

열 이미드화 온도에 따른 작용기화 그래핀/폴리이미드 나노복합재료

주지은 · 장진해[†]

금오공과대학교 고분자공학과

(2014년 5월 26일 접수, 2014년 7월 27일 수정, 2014년 7월 28일 채택)

Functionalized Graphene/Polyimide Nanocomposites under Different Thermal Imidization Temperatures

Jieun Ju and Jin-Hae Chang[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi 730-701, Korea

(Received May 26, 2014; Revised July 27, 2014; Accepted July 28, 2014)

초록: 폴리이미드(PI) 나노복합체 필름 제조에 사용된 작용기화 4-amino-*N*-hexadecylbenzamide graphene sheets (AHB-GSs)는 graphene oxide 분산액에 4-amino-*N*-hexadecylbenzamide(AHB)를 반응시켜 합성하였다. AHB-GS의 주사탐침 현미경(atomic force microscope, AFM) 이미지와 모식도를 통해서 AHB-GS의 평균 두께가 약 3.21 nm임을 확인하였다. PI는 4,4'-bipthalic anhydride와 bis(4-aminophenyl)sulfide를 사용하여 합성하였다. PI 나노복합체는 0-10 wt%의 다양한 함량의 AHB-GS를 용액 삽입(solution intercalation) 방법을 사용하여 합성하였고, 이미드화는 각각 250 °C 및 350 °C까지 열 처리하였다. AHB-GS는 대부분 고분자 매트릭스에 잘 분산되었고 약간 뭉친 것도 있었지만 마이크로미터 수준의 입자는 관찰되지 않았다. TEM으로 관찰하였을 때, 평균적으로 입자의 두께는 10 nm 미만이었다. PI 복합체 필름 중 소량의 AHB-GS만으로도 가스 투과도와 전기 전도도는 향상되었지만, 반대로 유리 전이 온도와 초기 분해 온도는 AHB-GS의 함량이 10 wt%까지 증가함에 따라 지속적으로 감소되는 경향을 보였다. 전체적으로는, 250 °C까지 이미드화한 PI에 비해 350 °C까지 열처리한 PI 필름이 보다 향상된 특성을 보였다.

Abstract: 4-Amino-*N*-hexadecylbenzamide-graphene sheets (AHB-GSs), used in the preparation of the polyimide (PI) nanocomposite films, were synthesized by mixing a dispersion of graphite oxide with a solution of the ammonium salt of AHB. The atomic force microscope image of functionalized-GS on mica and a profile plot revealed the average thickness of AHB-GS to be ~3.21 nm. PI films were synthesized by reacting 4,4'-bipthalic anhydride and bis(4-aminophenyl)sulfide. PI nanocomposite films containing various contents of AHB-GS over the range of 0-10 wt% were synthesized using the solution intercalation method. The PI nanocomposite films under different thermal imidization temperatures, 250 and 350 °C, were examined. The graphenes, for the most part, were well dispersed in the polymer matrix despite some agglomeration. However, micrometer-scale particles were not detected. The average thickness of the particles was <10 nm, as revealed from the transmission electron microscope images. Only a small amount of AHB-GS was required to improve the gas barrier, and electrical conductivity. In contrast, the glass transition and initial decomposition temperatures of the PI hybrid films continued to decrease with increasing content of AHB-GS up to 10 wt%. In general, the properties of the PI hybrid films heat treated at 350 °C were better than those of films heat treated at 250 °C.

Keywords: graphene oxide, functionalized graphene sheet, polyimide, nanocomposite, film.

서 론

사슬 내에 강직한 구조를 가지는 폴리이미드(polyimide, PI)는 우수한 내열성과 내화학적, 우수한 기계적 물성 및 치수 안정성을 가지고 있어 자동차, 우주항공 분야 및 전기·전자

재료 분야에 널리 사용되고 있으며,^{1,3} 최근에는 유연한 디스플레이(flexible display) 기판에 적용하기에 적합한 물성을 가진다고 알려져 있어 매우 활발히 연구가 진행되고 있다.^{4,5} 하지만, PI는 짙은 색깔 및 낮은 전기 전도성, 그리고 낮은 가공성 등으로 응용에 한계를 보이기도 한다.^{6,7}

그래핀은 이미 많이 알려진 탄소 나노튜브(carbon nanotube, CNT)와 마찬가지로 뛰어난 열 전도성과 전기 전도성, 기계적 물성을 가지며 무수히 많은 벤젠고리의 집합체로서

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: changjinhae@hanmail.net

200000 cm²/V/s로 매우 높은 전기 이동성(electronic mobility)을 보여주고 있다.^{8,9} 또한 표면적의 넓이는 대략 2600 m²/g으로 매우 넓기 때문에¹⁰ 고분자 나노복합재료의 충전제로 유용하게 사용될 수 있다.¹¹ 뿐만 아니라 98%의 빛 투과성을 보일 정도로 매우 투명한 광학적 성질을 가지고 있다.¹² 이런 여러 가지 우수한 물성으로 인해 그래핀은 현재 많은 연구가 진행되고 있고 특히 투명전극과 태양전지의 응용분야로의 충분한 가능성도 가지고 있다.^{13,14}

그래핀은 흑연 결정으로부터 그래핀 한 층을 분리하는 방법,¹⁵ 고온에서 탄소를 잘 흡착하는 전이금속을 촉매층으로 이용하여 그래핀을 합성하는 화학 기상 증착법,^{16,17} 고온에서 결정에 흡착되어 있거나 포함되어 있던 탄소를 표면의 결을 따라 성장시키는 방법¹⁸ 등을 통해 제조할 수 있다. 특히, 흑연을 산화시켜 만든 산화 그래핀(graphene oxide, GO)은 만든 후 용액상에서 분리하여 환원시키는 화학적 박리법으로 대량 생산을 할 수 있다는 장점이 있다.^{19,20} 그러나 이런 장점과 비교적 간단한 제조법에도 불구하고 그래핀 기반 물질은 배열 조작 그리고 유기 및 무기물 기지재에서 분자간 반데르발스 힘(Van der Waals force)으로 인해 뭉침 현상(agglomeration)이 일어나기 때문에 분산이 매우 어렵다는 단점도 가지고 있다.^{21,22} 이러한 이유로 그래핀을 고분자 나노복합재료에 적용시키기 위해서는 화학적 혹은 물리적 개질을 통해 다양한 용매에서의 분산성을 향상시켜야 할 필요성이 있다. 그래핀을 고분자 기질(matrix)에 분산이 용이하게 하기 위한 방법 중 한가지로, 다양한 구조의 유기화 물질을 치환한 작용기화 그래핀(functionalized graphene sheets, FGSs)을 합성해서 사용하고 있다.²³⁻²⁵

