

측면 치환 그래핀/에폭시 나노복합재료의 인장 특성 평가

이동현* · 조가인** · 임형미*** · 김만태****† · 권동준*,**,****†

Investigation of Tensile Properties in Edge Modified Graphene Oxide(E-GO)/Epoxy Nano Composites

Donghyeon Lee^{*}, Ga In Cho^{}, Hyung Mi Lim^{***}, Mantae Kim^{***†}, Dong-Jun Kwon^{*,**,* ***,****†}**

ABSTRACT: Graphene oxide (GO), known for its high stiffness, thermal conductivity, and electrical conductivity, is being utilized as a reinforcement in nanocomposite materials. This study evaluates the mechanical properties of epoxy nanocomposites incorporating GO and edge modified GO (E-GO), which has hydroxyl groups substituted only on its edges. GO/E-GO was uniformly dispersed in epoxy resin using ultrasonic dispersion, and mechanical properties were assessed through tensile testing. The results showed that the addition of nanoparticles increased both tensile strength and toughness. The tensile strength of the epoxy without nanoparticles was 74.4 MPa, while the highest tensile strength of 90.7 MPa was observed with 0.3 wt% E-GO. Additionally, the modulus increased from 2.55 GPa to 3.53 GPa with the addition of nanoparticles. Field emission scanning electron microscopy of the fracture surface revealed that the growth of cracks was impeded by the nanoparticles, preventing complete fracture and causing the cracks to split in multiple directions. E-GO, with surface treatment only on the edges, exhibited higher mechanical properties than GO due to its superior dispersion and surface treatment effects. These results highlight the importance of nanoparticle surface treatment in developing high-performance nanocomposite materials.

초 록: 그래핀 옥사이드(graphene oxide, GO)는 높은 강성, 열전도도 및 전기전도도를 가지고 있기 때문에 나노 복합재료의 강화재로 적용되고 있다. 본 연구는 GO와 측면 부분에만 수산화기로 치환된 GO (E-GO)를 에폭시 나노복합재료에 적용하여 기계적 물성을 평가하였다. 초음파 분산법을 통하여 에폭시 수지에 GO/E-GO를 균일하게 분산시켰고, 인장 시험을 통하여 기계적 물성을 평가하였다. 나노입자를 첨가함에 따라 인장강도와 인성이 높아지는 것을 확인하였다. 나노 입자를 첨가하지 않은 에폭시의 인장강도는 74.4 MPa이고, E-GO를 0.3 wt% 첨가되었을 때 90.7 MPa로 가장 높은 인장강도 값을 나타내었다. 모듈러스 또한 2.55 GPa에서 나노입자의 첨가에 따라 3.53 GPa까지 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 전계방사 주사전자현미경을 통하여 파단면을 관찰하였을 때 균열의 성장이 나노 입자에 의하여 저지되며 파단까지 이어지지 못하고, 여러 방향으로 나뉘는 현상을 보였다. 측면 부분에만 표면처리가 일어난 E-GO에서는 높은 분산도와 표면처리에 의하여 GO보다 높은 기계적 물성을 보였다. 이러한 결과를 통하여 고성능 나노복합재료의 개발을 위하여 나노 입자의 표면처리의 중요성을 확인할 수 있다.

Key Words: 나노복합재료(Nanocomposite), 그래핀 옥사이드(Graphene oxide), 에폭시(Epoxy), 분산(Dispersion)

Received 10 June 2024, received in revised form 20 June 2024, accepted 25 June 2024

*Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Gyeongsang National University, Jinju, Korea

**School of Materials Science & Engineering Major in Polymer Engineering, Gyeongsang National University, Jinju, Korea

***Aerospace Convergence Materials Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju, Korea

***[†]Aerospace Convergence Materials Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju, Korea

Corresponding author (E-mail: qingqiscan@kicet.re.kr)

****Research Institute for Green Energy Convergence Technology, Gyeongsang National University, Jinju, Korea,

Corresponding author (E-mail: rorrir@empas.com, dikwon@gnu.ac.kr)

