

In-situ 중합방법에 따른 폴리카보네이트(PC)/그래핀 옥사이드(GO) 복합체의 GO 분산성 연구

이불이 · 박주영 · 김연철[†]

공주대학교 신소재공학부 고분자공학전공
(2015년 3월 16일 접수, 2015년 4월 8일 심사, 2015년 4월 13일 채택)

Study on GO Dispersion of PC/GO Composites according to In-situ Polymerization Method

Bom Yi Lee, Ju Young Park, and Youn Cheol Kim[†]

Major in Polymer Science and Engineering, Kongju National University, 275 Budae-Dong, Cheonan 330-717, Korea
(Received March 16, 2015; Revised April 8, 2015; Accepted April 13, 2015)

초 록

단량체로 디페닐카보네이트를 이용한 세 종류의 폴리카보네이트(PC)/그래핀 옥사이드(GO) 복합체, 즉 이축압출기를 이용한 PC/GO 복합체(PC/GO), 촉매를 이용한 in-situ PC/GO 복합체(PC/GO-cat.), 그리고 -COCl로 표면 처리된 GO-COCl을 이용한 in-situ PC/GO 복합체(PC/GO-COCl)를 용융중합을 통해 제조하였다. PC/GO 복합체의 합성은 3000 cm⁻¹와 1750 cm⁻¹ 근처에서 나타나는 C-H 그리고 C=O 신축진동 피크를 통해 확인하였다. DSC와 TGA 분석 결과에 따르면, PC/GO와 PC/GO-cat.과 비교할 때, PC/GO-COCl의 유리전이온도가 상대적으로 낮은 값을 나타내었고, PC/GO 복합체의 열안정성이 가장 우수함을 나타내었다. 저장탄성률(G')-손실탄성률(G'') 그래프의 기울기는 고분자 용융체의 비균질성의 증가와 함께 감소하는 경향이 있어, GO 분산성을 확인하는데 사용될 수 있다. G' -G'' 기울기 결과로부터 PC/GO와 PC/GO-cat. 복합체의 PC 매트릭스 내 GO 분산성이 양호함을 알 수 있고, 이는 원자력현미경 사진을 통해 재확인하였다. PC/GO-COCl의 경우 분산성이 열세한 이유 중 하나는 중합과정에서 -COCl에 의해 분지구조나 가교구조 등이 발생하여 GO의 분산을 방해하기 때문으로 해석할 수 있고, 이는 복합탄성률과 위상차(δ) 그래프로부터 확인할 수 있었다.

Abstract

Three different types of polycarbonate (PC)/graphene oxide (GO) composites using diphenyl carbonate as a monomer were fabricated by melt polymerization. Those were the PC/GO composite (PC/GO) using a twin extruder, in-situ PC/GO composite (PC/GO-cat.) using a catalyst, and in-situ PC/GO composite (PC/GO-COCl) using a GO-COCl treated by -COCl. Chemical structures of the composites were confirmed by C-H and C=O stretching peak at 3000 cm⁻¹ and 1750 cm⁻¹, respectively. The slope for the storage (G') versus loss (G'') modulus plot decreased with an increase in the heterogeneous property of polymer melts. So we can check the GO dispersion of the PC/GO composites using by the slop for G' -G'' plot. According to the G' -G'' slopes for three different types of PC/GO composites, GO was well dispersed within PC matrix in case of PC/GO and PC/GO-cat.. It was also confirmed by atomic force microscope (AFM) photos. One of the reasons for the poor GO dispersion of PC/GO-COCl is branching and crosslinking processes occurred during polymerization, which was further confirmed by a plot for the complex modulus versus phase difference.

Keywords: Polycarbonate, Melt polymerization, Catalyst, GO modification

1. 서 론

최근 나노기술의 발전으로 인하여 나노 크기의 탄소 소재인 탄소나노튜브(CNT), 탄소 나노섬유, 전도성 카본 블랙, 그래핀(graphene) 등을 강화재로 사용하는 고분자 나노복합체에 대한 연구가 활발히 진행

되고 있다[1-5]. 이와 같은 탄소 나노 소재는 마이크로 필러(micro-filler)에 비하여 물질 자체의 고유한 특성 발현뿐만 아니라, 넓은 접촉면적 등 다양한 방면에서 우수성이 입증되어 이를 활용한 새로운 고분자 복합재료 개발에 대한 연구가 증가되고 있다.

