

Functionalization of Graphene Nanoplatelet and the Shape Memory Properties of Nanocomposite Based on Thermoplastic Elastomer Polyurethane/Poly(vinyl chloride)/ Graphene Nanoplateletes

Milad Karimtehrani¹, Parvin Ehsani Namin², and Ismail Ghasemi^{3*}

1. Mahshar Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 6351977439, Mahshahr, Iran
2. Department of Chemistry, Tehran North Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 19585-936, Tehran, Iran
3. Department of Plastics, Faculty of Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 22 August 2016, accepted: 22 August 2017

ABSTRACT

Shape memory polymers (SMPs) based on thermoplastic polyurethane/poly(vinylchloride)/ graphene nanoplatelet (TPU/PVC/GNP) were produced using solution method in tetrahydrofuran (THF) solvent. The blend ratio of all samples was 60/40 (w/w) and the concentrations for both neat and functionalized GNPs were 0.5, 1 and 2 wt%. Functionalization was accomplished using polycaprolactam in order to obtain better dispersion of GNP particles and inhibit their agglomeration. At first, nanoparticles were treated with nitric acid and in the next step acylation was done using thionyl chloride, and finally polycaprolactam was grafted on the surface of nanoplatelet graphene. The functionalization reactions were tracked using Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, thermal gravimetric analysis (TGA) and ultraviolet chromatography. The results of these tests showed that the reaction was successfully carried out and polycaprolactam was grafted on the surface of GNP. The presence of new peaks at 1165 and 1720 cm^{-1} and 10 and 30 wt% weight losses in the temperature range of 250-500°C for modified nanoparticles revealed the successful modification reactions of functionalized particles. Morphology of the samples was studied using scanning electron microscopy (SEM) and the results depicted a fine dispersion for the samples containing graphene nanoplatelet in comparison to the samples containing unfunctionalized nanoparticles. Shape memory induction and the measurement of shape fixity and shape recovery were done using a thermal-mechanical analyzer (TMA). The results showed that the shape fixity and shape recovery increased from 76.8 to 83% and from 81.5 to 86.7%, respectively, for the samples containing modified GNP resulted from a better dispersion of the nanoparticles.

Keywords:

nanocomposite graphene,
thermoplastic elastomer
polyurethane,
poly(vinyl chloride),
shape memory properties

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: i.ghasemi@ippi.ac.ir

Please cite this article using:

Karimtehrani M., Ehsani Namin P., and Ghasemi I., Functionalization of Graphene Nanoplatelet and the Shape Memory Properties of Nanocomposite Based on Thermoplastic Elastomer Polyurethane/Poly(vinyl chloride)/ Graphene Nanoplateletes, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 287-297, 2017.

عامل دار کردن نانوصفحه‌های گرافن و خواص حافظه شکلی نانوکامپوزیت‌های برپایه الاستومر گرمانرم پلی‌یورتان- پلی‌وینیل کلرید- نانوصفحه‌های گرافن (TPU/PVC/GNP)

میلاذ کریم تهرانی^۱، پروین احسانی نمین^۲، اسماعیل قاسمی^{۳*}

۱- ماهشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ماهشهر، صندوق پستی ۶۳۵۱۹۷۷۴۳۹

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

۳- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه پلاستیک، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۳۹۵/۶/۱، پذیرش: ۱۳۹۶/۵/۳۱

چکیده

در این پژوهش، پلیمرهای حافظه شکلی برپایه گرمانرم الاستومر پلی‌یورتان-پلی‌وینیل کلرید- نانوصفحه‌های گرافن (TPU/PVC/GNP) به روش محلولی با استفاده از حلال تتراهیدروفوران تهیه شدند. نسبت وزنی آمیخته در تمام نمونه‌ها برابر ۶۰/۴۰ بوده و نمونه‌های نانوکامپوزیت دارای ۱، ۰/۵ و ۲٪ وزنی از نانوذرات خالص و عامل‌دار بودند. برای جلوگیری از کلوخه شدن نانوذرات و پراکنش بهتر آن‌ها در ماتریس، عامل‌دار کردن این ذرات با پلی‌کاپرولاکتام از راه اکسایش با اسید مدنظر قرار گرفت. ابتدا، سطح نانوذرات با نیتریک اسید-سولفوریک اسید عمل‌آوری شده و سپس با تیونیل کلرید واکنش داده شد. در نهایت، پلی‌کاپرولاکتام روی آن قرار گرفت. انجام این واکنش با آزمون‌های طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)، گرماوزن‌سنجی (TGA) و طیف‌سنجی فرابنفش (UV) تأیید شد. وجود پیک‌های جدید ۱۱۶۵ و 1720 cm^{-1} در طیف FTIR و کاهش ۱۰ و ۳۰٪ در بازه دمایی $250-500^{\circ}\text{C}$ برای نانوذرات اصلاح‌شده در مقایسه با نمونه خالص، واکنش‌های اصلاح را تأیید کرد. بررسی شکل‌شناسی نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی پویشی نشان داد، پراکنش خوبی از نمونه‌های دارای نانوذرات عامل‌دار شده به دست آمده است. القای حافظه شکلی و اندازه‌گیری خواص مربوط به آن (تثبیت شکلی و بازگشت‌پذیری) با آزمون تجزیه گرمایی-مکانیکی انجام شد. نتایج نشان داد، بر اثر وجود نانوصفحه‌های گرافن عامل‌دار شده مقدار ثبات شکلی از ۷۶/۸٪ به ۸۱/۵٪ و بازیابی شکلی از ۸۳٪ به ۸۶/۷٪ افزایش یافته که دلیل اصلی آن پراکنش بهتر این ذرات بر اثر اصلاح بوده است.

واژه‌های کلیدی

نانوکامپوزیت،
گرافن،
گرمانرم الاستومر پلی‌یورتان،
پلی‌وینیل کلرید،
خواص حافظه شکلی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
i.ghasemi@ippi.ac.ir

مقدمه

مواد هوشمند دارای حافظه شکلی معمولاً به سه گروه شامل آمیخته‌های فلزی، سرامیک‌ها و پلیمرها دسته‌بندی می‌شوند. از این میان، پلیمرهای حافظه شکلی بیشتر از همه مورد توجه قرار گرفته‌اند، زیرا محدوده تغییرات خواص مکانیکی پلیمرها بسیار گسترده‌تر از دو نوع دیگر است. خواص منحصر به فرد پلیمرهای حافظه شکلی همچون چگالی کم، قیمت مناسب، تغییرشکل‌پذیری زیاد و فراورش‌پذیری آسان‌تر در مقایسه با سایر مواد مصرفی در این زمینه، آن‌ها را به گزینه مناسبی برای پژوهشگران در استفاده به‌عنوان مواد هوشمند تبدیل کرده است [۱-۳].

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 شکل دائمی خود تغییرشکل دهند. به‌طور معمول در این سامانه‌ها، ابتدا شکل اولیه (دائمی) ماده با روش‌های فراورش متداول همچون تزریق و اکستروژن ایجاد می‌شود. سپس، ماده در دمایی نزدیک به دمای انتقال شیشه‌ای یا دمای ذوب تحت تنش کششی یا فشاری قرار می‌گیرد و زیر بار نیروی اعمال شده یک‌باره سرد می‌شود (شکل موقت). محصول نهایی، شکل موقت خود را تا زمانی که تحت تأثیر محرک خارجی قرار گرفته حفظ می‌کند و به محض رسیدن به دمایی که ماده تحت تنش قرار می‌گیرد، به شکل دائمی خود برمی‌گردد [۴-۷].

