

## Polymer-Graphene Nanoplatelets Nanocomposites: Properties and Applications

Sepideh Gomari<sup>1</sup>, Parvin Ehsani Namin<sup>2</sup>, and Ismaeil Ghasemi<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 Branch, Islamic Azad University, P.O. Box 19585-936,  
Tehran, Iran

Received: 11 September 2018, accepted: 11 March 2019

### ABSTRACT

A review study is presented in relation to polymer/graphene nanocomposites. The research works have shown that the graphene can be considered as the strongest material and the hummer's method is a suitable method for its production. Functionalization by chemical groups compatible with its matrix can enhance dispersion of the nanoparticles within it. The effect of graphene nanoplatelets on the isothermal and non-isothermal crystallization behavior, nucleation and crystal growth is explained. Several contradicting results including both increase and decrease in crystallinity have been reported. The change of electrical conductivity with the addition of graphene and method of determining percolation threshold are presented. The results showed a significant increase in electrical conductivity by incorporation of graphene nanosheets. The mechanical properties of nanocomposites including elastic modulus, elongation-at-break and tensile strength are reviewed. The reported results revealed that modulus increased due to higher modulus of nanoparticles and there was a contradictory result for tensile strength and elongation-at-break. Functionalization of nanosheets could increase the tensile strength of nanocomposites through stronger adhesion between filler and matrix. The thermal conductivity of these nanocomposites and the desirable method for measurement of thermal conductivity constant are discussed. The results showed that graphene nanoplatelets are less effective in enhancing thermal conductivity in comparison to electrical conductivity. The rheological properties of nanocomposites were affected by addition of nanosheets and the obtained rheological percolation threshold was different from the electrical one. The lower electrical percolation in comparison to rheological one means electrical threshold is obtained from direct contact of nanoparticles.

#### Keywords:

graphene nanoplatelet,  
polymeric nanocomposite,  
crystallization behavior,  
electrical conductivity,  
rheological behavior

(\*To whom correspondence should be addressed.

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

#### Please cite this article using:

Gomari S., Ehsani Namin P., and Ghasemi I., Polymer-Graphene Nanoplatelets Nanocomposites: Properties and Applications, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **32**, 101-121, 2019.

## خواص و کاربردهای نانوکامپوزیت‌های پلیمر - نانوصفحه‌های گرافن

سپیده گماری<sup>۱</sup>، پروین احسانی نمین<sup>۲</sup>، اسماعیل قاسمی<sup>۱\*</sup>

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

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

دریافت: ۱۳۹۷/۶/۲۰، پذیرش: ۹۷/۱۲/۲۰

### چکیده

در این مقاله، مطالعات انجام شده درباره نانوکامپوزیت‌های پلیمر-گرافن مرور شده است. پژوهش‌ها نشان می‌دهند، گرافن می‌تواند به عنوان قوی‌ترین ماده در نظر گرفته شود و روش Hummers یکی از روش‌های مناسب برای تولید آن است. عامل‌دار کردن با گروه‌های شیمیایی سازگار با ماتریس پلیمری به پراکنش این نانوذرات در ماتریس کمک می‌کند. اثر نانوصفحه‌ها بر رفتار تبلور نانوکامپوزیت‌ها در دو حالت هم‌دما و ناهم‌دما، مرحله هسته‌زایی و رشد بلورها بررسی شده است. برخی نتایج منتشر شده در این زمینه متناقض بوده و کاهش و نیز افزایش بلورینگی گزارش شده است. تغییر رسانندگی الکتریکی با افزودن گرافن و نیز روش تعیین آستانه اتصال بررسی شده است. نتایج افزایش شایان توجه رسانندگی الکتریکی را با جادادن نانوصفحه‌های گرافن نشان داد. همچنین، خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها شامل مدول کشسانی، ازدیاد طول تا پارگی و کشش سطحی مرور شده است. نتایج گزارش شده افزایش مدول را به دلیل مدول بیشتر نانوصفحه‌های گرافن تأیید کرده است. اما، برای استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی گزارش‌های متناقضی وجود دارد. عامل‌دار کردن نانوصفحه‌ها به افزایش بیشتر استحکام کششی نانوکامپوزیت‌ها از راه برهم‌کنش قوی‌تر پرکننده-ماتریس منجر می‌شود. رسانندگی گرمایی نانوکامپوزیت‌ها و روش‌های مطلوب اندازه‌گیری ثابت رسانندگی گرمایی بحث شد. نتایج نشان داد، نانوصفحه‌های گرافن بر رسانندگی گرمایی در مقایسه با رسانندگی الکتریکی کمتر مؤثر هستند. خواص رئولوژیکی نانوکامپوزیت‌ها با افزودن نانوصفحه‌های گرافن تغییر می‌کند و آستانه اتصال رئولوژی می‌تواند با آستانه الکتریکی متفاوت باشد. آستانه الکتریکی کوچک‌تر از آستانه رئولوژی، بدین مفهوم است که آستانه الکتریکی از تماس مستقیم نانوذرات به دست آمده است.

### واژه‌های کلیدی

نانوصفحه گرافن،  
نانوکامپوزیت پلیمری،  
رفتار تبلور،  
رسانندگی الکتریکی،  
رفتار رئولوژیکی

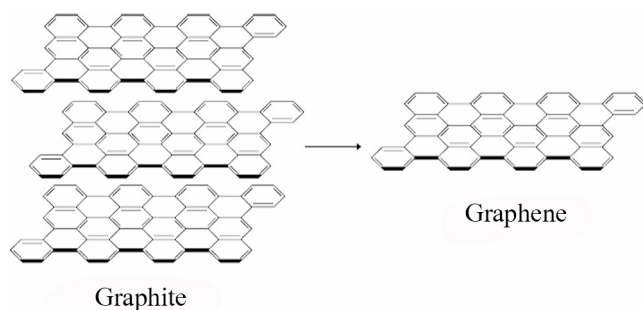
\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

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

نانولوله کربن [۱۱-۱۳] و خودگردایش اصلاح‌کننده‌هاست [۱۴]. هر یک از این روش‌ها مزایا و معایبی دارند. به‌عنوان مثال، در روش CVD مقدار کمی از گرافن حاصل می‌شود، در حالی که محصول تولیدشده نقص‌های بسیار کمی دارد. دیدگاه بالا به پایین از عملیات شیمیایی روی گرافیت شروع می‌شود و شامل شکست مکانیکی [۱]، فراصوت‌دهی مستقیم [۱۵،۱۶]، الکتروشیمیایی [۱۷] و روش‌های محلولی اسیدی [۱۸] هستند. در این روش‌ها ممکن است، تعدادی گروه شیمیایی دارای اکسیژن از قبیل هیدروکسیل، کربوکسیل و اپوکسی روی صفحه‌های نانوگرافن به‌وجود آیند. مطلوب‌ترین روش برای تولید انبوه نانوصفحه‌های گرافن، اکسایش گرافیت نظیر روش Hummers است [۱۹] که به تولید گرافن اکسید (GO) منجر می‌شود. با اکسایش گروه‌های دارای اکسیژن به روش‌های شیمیایی و گرمایی می‌توان نانوگرافن خالص را به‌دست آورد. در روش گرمایی، گرافن اکسید را به مدت ۳۰ s در جو نیتروژن در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  قرار می‌دهند و ماده حاصل گرافن کاهش‌یافته گرمایی (thermal reduced graphen, TRG) نامیده می‌شود. در حالی که در روش شیمیایی موادی نظیر هیدرازین، دی‌متیل هیدرازین، سدیم بورهیدرید و سپس هیدرازین، هیدروکینون، تیتانیم اکسید و تابش‌دهی پرتو فرابنفش به‌کار گرفته شده و ماده حاصل گرافن کاهش‌یافته شیمیایی (chemical reduced graphen, CRG) نامیده می‌شود. شکل ۱ طرح‌واره ساختاری از نانوصفحه‌های تک‌لایه گرافن و گرافیت را نشان می‌دهد.

### اصلاح شیمیایی نانوصفحه‌های گرافن

مهم‌ترین مشکل برای استفاده از ذرات گرافن در پلیمر دست‌یابی به پراکنش مناسب آن‌ها در ماتریس پلیمری بوده و بهبود خواص آمیزه حاصل بسیار به کیفیت پراکنش وابسته است. به‌علت برهم‌کنش بسیار قوی میان لایه‌های گرافن ناشی از نیروهای واندروالس و  $\pi-\pi$ ، رسیدن



شکل ۱- ساختار گرافیت و گرافن تک‌لایه.

Fig. 1. Typical structure of graphite and a single layer graphene.

### فهرست مطالب

مقدمه	۱۰۳
اصلاح شیمیایی نانوصفحه‌های گرافن	۱۰۳
اصلاح کووالانسی	۱۰۴
اصلاح غیرکووالانسی	۱۰۴
روش‌های تولید نانوکامپوزیت‌های بر پایه گرافن	۱۰۵
رفتار تبلور نانوکامپوزیت‌های پلیمر-گرافن	۱۰۵
تبلور هم‌دما	۱۰۶
تبلور ناهم‌دما	۱۰۷
رسانندگی الکتریکی نانوکامپوزیت‌های دارای گرافن	۱۰۸
خواص مکانیکی	۱۰۹
خواص سدگری	۱۱۱
رسانندگی گرمایی	۱۱۲
رنولژی	۱۱۲
نانوکامپوزیت‌های هیبریدی شامل گرافن و سایر نانوذرات	۱۱۴
کاربردهای نانوکامپوزیت‌های دارای گرافن	۱۱۵
نتیجه‌گیری	۱۱۷
مراجع	۱۱۷

### مقدمه

Novoselov و همکاران در سال ۲۰۰۴، گرافن را به‌عنوان دسته جدیدی از دگرشکل‌های کربن برای اولین بار معرفی کردند [۱]. گرافن از شبکه اتم‌های کربن با هیبرید  $sp^2$  به ضخامت ۱ nm ساخته شده و به‌عنوان اجزای ساختاری گرافیت است. از میان دگرشکل‌های کربن، فولرن کروی و نانولوله‌های کربن به‌ترتیب با عنوان نانوذرات صفربعدی و تک‌بعدی شناخته شده‌اند. در حالی که نانوصفحه‌های گرافن به‌عنوان نانوذرات دوبعدی در نظر گرفته می‌شوند. وجود خواص منحصر به‌فردی از قبیل رسانندگی الکتریکی عالی ( $6000 \text{ S/cm}$ ) [۲]، رسانندگی گرمایی خوب ( $5000 \text{ W/mK}$ ) [۳]، مدول کششی بسیار زیاد (۱TPa) و استحکام کششی حدود  $130 \text{ GPa}$  برای گرافن تک‌لایه باعث شده است که این ذرات به‌عنوان قوی‌ترین ماده در جهان شناخته شوند [۴].

روش‌های متفاوتی برای تولید نانوصفحه‌های گرافن وجود دارد که به دو دسته کلی بالا به پایین و پایین به بالا تقسیم‌بندی می‌شوند. در دیدگاه پایین به بالا، برای تولید نانوذرات تک‌لایه، کار از یک اتم شروع می‌شود و شامل روش‌های رسوب‌دهی بخار شیمیایی (CVD) [۵-۷]، تخلیه قوس الکتریکی [۸،۹]، کاهش کربن مونواکسید [۱۰]، بازکردن

غلظت‌های ۱ mg/mL حل شدند. روش تراکمی مرسوم‌ترین راه برای نشان دادن گروه‌هایی نظیر ایزوسیانات، دی‌ایزوسیانات و آمین روی گرافن است. با نشان دادن این گروه‌ها از مقدار آب‌گریزی سطح گرافن کاسته می‌شود. Salavagione و همکاران [۲۲] گرافن اکسید را با دی‌سیکلوهاگزیل کربونامید (DCC) و ۴-دی‌متیل‌آمینوپیریدین (DMAP) به‌عنوان کاتالیزگر اصلاح کردند. نانوذرات اصلاح‌شده به‌کمک هیدرات هیدرازین کاهش یافتند که در آب و DMSO حل‌پذیر هستند.

روش افزایشی معمولاً واکنش یک مولکول با مولکول دیگر است که در آن هیچ محصول جانبی تولید نمی‌شود. محدودیت اصلی در این روش، ضرورت وجود پیوندهای دوگانه یا سه‌گانه در مولکول اصلاح‌کننده است. بیشترین کارهای انجام‌شده در این زمینه به واکنش افزایش حلقوی برمی‌گردد. Zhong و همکاران [۲۳] با استفاده از واکنش افزایش حلقوی در شرایط معمولی، نانوصفحه‌های گرافن را اصلاح کردند. گرافن اصلاح‌شده به‌طور یکنواخت در اتانول پخش شد. در کار دیگری با استفاده از واکنش افزایش حلقوی، آزیدوتری‌متیل‌سیلان بر سطح گرافن نشانده شد [۲۶].

#### اصلاح غیر کووالانسی

برای انجام واکنش‌های اصلاح غیرکووالانسی، به جذب فیزیکی مولکول اصلاح‌کننده روی سطح صفحه‌های گرافن از راه آب‌دوستی، نیروهای واندروالس و الکتروسیسته ساکن نیاز است. آسانی و کارایی این روش نسبتاً مناسب ارزیابی می‌شود.

از سدیم دودسیل بنزن سولفونات (SDBS) به‌عنوان اصلاح‌کننده شناخته‌شده، معمولاً برای اصلاح نانومواد بر پایه کربن استفاده می‌شود. کاهش گرافن در مجاورت SDBS موجب تولید گرافن‌های لفاف‌دار با اصلاح‌کننده و نیز پراکنش‌پذیری بسیار خوب آن در آب می‌شود. به‌طوری که خواص الکتریکی آن تحت تأثیر زیاد قرار نمی‌گیرد. افزون بر این، Stankovich و همکاران [۲۷] از پلی‌(سدیم ۴-استیرن سولفونات) استفاده کردند. آن‌ها پراکنش‌پذیری مناسب، لایه‌لایه‌شدن خوب صفحه‌های گرافن و کاهش خوب گروه‌های شیمیایی را با این روش گزارش کردند. Bai و همکاران [۲۸] برای این روش از سولفونیت پلی‌آمین (SPANI) استفاده کردند. این ماده رسانندگی الکتریکی خوب، فعالیت الکتروشیمیایی مناسب و حل‌پذیری کافی در آب دارد. آن‌ها پراکنش‌پذیری خوب در آب (۱ mg/mL)، رسانندگی گرمایی مناسب (۳۰ S/m) و خواص الکتروشیمیایی همگنی را برای گرافن اصلاح‌شده با SPANI گزارش کردند. کرامتی و همکاران [۲۹] اصلاح‌کننده دویونی را برای اصلاح گرافن به‌کار گرفتند. نتایج XRD نشان داد، با استفاده از

به آمیزه‌ای که شامل نانوصفحه‌های تک‌لایه باشد، بسیار مشکل است. اصلی‌ترین روش برای رسیدن به پراکنش مناسب نانوذرات، اصلاح شیمیایی آن‌هاست. ایجاد گروه‌های شیمیایی روی سطح نانوغرافن که برهم‌کنش خوبی با ماتریس پلیمری داشته باشند، موجب می‌شود تا برهم‌کنش پلیمر-نانوذرات از نانوذرات-نانوذرات بیشتر شود و پراکنش مناسبی از آن‌ها شکل گیرد. به بیان دیگر، با قرارگرفتن گروه‌های شیمیایی سازگار با ماتریس پلیمری روی سطح نانوذرات، از به‌هم پیوستن مجدد نانوذرات جلوگیری می‌شود. اصلاح شیمیایی نانوصفحه‌های گرافن به دو دسته کووالانسی و غیرکووالانسی دسته‌بندی می‌شود. اصلاح شیمیایی گرافن معمولاً موجب تغییر ساختار گرافن از هیبرید  $sp^2$  به  $sp^3$  می‌شود و احتمال وقوع آن روی سطح صفحه‌ها یا لبه‌های آن وجود دارد. اصلاح کووالانسی شامل روش‌های جانشینی هسته‌دوست و الکترون‌دوست، تراکمی و افزایشی است [۲۳-۲۰].

