

واژه‌های کلیدی:

نانوکامپوزیت

گرافن

پلی اتیلن

شناسایی ریز ساختار و بررسی خواص فیزیکی مکانیکی، الکتریکی، حرارتی و رفتار رئولوژیکی نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلن بر پایه گرافن

بهروز جعفری، شکوفه حکیم*، محمد رضوی نوری

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

چکیده ...

گرافن متشکل از ساختار تک لایه‌ای از اتم‌های کربن است که در شبکه‌ای شش ضلعی به هم متصل شده‌اند و کشف آن در سال ۲۰۰۴ اتفاق افتاد. به دنبال این کشف، ساخت محصولات از صفحات گرافن اصلاح شده با روش‌های جدید تاکنون توسعه یافته است. اخیراً به علت خواص چشمگیر گرافن در مقادیر کم، در مقیاس صنعتی و آزمایشگاهی از آن استفاده شده است. همچنین نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلنی حاوی گرافن با ترکیب درصدهای متفاوت از این نانو ذره ساخته شده است. افزودن گرافن سبب بهبود قابل توجه خواص مکانیکی، الکتریکی و حرارتی پلی اتیلن‌ها شده که این نانوکامپوزیت‌ها را برای کاربردهای گوناگون مناسب می‌سازد. این مقاله در مورد نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلنی حاوی گرافن با روش ساخت گوناگون شامل روش بین لایه‌ای، پلیمر شدن درجا، روش سل ژل و اختلاط مستقیم بحث می‌کند. همچنین در ادامه به کاربردهای این نانوکامپوزیت‌ها در شاخه‌های متفاوتی مانند بسته‌بندی، خودروسازی، حسگرها، مواد وابسته به نیروی مغناطیس، لایه‌های نیمه‌هادی در کابل‌های ولتاژ بالا، محافظت در برابر تداخل امواج الکترومغناطیس و تخلیه الکترواستاتیکی اشاره شده است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

S.hakim@ippi.ac.ir

۱ مقدمه

روشی مناسب برای حل مشکلات ذکر شده است [۲]. پس از گذشت تقریباً یک دهه از اولین کاربردهای ذرات نانو در علم مواد کامپوزیت، امروزه این گونه از مواد، کاربرد گسترده‌ای در تحقیقات و صنعت پیدا کرده‌اند. این مواد خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فردی از خود نشان می‌دهند به نحوی که به طور مثال در کامپوزیت‌ها گاهی اوقات با مقادیر بسیار کم (مانند ۱ تا ۵ درصد وزنی کل ترکیب) خواص بسیار بهتری نسبت به کامپوزیت‌های با ۲۰ تا ۳۰ درصد وزنی ذرات پرکننده در اندازه میکرومتری از خود نشان می‌دهند [۳]. در این راستا نانوکامپوزیت‌های برپایه گرافن یکی از شاخه‌های مهم در علم نانو را تشکیل می‌دهند. گرافن، صفحه‌ای تک لایه ای از اتم کربن است که دارای ساختار شش ضلعی و مشبک است و خواص منحصر به فردی مانند اثر کوانتوم هال (QHE)، مساحت سطح بالا ($2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)، شفافیت خوب ($\sim 97.7\%$)، مدول یانگ بالا ($\sim 1 \text{ TPa}$) و هدایت الکتریکی عالی ($3000-5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) دارد [۴].

نانوکامپوزیت‌های پلی‌اتیلنی بر پایه گرافن خواص مکانیکی، حرارتی و الکتریکی بالا، ممانعت در عبور گازها و تأخیر در روشن شدن شعله در مقابل پلیمر خام را بروز می‌دهند [۵-۶]. همچنین گزارش شده است که این نانوکامپوزیت‌ها خواص مکانیکی و الکتریکی بهتری نسبت به نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با خاک رس و دیگر پرکننده‌های کربنی دارند. جدول ۱ مقایسه خواص مکانیکی، حرارتی و الکتریکی گرافن با نانولوله‌های کربنی (CNT)، نانو ذرات فولاد و پلیمرها را نشان می‌دهد [۷]. اگرچه نانو لوله‌های کربنی ممکن است خواص مکانیکی بهتری نسبت به گرافن نشان دهند ولی از لحاظ هدایت الکتریکی و حرارتی، گرافن خواص بهتری نسبت به نانو لوله‌های

پلی‌اولفین‌ها خانواده بسیار بزرگی از مواد پلاستیکی را تشکیل می‌دهند. این مواد شامل پلی‌اتیلن (PE)، پلی‌پروپیلن (PP) و موادی خاص مانند الاستومر اتیلن-پروپیلن و پلی‌۱-بوتن هستند. پلی‌اولفین‌ها به‌ویژه پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن در جهان بیشترین مصرف را نسبت به تولید دارند. خواص برجسته پلی‌اولفین‌ها مانند قیمت مناسب، قابلیت بازیافت، فرایندپذیری خوب، غیرسمی بودن، زیست‌سازگاری و هزینه تولید پایین باعث حجم انبوه استفاده از آن شده است [۱]. تخمین زده شده که بیش از ۶۰٪ از محصولات پلی‌الفین (PE و PP) به شکل ترکیب، به بازار جهانی معرفی شده است. در حالی که تنها حدود ۲۳٪ از حجم دیگر گرما نرم‌ها (Thermoplastic) به صورت ترکیب مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱]. این پلیمرها ساده‌ترین مواد در بین پلیمرهای مورد مطالعه هستند و کاربردهای فراوانی در کاشتنی‌های ارتوپدی (Orthopedic Implants)، قطعات خودرو، کالاهای مصرفی، بسته‌بندی مواد غذایی، تجهیزات با دوام و ماشین‌آلات صنعتی دارند. از طرفی برخی محدودیت‌ها در پلی‌اتیلن مانند خواص مکانیکی پایین، سختی پایین، مقاومت کم در برابر سایش، خواص نوری ضعیف و به همین ترتیب در PP، مقاومت کم در برابر ضربه در دماهای پایین، جمع‌شدگی زیاد (Shrinkage) و سفتی نسبتاً کم، باعث جایگزینی پلیمرهای مهندسی با آن‌ها شده است [۱]. امروزه در بسیاری از کاربردهای مهندسی، تلفیق خواص، مواد نیاز است و امکان استفاده از یک نوع ماده که همه خواص مورد نظر را برآورده سازد، وجود ندارد. افزودن نانو ذرات به بستر پلیمری که برای اولین بار توسط شرکت تویوتا (Toyota Company) انجام شد

جدول ۱ خواص مربوط به گرافن، نانولوله‌های کربنی، نانو فولاد و پلیمرها [۷].

مواد	استحکام کششی	هدایت حرارتی در دمای اتاق (W/mK)	هدایت الکتریکی (S/m)
گرافن	$130 \pm 10 \text{ GPa}$	$(5/30 \pm 0/48) \times 10^3$ تا $(4/84 \pm 0/44) \times 10^3$	۷۲۰۰
نانو لوله‌های کربنی	$60-150 \text{ GPa}$	۳۵۰۰	۳۰۰۰-۴۰۰۰
نانو فولاد	1769 MPa	۵-۶	$1/35 \times 10^6$
پلاستیک (پلی اتیلن سنگین)	$18-20 \text{ MPa}$	$0/46-0/52$	عایق
لاستیک طبیعی	$20-30 \text{ MPa}$	$0/13-1/42$	عایق
الیاف (کولار)	3620 MPa	$0/04$	عایق

و مکانیکی در بستر پلیمری پخش می‌شوند [۹]. روش شیمیایی: این روش که به پلیمرشدن درجا (In situ Polymerization) نام‌گذاری شده است، شامل پلیمرشدن مونومرها با نانوصفحات به صورت درجا است. طی این روش، شروع پلیمرشدن همراه با گرما، شروع‌کننده آلی یا کاتالیزور است و زنجیرهای پلیمری در بین صفحات پرکننده نانویی تشکیل می‌شوند.

روش مکانیکی: این روش شامل اختلاط مستقیم پلیمرها با نانو صفحات از طریق اختلاط به روش فراورش محلولی در حلال مناسب یا اختلاط به روش فراورش مذاب در سرعت برشی بالا است. در این روش پلیمر و نانو صفحات هر کدام به‌طور جداگانه در حلال مناسب حل شده، سپس دو محلول به هم اضافه می‌شوند و حلال آن جدا می‌شود.