نسل اولیه مواد حافظه شکلی پلیمری برپایه پلیمرهای خالص بود، ولی با گذشت زمان برای اصلاح خواص و ارتقای کارکرد این سامانه‌ها از آمیخته‌ها، کامپوزیت‌ها و نانوکامپوزیت‌ها نیز استفاده شد. از میان آمیخته‌های پلیمری، آمیخته‌های سازگار از توجه بیشتری برخوردارند. دلیل این موضوع وجود یک دمای انتقال شیشه‌ای منفرد برای این سامانه‌هاست که به دلیل سازگاری دو فاز پلیمری دارای بازه پهن‌تری هستند و اعمال تنش را می‌توان در بازه دمایی بیشتری بر آن‌ها اعمال کرد [۸،۹].

استفاده از آمیخته سازگار الاستومر پلی‌یورتان-پلی‌وینیل کلرید (TPU/PVC) در سامانه‌های حافظه شکلی گزارش شده است. این دو پلیمر در هر نسبتی سازگارند و شاید دلیل اصلی استفاده از پلی‌وینیل کلرید در این آمیخته کاهش قیمت پلی‌یورتان باشد. Jeong و همکاران با تهیه این آمیخته ادعا کردند، آمیخته مزبور خواص حافظه شکلی رضایت‌بخشی در نسبت ۴۰/۶۰ نشان می‌دهد [۱۰].

استفاده از پرکننده‌های با مدول زیاد (به‌ویژه در اندازه‌های نانو) می‌تواند خواص مکانیکی آمیخته را بهبود دهد. از طرف دیگر، خواص حافظه شکلی را به‌شدت تحت تأثیر قرار دهد. استفاده از نانوذراتی

مانند نانوخاک‌کرس، نانولوله کربن و سیلیکون کریید برای ارتقای خواص حافظه شکلی گزارش شده است [۱۱-۱۵]. 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 کلوخه‌شدن دارند که در صورت تشکیل این کلوخه‌ها از کارایی آن‌ها به‌شدت کاسته می‌شود. برای جلوگیری از این پدیده معمولاً اصلاح و عامل‌دار کردن سطوح این ذرات با گروه‌های عاملی نظیر آمین‌ها و استرها مد نظر قرار می‌گیرد [۱۶،۱۷].

کرامتی و لشگری استفاده از این ذرات را در سامانه‌های حافظه شکلی پلی‌لاکتیک اسید گزارش کردند. نتایج آن‌ها نشان داد، وجود این نانوذرات مقدار بازگشت‌پذیری و قابلیت تثبیت شکل را به نحو چشمگیری بهبود می‌دهد [۱۸،۱۹].

مطالعات کمی برای بررسی رفتار حافظه شکلی نانوکامپوزیت‌های دارای ذرات گرافن انجام شده است. هدف اصلی از انجام این مطالعه بررسی اثر وجود و اصلاح نانوصفحه‌های گرافن بر رفتار حافظه شکلی آمیخته سازگار TPU/PVC در نسبت مشخص ۶۰/۴۰ است. اصلاح و عامل‌دار کردن این ذرات با پلی‌کاپرولاکتام برای پراکنش مناسب این ذرات در ماتریس پلیمری مدنظر قرار گرفت. واکنش‌های اصلاح شامل واکنش اکسایش، واکنش با تیونیل کلرید و پیوندزنی کاپرولاکتام با آزمون‌های UV، FTIR و TGA بررسی شد. خواص حافظه شکلی شامل مقدار بازگشت‌پذیری و تثبیت شکل به‌عنوان مهم‌ترین مشخصه‌های رفتار حافظه شکلی با آزمون تجزیه گرمایی-مکانیکی (TMA) ارزیابی و اثر اصلاح و مقدار نانوصفحه‌های گرافن بر این خواص برای آمیخته TPU/PVC مطالعه شد.

تجربی

مواد

الاستومر گرمانرم پلی‌یورتان نوع A 3485 از محصولات شرکت Bayer آلمان با چگالی $1/2 \text{ g/cm}^3$ و پلی‌وینیل کلرید نوع S-۷۰۵۷ محصول شرکت پتروشیمی بندر امام با شاخص k برابر ۷۰ و چگالی $1/4 \text{ g/cm}^3$ استفاده شد. پلی‌کاپرولاکتام برای اصلاح نانوصفحه‌های گرافن نوع CAPA 220 با وزن مولکولی 1000 g/mol از محصولات شرکت Solvay بلژیک بود. پایدارکننده‌های گرمایی برای جلوگیری

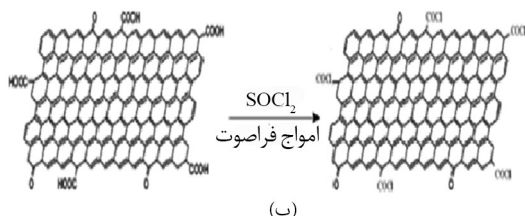
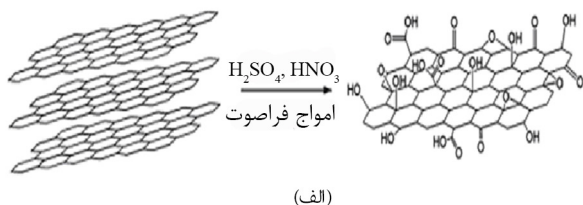
محیط واکنش حذف شوند و فقط گرافن کلردار شده باقی بماند. در نهایت، گرافن کلردار شده به مدت ۴ h درون گرم‌خانه خلأ در دمای 40°C خشک شد.

واکنش پلی‌کاپرولاکتام با نانوغرافن کلردار شده

محصول واکنش آسیل‌دار کردن به سرعت درون ۷ g پلی‌کاپرولاکتام حل شده به ۳۰ mL دی‌کلرو بنزن اضافه شد. آمیخته حاصل به مدت ۴۵ min در دمای 100°C تحت همزن مغناطیسی و بازروانی قرار داده شد. سپس، با تتراهیدروفوران و پلی‌تترافلورواتیلن مجدداً شست‌وشو داده شد تا پلی‌کاپرولاکتام‌های واکنش نداده از محیط واکنش خارج شوند و فقط گرافن‌هایی باقی بمانند که با پلی‌کاپرولاکتام واکنش داده‌اند. در نهایت، گرافن عامل‌دار شده با پلی‌کاپرولاکتام به مدت ۴ h درون گرم‌خانه خلأ در دمای 40°C خشک شد [۲۱]. طرح‌واره مراحل واکنش اکسایش و کلردار کردن گرافن در شکل ۱ نشان داده شده است.

تهیه نانوکامپوزیت‌ها

در این مطالعه، نانوکامپوزیت‌ها به روش محلولی تهیه شدند. نسبت آمیخته TPU/PVC در تمام نمونه‌ها برابر $60/40$ بود. بدین منظور، ابتدا $0.5/1$ و 2% وزنی از نانوذرات (نانوغرافن عامل‌دار شده با پلی‌کاپرولاکتام، نانوغرافن اکسید شده و نانوغرافن خالص) با حلال THF با استفاده از حمام فراصوت در دمای محیط به مدت ۵ min داخل بالن دودخانه به حالت تعلیق در آمد. سپس، به نسبت ۵ قسمت پایدارکننده گرمایی (کادمیم استئارات)، PVC و TPU به تعلیق حاصل



شکل ۱- طرح‌واره: (الف) واکنش اکسایش گرافن و (ب) واکنش کلردار کردن.