#### اصلاح کووالانسی

روش هسته‌دوست برای تولید انبوه نانوصفحه‌های اصلاح‌شده کاربرد دارد که در آن گروه اپوکسی با گروه آمین مولکول اصلاح‌کننده واکنش می‌دهد. این واکنش در دمای محیط برای آمین‌های نوع اول زنجیر کوتاه انجام‌شدنی است. در این روش، ابتدا گرافن اکسید به روش Hummers تولید می‌شود و سپس با اصلاح‌کننده دارای گروه آمین واکنش می‌دهد. Kuila و همکاران [۲۰] نانوصفحه‌های گرافن اصلاح‌شده با دودسیل‌آمین از گرافن اکسید را با این روش در دمای محیط تهیه کردند. در حالی که برای آمین‌های بلندزنجیر (نظیر اکتادسیل‌آمین) این واکنش در دمای محیط امکان‌پذیر نیست و برای انجام واکنش به دماهای بیشتری نیاز است [۲۴].

در روش جانشینی الکترون‌دوست، هیدروژن با گروه‌های الکترون‌دوست جایگزین می‌شود. از مرسوم‌ترین واکنش‌ها در این روش می‌توان به جاگذاری نمک آریل دی‌آزونیوم بر سطح گرافن اکسید اشاره کرد [۲۵]. نام‌گذاری واکنش تراکمی بدین دلیل است که در روش مزبور دو مولکول کوچک به‌هم متصل می‌شوند و یک مولکول آب به‌عنوان محصول جانبی تولید می‌شود. این روش برای نشان دادن گروه‌هایی از قبیل ایزوسیانات، دی‌ایزوسیانات، آلکیل لیتیم و آمین‌ها مناسب است. Lomeda و همکاران [۲۱] گرافن اکسید لفاف‌دارشده (warpped) با دودسیل بنزن سولفونات را تهیه کردند و سپس با نمک‌های دی‌آزونیوم اصلاح کردند. نانوصفحه‌های اصلاح‌شده به‌راحتی در حلال‌های آلی نظیر دی‌متیل فراماید (DMF)، دی‌متیل استامید (DMAc) و N-متیل-۲-پیرولیدون (NMP) تا

این گرافن، لایه‌لایه شدن نانوصفحه‌ها اتفاق افتاده است.

### روش‌های تولید نانوکامپوزیت‌های بر پایه گرافن

از آنجا که کیفیت پراکنش نانوذرات در خواص نهایی نانوکامپوزیت‌ها نقش کلیدی ایفا می‌کند، انتخاب روش ساخت این مواد برای دست‌یابی به پراکنش مناسب اهمیت زیادی دارد. مشابه با سایر نانوکامپوزیت‌ها، سه روش اصلی برای تولید این مواد وجود دارد که عبارت از پلیمرشدن درجا، اختلاط مذاب و اختلاط محلولی است. در روش پلیمرشدن درجا، نانوذرات به مونومر یا محلولی از آن اضافه می‌شوند و پلیمرشدن به کمک گرما یا پرتودهی فرابنفش شروع می‌شود. حین واکنش پلیمرشدن، زنجیرهای پلیمری تشکیل شده به میان صفحه‌های گرافن نفوذ می‌کنند و موجب جداشدن این صفحه‌ها از یکدیگر می‌شوند. تولید نانوکامپوزیت‌های بر پایه پلی‌وینیل استات، پلی‌متیل متاکریلات و پلی‌یورتان با این روش گزارش شده است [۳۲-۳۰].

در روش اختلاط محلولی، نانوصفحه‌های گرافن در حلالی که قابلیت حل کردن پلیمر را داشته باشد، به کمک همزدن مکانیکی و امواج فراصوت از هم باز می‌شوند. در این روش باید در نظر داشت، زمان‌های طولانی اختلاط و استفاده از امواج پر قدرت فراصوت ممکن است، موجب شکسته شدن صفحه‌های گرافن شود. پراکنش بهتر برای ذرات TRG در مقایسه با CRG با این روش گزارش شده است. دلیل اصلی آن می‌تواند ساختار چروکیده نانوصفحه‌های TRG باشد که از به هم پیوستن مجدد این صفحه‌ها جلوگیری می‌کند.

نانوکامپوزیت‌های بر پایه پلی‌اتیلن اکسید (پلی‌وینیل الکل) به کمک آب به راحتی با این روش تولید شدند که می‌تواند به دلیل باز شدن راحت صفحه‌های گرافن در آب باشد [۳۳، ۳۴]. پیشنهاد می‌شود، در پلیمرهای ناقطبی که در حلال‌های ناقطبی حل می‌شوند، برای به دست آوردن پراکنش خوب، نانوذرات با عوامل ایزوسیاناتی یا آمینی عامل دار شوند [۳۵].

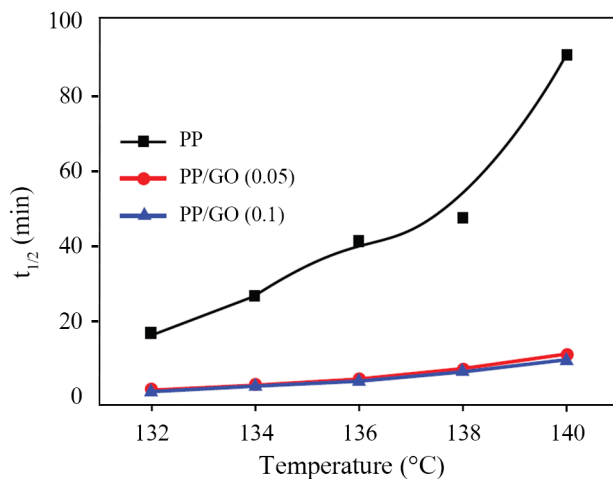
روش اختلاط مذاب نسبت به دو روش دیگر محبوبیت بیشتری دارد، زیرا به فناوری‌های موجود در صنایع پلیمری نزدیک‌تر است [۳۶-۳۸]. با وجود این، چند محدودیت در روش یاد شده وجود دارد که اولین آن ناپایداری بیشتر گروه‌های اصلاح‌کننده نانوذرات در دمای فراورش است. به عنوان مثال، گروه‌های دارای اکسیژن در  $200^{\circ}\text{C}$  به سمت تخریب می‌روند. از این رو پیشنهاد می‌شود، در این روش از نانوذرات TRG به جای GO و اصلاح‌شده با سایر گروه‌های فعال استفاده شود. دومین محدودیت این روش، سختی خوراک‌دهی این نانوذرات به دلیل کم بودن چگالی توده است، به نحوی که در درصد‌های زیاد آن‌ها،

خوراک‌دهی یکنواخت قابل دست‌یابی نیست [۳۹]. سومین محدودیت در این روش، شکست نانوصفحه‌ها هنگام فراورش به دلیل اعمال برش و تنش زیاد در دستگاه‌های فرایندی است. از گزارش‌های منتشر شده چنین بر می‌آید که روش محلولی پراکنش بهتری از نانوذرات را در مقایسه با اختلاط مذاب در پی دارد. با وجود این، رقت و همکاران [۴۰] پراکنش خوب گرافن در ماتریس پلی‌لاکتیک اسید (PLA) را با روش اختلاط مذاب گزارش کردند. Kim و همکاران [۴۱] این دو روش را برای پلی‌یورتان-گرافن مقایسه کردند.

### رفتار تبلور نانوکامپوزیت‌های پلیمر-گرافن

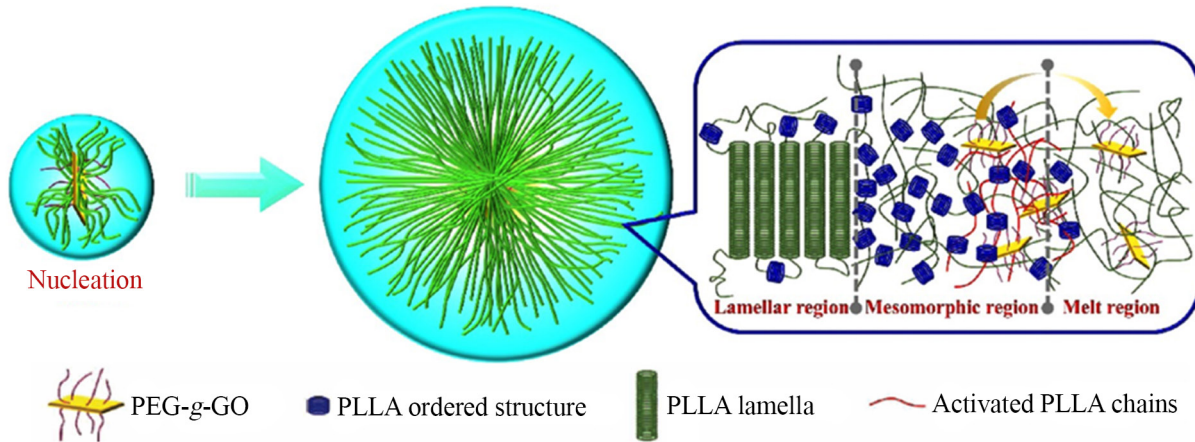
به دلیل اثر مستقیم تبلور بر رفتار نانوکامپوزیت‌های پلیمری بر پایه پلیمرهای نیمه‌بلوری، مطالعه رفتار تبلور این مواد به شدت توصیه می‌شود. تبلور پلیمرها معمولاً از دو مرحله هسته‌زایی و رشد بلورها تشکیل شده است که هر دو مرحله می‌توانند متأثر از وجود گرافن باشند. به طور معمول، کارایی هسته‌زایی با وجود نانوذرات گرافن به عنوان عامل هسته‌زای بیرونی بهبود می‌یابد، در حالی که رشد بلورها و محدودیت حرکتی زنجیرها به دلیل برهم‌کنش پلیمر-نانوذرات، کاهش می‌یابد.

سینتیک تبلور پلیمرها می‌تواند متأثر از وجود نانوصفحه‌های گرافن باشد و معمولاً به دو روش هم‌دما و ناهم‌دما بررسی می‌شود. روش‌هایی که برای بررسی سینتیک تبلور به کار گرفته می‌شوند شامل گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC)، پراش پرتو X با زاویه کم



شکل ۲- زمان نیمه‌عمر تبلور برای PP خالص و PP دارای ۰/۰۵ و ۰/۱٪ وزنی گرافن اکسید (GO) در دماهای تبلور مختلف ( $T_c$ ) [۴۴].

Fig. 2. Half-time of crystallization of neat PP and PP containing 0.05 and 0.1 wt% of graphene oxide (GO) at different crystallization temperatures ( $T_c$ ) [44].



شکل ۳- سازوکار تبلور در نانوکامپوزیت‌های پلی‌لاکتیک اسید (PLA) دارای گرافن اکسید (GO) اصلاح‌شده با پلی‌اتیلن گلیکول (PEG) [۴۶].  
Fig. 3. Mechanism of crystallization in polylactic acid (PLA) nanocomposites containing polyethylene glycol (PEG)-modified graphene oxide (Go) [46].

دمای  $T_c - T_m^\circ$  بوده که  $T_m^\circ$  دمای ذوب تعادلی است. ضریب  $f$  برابر با  $2T_c / (T_m^\circ + T_c)$  بوده و بیانگر تغییرات تابع دمایی به هنگامی است که دما به کمتر از  $T_m^\circ$  کاهش می‌یابد.  $R$  ثابت گازها و  $T_g - 30K = T_\infty$  بیانگر دمایی است که در آن تحرک تکه‌های زنجیر متوقف می‌شود و گرانبوی به سمت بی‌نهایت میل می‌کند.

منافی و همکاران [۴۲] سینتیک تبلور هم‌دمای نانوکامپوزیت بر پایه پلی‌لاکتیک اسید و گرافن اصلاح‌شده را در دماهای ۱۱۰، ۱۲۰، ۱۲۵ و  $130^\circ C$  بررسی کردند و داده‌های به‌دست آمده را با مدل Avrami مطابقت دادند. آن‌ها مقدار  $n = 2/4$  را به‌عنوان ثابت Avrami گزارش کردند که نفوذ کروی ساختار گویچه‌ها را به همراه دارد. از آنجا که نتایج درباره کاهش سرعت تبلور با افزودن نانوذرات اصلاح‌شده گزارش شده است، تلاش‌هایی برای جبران این نقص با افزودن عوامل تحرک‌افزا به آمیزه انجام شده است. Liu و همکاران [۴۵] از پلی‌اتیلن گلیکول در آمیزه پلی‌لاکتیک اسید-نانوصفحه‌های گرافن استفاده کردند. این ماده به‌عنوان نرم‌کننده می‌تواند تحرک زنجیرهای پلیمر را برای تشکیل ساختارهای بلوری افزایش دهد. در مطالعه جالب دیگری، از نانوصفحه‌های گرافن اصلاح‌شده با پلی‌اتیلن گلیکول استفاده و ادعا شد که بهبود هم‌زمان در مراحل هسته‌زایی و رشد به‌علت وجود این ماده اتفاق می‌افتد [۴۶]. سازوکار عمل نانوذرات اصلاح‌شده در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، نانوذرات پیوندی با پلی‌اتیلن گلیکول به‌عنوان عامل هسته‌زا عمل کرده و در مرحله رشد نیز به تحرک زنجیرها برای تشکیل ساختار منظم بلوری کمک می‌کنند. آن‌ها ادعا کردند، انرژی فعال‌سازی در نانوکامپوزیت‌های دارای نانوذرات اصلاح‌شده

(SAXS)، طیف‌سنجی زیرقرمز، رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) و میکروسکوپی نور قطبیده (POM) است. DSC (برای بررسی سینتیک تبلور هم‌دما و ناهم‌دما) و POM مرسوم‌ترین روش‌هایی هستند که پژوهشگران استفاده می‌کنند [۴۲، ۴۳].

