

## Shape Memory Properties of Polyurethane/Graphene Nanoplatelet Nanocomposite

Navid Farhadbeigi<sup>1</sup>, Parvin Ehsani Namin<sup>2</sup>, Ismaeil Ghasemi<sup>1\*</sup>, and Morteza Ehsani<sup>1</sup>

1. Department of Plastics, Faculty of Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box 14975-112, Tehran, Iran

2. Department of Chemistry, Tehran North Unit, Islamic Azad University, P.O. Box 19585-936, Tehran, Iran

Received: 7 July 2018, accepted: 13 February 2019

### ABSTRACT

**Hypothesis:** Due to the unique properties of shape memory polymers (SMPs) including low density, good price, high deformability, reproducibility, molecular tailoring and good processing many applications have found for these materials in different fields. Shape memory properties of the nanocomposite samples based on polyurethane/graphene nanoplatelet (GNP) were investigated. The improvement in performance of SMPs by adding graphene nanoplatelet is the main hypothesis of this study.

**Methods:** At first, two types of polyurethane were synthesized using different formulations (for obtaining the samples with different hard segments) and then nanocomposites samples including GNP were produced through solution method. Two different polyurethanes with hard segment contents of 23.9% and 24.4% were synthesized. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC), shape fixity and shape recover values of the samples (as indices of shape memory properties) were employed to characterize the synthesis of polyurethane and performance of shape memory behavior of the nanocomposites.

**Finding:** The FTIR spectra showed that the formation of polyurethane was successfully accomplished. The SEM micrographs confirmed the good dispersion of nanoparticles in the matrix and there were no agglomerations and aggregation of particles. No characteristics peaks (crystallization and melting peaks) were observed in DSC thermograms for samples based on toluene di-isocyanate which means the synthesized polyurethane was fully amorphous without crystalline and regular regions. While the samples based on hexamethylene di-isocyanate showed the regular and crystalline regions. Shape fixity and shape recover values of the samples were in the range of 70-90%. These indices were increased by GNP addition.

#### Keywords:

polyurethane/graphene  
nanoplatelet nanocomposite,  
synthesis,  
shape memory properties,  
crystallization,  
morphology

(\*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [i.ghasemi@ippi.ac.ir](mailto:i.ghasemi@ippi.ac.ir)

#### Please cite this article using:

Farhadbeigi N., Ehsani Namin P., Ghasemi I., and Ehsani M., Shape Memory Properties of Polyurethane/Graphene Nanoplatelet Nanocomposite, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **32**, 31-42, 2019.

## خواص حافظه شکلی نانوکامپوزیت پلی یورتان- نانوصفحه گرافن

نوید فرهادیگی<sup>۱</sup>، پروین احسانی نمین<sup>۲</sup>، اسماعیل قاسمی<sup>۳\*</sup>، مرتضی احسانی<sup>۱</sup>

۱- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه پلاستیک، صندوق پستی ۱۱۲۲-۱۴۹۷۵

۲- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، دانشکده شیمی، صندوق پستی ۹۳۶-۱۹۵۸۵

دریافت ۱۳۹۷/۴/۱۶، پذیرش: ۱۳۹۷/۱۱/۲۴

### چکیده

**فرضیه:** به دلیل خواص منحصر به فردی از قبیل چگالی کم، قیمت مناسب، تغییر شکل پذیری زیاد و فراوش پذیری آسان، پلیمرهای حافظه شکلی کاربردهای بسیار زیادی را در صنایع مختلف پیدا کرده‌اند. در این پژوهش، خواص حافظه شکلی نانوکامپوزیت‌های بر پایه پلی‌یورتان-نانوصفحه گرافن بررسی شده است. فرضیه اصلی در این پژوهش بهبود عملکرد حافظه شکلی با افزودن نانوصفحه‌های گرافن بود.

**روش‌ها:** ابتدا، دو نمونه پلی‌یورتان با فرمول‌بندهای مختلف برای تهیه نمونه‌ها با قطعه‌های سخت مختلف سنتز شدند. سپس، نانوکامپوزیت دارای گرافن از آن‌ها با روش محلولی تهیه شد. دو ساختار متفاوت از پلی‌یورتان با ترکیب درصدی متفاوت فاز سخت مختلف (۲۳/۹ و ۲۴/۴) تهیه شدند. آزمون‌های طیف‌نمایی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)، میکروسکوپی الکترون پویشی (SEM)، گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC)، بازیابی و ثبات شکلی (به‌عنوان شاخص‌های عملکرد حافظه شکلی) برای بررسی سنتز و خواص پلی‌یورتان و رفتار حافظه شکلی نمونه‌ها به‌کار گرفته شدند.

**یافته‌ها:** طیف‌های FTIR نشان داد، پلی‌یورتان با موفقیت سنتز شده است. ریزنگارهای SEM پراکنش خوب نانوصفحه‌های گرافن را در ماتریس پلی‌یورتان تأیید کرد که تقریباً عاری از وجود کلوخه‌ها و انبوهش ذرات بودند. هیچ پیک مشخصه‌ای از ذوب و تبلور در دمانگشت‌های DSC برای نمونه‌های پلی‌یورتان بر پایه تولوئن دی‌ایزوسیانات دیده نشد. بدین معنی که پلی‌یورتان سنتز شده بدون ساختارهای بلوری و منظم بوده و کاملاً بی‌شکل است. در حالی که نمونه‌های پلی‌یورتان بر پایه هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات پیک‌های مشخصی در هر دو مرحله رفت و برگشت آزمون DSC نشان دادند که می‌تواند حاکی از جدایی فاز بارز بین نواحی سخت و نرم و تشکیل ساختار بلوری باشد. مقادیر بازیابی و ثبات شکلی نمونه‌ها در محدوده ۷۰-۹۰٪ بود. مقایسه این مقادیر برای نمونه‌های خالص و نانوکامپوزیت نشان داد، با افزایش نانوصفحه‌های گرافن قابلیت بازیابی و ثبات شکلی بهبود یافته است.

### واژه‌های کلیدی

نانوکامپوزیت پلی یورتان-

نانوصفحه گرافن،

سنتز،

خواص حافظه شکلی،

تبلور،

شکل‌شناسی

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

[i.ghasemi@ippi.ac.ir](mailto:i.ghasemi@ippi.ac.ir)

## مقدمه

در سال‌های اخیر پلیمرهای حافظه شکلی از رشد شایان توجهی برخوردارند. این موضوع به دلیل خواص منحصر به فرد آن‌ها از قبیل چگالی کم، قیمت مناسب، تغییر شکل پذیری زیاد و فراوش پذیری آسان‌تر در مقایسه با سایر مواد مصرفی در این زمینه است [۳-۱]. پلیمرهای حافظه شکلی، مواد هوشمند پلیمری هستند که می‌توانند در اثر محرک خارجی مانند دما، نور، میدان الکتریکی، میدان مغناطیسی یا تغییر pH از شکل موقت به دائمی تغییر شکل دهند. به طور معمول، در این سامانه‌ها ابتدا شکل اولیه (دائمی) ماده با روش‌های فراورش متداول همچون قالب‌گیری تزریقی و اکستروژن ایجاد می‌شود. سپس، ماده در دمایی نزدیک به دمای انتقال شیشه‌ای یا دمای ذوب زیر تنش کششی یا فشاری قرار می‌گیرد و زیر بار نیروی اعمال شده به یکباره سرد می‌شود (شکل موقت). محصول نهایی شکل موقت خود را حتی پس از برداشتن نیروی خارجی تا زمانی که در دمای کمتر از دمای انتقال قرار داشته باشد، حفظ می‌کند و به محض رسیدن به دمای بیشتر از دمای انتقال، به شکل دائمی خود برمی‌گردد [۶-۴]. از میان پلیمرهای استفاده شده برای حافظه شکلی، پلی یورتان اهمیت ویژه‌ای دارد. وجود نواحی نرم و سخت تنظیم‌پذیر، کرنش بازگشت‌پذیر تا ۴۰٪، خواص مکانیکی خوب و زیست‌سازگاری مناسب شاید مهم‌ترین دلایل اهمیت این ماده برای این کاربرد باشند [۹-۷]. پلی یورتان‌ها معمولاً از واکنش بین پلی‌ال (به‌عنوان فاز نرم) و ایزوسیانات‌ها (به‌عنوان فاز سخت) تولید می‌شوند و خواص آن‌ها به مقدار، نوع و وزن مولکولی این فازها بستگی دارد. روش‌هایی که در سنتز پلی یورتان به کار گرفته می‌شود، عبارت از روش‌های پیش‌پلیمری، نیمه‌پیش‌پلیمری و تک‌مرحله‌ای است [۱۲-۱۰].

