

## واژه‌های کلیدی:

گرافن  
اکسید گرافن  
پلیمر  
نانوپرکننده  
نانوکامپوزیت  
صنعت نفت

# مروری بر خواص و کاربردهای کامپوزیت‌های پلیمری بر پایه گرافن در صنعت نفت

مریم دارایی<sup>۱\*</sup>، صدیقه صادق حسنی<sup>۲</sup>، امیرحسین فراهانی<sup>۳</sup>

۱ تهران، پژوهشگاه صنعت نفت

۲ تهران، عضو هیئت علمی پژوهشگاه صنعت نفت

۳ گرمسار، مهندسی نفت

## چکیده ...

با استفاده از نانوپرکننده‌ها و ورود آن به درون شبکه پلیمری، پلیمر نانوکامپوزیت تولید می‌شود که خواص فوق العاده‌ای، نسبت به پلیمر خالص از خود نشان می‌دهد و منجر به بهبود خواص گرمایی، فیزیکی و مکانیکی، پوششی، الکتریکی، نفوذپذیری، خواص جذبی و تأخیر در قابلیت اشتعال و... می‌شود. از میان نانوپرکننده‌های مختلف، گرافن به علت پیوند C-C و ساختار شبکه لانه زنبوری شش‌وجهی، مساحت سطح ویژه بالا، استحکام مکانیکی و هدایت الکتریکی به عنوان گزینه‌ای مناسب در ترکیب با پلیمرها و تولید نانوکامپوزیت، مطرح است. نانوکامپوزیت‌های گرافنی با کاربردهای گسترده در صنعت نفت و گاز مورد استفاده قرار گرفته‌اند که عبارتند از کاتالیزورها، جاذب‌ها، پوشش‌ها و مواد ضد خوردگی، جداکننده آب و نفت. در این مقاله مروری بر سنتز گرافن و اکسید گرافن و روش‌های پرکاربرد سنتز نانوکامپوزیت گرافن/پلیمر و کاربرد آن‌ها در صنعت نفت و گاز انجام می‌شود.

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

m20.daraee@gmail.com

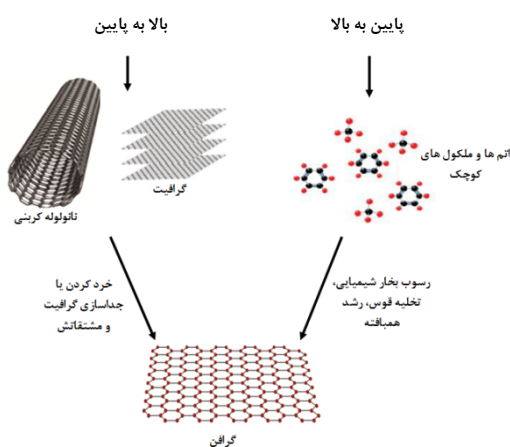
## ۱ مقدمه

پلیمرها استحکام و انعطاف پذیری بالایی دارند، اما برای کاربردهای صنعتی با بعضی معایب روبه رو هستند که استفاده از آن‌ها را با محدودیت‌هایی مواجه کرده است. اخیراً مواد کامپوزیتی پلیمری در کاربردهای مختلف مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این راستا، فناوری نانو به عنوان یکی از مهم‌ترین فناوری‌ها برای بهبود خواص مواد کامپوزیتی مورد استفاده قرار گرفته است. نانوذرات با مساحت سطح ویژه و حجم منافذ بالا و اندازه کوچک، خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فردی از خود نشان می‌دهند. بنابراین، آن‌ها را می‌توان به عنوان پرکننده به پلیمرها اضافه کرد که منجر به تولید نانوکامپوزیت پلیمری با خواص ویژه و چندمنظوره می‌شود. مواد نانوکامپوزیت را می‌توان به سه دسته تقسیم کرد: نانوکامپوزیت‌های سرامیکی، نانوکامپوزیت‌های فلزی و نانوکامپوزیت‌های پلیمری. نانوکامپوزیت‌های پلیمری با توجه به امکان استفاده در کاربردهای مختلف مانند بسته بندی، غشا، جذب، کاتالیزور، صنعت نفت و گاز و... بررسی و مطالعه شده‌اند. آن‌ها خواص حرارتی فیزیکی و مکانیکی، ممانعتی، پوششی، الکتریکی، نفوذپذیری، جذبی و به تأخیر انداختن اشتعال (Flame retardant) بهتری را نسبت به پلیمرخالص نشان می‌دهند. علاوه بر این، نوع شبکه پلیمری و پرکننده‌ها، نقش مهمی در خواص نانوکامپوزیت ایفا می‌کنند. نانومواد مختلف مثل نانولوله کربنی، گرافن، نانوسیلیکا و الیاف تقویت

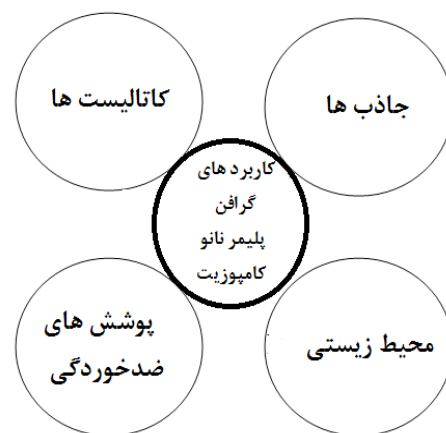
شده به عنوان پرکننده به شبکه پلیمر اضافه می‌شوند. از میان نانومواد گوناگون، گرافن، یکی از مهم‌ترین گزینه‌ها به عنوان پرکننده است. گرافن با سطح ویژه خاص، استحکام مکانیکی و هدایت الکتریکی بالا، توجه زیادی را به خود جلب کرده است و به عنوان پرکننده‌ای با مقادیر کم تر نسبت به سایر نانومواد، نتایج مشابهی به دست می‌دهد. نانوکامپوزیت‌های گرافنی برای کاربردهای نفت و گاز مناسب بوده و به طور گسترده‌ای در این زمینه استفاده می‌شوند [۱ و ۲]. شکل ۱ کاربردهای نانوکامپوزیت گرافن/پلیمر در صنعت نفت و گاز نشان می‌دهد.

## ۲ تهیه گرافن و کامپوزیت‌های پلیمری بر پایه گرافن

گرافن، مشتقاتش و نانوکامپوزیت گرافن/پلیمر به روش‌های مختلفی سنتز می‌شوند. برای تولید گرافن از دو رویکرد کلی بالا به پایین و پایین به بالا استفاده می‌شود (شکل ۲). رویکرد بالا به پایین روشی است که در آن با خرد کردن یا جداسازی گرافیت یا مشتقات آن گرافن به دست می‌آید. رویکرد پایین به بالا روشی است که در آن با کنار هم قرار گرفتن ذرات و اتم‌ها شکل نهایی ماده ایجاد می‌شود. هر کدام از این رویکردها شامل چندین روش هستند. روش پایین به بالا منجر به تولید گرافن در حجم کم می‌شود. برای استفاده از گرافن برای ساخت کامپوزیت‌های پلیمری، نیاز به



شکل ۲ انواع رویکردهای سنتز گرافن



شکل ۱ کاربردهای نانوکامپوزیت گرافن/پلیمر در صنعت نفت

استفاده می‌شود. در این روش، پلیمر را در دمای بالا ذوب می‌کنند و گرافن را به آن اضافه می‌کنند و به وسیله دستگاهی مثل اکسترودر، تحت نیروی بالا قرار می‌گیرد تا اختلاط کامل صورت گیرد [۸] (شکل ۳).

