

산소 플라즈마 처리된 그래핀 산화물이 PMMA/수산화알루미늄 복합체의 기계적 물성에 미치는 영향

김효철 · 전소녀 · 김형일[†] · 최호석* · 홍민혁** · 최기섭**

충남대학교 공과대학 정밀응용화학학과, *충남대학교 공과대학 화학공학과, ** (주)라이언켄텍

(2011년 4월 29일 접수, 2011년 6월 1일 수정, 2011년 6월 5일 채택)

Effects of Oxygen Plasma-treated Graphene Oxide on Mechanical Properties of PMMA/Aluminum Hydroxide Composites

Hyo-Chul Kim, Sonyeo Jeon, Hyung-Il Kim[†], Ho-Suk Choi*, Min Hyuk Hong**, and Ki Seop Choi**

Department of Fine Chemical Engineering Applied Chemistry,

Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

**Department of Chemical Engineering, Chungnam National University,*

220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

***Lion Chemtech Co., Ltd., 41-5 Moonpyung-dong, Daeduk-gu, Daejeon 306-220, Korea*

(Received April 29, 2011; Revised June 1, 2011; Accepted June 5, 2011)

초록: Poly(methyl methacrylate)/aluminum hydroxide (PMMA/AH) 복합체의 기계적 강도를 향상시키기 위해 그래핀 산화물(GO)을 충전제로 사용하여 나노복합체를 제조하였다. GO는 흑연을 Hummers법으로 산화한 후 열 처리에 의해 박리시켜 제조하였다. PMMA/AH 복합체 매트릭스와의 계면호환성을 향상시키기 위해 산소 플라즈마를 사용하여 노출 시간을 0분에서 70분까지 변화를 주어가며 GO 표면을 개질시켰다. 노출 시간이 50분까지 증가함에 따라 산소 플라즈마 처리한 GO를 충전제로 사용한 나노복합체는 PMMA/AH 복합체에 비해 굴곡강도, 굴곡탄성률, Rockwell 경도, Barcol 경도, Izod 충격강도 모두 현저히 증가하였다. 적절한 조건에서 산소 플라즈마 처리된 GO는 PMMA/AH 복합체 매트릭스와의 계면접착력이 매우 우수함을 판단된 모폴로지로부터 확인하였다. 하지만 GO의 함량이 0.07 phr 이상으로 증가하면 충전제의 분산이 균일하지 못하여 나노복합체의 기계적 강도는 오히려 감소하는 경향을 나타내었다.

Abstract: The nanocomposites containing graphene oxide (GO) were prepared in order to improve the mechanical properties of poly(methyl methacrylate)/aluminum hydroxide (PMMA/AH) composites. GO was prepared from graphite by oxidation of Hummers method followed by exfoliation with thermal treatment. The surface of GO was modified by oxygen plasma in various exposure times from 0 to 70 min to improve interfacial compatibility. Compared with PMMA/AH composites, the nanocomposites containing GO modified with oxygen plasma for the exposure time up to 50 min showed significant increases in flexural strength, flexural modulus, Rockwell hardness, Barcol hardness, and Izod impact strength. The morphology of fracture surface showed an improved interfacial adhesion between PMMA/AH composites and GO, which was properly treated with oxygen plasma. The mechanical properties of nanocomposites were deteriorated by increasing the content of GO above 0.07 phr due to the nonuniform dispersion of GO.

Keywords: PMMA, graphene oxide, aluminum hydroxide, oxygen plasma, mechanical properties.

서 론

그래핀(graphene)은 탄소원자가 육각형 벌집(honeycomb) 구조로 뻗어 채워진 2차원의 단원자 층 형태로서 가볍고 투명한데다 강철보다 200배 이상 강하고 구리보다 100배 이상 전기가 잘 통할 정도로 기계적 특성 및 전기전도 특성이 우수하고 화학적, 열적 안정성을 가지고 있는 것으로 알려져 있다. 이러한 그래핀의 우수한 특성으로 인하여 현

재 세계적으로 많은 연구들이 활발히 진행되고 있다.¹⁻¹² 일반적으로 그래핀의 우수한 물리적 특성들은 그래핀의 층수, 모서리(edge) 구조 등에 의해 크게 좌우되는 것으로 알려져 있다. 따라서 그래핀의 구조를 자유로이 제어하고 그에 따르는 특성 변화를 관찰하는 것은 기초연구의 측면에서 뿐만 아니라 향후 그래핀 응용에 있어서도 매우 중요하다.

그래핀을 사용한 고분자 나노복합체로는 단일벽 탄소나노튜브로 보강된 고분자와 비슷한 열 및 기계적 특성을 갖지만, 그래핀을 이용할 경우보다 간단하고 저렴하게 제조할 수 있다. 그래핀 시트는 습기와 가스가 재료에 침투하는 것을 방지할 뿐 아니라 열 안정 온도와 기계적 특성

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hikim@cnu.ac.kr

을 향상시켜, 항공기에서 스포츠 용품, 태양 전지에 이르는 거의 모든 기능성 분야에 이용될 수 있는 내구성 고분자 복합소재로 적용될 것으로 전망되고 있다.¹³ 그러나 이러한 우수한 성질에도 불구하고 그래핀 표면의 소수성으로 인해 고분자 나노복합재료로의 응용에 큰 제약이 따르고 있다. 최근 이러한 제약을 해결하기 위하여 화학적, 물리적 방법 등이 다양하게 모색되고 있다. 화학적 방법은 처리 공정이 복잡하고 환경 오염물질을 생성시키는 등의 단점이 있으나, 물리적 방법은 그러한 문제점들이 없어 최근 들어 많이 이용되고 있다.^{14,15} 물리적 표면 개질의 대표적인 방법으로 플라즈마 처리,¹⁶⁻¹⁸ 이온 주입,^{19,20} 코로나 처리,^{21,22} UV 처리²³ 등의 기술을 이용한 연구가 진행되고 있다.

본 연구에서는 플라즈마 처리 방식을 이용하여 그래핀 산화물(graphene oxide, GO)을 개질하였으며, 이때 쓰이는 플라즈마원으로는 라디오 주파수를 이용하였다. 라디오 주파수는 전하를 띠고 있는 입자의 농도가 높으며 균일한 플라즈마를 생성하기 때문에 표면 개질을 위해 가장 많이 사용되고 있다. 플라즈마 내부에는 많은 이온과 전자, 라디칼 등의 활성종들이 생성되며, 이때 시료 표면에 발생하는 쉬스(sheath) 영역에서 가속된 이온들이 시료 표면과 충돌함으로써 시료 표면에서 화학 결합들의 절단과 동시에 새로운 작용기들과 라디칼 등이 발생되어 표면의 개질이 이루어진다.¹⁸ 이때 플라즈마 발생을 위해 사용하는 방전 가스를 변화시킴으로써 다양한 표면 특성으로 개질할 수 있다. 즉, 방전 가스로 산소나 질소 등을 이용하게 되면 표면이 친수성으로 개질되고, 소수성으로의 개질을 원하면 불소 등을 방전가스로 이용하게 된다.

