Composites de poli-(tereftalato de etilen glicol), PET, con óxido de grafeno reducido, rGO

Carlos A. Guerrero Salazar, Paloma B. Jiménez Vara, Virgilio A. González González, Tania E. Guerrero Salas

Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Nuevo León, México carlos.guerreros@uanl.mx

RESUMEN

Se utilizó grafeno como refuerzo del poli-(tereftalato de etilen glicol). Para la síntesis del grafeno se oxidó el grafito, se exfolió por ultrasonido y se redujo químicamente. Los composites de PET se obtuvieron mediante mezclado en fundido, explorándose también el efecto de un agente compatibilizante. Los resultados muestran un incremento en el módulo elástico a altas temperaturas para concentraciones de 5% de rGO. Con compatibilizante, se encuentra que la muestra con 0.1% de rGO y 5% de compatibilizante es la que tiene mejor comportamiento, ya que el módulo se mantiene a niveles elevados, aún a altas temperaturas.

PALABRAS CLAVE

Grafeno, óxido de grafeno, PET, composite.

ABSTRACT

Graphene was used to reinforce a matrix of poly-(ethylene terephtalate). Graphene synthesis took place through oxidation of graphite, exfoliation by ultrasound and chemical reduction. PET composites were obtained by melt mixing, exploring also the effect of a compatibilizing agent. The results show an increase in the elastic modulus to high temperatures for concentrations of 5% of the rGO. When the compatibilizing agent is used, the sample with 0.1% of rGO and 5% compatibilizing has a better performance, since the modulus is maintained at high levels, even at high temperatures.

KEYWORDS

Graphene, graphene oxide, PET, polymer composite.

INTRODUCCIÓN

Un material compuesto o simplemente "composite", consiste en la unión física de dos o más materiales que tienen propiedades físicas y químicas diferentes, pero al combinarlos, producen un nuevo material con características muy diferentes a las que poseen los originales. La estructura y morfología de un composite está formada principalmente por una fase matriz y al menos otra fase dispersa en aquella, la cual se considera como refuerzo o carga. El material empleado como matriz puede ser un polímero, un metal o un cerámico y la fase dispersa puede estar en forma de partículas, fibras, hojuelas, etc. Generalmente, los composites se diseñan para mejorar las propiedades mecánicas de la matriz²⁻⁶ o para mejorar

alguna propiedad funcional de la misma, como las eléctricas, optoelectrónicas, barrera a la humedad o a los gases, entre otras.⁷⁻¹⁰

Si la matriz de un composite es un polímero, entonces se puede decir que un polímero "reforzado" consiste en una matriz polimérica y un refuerzo relativamente rígido, el cual provoca cambios dramáticos en el módulo elástico o en el esfuerzo, dada una deformación sobre el polímero puro. Uno de los refuerzos más utilizados en la actualidad en la preparación de composites con matriz polimérica es el carbono y sus alótropos, vg., fibras, nanotubos, grafeno, óxido de grafeno (GO), óxido de grafeno reducido (rGO), puntos cuánticos de carbono. 11-16 Se prefiere el uso de estos refuerzos por su tamaño a escala nanométrica, ya que los refuerzos tradicionales, de tamaño del orden de micras, requieren de una concentración mucho mayor para obtener una mejora modesta en las propiedades mecánicas, causando además problemas de flujo durante su procesamiento, así como en el peso final del producto.

El poli-(tereftalato de etilen glicol), PET, se caracteriza por ser un material polar, con gran estabilidad dimensional, rigidez, buenas propiedades barrera y resistencia química, térmica y a la abrasión. Es un termoplástico de ingeniería altamente versátil que cubre una amplia gama de aplicaciones, usándose extensivamente en la industria del empaque flexible, en la de fabricación de botellas, y en la fabricación de fibras, pudiéndose procesar mediante extrusión e inyección, aunque su transformación es compleja a causa de su tendencia a absorber agua y a sufrir procesos de hidrólisis. El PET es un plástico de bajo costo y alto desempeño, que se usa ampliamente en mezclas, composites y nanocomposites, con la intención de mejorar sus propiedades físicas y de impartirle nuevas propiedades.¹⁷⁻¹⁹

El grafeno es un material a escala nanométrica que ha llamado mucho la atención últimamente debido a sus remarcables propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas. Conformado por una monocapa de átomos de carbono estrechamente empaquetados figura 1.a, el grafeno forma una red 2D que se asemeja a un panal de abejas. Es el componente estructural básico de todos los demás elementos grafíticos; cuando es envuelto en 0D forma los fullerenos (figura 1.b); cuando se enrolla forma los nanotubos 1D (figura 1.c) y cuando está en capas apiladas en 3D forma el grafito (figura 1.d).

