

## 기능기화 된 그래핀 나노플레이트릿이 첨가 된 탄소섬유 강화 고분자 복합소재의 제조 및 기계적 특성 연구

차재민\* · 김준희\* · 류호진\*\* · 홍순형\*†

### Fabrication and Mechanical Properties of Carbon Fiber Reinforced Polymer Composites with Functionalized Graphene Nanoplatelets

Jaemin Cha\*, Jun Hui Kim\*, Ho Jin Ryu\*\*, Soon H. Hong\*†

**ABSTRACT:** Carbon fiber is a material with excellent mechanical, electrical and thermal properties, which is widely used as a composite material made of a polymer matrix. However, this composite material has a weak point of interlaminar delamination due to weak interfacial bond with polymer matrix compared with high strength and elasticity of carbon fiber. In order to solve this problem, it is essential to use reinforcements. Due to excellent mechanical properties, graphene have been expected to have large improvement in physical properties as a reinforcing material. However, the aggregation of graphene and the weak interfacial bonding have resulted in failure to properly implement reinforcement effect. In order to solve this problems, dispersibility will be improved. In this study, functionalization of graphene nanoplatelet was proceeded with melamine and mixed with epoxy polymer matrix. The carbon fiber reinforced polymer composites were fabricated using the prepared graphene nanoplatelet/epoxy and flexural properties and interlaminar shear strength were measured. As a result, it was confirmed that the dispersibility of graphene nanoplatelet was improved and the mechanical properties of the composite material were increased.

**초 록:** 탄소섬유는 매우 우수한 기계적, 전기적, 열적 특성을 가진 소재로써, 고분자를 매트릭스로 하는 복합재료로써 산업적으로 널리 쓰이고 있다. 하지만 이 복합재료는 높은 강도 및 탄성을 가진 탄소섬유에 비해, 약한 고분자 매트릭스로 인한 분리 현상이 약점으로 지적되고 있다. 이를 해결하기 위해 강화재의 첨가가 필수적이다. 그래핀은 매우 우수한 기계적 물성을 지닌 강화재로써, 첨가 시에 높은 물성 향상을 기대할 수 있다. 하지만 그래핀 자체의 응집현상과 고분자 기지와 약한 결합이 강화효과를 제대로 구현해내지 못하는 결과를 초래하고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 핵심 기술로 제시된 것이 기능기화 방법이며, 이를 통해 분산성을 향상시킬 수 있다. 본 연구에서는 멜라민을 이용하여 그래핀 나노플레이트릿의 기능기화를 진행하고, 이를 에폭시 고분자 기지와 혼합하였다. 제조된 그래핀 나노플레이트릿/에폭시를 이용하여 탄소섬유 강화 고분자 복합재료를 제조하고 굽힘 특성과 층간전단강도를 측정하였다. 그 결과 복합재료의 기계적 물성이 증가되었으며, 그래핀 나노플레이트릿의 분산성이 향상됨을 확인하였다.

**Key Words:** 탄소섬유(Carbon fiber), 그래핀 나노플레이트릿(Graphene nanoplatelets), 기능기화(Functionalization)

Received 7 September 2017, received in revised form 26 October 2017, accepted 31 October 2017

\*Department of Material Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST)

\*†Department of Material Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST), Corresponding author (E-mail: [shhong@kaist.ac.kr](mailto:shhong@kaist.ac.kr))

\*\*Department of Nuclear and Quantum Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST)

## 1. 서론

탄소섬유(carbon fiber, CF)는 개발된 이래로 약 50년의 역사가 경과하였지만, 높은 가격으로 인해 섬유산업에서 차지하는 비중은 유리 섬유에 비해 매우 작다. 하지만 우수한 기계적, 전기적, 열적 특성으로 인해 항공 우주, 자동차, 스포츠 및 레저 등 다양한 산업에 응용을 넓혀가고 있다. 특히 무게는 강철의 4분의 1 수준이지만 인장 강도는 5배 이상 강한 소재로 제 3의 범용 복합재료로서 새로운 시대의 기반을 만드는 소재로 성장하고 있다. 특히 탄소섬유 강화 고분자 복합소재(carbon fiber reinforced polymer composites, CFRPs)는 강도 및 탄성이 우수한 소재로서, 다른 종류의 기지를 사용한 것에 비해 저온 저비용 공정으로 제조 가능하며 이로 인해 다양한 종류의 고분자 수지가 복합소재 제조에 사용되고 있다[1].

