

ナノダイヤモンドを充てんした天然ゴムナノ複合材料：水分散による複合化と力学物性の向上

守谷（森棟）せいら，加藤貴嗣*，橋本泰樹**

Nanodiamond Reinforced Natural Rubber Nanocomposites: Efficient Aqueous Phase Dispersion and Improved Performance

Seira Morimune-Moriya and Takatsugu Kato

Nanodiamond (ND) reinforced natural rubber (NR) nanocomposites were prepared and the structure and the properties of the NR/ND nanocomposites were investigated. ND is a nanocarbon with a size of below 10 nm which exhibits excellent properties derive from diamond. Due to oxygen containing groups on the surface, ND can nano-disperse in water. We used water as a processing medium for the preparation of the nanocomposites. The content of ND was controlled as 0~5 wt%. It was revealed that ND was nano-dispersed in NR and optical transparency was maintained. In addition, the NR/ND nanocomposites showed excellent mechanical properties with only a small amount of ND less than 5 wt%. For example, tensile strength and toughness of the nanocomposites increased by 1.8 times and 2.3 times, respectively, with only 1 wt% ND loading. The mechanical properties of the NR/ND nanocomposites were revealed to be largely exceeded those of conventional NR composites with more than 30 wt% of carbon black.

Keywords : Nanocomposites, Nanodiamond, Natural Rubber, Mechanical Properties

1. はじめに

近年，地球温暖化や資源枯渇化など地球環境問題が深刻化するに伴い，環境負荷低減の立場での材料開発が必須となっている．自動車産業や航空宇宙産業をはじめとするさまざまな産業分野において，大きな課題のひとつとして軽量化が挙げられる．従来多く用いられてきた金属材料に代わり，高分子複合材料が軽量化を実現する代替材料として期待されている．その中でも，ナノオーダーの充てん材を用いた高分子ナノ複合材料は，ごく少量の充てんで優れた物性が達成できるとして盛んに研究が行われている．同密度の球状充てん材を比較すると，充てん材のサイズが一桁減少することにより，充てん材の個数は1000倍，粒子間距離は10分の1，そして比表面積は10倍となり，非常に優れた補強効果が発現するためである¹．

ナノオーダーの充てん材として近年注目を集めているのが，カーボンナノチューブやグラフェンなどのナノカーボンである．これらナノカーボンは，他の材料と比較して卓越した力学物性や熱物性，電気

* 大学院学生 **学部学生

特性等を有することが知られている。したがって、ナノカーボンに充てん材として用いることにより、クレイやシリカをはじめとする従来の充てん材を用いた高分子ナノ複合材料と比較して優れた高機能・高性能が発現することが期待されている。しかしながら、ナノカーボンは強いファンデルワールス力により溶媒中や高分子中で凝集する傾向が大きく、高分子ナノ複合材料においては期待される物性を達成することが困難となっている²⁻⁵。高分子中における充てん材の分散性を改善するために、分散剤を用いる、あるいは充てん材表面に化学修飾を施すという手法が多く用いられている⁶⁻⁹。特に、表面官能基を有していないナノカーボンでは、酸化を経て化学修飾を施したのちに高分子との複合化を行うという報告例が多い。例えば、親水性高分子との複合化の際には、ナノカーボンの酸化処理後に親水性官能基（カルボキシ基、ヒドロキシ基など）を導入する、あるいはドデシル硫酸ナトリウム（SDS）などの分散剤を用いることにより分散性の改善が試みられており、結果として物性が向上したことが報告されている⁶⁻⁹。しかしながら、化学修飾においては、強酸などを用いた化学処理によりナノカーボンの骨格構造が破壊されることから、充てん材本来の物性が低下する。分散剤を用いる場合は、低分子である分散剤の存在により補強効果が低下する。これらが原因となり、理論上得られるはずの物性向上には至っていないのが現状である⁹。

