



In-situ 법에 의한 폴리우레탄/기능화 된 그래핀 나노복합체의 합성에 관한 연구

황수옥 · 이병환 · 조을룡[†]

한국기술교육대학교 에너지·신소재·화학공학부

접수일(2012년 7월 11일), 수정일(2012년 7월 18일), 게재확정일(2012년 7월 23일)

A Study on Synthesis of Polyurethane/Functionalized Graphene Nanocomposites by In-situ Intercalation Method

Soo Ok Hwang, Byung Hwan Lee, and Ur Ryong Cho[†]

School of Energy · Materials · Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education, 1600, Chungjeol-ro, Byeongcheon-Myeon, Cheonan, Chungnam 330-708, Republic of Korea

(Received July 11, 2012, Revised July 18, 2012, Accepted July 23, 2012)

요약 : 천연 흑연으로부터 Graphene oxide(GO)를 합성한 후 diisocyanatodicyclohexylmethane(H₁₂MDI)를 이용하여 GO의 표면을 기능화하였고, hydrazine monohydrate에 의한 환원을 통해 isocyanate-graphene sheet(i-RGO)를 얻었다. 폴리우레탄과 적합한 나노복합체를 형성하기 위하여 GO, i-RGO, 천연흑연 및 열적환원된 graphene을 서로 비교분석하였으며, i-RGO가 가장 적합한 나노충전제로 선정되었다. 선정된 i-RGO의 함량에 따른 폴리우레탄의 물성 향상을 확인하기 위하여 충전제의 함량을 다르게 하여 PU/i-RGO 나노복합체를 합성하였다. 물성 평가에서, i-RGO의 함량이 증가할수록 열적 안정성, 경도 및 접촉각(발수력)이 향상되었는데, 이는 i-RGO의 물성 특성 및 가교점 작용에 기인한 것으로 판단되었다. 다만, 인장강도와 신장률의 경우 함량이 4 wt%를 넘어갈 경우 오히려 물성이 감소하는 것을 확인할 수 있었는데, 이는 과량의 가교점 형성이 원인인 것으로 해석되었다.

ABSTRACT : Graphene oxide was synthesized from natural graphite, and its surface was modified using diisocyanatodicyclohexylmethane(H₁₂MDI). Isocyanate-graphene sheet(i-RGO) was obtained by reduction of surface modified GO. To select nanofiller having good dispersion with polyurethane, GO, i-RGO, natural graphite and thermal reduced graphite were analyzed, and then i-RGO was selected as a suitable nanofiller. PU/i-RGO nanocomposite was synthesized with various i-RGO contents to estimate effect of reinforcement on nanocomposite. Thermal stability, hardness, contact angle were increased with i-RGO contents due to i-RGO characteristic and crosslink bridge effect. But, tensile strength and elongation were decreased at i-RGO contents more than the 4 wt%. This phenomenon was interpreted by the excess formation of crosslink bridge.

Keywords : polyurethane, H₁₂MDI, i-RGO, nanocomposites, in-situ

I. 서 론

2004년 발견된 탄소 원자 한 층의 2차원 물질인 그래핀은 여러 가지 새롭고 우수한 물성으로 인하여 많은 연구자들의 주목을 받고 있으며, 2010년 노벨물리학상이 단원자층 그래핀을 최초로 분리한 Geim과 Novoselove 두 사람에게 수여됨으로써 전 세계의 연구자들에게 많은 관심을 끌고 있다. 그래핀은 탄소나노튜브처럼 우수한 역학적 성질과 전기전도성을 나타낼 뿐만 아니라 종횡비(aspect ratio)가 아주 크고 단위무게에 대한 표면적이 크며 열적으로도 매우 안정하여 나노복합체를 위한 강화제로 사용될 수 있다. 그러나 그래핀의 층간에 나타

나는 강한 van der Waals 힘은 그래핀이 아주 강하게 응집하게 만들어 그래핀을 고분자 복합체의 강화제로 사용하는데 어려움이 있다.¹⁻⁵ 또한, 그래핀과 같은 나노소재를 효과적으로 조립하기 위해서는 용매에 분산된 상태로 이용해야 하며, 위에서 언급한 것과 같이 분산성 문제 때문에 DMF(dimethylformamide)나 NMP(N-methylpyrrolidone)와 같은 유기용매에 소량만 분산될 뿐 쉽게 분산되지 않고 뭉쳐있게 되는데, 이를 해결하기 위해서 그래핀을 공유결합 또는 비공유결합으로 개질시키는 연구들이 많이 시도되고 있다. 한편, 폴리우레탄(polyurethane : PU)은 우수한 인장강도, 기계적 강도, 열안정성 및 내약품성의 우수한 성질로 인하여 섬유, 탄성체, 의료용 소재 등의 다양한 분야에서 널리 응용되고 있는 유용한 고분자이다. 또한 우수한 계면 접착성으로 인해 접착제, 코팅제로도 사용된다. 하