폴리(메틸 메타크릴레이트) (PMMA) 수지와 수산화알루미늄(AH)을 사용한 PMMA/AH 복합재료는 1968년 미국의 듀폰사에 의하여 개발되었는데, 천연석과 같은 질감을 가지며 절단, 접합, 연마 등의 가공이 용이하여 주방 싱크 상판, 세면대 상판, 욕실 벽재, 카운터, 테이블 및 건물 내·외벽재 등의 다양한 인조석 건축 재료로 사용되고 있다.²⁴⁻²⁶ 또한 천연석 보다 가볍고 내충격성이 강하며 시공이 용이하기 때문에 디자인 및 설계에 있어서 응용 분야가 넓고 생산 품질이 우수하며 색상이 균일할 뿐만 아니라 내오염성 및 내약품성이 강하고 파손 시 유지보수가 용이한 장점을 가지고 있다. 하지만 최근 들어 다양한 적용분야에서 추가적인 고기능화를 요구하고 있기 때문에 디자인 및 패턴의 다양화 뿐만 아니라 기계적 물성이 향상된 고기능성 복합재료의 개발이 크게 요구되고 있다.

따라서 본 연구에서는 PMMA/AH 컴포지트 매트릭스와의 계면접착력 및 분산성을 높이기 위한 목적으로, 산소 플라즈마를 사용하여 표면 개질한 GO를 PMMA/AH 컴포지트에 보강용 첨가제로 추가하여 PMMA/AH/GO 나노컴포지트를 제조하였고 표면개질에 따른 기계적 물성 및 형태학적 특성의 변화를 조사하였다.

실 험

재료. Methyl methacrylate(MMA, Mitsubishi rayon Co.)를 단량체로, poly(methyl methacrylate) (PMMA, Arkema Inc.)를 PMMA/MMA 시립 제조용 고분자로 사용하였다. 가교제로 ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA, Miwon Commercial Co.)를 사용하였고, 무기 충전제로 평균 입경이 25 μm 인 aluminum hydroxide(Chalco)를 사용하였다. PMMA와 충전제 사이의 계면결합을 향상시키기 위하여 인산계 커플링제인 mono(2-methacryloyloxyethyl) acid phosphate

(MAOEAP, Inochem Inc.) 및 실란계 커플링제인 3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate(MPS, Aldrich)를 사용하였다. 중합반응의 연쇄이동제로는 *n*-dodecylmercaptan(*n*-DDM, Chevron Phillips Co.)을, 개시제로는 *t*-butyl monoperoxymaleate(TBM, Empions Co.)를 사용하였다. 보강 충전제인 GO를 제조하기 위한 원료물질로는 평균 입도가 11 μm 인 천연 편상흑연(HC-598, Hyundai Coma Co.)을 사용하였다.

GO 제조 및 산소 플라즈마 처리. 개량된 Hummers법으로^{27,28} 천연흑연 분말로부터 팽창 흑연 상태의 산화물을 제조하였고 팽창 흑연 산화물 현탁액을 초음파 처리로 분산시킨 후 700 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30초간 열처리에 의해 팽창 흑연 산화물을 박리하여 그래핀 나노시트(graphene nano-sheet, GNS)를 제조하였다. 이렇게 제조된 GNS를 GO로 개질하기 위하여 13.56 MHz의 라디오 주파수를 갖는 플라즈마 발생기(YSE-06s, Youngshin Eng.)를 이용해 산소 플라즈마 처리하였으며, 이때 플라즈마 파워는 100 W로 고정하여 인가하였다. 챔버 내의 진공을 유지하기 위하여 로터리 펌프를 이용하고, 기본 압력은 8 mtorr로 하였다. 이때 챔버 내의 잔류 기체에 의한 영향을 배제하기 위하여 기본 압력상태에서 방전 기체로 이용한 산소를 20분간 흘려주었다. 방전시 기체의 압력은 MFC(mass flow controller)를 이용해 100 mtorr로 흘려주었으며, 안테나 전극과 접지 전극 사이의 거리는 6 cm로 일정하게 유지하였다.²⁹

PMMA/AH/GO 나노컴포지트의 합성. MMA에 중량비로 300 wt%에 해당하는 양의 PMMA를 여러 차례 나누어 투입한 후 온도를 40 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지시키면서 120분간 교반하여 PMMA가 완전히 용해된 PMMA/MMA 시립을 제조하였다. 미리 MMA에 산소 플라즈마 처리로 개질된 GO를 넣고 30분간 초음파 처리하여 충분히 분산시켰다. MMA/GO 분산액을 PMMA/MMA 시립에 투입하고 가교제인 EGDMA 1.41 phr, 인산계 커플링제인 MAOEAP와 실란계 커플링제인 MPS를 각각 0.35 phr 투입한 후 5분간 400 rpm으로 교반하여 1차 혼합하였다. 여기에 AH 충전제를 200 phr 투입하고 10분간 400 rpm으로 교반하면서 0~40 mmHg의 진공하에서 기포를 제거하는 2차 혼합을 진행하였다. 그 다음으로 경화제인 TBM 2.35 phr, 연쇄이동제인 *n*-DDM 0.34 phr, 중합촉진제인 calcium hydroxide(Baek Kwang mineral products Co.) 및 sodium bisulphite anhydrous(Poohung photochemical Co.)를 각각 0.35 phr 투입하여 30초간 300 rpm으로 교반하면서 0~40 mmHg의 진공하에서 기포를 제거하는 3차 혼합을 진행하였다. 이러한 교반과정은 모두 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 진행하였으며 반응혼합물의 점도를 5000 cps 이하로 유지하였다. 반응혼합물을 PVA 필름이 깔려 있는 주형 틀(가로 300 mm, 세로 150 mm, 높이 8 mm)에 붓고 27 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 중합을 개시시켜 자체 반응열에 의해 30분간 중합시켰다. 중합 완료 후 자연 냉각을 거쳐 판재 형태의 PMMA/AH/GO 나노컴포지트를 제조하였으며 연마 및 절단을 통하여 시편을 제작하고 모폴로지 및 기계적 특성을 측정하였다. 제조된 시편은 Table 1에 나타난 바와 같이 각각 명명하였다.

GO의 화학적 조성 및 결정구조 분석. 흑연과 GO의 결정구조 변화를 확인하기 위하여 X-ray diffractometer(XRD, D8 discover, Bruker Co.)를 사용하여 결정 구조를 분석하였다. X-선은 Ni-filtered Cu $K\alpha$ ($\lambda=1.542 \text{ \AA}$) 선을 사용하였다. 산소 플라즈마 처리 시간에 따른 GO의 화학조성 변화를 확인하기 위하여 X-ray photo-

electron spectroscopy (XPS, Axis Nova-XRF, Kratos analytical Ltd.)를 사용하여 분석하였다. 불순물을 제거하기 위하여 10^{-9} mbar의 반응 조건에서 전처리하고, 광원으로 Al K α (1485.6 eV) X-선과 14.9 keV anode voltage, 4.6 A filament current, 20 mA emission current를 사용하여 GO의 조성을 분석하였다.