در روش اختلاط محلولی، به منظور انحلال‌پذیری و پراکندگی بالای گرافن و مشتقاتش با آب و حلال‌های آلی، ابتدا گرافن و حلال مورد نظر به کمک فرایند فراصوت، مخلوط شده، سپس پلیمر به آن‌ها اضافه می‌شود. پلیمرهای مختلفی مثل پلی‌ایمید، پلی‌وینیل‌الکل، پلی‌متیل‌متاکریلات، پلی‌استایرن و پلی‌کربنات و ... مورد استفاده قرار می‌گیرند. این روش به علت تبخیر حلال در محیط زیست و مشکلات محیط زیستی برای تولید نانوکامپوزیت پلیمر/گرافن در حجم زیاد مورد استفاده قرار نمی‌گیرد [۸] (شکل ۴). روش اختلاط مذاب، مشکلات زیست محیطی کم‌تری نسبت به روش اختلاط محلولی دارد اما روش اختلاط مذاب، پراکندگی کم‌تری از گرافن را در شبکه پلیمری فراهم می‌کند و همچنین به علت ایجاد دمای بالا برای موادی که در اثر دمای بالا دچار تخریب ساختاری می‌شوند، مناسب نیست. در روش بسپارش درجا، گرافن به مونومر اضافه شده و به کمک شروع‌کننده مناسبی مثل تابش یا حرارت، به‌طور یکنواخت در زمینه پخش می‌شود و فرایند بسپارش به صورت درجا و هم‌زمان رخ می‌دهد. در این روش بین پلیمر و گرافن، پیوند شیمیایی ایجاد می‌شود. این پیوند باعث می‌شود دو جزء تقویت‌کننده به وجود آید که برای تولید نانوکامپوزیت مناسب است [۸] (شکل ۵).

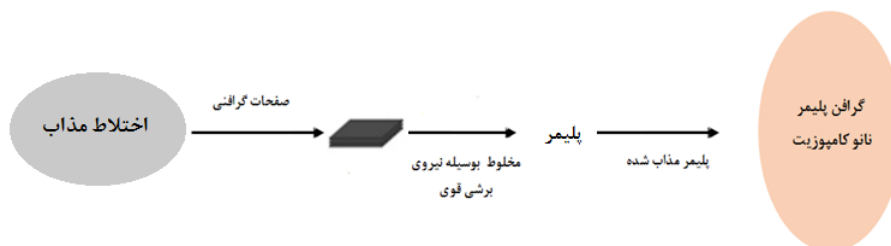
### ۳ خواص و کاربردهای نانوکامپوزیت پلیمری بر پایه گرافن در صنعت نفت

نانوپرکننده‌ها به منظور بهبود چندین خواص پلیمری

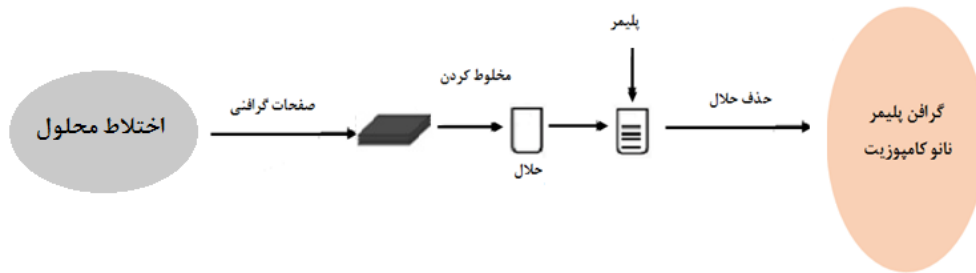
حجم زیادی از گرافن است. بنابراین رویکرد بالا به پایین بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد. روش لایه‌لایه کردن مکانیکی و شیمیایی از روش‌های اصلی برای تولید گرافن در حجم زیاد است. در روش لایه‌لایه کردن مکانیکی، با استفاده از امواج فراصوت یا جریان الکتریکی بر نیروی واندروالس بین ورقه‌های گرافیت یا مشتقاتش، غلبه کرده، با تضعیف پیوندهای واندروالسی و افزایش فاصله بین لایه‌ها، گرافن لایه‌ای تولید می‌شود. در روش شیمیایی، به کمک مواد شیمیایی گوناگون و قرارگیری این مواد در بین لایه‌های گرافیت یا مشتقاتش، فاصله بین ورقه‌های گرافیت افزایش یافته، در نهایت به کمک امواج فراصوت و کاهش اکسیدگرافیت، ورقه‌های گرافن تولید می‌شود [۳-۶].

پرکاربردترین روش برای سنتز اکسیدگرافن، استفاده از روش هامرز است. در این روش، گرافیت را در معرض اکسیدکننده‌های قوی مثل  $\text{KMnO}_4$ ،  $\text{NaNO}_3$  و  $\text{H}_2\text{SO}_4$  قرار می‌دهند و گروه‌های مختلف اکسیژنی بر روی گرافیت قرار گرفته، اکسیدگرافیت تولید می‌شود. سپس اکسیدگرافن به کمک فرایند امواج فراصوت اکسیدگرافیت و افزایش فاصله بین لایه‌های آن تشکیل می‌شود. در نهایت به منظور تولید گرافن می‌توان اکسیدگرافن را به کمک روش الکتریکی، گرمایی یا شیمیایی کاهش داد [۷].

یکی از چالش‌های اصلی برای تولید نانوکامپوزیت گرافن/پلیمر، پراکندگی مناسب گرافن در شبکه پلیمری است که به این منظور از سه روش پرکاربرد برای پراکندگی گرافن در شبکه پلیمری و تولید نانوکامپوزیت پلیمر/گرافن استفاده می‌شود که عبارتند از اختلاط مذاب، اختلاط محلول و بسپارش درجا. در صنعت، به منظور تهیه نانوکامپوزیت‌های گرافنی از روش اختلاط مذاب



شکل ۳ روش اختلاط مذاب برای سنتز نانوکامپوزیت گرافن/پلیمر



شکل ۴ روش اختلاط محلولی برای سنتز نانوکامپوزیت گرافن/پلیمر

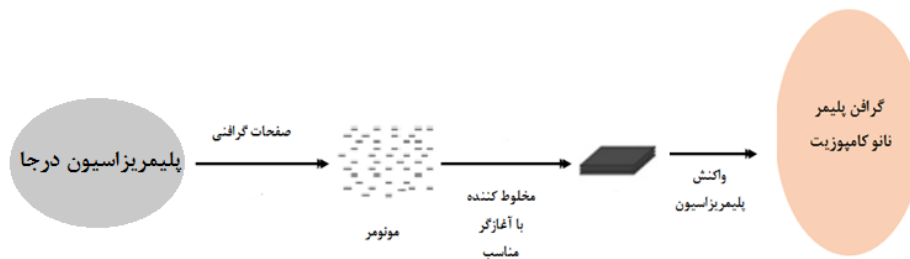
مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند. رسانایی الکتریکی پلیمرهای نانوکامپوزیت اخیراً بسیار مورد توجه دانشمندان قرار گرفته است.

شبکه پلیمری عایق است و زمانی که گرافن به‌عنوان پرکننده اضافه می‌شود، هدایت الکتریکی نانوکامپوزیت پلیمر گرافنی، به علت هدایت الکتریکی بالای گرافن فراهم می‌شود. هدایت الکتریکی کامپوزیت‌ها به عوامل مختلفی نظیر نسبت ظاهری (Aspect Ratio) گرافن، غلظت و تجمع پرکننده، روش‌های سنتز و گروه‌های عاملی بستگی دارد. گرافن دارای رسانایی بالا است، اما تولید آن در مقیاس زیاد از طریق لایه‌برداری مکانیکی محدود است. برای این منظور، اکسیدگرافن، به کار گرفته می‌شود، زیرا تولید آن در مقیاس وسیع، اقتصادی است. در مورد اکسیدگرافن، می‌توان گفت که کاهش اکسیدگرافن عایق باعث می‌شود گروه‌های فعال اکسیژن، حذف شده، هدایت الکتریکی آن بازگردد. بنابراین، اکسیدگرافن کاهش یافته، به‌عنوان پرکننده‌ای رسانا برای استفاده در کامپوزیت‌های پلیمری به کار گرفته

شامل فیزیکی و مکانیکی، زیستی، ممانعتی، الکتریکی، مغناطیسی و سطحی برای کاربردهای مختلف به خصوص صنایع نفت و گاز مورد توجه قرار گرفته‌اند. نانوپرکننده‌ها در مقایسه با پرکننده‌های معمولی از جمله الیاف شیشه، الیاف کربن و ورقه‌های چوبی دارای مساحت سطح ویژه بالاتر فعل و انفعالات قابل کنترل با شبکه پلیمری است. گرافن به‌عنوان نانوپرکننده برای شبکه‌های پلیمری به‌طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است، زیرا می‌تواند چندین ویژگی پلیمر را بهبود دهد. به‌علاوه این که گرافن نسبت به اکسیدگرافن (GO)، دارای سازگاری پایین‌تری با پلیمرهای آلی است، به این منظور برای کاربردهای گوناگون، اکسیدگرافن، کاهش یافته یا به کمک پلیمرهای آلی مختلف عامل‌دار شده مورد استفاده قرار می‌گیرد.