از تخریب گرمایی پلی‌وینیل کلرید برپایه کادمیم از شرکت ReAgent ایتالیا تهیه شد. تمام حلال‌ها و اسیدهای مصرفی در این مطالعه شامل نیتریک اسید (65%)، سولفوریک اسید (98%)، تتراهیدروفوران، دی‌کلروبنزن، تیونیل کلرید و دی‌متیل فرمامید نوع سنتزی و از محصولات شرکت Bayer آلمان بودند. گرافن استفاده شده نوع c-750 با قطر متوسط ۱۰-۵ nm ضخامت ۴ و ویژه 300 از شرکت XG-science آمریکا خریداری شد.

دستگاه‌ها

طیف‌سنج FTIR مدل 55Equinox ساخت شرکت BRUKER آلمان، گرماسنج‌وزن (TGA) ساخت شرکت Polymer Laboratories انگلستان، میکروسکوپ الکترونی پوششی مدل Tescan VEGA-II، دستگاه TRITON-DMA مدل TRITEC 2000 DMA برای آزمون دینامیکی مکانیکی و دستگاه 500TMA ساخت شرکت Polymer Laboratories انگلستان برای تجزیه گرمایی-مکانیکی به کار گرفته شدند.

روش‌ها

عامل‌دار کردن نانوصفحه‌های گرافن با واکنش اکسایش

ابتدا $0.3/1$ از گرافن داخل $35/2$ mL آب یون‌زدوده پخش و سپس درون حمام یخ قرار داده شد. مقدار ۲۵ mL نیتریک اسید و ۲۵ mL سولفوریک اسید به آهستگی به این مخلوط اضافه شد و به مدت ۲ h در معرض امواج فراصوت با بسامد ۳۷ Hz و توان ۹۰ kW در دمای 70°C قرار داده شد. محصول اکسید شده درون فالكون ۵۰ mL ریخته و درون دستگاه مرکزگیز با سرعت ۶۰۰۰ rpm به مدت ۵ min قرار داده شد. پس از خالی کردن محلول اسیدی روی گرافن‌های ته‌نشین شده، دوباره آب یون‌زدوده به آن اضافه شد و این کار تا رسیدن pH محلول به ۶ ادامه یافت تا محلول پایدارگی تشکیل شود. پس از پایدار شدن، مخلوط با غشای پلی‌کربناتی با قطر منفذ $0.22 \mu\text{m}$ صاف و در دمای 40°C خشک شد [۲۰].

واکنش آسیل‌دار کردن (کلردار کردن)

$0.3/1$ از گرافن اکسید شده درون ۷۰ mL تیونیل کلرید (SOCl_2) و ۲ mL دی‌متیل فرمامید قرار داده شد. مخلوط حاصل درون حمام فراصوت با قدرت ۶۰ kW و بسامد ۳۷ Hz در دمای 50°C در جو گاز نیتروژن به مدت ۲۰ min قرار گرفت. سپس، با غشای تترافلورواتیلن با اندازه تخلخل $0.23 \mu\text{m}$ در غیاب هوا و تحت خلأ جمع‌آوری شد. پس از این مرحله، به کمک تتراهیدروفوران خشک شست‌وشو داده شد تا تیونیل کلریدهای واکنش نداده از

برابر تغییرات دما، تنش و زمان ثبت شد. تغییرات ضخامت قرص با دما به کمک دستگاه ثبت و مقادیر بازگشت‌پذیری (R_p) و قابلیت تثبیت شکل موقت (R_f) از معادله‌های (۱) و (۲) محاسبه شدند:

$$R_f = \frac{\varepsilon_u}{\varepsilon_m} \quad (1)$$

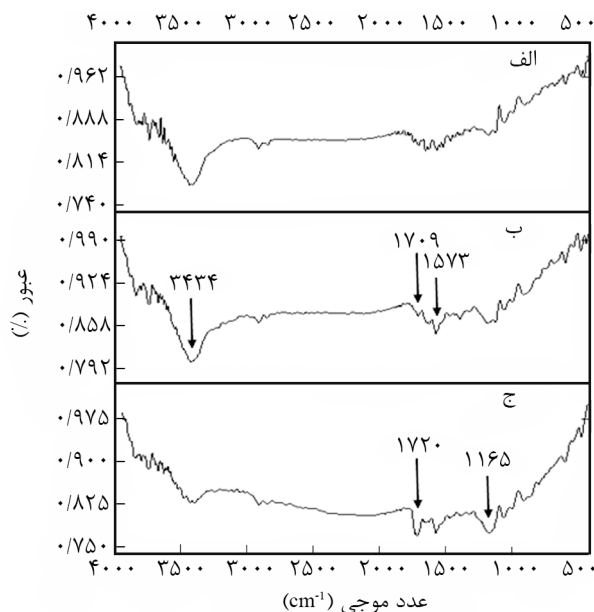
$$R_r = \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_p}{\varepsilon_m} \quad (2)$$

در این معادله‌ها، ε_m بیشترین مقدار کرنش در مرحله اول، ε_u مقدار کرنش باقی‌مانده پس از خنک‌شدن نمونه و تثبیت شکل موقت و ε_p مقدار کرنش بازیابی شده پس از گرمایش مجدد است [۱].

نتایج و بحث

بررسی واکنش‌های اصلاح نانوصفحه‌های گرافن

شکل ۲ طیف FTIR نانوصفحه‌های گرافن خالص، اکسید شده و عامل‌دار شده با پلی‌کاپرولاکتام را نشان می‌دهد. با توجه به ساختار کاملاً کربنی گرافن، انتظار می‌رود، هیچ طیف مشخصی در بازه $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ مشاهده نشود. با وجود این، با توجه به ناخالصی‌هایی که هنگام تولید این ماده ایجاد می‌شود، پیک‌هایی در شکل ۲-الف



شکل ۲- طیف‌های FTIR: (الف) نانوصفحه‌های گرافن خالص، (ب) گرافن اکسید شده و (ج) گرافن عامل‌دار شده با پلی‌کاپرولاکتام.

افزوده شد. در مرحله بعد، سامانه بازروانی به مدت ۱۲ h تحت همزن مغناطیسی قرار داده شد. آمیخته حاصل درون شیشه ساعت ریخته شده و به مدت ۱۲ h در دمای 64°C درون گرم‌خانه خلأ قرار داده شد. فیلم حاصل با دستگاه پرس زیر فشار ۲۵ MPa در دمای 180°C به ورقه‌هایی با ضخامت ۳ mm تبدیل شد.