폴리카보네이트(polycarbonate, PC)는 내충격특성, 투명성 등의 특성으로 인해 자동차, 전기·전자 부품소재 등 산업 전반에 걸쳐 다양하게 사용되는 엔지니어링 플라스틱이다[6,7]. 웰빙, 전기자동차와 같은 자동차 및 전기·전자 산업의 구조 변화에 따른 부품소재의 전자기 차폐(EMI shielding)에 대한 관심이 증가하면서 PC에 전도성을 부여하는 연구 개발 중 그래핀(graphene)을 이용한 복합체 연구가 최근 들어 주목받고 있다[8-11]. 그래핀은 뛰어난 열 전도성, 전기 전도성,

[†] Corresponding Author: Kongju National University,
Major in Polymer Science and Engineering, 275 Budae-Dong, Cheonan 330-717,
Korea
Tel: +82-41-521-9464 e-mail: younkim@kongju.ac.kr

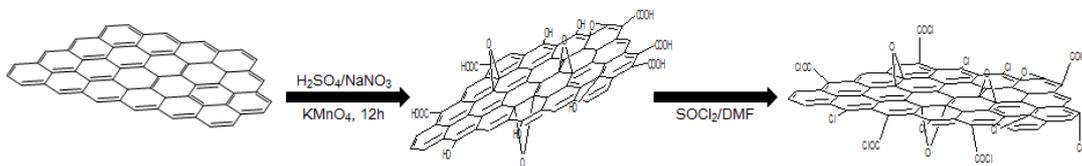


Figure 1. Reaction scheme of GO-COCl.

기계적 물성을 가지며, 투명한 광학적 성질을 가지고 있다고 알려져 있다[12,13].

PC/그래핀 복합체의 물성을 확보하기 위해서는 고분자 매트릭스 내의 그래핀 분산성을 최적화할 필요가 있다. 그래핀을 고분자 매트릭스에 균일하게 분산시키기 위한 연구들이 수행 중이지만 그래핀의 경우 자체 응집력이 강해 뭉치는 현상을 보이게 되어 분산 특성을 개선하는데 연구의 초점이 맞추어져 있다.

이러한 문제점을 해결하기 위한 한 방안으로 본 연구에서는 PC를 제조하는 과정에 그래핀을 투입하여 *in-situ* 중합(polymerization)을 통해 PC/GO 복합체를 제조하는 방법에 대한 시도를 진행하고자 하였다. 하지만 그래핀의 경우는 반데르발스힘(van der Waals force) 때문에 응집이 되는 성질이 있으며, 그 자체가 안정된 화학적 구조를 가지기 때문에 고분자 매트릭스와 용매에 분산시키기가 매우 어렵다 [14,15]. 반면, 그래핀 옥사이드(graphene oxide, GO)의 경우에는 산소 작용기(수산화기, 카르복시기, 에폭시 등)를 가지고 있어 그래핀보다 용매에 분산시키기 쉬워 *in-situ* 중합이 용이할 것으로 생각되고, 일부 PC/GO 복합체의 연구결과들은 GO의 경우 용매에 상대적으로 분산이 용이[15,16]하며, PC와 같은 산소를 포함하는 고분자와 일부 화학 결합이 가능하다고 보고되고 있다[17]. PC를 제조하는 방법에는 포스젠을 이용하는 용액중합과 디페닐카보네이트(diphenyl carbonate, DPC)를 이용하는 용융중합이 있는데, 독성인 포스젠을 이용하는 방법보다 안전한 용융중합 방법이 실험실적으로 활용도가 높아 본 연구에서도 용융방법을 이용하고자 하였다. 순수 PC의 경우 비스페놀 A (bisphenol A, BP-A)와 DPC의 용융중합으로 쉽게 제조가 가능하지만, 동일한 조건의 *in-situ* 중합에 의한 PC/GO 복합체 제조 시 GO의 영향으로 분자량이 증가하지 못하고 탄화되는 현상을 나타내었다. 이와 같은 문제의 해결을 위해 GO의 표면 작용기를 반응성이 높은 -COCl 기로 치환하거나 중합 촉매를 사용하는 방법을 검토하였다.

