

그래핀 기반 폴리이미드 복합재의 기계적 물성

남기호* · 유재상* · 유남호* · 한학수** · 구분철*†

Mechanical Properties of Graphene-based Polyimide Composites

Ki-Ho Nam*, Jaesang Yu*, Nam-Ho You*, Haksoo Han**, Bon-Cheol Ku*†

ABSTRACT: Polymer composites are materials in which various fillers are uniformly dispersed on the basis of organic resin. They have excellent processability and diversity for industrial products. Recently, as carbon nanomaterials are developed, there is a great deal of effort to use them as reinforcing fillers to fabricate high performance composite materials. In order to transfer the inherent properties of fillers into composite materials as much as possible, the good dispersion and orientation of fillers, and favorable interfacial interaction between fillers and matrix are considered to be very important. In this review article, we intent to derive and explain the relationship between surface chemical structure of fillers and physical properties of composites as a strategy of high strength and toughness of graphene-based polyimide composites.

초 록: 고분자 복합재료는 유기 중합체인 고분자 수지를 기지로 다양한 충전제를 균일하게 분산시킨 소재로서 가공성이 우수하며 제품의 다양성이 많은 특징이 있다. 최근에는 탄소 나노소재들이 개발됨에 따라 이를 보강재로 활용하여 보다 우수한 복합재료를 개발하기 위한 많은 노력이 있다. 보강재 본래의 특성을 최대한 복합재료로 전환시키기 위해서는 이들의 분산, 배향 및 계면특성이 매우 중요하게 여겨진다. 본 총설 논문에서는 그래핀 기반 폴리이미드 복합재료의 고강도화 및 고인성화 기술 전략으로써 그래핀 기능화에 의한 표면 화학구조와 물성 간 상관관계를 도출하고 설명하고자 한다.

Key Words: 그래핀(Graphene), 폴리이미드(Polyimide), 복합재료(Composite materials), 기계적 성질(Mechanical property)

1. 서 론

고강도·고인성·고내열성 소재는 차량용 복합재에서 우주항공, 건축 및 방위 산업에 이르기까지 다양한 산업분야에서 우수한 잠재성을 가진다. 때문에 복합재료는 서로 다른 이종 소재를 화학적 또는 물리적으로 혼합함으로써 원재료가 가지는 물성상의 한계를 극복하고 다기능성 및 고성능 시너지 효과 발현이 기대되는 고부가가치 소재로서 광

범위하게 연구가 이루어지고 있다[1,2]. 복합재료는 기지재(matrix)와 충전제(filler)의 종류에 따라 종류가 구분되며, 이 중 고분자 복합재료는 마이크로 또는 나노 크기의 충전제를 유기 중합체인 고분자 수지에 균일하게 분산시켜 제조된다. 고분자 복합재료는 고분자 재료의 장점인 저비용, 유연성 그리고 용이한 가공성 등을 그대로 유지하면서 충전제의 특성을 부여할 수 있다. 특히 재료가 파단되기 전에 변형하는 동안 기계적 에너지를 흡수하는 재료의 강도가

Received 4 August 2017, received in revised form 20 October 2017, accepted 25 October 2017

*Institute of Advanced Composite Materials, Korea Institute of Science and Technology (KIST), Korea

*†Institute of Advanced Composite Materials, Korea Institute of Science and Technology (KIST), Korea, Corresponding author (E-mail: cnt@kist.re.kr)

**Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, Korea

우수하고 경량성과의 조화를 이뤄 고가의 소재임에도 불구하고 큰 이점을 얻을 수 있다[3-6].

고분자 기지재는 대표적으로 일반 목적의 플라스틱 소재로 사용되는 폴리에스터(polyester), 고탄성 특성의 아라미드(aramid), 높은 접착력과 고강도의 에폭시(epoxy) 그리고 고내열성 및 내화학성을 갖는 폴리이미드(polyimide; PI) 등 그 용도와 목적에 따라 분류된다. 특히 방향족 폴리이미드는 강직한 주쇄와 이미드 고리의 화학적 안정성을 기초로 하여 뛰어난 열안정성, 내화학약품성, 내후성 및 우수한 기계적 강도를 가진 엔지니어링 고분자 소재이다[7-9]. 뿐만 아니라 절연성과 낮은 유전율의 전기적 특성으로 미소전자 분야, 광학 분야 그리고 높은 신뢰성이 필요한 우주항공 분야에 이르기까지 다양한 산업 분야에서 각광받고 있다.