۲-۲ پلیمرشدن درجا

در این روش نانو پرکننده‌ها درون محلول مونومری یا پلیمری پخش می‌شوند و با روش‌های استاندارد، واکنش پلیمرشدن انجام می‌شود. این روش نیازمند اصلاح شیمیایی روی سطح نانو پرکننده‌ها و استفاده از واکنش‌های پیچیده پلیمرشدن است [۹].

۲-۳ روش سل ژل (Sol-gel)

روش سل ژل جزء روش‌های پایین به بالا (Bottom-up) است. در این روش ابتدا نانو ذرات در محلول مونومری پخش می‌شوند و طی فرایند پلیمرشدن، اتصالات عرضی و شبکه‌های سه بعدی بین پلیمر و نانو ذرات شکل می‌گیرد و به دنبال آن فرایند آبکافت (Hydrolysis) انجام می‌شود [۱۰]. روش‌های تهیه نانو کامپوزیت‌های پلیمری که در بالا ذکر شد با واکنش‌های شیمیایی پیچیده و فرایندهای پلیمرشدن انجام می‌شود و از طرفی نانو پرکننده‌ها با عامل‌های شیمیایی مختلف اصلاح می‌شوند. این روش‌ها نیازمند تجهیزات و امکانات آزمایشگاهی و تخصص در تهیه است. به دلیل مشکلات شیمیایی دفع زباله، استفاده از این روش‌ها در مقیاس صنعتی مناسب نیست. ساده‌ترین روش پخش نانوذرات غیر آلی در بستر پلیمری بدون اصلاح سطح یا واکنش‌های شیمیایی پیچیده، روش اختلاط مستقیم است.

۲-۴ اختلاط مستقیم

این روش از جمله روش‌های بالا به پایین ساخت نانو کامپوزیت‌های پلیمری است که شامل شکست

کربنی دارد [۵]. خواص فیزیکی شیمیایی نانو کامپوزیت‌ها وابسته به توزیع لایه‌های گرافن در بستر پلیمری و برقراری پیوندهای بین سطحی، بین لایه‌های گرافن و بستر پلیمری است. گرافن خالص با پلیمر آلی سازگاری مناسبی ندارد و نانو کامپوزیت‌های همگنی را تشکیل نمی‌دهد ولی در عوض صفحه‌های گرافن اکسید (GO) با پلیمرهای آلی بسیار سازگارند و باعث تشکیل نانو کامپوزیت‌های همگن با خواص عالی می‌شوند [۶]. بر خلاف گرافن، گرافن اکسید عایق الکتریکی است.

این مقاله مروری بر نانو کامپوزیت‌های پلی اتیلنی تقویت شده با استفاده از نانو صفحات گرافن دارد. در ابتدا روش‌های تهیه نانو کامپوزیت‌های پلیمری مطرح می‌شود و در ادامه به بررسی خواص مکانیکی، ریزساختار، خواص الکتریکی، رفتار رئولوژیکی و خواص حرارتی نانو کامپوزیت‌های پلی اتیلنی بر پایه گرافن پرداخته می‌شود و انواع روش‌های تهیه نانو کامپوزیت‌ها با یکدیگر مقایسه می‌شوند. در انتها کاربردهای این نانو کامپوزیت‌ها به‌ویژه در بسته‌بندی هوشمند مواد غذایی مطرح می‌شود.

۲ روش‌های تهیه نانو کامپوزیت‌های پلیمری

نانو کامپوزیت‌های پلیمری قابلیت تهیه به روش‌های شیمیایی و مکانیکی دارند. یکی از مهمترین چالش‌های اساسی در تهیه نانو کامپوزیت‌ها، بهبود پراکنش نانو ذرات در بستر پلیمری است. نانو ذرات به دلیل انرژی سطحی بالا تمایل زیادی به چسبیدن به همدیگر و تشکیل خوشه دارند که منجر به محدود شدن پراکنش آن‌ها و افت نهایی خواص می‌شود. تلاش‌های زیادی برای بهبود پراکنش نانو ذرات در بستر پلیمری انجام شده است که عبارت است از: اصلاح سطح نانو ذرات، واکنش‌های شیمیایی یا واکنش‌های پلیمره شدن پیچیده که البته این موارد در محصولات صنعتی با مقیاس بزرگ بسیار مشکل و پرهزینه است. روش‌های تهیه وابسته به قطبیت، وزن مولکولی، آب‌دوستی گروه‌های واکنش‌پذیر و غیره در حضور پلیمر، نانو ذره و حلال است. چهار روش برای تهیه نانو کامپوزیت‌های پلیمری وجود دارد [۸].

۲-۱ روش بین لایه‌ای (Intercalation Method)

این روش مربوط به نانو ذراتی است که صفحه‌ای شکل هستند. این روش از نوع بالا به پایین (Top-down) است. در این روش به منظور پراکنش مناسب، اصلاح سطح نانو صفحات، ضروری است. نانو صفحات به دو روش شیمیایی

این روش، بیج اصلی LTEG/LDPE تهیه شده به کمک اختلاط مذاب از طریق قیف وارد دستگاه آسیاب داخلی که روتورهای آن با سرعت ۳۰ rpm در حال چرخش هستند، شده، پودرهای تخلیه شده برای چرخه بعدی آماده و این عملیات برای ۲۰ بار تکرار شد. نتایج نشان داد که کامپوزیت‌های LDPE/LTEG تهیه شده از طریق اختلاط مستقیم مذاب بدون اعمال فرایند S3M استحکام کششی پایین‌تری نسبت به پلیمر دارند در حالی که بعد از انجام این فرایند، استحکام کششی نمونه‌ها به مقدار قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است. به‌ویژه کامپوزیت‌هایی با ۳۰٪ وزنی گرافیت که فرایند S3M روی آن انجام شده بالاترین مقدار استحکام کششی را نشان دادند. به عبارتی استحکام کششی از ۲۶/۴ MPa که مربوط به پلیمر خالص بوده به ۴۳/۶ MPa افزایش یافت. این مقدار ۱۳۷٪ بیشتر از نمونه کامپوزیتی بدون اعمال فرایند S3M با درصد وزنی مشابه گرافیت بود. استحکام کششی پایین کامپوزیت‌های بدون اعمال فرایند S3M به علت چسبندگی بین سطحی ضعیف و کلوخه‌ای شدن ذرات گرافیت است. همچنین مشاهده شد که مدول یانگ نمونه‌هایی که فرایند S3M روی آن انجام شده بیشتر از نمونه‌هایی با درصد وزنی مشابه از گرافیت و بدون اعمال این فرایند بوده است. به عنوان

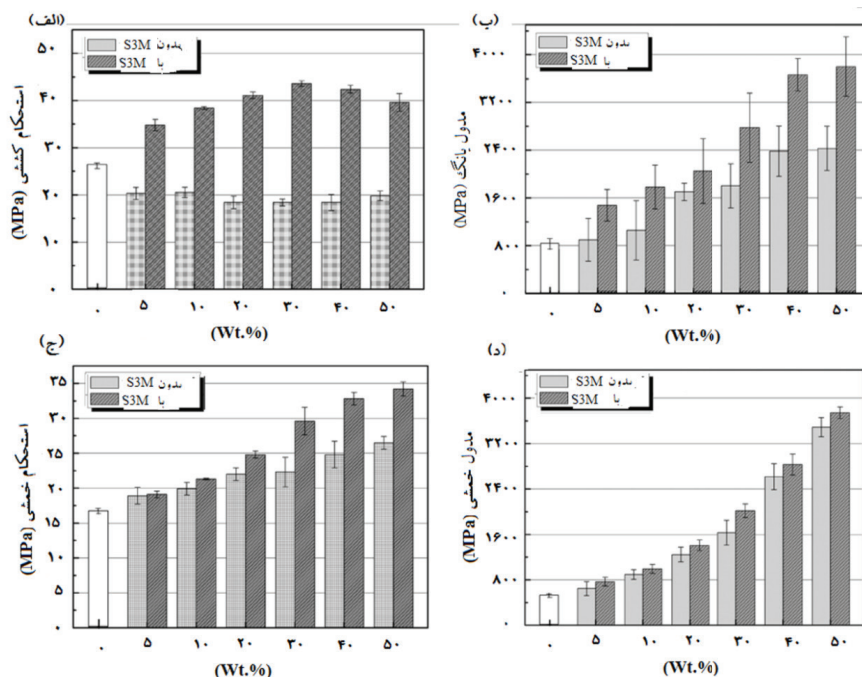
خوشه‌های نانو ذرات در طی فرایند اختلاط است. در اختلاط مستقیم، پلیمر و نانو ذرات به دو روش با یکدیگر مخلوط می‌شوند. روش اول اختلاط پلیمر و نانو ذرات در بالای دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) پلیمرها با اعمال تنش برشی داخلی است که اختلاط مذاب نام‌گذاری شده است. روش دوم پخش پلیمر و نانو ذرات در حلال مناسب است. در این روش تنش برشی توسط همزن یا فراصوت (Sonication) به مخلوط پلیمر و نانو ذرات اعمال می‌شود که این تنش برشی کمتر از روش اختلاط مذاب است و اختلاط محلولی نام‌گذاری شده است.