[†]Corresponding Author. E-mail: urcho@kut.ac.kr

지만 이러한 폴리우레탄의 우수한 성질에도 불구하고 기계적 및 열적 성질의 향상에 대한 요구는 여전히 존재하고 있다. 본 연구에서는 폴리우레탄의 역학적 및 열적 성질의 향상을 위하여 폴리우레탄에 isocyanate로 표면 개질한 graphene sheet를 나노 충전제로 사용하였다.^{6,7} 사용된 나노충전제는 Hummers method⁸에 기초하여 Natural graphite를 H_2SO_4 , $KMnO_4$, H_2O_2 로 산화시켜 산화 그래핀을 얻고, 표면과 가장자리에 위치한 히드록시기와 카르복실기에 isocyanate를 도입하여 isocyanate-treated graphene oxide를 제조하였다. 이 표면개질 graphene sheet는 말단부분에 존재하는 isocyanate기 때문에 PU와 graphene을 가교화 함으로써 graphene의 응집에 따른 분산문제를 해결하고, 물성향상을 기대할 수 있다. 즉 graphene sheet를 나노 가교점으로 작용하게 하는 PU-graphene 나노복합체를 합성하고 이에 따른 물리적 성질, 열적 성질의 변화에 대하여 고찰해 보았다.⁸⁻¹¹

II. 실험

1. 시약 및 재료

Isocyanate treated graphene(i-RGO)를 합성하기 위해서는 우선적으로 graphite oxide(GO)를 합성해야 하는데, 이를 위하여 천연흑연(natural graphite, Hyundai Coma.Co), 진한 황산(H_2SO_4 96%, Samchung), 과망간산칼륨($KMnO_4$, Shinyo, Japan), 질산나트륨($NaNO_3$, Duksane), 염산(HCl , daejung), 과산화수소(H_2O_2 30%, Daejung)이 사용되었다. GO를 기능화하기 위한 시약으로는 DMF(dimethylformamide, Daejung), H_{12} MDI(diisocyanatodicyclohexylmethane, Aldrich), hydrazine monohydrate($N_2H_4 \cdot H_2O$, Daejung)이 사용되었다. 또한 나노복합체 형성을 위한 PU의 합성에는 polytetramethylene glycol 3000(PTMG, Aldrich), H_{12} MDI, 1,4-BD(1,4-butandiol, Samchung), DMF가 사용되었다.⁸⁻⁹

2. 실험장치

실험에 사용된 반응기는 파이렉스 상하 분리형 4구 플라스크를 사용하였고, 교반기로는 테플론 코팅된 날개 2개의 임펠러를 사용하였다. 교반기의 속도는 200 rpm으로 고정하여 사용하였다. 반응온도 조절을 위하여 맨틀을 사용하였고, 0~100 °C 까지 측정되는 수은 온도계를 사용하였다. 반응 도중 증발에 의한 용매의 손실을 방지하기 위하여 환류 냉각기를 설치하였고, isocyanate의 공기중 수분과의 반응을 막기 위하여 질소를 purge하여 주었다.

3. 실험방법

3.1 산화흑연의 제조

교반기가 장착된 반응조에 천연 흑연 (20 g)과 진한 황산 (460 ml)를 넣어준 뒤, ice bath 조건하에서 1시간 동안 교반하여 주었다. 시료의 온도가 20 °C를 넘어가지 않도록 과망간산칼륨 (60 g)과 질산나트륨 (10 g)을 점진적으로 부가하여 교반하고, 과망간산칼륨이 전량 들어간 후에도 약 30분간 교반을 지속시켜 주었다. 그 후 ice bath를 제거하고 온도를 35 °C로 유지시킨 채로 24시간 동안 교반하여 주었다. 혼합물의 점도가 증가하는 것을 확인한 후, 증류수 (920 ml)를 첨가하여 1시간 동안 교반하여준 후 여기에 많은 양의 증류수와 30% 농도의 과산화수소수 (50 ml)를 첨가하고 교반하였다. 혼합물의 색상이 회색에서 밝은 갈색으로 변화하는 것을 확인한 후, 금속이온을 제거하기 위해, 감압여과기를 이용하여 1:10 염산 용액으로 씻어 주었다. 여과지에 얻어진 여과물을 vacuum oven에서 2일간 건조시킨 후, 응집물들을 다시 증류수에 분산시켜 pH가 5~6이 될 때까지 원심분리기를 이용하여 세척하였다. 중성화된 GO는 초음파 분쇄기를 이용하여 분쇄하고 박리되지 않은 GO를 제거하기 위해 4000 rpm의 원심분리기로 상등액을 분리해 냈다. 박리된 GO는 다음 공정을 위해 60 °C vacuum oven에서 1주일간 수분을 완전히 제거하였다.

3.2 Isocyanate treated GO의 합성 및 환원

100 ml 삼각플라스크에 합성한 GO(1 g)와 DMF(100 ml)를 넣어준 후 30분간 초음파 처리를 하였다. 그 후 H_{12} MDI(1 mol)와 DBTL(dibutyl tin dilaurate, 0.05 g)을 첨가하고, 질소분위기 하에서 24시간 동안 반응시켰다. 그 후 i-RGO의 환원을 위해 hydrazine monohydrate를 첨가한 후 24시간 동안 교반시켰다. 반응물을 감압여과 한 후 염화메틸렌(100 ml)으로 세척하였다. 얻어진 응집물은 vacuum oven에서 완전히 건조시켰다.