### ۳-۱ خواص فیزیکی

نانوکامپوزیت‌های پلیمری دارای خواص الکتریکی، مکانیکی، حرارتی و کاربردهای محیط‌زیستی هستند که



شکل ۵ روش بسپارش درجا برای سنتز نانوکامپوزیت گرافن/پلیمر

به منظور بررسی پراکندگی گرافن در شبکه پلیمری در تحقیق توسط کیم و همکارانش، روش‌های مختلف سنتز مانند اختلاط مذاب، اختلاط محلولی و بسپارش درجا در تولید کامپوزیت گرافن/پلی‌یورتان مورد استفاده قرار گرفت [۱۴]. آن‌ها نشان دادند که هر کدام از روش‌ها، پراکندگی متفاوتی را برای کامپوزیت فراهم می‌کنند. اثر پراکندگی گرافن به‌عنوان نانو افزودنی، با و بدون استفاده از آسیاب توپی به‌عنوان روشی برای بهبود پراکندگی و تأثیر آن بر خواص مکانیکی رزین اپوکسی مورد مطالعه قرار گرفت. هر چه پراکندگی گرافن در رزین اپوکسی بیشتر بود در نتیجه استحکام و مقاومت کششی بهتری هم مشاهده شد. در تحقیقی نانوکامپوزیت پلی‌پروپیلن/اکسیدگرافن سنتز شد و اثرات تقویتی ذرات اکسیدگرافن بر روی خواص مکانیکی و حرارتی پلیمر غیرقطبی پلی‌پروپیلن بررسی شد. استحکام مکانیکی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با بررسی رفتار مکانیکی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که افزودن ۰/۱، ۰/۳ و ۰/۵ درصد وزنی از اکسیدگرافن به شبکه پلی‌پروپیلن مدول یانگ را به ترتیب ۲۰، ۳۰ و ۳۴٪ و پایداری حرارتی را به ترتیب ۲، ۸ و ۱۲ درجه سانتی‌گراد نسبت به پروپیلن خالص افزایش نشان داده است [۱۵]. یاو و همکاران [۱۶] پراکندگی گرافن ورقه‌ورقه شده در رزین اپوکسی را بررسی کردند. آزمون میکروسکوپی نشان داد که نانو ورقه گرافن به خوبی در رزین اپوکسی پراکنده شده است. همچنین نتایج نشان داد که پیوند بین گرافن و رزین اپوکسی، نوع گرافن و پراکندگی آن تأثیر مهمی بر خواص مکانیکی کامپوزیت پلیمری دارد. سالوم و همکاران [۱۷] اثر سه نوع مختلف از گرافن شامل گرافن عامل‌دار شده به وسیله گروه‌های آمین و دو گرافن غیر عامل‌دار با اندازه‌های مختلف استفاده کردند و خواص چسبندگی و مکانیکی رزین اپوکسی را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج نشان داد که تمام نانوکامپوزیت‌ها دارای مدول یانگ بالاتری نسبت به رزین اپوکسی خالص هستند. الکسپلوس و همکاران [۱۸] کاربرد نانوقرص‌های (Nano Platelets) گرافن با غلظت و اندازه‌های مختلف را برای مطالعه عملکرد مکانیکی رزین اپوکسی مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها اپوکسی را با گروه هیدروکسیل، عامل‌دار کردند تا فعل و انفعالات بین رزین و گرافن را افزایش دهند. آن‌ها نشان دادند که نمونه ۰/۵ درصد وزنی از گرافن عامل‌دار

می‌شود. تحقیقات نشان داده که کاهش اکسیدگرافن و حذف گروه‌های فعال اکسیژن به روش شیمیایی، هدایت الکتریکی کم‌تری را نسبت به روش کاهش اکسیدگرافن با روش مکانیکی نشان داده است [۹]. کیم و همکاران [۱۰] به‌وسیله کاهش حرارتی و شیمیایی، ورقه‌های GO را تولید کردند و آن‌ها را در پلیمرهای پلی‌یورتان با سه روش اختلاط محلولی، بسپارش درجا و روش اختلاط مذاب، پراکنده کردند. نتایج نشان داد که برای پلی‌یورتان، مقدار ۰/۵ wt% از اکسیدگرافن کاهش یافته به وسیله گرما دارای هدایت الکتریکی بالاتری نسبت به اکسیدگرافن کاهش یافته به روش شیمیایی است. تأثیر مقادیر اکسیژن بر روی لایه‌های گرافن بر خواص الکتریکی نانوکامپوزیت‌های گرافن پلی‌متیل متاکریلات (PMMA) توسط ژانگ و همکاران [۱۱] مورد مطالعه قرار گرفت. افزایش مقدار اکسیژن لایه‌های گرافن منجر به افزایش نفوذ الکتریکی می‌شود. از سوی دیگر، مقدار اکسیژن کم‌تر در گرافن منجر به افزایش هدایت الکتریکی کامپوزیت PMMA می‌شود. در واقع، ساختار sp<sup>2</sup> گرافیتی در گرافن با حضور گروه‌های حاوی اکسیژن، تخریب شده، منجر به کاهش هدایت ذاتی گرافن می‌شود. خواص منحصر به فرد گرافن منجر به فراهم کردن ویژگی مکانیکی عالی در کامپوزیت‌های پلیمر/گرافن شده است. استحکام ذاتی و مدول الاستیک گرافن به ترتیب یک تراپاسکال و ۱۲۵ گیگاپاسکال است. اگر چه گرافن خالص دارای استحکام بالایی است اما دارای پراکندگی کمی در شبکه‌های پلیمری است. به همین دلیل، اکسیدگرافن معمولاً برای افزایش خواص مکانیکی نانوکامپوزیت گرافن/پلیمر به کار گرفته شده است، زیرا دارای خواص مکانیکی عالی و گروه‌های عاملی مختلف است که باعث پراکندگی مناسب گرافن در شبکه‌های پلیمری می‌شود. GO در ترکیب با پلیمرها می‌تواند خواص مکانیکی پلیمر خالص را به دلیل فعل و انفعالات بهتر بین شبکه پلیمری و صفحات گرافن بهبود بخشد [۱۲]. آتیف و همکاران [۱۳] اثر گرافن را بر خواص فیزیکی نانوکامپوزیت پلیمری از قبیل خواص حرارتی، الکتریکی و مکانیکی بررسی کردند. آن‌ها نشان دادند که افزودن مقدار کمی از گرافن به پلیمر می‌تواند خواص آن را بهبود دهد. به‌عنوان مثال چقرمگی شکستگی (Fracture Toughness)، به‌عنوان خاصیت مکانیکی ۱۳۱ درصد افزایش یافته بود. همچنین

