

Graphene의 개질이 폴리우레탄/Graphene 나노복합체의 물성에 미치는 영향

고규원*, 김홍의, 한유진, 노다은¹, 신세인², 박정원², 황선희¹, 유봉렬†
 전남대학교, ¹조선대학교여자고등학교, ²경신여자고등학교
 (goblin@jnu.ac.kr*)

Modification of graphene impact on the physical properties of the polyurethane nanocomposite

Kyuwon Ko, hongee kim, Yujin Han, ¹Daeun No, ²Sein sin, ²Jeongwon Park, ¹Seonhee Hwang,
 Bongryul You†
 Chonnam Univ, ¹chosun Univ girl's highschool, ²Gyungshin girl's highschool,
 (goblin@jnu.ac.kr*)

I.서론

1. 연구 목적 및 필요성

2004년 영국의 Adrea Geim 교수와 Konstantin Novoselov 박사가 최초로 스킨테이프를 이용해 graphite에서 graphene을 박리하는데 성공한 이후, 탄소 원자 한 층으로 되어있는 2차원 물질인 graphene의 여러 가지 새롭고 우수한 물성으로 인해 많은 연구자들이 주목하고 있다. graphene은 탄소나노튜브(CNT)와 같이 우수한 역학적 성질과 전기전도성을 나타낼 뿐만 아니라 종횡비(aspect ratio)가 아주 크고 단위무게에 대한 표면적이 크다. 또한 열적으로도 매우 안정하기 때문에 나노 복합체를 위한 강화제로 사용될 수 있다. 최근에 graphene을 에폭시수지, 폴리스티렌, 폴리우레탄과 같은 고분자 매트릭스에 균일하게 분산시켜 기계적 물성이나 열전도도 등의 물리화학적 특성들을 향상시키려는 연구들이 수행되고 있다. 흑연의 산 처리를 통해 만들어진 graphene 옥사이드(graphene oxide; GO)는 히드록시기, 카르복실산기, 에폭시기 등과 같이 산소를 포함한 관능기를 가지고 있어 이를 이용하여 다양한 고분자들과의 물리적 blending등의 방법으로 이루어지고 있다. 그러나 graphene의 층간에 나타나는 van der waals 힘이 graphene을 강하게 응집시키기 때문에 사용하는데 어려움이 있으며, 또한 graphene을 효과적으로 조립하기 위해서 용매에 분산된 상태로 이용하여야 한다. 한편 폴리우레탄(PU)은 soft segment(SS)와 hard segment(HS)로 이루어진 고분자로서 인장강도, 기계적 강도, 열안정성 및 내약품성의 우수한 성질로 인하여 섬유, 탄성체, 의료용 소재 등의 다양한 분야에서 활용되고 있다. 또한 우수한 계면 접착성으로 인해 접착제나 코팅제로도 사용된다. 하지만 이러한 우수한 성질을 가짐에도 불구하고 기계적 및 열적 성질의 향상은 여전히 요구되고 있다. 본 연구에서는 폴리우레탄의 역학적 및 열적 성질의 향상을 위하여 폴리우레탄의 매트릭스 내에 GO를 충전제로 사용하였다. 사용된 GO는 Hummer's method에 기초하여 천연 graphite를 H_2SO_4 , $KMnO_4$, H_2O_2 로 산화시켜 산화 graphene을 얻어서, 가장자리에 위치한 히드록시기가 PU prepolymer의 NCO말단에 도입될 수 있도록 PU/GO 복합체를 제조하였다. 말단 부분에 존재하는 NCO기가 graphene oxide로 가교화 됨으로써 graphene의 응집에 따른 분산 문제를 해결하고, 물성향상을 기대할 수 있다. 즉 GO/PU 복합체를 합성하고 이에 따른 물리적 성질, 열적 성질의 변화에 대하여 고찰해 보았다.

II. 실험 및 방법

1. 시약 및 재료

본 연구에 사용된 주요 시약 및 재료는 표. 1에 정리하였다. PTMEG1000와 BD/TMP(Chain extender)는 용존하고 있는 수분 등을 제거하기 위해 degassing한 후 사용하였다. 사슬 연장제 CE는 butane diol(BD)와 trimethylol propane(TMP)를 당량비로 계산하여 제조한 뒤 사용하였다.