شناسایی

ساختار نانوصفحه‌های گرافن اصلاح شده با FTIR شناسایی شد. از آزمون گرماسنج‌وزنی نیز استفاده شد. گرمادهی نمونه‌ها از دمای محیط تا دمای 800°C با سرعت $10^\circ\text{C}/\text{min}$ در جو نیتروژن انجام شد. آزمون دیگر برای شناسایی نانوصفحه‌های گرافن اصلاح شده، طیف‌سنجی نوری فرابنفش بود. این آزمون برای شناسایی گرافن اکسید، گرافن و گرافن عامل‌دار شده با پلی‌کاپرولاکتام با توجه به الگوی گذار الکترونی آن‌ها بین لایه‌های الکترونی است. برای آماده‌سازی نمونه‌ها ابتدا تعلیقی بسیار رقیق از گرافن اکسید، گرافن و گرافن عامل‌دار شده با پلی‌کاپرولاکتام با آب یون‌زدوده تهیه شد. سپس، درون دستگاه قرار داده و آزمون انجام شد. محدوده طول موج بین $800-200 \text{ nm}$ بود. برای مطالعه شکل‌شناسی آمیخته‌های پلیمری و نانوکامپوزیت‌ها از میکروسکوپ الکترونی پویشی استفاده شد.

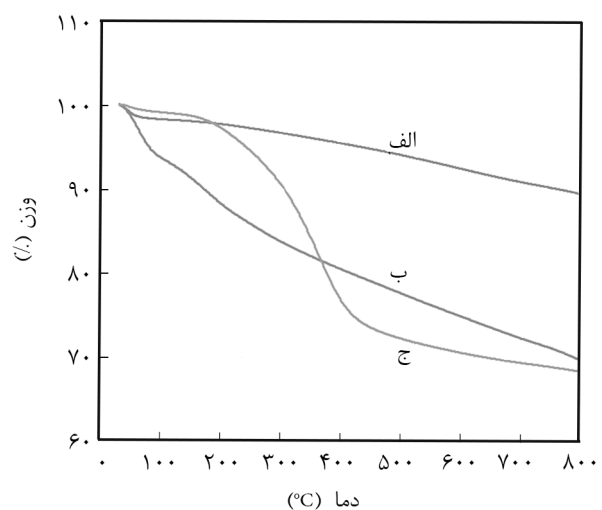
رفتار دینامیکی- مکانیکی نمونه‌ها با دستگاه TRITON-DMA در شیوه خمشی بررسی شد. این آزمون‌ها در بسامد ثابت ۱ Hz، سرعت افزایش دمای $10^\circ\text{C}/\text{min}$ و محدوده دمایی 130°C تا 100°C روی نمونه‌های مستطیلی شکل با ضخامت ۱ mm، طول ۳۰ mm و عرض ۱۰ mm انجام شد. از این آزمون برای تعیین دمای انتقال شیشه‌ای نمونه‌ها و تعیین حدود دما برای القای حافظه شکلی استفاده شد.

برای ارزیابی خواص حافظه شکلی (ثبات شکلی و بازیابی شکلی) نانوکامپوزیت‌های تهیه شده در این پژوهش تجزیه گرمایی- مکانیکی با استفاده از دستگاه TMA 500 انجام شد. در این دستگاه، دمای نمونه با سرعت مشخصی تغییر می‌کند و تغییرات ابعادی آن تعیین می‌شود. در این آزمون نمونه در تماس با یک حسگر قرار می‌گیرد تا کوچک‌ترین تغییرات ابعادی آن ثبت شود. برنامه‌ریزی برای القای خواص حافظه شکلی بدین ترتیب بود که ابتدا نمونه تا حدود دمای انتقال شیشه‌ای گرم شده (45°C) و به مدت ۸ min در این دما نگه داشته شد. سپس، حدود ۱ MPa به نمونه تنش وارد شده و بلافاصله دمای نمونه با آب سرد (5°C) تا حدود 12°C کاهش داده شد. در این دما، به مدت ۲۰ min زیر تنش اعمال شده نگه داشته شد. در نهایت، تنش از روی نمونه برداشته شد و دمای نمونه تا 45°C افزایش یافت و در تمام طول این مسیر (گرمایش و سرمایش) تغییرات کرنش در

شده با پلی‌کاپرولاکتام نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل مشخص است، در تمام نمونه‌ها در دو ناحیه دمایی کاهش وزن اتفاق می‌افتد. یکی در بازه 100°C – 50°C که می‌تواند به دلیل رطوبت جذب شده فیزیکی در نمونه‌ها باشد. در این آزمون، ساختارهای کربنی در دمایی نزدیک به 500°C میل به تخریب دارند، در حالی که ساختارهای گرافیتی، در دمایی نزدیک به 800°C و حتی بیشتر تخریب می‌شوند [۱۸]. گزارش‌های منتشر شده نشان می‌دهند، گروه‌های آلی که با پیوندهای کووالانسی روی سطح نانوغرافن قرار گرفته‌اند، در بازه دمایی 500°C – 250°C تجزیه شده و از سطح جدا می‌شوند. همان‌طور که در شکل مشخص است، برای نانوغرافن خالص کاهش وزن ۱۰٪ تا دمایی 800°C دیده می‌شود که مربوط به ناخالصی‌ها و گروه‌های آلی دارای اکسیژن موجود در گرافن خالص است که این ناخالصی‌ها معمولاً هنگام تولید نانوغرافن به‌وجود می‌آید. برای نانوغرافن اکسید شده کاهش وزن شدیدتری نسبت به نانوغرافن خالص تا حدود ۳۰٪ تا دمایی 800°C دیده می‌شود. دلیل این موضوع، ایجاد گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار هیدروکسیل و کربوکسیل روی سطح گرافن است. با افزایش دما تا 800°C ، این گروه‌ها به‌طور پیوسته تخریب شده و از سطح گرافن اکسید شده جدا می‌شود. در نتیجه سبب کاهش وزن شدیدتر نسبت به گرافن خالص می‌شوند. در نمودار مربوط به نانوغرافن اصلاح‌شده با پلی‌کاپرولاکتام کاهش وزن حدود ۳۳٪ دیده می‌شود که قابل انتظار است. تخریب گرمایی نانوغرافن اصلاح‌شده با پلی‌کاپرولاکتام در بازه دمایی 400°C – 300°C است که مربوط به تخریب گرمایی پلی‌کاپرولاکتام موجود روی سطح نانوغرافن است. محدوده دمایی مشابهی از تخریب گرمایی پلی‌کاپرولاکتام در مقالات گزارش شده است [۱۴]. افزون بر این دو آزمون، آزمون طیف‌سنجی نوری فرابنفش نیز برای تأیید اصلاحات انجام شده روی نانوصفحه‌های گرافن مدنظر قرار گرفت. شکل ۴ نتایج این آزمون را برای نانوصفحه‌های گرافن خالص، اکسید شده و عامل‌دار شده با پلی‌کاپرولاکتام نشان می‌دهد که بیانگر رفتار مواد با توجه به الگوی گذار الکترون‌ها در میان لایه‌های الکترونی آن‌هاست. همان‌طور که دیده می‌شود، گرافن اکسید دارای یک پیک جذب در 272 nm بوده که مربوط به انتقال $n \rightarrow \pi^*$ گروه‌های کربوکسیل اطراف صفحه گرافن اکسید است. این نتایج را Li [۲۲] و Datsyuk و همکاران [۲۳] نیز گزارش کردند از شدت این پیک در گرافن و گرافن عامل‌دار شده با پلی‌کاپرولاکتام به‌طور قابل ملاحظه‌ای کاسته می‌شود که علت آن به ترتیب مقادیر بسیار کم گروه‌های کربوکسیل در گرافن خالص و واکنش گروه‌های عاملی کربوکسیل با پلی‌کاپرولاکتام در گرافن عامل‌دار شده با پلی‌کاپرولاکتام است.