1. 서 론

나노 복합재료(nano composites)는 고분자 기지재료의 강성, 강인성 및 내열성 등을 증진시키기 위하여 나노 입자(nano particle)를 첨가시킨 소재이다[1]. 이러한 나노 복합재료는 기존의 고분자 기지재료보다 향상된 물성으로 항공우주, 전자정보, 모빌리티 등의 분야에 응용되고 있다. 강화재로 사용되고 있는 나노 입자의 종류로는 탄소나노튜브(carbon nano tube), 그래핀과 같은 탄소구조체나 금속 산화물 나노 입자 등이 사용되고 있다[2-4]. 이 중 그래핀은 전자가 sp^2 혼성 오비탈을 가지고, 탄소 간의 결합을 가지게 되어 높은 강도, 열전도도 및 전기전도도를 가진다[5,6]. 그러나 이 특징 때문에 나노 입자 사이의 강한 반데르발스 힘(van der Waals force)를 가지기 때문에 응집성을 가져 나노 입자의 분산에 문제점이 있다. 이러한 이유로 그래핀 산화물(graphene oxide, GO)와 환원 그래핀 산화물(reduced graphene oxide, rGO)과 같은 유도체를 개발하여 사용하고 있다.

분산에 대한 문제를 해결하기 위하여 나노 입자를 분산시키는 방법이 연구되고 있다[7-9]. 나노 입자의 분산 방법으로는 회전하는 물체를 이용하여 교반(stirring)하는 방법, 초음파를 이용하여 분산시키는 방법(ultrasonication), 및 볼 밀(ball milling)을 사용하여 분산시키는 방법 등이 있다. 분산을 용이하게 하기 위하여 분산 용매를 조절하는 방법[10-12]이나 나노 입자에 표면처리를 하는 방법이 사용되고 있는데, 분산용매를 첨가하는 방법은 이후 용매를 제거해야 하기 때문에 나노 입자에 표면처리를 하는 방법이 연구되고 있다.

나노 입자에 표면처리를 하는 방법은 나노 입자에 벌크하고, 수지와 친화도가 높은 작용기를 치환시키거나 코팅시키는 방법이 연구되고 있다[13,14]. 나노 입자의 표면에 벌크한 작용기가 치환되면 나노 입자 사이에 공극이 생기게 되어 분산이 용이해진다. 수지와 친화도가 높은 작용기를 치환시키게 되면 수지의 함침이 용이하기 때문에 분산도가 높아지고 계면 접착력이 증가한다[15]. 표면처리의 예시로는 수산화기나 알킬기를 치환시키는 방법이 있고, 도파민이나 키토산과 같은 물질을 코팅시키는 방법이 있다.

본 연구에서는 그래핀 옥사이드(graphene oxide, GO)에서 측면 부분에만 수산화기로 치환되어 있는 GO(edge modified GO, E-GO)를 사용하여 에폭시 나노 복합재료에서 기계적 물성을 확인하였다. 구조용 에폭시에 GO/E-GO 나노 입자를 초음파 분산을 통하여 분산시켜 나노 복합재료를 제작하였다. 제작된 나노 복합재료의 기계적 물성 평가를 위하여 인장강도 시험을 진행하였다. 인장강도 시험 후 전계방사 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)을 사용하여 파단면을 분석하였다.

2. 실 험

2.1 재료

본 연구에서 제작한 나노복합재료의 기지재료는 비스페놀 A형의 에폭시(KFR-120V, 국도화학, 한국)와 경화제(KFH-163, 국도화학, 한국)를 사용하였다. 첨가한 나노입자는 GO(크기: 1~3 μm , 두께: 1.5 nm, (주)엔피엘, 한국)와 E-GO(NPL 그래핀, (주)엔피엘, 한국)를 사용하였다.