하지만 탄소섬유 강화 고분자 복합소재는 높은 물성을 가진 탄소섬유에 비해 약한 특성을 가진 고분자 기지로 인해 fiber 방향으로 힘을 받을 경우 쉽게 분리가 일어나는 현상이 약점으로 지적되고 있다. 이를 해결하기 위한 연구가 다양하게 진행되고 있지만, 그 중에서도 나노 크기의 강화재를 탄소섬유 강화 고분자 복합소재와 복합화하여 기계적 물성을 향상시키는 연구들이 많이 보고되고 있다[2,3].

그래핀은 2차원 나노물질로서, 다른 일반적인 강화재에 비해 매우 우수한 기계적 특성 및 전기적/화학적/열적 특성을 갖는다. 또한 비표면적이 매우 크기 때문에 crack의 전이를 막을 수 있어 재료의 박리 현상을 해결하는데 매우 효과적이며, 이는 기존의 탄소섬유 강화 고분자 복합소재와 비교하여 그래핀을 조금만 첨가하여도 기존 CFRP 재료의 파괴인성, 층간전단강도 등의 기계적 특성을 크게 증가시킬 수 있다.

그래핀을 이용한 나노복합소재를 성공적으로 제조하기 위해서는 다음 2가지 핵심 문제를 반드시 해결할 필요가 있다. 첫번째는 그래핀의 응집 현상이다. 그래핀은 탄소동소체 중에서 1 layer로 형성된 물질을 말하여 일반적인 흑연은 육각 구조들이 여러 층으로 형성되어 있다. 그래핀 간의 결합은 반데르발스힘(van der Waals force)과 그 자체가 매우 안정된 화학적 구조를 가지기 때문에, 서로 쉽게 restack 되려는 성질이 강하다. 응집된 그래핀들은 기지 내에서 기공을 형성하여 복합소재의 기지 밀도를 감소시키며, 균일한 특성을 나타내는 복합재료를 제조하기가 어렵다. 두번째는 고분자 기지와 약한 계면 결합력이다. 그래핀의 표면과 고분자 기지의 표면의 극성이 다른 경우가 많기 때문에 결합력이 약하며, 이는 그래핀과 기지 간의 응력 전달을 저해하여 이는 그래핀의 우수한 강화효과를 제대로 구현하지 못하는 결과를 초래한다[4].

이러한 문제점을 해결하기 위한 핵심 기술로 제시된 것이 그래핀의 기능기화 방법이다. 기능기화의 방법들은 그

래핀 표면에 전하를 부여하여, 그래핀 간 전하 반발력에 의해 응집현상을 방지하고, 또한 그래핀에 부착된 기능기들은 그래핀의 균일 분산을 가능하게 할 뿐만 아니라, 기지 물질과 화학적으로 반응할 수 있는 부분을 제공함으로써, 그래핀과 기지 간의 계면 결합력을 향상시키는 역할을 수행할 수 있다[5,6].

기능기화 방법은 크게 공유 기능기화와 비공유 기능기화로 나눌 수 있다. 가장 일반적으로 널리 사용되는 공유 기능기화의 방법은 그래핀 표면 산화를 통해 결합을 만드는 방법이다. 이 경우 그래핀  $sp^2$  혼성 구조 중 일부가  $sp^3$  혼성 구조로 바뀌면서 -OH, -COOH 등의 공유 기능기를 형성한다. 이러한 공유 기능기화방법의 경우 본질적으로 기능기화 중 그래핀 표면의 결합을 수반하게 된다. 비공유 기능기화 방법은 그래핀 표면에 기능기화 물질을 부착시킴으로써 기능기화하는 방법이다. 그래핀을 고분자로 wrapping하거나  $sp^2$  혼성 구조를 가지는 벤젠링을 그래핀 표면에  $\pi$ - $\pi$  부착시키는 방법이 있다[7]. 이런 기능기화 방법에서 비공유 기능기화의 경우에는 결합이 생기지 않기 때문에 그래핀의 기본 성질을 유지할 수 있다.

