

MODIFIKASI EPOKSI DENGAN POLIURETAN TANPA MELALUI TAHAP PREPOLIMER POLIURETAN

Muhammad Ghozali^{1,2}, Asep Handaya Saputra², Evi Triwulandari¹ dan Agus Haryono¹

¹*Pusat Penelitian Kimia – Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia*

Kawasan Puspiptek Serpong, 15314, Indonesia

²*Fakultas Teknik Kimia, Universitas Indonesia*

Kampus UI Depok, 16436, Indonesia

e-mail : ghoun@yahoo.com, haryonolipi@yahoo.com

Diterima: 10 Maret 2014

Diperbaiki: 30 April 2014

Disetujui: 26 Mei 2014

ABSTRAK

MODIFIKASI EPOKSI DENGAN POLIURETAN TANPA MELALUI TAHAP PREPOLIMER POLIURETAN. Modifikasi epoksi dengan poliuretan telah dilakukan untuk mengatasi kelemahan epoksi. Pada penelitian ini modifikasi epoksi dengan poliuretan dilakukan tanpa melewati tahap prepolimer poliuretan. Epoksi, PoliPropilen Glikol (PPG) dan tolonat direaksikan secara bersama-sama dengan bantuan katalis dibutyltindilaurat. Tingkat konversi isosianat ditentukan dengan menghitung isosianat sisa yang ada dalam produk epoksi termodifikasi poliuretan. Analisis spektrum *Fourier Transformed-Infra Red (FT-IR)* dilakukan untuk mempelajari gugus fungsi produk epoksi termodifikasi poliuretan. Karakterisasi produk epoksi termodifikasi poliuretan dilakukan dengan uji kuat tarik, uji adesi, dan uji laju transmisi uap air. Hasil penelitian menunjukkan bahwa konversi isosianat tertinggi sebesar 99,45%. Hasil analisis spektrum *FT-IR* produk epoksi termodifikasi menunjukkan adanya ikatan uretan pada bilangan gelombang 1680 cm^{-1} hingga 1720 cm^{-1} . Kuat tarik tertinggi sebesar 97,05 kgf/cm^2 , adhesi tertinggi sebesar 6,5 MPa dan laju transmisi uap air terendah sebesar 8,24 $\text{g}/(\text{m}^2.\text{hari})$.

Kata kunci : Epoksi, Polipropilen glikol, Poliuretan, Tolonat, *FT-IR*

ABSTRACT

MODIFICATION OF EPOXY WITHOUT PRE-POLYMERIZED POLYURETANANE. Modification of epoxy with polyurethane have been conducted to overcome epoxy limitations. The modification process of epoxy with polyurethane in this research have been conducted without preparing of polyurethane prepolymer. Epoxy, PolyPropylene Glycol (PPG) and tolonate were reacted simultaneously with dibutyltindilaurate as catalyst. The level of isocyanate conversion was determined by calculating the residual isocyanate present in polyurethane-modified epoxy products. Fourier Transform-Infra Red (FT-IR) spectrum analysis was conducted to determine the functional group of polyurethane-modified epoxy products. Characterization of polyurethane-modified epoxy products was conducted by tensile strength test, adhesion test, and water vapor transmission rate test. The results showed that the highest isocyanate conversion was 99.45%. The FT-IR analysis results showed that there were urethane bonds in the product of modified epoxy at 1680-1720 cm^{-1} . The highest tensile strength was 97.05 kgf/cm^2 . The highest adhesion value was 6.5 MPa and the lowest water vapor transmission rates was 8.24 $\text{g}/(\text{m}^2.\text{day})$.

