

관능화 그래핀 쉬트/에틸렌-비닐아세테이트 공중합체 복합재료의 물성

이기석 · 김정호 · 정한모[†]

울산대학교 화학과

(2013년 11월 2일 접수, 2013년 12월 11일 수정, 2013년 12월 12일 채택)

Physical Properties of Functionalized Graphene Sheet/Poly(ethylene-co-vinyl acetate) Composites

Ki Suk Lee, Jeong Ho Kim, and Han Mo Jeong[†]

Department of Chemistry, Energy Harvest-Storage Research Center, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

(Received November 2, 2013; Revised December 11, 2013; Accepted December 12, 2013)

초록: Poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) 중에 포함된 비닐아세테이트의 함량을 0~40 wt% 범위에서 변화시키면서, 관능화 그래핀 쉬트(functionalized graphene sheet, FGS)/EVA 복합재료의 물성 변화를 조사하였다. EVA 중 극성을 가진 비닐아세테이트의 함량이 증가할수록 FGS와의 혼화성이 증가하여, FGS의 분산이 좋아지면서 EVA의 표면 저항 감소, 모듈러스 증가가 효과적으로 발현되었다. EVA 중 비닐아세테이트의 함량이 적어 FGS와의 상호작용이 작은 경우는 계면에서의 접착력이 낮아 인장력을 부가한 경우 파괴가 급격히 진행되어 파괴점에서의 신도가 크게 감소하였다. 복합재료에서 EVA의 결정화는 FGS와의 상호작용으로 대체적으로 감소하였다. 하지만, 비닐아세테이트 함량이 작은 EVA에 소량의 FGS를 첨가한 경우는 기핵효과에 의한 결정화 촉진에 관찰되었다.

Abstract: The physical properties of functionalized graphene sheet (FGS)/poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) was examined with various kinds of EVA, having vinyl acetate (VA) contents in the range of 0 to 40 wt%. The compatibility between FGS and EVA was enhanced as the polar VA content of EVA increased. Thus, the dispersion of FGS in EVA became finer, and the decrease of surface resistivity and the increase of tensile modulus by the added FGS became more effective when the VA content of EVA was high. When the VA content was low, the elongation at break was reduced drastically by added FGS due to the poor adhesion of FGS/EVA interface. The crystallization of EVA was generally retarded by the interaction with dispersed FGS. However, when both the VA content of EVA and the added amount of FGS were low, the crystallization of EVA was enhanced, probably due to the predominant nucleating effect by FGS.

Keywords: functionalized graphene sheet, poly(ethylene-co-vinyl acetate), composite, physical properties.

서 론

그래핀은 탄소 원자가 sp^2 혼성 궤도함수로 결합한 원자 하나 두께의 평면 쉬트로 표면적이 넓고, 전기전도도, 열전도도, 기계적 강도 등이 우수하여 전자재료, 센서, 복합재료 등 다양한 용도로의 활용이 활발히 연구되고 있다.^{1,2} 흑연은 그래핀이 3.35 Å의 일정한 층간 거리로 쌓여 있는 물질이므로, 그래핀 제조의 원료 물질로 효과적으로 활용되고 있다. 즉, 흑연을 구성하고 있는 그래핀 층을 기계적으로 박리하여 그래핀을 얻을 수 있다.³ 하지만, 이 방법은 생산성이 좋지 못해 대량의 그래핀 제조에 적용하기에는 경제성이 부족하다. 또 다른 그래핀 제조 방법은 흑연을 산화하여 산화흑연

(graphite oxide, GO)을 제조하고 이를 환원제로 환원시키는 방법이다.⁴⁻⁷ GO는 극성 분산 매질 속에서 산화된 그래핀 각 층, 즉 graphene oxide로 쉽게 분리 분산할 수 있다. 따라서 GO를 제조하고 이를 극성 분산매 내에서 각각의 graphene oxide 층으로 박리한 후 환원제를 투입하여 환원시키면 그래핀을 얻을 수 있다. 하지만, 이 방법은 대량의 분산 매질(보통 GO의 100배 이상)을 사용하여야 하고, 환원된 그래핀들이 다시 층상 구조로 재결합하는 문제점 등이 있다.

