

بررسی تاثیر نرخ کرنش بر خواص کششی پلی یورتان با استفاده از مدل ایرینگ

محمدهادی مقیم^۱، سیدمجتبی زبرجد^{۲*}

چکیده

در پژوهش حاضر، نمونه‌های استاندارد از جنس پلی یورتان گرماسخت با استفاده از روش ریخته‌گری محلول تهیه شدند. جهت بررسی تاثیر نرخ کرنش بر خواص مکانیکی پلی یورتان، نمونه‌های استاندارد در دمای محیط و در نرخ‌های کرنش متفاوت (2×10^{-5} تا $2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) تحت آزمون کشش قرار گرفته و با استفاده از نتایج آزمون کشش و روابط مدل ایرینگ، آنتالپی فعال سازی بدست آمد. هم‌چنین مشخصه‌یابی شیمیایی و حرارتی نمونه‌ها توسط آزمون‌های مادون قرمز، آنالیز دینامیکی- مکانیکی و آنالیز توزین حرارتی انجام پذیرفت. سطح شکست نمونه‌ها نیز توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمون کشش نشان داد که با افزایش نرخ کرنش استحکام کششی و مدول الاستیک نمونه‌ها به ترتیب بیش از ۸۰ و ۳۰۰ درصد افزایش یافته و این در حالی است که کرنش شکست پلی یورتان تا بیش از ۵۰ درصد کاهش می‌یابد. با بررسی تصاویر میکروسکوپی مشخص است که با افزایش نرخ کرنش، سطح شکست نمونه‌ها به سمت شکست ترد میل می‌کند. در انتها نیز با استفاده از روابط مدل ایرینگ آنتالپی فعال سازی $45/49 \text{ kJ/mol}$ محاسبه گردید که نتیجه جدیدی برای پلی یورتان گرماسخت به حساب می‌آید.

واژه های کلیدی: پلی یورتان، مدل ایرینگ، خواص مکانیکی، نرخ کرنش.

^۱ - دکتری تخصصی، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

^۲ - استاد، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

*-نویسنده مسئول مقاله: zebarjad@um.ac.ir

پیشگفتار

با رشد صنایع گوناگون، نیاز به استفاده بهینه از مواد مختلف افزایش یافته است. بر این اساس بررسی یک بعدی خواص ماده کافی نبوده و مواد باید در شرایط متفاوت تحت بررسی قرار گیرند. در همین راستا قدرت تحمل نیرو با نرخ‌های کرنش بالا در بسیاری از کاربردهای مهندسی در طراحی سازه‌ها مطرح می‌باشد. هم‌چنین این موضوع که خواص مکانیکی مواد در نرخ‌های کرنش بالاتر چگونه تغییر می‌کند همواره محل بحث بوده است [۱]. به عنوان نمونه در صنایع اتومبیل‌سازی نرخ کرنش‌هایی بالاتر از 200 s^{-1} در نواحی خاصی از اتومبیل می‌تواند ایجاد شود [۲]. بنابراین بررسی مقاومت مکانیکی ماده بر اساس آزمون‌های شبه استاتیکی پاسخگوی کاربردهای صنعتی نبوده و انجام آزمون‌های دینامیکی مورد نیاز است. این موضوع در مورد پلیمرها و کامپوزیت‌های زمینه پلیمری به مانند دیگر مواد نیز مطرح می‌باشد. در بسیاری از کاربردهای مهندسی نرخ‌های کرنش از 10^{-5} s^{-1} در حالت بارگذاری شبه استاتیکی، تا 10^3 s^{-1} در حالت بارگذاری دینامیک بر روی پلیمرها اعمال می‌گردد [۳و۲]. به طور کلی اطلاعات کمی در مورد تاثیر نرخ‌های کرنش متفاوت بر خواص مکانیکی پلیمرها موجود است؛ اما تحقیقات انجام شده که شامل انجام آزمون‌های مختلف مکانیکی مانند آزمون کشش و فشار بر روی نمونه‌های مختلف پلیمری است، نشان دهنده تاثیر قابل توجه نرخ کرنش می‌باشد [۴و۱].