PMMA/AH/GO 나노컴포지트의 기계적 특성 분석. PMMA/AH/GO 나노컴포지트의 굴곡특성은 만능재료시험기(UTM, Series IX automated materials testing system, Instron Co.)를 사용하여 3점 굴곡 시험으로 측정하였다. ASTM D-790 규격에 따라 PMMA/AH/GO 나노컴포지트의 굴곡강도 및 굴곡탄성률을 측정하였다. UTM의 cross head speed는 2.8 mm/min으로 고정하였고, span-to-depth ratio가 4:1이 되도록 판상의 시편을 제작하여 실험하였다.

인조대리석 표면의 경도는 Rockwell 경도계(TH300, Time Group Inc.)를 사용하고 ASTM D-785 규격에 따라 측정하였으며 M 스케일을 사용하였다. 또한 Barcol 경도계(Impressor GYZJ 935, Barber-colman Co.)를 사용하여 ASTM D-2583 규격에 따라 Barcol 경도를 측정하였다. 충격강도는 ASTM D-256 규격에 따라 Ceast 충격시험기(ceast resil impactor, ITW T&M)를 사용하여 Izod type으로 v-notch 형태의 시편을 제조하여 상온에서 측정하였다. 시편제작 및 측정과정의 오차를 줄이기 위하여 10개 이상의 시편에 대한 측정치중 편차 값이 적은 것들의 평균치를 사용하였다.

GO 표면 및 PMMA/AH/GO 나노컴포지트 파단면의 모폴로지 특성분석. 흑연 및 GO의 표면과 PMMA/AH/GO 나노컴포지트의 층

격과피 단면은 주사전자현미경(SEM, XL-30S FEG, Philips Co.)을 사용하여 조사하였다. 시편은 이온 코팅기(Cressington sputter coater 108, Jeol Ltd.)로 10 mA 하에서 120초간 파단면을 백금 코팅한 후 분석하였다.

결과 및 토론

산소 플라즈마 처리에 의한 GO의 화학적 조성 및 결정구조 변화. 흑연 출발원료 및 GO의 XRD 분석 결과를 Figure 1에 나타내었다. 천연 흑연 분말은 $2\theta=26.5^\circ$ 위치에서 강하고 좁은 결정피크를 나타내었다. 이것은 흑연의 층간구조 (002) 면에서 관찰되는 대표적인 결정피크로 알려져 있다. GO에서는 $2\theta=26.5^\circ$ 위치의 결정피크가 대부분 사라지고 $2\theta=11.0^\circ$ 부근에서 새로운 결정피크가 생성된 것을 확인할 수 있었다. 이는 이미 보고된 바와³⁰⁻³⁴ 같이 GO의 흑연 층간구조에 팽창 또는 박리가 진행되어 $2\theta=26.5^\circ$ 위치의 결정성 영역이 소멸된 것이고 (001) 면에서 흑연 층간에 산소를 포함하는 관능기가 결합되어 흑연 층간 거리를 증가시켜 상변이를 유도한 결과임을 알 수 있었다.

산소 플라즈마 처리에 따른 GO의 화학적 조성 변화를 알아보기 위한 XPS 분석결과를 Table 2, Figure 2 및 3에 나타내었다. 커브 피팅은 Shirley background 교정 및 Gaussian-Lorentzian 피크 모형을 사용하였다. Table 2에 산소 플라즈마 노출 시간에 따른 GO의 탄소 및 산소 원소 조성비를 나타내었다. 여러 논문에서³⁵⁻³⁸ 보고된 바와 같이 산화 처리하여 제조된 팽창 흑연은 표면 및 층간에 산소를 포함한 여러 관능기들이 생성되어지며, 열처리를 통한 박리 과정을 통해 대부

Table 1. Composite Sample Code Designation Depending on Oxygen Plasma Exposure Time and GO Contents

Sample code	Oxygen plasma exposure time on GO (min)	Contents of GO (phr)
PMAL ^a	-	-
PMAL-G ^b	-	-
PMAL-GO1	-	0.01
PMAL-GO3	-	0.03
PMAL-GO5	-	0.05
PMAL-GO7	-	0.07
PMAL-GO10	-	0.10
OPPA10-001	10	0.01
OPPA10-003	10	0.03
OPPA10-005	10	0.05
OPPA10-007	10	0.07
OPPA10-010	10	0.10
OPPA30-001	30	0.01
OPPA30-003	30	0.03
OPPA30-005	30	0.05
OPPA30-007	30	0.07
OPPA30-010	30	0.10
OPPA50-001	50	0.01
OPPA50-003	50	0.03
OPPA50-005	50	0.05
OPPA50-007	50	0.07
OPPA50-010	50	0.10

^aPMMA/AH composites without GO. ^bPMMA/AH composites filled with graphite.

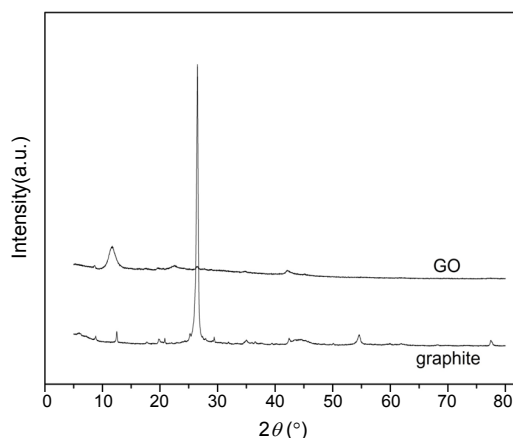


Figure 1. XRD patterns of graphite and GO.

Table 2. Elemental Surface Compositions(%) Determined by XPS

Sample name	C	O
Graphite	97.22	2.78
EG ^a	83.34	16.66
GNS	96.76	3.24
10 ^b -GO	91.99	8.01
30 ^b -GO	91.83	8.17
50 ^b -GO	83.74	16.26

^aExpanded graphite. ^bOxygen plasma exposure time on GNS(min).

