

## Effect of Thermally-Reduced Graphene Nanoparticles on the Electromagnetic Interference Shielding Performance, Rheological Behavior and Thermal Stability of PP/PET Blend

Razieh Moeini, Arash Sadeghi, and Jafar Khademzadeh Yeganeh\*

Department of Polymer Engineering, Qom University of Technology, P.O. Box: 37195-1519, Qom, Iran

Received: 4 August 2017, accepted: 16 September 2018

### ABSTRACT

**Hypothesis:** We investigated the effect of thermally-reduced graphene (TRG) nanosheets on electrical conductivity, dielectric constant, electromagnetic interference shielding performance, rheological behavior and thermal stability of polypropylene/polyethylene terephthalate (PP/PET) blend.

**Methods:** For this purpose, 50/50 PP/PET blends were prepared through melt compounding in presence of different volume fractions of TRG. The direct current (DC) conductivity, the AC electrical conductivity and EMI shielding effectiveness of composites were measured. The morphology of blends was examined by means of scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM).

**Findings:** The morphology of the samples was co-continuous, and preferential localization of the nanoparticles led to a double percolated structure. This structure enhanced electrical conductivity of the samples considerably. The rheological analysis indicated that a percolated network was formed at low volume fractions of TRG. At 0.1 vol% loading, the conductivity of the composites satisfies the antistatic criterion ( $10^{-6}$  S/m) for thin films. At 2 vol% of graphene, a high electrical conductivity of 0.16 S/m was achieved which was considered sufficient for electronic device applications. The dielectric constant and the electromagnetic interference shielding efficiency (EMI SE) of the blends significantly increased with TRG addition. By incorporating 2 vol% of TRG, the dielectric constant increased from 4 (for neat sample) to  $9 \times 10^7$  at 10 Hz and the EMI SE increased from 1 dB (for neat sample) to 42 dB at 10 GHz, satisfying the target value for commercial applications. Thermogravimetric analysis (TGA) indicated that addition of TRG effectively enhanced the thermal stability of the samples. Incorporation of TRG not only increased the initial decomposition temperatures but also decreased the rate of decomposition. The enhanced thermal stability of the composites was attributed to the high aspect ratio of TRGs, which served as a barrier and prevented the emission of gaseous molecules during thermal degradation.

#### Keywords:

thermally reduced  
graphene,  
rheology,  
electrical conductivity,  
electromagnetic  
interference shielding,  
thermal stability

(\*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [khademzadeh@qut.ac.ir](mailto:khademzadeh@qut.ac.ir)

#### Please cite this article using:

Moeini R., Sadeghi A., and Khademzadeh Yeganeh J., Effect of Thermally-Reduced Graphene Nanoparticles on the Electromagnetic Interference Shielding Performance, Rheological Behavior and Thermal Stability of PP/PET Blend, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 319-330, 2018.

# اثر نانوذرات گرافن کاهش یافته گرمایی بر عملکرد حفاظت از تداخل الکترومغناطیسی، رفتار رئولوژی و پایداری گرمایی آمیخته PP/PET

راضیه معینی، آرش صادقی، جعفر خادمزاده یگانه\*

قم، دانشگاه صنعتی قم، دانشکده فنی مهندسی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی: ۳۷۱۹۵-۱۵۱۹

دریافت: ۱۳۹۶/۵/۱۳، پذیرش: ۱۳۹۷/۶/۲۵

## چکیده

در پژوهش حاضر، اثر نانوذرات گرافن کاهش یافته گرمایی بر رسانندگی الکتریکی، ثابت دی الکتریک، قابلیت سپر حفاظت امواج الکترومغناطیسی، رفتار رئولوژی و پایداری گرمایی آمیخته PP/PET مطالعه شده است. بدین منظور، نانوکامپوزیت‌های آمیخته PP/PET با ترکیب درصد ۵۰/۵۰ در مجاورت مقادیر مختلف گرافن به روش اختلاط مذاب تهیه شدند. شکل‌شناسی نمونه‌ها هر دو فاز پیوسته بود که با جذب ترجیحی نانوذرات ساختار فراگیر دوگانه تشکیل شد. این ساختار به طور شایان توجهی رسانندگی الکتریکی نانوکامپوزیت‌ها را افزایش داد. نتایج رئولوژی نشان داد، شبکه سه‌بعدی نانوذرات گرافن در کسر حجمی کم تشکیل شده است. در کسر حجمی حدود ۰/۱٪ از نانوذرات مقدار رسانندگی الکتریکی به دست آمده ( $10^{-6}$  S/m) معیارهای لازم برای فیلم‌های نازک را در کاربردهای ضدالکتریسیته ساکن برآورده می‌سازد. در مقدار ۲٪ از نانوذرات مقدار رسانندگی الکتریکی به مقدار درخور توجه  $0/16$  S/m می‌رسد که برای بسیاری از کاربردهای الکتریکی قابل قبول است. با افزودن گرافن ثابت دی الکتریک و قابلیت حفاظت از تداخل امواج الکترومغناطیس آمیخته افزایش شایان توجهی داشت، به طوری که با افزودن ۲٪ نانوذرات در بسامد ۱۰ Hz، ثابت دی الکتریک آمیخته خالص از حدود ۴ به مقدار  $9 \times 10^7$  و حفاظت از تداخل امواج الکترومغناطیس از ۱ dB برای نمونه خالص به مقدار ۴۲ dB افزایش یافت. این نتایج نشان می‌دهد، نانوکامپوزیت تهیه شده به خوبی قابلیت استفاده در کاربردهای حفاظت در برابر تداخل امواج الکترومغناطیس را دارد. نتایج آزمون تجزیه گرماوزن‌سنجی نشان داد، افزودن نانوصفحه‌های گرافن به طور چشمگیری باعث پایداری گرمایی آمیخته شده است، به طوری که دمای  $T_{10}$  و  $T_{max}$  با افزودن گرافن و افزایش مقدار آن به دماهای بیشتر انتقال یافته و سرعت تخریب نیز کاهش یافته است.

## واژه‌های کلیدی

گرافن کاهش یافته گرمایی،  
رئولوژی،  
رسانندگی الکتریکی،  
حفاظت از تداخل الکترومغناطیسی،  
پایداری گرمایی

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

[khademzadeh@qut.ac.ir](mailto:khademzadeh@qut.ac.ir)

## مقدمه

امروزه در صنایع مختلف همانند نظامی، تجاری و مخابراتی استفاده از تجهیزاتی که امواج الکترومغناطیس ساطع می‌کنند، بسیار متداول است. امواج الکترو مغناطیس در نوار بسامدی X که محدوده بسامدی ۱۲/۴-۸/۲ GHz را شامل می‌شود، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است و کاربردهای متنوعی از جمله راداری، اینترنتی، فضایی، رادیویی، کنترل ترافیک هوایی، ارتباطات ناوبری دریایی و ایستگاه‌های هواشناسی دارد [۱-۳]. استفاده روزافزون از امواج الکترومغناطیس در صنایع مختلف و مشکلات حاصل از آن‌ها از جمله تداخل امواج الکترومغناطیس (electromagnetic interference, EMI) با تجهیزات مختلف که به مختل شدن کارایی آن‌ها منجر می‌شود و نیز اثر این امواج بر سلامت انسان موجب شده است تا موضوع استفاده از سپرهای تداخلی امواج الکترومغناطیس موضوعی ضروری شود [۴، ۱-۶].

به‌طور کلی از موادی که رسانای الکتریسیته هستند، به‌عنوان سپرهای EMI استفاده می‌شود، بدین منظور، پیش‌تر از فلزات به علت رسانایی زیاد استفاده می‌شد. اما از آنجا که سپرهای فلزی نقص‌هایی، مانند وزن سنگین و کاهش مقاومت در برابر خوردگی را دارند و بیشتر برای بسامدهای کم مناسب هستند [۷-۹]. بنابراین، استفاده از کامپوزیت‌های پلیمری به دلیل داشتن امتیازهایی مانند وزن سبک، قیمت کم، چندمنظوره‌بودن، مقاومت در برابر خوردگی و اثربخشی مناسب برای کنترل امواج مایکروویو، برای حفاظت در برابر این امواج گسترش یافته است [۷-۹]. از روش‌های مؤثر برای ایجاد خاصیت رسانایی الکتریکی پلیمرها استفاده از نانوذرات رساناست.