Keywords : Epoxy, Polypropylene glycol, Polyurethane, Tolonate, FT-IR

PENDAHULUAN

Resin epoksi merupakan salah satu jenis polimer berbasis senyawa organik dengan berat molekul rendah, memiliki nilai viskositas tinggi dan dapat dikeringkan

pada suhu rendah maupun tinggi dengan menggunakan *curing agent* atau *hardener*. Epoksi merupakan polimer termoset yang paling banyak digunakan karena memiliki

banyak keunggulan antara lain : variasi sifat yang luas, sedikit penyusutan selama proses *curing*, tahan terhadap bahan kimia, sifat adhesi yang baik terhadap fiber dan *filler*, serta tahan terhadap *creep* dan *fatigue* [1]. Namun resin epoksi juga memiliki beberapa keterbatasan dalam berbagai bidang yang disebabkan buruknya ketahanan *crack propagation*, rendahnya *impact strength* dan kecilnya *elongation at break*, getas [2-5].

Dalam beberapa tahun terakhir, banyak penelitian yang ditujukan untuk mengurangi kerapuhan/kegetasan, meningkatkan sifat elastis, sifat adhesi, kekuatan mekanik, stabilitas termal dan ketahanan kimia material berbasis epoksi. Beberapa usaha telah dilakukan untuk meningkatkan performa resin epoksi. Penggunaan poliuretan sebagai *modifier* merupakan metode yang menjanjikan untuk modifikasi resin epoksi [6-8].

Poliuretan merupakan salah satu senyawa yang dapat digunakan untuk mengurangi kelemahan dan meningkatkan sifat resin epoksi. Beberapa penelitian tentang grafting epoksi-poliuretan telah dilakukan dengan memanfaatkan poliuretan sebagai modifier [6-8]. Modifikasi kimia merupakan salah satu metode yang juga dapat digunakan untuk mengatasi kelemahan dan meningkatkan sifat epoksi [9-12]. Modifikasi kimia menggunakan poliuretan pada umumnya dilakukan dengan pembuatan poliuretan terlebih dahulu kemudian direaksikan dengan epoksi. Metode ini kadang-kadang memiliki kelemahan karena poliuretan yang terbentuk biasanya mudah mengeras [13].

Untuk mengatasi kelemahan tersebut penelitian tentang modifikasi epoksi dengan poliuretan tanpa melalui tahap prepolimer poliuretan dengan polioli akrilik telah dilakukan [14]. Pada penelitian ini akan dipelajari pengaruh penggunaan polipropilen glikol sebagai polioli pada modifikasi epoksi menggunakan poliuretan.

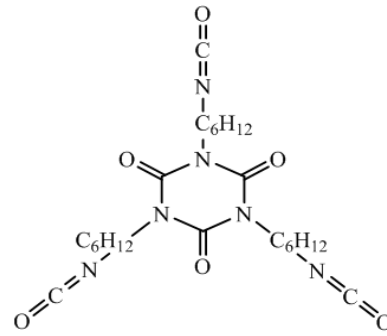
METODE PERCOBAAN

Bahan dan Alat

Bahan kimia yang digunakan pada penelitian ini yaitu : resin epoksi bisfenol A (epoksi YD 128), tolonat (Gambar 1) dan *curing agent* (Versamide 140) diperoleh dari PT. Sigma Utama. Polipropilen glikol (PPG P400) diperoleh dari Sigma Aldrich. Seluruh bahan kimia digunakan dalam penelitian tanpa melalui proses *pre-treatment*.

Pembuatan Epoksi Termodifikasi Poliuretan (ETP)

Pembuatan epoksi termodifikasi poliuretan (ETP) dilakukan dengan cara mereaksikan epoksi, tolonat (sebagai isosianat) dan polipropilen glikol (sebagai polioli) dalam labu leher tiga yang dilengkapi dengan pemanas dan pengaduk secara bersamaan (simultan) dengan bantuan katalis dibutyltindilaurat sebesar 0,1%



