



مروری بر ریخت‌شناسی، ساختار شیمیایی و فیزیکی پوشش‌های فوم پلی‌یورتان

سحر عبداللهی باغبان^۱، منوچهر خراسانی^{۲*}

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

۲-استادیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۲/۱۸ تاریخ بازبینی نهایی: ۱۳۹۶/۰۸/۰۶ تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۸/۰۷ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۶/۰۹/۲۷

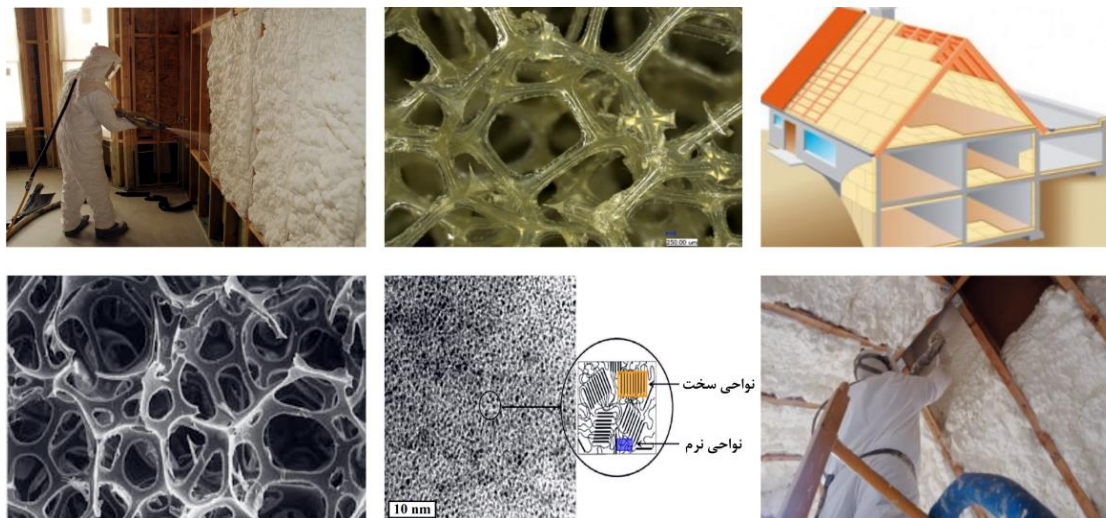
چکیده

امروزه بیش از ۷۵٪ کل مصرف پلی‌یورتان در جهان به شکل فوم است که بخش قابل توجهی از این فوم‌ها، به‌عنوان پوشش در صنایع مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد. تولید و مصرف این نوع از پوشش‌ها با توجه به قیمت مناسب، سبک‌سازی سازه، سهولت اعمال، چسبندگی عالی به زیرآیند، پخت سریع و آسان در دمای محیط، طول عمر نسبتاً بالا، قابلیت برش و شکل‌گیری به انواع و اشکال مختلف و در نهایت خواص مکانیکی مطلوب آن‌ها مانند ارتجاع‌پذیری خوب، مقاومت فشاری بالا و غیره روندی رو به رشد دارد. پوشش‌های فومی بر پایه پلی‌یورتان، در دو صنعت ساختمان و حمل و نقل به‌عنوان پوشش‌های عایق حرارتی و صوتی، کف‌پوش، ضربه‌گیر دیوار در سالن‌های اجتماعات و غیره بسیار پرکاربرد و حائز اهمیت هستند. در مخلوط فوم، دو واکنش ژل شدن و انبساط به صورت هم‌زمان و موازی تا زمان تشکیل فوم منسجم، انجام می‌شوند. خواص نهایی فوم کاملاً به ساختار، پایداری و هندسه سلول‌ها که خود وابسته به سرعت نسبی این دو واکنش هستند، وابسته می‌باشد؛ بطوریکه کنترل سرعت هر کدام از این واکنش‌ها در جهت تولید محصول مطلوب ضروری است. دما، حضور کاتالیزور آمینی یا آلی-فلزی و شاخص ایزوسیانات از جمله عوامل کنترل‌کننده سرعت این دو واکنش هستند. در این مطالعه مروری، اطلاعات جامعی در ارتباط با مواد مورد استفاده در تهیه پوشش‌های حرارتی و صوتی بر پایه فوم پلی‌یورتان، نقش هر کدام در واکنش‌های شیمیایی در حین تشکیل سلول‌های فوم و ساختار فیزیکی و شیمیایی آن‌ها گردآوری و در نهایت عوامل موثر بر خواص پوشش‌های فومی بررسی شده‌اند.

واژه‌های کلیدی

پوشش‌های فومی، عایق حرارتی و صوتی، فوم پلی‌یورتان منعطف و سخت، کوپلیمر سگمنته شده اوره-یورتان، جدایش میکروفازی.

چکیده تصویری





A Review on Morphology, Chemical and Physical Structure of Polyurethane Foam Coatings

Sahar Abdollahi Baghban, Manouchehr Khorasani*

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

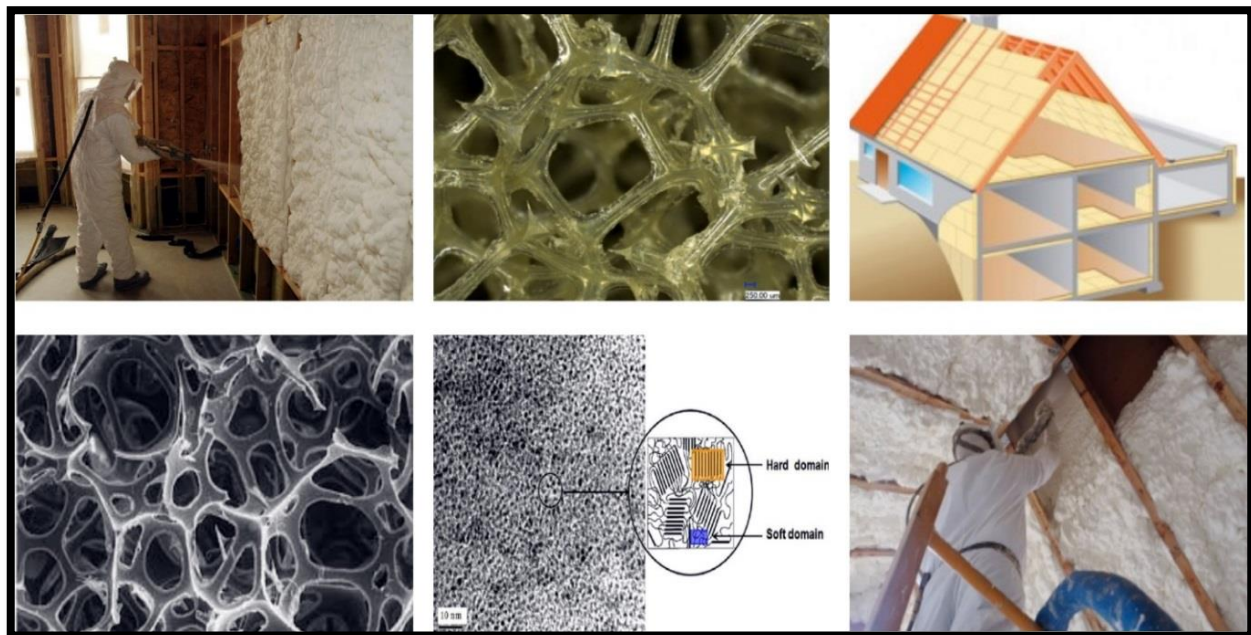
Abstract

Today, more than 75 percent of total polyurethane consumption in the world is in the form of foam, and a significant proportion of these foams are used in coatings in various industries. The production and consumption of these types of coatings have a growing trend due to reasonable price, making lightweight structures, excellent adhesion to substrates, quick and easy curing at ambient temperatures, high durability, ability to cut and form into various types and shapes, their ease of application, optimal mechanical properties such as high resilience, compressive strength and etc. Polyurethane foam coatings are used in building and transportation industries as thermal and acoustic insulation coatings, flooring, wall buffers in community halls, and so on. Two reactions of gelation and blowing carried out simultaneously in foam admixture. The final properties of foams depend entirely on the structure, stability and geometry of the foam cells which are function of the relative rate of these two reactions. So controlling of reaction rates in the direction of the optimal final product are essential. The controlling factors of these two reactions include of temperature, the presence of an amine or organic-metal catalyst and isocyanate index. The most important factor determining the properties of polyurethane foam is its cellular structure. In this review study, comprehensive information was collected about the role of materials, chemical reactions during foam formation, physical and chemical structure of cells and the factors affecting the final properties of cellular coatings.

Keywords

Foam coatings, Thermal & insulation, Flexible and rigid polyurethane foams, Urea-urethane segmented copolymer, Micro-phase separation

Graphical abstract



۱- نگاهی اجمالی به تولید و مصرف فوم‌های پلی‌یورتان

فوم‌های پلیمری زیرمجموعه‌ی جامدات سلولی هستند و جز پرکاربردترین فوم‌ها محسوب می‌شوند. در واقع مواد پلیمری حاوی فاز جامد و فاز گاز به فوم‌های پلاستیکی، پلاستیک‌های فوم‌شده، پلاستیک‌های سلولی و یا فوم‌های پلیمری معروف هستند. برای ساخت فوم‌های پلیمری مواد مختلفی از جمله پلی‌یورتان^۱، پلی‌استایرن^۲، پلی‌اتیلن^۳، پلی‌پروپیلن^۴، پلی‌وینیل کلراید^۵، پلی‌کربنات‌ها^۶ و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱].

جدول ۱ میزان مصرف و نرخ رشد استفاده از فوم‌های پلیمری در ایالات متحده آمریکا در سال‌های ۲۰۰۶ و ۲۰۱۶ میلادی و همچنین تخمین میزان مصرف این فوم‌ها در سال ۲۰۲۴ میلادی را نشان می‌دهد [۲]. همان‌طور که مشخص است، از نظر حجم مصرف، پلی‌یورتان‌ها ۵۳٪ و پلی‌استایرن ۲۶٪ کل سهم بازار فوم‌ها را اشغال کرده‌اند [۳]. میزان تولید فوم پلی‌یورتان در سال ۱۹۵۲ میلادی، ۱۰۰۰ تن گزارش شد و این مقدار در سال ۲۰۱۶ به ۶ میلیون تن رسید که این حجم از تولید و مصرف، ۳۷-۳۶٪ کل بازار پلی‌یورتان را دربرداشت که این بازار شامل فوم^۷ (به سه شکل فوم سخت^۸، نرم^۹ و نیمه‌سخت)، فیلم^{۱۰} و ورقه‌های تخت^{۱۱}، الاستومر^{۱۲}، پوشش^{۱۳}، چسب^{۱۴} و امولسیون^{۱۵} است [۳]. ویژگی‌های منحصر بفرد فوم‌های پلی‌یورتان سبب شده‌اند که میزان تولید و استفاده از آن‌ها نسبت به سایر مواد پلیمری بالاتر باشد. برخی مزایای استفاده از فوم‌های پلی‌یورتان شامل این موارد است: داشتن قابلیت

سبک‌سازی سازه‌ها به‌علت چگالی بسیار پایین، قابلیت ارائه فرمول‌های متنوع با توجه به کاربرد مورد نیاز (به‌دلیل تنوع فراوان در مواد اولیه)، طول عمر و ماندگاری نسبتاً بالا، خواص مکانیکی عالی با خاصیت ارتجاعی و استحکام کششی مناسب، قابلیت اعمال مستقیم بر روی تمامی سطوح از جمله آسفالت، کاشی، بتن، فلز، پلاستیک و چوب، پخت سریع، آسان و کامل در دمای محیط، قابلیت تزریق و قالب‌گیری، برش و شکل‌گیری به انواع و اشکال مختلف، قابلیت بازیافت و استفاده مجدد از فوم‌های پلی‌یورتان [۳، ۲]. با توجه به ویژگی‌های مذکور، فوم‌های پلی‌یورتان یکی از بهترین مواد برای تهیه عایق‌های صوتی، حرارتی و برودتی هستند و کاربردهای گوناگونی در صنایع مختلف از جمله موارد زیر خواهند داشت:

- صنعت حمل و نقل: این صنعت، بزرگ‌ترین مصرف‌کننده فوم پلی‌یورتان است که از آن‌ها به‌عنوان عایق حرارتی و صوتی در ساخت اتومبیل‌ها، هواپیماها و واگن‌های قطار و کشتی‌ها استفاده می‌شود.
- صنعت ساخت‌وساز: بخش عظیمی از فوم‌های پلی‌یورتان به شکل پوشش عایق حرارتی و صوتی، پوشش‌های نما، پوشش‌های تزئینی، چسب‌های فومی و غیره در این صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرند.
- مصارف خانگی: این مواد می‌توانند به شکل فوم در داخل تشک، مبل‌مان، بالش، کوسن، اسفنج و ساخت قطعات تزئینی مورد استفاده قرار بگیرند [۴].