نانوذرات گرافن به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فردی که دارند، از جمله رسانندگی الکتریکی عالی، مساحت سطح زیاد، نسبت سطح به حجم زیاد، انعطاف‌پذیری ساختاری، خواص مکانیکی عالی و پایداری گرمایی و شیمیایی زیاد، باعث شده تا گرافن به نانوذره ایده‌آل برای تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری رسانای الکتریسیته تبدیل شود [۱۰-۱۳].

امروزه روش اکسیدکردن گرافیت از روش‌های متداول تهیه نانوذرات گرافن است. در این روش، ابتدا پودر گرافیت را با عوامل اکسنده بسیار قوی اکسید کرده و به اکسید گرافیت تبدیل می‌کنند. سپس، با اختلاط فراصوتی لایه‌های اکسید گرافیت را از یکدیگر جدا کرده و اکسید گرافن (GO) تک‌لایه ایجاد می‌شود [۱۴]. اکسید گرافن نارسانای الکتریسیته است. رسانا کردن GO به دو روش متداول، کاهش به روش شیمیایی (استفاده از کاهنده‌های نظیر هیدرازین) و کاهش به روش گرمایی انجام می‌شود [۱۵]. روش دوم یعنی تهیه نانوذرات گرافن کاهش یافته به روش گرمایی (TRG) با تولید در

مقیاس بزرگ و صنعتی سازگارتر است [۱۶].

اکثر پژوهشگران برای تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمر-گرافن از روش اختلاط محلولی استفاده کرده‌اند [۱۳، ۱۴]. مخلوط مواد و نانوکامپوزیت در حلال حل می‌شود و در نهایت با تبخیر حلال، نانوکامپوزیت به دست می‌آید. اما، مصرف زیاد حلال و قیمت زیاد آن و آلودگی‌های زیست‌محیطی استفاده از این روش را در مقیاس صنعتی محدود کرده است. اما، تهیه نانوکامپوزیت‌ها به روش اختلاط مذاب به علت استفاده نکردن از حلال، آلودگی زیست‌محیطی کمتری دارد. این روش از نظر اقتصادی مقرون به‌صرفه‌تر بوده و به دلیل قابلیت کاربردی در اغلب سامانه‌های پلیمری می‌تواند در مقیاس صنعتی استفاده شود [۱۷، ۱۸].

پلی‌اتیلن ترفتالات (PET) دارای ویژگی‌های برجسته‌ای همچون ارزان‌بودن، شفافیت، نفوذپذیری بسیار کم در برابر گازها، وزن کم، سختی، سفتی و استحکام زیاد، گرانبوی کم و قابلیت ریسندگی زیاد است. این پلیمر در صنایع متفاوتی همچون خودرو، صنایع الکتریکی، تولید بطری، الیاف، بسته‌بندی مواد غذایی و تولید فیلم کاربرد گسترده‌ای پیدا کرده است [۱۹]. اما، ضعف‌های این پلیمر استحکام ضربه کم، جذب رطوبت و سرعت کم بلورینگی است که استفاده از آن را در کاربردهای مهندسی محدود می‌کند. برای غلبه بر این کاستی‌ها PET را با سایر پلی‌استرها همچون پلی‌بوتیلن ترفتالات (PBT) یا پلی‌اولفین‌ها مانند پلی‌پروپیلن (PP) آلیاژ می‌کنند [۱۹-۲۱]. پلی‌پروپیلن پلی‌اولفینی ارزان‌قیمت، با فراورش‌پذیری خوب، درجه بلوری‌شدن زیاد، مقاومت بسیار زیاد در برابر جذب رطوبت و نفوذناپذیری عالی در برابر اکسیژن است. اما، این پلیمر دارای کاستی‌هایی همچون مدول و مشخصات گرمایی کم است. با آلیاژ کردن دو پلیمر PET و PP می‌توان کاستی‌های این دو پلیمر را کاهش داد و از خواص عالی آن‌ها بهره برد [۲۰، ۱۹].

هدف از این مقاله، تهیه نانوکامپوزیت‌های PP/PET/TRG است که در مقادیر بسیار کم از نانوذرات گرافن، رسانندگی الکتریکی و کارایی زیاد را به‌عنوان سپر محافظ امواج الکترومغناطیسی داشته باشد. بدین منظور، نانوذرات گرافن کاهش یافته به‌وسیله گرما سنتز شدند و از روش اختلاط مذاب برای تهیه نمونه‌ها استفاده شد. نانوکامپوزیت‌های آمیخته PP/PET با ترکیب درصد ۵۰/۵۰ با مقادیر مختلف گرافن تهیه شدند که ساختار فراگیر دوگانه ایجاد شده در نمونه‌ها کارایی نانوکامپوزیت‌ها را در ازدیاد رسانندگی الکتریکی نمونه‌ها به‌طور شایان توجهی افزایش داد. اثر گرافن بر خواص دی‌الکتریک، رئولوژی و رفتار گرمایی آمیخته نیز بررسی شد.

## تجربیه

### مواد

نمونه‌ها اضافه شد تا از تخریب آن‌ها جلوگیری شود. برای تهیه نانوکامپوزیت‌ها مقادیر معینی از TRG جداگانه و ۳ min پس از شروع اختلاط به پلیمرها اضافه شد. نمونه‌های مختلف دارای TRG با کسرهای حجمی ۰/۲۲، ۰/۳۳، ۰/۴۴، ۰/۶۶، ۱، ۱/۳۲ و ۲٪ تهیه شد. مقدار لازم از نمونه‌های به دست آمده، با قالب‌گیری فشاری در دمای ۲۷۰°C در فشار قالب ۱۵ MPa، به ورقه‌های مناسبی برای انجام آزمون‌های مختلف تبدیل شدند.

### خواص الکتریکی

رسانندگی جریان مستقیم نمونه‌ها به روش چهاراتصال با دستگاه چهارکاونده‌ای ساخت شرکت چینی Guangzhou مدل RST-8 اندازه‌گیری شد. چهار کاونده با فاصله ۲ mm از یکدیگر روی نمونه قرار گرفتند و پس از اعمال ولتاژ با دستگاه، جریان عبوری از نمونه‌ها خوانده شد. ثابت دی‌الکتریک نمونه‌ها در محدوده بسامد ۱۰ Hz تا ۱ MHz با دستگاه سلف، خازن و مقاومت سنج (LCR سنج) مدل 4284A ساخت شرکت Hewlett-Packard آمریکا اندازه‌گیری شد.

### اندازه‌گیری حفاظت از تداخل امواج الکترومغناطیس

برای اندازه‌گیری مقدار حفاظت از تداخل امواج الکترومغناطیس، دستگاه تحلیلگر برداری (vector network analyzer, VNA) مدل E8361C ساخت شرکت Agilent در محدود بسامد X (۱۲/۴-۷۲ GHz) برای نمونه با ابعاد استاندارد ۱۶/۱۶×۲۸/۱۶ mm<sup>2</sup> و ضخامت ۵ mm به کار گرفته شد.

### شکل‌شناسی

برای ارزیابی شکل‌شناسی آمیخته‌ها، میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل JSM-6400 ساخت شرکت JEOL به کار گرفته شد. بدین منظور، ابتدا نمونه‌ها درون نیتروژن مایع شکسته شده به مدت ۱ h درون زایلن جوشان قرار داده شدند تا فاز PP استخراج شود. برای ارزیابی پراکنش نانوذرات گرافن از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل JEM-2100 ساخت شرکت JEOL با ولتاژ ۱۰۰ kV استفاده شد. برای استفاده از TEM فیلم‌های نازکی با ضخامت ۶۰ nm از نمونه‌ها به وسیله تیغه الماسی برش داده شدند.