Gambar 1. Struktur kimia tolonat

Tabel 1. Komposisi epoksi termodifikasi poliuretan

Kandungan Poliuretan Dalam Epoksi (% berat)	Polipropilen Glikol (PPG)	
	Rasio NCO/OH 0,5	Rasio NCO/OH 2,5
5	ETP-PPG 0,5R 5E	ETP-PPG 2,5R 5E
10	ETP-PPG 0,5R 10E	ETP-PPG 2,5R 10E
15	ETP-PPG 0,5R 15E	ETP-PPG 2,5R 15E
20	ETP-PPG 0,5R 20E	ETP-PPG 2,5R 20E

(berat/berat). Rasio mol NCO/OH antara isosianat dengan polioli yang digunakan yaitu sebesar 0,5 dan 2,5. Reaksi berlangsung pada suhu 50 °C selama 30 menit dengan kecepatan pengadukan 200 rpm.

Pembuatan epoksi termodifikasi poliuretan dengan polioli polipropilen glikol (ETP-PPG) dengan variasi rasio NCO/OH dan variasi penambahan poliuretan sebesar 5-20% (berat/berat) dapat dilihat pada Tabel 1.

Kadar isosianat dihitung menggunakan metode titrasi balik [10]. Sedangkan penentuan konversi isosianat dihitung dengan rumus [11] :

$$\text{Konversi Isosianat (NCO)} = \frac{I_0 - I}{I_0}$$

Dimana:

I = NCO akhir (kandungan isosianat sisa)

I₀ = NCO awal (kandungan isosianat awal)

Untuk mempelajari gugus fungsi pada epoksi dan produk epoksi termodifikasi poliuretan dilakukan analisis menggunakan spektrometer *FT-IR* (IR Prestige-21 Shimadzu).

Pembuatan Film Epoksi Termodifikasi Poliuretan (ETP)

Film epoksi termodifikasi poliuretan dibuat dengan menambahkan *curing agent* dengan perbandingan berat antara epoksi termodifikasi poliuretan dengan *curing agent* yaitu 2:1. Pembuatan film dilakukan di atas permukaan papan polietilen dan dikeringkan pada suhu kamar selama 24 jam, dengan ketebalan film 0,3 mm.

Uji Kuat Tarik

Uji kuat tarik resin epoksi dan produk epoksi termodifikasi poliuretan dengan poliol polipropilen glikol (ETP-PPG) dilakukan pada suhu kamar dengan kelembaban relatif 40-60%. Film epoksi termodifikasi poliuretan (ETP) berukuran 10 cm x 2,54 cm dengan ketebalan sekitar 0,3 mm dipasang diantara pegangan (*grip*) instrumen uji kuat tarik. Kekuatan tarik dinyatakan sebagai kekuatan maksimum pada saat sampel putus dibagi dengan luas penampang sampel.

Uji Adhesi

Epoksi dan epoksi termodifikasi poliuretan dengan poliol polipropilen glikol (ETP-PPG) diuji daya lekatnya (adesi) menggunakan metode *pull-off* ASTM D4541. Metode ini digunakan untuk mengukur kekuatan lekat suatu material *coating*. *Dolly pin* dilekatkan pada lembaran besi yang sudah dilapisi dengan material *coating* yaitu epoksi dan epoksi termodifikasi poliuretan dengan poliol polipropilen glikol (ETP-PPG) dengan ketebalan 0,3 mm. *Dolly pin* kemudian ditarik ke atas hingga lapisan epoksi dan epoksi termodifikasi poliuretan dengan poliol polipropilen glikol (ETP-PPG) terlepas dari lembaran besi.

