

## تأثیر اصلاح سطحی گرافن بر ضریب پوشش دهی امواج الکترومغناطیس نانوچندسازه گرمانرم یورتان/نانوگرافن

اعظم نصراصفہانی<sup>۱</sup> و علی اصغر کتباب<sup>۲\*</sup>

۱- دانشجوی دکترا مهندسی پلیمر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

۲- استاد مهندسی پلیمر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

دریافت: مرداد ۱۳۹۶، بازنگری: شهریور ۱۳۹۶، پذیرش: شهریور ۱۳۹۶

**چکیده:** بسپارهای رسانای الکتریکی، با وجود داشتن رفتار الکتریکی، از ویژگی مکانیکی و فرایندپذیری بسیار خوبی نیز برخوردار هستند. یکی از کاربردهای این بسپارها، به کارگیری آن‌ها در پوشش‌های امواج الکترومغناطیس است که با پیشرفت سریع تجهیزات، سامانه‌های الکترونیکی و منابع متفاوت تولید امواج الکترومغناطیس، این کاربرد حیاتی شده است. در پژوهش حاضر، نانوچندسازه رسانای الکتریکی برای تهیه لایه منعطف جاذب امواج الکترومغناطیس در گستره نوار ایکس بر پایه بسپار گرمانرم یورتان (TPU) و نانوگرافن به‌عنوان پرکننده رسانای الکتریکی تهیه شد. بدین منظور، گرافن اکسید با استفاده از روش هامر تهیه و سپس، تحت واکنش کاهش گرمایی گرافن اکسید به صفحه‌های گرافنی تبدیل شد. سطح نانولایه‌های گرافن با ۲-آمینواتیل‌متاکریلات تحت واکنش رادیکالی اصلاح شد. نمونه‌های نانوچندسازه حاوی درصد‌های متفاوت گرافن اصلاح‌شده با فرایند اختلاط محلولی تهیه شدند. اصلاح سطحی گرافن منجر به بهبود سازگاری بین گروه‌های عاملی در ساختار TPU و گرافن اصلاح‌شده و همچنین، افزایش رسانایی الکتریکی شد. همچنین، افزایش برهم‌کنش بین TPU و گرافن اصلاح‌شده باعث افزایش حرکات گرانی و در نتیجه، اتلاف بیشتر انرژی و بهبود جذب امواج الکترومغناطیس شد. نتایج نشان داد که نانوچندسازه بر پایه TPU حاوی تنها ۵٪ حجمی گرافن اصلاح‌شده، ۹۹٫۶۸٪ امواج الکترومغناطیس را پوشش می‌دهد.

**واژه‌های کلیدی:** پوشش امواج الکترومغناطیس، نانوچندسازه، گرمانرم یورتان، نانوگرافن، برهم‌کنش بین سطحی

### مقدمه

ایجاد کند [۳ تا ۵]. بنابراین، به کارگیری پوشش مناسب برای حفاظت دستگاه از امواج الکترومغناطیس موجود در محیط کار ضروری است. بنابراین، تلاش‌های بسیاری برای ساخت پوشش امواج الکترومغناطیس با کارایی بالا به‌ویژه در گستره بسامدی نوار

تداخل امواج الکترومغناطیس (EMI)، شامل امواج ناخواسته و کنترل نشده ساطع‌شده از دستگاه‌های الکترونیک [۱ و ۲]، می‌تواند در کارکرد طبیعی دستگاه‌های الکترونیک دیگر اختلال

1. Electromagnetic interference

انعطاف‌پذیری مناسب همچنان چالش‌برانگیز و مورد بررسی است. در بیشتر موارد، برای دستیابی به پوشش دهی ۲۰dB، فیلم با ضخامت بالا (۲ تا ۶ میلی‌متر) یا مقدار پرکننده زیاد (۱۰ تا ۲۰ درصد وزنی) مورد نیاز بوده است [۲۷ تا ۳۰]. بنابراین، در حال حاضر نیاز به تولید ترکیب‌های جدیدی از بسپارها و پرکننده‌های رسانا برای تولید پوشش امواج الکترومغناطیس نازک با ویژگی مناسب است. بنابراین، افزون بر ویژگی واکنشگر، فهم عمیق از سازوکارهای پوشش‌دهی برای بهینه‌سازی کارایی پوشش نانوجندسازهای بسپاری رسانا با کمترین مقدار پرکننده و هزینه، ضروری است.

پوشش‌دهی امواج الکترومغناطیس با سه سازوکار انعکاس، جذب و انعکاس چندگانه انجام می‌شود. زمانی که یک موج الکترومغناطیس به سطح پوشش برخورد می‌کند، در صورت وجود اختلاف امپدانس<sup>۴</sup> بین دو محیط، موج منعکس می‌شود [۳۱] که این انعکاس نتیجه برهم‌کنش موج الکترومغناطیس با حامل‌های بار متحرک (الکترون‌ها یا حفره‌ها) در پرکننده است [۳۲]. از این رو، مواد با رسانایی الکتریکی بالا گزینه بسیار مناسبی برای پوشش‌دهی از طریق این سازوکار هستند. سازوکار جذب زمانی رخ می‌دهد که برهم‌کنش موج الکترومغناطیس با گشتاورهای دوقطبی موجود در ماده پوشش باعث اتلاف انرژی موج شود [۳۳ تا ۳۵]. انعکاس چندگانه در پوشش‌های با جذب بیشتر از ۱۰dB قابل چشم‌پوشی است [۲۵ و ۳۶]. در چندسازهای رسانای الکتریکی، به‌طور معمول سازوکار جذب نسبت به انعکاس غالب است [۲۵، ۳۷ تا ۳۹]. همان‌طور که گفته شد، پوشش‌دهی با سازوکار جذب در نتیجه قطبیدگی گشتاورهای دوقطبی است که منجر به افت انرژی میدان مغناطیسی شده و یک فرایند وابسته به زمان است [۶]. زمانی که ماده در معرض امواج الکترومغناطیس قرار می‌گیرد، با توجه به بسامد موج ورودی، چندین فرایند قطبیدگی دی‌الکتریک در ماده رخ می‌دهد که شامل قطبیدگی الکترونیک، اتمی، آرایش‌یافتگی و بین‌سطحی (مشهور به قطبیدگی ماکسول-وگنر-سیلارز<sup>۵</sup>) است [۴۰ و ۴۱]. قطبیدگی آرایش‌یافتگی و بین‌سطحی

ایکس (۸-۱۲ GHz) انجام شده است [۴]. فلزها و چندسازهای فلزی به دلیل رسانایی الکتریکی بالا، از کارایی پوشش بسیار بالایی برخوردارند. اما به دلیل مشکلات مربوط به فلزها مانند خوردگی و فرایندپذیری پایین [۶]، پژوهشگران بر تولید پوشش امواج الکترومغناطیس با بسپارهای رسانا و چندسازهای بسپاری رسانا مطالعات بسیاری انجام داده‌اند. چندسازهای بسپاری رسانا به دلیل وزن کم و فرایندپذیری بالا و هزینه کم، به خوبی بر مشکل‌های مربوط به پوشش‌های فلزی غلبه کرده‌اند [۷]. کارایی پوشش در چندسازهای رسانای الکتریکی به شدت به ویژگی بسیار و پرکننده رسانا و همچنین، مقدار پراکنش پرکننده در بسپار رسانا وابسته است. در سال‌های اخیر، پژوهش‌های بسیاری بر بسپارها و پرکننده‌های رسانای متفاوت برای تولید چندساز رسانای الکتریکی با رسانایی الکتریکی بالا و درصد پرکننده پایین (آستانه رسانش کم) انجام شده است. بسپارهای بسپاری مانند اپوکسی [۸ تا ۱۰]، پلی‌استایرن [۱۱]، پلی‌پروپیلن [۴]، پلی‌اتیلن [۱۲] و پلی‌یورتان [۱۳ تا ۱۵] به عنوان بستر بسپاری به کار گرفته شده‌اند که در بین آن‌ها گرمانرم پلی‌یورتان (TPU)<sup>۲</sup> توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده است. همچنین، تاکنون پژوهش‌های بسیاری بر انواع پرکننده‌های رسانا مانند دوده [۱۶ و ۱۷]، نانولوله‌های کربنی [۸ و ۱۸]، الیاف کربن [۱۹] و گرافن [۱۰] انجام شده است. در بین این پرکننده‌های رسانای الکتریکی، گرافن به دلیل نسبت منظر<sup>۳</sup> بالا، ویژگی مکانیکی، الکتریکی و گرمایی عالی و همچنین، قیمت ارزان بسیار مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۰ تا ۲۳].