Composites poliméricos basados en nanorefuerzos son capaces de mejorar el desempeño de la matriz con cantidades relativamente pequeñas del mismo. Recientemente, el grafeno como tal, o el óxido de grafeno, se han usado con éxito como nanorefuerzos de polímeros. 20-22 Lograr una dispersión homogénea de las láminas de grafeno u óxido de grafeno, en polímeros polares, como el poli-(metacrilato de metilo), (PMMA), poli-(acrilo-nitrilo), PAN, poli-(óxido de etileno), PEO, poli-(tereftalato de etilen glicol), PET, se ha transformado en un área de oportunidad.

Teniendo en mente lo anterior, en este trabajo se describe la incorporación de concentraciones de óxido de grafeno reducido (rGO) menores al 1% en peso en una matriz de poli-(tereftalato de etilen glicol), mediante la técnica de mezclado en fundido, con la intención de mejorar las propiedades mecánicas del PET. Se explora la posibilidad de mejorar la dispersión del refuerzo, utilizando como agente de acoplamiento un ionómero de poliéster.

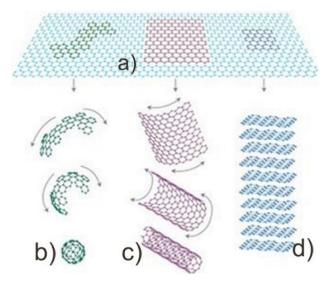


Fig. 1. Grafeno y otras formas grafíticas. 12

EXPERIMENTACIÓN

Materiales utilizados

El PET seleccionado en este trabajo proviene de DAK Americas LLC, en forma granular y grado botella. Para la obtención del rGO se usó grafito en polvo con un tamaño de partícula del orden de 20 μm. Este material se oxidó con permanganato de potasio (KMnO₄), nitrato de sodio (NaNO₃), ácido sulfúrico (H₂SO₄) al 98%, peróxido de hidrógeno (H₂O₂) e hidróxido de sodio (NaOH). Todos los reactivos provienen de Sigma Aldrich, son grado reactivo y se usaron como se recibieron. Después de la oxidación, el GO se redujo usando hidrosulfito de sodio (Na₂S₂O₄) como agente reductor. En parte de la experimentación se usó como agente de acoplamiento un ionómero de poliéster (Polyester sulfonic acid, Eastman AQ38).

Obtención del Grafeno

La producción del grafeno por reducción química del óxido de grafeno (rGO), envuelve tres pasos generales, figura 2; el primero es la oxidación del grafito, la cual se realizó siguiendo el método de Hummers.^{23, 24}



Fig. 2. Obtención del rGO mediante reducción química.

Dado que el óxido de grafito es un material hidrofilico, se puede disolver fácilmente en agua, por lo que su posterior exfoliación en capas individuales es relativamente sencilla al someter la solución acuosa a ultrasonido. De esta manera, el óxido de grafito obtenido en este trabajo se disuelve en agua destilada y se somete a ultrasonido por 15 min, formándose una suspensión coloidal, la cual se centrifuga a temperatura ambiente por 30 min a 4,000 RPM. La solución remanente es la que contiene las láminas exfoliadas de óxido de grafito, denominadas óxido de grafeno. Este material se seca en un horno al vacío por 2 h a 80°C.

El GO seco se sumerge durante 15 min en la solución reductora, esta última formada por 100 ml de agua destilada, 5g de NaOH y 1.25g de Na₂S2O₄, a 60°C. Después de la reacción de reducción, el rGO se lava con agua destilada para eliminar residuos de la solución reductora y se seca durante 3 horas en un horno al vacío a 80°C. Una vez lavado y secado, el rGO se pulveriza en un mortero convencional, quedando el polvo listo para usarse en la preparación de los composites mediante la técnica de mezclado en fundido.

