

## 반응기 혼합법에 의한 폴리올레핀/2D-나노시트 나노복합체 제조; 에틸렌-프로필렌 공중합체

문영권 · 이동은\*<sup>†</sup> · 윤근병<sup>†</sup>

경북대학교 고분자공학과, \*경북대학교 건축공학부

(2020년 4월 13일 접수, 2020년 6월 20일 수정, 2020년 6월 20일 채택)

## Preparation of Polyolefin/2D-nanosheet Nanocomposites via Reactor Mixing; Poly(ethylene-co-propylene)/rGO Composites

Young Kown Moon, Dong Eun Lee\*<sup>†</sup>, and Keun-Byoung Yoon<sup>†</sup>

Department of Polymer Science & Engineering, Kungpook National University, Daegu 41566, Korea

\*School of Architecture & Civil and Architectural Engineering, Kyungpook National University, Daegu 41566, Korea

(Received April 13, 2020; Revised June 20, 2020; Accepted June 20, 2020)

**초록:** 알킬개질 환원 산화 그래핀(rGO)이 분산된 에틸렌-프로필렌 공중합 복합체를 반응기 혼합법으로 제조하였다. 이 반응기 혼합법은 Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/methyalauminioxane(MAO) 촉매계를 사용하여 에틸렌-프로필렌의 용액중합 후 반응기 내에 rGO를 첨가하는 방법이다. 제조된 복합체의 미세구조, 기계적 및 열적 성질을 조사하였다. 복합체 내에 rGO는 균일하게 분산되었으며, 알킬개질로 인하여 rGO와 에틸렌-프로필렌 공중합체의 표면 접착력이 증가한 것으로 판단된다. rGO 첨가에 따라 열안정성의 변화는 거의 없었으나, 기계적 물성이 크게 증가하였다(5 wt% rGO 첨가 하였을 때, 인장강도와 모듈러스는 각각 40%, 50% 증가). 따라서 반응기 혼합법은 고기능 폴리올레핀의 제조에 유용할 것으로 판단된다.

**Abstract:** Ethylene-propylene copolymer (EP)/modified reduced graphene oxide (rGO) composites were fabricated via reactor mixing method under mild conditions using Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> activated with methyalauminioxane (MAO). Microstructure, mechanical and thermal properties of composites are presented. The rGO nanosheets were homogeneously dispersed in EP matrix and the interfacial adhesion with EP was excellent by the modifying the rGO. Although the thermal stability of the aforementioned composites was relatively unchanged when compared to copolymer, significant enhancements in the mechanical properties were observed (e.g., up to 40% increase in the tensile strength and 50% increase Young's modulus for composites containing 5.0 wt% rGO). Thus, this reactor mixing provides a method for production of high performance polyolefins.

**Keywords:** reactor mixing, reduced graphene oxide, polyolefin, ethylene-propylene copolymer.

## 서 론

우수한 열기계적 및 전기적 특성을 지닌 그래핀과 그래핀 유도체를 고분자에 혼합한 고기능성 복합체에 대한 연구가 진행되고 있다.<sup>1</sup> 이러한 복합체는 기계적 강도, 열안정성 및 전기전도성이 우수하고, 다양한 기능성을 부여할 수 있어 전자디바이스 및 센서 등에 응용이 되고 있다.<sup>2,3</sup> 그래핀 또는 그래핀 유도체를 사용한 고분자 복합체 제조는 용융혼합, 용

액혼합, *in-situ* 중합법 등 다양하게 제조할 수 있다.<sup>4,6</sup>

대부분의 그래핀 유도체는 특정 용매에 대한 분산성이 우수하여 용액혼합법이나 *in-situ* 중합법으로 고분자 복합체를 제조에 관한 연구가 많이 보고되고 있다.<sup>7-10</sup> 이 연구는 대부분 극성 고분자에 그래핀 유도체를 효과적으로 분산시키는 방법에 관한 것으로 폴리올레핀과 같은 비극성 고분자에 관한 연구는 다양하지 않다. 그래핀 유도체와 소수성의 폴리올레핀은 분산과 계면간 접착력에 문제가 있어서, 그래핀 표면에 알킬기를 도입하여 이러한 문제를 해결하는 연구가 진행되고 있다.<sup>11-15</sup>

반응기 혼합법(reactor mixing technique)은 용액혼합법과 유사하지만, 용액중합이 종료될 시점에 필요한 나노충전제의

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
dolee@knu.ac.kr, ORCID<sup>®</sup> 0000-0001-9205-3836  
kbyoon@knu.ac.kr, ORCID<sup>®</sup> 0000-0001-5174-8236  
©2020 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

종류 또는 양을 조절하여 투입하여 고분자 나노복합체를 제조할 수 있어 공업적 적용에 유리할 수 있다.