بررسی خواص حافظه شکلی پلی یورتان‌ها در مقالات زیادی گزارش شده است. در اکثر این مقالات سعی بر دستیابی به خواص از پیش تعیین شده با تنظیم نسبت پلی‌ال به ایزوسیانات بوده است. در پی آن خواص حافظه شکلی حاصل از این طراحی ساختاری مطالعه شده است [۱۶-۱۳]. Kim و همکاران [۱۷] پلی یورتان‌هایی از پلی‌کاپرولاکتون دی‌ال با سه وزن مولکولی ۲۰۰۰، ۴۰۰۰، ۸۰۰۰ g/mol به همراه متیلن دی‌فنیل ایزوسیانات و ۴،۱-بوتان دی‌ال (MDI و BDO) را سنتز و رفتار حافظه شکلی آن‌ها را بررسی کردند. آن‌ها گزارش کردند، با افزایش درصد و وزن مولکولی فاز نرم، کرنش بازیابی افزایش می‌یابد و افزایش شبکه‌های فیزیکی (بخش‌های بلوری) دلیل بازگشت پذیری خوب این مواد عنوان شده است. همچنین گزارش شد، با ازدیاد درصد فاز نرم مدول ناحیه شیشه‌ای افزایش می‌یابد، درحالی که که مدول ناحیه لاستیکی کاهش می‌یابد.

استفاده از پرکننده‌های با مدول زیاد (به‌ویژه در اندازه‌های نانو) می‌تواند خواص مکانیکی پلیمرها را بهبود داده از طرف دیگر، خواص حافظه شکلی را به شدت تحت تأثیر قرار دهد. استفاده از نانوذراتی مانند نانوخاک رس، نانولوله کربن و سیلیکون کربید برای ارتقای خواص حافظه شکلی گزارش شده است [۲۲-۱۸]. در سال‌های اخیر، استفاده از نانوصفحه‌های گرافن در ماتریس‌های پلیمری به دلیل مدول و استحکام بسیار زیاد، سطح ویژه و خواص الکتریکی مناسب و رسانایی خوب مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. مشکل اصلی استفاده از این نانوذرات، پخش مناسب آن‌ها در ماتریس پلیمری است.

به علت سطح ویژه زیاد، این مواد تمایل شدیدی به کلوخه شدن دارند که در صورت تشکیل کلوخه‌ها از کارایی آن‌ها به شدت کاسته می‌شود [۲۴، ۲۳]. کرامتی و لشگری [۲۶، ۲۵] استفاده از این نانوذرات را در سامانه‌های حافظه شکلی پلی‌لاکتیک اسید گزارش کردند. نتایج آن‌ها نشان داد، وجود این نانوذرات مقدار بازگشت پذیری و قابلیت ثبات شکلی را به نحو چشمگیری بهبود می‌دهد.

در پژوهش حاضر، دو نمونه پلی یورتان با فرمول‌بندی‌های مختلف سنتز شد. سپس، نانوکامپوزیت دارای گرافن از آن‌ها به روش محلولی تهیه شد. هدف اصلی این پژوهش، طراحی دو ساختار متفاوت از پلی یورتان با ترکیب مختلف از فاز سخت و اثر آن بر خواص حافظه شکلی با و بدون وجود نانوذرات گرافن بوده است.

## تجربی

## مواد

از پلی‌کاپرولاکتون با نام تجاری capa 2302 محصول شرکت Perstorp با وزن مولکولی ۳۰۰۰ g/mol به‌عنوان فاز نرم استفاده شد. تولوئن دی‌ایزوسیانات از شرکت Sigma-Aldrich خریداری شد. این ماده به شکل‌های مختلف عرضه می‌شود و نوع استفاده شده در این پژوهش، نوع فنی یا ۸۰/۲۰ شامل ۸۰٪ وزنی ایزومر 2,4-TDI و ۲۰٪ وزنی 2,6-TDI بود.

هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات (HDI) نیز از شرکت TD آلمان تهیه شد. ۴،۱-بوتان دی‌ال به‌عنوان یکی از چهار ایزومر موجود با گروه‌های عاملی انتهایی الکلی از شرکت Merck خریداری شد. گرافن استفاده شده نوع 750-c با قطر متوسط ۵-۱۰ nm، ضخامت ۴ nm و سطح ویژه ۳۰۰ g/m<sup>2</sup> محصول شرکت XG-Science آمریکا بود.

## دستگاه‌ها

دستگاه فراصوت BANDELIN مدل SONOPULS HD 3200 ساخت آلمان، طیف‌سنج FTIR مدل ISF 48 ساخت شرکت Bruker آلمان، گرماسنج پویشی تفاضلی (DSC) Todelo Mettler مدل DSC1 ساخت سوئیس، دستگاه آزمون دینامیکی مکانیکی مدل Tritec DMA 2000 ساخت شرکت Triton Technology انگلستان، میکروسکوپ الکترونی پویشی ساخت شرکت TESCAN چک و دستگاه آزمون دینامیکی مکانیکی Mettler Toledo مدل DMA1 ساخت سوئیس برای انجام آزمون حافظه شکلی به کار گرفته شد.

## روش‌ها

## سنتز پلی یورتان

در این مطالعه، برای سنتز پلی یورتان و نانوکامپوزیت‌های آن از روش پیش‌پلمری (مطابق جدول ۱) استفاده شد. مشخص شده است، برای داشتن خواص حافظه شکلی مناسب، حداقل به مقدار ۱۰٪ از فاز سخت نیاز است [۲۷]. مقادیر مواد گزارش شده در این جدول براساس سنتز ۵۰ g از دو محصول متفاوت پلی یورتان (ایزوسیانات‌های متفاوت) با روش پیش‌پلمری است. درصد وزنی قطعه سخت به نسبت وزنی مجموع وزن دی‌ایزوسیانات و زنجیرافزا به کار رفته در سنتز ۱ mol زنجیر بر وزن کل آن زنجیر مطابق معادله (۱) است:

$$\%HS = \frac{(n_{NCO} \times W_{NCO}) + (n_{BDO} \times W_{BDO})}{(n_{NCO} \times W_{NCO}) + (n_{BDO} \times W_{BDO}) + (n_{PCL} \times W_{PCL})} \quad (1)$$

در این معادله،  $n_{NCO}$  مولاریته دی‌ایزوسیانات و  $W_{NCO}$  وزن مولکولی آن،  $n_{BDO}$  مولاریته زنجیرافزا و  $W_{BDO}$  وزن مولکولی آن و  $n_{PCL}$  مولاریته پلی‌ال و  $W_{PCL}$  وزن مولکولی آن است.