در سال ۱۹۳۷ با معرفی پلی یورتان به عنوان جایگزین لاستیک توسط اتو بایر^۱ [۵]، این ماده به عنوان یکی از پرکاربردترین مواد پلیمری مطرح گردید. با توجه به نوع ساختار فازی، این پلیمر دامنه گسترده‌ای از مواد سخت و نرم با خواص مکانیکی متفاوت را به صورت‌های فوم، الاستومر، رنگ و پوشش در بر می‌گیرد [۶]. علاوه بر خواص مکانیکی مطلوب، مانند استحکام کششی، مقاومت سایشی و چقرمگی مناسب؛ خانواده بزرگ پلی یورتان دارای خواص مورد توجه دیگری نیز مانند مقاومت به تخریب و زیست‌سازگاری می‌باشد که سبب کاربرد فراوان این ماده پلیمری، از پوشش‌های محافظ خوردگی،

کف‌پوش‌های صنعتی و عایق‌های الکتریکی گرفته تا استفاده به عنوان کاشتنی در قلب، کلیه و دندان مصنوعی شده است [۷و۸].

پلی یورتان یک ماده دوجزئی شامل دو جزء سخت و نرم می‌باشد که جزء سخت را دی‌ایزوسیانات و جزء نرم را پلی یول تشکیل می‌دهد. با توجه به عدم تطبیق ترمو-مکانیکی بین اجزاء سخت و نرم، یک جدایش فازی شامل فاز نرم و فاز سخت با مورفولوژی و دمای شیشه‌ای شدن (T_g) متفاوت در پلیمر به وجود می‌آید. بر همین اساس است که خواص متفاوت فیزیکی و مکانیکی پلی یورتان ایجاد می‌گردد [۹و۱۰].

در این راستا با توجه به کارایی بالا و تطبیق پذیری پلی یورتان و هم‌چنین اهمیت نرخ کرنش بر خواص مکانیکی پلیمرها، تغییر شکل آن در نرخ‌های بالای کرنش از اهمیت خاصی برخوردار بوده و بنابراین بررسی رفتار پلی یورتان در محدوده‌ای از نرخ کرنش ضروری به نظر می‌رسد. شارما^۲ و همکارانش [۱۱] با بررسی رفتار فشاری پلی یورتان ترموپلاستیک در نرخ‌های بالای کرنش، اهمیت نرخ کرنش بر خواص فشاری این پلیمر را نشان دادند. کی^۳ و بویس^۴ [۱۲] رفتار پلی یورتان ترموپلاستیک را در نرخ‌های پایین کرنش بررسی کردند. ساروا^۵ و همکارانش [۱۳] نیز با بررسی رفتار پلی یورتان ترموپلاستیک در محدوده گسترده‌ای از نرخ کرنش، تاثیر آن را بر رفتار فشاری پلیمر نشان دادند. با وجود پژوهش‌های محدود انجام گرفته، تاثیر نرخ کرنش بر رفتار مکانیکی پلی یورتان گرماسخت و ارتباط آن با ریزساختار ماده به طور واضح بیان نشده است. در تحقیق حاضر، تاثیر نرخ کرنش بر نمودار تنش و کرنش کششی و ریزساختار پلی یورتان گرماسخت مورد بررسی قرار خواهد گرفت. افزون بر این مدل‌های متفاوتی جهت بررسی رفتار مکانیکی پلیمرها گزارش شده است که در این پژوهش از مدل ایرینگ^۶ جهت بررسی ترمو-مکانیک تغییر شکل پلی یورتان استفاده می‌گردد.

² -Sharma

³ -Qi

⁴ -Boyce

⁵ -Sarva

⁶ -Eyring

¹ -Otto Bayer

مواد و روش‌ها

در این پژوهش از مواد اولیه ۴،۴-دی‌فنیل‌متان-دی‌ایزوسیانات (MDI) به عنوان رزین و هاردنر پلی‌استری تهیه شده از شرکت مهندسی مواد مکر، برای تهیه پلی‌یورتان گرماسخت استفاده گردید. جهت ساخت نمونه‌های آزمون کشش از روش ریخته‌گری محلول و قالب آزمون کشش بر اساس استاندارد ASTM D638 استفاده گردید. جهت خروج حباب‌های گازی نیز مخلوط پیش از ریخته‌گری به مدت ۱۵ دقیقه در محیط خلا ۱۰۰ torr قرار گرفت.

از دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز (Bruker Tensor 27) برای تحلیل طیف مادون قرمز پلی‌یورتان و بررسی پیوندها و گروه‌های شیمیایی استفاده گردید. آنالیز دینامیکی- مکانیکی حرارتی با استفاده از دستگاه آزمون حرارتی (Triton (Tritec 2000))، تحت گاز نیتروژن، با نرخ گرمایش $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ و فرکانس ۱ Hz انجام پذیرفت. همچنین نمونه‌ها تحت آزمون توزین حرارتی با استفاده از دستگاه توزین حرارتی (Mettler-Toledo TGA/DSC1)، تحت گاز نیتروژن و نرخ گرمایش $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ قرار گرفتند. در نهایت نیز جهت انجام آزمون کشش از دستگاه (SANTAM STM-150) استفاده شده و آزمون در دمای محیط و در نرخ کرنش‌های متفاوت (10^{-5} تا 10^{-2} s^{-1}) انجام پذیرفت. جهت بررسی رفتار و

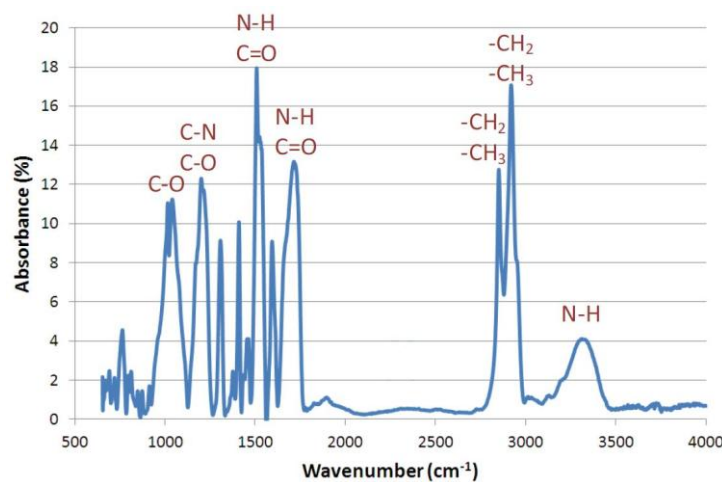
مکانیزم شکست پلی‌یورتان از میکروسکوپ الکترونی روبشی (مدل Lesicascan S360) استفاده گردید.

