

## 함산소불소화 처리된 그래핀 산화물 플레이크가 PMMA 인조대리석의 기계적 물성에 미치는 영향

김효철 · 전소녀 · 김형일<sup>†</sup> · 이영석 · 홍민혁\* · 최기섭\*

충남대학교 공과대학 정밀응용화학학과, \*(주)라이언켄텍  
(2011년 4월 26일 접수, 2011년 8월 22일 수정, 2012년 1월 12일 채택)

### Effects of Oxyfluorinated Graphene Oxide Flake on Mechanical Properties of PMMA Artificial Marbles

Hyo-Chul Kim, Sonyeo Jeon, Hyung-Il Kim<sup>†</sup>, Young-Seak Lee, Min Hyuk Hong\*, and Ki Seop Choi\*

Department of Fine Chemical Engineering Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

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

(Received April 26, 2011; Revised August 22, 2011; Accepted January 12, 2012)

**초록:** 폴리(메틸메타크릴레이트)(PMMA) 매트릭스를 갖는 인조대리석의 기계적 강도를 향상시키기 위해 그래핀 산화물 플레이크(GOF)를 충전제로 사용하여 나노킴포지트를 제조하였다. 충전제로 사용한 GOF는 흑연을 Hummers법으로 산화한 후 열처리에 의해 박리시켜 제조하였다. PMMA 매트릭스와의 계면혼화성을 향상시키기 위하여 다양한 산소:불소 조성의 함산소불소화 처리로 GOF 계면을 개질시켰다. 산소함량 50% 이상에서 함산소불소화 처리된 GOF를 충전제로 사용한 나노킴포지트는 기존 인조대리석에 비해 굴곡강도, 굴곡탄성률, Rockwell경도, Barcol경도, Izod충격강도 모두 현저히 증가하였다. 적절히 함산소불소화 처리된 GOF는 PMMA 매트릭스와의 계면접착력이 우수함을 파단면의 모폴로지로부터 확인하였다. 하지만 GOF 충전제의 함량이 0.07 phr 이상으로 증가하면 충전제의 분산이 균일하지 못하여 인조대리석의 기계적 강도는 오히려 감소하는 경향을 나타내었다.

**Abstract:** The nanocomposites containing graphene oxide flakes were prepared in order to improve the mechanical properties of artificial marbles based on poly(methyl methacrylate)(PMMA) matrix. Graphene oxide flakes were prepared from graphite by oxidation with Hummers method followed by exfoliation with thermal treatment. Surface of graphene oxide flakes were modified with oxyfluorination in various oxygene:fluorine compositions to improve the interfacial compatibility. The nanocomposites containing graphenes modified with oxyfluorination in the oxygen content of 50% and higher showed the significant increase in flexural strength, flexural modulus, Rockwell hardness, Barcol hardness, and Izod impact strength. The morphology of fractured surface showed the improved interfacial adhesion between PMMA matrix and the graphenes which were properly treated with oxyfluorination. The mechanical properties of nanocomposite were deteriorated by increasing the content of graphene above 0.07 phr due to the nonuniform dispersion of graphenes.

**Keywords:** PMMA, graphene oxide flake, oxyfluorination, mechanical property, artificial marbles.

## 서 론

주택 및 각종 건축물의 고급화, 쾌적화를 추구하게 되면서 건축용 신소재로서 고분자/무기산화물 복합재료인 인조대리석이 각광을 받고 있다. 1960년대 초까지는 폴리머 콘크리트 복합재료가 사용되었다. 제조 방법에 따라 결합재로서 시멘트와 폴리머 혼화제를 병용하여 만든 폴리머 시멘트 콘

크리트(polymer cement concrete, PCC), 폴리머만을 결합재로 사용하여 만든 폴리머 콘크리트(polymer concrete, PC), 콘크리트 경화체 내의 공극에 폴리머를 함침시켜 제조한 폴리머 함침 콘크리트(polymer impregnated concrete, PIC)가 있다. 이러한 복합재료는 독일, 러시아, 일본 및 미국 등을 중심으로 콘크리트 구조물의 보수재, 바닥재, 포장재, 방수재 및 각종 프리캐스트 제품 등에 적용되었고, 최근에는 폴리머 콘크리트 복합재료의 고기능성을 이용한 방진제품, 방사성 폐기물과 같은 특수 처분용기, 절연제품, 라이닝재료 및 예술품 등에 대한 연구가 진행되고 있다.

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: hikim@cnu.ac.kr

이러한 복합재료 중에서 폴리머만을 결합재로 사용한 폴리머 콘크리트가 오늘날의 인조대리석으로 발전하게 되었다. 인조대리석의 제조에 사용되는 고분자 매트릭스로는 아크릴계 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 에폭시 수지, 폴리우레탄 및 페놀 수지 등이 사용되고 있으며, 무기산화물 충전제는 수산화알루미늄, 중질탄산칼슘, 실리카 및 각종 천연무기재료 미분말 등이 이용되고 있다.

폴리(메틸메타크릴레이트)(PMMA) 수지와 수산화알루미늄을 사용한 PMMA 인조대리석은 1968년 미국의 듀폰사에 의하여 개발되었는데, 천연대리석과 같은 질감을 가지며 절단, 접합, 연마 등의 가공이 용이하여 주방 싱크 상판, 세면대 상판, 욕실 벽재, 카운터, 테이블 및 건물 내·외벽재 등의 다양한 건축 재료로 사용되고 있다.<sup>1,3</sup> 또한 천연대리석보다 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 인조대리석 재료의 개발이 크게 요구되고 있다.

따라서 본 연구에서는 기존의 PMMA 인조대리석보다 실용적인 방법으로 기계적 강도를 현저히 향상시킬 수 있는 나노컴포지트화를 통하여 인조대리석 재료의 고성능을 발현시키고자 하였다. PMMA 인조대리석의 기계적 강도를 향상시킬 보강 충전제로는 합산소불소화<sup>45</sup> 처리하여 표면을 개질한 그래핀 산화물 플레이크(graphene oxide flake, GOF)를 사용하였다. 그래핀은 최근 세계적으로 활발히 연구되고 있는 탄소재료로서 가볍고 투명한데다 강철보다 200배 이상 강하고 구리보다 100배 이상 전기가 잘 통할 정도로 기계적, 전기적 특성이 우수하며 고분자 소재와의 혼화성도 비교적 우수한 것으로 알려져 있다.<sup>6,14</sup> 본 연구에서 시도한 합산소불소화 처리에 의하여 GOF 표면을 개질하고 또 PMMA 매트릭스와의 계면접착력을 조절하였고 이에 따른 기계적 물성 및 형태학적 특성의 변화를 조사하였다.

## 실 험

**재료.** MMA(Mitsubishi Rayon Co.)를 단량체로, PMMA(Arkema Inc.)를 PMMA/MMA 시럽 제조용 고분자로 사용하였다. 가교제로 ethylene glycol dimethacrylate(EGDMA, Miwon Commercial Co.)를 사용하였고, 무기 충전제로 평균 입경이 25  $\mu\text{m}$ 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 Philips Co.)을, 개시제로는 *t*-butyl mono-

peroxymaleate(TBM, Empions Co., Ltd.)를 사용하였다. 보강 충전제인 GOF를 제조하기 위한 원료물질로는 평균 입도가 11  $\mu\text{m}$ 인 천연 편상흑연(HC-598, Hyundai Coma Co.)을 사용하였다.

**실험방법. GOF 제조 및 합산소불소화:** 개량된 Hummers 법으로<sup>15,16</sup> 천연흑연 분말로부터 팽창 흑연 상태의 산화물을 제조하였고 팽창 흑연 산화물 현탁액을 초음파 처리하여 1차 박리된 그래핀 산화물(graphene oxide, GO)을 제조하였다. 이렇게 제조된 GO는 700 °C에서 30초간 열처리<sup>17</sup> 의해 2차 박리 및 환원된 그래핀 나노시트(GNS)를 제조하였다. GNS는 반응시간, 온도 및 압력을 10 min, 25 °C, 1 bar로 고정하고 O<sub>2</sub>:F<sub>2</sub> 혼합가스의 조성을 3:7, 5:5 및 7:3로 변화시켜가며 합산소불소화 처리하여<sup>45,18</sup> GOF를 제조하였다.