본 연구에서는 먼저 육각형을 가지고 있어, 그래핀과  $\pi$ - $\pi$  결합을 할 수 있고, 에폭시와 강한 결합을 할 수 있는 아민기(-NH<sub>2</sub>)을 가진 기능기화 물질을 조사 및 선정하였다. 그 중에서 멜라민(melamine)이라는 물질을 이용하여, 그래핀 나노플레이트릿의 비공유 기능기화를 진행하고, 이를 에폭시 기지와 혼합하여 그래핀 나노플레이트릿/에폭시 수지를 제조하고, 이 수지를 탄소섬유 혼합하여 복합재료를 제조하였다. 제조된 복합재료의 기계적 특성 중, 고분자 매트릭스의 물성을 효과적으로 측정할 수 있는 굽힘 특성과 층간전단강도 특성을 평가하였다. 또한 순수 에폭시, 기능기화 하지 않은 그래핀 나노플레이트릿을 이용한 탄소섬유 강화 복합재료를 대조군으로 제조하고, 그 특성을 비교하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 재료

본 연구에서 사용된 탄소섬유는 직조 형태의 T-300(Torayca)이며 PAN(polyacrylonitrile)을 원료로 하였다. 사용한 그래핀 나노플레이트릿은 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 XG science 제품으로써, 두께 8 nm, 크기 5  $\mu$ m인 M-5 제품을 사용하였다. 기능기화 물질로 사용된 멜라민은 sigma adrich 제품을 사용하였다. 에폭시 수지는 triglycidyl p-aminophenol 형 액상 에폭시인 MY 0510(HUNTSMAN, Germany)을 사용하였고, 경화제로는 Di-aminodiphenylsulfone(DDS)를 사용하였다.

### 2.2 그래핀 나노플레이트릿의 기능기화 방법

500 mg 멜라민을 N,N-dimethylformamide (DMF) 상에 용

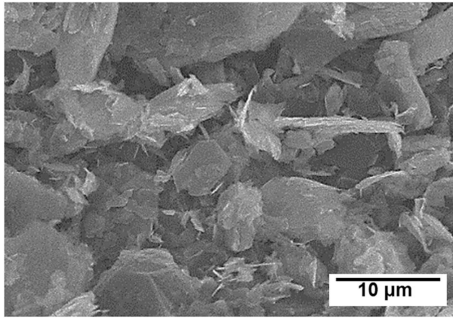


Fig. 1. SEM image of graphene nanoplatelets (XG science)

해시킨 다음, 500 mg 그래핀 나노플레이틀릿을 섞은 다음 1시간동안 초음파 처리를 하였다. 이 후 그 용액을 200 rpm 상에서 24시간동안 볼 밀링 한 후, 진공필터링 과정을 통해 용매를 제거한 후, 상온 진공상태에서 말려 기능기화 된 그래핀 나노플레이틀릿을 분말 형태로 제조하였다(M-GNPs; melamine-GNPs).

### 2.3 그래핀 나노플레이틀릿/에폭시 나노복합수지 제조 방법

제조된 분말과 에폭시 수지를 planetary centrifugal mixer 를 이용하여 2000 rpm 상에서 2시간동안 혼합하여 복합수지를 제조하였다. 자전과 공전을 통해 균일하게 혼합하고, M-GNP를 1,2,3, 그리고 4 wt%를 첨가하여 다양한 함량으로 제조하였다. 그리고 비교군으로 순수 그래핀 나노플레이틀릿을 같은 함량으로 첨가하여 나노복합수지를 제조하였다.

### 2.4 탄소섬유/그래핀 나노플레이틀릿/에폭시 나노복합소재 제조 방법

제조된 나노복합수지를 이용하여, 먼저 경화제와 100:30 비율로 혼합한 후, 150 × 300 sheet의 탄소섬유에 handling lay-up 방법으로 함침하였다. 규격에 따라 14 또는 16 층으로 적층한 다음, 95°C, 6시간동안 진공 탈포를 진행하고 오토클레이브 내에서 180°C, 10 bar에서 6시간동안 성형하였다. 탄소섬유와 에폭시 비율은 55:45로 진행하였다.