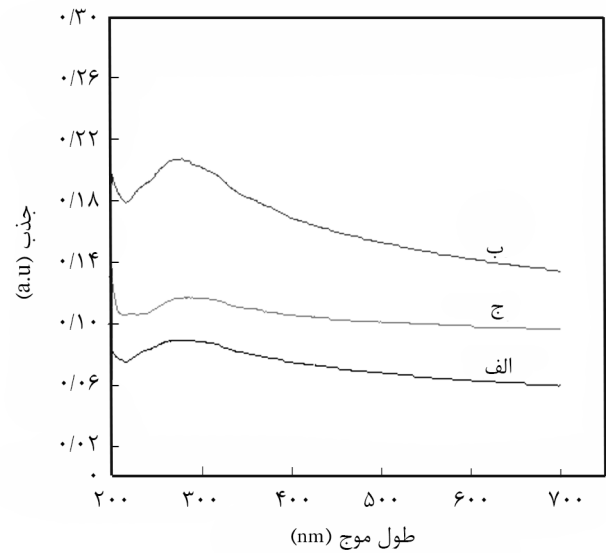
مشاهده می‌شود که در کل به گروه‌های دارای اکسیژن مربوط است. این گروه‌ها به‌طور عمده از نوع کربوکسیل، هیدروکسیل و اپوکسی هستند که با توجه به درصد اکسیژن گزارش شده از شرکت سازنده این مواد (کمتر از ۱۰٪) مقدار زیادی نیست [۳]. شکل ۲-ب طیف نانوغرافن اکسید شده را نشان می‌دهد که در آن شدت پیک‌ها نسبت به حالت خالص تغییر کرده و پیک‌های جدیدی نیز دیده می‌شوند. پیک‌هایی در 1709 cm^{-1} و 3434 cm^{-1} مشاهده می‌شود که به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه‌های COOH و OH و پیک 1573 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی گروه‌های کربوکسیل و هیدروکسیل است. وجود این پیک‌ها بیانگر آن است که اکسایش، موجب تشکیل گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار روی صفحه گرافن شده است. شکل ۲-ج نانوصفحه‌های گرافن عامل‌دار شده با پلی‌کاپرولاکتام را نشان می‌دهد. با توجه به طیف، پیک‌های جدیدی ایجاد شده است. به بیان دیگر، پس از واکنش پلی‌کاپرولاکتام با گروه اسید کلرید (COCl_2) دو پیک جدید در 1165 cm^{-1} و 1720 cm^{-1} ظاهر می‌شود که به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی گروه CO در گروه استری پلی‌کاپرولاکتام و گروه کربونیل پلی‌کاپرولاکتام (در گروه استری) است. ظهور این پیک‌های جدید می‌تواند حاکی از انجام واکنش پیوندی بین پلی‌کاپرولاکتام و گروه‌های فعال ایجاد شده روی سطح نانوغرافن باشد.

برای ردیابی واکنش‌های اصلاح نانوصفحه‌های گرافن از آزمون گرمایزن‌سنجی نیز استفاده شد. شکل ۳ دمانگاشت حاصل از این آزمون را برای نانوصفحه‌های گرافن خالص، اکسید شده و عامل‌دار



شکل ۳- دمانگاشت‌های TGA: (الف) نانوصفحه‌های گرافن، (ب) گرافن اکسید شده و (ج) گرافن عامل‌دار شده با پلی‌کاپرولاکتام.

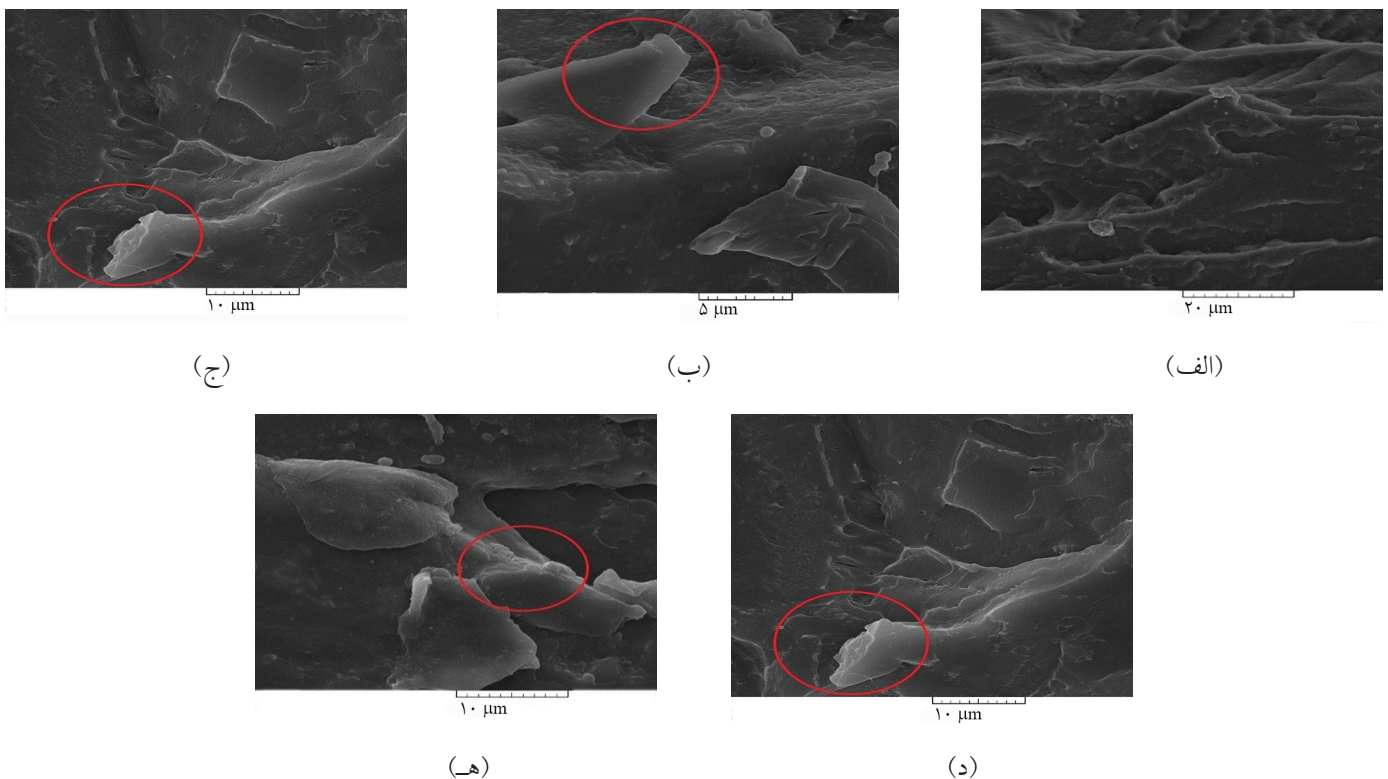
خالص TPU/PVC، TPU/PVC با ۰/۵٪ وزنی نانوصفحه‌های گرافن عامل‌دار شده، TPU/PVC با ۱٪ وزنی نانوصفحه‌های گرافن عامل‌دار شده، TPU/PVC با ۲٪wt نانوصفحه‌های گرافن عامل‌دار شده و TPU/PVC با ۱٪ وزنی نانوذرات خالص را نشان می‌دهد. برای وضوح بهتر عکس‌ها این تصاویر با بزرگ‌نمایی در محدوده ۳۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰ برابر تهیه شد. همان‌طور که از شکل ۵-الف مشخص است، سطح شکست آمیخته خالص نرم بوده و مؤید این نکته است که در نمونه شکستی چقرمه وجود دارد. در این نمونه شکل‌شناسی غالب از نوع به هم پیوسته است که با توجه به ترکیب درصد آمیخته (۶۰/۴۰) این نتیجه قابل پیش‌بینی بود. با افزایش ۰/۵٪ وزنی نانوذرات عامل‌دار شده (شکل ۵-ب)، صفحه‌های گرافن در سطح شکست مشاهده می‌شود و به نظر می‌رسد، صفحه‌های گرافن به شکل چند لایه از گرافن، در سطح شکست وجود دارند و پراکنش خوبی از این صفحه‌های انجام شده است. دلیل این موضوع می‌تواند نیروی برهم‌کنش قوی‌تر ماتریس-پرکننده نسبت به پرکننده-پرکننده به علت برهم‌کنش عامل کاپرولاکتام با هر دو فاز ماتریس باشد. با دو برابر شدن درصد وزنی نانوصفحه‌های گرافن عامل‌دار شده، به نظر می‌رسد، تعداد صفحه‌های مشاهده شده در سطح شکست به علت افزایش غلظت این ذرات



