



Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering

journal homepage: www.arcpe.modares.ac.ir

Research Paper

Preparation of polyurethane nanocomposites of poly (butylene succinate) and cerium oxide using salt leaching method

Sundus Mahdi Alghazali¹, Mehdi Rafizadeh^{1,*}, Iman Shabani²

¹ Department of Polymer and Color Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

² Department of Biomedical Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

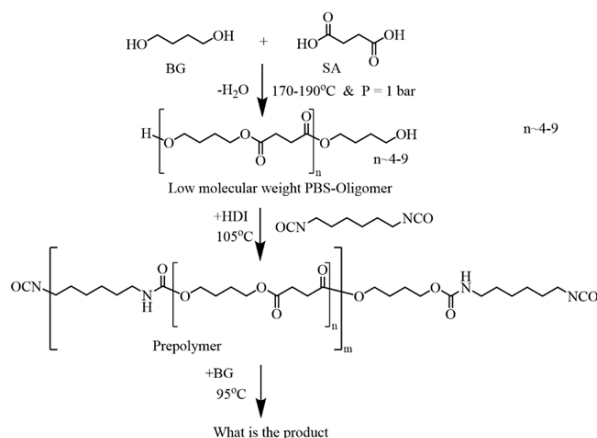
ARTICLE INFO

Received 2026-01-21
Revised 2026-02-02
Accepted 2026-02-07
Available online 2026-07-20
ISSN: 2588-5316
Online ISSN: 2588-5324

Keywords:

Polybutylene Succinate Diol
Isocyanate
Polyurethane
Cerium Oxide
Foam

GRAPHICAL ABSTRACT



ABSTRACT

Research subject: In the present study, a series of polyurethane foams were synthesized based on polybutylene succinate (PBS) and hexamethylene isocyanate (HDI) using the salt leaching method. Polymer characterization, thermal behavior, and foam structure were studied. Such biodegradable foams, mostly aliphatic polyesters, could be applied in biomaterial and biomedical fields.

Research approach: PBS-diol was synthesized via a two-step method: esterification and polycondensation. Then, hexamethylene isocyanate (HDI) was added to produce polyurethane. Reaction progress was followed using FTIR spectra. Cerium oxide (CeO₂) nanoparticles, 0.1, 0.25 and 0.5 wt.%, were added to the reactor in the final stage of synthesis. On completion of the reaction, NaCl salt, with a size of 170 μm, was added. Consequently, salt leaching was performed to produce foam. Dimethyl formamide (DMF) was added to reduce the viscosity of the mixture. Polymer characterization was performed using spectroscopy, thermal behavior was analyzed via differential scanning calorimetry, and foam structure was examined using scanning electron microscopy. DSC curves reveal the existence of secondary crystallization. SEM images show the produced foam cells.

Main results: The molecular weight of polybutylene succinate was approximately 1800 g/mol. This material, named PBS-diol, and hexamethylene isocyanate (HDI) were reacted to produce polyurethane. Reaction progress was followed using the isocyanate peak at 2265 cm⁻¹, which decreased and diminished at the end of the reaction in the FTIR spectra. The reaction mostly occurred within 60–120 min after HDI addition. Structural variation was studied using HNMR spectra. Inspection of DSC cooling curves shows crystallization peaks for hard and soft segments. Non-isothermal crystallization kinetics were studied using the modified Avrami model. An asymmetric three-dimensional crystal structure was predicted. SEM images show 170 μm cells which are comparable to the initial diameter of the salt.

* Corresponding author: Mehdi@aut.ac.ir – ORCID: 0000-0002-4840-3330



نشریه پژوهش‌های کاربردی مهندسی شیمی-پلیمر

آدرس صفحه: www.arcpe.modares.ac.ir

مقاله تحقیقاتی

تهیه فوم نانوکامپوزیت پلی‌یورتان پلی‌بوتیلن‌سوکسینات/سریم‌اکسید با استفاده از روش فروشویی نمک

سندس مهدی الغزالی^۱، مهدی رفیع‌زاده^{۱*}، ایمان شعبانی^۲

^۱ دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

^۲ دانشکده مهندسی پزشکی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

چکیده

موضوع تحقیق: در این پژوهش، نمونه‌های فوم پلی‌یورتان مبتنی بر پلی‌بوتیلن‌سوکسینات دی‌ال (PBS-diol) و هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات (HDI) با استفاده از روش فروشویی نمک تهیه شد. هویت پلیمرها با روش‌های طیف‌سنجی مطالعه و رفتار گرمایی و تشکیل فوم بررسی شد. چنین فومی با ماهیت پلی‌استر آلیفاتیک زیست‌تخریب‌پذیر دارای کاربردهای زیستی است.

روش تحقیق: پلی‌بوتیلن‌سوکسینات (PBS-diol) با روش دومرحله‌ای استری‌شدن و تراکمی‌شدن سنتز شد. سپس با افزودن هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات (HDI) اقدام به تهیه پلی‌یورتان شد. پیشرفت واکنش با استفاده از طیف‌های FTIR بررسی شد. نانوذرات سریم‌اکسید (CeO_2) در مراحل پایانی تهیه پلی‌یورتان به مقدارهای ۰/۵، ۰/۱، ۰/۲۵ در صد وزنی افزوده شد. در نهایت با افزودن نمک طعام (NaCl) با اندازه $170 \mu\text{m}$ در مرحله پایانی و سپس فروشویی نمک، فوم تهیه شد. از حلال دی‌متیل فرماید (DMF) برای کاهش گرانیروی استفاده شد. پس از مطالعه هویت پلیمرها، رفتار گرمایی آن‌ها بررسی و وجود بلورینگی ثانویه در آن‌ها مشاهده شد. از مدل آورامی در مطالعه بلورینگی نمونه‌ها استفاده شد. تصاویر میکروسکوپی تشکیل سلول‌های فوم را نشان می‌دهد.

نتایج اصلی: جرم مولکولی پلی‌بوتیلن‌سوکسینات حدود 1800 g/mol تخمین زده شد. این ماده PBS-دی‌ال نامیده شده و به آن هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات (HDI) اضافه شده تا پلی‌یورتان تهیه شود. پیشرفت واکنش با تغییرات قله 2265 cm^{-1} متعلق به گروه ایزوسیاناتی در طیف FTIR مطالعه شد که با پیشرفت واکنش این قله کوچک‌تر و در نهایت حذف می‌شود. عمده واکنش در $60-120$ دقیقه پس از افزودن ایزوسیانات انجام می‌شود. تغییرات ساختاری در طیف HNMR نیز بررسی شد. منحنی‌های سرمایش DSC بررسی و قله‌های بلورینگی قطعه‌های سخت و نرم مشاهده و سینتیک بلورینگی غیرهم‌دمای آن‌ها با مدل آورامی بررسی و ملاحظه شد که ساختار بلورها غیرمقارن و سه‌بعدی هستند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی اندازه سلول‌های تشکیل‌شده در فوم را حدود $170 \mu\text{m}$ نشان می‌دهد. این اندازه قابل مقایسه با اندازه ذرات نمک استفاده‌شده اولیه است.

کلیدواژه‌ها

پلی‌بوتیلن‌سوکسینات دی‌ال
ایزوسیانات
پلی‌یورتان
سریم‌اکسید
فوم

اطلاعات مقاله

دریافت: ۱۴۰۴/۱۱/۰۱
بازنگری: ۱۴۰۴/۱۱/۱۳
پذیرش: ۱۴۰۴/۱۱/۱۸
دسترس آنلاین: ۱۴۰۵/۰۴/۲۹
ISSN: 2588-5316
Online ISSN: 2588-5324

* نویسنده مسئول: Mehdi@aut.ac.ir – ORCID: 0000-0002-4840-3330

کپی‌رایت © ۲۰۲۵، این مقاله به صورت دسترسی آزاد منتشر شده و تحت مجوز بین‌المللی Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 قرار دارد. بر اساس این مجوز، شما می‌توانید این مطلب را در هر قالب و رسانه‌ای کپی، بازنشر و بازآفرینی کنید و یا آن را ویرایش و بازسازی نمایید، به شرط آنکه نام نویسنده را ذکر کرده و از آن برای مقاصد غیرتجاری استفاده کنید.

