Polymer(Korea), Vol. 38, No. 4, pp. 502-509
http://dx.doi.org/10.7317/pk.2014.38.4.502
ISSN 0379-153X(Print)
ISSN 2234-8077(Online)

산화 그래핀과 나노 흑연이 폴리스티렌 나노복합재료의 유변물성 및 전기적 물성에 미치는 영향

염효열 · 나효열 · 이성재†
수원대학교 공과대학 신소재공학과
(2014년 1월 23일 접수, 2014년 2월 17일 수정, 2014년 2월 27일 채택)

Influence of Graphene Oxide and Graphite Nanoplatelets on Rheological and Electrical Properties of Polystyrene Nanocomposites

Hyo Yeol Yeom, Hyo Yeol Na, and Seong Jae Lee†
Department of Polymer Engineering, The University of Suwon, 17 Wauan-gil, Bongdam-eup, Hwaseong, Gyeonggi 445-743, Korea
(Received January 23, 2014; Revised February 17, 2014; Accepted February 27, 2014)

초록: 탄소기반 판상형 나노재료인 산화 그래핀(GO)과 나노 흑연(GNP)은 고분자재료에 전기 전도성을 부여하기 위한 복합재료용 나노필러로 사용되고 있다. 본 연구에서는 폴리스티렌(PS)에 나노필러를 첨가한 PS/GO와 PS/GNP 나노복합재료를 라텍스 기법으로 제조한 다음 유변학적, 전기적 물성을 비교 고찰하였다. PS 입자는 무유화제 유화중합으로 중합하였으며, GO는 흑연으로부터 modified Hummers 방법으로 합성하였다. 친수성인 GO는 첨가제 없이 PS 수성 현탁액에 분산하였으며, GNP는 분산성을 높이기 위해 계면활성제를 첨가하여 분산하였다. 나노필러에 따른 유변물성은 GO가 GNP에 비해 높게 나타났는데, GO는 단일층으로 분산이 가능한 반면, GNP는 다수의 층이 겹쳐진 형태이므로 나노 규모의 균질한 분산을 이루지 못하기 때문이다. 전도성 통로가 형성되는 지점인 전기적 임계점은 PS/GO, PS/GNP 나노복합재료에 대하여 각각 0.50, 5.82 wt%로 나타났다. PS/GO 나노복합재료가 우수한 전기 전도도를 보여주는 이유는 성형 시 열처리에 의해 GO가 환원되기 때문이다.

Abstract: Carbon-based nanoplatelets such as graphene oxide (GO) sheets and graphite nanoplatelets (GNPs) are frequently used as conductive nanofillers for polymer nanocomposites. In this study, polystyrene (PS)/GO and PS/GNP nanocomposites were prepared through a latex technology and investigated to compare the effect of nanofillers on rheological and electrical properties of the PS nanocomposites. PS particles were prepared by emulsifier-free emulsion polymerization and GO was synthesized by using the modified Hummers' method from graphite. Hydrophilic GO was dispersed in aqueous PS suspension, but hydrophobic GNPs were dispersed with the help of a surfactant. In comparison with PS/GO nanocomposites, the rheological properties of PS/GNP counterparts were not too high because GNP existed in aggregates of graphene layers. Conducting pathways of PS/GO and PS/GNP nanocomposites were achieved at the electrical percolation threshold of 0.50 and 5.82 wt%, respectively. The reason for enhanced electrical conductivity in PS/GO nanocomposites is that GO was thermally reduced during molding.

Keywords: nanocomposite, graphene oxide, graphite nanoplatelets, rheological properties, electrical percolation threshold.

서 론

스카치테이프를 이용한 물리적 박리법이 보고된 2004년 이래로[1] 탁월한 기계적, 전기적, 열적 물성을 보여주는 그래핀(graphene)에 대한 과학적, 공학적 관심이 집중되고 있다. 그래핀은 탄소원자가 2차원 상에서 sp^2 결합에 의한 육각형 배열을 이루면서 탄소원자 두께의 단일층 구조로 이루어진 탄소의 2차원 결정상 동소체로,[2] 이론적 물성으로 2630 m^2/g의 비표면적, 1060 GPa의 강성도, 3000 W/mK 정도의 열전도도, 탄소나노튜브에 상응하는 파괴강도뿐 아니라 전자 전달 능력이 매우 우수하다.[3,4] 이와 같은 우수한 물성을 재료로 구현하기 위한 한 가지 방법은 고분자재료에 나노필러(nanofiller)인 그래핀을 도입하여 고분자 나노복합재료로 활용하는 것이다. 기존의 복합재료와 비교해 볼 때 나노복합재료는 함량 대비 분산성을 극대화할 수 있으므로 소량의 첨가에도 원하는 물성을 현저하게 향상시킬 수 있다는 장점이 있다.[5] 나노필러를 도입하여 고분자 나노복합재료를 제조하는 방법에는 일반적

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sjlee@suwon.ac.kr

으로 나노필러를 첨가한 단량체를 중합하여 제조하는 직접 중합법(*in-situ* polymerization), 용매에 고분자재료를 녹인 용액에 나노필러를 분산시킨 후 용매를 증발시켜 제조하는 용액 혼합법(solution mixing), 고분자재료에 나노필러를 첨가한 후 용융 분산시켜 제조하는 용융 블렌딩법(melt blending)의 세 가지가 주로 사용되고 있다. 이 이외에 유기 계면활성제 대신 나노필러를 안정화제로 사용하는 pickering 유화중합법, 고분자 콜로이드와 나노필러를 혼합하는 라텍스 기술(latex technology)을 이용하는 방법 등이 있다.[2,6] 하지만, 나노복합재료용 나노필러로 사용하는 그래핀은 실은 산화 그래핀(graphene oxide, GO) 또는 이를 다시 환원시킨 reduced GO(RGO)이다. 그래핀을 직접 제조하는 방법으로는 박리법,[7] 그래핀 필름의 에피택시 성장법,[8] 화학증착법,[9] 탄소나노튜브의 unzipping 법[10] 등이 알려져 있지만 수율도 적고 고가여서 복합재료용 나노필러로 사용하기에는 부적절하다.

