

# Crystallization and Morphology of Nanocomposites Based on Poly(lactic acid)/Graphene Nanoplatelets: Effect of Nanoparticles Functionalization

Pedram Manafi<sup>1</sup>, Ismaile Ghasemi<sup>2\*</sup>, Mohammad Karabi<sup>2</sup>, Hamed Aziz<sup>2</sup>, and Mohammadreza Manafi<sup>3</sup>

1. Polymer Engineering Department, Kashan Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 87135-433, Kashan, Iran

2. Department of Plastics, Faculty of Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

3. Department of Applied Chemistry, Faculty of Basic Science, South Tehran Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 17776-13651, Tehran, Iran

Received: 1 December 2013, accepted: 11 August 2014

## ABSTRACT

Crystallization behavior of nanocomposite based on semicrystalline polymers and graphene nanoplatelets (GNp) has been considered due to its critical effect on the performance of the final product. In this study, nanocomposite based on poly(lactic acid)/graphene nanoplatelets (PLA/GNp, 0.5 and 1 wt%) was prepared via solution method using dimethylformamide as a solvent. PLA has the largest contribution in the current biopolymer research. To present time, it is well accepted that nanoparticles would be recognized as efficient heterogeneous nucleating agents for various semicrystalline polymers. To improve the dispersion of graphene in the matrix, functionalization using acid treatment and acylation reaction was accomplished. Characterization of functionalization reaction and grafting reaction between PLA and functionalized graphene (FGNp) was tracked by Fourier transform infrared spectroscopy, elemental analysis, and thermogravimetry analysis. Scanning electron microscopy results demonstrated that a relatively fine dispersion of FGNp is achieved in the PLLA matrix. Non-isothermal and isothermal crystallization behavior was studied using differential scanning calorimetry. The isothermal tests were conducted at test temperatures 130°C, 125°C, 120°C and 115°C. The results indicated that crystallization percentage for the samples containing FGNp nanoparticles were higher than those of pristine-containing samples. With increase of temperature in isothermal test onset time for crystallization decreased due to higher mobility of polymeric chains in the samples. It seems that the presence of functionalized nanoparticles facilitated formation of  $\beta$  format of crystals.

### Keywords:

crystallization,  
nanocomposite,  
poly(lactic acid),  
graphene,  
functionalization

(\* )To whom correspondence should be addressed.

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

## تبلور و شکل‌شناسی نانوکامپوزیت‌های برپایه پلی‌لاکتیک اسید - نانوصفحه‌های گرافن: اثر عامل‌دار کردن نانوذرات

پدرام منافی<sup>۱</sup>، اسماعیل قاسمی<sup>۲\*</sup>، محمد کرابی<sup>۱</sup>، حامد عزیزی<sup>۱</sup>، محمدرضا منافی<sup>۳</sup>

۱- کاشان، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد کاشان، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۴۳۳-۸۷۱۳۵

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

۳- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی کاربردی، صندوق پستی ۱۳۶۵۱-۱۷۷۷۶

دریافت: ۹۲/۹/۱۰، پذیرش: ۹۳/۵/۲۰

### چکیده

تبلور نانوکامپوزیت‌های برپایه پلیمرهای نیمه‌بلوری در بسیاری از کاربردها نقش اساسی ایفا می‌کند. در این مطالعه، نانوکامپوزیت‌های برپایه پلی‌لاکتیک اسید شامل ۰/۵ و ۱ درصد وزنی گرافن به روش محلولی با استفاده از حلال دی‌متیل فرمامید (DMF) ساخته شدند. برای پخش بهتر و داشتن برهم‌کنش مناسب نانوذرات با پایه پلیمری، گرافن‌ها با اسید اصلاح شدند و گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل روی آنها نشانده شد. پس از مرحله اکسایش، از واکنش کلردار کردن برای نشان دادن گروه‌های کلر روی ذرات گرافن استفاده شد. واکنش اصلاح سطح ذرات گرافن به روش‌های طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه، تجزیه عنصری و گرماوزن‌سنجی ردیابی شد. شکل‌شناسی نانوکامپوزیت‌ها با میکروسکوپ الکترونی پویشی انجام شد. رفتار تبلور به روش ناهم‌دما و هم‌دما در دماهای ۱۱۵، ۱۲۰، ۱۲۵ و ۱۳۰°C با گرماسنجی پویشی تفاضلی بررسی و اثر عامل‌دار کردن نانوذرات گرافن روی این رفتار مطالعه شد. ریزنگارهای SEM از نانوکامپوزیت‌ها، توزیع و پراکنندگی بهتر نانوذرات عامل‌دار شده را در ماتریس پلیمری نشان می‌دهد. نمونه‌های حاوی نانوذرات اصلاح شده و پیوندخورده با زنجیرهای پلیمری، قابلیت تبلور بیشتری در مقایسه با نمونه‌های دارای گرافن‌های خالص پیدا کردند. با افزایش دما در بررسی رفتار تبلور به روش هم‌دما، زمان شروع تبلور ( $t_{onset}$ ) کاهش می‌یابد که این موضوع می‌تواند به تحرک زنجیرهای نانوکامپوزیت‌ها مربوط باشد. به نظر می‌رسد، با افزایش نانوذرات عامل‌دار شده تشکیل بلورهای  $\beta$  راحت‌تر بوده و در دمانگاشت‌ها مشخص‌تر است.

### واژه‌های کلیدی

تبلور،  
نانوکامپوزیت،  
پلی‌لاکتیک اسید،  
گرافن،  
عامل‌دار کردن

## مقدمه

گرافن صفحه‌ای به ضخامت یک اتم و متشکل از اتم‌های کربنی است که به شکل شش‌وجهی و با پیوندهای  $sp^2$  به یکدیگر متصل هستند. به علت ساختار منحصر به فرد و خواصی نظیر استحکام مکانیکی زیاد، رسانندگی گرمایی بسیار زیاد، رسانایی الکتریکی و قابلیت انتقال بار عالی، این ماده در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه و علاقه دانشمندان و پژوهشگران قرار گرفته است. خواص عالی گرافن، کاربردهای فراوانی را برای آن در صنعت نانو الکترونیک، حسگرها، خازن‌ها و تقویت‌کننده‌های کامپوزیت‌ها فراهم کرده است. تک‌صفحه‌های گرافن به روش‌های تولید بالا به پایین (مثل لایه‌لایه‌کردن مکانیکی گرافیت) و روش‌های پایین به بالا (مثل رسوب شیمیایی فاز بخار، CVD) تولید می‌شوند. در روش‌های پایین به بالا، گرافن با کیفیت تری تولید می‌شود که برای کاربری در وسایل و ابزارهای دقیق مورد نیاز است، اما از آنجا که بازدهی کمی دارند، برای تولید صفحه‌های گرافن در مقیاس زیاد مناسب نیستند [۷-۱]. پلی‌لاکتیک اسید (PLA) حدود یک قرن پیش شناخته شد. اما در سال‌های اخیر، مورد توجه بیشتری قرار گرفته و استفاده تجاری از آن متداول‌تر شده است. قابلیت جذب این پلیمر به عنوان پلاستیک زیست‌سازگار در محیط زیست باعث شده است تا کاربردهای بسیار زیادی در پزشکی، دارورسانی و بسته‌بندی داشته باشد. با وجود این خواص قابل توجه، PLA نسبت به پلاستیک‌های مشتق شده از نفت معایبی نیز دارد که می‌توان قیمت زیاد، شکنندگی، سرعت کم تبلور، استحکام ضربه‌ای کم و دامنه فرایندپذیری محدود را نام برد. این معایب تا حدودی کاربردها و خواص PLA را محدود می‌کند. اصلاح خواص PLA با افزودنی‌های گوناگون از قبیل روان‌کننده‌ها، پرکننده‌ها، نرم‌کننده‌ها و آلیاژسازی با سایر پلیمرها مدنظر قرار گرفته است که می‌توانند محدوده کاربرد و خواص آن را وسعت بخشند. از این میان، استفاده از نانوذرات برای تقویت خواص این پلیمر از جایگاه خاصی برخوردار بوده و استفاده از نانوذرات مختلف در این پلیمر گزارش شده است. با افزودن مقادیر اندکی از این نانومواد به ماتریس پلیمری و دستیابی به پراکنش مناسب، بهبود قابل توجهی در خواص نانوکامپوزیت حاصل در مقایسه با پلیمر خالص ایجاد می‌شود. از آثار بسیار مهم افزودن نانوذرات به PLA، تغییر در رفتار تبلور این پلیمر است که در نهایت در کارکرد نهایی محصول اثرگذار است [۸-۱۹].