۱ مقدمه

با افزایش نگرانی‌ها از اثر مخرب پلیمرهای غیر زیست‌تخریب‌پذیر بر محیط طبیعی، محققان بسیاری بر تهیه پلی‌استرهای زیست‌تخریب‌پذیر متمرکز شده‌اند. تا کنون پلی‌استرهای زیست‌تخریب‌پذیر بسیاری تجاری شده‌اند؛ مانند پلی‌لاکتیک اسید (PLA) [۱]، پلی-ε-کاپرولاکتون (PCL) [۲، ۳]، پلی بوتیلن آدیپات-کو-ترفتالات (PBAT) [۴]، پلی بوتیلن سوکسینات (PBS) [۵]. با وجود زیست‌تخریب‌پذیری، هر یک از این پلیمرها دارای نقاط ضعفی هستند. به‌طور مثال PLA پلیمری سخت، شکننده با بلورینگی کم با مدول کشسانی (E) ۱.۲-۳.۵ GPa و افزایش طول در شکست (εb) ۲-۴٪ [۶]. از سوی دیگر، PCL با بلورینگی بالا [۷] دارای مدول E کم حدود ۰.۲ GPa و افزایش طول بالا ۴۰٪ [۸] است. مقایسه مشابهی برای پلیمرهای PBAT و PBS مشاهده می‌شود. PBS پلیمری با بلورینگی بالا با مدول کشسانی (E) ۰.۱۵-۰.۹۱ GPa [۹]، اما PBAT کوپلی‌استری با بلورینگی کم با مدول کشسانی (E) ۰.۲-۰.۳ GPa [۱۰] هستند. اغلب این پلی‌استرها به‌طور وسیعی مطالعه شده‌اند، همچنین به‌عنوان جزئی از مخلوط پلیمرها یا پلی‌ال در پلی‌یورتان‌ها استفاده شده‌اند [۱۱]. در این زمینه، به PBS توجه کمتری شده زیرا بلورینگی آن زیاد و قابلیت شکل‌پذیری آن کم است. ضمناً برای رسیدن به خواص مکانیکی قابل قبول، جرم مولکولی (M_w) بالا لازم است. تهیه PBS با M_w بالا نیاز به شرایط ویژه سنتزی دارد [۱۲].

PBS طی فرایند دومرحله‌ای تهیه می‌شود. در مرحله اول، طی واکنش استری شدن بوتیلن گلیکول و سوکسینیک اسید تولید الیگومرهای PBS کرده که از این به بعد PBS-دی‌ال نامیده می‌شود. در مرحله دوم، برای رسیدن به PBS با جرم مولکولی بالا، واکنش پلی‌تراکمی شدن در حضور کاتالیزور تیتانیم (IV) ایزو پروپوکسید انجام می‌شود. PBS-دی‌ال دارای خواص مکانیکی ضعیف بوده، مخلوط آن با PLA، به‌عنوان پلی‌ال، اخیراً برای سنتز پلی‌یورتان (PUs) به‌کاررفته تا خواص حافظه شکلی ارائه دهد [۱۳]. پلی‌یورتان‌های گرمانرم (TPUs)، پلیمرهای با چقرمگی و کشسانی بالا هستند. در تهیه این پلیمرها، معمولاً پلی‌استرهای، مثل PCL، به‌کاررفته که به‌شدت بلورینگی TPUs را کاهش داده، قابلیت کشش آن‌ها را افزایش می‌دهد [۱۴]. این تغییرات ناشی از ساختار منحصربه‌فرد TPUs است که متشکل از دو قطعه نرم و سخت با تنش بین‌سطحی بالا بین آن‌ها است [۱۵]. از لحاظ ترمودینامیکی، این دو قطعه ناسازگار باعث جدایی فازی شده و به‌دلیل ایجاد محدودیت در آنتروپی ترکیب‌بندی قطعه نرم نهایتاً بلورینگی ناممکن می‌شود [۱۶]. قطعه‌های نرم معمولاً متشکل از پلی‌اترها و/یا پلی‌استرها با دمای انتقال شیشه‌ای کم ($T_{g,SS}$) و قطعه سخت دارای دمای انتقال شیشه‌ای بالا ($T_{g,HS}$) است. مورفولوژی منحصربه‌فرد دوگانه TPUs باعث ایجاد کوپلیمر قطعه‌ای شده که در مقایسه با پلی‌ال‌های متناظر آن دارای چقرمگی و شکل‌پذیری بالاتری است [۱۷]. این مورفولوژی نیز باعث عدم بلورینگی می‌شود [۱۸]. نسبت مولی قطعه سخت به قطعه نرم (HS:SS) پارامتر مهم دیگری است که مستقیماً رفتار مکانیکی TPUs و بلورینگی قطعه نرم را تحت‌تأثیر قرار می‌دهد [۱۹]. اگرچه در مقایسه با پلی‌استرها، رفتار TPUs منحصربه‌فرد بوده، ماهیت چندگانه دارند، اما تحقیقات در خصوص TPUs‌های مبتنی بر PBS بسیار محدود است.

مطالعات جامع بر روی TPUs مبتنی بر PBS می‌تواند زمینه و فرصت جدیدی در کاربردهای مختلف زیست‌پلیمرها مانند مهندسی بافت ایجاد کند. باتوجه‌به شیمی TPUs، معمولاً کاتالیزوری مانند دی‌بوتیل تین دی‌لوریت استفاده می‌شود که در کاربردهای زیست‌پزشکی سمی هستند [۲۰]. گزارش‌های ارائه شده که سنتز بدون کاتالیزور TPUs مبتنی بر پلی‌استر پلی‌ال‌ها فعال‌تر از پلی‌استر پلی‌ال‌ها بوده که ناشی از جذب الکترون‌های کربونیل‌های مجاور گروه‌های هیدروکسیل است [۲۱]. PBS با دو گروه کربونیل در واحد تکراری خود می‌تواند ماهیت اسیدی گروه هیدروکسیل انتهایی را افزایش دهد. در این پژوهش از روش بدون کاتالیزور استفاده شده است.

نانوذرات می‌توانند نقش مهمی در عملکرد پلیمرها داشته، کارایی آن‌ها را افزایش می‌دهند. نانوذرات سریم اکسید (CeO_2) پرکننده‌ای زیست‌سازگار است. این نانوذره با داشتن ماهیت کاهش‌فعال خود می‌تواند گونه‌های اکسیژن فعال (ROS) را حذف و تنش‌های اکسایشی را کاهش داده، زیست‌سازگاری را بهبود دهد. بنابراین، مانع صدمات سلولی و مرگ سلولی ناشی از تخریب پلیمرها می‌شود [۲۲].

در این تحقیق، TPUs مبتنی بر PBS با نسبت HS:SS متفاوت سنتز شدند. اثر این نسبت بر بلورینگی قطعه‌های نرم، خواص مکانیکی و گرمایی مکانیکی بررسی شد. بر اساس نتایج، TPU با بلورینگی کم قطعه نرم و E بالا انتخاب شده تا نانوکامپوزیت CeO_2 تهیه شود. اثر نانوذره بر مورفولوژی بخش سخت و بلورینگی قطعه نرم مطالعه شد. نهایتاً، با روش فروشویی نمک، فوم پلی‌یورتان تهیه و اندازه سلول‌ها با SEM مطالعه شد.

۲ بخش تجربی

۲-۱ مواد اولیه

سوکسینیک اسید (SA، شماره CAS ۶-۱۵-۱۰۰)، بوتیلن گلیکول (BG، شماره CAS ۰-۸۸-۱۰۷)، دی‌متیل فرم آمید (DMF، شماره CAS ۱۲-۲-۶۸) و هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات (HDI، شماره CAS ۰۶-۰۶-۸۲۲) از شرکت سیگما-آلدریچ خریداری شد. نانوذرات CeO_2 (شماره CAS ۳-۳۸-۱۳۰۶) با اندازه ۵۰-۳۰ nm و خلوص ۹۹ درصد از گروه بین‌المللی هنگو خریداری شد. محلول بافر نمکی فسفات، پارافرمالدئید (شماره CAS ۳۰۵۲۵-۸۹-۴)، دی‌متیل سولفوکسید (DMSO، شماره CAS ۶۷-۶۸-۵) و ۴، ۶ دی‌آمیندینو-۲-فنیلیندول (4, 6 diamino 2-phenylindole، DAPI، شماره CAS ۲۸۷۱۸-۹۰-۳) از شرکت واکو تهیه شد. معرف‌های MTT ((3-(4, 5-dimethylthiazolyl)-2, 5-diphenyltetrazolium bromide)) از شرکت سیگما-آلدریچ خریداری شد. صفحات رشد سلولی از شرکت ترموفیشر خریداری شد. محیط DMEM-F12 از شرکت گیبکو خریداری شد. کلیه مواد به همان‌گونه دریافت شده، استفاده شدند.

