

저궤도 우주환경하의 실란처리된 그래핀 첨가 나노 복합재료의 물성특성

노재영* · 진승보*** · 김천곤**†

Characteristics of Silane Treated Graphene Filled Nanocomposites Exposed to Low Earth Orbit Space Environment

Jae-Young Noh*, Seung-Bo Jin***, Chun-Gon Kim**†

ABSTRACT: This study investigates the property of graphene filled polymer nanocomposites in LEO(Low Earth orbit) environment conditions. In order to improve compatibility with polymer matrices and resistance of carbon material against AO(Atomic oxygen) attack, silanization of graphene oxide with organosilane was carried out. The corresponding moieties were characterized through X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Graphene oxide filled nanocomposites were prepared using solution based processing methods. The sets of specimen series were tested in an accelerated LEO simulated space environment facility. Graphene oxide and silane treated graphene oxide reinforced nanocomposites were compared with neat epoxy. The comparison revealed that the silane treated graphene filled polymer composite shows inherent resistance against atomic oxygen attack while the lack of silane treatment resulted in a reduction in performance.

초 록: 이 논문은 저궤도 우주환경하에서 그래핀 충전 고분자 나노복합재료에 대한 물성 변화를 고찰하였다. 고분자 기지재와의 적합성과 원자산소 공격에 대한 탄소재료의 저항성을 향상시키기 위해 유기실란으로 그래핀 옥사이드의 표면을 실란처리를 수행하였다. 실란이 그래핀 옥사이드 표면에 결합여부를 XPS 장비를 사용하여 분석하였다. 실란 처리된 그래핀 옥사이드와 실란 처리하지 않은 그래핀 옥사이드를 강화제로 사용한 나노복합재료를 제작하여 순수 에폭시와 인장물성을 비교하였으며, 모사된 저궤도 우주환경에서의 물성 변화를 관찰하였다. 그 결과 실란처리를 하여 그래핀 나노 복합재료를 제작할 경우 우주환경요소 중 원자 산소에 저항성을 가지는 것을 확인하였으며, 실란처리를 하지 않은 경우에는 오히려 성능이 감소함을 확인할 수 있었다.

Key Words: 나노복합재료(Nanocomposites), 그래핀 옥사이드(Graphene oxide), 원자산소(Atomic oxygen)

1. 서 론

우주산업의 시장이 확대되고 경제적 가치가 상승함에 따라 높은 예산을 필요로 하는 우주산업의 특성 때문에 개발 비용 경쟁이 심화되면서 인공위성과 같은 우주비행체의 경량화가 중요한 목표가 되고 있다. 이에 따라 다양한 소재들

이 우주용 구조재료로 연구되고 있으며 고분자 기반의 복합재료의 경우, 무게대비 강도가 높아 우주용 구조재료로 많이 사용되고 있는 추세이다.

그러나 대부분의 인공위성들이 운용되고 있는 저궤도 우주 환경에서는 이러한 복합재료의 기지재(matrix)로 많이 사용되는 고분자 재료에 치명적인 영향을 줄 수 있는 유해

Received 30 March 2015, received in revised form 30 June 2015, accepted 30 June 2015

*Hanwha Corporation R&D Center, Korea

**†Dept. of Aerospace Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Korea, Corresponding author (E-mail: cgkim@kaist.ac.kr)

***Department of Launch Vehicle System Integration, Korea Aerospace Research Institute, Korea

환경이 존재한다. 대표적인 유해 환경요소로 고 진공, 열 사이클, 원자산소, UV radiation, 미소유성체나 우주파편 등이 존재하는데, 이 중 원자산소는 특히 고분자 재료의 표면과 반응하여 침식을 일으켜 구조물의 수명에 치명적인 영향을 줄 수 있다[1].

현재 우주 환경으로부터 고분자재료의 물성 손상을 막기 위해 고분자 재료의 표면을 실리콘이나 금속으로 코팅(coating)하는 방법들이 제안되고 있으나 이러한 코팅방법의 경우, 우주 환경의 또 다른 환경 조건인 열주기(thermal cycle)이나 미세한 파편들에 의해 코팅이 관통될 경우 코팅 내부의 고분자 재료들을 보호하기 어렵다는 단점이 존재한다[2-10]. 이러한 이유로 우주환경에 대한 저항성을 자체적으로 가지고 있는 고분자 재료를 만들기 위한 연구들이 다방면으로 수행 되고 있다[11,12]. NASA에서는 최근 연구 개발 로드맵을 통하여 이와 같은 복합재료 청사진을 제시하고 있다[13]. 이러한 방법들 중 나노복합재료의 경우 나노미터 크기의 보충재를 이용하여 나노 수준에서 고분자 기지와 결합하여 고분자 자체 단일 소재로서는 낼 수 없는 성능을 매우 소량의 강화재를 첨가함으로써 기계적 강도 향상과 함께 다기능, 고성능의 복합적인 효과를 가져다 줄 수 있는 방식으로 고분자 재료 자체의 저항성을 향상시킬 수 있을 것으로 예상된다.