فرایند سنتز درون بالن ته‌گرد سه‌دهانه با ظرفیت ۱۰۰ mL انجام شد. دهانه‌های بالن به ترتیب برای ورود جریان گاز نیتروژن، نصب چگالنده و ورودی مواد اولیه در مرحله دوم به کار گرفته شدند. کل فرایند سنتز در دمای ثابت انجام شد. بدین منظور، حمام روغن

سیلیکون و گرم‌کن صفحه‌ای به کار گرفته شد. برای همزدن و اختلاط مواد اولیه نیز از همزن مغناطیسی استفاده شد. در فرمول‌بندی اول، مقدار معین پلی‌ال پس از ذوب شدن در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  داخل بالن ریخته و TDI به آن اضافه شد و تحت همزن مغناطیسی و جریان نیتروژن قرار گرفت. دمای حمام نیز روی  $75^{\circ}\text{C}$  تنظیم و به مدت ۹۰ min به همین حالت واکنش انجام شد. ترکیبی که در آخر این مرحله به دست آمد، پیش‌پلیمر بود. پس از مدت زمان مزبور، BDO از دهانه سوم به مقدار معلوم اضافه شده و آمیزه با سرعت زیاد همزدن به مدت ۵ min مخلوط شد. طی این مدت، گرانیوی مخلوط پیوسته افزایش یافت و گرمای زیادی آزاد شد. برای جلوگیری از ژل شدن کل مخلوط، گرم‌کن خاموش شد تا واکنش با گرمای خود پیش رود. در نهایت، بالن از سامانه جدا و ترکیب حاصل در قالب تفلونی ریخته شد. مواد حاصل به مدت ۱۲ h درون گرم‌خانه با دمای  $75^{\circ}\text{C}$  قرار گرفت تا سنتز تکمیل شود. کل فرایند سنتز برای فرمول‌بندی دوم نیز با دو تفاوت به همین ترتیب بود. در این حالت، زمان لازم برای تشکیل پیش‌پلیمر حدود ۴ h و ۳۰ min بود و دمای حمام نیز روی  $85^{\circ}\text{C}$  تنظیم شد.

## تهیه نانوکامپوزیت پلی یورتان-گرافن

ابتدا گرافن با نسبت وزنی ۰/۵ mg/mL در حلال DMF پخش شد و به مدت ۲۴ h با استفاده از همزن مغناطیسی همزده شد تا به حلال فرصت داده شود که بین صفحه‌های گرافن نفوذ کند. سپس، مخلوط مزبور به مدت ۳۰ min در معرض امواج فراصوت با توان ۸۰ W قرار گرفت. گفتنی است، ظرف محتوی مخلوط حلال-گرافن باید درون حمام یخ قرار داده می‌شد تا گرمای ایجاد شده به وسیله امواج فراصوت را دفع کند و از بروز آسیب به دستگاه و تخریب مواد جلوگیری شود.

برای ساختن فیلم نانوکامپوزیتی ابتدا مقدار مدنظر از پلی یورتان با نسبت ۱ به ۴ در حلال DMF با دمای  $120^{\circ}\text{C}$  حل شد. سپس، به ۴٪ وزنی از پلی یورتان حاصل از گرافن به دست آمده از بخش قبل

جدول ۱- مقادیر لازم از مواد اولیه برای سنتز ۵۰ g پلی یورتان خام با دو فرمول‌بندی.

Table 1. The required amounts of raw materials for synthesis of 50 g of raw polyurethane in two formulation.

Raw materials	Molality	Formulation 1	Amount (g)	Formulation 2	Amount (g)
Polyol	1	Capa 2302	37.81	Capa 2302	38.04
Diisocyanate	4	TDI	8.78	HDI	8.53
Chain extender	3	BDO	3.40	BDO	3.43
Percentage of hard segments			24.4		23.9

دو شاخص اصلی بازیابی شکلی ( $R_r$ ) و ثبات شکلی ( $R_f$ ) به کار گرفته شد. در این آزمون، فیلم نازکی از نمونه در دمای محیط زیر تنش قرار گرفت و به مقدار مدنظر ( $\epsilon_{load}$ ) در آن کرنش ایجاد شد. سپس، نمونه زیر تنش تا دمای کمتر از  $T_g$  سرد شد. در مرحله بعد، تنش از روی نمونه برداشته شد و در نهایت دما دوباره افزایش یافت تا به دمای اولیه برگردد. در انتهای این مرحله، نمونه کرنش  $\epsilon_{rec}$  را نشان می‌دهد. با استفاده از معادله‌های (۲) و (۳) شاخص‌های بازیابی و ثبات شکلی محاسبه شد:

$$R_f = 100\% \times \epsilon / \epsilon_{load} \quad (2)$$

$$R_r = 100\% \times (\epsilon - \epsilon_{rec}) / \epsilon_{load} \quad (3)$$

برای انجام آزمون حافظه شکلی از دستگاه آزمون دینامیکی مکانیکی استفاده شد. با اینکه دستگاه مزبور برای انجام آزمون‌های دینامیکی مکانیکی طراحی شده، اما انعطاف رابط کاربری آن امکان طراحی دستورکاری را برای سنجش خواص حافظه شکلی مواد در اختیار قرار می‌دهد. نمونه استفاده‌شده در این آزمون فیلم نازکی با ضخامت  $200-300 \mu m$  بود. محدودیت فک‌های دستگاه در جابه‌جایی به مقدار  $1 \text{ mm}$ ، مقدار کرنش القایی را محدود کرد. بنابراین، فاصله فک‌ها به مقدار  $2 \text{ mm}$  تنظیم شد تا کرنش حداکثری  $50\%$  ایجاد شود.

## نتایج و بحث

شکل ۱ طیف‌های FTIR دو نمونه پلی‌یورتان سنتز شده TDPU و HDPU را در محدوده عدد موجی  $650 \text{ cm}^{-1}$  تا  $3650 \text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهد. هدف از انجام این آزمون، تأیید سنتز انجام شده بود. برای تشخیص پیک‌های مشخصه پلی‌یورتان نیز از مراجع استفاده شد [۲۸]. همان‌طور که در شکل ۱ (a) دیده می‌شود، پیک پهن در ناحیه  $3332 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوند N-H یورتانی و گروه‌های O-H الکلی بوده که اکثراً دارای پیوندهای هیدروژنی هستند. پیک بزرگی که در  $1720 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شد، به دلیل ترکیب گروه کربونیل یورتانی (NH-CO-O) و کربونیل استری (-CO-O) بود. همچنین، پیکی در  $1537 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شد که مربوط به ارتعاش کششی گروه C-N بود و با ارتعاش خمشی خارج از صفحه گروه N-H یورتانی ترکیب شد. ارتعاش کششی پیوند استری C-O نیز پیکی در  $1218 \text{ cm}^{-1}$  ایجاد کرده است. با توجه به پیک‌های شاخص

اضافه و در  $10 \text{ g}$  حلال DMF پراکنده شد. سپس، محلول با استفاده از دستگاه فراصوت با توان  $40 \text{ W}$ ، به مدت  $10 \text{ min}$  درون حمام یخ تحت فرایند قرار گرفت. در مرحله آخر، هر دو محلول درون ظرف سومی روی گرم‌کن صفحه‌ای مجهز به همزن مغناطیسی با سرعت زیاد به مدت  $5 \text{ min}$  مخلوط شده و در نهایت داخل ظرف تخلیه شدند. ظرف نیز به مدت  $24 \text{ h}$  درون گرم‌خانه بدون فن و دمای  $75^\circ\text{C}$  باقی ماند تا با حذف حلال، فیلمی با ضخامت حدود  $200-300 \mu m$  برای انجام آزمون‌های مدنظر تشکیل شود. در نهایت، چهار نمونه با مقادیر مطابق جدول ۲ ساخته شدند تا تفاوت بین ساختار پلی‌یورتان‌های سنتز شده با ایزوسیانات‌های متفاوت و اثر افزودن نانوذرات گرافن به آن‌ها بررسی شود.