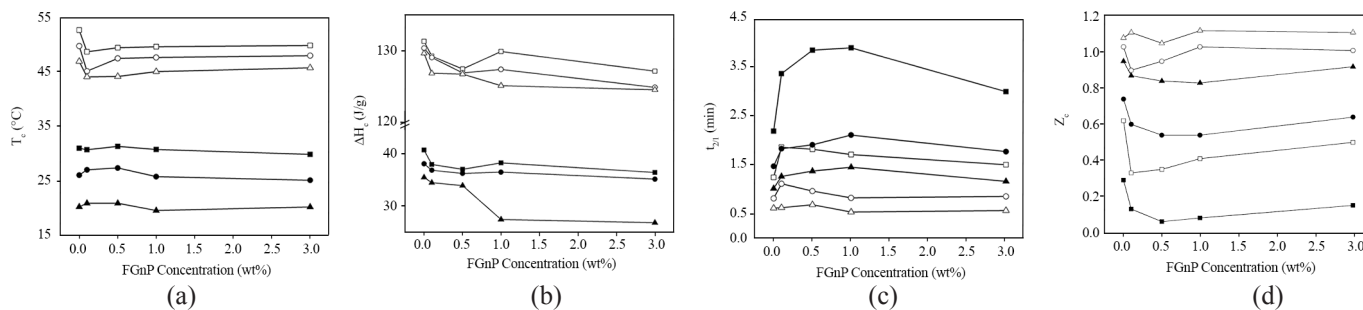
#### تبلور هم‌دما

در بررسی‌های هم‌دما با DSC، معمولاً پلیمر مذاب به یک‌باره تا نزدیکی نقطه تبلور به‌سرعت سرد می‌شود و با نگاه‌داشتن در این دما سینتیک تبلور ردیابی می‌شود. نتایج حاصل از این روش به برآورد سرعت کلی تبلور می‌انجامد. نتایج یکسانی درباره اثر نانوصفحه‌های گرافن بر سرعت تبلور گزارش نشده است و می‌توان حتی نتایج متناقضی در گزارش‌های منتشرشده یافت. دلیل این گزارش‌های متناقض به ساختار پلیمر و تفاوت کیفیت پراکنش نانوذرات در آن برمی‌گردد. Xu و همکاران [۴۴] سینتیک هم‌دمای PP/GO را به‌کمک DSC و POM بررسی و گزارش کردند، زمان نیمه‌عمر تبلور این مواد کاهش شدیدی نشان داد (شکل ۲). افزون بر این، افزایش بسیار زیاد بازده هسته‌زایی را به وجود مقدار کمی GO نسبت دادند. آن‌ها این بهبود را براساس تطابق داده‌های خود و معادله Lauritzen-Hoffman (معادله (۱)) گزارش کردند:

$$G = G_0 \exp \left[ -\frac{U}{R(T_0 - T_\infty)} \right] \exp \left[ -\frac{K_g}{T_c \Delta T f} \right] \quad (1)$$

در این معادله،  $G$  سرعت رشد گویچه‌ها،  $U$  انرژی فعال‌سازی برای انتقال تکه‌های زنجیرها به بلورها،  $K_g$  ثابت هسته‌زایی و  $\Delta T$  اختلاف

open symbols: PEO nanocomposite samples, solid symbols: SPE nanocomposite electrolytes; cooling rates ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ): ( $\square, \blacksquare$ ) 2, ( $\circ, \bullet$ ) 5 and ( $\Delta, \blacktriangle$ ) 10.



شکل ۴- اثر مقدار نانوغرافن اصلاح‌شده بر: (a) دمای تبلور ( $T_c$ ), (b) آنتالپی تبلور ( $\Delta H_c$ ), (c) زمان نیمه‌عمر تبلور ( $t_{1/2}$ ) و (d) ثابت سرعت تبلور ( $Z_c$ ) بر اساس معادله Avrami اصلاح‌شده به صورت تابعی از غلظت FGnP [۴۳].

Fig. 4. Effect of content of modified nanographene on: (a) crystallization temperature ( $T_c$ ), (b) crystallization enthalpy ( $\Delta H_c$ ), (c) half-time of crystallization ( $t_{1/2}$ ), and (d) crystallization rate constant ( $Z_c$ ) based on modified Avrami equation as a function of FGnP concentration [43].

Ozawa-Avrami استفاده کردند و متوجه شدند، مقدار توان در معادله Avrami با افزودن گرافن اصلاح‌شده تغییر نمی‌کند که حاکی از تغییر نکردن سازوکار تبلور با وجود این ذرات است. بعضی از نتایج این پژوهش در شکل ۴ آمده است.

Tarani و همکاران [۴۸] تبلور HDPE را به روش ناهم‌دما در مجاورت نانوصفحه‌های گرافن بررسی کردند. آن‌ها اثر اندازه ذرات گرافن (۵، ۱۰ و  $15 \mu\text{m}$ ) را بر رفتار تبلور این پلیمر با استفاده از مدل Avrami اصلاح‌شده بررسی کردند. نتایج نشان داد، سرعت کلی تبلور، انرژی فعال‌سازی و انرژی آزاد سطحی تاخوردگی زنجیرها با اضافه کردن نانوذرات تغییر می‌کند و متأثر از اندازه ذرات گرافن است. با اضافه شدن نانوصفحه‌های گرافن مقدار دمای تبلور افزایش یافت و با کاهش اندازه نانوذرات، هسته‌زایی ناهمگن بازده بیشتری نشان داد و در نتیجه سرعت تبلور بیشتری مشاهده شد. داده‌های به‌دست‌آمده از مدل Avrami اصلاح‌شده بیانگر این بود که تبلور اولیه شامل رشد گویچه‌ها تا هم‌پوشانی آن‌هاست و مرحله دوم تبلور شامل پرشدن فاصله بین گویچه‌ها، سرعت بسیار کمتری دارد.

Zhang و همکاران [۴۹] رفتار تبلور نانوکامپوزیت بر پایه پلی‌آمید ۶-گرافن حاصل از پلیمرشدن درجا را بررسی کرده و با مطابقت داده‌ها با معادله Avrami نتیجه‌گیری کردند، در سرعت‌های سرمایش کم (۵، ۱۰ و  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) تبلور سرعت کمتری دارد و در سرعت سرمایش بیشتر، سرعت تبلور افزایش می‌یابد. آن‌ها این رفتار را به اثر متضاد گرافن بر مراحل تبلور نسبت دادند و عنوان کردند، در سرعت زیاد سرمایش اثر مثبت گرافن (هسته‌زایی) بر اثر منفی آن (کاهش سرعت رشد) غالب است.

کاهش یافته و از مقدار  $2809 \text{ J/mol}$  برای پلی‌لاکتیک اسید خالص به مقدار  $1887 \text{ J/mol}$  برای نانوکامپوزیت دارای نانوذرات اصلاح‌شده رسیده است.

#### تبلور ناهم‌دما

شرایط تبلور ناهم‌دما شباهت بیشتری با شرایط فراورث پلیمرها دارد. در این حالت، بررسی‌های سینتیکی معمولاً به کمک DSC در سه مرحله انجام می‌شود. ابتدا نمونه با سرعت مشخصی تا بیش از دمای ذوب گرم شده و چند دقیقه در این دما نگاه داشته می‌شود تا تاریخچه گرمایی و تنش آن حذف شود. سپس، با سرعت مشخص تا دمای مناسب سرد شده و در مرحله سوم دوباره تا بیش از دمای ذوب گرم می‌شود. داده‌ها از مراحل دوم (سرمایش) و سوم (گرمایش دوباره) استخراج می‌شوند که شامل دمای تبلور ( $T_c$ ), دمای شروع تبلور ( $T_{\text{onset}}$ ), شیب شروع تبلور ( $S_i$ ), پهنا در نصف ارتفاع بیشینه پیک تبلور (FWHM), آنتالپی تبلور ( $H_c$ ), دمای ذوب ( $T_m$ ), آنتالپی ذوب ( $H_m$ ) و درجه بلورینگی ( $X_c$ ) است. در مطالعه سینتیک تبلور ناهم‌دما نانوکامپوزیت بر پایه پلی‌تری‌هگزیل تیوفن (P3HT) و گرافن اکسیدی که در مجاورت پلیمر کاهش یافته است (rGO), مشخص شد، دما و درصد بلورینگی با اضافه شدن rGO افزایش چشمگیری نشان داده است [۴۷]. گماری و همکاران [۴۳] سینتیک تبلور ناهم‌دما پلی‌اتیلن اکسید-گرافن اصلاح‌شده با پلی‌اتیلن گلیکول را در مجاورت نمک‌های لیتیم برای استفاده در الکترولیت باتری بررسی کردند. آن‌ها از مدل‌های Avrami و ترکیب

### رسانندگی الکتریکی نانوکامپوزیت‌های دارای گرافن

می‌گیرد و رسانندگی الکتریکی ماده به یک‌باره افزایش می‌یابد، به نحوی که در مرتبه حدود  $10^{-3}$  S/cm قرار می‌گیرد. دو سازوکار اصلی رسانندگی الکتریکی در اینجا عبارت از تونل‌زنی و حالت تماسی است. تونل‌زنی هنگامی رخ می‌دهد که دو ذره گرافن به هم نزدیک شوند و لایه نازکی از ماتریس پلیمری بین آنها قرار گیرد. در حالی که در حالت تماسی، ذرات گرافن به‌طور فیزیکی در تماس با هم هستند و الکترون از مسیر پیوسته‌ای از ذرات گرافن منتقل می‌شود. در غلظت‌های کم نانوذرات سازوکار تونل‌زنی غالب بوده در حالی که در غلظت‌های بیشتر (بیش از آستانه اتصال) سازوکار غالب، حالت تماسی است. هر دو سازوکار گفته‌شده متأثر از کیفیت پراکنش و سطح ویژه نانوصفحه‌ها هستند. افزون بر این مشخص شد، نسبت منظری این ذرات نیز مؤثر است، به نحوی که با افزایش نسبت منظری، آستانه اتصال در مقادیر کمتری از نانوذرات به‌وجود می‌آید. آستانه اتصال معمولاً با تطابق داده‌های تجربی با مدل قانون توانی به شکل معادله (۲) حاصل می‌شود:

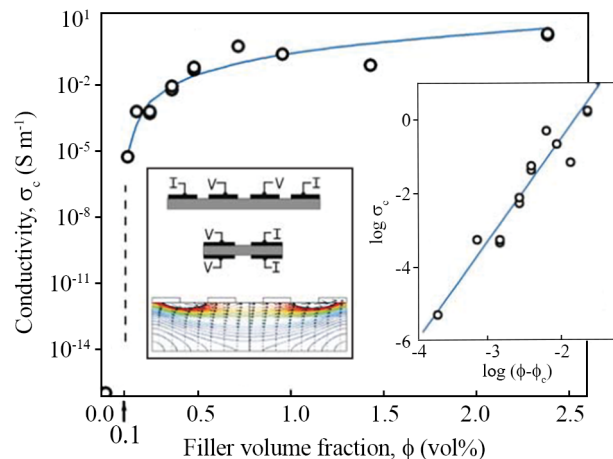
$$\sigma_c = \sigma_f [(\phi - \phi_c)/(1 - \phi_c)]^t \quad (2)$$

در این معادله،  $\sigma_f$  رسانندگی الکتریکی پرکننده،  $\phi$  کسر حجمی پرکننده،  $\phi_c$  آستانه اتصال و  $t$  ثابت عمومی بحرانی است. رسانندگی الکتریکی ( $\sigma_c$ ) بر حسب کسر حجمی ( $\phi$ ) و  $\log \delta_c$  نیز بر حسب  $\log(\phi - \phi_c)$  رسم می‌شود. از این دو منحنی مقادیر  $t$  و  $\phi_c$  محاسبه می‌شود. نمونه‌ای از منحنی‌های به‌دست‌آمده در شکل ۵ نشان داده شده است [۲۲].

رسانندگی الکتریکی نانوکامپوزیت‌های بر پایه پلیمرهایی نظیر پلی‌اتیلن ترفتالات (PET) [۵۲]، پلی‌امید ۶ (PA6) [۵۳]، پلی‌وینیلیدن فلوروئید (PVDF) [۵۴]، پلی‌استیرن (PS) [۵۵]، پلی‌ایمید (PI) [۵۶]، پلی‌یورتان (PU) [۴۱] و پلی‌اتیلن پرچگالی (HDPE) [۵۷] بررسی شده است. بیشتر داده‌های منتشرشده درباره آستانه اتصال کمتر از ۱٪ حجمی هستند، با وجود این بسته به نوع گرافن استفاده‌شده مقادیر بیش از ۱٪ نیز دیده شده است. کمترین عدد گزارش‌شده ۰/۱٪ حجمی بوده که متعلق به کار Stankovich است [۵۱]. در این کار نانوکامپوزیت بر پایه پلی‌استیرن-GO اصلاح‌شده با ایزوسیانات به روش محلولی تهیه شد و GO اصلاح‌شده با دی‌متیل هیدرازین کاهش یافت. پراکنش مناسب و نسبت منظری زیاد گرافن استفاده‌شده شاید دلیل اصلی رسیدن به این مقادیر کم از آستانه اتصال است. Zhang و همکاران [۵۲] خواص رسانندگی الکتریکی نانوکامپوزیت بر پایه PET به‌دست‌آمده از روش اختلاط مذاب را بررسی کردند.

به دلیل زیادبودن ذاتی رسانندگی الکتریکی نانوصفحه‌های گرافن، این ذرات قابلیت افزایش رسانندگی الکتریکی آمیزه‌های پلیمری را دارند. این افزایش به‌شدت به کیفیت پراکنش این ذرات در ماتریس پلیمری وابسته است. کمترین مقدار نانوصفحه‌های گرافن برای دست‌یابی به آستانه اتصال نیز به کیفیت پراکنش گرافن بستگی دارد. در مقایسه با سایر دگرشکل‌های کربن، گرافن با مقدار کمتری می‌تواند پلیمر عایق را تا آستانه رسانایی تغییر دهد. باید توجه داشت، اصلاح شیمیایی صفحه‌های گرافن به‌علت اثر تخریبی بر ساختار کربن موجب کاهش رسانندگی الکتریکی ذاتی آنها می‌شود. به بیان دیگر، موازنه‌ای از رسانندگی الکتریکی با اصلاح شیمیایی انجام می‌شود. بدین ترتیب که اصلاح از یک سو باعث پراکنش بهتر نانوذرات در ماتریس پلیمری شده (افزایش رسانندگی الکتریکی) و از سوی دیگر با تخریب ساختار موجب کاهش رسانندگی الکتریکی می‌شود. نتیجه پژوهش‌ها نشان داد، روش اختلاط محلولی، رسانندگی الکتریکی بهتری را نسبت به سایر روش‌ها به‌علت پراکنش بهتر در پی دارد و پلیمرهای گرماسخت نیز رسانندگی بیشتری را نسبت به گرم‌نرم‌ها نشان می‌دهند [۵۰].

در آستانه اتصال، شبکه‌ای از نانوذرات در ماتریس پلیمری شکل



شکل ۵- رسانندگی الکتریکی نانوکامپوزیت‌های پلی‌استیرن-گرافن عامل‌دارشده با فنیل ایزوسیانات بر حسب کسر حجمی پرکننده (منحنی داخلی وابستگی رسانندگی را بر اساس قانون توانی نشان می‌دهد) [۵۱].

Fig. 5. Electrical conductivity of polystyrene/phenyl isocyanate-functionalized graphene nanocomposites versus filler volume fraction (inset plot shows the power law dependence of conductivity) [51].



اصلاح شده نیز دنبال کردند.

استفاده از گرافن برای افزایش خواص الکتریکی الاستومرها نیز گزارش شده است. عربی و همکاران [۵۹] نانوکامپوزیت بر پایه لاستیک استیرن بوتادیان (SBR) را به روش محلولی ساختند و ادعا کردند، تغییر ماهیت این آمیزه از حالت عایق به رسانا با مقدار ۵-۴ vol% از گرافن حاصل شده است. این مقدار نسبتاً زیاد غلظت گرافن به دلیل ماهیت عایقی الاستومرها و پراکنش نامناسب نانوذرات است.

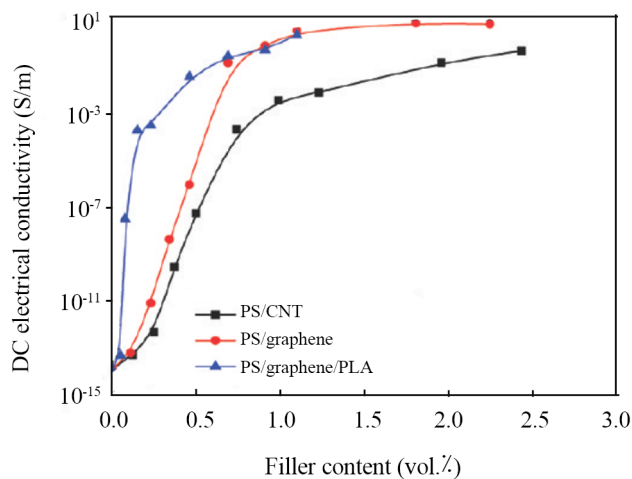
### خواص مکانیکی

طبق مطالب پیش گفته، نانوصفحه‌های گرافن تک‌لایه با مدول ۱ TPa و استحکام کششی ۱۳۰ GPa محکم‌ترین ماده شناخته شده در جهان هستند. هرچند هنگام عامل‌دار کردن مقداری نقص در ساختار این مواد به وجود می‌آید و استحکام آن‌ها کاهش می‌یابد، با وجود این، هنوز استحکام کافی برای تقویت ماتریس پلیمری را دارند (مدول CRG در حدود ۰/۲۵ TPa است) [۶۰].