대량의 분말 상 그래핀을 제조하는 경제적인 방법은, GO를 제조하고 이를 열환원시키는 방법이다.⁸ GO에 부착된 산소를 포함하는 관능기들은 비산화성 분위기의 높은 온도에서 열분해 되어 CO_2 로 탈리되고, 발생된 CO_2 의 압력에 의해 열환원된 GO, 즉 그래핀의 각 층이 박리된다. 그러므로 GO를 비산화성의 높은 온도 분위기에 투입하면 열환원이 일어나면서 각 층이 박리되어 그래핀이 얻어진다. 이 방법은 GO 분

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hmjeong@mail.ulsan.ac.kr

산을 위한 용매를 사용하지 않으므로 경제적, 그리고 친환경적이다. 또, 분산 매질이 없으므로 생성된 그래핀의 재결합도 최소화된다. 이러한 열환원법으로 제조한 그래핀은 보통 수 개의 그래핀 층이 겹쳐 있는 few-layer 그래핀으로, Brunauer, Emmett, Teller(BET) 방식으로 질소 흡착 거동으로 표면적을 측정하면 400~1500 m²/g 수준이다(단일층 그래핀의 표면적은 2600 m²/g임⁴). 열환원 방식으로 제조한 그래핀은 열환원 후에도 에폭시기, 히드록실기와 같은 일부 산소를 포함하는 관능기들이 잔존하므로 관능화 그래핀 쉬트(functionalized graphene sheet, FGS)라고 명명하기도 한다. 이 FGS는 잔존하는 극성 관능기 때문에 다양한 매질, 다양한 고분자에 추가의 개질 없이 쉽게 분산시킬 수 있는 장점이 있다.⁹ 그러므로 FGS는 복합재료의 제조에 효과적으로 활용될 수 있다.¹⁰

본 연구실에서는 FGS를 폴리우레탄, 아크릴계 고분자와 혼합하는 경우 잘 분산된 복합재료가 제조되어 수% 미만의 FGS의 첨가로 전기전도도와 모듈러스의 큰 향상을 얻을 수 있음을 보고한 바 있다.¹¹⁻¹⁵ 또 W. Macosko 교수 연구실에서는 폴리카보네이트, 폴리에스터, 혹은 폴리우레탄과 FGS를 혼합한 복합재료의 물성을 평가하고 보고한 바 있다.¹⁶⁻¹⁸ 폴리에틸렌 혹은 이들의 공중합체는 FGS와 혼합하여 대전방지 재료, 전자파 차폐재료 등의 용도에서 다양하게 응용될 수 있으므로, 이들 복합재료에 관한 기초자료들은 공업적 응용성이 크다. 하지만, FGS를 비극성의 폴리에틸렌 혹은 폴리에틸렌의 공중합체와 혼합하여 제조한 복합재료에 관한 연구논문은 아직까지 보고된 바 없다. 따라서 본 논문에서는 폴리에틸렌, 그리고 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체(poly(ethylene-co-vinyl acetate), EVA)와 FGS를 혼합한 복합재료들을 용융 혼합법으로 제조하고 물성들을 조사하여, 이들 복합재료의 공업적 응용을 위한 기초 자료들을 제공하고자 한다.

실 험

시약. 저밀도폴리에틸렌(low density polyethylene, LDPE)과 비닐아세테이트 함량이 5 wt%인 EVA(EVA5)는 한화케미칼로부터 제공 받았고, 나머지 EVA들 Aldrich에서 구매하여

사용하였다. 이들 고분자들에 관한 상세한 정보는 Table 1에 나타내었다. 이들 고분자들의 수평균분자량(M_n)과 중량평균분자량(M_w)은 gel permeation chromatography(GPC, Waters, Alliance GPC V2000)로 150 °C에서 측정하였다. 트리클로로벤젠을 용리액으로 사용하였고, 폴리스티렌 표준물질로 분자량을 산정하였다. 각 고분자의 용해도 상수 값은 Fedors의 데이터를 사용하여 group contribution method로 계산하였다(Table 1).¹⁹ FGS의 제조에 사용한 팽창흑연(ES350 F5, 평균 입자크기: 280 μm)은 Qingdao Krompfmuehl Graphite Co., (중국)에서 구매하였다.

FGS의 제조. GO는 이전 발표 논문에서와 동일하게 Brodie 방식으로 팽창흑연을 산화하여 제조하였다.¹⁵ GO를 원소분석한 결과 원소 조성은 C₁₀O_{3.45}H_{1.58}이었다. GO를 1100 °C로 가열된 질소 분위기의 로에 1분간 투입하여, 산소를 포함하는 관능기들이 CO₂로 해리되면서 환원되고, 발생된 CO₂의 압력에 의해 각 층이 박리된 FGS를 제조하였다.⁸ FGS의 원소 조성은 C₁₀O_{0.78}H_{0.38}이었고, BET 법으로 측정한 표면적은 428 m²/g이었다. FGS를 에탄올에 분산시켜, 입도측정기(Beckman Coulter LS 13 320)로 측정한 평균 입자크기는 8.3 μm이었다.

FGS의 PE 혹은 EVA와의 복합재료 제조. Plasti-Corder (PL2100)에 연결된 Brabender Mixer(W30, 300 mL)로 FGS와 고분자를 용융 혼합하였다. 먼저 고분자를 투입하여 100~120 °C 정도에서 60 rpm으로 5분간 교반하면서 용융하고, 이어서 적정량의 FGS를 투입하여 10분간 혼합하였다. 혼합된 복합재료는 120 °C, 9.8 MPa 압력 조건에서 압축성형하여 두께 0.3 mm인 쉬트 형태로 시편을 제작하였다.