최근에 발표된 FGS를 이용한 연구 중에서, aminophenyl functionalized graphene nanosheet(APGNS)를 합성해 PI를 이용한 복합재료를 제조하였을 때, APGNS/PI(3:97 w/w)의 경우 전기 전도도가 순수 PI에 비해 약 1000배 더 높은 6.6×10² S/m를 나타내는 결과를 보였다.²⁶ 또한 합성된 FGS는 열에 안정하고 분산이 잘 되도록 설계되었기 때문에 제조된 고분자 복합재료의 열적 성질도 함께 높여주었다.²⁷

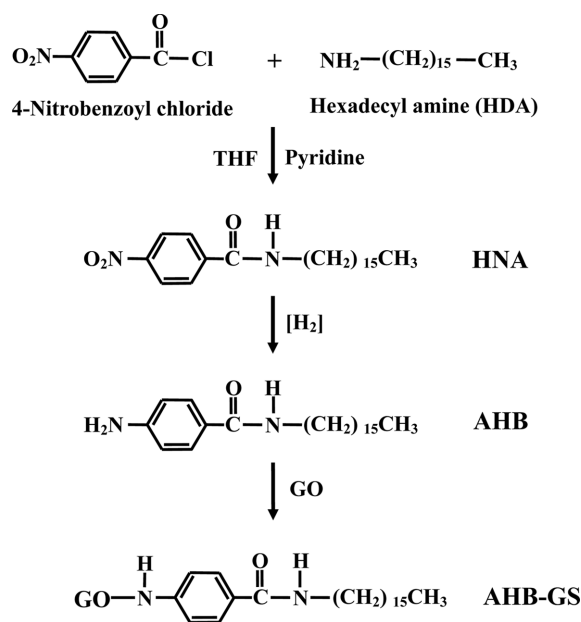
본 연구에서는 Hummers and Offeman 방법을 통해 GO를 제조하고, 말단에 아민을 가지는 유기화제를 직접 합성한 후 얻어진 GO를 통해 4-amino-*N*-hexadecylbenzamide graphene sheet(AHB-GS)를 제조하였다. 이렇게 만들어진 AHB-GS를 4,4'-bipthalic anhydride(BPDA)와 bis(4-aminophenyl)sulfide(SDA)를 이용하여 합성된 PI에 0-10 wt%까지 사용하여 PI/AHB-GS 나노복합체 필름을 제조하였다. 용액 삽입(solution intercalation) 방법으로 복합재료를 합성 시에 이미드화 온도를 각각 250 및 350 °C까지 처리했을 경우 PI 나노복합체 필름의 열적 특성, 모폴로지, 가스 투과도, 및 전기 전도도 특성을 서로 비교 분석하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 연구에 사용된 흑연은 Sigma Aldrich Chemical Co.(Seoul, Korea)사에서 플레이크(flake) 형태이면서 크기가 75 mesh인 시료를 사용하였다. 아민 합성에 사용된 4-nitrobenzoyl chloride와 hexadecylamine(HDA)은 TCI(Tokyo, Japan)사에서 구매하였고, 수소화 반응 시 촉매로 사용된 palladium on activated charcoal(Pd/c)은 Sigma Aldrich Chemical Co.(Seoul, Korea)사에서, phosphotungstic acid(PTA)는 Junsei(Tokyo, Japan)사에서 각각 구매하여 사용하였다. PI 단량체인 SDA와 BPDA는 TCI사에서 구매하여 사용하였다. 용매인 DMAc와 THF, pyridine은 Junsei사에서 구매한 후, molecular sieve(4 Å)을 넣어 수분을 완전히 제거하여 사용하였다.

GO의 제조. GO는 Hummers와 Offeman의 방법을 이용하여 제조하였다.²⁸ 먼저, 흑연 1 g을 0 °C의 황산(sulfuric acid, H₂SO₄)에 분산시킨 후 초산나트륨(sodium acetate, CH₃COONa) 2 g을 넣어 10분간 녹였다. 그런 다음 황산 용액에 과망간산 칼륨(potassium permanganate, KMnO₄) 10 g을 넣고 다시 10분간 녹인 후 상온에서 12시간 동안 반응시켰다. 반응이 종결된 용액을 증류수 2 L에 부어 교반시킨 후 과산화수소(hydroperoxide) 20 mL를 넣어 KMnO₄를 제거하였다. 이 용액은 원심분리로 여러 번 세척하여 pH 6~7로 중화시킨 후 동결 건조하여 GO를 얻었다.

AHB-GS의 합성. AHB-GS의 전체적인 합성 과정은 Scheme 1에 나타내었다. AHB-GS를 만들기 위해서 그래핀



Scheme 1. Synthetic route to 4-amino-*N*-hexadecylbenzamide graphene sheet (AHB-GS).