본 연구에서는 산화 그래핀의 표면은 폴리올레핀과의 계면 접착력을 높이기 위하여 사슬이 긴 알킬을 가진 옥타데실아민으로 개질하고 환원시켜 사용하였다. 에틸렌-프로필렌 공중합은 톨루엔 용매 하에서 에틸렌과 프로필렌의 공급 비를 6:1로 고정하고, 촉매인  $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ 와 공촉매인 메틸알루미늄옥산(MAO)을 사용하여 진행하고, 알킬개질 산화 그래핀을 주입하여 30분간 교반하여 반응기 혼합법으로 나노복합체를 제조하였다. 제조된 나노복합체의 열적, 기계적 특성 및 파단면의 관찰로 개질 산화 그래핀의 분산을 고찰하였다.

## 실 험

**시약.** 그라파이트(Timcal Graphite & Carbon, Switzerland, <100  $\mu\text{m}$ , 99.9%), 황산( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\geq 95\%$ ), 염산( $\text{HCl}$ , 37%), 과산화수소( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 28%), 질산나트륨( $\text{NaNO}_3$ ), 과망간산칼륨( $\text{KMnO}_4$ , >99%), octadecylamine(ODA, Tokyo Chemical Industry Co., >85%),  $N,N$ -디메틸포름아미드(DMF), 메탄올( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), 에탄올( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )을 구입하여 사용하였다. 중합촉매는  $\text{rac-ethylenebis(indenyl)zirconium dichloride}(\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ , Strem Chemical Inc.)를 사용하고 공촉매는 methylaluminumoxane(MAO, Tosoh Akzo Co.)을 정제 없이 사용하였다. 중합 시 사용한 톨루엔은 Na/benzophenone을 이용하여 정제하여 사용하였다.

**산화 그래핀 제조.** 산화 그래핀(graphene oxide, GO)은 그라파이트를 사용하여 Hummers method를 통해 제조하였다.<sup>16,17</sup>

**GO-DDA 합성.** GO 1.0 g을 증류수 100 mL에 분산시키고 ODA 1.0 g을 에탄올 100 mL에 용해시킨 뒤 혼합시켜, 100 °C에서 20시간 환류 후 뜨거운 에탄올을 이용하여 미반응 ODA를 제거하여 GO-ODA를 얻었다.<sup>18</sup>

**rGO-ODA 제조.** GO-ODA 1.0 g을 DMF 300 mL에 분산시키고 150 °C에서 24시간 환류시키고, 이를 톨루엔으로 용매 치환하여 톨루엔에 분산된 rGO-ODA를 제조하였다.<sup>19</sup>

**반응기 혼합법에 의한 Ethylene-Propylene Copolymer (EP)/rGO-ODA 나노복합체 제조.** 에틸렌-프로필렌 공중합은 톨루엔에 에틸렌과 프로필렌의 공급 비를 6:1로 고정하고, 촉매인  $\text{rac-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ (6  $\mu\text{mol}$ ), 공촉매인 MAO는  $[\text{Al}/\text{Zr}] = 1500$  비로 사용하여, 40 °C에서 90분간 중합하였다. 에틸렌과 프로필렌의 공급을 멈추고 톨루엔에 분산된 rGO와 rGO-ODA를 반응기에 각각 주입하고 30분간 온도를 유지하며 혼합하였다. 제조된 나노복합체의 프로필렌 함량은 FTIR을 통해 1150, 720  $\text{cm}^{-1}$  피크의 면적 비를 통하여 프로필렌의 함량을 계산하였다. 이 결과 rGO를 이용한 EP/rGO 나노복합체의 프로필렌 함량은 약 9 mol%, rGO-ODA를 이용한 EP/rGO-ODA 나노복합체는 약 8 mol%로 나타났다.

**분석.** GO와 ODA의 결합은 FTIR 분광광도계(Perkin

Elmer, Frontier)로 확인하였으며, GO, GO-ODA, rGO와 rGO-ODA의 그래핀 층간의 간격은 X-선 회절분석기(XRD, Rigaku, D/Max-2500)를 측정하여 구하였다.