3.3 GO의 열적환원

합성된 GO를 quartz tube에 넣은 후, 1,050 °C로 예열된 전기로에서 5분 동안 열처리를 해주었다. 이 후 얻어진 열적환원된 GO(TRG : thermal reduction GO)는 사용전까지 vacuum oven에서 보관하였다.

3.4 Polyurethane의 합성 및 i-RGO / PU in-situ polymerization

i-RGO의 함량에 따른 PU수지의 물성보강효과를 보기 위하여 PU의 합성에 필요한 폴리올과 디이소시아네이트, 쇠연장제는 일정 비율로 고정하였다 (Table 1). 또한 분산효과 증진을 위해 프리폴리머법을 이용하여 PU수지를 합성하였다. 질소주입구와 시료주입구, 온도센서, 교반기가 장착된 4구 파이렉스 반응구에 PTMG와 H_{12} MDI를 넣고 맨틀의 온도를 70 °C로 유

Table 1. Ratio of Added Monomer and Filler

| Sample No. | i-RGO content (wt%) | Soft segment | Hard segment | | | Hard segment content (wt%) | Solid content (wt%) |
|------------|---------------------|--------------|---------------------------|-------------|--------------|----------------------------|---------------------|
| | | PTMG (mol) | H ₁₂ MDI (mol) | DBTL (mmol) | 1,4-BD (mol) | | |
| 1 | 0 | 0.0133 | 0.0405 | 0.7917 | 0.0137 | 22.14 | 39.85 |
| 2 | 1 | 0.0137 | 0.0411 | 0.7759 | 0.0142 | 21.98 | 40.11 |
| 3 | 2 | 0.0134 | 0.0415 | 0.7759 | 0.0125 | 22.42 | 42.18 |
| 4 | 3 | 0.0137 | 0.0404 | 0.8075 | 0.0139 | 21.72 | 40.50 |
| 5 | 4 | 0.0136 | 0.0412 | 0.8233 | 0.0132 | 22.03 | 41.12 |

지한 채 1시간 동안 균일한 조성을 이루도록 교반하여 주었다. 그 후, 촉매인 DBTL을 전체 고형분 함량이 40 wt%가 되도록 준비해 둔 DMF용제에 넣어준 뒤, 이 혼합물을 반응조에 투입하였다. 온도를 75 °C로 유지하며 1시간 동안 교반시켜주고 여기에 쇠연장제인 1,4-BD를 일정량 투입한 뒤, 3시간 동안 교반을 지속하였다. 반응이 완료된 후, 모든 샘플은 필름(360 μ m)의 형태로 캐스팅되었고, vacuum oven하에서 45 °C를 유지하며 잔여 용매를 모두 휘발시켰다. 합성된 i-RGO는 1 mg/ml의 농도로 DMF에 분산시킨 뒤 PU합성법 중 첫단계인 PTMG, H₁₂MDI가 투입되는 시점에서 함께 혼합하여 주었다.

4. 측정 및 분석

4.1 적외선 분광 분석

천연 흑연의 산화 및 환원상태를 확인하기 위하여 FT-IR (Spectrum 100, Perkin Elmer)를 사용하였다. Scan 범위는 400 0~650 cm^{-1} 로 하였고, scan수는 4, resolution은 8로 setting된 상태로 측정하였다.

4.2 Raman Spectroscopy

Graphite oxide 및 graphene의 합성유무를 판별하기 위해 Raman Spectroscopy(RM 2000NUV, Renishwa)을 이용하여 1,580 cm^{-1} 부근의 G 피크 와 1,340 cm^{-1} 부근의 D 피크를 관찰하여 보았다. 광원은 아르곤 레이저(514 nm)가 사용되었다.

4.3 XRD(X-ray diffraction)

GO, i-RGO 및 graphene의 구조와 d-spacing을 통한 박리정도를 알아보기 위하여 X-ray Diffractometer(Ru200B, Rigaku)를 사용하였다.

4.4 입자경 측정

Particle Size Analysis(Accusizer 780, PSS)를 이용하여 천연 흑연의 산화 및 초음파 박리, 환원과정 동안의 입도크기 변화를 관찰해 보았다.

4.5 Scanning Electron Microscope

In-situ polymerization을 통해 합성된 샘플에서 i-RGO의 분산도를 확인하기 위해 필름상태로 준비된 시편을 액체질소 내에서 급냉과 동시에 절단하여 파단면을 얻었다. 시편을 백금 코팅 처리한 후 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope, JSM-7500F)를 사용하여 파단면의 morphology를 확인하였다.

4.6 팽윤도(Swelling Ratio) 측정

PU 나노복합체의 swelling ratio를 측정하기 위해 ISO 6072을 기준으로 채택하였다. 사용된 용매는 에탄올이 사용되었고, 25 °C에서 24시간 방치 후 무게증가율을 측정하였다.

4.7 열안정성 측정

i-RGO 함량에 따른 PU 나노복합체의 열적 성질 변화를 TGA(TGA 4000, Perkin Elmer)를 사용하여 온도에 따른 무게감소율을 측정하였다. TGA 측정 중 질소기류는 20 ml/min, 승온속도는 10 °C/min, 온도범위는 50~600 °C로 설정하였다.

