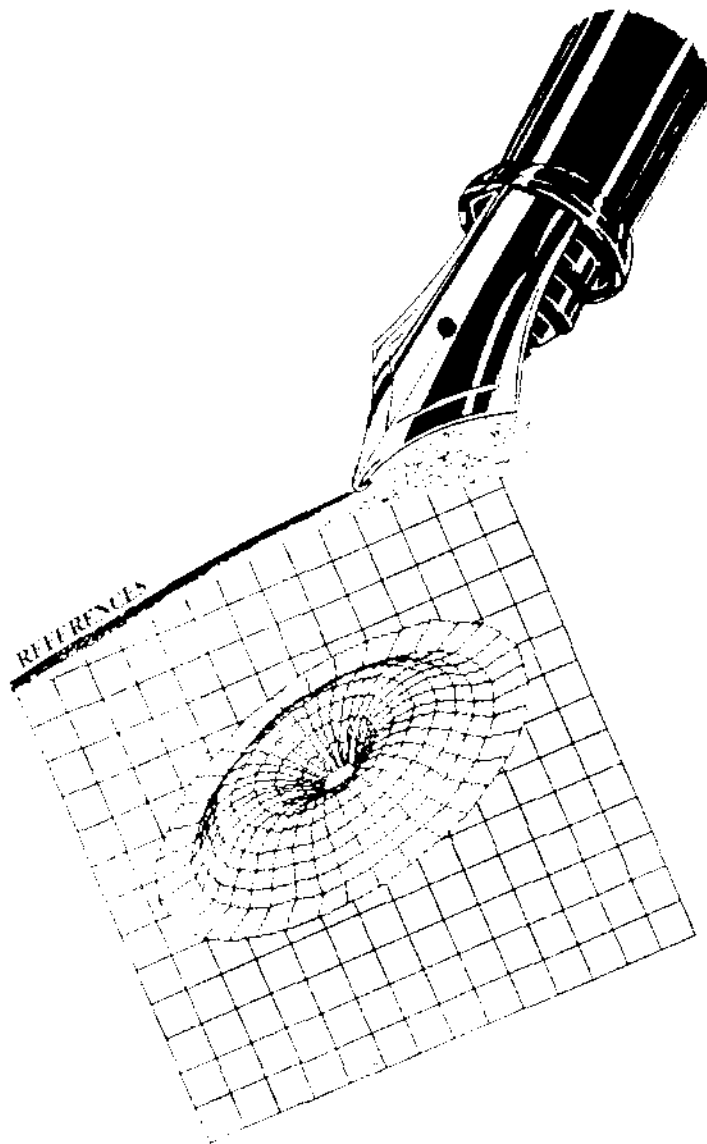
حضور کاتالیزور آلی فلزی تهیه شده‌اند که استحکام و چسبندگی آنها تا 20.5°C (جهت چسباندن قطعات آلومینیم - آلومینیم) حفظ می‌شود [۲۵].
 ساساکی (Sasaki) و همکارانش [۲۶] تهیه الاستومرهای پلی‌یورتان حاوی حلقه‌های ایزوسیاناترات را گزارش کرده‌اند. سیستم کاتالیزوری مورد استفاده شامل سدیم سیانید در حلال DMF است. سنتز پلی‌یورتان الاستومرهای مقاوم در مقابل حرارت با ایجاد حلقه‌های ایزوسیاناترات به روش پلی‌مر شدن بالک (Bulk Polymerization) و در حضور کاتالیزور آلی فلزی و به کارگیری دی‌ایزوسیانات سیکلو آلیفاتیک نیز توسط مؤلف مقاله صورت گرفته است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که الاستومرها علاوه بر پایداری حرارتی، دارای خواص فیزیکی و مکانیکی بسیار خوبی نیز هستند. در مقاله بعدی مطالبی در مورد پایداری حرارتی پلی‌یورتانهای تهیه شده از ۴.۱ - سیکلو هگزان دی‌ایزوسیانات و روشهای افزایش پایداری آنها خواهد آمد.