탄소계열의 나노 물질인 탄소나노튜브와 그래핀의 경우 높은 기계적 물성과 전기적 특성으로 인해 나노복합재료의 보강재로 많은 주목을 받고 있다. 최근 연구에 따르면 유기실란으로 표면 처리된 카본나노튜브를 첨가한 에폭시 기반 나노복합재의 경우 나노필러와 기지재료와의 계면결합력 향상으로 인하여, 우주환경에 노출된 나노복합재료의 물성 손상을 줄일 수 있다는 것을 알 수 있었다[14]. 최근 신소재로서 주목받고 있는 그래핀의 경우 넓은 비 면적을 가지며, 기계적 강도, 열적, 전기적 특성이 우수하기 때문에 나노복합재료의 강화재로서의 가능성에 대한 연구가 이루어지고 있다. 그러나, 순수한 그래핀을 그대로 사용하는 것은 그래핀 자체의 안정한 구조와 그래핀 간의 반데르발스 결합 때문에 유기 용매 안에서의 분산이 어려워 이와 관련

한 연구가 매우 제한적으로 이루어지고 있다[15-18].

본 연구에서는 카본나노튜브를 통하여 확인된 표면 처리 방법 중 하나인 실란기능화 방법을 이용하여 그래핀 기능화를 수행하였으며, 실란 처리된 그래핀 옥사이드를 첨가한 고분자 나노 복합재료가 실제 우주환경에 대한 저항성을 가지는지를 확인하기 위해 우주환경 모사장비에서 우주환경에 노출 시킨 뒤 물성 변화를 분석하였다. 그 결과 실란 처리된 그래핀 첨가 나노복합재의 경우 순수 에폭시 기지재료와 비교해 보면 상당히 물성 손상을 줄일 수 있음을 확인하였다.

2. 실험

2.1 재료

본 연구에서는 환원 처리되지 않은 그래핀 옥사이드(Graphene Oxide, Graphene supermarket(주), 미국)를 이용하여 강화재로 활용하였다. 그래핀 옥사이드의 표면기능화를 위한 시약으로는 반응기에 아민기를 포함하고 있는 3-Aminopropyltriethoxysilane(3-APTES, 99%, Sigma Aldrich, 미국)을 사용하였다. 고분자 기지재료는 국도화학의 이관능성 액상수지인 Diglycidyl Ether of Bisphenol F(DGEBF, 국도화학(주): YDF-170, 한국)를, 경화제는 같은 회사에서 제공하는 방향족 아민 경화제인 DDM(4,4-diamino diphenyl methane)을 사용하였다.

2.2 실란기능화

그래핀 옥사이드의 실란 기능화 처리 과정은 Fig. 1과 같다. 우선 0.5 g 가량의 GO를 약 10%의 3-APTES 에 분산시킨다. 그리고 위의 혼합물에 240 ml의 ethanol(99%, Sigma Aldrich)과 10 ml의 증류수(Di water)에 넣은 뒤 분산이 잘 이루어 지도록 상온에서 1시간 동안 초음파 처리를 수행한다. 그 이후 화학 결합이 일어나도록 자석 교반기에서 75°C의 온도에서 12시간 가량 교반을 한다. 이후 혼합액을 PTFE 필터를 이용해 증류수와 아세톤으로 여과 과정을 거친 그래핀을 24시간 가량 진공 오븐에서 건조시킨다. 그 결과 실란처리된 그래핀(S-GO)을 생성하였다.