Para mejorar la interacción entre el rGO y la matriz polimérica de PET, se realizó un segundo set experimental, en donde antes de reducir al GO se combinó con un agente de acoplamiento, siendo éste un ionómero de poliéster (PETi). El PETi se disuelve en agua destilada a 80°C y se agita hasta obtener una solución homogénea. A su vez, la solución acuosa de GO que se obtiene después del ultrasonido se añade gota a gota a la solución de PETi, sin dejar de agitar magnéticamente. Cuando se tenga una solución homogénea, ésta se somete a ultrasonido por 30 min a temperatura ambiente, para después proceder a secar en un horno al vacío a 80°C. Las películas de GO-PETi así obtenidas se reducen siguiendo el procedimiento explicado líneas arriba.

Composites PET-rGO

Los nanocomposites poliméricos se fabricaron empleando la técnica de mezclado intensivo en fundido, para lo cual se usó un mezclador C.W. Brabender de doble husillo. La cámara del mezclador se calienta a 260°C, usando atmósfera de nitrógeno, y se ponen a girar los rotores a 50 RPM. El PET, previamente secado, se añade en forma gradual a la cámara de mezclado cuando ésta alcanza la temperatura deseada; al alimentarse todo el plástico, se incrementa la velocidad de los rotores a 100 RPM. Después de 5 minutos bajo esas condiciones, se alimenta el rGO y se deja funcionando el sistema otros 5 min. Al final de esta etapa, el material se retira de la cámara de mezclado y se enfría, quedando listo para su caracterización.

rabia i. Composites r	E1-rGO Tabricados por	mezciado intensivo.
Muestra	PFT (ø)	rGO wt%)

Muestra	PET (g)	rGO wt%)	PETi (wt%)
M0	28.00	0	0
M1	27.86	0.1	0
M5	27.86	0.5	0
M12	27.41	0.1	2
M15	26.57	0.1	5
M55	26.46	0.5	5

La tabla I muestra la composición de los diferentes composites obtenidos, siendo la muestra M0 la muestra de referencia, representando al polímero puro.

CARACTERIZACIÓN

El óxido de grafeno reducido se caracterizó mediante la técnica de difracción de rayos X (difractómetro X'Pert Pro) con fuente de radiación $CuK\alpha$ (λ =0.15418 nm). El voltaje usado fue de 50 KV, a una velocidad de 0.5°min¹ y con un ángulo de barrido, 2 θ , de 1 a 40°. Una muestra de rGO pulverizado se disolvió en etanol y se sometió a ultrasonido. Gotas de esta solución fueron analizadas por microscopia electrónica de transmisión (JEOL, JEM-2100F) a un voltaje de aceleración de 200 KV.

Para los composites, se evaluaron sus propiedades viscoelásticas midiendo la viscosidad compleja de las muestras fluidas, para lo cual se usó un reómetro rotacional de placas paralelas (Bohlin Gemini 200, Malvern Instruments, England). Las pruebas fueron isotérmicas (260°C) y de tipo oscilatorio, en un rango de frecuencias de 0.1 a 100 rad/s. Todas las pruebas se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno. Se analizaron también muestras sólidas, para lo cual se usó un analizador mecánico dinámico (Perkin Elmer DMA 8000) en modo tensión; se evaluaron los módulos y la Tan δ en función de la temperatura, en un intervalo de 25°C a 200°C, con una frecuencia constante de 1 Hz.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN Difracción de rayos X (XRD)

La figura 3 muestra los difractogramas obtenidos para el grafito puro y para el rGO sintetizado. En el primer caso, es notorio un intenso pico en un ángulo de 26.38°, el cuál es característico del grafito puro.²⁵ Sin embargo, para el rGO no se aprecia ningún pico en el difractograma. Esto se puede atribuir a la pérdida del orden que poseen las láminas antes de la exfoliación, por lo que se infiere que la