Uji Laju Transmisi Uap Air

Epoksi dan epoksi termodifikasi poliuretan dengan poliol polipropilen glikol (ETP-PPG) diuji laju transmisi uap airnya menggunakan ASTM E96 *Desiccant Method* pada suhu 37,8 °C dengan kelembaban relatif 90%. Sampel epoksi dan epoksi termodifikasi poliuretan disiapkan dengan ketebalan 0,3 mm dan diameter 10 cm hingga 15 cm, kemudian sampel diletakkan pada *open mouth test dish* yang didalamnya mengandung absorber. Sirkulasi udara dengan kecepatan 0,02 m/detik hingga 0,3 m/detik dialirkan melewati spesimen. Absorber kemudian ditimbang secara berkala untuk menentukan kecepatan laju transmisi uap air epoksi dan epoksi termodifikasi poliuretan dengan poliol polipropilen glikol (ETP-PPG).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh Rasio dan Penambahan Poliuretan Terhadap Tingkat Konversi Isosianat Epoksi Termodifikasi Poliuretan

Isosianat bersifat sangat reaktif jika direaksikan dengan poliol, dan selain itu juga dapat bereaksi dengan gugus -OH pada resin epoksi. Konversi isosianat pada epoksi termodifikasi poliuretan dengan poliol polipropilen glikol (ETP-PPG) ditunjukkan pada Tabel 2.

Tabel 2. Konversi Isosianat Epoksi Termodifikasi Poliuretan Dengan Poliol Polipropilen Glikol

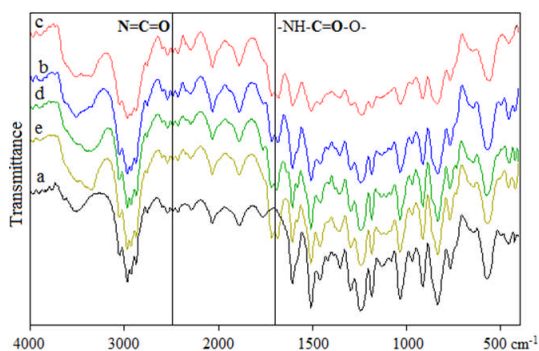
Kandungan Poliuretan Dalam Epoksi (% berat)	Konversi Isosianat ETP-PPG (%)	
	Rasio NCO/OH = 0,5	Rasio NCO/OH = 2,5
5	99,35	98,62
10	98,73	99,42
15	99,44	99,45
20	99,05	99,38

Produk epoksi termodifikasi poliuretan dengan poliol polipropilen glikol (ETP-PPG) menunjukkan konversi tertinggi sebesar 99,45% pada komposisi rasio NCO/OH = 2,5 dengan penambahan poliuretan sebesar 15% (ETP-PPG 2,5R 15E), sedangkan terendah pada 98,62% pada komposisi rasio NCO/OH = 2,5 dengan penambahan poliuretan sebesar 5% (ETP-PPG 2,5R 5E).

Perubahan Gugus Fungsi dan Ikatan Pada Epoksi Termodifikasi Poliuretan

Analisis spektrum *FT-IR* digunakan untuk mengetahui adanya perubahan gugus fungsi yang terjadi pada produk epoksi termodifikasi poliuretan dengan poliol polipropilen glikol (ETP-PPG). Identifikasi gugus fungsi dapat dilihat dengan adanya pergeseran puncak serapan atau munculnya puncak serapan baru. Spektrum *FT-IR* produk epoksi termodifikasi poliuretan dengan poliol polipropilen glikol (ETP-PPG) ditunjukkan pada Gambar 2.

Spektrum *FT-IR* resin epoksi (Gambar 2(a)) menunjukkan puncak serapan pada bilangan gelombang 3450-3550 cm^{-1} yang menunjukkan gugus hidroksil (OH) dari resin epoksi [12]. Pada epoksi termodifikasi poliuretan dengan poliol polipropilen glikol (ETP-PPG) (Gambar 2b-e) muncul puncak serapan pada bilangan gelombang 3350 cm^{-1} hingga 3500 cm^{-1} yang juga menunjukkan adanya gugus hidroksil (OH) tetapi bukan gugus hidroksil (OH) resin epoksi melainkan gugus hidroksil (OH) yang berasal dari poliol polipropilen glikol. Adanya pergeseran puncak serapan ini terjadi karena