GO는 흑연의 산화에 의해 생성되는 단일층 소재로 화학반응을 통한 GO의 합성법은 Brodie, Staudenmeier, Hummers에 의해 차례로 개발되었다.[11] 본래의 흑연과는 대조적으로 GO 단일층은 산화에 의한 전자 공액(electronic conjugation)의 손실로 인해 흑연에 비해 색상이 밝고[12] 단일층 내부에는 하이드록시 기와 에폭시 기를 지니며 가장자리에는 카보닐 기와 카복실 기를 가지고 있다.[4] 제조된 GO는 친수성이므로 수계 분산에는 유리하지만 산화에 의해 그래핀 구조상의 sp^2 구조가 깨어지므로 그래핀의 전기적 특성을 유지하지 못하는 단점이 있다. 따라서 환원제를 사용한 화학적 처리에 의해 GO를 RGO로 환원시킴으로써 공액 네트워크 구조와 전기 전도도가 회복된다.[13] 하지만, sp^2 구조를 완전하게 복원하는 것이 아니므로 전기 전도도가 GO보다는 우수하지만 그래핀보다는 떨어지며, 박리된 GO가 환원되는 과정에서 다층의 RGO로 다시 뭉치게 되어 나노필러로 활용하는데 한계가 있다. RGO의 물에 대한 분산성을 높이기 위해 GO를 환원시키는 과정에 poly(styrene sulfonate)[14] 또는 poly(vinyl pyrrolidone)[15] 등의 수용성 고분자를 첨가하여 RGO와 수용성 고분자 착화합물을 형성시킨 연구도 보고되어 있다. 일반적인 방법인 환원제를 사용하는 화학적인 방법 이외에 환원제 없이 GO를 열처리하여 RGO로 환원시키는 방법도 있다.[16,17] 이상과 같이 절연성인 고분자재료에 전도성을 부여하기 위해서는 그래핀을 첨가하는 것이 바람직하겠지만 현재로는 적용하기 어려우며, GO는 분산에는 유리하나 전기 전도도 향상에 불리하며, RGO는 분산이 어려운 단점이 있다. 따라서 수계 분산에 유리한 GO를 나노필러로 사용하여 고분자 라텍스에 첨가하면 우수한 분산성을 확보할 수 있고, 용융 성형시 GO가 RGO로 환원되는 열처리 효과를 얻을 수 있으므로 전기 전도도도 우수할 것으로 판단된다.

한편, 흑연을 물리적인 방법에 의하여 나노 수준의 크기로 만든 나노 흑연(graphite nanoplatelet or graphene nanoplatelet, GNP)도 나노필러로 사용되고 있는데, GNP는 평균적으로 수 μm 크기에 수 nm의 두께를 지니는 판상형 형상이므로 흑연과 그래핀의 중간 정도에 해당하는 물질로 볼 수 있다.[18] 이 물질은 기계적, 전기적, 열적 특성이 매우 우수하면서도 가격이 저렴해 고분자 나노복합재료 제조에 사용되는 탄소나노섬유 및 탄소나노튜브와 경쟁하고 있다.[19,20] 복합재료 제조용으로 GNP는 다양한 고분자에 적용될 수 있으며[21] 전자파 차폐, 차단층, 전극 등 다양한 분야에 활용될 수 있다.[18] 또한 GO 및 RGO와 달리 산화와 환원 과정을 거치지 않았으므로 흑연 및 그래핀의 전기 전도도와 유사한 고유물성을 유지한다는 장점이 있다. 이에 본 연구에서는 라텍스 기술을 활용하여 PS/GO 및 PS/GNP 나노복합재료를 제조하고, 나노필러의 종류 및 함량에 따른 나노복합재료의 모폴로지 및 유변학적, 전기적 물성을 비교 고찰하였다.

실 험

시약 및 재료. PS 입자 제조를 위한 스티렌 단량체는 감압 증류하여 금지제를 제거한 다음 사용하였고, 분산매질로는 증류수와 에탄올을, 반응개시제로는 potassium persulfate(KPS)를 사용하였다. GO는 Sigma-Aldrich에서 구입한 흑연 분말(20 μm 이하 크기)을 원료로 사용하였고 개질 시약으로 $KMnO_4$, H_2SO_4, $K_2S_2O_8$, P_2O_5, H_2O_2, HCl을 사용하여 합성하였다. GNP는 XG Sciences에서 구입한 xGnP M-5를 사용하였는데 이는 판상 형상으로 대략적인 두께는 5-8 nm, 표면적은 120-150 m^2/g, 입자의 평균 크기는 5 μm로 알려져 있다. GNP는 수상에서의 분산성을 높이기 위해 분산보조제로 sodium dodecylsulphate(SDS)를 사용하였는데, 첨가량은 탄소나노튜브에 대한 결과를 바탕으로[22] 최대 GNP 함량의 2배로 정하였다.

단분산 PS 입자 중합. PS 입자는 무유화제 유화중합법을 사용하여 500 nm 크기의 단분산 입자를 합성하였다. 물 360 mL와 에탄올 43.2 mL, 스티렌 40 mL를 환류 냉각기가 부착된 3구 이중자켓 반응기에 넣고 질소 분위기 하의 상온에서 30분간 300 rpm으로 교반하였다. 교반이 끝난 다음 물 50 mL에 KPS 0.3676 g을 녹인 수용액을 첨가하여 70 ℃에서 24시간 동안 300 rpm으로 중합하였다. 반응 종료 후 에탄올 및 물로 각각 3회씩 원심분리 과정을 거쳐 불순물이 제거된 PS 입자를 얻었다.