一般に、ゴム材料の補強材として多く用いられているカーボンブラック（CB）¹⁰は、その粒子サイズが 100 nm 以下であり、ナノカーボンの一つであるといえる。CB は準結晶から成るため、その物性はカーボンナノチューブやグラフェンといった他のナノカーボンには劣っているが、そのコストとパフォーマンスのバランスにより、自動車をはじめさまざまな産業分野で用いられるゴム材料において主要な補強材として使用されている。CB を補強材として用いるゴム材料の多くは、サブミクロンオーダーから大きなものではミリオオーダーの CB 凝集体を充てんしており、CB の充てん量を大きくしなければ目的とした物性が得られないことから、黒色を呈しており、着色することが不可能である。また、充てんした CB の量に応じて、製品としての重量も大きくなっている。これは、特に輸送機器に用いる材料としては重大な問題点であり、改善が求められている。

本研究では、親水性ナノカーボンのひとつであるナノダイヤモンド（ND）を充てん材として用いて、天然ゴム（NR）／ND ナノ複合材料の創製を行った。ND は、粒子径が 10 nm 以下であり、コア・シェル構造を有している。コアには、ダイヤモンド一次粒子を有しており、高弾性率、高熱伝導率、高硬度および高光屈折率など、ダイヤモンド由来の優れた物性を示す。シェルには、カルボニル基、カルボキシ基、ヒドロキシ基およびエポキシ基といった含酸素官能基が存在するため、親水性を示し、水中にてナノ次元で分散することが可能であるという従来のナノカーボンにはない特徴を有する。その特異な性質を利用して、高分子複合材料のみならず、光学材料¹¹、バイオイメージング¹²、ドラッグデリバリーシステム¹³など、さまざまな分野での応用展開が期待され、活発な研究が行われている¹⁴。これまでに著者らは、ND をはじめとする親水性ナノカーボンが、水を分散媒体として用いることにより高分子中にてナノ次元で分散し、ごく少量の添加で非常に優れた物性を発現することを明らかにした¹⁵⁻¹⁹。NR は、ゴム樹（*Hevea brasiliensis*）の樹液から得られるシス-1, 4-ポリイソプレンであり、ラテックスとして容易に得ることができる。したがって、NR ラテックスと水分散系にて複合化を行うことにより、NR 中における ND の良好な分散が期待できる。本研究では、ごく少量の ND 充てんにより軽量で着色可能な NR/ND ナノ複合材料を作製し、優れた補強性の発現を試みた。

2. NR/ND ナノ複合材料の作製

粉末状 ND（東京化成工業株式会社，N0962，平均粒子径<10 nm，純度>97%，水分<3%）を純水中に分散させ、超音波照射（株式会社マイクロテック・ニチオ，NR-50M，高周波出力：50 W，発振周波数：20 kHz）を 90 分間行った。ND 濃度は 0.1 wt%とした。NR ラテックス（レヂテックス株式会社，PC-518，粘度（B 型）：100 mPa・s，pH：10，全固形分：60%）に ND 水分散液を加えて攪拌し、さら

に超音波照射（アズワン株式会社，ASU-20M，高周波出力：360 W，発振周波数：40 kHz）を 90 分間行った．ND 充てん率は NR に対して，0.1，1.0，および 5.0 wt%とした．NR/ND 混合溶液をシャーレ上にキャストし，自然乾燥後，100 °Cにて 90 分間加熱加硫を行うことにより NR/ND 複合材料とした．

3. ND および NR/ND ナノ複合材料の評価

3.1. 走査型電子顕微鏡観察

ND，NR および NR/ND ナノ複合材料について，走査型電子顕微鏡（JEOL 製，JSM-6510LA）を用いて観察を行った．ND は，予め試料台に貼り付けた導電性カーボンテープに振りかけ，余分な ND をブロワーにて取り除いたのちに Au コーティングを施し，加速電圧 15 kV にて観察を行った．NR および NR/ND ナノ複合材料は，破断面に Au コーティングを施し，加速電圧 15 kV にて観察を行った．

3.2. X 線回折測定

ND の X 線回折プロファイルは，X 線回折装置（リガク㈱製，RINT-2100/PC）を用い，対称反射法にて，X 線（CuKα 線（ $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ）管電圧 40kV，管電流 40mA）を照射した．走査速度 1.0 °/min，ステップサンプリング 0.02 °，走査範囲 $2\theta = 2 \sim 60^\circ$ の条件で測定を行った．