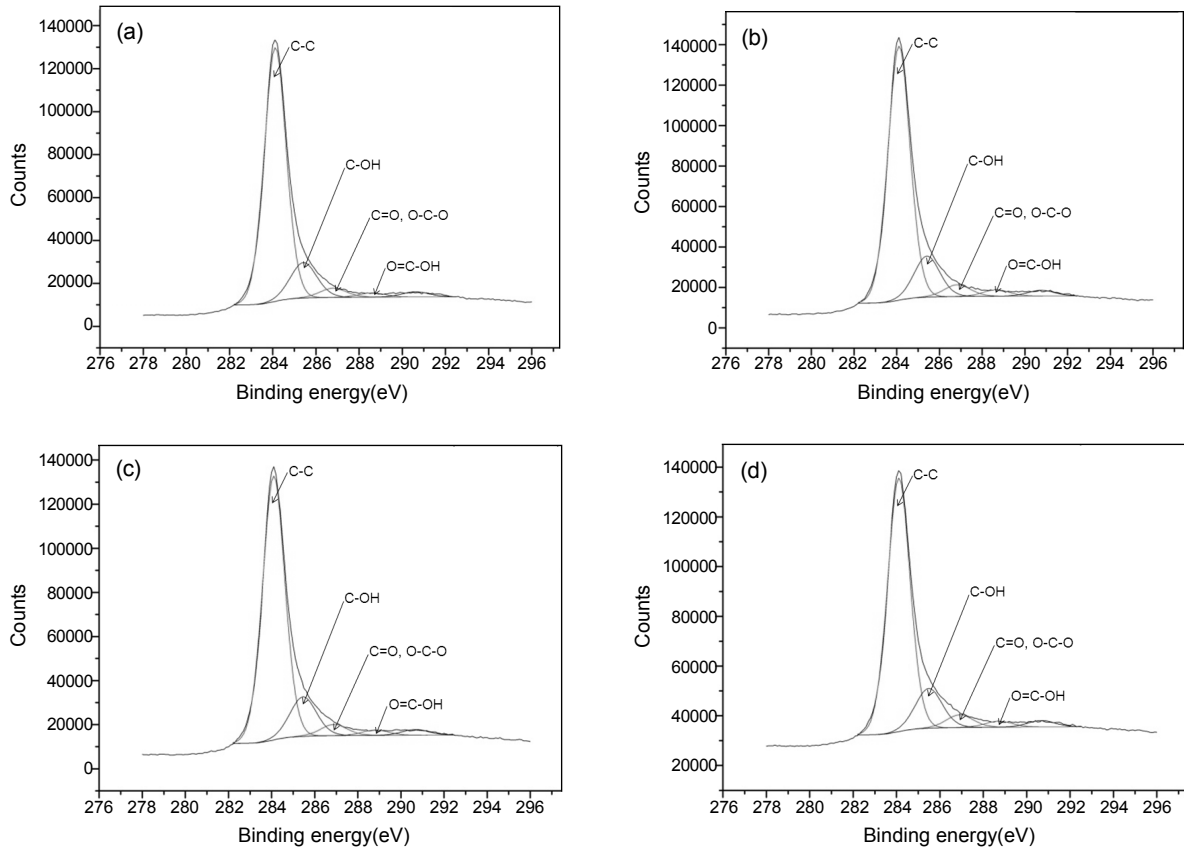


Figure 2. C1s deconvolution of GO exposed to oxygen plasma for (a) 0; (b) 10; (c) 30; (d) 50 min.

분의 관능기들은 환원되어지고 거의 균일한 형상의 GNS를 얻을 수 있다. 이러한 결과는 Table 2의 EG 및 GNS의 산소 조성비 변화에서도 확인할 수 있다. 그러나 이렇게 제조된 GNS는 소수성을 나타내며 이는 친수성 고분자 매트릭스와의 분산성 및 상용성을 현저히 저하시키게 된다. 따라서 열처리를 통해 바리 및 환원된 소수성 GNS를 산소 플라즈마 처리하여 친수성 GO로 개질하였다. 탄소의 경우 GO에 대해서 초기 96.76%, 10분 노출시 91.99%, 30분 노출시 91.83%, 50분 노출시 83.74%로 노출 시간이 길어질수록 탄소 조성이 감소함을 볼 수 있으며, 산소의 경우에는 GO에 대해서 초기 3.24%, 10분 노출시 8.01%, 30분 노출시 8.17%, 50분 노출시 16.26%로 노출 시간이 길어질수록 산소 조성이 증가함을 볼 수 있다. 이를 통해 산소 플라즈마 노출 시간이 증가할수록 GO에 수산기, 카르보닐기 및 카르복실기 등의 산소를 포함하는 극성기들의 함량이 증가하면서 GO의 성질이 상대적으로 소수성에서 친수성으로 변화함을 확인할 수 있었고, 이러한 이유로 PMMA/AH 컴포지트 매트릭스와의 분산성 및 상용성이 향상될 수 있었다. Figure 2는 산소 플라즈마 노출 시간에 따라 개질 GO의 C1s 피크를 chemical shift에 따라 피크 분리한 것이다. 전형적인 C-C 결합에너지는 284.5 eV 부근에서 나타나고 C-OH, C=O 및 O=C-OH 관능기는 각각 +1.5, +2.5, +4.0 eV 정도 chemical shift되어 나타난다.^{39,40} 이를 비교하여 산소 플라즈마 노출 시간이 증가할수록 탄소간 결합의 감소와 C-OH, C=O 및 O=C-OH 관능기의 증가를 확인할 수 있었다. Figure 3은 산소 플라즈마 노출 시간에 따라 개질 GO의 O1s 피크를 화학 결합에 따라 피크 분리한 것이다. 이미 여러 문헌에서⁴¹⁻⁴³

보고한 바와 같이 O1s 피크에서는 “탄소-산소” 관능기의 상충하는 배치가 존재하며 이로 인해 O1s 분석 정보는 C1s 분석 정보를 보완하는 역할을 하게 된다. C1s에 비해 O1s photoelectron의 운동에너지는 약 하므로 sampling depth가 작아지게 되고, C1s 보다 상대적으로 표면 특화적인 분석이 가능하다. O1s 피크의 변화를 분석하여 O=C-OH, C=O 및 C-OH 관능기의 결합에너지를 533.0, 534.8 및 536.2 eV 부근에서 각각 피팅할 수 있었다. 이러한 관능기의 피크 강도는 산소 플라즈마 노출 시간이 길어질수록 강해지는 경향을 나타냈고 C-OH 관능기는 30분 이상 노출된 GO에서만 관찰할 수 있었다. 이러한 산소 플라즈마 처리 GO의 O1s 피크 분석 결과는 이미 보고된 연구 결과에서와⁴¹ 같이 C-OH 관능기가 GO의 표면에 대부분 위치하고 있다는 것을 증명하는 것이며 이는 GO의 친수화가 성공적으로 수행되었음을 의미한다. 이러한 결과는 GO 및 고분자 매트릭스의 계면 간 상용성을 증가시키는 요인으로 작용했음을 알 수 있다. 그런데 531.4 eV 부근에서의 피크 강도는 산소 플라즈마 노출 시간이 길어질수록 약해지는 경향을 나타냈는데, 이는 GO의 제조과정에서 사용하는 강산 혼합물이 완전히 제거되지 않고 층간에 남아있던 산화물로 해석할 수 있다.⁴³ 이러한 XPS 분석 결과는 환원된 GO 및 GO의 개질과 관련되어 보고된 것과^{44,45} 동일한 경향을 보여주었다.