GO 합성. GO는 modified Hummers 방법을 기초로 하여 합성하였다.[11,23] Preoxidation 단계에서는 H_2SO_4 5 mL, $K_2S_2O_8$ 0.8 g, P_2O_5 1 g이 혼합된 80 ℃ 용액에 흑연 2 g을 넣고 6시간 동안 교반하면서 상온이 되도록 방치하였다. 반응 후 증류수로 희석시키고 원심분리하는 과정을 반복하여 중성으로 만들고, glass filter로 여과한 후, 진공 건조하였다. 산화 단계에서는 0 ℃로 냉각된 H_2SO_4 46 mL와 $KMnO_4$ 6 g 혼합 용

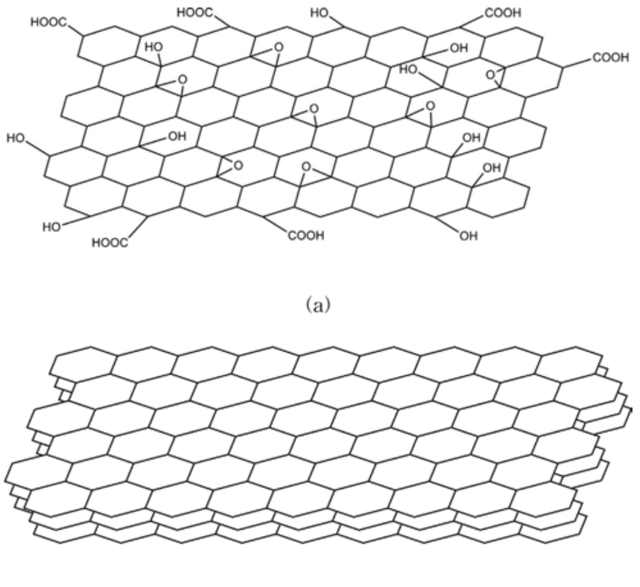


Figure 1. Schematic representation of nanofillers used in this study: (a) GO; (b) GNP.

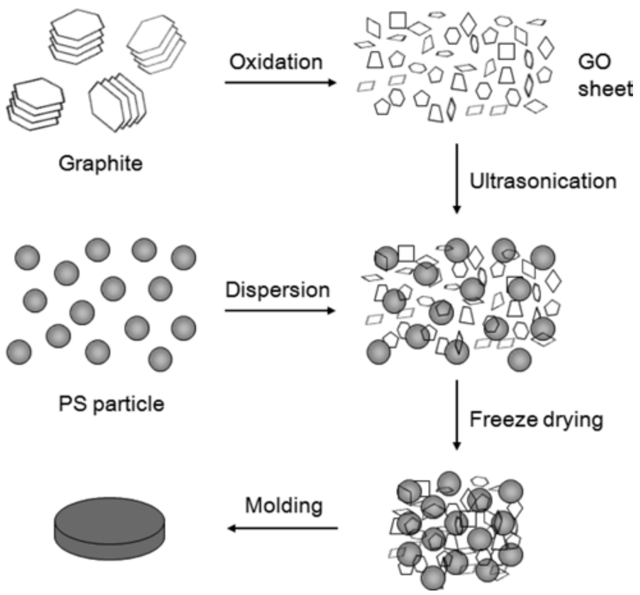


Figure 2. Schematic procedure for the preparation of PS/GO nanocomposite sample by latex technology.

액에 preoxidation된 흑연 2 g을 용액 온도가 20 ℃ 이상이 되지 않도록 교반시키면서 서서히 부가하였다. 이 과정이 끝나면 35 ℃로 승온하여 2시간 동안 교반한 후, 증류수 92 mL와 H_2O_2 5 mL를 첨가하여 혼합하였다. 혼합물의 색상이 담황색으로 바뀌면 이 용액에 증류수 375 mL와 35% HCl 125 mL를 첨가하여 1시간 교반하였다. 이 혼합물 용액에 증류수를 부가하고, 원심분리를 통해 중성으로 만든 다음, 여과 및 건조 과정을 거쳐 최종 생성물인 GO 분말을 얻었다. Figure 1은 본 연구에서 사용한 나노필러에 대한 개략도로, 흑연으로부터 합성한 GO와 구입한 GNP를 도시한 것이다.

PS/GO 및 PS/GNP 나노복합재료 제조. PS/GO 나노복합재료는 다음의 과정을 거쳐 제조하였다. GO 분말을 증류수에 분산시킨 후 초음파 균질기로 20 W 강도에서 30분간 분산하여 균질한 분산액을 만들고, 앞서 합성한 단분산 PS 입자와 혼합한 다음 초음파 균질기로 30분간 추가 분산하였다. 균질하게 분산된 혼합액은 곧바로 액체 질소로 급랭한 다음 동결 건조한 후 유압식 프레스(hydraulic press)로 180 ℃에서 5분간 압축 성형하여 두께 1 mm, 직경 25 mm 치수의 원판 형태의 PS/GO 나노복합재료 시편을 제조하였다. 제조한 샘플은 유변물성과 전기 전도도 측정에 사용된다. Figure 2는 PS/GO 나노복합재료의 제조 과정을 나타낸 개략도이다. PS/GNP 나노복합재료는 GNP를 분산시킬 때 SDS를 첨가하는 과정이 추가되는 것 이외에는 PS/GO 나노복합재료 제조 과정과 동일하다.