۲- تاریخچه تولید فوم پلی‌یورتان

اساس شیمی یورتان‌ها به سال ۱۸۴۹ میلادی، هنگامی که وورتز و هوفمن^{۱۶} واکنش بین ایزوسیانات و ترکیبات دارای هیدروکسیل را گزارش کردند، برمی‌گردد. این موضوع حدود یک صد سال به همین ترتیب باقی ماند تا در سال ۱۹۳۷ اتوبایر^{۱۷} برای این واکنش کاربرد تجاری یافت [۵]. اتوبایر و همکارانش در سال ۱۹۳۷ میلادی در شهر لورکوزن^{۱۸} آلمان، اولین پلی‌یورتان را با هدف تهیه نوعی الیاف مصنوعی شبیه الیاف پلی‌آمید، بطور تصادفی ساختند [۶].

- 1 Polyurethane (PU)
- 2 Polystyrene (PS)
- 3 Polyethylene (PE)
- 4 Polypropylene (PP)
- 5 Poly(vinyl chloride) (PVC)
- 6 Polycarbonate (PC)
- 7 Foam
- 8 Rigid Polyurethane Foam (RPF)
- 9 Flexible Foam
- 10 Film
- 11 Sheet
- 12 Elastomer
- 13 Coatings
- 14 Adhesive
- 15 Emulsion

¹⁶ Vortez & Hofman
¹⁷ Otto Bayer
¹⁸ LeverKusen

جدول ۱- بازار مصرف فوم‌های پلیمری بر اساس رزین مورد استفاده در آمریکا [۱].

نوع پلیمر	میزان مصرف بر اساس کیلو تن			متوسط درصد رشد سالانه %
	سال ۲۰۰۶	سال ۲۰۱۶	پیش بینی مصرف در سال ۲۰۲۴	
پلی‌یورتان	۴۷۲۰	۵۰۲۳	۱۲۰۴۵	۳/۶
پلی‌استایرن	۲۰۳۱	۲۹۰۳	۶۰۲۴	۱/۲
پلی‌وینیل کلراید	۱۳۱۵	۱۷۴۰	۲۸۷۰	۲/۶
پلی‌الفین	۳۶۱	۶۵۹	۱۷۴۰	۳/۸
سایر پلیمرها	۱۰۲	۳۰۱	۷۰۳	۲/۳

عموماً فوم‌های پلی‌یورتان از اختلاط دو جز رزین و ایزوسیانات تشکیل می‌شوند. بخش رزین حاوی پلی‌ال، رنگدانه، پرکننده و مواد افزودنی مانند کاتالیزور^{۱۰}، عامل انبساط^{۱۱}، عوامل شبکه‌ای‌کننده^{۱۲}، عوامل فعال سطحی^{۱۳}، عوامل گسترش‌دهنده زنجیر^{۱۴}، عوامل تاخیر اندازنده آتش^{۱۵}، پایدارکننده‌ها در برابر نور خورشید^{۱۶} و غیره است [۹].

پلی‌ال: پلی‌ال‌هایی که در تهیه فوم پلی‌یورتان مورد استفاده قرار می‌گیرند شامل پلی‌اتر، پلی‌استر، پلی‌کربنات^{۱۷}، پلی‌کاپرولاکتام^{۱۸} و الکید هستند. پلی‌استرها و پلی‌اترها بیشترین سهم را در بین پلی‌ال‌های مختلف برای تهیه فوم پلی‌یورتان به خود اختصاص داده‌اند [۱]. پلی‌استرها نسبت به پلی‌اترها خواص بهتری از جمله استحکام کششی بالاتر، ازدیاد طول در نقطه شکست مناسب‌تر، مقاومت سایش و برشی^{۱۹} بیشتر و مقاومت به تابش نور فرابنفش بالاتری در فوم پلی‌یورتان ایجاد می‌کنند [۱۵، ۱۴].

ایزوسیانات: ایزوسیانات‌های مورد مصرف در پلی‌یورتان‌ها به چهار دسته عمده‌ی ایزوسیانات‌های آروماتیک^{۲۰}، آلیفاتیک^{۲۱}، آلیفاتیک حلقوی^{۲۲} و یا پلی‌سیکلیک تقسیم می‌شوند [۱۵، ۱۴]. مهم‌ترین ایزوسیانات‌های مورد استفاده در تهیه فوم‌های پلی‌یورتان، ایزوسیانات‌های آروماتیک MDI^{۲۳} و TDI^{۲۴} به‌علت واکنش‌پذیری بیشتر نسبت به گروه هیدروکسیل در مقایسه با ایزوسیانات آلیفاتیک و سیکلوآلیفاتیک و قیمت پایین‌تر، می‌باشند. یکی از مشکلات مصرف ایزوسیانات‌های آروماتیک، تغییر رنگ در صورت قرارگیری در برابر پرتو فرابنفش از حالت سفید به رنگ زرد تا قهوه‌ای مایل به قرمز است [۱۵]. ساختار شیمیایی MDI و PMDI در شکل ۱ نشان داده شده است.

عوامل انبساط: بطور کلی تولید حباب در داخل مواد پلیمری و در واقع منبسط کردن آن‌ها به سه طریق مکانیکی، استفاده از عوامل انبساط فیزیکی^{۲۵} و شیمیایی^{۲۶} امکان‌پذیر است.

در سال ۱۹۴۱ میلادی طی یک آزمایش ناموفق، تعداد بسیار زیادی از مخلوط‌های حاوی پلی‌استر و ایزوسیانات به علت حباب‌هایی که در آن‌ها تشکیل شده بود، مرجوع گردید و مسئول آزمایشگاه نظریه خود را به این صورت بر روی این محصولات نوشت: "به طور کلی غیرقابل استفاده - امکان دارد برای ساخت پنیر قلبی مورد استفاده قرار گیرد." سال‌ها بعد علت پیدایش حباب به حضور برخی از مولکول‌های پلی‌استر حاوی گروه‌های کربوکسیل که می‌توانند با گروه‌های ایزوسیانات وارد واکنش شوند و گروه‌های کاربامید^۱ را تشکیل دهند، نسبت داده شد [۷]. در اثر این واکنش، گاز دی‌اکسید کربن و حباب در محصولات تشکیل می‌شود. این مشکل که سبب مرجوع نمودن محصولات ساخته‌شده از پلی‌یورتان گشته بود، به زودی توسط دانشمندان به یک امتیاز مبدل شد. اولین گزارش مربوط به آماده‌سازی فوم پلی‌یورتان در سال ۱۹۴۲ میلادی بنام زاونبرچر و بارس^۲ است [۸]. فوم‌های برپایه پیش‌پلیمر پلی‌اتر برای نخستین بار توسط هیل^۳ و همکاری شرکت دوپونت^۴ در سال ۱۹۵۱ میلادی ساخته شدند [۱]. در سال ۱۹۵۲ میلادی پلی‌ایزوسیانات‌ها به شکل تجاری در دسترس قرار گرفتند و تولید پلی‌یورتان‌های الاستومر، فوم و غیره با استفاده از آن‌ها انجام شد [۹]. صنعت فوم منقطع پلی‌یورتان از سال ۱۹۵۴ میلادی با تاسیس اولین کارخانه توسط صنایع آی. جی فاربن^۵ در آلمان توسعه چشمگیری پیدا کرد. در دسترس بودن کلرو فلورو کربن‌ها^۶ به‌عنوان عامل انبساط^۷ و ارزان بودن پلی‌ال‌ها و دی‌ایزوسیانات‌های مختلف باعث شد که در سال ۱۹۶۰ میلادی بیش از ۴۵۰۰۰ تن فوم پلی‌یورتان در دنیا تولید شود. در سال ۱۹۶۷، فوم‌های پلی‌یورتان سخت اصلاح‌شده با پلی‌ایزوسیانات‌ها که پایداری حرارتی و مقاومت آتش‌گیری بالاتری داشتند، ساخته شدند [۱۰]. در دهه ۱۹۶۰ با ساخته‌شدن فوم‌های پلی‌یورتان نرم و سخت، خودروسازان شروع به استفاده از این فوم‌ها در ساخت قطعات مختلف خودرو کردند^۸ [۱۱]. در نهایت از سال ۱۹۸۰ میلادی عایق‌های صوتی فوم‌های پلی‌یورتان نیز مورد توجه قرار گرفتند [۱۲] و در سال‌های ۱۹۹۰ میلادی هیبرید پلی‌یورتان- پلی‌اوره و یا پلی‌یورتان به تنهایی به‌عنوان پوشش‌های عایق حرارتی-صوتی به صورت پاششی^۹ مورد استفاده قرار گرفتند [۱۱]. امروزه اکثر مطالعات و تحقیقات در این حوزه به سمت استفاده از مواد اولیه‌ی طبیعی مانند روغن‌های گیاهی و غیره برای ساخت و تولید فوم‌ها پیش رفته است [۱۳].

۳- ترکیبات شیمیایی مورد استفاده در پوشش فوم پلی‌یورتان‌ها

¹⁰ Catalyst

¹¹ Blowing agent

¹² Cross linkers

¹³ Surfactants

¹⁴ Chain extender

¹⁵ Fire Retardants (FR)

¹⁶ UV stabilizers

¹⁷ Polycarbonate Polyols

¹⁸ Poly Caprolactam Polyols

¹⁹ solvent, abrasion, and cut resistance

²⁰ Aromatic

²¹ Aliphatic

²² Cycloaliphatic

²³ Polymeric methylene diphenylene diisocyanate

²⁴ Toluene diisocyanate

²⁵ physical blowing agents

²⁶ chemical gas-production reaction

¹ Carbamide

² Zaubnercher & Barth

³ Hill

⁴ Dupont

⁵ I.G. Farben

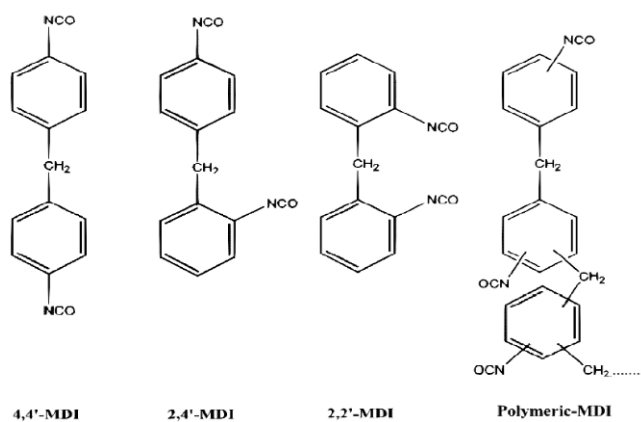
⁶ Chloro Fluoro Carbons

⁷ Blowing agents

⁸ Produced by back-filling Thermoplastic skin with semi-rigid foam

⁹ SPF

استحکام کافی را برای حفاظت از خود^۹ به دست نیاورده، فعالیت مواد فعال سطحی ادامه خواهد داشت [۱۵-۱۸]. جمع‌شدگی به علت دیواره‌های سلولی پاره نشده‌ای رخ می‌دهد که حاوی گاز دی‌اکسید کربن داغ پرفشار بوده‌اند و پس از سرد شدن، فشار در داخل این سلول‌ها کاهش یافته‌است. همچنین به دلیل اینکه میزان نفوذ گاز دی‌اکسید کربن از داخل سلول به بیرون پانزده برابر سریع‌تر از نفوذ هوا از بیرون به سمت داخل است، یک خلا جزئی، داخل سلول‌ها رخ می‌دهد. مهم‌ترین مواد فعال سطحی که در ساختار پلی‌یورتان‌ها استفاده می‌شوند شامل روغن‌های سیلیکونی^{۱۰}، پلی‌دی‌متیل سیلوکسان^{۱۱}، کوپلیمرهای پلی‌اکسی‌آلکیلن بلاک^{۱۲} و نونیل فنول اتوکسیلات‌ها^{۱۳} است [۱۷-۱۹].



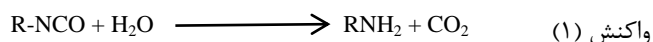
شکل ۱- ساختار شیمیایی ایزوسیانات MDI و PMDI

عوامل گسترش دهنده زنجیر و شبکه‌ای‌کننده‌ها: عوامل گسترش دهنده زنجیر و شبکه‌ای‌کننده‌ها، مولکول‌های آمینی و هیدروکسیلی با وزن مولکولی پایین هستند که نقش بسیار مهمی در ریخت و شکل فوم‌های پلی‌یورتان بازی می‌کنند. عموماً عاملیت گسترش دهنده‌های زنجیر دو و شبکه‌ای‌کننده‌ها سه و یا بیشتر است [۱۸]. گسترش دهنده زنجیر به منظور طول کردن بخش سخت پلی‌یورتان، افزایش چگالی پیوندهای هیدروژنی و تنظیم وزن مولکولی زنجیرهای پلی‌یورتانی به کار برده و بطور کلی به دو گروه دی‌ال‌ها و دی‌آمین‌های آلیفاتیک و آروماتیک تقسیم می‌شوند [۱۹].

