

Polyvinylidene Fluoride Nanocomposites and their Properties

Seyed Mostafa Hoseini and Ali Akbar Yousefi*

Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 11 October 2014, Accepted: 21 June 2015

Abstract

Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) has received great popularity because of their excellent mechanical properties, chemical stability and ferroelectricity. It has a simple chemical structure and is crystallized in five different phases including α , β , γ , δ and ϵ . Since β -phase has a greater dipole moment, its pyro and piezoelectric activity is very high. To date, various techniques including mechanical stretching, applying high pressure, cooling, use of polar solvents, injection molding, polarization under high strain and electrical field, its copolymers derivatives, addition of nano fillers and electrospinning have been discovered and provided in order to increase the β -phase proportion in poly(vinylidene fluoride). The purpose of this review article is to collect and study numerous research reports performed to prepare and characterize of PVDF/multi-walled carbon nanotubes, PVDF/nanoclay and PVDF/other nanofiller polymeric nanocomposites. For updating and helping the readers in order to understand the importance of nanotechnology, it has been tried to study and gather data from authentic journals in the field of PVDF nanocomposites. Moreover, the focus of the present review article is how it is possible to increase the amount of β -phase of PVDF and consequently its piezoelectric property.

Key Words

polyvinylidene fluoride,
nanocomposite,
carbon nanotubes,
nanoclay,
piezoelectricity

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: a.yousefi@ippi.ac.ir

نانوکامپوزیت‌های پلی(وینیلیدن فلوئورید) و خواص آن‌ها

سید مصطفی حسینی، علی اکبر یوسفی*

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۳۹۳/۷/۱۹، پذیرش: ۱۳۹۴/۳/۳۱

پلی(وینیلیدن فلوئورید) به دلیل خواص مکانیکی، پایداری شیمیایی و خاصیت فروالکتریک عالی بسیار مورد توجه پژوهشگران است. این پلیمر ساختار شیمیایی ساده‌ای دارد و قابلیت داشتن پنج شکل بلوری (α ، β ، γ ، δ و ϵ) را دارد. در این میان، فاز β به علت ممان دوقطبی زیادی که دارد از فعالیت پیرو و پیزوالکتریک زیادی برخوردار بوده و به همین دلیل بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. تاکنون روش‌های مختلفی برای افزایش مقدار فاز β در پلی(وینیلیدن فلوئورید) کشف و ارائه شده است که عبارت از کشش مکانیکی، اعمال فشار زیاد، سرد کردن مذاب، استفاده از حلال‌های قطبی، تزریق مذاب، قطبش تحت کرنش و میدان الکتریکی قوی، استفاده از کوپلیمرها، افزودن نانوذرات و الکتروریسی است. هدف از این مطالعه، جمع‌آوری و بررسی پژوهش‌های گسترده انجام شده در زمینه تهیه و مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت‌های پلیمری پلی(وینیلیدن فلوئورید) با نانولوله‌های کربن، نانورس‌ها و سایر نانوذرات است. برای درک اهمیت فناوری نانو و به روزرسانی اطلاعات، سعی شده است تا داده‌های برخی از مقالات معتبر که در زمینه نانوکامپوزیت‌های پلی(وینیلیدن فلوئورید) منتشر شده، جمع‌آوری و بررسی شود. افزون بر این، چهارچوب پژوهش‌های علمی موجود در کار حاضر، بر پیشرفت در زمینه نانوکامپوزیت‌های پلی(وینیلیدن فلوئورید)، با هدف افزایش مقدار فاز β در پلی(وینیلیدن فلوئورید) و افزایش خاصیت پیزوالکتریک آن متمرکز شده است.

بسیار ش

فصلنامه علمی-ترویجی

سال ششم، شماره ۱

صفحه ۳۲-۱۸، ۱۳۹۵

ISSN: 2252-0449

چکیده



سید مصطفی حسینی



علی اکبر یوسفی

واژگان کلیدی

پلی وینیلیدن فلوئورید،
نانوکامپوزیت،
نانولوله‌های کربن،
نانوآک‌رس،
پیزوالکتریسته

مقدمه

طی بیست و پنج سال گذشته، پژوهش‌های گسترده‌ای در زمینه نانوکامپوزیت‌های پلیمری انجام گرفته است. نتایج به دست آمده از این پژوهش‌ها می‌تواند کاربردهای پلیمرها را در سطح وسیعی گسترش دهد. نانوکامپوزیت‌های پلیمری پیشرفته، می‌توانند در کاربردهای متنوع استفاده شوند. افزون بر این، نانوکامپوزیت‌های پلیمری را می‌توان با فناوری‌های فرایندی مرسوم و بدون استفاده از فناوری‌های ویژه و پرهزینه، تهیه کرد. به طور معمول، سه روش برای تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری استفاده می‌شوند که عبارتند از:

- روش پلیمر شدن درجا،
- روش اختلاط مذاب و
- روش در محلول.

با افزودن درصد کمی از نانوذرات به پلیمر، استحکام کششی، استحکام تسلیم و مدول ینگ آن افزایش چشمگیری می‌یابد. امروزه، انواع گوناگونی از نانوذرات با شکل و اندازه‌های مختلف برای تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری استفاده می‌شوند. در ادامه، فعالیت‌های انجام شده در زمینه تهیه نانوکامپوزیت‌های پلی(وینیلیدن فلوئورید) (PVDF) مرور می‌شود.

نانوکامپوزیت‌های پلی(وینیلیدن فلوئورید)

نانوکامپوزیت‌های پلی(وینیلیدن فلوئورید)-نانولوله‌های کربن

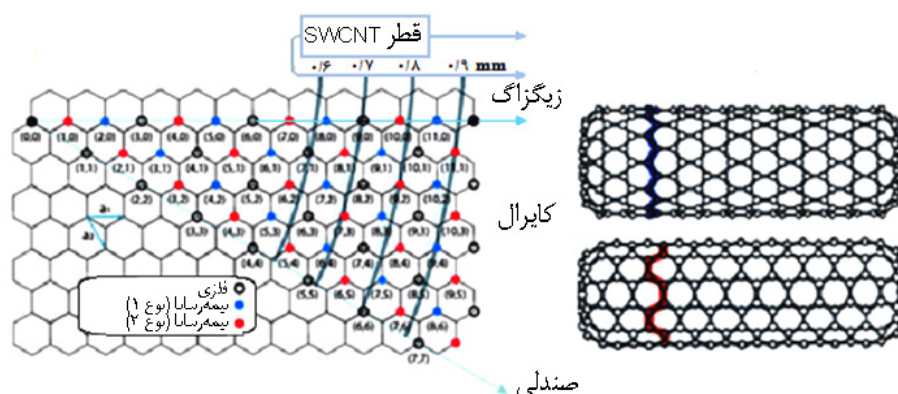
نانولوله‌های کربن (CNTs)، لوله‌هایی از جنس کربن با ساختار گرافیتی هستند که اولین بار در سال ۱۹۷۶، با هدف ساخت الیاف کربن ساخته شدند. در سال ۱۹۹۱، Sumio Iijima نشان داد، این الیاف کربن، در واقع نانولوله‌های کربن به قطر یک نانومتر و به

طول چند میکرومتر هستند [۱]. نانولوله‌های کربن به دو دسته عمده تقسیم‌بندی می‌شوند که عبارتند از:

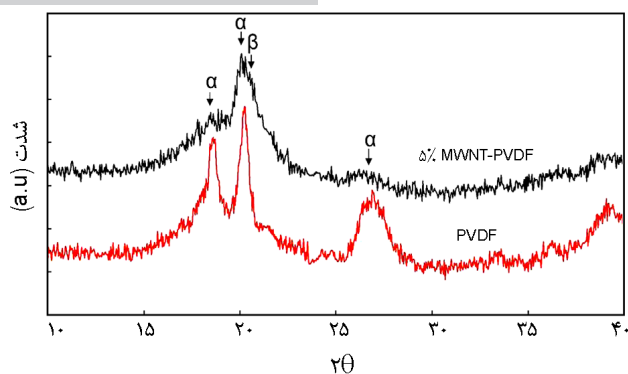
- تک‌دیواره (SWCNT) و
- چنددیواره (MWCNT) [۲].

نانولوله‌ها می‌توانند در سه دسته مختلف، شامل صندلی (۵ و ۵)، زیگزاگ (۰ و ۱۰) و کایرال (نامتقارن) وجود داشته باشند، شکل ۱، [۳].

