

The effect of phase separation microstructure on the behavior and mechanical properties of thermoplastic elastomers: A review

Milad Saadat Tagharoodi, Vahid Haddadi-Asl*, Babak Karimigobaktappeh,
Faezeh Zolfigol

Department of Polymer and color Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

Abstract

This review explores the properties and applications of thermoplastic elastomers (TPEs), focusing specifically on polyurethanes. Thermoplastic polyurethane elastomers attract significant attention due to their combined plastic and elastic properties, good processability by conventional methods, favorable thermal and mechanical properties, high abrasion resistance, low-temperature performance, high flexibility and elastic recovery. This paper categorizes different types of thermoplastic elastomers, highlighting their advantages and disadvantages. The microstructure of these materials, which includes soft and hard segments, significantly affects their mechanical properties and overall performance. Research suggests that carefully controlling the microstructure and phase separation can improve the mechanical and thermal properties of polyurethanes. The goal of this review is to provide a comprehensive and up-to-date view of recent research and advancements in thermoplastic polyurethane elastomers, as well as to examine the challenges and opportunities associated with using these materials across various industries. Moreover, the application of the microphase separated in polyurethane shape memory, hydrogen-bonding-based self-assembly technology in polyurethane-based blends, and Conductive nanocomposites based on polyurethanes are also discussed in detail.

Keywords

Thermoplastic polyurethane, microphase separation, microstructure, block copolymer, mechanical properties, Thermal properties

Article history:

Received: 18-07-2024

Accepted: 21-08-2024

Corresponding author:

*haddadi@aut.ac.ir

مروری بر تاثیر ریزساختار جدایی فازی بر رفتار و خواص مکانیکی الاستومرهای قطعه‌ای گرمانرم

میلاذ سعادت تفرودی، وحید حدادی اصل*، بابک کریمی گوبک تپه، فائزه زلفی گل

دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه امیرکبیر، تهران، ایران

این مقاله مروری به بررسی خواص و کاربردهای الاستومرهای گرمانرم (TPEs) با تمرکز بر پلی‌یورتان‌ها می‌پردازد. الاستومرهای پلی‌یورتانی گرمانرم به دلیل ترکیبی از ویژگی‌های پلاستیکی و الاستومری، قابلیت فرایندپذیری خوب با روش‌های مرسوم، خواص حرارتی و مکانیکی مطلوب، مقاومت بالا در برابر سایش، کارایی در دمای پایین، انعطاف‌پذیری و بازگشت‌پذیری الاستیکی بالا، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. این مقاله، انواع مختلف الاستومرهای گرمانرم را دسته‌بندی می‌کند و مزایا و معایب آن‌ها را مورد بررسی قرار می‌دهد. ریزساختار این مواد که شامل بخش‌های نرم و سخت است، به طور قابل توجهی بر خواص مکانیکی و عملکرد نهایی آن‌ها تأثیر می‌گذارد. تحقیقات نشان می‌دهد که با کنترل دقیق ریزساختار و میزان جدایی فازی، می‌توان خواص مکانیکی و حرارتی پلی‌یورتان‌ها را بهبود بخشید. هدف از این مقاله مروری ارائه یک دید جامع و به‌روز از تحقیقات و پیشرفت‌های اخیر در زمینه الاستومرهای پلی‌یورتانی گرمانرم و بررسی چالش‌ها و فرصت‌های استفاده از این مواد در صنایع مختلف است. علاوه بر این، کاربرد جدایی میکروفازی در حافظه شکلی پلی‌یورتان، فناوری خودآرایی مبتنی بر بازآرایی پیوند هیدروژنی در آلیاژهای یورتانی و نانو کامپوزیت‌های رسانا بر پایه پلی‌یورتان‌ها به تفصیل مورد بحث قرار گرفته است.

تاریخ دریافت:

۱۴۰۳/۰۴/۲۸

تاریخ پذیرش:

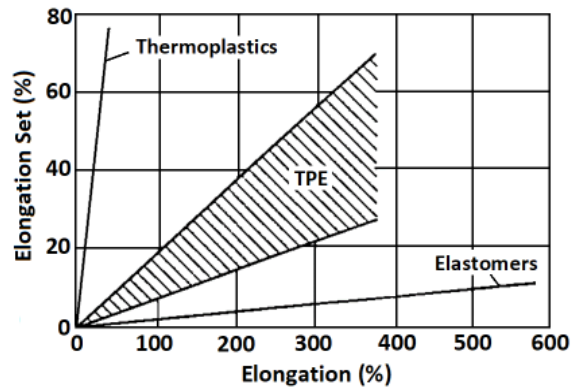
۱۴۰۳/۰۵/۳۱

پلی‌یورتان‌های گرمانرم، جدایی میکروفازی، ریزساختار، کاپلیمر

قطعه‌ای، خواص مکانیکی، خواص حرارتی

واژگان کلیدی

ازدیاد طول (تغییر شکل باقی مانده) کمی دارند. اما الاستومرهای گرمانرم که به سمت بالای منحنی متمایل هستند از دید رفتار مکانیکی به گرمانرمها نزدیک بوده و همانند آنها تحت ازدیادهای طول کوچک مقدار مانایی ازدیاد طول (تغییر شکل باقی مانده) قابل توجهی خواهند داشت [۲,۳].



شکل ۱. نمودار تغییرات مانایی ازدیاد طول نسبت به ازدیاد طول در مواد با رفتار پلاستیکی، الاستومری و الاستومرهای گرمانرم [۲].

Figure 1. Schematic diagram of the changes in elongation set compared to elongation in materials with plastic, elastomeric, and elastomeric thermoplastic behavior [2].

۲- دسته بندی الاستومرهای گرمانرم

الاستومرهای گرمانرم به دو دسته کلی طبقه بندی می شوند [۲,۴]:

۱. الاستومرهای گرمانرم آلیازی یا گرمانرمهای الاستیک گونه^۵، که شامل آلیاژهای الاستومری قابل فرایند مذابی^۶ (MPRها)، الاستومرهای گرمانرم الفینی^۷ (TPOها) و آلیاژهای گرمانرم شبکه ای دینامیکی^۸ (TPVها) می شوند.
۲. کوپلیمرهای قطعه ای نرم یا الاستومرهای گرمانرم چند منظوره که شامل الاستومرهای گرمانرم استایرنی^۹ (TPE-S) ها مانند SBS^{۱۰} و SEBS^{۱۱} می شوند.
۳. کوپلیمرهای قطعه ای سخت یا الاستومرهای گرمانرم مهندسی که شامل الاستومرهای گرمانرم یورتانی^{۱۲} (TPE-U)، الاستومرهای گرمانرم کوبلی استری (TPE-E)، و الاستومرهای گرمانرم قطعه ای پلی اتر/پلی آمید^{۱۳} (TPE-A) می شوند.

- 5- Elastified Thermoplastics
- 6- Melt Processable Rubber (MPR)
- 7- Thermoplastic Polyolefins (TPE-O or TPO)
- 8- Thermoplastic Dynamically Vcanized (TPE-V or TPV)
- 9- Styrenic Thermoplastic Elastomers (TPS) or Styrenic Block Copolymers (TPE-S)
- 10- Styrene-Butadiene-Styrene
- 11- Styrene-Ethylene-Butylene-Styrene
- 12- Urethane Thermoplastic Elastomers (TPE-U or TPU)
- 13- Polyether-block-polyamide Thermo-plastic Elastomers (TPA or TPE-A)

۱- معرفی ترمو پلاستیک الاستومرها

الاستومرهای گرمانرم^۱ (TPEs) گروه مهمی از مواد پلیمری مهندسی با ساختار و خواص فیزیکی-مکانیکی ویژه ای هستند که حجم تولید و کاربری صنعتی آنها در سطح جهانی با نرخ رشد بالایی (نرخ رشد سالیانه حدود ۶ درصدی تا سال ۲۰۱۵) در حال توسعه است. الاستومرهای گرمانرم کاربردهای صنعتی متنوعی دارند که از پرمصرفترین و اصلی ترین آنها می توان به ترتیب به صنایع تولید وسایل نقلیه موتوری، الکتریکی، سیم و کابل، عایق بندی و ساختمانی، لوازم خانگی، کفی کفش، اصلاح آسفالت و محصولات بهداشتی و پزشکی (به عنوان حوزه ای مهم و نوظهور) اشاره نمود [۶]. در حالت ایده آل، الاستومرهای گرمانرم به عنوان مواد پلیمری تعریف می شوند که ترکیبی از خواص کاربردی نزدیک به الاستومرها و خواص فرایندی گرمانرمها را داشته باشند [۲]. به بیان بهتر پلیمری الاستومر گرمانرم محسوب می شود که این سه رفتار اساسی مکانیکی و رئولوژیکی را دارا باشد:

۱. قابلیت فرایندپذیری^۲ به شکل مذاب در دمای بالا.
۲. قابلیت کشش تا ازدیاد طول های متوسط و بازگشت به نزدیکی شکل اولیه خود پس از حذف تنش.
۳. عدم وجود خز^۳ قابل توجه.

بنابراین از مزیت های اصلی الاستومرهای گرمانرم در مقایسه با لاستیک های گرماسخت می توان به فرایند کردن آسان، سریع و اقتصادی، تنوع گسترده ای از روش های فرایندی و قابلیت طراحی خواص مهندسی، امکان بازیافت و استفاده مجدد از ضایعات (مزیت زیست محیطی) اشاره کرد. اما از نقاط ضعف اصلی این مواد نسبت به لاستیک های گرماسخت که موجب محدود شدن توسعه کاربری و مانع از استفاده این مواد در صنعت ساخت تایر خودرو شده است، می توان به هزینه بالای مواد خام، عدم قابلیت اعمال مقادیر بالایی از پرکننده های ارزان قیمت مانند دوده به آمیزه های الاستومر گرمانرم و مقاومت شیمیایی و حرارتی ضعیف آنها اشاره نمود [۱,۲].

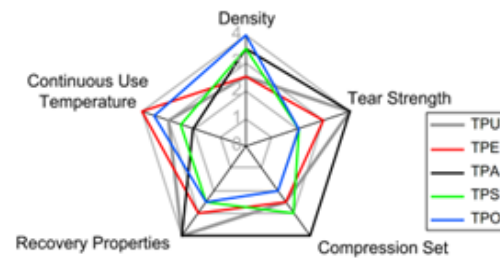
منحنی وابستگی مانایی ازدیاد طول^۴ به ازدیاد طول می تواند درک خوبی از تفاوت رفتار و خواص مکانیکی الاستومرهای گرمانرم و الاستومرها ایجاد نماید. در طرحواره ترسیم شده در شکل (۱) به خوبی نشان داده شده است که الاستومرهای گرمانرم که به سمت پایین منحنی متمایل هستند از دید رفتار مکانیکی به الاستومرها نزدیک بوده و همانند آنها تحت ازدیادهای طول بزرگ مقدار مانایی

- 1- Thermoplastic elastomers (TPEs)
- 2- Processability
- 3- Creep
- 4- Elongation set