بررسی‌های اخیر بر بهبود پراکنش پرکننده در بستر بسپاری و افزایش رسانایی الکتریکی و کارایی پوشش امواج الکترومغناطیس متمرکز بوده است [۵، ۱۸، ۲۰، ۲۴ و ۲۵]. به‌طور کلی، انعطاف‌پذیری مناسب، ضخامت کم و آستانه رسانش پایین عامل‌های مهمی هستند که برای تولید تجاری پوشش امواج الکترومغناطیس باید مدنظر قرار گیرند [۲۶]. از آنجایی که مقدار پرکننده زیادی برای دستیابی به رسانایی الکتریکی مناسب مورد نیاز است، ساخت چندساز رسانای الکتریکی با پوشش‌دهی مورد نیاز، ضخامت کم و

1. Thermoplastic polyurethane 2. Aspect ratio 3. Aspect ratio 4. Impedance 5. Maxwell-Wagner-Sillars

دی‌متیل‌فرم‌امید (DMF)<sup>۳</sup>، پتاسیم پراکسی‌دی‌سولفات (KPS)<sup>۲</sup> و ۲-آمینواتیل‌متاکریلات (AEMA)<sup>۴</sup> از شرکت Sigma Aldrich خریداری شد.

#### تهیه گرافن اصلاح‌شده (FGN)<sup>۵</sup>

روش هامر بهبودیافته برای تهیه گرافن اکسید به کار گرفته شد. بدین منظور، ۴۰ میلی‌لیتر فسفریک اسید و ۳۶۰ میلی‌لیتر سولفوریک اسید مخلوط شدند. این مخلوط را در حمام یخ قرار داده و ۱۸ گرم پتاسیم پرمنگنات به آرامی به آن افزوده شد. درحالی‌که مخلوط هم‌زده می‌شد، ۳ گرم پودر گرافیت به تدریج به آن افزوده و در ۴۵ °C به مدت ۱۶ ساعت به‌طور یکنواخت هم‌زده شد. سپس، هیدروژن‌پراکسید به تدریج به مخلوط سرد شده، تا زمانی که رنگ مخلوط به‌طور کامل از بنفش به زردرنگ تبدیل شود، افزوده شد. مخلوط به‌دست‌آمده دو بار با آب و ۱ بار با هیدروکلریدریک اسید و ۴ بار با اتانول شسته شد تا اسیدها و نمک‌های اضافی زدوده شود. سپس، گرافن اکسید خشک‌شده در لوله کوارتز<sup>۶</sup> به مدت ۲ دقیقه در کوره با دمای ۱۱۰۰ °C قرار داده شد تا با شوک گرمایی، گرافن اکسید کاهش‌یافته و گرافن به‌دست‌آید. برای عامل‌دار کردن گرافن، ۱ گرم از گرافن به‌دست‌آمده به ۳۰۰ ml آب یون‌زدوده افزوده و دو ساعت هم‌زده شد. سپس، به مدت ۱ ساعت با امواج فراصوت پراکنش یکنواختی از گرافن در آب به‌دست‌آمد. ۱ گرم از AEMA و ۱۵ mg از KPS به مخلوط گرافن در آب افزوده شد. مخلوط تحت نیتروژن به مدت ۱۰ ساعت در ۹۰ °C هم‌زده و چندین مرتبه با آب شسته و خشک شد.

#### تهیه نانوجندسازهای TPU/FGN

نانوجندسازهای حاوی مقادیر متفاوت FGN با روش اختلاط محلولی به‌دست‌آمد. ۱۰ گرم از بسیار TPU در ۳۰۰ میلی‌لیتر حلال DMF در ۵۰ °C حل شد. مقادیر متفاوت از FGN با توجه به مقدار موردنیاز در ترکیب نهایی هر چندسازه در حلال DMF حل و ۲ ساعت تحت امواج فراصوت قراردادده شد. پس‌از آن محلول

در مقایسه با قطبیدگی اتمی و الکترونیک، وابستگی بیشتری به زمان دارند. قطبیدگی مربوط به آرایش یافتگی با سهولت حرکات مولکولی بسیار و در نتیجه مقدار برهم‌کنش بین زنجیر بسیار و پرکننده تعیین می‌شود [۴۲]. بنابراین، ساختار شیمیایی پرکننده، بسیار و برهم‌کنش بین سطحی آن‌ها نقش بسیار تعیین‌کننده‌ای در مقدار اتلاف انرژی ایفا می‌کند.

در پژوهش حاضر، نمونه‌های پوشش امواج الکترومغناطیس با کارایی بالا و ضخامت نازک حاوی حداکثر ۵ درصد حجمی نانوجندساز تهیه شد. بدین منظور از گرمانرم یورتان به‌عنوان بستر بسیاری حاوی گروه‌های قطبی یورتانی و گرافن اصلاح‌شده، استفاده شد. ابتدا، گرافن اکسید با استفاده از روش بهبودیافته هامر<sup>۱</sup> تهیه و سپس، در دمای ۱۱۰۰ °C به گرافن کاهش یافت. سپس، نانولایه‌های گرافن به‌دست‌آمده با استفاده از ۲-آمینواتیل‌متاکریلات عامل‌دار شد. با توجه به وجود گروه‌های قطبی در ساختار شیمیایی پلی‌یورتان و همچنین، عامل‌دار بودن سطح گرافن اصلاح‌شده انتظار می‌رود که برهم‌کنش مناسب و قوی بین سطح نانوجندساز به‌عنوان نانوذره‌های رسانای الکتریکی و زنجیر TPU برقرار باشد. بنابراین، پراکنش مناسب پرکننده، آستانه رسانش پایین و در نتیجه کارایی پوشش مناسب مورد انتظار است. نتایج آزمون جذب امواج الکترومغناطیس، کارایی پوشش ۲۵dB (۹۹/۸٪ پوشش‌دهی) را برای نانوجندسازه حاوی ۵ درصد حجمی گرافن اصلاح‌شده با ضخامت تنها ۱ mm نشان داد.

#### بخش تجربی

مواد

گرمانرم پلی‌یورتان با چگالی ۱/۱۴ g/cm<sup>3</sup> (در ۲۰ °C) و گرانیوی مذاب ۱/۱ kPa.s و سختی Shore A ۶۵ توسط شرکت Kuraray تهیه شد. پودر گرافیت طبیعی با خلوص ۹۹/۹٪ از شرکت Alfa Aesar تهیه شد. سولفوریک اسید، فسفریک اسید، هیدروژن‌پراکسید (۳۰٪)، پتاسیم پرمنگنات،

1. Hummer's method 2. Dimethylformamide 3. Potassium persulfate 4. 2-aminoethyl methacrylate 5. Functionalized graphene 6. Quartz

میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Philips CM10<sup>۴</sup> ساخت هلند در ولتاژ ۶۰ kV به کار گرفته شد. برای انجام آزمون TEM با فوق میکروتوم<sup>۵</sup> Leica EM FC6 ساخت اتریش مجهز به تیغه الماسی و در حضور نیتروژن مایع، برش‌های ریزی از نمونه با ضخامت از ۷۰-۱۰۰ nm در دمای ۸۰-°C تهیه و این برش‌ها روی توری مسی پوشش داده شده با کربن قرار داده شد.

تجزیه گرمایی-مکانیکی-دینامیکی (DMTA)<sup>۶</sup> با دستگاه مدل TA ساخت آمریکا به منظور بررسی ویژگی گران‌روکشسان<sup>۷</sup> نانوچندسازه‌های تهیه شده و همچنین، اثر گرافن اصلاح شده بر رفتار گران‌روکشسان نانوچندسازه TPU/FGN در دمای محیط و گستره بسامدی ۰/۱ تا ۳۰۰ Hz و دامنه کرنش ۰/۰۳ در حالت کششی بر نمونه‌های چندسازه انجام گرفت.

اندازه‌گیری رسانایی الکتریکی DC نمونه‌ها با دستگاه ۴ پروبی مدل ۶۵۱۴ ساخت آمریکا با جریان ۲۰۰ mA و ولتاژ ۵ kV انجام شد. همچنین، اندازه‌گیری امپدانس با دستگاه Autolab Frequency Response Analyzer مدل PGSTAT302N AUTOLAB ساخت هلند با اتصال نمونه‌ها به دو الکتروند نقره‌ای انجام شد.