다음으로 PC/GO 복합체의 GO 분산성을 평가하는 방법으로 SEM이나 TEM 같은 전자현미경을 사용하는데, 전자현미경의 경우 시료의 처리가 어렵고 미세 영역의 분산정도만을 파악할 수 있다는 단점이 있다. 고분자 용융체의 점탄성 거동시 저장탄성률(G')과 손실탄성률(G'') 로그 그래프의 말단 영역에서의 기울기가 균질 등방성(isotropic homogeneous) 고분자 용융체에서 불균일(heterogeneous) 고분자 용융체로 바뀔 경우 감소한다는 것에 착안하여 PC/GO 복합체 내의 GO 분산성을 평가하는 수단으로 활용하고자 하였고, 원자력 현미경 (AFM)에 의한 필러의 분산성 결과와 비교 검토하고자 하였다.

따라서 본 연구에서는 BP-A와 DPC를 이용하여 용융중합으로 PC/GO 복합체를 제조할 때, ① BP-A와 DPC 용융중합 후 GO와의 복합체 제조, ② 촉매로 lithium hydroxide monohydrate (LHM)를 이용한 *in-situ* 용융중합, ③ -COCl기로 표면 처리된 GO 이용한 *in-situ* 용융중합 등의 방법을 이용하였고, G' - G'' 그래프의 기울기, AFM 및 기초 특성을 측정하여 GO 분산성을 체계적으로 고찰하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

본 연구에 사용된 GO는 Hummers 방법을 이용하여 제조된 IDT International사의 GO-4401을 사용하였으며, GO의 표면 산소작용기인 carbonyl chloride (-COCl)기로 치환된 GO-COCl을 제조하기 위한 시약은 염화티오닐(SOCl₂, Samchun)과 디메틸포름아미드(DMF, 99%, Samchun), 테트라하이드로퓨란(THF, 99.5%, Samchun)을 사용하였다. PC 용융중합을 위한 단량체로는 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propane (bisphenol A, BP-A, 97%, Aldrich)와 diphenyl carbonate(DPC, 99%, Aldrich)를 정제 없이 사용하였다. *In-situ* PC/GO 복합체를 합성하기 위해 사용한 촉매로는 lithium hydroxide monohydrate (LHM, 98%, Aldrich)를 사용하였다.

2.2. GO-COCl 제조

GO 0.3 g과 염화티오닐 100 mL, DMF 3 mL를 함께 넣고 24 h 동안 초음파 처리를 하여 분산시킨다. 초음파 처리 후, 24 h 동안 refluxing을 진행하였고 THF를 이용하여 염화티오닐을 완전히 제거하고 필터한 후 진공 오븐에 24 h 동안 건조하여 GO-COCl을 제조하였고, Figure 1에 반응 메커니즘을 나타내었다. GO-COCl 합성여부는 수산화기(-OH)의 클로링기(-Cl) 치환에 의한 3300 cm⁻¹의 피크 감소와 1737 cm⁻¹ (O=C-Cl)에서의 새로운 피크가 생성된 FT-IR 스펙트럼을 통해 확인할 수 있었다.

2.3. PC/GO *in-situ* 중합 및 복합체 제조

PC 중합은 기계적 교반 장치, 온도 컨트롤러, 환류관이 장착된 500 mL 사구 플라스크에 가열장치를 이용하여 승온 및 정온을 유지하였고, 진공 조절은 진공펌프와 압력 조절기를 사용하였다. Table 1에 표시된 양으로 BP-A와 DPC, GO, GO-COCl, LHM 등을 500 mL 4구 플라스크 반응기에 넣고 실리콘 그리스를 발라 외부의 공기가 들어가지 않도록 하였다. 온도를 120 °C로 설정하고 0.5 h 동안 질소 분위기 하에서 교반시켜 남아있는 수분과 공기를 제거한 후 220 °C로 반응기의 온도를 상승시킨 후 진공펌프를 이용하여 1차 감압을 시작하였다 (촉매 사용 시는 이 과정에서 물에 분산시킨 촉매를 실린지를 이용하여 천천히 투입하였다). 1 h 동안 감압한 후, 환류관을 제거하고 3 h 동안 점점 감압의 강도를 강하게 하여 폐를 제거하였다. 다음으로 온도를 280 °C로 상승시켜 1 h 동안 반응을 추가적으로 진행한 후 반응을 종결하였다. 최종적으로 PC/GO 복합체를 얻기 위해 이축압출기 (twin screw extruder)를 이용 *in-situ* 중합 시료를 압출하여 strand 형태의 시료로 제조하였다. 이축압출기의 온도는 호퍼 250 °C, 노즐 240 °C, 나머지 구간은 260 °C, 스크류 rpm은 40으로 설정하였다. 또한 분산성 비교를 위한 기준시료는 위와 동일한 용융중합으로 제조한 PC에 같은 함량의 GO를 혼합하고 이축압출기를 이용하여 제조하였다.