وجود نانوصفحه‌های گرافن روی رفتار تبلور هم‌دما و ناهم‌دما پلیمرها نیز اثرگذار است. به‌عنوان مثال، در کار Wang و همکاران [۲۰] که نانوکامپوزیت‌های پلی‌L-لاکتیک اسید (PLLA) و گرافن اکسید (GO)

را به روش محلولی تهیه کردند، رفتار تبلور هم‌دما و ناهم‌دما PLLA و نانوکامپوزیت‌های آن مطالعه و مشخص شده است که هر دو آنها به‌شدت به وجود GO و مقدار آن وابسته هستند. در بررسی رفتار تبلور ناهم‌دما نمونه‌ها مشخص شده است، دمای پیک تبلور در نانوکامپوزیت‌ها اندکی بیشتر از PLLA خالص است. سرعت تبلور هم‌دما نمونه‌های نانوکامپوزیتی نیز بسیار بیشتر از PLLA خالص است، اگرچه سازوکار تبلور در هر دو نمونه یکسان بوده است. ساختار بلورهای PLLA در مجاورت صفحه‌های GO تغییری نکرده است [۲۱-۲۳].

اصلاح سطح نانوذرات گرافن برای پراکنش بهتر در ماتریس‌های پلیمری توسط پژوهشگران در نظر گرفته شده است. اصلاح سطح معمولاً با اکسایش (به کمک مواد اکسند قوی نظیر اسیدها) شروع می‌شود. برای نشان دادن گروه‌های عاملی مختلف روی آن پس از مرحله اکسایش از واکنش کلردار کردن استفاده می‌شود. در این مرحله، معمولاً گروه‌های هیدروکسیل، کربوکسیل و اپوکسی روی سطح به‌وجود می‌آیند. با واکنش جایگزینی کلر و گروه‌های عاملی، گروه مدنظر روی سطح گرافن نشانده می‌شود. عامل دار کردن گرافن با گروه‌های مختلف در مراجع گزارش شده است [۲۴-۳۳].

در این مطالعه، رفتار تبلور نانوکامپوزیت برپایه پلی‌لاکتیک اسید و نانوذرات گرافن خالص و عامل دار شده بررسی شد. اثر عامل دار کردن نانوذرات گرافن روی رفتار تبلور در دو حالت هم‌دما و ناهم‌دما مطالعه شد. رفتار تبلور به روش گرماسنجی پویایی تفاضلی ارزیابی و موارد مربوط به آن بحث شد. همچنین، سینتیک تبلور نانوکامپوزیت برپایه پلی‌لاکتیک اسید - گرافن برای اولین بار در حالت عامل دار نشده و عامل دار شده محاسبه شد.

## تجربی

### مواد

پلی‌لاکتیک اسید با چگالی ویژه  $1/24 \text{ g/cm}^3$  و شاخص جریان مذاب  $30 - 40 \text{ g/10min}$  (در دمای  $190^\circ\text{C}$  و  $2/16 \text{ kg}$ ) استفاده شده در این مطالعه از شرکت NatureWorks با نام تجاری D 3251 بود. گرافن با سطح مؤثر  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  از بازار داخلی تهیه شد. مواد شیمیایی برای اصلاح گرافن شامل دی‌متیل فراماید (DMF)، تراهیدروفوران (THF)، سولفوریک اسید ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )، نیتریک اسید ( $\text{HNO}_3$ ) و تیونیل کلرید ( $\text{SOCl}_2$ ) از شرکت Merck تهیه شدند. برای خشک کردن حلال‌های استفاده شده از کلسیم کلرید ( $\text{CaCl}_2$ )، کلسیم هیدرید ( $\text{CaH}_2$ ),

شد. پس از گذشت ۲ h نانوکامپوزیت در ظرف شیشه‌ای ریخته شد. پس از خارج شدن حلال، فیلم نانوکامپوزیت به مدت ۴ روز در دمای ۷۰°C قرار گرفت تا حلال کاملاً تبخیر شود و هیچ اثری از آن باقی نماند. گفتنی است، برای ساخت فیلم پلی‌لاکتیک اسید خالص و نانوکامپوزیت‌های دارای نانوذرات اصلاح‌شده، همین دستورکار اجرا شد. در این مطالعه، دو نمونه دارای ۰/۵ و ۱ درصد وزنی گرافن خالص با کدهای GNp و دو نمونه دارای ۰/۵ و ۱ درصد وزنی از گرافن عامل‌دار شده با کدهای FGNp تهیه شد.

#### طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوری

از طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوری FTIR-Bruker مدل EQUINOX 55 برای شناسایی گروه‌های عاملی موجود در ساختار شیمیایی نانوذرات اصلاح شده استفاده شد. نمونه‌سازی برای این دستگاه بدین ترتیب بود که مقداری از نانوذرات روی قرص KBr پخش شد، سپس قرص داخل دستگاه قرار گرفت و طیف مربوط ثبت شد.

#### تجزیه گرماوزن‌سنجی (TGA)

تجزیه گرماوزن‌سنجی برای اندازه‌گیری تغییرات وزن نمونه به‌عنوان تابعی از دما به‌کار می‌رود. اندازه‌گیری پیوسته کاهش وزن در اثر تجزیه یا از دست دادن آب و افزایش وزن به دلیل جذب یا اکسیدشدن با دستگاه TGA انجام شد. در روش‌های TGA و DTG تغییرات وزن ماده به‌طور کمی اندازه‌گیری می‌شود.

#### تجزیه عنصری

تجزیه عنصری برای بررسی درصد عناصر کربن، هیدروژن، نیتروژن و اکسیژن در نمونه‌های تهیه شده، به منظور بررسی واکنش اصلاح نانوذرات گرافن، با دستگاه تجزیه عنصری CHN-O-Ario El III انجام شد.

#### شکل‌شناسی

برای مطالعه شکل‌شناسی نانوکامپوزیت‌ها از روش میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) استفاده شد. در این پژوهش، میکروسکوپ الکترونی پویشی مدل Tescan VEGA-II به‌کار گرفته شد. بزرگ‌نمایی این دستگاه می‌تواند در محدوده گسترده‌ای از ۲۰ تا ۳۰۰۰۰۰ برابر تغییر کند. بدین منظور، ابتدا نمونه‌ها به مدت ۲ min در نیتروژن مایع غوطه‌ور شده و شکسته شدند. سپس، سطح آنها با لایه نازکی از طلا به ضخامت ۵۰۰-۱۰۰ Å پوشش دهی شد تا رسانای الکتریکی شوند. نمونه‌ها در محل‌های مدنظر در دستگاه قرار گرفته و عملیات پویش الکترونی آغاز شد. الکترون‌ها به سطح نمونه برخورد کرده و پس از

بنزوفنون، سدیم، آب مقطر و آب دوبار تقطیر استفاده شد که همه این مواد از بازار داخلی تهیه شدند.