۳ نانو کامپوزیت‌های پلی اتیلنی بر پایه گرافن

در ادامه به بررسی خواص مکانیکی، ریزساختار، رفتار رئولوژی، خواص الکتریکی و حرارتی نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلنی بر پایه گرافن پرداخته می‌شود.

۳-۱-۳ خواص مکانیکی

Wu و همکاران [۱۱] نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلن سبک و گرافیت منبسط شده (LTEG /LDPE) توسط اختلاط مذاب را تهیه کردند و برای بهبود چسبندگی لایه بین سطحی و پراکنش، از آسیاب برشی حالت جامد (Solid-State Shear Milling) یا (S3M) استفاده کردند. طبق



شکل ۱۱-۱۱ خواص مکانیکی کامپوزیت‌های LDPE/LTEG بدون اصلاح و با اصلاح S3M، استحکام کششی (الف)، مدول یانگ (ب)، استحکام خمشی (ج)، مدول خمشی (د) [۱۱].

فیزیکی مشاهده شده را به برهمکنش‌های بین پلیمر و گرافن نسبت دادند.

Kim و همکاران [۱۳] بچ اصلی پلی اتیلن سبک خطی (LLDPE) و گرافن را با استفاده از روش محلولی تهیه کردند. سپس برای پراکنش بهتر نانو ذرات گرافن در ماتریس پلیمری بچ اصلی تهیه شده را درون اکسترودر ریخته و به کمک اختلاط مذاب، نانوکامپوزیت‌های نهایی را تهیه کردند. آن‌ها مشاهده کردند که استحکام و مدول کششی نانوکامپوزیت‌ها با افزایش درصد وزنی گرافن به شدت افزایش می‌یابد.

فیلم نانوکامپوزیتی پلی اتیلن سنگین (UHMWPE) و گرافن به روش پوشش‌دهی پودری الکترواستاتیک (Electrostatic Powder Coating System) تهیه شد. مشاهده شد که مدول یانگ فیلم نانوکامپوزیتی تهیه شده بیشتر از UHMWPE خالص است [۱۴].

۲-۳ ریزساختار

Kim و همکاران [۱۵] نانوکامپوزیت‌های LLDPE و گرافن را توسط روش محلولی و اختلاط مذاب تهیه کرده و تأثیر پلی اتیلن عامل‌دار شده بر روش اختلاط را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها در این تحقیق از آمین، نیتریل و ایزوسیانات به عنوان گروه‌های عاملی سطح پلی اتیلن که از طریق روش پلیمره شدن حلقه‌گشا (Ring-Opening Metathesis Polymerization) یا (ROMP) تهیه شده بودند، استفاده کردند. با کمک میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مشاهده شد که روش محلولی تأثیر بیشتری در پخش صفحه‌های کربنی (نسبت به روش ذوب) دارد و مدول کششی نانوکامپوزیت‌های حاصل از آن بالاتر است. شکل ۲ (الف تا د) تصاویر TEM بدست آمده از مخلوط ۱ درصد وزنی گرافن با پلی اتیلن سبک خطی بدون گروه عاملی و پلی اتیلن حاوی گروه مالئیک انیدرید را که با روش محلولی تهیه شده‌اند، نشان می‌دهد. این تصاویر نشان می‌دهند که پراکنش نانو صفحات گرافن در ماتریس پلیمری مناسب است. شکل ۳ تصاویر به دست آمده از TEM نانوکامپوزیت‌های تهیه شده از پلی اتیلن سبک خطی با ۱ درصد وزنی گرافن را که به روش مذاب با یکدیگر مخلوط شده‌اند نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که در بعضی نواحی غلظت گرافن بالا و در بعضی نواحی غلظت آن پایین است. این مسئله حاکی از پراکنش نامناسب گرافن در ماتریس پلیمری است که حتی با

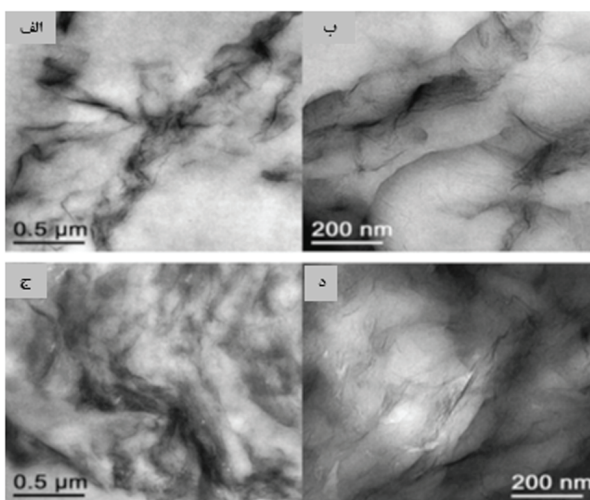
مثال در ۵۰٪ وزنی گرافیت مدول یانگ کامپوزیت‌های LDPE/LTEG با اعمال فرایند S3M (۳۸۰۲ MPa) دود ۱۳٪ بیشتر از LDPE است (۷۴۱ MPa)، در حالی که مدول یانگ نمونه‌های کامپوزیتی که تحت فرایند S3M قرار نگرفته بودند با درصد وزنی یکسان از گرافیت، ۲۲٪ بیشتر از LDPE خالص است. این نتایج نشان می‌دهد که اعمال فرایند S3M باعث ایجاد ریز ساختار از هم‌گسیخته (Exfoliated) در نانوکامپوزیت نهایی می‌شود و موجب پخش مناسب آن در ماتریس پلیمری می‌شود، همچنین اضافه کردن ذرات گرافیت، تحرک زنجیرهای پلیمری را کاهش می‌دهد و تنش‌های وارده از ماتریس به پرکننده منتقل می‌شود که باعث افزایش استحکام کششی و مدول یانگ می‌شود. شکل ۱ (الف، ب) به ترتیب نتایج مربوط به استحکام کششی و مدول یانگ بر حسب درصد گرافیت برای نمونه‌هایی که تحت فرایند S3M قرار نگرفته، نیز نمونه‌های که تحت این فرایند قرار گرفته است را نشان می‌دهد.

خواص خمشی کامپوزیت‌های LDPE/LTEG بدون اعمال فرایند S3M و با اعمال این فرایند در شکل ۱ (ج، د) نشان داده شده است. در تمام کامپوزیت‌ها با افزایش درصد گرافیت استحکام خمشی و مدول خمشی افزایش می‌یابد. همچنین نمونه‌های که فرایند S3M روی آن انجام شد خواص خمشی بهتری نسبت به نمونه‌های که این فرایند روی آن انجام نشده نشان می‌دهد. به عنوان مثال با ۵۰٪ وزنی گرافیت استحکام خمشی و مدول خمشی کامپوزیت‌های LDPE/LTEG همراه با فرایند S3M به ترتیب ۱۰۵٪ و ۶۱۰٪ بیشتر از LDPE خالص می‌شود.