Table 1. Formulations of Pure PC and PC/GO Composites

Sample	DPC/BPA (mole ratio)	DPC (g)	BPA (g)	GO (g)	GO-COCl (g)
pure PC				-	-
PC/GO-cat.	1.08	60	59.20	0.24	-
PC/GO-COCl				-	0.24

Table 2. Thermal and Molecular Weight Properties of Synthesized-PC/GO Composites

Sample	T _g (°C)*	T _d (°C)**	M _n	PDI
pure PC	147.3	454.5	19,016	1.53
PC/GO	145.0	461.9	-	-
PC/GO-cat.	146.7	428.2	17,276	1.68
PC/GO-COCl	142.9	418.6	8,524	3.23

*Glass transition temperature/**temperature at 5% weight loss

2.4. 측정

제조한 화합물의 화학구조를 확인하기 위해 Perkin Elmer사의 FT-IR spectrum 1000을 사용하였다. IR 측정을 위한 시료는 합성한 PC를 KBr에 혼합한 후 곱게 분쇄하고 press로 압력을 가해 얇은 판막을 만들어 측정하였다. 실험 조건은 resolution 2 cm⁻¹로 4000~400 cm⁻¹의 영역에서 24회 스캔하였다. 분자량 측정에는 Viscotek사의 GPC를 이용하여 tetrahydrofuran (THF)에 0.002 g/mL의 농도로 유량 1.0 mL/min으로 측정하였으며, 표준시료는 polystyrene을 사용하였다. PC와 PC/GO 복합체의 유리전이온도 측정에는 DSC가 사용되었다. DSC는 TA instrument DSC Q20을 이용하여 50~300 °C 범위에서 승온/냉각/승온 모드(mode)를 사용하였으며, 승온 및 냉각 속도는 10 °C/min으로 설정하여 질소분위기하에서 분석하였다. TGA는 TA instrument TGA Q50을 이용하여 800 °C까지 승온 속도 10 °C/min으로 설정하여 N₂ 분위기하에서 측정하였다. 동적유변측정기는 Anton Paar사의 MCR 301을 사용하여, strain 10%, 주파수 0.01~100 Hz, Gap size 0.9 mm의 조건으로 260 °C에서 측정하였다. Strain sweep 실험결과를 바탕으로 strain은 구간별로 선형이 유지되는 영역 이내 값인 10%로 하였고, 직경 25 mm의 parallel plate를 사용하여 실험을 수행하였으며, 시편은 260 °C의 가열프레스(hot press)를 이용하여 제작하였다. GO 분산성 확인을 위해 원자력현미경(Atomic force microscope, AFM)을 사용하였고, AFM은 Shimadzu사의 SPM-9700 장비를 이용하여 film casting한 샘플을 non-contact 모드로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

PC/GO 복합체 제조 방법에 따른 GO 분산성을 고찰하기 위해 ① BP-A와 DPC를 이용한 PC 용융중합, ② 촉매로 LHM을 이용한 PC/GO *in-situ* 용융중합, ③ 염소 작용기에 의한 GO의 표면 산소 작용기 처리한 GO-COCl을 이용한 PC/GO *in-situ* 용융중합을 통해 시료를 합성한 후 이축압출기를 이용하여 PC/GO 복합체를 제조하였다. 이때 ①번 시료의 경우 같은 양의 GO (2 phr)를 이축압출기를 이용한 압출 시 투입하였으며, 각각 시편을 PC, PC/GO, PC/GO-cat, PC/GO-COCl로 명명하였다. 비교 시편인 ①의 PC/GO 복합체는 촉매 없이 BP-A, DPC 그리고 GO를 이용한 *in-situ* 용융중합 방법에 의해 제조가 불가

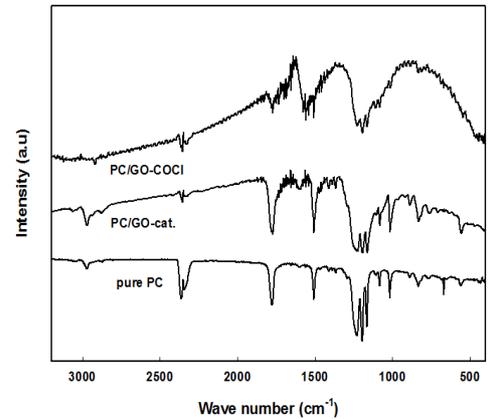


Figure 2. FT-IR spectra of pure PC and synthesized PC/GO composites.

