

## 폴리염화비닐/산화 그래핀 나노복합체 필름의 제조 및 특성 분석

오필록 · 김가연 · 김영호<sup>†</sup>

숭실대학교 유기신소재·파이버공학과

(2019년 3월 4일 접수, 2019년 4월 17일 수정, 2019년 4월 30일 채택)

## Preparation and Characterization of Poly(vinyl chloride)/Graphene Oxide Nanocomposite Films

Pilrok Oh, Ga Yeon Kim, and Young Ho Kim<sup>†</sup>

Department of Organic Materials and Fiber Engineering, Soongsil University, Seoul 06978, Korea

(Received March 4, 2019; Revised April 17, 2019; Accepted April 30, 2019)

**초록:** 폴리염화비닐(PVC)의 인성을 향상시키기 위하여 그래핀 옥사이드(GO)를 나노필러로 사용하였다. 이를 위해 Hummers 법에 의해 흑연으로부터 GO를 합성하였고, 이를 PVC에 첨가하여 PVC/GO 나노복합체 필름을 제조하였다. GO 및 PVC/GO 나노복합체 필름들의 특성들을 FTIR, Raman, TGA, XRD, 원소분석기, 접촉각측정기, 만능시험기 등의 기기를 사용하여 분석하였다. 합성한 GO는 충분한 산소함유 관능기들을 포함하였다. PVC와 GO 사이의 분자간 상호작용에 의해 PVC/GO 나노복합체가 형성되었고 GO가 PVC 분자사슬을 느슨하게 하여 복합체의 인성을 향상시켰다. 나노복합체에서 GO 함량이 0.3 wt%일 때 인성향상 효과가 가장 크게 나타났다. 그러나 나노필러 함량이 0.5 wt% 이상으로 되면 입자간 응집이 일어나 복합체의 인성이 오히려 저하되었다. GO와 비스(2-에틸헥실)프탈레이트 가소제를 함께 사용하더라도 가소화된 PVC의 인성은 역시 향상되었다.

**Abstract:** Graphene oxide (GO) was used as a nanofiller for enhancing the toughness of poly(vinyl chloride) (PVC). GO was synthesized from graphite by Hummers method, and it was added to PVC to prepare PVC/GO nanocomposite films. GO and the nanocomposite films of PVC/GO were characterized by using various instruments such as FTIR spectroscope, Raman spectroscope, TGA, XRD, elemental analyser, drop shape analyzer, and UTM. The synthesized GO contained sufficient amount of oxygen-containing functional groups. Nanocomposite of PVC/GO was formed with the aid of intermolecular interaction between them and GO loosened PVC molecular chains, which improved the toughness of the composites. Regarding toughness improvement of the nanocomposite, the optimum amount of GO content was 0.3 wt%. However, the toughness of the composite was rather lowered if the nanofiller content became more than 0.5 wt% due to the aggregation of the nanofillers. When GO was used along with a plasticizer of bis(2-ethylhexyl) phthalate, the toughness of the plasticized PVC was also improved.

**Keywords:** poly(vinyl chloride), graphene oxide, nanocomposite, nanofiller, toughness.

### 서 론

폴리염화비닐(PVC)은 건축, 건설, 포장, 의료, 수송, 일상 생활 등 여러 분야에서 많은 양이 사용되고 있는 범용 고분자 중 하나이다. PVC 분자사슬은 C-C, C-H 및 C-Cl 3 가지의 공유결합으로 이루어져 있다. 이 중 C-C 결합은 비극성이고, C-H 결합은 쌍극자 모멘트가 0.3 Debye인 약한 극성이며, C-Cl 결합은 쌍극자 모멘트가 1.56 Debye로 매우 강한

극성을 나타낸다.<sup>1</sup> 따라서 PVC는 분자사슬을 따라 -CHCl- 부분이 분극화되어 분자사슬 사이에 강한 극성인력이 상호작용하는 배열 구조를 가지며, 이에 따라 재질이 딱딱하고 신도가 작으며 인성이 약하다.<sup>2</sup>

PVC는 범용 고분자 중 강도가 비교적 높지만, C-Cl의 극성 결합에 의한 분자간 배열 구조 형성으로 딱딱하고 제품로의 적용을 위한 성형 가공성이 좋지 않으므로 가소제를 사용하여 분자간 극성에 의한 배열 구조를 파괴하여 가공성을 좋게 하며, 가소제 첨가량을 조절하여 사용 목적에 알맞은 경도를 부여한다.<sup>2</sup> PVC에 가소제를 첨가하면 신도가 증가하여 PVC 고유의 딱딱하고 깨지기 쉬운 성질을 개선할 수 있지만, 가소제 첨가에 의해 강도의 저하가 수반된다.<sup>3</sup> 또한 사용

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
ssyhkim@ssu.ac.kr, ORCID<sup>®</sup>0000-0001-8889-3285  
©2019 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

목적에 따라 경질 또는 반경질로 이용할 경우 더욱 깨지기 쉬운 문제점이 있다. 따라서 이를 개선하기 위해 아크릴로니트릴부타디엔 고무(acrylonitrile-butadiene rubber, NBR) 등의 고무계 첨가제를 사용하여 신도를 높여주지만 역시 강도가 저하되는 문제점이 있어 충분한 인성 향상 효과를 얻을 수 없다.<sup>46</sup>

따라서 PVC의 강도를 저하시키지 않으면서 인성을 향상시킬 수 있도록 기계적 성질을 개선하는 것이 필요하다. PVC의 기계적 성질을 향상시키기 위해 사용하는 첨가제로는 카본블랙,<sup>7</sup> 탄산칼슘,<sup>8</sup> 점토<sup>9</sup> 등이 있으며 약간의 강도 향상을 얻을 수는 있지만 신도를 높이지 못해 충분한 인성 향상을 얻을 수는 없었다.

기계적 성질 향상을 위해 PVC에 첨가하는 기존 첨가제의 문제점과 충분하지 않은 인성 향상 효과를 극복하기 위해 탄소나노튜브(CNT)나 그래핀을 이용하여 PVC 나노복합체를 제조하고자 하는 시도가 이루어지고 있다. 그 중 CNT를 사용한 PVC 나노복합체를 제조함으로써 어느 정도의 인성 향상 효과를 부여하는 연구가 이루어졌다.<sup>45</sup> 또한 그래핀을 사용한 PVC 나노복합체의 기계적 성질에 관한 연구도 이루어졌다.<sup>10</sup> 그러나 CNT나 그래핀을 그대로 PVC와 같은 고분자와 혼합하여 나노복합체를 제조할 경우 CNT끼리 또는 그래핀끼리의 강한 반데르발스 상호작용으로 인해 고분자 내에서의 분산성이 좋지 않아 원하는 기계적 성질의 향상을 얻을 수 없어 적용에 한계가 있다.

한편, 산화 그래핀(GO)은 CNT나 그래핀과는 달리 산소 함유 관능기를 가지고 있어 자체로서 분산성이 좋아 고분자 소재와의 혼합이 용이하다는 장점이 있다. 이러한 GO는 화학적인 박리법에 의해 제조되며 공업적으로 대량 생산의 가능성이 높아 지금까지 많은 연구가 이루어져 왔지만, 이를 PVC의 기계적 성능 강화를 위한 필러로 사용한 연구는 아직 보고되지 않고 있다.