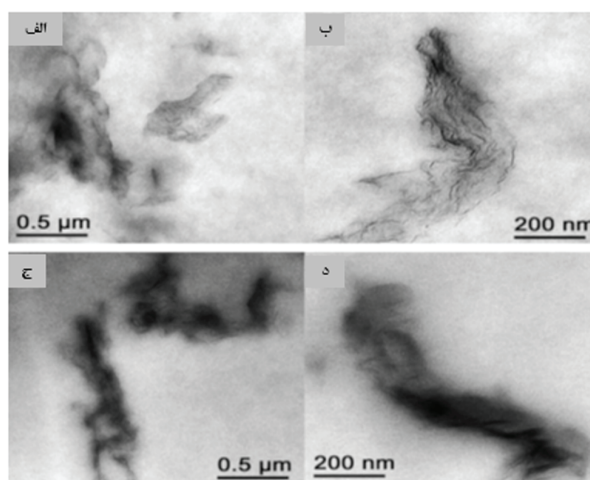
Lin و همکاران [۱۲] نانوکامپوزیت‌های PE و گرافن اکسید را به روش محلولی تهیه کرده و خواص فیزیکی مکانیکی آن‌ها را مورد بررسی قرار دادند. در ابتدا سطح گرافن اکسید با آمینوپروپیل تری‌توکسیلان (Aminopropyltriethoxysilane) و پلی اتیلن حاوی مالئیک انیدرید اصلاح شد. نتایج طیف‌سنجی فوتو الکترون پرتو ایکس (XPS) نشان داد که آمینوپروپیل تری‌توکسیلان و پلی اتیلن حاوی مالئیک انیدرید به خوبی روی سطح گرافن اکسید پیوند خورده‌اند. نتایج حاکی از آن بود که در ۰/۳ درصد وزنی گرافن اکسید مدول یانگ نانوکامپوزیت‌ها ۲۰ درصد نسبت به پلیمر خالص افزایش یافته است. این محققان بهبود خواص

درصد وزنی پلی اتیلن کلرینه شده و گرافن اکسید است را با استفاده از روش محلولی تهیه کردند. سپس برای پراکنش بهتر نانوصفحات GO در بستر پلیمری، بچ اصلی تهیه شده را در اکسترودر ریخته و به کمک اختلاط مذاب، نانوکامپوزیت‌های نهایی را تهیه کردند. گفتنی است که مخلوط PE/CPE بدون حضور گرافن اکسید مستقیم به روش اختلاط مذاب تهیه شدند. شکل ۴ تصاویر TEM و میکروسکوپ اتمی (AFM) مربوط به پلی اتیلن خالص و مخلوط PE/CPE را نشان می‌دهد که تصاویر (الف، ج، ه) مربوط به TEM و تصاویر (ب، د، ی) AFM است. به منظور مقایسه بهتر ریزساختار، مقیاس تصاویر در ۵۰۰ نانومتر ثابت نگه داشته شده است. همان‌طور که از تصویر ۴ (الف و ب) مشاهده می‌شود پلی اتیلن خالص دارای نواحی روشن و تاریک است. نواحی روشن مربوط به ساختار بلوری و مناطق تاریک به محتوای آمورف مربوط می‌شود. نمونه PE/CPE۲۵ توزیع یکنواخت فاز روشن در داخل مناطق تیره را نشان می‌دهد که ماهیت نیمه‌بلوری این نمونه را تأیید می‌کند. با این وجود تفاوت‌های زیادی در ریز ساختار PE/CPE۲۵ و نمونه پلی اتیلن خالص مشاهده می‌شود که به نظر می‌رسد با افزودن پلی اتیلن حاوی ۲۵٪ کلر زنجیرهای پلیمری کوتاه‌تر شده‌اند (شکل ۴ ج و د)). از طرفی شکل ۴ (ه و ی) نشان می‌دهد که در نمونه PE/CPE۳۵ درصد تبلور کاهش می‌یابد. البته با وجود CPE۳۵ که به‌عنوان مانعی برای بلورها عمل می‌کند مناطق بلوری هنوز وجود دارد که به‌صورت تصادفی در بستر پلی اتیلن پخش شده است. در نمونه PE/CPE۲۵ به‌دلیل ماهیت نیمه بلورین انتظار می‌رود که فاز آمورف و بلورین در بستر پلیمری PE هم‌تراز و در یک ردیف باشند، از این رو اظهار نظر در مورد توزیع زنجیرهای CPE در نواحی آمورف و بلورین مشکل است. از طرفی در پلیمر CPE۳۵ به‌دلیل ساختار آمورف انتظار می‌رود که این زنجیرها در نواحی تاریک باشند اما از آنجایی که ممکن است کلر باعث سخت‌تر شدن زنجیرهای پلیمری CPE گردد در این حالت تراکم آن‌ها می‌تواند در نواحی روشن شکل ۴ (ه و ی) بیشتر باشد.

بررسی ریزساختار نانوکامپوزیت‌ها توسط آنالیز TEM در شکل ۵ نشان داده شده است. در شکل ۵ (الف) با نفوذ گرافن اکسید در پلی اتیلن بدون سازگار کننده خوشه‌هایی از این نانو صفحات مشاهده می‌شود که به‌خوبی در بستر پلیمری پخش نشده‌اند. در نمونه PE/CPE۲۵/GO و PE/CPE۳۵/GO پراکنش نانو صفحات در بستر پلیمری بهتر



شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترون عبوری از اختلاط محلولی ۱ درصد وزنی گرافن با پلی اتیلن (الف، ب) و پلی اتیلن حاوی گروه مالئیک انیدرید (ج، د) [۱۵].



شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترون عبوری از اختلاط مذاب ۱ درصد وزنی گرافن با پلی اتیلن (الف، ب) و پلی اتیلن حاوی گروه مالئیک انیدرید (ج، د) [۱۵].

اضافه کردن مالئیک انیدرید به عنوان سازگار کننده هم بهبود چندانی گزارش نشده است. در مطالعه دیگری که توسط Mittal و همکاران [۱۶] انجام شد ریز ساختار مخلوط پلی اتیلن سنگین و پلی اتیلن کلرینه شده (PE/CPE) و نانوکامپوزیت‌های آن با گرافن اکسید (GO) بررسی شد. در این پژوهش از دو نوع پلی اتیلن کلرینه شده CPE۲۵ و CPE۳۵ که به‌ترتیب حاوی ۲۵ و ۳۵٪ کلر هستند استفاده شد. به منظور تهیه نانوکامپوزیت‌ها ابتدا بچ اصلی PE/CPE/GO که به‌ترتیب حاوی ۵ و ۵/۰

و هدایت الکتریکی بالا، صفحات گرافن می‌توانند باعث بهبود هدایت الکتریکی پلیمرها شوند [۱۷]. عوامل زیادی مانند هدایت الکتریکی ذاتی، نسبت طول به عرض بالا و نیز شرایط پراکنش نانو صفحات گرافن از عوامل مهم بر خواص الکتریکی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده از آن است. افزایش هدایت الکتریکی در نانوکامپوزیت‌های پلیمری منجر به ساخت محصولاتی با کاربردهای پوشش‌دهی ضد الکتریسیته ساکن، تداخل امواج الکترومغناطیس (EMI)، تخلیه الکترواستاتیکی (ESD) و ضریب حرارتی مثبت (PTC) می‌شود [۱۷].

Tchernook و همکاران [۱۸] نانوکامپوزیتی از نانو بلور پلی‌اتیلن سنگین و گرافن را به صورت پلیمر شدن الحاقی اتیلن (Ethylene Insertion Polymerization) در آب تهیه کردند. پخش گرافن در محلول آبی تک بلور پلی‌اتیلن منجر به افزایش هدایت الکتریکی شد. هدایت الکتریکی بالا و آستانه نفوذ (Percolation Threshold) پایین ممکن است به ریزساختار کامپوزیت وابسته باشد. اندازه ذرات کوچک از نانو بلورهای پلی‌اتیلن باعث تشکیل مخلوطی همگن از گرافن در ماتریس پلیمری می‌شود.

Kim و همکاران [۱۹] نانوکامپوزیت‌هایی از LLDPE و گرافن را به کمک روش محلولی تهیه کردند. در این تحقیق نانو ذرات گرافن با پارافین پوشش داده شد. نتایج نشان داد که اضافه کردن پارافین، آستانه نفوذ هدایت الکتریکی را کاهش می‌دهد. همچنین مطالعات انجام شده بر روی خواص الکتریکی نانوکامپوزیت‌های فوق نشان داد که نمونه‌های تهیه شده به روش اختلاط محلولی، مقاومت الکتریکی پایین‌تری نسبت به نانوکامپوزیت‌های ساخته شده با دیگر روش‌ها دارد.