### 2.5 특성 평가 방법

기능기화 된 그래핀 나노플레이틀릿을 분광학적인 방법으로 분석하기 위해 XPS(X-ray photoemission spectroscopy) 방법을 이용하였다. 그리고 기본적인 탄소섬유/그래핀 나노플레이틀릿/에폭시의 분산 특성 평가를 위해 Hitachi S-480 라는 이름의 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM)을 이용하여 파단면을 측정하였다. 복합소재의 굽힘 특성 및 층간전단강도 측정은 Instron 4503을 이용하였고 ASTM D 7264와 D 2344를 기준으로 시험을 진행하였다. 굴곡 영률, 강도 그리고 층간전단강도의 식은 다음과 같다.

$$E = \frac{L^3 m}{4bh^2} \quad (1)$$

$$\sigma = \frac{3PL}{4bh} \quad (2)$$

$$f = 0.75 \times \frac{P_m}{b \times h} \quad (3)$$

식 (1)에서 E는 굽힘 영률, L은 스패 길이, m은 하중-변위 곡선의 기울기, b와 h는 시편의 너비와 두께를 나타낸다. 식 (2)에서  $\sigma$ 는 굽힘 강도이고 P는 압력이다. 나머지는 식 (1)과 동일하다. 식 (3)에서는 F는 층간전단강도,  $P_m$ 은 최대 압력, b와 h는 시편의 너비와 두께를 나타낸다, 굽힘 시험과 마찬가지로 3점 굽힘 시험 후 층간전단강도를 계산하였다. 모든 시험결과는 5개 이상의 시편을 통한 실험 결과의 평균으로 확인하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 기능기화 된 그래핀 나노플레이틀릿의 분광학적 특성 분석

Fig. 2는 본 연구에서 사용된 melamine의 화학 구조를 나타낸 그림이다. 멜라민은 육각링 구조를 가지고 있기 때문에 그래핀과  $\pi$ - $\pi$  결합을 통해 상호작용할 수 있으며, 그래핀이 비공유 기능기화 될 수 있다. 또한 멜라민은 자체적으로 아민기(-NH<sub>2</sub>)를 가지고 있기 때문에 에폭시의 에폭사이드 그룹(-C-O-C-)과 강한 화학적 결합을 통한 그래핀과 고분자 기지 간의 강한 계면 결합력을 부여할 수 있다. 이 물질이 기능기화 되어 있는지 확인하기 위해 분광학적 분석으로 XPS를 이용하였다.

Fig. 3는 순수 그래핀 나노플레이틀릿과 멜라민으로 기능기화 된 그래핀의 XPS 결과이다. 스캔 결과를 보면 멜라민으로 기능기화 되어 있는 경우에는 N1s에서 측정되는 binding energy가 관찰되었다. 이를 narrow scan을 통해 C1s와 N1s에서 좀 더 자세히 보면 C-N(285.1 eV, 398 eV)과 N-H(399.5 eV) 결합이 발견됨을 알 수 있다[8]. 이는 멜라민으로 기능기화 공정이 잘 이루어 졌음을 의미한다.