Table 1. materials

Designation	Description	Source
HDI	Hexamethylene diisocyanate	Daejung
PTMEG1000	Poly(tetra methylene ether)glycol (M.W=1000)	Korea PTG
BD	1,4-Butane diol	Duksan
TMP	Trimethylol propane	Sigma aldrich
DMF	N,N-Dimethylformamide	Daejung
DBTL	Dibutyl Tin Dilaurate	
Graphite	Graphite	Sigma aldrich
$K_2O_8S_2$	Potassium persulfate	Sigma aldrich
P_2O_5	Phosphorus pentoxide	Sigma aldrich
K_2MnO_4	Potassium permanganate	Duksan
HCl	Hydrochloric acid	Duksan
H_2O_2	Hydrogen peroxide	Duksan
H_2SO_4	Sulfuric acid	Duksan

2. 실험방법

가. Graphene oxide 제조

90°C의 황산(5.5g)에 graphite(1g)을 넣은 뒤, ice bath(10°C 이하)에서 과황산칼륨(0.5g)과 오산화인(0.5g)을 넣고 교반하여 주었다. 완전히 교반된 후 80°C에서 30분간 반응시킨 뒤, 상온에서 서서히 식히며 7시간동안 교반하여 주었다. 그 후 증류수 10g을 이용하여 희석하였다. 용액이 중성이 될 때 까지 rinsing한 뒤, 상온 건조시켜 주었다. 상온 건조된 생성물(EG, Exfoliated graphite, 0.1g)를 황산 22ml에 넣고 ice bath에서 30분간 교반하였다. 이후 혼합물에 과망간산칼륨(0.5g)은 반응이 격렬하므로 아주 천천히 첨가하였다. ice bath를 제거한 뒤, 50°C에서 1시간동안 교반시켜주고, 여기에 증류수(50ml)와 30%과산화수소(1ml)를 천천히 첨가하였다. 혼합물의 색이 밝은 갈색으로 변하는 것을 확인한 뒤, 감압여과기를 이용하여 중성화 될 때 까지 세척하여 주었다. 중성화된 GO는 DMF에 용해시킨 뒤 초음파분쇄기를 이용하여 분쇄하였다.

나. PU/GO의 합성

PU/GO를 제조하는 조성은 Table 2에 나타내었다. GO 함량에 따른 PU수지의 물성보강효과를 실험하기 위하여 PU합성에 필요한 polyol과 diisocyanate, 쇠연장제는 일정 비율로 고정하였다.(Table 2). 또한 분산효과를 향상하기 위해 prepolymer법을 이용하여 PU를 제조하였다. 질소

주입구와 시료주입구, 환류냉각기, 교반기가 장착된 4구 이중자켓에 HDI를 넣고 반응기의 온도를 60°C로 유지한다. 여기에 Dropping funnel을 이용하여 PTMEG를 15분간 주입시키면서 교반하여 주었다. 이후 prepolymer가 이론%NCO에 도달하게 되면, Chain extender인 BD/TMP와 촉매인 DBTL을 일정량 함께 넣어준 뒤 degassing하여 용매를 제거한 후 모든 샘플을 필름형태로 캐스팅하였다. GO는 2mg/ml의 농도로 DMF에 분산시킨 뒤 PU 합성법 중 첫 단계인 HDI를 투입한 시점에서 함께 혼합하여 주었다.

Table 2. composite of PU/GO

Sample No.	GO content(wt%)	PTMEG	HDI	DBTL	BD/TMP
1	0	1	2	0.01wt% of contents	1
2	0.1				
3	0.2				
4	0.3				

3. 측정 및 분석

가. Raman Spectroscopy

Graphene oxide의 합성 유무를 판별하기 위해 Raman Spectroscopy를 이용하여 1570cm^{-1} 부근의 G피크와 1350cm^{-1} 부근의 D피크를 관찰하였다. 광원은 아르곤레이저(532nm)가 사용되었다. 천연흑연의 경우에는 G 피크가 크고 D피크가 거의 없는 것처럼 나오는 반면, 산화된 GO의 경우에는 결정격자구조상 결함이 발생하기 때문에 D피크가 보다 크게 나오는 것을 볼 수 있다.

나. XRD(X-ray Diffraction)

GO의 구조와 d-spacing을 통한 박리정도를 알아보기 위하여 X-ray diffractometer를 사용하였다. 그래프를 통해 산화 및 기능화 과정을 겪으면 층간거리가 증가함을 알 수 있는데, GO의 경우 산소관능기들이 층간에 삽입됨으로써 층간 거리가 증가한 것으로 판단된다.