۲-۲ سنتز PBS-دی‌ال

برای سنتز PBS-دی‌ال با جرم مولکولی کم، ۵۲ g سوکسینیک اسید و ۴۸ بوتیلن گلیکول با نسبت مولی ۱:۱.۲ در یک فلاسک چهار دهانه mL ۲۵۰ ریخته شد. مقدار اضافی BG علاوه بر محدود کردن طول زنجیر باعث می‌شود که زنجیرها دارای گروه انتهایی هیدروکسیلی باشند. از متیل برای

$$HS \text{ content} \% = \frac{W_{HDI} + W_{BG}}{W_{PBS} + W_{HDI} + W_{BG}} \times 100 \quad (1)$$

که W_{BG} ، W_{HDI} و W_{PBS} به ترتیب وزن بوتیلن گلیکول، هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات و PBS-دی‌ال هستند.

محصول نهایی دارای گرانیوی بسیار زیادی است. ۵ mL از DMF اضافه می‌شود تا گرانیوی کاهش یافته، ماده بتواند درون قالبی تفلونی ریخته شود. قالب تفلونی به مدت ۱۶ ساعت در آونی به دمای ۹۵°C قرار داده می‌شود تا از کامل شدن واکنش اطمینان حاصل شود. شکل ۱ واکنش‌های انجام شده را نشان می‌دهد.

بعد از ارزیابی اولیه، TPU2 برای تهیه نانوکامپوزیت‌ها انتخاب شد، مقدار ۰/۵wt%، ۰/۲۵، ۰/۱ از CeO_2 افزوده شدند. در این مرحله ۱۰ mL از DMF برای کاهش گرانیوی اضافه شده و پس از افزودن نانوذره به مدت 10 min اختلاط ادامه می‌یابد.

گرمایش استفاده شد و کندانسور برای بازگرداندن BG نصب شد و پاک‌سازی با نیتروژن انجام گرفت. دمای واکنش از ۱۷۰ °C شروع و تا ۱۹۰ °C تنظیم شد و واکنش حدود سه ساعت ادامه یافت تا محصول جانبی H_2O جمع‌آوری شده به مقدار نظری خود، یعنی ۱۳ گرم، نزدیک شود. با خروج آب واکنش پیشرفت می‌کند [۲۳].

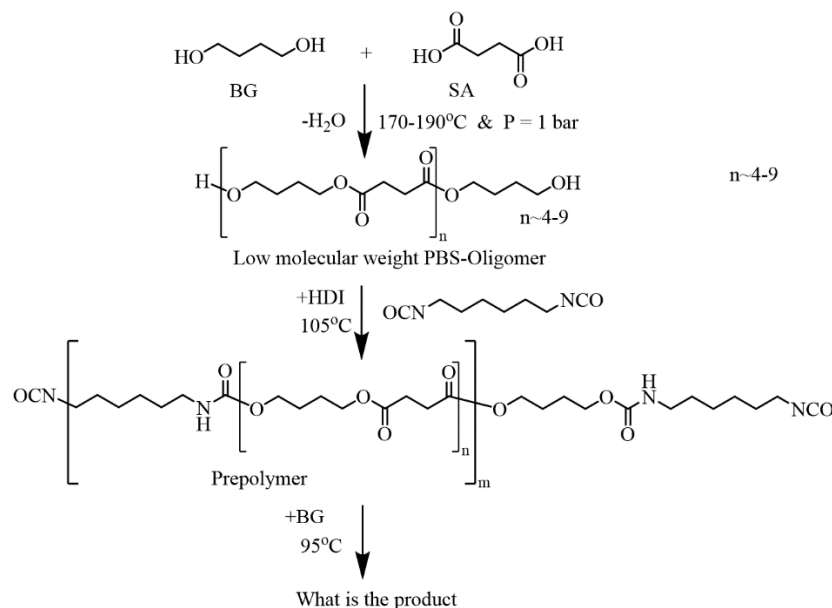
۲-۳ سنتز TPU و نانوکامپوزیت‌های آن

سنتز TPU و نانوکامپوزیت‌های آن تحت مسیر پیش-پلیمری شدن و افزودن عامل افزایشنده زنجیر انجام شد. جدول ۱ مواد اولیه استفاده شده در هر نمونه را ارائه می‌کند. مقدار ۲۰ g از PBS-دی‌ال در یک فلاسک چهار دهانه ۱۰۰ mL ریخته شده و تحت پاک‌سازی با نیتروژن و در حمام روغن تا دمای ۱۱۰ °C گرم می‌شود. پس از ذوب PBS-دی‌ال، دما به ۱۰۵ °C کاهش یافته و HDI به‌صورت قطره‌ای در مدت ۲۰ min افزوده می‌شود. واکنش نزدیک به ۲ ساعت ادامه یافته تا تولید پیش-پلیمر کامل شود. نهایتاً، دما به ۹۵ °C کاهش یافته و در مدت ۱۵ دقیقه عامل افزایشنده زنجیر اضافه شده، واکنش ۱۵ دقیقه دیگر ادامه می‌یابد. برای محاسبه درصد قطعه سخت

جدول ۱ فرمول‌بندی سنتز TPU و نانوکامپوزیت‌های آن

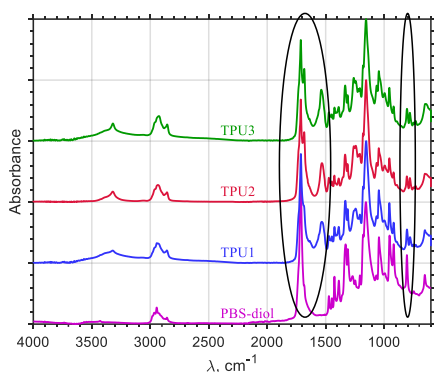
Table 1 The formulation for the synthesis of TPUs and its nanocomposites

Specimen	PBS (g)	HDI (g)	BG (g)	HDI: PBS molar ratio	CeO_2 (g)	HS content (%)
TPU1	20	5.62	2.00	3:1	0	27.59
TPU2	20	7.50	3.01	4:1	0	34.45
TPU3	20	9.37	4.02	5:1	0	40.10
0.10% CeO_2	20	7.50	3.01	4:1	0.031	34.45
0.25% CeO_2	20	7.50	3.01	4:1	0.076	34.45
0.50% CeO_2	20	7.50	3.01	4:1	0.153	34.45



شکل ۱ نمایی از واکنش‌های تولید کوپلی‌استرها

Figure 1 Synthesis scheme of copolyesters



شکل ۲ طیف‌های ATR-FTIR PBS-دی‌ال و پیش‌پلیمرها

Figure 2 The ATR- FTIR spectra of PBS-diol and various prepolymers

برای مطالعه پیشرفت واکنش در تهیه پیش پلیمر، طیف‌های ATR-FTIR نمونه TPU1 در حین واکنش در زمان‌های ۱۵ دقیقه، ۱ ساعت و ۲ ساعت و در انتهای واکنش در شکل ۳ آورده شده است. گروه NCO- (گروه ایزوسیاناتی) قله‌ای در 2265 cm^{-1} می‌دهد که مشاهده می‌شود شدت این قله در حین واکنش کاهش یافته، در نهایت ناپدید شده است [۲۹، ۲۸]. با استفاده از شدت این قله، شدت نسبی NCO بر حسب زمان در شکل ۳-ب رسم شده است. مشاهده می‌شود که بیشتر واکنش در محدوده ۶۰-۱۲۰ دقیقه انجام شده است. قله پهن در حدود 3319 cm^{-1} متعلق به N-H کششی ارتعاشی است [۳۰]. با تکمیل واکنش، شدت این قله افزایش یافته، همچنین پهن‌تر نیز می‌شود که بیانگر پیوند هیدروژنی بیشتر گروه N-H و تجمع فازی قطعه سخت و قطعه نرم ناشی از این پیوند هیدروژنی است. شانه در 1700 cm^{-1} بیانگر گروه C=O از قطعه PU منظم است [۲۵]. TPU در 1538 cm^{-1} قله نشان می‌دهد که مربوط به خمشی ارتعاشی گروه N-H است [۳۱].