کارایی پوشش EMI نانوچندسازه‌ها با دستگاه Network Analyzer مدل Agilent N5245A ساخت آمریکا با موج‌بر WR-90 انجام شد. بدین منظور، نمونه‌ها با ابعاد ۱ mm × ۱۰/۱۶ mm × ۲۲/۸۶ mm با قالب‌گیر فشاری تهیه شد. عامل‌های S هر نمونه اندازه‌گیری و کارایی پوشش از روابط زیر محاسبه شد.

$$EMI SE = 10 \log \frac{1}{|S_{21}|^2} = 10 \log \frac{1}{|S_{12}|^2} \quad (1)$$

که در آن  $S_{ij}$  مربوط به موج عبوری از  $i$  به  $j$  و  $SE_A$  و  $SE_R$  به ترتیب مربوط به کارایی پوشش با سازوکار جذب و انعکاس است.

$$SE_{tot} = SE_R + SE_A \quad (2)$$

$$SE_R = 10 \log_{10} \left( \frac{1}{1 - |S_{11}|^2} \right) \quad (3)$$

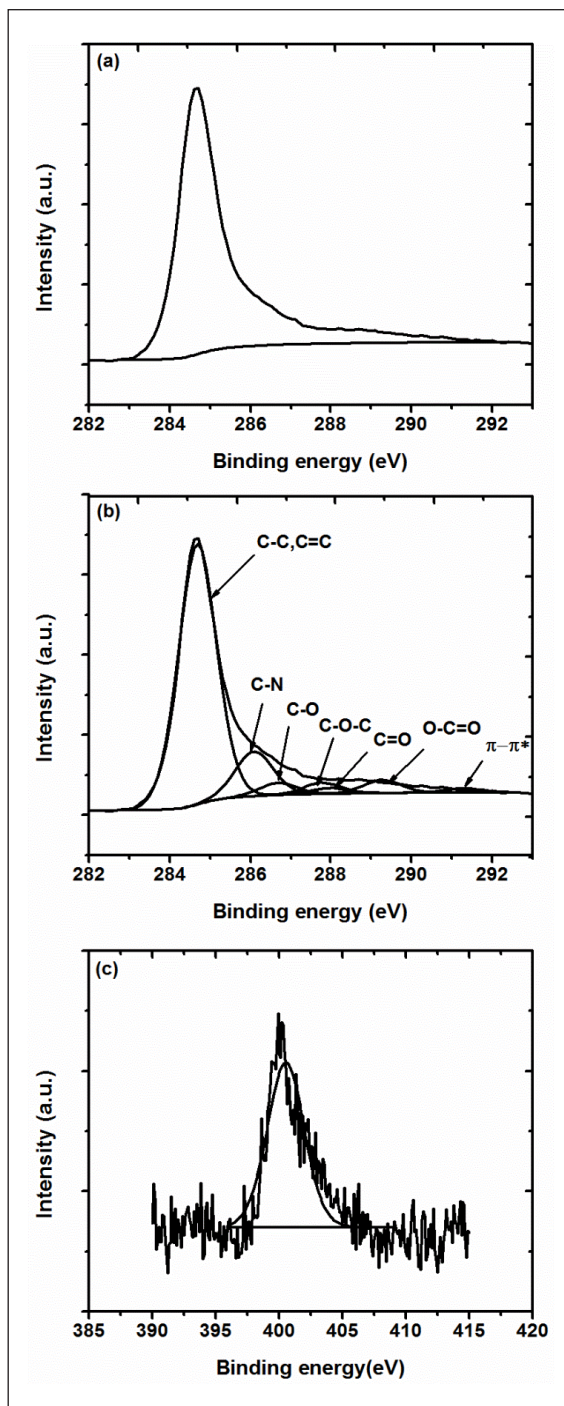
$$SE_A = 10 \log_{10} \left( \frac{1 - |S_{11}|^2}{|S_{21}|^2} \right) \quad (4)$$

FGN در DMF را در محلول TPU در DMF ریخته و ۱ ساعت هم‌زده شد تا مخلوطی یکنواخت به دست آید. این مخلوط به صورت قطره‌قطره در آب ریخته شد تا رسوب دهد. رسوب به دست آمده در آون خلأ به مدت ۲۴ ساعت در ۸۰ °C قرار گرفت تا به طور کامل خشک شود. چندسازه به دست آمده با قالب‌گیری فشاری در دمای ۲۰۰ °C برای انجام آزمون‌های متفاوت آماده‌سازی شد.

### آزمون‌های شناسایی

طیف‌سنجی فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS)<sup>۱</sup> با میکروپروپ دستگاه Thermo-VG Scientific ESCALAB 250 ساخت آمریکا با منبع مونوکرومیک AIKa، برای شناسایی گروه‌های عاملی سطح گرافن اصلاح شده به کار گرفته شد. آزمون طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR) در حالت عبوری بر TPU خالص و نانوچندسازه آن حاوی ۲/۵٪ حجمی FGN در گستره عدد موجی ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ cm<sup>-1</sup> با دستگاه FT-IR- Bruker انجام شد. آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های پودر گرافیت طبیعی، TPU خالص، پودر FGN و نانوچندسازه TPU/FGN5 با دستگاه مدل D8 Bruker ساخت آمریکا در ولتاژ ۴۰ kV و جریان ۴۰ mA و تابش CuKα (λ = ۰/۱۵۴ nm) انجام شد. نمونه‌های گرافیت و گرافن اصلاح شده پودری و نمونه‌های بسیار خالص و نانوچندسازه به شکل فیلم تحت آزمون XRD قرار گرفتند. آزمون‌ها در گستره ۲θ از ۳ تا ۳۰ درجه با سرعت روبش ۱ درجه بر دقیقه انجام شد. آزمون دمایی با استفاده از دستگاه TGA<sup>۲</sup> مدل Q500 TA Instruments ساخت آمریکا در گستره دمایی ۳۰ تا ۶۰۰ °C با نرخ ۱۰ °C/min در حضور نیتروژن انجام شد. به منظور ریخت‌شناسی نانوچندسازه‌های تهیه شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)<sup>۳</sup> مدل Ziess LEO 1530 FE-SEM ساخت آلمان استفاده شد. برای انجام این کار نمونه‌ها در نیتروژن مایع شکسته شدند و سطح شکست نمونه‌ها پس از پوشش دهی با طلا مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، برای بررسی دقیق‌تر چگونگی پخش گرافن اصلاح شده در داخل بستر بسپاری،

1. X-ray photoelectron spectroscopy 2. Thermal gravimetric analysis 3. Scanning electron microscopy 4. Transmission electron microscopy 5. Ultramicrotome 6. Dynamic mechanical thermal analysis 7. Viscoelastic



شکل ۱ پیک C1s در طیف XPS گرافن اصلاح شده با AEMA (a)، پیک های نشان دهنده گروه های عاملی موجود در پیک C1s (b) و پیک N1s پودر گرافن اصلاح شده با AEMA (c)

$$R = |S_{11}|^2 = |S_{22}|^2 \quad (5)$$

$$T = |S_{12}|^2 = |S_{21}|^2 \quad (6)$$

$$A + R + T = 1 \quad (7)$$

## نتیجه ها و بحث

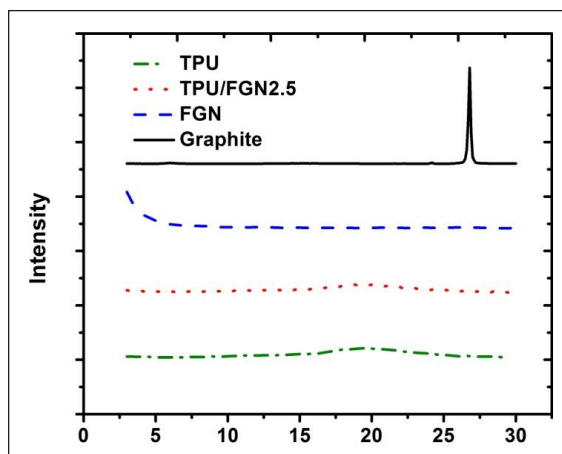
### آزمون های شناسایی

ویژگی و رفتار دی الکتریک چندسازه های رسانای الکترونیکی به طور قابل توجهی تحت تأثیر حالت پراکنش ذرات پرکننده و مقدار چسبندگی بین سطح پرکننده و بسیار است که در واقع این عامل ها متأثر از تنش بین سطحی بین بسیار و سطح پرکننده است [۴۳]. طیف سنجی XPS ابزاری سودمند برای تشخیص مقدار گروه های عاملی بر سطح صفحه های گرافن است [۴۴ و ۴۵].