분석 및 측정. GO와 GNP의 결정 간격은 X선 회절분석기(XRD: D8 Advance, Bruker)를 이용하여 파장 λ=1.5406 Å인 CuKα radiation으로 분석하였다. GO와 열처리한 GO에서의 작용기 변화는 적외선 분광광도계(FTIR: Spectrum Two, Perkin Elmer)로 분석하였다. PS/GO 및 PS/GNP 나노복합재료의 모폴로지는 주사전자현미경(FE-SEM: JSM 6700F, Jeol)을 사용하여 관찰하였다. 나노복합재료의 유변물성은 회전형 레오미터(MCR 300, Anton Paar)를 사용하여 선형 점탄성 영역 범위 내에서의 유변학적 특징을 분석하기 위해 소진폭 진동 전단(small-amplitude oscillatory shear) 양식으로 측정하였다. 주파수 대역별 시험(frequency sweep)은 온도 210 ℃, 선형 점탄성 범위 내의 변형률인 3%에서 이루어졌다. 전기 전도도는 시편 표면에 실버 페이스트(Elcoat P-100, CANS)를 도포하여 전극을 부착한 뒤 저항을 측정하였다.[24] 시편의 저항은 picoammeter(Keithley 6487, Keithley) 및 디지털 멀티미터(Fluke 189, Fluke)로 측정하였다. 측정한 저항은 식 (1)을 사용하여 전기 전도도로 환산한 후 비교하였다.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{d}{RS} \qquad (1)$$

여기서, σ는 전기 전도도, ρ는 비저항(resistivity), R은 저항(resistance), d와 S는 각각 시편의 두께 및 면적을 나타낸다.

결과 및 토론

나노필러의 특성 분석. Figure 3은 XRD 분석으로 확인한 GO와 GNP의 층간 간격을 나타낸 그래프이다. GNP는 흑연과 동일한 2θ = 26.7°에서 (002) 결정면의 층간 간격인 3.43 Å을 뚜렷하게 나타내는데 이는 GNP는 흑연을 미세하게 나노필러로 만든 것이어서 동일한 결정구조를 보여주는 것으로

판단된다. GO의 경우에는 2θ=11.13°에서 (002) 결정면의 층간 간격이 7.94 Å으로 넓어진 것을 확인할 수 있는데 이는 흑연의 그래핀층이 산화과정을 거치며 산소를 함유하는 다양한 작용기가 결합되어 그래핀의 층간 간격이 넓어진 것이다.[25] Figure 4는 GO와 나노복합재료의 성형온도인 180 °C에서 5분간 열처리한 GO(RGO)의 IR 분석으로 이 정도의 낮고 짧은 열처리에 의해서도 GO가 상당히 환원되었음을 보여준다. GO의 특성 피크는 3200-3400 cm^{-1}에서 GO 및 층간 삽입된 물 분자의 O-H, 1735 cm^{-1}에서 카복실 C=O, 1622 cm^{-1}에서 방향족 C=C, 1414 cm^{-1}에서 카복실 C-O, 1228 및 1045 cm^{-1}에서 에폭시 C-O-C 신축진동을 나타내고 있다. 반면 열처리하여 환원시킨 RGO에는 O-H 피크가 사라졌으며 카복실 C-O 및 C=O 피크가 사라졌거나 약해진 반면 방향족 C=C 피크는 상대적으로 강해졌으며 에폭시 피크는 여전히 존재함을 알 수 있다. 이 결과는 GO가 180 °C의 약한 열처리에서는 환원이 완전히 진행되지는 않았음을 보여주며, 환원될 때 -OH기 및 -COOH 기는 대부분 환원되어 C=C 구조를 회복하지만 epoxy 기는 잔존한다는 보고와 일치하고 있다.[26]

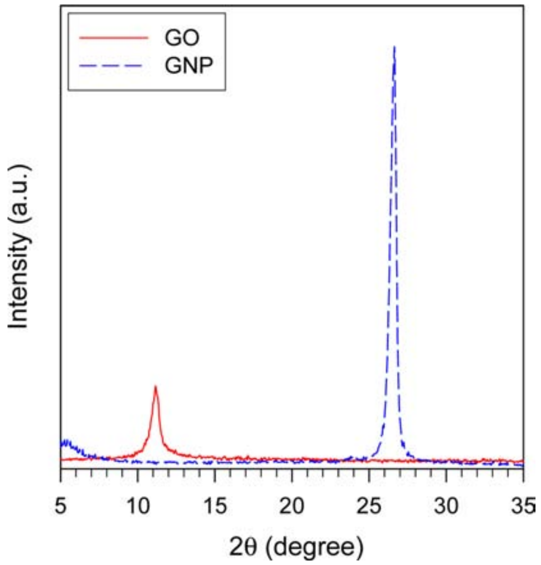


Figure 3. XRD patterns of GO and GNP.

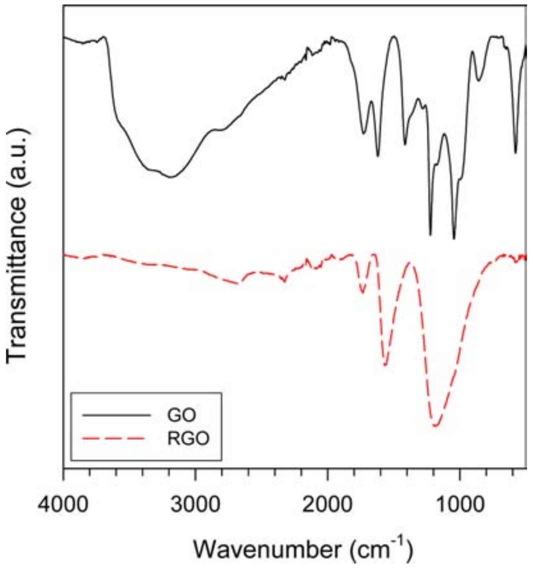
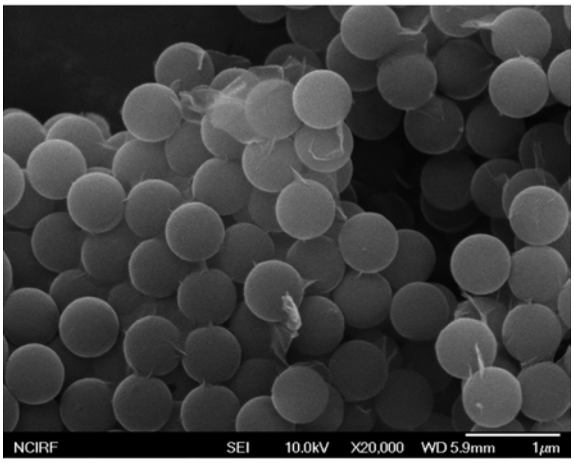
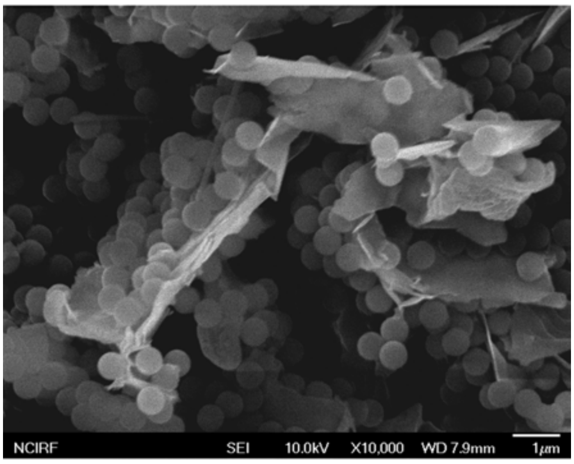