Gambar 2. Spektum *FT-IR*: (a). Epoksi, (b). ETP-PPG 5E, (c). ETP-PPG 10E, (d). ETP-PPG 15E dan (e). ETP-PPG 20E

gugus hidroksil (OH) resin epoksi dan polioli polipropilen glikol bereaksi dan berikatan dengan gugus isosianat $N=C=O$ yang berasal dari tolonat dan membentuk ikatan uretan $-NH-C=O-O-$ dan juga dipengaruhi oleh adanya gugus NH [13]. Epoksi termodifikasi poliuretan dengan polioli polipropilen glikol juga menunjukkan adanya puncak serapan baru pada bilangan gelombang 1680-1720 cm^{-1} yang menunjukkan terbentuknya gugus karboksil COO yang berasal dari ikatan uretan $-NH-C=O-O-$. Hal ini membuktikan bahwa telah terjadi reaksi antara gugus hidroksil (OH) yang berasal dari resin epoksi dan polioli polipropilen glikol dengan gugus isosianat ($N=C=O$) yang berasal dari tolonat sehingga membentuk ikatan uretan $-NH-C=O-O-$ [14].

Pengaruh Rasio dan Penambahan Poliuretan Terhadap Kuat Tarik Epoksi Termodifikasi Poliuretan

Hasil uji kuat tarik resin epoksi dan epoksi termodifikasi poliuretan dengan polioli polipropilen glikol (ETP-PPG) ditunjukkan pada Tabel 3.

Resin epoksi memiliki kekuatan tarik sebesar 69,61 kgf/cm^2 . Produk epoksi termodifikasi poliuretan dengan polioli polipropilen glikol menunjukkan kekuatan tarik tertinggi sebesar 97,05 kgf/cm^2 pada komposisi rasio $NCO/OH = 2,5$ dengan penambahan poliuretan sebesar 5% (ETP-PPG 2,5R 5E), sedangkan kekuatan tarik terendah sebesar 54,71 kgf/cm^2 ditunjukkan pada komposisi $NCO/OH = 0,5$ dengan penambahan poliuretan sebesar 20% (ETP-PPG 0,5R 20E). Pada produk epoksi termodifikasi poliuretan dengan polioli polipropilen glikol (ETP-PPG) menunjukkan bahwa peningkatan rasio NCO/OH akan menghasilkan peningkatan kekuatan tarik. Sedangkan peningkatan komposisi poliuretan akan menghasilkan penurunan nilai kekuatan tarik.

Peningkatan nilai kuat tarik produk epoksi termodifikasi poliuretan dengan polioli polipropilen glikol (ETP-PPG) tersebut dipengaruhi oleh hadirnya polipropilen glikol. Ketika polioli linear *bifunctional* digunakan untuk membuat rantai uretan, maka sifat poliuretan yang dihasilkan menjadi lebih lunak, elastis dan fleksibel. Sifat elastis dan fleksibel ini dihasilkan dari adanya *segment* keras dan *segment* lunak dari poliuretan yang dihasilkan, dimana *segment* keras poliuretan bertindak sebagai

cross-linker antara *segment* lunak. Karena *hard segment* berpasangan dengan *soft segment*, mereka akan menghalangi aliran plastis rantai polimer sehingga menghasilkan gaya pegas elastis. Ketika material dikenakan gaya maka bagian *soft segment* dan *hard segment* akan berorientasi.

Reorientasi inilah yang mempengaruhi ikatan hidrogen sehingga akan meningkatkan nilai kuat tarik material tersebut [15-18]. Namun penambahan komposisi poliuretan juga dapat menurunkan nilai kuat tarik suatu material. Hal ini disebabkan karena dengan penambahan poliuretan maka sifat material tersebut akan semakin fleksibel dan elastis. Pada komposisi tertentu hanya membutuhkan sedikit gaya untuk memutuskan produk epoksi termodifikasi poliuretan, sehingga penambahan komposisi poliuretan dapat menurunkan nilai kekuatan tarik yang disebabkan adanya peningkatan fleksibilitas dan elastisitas produk epoksi termodifikasi poliuretan [14].