نانولوله‌های کربن، از بسترهای مناسب برای ساخت نانوکامپوزیت‌های پیزوالکتریک هستند [۴،۵]. همچنین، با تغییر نوع CNT می‌توان خواص الکتریکی بستر یا نانوکامپوزیت ساخته شده را کنترل کرد [۶-۸]. لازم به ذکر است، پیزوالکتریسیته در واقع ایجاد قطبش الکتریکی در ماده در پاسخ به تنش مکانیکی (اثر پیزوالکتریک مستقیم) و برعکس (اثر پیزوالکتریک معکوس) است. پیزوالکتریسیته نیز زیرمجموعه‌ای از پیزوالکتریسیته است که بر اساس آن قطبش، تابعی از دماست. مواد پیزوالکتریک دارای کاربردهای بسیار زیاد و متنوع هستند و در بسیاری از دستگاه‌ها به عنوان عملگر یا حسگر به کار می‌روند. از سوی دیگر، پلی(وینیلیدن فلوئورید) دارای پنج نوع ساختار بلوری متفاوت α ، β ، γ ، δ و ϵ بوده که در این میان فاز β بیشترین خاصیت پیزوالکتریک را داراست [۹،۱۰]. Li و همکاران، نانوکامپوزیتی از CNT و مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیم هگزاfluوروفسفات ساختند و از آن به عنوان بستر ترکیبی، برای افزایش مقدار فاز β در PVDF استفاده کردند [۱۱]. از آنجا که مایعات یونی دارای الکترون‌های π غیرمستقرند، موجب ایجاد برهم‌کنش قوی با CNT شده و قطبیت این بستر را افزایش می‌دهند. در نتیجه، برهم‌کنش گروه قطبی ایمیدازولیم و گروه قطبی CF_2 در فاز β افزایش پیدا می‌کند که این موضوع موجب پایداری بیشتر فاز قطبی β می‌شود. در کار دیگری



شکل ۱- ساختارهای مختلف نانولوله‌های کربنی [۳].



شکل ۲- طیف WAXD نشان دهنده تبدیل فاز آلفا به فاز بتا در اثر اضافه کردن MWCNT به PVDF [۲۵].

و دما نیز پژوهش‌هایی انجام شده است. اثر افزودن نانوالیاف کربن بر ساختار بلور PVDF نیز بررسی و مشاهده شد که با اضافه کردن نانوالیاف کربن به PVDF، تغییری در نوع بلور ایجاد نمی‌شود [۲۴].

رفتار بلوری پلیمر و اثر هسته گذاری نانولوله‌ها در کامپوزیت‌های PVDF/MWCNT با استفاده از حلال‌های DMSO و DMAc مطالعه شده است [۲۵، ۲۶]. تبدیل بلورهای آلفا به بتای ایجاد شده در مجاورت MWCNT در شکل ۲ نشان داده شده است.

نانوکامپوزیت‌های پلی (وینیلیدن فلوروئید)-گرافن

گرافن، یک دگرشکل کربن و در واقع صفحات از هم جدا شده گرافیت است که به طور گسترده در تولید نانوکامپوزیت‌های پلیمری به کار برده شده است [۲۷-۳۳]. در کار ارائه شده توسط انصاری و Gianelis [۳۲]، اثر انواع گرافیت بر ساختار بلوری PVDF مطالعه و گزارش شده است. مطالعات آن‌ها حاکی از بی‌اثر بودن گرافیت کاملاً ورقه‌ای شده (exfoliated G)، بر ساختار بلوری PVDF بود. افزون بر این، ورقه‌های گرافیت عامل‌دار شده (FGS) نیز دارای آثار محدودی بودند و منجر به تولید مخلوطی از بلورهای آلفا و بتا شدند. مطالعات انجام شده در این زمینه توسط محمدی و همکاران، حاکی از تولید بلورهای گاما در PVDF با افزایش دماست [۳۳].

Nandi و همکاران [۳۴]، بستر ترکیبی از گرافن عامل‌دار شده با پلی‌متیل متاکریلات و PVDF را با استفاده از گرافن اکسید (GO) در مجاورت هیدرازین (به عنوان عامل کاهش) ساختند. بررسی‌های IR و DSC به خوبی افزایش مقدار فاز β را در نانوکامپوزیت ساخته شده نسبت به PVDF خالص نشان دادند. در این کار، با استفاده از عامل‌دار کردن صفحات گرافن با پلی‌متیل متاکریلات، قطبیت این صفحات افزایش یافت که به افزایش برهم‌کنش و پایداری فاز

Nandi و همکاران [۱۲]، نانوکامپوزیتی متشکل از PVDF به عنوان ماتریس پلیمری و مایع یونی ۳-آمینو اتیل ایمیدازولیم برومید-MWCNT به عنوان نانوپرکننده ساختند. در این باره، علاوه بر افزایش چشمگیر تبدیل به فاز β ، افزایش قابل توجهی در رسانش الکتریکی نانوکامپوزیت نیز مشاهده شد.

Jog [۱۳]، نانوکامپوزیت PVDF-MWCNTs را به روش لایه‌نشانی با استفاده از لیزر ضربانی (PLD) تهیه کرد. مشخص شد، زمان‌های کوتاه برهم‌کنش در PLD و شرایط غیرتعادلی اعمال شده با این روش، در به‌دست آوردن توزیع مناسبی از فیلم نانوکامپوزیتی مؤثر است. مشاهده شده است، استفاده از لیزر ضربانی، موجب شکسته و کوتاه شدن انتهای MWCNTs می‌شود. این کوتاه شدن باعث کاهش نسبت منظر آن‌ها و افزایش مقدار MWCNTs قابل استفاده به هنگام بارگذاری در نانوکامپوزیت می‌شود.

نانوکامپوزیت PVDF-CNT (به مقدار کمتر از ۱ درصد) به روش درمحلول تهیه و فیلم‌های حاصل تحت فرایند کشش قرار گرفتند. نتایج حاکی از تشکیل بلورهای فاز بتا در PVDF بود. با افزایش غلظت نانولوله‌ها، مقدار فاز بتای بیشتری نیز تشکیل شد [۱۴]. در پژوهش دیگری [۱۵]، نانوکامپوزیت‌های PVDF/MW-CNT (با طول‌های مختلف) تهیه و مشاهده شد که نانولوله‌های کربن بلندتر ترجیحاً منجر به تولید بلورهای فاز بتا می‌شوند. خاصیت پیزوالکتریک P(VDF-TrFE) در مجاورت نانولوله‌های کربن مختلف (MWCNT و SWCNT) و نیز در نبود آن‌ها بررسی شد [۱۶]. نتایج نشان داد، SWCNT نسبت به MWCNT به تولید حسگر پیزوالکتریک بهتری منجر می‌شود. این پدیده، به افزایش کشسانی و مدول ینگ نانوکامپوزیت حاوی SWCNT نسبت به نانوکامپوزیت PVDF/MWCNT و PVDF خالص نسبت داده شد. Mago و همکاران [۱۷]، از روش رسوب‌دهی برای تهیه فیلم پلیمری PVDF استفاده کردند. مشاهده شد، هنگامی که از اتانول به عنوان ضدحلال استفاده می‌شود و نیز با افزایش مقدار MWCNTs استفاده شده، مقدار فاز β تشکیل شده در PVDF افزایش می‌یابد. از نانولوله‌های کربن چند دیواره اصلاح شده با گروه‌های عاملی مختلف نیز برای تهیه نانوکامپوزیت‌های PVDF استفاده شده و پژوهش‌های زیادی نیز در این باره انجام گرفته است [۲۰-۱۸]. نتایج به دست آمده از این پژوهش‌ها نشان داد، عامل‌دار کردن نانولوله‌های کربن، تشکیل فاز β را افزایش می‌دهد. در باره تغییرات خواص، نظیر رسانایی الکتریکی [۲۱]، وابستگی ثابت گذردهی، ثابت دی‌الکتریک اتلافی [۲۲] و رفتار گرمایی [۲۳]، پلی (وینیلیدن فلوروئید) پر شده با مقادیر مختلف نانولوله کربنی، نسبت به بسامد

از تغییر نوع بلور از آلفا به بتا باشد، ملاحظه نشد و دمای ذوب پلیمر در حالت خالص و نانوکامپوزیت یکسان بود. Hu و همکاران [۴۲]، با اضافه کردن اکسید گرافن به PVDF به روش سل-ژل توانستند خواص پیروالکتریکی PVDF را افزایش دهند.

با توجه به نتایج به دست آمده از پژوهش‌های مختلف، می‌توان نتیجه‌گیری کرد، گرافیت معمولی دارای ساختار سطحی مناسبی برای القای ساختار بلوری بتا در پلیمر پلی‌وینیلیدن فلوئورید نیست. در حالی که ساختارهای متفاوت گرافن مانند گرافن اکسید شده و نوارهای زیگزاگی گرافن قابلیت القای ساختار بلوری بتا را دارند. این نتیجه‌گیری درباره آرایش صندلی گرافن معمولی صحیح به نظر می‌رسد.