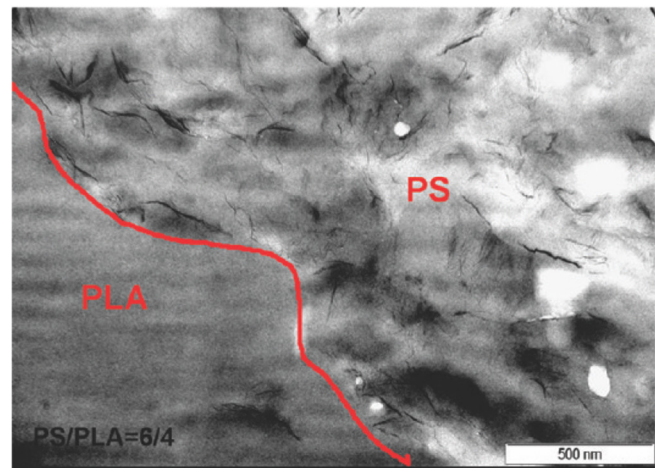
معمولاً برای بیان خواص مکانیکی از خواص کششی شامل مدول کشسانی، ازدیاد طول تا پارگی و استحکام کششی استفاده می‌شود. با افزودن نانوصفحه گرافن و ازدیاد مقدار آن در آمیزه، مدول کشسانی افزایش می‌یابد. این افزایش در ماتریس‌های الاستومری مشخص‌تر است. دلیل افزایش مدول را می‌توان بیشتر بودن مدول نانوذرات و مستقل بودن آن از چسبندگی بین‌سطحی عنوان کرد. از آنجا که

آن‌ها گرافن را با اکسایش صفحه‌های گرافیت تهیه کردند، سپس با گرمادهی آن را کاهش دادند و به شکل لایه‌لایه در آوردند. گزارش آن‌ها نشان داد، با افزودن ۳٪ حجمی از این گرافن مقدار رسانندگی الکتریکی به ۱۱/۲ S/m رسید و آستانه اتصال الکتریکی حدود ۰/۴۷٪ حجمی به دست آمد. این مقدار کم آستانه اتصال را می‌توان به برهم‌کنش‌های گروه‌های دارای اکسیژن این نانوذرات و گروه‌های فعال PET نسبت داد که موجب پراکنش یکنواخت در ماتریس می‌شود.

Qi و همکاران [۵۵] رسانندگی الکتریکی PS/MWCNT و PS/TRG را مقایسه کردند. آن‌ها متوجه شدند، رسانندگی الکتریکی نمونه دارای گرافن دو تا چهار مرتبه دهدهی از نمونه دارای نانولوله کربن بیشتر است. افزون بر این، مقدار ۴۰ wt% از PLA به مخلوط اضافه کردند تا بتوانند آمیزه‌ای با خاصیت آستانه اتصال دوگانه را به دست آورند. این پژوهشگران گزارش کردند، آستانه اتصال آمیزه PS/PLA/TRG حدود ۰/۷۵ vol% بوده که ۴-۵ برابر کمتر از آستانه اتصال PS/TRG است. دلیل اصلی این رفتار توزیع گزینشی نانوذرات در فاز پلی‌استیرن است که موجب تشکیل شبکه‌ای از نانوذرات در غلظت کمتر می‌شود. تغییرات رسانندگی الکتریکی، آستانه اتصال و نحوه پراکنش گزینشی گرافن در پلی‌استیرن در شکل ۶ نشان داده شده است. Mao و همکاران [۵۸] این ایده را برای نانوکامپوزیت‌های بر پایه پلی‌استیرن-پلی‌متیل متاکریلات (PS/PMMA) دارای گرافن



(a)



(b)

شکل ۶- (a) رسانندگی الکتریکی بر حسب کسر حجمی پرکننده برای پلی‌استیرن (PS) خالص و نانوکامپوزیت‌های آن و (b) عکس TEM برای پراکنش گزینشی نانوکامپوزیت PS/PLA (۶/۴) با ۱ wt% گرافن [۵۵].

Fig. 6. (a) Electrical conductivity against filler volume fraction for neat polystyrene (PS) and its nanocomposites and (b) TEM image for selective dispersion of PS/PLA (6/4) nanocomposite with 1 wt% graphene [55].

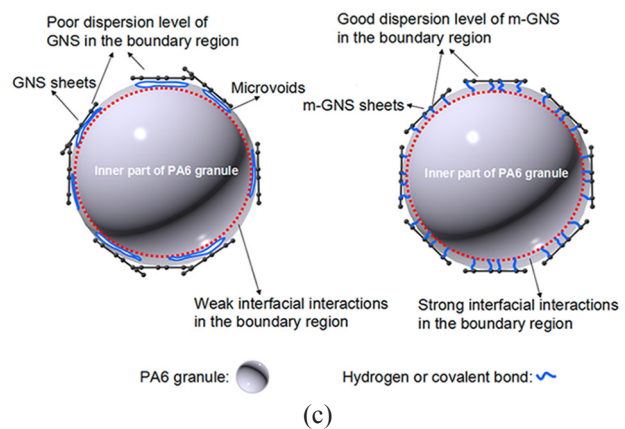
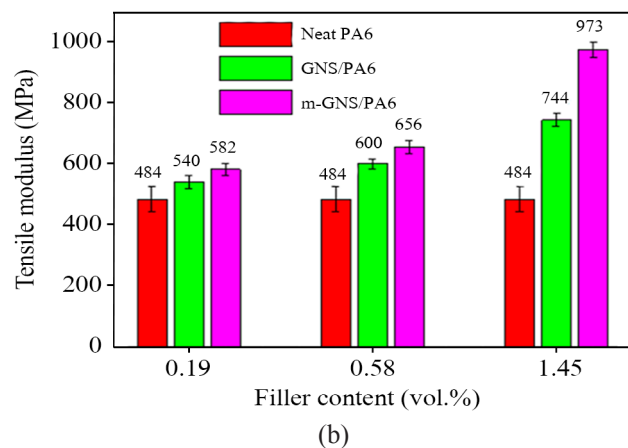
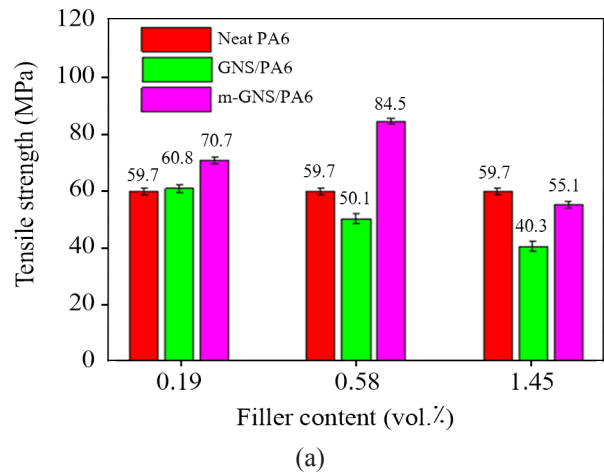
اندازه‌گیری مدول در درصد‌های کم کشش (کمتر از ۵٪) انجام می‌شود، برهم‌کنش بین پرکننده-ماتریس اثر چشمگیری ندارد. از سوی دیگر، استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی به شدت به چسبندگی و برهم‌کنش بین دو فاز وابسته است.

عامل دارکردن نانوصفحه‌های گرافن با گروه‌های دوست‌دار ماتریس می‌تواند برهم‌کنش بین پرکننده-ماتریس را افزایش دهد و موجب بهبود این خواص شود. به‌طور کلی می‌توان گفت، وجود دو عامل پراکنش مناسب نانوذرات و برهم‌کنش قوی پرکننده-ماتریس خواص مکانیکی را ارتقا می‌دهد.

Wang و همکاران [۶۱] خواص مکانیکی نانوکامپوزیتی بر پایه PA6 دارای دو نوع گرافن خالص و اصلاح‌شده با تری‌آمینوپروپیل تری‌متوکسی‌سیلان را بررسی کردند که نتایج آن در شکل ۷ نشان داده شده است.

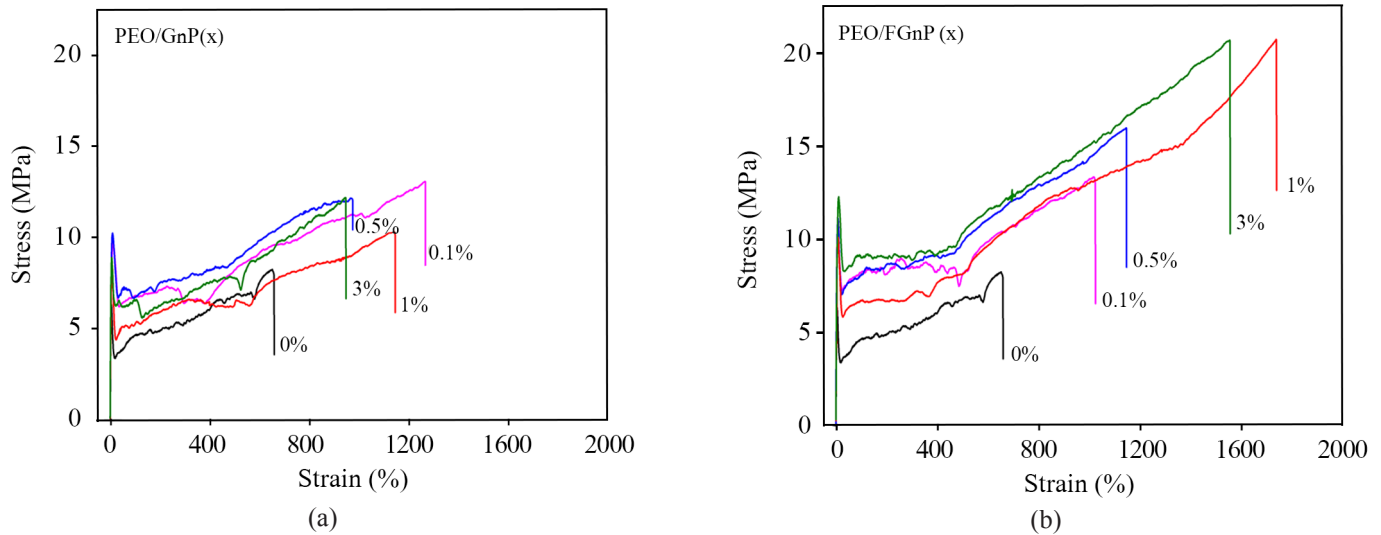
همان‌طور که از شکل ۷ مشخص است، مدول هر دو نمونه با افزایش نانوذرات افزایش می‌یابد. با وجود این، افزایش مدول در نمونه دارای نانوصفحه گرافن اصلاح‌شده مقدار بیشتری است. استحکام کششی در نمونه دارای گرافن خالص کاهش نشان می‌دهد که حاکی از چسبندگی ضعیف گرافن به پلی‌آمید است. این چسبندگی ضعیف موجب تشکیل ریزحفره‌ها و نقاط تمرکز تنش می‌شود و از انتقال بار جلوگیری می‌کند. در حالی که استحکام کششی نمونه دارای گرافن اصلاح‌شده به‌جز در درصد‌های زیاد، افزایش نشان می‌دهد. کاهش در درصد‌های زیاد می‌تواند به احتمال کلوخگی بیشتر نانوذرات مربوط باشد. شکل ۷ (c) طرح‌واره‌ای از برهم‌کنش پرکننده-ماتریس را نشان می‌دهد و مشخص می‌کند، وجود برهم‌کنش خوب در نمونه گرافن اصلاح‌شده می‌تواند از تشکیل ریزحباب‌ها جلوگیری کند.

Luong و همکاران [۵۶] خواص کششی پلی‌ایمید-گرافن اصلاح‌شده را بررسی کردند. آن‌ها نمونه‌های نانوکامپوزیتی را با روش پلیمرشدن درجا در مجاورت نانوصفحه‌های گرافن اصلاح‌شده با اتیل ایزوسیانات تهیه کردند. به‌دلیل برهم‌کنش بسیار خوب و چسبندگی مناسب بین گرافن اصلاح‌شده و پلی‌ایمید، مقدار مدول یانگ فقط با افزودن ۰/۳۸٪ وزنی گرافن از ۱/۸ GPa به ۲/۳ GPa افزایش یافت. این مقدار افزایش حدود ۳۰٪ نسبت به پلیمر خالص بهبود یافت. افزون بر این، به‌دلیل چسبندگی خوب بین‌فازی، مقدار استحکام کششی نیز از ۱۲۲ MPa به ۱۳۱ MPa افزایش یافت. گماری و همکاران [۶۲] خواص مکانیکی پلی‌اتیلن اکسید دارای گرافن خالص و گرافن اصلاح‌شده با پلی‌اتیلن گلیکول را بررسی کردند. منحنی‌های تنش-کرنش نمونه‌های مطالعه‌شده در شکل ۸ نشان داده شده است. نتایج آن‌ها نشان داد، عامل دارکردن گرافن اثر



شکل ۷- (a) استحکام و (b) مدول کششی نانوکامپوزیت بر پایه پلی‌آمید ۶ (PA6) دارای گرافن خالص (GNS) و اصلاح‌شده (m-GNS) و (c) سازوکار برهم‌کنش نانوکامپوزیت‌های PA6/GNS و PA6/m-GNS [۶۱].

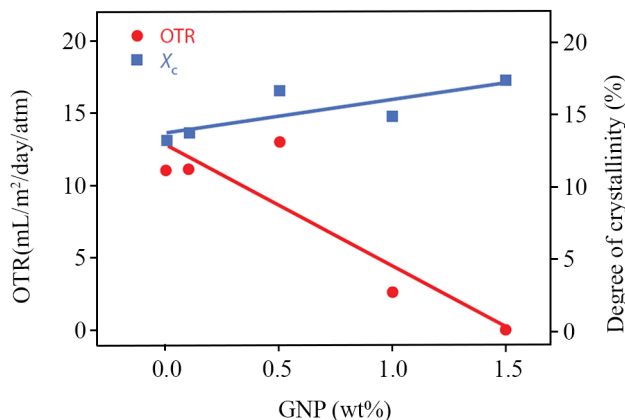
Fig. 7. (a) Tensile strength and (b) tensile modulus of nanocomposite based on polyamide 6 (PA6) containing neat graphene (GNS) and modified (m-GNS) graphene, and (c) mechanistic of interaction for PA6/GNS and PA6/m-GNS nanocomposites [61].



شکل ۸- منحنی‌های تنش-کرنش پلی‌اتیلن اکسید (PEO) دارای: (a) گرافن خالص و (b) گرافن اصلاح‌شده با PEO [۶۲].

Fig. 8. Stress-strain curves of polyethylene oxide (PEO) containing: (a) neat graphene and (b) PEO-modified graphene [62].