### مطالعات رئولوژی

اندازه‌گیری‌های رئولوژی به کمک رئومتر دینامیکی مدل MCR 301 ساخت شرکت Paar Physica با صفحه‌های موازی با قطر ۲۵ mm و فاصله بین دو صفحه ۱ mm انجام شد. برای مطالعه اثر نانوذرات بر

### دستگاه‌ها و روش‌ها

#### تهیه نانوذرات گرافن

در این پژوهش، از روش ارتقایافته Hummers برای ساخت گرافن اکسید استفاده شد [۲۲، ۲۳]. به‌طور خلاصه، ابتدا پودر گرافیت (۵ g) به محلولی از مخلوط سولفوریک اسید (۸۷ mL) و نیتریک اسید (۴۵ mL) اضافه و مخلوط حاصل به مدت ۱۵ min درون حمام یخ همزده شد تا مخلوطی تقریباً همگن به دست آید. در ادامه، پتاسیم پرمنگنات (۵۵ g) به آرامی به مخلوط در حال همزدن اضافه شد. در این لحظه رنگ محلول به آرامی به سبز تیره تبدیل شد. سپس، مخلوط در دمای ۲۰°C به مدت ۹۶ h همزده شد تا مواد به خوبی مخلوط شوند. در ادامه، هیدروژن پراکسید ۳۰٪، برای توقف واکنش اکسایش به آرامی به ترکیب اضافه شد. در این لحظه، دمای محلول به شدت افزایش یافت و برای کنترل دمای آن از مقداری یخ استفاده شد. پس از حدود ۱۰ min محلول یکنواخت و طلایی رنگ شد (پولک‌های طلایی رنگی به وجود آمد). در نهایت، محلول به دست آمده ۲ مرتبه با محلول ۲ مولار HCl و سپس ۷ مرتبه با آب مقطر شست‌وشو داده شد. بدین ترتیب، اسیدهای اضافه آن با شست‌وشو و روش مرکزگریزی از محلول مدنظر جدا شد. گرافیت اکسید به دست آمده درون گرم‌خانه خلأ در دمای ۸۰°C به مدت ۲۴ h خشک شد. برای به دست آمدن نانوصفحه‌های گرافن تک‌لایه پودر آن به مدت ۳۰ s در دمای ۱۰۵۰°C داخل کوره قرار داده شد (گرافن کاهش یافته گرمایی).

#### تهیه نمونه‌ها

پیش از تهیه نمونه‌ها، ابتدا پلیمر PET درون گرم‌خانه خلأ در دمای ۱۰۰°C به مدت ۲۴ h خشک شد. اختلاط مذاب آمیخته‌های PP/PET با نسبت وزنی ۵۰/۵۰ درون مخلوط‌کن داخلی Brabender ساخت آلمان با دور پیچ ۶۰ rpm در دمای ۲۷۰°C به مدت ۱۲ min انجام شد. حین تهیه نمونه‌ها، مقدار ۰/۱٪ وزنی پایدارکننده گرمایی با نام تجاری Irganox 1010 تهیه شده از شرکت Ciba-Geigy، به

فاز PET حین اختلاط مذاب است.

در شکل ۲ تصویر TEM آمیخته دارای ۰/۴۴٪ نانوذرات نشان داده شده است. در این تصویر پیکان‌ها به‌طور نمونه نشانگر ذرات گرافن هستند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نانوذرات به‌طور عمده فاز PET و مقدار کمی در سطح مشترک دو پلیمر قرار گرفته‌اند که نشانگر برهم‌کنش مطلوب ذرات TRG و پلیمر PET است. همچنین، نانوذرات TRG آب‌دوست بوده در حالی که پلیمر PP آب‌گریز است، بنابراین برهم‌کنش آنتایپایی نامطلوب قوی بین پلیمر PP منجر می‌شود که نانوذرات برای کاهش انرژی آزاد در فاز PET خودگردایش کنند. تصویر TEM نشان می‌دهد، درون فاز غنی از PET شبکه‌ای فراگیر از نانوذرات تشکیل شده است. در نتیجه ساختار فراگیر دوگانه‌ای (double percolated structure) [۲۴،۲۵] حاصل می‌شود که در آن فاز PET و نانوذرات درون آن هر دو ساختار شبکه فراگیر دارند. در آمیزه‌های دوجزئی جذب ترجیحی، باعث می‌شود، نانوذرات درون فاز مطلوب در کسر حجمی خیلی کم، تشکیل شبکه فراگیر دهند. به دلیل اینکه آستانه فراگیری نانوذرات در ماتریس پلیمری با ایجاد ساختار دوگانه به‌طور شایان توجهی کاهش می‌یابد، امروزه این ساختار برای طراحی پلیمرهای رسانا کاربرد زیادی دارد. کاهش آستانه فراگیری در نانوذرات گران‌قیمت از نظر اقتصادی اهمیت زیادی دارد و نیز باعث می‌شود که فراورش پذیری پلیمر زیاد تحت تأثیر قرار نگیرد.

### خواص رئولوژی

در شکل ۳ نمودارهای مدول ذخیره، مدول اتلاف و گرانروی مختلط برحسب بسامد برای پلیمرها، آمیخته خالص و نانوکامپوزیت‌های متناظر دارای مقادیر مختلف نانوصفحه‌های گرافن نشان داده شده است. برای نمونه خالص وابستگی مدول‌های ذخیره و اتلاف به بسامد

خواص گرانروکشسانی آمیخته، آزمون پوشش بسامد مدول ذخیره در جو نیتروژن، دمای ثابت ۲۷۰°C و دامنه کرنش ثابت ۱٪ در ناحیه گرانروکشسان خطی انجام شد. مطابق آزمون پوشش کرنش مدول ذخیره، ناحیه گرانروخطی تا کرنش ۱۰٪ ادامه می‌یابد.

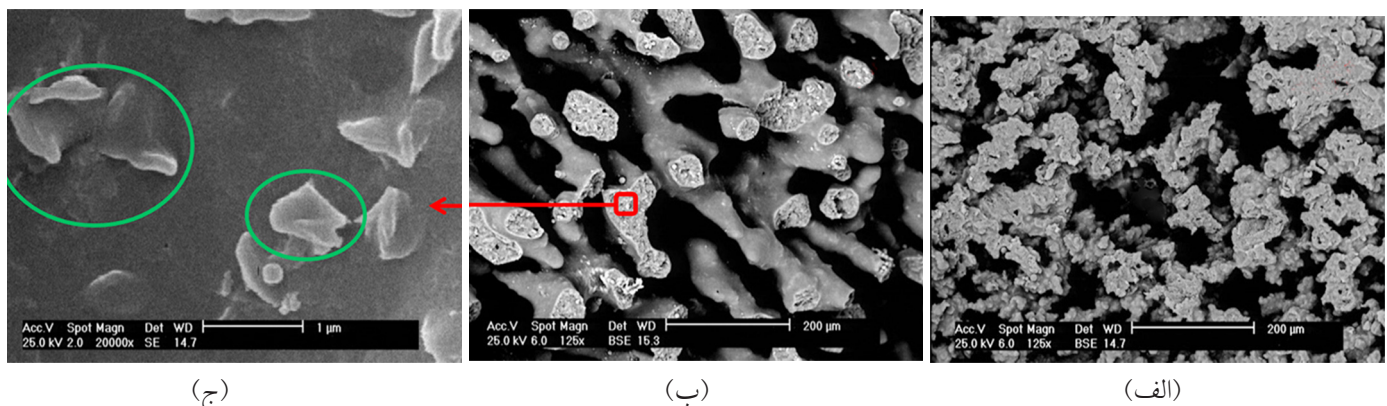
### تجزیه گرماوزن‌سنجی

تجزیه گرماوزن‌سنجی (TGA) برای بررسی پایداری گرمایی و اندازه‌گیری تغییرات وزن نمونه به‌عنوان تابعی از دما با دستگاه Labsys TG ساخت شرکت SETARAM Instrumentation، از دمای ۲۵°C تا ۶۰۰°C با سرعت گرمادهی ۲۰°C/min در جو نیتروژن انجام شد. وزن اولیه نمونه حدود ۵-۷ mg بود.