## شناسایی

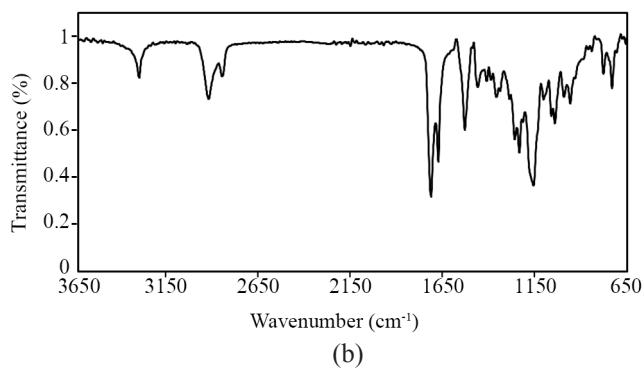
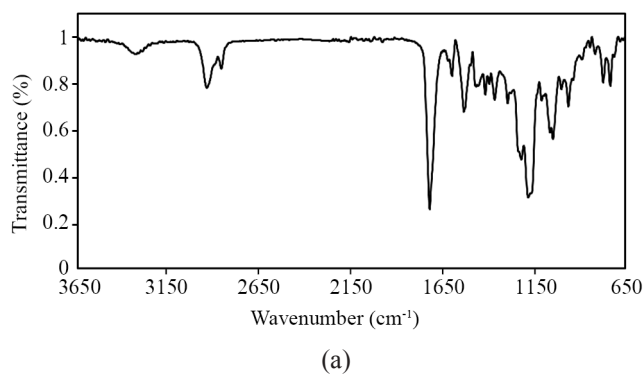
برای بررسی و تأیید سنتز پلی‌یورتان‌های به دست آمده، آزمون طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه به کار گرفته شد. به دلیل ضخامت زیاد فیلم تهیه‌شده از پلی‌یورتان، از روش بازتاب کلی ضعیف شده (ATR) برای شناسایی گروه‌های عاملی شاخص یورتانی استفاده شد. طیف‌سنجی در محدوده عدد موجی بین  $550$  و  $4000 \text{ cm}^{-1}$  با تفکیک‌پذیری  $4/0 \text{ cm}^{-1}$  انجام شد. آزمون گرماسنجی پویایی تفاضلی (DSC) در بازه دمایی  $100-200^\circ\text{C}$  زیر جو نیتروژن با سرعت گرمادهی  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  در سه مرحله رفت و برگشت و رفت انجام شد. آزمون دینامیکی مکانیکی نمونه‌ها به شیوه کششی با بسامد  $1 \text{ Hz}$  و سرعت گرمادهی  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  در محدوده دمای  $100^\circ\text{C}$  تا  $80^\circ\text{C}$  انجام شد.

برای بررسی سطح شکست نمونه‌های تهیه‌شده از میکروسکوپ الکترونی پویایی استفاده شد. بدین منظور، ابتدا نمونه‌ها به مدت  $10 \text{ min}$  درون نیتروژن مایع قرار داده شدند و پس از شکسته‌شدن و پوشش‌دهی با طلا تحت آزمون قرار گرفتند. آزمون حافظه شکلی برای محاسبه

جدول ۲- ترکیب درصد مواد اولیه برای سنتز  $3 \text{ g}$  از نمونه مدنظر.

Table 2. Composition of raw materials for synthesis 3 g of desired sample.

Sample	Capa 2302 (g)	TDI (g)	HDI (g)	Graphene (wt%)
TDPU	2.25	0.548	0	0
HDPU	2.26	0	0.53	0
GTDP	2.25	0.548	0	0.12
GHDPU	2.26	40	0.53	0.12



شکل ۱- طیف‌های FTIR نمونه‌ها: (a) TDPU و (b) HDPU.

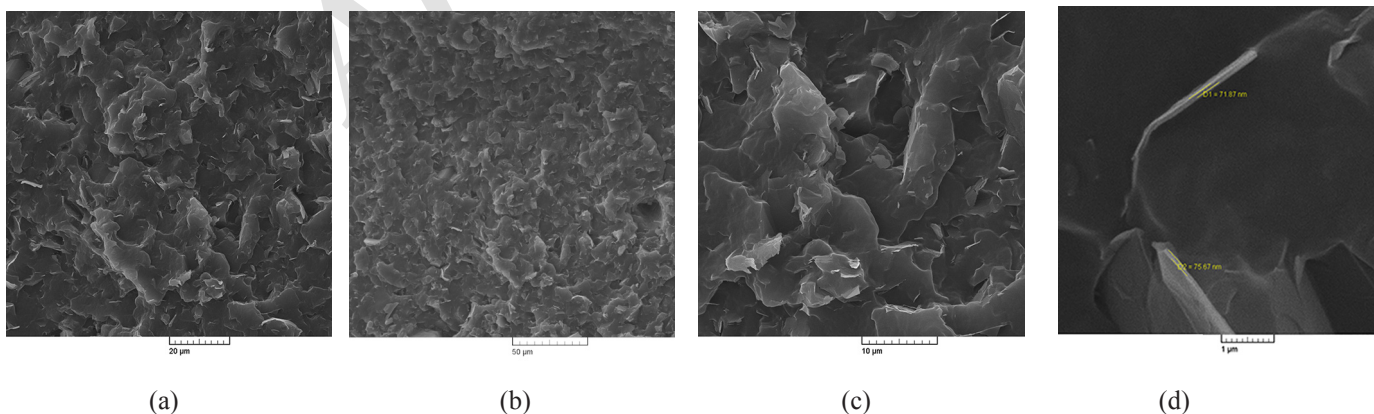
Fig. 1. FTIR spectra of samples: (a) TDPU and (b) HDPU.

است که پلی‌یورتان به‌سختی می‌تواند در میان لایه‌های گرافن جای گیرد. در بعضی موارد مقداری شکست نیز در صفحه‌های گرافن دیده می‌شود که می‌تواند به دلیل جریان برشی اعمال‌شده حین اختلاط مواد و اعمال انرژی فراصوت به نمونه‌ها باشد. در این ریزنگارها، بخش‌هایی از صفحه‌های گرافن نیز دیده می‌شود که به دلیل داشتن برهم‌کنش مطلوب با ماتریس پلی‌یورتان، در برابر تنش واردشده مقاومت کردند و هنگام شکستن نمونه از جای خود خارج نشدند. اگر برهم‌کنش بین پلیمر و گرافن قوی نبود، صفحه‌های گرافن در اثر نیروی واردشده از محل استقرار خود خارج می‌شدند و جای خالی آن‌ها در تصاویر دیده می‌شد.

در شکل ۳ دمانگاشت‌های مراحل گرمادهی مجدد و سرمایش آزمون DSC برای دو نمونه TDPU و GTDPU نشان داده شده است. هر چند که این آزمون تا دمای  $160^{\circ}\text{C}$  انجام شده است. اما همان‌طور که مشخص است، هیچ قله مشخصه‌ای از ذوب و تبلور در نمونه

گروه‌های یورتانی ارائه‌شده در مراجع، پیک‌های ظاهرشده در این طیف وجود پیوندهای یورتانی و سنتز موفق پلی‌یورتان بر پایه تولوئن دی‌ایزوسیانات را تأیید کرد. به همین ترتیب، پیک‌های شاخص پیوندهای یورتانی در شکل ۱ (b) نیز شاهدهی بر سنتز موفق پلی‌یورتان بر پایه هگزامتیلن دی‌ایزوسیانات است.

شکل‌شناسی نانوذرات به کمک تصاویر SEM بررسی شد. شکل ۲ ریزنگارهای SEM نمونه GTDPU را با بزرگ‌نمایی‌های مختلف نشان می‌دهد. در این تصاویر نانوصفحه‌ها به شکل نقاط سفید در ماتریس پلی‌یورتان دیده می‌شوند و با نگاهی گذرا می‌توان متوجه شد، توزیع و پراکنش مناسبی از این ذرات شکل گرفته است. با وجود این، به نظر می‌رسد، مقدار کمی کلوخه نیز به علت برهم‌کنش بسیار قوی این ذرات نسبت به یکدیگر تشکیل شده است. همان‌طور که در شکل‌های با بزرگ‌نمایی بیشتر مشخص است، صفحه‌های گرافن به‌طور کامل از هم جدا نشده‌اند و به حالت چندلایه هستند. این مطلب بیانگر آن

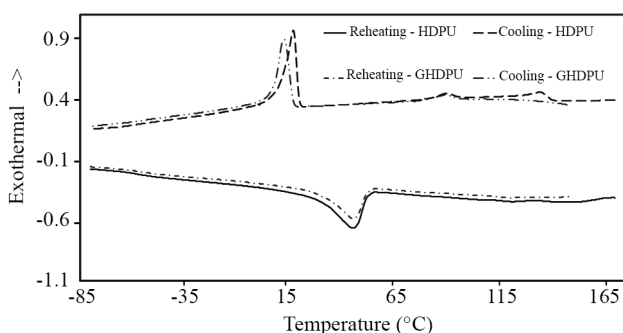


شکل ۲- ریزنگارهای SEM نمونه GTDPU با بزرگ‌نمایی‌های مختلف: (a) 1kx، (b) 2kx، (c) 15kx، و (d) 35kx.