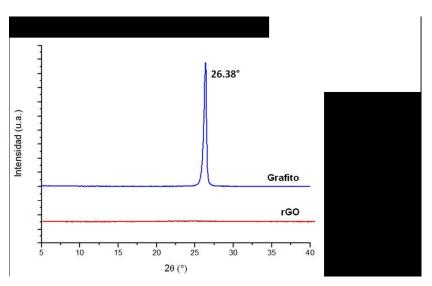
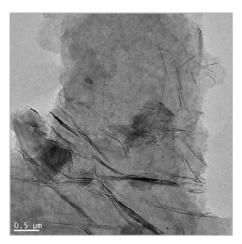


Fig. 3. Difractogramas de rayos x para el grafito puro y para el rGO.

diferencia entre los dos difractogramas se debe a que el grafito fue exfoliado en mono o multiláminas de grafeno. Estos datos están en concordancia con resultados reportados previamente en otros trabajos.^{25,26}

Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

Las imágenes de TEM de la figura 4 corresponden al rGO sintetizado. En ellas se puede observar una morfología de lo que asemejan láminas de grafeno corrugadas, las cuales han sido reportadas previamente en la literatura.²⁶



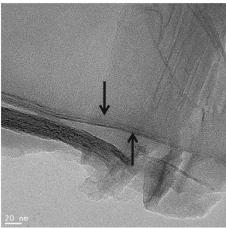


Fig. 4. Imágenes de óxido de grafeno reducido a diferentes magnificaciones.

En la misma figura, además de observar lo que parecieran láminas apiladas (indicadas con las flechas), es posible notar regiones con diferente tonalidad de grises, que indicarían zonas de diferente densidad, lo cual es indicativo de una exfoliación con respecto a la estructura original del grafito, corroborando lo que indican los resultados de XRD ya discutidos.

Composites PET-rGO

Propiedades reológicas dinámicas

Viscosidad dinámica (η')

Las muestras analizadas en estado fundido se sometieron a un esfuerzo de corte oscilatorio a una temperatura uniforme de 260°C, variando la frecuencia angular en un rango de 0.1 a 100 rad/s. La variable medida fue la viscosidad dinámica (η') .

En principio, podría esperarse que las láminas de rGO dispersas en la matriz de PET, afectarán sus propiedades reológicas, restringiendo el movimiento de las cadenas del polímero, y por ende, aumentando su viscosidad.

En la figura 5.a se puede apreciar el comportamiento de flujo de las muestras M0, M1 y M5, mientras que en la figura 5.b se muestran aquellas que tienen agente de acoplamiento.

Como se esperaba, la viscosidad dinámica de las muestras con rGO, figura 5.a, es mucho mayor que la del PET virgen, sobre todo a altas frecuencias; a mayor contenido de refuerzo, mayor la viscosidad. Para el rango de frecuencias

analizado, se puede decir que la viscosidad dinámica del composite permanece invariante con la frecuencia, aunque ya se aprecia la caída característica de esta propiedad para frecuencias arriba de 100 rad/s.

Los composites con compatibilizante muestran un comportamiento ligeramente diferente, figura 5.b; para M12, es muy poca la cantidad de compatibilizante utilizado, por lo que su comportamiento es bastante similar a las muestras sin PETi. Por el otro lado, con porcentajes altos de rGO y PETi se obtiene una curva de viscosidad con valores mayores a los obtenidos en todas las otras muestras, incluido el PET virgen; esto se debe probablemente a una mayor interacción entre la matriz y el refuerzo, producto de una buena actuación del agente compatibilizante. En la muestra M15, el PETi también funciona de una manera adecuada, sobre todo a altas frecuencias (>5 rad/s), ya que la viscosidad del composite es mayor que la del PET puro, aunque lejos de los valores obtenidos para las otras muestras con PETi. En el caso de la muestra M15, los valores no tan grandes de la viscosidad se deben probablemente a la baja cantidad de rGO.

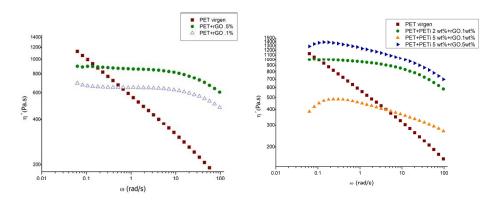


Fig. 5. Viscosidad dinámica para los composites de (a) PET/rGO y (b) PET/rGO- PETi.