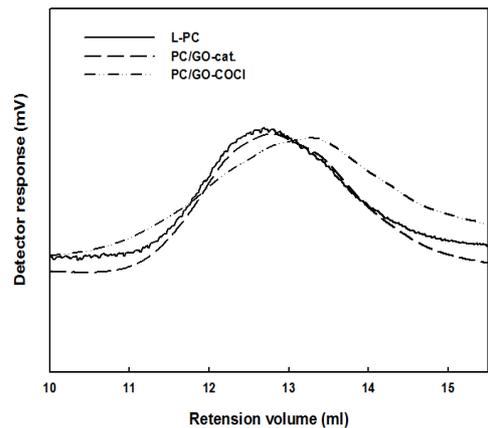


Figure 3. GPC chromatograms of pure PC and synthesized PC/GO composites.

능하여 위와 같은 촉매 없이 PC 중합 후 GO와 혼합하여 이축압출기를 이용 용융 혼합하여 제조하였다. BP-A, DPC 그리고 GO를 이용한 *in-situ* 용융중합을 위해 반응 단계별 온도와 시간을 조절하였고, 모노머 몰비(mole ratio)를 1.08을 기준으로 +/-0.2로 하여 4가지로 변경하였으며, 모노머와 GO 투입방법 또한 동시 투입과 반응 1, 2단계 분리 투입 등으로 변경하였고, 또한 반응단계별 감압의 정도도 변경하여 *in-situ* 용융중합을 진행하였으나 합성이 불가능하였다. 이와 같은 중합조건 변경에 관계없이 *in-situ* 용융중합으로 PC/GO 복합체의 제조가 어려운 것은 GO의 반응성이 낮아 용융중합에 참여하지 못하고 불순물로 작용하여 BP-A와 DPC의 중합을 방해하고, 장시간 열에 노출되어 반응물이 탄화되기 때문으로 유추할 수 있다.

우선 합성한 세 종류의 PC에 대한 화학구조 확인을 위해 FT-IR 스펙트럼을 Figure 2에 나타내었다. 세 종류의 PC 모두 3000 cm⁻¹ 부근에서 C-H 신축진동, 1778 cm⁻¹에서 카르보닐기(C=O) 신축진동과 함께 1500 cm⁻¹에서 페닐화합물의 skeletal vibration과 ring stretching을 확인하였고, 이 결과로부터 PC가 중합되었을 알 수 있었다.

다음으로 합성한 PC, PC/GO-cat. 그리고 PC/GO-COCl 시료의 분자량 특성을 고찰하기 위해 GPC 실험을 수행하여 크로마토그램을 Figure 3에 나타내었고, Table 2에 분자량 특성을 요약 정리하였다. PC/GO-cat.와 PC/GO-COCl 시료는 복합체 내의 PC에 대한 GPC 측정을 위해 THF에 녹인 시료를 원심 분리하여 상층액을 분리하고, 주사

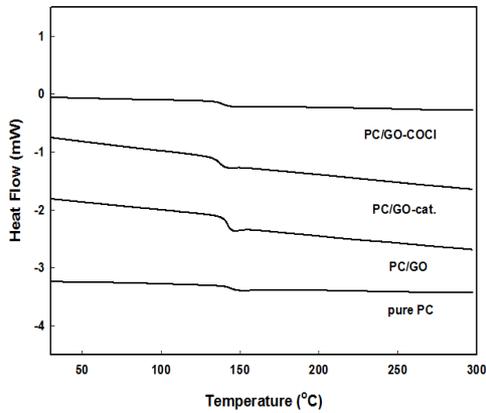


Figure 4. DSC thermograms of pure PC and PC/GO composites.

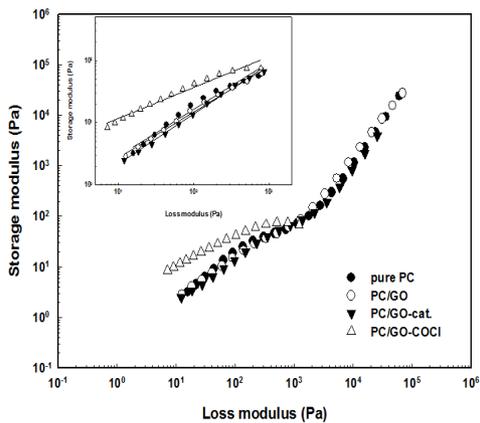


Figure 5. G' - G'' plot and terminal slopes of pure PC and PC/GO composites.