Fig. 2. SEM micrographs of GTDPU sample in different magnifications: (a) 1kx, (b) 2kx, (c) 15kx, and (d) 35kx.

پلی یورتان بر پایه تولوئن دی ایزوسیانات دیده نمی شود و به نظر می آید این پلیمر فاقد ساختارهای بلوری و کاملاً بی شکل است. این موضوع می تواند دلیلی بر ادغام قطعه های سخت و نرم (دی ایزوسیانات و پلی کاپرولاکتون) زنجیرها در یکدیگر و نبود جدایی فاز در آن ها باشد [۲۹]. دلیل این بی نظمی، نبود تقارن و وجود ممانعت فضایی در ساختار زنجیر پلی یورتان TDPD است. در زمان سنتز پلی یورتان، هر واحد پلی کاپرولاکتون با واحدهای تولوئن دی ایزوسیانات احاطه می شود. با توجه به تقارن ساختمان پلی کاپرولاکتون و نبود تقارن در ساختار ایزومر غالب ۴،۲- تولوئن دی ایزوسیانات استفاده شده، قطعه های نرم و سخت هر زنجیر نمی توانند در کنار بخش های هم نام زنجیرهای دیگر قرار گرفته و واحدهای بلوری تشکیل دهند. نکته دیگری که در این شکل می توان به آن اشاره کرد، بیشتر بودن دمای انتقال شیشه ای نانوکامپوزیت GTDPU در مقایسه با نمونه خالص TDPD است. Liao و همکاران [۳۰] در پژوهشی دلیل افزایش دمای انتقال شیشه ای را به برقراری برهم کنش های قوی کووالانسی و غیر کووالانسی در سطح مشترک صفحه های گرافن و زنجیرهای پلیمر نسبت دادند. برهم کنش های مزبور به دلیل زیاد بودن سطح صفحه های گرافن (که یکی از امتیازات این نانوذره است)، بسیار فراگیر است و باعث بروز محدودیت های زیادی در تحرک زنجیرهای حاضر در سطح مشترک می شود. زنجیرها برای جبران این محدودیت ها در حرکت به انرژی بیشتری نیاز دارند و آن انرژی را در سطوح بیشتر دما تأمین می کنند که به افزایش دمای انتقال شیشه ای منجر می شود [۳۰].

شکل ۴ دمانگاشت های مراحل گرمایش مجدد و سرمایش آزمون DSC نمونه های پلی یورتان بر پایه هگزامتیلن دی ایزوسیانات (HDPD و GHDPD) و مقادیر کوچک تر دیده می شوند [۳۲]. پدیده دوم، کاهش دمای ذوب



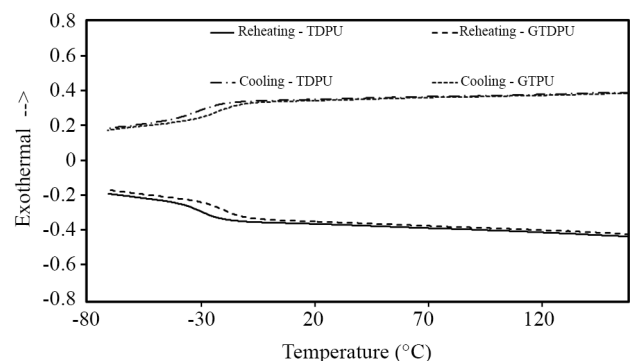
شکل ۴- دمانگاشت های مراحل گرمایش مجدد و سرمایش آزمون DSC برای نمونه های HDPD و GHDPD.

Fig. 4. DSC thermograms of cooling and reheating steps for GHDPD and HDPD samples.

پلی یورتان بر پایه تولوئن دی ایزوسیانات دیده نمی شود و به نظر می آید این پلیمر فاقد ساختارهای بلوری و کاملاً بی شکل است. این موضوع می تواند دلیلی بر ادغام قطعه های سخت و نرم (دی ایزوسیانات و پلی کاپرولاکتون) زنجیرها در یکدیگر و نبود جدایی فاز در آن ها باشد [۲۹]. دلیل این بی نظمی، نبود تقارن و وجود ممانعت فضایی در ساختار زنجیر پلی یورتان TDPD است. در زمان سنتز پلی یورتان، هر واحد پلی کاپرولاکتون با واحدهای تولوئن دی ایزوسیانات احاطه می شود. با توجه به تقارن ساختمان پلی کاپرولاکتون و نبود تقارن در ساختار ایزومر غالب ۴،۲- تولوئن دی ایزوسیانات استفاده شده، قطعه های نرم و سخت هر زنجیر نمی توانند در کنار بخش های هم نام زنجیرهای دیگر قرار گرفته و واحدهای بلوری تشکیل دهند. نکته دیگری که در این شکل می توان به آن اشاره کرد، بیشتر بودن دمای انتقال شیشه ای نانوکامپوزیت GTDPU در مقایسه با نمونه خالص TDPD است. Liao و همکاران [۳۰] در پژوهشی دلیل افزایش دمای انتقال شیشه ای را به برقراری برهم کنش های قوی کووالانسی و غیر کووالانسی در سطح مشترک صفحه های گرافن و زنجیرهای پلیمر نسبت دادند.

برهم کنش های مزبور به دلیل زیاد بودن سطح صفحه های گرافن (که یکی از امتیازات این نانوذره است)، بسیار فراگیر است و باعث بروز محدودیت های زیادی در تحرک زنجیرهای حاضر در سطح مشترک می شود. زنجیرها برای جبران این محدودیت ها در حرکت به انرژی بیشتری نیاز دارند و آن انرژی را در سطوح بیشتر دما تأمین می کنند که به افزایش دمای انتقال شیشه ای منجر می شود [۳۰].

شکل ۳ دمانگاشت های مراحل گرمایش مجدد و سرمایش آزمون DSC نمونه های پلی یورتان بر پایه هگزامتیلن دی ایزوسیانات (HDPD و



شکل ۳- دمانگاشت های مراحل گرمایش مجدد و سرمایش آزمون DSC برای نمونه های TDPD و GTDPU.

Fig. 3. DSC thermograms of cooling and reheating steps for TDPD and GTDPU samples.

جدول ۳- داده‌های آزمون DSC برای نمونه‌ها.

Table 3. DSC test data of the samples

Sample	Heat of crystallization (J/g)	Heat of fusion (J/g)	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>g</sub> (°C)	Crystallization (%)
HDCPU	34.28	41.05	28.3	19.6	-47.5	17
GHDCPU	30.25	34.97	26.8	16.5	-42.4	12
TDCPU	-	-	-	-	-30.2	-
GHTDCPU	-	-	-	-	-20.5	-

است. افزودن تقویت‌کننده‌ها به‌ویژه نانوذرات به پلیمر باعث تغییر رفتار کشسانی سامانه می‌شود. از ویژگی‌های پلیمر که در رفتار حافظه شکلی آن حائز اهمیت بسیار زیادی بوده، مدول کشسانی نمونه در ناحیه شیشه‌ای است. مدول بیشتر در ناحیه شیشه‌ای باعث افزایش مقدار تثبیت شکل موقت ( $R_p$ ) در چرخه سرمایشی و مدول بیشتر در ناحیه لاستیکی شده که به بهبود بازگشت‌پذیری ( $R_r$ ) در چرخه گرمایشی آزمون حافظه شکلی منجر می‌شود. از این‌رو لازم است، خواص مکانیکی سامانه و ارتباط آن با خواص حافظه شکلی بررسی شود. بدین منظور از آزمون DMTA استفاده شد. شکل ۵ تغییرات مدول ذخیره و ضریب اتلاف نمونه‌ها را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۵ (a) مشخص است، مدول ذخیره نمونه‌های بدون نانوصفحه‌های گرافن با افزایش دما تا دمای انتقال شیشه‌ای ناحیه نرم ( $T_{gs}$ )، کاهش چشمگیری نشان می‌دهد. در این دما به علت نرم‌شدگی کلی زنجیر و امکان تحرک بیشتر، مدول کاهش می‌یابد تا به دمای انتقال شیشه‌ای ناحیه سخت ( $T_{gh}$ )، یا دمای ذوب نمونه برسد. اما در نمونه‌های نانوکامپوزیت، افزایشی در مقادیر مدول و دمای انتقال شیشه‌ای  $T_{gs}$  اتفاق می‌افتد. Lee و همکاران [۳۳] دلیل این اتفاق را در افزودن نانوذرات به ماتریس پلیمری و ایجاد برهم‌کنش مطلوب بین آن‌ها می‌دانند. با توجه به مدول زیاد نانوصفحه‌های گرافن و برهم‌کنش خوب آن با ماتریس پلیمری (در صورت وجود)، می‌توان افزایش مدول ذخیره را مشاهده کرد.