3.3. フーリエ変換赤外分光分析

フーリエ変換赤外分光光度計（JASCO 製 FT/IR-4200）を用い，室温で KBr 法にて $4000 \text{ cm}^{-1} \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ の波数範囲の赤外吸収測定を行った．積算回数 500 回，分解能 4 cm^{-1} およびスキャンスピード 4 mm/sec とした．

3.4. 架橋密度測定

NR および NR/ND ナノ複合材料の架橋密度はトルエン膨潤測定にて測定した．トルエンに 72 時間膨潤させた試料の重量および乾燥後の重量を測定し，以下の式²⁰を用いて算出した．

$$-[\ln(1 - \varphi_r) + \varphi_r + x\varphi_r^2] = V_0 n (\varphi_r^{1/3} - \varphi_r/2) \quad (1)$$

$$\varphi_r = \frac{m_2/\rho_2}{m_2/\rho_2 + (m_1 - m_2)\rho_1} \quad (2)$$

φ_r ：体積分率

V_0 ：トルエンモル体積（ $106.2 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ）

n ：架橋密度

m_1 and m_2 ：膨潤後と乾燥後の重量

ρ_1 and ρ_2 ：トルエン（ 0.865 g/cm^3 ）および試料の密度

3.5. 引張試験

NR および NR/ND ナノ複合材料から引張試験片 7 号形ダンベル状（準拠規格：JIS K 6251）を切り出し，引張り試験機（島津製作所㈱製，AGS-X）を用いて引張り試験を行った．チャック間距離 21 mm，クロスヘッドスピード 200 mm/min の条件で測定を行い，引張り強度，破断ひずみ，強靱性および 500% ひずみにおける弾性率を求めた．なお，試料の断面積については試料の重量と密度から算出した．

3. 6. 動的粘弾性測定

動的粘弾性測定装置（アイティー計測制御㈱製 DVA-220）を用い，引張りモードにてチャック間距離 20 mm，昇温速度 6℃/min，周波数 10Hz，ひずみ 0.25%の条件で，-100 ℃～0 ℃の温度範囲において定速昇温測定を行った．この際，試料サイズは長さ 30 mm，幅 5 mm とした．

4. 結果および考察

4. 1. ND の評価

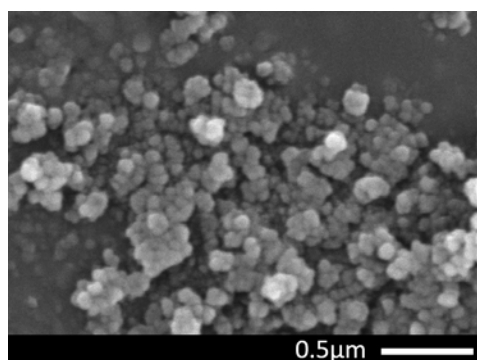


Fig.1 SEM image of ND.

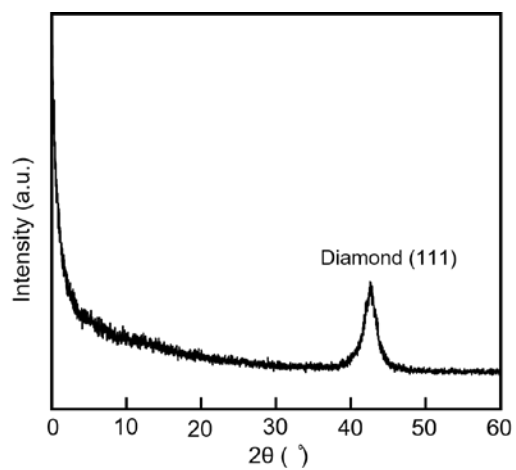


Fig.2 X-ray diffraction profile of ND.

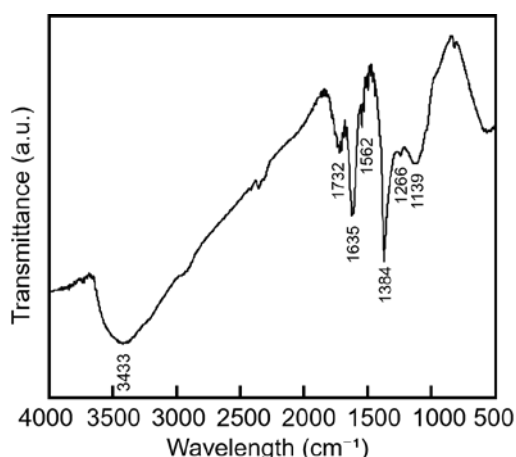


Fig.3 FTIR spectrum of ND.