#### دستگاه‌ها و روش‌ها

##### اصلاح سطح گرافن

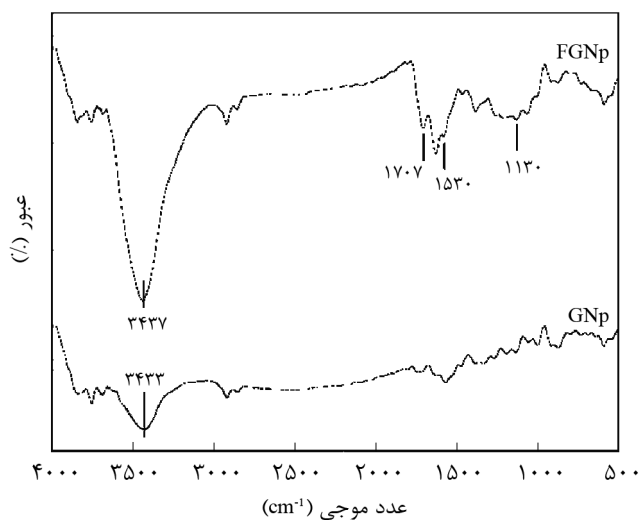
ابتدا ۰/۲ g گرافن در گرم‌خانه خلأ به مدت ۲۴ h در دمای ۸۰°C قرار داده شد. سپس، مقدار ۶ mL سولفوریک اسید ۹۹٪ و ۲ mL نیتریک اسید ۶۵٪ برای واکنش اکسایش به گرافن اضافه شد. مخلوط به مدت ۲ h در دمای ۶۰°C در معرض امواج فراصوت با بسامد ۳۷ kHz و توان ۶۰ W قرار گرفت. پس از پایان واکنش، نمونه با ۱/۶ L آب مقطر به کمک صافی پلی‌کربنات ۰/۴۵ μm شسته و برای انجام آزمون‌های بعدی به مدت ۲۴ h در گرم‌خانه خلأ در دمای ۸۰°C قرار داده شد تا کاملاً خشک شود.

پس از اصلاح با اسید و نشان دادن گروه‌های اکسیدی اعم از کربوکسیل، هیدروکسیل و اپوکسید روی سطح گرافن، واکنش کلردار کردن انجام شد. به ازای ۰/۲ g گرافن اکسید شده، مقدار ۴۰ mL تیونیل کلرید و ۲ mL دی‌متیل فرامید خشک برای انجام واکنش آسیل‌دار کردن استفاده شد (نسبت تیونیل کلرید به دی‌متیل فرامید خشک ۱:۲۰ بود). زمان لازم برای واکنش آسیل‌دار کردن ۱۵ min بود. واکنش تحت بازروانی در دمای ۶۰°C و جو نیتروژن انجام شد. رسوب سیاه‌رنگ بلافاصله پس از اتمام زمان واکنش با مقدار کافی تتراهیدروفوران خشک و با صافی تفلون ۰/۴۵ μm شسته شد و به مدت ۲۴ h در خلأ با دمای ۴۰°C قرار گرفت تا کاملاً خشک شود.

#### تهیه نانوکامپوزیت

برای تهیه نمونه‌های نانوکامپوزیتی، ابتدا به منظور رطوبت‌گیری از گرانول‌ها مقدار ۲۰ g پلی‌لاکتیک اسید در گرم‌خانه خلأ در دمای ۸۰°C به مدت ۲۴ h قرار گرفت. در این پژوهش، دی‌متیل فرامید به‌عنوان حلال ماتریس و عامل تعلیق نانوذرات انتخاب شد.

برای تهیه نانوکامپوزیت حاوی نانوذرات (خالص و اصلاح شده)، مقدار ۲۰ g پلی‌لاکتیک اسید در ۱۰۰ mL دی‌متیل فرامید خشک ریخته شد. مخلوط به مدت ۳ h در دمای ۷۰°C بازروانی شد تا کاملاً حل شود. برای وارد کردن مقدار ۱ wt% نانوذرات به ماتریس پلیمری، ابتدا مقدار ۰/۲ g گرافن در ۲۰ mL دی‌متیل فرامید خشک به مدت ۳۰ min در معرض امواج فراصوت با بسامد ۳۷ kHz، در دمای محیط و با توان ۶۰ W قرار گرفت. تابش امواج فراصوت به گرافن و وجود گرافن در حلال باعث پخش کامل گرافن در حلال شد. در ادامه، این مخلوط به ظرف محتوی پلی‌لاکتیک اسید و حلال اضافه

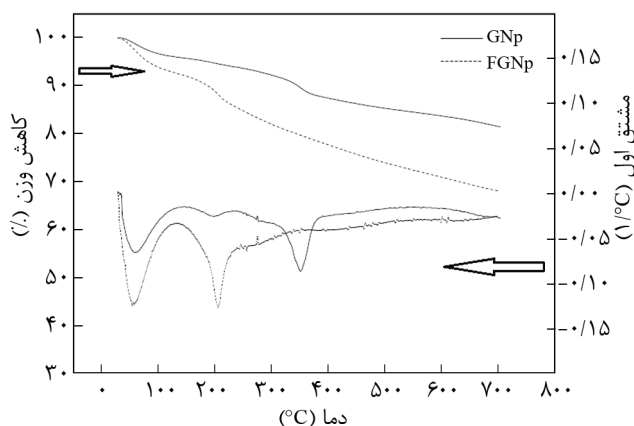


شکل ۱- طیف FTIR نمونه‌های گرافن خالص و اصلاح‌شده.

$3437 \text{ cm}^{-1}$  به دلیل ایجاد گروه هیدروکسیل ظاهر می‌شوند. وجود این پیک‌ها می‌تواند دلیلی بر ایجاد گروه‌های دارای اکسیژن مانند هیدروکسیل، کربوکسیل و اپوکسید باشد و بیانگر این است که اصلاح اسیدی توانسته است نقایصی را در ساختار کربنی گرافن به‌وجود آورد.

### تجزیه گرماوزن‌سنجی

از دیگر روش‌های ارزیابی برای بررسی و حصول اطمینان از وجود گروه‌های عاملی روی سطح گرافن، روش تجزیه گرماوزن‌سنجی و مشتق آن است. دمانگاشت کاهش وزن گرافن و گرافن اصلاح‌شده در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش دما در دو ناحیه، کاهش وزن وجود دارد. کاهش وزن در دمای



شکل ۲- دمانگاشت TGA و DTG نانوذرات گرافن خالص و اصلاح‌شده.

بازگشت تصویری از نمونه مشخص شد.

### گرماسنجی پوششی تفاضلی

رفتار گرمایی و تبلور نمونه‌ها با دستگاه NETZSCH مدل 200F3 ساخت آلمان بررسی شد. در این پژوهش، برای اندازه‌گیری دما و گرمای ذوب، دما و گرمای تبلور و نیز محاسبه درصد آن از این دستگاه استفاده شده است. این آزمون شامل سه مرحله گرم‌کردن اولیه، سردکردن و گرم‌کردن مجدد بود. در حدود ۱۰ mg از نمونه از دمای  $25^{\circ}\text{C}$  تا  $190^{\circ}\text{C}$  گرمادهی شد. به مدت ۵ min در این دما نگهداری شد تا تاریخچه گرمایی و تنش آن از بین برود و سپس تا دمای محیط خنک شده و مجدداً تا دمای  $190^{\circ}\text{C}$  گرم شد. در تمام مراحل، سرعت تغییرات دما ثابت و برابر  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  بود. برای آزمون هم‌دما، دماهای ۱۱۵، ۱۲۰، ۱۲۵، و  $130^{\circ}\text{C}$  در مرحله خنک‌شدن در نظر گرفته شد. برای محاسبه درصد تبلور از معادله (۱) استفاده شد:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{w \times \Delta H_f^0} \quad (1)$$

در این معادله،  $\Delta H_f$  و  $\Delta H_f^0$  به ترتیب گرمای ذوب (بر واحد گرم) نمونه آزمون و PLA ۱۰٪ بلوری و نیز درصد وزنی PLA در مخلوط است. گرمای ذوب PLA ۱۰٪ بلوری برابر با  $93 \text{ J/g}$  گزارش شده است [۳۴].

### نتایج و بحث

#### طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوری

مشاهده پیک‌های جذبی یا عبوری در طیف FTIR از لحاظ بود یا نبود گروه‌های عاملی به شناسایی ماده کمک می‌کند. البته باید توجه داشت، شناسایی دقیق مولکول یا تشخیص صریح تمام پیک‌ها در یک طیف امکان‌پذیر نیست و این آزمون به‌عنوان نقطه شروع در فرایند شناسایی به‌کار می‌رود.