Pengaruh Rasio dan Penambahan Poliuretan Terhadap Nilai Adhesi Epoksi Termodifikasi Poliuretan

Hasil uji adhesi epoksi termodifikasi poliuretan dengan polioli polipropilen glikol (ETP-PPG) ditunjukkan pada Tabel 4. Resin epoksi memiliki nilai adhesi sebesar 3,8 MPa. Produk epoksi termodifikasi poliuretan dengan polioli polipropilen glikol menunjukkan nilai adhesi tertinggi sebesar 6,5 MPa pada komposisi rasio $NCO/OH = 2,5$ dengan penambahan poliuretan sebesar 5% (ETP-PPG 2,5R 5E). Nilai terendah sebesar 2 MPa ditunjukkan pada komposisi $NCO/OH = 0,5$ dengan penambahan poliuretan sebesar 15% (ETP-PPG 0,5R 15E).

Pada proses *coating* akan terjadi ikatan kimia antara *coating* dengan substrat yaitu ikatan valensi sekunder. Ikatan inilah yang memungkinkan molekul epoksi dalam *coating* berikatan dengan permukaan logam melalui gugus logam hidroksi pada reaksi kondensasi. Umumnya adesi pada *coating* dipengaruhi oleh kepolaran atau ikatan ikatan valensi sekunder [19]. Penambahan poliuretan ke dalam epoksi dapat meningkatkan nilai adhesi epoksi termodifikasi poliuretan (ETP) dengan polioli polipropilen glikol. Hal ini disebabkan oleh hadirnya polioli polipropilen glikol, sehingga menambah kepolaran epoksi termodifikasi

Tabel 3. Hasil Uji Kuat Tarik Epoksi Termodifikasi Poliuretan dengan Polioli Polipropilen Glikol

Kandungan Poliuretan Dalam Epoksi (% berat)	Kuat Tarik ETP-PPG (kgf/cm^2)	
	Rasio $NCO/OH = 0,5$	Rasio $NCO/OH = 2,5$
5	75,47	97,05
10	69,55	94,39
15	66,19	93,60
20	54,71	80,19

Tabel 4. Hasil uji adhesi epoksi termodifikasi poliuretan dengan Polioli Polipropilen Glikol (ETP-PPG)

Kandungan Poliuretan Dalam Epoksi (% berat)	Nilai Adhesi ETP-PPG (MPa)	
	Rasio $NCO/OH = 0,5$	Rasio $NCO/OH = 2,5$
5	3,2	6,5
10	3,8	3,9
15	2,0	6,0
20	3,9	3,5

Tabel 5. Hasil uji laju transmisi uap air epoksi termodifikasi poliuretan dengan Polioliol Polipropilen Glikol

Kandungan Poliuretan Dalam Epoksi (% berat)	Laju Transmisi Uap Air ETP-PPG (g/(m ² .hari)	
	Rasio NCO/OH = 0,5	Rasio NCO/OH = 2,5
5	8,24	9,24
10	17,20	10,24
15	11,46	22,89
20	10,42	15,66

poliuretan dengan polioliol polipropilen glikol (ETP-PPG). Semakin besar nilai polaritas elektrik dua molekul, semakin besar juga atraksi molekular antar molekul, sehingga akan meningkatkan nilai adesi [20]. Selain itu, peningkatan nilai adhesi juga disebabkan oleh adanya ikatan hidrogen dalam epoksi termodifikasi poliuretan dengan polioliol polipropilen glikol (ETP-PPG). Ketika *coating* polimer diaplikasikan pada substrat, reaksi kimia akan terjadi antara dua permukaan, yaitu substrat dengan *coating* melalui interaksi gugus fungsi polar, jembatan hidrogen atau interaksi kimia antara *coating* dengan substrat [19].