Figure 4. FTIR spectra of GO and RGO thermally treated at 180 °C for 5 min.

나노복합재료의 모폴로지. 라텍스 기술로 제조한 고분자 나노복합재료의 물성은 나노필러의 종류 및 분산 정도, 고분자 입자의 크기, 입도분포 및 분자량에 영향을 받는다. 고분자 입자의 크기 및 입도분포는 중합방법에 의해 결정되며 분자량은 입자의 크기와 연관성이 있는데, 입자의 크기가 작을수록 상대적으로 분자량의 크기가 크게 된다.[27] 본 연구와 같이 동일한 크기의 고분자 입자를 사용할 경우 나노복합재료



(a)



(b)

Figure 5. FE-SEM images of freeze-dried PS/nanofiller nanocomposite powder showing the extent of nanofiller dispersion: (a) GO 3 wt%; (b) GNP 15 wt%.

의 물성은 나노필러의 종류와 분산 정도에 의해 결정된다고 볼 수 있다. GO와 GNP는 Figure 1과 같이 판상 형태이지만 GO는 2차원, GNP는 그래핀 면이 적층된 2.5차원 구조를 가지므로 비표면적에서 상당한 차이를 보여준다. 또한 GO는 표면에 있는 산소 작용기에 의해 물과 수소결합을 이루어 수화되므로 수용액 상에서 박리된 상태로 존재할 수 있다.[14] 이와는 달리 GNP는 소수성이므로 계면활성제 SDS를 첨가하여 수분산성을 향상시켜 주므로 균질한 분산을 달성하기에는 한계가 있다. Figure 5는 중합한 500 nm PS 입자에 각각의 나노필러를 첨가하여 동결 건조시킨 나노복합 분말에 대한 SEM 사진으로 PS입자는 매우 균일한 크기의 단분산성이 확인된다. 나노복합 분말에 분포되어 있는 나노필러를 관찰하면 GO는 PS 입자 위에 도포되어 있거나 입자를 연결시키는 미세한 크기의 반투명한 박막의 형태를 띠고 있다. 반면, GNP는 GO에 비해 상대적으로 두께도 두꺼우며 면적이 매우 넓어 PS 입자가 GNP 면에 위치한 것을 볼 수 있다. Figure 6은 각각의 나노복합 분말을 180 ℃에서 성형한 시편의 저온 충격 파단면이다. GO는 매우 고르게 분산이 이루어진 것으로 확인되지만 GNP는 크기가 크고 뭉친 형태도 많이 보여 나노 수준의 분산을 달성하기에는 한계가 있는 것으로 판단된다.

나노복합재료의 유변물성. 입자 분산계의 유변물성은 첨가한 입자의 분산 정도에 따라 영향을 받으므로 분산성의 척도로 활용될 수 있다. Figures 7과 8은 각각의 나노필러 첨가에 따른 나노복합재료의 주파수(ω) 대역별 시험에 따른 저장 탄성률(storage modulus, G')과 복소 점도(complex viscosity, η^*)를 나타낸 그래프이다. 주파수가 증가하거나 나노필러의 함량이 증가함에 따라 고체적(solid-like) 특성이 점차 강해져

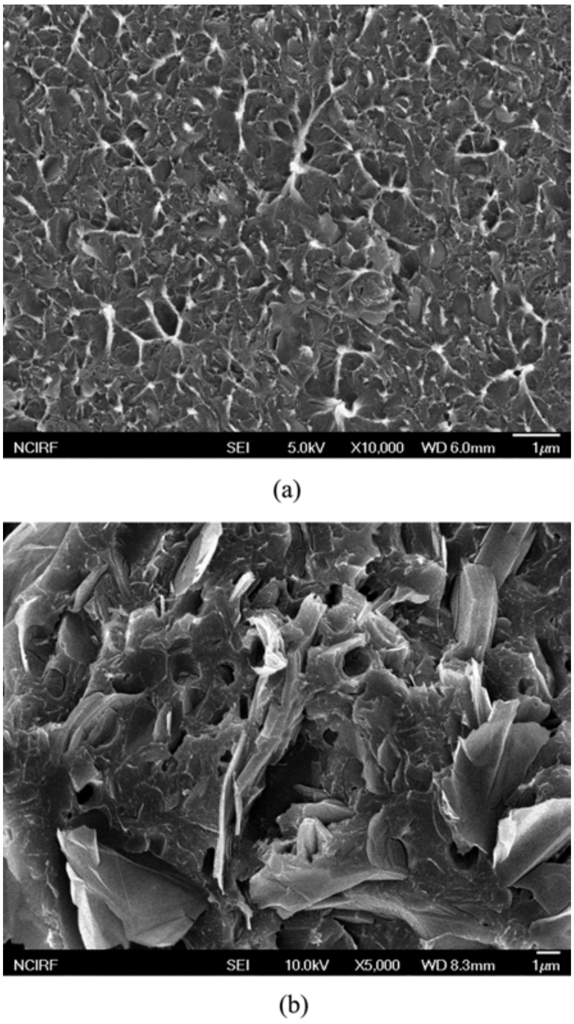


Figure 6. FE-SEM images of fracture surface of PS/nanofiller nanocomposite specimens: (a) GO 5 wt%; (b) GNP 15 wt%.