최근 그래핀(graphene), 탄소나노튜브(carbon nanotube) 등의 탄소계 충전제를 충전시켜 얻어진 고분자 복합재료의 고성능화에 관한 연구가 활발히 진행 중이다[7,10-12]. 이중 그래핀은 sp^2 혼성에 의한 육각형 배열로 이루어진 2차원 결정상 탄소동소체로 종래의 다른 충전제와 비교하여 큰 비표면적을 가지며 높은 기계적 강도, 열 안정성 그리고 전기 전도성과 같은 바람직한 특성을 제공할 수 있다[13,14]. 이러한 우수한 물성을 바탕으로 한 그래핀/고분자 복합재료는 현대 산업의 발달에 따라 꾸준한 증가 추세에 있으며 국내·외로 많은 연구와 사업화를 위한 노력을 전개 중이다.

복합재료에서 충전제의 본래의 특성을 가능한 한 그대로 투사하는 방안이 오랜 기간 보편적인 문제로 인식되고 있다. 그래핀/고분자 복합재료 역시 기존의 복합재료에서

당면하는 문제들이 상존하고 있다. 그래핀의 보강 효율은 주로 고분자 기지재 내에서의 개별 그래핀 시트의 효율적인 분산에 크게 좌우되는데, 본래의 그래핀은 유기 고분자 수지와 호환되지 않고 응집되는 경향이 크다. 이는 그래핀 자체의 매우 안정된 화학적 구조와 인접 그래핀 시트 간의 반데르발스 힘(van der Waals force)에 기인한다[15,16]. 따라서 그래핀의 균일한 분산과 배향 그리고 효율적인 응력전달을 위한 최적화된 계면 설계가 복합재료의 특성을 극대화하기 위한 필수요건이다.

그래핀의 화학적 표면개질은 분자 수준의 분산을 촉진시켜 그래핀의 우수한 특성을 거시적인 복합재료로 전환을 가능케 한다. 현재 이소시아네이트(isocyanate)[17], 실란(silane)[18], 아민(amine)[10], 요오드(iodo)[19] 작용기 등 다양한 그래핀 기능화에 대한 보고가 있다. 또한 종횡비(aspect ratio)가 큰 물질을 2차 충전제로 소량 첨가하면 네트워크 구조를 형성하여 복합재의 물성을 효과적으로 향상시킬 수 있어 기존 그래핀 기반 고분자 복합재료의 응용범위를 넓힐 수 있을 것으로 기대된다.

본 논문에서는 엔지니어링 고분자 소재인 방향족 폴리이미드를 기지재로 그래핀이 충전된 고기능성 고분자 복합재료를 제조하기 위한 그래핀의 화학적 기능화 방법에 대해 설명하고 그 특성 극대화 전략에 대해 기술하고자 한다.