شکل ۴- نتایج طیف‌سنجی نوری فرابنفش: (الف) نانوصفحه‌های گرافن، (ب) گرافن اکسید شده و (ج) گرافن عامل‌دار شده با پلی‌کاپرولاکتام.

شکل‌شناسی

شکل ۵ ریزنگارهای میکروسکوپ الکترونی برای نمونه‌های آمیخته

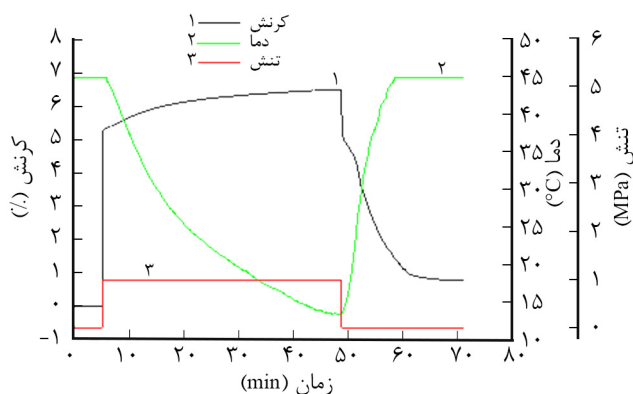


شکل ۵- ریزنگار SEM نمونه‌ها: (الف) آمیخته TPU/PVC، (ب) TPU/PVC با ۰/۵٪ وزنی نانوصفحه‌های گرافن عامل‌دار شده، (ج) TPU با ۱٪ وزنی نانوصفحه‌های گرافن عامل‌دار شده، و (د) TPU/PVC با ۲٪ وزنی نانوصفحه‌های گرافن عامل‌دار شده و (ه) با ۱٪ وزنی نانوصفحه‌های خالص.

همان‌طور که از شکل مشخص است، پیک ضریب اتلاف برای PVC و TPU خالص به ترتیب برابر با 96°C و 38°C است. البته TPU پیک کوچک دیگری در دماهای کمتر نیز نشان می‌دهد. در آمیخته خالص از این مواد، فقط یک پیک در حدود دمای 7°C مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده سازگاری این آمیخته است. با اضافه شدن نانوصفحه‌های گرافن به این آمیخته، پیک ضریب اتلاف به دماهای بیشتر انتقال می‌یابد که دلیل اصلی آن برهم‌کنش قوی بین این ذرات با ماتریس پلیمری است که از حرکت زنجیرها ممانعت می‌کند. برای نانوکامپوزیت‌های دارای نانوصفحه‌های اکسید شده نیز کم و بیش چنین رفتاری مشاهده شد و دمای پیک $\tan\delta$ به دماهای بیشتر انتقال یافت. البته افزایش این دما به اندازه نمونه‌های دارای نانوصفحه‌های گرافن عامل‌دار شده نبود. بازه دمایی برای پیک ضریب اتلاف نانوکامپوزیت‌ها در محدوده 35°C – 50°C بود و به همین دلیل دمای القای حافظه‌شکلی در 45°C انتخاب شد. نکته حائز اهمیت دیگر، عدم مشاهده جدایی فازی پلیمر TPU در عملیات آمیخته‌سازی و اضافه کردن نانوذرات بوده است. با توجه به نبود پیک‌های جدید (ناشی از جدایی فازهای نرم و سخت این مواد) می‌توان ادعا کرد، هیچ جدایی فازی در این ماده با آمیخته‌سازی و اضافه کردن نانوذرات اتفاق نیفتاده است.

خواص حافظه‌شکلی

همان‌طور که پیش‌تر گفته شد، القای حافظه‌شکلی با دستگاه TMA انجام شد و برای برآورد خواص حافظه‌شکلی تغییرات دما، کرنش و تنش اعمال شده با زمان ردیابی شد. شکل‌های ۷ و ۸ دو نمونه از این تغییرات را به ترتیب برای آمیخته دارای نانوغرافن خالص و

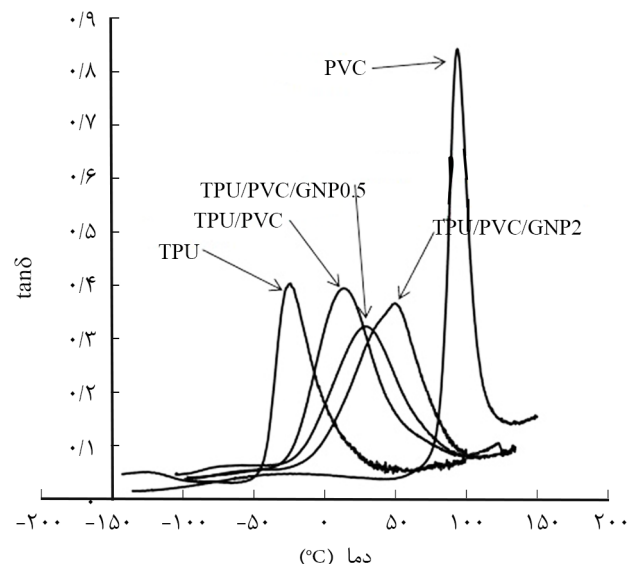


شکل ۷- تغییرات زمان-دما، کرنش-دما، و تنش-دما برای نمونه دارای ۱٪ وزنی نانوصفحه‌های خالص گرافن حین القای حافظه‌شکلی و برآورد خواص آن.