که خود ماهیت نفوذناپذیر دارند. Al-Jabareen و همکاران [۶۵] رفتار سدگری نانوکامپوزیت‌های برپایه PET را بررسی و گزارش کردند، با افزودن ۱/۵ wt% گرافن، مقدار نفوذپذیری نمونه به ۹۹٪ خوب نانوصفحه‌ها در ماتریس PET و ازدیاد بلورینگی در مجاورت این نانوذرات نسبت دادند. تغییرات بلورینگی و سرعت انتقال اکسیژن (oxygen transmission rate, OTR) در این نمونه‌ها در شکل ۹ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشخص



شکل ۹- سرعت انتقال اکسیژن (OTR) و درجه بلورینگی به‌عنوان تابعی از مقدار نانوصفحه‌های گرافن در فیلم‌های نانوکامپوزیتی [۶۵].

Fig. 9. Oxygen transmission rate (OTR) and degree of crystallinity as a function of graphene nanoplatelets content in nanocomposite films [65].

تقویت‌کنندگی بیشتری نسبت به حالت خالص دارد، به‌طوری که در نمونه دارای ۱ wt% نانوذرات افزایش استحکام برابر با ۱۴۸٪ در برابر ۲۹٪، افزایش چقرمگی ۴۶۶٪ در برابر ۱۶۵٪ و ازدیاد طول تا پارگی ۱۸۶٪ در برابر ۷۶٪ برای نمونه دارای گرافن اصلاح‌شده در مقایسه با نمونه خالص بود.

Steurer و همکاران [۶۳] خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های مختلف بر پایه پلی‌آمید، پلی‌کربنات، استیرن آکریلونیتریل، پلی‌پروپیلن (PP، SAN، PC، PA6) و دارای گرافن TRG را بررسی کرده و روند مشابهی از تغییرات را گزارش کردند. بدین ترتیب که مدول کشسانی در همه نمونه‌ها افزایش و استحکام کششی به‌دلیل نبود برهم‌کنش کافی پرکننده-ماتریس کاهش یافت.

### خواص سدگری

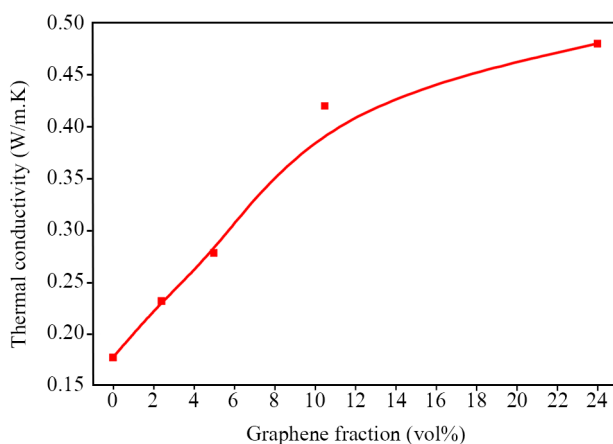
کاملاً مشخص شده است که وجود نانوذرات صفحه‌ای مانند خاک‌رس و گرافن، خواص سدگری پلیمرها را افزایش می‌دهد. شکل صفحه‌ای این پرکننده‌ها می‌تواند مسیر طولانی‌تر و پیچ در پیچی را برای نفوذ گازها و کوچک‌مولکول‌ها به‌وجود آورد و مقاومت نفوذپذیری ماتریس پلیمری را بهبود بخشد. به‌طور کلی، خواص نفوذپذیری نانوکامپوزیت‌ها می‌تواند از عواملی نظیر ماهیت ماتریس پلیمری، خواص پرکننده (نسبت منظری و نفوذپذیری ذاتی آن) و وضعیت پراکنش پرکننده متأثر باشد [۶۴]. بیشترین افزایش خاصیت سدگری با افزودن گرافن در پلیمرهای اتیلن وینیل الکل (EVOH)، PET و پلی‌وینیل الکل (PVA) گزارش شده است

گرمایی با افزودن نانوصفحه‌های گرافن به اندازه افزایش رسانندگی الکتریکی نیست، زیرا اختلاف کمتری در این حالت (۰/۱) در برابر  $5000 \text{ W/mk}$  نسبت به اختلاف الکتریکی بین پلیمر و گرافن ( $6000$  در برابر  $15-10 \text{ S/cm}$ ) وجود دارد. نانوکامپوزیت‌های با خاصیت رسانندگی گرمایی در خمیرهای گرمایی، وسایل الکترونیکی و مواد حافظه شکلی فعال‌شونده با گرما کاربرد دارند [۷۲]. ضریب رسانندگی گرمایی را می‌توان با توجه به معادله (۳) به‌دست آورد:

$$K = \alpha \times \rho \times C \quad (3)$$

در اینجا،  $K$  ضریب رسانندگی گرمایی ( $\text{W/mK}$ )،  $\alpha$  نفوذ گرمایی ( $\text{mm}^2/\text{s}$ )،  $\rho$  چگالی ( $\text{g/cm}^3$ ) و  $C$  گرمای ویژه ( $\text{J/g.K}$ ) است. از میان کمیت‌های نام‌برده، اندازه‌گیری نفوذ گرمایی از همه مشکل‌تر است که معمولاً با روش لیزر فلش اندازه‌گیری می‌شود. در این روش، یک طرف نمونه با پرتو لیزر گرم می‌شود و انتقال گرما به‌وسیله دوربین زیرقرمز ردیابی می‌شود [۷۳].

گزارش‌های کمی درباره بررسی رسانندگی گرمایی نانوکامپوزیت‌های بر پایه گرافن وجود دارد. عربی و همکاران [۵۹] رسانندگی گرمایی نانوکامپوزیت بر پایه SBR دارای ۲۴٪ حجمی گرافن را با مقدار  $0.480 \text{ W/mK}$  در مقایسه با مقدار  $0.177 \text{ W/mK}$  برای SBR خالص گزارش کردند. تغییرات رسانندگی گرمایی برحسب درصد حجمی نانوذرات برای این مطالعه در شکل ۱۰ نشان داده شده است. همان‌طور که پیش‌تر گفته شد، مقدار افزایش این



شکل ۱۰- رسانندگی گرمایی SBR خالص و نانوکامپوزیت پخت‌شده آن با نانوصفحه‌های گرافن [۵۹].

Fig. 10. Thermal conductivity of neat SBR and its cured nanocomposites with graphene nanoplatelets [59].

است، با افزایش نانوذرات، مقدار بلورینگی بیشتر می‌شود. با افزایش این مقدار خاصیت سدگری اکسیژن بهبود می‌یابد و OTR به سمت عددهای کمتر جابه‌جا می‌شود.

نتایج مطالعه دیگری درباره خواص سدگری PET نشان داد، عامل‌دار کردن نانوذرات گرافن با گروه‌های آلکیل و آلکیل اتر می‌تواند موجب افزایش خاصیت سدگری در مقایسه با نمونه دارای گرافن خالص شود [۶۶]. Yang و همکاران [۶۷] ضریب نفوذپذیری EVOH/TRG را حدود  $8/517 \times 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{sPa}$  گزارش کردند که حدود ۱۶۰۰ بار کمتر از EVOH خالص است. آن‌ها با مطابقت داده‌های تجربی با مدل‌های شناخته‌شده‌ای مانند Nielsen اصلاح‌شده و Kessler متوجه شدند، مدل Kessler توافق خوبی با داده‌های تجربی آن‌ها دارد. در این مدل فرض بر این است، نانوصفحه جهت‌گیری کاملی در ماتریس پلیمری دارد. افزایش خاصیت سدگری در الاستومرهای نظیر ایزوبوتیلن-ایزوپرن (IIR)، SBR، نیتریل کربوکسیل‌دار شده (XNBR) و پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان (PDMS) با اضافه‌کردن نانوصفحه گرافن نیز گزارش شده است [۶۸-۷۱]. Ha و همکاران [۷۱] رفتار سدگری PDMS/GO را در برابر گازهای متان، اکسیژن، هیدروژن و نیتروژن بررسی کردند. نتایج آن‌ها نشان داد، با افزایش ۳/۵٪ حجمی نانوذرات مقاومت در برابر همه گازها به مقدار ۹۹٪ افزایش یافت. افزون بر این، خاصیت سدگری انتخابی برای گازهای کربن دی‌اکسید-نیتروژن و کربن دی‌اکسید-متان نیز دیده شد. از مطابقت داده‌های تجربی با مدل‌های Nielsen و Kessler و بررسی تصاویر میکروسکوپی الکترونی مشخص شد، خواص سدگری این نانوکامپوزیت بسته به غلظت و جهت‌یابی نانوذرات می‌تواند از مدل‌های مختلف پیروی کند. آن‌ها گزارش کردند، در مقادیر کم نانوذرات مدل تصادفی Nielsen بر رفتار سدگری صدق می‌کند. در مقادیر متوسط، مدل جهت‌یابی Nielsen مدل مناسبی است و در غلظت‌های زیاد مدل Kessler با داده‌های تجربی تطابق پیدا می‌کند. Sadasivuni و همکاران [۶۸] خواص سدگری IIR/TRG و IIR دارای نانوخاک‌رس را مقایسه کردند. نتایج نشان داد، در مقدار مشخصی از نانوذرات (۵ phr) خواص سدگری IIR/TRG بهبود می‌یابد که دلیل آن به نسبت منظری و مساحت سطح ویژه بیشتر نانوصفحه‌های گرافن نسبت داده شد.

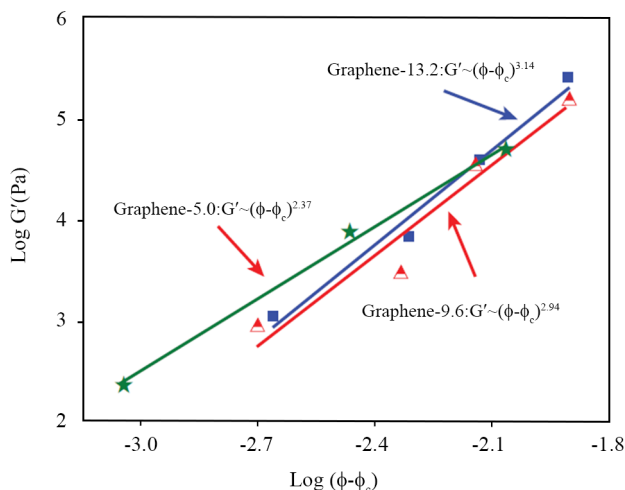
### رسانندگی گرمایی

نانوصفحه‌های تک‌لایه گرافن ضریب رسانندگی گرمایی بسیار بیشتری ( $5300-4840 \text{ W/mK}$ ) نسبت به پلیمرهای خالص ( $1-0.1 \text{ W/mk}$ ) یا حتی نانولوله‌های کربن ( $3000 \text{ W/mk}$ ) دارند. افزایش رسانندگی

که به علت بیشتر بودن سطح ویژه نانوذرات و شبکه‌های قوی‌تر تشکیل شده به وسیله آن‌هاست.

در سرعت‌های برش بیشتر، رفتار روان‌شدگی برشی دیده می‌شود که ناشی از جهت‌گیری نانوذرات است. معمولاً با افزودن نانوصفحه گرافن، کشسانی مذاب پلیمری افزایش می‌یابد. این افزایش را می‌توان با بسامد تقاطع دو مدول  $G'$  و  $G''$  برآورد کرد. بسامد تقاطع بیانگر تغییر رفتار از جامد گرانروکشسان (وقتی  $G' > G''$ ) به مایع گرانروکشسان (وقتی  $G' < G''$ ) است. بسامد تقاطع با افزودن نانوصفحه‌های گرافن به مقادیر کمتر انتقال می‌یابد که نشانگر افزایش خاصیت کشسانی مذاب است [۷۵]. در بعضی مواقع اثر افزودن نانوذرات گرافن آن قدر شدید است که این نقطه تقاطع دیده نمی‌شود. به بیان دیگر، در تمام بازه‌های بسامد مقدار  $G' > G''$  است. برای مثال گزارش شده است که بسامد تقاطع برای PMMA خالص برابر با  $26 \text{ rad/s}$  است، در حالی که برای نانوکامپوزیت دارای  $1/6\%$  حجمی گرافن، همواره  $G''$  مقدار بیشتری از  $G'$  را نشان می‌دهد [۷۶].

کمیت مهم دیگر آستانه اتصال رئولوژی است. رفتار رئولوژیکی در پیش و پس از این نقطه با هم متفاوت است. مرسوم‌ترین روش برای به‌دست‌آوردن این نقطه ارتباط دادن مدول ذخیره در ناحیه انتهایی با کسر حجمی نانوذرات طبق معادله قانون توانی به شکل معادله (۴) است:



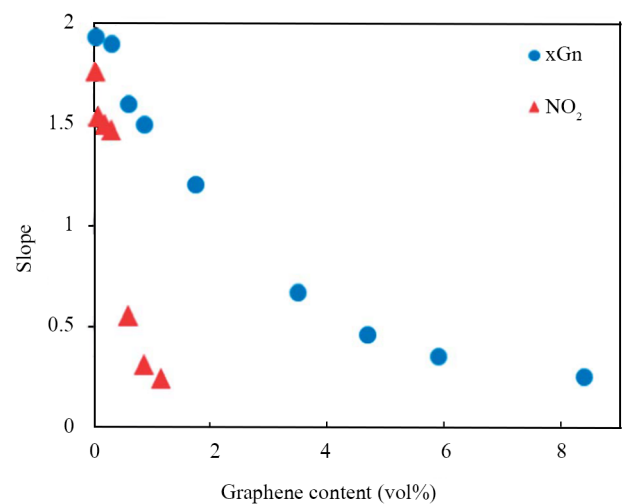
شکل ۱۲- مدول ذخیره PMMA دارای انواع مختلف گرافن در سرعت برش  $0.1 \text{ rad/s}$  به‌عنوان تابعی از اختلاف در کسر حجمی گرافن و نحوه محاسبه آستانه اتصال رئولوژی [۷۶].

Fig. 12. Storage modulus of PMMA containing different types of graphene at shear rate  $0.1 \text{ rad/s}$  versus the difference between volume fraction of graphene and the way of calculation of rheological percolation threshold [76].

خاصیت در مقایسه با افزایش خواص الکتریکی کم است.

## رئولوژی

بررسی رفتار رئولوژیکی پلیمرها برای به‌دست آوردن شرایط بهینه فراورش آن‌ها در فرایندهایی نظیر اکستروژن و قالب‌گیری تزریقی همیشه مدنظر بوده است. از آنجا که رئولوژی نانوکامپوزیت‌ها متأثر از اندازه، شکل و ساختار نانوذرات است، به‌طور معکوس می‌توان کیفیت پراکنش نانوذرات در ماتریس پلیمری را با ردیابی رفتار رئولوژیکی تعیین کرد. از هر دو روش ایستا و پویا برای بررسی رفتار رئولوژیکی نانوکامپوزیت‌ها استفاده می‌شود. به‌طور کلی با افزایش نانوصفحه‌های گرافن، گرانروی در سرعت‌های برش کم افزایش یافت. در این ناحیه اغلب رفتار جامدگونه دیده می‌شود که منشأ آن تشکیل شبکه‌ها به‌وسیله نانوذرات در ماتریس پلیمری است. برای ارزیابی این رفتار از شیب مدول ذخیره ( $G'$ ) در ناحیه انتهایی استفاده می‌شود. رفتار مرسوم برای پلیمرهای خالص در این ناحیه بدین ترتیب است که  $G'$  و  $G''$  به ترتیب با توان ۲ و ۱ نسبت به سرعت زاویه‌ای ( $\omega$ ) تغییر می‌کنند. با وجود این، برای نانوکامپوزیت‌ها معمولاً انحرافی از این حالت به‌وجود می‌آید. سبزی و همکاران [۴۴] شیب مدول ذخیره را برای نانوکامپوزیت بر پایه PLA دارای دو نوع نانوذرات گرافن محاسبه کرده و نتایج را مطابق شکل ۱۱ ارائه کردند. همان‌طور که مشخص است، کاهش سریع‌تری در نمونه دارای نانوصفحه‌های گرافن از نوع نیتروژن دی‌اکسید ( $\text{NO}_2$ ) دیده می‌شود



شکل ۱۱- شیب منحنی‌های  $G'$  (مدول ذخیره) در ناحیه بسامد کم برای PLA برحسب غلظت نانوصفحه‌های گرافن [۷۴].