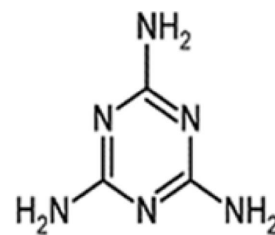


Fig. 2. Chemical structures of melamine

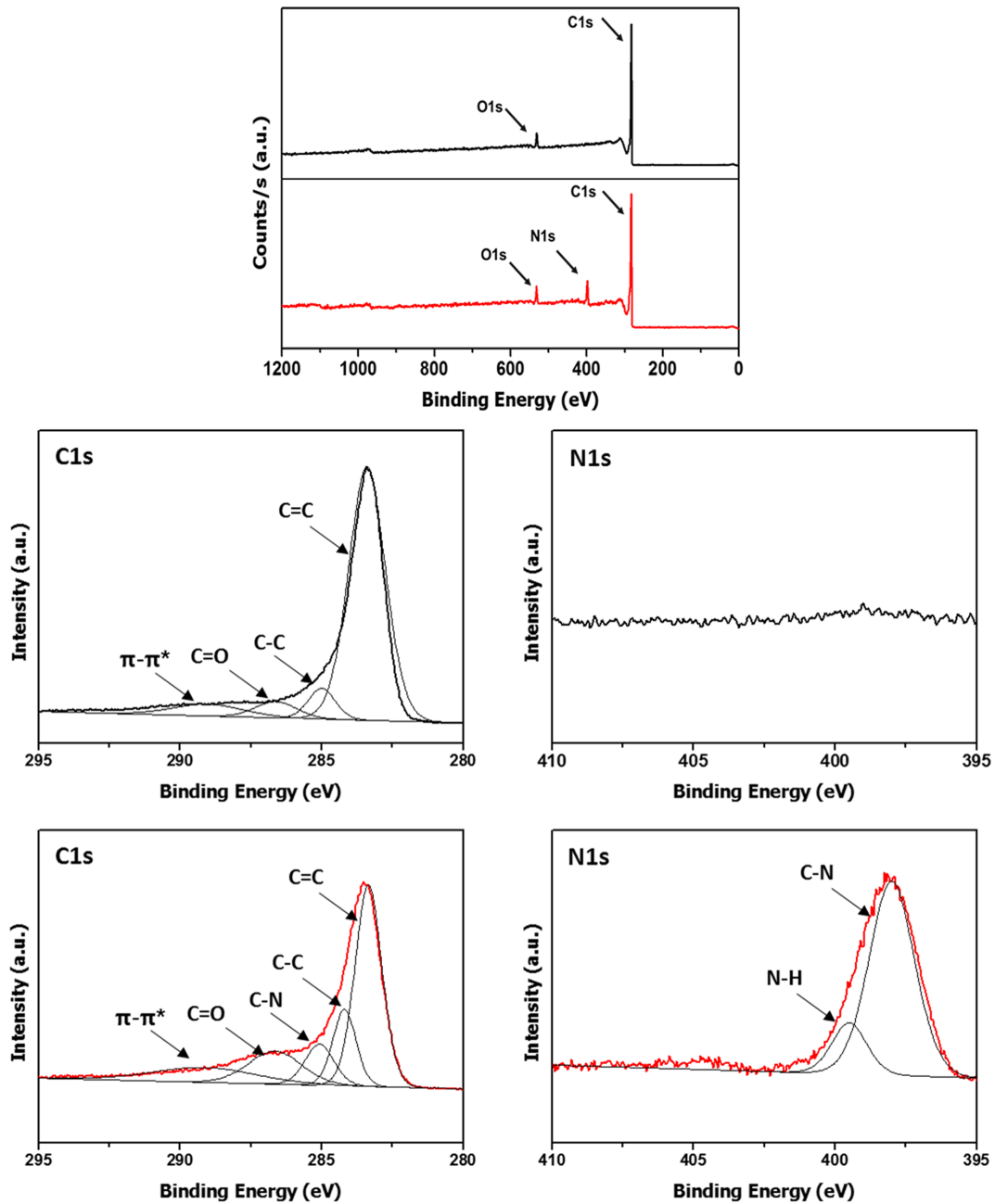


Fig. 3. XPS spectra of pristine GNP and M-GNP

### 3.2 탄소섬유/그래핀 나노플레이틀릿/에폭시 나노복합소재의 기계적 물성 분석

Fig. 4의 (a)와 (b)는 탄소섬유/에폭시에서 순수 그래핀 나노플레이틀릿, 멜라민으로 기능기화 된 그래핀 나노플레이틀릿을 복합화 한 복합소재의 굽힘 특성을 나타낸다. M-GNPs를 3 wt% 첨가한 경우, 에폭시만 사용한 경우와 비교하였을 때, 굽힘 영률이 38.21 GPa로써 44%(CF/Epoxy: 26.44 GPa) 증가하였고, 그리고 굽힘 강도는 242.119 MPa로써 55%(CF/Epoxy: 155.43 MPa) 증가하였다. 이는 멜라민이 첨가되면서

그래핀 나노플레이틀릿 자체의 분산도가 향상되고 에폭시와의 강한 화학적 결합을 형성할 수 있었기 때문이다. 영률과 강도 모두 3 wt%까지 양을 늘릴 수록 증가하였으나 4 wt% 첨가시에는 오히려 감소하였다(영률: 34.70GPa, 강도: 101.26 MPa). 이는 함량이 더 증가함에 따라 그래핀이 응집되면서 오히려 결함으로 작용하였기 때문이다.

이는 순수 그래핀 나노플레이틀릿에서 더 확실하게 확인할 수 있다. 영률의 경우에는 멜라민으로 기능기화 된 그래핀 나노플레이틀릿을 사용한 경우보다는 증가량이 낮