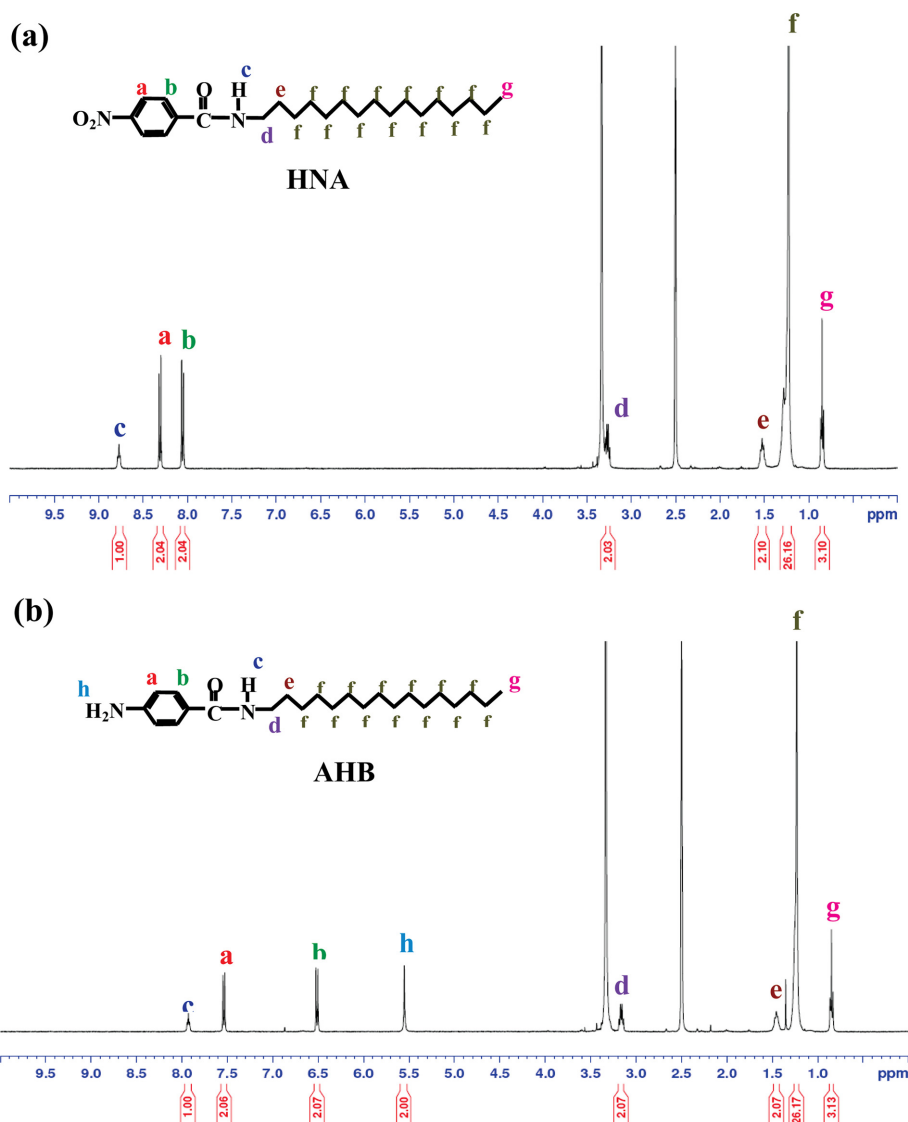


Figure 1. NMR spectra of (a) HNA; (b) AHB.

판상(graphene sheet, GS)에 치환시킬 유기화제를 합성하는 것이 선행되어야 한다. 먼저, 4-nitrobenzoyl chloride 2.1727 g (0.0117 mol)을 tetrahydrofuran(THF) 30 mL에 녹인 후, HDA 2.8273 g(0.0117 mol)을 THF 70 mL에 녹여 첨가한다. 그런 다음 pyridine 15 mL를 넣은 후 질소 분위기 하에서 24시간 이상 저어준다. 교반이 끝나면 증류수 1000 mL에 6시간 이상 세척한 후 거른다. 얻어진 *N*-hexadecyl-4-nitrobenzamide (HNA) 합성물을 100 °C 오븐에서 12시간 이상 진공 건조한다. Figure 1(a)에서 합성된 HNA의 ¹H NMR 스펙트럼을 보였다. 합성된 HNA 구조 내에 있는 양성자의 공명 피크는 벤젠의 수소 원자가 8.0-8.3 ppm 사이에서 나타나고, amide기의 수소는 8.8 ppm에서, HDA의 알킬기에서 볼 수 있는 수소 원자는 0.8-3.3 ppm 사이에서 모두 나타났으며 피크의 적

분 비가 일치함도 확인하였다. Figure 2에서 합성된 HNA에 대한 FTIR 결과를 확인할 수 있었다. HNA(Figure 2(a))에서는 구조 내의 amide 그룹에서 볼 수 있는 C=O 피크와 N-H 피크를 각각 1640과 3310 cm⁻¹에서 확인하였다. 또한 합성된 HDA의 긴 aliphatic C-H를 2840, 2914 cm⁻¹에서 볼 수 있었고, C-N 피크도 1350 cm⁻¹에서 나타남을 확인하였다.²⁹

건조가 완료된 분말 형태의 HNA를 250 mL 삼구 플라스크에 넣고 Pd/c 촉매와 THF 100 mL를 첨가하여 수소 분위기로 상온에서 20시간 이상 교반하면서 수소화 반응을 진행한다. 수소화 반응이 완료되면 Pd/c 촉매를 거른 후 나온 용액의 용매를 날려 4-amino-*N*-hexadecylbenzamide(AHB) 분말을 얻고, 다시 100 °C의 오븐에서 12시간 이상 진공 건조시켜 최종적으로 흰색 분말인 AHB를 얻을 수 있었다. Figure

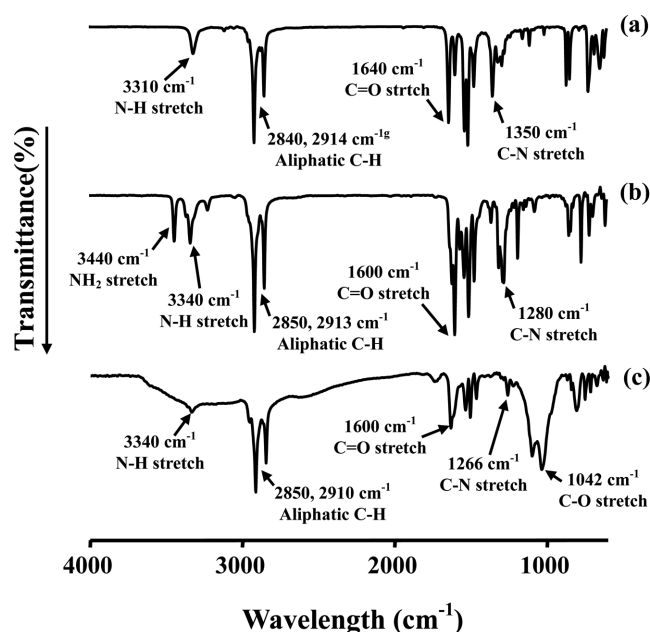


Figure 2. FTIR spectra of (a) HNA; (b) AHB; (c) AHB-GS.

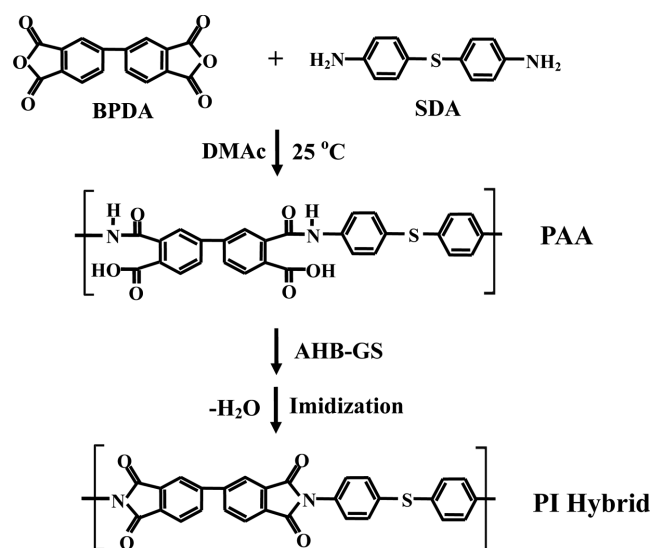
1(b)에서는 AHB의 ^1H NMR 스펙트럼을 보였다. 얻어진 AHB의 구조 내에 치환된 amine의 수소 원자가 5.5 ppm에서 나타남을 확인하였다. AHB의 IR 결과는 Figure 2(b)에서 볼 수 있었다. 1600과 3340 cm^{-1} 에서 C=O 피크와 N-H 피크로 amide 그룹을 확인하였고, 2850, 2913 cm^{-1} 에서 Aliphatic C-H 피크를, 1350 cm^{-1} 에서 C-N 피크를 확인하였다. 그리고 수소화 반응을 통해 치환된 NH_2 피크는 3440 cm^{-1} 에서 볼 수 있었다.²⁹