Fig. 11. The slope of low frequency region of  $G'$  (storage modulus) curves for PLA versus graphene nanoplatelets concentration [74].

$$G'_0 \propto (\varphi - \varphi_{cG})^b \quad (4)$$

Zhang و همکاران [۷۶] مقدار آستانه اتصال رئولوژی را برای سه نوع نانوصفحه گرافن با نسبت‌های مختلف کربن-اکسیژن (C/O) در ماتریس PMMA به دست آوردند. در شکل ۱۲ اعداد نوشته شده نسبت C/O را بیان می‌کند. همان‌طور که دیده می‌شود، کمترین آستانه اتصال مربوط به نسبت ۱۳/۲ بوده که به علت برهم‌کنش قوی‌تر گروه‌های اکسیژنی با ماتریس پلیمر و پراکنش بهتر است.

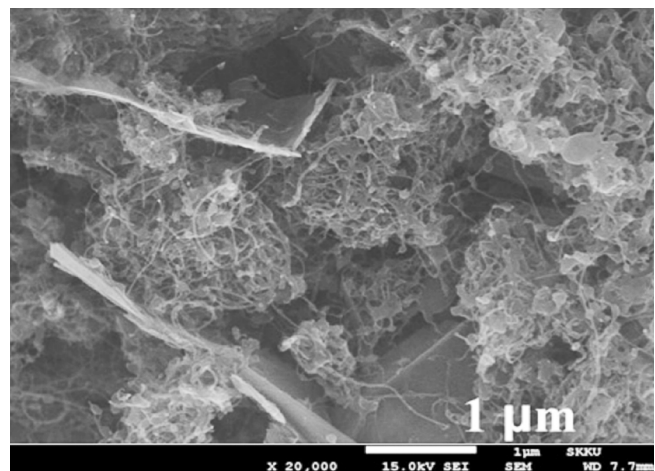
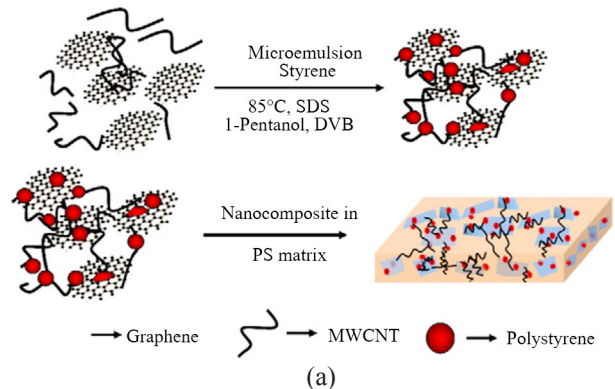
مقایسه آستانه رئولوژی و الکتریکی همیشه مورد توجه پژوهشگران بوده است. هنگامی که  $\varphi_{c\text{ rheo}} > \varphi_{c\text{ elec}}$  باشد، بدین مفهوم است که آستانه الکتریکی با تماس مستقیم نانوذرات حاصل شده است. در حالی که آستانه رئولوژی از تشکیل شبکه‌های سخت جامد در ماتریس پلیمری به وجود می‌آید. بنابراین، مقدار گرافن به اندازه کافی برای افزایش سختی نانوکامپوزیت وجود نداشته است. در حالتی که  $\varphi_{c\text{ rheo}} < \varphi_{c\text{ elec}}$  باشد، نانوصفحه‌های گرافن به‌طور مستقیم در تماس با یکدیگر نیستند و شبکه متصلی از آن‌ها در ماتریس شکل نمی‌گیرد. با وجود این، زنجیرهای جذب شده به نانوصفحه‌های گرافن باعث افزایش حجم مؤثر نانوذرات می‌شود و به شکل پل عمل می‌کنند و برای رسیدن به آستانه اتصال کمک می‌کنند. در این حالت تمایل نانوصفحه‌ها به پلیمر بسیار مؤثر است. باید توجه داشت، آستانه رئولوژی وقتی اتفاق می‌افتد که فاصله دو نانوذرات همسایه از مقدار بحرانی کمتر شود. این فاصله بحرانی بین فاصله دو گره‌خوردگی و دو برابر شعاع ژیراسیون است. هنگامی که فاصله گرافن-گرافن از قطر لوله تعریف شده در نظریه خزش مارگونه کمتر شود، حرکت زنجیر پلیمری بسیار سخت می‌شود. در اکثر مواقع  $\varphi_{c\text{ rheo}} < \varphi_{c\text{ elec}}$  گزارش شده است [۷۷].

#### نانوکامپوزیت‌های هیبریدی شامل گرافن و سایر نانوذرات

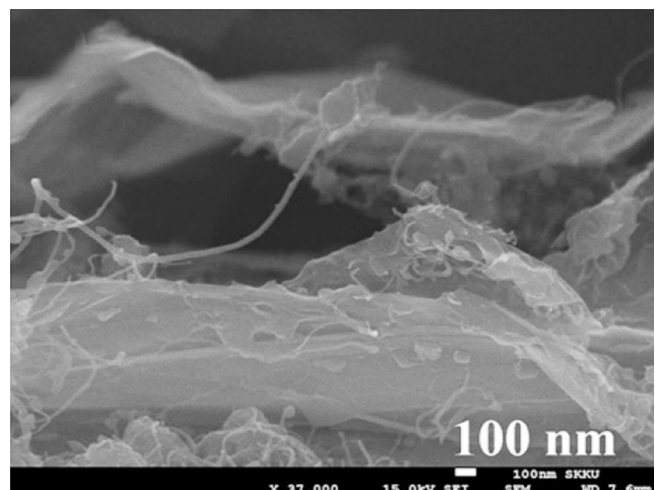
نانوکامپوزیت‌های هیبریدی از ترکیب دو پرکننده‌ها یا بیشتر در ماتریس پلیمری مشترک حاصل می‌شوند. در واقع، یکی از پرکننده‌ها در این حالت حتماً در مقیاس نانو و دیگری می‌تواند به حالت میکرو باشد. این نوع از نانوکامپوزیت‌ها می‌توانند خواصی را نشان دهند که با یک نوع نانوپرکننده حاصل نمی‌شود.

هیبرید کردن نانوصفحه گرافن با سایر پرکننده‌ها می‌تواند راهکار خوبی برای دست‌یابی به خواص جدید باشد. خواص مکانیکی، سدگری، الکتریکی و رسانندگی را می‌توان با هیبرید کردن نانوصفحه‌های گرافن با سایر پرکننده‌ها ارتقا داد.

چهارمحالی و همکاران [۷۸] اثر نانوصفحه گرافن بر خواص



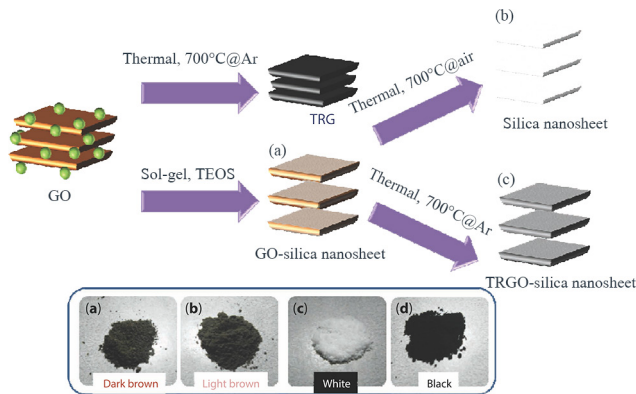
(b)



(c)

شکل ۱۳- (a) طرح کلی از روش سنتز پلی‌استیرین-نانولوله کربن-گرافن و (b) و (c) تصاویر SEM نانوکامپوزیت‌ها با دو بزرگ‌نمایی مختلف برای تأیید پل زدن CNTs بین نانوصفحه‌های مجاور [۷۹].

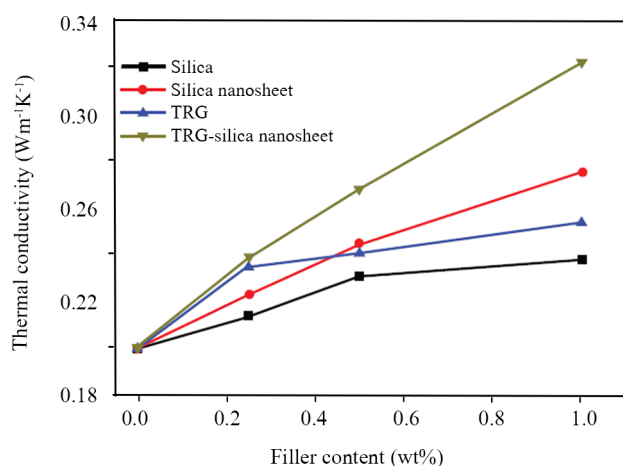
Fig. 13. (a) Schematic diagram of synthesis procedure of PS/CNT/graphene, (b) and (c) SEM images of nanocomposites in two different magnification which confirm CNTs act as bridge between adjacent nanoplatelets [79].



شکل ۱۴- طرح کلی روش تهیه: (a) سیلیکا-GO، (b) سیلیکا و (c) TRG-نانوورقه‌های سیلیکا از GO (رنگ هر محصول در کادر پایین نوشته شده است) [۸۰].

Figure 14. Schematic diagram of preparation procedure for: (a) GO-silica, (b) silica, and (c) TRG-silica nanosheets from GO (the color of each product is also illustrated at the bottom box) [80].

تغییرات خواص الکتریکی و گرمایی نمونه‌ها در شکل ۱۵ نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، رسانندگی گرمایی نانوکامپوزیت‌ها با افزایش ۱٪ پرکننده گرافن-سیلیکا به نحو چشمگیری افزایش یافته است، به طوری که به مقدار ۶۱٪ بیشتر از ماتریس خالص است. از سوی دیگر دیده می‌شود، خواص الکتریکی تغییر چندانی نشان نداده است. دلیل اصلی این رفتار به اثر ممانعتی لایه‌های سیلیکا برای مسیر حرکت الکترون‌ها نسبت داده می‌شود. به

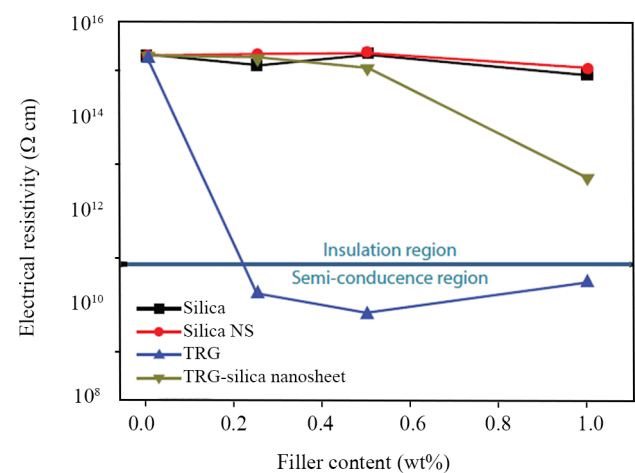


(a)

فیزیکی، مکانیکی و شکل‌شناسی پلی‌پروپیلن-باگاس را بررسی کردند. مقدار باگاس در این نانوکامپوزیت بین ۱۵-۳۰٪ وزنی بود. نتایج آن‌ها نشان داد، اضافه کردن نانوصفحه‌های گرافن اثر چشمگیری بر خواص فیزیکی و مکانیکی چوب-پلاستیک دارد، به نحوی که اضافه کردن ۰/۱٪ وزنی نانوصفحه‌های گرافن به آمیزه دارای ۳۰٪ وزنی باگاس موجب افزایش ۲۲/۵٪ استحکام کششی، ۲۹٪ مدول یانگ، ۶/۸٪ استحکام خمشی و ۳۰٪ مدول خمشی شد.

Patole و همکاران [۷۹] نانوکامپوزیت هیبریدی بر پایه پلی‌استیرین-نانولوله کربن-نانوصفحه گرافن را تهیه کرده و خواص گرمایی، مکانیکی و الکتریکی آن را بررسی کردند. نمونه‌ها با روش پلیمرشدن درجا میکرومولسیون مطابق با شکل ۱۳ تهیه شدند. همان‌طور که در شکل مشخص است، نانوکامپوزیت خودتشکیل‌شونده به‌عنوان پرکننده در ماتریس پلی‌استیرین استفاده شده است. آن‌ها نتیجه‌گیری کردند، به علت پل زدن نانولوله‌های کربن بین صفحه‌های نانوغرافن پوشش‌یافته با پلی‌استیرین، خواص الکتریکی افزایش یافت. این پل‌ها با میکروسکوپی الکترونی عبوری دیده شد که نمونه تصاویر آن در شکل ۱۳ نشان داده شده است.

Hsiao و همکاران [۸۰] از سامانه هیبریدی گرافن کاهش‌یافته-سیلیکا برای افزایش رسانندگی گرمایی رزین اپوکسی بدون از بین رفتن خواص الکتریکی استفاده کردند. آن‌ها نانوصفحه‌های ساندویچی از جنس گرافن-سیلیکا را با روش سل-ژل تهیه کردند. سپس، واکنش کاهش آن در دمای ۷۰۰°C زیر جو آرگون انجام شد. مراحل تهیه در شکل ۱۴ نشان داده شده است.



(b)

شکل ۱۵- (a) رسانندگی گرمایی و (b) مقاومت الکتریکی نانوکامپوزیت‌های دارای سه پرکننده مختلف [۸۰].  
Fig. 15. (a) Thermal conductivities and (b) electrical resistivities of nanocomposites containing three various fillers [80].

در سال‌های اخیر، پلیمرهای با پیوند دوگانه مزدوج و نانوصفحه‌های گرافن به‌عنوان مواد تشکیل‌دهنده الکتروود در ابرخازن‌ها استفاده شدند [۸۵،۸۶]. ابرخازن‌ها وسایل ذخیره انرژی هستند که قابلیت انتقال توان با چگالی زیاد دارند. با توجه به سطح ویژه بسیار زیاد نانوصفحه‌های گرافن، این مواد قابلیت توسعه برهم‌کنش بین پلیمرهای شبه‌خازن و الکتروولت‌ها را برای ایجاد لایه‌های دوگانه الکتريکی دارند. در این راستا با عامل‌دارکردن سطوح این ذرات می‌توان برهم‌کنش بین‌سطحی را افزایش داد و اثر هم‌افزایی برای ذخیره انرژی مشاهده کرد.

در سال‌های اخیر، سلول‌های خورشیدی به‌عنوان منبعی مقرون‌به‌صرفه برای منابع انرژی به‌شدت مورد توجه قرار گرفته‌اند. سلول خورشیدی پلیمری از پلیمرهای رسانا استفاده می‌کنند که وظیفه آن‌ها جذب نورخورشید و ذخیره آن برای تبدیل به انرژی الکتريکی است. با وجود خواص ضعیف فوتولتایی نانوصفحه‌های گرافن، این مواد با تشکیل ساختار ناهمگن اتصالی می‌توانند به کارایی این وسایل کمک کنند. با توجه به رسانندگی الکتريکی بسیار زیاد نانوصفحه‌های گرافن، پذیرفته شده است که این مواد می‌توانند بارهای نوری ایجادشده را منتقل کنند و سرعت انتقال الکترون نواحی نیمه‌رسانا را افزایش دهند. این موضوع موجب ارتقای کارکرد سلول خورشیدی می‌شود. فیلم نانوکامپوزیتی بر پایه گرافن-پلی(۳،۴-اتیلن دی‌اکسی تیوفن): پلی‌استیرن سولفون‌دارشده (GNP/PEDOT:PSS) روی بستر رسانای قلع اکسید (دوپه‌شده با فلئوئور) نشانده شده و به‌عنوان الکتروود در سلول خورشیدی به‌کار گرفته شد [۸۸]. این فیلم نانوکامپوزیتی مقاومت ذخیره-انتقال کمتری را در سطح مشترک الکتروولت-الکتروود نشان داد.