2.3 나노 복합재료의 제조

본 연구에서 나노 복합재료의 제조는 Fig. 2와 같이 나노 강화재의 분산이 비교적 잘되는 용매혼합법을 사용하였으며 그 방법은 다음과 같다. 우선 S-GO나 GO를 분산이 충분히 이루어지도록 에탄올 소량과 섞고 초음파 처리를 1시간 가량 수행한다. 이 혼합액을 YDF-170과 섞고 분산이 잘 이루어지도록 1시간 동안 초음파 처리 후 hot plate 위에서 자석 교반기를 이용하여 80°C에서 2시간 동안 교반을 수행한다. 이 과정 동안 그래핀 보강재가 에폭시에 분산이 되며 동시에 분산을 위해 첨가했던 용매를 제거할 수 있다. 이후 진

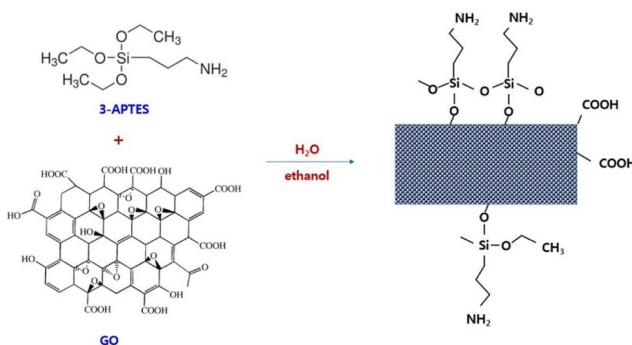


Fig. 1. Silane treatment process of GO

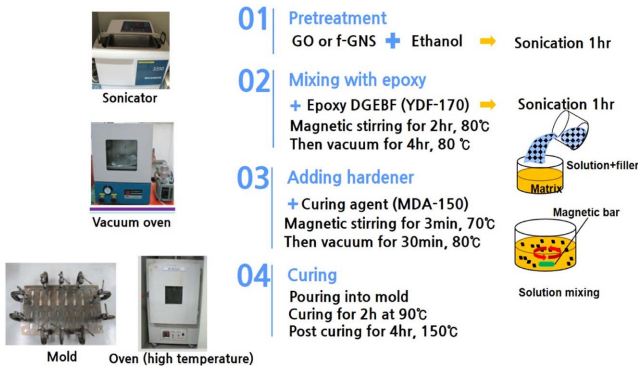


Fig. 2. Fabrication process of nanocomposites

공오븐에서 남아 있는 에탄올 용매를 제거하기 위해 80°C에서 4시간 가량 탈포 과정을 거치게 된다. 이 혼합물에 에폭시와 경화제의 비율을 10:3으로 하여 DDM 경화제 중 하나인 MDA-150(국도화학(주))을 첨가한다. DDM경화제의 경우 경화가 매우 빠른 시간에 진행 되기 때문에 3~4분간 70°C의 hot plate에서 교반 후 진공오븐에서 30분간 탈포과정을 거친 뒤 바로 몰드에 부어 준다. 몰드의 경우 ASTM D638의 시편 규격에 맞게 제작된 형상이며 혼합액이 부어진 몰드를 대형 오븐에서 경화 조건에 따라 90°C에서 2시간, 150°C에서 4시간 동안 경화 시킨다. 이때 사용된 시편 제작 규격의 경우 고분자 재료인 에폭시를 그래핀으로 강화하여 사용하기 때문에 강화 플라스틱으로 간주 하여 ASTM에서 제안된 D638을 참고하여 dog-bone 형태로 제작하였다.

2.4 저궤도 우주 환경 모사장비

본 연구에서는 실란 처리된 그래핀을 보강재로 사용한 고분자 복합재료가 실제로 저궤도 우주환경에서 고분자 재료를 보호하는 기능이 있는지를 확인하기 위하여 지상에서 지구 저궤도 환경을 모사한 Fig. 3의 실험장비를 사용하여 실험을 하였다. 우주환경 모사 시험장비는 저궤도 우주환경에서 고분자 재료에 치명적으로 작용하는 고 진공, 열 사이클, UV, 원자 산소와 같은 유해 요소를 시편에 동시에 노출시킬 수 있다. 고진공의 경우 10⁻⁶ torr 단위까지 줄 수