측정. 복합재료의 형상 관찰을 위해 압축성형한 시료를 액체질소에 담구어 냉각한 후 파쇄하고, 파쇄된 단면을 scanning electron microscope(FE-SEM, Jeol JSM-6500F)로 관찰하였다.

압축성형한 시료의 표면저항을 four-point probe system (CMT-SR 1000N, AIT Co. Ltd, 한국)을 사용하여 측정하였다.

열적 성질들은 differential scanning calorimeter(DSC, Q20, TA Instruments)를 사용하여 측정하였다. 시료 10 mg을 상온

Table 1. Designations and Characteristics of Polymers

Designation code	Kind of polymer	Vinyl acetate content (wt%)	Molecular weight		Solubility parameter (J/cm ³) ^{1/2}	Supplier
			M_n	M_w		
LDPE	Low density polyethylene	0	12600	105900	17.5	Hanhwa Chemical (963-LDPE)
EVA5	Poly(ethylene-co-vinyl acetate)	5	12400	85300	17.7	Hanhwa Chemical (1155-LDPE)
EVA12	Poly(ethylene-co-vinyl acetate)	12	14500	102800	17.9	Aldrich
EVA25	Poly(ethylene-co-vinyl acetate)	25	13000	67900	18.3	Aldrich
EVA33	Poly(ethylene-co-vinyl acetate)	33	12800	55600	18.5	Aldrich
EVA40	Poly(ethylene-co-vinyl acetate)	40	11900	41700	18.7	Aldrich

에서 기기에 투입하고 120 °C까지 가열하고, 다시 -40 °C까지 냉각하면서 결정화온도(T_c)와 결정화열(ΔH_m)을 측정하였다. 이어서 다시 승온하면서 녹는점(T_m)과 녹음열(ΔH_m)을 측정하였다. 승온과 강온 속도는 모두 20 °C/min로 하였다.

압축성형한 복합재료를 길이 27 mm, 폭 10 mm, 두께 0.3 mm 크기의 시편으로 잘라 인장시험기(OTU-2, Oriental TM, 한국)로 인장속도 50 mm/min로 인장물성을 측정하였다.

결과 및 토론

파쇄단면 형상과 전기전도도. FGS/고분자 중량비가 4/100 인, 즉 4 phr의 그래핀을 혼합한 복합재료를 액체질소에 담귀 냉각한 후 파쇄한 단면을 Figure 1에 나타내었다. Figure 1(a)에서 LDPE를 FGS와 혼합한 경우 곳곳에 충분히 분산되지 못한 FGS의 덩어리가 관찰됨을 볼 수 있다. 대표적인 곳을 네모로 표시하였고, 이곳을 확대한 것을 Figure 1(b)에 나타내었는데 충분히 분산되지 못한 FGS 덩어리를 볼 수 있다. FGS를 EVA5, EVA12, EVA25와 혼합한 경우도 비슷한 FGS의 덩어리를 관찰할 수 있었으며, 대표적인 예로 EVA25의 경우를 Figure 1(c)와 Figure 1(d)에 나타내었다. 하지만, EVA33과 EVA40을 FGS와 섞은 경우는 Figure 1(e)에서 보는 바와 같이 이러한 덩어리를 쉽게 발견할 수 없었다. 또 Figure 1(f)에서 보는 바와 같이 분산된 FGS 표면에 EVA가 잘 코팅되어 있음을 볼 수 있었다.

Ruoff 교수 실험실의 연구 결과에 의하면,⁹ GO를 환원하여 제조한 그래핀은 극성이 낮은 디에틸에테르, 톨루엔, 벤젠, 클로로포름 등에, 그리고 극성이 아주 높은 물, 메탄올 등에 잘 분산되지 않고, 중간 정도의 극성을 갖는 디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, 아세트니트릴, 에탄올, 피리딘 등에 잘 분산된다. 이는 GO를 환원하여 제조한 그래핀에 잔류하는 산소를 포함하는 관능기와 수소결합 혹은 쌍극자-쌍극자 힘이 작용할 수 있는 적당한 양(너무 과다하지 않은)의 관능기를 가지고 있는 용매와 친화력이 있음을 보여준다. 따라서 Figure 1의 결과에서 GO를 열환원하여 제조한 FGS는 비극성의 LDPE와는 혼화성이 좋지 못하며, 극성 반복단위인 비닐아세테이트의 함량이 증가하여 용해도 상수 값이 증가함에 따라 (Table 1 참조) 혼화성이 향상됨을 보여준다. 한편, EVA33과 EVA40은 다른 고분자들에 비해 분자량이 작다 (Table 1). 고분자를 혼합하는 경우 혼합에 수반되는 엔트로피의 증가는 분자량이 작을수록 크다. 또 분자량이 작은 고분자 사슬은 운동성이 좋아 빨리 효과적으로 혼합될 수 있다. 이러한 작은 분자량 때문에 혼합에 유리한 열역학적, 동역학적 인자들 또한 EVA33과 EVA40이 FGS와 좋은 혼화성을 가지는 또 다른 원인들일 것으로 생각된다.