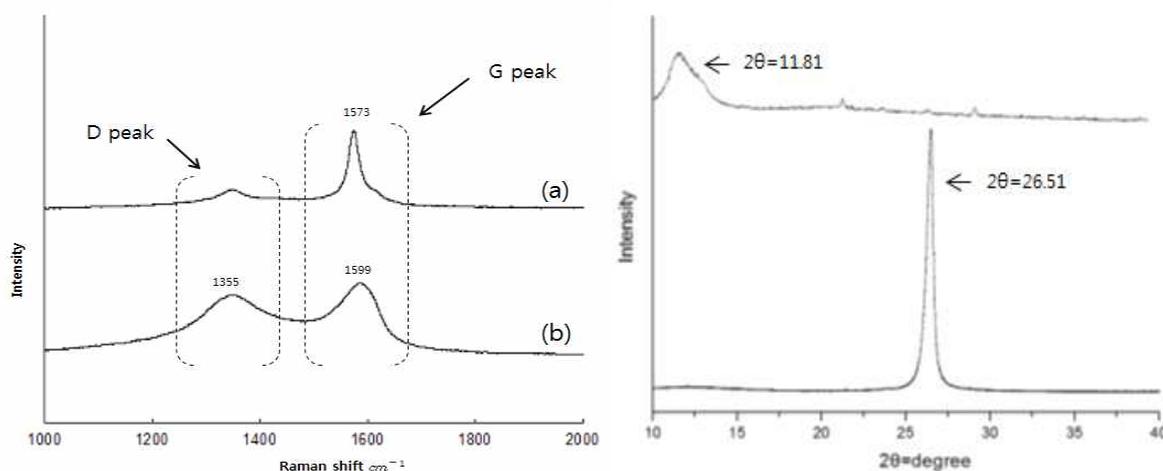


Figure 1. Raman spectrum of graphite-type materials : (a) graphite, (b) GO
Figure 2. XRD pattern of graphite-type materials (a) graphite, (b) GO.

다. 열안정성 측정

GO의 함량에 따른 PU 복합체의 열적 성질 변화를 TGA를 사용하여 온도에 따른 무게 감소율을 측정하였다. TGA 측정 중 질소기류는 20ml/min, 승온 속도는 10°C/min, 온도범위는 30~620°C로 설정하였다. 그래프를 통해 GO의 첨가에 따라 열안정성이 다소 증가하는 경향을 보였다. 열안정성이 GO 함량에 따라 상승하는 것으로 보아, 분산정도가 양호하다고 판단하였다.

라. 인장강도와 신장률

측정을 위해 필름형태의 샘플을 ASTM D-882기준으로 인장강도와 신장률을 측정하였다. 인장 속도는 20mm/min, 파지거리는 20mm으로 각 샘플 당 총 5개의 시편을 측정하여 평균값을 구하였다. 순수한 PU의 경우에는 인장강도가 약 5MPa, 신장률이 약 500%정도인 반면, 0.1%GO의 경우 인장강도는 약 20MPa, 신장률은 약 1,200%로 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 표면 개질로 인한 PU matrix와 graphene oxide간 결합이 잘 이루어졌다고 판단하였다.

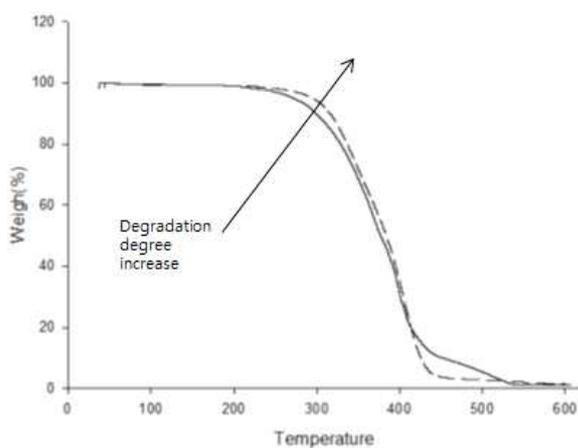


Figure 3. TGA curve of the PU&PU/GO

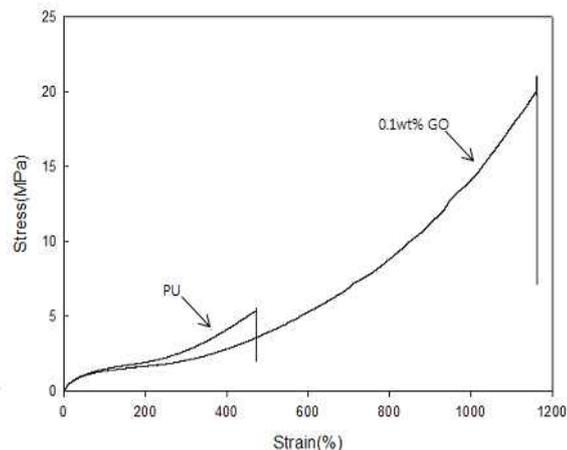


Figure 4. Stress-Strain curve of the PU&PU/GO.

IV. 참고문헌

1. 이정삼, "Molecular Design, Synthesis, and Properties of High performance Polyurethanes", 부산대학교, 박사학위논문 (1991)
2. Hummers. W, Offeman. R, "Preparation of graphitic oxide", *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339 (1981).
3. K. I. Winey and R. A. Vaia, *MRS Bull.*, **32**, 314 (2007).