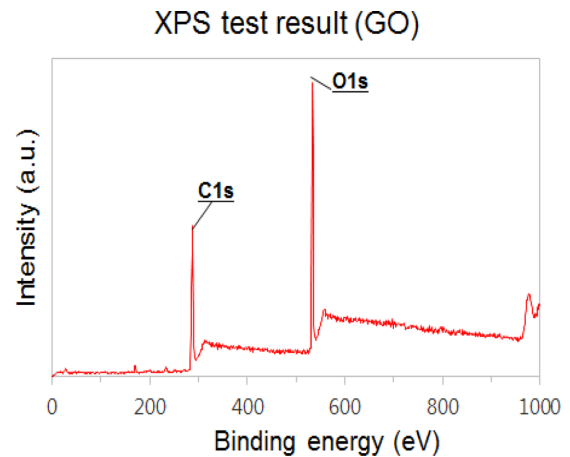
Fig. 3. LEO simulated facility

있으며 열 사이클의 경우 -70~100°C 온도 범위를 조절할 수 있으며, 자외선의 경우 200 nm의 파장으로 가열 기간에만 운영된다. 원자산소의 경우 5.85 × 10¹⁴ atoms/cm²s로 시편에 노출시킬 수 있다. 노출 시간의 경우 고분자 재료에 나타나는 경향성을 파악하기 위해 4시간으로 축소하여 수행하였다.

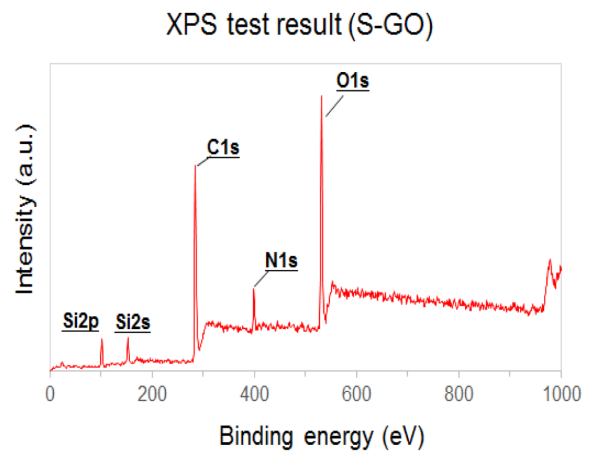
3. 결과 및 토론

3.1 실란 기능화 처리

그래핀 옥사이드의 기능기에 유기실란을 이용하여 표면 처리를 수행한 결과 생성된 그래핀 옥사이드(S-GO)와 처리하지 않은 그래핀 옥사이드(GO)를 XPS장비(X-ray photoelectron spectroscopy)를 이용하여 분석하였다. Fig. 4는 XPS 분석 결과이고, Table 1은 S-GO와 GO를 비교한 원소 조성 표이다. 실란처리를 수행한 그래핀 옥사이드의 경우 그래핀 옥사이드의 산소기능기에 유기실란분자가 결합하여 질소가 규소가 각각 7.49%, 8.16%정도 함유된 것을 확



(a)



(b)

Fig. 4. XPS analysis result (a) GO, (b) S-GO

Table 1. Elemental composition of GO and S-GO

Sample	C (%)	O (%)	N (%)	Si (%)	Etc. (%)
GO	62.73	33.68	-	-	3.59
S-GO	59.34	24.75	7.49	8.16	0.26

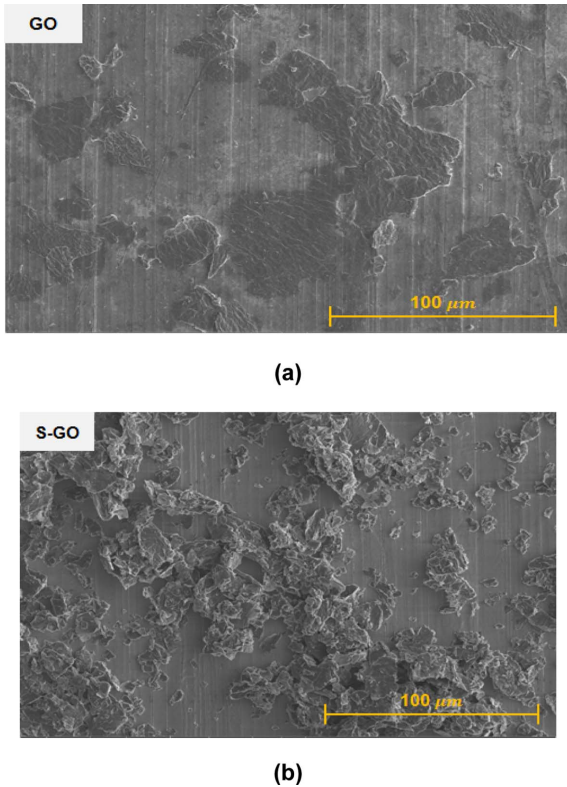


Fig. 5. SEM image (a) GO, (b) S-GO

인할 수 있었다.