**PMMA 인조대리석의 합성:** MMA에 중량비로 300 wt%에 해당하는 양의 PMMA를 여러 차례 나누어 투입한 후 온도를 40 °C로 유지시키면서 120분간 교반하여 PMMA가 완전히 용해된 PMMA/MMA 시럽을 제조하였다. 미리 MMA에 합산소불소화 개질된 GOF를 넣고 30분간 초음파 처리하여 충분히 분산시켰다. MMA/GOF 분산액을 PMMA/MMA 시럽에 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 수산화알루미늄(AH) 충전제를 200 phr 투입하고 10분간 400 rpm으로 교반하면서 0~40 mmHg의 진공하에 기포를 제거하는 2차 혼합을 진행하였다. 그 다음으로 경화제인 TBM 2.35 phr, 연쇄이동제인 *n*-DDM 0.34 phr, 중합촉진제인 CaH 및 NaBA를 각각 0.35 phr 투입하여 30초간 300 rpm으로 교반하면서 0~40 mmHg의 진공하에서 기포를 제거하는 3차 혼합을 진행하였다.<sup>19,20</sup> 이러한 교반과정은 모두 25 °C에서 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 °C의 오븐에서 중합을 개시시켜 자체 반응열에 의해 30분간 중합시켰다. 중합완료 후에 자연 냉각을 거쳐 인조대리석 판재를 제조하였으며 연마 및 절단을 통하여 시편을 제작하고 모폴로지 및 기계적 특성을 측정하였다. 제조된 인조대리석 시편은 Table 1에 나타난 바와 같이 각각 명명하였다.

**GOF의 화학적 조성 및 결정구조 분석:** 흑연, GO 및 GNS의 결정 구조 변화를 확인하기 위하여 wide angle X-ray diffractometer(WAXD, D/Max-IIIB, Rigaku Corp.)를 사용하여 결정 구조를 분석하였다. Ni-filtered Cu-K $\alpha$  타깃을 이용한 X-선을 사용하였고, 용액상의 WAXD 값을 얻기 위해서 용매 15 mL에 흑연, GO 및 GNS 시료를 각각 0.02 g 혼합 및 분산하여 사용하였다. 제조된 GNS의 결정 구조 및 결합을 분석하기 위하여 Ar laser( $\lambda = 514.38 \text{ nm}$ )의 입사빔을 640 W/cm<sup>2</sup>까지 laser power로 사용하는 Micro Raman spectroscopy(1404p, Spex)를 사용하였다. 합산소불소화

**Table 1. Sample Codes Designation Depending on Oxyfluorination Condition and GOF Contents**

Sample code	Oxyfluorination condition of GOF	Contents of GOF (phr)
U-AM <sup>a</sup>	-	-
AM-G <sup>b</sup>	-	-
AM-GOF <sup>c</sup> 001	-	0.01
AM-GOF <sup>c</sup> 003	-	0.03
AM-GOF <sup>c</sup> 005	-	0.05
AM-GOF <sup>c</sup> 007	-	0.07
AM-GOF <sup>c</sup> 010	-	0.10
OF37-001	O <sub>2</sub> :F <sub>2</sub> = 3:7	0.01
OF37-003	O <sub>2</sub> :F <sub>2</sub> = 3:7	0.03
OF37-005	O <sub>2</sub> :F <sub>2</sub> = 3:7	0.05
OF37-007	O <sub>2</sub> :F <sub>2</sub> = 3:7	0.07
OF37-010	O <sub>2</sub> :F <sub>2</sub> = 3:7	0.10
OF55-001	O <sub>2</sub> :F <sub>2</sub> = 5:5	0.01
OF55-003	O <sub>2</sub> :F <sub>2</sub> = 5:5	0.03
OF55-005	O <sub>2</sub> :F <sub>2</sub> = 5:5	0.05
OF55-007	O <sub>2</sub> :F <sub>2</sub> = 5:5	0.07
OF55-010	O <sub>2</sub> :F <sub>2</sub> = 5:5	0.10
OF73-001	O <sub>2</sub> :F <sub>2</sub> = 7:3	0.01
OF73-003	O <sub>2</sub> :F <sub>2</sub> = 7:3	0.03
OF73-005	O <sub>2</sub> :F <sub>2</sub> = 7:3	0.05
OF73-007	O <sub>2</sub> :F <sub>2</sub> = 7:3	0.07
OF73-010	O <sub>2</sub> :F <sub>2</sub> = 7:3	0.10

<sup>a</sup>PMMA artificial marbles without GOF. <sup>b</sup>PMMA artificial marbles filled with graphite. <sup>c</sup>PMMA artificial marbles filled with GNS.

개질에 따른 GOF의 화학 조성 변화를 확인하기 위하여 퓨리에 변환 적외선 분광기(FTIR, FTS-175C, Bio-Rad Laboratories Inc.)를 사용하였다. 함산소불소화 처리에 따른 GOF의 조성 변화를 확인하기 위하여 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS, Axis Nova-XRF, Kratos analytical Ltd.)를 사용하여 분석하였다. 불순물을 제거하기 위하여 10<sup>-9</sup>mbar의 반응 조건에서 전처리하고, 광원으로 Al K $\alpha$ (1485.6 eV) X-선과 14.9 keV anode voltage, 4.6 A filament current, 20 mA emission current를 사용하여 GOF의 조성을 분석하였다.

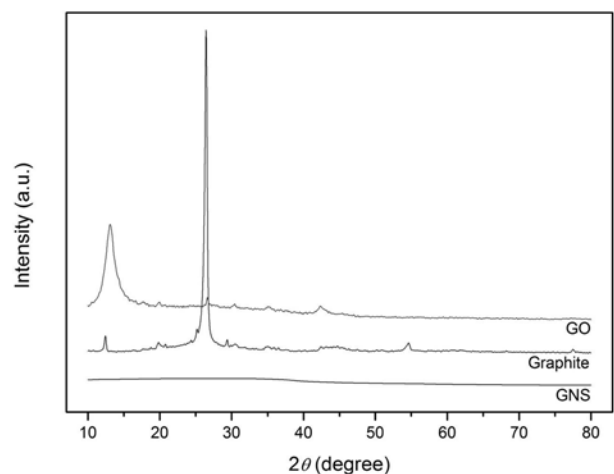
**인조대리석의 기계적 특성 분석:** 인조대리석의 굴곡 특성은 만능재료시험기(UTM, Series IX automated materials testing system, Instron Corp.)를 사용하여 3점 굴곡 시험으로 측정하였다. ASTM D-790 규격에 따라 인조대리석의 굴곡강도 및 굴곡탄성률을 측정하였다. UTM의 cross head speed는 2.8 mm/min으로 고정하였고, span-to-depth

ratio가 4:1이 되도록 판상의 인조대리석 시편을 제작하여 실험하였다. 인조대리석 표면의 경도는 Rockwell경도계 (TH300 Rockwell type hardness tester, Time Group Inc.)를 사용하고 ASTM D-785 규격에 따라 측정하였으며 M 스케일을 사용하였다. 또한 Barcol경도계(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 충격강도를 측정하였다. 시편제작 및 측정과정의 오차를 줄이기 위하여 10개 이상의 시편에 대한 측정치중 편차값이 적은 것들의 평균치를 사용하였다.

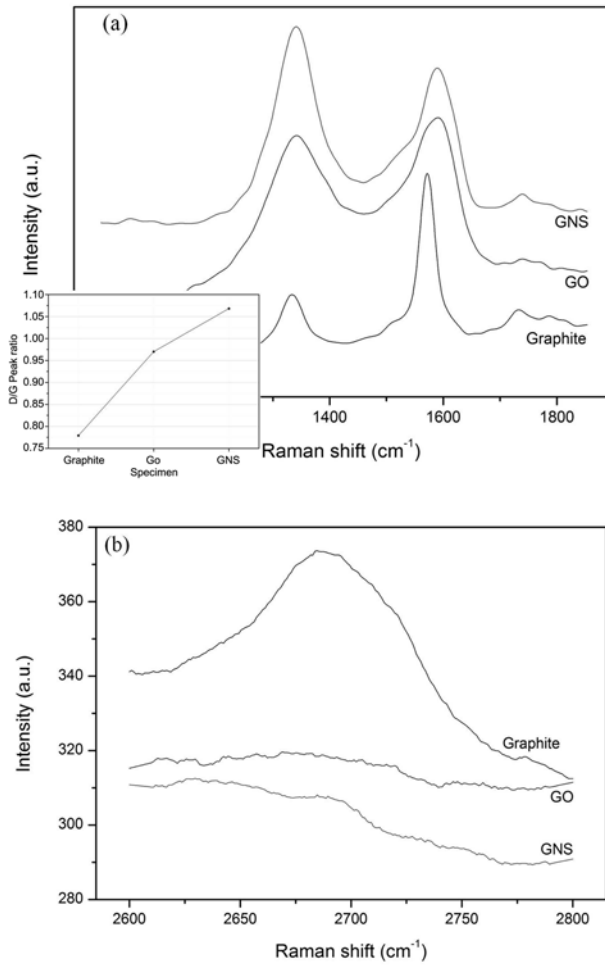
**GOF 표면 및 인조대리석 파단면의 모폴로지 특성 분석:** 흑연 및 GOF의 표면과 인조대리석의 충격파괴 단면은 주사전자현미경(SEM, XL-30S FEG, Philips Co.)을 사용하여 조사하였다. 시편은 이온 코팅기(Cressington sputter coater 108, JEOL Ltd.)로 10 mA하에서 120초간 파단면을 백금 코팅한 후 분석하였다.