4.8 인장강도와 신장률

측정을 위해 샘플을 0.36 mm의 필름형태로 캐스팅하여 제작한 후, ASTM D-882를 기준으로 인장강도와 신장률을 측정하였다. 기기는 만능재료시험기(H5KT, Tinius Olsen)가 사용되었다. 인장속도는 500 mm/min으로 각 샘플 당 총 5개의 시편을 측정하여 평균값을 구하였다.

4.9 경도 측정

ASTM D2240에 의해 제작된 PU sheet의 경도를 측정하기 위하여 Shore A 경도계(TH 200, Time Co.)를 이용하여 4개의 시편(100 mm x 100 mm x 2 mm)을 제작한 후 가장자리와 가운데 부분을 3회씩 측정하여 평균값으로 표기하였다

4.10 접촉각(Contact Angle) 측정

i-RGO가 충전제로 첨가될 시의 PU 필름의 발수성을 확인해 보기 위하여 접촉각을 측정하였다. 측정은 접촉각 분석기(Phx

300, SEO)를 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 흑연류 충전제의 구조분석

흑연류 물질의 산화 및 환원처리에 따른 구조변화를 확인하기 위하여 Figure 1에서 FT-IR로 구조분석 하였다. 순수한 흑연의 경우, 작용기가 존재하지 않아 특성피크가 발견되지 않고 직선의 형태를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 반면, 강산과 산화제로 처리된 GO의 경우, 그래핀의 층간에 산소관능기들이 삽입되어 피크가 발견되는 것을 확인할 수 있었다. 우선 산화그래핀의 단층면에 존재한다고 알려져 있는 에폭시(epoxy)기, 히드록시(hydroxyl)기가 각각 $1,622\text{ cm}^{-1}$, $3,315\text{ cm}^{-1}$ 에서 피크가 발견되었고, 가장자리에 존재한다고 알려진 카르복실(carboxyl)기가 $1,728\text{ cm}^{-1}$ 에서 발견되는 것을 확인할 수 있었다. 다음으로 이소시아네이트와 반응시키고 환원시켜준 i-RGO의 경우, 히드록시기와 카르복실기의 피크가 매우 작아지거나 소멸되었고, 우레탄 결합에 의한 아마이드(amide)와 카바메이트(carbamate ester) 피크가 각각 $1,539\text{ cm}^{-1}$ 과 $1,635\text{ cm}^{-1}$ 에서 발견되는 것을 확인하였다. 또한 그래프에서 $-NCO$ 피크를 $2,260\text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰할 수 있는데, 이는 그래핀 층의 말단기가 우레탄 수지의 OH그룹과 결합될 수 있음을 의미한다.¹²⁻¹⁶

2. Raman Spectroscopy에 의한 분석

Figure 2에 의하면 천연흑연의 경우 G 피크가 매우 크고 D 피크가 너무 작아 거의 없는 것처럼 나타나는 것을 볼 수 있는 반면 산화과정을 거친 GO의 경우 결정격자구조 상의 결합이 발생하여 D 피크가 매우 크게 나타나는 것을 볼 수

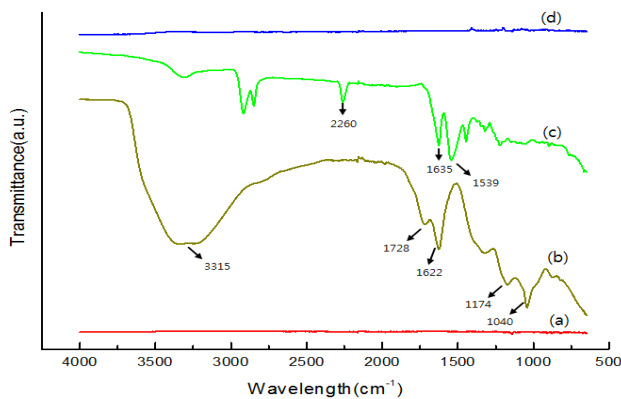


Figure 1. Infrared spectrum of graphite-type materials : (a) graphite, (b) GO, (c) i-RGO, (d) TRG.

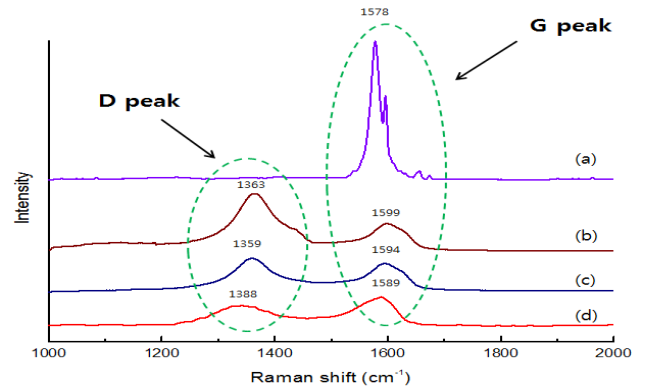


Figure 2. Raman spectrum of graphite-type materials : (a) graphite, (b) GO, (c) i-RGO, (d) TRG.