기 필터를 이용하여 상층액이 투명하게 될 때까지 여과한 후 측정하였다. PC와 PC/GO-cat.의 평균분자량과 분자량분포도가 거의 유사한 반면, PC/GO-COCl의 경우 PC와 비교할 때 수평균분자량은 낮고 고분자량 부분과 저분자량 부분이 함께 증가하여 분자량분포도가 크게 나타남을 알 수 있다. 이는 -COCl기의 반응성으로 선형 PC 반응 이외에 분지 또는 가교 반응이 일부 발생하여 고분자량 부분이 나타나기 때문으로 예측되며, 뒷부분의 동적유변학적 특성을 통해 확인되었다.

제조방법에 따른 PC/GO 복합체의 열적 특성을 분석하기 위해 DSC를 측정하여 Figure 4에 나타내었다. 유리전이온도에는 큰 차이를 보이지 않았으나, GO-COCl을 이용한 PC/GO-COCl의 경우 유리전이온도가 가장 낮은 결과를 보여주고 있는데, 이는 GPC 결과에서 보여주듯이 수평균분자량이 PC/GO-cat.에 비해 낮기 때문으로 해석할 수 있다.

제조한 PC/GO 복합체의 열안정성 평가를 위해 TGA 실험을 수행하였고, 5 wt% 무게손실을 기준으로 분해온도를 측정하여 Table 2에 나타내었다. PC 대비 PC 용융중합 후 이축압출기를 이용하여 PC/GO 복합체 제조방법을 이용한 시료(PC/GO)의 경우를 제외하고 나머지 두 in-situ 중합의 경우는 모두 PC/GO 복합체의 열안정성이 열세함을 보여주었다. PC/GO-COCl의 경우 잔류하고 있는 GO-COCl에 의해 열안정성이 열세한 것으로 추측되고, PC/GO-cat.의 경우는 촉매로 Li를 사용하여 열화가 빨리 진행되기 때문으로 예측된다.

다음으로 제조방법별 PC/GO 복합체의 GO 분산성 확인을 위해 PC/GO 복합체의 G' - G'' 그래프를 Figure 5에 나타내었다. G' - G'' 곡

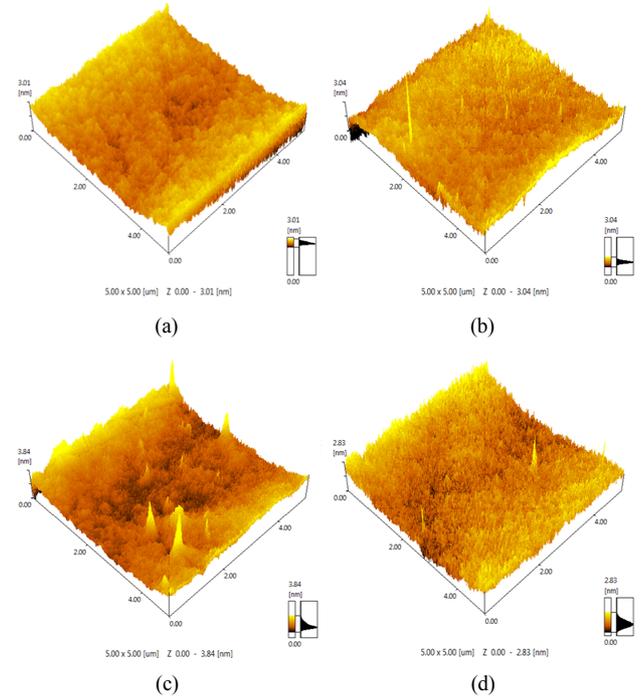


Figure 6. AFM images of (a) pure PC, (b) PC/GO, (c) PC/GO-COCl, and (d) PC/GO-cat..