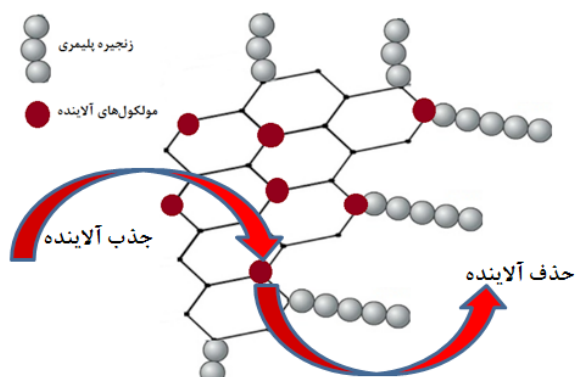
به اپوکسی، هدایت حرارتی (۳۶٪) نسبت به اپوکسی خالص افزایش یافت. علاوه بر این، مطالعات نشان داد که هدایت حرارتی کامپوزیت‌های اپوکسی/گرافن بیشتر از کامپوزیت‌های اپوکسی/نانولوله کربنی است. استفاده از پلیمرها به دلیل تخریب آن‌ها در دمای بالا محدود شده است. از این دیدگاه، افزودن گرافن و اکسیدگرافن عامل‌دار می‌تواند پایداری تخریب گرمایی پلیمرهای مختلف را بهبود بخشد [۲۳ و ۲۴]. در تحقیقی، رسانش حرارتی نانوکامپوزیت اپوکسی با استفاده از توپ‌های پلی‌متیل متاکریات (PMMA) با قطر ۲۰۰-۳۰۰ نانومتر که با گرافن کاهش یافته پوشش داده شده بود، بررسی شد. اندازه‌گیری‌های رسانش حرارتی نمونه‌های بالک از نانوکامپوزیت اپوکسی PMMA با پوشش گرافنی (GPMMA) نشان داد که اضافه کردن درصد وزنی GPMMA رسانش حرارتی را ۷ برابر افزایش می‌دهد [۲۵]. در پژوهشی، خواص مکانیکی، حرارتی و بازدارنده شعله کامپوزیت پایه اپوکسی با افزودن rGO، بررسی شد و نشان داده شد که قله انتشار گرما، انتشار گرمای کل و تولید دود، به ترتیب ۱۴،۳۴ و ۳۰٪ در مقایسه با رزین خالص کاهش می‌یابد [۲۶]. جدول آروش سنتز، نوع پلیمر و نانوپرکننده و خواص بهبود یافته نانوکامپوزیت گرافن/پلیمر را نشان می‌دهد. گرافن و مشتقات آن به‌طور گسترده در کاربردهای زیست‌محیطی و به‌خصوص تصفیه آب استفاده می‌شوند. همچنین، سینتیک جذب آلاینده‌ها بر روی گرافن به علت ساختار متخلخل، سریع‌تر از جاذب‌های سنتی است و می‌تواند به‌طور هم‌زمان آلاینده‌های مختلف را حذف کند. علاوه بر این، قیمت تولید پایین‌تر و میزان جذب با کارایی بالا منجر به فراهم شدن رقابت با سایر جاذب‌ها شده است. گرافن خالص، آب‌گریز است و نمی‌تواند در محلول‌های آبی پراکنده شود. بنابراین عملکرد آن در تصفیه آب محدود می‌شود. اکسیدگرافن و اکسیدگرافن کاهش یافته، شکل‌های دیگر گرافن هستند که آب دوست بوده، می‌توانند به راحتی سنتز شوند. بنابراین، آن‌ها می‌توانند برای کاربردهای محیطی مانند حذف آلاینده‌های آب استفاده شوند. اکسیدگرافن کاهش یافته بهتر از اکسیدگرافن در تصفیه آب عمل می‌کند؛ زیرا دارای مساحت سطح زیاد است و شامل بار منفی زیادی نمی‌شود، بنابراین به‌طور مؤثر می‌تواند برای از بین بردن ناخالصی‌های آنیونی از جمله رنگ‌های آنیونی، As(V)، As(III) و Cr(VI) استفاده

در ترکیب با رزین اپوکسی دارای استحکام بالاتری نسبت به اپوکسی خالص است. فریرا و همکاران [۱۹] اکسیدگرافن را با استفاده از هگزامتیلن دی‌آمین، عامل‌دار کرده و با اپوکسی مخلوط کردند. آن‌ها مشاهده کردند که اصلاح سطح اکسیدگرافن با آمین باعث بهبود سختی تا ۳۳٪ می‌شود. علاوه بر این، خواص مکانیکی شبکه پلیمری اپوکسی با مقادیر مختلف گرافن ۰، ۰/۵، ۱، ۲/۵، ۵ و ۱۰ درصد وزنی مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که تأثیر حضور نانوذرات گرافنی در ماتریس اپوکسی می‌تواند بر روی اندازه‌گیری خراش (Indentation Measurement) آن تأثیر بگذارد که برای تعیین سختی در مهندسی مکانیک مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۰]. بررسی‌ها نشان داد که خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های پلیمری به ساختار و خواص ذاتی گرافن (به‌عنوان پرکننده)، عامل‌دار کردن سطح آن، شبکه پلیمری و فرایند بسپارش بستگی دارد. در تحقیقی نانو صفحه‌های گرافیتی ورقه‌شده طی فرایند اختلاط در شبکه پلی پروپیلن قرار داده شد. نتایج نشان دادند که استفاده از ۲/۵ wt% از گرافن با پلی پروپیلن می‌تواند مدول یانگ و استحکام تسلیم را به ترتیب ۱۰۰ و ۶۰٪ بهبود دهد [۲۱]. در تحقیقی پراکندگی گرافن در اپوکسی برای بررسی خواص مکانیکی مورد مطالعه قرار داده شد. بر اساس نتایج با افزودن گرافن به میزان ۰/۳ درصد وزنی، مدول یانگ، استحکام کششی و چقرمگی شکست به ترتیب تا ۳۱، ۲۴ و ۲۹٪ افزایش می‌یابد [۲۲].

هدایت حرارتی بالای گرافن در دمای اتاق حدود  $3000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  است که به‌عنوان پرکننده در ترکیب با پلیمرها، باعث افزایش هدایت حرارتی و پایداری آن‌ها می‌شود. گرافن با ساختار دو بعدی، هدایت حرارتی بالاتری نسبت به CNT دارد و می‌تواند مقاومت حرارتی پایین‌تری را تأمین کند. مولفه‌های مختلف مانند جهت‌گیری، پراکندگی و نسبت ظاهری صفحات گرافن بر خواص حرارتی کامپوزیت تأثیر می‌گذارد. نانوقرص‌های گرافن لایه‌لایه شده Exfoliated (EGNPs) (Graphene Nano Platelets) با دو دسیل آمین مخلوط شده، در دمای  $80^\circ\text{C}$  قرار داده شد تا گرافن عامل‌دار آمینی تولید شود. سپس اپوکسی و گرافن عامل‌دار با آسیاب به‌طور همگن مخلوط شدند. نتایج نشان داد که هدایت حرارتی با افزایش غلظت EGNP افزایش می‌یابد. با افزودن ۲ wt% از EGNP

جدول ۱ خواص بهبود یافته نانوکامپوزیت گرافن/پلیمر

نوع پلیمر	پرکننده	روش سنتز	بهبود خواص
PVA	اکسیدگرافن کاهش- یافته RGO	اختلاط محلولی	استحکام کششی مدول یانگ
PMMA	گرافن مغناطیسی کیتوسان (CMG)	اختلاط درجا	مدول الاستیک افزایش در نمودار TG
PMMA	GO,GNP	اختلاط مذاب، ترکیب درجا	استحکام کششی مدول یانگ
پلی کربنات (PC)	ورق‌های گرافنی کاربردی (FGS)	اختلاط با فراورش مذاب	مدول یانگ
کیتوسان	گرافن خردشده سرمایشی	اختلاط محلولی	استحکام کششی
اپوکسی	گرافن گسترش یافته (پلیمر شده)	سانتریفیوژ	استحکام کششی یانگ مدول
پلی اتیلن چگالی بالا (HDPE)	گرافن گسترش یافته (پلیمر شده)	اختلاط با فراورش مذاب	استحکام کششی مدول یانگ
PVA	گرافن	اختلاط محلولی	مدول یانگ



