

## مروری بر شبکه‌های پلی‌یورتان اپوکسی و نانوکامپوزیت آن‌ها

سوزان ابریشمی<sup>۱</sup>، زهرا مقصود<sup>۱\*</sup>

۱ مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی شیمی

### چکیده ...

با نگاهی گذرا به پلیمرهای مورد استفاده در صنایع، می‌توان دریافت که اپوکسی یکی از پرکاربردترین آن‌هاست. استحکام مکانیکی بالا، مقاومت خوب نسبت به مواد شیمیایی و سهولت کاربرد، این ماده را به گزینه‌ای مناسب برای تولید بسیاری از محصولات نظیر چسب‌ها، کف‌پوش‌ها، عایق‌ها و غیره تبدیل کرده است. با این حال در بسیاری از مواقع، مقاومت کم اپوکسی نسبت به ضربه منجر به ایجاد محدودیت‌هایی در به‌کارگیری این ماده می‌شود. از طرفی دیگر، پلی‌یورتان پلیمری نرم و منعطف است که ذاتاً دارای خواص میرایی و حافظه‌شکلی است. این پلیمر نسبت به اپوکسی مقاومت بالایی در برابر ضربه، ساییدگی یا خراش از خود نشان می‌دهد. بر این اساس انتظار می‌رود که با ایجاد شبکه این دو پلیمر بتوان به خواص مکانیکی، میرایی و حافظه‌شکلی مطلوبی دست یافت. در این مطالعه سعی بر آن شده است که ضمن بررسی اهداف ساخت این دسته از شبکه‌ها، راه‌های تقویت آن‌ها و اثراتی که بر خواص مکانیکی، میرایی یا حافظه‌شکلی داشته‌اند مورد ارزیابی قرار گیرد.

### واژه‌های کلیدی:

اپوکسی،  
پلی‌یورتان،  
میرایی،  
حافظه‌شکلی،  
کامپوزیت

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

maghsoud@um.ac.ir

## امقدمه

اپوکسی-پلی یورتان از پتانسیل بالایی در میرایی صوت، ضربه یا امواج برخوردارند. در سال ۲۰۰۳ شی و همکاران [۶] موفق به ساخت IPN های اپوکسی-پلی یورتان به صورت امولسیون شدند و خواص میرایی آن را بررسی کردند. مطابق نتایج پژوهش آنها می توان اظهار کرد که سامانه های امولسیون IPN های اپوکسی-پلی یورتان نیز از خواص میرایی کاملاً بالایی برخوردارند. با بررسی سیر پژوهش های صورت گرفته در این زمینه می توان چنین برداشت کرد که در اوایل سده ۲۱ میلادی و ظهور فناوری نانو، به کارگیری نانوذرات در ساخت IPN ها به موضوعی جذاب در میان محققان تبدیل شده است. پژوهش چن و همکاران [۷] در سال ۲۰۱۱ از جمله نخستین اقداماتی بود که در این زمینه صورت گرفته است. در این پژوهش تأثیر افزودن نانولوله های کربنی به IPN های اپوکسی-پلی یورتان بر روی خواص مکانیکی، حرارتی و میرایی بررسی شده است. علاوه بر این پژوهش، مطالعات و تحقیقات گسترده دیگری در زمینه افزودن مواد مختلف به IPN های اپوکسی-پلی یورتان صورت گرفته است که بررسی آنها هدف اصلی بحث این مقاله خواهد بود. در سال ۲۰۱۳ لو و همکاران دست به اقدام جدیدی در زمینه IPN های اپوکسی-پلی یورتان زده، خواص حافظه شکلی این سامانه را مورد ارزیابی قرار داده اند. شکل ۱ بیانگر سیر موضوعی تحقیقات انجام شده در زمینه IPN های اپوکسی-پلی یورتان در طول سال های گذشته است. با توجه به شکل ۱ و توضیحات فوق می توان اظهار کرد که به کارگیری نانوذرات مختلف در ساخت IPN های اپوکسی-پلی یورتان و همچنین ساخت این دسته از IPN ها به منظور دستیابی به خاصیت حافظه شکلی از جدیدترین موضوعات تحقیقاتی این حوزه است.

## ۲ بررسی شبکه های متشکل از اپوکسی و پلی یورتان

همان طور که پیش از این به آن اشاره شد، در پژوهش های فعلی اهداف ساخت IPN های اپوکسی-پلی یورتان به سه دسته کلی بهبود خواص مکانیکی، ایجاد خواص میرایی و ایجاد خواص حافظه شکلی تقسیم می شود. در ادامه هر یک از مواد ذکر شده مورد بررسی قرار می گیرد.

### ۲-۱ بهبود خواص مکانیکی

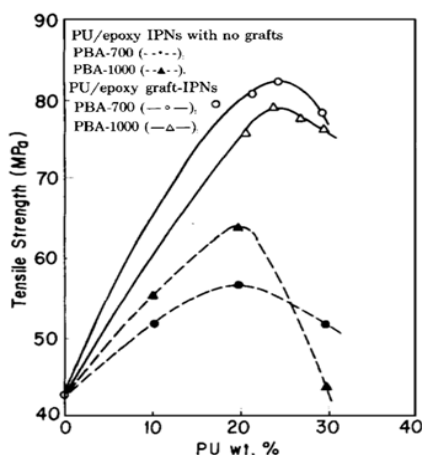
اپوکسی پلیمری با استحکام و مقاومت کششی بالا است. با این حال مقاومت کم این پلیمر نسبت به ضربه و شکننده بودن آن منجر به ایجاد محدودیت هایی در کاربردهای مختلف شده است. از طرفی دیگر، زنجیره های پلی یورتان از انعطاف بالایی برخوردار بوده، منجر به مقاومت این پلیمر نسبت به ضربه

اپوکسی با دارا بودن مدول و استحکام بالا به عنوان یکی از پرکاربردترین پلیمرهای مورد استفاده در صنایع مختلف شناخته می شود. با این حال شکننده بودن (Brittleness) و مقاومت کم آن نسبت به ضربه (Low Impact Strength) از جمله معایبی هستند که در بسیاری از موارد به کارگیری این ماده را با محدودیت هایی مواجه ساخته است. بر همین اساس تا کنون به منظور رفع این محدودیت ها مطالعات زیادی در خصوص اصلاح اپوکسی و افزایش چقرمگی آن صورت گرفته است. نتایج این مطالعات حاکی از آن است که افزودن نانوذرات، پلیمرهای گرمانرم و الاستومرها به رزین اپوکسی می تواند در بهبود چقرمگی و ضربه پذیری این پلیمر موثر باشد [۱ و ۲]. در این بین، پلی یورتان به سبب انعطاف پذیری و کشسانی بالا گزینه ای مناسب برای اصلاح اپوکسی به شمار می رود. بررسی ها نشان می دهد که افزودن پلی یورتان به اپوکسی منجر به افزایش ازدیاد طول در نقطه شکست و بهبود چقرمگی در این پلیمر می شود. به منظور ایجاد سامانه های پلیمری اپوکسی-پلی یورتان راهکارهای متعددی ارائه شده است که یکی از موثرترین آنها، ایجاد شبکه های درهم تنیده پلیمری Interpenetrating Polymer Networks)) یا به اختصار IPN است. به ترکیب دو یا چند پلیمر که حداقل یکی از آنها در کنار سایر پلیمرها شبکه ای شود، IPN گفته می شود. امروزه IPN ها در قالب محصولات لاتکس یا به شکل توده قابل سنتز و استفاده هستند. نخستین IPN اپوکسی-پلی یورتان توسط فریش و همکاران در سال ۱۹۷۴ با موفقیت سنتز شد [۳]. پس از آن پژوهش های زیادی در راستای بهبود امتزاج پذیری پلی یورتان و اپوکسی در ساختار شبکه ای صورت گرفته است. برای این کار از پیش ماده های مختلف برای سنتز پلی یورتان بهره گرفته است. در سال ۱۹۹۰ شی و همکاران [۴] موفق به ساخت هدفمند IPN های اپوکسی پلی یورتان شدند و تأثیر ایجاد شبکه را بر خواص مکانیکی سامانه مورد مطالعه قرار دادند. شایان گفتن است که با شبکه کردن اپوکسی در کنار پلی یورتان علاوه بر بهبود چقرمگی می توان به خواص مهندسی ویژه ای نظیر میرایی (Damping) و حافظه شکلی (Shape-Memory) نیز دست یافت که منجر به ایجاد کاربرد گسترده ای این مواد در صنایع هوافضا، خودرو، تجهیزات پزشکی، ساختمان سازی و غیره شده است. در سال ۱۹۹۹ چرن و همکاران [۵] موفق به ساخت نوع دیگری از IPN های اپوکسی-پلی یورتان شدند و علاوه بر خواص مکانیکی، خواص میرایی آنها را مورد ارزیابی قرار دادند. نتایج این گروه حاکی از آن بود که سامانه های