De estos ensayos se puede concluir que, en el rango de frecuencias analizadas, el compatibilizante funciona bastante bien, sobre todo a altas concentraciones de rGO.

Módulo elástico (E')

Los composites en estado sólido fueron sometidos a una carga de tensión, a una frecuencia constante de 1 Hz y en un rango de temperaturas de 25°C a 200°C. La figura 6 muestra los resultados del módulo elástico (E') para los composites sin agente de acoplamiento. En ella se ve claramente que no hay cambio significativo para concentraciones bajas de rGO, pero para las muestras con 5% de rGO, el módulo se incrementa a altas temperaturas, pasando de 5 MPa para el material virgen hasta 40 MPa para el composite. Lo anterior puede considerarse como un indicio de que existe una interacción importante entre el refuerzo y el polímero, reduciendo el primero la movilidad de las cadenas de la matriz. Este comportamiento nos induce a pensar que el composite M5 presenta una mejora en las propiedades mecánicas, con respecto al PET virgen.

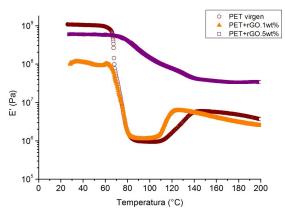


Fig. 6. Módulo elástico en función de la temperatura para las muestras con una concentración en peso de rGO de 0.1 y 0.5%

Los resultados de las muestras con compatibilizante se presentan en la figura 7, encontrándose que el composite M15 es quien tuvo un mejor comportamiento, ya que el módulo se mantiene a niveles elevados, aún a altas temperaturas, alcanzando valores del orden de 90 MPa. El aumento del módulo puede deberse a que las láminas de grafeno se anclan a las cadenas del ionómero, las cuales a su vez interaccionan con el PET mediante fuerzas de Van der Walls o puentes de hidrógeno. Se puede concluir que el compatibilizante tiene un efecto favorable en el composite, permitiendo disminuir el porcentaje de refuerzo a 0.1%.

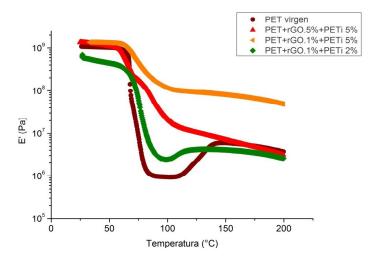


Fig. 7. Módulo elástico en función de la temperatura para las muestras con compatibilizante.

tan δ

La razón entre el módulo viscoso y el módulo elástico se conoce como tangente de pérdida o tangente delta (tan δ = E"/E') y nos representa la relación entre la energía disipada por el material y la energía almacenada. La figura 8 muestra la variación de este parámetro con la temperatura para los composites sin compatibilizante.

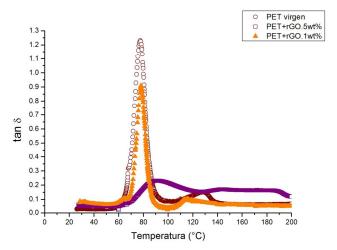


Fig. 8. Mediciones de tan δ para los composites con 0.1 y 0.5 % en peso de rGO.

Se puede apreciar un pico bien definido, correspondiendo éste a la temperatura de transición vítrea, el cual se desplaza ligeramente hacia la derecha, localizándose a 77.4°C para el PET virgen y a 78°C y 91°C para el composite con 1% y 5% de rGO, respectivamente. Esto significa que se requiere más energía para incrementar la movilidad molecular, la cual se ve restringida por la adición del rGO, quien hace que disminuya el volumen libre molecular. La disminución en la magnitud del pico, evidencia que la adición de rGO provoca que la parte elástica predomine sobre la parte viscosa.

Si analizamos ahora los resultados de las muestras con compatibilizante, figura 9, vemos que el corrimiento hacia la derecha del pico se vuelve a repetir, siendo más importante para la muestra M55, lo cual era de esperarse, ya que ahora el PETi y el rGO obstaculizan en mayor grado el libre movimiento molecular.

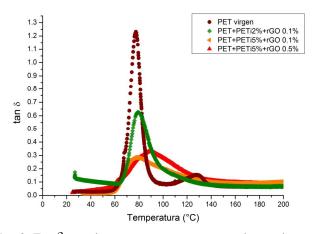


Fig. 9. Tan δ para los composites con agente de acoplamiento.