2. 그래핀 기능화

그래핀의 기능화는 표면에 다양한 화학적 작용기 도입을 통하여 그래핀의 화학적 특성을 자유롭게 제어하는 기

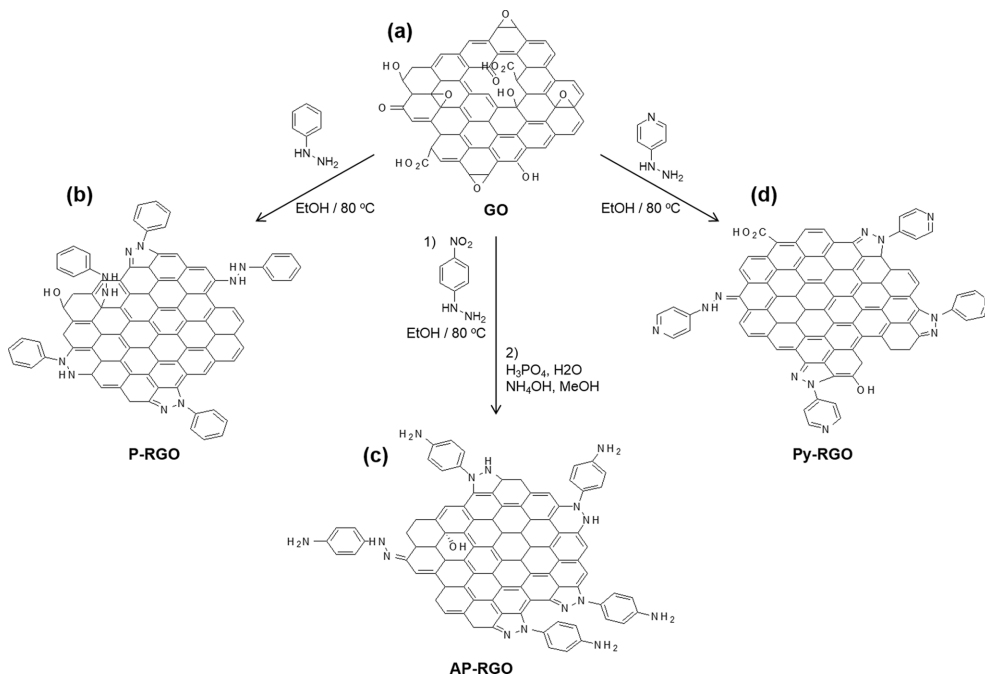


Fig. 1. (a) Structure of GO and synthesis process of (b) P-RGO, (c) AP-RGO, and (d) Py-RGO

술이다. 그래핀의 표면개질은 고분자의 유용한 기능기와 그래핀 표면의 기능성 유도체의 반응성 짝으로 그래핀/고분자의 계면을 효과적으로 조정할 수 있다. 이 방법에 의해서 고분자 복합재료의 구조 물성이 상당히 개선될 수 있으나, 그래핀 고유의 특성이 저하되는 경우가 많다. 따라서 그래핀 기반 복합재료의 최적의 거시적 특성을 발현하기 위한 충전제와 기지재의 계면특성에 대한 이해가 필요하다.

천연 흑연을 강산 처리하여 박리된 산화그래핀(graphene oxide; GO)은 Fig. 1(a)와 같이 그 표면에 수산기(hydroxyl), 에폭시기(epoxy), 카르보닐기(carbonyl) 또는 카르복실산기(carboxylic acid) 등의 여러 가지 산소 기능기들이 존재하며, 이를 유기 화합물과 반응시켜 용이하게 기능성을 부여할 수 있다. 그래핀의 표면 화학구조와 고분자 복합재료의 기계적 물성 간 상관관계를 도출하기 위한 산화 그래핀의 각기 다른 표면개질 방법과 이에 따른 기능화된 구조를 Fig. 1(b-d)에 나타내었다.

페닐히드라진(phenyl hydrazine), 니트로페닐히드라진(4-nitrophenyl hydrazine), 클로로피리딘 히드로클로라이드(4-chloropyridine hydrochloride)를 각각 산화 그래핀과 반응시켜 표면에 페닐(phenyl), 아미노페닐(aminophenyl) 그리고 피리딘(pyridine) 유도체가 도입된 환원 그래핀(reduced graphene oxide; RGO)은 기존의 합성 방법[20]을 따라 합성할 수 있다. 기능화된 구조에 따라 환원 그래핀은 폴리이미드 수지와 파이-파이 상호작용(pi-pi interaction), 공유결합(covalent bonding) 및 수소결합(hydrogen bonding)이 가능하도록 설계하였으며, 이들의 계면특성에 따른 고분자 복합재료의 기계적 성질을 평가하였다.

3. 그래핀/고분자 복합재료

3.1 기능화된 그래핀 충전 PI 복합재료

탄소계 충전제를 고분자 기지재에 충전시켜 고기능성 고분자 복합재료를 개발하는 연구가 활발히 진행 중이며, 이 중 최근에 가장 주목 받는 충전제 중 하나가 그래핀이다. 그러나 고분자 기지재 내 그래핀의 불균일한 분산상 형성, 혼합과정에서 급격한 점도 상승으로 인한 영킴현상 그리고 고분자와 약한 계면결합은 복합재료에 기공(void), 크랙(crack), 핀홀(pin hole) 등을 형성하여 산업적 이용을 제한하는 주요 원인이 된다[21,22]. 따라서 그래핀의 표면개질과 더불어 혼합공정의 최적화를 통해 고기능성 고분자 복합재료 구현이 가능케 된다. 그래핀/고분자 복합재료를 제조하는 방법은 대표적으로 용액 혼합(solution mixing), 벌크 혼합(bulk mixing), 용융 혼합(melt mixing), *in-situ* 중합 등이 있다[23].