شکل ۶ طرح‌واره حذف آلاینده‌های نفتی به کمک نانوکامپوزیت گرافن/پلیمر

شود. نانوکامپوزیت گرافنی به علت عملکرد خوب گرافن و مشتقات آن ظرفیت جذب عالی را نسبت به سایر جاذب‌های کربن‌دار از جمله نانولوله‌های کربنی نشان می‌دهد. گرافن، مشتقاتش و اکسیدگرافن عامل‌دار، توانایی بالایی در جذب یون‌های فلزات سنگین نشان می‌دهند زیرا اکسیدگرافن شامل گروه‌های فعال اکسیژنی است که فلزات سنگین/رنگ‌های کاتیونی را از محلول‌های آبی به وسیله فعل و انفعالات الکترواستاتیکی جذب می‌کند. همچنین آن‌ها می‌توانند با فعل و انفعالات مختلف، سموم، ترکیبات شیمیایی و نفت و روغن را حذف کنند (شکل ۶).

گرافن آلاینده‌ها را از طریق سه سازوکار عمده جذب می‌کند که عبارتند از فعل و انفعال الکترواستاتیک، انباشت  $\pi-\pi$  و فعل و انفعالات آب‌گریزی. آلاینده‌های کاتیونی می‌توانند بر روی GO از طریق سازوکار نوع اول یعنی فعل و انفعالات الکترواستاتیک جذب شوند.



استفاده شد. حذف این آلاینده‌ها به وسیله سازوکار فعل وانفعال  $\pi-\pi$  انجام شد. کامپوزیت کیتوسان مغناطیسی و اکسیدگرافن (MCGO) برای حذف رنگ آنیونی متیلن آبی از محلول آبی توسط فان و همکاران [۳۲] استفاده شد. مقدار جذب MCGO، اکسیدگرافن، کیتوسان مغناطیسی و غشاهای طبیعی کیتوسان به ترتیب ۹۵/۱۶، ۴۳/۵، ۶۰/۴، ۴۶/۲۳ میلی گرم بر گرم بود. حداکثر ظرفیت جذب متیلن آبی برای MCGO نشان داده شد. MCGO به عنوان بهترین جاذب دارای بازده جذب حدود ۸۰-۹۰٪ پس از پنج دوره احیا بود. این نانوکامپوزیت به علت خاصیت مغناطیسی، به عنوان جاذب می تواند به کمک میدان مغناطیسی جدا شود. همچنین می توان آن را به راحتی بازیافت کرد و به طور پیوسته مورد استفاده قرار داد. جذب رنگ متیلن آبی و رودامین B بر روی جذب هیدروژل اکسیدگرافن / پلی اتیلن ایمین (GO/PEI) مورد بررسی قرار داده شد. حضور پیوند هیدروژنی و فعل و انفعال الکترواستاتیک بین گروه های آمین PEI و اکسیدگرافن منجر به فعل وانفعال اکسیدگرافن و پلی اتیلن ایمین در هیدروژل می شود. نتایج نشان داد که ظرفیت جذب ۳۲۳ میلی گرم بر گرم و ۱۱۴ میلی گرم در گرم متیلن آبی و رودامین B به ترتیب است [۳۳]. ترکیب شیمیایی کیتوسان/اکسیدگرافیت (GO-Chm) برای جذب ۵ نوع رنگ آنیونی استفاده شد. بازده حذف رنگ در ۲۵، ۴۵ و ۶۵ °C به ترتیب ۳۹۱، ۴۰۱ و ۴۲۵ میلی گرم بر گرم بود. GO-CHM به ترتیب جذب و دفع بالا را در محیط اسید با pH برابر با ۳ و در محیط قلیایی با pH برابر با ۱۲ از خود نشان داد [۳۴]. ظرفیت جذب مس بر روی این جاذب قابلیت استفاده مجدد را نشان داد، زیرا بازده جذب GO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> مجدداً پس از پنج دوره جذب و دفع کم تر از ۵ درصد کاهش یافته بود. در مطالعه ای، نانوذرات مگنتیت (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) با استفاده از روش شیمیایی بر روی ورق اکسیدگرافن (GO) قرار گرفته، برای حذف آلاینده‌ها از محیط آبی استفاده شدند. نتایج نشان داد که افزایش غلظت نانوکامپوزیت، منجر به افزایش حذف مولکول های رنگی رودامین G 6 می شود [۳۵]. یکی دیگر از کاربردهای گرافن در ترکیب با پلیمرها افزایش خصوصیات ممانعتی در مقابل نفوذ گازها در اثر افزودن گرافن به شبکه پلیمری است. نفوذپذیری گاز می تواند در نانوکامپوزیت پلیمری نسبت به پلیمر

GO به دلیل داشتن گروه های حاوی اکسیژن، بار منفی دارد. بنابراین، آلاینده های کاتیونی مانند یون های فلز سنگین، رنگ های کاتیونی تمایل به اتصال به GO دارند. از سوی دیگر، GO و کامپوزیت های آن به دلیل دفع الکترواستاتیک بین بار منفی، گروه های حاوی اکسیژن را جذب نمی کنند. زو و همکارانش نشان دادند که جذب متیلن آبی (MB) به عنوان رنگ کاتیونی معمولی بالاتر از جذب رنگ آنیونی به وسیله GO است. بنابراین GO می تواند برای مقایسه کارایی حذف رنگ های کاتیونی و آنیونی مورد استفاده قرار گیرد [۲۷ و ۲۸]. رامشا و همکاران نشان دادند که استفاده از GO کاهش یافته می تواند باعث افزایش کارایی حذف رنگ های آنیونی شود. بنابراین کاهش GO یکی از راه حل های اصلی برای غلبه بر دفع الکترواستاتیک بین بارهای منفی است. علاوه بر این، آن ها همچنین ظرفیت جذب رنگ کاتیونی و آنیونی را بر روی GO مقایسه کردند [۲۹]. سازوکار جذب گرافن برای آلاینده ها از جمله حلقه های آروماتیک، فعل وانفعال  $\pi-\pi$  است. با این حال، سازوکار فعل وانفعال الکترواستاتیک برای آلاینده ها از جمله گروه های یونی نسبت به سازوکار فعل وانفعال  $\pi-\pi$  ترجیح داده شده است. یکی از سازوکارهای مهم در جاذب های گرافنی، فعل و انفعال آب گریزی بین زنجیره های آب گریز و ساختار گرافنی است. روغن ها و سایر آلاینده های آب گریز و آب دوست می توانند از طریق فعل و انفعال آب گریز بر روی سطح آب گریز گرافن جذب شوند. در محیط های بازی، حذف پروتون های گروه های کربوکسیل در GO سبب افزایش جذب می شود. یانگ و همکاران مشاهده کردند که جذب متیلن آبی (MB) به وسیله GO در pH بالاتر افزایش می یابد. علاوه بر این، هیدروژل های گرافنی با استفاده از اتصال نانومیله های a-FeOOH به ورقه های گرافنی تولید شدند. نتایج نشان داد که توانایی جذب برای Pb(II) و Cr(VI) به ترتیب برابر با مقدار ۳۷۳/۸ و ۱۳۹/۲ میلی گرم بر گرم بود [۳۰]. لی و همکاران [۳۱] حذف Co(II) را با ترکیب مگنتیت/اکسیدگرافن (M/GO) مورد بررسی قرار دادند. ظرفیت جذب Co(II) برای جذب M/GO برابر ۱۲/۹۸ میلی گرم بر گرم بود. M/GO به سرعت احیا شد و به عنوان جاذبی عالی برای جذب آلاینده های آلی از جمله آفت کش ها، حلال ها، روغن ها و رنگ های آلی



است. بر اساس نتایج، بیشترین حذف (حدود ۸۳/۶۵٪) برای نانوکامپوزیت آماده شده با ۲ درصد وزنی اکسیدگرافن ارائه شد. جدول ۲ نوع گاز، روش سنتز نانوکامپوزیت گرافن/پلیمر و بهبود نفوذپذیری گاز را در نانوکامپوزیت پلیمری بر پایه گرافن نشان می‌دهد.