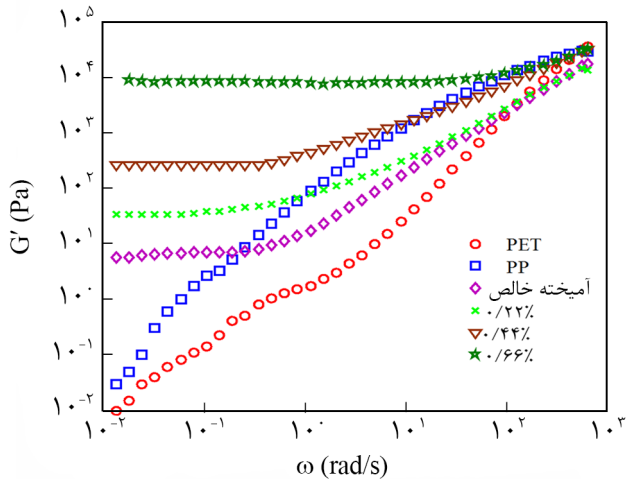
### نتایج و بحث

#### شکل‌شناسی

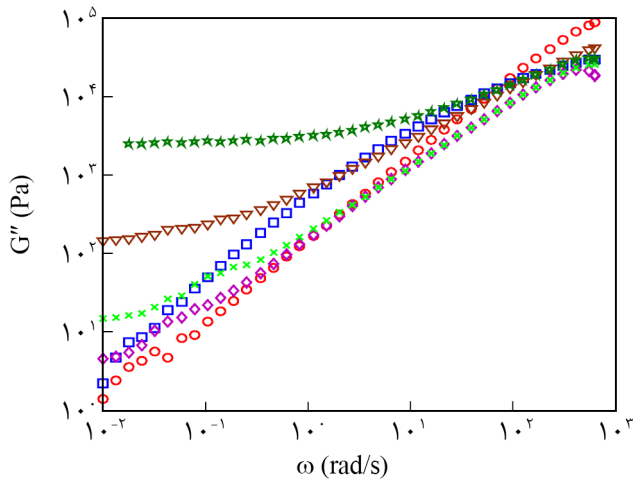
تصاویر SEM مربوط به آمیخته خالص و نانوکامپوزیت دارای ۰/۶۶٪ حجمی نانوصفحه‌های گرافن در شکل ۱ نشان داده شده است. در این تصاویر، حفره‌های تیره‌رنگ نشانگر موقعیت پلیمر PP بوده که با حلال زایلن جوشان استخراج شده است. مشاهده می‌شود، ساختار نمونه‌ها به صورت هر دو فاز پیوسته است. بررسی شکل ۱ نشان می‌دهد، نانوصفحه‌های گرافن به‌طور ترجیحی در فاز PET جاگیری کرده‌اند (دایره‌ها در شکل ۱(ج)). این موضوع به دلیل برهم‌کنش مطلوب گروه‌های قطبی اکسیژن‌دار روی سطح گرافن با پلیمر PET است. پس از استخراج فاز PP با حلال زایلن مشاهده شد، حلال کاملاً شفاف باقی‌مانده است که تأییدکننده خودگردایش نانوذرات در



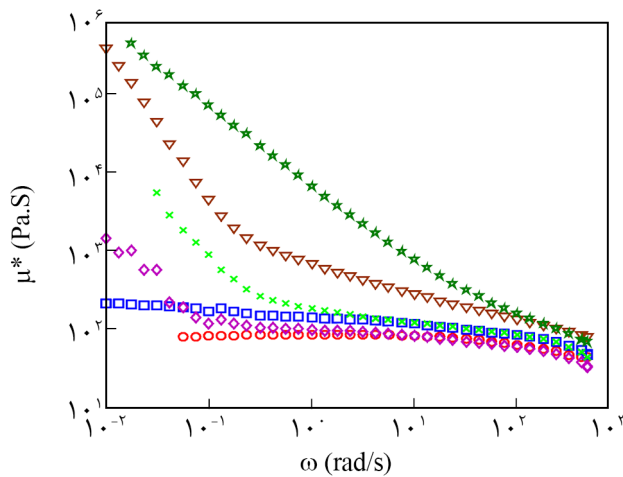
شکل ۱- تصاویر SEM آمیخته ۵۰/۵۰ PP/PET: (الف) بدون نانوذرات گرافن و (ب) دارای ۰/۶۶٪ حجمی نانوذرات گرافن. دایره‌ها در قسمت (ج) به‌طور نمونه نشانگر ذرات گرافن هستند.



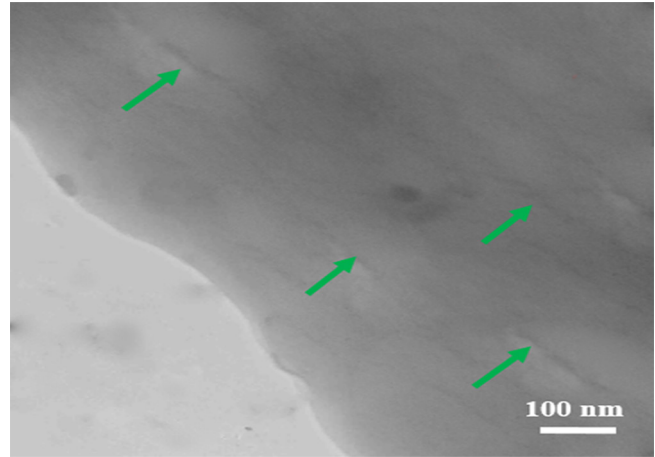
(الف)



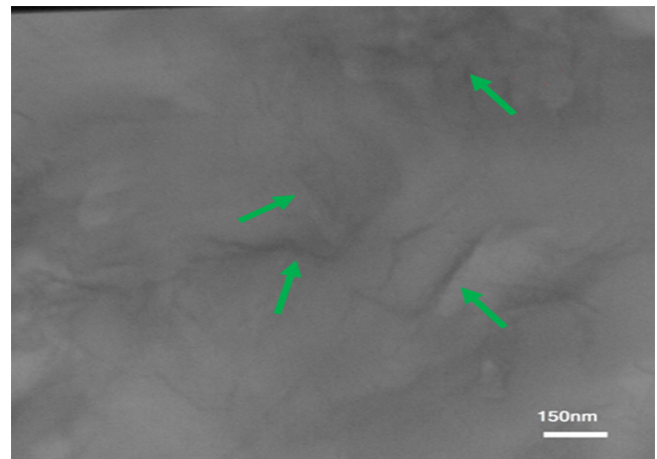
(ب)



(ج)



(الف)



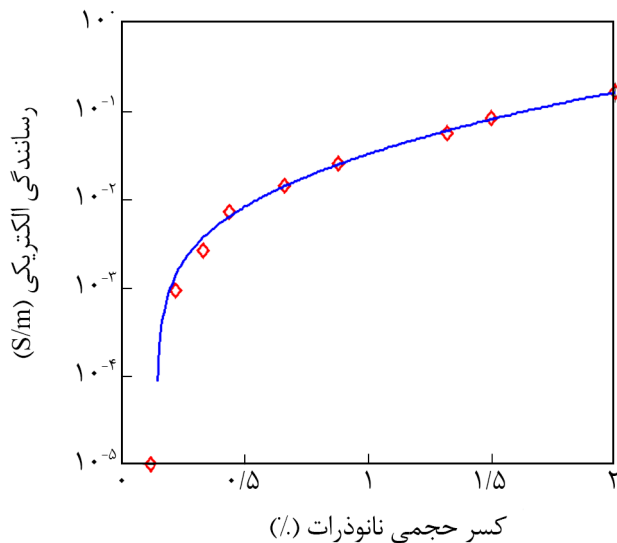
(ب)

شکل ۲- تصاویر TEM آمیخته ۵۰/۵۰ PP/PET دارای ۴۴٪ حجمی TRG: (الف) تصویر از ناحیه دوفازی و (ب) تصویر فقط از پلیمر PET. پیکان‌ها به‌طور نمونه نشانگر ذرات گرافن است.

کم است و انحراف زیادی از رفتار ناحیه پایانی ( $G' \propto \omega^2, G'' \propto \omega$ ) مشاهده می‌شود. دلیل این انحراف به ساختار هر دو فاز پیوسته نسبت داده می‌شود. ساختار هر دو فاز پیوسته را می‌توان با ساختار شبکه دارای اتصالات عرضی (همانند ژل‌ها) مقایسه کرد که در آن رفتار کشسانی تابع افزایش تعداد اتصالات عرضی است که موجب انحراف از رفتار ناحیه پایانی می‌شود [۲۶]. محل درهم‌تنیدگی هر دو فاز مشابه اتصالات عرضی عمل می‌کند، در نتیجه افزایش مدول برای این ساختار در بسامدهای کم مشاهده می‌شود.

مشاهده می‌شود، افزودن نانوذرات حتی در کسر حجمی کم ۲۲٪ به‌طور شایان توجهی مدول ذخیره نمونه را تحت تأثیر قرار می‌دهد و باعث افزایش درخور توجه مدول در بسامدهای کم می‌شود. همین رفتار نیز در نمودار گرانروی دیده می‌شود. این موضوع نشانگر

شکل ۳- آزمون پوشش بسامد: (الف) مدول ذخیره، (ب) مدول اتلاف و (ج) گرانروی مختلط برای پلیمرهای PET و PP و آمیخته ۵۰/۵۰ PP/PET دارای مقادیر مختلف TRG.



شکل ۴- تغییرات رسانندگی الکتریکی جریان مستقیم با کسر حجمی نانوذرات گرافن در آمیخته.

ماده نیز نامیده می‌شود.  $\epsilon''$  بیانگر مقدار اتلاف است. ضریب اتلاف  $\delta_{\text{tan}}$  بیانگر نسبت  $\epsilon''$  به  $\epsilon'$  است. به عبارت دیگر، ضریب اتلاف بیانگر نسبت مقدار اتلاف انرژی الکتریکی به انرژی ذخیره شده در میدان الکتریکی متناوب است [۳۲].