합성된 AHB와 GO를 반응하면 최종적으로 얻고자 하는 작용기화 그래핀을 제조할 수 있다. AHB-GS 합성을 위해 건조된 GO 1 g을 증류수 1 L에 넣어 분산시키고 동시에 다른 비커에는 AHB를 에탄올에 녹인다. AHB를 분산된 GO에 넣기 전에 graphene과 AHB의 빠른 합성을 위해 촉매인 PTA 0.5 g을 에탄올에 녹여 먼저 넣어준다. 그런 다음 에탄올에 녹인 AHB를 천천히 떨어뜨려서 합성시킨다. 이렇게 합성된 AHB-GS를 증류수와 에탄올을 1:1의 비율로 섞은 용매에 3~4 번 정도 세척한 후에 걸러서 얻어진 분말을 80 °C 오븐에서

진공 건조하면 최종 합성물인 AHB-GS를 얻을 수 있다.³⁰ AHB-GS의 IR 특성 피크는 Figure 2(c)에서 볼 수 있다. Figure 2(b)에서 이미 관찰한 것과 같은 위치에서 C=O, N-H, C-N, 그리고 Aliphatic C-H 피크를 확인하였고, 1042 cm^{-1} 에서 C-O 피크가 나타남을 알았다.²⁹

PI/AHB-GS 나노복합체 필름의 제조. 본 연구에 사용한 PI 단량체 구조 및 합성 방법은 Scheme 2에 보였으며 폴리 아믹산(polyamic acid, PAA) 합성 조건과 이미드화 열처리 과정은 Table 1에 나타내었다. 모든 고분자/유기화 복합체들을 만드는 방법은 AHB-GS 함량 별로 동일하였다. 따라서 AHB-GS의 함량이 5 wt%인 경우 한 가지만을 예로 들어 설명하겠다.

먼저, PAA를 얻기 위해 250 mL 삼구 플라스크를 준비한 후 DMAc(90 mL)에 아민 단량체인 SDA 4.00 g(1.85×10^{-2} mol)을 넣고 질소 분위기로 상온에서 30분 동안 완벽하게 녹인다. 그 뒤 무수물인 BPDA 5.50 g(1.87×10^{-2} mol)을 넣은 후 질소 분위기를 유지한 상태로 상온에서 18시간 이상 격렬하게 교반시켜 고형분 10 wt%의 PAA를 합성한다. 그 후에 균일하게 분산된 AHB-GS 용액을 얻기 위해 초음파를 7시간 이상 가하여 준비가 된 0.5 g의 AHB-GS 용액을 PAA에 천



Scheme 2. Synthetic route to PI hybrid.

Table 1. Heat Treatment Conditions for PAA and PI Hybrid Films

Sample	Heat treatment at 250 °C	Heat treatment at 350 °C
	Temp.(°C)/Time(hr)/Pressure(Torr)	Temp.(°C)/Time(hr)/Pressure(Torr)
PAA	0/1/760→25/18/760	0/1/760→25/18/760
PI hybrid	50/1/760→70/1/1→80/1/1	50/1/760→70/1/1→80/1/1
Thermal imidization	110/0.5/1→140/0.5/1→170/0.5/760→	110/0.5/1→140/0.5/1→170/0.5/760→
	200/0.5/760→230/0.5/760→250/0.5/760	200/0.5/760→230/0.5/760→260/0.5/760
		300/0.5/760→350/0.5/760

천히 붓고 상온에서 6시간 동안 저어준다.

얻어진 PAA/AHB-GS 용액을 두 가지의 다른 온도까지 열처리하여 이미드화 반응을 완성하였다. 먼저, 250 °C까지 열처리한 필름의 경우, PAA/AHB-GS 용액을 깨끗한 유리판 위에 캐스팅하고 질소 분위기로 50, 70, 80 °C에서 1시간 동안 안정화시킨다. 이 후 질소 분위기를 유지한 상태로 110, 140, 170, 200, 230, 250 °C까지 30분씩 열처리를 통해서 열적 이미드화를 완성하고 유리판을 뜨거운 물에 넣어서 PI/AHB-GS 필름을 얻는다. 반면에, 350 °C까지 열처리한 필름은 230 °C까지의 열처리 과정은 동일하고 그 이후에 260, 300, 350 °C까지 30분씩 추가로 더 열처리를 하여 열적 이미드화를 마치고 PI/AHB-GS 복합체 필름을 얻을 수 있었다.

합성된 PAA와 PI 필름을 FTIR로 확인하였고, 그 결과를 Figure 3에 보였다. 먼저 PAA의 IR에서는 2800-3400 cm^{-1} 의 넓은 범위에 걸쳐 O-H 피크를 확인하였고, 1711 cm^{-1} 에서 나타나는 피크는 acid 구조에서 볼 수 있는 C=O 및 1590 cm^{-1} 의 피크는 amide 구조에서 볼 수 있는 C=O 카르보닐 구조를 확인하였다. 그리고 PI 필름의 IR에서는 3065 cm^{-1} 에서 방향족 C-H를 확인하였고, 1775, 1717 cm^{-1} 에서는 imide 구조에서 볼 수 있는 C=O 피크를 확인하였다. 또한 이미드화 반응이 종결되었을 때 나타나는 이미드(-C-N-C-) 피크가 1356 cm^{-1} 에서 나타남에 따라 PI 필름이 합성되었음을 확인하였다.²⁹

특성 조사. 합성된 HNA와 AHB, AHB-GS의 합성 여부를 분석하기 위해 푸리에 변환 자외선 분광기(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) (JASCO, FTIR-6100)와 핵 자기 공명 분광기(nuclear magnetic resonance, NMR) (BRUKER

BIOSPIN, AVANCE III 400)를 이용하였으며, NMR 용매로는 dimethyl sulfoxide- d_6 를 사용하였다. 또한 모폴로지를 확인하기 위해 전계방사 주사 전자현미경(field emission scanning electron microscope, FE-SEM)(JEOL, JSM-6701F)과 투과 전자현미경(transmission electron microscope, TEM)(JEOL, JEM 2100)을 사용하였다. 또한 분산성이 우수한 AHB-GS의 두께를 확인하기 위하여 주사탐침 현미경(atomic force microscope, AFM)(Park systems, XE-100)을 이용하였다. 제조된 PI/AHB-GS 필름의 열적 특성을 조사하기 위해 시차 주사 열량계(differential scanning calorimeter, DSC) (SINCO, S-650)와 열 중량 분석기(thermogravimetric analyzer, TGA) (TA instrument, Q 500)를 사용하였고, 승온 및 냉각 속도는 질소 분위기에서 분당 20 °C로 측정하였다. 또한 산소가 투과된 정도를 알아보기 위해서 산소 투과도 측정기(oxygen transmission rate tester, O_2TR) (MOCON, OX-TRAN Model 2/61)를 사용하였다. PI/AHB-GS 필름의 전기 전도도를 측정하기 위해서 표면저항 측정기(surface resistance meter)(AIT, CMT-SR1000N)의 four point probe를 이용했다.