2.2 시편 제작

인장 시험용 시편을 제작하기 위하여 초음파 분산을 통하여 에폭시 수지에 분산시킨 후 경화시켜 제작하였다(Fig. 1a). Bath형 초음파 분산기(275DAE, Crest ultrasonic, 말레이시아)를 사용하여 에폭시 수지에 나노입자(GO, E-GO)를 45 kHz로 6분동안 분산시켰다. 나노입자의 함량은 각각 0.1, 0.3, 0.5 및 1 wt%로 첨가하였다. 나노입자를 분산시킨 에폭시 수지에 경화제를 에폭시 10: 경화제 3의 비율로 섞어 용액을 제작하였다. 제작된 용액을 ASTM D-638 type V로 제작된 실리콘 몰드에 캐스팅하였고, 10분동안 탈포 작업을 진행하였다. 이후 오븐에서 80°C에서 2시간동안 경화시킨 후 상온에서 30분동안 안정화 작업을 거쳐 제작하였다.

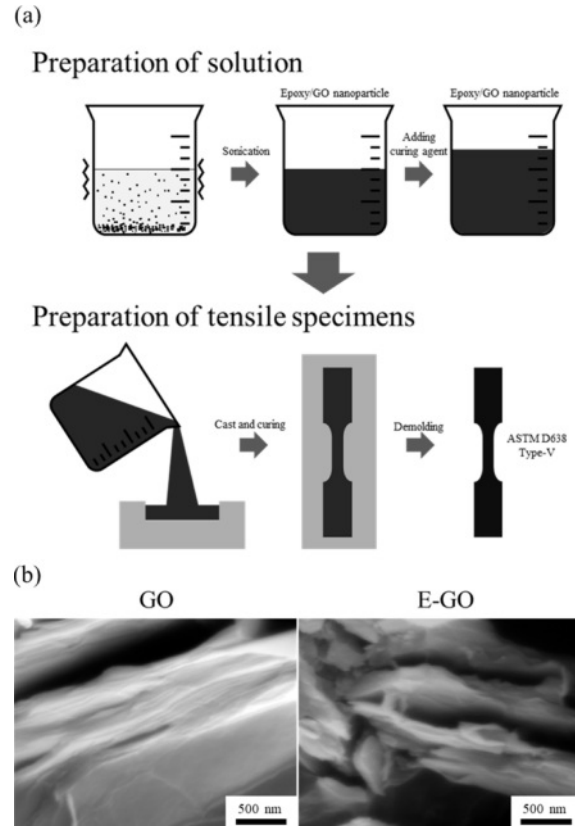


Fig. 1. (a) Schematic diagram about dispersion of nanoparticles and (b) SEM images of GO and E-GO

2.3 인장 시험

제작된 시편의 기계적 물성을 확인하기 위하여 인장 시험을 진행하였다. 인장시험은 만능재료시험기(Z010TN, Zwick Roell, 독일) ASTM D-638 규격(폭: 3 mm, 두께: 3 mm, 표점 거리: 30 mm, 인장 속도: 10 mm/min)에 따라 진행되었다. 각 시편 별 6회씩 진행하고, 최고, 최저 데이터를 제외한 4개의 데이터로 분석하였다. 인장 시험 후 시편의 파단면은 FE-SEM(S8000, TESCAN, 체코)을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 분석

나노 입자를 첨가하지 않은 에폭시의 인장 시험을 진행하였을 때 Fig. 2의 결과를 얻었다. 나노 입자를 첨가하지 않은 에폭시의 인장 강도는 74.4 MPa로 측정되었다. Fig. 3과 Fig. 4는 각각 GO와 E-GO를 첨가하였을 때의 인장강도 시험 결과이다. GO/E-GO의 함량이 0.3 wt%일 때 가장 높은 인장 강도 결과를 얻었다. GO를 첨가하였을 때 인장강도는 87.0 MPa이고, E-GO를 첨가하였을 때 인장강도는 90.7 MPa로 가장 높은 경과를 얻었다. 나노 입자의 첨가에 따라 인장 강도가 상승하는 경향을 보였으나 0.3 wt% 이상의 함량을 첨가한 시편의 인장 강도는 저하되었다. 이는 나노 입자의 응집에 의한 결과로 예상된다. 나노 입자의 첨가에 따라 파괴 인성이 증가하는 경향을 보였다. 인장 강도나 파괴 인성의 증가는 E-GO에서 극대화되었다. 측면 부분에만 표면 처리가 일어나 수지에서 분산도의 증가 효과와 그에 따른 수지의 함침이 용이해지는 영향으로 보인다[16,17].