کاتالیزور: برای تهیه فوم پلی‌یورتان به‌ویژه فوم منعطف، دو واکنش (۱) واکنش ایزوسیانات-هیدروکسیل و (۲) واکنش ایزوسیانات-آب بطور هم‌زمان در حال انجام هستند، که واکنش اول به واکنش ژل شدن^{۱۴} و دیگری به واکنش انبساط^{۱۵} معروف است. کاتالیزورها در تولید فوم‌های پلی‌یورتان بخصوص فوم منعطف نقش بسزایی دارند، چراکه بین واکنش انبساط و واکنش ژل شدن توازن بهینه ایجاد می‌کنند [۲۰]. توازن صحیح سرعت بین این دو واکنش برای تولید فوم بسیار سخت است، چراکه اگر سرعت واکنش انبساط بالا باشد، منجر به انهدام ساختار فوم می‌شود، و اگر سرعت واکنش ژل شدن بالا باشد، نهایتاً فومی با ساختار سلولی بسته که قابلیت انقباض دارد ایجاد می‌شود [۱]. کاتالیزورهای آلی-فلزی^{۱۶} مانند دی‌بوتیل‌تین دی‌لائورات^{۱۷}، دی‌بوتیل‌تین دی‌استات^{۱۸} و زینک‌اکتات^{۱۹} عموماً به‌عنوان کاتالیزور ژل شدن شناخته می‌شوند؛ در مقابل کاتالیزورهای آمینی مانند تری‌اتیلن‌دی‌آمین^{۲۰}، دی‌متیل‌اتانل‌آمین^{۲۱}، تترامتیل‌بوتان‌دی‌آمین^۱، دی‌متیل‌سیکلوهاگزیل‌آمین^۲ و

در روش مکانیکی، حباب در اثر دمیدن جریان گازی در مخلوط ایزوسیانات و پلی‌ال حاصل می‌شود. در روش فیزیکی ترکیباتی خنثی با نقطه‌ی جوش پایین مورد استفاده قرار می‌گیرند و چون واکنش پلیمریزاسیون تراکمی، واکنشی گرمازا است و دمای واکنش معمولاً به ۱۳۰ درجه سانتی‌گراد می‌رسد، با بالا رفتن دما و رسیدن به نقطه جوش عامل انبساط، این ترکیبات تبخیر می‌شوند و تشکیل حباب صورت می‌گیرد [۱۶]. از مهم‌ترین عوامل انبساطی فیزیکی می‌توان به کلروفلوئوروکربن‌ها، هیدروکلروفلوئوروکربن‌ها^۱، هیدروفلوئوروکربن‌ها^۲، هیدروکربن‌های پرفلوئور شده^۳، هیدروکربن‌های اتر^۴، گازهای خنثی مانند دی‌اکسید کربن مایع، نیتروژن و آرگن، هیدروکربن‌های C5^۵، آزتروپ‌های حاوی هالوژن^۶، آزتروپ‌های بدون هالوژن^۷ و مخلوط‌های هیدروکربن-متیلن کلراید^۸ اشاره کرد.

در روش شیمیایی گاز مورد نیاز توسط یک واکنش شیمیایی در فوم ایجاد می‌شود. مهم‌ترین عامل انبساط شیمیایی در صنعت فوم پلی‌یورتان، آب است که طبق واکنش ۱ گاز دی‌اکسید کربن و آمین ایجاد می‌کند. استفاده از آب به‌عنوان عامل انبساط از نظر مقرون به‌صرفه بودن و عدم داشتن مشکلات زیست‌محیطی مورد توجه تولیدکنندگان فوم پلی‌یورتان منعطف است، اما قدرت انبساط آب در مقابل عواملی مثل CFCها بسیار پایین‌تر است [۱].



مواد فعال سطحی: مهم‌ترین وظیفه این مواد پایدار کردن دیواره‌های سلولی از طریق ممانعت از انعقاد سلول‌های در حال رشد سریع و کاهش فشارهای وارده بر روی دیواره سلولی در حال نازک شدن است و مادامی که سلول

^۹ Self-supporting
^{۱۰} Silicone oils
^{۱۱} Polydimethylsiloxane (PDMS)
^{۱۲} Polyoxyalkylene block copolymers
^{۱۳} Nonylphenol ethoxylates
^{۱۴} Gelation reaction
^{۱۵} Blowing reaction
^{۱۶} Organometallic Catalysts
^{۱۷} Dibutyltin dilaurate (DBTDL)
^{۱۸} Dibutyl tin diacetate
^{۱۹} Dibutyl tin diacetate
^{۲۰} 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO)
^{۲۱} Dimethylethanolamine (DMEA)

^۱ Hydrochlorofluorocarbons (HCFCs)
^۲ Hydrofluorocarbons (HFCs)
^۳ Perfluorinated hydrocarbons (PFCs)
^۴ Hydrofluorocarbon ethers (HFES)
^۵ C5-hydrocarbons
^۶ Halogen-containing azeotropes
^۷ Halogen-free azeotropes
^۸ Methylene chloride-hydrocarbon blends

آب، ساختار ایزوسیانات و محیط واکنش و غیره وابسته است. سرعت نسبی واکنش ایزوسیانات با ترکیبات دیگر بدون حضور کاتالیزور در جدول ۲ آورده شده است [۲۴]. همان طور که جدول ۲ نشان می‌دهد، سرعت واکنش آمین‌های آلیفاتیک نسبت به هیدروکسیل آلیفاتیک با ایزوسیانات ۱۰۰۰ برابر بیشتر است، اما در دمای بالاتر و در حضور کاتالیزور این واکنش‌ها با سرعت معقولی قابل کنترل هستند و دما تاثیر شدیدی بر روی ساختار، شکل و خواص نهایی خواهد داشت. بر اساس اطلاعات موجود در جدول ۲ واکنش‌های موجود در ساختار پلی‌یورتان به سه مرحله تقسیم می‌شوند.

مرحله اول: تشکیل اوره از واکنش آمین و ایزوسیانات

آمین‌های موجود در محیط مانند شبکه‌کننده‌های آمینی بجز آمین‌های نوع سوم، به دلیل هسته‌دوستی فراوان، در واکنش با ایزوسیانات‌ها به سرعت با ایزوسیانات واکنش می‌دهند و ساختار اوره را تولید می‌کنند [۱۴، ۱۰] (گرمای آزاد شده در این واکنش ۴۷ Kcal/mol است [۲۴]).

مرحله دوم: رقابت بین پلی‌اول‌های حاوی گروه هیدروکسیل اولیه و آب در واکنش با ایزوسیانات‌ها

واکنش بین ایزوسیانات و ترکیبات هیدروکسیل اولیه، در حضور کاتالیزور و در دمای محیط (۲۵ درجه سانتی‌گراد) آغاز می‌شود و اتصالات یورتان را ایجاد می‌کنند (با تولید هر عامل یورتان ۲۴ Kcal/mol گرما ایجاد می‌شود [۲۴]). در اثر واکنش ایزوسیانات با آب، کاربامیک اسید که ترکیبی ناپایدار است ایجاد می‌شود و سریعاً به آمین و دی‌اکسید کربن تبدیل می‌شود (مطابق با واکنش ۱)؛ از این رو آمین‌های تولید شده به همراه آمین افزوده شده به مخلوط واکنش به‌عنوان شبکه‌کننده و یا گسترش‌دهنده زنجیره مولکولی، اتصالات اوره را ایجاد می‌کنند [۲۶، ۲۷].

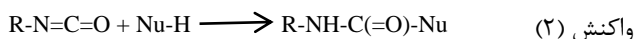
جدول ۲- سرعت نسبی واکنش شیمیایی ایزوسیانات با ترکیبات مختلف (بدون حضور کاتالیزور در ۲۵ درجه سانتی‌گراد) [۲۴].

گروه عاملی حاوی هیدروژن فعال	ساختار شیمیایی	سرعت نسبی واکنش در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد (بدون کاتالیزور)
آمین آلیفاتیک نوع اول	RNH ₂	۱۰۰۰۰
آمین آلیفاتیک نوع دوم	R ₂ NH	۲۰۰۰-۵۰۰۰
آمین آروماتیک نوع دوم	ArNH ₂	۲۰۰-۳۰۰
هیدروکسیل نوع اول	RCH ₂ OH	۱۰۰
آب	H ₂ O	۱۰۰
کربوکسیلیک اسید	RCOOH	۴۰
هیدروکسیل نوع دوم	R ₂ CHOH	۳۰
اوره	RNHCONHR	۱۵
هیدروکسیل نوع سوم	R ₃ COH	۰/۵
یورتان	RNHCOOR	۰/۳
آمید	RCONH ₂	۰/۱

تری‌اتیل‌آمین^۳ اکثراً سرعت واکنش انبساط را بالا می‌برد و به‌عنوان کاتالیزورهای انبساطی شناخته می‌شوند [۲۳ - ۲۱]. مواد افزودنی دیگری که معمولاً به مخلوط اضافه می‌شود شامل مواد رنگی^۴، پایدارکننده‌های نور فرابنفش^۵، تاخیراندازنده‌های آتش^۶، نرم‌کننده‌ها^۷، بازکننده‌های دیواره‌ی سلولی^۸، عوامل ضدالکتریسیته^۹ و ترکیبات ضدباکتری^{۱۰} و غیره هستند که پرداختن به آن‌ها خارج از حوصله این مطالعه مروری است.

۴- بررسی واکنش‌های شیمیایی فوم پلی‌یورتان

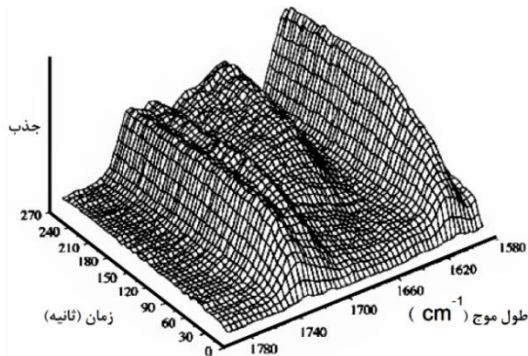
تشکیل فوم پلی‌یورتان از مواد سازنده آن یک پدیده‌ی فیزیکی-شیمیایی است [۲۱]. به دلیل گرمازا بودن واکنش‌های شیمیایی، دمای مخلوط واکنش، حدود ۷۵ تا ۱۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد خواهد بود. در طی زمان اندک گرانیروی این مواد از ۱۰ تا حدود ۱۰^{۲/۵-۴} پاسکال. ثانیه و چگالی از ۱۰۰۰ تا ۳۰ کیلوگرم بر مترمکعب تغییر می‌کنند. به عبارتی فوم نهایی، حجمی در حدود ۳۳ مرتبه بزرگ‌تر از مواد اولیه را دارد [۱]. تقسیم‌بندی واکنش‌های موجود در فوم پلی‌یورتان بر اساس واکنش گروه‌های ایزوسیانات با دیگر اجزا است [۱۵]. گروه ایزوسیانات با هر گروه حاوی هیدروژن فعال، وارد واکنش می‌شود و هرچه الکترون‌دوستی گروه اتم متصل به هیدروژن بیشتر باشد، آن گروه فعال‌تر است و سریع‌تر وارد واکنش با ایزوسیانات می‌شود (واکنش ۲). یک گروه ایزوسیاناتی دو مرکز فعال برای انجام واکنش‌های شیمیایی دارد: (۱) کربن مرکزی فعال الکترون دوست که می‌تواند با ترکیبات هسته دوست واکنش بدهد و (۲) اتم‌های اکسیژن و نیتروژن به‌عنوان مراکز هسته‌دوست که می‌توانند با عوامل الکترون دوست واکنش دهند [۲۳، ۲۴].