Table 2에 복합재료들의 표면저항 값을 측정하여 나타내었다. LDPE의 경우는 FGS의 혼합에 의해 표면저항의 뚜렷한 감소가 나타나는 percolation threshold 값이 6 phr 부근임을 알 수 있다. 이에 반해 EVA5, EVA12, EVA25의 복합재료에

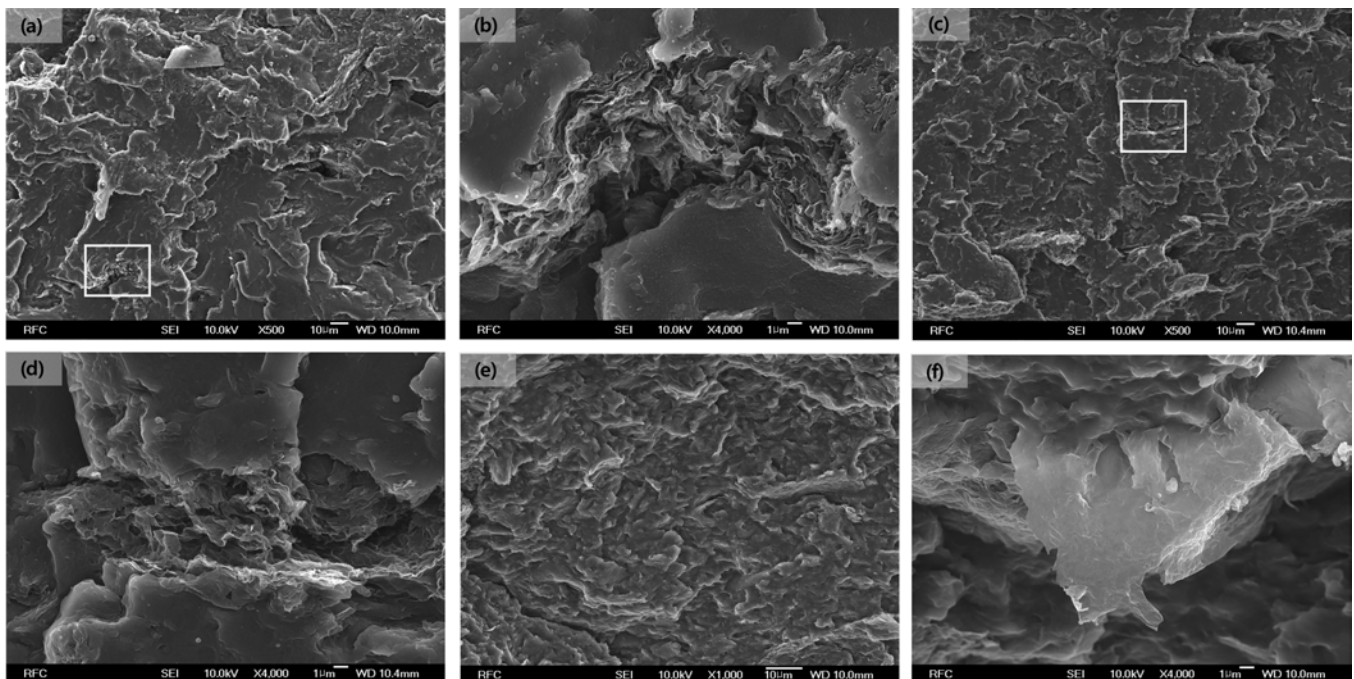


Figure 1. SEM images of fractured surfaces of FGS/LDPE composite ((a) and (b)), FGS/EVA25 composite ((c) and (d)), and FGS/EVA40 composite ((e) and (f)).

서는 5 phr 부근에서 threshold가 나타남을 볼 수 있다. 또 EVA33의 경우는 4 phr 부근으로, EVA40의 경우는 2.0 phr 부근으로 threshold가 더 낮아진다. 이러한 표면저항 값들의 변화 역시 EVA 중 비닐아세테이트의 함량이 많을수록 FGS의 분산이 좋아져 표면저항이 효과적으로 감소함을 보여준다. 이전 연구 결과들에서 열가소성 폴리우레탄을 용매에 녹인 후 FGS와 혼합하여 복합재료를 제조한 경우는 threshold 값이 1 wt% 미만이었으며,¹⁵ FGS를 폴리에스테르 혹은 폴리

카보네이트와 용융 혼합한 경우도 threshold 값이 1 wt% 미만이었다.^{16,17} 이상의 결과들은 FGS는 비극성의 LDPE와 혼합성이 좋지 못하며, 에틸렌을 극성 단량체와 공중합하여 극성을 증대시키는 경우 혼합성이 증대함을 보여준다.