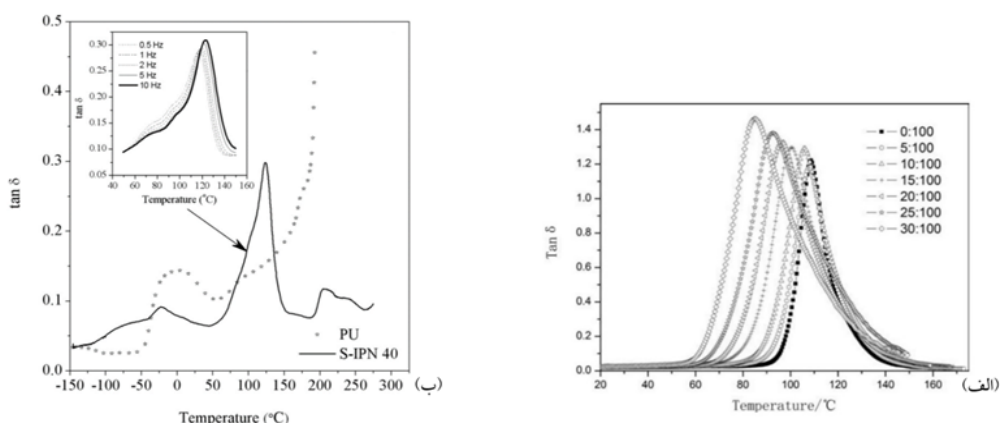
شکل ۱ سیر زمانی تحقیقات صورت گرفته بر روی IPN های اپوکسی-پلی‌یورتان

اپوکسی خالص دارد. این موضوع محدودیت‌های جدیدی در به کارگیری محصول به دست آمده ایجاد می‌کند. سان و همکاران [۹] به منظور رفع این مشکل از پلی‌یورتان‌هایی با درصد بالای جزء سخت استفاده کرده‌اند. این گروه با استفاده از ترکیب آروماتیک پیروملیتیک دی‌انیدرید (Pyromellitic Dianhydride)، تعداد گروه‌های انتهایی NCO را افزایش داده، موفق به افزایش مقدار قطعات سخت ایزوسیانات در ساختار شبکه اپوکسی-پلی‌یورتان نهایی شده‌اند. نتایج اندازه‌گیری تنش-کرنش نمونه‌های ساخته شده در این پژوهش بیان‌گر بهبود چقرمگی و ازدیاد طول IPN تولید شده است. همچنین، نتایج تحلیل تجزیه گرماوزنی (Thermal Gravimetry Analysis) در این پژوهش نیز نشان می‌دهد دمای تخریب حرارتی IPN ساخته شده حدود ۱۳۰ درجه بالاتر از دمای تخریب حرارتی اپوکسی خالص است.



شکل ۲ منحنی استحکام کششی بر حسب درصد پلی‌یورتان در نمونه‌های شبکه‌ای و غیر شبکه‌ای اپوکسی-پلی‌یورتان ساخته شده به کمک پلی‌یورتان با بخش‌های نرم کوتاه (PBA-700) و پلی‌یورتان با بخش‌های نرم طولیل‌تر (PBA-1000) [۸].

می‌شود. در حالی که استحکام نسبتاً پایین و مقاومت کم آن نسبت به رطوبت منجر به کاهش محبوبیت این پلیمر در برخی از صنایع شده است. بر این اساس انتظار می‌رود که بتوان با ایجاد IPN های اپوکسی-پلی‌یورتان ضمن رفع نقاط ضعف هر یک از این دو پلیمر، ساختاری چقرمه و مقاوم به دست آورد. در این راستا شی و همکاران [۸] با استفاده از پیش‌ماده‌های پلی‌بوتیلن آدیپات (Polybutylene Adipate) و پلی‌آل پلی‌اکسی پروپیلن (Polyoxypropylene) پیش‌پلیمر پلی‌یورتان را سنتز کرده، پس از ترکیب آن با رزین اپوکسی موفق به تولید IPN های اپوکسی-پلی‌یورتان شده‌اند. برای ساخت نمونه PBA70 از پلی‌یورتانی با بخش‌های نرم کوتاه‌تر و برای ساختن نمونه PBA1000 از پلی‌یورتانی با بخش‌های نرم طولیل‌تر استفاده شده است. شکل ۲ نشان‌دهنده استحکام کششی (Tensile Strength) نمونه‌های شبکه‌ای شده و شبکه‌نشده در این پژوهش است. همان‌طور که مشخص است ایجاد شبکه و اتصالات عرضی در سامانه‌ی اپوکسی-پلی‌یورتان تأثیر بسزایی در بهبود استحکام کششی داشته است. علاوه بر آن نتایج نشان می‌دهد که افزایش درصد پلی‌یورتان در سامانه ابتدا منجر به بهبود استحکام کششی شده است و پس از آن استحکام را کاهش داده است. علت این امر آن است که در ابتدا با افزایش پلی‌یورتان چگالی شبکه افزایش یافته است. با این حال با توجه به استحکام کششی پایین‌تر این پلیمر نسبت به اپوکسی، با افزایش بیش از حد این پلیمر در سامانه، استحکام کششی نمونه افت پیدا می‌کند. همچنین از مقایسه دو نمونه شبکه‌شده PBA700 و PBA1000 می‌توان اظهار کرد که وجود بخش‌های نرم کوتاه‌تر در زنجیره‌ی پلی‌یورتان منجر به بهبود استحکام کششی می‌شود. به طور کلی اگرچه تشکیل IPN های اپوکسی-پلی‌یورتان منجر به بهبود چقرمگی رزین اپوکسی می‌شود، در بسیاری از پژوهش‌ها مشاهده شده است که به دلیل پایداری حرارتی کم پلی‌یورتان، سامانه به دست آمده مقاومت حرارتی کم‌تری نسبت به رزین



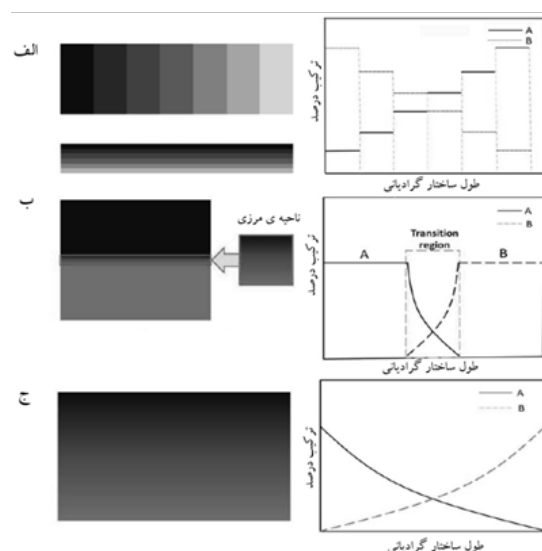
شکل ۳ منحنی  $Tan\delta$  بر حسب دما برای IPN های اپوکسی-پلی یورتان با نسبت ۰ تا ۳۰٪ پلی یورتان (الف) و منحنی  $Tan\delta$  بر حسب دما برای نمونه‌ی پلی یورتان خالص (PU) و IPN اپوکسی-پلی یورتان (S-IPN40) (ب) [۱۰ و ۱۱].