### 결과 및 토론

**GOF의 화학적 조성 및 결정구조 변화.** 흑연 출발원료, GO 및 GNS의 WAXD 분석 결과를 Figure 1에 나타내었다. 천연흑연 분말은 층간 van der Waals 힘에 의해 결합이 이루어져 있고 2 $\theta$  = 26.53° (d = 3.36 Å) 위치에서 강하고 좁은 결정피크를 나타내었다. 이것은 흑연의 층간구조 (0 0 2) 면에서 관찰되는 대표적인 결정피크로 알려져 있다. GO에는 흑연의 산 처리과정을 통해 각 층간 산소를 포함하는 산화 관능기들이 결합되어 있다. 산화 관능기의 결합에 의해 층간 거리가 2 $\theta$  = 13.55° (d = 6.6 Å)으로 벌어지게 된다. 반면에 용액상의 GNS에서는 모든 결정피크가 완전히 사라지게 된다. 이것은 GO의 환원과정을 통해 흑연구조에서 나타나는 van der Waals 결합이 GNS에서는 사라지며 또한



**Figure 1.** WAXD patterns of graphite, GO and GNS.



**Figure 2.** Raman spectra of graphite, GO and GNS; (a) A1' vibration mode of D peak, E<sub>2g</sub> symmetry mode of G peak. Left inset, intensity ratio of D peak/G peak; (b) 2D peak.

산화 관능기들의 제거 후에도 π-π stacking에 의한 재결합이 형성되지 않음을 알 수 있다. 이는 이미 보고된 바와<sup>21-25</sup> 같이 흑연 층간구조에 팽창 및 박리가 진행되어 2θ = 26.53° 위치의 결정성 영역이 소멸되었고, GO의 (0 0 1) 면에서 흑연 층간에 산화 관능기가 결합되어 흑연 층간 거리를 증가시켜 상변이를 유도하였고, 최종적으로 GO가 나노시트로 분리되어 GNS를 형성한 결과임을 알 수 있었다.

Figure 2는 흑연과 GNS의 D 피크, 2D 피크 및 G 피크에 대한 라만 스펙트럼을 각각 비교한 것이다. 그래핀의 라만 분광 분석법에 대하여 보고한 여러 문헌에서와<sup>26-30</sup> 같이 흑연, GO 및 GNS의 라만 스펙트럼에서 가장 눈에 띄는 것은 1333 cm<sup>-1</sup> 부근의 D 피크, 2685 cm<sup>-1</sup> 부근의 2D 피크, 1573 cm<sup>-1</sup> 부근의 G 피크 및 이 피크들의 이동과 대역 변화이다. G 피크는 흑연계 물질에서 공통적으로 발견되는 피크로서, 6각형 구조의 탄소원자들이 인접한 원자와

서로 반대방향으로 진동하는 모드에 해당되며, E<sub>2g</sub>의 대칭성을 갖는다. 이 모드는 대칭성에 의해 라만산란이 가능한 경우에 해당되므로 1차 산란에서 관찰된다. 입사한 빛은 가전자대의 전자를 전도전자대로 여기시키고, 여기된 전자는 포논과 포논의 에너지만큼 감소한 에너지의 빛을 방출하며 원래 가전자대에 형성된 양공과 결합하여 빛을 낸다. 이때 들어간 빛과 산란되어 나온 빛의 에너지 차이가 포논의 에너지에 해당된다. 빛의 운동량은 Brillouin zone의 크기에 비해 거의 무시할 정도로 작기 때문에 운동량 보존을 만족하기 위해서는 방출되는 포논의 운동량이 Brillouin zone의 중심에 해당되어야 한다. 사용하는 레이저의 종류에 상관없이, 레이저 에너지에 해당하는 전자-양공의 쌍이 항상 존재하므로, 산란의 첫 단계인 빛의 흡수에서 공명이 일어난다. 따라서 Figure 2(a)에서 보는 바와 같이 흑연, GO 및 GNS에서 공통적으로 G 피크를 발견할 수 있다. 그리고 1573 cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타나는 좁고 강한 흑연의 G 대역 피크가 GO 및 GNS에서는 1590 cm<sup>-1</sup> 부근으로 이동하면서 그 대역을 확대하는 것을 확인할 수 있다. 또한 흑연의 경우에는 약 1333 cm<sup>-1</sup> 부근에 D 피크가 발견이 되는데, 이는 결정 내의 결함에 의한 피크로서 A1' 진동모드에 의한 것이다. 그런데 이 모드는 대칭성 때문에 완벽한 격자구조에서는 라만산란으로 관찰할 수가 없다. 흑연의 경우에는 여러 층의 그래핀이 겹쳐진 구조이기 때문에 상대적으로 결합이 발생할 확률이 높아서 1333 cm<sup>-1</sup> 부근의 D 피크가 발견된다. 그러나 GO는 피크 강도 및 대역이 증가 및 확대되고 1341 cm<sup>-1</sup> 부근으로 피크 이동을 보이게 된다. G 피크 및 D 피크에서 나타나는 이러한 현상은 흑연의 광범위한 산화에 의해 in-plane에서 sp<sup>2</sup> domain이 감소함에 따라 나타나는 것으로 해석된다. GNS의 경우에는 GO와 매우 유사한 영역 및 대역에서 각각 G 피크 및 D 피크를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 그런데 Figure 2(a)의 좌측 하단 삽입 그림처럼 D/G 피크 강도의 비율이 GO보다 GNS에서 증가함을 확인할 수 있다. 아직 이에 대해 확실히 밝혀진 바는 없지만, Ruoff 등은<sup>31,32</sup> 흑연 산화 및 박리된 GO의 환원에 따른 GNS의 형성에 있어서, 일련의 산화과정을 통해 sp<sup>2</sup> domain의 평균적인 크기가 작아지고 수치상으로는 많은 domain을 형성하여 D/G 비율이 증가하는 결과를 나타낸다고 제안하였다. Figure 2(b)의 2D 피크는 D 모드 포논 두 개가 방출되는 2차 산란에 의한 피크이다. 입사한 빛은 가전자대의 전자를 전도전자대로 여기시킨다. 여기된 전자는 포논을 방출하고 인근의 다른 K점(K')으로 산란된다. 여기서 전자의 운동량이 거의 reciprocal lattice vector 정도의 크기만큼 바뀌기 때문에, 방출되는 포논도 Brillouin zone의 중심이 아닌 K점 근처의 포논이어야만 운동량을 보존하게 된다. 이 전자는 다시 같은 크기의 포논을 방출하고 reciprocal lattice 상에서 원래 있던 자리로 돌아온 다음에 가전자대에 남아 있던 양공과 결합하면서 빛을 내보내게 된다. 이러한 산란은 Brillouin zone의 중심점의 포논이 아니라 K점의 포논 2개를 방출하기 때문에 D 모드와 달리 라만산란에서

관찰될 수 있다. 또한 이 산란과정은 K점 근처와 K'점 근처의 두 개의 진짜 전자상태를 거치기 때문에 두 번의 공명이 일어나게 되어 2중 공명 라만산란이라고 하며, 이 때문에 스펙트럼에서 매우 강하게 나타난다. Figure 2(b)에서 보는 바와 같이, 일반적으로 흑연은 강한 2D 피크를 나타낸다. 반면에 그래핀의 2D 피크는 시편의 두께에 따라 단일층과 나머지의 경우에 매우 확연한 차이점을 나타낸다. 일반적으로 bottom-up 방식의 단일층 그래핀의 경우에는 단일 로렌츠 선형을 보이고 피크의 폭도 작은 데 반해, 2층 이상의 경우에는 다수의 피크가 중첩된 모양을 보인다. 따라서 본 연구에서 사용된 GNS는 top-down 방식의 그래핀 제조에 있어 널리 알려진 바와 같이, 흑연에 비해 2D 피크가 상대적으로 약하고 비교적 넓은 분포를 보이므로 평균적으로 수 겹의 GNS 제조가 성공적으로 이루어졌음을 알 수 있다.