۳- ریزساختار^۶ الاستومرهای گرمانرم

این ترکیب از خواص الاستومری و پلاستیکی در الاستومرهای گرمانرم به دلیل ریزساختار ویژه آنها ایجاد می‌شود که شامل حضور هم‌زمان بخش‌های نرم^۷ لاستیکی (SS) و بخش‌های سخت^۸ پلاستیکی (HS) است. بخش‌های نرم با دمای انتقال شیشه‌ای^۹ پایین و توانایی ازدیاد طول بالا می‌تواند رفتار لاستیکی، انعطاف‌پذیری و الاستیسیته^{۱۰} عالی در دمای پایین را برای الاستومرهای گرمانرم فراهم کند. در حالی که بخش‌های سخت با دمای انتقال شیشه‌ای بالا و قابلیت بلوری شدن و توانایی ازدیاد طول کمتر به عنوان نقاط دارای پیوندهای عرضی فیزیکی^{۱۱} می‌تواند استحکام مکانیکی، مقاومت حرارتی، رفتار توری و مقاومت الاستومرهای گرمانرم در برابر حلال تعیین نماید [۲،۶]. بخش‌های نرم و سخت باید تا حدودی با یکدیگر سازگاری داشته باشند اما در یکدیگر نفوذ نکنند تا منجر به تشکیل توزیعی از فازهای ناهمگن^{۱۲} مستقل و بسیار ریز از نواحی^{۱۳} نرم (یا فاز نرم) و نواحی سخت (یا فاز سخت) در الاستومرهای گرمانرم شود [۲]. باید توجه داشت که اختلاط پلیمری با ساختمان شیمیایی بخش سخت و پلیمری دیگر با ساختمان شیمیایی بخش نرم به علت ناسازگاری ترمودینامیکی بین این دو ساختمان شیمیایی می‌تواند با بروز پدیده جدایی ماکروفازی^{۱۴} شدید همراه شود و به شدت برای خواص فیزیکی و مکانیکی سامانه مضر باشد. اما با استفاده از روش کوپلیمریزاسیون و تولید الاستومرهای گرمانرم با ساختار کوپلیمری قطعه‌ای می‌توان با تشکیل پیوندهای کووالانسی بین ساختارهای HS و SS (تغییر سازگاری فازها) با جلوگیری از بروز پدیده مضر جدایی ماکروفازی و تغییر آن به ساختارهای جدایی میکروفازی خاص^{۱۵} در مقیاس نانومتری موجب ایجاد خواص ویژه الاستومرهای گرمانرم کوپلیمر قطعه‌ای شود [۶]. در شکل (۴) طرح‌واره‌ای از ریزساختار جدایی میکروفازی فاز سخت (با ابعاد ۵۰ تا ۱۵۰ nm) و فاز نرم در TPU نشان داده شده است [۷]. باید توجه داشت که همواره نیروی محرکه جدایی فازی ماهیت آنتالپیک^{۱۶} دارد (اتصالات عرضی فیزیکی) و معمولاً نسبت به پیوندهای کووالانسی

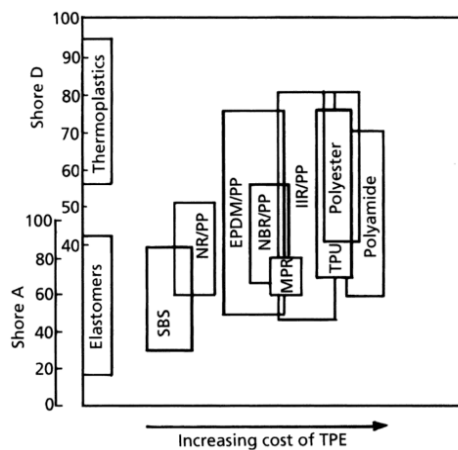
- 6- Microstructure
- 7- Soft Segments (SS)
- 8- Hard Segments (HS)
- 9- Glass transition temperature
- 10- Flexibility and elasticity
- 11- Physical cross-links
- 12- Micro heterogeneous Phase Distribution
- 13- Domains
- 14- Macrophase separation
- 15- Special Microphase-Separated Structure
- 16- Enthalpic



شکل ۲. مقایسه خواص انواع الاستومرهای گرمانرم [۵].

Figure 2. Comparing the properties of thermoplastic elastomers [5].

در شکل (۲) خواص فیزیکی و مکانیکی (شامل چگالی، استحکام پارگی^۱، مانایی فشاری^۲، خواص بازیابی^۳ و دمای کاربری مداوم^۴) برخی الاستومرهای گرمانرم با یکدیگر مقایسه شده است [۵].



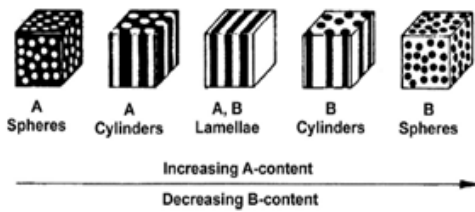
شکل ۳. مقایسه سختی و قیمت نسبی الاستومرهای گرمانرم با الاستومرها و پلاستیک‌ها [۳].

Figure 3. Comparison of hardness and relative price of thermoplastic elastomers with elastomers and plastics [3].

در شکل (۳) سختی^۵ و قیمت نسبی الاستومرهای گرمانرم با گرمانرم‌ها و الاستومرهای گرماسخت مقایسه شده است. الاستومرهای گرمانرم می‌توانند با گستره وسیعی از مقادیر سختی، از حدود Shore A ۳۰ که یک محصول نرم و لاستیکی است تا حدود Shore D ۸۰ که یک محصول سخت مانند پلی‌آمید است، تولید شوند. مشاهده می‌شود که الاستومرهای گرمانرم سخت و مهندسی مانند TPU قیمت به مراتب بالاتری از الاستومرهای تقویت شده دارند [۲،۳،۵].

- 1- Tear strength
- 2- Compression set
- 3- Recovery properties
- 4- Continuous use temperature
- 5- Hardness

۵. کره‌های جدا شده از B در بستر پیوسته‌ای از A.



شکل ۵. تغییرات ریزساختار بلاک کوپلیمر A-B-A به عنوان تابعی از محتوای جزء A [۹].

Figure 5. Changes in the microstructure of A-B-A block copolymer as a function of the content of component A [9].

از دیگر مشخصه‌های قابل اهمیت که علاوه بر تعیین نوع ریزساختار جدایی فازی الاستومرهای گرمانرم قطعه‌ای می‌بایست بررسی شود، می‌توان به شعاع و فاصله نواحی حاصل از جدایی فازی از یکدیگر و آرایش فضایی آنها اشاره نمود [۸].

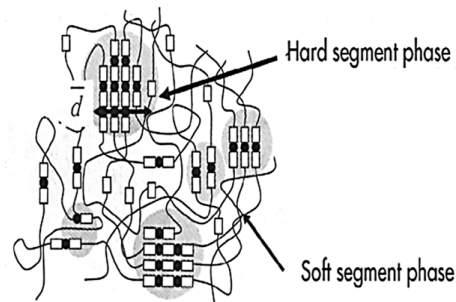
۴- خواص مکانیکی و تاثیر ریزساختار

همانطور که در بخش (۲) اشاره شد، گروه مهمی از الاستومرهای گرمانرم از نوع کوپلیمر قطعه‌ای هستند. منحنی وابستگی مدول الاستیک کوپلیمرها به دما می‌تواند نقش ساختار مولکولی کوپلیمر قطعه‌ای را بر خواص ویژه الاستومرهای گرمانرم و جدایی میکروفازی آنها را مشخص نماید. در شکل (۶) طرح‌واره‌ای از تغییرات مدول الاستیک با دما برای انواع کوپلیمرهای سنتزی بر پایه مونومرهای A و B (a) کوپلیمر تصادفی، (b) کوپلیمر قطعه‌ای با طول قطعات بسیار کوتاه، (c) کوپلیمر قطعه‌ای با طول قطعات بسیار بلند) ارائه شده است. در تمام این طرح‌ها، خطوط خط چین به رفتار هموپلیمرهای A یا B و ناحیه هاشور خورده به محدوده رفتاری کوپلیمر A و B (که متناسب با مقادیر نسبی اجزاء A و B می‌تواند متفاوت باشد) اشاره دارد. به خوبی مشاهده می‌شود که کوپلیمرهای تصادفی و کوپلیمرهای قطعه‌ای بسیار کوتاه تنها یک پله افت مدول داشته و ماده‌ای تک فازی با خواص متفاوت از هموپلیمرهای A و B هستند. اما معمولاً الاستومرهای گرمانرم که کوپلیمرهای قطعه‌ای با طول قطعات بسیار بلند هستند، رفتاری شبیه به منحنی (c) دارند که شامل دو پله افت مدول ناشی از پدیده جدایی فازی است و منحنی را به سه ناحیه رفتاری تقسیم می‌کند:

۱. زیر دمای Tg فاز الاستومری که هر دو فاز HS و SS سخت هستند.

۲. بالای دمای Tg فاز الاستومری، که فاز SS نرم و ارتجاعی

(اتصالات عرضی شیمیایی در الاستومرها) یک تا دو مرتبه ضعیف‌تر است. بلورینگی، پیوند هیدروژنی، برهمکنش یونی و واندروالسی همگی باعث جدایی میکروفاز در این سامانه‌ها می‌شوند [۸]. درجه جدایی میکروفازی^۱ (DMS) و رفتار مورفولوژیکی الاستومرهای گرمانرم که تعیین کننده خواص آنها می‌باشد را می‌توان با انتخاب مناسب مواد اولیه و روش‌های سنتز، طراحی و کنترل کرد. از جمله روش‌های دستگاهی شناسایی ریزساختار و مشخصه‌یابی درجه جدایی میکروفازی در الاستومرهای گرمانرم عبارتند از AFM، TEM، SAXS، FT-IR، DSC، DMA، و RMS [۶].



شکل ۴. طرح‌واره‌ای از ریزساختار جدایی میکروفازی فازهای سخت و نرم در TPU [۷].
Figure 4. A schematic model of the microstructure of the microphase separation of hard and soft phases in TPU [7].

اخیراً، محققان بیشتری به اهمیت تمرکز تحقیقات در زمینه ساختار جدایی میکروفازی پی برده‌اند و در تلاش یافتن بخش‌های سخت و بلوری با حداکثر نقطه ذوب هستند که قادر باشد با بخش‌های دارای دمای Tg پایین ترکیب شوند تا الاستومر گرمانرم قطعه‌ای با ویژگی دمای اعوجاج گرمایی^۲ (HDT) بالاتر همراه با انعطاف‌پذیری بالا در دمای پایین به دست آید.

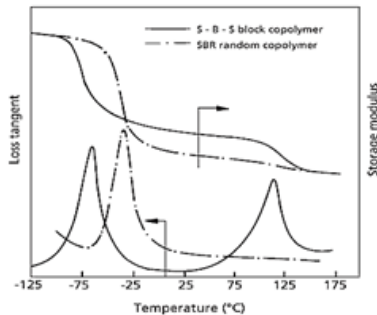
برخلاف تنوع گسترده در ساختمان شیمیایی الاستومرهای گرمانرم قطعه‌ای دارای جدایی فازی، تعداد ریزساختارهای جدایی فازی این مواد تجاری محدود است. اگر فرض کنیم که کوپلیمر قطعه‌ای با ساختار A-B-A داشته باشیم؛ با توجه به شکل (۵) پنج نوع ریزساختار تعادلی که با افزایش محتوای جزء A حاصل می‌شود عبارت خواهند بود از [۹]:

۱. کره‌های جدا شده از A در بستر پیوسته‌ای از B.
۲. استوانه‌های جدا شده از A که با آرایشی شش وجهی در بستر پیوسته‌ای از B چیده شده‌اند.
۳. لایه‌های متناوب از A و B.
۴. استوانه‌های جدا شده از B که با آرایشی شش وجهی در بستر پیوسته‌ای از A چیده شده‌اند.

1- Degree Of Microphase Separation (DMS)
2- Segment
3- Heat Distortion Temperature

است و الاستومر گرمانرم شبیه یک الاستومر پخت شده عمل می‌کند. در این دما، فاز HS زیر Tg یا Tm مربوط به خود است و مانند اتصالات عرضی سخت عمل می‌کند.

۳- ناحیه رابری^۱ مسطح، با افزایش دما مدول نسبتاً ثابت باقی می‌ماند تا زمانی که به دمای Tg یا Tm فاز HS برسد که الاستومر گرمانرم به سیالی و یسکوز تبدیل می‌شود. ناحیه رابری مسطح به عنوان دمای کارکرد الاستومرهای گرمانرم در نظر گرفته می‌شود. با تغییر در ترکیب درصد و نوع کومونومرها، ناحیه مسطح رابری به سمت بالا (رفتار الاستومری سخت با مدول بالا) و یا پایین (رفتار الاستومری نرم با مدول پایین) انتقال می‌یابد [۸،۹].