درصد پلی یورتان است. همان‌طور که مشخص است، ایجاد IPN نه تنها مقدار عامل اتلاف در اپوکسی را افزایش می‌دهد، بلکه منجر به گسترده‌تر شدن بازه‌ی دمایی عوامل اتلاف بالای ۰/۳ نیز می‌شود. علاوه بر آن نتایج نشان می‌دهد که با افزایش درصد پلی یورتان در سامانه تا میزان ۳۰ درصد وزنی (نمونه‌ی ۳۰:۱۰۰)، خواص میرایی بهبود پیدا می‌کند که علت این امر انعطاف پذیری بالای پلی یورتان و افزایش تحرک سامانه است [۱۰]. کریستیا و همکاران [۱۱] برای بررسی خواص میرایی IPN های اپوکسی-پلی یورتان، با استفاده از پلی اتیلن آدیپات (Polyethylenadipatediol) و دی‌فیل متان ۴ و ۴ دی ایزوسیانت (4,4-Diphenyl-methane Diisocyanate) پیش پلیمر پلی یورتان را سنتز کردند. سپس پیش پلیمر سنتز شده را با رزین اپوکسی ترکیب کرده، IPN های اپوکسی-پلی یورتان را سنتز کردند. شکل ۳-بیانگر نتایج آزمون DMA در این پژوهش است که در آن نمودار PU نشان‌دهنده نتیجه آزمون نمونه پلی یورتان خالص و نمودار S-IPN40 نشان‌دهنده نتیجه آزمون برای نمونه IPN اپوکسی-پلی یورتان است. مطابق این شکل تشکیل IPN اپوکسی-پلی یورتان منجر به افزایش ارتفاع قله اتلاف می‌شود در حالی که اثر چندان بر پهنای قله ندارد. در نتیجه می‌توان اظهار کرد که با تشکیل IPN های اپوکسی-پلی یورتان می‌توان در هر یک از این دو پلیمر خواص میرایی مطلوبی را به ظهور رساند. الوی و همکاران [۱۲] طی ایده‌ای خلاقانه در راستای بهبود خواص میرایی IPN های اپوکسی-پلی یورتان، ساختاری گرادپانی از آن‌ها را ایجاد کرده‌اند. به‌طور کلی در این دسته از ساختارها به تدریج ترکیب درصد یک جزء کاهش یافته و ساختار، غنی از جزء دیگر می‌شود.

## ۲-۲ ایجاد خواص میرایی

میرایی خاصیتی است که منجر به کاهش دامنه‌ی نوسانات در سامانه‌های نوسانی می‌شود. به عبارتی موادی که چنین خاصیتی دارند قادر خواهند بود تا با جذب صوت، ضربه یا امواج، مانع از انتشار آن‌ها در محیط اطراف شوند. ساختار پلیمرها به آن‌ها این امکان را می‌دهد تا با جذب نوسانات و صرف انرژی جذب شده برای حرکت زنجیرهای خود، چنین خواصی را از خود نشان دهند. چنین فرایندی زمانی عملی می‌شود که زنجیرها توانایی جذب انرژی نوسانات و حرکت داشته باشند. با توجه به این موضوع انتظار می‌رود که پلیمرها در محدوده دمای انتقال شیشه‌ای خود چنین خواصی را بروز دهند. با این حال مشاهدات نشان می‌دهد که بسیاری از پلیمرها در این دما نیز قادر به میرا کردن نوسانات نیستند. علت این امر کم بودن بازه دمای انتقال شیشه‌ای آن‌ها است. بنابراین با وجود ویژگی‌های ساختاری منحصربه‌فرد پلیمرها و پتانسیل بالای آن‌ها در میرایی نوسانات، نیاز است تا اصلاحاتی در بازه دمای انتقال شیشه‌ای آن‌ها صورت گیرد. یکی از مرسوم‌ترین روش‌های افزایش این محدوده، ترکیب دو یا چند پلیمر با دماهای انتقال شیشه‌ای متفاوت است. در این بین، ایجاد IPN بیش‌ترین اثر را بر خواص میرایی داشته است. به‌طور معمول ارزیابی خواص میرایی توسط آزمون دینامیکی-مکانیکی (Dynamic Mechanical Analysis) یا به اختصار DMA صورت می‌گیرد. به طوری که هر چه عامل اتلاف بزرگ‌تر و بازه‌ای که در آن مقدار این عامل ( $\tan\delta$ ) بیش‌تر از ۰/۳ باشد گسترده‌تر شود، خواص میرایی بهتر خواهد بود. شکل ۳-الف بیانگر نتایج آزمون DMA اپوکسی خالص و IPN های ساخته شده با نسبت‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰

در چرخه حافظه شکلی آشنا شد. در ساده‌ترین حالت، چرخه حافظه شکلی را می‌توان مجموعه‌ای از چهار فرایند متوالی دانست. مطابق شکل ۵ نخستین فرایند این چرخه شکل‌دهی (Shaping) نام داشته، و طی آن ضمن افزایش دمای نمونه تا بالای دمای انتقال، شکل نمونه در اثر اعمال تنش تغییر می‌کند. دمای انتقال ذکر شده در توضیحات فوق، حداقل دمایی است که در آن زنجیرها قابلیت تحرک داشته باشند. در IPN‌های اپوکسی-پلی‌یورتان این دما همان دمای انتقال شیشه‌ای سامانه بوده، به کمک روش‌هایی نظیر آزمون DMA، گرماسنجی روبشی تفاضلی (Differential Scanning Calorimetry) یا به اختصار DSC و گرما-مکانیکی (Thermomechanical Analysis) یا به اختصار TMA قابل اندازه‌گیری است. دومین مرحله از چرخه، تثبیت شکل (Shape Fixing) نام دارد. در این مرحله ابتدا در تنش ثابت دما کاهش پیدا می‌کند تا امکان تحرک از زنجیرها گرفته شود. با تثبیت زنجیرها و در نتیجه شکل نمونه، طی سومین مرحله چرخه، تنش اعمالی حذف می‌شود. این مرحله حذف نیرو (DeLoading) نامیده می‌شود. آخرین مرحله، بازیابی (Recovery) نام دارد و در آن بدون اعمال هیچ‌گونه تنش خارجی دمای نمونه تا دمای انتقال افزایش پیدا می‌کند. بنابراین زنجیرها مجدداً حرکت کرده، شکل اولیه خود را بازیابی می‌کنند. نکته مهم آن است که برای طی کردن چرخه فوق دو نیاز اساسی وجود دارد. نخستین شرط وجود نقاطی ثابت برای بازگرداندن پلیمر به شکل اولیه است. بخش‌های سخت زنجیرهای پلیمری یا نقاط اتصال در شبکه‌های پلیمری می‌توانند چنین نقشی را ایفا کنند. شرط دوم وجود بخش‌های متحرک است. این بخش‌ها با حرکت خود امکان شکل‌دهی به پلیمر را در اولین مرحله هر چرخه فراهم کرده، سپس در آخرین مرحله چرخه منجر به بازیابی شکل اولیه می‌شوند. با بررسی ساختار IPN‌های اپوکسی-پلی‌یورتان می‌توان دریافت که این سامانه‌ها هر دو شرط لازم را برای طی کردن چرخه حافظه شکلی را دارند. به طوری که وجود اتصالات عرضی میان این دو پلیمر شرط اول و وجود بخش‌های منعطف پلی‌یورتان در بین نقاط اتصال، شرط دوم را تأیید می‌کند. در این بین، IPN‌هایی که با استفاده از پلی‌یورتان پر شاخه (Hyper Branched Polyurethane) ساخته می‌شوند، در فراهم کردن این دو شرط بهتر عمل کرده، از خواص حافظه شکلی بالاتری برخوردارند. خاصیت حافظه شکلی توسط دو پارامتر بازده تثبیت شکل در زیر دمای انتقال (Shape Fixity Ratio) یا  $R_f$  و بازده بازیابی شکل در بالای دمای انتقال (Shape Recovery Ratio) یا  $R_r$  ارزیابی می‌شود. دو پارامتر مذکور به کمک روابط ۱ و ۲ به دست می‌آیند.