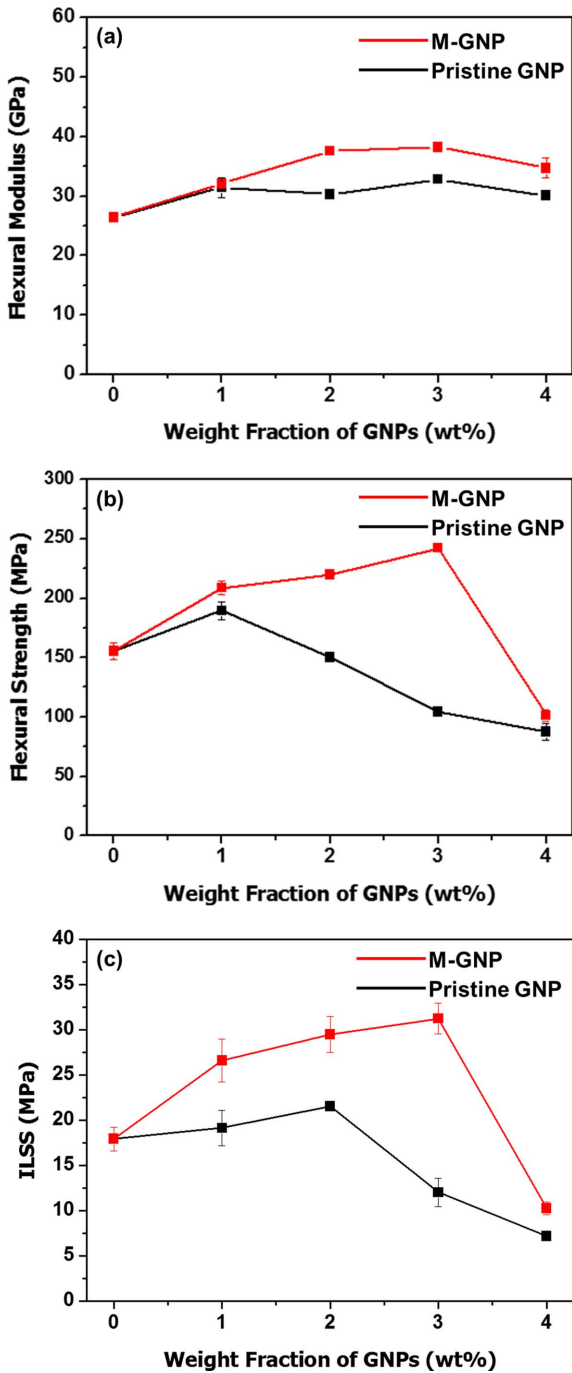


Fig. 4. Flexural modulus (a), strength (b) and ILSS (c) of CF/GNP/Epoxy and CF/M-GNP/Epoxy nanocomposites

지만, 3 wt%까지 증가하고 있으나, 4 wt%에서 또한 감소하였다. 굽힘 강도의 경우에는 1 wt% 첨가 시에만 증가하였고, 함량을 늘릴 때마다 계속 감소하였다. 이는 순수 그래핀 나노플레이틀릿의 경우가 분산도가 훨씬 더 떨어지기 때문이다.