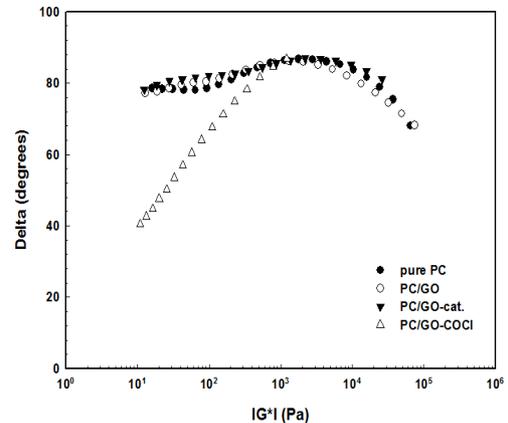


Figure 7. δ -complex modulus plots of pure PC and PC/GO composites.

선을 이용하여 제조방법에 따른 PC/GO 복합체의 GO 분산성을 확인한 결과, ①번과 ②번 제조방법에 의한 PC/GO 복합체의 분산성은 양호한 반면 ③번 제조방법인 GO 표면처리(GO-COCl)에 의한 복합체 제조의 경우 분산성이 열세한 것으로 해석되었다.

중합방법에 따른 PC/GO 복합체의 GO 분산성을 재확인하기 위해 AFM 실험을 실시하였고, 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. AFM 이미지 확인결과 PC/GO-COCl, PC/GO 그리고 PC/GO-cat. 순으로 분산성이 양호함을 보여주었고, 유변학적 특성에 의한 G' - G'' 결과와 유사한 경향을 나타내었다.

이들 합성한 PC/GO 복합체의 탄성 특성 변화를 보다 자세히 관찰하기 위해 폴리올레핀에서 주로 사용하는 Van Gorp-Palmen 분석[18]을 사용하였다. 제조한 복합체들의 Van Gorp-Palmen 분석 결과를 살펴보기 위해 복합탄성률과 위상차(δ)를 계산하여 Figure 7에 나타내었다.

PC, PC/GO와 PC/GO-cat.의 경우 곡선 형태가 대부분 유사하게 나타나는 것을 확인할 수 있는 반면 PC/GO-COCl 복합체의 위상차 곡선 형태는 크게 차이가 나는 것을 알 수 있다. 위상차 값 또한 PC/GO-COCl 복합체가 낮은 값을 보여주고 있는데 이는 PC/GO-COCl 복합체의 탄성률이 크게 증가하여 나타나는 현상으로 해석할 수 있다. 물질에서 완전 점성체의 경우는 $\pi/2$ 의 위상차를 가지고, 완전 탄성체의 경우는 0의 위상차를 가지며 고분자와 같은 점탄성물질의 경우는 탄성과 점성의 중간 위상차를 나타낸다. PC/GO-COCl 복합체의 위상차가 0에 가깝게 나타나는 것은 탄성 특성이 크기 때문으로 해석할 수 있고, 용융상태에서 고분자의 점탄성 특성은 분자구조와 밀접한 관련이 있는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 고분자에 분지구조(branching)나 가교(crosslinking) 구조가 도입될수록 탄성특성이 증가하게 된다. PC/GO-COCl의 경우 PC/GO나 PC/GO-cat.와는 다른 화학구조, 즉 분지구조나 가교구조를 포함하는 것으로 판단할 수 있고, 이는 GO의 표면에 붙어있는 -COCl기의 높은 반응성에 기인하는 것으로 해석할 수 있다.

결론적으로 GO-COCl을 이용하는 경우 공정이 복잡하고, 물성 향상을 크게 기대하기 어려울 것으로 판단되고, ②번 방법인 촉매를 이용한 *in-situ* 중합 방법의 경우 분자구조 해석이 용이하고 GO 분산성에 대한 개선을 나타내고 있기 때문에, 본 연구실에서는 PC/GO 복합체의 GO 분산성 개선을 위한 촉매의 종류 및 함량 등의 촉매 시스템 최적화에 대한 추가적인 연구를 진행 중에 있다.

4. 결 론

세 가지 제조방법에 따라 PC/GO 복합체를 제조하여, 분자량 특성, 열적 특성 및 GO 분산성을 확인하였다. PC/GO와 PC/GO-cat.의 평균 분자량과 유리전이온도는 큰 차이를 보이지 않았으나, PC/GO-COCl의 경우 상대적으로 낮은 유리전이온도를 나타내었다. PC/GO 복합체 대비 *in-situ* 중합에 의한 두 경우 모두 열안정성이 열세함을 나타내었다. G' - G'' 결과를 이용하여 평가한 PC/GO와 PC/GO-cat. 복합체의 분산성은 양호한 반면 PC/GO-COCl 복합체의 경우 분산성이 상대적으로 열세한 것으로 해석되었고, AFM 이미지를 통해 제조방법에 따른 GO의 분산성 차이가 재확인되었다. PC/GO-COCl의 경우 분산성 등 물성 향상을 크게 기대하기 어려울 것으로 판단되는데, 이는 -COCl에 의한 화학반응이 복잡하게 나타나기 때문으로 유추할 수 있고, 분지구조나 가교구조 등을 포함하는 복잡한 화학구조의 증거로 복합탄성률과 위상차(δ) 그래프의 차이를 들 수 있다.