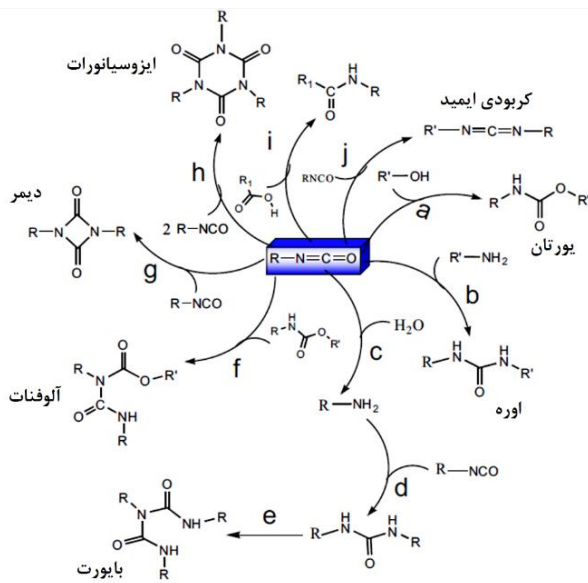
عوامل اصلی که روی واکنش افزایشی هسته‌دوستی تاثیر می‌گذارند عبارتند از ماهیت ترکیبات هسته‌دوست، ساختار ترکیبات ایزوسیانات، محیط واکنش (واکنش حلالی یا مذاب، حلال قطبی، محلول آبی یا حلالی، حالات یونی)، شرایط واکنش (دما، کاتالیزور، غلظت، واکنش‌های رقابتی) [۲۴، ۲۵]. واکنش‌های افزایشی هسته‌دوستی که مهم‌ترین واکنش‌های انجام شده در فوم پلی‌یورتان هستند، شامل واکنش ایزوسیانات با ترکیبات نیتروژن‌دار و واکنش با ترکیبات هیدروکسیل‌دار (آب، الکل‌ها و کربوکسیلیک اسیدها) خواهد بود [۱۵]. هرچه الکترون‌دوستی گروه هسته دوست بالاتر باشد، سرعت واکنش بیشتر خواهد بود. محصولات جانبی شادبا به غلظت آب، نسبت ایزوسیانات به

- 1 TMBDA
- 2 Dimethylcyclohexylamine (DMCHA)
- 3 TEA
- 4 Colorants
- 5 UV stabilizers
- 6 Flame retardants
- 7 Plasticizers
- 8 Cell-openers
- 9 Anti-static agents
- 10 Bacteriostats

پلی یورتان منعطف عموماً ساختار سلول باز^{۱۰} و فوم سخت، ساختار سلولی بسته^{۱۱} دارد [۶]. همان طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، در فوم سلول بسته، سلول‌ها کاملاً از یکدیگر جدا شده‌اند و نفوذپذیری پایین‌تری دارند، از این رو عایق حرارتی مناسب‌تری هستند. در حالی که در فوم‌های سلول باز، سلول‌ها به یکدیگر متصل هستند و به دلیل افزایش مسیر حرکت مولکول‌های گاز، عایق صوتی مناسب‌تری خواهند بود [۲۳-۲۱].



شکل ۲- نمودار سه بعدی جذب در مقابل زمان و بسامد در محدوده $1580-1780 \text{ cm}^{-1}$ با استفاده از طیف سنجی زیرقرمز [۲۸].



شکل ۳- ترکیبات مختلف حاصل از واکنش ایزوسیانات با مواد مختلف [۲۵].

جدول ۳- تقسیم‌بندی و مشخصات انواع فوم‌های یورتان.

فوم منعطف	فوم نیمه سخت	فوم سخت	پلی‌ال
۵۶-۷۰	۱۰۰-۲۰۰	۳۵۰-۵۶۰	عدد هیدروکسیلی
۸۰۰-۱۰۰۰	۲۸۰-۵۶۰	۱۰۰-۱۶۰	اکی والان وزنی
۲-۳/۱	۳-۳/۵	۳-۸	عاملیت

بر اساس مطالعاتی که ال و ریان^۱ بر روی واکنش‌های شیمیایی فوم پلی‌یورتان انجام دادند و مطابق با شکل ۲، گروه‌های یورتان و اوره قابل حل، از همان مراحل ابتدایی واکنش و بلافاصله پس از اختلاط اجزا در داخل سیستم وجود دارند [۲۸].

مرحله سوم: واکنش‌های ثانویه با گروه‌های ایزوسیانات باقی‌مانده در سیستم

زمانی که پلی‌میریزاسیون پیش می‌رود و غلظت عامل یورتان و اوره در محیط واکنش زیاد می‌شود، هیدروژن موجود بر روی ساختار یورتان و اوره می‌تواند به‌عنوان یک واکنش‌جانی با ایزوسیانات وارد واکنش شوند و به ترتیب ساختار آلوفنات^۲ و بایورت^۳ را ایجاد کنند [۲۹]. در یک سیستم بدون کاتالیزور احتمال تشکیل ساختار بایورت نسبت به ساختار آلوفنات بیشتر است. علت این پدیده آن است که مطابق با اندازه‌گیری‌های صورت گرفته، واکنش‌پذیری اوره و یورتان با ایزوسیانات به ترتیب ۱۵٪ و ۳۰٪/۳ واکنش‌پذیری ایزوسیانات با آب و هیدروکسیل اولیه است [۲۴] که در یک فوم منعطف احتمال تشکیل این دو ساختار باید بسیار پایین باشد، چراکه ایجاد ساختارهای بایورت و آلوفنات موجب ایجاد ساختار شبکه‌ای در فوم پلی‌یورتان می‌شود [۳۰] و از انعطاف‌ناپذیری فوم می‌کاهد. واکنش تشکیل ساختار آلوفنات با ایزوسیانات‌های آروماتیک در دمای بالاتر از ۶۰ درجه سانتی‌گراد و در ایزوسیانات آلیفاتیک در حضور کاتالیزور انجام می‌شود [۲۸]. همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، علاوه بر واکنش‌های جانبی مذکور، در اثر خود-تراکمی ایزوسیانات‌ها، ترکیبات شیمیایی دیگری نیز ممکن است در داخل فوم به‌وجود آیند. این ترکیبات شامل یورتیدینون یا دایمر حاصل از واکنش دایمریزاسیون^۴، ایزوسیانات^۵ یا تریمر^۶ حاصل از واکنش سیکلوتریمریزاسیون^۷ و کربودیامید^۸ هستند [۲۴]. نوع و مقدار واکنش‌های جانبی وابسته به ساختار ایزوسیانات (آروماتیک یا آلیفاتیک)، دمای واکنش، حلال و نوع و غلظت کاتالیزور وابسته است [۲۴، ۳۱]. این واکنش‌های جانبی با ایجاد اتصالات گوناگون، بر روی ساختار و خواص نهایی فوم تاثیر می‌گذارند [۲۳].

۵- ریخت و ساختار فیزیکی فوم پلی‌یورتان

با توجه به مطالب مذکور در بخش‌های قبلی، بر اساس نوع مواد شرکت‌کننده در محیط و جهت‌گیری واکنش‌ها به سمت واکنش ژل شدن و یا انبساط، فوم‌های پلی‌یورتان بطور کلی به دو شکل منعطف و سخت^۹ تهیه می‌شوند و بر اساس جدول ۳ ویژگی‌های خاص خود را دارند. فوم

¹ Elwell & Ryan

² Allophanates

³ Biurets

⁴ Dimerization

⁵ Uretidione or dimer

⁶ Isocyanurate or timer

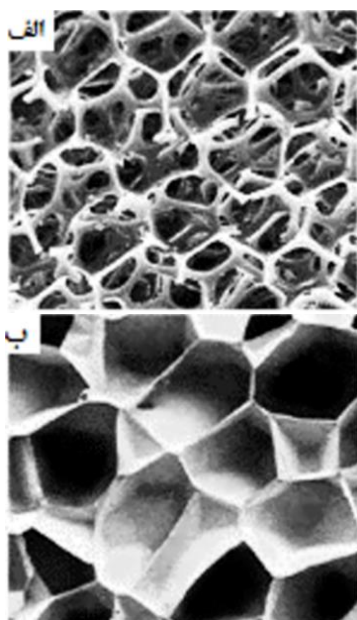
⁷ Cyclotrimerization

⁸ Carbodiimides

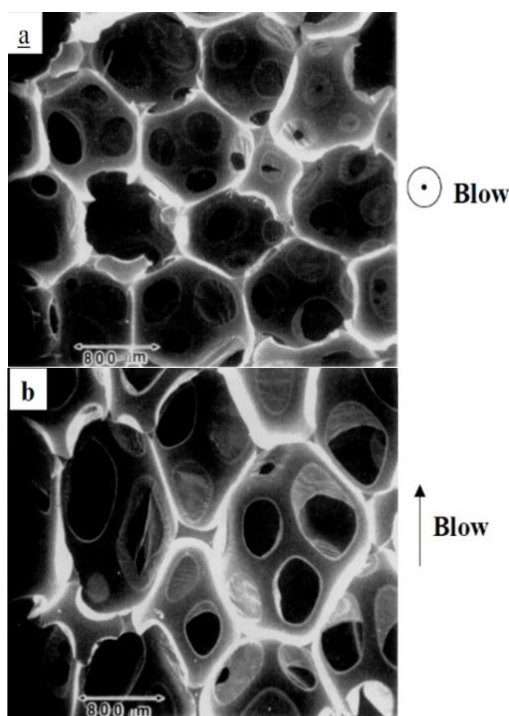
⁹ Rigid PU foam

¹⁰ Open cell polyurethane foam

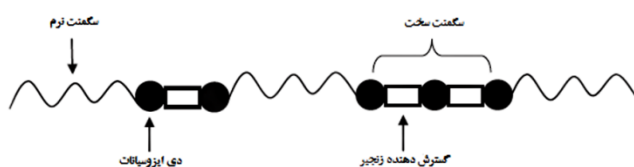
¹¹ Closed cell polyethylene foam



شکل ۴- تصویر SEM ساختار سلول بسته (الف) فوم پل پلی‌یورتان و (ب) ساختار سلول باز [۳۲].



شکل ۵- تصویر SEM مربوط به شکل فوم (الف) در خلاف جهت رشد و (ب) در جهت رشد [۳۲].



شکل ۶- نمایی از یک کوپلیمر پلی‌یورتان- اوره سگمنت‌شده [۲۵].

زمانی که کسر حجمی گاز تولید شده بیش از ۷۴٪ می‌شود، حباب‌های کروی پخش شده تغییر شکل می‌دهند و به اجسام چند وجهی^۱ تبدیل می‌شوند. بر اساس مطالعات، سلول‌ها عموماً به شکل دوازده‌وجهی‌های پنج‌ضلعی^۲ هستند. همچنین تعدادی وجوه چهارضلعی و شش‌ضلعی هم دیده می‌شود [۶]. براساس مطالعاتی که توسط وردجو و همکارانش در سال ۲۰۰۹ انجام شد، عموماً شکل و اندازه سلول‌ها در فوم‌های پلی‌یورتانی که به شکل پاششی اعمال می‌شوند، در جهت رشد و عمود بر جهت رشد، متفاوت خواهد بود [۲۳]. همان‌طور که در شکل ۵ مشخص است، سطح مقطع سلول در راستای عمود بر جهت رشد فوم، دایره‌ای است اما سطح مقطع سلول در جهت موازی رشد فوم، بیضوی است. دیواره سلولی لایه‌ای از مواد است که دو سلول کنار هم را از یکدیگر جدا می‌کند. ستون سلولی از تلاقی سه دیواره‌ی سلولی مجاور هم تشکیل می‌شود. به دلیل فشار بالای داخل سلول‌ها، زه‌کشی سلولی رخ می‌دهد و دیواره سلولی به مراتب نازک‌تر می‌شود [۳۲]. ضخامت و قدرت دیواره سلولی، بیشینه فشاری که سلول می‌تواند تحمل کند را مشخص می‌کند [۳۲].

۶- مطالعات صورت گرفته بر روی ساختار شیمیایی فوم پلی‌یورتان

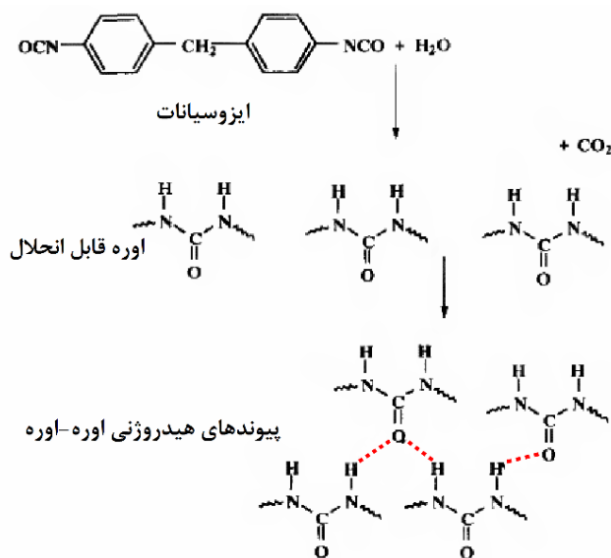
خواص فیزیکی فوم، وابسته به ساختار سلولی فوم است که خود این ساختار، رابطه مستقیمی با ساختار شیمیایی زنجیره‌های پلی‌یورتانی تشکیل شده و میزان جدایش فاز میکرو^۳ دارد. دما، نوع ترکیبات شیمیایی مورد استفاده و جهت‌دهی کاتالیزورها به سمت نوع واکنش‌های مختلف بر روی شکل سلول‌ها بسیار تاثیرگذار است [۶].