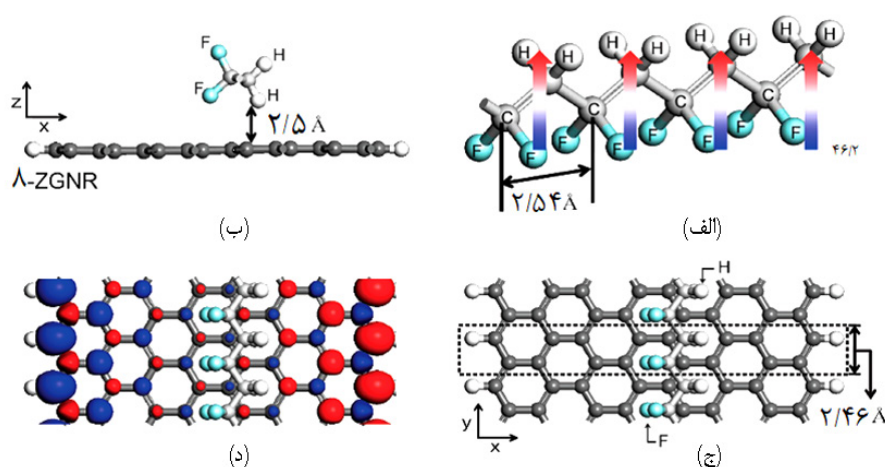
سازوکار اثربخشی نانولوله‌های کربن بر ساختار پلی‌وینیلیدن فلوئورید

همان‌طور که پیش‌تر گفته شد، نانولوله‌های کربن می‌توانند به شکل سه دسته صندلی (۵ و ۵)، زیگزاگی (۰ و ۱۰) و نامتقارن (کایرال) وجود داشته باشند. در پلی‌وینیلیدن فلوئورید، صورت‌بندی تمام ترانس (مربوط به بلور بتا) در مجاورت نوع زیگزاگ نانولوله‌های کربن در مقایسه با نوع صندلی، دارای پایداری ترمودینامیکی بیشتری است. در حالی که برای بلور آلفا عکس این روند ترجیح داده می‌شود. با توجه به مراجع بررسی شده در دو قسمت قبل، می‌توان اثر الگوپذیری از سطح و هسته‌زایی نانولوله‌های کربن تک‌دیواره و همچنین چنددیواره را دلیل تبدیل فاز آلفا به بتا دانست. در پژوهشی [۴۳]، اثر نانولوله‌های کربن تک‌دیواره و چنددیواره بر ساختار بلوری PVDF بررسی شد. مشاهده شد، اثر افزوده شدن

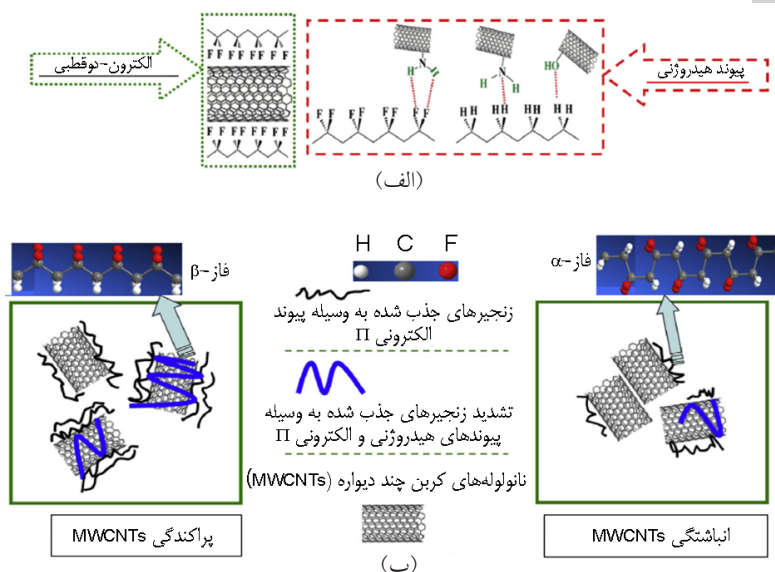
قطبی β منجر شد. همچنین، اثر نانوصفحات اکسید گرافن (GO) و اکسید گرافن کاهش یافته (RGO) بر خواص پیروالکتریک، ثابت دی‌الکتریک و بلورینگی PVDF نیز بررسی شده است [۳۵،۳۶]. در این پژوهش‌ها، پژوهشگران توانستند به مقدار ۱۰۰٪ فاز β -PVDF را با RGO پایدار کنند. انواع مواد گرافیتی به طور مستقل همراه با PMMA یا PVDF کامپوزیت شده‌اند [۳۷،۳۸]. مشخص شده است، وجود PMMA باعث تسهیل پخش شدن گرافیت در زمینه PVDF می‌شود که خود حاکی از سازگاری زیاد بین نانوغرافیت و PMMA است. به طوری که گرافیت عامل‌دار شده با PMMA باعث تشویق تشکیل بلور بتا در PVDF می‌شود [۳۷]. مطالعات گراموزنی نیز حاکی از بهبود پایداری گرمایی پلیمر در مجاورت گرافیت اصلاح شده است [۳۸].

یک گروه پژوهشی کره‌ای، برهم‌کنش‌های بین نانونوارهای زیگزاگی گرافن (ZGNR) با PVDF را مطالعه و طبق شکل ۳ جذب فیزیکی زنجیر PVDF را روی سطح گرافن اثبات کردند [۳۹]. این نحوه جذب فیزیکی، حاکی از تمایل به تشکیل بلورهای بتاست. این ساختار طبق محاسبات انرژی مولکول بوده و اثبات تجربی برای آن ارائه نشده است.

یک گروه هنگ‌کنگی اثر نانوپرک‌های گرافیتی را بر رسانش الکتریکی و پاسخ دی‌الکتریک PVDF مطالعه کرده‌اند [۴۰]. همچنین، نانوبرگ‌های گرافنی در بستر PVDF پراکنده شده و خواص رئولوژیکی و مکانیکی نانوکامپوزیت‌های حاصل مطالعه شده است [۴۱]. در این مقالات، اطلاعاتی درباره ساختار بلور حاصل ارائه نشد. اما در گرمانگاشت‌های گرماسنجی پویایی تفاضلی (DSC)، نیز تغییراتی دال بر افزایش دمای ذوب، که ناشی



شکل ۳- نمایش برهم‌کنش نانونوارهای زیگزاگی گرافن با PVDF [۳۹].



شکل ۵- نمایی از نقش نانولوله‌ها در تشکیل فاز بتا در PVDF: (الف) پیوند شیمیایی بین زنجیرهای PVDF و نانولوله‌های عامل‌دار شده و (ب) زنجیرهای جذب شده PVDF روی سطح نانولوله‌های کربن [۴۵].

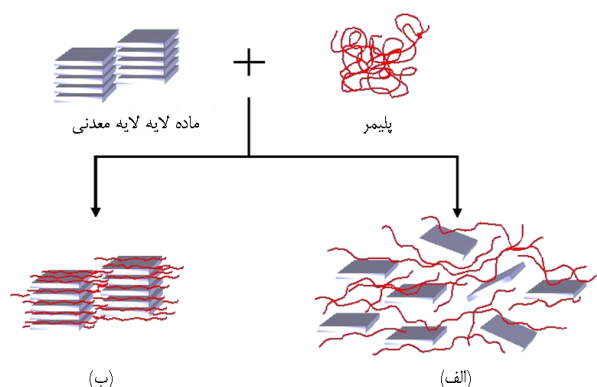
می‌یابد. با توجه به اینکه مقدار بلورینگی به نوع نانو خاک‌رس مصرفی و برهم‌کنش آن با پلیمر بستگی ندارد، آن‌ها دلیل این کاهش بلورینگی را محدود کننده بودن نانو خاک‌رس، اعلام کردند. Zhao [۵۱]، تشکیل بلور ۷ را در مجاورت ۰/۴ درصد از نانورس مشاهده کرد. تشکیل این نوع بلور در نانوکامپوزیت با افزایش مقدار نانو خاک‌رس از بین رفت. Valerio و همکاران [۵۲]، نانوکامپوزیت PVDF و نانو خاک‌رس را با استفاده از سه روش در محلول تهیه کردند. بررسی‌هایی روی بلورینگی نانوکامپوزیت انجام شد. آب و کربن دی‌اکسید ابربحرانی به عنوان ضدحلال استفاده شد. استفاده از کربن دی‌اکسید ابربحرانی به عنوان ضدحلال منجر به ایجاد بلورینگی بیشتر شد. آن‌ها دلیل را اختلاف قطبیت‌ها بیان کردند. آب قطبیت را افزایش و کربن دی‌اکسید آن را کاهش می‌دهد.

گروه‌های کربوکسیلی با یکدیگر که مانع از پراکنده شدن مناسب نانولوله‌ها در بستر پلیمر می‌شود، نسبت داده شده است. شکل ۵ نحوه برهم‌کنش بین CNT و CNTهای اصلاح شده و همچنین نحوه تشکیل فاز آلفا و بتا در PVDF را نشان می‌دهد.

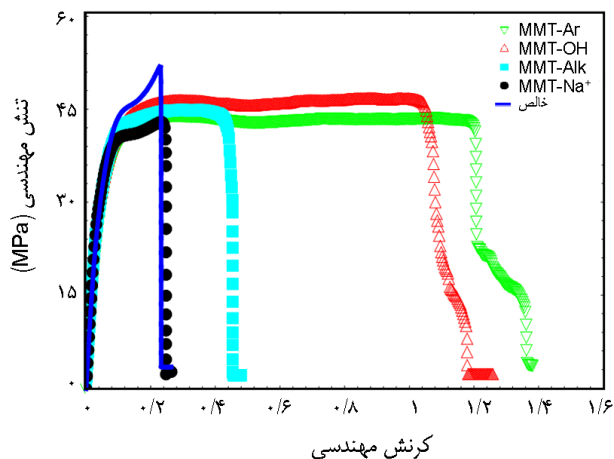
نانوکامپوزیت‌های پلی(وینیلیدن فلوروئید)-نانو خاک‌رس

از دیگر موادی که برای ساخت نانوکامپوزیت‌های PVDF استفاده می‌شود، ساختارهای آلومیناسیلیکاتی خاک رس است که موجب تثبیت فاز β ، افزایش خاصیت پیزوالکتریک و مقاومت مکانیکی PVDF نیز می‌شود. در این بسترها، به دلیل باردار بودن سطح، قابلیت تثبیت فاز قطبیده PVDF- β زیاد است. بسته به نوع برهم‌کنش بین خاک رس و پلیمر می‌توان دو نوع شکل‌شناسی اصلی لایه لایه شده و ورقه‌ای شده برای نانوکامپوزیت‌های خاک‌رس-پلیمر در نظر گرفت (شکل ۶). در این بین، ساختار ورقه‌ای شده موجب ایجاد خواص مطلوب‌تری در نانوکامپوزیت‌ها می‌شود [۴۶].