그래핀 유도체 및 나노복합체의 열안정성은 열중량분석기(TGA, TA Instruments, Q500)를 사용하여 질소기류 하에서 50–800 °C까지 승온속도 20 °C/min 조건에서 측정하였다.

나노복합체의 기계적 특성은 만능 시험기(UTM, SALT, ST-1001)를 이용하여 측정하였으며, 시편은 ASTM D882 규격에 따라 제조하였다. 시편은 덩벨 모양의 시편이며, 인장되는 부분의 크기는 4×20×1  $\text{mm}^3$ 이고 인장속도는 30  $\text{mm}/\text{min}$ 으로 측정하였다.

시차주사열량계(DSC, Setaram, DSC 131 evo)를 이용하여 녹는점( $T_m$ )과 열용량( $H_f$ )을 측정하였으며, 동적 기계적 특성 분석기(DMA, PerkinElmer, N535-0001)를 이용하여 공중합체의 유리전이온도( $T_g$ )를 측정하여 비교 분석하였다.

전계방사형 주사전자현미경(SEM, Hitachi, SU 8220)을 사용하여 복합체 파단면을 관찰하여 rGO와 rGO-ODA의 분산 및 크기를 비교하였다.

## 결과 및 토론

**rGO-ODA 합성 및 특성.** GO, rGO, GO-ODA 및 rGO-ODA의 구조를 확인하기 위하여 FTIR로 분석하여 Figure 1에 나타내었다. GO의 경우 -OH 피크가 3400  $\text{cm}^{-1}$ , C=O 피크가 1630  $\text{cm}^{-1}$ , C-O-C 피크가 1387  $\text{cm}^{-1}$ 에 나타났다. rGO에서는 1630  $\text{cm}^{-1}$  피크세기( $I_{1630}$ )와 1387  $\text{cm}^{-1}$  피크세기( $I_{1387}$ )의 비( $I_{1630}/I_{1387}$ )는 증가하였지만, C-O-C, -OH와 C=O 피크의 위치는 거의 변화가 없었다. GO 표면을 ODA로 개질한 GO-ODA의 경우는 C=O 피크와 C-O-C 피크의 세기가 약해지고, 1570  $\text{cm}^{-1}$ 에서 -NH- 피크와 1460  $\text{cm}^{-1}$ 에서 C-H 피크가 나타났다. 그리고 2920과 2850  $\text{cm}^{-1}$ 에서 C-H 피크의 세기가 강해지는 것으로 ODA가 GO 표면에 결합된 것으로 판단된다.<sup>20,21</sup>

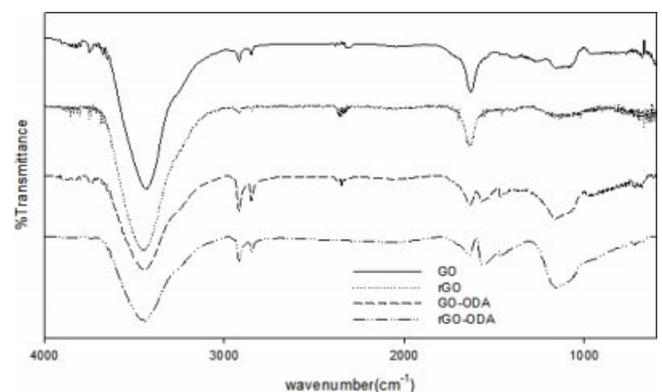


Figure 1. FTIR spectra of GO, rGO, GO-ODA and rGO-ODA.

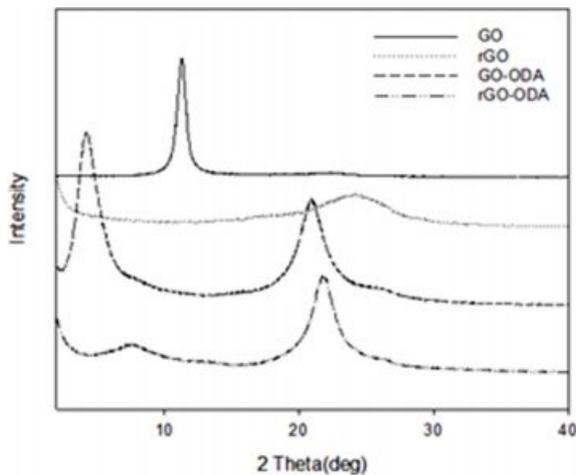


Figure 2. XRD patterns of GO, rGO, GO-ODA and rGO-ODA.