شکل ۱ طیف FTIR گرافن خالص و گرافن اصلاح‌شده با اسید را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، طیف مربوط به گرافن خالص پیک مشخصه‌ای را نشان نمی‌دهد و فقط شامل پیکی پهن و ضعیف در ناحیه  $3400 \text{ cm}^{-1}$  (که می‌تواند ناشی از جذب رطوبت محیط باشد) است. در حالی که برای گرافن اصلاح‌شده با اسید پیکی در  $1711 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های کربوکسیل، پیکی‌هایی در  $1130 \text{ cm}^{-1}$  و  $1580$ ، به ترتیب مربوط به پیوند  $\text{COOH}$ - نامتقارن و متقارن و در



جدول ۱- نتایج تجزیه عنصری نانوذرات گرافن خالص و اصلاح شده.

| نمونه           | کربن (%) | اکسیژن (%) | هیدروژن (%) |
|-----------------|----------|------------|-------------|
| گرافن           | ۸۷/۰۸    | ۵/۳۹       | ۴/۹۷۷       |
| گرافن اصلاح شده | ۸۰/۱۳    | ۱۱/۲۵      | ۳/۷۵۳       |

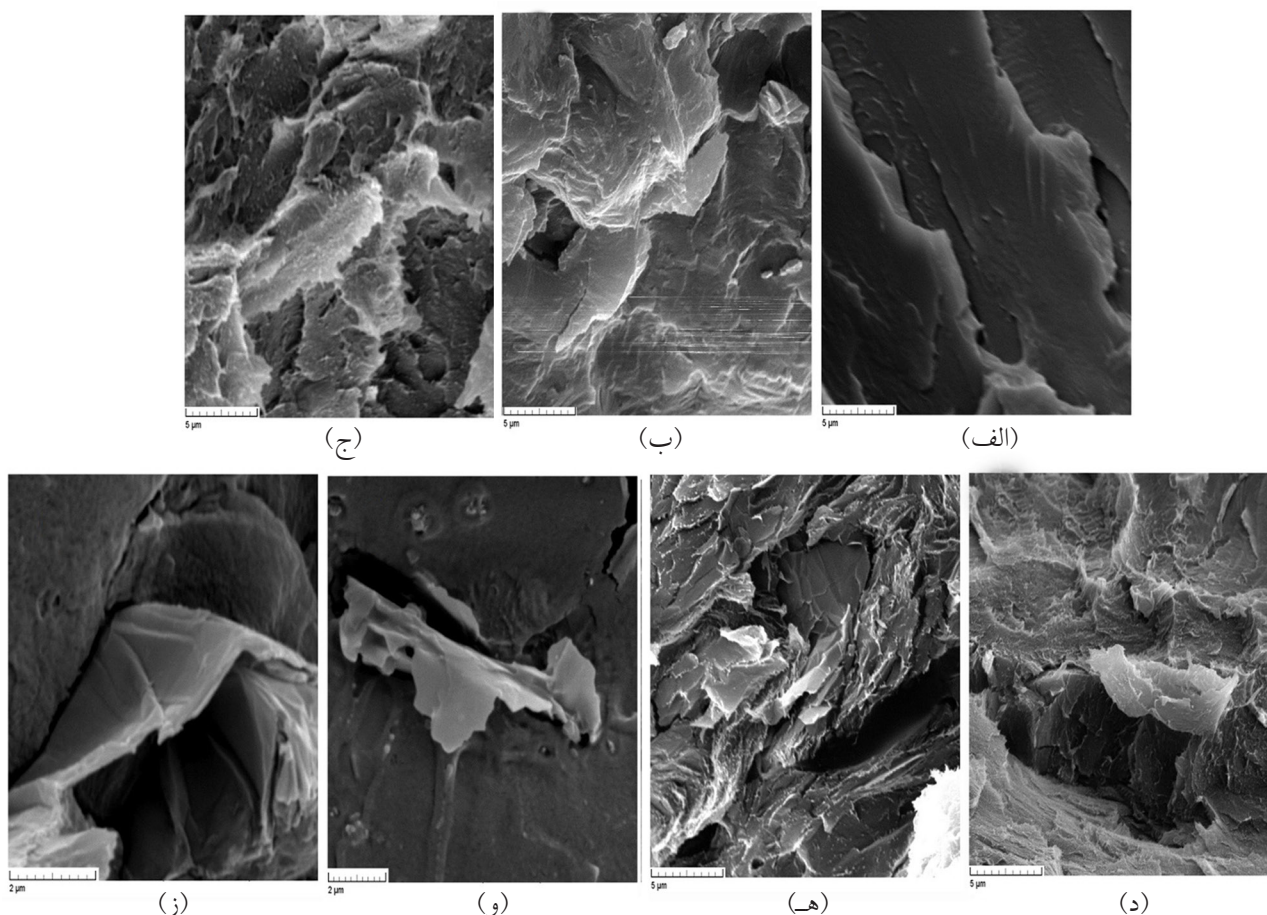
### شکل‌شناسی نانوکامپوزیت

ریزننگار SEM مربوط به PLA خالص و نانوکامپوزیت‌های شامل GNP خالص و گرافن‌های عامل‌دار شده در شکل ۳ نشان داده شده است. سطح صاف شکست PLA خالص نمایانگر شکستی شکننده است. با اضافه کردن GNP سطح شکست از حالت صاف خارج شده و شکل لایه‌لایه با پراکندگی یکنواخت GNP را در ماتریس PLA نشان می‌دهد. جهت‌گیری گرافن ممکن است، به علت نیروهای گرانشی و امواج فراصوتی که به نانوصفحه‌های لایه‌ای مانند وارد شده‌اند، به وجود آمده باشد. مشاهده می‌شود، پس از عامل‌دار کردن GNP و پیوندزنی PLA به FGNP، ساختار لایه‌ای واضح‌تر و مشخص‌تر می‌شوند.

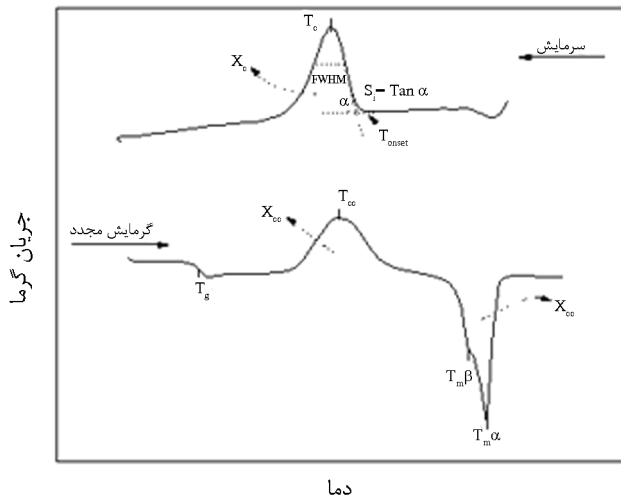
حدود  $100^{\circ}\text{C}$  مربوط به خروج رطوبت موجود روی نانوذرات و دمایی حدود  $200^{\circ}\text{C}$  به علت پیرولیز گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار است [۳۵]. در بازه دمایی  $150-230^{\circ}\text{C}$ ، کاهش وزن به ترتیب برای GNP و FGNP، ۳ و ۸٪wt بوده است که این اختلاف وزن احتمالاً به دلیل وجود گروه‌های اکسیژن روی سطح نانوذرات است. همچنین، برای مشخص شدن نواحی کاهش وزن منحنی‌های DTG نیز ارائه شدند.

### تجزیه عنصری

برای بررسی و تأیید مجدد عامل‌دار شدن گرافن، آزمون تجزیه عنصری انجام شد. در این آزمون درصد عناصر کربن، هیدروژن، نیتروژن و گوگرد مشخص می‌شود. نتایج آزمون در جدول ۱ آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مقدار گروه‌های اکسیژن پس از اصلاح با اسید افزایش قابل توجهی پیدا کرده و از مقدار ۵٪ به ۱۱٪ افزایش یافته است. وجود اکسیژن در گرافن اصلاح نشده مربوط به ناخالصی‌های موجود است، در حالی که افزایش مقدار اکسیژن در گرافن اصلاح شده مربوط به ایجاد گروه‌های اکسیدی است.