آزمون XPS بر سطح گرافن اصلاح شده (در حالت پودری) برای تعیین جزییات ترکیب درصد و شیمی سطح آن انجام شد. شکل ۱ نتایج مربوط به گرافن اصلاح شده با AEMA را نشان می دهد. همان طور که در شکل ۱-b مشاهده می شود، شش پیک C1s مربوط به گروه های C-N، C-C، C-O، C-O-C، C=O و O-C=O وجود دارد. پیک C1s که در انرژی بستگی ۲۸۶٫۰۸ eV مشاهده می شود، مربوط به C-N است و مشخص کننده حضور مولکول AEMA بر سطح FGN پس از انجام واکنش اصلاح سطحی است. این پیوند با ظاهر شدن پیک N1s در نمودار XPS مربوط به پودر FGN مورد تأیید قرار گرفت. نتایج نشان داد که اصلاح سطحی گرافن با AEMA به خوبی و با موفقیت انجام شده است.

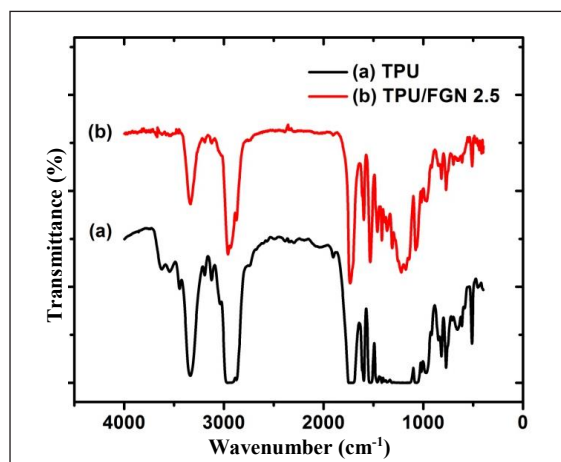
طیف FTIR برای تشخیص گروه های عاملی و همچنین، شدت برهم کنش بین سطحی بین گرافن و بستر TPU به کار گرفته شد. شکل ۲ طیف های FTIR مربوط به نمونه های TPU خالص و نانوجندسازه بر پایه TPU/FGN حاوی ۲٫۵ درصد حجمی پرکننده را نشان می دهد. طیف FTIR مربوط به بستر TPU وجود گروه های عاملی مورد انتظار در ساختار TPU را نشان می دهد. این طیف شامل نوارهایی در عدد موجی ۲۹۸۹  $\text{cm}^{-1}$  و ۲۸۶۵  $\text{cm}^{-1}$  مربوط به حرکات کششی آلکن-CH و همچنین، نوارهایی در ۱۷۵۸  $\text{cm}^{-1}$  و ۱۶۸۵  $\text{cm}^{-1}$  به

شکل ۳ الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) مربوط به گرافن اصلاح شده FGN و نانوجندسازه مربوطه بر پایه TPU را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، الگوی مربوط به FGN هیچ پیکی در گستره  $2\theta$  از ۳ تا ۳۰ درجه نشان نمی‌دهد که بیان‌کننده عدم وجود فضای منظم بین صفحه‌های گرافن است. در حالی که الگوی مربوط به گرافیت مورد استفاده برای تهیه گرافن، پیک بسیار شدیدی در  $2\theta$  برابر با  $26.8^\circ$  درجه نشان می‌دهد که بیان‌کننده وجود گالری با فاصله  $0.332 \text{ nm}$  بین صفحه‌های گرافیت است که پس از عمل اکسایش و کاهش گرمایی، این پیک به‌طور کامل در پودر گرافن اصلاح شده محوشده است. این نتایج تأییدکننده تشکیل تک‌لایه‌های نانوغرافن را انجام فرایندهای اکسایش و کاهش گرمایی گرافیت است. همچنین، بستر خالص TPU پیک پهنی در گستره  $2\theta$  از  $17^\circ$  تا  $23^\circ$  درجه نشان می‌دهد که مربوط به آرایش یافتگی بخش‌های سخت در ساختار TPU با فاصله بین زنجیر  $0.445 \text{ nm}$  است. این پیک در نانوجندسازه TPU/FGN حاوی  $2.5\%$  درصد حجمی نیز مشاهده می‌شود که نشان می‌دهد نانوصفحه‌های گرافن بین بخش‌های ایزوسیانات وارد نشده است. به عبارت دیگر، نانوصفحه‌های گرافن با بخش‌های ایزوسیانات در حین خودآرایی آن‌ها در زمان تبخیر حلال پس‌زده می‌شود.



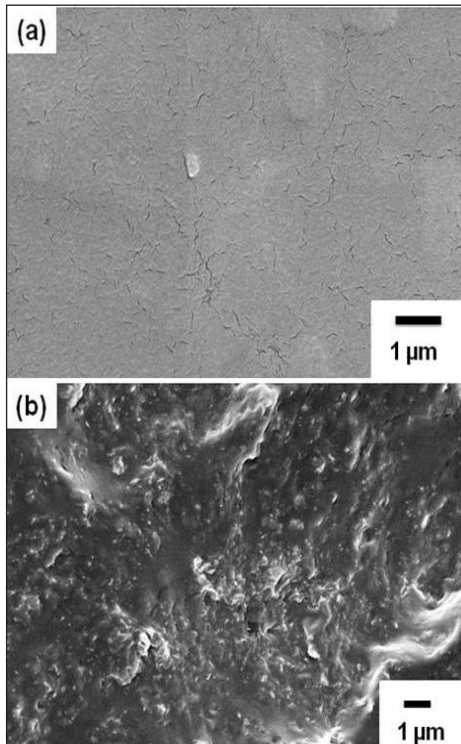
شکل ۳ طیف XRD مربوط به پرکننده و بسیار خالص و نانوجندسازه حاوی  $2.5\%$  درصد حجمی گرافن اصلاح شده

حرکات کششی گروه‌های کربونیل آزاد و با پیوند هیدروژنی است. افزون‌براین، پیوندهای C-O و C-O-C نوارهای کششی خود را به‌روشنی در اعداد موجی  $1122 \text{ cm}^{-1}$  و  $1064 \text{ cm}^{-1}$  نشان دادند. همچنین، نوارهای مشاهده شده در  $1597 \text{ cm}^{-1}$  و  $1531 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه عاملی N-H است. نوار مربوط به ارتعاش کششی N-H در گروه‌های یورتان بسیار به وجود پیوند هیدروژنی حساس است و در  $3300 \text{ cm}^{-1}$  تا  $3600 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود. در طیف FTIR بستر بسیاری TPU، نوارهای بسیار قوی مربوط به N-H در  $3309 \text{ cm}^{-1}$  با یک لبه در حدود  $3444 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به گروه‌های N-H با پیوند هیدروژنی و آزاد است. بنابراین، می‌توان از شکل ظاهری این نوار برای اثبات وجود یا عدم وجود پیوند هیدروژنی بین گروه‌های عاملی موجود در زنجیر TPU و سطوح پرکننده استفاده کرد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، همه نوارهای مربوط به ساختار اصلی TPU در طیف‌های مربوط به نمونه نانوجندسازه نیز مشاهده شد. اما برخلاف نوار N-H مشاهده شده در گستره  $3300 \text{ cm}^{-1}$  تا  $3600 \text{ cm}^{-1}$  برای TPU خالص، لبه این نوار برای نمونه نانوجندسازه TPU/FGN به‌طور کامل محوشده است که بیانگر تشکیل پیوندهای هیدروژنی جدیدی بین گروه‌های NH در ساختار TPU و گروه‌های عاملی موجود در سطح FGN است [۴۶].



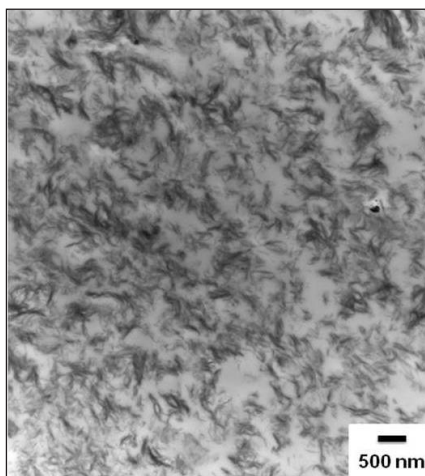
شکل ۲ طیف FTIR نمونه‌های TPU خالص و نانوجندسازه حاوی  $2.5\%$  درصد حجمی گرافن اصلاح شده

FGN به عنوان یک نتیجه بهبود خیس شونگی صفحه‌های گرافن با زنجیرهای TPU با اصلاح سطحی است.