함산소불소화에 따른 GOF의 화학적 조성변화를 확인하기 위한 FTIR 분석결과를 Figure 3에 나타내었다. 3600 cm<sup>-1</sup> 부근에서 수산기의 신축 진동을 통해 GOF의 OH 관능기를 확인할 수 있고, 이것은 XRD 분석과 병행하여 (0 0 1) 면에서 흑연 층간구조의 층간 또는 경계에 산소를 포함하는 관능기가 결합하였음을 나타내는 것이며, 1632 cm<sup>-1</sup>에서 카르

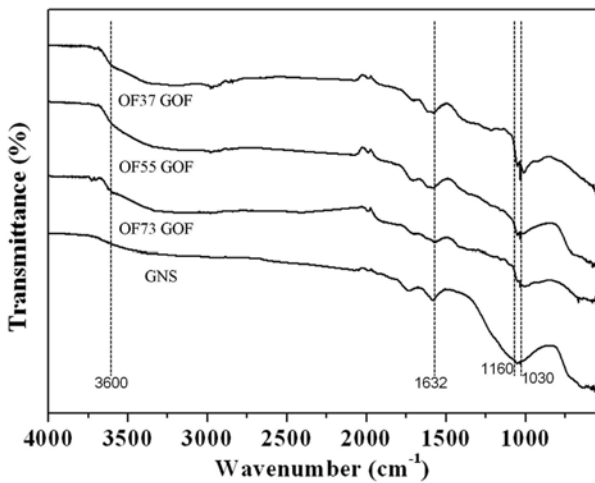


Figure 3. FTIR spectra of GNS and oxyfluorinated GOF.

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

Sample name	C	O	F
Graphite	97.22	2.78	0.00
EG <sup>a</sup>	83.34	16.66	0.00
GNS	96.76	3.24	0.00
OF37 <sup>b</sup>	83.25	7.11	9.64
OF55 <sup>b</sup>	83.29	8.27	8.44
OF73 <sup>b</sup>	83.02	9.46	7.52

<sup>a</sup>expanded graphite. <sup>b</sup>GOF oxyfluorinated with O<sub>2</sub>/F<sub>2</sub> gas ratio.

보닐기의 신축 진동을 통해 C=O 결합을 확인할 수 있었다. 특히, 이 두 피크들은 함산소불소화 과정에서 산소의 조성이 증가할수록 증가하는 경향을 나타내어 GNS의 함산소불소화 처리에서 GOF의 표면산화가 진행되었음을 알 수 있다. 또한 1030과 1160 cm<sup>-1</sup>에서의 C-F 및 C-F<sub>2</sub>의 대칭 신축진동 결합을 통해 함산소불소화 처리 과정에서 불소화도 병행 진행되었음을 확인할 수 있었다.

함산소불소화 처리에 따른 GOF의 화학적 조성 변화를 알아보기 위한 XPS 분석결과를 Table 2 및 Figures 4-6에 나타내었다. 커브 피팅은 Shirley background 교정 및 Gaussian-Lorentzian 피크 모형을 사용하였다. Table 2에 함산소불소화 처리에 따른 GOF의 탄소, 산소 및 불소 원소 조성비를 나타내었다. 여러 논문에서<sup>17,31-33</sup> 보고된 바와 같이 산화 처리하여 제조된 팽창 흑연에는 표면 및 층간에 산소를 포함한 여러 관능기들이 생성되며, 열처리를 통한 박리 과정을 통해 대부분의 관능기들은 환원되어 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 박리 및 환원된 소수성 GNS를 함산소불소화 처리하여 친수성 GOF로 개질하였다. 탄소의 함량은 GOF에 대해서 초기 GNS 96.76%, OF37 83.25%, OF55 83.29%, OF73 83.02%로 함산화불소화 처리에 의해 탄소의 조성비가 감소하지만 산소 및 불소의 혼합가스 조성에 따른 탄소 조성비의 차이는 크지 않음을 알 수 있다. 산소의 경우에는 GOF에 대해서 초기 GNS 3.24%, OF37 7.11%, OF55 8.27%, OF73 9.46%로 함산화불소화 처리에 의해 산소의 조성비가 크게 증가하고 혼합가스의 산소 함량이 증가할수록 GOF의 산소 조성이 점차 증가함을 알 수 있다. 불소는 초기 GNS에서는 관찰할 수 없었지만 함산소불소화 처리에 의해서는 불소를 포함한 관능기가 생성되었음을 확인하였으며 혼합가스의 불소 함량이 증가할수록 GOF의 불소 조성비가 점차 증가함을 알 수 있었다. 이를 통해 환원된 GNS는 함산소불소화 처리를 통해 GOF로 변환되는 과정에서 수산기, 카르보닐기 및 카르복실기 등의 산소를 포함하는 극성기들의 함량이 증가하면서 GOF의 성질이 상대적으로 소수성에서 친수성으로 변화함을 확인할 수 있었고, 이러한 이유로 PMMA/AH 컴포지트 매트릭스와의 분산성 및 상용성이 향상될 수 있었다. Figure 4는 함산소불소화 처리에 의해 개질된 GOF의 C1s 피크를 chemical shift에 따라 분리한 것이다. GNS에서는 전형적인 C-C 결합에너지가 284.5 eV 부근에서 나타나고 C-OH 및 C=O 관능기는 각각 +1.4, +2.2 eV 정도 chemical shift되어 나타났다. 함산소불소화 처리된 (b), (c) 및 (d)에서 semi-ionic C-F 결합, C-F 공유결합 및 과불소화 C-F 관능기는 각각 +3.2, +4.8, +8.3 eV 정도 chemical shift되어 나타났다.<sup>34-37</sup> 또한 함산소불소화 혼합가스의 산소 및 불소 조성의 함량비에 따라 피크 강도의 변화가 있음을 확인할 수 있었다. 결과적으

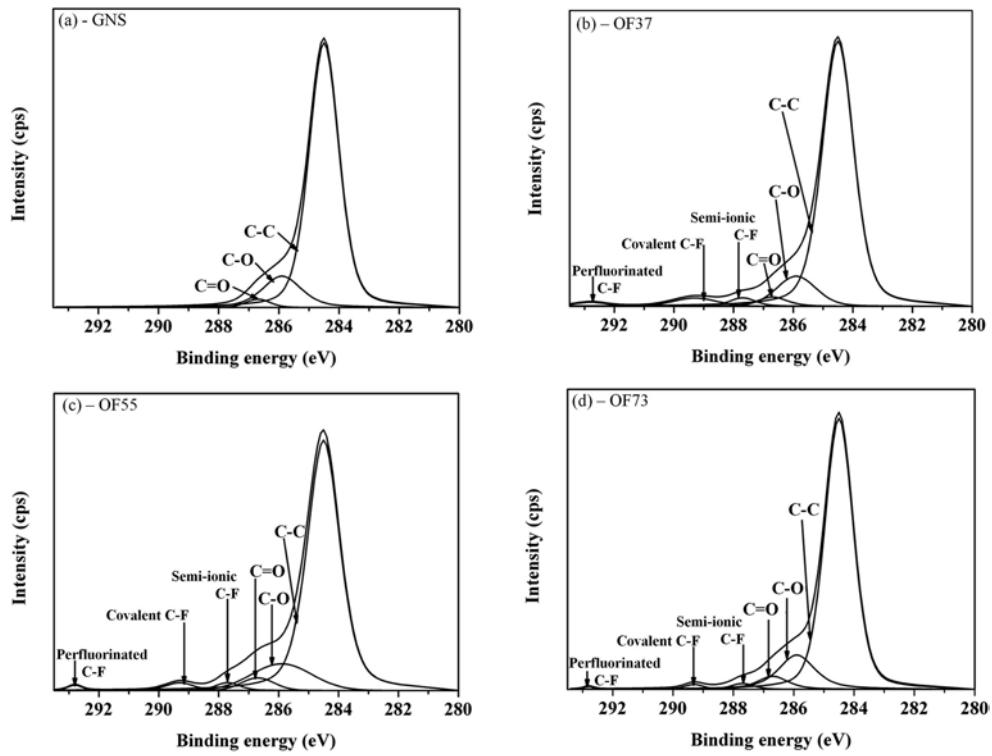


Figure 4. C1s deconvolution of oxyfluorinated GOF; (a) GNS; (b) OF37 GOF; (c) OF55 GOF; (d) OF73 GOF.