이전에 보고된 논문들에 의하면, 흑연을 고밀도폴리에틸렌 (high density polyethylene, HDPE)과 혼합한 경우, 전기전도도의 뚜렷한 향상이 관찰되는 threshold가 흑연 함량이 20 wt% 이상인 경우 관찰되었고,²⁰ 팽창흑연을 팽윤시켜 제조한 흑연

Table 2. Surface Resistivity and Thermal Properties of Functionalized Graphene Sheet/Poly(ethylene-co-vinyl acetate) Composites

Composition	Surface resistivity (Ω/square)	Thermal properties			
		T_c ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_c (J/g)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_m (J/g)
FGS/LDPE (0/100)	3.2×10^{12}	94.8	103.4	107.9	94.6
FGS/LDPE (1/100)	3.2×10^{13}	96.5	108.4	107.9	97.6
FGS/LDPE (3/100)	3.2×10^{13}	92.9	91.9	107.4	84.6
FGS/LDPE (4/100)	1.6×10^{12}	92.2	91.4	107.8	84.2
FGS/LDPE (5/100)	3.2×10^{11}	92.4	93.2	107.2	87.9
FGS/LDPE (6/100)	1.0×10^8	92.0	86.4	106.7	81.4
FGS/EVA5 (0/100)	2.0×10^{13}	84.6	84.4	102.2	78.4
FGS/EVA5 (1/100)	1.3×10^{13}	84.6	89.2	101.4	82.8
FGS/EVA5 (3/100)	1.3×10^{13}	83.9	74.6	101.8	70.5
FGS/EVA5 (5/100)	1.4×10^7	83.4	74.3	100.4	71.1
FGS/EVA5 (6/100)	7.2×10^6	82.6	72.5	102.4	71.6
FGS/EVA12 (0/100)	5.9×10^{12}	76.1	72.3	95.8	66.0
FGS/EVA12 (1/100)	4.0×10^{12}	75.8	76.5	94.8	67.3
FGS/EVA12 (3/100)	3.2×10^{12}	75.2	68.4	94.6	61.8
FGS/EVA12 (4/100)	1.0×10^{12}	75.0	66.1	93.8	60.5
FGS/EVA12 (5/100)	2.1×10^7	74.9	64.7	93.6	61.4
FGS/EVA12 (6/100)	4.7×10^6	72.5	55.9	93.9	55.9
FGS/EVA25 (0/100)	4.0×10^{11}	54.8	47.5	77.0	44.2
FGS/EVA25 (1/100)	2.9×10^{11}	55.1	45.9	75.4	42.6
FGS/EVA25 (3/100)	2.7×10^{12}	54.1	42.4	74.8	40.4
FGS/EVA25 (4/100)	2.3×10^{12}	53.5	40.9	74.6	39.7
FGS/EVA25 (5/100)	3.7×10^7	53.9	40.1	73.2	38.8
FGS/EVA25 (6/100)	2.7×10^5	54.2	39.4	73.9	38.6
FGS/EVA33 (0/100)	6.3×10^{11}	39.5	35.3	67.6	29.4
FGS/EVA33 (1/100)	2.5×10^{11}	41.0	34.5	68.5	29.8
FGS/EVA33 (3/100)	2.1×10^{11}	42.2	32.2	65.5	26.4
FGS/EVA33 (4/100)	5.0×10^7	40.5	30.3	65.3	25.5
FGS/EVA33 (5/100)	2.1×10^6	40.4	28.5	65.2	24.4
FGS/EVA33 (6/100)	3.8×10^5	40.9	30.9	63.6	25.2
FGS/EVA40 (0/100)	2.0×10^{11}	28.0	26.4	53.0	18.3
FGS/EVA40 (1/100)	2.0×10^{11}	26.1	20.5	54.3	16.6
FGS/EVA40 (2/100)	6.3×10^7	27.0	22.3	52.0	16.7
FGS/EVA40 (3/100)	1.6×10^6	26.4	21.7	52.2	16.5
FGS/EVA40 (4/100)	7.9×10^4	24.8	18.4	52.4	15.9
FGS/EVA40 (5/100)	7.9×10^4	24.8	18.1	51.3	15.4