PVC 이외의 고분자와 GO의 나노복합체에 대한 연구를 살펴보면, Concalves 등은<sup>11</sup> 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)에 GO를 혼합하여 나노복합체를 제조하면 PMMA의 신도를 향상시킬 수 있다고 하였으며, Yuan 등은<sup>12</sup> 폴리락트산(PLA)에 GO를 혼합하여 나노복합체를 제조하면 PLA의 신도가 증가한다고 하였으며, Wan 등에<sup>13</sup> 의하면 GO와 PCL을 혼합하여 나노복합체를 제조하면 PCL의 인장강도 및 신도가 증가하여 인성이 향상되며, GO 함량에 따라 인성 향상 효과가 커지고 일정 이상의 첨가량에서는 인성이 다시 감소된다. 문헌에 나타나는 이러한 연구 결과들에서 알 수 있듯이, 고분자에 GO를 혼합하여 나노복합체를 제조하면 고분자와의 상호작용 및 GO 자체의 높은 기계적 성질로 인해 고분자의 기계적 성질을 향상시킬 수 있다. 이러한 기존의 연구들에 근거하여 GO를 극성 고분자인 PVC와 혼합할 경우 카복시기, 히드록시기 등 GO의 산소 함유 관능기와 PVC가 상호작용을 형성할 수

있으므로, GO와 PVC의 나노복합체를 제조하면 PVC의 기계적 성질 개선에 효과가 있을 것으로 기대된다.

GO는 출발 물질인 흑연의 화학적 박리법에 의해 제조하는 방법을 많이 사용한다. 화학적 박리법 중 Brodie 법은<sup>14</sup> 염소산나트륨과 발연 질산을 사용하며, Studenmaier 법은<sup>15</sup> 염소산칼륨, 진한 황산, 진한 질산을 사용하고, Hummers 법은<sup>16</sup> 과망간산칼륨, 질산나트륨, 진한 황산을 사용하는 등 사용 약품이 달라 합성 공정의 안전성과 결과물에 있어 차이가 있다. 발연 질산을 사용하는 Brodie 법은 GO 합성 공정 중 폭발 위험성이 있는 단점이 있다. 또한 GO가 함유하는 카복시기나 히드록시기와 같은 산소 함유 관능기의 양은 Brodie 법이나 Studenmaier 법에 비해 Hummers 법에 의해 합성한 GO가 가장 많다.<sup>17</sup> 따라서 산소 함유 관능기의 양이 많은 Hummers 법에 의해 합성된 GO를 PVC와 혼합하면 상호작용력이 커져서 나노복합체를 제조하기 유리하므로 본 연구에서는 PVC와의 나노복합체 제조를 용이하게 하기 위해 Hummers 법에 의해 GO를 합성하고 동결 건조하여 분말 상태로 제조하였으며, PVC와 혼합하여 나노복합체를 제조하고 특성들을 분석하였다.

PVC는 열가소성을 가지고 있지만 고유의 딱딱한 성질로 인해 그 자체로는 성형 가공이 어려우므로 가소제를 첨가한다. 가소제를 첨가함으로써 다양한 제품으로 성형이 가능하며, 첨가되는 가소제의 양을 조절하여 제품의 용도에 적합하도록 경도를 조절한다. 이러한 가소제의 첨가는 PVC의 기계적 성질에 영향을 준다. 따라서 본 연구에서는 가소제 첨가가 GO의 인성 향상 효과에 어떤 영향을 주는 지도 함께 분석하였다. 본 연구에서 얻어진 결과들로부터 PVC/GO 나노복합체는 높은 인성이 요구되는 PVC의 다양한 제품들에 적용 가능할 것으로 기대된다.

## 실 험

**재료 및 시약.** GO의 원료로는 Alfa Aesar사의 입자 크기 100 mesh, 순도 99.9995%의 천연 흑연 분말을 사용하였다. PVC는 LG화학의 중합도 1000인 분말 제품(K-value: 66, 입도: 45 mesh 0.2% 이하, 겉보기밀도: 0.56 g/cm<sup>3</sup>, 휘발감량: 0.3% 이하)을 사용하였다. 열안정제는 송원산업의 Ca-Zn organic complex(외관: 백색 분말, 수분: 0.1 wt% 이하)를 사용하였다. 황산(98%)은 대정화금, 질산나트륨(98%)은 삼전순약, 과망간산칼륨(99.3%)은 삼전순약, 과산화수소(35%)는 Junsei, 염화티오닐(99%)은 대정화금, 비스(2-에틸헥실) 프탈레이트(DEHP)(99%)는 삼전순약의 제품을 정제 없이 그대로 사용하였으며, *N,N*-디메틸포름아미드(DMF), 디메틸 술폰사이드(DMSO), 테트라하이드로퓨란(THF), 에틸알코올 등의 유기 용매는 HPLC급 시약을 정제 없이 그대로 사용하였다.

**GO의 합성.** GO는 Hummers 법을<sup>16</sup> 참고하여 다음과 같이

합성하였다. 98 wt% 황산 70 mL, 질산나트륨 1.5 g 및 흑연 2 g을 반응조에 넣고 얼음물을 채운 베스에 반응조를 넣어 0 °C 이하로 유지하면서 균일하게 교반하였다. 여기에 과망간산칼륨 12 g을 천천히 첨가하여 0 °C를 계속 유지하면서 30 분간 교반한 후 얼음물 베스를 제거하였다. 이후 상온에서 갈색이 될 때까지 충분히 교반한 후, 물 280 mL를 천천히 첨가하여 교반하고 과산화수소 10 mL를 첨가하였다. 과산화수소 첨가에 의해 반응액이 오렌지색으로 변한 것을 확인한 후, 5% 염산과 탈이온수로 수세와 원심분리를 수차례 반복하여 수분산액으로 만들었다. 만들어진 수분산액을 Spectrumlabs사의 재생 셀룰로오스(regenerated cellulose, RC) 멤브레인 튜브(12~14 kD)에 넣고 탈이온수로 48시간 투석하여 금속 이온과 산을 제거한 후, 5 mTorr로 감압하여 -70 °C에서 3일간 동결 건조하여 GO 분말을 얻었다.

**PVC/GO 나노복합체 필름의 제조.** 나노복합체 필름은 두 가지 방법에 의해 제조하였다. GO 함량의 영향을 분석하는 실험용으로는 용액 혼합법으로 필름을 제조하였으며, 가소제 첨가에 의한 영향 분석 실험용으로는 용융 혼합법으로 필름을 제조하였다.

용액 혼합법은 다음과 같은 방법에 의해 제조하였다. 먼저 PVC를 THF에 녹여 PVC 용액을 제조하였다. 그리고 GO를 PVC에 대한 무게비로 0.1~5 wt%가 되도록 THF에 넣고 30 분간 초음파 처리하여 분산액을 제조하였다. 제조한 PVC 용액과 분산액을 혼합하여 24시간 교반하고 다시 90분간 초음파 처리하여 PVC와 GO를 포함하는 THF 혼합 용액을 제조하였다. 제조된 혼합 용액을 수평을 맞춘 깨끗한 유리판(패트리디쉬) 위에 캐스팅하고 상온에서 건조하여 필름 형태로 만들고, 이를 유리판에서 분리한 후 80 °C의 진공건조기에서 무게 변화가 없을 때까지 24시간 이상 진공 건조하여 두께 약 0.3 mm인 필름으로 제조하였다. 비교를 위해 100% PVC도 THF에 용해하여 동일한 방법으로 필름으로 제조하였다.