GO의 경우 구입 후 별도의 처리를 하지 않았기 때문에 불순물이 어느 정도 검출된 것을 볼 수 있으며 S-GO의 경우 여과 과정을 통하여 불순물들이 거의 사라진 것을 확인할 수 있었다. Fig. 2에서 GO의 경우 규소와 질소가 검출되지 않은 반면, S-GO의 peak data의 경우 규소와 질소가 존재하며 이것은 APTES에 의한 그래핀의 공유기능화가 성공적으로 이루어졌음을 알 수 있다.

실란 처리된 그래핀 옥사이드와 처리하지 않은 그래핀 옥사이드의 차이를 비교하기 위해 SEM(scanning electron microscope) 이미지를 관찰하였다. 처리되지 않은 그래핀 옥사이드의 경우 Fig. 5와 같이 매우 큰 표면적을 가지는 것을 확인하였다. 실란 처리가 된 그래핀 옥사이드의 경우 그래핀 크기 자체는 감소하였음을 확인하였다. 그러나, 판상의 얇은 형태를 가지던 그래핀 옥사이드에 비해 비교적 부피를 가지는 형상임을 확인할 수 있었다[19]. 이와 같은 현상은 실란기능기로 사용한 3-ATPES의 반응기들과 GO의 반응기들이 결합하여 오히려 응집되는 현상을 보이는 것으로 예측된다.

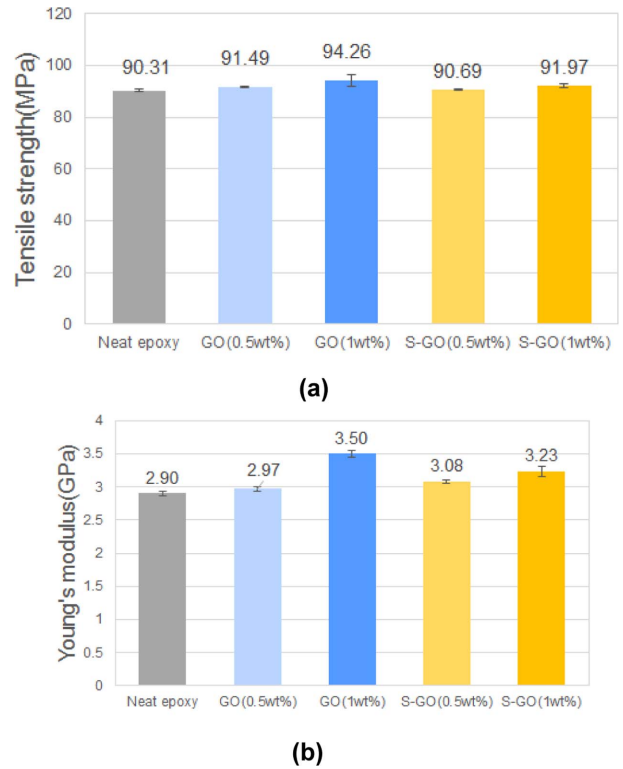
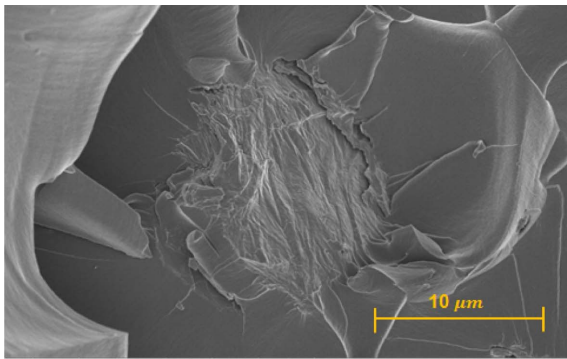


Fig. 6. (a) Tensile strength and (b) Young's modulus of neat epoxy, GO/EP, S-GO/EP