図 1 には，ND の走査型電子顕微鏡（SEM）像を示した．ND の一次粒子径は 10 nm 以下であることから，原料として用いた粉末状 ND は約 60 nm のクラスターを形成していることが明らかとなった．ND はシェルに含酸素官能基を有しているため，水中においては非常に小さな粒子径を保持するが，乾燥状態においてはファンデルワールス力により凝集し，クラスターを形成すると考えられる．

X 線回折プロファイル（図 2）より，ND の結晶構造を調べた． $2\theta=44^\circ$ 付近にダイヤモンド構造の(111)面²¹に帰属されるピークが現れたことから，コアとしてダイヤモンド一次粒子を有していることが明らかとなった．したがって，ND がダイヤモンド由来の優れた物性を有していることが示唆された．フーリエ変換赤外分光（FTIR）スペクトル（図 3）では， 1384 cm^{-1} および 1562 cm^{-1} に，それぞれ ND のコアに存在するダイヤモンドおよびシェルに存在するグラファイトに由来する吸収が現れた²²． 1732 cm^{-1} の吸収は，ND 表面に存在するカルボニル基またはカルボキシ基の C=O 伸縮振動に帰属される²²．同様に，ND 表面に存在するエポキシ基由来の吸収が 1266 cm^{-1} および 1139 cm^{-1} に現れた²³⁻²⁵． 3433 cm^{-1} および 1635 cm^{-1} には O-H 伸縮振動および H₂O 変角振動に帰属される吸収が強く現れた．これは，ND 表面にヒドロキシ基が存在していることに加え，ND が吸着水を有していることを示唆した²¹⁻²⁴．以上より，ND はシェルに含酸素官能基を豊富に有しており，親水性を示すことを確認した．X 線光電子分光分析においても，カルボキシ基，カルボニル基，ヒドロキシ基およびエポキシ基を検出することにより，含酸素官能基の存在を確認した．したがって，NR ラテックス中ひいては NR 中における ND の良好な分散が予測された．

4. 2. NR/ND ナノ複合材料の構造

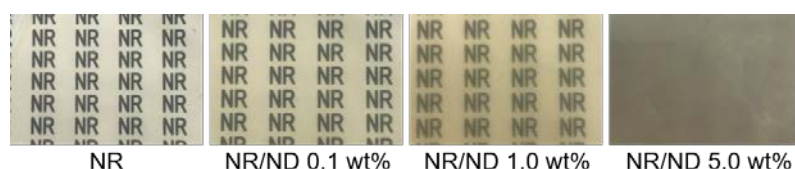


Fig.4 Optical images of NR and NR/ND nanocomposites (film thickness = 300 μm).

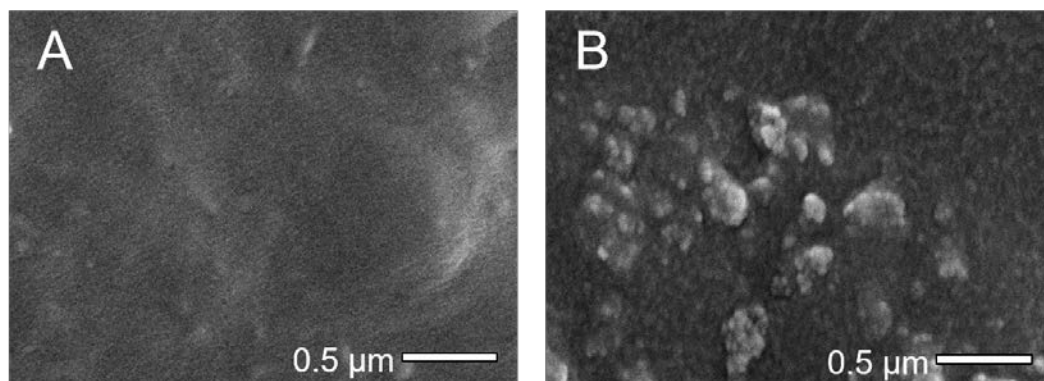


Fig.5 SEM images of (A) NR and (B) NR/ND nanocomposite (1.0 wt%).