شکل ۴ طیف‌های ATR-FTIR نمونه‌های TPU2 نانوکامپوزیت‌های آن با CeO_2 و طیف نانوذره CeO_2 را نشان می‌دهد. CeO_2 قله پهنی در محدوده 3020 cm^{-1} تا 3660 cm^{-1} دارد که متعلق به OH- است. قله 713 cm^{-1} ناشی از پیوند Ce-O کششی ارتعاشی است. قله پهن در محدوده 1700 cm^{-1} تا 1000 cm^{-1} متعلق به ترکیبات آلی است که برای پایداری سازی نانوذرات استفاده شده‌اند [۳۲]. طیف‌های TPU و نانوکامپوزیت‌های TPU2Ce تفاوت جدی ندارند، اگرچه مقدار نانوذره بسیار کم بوده و احتمال دارد که در طیف نانوکامپوزیت خوب مشاهده نشوند، اما تنها پهن شدن جزئی قله کششی ارتعاشی N-H در 3330 cm^{-1} است که می‌تواند ناشی از هم‌پوشانی گروه‌های O-H در CeO_2 و گروه‌های N-H در TPU2 باشد.

شکل ۵ طیف‌های ^1H NMR نمونه‌های PBS-دی‌ال و TPU2، در حین واکنش، را نشان می‌دهد. طیف ^1H NMR نمونه PBS-دی‌ال دارای چهار قله در ناحیه هیدروکربوری است. شکل ۵-الف هیدروژن‌های متناظر را نشان داده، جدول ۲ جابه‌جایی شیمیایی هر هیدروژن را ارائه می‌دهد [۳۳، ۳۴]. در طیف PBS-دی‌ال قله‌ها در شیفتهای ۲/۷۳، ۴/۱۳ و ۱/۶۱ به ترتیب به پروتون‌های بخش سوکسینیک و پروتون‌ها تعلق دارند. قله در ۳/۶۶ ppm به پروتون گروه انتهایی تخصیص داده شده است. با استفاده از سطح این قله‌ها جرم مولکولی 1800 g/mol به دست آمده است.

۲-۴ تهیه فوم

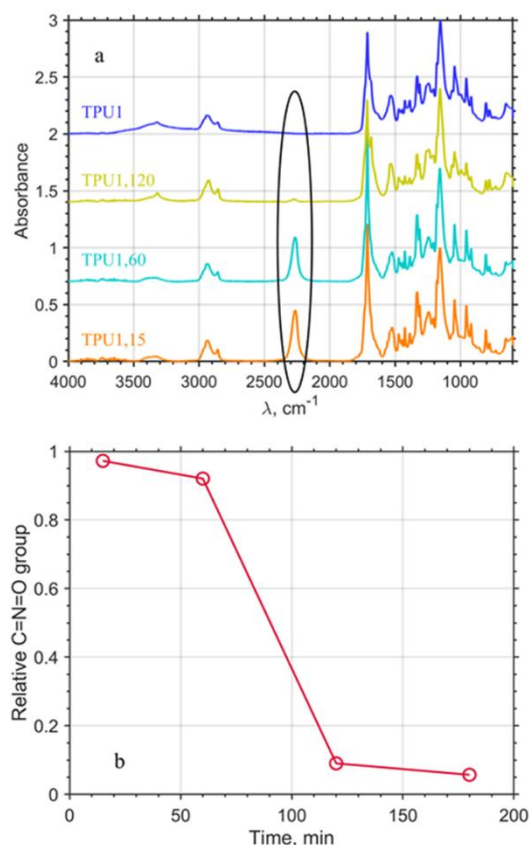
برای تهیه فوم از روش فروشویی نمک NaCl استفاده شد. از نمونه‌های TPU2 و نانوکامپوزیت‌های آن با CeO_2 در تهیه فوم استفاده شد. بدین منظور، در زمان تکمیل افزودن افزایشده طول زنجیر، نمک NaCl با قطر متوسط $170\text{ }\mu\text{m}$ به محتوای راکتور اضافه شد. برای کاهش گرانیوری محتوای راکتور و توزیع مناسب نمک، ۱۰ mL از DMF به راکتور افزوده می‌شود. نسبت وزنی نمک به TPU2 برابر ۶۰:۴۰ اضافه شده و به مدت ۱۰ دقیقه اختلاط انجام گرفت. پلی‌یورتان‌های به دست آمده، با استفاده از پرس داغ در دمای 195°C به شکل دیسک به قطر $2/5\text{ cm}$ و ضخامت ۵ mm شکل‌دهی شد. سپس نمونه‌ها به مدت پنج روز در آب در دمای محیط قرار داده شد تا نمک در آب حل شده و ساختار منفذدار ایجاد شود.

۲-۵ هویت‌شناسی

طیف‌های FTIR نمونه‌ها با استفاده از طیف‌سنج مدل BOMEM در دمای محیط و محدوده عدد موجی 4000 cm^{-1} تا 500 cm^{-1} به دست آمد. طیف‌های ^1H NMR کوپلی‌استرهای با استفاده از دستگاه Brucker Avance 400 (Switzerland) در دمای 25°C و 400 MHz در حلال CDCl_3 حاصل شد. منحنی‌های DSC با استفاده از کالری‌متر روبشی تفاضلی مدل Mettler/Toledo در محدوده دمایی 200°C تا 0°C تحت سرعت 5°C/min انجام گرفت. نمونه‌ها ابتدا تا دمای 200°C گرم شده و پس از حذف تاریخچه گرمایی به 0°C سرد شده و مجدداً به 200°C گرم می‌شود. از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, TESCAN) برای ارزیابی مورفولوژی TPU2 و نانوکامپوزیت‌های آن استفاده شد.

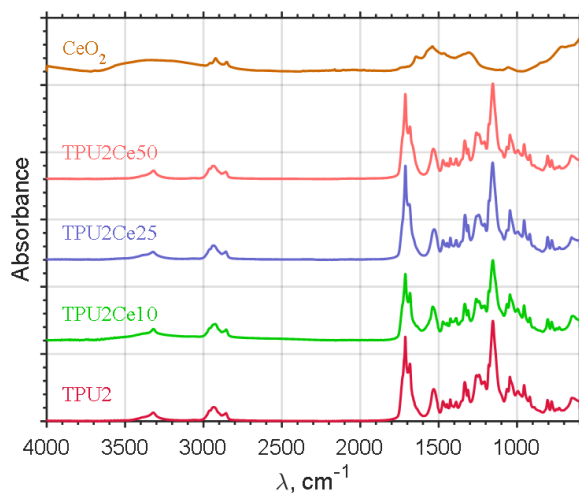
۳ نتایج و بحث

شکل ۲ طیف‌های ATR-FTIR نمونه‌های PBS-دی‌ال و TPUها را نشان می‌دهد. این طیف‌ها بر اساس روش گزارش شده در مراجع نرمال شده‌اند [۲۴]. مهم‌ترین قله‌های مشخصه در این طیف‌ها عبارت‌اند از: قله‌های 2964 cm^{-1} و 2966 cm^{-1} به ترتیب متناظر با CH- کششی و C-H کششی ارتعاشی است. قله 1710 cm^{-1} متعلق به C=O کششی ارتعاشی گروه استری است. با سنتز TPU مشاهده می‌شود که این قله شدت یافته و به 1708 cm^{-1} منتقل شده که نشانگر افزایش پیوند هیدروژنی بین قطعه‌های سخت و نرم است [۲۵]. قله 1043 cm^{-1} بیانگر C-O-C کششی است. پیوندهای گروه استری قله در 1153 cm^{-1} نشان می‌دهند [۲۶]. در تمامی نمونه‌ها این قله‌های مشخصه پلی‌استرها دیده می‌شوند. نمونه‌های TPU1 تا TPU3 دارای قله پهن در محدوده 3200 cm^{-1} تا 3500 cm^{-1} هستند که متعلق به پیوندهای N-H کششی ارتعاشی است. قله 1533 cm^{-1} نشانگر گروه‌های NH در گروه یورتانی NH-CO-O- است. قله 1683 cm^{-1} نسبت داده شده به C=O گروه یورتانی است. این قله نزدیک به C=O گروه استری است، بنابراین به صورت شانه‌ای در قله C=O گروه استری مشاهده می‌شود [۲۷]. [۲۸]. قله در حدود 800 cm^{-1} را می‌توان به C-H خمشی نسبت داد اگرچه این قله در مقایسه با دیگر قله‌ها بزرگ نیست؛ اما با افزودن ایزوسیانات مشاهده می‌شود که قله دیگری در مجاورت آن دیده می‌شود که به C-H در HDI نسبت داده شده است.