مشابه Kim, Jiang و همکاران [۲۰] نانوکامپوزیت‌های گرافن/HDPE و نانولوله‌های کربنی چنددیواره HDPE/(MWCNT) را تهیه کردند. هر دو نانو ذره توسط پارافین پوشش داده شده بودند. نتایج حاکی از آن بود که نانوکامپوزیت‌های ساخته شده با نانولوله‌های کربنی چنددیواره در مقادیر کمتری نسبت به گرافن به آستانه نفوذ می‌رسند.

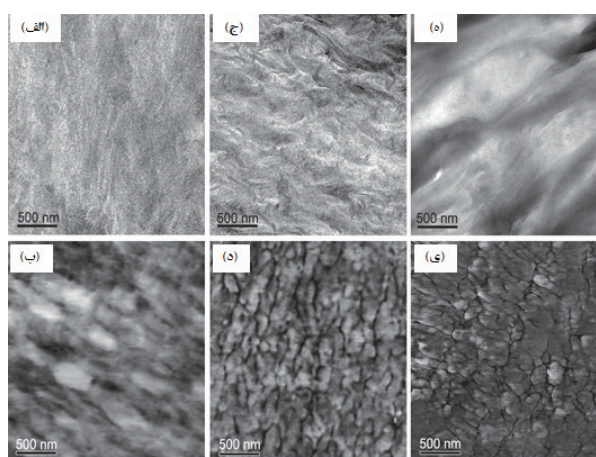
۳-۴ خواص رفتار رئولوژیکی

مطالعه رئولوژی باعث شناسایی رفتارهای پیچیده نانوکامپوزیت‌های پلیمری تحت تنش می‌شود [۲۱]. همچنین با بررسی رفتار رئولوژیکی علاوه بر شناسایی

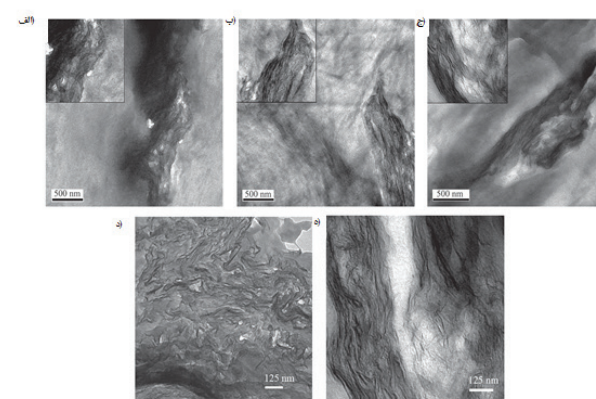
می‌شود اما در نمونه CPE۲۵ هنوز مقدار اندکی از خوشه‌ها در شکل ۵ (ب) مشاهده می‌شود که با افزایش درصد کلر به ۳۵٪ مطابق شکل ۵ (ج) هیچ خوشه‌ای از نانو صفحات گرافن اکسید مشاهده نمی‌شود که نشان دهنده سازگاری بالا بین زنجیرهای پلی‌اتیلن کلرینه شده و نانو صفحات گرافن اکسید است.

۳-۳ خواص الکتریکی

گرافن، تک لایه‌ای دو وجهی با هیبرید sp^2 از اتم‌های کربن است که پیوند π بین اتم‌های آن برقرار است. این ساختار وضعیتی مشابه با آهن از نظر داشتن الکترون‌های آزاد ایجاد می‌کند. بنابراین با توجه به مساحت سطح بالا ($1700 \text{ m}^2/\text{g}$)



شکل ۴ تصاویر TEM و AFM مربوط به پلی‌اتیلن خالص (الف، ب)، پلی اتیلن حاوی ۲۵٪ کلر (ج، د) و پلی‌اتیلن ۳۵٪ کلر (ه، ی) [۱۶].



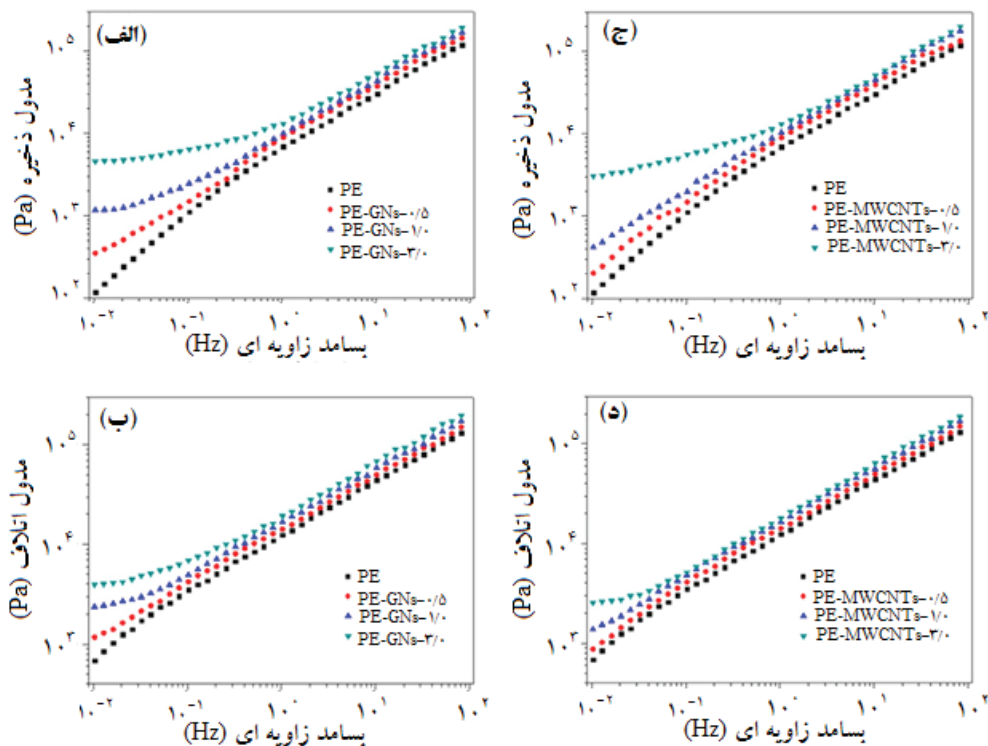
شکل ۵ تصاویر TEM مربوط به نمونه PE/GO (الف) PE/CPE۲۵/GO (ب) و PE/CPE۳۰/GO (ج) و شکل (د، ه) به ترتیب نمونه‌های PE/CPE۲۵/GO و PE/CPE۳۰/GO در بزرگنمایی بالاتر [۱۶].

اتلاف است که نشان دهنده وابستگی بیشتر مدول ذخیره به مقدار پرکننده نسبت به مدول اتلاف است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش درصد نانو ذرات در اثر برهم کنش‌های موجود، آستانه نفوذ رخ می‌دهد و ساختار شبکه‌ای تشکیل می‌شود که باعث می‌شود رفتار پلیمر از حالت شبه‌مایع به شبه جامد تغییر کند. وجود ناحیه مسطح در بسامد زاویه‌ای پایین تأییدی بر این استدلال است.