Table1 Crosslink density of NR and NR/ND nanocomposites.

	Crosslink density (10^{-4} mol/cm ³)
NR	3.02
NR/ND 0.1 wt%	2.98
NR/ND 1.0 wt%	2.82
NR/ND 5.0 wt%	2.63

一般に、CB やカーボンナノチューブといったナノカーボンを充てんした複合材料では、1.0 wt%未満のわずかな充てんによる深刻な黒色化が報告されている^{26,27}。一方、ND を 0.1 wt% 充てんしたナノ複合材料では、NR と同様の透明性を示し、1.0 wt% および 5.0 wt% 充てんしたナノ複合材料においても、わずかに透明性を有していた (図 4)。図 5 には、NR および ND を 1.0 wt% 充てんした NR/ND ナノ複合材料の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を示した。NR 中にて ND は最大で 300 nm 程度、平均で 100 nm 程度のクラスターとして、全体に均一分散している様子が観察された。CB や他のナノカーボンを充てんした NR 複合材料と比較して、良好な分散性を示したことから、上述の透明性が発現したと考えられる。

表 1 には、NR および NR/ND ナノ複合材料の架橋密度を示した。なお、架橋密度はトルエン膨潤法を用いて求めた。ND を充てんすることにより、NR の架橋が阻害され、架橋密度はわずかながら低下した。ND 充てん量が増加するに伴い、NR 中における ND のクラスター径は増加すると考えられることから、ND のクラスター径の増加に応じて架橋密度が低下したと推測された。

4. 3. NR/ND ナノ複合材料の力学物性

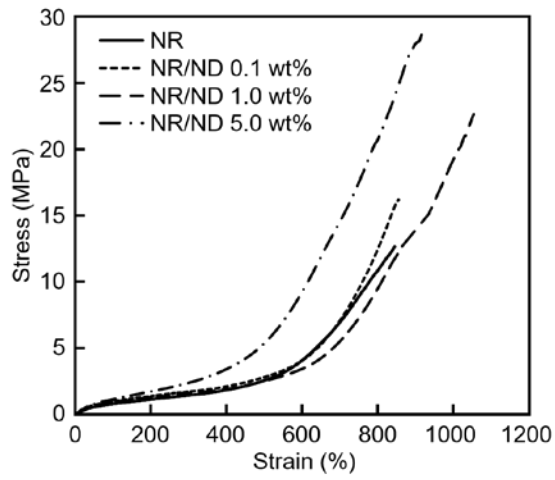


Fig.6 Stress-strain curves of NR and NR/ND nanocomposites.

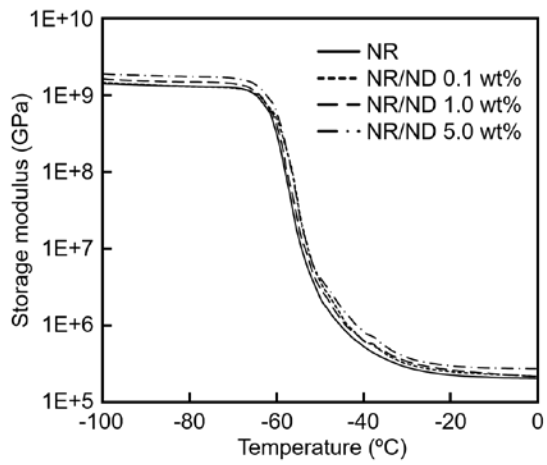


Fig.7 Storage modulus of NR and NR/ND nanocomposites.