감 사

이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구 사업임(No. : 2012R1A1A2003989).

References

1. Y. T. Sung and W. N. Kim, Properties of polymer/carbon nanotube composites, *Prospectives of Industrial Chemistry*, **9**, 37-43 (2006).
2. S. Yun, H. Im, and J. Kim, Dispersity and electro-conductivity of PU grafted MWCNT/PU composite via simple blending method, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 500-504 (2010).

3. E. Hammel, X. Tang, M. Trampert, T. Schmitt, K. Mauthner, A. Eder, and P. Potechke, Carbon nanofibers for composite applications, *Carbon*, **42**, 1153-1158 (2004).
4. J.-C. Huang, Carbon black filled conducting polymers and polymer blends, *Advances in Polymer Technology*, **21**, 299-313 (2002).
5. S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and P. S. Ruoff, Graphene-based composite materials, *Nature*, **442**, 282-286 (2006).
6. P. J. Yoon, D. L. Hunter, and D. R. Paul, Polycarbonate nanocomposites. Part 1. Effect of organoclay structure on morphology and properties, *Polymer*, **44**, 5323-5339 (2003).
7. S. J. Choi, K. H. Yoon, I. H. Hwang, C. Y. Lee, H. S. Kim, S. Y. Yoo, and Y. C. Kim, Effect of solvent extraction on the low molecular weight and volatile organic compounds of polycarbonate, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 532-536 (2010).
8. M. Yoonessi and J. R. Gaier, Highly conductive multifunctional graphene polycarbonate nanocomposites, *ACS Nano*, **12**, 7211-7220 (2010).
9. J. R. Potts, S. Murali, Y. Zhu, X. Zhao, and R. S. Ruoff, Microwave-exfoliated graphite oxide/polycarbonate composites, *Macromolecules*, **44**, 6488-6495 (2011).
10. A. S. Wajid, H. S. T. Ahmed, S. Das, F. Irin, A. F. Jankowski, and M. J. Green, High-performance pristine graphene/epoxy composites with enhanced mechanical and electrical properties, *Macromol. Mater. Eng.*, **298**, 339-347 (2013).
11. Z. Liu, J. Liu, L. Cui, R. Wang, X. Luo, C. J. Barrow, and W. Yang, Preparation of graphene/polymer composites by direct exfoliation of graphite in functionalised block copolymer matrix, *Carbon*, **51**, 148-155 (2013).
12. C. N. R. Rao, A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam, and A. Govindaraj, Graphene: the new two-dimensional nanomaterial, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 7752-7777 (2009).
13. B. Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, and R. S. Ruoff, Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications, *Adv. Mater.*, **22**, 3906-3924 (2010).
14. A. Yasmin, J.-J. Luo, and I. M. Daniel, Processing of expanded graphite reinforced polymer nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, **66**, 1182-1189 (2006).
15. S. T. Kim and H. J. Choi, Synthesis and characterization of multi-walled carbon nanotube/poly(methyl methacrylate) composites prepared by in-situ dispersion polymerization, *Applied Chemistry*, **9**, 13-16 (2005).
16. P. Ding, S. Su, N. Song, S. Tang, Y. Liu, and L. Shi, Highly thermal conductive composites with polyamide-6 covalently-grafted graphene by an in situ polymerization and thermal reduction process, *Carbon*, **66**, 576-584 (2014).
17. B. Shen, W. Zhai, M. Tao, D. Lu, and W. Zheng, Enhanced interfacial interaction between polycarbonate and thermally reduced graphene induced by melt blending, *Compos. Sci. Technol.*, **86**, 109-116 (2013).
18. D. J. Lohse, S. T. Milner, L. J. Fetters, and M. Xenidou, and M. K. Lyon, Well-defined, model long chain branched polyethylene. 2. Melt rheological behavior, *Macromolecules*, **35**, 3066-3075 (2002).