Chaudhry و همکاران [۲۴] نانوکامپوزیت‌های HDPE و گرافن اکسید را به روش اختلاط محلولی تهیه کردند و برای بهبود چسبندگی لایه بین سطحی از پلی اتیلن کلرینه شده (۲۵ و ۳۵ درصد کلر) استفاده کردند. همچنین به منظور پراکنش بهتر نانو ذرات در بستر پلیمری، بچ اصلی تهیه شده را درون اکسترودر ریخته و نانوکامپوزیت‌های نهایی را تهیه کردند. بررسی رفتار رئولوژیکی نشان داد که با افزودن ۰/۵ درصد وزنی گرافن اکسید، مدول ذخیره و گرانشی مختلط به مقدار چشمگیری افزایش می‌یابند. با افزودن سازگار کننده افزایش در مدول ذخیره به خصوص در بسامد زاویه‌ای پایین مشاهده شد. از مقایسه بین دو سازگار کننده مشاهده شد که نمونه‌ی حاوی ۲۵٪ کلر، خواص بهتری نسبت به نمونه ۳۵٪ کلر نشان می‌دهد. همچنین مشاهده

خواص گرانشی و کشسان نانوکامپوزیت‌ها می‌توان به نحوه پخش نانو ذرات در بستر پلیمری پی برد. به عنوان مثال وجود ناحیه مسطح (Plateau) در بسامد زاویه‌ای پایین برای نمودار مدول ذخیره با بسامد زاویه‌ای، نشان‌دهنده پخش مناسب نانو ذرات در ماتریس پلیمری و شکل‌گیری ناحیه شبه جامد (Solidlike) است. از میان عواملی چون مدول ذخیره (G')، مدول اتلاف (G'')، گرانشی مختلط $|\eta^*|$ و دیگر عوامل رئولوژیکی، (G') و $|\eta^*|$ وابستگی بیشتری به مقدار پرکننده دارند [۲۲].

Achaby و همکاران [۲۳] نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلن سنگین/گرافن (HDPE/GNs) و HDPE/MWCNTs حاوی ۰/۵، ۱ و ۳ درصد وزنی نانو ذره را به کمک اختلاط مذاب تهیه کردند. شکل ۶ تغییرات مدول ذخیره را بر حسب بسامد زاویه‌ای برای نانوکامپوزیت‌های HDPE/GNs و HDPE/MWCNTs نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که در هر دو نانوکامپوزیت با افزایش درصد پرکننده مدول ذخیره و مدول اتلاف افزایش می‌یابد. از طرفی این افزایش در نانوکامپوزیت HDPE/GNs به ویژه در بسامد زاویه‌ای پایین بیشتر است. همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش مقادیر پرکننده، افزایش در مدول ذخیره به مراتب بیشتر از مدول



شکل ۶ رفتار رئولوژیکی نانوکامپوزیت‌های HDPE/GNs (الف و ب) و HDPE/MWCNTs (ج و د) در برابر فرکانس زاویه‌ای [۲۳].

که گرافن باعث افزایش پایداری حرارتی پلیمرها می شود به عنوان مثال برای کامپوزیت LLDPE/DA-G با ۳ درصد وزنی DA-G پایداری حرارتی 40°C نسبت به پلیمر فاقد پرکننده افزایش می یابد. ولی مشاهده شد که با افزایش مقدار DA-G به ۵ و ۸ درصد وزنی در مقایسه با مقدار ۰/۵، ۱ و ۳ درصد وزنی، پایداری حرارتی کاهش می یابد که این روند برای دیگر کامپوزیت های حاوی سیلیکات ها نیز مشاهده شده است و سازوکار آن به طور دقیق مشخص نیست (شکل ۷). این مسئله ممکن است به علت حضور مقدار زیادی DA-G در کامپوزیت باشد که به عنوان منبع حرارتی عمل می کند. علاوه بر این، مقدار بیشتر DA-G ایجاد لایه ای با پایداری حرارتی کمتر می کند.

Noorunnisa Khanam و همکاران [۲۷] نانوکامپوزیت های LLDPE و گرافن را به روش اختلاط مذاب تهیه کردند و تأثیر درصد نانو ذرات و سرعت روتورهای اکسترودر را در پایداری حرارتی نانوکامپوزیت ها بررسی کردند. در این پژوهش به ترتیب از دور موتور ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ rpm برای اختلاط پلیمر و نانوذرات استفاده شد. نتایج نشان داد که در نانوکامپوزیت های تهیه شده با دور موتور ۱۵۰ rpm به علت پخش بهتر نانو ذرات در بستر پلیمری دمای تخریب افزایش می یابد. همچنین نانو ذرات گرافن مانند سد حرارتی عمل کرده و مقاومت حرارتی را بهبود می دهند.

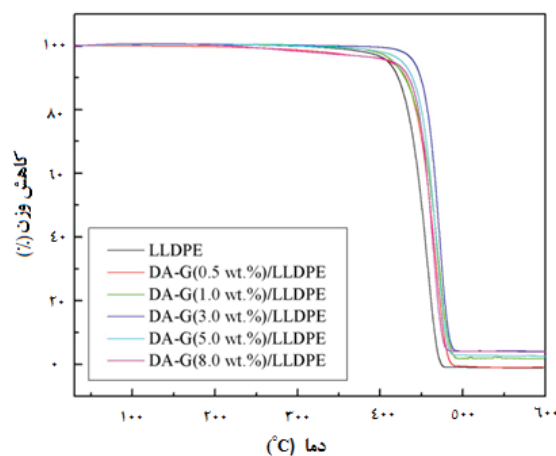
در مطالعه دیگری که توسط Cheng و همکاران [۲۸] انجام گرفت رفتار تبلور و ذوب نانوکامپوزیت های پلی اتیلن و گرافن اکسید کاهش یافته (PE/RGO) با استفاده از آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) بررسی شد. در این تحقیق به کمک روش حل تبلور کنترل شده (Controlled Solution Crystallization)، بلورهای هم پافته پلی اتیلن روی نانو صفحات RGO شکل گرفت. نانوکامپوزیت های تهیه شده به این روش به ترتیب حاوی ۰/۴، ۰/۸، ۰/۱۰، ۲/۰ و ۴/۴ درصد حجمی RGO هستند. به منظور پاک کردن تاریخچه حرارتی نمونه ها، حدود ۲-۴ mg از هر ترکیب درصد با سرعت حرارت دهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ تحت اتمسفر نیتروژن از دمای 30°C تا 200°C گرم شده (مرحله اول حرارت دهی)، سپس سرد و مجدداً با همان سرعت حرارت دهی گرم می شود (مرحله دوم حرارت دهی). دمای تبلور (T_c)، دمای ذوب (T_m) و درصد تبلور (X_c) برای هر دو مرحله حرارت دهی در جدول ۲ آورده شده است. با توجه به جدول ۲ مشاهده می شود که با افزایش نانو ذرات، دمای ذوب نمونه ها در مرحله اول و دوم حرارت دهی تغییرات

شد که با افزایش سازگار کننده به بیش از ۵٪ وزنی مدول ذخیره کاهش می یابد که می تواند به دلیل اثر نرم شوندگی سازگار کننده باشد.

مشابه با Chaudhry، Mittal و همکارش [۲۵] نانوکامپوزیت های PE/CPE۳۵/GO را به روش اختلاط مذاب تهیه کردند. جهت بررسی سازگاری پلی اتیلن کلرینه شده و گرافن با بستر پلیمری از آزمون رئولوژی استفاده شد. به کمک این آزمون با رسم قسمت حقیقی بر حسب قسمت موهومی گرانیوی مختلط که به نمودار cole-cole معروف است امتزاج پذیری نمونه ها مورد بررسی گرفت. باید توجه کرد اگر نمودارهای cole-cole خطی صاف یا به شکل نیم دایره (تک قله ای) باشند نشان دهنده امتزاج پذیری فازها است و هرگونه انحراف از این رفتار تأییدی بر امتزاج ناپذیری نانوکامپوزیت ها است. نتایج به دست آمده از این پژوهش حاکی از آن بود که نمونه های (PE/GO و ۵٪ CPE۳۵/PE/۵٪ پلی اتیلن کلرینه) کاملاً امتزاج پذیر هستند و نمودار cole-cole به شکل خط صاف است. در صورتی که نمودار cole-cole نمونه های ۱۰٪ CPE۳۵/PE/۱۰٪ پلی اتیلن کلرینه، ۵٪ CPE۳۵/GO/PE/۵٪ و ۱۰٪ CPE۳۵/GO/PE/۱۰٪ از شکل نیم دایره ای و خط صاف انحراف پیدا کرده و جدایی فازی رخ می دهد.

۳-۵ تحلیل حرارتی

Kuila و همکاران [۲۶] نانوکامپوزیت هایی از LLDPE و گرافن اصلاح شده با دو دسیل آمین (DA-G) را به روش محلولی تهیه کرده و خواص حرارتی آن ها را مورد بررسی قرار دادند. نتایج تحلیل گرما وزن سنجی (TGA) نشان داد



شکل ۷ نمودار TGA مربوط به پلی اتیلن خالص و نانوکامپوزیت های آن تحت محیط نیتروژن [۲۶].