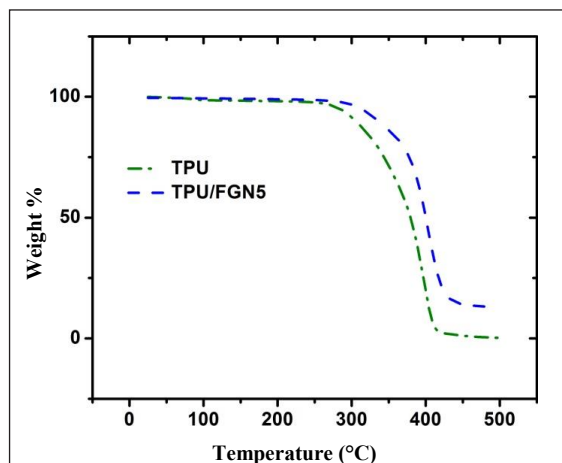
شکل ۵ تصاویر سطح شکسته TPU خالص (a) و TPU/FGN2/5 (b)

شدت پراکنش گرافن اصلاح شده در بستر بسیاری با استفاده از آزمون TEM مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، پراکنش FGN بسیار یکنواخت و مناسب است.



شکل ۶ تصویر TEM نانوجندسازه TPU/FGN2/5

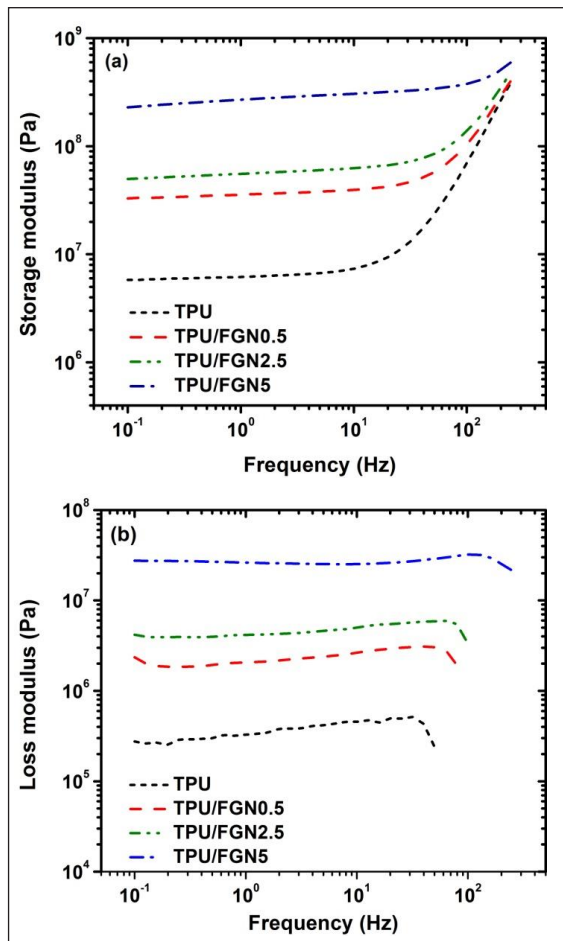
برای بررسی دقیق‌تر مقدار برهم‌کنش بین صفحه‌های گرافن و زنجیر TPU، آزمون تجزیه وزن سنجی گرمایی توزین گرمایی (TGA) بر نانوجندسازه بر پایه FGN انجام شد. نتایج در شکل ۴ نشان داده شده است. دمای تخریب اولیه، دمایی است که در آن ۵ درصد وزن اولیه نمونه کاهش پیدا کرده و با Ti نشان داده می‌شود [۴۵]. مقایسه نتایج مربوط به نمونه TPU خالص با نمونه نانوجندسازه حاوی ۵ درصد حجمی گرافن اصلاح شده نشان می‌دهد که مقدار Ti برای بستر بسیاری خالص (۲۸۴) به دمای بالاتر (۳۱۳°C) انتقال پیدا کرده است. مقدار بالاتر دمای اولیه برای نانوجندسازه تهیه شده با FGN نسبت به TPU خالص به برهم‌کنش بین سطحی بین زنجیرهای TPU و FGN مربوط است که منجر به بهبود پوشش دهی گرمایی TPU شده است [۴۷].



شکل ۴ نمودار وزن سنجی گرمایی TPU خالص و نانوجندسازه حاوی ۵ درصد حجمی گرافن اصلاح شده

#### ریخت‌شناسی TPU خالص و نانوجندسازه TPU/FGN

مقدار پراکنش نانوصفحه‌های گرافن در بستر TPU و شدت سازگاری بسیار با پرکننده با تصاویر SEM سطح شکسته شده در نیتروژن مایع چندسازه TPU/FGN حاوی ۲/۵ درصد حجمی پرکننده، مورد بررسی قرار گرفت. سطح شکسته TPU خالص، سطحی به نسبت صاف نشان داد، در حالی که سطح شکسته نانوجندسازه در نتیجه حضور ذره‌های گرافن در TPU بسیار زبر و خشن است. این تصاویر نشان دهنده برهم‌کنش بین سطح پرکننده FGN و زنجیرهای TPU است. بنابراین، چسبندگی قوی بین لایه‌های چندسازه TPU



شکل ۷ مدول ذخیره (a) و مدول اتلاف TPU خالص و نانوجندسازهای حاوی مقادیر متفاوت FGN نسبت به بسامد (b)

[۵۰]. متوسط فاصله تونل زدن، بین ذره‌های رسانا با استفاده از کسر حجمی یا وزنی (p) پرکننده از رابطه ۸ قابل محاسبه است [۱۱]:

$$d \propto p^{1/3} \quad (8)$$

رسانش الکتریکی با سازوکار تونل زدن از رابطه ۹ قابل محاسبه است.

$$\sigma_{DC} \propto e^{Ad} \quad (9)$$

بنابراین، برهم‌کنش بیشتر بین پرکننده‌های رسانا و بسپار

آزمون دینامیک مکانیکی برای بررسی اثر حضور پرکننده و همچنین، برهم‌کنش بین سطحی بسپار/پرکننده بر ویژگی مکانیکی چندسازه‌های تهیه‌شده، انجام گرفت. شکل ۷ مدول‌های ذخیره و اتلاف ( $E'$  and  $E''$ ) برای TPU خالص و نانوجندسازه‌های TPU/FGN به‌عنوان تابعی از بسامد و مقدار پرکننده را نشان می‌دهد. در گستره بسامد پایین، مدول ذخیره و اتلاف همه نانوجندسازه‌ها مقدار بالاتری نسبت به TPU خالص نشان داد که بیان‌کننده حرکات محدودشده زنجیر بسپار با شبکه فیزیکی متشکل از نانوصفحه‌های گرافن است. همچنین، از پتانسیل تقویت‌کنندگی بالایی برخوردار است. برهم‌کنش‌های مولکولی قوی بین بخش‌های بسپار و گروه‌های عاملی متصل به سطح FGN منجر به افزایش مدول و تقویت نانوجندسازه می‌شود. از طرف دیگر، نمودارهای مربوط به مدول ذخیره برحسب بسامد نشان داد که در همه نمونه‌ها  $E'$  به‌طور یکنواخت با بسامد افزایش می‌یابد. در گستره بسامد پایین، زنجیرهای بسپار زمان کافی برای غلبه بر گره‌خوردگی‌ها و پاسخ به میدان تنش اعمال‌شده در هر سیکل را دارند. درحالی‌که در بسامدهای بالا، زمان برای حرکات زنجیرهای بسپار کوتاه است. بنابراین، به‌سختی این حرکات رخ می‌دهد که منجر به افزایش مدول ذخیره می‌شود [۴۸].