شکل ۳ الف) طیف‌های ATR-FTIR نمونه TPU1 در زمان‌های مختلف، ب) شدت نسبی C=N=O در مخلوط واکنش‌دهنده

Figure 3. a) The ATR- FTIR spectra during preparation of prepolymer TPU1 in various times. b) Relative C=N=O group in reactive mixture



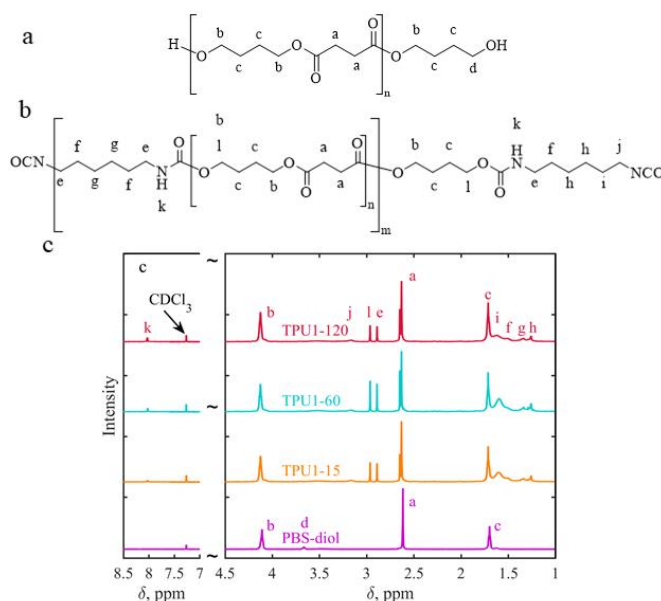
شکل ۴ طیف‌های ATR-FTIR نمونه‌های TPU2 و نانوکامپوزیت‌های آن

Figure 4 The ATR- FTIR spectra of TPU2 and its nanocomposites

جدول ۲ جابه‌جایی پروتون‌ها

Table 2 Protons shifts

H	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l
δ , ppm	2.73	4.13	1.61	3.66	3.18	1.50	1.38	1.29	1.57	3.41	6.76	3.90

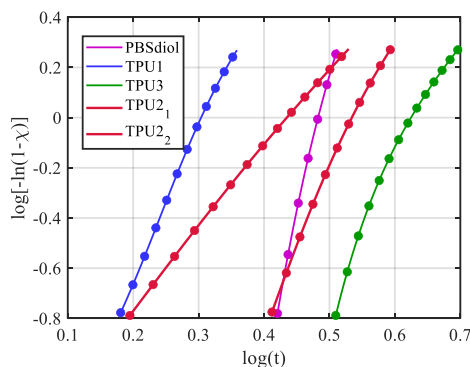


شکل ۵ طیف‌های ^1H NMR نمونه‌های PBS-دی‌ال، الف- ساختار و پروتون‌های PBS-دی‌ال، ب- ساختار و پروتون‌های TPU، ج طیف‌های ^1H NMR نمونه‌ها
Figure 5 ^1H NMR spectra of PBS-diol and TPU2 samples during prepolymer preparation, a. PBS-diol structure and protons, b. TPU structure and protons, c. Samples ^1H NMR spectra

که $\frac{dH_t}{dt}$ جریان گرما است. مدل آورامی بهبودیافته (توسعه مدل همدما برای شرایط غیرهمدما) مبنای بسیاری از مدل‌ها در زمینه سینتیک بلورینگی پلیمرها است. این مدل عبارت است از:

$$\chi = 1 - \exp(-k \cdot t^n) \Rightarrow \log(-\ln(1 - \chi)) = \log k + n \log t \quad k = 0.69/t_{1/2}^n \quad (3)$$

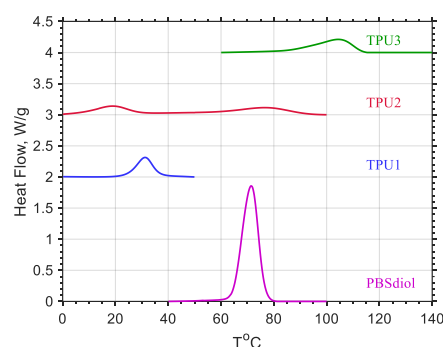
که k ثابت سینتیکی (تابع هسته‌گذاری و سرعت رشد) و n اندیس آورامی (بیانگر سازوکار هسته‌گذاری) هستند. مهم‌ترین فرضیات این مدل عبارت‌اند از: بلورینگی کامل نمونه، عدم تغییر حجم در حین بلورینگی، سرعت رشد ثابت و عدم بلورینگی ثانویه [۳۶]. در رابطه (۳)، شکل دولگاریتمی مدل آورامی نیز نشان داده شده است. بر اساس رابطه دولگاریتمی، سمت چپ بر حسب لگاریتم زمان می‌بایست خط راست باشد. شیب این خط، اندیس آورامی بوده و مرتبط با سازوکار بلورینگی است. هر گونه انحراف از خط نشانگر وجود بلورینگی ثانویه است. شکل ۷ رسم رابطه دولگاریتمی را نشان می‌دهد.



شکل ۷ منحنی دولگاریتمی PBS-دی‌ال و پلی‌یورتان‌ها
Figure 7 Double logarithmic plot of PBS-diol and PSEU

نمونه PBS-دی‌ال تقریب یک خط راست دارد، اما با افزودن HDI انحراف از خط مشاهده شده که با افزایش مقدار HDI انحراف بیشتر می‌شود که

شکل ۶ منحنی‌های چرخه سرمایش DSC نمونه‌های PBS-دی‌ال و TPU را از حالت مذاب نشان می‌دهد. نمونه PBS قله بلورینگی در $71/1^\circ\text{C}$ و برای نمونه TPU1 این قله بلورینگی در $31/2^\circ\text{C}$ مشاهده می‌شود. ملاحظه می‌شود که نمونه TPU2 دو قله در $19/2^\circ\text{C}$ و $76/7^\circ\text{C}$ نشان می‌دهد. نمونه TPU3 تنها یک قله در $105/1^\circ\text{C}$ نشان می‌دهد. وجود دو قله در دمای بالا و پائین به ترتیب به وجود بلورینگی در قطعه نرم و قطعه سخت اختصاص داده می‌شود. قله‌ها در دمای بالا را نمی‌توان به بلورینگی PBS اختصاص داد؛ زیرا این نمونه PBS تهیه شده در $71/1^\circ\text{C}$ بلور شده و در دمای بالاتر نمی‌تواند بلورینه شود. نمونه TPU3، در دمای پایین قله نشان نمی‌دهد که بیانگر اثر بخش قطعه سخت بر حذف بلورچه‌های PBS است. این واقعیت که TPU3 هیچ قله‌ای برای قطعه نرم PBS ندارد، نشانگر تنش بین سطحی بالا بین دو فاز است که بلورینگی PBS را حذف می‌کند [۳۵].