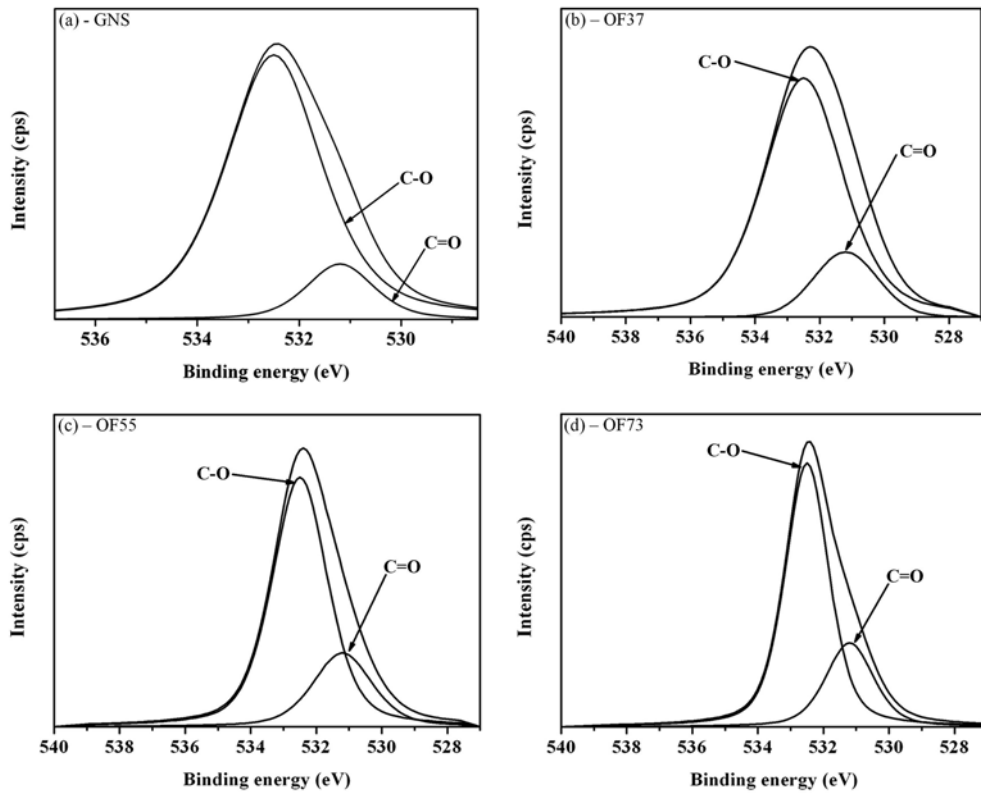
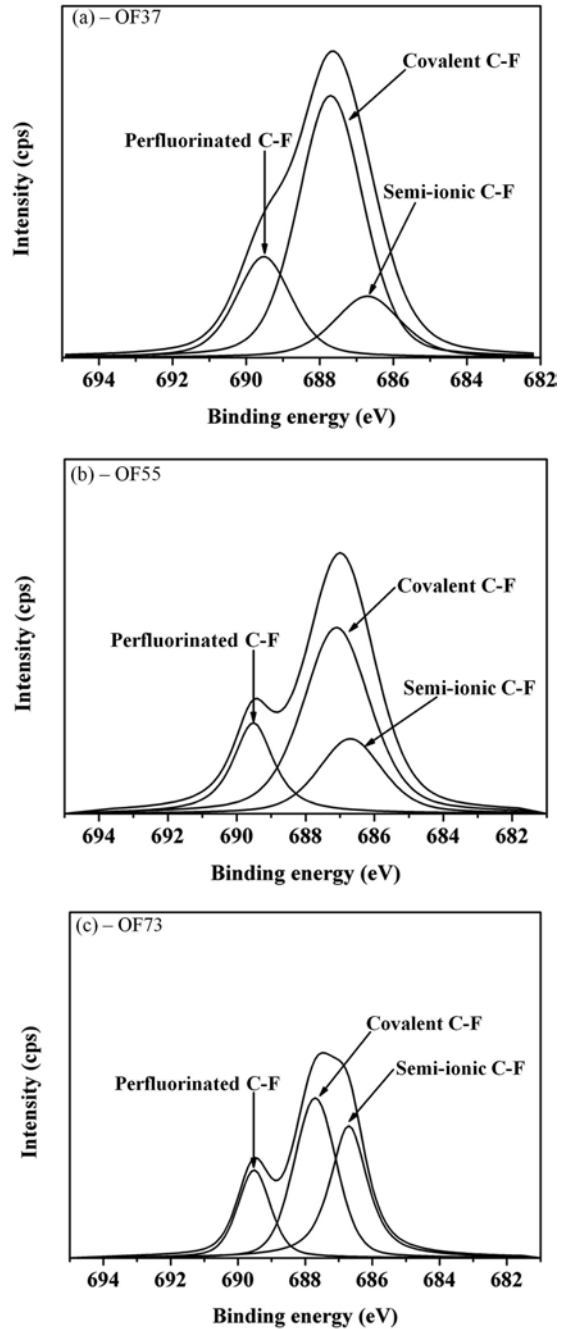


Figure 5. O1s deconvolution of oxyfluorinated GOF; (a) GNS; (b) OF37 GOF; (c) OF55 GOF; (d) OF73 GOF.

로 함산소불소화 처리에 의해 탄소간 결합의 감소, C-OH 및 C=O 관능기의 증가, C-F 관능기의 생성 및 증감을 확인할 수 있었다. Figure 5는 함산소불소화 처리에 의해 개질된 GOF의 O1s 피크를 화학 결합에 따라 피크 분리한 것이다. 이미 여러 문헌에서<sup>38-40</sup> 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 약하므로 sampling depth가 작아지게 되고, C1s보다 상대적으로 표면 특화적인 분석이 가능하다. O1s 피크의 변화를 분석하여 C=O 및 C-OH 관능기의 결합에너지가 각각 531.1 및 532.3 eV 부근에서 나타나는 것을 확인하였다. 이러한 관능기의 피크 강도는 함산소불소화 처리에 의해 개질된 GOF에서 혼합가스의 산소 함량이 증가할수록 강해지는 경향을 나타냈다. 함산소불소화 처리 GOF의 O1s 피크 분석 결과는 이미 보고된 연구 결과에서와<sup>38</sup> 같이 C-OH 관능기가 GOF의 표면에 대부분 위치하고 있다는 것을 증명하는 것이며 이는 GOF의 표면개질이 성공적으로 수행되었음을 의미한다. 또한 이러한 결과는 GOF 및 고분자 매트릭스의 계면간 상용성을 증가시키는 요인으로 작용했음을 나타내는 것이다. 이러한 XPS 분석 결과는 환원된 GOF 및 GOF의 개질과 관련되어 보고된 것과<sup>32,41</sup> 동일한 경향성을 보여주었다. Figure 6은 함산소불소화 처리에 의해 개질된 GOF의 F1s 피크를 화학 결합에 따라 피크 분리한 것이다. 이미 보고된 연구와<sup>37,40</sup> 같이 semi-ionic C-F 결합, C-F 공유결합 및 과불소화 C-F 관능기의 결합에너지를 각각 686.7, 687.7 및 689.5 eV 부근에서 확인할 수 있었다. 이러한 관능기의 피크 강도는 함산소불소화 처리에 의해 개질된 GOF에서 혼합가스의 불소 함량이 증가할수록 강해지는 경향을 나타냈다.

이러한 XRD, FTIR 및 XPS 분석을 통해 천연흑연 분말이 층간팽창 및 박리되어 GNS가 제조되었음을 확인할 수 있었으며, 함산소불소화 처리 과정을 통해 GNS에 산소 및 불소를 포함하는 관능기가 결합되었음을 확인할 수 있었다. 이러한 구조 및 조성 변화를 통해 소수성의 GNS가 극성기를 갖는 GOF로 표면개질되어 PMMA 매트릭스 내에 균일하게 분산되고 결과적으로 인조대리석의 기계적 물성이 향상될 수 있음을 확인하였다.