Jog و Priya گزارش دادند، افزودن نانورس باعث افزایش مقدار فاز β تشکیل شده در PVDF می‌شود [۵۰-۴۷]. کریستوفر و همکاران [۵۰]، وجود فاز α در اثر افزودن نانو خاک‌رس به روش در محلول را گزارش کردند. آن‌ها اعلام کردند، حلال دی‌متیل فرمامید (DMF) برای دستیابی به ساختار β مناسب است. آن‌ها با توجه به نتایج آزمون WAXD گزارش کردند، صفحات نانو خاک‌رس به طور موازی با یکدیگر در نانوکامپوزیت قرار می‌گیرند. مشاهده شد، با افزایش مقدار نانو خاک‌رس، مقدار بلورینگی نانوکامپوزیت کاهش



شکل ۶- نمایی از شکل‌شناسی نانوکامپوزیت‌های: (الف) ورقه‌ای شده و (ب) لایه لایه شده [۴۶].



شکل ۷- کشیده شدن پلیمر و نانوکامپوزیت‌ها از یک محور با اعمال نیروی مکانیکی در دمای معمولی و سرعت اعمال کشش ۵ mm/min [۵۷].

این مقدار به ۱۱۰ و ۱۳۰ درصد به ترتیب برای MMT-OH و MMT-Ar افزایش می‌یابد. دلیل ارائه شده برای افزایش مقدار فاز β در نانوکامپوزیت MMT-Ar نسبت به بقیه نانوکامپوزیت‌ها، اثر احتمالی جاذبه غیرکوالانسی بین حلقه‌های آروماتیک با پیوندهای C-H و C-F است [۵۸].

سازوکار اثربخشی نانوکامپوزیت‌ها بر ساختار پلی (وینیلیدن فلوروئید)
ساختار صفحه‌ای و ظرفیت نفوذپذیری زیاد مونت‌موریلونیت، موجب تسهیل نفوذ اصلاح‌کننده‌های سطحی به فاصله بین صفحات آن شده است. متداول‌ترین روش اصلاح خاک‌رس، جایگزین کردن کاتیون‌های غیرآلی بین‌صفحه‌ای با کاتیون‌های آلی آمونیوم است. از سوی دیگر، در اثر نفوذ اصلاح‌کننده بین صفحات، فواصل بین‌صفحه‌ای مونت‌موریلونیت افزایش و جاذبه بین صفحات کاهش می‌یابد. در نتیجه، موجب آسان شدن نفوذ پلیمر در فضای بین صفحات برای به‌دست آوردن توزیع نانومتری و جلوگیری از تجمع صفحات می‌شود [۶۰-۵۸].

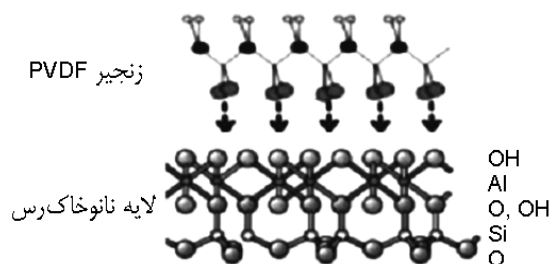
این بسترها به دلیل باردار بودن سطح آن‌ها، قابلیت زیادی در تثبیت فاز قطبیده β -PVDF دارند. همان‌طور که پیش‌تر گفته شد، نانوکامپوزیت اصلاح نشده تقریباً اثری بر ساختار بلوری پلی (وینیلیدن فلوروئید) ندارد. اما نمونه‌های اصلاح شده، همگی باعث تبدیل بلور نوع α به β می‌شوند. هسته‌زایی نانوکامپوزیت در مذاب در حال سرد شدن PVDF، تنها توجیه ارائه شده در مراجع درباره نحوه اثرگذاری نانوکامپوزیت‌ها اصلاح شده آلی بر ساختار بلور تشکیل شده در PVDF بوده و هیچ توجیهی برای

این امر، بلورینگی پلیمر را افزایش می‌دهد. دمای ذوب و دمای بلورینگی نیز در اثر افزایش مقدار فاز β افزایش یافت.

Khakhar و همکاران [۵۳]، نانوکامپوزیتی از نانوکامپوزیت آمونیایی و PVDF را به روش اختلاط مذاب تهیه کردند. در این پژوهش، از خاک‌رس آمونیایی عامل‌دار شده و نشده با گروه‌های آلی هگزادسیل پیریدینیوم کلرید و اکتادسیل‌تری‌فنیل‌فسفونیوم برومید استفاده شد. نتایج نشان دادند، نانوکامپوزیت‌های ساخته شده با نانورس عامل‌دار شده نسبت به حالت عامل‌دار نشده، از مقدار فاز β بیشتری برخوردار هستند. بیشترین مقدار فاز β (در حدود ۹۹٪)، زمانی مشاهده شد که از بستر عامل‌دار شده با اکتادسیل‌تری‌فنیل‌فسفونیوم برومید استفاده شد.

در پژوهشی دیگر [۵۴]، اثر نوع فرایند مورد استفاده در تهیه نانوکامپوزیت PVDF-نانورس، مانند ریخته‌گری حلال (با حلال DMF)، ریخته‌گری هم‌رسوبی (با استفاده از حلال DMF و ضدحلال آب) و ریخته‌گری مذاب بر مقدار فاز بتای به وجود آمده در PVDF بررسی شد. مشاهده شد، ریخته‌گری هم‌رسوبی بیشترین اثر را بر درصد بلور بتا حاصل شده داراست. Pramoda و همکاران [۵۵]، با اضافه کردن ۱، ۲ و ۵ درصد از نانوکامپوزیت آلی به PVDF، خواص و ساختار نانوکامپوزیت‌های تهیه شده را مطالعه کردند. عامل هسته‌گذاری، زیاد بودن سطح مؤثر نانورس و الگوی مفید برای تشکیل بلور بتا از دلایل تغییر نوع بلور ذکر شده است. صادقی و همکاران اثر شرایط فرایندی، ساختار زنجیر PVDF، سازگارکننده پلیمری PMMA و همچنین اثر نوع نانوکامپوزیت را بر ساختار بلوری PVDF بررسی کردند [۵۶]. نتایج نشان می‌دهد، وجود این سازگارکننده باعث حذف اثر نانوکامپوزیت در القای ساختار بلوری بتا می‌شود.

Giannelis و همکاران [۵۷]، نانوکامپوزیت‌هایی از PVDF-HFP شامل ۶ درصد وزنی از HFP را با نانوکامپوزیت اصلاح نشده و نانوکامپوزیت‌های مونت‌موریلونیت اصلاح شده تهیه و خواص نانوکامپوزیت‌های حاصل را ارزیابی کردند. مشاهده شد، مقدار تشکیل فاز β به نوع نانوکامپوزیت بستگی دارد. پایداری فاز β در حالتی که از نانوکامپوزیت اصلاح شده استفاده شود، عموماً به محدودیت فضایی پلیمر مربوط است. پیشنهاد شده است، تشکیل بلور در شرایط اعمال محدودیت، باعث تقویت فاز β می‌شود. شکل ۷، کشیده شدن پلیمر و نانوکامپوزیت‌های آن را در طول یک محور نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود، هنگامی که نمونه‌ها از یک محور کشیده می‌شوند، پلیمر خالص پس از ۲۰ درصد کشیده شدن می‌شکند. اما در هنگام استفاده از نانوکامپوزیت‌ها،



شکل ۸- حالت ورقه‌ای شده نانو خاک رس و اثر الگوبرداری PVDF از سطح آن [۶۱].

خواص مورد نیاز در پلی(وینیلیدن فلوئورید) بررسی شده است. امروزه نانوکامپوزیت‌های تقویت شده با پرکننده‌های ترکیبی (به عنوان مثال، شامل نانولوله‌های کربنی و نانورس‌ها) و همچنین استفاده از سازگارکننده‌ها با هدف افزایش پراکندگی پرکننده‌های نانومقیاس، دست یافتن به خواص مکانیکی مطلوب و کاهش هزینه تمام شده محصول، توسعه یافته‌اند. همچنین در مقالات منتشر شده، آثار هم‌افزایی نانولوله‌های کربن و نانو خاک رس در بهبود خواص رسانش الکتریکی [۶۲]، بازدارنده شعله [۶۳، ۶۴] و خواص مکانیکی [۶۵، ۶۶] نانوکامپوزیت‌های پلیمری به اثبات رسیده است. دلیل این موضوع، به افزایش پراکندگی پرکننده‌ها و تشکیل ساختار شبکه‌ای در اثر برهم‌کنش نانو خاک رس و نانولوله کربن نسبت داده شده است [۶۷]. شکل ۹ نمایی از اثر برهم‌کنش‌ها و تولید شبکه‌های ارتباطی بین یک سازوکار ترکیبی را نشان می‌دهد.