۷- بررسی عوامل ترمودینامیکی موثر بر ساختار، ریخت و خواص فوم پلی‌یورتان

با پیشرفت واکنش‌های مذکور در بخش قبل طول زنجیره (درجه پلیمریزاسیون) بالا می‌رود و از واکنش دی‌ایزوسیانات‌ها با گسترش دهنده‌های زنجیره دی‌الی، دی‌آمینی و همچنین آمین‌های حاصل از واکنش انبساط، عموماً گروه‌های یورتان، اوره و یورتان-اوره^۴ و در نهایت کوپلیمر سگمنت‌شده یورتان- اوره از نوع $(\text{H}_{11}\text{S})_n$ - تشکیل خواهد شد [۳۳]. لیبلر^۵ مطابق با شکل ۶، سگمنت‌های نرم و سگمنت‌های سخت^۶ را به ترتیب به‌عنوان فنرهای الاستومر^۷ و واحدهای سخت کوتاه^۸ معرفی کرد [۳۴].

- 1 Polyhedra
- 2 Pentagonal dodecahedron
- 3 Microphase separated morphologies
- 4 Urethaneurea
- 5 Leibler
- 6 Hard segments
- 7 Elastomeric "springs"
- 8 Short "rigid units"

شروع جدایش فازی تقریباً در 5 ± 55 درصد تبدیل گروه‌های ایزوسیانات رخ می‌دهد. از این‌رو درصد تبدیل بحرانی که در آن میانگین طول توالی سگمنت‌های سخت (NH) به مقدار بحرانی می‌رسد (NH_{crit}) تقریباً برابر 5 ± 55 درصد است. در درصد تبدیل 2 ± 72 ایزوسیانات، جدایش فاز میکرو قطع می‌شود و سریعاً توسط فاز غنی از سگمنت سخت جذب می‌شوند. زمان رسیدن به نقطه‌ی برگمن^۷ در نمودار فازی، نقطه‌ی اتمام رشد فوم خواهد بود و تقریباً بلافاصله پس از این نقطه، باز شدن سلول‌ها رخ می‌دهد [۴۰]. روزمی^۸ پیشنهاد کرد که وجود فازهای غنی از اوره به باز شدن دیواره سلولی در فوم منعطف کمک می‌کند و این نظریه تا به امروز توسط مطالعات مختلف بر اساس اندازه‌گیری‌های صورت گرفته بر روی میزان جدایش فاز میکرو و محتوای سلول باز فوم‌های پلی‌یورتان اثبات شده است [۴۱، ۳۱]. خواص سطحی و توده‌ای فوم پلی‌یورتان منعطف مستقیماً وابسته به ساختار فاز میکرو و به تعبیر جدیدتر ساختار نانوفازها^۹ یا نانو ساختار^{۱۰} است. که این ساختار خود به عواملی نظیر فرآیند پلیمریزاسیون (تک مرحله‌ای، پیش پلیمریزاسیون و دو مرحله‌ای) و شرایط واکنش، ساختار شیمیایی مواد مورد استفاده، تقارن ساختاری، وزن مولکولی، متوسط طول زنجیر و توزیع طول سگمنت سخت^{۱۱} در داخل کوپلیمر، عامل حلالیت، تقارن ایزوسیانات مورد استفاده، میزان و ماهیت تعاملات رقابتی بین مولکولی مثل پیوند هیدروژنی بین سگمنت‌های سخت-سخت و سگمنت‌های سخت-نرم که بر روی بلورینگی موثر است، و همچنین نوع و ساختار گسترش‌دهنده‌های زنجیره و غیره وابسته است [۴۵-۲۵].



شکل ۷- تشکیل پیوند هیدروژنی اوره-اوره و نواحی غنی از فاز سگمنت سخت [۴۰].

به دلیل امتزاج ناپذیری ذاتی^۱ بین سگمنت‌های یک کوپلیمر یورتان-اوره، سگمنت‌های مختلف تمایل به تفکیک شدن دارند [۳۵]. در چنین مواردی که ناسازگاری از نظر ترمودینامیکی بالاست ولی یک پیوند کوالانسی بین سگمنت‌های کوپلیمر وجود دارد، از جدایش ماکروفازی جلوگیری می‌شود، اما در نهایت ساختار جدایش فاز میکرو وجود می‌آید [۳۴]. امتزاج‌پذیری پلیمرها با استفاده از انرژی آزاد گیبس مطابق رابطه (۱) قابل تخمین است [۳۴]. اگر ΔG_{mix} منفی باشد از نظر ترمودینامیکی با فرض اینکه هیچ محدودیت سینتیکی وجود ندارد، سازگاری یا امتزاج‌پذیری رخ خواهد داد.

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (1)$$

رابطه ۲ و ۳ رابطه‌های کلی فلوری و هاگینز^۲ است که برای کوپلیمرهای سگمنت‌شده مورد استفاده قرار می‌گیرد.

$$\Delta G_{mix} = RT(n_A \ln \phi_A + n_B \ln \phi_B + n_A \phi_B \chi_{AB}) \quad (2)$$

$$\chi_{AB} = (\delta_A - \delta_B)^2 V / RT \chi \quad (3)$$

که n_A و n_B تعداد مول‌های دو جز A و B، ϕ_A و ϕ_B کسر حجمی دو جز A و B، R ثابت مولی گاز، T دمای مطلق، χ مربوط به آنتالپی و نشان‌دهنده تعاملات بین مولکولی، V متوسط حجم مولی واحدهای تکراری و δ عامل حلالیت هستند که به تعداد تعاملات و به مربع اختلاف عامل‌های حلالیت هیلدبران^۳ دو جز مخلوط وابسته است [۳۶، ۳۷]. این رابطه زمانیکه نیروهای ثانویه قوی بین اجزای سگمنت مانند پیوند هیدروژنی بین یورتان‌ها و اوره وجود دارد، کم کاربردتر است؛ از این‌رو در این موارد اغلب از تقریبی بر پایه ی عامل حلالیت^۴ استفاده می‌شود. عامل حلالیت عوامل یورتان و اوره به ترتیب $(J/cm^3)^{1/2}$ ۳۷/۲ و $(J/cm^3)^{1/2}$ ۴۵/۶ گزارش شده‌اند که مقادیر آن‌ها نسبت به عامل حلالیت سگمنت‌های نرم که همگی در محدوده $(J/cm^3)^{1/2}$ ۲۰/۲-۱۵/۶ است [۳۸]، بسیار بالاتر است، از این‌رو در پلیمرهای سگمنت‌شده یورتان-اوره حاوی سگمنت نرم نسبتاً غیرقطبی، حتی با مقدار بسیار کم از سگمنت‌های سخت، به دلیل اختلاف بالا در عامل حلالیت، جدایی میکروفازی بین سگمنت‌ها رخ خواهد داد [۲۵]. به دلیل ناسازگاری و انحلال‌پذیری محدود آب در داخل پلی‌ال‌ها، معمولاً مناطقی با غلظت بالای آب در سامانه ایجاد می‌شوند. واکنش‌پذیری آب و ایزوسیانات در این نواحی موجب افزایش غلظت و وزن مولکولی سگمنت‌های سخت فراتر از حد انحلال‌پذیری سامانه، تغییر عامل برهمکنش χ ، جدایش سگمنت سخت و در نهایت ایجاد نواحی با غلظت اوره بیشتر و به اصطلاح نواحی میکرو اوره^۵ می‌شود [۳۹، ۳۸].

واکنش شیمیایی مذکور به صورت شمایی در شکل ۷ آورده شده است. الول^۶ و همکارانش مشاهده کردند که در محدوده وسیعی از مقادیر آب، نقطه‌ی

¹ To inherent immiscibility

² Flory & Huggins

³ Hildebrand

⁴ Solubility Parameter

⁵ Urea Microdomains

⁶ Elwell

⁷ Bregman point

⁸ Rossmly

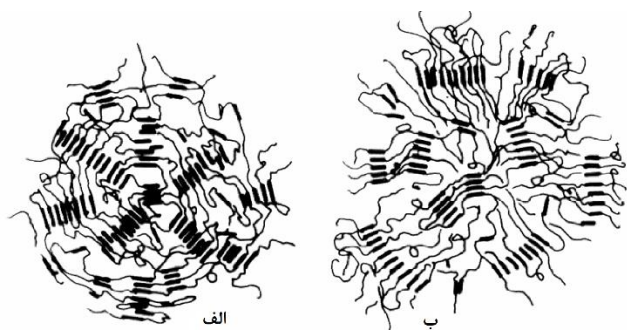
⁹ Nanophases

¹⁰ Nanostructures

¹¹ Length distribution of the hard segments

که هسته‌گذاری اولیه‌ی تعداد کمی از سگمنت‌های سخت، می‌تواند موجب ایجاد نواحی بلورینه موضعی شود که بعدها می‌تواند منجر به بلورینگی ثانویه مابقی سگمنت‌های سخت شود [۲۵، ۵۰]. این پدیده منجر به تشکیل فراساختار متمایز ناهمسانگرد کروی^۵ می‌شود [۵۱].

اولین گزارش مربوط به چنین فراساختاری در پلی‌یورتان‌های گرمانرم سگمنته شده توسط ویلکز^۶ که بر روی یک سری از پلی‌یورتان‌های سگمنته شده مطالعه می‌کردند، ارائه شده است [۵۲]. ابتدا دو مدل متفاوت برای این فراساختارها ارائه شد که در شکل ۹ نشان داده شده است. شکل ۹-الف جهت‌گیری مماسی^۷ و ۹-ب جهت‌گیری شعاعی^۸ سگمنت‌های سخت را نشان می‌دهد. بررسی‌ها بر روی نظم سگمنت‌های سخت نشان می‌دهد که بلورهای سگمنت سخت ترجیحاً جهت مماس بر کره را دارند (شکل ۹-ب) [۲۵].



شکل ۹- دو مدل ارائه شده برای فراساختارهای کروی الاستومرهای کویلیمر سگمنته شده [۲۵].

⁵ Distinct structural anisotropy

⁶ Wilkes

⁷ Tangential orientation

⁸ Radial arrangement

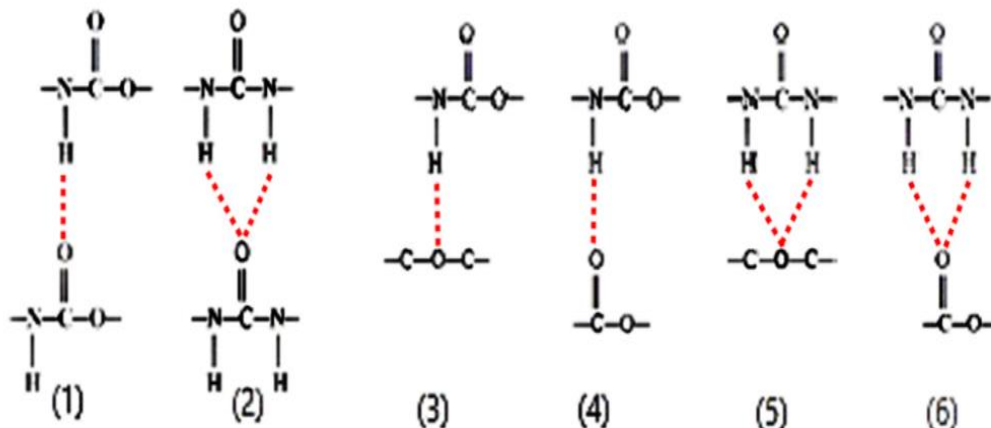
همان‌طور که به صورت شمایی در شکل ۸ نشان داده شده است، یکی از مهم‌ترین تفاوت‌های گروه یورتان و اوره، ظرفیت متفاوت آن‌ها در ایجاد پیوند هیدروژنی است. گروه یورتان-یورتان، تنها یک پیوند هیدروژنی مونودندیت^۱ و گروه اوره - اوره، دو پیوند هیدروژنی که به بایدندیت^۲ معروف است را ایجاد می‌کنند؛ از این‌رو ساختارهای اوره به جدایش فاز میکرو کمک می‌کنند؛ درحالی‌که پیوند هیدروژنی بین سگمنت نرم و سخت باعث می‌شود که جدایش فاز میکرو بین این دو سگمنت به راحتی رخ ندهد و دو سگمنت خالص بوجود نیاید. بطور مثال پیوند هیدروژنی بین یورتان-اتر، یورتان-استر، اوره -اتر و یا اوره -استر سبب بهبود اختلاط می‌شود [۴۶]. این تعاملات رقابتی پیوند هیدروژنی زمانی که پلی‌اتر آلیفاتیک، پلی‌استر و پلی‌کربنات‌ها به‌عنوان سگمنت نرم مورد استفاده قرار می‌گیرند، از اهمیت بیشتری برخوردارند [۲۵]. همان‌طور که از شکل ۸ مشخص است، یورتان می‌تواند با ساختار اتری و استری یک پیوند هیدروژنی بدهد در حالی‌که اوره توانایی ایجاد دو پیوند هیدروژنی با اتر و استر را خواهد داشت. از این‌رو تعداد و ماهیت پیوندهای هیدروژنی بین سگمنت سخت و نرم بسیار موثر خواهند بود [۴۷]. محاسبات مکانیک کوانتومی انرژی پیوند هیدروژنی در یورتان و اوره را به ترتیب ۴۶/۵ kJ/mol و ۵۸/۵ kJ/mol نشان می‌دهد. یکی دیگر از تفاوت‌های این دو گروه، میزان قطبی بودن آن‌ها است که بر روی عامل حلالیت آن‌ها و در نهایت روی جدایی فاز میکرو نهایی آن‌ها نقش بسزایی دارد. هرچقدر تعداد پیوندهای هیدروژنی و قدرت آن‌ها بیشتر باشد، پلیمر نهایی غیرقابل ذوب می‌شود و گرانیوی بالاتری خواهد داشت [۲۵، ۴۸]. اگر سگمنت سخت تقارن مناسبی را داشته باشد، بطوری‌که امکان بلورینگی در آن وجود داشته باشد، یک سطح بالاتری از ساختار مانند بافت کروی^۳ که جز فراساختارها^۴ است، ایجاد می‌شود [۴۹]. این به این معناست