XRD 및 XPS 분석을 통해 천연흑연 분말이 층간 팽창 및 바리되어 GO가 제조되었음을 확인할 수 있었으며, 산소 플라즈마 처리 과정을 통해 GO에 산소를 포함하는 관능기가 결합되었음을 확인할 수 있었다. 이러한 구조 및 조성 변화를 통해 GO가 표면개질되어 PMMA/AH 컴포

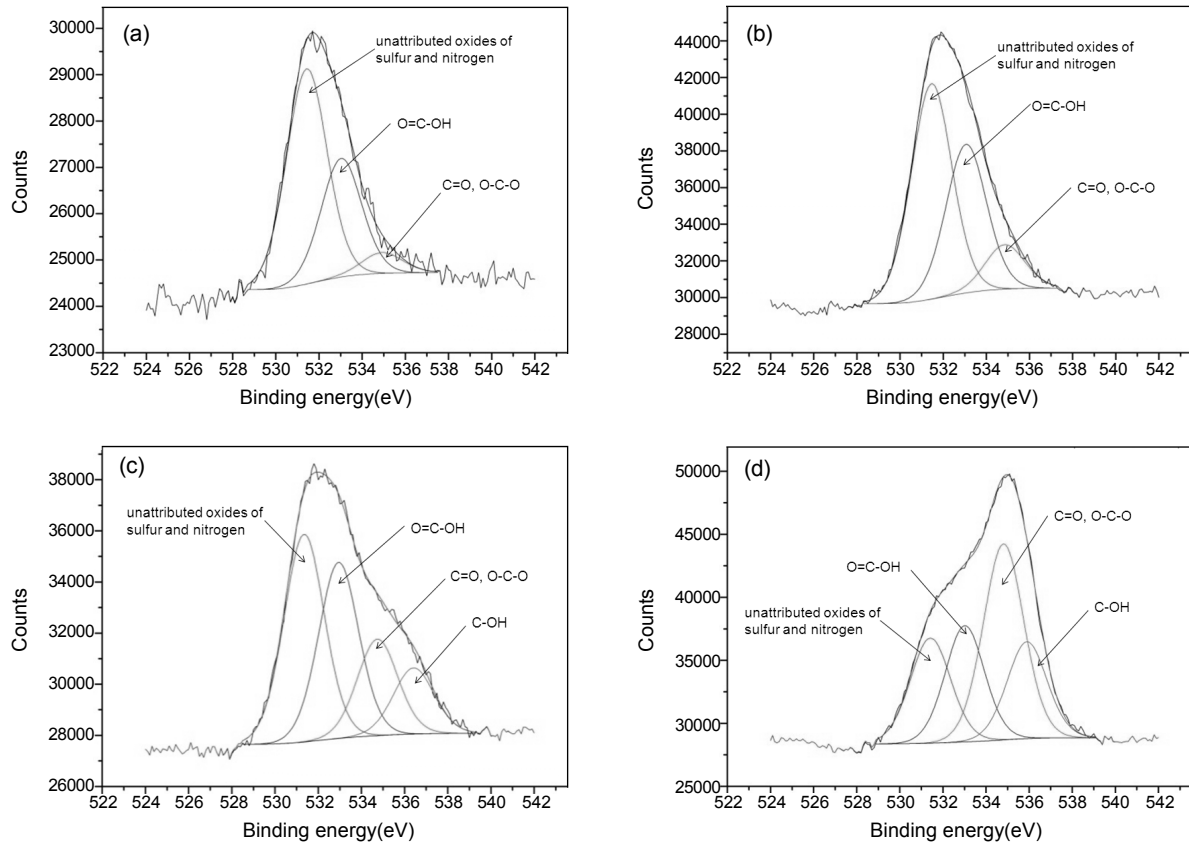


Figure 3. O1s deconvolution of GO exposed to oxygen plasma for (a) 0; (b) 10; (c) 30; (d) 50 min.

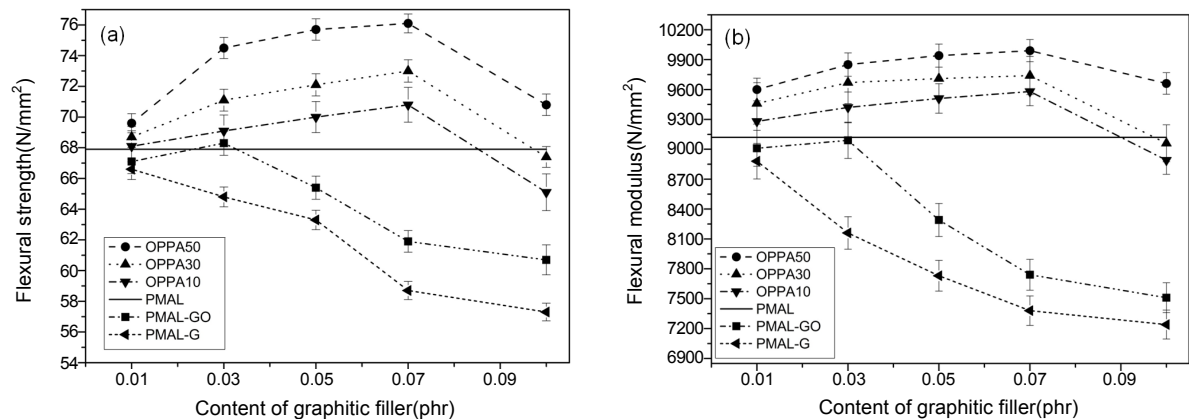


Figure 4. (a) Flexural strength; (b) flexural modulus of various PMMA-based composites filled with graphite, GO, or oxygen plasma-treated GO.

지트 매트릭스 내에 균일하게 분산될 수 있었고 결과적으로 PMMA/AH/GO 나노복합체의 기계적 물성이 향상될 수 있음을 확인하였다.

PMMA/AH/GO 나노복합체의 기계적 특성 분석. PMAL, PMAL-G, PMAL-GO 및 산소 플라즈마 처리된 GO를 첨가한 PMMA/AH/GO 나노복합체(OPPA series)의 기계적 특성을 비교 분석하였다. Figure 4에 나타난 굴곡강도 및 굴곡탄성률 변화에서 확인할 수 있는 바와 같이 PMAL과 비교하여 PMAL-G 또는 PMAL-GO 복합체는 굴곡강도와 굴곡탄성률이 저하되는 현상을 나타내었다. 반면 OPPA series는 전반적으로 굴곡강도와 굴곡탄성률이 현저하게 증가하였다.

하지만 이러한 OPPA series에서도 산소 플라즈마 처리한 GO의 함량을 0.07 phr 이상 증가시키면 굴곡강도와 굴곡탄성률이 저하되는 것을 확인하였다.

Figure 5에 나타난 Rockwell 및 Barcol 경도에서도 굴곡강도 및 굴곡탄성률과 유사한 경향성이 나타남을 확인할 수 있었다. PMAL-G 복합체에서는 표면경도가 다른 시편에 비해 상대적으로 크게 감소하였다. OPPA series가 표면경도에서도 우수한 특성을 나타내는 것은 보강재로 사용한 그래핀의 구조특성에 기인한다고 판단된다. 그래핀은 2중 결합과 단일 결합이 교대로 나타나는 conjugation의 구조로 실제

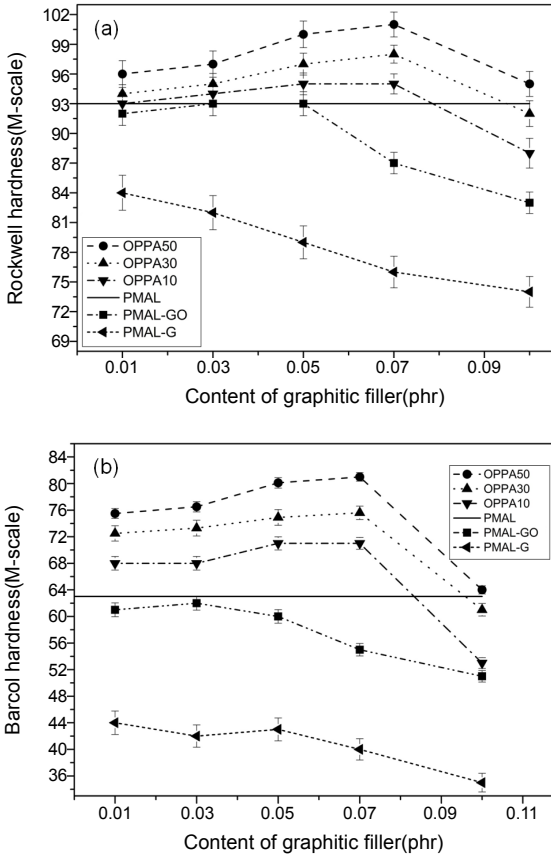


Figure 5. (a) Rockwell hardness; (b) Barcol hardness of various PMMA-based composites filled with graphite, GO, or oxygen plasma-treated GO.