있다. 또한 G 피크가 높은 파장대로 이동되는 것을 확인할 수 있다. GO와 i-RGO, TRG를 비교해 보면 환원과정을 거친 i-RGO와 TRG의 경우 부분적으로 결정격자구조의 자가회복에 의해 D 피크의 세기가 GO보다 현저하게 작아지는 것을 확인할 수가 있고, G 피크 또한 원래의 파장대로 복원되는 것을 볼 수 있다.¹³⁻¹⁹

3. X선 회절도에 의한 층간간격

Figure 3은 XRD에 의한 흑연류 충전제의 회절패턴을 나타낸 그래프이다. Bragg's Law를 사용하여 샘플의 층간거리를 계산해보면 천연흑연의 경우 $2\theta=26.51$ 로 d-spacing은 0.3 nm, GO는 $2\theta=14.25$ 로 0.62 nm, i-RGO는 $2\theta=10.75$ 로 0.82 nm로 나타나는 것을 볼 수 있다. 즉 산화 및 기능화, 환원의 과정을 거칠수록 층간거리가 증가함을 알 수 있는데, GO의 경우 이 산소관능기들이 층간에 삽입되고, i-RGO의 경우 이 산소관능기에 부피가 큰 이소시아네이트기가 결합함으로써 층간거리

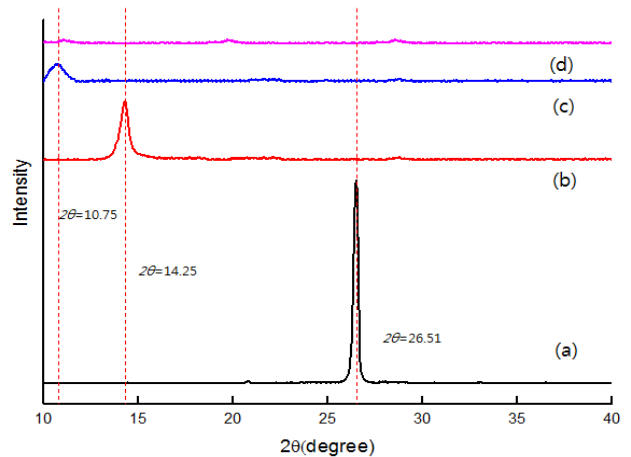


Figure 3. XRD pattern of graphite-type materials : (a) graphite, (b) GO, (c) i-RGO, (d) TRG.

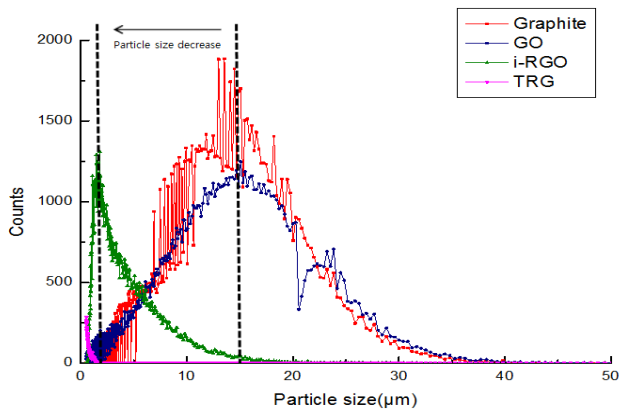


Figure 4. Particle size of graphite-type materials.

가 더욱 증가한 것이라고 판단된다.¹⁶⁻²³

4. 입자경 비교

Figure 4에 의하면 흑연류 물질이 산화, 기능화 및 환원과정을 거침에 따라 점차적으로 입도크기가 감소한다는 것을 보여준다. 이러한 평균입도감소는 산화흑연의 합성시 시행되는 초음파처리에서 기인된다고 추측되는데, 이미 산화물의 층간 도입으로 인해 천연흑연보다 층간 인력이 감소되어 있는 상태에서 초음파로 인한 충격이 층간거리를 멀어지게 하고 그 결과 서로간의 응집력을 감소시켜 검출기를 지날 때 박리된 상태로 존재하기 때문이라고 사료된다. 즉 이러한 입도크기의 감소 경향성을 그래핀의 합성유무의 판단에 사용될 수 있다고 생각된다.

5. SEM 관찰에 의한 모폴로지

Figure 5는 i-RGO 함량 증가에 따른 필름의 표면상태의 변화를 알아보기 위한 SEM image이다. 이에 의하면, 순수 PU의 경우 비정질 특성으로 인해 표면의 모폴로지가 매우 매끈하게 나타나는 반면, i-RGO가 grafting 되는 양이 증가함에 따라 필름의 표면이 거칠어지는 것을 확인할 수 있었다.

6. 팽윤도 비교

ISO 6072에 의거한 팽윤실험을 통하여 PU 나노복합체의 무게증가율을 측정된 결과를 Figure 6에 나타내었다. 일반적으로 polyether계열 폴리우레올을 사용하여 합성된 PU의 경우, 내수성이 우수하다고 알려져 있는데, Figure 6에서도 무게증가율이 25% 수준에 그치는 것을 볼 수 있다. 다만 i-RGO의 함량이 증가할수록 팽윤 특성이 감소하는 경향을 볼 수 있는데, 이는 i-RGO가 PU의 가교점으로 작용이 되고, 가교특성이 증