### ۲-۳ خواص شیمیایی

یکی از بزرگ‌ترین چالش‌های صنعت نفت و گاز، خوردگی فلزات و آلیاژهای آن‌ها مانند آهن و آلومینیوم است که تأثیر عمده‌ای بر اقتصاد کشورهای صنعتی دارد. مولفه‌های زیست محیطی مانند رطوبت، اکسیژن، گوگرد، الکترولیت‌ها و غیره می‌توانند بر خوردگی تأثیر بگذارند. اکسایش فلزات و وجود اکسیژن، پروتون‌ها ( $H^+$ ) و آب باعث خوردگی می‌شود که حفاظت از خوردگی موضوع حیاتی و مهمی است. پوشش فلزات و آلیاژها، روشی کلیدی در کاهش خوردگی است. پوشش‌ها می‌توانند مقاومت یون را در فضای بین سطحی فلز/الکترولیت افزایش دهند و مانع از عبور اکسیژن و آب به عنوان عوامل اصلی خوردگی شوند. پلیمرهای رسانا

خالص کاهش یابد. تحقیقات [۳۶] نشان داده است که نسبت ظاهری بالا و مساحت سطح گرافن می‌تواند مسیر غیرمستقیم برای مولکول‌های گاز فراهم کرده خصوصیات ممانعت گاز را نسبت به پلیمر خالص افزایش دهد. پینتو و همکاران [۳۷] به بررسی مقاومت نفوذپذیری گاز اکسیژن و نیتروژن کامپوزیت ورقه‌های گرافن و پلی لاکتیک اسید پرداختند. آن‌ها نشان دادند که با مقدار ۰/۴ درصد وزنی از GO یا GNP، نفوذپذیری گاز اکسیژن و نیتروژن به ترتیب سه و چهار برابر کاهش می‌یابد. انواع مختلف گرافن تقویت شده با پلی یورتان با استفاده از روش‌های مختلف سنتز برای مطالعه نفوذپذیری گاز توسط کیم و همکاران [۳۸] بررسی شد. نتایج نشان داد که روش ترکیب محلول برای اکسیدگرافنی که با روش گرماکاهش یافته، در کاهش نفوذپذیری گاز بهتر از محلول بسپارش درجا است. همچنین در تحقیقی [۳۹] نانوکامپوزیت پلی سولفون (PSF)/اکسیدگرافن (GO) به عنوان غشایی برای حذف آرسنات از آب استفاده شد. نتایج نشان داد که زاویه تماس با توجه به گروه‌های عاملی آب‌دوست بر روی سطح گرافن افزایش یافته

جدول ۲ بهبود نفوذپذیری گاز در نانوکامپوزیت گرافن/پلیمر

پلیمر	روش سنتز	نوع گاز	مقادیر بهبود یافته نفوذپذیری
پلی لاکتیک اسید (PLA) / نانورقه‌های اکسیدگرافن (GONS)	ترکیب محلول	O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>	۴۵.۶۸
پلی استایرن (PS) / گرافن	ترکیب محلول	O <sub>2</sub>	۶۱
پلی متیل متاکریلات (PMMA) / اکسیدگرافن	ترکیب محلول	O <sub>2</sub>	۵۰
پلی اتیلن ترفتالات (PET) / نانوذرات گرافنی (GNP)	اختلاط مذاب	O <sub>2</sub>	۹۹
پلی پروپیلن (PP) / نانوذرات گرافنی (GNP)	اختلاط مذاب	O <sub>2</sub>	۲۰
پلی اتیلن ایمید (PEI) / اکسیدگرافن کاهش یافته (RGO)	اختلاط درجا	H <sub>2</sub>	۸۶
PS / اکسیدگرافن	اختلاط درجا	O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	۲۵.۵۹
Polyacrylonitrile (PAN) / گرافیت گسترش یافته	اختلاط درجا	O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	۹۲

افزودن نانوپرکننده، خواص ممانعتی عالی را نشان می‌دهد. با استفاده از پوشش‌های پلی‌استایرن (PS) / گرافن، نفوذ  $O_2$  کاهش می‌یابد و خواص ممانعت از خوردگی را می‌توان به دست آورد. همچنین نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین با گرافن برای پوشش بر روی فولاد مورد بررسی قرار گرفت. این نانوکامپوزیت خواص ضد خوردگی بهتری را برای  $O_2$  و  $H_2O$  به عنوان دو عامل مهم خوردگی از پلی‌آنیلین خالص نشان داد. در تحقیقی، نوعی آمین در ترکیب با اکسید گرافن قرار داده شد و به عنوان نانوپرکننده در ترکیب با پلیمر پلی‌وینیلیدن فلورید (PVDF) به عنوان عامل ضد پوشش مورد بررسی قرار گرفت. نانوکامپوزیت دارای خاصیت ترشدهگی (Wettability)، استحکام مکانیکی، خاصیت ضد خوردگی و نفوذپذیری بالاتری نسبت به PVDF خالص بود. نانوکامپوزیت با پرکننده ۰/۴ درصد وزنی باعث ۳۰۶ درصد افزایش درمدول کششی در مقایسه با PVDF خالص شده بود. همچنین این نانوکامپوزیت دارای بالاترین قابلیت محافظت از خوردگی در محیط‌های خورنده تا ۵۱/۱۶٪ بود [۴۵]. اثر گرافن اصلاح شده با سیلان بر کارایی پوشش‌های ضد خوردگی نانوکامپوزیتی با استفاده از پوشش‌های اپوکسی حاوی اکسید گرافن (GO) و اصلاح شده با آمینوسیلان (A-GO) با مقادیر مختلف وزنی نشان داد که اضافه کردن ۰/۱ درصد وزنی A-GO به اپوکسی می‌تواند عملکرد خوردگی را بهبود بخشد. افزایش مقدار A-GO منجر به کاهش خواص ممانعت خوردگی به دلیل تجمع نانورقه‌ها در شبکه پلیمر می‌شود [۴۶]. جدول ۳ انواع کاربردهای نانوکامپوزیت‌های گرافن/پلیمر مورد استفاده در صنعت نفت را نشان می‌دهد.

#### ۴ نتیجه‌گیری

در این مطالعه روش‌هایی برای سنتز گرافن، اکسید گرافن و نانوکامپوزیت گرافن/پلیمر بیان شد و پتانسیل استفاده از گرافن به عنوان نانوپرکننده در شبکه پلیمری توضیح داده شد. با توجه به مطالعات صورت گرفته، پلیمرها و کامپوزیت‌های آن به‌طور گسترده در زمینه‌های مختلف استفاده می‌شوند. در سال‌های اخیر با ورود نانوفناوری، مزایای فراوانی در صنعت نفت و گاز به دست آمده است. بهبود خصوصیات کامپوزیت‌های پلیمری نسبت به پلیمرهای خالص از طریق افزودن گرافن به عنوان نانوپرکننده توجه زیادی را در صنعت نفت و گاز به