شکل ۷. نمودارهای Tanδ و مدول ذخیره‌ای برحسب دما برای کوپلیمر قطعه‌ای SBS و کوپلیمر تصادفی SBR [۳].

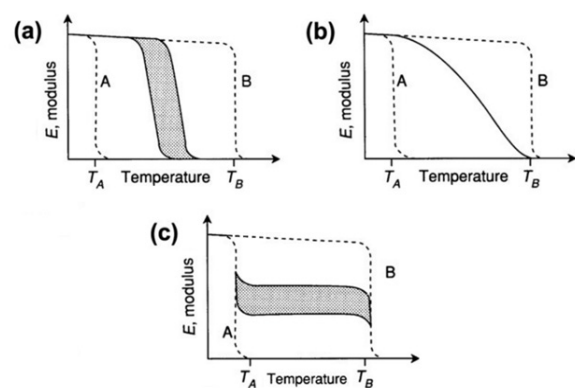
Figure 7. Tanδ diagrams and storage modulus for temperature for block copolymer SBS and random copolymer SBR [3].

بنابراین برخلاف کوپلیمر تصادفی^۶ SBR، کوپلیمر قطعه‌ای^۷ SBS یک الاستومر گرمانرم است و ریزساختارهای کروی (رایج‌ترین ریزساختار برای الاستومرهای گرمانرم) ناشی از پدیده جدایی میکروفازی را حاصل می‌نماید. ریزساختار جدایی فازی سبب می‌شود تا این دو فاز مجزا بسیاری از خواص هموپلیمر مربوط به خود را حفظ نمایند. در شکل (۸) تصویر TEM و طرح‌واره‌ای از ریزساختار کروی نواحی سخت ناشی از جدایی فازی در کوپلیمر سه قطعه‌ای استایرنی SBS نشان داده شده است. به طور معمول حوزه‌های سخت جدا شده بین ۵ تا ۳۰ نانومتر هستند.

با افزایش قابلیت بلورینگی الاستومرهای گرمانرم، مورفولوژی سامانه به میزان چشمگیری تغییر کرده، به طوری که با تشکیل لایه‌ها، ریزساختار تنها به نواحی جدا شده محدود نشده و ساختاری پیوسته‌تر تشکیل می‌شود. مشاهده شده است که ساختمان بخش‌های سازنده زنجیره SBS حاوی ۴۰ درصد وزنی استایرن با قابلیت بلورینگی بالا مانع از تشکیل ساختارهای بزرگتر گویچه مانند نشده و ریزساختار شامل نواحی لایه‌ای^۸ و پیوسته را ایجاد می‌نماید [۳،۸،۹]. در شکل (۹) تصویر TEM از ریزساختار لایه‌ای پیوسته نواحی سخت در کوپلیمر سه قطعه‌ای استایرنی SBS حاوی ۴۰ درصد وزنی استایرن ارائه شده است.

تغییر فاز سخت از حالت گسسته به پیوسته موجب تغییر کیفی در شکل منحنی‌های کششی می‌شود. در شکل (۱۰) منحنی‌های تنش-کرنش الاستومرهای گرمانرم پایه SBS به عنوان تابعی از محتوای استایرن ارائه شده است. با افزایش محتوای بخش

۶. وابستگی مدول الاستیک به دما برای انواع کوپلیمرهای سنتزی بر پایه مونومرهای A و B: (a) کوپلیمر تصادفی، (b) کوپلیمر قطعه‌ای با طول قطعات بسیار کوتاه، (c) کوپلیمر قطعه‌ای با طول قطعات بسیار بلند [۸].



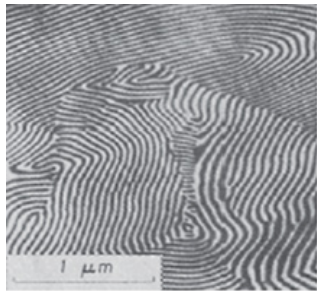
شکل ۶. وابستگی مدول الاستیک به دما برای انواع کوپلیمرهای سنتزی بر پایه مونومرهای A و B: (a) کوپلیمر تصادفی، (b) کوپلیمر قطعه‌ای با طول قطعات بسیار کوتاه، (c) کوپلیمر قطعه‌ای با طول قطعات بسیار بلند [۸].

Figure 6. Dependence of elastic modulus on temperature for various synthetic copolymers based on A and B monomers: (a) random copolymer, (b) very short block copolymer, (c) very long block copolymer [8].

همانطور که در شکل (۷) مشاهده می‌شود، SBR^۲ یک دمای Tg (یک پله افت مدول و یک پیک Tanδ) دارد در حالی که SBS دارای دو دمای Tg (دو پله افت مدول و دو پیک Tanδ) است. مدول ذخیره بالاتر SBS در مقایسه با SBR به دلیل وجود قطعه‌های پلی‌استایرن سخت (با وزن مولکولی ریزساختارهای کروی ناشی از جدایی میکروفازی، در زیر دمای انتقال شیشه‌اش مشابه با پرکننده‌های تقویتی یا اتصالات عرضی فیزیکی یا نقاط دوزنده بین مولکولی^۴ عمل می‌کنند. بخش‌های پلی‌بوتادیانی (با وزن مولکولی

5- soft segment molecular weight
6- Styrene-butadiene-rubber random copolymer
7- Poly(styrene-block-butadiene-block-styrene)
8- lamellar domains

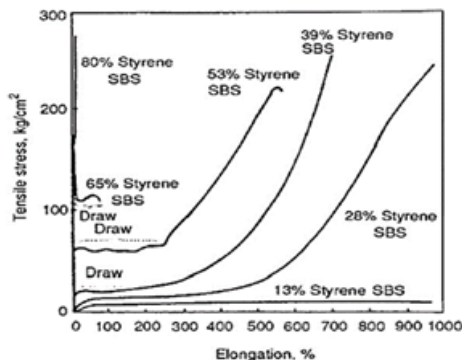
1- Rubber
2- Styrene-Butadiene-Rubber
3- Hard segment molecular weight
4- Intermolecular tie points



شکل ۹. تصویر TEM از دمین‌های سخت با ریزساختار لایه‌ای پیوسته در SBS حاوی ۴۰ درصد وزنی استایرن [۸]

Figure 9. TEM image of hard domains with continuous layered microstructure in SBS containing 40% by weight of styrene [8].

هولدن^۱ و همکارانش اثر تقویت‌کنندگی ساختارهای سه بعدی نواحی در کوپلیمرهای قطعه‌ای استایرنی دوفازی SBS را با اثر تقویت‌کنندگی پرکننده‌ها در الاستومرها مقایسه کردند. نتایج بدست آمده نشان داد که اثر تقویت‌کنندگی نواحی سخت پلی‌استایرنی با اثر تقویت‌کنندگی دوده از نوع HAF برابری می‌کند [۱۰]. همانند اثر افزایش محتوی پرکننده در الاستومرها، افزایش بخش‌ها و نواحی سخت موجب بالا رفتن مدول می‌شود.

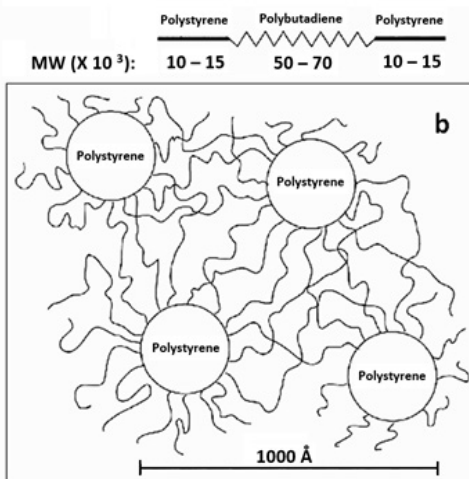
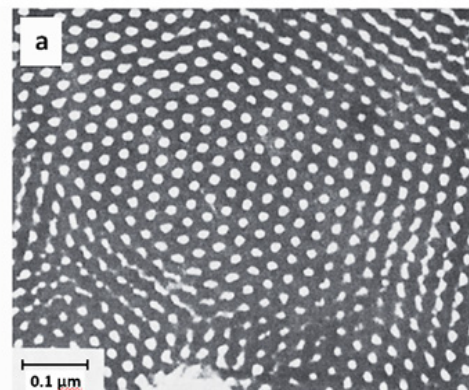


شکل ۱۰. منحنی‌های تنش-کرنش ترموپلاستیک الاستومرهای پایه SBS به عنوان تابعی از محتوی استایرن [۹].

Figure 10. Thermoplastic stress-strain curves of SBS base elastomers as a function of styrene content [9].

مشاهده شده است که الاستومرهای گرمانرم SBS با محتوای یکسانی از استایرن، تا زمانی که بخش‌های پلی‌استایرنی از وزن مولکولی به قدر کافی بالایی برخوردار باشند ($8000 < g/mol$) تا جدایی فازی و نواحی سخت قدرتمندی ایجاد نمایند، استحکام و مدول کششی این نوع خانواده از الاستومرهای گرمانرم مستقل از وزن مولکولی پلیمر و طول بخش‌ها سخت و نرم می‌شود. البته طول بخش‌ها بر سینتیک جدایی فازی و مقدار نسبی فازهای

سخت، این ماده از یک لاستیک انعطاف‌پذیر به یک پلاستیک شکننده سفت تغییر رفتار می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود منحنی تنش-کرنش نمونه SBS حاوی ۴۰ درصد وزنی استایرن دارای نقطه تسلیم است که این رفتار مکانیکی به حضور فاز پلی‌استایرن پیوسته (فاز سخت با ریزساختار پیوسته) ارجاع داده شده است. معمولاً وجود یک نقطه تسلیم در یک الاستومر گرمانرم (شامل خانواده TPC، TPS و TPU) مستلزم جدایی فاز سخت با ریزساختار پیوسته است [۸، ۱۰]. علت مدول الاستیک بسیار بالای الاستومر گرمانرم SBS براساس گره‌خوردگی‌های به دام افتاده در بخش‌های مرکزی الاستومری که نقش اتصالات عرضی را دارند، توجیح شده است. بنابراین، در محاسبه مدول الاستیک و میزان تورم در حلال‌ها SBSها، وزن مولکولی بین گره‌خوردگی‌ها (Me) به عنوان یک مولفه بحرانی در نظر گرفته می‌شود [۹].

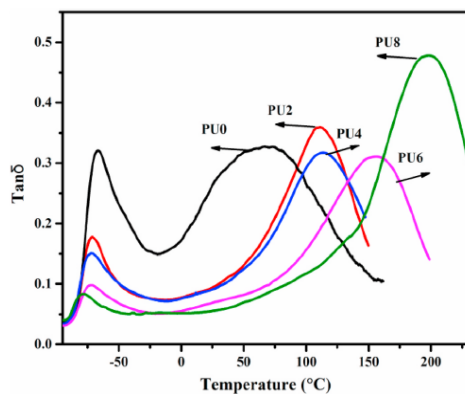


شکل ۸. (a) تصویر TEM و (b) شماتیکی از ریزساختار کروی دمین‌های سخت ناشی از جدایش فازی در کوپلیمر سه بلاکی استایرنی SBS [۸].

Figure 8. TEM image (a) and (b) schematic of the spherical microstructure of hard domains caused by phase separation in SBS triblock copolymer [8].

TPU افزایش یافته و رفتار مکانیکی به مواد پلاستیکی دارای تنش تسلیم^۱ نزدیک می‌شود [۹].