폴리이미드는 방향족 무수물과 디아민을 극성 유기용매에서 축합중합하여 얻어지며(Fig. 2), 기능화된 환원 그래핀을 *in-situ* 중합으로 충전시켜 복합재료를 제조하였다. 만

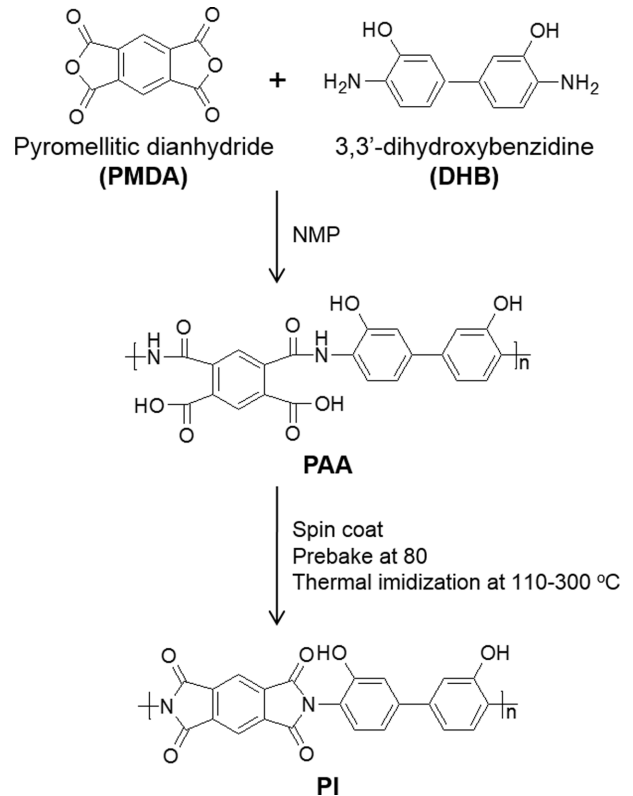


Fig. 2. Synthetic route for polyimide

Table 1. Mechanical properties of the PI composites with different surface chemical structure of graphene [24,25]

Sample code	Tensile strength (MPa)	Tensile modulus (GPa)	Elongation at break (%)
Pristine PI	126.5 ± 7.1	6.2 ± 0.6	3.2 ± 0.5
P-RGO/PI (0.5:99.5)	159.8 ± 11.0	7.6 ± 1.3	4.7 ± 0.8
P-RGO/PI (1:99)	213.7 ± 23.1	8.7 ± 0.4	5.3 ± 1.2
P-RGO/PI (3:97)	191.1 ± 10.9	7.4 ± 0.5	5.0 ± 0.5
P-RGO/PI (5:95)	167.7 ± 13.7	7.1 ± 0.3	4.0 ± 0.8
AP-RGO/PI (0.5:99.5)	163.6 ± 4.8	6.6 ± 0.6	6.3 ± 2.1
AP-RGO/PI (1:99)	211.4 ± 14.1	7.9 ± 0.7	8.3 ± 0.9
AP-RGO/PI (3:97)	261.1 ± 15.0	9.4 ± 0.9	8.3 ± 0.9
AP-RGO/PI (5:95)	227.6 ± 12.4	9.1 ± 0.1	7.8 ± 0.9
Py-RGO/PI (0.5:99.5)	527.2 ± 11.6	58.6 ± 1.2	4.2 ± 0.3
Py-RGO/PI (1:99)	488.0 ± 11.8	62.8 ± 2.4	3.2 ± 0.4
Py-RGO/PI (3:97)	384.6 ± 11.9	49.2 ± 2.3	3.6 ± 0.1
Py-RGO/PI (5:95)	329.9 ± 17.1	44.9 ± 0.6	2.7 ± 0.6

능인장시험기로 기능화된 그래핀의 함량에 따른 복합재료의 기계적 성질을 평가하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

기계적 성질의 분석결과는 그래핀의 표면 화학적 구조

와 함량에 따라 구분하여 해석할 수 있다. P-RGO/PI, AP-RGO/PI 그리고 Py-RGO/PI 복합재는 모두 순수한 PI보다 높은 인장 강도(tensile strength)와 인장 탄성률(tensile modulus)을 보였으며, 이는 충전제의 강화에 의한 기계적 성질의 향상을 의미한다. 복합재료의 인장 강도와 인장 탄성률은 환원 그래핀의 함량이 증가함에 따라 개선되지만 환원 그래핀의 표면이 페닐, 아미노페닐, 피리딘으로 개질됨에 따른 화학적·구조적 상이성으로 기계적 성질 향상에 큰 차이를 보였다.