در شکل ۵ (الف) تغییرات ثابت دی‌الکتریک با بسامد برای آمیخته خالص و نانوکامپوزیت‌های دارای مقادیر مختلف نانوصفحه‌های گرافن نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزودن گرافن ثابت دی‌الکتریک آمیخته به‌طور چشمگیری افزایش می‌یابد. برای مثال در بسامد ۱۰ Hz ثابت دی‌الکتریک آمیخته خالص حدود ۴ است که با افزودن ۰/۴۴ و ۲٪ نانوذرات مقدار ثابت دی‌الکتریک به ترتیب به مقدار ۳۳۴۱ و  $9 \times 10^7$  افزایش می‌یابد. این وابستگی شدید به مقدار نانوذرات را می‌توان به پدیده قطبش بین‌سطحی نسبت داد که قطبش Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) نیز نامیده می‌شود [۳۲]. پدیده MWS در موادی با ساختار ناهمگن روی می‌دهد. دلیل این پدیده تجمع بارهای الکتریکی در سطح مشترک دو فاز با رسانندگی‌های الکتریکی متفاوت است. این پدیده به‌طور طرح‌وار در شکل ۶ نشان داده شده است. با افزایش غلظت نانوذرات غلظت الکترون‌های آزاد تجمع کرده در سطح مشترک افزایش می‌یابد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ثابت دی‌الکتریک وابسته به بسامد است و با افزایش بسامد مقدار آن کاهش می‌یابد [۳۳]. این پدیده با افزایش کسر حجمی نانوذرات شدیدتر می‌شود. کاهش مقدار ثابت دی‌الکتریک با افزایش بسامد به علت تأخیر بارهای القا شده در پاسخ به میدان میدان الکتریکی اعمال‌شده و نیز پدیده جهش (hopping)

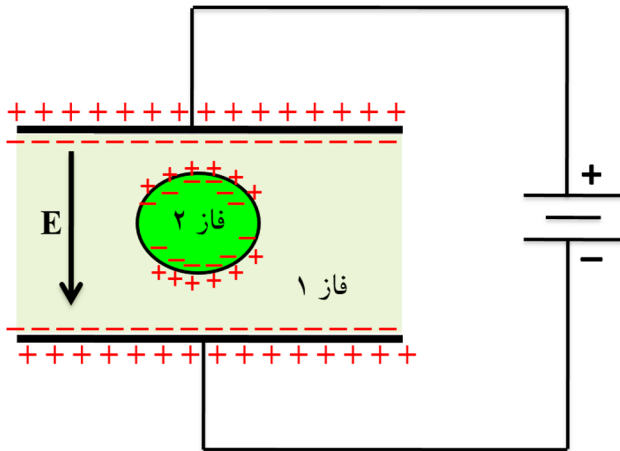
تشکیل شبکه سه‌بعدی از نانوذرات گرافن در کسر حجمی کم است. با افزایش بیشتر مقدار نانوذرات در تمام محدوده بسامدی، مدول افزایش پیدا می‌کند و وابستگی مدول به بسامد در بسامدهای کم کاهش می‌یابد و در کسر حجمی ۰/۶۶٪ مدول تقریباً مستقل از بسامد شده و یک ناحیه ترازه دیده می‌شود. این نشان می‌دهد، نانوذرات تحرک‌های دوربند و کوتاه‌برد زنجیرهای پلیمری را تحت تأثیر قرار می‌دهند و باعث کندشدن دینامیک مولکول‌ها می‌شوند [۲۷]. نتایج رئولوژی نشان می‌دهد، نانوذرات در کسرهای حجمی کم تشکیل شبکه داده‌اند که دلیل آن را می‌توان به جذب ترجیحی نانوذرات در فاز PET و تشکیل ساختار فراگیر دوگانه نسبت داد که وجود این ساختار به‌کمک تصاویر SEM و TEM مشاهده شد.

در شکل ۳ (ج) مشاهده می‌شود، گرانیوی پلیمر PET کمتر از گرانیوی پلیمر PP است که این موضوع جاگیری نانوذرات در فاز PET را تقویت می‌کند. برای آمیزه خالص نسبت به پلیمرها در بسامدهای کم گرانیوی خیز شدیدی نشان می‌دهد که به‌خوبی تأییدکننده شکل‌شناسی هر دو فاز پیوسته است. با افزودن نانوذرات در بسامدهای کم، گرانیوی به‌طور شایان توجهی افزایش می‌یابد که بیانگر تشکیل شبکه نانوذرات است که این مطلب تأییدکننده نتایج TEM است.

### خواص الکتریکی

در شکل ۴ اثر نانوذرات گرافن بر رسانندگی الکتریکی جریان مستقیم آمیخته بررسی شده است. در محدوده کسر حجمی ۰/۱٪ تا ۰/۵٪ رسانندگی الکتریکی به‌طور شایان توجهی افزایش می‌یابد که بیانگر تشکیل شبکه فراگیر از نانوذرات گرافن در نمونه است. شبکه فراگیر مسیری مستقیم برای رسانندگی الکتریکی از نمونه فراهم می‌سازد. در کسر حجمی حدود ۰/۱٪ از نانوذرات مقدار رسانندگی الکتریکی به‌دست آمده ( $10^{-6}$  S/m) معیارهای لازم برای فیلم‌های نازک را در کاربردهای ضدالکتریسیته ساکن برآورده می‌سازد. در کسر حجمی حدود ۲٪ از نانوذرات مقدار رسانندگی الکتریکی به مقدار شایان توجه ۰/۱۶ S/m می‌رسد که برای بسیاری از کاربردهای الکتریکی همانند حسگرهای گرمایی (thermistor)، کلیدهای (سوئیچ) الکتریکی و کرنش‌سنج (strain gauge) قابل قبول است [۲۸، ۲۹]. افزایش شایان توجه خواص الکتریکی در کسر حجمی کم نانوذرات به دلیل ایجاد ساختار فراگیر دوگانه در نمونه‌هاست [۳۰، ۳۱].

پاسخ دی‌الکتریک ماده در میدان الکتریکی متناوب با نفوذپذیری (گذردهی) الکتریکی مختلط (complex permittivity) به شکل  $\epsilon'' = \epsilon' - i\epsilon''$  بیان می‌شود که  $\epsilon'$  و  $\epsilon''$  به ترتیب بخش حقیقی و موهومی نفوذپذیری الکتریکی است.  $\epsilon'$  گذردهی نسبی یا ثابت دی‌الکتریک

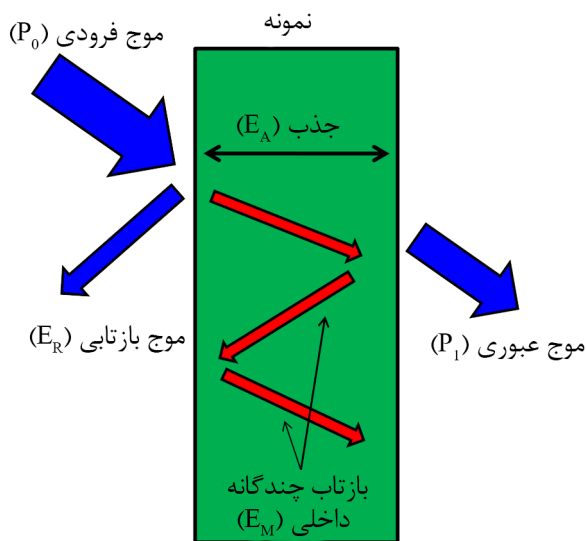


شکل ۶- طرحی از پدیده قطبش بین سطحی.

الکتريکی جلوگیری کرد [۳۵]. مواد با ثابت دی‌الکتريک زیاد در ساخت خازن‌ها، عملگرها، حسگرهای پیزوالکتريک و پیروالکتريک و ترانزیستورها کاربرد فراوانی دارند [۳۵، ۳۶].