En lo que respecta a la muestra M15, el corrimiento del pico es casi nulo, pasando de 77.4 °C a 78.5 °C, sin embargo, la magnitud de la tan δ cae significtivamente, pasando de 1.24 para el PET virgen a 0.3 para la muestra M15. Este composite fue el que tuvo un mejor comportamiento desde el punto de vista módulo elástico (magnitud y estabilidad), lo cual se corrobora con estos resultados de tan δ .

CONCLUSIONES

- La viscosidad dinámica del PET reforzado con rGO es mucho mayor que la del PET virgen, sobre todo a altas frecuencias; a mayor contenido de refuerzo, mayor la viscosidad. Para el rango de frecuencias analizado, se puede decir que la viscosidad dinámica de los composites permanece invariante con la frecuencia, aunque ya se aprecia la caída característica de esta propiedad para frecuencias arriba de 100 rad/s; para los composites con compatibilizante, éste parece funcionar adecuadamente, sobre todo a altas concentraciones de rGO.
- Para concentraciones bajas de rGO, el módulo elástico del material reforzado no se ve afectado; sin embargo para las muestras con 5% de rGO, el módulo elástico se incrementa a altas temperaturas, pasando de 5 MPa para el material virgen hasta 40 MPa para el composite. Cuando a este se añade el compatibilizante se encuentra que la muestra M15 es la que tuvo un mejor comportamiento, ya que el módulo se mantiene a niveles elevados, aún a altas temperaturas, alcanzando valores del orden de 90 MPa. Se puede concluir que el compatibilizante tiene un efecto favorable en el composite, permitiendo incrementos importantes en el módulo elástico, disminuyendo el porcentaje de refuerzo hasta un 0.1% en peso.

AGRADECIMIENTOS

A l'École Polytechnique de Montréal y a los profesores Pierre Carreau y Abdelah Ajji por su apoyo en el uso de las instalaciones, así como el tiempo, dedicación y consejos brindados durante la estancia de uno de los autores en la citada Institución. Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico brindado para la consecución de este trabajo.

REFERENCIAS

- 1. Deborah D. L. Chung, Composite Materials. Science and Applications. 2nd Ed., Springer Verlag, London (2010).
- 2. T. Varela González, C. Guerrero Salazar, J. Rivera de la Rosa, V. González González, Nylon 6-organoclay nanocomposites by extrusion, J. Appl. Polym. Sci., 108 (2008) 2923-2933.
- 3. Mayra Llamas Hernández, Carlos Guerrero Salazar, Edgar Reyes Melo, Juan F. Luna Martínez, Comportamiento elástico y morfológico de compuestos polipropileno-grafeno, Ingenierías Vol XVIII, No 68 (2015) 32-40.
- Suel E. Vidotti, Anne C. Chinellato, Guo-Hua Hu, Luiz A. Pessan, Preparation
 of Poly(ethylene terephthalate)-Organoclay Nano-composites Using a
 Polyester Ionomer as a Compatibilizer, Journal of Polymer Science: Part B:
 Polymer Physics 45 (2007) 3084–3091.
- 5. Xin Zhao, Qinghua Zhang, Dajun Chen, Ping Lu, Enhanced Mechanical Properties of Graphene-Based Poly(vinyl alcohol) Composites, Macromolecules 2010, 43, 2357–2363.
- 6. Dimitrios G. Papageorgiou, Ian A. Kinloch, Robert J. Young, Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites, Progress in Materials Science 90 (2017) 75–127.