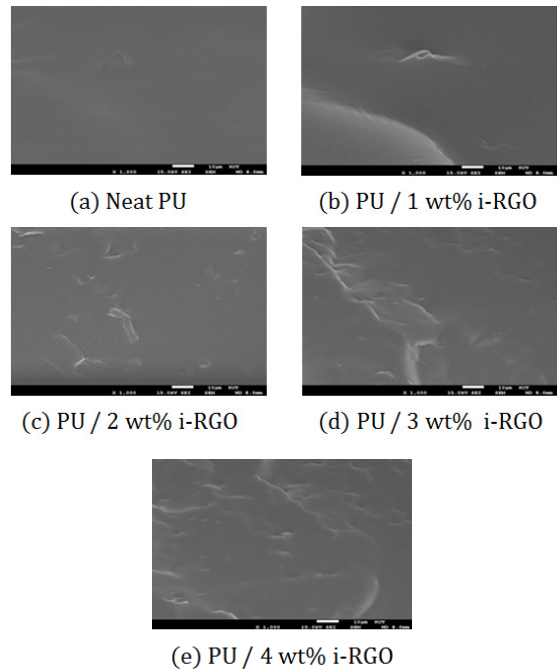


Figure 5. SEM images of the neat PU & i-RGO / PU nanocomposites(x1000).

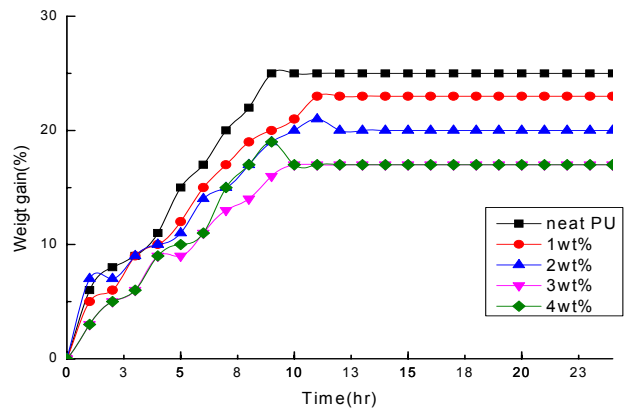


Figure 6. Swelling ratio of the neat PU & i-RGO / PU nanocomposites.

가함에 따라 팽윤 특성이 감소되는 것으로 해석될 수 있다.

7. 열안정성 비교

i-RGO의 함량증가에 따른 PU 나노복합체의 열안정성을 측정하여 Figure 7에 나타내었다. 일반적으로 segment형 PU의 경우 두 단계로 열분해가 이루어지는 경향을 보이는데, 이와 유사한 그래프를 얻었다. 다만, i-RGO의 함량이 증가할수록 두 번째 단계의 분해온도가 점진적으로 증가하여 i-RGO 함량이 3 wt%를 넘어가면 분해온도가 약 350 °C까지 도달하는 것을 확인할 수 있다. 이는 i-RGO로 인한 가교도의 증가로 인한

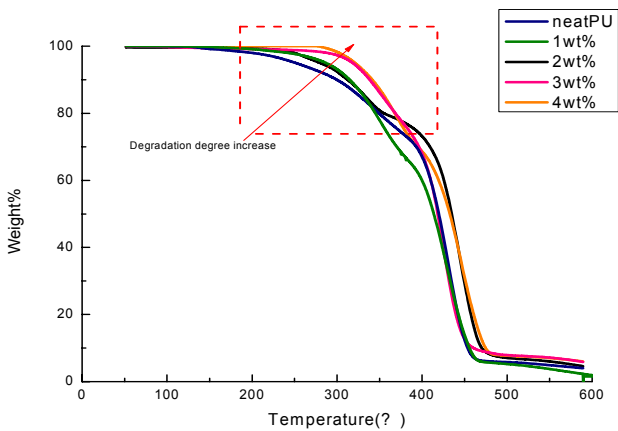


Figure 7. TGA curve of the neat PU & i-RGO / PU nanocomposites.

것으로 사료되며, 열안정성 향상이 i-RGO의 함량증가에 따라 비례적으로 상승하므로, i-RGO의 분산정도는 양호하다고 판단되었다.

8. 인장강도와 신장률 비교

Figure 8은 i-RGO 함량 변화에 따른 PU 나노복합체의 인장 및 신장률 변화를 나타낸 그래프이다. i-RGO가 함유되지 않은 순수한 PU의 경우 인장강도는 약 14.69 MPa, 신장률은 1,230%를 나타내는데 비해, i-RGO가 3 wt% 함유된 나노복합체의 경우, 인장강도는 22.47 Mpa, 신장률은 1,850%로 큰 폭으로 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 표면개질이 되지 않은 graphene의 함량이 증가할수록 점차적으로 인장강도 및 신장률이 감소된다는 발표와 상반되는 것으로, 표면개질로 인하여 PU matrix와 graphene간에 긴밀한 결합이 이루어지고, 이를 통해 graphene이 PU 분자의 재배열 및 배향에 영향을 덜 미치

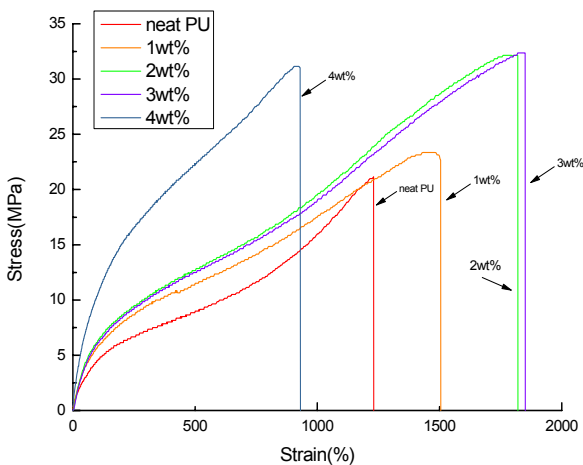


Figure 8. Stress-Strain curve of the neat PU & i-RGO / PU nanocomposites.