ژائو^۲ و همکارانش اثر افزایش غلظت اتصالات شاخه‌های جانبی سیلوکسانی به زنجیره TPU را بر ریزساختار جدایی فازی و خواص مکانیکی پلی‌یورتان بررسی کردند. غلظت عامل سیلوکسان POSS^۳ در نمونه TPUهای اصلاح شده PU2، PU4، PU6، PU0 و PU8 به ترتیب ۰، ۲، ۴، ۶ و ۸ درصد وزنی بوده است. نتایج آزمون DMTA در شکل (۱۲) به خوبی نشان داد که با افزایش درصد وزنی عامل اصلاح کننده POSS، دمای انتقال شیشه‌ای بخش نرم T_g (موقعیت پیک $Tan\delta$ در دماهای پایین) تغییر چندانی نمی‌کند، در حالی که دمای انتقال شیشه‌ای بخش سخت T_gH (موقعیت پیک $Tan\delta$ در دماهای بالا) به میزان قابل توجهی (از $60/1\text{ }^{\circ}\text{C}$ تا $159/2\text{ }^{\circ}\text{C}$) به دماهای بالاتر جابجا شده است. افزایش اختلاف دماهای T_gH و T_gS در TPU اصلاح شده نشان دهنده آن است که با افزایش محتوای POSS، میزان درجه جدایی فازی بین فازهای سخت و نرم افزایش یافته و عوامل سیلانی تمایل به مکان‌گزینی^۴ در فاز سخت دارند. کاهش میزان بلورینگی فاز سخت (براساس نتایج XRD) نیز نشان از قرارگیری POSS در فاز سخت است [۱۲].



شکل ۱۲. نتایج آزمون DMTA برای نمونه TPUهای اصلاح شده با مقادیر متفاوتی از POSS [۱۲].

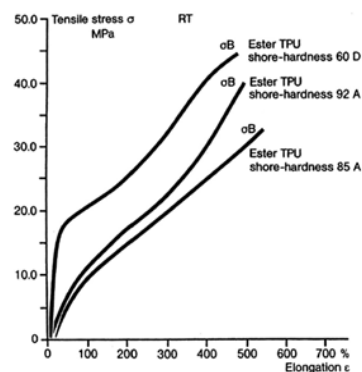
Figure 12. DMTA test results for modified TPU samples with different amounts of POSS [12].

همچنین نتایج آزمون کشش در شکل (۱۳) نشان می‌دهد که افزایش درجه جدایی فازی در TPU اصلاح شده با POSS موجب افزایش شدید استحکام کششی^۵ و مدول یانگ^۶ و کاهش

- 1- Yield stress
- 2- Zhao
- 3- Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane
- 4- Localization
- 5- Tensile strength
- 6- Young's modulus

سخت و نرم و به تبع آن بر خواص مکانیکی کوپلیمرهای قطعه‌ای SBS تاثیرگذار خواهد بود [۱۰]. تغییر مقادیر نسبی بخش‌های سخت و نرم در یک ماده می‌تواند از طریق تغییر طول HS، طول SS یا هر دو انجام شود.

الاستومرهای پلی‌یورتانی گرم‌نرم موادی هستند که هر دو فاز سخت و نرم می‌توانند آمورف یا نیمه بلورین باشند. عموماً درجه بالاتر جدایی فازی برای کوپلیمرهای قطعه‌ای با قابلیت بلورینگی محتمل‌تر است. ترکیب شیمیایی و وزن مولکولی دی‌ال‌های زنجیره بلند اثر زیادی بر جدایی فازی TPUها دارند. جرم مولکولی بالاتر جدایی فاز بیشتر را باعث می‌شود. مشاهده شده است که به دلیل پیوند هیدروژنی قوی‌تر، اختلاط فاز یک TPU بر پایه پلی‌استر (با انرژی پیوندی $25/6\text{ kJ/mol}$) معمولاً بزرگتر از TPUهای بر پایه پلی‌اتر (با انرژی پیوندی $23/6\text{ kJ/mol}$) است. به بیان بهتر درجه جدایی فازی در TPU پایه پلی‌استری کمتر از پایه پلی‌اتری است [۶، ۹، ۱۱]. نسبت بخش‌های سخت (تشکیل شده از دی‌ایزوسیانات و دی‌ال زنجیره کوتاه به عنوان زنجیر افزاینده) عاملی تاثیرگذار بر خواصی مثل سختی، مدول، استحکام پارگی در دمای بالایی سرویس‌دهی و نسبت بخش‌های نرم (تشکیل شده از پلی‌ال‌های پایه اتری یا استری) عاملی تاثیرگذار بر خواص الاستیک در دمای پایین سرویس‌دهی است. عموماً، نسبت مولی (پلی‌ال : زنجیر افزاینده : دی‌ایزوسیانات) از (۱ : ۰/۵ : ۱/۵) برای گریدهای نرم (دارای سختی حدود ۶۰ Shore A و مدول حدود ۵ MPa) تا (۱ : ۲۰ : ۲۱) برای گریدهای سخت‌تر (دارای سختی بالاتر از ۷۰ Shore D و مدول حدود ۲۰۰۰ MPa) متغیر است. شکل (۱۱) نمودار تنش-کرنش برای سه نوع TPU پایه پلی‌استری با محدوده‌های مختلف سختی را نشان می‌دهد. به خوبی مشاهده می‌شود که با افزایش نسبت مولی بخش‌های سخت، سختی



شکل ۱۱. نمودار تنش کرنش برای سه نوع TPU بر پایه پلی‌استر با محدوده‌های مختلف سختی [۹].

Figure 11. Strain stress diagram for three types of TPU based on polyester with different hardness ranges [9].

بوده و در تصاویر TEM تیره‌تر دیده می‌شوند. در نمونه کشیده نشده (شکل A)، نواحی سخت را می‌توان هم با ریزساختارهای کروی بزرگ و هم با ریزساختارهای کوچک بیضی شکل مشاهده کرد. حتی در برخی از نقاط HSها برای تشکیل نواحی بزرگ در کنار هم تجمع کرده‌اند. اما در اثر کشیده شدن در جهت عمود بر جهت کشش (شکل B)، نواحی بیضی شکل‌تر و بزرگتر شده‌اند و مساحت نسبی فاز HS افزایش می‌یابد. که منشاء مقاومت نمونه در برابر رشد ترک^۳ است. نکته قابل توجه، کاهش نواحی در جهت موازی با کشش است (شکل C). این مطالعه به خوبی نشان داد که در جهت فشرده شدن نمونه، نواحی بزرگتر و در جهت کشیده شدن و ازدیاد طول نواحی از بین می‌روند.

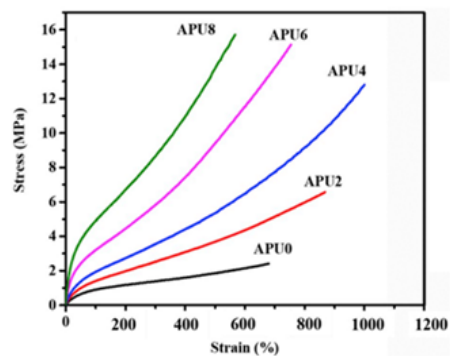
به طور کلی TPUهای پایه اتری به دلیل جاذبه بین مولکولی ضعیف‌تر و امکان رخداد لغزش‌های مولکولی آسان‌تر، نسبت به TPUهای پایه استری کرنش‌پذیری بیشتر و انرژی شکست^۴ بالاتری (چقرمه‌تر^۵) دارند. اما هر دو نوع پلی‌یورتان به دلیل بروز پدیده تبلور القایی ناشی از کشش^۶، از خواص مکانیکی خوبی برخوردار هستند. بخش‌های نرم پلی‌ال با وزن مولکولی بین ۱۰۰۰ تا ۵۰۰۰ g/mol می‌توانند خواص مکانیکی بهینه را ایجاد کنند. کاهش وزن مولکولی در این بازه به دلیل افزایش برهمکنش گروه‌های یورتانی با یکدیگر، اثر تقویت‌کنندگی خواص مکانیکی را به همراه دارد [۸، ۱۴].

سیفرید^۷ و همکارانش [۱۴] اثر وزن مولکولی بخش نرم را بر خواص TPU برپایه پلی‌کاپرولاکتون بررسی کردند. بخش نرم با وزن مولکولی کمتر از این بازه (با وزن مولکولی $M_n = 1000 - 500$ g/mol) به دو دلیل باعث افت خواص مکانیکی می‌شود: ۱- کاهش احتمال بلورینگی ناشی از کشش و ۲- عدم توانایی برای جدایی میکروفازی فاز سخت. هرچه وزن مولکولی اجزاء نرم کمتر باشد، در هم رفتگی اجزاء نرم و سخت بیشتر و در نتیجه مولکول سخت و غیرکشسان می‌شود. بخش نرم با وزن مولکولی بالاتر مشکلاتی در فرایند سنتز و محدودیت‌های رئولوژیکی و فرایندپذیری ایجاد می‌کند.

وجود گروه‌های جانبی در بخش نرم پایه پلی‌استری باعث افت استحکام کششی و مدول پلی‌یورتان می‌شود. زیرا: از تبلور القایی از کشش بخش‌های نرم جلوگیری می‌کند. از طرف دیگر در TPU پایه استری میزان کرنش باقی‌مانده در سیکل اعمال و حذف تنش بیشتر است و نمونه کاملاً به ابعاد اولیه خود برنمی‌گردد. این کرنش

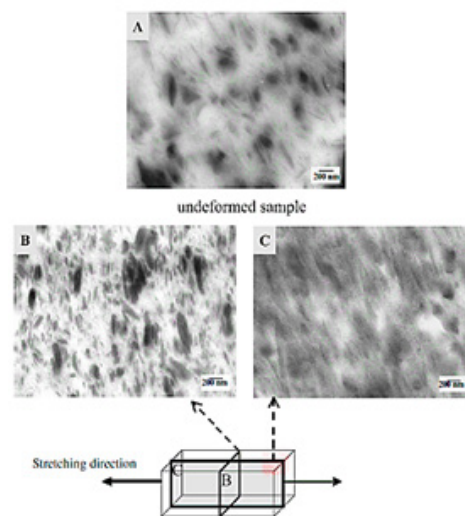
- 3- Resistance to crack growth
- 4- Fracture energy
- 5- Tougher
- 6- Stretch-induced crystallization
- 7- Seefried

کرنش‌پذیری^۱ نمونه شده است [۱۲]. فو^۲ و همکارانش با استفاده از آزمون تصویربرداری TEM برای مقایسه اثر کشش بر ریزساختار POSS-PU استفاده کردند. همانطور که در شکل (۱۴) مشاهده می‌شود از نمونه POSS-PU اولیه (بدون کشش) و نمونه POSS-PU کشیده شده در جهت‌های عمود و موازی با جهت کشش کشیده تصویربرداری TEM انجام شده است [۱۳].



شکل ۱۳. نتایج آزمون کشش برای نمونه TPU اصلاح شده با مقادیر متفاوتی از POSS [۱۲].

Figure 13. Tensile test results for modified TPU sample with different amounts of POSS [12].



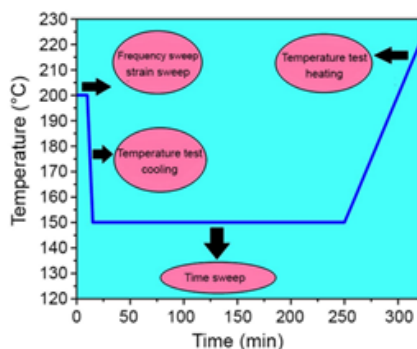
شکل ۱۴. تصاویر TEM از POSS-PU: (A) نمونه کشیده نشده، (B) صفحه عمود بر جهت کشش و (C) صفحه موازی با جهت کشش [۱۳].

Figure 14. SEM image of POSS-PU: (A) unstretched sample, (B) plane perpendicular to the stretching direction and (C) plane parallel to the stretching direction [13].