나노 입자의 첨가에 따라 모듈러스가 증가하는 경향을 보였다(Fig. 5). GO와 같은 나노 입자는 공유결합에 의하여 탄소 간의 결합을 지니고 있어 모듈러스가 고분자 재료보다 높다. 이런 나노입자가 첨가됨에 따라 에폭시가 연신성이 되기 어려워지기 때문에 모듈러스가 증가하는 경향을 보

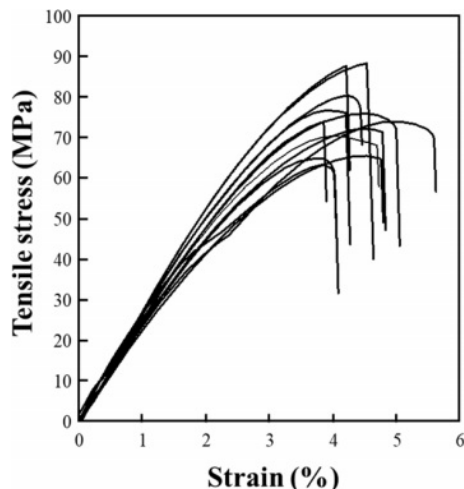


Fig. 2. Stress-strain curve according to the tensile test of neat epoxy

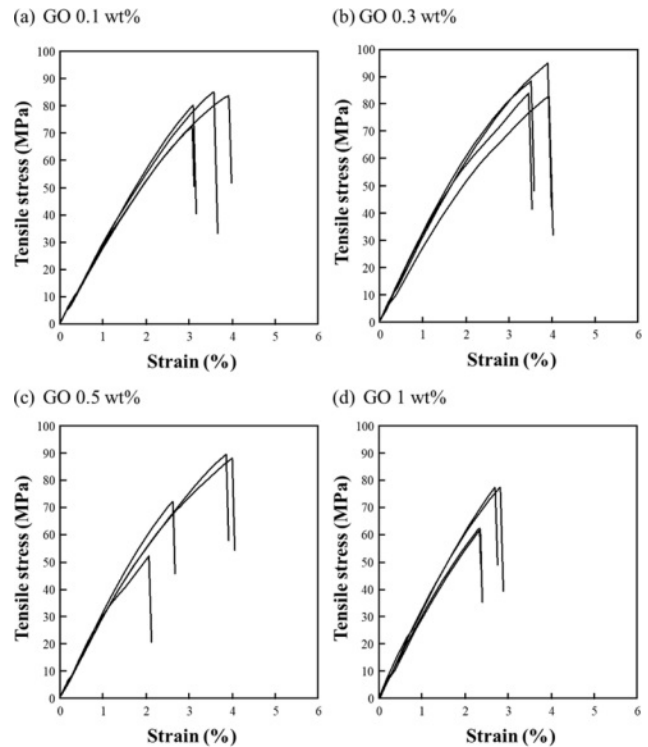


Fig. 3. Stress-strain curve according to the tensile test of nano-composites GO (a) 0.1 wt%, (b) 0.3 wt%, (c) 0.5 wt%, and (d) 1 wt%