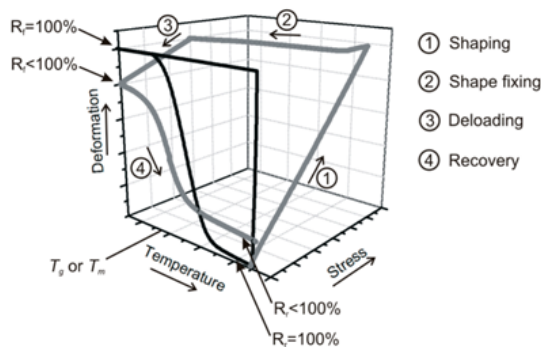


شکل ۴ ساختار گرادینانی IPN‌های اپوکسی-پلی‌یورتان به صورت لایه به لایه (الف)، دو لایه (ب) و تدریجی (ج) [۱۲].

در پژوهش انجام شده سه نوع ساختار گرادینانی مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند. مطابق شکل ۴-الف در نخستین ساختار، ترکیب درصد به صورت لایه به لایه تغییر می‌کند. به طوری که غلظت اجزا در هر لایه ثابت و مستقل از لایه‌های دیگر است. دومین ساختار گرادینانی از دو بخش اصلی غنی از اپوکسی و غنی از پلی‌یورتان تشکیل شده است و این دو بخش توسط مرز باریکی از یکدیگر متمایز می‌شوند. شکل ۴-ب نشان‌دهنده طرح‌واره این نوع ساختار است. در سومین ساختار گرادینانی، مطابق شکل ۴-ج، تغییرات تدریجی در غلظت اجزا مشاهده می‌شود. به گفته این گروه در سامانه‌های اپوکسی-پلی‌یورتان، محدوده دمایی ۲۳/۲ تا ۱۱۶/۷ درجه سانتی‌گراد به عنوان معیاری مرسوم برای بررسی عملکرد میراگرهای صوتی محسوب می‌شود که در ساختار گرادینانی دیده می‌شود.

## ۲-۳ ایجاد خواص حافظه شکلی

پلیمرهای حافظه دار از جمله مواد هوشمندی هستند که پس از اعمال هرگونه تغییر شکل بر روی آن‌ها، قادر خواهند بود با پاسخ به محرک‌های خارجی شکل اولیه خود را بازیابی کنند. در بین محرک‌های مختلف نظیر تغییرات دما، تابش طول موج مرئی و غیرمرئی، تماس با حلال، اعمال میدان مغناطیسی و غیره، پاسخ‌دهی به تغییرات دما در میان پلیمرها از همه رایج‌تر است. برای بررسی ارتباط ساختار IPN‌های اپوکسی-پلی‌یورتان با این خاصیت، ابتدا لازم است تا با فرایند تغییر و بازیابی شکل



شکل ۵ چرخه چهار مرحله‌ای حافظه شکلی برای سامانه پلیمری حافظه‌دار.

IPN با رویکرد بهبود چقرمگی ساخته می‌شود، ممکن است پایداری حرارتی آن افت پیدا کند. همچنین ممکن است به منظور دستیابی به خواصی مطلوب، برخی از پارامترها نظیر دمای انتقال، مقاومت به ضربه و غیره از حدود مورد نظر برای کاربردهای خاص خارج شوند. به عنوان مثال برای بهبود خواص حافظه شکلی نیاز است تا چگالی شبکه در IPN افزایش یابد. از طرفی دیگر، با افزایش چگالی شبکه دمای انتقال نیز افزایش پیدا می‌کند. این امر به عنوان محدودیت باعث می‌شود که IPN مورد نظر در بسیاری از کاربردها، به دلیل دمای انتقال بالا کارایی لازم را نداشته باشد. به این ترتیب با پیشرفت تدریجی ساخت سامانه‌های IPN در سال ۲۰۱۰ میلادی، نیاز به عواملی که محدودیت‌های ذکر شده را رفع کنند افزایش یافت. این موضوع که با ظهور فناوری نانو همراه شد، توجه بسیاری از پژوهشگران را به سمت استفاده از نانوذرات مختلف و تهیه IPN‌های کامپوزیتی جلب کرد. در ادامه این مطلب تعدادی از IPN‌های کامپوزیتی ساخته شده بررسی خواهند شد.

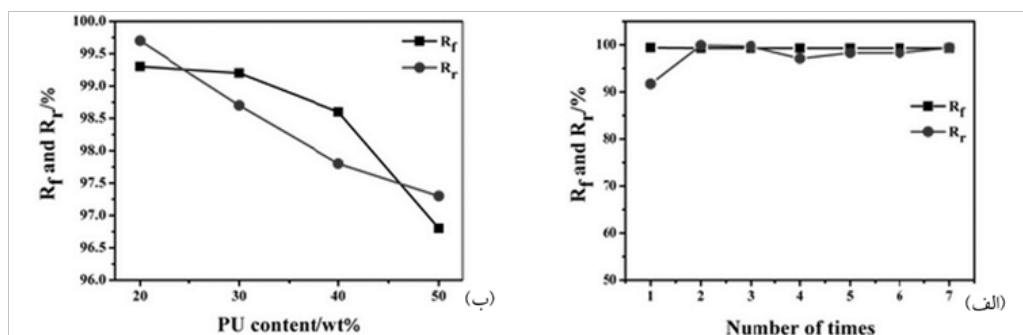
$$R_f = \frac{\epsilon_f - \epsilon_0}{\epsilon_m - \epsilon_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$R_r = \frac{\epsilon_m - \epsilon_i}{\epsilon_m - \epsilon_0} \times 100\% \quad (2)$$

در این روابط  $\epsilon_m$  بیانگر حداکثر کرنش در چرخه  $N$ ام پس از خنک شدن و پیش از حذف تنش است.  $\epsilon_u$  کرنش تثبیت شده در نمونه پس از حذف تنش در همان چرخه و  $\epsilon_r$  کرنش باقی مانده در نمونه پس از بازیابی شکل دائمی است [۱۳]. شکل ۶-الف بیانگر میزان بازده تثبیت و بازیابی شکل در نمونه‌ای از IPN‌های اپوکسی-پلی‌یورتان در ۷ چرخه حافظه شکلی است. همان‌طور که مشخص است میزان این دو پارامتر در IPN اپوکسی-پلی‌یورتان بالای ۹۶٪ است که بیانگر پتانسیل بالای آن‌ها در ارائه خواص حافظه شکلی است. از شکل ۶-ب می‌توان این‌گونه برداشت کرد که افزایش درصد پلی‌یورتان در IPN منجر به کاهش خواص حافظه شکلی می‌شود [۱۴]. علت این امر را می‌توان به افزایش فاز نرم و کاهش فاز سخت یا چگالی شبکه نسبت داد که معادل کاهش نقاط اتصال و عوامل بازگرداننده سامانه به شکل اولیه است. جدول ۱ بیانگر تعدادی از پژوهش‌های انجام شده در این زمینه و شرح مختصر آن‌ها است.