نتایج و بحث

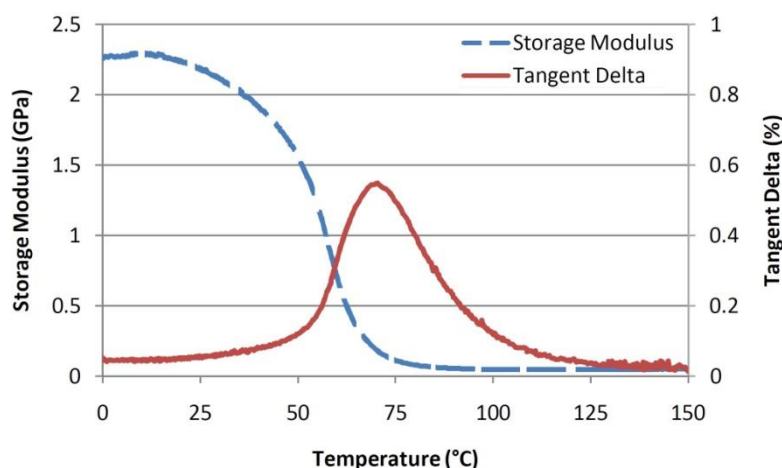
مشخصه‌یابی نمونه‌ها

جهت بررسی ماهیت پیوندهای بین گروه‌های شیمیایی، طیف مادون قرمز پلی‌یورتان مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۱ طیف مادون قرمز نمونه‌های پلی‌یورتان استاندارد تهیه شده را نشان می‌دهد. همان گونه که مشاهده می‌شود یک نوار پهن در $3100-3500 \text{ cm}^{-1}$ دیده می‌شود که مربوط به پیوندهای هیدروژنی گروه آمینی (-NH) اتصال یورتانی می‌باشد. همچنین پیک‌های جذب موجود در 1540 cm^{-1} و 1720 cm^{-1} مربوط به پیوندهای N-H و C=O گروه‌های آمیدی ساختار یورتانی است. دیگر پیک‌های مشخصه پلی‌یورتان شامل 2852 و 2919 cm^{-1} (مربوط به پیوندهای $-\text{CH}_3$ و $-\text{CH}_2$)، 1223 cm^{-1} (مربوط به پیوندهای C-N) و 1079 cm^{-1} (C-O (مربوط به پیوندهای C-O) می‌باشد. موارد ذکر شده انطباق بسیار خوبی با مقادیر ذکر شده در مقالات دارند [۱۴-۱۶].

نمودار آنالیز دینامیکی- مکانیکی حرارتی نمونه‌های پلی‌یورتان در شکل ۲ نشان داده شده است. مطابق شکل مدول ذخیره و تانژانت دلتا بر اساس دما ارائه شده است.



شکل ۱- طیف مادون قرمز نمونه‌های پلی‌یورتان



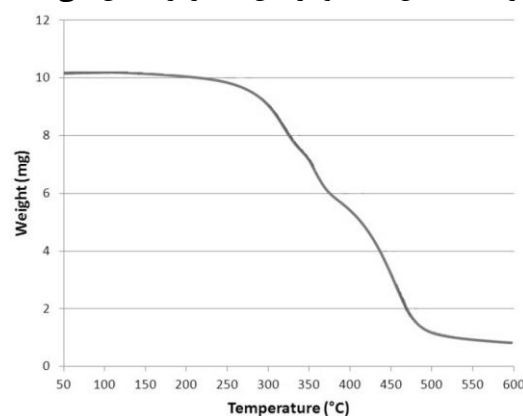
شکل ۲- نمودار آنالیز دینامیکی - مکانیکی گرمایی پلی یورتان بر اساس دما

همان گونه که مشاهده می‌گردد، تخریب پلی یورتان در محدوده دمایی ۳۰۰ تا ۵۰۰°C صورت پذیرفته است. قابل ذکر است که مطابق شکل تخریب ماده در دو مرحله کلی انجام شده که به دلیل دوفازی بودن ساختار آن می‌باشد.

تاثیر نرخ کرنش بر نمودار تنش-کرنش نمونه‌های پلی یورتان در شکل ۴ نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود و مطابق انتظار، تغییرات نرخ کرنش تاثیر قابل توجهی بر رفتار کششی پلیمر دارد. با افزایش نرخ کرنش استحکام کششی و مدول الاستیک نمونه‌ها به ترتیب بیش از ۸۰ و ۳۰۰ درصد افزایش یافته و این در حالی است که کرنش شکست پلی یورتان تا بیش از ۵۰ درصد کاهش می‌یابد. جهت بررسی تاثیر نرخ کرنش بر خواص کششی پلی یورتان قابلیت حرکت زنجیره‌های پلیمری باید مورد بررسی قرار گیرد. بر این اساس در نرخ‌های پایین کرنش حرکت زنجیره‌ها به اندازه‌ای سریع می‌باشد که تغییر در آرایش و ساختار بین مولکولی اتفاق می‌افتد. این در حالی است که در نرخ‌های بالای کرنش تنها برهمکنش کوتاه‌برد بین مولکولی وجود دارد و هیچ گونه تغییر در آرایش بین مولکولی و برهمکنش در محدوده بزرگ رخ نمی‌دهد. بنابراین کاهش قابلیت حرکت زنجیره‌های پلیمری باعث افزایش سفتی آن‌ها شده و در نتیجه استحکام و مدول الاستیک پلی یورتان افزایش می‌یابد [۱۷].