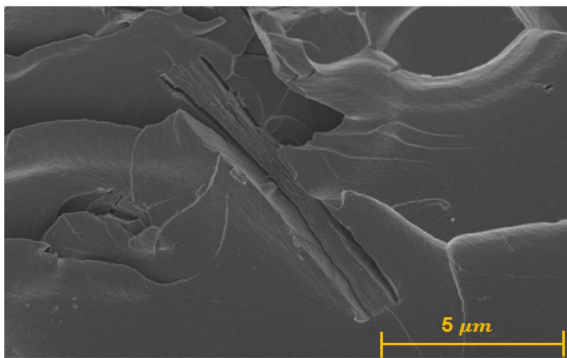
3.2 기계적 물성변화

그래핀 옥사이드와 실란 처리된 그래핀 옥사이드를 나노 복합재료의 강화재로 사용했을 때의 기계적 물성 변화를 확인하기 위하여 인장 실험을 수행하였다. 인장시험 장비는 INSTRON 5583 장비를 사용하였으며, 스트레인 게이지의 데이터는 동적 변형률 측정장비인 SDA-810C 장비를 이용하여 측정하였다. 그래핀의 질량비는 0.5 wt%와 1 wt%로 하여 제조한 시편 5개에 대해 인장시험을 수행하였으며, 그 평균치를 구하여 인장강도와 탄성계수를 비교하였다. 그 결과는 그림 Fig. 6과 같다.

실험 결과 강화재를 첨가한 경우의 기계적 물성이 강화재를 첨가하지 않은 neat epoxy 보다 미세하게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 강화재의 첨가량을 0.5 wt%와 1 wt%를 넣은 재료를 비교해 보았을 때, 보충재를 1 wt%로 많이 넣은 경우 기계적 물성이 증가함을 확인할 수 있었다. 보충재를 1 wt% 넣은 경우를 기준으로 인장강도가 GO/EP의 경우 Neat Epoxy 보다 약 4.37%, S-GO/EP의 경우 약 1.83% 가량 증가한 것을 확인할 수 있었다. 또한 Young's modulus의 경우 GO/EP가 neat epoxy 보다 약 20% 가량 증가 하였으며 S-GO/EP의 경우 neat epoxy의 경우보다 약 11.3% 정도 증가하였다. 여기서 GO/EP의 경우 S-GO/EP보다 기계적 물성 증가가 더욱 더 두드러지게 나타난 것을 볼 수 있다. 이와 같은 현상은 S-GO 보다 비교적 적은 결합을



(a)



(b)

Fig. 7. Fracture surface (a) S-GO/EP (b) GO/EP

가지는 GO의 기계적 물성이 기지재료의 물성강화에 긍정적인 영향을 주는 것으로 판단된다.

Fig. 7은 각각의 복합재료의 파단면 SEM 사진을 나타낸다. S-GO/EP의 경우 그래핀이 주로 파단면과 평행하는 방향으로 그래핀이 많이 관찰 되는 것을 볼 수 있다. 이와 반대로 GO/EP의 경우 주로 파단면과 수직하는 방향으로 그래핀이 배치되어서 끊어진 형상으로 발견되는 것을 확인할 수 있었다.

3.3 저궤도 우주환경 노출 전후의 기계적 물성

저궤도 우주환경에 존재하는 원자산소는 고분자 재료에 매우 치명적인 손상을 가져다 주는 것으로 알려져 있다. 고도 200~700 km에서의 중성 대기 층은 80% 원자 산소와 20%의 질소 분자로 이루어져 있다. 우주정거장이 임무를 수행하고 있는 고도 약 300 km 정도에서는 우주 구조물의 경우 궤도 속도가 약 8 km/s에 이르기 때문에 원자 산소의 경우 상대적인 운동에너지가 상승하여 4~5 eV에 이르는 운동 에너지를 가지게 된다. 이러한 높은 에너지를 가지는 원자산소는 고분자 재료의 표면과 충돌했을 때 일어나는 침식의 속도를 가속화 한다. 즉, 원자산소가 고분자 재료의 표면과 충돌하는 순간 유기 결합이 끊어지면서 산화물이 되어 재료의 표면으로부터 떨어져 나가게 된다.