- 7. C. Guerrero, C. Alemán, R. Garza, Conductive Polymer Composites; Journal of Polymer Engineering, (1997) Vol 17, No 2, p. 95-110.
- 8. Maziyar Sabet, Hassan Soleimani, Mechanical and electrical properties of low density polyethylene filled with carbon nanotubes 2014 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 64 012001.
- 9. E. V. Kuvardina, L. A. Novokshonova, S. M. Lomakin, S. A. Timan, I. A. Tchmutin, Effect of the graphite nanoplatelet size on the mechanical, thermal, and electrical properties of polypropylene/exfoliated graphite nanocomposites, J. Appl. Polym. Sci. (2013) Vol 128, No 3, 1417-1424.
- 10.Ahmad Al-Jabareen, Hammam Al-Bustami, Hannah Harel, Gad Marom, Improving the Oxygen Barrier Properties of Polyethylene Terephthalate by Graphite Nanoplatelets, J. Appl. Polym. Sci. (2013) Vol 128, No 3, 1534-1539.
- 11.Xiao Huang, Xiaoying Qi, Freddy Boey, Hua Zhang, Graphene-based composites, Chem. Soc. Rev., 2012, 41, 666–686.
- 12.Mrinal Bhattacharya, Polymer Nanocomposites—A Comparison between Carbon Nanotubes, Graphene, and Clay as Nanofillers, Materials 2016, 9, 262.
- 13. Wilson Sansbury, The Effect of Graphite Nanoplatelets on the Barrier and Mechanical Properties of LLDPE Film, Master of Science Packaging Sciences Thesis, Clemson University, USA (2015).
- 14.Jeffrey R. Potts, Daniel R. Dreyer, Christopher W. Bielawski, Rodney S. Ruoff, Graphene-based polymer nanocomposites, Polymer 52 (2011) 5-25.
- 15. Hyunwoo Kim, Ahmed A. Abdala, and Christopher W. Macosko, Graphene/Polymer Nanocomposites, Macromolecules 2010, 43, 6515–6530.
- 16. Víctor Aguilera Cárdenas, Carlos Guerrero Salazar, Guillermo Acosta, Synthesis and characterization of enhanced photocatalytic nano-composite based on photoluminescent carbon nanoparticles deposited on titanium oxide nanoparticles, XXVI International Materials Research Congress, Cancun, August 20 - 25 (2017).
- 17. Giuliana Gorrasi, Valeria Bugatti, Candida Milone, Emanuela Mastronardo, Elpida Piperopoulos, Laura Iemmo, Antonio Di Bartolomeo, Effect of temperature and morphology on the electrical properties of PET/conductive nanofillers composites, Composites Part B 135 (2018) 149–154.
- 18.Hao-Bin Zhang, Wen-Ge Zheng, Qing Yan, Yong Yang, Ji-Wen Wang, Zhao-Hui Lu, Guo-Ying Ji, Zhong-Zhen Yu, Electrically conductive polyethylene terephthalate/graphene nanocomposites prepared by melt compounding, Polymer Vol 51, No 5 (2010) 1191-1196.
- 19.P. M. Visakh, Mong Liang, Poly(Ethylene Terephthalate) Based Blends, Composites and Nanocomposites, Elsevier, UK (2015).
- 20.W. K. Chee, H. N. Lim, N. M. Huang, I. Harrison, Nanocomposites of graphene/polymers: a review, RSC Adv., 2015, 5, 68014.
- 21. Sandeep N. Tripathi, G. S. Srinivasa Rao, Ajit B. Mathur, Rakshvir Jasra, Polyolefin/graphene nanocomposites: a review, RSC Adv., 2017, 7, 23615.

- 22. Brian M. Cromer, Saskia Scheel, Gerrit A. Luinstra, E. Bryan Coughlin, Alan J. Lesser, In-situ polymerization of isotactic polypropylene-nanographite nanocomposites, Polymer 80 (2015) 275-281.
- 23. William S. Hummers Jr., Richard E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, 6, 1339–1339.
- 24.Daniela C. Marcano, Dmitry V. Kosynkin, Jacob M. Berlin, Alexander Sinitskii, Zhengzong Sun, Alexander Slesarev, Lawrence B. Alemany, Wei Lu, James M. Tour, Improved Synthesis of Graphene Oxide, ACS Nano, 2010, 4, 8, 4806–4814.
- 25. Jianfeng Shen, Yizhe Hu, Min Shi, Xin Lu, Chen Qin, Chen Li, Mingxin Ye, Fast and Facile Preparation of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Nanoplatelets, Chem. Mater. 2009, 21, 3514–3520
- 26.L. Stobinski, B. Lesiak, A. Malolepszy, M. Mazurkiewicz, B. Mierzwa, J. Zemek, P. Jiricek, I. Bieloshapka, Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 195 (2014) 145–154