### ۳ نانوکامپوزیت‌های شبکه‌های اپوکسی-پلی‌یورتان

همان‌طور که پیش از این بیان شد، ساخت IPN‌های اپوکسی-پلی‌یورتان منجر به ایجاد خواصی نظیر میرایی، حافظه شکلی، چقرمگی و غیره می‌شود. با این حال نتایج نشان می‌دهد که حین ساخت IPN‌ها با وجود بهبود بسیاری از خواص، برخی از خواص دیگر افت خواهند کرد. به عنوان مثال زمانی که



شکل ۶ میزان بازده تثبیت ( $R_r$ ) و بازیابی شکل ( $R_f$ ) IPN‌های اپوکسی-پلی‌یورتان بر حسب تعداد چرخه‌های حافظه شکلی (الف) و میزان بازده تثبیت و بازیابی شکل بر حسب درصد پلی‌یورتان موجود در IPN‌ها (ب) [۱۴].

جدول ۱ پژوهش‌های صورت گرفته در زمینه IPN‌های اپوکسی-پلی‌یورتان با هدف بررسی خواص حافظه شکلی.

سال	شرح مختصر فرآیند ساخت	شرح مختصر نتایج	مرجع
۲۰۰۹	تولید پیش‌پلیمر پلی‌یورتان پر شاخه با استفاده از روغن دانه‌های گیاهی، ۴ و ۲ تولوئن دی‌ایزوسیانات، پلی‌کاپرولاکتون دی‌آل (Polycaprolactone diol) و سپس ایجاد IPN اپوکسی-پلی‌یورتان	بهبود پایداری حرارتی با افزایش اپوکسی، کاهش میزان تورم با افزایش اپوکسی، افزایش استحکام کششی با افزایش اپوکسی، تا ۹۸٪ بازیابی شکل در دمای ۷۰ درجه	[۱۵]
۲۰۱۲	استفاده از پیش‌پلیمر پلی‌یورتان آماده، رزین اپوکسی و عامل پخت آمین اصلاح شده برای ایجاد IPN اپوکسی-پلی‌یورتان	افزایش استحکام کششی و کاهش سرعت بازیابی شکل با افزایش میزان عامل پخت، کاهش استحکام کششی و دمای انتقال شیشه‌ای با افزایش پلی‌یورتان، تا ۱۰۰٪ قابلیت بازیابی شکل	[۱۶]
۲۰۱۶	تولید IPN اپوکسی-پلی‌یورتان به صورت فوم با استفاده از پیش‌پلیمر پلی‌یورتان آماده و رزین اپوکسی	افزایش قابلیت تثبیت شکل با افزایش درصد اپوکسی و امتزاج پذیری دو پلیمر باهم، تا ۱۰۰٪ قابلیت بازیابی شکل، تا ۹۵٪ قابلیت تثبیت شکل	[۱۷]
۲۰۱۸	تولید پیش‌پلیمر پلی‌یورتان با استفاده از پلی‌کاپرولاکتون دی‌آل با وزن مولکولی‌های متفاوت، ۱ و ۶ هگزا متیلن دی‌ایزوسیانات و سپس ایجاد IPN اپوکسی-پلی‌یورتان	افزایش درصد بلورینگی و دمای انتقال شیشه‌ای با افزایش وزن مولکولی پلی‌کاپرولاکتون دی‌آل، تا ۸۵٪ قابلیت بازیابی شکل، تا ۹۸٪ قابلیت تثبیت شکل	[۱۸]
۲۰۲۰	تولید پیش‌پلیمر پلی‌یورتان پر شاخه با استفاده از پلی‌ترا متیلن اتر گلیکول، ۲ و ۴ تولوئن دی‌ایزوسیانات و سپس ایجاد IPN اپوکسی-پلی‌یورتان	بهبود پایداری حرارتی، افزایش چگالی اتصالات عرضی و دمای انتقال شیشه‌ای با افزایش اپوکسی، کاهش بازده تثبیت و بازیابی شکل با افزایش پلی‌یورتان، تا ۱۰۰٪ قابلیت بازیابی و تثبیت شکل	[۱۴]

نانورس می‌تواند بر روی خواص میرایی اثر مثبت یا منفی داشته باشند. نانو مقیاس بودن نانورس باعث بالا رفتن سطح ویژه آن‌ها می‌شود و در نتیجه اصطکاک درونی بین زنجیرها و صفحات نانورس افزایش می‌یابد. به همین دلیل می‌توان اظهار کرد که با افزودن این ذرات به IPN‌هایی نظیر IPN اپوکسی-پلی‌یورتان، خواص میرایی بهبود پیدا می‌کند. چن و همکاران [۱۹] به منظور ساخت کامپوزیت IPN اپوکسی-پلی‌یورتان و خاک رس، ابتدا با استفاده از پیش‌ماده‌های ۴ و ۲-تولوئن دی‌ایزوسیانات (TDI) و روغن کرچک (Castor Oil) پلی‌یورتان را سنتز کرده‌اند. سپس آن را با مخلوط رزین اپوکسی و نانورس ترکیب کرده، با استفاده از عامل پخت ۳ و ۳ دی‌کلرو-۴ و ۴ دی‌آمینو دی‌فنیل متان (MOCA)، IPN اپوکسی-پلی‌یورتان را به همراه نانوذرات خاک رس تولید کرده‌اند. مطابق جدول ۲، نتایج این گروه نشان می‌دهد که با افزودن نانورس به IPN، عامل اتلاف افزایش می‌یابد. همچنین گستره دماهایی که در آن مقدار عامل اتلاف بیش تر از ۰/۳ باشد نیز پهن تر می‌شود که هر دو نتیجه بیانگر بهبود خواص میرایی

### ۳-۱ نانوکامپوزیت‌های حاوی نانورس

افزودن نانورس به ماتریس‌های پلیمری مختلف منجر به بهبود خواص مکانیکی و حرارتی آن‌ها می‌شود. علاوه بر آن ساختار ورقه‌ای نانورس نیز منجر به ایجاد خاصیت بازدارندگی شعله در کامپوزیت‌های تولید شده به کمک نانورس می‌شود. این موضوع باعث محبوبیت بیش تر این دسته از نانوذرات در صنعت کامپوزیت شده است. به طور کلی حضور نانورس در میان زنجیرهای پلیمری، منجر به کاهش تحرک زنجیرها می‌شود. به همین علت انتظار می‌رود که با افزودن نانورس به ماتریس پلیمری امکان تبدیل انرژی نوسانات به انرژی حرکتی کاهش یافته، خواص میرایی افت کند. ولی از طرفی دیگر مشاهدات نشان می‌دهد که در برخی از مواقع افزودن نانورس به سامانه‌های پلیمری منجر به بهبود خواص میرایی می‌شود. دلیل این امر را می‌توان تبدیل انرژی نوسانات به حرارت در اثر اصطکاک ایجاد شده میان نانورس و زنجیرهای پلیمری دانست. لذا با توجه به غالب بودن هر یک از دو اثر مذکور،