سخت بادانستیه کم از تری‌مر شدن پیش پلی‌مر پلی‌استر - TDI تهیه شده‌اند که خواص خود را تا دمای 230°C به خوبی حفظ می‌کنند [۲۴].
 چسبهای پلی‌ایزوسیاناترات با تری‌مر شدن پیش پلی‌مر ایزوسیاناترات در

شکل ۲: انواع پیوندهای عرضی پلی‌یورتان



- [9] HESKETH, T.R., BOGART, W.C. and COOPERS, S.L.
Polym. Eng. Sci., 20 (3), 190 (1980).
- [10] MASIULANIS, B.
J. Appl. Polym. Sci., 29, 681 (1984).
- [11] SAUNDERS, J.H. and FRESCH, K.C.
 "Polyurethanes: Chemistry and Technology", Vol. 1, Interscience
 New York, London (1962).
- [12] BRITAIN, J.W.
 "The Polymer Chemistry of Synthetic Elastomers", J.H.
 Saunders.
 Chap. VII-A, J.P. Kennedy and Tornquist, ed. Interscience
 (1969).
- [13] DOMBROW, B.A.
 "Polyurethanes", second edition (1965).
- [14] FABRIS, H.J.
 "Thermal and Oxidative Stability of Urethanes", in *Advances in
 Urethane Science and Technology*, K.C. Frisch and S.L. Reegan
 (Eds),
 Technomic, Westport, Conn, Vol. 4, 89, (1976).
- [15] BAYER, O.
 In *Kunststoffhandbuch*, Vol. VII, Polyurethanes, p.8; R.
 Viehweg and Hochstien, Ed., Carl Hanser Verlag, Munich,
 (1966).
- [16] MATUSZAK, M.L. and FRISCH, K.C.
J. Polym. Sci., A11, 637 (1974).
- [17] CONLEY, T.
Thermal Stability of Polymers, Vol. 1, 12, Marcel Dekker Inc.
 New York, (1970).
- [18] TOBOLSKY, A.V., YU, H. and THACK, R.J.
Appl. Polym. Sci., 6, 544 (1962).
- [19] TARAKANOV, O.G., NEVSKIJ, L.V. and BELJAKIV, V.K.
J. Polym. Sci., C-23, 117 (1968).
- [20] TARAKANOV, O.G. NEVSKIJ, L.V. and BELJAKIV, V.K.
J. Polym. Sci., C-23, 193 (1968).
- [21] SAUNDERS, J.H.
J. Inst. Rbb. Ind., 2(2), 21 (1968).
- [22] KOGON, I.C.
J. Org. Chem., 23, 1596 (1958).
- [23] IDRIS, J. and SAVILL, N.G.
J. Chem. Soc., 4392 (1957).
- [24] NICHOLAS, L. and GMITTERS, G.T.
J. Cell. Plast., 1, 85 (1965).
- [25] BALL, G.W., HAGGIES, G.A., HURD, R. and WOOD, J.F.
J. Cell. Plast., 6, 248, (1968).
- [26] SASAKI, N., YOKOYAMA, T. and TANAKA, T.
J. Polym. Sci., (a), 11, 1765 (1973).



- [1] FRAZER, A.H.
High Temperature Resistant Polymers, Interscience, Pub 1. New
 York (1968).
- [2] CRITCHLEY, J.P., KNIGHT, G.J. and WRIGHT, W.W.
 "Heat Resistant Polymers", Plenum Press, New York, (1983).
- [3] CASSIDY, P.E.
 "Thermally stable polymers", Marcel Dekker, New York (1980).
- [4] TILLEY, P.N., NADEAU, H.G., REYMORE, H.E.,
 WASZECIAK, P.H. and SAYKGH, A.A.R.
J. Cell. Pl. 4(2), 56 (1968); 4(1), 22 (1968).
- [5] FRISCH, K.C., REEGEN, S.L. and ROBERTSON, E.J. *J. Cell
 Pl.*, page 75, (April 1966).
- [6] SAUNDERS, J.H.
J. Cell Plast., page 123, (April 1966).
- [7] BACKUS, J.K., BERNARD, D.L., DARR, W.C. and
 SAUNDERS, J.H. *J. Appl. Pol. Sci.*, 12, 1053 (1968).
- [8] SHEEHAN, D., BENIZ, A.P. and PETROPOULOS, J.C.
J. Appl. Pol. Sci., 5 (19), 47 (1962).