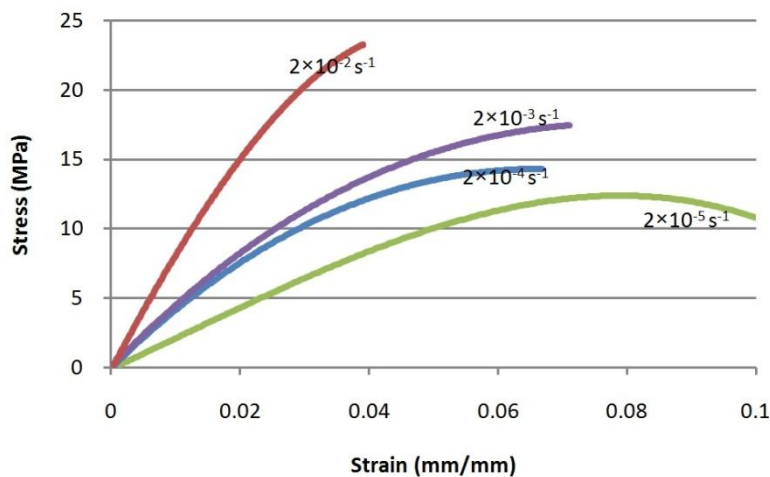
همان گونه که مشاهده می‌گردد، مدول ذخیره^۱ پلی یورتان از حدود ۲/۲ گیگاپاسکال تا حدود ۵۰ مگاپاسکال؛ و تانژانت دلتا که نشان‌دهنده اتلاف انرژی در ماده می‌باشد، در محدوده صفر تا ۰/۵۲ تغییر کرده است. افت شدید در مدول ذخیره پلی یورتان در دماهای بالاتر از ۶۰°C به دلیل ورود ماده به محدوده دمایی شیشه‌ای شدن صورت پذیرفته است. اگر دمای شیشه‌ای شدن بر اساس بیشینه تانژانت دلتا گزارش شود، مقدار ۷۰/۳°C بدست خواهد آمد.

از سوی دیگر جهت بررسی پایداری حرارتی و کیفیت تخریب ماده با دما، نمونه‌ها تحت آنالیز توزین حرارتی قرار گرفتند. شکل ۳ نمودار این آنالیز را نشان می‌دهد.



شکل ۳- نمودار آنالیز توزین حرارتی پلی یورتان

¹ - Storage modulus



شکل ۴- نمودار تنش- کرنش نمونه‌های پلی‌یورتانی در نرخ کرنش‌های متفاوت

ماکرومولکول^۳، باید از یک سد انرژی جهت انتقال از یک مکان به مکان جدید در جامد عبور کنند. در غیاب تنش مکانیکی عبور از سد انرژی به ندرت رخ می‌دهد و اجزاء پلیمر این عمل را در جهات مختلف به صورت تصادفی انجام می‌دهند. نکته مهمی که توسط ایرینگ نیز در نظر گرفته شده این است که استفاده از تنش برشی سد انرژی را تعدیل می‌کند. در شکل نهایی معادله ایرینگ تاثیر نرخ کرنش بر تنش تسلیم پلیمر در دماهای متفاوت منظور شده است و این رفتار را می‌توان به وسیله معادله ایرینگ، معادله (۱)، توجیه کرد [۱۸]:

$$\left(\frac{\sigma_y}{T}\right) = \left(\frac{2}{V^*}\right) \left[\left(\frac{\Delta H}{T}\right) + 2.303R \log\left(\frac{\dot{\epsilon}_y}{\dot{\epsilon}_0}\right)\right] \quad (1)$$

در این معادله σ_y تنش تسلیم، T دما (بر اساس درجه کلوین)، V^* حجم فعال‌سازی، ΔH آنتالپی فعال‌سازی، $\dot{\epsilon}_y$ نرخ کرنش در نقطه تسلیم، $\dot{\epsilon}_0$ ثابت رابطه و R ثابت جهانی گازها می‌باشد.