#### حفاظت از تداخل امواج الکترومغناطیسی

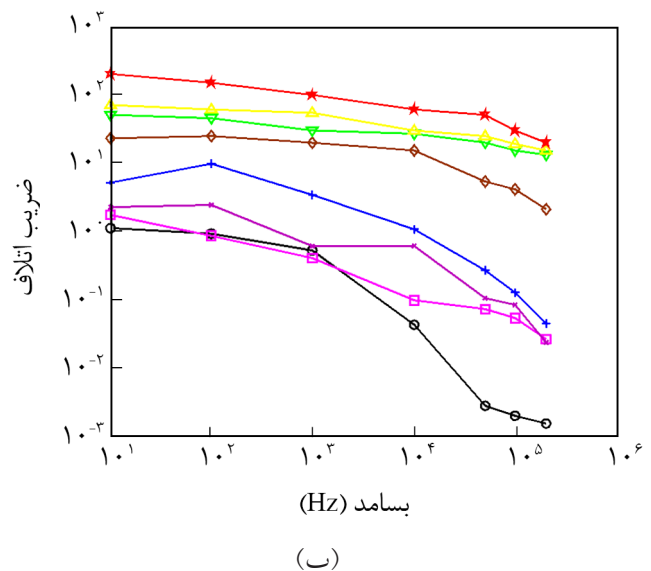
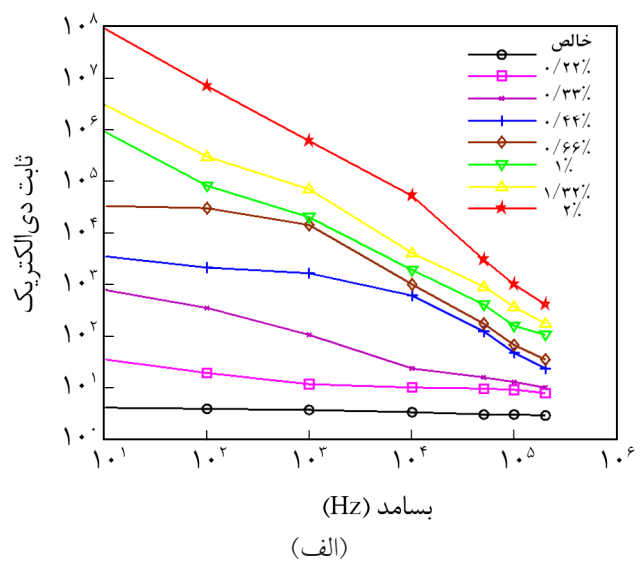
حفاظت از تداخل امواج الکترومغناطیسی برحسب دسی‌بل (dB) بیان می‌شود. دسی‌بل که به‌طور گسترده در محاسبات راداری استفاده می‌شود، ۰/۱ مقدار یک بل است و یک بل نیز برابر با مقیاس لگاریتمی برای بیان نسبت دو مقدار نیرو است. همان‌طور که در شکل ۷ نشان داده شده است، بازده حفاظت از تداخل الکترومغناطیسی (electromagnetic interference shielding efficiency, EMI SE)



شکل ۷- طرح سازوکارهای شرکت‌کننده در حفاظت از تداخل الکترومغناطیسی.

است [۳۲].

نکته‌ای که در شکل ۵(ب) باید به آن توجه داشت، این است که با افزودن نانوذرات ضریب اتلاف نیز افزایش می‌یابد. افزایش شایان توجه اتلاف دی‌الکتريک در نانوکامپوزیت‌ها به تشکیل شبکه فراگیر از نانوذرات نسبت داده می‌شود که موجب افزایش نشت جریان با افزایش مقدار نانوذرات می‌شود [۳۴]. از نظر کاربردی افزایش بیشتر ثابت دی‌الکتريک و کاهش هم‌زمان مقدار اتلاف مطلوب است. با اصلاح سطح نانوصفحه‌های گرافن می‌توان از تماس مستقیم نانوذرات و در نتیجه از اتلاف انرژی به دلیل تشکیل شبکه رسانای جریان



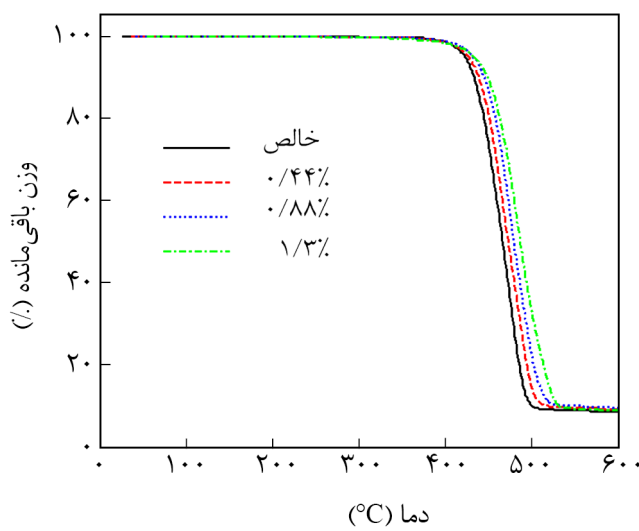
شکل ۵- اثر کسر حجمی نانوذرات گرافن در آمیخته بر: (الف) تغییرات ثابت دی‌الکتريک آمیخته با بسامد و (ب) تغییرات ضریب اتلاف آمیخته با بسامد.



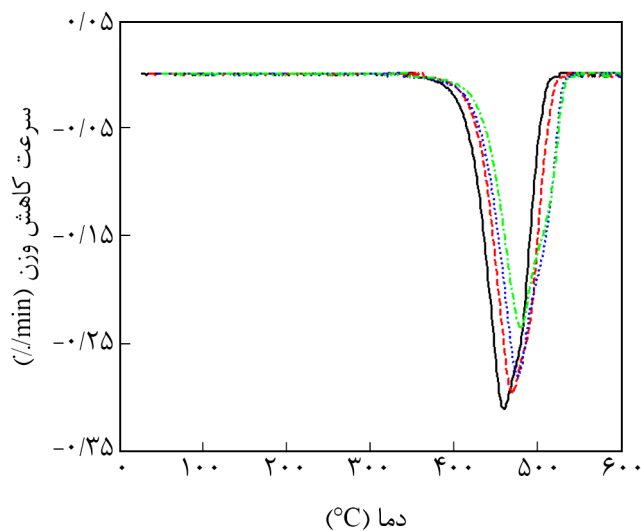
در کاربردهای حفاظت در برابر تداخل امواج الکترومغناطیسی را دارد، به ویژه به دلیل سبک بودن برای کاربردهای هوافضا بسیار مناسب است.

### تجزیه گرماوزن سنجی

پایداری گرمایی آمیخته خالص و نانوکامپوزیت های متناظر در محیط نیتروژن، با تجزیه گرماوزن سنجی (TGA) و مشتق آن (DTG) بررسی شده که نتایج در شکل ۹ نشان داده شده است. دمای شروع تخریب پلیمرهای PP و PET نزدیک به هم و حدود  $430^{\circ}\text{C}$  است [۴۰،۴۱].



(الف)



(ب)

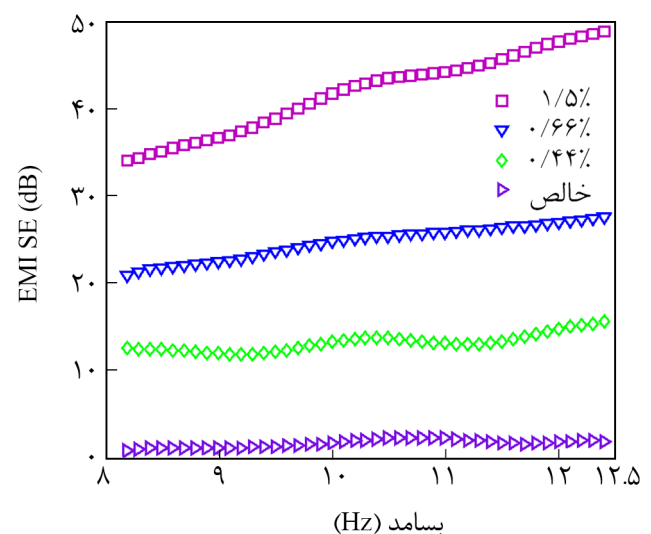
شکل ۹- دمانگشت آمیخته در مجاورت مقادیر مختلف TRG: (الف) TGA و (ب) DTG.

از جمع سه پارامتر حفاظت ناشی از جذب (SEA)، حفاظت ناشی از بازتاب (SER) و حفاظت ناشی از بازتاب چندگانه داخلی (SEM) به دست می آید و به شکل کلی زیر تعریف می شود [۳۷]:

$$EMI SE = SE_A + SE_R + SE_M = -10 \log_{10} \left( \frac{P_T}{P_I} \right) \quad (1)$$

در این معادله،  $P_I$  توان امواج الکترومغناطیسی فرودی و  $P_T$  توان امواج الکترومغناطیسی عبوری است. هر چه مقدار EMI SE بیشتر باشد، به معنای این است که قابلیت نمونه برای ممانعت از عبور امواج بیشتر است. برای مثال مقدار ۲۰، ۳۰ و ۴۰ dB به ترتیب برابر ۹۹، ۹۹/۹ و ۹۹/۹۹۹٪ تضعیف امواج الکترومغناطیسی فرودی به نمونه است. گفتنی است، برای نمونه های مشابه، ضخامت بیشتر ممانعت بیشتری برای عبور امواج ایجاد می کند. مقدار EMI SE لازم برای بیشتر کاربردهای تجاری حدود ۲۰ dB است (به معنای عبور کمتر از ۱٪ امواج از نمونه است) [۳۸،۳۹].