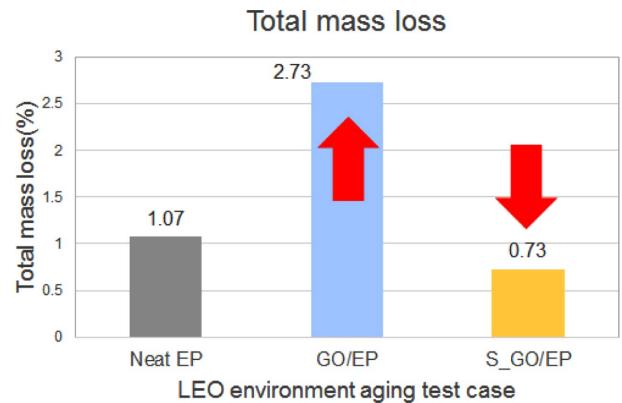


Fig. 8. Total mass loss

그러나, 나노필러가 첨가된 고분자기지 복합재는 나노필러가 원자산소에 대한 낮은 반응성을 가지기 때문에 고분자 복합재료 자체적으로 원자산소에 대한 저항성을 가진다는 연구결과가 보고 되고 있다[14]. 본 연구에서는 탄소기반의 나노필러가 원자산소에 대해 불활성이 아니기 때문에 원자산소 불활성을 유도하기 위해 그래핀의 표면을 실란 처리하였으며, 실란처리한 그래핀을 첨가한 고분자 복합재의 원자산소 저항성을 고찰하였다.

우주 환경에 노출시킨 각 시편의 물성 변화를 알아보기 위하여 총 질량 손실량을 측정하였다. 총 질량 손실에 영향을 줄 수 있는 요인은 고 진공으로 인한 아웃가싱(outgassing) 현상과 원자산소나 UV에 의한 표면 침식 현상이다. 그러나, 이 경우 원자산소에 의한 침식이 가장 큰 원인으로 작용하기 때문에 원자산소 공격에 대한 저항성을 가장 직접적으로 확인할 수 있다[5,7]. 총 질량 손실량의 경우 수식 1과 같은 방법으로 계산되며 노화 뒤 질량 손실량이 얼마나 되는지를 비교하기 위해서 사용된다.

$$\% \text{Mass loss} = \frac{M_{\text{initial}} - M_{\text{aged}}}{M_{\text{initial}}} \times 100 \quad (1)$$

그 결과는 Fig. 8과 같다. S-GO/EP의 경우 질량 손실량이 neat epoxy에 비교하여 감소한 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 현상은 2가지 메커니즘으로 설명할 수 있다. 첫째는, 우주환경하에서 고분자 재료가 표면 침식을 일으키다가 재료 내에 분산된 실리온 원자를 만날 경우, 유해환경 인자 중 원자산소가 탄소보다 규소와 먼저 반응하여 SiO₂ 코팅을 형성하여 표면 침식의 진전을 막게 되는 self-healing 효과이다. 두번째는 결합에너지의 차이 때문이다. 즉, 실란 처리된 나노필러가 첨가된 고분자 복합재료의 실록산 결합은 원자산소에 대해 반응이 일어나지 않으며, 이것은 결합에너지가 에폭시의 유기 결합(~4 eV)보다 훨씬 높기 때문이다. 실록산 결합이 원자산소의 공격에 대해 저항성이 있는 것은 원자산소의 분해에너지가 ~5 eV인 반면 실록산 결합의 결합에너지는 ~8 eV이기 때문에 원자산소에 의해

분해되지 않는다. 그러나 GO/EP의 경우 질량 손실률이 오히려 neat Epoxy보다 크게 증가한 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 현상이 발생하는 이유는 산소기능기가 많이 존재하는 GO의 경우 원자산소가 결합하여 산화반응을 촉진하여 휘발성 산화물로 생성되어 표면 부식이 촉진되기 때문이다. 이와 같은 결과를 바탕으로 탄소기반의 나노필러에 대한 실란 처리가 우주환경, 특히 원자산소에 대한 저항성을 가지고 있음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 그래핀을 강화재로 사용하여 나노복합재의 가장 큰 문제인 강화재의 기지재료(matrix)내 분산성을 증가시키면서 동시에 계면결합력과 원자산소 저항성을 동시에 갖출 수 있는 우주환경에 적합한 고분자 기지재료에 대한 연구를 수행하였다. 고분자 기지재료가 이와 같은 기능을 가지도록 그래핀의 표면에 유기실란을 사용하여 실란처리를 수행하였다. 제작된 시편으로 모사된 우주환경에서의 실험 결과, 그래핀 옥사이드를 강화재로 사용한 경우 오히려 질량 손실률이 neat epoxy 보다 154.9% 증가하여 우주 환경용으로는 부적절 하다는 것을 확인할 수 있었다. 반면, 실란 기능화를 수행한 그래핀을 보강재로 사용한 경우 우주환경에 대해 기존의 neat epoxy 보다 질량 손실률이 31.9% 줄어든다는 것을 확인할 수 있었다.

후 기

본 연구는 한국연구재단을 통해 교육과학기술부의 우주기초원천기술개발 사업(NSL, National Space Lab)으로부터 지원받아 수행되었습니다(NRF-2014M1A3A3A02034828).