나노쉬트(graphite nanoplatelet, GNP)를 HDPE와 혼합한 경우는 threshold가 GNP 함량이 10 wt% 이상에서 관찰되었다.^{20,21} 이들 결과에 비해서는 본 논문의 FGS/LDPE 복합재료가 낮은 threshold 값을 가짐을 알 수 있다. 이러한 결과들은 상대적으로 입자의 두께가 두꺼운 흑연이나 GNP에 비해서는 FGS가 폴리에틸렌 중에 상대적으로 미세하게 분산됨을 보여준다. 한편, GNP 표면을 비극성의 파라핀으로 코팅 처리하여 linear low density polyethylene(LLDPE)와 혼합한 경우는 GNP 함량이 5 wt% 부근에서 threshold가 관찰되었고,²² 산화흑연과 dodecyl amine을 반응시킨 후 환원하여 제조한 그래핀, 즉 표면에 dodecyl기가 부착된 그래핀은 LLDPE와 혼합하면 threshold 값이 3 wt%에서 관찰된다는 보고도 있었다.²³ 이러한 결과들은 비극성 알칸 물질을 물리적 혹은 화학적으로 FGS 표면에 부착하여 방향족 환이 주성분인 FGS의 표면 극성을 낮추어줌으로써 폴리에틸렌과의 혼화성을 증대시킬 수 있음을 보여준다.

열적 성질. 복합재료에서 매트릭스 고분자의 결정화는 분산된 필러들의 결정화 기핵효과에 의해 증가될 수 있는 반면, 필러와 고분자 사이의 상호작용이 큰 경우는 고분자가 결정화하기 위한 사슬의 재배치를 필러가 방해하여 결정화를 감소시킬 수도 있다.^{24,25} Table 2에서 복합재료들의 열적 성질들을 측정된 결과를 나타내었는데, LDPE와 EVA5, EVA12의 경우 1 phr의 FGS 첨가에 의해 ΔH_c 와 ΔH_m 이 증가하나, 첨가된 FGS의 양이 더 많은 경우는 ΔH_c 와 ΔH_m 모두가 FGS가 첨가되지 않은 경우보다 감소함을 볼 수 있다. 이 결과는 소량의 FGS가 기핵효과에 의해 고분자의 결정화를 촉진시키나, 다량 첨가된 경우는 결정화를 위한 사슬의 재배치를 방해하는 효과가 더 큼을 보여주며, 비슷한 결과가 mica/HDPE 복합재료에서도 보고된 바 있다.²⁶ EVA25, EVA33, EVA40의 복합재료는 FGS가 첨가된 전 조성에서 ΔH_c 와 ΔH_m 모두가 고분자 자체보다 감소함을 볼 수 있다. 이들 결과는 비닐아세테이트 함량이 많은 경우 분산된 EVA와 FGS 사이의 상호작용이 LDPE, EVA5, EVA12에 비해 커서 결정화를 위한 EVA 사슬의 재배치를 방해하는 효과가 더 크게 나타남을 보여준다.

인장물성. Table 3에서 FGS와 LDPE를 혼합한 복합재료에서 FGS 첨가량이 증가함에 따라 모듈러스가 증가하여, 6 phr의 FGS 첨가에 의해 모듈러스가 약 1.5배 증가함을 볼 수 있다. 이에 반해 GNP와 HDPE를 혼합한 복합재료에서는 GNP의 함량이 5 wt% 이하에서는 모듈러스의 증가가 거의 관찰되지 않음이 보고된 바 있다.²¹ 이들 결과 역시 GNP 보다는 상대적으로 두께가 얇은 FGS가 동일량을 투입한 경우 폴리에틸렌 중에 분산이 더 잘됨을 보여준다. 한편, 파괴점에서의 신도와 파괴점까지의 에너지 흡수(energy absorption till fracture, stress-strain curve의 하부 면적)는 LDPE에 FGS를 첨가하면 그 첨가 양이 적더라도 크게 감소함을 볼 수 있다

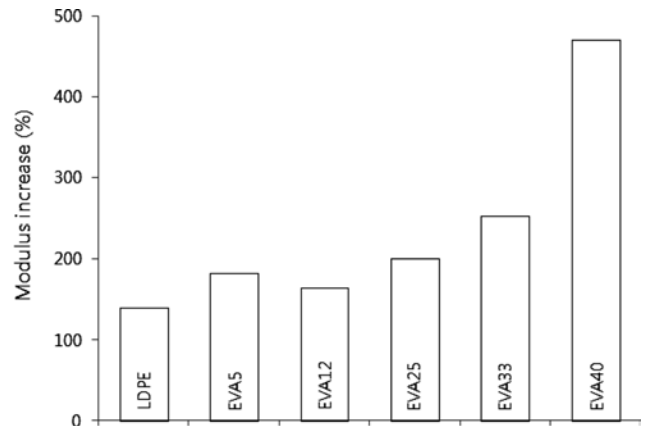


Figure 2. Modulus increases of LDPE or EVAs by the reinforcement with 5 phr FGS.