بازده حفاظت از تداخل الکترومغناطیسی نمونه های نانوکامپوزیت در شکل ۸ نشان داده شده است. مشاهده می شود، افزودن نانوغرافن حتی در کسرهای حجمی کم ایجاد قابلیت حفاظت از تداخل امواج الکترومغناطیسی در نمونه های نانوکامپوزیتی را به طور چشمگیری بهبود می بخشد. برای مثال، در بسامد ۱۰ GHz بازده حفاظت از تداخل الکترومغناطیسی برای نمونه خالص ۱ dB است، با افزودن ۰/۴۴ و ۱/۵٪ مقدار آن به ترتیب به مقادیر ۱۴ و ۴۲ می رسد. این نتایج نشان می دهد، نانوکامپوزیت تهیه شده به خوبی قابلیت استفاده



شکل ۸- اثر کسر حجمی نانوذرات گرافن در آمیخته بر تغییرات مقدار حفاظت از تداخل الکترومغناطیسی با بسامد.

تجزیه پلیمرها کوچک مولکول‌هایی هستند که به حالت مایع یا گاز از لایه‌های زیری به سطح نفوذ کرده و سوخت لازم برای بقای شعله و استمرار آن را تأمین می‌کنند. لایه‌ها و صفحه‌های گرافن مانند مانع فیزیکی و حصار در برابر خروج محصولات کوچک مولکول واکنش تجزیه گرمایی، به بیرون سطح عمل می‌کنند. بنابراین لایه‌های گرافن نیز از نفوذ شار گرمایی شعله به درون توده پلیمر جلوگیری می‌کنند و مانع از خروج کوچک مولکول‌ها و فرآورده‌های واکنش تجزیه به بیرون از سطح نیز می‌شوند (صفحه‌های گرافن مانع انتقال گرما و نیز مانع انتقال جرم هستند) [۴۲-۴۴].

### نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر، آمیخته PP/PET با رسانندگی الکتریکی زیاد و قابلیت حفاظت از تداخل الکترومغناطیسی عالی با افزودن نانوذرات گرافن کاهش یافته به روش گرمایی از راه اختلاط مذاب تهیه شد. ساختار نمونه‌های تهیه شده هر دو فاز پیوسته بود. تصویر TEM نشان داد، درون فاز PET شبکه‌ای فراگیر از نانوذرات تشکیل شده است. در نتیجه ساختار فراگیر دوگانه‌ای حاصل شد که در آن فاز PET و نانوذرات درون آن هر دو ساختار شبکه فراگیر دارند. با افزودن گرافن حتی در کسر حجمی‌های کم رسانندگی الکتریکی، ثابت دی‌الکتریک و قابلیت حفاظت از تداخل امواج الکترومغناطیسی آمیخته به‌طور شایان توجهی افزایش یافت. نتایج آزمون تجزیه گرماوزن‌سنجی نشان داد، افزودن نانوصفحه‌های گرافن به‌طور قابل توجهی باعث پایداری گرمایی آمیخته شده است، به‌طوری که دمای تخریب با افزودن گرافن و افزایش مقدار آن به دماهای بیشتر انتقال یافته و سرعت تخریب نیز کاهش یافته است.

### مراجع

1. Tjong S.C., *Polymer Composites with Carbonaceous Nanofillers: Properties and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2012.
2. Joshi A., Bajaj A., Singh R., Alegaonkar P.S., Balasubramanian K., and Datar S., Graphene Nanoribbon-PVA Composite as EMI Shielding Material in the X Band, *Nanotechnology*, **24**, 455705, 2013.
3. Joseph N., Singh S.K., Sirugudu R.K., Murthy V.R.K.,

جدول ۱- نتایج آزمون TGA برای آمیخته خالص و نانوکامپوزیت‌ها.

R <sub>max</sub> (%/min)	T <sub>max</sub> (°C)	T <sub>10</sub> (°C)	کسر حجمی گرافن در آمیخته (%)
۰/۳۱	۴۶۰	۴۳۲	نمونه خالص
۰/۲۹	۴۷۰	۴۳۷	۰/۴۴
۰/۲۷	۴۷۸	۴۴۴	۰/۸۸
۰/۲۳	۴۸۲	۴۴۸	۱/۳

به همین دلیل در نمودار تجزیه گرماوزن‌سنجی آمیخته این پلیمرها تخریب یک مرحله‌ای مشاهده می‌شود [۱۹].

نتایج T<sub>10</sub> (دمایی که ۱۰٪ از وزن نمونه کاهش یافته است)، T<sub>max</sub> (دمایی که در آن بیشینه سرعت تخریب رخ می‌دهد که معادل دمای پیک بیشینه در منحنی مشتق است) و R<sub>max</sub> (بیشترین سرعت تخریب که معادل مقدار پیک بیشینه در منحنی مشتق است) در **جدول ۱** آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزودن نانوذرات گرافن به‌طور شایان توجهی باعث پایداری گرمایی آمیخته شده است به طوری که دمای T<sub>10</sub> و T<sub>max</sub> با افزودن گرافن و افزایش مقدار آن به دماهای بیشتر انتقال یافته و سرعت تخریب نیز کاهش یافته است. سازوکار اصلی کنترل و تأخیراندازی شعله به‌وسیله گرافن به ایجاد لایه زغال فشرده در سطح قطعه در حال سوختن مربوط می‌شود. باقی مانده‌های نانوصفحه‌های گرافن، مانند سد و مانع در برابر انتقال گرما عمل می‌کنند و این چنین موجب کاهش سرعت گرمایش نانوکامپوزیت در لایه‌های زیری می‌شوند. افزون بر این، ذرات از رسیدن مستقیم و سریع اکسیژن به زنجیرهای پلیمری جلوگیری می‌کنند. لایه‌های گرافن، نقش مانع انتقال جرم را نیز ایفا می‌کنند. پلیمر در برابر گرمای شعله شروع به تجزیه و تخریب می‌کند. محصولات تخریب و

- Ananthakumar S., and Sebastian M.T., Effect of Silver Incorporation into PVDF-Barium Titanate Composites for EMI Shielding Applications, *Mater. Res. Bull.*, **48**, 1681-1687, 2013.
4. Pawar S.P., Biswas S., Kar G.P., and Bose S., High Frequency Millimetre Wave Absorbers Derived from Polymeric Nanocomposites, *Polymer*, **84**, 398-419, 2016.
5. Dehghan N. and Taeb S., Adverse Health Effects of Occupational Exposure to Radiofrequency Radiation in Airport Surveillance