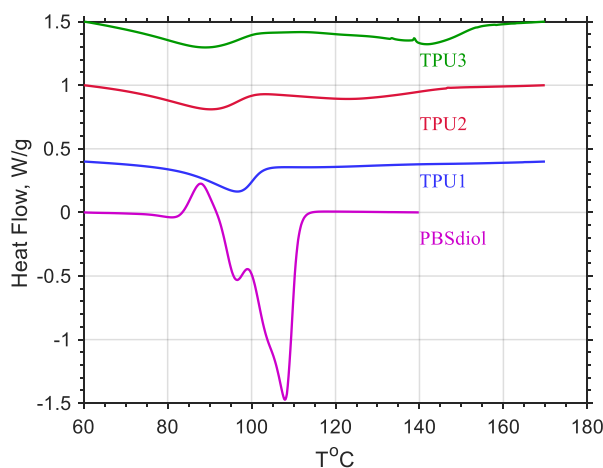


شکل ۶ منحنی‌های سرمایش DSC نمونه‌های PBS-دی‌ال و TPU
Figure 6 DSC cooling curves of PBS- diol and TPUs

برای مقایسه رفتار بلورینگی این نمونه‌ها، می‌توان سینتیک بلورینگی را بررسی کرد. بدین منظور بلورینگی نسبی، χ ، بر اساس داده‌های DSC

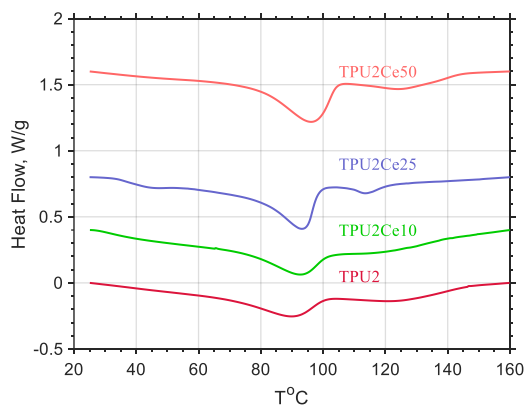
$$\chi = \frac{\int_0^t \frac{dH_L}{dt} dt}{\int_0^\infty \frac{dH_L}{dt} dt}, \quad \Delta H_c = \int_0^\infty \frac{dH_c}{dt} dt \quad (2)$$

منحنی‌های چرخه گرمایش دوم DSC (پس از چرخه گرمایش اول به‌منظور حذف تاریخچه گرمایی) نمونه‌های PBS-دی‌ال و TPUها در شکل ۹ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که PBS-دی‌ال دو قله ذوب در $97/1^{\circ}\text{C}$ و $108/9^{\circ}\text{C}$ دیده می‌شود. قله در $97/1^{\circ}\text{C}$ به ذوب بلورچه‌های ناقص و قله در $108/9^{\circ}\text{C}$ به ذوب بلورچه‌های با پایداری گرمایی بالاتر تخصیص داده می‌شود [۴۰]. دمای ذوب TPU1 به $96/9^{\circ}\text{C}$ کاهش یافته و مقدار بلور هم کاهش چشمگیری نشان می‌دهد. نمونه TPU2 دو قله نشان می‌دهد که یکی در $91/1^{\circ}\text{C}$ و دیگری در $128/9^{\circ}\text{C}$ قرار داشته که به قله دما بالا به دمای انتقال شیشه‌ای قطعه سخت ($T_{g,HS}$) تخصیص داده می‌شود. برای نمونه TPU3 نیز رفتار مشابهی نشان می‌دهد و قله‌های آن در $88/9^{\circ}\text{C}$ و $146/9^{\circ}\text{C}$ قرار دارند. افزایش $T_{g,HS}$ به دلیل افزایش نظم قطعه سخت TPU3 دارد [۴۱]. کاهش دمای ذوب اول نشانگر آن است که مقدار قطعه سخت افزایش یافته و تنش بین سطحی دو قطعه نیز افزایش می‌یابد [۴۲] و در نتیجه پایداری گرمایی قطعه نرم کاهش می‌یابد.



شکل ۹ منحنی‌های گرمایش DSC گرمایش PBS-دی‌ال و پلی‌یورتان‌ها
Figure 9 DSC Heating Curves of PBSdiol and TPUs

شکل ۱۰ منحنی‌های گرمایش DSC گرمایش TPU2 و نانوکامپوزیت‌های آن CeO_2 را نشان می‌دهد. دمای ذوب قطعه نرم از $91/1^{\circ}\text{C}$ برای TPU2 به $96/8^{\circ}\text{C}$ برای نانوکامپوزیت $0.5\text{ wt\%}$ CeO_2 شده است. این رفتار به نقش نانوذرات CeO_2 در ایجاد اختلال در تشکیل قطعه سخت و هسته‌گذاری در قطعه نرم نسبت داده می‌شود.



شکل ۱۰ منحنی‌های گرمایش DSC گرمایش TPU2 و نانوکامپوزیت‌های آن
Figure 10 DSC heating curves of TPU2 and its nanocomposites

نشانگر بروز پدیده بلورینگی ثانویه در نمونه‌ها است. این پدیده در بلورینگی نسبی بیشتر از ۰.۵ رخ می‌دهد. برای نمونه TPU2 دو منحنی رسم شده که یکی برای بلورینگی فاز نرم و یکی برای بلورینگی فاز سخت است. جدول ۳ مقدار پارامترهای محاسبه شده مدل آورامی برای هر قله بلورینگی را می‌دهد.

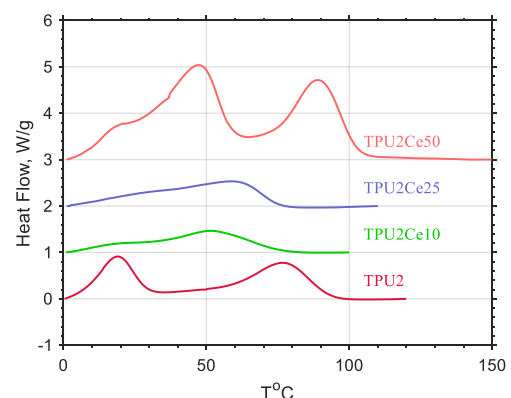
جدول ۳ پارامترهای مدل آورامی

Table 3 Avrami model parameters

Sample	n	logk	k	$k^{1/n}$
PBS-diol	11.41	-5.52	2.98×10^{-6}	0.328
TPU1	6.05	-1.86	1.38×10^{-2}	0.493
TPU2_1	5.76	-3.36	7.97×10^{-4}	0.290
TPU2_2	3.17	-3.10	4.14×10^{-2}	0.366
TPU3	5.31	-1.38	4.39×10^{-4}	0.233

برای PBS-دی‌ال مقدار اندیس آورامی بالا است؛ زیرا جرم مولکولی آن چندان بالا نیست. برای پلیمرها اندیس آورامی در محدوده ۳-۶ است که نشانگر آن است که بلورینگی اولیه از طریق هسته‌گذاری گرمایی انجام می‌شود. بدین ترتیب، ساختار گویچه سه‌بعدی تشکیل می‌شود. بیشتر بلورینگی در این مرحله انجام می‌شود. در مراجع مقدار n بالاتر بیانگر ساختار سه‌بعدی بیشتر در مقایسه با ساختار دوبعدی بوده و تغییرات زیاد n را به رفتار بلورینگی نامتقارن نسبت می‌دهند [۳۷]. در نتیجه، پارامترهای مدل و سرعت واکنش به‌طور مستقیم قابل مقایسه نیستند. k به‌عنوان پارامتر سرعت تعیین‌کننده بلورینگی کلی است و مقدار بالاتر آن نشانگر چگالی هسته‌گذاری و سرعت رشد بالا است. یک روش دیگر برای مقایسه، محاسبه ثابت سرعت کاهش‌یافته آورامی، $k^{1/n}$ ، است. در حین بلورینگی غیرهم‌دما، هسته‌گذاری و سرعت رشد با دما تغییر می‌کند که با محاسبه $k^{1/n}$ در نظر گرفته می‌شود [۳۸]. مقدار $k^{1/n}$ در جدول ۳ نیز آورده شده است. تغییرات n و $k^{1/n}$ نشانگر هسته‌گذاری ناهمگن است که رشد بلور سه‌بعدی را باعث می‌شود [۳۹].

منحنی‌های سرمایش DSC نمونه‌های TPU2 و نانوکامپوزیت‌های آن با CeO_2 در شکل ۸ آورده شده‌اند. دمای ذوب، T_m ، قطعه نرم برای نمونه TPU2 برابر $91/1^{\circ}\text{C}$ بوده و برای نمونه نانوکامپوزیت $0.5\text{ wt\%}$ CeO_2 به $96/5^{\circ}\text{C}$ تبدیل شده است. این تغییر به حضور CeO_2 نسبت داده شده که نقش هسته‌زایی برای قطعه نرم ایفا می‌کند.