جهت بدست آوردن آنتالپی فعال‌سازی ابتدا باید با استفاده از نمودارهای تنش-کرنش در نرخ‌های کرنش متفاوت، شکل ۴، نمودار تغییرات $\frac{\sigma_y}{T}$ بر اساس لگاریتم نرخ کرنش را بر اساس معادله ایرینگ رسم نمود. این نمودار در مورد نمونه‌های پلی‌یورتانی در شکل ۶ نشان داده شده است.

شکل ۵ نیز تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح شکست نمونه‌های پلی‌یورتان کشیده شده با دو نرخ کرنش با فاصله ده برابر را نشان می‌دهد. همان گونه که مشاهده می‌گردد، با افزایش نرخ کرنش ماهیت شکست به سمت شکست ترد پیش می‌رود. افزایش نرخ کرنش هم‌چنین سبب می‌شود که به دلیل پیشروی ترک در صفحات عمود بر جهت کشش، شکست نیز در این صفحات انجام شده و سطح مقطع شکست همراه با پستی و بلندی‌های کم‌تری باشد.

مدل ایرینگ

تسلیم شدن پلیمرها یک فرایند فعال حرارتی^۱ و یک سیلان تنش محور^۲ به مانند حرکت یک سیال ویسکوزی می‌باشد. بر این اساس یک سد انرژی جهت پیشرفت سیلان نیاز می‌باشد و تنشی که در جهت سیلان اعمال می‌شود، در جهت کاهش این سد انرژی و تنشی که در خلاف جهت سیلان اعمال می‌گردد، در جهت افزایش این سد انرژی عمل می‌کند [۱۸].

مدل سیلان ایرینگ جهت بررسی تاثیر دما و نرخ کرنش بر تنش سیلان با استفاده از مکانیزم سیلان مولکولی استفاده می‌شود. اصول مدل به این صورت می‌باشد که اتم‌ها یا مولکول‌ها و در مورد پلیمرها اجزاء یک

^۱ -Thermally activated

^۲ -Stress driven motion

^۳ -Macromolecule segment

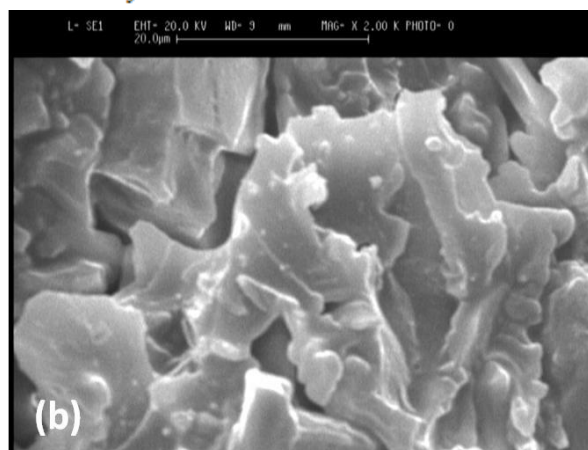
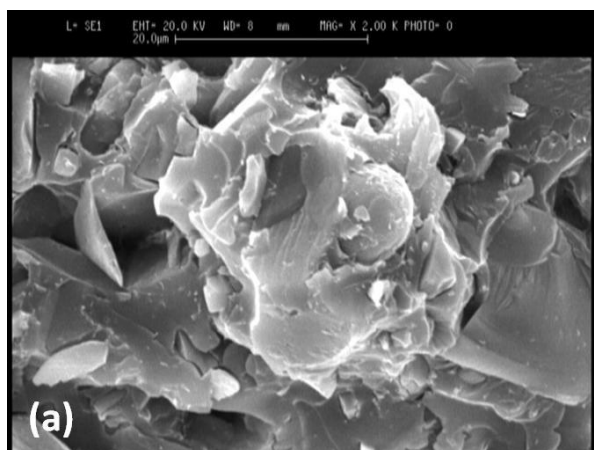
با مقایسه معادله (۳) با شیب خط رسم شده مقدار $3/19 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ برای حجم فعال سازی بدست می آید. در ادامه با استفاده از عرض از مبدا خط، آنتالپی فعال سازی $45/49 \text{ kJ/mol}$ محاسبه گردید. این مقدار یک نتیجه جدید در مورد پلی یورتان گرماسخت می باشد.