شکل ۳- ریزنگار SEM: (الف) PLA خالص، (ب) PLA/GNP 0.5، (ج) PLA/FGNP 0.5، (د) PLA/GNP 1، (ه)، (و) و (ز) PLA/FGNP 1.



دما

شکل ۴- طرح‌واره DSC برای تعیین عوامل تبلور ناهم‌دما.

نشان داده شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، برای PLA خالص هنگام سرمایش با سرعت  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  هیچ پیک تبلور دیده نمی‌شود. علت این موضوع سرعت کم تبلور PLA است. به عبارت دیگر، در سرعت سرمایش اعمال شده زنجیرهای پلیمری فرصت منظم‌شدن و تشکیل بلور را پیدا نمی‌کنند. با افزودن نانوذرات گرافن به PLA، پیک مربوط به تبلور در منحنی DSC مشاهده

(شکل ۳-د و ۳-ه). این تفاوت ممکن است، به علت تشکیل آسان‌تر و بهتر ساختار دوبعدی PLA/FGNp باشد که باعث توزیع و پراکندگی بهتر نانوذرات در ماتریس می‌شود. این پدیده در شکل ۳-و و ۳-ز با بزرگ‌نمایی بیشتر نشان داده شده است.

### رفتار تبلور ناهم‌دما

مطالعه اثر نانوذرات گرافن عامل‌دار شده و نشده بر رفتار تبلور ناهم‌دمای پلی لاکتیک اسید به شکل کاربردی، سودمند است. رفتار تبلور ناهم‌دما با استفاده از دستگاه DSC بررسی شد. نتایج حاصل از DSC که شامل دمای شروع تبلور ( $T_{\text{onset}}$ )، شیب اولیه تبلور (Si)، عرض در نصف ارتفاع پیک تبلور (FWHM)، مساحت زیر پیک تبلور ( $\Delta H_c$ )، دمای پیک گرمای تبلور ( $T_c$ )، دمای ذوب ( $T_m$ )، مساحت پیک ذوب ( $\Delta H_m$ ) و درصد تبلور ( $X_m$ ) است، در جدول ۲ آمده و طرح‌واره آنها در شکل ۴ نشان داده است.  $T_{\text{onset}}$  نشانگر شروع انحراف منحنی DSC از خط پایه است. Si سرعت هسته‌گذاری را نشان می‌دهد و مقادیر بیشتر آن به معنی هسته‌گذاری سریع‌تر است. FWHM متناسب با توزیع اندازه گویچه‌هاست و FWHM کمتر نشان‌دهنده توزیع باریک‌تر اندازه گویچه‌هاست. دمانگاشت‌های DSC نمونه‌ها در مرحله سرمایش در شکل ۵-الف

جدول ۲- نتایج به دست آمده از آزمون DSC برای نمونه خالص و نانوکامپوزیت‌ها.

| PLA/FGNp 1 | PLA/FGNp 0.5 | PLA/GNp 1 | PLA/FGNp 0.5 | PLA   | مشخصه                                       | نمونه       |
|------------|--------------|-----------|--------------|-------|---|-------------|
| ۱۱۶        | ۱۰۷          | ۹۹/۱      | ۱۱۱/۸        | -     | $T_c (^{\circ}\text{C})$                    | سرمایش      |
| ۱۲۵/۷      | ۱۲۷/۷        | ۱۲۱/۷     | ۱۲۴/۶        | -     | $T_{\text{onset}} (^{\circ}\text{C})$       |             |
| ۹/۷        | ۲۰/۷         | ۲۲/۶      | ۱۲/۸         | -     | $T_{\text{onset}} - T_c (^{\circ}\text{C})$ |             |
| ۱/۳۶       | ۰/۶۱         | ۰/۱۴      | ۰/۸۳         | -     | Si  |             |
| ۲۹/۲۵      | ۴۶/۲۹        | ۱۱۷/۷۸    | ۳۰/۷۵        | -     | FWHM  |             |
| ۴۵/۶۶      | ۴۳/۳۲        | ۲۱/۳۲     | ۴۳/۱         | ۰/۰   | $\Delta H_c (\text{J/g})$                   |             |
| ۴۹/۵۹      | ۴۶/۸۱        | ۲۳/۱۵     | ۴۶/۵         | ۰     | $\chi_c (\%)$                               |             |
| -          | -            | ۹۸/۵      | -            | ۱۱۱/۲ | $T_{cc} (^{\circ}\text{C})$                 | گرمایش مجدد |
| -          | -            | ۲۰/۲۸     | -            | ۴۲/۲۶ | $\Delta H_{cc} (\text{J/g})$                |             |
| -          | -            | ۲۲/۰۲     | -            | ۴۵/۴۴ | $\chi_{cc} (\%)$                            |             |
| ۱۶۴/۱      | ۱۵۷/۷        | ۱۵۰/۴     | ۱۶۳/۹        | ۱۶۲/۳ | $T_m \beta (^{\circ}\text{C})$              |             |
| ۱۶۹        | ۱۶۵/۶        | ۱۶۷/۳     | ۱۶۹/۳        | ۱۶۹/۸ | $T_m \alpha (^{\circ}\text{C})$             |             |
| ۵۳         | ۵۸/۶         | ۶۸/۲      | ۵۷/۵         | -     | $T_m - T_c (^{\circ}\text{C})$              |             |
| ۵۶/۵۷      | ۵۷/۰۸        | ۴۹/۱۸     | ۵۱/۷         | ۴۵/۱۷ | $\Delta H_m (\text{J/g})$                   |             |
| ۶۱/۴۴      | ۶۱/۶۸        | ۵۳/۴۱     | ۵۵/۸۷        | ۴۸/۵۶ | $\chi_m (\%)$                               |             |

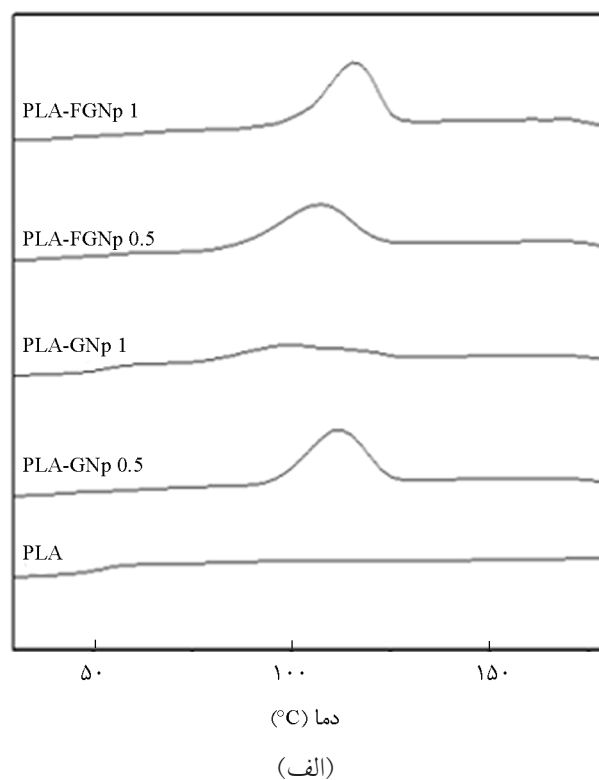
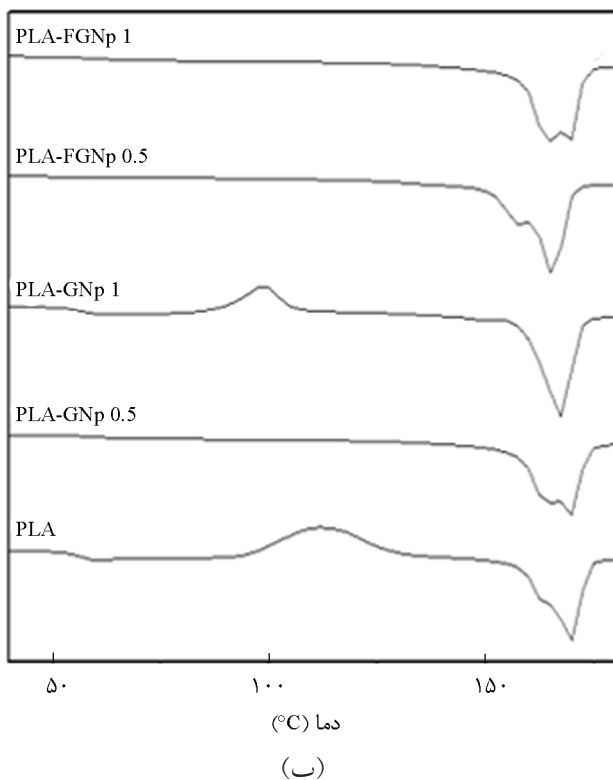
بیشتر و توزیع اندازه یکنواخت‌تر گویچه‌هاست که به شکل منظم‌تر تشکیل شده‌اند.