1 wt%의 P-RGO를 함유한 P-RGO/PI 복합재의 인장 강도와 인장 탄성률은 순수한 PI 대비 약 69과 40% 증가하였으나, 제조된 복합재료 중 증가율이 가장 작았다[24]. P-RGO 평면 시트 간의 넓은 표면적은 큰 반데르발스 힘과 파이-파이 상호작용을 일으켜 고분자와의 원천적인 비상용성을 가진다. 따라서 P-RGO/PI 복합재의 물성은 P-RGO의 응집 및 적층에 의해 제한된다. 응집된 P-RGO의 물리·화학적 성질은 상대적으로 낮은 비표면적을 가진 흑연과 유사하게 되기 때문에 그 특성이 현저하게 감소하게 된다.

3 wt%의 AP-RGO를 갖는 AP-RGO/PI 복합재의 인장 강도는 순수한 PI와 비교하여 126.5에서 261.1 MPa까지 107% 증가하였다[24]. 또한 AP-RGO/PI 복합재의 인장 탄성률은 6.2에서 9.4 GPa로 증가하였으며, 이는 PI에 비해 약 52% 증가한 수치이다. 이러한 탁월한 기계적 성질은 AP-RGO와 PI 기지재 사이의 강한 계면 접착력 및 우수한 상용성에 기인한다. AP-RGO 표면상의 아미노페닐 작용기는 방향족 무수물과 반응하여 PI의 전구체인 폴리(아미산)(poly(amic acid); PAA) 형성 시 그래핀과 PAA 사이에 강한 화학결합을 일으킬 수 있다. 그러나 충전제의 함량이 증가함에 따라 발생하는 응집 현상과 더불어 AP-RGO가 PI 중합 반응에 참여함에 따른 분자량 조절의 어려움으로 AP-RGO/PI 복합재의 보강효과가 제한된다.

반면 Py-RGO 표면에 존재하는 피리딘 작용기는 PI와 수소결합을 형성하여 충전제와 기지재의 상분리 없이 균질 혼합을 촉진시킬 수 있다. 이에 따라 Py-RGO/PI 복합재의 인장 강도와 인장 탄성률은 순수한 PI 대비 126.5에서 488 MPa, 6.2에서 62.8 GPa로 각각 286%, 90% 증가하여 기계적

성질이 가장 크게 향상되었다[25]. Py-RGO는 AP-RGO와 비교하여 고분자와 직접적인 화학결합을 하진 않으나 수소결합을 통한 높은 계면 친화성과 분산성이 개선되어 기계적 성질이 대폭 증가하였다.

3.2 삼성분계 PI 복합재료

전술한 바와 같이 복합재료에서 충전제의 보강효과는 충전제의 분산성 및 기지재와의 계면특성과 관련된 힘의 효율적인 전달에 의해 결정된다. 기능화된 그래핀은 하중 전달에 유리한 고분자와의 강한 화학결합을 형성하지만, 기능화된 그래핀을 이용한 많은 복합재료는 인장 시 파단점에서의 연신율(elongation)을 감소시켜 취성 파괴(brittle fracture)거동을 보인다. 특히 중합체 사슬에 공유결합된 그래핀은 계면 중합체 고분자 사슬의 움직임을 제한한다.

최근 중형비가 큰 나노물질은 2차 충전제로서 혼합하여 그래핀 기반 고분자 복합재료의 보강효율을 효과적으로 향상시킨 보고가 있다[26]. 상이한 구조의 탄소 충전제들을 이용하여 고성능 소재를 얻기 위해서는 각 재료의 형태, 함량, 표면특성 및 구조의 연속성과 같은 중요한 이슈들이 함께 고려되어야 한다.