شامل پلی‌آنیلین، پلی‌پیرول، پلی‌تیوفن و مشتقات آن‌ها و پوشش‌های آلی یا رنگ‌ها مانند وینیل، اپوکسی، پلی‌وینیل بوتیل، پلی‌یورتان اکریلیک، پلی‌اتیلن به عنوان موادی هستند که می‌توانند از خوردگی فلزی محافظت کنند. با این حال، هنوز پلیمرها در مقابل یون‌های خورنده و آب، نفوذپذیر هستند. استفاده از مواد نانومقیاس به عنوان پرکننده در پلیمرها می‌تواند به‌طور معنی‌داری طول عمر و خصوصیات ممانعتی پوشش‌های پلیمری آلی را بهبود بخشد. گرافن به عنوان نانوپرکننده با نفوذپذیری بالا به گازها، مقاومت در برابر اکسایش، انعطاف‌پذیری و ویژگی‌های پایداری ترمودینامیکی بر روی بستر فلزی رشد می‌کند و به عنوان ضد خوردگی ایده‌آل برای فلزات عمل می‌کند. افزودن گرافن به عایق پلیمری منجر به طولانی شدن مسیر عبور گاز یا مایعات به علت مسیر پرپیچ و خم، از خوردگی فلزات جلوگیری می‌کند. بنابراین، اضافه کردن گرافن به ماتریس پلیمری می‌تواند از خوردگی لوله‌های فولادی گاز طبیعی بکاهد [۴۰ و ۴۱]. در مطالعه‌ای [۴۲]، نانوکامپوزیت پلی‌آنیلین (PANI) / گرافن (PAGCs) برای محافظت در برابر خوردگی فولاد استفاده شد. نتایج نشان داد که با افزودن نانوپرکننده، مسیر نفوذ گاز به علت وجود مسیرهای پرپیچ و خم افزایش یافته، دسترسی  $H_2O$  و  $O_2$  به بستر فلزی کاهش می‌یابد که منجر به کاهش میزان خوردگی می‌شود. در مقاله‌ای مروری [۴۳] پیشرفت‌های اخیر در کاربردهای مختلف از جمله ذخیره انرژی، صرفه‌جویی در انرژی و پوشش‌های ضد خوردگی مورد مطالعه قرار گرفته است. نانوکامپوزیت‌های پلیمری خصوصیات فیزیکی-شیمیایی خاصی را نشان می‌دهند که پلیمر خالص نمی‌تواند به تنهایی چنین نتایجی را نشان دهد. گرافن ورقه‌ورقه شده الکتروشیمیایی به عنوان افزودنی با پلی‌یورتان (PU) و اپوکسی به کار گرفته شد. نتایج نشان داد که مقدار ۱٪ گرافن به میزان قابل توجهی خوردگی را برای بسترهای مس و فولاد کاهش می‌دهد.

پوره‌اشم و همکاران [۴۴]، به منظور افزایش قابلیت ضد خوردگی GO به عنوان نانوپرکننده در شبکه اپوکسی، سطح ورق GO را با دو نوع سیلان عامل‌دار کردند. نتایج نشان داد که زاویه تماس آب در پوشش‌های اپوکسی و پیوستن پوشش بر روی فلز با استفاده از این سیلان‌ها افزایش می‌یابد. نانوکامپوزیت‌های تولید شده به دلیل مسیر طولانی انتشار مواد خورنده در شبکه اپوکسی در نتیجه

جدول ۳ انواع کاربردهای نانوکامپوزیت پلیمری بر پایه گرافن در صنعت نفت

کاربرد	پرکننده	پلیمر
حسگرهای حلال	اکسیدگرافن	سلولز
حسگر	اکسیدگرافن کاهش یافته	پلی ایمید
جذب سطحی	اکسیدگرافن	پلی آمیدوآمین
جذب سطحی	اکسیدگرافن	اکسید آهن / کیتوسان
ممانعت از گاز	اکسیدگرافن	پلی یورتان
کاربردهای قطع آب	گرافن	ژل‌های پلیمری

و مواد ضدخوردگی همچنین به عنوان، جداکننده آب و نفت، حذف آلودگی‌های آلی و رنگی از محیط نسبت به پلیمرهای خالص دارد.

خود اختصاص داده است. بررسی مقالات نشان داد که نانوکامپوزیت گرافن/پلیمر عملکرد بهتری در کاربردهای مختلف نفت و گاز مثل کاتالیست‌ها، جاذب‌ها، پوشش‌ها

## مراجع

1. Silvestre J., Silvestre N., De Brito., Polymer Nanocomposites for Structural Applications: Recent Trends and New Perspectives, *J. Mechanics of Advanced Materials and Structures*. 1,1263-77, **2016**.
2. Xu S., Habib A. H., Pickel A. D., McHenry M. E., Magnetic Nanoparticle-Based Solder Composites for Electronic Packaging Applications, *J. Progress in Materials Science*. 1;67, 95-160, **2015**.
3. Kosynkin D. V., Higginbotham A. L., Sinitskii A., Lomeda J. R., Dimiev A., Price B. K., Tour J. M., Longitudinal Unzipping of Carbon Nanotubes to form Graphene Nanoribbons, *Nature*. 458, 872–876, **2009**.
4. Saqib S. S., Ruoyu Z., Jin Z., Graphene Synthesis&58; a Review. *Materials Science-Poland*, 33, 566-78, **2015** .
5. Hassani S. S., Samiee L., Ghasemy E., Rashidi A., Ganjali M. R., Tasharofi S., Porous Nitrogen-Doped Graphene Prepared Through Pyrolysis of Ammonium Acetate as an Efficient or Nanocatalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43, 15941-15951, **2018**.
6. Hassani S. S., Ganjali M. R., Samiee L., Rashidi A. M., Tasharofi S., Yadegari A., Shoghi F., Martel R., Comparative Study of Various Types of Metal-Free N and S Co-Doped Porous Graphene for High Performance Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Solution, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 7, 4565-4579, **2018**.
7. Potts J. R., Dreyer D. R., Bielawski CW., Ruoff RS., Graphene-based Polymer Nanocomposites, *Polymer*. 52: 5–25, **2011**.
8. Kim H., Abdala A. A., Macosko C. W., Graphene/Polymer Nanocomposites, *J. Macromolecules*, 43, 6515–6530, 2010.
9. Galpaya D., Wang M., Liu M., Motta N., Waclawik ER., Yan C., Recent Advances in Fabrication and Characterization of Graphene-Polymer Nanocomposites, *Graphene*. 1, 30-49, **2012**.
10. Kim H., Miura Y and C., W Macosko., “Graphene/ Poly- Urethane Nanocomposites for Improved Gas Barrier and Electrical Conductivity,” *Chemistry of Materials*. 22, 11, 3441-3450, **2010**.
11. Zhang H. B., Zheng W. G., Yan Q., Jiang Z. G., Yu Z. Z., The Effect of Surface Chemistry of Graphene on Rheological and Electrical Properties of Polymethylmethacrylate Composites, *Carbon*, 50, 14, 5117-5125, **2012**.
12. Rafiee M. A., Rafiee J., Srivastava I., Wang Z., Song H., Yu Z. Z., Koratkar N., Fracture and Fatigue in Graphene Nanocomposite, *Small*. 6, 179- 183, **2010**.
13. Atif R., Shyha I., Inam F., Mechanical, Thermal, and Electrical Properties of Graphene-Epoxy Nanocomposites—A Review, *Polymers*. 8, 281, **2016**.
14. Kim H., Miura Y., Macosko CW., Graphene/Polyurethane Nanocomposites for Improved Gas Barrier and Electrical Conductivity, *J. Chemistry of Materials*. 22, 3441–3450, **2010**.
15. Gharebiglou M., Izadkhah M. S., Erfan Niya H., Entezami A. A., Improving the Mechanical and Thermal Properties of Chemically Modified Graphene Oxide/ Polypropylene Nanocomposite, *Modares Mechanical Engineering*. 16, 196-206, **2016**.
16. Yao H., Hawkins S. A., Sue H. J., Preparation of Epoxy Nanocomposites Containing Well-Dispersed Graphene Nanosheets, *Composites Science and Technology*. 146, 161–168, **2017**.
17. Salom C., Prolongo M. G., Toribio A., Martínez-Martínez A. J., de Cárcer I. A., Prolongo S. G., Mechanical Properties and Adhesive Behavior of Epoxy-Graphene Nanocomposites, *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 44, 119–125, **2018**.
18. Alexopoulos N. D., Paragkamian Z., Poulin P., Kourkoulis S. K., Fracture Related Mechanical Properties of Low and High Graphene Reinforcement of Epoxy Nanocomposites, *J. Composites Science and Technology*. 150, 194–204, **2017**.
19. Ferreira F. V., Brito F. S., Franceschi W., Simonetti E. A., Cividanes L. S., Chipara M., Lozano K., Functionalized Graphene Oxide as Reinforcement in Epoxy Based Nanocomposites, *J. Surfaces and Interfaces*. 10,