شکل ۸ منحنی‌های سرمایش DSC گرمایش TPU2 و نانوکامپوزیت‌های آن
Figure 8 DSC cooling curves of TPU2 and its nanocomposites

قابل مشاهده است. نانوذرات سرب اکسید (CeO_2) به راکتور تهیه پلی‌یورتان به مقادیرهای wt% ۰/۵، ۰/۲۵، ۰/۱ افزوده شد. افزودن نانوذرات در مراحل پایانی واکنش انجام گرفت. تغییرات رفتار بلورینگی با منحنی‌های سرمایش DSC بررسی و قله‌های بلورینگی قطعه‌های سخت و نرم مشاهده و سینتیک بلورینگی غیرهمدمای آن‌ها با مدل آرومی بررسی شد. قبل از اتمام واکنش نمک طعام (NaCl) با اندازه $170 \mu\text{m}$ به راکتور اضافه شد. سپس، فوم پلی‌یورتان با استفاده از روش فروشویی نمک تهیه شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی اندازه سلول‌های تشکیل شده در فوم را حدود $170 \mu\text{m}$ نشان می‌دهد، این اندازه در حدود اندازه ذرات نمک اولیه است.

قدردانی نویسندگان

نویسندگان این پژوهش مراتب قدردانی خود را بابت دسترسی به امکانات آزمایشگاهی فراهم شده در آزمایشگاه کنترل فرآیندهای دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ دانشگاه صنعتی امیرکبیر ابراز می‌دارند. همچنین بدینوسیله نویسندگان از زحمات داوران محترم که با نظرات ارزشمند خود باعث بهبود چشمگیر ویرایش نهایی این مقاله گردیدند سپاسگزاری و قدردانی مینمایند.

تعارض منافع

برای نویسندگان تعارض منافی وجود ندارد.

سهم نویسندگان

سندس مهدی الغزالی، به عنوان پژوهشگر اصلی (مطالعات کتابخانه‌ای، تهیه نمونه‌ها، انجام آزمون‌ها، تولید پیش‌نویس اولیه مقاله، اصلاح و بازبینی مقاله)، با سهم ۶۰٪، مهدی رفیع‌زاده به عنوان استاد راهنما (ایده پردازی، تحلیل داده‌ها، اصلاح و بازبینی مقاله)، با سهم ۳۰٪ و ایمان شعبانی به عنوان استاد مشاور (تحلیل داده‌ها) با سهم ۱۰٪ در این پژوهش سهم داشته‌اند.

منابع مالی

از منابع مالی در انجام این پژوهش استفاده نشده است.

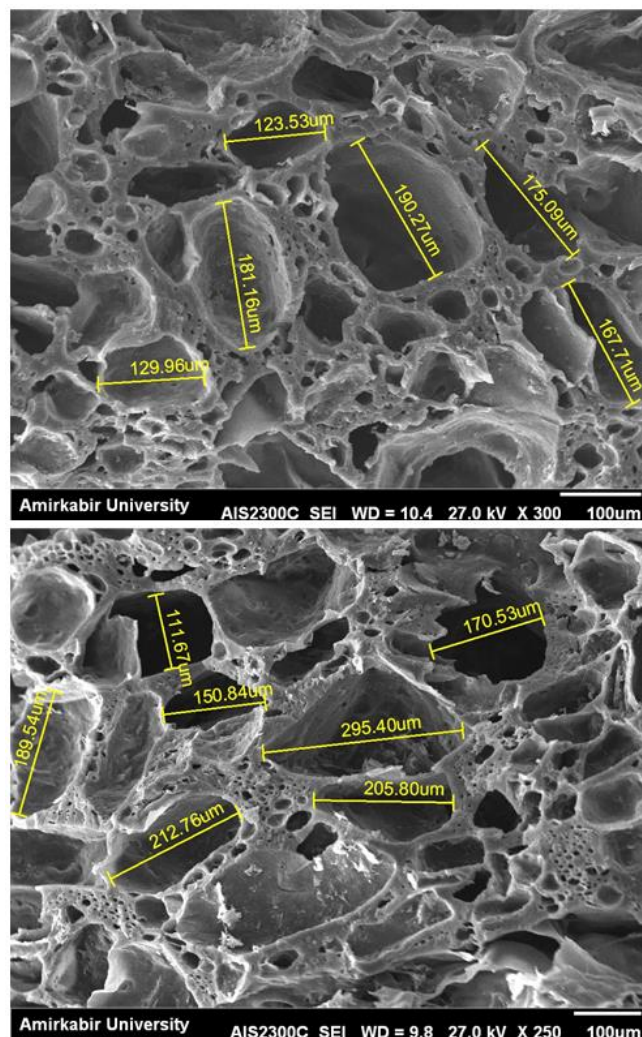
بیانیه هوش مصنوعی

در نوشتن مقاله از هوش مصنوعی استفاده نشده است.

مراجع

1. Signori F, Coltell M-B, Bronco S. Thermal degradation of poly (lactic acid) (PLA) and poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and their blends upon melt processing. *Polym Degrad Stab.* 2009 94:74-82.
2. Mohamed RM, Yusoh K. A Review on the recent research of polycaprolactone (PCL). *Adv Mat Res.* 2016 1134:249-255.
3. Santos TT, Almeida TG, Morais DDS. Effect of filler type on properties of PBAT/organoclay nanocomposites. *Polymer Bulletin.* 2020 77:901-917.
4. Togliatti E, Laporta CC, Grimaldi M, Pitirollo O, Cavazza

شکل‌های ۱۱ نمونه تصاویر SEM نمونه‌های فوم wt% ۰/۲۵ را نشان می‌دهد. در تصویر کاملاً مشخص است که فوم تشکیل شده است. اندازه بعضی از سلول‌های تشکیل شده نیز روی تصویر نوشته شده است. مشاهده می‌شود که اندازه سلول‌ها با اندازه متوسط نمک استفاده شده، $170 \mu\text{m}$ ، قابل مقایسه است. در مقیاس اندازه سلول فوم‌ها این اندازه بزرگ است. توزیع سلول‌ها نیز در کل نمونه مشاهده می‌شود. دیواره سلول‌ها را می‌توان در حدود $10-30 \mu\text{m}$ در نظر گرفت.



شکل ۱۱ تصاویر SEM نمونه‌های با منافذ میکرونی
Figure 11 The SEM micrographs of microporous samples

۴ نتیجه‌گیری

با روش دوم مرحله‌ای استری شدن و تراکمی شدن پلی‌بوتیلن سوکسینات (PBS-diols) سنتز شد. جرم مولکولی این پلیمر کم انتخاب شد، حدود 1800 g/mol ، تا به عنوان دی‌ال در سنتز پلی‌یورتان استفاده شود. با این پلی‌بوتیلن سوکسینات دی‌ال (PBS-diols) و هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات (HDI) نمونه‌های پلی‌یورتان سنتز شدند. با طیف‌های FTIR پیشرفت واکنش با تغییرات قله 2265 cm^{-1} متعلق به گروه ایزوسیاناتی مشاهده شد که با پیشرفت واکنش این قله کوچک‌تر و در نهایت حذف می‌شود. مشاهدات نشان می‌دهد که واکنش در $60-120$ دقیقه پس از افزودن ایزوسیانات انجام می‌شود. تغییرات ساختاری در طیف HNMR نیز