از آنجا که ذرات POSS تمایل به مکان‌گزینی در نواحی و بخش‌های سخت را دارند، چگالی الکترونی این فاز در مقایسه با فاز نرم (این فاز تنها حاوی بخش‌های هیدروکربنی است) بالاتر

- 1- Strain ability
- 2- Fu

ایجاد خواهد کرد.



شکل ۱۵. نمودار شماتیک آنالیزهای خطی و غیرخطی رئولوژیکی [۱۸].

Figure 15. Schematic diagram of linear and nonlinear rheological analyzes [18].

فرایند جدایی میکروفازی پلی‌یورتان‌ها را می‌توان با استفاده از آزمون جاروب زمانی رئولوژیکی بررسی کرد. در این آزمون بعد از قرارگیری نمونه‌ها در دمایی بالاتر از دمای ذوب آنها، نمونه‌ها به سرعت سرد می‌شود و تغییرات خواص ویسکوالاستیک در دمای ثابت برحسب زمان بررسی می‌شود [۱۹]. تاکنون اکثر پژوهش‌های صورت گرفته بر روی سامانه‌های پلی‌یورتانی متمرکز بر نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتانی بوده است، و بیشتر تأثیر نوع و مقدار نانوذره بر جدایی میکروفازی پلی‌یورتان‌ها بررسی شده است [۲۰]. تحقیقات محدودی با موضوع بررسی جدایی میکروفازی پلی‌یورتان‌های خالص توسط چندین گروه تحقیقاتی بررسی شده است. به عنوان مثال، کوزار و همکارانش جدایی میکروفازی یک پلی‌یورتان الاستومری گرما نرم تجاری به نام Estane54610 را بررسی کردند.

شکل (۱۶-الف) نشان‌دهنده‌ی چگونگی انجام آزمون جاروب زمانی در دمای 90°C است. یکی از دلایلی که می‌توان از مناسب بودن دمای پیش‌گرمایش^۹ اطمینان یافت این نکته است که وقتی نمونه از دماهای بالا سرد می‌شود، مدول ذخیره با شیب ملایمی زیاد می‌شود و جهش ناگهانی در آن دیده نشود. این گروه تحقیقاتی نشان دادند که تحت انجام شرایط یکسان، ابزار رئولوژیکی از حساسیت بسیار بیشتری نسبت به آزمون‌های کالیبرمتری مانند DSC برخوردار است. همچنین نتایج نشان می‌دهد که دمای پیش‌گرمایش تأثیر زیادی بر جدایی میکروفازی نمونه دارد [۲۱]. در شکل (۱۵-ب) انتقال فاز در دماهای بالاتر رخ می‌دهد و همچنین با افزایش وزن مولکولی و کاهش نسبت بخش‌های سخت به نرم، ژل‌های فیزیکی نرم‌تری ایجاد می‌شود.

باقی‌مانده به دلیل آن است که مقداری از بلورینگی بخش‌های نرم پلی‌استری که ناشی از تنش شکل گرفته‌اند با رها شدن نمونه از تنش، باقی‌مانده و از بین نمی‌روند. شدت این پدیده با افزایش گروه‌های استری تشدید می‌شود [۱۵]. عدم تقارن در ساختار مولکولی دی‌ایزوسیانات موجب می‌شود تا مدول و سختی TPU کمتر شود.

پیگوت^۱ و همکارانش نشان دادند در TPUهایی که در زنجیره پلیمری آنها از دی‌ایزوسیانات‌های متقارن استفاده شده است، علاوه بر مدول و سختی، مقاومت کششی و پارگی نیز بالاتر است. این بهبود خواص بخصوص با بکارگیری دی‌ایزوسیانات‌ها با استخلاف^۲ و^۳ مثل PPDI و MDI تشدید می‌شود. افزایش تحرک مولکولی دی‌ایزوسیانات‌های خطی (احتمال آرایش خطی و درون صفحه پیوندی) نسبت به دی‌ایزوسیانات‌های اروماتیکی (احتمال صورت بندی غیرخطی و خارج صفحه پیوندی) موجب می‌شود تا TPUهای برپایه دی‌ایزوسیانات‌های خطی از درجه جدایی فازی بالاتر و پیوندهای هیدروژنی قوی‌تر مابین قسمت‌های سخت برخوردار شوند [۱۶].

اسمیت^۴ و همکارانش اثر غلظت گروه‌های یورتانی بر خواص TPU را بررسی کردند. آنها نشان دادند که به طور کلی افزایش غلظت گروه‌های یورتانی در زنجیره پلیمری موجب می‌شود تا T_g ، مقاومت کششی، سختی، مدول و مقاومت پارگی TPU افزایش یابد [۱۷].

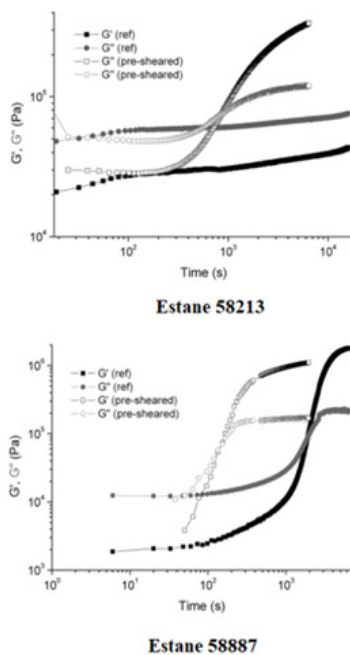
۵- بررسی خواص جدایی فازی پلی‌یورتان‌ها از منظر رئولوژی

خواص رئولوژیکی پلی‌یورتان‌های گرمانرم از اهمیت زیادی در صنعت و تحقیقات علمی برخوردار است. از آنجایی که خواص رئولوژیکی پلیمرها حساسیت زیادی به ساختار زنجیر دارد، می‌توان اطلاعات مهمی را از این آزمون به‌دست آورد.

تست‌های رئولوژیکی انواع مختلفی دارند که هر یک به تنهایی اطلاعات مهمی از ساختار زنجیر را ارائه می‌دهند. این تست‌ها عبارت‌اند از: ۱- جاروب زمانی^۵ ۲- جاروب فرکانسی^۶ ۳- جاروب دمایی^۷ ۴- جاروب کرنشی^۸. مجموعه این آزمون‌ها در کنار هم تصویر گویایی از رفتار ویسکوالاستیک سامانه‌های پلی‌یورتانی

- 1- Pigott
- 2- 1,4-Phenylene Diisocyanate
- 3- Methylene Diphenyl Diisocyanate
- 4- Smith
- 5- Time sweep
- 6- Frequency sweep
- 7- Temperature sweep
- 8- Strain sweep

9- Annealing temperature



شکل ۱۷. تاثیر اعمال میدان برشی بر جدایی میکروفازی دو نمونه تجاری [۲۲]

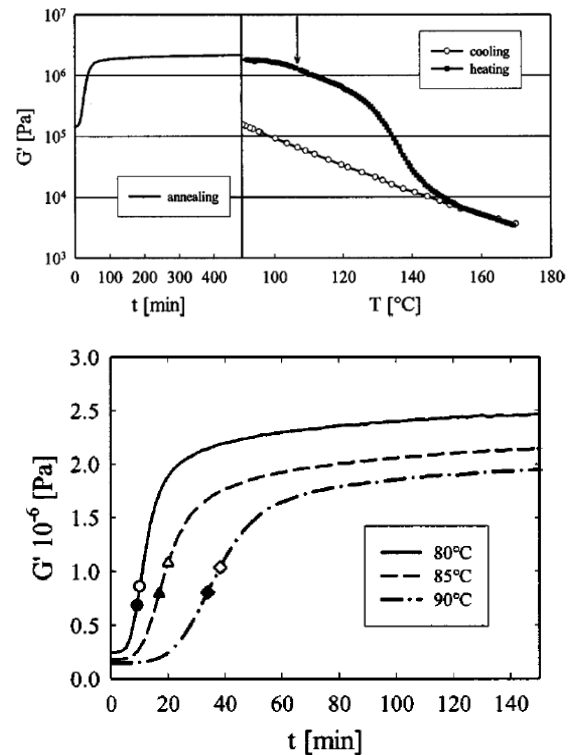
Figure 17. The effect of applying a shear field on the microphase separation of two commercial samples [22].

برای زمان تشکیل ساختار بدست می‌آید. با این حال ساز و کار تشکیل ساختار نفوذ کنترل نیست اما نیرو محرکه‌ی ترمودینامیکی موجب جدایی میکروفازی می‌شود که انرژی فعال سازی عمدتاً توسط طبیعت بخش سخت کنترل می‌شود. علاوه بر این با اعمال برش زمان تشکیل ساختار کاهش پیدا می‌کند [۲۳].

۶- تاثیر نانوذرات بر خواص جدایی فازی پلی‌یورتان‌ها
نانوذراتی مانند نانولوله‌های کربنی (CNT)، الیاف کربنی (CF)، نانولوله‌های هالوسیت (HNTs) و نانوذرات دوده (CBNPs) را می‌توان به یک بستر PU اضافه کرد تا خواص مکانیکی، الکتریکی، حرارتی و حفاظتی آن را اصلاح کند [۲۴-۲۶]. نانوذرات به طور قابل توجهی بر جدایی فازی پلی‌یورتان تأثیر می‌گذارند (شکل ۲). نانوذرات معمولاً وسعت جدایی فازی را به دلیل این که آنها تشکیل یک سطحی برای تجمع بخش‌های سخت فراهم می‌کنند افزایش می‌دهند. شکل (۱۸) اثر نانوذرات CNT بر جدایی فازی PU (الف) طیف FTIR و (ب) درجه جدایی فازی فاز (DPS) نانوکامپوزیت‌های PU/CNT با غلظت‌های مختلف CNT افزوده شده درجه جدایی فازی را در مقایسه با خالص منشور

- 3- Carbon Nano Tube
- 4- Carbon Fiber
- 5- Hallosite Nano Tube
- 6- Carbon Black Nano Particles

موریر^۱ و همکارانش تأثیر میدان برشی را بر جدایی میکروفازی پلی‌یورتان‌های تجاری Estane58213 و Estane58887 بررسی کردند [۲۲].



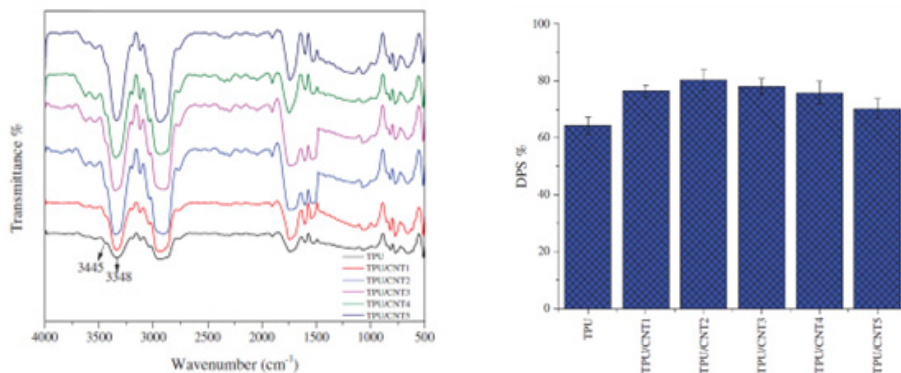
شکل ۱۶. نمودار شماتیک آنالیزهای خطی و غیرخطی رئولوژیکی [۱۸].

Figure 16. (a) How to perform the time sweep test at 90°C (b) Time sweep test at three different temperatures [21].