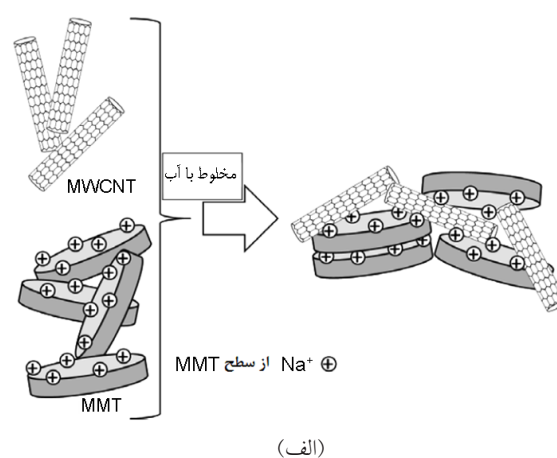
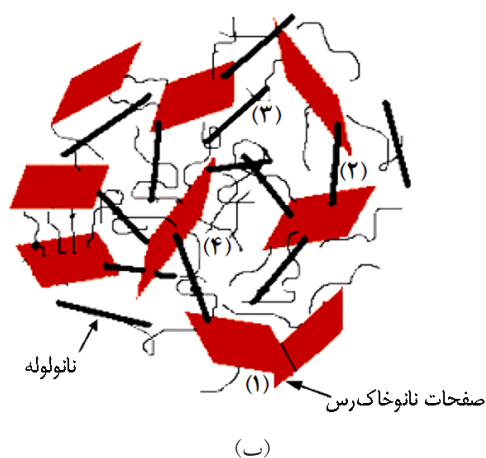
در پژوهشی [۷۰]، اثر پرکننده دوگانه گرافیت-نانو خاک رس بر خواص الکتریکی پلی(وینیلیدن فلوئورید) بررسی شد. در این پژوهش، اثر مثبت نانو خاک رس بر افزایش مقدار فاز بتا و همچنین اثر نانوگرافن بر ثابت دی‌الکتریک پلی(وینیلیدن فلوئورید) ثابت شد. He و همکاران [۷۱] از بستر ترکیبی MWCNT که با کوپلیمر شاخه‌دار پاراکلرومیتیل استیرن (HBC) احاطه شده بود، برای افزایش تبدیل فاز آلفا به فاز بتا استفاده کردند که نتایج قابل توجهی به دست آمد. شکل ۱۰ ساختار کلی این نانوکامپوزیت را نشان می‌دهد.

Nandi و همکاران [۷۲]، بستر ترکیبی شامل PVDF و MWCNT عامل دار شده با پلیمر پلی‌متیل متاکریلات (PMMA) را با استفاده از

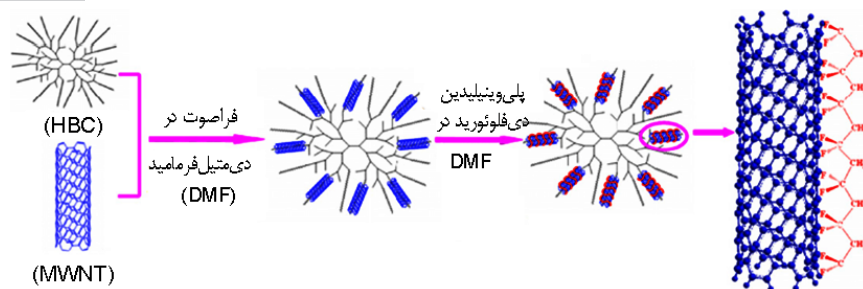
تبدیل شدن نوع بلور در PVDF ارائه نشده است. البته به نظر می‌رسد، اثر الگوبرداری (epitaxial) از سطح در مجاورت عامل اصلاح کننده آلی به دلیل نزدیک شدن بخش‌های پلیمر به سطح لایه‌های نانو خاک رس باعث تشکیل بلورهای بتا شده باشد. البته این پدیده درباره PVDF و کوپلیمرهای آن در مجاورت مواد جامد با الگوی سطحی مشخص گزارش شده است. زیرا الگوی سطحی نانو خاک رس، که به شکل زیگزاگی است با صورت‌بندی تمام‌ترانس بلور بتا در PVDF مطابقت می‌کند (شکل ۸). مشاهده شده است، هرچه سطح نانو خاک رس قطبی‌تر و آلی‌تر باشد، درصد تشکیل فاز β نیز افزایش می‌یابد [۵۳].

نانوکامپوزیت‌های ترکیبی پلی(وینیلیدن فلوئورید)

استفاده از هر ماده افزودنی، خواص ویژه‌ای در بستر پلی(وینیلیدن فلوئورید) ایجاد می‌کند. بدین منظور، استفاده هم‌زمان از دو یا چند نوع ماده افزودنی مختلف برای دستیابی به مجموعه‌ای از



شکل ۹- نمایی از: (الف) برهم‌کنش نانو خاک رس و نانولوله کربن [۶۸] و (ب) برهم‌کنش‌ها و شبکه‌های ایجاد شده در سازوکار نانوکامپوزیت ترکیبی، (۱) شبکه نانو خاک رس- نانو خاک رس، (۲) شبکه نانو خاک رس- نانولوله کربن، (۳) پل نانو خاک رس- پلیمر- نانولوله کربن و (۴) شبکه پلیمر- پلیمر [۶۹].



شکل ۱۰- نمایی از ساختار بستر ترکیبی PVDF- نانولوله‌های کربنی - پاراکلرومیل استیرن [۷۲].

مشاهده شد، رفتار کاملاً مشابه حالتی است که PVDF به تنهایی وجود دارد. علت این پدیده به دلیل تمایل بیشتر پلی‌آمید ۶ به صفحات نانوخاک‌رس نسبت به PVDF است که در نتیجه، مانع اثر الگوپذیری PVDF در سطح نانوخاک‌رس شده و فاز α به شکل فاز غالب تشکیل می‌شود.

همچنین، یوسفی و همکاران [۹] اثر هم‌افزایی Cloisite 30B و MWCNT را روی بلورینگی PVDF بررسی کردند. نانوکامپوزیت‌های ترکیبی با استفاده از روش اختلاط مذاب تهیه شدند. نتایج این پژوهش در جدول ۱ آورده شده است.

در این پژوهش مشخص شد، وجود اختلاف در نسبت ابعادی بین نانوخاک‌رس و نانولوله‌های کربن چنددیواره و همچنین وجود ماده سازگارکننده روی سطح نانوخاک‌رس که دارای آثار مثبت و سازنده بر افزایش درصد بلور بتا در سطح بین PVDF و نانولوله‌های کربن است، موجب می‌شود تا با جایگزینی بخشی از نانولوله‌های کربن چندجداره (که اثر کمتری بر تشکیل بلور بتا دارند) با ماده موثرتر نانوخاک‌رس، درصد بیشتری از بلور بتا در نانوکامپوزیت هیبریدی تولید شود.

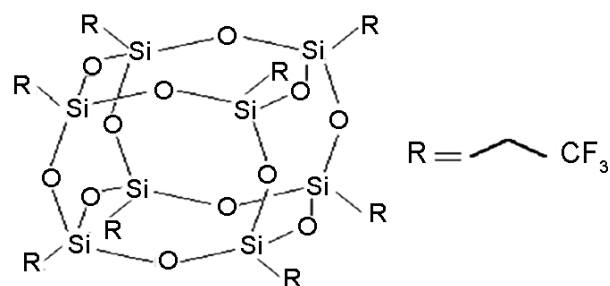
Pal و همکاران [۷۴]، نانوکامپوزیت ترکیبی PVDF-MWCNTs- ZrO_2 را با استفاده از دو روش شیمیایی و روش هم‌دما در شرایط بازروانی تهیه کردند. نتایج نشان داد، مقدار فاز β تشکیل شده به هنگام استفاده از روش هم‌دما نسبت به روش شیمیایی، بیشتر است. شکل ۱۱، نشان دهنده سازوکار پیشنهادی توسط Pal برای تشکیل

روش آسیاب کردن تهیه کردند. مطالعات نشان داد، برهم‌کنش بین گروه‌های قطبی CF_2 و گروه کربونیل PMMA باعث افزایش فاز β و همچنین افزایش رسانش الکتریکی ($1 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$) می‌شود. Wang و همکاران [۷۳]، نانوکامپوزیت ترکیبی $GO/SiO_2/PVDF$ را ساخته و خواص آن را بررسی کردند. زمانی که از SiO_2/GO به عنوان بستر استفاده شد، جابه جایی به سمت طول موج‌های بلندتر در قله نوار ارتعاشی مربوط به C-F مشاهده شد. این موضوع نشان دهنده ایجاد برهم‌کنش هیدروژنی شدیدتر با بستر است که در این حالت انتظار می‌رود، فاز قطبی β پایدارتر شود. اما زمانی که از SiO_2 به تنهایی به عنوان بستر استفاده شد، این جابه جایی به سمت طول موج‌های بلندتر مشاهده نشد. در این پژوهش مشخص شد، مقاومت مکانیکی نانوکامپوزیت ترکیبی $PVDF/SiO_2/GO$ در مقایسه با نانوکامپوزیت $PVDF/SiO_2$ ، تا حدودی بیشتر است.