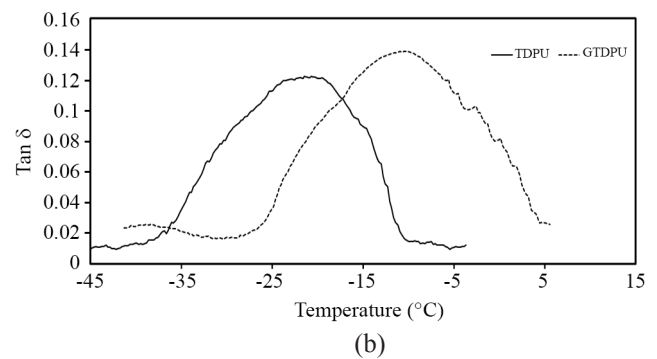
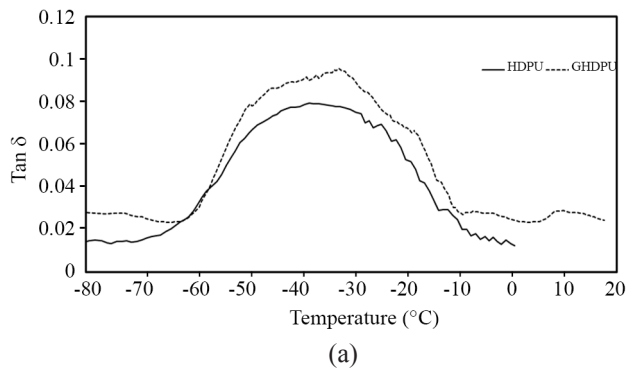
در آزمون DMTA، هرچند که قله ضریب اتلاف با مقدار دمای انتقال شیشه‌ای متفاوت است. اما در بسیاری از موارد پیک ظاهر شده در نمودار ضریب اتلاف را به‌عنوان دمای انتقال شیشه‌ای در نظر می‌گیرند [۳۴]. همان‌طور که در شکل ۵ (b) و جدول ۴ مشخص است، در نمونه‌های دارای گرافن پیک اتلاف به دمای بیشتر انتقال می‌یابد و مقدار پیک نمونه‌های دارای گرافن نیز افزایش یافته است. همان‌طور که می‌دانید، دمای  $T_g$  بازتابی از حرکت گرانشی زنجیرهای

بلور در این نمونه نسبت به نمونه خالص است. Liao و همکاران [۳۰] دلیل این کاهش را بروز تغییرات شکل‌شناسی پلی‌یورتان گزارش کردند. از جمله این تغییرات می‌توان به نقایص القایی در ساختار بلورها و کاهش ضخامت لایه‌های بلور به‌وسیله صفحه‌های گرافن نام برد.

پدیده سوم، افزایش دمای انتقال شیشه‌ای نسبت به نمونه خالص است. البته مقدار افزایش دمای انتقال شیشه‌ای برای نمونه GHDCPU نسبت به نمونه HDCPU در برابر افزایش دیده‌شده در نمونه GTDCPU نسبت به TDCPU، کمتر است. باید توجه داشت، نمونه‌های HDCPU و TDCPU به ترتیب نیمه‌بلوری و بی‌شکل هستند. بنابراین زمانی که صفحه‌های گسترده گرافن به نمونه HDCPU اضافه شود، بر اساس پدیده اول باعث کاهش بلورینگی می‌شود و از افزایش دمای انتقال شیشه‌ای جلوگیری می‌کند. از سوی دیگر، صفحه‌های گرافن چنان گسترده‌اند که با ایجاد مانع برای تحرک زنجیرهای پلیمری، دمای انتقال شیشه‌ای را افزایش می‌دهند. روبه‌رو شدن این دو پدیده با هم و غلبه هر یک از آن‌ها بر دیگری باعث تغییرات کمتری در دمای انتقال شیشه‌ای نمونه GHDCPU نسبت به نمونه GTDCPU شده است. افزایش دمای انتقال شیشه‌ای در نمونه GTDCPU نسبت به GHDCPU به صورت دیگری نیز توضیح‌پذیر است. پدیده اول، ایجاد ممانعت فضایی صفحه‌های گرافن برای تحرک زنجیرهای پلی‌یورتان و افزایش انرژی لازم برای تحرک آن‌ها که موجب افزایش دمای انتقال شیشه‌ای می‌شود. پدیده دوم مؤثر در افزایش دمای انتقال شیشه‌ای، ایجاد بلورهای ریز در اطراف صفحه‌های گرافن است. در واقع، گرافن به‌عنوان عامل خارجی هسته‌گذار عمل کرده و نواحی بلوری بسیار کوچکی را در اطراف خود ایجاد می‌کند که در نهایت به مقدار ناچیزی دمای انتقال افزایش می‌یابد.

در جدول ۳ درصد بلورینگی، دماهای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ )، تبلور ( $T_c$ ) و ذوب ( $T_m$ ) و گرماهای ذوب و تبلور برای تمام نمونه‌ها آمده





شکل ۵- منحنی های DMTA نمونه ها.

Fig. 5. DMTA curves of the samples.

می تواند بیشتر از نمونه خالص شکل اصلی خود را بازیابی کند. ثبات شکلی نیز در نمونه های نانوکامپوزیت نسبت به نمونه های خالص افزایش یافته است. عامل تعیین کننده مقدار این شاخص در ماده، شبکه ای پایدار و متمایز از نواحی سخت است تا در زمان بارگذاری و اعمال کرنش در نمونه شکل خود را حفظ کند. هر قدر جدایی فاز بین نواحی سخت و نرم بیشتر باشد، این شاخص بهتر می شود. نکته دیگر در اینجا وجود برگشت پذیری مناسب در نمونه های بدون نواحی بلوری است. باید توجه داشت، وجود نواحی سخت در پلی یورتان می تواند به عنوان نقطه اتکای نواحی نرم عمل کند و خاصیت برگشت پذیری را به همراه داشته باشد، به ویژه هنگامی که بر اثر اعمال تنش یا شرایط دمایی، زمینه جدایی فاز وجود داشته باشد. از سوی دیگر، با افزایش درصد وزنی نواحی سخت در کل نمونه، ضریب  $R_f$  نیز بیشتر می شود. در نمونه های نانوکامپوزیت با افزودن گرافن، درصد وزنی ناحیه سخت افزایش می یابد و باعث افزایش  $R_f$  می شود. باید توجه داشت، به دلیل زیاد بودن مقدار سطح مؤثر گرافن، نواحی نرم بسیاری با آن درگیر شده و امکان تحرک خود را تا حد زیادی از دست می دهند. این اتفاق باعث ناتوانایی آن ها در تغییر شکل شده و

جدول ۵- مقادیر بازیابی شکلی ( $R_f$ ) و ثبات شکلی نمونه ها ( $R_p$ ).

Table 5. Shape fixity ( $R_p$ ) and shape recovery ( $R_f$ ) values of the samples.