افزایش یافته و پراکنش خوب صفحه‌های گرافن درون ماتریس مشاهده می‌شود (شکل ۵-ج). با افزایش درصد نانوذرات به ۲٪wt (شکل ۵-د)، به نظر می‌رسد، از کیفیت پراکنش نانوصفحه‌های درون ماتریس پلیمری کاسته شده است. دلیل این موضوع می‌تواند احتمال بیشتر برخورد ذرات با یکدیگر با وجود برهم‌کنش قوی‌تر پرکننده-ماتریس باشد. با بررسی تصاویر ریزنگار SEM از نانوکامپوزیت دارای ۱٪wt وزنی نانوغرافن خالص اثر عامل‌دار کردن در پراکنش نانوذرات درون ماتریس پلیمری مشاهده می‌شود. همان‌طور که از شکل ۵-ه-مشخص است، در سطح شکست چند لایه گرافن به هم چسبیده‌اند که این موضوع حاکی از پراکنش نامناسب نانوذرات به دلیل نبود گروه‌های عاملی مناسب روی سطح گرافن است. به‌طور کلی می‌توان گفت، اصلاح سطح نانوغرافن با پلی‌کاپرولاکتام، قابلیت پراکنش آن‌ها را در ماتریس TPU/PVC در مقایسه با نانوغرافن خالص به شدت افزایش داده است. این پراکنش خوب را می‌توان به افزایش برهم‌کنش بین گروه‌های شیمیایی نشانده شده (پلی‌کاپرولاکتام) روی سطح نانوغرافن اصلاح شده و ماتریس TPU و PVC که هر دو ساختار قطبی دارند، نسبت داد.

خواص دینامیکی - مکانیکی

شکل ۶ نمونه‌ای از منحنی ضریب اتلاف ($\tan\delta$) برحسب دما را برای نمونه‌های PVC و TPU خالص، نمونه آمیخته و آمیخته دارای ۰/۵ و ۲٪wt از نانوصفحه‌های گرافن عامل‌دار شده با کاپرولاکتام نشان می‌دهد.



شکل ۶- منحنی ضریب اتلاف ($\tan\delta$) برحسب دما برای PVC و TPU خالص، آمیخته ۴۰/۶۰ و نمونه‌های دارای ۰/۵ و ۲٪wt از نانوصفحه‌های عامل‌دار شده (TPU/PVC/GNP2, PU/PVC/GNP0.5)

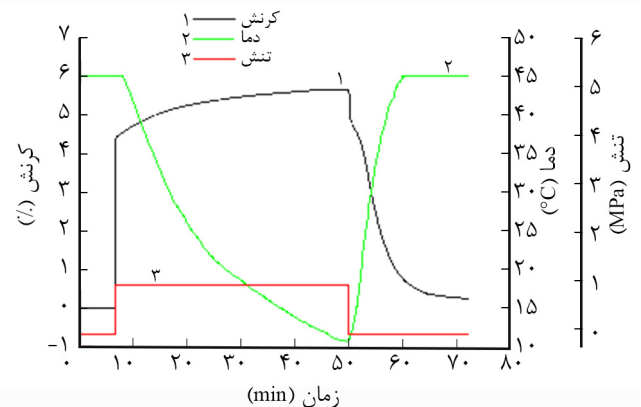
سخت ماتریس شوند که در نتیجه از لغزش بخش‌های سخت (که این لغزش عامل اصلی تغییر شکل پلاستیک در سامانه پلیمری می‌شود) جلوگیری می‌کند. این فرایند با پراکنش مناسب ذرات بسیار کارآمد بوده که در نمونه‌های دارای نانوصفحه‌های عامل‌دار شده بسیار بهتر است. وجود پلی‌کاپرولاکتام پیوندزده شده روی نانوصفحه‌های گرافن و برهم‌کنش آن‌ها با ماتریس را می‌توان به منزله اتصالات عرضی فیزیکی با بخش‌های سخت در ماتریس پلیمری تلقی کرد. این موضوع به ذخیره تنش حین القای حافظه شکلی و سرمایش کمک می‌کند. به بیان دیگر، با افزایش درصد وزنی پلی‌کاپرولاکتام پیوندزده شده از ۰/۵٪ به ۱٪ وزنی حبس تنش بیشتر شده که به برگشت کامل‌تر منجر می‌شود.

اصلاح سطح نانوصفحه‌های گرافن به پراکنش مناسب‌تر و برهم‌کنش بهتر نانوغرافن با ماتریس پلیمری منجر شده و بهبود خواص حافظه شکلی را به دنبال داشته است. در واقع این عملکرد ناشی از عدم تحرک زنجیر و ممانعت ایجاد شده به وسیله نانوذرات است که هنگام گرمایش مجدد به آزاد شدن این تنش منجر شده و بازگشت‌پذیری نمونه‌های دارای گرافن اصلاح‌شده با پلی‌کاپرولاکتام را بهبود می‌دهد.

از طرف دیگر می‌توان متوجه شد، خواص حافظه شکلی نانوکامپوزیت با ۲٪ وزنی نانوغرافن اصلاح‌شده با پلی‌کاپرولاکتام نسبت به خواص حافظه شکلی نانوکامپوزیت با ۱٪ وزنی نانوغرافن اصلاح‌شده با پلی‌کاپرولاکتام، کاهش یافته است. دلیل این موضوع می‌تواند پراکنش با کیفیت کمتر نانوصفحه‌های گرافن در ماتریس پلیمری (که در ریزنگار SEM نیز نشان داده شد) باشد. به بیان دیگر، به علت افزایش غلظت نانوذرات و احتمال برهم‌کنش بیشتر آن‌ها با یکدیگر موجب کاهش اثر آن‌ها در خواص حافظه شکلی شده است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، آمیخته‌هایی برپایه الاستومر گرمانرم پلی‌یورتان-پلی‌وینیل‌کلرید-نانوصفحه‌های گرافن به روش محلولی تهیه شدند. نسبت وزنی آمیخته در تمام نمونه‌ها برابر ۶۰/۴۰ بوده و نمونه‌های نانوکامپوزیت دارای ۰/۵، ۱ و ۲٪ وزنی از نانوصفحه‌های گرافن خالص و عامل‌دار بودند. برای جلوگیری از کلوخه شدن نانوذرات و پراکنش بهتر آن‌ها در ماتریس پلیمری، عامل‌دار کردن این ذرات با پلی‌کاپرولاکتام از اکسایش با اسیدمد نظر قرار گرفت. ابتدا سطح نانوذرات با نیتریک اسید-سولفوریک اسید عمل‌آوری شده و سپس



شکل ۸- تغییرات زمان-دما، کرنش-دما، تنش-دما برای نمونه دارای ۱٪ وزنی نانوصفحه‌های گرافن عامل‌دار شده حین القای حافظه شکلی و برآورد خواص آن.

نانوغرافن عامل‌دار شده به مقدار ۱٪ وزنی نشان می‌دهد. جزئیات القای حافظه شکلی و نحوه برآورد ثبات و بازیابی شکلی در بخش تجربی به تفصیل بیان شده که نتایج حاصل از آن در جدول ۱ آمده است. همان‌طور که از شکل‌ها و جدول ۱ مشخص است، با مقایسه نمونه‌های دارای ۱٪ وزنی نانوصفحه‌های گرافن خالص و عامل‌دار شده می‌توان متوجه شد، ثبات شکلی از ۸۱/۵٪ به ۹۱٪ و بازیابی شکلی از ۷۶/۸٪ به ۸۶/۷٪ افزایش یافته است که حاکی از اثر بسیار مثبت اصلاح نانوغرافن روی خواص حافظه شکلی است. نانوذرات به‌عنوان پرکننده با مدول بسیار زیاد می‌تواند تحرک زنجیرها را کاهش دهد. هنگامی که تنش از روی نمونه برداشته می‌شود، وجود نانوغرافن اصلاح‌شده با پلی‌کاپرولاکتام از بازگشت سریع بخش نرم جلوگیری می‌کند و این ممانعت ایجاد شده موجب افزایش ثبات شکلی می‌شود.