는 것이라고 추측할 수 있었다. 다만 graphene 함량이 4 wt%를 넘을 경우, 과량의 가교점 형성으로 인하여 인장 및 신장률이 오히려 감소하는 것을 확인할 수 있었다.²⁴

9. 경도의 변화

Figure 9는 i-RGO 함량변화에 따른 PU의 경도변화를 나타낸 그래프이다. 앞선 데이터에서 물성향상이 i-RGO가 가교점으로 작용함으로써 가교도를 향상시키기 때문이라 서술하였는데, 이와 같은 이유로 경도도 i-RGO의 함량 증가에 따라 상승하는 것을 확인할 수 있었다.

10. Contact Angle 측정

Figure 10은 표면이 소수성인 graphene이 고분자에 혼합될 경우에 젖음 능력(wetting ability)을 알아보기 위한 접촉각 측정 실험에 관한 데이터이다. 그림에서 볼 수 있듯이, i-RGO의 함량이 증가함에 따라, 고분자 표면의 소수성이 증가하고 그

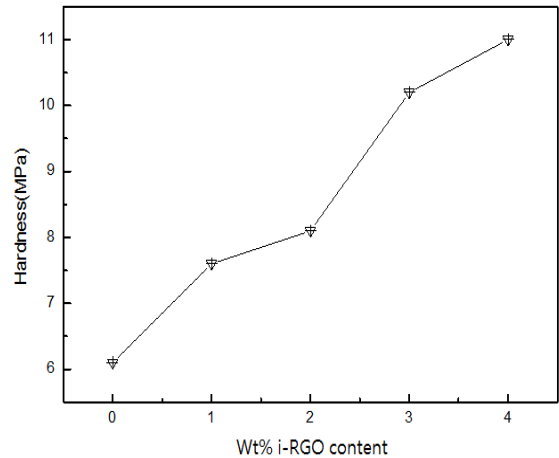


Figure 9. Hardness of the PU nanocomposites according to contents of i-RGO.

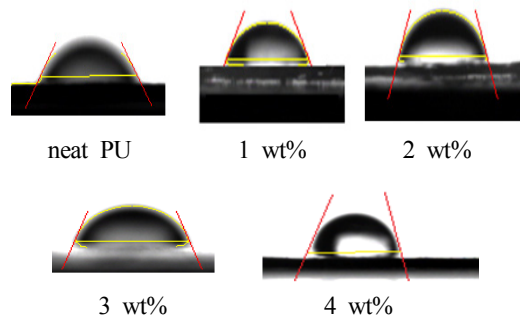


Figure 10. Contact angle of the PU nanocomposites according to the content of i-RGO.

Table 3. Contact Angle & Wetting Energy of PU Nanocomposites

| Samples | Contact angle (°) | Wetting energy (J/m ²) | Drop volume (μl) |
|---------|-------------------|------------------------------------|------------------|
| neat PU | 54.403412 | 35.703232 | 1.490891 |
| 1wt% | 60.631229 | 30.424959 | 1.492429 |
| 2wt% | 67.918121 | 27.367809 | 1.493243 |
| 3wt% | 69.414146 | 25.597260 | 1.501364 |
| 4wt% | 84.975197 | 6.376355 | 1.515461 |

로 인해 접촉각이 상승하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 graphene 자체의 소수성과 i-RGO가 도입됨에 따라 PU 나노복합체 필름 표면의 거칠기(roughness)의 증가에 기인하는 것으로 사료된다. 또한 순수한 graphene 필름의 경우 접촉각이 150° 정도로 초발수성을 지니는 것에 비해 본 실험의 경우 90° 이하에서 나타나는 것은 PU와의 혼합 및 i-RGO의 강산, 초음파 처리에 의해 graphene 자체의 결합이 어느 정도 남아있고, 또한 표면개질로 인해 graphene 자체의 물성감소에서 기인하는 것으로 판단된다.