REFERENCES

1. Banks, B.A., de Groh, K.K., and Miller, S.K., *Low Earth Orbital Atomic Oxygen Interactions with Spacecraft Materials*, NASA technical Memorandum 2004-213400, 2004.
2. Edward, M.S., *Space Environment Effects on Spacecraft: LEO Materials Selection Guide, Part I*, 1995.
3. Louis, A.T. and Stein, B.A., *NASA/SDIO Space Environmental Effects on Materials Workshop Part I*, NASA Conference Publication 3035, 1988.
4. Louis, A.T. and Stein, B.A., *NASA/SDIO Space Environmental Effects on Materials Workshop Part II*, NASA Conference Publication 3035, 1988.
5. Reddy, M.R., *Review Effect of Low Earth Orbit Atomic Oxygen on Spacecraft Materials*, 1995, pp. 281-307.
6. Grossman, E. and Gouzman, I., "Space Environment Effects on Polymers in Low Earth Orbit", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Vol. 208, 2003, pp. 48-57.
7. Packirisamy, S., Schwam, D., and Litt, M.H., "Review Atomic Oxygen Resistant Coatings for Low Earth Orbit Space Structures", *Journal of Materials Science*, Vol. 30, 1995, pp. 308-320.
8. Kleiman, J., Iskanderova, Z., Perez, F.J., and Tennyson, R., "Protective Coatings for LEO Environments in Spacecraft Applications," *Surface and Coating Technology*; Vol. 76-77, 1995, pp. 827-834.
9. Cooper, R., Upadhyaya, H.P., Minton, T.K., Berman, M.R., Du, X., and George, S.M., "Protection of Polymer from Atomic-oxygen Erosion Using Al₂O₃ Atomic Layer Deposition Coatings", *Thin Solid Films*, Vol. 516, 2008, pp. 4036-4039.
10. Packirisamy, S., Schwam, D., and Litt, M.H., "Atomic Oxygen Resistant Coatings for Low Earth Orbit Space Structures.", *Journal of Materials Science*, Vol. 30, 1995, pp. 308-320.
11. Dworak, D.P., Banks, B.A., Karniotis, C.A., and Soucek, M.D., "Evaluation of Protective Silicone/Siloxane Coatings in Simulated Low-Earth-Orbit Environment" *Journal of Spacecraft and Rockets*, Vol. 43(2), 2006, pp. 393-401.
12. Brunsvold, A.L., Minton, T.K., Gouzman, I., Grossman, E., and Gonzalez, R.I., "An Investigation of the Resistance of POSS polyimide to Atomic Oxygen Attack," ESA 2003, SP-540, pp. 153-158.
13. Bob Piascik, John Vickers, *Materials, Structures, Mechanical Systems, and Manufacturing Roadmap*, NASA, 2012.
14. Jin, S.B., Son, G.S., Kim, Y.H., and Kim, C.G., "Enhanced Durability of Silanized Multi-walled Carbon Nanotube/epoxy Nanocomposites under Simulated Low Earth Orbit Space Environment," *Composites Science and Technology*, Vol. 87, 2013, pp. 224-231.
15. 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, No. 11, 2010, pp. 1350-1375.
16. Liang, J., Huang, Y., Zhang, L., Wang, Y., Ma, Y., and Guo, T., "Molecular-Level Dispersion of Graphene into Poly(vinyl alcohol) and Effective Reinforcement of their Nanocomposites," *Advanced Functional Materials*, Vol. 19, No. 14, 2009, pp. 2297-2302.
17. Kuilla, T., Bose, S., Mishra, A.K., Khanra, P., Kim, H.H., Lee, J.H., "Chemical Functionalization of Graphene and Its Applications," *Progress in Materials Science*, Vol. 57, Issue 7, 2012, pp. 1061-1105.
18. Terrones, M., Martín, O., González, M., Pozuelo, J., Serrano, B., Cabanelas, J.C., Vega-Díaz, S.M., and Baselga, J., "Interphases in Graphene Polymer-based Nanocomposites," *Advanced Materials*, Vol. 23, 2011, pp. 5302-5310.
19. Wang, X., Xing, W., Zhang, P., Song, L., and Yang, H., "Covalent Functionalization of Graphene with Organosilane and Its Use as a Reinforcement in Epoxy Composites," *Composites Science and Technology*, Vol. 72, No. 6, 2012, pp. 737-743.