¹ “Monodentate” or “single” intermolecular hydrogen bonding

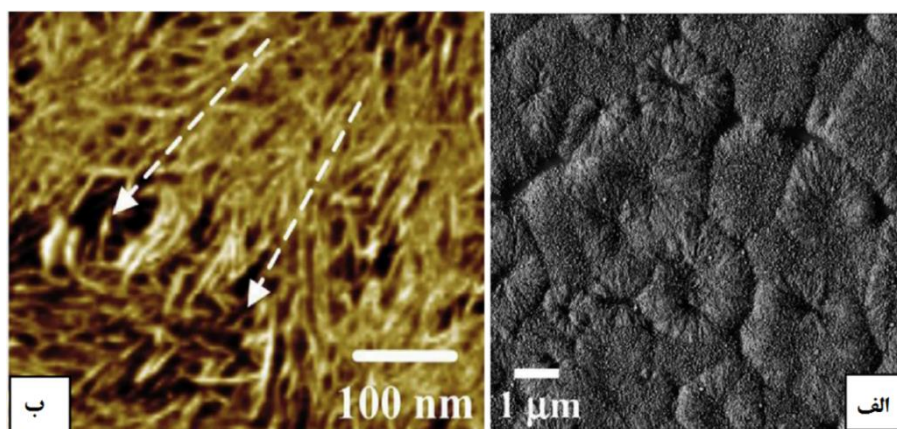
² “Bidentate” or “dual” hydrogen bonding

³ Spherulitic texture

⁴ Superstructures



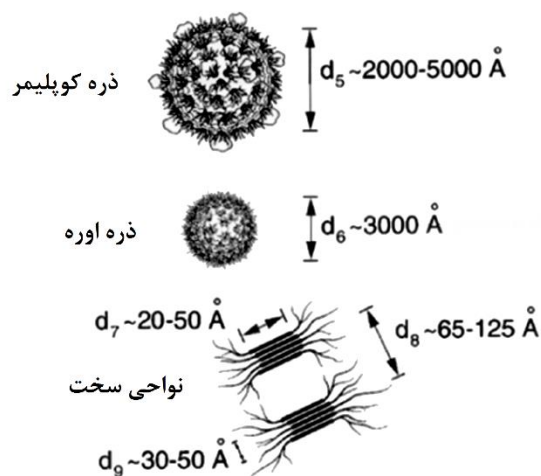
شکل ۸- تصاویر شمایی پیوندهای هیدروژنی (۱) مونودندیت، (۲) بایدندیت، (۳) یورتان-اتر، (۴) یورتان-استر، (۵) اوره-اتر و (۶) اوره-استر [۴۶].



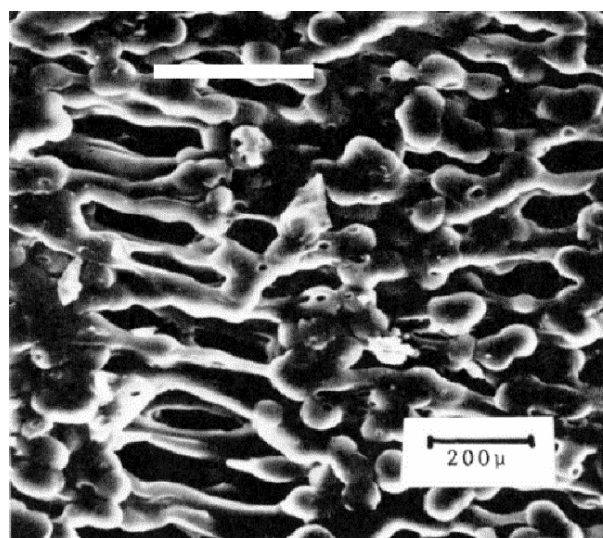
شکل ۱۰- تصویر AFM مربوط الف) فراساختارهای کروی اوره و ب) جهت‌گیری نواحی سخت غوطه‌ور در سگمنت‌های نرم [۲۵].

تصاویر AFM موجود در شکل ۱۰-الف وجود این ساختار کروی را تایید کرد و شکل ۱۰-ب نشان داد که سگمنت‌های سخت در میان سگمنت‌های نرم غوطه‌ور و منظم شده‌اند [۴۴]. مطابق با شکل ۱۱، این ساختارهای کروی به دانه‌های اوره^۱ و یا گویچه‌های اوره نیز معروفند که قطری معادل ۲۰۰۰-۵۰۰۰ آنگستروم دارند.

بر اساس مشاهدات انجام شده بوسیله آزمون SAXS در مورد فوم پلی‌یورتان منعطف، فاصله بین محدوده‌های سخت در حدود ۸۰-۱۲۰ و در برخی مراجع ۶۵-۱۲۵ آنگستروم [۵۲-۵۵] و طول محدوده‌های سخت معادل ۳۰-۶۰ و در برخی مراجع ۲۰-۵۰ آنگستروم گزارش شده است و این سگمنت‌های سخت معمولاً ۴-۶ واحد تکرار شونده دارند [۲۵]. مطالعه‌ای توسط پترونیک^۲ و همکارانش انجام شد که نمایانگر آن بود که هرچقدر محتوای سگمنت سخت افزایش پیدا کند، تعداد و اندازه‌ی دانه‌های اوره افزایش خواهند داشت [۴۵]. به دلیل اینکه این ترکیبات ترجیح می‌دهند که حجم سگمنت سخت را به حداقل مقدار خود برسانند، این فراساختارهای کروی خاصیت تغییر شکل بازگشت‌پذیر^۳ از خود نشان می‌دهند. شکل ۱۲ همان کوپلیمر نشان داده شده در شکل ۱۰-الف است که در دمای محیط تا ۳۰۰ برابر طول اولیه کشیده و سپس رها شده است. پلیمر بیشتر بافتار کروی در حالت اصلی خود را حفظ کرده است، از این رو رفتار الاستیک از خود بروز داده است [۲۵]. با توجه به موارد مذکور، خواص فوم پلی‌یورتان منعطف کمتر به اتصالات عرضی کووالانسی موجود در فاز پلی‌ال وابسته است و بیشتر تابع قدرت انسجام محدوده‌های سخت اوره جدایش یافته است [۵۶]. همچنین ذکر این نکته حائز اهمیت است که برای توسعه فراساختارهایی نظیر فراساختار کروی، در یک سیستم که پیوند هیدروژنی دارد، بلوری شدن واقعی ضروری نیست. همان‌طوری که توسط استادلر^۴ و همکارانش گزارش شد، حضور پیوندهای هیدروژنی که به درستی بر روی ساختار کوپلیمر طراحی شده‌اند، سبب ارتقا ساختار به فراساختارهای



شکل ۱۱- تصاویر شمایی از رفتار جدایش میکروفازی فوم منعطف پلی‌یورتان.



شکل ۱۲- تصویر SEM پلی‌یورتان سگمنت‌شده بر اساس پپیرازین پس از کشیده شدن تا ۳۰۰ برابر طول اولیه خود در دمای محیط [۲۵].

^۱ Urea aggregates

^۲ Petrovic

^۳ Reversible deformation

^۴ Stadler

کرد که مقدار بیشتر آب تخلخل فوم را بالا برده و سبب کاهش چگالی و ضریب جذب صوتی آن می‌شود. در مرحله‌ی بعد به فوم‌های سری قبل با محتوای آب متفاوت شامل (گروه ۱: ۳/۸)، (گروه ۲: ۴/۳)، (گروه ۳: ۴/۹) و (گروه ۴: ۵/۳) واحد وزنی در مقابل ۱۰۰ واحد پلی‌ال، مقداری ثابت از عامل حباب زای فیزیکی افزوده شد و همان‌طور که در شکل ۱۳ مشهود است، افزودن عامل انبساط به همراه آب با همان درصد‌های وزنی در فرمول‌بندی به دلیل بالا بردن تخلخلات به هم‌پیوسته، سبب بهبود عملکرد جذب صوت شد.

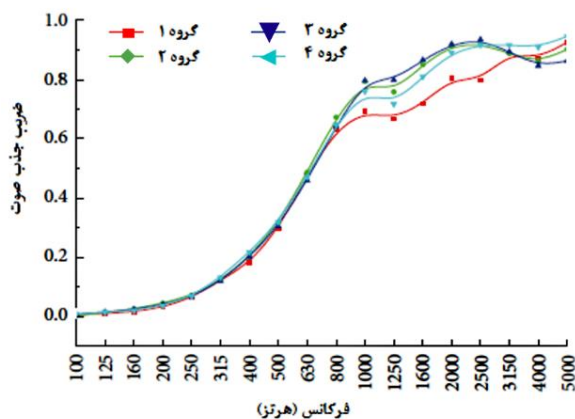
در سال ۲۰۱۶ جای یانگ^۲ و همکارانش [۵۸] مطالعاتی در خصوص یافتن مقادیر بهینه کاتالیزورهای مرسوم در تهیه‌ی فوم منعطف پلی‌یورتان و بهبود قابلیت جذب صوت آن‌ها داشتند. آن‌ها تاثیر دو کاتالیزور DABCO و DBTDL با فعالیت متفاوت در تشکیل گروه‌های یورتان و گروه عاملی اوره را مورد بررسی قرار دادند و متوجه شدند که ضخامت متوسط ستون‌های سلول‌ها، مرتبط با چگالی سلولی فوم‌هاست. همان‌طور که در شکل (۱۴-الف و ۱۴-ب) نشان داده شده است، فوم حاوی کاتالیزور DBTDL در مقایسه با فوم حاوی کاتالیزور DABCO، حفرات ریزتر با ستون‌هایی نازک‌تر دارد.

ناهمسان‌گرد می‌شود [۵۷]. پس فراساختارها، در صورت وجود پیوند هیدروژنی در مکان مناسب، حتی در محیط بی‌شکل هم توانایی تشکیل شدن را دارند [۲۵].