- polymerization catalysts and polymer additives based on Tin(II) salts and Tin(IV) compounds. *ACS Chemical Health & Safety*. 2025 Sep 25;32(6):677-89.
21. Park H, Gong M-S, Knowles JC. Catalyst-free synthesis of high elongation degradable polyurethanes containing varying ratios of isosorbide and polycaprolactone: physical properties and biocompatibility. *J Mater Sci Mater Med*. 2013 24:281-294.
22. Shcherbakov AB, Reukov V V, Yakimansky A V. CeO₂ nanoparticle-containing polymers for biomedical applications: A review. *Polymers*. 2021 (Basel) 13:924.
23. Garin M, Tighzert L, Vroman I, Marinkovic S, Estrine B. The kinetics of poly(butylene succinate) synthesis and the influence of molar mass on its thermal properties. *J Appl Polym Sci*. 2014 Aug 15;131(16).
24. Zanca A, De Santis S, Scorza A, Sciuto SA, Sotgiu G, Orsini M. A preliminary study on the importance of normalization methods in Infrared microspectroscopy for biomedical applications. *24th IMEKO TC4 International Symposium 22nd International Workshop on ADC and DAC Modelling and Testing*. 2020 Palermo, Italy.
25. Li JW, Lee HT, Tsai HA. Synthesis and properties of novel polyurethanes containing long-segment fluorinated chain extenders. *Polymers*. 2018 (Basel) 10:1292.
26. Phua YJ, Chow WS, Mohd Ishak ZA. Reactive processing of maleic anhydride-grafted poly(butylene succinate) and the compatibilizing effect on poly(butylene succinate) nanocomposites, *eXPRESS Polymer Letters*. 2013 7(4) 340-354.
27. Asensio M, Ferrer JF, Nohales A, Culebras M, Gómez CM. The role of diisocyanate structure to modify properties of segmented polyurethanes, *Materials*. 2023, 16, 1633.
28. Yin S, Xia Y, Jia Q, Hou ZS, Zhang N. Preparation and properties of biomedical segmented polyurethanes based on poly(ether ester) and uniform-size diurethane diisocyanates, *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 2017 Jan 2;28(1):119-38.
29. Radice S, Bradley M. Time-based FT-IR analysis of curing of polyurethanes. *Thermo Fisher Scientific, Application*. 2007 Note 51255.
30. Mora-Murillo LD, Orozco-Gutierrez F, Vega-Baudrit J, González-Paz RJ. Thermal-mechanical characterization of polyurethane rigid foams: Effect of modifying bio-polyol content in isocyanate prepolymers. *J Renew Mater*. 2017 5:220-230.
31. Reignier J, Méchin F, Sarbu A. Chemical gradients in PIR foams as probed by ATR-FTIR analysis and consequences on fire resistance. *Polym Test*. 2021 93:10-1016.
32. Wang G, Mu Q, Chen T, Wang Y. Synthesis, characterization and photoluminescence of CeO₂ nanoparticles by a facile method at room temperature, *Journal of Alloys and Compounds*. 2010 493:202-207.
33. Jin T, Zhou M, Hu S. Effect of molecular weight on the properties of poly(butylene succinate). *Chinese Journal of Polymer Science*. 2014 32:953-960.
34. da Costa VC, dos Santos ERF, de Souza Jr FG. Poly(butylene succinate) molar mass calculation by GPC and 1H-NMR. *Macromol Symp*. 2021 398:2000216.
35. Hood MA, Wang B, Sands JM. Morphology control of segmented polyurethanes by crystallization of hard and soft segments. *Polymer (Guildf)*. 2010 51:2191-2198.
36. Verhoyen O, Dupret F, Legras R. Isothermal and nonisothermal crystallization kinetics of polyethylene terephthalate: mathematical modeling and experimental measurement. *Polym Eng Sci*. 1998 38:1594-1610.
37. Gaonkar AA, Murudkar VV, Deshpande VD. Comparison of crystallization kinetics of polyethylene terephthalate (PET) and reorganized PET. *Thermochim Acta*. 2020
- A, Pugliese D, Milanese D, Sciancalepore C. Preparation and characterization of PBAT-based biocomposite materials reinforced by protein complex microparticles. *Materials Proceedings*. 2021 Dec 2;7(1):20.
5. de Matos Costa AR, Crocitti A, Hecker de Carvalho L, Carroccio SC, Cerruti P, Santagata G. Properties of biodegradable films based on poly(butylene succinate) (PBS) and poly(butylene a-co-terephthalate) (PBAT) blends. *Polymers*. 2020 Oct 10;12(10):2317.
6. Aminyan R, Garmabi H, Katbab AA. Supertough shape memory bionanocomposites of thermoplastic vulcanizates based on PLA- EVA and cellulose nanocrystal. *J Polym Environ*. 2024 Oct;32(10):5272-89.
7. Kalantari M, Makaremy MA, Bazrpash S. Hybrid nanocomposites of PCL-PLA with graphene and cellulose nanocrystal to prepare foams for bone egeneration. *Polym Adv Technol*. 2025 36:e70115.
8. Wachirahuttapong S, Thongpin C, Sombatsompop N. Effect of PCL and compatibility contents on the morphology, crystallization and mechanical properties of PLA/PCL blends. *Energy Procedia*. 2016 89:198-206.
9. Nourany M, Aminyan R, Fahimi M, Kargaran F, Alghazali SM. Thermoplastic vulcanizates of PBS- EVA and cellulose nanocrystal: A comprehensive experimental study on the mechanical, rheological and shape memory behavior. *J Polym Environ*. 2025 Aug;33(8):3699-715.
10. Al-Itry R, Lamnawar K, Maazouz A. Effect of the simultaneous biaxial stretching on the structural and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends at rubbery state. *Eur Polym J*. 2015 68:288-301.
11. Ranjbar HA, Nourany M, Mollavali M. Stimuli-responsive polyurethane bionanocomposites of poly (ethylene glycol)/poly (ε-caprolactone) and [poly (ε-caprolactone)-grafted-] cellulose nanocrystals. *Polym Adv Technol*. 2021 32:76-86.
12. Rafiqah SA, Khalina A, Harmaen AS, Tawakkal IA, Zaman K, Asim M, Nurrazi MN, Lee CH. A review on properties and application of bio-based poly(butylene succinate). *Polymers*. 2021 Apr 29;13(9):1436.
13. Tcharkhtchi A, Abdallah-Elhirtsi S, Ebrahimi K. Some new concepts of shape memory effect of polymers. *Polymers*. 2014 (Basel) 6:1144-1163.
14. Ma Z, Hong Y, Nelson DM. Biodegradable polyurethane ureas with variable polyester or polycarbonate soft segments: Effects of crystallinity, molecular weight, and composition on mechanical properties. *Biomacromolecules*. 2011 12:3265-3274.
15. Chen K-S, Leon Yu T, Chen Y-S. Soft-and hard-segment phase segregation of polyester-based polyurethane. *Journal of Polymer Research*. 2001 8:99-109.
16. Abouimehrizi E, Makaremy MA, Bazrpash S, Noormohammadi F, Darestani YR, Nourany M. Synthesis of high-modulus thermoset PUs of PCL-PTMG/CNW biomaterials with different soft domain architecture and composition for high shape memory performance. *Cellulose*. 2022 Nov;29(16):8651-74.
17. Wu H, Xie H, Tian X. Hard, tough and fast self-healing thermoplastic polyurethane. *Prog Org Coat*. 2021 159:106409.
18. Wang Y, Zhu M, Hao C. Development of semi-crystalline polyurethane with self-healing and body temperature-responsive shape memory properties. *Eur Polym J*. 2022 167:111060.
19. Huang H, Pang H, Huang J. Influence of hard segment content and soft segment length on the microphase structure and mechanical performance of polyurethane-based polymer concrete. *Constr Build Mater*. 2021 284:122388.
20. Kricheldorf HansR, Weidner SM. About the toxicity of

- 683:178472.
38. Torrens-Serra J, Venkataraman S, Stoica M, Kuehn U, Roth S, Eckert J. Non-isothermal kinetic analysis of the crystallization of metallic glasses using the master curve method. *Materials*. 2011 4:2231–2243.
 39. Sheikh Nezhad Moghadam A, Rafizadeh M, Afshar Taromi F. Non-isothermal crystallization kinetics of polyethylene terephthalate: a study based on Tobin, Hay and Nakamura model, *Iranian Polymer Journal*, 2022, 25 Oct.
 40. Liu G-C, Zhang W-Q, Zhou S-L. Improving crystallization and processability of PBS via slight cross-linking. *RSC Adv*. 2016 6:68942–68951.
 41. Tsen WC, Chuang FS. Phase transition and domain morphology of siloxane-containing hard-segmented polyurethane copolymers. *J Appl Polym Sci*. 2006 101:4242–4252.
 42. Korley LTJ, Pate BD, Thomas EL, Hammond PT. Effect of the degree of soft and hard segment ordering on the morphology and mechanical behavior of semicrystalline segmented polyurethanes. *Polymer (Guildf)*. 2006 47:3073–3082.