#### رسنایی الکتریکی

مقدار پراکنش پرکننده رسانا و تشکیل شبکه فیزیکی پیوسته با ذره‌های پرکننده، نقش بسیار مهمی در سازوکار و درجه رسانش الکتریکی در چندسازه‌های بسپاری دارد. بسته به مقدار پراکنش پرکننده و ابعاد خوشه‌ها، دو سازوکار عمده در تعیین رسنایی الکتریکی چندسازه نقش دارند. این دو سازوکار شامل تونل زدن الکترون<sup>۱</sup> و رسانش است. زمانی که فاصله بین ذره‌های پرکننده وجود دارد و این فاصله با لایه نازکی از بسپار پرشده است، رسنایی الکتریکی مشاهده‌شده از راه سازوکار تونل زدن است و با مقدار پرکننده افزایش یکنواخت نشان می‌دهد [۴۹] و

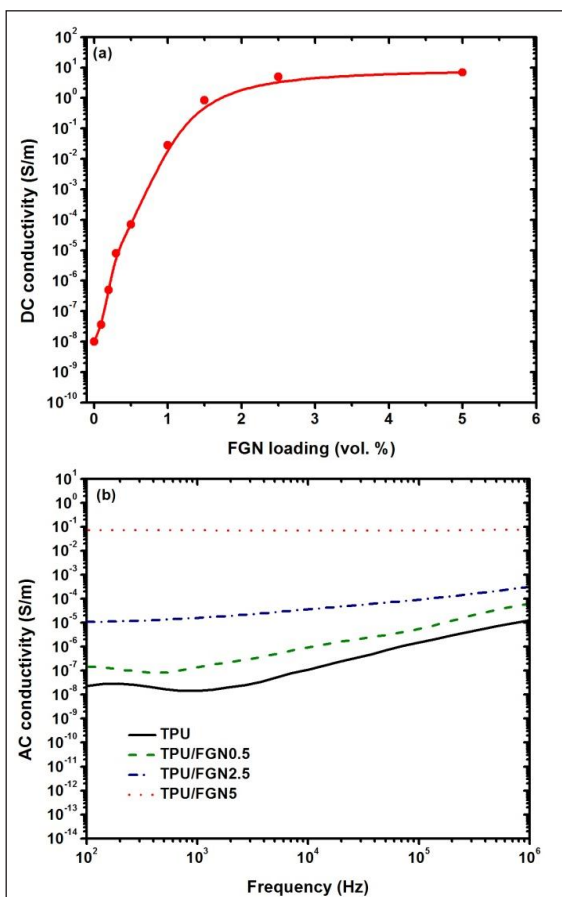
1. Electron tunneling



که در آن S توان پاورلا است. وابستگی کلی رسانایی AC از بسامد با استفاده از معادله ۱۱ تخمین زده می‌شود.

$$\sigma_{AC} = \sigma_{DC} + A\omega^{\beta} \quad (11)$$

بنابراین، پیش از آستانه رسانش، ذره‌های رسانا با لایه‌ای از بسیار عایق از هم جدا شده‌اند و سرعت پرش الکترون با بسامد افزایش می‌یابد. بالای آستانه رسانش،  $\sigma_{AC}$  در بسامدهای پایین ثابت می‌ماند. زیرا رسانایی با عبور الکترون‌ها از مسیرهای رسانا انجام می‌شود که با اتصالات شبکه‌های رسانا بین پرکننده‌ها ایجاد می‌شود. رسانایی با این سازوکار بیشتر تحت تأثیر شدت پراکنش ذرات پرکننده و برهم‌کنش‌های بین بسیار و پرکننده است.



شکل ۸ رسانایی الکتریکی (DC) و رسانایی الکتریکی AC نانوجنس‌سازهای (b) TPU/FGN

عایق، افزایش پراکنش پرکننده را نتیجه خواهد داد. از این‌رو، فاصله تونل‌زدن کاهش و مقدار رسانایی الکتریکی افزایش خواهد یافت. درحالی‌که وقتی ذرات پرکننده به همدیگر متصل هستند، رسانایی الکتریکی از راه سازوکار رسانش ایجاد که پدیده پراکنش<sup>۱</sup> نامیده می‌شود [۵۰].

شکل ۸-a رسانایی الکتریکی DC چندسازه‌های TPU/گرافن را به‌عنوان تابعی از درصد حجمی پرکننده نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که نانوجنس‌سازها یک افزایش غیرخطی ناگهانی در رسانایی الکتریکی با افزایش غلظت را نشان می‌دهند که بیانگر انتقال از حالت ذره‌های پرکننده مجزا از هم به شبکه به‌هم‌پیوسته در بستر بسیاری است. آستانه رسانش الکتریکی برای نانوجنس‌ساز تهپه‌شده حدود ۰/۵ درصد حجمی مشاهده شد که بسیار مناسب است.

رسانایی الکتریکی AC و تغییرات آن با بسامد برای بستر بسیاری TPU و نانوجنس‌سازهای TPU/FGN با مقادیر متفاوت گرافن را در شکل ۸-b نشان می‌دهد. رسانایی AC چندسازه‌های پرشده با گرافن اصلاح‌شده با افزایش در مقدار پرکننده در گستره بسامد مورد مطالعه افزایش می‌یابد و افزایش آن در چندسازه‌های حاوی ۵ درصد حجمی پرکننده قابل توجه است. در نانوجنس‌سازهای حاوی مقادیر کم پرکننده، رسانایی الکتریکی AC متناسب با بسامد افزایش می‌یابد. زمانی که مقدار FGN تا ۵ درصد حجمی افزایش می‌یابد، رسانایی الکتریکی مقدار ثابت (رفتار پلاتو<sup>۲</sup>) با بسامد نشان می‌دهد. بسامد انتقال بین رفتار ثابت و خطی تابع افزایشی از مقدار پرکننده است. دلیل اصلی برای بسامد انتقال رسانایی AC بسیار چندسازه‌ها بر پایه پرکننده رسانا مربوط به جهش الکترونی<sup>۳</sup> است که الکترون‌ها قابلیت جهش از یک ذره به ذره دیگر را داشته باشد و منجر به جریان الکترون می‌شود. برای بیشتر چندسازه‌های بسیاری رسانا، رابطه بین  $\sigma_{AC}$  و بسامد با استفاده از رابطه پاورلا<sup>۴</sup> (معادله ۱۰) به‌دست می‌آید [۴۹ و ۵۱].

$$\sigma_{AC} \propto \omega^{\beta} \quad (10)$$

1. Percolation 2. Plateau 3. Electron hopping 4. Power law

## پوشش دهی امواج الکترومغناطیس

شکل ۹ تغییرات کارایی پوشش کلی (SET) و اجزاء آن یعنی کارایی جذب (SEA) و کارایی انعکاس (SER) را در گستره بسامدی نوار ایکس برای نانوجندسازهای TPU/FGN حاوی مقادیر متفاوت ذره‌های پرکننده نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، کارایی کل EMI با افزایش مقدار پرکننده رسانا افزایش یافته است. زمانی که تعداد صفحه‌های گرافن رسانا افزایش می‌یابد، تعداد شبکه‌های فیزیکی متصل تشکیل شده با گرافن نیز افزایش می‌یابد که منجر به شدت برهم‌کنش بالاتر با موج ورودی و بنابراین، کارایی پوشش بالاتر با چندسازه می‌شود. همچنین، نمودارهای SE نسبت به بسامد رفتار موج مانند نشان می‌دهد. رفتاری مشابه با این، توسط باسلی<sup>۱</sup> و همکارانش [۵۲] برای نانوجندسازه‌ای بر پایه CNT گزارش شده است. آن‌ها پیشنهاد کردند که این رفتار در نتیجه نایکنواختی در ابعاد شبکه‌های رسانای تشکیل شده در بستر بسپاری است.

نانوجندسازه‌های تهیه شده بر پایه TPU و FGN کارایی پوشش بسیار بالایی به‌ویژه برای غلظت‌های بالای آستانه رسانش الکتریکی نشان داد. قابل ذکر است که نانوجندسازه بر پایه ۵ درصد حجمی FGN کارایی پوشش ۲۵ dB (یعنی ۹۹٫۶۸٪ تضعیف امواج الکترومغناطیس) در ۹٫۵ گیگاهرتز نشان داد که در مقایسه با کارایی پوشش لازم برای کاربردهای تجاری (۲۰ dB) مقدار قابل توجه و مناسبی است. این کارایی پوشش عالی برای چندسازه‌های TPU/FGN مربوط به پراکنش عالی ذره‌های FGN و اتصال شبکه رسانا در درصد پرکننده بسیار کم و همچنین، مساحت فصل مشترک بین بسپار و پرکننده زیاد برای برهم‌کنش با موج برخوردی است [۱۱].