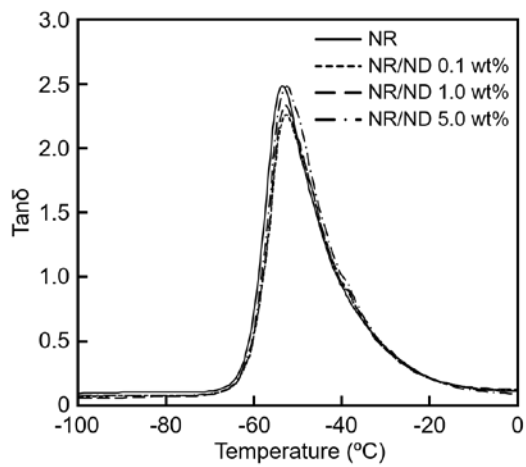
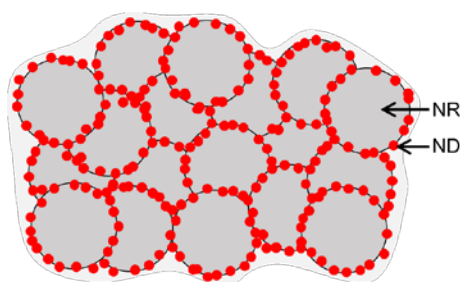


Fig.8 Mechanical $\tan\delta$ of NR and NR/ND nanocomposites.

Table 2 Tensile strength ($\sigma_{\max}$), Young's modulus 500% ($E_{500\%}$), elongation at break ($\epsilon_{\max}$) and toughness (K) of NR and NR/ND nanocomposites.

	$\sigma_{\max}$ (Mpa)	$E_{500\%}$ (Mpa)	$\epsilon_{\max}$ (%)	K (J/g)
NR	13	0.8	837	26
NR/ND 0.1 wt%	16	0.8	849	31
NR/ND 1.0 wt%	23	0.8	1046	59
NR/ND 5.0 wt%	29	2.2	915	64



Scheme1 ND network in NR/ND nanocomposites (5.0 wt%).

これまで、CBを充てんしたNR複合材料では、CB充てん量をNRに対して30%以上に調整することによる補強性の発現が報告されてきた²⁸⁻³²。例えば、Gabrielleら³¹は、NR/CB複合材料において、45 wt%のCB充てんにより、引張り強度が70%増加することを報告した。同様に、Yantabootら³²はNRにCBを30 wt%充てんしたナノ複合材料で、60%程度の引張り強度の増加を報告した。一方、NR/NDナノ複合材料では、ND充てん量が5.0 wt%以下であるにもかかわらず、非常に優れた補強性が発現した（図6、表2）。NRと比較して、1.0 wt%および5.0 wt%のND充てんしたナノ複合材料の引張強度は、それぞれ77%および123%と大きく増加することが明らかとなった。NR中にてNDが良好に分散したことにより、NDの優れた補強性が十分に発現したといえる。一方、500%ひずみにおける弾性率については、NDを1.0 wt%充てんしたナノ複合材料では変化せず、5.0 wt%充てんしたナノ複合材料では175%と飛躍的に増加した。NRなどのエラストマーをマトリックスとした複合材料では、補強性の発現における重要な要素として、ネットワークの形成が挙げられる^{33,34}。アスペクト比が低いNDやCBと比較して、クレイ、グラフェンおよびカーボンナノチューブといった高アスペクト比を有する充てん材を用いることが補強性の発現には有利となる。このため、従来のNR/CB複合材料においては、30 wt%以上の充てんにおいても顕著な弾性率の増加は得られていない^{31,32,35-37}。しかしながら、上述のように、NR/NDナノ複合材料ではわずか5.0 wt%のND充てんにより弾性率が大きく増加し、グラフェンを充てんしたNRナノ複合材料と同様の増加率を示すことが明らかとなった^{33,38}。本研究では、NR/NDナノ複合材料の作製過程において、水中にてNR微粒子が分散した系であるNRラテックスを用いた。したがって、NR/NDナノ複合材料中ではNR微粒子の表面にNDが分散した状態であることから、1.0 wt%のND充てんではネットワークの形成には不十分であった一方で、5.0 wt%ではある程度のネットワークが形成されたと考えられた（スキーム1）。ただし、上述のように、ND充てんにより架橋密度がわずかながら低下したことから、NRと比較してナノ複合材料中におけるNRの力学物性はわずかに低下していると考えられる。したがって、架橋密度を保持する新たな複合化手法の検討が必要である。