π 전자 에너지는 π 결합에 관여하는 2p 궤도함수의 전자가 각 탄소 원 자상에 편재되거나, 또는 이론보다 낮게 되어 있다. 이것은 π 전자가 이론상의 상태보다 안정하게 편재하고 있는 것으로 분자를 강하게 결합 시키는 작용을 하게 된다. 이렇게 π - π conjugation에 의한 비편재화된 그래핀의 안정화 구조로 인하여 기계적 보강 효과가 크게 나타나는 요 인으로 작용하게 되는 것이다.

Figure 6에 나타난 Izod 충격강도 분석에서도 굴곡강도 및 굴곡탄 성률과 유사한 기계적 특성의 변화가 확인되었다. 충격강도는 일반적으로 인장강도처럼 시료 파단 시의 응력으로 나타내지 않고 파단 시에 소요 되는 총에너지나 시료의 단위 길이당 흡수된 파단에너지로 나타낸다. 산소 플라즈마 처리된 GO를 충전한 PMMA/AH/GO 나노컴포지트의 충격강도가 증가된 것은 고분자 매트릭스 내에 3차원 불규칙적으로 배 열된 GO가 나노복합고분자 내에서 충격에 의한 파괴를 감쇄시키기 때 문으로 예상할 수 있다. 고분자 나노복합체 내의 나노충전체에 대한 보 강 효율에 대해서 1973년에 보고된 Mori-Tanaka 방법과^{46,47} 많은 관련 보고들이⁴⁸⁻⁵³ 알려져 있다. Mori-Tanaka 방법에서 제시된 바와 같이 본 연구에서도 나노충전체의 3차원 랜덤 배열에 따라 기계적 물 성이 향상된 것으로 판단되었다. 충전체가 나노플레이트 또는 나노시트 형태를 가지고, aspect ratio가 100 이상인 본 연구의 GO는 E₁₁ 횡축 변형률, E₂₂ 종축 변형률 및 E_{3D} 3차원 랜덤 변형률에서 각각 높은 modulus를 가지게 된다. 이와 같이 높은 비의 aspect ratio를 가지며

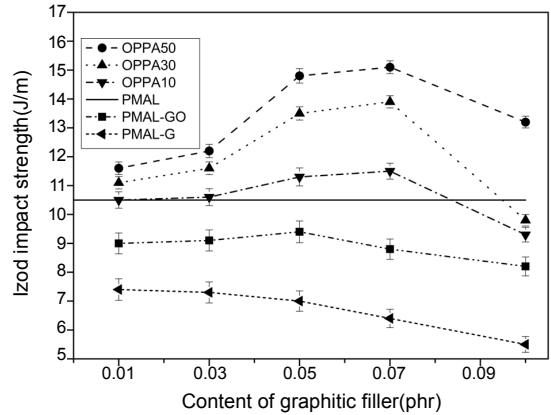


Figure 6. Izod impact strength of various PMMA-based composites filled with graphite, GO, or oxygen plasma-treated GO.

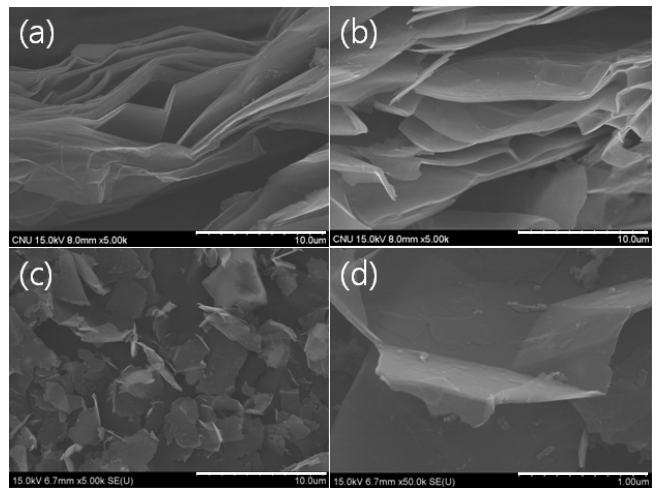


Figure 7. SEM micrographs: (a) and (b) EG; (c) and (d) GNS.

불규칙한 3차원의 배열을 하는 나노플레이트 또는 나노시트 형태의 충 전체는 고분자 매트릭스 내에서 매우 높은 종축, 횡축 및 랜덤 변형률을 나타내게 되어 나노복합체가 높은 기계적 특성을 발현하게 하는 주요 요 인으로 작용하게 된다. 또한 본 연구에서와 같이 적절한 산소 플라즈마 처리를 통하여 나노충전체의 표면에 친수성기를 갖도록 개질한 경우 나노충전체의 응집을 최소화하고 계면접착력을 향상시켜 기계적 물성 을 향상시키는 중요한 요인으로 작용하였음을 알 수 있었다.

PMMA/AH/GO 나노컴포지트의 모폴로지 분석. GNS의 형태와 GO가 충전된 나노컴포지트의 파단면 및 파단 계면의 관찰을 통해 PMMA/AH 컴포지트에 충전된 GO의 형태를 확인하기 위하여 SEM 으로 모폴로지 분석을 하였다. Figure 7에 나타난 바와 같이 천연흑연 분말로부터 팽창 흑연 상태의 산화물 및 팽창 흑연 산화물을 박리하여 제조된 GNS를 확인하였다. GNS의 표면 및 단면을 확인한 결과, GNS 는 최소 500 이상의 aspect ratio를 가지고 있음을 알 수 있었고, 천연 흑연 분말의 덩어리 구조로부터 층간팽창 흑연을 거쳐서 수 겹의 그래 핀 구조로 양호하게 박리되어 있음을 확인하였다.