۴ کاربردهای نانوکامپوزیت‌های پلی‌اتیلن حاوی گرافن

امروزه پس از گذشت ۵۰۰۰ هزار سال از تاریخ نگه‌داری مواد غذایی محققان در تلاشند تا از فناوری‌های نوین مانند نانوفناوری در بسته‌بندی هوشمند مواد غذایی استفاده کنند تا کیفیت و طول عمر مواد غذایی را افزایش دهند. بسته‌بندی مواد غذایی نقش مهمی را در حفاظت از ماده غذایی در طی فرآیندهای تولید، کنترل، ذخیره‌سازی، نقل و انتقال و در نهایت تحویل آن به مشتری ایفا می‌کند. علاوه بر بسته‌بندی مواد غذایی، نگه‌داری غذا نیز از اهمیت بزرگی در صنعت مواد غذایی برخوردار است. ضایعات مواد غذایی را با نانو حسگرها می‌توان تشخیص داد. با توجه به اهمیت زمان در میکروبی شناسی مواد غذایی، هدف اصلی از نانو حسگرها کاهش زمان برای تشخیص عوامل بیماری‌زا از چند روز تا چند ساعت یا حتی دقیقه است. چنین نانو حسگرهایی می‌توانند به طور مستقیم در مواد بسته بندی قرار بگیرند و مواد شیمیایی منتشر شده در طول فساد ماده غذایی را شناسایی کنند. خواص شیمیایی و نوری نانو ذرات راه حلی برای این مشکل ارائه می‌دهد. نانو مواد می‌توانند به گونه ای طراحی شوند که قادر به تشخیص حضور گازها، آلاینده‌های شیمیایی و عوامل بیماری‌زا باشند و به تغییرات در شرایط زیست محیطی پاسخ دهند [۳۰]. نانو صفحات گرافن با مساحت سطح و جذب سطحی بالا به‌عنوان گزینه‌ای خوب برای آشکارسازی تغییرات مولکولی گازها و زیست مولکول‌ها، (Biomolecules) [۳۱] شناخته شده و بیشترین کاربرد آن در حسگرها است. از طرفی نانو ذرات باعث افزایش استحکام و قدرت کشسانی پلیمرهای بسته‌بندی می‌شود [۳۲]. از این‌رو نانوکامپوزیت‌های پلی‌اتیلن حاوی گرافن و نانولوله‌های کربنی موادی مناسب برای بسته‌بندی مواد غذایی هستند. کاربردهای دیگر این نانوکامپوزیت‌ها استفاده در قطعات مختلف خودرو، فیوزها، رادیاتورها، مبدل‌های مورد استفاده در خانه، مواد وابسته به نیروی الکترومغناطیس، لایه‌های نیمه‌هادی در کابل‌های ولتاژ بالا، حفاظت برابر تداخل امواج الکترومغناطیس و تخلیه الکترواستاتیکی در بسته‌بندی‌های الکترونیکی، آنتن‌های دریافت امواج بخش‌هایی از تلفن همراه است [۲، ۳۳].

جدول ۲ شاخص‌های رفتار بلورینگی و ذوب PE و نانوکامپوزیت‌های بدست آمده از نتایج آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی [۲۸].

مرحله دوم حرارت دهی		مرحله اول حرارت دهی		T _c (°C)	RGO (درصد حجمی)
X _c (%)	T _m (°C)	X _c (%)	T _m (°C)		
۵۸/۹	۱۲۴/۹	۵۳/۷	۱۲۳/۳	۱۱۰/۸	PE
۵۸/۵	۱۲۴/۴	۵۷/۸	۱۲۱/۹	۱۱۱/۵	۰/۰۴
۵۹/۵	۱۲۴/۷	۵۹/۴	۱۲۲/۰	۱۱۱/۶	۰/۰۸
۵۷/۲	۱۲۶/۴	۵۶/۷	۱۲۵/۴	۱۱۴/۳	۰/۲
۵۸/۶	۱۲۶/۴	۶۰/۲	۱۲۴/۸	۱۱۴/۸	۰/۴
۶۰/۷	۱۲۵/۹	۷۰/۱	۱۲۵/۲	۱۱۵/۸	۱/۰
۶۰/۴	۱۲۵/۷	۷۰/۴	۱۲۵/۰	۱۱۶/۰	۲/۰
۶۱/۶	۱۲۵/۵	۷۲/۴	۱۲۴/۷	۱۱۶/۱	۴/۴

چشمگیری نمی‌کند. از طرفی نتایج نشان می‌دهد که دمای تبلور در حضور RGO نسبت به PE خالص افزایش می‌یابد که این افزایش می‌تواند به دلیل اثر هسته‌زایی نانو صفحات RGO باشد. همچنین مشاهده می‌شود که در مرحله دوم حرارت دهی با افزایش درصد RGO درصد تبلور تغییر چندانی نمی‌یابد (از ۵۸/۹ تا ۶۱٪) ولی در مرحله اول حرارت دهی این تغییرات چشمگیر است. به عنوان مثال در ۴/۴ درصد حجمی RGO درصد تبلور به مقدار ۱۸/۷٪ بیشتر از PE خالص می‌شود. این رفتار تأیید می‌کند که بلورهای پلی‌اتیلن القا شده به وسیله RGO دارای ساختاری منظم هستند و با افزایش درصد RGO این نظم ساختاری بیشتر می‌شود که در نهایت منجر به افزایش درصد تبلور می‌شود. Kim و همکاران [۲۹] نانوکامپوزیت LLDPE و گرافن را تهیه کردند و تأثیر نانو ذرات گرافن بر شاخص‌های بلورینگی را بررسی کردند. نتایج حاکی از آن بود که با افزایش نانو ذرات گرافن دمای تبلور تغییر چندانی پیدا نمی‌کند اما درصد تبلور کاهش می‌یابد. به عبارتی حضور فیزیکی نانو صفحات گرافن مانع از تحرک زنجیرهای پلیمری شده و درصد تبلور کاهش می‌یابد.

۵ نتیجه گیری

منحصر به فردی دارد که برای مدارهای جریان الکتریکی، حسگرها، صفحه نمایش‌ها، الکترودهای انعطاف‌پذیر و سلول‌های خورشیدی کاربرد دارد. گرافن نسبت به دیگر نانو پرکننده‌ها (Na-MMT, LDH, CNT, CNF, EG و غیره) مساحت سطح و نسبت سطح به حجم بالاتری دارد در نتیجه هدایت الکتریکی و حرارتی بهتری از خود نشان می‌دهد. همان‌طور که قبلاً شرح داده شد مطالعات زیادی برای بهبود خواص نانوکامپوزیت‌های حاوی گرافن انجام شده است و برای رسیدن به این هدف هنوز تحقیقات اساسی و بنیادی زیادی لازم است. با این وجود رسیدن به خواص مطلوب به شیمی نانوذرات، اندازه و شکل آن‌ها و همچنین نحوه فرایند کردن و ریزساختار آن‌ها وابسته است. از این رو کلید اصلی به‌دست آوردن نانوکامپوزیت مناسب، سطح مشترک بین پلیمر و گرافن است که برای شناخت بیشتر آن نیاز به داشتن علم شیمی فیزیک مواد و مهندسی است.