용융 혼합법은 다음과 같은 방법으로 제조하였다. 먼저 GO를 PVC에 대한 무게비로 3 wt%가 되도록 하여 용액 혼합법으로 마스터배치 필름을 제조하였다. 제조된 마스터배치 필름을 잘게 분쇄하여 PVC와 혼합하여 전체 PVC 무게에 대한 GO의 양이 0.3 wt%가 되도록 하였다. 여기에 가소제인 DEHP를 각각 0, 20, 40 phr이 되도록 첨가하고 열안정제를 7.5 phr 첨가하여 균일하게 혼합하였다. 이렇게 제조한 혼합물을 L/D=40인 BauTek사의 이축혼련압출기(BA-11)를 사용하여 호퍼 온도 140 °C, 용융온 1~4의 온도 150, 160, 170, 170 °C, 금형 온도 170 °C, 속도 100 rpm으로 혼련 압출하여 가소제 첨가량이 다른 칩을 제조하였다. 제조된 칩을 Carver사의 핫프레스를 사용하여 온도 180 °C에서 10분간 용융압착하고 공기 중에서 서서히 냉각시켜 두께 약 0.3 mm의 필름으로 제조하였다. 비교를 위해 100% PVC에 대해 DEHP를 각각 0, 20, 40 phr이 되도록 첨가하고 열안정제를 7.5 phr 첨

**Table 1. Surface Free Energies of Water and Diiodomethane**

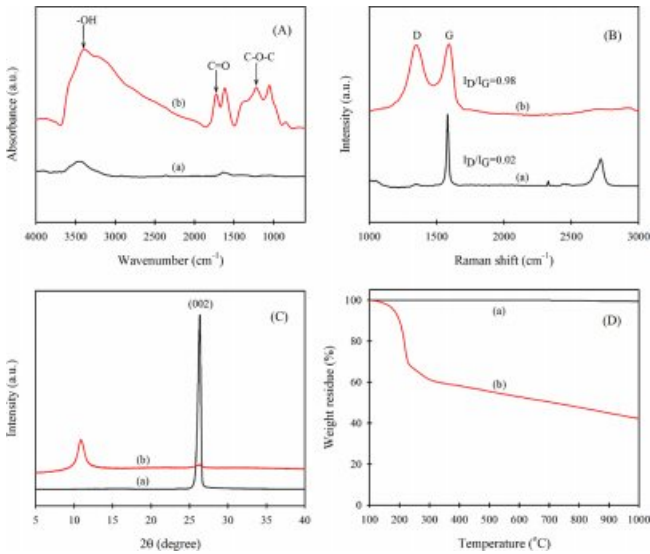
Liquid	$\gamma_L$ (mN/m)	$\gamma_L^d$ (mN/m)	$\gamma_L^p$ (mN/m)
Water	72.8	21.8	51
Diiodomethane	50.8	50.8	0

가시킨 후 위에서와 동일한 방법으로 혼련 압출 및 핫프레스 용융 압착시켜 가소제 함량이 다른 두께 약 0.3 mm인 필름을 제조하였다.

**분석.** Thermo Scientific사의 Flash2000 elemental analyzer를 사용하여, 흑연 및 GO 시료의 탄소, 수소, 질소, 황 원자 함량을 측정하였으며, Thermo Scientific사의 Flash1112 elemental analyzer를 사용하여 흑연 및 GO 시료의 산소 원자 함량을 측정하였다. Bruker사의 VEREX 70 FTIR spectrometer를 사용하여, 분말 시료는 KBr 펠렛법으로 분해능 4 cm<sup>-1</sup>, 스캔수 32의 조건으로 600~4000 cm<sup>-1</sup>의 범위에 대해서 FTIR 스펙트럼들을 얻었으며, 필름 시료는 ATR (attenuated total reflectance) 법으로 스캔수 256의 조건으로 600~4000 cm<sup>-1</sup>의 범위에 대해서 FTIR 스펙트럼들을 얻었다. 이 때 좀 더 명확한 밴드 위치를 확인하기 위해 분해능은 2 cm<sup>-1</sup>로 하여 측정하였다. Thermo Scientific사의 DXR2xi Raman Imaging Microscope를 사용하여 532 nm의 다이오드 레이저를 광원으로 하여 50~3500 cm<sup>-1</sup>의 범위에 대해서 분말 시료의 Raman 스펙트럼을 얻었으며, Perkin Elmer사의 DMA 8000을 사용하여, 필름 시료들을 진동수 1 Hz, strain amplitude 0.05%, 승온 속도 3 °C/min으로 25~100 °C 온도 범위에서 인장 모드로 동역학적 거동을 측정하여 tan  $\delta$  곡선을 얻었고, Bruker사의 D2 PHASER X-ray diffractometer를 사용하여, 파장 1.54 Å의 CuK $\alpha$  X-선에 의해 스캔 속도 0.0167° s<sup>-1</sup>로 5~50°의 2 $\theta$  범위에서 적도 방향으로 0.02° 크기로 스텝 스캔하여 분말 및 필름 시료들의 XRD 회절 곡선을 얻었다. Krüss사의 DSA 100 drop shape analyser를 사용하여 필름 시료들의 접촉각을 측정하였다. 이때 극성인 물과 비극성인 diiodomethane을 사용하여 각각 접촉각을 측정하고, 이로부터 표면자유에너지를 구하였다. 사용한 액체의 표면자유에너지  $\gamma_L$ , 분산성분 자유에너지  $\gamma_L^d$  및 극성성분 자유에너지  $\gamma_L^p$ 는 Table 1과 같다.<sup>18</sup> 200 N 로드셀을 장착한 Hounsfield사의 H10KS UTM을 사용하여 ASTM D 638에 따라 필름 시료들에 대해 폭 3.18 mm, 파지 길이 25.4 mm, 크로스헤드 속도 10 mm/min의 조건으로 측정하여 응력-변형률 곡선을 얻었다. 이때 각 시료 당 10번 이상 측정 후 평균값을 구하였다.

## 결과 및 토론

**흑연으로부터 GO 합성 및 확인.** Figure 1은 본 연구에서 사용한 흑연과 Hummers 법에 의해 합성한 GO의 FTIR 스



**Figure 1.** (A) FTIR spectra; (B) Raman spectra; (C) X-ray diffraction patterns; (D) TGA curves of (a) graphite; (b) GO.

펙트럼, Raman 스펙트럼, X선 회절 곡선 및 TGA 열분해 곡선을 나타낸 것이다. Figure 1(A)의 FTIR 스펙트럼을 보면 흑연은 특성 밴드가 거의 나타나지 않지만, 합성한 GO는  $3400\text{ cm}^{-1}$ 에 히드록시기의 O-H 신축진동,  $1724\text{ cm}^{-1}$ 에 카복시기의 C=O 신축진동,  $1219\text{ cm}^{-1}$ 에 에폭시기의 C-O 신축진동에 의한 밴드가 나타났다.<sup>17,19,20</sup> 따라서 흑연이 산화되어 여러 산소 함유 관능기가 부여된 GO가 합성되었음을 알 수 있다. 또한 Figure 1(B)의 Raman 스펙트럼 측정 결과 흑연은  $1580\text{ cm}^{-1}$ 에 뚜렷한 G 밴드가 나타났으며 D 밴드는 거의 보이지 않는다. 이에 비해 GO는 G 밴드가 흑연에 비해 넓고 위치도  $1593\text{ cm}^{-1}$ 에 이동하여 나타났다. 또한 흑연에는 거의 없는 D 밴드가  $1350\text{ cm}^{-1}$ 에 뚜렷하게 나타났는데, 이는 강한 산화 반응에 의해  $sp^2$  구조가  $sp^3$  구조로 변화하여 그래핀 평면의  $sp^2$  영역의 크기가 감소하여 나타나는 현상이다.<sup>21</sup> G 밴드에 대한 D 밴드의 상대적인 강도비인  $I_D/I_G$ 를 구하여 산화와 같은 화학적 개질의 정도를 파악하는데, 본 연구에서 사용한 흑연의 경우  $I_D/I_G$  비가 0.02의 극히 낮은 값을 보였지만, Hummers 법에 의해 합성한 GO는 0.98의 상대적으로 매우 큰 값을 보여 산화에 의한 산소 함유 관능기가 효과적으로 부여되었음을 알 수 있다. 그리고 Figure 1(C)의 X선 회절 곡선 측정 결과 흑연은  $2\theta=26.3^\circ$ 에서 (002) 면에 해당하는 결정피크가 강하게 나타나고 있으며,<sup>19</sup> GO의 경우  $11^\circ$ 에 상대적으로 약한 결정피크가 나타나고 있다. GO의 결정피크의 위치는 합성 방법, 수분 함량 등 여러 조건에 따라 달라진다.<sup>19</sup> Figure 1(C)의 결과를 사용하여 Bragg 법칙에 따라 결정면간 거리인 d-spacing을 구한 결과, 흑연은  $0.34\text{ nm}$ 이고 GO는  $0.80\text{ nm}$ 로 면간 거리가 크게 증가하였다. 이로부터 흑연의 산화 및 층간 화합물 형성에 의해 층간 거리가 확장되었음을