- 100–109, **2018**.
20. Tarfaoui M., Lafdi K., Beloufa I., Daloia D., Muhsan A., Effect of Graphene Nano-Additives on the Local Mechanical Behavior of Derived Polymer Nanocomposites, *J. Polymers*. 10, 667, **2018**.
21. Atif R., Shyha I., Inam F., "The Degradation of Mechanical Properties Due to Stress Concentration Caused by Retained Acetone in Epoxy Nanocomposites", *J. RSC Advances*. 6, 34188-34197, **2016**.
22. Torkelson. JM, Wakabayashi. K, Inventors; Northwestern University, Assignee. Polymer-Graphite Nanocomposites Via Solid-State Shear Pulverization. United States Patent US 7,906, 053, **2011**.
23. Chatterjee S., Wang J. W., Kuo W. S., Tai N. H., Salzmann C., Li W. L., Hollertz R., Nüesch FA., Chu BT., Mechanical Reinforcement and Thermal Conductivity in Expanded Graphene Nanoplatelets Reinforced Epoxy Composites, *J. Chemical Physics Letters*. 531, 6-10, **2012**.
24. Qi B., Lu S. R., Xiao X. E., Pan L. L., Tan F. Z., Yu J. H., Enhanced Thermal and Mechanical Properties of Epoxy Composites by Mixing Thermotropic Liquid Crystalline Epoxy Grafted Graphene Oxide, *J. Express Polym Lett*. 8, 467–479, **2014**.
25. Eksik O., Bartolucci S. F., Gupta T., Fard H., Borca-Tasciuc., Koratkar N., A Novel Approach to Enhance the Thermal Conductivity of Epoxy Nanocomposites Using Graphene Core–Shell Additives, *J. Carbon*. 101, 239-244, **2016**.
26. Feng Y., He C., Wen Y., Ye Y., Zhou X., Xie X., Mai Y. W., Improving Thermal and Flame Retardant Properties of Epoxy Resin by Functionalized Graphene Containing Phosphorous, Nitrogen and Silicon elements. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 103, 74-83, **2017**.
27. Zhao G., Wen T., Chen C., Wang X., Synthesis of Graphene-Based Nanomaterials and Their Application in Energy-Related and Environmental-Related Areas, *J. RSC Adv*. 2, 9286–9303, **2012**.
28. Perreault F., De Faria A. F., Elimelech M., Environmental Applications of Graphene-Based Nanomaterials, *J. Chemical Society Reviews*. 44, 5861–5896, **2015**.
29. Ramesha G. K., Kumara A. V., Muralidhara H. B., Sampath S., Graphene and Graphene Oxide as Effective Adsorbents Toward Anionic and Cationic Dyes, *Journal of Colloid and, Interface Sci*. 361, 270–277, **2011**.
30. Yang S. T., Chen S., Chang Y., Cao A., Liu Y., Wang H., Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Graphene Oxide, *Journal of Colloid Interface Sci*. 359, 24–29, **2011**.
31. Liu M., Chen C., Hu J., Wu X., Wang X., Synthesis of Magnetite/Graphene Oxide Composite and Application for Cobalt (II) Removal, *The Journal of Physical Chemistry C*. 115, 25234–25240, **2011**.
32. Fan L., Luo C., Li X., Lu F., Qiu H., Sun M., Fabrication of Novel Magnetic Chitosan Grafted with Graphene Oxide to Enhance Adsorption Properties for Methyl blue, *Journal of Hazardous Materials*. 215–216, 272–279, **2012**.
33. Guo H., Jiao T., Zhang Q., Guo W., Peng Q., Yan X., Preparation of Graphene Oxide-Based Hydrogels as Efficient dye Adsorbents for Wastewater Treatment, *Nanoscale Res. Lett*. 10, 1–10, **2015**.
34. Travlou N. A., Kyzas G. Z., Lazaridis N. K., Deliyanni E. A., Functionalization of Graphite Oxide with Magnetic Chitosan for the Preparation of a Nanocomposite Dye Adsorbent, *Langmuir*. 29, 1657–1668, **2013**.
35. Mishra A., Study of Organic Pollutant Removal Capacity for Magnetite@ Graphene Oxide Nanocomposites, *J. Vacuum*., 524-529, **2018**.
36. Song S. H., Jeong H. K., Kang Y. G., Cho C. T., Physical and Thermal Properties of Acid-Graphite/Styrene-Butadiene-rubber Nanocomposites, *Korean Journal of Chemical Engineering*. 27, 1296-1300, **2010**.
37. Pinto A. M., Cabral J., Tanaka D. A., Mendes A. M., Magalhaes F.D., Effect of Incorporation of Graphene Oxide and Graphene Nanoplatelets on Mechanical and Gas Permeability Properties of Poly (lactic Acid) Films, *Polymer International*. 62, 33-40, **2013**.
38. Kim H., Miura Y., Macosko C.W., Graphene/Poly-

- urethane Nanocomposites for Improved Gas Barrier and Electrical Conductivity, *Chemistry of Materials*. 22, 3441-3450, **2010**.
39. Rezaee R., Nasser S., Mahvi A.H., Nabizadeh R., Mousavi S. A., Rashidi A., Jafari A., Nazmara S., Fabrication and Characterization of a Polysulfone-Graphene Oxide Nanocomposite Membrane for Arsenate Rejection from Water, *Journal of Environmental Health Science and Engineering*. 13, 61, **2015**
40. Hu R. G., Zhang S., Bu J. F., Lin C. J., Song G. L., Recent Progress in Corrosion Protection of Magnesium Alloys by Organic Coatings, *Progress in Organic Coatings*. 73, 129–141, **2012**.
41. Bayram T. C., Orbey N., Adhikari R. Y., Tuominen M., FP-Based Formulations as Protective coatings in Oil/Gas Pipelines. *Progress in Organic Coatings*. 88, 54-63, **2015**.
42. Chang C. H., Huang T. C., Peng C. W., Yeh T. C., Lu H. I., Hung W. I., Weng C. J., Yang T.I., Yeh J. M., Novel Anticorrosion Coatings Prepared from Polyaniline/Graphene Composites. *Carbon*. 50, 5044–5051, **2012**.
43. Dutta D., Nataria Fitri Ganda A., Chih J. K., Huang C. C., Tseng C. J., Su C. Y., Revisiting Graphene-Polymer Nanocomposite for Enhancing Anti-Corrosion Performance: A New Insight Into Interface Chemistry and Diffusion Model, *Nanoscale*, 26, 1-36, **2018**.
44. Pourhashem S., Vaezi M. R., Rashidi A., Bagherzadeh M. R., Distinctive Roles of Silane Coupling Agents on the Corrosion Inhibition Performance of Graphene Oxide in Epoxy Coatings. *Progress in Organic Coatings*. 111, 47–56, **2017**.
45. Jing C.S., Polyvinylidene Flouride/Graphene Oxide Nanocomposite as Anti-Corrosion Coating in Natural Gas Steel Pipelines, Thesis PhD - Universiti Teknologi Malaysia, **2017**.
46. Pourhashem S., Rashidi A., Vaezi M. R., Bagherzadeh M. R., Excellent corrosion Protection Performance of Epoxy Composite Coatings Filled with Amino-Silane Functionalized Graphene Oxide. *Surface and Coatings Technology*. 317, 1–9, **2017**.