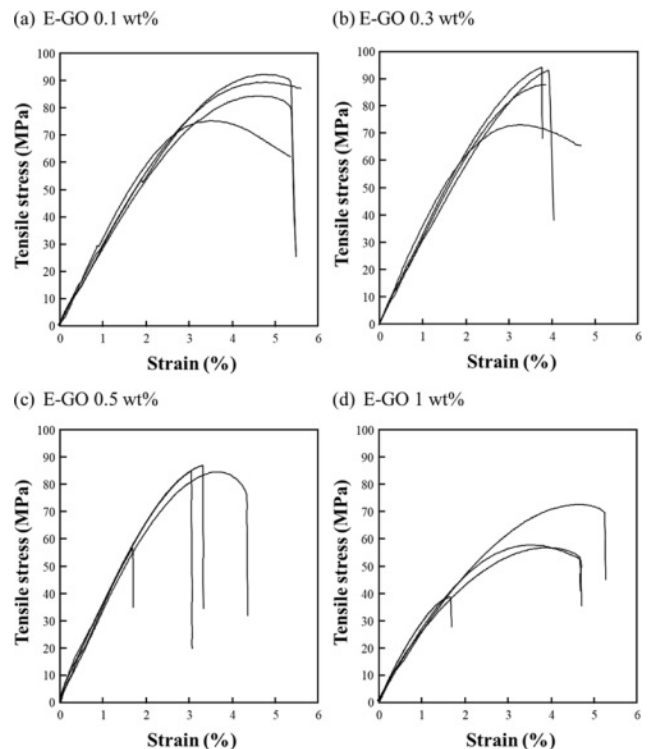
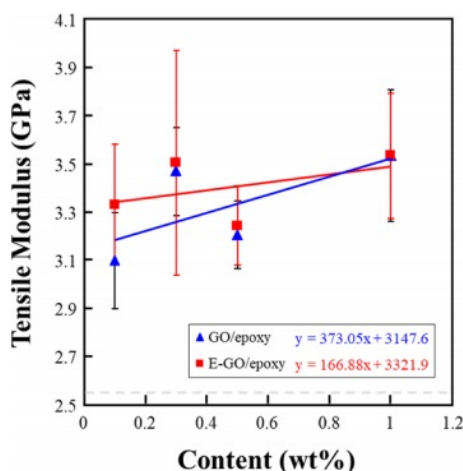


Fig. 4. Stress-strain curve according to the tensile test of nano-composites E-GO (a) 0.1 wt%, (b) 0.3 wt%, (c) 0.5 wt%, and (d) 1 wt%

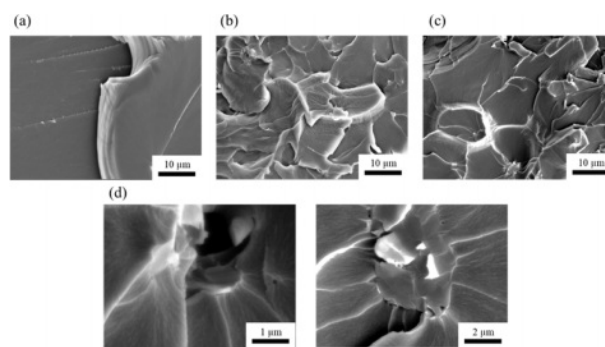
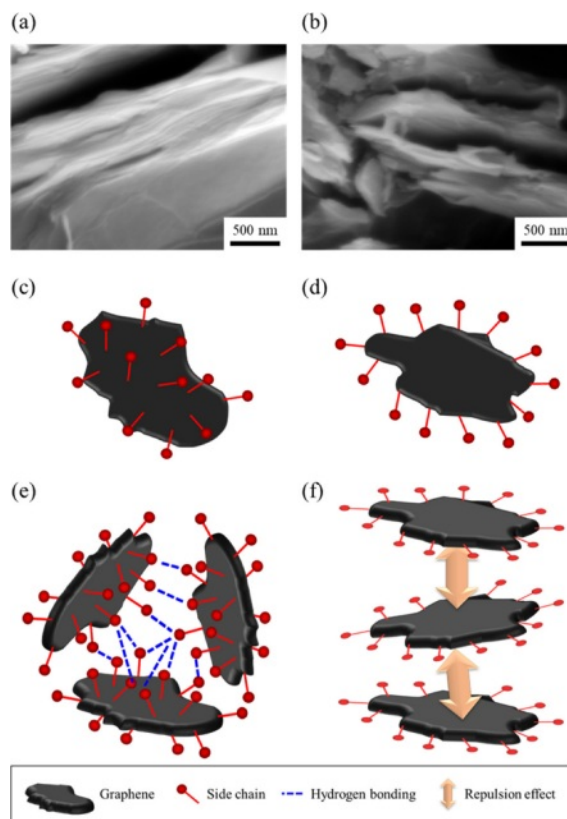
Table 1. Tensile test results of nanocomposites