XRD는 회절에 대한 정보로 층간 간격( $d$ -spacing)을 알 수 있다. Figure 2에 GO, rGO, GO-ODA 및 rGO-ODA의 XRD 패턴을 나타내었다. GO를 ODA로 개질한 경우에  $2\theta$  피크가 왼쪽으로 이동하는 것으로 GO 층간이 intercalation이 된 것으로 판단된다. GO의 경우  $2\theta = 11.25^\circ$ 로 층간 간격은 0.79 nm이었으며, rGO, GO-ODA와 rGO-ODA의  $2\theta$ 는 각각  $24.28^\circ$ ,  $4.22^\circ$ 와  $7.66^\circ$ 에서 각각 관측되었다. 이들의 층간 간격은 각각 0.37, 2.09 및 1.15 nm이었다.

DMF를 이용한 환원단계에서 rGO의 경우 층간 간격이 0.79에서 0.37 nm로 층간 응집이 상당히 많이 되었지만, ODA로 개질한 GO-ODA의 경우는 층간 간격이 2.09에서 1.15 nm로 감소하였지만, rGO에 비해 층간 간격이 약 3배 정도 증가한 것을 확인할 수 있었다. 그리고 GO-ODA와 rGO-ODA의 XRD 패턴에서  $21^\circ$  부근에서 나타나는 피크는 ODA에 의한 것이다.<sup>20</sup>

GO, rGO, GO-ODA 및 rGO-ODA의 열안정성을 TGA로 분석하여 Figure 3에 나타내었다. GO의 경우 많은 수산기들로 인하여  $100^\circ\text{C}$ 까지 약 10 wt% 정도 질량손실이 발생하였고,  $200^\circ\text{C}$  근처에서 50 wt% 정도의 질량손실이 발생하였다. GO를 환원시킨 rGO의 경우 GO와 달리 비교적 낮은 온도부근에서는 질량손실이 거의 발생하지 않고  $600^\circ\text{C}$  이후에 30 wt% 정도의 질량손실이 발생하였다. 또한 ODA로 개질한 GO-ODA와 rGO-ODA가 환원 유무에 따라 비슷한 경향을 나타내었다. GO-ODA의 경우  $200^\circ\text{C}$ 에서  $400^\circ\text{C}$  사이에서 50 wt% 정도의 질량손실이 발생하고  $600^\circ\text{C}$ 에서  $800^\circ\text{C}$  사이에서 20 wt% 정도의 질량손실이 발생하였다. 이는 남아있는 수산기와 합성한 ODA가 온도가 증가함에 따라 분해된 것을 알 수 있다. rGO-ODA의 경우 환원과정에서 수산기의 일부가 없어지게 되므로 GO-ODA보다 높은 열안정성을 나타내었다.<sup>22,23</sup> rGO와 rGO-ODA의 char yield는 각각 50, 37 wt%로 나타났다.

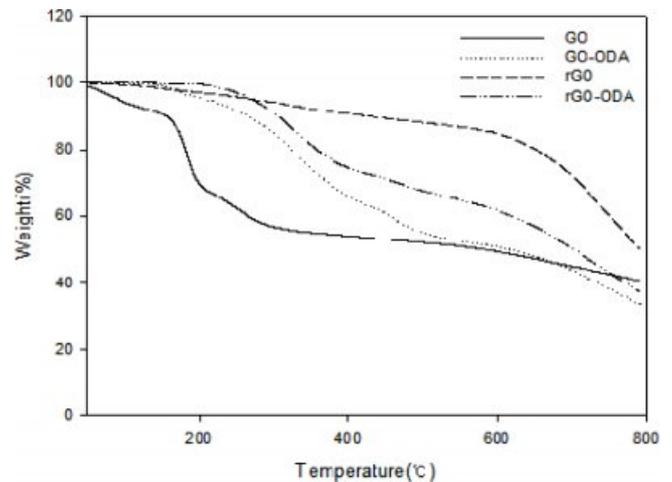


Figure 3. TGA curves of GO, rGO, GO-ODA and rGO-ODA.