이는 Fig. 4(c)의 층간전단강도에서도 확인할 수 있다. 탄

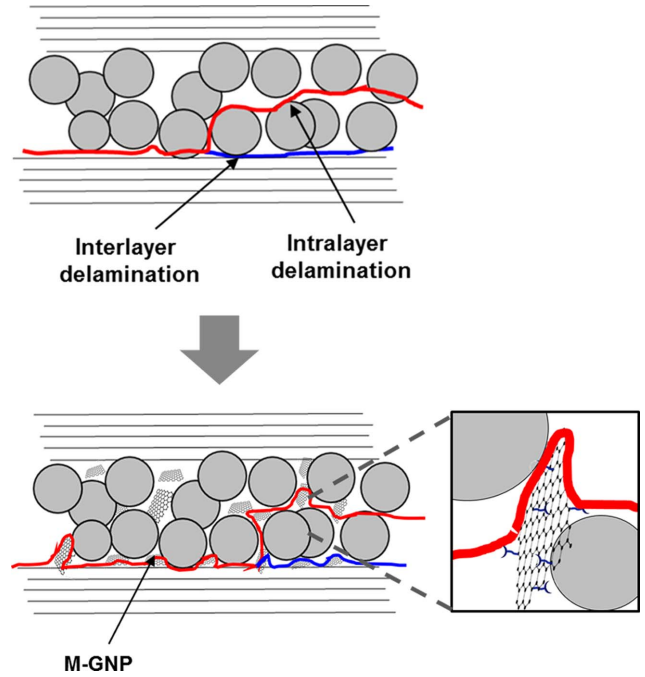
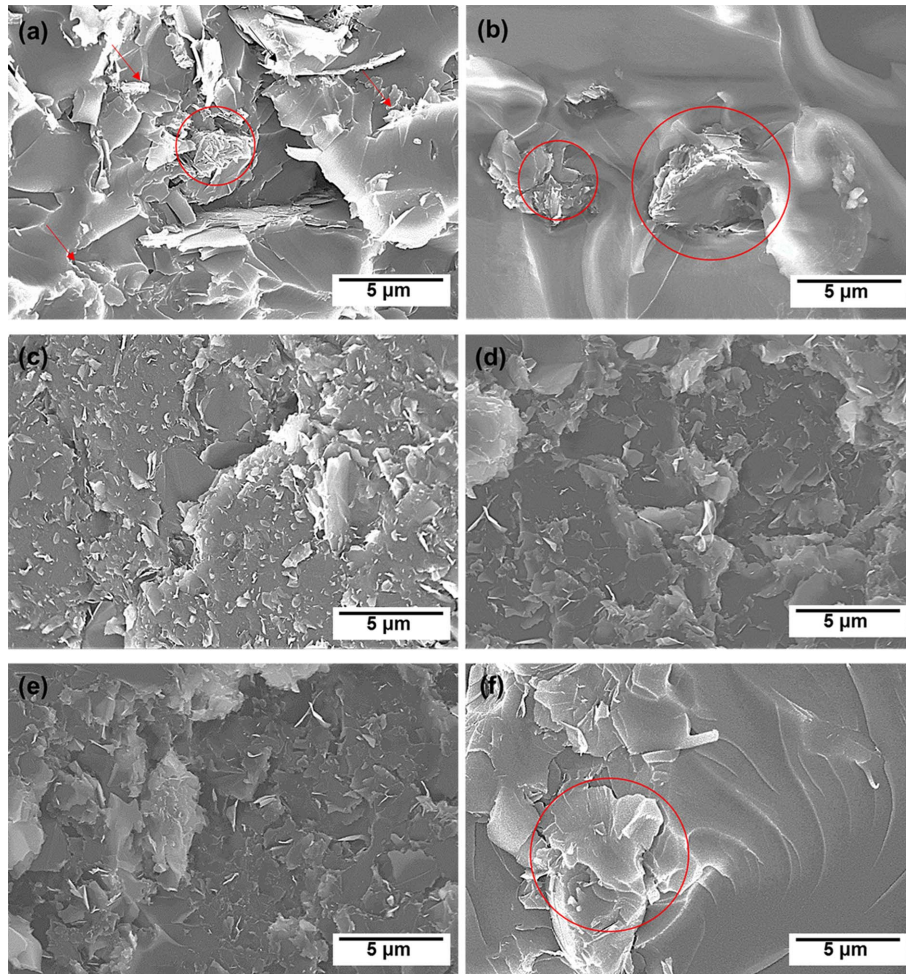


Fig. 5. Schematics of crack prohibition on CF/M-GNP/Epoxy nanocomposites

소섬유 고분자 복합소재에서는 주로 파괴가 일어날 때 Fig. 5처럼 crack이 발생하면서 delamination이 발생하게 되는데, 그래핀 나노플레이틀릿이 첨가되면서 crack의 전이를 막아주기 때문에 층간전단강도가 증가한다. 멜라민으로 기능기화 된 그래핀 나노플레이틀릿의 경우에는 3 wt%까지는 크게 증가하였으나(약 74%), 4 wt%에서는 마찬가지로 감소하였는데, 이는 뭉쳐진 그래핀들이 crack의 전이를 효과적으로 막지 못하였고, 오히려 결함으로써 작용했기 때문이다. 순수 그래핀 나노플레이틀릿에서는 층간전단강도의 증가량이 좀더 적으며, 감소량도 커짐을 확인할 수 있다. 이는 분산도의 차이에 기인하였기 때문이다.

### 3.3 탄소섬유/그래핀 나노플레이틀릿/에폭시 나노복합소재의 분산특성 분석

Fig. 6에서 그래핀 나노플레이틀릿/에폭시의 파단면을 주사전자현미경을 통해 관찰하였다. (a)와 (b)는 순수 그래핀 나노플레이틀릿을 각각 1 wt%와 4 wt%를 나타낸 것이고 (c)부터 (f)는 함량에 따른 M-GNP의 에폭시 수지 내에서의 분산성을 나타낸다. 멜라민으로 기능기화 된 경우에는 균질 분산되어 있으나, 순수 그래핀 나노플레이틀릿의 경우에는 뭉쳐져 있는 것을 확인할 수 있다. 4 wt%의 M-GNP에 대해서는 기능기화를 하였음에도 불구하고, 분산성이 떨어졌으며, 이는 굽힘 특성 및 층간전단강도 특성 결과와 일치함을 알 수 있다.