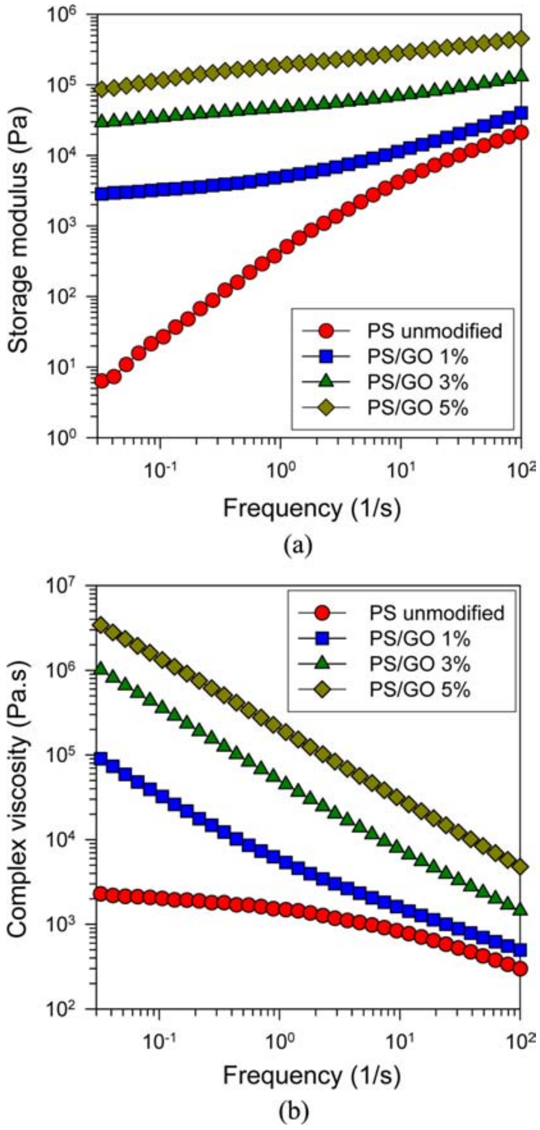


Figure 7. Rheological properties of PS/GO nanocomposites: (a) storage modulus G'; (b) complex viscosity η^*.

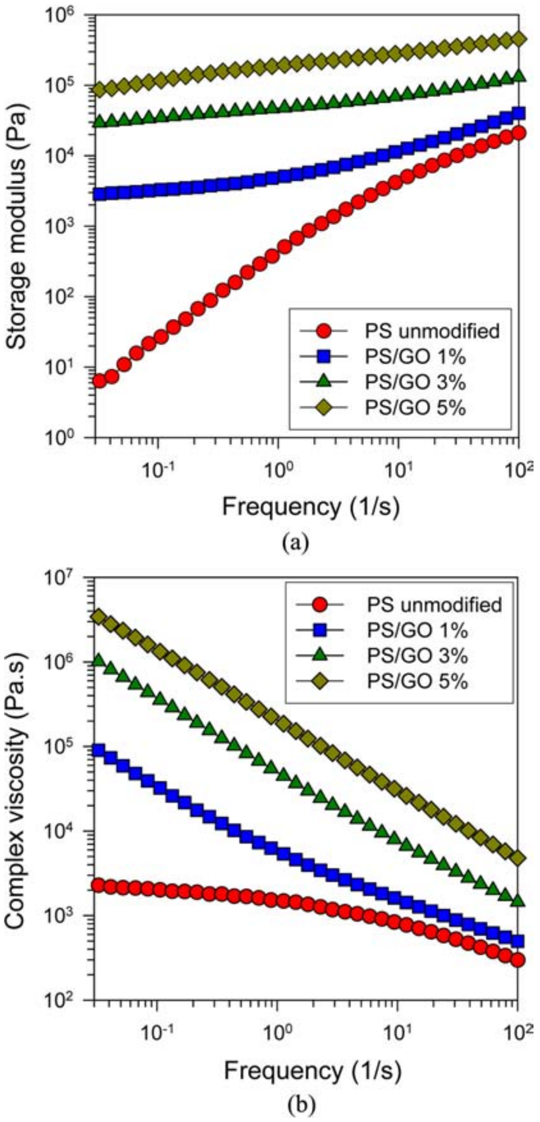


Figure 8. Rheological properties of PS/GNP nanocomposites: (a) storage modulus G'; (b) complex viscosity η*.