**EP/rGO-ODA 나노복합체.** 에틸렌과 프로필렌을 일정비율로 지속적으로 주입하면서 중합 후, rGO 및 rGO-ODA를 일정량 첨가하여 반응기 내에서 혼합하여 나노복합체를 제조하였다. 그 중합 결과와 열적 성질을 조사하여 Table 1과 2에 나타내었다.

공중합체의 수득은 약 10.0 g으로 거의 일정하였으며, 공중합체 내의 프로필렌 함량은 약 10과 8 mol%로 나타났다. rGO와 rGO-ODA 첨가량을 조절하여 공중합체 내에 0.1~17.0 wt% 함유된 나노복합체를 제조하였다.

EP/rGO 나노복합체의  $T_m$ 과  $\Delta H_f$ 는 거의 일정하였으나,  $T_g$ 는 rGO의 함량이 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었다.

하지만, EP/rGO-ODA 나노복합체의  $T_m$ 과  $\Delta H_f$  뿐만 아니라  $T_g$ 도 거의 일정하였다. 이는 rGO-ODA의 긴 알킬사슬에 의해 rGO의 응집을 최소화하고 공중합체 내에 분산이 잘 이루어진 것으로 판단된다.

반응기 혼합법으로 제조한 EP/rGO 및 EP/rGO-ODA 나노복합체의 열안정성은 rGO와 rGO-ODA의 첨가에 따라 다소

Table 1. Copolymerization Results and Thermal Properties of the Obtained EP/rGO Nanocomposites

rGO (g)	Yield (g)	rGO contents (wt%)	C <sub>3</sub> * contents (mol%)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	T <sub>g</sub> (°C)
-	9.8	-	10.0	41.7	20.9	-26.7
0.01	10.5	0.1	9.2			-27.8
0.02	10.2	0.2				
0.05	10.6	0.5	9.8	41.8	18.0	-30.8
0.10	10.7	0.9	9.8	43.1	17.5	-24.5
0.20	11.5	1.7				
0.50	10.2	4.9	8.3	45.3	15.0	-23.7
1.00	10.7	9.3				

Polymerization conditions : [Zr] = 6 μmol, [Al]/[Zr] = 1500, 40 °C, 90 min.

**Table 2.** Copolymerization Results and Thermal Properties of the Obtained EP/rGO-ODA Nanocomposites

rGO-ODA (g)	Yield (g)	rGO-ODA contents (wt%)	C <sub>3</sub> * contents (mol%)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>f</sub> (J/g)	T <sub>g</sub> (°C)
-	9.7	-	8.1	43.0	13.2	-29.4
0.01	10.8	0.1	7.9			-31.1
0.02	10.6	0.2				
0.05	10.2	0.5	7.8	43.6	20.3	-29.0
0.10	10.6	1.0	7.9	46.1	18.7	-29.2
0.20	11.3	1.8				
0.50	10.1	5.0	7.8	43.5	12.7	-28.3
1.00	12.8	7.8				
2.00	11.8	17.0	7.9			