شکل ۵ - ب دمانگشت‌های مرحله گرمادهی مجدد نمونه‌ها را نشان می‌دهد. با محاسبه درصد تبلور از روی منحنی ذوب در این بخش مشخص می‌شود که پس از افزودن نانوذرات به‌ویژه نانوذرات گرافن عامل‌دار شده، درصد تبلور به‌شدت و به‌طور قابل‌توجهی افزایش می‌یابد. این پدیده را می‌توان به اثر هسته‌گذاری نانوذرات گرافن نسبت داد. با وجود این، با افزایش مقدار GNp در ماتریس PLA درصد تبلور کاهش می‌یابد که ممکن است به تجمع و کلوخه‌شدن نانوذرات در غلظت‌های زیاد مربوط باشد. این پدیده در نمونه‌های PLA/FGNp به‌طور معناداری کاهش می‌یابد. در این حالت زنجیرهای پلیمری تمایل دارند که پس از اتصال به نانوذرات به ساختاری با تبلور بیشتر تبدیل شوند. از دیدگاه دیگر می‌توان گفت، توزیع نانوپرکننده‌ها موجب بهبود (افزایش) و تسهیل فرایند هسته‌گذاری می‌شود.

نکته دیگر در این شکل، پیک‌های تبلور سرد است که فقط برای نمونه‌های PLA خالص و ترکیب PLA/GNp ظاهر شده‌اند. همان‌طور که در مراجع آمده است، تبلور سرد ناشی از بلورهای ناقص تشکیل شده در مرحله سرمایش هستند که در مرحله

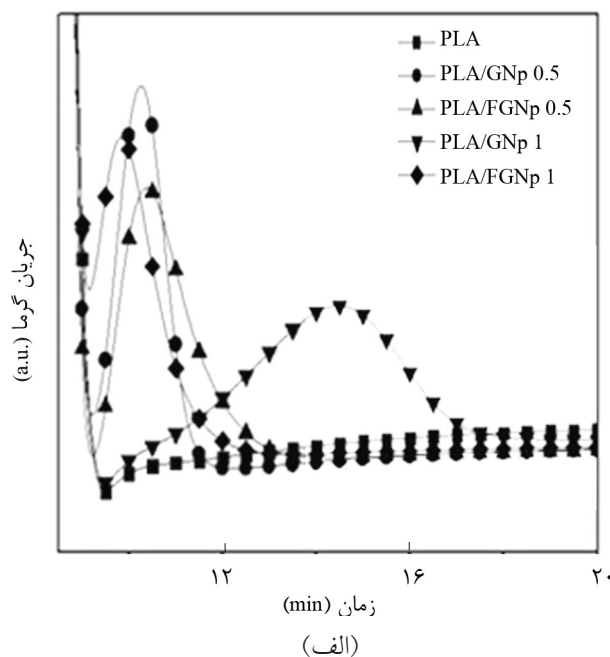
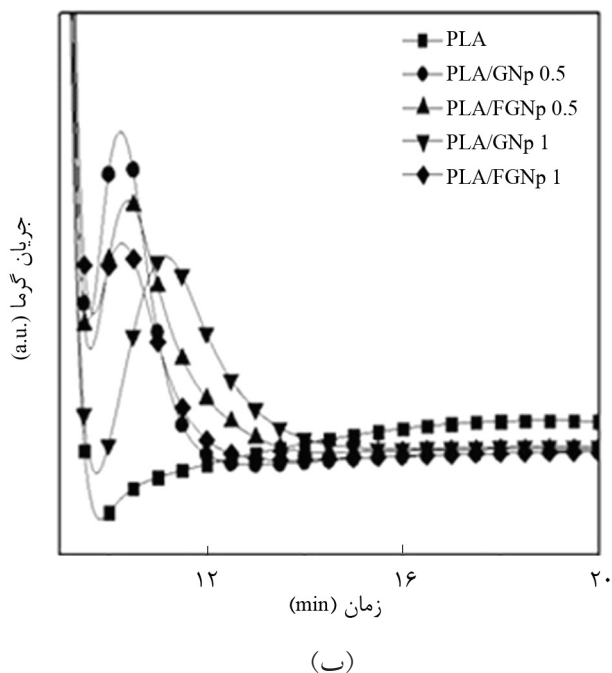
می‌شود که به معنای القای تبلور با نانوذرات گرافن موجود در PLA خالص است. دلیل اصلی این پدیده، افزایش هسته‌گذاری ناهمگن است. رفتاری مشابه برای مخلوط PLA و گرافن اکسید را Wang و همکاران [۲۰] گزارش کرده‌اند. با توجه به جدول ۲، دماهای تبلور برای نمونه‌های حاوی FGNp (نانوذرات گرافن عامل‌دار شده) بیشتر از مقادیر مربوط به نمونه‌های حاوی نانوذرات گرافن خالص است. توزیع بهتر نانوذرات عامل‌دار شده در ماتریس PLA منجر به هسته‌گذاری کارآمدتر و نیز شروع تبلور در دماهای بیشتر می‌شود. افزون بر این، مقدار درجه ابرسرمایش ( $T_m - T_c$ ) برای نمونه‌های PLA/FGNp کمتر از مقدار مربوط به نمونه‌های PLA/GNp بوده که به معنی زمان تبلور القایی کمتر برای نمونه PLA/FGNp است. دلیل دیگر برای افزایش سرعت تبلور در نمونه‌های حاوی نانوذرات گرافن عامل‌دار شده، کاهش تفاضل میان پیک و شروع دمای تبلور ( $T_{onset} - T_c$ ) است. به عبارت دیگر،  $T_{onset} - T_c$  کمتر به معنی تبلور سریع‌تر است.

همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد، Si سرعت هسته‌گذاری را نشان می‌دهد و FWHM با توزیع اندازه گویچه‌ها متناسب است. از نتایج جدول ۲ مشاهده می‌شود، با افزودن نانوذرات گرافن عامل‌دار شده، Si افزایش و FWHM کاهش می‌یابد که این به معنی هسته‌گذاری



شکل ۵- دمانگشت: (الف) سرمایش نمونه‌ها و (ب) گرمایش مجدد نمونه‌ها.





شکل ۶- منحنی تبلور هم‌دما: (الف)  $130^{\circ}\text{C}$  و (ب)  $115^{\circ}\text{C}$ .