G'은 증가하고 있다. 나노필러를 첨가하지 않은 순수 PS의 경우, η*은 뉴톤 거동(Newtonian behavior)을 보여주고 주파수가 증가함에 따라 전단담화(shear thinning) 현상을 보이는 전형적인 고분자 용융체의 점도 거동을 보여주고 있다. 나노필러의 함량이 증가함에 따라 저주파수에서 G'의 기울기는 완만해지고 η*의 기울기는 급격해지고 있다. 단분산 고분자 사슬의 경우에는 저주파수에서 나타나는 G', G''의 터미널 거동인 $G'\sim\omega^2$과 $G''\sim\omega^1$ 현상이 나노필러를 첨가함으로써 완만($G'\sim\omega^0$과 $G''\sim\omega^0$)해지는데 이는 첨가한 입자의 존재로 인해서 고분자의 완화 거동이 억제되어 액체적 거동에서 고체적 거동으로의 전이가 일어나기 때문이다.[28] 본 연구에서는 라디칼 중합에 의한 PS 분자량의 다분산성(polydispersity) 때문에 터미널 거동에서의 기울기는 단분산 사슬의 경우와는 차이가 나지만 경향은 동일하다. PS/GO 나노복합재료의 경우 나노입자의 균질한 분산에 의해 소량 첨가에도 유변물성의 증가가 뚜렷한 반면 PS/GNP의 경우에는 상대적으로 많은 함량을 첨가해야 GO와 유사한 정도의 유변물성 증가를 달성할 수 있다. 두 그래프를 비교해 보면 GNP 15 wt%를 첨가한 경우가 GO 3 wt% 첨가한 경우보다도 유변물성 증가 폭이 오히려 작은 것이 확인된다. 여기서 두 나노복합재료 사이에 동일한 함량에서의 정량적인 물성 비교는 어렵다는 것을 지적하고 싶은데, PS/GNP의 경우 분산을 위해 첨가한 저분자량의 SDS가 매트릭스 수지의 유변물성을 낮추는 역할을 하기 때문이다. 한편, 고주파수 구간으로 갈수록 저주파수에 비해 나노필러 첨가량에 따른 G'과 η* 값의 적은 변화폭을 보이는 것은 고주파수 구간에서는 높은 전단력으로 인해 나노필러간의 물리적 네트워크 구조가 파괴되므로 고분자 매트릭스 자체의 유변물성이 지배적인 역할을 하기 때문이다. 따라서 고주파수 구간으로 갈수록 순수 PS의 유변물성과의 차이가 작게 된다.

나노복합재료의 전기 전도도. 제조한 나노복합재료에서 GO와 GNP 함량에 따른 전기 전도도 변화를 Figure 9에 나타내었다. 절연성 물질인 PS에 전도성 물질인 나노필러를 첨가함에 따른 전기 전도도 변화를 보면, 초기에는 나노필러를 첨가해도 PS의 전기 전도도인 10^{-11} S/m 부근에서 별다른 변화가 일어나지 않다가 어느 함량 이상에서부터 전기 전도도가 급격히 증가하며 계속 함량을 증가시키면 증가폭이 둔화되어 일정한 값에 도달하고 있는 형태를 보이고 있다. 전기 전도도가 급격히 변화하는 지점은 재료의 미세구조가 급격히 바뀌고 있는 전기적 임계점으로 전기가 흐르는 통로인 나노필러간의 네트워크 구조가 형성되기 시작한 지점으로 볼 수 있다. 전기적 임계점 이하의 함량에서는 네트워크가 형성되지 않아 전기가 흐를 수 없는 상태이고 임계점 이상의 함량에서는 형성된 네트워크 구조를 통해 전기가 흐를 수 있는 상태이다. 전기적 임계점은 다음의 멱수법칙(power law) 관계식을 활용하여 구할 수 있다.[24]

$$\sigma \propto (m - m_c)^b \tag{2}$$

식 (2)에서 b는 임계지수, m은 첨가한 나노필러의 중량분율, m_c는 임계점에서의 중량분율이다. 멱수법칙을 적용한 결과 PS/GO와 PS/GNP 나노복합재료 각각의 전기적 임계점은 0.50과 5.82 wt%로 각각 나타났다. 전기적 임계점 이후의 함량에서는 급격히 전도도가 증가한 다음 일정한 값으로 수렴하는 최대 전도도는 GO와 GNP가 비슷한 값을 나타내지만 전기적 임계점은 GO가 GNP에 비해 훨씬 낮은 함량에서 도달한다는 것을 의미한다. PS/GO 나노복합재료의 경우 GO의 균질한 분산에 의해 소량의 첨가에도 전기적 네트워크가 형성되나 PS/GNP 나노복합재료의 경우 GNP가 상대적으로 입

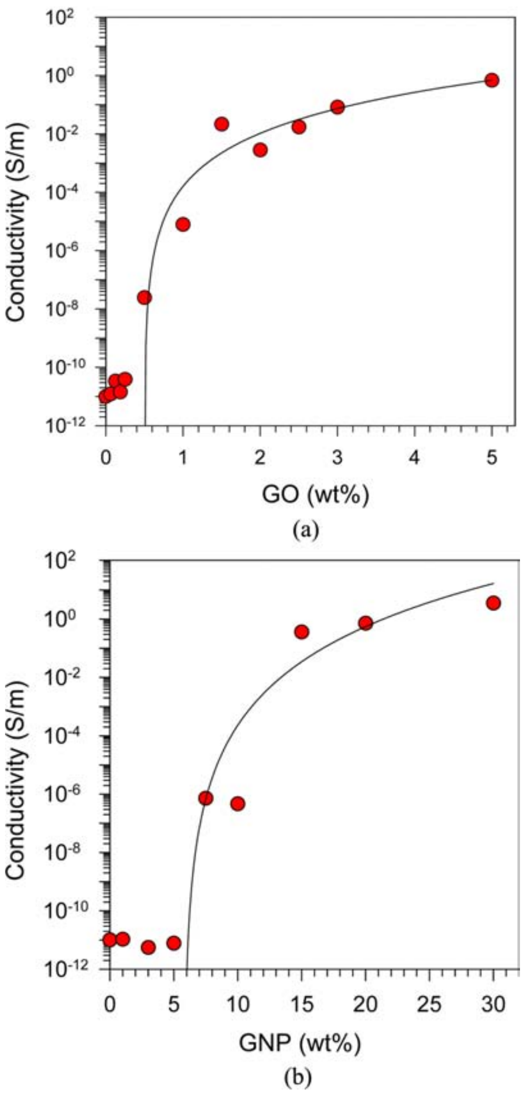


Figure 9. Effect of nanofillers on electrical conductivity of PS nanocomposites: (a) PS/GO nanocomposite; (b) PS/GNP nanocomposite. Solid line represents a good fit to a power law relationship shown in equation (2).