(Table 3). 이러한 결과는 LDPE 자체의 경우는 외부 인장력에 의해 사슬이 재배치되면서 부가되는 에너지를 흡수하는 과정이 일어나나, FGS/LDPE 복합재료의 경우는 FGS와 LDPE 계면의 접착이 좋지 못하여, 외력이 주어지는 경우 계면에서의 박리가 파괴로 바로 진행되고, 매트릭스 고분자인 LDPE의 사슬 재배치에 의한 에너지 흡수 과정이 거의 일어나지 못함을 보여준다. 이러한 에너지 흡수량의 감소는 GNP/HDPE 복합재료에서도 관찰 보고되었으나,²¹ 그 정도는 상대적으로 작았다. 이것은 GNP의 경우 상대적으로 두께가 두꺼워 동일 함량에서 접착력이 약한 계면의 양이 상대적으로 적기 때문으로 생각된다. 한편, GNP 표면을 비극성의 파라핀으로 코팅 처리하여 LLDPE와 혼합한 경우,²² 또 산화흑연과 dodecyl amine을 반응시킨 후 환원하여 제조한 그래핀을 LLDPE와 혼합한 경우에서도,²³ 필러의 첨가에 의한 파괴점에서의 신도 감소가 관찰되었으나, 본 연구의 FGS/LDPE 복합재료처럼 뚜렷하지는 않았다. 이들 결과는 GNP 표면 혹은 그래핀 표면에 물리적 혹은 화학적으로 결합된 알킬 사슬이 필러와 매트릭스 고분자와의 접착을 향상시킴을 보여준다.

혼합된 FGS에 의한 EVA의 모듈러스 증가는 EVA 중 비닐아세테이트의 함량이 많을수록 대체적으로 증가하여, 5 phr의 FGS 첨가에 의해 LDPE, EVA25, EVA40은 각각 모듈러스가 1.4, 2.0, 4.7배 증가하였다(Table 3과 Figure 2). 이 결과들은 EVA 중 비닐아세테이트의 함량이 많을수록 EVA 중 FGS의 분산과 계면에서의 접착력이 좋음을 보여준다. FGS의 첨가에 의한 파괴점에서의 신도 감소와 파괴점까지의 에너지 흡수의 감소 정도 또한 EVA 중 비닐아세테이트의 함량이 클수록 작아짐을 볼 수 있다(Table 3). 이들 결과 역시 EVA 중 비닐아세테이트의 함량이 많을수록 계면에서의 접착력이 좋아서, 계면박리가 파괴로 바로 진행되기보다는 매트릭스 EVA 고분자의 사슬 재배치에 의한 에너지 흡수 과정이 더 많이 진행됨을 보여준다.

Table 3. Tensile Properties of Functionalized Graphene Sheet/Poly(ethylene-co-vinyl acetate) Composites

Composition	Modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Energy absorption till fracture (MJ/m ³)
FGS/LDPE (0/100)	2326±205	5.56±0.42	205±53	12.2
FGS/LDPE (1/100)	3096±242	9.66±0.87	9±2	0.8
FGS/LDPE (3/100)	3169±283	9.74±0.92	6±2	0.5
FGS/LDPE (5/100)	3233±291	9.72±0.91	6±2	0.6
FGS/LDPE (6/100)	3450±365	11.18±0.98	8±2	0.8
FGS/EVA5 (0/100)	2071±302	6.40±0.51	163±41	10.4
FGS/EVA5 (1/100)	2711±312	11.06±1.21	16±5	1.6
FGS/EVA5 (3/100)	3225±326	10.72±1.58	12±3	1.2
FGS/EVA5 (5/100)	3763±342	12.58±2.08	13±3	1.6
FGS/EVA5 (6/100)	3808±358	12.47±2.20	14±3	1.6
FGS/EVA12 (0/100)	1396±216	13.73±1.45	750±42	62.2
FGS/EVA12 (1/100)	1496±168	8.48±0.78	406±43	26.4
FGS/EVA12 (3/100)	1922±186	6.81±1.72	28±4	1.8
FGS/EVA12 (5/100)	2296±216	8.57±1.07	22±2	1.7
FGS/EVA12 (6/100)	2576±132	11.90±0.73	23±2	2.3
FGS/EVA25 (0/100)	509±54	14.81±1.20	803±82	60.1
FGS/EVA25 (1/100)	581±46	12.41±0.82	744±46	52.2
FGS/EVA25 (3/100)	857±67	12.22±0.84	684±38	51.8
FGS/EVA25 (5/100)	1018±56	7.07±0.73	126±26	7.9
FGS/EVA25 (6/100)	1241±52	6.90±0.58	47±5	3.0
FGS/EVA33 (0/100)	272±14	21.26±1.13	885±48	76.0
FGS/EVA33 (1/100)	290±12	15.06±1.61	868±36	62.7
FGS/EVA33 (3/100)	484±11	11.97±0.53	663±32	44.5
FGS/EVA33 (5/100)	686±26	9.65±0.47	396±39	26.7
FGS/EVA33 (6/100)	927±34	8.80±0.63	247±24	18.3
FGS/EVA40 (0/100)	81±18	6.83±1.07	1209±52	35.6
FGS/EVA40 (1/100)	111±9	7.29±0.63	925±36	27.2
FGS/EVA40 (3/100)	296±121	7.49±0.71	895±24	46.1
FGS/EVA40 (4/100)	381±11	6.60±0.42	555±13	26.7
FGS/EVA40 (5/100)	530±23	6.45±0.53	265±12	14.2