다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotube; MWCNT)의 표면을 피리딘 유도체로 기능화한 뒤 Py-RGO/PI 복합재에 혼합하였다. 총 충전제의 고정된 함량(1 wt%)에 대하여 Py-RGO와 Py-MWNT의 비율을 조절함으로써 복합재료 내에서 이들의 상승효과를 조사하였다. 각 시스템의 기계적 성질은 Table 2에 나열하였다.

삼성분계 Py-RGO/Py-MWNT/PI 복합재는 개별 Py-RGO 또는 Py-MWNT 시스템을 가진 PI 복합재와 비교하여 인장 특성에서 상당한 증가를 보였다. Py-RGO/Py-MWNT/PI 복합재의 인장 강도 및 인장 탄성률은 초기 PI의 특성보다 3~4배 이상 높았다[27]. 특히 Py-RGO와 Py-MWNT의 조성비가 9 대 1 일 때, 삼성분계 복합재료는 다른 PI 복합재료에 비해 월등히 높은 연성 거동을 보였다. 이때 Py-RGO/Py-MWNT/PI 복합재의 인성(toughness) 값은 평균 29.7 MJ m⁻³을 나타내었다.

삼성분계 Py-RGO/Py-MWNT/PI 복합재 시스템의 기계

Table 2. Mechanical properties of the Ternary PI composites [27]

Sample code	Tensile strength (MPa)	Tensile modulus (GPa)	Elongation at break (%)	Toughness (MJ m ⁻³)
Pristine PI	181.1 ± 9.1	7.7 ± 0.5	7.7 ± 1.1	9.9 ± 2.9
Py-RGO/PI (1:99)	388.0 ± 36.8	19.4 ± 0.4	3.9 ± 0.5	14.4 ± 2.8
Py-MWNT/PI (1:99)	293.8 ± 12.6	18.8 ± 1.1	3.6 ± 0.4	9.1 ± 0.9
Py-RGO/Py-MWNT/PI (0.9:0.1:99)	581.1 ± 72.4	31.7 ± 0.8	7.8 ± 1.2	29.7 ± 2.1
Py-RGO/Py-MWNT/PI (0.5:0.5:99)	411.2 ± 13.5	31.1 ± 0.7	3.5 ± 0.5	16.7 ± 1.4
Py-RGO/Py-MWNT/PI (0.1:0.9:99)	297.5 ± 7.2	18.5 ± 0.7	2.9 ± 0.4	7.5 ± 0.6

적 성질 상승효과는 다음의 몇 가지 요소에 기인한다. 탄소 충전제 표면의 수산기, 카르복실산기 및 피리딘 유도체와 같은 화학적 작용기는 수소결합을 통해 PI 기지재와 강한 다중 상호작용을 제공한다. 그리고 Py-MWNT는 다중 층 구조의 Py-RGO 시트 사이에 침투하여 Py-RGO의 응집 또는 적층을 억제시켜 응집된 충전제가 유발하는 PI 복합재의 하중 전달 능력 감소를 완화시킨다. 또한 Py-MWNT는 그래핀 충전된 PI 복합재의 상호 연결된 네트워크 구조의 형성과 기계적으로 서로 맞물린 구조(interlocked structure)는 인장 응력에 의한 미끄러짐을 방지하여 최종적으로 삼 성분계 복합재료의 인장 강도와 인장 탄성률의 향상과 더불어 파단 연신율을 약화시키지 않음으로써 고인성화를 가능케 했다. 결과적으로 탄소 충전제의 분산과 고분자 기지재와의 계면 접착이 복합재료의 기계적 특성을 결정하는데 중요한 요소임을 알 수 있다.

4. 요약

그래핀의 표면을 화학적으로 개질하는 연구는 재료과학 분야에서 활발히 연구되고 있는 분야로 그래핀의 분산성과 상용성 향상을 도모한다. 그래핀의 공유 화학작용으로 부착된 다양한 기능성 유도체는 고분자 기지의 유용한 작용기와 반응성 짝을 이룰 수 있으며 복합재료의 강도, 탄성률 등과 같은 구조 물성에서 상당한 긍정적인 효과를 구현한다. 그러나 이러한 그래핀 표면개질에도 불구하고 복합재료 내에서 일부 응집되는 현상이 존재하게 되는데, 이로 인해 복합재료 물성 극대화에 제약을 받는다. 본 글에서는 그래핀/고분자의 계면을 효과적으로 조정하고 그래핀의 고유한 특성을 최대한 발휘할 수 있는 그래핀 기능화 방법에 대해 설명하였다. 또한 2차 충전제에 의한 3차원 네트워크 구조 형성이 충전제의 분산성 향상과 효율적인 힘의 전달을 유도하여 복합재료의 고인성화에 매우 효과적인 방안을 제시하였다.