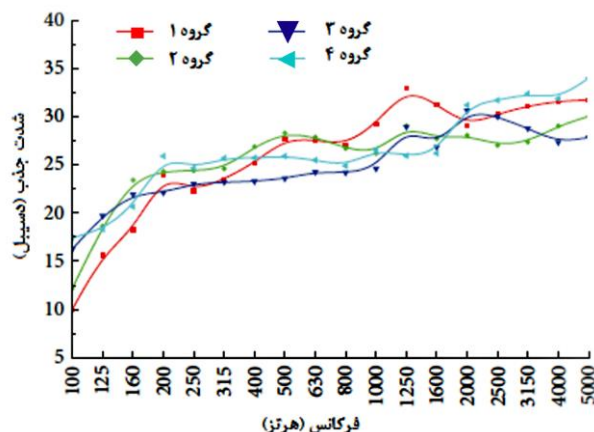
۸- تاثیر غلظت آب، عامل انبساط فیزیکی، نوع کاتالیزور و جدایش فاز میکرو بر روی ریخت‌شناسی فوم پلی‌یورتان

همان‌طور که مطرح شد، یکی از کاربردهای عمده‌ی فوم‌های پلی‌یورتان استفاده از آن‌ها به شکل عایق صوتی است که با مطالعه رفتار جذب صوت فوم می‌توان به بسیاری از ویژگی‌های آن پی برد. در سال ۲۰۱۵ چن^۱ و همکارانش [۵۷] ارتباط بین مقادیر مختلف مواد افزودنی و ریخت فوم را با استفاده از ضریب جذب صوت فوم پلی‌یورتان حاصل، بررسی کردند. مشاهده شد زمانیکه از آب به‌عنوان ماده‌ی انبساط استفاده می‌شود، با افزایش محتوای آن تا ۴/۹ واحد وزنی نسبت به وزن پلی‌ال، ضریب جذب صوت به مقدار بیشینه‌ی خود یعنی ۰/۹۳۵ می‌رسد و با افزایش بیشتر محتوای آب، ضریب جذب کاهش پیدا می‌کند اما بر روی کاهش شدت صدا در بسامدهای مختلف تقریباً بی‌تاثیر است. چن بیان

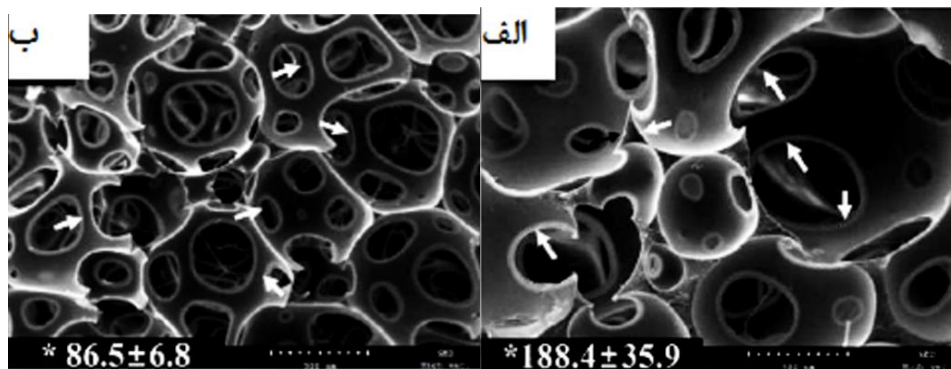
² Jae Gyoung



¹ Chen



شکل ۱۳- منحنی ضریب جذب صوت (الف) و اتلاف عبوری (ب) فوم پلی‌یورتان در مقابل بسامد با محتوای آب متفاوت: گروه ۱: ۳/۸ واحد، گروه ۲: ۴/۳ واحد، گروه ۳: ۴/۹ واحد، گروه ۴: ۵/۳ واحد وزنی در مقابل ۱۰۰ واحد پلی‌ال [۵۷].



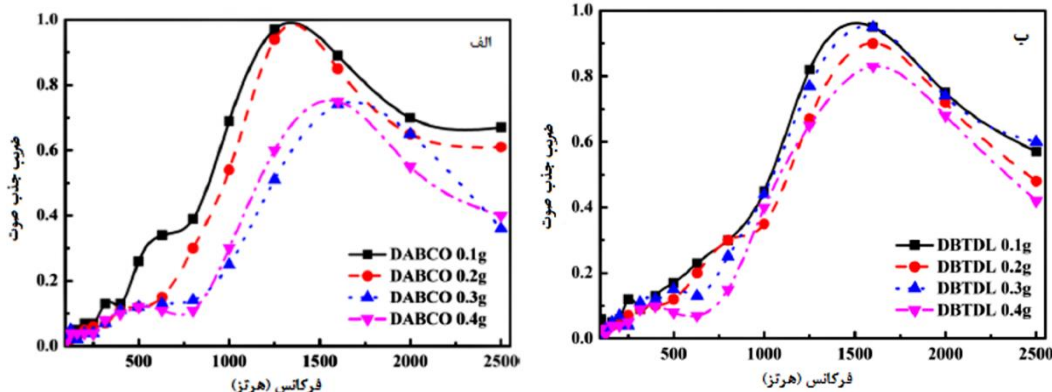
شکل ۱۴- تصویر SEM داخل سلول‌های پلی‌یورتان با استفاده از دو نوع کاتالیزور، (الف) انبساط DABCO و (ب) ژل شدن DBTDL [۵۸].

شکل تحلیل کرد که عموماً امواج صوتی سبب لرزش دیواره‌های سلولی و هوای داخل سلول می‌شوند و انرژی بوسیله‌ی میرایی دیواره‌های حفرات و هوا تلف می‌شود، از این رو با افزایش سختی دیواره‌ی سلولی قدرت جذب صوت بالا می‌رود و همچنین ستون‌های نازک سبب کاهش خاصیت میرایی و عملکرد جذب صوت می‌شوند. پس با افزایش میزان کاتالیزور به دلیل کاهش چگالی، میزان ضریب جذب کاهش پیدا می‌کند. همان‌طور که گفته شد، ساختار سلولی فوم پلی‌یورتان منعطف، بطور مستقیم تحت تاثیر مواد مورد استفاده همچون پلی‌ال‌ها، ایزوسیانات‌ها، گسترش‌دهنده‌های زنجیره، آب، مواد فعال‌سطحی و عوامل انبساط و کاتالیزورهای مختلف است. از این رو برخی از مطالعات به سمت بهبود خواص فوم‌های پلی‌یورتان با استفاده از مواد افزودنی مختلف پیش رفته‌اند [۵۹].

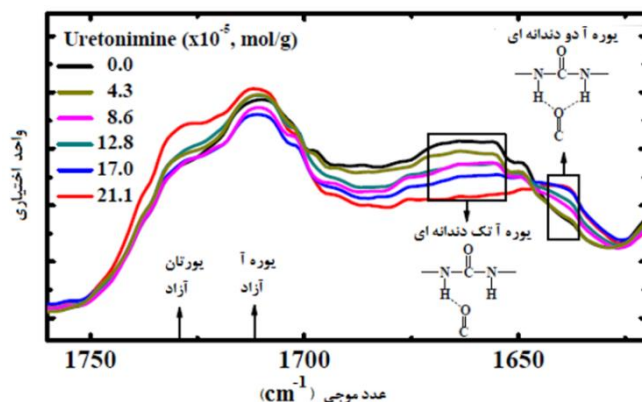
در یکی از این مطالعات در سال ۲۰۱۶ توسط سانگ^۱ و همکارانش [۶۰] بر روی ریخت‌شناسی فوم، تاثیر حضور یورتونیمین که موجب جدایش فاز میکرو می‌شود، بررسی شد. طیف FT-IR نمونه‌های فوم که حاوی مقادیر متفاوت یورتونیمین هستند، در شکل ۱۶ نشان داده شده‌اند.

¹ Sung

همچنین با افزایش محتوای کاتالیزور، ضخامت ستون‌ها کمتر و اندازه حفرات ریزتر شده‌اند (ضخامت متوسط ستون‌ها زیر هر عکس نشان داده شده‌اند). عملکرد عایق صوتی فوم‌های پلی‌یورتان منعطف، وابسته به خواص سلولی آن‌ها مانند متوسط اندازه سلولی و توزیع اندازه آن‌هاست. بر اساس نتایج بدست آمده، با استفاده از کاتالیزور DBTDL توزیع اندازه‌ی حفرات یکنواخت‌تر شد؛ در مقابل کاتالیزور DABCO سبب انعقاد نامنظم سلول‌ها شده و سلول‌هایی کوچک تا بزرگ را ایجاد کرده است. آن‌ها گزارش کردند که بهم پیوستگی سلولی همانند اندازه‌ی سلول‌ها خاصیت بسیار مهمی در جذب صوت محسوب می‌شود، چراکه نفوذ امواج صوتی در داخل تخلخلات کنترل می‌شود و اتلاف انرژی صوتی در آن‌ها رخ می‌دهد تخلخلات به هم پیوسته توسط حفرات متصل به هم ایجاد می‌شوند و تعداد این سلول‌ها و تخلخلات، تعیین کننده ساختار شبکه‌ای این حفرات است. بطور کلی تعداد حفرات با افزایش مقدار کاتالیزور افزایش می‌یابد اما DBTDL سبب افزایش بیشتری در تعداد حفرات شده است. افزایش تعداد حفرات در مقدار زیاد کاتالیزور ضخامت و چگالی را کاهش می‌دهد. مقدار کاهش در مورد استفاده از کاتالیزور DBTDL کمتر از دیگری است، چراکه ضخامت ستون‌ها در فوم حاوی DBTDL کمتر از DABCO است. همان‌طور که در شکل ۱۵-الف و ۱۵-ب مشخص است، با افزایش میزان کاتالیزور، ضریب جذب کاهش پیدا کرده است. یانگ این پدیده را به این



شکل ۱۵- ضریب جذب صوت فوم‌ها در مقابل بسامدهای مختلف بعنوان تابعی از محتوای مختلف کاتالیزور (الف) انبساطی DABCO و (ب) ژل شدن DBTDL [۵۸].



شکل ۱۶- طیف جذبی FT-IR محتوای مختلف یورتونیمین در فوم‌های مختلف [۶۰].

۹- نتیجه‌گیری

پوشش‌های پاششی و قالب‌گیری‌شده‌ی فوم پلی‌یورتان به دلیل داشتن خواص عالی عایق حرارتی، صوتی و رطوبتی کاربردهای گسترده‌ای در صنایع مختلف پیدا کرده‌اند. این پوشش‌ها به دلیل تنوع زیاد مواد خام اولیه، محصولات جانبی، حساسیت شدید به شرایط واکنش از جمله نسبت استوکیومتری مواد، دما، نوع کاتالیزور، رطوبت محیط و غیره. از نظر ساختار شیمیایی و فیزیکی انواع مختلفی دارند. دو واکنش ژل‌شدن و انبساط واکنش‌هایی هستند که بطورهم‌زمان و در پی هم در مخلوط فوم انجام می‌شوند. خواص نهایی فوم کاملاً به سرعت نسبی این دو واکنش و در واقع به پایداری و هندسه سلول‌های فوم وابسته است، بطوریکه باید سرعت هرکدام از این واکنش‌ها را در جهت محصول مطلوب نهایی کنترل کرد. عوامل کنترل‌کننده این دو واکنش دما، حضور کاتالیزور آمینی یا آلی-فلزی و ایندکس ایزوسیانات است. عواملی که بر روی جدایی فاز میکرو موثرند شامل اختلاف عامل حلالیت، بلوری‌شدن سگمنت سخت و نرم، ماهیت تعاملات بین مولکولی بخصوص پیوند هیدروژنی بین سگمنت سخت و نرم، طول سگمنت سخت و نرم، تقارن دی‌ایزوسیانات، محتوای سگمنت سخت، ترکیب کوپلیمر یا جز حجمی سگمنت‌های نرم و سخت در کوپلیمر، متوسط طول زنجیر سخت و نوع و ساختار سگمنت‌های سخت و غیره است. تاثیر کاتالیزور، محتوای آب، میزان جدایی فاز میکرو و غیره. بر روی ریخت‌شناسی سلول‌ها و خاصیت جذب صوت فوم پلی‌یورتان به صورت خاص مورد بررسی قرار گرفت.

اختلاف پیک جذب در دو عدد موجی 1660 و 1640 cm^{-1} که به ترتیب مربوط به پیوند هیدروژنی گروه عاملی اوره‌ی مونودندیت و بای‌دندیت است، به وضوح مشهود می‌باشد. شدت پیک کربونیل گروه عاملی اوره مونودندیت با افزایش محتوای یورتونیمین در حال کاهش است، درحالی‌که شدت پیک گروه عاملی اوره‌ی بای‌دندیت در حال افزایش است. این افزایش گروه عاملی اوره بای‌دندیت سبب افزایش تجمع سگمنت‌های سخت در پلیمر پلی‌یورتان می‌شود و این تجمعات به جدایش میکروفاری کمک می‌کنند. آن‌ها نتیجه گرفتند که فازهای سخت جداشده در فوم پلی‌یورتان منعطف موجب بوجود آمدن یک سری نقاط تمرکز تنش بر روی دیواره‌ی سلولی می‌شوند که این نقاط سبب پاره‌شدن و در نهایت بازشدن سلول خواهد شد. به عبارتی با افزایش محتوای یورتونیمین، تجمعات بالایی از سگمنت‌های سخت بوجود می‌آید که امکان تشکیل سلول باز را افزایش می‌دهد. با تغییر محتوای این ماده در فوم‌ها، متوسط اندازه‌ی سلول‌ها که در حدود 520 میکرون بوده، تغییر زیادی نداشته است. سانگ بطور کلی نتیجه‌گیری کرد که با افزایش محتوای یورتونیمین، جدایش فاز میکرو افزایش یافت و افزایش جدایی فاز میکرو منجر به افزایش محتوای سلول‌های باز و نیمه‌باز شد و در نهایت افزایش سلول‌های باز، ضریب جذب صوت را به دلیل افزایش مسیر حرکت مولکول‌های هوا افزایش داد.