결 론

본 연구결과들은 FGS/EVA 복합재료에서 EVA 중 비닐아세테이트의 함량이 0~40 wt% 범위에서 극성을 가진 비닐아세테이트 함량이 많을수록 FGS와의 혼화성이 증가하여, FGS의 분산이 좋아지고, 첨가된 FGS에 의한 EVA의 표면저항 감소, 모듈러스 증가가 효과적으로 발현됨을 보여주었다. 또 EVA 중 VA 함량이 적은 경우는 FGS/EVA 계면의 접착력이 좋지 못해, 인장력을 부가하는 경우 파괴가 급속히 진행되어 파괴점까지의 신도가 현격하게 감소하였다. EVA의 결정화는 대부분의 경우 FGS와의 상호작용에 의해 방해 받았으나, 비닐아세테이트 함량이 적은 EVA에 FGS를 소량(1 phr)

첨가한 경우는 기핵작용에 의한 결정화 촉진 효과가 관찰되었다.

감사의 글: 이 논문은 2013년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(NRF-2013R1A1A2004823). 이 논문은 2009년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 대학중점연구소 지원사업으로 수행된 연구임(2009-0093818).

참 고 문 헌

1. M. J. Allen, V. C. Tung, and R. B. Kaner, *Chem. Rev.*, **110**, 132 (2010).

2. C. N. R. Rao, A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam, and A. Govindaraj, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 7752 (2009).
3. 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).
4. S. Park and R. S. Ruoff, *Nat. Nanotechnol.*, **4**, 217 (2009).
5. 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).
6. H. Moon and J. Chang, *Polymer(Korea)*, **35**, 265 (2011).
7. J. Chan and J. Yim, *Polymer(Korea)*, **37**, 507 (2013).
8. H. C. Schniepp, J. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D. H. Adamson, R. K. Prud'homme, R. Car, D. A. Saville, and I. A. Aksay, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 8535 (2006).
9. S. Park, J. An, I. Jung, R. D. Piner, S. J. An, X. Li, A. Velamakanni, and R. S. Ruoff, *Nano Lett.*, **9**, 1593 (2009).
10. T. Ramanathan, A. A. Abdala, S. Stankovich, D. A. Dikin, M. Herrera-Alonso, R. D. Piner, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, X. Chen, R. S. Ruoff, S. T. Nguyen, I. A. Aksay, R. K. Prud'homme, and L. C. Brinson, *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 327 (2008).
11. A. V. Raghu, Y. R. Lee, H. M. Jeong, and C. M. Shin, *Macromol. Chem. Phys.*, **209**, 2487 (2008).
12. D. A. Nguyen, Y. R. Lee, A. V. Raghu, H. M. Jeong, C. M. Shin, and B. K. Kim, *Polym. Int.*, **58**, 412 (2009).
13. S. M. Oh, H. Lee, H. M. Jeong, and B. K. Kim, *Macromol. Res.*, **19**, 379 (2011).
14. J. Y. Jang, H. M. Jeong, and B. K. Kim, *Macromol. Res.*, **17**, 626 (2009).
15. J. T. Choi, D. H. Kim, K. S. Ryu, H. Lee, H. M. Jeong, C. M. Shin, J. H. Kim, and B. K. Kim, *Macromol. Res.*, **19**, 809 (2011).
16. H. Kim and C. W. Macosko, *Polymer*, **50**, 3797 (2009).
17. H. Kim and C. W. Macosko, *Macromolecules*, **41**, 3317 (2008).
18. H. Kim, Y. Miura, and C. W. Macosko, *Chem. Mater.*, **22**, 3441 (2010).
19. D. W. Van Krevelen and P. J. Hoftyzer, *Properties of Polymers*, Elsevier, Amsterdam, 1976.
20. G. Chen, X. Chen, H. Wang, and D. Wu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 3470 (2007).
21. Y. Li and G. Chen, *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 882 (2007).
22. S. Kim, J. Seo, and L. T. Drzal, *Compos. Part A*, **41**, 581 (2010).
23. T. Kuila, S. Bose, C. E. Hong, M. E. Uddin, P. Khanra, N. H. Kim, and J. H. Lee, *Carbon*, **49**, 1033 (2011).
24. H. B. Lee, A. V. Raghu, K. S. Yoon, and H. M. Jeong, *J. Macromol. Sci. B*, **49**, 802 (2010).
25. W. Kai, Y. Hirota, L. Hua, and Y. Inoue, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 1395 (2008).
26. L. Chen, Y. Xiang, K. Wang, Q. Zhang, R. Du, and Q. Fu, *Chin. J. Polym. Sci.*, **29**, 377 (2011).