**인조대리석의 기계적 특성 분석.** 기존의 인조대리석, 천연흑연 분말을 충전한 인조대리석, GNS를 충전한 인조대리석 및 함산소불소화 처리된 GOF를 첨가한 인조대리석의 기계적 특성을 비교분석하였다. Figure 7의 굴곡강도 및 굴곡탄성을 변화에서 확인할 수 있는 바와 같이 기존의 인조대리석과 비교하여 표면개질시키지 않은 천연흑연 분말 또는 GNS를 충전한 인조대리석과 O<sub>2</sub>:F<sub>2</sub> (3:7)로 함산소불소화 처리한 GOF를 충전한 인조대리석은 굴곡강도와 굴곡탄성이 감소하는 현상을 나타내었다. 그러나 산소함량이 높은 O<sub>2</sub>:F<sub>2</sub> (5:5) 및 O<sub>2</sub>:F<sub>2</sub> (7:3)로 함산소불소화 처리한 GOF가 충전된 인조대리석은 굴곡강도와 굴곡탄성이 증



**Figure 6.** F1s deconvolution of oxyfluorinated GOF; (a) OF37 GOF; (b) OF55 GOF; (c) OF73 GOF.

가하였다. 극성기를 가지고 있는 PMMA 고분자 매트릭스 내에 소수성인 흑연 및 GNS가 첨가되거나 혼합가스의 불소 함량을 증가시켜 GNS를 개질하여 소수성이 우세하게 발현되는 GOF가 첨가될 때에는 매트릭스와 충전제간 상용성 및 분산성이 감소되어 전체적인 물성이 저하되는 결과를 나타냈다. 또한 극성기를 갖도록 개질된 OF55 및 OF73 인

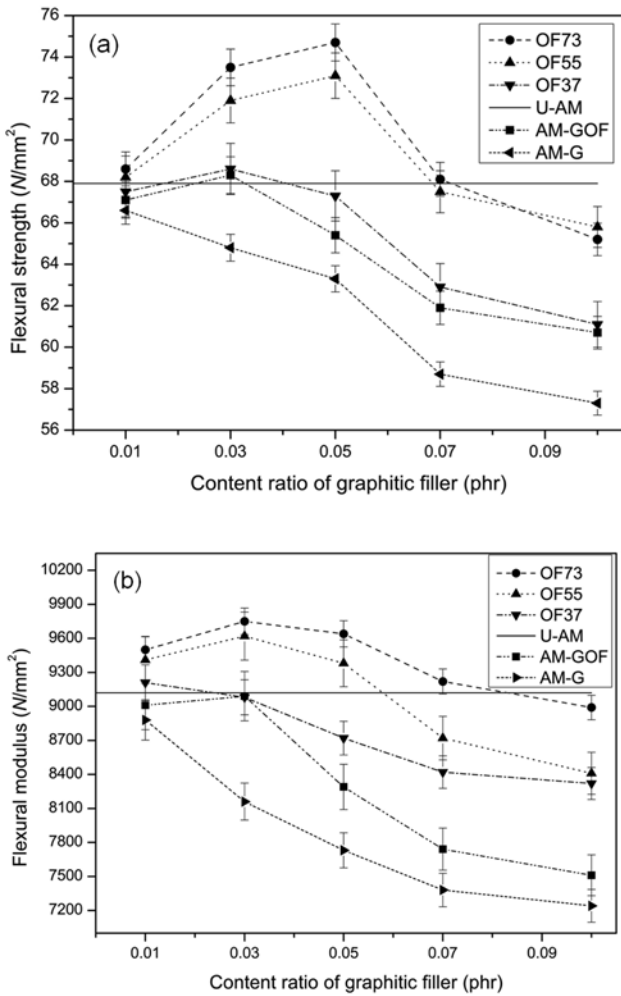


Figure 7. (a) Flexural strength; (b) flexural modulus of various artificial marbles filled with graphite, GNS, or oxyfluorinated GOF.

조대리석일지라도 합산소불소화 처리한 GOF 함량을 0.07 phr 이상 증가시키게 되면 굴곡강도와 굴곡탄성률이 기존 인조대리석보다 낮아지는 것을 확인하였다. GOF 함량이 0.05 phr을 초과하는 경우에 공통적으로 급격한 기계적 물성 저하 현상을 나타내는 것은 균일하게 분산되지 못한 충전제의 영역에 매트릭스 전체의 파괴인성을 상승시키는 craze pinning 현상이 발생되어 물성 상승을 이루지 못하고 결함의 요소로 작용되기 때문으로 생각할 수 있다. 즉, craze에 대한 저항성보다 crack 및 void 발생을 촉진시켜 오히려 파단 발생이 용이하게 되도록 작용하는 것임을 확인할 수 있었다. 또한 흑연 및 GNS를 첨가한 인조대리석 복합재료는 함량 비율에 관계없이 매트릭스와 domain 계면의 상용성이 현저하게 낮기 때문에 기계적 물성의 향상을 기대할 수 없었다.

Figure 8에 나타난 Rockwell 및 Barcol경도에서도 굴곡강도 및 굴곡탄성률과 유사한 경향성이 나타남을 확인할 수 있었다. 천연흑연 분말을 충전한 인조대리석은 표면강도

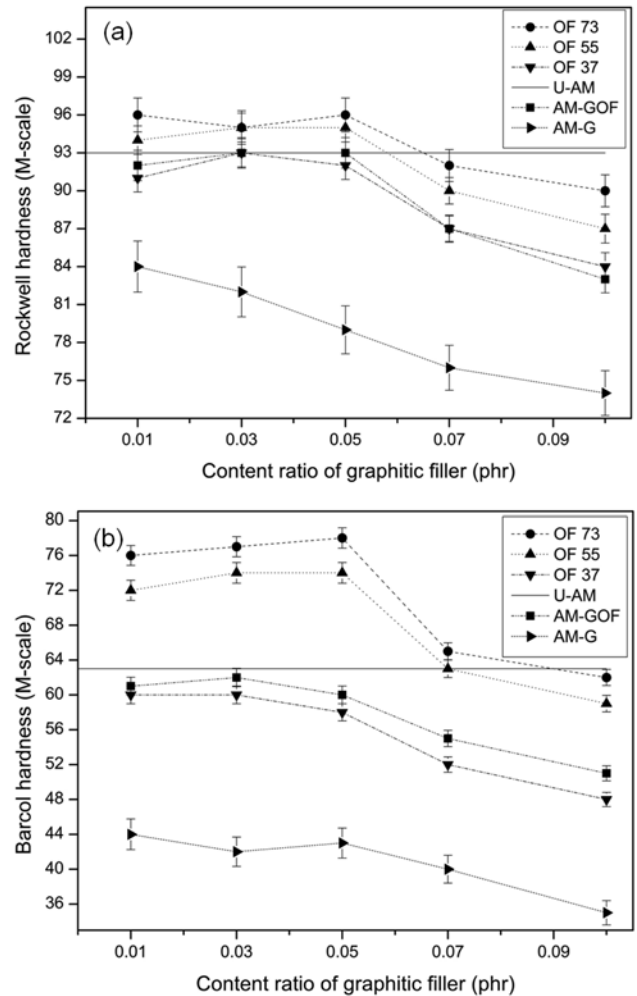


Figure 8. (a) Rockwell hardness; (b) Barcol hardness of various artificial marbles filled with graphite, GNS, or oxyfluorinated GOF.

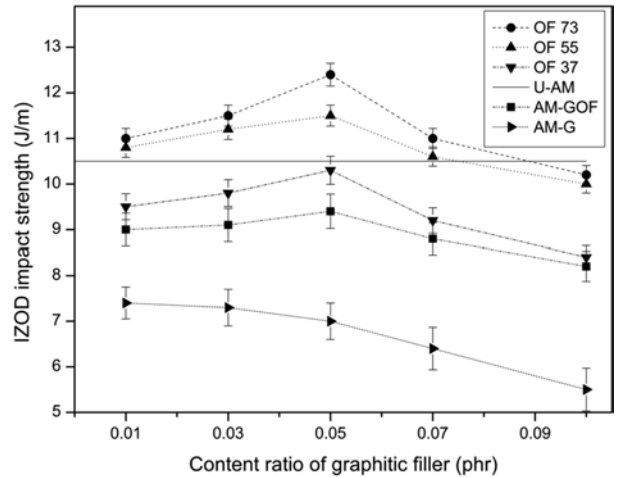


Figure 9. Izod impact strength of various artificial marbles filled with graphite, GNS, or oxyfluorinated GOF.



가 다른 시편에 비해 상대적으로 크게 감소하였다.