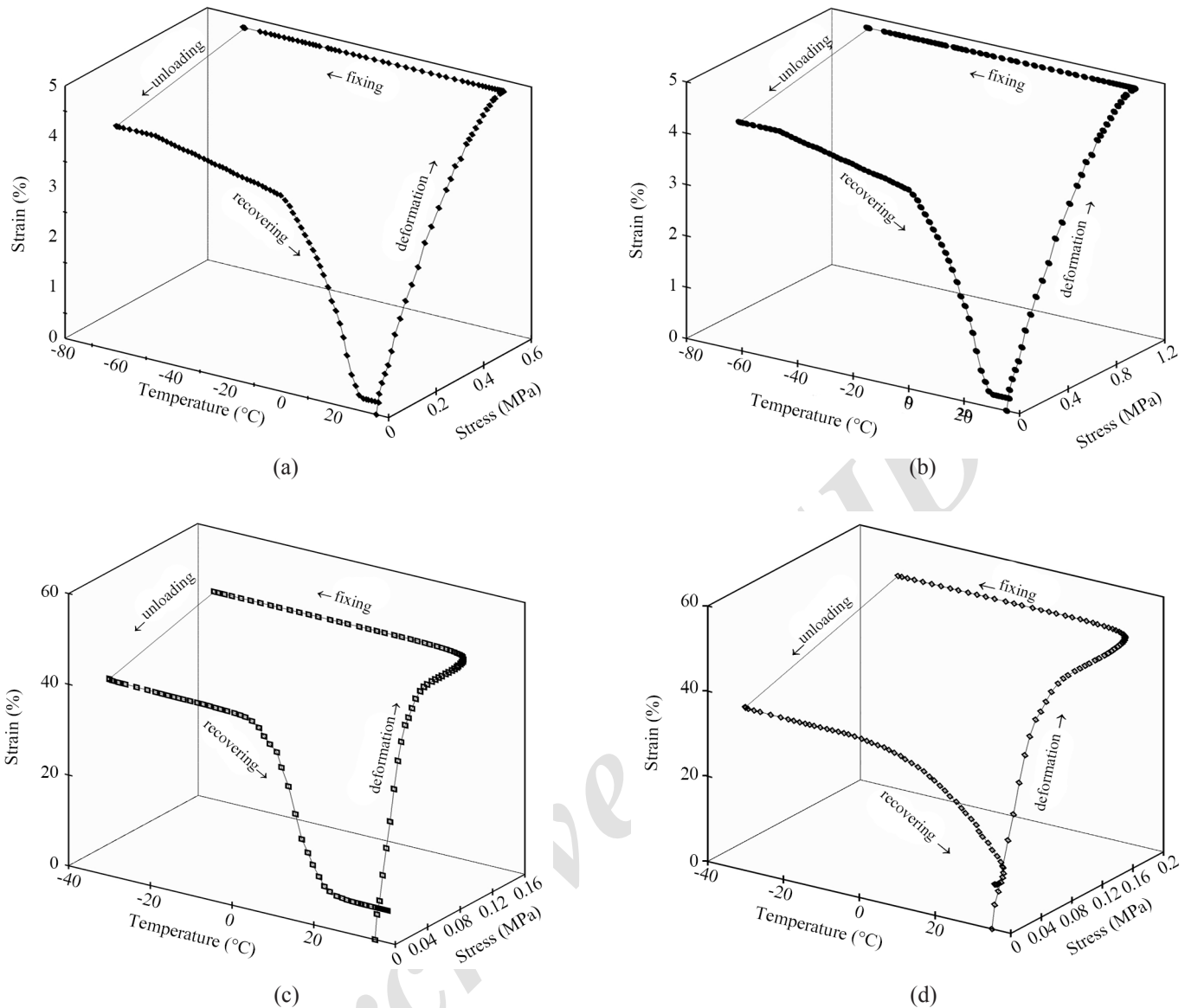
Sample	$R_f$ (%)	$R_p$ (%)
HDPU	82.8	74
GHDPUs	89	84
TDPUs	76.6	55.4
GTDPUs	86	71

پلیمری است و زنجیرهای پلیمری برای حرکت به انرژی و فضای خالی نیاز دارند. پس هر عاملی که انرژی یا فضای در دسترس زنجیرها را برای حرکت محدود کند، به تغییر دمای  $T_g$  نیز منجر می شود. وجود نانوصفحه های گرافن در میان زنجیرهای پلی یورتانی و برهم کنش های موجود میان آن ها با کاهش فضای آزاد موجود میان زنجیرها، باعث کند شدن حرکت زنجیرهای پلی یورتان می شود. از این رو، انرژی بیشتری برای به حرکت درآوردن این زنجیرها لازم است که موجب افزایش دمای انتقال شیشه ای در این ناحیه می شود. شکل ۶ نمونه منحنی تغییرات دما، کرنش و تنش را برای نمونه های HDPU، GHDPUs، TDPUs و GTDPUs نشان می دهد. افزون بر این، با استفاده از معادله های گفته شده در بخش تجربی (معادله های ۲ و ۳) مقادیر بازیابی شکلی ( $R_p$ ) و ثبات شکلی ( $R_f$ ) نیز محاسبه و در جدول ۵ آمده است. با مقایسه مقادیر  $R_f$  برای نمونه های خالص و نانوکامپوزیت می توان متوجه شد، با افزایش گرافن قابلیت بازیابی شکلی بهبود یافته است. این موضوع می تواند به پراکنش مطلوب نانوذرات در ماتریس پلیمری و افزایش مدول نانوکامپوزیت نسبت داده شود. با افزایش مدول، تنش بازگشت بیشتری به دلیل تنش کشسان ذخیره شده در اختیار نانوکامپوزیت قرار می گیرد و نمونه

جدول ۴- مقادیر دمای انتقال شیشه ای ( $T_g$ ) نمونه ها.

Table 4. The values of glass transition temperature ( $T_g$ ) of the samples.

Sample	$T_g$ (°C)
HDPU	-39.4
GHDPUs	-34.3
TDPUs	-20.25
GTDPUs	-10



شکل ۶- منحنی‌های دما-تنش-کرنش نمونه‌های حافظه شکلی: (a) HDPU، (b) GHDP، (c) TDPU و (d) GTDPU.

Fig. 6. Temperature-stress-strain curves for shape-memory samples: (a) HDPU, (b) GHDP, (c) TDPU, and (d) GTDPU.

حافظه شکلی بین دو نمونه خالص HDPU و TDPU دریافت. اما باید توجه داشت، با افزودن گرافن به پلی یورتان HDPU (همان‌طور که در آزمون DSC نیز دیده شد) قابلیت تبلور ماده کاهش یافته و مقداری از ناحیه سخت به دلیل ممانعت فضایی صفحه‌های گرافن دچار بی‌نظمی شده و وارد ناحیه نرم می‌شوند. چنین پدیده‌ای از افزایش بیشتر شاخص‌های حافظه شکلی جلوگیری کرده و آن‌ها را در حدی کمتری متوقف می‌کند. البته باید توجه داشت، همچنان خواص حافظه شکلی نمونه GHDP بهتر است.

شکل اولیه آن‌ها حفظ می‌شود، در نهایت ثابت شکلی افزایش می‌یابد. نکته دیگری که از جدول ۵ می‌توان دریافت، اینکه افزایش یکنواختی در شاخص‌های مزبور در نمونه‌های GHDP و GTDPU دیده نمی‌شود. شاخص‌های حافظه شکلی در نمونه نیمه‌بلوری GHDP کمتر از نمونه GTDPU بهبود یافته است. همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد، مواد حافظه شکلی که دارای شبکه‌ای پایدار از بلور، اتصالات عرضی فیزیکی یا شیمیایی باشند، خواص حافظه شکلی بهتری نشان می‌دهند. این برتری را می‌توان با مقایسه شاخص‌های

## نتیجه گیری

که نمونه‌های پلی یورتان بر پایه هگزامتیلن دی ایزوسیانات پیک‌های مشخصی در هر دو قسمت رفت و برگشت نشان دادند. این نتیجه می‌تواند نشانگر جدایی فاز بارز بین نواحی سخت و نرم و تشکیل ساختار بلوری باشد. مقادیر بازیابی و ثبات شکلی نمونه‌ها در محدوده ۷۰-۹۰٪ بود. مقایسه این مقادیر برای نمونه‌های خالص و نانوکامپوزیت نشان داد، با افزایش گرافن قابلیت بازیابی و ثبات شکلی بهبود یافته است. با توجه به مقادیر  $R_f$  برای نمونه‌های خالص و نانوکامپوزیت مشخص شد، با افزایش گرافن قابلیت بازیابی شکلی نیز بهبود یافته است. این موضوع می‌تواند به پراکنش مطلوب نانوذرات در ماتریس پلیمری و افزایش مدول نانوکامپوزیت نسبت داده شود. با افزایش درصد وزنی نواحی سخت در کل نمونه، ضریب  $R_f$  نیز بیشتر شد.