자가 크며 균질한 분산도 어려우므로 전기적 네트워크가 형성되기까지 많은 함량이 요구되는 것이다. GO의 경우 물리적 네트워크가 형성되어도 산화에 의해 전기 전도도 증가에 한계가 있겠지만, 용융 가공을 위해 부과한 성형온도인 180 ℃ 열처리에 의해 GO가 RGO로 상당부분 환원되므로 전기 전도도가 높아진 것으로 판단된다.

결 론

탄소계 나노필러는 고분자의 기계적, 열적, 전기적 물성을 향상시키기 위한 용도로 활용되고 있다. 본 연구에서는 판상형 나노필러인 GO와 GNP를 사용하여 나노복합재료의 유변학적, 전기적 물성에 미치는 영향을 고찰하였다. PS 매트릭스 내에 나노필러의 분산성을 우수하게 유지시키기 위해 라텍스 기술을 활용하여 나노복합재료를 제조하였다. PS 입자는 무유화제 유화중합으로 중합하였고, GO는 흑연으로부터 modified Hummers 법으로 합성하였으며, GNP는 상용 제품을 사용하였다. 친수성인 GO는 수분산계에 분산성이 우수하므로 적은 함량으로도 유변물성이 증가하였고, 전기 전도도가 향상된 PS/GO 나노복합재료를 얻을 수 있었다. 그래핀 층이 산화된 GO는 전기 전도도가 좋지 않았지만, 용융가공 조건인 180 ℃, 5분간의 열처리에도 상당히 환원되기 때문에 전기 전도도를 회복할 수 있었다. GNP는 전기 전도도가 우수하지만 GO에 비해 상대적으로 큰 입자이고 분산성도 좋지 않기 때문에, 유변학적, 전기적 물성을 향상시키기 위하여 많은 함량이 필요하였다. PS/GO 및 PS/GNP 나노복합재료의 전기적 임계점은 각각 0.50과 5.82 wt%로 나타났다.

감사의 글: 본 연구는 한국연구재단(NRF)의 기초연구사업(No. 2011-0011180)의 연구지원에 의해 이루어졌습니다.

참 고 문 헌

1. 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).
2. G. Yin, Z. Zheng, H. Wang, Q. Du, and H. Zhang, *J. Colloid Interf. Sci.*, **394**, 192 (2013).
3. Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, and R. S. Ruoff, *Adv. Mater.*, **22**, 3906 (2010).
4. S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhass, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. Ruoff, *Nature*, **442**, 282 (2006).
5. W. Lee, J. U. Lee, B. M. Jung, J. H. Byun, J. W. Yi, S. B. Lee, and B. S. Kim, *Carbon*, **65**, 296 (2013).
6. S. Jiang, Z. Gui, C. Bao, K. Dai, X. Wang, K. Zhou, Y. Shi, S. Lo, and Y. Hu, *Chem. Eng. J.*, **226**, 326 (2013).
7. K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **102**, 10451 (2005).
8. 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. de Heer, *Science*, **312**, 1191, (2006).
9. K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi, and B. H. Hong, *Nature*, **457**, 706 (2009).
10. D. V. Kosynkin, A. L. Higginbotham, A. Sinitskii, J. R. Lomeda, A. Dimiev, B. K. Price, and J. M. Tour, *Nature*, **458**, 872 (2009).
11. W. S. Hummers and R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339 (1958).
12. 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).
13. D. Li, M. B. Muller, S. Gilje, R. B. Kaner, and G. G. Wallace, *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 101 (2008).
14. S. Stankovich, R. D. Piner, X. Chen, N. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *J. Mater. Chem.*, **16**, 155 (2006).
15. J. Wang, T. Zhou, H. Deng, F. Chen, K. Wang, Q. Zhang, and Q. Fu, *Colloid Surf. B*, **101**, 171 (2013).
16. W. Chen, L. Yan, and P. R. Bangal, *Carbon*, **48**, 1146 (2010).
17. Y. Zhu, M. D. Stoller, W. Cai, A. Velamakanni, R. D. Piner, D. Chen, and R. S. Ruoff, *ACS Nano*, **4**, 1227 (2010).
18. M. A. Raza, A. Westwood, A. Brown, N. Hondow, and C. Stirling, *Carbon*, **49**, 4269 (2011).
19. K. Wakabayashi, P. J. Brunner, J. I. Masuda, S. A. Hewlett, and J. M. Torkelson, *Polymer*, **51**, 5525 (2010).
20. Y. Li, J. Zhu, S. Wei, J. Ryu, L. Sun, and Z. Guo, *Macromol. Chem. Phys.*, **212**, 1951 (2011).
21. S. Ansari and E. P. Giannelis, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **47**, 888 (2009).
22. M. H. Kang, W. J. Noh, D. K. Woo, and S. J. Lee, *Polymer(Korea)*, **36**, 364 (2012).
23. N. I. Kovtyukhova, P. J. Ollivier, B. R. Martin, T. E. Mallouk, S. A. Chizhik, E. V. Buzaneva, and A. D. Gorchinskiy, *Chem. Mater.*, **11**, 771 (1999).
24. G. Hu, C. Zhao, S. Zhang, M. Yang, and Z. Wang, *Polymer*, **47**, 480 (2006).
25. M. J. McAllister, J. L. Li, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, A. A. Abdala, J. Liu, M. Herrera-Alonso, D. L. Milius, R. Car, R. K. Prud'homme, and I. A. Aksay, *Chem. Mater.*, **19**, 4396 (2007).
26. H. M. Ju, S. H. Huh, S. H. Choi, and H. L. Lee, *Mater. Lett.*, **64**, 357 (2010).
27. A. J. Paine, W. Luymes, and J. McNulty, *Macromolecules*, **23**, 3104 (1990).
28. F. Du, R. C. Scogna, W. Zhou, S. Brand, J. E. Fischer, and K. I. Winey, *Macromolecules*, **37**, 9048 (2004).