استفاده از سازگارکننده‌های مختلف برای بهبود خواص نانوکامپوزیت‌های PVDF- نانوخاک‌رس نیز بررسی شده است. یوسفی و همکاران [۶۱] از پلی‌آمید ۶ به عنوان سازگارکننده در نانوکامپوزیت پلی(وینیلیدن فلوروئید)-نانوخاک‌رس استفاده کردند. مقدار فاز β بیشتری در نانوکامپوزیت PVDF- نانورس در مقایسه با PVDF خالص، تشکیل شد. این موضوع را می‌توان به الگودهی و صورت‌بندی زیگزاگی نانوخاک رس مربوط دانست که باعث تقویت فاز β می‌شود. از سوی دیگر، به هنگام استفاده از سازگارکننده پلی‌آمید ۶ در نانوکامپوزیت PVDF-نانوخاک‌رس

جدول ۱- درصد بلور بتای تشکیل شده در نانوکامپوزیت‌های هیبریدی [۹].

کد نمونه	مقدار (%)		
	β	Cloisite 30B	MWCNT
H ₁	۸۰/۷	۲	۱
H ₂	۷۱/۳	۱/۵	۱/۵
H ₃	۸۴/۵	۱	۲

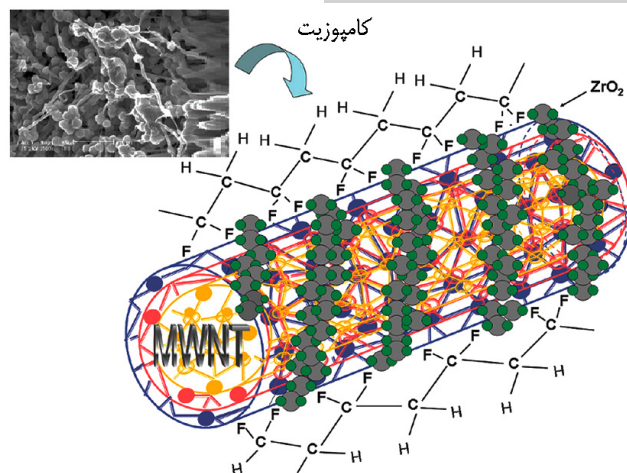


شکل ۱۲- ساختار مولکولی ترکیب FP-POSS [۸۳].

(BaTiO₃) [۸۰]، روی اکسید (ZnO) [۸۲] و تیتانات سرب (PbTiO₃) [۸۳] و نیز تهیه و خواص آن‌ها بررسی شده است. Sun و همکاران [۸۳] با استفاده از نانوذره ۳،۳،۳-تری فلئوروپروپیل پلی‌هیدرال با اولیگومر سیلسسکویوکسان (FP-POSS) (شکل ۱۲) و پلی‌وینیلیدن فلئورید) به عنوان ماتریس، نانوکامپوزیت ۰٪ تا ۸٪ را به روش درمحلول تهیه کردند. نتایج حاصل از کاوشگر پوششی میکروسکوپی (SPM) و FTIR حاکی از قابلیت امتزاج‌پذیری و سازگاری زیاد پرکننده نانو در بستر پلیمری بود. نتایج به دست آمده از این نانوکامپوزیت نشان داد، با افزایش مقدار POSS، مقدار ثابت دی‌الکتریک و خواص دی‌الکتریکی کاهش می‌یابد. این درحالی بود که مقدار اتلاف دی‌الکتریک نانوکامپوزیت با اضافه کردن POSS به مقدار بیش از ۵ درصد، دچار افزایش شد. در این گزارش اشاره شد، با وجود کاهش رفتار فرو و پیزوالکتریک نانوکامپوزیت با افزایش درصد FP-POSS، ماده حاصل باز هم خواص پیزوالکتریک و رفتار فروالکتریک خوبی را نشان داده است.

نتیجه‌گیری

مطالعه و مرور منابع منتشر شده در طول دو دهه گذشته، به خوبی جهت‌گیری اقدامات انجام گرفته به منظور بهبود و افزایش رفتار پیزوالکتریکی پلی‌وینیلیدن فلئورید) را نشان می‌دهد. روش‌های مختلفی تا به امروز برای دستیابی به خواص پیزوالکتریکی PVDF انجام گرفته است که عبارت از روش ریخته‌گری حلال، کشش مکانیکی، اعمال فشار زیاد، سرد کردن مذاب، قطبش در کرنش و میدان الکتریکی زیاد و افزودن نانوذرات است. در کنار هم قرار دادن این روش‌ها و تامل در روند پژوهش‌ها و تلاش‌های انجام گرفته، نشان از دست‌یابی دانشمندان به تولید و پایداری بیشتر صورت‌بندی β -PVDF با حذف مراحل کشش سرد و



شکل ۱۱- سازوکار فرضی ارائه شده برای تشکیل فاز β در نانوکامپوزیت هیبریدی MWCNTs-ZrO₂-PVDF [۷۴].

فاز β در نانوکامپوزیت هیبریدی PVDF-MWCNTs-ZrO₂ است. در مجاورت ZrO₂، اثر هسته‌زایی افزایش یافته و در نتیجه، مقدار فاز β افزایش می‌یابد.

Martinez [۷۵] نانوکامپوزیت ترکیبی کوپلیمر PVDF-TrFE با نسبت مولی ۷۵/۲۵ را با Zn_{0.5}Fe₂O₄Ni_{0.5} تهیه و خواص مغناطیسی و پیزوالکتریک نانوکامپوزیت حاصل را بررسی کرد [۷۶]. نشان داده شد، این نانوذره به بهبود تشکیل فاز بلوری بستر پلیمری کمک می‌کند. مشاهده شد، افزودن نانوذرات در نسبت‌های وزنی بیش از ۷ درصد باعث کاهش ضریب پیزوالکتریک (d_{33}) می‌شود.

Wang و همکاران [۷۷] از سیلیکای پوشش یافته با اکسید گرافن را برای تهیه کامپوزیت ترکیبی PVDF استفاده کردند. طبق ادعای این پژوهشگران، خواص کامپوزیت ترکیبی در مقایسه با کامپوزیت ساده بهبود یافت که دلیل آن می‌تواند وجود گروه‌های اکسید بر برگه‌های گرافنی باشد که باعث تقویت بین‌سطحی شده است [۷۷].

سایر نانوکامپوزیت‌های پلی‌وینیلیدن فلئورید)

خواص قطبش، فروالکتریکی، مغناطیسی و سینتیک بلورینگی در نانوکامپوزیت PVDF-Fe₃O₄ ارزیابی شد [۷۶، ۷۷]. نتایج مشاهده شده حاکی از کاهش مقدار فاز α و افزایش مقدار فاز β است. در این پژوهش، سازوکار احتمالی به هسته‌زایی نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄ برای تشکیل بلور PVDF نسبت داده شده است. Matthias و همکاران [۷۸]، نانوکامپوزیتی از کوپلیمر PVDF-TrFE را با پودر سرامیکی PZT تهیه کردند، مقادیر زیادی برای d_{33} در این پژوهش گزارش نشده است. افزون بر این، نانوکامپوزیت‌های پلی‌وینیلیدن فلئورید) با نانوذراتی از قبیل پودر PZT [۷۹]، تیتانات باریم

دلیل دارا بودن نسبت سطح منظر و سطح مؤثر زیاد و افزایش برهم‌کنش بین مولکولی با پلیمر مورد نظر، می‌توان درصد بلور بتا را به مقدار ۹۵ درصد افزایش داد. با استفاده از نانولوله‌های کربن در حد بسیار کم نیز می‌توان رسانایی الکتریکی و ثابت دی‌الکتریک پلیمر را افزایش داد.