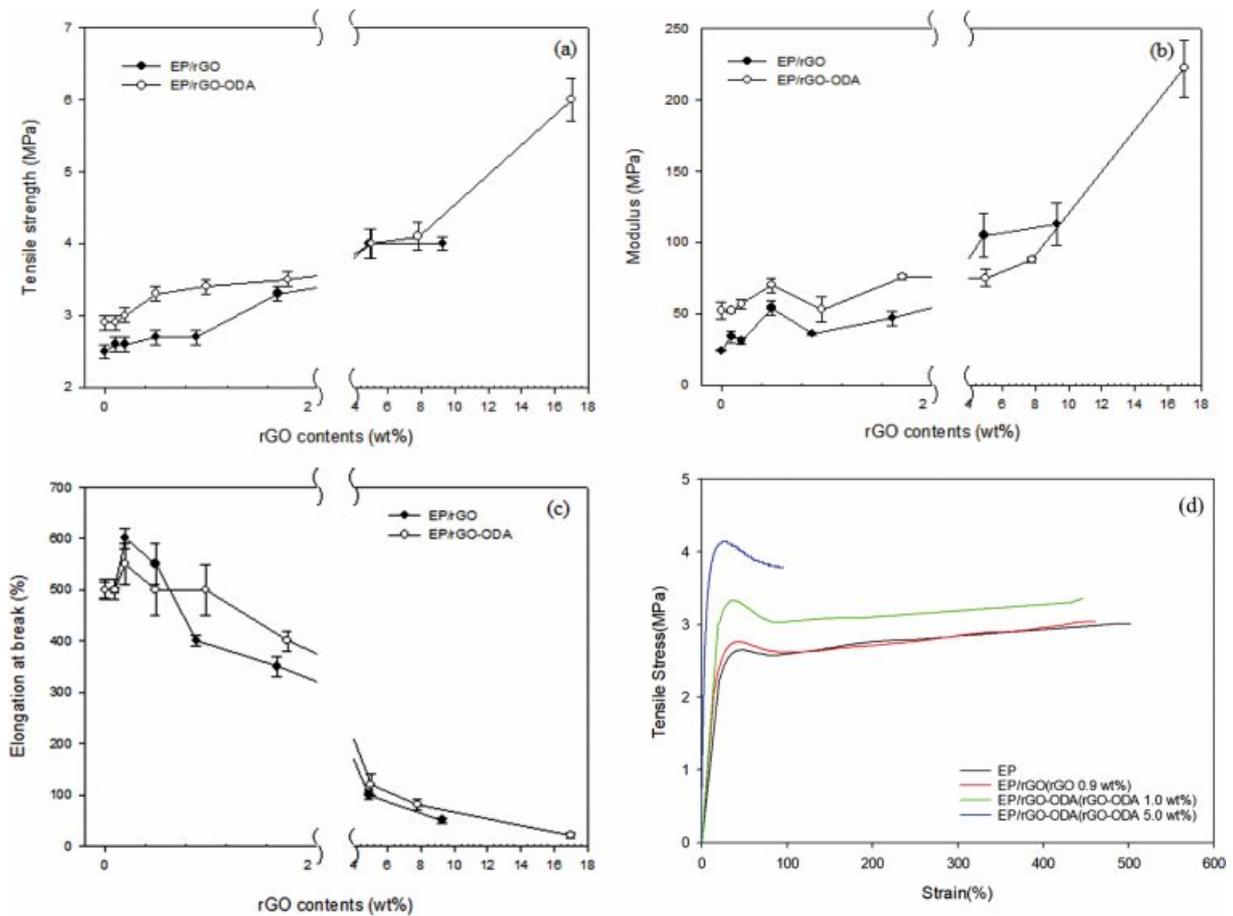
Polymerization conditions : [Zr] = 6 μmol, [Al]/[Zr] = 1500, 40 °C, 90 min.

증가하였으나, 최대 분해온도( $T_{\text{dmax}}$ )는 rGO와 rGO-ODA를 각각 5 wt% 첨가되었을 때 약 10 °C 정도 증가할 정도로 큰 변화는 없었다.

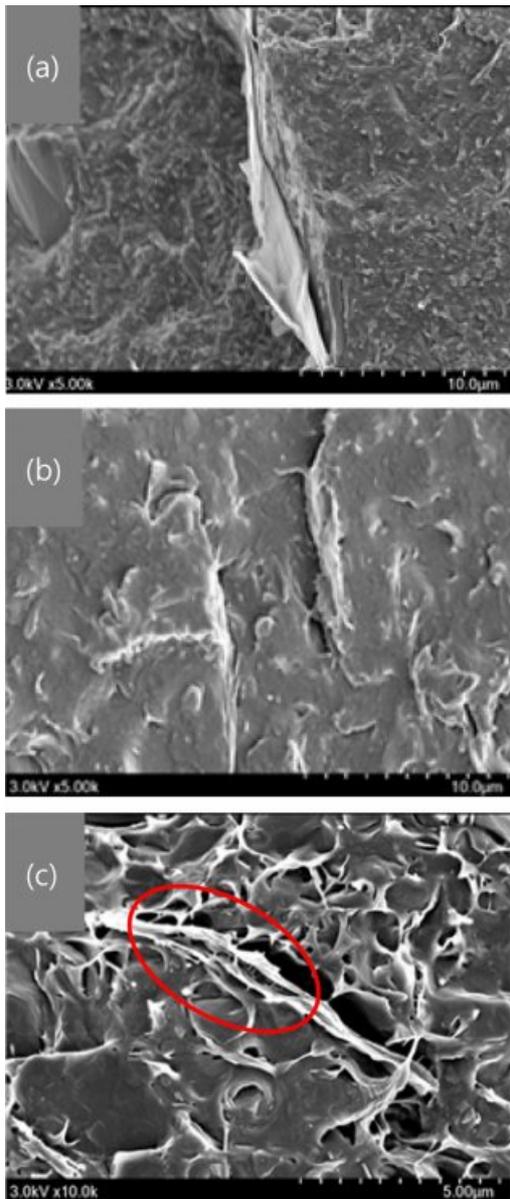
EP/rGO-ODA 나노복합체의 기계적, 형태학적 특성. rGO와 rGO-ODA가 함유된 나노복합체의 기계적 특성을 조사하여 Figure 4에 나타내었다.