آنالیز ابتدایی آنها بر روی این پلی‌یورتان‌ها نشان می‌دهد که فاز سخت هر دو پلی‌یورتان بر پایه MDI/BDO، و فاز نرم Estane58213 و Estane58887 به ترتیب بر پایه پلی‌ال اتری و پلی‌ال استری است. مقایسه‌ی جدایی فازی این دو نمونه نشان می‌دهد که به علت کمتر بودن مقدار بخش سخت و امتزاج‌پذیری بالاتر بخش‌های نرم و سخت در Estane58213، این نمونه از سینتیک جدایی میکروفازی کندتری برخوردار است. همچنین نتایج نشان می‌دهد که اعمال میدان برشی (10^{-1}) به مدت ۳۰ ثانیه باعث تسریع فرایند جدایی فازی در هر دو نمونه شده است (شکل ۱۷).

تأثیر درصد بخش سخت و طبیعت ساختاری آن بر جدایی میکروفازی پلی‌یورتان‌ها در پژوهشی دیگر که توسط موریر و همکارانش انجام شده است بررسی شده است. نتایج آنها نشان می‌دهد که صرف‌نظر از ساختار پلی‌یورتان‌ها، یک رفتار آرنیوس

- 1- Mourier
- 2- Butane Diol



شکل ۱۸. اثر نانوذرات CNT بر جدایی فازی PU (الف) طیف FTIR و (ب) درجه جدایی فازی فاز [۳۷].

Figure 18. The effect of CNT nanoparticles on the phase separation of PU (a) FTIR spectrum and (b) the degree of phase separation [37].

می‌توانند حرکت کنند. با افزایش دما تا این مرحله، بخش‌ها نرم و آزاد می‌شوند تا ساختارهای کشیده را حفظ کنند [۳۴]. حرارت تنها محرک برای حافظه شکل پلی‌یورتان‌ها نیست. محرک‌های دیگری نیز برای حافظه شکلی پلی‌یورتان‌ها نیز وجود دارند از جمله جریان الکتریکی و میدان مغناطیسی می‌توانند باعث شوند که پلی‌یورتان‌ها حالت اولیه خود را بازیابی کند [۳۵]. کنترل وزن مولکولی بخش نرم، نسبت مولی بخش سخت به نرم، فرایند پلیمریزاسیون و مولفه‌های فرایندی می‌تواند جدایی میکروفازی و حافظه شکلی را تنظیم کند. جدایی فازی بالاتر خواص حافظه شکلی بهتر ارائه می‌دهد [۳۶]. مشابه نحوه تاثیر بخش سخت بر خواص مکانیکی، میزان بخش سخت به شدت بر حافظه شکلی PU تاثیر می‌گذارد. پژوهش‌های پیشین گزارش می‌دهد که وقتی محتوای بخش سخت از ۳۰٪ به ۵۰٪ افزایش می‌یابد، مولفه‌های حافظه شکلی، یعنی حفظ شکل و بازیابی شکل، بهبود می‌یابد. در واقع، در این محدوده میزان بخش سخت، پیوندهای هیدروژنی کافی بین بخش‌های سخت تشکیل می‌شود که ساختار و شکل را قادر به بازیابی می‌کند. با قطعات سخت‌تر، ساختار سفت‌تر می‌شود و حافظه شکلی دیگر قابل اندازه‌گیری نیست. ساختار قطعه سخت عمیقاً بر جدایی فازی فاز و خواص عملکردی تاثیر می‌گذارد [۳۶]. و^۲ و همکاران تایید کرده‌اند که بخش‌های سخت شاخه‌ای جدایی فازی را افزایش می‌دهند و ویژگی‌های حافظه شکل را بهبود می‌بخشند که باعث حفظ شکل و بازیابی شکل بالا می‌شود. قطعات سخت شاخه‌ای مانع تبلور بخش سخت می‌شوند و تبلور بخش نرم را ارتقا می‌دهند. که هر دو منجر به ایجاد دامنه‌های غنی از بخش نرم می‌شوند که توسط نقاط اتصال عرضی دامنه‌های

افزایش داد. با افزایش محتوای CNT، مقادیر درجه جدایی فازی بیشتر افزایش یافت. با این حال، پس از رسیدن به محتوای بحرانی، مقادیر DPS به دلیل مهار تحرک زنجیره پلیمری کاهش یافت [۲۷،۲۸]. به عنوان مثال، فرزانه و همکاران تایید کرده‌اند که با افزایش محتوای CNT از ۰٪ به ۴/۰٪، درجه جدایی فازی تا ۲۵٪ افزایش می‌یابد. از آنجایی که این نانوذرات مانند یک سازگار کننده عمل می‌کنند و امتزاج پذیری بخش‌های نرم و سخت را افزایش می‌دهند. تاثیر نانوذرات بر جدایی فاز PU توسط اندازه ذرات، نسبت منظر، شکل، ماهیت شیمیایی، بار سطحی و همچنین آرایش ذرات کنترل می‌شود. تعامل با زنجیره‌های پلیمری لازم به ذکر است که نانوذرات مختلف تمایلات متفاوتی نسبت به بخش‌های سخت و نرم دارند، به عنوان مثال CNT تمایل زیادی به بخش‌های سخت دارد، در صورتی که CBNP ها میل ترکیبی بالایی با بخش‌های نرم دارند [۲۹،۳۰].

۷- زمینه‌های کاربردی پلی‌یورتان‌ها

۷-۱- جدایی فازی و حافظه شکلی^۱ پلی‌یورتان‌ها

خواص حافظه شکل پلی‌یورتان‌ها از جدایی فازی نشات می‌گیرد [۳۱]. زیرا جدایی فازی منجر به تشکیل بخش سخت و فازهای غنی از بخش نرم می‌شود. فاز غنی از بخش سخت به عنوان یک فاز ثابت عمل می‌کند و ساختار کلی پلیمر را در طول بارگذاری حفظ می‌کند [۳۲]. در حالی که فاز غنی از بخش نرم به عنوان یک جزء متحرک یا برگشت پذیر عمل می‌کند و حافظه شکلی را به پلی‌یورتان‌ها می‌بخشد [۳۳]. حافظه شکلی حساس به حرارت پلی‌یورتان‌ها در دماهایی رخ می‌دهد که بخش‌های نرم

کلوئیدها یا ذرات ماکروسکوپی، خود را بدون اثر گذاری نیروهای خارجی و تنها تحت تاثیر برهمکنش‌های محلی خاص در ساختارها یا الگوهای منظم سازماندهی می‌کنند. درک دقیق علمی و فنی از این پدیده لازمی توصیف ترمودینامیک فرایند، انواع ساختارهای ایجاد شده، چگونگی امکان هدایت ساختارها برای ایجاد مورفولوژی و آرایش‌یافتگی خاص و حذف انواع نقیصه‌های احتمالی در طی فرایند است. دامنه کاربردهای فناوری خودآرایی در سیستم‌های نانومتری که بستری بین رشته‌ای دارد (مشارکت رشته‌های شیمی، فیزیک، علم مواد، زیست‌شناسی و علوم پزشکی) به سرعت در حال گسترش است. از زمانی که فناوری خودآرایی در علوم مواد مطرح شده است، محققین زیادی بر توسعه کاربردهای آن در بستر تک لایه‌ها، تجهیزات اپتوالکترونیکی^۸ و حسگرهای شیمیایی متمرکز شده‌اند [۴۱-۴۳]. جذابیت فناوری خودآرایی در علم پلیمر، مطالعه ارتباط بین خودآرایی ماکروسکوپیکی زنجیره‌ها با خواص مکانیکی ماکروسکوپیکی آن سامانه پلیمری است [۴۲].

خواص ویژه و کاربری چند منظوره TPUها نشات گرفته از وقوع پدیده جدایی میکروفازی است که به دلیل ناسازگاری ترمودینامیکی بین بخش‌های سخت و نرم سازنده کopolimerهای قطعه‌ای رخ می‌دهد [۴۴، ۴۵]. پدیده جدایی میکروفازی پلی‌یورتان‌ها به عنوان پدیده‌ی خودآرایی شناخته می‌شود و نیرو محرکه اصلی آن تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی است [۴۶]. تاثیر پیوندهای هیدروژنی بر جدایی میکروفازی، عملکرد و خواص پلی‌یورتان‌ها به خوبی مورد بررسی قرار گرفته است.

ژانگ^۹ و همکارانش، فناوری خودآرایی مبتنی بر بازآرایی پیوندهای هیدروژنی را برای آلیاژهای TPU/PA6 مطرح و به بررسی رابطه بین پدیده میکروسکوپی جدایی میکروفازی با خواص ماکروسکوپی مکانیکی این آلیاژ پرداختند. آنها آلیاژسازی را به هر دو روش مذابی و محلولی انجام دادند تا بتوانند فناوری خودآرایی مبتنی بر بازآرایی پیوندهای هیدروژنی را برای آلیاژهای TPU/PA6 ساخته شده به روش مذابی توسعه دهند. همچنین به خوبی دریافتند که گروه‌های عاملی بخش‌های سخت و نرم TPU (عامل‌های یورتانی و استری) پیوندهای هیدروژنی جدیدی با گروه عاملی آمیدی در PA6^{۱۰} تشکیل می‌دهند [۴۲]. یوان^{۱۱} و همکاران به منظور افزایش ثابت دی‌الکتریک TPU، یک فیلم پلیمری با کارایی بالا از آمیزه TPU/PA را تهیه کردند. آنها به خوبی مشاهده کردند که با افزایش غلظت پلی‌آمید در آمیزه، پیوندهای هیدروژنی و جدایی

غنی از بخش سخت به یکدیگر مرتبط می‌شوند. افزایش درجه جدایی میکروفازی و همچنین ساختار میکروفاز خاص پلی‌یورتان حاصله حاصل از دلایل بهبود خواص حافظه شکلی است. پلی‌ال و وزن مولکولی آن مولفه‌های تاثیرگذاری هستند که حافظه شکل PU را تعیین می‌کنند [۳۷]. ترینه^۱ و همکاران تأیید می‌کند که پلی‌ال‌های پلی‌اتری در مقایسه با همتایان پلی‌استر (تشابه در وزن مولکولی و طول سگمنت نرم و نسبت فراوانی سگمنت‌های نرم به سخت) باعث ایجاد ویژگی‌های حافظه شکلی برتر می‌شوند. علاوه بر این، حافظه شکل به موازات افزایش وزن مولکولی پلی‌ال بهبود می‌یابد [۳۸]. حدادی اصل و همکاران به بررسی خواص حافظه شکلی نانوکامپوزیت‌های پلی‌یورتانی حاصل از پلی‌ال‌هایی با وزن‌های مولکولی متفاوت پرداختند (P1000, P2000) نتایج آنها نشان داد جدایی فازی در پلی‌یورتان‌هایی با وزن مولکولی پلی‌ال بالاتر خواص حافظه شکلی بهتری ارائه دادند. نانوذرات مورد استفاده در این مطالعه، نانولوله‌های هالوزیتی^۲ بودند که تمایل به فاز سخت دارند و در نتیجه تحرک بخش‌های سخت را کاهش می‌دهند. افزایش محتوای نانوذرات منجر به افزایش جدایی فازی در نانوکامپوزیت شد. به دلیل کاهش تحرک بخش‌های سخت، نسبت بازیابی شکل اندکی کاهش می‌یابد، در حالی که حفظ شکل با افزایش خلوص فاز نرم افزایش می‌یابد [۳۳]. ها^۳ و همکاران پیوندهای دی‌سولفیدی را با استفاده از ۲-هیدروکسی اتیل دی‌سولفید در ستون فقرات اصلی PU ایجاد کردند. آنها تأیید کردند که عوامل دارای دی‌سولفید برهمکنش مولکولی بین بخش‌های سخت را بهبود می‌بخشد و ساختار جدایی فازی شده را به خوبی ایجاد می‌کند و بنابراین بازیابی شکل PU را افزایش می‌دهد [۳۹]. به منظور بررسی اثر طبیعت بخش‌های نرم، سانز پرز^۴ و همکاران، پلی‌یورتان را بر پایه پلی‌اکسی تتر متیلن گلیکول (PTMOG^۵) و پلی‌اتیلن گلایکول (PEG^۶) و رفتار حافظه شکل آن را مطالعه کردند. پایداری و ثبات شکل پلی‌یورتان مبتنی بر PTMOG بیشتر از PEG بود [۴۰].