- Radar Operators, *Indian J. Occupational Environm. Med.*, **17**, 7-11, 2013.
6. Degraeve E., Meeusen B., Grivegne A.R., Boniol M., and Autier P., Causes of Death Among Belgian Professional Military Radar Operators: A 37-Year Retrospective Cohort Study, *Int. J. Cancer.*, **124**, 945-951, 2009.
  7. Mural P.K.S., Pawar S.P., Jayanthi S., Madras G., Sood A.K., and Bose S., Engineering Nanostructures by Decorating Magnetic Nanoparticles onto Graphene Oxide Sheets to Shield Electromagnetic Radiations, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 16266-16278, 2015.
  8. Liu Z., Bai G., Huang Y., Ma Y., Du F., Li F., Guo T., and Chen Y., Reflection and Absorption Contributions to the Electromagnetic Interference Shielding of Single-Walled Carbon Nanotube/Polyurethane Composites, *Carbon*, **45**, 821-827, 2007.
  9. Yuan Y., Yin W., Yang M., Xu F., Zhao X., Li J., Peng Q., He X., Du S., and Li Y., , Lightweight, Flexible and Strong Core-Shell Non-woven Fabrics Covered by Reduced Graphene Oxide for High-performance Electromagnetic Interference Shielding, *Carbon*, **130**, 59-68, 2018.
  10. Wang P., Chong H., Zhang J., Yang Y., and Lu H., Ultralow Electrical Percolation in Melt-Compounded Polymer Composites Based on Chemically Expanded Graphite, *Compos. Sci. Technol.*, **158**, 147-155, 2018.
  11. Tong W., Zhang Y., Yu L., Luan X., An Q., Zhang Q., Lv F., Chu P. K., Shen B., and Zhang Z., Novel Method for the Fabrication of Flexible Film with Oriented Arrays of Graphene in Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) with Low Dielectric Loss, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 10567-10573, 2014.
  12. Li M., Gao C., Hu H., and Zhao Z., Electrical Conductivity of Thermally Reduced Graphene Oxide/Polymer Composites with a Segregated Structure, *Carbon*, **65**, 371-373, 2013.
  13. 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.
  14. 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**, 1033-1051, 2011.
  15. Kim H., Abdala A.A., and Macosko C.W., Graphene/Polymer Nanocomposites, *Macromolecules*, **43**, 6515-6530, 2010.
  16. Bansala T., Joshi M., Mukhopadhyay S., Doong R., and Chaudhary M., Electrically Conducting Graphene-Based Polyurethane Nanocomposites for Microwave Shielding Applications in the Ku Band, *J. Mater. Sci.*, **52**, 1546-1560, 2017.
  17. 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.
  18. Araby S., Zaman I., Meng Q., Kawashima N., Michelmore A., Kuan H.C., Majewski P., Ma J., and Zhang L., Melt Compounding with Graphene to Develop Functional, High-Performance Elastomers, *Nanotechnology*, **24**, 165601, 2013.
  19. Inuwa I.M., Hassan A., Samsudin S.A., Kassim M.H.M., and Jawaid M., Mechanical and Thermal Properties of Exfoliated Graphite Nanoplatelets Reinforced Polyethylene Terephthalate/Polypropylene Composites, *Polym. Compos.*, **35**, 2029-2035, 2014.
  20. Entezam M., Khonakdar H.A., and Yousefi A.A., On the Flame Resistance Behavior of PP/PET Blends in the Presence of Nanoclay and a Halogen-Free Flame Retardant, *Macromol. Mater. Eng.*, **298**, 1074-1084, 2013.
  21. Utracki L.U., *Polymer Blends Handbook*, Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands, Chapt. 15, 2002.
  22. Pham V.H., Dang T.T., Hur S.H., Kim E.J., and Chung J.S., Highly Conductive Poly(methyl methacrylate) (PMMA)-Reduced Graphene Oxide Composite Prepared by Self-Assembly of PMMA Latex and Graphene Oxide through Electrostatic Interaction, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 2630-2636, 2012.
  23. Yang J.H., Lin S.H., and Lee Y.D., Preparation and Characterization of Poly(L-Lactide)-Graphene Composites Using the in Situ Ring-Opening Polymerization of PLLA With Graphene as the Initiator, *J. Mater. Chem.*, **22**, 10805-10815, 2012.
  24. Yeganeh J.K., Goharpey F., Moghimi E., Petekidis G., and Foudazi R., Controlling the Kinetics of Viscoelastic Phase Separation through Self-Assembly of Spherical Nanoparticles or Block Copolymers, *Soft Matter*, **10**, 9270-9280, 2014.
  25. Huang J., Mao C., Zhu Y., Jiang W., and Yang X., Control of Carbon Nanotubes at the Interface of a Co-continuous Immiscible Polymer Blend to Fabricate Conductive Composites with Ultralow Percolation Thresholds, *Carbon*, **73**, 267-274,

- 2014.
26. Yeganeh J.K., Goharpey F., and Foudazi R., Rheology and Morphology of Dynamically Asymmetric LCST Blends: Polystyrene/Poly(vinyl methyl ether), *Macromolecules*, **43**, 8670-8685, 2010.
  27. Du F., Scogna R.C., Zhou W., Brand S., Fischer J.E., and Winey K.I., Nanotube Networks in Polymer Nanocomposites: Rheology and Electrical Conductivity, *Macromolecules*, **37**, 9048-9055, 2004.
  28. 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.
  29. Chung D.D.L., Electrical Applications of Carbon Materials, *J. Mater. Sci.*, **39**, 2645-2661, 2004.
  30. Lan Y., Liu H., Cao X., Zhao S., Dai K., Yan X., Zheng G., Liu C., Shen C., and Guo Z., Electrically Conductive Thermoplastic Polyurethane/Polypropylene Nanocomposites with Selectively Distributed Graphene, *Polymer*, **97**, 11-19, 2016.
  31. Vleminckx G., Bose S., Leys J., Vermant J., Wubbenhorst M., Abdala A.A., Macosko C., and Moldenaers P., Effect of Thermally Reduced Graphene Sheets on the Phase Behavior, Morphology, and Electrical Conductivity in Poly[( $\alpha$ -methyl styrene)-*co*-(acrylonitrile)/Poly(methyl-methacrylate) Blends, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 3172-3180, 2011.
  32. Li Y.C., Tjong S.C., and Li R.K.Y., Electrical Conductivity and Dielectric Response of Poly(vinylidene fluoride)-Graphite Nanoplatelet Composites, *Synth. Metal.*, **160**, 1912-1919, 2010.
  33. He F., Lau S., Chan H.L., and Fan J., High Dielectric Permittivity and Low Percolation Threshold in Nanocomposites Based on Poly(vinylidene fluoride) and Exfoliated Graphite Nanoplates, *Adv. Mater.*, **21**, 710-715, 2009.
  34. Li M., Huang X., Wu C., Xu H., Jiang P., and Tanaka T., Fabrication of Two-Dimensional Hybrid Sheets by Decorating Insulating PANI on Reduced Graphene Oxide for Polymer Nanocomposites with Low Dielectric Loss and High Dielectric Constant, *J. Mater. Chem.*, **22**, 23477-23484, 2012.
  35. Wu C., Huang X., Xie L., Wu X., Yu J., and Jiang P., Morphology-Controllable Graphene-TiO<sub>2</sub> Nanorod Hybrid Nanostructures for Polymer Composites with High Dielectric Performance, *J. Mater. Chem.*, **21**, 17729-17736, 2011.
  36. Wang D., Zhou T., Zha J. W., Zhao J., Shi C.Y., and Dang Z.M., Functionalized Graphene-BaTiO<sub>3</sub>/Ferroelectric Polymer Nanodielectric Composites with High Permittivity, Low Dielectric Loss, and Low Percolation Threshold, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 6162-6168, 2013.
  37. Saini P., Choudhary V., Singh B.P., Mathur R.B., and Dhawan S.K., Enhanced Microwave Absorption Behavior of Polyaniline-CNT/Polystyrene Blend in 12.4-18.0 GHz Range, *Synth. Metal.*, **161**, 1522-1526, 2011.
  38. Li N., Huang Y., Du F., He X., Lin X., Gao H., Ma Y., Li F., Chen Y., and Eklund P.C., Electromagnetic Interference (EMI) Shielding of Single-Walled Carbon Nanotube Epoxy Composites, *Nano Lett.*, **6**, 1141-1145, 2006.
  39. Liang J., Wang Y., Huang Y., Ma Y., Liu Z., Cai J., Zhang C., Gao H., and Chen Y., Electromagnetic Interference Shielding of Graphene/Epoxy Composites, *Carbon*, **47**, 922-925, 2009.
  40. Ammala A., Bell C., and Dean K., Poly(ethylene terephthalate) Clay Nanocomposites: Improved Dispersion Based on an Aqueous Ionomer, *Compos. Sci. Technol.*, **68**, 1328-1337, 2008.
  41. Tang Y., Hu Y., Song L., Zong R., Gui Z., Chen Z., and Fan W., Preparation and Thermal Stability of Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites, *Polym. Degrad. Stabil.*, **82**, 127-131, 2003.
  42. Cai D., Jin J., Yusoh K., Rafiq R., Song M., High Performance Polyurethane/Functionalized Graphene Nanocomposites with Improved Mechanical and Thermal Properties, *Compos. Sci. Technol.*, **72**, 702-707, 2012.
  43. Song P., Cao Z., Cai Y., Zhao L., Fang Z., and Fu S., Fabrication of Exfoliated Graphene-Based Polypropylene Nanocomposites with Enhanced Mechanical and Thermal Properties, *Polymer*, **52**, 4001-4010, 2011.
  44. Liang J. Z., Wang J. Z., Tsui G. C. P., and Tang, C.Y., Thermal Decomposition Kinetics of Polypropylene Composites Filled with Graphene Nanoplatelets, *Polym. Test.*, **48**, 97-103, 2015.