**Table 2. Elemental Analysis of Graphite and GO**

Sample	C(%)	H(%)	O(%)	N(%)	S(%)	C/O atomic ratio
Graphite	99.65	-	0.12	-	-	830.42
GO	51.25	2.12	36.19	1.19	1.83	1.42

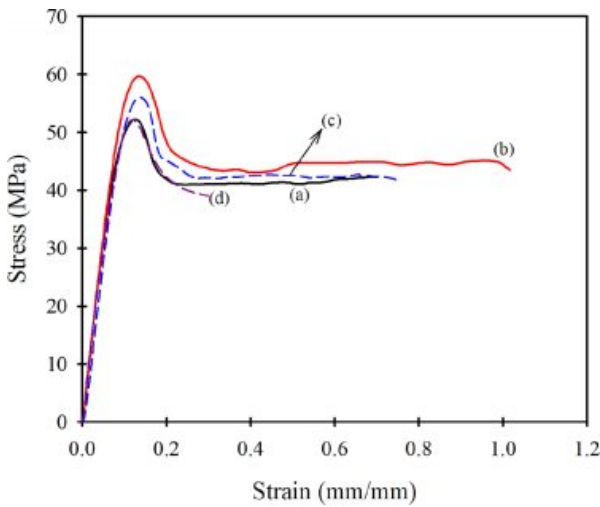
알 수 있다.<sup>22</sup> 또한 Figure 1(D)의 TGA 열분해 곡선을 보면 흑연의 경우 온도 증가에 따른 무게 감소가 거의 없지만, 합성한 GO는  $135^\circ\text{C}$  부근에서 열분해가 시작되어  $200^\circ\text{C}$  부근에서 급격한 무게 감소가 일어났다. 이는 산화에 의해 생성된 산소 함유 관능기가 CO, CO<sub>2</sub> 및 물로 분해되기 때문이며,  $250^\circ\text{C}$ 까지 약 33.7%의 무게가 감소한 후 그 이상의 온도에서는 완만한 분해 거동을 나타내었다.<sup>21</sup>

Table 2는 본 연구에서 사용한 흑연 및 합성한 GO의 원소 분석 결과를 나타낸 것이다. 흑연은 99.65%가 탄소로 이루어져 있는데 반해, GO는 탄소 51.25% 이외에 산소 36.19% 및 소량의 수소, 질소, 황 원자가 포함되어 있다. Hummers는 탄소/산소 원자 무게비 2.25를 제시하고 있는데,<sup>16</sup> 본 연구에서 합성한 GO는 탄소/산소 원자 무게비가 1.42로 이보다 작아서 상대적으로 Hummers가 제시한 것보다 산소 원자 함량이 많다. 이는 본 연구에서 합성한 GO에 산소 함유 관능기가 충분히 포함되어 있음을 나타낸다. GO에 포함된 질소와 황 원자는 합성 시 사용한 질산나트륨과 황산에 의해 잔류한 것으로 판단된다.

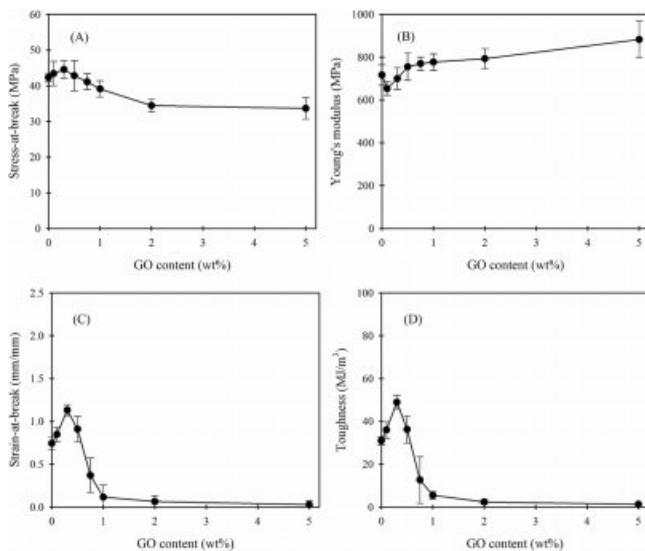
**PVC/GO 나노복합체의 기계적 성질.** Figure 2는 용액 혼합법으로 제조한 PVC 필름과 PVC/GO 복합체 필름의 응력-변형률 곡선을 나타낸 것이다. 순수한 PVC는 초기에 탄성 거동을 보이다가 항복점을 지나 소성 변형을 한다. PVC/GO 복합체는 순수한 PVC와 유사한 탄성-소성 거동을 보이지만 GO 함량이 0.3 wt%인 경우 PVC에 비해 항복응력과 파단응력이 모두 증가하며 GO 함량이 0.5 wt%인 경우 PVC보다 응력이 높기는 하지만 함량이 0.3 wt%일 때보다는 낮으며, GO 함량이 1 wt%로 더 많아지면 복합체의 파단응력은 PVC 보다는 낮아졌다. PVC/GO 복합체의 파단신도는 GO 함량이 0.3 wt%인 경우 순수 PVC에 비해 약 52% 더 큰 값을 나타내었다. 이에 따라 결과적으로 PVC/GO 나노복합체의 인성은 순수 PVC에 비해 약 58% 증가하였다. 복합체의 파단신도는 GO 함량이 0.3 wt%일 때 최대값을 나타내었으며, GO 함량이 0.5 wt% 이상으로 되면 파단신도 값이 그 보다 감소하고 1 wt%인 경우 순수 PVC에 비해 약 84% 더 작은 값을 나타내어 결과적으로 복합체의 인성이 약 82% 감소하였다.

Figure 3은 GO 함량을 달리한 PVC/GO 복합체 필름의 GO 함량에 따른 여러 가지 인장성질들의 변화를 나타낸 것이다. Figure 3(A)의 파단응력 변화를 보면 GO 첨가량이 많아지면 나노복합체 필름의 파단응력은 GO 함량 0.3 wt%일 때까지는 약간 증가하다가 그 이상의 함량에서는 다시 감소하는 경





**Figure 2.** Stress-strain curves of PVC/GO nanocomposite films. GO content (wt%): (a) 0 (neat PVC); (b) 0.3; (c) 0.5; (d) 1.0.



**Figure 3.** Changes in the tensile properties of PVC/GO nanocomposite films according to GO content: (A) stress-at-break; (B) Young's modulus; (C) strain-at-break; (D) toughness.

향을 나타내었다. Figure 3(B)는 초기탄성률 변화를 나타낸 것으로, GO 함량의 증가에 따라 초기탄성률은 약간 감소하다 다시 증가하는 경향을 보였다. 또한 Figure 3(C)의 파단신도 변화를 보면 GO 함량이 0.3 wt%일 때까지는 파단신도가 증가하다가 그 이상의 함량에서는 파단신도가 감소하였다. Figure 3(A)의 파단응력과 Figure 3(C)의 파단신도 변화에서 모두 GO 함량이 0.3 wt%일 때 가장 큰 값을 나타내었다.