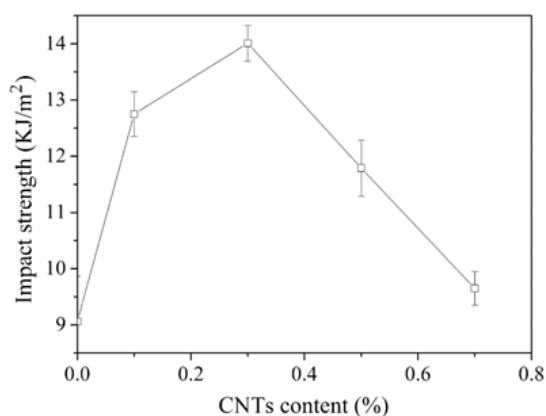
جدول ۲ نتایج آزمون DMA و TGA برای IPN های اپوکسی-پلی یورتان با مقادیر مختلف اپوکسی و نانورس [۱۹].

درصد وزنی پلی یورتان/اپوکسی/نانورس	گستره‌ی دمای $Tan\delta > 0.3$	بیشینه مقدار $Tan\delta$	دمای انتقال شیشه‌ای (°C)	دمای تخریب ۲۰٪ وزن نمونه (°C)	وزن باقی مانده در دمای ۷۰۰ °C (%)
۰/۰/۱۰۰	-	-	-	۳۱۲/۰	۳/۳۸۹
۰/۵۰/۵۰	۴۷/۲-۹۴/۵	۱/۰۶۳	۶۸/۲	۳۷۱/۳	۱۰/۶۴
۱/۵۰/۵۰	۵۴/۳-۱۰۳/۵	۱/۱۰۴	۷۵/۷	-	-
۳/۵۰/۵۰	۵۱/۱-۱۰۳/۸	۱/۱۳۲	۷۳/۹	۳۷۱/۰	۱۳/۳۵
۵/۵۰/۵۰	۵۴/۰-۱۰۳/۹	۱/۱۱۹	۷۵/۹	۳۷۵/۹	۱۵/۲۸

همچنین نتایج آزمون DMA بیانگر اثر مثبت افزودن ۰/۱ درصد وزنی نانولوله بر خواص میرایی است. شایان گفتن است که افت عامل اتلاف و کاهش دامنه دماهایی که در آن‌ها عامل اتلاف بالای ۰/۳ است، کلوخه شدن نانولوله‌ها را در مقادیر ۰/۳ درصد وزنی تأیید می‌کند. علاوه بر آن، نتایج آزمون TGA چن و همکاران بیانگر این است که افزودن نانولوله‌ها به IPN اپوکسی-پلی یورتان تأثیر منفی اندکی بر روی پایداری حرارتی داشته است. علت این امر رسانایی حرارتی بالای نانولوله‌های کربنی نسبت به بستر IPN و چسبندگی بین سطحی کم میان فاز زمینه و تقویت کننده است.

### ۳-۳ کامپوزیت‌های اکسیدگرافن

گرافن ورقه‌ای دوبعدی از اتم‌های کربن است که در سال‌های اخیر به سبب خواص برجسته‌ای که دارد مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. سطح تماس، استحکام کششی، انعطاف پذیری، رسانایی حرارتی و الکتریکی بالا از



شکل ۷ نمودار مقاومت ضربه IPN های اپوکسی-پلی یورتان/نانولوله کربنی بر حسب کسر وزنی نانولوله کربنی [۲۲].

است. علاوه بر آن از داده‌های جدول ۲ می‌توان دریافت که پایداری حرارتی IPN اپوکسی-پلی یورتان به مراتب بیش تر از پایداری حرارتی پلی یورتان خالص است و با افزودن نانورس به IPN، پایداری حرارتی بهبود بیشتری یافته است. دلیل این امر به خواص عایق حرارتی لایه‌های نانورس نسبت داده شده است. ژو و همکاران [۲۰] به روشی مشابه موفق به ساخت کامپوزیت IPN اپوکسی-پلی یورتان و نانورس شده‌اند. نتایج آزمون DSC این گروه نشان می‌دهد که در غیاب نانورس، IPN اپوکسی-پلی یورتان دو قله دمای انتقال شیشه‌ای نشان می‌دهد که بیانگر امتزاج پذیری ضعیف اپوکسی و پلی یورتان در IPN های ساخته شده است. در حالی که با افزودن نانورس به IPN، دو قله به یکدیگر نزدیک شده و امتزاج پذیری بهبود می‌یابد.

### ۳-۲ کامپوزیت‌های نانولوله کربنی

نانولوله‌های کربنی به دلیل خواص مکانیکی بالا و در عین حال چگالی پایینی که دارند، امروزه در بسیاری از کاربردهای مهندسی مورد توجه قرار گرفته‌اند. وجود مشخصاتی نظیر استحکام کششی ۶۳ GPa و مدول یانگ ۱ TPa آن‌ها را در رتبه‌های نخست تقویت کننده‌ها قرار داده است [۲۱]. چن و همکاران [۲۲] با استفاده از نانولوله‌های کربنی، کامپوزیتی از IPN های اپوکسی-پلی یورتان تولید کرده، اثر نانولوله‌ها بر روی خواص مکانیکی، حرارتی و میرایی آن مورد بررسی قرار داده‌اند. شکل ۷ بیانگر مقاومت ضربه کامپوزیت‌های IPN اپوکسی-پلی یورتان بر حسب میزان نانولوله موجود در آن‌ها است. همان‌طور که مشخص است، با افزودن ۰/۱ درصد وزنی نانولوله به ساختمان IPN، میزان مقاومت ضربه حدود ۳/۵ kJ/m² افزایش یافته است. با این حال در مقادیر بالای ۰/۳ درصد وزنی نانولوله، تأثیر حضور افزودنی بر مقاومت ضربه منفی می‌شود. علت این امر به کلوخه شدن نانولوله‌ها نسبت داده شده است.

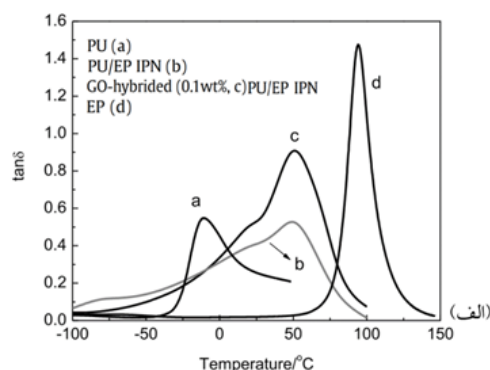
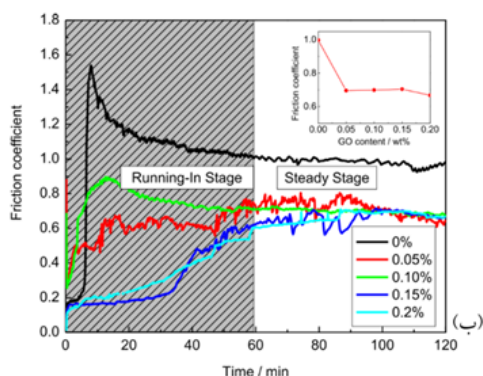


اعوجاج یافته اکسیدگرافن یا برقراری پیوندهای کوالانسی میان آن دو، منجر به کاهش تحرک زنجیرها شده و عامل اتلاف را افزایش می‌دهد. شکل ۸-ب نشان‌دهنده نتایج آزمون سایش از نوع پین روی دیسک (Pin-On-Disk) بوده، بیانگر این است که با افزودن ورقه‌های اکسیدگرافن به سامانه، ضریب اصطکاک IPNها به میزان تقریبی ۳۰٪ کاهش پیدا می‌کند. در نتیجه مقاومت IPNها در برابر سایش افزایش می‌یابد. خاصیت روان‌کنندگی ورقه‌های گرافن و همچنین کاهش اندازه پستی و بلندی سطح IPN در حضور ورقه‌های اکسیدگرافن از جمله دلایل این امر است.