NDによる優れた補強性は、動的粘弾性測定においても明らかとなった。図7には、NRおよびNR/NDナノ複合材料の貯蔵弾性率を示した。NRと比較して、NDを充てんしたナノ複合材料は-100℃～0℃の広い温度域において、高い貯蔵弾性率を保持していた。損失正接（ $\tan\delta$ ）の結果においては（図8）、ND充てんによりピーク位置が高温側にシフトしたことから、ガラス転移点の上昇が明らかとなった。また、NRと比較してNR/NDナノ複合材料の $\tan\delta$ ピーク強度が小さくなったことから、NDによりNRの分

子鎖の運動が抑制されたことが示唆された。

一般に，ナノカーボンなどの剛体を充てんした高分子複合材料では，弾性率や引張り強度が増加する一方で，破断ひずみが大きく低下するという傾向にある．これは，充てん材と高分子との界面を起点としてクラックが生じ，これが材料の破壊を促進するためである．その結果，材料の強靱性が著しく低下し，高分子の柔軟性が十分に生かされないという問題が生じる．しかしながら，NR/ND ナノ複合材料では，ND を充てんすることにより弾性率や引張り強度が増加するだけでなく，破断ひずみも増加し，その結果強靱性が大きく増加することが明らかとなった．NR/ND 界面における相互作用が非常に小さいと考えられることから，クラックが発生する前に NR と ND 界面にて滑りが生じたために破壊が抑制されたと推測された．

5. まとめ

本研究では，水を分散媒体として用いた複合化により，NR/ND ナノ複合材料を作製した．ナノ複合材料中で ND は良好に分散したことから，光透過率の低下は抑制された．わずか 5.0 wt%以下の ND 充てんによって，NR/ND ナノ複合材料は優れた補強性が発現し，高充てん NR/CB 複合材料を凌駕する力学物性を示した．したがって，NR/ND ナノ複合材料の開発により，従来のゴム材料における着色や重量の問題点を解決することが期待できる．ただし，NR/ND ナノ複合材料の補強メカニズムの解明には，さらなる検討が必要であると考えられる．また，本研究では NR と ND との界面における相互作用が非常に小さいことから，実用化に十分な物性の発現には至っていない．したがって，今後は，ND 表面に存在する含酸素官能基を利用して化学修飾を施すことにより ND にさまざまな機能分子を導入し，NR との複合化における最適化および NR/ND ナノ複合材料のさらなる高機能化を試みる予定である．

謝辞

本研究は中部大学総合工学研究所 平成 29 年度の第 2 部門の援助を受け遂行されたものであり，ここに謝意を表します．

参考文献

- 1) S. Morimune-Moriya, *J. Adhes. Soc. Japan*, 53, 348 (2017).
- 2) X. Zhang, T. Liu, T. V. Sreekumar, S. Kumar, V. C. Moore, R. H. Hauge, R. E. Smalley, *Nano Lett.*, 3, 1285 (2003).
- 3) W. Ni, B. Wang, H. Wang, Y. Zhang, *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.*, 45, 659 (2006).
- 4) S. Mallakpour, A. Abdolmaleki, S. Borandeh, *Prog. Or. Coat.*, 77, 1966 (2014).
- 5) T. D. Thanh, L. Kapralkova, J. Hromadkova, I. Kelner, *Eur. Polym. J.*, 50, 39 (2014).
- 6) X. Zhang, T. Liu, T. V. Sreekumar, S. Kumar, V. C. Moore, R. H. Hauge, R. E. Smalley, *Nano Lett.*, 3, 1285 (2003).
- 7) G.-X. Chen, H.-S. Kim, B. H. Park, J.-S. Yoon, *Polymer*, 47, 4760 (2006).
- 8) R. Scaffaro, A. Maio, A. C. Tito, *Comp. Sci. Technol.*, 72, 1918 (2012).
- 9) S. Morimune-Moriya, *J. Adhes. Soc. Japan*, 53, 348 (2017).
- 10) F. Deng, M. Ito, T. Noguchi, L. Wang, H. Ueki, K. Niihara, Y. A. Kim, M. Endo, Q.-S. Zheng, *ACS Nano*, 5, 3858 (2011).
- 11) V. N. Mochalin, Y. Gogotsi, *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 4594 (2009).
- 12) Y.-R. Chang, H.-Y. Lee, K. Chen, C.-C. Chang, D.-S. Tsai, C.-C. Fu, T.-S. Lim, Y.-K. Tzeng, C.-Y. Fang,