		Tensile strength (MPa)	Tensile strain (%)	Young's modulus (GPa)
Neat		74.38	4.57	2.55
GO	0.1 wt%	80.25	3.50	3.10
	0.3 wt%	87.04	3.82	3.45
	0.5 wt%	75.35	3.21	3.18
	1 wt%	69.78	2.62	3.52
E-GO	0.1 wt%	87.91	6.42	3.31
	0.3 wt%	90.66	4.11	3.50
	0.5 wt%	77.83	3.07	3.24
	1 wt%	56.46	4.06	3.53

**Fig. 5.** Variation in tensile modulus with the addition of nanoparticles

였다. 나노 입자를 첨가하지 않은 에폭시의 모듈러스는 2.55 GPa로 측정되었고, E-GO를 1 wt% 첨가한 시편은 3.53 GPa로 측정되었다. 나노 입자가 첨가됨에 따라 모듈러스가 증가하는 경향을 보였고, 표면처리 된 시편에서 더 높은 값을 보였다.

GO/E-GO와 에폭시의 나노 복합재료에서 파단이 일어나게 되면 상대적으로 강도가 약한 에폭시에서 균열이 발생하고, 파단이 일어나게 된다. 에폭시에서 균열이 생성될 때 균열이 나노 입자를 만나게 되면 균열의 성장을 막고, 균열이 여러 방향으로 나뉘게 되며, 파단이 일어날 때까지 더 많은 힘이 들게 한다. 이 과정에서 나노 복합재료에서 인장 강도를 증가시키게 된다. 또한 균열이 생성되었을 때, GO와 에폭시의 물리적 결합에 의하여 계면에서 파단이 일어날 때 까지의 힘이 더 필요하게 된다. Fig. 6은 나노 입자를 첨가하지 않은 에폭시와 인장시험 결과가 가장 좋았던 나노 입자 함량이 0.3 wt%인 시편의 인장 시험 후 파단면 SEM 이미지이다. 나노 입자를 첨가하지 않은 에폭시는 취성을 띠고 있는 특징에 따라 파단면이 평평한 형상을 보였다. 나노

**Fig. 6.** Fracture surface SEM images of (a) Neat epoxy, (b) GO (0.3 wt%) nanocomposite, (c) SEO-GO (0.3 wt%) nanocomposite and (d) graphene embedded in epoxy**Fig. 7.** SEM images of (a) GO, (b) E-GO, schematic diagram of (c) GO particle, (d) E-GO particle, (e) aggregation of GO and (f) repulsion of E-GO

입자를 첨가한 시편의 파단면에서는 나노 입자에 의하여 균열이 여러 방향으로 나뉘며 균열의 생성이 많은 것을 확인할 수 있다. 균열이 확장되어 있는 부분에서 나노 입자가 분포되어 있는 것을 확인할 수 있다[18].

GO는 산화가 일어나며 sp^2 결합 네트워크가 끊어지는 부분이 생성된다. GO는 그래핀에 비하여 낮은 전기전도도와 기계적강도를 가지고 있고, 우수한 분산성을 나타낸다. Fig. 7a에서 관찰할 수 있듯이 GO 나노입자의 스택킹이 발생하는

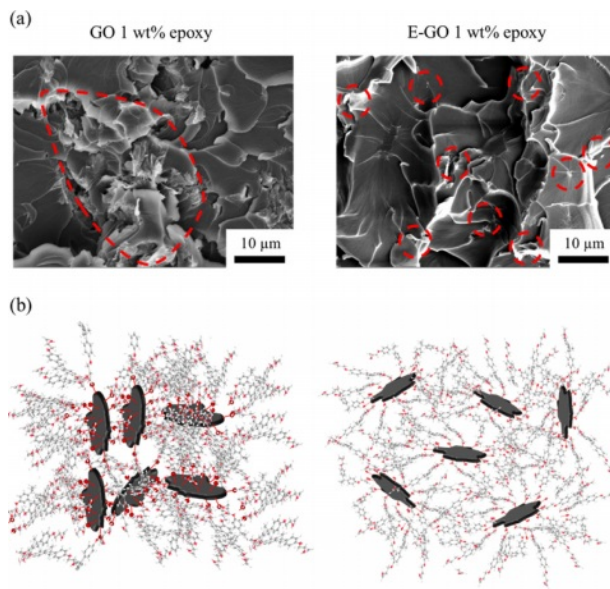


Fig. 8. (a) Fracture surface SEM images at nanoparticle (1wt%)/epoxy composite and (b) Schematic diagram about behavior of epoxy/nanoparticle