**Fig. 6.** SEM images of pristine GNPs (a and b) and M-GNPs nanocomposites with (c) 1 wt%, (d) 2 wt%, (e) 3 wt%, and (f) 4 wt% in epoxy matrix

#### 4. 결 론

본 연구에서는 멜라민으로 기능기화 된 그래핀 나노플레이틀릿을 이용하여 탄소섬유/에폭시 복합소재에 첨가한 후 기계적 물성 평가를 진행하였다. 볼밀링 공정을 통해 멜라민으로 기능기화된 그래핀 나노플레이틀릿을 제조하였고, handling lay-up과 오토클레이브를 이용하여 탄소섬유/그래핀 나노플레이틀릿/에폭시 나노복합소재를 제조하였다. 우선 XPS 분석을 통해 성공적으로 멜라민이 기능기화 됨을 확인하였다. 이후 굽힘 특성 및 층간전단강도 특성 평가 진행한 결과, 3 wt%의 M-GNP가 첨가된 경우, 영률 44%, 강도 55%, 층간전단강도 74% 등 우수한 증가 효과가 나타났다. 이는 멜라민으로 인한 강한 화학적 결합으로 계면결합력 증가와 그래핀 나노플레이틀릿의 분산성이 향상되었기 때문이다. 또한 분산된 그래핀 나노플레이틀릿이 탄소섬유 복합소재 내의 crack의 전이를 효과적으로 막음으로써, 층간전단강도 또한 크게 증가함을 확인하였다.

#### 후 기

이 논문은 2017년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단-나노·소재기술개발사업의 지원을 받아 수행된 연구임(2016M3A7B4905609).

#### REFERENCES

1. Kim, K., Bae, K., Oh, S., Seo, M., Kang, C., and Park, S., "Trend of Carbon Fiber-reinforced Composites for Lightweight Vehicles," *Elastomers and Composites*, Vol. 47, No. 1, 2012, pp. 65-74.
2. Kwon, D., Choi, J., Shin, P., Lee, H., Lee, M., Park J., and Park J., "Prediction of Wetting and Interfacial Property of CNT Reinforced Epoxy on CF Tow Using Electrical Resistance Method," *Composites Research*, Vol. 28, No. 4, 2015, pp. 232-238.
3. Kinloch, A.J., Lee, S.H., and Taylor, A.C., "Improving the Frac-

- ture Toughness and the Cyclic-fatigue Resistance of Epoxy-polymer Blends”, *Polymer*, Vol.55, 2014, pp. 5325-6334.
4. Ma, P., Siddiqui, N.A., Marom, G., and Kim, J., “Dispersion and Functionalization of Carbon Nanotubes for Polymer-based Nanocomposites: A Review,” *Composites: Part A*, Vol. 41, 2010, pp. 1345-1367.
  5. Pathak, A.K., Borah, M., Gupta, A., and Tokozeki, T., “Improved Mechanical Properties of Carbon Fiber/Graphene Oxide-Epoxy Hybrid Composites,” *Composites Science and Technology*, Vol. 135, 2016, pp. 28-38.
  6. Zhu, J., Peng, H., Rodriguez-Macias, F., Margrave, J.L., Khabashesku, V.N., Imam, A.M., Lozano, K., and Barrera, E.V., “Reinforcing Epoxy Polymer Composites Through Covalent Integration of Functionalized Nanotubes,” *Advanced Functional Materials*, Vol. 14, No. 7, 2004, pp. 643-648.
  7. Cha, J., Jin, S., Shim, J.H., Park C.S., Ryu H.J., Hong, S.H., “Functionalization of Carbon Nanotubes for Fabrication of CNT/Epoxy Nanocomposites,” *Materials and Design*, Vol. 95, 2016, pp. 1-8.
  8. Ramanathan, T., Fisher, F.T., Ruoff, R.S., and Brinson L.C., “Amino-Functionalized Carbon Nanotubes for Binding to Polymers and Biological Systems,” *Chemical Materials*, Vol. 17, No. 6, 2005, pp. 1290-1295.