### ۳-۴ نانوکامپوزیت‌های پتاسیم تیتانات

پتاسیم تیتانات از جمله افزودنی‌هایی است که به سبب خواص مکانیکی بالا، سختی پایین و پایداری شیمیایی مطلوب در بسیاری از کاربردها مورد توجه قرار گرفته است. این دسته از افزودنی‌ها به دلیل ساختار ویژه خود، دارای سطح تماس بالایی هستند و پتانسیل مناسبی در بهبود خواص میرایی و مکانیکی ماتریس‌های پلیمری دارند. چن و همکاران [۲۴] اثر افزودنی پتاسیم تیتانات را بر خواص میرایی، مکانیکی و حرارتی IPNهای اپوکسی-پلی‌یورتان مورد ارزیابی قرار داده‌اند. به‌طور کلی حضور افزودنی در سامانه‌های پلیمری شبکه‌ای شده به دو طریق بر خواص مکانیکی سامانه اثرگذار است. از طرفی ذرات تقویت‌کننده‌ای که در میان زنجیره‌های پلیمری قرار می‌گیرند منجر به کاهش چگالی اتصالات عرضی شده، استحکام کششی سامانه را پایین می‌آورند. از طرفی دیگر به سبب استحکام مکانیکی بالای ذرات تقویت‌کننده، بار مکانیکی از ماتریس پلیمری به ذرات منتقل شده، استحکام

جمله ویژگی‌های منحصربه‌فرد این ساختار است که آن را به یکی از پرتفردارترین افزودنی‌ها در صنعت کامپوزیت بدل کرده است. تاکنون کامپوزیت‌های زیادی از ترکیب این افزودنی با ماتریس‌هایی نظیر اپوکسی، پلی‌پروپیلن، پلی‌اتیلن، پلی‌استایرن، نایلون و غیره ساخته شده است. با این حال در اغلب موارد امتزاج‌پذیری گرافن با ماتریس پلیمری به عنوان چالشی اساسی مطرح بوده است. اکسیدگرافن یکی از مشتقات گرافن است که تعدادی گروه عاملی قطبی به وسیله پیوندهای کوالانسی به آن متصل شده‌اند. گروه‌هایی نظیر اپوکسی، هیدروکسی، کربونیل و کربوکسیل از این دسته هستند که منجر به امتزاج‌پذیری بهتر اکسیدگرافن با ماتریس‌های پلیمری می‌شوند. علاوه بر آن وجود این گروه‌های عاملی منجر به مقاومت بالای اکسیدگرافن در برابر سایش می‌شود که در بسیاری از پژوهش‌ها استفاده از اکسیدگرافن را نسبت به گرافن در اولویت قرار می‌دهد. زیا و همکاران [۲۳] با عامل‌دار کردن ورقه‌های گرافیت توسط روش هومر (Hummer's Method) موفق به سنتز اکسیدگرافن شدند. سپس از طریق ترکیب اکسیدگرافن تولیدشده با اپوکسی، پلی‌یورتان و عامل پخت MOCA، IPN اپوکسی-پلی‌یورتان را در میان ورقه‌های اکسیدگرافن تولید کردند. مطابق شکل ۸-الف، آزمون DMA نمونه IPN خالص و IPN همراه با اکسیدگرافن دو قله در دماهای ۵۰ و ۲۳ درجه نشان می‌دهد که مربوط به بخش‌های سخت و نرم ساختار IPN هستند. همچنین نتایج نشان می‌دهد که افزودن ۰/۱ درصد وزنی اکسیدگرافن به IPN اپوکسی-پلی‌یورتان، تغییری در دمای انتقال شیشه‌ای نمونه ایجاد نکرده است؛ در حالی که عامل اتلاف را افزایش داده است. به بیانی دیگر، گره خوردن زنجیره‌های پلیمری در میان صفحات



شکل ۸ منحنی  $\text{Tan}\delta$  بر حسب دما برای پلی‌یورتان، اپوکسی، IPN اپوکسی-پلی‌یورتان و IPN تقویت‌شده با اکسیدگرافن (الف). نمودار ضریب اصطکاک بر حسب زمان برای IPNهای تقویت‌شده با مقادیر ۰ تا ۰/۲ درصد اکسیدگرافن (ب).

جدول ۳ نتایج آزمون‌های DMA و TGA برای IPN‌های اپوکسی-پلی‌یورتان با مقادیر مختلف اپوکسی و ذرات پتاسیم تیتانات [۲۴].

وزن باقی مانده در دمای ۷۰۰ °C (%)	دمای تخریب ۲۰٪ وزن نمونه (°C)	دمای انتقال شیشه‌ای (°C)	پیشینه مقدار Tanδ	گستره‌ی دمای Tanδ > ۰/۳	درصد وزنی پلی‌یورتان/اپوکسی/پتاسیم تیتانات
۴/۰۳	۳۱۲/۰	-	-	-	۰/۰/۱۰۰
۱۱/۱۳	۳۷۱/۳	۶۸/۲	۱/۰۶۳	۴۷/۲-۹۴/۵	۰/۵۰/۵۰
-	-	۶۵/۹	۱/۲۴۵	۴۶-۹۲/۸	۱/۵۰/۵۰
۱۵/۷۳	۳۷۵/۶	۶۴/۲	۱/۲۶۰	۴۴/۲-۹۰/۸	۳/۵۰/۵۰
۱۹/۲۷	۳۸۱/۸	۶۵/۵	۱/۲۴۳	۴۵/۵-۹۱/۲	۵/۵۰/۵۰

نوعی ماده منفجره کشف شد و پس از آن تحقیقات گسترده‌ای در رابطه با خواص آن صورت گرفته است. نانوالماس‌ها علاوه بر دارا بودن خواص منحصر به فردی نظیر سفتی، استحکام مکانیکی، پایداری شیمیایی و غیره، به دلیل ابعاد کوچک و نانومقیاس خود ظرفیت جذب و سطح ویژه بالایی دارند. با این حال، فقدان گروه‌های عاملی کافی بر سطح این نانوساختار از جمله معایبی است که محدودیت‌هایی ایجاد می‌کند [۲۵].

#### ۴ نتیجه‌گیری

اپوکسی یکی از پرکاربردترین پلیمرهای صنعتی است که به دلیل مقاومت کم نسبت به ضربه در بسیاری از کاربردها کارایی مناسبی از خود نشان نمی‌دهد. یکی از راه‌های رفع این مشکل ترکیب آن با پلیمرهای منعطف‌تر همچون پلی‌یورتان است. در این بین ایجاد IPN‌های اپوکسی-پلی‌یورتان کارآمدترین راه ترکیب دو پلیمر به‌شمار می‌رود که علاوه بر بهبود خواص مکانیکی، منجر به بروز خواص جالب دیگری همچون میرایی و حافظه‌شکلی می‌شود. در سال‌های اخیر به‌منظور بهبود بیش‌تر خواص IPN‌ها و جبران ضعف‌های احتمالی ایجاد شده حین ساخت آن‌ها، از نانوذرات مختلف بهره گرفته شده است. نانولوله‌های کربنی، ورقه‌های اکسیدگرافن، نانوالماس‌ها و نانوذرات پتاسیم تیتانات از این قبیل هستند.