rGO를 혼합한 EP의 경우 인장강도는 rGO의 함량이 증가할수록 점진적으로 증가하였으며, 연신율은 그래핀의 함량이 약 1.7 wt%까지 높은 값을 유지하였으나, 4.7 wt% 부터 크게 감소하였다. 그리고 모듈러스가 인장강도에 비해 큰 증가폭을 나타내었다. rGO가 0.1 wt%의 함량이 혼합되어도 약 40% 정도의 증가율을 나타내었다. 특히 1.7에서 4.9 wt% 사이에서 큰 증가폭을 볼 수 있었는데, 4.9 wt%의 경우 모듈러스는 약 340% 증가하였다.

반면, rGO-ODA를 혼합하였을 경우 프로필렌의 함량이 약 2 mol% 적게 측정이 되었는데 그래핀이 들어가지 않은 EP 자체의 모듈러스 및 인장강도가 프로필렌 함량 10 mol% EP에 비해 높은 값을 가졌다. 인장강도는 rGO 혼합 EP와 유사하게 rGO-ODA 함량이 증가할수록 증가하였고, 연신율 또한 1.8 wt%까지 높은 값을 유지하였다. 모듈러스는 rGO-ODA의 함량이 0.1, 0.2 wt%까지는 큰 변화가 나타나지 않았고



**Figure 4.** Effect of rGO and rGO-ODA contents on the (a) tensile strength; (b) Young's modulus; (c) elongation at break; (d) stress-strain curves of EP copolymer and EP/rGO and EP/rGO-ODA composites.



**Figure 5.** SEM images of the fracture surface of (a) EP/rGO (rGO 9.3 wt%); (b) and (c) EP/rGO-ODA (rGO-ODA 7.8 wt%).

0.5 wt%부터 약 40% 가량 증가하였으며 7.8에서 17 wt% 사이에서 큰 증가 폭을 나타내었다.

EP/rGO-ODA가 rGO/EP보다 작은 변화량을 가지는 원인으로서는 공중합체 내의 프로필렌의 함량이 약 10와 8 mol%로 다르기 때문에 직접적으로는 비교가 어렵지만, 환원 과정에서 rGO에 비해 rGO-ODA의 응집을 방해하기 때문으로 생각된다. 또한 ODA 개질로 인하여 EP 사슬과 rGO-ODA의 긴 알킬사슬 간의 인력이 증가한 것으로 판단된다. 이를 확인하기 위하여 나노복합체의 파단면을 SEM으로 관찰하여 Figure 5에 나타내었다.

rGO와 rGO-ODA는 공중합체 내에 비교적 분산이 효과적으로 이루어진 것을 확인할 수 있었으며, rGO-ODA의 경우 일부 공중합체 사슬이 rGO-ODA 층간에 침투한 것으로 보아 알킬사슬로 개질한 rGO-ODA와 공중합체 계면간 상호 인력이 증가한 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로 낮은 함량의 rGO-ODA가 함유되어도 EP/rGO-ODA 나노복합체의 인장강도 및 모듈러스가 증가한 것으로 판단된다.

## 결 론

에틸렌-프로필렌 공중합체/개질된 산화 그래핀 나노복합체를 반응기 혼합법을 통해 제조하였으며, 이 나노복합체는 DSC, DMA, TGA, 만능시험기 및 SEM을 통하여 그 특성을 분석하였다.