결과 및 토론

모폴로지. 흑연(graphite), GO, 그리고 AHB-GS의 FE-SEM 사진을 Figure 4에 보였다. 순수한 흑연은 여러 판상들이 삼차원적으로 겹겹이 쌓여있다는 것을 Figure 4(a)에서 확인할 수 있었다. 반면, GO(Figure 4(b))에서는 겹겹이 쌓인 삼차원적인 모습은 볼 수 없었고 단지 층과 층 사이가 벌어져 있는

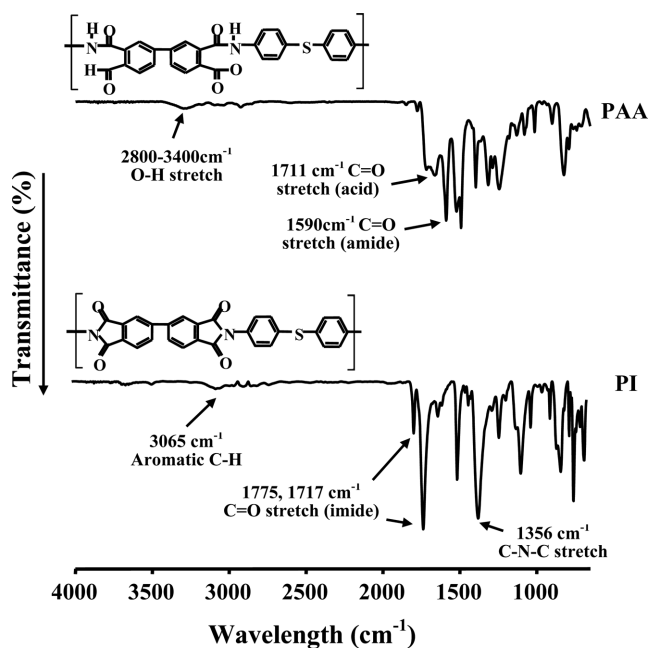


Figure 3. FTIR spectra of PAA and PI.

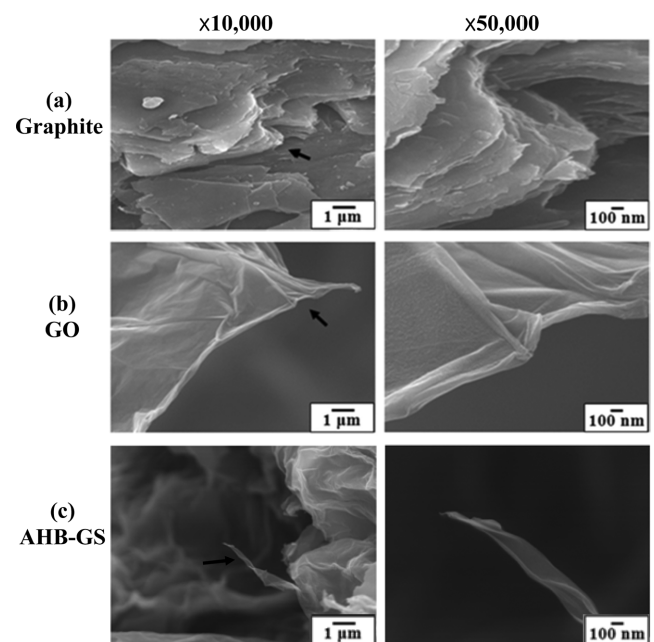


Figure 4. FE SEM photographs of (a) graphite; (b) GO; (c) AHB-GS at different magnifications (i.e., $\times 10000$ and $\times 50000$).

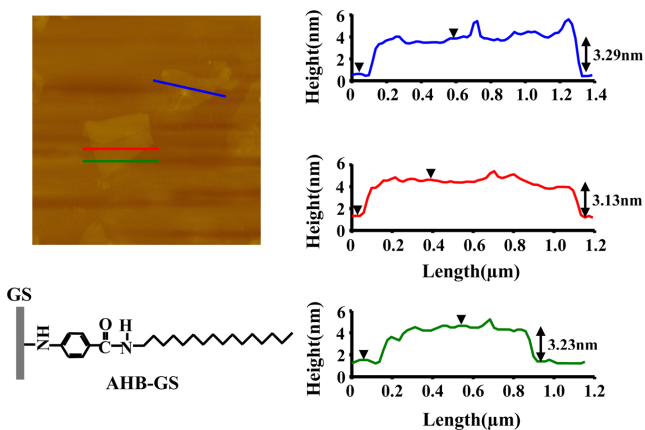


Figure 5. Non-contact-mode AFM image of AHB-GS sheets with three height profiles obtained at different locations.

얇고 날카로운 형태의 판상으로 존재함을 확인하였다. 그리고 Figure 4(c)의 AHB-GS는 층과 층 사이가 벌어진 판상이긴 하나 그 모습이 매우 구겨져 있는 것을 볼 수 있다. 이런 형상이 나타나는 이유는 흑연 표면에 AHB가 치환되면서 그래핀 표면에 많은 손상이 일어났고 치환된 AHB간에 반발력이 생겼기 때문이다.³¹

Akasy 등 기존의 많은 연구자들은 순수한 graphene sheet(GS)의 두께가 평균 1 nm라고 발표하였다.^{32,33} Figure 5는 AFM으로 측정한 AHB-GS의 층간 거리를 보여주고 있다. 본 연구실에서 합성한 AHB-GS의 경우에는 그래핀 층과 층 사이의 거리는 대개 3.13에서 3.29 nm의 두께를 보였으며 그 값은 평균 3.21 nm이었다. 이것은 순수한 GS에 알킬기가 긴 유기화 부분인 AHB를 화학반응으로 치환시킨 결과이다.