مراجع

- Iijima S., Helical Microtubules of Graphitic Carbon, *Nature*, **354**, 56-58, 1991.
- O'Connell M.J., *Carbon Nanotubes Properties and Applications*, CRC, Boca Raton, 2006.
- Lu X. and Chen Z., Curved Pi-Conjugation, Aromaticity, and the Related Chemistry of Small Fullerenes (< C60) and Single-Walled Carbon Nanotubes, *Chem. Rev.*, **105**, 3643-3696, 2005.
- Martins P., Lopes A.C., and Lanceros-Mendez S., Electroactive Phases of Poly(vinylidene fluoride): Determination, Processing and Applications, *Prog. Polym. Sci.*, **39**, 683-706, 2014.
- Moniruzzaman M. and Winey K.I., Polymer Nanocomposites Containing Carbon Nanotubes, *Macromolecules*, **39**, 5194-5205, 2006.
- Berber S., Kwon Y.K., and Tomanek D., Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 4613-4616, 2000.
- Pop E., Mann D., Wang Q., Goodson K., and Dai H., Thermal Conductance of an Individual Single-wall Carbon Nanotube Above Room Temperature, *Nano Lett.*, **6**, 96-100, 2006.
- Postma H.W.C., Teepen T., Yao Z., Grifoni M., and Dekker C., Carbon Nanotube Single-electron Transistors at Room Temperature, *Science*, **293**, 76-79, 2001.
- Yousefi A.A., Hybrid Polyvinylidene Fluoride/Nanocaly/MWCNT Nanocomposites: PVDF Crystalline Transformation, *Iran. Polym. J.*, **20**, 725-733, 2011.
- Harrison J.S. and Ounaies Z., *Piezoelectric Polymers*, John Wiley and Sons, USA, 2002.
- Xing C., Zhao L., You J., Dong W., Cao X., and Li Y., Impact of Ionic Liquid-Modified Multiwalled Carbon Nanotubes on the Crystallization Behavior of Poly(vinylidene fluoride), *J. Phys. Chem. B*, **116**, 8312-8320, 2012.
- Nandi A.K. and Mandal A., Ionic Liquid Integrated Multiwalled Carbon Nanotube in a Poly(vinylidene fluoride) Matrix: Formation of a Piezoelectric β -Polymorph with Significant Reinforcement and Conductivity Improvement, *ACS Appl. Mater. Interface.*, **5**, 747-760, 2013.
- Jog J., Chanmal C., and Deo M., Enhanced Dielectric Permittivity in Poly(vinylidene fluoride)/Multiwalled Carbon Nanotubes Nanocomposite Thin Films Fabricated by Pulsed Laser Deposition, *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 1256-1260, 2011.
- Lee J.S., Kim G.H., Kim W.N., Oh K.H., Kim H.T., Hwang S.S., and Hong S.M., Crystal Structure and Ferroelectric Properties of Poly(vinylidene fluoride)-Carbon Nanotube Nanocomposite Film, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **491**, 247-254, 2008.
- Huang X., Jiang P., Kim C., Liu F., and Yin Y., Influence of Aspect Ratio of Carbon Nanotubes on Crystalline Phases and Dielectric Properties of Poly(vinylidene fluoride), *Eur. Polym. J.*, **45**, 377-386, 2009.
- Jalili N. and Ramaratnam A., Reinforcement of Piezoelectric Polymers with Carbon Nanotubes: Pathway to Next-generation Sensors, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, **17**, 199-208, 2006.
- Mago G., Kalyon D.M., and Fisher F.T., Membranes of Polyvinylidene Fluoride and PVDF Nanocomposites with Carbon Nanotubes via Immersion Precipitation, *J. Nanomater.*, **2008**, 1-8, 2008.
- Manna S. and Nandi A.K., Piezoelectric β Polymorph in Poly(vinylidene fluoride)-Functionalized Multiwalled Carbon Nanotube Nanocomposite Films, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 14670-14680, 2007.
- Rath S.K., Umasankar Patro T., and Sudheer Kumar G., Multiwalled CNT-induced Phase Behaviour of Poly(vinylidene fluoride) and Its Electro-mechanical Properties, *J. Mater. Sci.*, **49**, 103-113, 2014.
- Lund A., Gustafsson C., Bertilsson H., and Rychwalski R.W.,

- Enhancement of β Phase Crystals Formation with the Use of Nanofillers in PVDF Films and Fibres, *Compos. Sci. Technol.*, **71**, 222-229, 2011.
21. Almasri A.M. and Ounaies Z., Characterization of Double Walled Carbon Nanotubes Polyvinylidene Fluoride Nanocomposites, *Macromol. Mater. Eng.*, **293**, 123-131, 2008.
22. Katoch R.A., *Structural and Dielectric Investigations of Nanodispersed Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) Composites*, PhD Thesis, Thapar University: Patiala, 2009.
23. Chen D., Wang M., Zhang W.D., and Liu T., Preparation and Characterization of Poly(vinylidene fluoride) Nanocomposites Containing Multiwalled Carbon Nanotubes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 644-650, 2009.
24. Vidhate S., Shaito A., Chung J., and D'Souza N.A., Crystallization, Mechanical and Rheological Behavior of Polyvinylidene Fluoride/Carbon Nanofiber Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **112**, 254-260, 2009.
25. He L., Xu Q., Hua C., and Song R., Effect of Multi-walled Carbon Nanotubes on Crystallization, Thermal and Mechanical Properties of Poly(vinylidene fluoride), *Polym. Compos.*, **31**, 921-927, 2010.
26. He L., Sun J., Zh X., Xu Q., and Song R., Effect of Multi-walled Carbon Nanotubes on Crystallization Behavior of Poly(vinylidene fluoride) in Different Solvents, *J. Appl. Polym. Sci.*, **119**, 1905-1913, 2011.
27. Russo S., Craciun M.F., Khodkov T., Koshino M., Yamamoto M., and Tarucha S., *Graphene-Synthesis, Characterization, Properties and Applications*, National Center for Nanoscience and Technology, Beijing, InTech, Chap. 9, 2011.
28. Mukhopadhyay P. and Gupta R.K., Trends and Frontiers in Graphene-based Polymer Nanocomposites, *Plast. Eng.*, **6**, 32-42, 2011.
29. Fina A.H., Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes and their Polymer Nanocomposites: A Review, *Prog. Polym. Sci.*, **36**, 914-944, 2011.
30. Kim H., Abdala A.A., and Macosko C.W., Graphene/Polymer Nanocomposites, *Macromolecules*, **43**, 6315-6530, 2010.
31. Kuilla T., Bhadra S., Yao D., Kim N.H., Bose S., and Lee J.H., Recent Advances in Graphene Based Polymer Composites, *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 1350-1375, 2010.
32. Ansari S. and Giannelis E.P., Functionalized Graphene Sheet-Poly(vinylidene fluoride) Conductive Nanocomposites, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **47**, 888-897, 2009.
33. Mohamadi S., Preparation and Characterization of PVDF/PMMA/Graphene Polymer Blend Nanocomposites by Using ATR-FTIR Technique, *Infrared Spectroscopy-Materials Science, Engineering and Technology*, InTech, Chap., **10**, 213-232, 2011.
34. Layek R.K., Samanta S., Chatterjee D.P., and Nandi A.K., Physical and Mechanical Properties of Poly(methyl methacrylate)-Functionalized Graphene/Poly(vinylidene fluoride) Nanocomposites: Piezoelectric β Polymorph Formation, *Polymer*, **51**, 5846-5856, 2010.
35. Achaby M.E., Arrakhiz F., Vaudreuil S., Essassi E., and Qaiss A., Piezoelectric β -Polymorph Formation and Properties Enhancement in Graphene Oxide – PVDF Nanocomposite Films, *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 7668-7677, 2012.
36. Rahman A. and Chung G.S., Synthesis of PVDF-Graphene Nanocomposites and Their Properties, *J. Alloys Compd.*, **581**, 724-730, 2013.
37. Pramoda K.P., Linh N.T.T., Tang P.S., Tjiu W.C., Goh S.H., and He C.B., Thermo-mechanical Properties of Poly(vinylidene fluoride) Modified Graphite/Poly(methyl methacrylate) Nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, **70**, 578-583, 2010.
38. He F., Fan J., Lau S., and Chan L.H., Preparation, Crystallization Behavior, and Dynamic Mechanical Property of Nanocomposites Based on Poly(vinylidene fluoride) and Exfoliated Graphite Nanoplate, *J. Appl. Polym. Sci.*, **119**, 1166-1175, 2011.
39. Lee Y.L., Kim S., Park C., Ihm J., and Son Y.W., Controlling Half-metallicity of Graphene Nanoribbons by Using a Ferroelectric Polymer, *ACS Nano*, **4**, 1345-1350, 2010.
40. Li Y.C., Tjong S.C., and Li R.K.Y., Electrical Conductivity and Dielectric Response of Poly(vinylidene fluoride)-Graphite Nanoplatelet Composites, *Synth. Met.*, **160**, 1912-1919, 2010.
41. El Achaby M., Arrakhiz F.Z., Vaudreuil S., Essassi E.M., Qaiss A., and Bousmina M., Preparation and Characterization of Melt-blended Graphene Nanosheets-Poly(vinylidene fluoride) Nanocomposites with Enhanced Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **127**, 4697-4707, 2013.
42. Hu Y.C., Hsu W.L., Wang Y.T., Ho C.T., and Chang P.Z., Enhance the Pyroelectricity of Polyvinylidene Fluoride by Graphene-Oxide Doping, *Sensors*, **14**, 6877-6890, 2014.
43. Yousefi A.A., The Effect of SWCNT and MWCNT on Properties and Crystalline Structure of Polyvinylidene Fluoride,

- Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **25**, 113-125, 2012.
44. Zhao Z., Zheng W., Yu W., Zhang Y., Jiang Q., and Yuh S., Formation Mechanism of β -Phase in PVDF/CNT Composite Prepared by the Sonication Method, *Macromolecules*, **42**, 8870-8874, 2009.
45. Kai K., Petra P., Dieter F., Brigitte V., and Dieter J., Achieving β -phase Poly(vinylidene fluoride) from Melt Cooling: Effect of Surface Functionalized Carbon Nanotubes, *Polymer*, **55**, 611-619, 2014.
46. Nguyen Q.T. and Baird D.G., Preparation of Polymer-Clay Nanocomposites and Their Properties, *Adv. Polym. Technol.*, **25**, 270-285, 2006.
47. Priya L. and Jog J.P., Poly(vinylidene fluoride)/Clay Nanocomposites Prepared by Melt Intercalation: Crystallization and Dynamic Mechanical Behavior Studies, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **40**, 1682-1689, 2002.
48. Priya L. and Jog J.P., Intercalated Poly(vinylidene fluoride)/Clay Nanocomposites: Structure and Properties, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **41**, 31-38, 2003.
49. Priya L. and Jog J.P., Polymorphism in Intercalated Poly(vinylidene fluoride)/Clay Nanocomposites, *J. Polym. Sci.*, **89**, 2036-2040, 2003.
50. Douglas R. Dillon A., Kishore K., Tenneti A., Christopher Y., Li A., Frank K., Ko A., Igors Sics B., and Hsiao B.S., On the Structure and Morphology of Polyvinylidene Fluoride-nanoclay Nanocomposites, *Polymer*, **47**, 1678-1688, 2006.
51. Zhao Z. Wenxue Y., Weitao Z., Yuming S., Bo L., Beihong L., and Qi J., Structural Characteristics of Poly(vinylidene fluoride)/Clay Nanocomposites, *Mater. Lett.*, **62**, 747-750, 2008.
52. Valerio C., Massimo L.C., Carla M., Roberta S., Sandro C., and Antonio M., Structure and Morphology of Solution Blended Poly(vinylidene fluoride)/Montmorillonite Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **109**, 2354-2361, 2008.
53. Patro T.U., Mhalgi M.V., Khakhar D.V., and Misra A., Studies on Poly(vinylidene fluoride)-Clay Nanocomposites: Effect of Different Clay Modifiers, *Polymer*, **49**, 3486-3499, 2008.
54. Rahmani P., Dadbin S., and Frounchi M., Characterization of PVDF/Nanoclay Nanocomposites Prepared by Melt, Solution, and Co-precipitation Methods, *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, **17**, 291-301, 2012.
55. Pramoda K.P., Mohamed A., Phang I.Y., and Liu T., Crystal Transformation and Thermomechanical Properties of Poly(vinylidene fluoride)/clay Nanocomposites, *Polym. Int.*, **54**, 226-232, 2005.
56. Sadeghi F. and Ajji A., Study of Crystal Structure of Poly(vinylidene fluoride/clay) Nanocomposite Films: Effect of Process Conditions and Clay Type, *Polym. Eng. Sci.*, **49**, 200-207, 2009.
57. Kelarakis A., Hayrapetyan S., Ansari S., Fang J., Estevez L., and Giannelis E.P., Clay Nanocomposites Based on Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene): Structure and Properties, *J. Polym.*, **51**, 469-474, 2010.
58. Beyer G., Nanocomposites: A New Class of Flame Retardants for Polymers, *Plast. Addit. Compound.*, **4**, 22-28, 2002.
59. Zeng Q.H., Yu A.B., Lu G.Q., and Paul D.R., Clay-Based Polymer Nanocomposites: Research and Commercial Development, *J. Nanosci. Nanotech.*, **5**, 1574-1592, 2005.
60. Tunney J.J. and Detellier C., Aluminosilicate Nanocomposite Materials Poly(ethylene glycol)-Kaolinite Intercalates, *Chem. Mater.*, **8**, 927-935, 1996.
61. Yousefi A.A., Salarian M.M., Effect of Polyamide 6 on Crystalline Structure of Polymer in PVDF-Nanoclay Nanocomposite, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **25**, 41-51, 2012.
62. Liu L. and Grunlan J.C., Clay Assisted Dispersion of Carbon Nanotubes in Conductive Epoxy Nanocomposites, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 2343-2348, 2007.
63. Peeterbroeck S., Alexandre M., Nagy J.B., Pirlot C., Fonseca A., Moreau N., Philippin G., Delhalle J., Mekhalif Z., Sporken R., Beyer G., and Dubois P., Polymer-layered Silicate-Carbon Nanotube Nanocomposites: Unique Nanofiller Synergistic Effect, *Compos. Sci. Technol.*, **64**, 2317-2323, 2004.
64. Ma H.Y., Tong L.F., Xu Z.B., and Fang Z.P., Synergistic Effect of Carbon Nanotube and Clay for Improving the Flame Retardancy of ABS Resin, *Nanotechnology*, **18**, 375602-375609, 2008.
65. Zhang W.D., Phang I.Y., and Liu T. X., Growth of Carbon Nanotubes on Clay: Unique Nanostructured Filler for High-performance Polymer Nanocomposites, *Adv. Mater.*, **18**, 73-77, 2006.
66. Wang Z., Meng X., Li J., Du X., Li S., Jiang Z., and Tang T., A Simple Method for Preparing Carbon Nanotubes/Clay Hybrids in Water, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 8058-8064, 2009.
67. Prashantha K., Soulestin J., Lacrampe M.F., and Krawczak P., Processing and Characterization of Polypropylene Filled with Multiwalled Carbon Nanotube and Clay Hybrid Nanocomposites, *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, **19**, 363-371, 2014.

68. Stefanescu E.A., Daranga C., and Stefanescu C., Insight into the Broad Field of Polymer Nanocomposites: From Carbon Nanotubes to Clay Nanoplatelets, via Metal Nanoparticles, *Materials*, **2**, 2095-2153, 2009.
69. Tang C., Xiang L., Su J., Wang K., Yang C., Zhang Q., and Fu Q., Largely Improved Tensile Properties of Chitosan Film via Unique Synergistic Reinforcing Effect of Carbon Nanotube and Clay, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 3876-3881, 2008.
70. Li Y. and Tjong S.C., Electrical Properties of Binary PVDF/clay and Ternary Graphite-doped PVDF/clay Nanocomposites, *Current Nanosci.*, **8**, 732-738, 2012.
71. He L., Sun J., Wang X., Yao L., Li J., Song R., Hao Y., He Y., and Huang W., Enhancement of β -crystalline phase of Poly(vinylidene fluoride) in the Presence of Hyperbranched Copolymer Wrapped Multiwalled Carbon Nanotubes, *J. Colloid Interface Sci.*, **363**, 122-128, 2011.
72. Nandi A.K. and Mandal A., Physical Properties of Poly(vinylidene fluoride) Composites with Polymer Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes Using Nitrene Chemistry, *J. Mater. Chem.*, **21**, 15752, 2011.
73. Wang J., Chen P., Chen L., Wang K., Deng H., Chen F., Zhang Q., and Fu Q., Preparation and Properties of Poly(vinylidene fluoride) Nanocomposites Blended with Graphene Oxide Coated Silica Hybrids, *Express Polym. Let.*, **6**, 299-307, 2012.
74. Pal K., Kang D.J., Zhang Z.X., and Kim J.K., Synergistic Effects of Zirconia-Coated Carbon Nanotube on Crystalline Structure of Polyvinylidene Fluoride Nanocomposites: Electrical Properties and Flame-Retardant Behavior, *Langmuir*, **26**, 3609-3614, 2010.
75. Martins P., Moya X., Phillips L.C., Kar-Narayan S., Mathur N.D., and Lanceros-Mendez S., Linear Anhysteretic Direct Magnetoelectric Effect in $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ /Poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) 0-3 Nanocomposites, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **44**, 482001, 2011.
76. Hemalatha J. and Prabhakaran T., Ferroelectric and Magnetic Studies on Unpoled Poly(vinylidene fluoride)/ Fe_3O_4 Magneto-electric Nanocomposite Structures, *Mater. Chem. Phys.*, **137**, 781-787, 2013.
77. Lanceros-Mendez S., Martins P., Sencadas V., Pitães A., Benelmekki M., and Gómez-Ribelles J.L., Influence of Ferrite Nanoparticle Type and Content on the Crystallization Kinetics and Electroactive Phase Nucleation of Poly(vinylidene fluoride), *Langmuir*, **27**, 7241-7249, 2011.
78. Matthias D. and Mohammed E.S., Structural and Functional Properties of Screen-printed PZT-PVDF-TrFE Composites, *Sens. Actuators: A*, **143**, 329-334, 2008.
79. Hilczer B., Kulek J., Markiewicz E., and Kosec M., Pyroelectric Response of PZT-PVDF Nanocomposites of (0-3) Connectivity, *Ferroelectrics*, **267**, 277-284, 2002.
80. Fang F., Yang W., Zhang M.Z., and Wang Z., Mechanical Response of Barium-titanate/Polymer 0-3 Ferroelectric Nanocomposite Film under Uniaxial Tension, *Compos. Sci. Technol.*, **69**, 602-605, 2009.
81. Chen Y., Chan H.L.W., and Choy C.L., Nanocrystalline Lead Titanate and Lead Titanate/Vinylidene Fluoride-Trifluoroethylene 0-3 Nanocomposites, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 1231-36, 1998.
82. Ogut E., Sinan Yördem O., Menceloğlu Y.Z., and Papil M., Poly(vinylidene fluoride)/Zinc Oxide Smart Composite Material, *Proceedings of SPIE*, **6526**, 65260Q-6, 2007.
83. Sun Y., Liu Y., Zeng F., and Chen Y., Influence of POSS as a Nanofiller on the Structure, Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Properties of PVDF, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **8**, 5688-5697, 2013.