با استفاده از نمودار ارائه شده در شکل ۶، یک معادله خطی به صورت زیر بدست می آید:

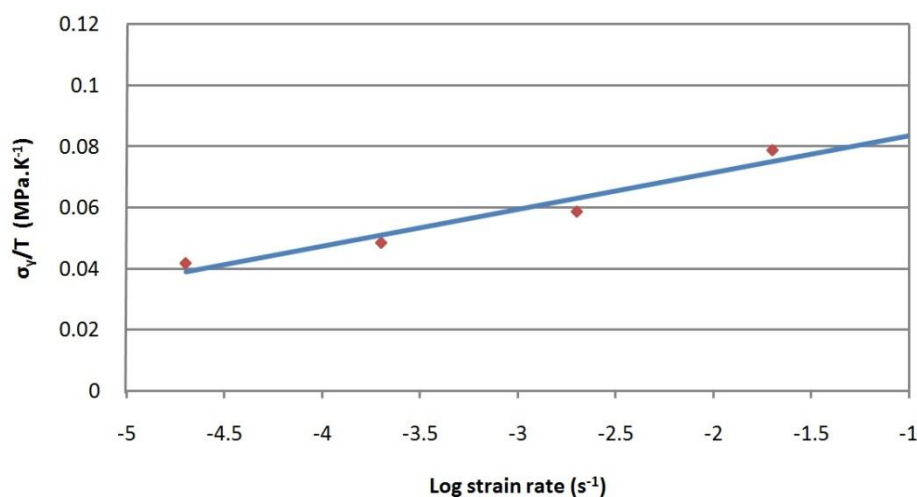
$$y = 0.0121x + 0.0957 \quad (۲)$$

همچنین بر اساس رابطه ایرینگ مطابق معادله (۱)، شیب نمودار تغییرات $\frac{\sigma_y}{T}$ بر اساس نرخ تغییرات کرنش توسط معادله (۳) بیان می شود:

$$\frac{d\left(\frac{\sigma_y}{T}\right)}{d \log \dot{\epsilon}_y} = \frac{2 \times 2.303 \times R}{V^*} \quad (۳)$$



شکل ۵- تصویر SEM از سطح شکست نمونه های کشیده شده با نرخ های کرنش: (a) $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ و (b) $2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$



شکل ۶- نمودار تغییرات $\frac{\sigma_y}{T}$ بر اساس لگاریتم نرخ کرنش

با افزایش نرخ کرنش استحکام و مدول الاستیک نمونه‌ها به ترتیب بیش از ۸۰ و ۳۰۰ درصد افزایش و کرنش شکست بیش از ۵۰ درصد کاهش می‌یابد. با بررسی تصاویر میکروسکوپی مشخص است که با افزایش نرخ کرنش، سطح شکست نمونه‌ها به سمت شکست ترد میل می‌کند. همچنین با استفاده از روابط مدل ایرینگ برای حجم فعال‌سازی مقدار $3 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ و برای آنتالپی فعال‌سازی مقدار $45/49 \text{ kJ/mol}$ محاسبه گردید.

References:

- 1- G. C. Jacob, J. M. Starbuck, J. F. Fellers, S. Simunovic and R. G. Boeman, "Strain Rate Effects on the Mechanical Properties of Polymer Composite Materials", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 94, pp. 296–301, 2004.
- 2- M. Schoßig, C. Bierögel, W. Grellmann, R. Bardenheier and T. Mecklenburg, "Effect of Strain Rate on Mechanical Properties of Reinforced Polyolefins", *Proceedings of the European Conference of Fracture*, Alexandroupolis, Greece, 2006.
- 3- J. Tsai and C.T. Sun, "Constitutive model for high strain rate response of polymeric composites", *Composites Science and Technology*, Vol. 62, pp. 1289–1297, 2002.
- 4- T. Gómez-del Río, A. Salazar and J. Rodríguez, "Effect of strain rate and temperature on tensile properties of ethylene-propylene block copolymers", *Materials and Design*, Vol. 42, pp. 301–307, 2012.
- 5- J. Yi, M.C. Boyce, G.F. Lee and E. Balizer, "Large deformation rate-dependent stress-strain behavior of polyurea and polyurethanes", *Polymer*, Vol. 47, pp. 319–329, 2006.
- 6- B. F. Arlas a, U. Khan, L. Rueda, J. N. Coleman, I. Mondragon, M. A. Corcuera and A. Eceiza, "Influence of hard segment content and nature on polyurethane/multiwalled carbon nanotube composites", *Composites Science and Technology*, Vol. 71, pp. 1030–1038, 2011.
- 7- T. Gómez-del Río and J. Rodríguez, "Compression yielding of epoxy: Strain rate and temperature effect", *Materials and Design*, Vol. 35, pp. 369–373, 2012.
- 8- M.R. Loos, J. Yang, D.L. Feke, I. Manas-Zloczower, S. Unal and U. Younes, "Enhancement of fatigue life of polyurethane composites containing carbon nanotubes", *Composites: Part B*, Vol. 44, pp. 740–744, 2013.
- 9- E. Cipriani, M. Zanetti, V. Brunella, L. Costa and P. Bracco, "Thermoplastic polyurethanes with polycarbonate soft phase: Effect of thermal treatment on phase morphology", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 97, pp. 1794–1800, 2012.
- 10- M. A. Hood, B. Wang, J. M. Sands, J. J. La Scala, F. L. Beyer and C. Y. Li, "Morphology control of segmented polyurethanes by crystallization of hard

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نمونه‌های استاندارد پلی‌یورتانی با استفاده از روش ریخته‌گری محلول تهیه شد. طیف مادون قرمز نمونه‌ها وجود گروه‌ها و پیوندهای یورتانی را تایید می‌کند. همچنین آنالیز دینامیکی- مکانیکی مقدار $70/3^\circ\text{C}$ را به عنوان دمای شیشه‌ای شدن و آنالیز توزین حرارتی محدوده دمایی 300 تا 500°C را به عنوان محدوده دمایی تخریب پلی‌یورتان گزارش می‌کنند. نتایج آزمون کشش نیز نشان می‌دهد که نرخ کرنش تاثیر قابل توجهی بر نمودار تنش-کرنش می‌گذارد، بدین صورت که

and soft segments”, *Polymer*, Vol. 51, pp. 2191–2198, 2010.

11- A. Sharma, A. Shukla and R.A. Prosser, “Mechanical characterization of soft materials using high speed photography and split hopkinson pressure bar technique”, *Journal of Materials Science*, Vol. 37, pp. 1005–1017, 2002.

12- H.J. Qi and M.C. Boyce, “Stress-strain behavior of thermoplastic polyurethane”, *Mechanics of Materials*, Vol. 37, pp. 817–839, 2005.

13- S. S. Sarva, S. Deschanel, M. C. Boyce and W. Chen, “Stress strain behavior of a polyurea and a polyurethane from low to high strain rates”, *Polymer*, Vol. 48, pp. 2208–2213, 2007.

14- G. R. da Silva, A. da Silva-Cunha Jr., F. Behar-Cohen, E. Ayres and R. L. Oréfice, “Biodegradation of polyurethanes and nanocomposites to non-cytotoxic degradation products”, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 95, pp. 491–499, 2010.

15- X. Wang, Z. Du, C. Zhang, C. Li, X. Yang and H. Li, “Multi-walled carbon nanotubes encapsulated with polyurethane and its nanocomposites”, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 46, pp. 4857–4865, 2008.

16- N. G. Sahoo, Y. C. Jung, H. H. So and J. W. Cho, “Synthesis of polyurethane nanocomposites of functionalized carbon nanotubes by in-situ polymerization methods”, *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 51, pp. S1–S6, 2007.

17- S. Shadlou, B. Ahmadi-Moghadam and F. Taheri, “The effect of strain-rate on the tensile and compressive behavior of graphene reinforced epoxy/nanocomposites”, *Materials and Design*, Vol. 59, pp. 439–447, 2014.

18- N. G. McCrum, C. P. Buckley and C.B. Bucknall, *Principles of Polymer Engineering*, 2nd ed., Oxford University press, 2011.