후 기

본 연구는 2017년도 한국과학기술연구원(KIST)의 개방형 연구 프로그램(ORP program)(2E27243), 2017년도 과학기술정보통신부 한국연구재단-나노·소재기술개발사업의 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- Choe, C.R., "Nanocarbon Polymer Composites," *Composites Research*, Vol. 26, 2013, pp. 147-154.
- Vilatela, J.J., and Eder, D., "Nanocarbon Composites and Hybrids in Sustainability: A Review," *ChemSusChem*, Vol. 5, 2012, pp. 456-478.
- Winey, K.I., and Vaia, R.A., "Polymer Nanocomposites," *MRS Bulletin*, Vol. 32, 2007, pp. 314-322.
- Jia, X., Zhang, Q., Zhao, M.-Q., Xu, G.-H., Huang, J.-Q., Quan, W., Lu, Y., and Wei, F., "Dramatic Enhancements in Toughness of Polyimide Nanocomposite via Long-CNT-induced Long Range Creep," *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 22, 2012, pp. 7050-7056.
- Seo, K., Seo, J., Nam, K.-H., and Han, H., "Polybenzimidazole/Inorganic Composite Membrane with Advanced Performance for High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells," *Polymer Composites*, Vol. 38, 2017, pp. 87-95.
- Papageorgiou, D.G., Ian A. Kinloch, I.A., and Young, R.J., "Mechanical Properties of Graphene and Graphene-based Nanocomposites," *Progress in Materials Science*, Vol. 90, 2017, pp.75-127.
- Liaw, D.-J., Wang, K.-L., Huang, Y.-C., Lee, K.-R., Lai, J.-Y., and Ha, C.-S., "Advanced Polyimide Materials: Synthesis, Physical Properties and Applications," *Progress in Polymer Science*, Vol. 37, 2012, pp. 907-974.
- Nam, K.-H., Kim, H., Choi, H.K., Yeo, H., Goh, M., Yu, J., Hahn, J.R., Han, H., Ku, B.-C., and You, N.-H., "Thermomechanical and Optical Properties of Molecularly Controlled Polyimides Derived from Ester Derivatives," *Polymer*, Vol. 108, 2017, pp. 502-512.
- Takizawa, K., Wakita, J., Sekiguchi, K., and Ando, S., "Variations in Aggregation Structures and Fluorescence Properties of a Semialiphatic Fluorinated Polyimide Induced by Very High Pressure," *Macromolecules*, Vol. 45, 2012, pp. 4764-4771.
- Park, O.-K., Hwang, J.-Y., Goh, M., Lee, J.H., Ku, B.-C., and You, N.-H., "Mechanically Strong and Multifunctional Polyimide Nanocomposites Using Aminophenyl Functionalized Graphene Nanosheets," *Macromolecules*, Vol. 46, 2013, pp. 3505-3511.
- Jin, F.-L., and Park, S.-J., "A Review of the Preparation and Properties of Carbon Nanotubes-reinforced Polymer Composites," *Carbon Letters*, Vol. 12, 2011, pp. 57-69.
- Ku, B.-C., Kim, D.W., Lee, J.S., Blumstein, A., Kumar, J., and Samuelson, L.A., "Synthesis and Properties of Water Soluble Single-walled Carbon Nanotube Graft Ionic Poly-acetylene Nanocomposites," *Polymer Composites*, Vol. 30, 2009, pp. 1817-824.
- Dreyer, D.R., Park, S., Bielawsk, C.W., and Ruoff, R.S., "The Chemistry of Graphene Oxide," *Chemical Society Reviews*, Vol. 39, 2010, pp. 228-240.
- Novoselov, K.S., Fal'Ko, V.I., Colombo, L., Gellert, P.R., Schwab, M.G., and Kim, K., "A Roadmap for Graphene," *Nature*, Vol. 490, 2012, pp. 192-200.
- Stankovich, S., Dikin, D.A., Dommentt, G.H.B., Kohlhaas, K.M., Zimney, E.J., Stach, E.A., Piner, R.D., Nguyen, S.T., and Ruoff, R.S., "Graphene-based Composite Materials," *Nature*, Vol. 442, 2006, 282-286.
- Rafiee, M.A., Rafiee, J., Wang, Z., Song, H., Yu, Z.-Z., and Koratkar, N., "Enhanced Mechanical Properties of Nanocomposites at Low Graphene Content," *ACS Nano*, Vol. 3, 2009, pp. 3884-3890.