- C.-C. Han, H.-C. Chang, W. Fann *Nature Nanotech.*, 3, 284 (2008).
- 13) K. V. Purtoy, A. I. Petunin, A. E. Burov, A. P. Puzyr, V. S. Bondar, *Nanoscale Res. Lett.*, 5, 631 (2010).
- 14) V. N. Mochalin, O. Shenderova, D. Ho, Y. Gogotsi, *Nature Nanotech.*, 7, 11 (2012).
- 15) S. Morimune, M. Kotera, T. Nishino, K. Hata, K., Goto, *Macromolecules*, 44, 4415 (2010).
- 16) S. Morimune, T. Nishino, T. Goto, *Polym. J.*, 44, 1056 (2012).
- 17) S. Morimune, T. Nishino, T. Goto, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4, 3596 (2012).
- 18) S. Morimune, T. Nishino, T. Goto, *Carbon*, 70, 38 (2014).
- 19) S. Morimune-Moriya, M. Ariyoshi, T. Goto, T. Nishino, *Compo. Sci. Technol.*, 10, 159 (2017).
- 20) C. Xu, L. Cao, B. Lin, X. Liang, Y. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, 17728 (2016).
- 21) X. Xu, X. Wang, L. Yang, H. Yu, H. Chang, *Diamond Relat. Mater.*, 60, 50 (2015).
- 22) Q. Zou, Y. G. Li, L. H. Zou, M. Z. Wang, *Mater. Charact.*, 60, 1257 (2009).
- 23) M. Ozawa, M. Inaguma, M. Takahashi, F. Kataoka, A. Kruger, E. Osawa, *Adv. Mater.*, 19, 1201 (2007).
- 24) V. L. Kuznetsov, *Carbon*, 29, 665 (1991).
- 25) J. Y. Lee, D. P. Lim, D. S. T. Lim, *Composites, Part B*, 38, 810 (2007).
- 26) N. George, P. K. Bipinbal, B. Bhadrar, A. Mathiazhagan, R. Joseph, *Polymer*, 112, 264 (2017).
- 27) C. F. Matos, F. Galembeck, A. J. G. Zarbin, *Carbon*, 78, 469 (2014).
- 28) J. Carretero-Gonzalez, H. Retsos, R. Verdejo, S. Toki, B. S. Hsiao, E. P. Giannelis, M. A. Lopez-Manchado, *Macromolecules*, 41, 6763 (2008).
- 29) J.-B. Le Cam, B. Huneau, E. Verron, L. Gornet, *Macromolecules*, 37, 5011 (2004).
- 30) X. Li, T. Bai, Z. Li, L. Liu, *Mech. Mater.*, 95, 136 (2016).
- 31) B. Gabrielle, L. Guy, P.-A. Albouy, L. Vanel, D. R. Long, P. Sotta, *Macromolecules*, 44, 7006 (2011).
- 32) K. Yantaboot, T. Amornsakchai, *Polym. Testing*, 61, 223 (2017).
- 33) W. Xing, J. Wu, G. Huang, H. Li, M. Tang, X. Fu, *Polym. Int.*, 63, 1674 (2014).
- 34) X. Liu, W. Kuang, B. Guo, *Polymer*, 56, 553 (2015).
- 35) J. Carretero-Gonzalez, H. Retsos, R. Verdejo, S. Toki, B. S. Hsiao, E. P. Giannelis, M. A. Lopez-Manchado, *Macromolecules*, 41, 6763 (2008).
- 36) J.-B. Le Cam, B. Huneau, E. Verron, L. Gornet, *Macromolecules*, 37, 5011 (2004).
- 37) X. Li, T. Bai, Z. Li, L. Liu, *Mech. Mater.*, 95, 136 (2016).
- 38) J. R. Potts, O. Shankar, L. Du, R. S. Ruoff, *Macromolecules*, 45, 6045 (2012).