Pengaruh Rasio dan Penambahan Poliuretan Terhadap Laju Transmisi Uap Air Epoksi Termodifikasi Poliuretan

Hasil uji laju transmisi uap air epoksi dan epoksi termodifikasi poliuretan dengan polioliol polipropilen glikol (ETP-PPG) ditunjukkan pada Tabel 5. Epoksi memiliki laju transmisi uap air sebesar 10,4485 g/(m².hari). Produk epoksi termodifikasi poliuretan dengan polioliol polipropilen glikol (ETP-PPG) menunjukkan nilai laju transmisi uap air tertinggi sebesar 22,89 g/(m².hari) pada komposisi rasio NCO/OH = 2,5 dengan penambahan poliuretan sebesar 15%. Sedangkan terendah ditunjukkan pada komposisi rasio 0,5 dengan penambahan poliuretan sebesar 5%.

Produk epoksi termodifikasi poliuretan dengan polioliol polipropilen glikol (ETP-PPG) menunjukkan bahwa peningkatan rasio NCO/OH dan penambahan komposisi poliuretan akan meningkatkan laju transmisi uap air. Peningkatan laju transmisi uap air ini disebabkan oleh hadirnya polioliol polipropilen glikol yang bersifat polar dan memiliki kemampuan yang tinggi untuk berinteraksi dengan air melalui ikatan hidrogen. Meningkatnya laju transmisi uap air tampaknya juga dipengaruhi oleh gugus hidroksil yang berasal dari polioliol polipropilen glikol sehingga meningkatkan nilai polaritas epoksi termodifikasi poliuretan dengan polioliol polipropilen glikol (ETP-PPG) [21].

KESIMPULAN

Modifikasi epoksi dengan poliuretan tanpa melalui tahap pre-polimerisasi poliuretan dengan cara mereaksikan epoksi, tolonat dan polioliol polipropilen glikol

secara bersamaan dapat dilakukan. Hasil analisis spektrum *FT-IR* menunjukkan telah terjadi reaksi antara epoksi, tolonat dan polipropilen glikol dengan terbentuknya ikatan uretan pada epoksi termodifikasi poliuretan (ETP-PPG). Modifikasi epoksi dengan poliuretan dapat meningkatkan nilai kuat tarik dan adesi, serta pada komposisi tertentu dapat menurunkan laju transmisi uap air resin epoksi.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Program Kompetitif LIPI 2014 dan Kementerian Riset dan Teknologi atas dukungan finansial yang telah diberikan. Penulis juga mengucapkan terima kasih kepada PT. Sigma Utama yang telah membantu menyediakan bahan baku.

DAFTARACUAN

- [1]. B.A. Zhubanov and B.K. Donenov. "Polymer Science". vol 34, no.10, pp. 819. 1992.
- [2]. I. Hamerton. *Recent Developments In Epoxy Resins*. Shawbury: Rapra Technology Limited. 1997, pp. 176. ISBN 9781859570838.
- [3]. P. Czub, Z. Boncza-Tomaszewski, P. Penczek and J. Pielichowski. *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*. Warszawa : Wydawnictwa Naukowo-techniczne. 2002, pp. 531, ISBN 8320426111.
- [4]. K.P. Unnikrishnan and E.T. Thachil. "Toughening of Epoxy Resins". *Des Monom Polymer*, vol. 9, no. 2, pp. 129-152. 2006.
- [5]. M.E. Frigione, L. Mascia and D. Acierno. "Oligomeric and Polymeric Modifiers For Toughening of Epoxy Resins". *European Polymer Journal*, vol. 31, No. 11, pp. 1021-1029, 1995.
- [6]. S. Chen, Y. Tian, L. Chen and T. Hu. "Epoxy resin/polyurethane hybrid networks synthesized by frontal polymerization". *Chemical Materials*, vol. 18, no. 8, pp. 2159-2163, 2006.
- [7]. H. Harani, S. Fellahi and M. Bakar. "Toughening of epoxy resin using hydroxyl-terminated polyesters". *Journal Application Polymer Sciences*, vol. 71, no. 1, pp. 29-38, 1999.
- [8]. D. Klempner and K.C. Frisch. *Advances in Urethane Science and Technology*. Shawbury: Smithers Rapra, 2011, pp. 508 ISBN 9781859572757. 2001.
- [9]. K. Bouchemal, S. Briancon, E. Perrier, H. Fessi, I. Bonnet and N. Zydowicz. "Synthesis and Characterization of Polyurethane and Poly(etherurethane) Nanocapsules Using a New Technique of Interfacial Polycondensation Combined To Spontaneous Emulsification". *International Journal of Pharmaceutics*, pp. 89-100, jan. 2004.