것을 확인할 수 있다. 그러나 E-GO에서는 나노입자의 스택킹이 GO에 비하여 적은 것을 확인할 수 있다. 이를 통하여 측면 치환된 E-GO는 구조에서 반발효과가 발생하여 입자 사이에 공극이 발생하는 것으로 예상된다.

GO가 에폭시에 첨가될 경우 GO의 수산화기를 GO가 분산되게 된다. Fig. 8a에서 확인할 수 있듯이 GO의 경우 파단면에서 나노입자가 응집되어 있는 것을 확인할 수 있다. 그러나 E-GO의 경우 파단면에서 응집되어 있는 부분이 관찰되지 않았고, 나노입자에 의한 균열의 확장이 균일하게 퍼져 있는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 8b에서 나타난 것과 같이 GO에서는 나노입자가 응집되어 있고, 응집 부분에서 균열의 확장이 생성되지만, E-GO에서는 나노입자가 균질하게 분산되어 있어 파단면에서 균열의 확장이 증가하는 것으로 예상된다.

4. 결 론

본 연구에서는 GO/E-GO를 에폭시 나노복합재료에 적용하여 기계적 물성을 평가하였다. 인장시험 결과 E-GO 함량 0.3 wt%의 조건이 90.7 MPa로 가장 높은 인장 강도 값을 보였고, 그 이상의 함량에서는 감소하는 경향을 보였다. 나노입자의 첨가는 에폭시 나노복합재료에서 인장강도와 인성을 증가시키는 효과를 보였다. 또한 나노입자의 첨가에 따라 모듈러스가 증가하는 경향을 보였다. 나노입자를 첨가하지 않은 에폭시의 모듈러스는 2.55 GPa로 측정되었고, E-GO 함량이 1 wt%인 나노복합재료에서는 3.55 GPa까지 증가한 것을 확인할 수 있다. 나노입자를 첨가한 시편의 파

단면에서는 균열의 성장이 입자에 의하여 저지되어 여러 방향으로 나뉘는 것을 확인하였고, E-GO에서는 GO보다 균열의 간격이 크고, 균열의 확장이 더 많이 일어난 것을 확인하였다. GO의 표면처리를 통하여 나노입자의 분산도 증가가 에폭시 나노 복합재료에서 미치는 영향을 확인할 수 있었다.

후 기

본 연구는 한국세라믹기술원이 지원하는 R&D 프로그램 (No. KPP23006-0-01)와 정부(과학기술정보통신부, 교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구결과입니다. 지원에 대해 진심으로 감사드립니다(과학기술정보통신부 RS-2023-00211944, 교육부 2020R1A6A1A03038697, 교육부 1345356213(LINC3.0-2022-11)).