IV. 결 론

본 연구에서는 기존의 흑연류 물질인 graphene이 고분자 나노충전제로 사용되는데 걸림돌이 되었던, 고분자 matrix 내 분산성 증대를 위해 graphene의 표면을 isocyanate로 개질하였을 뿐만 아니라, hydrazine hydrate를 이용한 화학적 환원법을 통하여 graphene의 구조적 결합정도를 회복시켜 물성향상을 도모하였고, PU와의 나노복합체 형성을 통해 물성 향상정도를 측정해보았다. 우선 4가지 흑연류 물질(Natural graphite, Graphite oxide, Isocyanate treated graphene, thermal reduction graphene)을 준비하여 유기용매(DMF)에서의 분산성을 확인하였다. 그 결과, i-RGO가 가장 적합한 분산성을 보였기에 이를 PU에 함량을 변화시키며 합성하여 열적, 기계적 및 표면 특성들을 측정하여 보았다. i-RGO가 PU와의 grafting을 통해 나노 가교점으로 작용하기에 i-RGO 함량이 증가함에 따라, 열 안정성, 기계적 특성, 팽윤특성, 발수성이 더욱 강화되는 것을 확인할 수 있었다. 다만 인장 및 신장률에서는 i-RGO 함량이 4 wt%를 넘어감에 따라 오히려 감소하는 경향을 확인할 수 있었는데, 이는 과량의 가교점의 형성으로 인하여 나노복합체가 brittle 해지기 때문이라고 판단된다. 이번 Top-down 방식 그래핀의 합성 및 isocyanate 기능화 등이 그 동안 그래핀의 고분자 충전제 응용에 장애가 되던 분산성 문제를 해결할 수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글

이 논문은 한국기술교육대학교 교육연구진흥비지원 프로그램에 의하여 수행된 연구결과임.

참 고 문 헌

1. Yu M F, Lourie O, Moloni K, Kelly T, and Ruoff R S, "Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load", *Science*, **287**, 637 (2000).
2. Zhang Y, Tan Y W, Stormer H L, and Kim P, "Experimental observation of the quantum hall effect and Berry's phase in graphene", *Nature*, **438**, 201(2005).
3. Hirata M, Gotou T, Horiuchi S, Fujiwara M, and Ohba M, "Thin-film particles of graphite oxide I: High-yield synthesis and flexibility of the particles", *Carbon*, **42**, 2929 (2004).
4. Berger C, "Ultrathin epitaxial graphite: two-dimensional electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics", *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19912 (2004).
5. Dieterich D, Grigat E, and Hahn W, "Polyurethane Handbook", ed. by Oertel G, pp. 31-38, Hanser, Munich, 1985.
6. Graessley W W, "Physical Properties of Polymers", ed. by Mark J et al., pp. 97, Amer. Chem. Soc., Washington (1984).
7. Bueche F, Physical Properties of Polymers, pp. 13, Krieger, New York, 1979.
8. Hummers. W, Offeman. R, "Preparation of graphitic oxide", *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339 (1981).
9. C. Hepburn, "Polyurethane Elastomer", Elsevier, London, 1982.
10. 김진홍, 대한화학회 여천진회 제 10회 석유화학강좌, 제8장 TPU의 응용과 동향 (2000).
11. 이정삼, "Molecular Design, Synthesis, and Properties of High performance Polyurethanes", 부산대학교, 박사학위논문 (1991)
12. Kim B K, Yang J S, Yoo S M, and Lee J S, "Waterborne Polyurethanes Containing Ionic Groups in Soft Segments", *Colloid Polym. Sci.* **281**, 61 (2003).
13. Blackwell J and Gardner K H "Structure of the Hard Segments in Polyurethane Elastomers", *Polymer*, **20**, 13 (1979).
14. Aitken R R and Jeffs G M F, "Thermoplastic Polyurethane Elastomers Based on Aliphatic Diisocyanates Thermal Transitions", *Polymer*, **18**, 197 (1977).
15. Hepburn C, "Polyurethane Elastomer", pp. 51, Elsevier Science, New York 1992.
16. Ma J, Zhang S, and Qi Z, "Synthesis and Characterization of Elastomeric Polyurethane/Clay Nanocomposites", *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 1444 (2001).
17. Yao K J, Song M, Hourston D J, and Luo D Z, "Polymer/

- Layered Clay Nanocomposites: 2 Polyurethane Nanocomposites”, *Polymer*, **43**, 1017 (2002).
18. Xiong J, Liu Y, Yang X, and Wang X, “Thermal and Mechanical Properties of Polyurethane/Montmorillonite Nanocomposites Based on Novel Reactive Modifier”, *Polymer Degradation and Stability*, **86**, 549 (2004).
 19. Petrovic Z S, Javni I, Waddon A, and Banhegyi G, “Structure and Properties of Polyurethane-Silica Nanocomposites”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 133 (2000).
 20. Pattanayak A and Jana S C, “Synthesis of Thermoplastic Polyurethane Nanocomposites of Reactive Nanoclay by Bulk Polymerization Methods”, *Polymer*, **46**, 3275 (2005).
 21. Pattanayak A and Jana S C, “Thermoplastic Polyurethane Nanocomposites of Reactive Silicate Clays : Effects of Soft Segment on Properties”, *Polymer*, **46**, 5183 (2005).
 22. Rehab A and Salahuddin N, “Nanocomposites Materials Based on Polyurethane Intercalation to Montmorillonite Clay”, *Materials Science and Engineering*, **399**, 368 (2005).
 23. Song L, Tang Y, Zhang R, Chen Z, and Fan W, “Study on the Properties of Flame Retardant Polyurethane/Organoclay Nanocomposite”, *Polymer Degradation and Stability*, **87**, 111 (2005).
 24. Usuki A, Kawasumi M, Kojima Y, Fukushima Y, Okada A, Kurauchi T, and Kamigaito O, “Synthesis of Nylon-6-Clay Hybrid by Montmorillonite Intercalated with 1-Caprolactam”, *J. Mater. Res.*, **8**, 1179 (1993).