۲-۷- فناوری خودآرایی^۷ مبتنی بر بازآرایی پیوند هیدروژنی در آلیاژهای پلی‌یورتان

خودآرایی، پدیده‌ای است که در طی آن مولکول‌ها، پلیمرها،

- 1- Trinh
- 2- Halloysite nanotubes
- 3- Ha
- 4- Sáenz-Pérez
- 5- Polytetramethylene Ether Glycol
- 6- Polyethylene Glycol
- 7- Self-assembly technology

8- Optoelectronic devices
9- Zhang
10- Polyamide 6
11- Yuan

نانولوله‌های کربنی علاوه بر خواص رسانایی عالی به جهت نسبت منظر بالا با هسته‌گذار عمل کردن باعث افزایش جدایی‌فازی و در پی آن بهبود خواص مکانیکی میشوند. در واقع با حضور نانوذرات؛ کنترل نسبی جدایی میکروفازی در جهت بهبود خواص هدف و همچنین بهبود عملکرد حسگرها ممکن خواهد شد. گوان^۲ و همکاران یک فوم CB/TPU تهیه کردند که عملکرد خود را در محدوده اندازه گیری (۲۰ پاسکال تا ۱,۲ مگاپاسکال) نشان می‌دهد [۵۲]. فوم CB/TPU ساخته شده توسط ژای^۳ و همکاران نیز زمان پاسخ/آسودگی^۴ (۱۵۰/۱۵۰ میلی ثانیه)، و پایداری (بیش از ۱۰۰۰۰ چرخه در ۱۵ کیلو پاسکال) را نشان می‌دهد [۵۳].

۸- نتیجه‌گیری

مروری جامع بر خواص و کاربردهای الاستومرهای پلی‌یورتانی گرمانرم نشان می‌دهد که این مواد، به واسطه ساختارهای میکروفازی خود، توانایی ارائه ترکیبی منحصر به فرد از خواص مکانیکی و حرارتی را دارند. بهینه‌سازی شرایط سنتز و استفاده از نانوذرات تقویت‌کننده می‌تواند جدایی‌فازی را بهبود بخشد و منجر به ارتقاء چشمگیر خواص نهایی مواد شود. ریزساختار پلی‌یورتان‌ها، شامل بلوک‌های نرم و سخت، نقش حیاتی در تعیین خواص عملکردی آن‌ها ایفا می‌کند. کنترل دقیق این ریزساختارها و میزان جدایی‌فازی می‌تواند به خواص مکانیکی برتری از جمله افزایش سختی، مقاومت کششی و بهبود خواص حافظه‌شکلی منجر شود. این بهبودها، پلی‌یورتان‌ها را به گزینه‌ای ایده‌آل برای کاربردهای با عملکرد بالا در صنایع مختلف تبدیل می‌کند. پیشرفت‌های اخیر در مهندسی مواد و فناوری نانو، فرصت‌های نوآورانه‌ای برای بهبود و گسترش کاربردهای الاستومرهای پلی‌یورتانی گرمانرم فراهم کرده است. بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که با بهره‌گیری از این پیشرفت‌ها، می‌توان به خواص مکانیکی و حرارتی برتری دست یافت و کاربردهای صنعتی این مواد را به طرز چشمگیری افزایش داد. آینده پژوهش در این حوزه، با چالش‌ها و فرصت‌های جدید، نویدبخش توسعه مواد با عملکرد بالا و کاربردهای گسترده‌تر می‌باشد.

میکروفازی در بستر یورتانی افزایش می‌یابد [۴۷]. از آنجا که ساختمان شیمیایی و فیزیک مولکولی زنجیره‌های پلی‌آمیدی بسیار نزدیک به بخش سخت زنجیره پلی‌یورتانی است، لازمه مطالعه تاثیر حضور پلی‌آمید در بستر پلی‌یورتانی از دیدگاه تاثیر بر سازوکار و درجه جدایی میکروفازی می‌تواند آغازگر دریچه‌ای جدید در بستر کنترل هوشمندانه خواص از طریق تغییر پدیده جدایی میکروفازی و امتزاج‌پذیری آمیزه‌های TPU/PA باشد.

۷-۳- نانو کامپوزیت‌های رسانا بر پایه پلی‌یورتان‌ها

پلی‌یورتان‌های گرمانرم به جهت خواص مکانیکی فوق‌العاده قابلیت رسانا شدن با نانو پرکننده‌های کربنی مختلف بدون افت خواص مکانیکی را دارند. پلی‌یورتان گرمانرم رسانا متشکل از مواد رسانا و بستر عایق پلی‌یورتان است که می‌تواند در صنایع مختلف اعم از صنایع الکترونیک و الکترونیک به طور قابل توجه به عنوان حسگرهای هوشمند و محافظ الکترومغناطیسی و سایر کاربردهای مهم این صنایع استفاده شود. حسگرهای فشار قابلیت زیادی در کاربرد نظارت بر سلامت انسان، عملکرد لمسی پروتز و پوست الکترونیکی دارند. حسگرهای فشار بر پایه کامپوزیت‌های پلیمری رسانا به دلیل عملکرد حسی برتر و سهولت پردازش، توجه گسترده‌ای را به خود جلب کرده‌اند. با توجه به مزیت‌های که در بالا ذکر شد، این حسگرهای انعطاف پذیر برای کاربردهای مهمی مانند تشخیص حرکت انسان، پوست الکترونیکی و... مناسب می‌باشند. CPCها معمولاً با ترکیب پرکننده‌های رسانا در بستر الاستومری عایق الکتریکی ساخته می‌شوند. پلیمر رسانای TPU می‌تواند با ترکیب خواص مکانیکی و الکتریکی خود به انعطاف‌پذیری و عملکرد پیزوالکتریکی^۱ عالی دست یابد و قابلیت زیادی در کاربرد حسگرهای فشار نشان دهد [۴۸،۴۹]. نانوپرکننده‌های کربنی به دلیل رسانایی الکتریکی و خواص مکانیکی برجسته‌شان در سراسر جهان در حسگرهای مبتنی بر CPC استفاده شده‌اند. پلی‌یورتان گرمانرم به طور گسترده به عنوان یک پلی‌یورتان‌های گرمانرم به جهت خواص مکانیکی برجسته نظیر استحکام کشش مناسب و هم چنین سازگاری خوب با پرکننده‌های رسانا یکی از اصلی‌ترین کاندیدها برای ساخت حسگرهای کربنی به شمار می‌روند. ترکیب مزیت‌های بستر TPU و نانوپرکننده‌های کربنی یک روش ساده و موثر برای تهیه کامپوزیت‌های الاستومری رسانا با عملکرد الکترومکانیکی برجسته است [۵۰،۵۱]. بدون شک تاثیر ابعاد پرکننده‌های رسانا بر رفتار حسگرهای مبتنی بر پلی‌یورتان‌های گرمانرم از اهمیت بالایی برخوردار است. نانوذرات کربنی به ویژه

2- Guan

3- Zhai

4- Response/Relaxation

1- Piezoelectricity

۵- مراجع

- [1] The Fredonia Group, "World Thermoplastic Elastomers: Industry Study with Forecasts for 2017 & 2022," www.fredoniagroup.com, Aug2013, pp. 1-8.
- [2] Hofmann, W. (1989). Rubber Technology Handbook. Munich : Hanser Publishers ; Don Mills, Ont. : Distributed in Canada by Oxford University Press.
- [3] De, S. K., and White, J. R., Eds., "Rubber Technologist's Handbook," Rapra Technology Limited, 2001, pp. 87-130.
- [4] Yilgör, E., and Yilgör, İ., "Influence of Soft Segment Structure, Hydrogen Bonding, and Diisocyanate Symmetry on Morphology and Properties of Segmented Thermoplastic Polyurethanes and Polyureas," Turkish Journal of Chemistry, Vol. 47, No. 5, 2023, pp. 1007-1017.
- [5] 'Sastri, V. R. ', "Plastics in Medical Devices," Elsevier, 2022, pp. 287-342. <https://doi.org/10.1016/C2020-0-01878-5>
- [6] Cheng, B.-X., Gao, W.-C., Ren, X.-M., Ouyang, X.-Y., Zhao, Y., Zhao, H., Wu, W., Huang, C.-X., Liu, Y., Liu, X.-Y., Li, H.-N., and Li, R. K. Y., "A Review of Microphase Separation of Polyurethane: Characterization and Applications," Polymer Testing, Vol. 107, 2022, p. 107489. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2022.107489>
- [7] Yamasaki, S., "Industrial Synthetic Methods for Rubbers. 8. Polyurethane Elastomers," International Polymer Science and Technology, Vol. 43, No. 11, 2016, pp. 29-36. <https://doi.org/10.1177/0307174X1604301107>
- [8] Erman, B., Mark, J. E., and Roland, C. M., Eds., "The Science and Technology of Rubber," Elsevier, 2013, pp. 591-652.
- [9] 'Drobny, J. G., "Handbook of Thermoplastic Elastomers," Elsevier, 2014, pp. 175-194.
- [10] Legge, N. R., "Thermoplastic Elastomers," Rubber Chemistry and Technology, Vol. 60, No. 3, 1987, pp. 83-117. <https://doi.org/10.5254/1.3536141>
- [11] Birley, A. W., "Thermoplastic Elastomers: A Comprehensive Review Edited by N. R. Legge, G. Holden and H. F. Schroeder, Carl Hanser Verlag, Munich, 1987. Pp. Vii + 574, Price £77.20. ISBN 3-446-14827-2," British Polymer Journal, Vol. 21, No. 2, 1989, pp. 181-181. <https://doi.org/10.1002/pi.4980210214>
- [12] Zhao, H., Huang, D., Hao, T.-H., Hu, G.-H., Ye, G., Jiang, T., and Zhang, Q.-C., "Synthesis and Investigation of Well-Defined Silane Terminated and Segmented Waterborne Hybrid Polyurethanes," New Journal of Chemistry, Vol. 41, No. 17, 2017, pp. 9268-9275. <https://doi.org/10.1039/C7NJ01466J>
- [13] Fu, B. X., Hsiao, B. S., Pagola, S., Stephens, P., White, H., Rafailovich, M., Sokolov, J., Mather, P. T., Jeon, H. G., Phillips, S., Lichtenhan, J., and Schwab, J., "Structural Development during Deformation of Polyurethane Containing Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) Molecules," Polymer, Vol. 42, No. 2, 2001, pp. 599-611. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00389-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00389-X)
- [14] Seefried, C. G., Koleske, J. V., and Critchfield, F. E., "Thermoplastic Urethane Elastomers. I. Effects of Soft-Segment Variations," Journal of Applied Polymer Science, Vol. 19, No. 9, 1975, pp. 2493-2502. <https://doi.org/10.1002/app.1975.070190912>
- [15] Cohn, D., Yitzchaiek, S., and Bilenkis, S., "Polyurethane-Based Polymeric Materials and Biomedical Articles and Pharmaceutical Compositions Utilizing the Same."
- [16] Pigott, K. A., Frye, B. F., Allen, K. R., Steingiser, S. S., Darr, W. C., Saunders, J. H., and Hardy, E. E., "Development of Cast Urethane Elastomers for Ultimate Properties.," Journal of Chemical & Engineering Data, Vol. 5, No. 3, 1960, pp. 391-395. <https://doi.org/10.1021/je60007a044>
- [17] Smith, T. L., and Magnusson, A. B., "Diisocyanate-linked Polymers. III. Relationships between the Composition and Ultimate Tensile Properties of Some Polyurethane Elastomers," Journal of Applied Polymer Science, Vol. 5, No. 14, 1961, pp. 218-232. <https://doi.org/10.1002/app.1961.070051415>
- [18] Sahebi Jouibari, I., Haddadi-Asl, V., Esmaeili, A., Shahsavari, S., Mohammadzadeh, F., Gholami, M., and Mohammadi Hatam, A., "Rheological Investigation of Carbon-Based Hybrid Polyurethane Nanocomposites with Continuous Networks," Iranian Polymer Journal, Vol. 28, No. 9, 2019, pp. 801-811. <https://doi.org/10.1007/s13726-019-00745-z>
- [19] Winter, H. H., and Mours, M., "Rheology of Polymers near Liquid-Solid Transitions," Neutron spin echo spectroscopy viscoelasticity rheology, 1999, pp. 165-234.
- [20] Hosseini-Sianaki, T., Nazockdast, H., Salehnia, B., and Nazockdast, E., "Microphase Separation and Hard Domain Assembly in Thermoplastic Polyurethane/Multiwalled Carbon Nanotube Nanocomposites," Polymer Engineering & Science, Vol. 55, No. 9, 2015, pp. 2163-2173.
- [21] Cossar, S., Nichetti, D., and Grizzuti, N.,