Figure 6에 $2\theta=2\sim 15^\circ$ 범위에서 순수한 AHB-GS, 순수한 PI 필름 및 1-10 wt%의 AHB-GS가 포함된 PI/AHB-GS 나노복합체 필름에 대한 넓은 각 X-선 회절도를 250°C 까지 열처리한 것과 350°C 까지 열처리한 PI를 구분하여 나타내었다. 분말 상태의 순수한 AHB-GS의 경우 $2\theta=3.40^\circ$ ($d=26.0\text{ \AA}$), $2\theta=5.10^\circ$ ($d=17.3\text{ \AA}$), $2\theta=8.90^\circ$ ($d=9.19\text{ \AA}$) 그리고 $2\theta=12.0^\circ$ ($d=7.37\text{ \AA}$)에서 약한 특성 피크를 나타내었다. 순수한 PI의 경우에는 $2\sim 15^\circ$ 범위에서는 특성 피크 2θ 값이 나오지 않았으며, 1-10 wt%까지 AHB-GS 함량에 따른 PI 복합체 필름에도 AHB-GS의 특성 피크는 나타나지 않았다. 이 결과는 필름의 이미드화 열처리를 250°C 까지 했을 때와 350°C 까지 했을 때 모두 동일하였다. 이 결과로 보았을 때, AHB-GS이 고분자 매트릭스에 박리(exfoliation)되어 완전하게 나노 크기로 분산이 되었기 때문에 층간 거리를 나타내는 d 값이 나타나지 않았음을 알 수 있다. 또한 그래핀과 그래핀 층 사이에서는 특징적인 결합력이 존재하지 않아 분산이 양호하며 크게 뭉쳐 있지 않음을 확인할 수 있다. 일반적으로 복합체의 뭉침이나 층간 거리를 확인하기 위해서 X-선 회절도가 주로

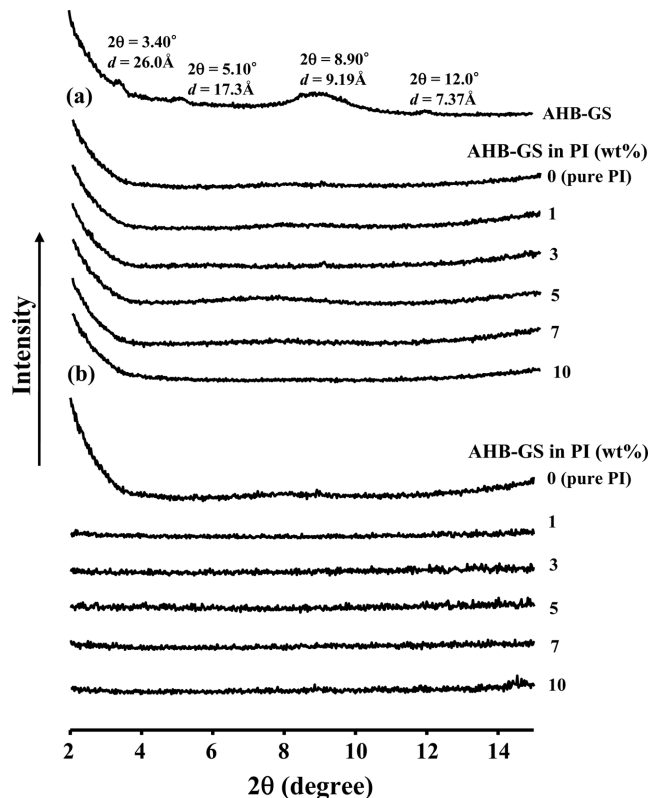


Figure 6. XRD patterns of pure AHB-GS and PI hybrids with various AHB-GS contents. Heat treatment of AHB-GS at (a) 250°C ; (b) 350°C .

많이 사용되기는 하지만, 이것은 일차적인 결과일 뿐이고 보다 자세한 AHB-GS의 삽입이나 박리 현상을 관찰하기 위해서는 FE-SEM이나 TEM 등의 전자 현미경을 통해서 다시 확인할 필요가 있다.

순수한 PI 필름과 AHB-GS 함량에 따른 PI/AHB-GS 나노복합체 필름들의 파단면 특성을 보기 위해 FE-SEM을 이용하였으며(Figure 7), AHB-GS의 분산된 형태를 보다 자세히 확인하기 위해 TEM을 사용하였다(Figure 8). 먼저 Figure 7에서 PI/AHB-GS 복합체의 FE-SEM 사진을 보였다. 점토가 포함되지 않은 순수한 PI 필름에서는 아무런 형태가 나타나지 않았다. 그러나 다양한 1-10 wt% AHB-GS를 포함한 PI/AHB-GS 복합체 필름에서는 대부분의 AHB-GS가 균일한 방향 분포로 곧은 판상 형태를 보이는 것을 확인하였다. 즉, 3 wt%(Figure 7(b)-(c))까지는 AHB-GS가 분산된 모습을 보였지만, 5-10 wt%(Figure 7(d)-(f))에서는 AHB-GS가 분산되지 못하고 뭉쳤으며 아울러 PI 매트릭스와의 분산성도 좋지 못함을 알았다. 본 FE-SEM 이미지를 통해 전체적으로는 AHB-GS의 함량이 1에서 10 wt%로 증가할수록 분산 정도는 점점 낮아져서 그래핀들끼리 더 잘 뭉치는(agglomeration) 현상을 확인하였으며, AHB-GS의 함량이 일정 임계 농도 이상