PMAL, PMAL-G, PMAL-GO 컴포지트 및 PMMA/AH/GO 나 노컴포지트 파단면의 SEM 이미지를 Figure 8에 나타내었고, 파단면 이미지의 중앙 부근에서 PMMA 기반 고분자 매트릭스와 충전체와의

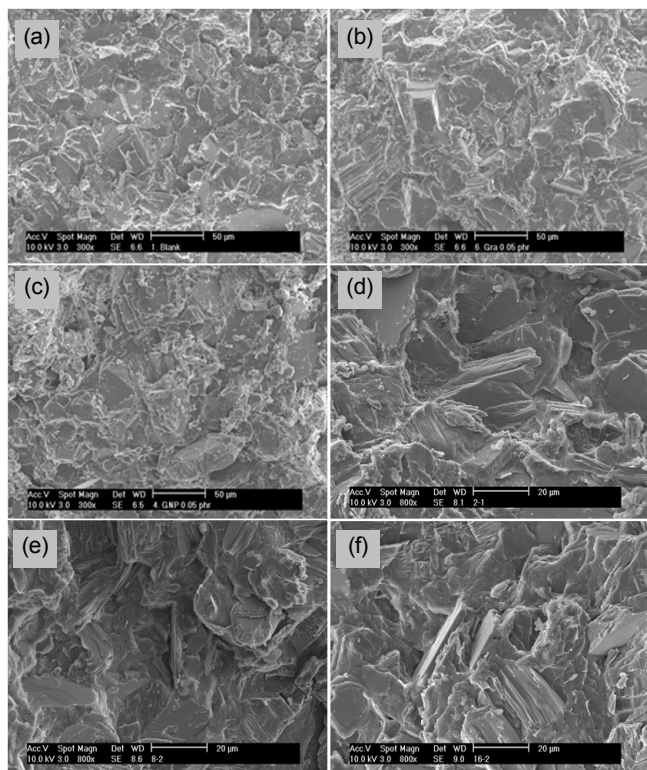


Figure 8. SEM micrographs of fractured surfaces: (a) PMAL; (b) PMAL-G (0.05 phr); (c) PMAL-GO5; (d) OPPA10-005; (e) OPPA30-005; (f) OPPA50-005.

파단 계면에 대한 SEM 이미지를 확대하여 Figure 9에 나타내었다. Figure 8에 나타낸 바와 같이 각각의 시편에서 파단면 크랙의 형태학적 특성에 차이가 있음을 알 수 있었다. 천연흑연이 충전된 PMMA/AH 복합체인 PMAL-G는 PMAL과 유사한 단순크랙 패턴을 나타내었지만 산소 플라즈마 처리된 GO가 충전된 나노복합체는 이에 비해 저항이 큰 복합크랙 패턴을 나타내었다. 특히 노출 시간을 50분으로 하여 산소 플라즈마 처리한 GO로 충전된 PMMA/AH/GO 나노복합체인 OPPA50-005에서는 크랙 패턴이 가장 복잡한 형상을 보였다. 이러한 패턴은 균열거동 시에 나타나는 전형적인 형상으로 충전제와의 계면접착강도가 증가할수록 외부 하중에 의한 크랙 발생에 대해 저항성이 크게 증가하였던 결과임을 보여주고 있다. 또한 Figure 9에서 보는 바와 같이 PMAL은 비교적 단순한 형태의 크랙 패턴을 나타내고 PMAL-G는 약한 계면접착력으로 파단시 충전제가 매트릭스에서 빠져나온 요철형태를 보여주지만, 산소 플라즈마 처리된 GO가 충전된 PMMA/AH/GO 나노복합체의 경우에는 고분자 매트릭스와 충전제 간의 계면상호작용이 증가함에 따라 파단 계면에서 매트릭스와 강한 접착력을 유지하고 있는 충전제의 형태가 확인되었다. 이는 충전제가 domain으로 작용하여 매트릭스 전체의 파괴인성을 상승시키는 craze pinning 현상이 효과적으로 발현되어 기계적 물성을 향상시켰다는 것을 나타내는 것이다. 이러한 현상은 파단 계면 (d)~(f)에서도 관찰할 수 있었다. 강한 외력의 작용으로 GO 층간 파괴가 발생하였지만 매트릭스와 결합되어 있는 부분의 계면은 매트릭스와 GO간 접착상태를 그대로 유지하고 있는 것을 관찰할 수 있었다. 하지만 GO의 함량이 0.07 phr 이상으로 증가하게 되면 domain 역할을 하는 첨가제가 매트릭스 내에

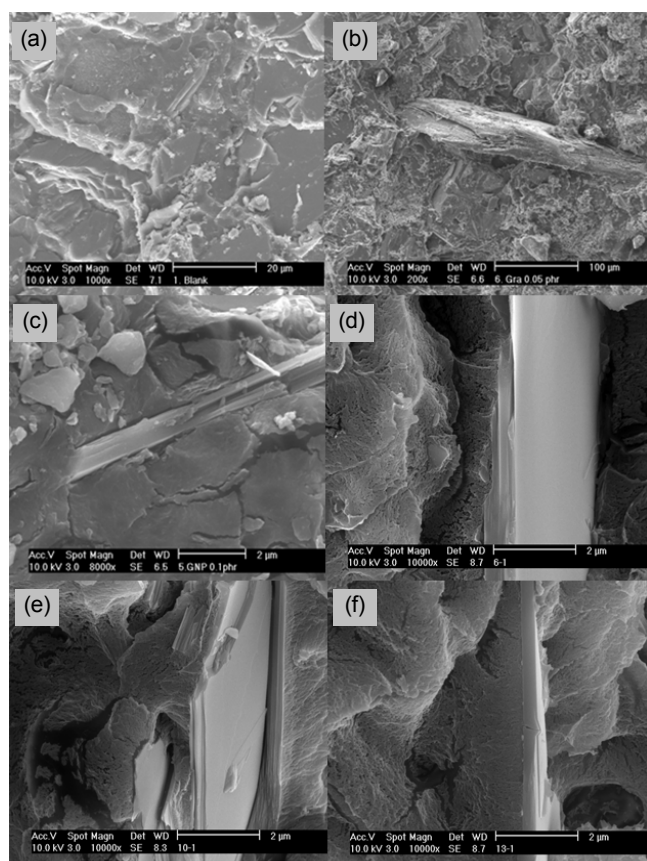


Figure 9. SEM micrographs of composite interfaces: (a) PMAL; (b) PMAL-G (0.05 phr); (c) PMAL-GO5; (d) OPPA10-005; (e) OPPA30-005; (f) OPPA50-005.

균일하게 분산되지 못하고 응집된 형태로 존재하게 되므로 craze에 대한 저항성보다는 crack 및 void 발생을 촉진하는 요인으로 작용하게 된다는 것을 알 수 있었다.

결론

PMMA/AH 복합체의 기계적 강도를 향상시키기 위하여 산소 플라즈마 처리를 통해 표면을 개질한 GO가 충전된 PMMA/AH/GO 나노복합체를 동일한 공정으로 제조하여 물성변화를 비교하였다. Hummers 법을 이용하여 천연흑연 분말로부터 팽창 흑연 산화물을 제조하고 열처리 과정으로 박리 및 환원하여 GNS를 제조하였다. 이렇게 제조된 GNS는 aspect ratio가 최소 500 이상의 높은 중횡비를 가지고 있어 기계적 물성의 증가에 필요한 조건의 충전제로 제조되었다. 13.56 MHz 주파수의 플라즈마 발생기를 이용해 GNS의 외형적 변형이 발생하지 않은 0분부터 50분까지 노출 시간을 변화시켜가며 GNS에 대해 산소 플라즈마 처리하여 GO를 제조하였다. GO에 대한 산소 플라즈마 노출 시간이 증가함에 따라 PMMA/AH/GO 나노복합체의 기계적 특성이 현저히 향상되었다. 산소 플라즈마 처리한 GO의 함량을 0.07 phr까지 증가시키면 PMMA/AH/GO 나노복합체의 굴곡강도, 굴곡탄성률, Rockwell 경도, Barcol 경도, Izod 충격강도 등의 기계적 물성이 PMMA/AH 복합체보다 크게 향상되었지만 GO 함량이 0.07 phr 이상으로 증가하면

GO의 불균일 분산에 의해 오히려 기계적 강도가 감소하는 경향을 나타 내었다.