۱۰- مراجع

1. K. Ashida, "Polyurethane and related foams: Chemistry and technology", 1st ed, New York, CRC Press, Taylor & Francis, **2006**.
2. <http://www.grandviewresearch.com/industryanalysis/polymer-foam-market>.
3. H. Engels, H. Pirkl, R. Albers, R. Albach, J. Krause, A. Hoffmann, H. Casselmann, J. Donnish, "Polyurethanes: Versatile Materials and Sustainable Problem Solvers for Today's Challenges", *Angewandte Chem. Int. Ed.* 36, 9422-9441, **2013**.
4. <https://polyurethane.americanchemistry.com/Applications/>
5. A. Hasani Baferani, A.A. Katbab, A.R. Ohadi, "The Role of Sonication Time upon Acoustic wave Absorption efficiency, Microstructure, and Viscoelastic Behavior of Flexible Polyurethane/CNT Nanocomposite Foam", *Eur. Polym. J.* 90, 383-391, **2017**.
6. L. Ugarte, A. Saralegi, R. Fernandez, L. Martín, M. Corcuera, A. Eceiza, "Flexible polyurethane foams based on 100% renewably sourced polyols", *Ind. Crops Prod.* 62, 545-551, **2014**.
7. O. Bayer, "Das Di-Isocyanat-Polyadditionsverfahren (Polyurethane)", *Angewandte Chem.* 59, 257-272, **1947**.
8. U. Edlund, "Polyesters based on diacid monomers". *Drug Delivery Rev.* 55, 585-609, **2003**.
9. R. Seymour, G. Kauffman, "Polyurethanes: A Class of Modern Versatile Materials", *J. Chem.* 69, 234-239, **1992**.
10. R. Herrington, K. Hock "Flexible Polyurethane Foams", 2nd ed, Midland: Dow Chemical Co., **1997**.
11. D.R. Spicher, R.L. Ricci, D.F. Mcneil, "Optimized Catalyst Systems for Flexible Polyurethane Slabstock Installations", *Cell. Plast.* 24, 231-244, **1988**.
12. Y. Imai, T. Asano, "Studies of acoustical absorption of flexible polyurethane foam", *Appl. Polym. Sci.* 27, 183-195, **1982**.
13. L. Ugarte, A. Saralegi, R. Fernandez, L. Martín, M. Corcuera, A. Eceiza, "Flexible polyurethane foams based on 100% renewably sourced polyols", *Ind. Crops Prod.*, 62, 545-551, **2014**.
14. M. Szycher "Handbook of Polyurethane", 1st ed, New York, CRC Press LLC, **1999**.
15. G. Oertel, "Polyurethane Handbook", 1st ed, Munich, Hanser Publisher, **1985**.
16. Ho. Lim, S.H. Kim, B. K. Kim, "Effects of the hydroxyl value of polyol in rigid polyurethane foams", *Polym. Adv. Tech.* 19, 1729-1734, **2008**.
17. X.D. Zhang, C. W. Macosko, Davis H, T.; Nikolov A., D.;

- Wasan D., T.; "Role of Silicone Surfactant in Flexible Polyurethane Foam", *Colloid Interface Sci.* 215, 270-279, **1999**.
18. B.D. Kaushiva, G.L. Wilkes "Alteration of polyurea hard domain morphology by diethanol amine (DEOA) in molded flexible polyurethane 7s", *Polym.* 41, 6981-6986, **2000**.
 19. A. Kultys, M. Rogulska, H. Gluchowska, "The effect of soft-segment structure on the properties of novel thermoplastic polyurethane elastomers based on an unconventional chain extender", *Polym. Int.* 60,652-659, **2011**.
 20. H.H. Schloens, "The Importance of Catalysts for the Formation of Flexible Polyurethane Foams", *Cell.Plast.* 20, 239-246, **1984**.
 21. L. CH. CHANG, Y. XUE, F. H. HSIEH, "Comparative Study of Physical Properties of Water-Blown Rigid Polyurethane Foams Extended with Commercial Soy Flours", *Appl. Polym. Sci.* 80, 10-19, **2001**.
 22. G. Sung, J. H. Kim, "Influence of filler surface characteristics on morphological, physical, acoustic properties of polyurethane composite foams filled with inorganic fillers", *Compos. Sci. Tech.* 146, 147-154, **2017**.
 23. R. Verdejo, R. Stämpfli, M. Alvarez-Lainez, S. Mourad, M. A. Rodriguez-Perez, P. A. Brühwiler, M. Shaffer, "Enhanced acoustic damping in flexible polyurethane foams filled with carbon nanotubes", *Compos. Sci. Tech.* 69, 1564-1569, **2009**.
 24. D.K. Chattopadhyay, K.V.S.N. Raju, "Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications", *Prog. Polym. Sci.* 32, 352-418, **2007**.
 25. I. Yilgor, Y. Emel, G. L. Wilkes, "Critical parameters in designing segmented polyurethanes and their effect on morphology and properties: A comprehensive review", *Polym.* 58, A1-A36, **2015**.
 26. [Y6] K. Dusek, M. Spirkova, "Cross-linking and network formation in polyurethane systems with excess isocyanate", *Cell. Polym.* 9(2), 69-83, **1990**.
 27. K. Dusek, M. Spirkova, I. Havlicek, "Network formation of polyurethanes due to side reactions", *Macromol.* 23(6), 1774-81, **1990**.
 28. M. A. Ibrahim, R. W. Melik, "Optimized Sound Absorption Of A Rigid Polyurethane foam, archives of Acoustics", 28(4), 305-312, **2013**.
 29. J. G. Gwon, Kim, S. K.; Kim, Jung Hyeun; "Sound absorption behavior of flexible polyurethane foams with distinct cellular structures", *Mater. Des.* 89, 448-454, **2016**.
 30. G. Sung Seok, K. Kim, J. W. Kim, J. H. Kim, "Effect of isocyanate molecular structures in fabricating flexible polyurethane foams on sound absorption behavior", *Polym. Test.* 53, 156-164, **2016**.
 31. G. Sung, J. H. Kim, "Effect of high molecular weight isocyanate contents on manufacturing polyurethane foams for improved sound absorption coefficient", *Korean J. Chem. Eng.* 34, 1222-1228, **2017**.
 32. P.r Mondal, D.V. Khakhar, "Regulation of cell structure in water Blown Rigid Polyurethane Foam", *Macromol. Symp.* 216, 241-254, **2004**.
 33. P. Krol, "Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes: Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers", *Prog. Mater. Sci.* 52(6), 915-1015, **2007**.
 34. L. Leibler, "Theory of microphase separation in block copolymers", *Macromol.* 13(6), 1602-17, **1980**.
 35. I.K.V. Albertsson, "Aliphatic polyesters: Synthesis, properties and applications", *Adv. Polym. Sci.* 23, 1-40, **2002**.
 36. P.J. Flory, "Thermodynamics of high polymer solutions", *Chem. Phys.* 10, 51-61, **1942**.
 37. M.L. Huggins, "Thermodynamic properties of solutions of long-chain compounds", *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 43, 1-32, **1942**.
 38. LTJ. Korley, BD. Pate, EL. Thomas, PT. Hammond, "Effect of the degree of soft and hard segment ordering on the morphology and mechanical behavior of semicrystalline segmented polyurethanes", *Polym.* 47(9), 73-82, **2006**.
 39. B.J. Rashmi, D. Rusu, K. Prashantha, M.F. Lacrampe, P. Krawczak, "Development of water-blown bio-based thermoplastic polyurethane foams using bioderived chain extender", *Appl. Polym. Sci.* 128, 292-303, **2013**.
 40. J. Elwell, Michael, J. Anthony Ryan, "An FT i.r. study of reaction kinetics and structure development in model flexible polyurethane foam systems", *Polym.* 37, 1353 -1361, **1996**.
 41. GR. Rossmly, HJ. Kollmeier, W. Lidy, H. Schator, M. Wiemann, "Cell-Opening in One-Shot Flexible Polyether Based Polyurethane Foams. The Role of Silicone Surfactant and its Foundation in the Chemistry of Foam Formation", *Cell Plast.* 13, 26-35, **1977**.
 42. RM. Versteegen, RP. Sijbesma, EW. Meijer, "Synthesis and characterization of segmented copoly(ether urea)s with uniform hard segments", *Macromol.* 38(8), 3176-3184, **2005**.
 43. O. Doutres, N. Atalla, K. Dong, "Effect of the microstructure closed pore content on the acoustic behavior of polyurethane foams", *Appl. Phys.* 110, 1666-1675, **2011**.
 44. KL. Auten, ZS. Petrovic, "Synthesis, structural characterization, and properties of polyurethane elastomers containing various degrees of unsaturation in the chain extenders", *Polym. Sci. (Part B, Polym. Phys.)* 40, 1316-33, **2002**.
 45. YJ. Xu, Z. Petrovic, S. Das, GL. Wilkes, "Morphology and properties of thermoplastic polyurethanes with dangling chains in ricinoleate-based soft segments", *Polym.* 49(19), 4248-58, **2008**.
 46. E. Yilgor and I. Yilgor, "Hydrogen bonding: a critical parameter in designing silicone copolymers", *Polym.* 42(19), 7953-9, **2001**.
 47. C. Z. Zhang, Hu. Gao, GS. Zhao and Y. Huang, "Damping behavior and acoustic performance of polyurethane/lead zirconate titanate ceramic composites", *Mater. Des.* 46, 503-510, **2013**.
 48. A. Aneja, GL. Wilkes, "A systematic series of 'model' PTMO based segmented polyurethanes reinvestigated using atomic force microscopy", *Polym.* 44(23), 7221-7228, **2003**.
 49. SL. Samuels, GL. Wilkes, "Anisotropic superstructure in segmented polyurethanes as measured by photographic light scattering", *Polym. Sci. (Part B Polym Lett)*. 9(10), 761-6, **1971**.
 50. [50] CH. Sung, KS. Lee, KS. Lee, SM. Oh, JH. Kim, MS. Kim, "Sound damping of a polyurethane foam nanocomposite", *Macromol.* 15, 443-8, **2007**.
 51. [51] A.M. Heintz, D.J. Duffy, C.M. Nelson, Y. Hua, S.L. Hsu, W. Suen, C.W. Paul, "A spectroscopic analysis of the phase evolution in polyurethane foams", *Macromol.* 38, 9192-9199, **2005**.
 52. G.L. Wilkes, A. Aneja, I. Yilgor, E. Yilgor, E. Yurtsever, "Exploring urea phase connectivity in molded flexible polyurethane foam formulations using LiBr as a probe", *Macromol. Sci. Phys.* 42, 1125-1139, **2003**.
 53. [53] L. Ning, W. De-Ning, Y. Sheng-Kang, "Hydrogen-bonding properties of segmented polyether poly (urethane urea) copolymer", *Macromol.* 30, 4405-4409, **1997**.
 54. E. Rightor, S. Urquhart, A. Hitchcock, H. Ade, A. Smith, G. Mitchell, R. Priester, A. Aneja, G. Appel and G. Wilkes, "Identification and quantitation of urea precipitates in flexible polyurethane foam formulations by X-ray spectromicroscopy", *Macromol.* 35, 5873-5882, **2002**.
 55. H. Xia, M. Song, Z. Zhang, M. Richardson, "Microphase separation, stress relaxation, and creep behavior of polyurethane nanocomposites", *Appl. Polym. Sci.* 103, 2992-3002, **2007**.

56. SL. Samuels, GL. Wilkes, "The rheo-optical and mechanical behavior of a systematic series of hard-soft segmented urethanes", *Polym. Sci. Polym. Symp.* 43(1), 149-78, **1973**.
57. Sh. Chen, Y. Jiang, J. Chen, D. Wang, "The Effects of Various Additive Components on the Sound Absorption Performances of Polyurethane Foams", *Hindawi Pub. Corp.* 12, 1-9, **2015**.
58. J. G. Gwon, S. K. Kim, J. H. Kim, "Sound absorption behavior of flexible polyurethane foams with distinct cellular structures", *Mater. Des.* 89, 448-454, **2016**.
59. R. Verdejo, R. Stämpfli, M. Alvarez-Lainez, S. Mourad, M. A. Rodriguez-Perez, P. A. Brühwiler, M. Shaffer, "Enhanced acoustic damping in flexible polyurethane foams filled with carbon nanotubes", *Comp. Sci. Tech.* 69, 1564-1569, **2009**.
60. G. S. Sung, K. Kim, J. W. Kim, J. H. Kim, "Effect of isocyanate molecular structures in fabricating flexible polyurethane foams on sound absorption behavior", *Polym. Test.* 53, 156-164, **2016**.