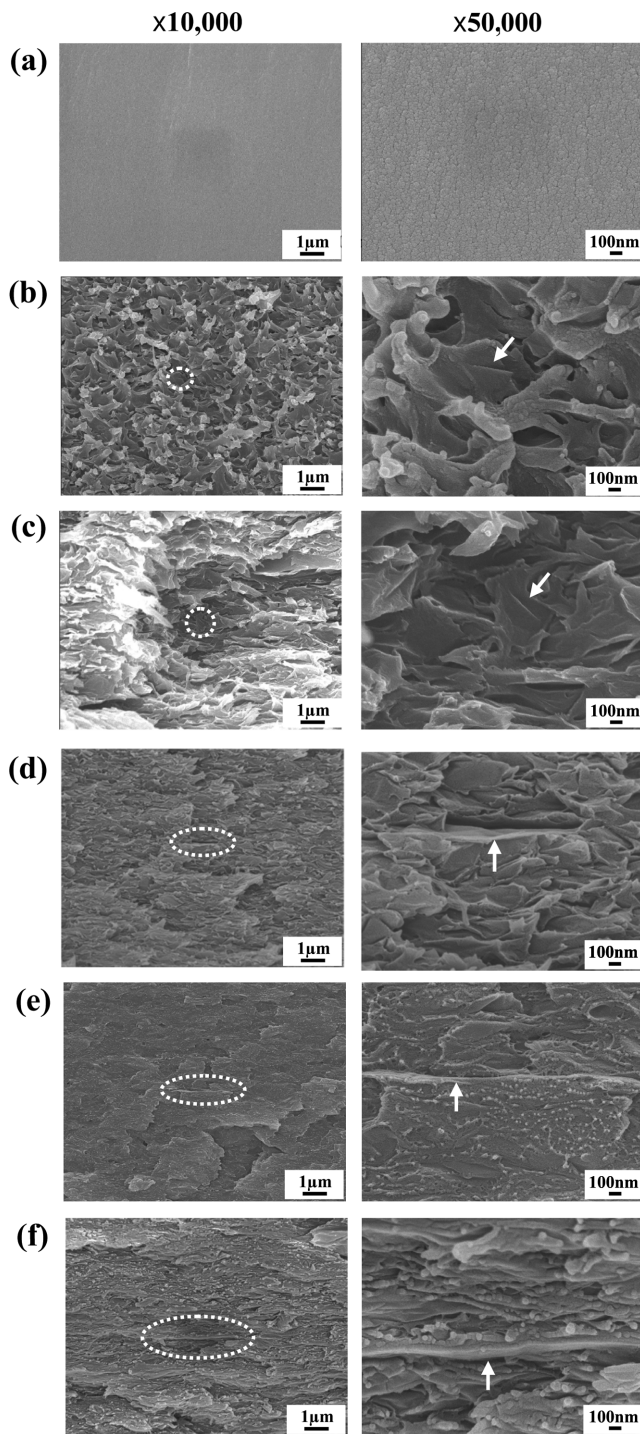


Figure 7. FE-SEM micrographs PI hybrid films containing (a) 0 (pure PI); (b) 1; (c) 3; (d) 5; (e) 7; (f) 10 wt% AHB-GS.

에서는 좀 더 쉽게 뭉치는 현상이 생길 수 있다는 것도 알 수 있었다.

PI 매트릭스 고분자에 대한 AHB-GS의 정확한 분산을 보기 위해 Figure 8에 AHB-GS가 1, 5 및 10 wt% 포함된 복합

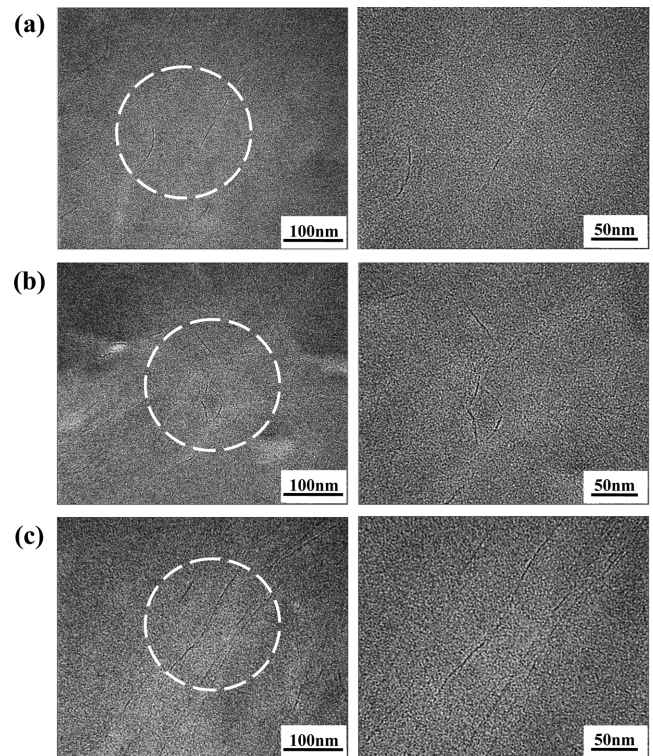


Figure 8. TEM micrographs PI hybrid films containing (a) 1; (b) 5; (c) 10 wt% AHB-GS.

체 필름의 TEM 사진을 보였다. 사진 속의 어두운 검은 선이 그래핀 층이고 어두운 선 사이의 공간은 내부 PI 층의 공간이다. 여기서 그래핀은 고분자 매트릭스 속 대부분의 영역에서 잘 분산되어 있고 일부는 뭉쳐 있었지만 마이크로미터 크기의 입자는 발견되지 않았다. AHB-GS가 1 wt%(Figure 8(a)) 포함된 필름은 얇게 박리가 잘 되었지만, 5 및 10 wt%(Figure 8(b)-(c))에서는 AHB-GS의 함량의 증가로 약간의 뭉침 현상이 관찰되었다. 하지만, 평균적으로 뭉친 입자 크기는 TEM 사진으로 미루어 봤을 때 10 nm 이하의 두께이었으므로 나노복합체의 스케일임을 확인할 수 있었다.

열적 성질. PI/AHB-GS 나노복합체 필름을 250 °C까지 열처리한 것과 350 °C까지 열처리한 결과의 열적 특성을 Table 2에 나타내었다. 먼저, 250 °C까지 열처리한 경우 0 wt%(pure PI)에서 10 wt% AHB-GS가 포함된 PI 복합체로 갈수록 DSC로 측정한 유리전이온도(glass transition temperature, T_g)는 260에서 221 °C로 경향성 있게 감소하였다. 350 °C까지 열처리한 것도 이와 비슷하게 AHB-GS가 10 wt%일 때까지 277에서 235 °C로 역시 일정하게 감소하는 경향을 보였다. 이는 GO에 알킬기가 매우 긴 작용기를 치환하여 만든 AHB-GS의 함량이 증가할수록 사슬이 유연해지고, 자유 회전(free rotation)을 활발히 하여 분자 사슬의 운동성을 높였기 때문이다.³⁴

TGA에 의한 열 안정성 측정 결과 값 역시 Table 2에 정리

Table 2. Thermal Properties of PI Hybrid Films with Various AHB-GS Contents

AHB-GS in PI (wt%)	Heat treatment at 250 °C			Heat treatment at 350 °C		
	T_g (°C)	T_D^{10} (°C)	w_{R}^{600b} (%)	T_g (°C)	T_D^{10} (°C)	w_{R}^{600b} (%)
0 (pure PI)	260	526	85	277	534	84
1	258	528	85	270	529	85
3	251	524	86	265	521	88
5	239	471	85	255	482	86
7	232	445	84	241	455	85
10	221	443	85	235	446	84

^aInitial decomposition temperature at 2% weight loss. ^bWeight percent of residue at 600 °C.