جدول ۳- نتایج آزمون DSC هم‌دما برای نمونه‌ها.

| نمونه        | $T_i (^{\circ}\text{C})$ | $t_{\text{onset}} (\text{min})$ | $t_p (\text{min})$ | $\Delta t$ |
|--------------|--------------------------|---------------------------------|--------------------|------------|
| PLA          | 115                      | 9/80                            | -                  | -          |
|              | 120                      | 9/66                            | -                  | -          |
|              | 125                      | 9/57                            | -                  | -          |
|              | 130                      | 9/46                            | -                  | -          |
| PLA/GNp 0.5  | 115                      | 9/59                            | 10/22              | 0/63       |
|              | 120                      | 9/41                            | 10/17              | 0/76       |
|              | 125                      | 9/36                            | 10/41              | 1/05       |
|              | 130                      | 9/21                            | 10/28              | 1/07       |
| PLA/GNp 1    | 115                      | 9/74                            | 11/13              | 1/39       |
|              | 120                      | 9/60                            | 11/33              | 1/73       |
|              | 125                      | 9/55                            | 12/75              | 3/2        |
|              | 130                      | 9/44                            | 14/48              | 5/04       |
| PLA/FGNp 0.5 | 115                      | 9/57                            | 10/34              | 0/77       |
|              | 120                      | 9/39                            | 10/23              | 0/84       |
|              | 125                      | 9/31                            | 10/22              | 0/91       |
|              | 130                      | 9/20                            | 10/31              | 1/11       |
| PLA/FGNp 1   | 115                      | 9/72                            | 10/23              | 0/51       |
|              | 120                      | 9/44                            | 9/97               | 0/53       |
|              | 125                      | 9/34                            | 9/92               | 0/58       |
|              | 130                      | 9/13                            | 9/81               | 0/68       |

گرمایش مجدد، رشد می‌یابند. به دلیل تبلور کامل، این پیک‌ها در سایر نمونه‌ها مشاهده نشدند. به عبارت دیگر، نانوذرات قابلیت افزایش سرعت تبلور را دارند و رشد بلورها را به‌طور کامل موجب شدند که باعث حذف تبلور سرد در مرحله گرمادهی مجدد شده است. به‌نظر می‌رسد، وجود پیک‌های تبلور سرد در نمونه PLA/GNp به علت توزیع ناهمگن، کلوخه‌ای شدن نانوذرات و هسته‌گذاری نامناسب (ناکافی و کمترین Si 14%) باشد.

نکته قابل توجه دیگر در شکل ۵-ب، وجود پیک‌های ذوب دوگانه در نمونه‌هاست. دلیل عمده وجود پیک دوتایی، ذوب ساختارهای بلوری چندگانه است. معمولاً ساختار بلوری PLA در دو شکل  $\alpha$  و  $\beta$  ظاهر می‌شود. در این مطالعه به‌نظر می‌رسد، پیک ذوب کمتر مربوط به ذوب لایه دوم و نازک‌تر بوده (بلورهای  $\beta$ )، در حالی که پیک‌های موجود در دمای بیشتر به دلیل ذوب لایه‌های ضخیم‌تر است (بلورهای  $\alpha$ ). دماهای ذوب بلورهای  $\alpha$  و  $\beta$  در جدول ۲ آمده است. به‌نظر می‌رسد، با افزایش نانوذرات اصلاح شده تشکیل بلورهای  $\beta$  راحت‌تر بوده و در دمانگاشت‌ها مشخص‌تر است.

#### تبلور هم‌دما

شکل ۶- الف و ۶- ب دمانگاشت حالت هم‌دما را نشان می‌دهد که در آن آنتالپی برحسب زمان در دماهای ثابت  $115^{\circ}\text{C}$  و  $130^{\circ}\text{C}$  رسم شده است. دماهای مختلف  $115^{\circ}\text{C}$ ،  $120^{\circ}\text{C}$  و  $130^{\circ}\text{C}$  به این دلیل انتخاب

با افزایش دمای آزمون، زمان شروع تبلور کاهش می‌یابد. این موضوع می‌تواند به تحرک زنجیر نانوکامپوزیت‌ها مربوط باشد. به عبارت دیگر، مولکول‌های پلیمر در دماهای بیشتر می‌توانند زودتر ساختار بلوری به خود بگیرند.

شاخص مفید دیگری که از این شکل‌ها به دست می‌آید،  $\Delta t$  بوده که برابر با  $T_p - T_{onset}$  است و می‌تواند معیاری برای زمان تبلور باشد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، دمای آزمون بیشتر منجر به  $\Delta t$  بیشتر می‌شود، به این معنی است که با سرد کردن نمونه فرایند تبلور در زمان کمتری کامل می‌شود.

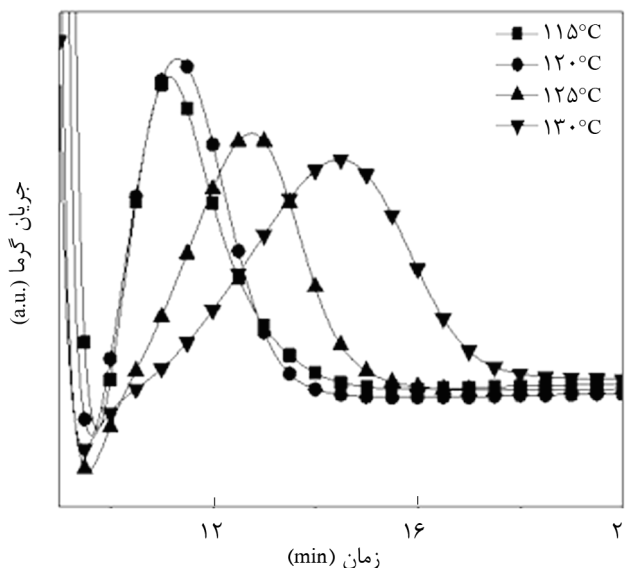
### نتیجه گیری

نانوکامپوزیت‌های بر پایه پلی‌لاکتیک اسید-گرافن و پلی‌لاکتیک اسید-گرافن عامل‌دار شده به روش محلولی تهیه و اثر عامل دار کردن گرافن در تبلور نمونه‌ها بررسی شد. گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار روی سطح گرافن با عمل‌آوری اسیدی القا و با آزمون‌های FTIR، تجزیه عنصری و TGA شناسایی شدند. نتایج نشان داد، اصلاح با موفقیت انجام شده و گروه‌های دارای اکسیژن، مانند هیدروکسیل و کربوکسیل روی سطح گرافن ایجاد شده است.

ریزننگارهای SEM از نانوکامپوزیت‌ها، توزیع و پراکندگی بهتر نانوذرات عامل‌دار شده را در ماتریس پلیمری نشان می‌دهد. نانوذرات، پس از اصلاح و پیوند خوردن با زنجیرهای پلیمری، قابلیت تبلور بیشتری در مقایسه با گرافن‌های خالص پیدا کردند. با افزایش دمای آزمون، زمان شروع تبلور ( $t_{onset}$ ) کاهش می‌یابد که این موضوع می‌تواند به تحرک زنجیری نانوکامپوزیت‌ها مربوط باشد. دمای آزمون بیشتر منجر به  $\Delta t$  بیشتر می‌شود، بدین معنی که با سرد کردن نمونه، فرایند تبلور در زمان کمتری کامل می‌شود. در تبلور هم‌دما مشخص شد، سرعت تشکیل بلورها پس از اصلاح و پیوند زنی نانوذرات افزایش چشمگیری یافت.

### مراجع

- Elias D., Nair R., Mohiuddin T., Morozov S., Blake P., Halsall M., Ferrari A., Boukhalov D., Katsnelson M., and Geim A., Control of Graphene's Properties by Reversible Hydrogenation: Evidence for Graphane, *Science*, **323**, 610-613, 2009.
- Berger C., Song Z., Li T., Li X., Ogbazghi A.Y., Feng R., Dai Z., Marchenkov A.N., Conrad E.H., and First P.N., Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route Toward Graphene-Based Nanoelectronics, *J. Phys. Chem. B*,



شکل ۷- نمودار تبلور هم‌دما PLA/GNp 1.

شدند که بتوان رفتار تبلور هم‌دما را هنگام فرایند تبلور و پیش از آن بررسی کرد. همان‌طور که از شکل مشخص است، در دماهای در نظر گرفته شده نانوکامپوزیت‌های دارای نانوذرات گرافن عامل‌دار شده، رفتار متفاوتی را نسبت به ذراتی که شامل نانوذرات گرافن خالص هستند، نشان می‌دهند. در این شکل‌ها، بیشترین سرعت تبلور در یک دمای مشخص با پیک زمانی ( $t_p$ ) معین می‌شود. همان‌طور که در شکل ۶ دیده می‌شود، این زمان در نمونه‌های مورد آزمون متفاوت است. این پیک زمانی در نمونه‌های PLA/FGNp (در دمای ثابت) به زمان‌های کمتر منتقل می‌شود که در جدول ۳ مشخص شده است. به عبارت دیگر، تبلور سریع‌تر اتفاق می‌افتد و پدیده مزبور به این واقعیت نسبت داده می‌شود که پیوند زدن PLA روی صفحه‌های گرافن فرایند هسته‌گذاری را تسهیل می‌کند.