감사의 글: 본 연구는 교육과학기술부와 한국산업기술진흥원의 지역혁신인력양성사업(2008-2011년)으로 수행된 연구결과입니다.

참 고 문 헌

1. A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.*, **6**, 183 (2007).
2. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science*, **306**, 666 (2004).
3. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, *Nature*, **438**, 197 (2005).
4. Y. B. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, *Nature*, **438**, 201 (2005).
5. C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, and W. A. Heer, *Science*, **312**, 1191 (2006).
6. K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **102**, 10451 (2005).
7. C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, and W. A. Heer, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19912 (2004).
8. C. Gómez-Navarro, R. T. Weitz, A. M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, and K. Kern, *Nano Lett.*, **7**, 3499 (2007).
9. Y. W. Tan, Y. B. Zhang, H. L. Stormer, and P. Kim, *Eur. Phys. J.*, **148**, 15 (2007).
10. R. A. Greinke and R. A. Reynolds, U. S. Patent 6,416,815 (2002).
11. J. H. Han, K. W. Cho, K. H. Lee, and H. Kim, *Carbon*, **36**, 1801 (1998).
12. L. M. Ericson, H. Fan, H. Peng, V. A. Davis, W. Zhou, J. Sulpizio, Y. Wang, R. Booker, J. Vavro, C. Guthy, A. N. G. Parra-Vasquez, M. J. Kim, S. Ramesh, R. K. Saini, C. Kittrell, G. Lavin, H. Schmidt, W. W. Adams, W. E. Billups, M. Pasquali, W. F. Hwang, R. H. Hauge, J. E. Fischer, and R. E. Smalley, *Science*, **305**, 1447 (2004).
13. T. Ramanathan, A. A. Abdala, S. Stankovich, D. A. Dikin, M. Herrera-Alonso, R. D. Piner, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, X. Chen, R. S. Ruoff, S. T. Nguyen, I. A. Aksay, R. K. Prud'Homme, and L. C. Brinson, *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 327 (2008).
14. R. D. Astumian and Z. A. Schelly, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 304 (1984).
15. D. W. Dwight and W. M. Riggs, *J. Colloid Interf. Sci.*, **47**, 650 (1974).
16. D. Hegemann, H. Brunner, and C. Oehr, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **208**, 281 (2003).
17. J. R. Chen, X. Y. Wang, and W. Tomiji, *J. Appl. Polym. Sci.*, **72**, 1327 (1999).
18. N. Inagaki, K. Narushim, N. Tsuchida, and K. Miyazaki, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **42**, 3727 (2004).
19. S. Okuji, M. Sekiya, M. Nakabayashi, H. Endo, N. Sakudo, and K. Nagai, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **242**, 353 (2006).
20. K. Dworecki, M. Drablic, T. Hasegawa, and S. Wasik, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **225**, 483 (2004).
21. I. Novák, V. Pollák, and I. Chodák, *Plasma Process Polym.*, **3**, 355 (2006).
22. S. Süzer, A. Argun, O. Vatansever, and O. Aral, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 1846 (1999).
23. I. Mathieson and R. H. Bradley, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **16**, 29 (1996).
24. M. B. Horn, *Acrylic Resins*, Reinhold Publishing, New York, 1960.
25. H. Riddle, *Monomeric Acrylic Esters*, Reinhold Publishing Co., New York, 1954.
26. H. Coyard, P. Deligny, N. Tuck, and P. Oldring, *Resins for Surface Coatings: Acrylics and Epoxies*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 2001.
27. W. Hummers and R. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339 (1958).
28. G. Wang, X. Shen, J. Yao, and J. Park, *Carbon*, **47**, 2049 (2009).
29. S. H. Kim, D. J. Choi, J. S. Lee, and H. S. Choi, *Polymer (Korea)*, **33**, 263 (2009).
30. Y. Geng, S. J. Wang, and J. K. Kim, *J. Colloid Interf. Sci.*, **336**, 592 (2009).
31. J. F. Shen, N. Li, M. Shi, Y. Z. Hu, and M. X. Ye, *J. Colloid Interf. Sci.*, **348**, 377 (2010).
32. S. S. Barton, *J. Colloid Interf. Sci.*, **179**, 449 (1996).
33. R. Bissessur, P. K. Y. Liu, and S. F. Scully, *Synth. Met.*, **156**, 1023 (2006).
34. T. Nakajima, A. Mabuchi, and R. Hagiwara, *Carbon*, **26**, 357 (1988).
35. S. Stankovich, R. D. Piner, X. Chen, N. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *J. Mater. Chem.*, **16**, 155 (2006).
36. 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).
37. C. Hontoria-Lucas, A. J. Lopez-Peinado, J. Lopez-Gonzalez, M. L. Rojas-Cervantes, and R. M. Martín-Aranda, *Carbon*, **33**, 1585 (1995).
38. X. Li, G. Zhang, X. Bai, X. Sun, X. Wang, E. Wang, and H. Dai, *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 538 (2008).
39. T. Chiang and F. Seitz, *Ann. Phys.*, **10**, 61 (2001).
40. S. Yumitori, *J. Mater. Sci.*, **35**, 139 (2000).
41. C. Kozłowski and P. Sherwood, *J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1-Phys. Chem. Condensed Phases*, **80**, 2099 (1984).
42. M. I. Awad, M. Saleh, and T. Ohsaka, *J. Solid State Electr.*, **12**, 251 (2008).

43. G. Zhang, S. Sun, D. Yang, J.-P. Dodelet, and E. Sacher, *Carbon*, **46**, 196 (2008).
44. S. Stankovich, R. D. Piner, X. Chen, N. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *J. Mater. Chem.*, **16**, 155 (2006).
45. D. Yang, A. Velamakanni, G. Bozoklu, S. Park, M. Stoller, R. D. Piner, S. Stankovich, I. Jung, D. A. Field, C. A. Ventrice Jr., and R. S. Ruoff, *Carbon*, **47**, 145 (2009).
46. T. Mori and K. Tanaka, *Acta Metall.*, **21**, 571 (1973).
47. Y. Benveniste, *Mech. Mater.*, **6**, 147 (1987).
48. G. M. Odegard and T. S. Gates, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, **17**, 239 (2006).
49. R. M. Christensen, *J. Mech. Phys. Solids*, **38**, 379 (1990).
50. C. Tucker and E. Liang, *Compos. Sci. Technol.*, **59**, 655 (1999).
51. H. Liu and L. Brinson, *J. Appl. Mech.*, **73**, 758 (2006).
52. J. J. Luo and I. M. Daniel, *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 607 (2003).
53. L. Shen and J. K. Li, *Proc. Roy. Soc. a-Math. Phys. Eng. Sci.*, **461**, 2057 (2005).