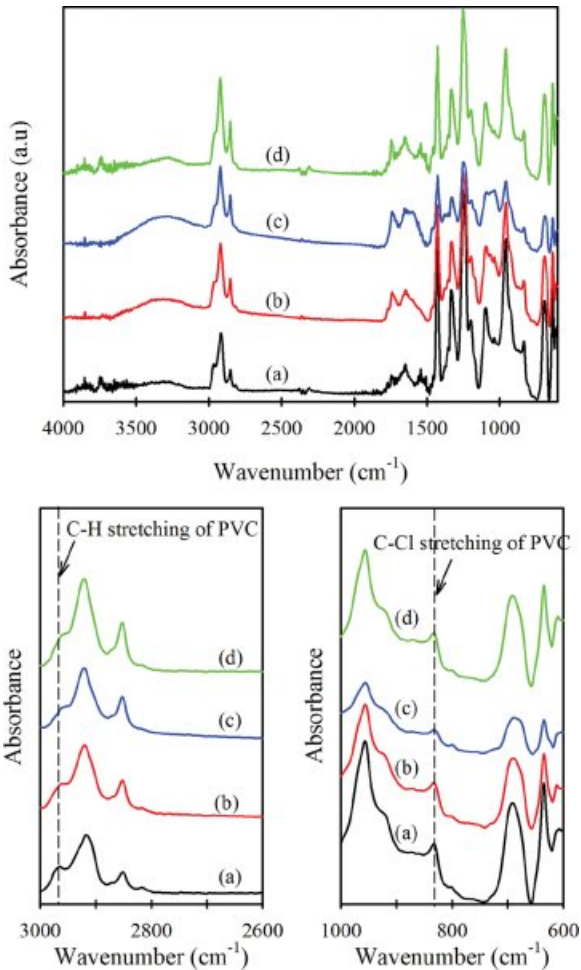
PVC는 염소 원자에 의한 극성 결합 때문에 분자들이 강한 상호작용을 하고 있어, 분자사슬의 운동에 제한을 받아 딱딱하며 신도가 낮다.<sup>2</sup> GO는 산소 함유 관능기를 가지고 있어

수소결합과 같은 강한 분자간 상호작용을 할 수 있다.<sup>23</sup> 따라서 PVC에 GO를 혼합하여 복합체를 제조하면 PVC와 GO간 분자간 결합이 형성됨으로써 PVC 분자사슬끼리의 극성 상호작용에 의한 배열 구조가 파괴되어 분자 운동성이 증가하고, 이에 따른 유연성 증가에 의해 신도가 증가하는 것으로 판단된다. 일반적으로 고분자 매트릭스에 필러를 첨가할 때 파단응력이 증가하면 파단신도는 감소하는 경향을 나타낸다. 그러나 본 연구에서 PVC/GO 복합체는 파단응력과 파단신도가 특정 함량까지 모두 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 GO가 함유한 다수의 산소 함유 관능기가 PVC 분자와 상호작용을 통해 물리적 가교를 형성하여 필러에 의한 강도 보완과 함께 GO가 PVC 고분자사슬을 연결시켜주는 역할을 하기 때문으로 판단된다. 이렇게 파단응력과 파단신도가 모두 증가하는 경우는 Jing 등의<sup>24</sup> 연구에서도 보고되고 있다. Jing 등의 연구에 의하면 폴리우레탄(PU) 고분자에 GO를 0.4 wt% 혼합하여 제조한 복합체 필름은 순수 PU 필름에 비해 파단응력과 파단신도가 모두 증가하여 결과적으로 인성이 37.6% 증가하였다.

PVC 필름과 PVC/GO 복합체 필름을 DMA로 측정하여 얻은  $\tan \delta$  곡선의 피크 위치로부터 구한 유리전이온도( $T_g$ )를 살펴본 결과, 순수 PVC 필름의  $T_g$ 는 74.8 °C, PVC/GO(0.3 wt%) 복합체 필름의  $T_g$ 는 73.3 °C로, 순수 PVC에 비해 PVC/GO 복합체의  $T_g$ 가 낮아진 것을 볼 수 있었다. 순수 PVC는 극성 결합에 의해 배열된 분자 구조를 가지고 있어 분자사슬이 움직이기 어려운 반면, 복합체 시료에서는 GO의 혼합에 의해 GO와 PVC 분자 사이에 상호작용이 존재하여 PVC 분자 구조가 느슨해져 PVC 분자의 움직임이 상대적으로 쉬워졌기 때문으로 판단된다. 그러나 순수 PVC와 복합체에 있는 PVC의  $T_g$  차이가 1.5 °C 정도로 크지는 않기 때문에 PVC 분자의 운동성이 크게 커졌다고 말하기는 곤란하다. 이는 PVC 분자와 PVC 분자의 인력이 일부 PVC와 GO 사이의 인력으로 대체되었지만 PVC 분자가 크게 자유로워진 것은 아니고 PVC와 GO 사이의 인력이 있기 때문에 PVC 분자가 대폭 자유롭게 움직이지는 못한다는 것을 의미한다.

이와 같이 PVC 분자사슬이 느슨해지면 인장강도의 저하를 가져올 수도 있지만, GO 자체의 강도가 높고 PVC와 상호작용에 의해 결합되어 있기 때문에 외부로부터의 하중을 전달받아 흡수함으로써 시료 전체의 강도 저하가 일어나지 않고 오히려 약간 증가하는 것으로 판단된다. 한편, GO 함량이 어느 정도 이상으로 되면 자기들끼리의 상호작용력이 커지고 이에 따라 서로 응집이 되어 PVC 매트릭스 내에서의 분산성이 좋지 않게 된다. 본 연구에서는 이런 현상이 GO 함량 0.3 wt%에서 나타나며, 이 함량 이상에서 파단응력과 파단신도가 모두 감소하는 것으로 판단된다.

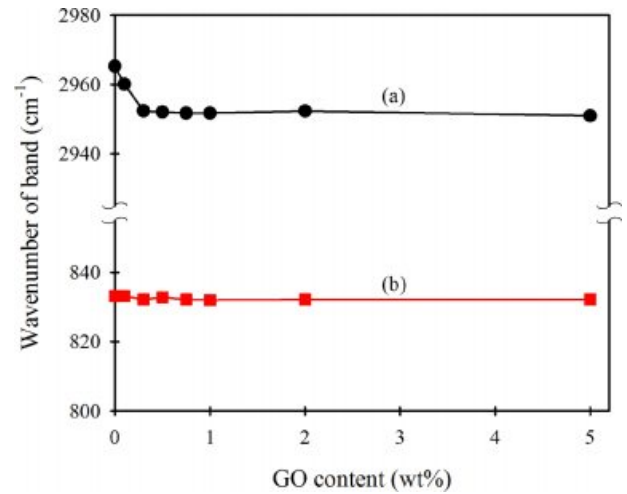
Figure 3(D)는 PVC/GO 복합체의 GO 함량 증가에 따른 인성의 변화를 나타낸 것이다. GO 함량이 0.3 wt%인 시료까지



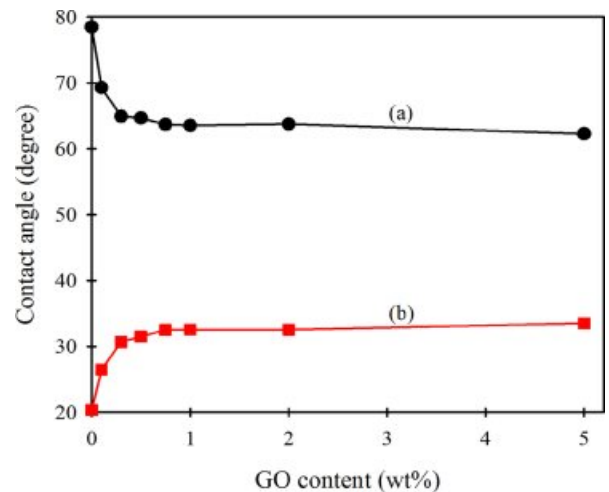
**Figure 4.** FTIR spectra of PVC/GO nanocomposite films. GO content (wt%): (a) 0 (neat PVC); (b) 0.1; (c) 0.3; (d) 0.5.

는 인성이 증가하다가 그 이상의 함량에서는 감소한다. 이는 위에서 설명한 바와 같이 GO 함량 0.3 wt%일 때까지는 파단응력과 파단신도가 모두 증가하기 때문이다. 이렇게 GO 함량 증가에 따라 어느 함량까지는 인성이 증가하고, 일정 함량 이상이 되면 인성이 감소하는 원인을 알아보기 위해 PVC와 GO간 분자간 상호작용과 PVC 내에서 GO의 분산성에 대해 고찰해 보고자 한다.