برای بررسی دقیق‌تر، نمودار تبلور هم‌دما PLA/GNp 1 در شکل ۷ رسم شده است. از این شکل می‌توان زمان شروع تبلور ( $T_{onset}$ ) را برای یک نمونه در دماهای مختلف مقایسه کرد. تغییرات در سرعت تبلور به‌روشنی در این شکل مشاهده می‌شود. کاملاً معلوم است که

- 108, 19912-19916, 2004.
3. Liu G., Teweldebrhan D., and Balandin A.A., Tuning of Graphene Properties via Controlled Exposure to Electron Beams, *Nanotechnology, IEEE Transactions on*, **10**, 865-870, 2011.
  4. Acik M. and Chabal Y.J., Nature of Graphene Edges: A Review, *Jap. J. Appl. Phys.*, **50**, 070101-16, 2011.
  5. Gómez-Navarro C., Weitz R.T., Bittner A.M., Scolari M., Mews A., Burghard M., and Kern K., Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets, *Nano letters*, **7**, 3499-3503, 2007.
  6. Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk J. W., Potts J. R., and Ruoff R.S., Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications, *Adv. Mater.*, **22**, 3906-3924, 2010.
  7. Varykhalov A., Sánchez-Barriga J., Shikin A., Biswas C., Vescovo E., Rybkin A., Marchenko D., and Rader O., Electronic and Magnetic Properties of Quasifreestanding Graphene on Ni, *Phys. Rev. Lett.*, **101**, 157601, 2008.
  8. Lunt J., Large-scale Production, Properties and Commercial Applications of Polylactic Acid Polymers, *Polym. Degrad. Stabil.*, **59**, 145-152, 1998.
  9. Mathew A.P., Oksman K., and Sain M., Mechanical Properties of Biodegradable Composites from Polylactic Acid (PLA) and Microcrystalline Cellulose (MCC), *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 2014-2025, 2005.
  10. Zhu K., Xiangzhou L., and Shilin Y., Preparation, Characterization, and Properties of Polylactide (PLA)-Poly (ethylene glycol)(PEG) Copolymers: A Potential Drug Carrier, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 1-9, 1990.
  11. O'Brien S.E. and Popelier P.L., Quantum Molecular Similarity. Part 2: The Relation between Properties in BCP Space and Bond Length, *Canadian J. Chem.*, **77**, 28-36, 1999.
  12. Huda M.S., Drzal L.T., Mohanty A.K., and Misra M., Effect of Fiber Surface-Treatments on the Properties of Laminated Biocomposites from Poly(lactic acid)(PLA) and Kenaf Fibers, *Compos. Sci. Technol.*, **68**, 424-432, 2008.
  13. Maric D., Pla A.F., Chang Y.H., and Barker J.L., Self-renewing and Differentiating Properties of Cortical Neural Stem Cells are Selectively Regulated by Basic Fibroblast Growth Factor (FGF) Signaling via Specific FGF Receptors, *J. Neurosci.*, **27**, 1836-1852, 2007.
  14. Ochi S., Mechanical Properties of Kenaf Fibers and Kenaf/PLA Composites, *Mechanic. Mater.*, **40**, 446-452, 2008.
  15. Bax B. and Müssig J., Impact and Tensile Properties of PLA/Cordenka and PLA/Flax Composites, *Compos. Sci. Technol.*, **68**, 1601-1607, 2008.
  16. Govender T., Riley T., Ehtezazi T., Garnett M.C., Stolnik S., Illum L., and Davis S.S., Defining the Drug Incorporation Properties of PLA-PEG Nanoparticles, *Int. J. Pharm.*, **199**, 95-110, 2000.
  17. Zaidi L., Kaci M., Bruzard S., Bourmaud A., and Grohens Y., Effect of Natural Weather on the Structure and Properties of Polylactide/Cloisite 30B Nanocomposites, *Polym. Degrad. Stabil.*, **95**, 1751-1758, 2010.
  18. Fortunati E., Armentano I., Zhou Q., Iannoni A., Saino E., Visai L., Berglund L.A., and Kenny J., Multifunctional Bionanocomposite Films of Poly(lactic acid), Cellulose Nanocrystals and Silver Nanoparticles, *Carbohydr. Polym.*, **87**, 1596-1605, 2012.
  19. Matusik J., Stodolak E., and Bahranowski K., Synthesis of Polylactide/Clay Composites Using Structurally Different Kaolinites and Kaolinite Nanotubes, *Appl. Clay Sci.*, **51**, 102-109, 2011.
  20. Wang H. and Qiu Z., Crystallization Kinetics and Morphology of Biodegradable Poly(L-lactic acid)/Graphene Oxide Nanocomposites: Influences of Graphene Oxide Loading and Crystallization Temperature, *Thermochimica Acta*, **527**, 40-46, 2012.
  21. Jiang Q., Jia H., Wang J., Fang E., and Jiang J., Effects of Nucleating Agents on Crystallization Behavior and Mechanical Properties of High-Fluid Polypropylene, *Iran. Polym. J.*, **21**, 201-209, 2012.
  22. Mohammadi S., Taremi F.A., and Rafizadeh M., Crystallization Conditions Effect on Molecular Weight of Solid-State Polymerized Poly(ethylene terephthalate), *Iran. Polym. J.*, **21**, 415-422, 2012.
  23. Lang M. and Zhang J., Non-isothermal Crystallization Behavior of Poly(vinylidene fluoride)/Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer Blends, *Iran. Polym. J.*, **22**, 821-831, 2013.
  24. Hu Y., Li F., Bai X., Li D., Hua S., Wang K., and Niu L., Label-Free Electrochemical Impedance Sensing of DNA Hybridization Based on Functionalized Graphene Sheets, *Chem. Commun.*, **47**, 1743-1745, 2011.
  25. Xu Y., Bai H., Lu G., Li C., and Shi G., Flexible Graphene Films

- via the Filtration of Water-Soluble Noncovalent Functionalized Graphene Sheets, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 5856-5857, 2008.
26. Ramanathan T., Abdala A., Stankovich S., Dikin D., Herrera-Alonso M., Piner R., Adamson D., Schniepp H., Chen X., and Ruoff R., Functionalized Graphene Sheets for Polymer Nanocomposites, *Nature Nanotechnol.*, **3**, 327-331, 2008.
  27. McAllister M.J., Li J.L., Adamson D.H., Schniepp H.C., Abdala A.A., Liu J., Herrera-Alonso M., Milius D.L., Car R., and Prud'homme R.K., Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite, *Chem. Mater.*, **19**, 4396-4404, 2007.
  28. Liu L.H. and Yan M., Functionalization of Pristine Graphene with Perfluorophenyl Azides, *J. Mater. Chem.*, **21**, 3273-3276, 2011.
  29. Schniepp H.C., Li J.L., McAllister M.J., Sai H., Herrera-Alonso M., Adamson D.H., Prud'homme R.K., Car R., Saville D.A., and Aksay I.A., Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 8535-8539, 2006.
  30. Kudin K.N., Ozbas B., Schniepp H.C., Prud'Homme R.K., Aksay I.A., and Car R., Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets, *Nano Lett.*, **8**, 36-41, 2008.
  31. Wang X., Tabakman S.M., and Dai H., Atomic Layer Deposition of Metal Oxides on Pristine and Functionalized Graphene, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 8152-8153, 2008.
  32. Boukhalov D., Modeling of Epitaxial Graphene Functionalization, *Nanotechnology*, **22**, 055708, 2011.
  33. Punckt C., Pope M.A., Liu J., Lin Y., and Aksay I.A., Electrochemical Performance of Graphene as Effected by Electrode Porosity and Graphene Functionalization, *Electroanalysis*, **22**, 2834-2841, 2010.
  34. Turner J., Riga A., O'connor A., Zhang J., and Collis J., Characterization of Drawn and Undrawn Poly-L-Lactide Films by Differential Scanning Calorimetry, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **75**, 257-268, 2004.
  35. Abuilawi F.A., Laoui T., Al-Harhi M., and Mautaz A., Modification and Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotube (MWCNT) via Fischer Esterification, *Arabian J. Sci. Eng.*, **35**, 37-48, 2010.