17. Luong, N.D., Hippi, U., Korhonen, J.T., Soininen, A.J., Ruokolainen, J., Johansson, L.-S., Nam, J.-D., Sinh, L.H., and Seppala, J., "Enhanced Mechanical and Electrical Properties of Polyimide Film by Graphene Sheets via In Situ Polymerization," *Polymer*, Vol. 52, 2011, 5237-5242.
18. Cao, L., Sun, Q., Wang, H., Zhang, X., and Shi, H., "Enhanced Stress Transfer and Thermal Properties of Polyimide Composites with Covalent Functionalized Reduced Graphene Oxide," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 68, 2015, pp. 140-148.
19. Park, O.-K., Kim, S.-G., You, N.-H., Ku, B.-C., Hui, D., Lee, J.H., "Synthesis and Properties of Iodo Functionalized Graphene Oxide/Polyimide Nanocomposites," *Composites Part B: Engineering*, Vol. 56, 2014, pp. 365-371.
20. Pham, V.H., Cuong, T.V., Nguyen-Phan, T.-D., Pham, H.D., Kim, E.J., Hur, S.H., Shin, E.W., Kim, S., and Chung, S.C., "One-step Synthesis of Superior Dispersion of Chemically Converted Graphene in Organic Solvents," *Chemical Communication*, Vol. 46, 2010, pp. 4375-4377.
21. Tang, L.-C., Wan, Y.-J., Yan, D., Pei, Y.-B., Zhao, L., Li, Y.-B., Wu, L.-B., Jiang, J.-X., and Lai, G.-Q., "The Effect of Graphene Dispersion on the Mechanical Properties of Graphene/Epoxy Composites," *Carbon*, Vol. 60, 2013, pp. 16-27.
22. Huang, N.-J., Zang, J., Zhang, G.-D., Guan, L.-Z., Li, S.-N., Zhao, L., and Tang, L.-C., "Efficient Interfacial Interaction for Improving Mechanical Properties of Polydimethylsiloxane Nanocomposites Filled with Low Content of Graphene Oxide Nanoribbons," *RSC Advances*, Vol. 7, 2017, pp. 22045-22053.
23. Kuilla, T., Bhadra, S., Yao, D., Kim, N.H., Bose, S., and Lee, J.H., "Recent Advances in Graphene Based Polymer Composites," *Progress in Polymer Science*, Vol. 35, 2010, pp. 1350-1375.
24. Lim, J., Yeo, H., Goh, M., Ku, B.-C., Kim, S.G., Lee, H.S., Park, B., and You, N.-H., "Grafting of Polyimide onto Chemically-functionalized Graphene Nanosheets for Mechanically-strong Barrier Membranes," *Chemistry of Materials*, Vol. 27, 2015, pp. 2040-2047.
25. Lim, J., Yeo, H., Kim, S.G., Park, O.-K., Yu, J., Hwang, J.Y., Goh, M., Ku, B.-C., Lee, H.S., and You, N.-H., "Pyridine-functionalized Graphene/Polyimide Nanocomposites; Mechanical, Gas Barrier, and Catalytic Effects," *Composites Part B: Engineering*, Vol. 114, 2017, pp. 280-288.
26. Yang, S.-Y., Lin, W.-N., Huang, Y.-L., Tien, H.-W., Wang, J.-Y., Ma, C.-C.M., Li, S.-M., and Wang, Y.-S., "Synergetic Effects of Graphene Platelets and Carbon Nanotubes on the Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Composites," *Carbon*, Vol. 49, 2011, pp. 793-803.
27. Nam, K.-H., Yu, J., You, N.-H., Han, H., and Ku, B.-C., "Synergistic Toughening of Polymer Nanocomposites by Hydrogen-bond Assisted Three-dimensional Network of Functionalized Graphene Oxide and Carbon Nanotubes," *Composites Science and Technology*, Vol. 149, 2017, pp. 228-234.