**PVC와 GO의 분자간 상호작용.** Figure 4는 용액 혼합법으로 제조한 PVC 필름과 PVC/GO 복합체 필름의 FTIR 스펙트럼들이다. 순수 PVC 필름의 FTIR 스펙트럼을 보면, 2965와 833  $\text{cm}^{-1}$ 에 각각  $-\text{CHCl}_2$ 의 C-H 신축진동과 C-Cl 신축진동에 의한 특성밴드가 나타난다.<sup>25-27</sup> PVC/GO 복합체 필름은 3000  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 나타나는 C-H 신축진동에 의한 밴드의 위치가 순수 PVC와 비교하여 큰 차이는 아니지만 약간 낮은 파수 쪽으로 이동한 것을 볼 수 있다. 이러한 C-H 밴드의 낮은 파수로의 이동은 C-H 사이의 결합력이 감소한 것을 나타내는데, 이는 PVC 탄소에 결합된 H가 다른 성분과 수소결



**Figure 5.** Changes in the band positions of (a) C-H stretching of  $-\text{CHCl}_2$ ; (b) C-Cl stretching from FTIR spectra of PVC/GO nanocomposite films according to GO content.



**Figure 6.** Water contact angles of PVC/GO nanocomposite films with various GO contents. Wetting liquid: (a) water; (b) diiodomethane.

합되어 나타나는 현상이다. 즉, PVC 알파 탄소의 수소와 GO의 산소 함유 관능기 사이에 수소결합이 생성된 것으로 판단할 수 있다. 한편, Figure 4에서 PVC/GO 복합체의 C-Cl 신축진동에 의한 특성밴드는 순수 PVC의 경우와 위치가 동일하므로 PVC의 C-Cl과 GO의 사이에 수소결합은 형성되지 않았다고 판단된다.

Figure 5는 이를 더 자세히 살펴보기 위해, GO 함량 변화에 따른 PVC/GO 복합체 필름의 C-H 및 C-Cl 밴드 위치의 변화를 나타낸 것이다. C-H 밴드 위치는 GO 함량이 0.3 wt%가 될 때까지는 낮은 파수 쪽으로 이동하지만 그 이상의 GO 함량에서는 거의 변화가 없다. 이러한 C-H 밴드의 낮은 파수로의 이동으로부터, PVC에 GO를 첨가하여 복합체를 제조할

경우 GO 함량이 0.3 wt%일 때까지는 GO 함량 증가에 따라 -CHCl-의 수소원자와 GO의 산소 함유 관능기 사이의 수소 결합에 의한 분자간 상호작용이 많아지고, 그 이상의 GO 함량에서는 GO끼리의 분자간 상호작용이 많아져 GO끼리의 응집이 일어나서 PVC와 GO 사이의 분자간 상호작용이 더 이상 증가하지 않는 것으로 볼 수 있다.

PVC에 GO를 혼합하여 복합체를 제조하면 GO의 영향에 의해 필름 시료의 표면특성이 변할 것으로 예상되며, 이러한 표면특성은 분자간 상호작용과 필름 시료의 기계적 성질과도 연관된다. PVC 필름 및 PVC/GO 복합체 필름의 표면특성을 알아보기 위해 극성 액체인 물과 비극성 액체인 diiodomethane에 대한 접촉각을 측정하였다. Figure 6은 GO 함량에 따른 접촉각의 변화를 그래프로 나타낸 것이다. 이를 보면 GO 함량이 증가함에 따라 물에 의한 접촉각은 감소하고 diiodomethane에 의한 접촉각은 증가하였다. 이는 GO 함량이 많아짐에 따라 PVC/GO 복합체 필름 표면의 친수성은 증가하고 소수성은 감소하는 것을 나타낸다. 이러한 결과는 친수성인 산소 함유 관능기가 많이 존재하는 GO의 양 증가 때문이다.

고분자 복합체와 같은 고체 시료에 있어서 중요한 표면특성인 표면자유에너지는 액체에 대한 접촉각을 측정하여 구할 수 있다. 고체의 표면자유에너지( $\gamma_s$ )는 분산성분인  $\gamma_s^d$ 와 극성성분인  $\gamma_s^p$ 로 나눌 수 있으며, L1과 L2의 2가지 액체에 의한 고체 시료의 접촉각  $\theta_1, \theta_2$ 를 측정하면 고체 시료의 표면자유에너지의 분산성분인  $\gamma_s^d$ 와 극성성분인  $\gamma_s^p$ 를 식 (1)과 같이 구할 수 있다.<sup>28-30</sup>

$$\gamma_s^d = \left\{ \frac{\gamma_{L1}(1 + \cos \theta_1)\sqrt{\gamma_{L2}^p} - \gamma_{L2}(1 + \cos \theta_2)\sqrt{\gamma_{L1}^p}}{2\sqrt{\gamma_{L1}^d \gamma_{L2}^p} - 2\sqrt{\gamma_{L2}^d \gamma_{L1}^p}} \right\}^2 \quad (1)$$

$$\gamma_s^p = \left\{ \frac{\gamma_{L2}(1 + \cos \theta_2)\sqrt{\gamma_{L1}^d} - \gamma_{L1}(1 + \cos \theta_1)\sqrt{\gamma_{L2}^d}}{2\sqrt{\gamma_{L1}^d \gamma_{L2}^p} - 2\sqrt{\gamma_{L2}^d \gamma_{L1}^p}} \right\}^2 \quad (2)$$

여기서,  $\gamma_{L1}, \gamma_{L2}$ 은 각각 액체 L1과 L2의 표면자유에너지를,  $\gamma_{L1}^d, \gamma_{L2}^d$ 는 각각 L1과 L2 표면자유에너지의 분산성분을,  $\gamma_{L1}^p, \gamma_{L2}^p$ 는 극성성분을 나타낸다.

본 연구에서는 액체로 물과 diiodomethane 2가지를 사용하여 필름 시료에 대한 접촉각을 측정하였고, 위의 식에 의해 표면자유에너지의 분산성분과 극성성분을 구한 뒤 GO 함량에 따른 변화를 Figure 7에 나타내었다. 이를 보면 PVC에 GO를 혼합하면 표면자유에너지의 분산성분은 감소하다가 일정해지며 극성성분은 증가하다가 일정해진다. 이 두 값의 합인 전체 표면자유에너지는 약간 증가하다가 일정한 값에 도달하였다. 분산성분과 극성성분, 전체 표면자유에너지 값들 모두 GO 함량 0.5~0.8 wt% 정도에서 일정한 값을 나타내는

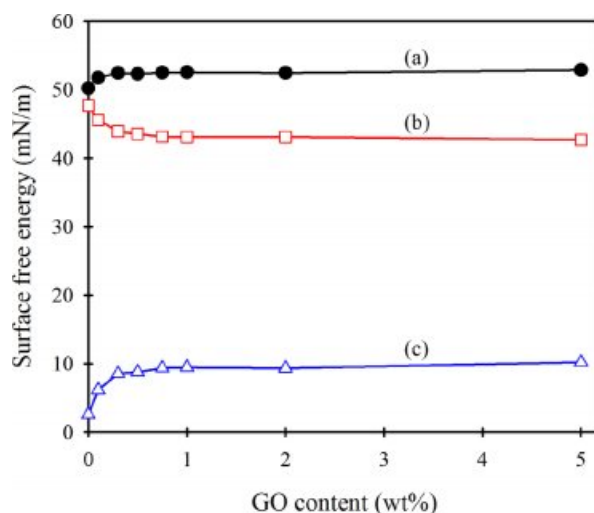


Figure 7. Changes in the surface free energies of PVC/GO nano-composite films according to GO content. Surface free energy: (a)  $\gamma_s$ ; (b)  $\gamma_s^d$ ; (c)  $\gamma_s^p$ .