باتری‌های یون-لیتیم ابزار بسیار مفیدی برای ذخیره و تأمین الکتریسیته برای زمان‌های طولانی و پایداری در چرخه‌های با کارکرد زیاد، هستند. از این‌رو، باتری‌های یون-لیتیم کاربردهای بسیار زیادی را در وسایل مختلف الکتريکی پیدا کرده‌اند. کارایی این باتری‌ها به مواد سازنده الکتروودها (آند و کاتد) بسیار وابسته است. در باتری‌های مرسوم لیتیم-یون معمولاً از گرافیت و لیتیم دارای فلزهای گروه واسطه برای ساخت آند و کاتد استفاده می‌شود. با وجود این، پژوهش‌های جدید بر مواد الکتروود نوینی متمرکز شده است که ظرفیت زیادی را نشان می‌دهند. نانوصفحه‌های گرافن دارای فعالیت بسیار زیاد الکتروشیمیایی، قابلیت بسیار خوب ذخیره-انتقال و خواص مکانیکی منحصر به‌فرد هستند و می‌توانند گزینه خوبی برای مواد سازنده الکتروودها باشند. کاربرد این مواد به‌ویژه در باتری‌های یون-لیتیم انعطاف‌پذیر به‌شدت مورد توجه قرار گرفته است [۸۹،۹۰]. افزون

بیا دیگر، لایه‌های سیلیکا سطح نانوصفحه‌های گرافن را می‌پوشاند و موجب تشکیل کانال‌های سه‌بعدی برای انتقال فونون می‌شود که افزایش خواص گرمایی را در پی دارد.

### کاربردهای نانوکامپوزیت‌های دارای گرافن

نانوصفحه‌های گرافن با توجه به خواص منحصر به‌فرد، کاربردهای جدیدی را در زمینه‌های نوری، الکتريکی، گرمایی و سدگری پیدا کرده‌اند. استفاده از نانوکامپوزیت‌های پلیمری دارای گرافن در فیلم‌های سدگر گاز [۴۱]، حسگرها [۸۴-۸۱]، ابرخازن‌ها [۸۵،۸۶]، ابزار فوتولتایی [۸۷،۸۸]، باتری‌های لیتیم-یون [۹۲-۸۹]، تصفیه آب [۹۳]، سامانه‌های دارورسانی [۹۴] و مهندسی بافت [۹۵] گزارش شده است. بعضی مواقع، حفاظت وسایل در برابر اکسیژن و رطوبت ضروری است. به‌عنوان مثال، باتری‌های لیتیم-یون سلول‌های سوختی و سایر وسایل الکترونیکی حساس به اکسیژن و رطوبت به نحوی هستند که کارکرد آن‌ها در مجاورت این مواد مختل می‌شود. از سوی دیگر، در بسته‌بندی مواد غذایی، جلوگیری از نفوذ گازها و رطوبت بسیار حیاتی است. در مقایسه با فیلم‌های نازک از جنس فلز (مانند فویل‌های آلومینیم)، فیلم‌های پلیمری انعطاف‌پذیری و شفافیت بیشتری دارند. با وجود این باید در نظر داشت، فیلم‌های پلیمری به‌طور ذاتی در برابر گازها و رطوبت نفوذپذیر هستند و برای کاربردهای بسته‌بندی مناسب نیستند. نانوصفحه‌های گرافن با ساختار صفحه‌ای و ماهیت نامتخلخل می‌توانند به‌طور مؤثری مقاومت در برابر عبور گازها را برای فیلم‌های پلیمری افزایش دهند [۴۱]. با توجه به ساختار صفحه‌ای این مواد، مسیر پیچ در پیچی در برابر عبور گازها به‌وجود می‌آید که نفوذپذیری فیلم‌های نانوکامپوزیتی را به‌شدت کاهش می‌دهد. نانوکامپوزیت‌های دارای گرافن بر پایه کوپلیمر تترافلئورواتیلن سولفون‌دارشده، پلی‌پیرول (PPy)، پلی‌آیلین (PANI) و پلی(ایزوبوتیلن-co-ایزوپرن) در کاربردهای حسگری استفاده شدند. نانوکامپوزیت‌های بر پایه نفیون و نانوصفحه‌های گرافن کاهش‌یافته حساسیت بسیار زیادی را در حسگری یون‌های فلزی از قبیل سرب و کادمیم نشان دادند [۸۱]. نانوکامپوزیت‌های دارای PANI-گرافن خالص یا گرافن اکسید در حسگری گاز هیدروژن و متانول استفاده شدند [۸۲،۸۳]. نانوکامپوزیت PPy/GO تهیه‌شده با روش پلیمرشدن درجا در حسگری گاز آمونیاک به‌کار گرفته شد. نتایج نشان داد، افزودن نانوصفحه‌های گرافن موجب افزایش ۴۰٪ حسگری نسبت به پلیمر خالص در تشخیص گاز آمونیاک شد [۸۴]. پلیمرهای رسانا از قبیل پلی‌آیلین، پلی‌پیرول و پلی‌تیوفن و مشتقات آن‌ها گزینه‌های خوبی برای استفاده در وسایل با انرژی زیاد هستند.



تحریک کرد. به بیان دیگر، با تشکیل بستر رسانای الکتریکی می‌توان رشد سلولی را از راه تحریک الکتریکی افزایش داد. با استفاده از نانوکامپوزیت بر پایه زیست‌پلیمرها-گرافن نه تنها زیست‌سازگاری تحت تأثیر قرار نمی‌گیرد، بلکه خواص مکانیکی و الکتریکی نیز بهبود می‌یابد. در این راستا، اسفنج‌های بر پایه زیست‌پلیمرها می‌توانند گزینه مناسبی برای داشتن مواد با تخلخل مناسب برای کاربردهای مهندسی بافت باشند. وجود نانوصفحه گرافن در این اسفنج‌ها می‌تواند برای غلبه بر ضعف‌های گرمایی-مکانیکی این مواد مفید باشد و بازه دمایی استفاده از این اسفنج‌ها را گسترده‌تر کند.

### نتیجه‌گیری

در سال‌های اخیر، گرافن به دلیل خواص منحصر به فرد الکتریکی، مکانیکی و سطح ویژه زیاد کاربردهای گسترده‌ای را در صنایع مختلف از جمله پلیمرها پیدا کرده است. در نانوکامپوزیت‌های پلیمری دارای گرافن در صورت وجود برهم‌کنش قوی بین دو جزء و دستیابی به ساختار مناسب، خواص بسیار بهبودیافته‌ای در مقایسه با پلیمر خالص حاصل می‌شود که همین موضوع اهمیت مطالعه عمیق‌تر درباره این مواد را آشکار می‌کند. اصلاح سطحی گرافن با روش‌های مختلف می‌تواند در نحوه پراکنش آن در ماتریس و افزایش خواص پلیمر، به ویژه در غلظت‌های اندک، مؤثر باشد. مرور مقالات انجام‌شده در زمینه نانوکامپوزیت‌های پلیمر-گرافن نشان داد، جادادن این صفحه‌ها در ماتریس‌های پلیمری مختلف موجب تقویت خواص مکانیکی، سدگری، رسانایی گرمایی و الکتریکی شده است. همچنین، وجود این صفحه‌ها تغییراتی را در خواص بلورینگی و رئولوژیکی پلیمرها ایجاد می‌کند.

### مراجع

- Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V, Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., and Firsov A. A., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science*, **306**, 666-669, 2004.
- Du X., Skachko I., Barker A., and Andrei E.Y., Approaching Ballistic Transport in Suspended Graphene, *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 491-495, 2008.
- Balandin A.A., Ghosh S., Bao W., Calizo I., Teweldebrhan D., Miao F., and Lau C.N., Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene, *Nano Lett.*, **8**, 902-907, 2008.
- Lee C., Wei X., Kysar J.W., and Hone J., Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene, *Science*, **321**, 385-388, 2008.
- Wang X., You H., Liu F., Li M., Wan L., Li S., Li Q., Xu Y., Tian, R., and Yu Z., Large-scale Synthesis of Few Layered Graphene Using CVD, *Chem. Vap. Depos.* **15**, 53-56, 2009.

6. Dervishi E., Li Z., Watanabe F., Biswas A., Xu Y., Biris A.R., Saini V., and Biris A.S., Large-Scale Graphene Production by RF-cCVD Method, *Chem. Commun.*, 4061-4063, 2009.
7. Li X., Cai W., An J., Kim S., Nah J., Yang D., Piner R., Velamakanni A., Jung I., and Tutuc E., Large-area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils, *Science*, **324**, 1312-1314, 2009.
8. Li N., Wang Z., Zhao K., Shi Z., Gu Z.M., and Xu S., Large Scale Synthesis of N-Doped Multi-Layered Graphene Sheets by Simple Arc-Discharge Method, *Carbon*, **48**, 255-259, 2010.
9. Karmakar S., Kulkarni N.V., Nawale A.B., Lalla N.P., Mishra R., Sathe V.G., Bhoraskar S.V., and Das A.K., A Novel Approach Towards Selective Bulk Synthesis of Few-Layer Graphenes in an Electric Arc, *J. Phys., Part D: Appl. Phys.*, **42**, 115201, 2009.
10. Kim C.D., Min B.K., and Jung W.S., Preparation of Graphene Sheets by the Reduction of Carbon Monoxide, *Carbon*, **47**, 1610-1612, 2009.
11. Kosynkin D.V., Higginbotham A.L., Sinitskii A., Lomeda J.R., Dimiev A., Price B.K., and Tour J.M., Longitudinal Unzipping of Carbon Nanotubes to Form Graphene Nanoribbons, *Nature*, **458**, 872-876, 2009.
12. Hirsch A., Unzipping Carbon Nanotubes: A Peeling Method for the Formation of Graphene Nanoribbons, *Angew. Chemie Int. Ed.*, **48**, 6594-6596, 2009.
13. Jiao L., Zhang L., Wang X., Diankov G., and Dai H., Narrow Graphene Nanoribbons from Carbon Nanotubes, *Nature*, **458**, 877-880, 2009.
14. Zhang W., Cui J., Tao C., Wu Y., Li Z., Ma L., Wen Y., and Li G., A Strategy for Producing Pure Single-Layer Graphene Sheets Based on a Confined Self-assembly Approach, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **121**, 5978-5982, 2009.
15. Bourlinos A.B., Georgakilas V., Zboril R., Steriotis T.A., and Stubos A.K., Liquid-Phase Exfoliation of Graphite Towards Solubilized Graphenes, *Small*, **5**, 1841-1845, 2009.
16. Hernandez Y., Nicolosi V., Lotya M., Blighe F.M., Sun Z., De S., McGovern I.T., Holland B., Byrne M., and Gun'Ko Y.K., High-yield Production of Graphene by Liquid-Phase Exfoliation of Graphite, *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 563-568, 2008.
17. Liu N., Luo F., Wu H., Liu Y., Zhang C., and Chen J., One-step Ionic-Liquid-Assisted Electrochemical Synthesis of Ionic-Liquid-Functionalized Graphene Sheets Directly from Graphite, *Adv. Funct. Mater.*, **18**, 1518-1525, 2008.
18. Behabtu N., Lomeda J.R., Green M.J., Higginbotham A.L., Sinitskii A., Kosynkin D.V., Tsentelovich D., Parra-Vasquez A.N.G., Schmidt J., and Kesselman E., Spontaneous High-Concentration Dispersions and Liquid Crystals of Graphene, *Nat. Nanotechnol.*, **5**, 406-411, 2010.
19. Hummers W.S. (Jr) and Offeman R.E., Preparation of Graphitic Oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339, 1958.
20. Kuila T., Bose S., Hong C.E., Uddin M.E., Khanra P., Kim N.H. and Lee J.H., Preparation of Functionalized Graphene/Linear Low Density Polyethylene Composites by a Solution Mixing Method, *Carbon*, **49**, 1033-1037, 2011.
21. Lomeda J.R., Doyle C.D., Kosynkin D.V., Hwang W.F., and Tour J.M., Diazonium Functionalization of Surfactant-Wrapped Chemically Converted Graphene Sheets, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 16201-16206, 2008.
22. Salavagione H.J., Gomez M.A., and Martínez G., Polymeric Modification of Graphene Through Esterification of Graphite Oxide and Poly(vinyl alcohol), *Macromolecules*, **42**, 6331-6334, 2009.
23. Zhong X., Jin J., Li S., Niu Z., Hu W., Li R., and Ma J., Aryne Cycloaddition: Highly Efficient Chemical Modification of Graphene, *Chem. Commun.*, **46**, 7340-7342, 2010.
24. Li W., Tang X., Zhang H., Jiang Z., Yu Z., Du X.S., and Mai Y.W., Simultaneous Surface Functionalization and Reduction of Graphene Oxide with Octadecylamine for Electrically Conductive Polystyrene Composites, *Carbon*, **49**, 4724-4730, 2011.
25. Bekyarova E., Itkis M.E., Ramesh P., Berger C., Sprinkle M., de Heer W.A., and Haddon R.C., Chemical Modification of Epitaxial Graphene: Spontaneous Grafting of Aryl Groups, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 1336-1337, 2009.
26. Choi J., Kim K., Kim B., Lee H., and Kim S., Covalent Functionalization of Epitaxial Graphene by Azidotrimethylsilane, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 9433-9435, 2009.
27. Stankovich S., Piner R.D., Chen X., Wu N., Nguyen S.T., and Ruoff R.S., Stable Aqueous Dispersions of Graphitic Nanoplatelets via the Reduction of Exfoliated Graphite Oxide in the Presence of Poly(sodium 4-styrenesulfonate), *J. Mater. Chem.*, **16**, 155-158, 2006.
28. Bai H., Xu Y., Zhao L., Li C., and Shi G., Non-covalent Functionalization of Graphene Sheets by Sulfonated Polyaniline, *Chem. Commun.*, 1667-1669, 2009.
29. Keramati M., Ghasemi I., Karrabi M., Azizi H., and Sabzi M., Dispersion of Graphene Nanoplatelets in Polylactic Acid with the Aid of a Zwitterionic Surfactant: Evaluation of the Shape Memory Behavior, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **55**, 1039-1047,