Figure 9에 나타난 Izod 충격강도 분석에서도 굴곡강도 및 굴곡탄성률과 유사한 기계적 특성의 변화가 확인되었다. 충격강도는 일반적으로 인장강도처럼 시료 파단 시의 응력으로 나타내지 않고 파단 시에 소요되는 총 에너지나 시료의 단위 길이당 흡수된 파단에너지로 나타낸다. 함산소불소화 처리된 GOF를 충전한 인조대리석의 충격강도가 증가된 것은 고분자 매트릭스 내에 3차원 불규칙적으로 배열된 GOF가 나노복합고분자 내에서 충격에 의한 파괴를 감쇄시키기 때문으로 예상할 수 있다. 고분자 나노복합체 내의 나노충전제에 대한 보강 효율에 대해서 1973년에 보고된 Mori-Tanaka method와<sup>42,43</sup> 많은 관련 보고들이<sup>44-49</sup> 알려져 있다. Mori-Tanaka method에서 제시된 바와 같이 본 연구에서도 나노충전제의 3차원 랜덤 배열에 따라 기계적 물성이 향상된 것으로 판단되었다. 충전제가 나노플레이트 또는 나노쉬트 형태를 가지고, aspect ratio가 500 이상인 본 연구의 GOF는 E<sub>11</sub> 횡축 변형률, E<sub>22</sub> 종축 변형률 및 E<sub>3D</sub> 3차원 랜덤 변형률에서 각각 높은 modulus를 가지게 된다. 이와 같이 높은 비의 aspect ratio를 가지며 불규칙한 3차원의 배열을 하는 나노플레이트 또는 나노쉬트 형태의 충전제는 고분자 매트릭스 내에서 매우 높은 종축, 횡축 및 랜덤 변형률을 나타내게 되어 나노복합체가 높은 기계적 특성을 발현하게 하는 주요 요인으로 작용하게 된다. 또한 본 연구에서와 같이 나노충전제에 산소함량이 높은 조건에서의 함산소불소화 처리를 통하여 친수성기를 표면에 갖도록 개질한 경우 나노충전제의 응집을 최소화하고 계면접착력을 향상시켜 기계적 물성을 향상시키는 중요한 요인으로 작용하였음을 알 수 있었다.

**GOF 충전된 인조대리석의 모폴로지 분석.** 천연흑연, 팽창 흑연 및 제조된 GNS의 형태와 GOF 충전된 인조대리석의 파단면 및 파단 계면에서 충전된 GOF의 형태를 확인하기 위하여 SEM으로 모폴로지 분석을 하였다. Figure 10에

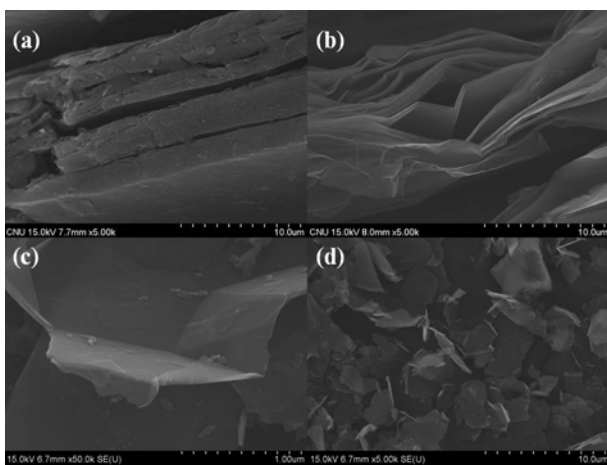


Figure 10. SEM microphotographs; (a) graphite; (b) expanded graphite; (c and d) GNS.

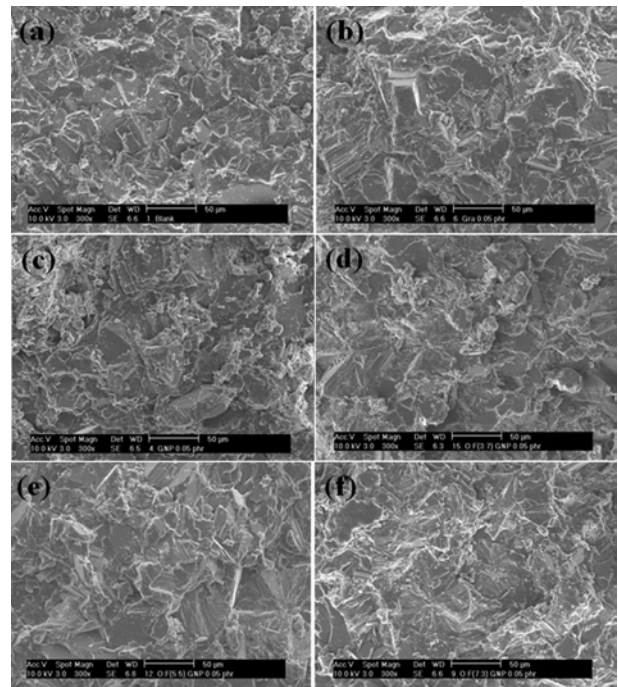


Figure 11. SEM fractography of fractured surface; (a) U-AM; (b) AM-G (0.05 phr); (c) AM-GOF005; (d) OF37-005; (e) OF55-005; (f) OF73-005.

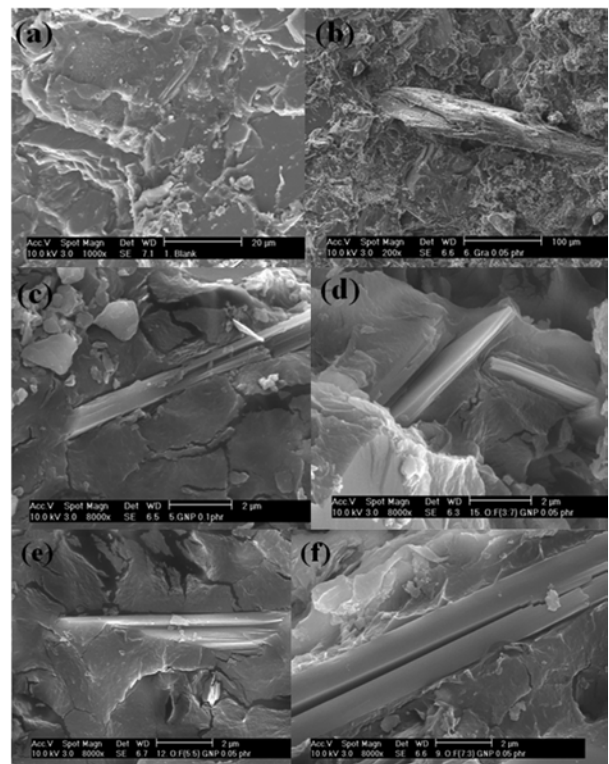


Figure 12. SEM fractography of composite interface; (a) U-AM; (b) AM-G (0.05 phr); (c) AM-GOF005; (d) OF37-005; (e) OF55-005; (f) OF73-005.

나타낸 바와 같이 천연 흑연, 팽창 흑연 및 제조된 GNS의 표면 및 단면을 확인한 결과, GNS는 평균 30의 크기와 최소 500 이상의 aspect ratio를 가지고 있음을 알 수 있었고, 천연흑연 분말의 덩어리 구조로부터 층간팽창 흑연을 거쳐서 수 겹의 그래핀 구조로 양호하게 박리되어 있음을 확인하였다.

인조대리석 파단면의 SEM 이미지를 Figure 11에 나타내었고, 인조대리석 파단면에서 고분자 매트릭스와 충전제와의 파단 계면에 대한 SEM 이미지를 Figure 12에 나타내었다. Figure 11에 나타낸 바와 같이 인조대리석 시편에 따라 파단면 크랙의 형태학적 특성에 차이가 남을 알 수 있었다. 천연흑연이 충전된 인조대리석 (b)는 기존의 인조대리석 (a)와 유사한 단순한 크랙 패턴을 나타내었지만 GNS가 충전된 (c)는 보다 복잡한 크랙이 형성되어 있음을 확인할 수 있었다. 또한 GOF가 충전된 인조대리석 (d), (e) 및 (f)는 (c)에 비해 훨씬 복잡한 크랙 패턴을 나타내었다. 특히 산소함량이 높은 함산소불소화 개질된 GOF로 충전된 인조대리석일수록 크랙 패턴이 더욱 복잡한 형상을 보였다. 이러한 패턴은 PMMA 또는 인조대리석의 파괴 거동에 대해 이미 보고 되어진 바와<sup>50-55</sup> 같이 균열거동 시에 나타나는 전형적인 형상으로 충전제와의 계면접착강도가 증가할수록 외부 하중에 의한 크랙 발생에 대해 저항성이 크게 증가한 결과임을 보여주고 있다. 또한 Figure 12에서 보는 바와 같이 기존의 인조대리석 (a)는 비교적 단순한 형태의 크랙 패턴을 나타내고 흑연분말이 충전된 인조대리석 (b)는 약한 계면접착력으로 파단시 충전제가 매트릭스에서 빠져나온 요철형태를 보여주지만, GNS가 충전된 (c)는 매트릭스 내에 비교적 안정적으로 함입되어 있음을 확인할 수 있었다. 그러나 충전된 GNS의 주변부에 매트릭스 파괴가 심하고 GNS와 매트릭스 경계에 전체적인 균열이 형성되어 있음을 알 수 있다. 이것은 GNS와 매트릭스의 계면결합력이 약하여 균열거동에 있어서 계면간 불안정한 형태로 파괴됨을 보여주는 것이다. 반면, 함산소불소화 처리된 GOF가 충전된 인조대리석 (d), (e) 및 (f)의 경우는 고분자 매트릭스와 GOF 충전제 간의 계면상호작용이 증가함에 따라 파단 계면 형태에서 매트릭스에 둘러싸인 충전제의 형태가 확인되었다. 또한 충전제 주변부의 매트릭스 파괴가 (c)에 비해 심하지 않고, 함산소불소화의 산소 함량이 증가할수록 GOF와 매트릭스 경계의 균열이 크게 감소한 것을 확인할 수 있었다. 이는 충전제와 매트릭스 계면접착력이 증가하여 매트릭스 전체의 파괴인성을 상승시키는 craze pinning 현상이 효과적으로 발휘되어 기계적 물성을 향상시켰기 때문인 것으로 판단되었다.<sup>50-55</sup>