همان‌طور که گفته شد، کارایی پوشش EMI از سه سازوکار عمده به نام‌های انعکاس، جذب و انعکاس چندگانه تشکیل شده است. زمانی که ضخامت پوشش بیشتر از عمق پوسته باشد، یا مشارکت جذب در SE کل زیاد باشد (dB

>۱۰)، سازوکار انعکاس چندگانه قابل صرف نظر است [۲۵] و [۳۶]. زیرا بیشتر امواج برخوردی به پوشش، جذب آن می‌شوند. به‌منظور بررسی مشارکت هر سازوکار در کارایی پوششدهی امواج الکترومغناطیس نانوجندسازه‌ها، مقادیر  $SE_R$  و  $SE_A$  برای چندسازه‌های متفاوت به‌طور مستقیم با معادله‌های ۳ و ۴ برحسب عامل S محاسبه شد. شکل ۹ (b) و (c) مقادیر کارایی پوشش با سازوکارهای جذب و انعکاس چندسازه‌های TPU/FGN حاوی مقادیر متفاوت پرکننده را به‌عنوان تابعی از بسامد نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۹-c مشاهده می‌شود، پوششدهی با سازوکار انعکاس افزایش ناچیزی با مقدار پرکننده نشان می‌دهد و درنهایت به مقداری در حدود ۴-۵ dB می‌رسد. درحالی‌که مقادیر پوششدهی با سازوکار جذب، نشان داد که سازوکار غالب برای پوششدهی امواج الکترومغناطیس، سازوکار جذب است. پوششدهی با سازوکار جذب تابعی افزایشی از مقدار پرکننده رسانا نشان داد که این پدیده می‌تواند با رسانایی الکتریکی و سهولت حرکات گران‌روکشسان برای نانوجندسازه حاوی گرافن اصلاح شده شرح داده شود. با افزایش مقدار FGN تعداد گشتاورهای دوقطبی که با موج الکترومغناطیس برهم‌کنش دارند، افزایش می‌یابد. از طرف دیگر، حضور گروه‌های عاملی بر سطح صفحه‌های گرافن پراکنش نانوصفحه‌های گرافن در بستر TPU را تسهیل کرده است که منجر به افزایش تعداد صفحه‌های برهم‌کنش کننده و افزایش رسانایی شده است. همچنین، برهم‌کنش بین سطحی قوی بین TPU و گروه‌های عاملی سطح گرافن اصلاح شده حرکات بخش‌های TPU را محدود می‌کند. بنابراین، آرایش یافتگی دوقطبی‌ها در جهت میدان اعمال شده نیاز به انرژی بیشتری دارد که منجر به اتلاف بیشتر انرژی امواج الکترومغناطیس با سازوکار جذب می‌شود. پس می‌توان نتیجه گرفت که با ایجاد برهم‌کنش قوی بین TPU و نانوغرافن، انرژی لازم برای حرکات گشتاورهای دوقطبی و تغییر جهت آن‌ها افزایش یافته و باعث

1. Basuli

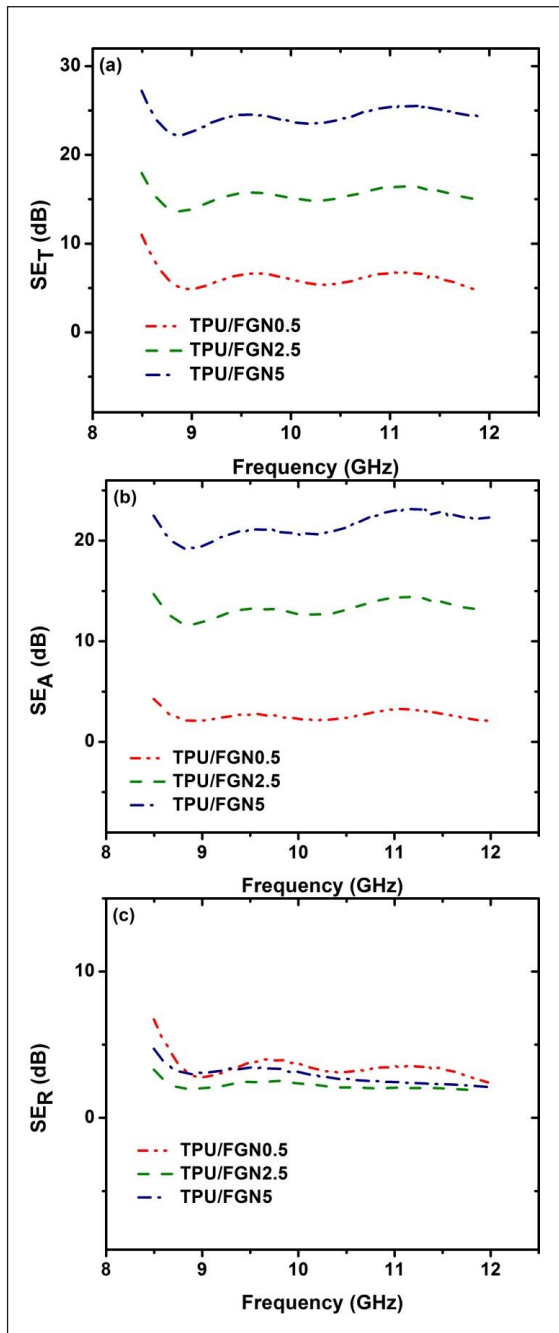
### نتیجه گیری

در این پژوهش، پوشش امواج الکترومغناطیس بر پایه گرمانرم پلی یورتان و گرافن اصلاح شده با کارایی مناسب تهیه شد. گرافن با کاهش گرمایی گرافن اکسید سنتز شده با روش هامر اصلاح شده تولید شد. سپس، گرافن به دست آمده با استفاده از ۲-آمینواتیل متاکریلات عامل دار شد. نتایج آزمون دینامیکی مکانیکی نشان داد که برهم کنش بسیار قوی بین سطح پرکننده رسانا و زنجیر بسیار وجود دارد که به دلیل وجود گروه های قطبی در ساختار شیمیایی پلی یورتان و همچنین، عامل دار بودن سطح گرافن بهبود یافته است. بنابراین، پراکنش مناسب پرکننده و آستانه رسانش الکتریکی پایین در این نانوجنساز مشاهده شد. همچنین، برهم کنش قوی بین پرکننده و بستر بسپاری منجر به جذب بیشتر انرژی در اثر حرکات کشسان و گرانیو گشتاورهای دوقطبی در میدان الکترومغناطیس شد. نتایج آزمون جذب امواج الکترومغناطیس، کارایی پوشش ۲۵ dB (۹۹٫۶۸٪ پوشش دهی) را برای نانوجنساز حاوی ۵ درصد حجمی گرافن اصلاح شده با ضخامت تنها ۱mm نشان داد.

### مراجع

- [1] Saini, P.; Arora, M.; Gupta, G.; Gupta, B.K.; Singh, V.N.; Choudhary, V.; *Nanoscale* 5, 4330–6, 2013.
- [2] Khan, S.U.D.; Arora, M.; Wahab, M.a.; Saini, P.; *Journal of Polymer Part A* 57, 1–7, 2014.
- [3] Al-Saleh, M.H.; Gelves, G.A.L Sundararaj, U.; *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 42, 92–97, 2011.
- [4] Ameli, A.; Jung, P.U.; Park, C.B.; *Carbon* 60, 379–391, 2013.
- [5] Jang, C.K.; Park, J.H.; Jaung, J.Y.; *Mater. Res. Bull.* 47, 2767–2771, 2012.
- [6] Faisal, M.; Khasim, S.; *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 24, 2202–2210, 2013.

افزایش مقدار جذب امواج الکترومغناطیس می شود.



شکل ۹ کارایی پوشش کلی (a)، کارایی پوشش از طریق سازوکار جذب (b) و کارایی پوشش از طریق سازوکار انعکاس در نانوجنسازهای TPU/FGN حاوی مقادیر متفاوت پرکننده (c)