- 2016.
30. Liu P., Gong K., Xiao P., and Xiao M., Preparation and Characterization of Poly(vinyl acetate)-Intercalated Graphite Oxide Nanocomposite, *J. Mater. Chem.*, **10**, 933-935, 2000.
  31. Lee Y.R., 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.
  32. Jang J.Y., Kim M.S., Jeong H.M., and Shin C.M., Graphite Oxide/Poly(methyl methacrylate) Nanocomposites Prepared by a Novel Method Utilizing Macroazoinitiator, *Compos. Sci. Technol.*, **69**, 186-191, 2009.
  33. Matsuo Y., Tahara K., and Sugie Y., Structure and Thermal Properties of Poly(ethylene oxide)-Intercalated Graphite Oxide, *Carbon*, **35**, 113-120, 1997.
  34. Hirata M., Gotou T., Horiuchi S., Fujiwara M., and Ohba M., Thin-film Particles of Graphite Oxide 1: High-Yield Synthesis and Flexibility of The Particles, *Carbon*, **42**, 2929-2937, 2004.
  35. Ren P., Wang H., Huang H., Yan D., and Li Z., Characterization and Performance of Dodecyl Amine Functionalized Graphene Oxide and Dodecyl Amine Functionalized Graphene/High-Density Polyethylene Nanocomposites: A Comparative Study, *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, 39803, 2014.
  36. Kim H. and Macosko C.W., Processing-property Relationships of Polycarbonate/Graphene Composites, *Polymer*, **50**, 3797-3809, 2009.
  37. Kim H. and Macosko C.W., Morphology and Properties of Polyester/Exfoliated Graphite Nanocomposites, *Macromolecules*, **41**, 3317-3327, 2008.
  38. Prud'homme R.K., Ozbas B., Aksay I.A., Register R.A., and Adamson D.H., Functional Graphene-Rubber Nanocomposites, *US Pat.*, 774528B2, 2010.
  39. Wakabayashi K., Pierre C., Dikin D.A., Ruoff R.S., Ramanathan T., Brinson L.C., and Torkelson J.M., Polymer-Graphite Nanocomposites: Effective Dispersion and Major Property Enhancement via Solid-State Shear Pulverization, *Macromolecules*, **41**, 1905-1908, 2008.
  40. Reghat M., Ghasemi I., Farno E., Azizi H., Namin P.E., and Karrabi M., Investigation on Shear Induced Isothermal Crystallization of Poly(lactic acid) Nanocomposite Based on Graphene, *Soft Mater.*, **15**, 103-112, 2017.
  41. Kim H., Miura Y., and Macosko C.W., Graphene/Polyurethane Nanocomposites for Improved Gas Barrier and Electrical Conductivity, *Chem. Mater.*, **22**, 3441-3450, 2010.
  42. Manafi P., Ghasemi I., Karrabi M., Azizi H., and Ehsaninamin P., Effect of Graphene Nanoplatelets on Crystallization Kinetics of Poly(lactic acid), *Soft Mater.*, **12**, 433-444, 2014.
  43. 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.
  44. Xu J.Z., Liang Y.Y., Huang H.D., Zhong G.J., Lei J., Chen C., and Li Z.M., Isothermal and Nonisothermal Crystallization of Isotactic Polypropylene/Graphene Oxide Nanosheet Nanocomposites, *J. Polym. Res.*, **19**, 9975, 2012.
  45. Liu C., Ye S., and Feng J., Promoting the Dispersion of Graphene and Crystallization of Poly(lactic acid) with a Freezing-Dried Graphene/PEG Masterbatch, *Compos. Sci. Technol.*, **144**, 215-222, 2017.
  46. Xu J.Z., Zhang Z.J., Xu H., Chen J.B., Ran R., and Li Z.M., Highly Enhanced Crystallization Kinetics of Poly(L-lactic acid) by Poly(ethylene glycol) Grafted Graphene Oxide Simultaneously as Heterogeneous Nucleation Agent and Chain Mobility Promoter, *Macromolecules*, **48**, 4891-4900, 2015.
  47. Yang Z. and Lu H., Nonisothermal Crystallization Behaviors of Poly(3-hexylthiophene)/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **128**, 802-810, 2013.
  48. Tarani E., Wurm A., Schick C., Bikiaris D.N., Chrissafis K. and Vourlias G., Effect of Graphene Nanoplatelets Diameter on Non-Isothermal Crystallization Kinetics and Melting Behavior of High Density Polyethylene Nanocomposites, *Thermochim. Acta*, **643**, 94-103, 2016.
  49. Zhang F., Peng X., Yan W., Peng Z., and Shen Y., Nonisothermal Crystallization Kinetics of In Situ Nylon 6/Graphene Composites by Differential Scanning Calorimetry, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **49**, 1381-1388, 2011.
  50. Zhang J., Mine M., Zhu D., and Matsuo M., Electrical and Dielectric Behaviors and Their Origins in the Three-Dimensional Polyvinyl Alcohol/MWCNT Composites with Low Percolation Threshold, *Carbon*, **47**, 1311-1320, 2009.
  51. Stankovich S., Dikin D.A., Dommett G.H.B., Kohlhaas K.M., Zimney E.J., Stach E.A., Piner R.D., Nguyen S.T., and Ruoff R.S., Graphene-based Composite Materials, *Nature*, **442**, 282-286, 2006.
  52. Zhang H.B., Zheng W.G., Yan Q., Yang Y., Wang J.W., Lu Z.H., Ji, G.Y., and Yu Z.Z., Electrically Conductive Polyethylene Terephthalate/Graphene Nanocomposites Prepared by Melt

- Compounding, *Polymer*, **51**, 1191-1196, 2010.
53. Zheng D., Tang G., Zhang H.B., Yu Z.Z., Yavari F., Koratkar N., Lim S.H., and Lee M.W., In Situ Thermal Reduction of Graphene Oxide for High Electrical Conductivity and Low Percolation Threshold in Polyamide 6 Nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, **72**, 284-289, 2012.
  54. Ansari S. and Giannelis E.P., Functionalized Graphene Sheet-Poly(vinylidene fluoride) Conductive Nanocomposites, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **47**, 888-897, 2009.
  55. Qi X.Y., Yan D., Jiang Z., Cao Y.K., Yu Z.Z., Yavari F., and Koratkar N., Enhanced Electrical Conductivity in Polystyrene Nanocomposites at Ultra-Low Graphene Content, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 3130-3133, 2011.
  56. Luong N.D., Hippel U., Korhonen J.T., Soininen A., Ruokolainen J., Johansson L.S., Nam J.D., and Seppälä J., Enhanced Mechanical and Electrical Properties of Polyimide Film by Graphene Sheets via In Situ Polymerization, *Polymer*, **52**, 5237-5242, 2011.
  57. Fim F. de C., Basso N.R.S., Graebin A.P., Azambuja D.S., and Galland G.B., Thermal, Electrical, and Mechanical Properties of Polyethylene-Graphene Nanocomposites Obtained by In Situ Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **128**, 2630-2637, 2013.
  58. Mao C., Zhu Y., and Jiang W., Design of Electrical Conductive Composites: Tuning the Morphology to Improve the Electrical Properties of Graphene Filled Immiscible Polymer Blends, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 5281-5286, 2012.
  59. Araby S., Meng Q., Zhang L., Kang H., Majewski P., Tang, Y., and Ma J., Electrically and Thermally Conductive Elastomer/Graphene Nanocomposites by Solution Mixing, *Polymer*, **55**, 201-210, 2014.
  60. Gómez-Navarro C., Burghard M., and Kern K., Elastic Properties of Chemically Derived Single Graphene Sheets, *Nano Lett.*, **8**, 2045-2049, 2008.
  61. Wang P., Chong H., Zhang J., and Lu H., Constructing 3D Graphene Networks in Polymer Composites for Significantly Improved Electrical and Mechanical Properties, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 22006-22017, 2017.
  62. Gomari S., Esfandeh M., and Ghasemi I., All-Solid-State Flexible Nanocomposite Polymer Electrolytes Based on Poly(ethylene oxide): Lithium Perchlorate Using Functionalized Graphene, *Solid State Ionics*, **303**, 37-46, 2017.
  63. Steurer P., Wissert R., Thomann R., and Mülhaupt R., Functionalized Graphenes and Thermoplastic Nanocomposites Based Upon Expanded Graphite Oxide, *Macromol. Rapid Commun.*, **30**, 316-327, 2009.
  64. Cui Y., Kundalwal S.I., and Kumar S., Gas Barrier Performance of Graphene/Polymer Nanocomposites, *Carbon*, **98**, 313-333, 2016.
  65. Al-Jabareen A., Al-Bustami H., Harel H., and Marom G., Improving the Oxygen Barrier Properties of Polyethylene Terephthalate by Graphite Nanoplatelets, *J. Appl. Polym. Sci.*, **128**, 1534-1539, 2013.
  66. Shim S.H., Kim K.T., Lee J.U., and Jo W.H., Facile Method to Functionalize Graphene Oxide and Its Application to Poly(ethylene terephthalate)/Graphene Composite, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 4184-4191, 2012.
  67. Yang J., Bai L., Feng G., Yang X., Lv M., Zhang C., Hu H., and Wang X., Thermal Reduced Graphene Based Poly(ethylene vinyl alcohol) Nanocomposites: Enhanced Mechanical Properties, Gas Barrier, Water Resistance, and Thermal Stability, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 16745-16754, 2013.
  68. Sadasivuni K.K., Saiter A., Gautier N., Thomas S., and Grohens Y., Effect of Molecular Interactions on the Performance of Poly(isobutylene-co-isoprene)/Graphene and Clay Nanocomposites, *Colloid Polym. Sci.*, **291**, 1729-1740, 2013.
  69. Kang H., Zuo K., Wang Z., Zhang L., Liu L., and Guo B., Using a Green Method to Develop Graphene Oxide/Elastomers Nanocomposites with Combination of High Barrier and Mechanical Performance, *Compos. Sci. Technol.*, **92**, 1-8, 2014.
  70. Xing W., Tang M., Wu J., Huang G., Li H., Lei Z., Fu X., and Li H., Multifunctional Properties of Graphene/Rubber Nanocomposites Fabricated by a Modified Latex Compounding Method, *Compos. Sci. Technol.*, **99**, 67-74, 2014.
  71. Ha H., Park J., Ando S., Kim C., Bin Nagai K., Freeman B.D., and Ellison C.J., Gas Permeation and Selectivity of Poly(dimethylsiloxane)/Graphene Oxide Composite Elastomer Membranes, *J. Membr. Sci.*, **518**, 131-140, 2016.
  72. Kim H., Abdala A.A., and Macosko C.W., Graphene/Polymer Nanocomposites, *Macromolecules*, **43**, 6515-6530, 2010.
  73. Xie H., Cai A., and Wang X., Thermal Diffusivity and Conductivity of Multiwalled Carbon Nanotube Arrays, *Phys. Lett. A*, **369**, 120-123, 2007.
  74. Sabzi M., Jiang L., Liu F., Ghasemi I., and Atai M., Graphene Nanoplatelets as Poly(lactic acid) Modifier: Linear Rheological Behavior and Electrical Conductivity, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 8253-8261, 2013.
  75. Basu S., Singhi M., Satapathy B.K., and Fahim M., Dielectric, Electrical, and Rheological Characterization of Graphene-Filled

- Polystyrene Nanocomposites, *Polym. Compos.* **34**, 2082-2093, 2013.
76. Zhang H.B., Zheng W.G., Yan Q., Jiang Z.G., and Yu, Z.Z., The Effect of Surface Chemistry of Graphene on Rheological and Electrical Properties of Polymethylmethacrylate Composites, *Carbon*, **50**, 5117-5125, 2012.
77. Penu C., Hu G., Fernandez A., Marchal P., and Choplin L., Rheological and Electrical Percolation Thresholds of Carbon Nanotube/Polymer Nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.*, **52**, 2173-2181, 2012.
78. Chaharmahali M., Hamzeh Y., Ebrahimi G., Ashori A., and Ghasemi I., Effects of Nano-Graphene on the Physico-Mechanical Properties of Bagasse/Polypropylene Composites, *Polym. Bull.*, **71**, 337-349, 2014.
79. Patole A.S., Patole S.P., Jung S.Y., Yoo J.B., An J.H., and Kim T.H., Self-assembled Graphene/Carbon Nanotube/Polystyrene Hybrid Nanocomposite by In Situ Microemulsion Polymerization, *Eur. Polym. J.*, **48**, 252-259, 2012.
80. Hsiao M.C., Ma C.C. M., Chiang J.C., Ho K.K., Chou T.Y., Xie X., Tsai C.H., Chang, L.H., and Hsieh C.K., Thermally Conductive and Electrically Insulating Epoxy Nanocomposites with Thermally Reduced Graphene Oxide-Silica Hybrid Nanosheets, *Nanoscale*, **5**, 5863-5871, 2013.
81. Li J., Guo S., Zhai Y., and Wang E., High-sensitivity Determination of Lead and Cadmium Based on the Nafion-Graphene Composite Film, *Anal. Chim. Acta*, **649**, 196-201, 2009.
82. Al-Mashat L., Shin K., Kalantar-zadeh K., Plessis J.D., Han S.H., Kojima R.W., Kaner R.B., Li D., Gou X., and Ippolito S.J., Graphene/Polyaniline Nanocomposite for Hydrogen Sensing, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 16168-16173, 2010.
83. Konwer S., Guha A.K., and Dolui S.K., Graphene Oxide-Filled Conducting Polyaniline Composites as Methanol-Sensing Materials, *J. Mater. Sci.*, **48**, 1729-1739, 2013.
84. Bai H., Sheng K., Zhang P., Li C., and Shi G., Graphene Oxide/Conducting Polymer Composite Hydrogels, *J. Mater. Chem.*, **21**, 18653-18658, 2011.
85. Sahoo S., Dhibar S., Hatui G., Bhattacharya P., and Das C.K., Graphene/Polypyrrole Nanofiber Nanocomposite as Electrode Material for Electrochemical Supercapacitor, *Polymer*, **54**, 1033-1042, 2013.
86. Gupta A., Akhtar A.J., and Saha S.K., In-Situ Growth of P3HT/Graphene Composites for Supercapacitor Application, *Mater. Chem. Phys.*, **140**, 616-621, 2013.
87. Sookhastian M., Amin Y.M., Baradaran S., Tajabadi M.T., Golsheikh A.M., and Basirun W.J., A Layer-by-Layer Assembled Graphene/Zinc Sulfide/Polypyrrole Thin-Film Electrode via Electrophoretic Deposition for Solar Cells, *Thin Solid Films*, **552**, 204-211, 2014.
88. Yue G., Wu J., Xiao Y., Lin J., Huang M., Lan Z., and Fan L., Functionalized Graphene/Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Polystyrenesulfonate as Counter Electrode Catalyst for Dye-Sensitized Solar Cells, *Energy*, **54**, 315-321, 2013.
89. Liu Y., Wang W., Gu L., Wang Y., Ying Y., Mao Y., Sun L., and Peng X., Flexible CuO Nanosheets/Reduced-Graphene Oxide Composite Paper: Binder-Free Anode for High-Performance Lithium-Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 9850-9855, 2013.
90. Liang J., Zhao Y., Guo L., and Li L., Flexible Free-Standing Graphene/SnO<sub>2</sub> Nanocomposites Paper for Li-Ion Battery, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 5742-5748, 2012.
91. Zhao Y., Huang Y., and Wang Q., Graphene Supported Polypyrrole (PPY)/Li<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub> Ternary Composites as Anode Materials for Lithium Ion Batteries, *Ceram. Int.* **39**, 6861-6866, 2013.
92. Lee S. and Oh E.S., Performance Enhancement of a Lithium Ion Battery by Incorporation of a Graphene/Polyvinylidene Fluoride Conductive Adhesive layer between the Current Collector and the Active Material Layer, *J. Power Sources*, **244**, 721-725, 2013.
93. Platero E., Fernandez M.E., Bonelli P.R., and Cukierman A.L., Graphene Oxide/Alginate Beads as Adsorbents: Influence of the Load and the Drying Method on Their Physicochemical-Mechanical Properties and Adsorptive Performance, *J. Colloid Interface Sci.*, **491**, 1-12, 2017.
94. Liu Z., Robinson J.T., Sun X., and Dai H., PEGylated Nanographene Oxide for Delivery of Water-Insoluble Cancer Drugs, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 10876-10877, 2008.
95. Sayyar S., Murray E., Thompson B.C., Gambhir S., Officer D.L., and Wallace G.G., Covalently Linked Biocompatible Graphene/Polycaprolactone Composites for Tissue Engineering, *Carbon*, **52**, 296-304, 2013.