REFERENCES

1. Ajayan, P.M., Schadler, L.S., and Braun, P.V., "Nanocomposite Science and Technology," WILEY-VCH GmbH & Co. KCaA, German, 2003.
2. Lee, K.B., Jung, Y.S., Lee, S.B., and Kim, T.H., "A Study on the Next-generation Composite Based on the Highly Porous Carbon Nanotube Fibers," *Composite Research*, Vol. 35, No. 3, 2022, pp. 139-146.
3. Zhang, L., Zhang X., Wei, X., Jing D., Su, W., and Zhang S., "Hydroxyl-functionalized Block Co-polyimide Enables Simultaneously Improved Toughness and Strength of Tetrafunctional Epoxy Resin," *Composites Science and Technology*, Vol. 230, 2022, pp. 109787.
4. Zeinedini, A., "Fracture Toughness of Graphene/polymer Nanocomposites: Well Dispersion, Agglomeration and Toughening Mechanisms," *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, Vol. 131, 2024, pp. 104449.
5. Kim, M.S., Lee, H.Y., and Choi, S.W., "Research on Physicochemical Properties of Graphene Oxide (GO) and Reduced Graphene Oxide (R-GO)," *Composite Research*, Vol. 36, No. 3, 2023, pp. 167-172.
6. Lee, G.H., Luan, V.H., Han, J.H., Kang, H.W., and Lee, W.O., "Enhancement of Electrochemical and Mechanical Properties of 3D Graphene Nanostructures by Dopamine-coating," *Composite Research*, Vol. 32, No. 6, 2019, pp. 388-394.
7. Park, S.Y., Hwang, J.Y., Park, Y.S., and Kang, S.G., "A Review of Graphene Nanoplatelets in Nanocomposites: Dispersion," *Composite Research*, Vol. 33, No. 6, 2020, pp. 321-328.
8. Kilic, U., Muhammad, M.S., and Osman, E.O., "Tensile Properties of Graphene Nanoplatelets/epoxy Composites Fabricated by Various Dispersion Techniques," *Polymer Testing*, Vol. 76, 2019, pp. 181-191.
9. Kwon, D.J., Shin, P.S., Kim, J.H., and Park, J.M., "A New Mixing Method of SiC Nanoparticle Reinforced Epoxy Composites with Large Concentration of SiC Nanoparticle," *Composites*

- Research*, Vol. 29, No. 4, 2016, pp. 223-229.
10. Jung, S.Y., and Choi, S.W., "Solubility Study of Graphene-oxide with Various Solvents," *Composite Research*, Vol. 35, No. 1, 2022, pp. 18-22.
 11. Lee, S.K., and Choi, S.W., "Effect of the Alignment of Milled Carbon Fiber Dispersed in Various Solvents," *Composite Research*, Vol. 35, No. 1, 2022, pp. 47-51.
 12. Kwon, D.J., Shin, P.S., Kim, J.H., Lee, H.I., Park, J.K., and Park, J.M., "Effects of Solvent-Based Dilution Condition on CNT Dispersion in CNT/Epoxy Composites," *Composite Research*, Vol. 29, No. 4, 2016, pp. 125-131.
 13. Zhang, W., Song, G., Zhu, J., Wang, C., Zheng, H., Li, B., Yu, Z., Yang, X., and Ma, L., "Double Macromolecules Reinforced and Toughened GO/epoxy Resin Composites: The Critical Role of a Rigid-flexible Interface," *Composite Communications*, Vol. 34, 2022, pp. 101262.
 14. La, L.B.T., Nguyen, H., Tran, L.C., Su, X., Meng, Q., Kuan, H.C., and Ma, J., "Exfoliation and Dispersion of Graphene Nanoplatelets for Epoxy Nanocomposites," *Advanced Nanocomposites*, Vol. 1, 2024, pp. 39-51.
 15. Ejaz, H., Mubashar, A., Uddin, E., Ali, Z., and Arif, N., "Effect of Functionalised and Non-functionalised GNPs Addition on Strength Properties of High Viscous Epoxy Adhesive and Lap Shear Joints," *Polymer Testing*, Vol. 113, 2022, pp. 107680.
 16. Baek, K.M., Shin, H.S., Han, J.G., and Cho, M.H., "Multiscale Analysis on Expectation of Mechanical Behavior of Polymer Nanocomposites using Nanoparticulate Agglomeration Density Index," *Composite Research*, Vol. 30, No. 5, 2017, pp. 323-330.
 17. Paipetis, A.S., Barkoula, M.M., and Gkikas, G., "Effect of Dispersion Conditions on the Thermo-mechanical and Toughness Properties of Multi Walled Carbon Nanotubes-reinforced Epoxy," *Composites: Part B*, 2012, Vol. 43, 2012, pp. 2697-2705.
 18. Khalid, M.Y., Kamal, A., Otabil, A., Mamoun, O., and Liao, K., "Graphene/epoxy Nanocomposites for Improved Fracture Toughness: A Focused Review on Toughening Mechanism," *Chemical Engineering Journal Advances*, Vol. 16, 2023, pp. 100537.