반응기 혼합법을 사용함으로써 그래핀 유도체의 함량이 높은 나노복합체를 쉽게 얻을 수 있었다. EP/rGO-ODA 및 EP/rGO의 열적성질은 중합된 에틸렌-프로필렌 공중합체와 큰 변화가 없었으며, 열안정성은 rGO-ODA의 함량이 5 wt% 이상 함유된 나노복합체는 10 °C 정도 증가하였지만, 그 이하에서는 거의 변화가 없었다. 기계적 물성은 소량의 rGO 및 rGO-ODA를 첨가하였을 때 큰 폭으로 증가하였다. 0.1 wt%를 첨가한 나노복합체의 모듈러스 40%가 증가하였고, 약 5 wt% 첨가한 나노복합체의 모듈러스는 300% 이상 증가하였다. 또한 연신율은 rGO 및 rGO-ODA를 첨가하였을 때 감소하였지만, 2 wt% 이하로 첨가한 경우에는 큰 변화가 없었다. 이는 SEM을 통해 반응기 혼합법은 rGO와 rGO-ODA의 분산이 효과적이며, rGO-ODA의 경우는 공중합체 사슬과 어느정도 상호인력이 작용하는 것을 확인할 수 있었다.

**감사의 글:** 이 성과는 2018년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. NRF-2018R1A5A1025137 및 No. NRF-2019R1A2C3003890).

## 참 고 문 헌

1. J. R. Potts, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, *Polymer*, **52**, 5 (2011).
2. M. Fang, K. Wang, H. Lu, Y. Yang, and S. Nutt, *J. Mater. Chem.*, **19**, 7098 (2009).
3. M. Verma, S. S. Chauhan, S. K. Dhawan, and V. Choudhary, *Compos. Part B-Eng.*, **120**, 118 (2017).
4. V. Mittal, G. E. Luckachan, and N. B. Matsko, *Macromol. Chem. Phys.*, **215**, 255 (2014).
5. S. Cheng, X. Chen, Y. G. Hsuan, and C. Y. Li, *Macromolecules*, **45**, 993 (2012).
6. H. X. Zhang, E. B. Ko, J. H. Park, Y. K. Moon, X. Q. Zhang, and K.-B. Yoon, *Compos. Sci. Technol.*, **136**, 61 (2016).

7. H. Kim, Y. Miura and C. W. Macosko, *Chem. Mater.*, **22**, 3441 (2010).
8. V. K. Singh, A. Shukla, M. K. Patra, L. Saini, R. K. Jani, S. R. Vadera, and N. Kumar, *Carbon*, **50**, 2202 (2012).
9. P.-P. Li, Y. Chen, J. Zhu, M. Feng, X. Zhuang, Y. Lin, and H. Zhan, *Chem. Eur. J.*, **17**, 780 (2011).
10. J. H. Yang, S.-H. Kim, and Y.-D. Lee, *Mater. Chem.*, **22**, 10805 (2012).
11. X. Jiang and L. T. Drzal, *Polym. Compos.*, **33**, 636 (1012).
12. A. U. Chaudhry and V. Mittal, *Polym. Eng. Sci.*, **53**, 78 (2013).
13. Y. Lin, J. Jin, and M. Song, *J. Mater. Chem.*, **21**, 3455 (2011).
14. M. A. Milani, D. Gonzalez, R. Quijada, N. R. S. Basso, M. L. Cerrada, D. S. Azambuja, and G. B. Galland, *Compos. Sci. Technol.*, **84**, 1 (2013).
15. Y. Huang, Y. Qin, Y. Zhou, H. Niu, Z. Z. Yu, and J. Y. Dong, *Chem. Mater.*, **22**, 4096 (2010).
16. W. S. Hummers Jr., and R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339 (1958).
17. S. D. Perera, R. G. Mariano, K. Vu, N. Nour, O. Seitz, Y. Chabal, and K. J. Balkus Jr., *ACS Catal.*, **2**, 949 (2012).
18. S. Sheshmani and M. A. Fashapoyeh, *Acta Chim. Slov.*, **60**, 813 (2013).
19. V. H. Pham, T. V. Cuong, S. H. Hur, E. Oh, E. J. Kim, E. W. Shin, and J. S. Chung, *RSC Adv.*, **21**, 3371 (2011).
20. W. Li, X. Z. Tang, H. B. Zhang, Z. G. Jiang, Z. Z. Yu, X. S. Du, and Y. W. Mai, *Carbon*, **49**, 4724 (2011).
21. C. Wang, Z. Liu, S. Wang, and Y. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **133**, 42907 (2016).
22. H. X. Zhang, J. H. Park, Y. K. Moon, E. B. Ko, X. Q. Zhang, and K.-B. Yoon, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **55**, 855 (2017).
23. Z. Lin, Y. Liu, and C. Wong, *Langmuir*, **26**, 16110 (2010).