## 결 론

기존의 PMMA 인조대리석의 기계적 강도를 향상시키기 위하여 함산소불소화 처리를 통하여 표면을 개질한 GOF가 충전된 인조대리석을 기존과 같은 공정으로 제조하여 물

성변화를 비교하였다. 보강재로 사용된 GOF 나노쉬트는 Hummers 법을 이용하여 천연흑연 분말로부터 GO를 제조하고 열처리 과정으로 박리하며 함산소불소화 처리하여 제조하였다. 이렇게 제조된 GOF는 aspect ratio가 최소 500 이상의 높은 중횡비를 가지고 있어 기계적 물성의 증가에 필요한 조건의 충전제로 제조되었다. GNS를 반응시간, 온도 및 압력을 10 min, 25 °C, 1 bar로 고정하고 O<sub>2</sub> 및 F<sub>2</sub> 혼합가스의 압력 비율조건을 7:3으로 하여 함산소불소화 처리하였을 때 PMMA 인조대리석의 기계적 특성을 효과적으로 향상시키는 GOF 충전제로 적합하였다. O<sub>2</sub>:F<sub>2</sub> (7:3)로 함산소불소화 처리한 GOF의 함량을 0.05 phr까지 증가시키면 인조대리석의 굴곡강도, 굴곡탄성률, Rockwell경도, Barcol경도, Izod 충격강도 등의 기계적 물성이 기존의 인조대리석보다 최고 20%까지 크게 향상되었지만 GOF 함량이 0.07 phr 이상으로 증가하면 GOF의 불균일 분산에 의해 오히려 기계적 강도가 감소하는 경향을 나타내었다.

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

## 참 고 문 헌

1. M. B. Horn, *Acrylic Resins*, Reinhold Publishing Co., New York, 1960.
2. H. Riddle, *Monomeric Acrylic Esters*, Reinhold Publishing Co., New York, 1954.
3. H. Coyard, P. Deligny, N. Tuck, and P. Oldring, *Resins for Surface Coatings: Acrylics and Epoxies*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 2001.
4. S. D. Kim, J. W. Kim, J. S. Im, Y. H. Kim, and Y. S. Lee, *J. Fluorine Chem.*, **128**, 60 (2007).
5. Y. S. Lee, *J. Fluorine Chem.*, **128**, 392 (2007).
6. A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.*, **6**, 183 (2007).
7. 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).
8. 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).
9. Y. B. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, *Nature*, **438**, 201 (2005).
10. 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).
11. C. Gomez-Navarro, R. T. Weitz, A. M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, and K. Kern, *Nano Lett.*, **7**, 3499 (2007).
12. Y. W. Tan, Y. B. Zhang, H. L. Stormer, and P. Kim, *Eur. Phys. J.*, **148**, 15 (2007).
13. J. H. Han, K. W. Cho, K. H. Lee, and H. Kim, *Carbon*, **36**,

- 1801 (1998).
14. 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).
  15. W. Hummers and R. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339 (1958).
  16. G. Wang, X. Shen, J. Yao, and J. Park, *Carbon*, **47**, 2049 (2009).
  17. X. Li, G. Zhang, X. Bai, X. Sun, X. Wang, E. Wang, and H. Dai, *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 538, (2008).
  18. S. M. Yun, S. W. Woo, E. Jeong, B. C. Bai, I. J. Park, and Y. S. Lee, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 343 (2010).
  19. Y. G. Bang, K. S. Choi, and C. H. Park, Korea Patent 0915122 (2009).
  20. Y. G. Bang, K. S. Choi, and C. H. Park, Korea Patent 0915129 (2009).
  21. Y. Geng, S. J. Wang, and J. K. Kim, *J. Colloid Interf. Sci.*, **336**, 592 (2009).
  22. J. F. Shen, N. Li, M. Shi, Y. Z. Hu, and M. X. Ye, *J. Colloid Interf. Sci.*, **348**, 377 (2010).
  23. S. S. Barton, *J. Colloid Interf. Sci.*, **179**, 449 (1996).
  24. R. Bissessur, P. K. Y. Liu, and S. F. Scully, *Synth. Met.*, **156**, 1023 (2006).
  25. T. Nakajima, A. Mabuchi, and R. Hagiwara, *Carbon*, **26**, 357 (1988).
  26. J. Maultzsch, S. Reich, C. Thomsen, H. Requardt, and P. Ordejon, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 075501 (2004).
  27. D. Yoon, H. Moon, H. Cheong, J. S. Choi, J. A. Choi, and B. H. Park, *J. Korean Phys. Soc.*, **55**, 1299 (2009).
  28. A. H. C. Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *Rev. Modern Phys.*, **81**, 109 (2009).
  29. A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 187401 (2006).
  30. L. M. Malard, M. H. D. Guimaraes, D. L. Mafrá, M. S. C. Mazzoni, and A. Jorio, *Phys. Rev. B*, **79**, 125426 (2009).
  31. 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).
  32. S. Stankovich, R. D. Piner, X. Chen, N. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *J. Mater. Chem.*, **16**, 155 (2006).
  33. C. Hontoria-Lucas, A. J. Lopez-Peinado, J. Lopez-Gonzalez, M. L. Rojas-Cervantes, and R. M. Martin-Aranda, *Carbon*, **33**, 1585 (1995).
  34. T. Chiang and F. Seitz, *Ann. Phys.*, **10**, 61 (2001).
  35. S. Yumitori, *J. Mater. Sci.*, **35**, 139 (2000).
  36. S. J. Park, S. Y. Song, J. S. Shin, and J. M. Rhee, *J. Colloid Interf. Sci.*, **283**, 190 (2005).
  37. F. Chamssedine and D. Claves, *Carbon*, **46**, 957 (2008).
  38. C. Kozlowski and P. Sherwood, *J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1 - Phys. Chem. Condensed Phases*, **80**, 2099 (1984).
  39. M. I. Awad, M. Saleh, and T. Ohsaka, *J. Solid State Electr.*, **12**, 251 (2008).
  40. G. Zhang, S. Sun, D. Yang, J.-P. Dodelet, and E. Sacher, *Carbon*, **46**, 196 (2008).
  41. 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).
  42. T. Mori and K. Tanaka, *Acta Metall.*, **21**, 571 (1973).
  43. Y. Benveniste, *Mech. Mater.*, **6**, 147 (1987).
  44. G. M. Odegard and T. S. Gates, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, **17**, 239 (2006).
  45. R. M. Christensen, *J. Mech. Phys. Solids*, **38**, 379 (1990).
  46. C. Tucker and E. Liang, *Compos. Sci. Technol.*, **59**, 655 (1999).
  47. H. Liu and L. Brinson, *J. Appl. Mech.*, **73**, 758 (2006).
  48. J. J. Luo and I. M. Daniel, *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 607 (2003).
  49. L. Shen and J. K. Li, *Proc. Roy. Soc. a - Math. Phys. Eng. Sci.*, **461**, 2057 (2005).
  50. P. Maravelaki-Kalaitzaki, D. Anglos, V. Kilikoglou, and V. Zafirooulos, *Spectrochim. Acta B*, **56**, 887 (2001).
  51. B. Doherty, M. Pamplona, R. Selvaggi, C. Miliani, M. Matteini, A. Sgamellotti, and B. Brunetti, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 4477 (2007).
  52. V. Bams and S. Dewaele, *Mater. Charact.*, **58**, 1052 (2007).
  53. E. H. Hwang, Y. S. Ko, and J. K. Jeon, *J. Ind. Eng. Chem.*, **14**, 265 (2008).
  54. J. G. Williams, *Compos. Sci. Technol.*, **70**, 885 (2010).
  55. O. A. Stapountzi, M. N. Charalambides, and J. G. Williams, *Compos. Sci. Technol.*, **69**, 2015 (2009).