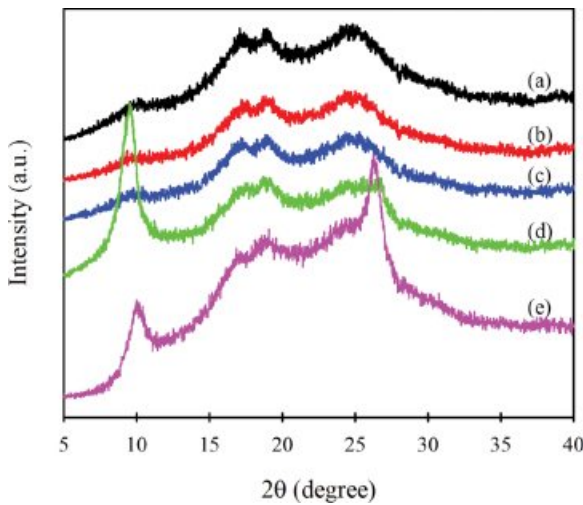
것으로부터, 이 함량 이상에서는 표면특성들의 변화가 거의 없는 것으로 예상할 수 있으며, 0.3 wt% 이상에서는 변화가 둔화되는 현상이 앞에서 얻은 물성 변화와도 연관되어지는 것으로 생각되지만, 이에 대해서는 좀 더 자세한 연구가 필요할 것으로 보인다.

PVC는 분자사슬끼리 강한 극성 상호작용에 의해 배열 구조를 취하고 있다. 이러한 PVC에 GO를 혼합하면 PVC와 GO 사이에 수소결합이 형성됨에 따라 배열 구조가 깨지고 따라서 표면자유에너지의 분산성분이 감소하는 것으로 볼 수 있다. 또한 PVC와 GO의 수소결합 형성에 의해 표면자유에너지의 극성성분은 증가하는 것으로 판단된다. 따라서 GO의 혼합에 의해 PVC 분자사슬의 배열 구조가 깨지고 분자사슬 간 거리가 확장되어 PVC 분자의 미세 브라운운동과 유연성이 증가하여 신도를 증가시키는 것으로 볼 수 있다.

이러한 분자사슬간 거리 확장과 배열 구조 파괴에 의해 시료의 강도 저하가 일어날 수도 있지만, GO 자체의 높은 강도와 PVC와의 수소결합에 의해 복합체의 파단응력이 증가한 것으로 판단된다. 따라서 결과적으로 이러한 파단응력과 파단신도의 동시 증가에 의해 GO를 0.3 wt% 첨가하여 제조한 PVC/GO 복합체의 인성이 순수 PVC에 비해 증가하게 된 것이다.

GO의 PVC 내에서의 분산성. Figure 8은 PVC 필름과 PVC/GO 복합체 필름의 XRD 측정 결과를 나타낸 것이다. PVC는 비결정성이 높은 고분자이기 때문에 예리한 결정피크는 나타나지 않았지만  $2\theta=17.4^\circ, 19.2^\circ, 24.5^\circ$ 에서 브로드한 피크가 나타나고 있다. 이러한 PVC에 GO를 혼합하면 GO 함량 0.3 wt%일 때까지는 순수한 PVC와 유사한 회절 패턴을 나타내면서 GO에 의한 피크는 나타나지 않고 있다. 이갈

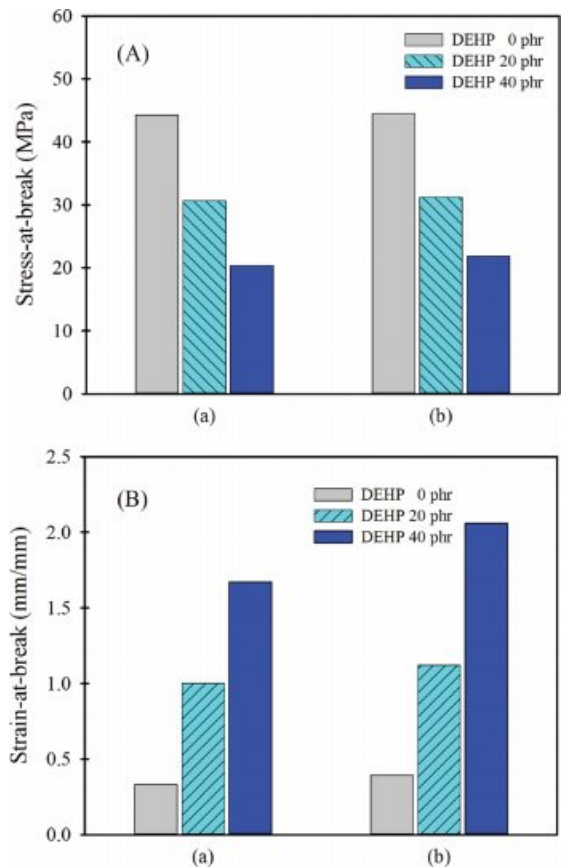




**Figure 8.** X-ray diffraction patterns of PVC/GO nanocomposite films. GO content (wt%): (a) 0 (neat PVC); (b) 0.1; (c) 0.3; (d) 0.5; (e) 1.0.

이 GO에 의한 피크가 없다는 것은 GO가 PVC 매트릭스 내에서 매우 잘 분산되어 있어 자기들끼리 결정을 형성하지 못한다는 것을 의미한다. 그런데 GO 함량이 0.5 wt%인 경우에는  $2\theta=9.5^\circ$ 인 위치에서 GO의 결정면 피크가 관찰되었으며, GO 함량이 1 wt%인 경우에는  $2\theta=9.9^\circ$ ,  $26.3^\circ$ 에서 GO의 결정면에 의한 피크가 관찰되었다. 이는 GO가 분자 상태로 분산되어 있는 것이 아니라 자기들끼리 응집되어 있으면서 결정구조를 갖는다는 것을 나타낸다. 즉, 일부 GO는 분자 상태로 분산되어 있더라도 많은 GO가 집합체인 결정형태로 존재한다. GO 함량 0.3 wt%에서는 이렇게 집합체인 결정을 형성하지 않았지만, 0.5 wt% 이상에서는 확실히 결정을 형성하였다. 따라서 GO 함량 0.3 wt%일 때까지는 PVC 내에서의 GO의 분산성이 좋고, PVC와 GO의 분자간 상호작용의 증가에 따라 PVC끼리의 분자간 배열 구조를 파괴하여 분자사슬을 느슨하게 만들어주므로 PVC/GO 복합체의 인성 향상 효과가 커진다. 그러나 그 이상의 함량에서는 GO와 PVC의 상호작용에 의한 효과보다는 GO끼리의 상호작용에 의한 응집이 증가함에 따라 매트릭스 내에서의 분산성이 좋지 않게 되고, GO가 응집된 곳에 외부로부터 가해지는 응력이 집중되어 취약점으로 작용함으로써 파단응력과 파단신도가 상대적으로 줄어들어 결과적으로 인성이 감소한다고 할 수 있다.

**가소제 첨가 시 GO에 의한 PVC의 인성 향상 효과.** Figure 9는 용융 혼합법에 의해 제조한 PVC 필름 및 PVC/GO 복합체 필름의 가소제 DEHP 첨가에 의한 (A) 파단응력 및 (B) 파단신도 변화를 나타낸 것이다. 앞에서 사용한 시료들은 용액 혼합법으로 제조하였지만, DEHP를 첨가하기 위해서는 용액 혼합법을 사용하기 곤란하여 용융 혼합법을 사용하였다. 가소제 DEHP 첨가에 의해 PVC의 파단응력은 감소하며, PVC/GO 복합체의 경우에도 가소제 첨가에 의해 파단응력이



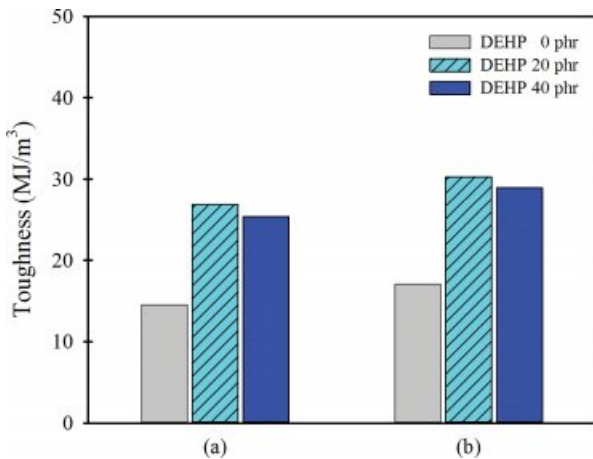
**Figure 9.** (A) Stress-at-break; (B) strain-at-break of (a) PVC film; (b) PVC/GO(0.3 wt%) nanocomposite film containing various plasticizer (DEHP) contents.