در این پژوهش، دو نمونه پلی یورتان بر پایه تولوئن دی ایزوسیانات و هگزامتیلن دی ایزوسیانات سنتز شدند. پس از آن، با استفاده از روش محلولی نانوکامپوزیت دارای نانوصفحه‌های گرافن تهیه شد. پس از شناسایی نمونه‌های پلی یورتان و نانوکامپوزیت، خواص حافظه شکلی این نمونه‌ها نیز بررسی شد. بررسی نتایج آزمون FTIR نشان داد، سنتز نمونه‌های پلی یورتان با موفقیت انجام شده است و دو نمونه تهیه شده دارای فاز سخت به مقدار ۲۳/۹ و ۲۴/۴٪ هستند. ریزنگارهای SEM پخش مناسب نانوذرات را ماتریس پلی یورتان نشان داد. براساس نتایج آزمون DSC هیچ قله مشخصه‌ای از ذوب و تبلور در نمونه پلی یورتان بر پایه تولوئن دی ایزوسیانات ظاهر نشد و این پلیمر بدون ساختارهای بلوری و کاملاً بی شکل است. در حالی

## مراجع

- Casari W., Nanocomposites of Polymers and Metals or Semiconductors: Historical Background and Optical Properties, *Macromol. Rapid Commun.*, **21**, 705-722, 2000.
- Jahed M., *Preparation of NR/EPDM Based Nanocomposites by Nanotube*, MSc Thesis, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran, 2014.
- Kuilla T., Bhadra S., Yao D., Kim N.H., and Bose S., Recent Advances in Graphene Based Polymer Composites, *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 1350-1375, 2010.
- Paul D.R. and Robeson L.M., Polymer Nanotechnology: Nanocomposites, *Polymer*, **49**, 3187-3204, 2008.
- Spyro K.A. and Rudolf P., *Functionalization of Graphene*, John Wiley, Chapt. 5, 2014.
- Ravula S., Baker S., Kamath G., and Baker G., Ionic Liquid-Assisted Exfoliation and Dispersion: Stripping Graphene and Its Two-Dimensional Layered Inorganic Counterparts of Their Inhibitions, *Royal Chem.*, **7**, 4338-4353, 2015.
- Kim H., Abdala A., and Macosko C., Graphene/Polymer Nanocomposites, *Macromolecules*, **43**, 6615-6530, 2010.
- Mestala A., *Hexamethylene Diisocyanate Functionalized Graphene Oxide as a Filler in Polyurethane and Polyaniline Composites*, MSc Thesis, School of Chemistry, Aalto University, 2014.
- Geim A.K. and Novoselov K.S., The Rise of Graphene, *Nature Materials*, **6**, 183-191, 2007.
- Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W., and Rouff R.S., The Chemistry of Graphene Oxide, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 228-240, 2010.
- Park S. and Rouff R.S., Chemical Methods for the Production of Graphenes, *Nat. Nanotechnol.*, **4**, 217-224, 2009.
- Ding R., Hu Y., Gui Z., and Zong R., Preparation and Characterization of Polystyrene/Graphite Oxide Nanocomposite by Emulsion Polymerization, *Polym. Degrad. Stab*, **81**, 473-476, 2003.
- Xiao M., Sun L., and Liu J., Synthesis and Properties of Polystyrene/Graphite Nanocomposites, *Polymer*, **43**, 2245-2248, 2002.
- Kim H., Hahn T., and Viculis L., Electrical Conductivity of Graphite/Polystyrene Composites Made from Potassium Intercalated Graphite, *Carbon*, **45**, 1578-1582, 2007.
- Zheng W. and Wong S.C., Electrical Conductivity and Dielectric Properties of PMMA/Expanded Graphite Composites, *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 225-235, 2003.
- Moujahid E.M., Besse J.P., and Leroux F., Poly(styrene sulfonate) Layered Double Hydroxide Nanocomposites. Stability and Subsequent Structural Transformation with Changes in Temperature, *J. Mater. Chem.*, **13**, 258-264, 2003.
- Kim B.K., Polyurethanes Having Shape Memory Effects, *Polymer*, **37**, 5781-5793, 1996.

18. Hussain F., Hojjati M., and Okamoto M., Review Article: Polymer-Matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing and Application: An Overview, *J. Compos. Mater.*, **40**, 1511-1575, 2006.
19. Hsueh H.B. and Chen C.Y., Preparation and Properties of LDHs/ Polyimide Nanocomposites, *Polymer*, **44**, 1151-1161, 2003.
20. Kalaitzidou K., Fukushima H., and Drzal L., Mechanical Properties and Morphological Characterization of Exfoliated Graphite-Polypropylene Nanocomposites, *Composites, Part A*, **38**, 1675-1682, 2007.
21. Liang J., Huang Y., Zhang L., and Wang Y., Molecular-level Dispersion of Graphene into Poly(vinyl alcohol) and Effective Reinforcement of Their Nanocomposites, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 2297-2302, 2009.
22. Broza G., Piszczek K., and Schulte K., Nanocomposites of Poly(vinyl chloride) with Carbon Nanotubes (CNT), *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 890-894, 2007.
23. Kalaitzidou K., Fukushima H., and Drzal L.T., A New Compounding Method for Exfoliated Graphite-Polypropylene Nanocomposites with Enhanced Flexural Properties and Lower Percolation Threshold, *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 2045-2051, 2007.
24. Zheng W., Lu X., and Wong S.C., Electrical and Mechanical Properties of Expanded Graphite-Reinforced High-Density Polyethylene, *J. Appl. Polym.*, **91**, 2781-2788, 2004.
25. Keramati M., Ghasmi I., Karrabi M., Azizi H., and Zabzi M., Incorporation of Surface Modified Graphene Nanoplatelets for Development of Shape Memory PLA Nanocomposite, *Fiber Polym.*, **17**, 1062-1068, 2016.
26. Lashgari S., Karrabi M., Ghasemi I., Azizi H., Messori M., and Paderni K., Shape Memory Nanocomposite of Poly(L-Lactic acid) Graphene Nanoplatelets Triggered by Infrared Light and Thermal Heating, *eXPRESS Polym. Lett.*, **10**, 349-359, 2016.
27. Abbasi I., Mirmohammadsadegi G., and Ghasemi I., Synthesis and Characterization of Novel Environmentally Friendly Shape Memory Polyurethanes Based on Poly( $\epsilon$ -caprolactone) Diol/ Castor Oil Mixtures, *Polym. Sci., Part B*, **59**, 526-536, 2017.
28. Szycher M., *Handbook of Polyurethanes*, 2nd ed., CRC, USA, Chapt. 3, 2013.
29. Wei Y., Cheng F., Li H., and Yu J., Thermal Properties and Micromorphology of Polyurethane Resins Based on Liquefied Benzylated Wood, *J. Sci. Indust. Res.*, **64**, 435-439, 2005.
30. Liao K.H., Aoyama S., Abdala A., and Macosko C., Does Graphene Change  $T_g$  of Nanocomposites, *Macromolecules*, **47**, 8311-8319, 2014.
31. Rana S., Cho J.W., and Tan L.P., Graphene-crosslinked Polyurethane Block Copolymer Nanocomposites with Enhanced Mechanical, Electrical, and Shape Memory Properties, *RSC Adv.*, **3**, 13796-13803, 2013.
32. Zhao Y.F., Xiao M., Wang S.J., and Ge X.C., Preparation and Properties of Electrically Conductive PPS/Expanded Graphite Nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 2528-2534, 2007.
33. Lee Y.K., Raghu A.V., Jeong H.M., and Kim B.K., Properties of Waterborne Polyurethane/Functionalized Graphene Sheet Nanocomposites Prepared by an In-Situ Method, *Macromol. Chem. Phys.*, **210**, 1247-1254, 2009.
34. Nielsen L. and Landel R., *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, 2nd ed., CRC, Chapt. 9, 1993.