پلی اتیلن‌ها به خاطر دارا بودن عملکرد مناسب، وزن سبک، هزینه کمتر و سهولت فرآیندپذیری نسبت به دیگر پلیمرها افزایش چشمگیری در صنایع داشته است و جایگزین مواد متداول مانند (شیشه، سرامیک‌ها، فلزات، کاغذ و مقوا) در بسته‌بندی مواد غذایی شده‌اند. اما استحکام و مقاومت کم در برابر تغییر شکل و نفوذپذیری ذاتی آن‌ها در برابر گازها و بخار آب کاربردهای این مواد را محدود کرده است. لذا از فناوری نانو به منظور بهبود این معایب استفاده شده است. فناوری تولید نانوکامپوزیت‌های پلیمری بر پایه گرافن یکی از فناوری‌های منحصر به فرد است که کاربردهای فراوانی نیز دارد. اگر چه هنوز چالش‌های زیادی وجود دارد تا بتوان از تمام توانایی گرافن‌ها استفاده کرد. گرافن خواص مکانیکی، حرارتی و الکتریکی

مراجع

1. Chaudhry A.U., Mittal V., Hashmi M.I. "Quick Review for Rheological Properties of Polyolefin Composites", *Sci. Ser.*, 44, 75-84, **2012**.
2. Okada A., Kawasumi M., Usuki A., Kojima Y., Kurauchi T., Kamigaito O., "Nylon-6/Clay Hybrid", *Mater. Res. Soc.*, 171, 45-50, **1989**.
3. Farmany A., Esfandeh M. and Mirabedini S.M. "Preparation and Study of Syntactic Foam Nanocomposites Based on UP Resin/PMMA Microballoon /Nano clay", *MSc Thesis, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran*, February **2013**.
4. Balandin A.A., Ghosh S., Bao W., Calizo I., Teweldebrhan D., Miao F., Lau C.N., "Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene", *Nano Lett*, 8, 902-907, **2008**.
5. Zhao H., Min K., Aluru N.R., "Size and Chirality Dependent Elastic Properties of Graphene Nanoribbons under Uniaxial Tension", *Nano Lett.*, 9, 3012-3015, **2009**.
6. Becerril H.A., Mao J., Liu Z., Stoltenberg R.M., Bao Z., Chen Y., "Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors", *ACS Nano*, 2, 463-470, **2008**.
7. Kuilla T., Bhadra S., Yao D., Kim N.H., Bose S., Lee J.H., "Recent Advances in Graphene Based Polymer Composites", *Prog. Polym. Sci.*, 35, 1350-1375, **2010**.
8. Reddy R.J., Asmatulu R., Driessen B., Malzahn D., "Preparation, Characterization and Properties of Injection Molded Graphene Nanocomposites", *MSc Thesis, B. Tech, Jawaharlal Technological University, Andhra, Pardesh, India*, December **2010**.
9. Alexandre M., Dubois P., "Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of materials", *Mater. Sci. Eng. R*, 28, 1-63, **2000**.
10. Tanaka T., Montanari G.C., Mulhaupt R., "Polymer Nanocomposites as Dielectrics and Electrical Insulation-Perspectives Fore Processing Technologies Materials Characterization and Future Application", *IEEE T. Dielect. EL. In.*, 11, 763-784, **2004**.
11. Wu H., Sun X., Zhang W., Zhang X., Lu C., "Effect of Solid-State Shear Milling on the Physicochemical Properties of Thermally Conductive Low-Temperature Expandable Graphite/Low-Density Polyethylene Composites", *Compos. Part A*, 55, 27-34, **2013**.
12. Lin Y., Jin J., Song M., "Preparation and Characterisation of Covalent Polymerfunctionalized Graphene Oxide", *J. Mater. Chem.*, 21, 3455-3461, **2011**.
13. Kim S., Do I., Drzal L.T., "Multifunctional xGnP/LLDPE Nanocomposites Prepared by Solution Compounding Using Various Screw Rotating Systems", *Macromol. Mater. Eng.*, 294, 196-205, **2009**.
14. Lahiri D., Dua R., Zhang C., Socarraz-Novoa I.D., Bhat A., Ramaswamy S., Agarwal A., "Graphene Nanoplatelet-Induced Strengthening of UltraHigh Molecular Weight Polyethylene and Biocompatibility In vitro", *Am. Chem. Soc.*, 4, 2234-2241, **2012**.
15. Kim H., Kobayashi M.A., AbdurRahim M.J., Zhang A., Khusainova M.A., Hillmyer M.A., Abdala A.A., Macosko C.W., "Graphene/Polyethylene Nanocomposites: Effect of Polyethylene Functionalization and Blending Methods", *Polymer*, 52, 1837-1846, **2011**.
16. Mittal V., Luckachan G.E., Matsko N.B., "PE/Chlorinated-PE Blends and PE/Chlorinated-PE/Graphene Oxide Nanocomposites: Morphology, Phase Miscibility, and Interfacial Interactions", *Macromol. Chem. Phys.*, 215, 255-268, **2014**.
17. Verdejo R., Bernal M.M., Romasanta L.J., Lopez-Manchado M.A., "Graphene Filled Polymer Nanocomposites", *J. Mater. Chem.*, 21, 3301-3310, **2011**.

18. Tchernok A., Krumova M., Johannes Tölle F., Mühlaupt R., Meching S., "Composites from Aqueous Polyethylene Nanocrystal/Graphene Dispersions", *Macromolecules*, 47, 3017-3021, **2014**.
19. Kim S., Seo J., Drzal L.T., "Improvement of Electric Conductivity of LLDPE Based Nanocomposite by Paraffin Coating on Exfoliated Graphite Nanoplatelets", *Compos. Part A-Appl Sci, and Manufacturing*, 41, **2010**, 581-587 .
20. Jiang X., Drzal L.T., "Improving Electrical Conductivity and Mechanical Properties of High Density Polyethylene Through Incorporation of Paraffin Wax Coated Exfoliated Graphene Nanoplatelets and Multi-Wall Carbon Nano-Tubes", *Compos Part A-Appl. S.*, 42, 1840-1849, **2011**.
21. Mukhopadhyay P., Gupta R.K., "Graphite, Graphene and their Polymer Nanocomposites," CRC Press, Broken Sound Parkway NW, Boca Raton, USA, 531-532, **2013**.
22. Potts J.R., Dreyer D.R., Bielawski C.W., Ruoff R.S., "Graphene-Based Polymer Nanocomposites", *Polymer*, 52, 5–25. **2011**.
23. Achaby M.E., Qaiss A., "Processing and Properties of Polyethylene Reinforced by Graphene Nanosheets and Carbon Nanotubes", *Mater. Design*, 44, 81–89, **2013**.
24. Chaudhry A.U., Mittal V., "High-Density Polyethylene Nanocomposites Using Mastebatches of Chlorinated Polyethylene/Graphene Oxide", *Polym.Eng. Sci*, 35, 78-88, **2013**.
25. Mittal V., Matsko N., "PE-CPE Blends and their Graphene Oxide Nanocomposites with Reduce low Temperature Brittleness", *Colloid. Polym. Sci.*, 291, 1949–1961, **2013**.
26. Kuila T., Bose S., Hong C.E., Uddin M.E., Khanra P., kim N.H., Lee J.H., "Preparation of Functionalized Graphene/Linear Low Density Polyethylene Composites by a Solution Mixing Method", *Carbon*, 49, 1033-1051, **2011**.
27. Noorunnisa Khanam P., Almaadeed A.M., Ouederni M., Harkin-Jones E., Mayoral B., Hamilton A., Sun D., "Melt Processing and Properties of Linear Low Density Polyethylene-Graphene Nanoplates Composites", *Vacuum*, 130, 63-71, **2016**.
28. Cheng S., Chen X., Grace Hsuan Y., Li C.Y., "Reduced Graphene Oxide-Induced Polyethylene Crystallization in Solution and Nanocomposites", *Macromolecules*, 45, 993–1000, **2012**.
29. Kim S., Do I., Drzal L.T., "Multifunctional xGnP/LLDPE Nanocomposites Prepared by Solution Compounding Using Various Screw Rotating Systems", *Macromol. Mater. Eng.* 294, 196–205, **2009**.
30. Jerish Joyner J., Dhinesh Kumar V., "Nanosensors and Their Applications in Food Analysis: A Review", *Int. J. Sci. Technol*, 3, 80-90, **2015**.
31. Mohanty N., Berry V., "Resolution Biodevice and DNA Transistor : Interfacing Graphene Derivatives with Nanoscale and Microscale Biocomponents", *Nano Lett.*, 8, 4469–4476, **2008**.
32. Arora A., Padua G.W., "Review: Nanocomposites in Food Packaging", *J. Food Sci.*, 75, 43-49, **2010**.
33. Hakim S., Razavi-Nouri M., Jafari B., "Effect of Graphene Nanoplatelets on the Mechanical properties, Crystallization and Dynamic Mechanical Behavior of Poly (ethylene-g-maleic anhydride)", *The 4th International Conference on Composites Characterization, Fabrication and Application (CCFA-4)* 16-17 December, Tehran, Iran, **2014**.