감소하고 PVC에 가소제만 첨가한 경우와 비슷한 수준의 파단응력을 나타내는 것을 볼 수 있다. 또한 가소제 첨가에 의해 PVC의 파단신도는 증가하며, PVC/GO 나노복합체의 경우에도 가소제 첨가에 의해 파단신도가 증가하지만 PVC에 가소제만 첨가한 경우보다 높은 파단신도를 나타내는 것을 볼 수 있다.

Figure 10은 용융 혼합법에 의해 제조한 PVC 필름 및 PVC/GO 복합체 필름의 가소제 DEHP 첨가에 의한 인성의 변화를 나타낸 것이다. 가소제를 첨가하면 파단신도가 증가함에 의해 PVC의 인성은 증가하며, PVC/GO 복합체의 경우에도 가소제 첨가 시 파단신도가 증가함에 의해 인성이 증가하지만 PVC에 가소제만 첨가한 경우보다 높은 인성 향상 효과를 나타내었다.

PVC에 가소제 DEHP를 첨가하면 파단응력은 감소하지만 파단신도가 증가하여 인성이 증가하였다. PVC/GO 복합체의 경우 가소제 DEHP를 첨가하면 파단응력은 GO를 첨가하지 않고 PVC에 가소제만 첨가한 경우와 비슷한 수준을 나타내었지만 파단신도가 보다 많이 증가하여 결과적으로 PVC와 비교하여 PVC/GO 복합체의 인성 향상 효과는 더욱 커졌다.





**Figure 10.** Toughness of (a) PVC film; (b) PVC/GO(0.3 wt%) nanocomposite film containing various plasticizer (DEHP) contents.

### 결론

흑연을 원료로 하여 Hummers 법에 의해 GO를 합성하고, GO를 PVC와 혼합한 PVC/GO 나노복합체 필름들을 제조한 후 특성들을 분석하여 다음과 같은 결론들을 얻었다. Hummers 법에 의해 흑연으로부터 라만 스펙트럼의  $I_D/I_G$ 가 0.98이고 d-spacing이 0.80 nm이며 C/O 원자 무게비가 1.42인 GO를 합성할 수 있다. PVC에 합성한 GO를 0.3 wt% 포함시켜 용액 혼합법으로 제조한 PVC/GO 나노복합체 필름은 순수 PVC 필름에 비해 항복응력, 파단응력은 약간 크고 파단신도도 증가하며, 그 결과 순수 PVC에 비해 인성이 증가한다. PVC와 혼합하는 GO의 양이 0.3 wt%보다 많아지면 GO끼리의 상호작용력이 커짐에 의한 응집으로 PVC 매트릭스 내에서의 분산성이 좋지 않게 되고, 이에 따라 파단응력과 파단신도가 감소하여 결과적으로 인성이 감소한다. 따라서 PVC 인성 향상을 위한 GO의 적정 함량은 0.3 wt%임을 알 수 있다. PVC에 가소제 DEHP를 첨가하는 경우, GO를 0.3 wt% 혼합하면 GO를 혼합하지 않는 경우에 비해 파단응력은 비슷하지만 파단신도가 증가하여 인성이 증가한다. 가소제 첨가 여부와 무관하게 GO를 PVC에 적정량 첨가함으로써 PVC 인성을 증가시킬 수 있다.

### 참고 문헌

- G. Wypych, *PVC Degradation and Stabilization*, ChemTec Publishing, Toronto, pp 1-2 (2015).
- G. Matthews, *PVC: Production, Properties and Uses*, The Institute of Materials, London, pp 87-88 (1996).
- G. Matthews, *PVC: Production, Properties and Uses*, The Institute of Materials, London, pp 99-103 (1996).
- G. Wang, L. Wang, M. Zu, and Z. Chang, *Composites Part A*, **20**,

- 1476 (2009).
5. G. Wang, Z. Qu, L. Liu, Q. Shi, and J. Guo, *Mater. Sci. Eng. A*, **472**, 136 (2008).
6. A. Zhu, A. Cai, W. Zhou, and Z. Shi, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 3745 (2008).
7. C. Chen, H. Li, C. Teng, and C. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, 2167 (2006).
8. M. Tian, G. Chen, and S. Guo, *Macromol. Mater. Eng.*, **290**, 927 (2005).
9. D. Wang, D. Parlow, Q. Yao, and C. A. Wilkie, *J. Vinyl Add. Technol.*, **8**, 139 (2002).
10. S. Vadukumpully, J. Paul, N. Mahanta, and S. Valiyaveetil, *Carbon*, **49**, 198 (2011).
11. G. Goncalves, P. A. A. P. Marques, A. Barros-Timmons, I. Bdkin, M. K. Singh, N. Emami, and J. Gracio, *J. Mater. Chem.*, **20**, 9927 (2010).
12. M. Yuan, Y. Chen, M. Yuan, H. Li, X. Xia, and C. Xiong, *Polymers*, **10**, 177 (2018).
13. C. Wan and B. Chen, *Biomed. Mater.*, **6**, 055010 (2011).
14. B.C. Brodie, *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, **149**, 249 (1859).
15. L. Staudenmaier, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **31**, 1481 (1898).
16. W. S. Hummers and R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339 (1958).
17. A. V. Talyzin, G. Mercier, A. Klechikov, M. Hedenström, D. Johnels, D. Wei, D. Cotton, A. Opitz, and E. Moons, *Carbon*, **115**, 430 (2017).
18. G. Ström, M. Fredriksson, and P. Stenius, *J. Colloid Interf. Sci.*, **119**, 352 (1987).
19. C. Hontoria-Lucas, A. J. López-Peinado, J. D. D. López-González, M. L. Rojas-Cervantes, and R. M. Martín-Aranda, *Carbon*, **33**, 1585 (1995).
20. Y. Si and E. T. Samulski, *Nano Lett.*, **8**, 1679 (2008).
21. S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Carbon*, **45**, 1558 (2007).
22. H. Kim, S. Kobayashi, M. A. AbdurRahim, M. J. Zhang, A. Khusainova, M. A. Hillmyer, A. A. Abdala, and C. W. Macosko, *Polymer*, **52**, 1837 (2011).
23. H. K. F. Cheng, N. G. Sahoo, Y. P. Tan, Y. Pan, H. Bao, L. Li, S. H. Chan, and J. Zhao, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 2387 (2012).
24. Q. Jing, W. Liu, Y. Pan, V. V. Silberschmidt, L. Li, and Z. Dong, *Mater. Des.*, **85**, 808 (2015).
25. A. M. Hezma, I. S. Elashmawi, A. Rajeh, and M. Kamal, *Phys. B: Condens. Matter*, **495**, 4 (2016).
26. S. Ramesh, K. H. Leen, K. Kumutha, and A. K. Arof, *Spectrochim. Acta A*, **66**, 1237 (2007).
27. M. A. da Silva, M. G. A. Vieira, A. C. G. Macumoto, and M. M. Beppu, *Polym. Test.*, **30**, 478 (2011).
28. L. Makkonen, *J. Phys.: Condens. Matter*, **28**, 135001 (2016).
29. S. Wu, *J. Polym. Sci.: Part C*, **34**, 19 (1971).
30. R. N. Shimizu and N. R. Demarquette, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 1831 (2000).