کل سامانه تقویت می‌شود. نتایج آزمون‌های مکانیکی نشان می‌دهد که افزودن نانوذرات پتاسیم تیتانات منجر به افزایش استحکام کششی IPN‌ها می‌شود. علت این امر سطح تماس بالا میان ماتریس پلیمری و نانوذرات پتاسیم تیتانات است که منجر به غلبه استحکام بالای نانوذرات بر کاهش چگالی شبکه شده است. جدول ۳ بیانگر نتایج دو آزمون DMA و TGA است. همان‌طور که مشخص است، با افزودن ذرات پتاسیم تیتانات به IPN اپوکسی-پلی‌یورتان خواص میرایی بهبود یافته است. به طوری که در ترکیب وزنی سه درصد از پتاسیم تیتانات بیش‌ترین عامل اتلاف (۱/۲۶) و پهن‌ترین محدوده دمایی با عامل اتلاف بالای ۰/۳ (۴۴/۲°C تا ۹۰/۸) مشاهده می‌شود. همچنین افزودن نانوذرات پتاسیم تیتانات منجر به بهبود پایداری حرارتی IPN‌های اپوکسی-پلی‌یورتان شده است.

#### ۳-۵ کامپوزیت‌های نانوالماس

امروزه در بین نانوساختارهای سنتز شده، نانو ساختارهای کربنی سهم گسترده‌ای را به خود اختصاص داده‌اند. در این بین نانوالماس‌ها یکی از نانوساختارهای کربنی صفر بعدی به‌شمار می‌روند که برهم‌کنش مناسبی با ماتریس‌های پلیمری برقرار می‌کنند. این ساختار نخستین بار در اوایل سال ۱۹۶۳ در خاکستر

## مراجع

- Domun N., Hadavinia H., Zhang T., Sainsbury T., Liaghat G. H., Vahid, S., Improving the Fracture Toughness and the Strength of Epoxy Using Nanomaterials—a Review of the Current Status., *Nanoscale*, 7, 10294-10329, **2015**.
- Raymond M.P., Bui V.T., Epoxy/Castor Oil Graft Interpenetrating Polymer Networks., *Journal of Applied Polymer Science*, 70, 1649-1659, **1998**.
- Frisch H. L., Frisch K.C., Klempner D., Glass Transitions of Topologically Interpenetrating Polymer Networks., *Polymer Engineering & Science*, 14, 646-650, **1974**.
- Hsieh K. H., Han J.L., Graft Interpenetrating Polymer Networks of Polyurethane and Epoxy. I. Mechanical Behavior., *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 28, 623-630, **1990**.
- Yuanchang S., Wu Y, Zhu Z., Modification of Aqueous Acrylic-Polyurethane via Epoxy Resin Postcrosslinking., *Journal of Applied Polymer Science*, 88, 470-475, **2003**.
- Shoubing C., Wang Q., Wang T., Polydimethylsiloxane-Toughened PU/EP IPN Composites Loaded with Carbon Nanotubes: Damping, Thermal, and Mechanical Properties., *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 30, 1038-1044, **2011**.
- Yuyan L., Modified Shape Memory Epoxy Resin Composites by Blending Activity Polyurethane., *Journal of Applied Polymer Science*, 127, 3152-3158, **2013**.
- Hsieh K H., Han J.L., Graft Interpenetrating Polymer Networks of Polyurethane and Epoxy. I. Mechanical Behavior., *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 28, 623-630, **1990**.
- Jiangxuan S., Properties and Morphology of Interpenetrating Polymer Networks Based on Poly (Urethane-Imide) and Epoxy Resin., *Macromolecular Research*, 18, 944-950, **2010**.
- Shoubing C., Dynamic Mechanical Properties of Pastor Oil-Based Polyurethane/Epoxy Graft Interpenetrating Polymer Network Composites., *Journal of Applied Polymer Science*, 118,1144-1151, **2010**.
- Mariana C., Dynamic Mechanical Analysis of Polyurethane-Epoxy Interpenetrating Polymer Networks, *High Performance Polymers*, 21, 608-623, **2009**.
- Xuesong L., Composition Distribution, Damping and Thermal Properties of the Thickness-Continuous Gradient Epoxy/Polyurethane Interpenetrating Polymer Networks., *Applied Sciences*, 7, 135, **2017**.
- Wei Min H., Yang B., Qing Fu Y., Polyurethane Shape Memory Polymers, CRC Press, USA, **2011**.
- Cong W., Shape Memory Properties of Interpenetrating Polymer Networks (IPNs) Based on Hyperbranched Polyurethane (HBPU)., *European Polymer Journal*, 123, 109393, 2020.
- Harekrishna D., Karak N., Shape-Memory Property and Characterization of Epoxy Resin-Modified Mesua ferrea L. Seed Oil-Based Hyperbranched Polyurethane., *Journal of Applied Polymer Science*, 116,106-115, **2010**.
- Yuyan L., Modified Shape Memory Epoxy Resin Composites by Blending Activity Polyurethane., *Journal of Applied Polymer Science*, 127, 3152-3158, **2013**.
- Yongtao Y., Preparation and Characterization of Shape Memory Composite Foams with Interpenetrating Polymer Networks., *Smart Materials and Structures*, 25, **2016**.
- Katalin C., One-Pot Synthesis and Characterization of Novel Shape-Memory Poly ( $\epsilon$ -Caprolactone) Based Polyurethane-Epoxy Co-networks with Diels–Alder Couplings., *Polymers*, 10,5, 504, **2018**.
- Shoubing C., Wang Q., Wang T., Damping, Thermal, and Mechanical Properties of Montmorillonite Modified Castor Oil-based Polyurethane/Epoxy Graft IPN Composites., *Materials Chemistry and Physics*,130, 680-684, **2011**.
- Jia Q. M., Effects of Organophilic Montmorillonite on Hydrogen Bonding, Free Volume and Glass Transition Temperature of Epoxy Resin/Polyurethane Interpenetrating Polymer Networks., *European Polymer Journal*, 43, 35-42, **2007**.
- Sadegh Imani Y., Kazemi S.A., Öchsner A., Carbon Nanotubes as Reinforcement in Composites: A Review of the Analytical, Numerical and Experimental Approaches., *Computational Materials Science*, 136, 85-101, **2017**.
- Shoubing C., Wang Q., Wang T., Damping, Thermal, and Mechanical Properties of Carbon Nanotubes Modified Castor Oil-based Polyurethane/Epoxy Interpenetrating Polymer Network Composites., *Materials & Design*, 38, 47-52, **2012**.
- Xia Shaoling., Identical Steady Tribological Performance of Graphene-Oxide-Strengthened Polyurethane/Epoxy Interpenetrating Polymer Networks Derived from Graphene Nanosheet., *Polymer*, 64,62-68, **2015**.
- Chen Shoubing., Preparation, Damping and Thermal Properties of Potassium Titanate Whiskers Filled Castor Oil-Based Polyurethane/Epoxy Interpenetrating Polymer Network Composites., *Materials & Design*, 32, 803-807, **2011**.

25. Jabeen Saira., A Review on Polymeric Nanocomposites of Nanodiamond, Carbon Nanotube, and Nanobifiller: Structure, Preparation and Properties., *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 54, 1379-1409, **2015**.