- [7] Dinesh, P.; Renukappa, N.M.; Sundara Rajan, J.; Compos. Interfaces. 19, 121–133, 2012.
- [8] Huang, Y.; Li, N.; Ma, Y.; Du, F.; Li, F.; He, X.; Lin, X.; Gao, H.; Chen, Y.; Carbon 45, 1614–1621, 2007.
- [9] Li, N.; Huang, Y.; Du, F.; He, X.; Lin, X.; Gao, H.; Ma, Y.; Li, F.; Chen, Y.; Eklund, P.C.; Nano Lett. 6, 1141–1145, 2006.
- [10] Liang, J.; Wang, Y.; Huang, Y.; Ma, Y.; Liu, Z.; Cai, J.; Zhang, C.; Gao, H.; Chen, Y.; Carbon 47, 922–925, 2009.
- [11] Maiti, S.; Shrivastava, N.K.; Suin, S.; Khatua, B.B.; ACS Appl. Mater. Interfaces. 5, 4712–4724, 2013.
- [12] Dinesh, P.; Renukappa, N.M.; Sundara Rajan, J.; Rajan, S.; Compos. Interfaces. 19, 121–133, 2012.
- [13] Gupta, T.K.; Singh, B.P.; Teotia, S.; Katyal, V.; Dhakate, S.R.; Mathur, R.B.; J. Polym. Res. 20, 32–35, 2013.
- [14] Das Ramôa, S.; Barra, G.M.; Oliveira, R.V.; De Oliveira, M.G.; Cossa, M.; Soares, B.G.; Polym. Int. 62, 1477–1484, 2013.
- [15] Shafieizadegan Esfahani, A.R.; Katbab, A.A.; Pakdaman, A.R.; Dehkoda, P.; Shams, M.H.; Ghorbani, A.; Polym. Compos. 33, 397–403, 2012.
- [16] Al-Saleh, M.H.; Sundararaj, U.; Macromol. Mater. Eng. 293, 621–630, 2008.
- [17] Rahaman, M.; Chaki, T.K.; Khastgir, D.; J. Mater. Sci. 46, 3989–3999, 2011.
- [18] Zhang, C.S.; Ni, Q.Q.; Fu, S.Y.; Kurashiki, K.; Compos. Sci. Technol. 67, 2973–2980, 2007.
- [19] Das, A.; Hayvacı, H.T.; Tiwari, M.K.; Bayer, I.S.; Erricolo, D.; Megaridis, C.M.; J. Colloid Interface Sci. 353, 311–315, 2011.
- [20] Hsiao, S.T.; Ma, C.C.M.; Tien, H.W.; Liao, W.H.; Wang, Y.S.; Li, S.M.; Yang, C.Y.; Lin, S.C.; Bin Yang, R.; ACS Appl. Mater. Interfaces. 7, 2817–2826, 2015.
- [21] Stankovich, S.; Dikin, D.A.; Piner, R.D.; Kohlhaas, K.A.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.; Wu, Y.; Nguyen, S.B.T.; Ruoff, R.S.; Carbon 45, 1558–1565, 2007.
- [22] Zhu, Y.; Murali, S.; Cai, W.; Li, X.; Suk, J.W.; Potts, J.R.; Ruoff, R.S.; Adv. Mater. 22, 3906–3924, 2010.
- [23] Das, T.K.; Prusty, S.; Polym. Plast. Technol. Eng. 52, 319–331, 2013.
- [24] Al-Ghamdi, A.A.; El-Tantawy, F.; Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. 41, 1693–1701, 2010.
- [25] Al-Saleh, M.H.; Saadeh, W.H.; Sundararaj, U.; Carbon 60, 146–156, 2013.
- [26] Shen, B.; Li, Y.; Yi, D.; Zhai, W.; Wei, X.; Zheng, W.; Carbon 113, 55–62, 2017.
- [27] Valentini, M.; Piana, F.; Pionteck, J.; Lamastra, F.R.; Nanni, F.; Compos. Sci. Technol. 114, 26–33, 2015.
- [28] Verma, M.; Chauhan, S.S.; Dhawan, S.K.; Choudhary, V.; Compos. Part B Eng. 120, 118–127, 2017.
- [29] Ling, J.; Zhai, W.; Feng, W.; Shen, B.; Zhang, J.; Zheng, W.G.; ACS Appl. Mater. Interfaces. 5, 2677–2684, 2013.
- [30] Singh, A.P.; Garg, P.; Alam, F.; Singh, K.; Mathur, R.B.; Tandon, R.P.; Chandra, A.; Dhawan, S.K.; Carbon 50, 3868–3875, 2012.
- [31] Luo, X.; Chung, D.D.L.; Compos. Part B Eng. 30, 227–231, 1999.
- [32] Chung, D.D.; Carbon 39, 279–285, 2001.
- [33] Mahmoodi, M.; Arjmand, M.; Sundararaj, U.; Park, S.; Carbon 50, 1455–1464, 2012.

- [34] AF, A.; Abbas, Z.; SJ, O.; Dm, A.; J. Mater. Sci. Eng. 5, 6–11, 2016.
- [35] Pande, S.; Singh, B.P.; Mathur, R.B.; Dharni, T.L.; Saini, P.; Dhawan, S.K.; Nanoscale Res. Lett. 4, 327–334, 2009.
- [36] Al-Saleh, M.H.; Sundararaj, U.; Carbon 47, 1738–1746, 2009.
- [37] Gupta, A.; Choudhary, V.; Compos. Sci. Technol. 71, 1563–1568, 2011.
- [38] Arjmand, M.; Apperley, T.; Okoniewski, M.; Sundararaj, U.; Carbon 50, 5126–5134, 2012.
- [39] Yuan, B.; Yu, L.; Sheng, L.; An, K.; Zhao, X.; J. Phys. D. Appl. Phys. 45, 235108/1–235108/6, 2012.
- [40] George, S.; Varughese, K.T.; Thomas, S.; J. Appl. Polym. Sci. 73, 255–270, 1998.
- [41] Valentová, H.; Ilčíková, M.; Czaníková, K.; Špitalský, Z.; Šlouf, M.; Nedbal, J.; Omasťová, M.; J. Macromol. Sci. Part B. 53, 496–512, 2014.
- [42] Sahoo, B.P.; Naskar, K.; Choudhary, R.N.P.; Sabharwal, S.; Tripathy, D.K.; J. Appl. Polym. Sci. 124, 678–688, 2012.
- [43] Wang, T.; Lei, C.H.; Dalton, A.B.; Creton, C.; Lin, Y.; Fernando, K.A.S.; Sun, Y.P.; Manea, M.; Asua, J.M.; Keddie, J.L.; Adv. Mater. 18, 2730–2734, 2006.
- [44] Liu, J.; Tao, L.; Yang, W.; Li, D.; Boyer, C.; Wuhler, R.; Braet, F.; Davis, T.P.; Langmuir 26, 10068–10075, 2010.
- [45] Yu, B.; Wang, X.; Xing, W.; Yang, H.; Song, L.; Hu, Y.; Ind. Eng. Chem. Res. 51, 14629–14636, 2012.
- [46] Yousefi, N.; Sun, X.; Lin, X.; Shen, X.; Jia, J.; Zhang, B.; Tang, B.; Chan, M.; Kim, J.K.; Adv. Mater. 26, 5480–5487, 2014.
- [47] Aram, E.; Ehsani, M.; Khonakdar, H.A.; Jafari, S.H.; Nouri, N.R.; Fibers Polym. 17, 174–180, 2016.
- [48] Mishra, J.K.; Hwang, K.J.; Ha, C.S.; Polymer (Guildf). 46, 1995–2002, 2005.
- [49] Barrau, S.; Demont, P.; Peigney, A.; Laurent, C.; Lacabanne, C.; Macromolecules. 36, 5187–5194, 2003.
- [50] Ryvkina, N.; Tchmutin, I.; Vilčáková, J.; Pelíšková, M.; Sába, P.; Synth. Met. 148, 141–146, 2005.
- [51] Jäger, K.M.; McQueen, D.H.; Tchmutin, I.A.; Ryvkina, N.G.; Klüppel, M.; J. Phys. D. Appl. Phys. 34, 2699–2775, 2001.
- [52] Basuli, U.; Chattopadhyay, S.; Nah, C.; Chaki, T.K.; Polym. Compos. 33, 897–903, 2012.

## Effect of covalent modification of graphene on electromagnetic interference shielding of thermoplastic urethane/graphene nanocomposites

Azam Nasr Esfahani<sup>1</sup> and Ali Asghar Katbab<sup>2,\*</sup>

1. Ph.D. student in Department of Polymer Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran
2. Prof. of Polymer Engineering, Department of Polymer Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

Received: August 2017, Revised: September 2017, Accepted: September 2017

**Abstract:** Conducting polymers represent a class of materials that possess unique combination of electrical conductivity, processability, and mechanical properties. One of the most important applications of these materials is electromagnetic interference shielding which are receiving increasing attention by progress of technology and increment in the amount of electromagnetic waves sources. In the present study, attempts have been made to prepare improved electromagnetic interference shielding (EMI-SE) material of flexible composite films based on thermoplastic urethane (TPU) and graphene nanosheets. For this purpose, the prepared graphene oxide using Hummer's method has been thermally reduced. Then the surface of the graphene was grafted with polar and long molecules of 2-aminoethyl methacrylate (AEMA) and denoted as functionalized graphene nanosheets (FGN). Then the nanocomposites with various loadings of FGN were fabricated by solution mixing. The increased compatibility between TPU segments and FGN due to graphene modification leads to increase in electrical conductivity. Moreover, the intensified interactions and improved dispersion state of the FGN increase viscous motions and energy dissipation which leads to higher EMI SE. Results showed that the TPU based nanocomposite containing only 5 vol.% of FGN attenuate electromagnetic wave energy up to 99.8%.

**Keywords:** Electromagnetic interference shielding, nanocomposites, thermoplastic urethane, nanographene, interfacial interaction