از طرف دیگر، نانوذرات می‌توانند مانع از انتقال تنش به بخش‌های

جدول ۱- ثبات و بازیابی شکلی نمونه‌ها.

نمونه	مقدار گرافن اصلاح شده (wt/%)	ثبات شکلی (%)	بازیابی شکلی (%)
۱	۰	۷۶/۸	۸۳
۲	۰/۵	۸۵	۸۷/۹
۳	۱	۹۱	۹۵
۴	۲	۸۷	۹۱
۵	۱*	۸۱/۵	۸۶/۷

*گرافن اصلاح نشده.

است. نتایج حاصل از خواص تثبیت شکلی و بازگشت‌پذیری نشان داد، آمیخته‌های دارای نانوصفحه‌های گرافن عامل‌دار شده کارکرد بهتری نسبت به آمیخته خالص و نمونه‌های دارای نانوصفحه‌های گرافن خالص دارند که علت آن پراکنش بهتر این ذرات در ماتریس پلیمری و زیادبودن مدول آن است. به‌طور کلی می‌توان گفت، با توجه به وجود پلی‌وینیل کلرید و سازگاری کامل آن با گرمانرم الاستومر پلی‌یورتان، این آمیخته از نظر اقتصادی مقرون به صرفه بوده و می‌تواند تناسب خوبی از قیمت و کارکرد را به همراه داشته باشد.

با تیونیل کلرید واکنش داده شد. القای خواص حافظه شکلی و اندازه‌گیری خواص مربوط به آن (تثبیت شکلی و بازگشت‌پذیری) در دستگاه تجزیه گرمایی-مکانیکی انجام شد. نتایج نشان داد، عامل‌دارکردن نانوصفحه‌های گرافن با موفقیت انجام شد و نتایج حاصل از آزمون‌های TGA، FTIR، UV نشان داد، پلی‌کاپرولاکتام روی سطح نانوذرات پیوند زده شده است. با بررسی شکل‌شناسی نمونه‌های نانوکامپوزیت مشخص شد، نانوذرات به‌ویژه در غلظت‌های کمتر، پراکنش بسیار خوبی دارند و عامل‌دارکردن از کلوخه‌شدن این ذرات در بستر پلیمر جلوگیری کرده

مراجع

- Nakayama K., Properties and Application of Shape-Memory Polymers, Nippon Gomu Kyokaishi, *J. Soc. Rubber Ind., Jpn.*, **63**, 529-534, 1990.
- Yang B., Li C., Huang W.M., and Li L., Effects of Moisture on the Thermomechanical Properties of a Polyurethane Shape Memory Polymer, *Polymer*, **47**, 1348-1356, 2006.
- Ehteramian M., Ghasemi I., Karrabi M., and Azizi H., Shape-Memory Polymers Containing Nanoparticles: Recent Advances, *Polymerization*, **3**, 59-68, 2013.
- Xie T., Recent Advances in Polymer Shape Memory, *Polymer*, **52**, 4985-5000, 2011.
- Behl M. and Lendlein A., Shape-Memory Polymers, *Materials Today*, **10**, 20-28, 2007.
- Lendlein A. and Langer R., Biodegradable, Elastic Shape-Memory Polymers for Potential Biomedical Applications, *Science*, **296**, 1673-1676, 2002.
- Lendlein A. and Kelch S., Shape-Memory Polymers, *Angewandte Chemie Int. Ed.*, **41**, 2034-2057, 2002.
- Ajili S.H., Ebrahimi N.G., and Soleimani M., Polyurethane/Polycaprolactane Blend With Shape Memory Effect as a Proposed Material for Cardiovascular Implants, *Acta Biomaterialia*, **5**, 1519-1526, 2009.
- Behl M., Ridder U., Feng Y., Kelch S., and Lendlein A., shape Memory Capability of Binary Multiblock Copolymer with Hard and Switching Domain with Different Component, *Soft Matter*, **5**, 676-684, 2009.
- Jeong H.M., Song J.H., Lee S.Y., and Kim B.K., Miscibility and Shape Memory Property of Poly(vinyl chloride)/Thermoplastic Polyurethane Blends, *J. Mater. Sci.*, **22**, 5457-5462, 2001.
- Gunes I.S., Cao F., and Jana S.C., Evaluation of Nanoparticulate Fillers for Development of Shape Memory Polyurethane Nanocomposites, *Polymer*, **49**, 2223-2231, 2008.
- Aram E., Ehsani M., Khonakdar H.A., Jafari S.H., and Nouri N.R., Functionalization of Graphene Nanosheets and Its Dispersion in PMMA/PEO Blend: Thermal, Electrical, Morphological and Rheological Analyses, *Fiber Polym.*, **17**, 174-182, 2016.
- Meng Q., Hu J., and Membrane Mondal S, Thermal sensitive Shape Recovery and Mass Transfer Properties of Polyurethane/modified MWNT Composite Membranes Synthesized via In Situ Solution Pre-polymerization, *J. Membr. Sci.*, **319**, 102-112, 2008.
- Kim M.S., Jun J.K., and Jeong H.M., Shape Memory and Physical Properties of poly(ethyl methacrylate)/Na-MMT Nanocomposites Prepared by Macroazoinitiator Intercalated in Na-MMT, *Compos. Sci. Technol.*, **68**, 1919-1927, 2008.
- Cho J.W. and Lee S.H., A Review of Shape Memory Polymer Composites and Blends, *Eur. Polym. J.*, **40**, 1343-1352, 2004.
- Gomari S., Ghasemi I., and Esfandeh M., Effect of Polyethylene Glycol-Grafted Graphene on The Non-Isothermal Crystallization Kinetics of Poly(ethylene oxide) and Poly(ethylene oxide): Lithium Perchlorate Electrolyte Systems, *Mater. Res. Bull.*, **83**, 24-34, 2016.
- Manafi P., Ghasemi I., Azizi H., and Karrabi M., Effect of Graphene Nanoplatelets Crystallization Kinetics of Poly(lactic acid), *Soft Materials*, **12**, 433-444, 2014.
- Keramati M., Ghasemi I., Karrabi M., Azizi H., and Sabzi M., Incorporation of Surface Modified Graphene Nanoplatelets for

- Development of Shape Memory PLA Nanocomposite, *Fibers Polym.*, **17**, 1062-1068, 2016.
19. 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.
20. Martínez M., Sensitivity of Single Wall Carbon Nanotubes to Oxidative Processing: Structural Modification, Intercalation and Functionalisation, *Carbon*, **41**, 2247-2256, 2003
21. Sahoo G., Jung Y.C., Yoo H.J., Cho J.W., and Sahoo J.W., Effect of Functionalized Carbon Nanotubes on Molecular Interaction and Properties of Polyurethane Composites, *Macromol. Chem. Phys.*, **207**, 1773-1780, 2006.
22. Datsyuk V., Kalyva M., Papagelis K., Parthenios J., Tasis D., Siokou A., Kallitsis I., and Galiotis C., Chemical Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes, *Carbon*, **46**, 833-840, 2008.
23. Li D., Müller M.B., Gilje S., Kaner R.B., and Wallace G.G., Processable Aqueous Dispersions of Graphene Nanosheets, *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 101-105, 2008.