- [10]. H.S. Madra, F. Birgul Tantekin-Ersolmaz and S. Guner. "Monitoring of oil-based polyurethane synthesis by FTIR-ATR". *Polymer Testing*, vol. 28, p.773-779, 2009.
- [11]. M. Modesti and A. Lorenzetti. "An experimental method for evaluating isocyanate conversion and trimer formation in polyisocyanate-polyurethane foams". *European Polymer Journal*, vol. 37. pp.949-954. 2001.
- [12]. M. Bagheri and R. Zahedi Rad. "Synthesis and Characterization of main Chain Liquid Crystalline Polyesters Containing 2,5-bis (4-xyloxybenzoyloxy) hydroquinone and terephthalate Unit", *Iran Polymer Journal*, vol 15, pp. 477-486, 2006.
- [13]. C.P. Christenson, M.A. Harthcock and M.D. Meadows. "Model MDI/Butanediol Morphology, Physical and Mechanical Properties". *Journal Polymer Sciences. Polymer Physics*, vol. 24. pp. 1401-1409. 1986.
- [14]. K.H. Hsieh and J.L. Han. "Graft interpenetrating polymer networks of polyurethane and epoxy. I. Mechanical behavior". *Journal Polymer Sciences Part B, Polymer Physics*, vol. 28, no. 5, pp. 623-630, 1990.
- [15]. G. Oertel. *Polyurethane handbook*. 2nd ed. Munich: Carl Hanser Verlag, 1994, pp. 770, ISBN 3446171983.
- [16]. D. Randall and S. Lee. *The polyurethanes book*. New York: John Wiley & Sons". 2003. p.494. ISBN 9780470850411
- [17]. J. Blackwell, M.R. Nagarajan and T.B. Hoitink. "The structure of the hard segments in MDI/diol/PTMA polyurethane elastomers. In Edwards, K.E. Urethane Chemistry and Applications". *Washington D.C.: American Chemical Society*. vol. 171, pp. 179-196. 1981.
- [18]. J. Blackwell and K.H. Gardner "Structure of the hard segments in polyurethane elastomers". *Polymer*. vol. 20, no. 1, pp. 13-17, 1979.
- [19]. M.A. Butt, A. Chughtai, J. Ahmad, R. Ahmad, Usman Majeed, I.H. Khan, "Theory Adhesion of and its Practical Implications." *Journal of Faculty of Engineering and Technology*, pp. 21-45. 2007-2008.
- [20]. R.F. Blomquist. "Fundamental of Adhesion". *Forest Product Technology USDA Forest Service and The University of Winconsin*. Chap.1. 1983.
- [21]. S. Atefeh, Y. Hamid and M.Rafienia."Preparation and evaluation of blood compatibility of novel epoxy-modified polyurethanes". *Iranian Journal of Pharmaceutical Sciences*, autumn : 4(4) : pp. 281-288, 2008.