- “A Rheological Study of the Phase Transition in Thermoplastic Polyurethanes. Critical Gel Behavior and Microstructure Development,” *Journal of Rheology*, Vol. 48, No. 3, 2004, pp. 691–703.
- [22] Mourier, E., Fulchiron, R., and Méchin, F., “Shear-induced Structuring Kinetics in Thermoplastic Segmented Polyurethanes Monitored by Rheological Tools,” *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 48, No. 2, 2010, pp. 190–201.
- [23] Mourier, E., David, L., Alcouffe, P., Rochas, C., Méchin, F., and Fulchiron, R., “Composition Effects of Thermoplastic Segmented Polyurethanes on Their Nanostructuring Kinetics with or without Preshear,” *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 49, No. 11, 2011, pp. 801–811.
- [24] Pedrazzoli, D., and Manas-Zloczower, I., “Understanding Phase Separation and Morphology in Thermoplastic Polyurethanes Nanocomposites,” *Polymer*, Vol. 90, 2016, pp. 256–263.
- [25] Barick, A. K., and Tripathy, D. K., “Preparation, Characterization and Properties of Acid Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotube Reinforced Thermoplastic Polyurethane Nanocomposites,” *Materials Science and Engineering: B*, Vol. 176, No. 18, 2011, pp. 1435–1447.
- [26] Landa, M., Canales, J., Fernandez, M., Munoz, M. E., and Santamaria, A., “Effect of MWCNTs and Graphene on the Crystallization of Polyurethane Based Nanocomposites, Analyzed via Calorimetry, Rheology and AFM Microscopy,” *Polymer testing*, Vol. 35, 2014, pp. 101–108.
- [27] Valim, F. C. F., Oliveira, G. P., de Paiva, L. B., Amurin, L. G., Santillo, C., Lavorgna, M., and Andrade, R. J. E., “Influence of Annealing-induced Phase Separation on the Shape Memory Effect of Graphene-based Thermoplastic Polyurethane Nanocomposites,” *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 141, No. 1, 2024, p. e54750.
- [28] Jiang, J., Gao, H., Wang, M., Gao, L., and Hu, G., “Effect of Fillers on the Microphase Separation in Polyurethane Composites: A Review,” *Polymer Engineering & Science*, Vol. 63, No. 12, 2023, pp. 3938–3962.
- [29] Farzaneh, A., Roštami, A., and Nazockdašt, H., “Thermoplastic Polyurethane/Multiwalled Carbon Nanotubes Nanocomposites: Effect of Nanoparticle Content, Shear, and Thermal Processing,” *Polymer Composites*, Vol. 42, No. 9, 2021, pp. 4804–4813.
- [30] Desai, S. M., Sonawane, R. Y., and More, A. P., “Thermoplastic Polyurethane for Three-dimensional Printing Applications: A Review,” *Polymers for Advanced Technologies*, Vol. 34, No. 7, 2023, pp. 2061–2082.
- [31] Khadivi, P., Salami-Kalajahi, M., Roghani-Mamaqani, H., and Lotfi Mayan Sofla, R., “Fabrication of Microphase-Separated Polyurethane/Cellulose Nanocrystal Nanocomposites with Irregular Mechanical and Shape Memory Properties,” *Applied Physics A*, Vol. 125, 2019, pp. 1–10.
- [32] Hu, J., Zhang, C., Ji, F., Li, X., Han, J., and Wu, Y., “Revealing the Morphological Architecture of a Shape Memory Polyurethane by Simulation,” *Scientific reports*, Vol. 6, No. 1, 2016, p. 29180.
- [33] Mohammadzadeh, F., Haddadi-Asl, V., Balzade, Z., and Sahebi Jouibari, I., “Switch Segment and Halloysite Nanotube Role in the Phase Separation Behavior of Shape-memory Thermoplastic Polyurethane,” *Polymer Composites*, Vol. 41, No. 7, 2020, pp. 2625–2633.
- [34] Chien, Y., Chuang, W.-T., Jeng, U.-S., and Hsu, S., “Preparation, Characterization, and Mechanism for Biodegradable and Biocompatible Polyurethane Shape Memory Elastomers,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 9, No. 6, 2017, pp. 5419–5429.
- [35] Sofla, R. L. M., Rezaei, M., Babaie, A., and Nasiri, M., “Preparation of Electroactive Shape Memory Polyurethane/Graphene Nanocomposites and Investigation of Relationship between Rheology, Morphology and Electrical Properties,” *Composites Part B: Engineering*, Vol. 175, 2019, p. 107090.
- [36] Cho, J. W., Jung, Y. C., Lee, S. H., Chun, B. C., and Chung, Y.-C., “Characterization and Mechanical Properties of Prepolymer and Polyurethane Block Copolymer with a Shape Memory Effect,” *Fibers and Polymers*, Vol. 4, 2003, pp. 114–118.
- [37] Wu, C.-H., Huang, Y.-C., Chen, W.-L., Lin, Y.-Y., Dai, S. A., Tung, S.-H., and Jeng, R.-J., “Size-Dependent Phase Separation and Thermomechanical Properties of Thermoplastic Polyurethanes,” *Polymer*, Vol. 210, 2020, p. 123075.
- [38] Trinh, N. H., Rasli, N. A., Jaafar, M., Ali, E. S., Zain, N. M., Viet, C. X., and Zubir, S. A., “The Effect of Polyol Types and Molecular Weight on the Shape Memory Properties of Palm Kernel Oil-Based Polyurethane,” *Materials Today: Proceedings*, Vol. 17, 2019, pp. 898–904.
- [39] Ha, Y., Kim, Y.-O., Ahn, S., Lee, S., Lee, J., Park, M., Chung, J. W., and Jung, Y. C., “Robust and Stretchable Self-Healing Polyurethane Based on Polycarbonate Diol with Different Soft-Segment Molecular Weight for Flexible Devices,” *European Polymer Journal*, Vol. 118, 2019, pp. 36–44.
- [40] Sáenz-Pérez, M., Laza, J. M., García-Bar-

- rasa, J., Vilas, J. L., and León, L. M., "Influence of the Soft Segment Nature on the Thermomechanical Behavior of Shape Memory Polyurethanes," *Polymer Engineering & Science*, Vol. 58, No. 2, 2018, pp. 238–244.
- [41] Kim, S. H., Park, G., Kim, K.-B., Shin, Y.-W., and Jung, H. W., "Optoelectrical Properties of Transparent Conductive Films Fabricated with Ag Nanoparticle-Suspended Emulsion under Various Formulations and Coating Conditions," *Nanomaterials*, Vol. 13, No. 7, 2023, p. 1191. <https://doi.org/10.3390/nano13071191>
- [42] Cai, L.-F., Wang, C.-L., Chen, H.-W., Qian, H., Lin, Z.-Y., and Zhang, X.-C., "Hydrogen Bonding-Based Self-Assembly Technology for High-Performance Melt Blending TPU/PA6 Polymers," *Applied Nanoscience*, Vol. 10, No. 1, 2020, pp. 51–59. <https://doi.org/10.1007/s13204-019-01096-0>.
- [43] Hill, J., Shrestha, L., Ishihara, S., Ji, Q., and Ariga, K., "Self-Assembly: From Amphiphiles to Chromophores and Beyond," *Molecules*, Vol. 19, No. 6, 2014, pp. 8589–8609. <https://doi.org/10.3390/molecules19068589>
- [44] Erekkath, S., and K.G., S., "Theoretical Predictions on Microphase Separation in Polyurethane: Combinatorial Design, Synthesis and Demonstration of Shape Memory Property," *Materials Today Communications*, Vol. 16, 2018, pp. 71–80. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2018.04.007>
- [45] Vicentini, D. S., Barra, G. M. O., Bertolino, J. R., and Pires, A. T. N., "Polyaniline/Thermoplastic Polyurethane Blends: Preparation and Evaluation of Electrical Conductivity," *European Polymer Journal*, Vol. 43, No. 10, 2007, pp. 4565–4572. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.06.046>
- [46] Njuguna, J., and Pielichowski, K., "Recent Developments in Polyurethane-Based Conducting Composites," *Journal of Materials Science*, Vol. 39, No. 13, 2004, pp. 4081–4094. <https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000033387.51728.de>
- [47] Yuan, D., Chen, M., Xu, Y., Huang, L., Ma, J., Peng, Q., and Cai, X., "High-performance PA1/TPU Films with Enhanced Dielectric Constant and Low Loss Tangent," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 137, No. 11, 2020. <https://doi.org/10.1002/app.48469>
- [48] Zheng, Y., Li, Y., Dai, K., Liu, M., Zhou, K., Zheng, G., Liu, C., and Shen, C., "Conductive Thermoplastic Polyurethane Composites with Tunable Piezoresistivity by Modulating the Filler Dimensionality for Flexible Strain Sensors," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 101, 2017, pp. 41–49.
- [49] Song, H., Zhang, J., Chen, D., Wang, K., Niu, S., Han, Z., and Ren, L., "Superfast and High-Sensitivity Printable Strain Sensors with Bioinspired Micron-Scale Cracks," *Nanoscale*, Vol. 9, No. 3, 2017, pp. 1166–1173.
- [50] Liu, H., Gao, J., Huang, W., Dai, K., Zheng, G., Liu, C., Shen, C., Yan, X., Guo, J., and Guo, Z., "Electrically Conductive Strain Sensing Polyurethane Nanocomposites with Synergistic Carbon Nanotubes and Graphene Bifillers," *Nanoscale*, Vol. 8, No. 26, 2016, pp. 12977–12989.
- [51] Hou, Y., Wang, D., Zhang, X.-M., Zhao, H., Zha, J.-W., and Dang, Z.-M., "Positive Piezoresistive Behavior of Electrically Conductive Alkyl-Functionalized Graphene/Polydimethylsilicone Nanocomposites," *Journal of Materials Chemistry C*, Vol. 1, No. 3, 2013, pp. 515–521.
- [52] Guan, X., Wang, Z., Zhao, W., Huang, H., Wang, S., Zhang, Q., Zhong, D., Lin, W., Ding, N., and Peng, Z., "Flexible Piezoresistive Sensors with Wide-Range Pressure Measurements Based on a Graded Nest-like Architecture," *ACS applied materials & interfaces*, Vol. 12, No. 23, 2020, pp. 26137–26144.
- [53] Zhai, Y., Yu, Y., Zhou, K., Yun, Z., Huang, W., Liu, H., Xia, Q., Dai, K., Zheng, G., and Liu, C., "Flexible and Wearable Carbon Black/Thermoplastic Polyurethane Foam with a Pinnate-Veined Aligned Porous Structure for Multifunctional Piezoresistive Sensors," *Chemical Engineering Journal*, Vol. 382, 2020, p. 122985.