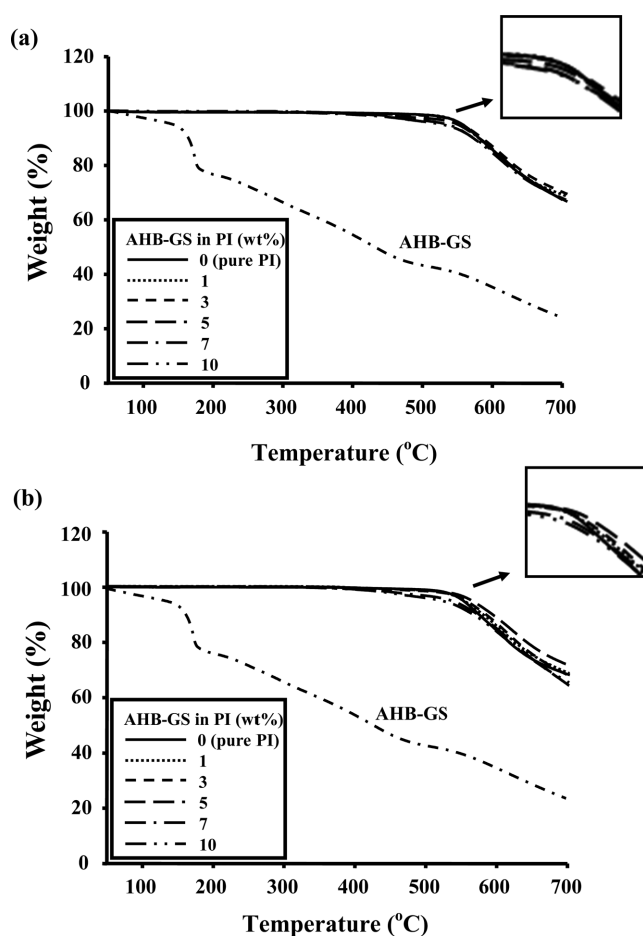
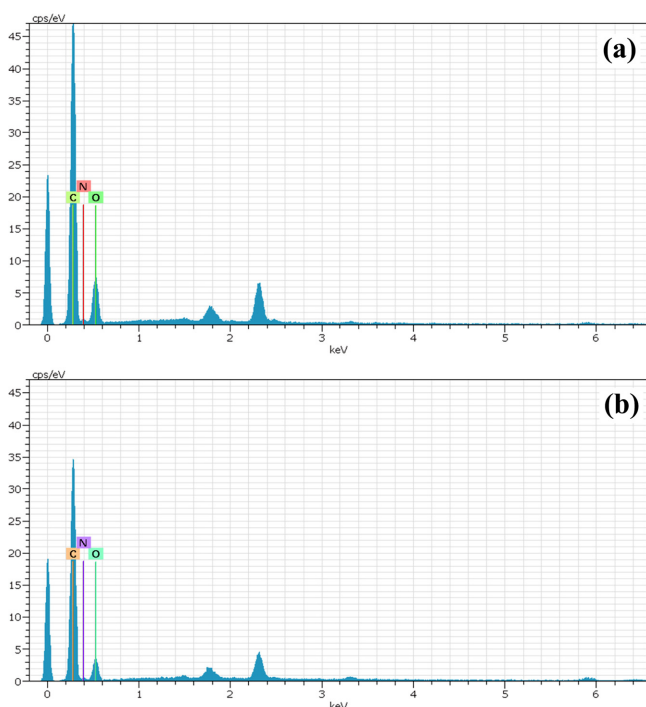


Figure 9. TGA thermograms of PI hybrids with various AHB-GS contents. Heat treatment of AHB-GS at (a) 250 °C; (b) 350 °C.

하였고, 그 결과를 Figure 9에 보였다. 합성된 AHB-GS는 180 °C 부근에서 초기 열 분해가 일어나기 시작하는 것이 관찰되었다. 250 °C까지 열처리한 필름의 경우 AHB-GS가 0에서 10 wt%로 증가할수록 나노복합체의 초기 열분해 온도 (initial decomposition temperature, T_D)는 526에서 443 °C로 꾸준히 감소하였으며, 350 °C까지 열처리한 경우에도 250 °C

결과와 마찬가지로 역시 AHB-GS가 0에서 10 wt%로 증가할수록 534에서 446 °C로 감소하였다. 이미 알려진 대로 GO는 열에 매우 취약한 에폭시기나 -OH기 등을 포함하고 있어 47 °C의 매우 낮은 열분해 온도를 가지는데, 이런 GO에 작용기를 치환시켜 AHB-GS의 분해 온도를 180 °C까지 상승시킬 수 있었다. 그러나 AHB-GS는 워낙 낮은 열분해 온도의 알킬기를 포함하고 있기 때문에 PI/AHB-GS 복합체 필름을 만들면 그 영향으로 분해 온도가 감소하는 경향을 보였다.³⁵ 전체적으로는, 250 °C로 열처리한 것보다 350 °C로 열처리한 것의 T_D 가 더 높은 것을 볼 수 있는데, 이것은 더 높은 온도에서 열처리를 할수록 열에 대한 안정성이 더 높아진 결과로 볼 수 있다. 이를 설명해 줄 수 있는 것으로 열처리 온도에 따른 FE-SEM EDS를 측정하여 탄소(carbon, C), 질소(nitrogen, N), 산소(oxygen, O)의 함량을 비교 분석하였다. 분석한 결과는 Figure 10에 보였다.

GO의 경우 열에 쉽게 분해되는 에폭시기, 히드록시기(-OH)와 층 사이에 수소결합으로 존재하는 물 분자가 100~400 °C에 걸쳐 단계적으로 분해되고, 160 °C 부근에서 중량감소가 크게 일어난다. 이 후 500 °C 이상의 높은 온도에서 카르복실기(-COOH)와 카르보닐기(C=O)가 서서히 분해된다. 따라서 250 °C까지 열처리한 PI/AHB-GS 필름보다 350 °C까지 열처리한 PI/AHB-GS 필름이 GO에 붙어있는 에폭시기나 히드록시기 등이 더 많이 분해되어 조금 더 열적으로 안정해진다고 볼 수 있다. EDS 결과에서 보면 250와 350 °C까지 열처리한 것을 비교해 보았을 때 산소의 양은 28.10 wt%에서 22.51 wt%로 감소하는 대신, 탄소의 양은 62.76 wt%에서 68.05 wt%로 더 증가했음을 볼 수 있다. 이로 인해 초기 분해 온도의 경우 AHB-GS에서 에폭시기나 히드록시기 등이 제거되어 탄소(C)의 성분이 증가한 효과가 더 크게 나타나서 250 °C로 열처리한 것보다 350 °C로 열처리했을 때 더 높게 나타나는 것으로 예상할 수 있다. 그렇지만, 대부분의 분해가 일어난 후의 온도인 600 °C에서 PI/AHB-GS 필름의 잔존량은 두 가지 열처리 온도에서 모두 84~88% 사이의 비슷한 값을 보였다(Table 2 참조).



	Heat treatment at 250 °C			Heat treatment at 350 °C		
	Carbon	Nitrogen	Oxygen	Carbon	Nitrogen	Oxygen
C norm. (wt%)	62.76	9.14	28.10	68.05	9.44	22.51

Figure 10. FE-SEM EDS spectra of AHB-GS and their quantitative analysis. Heat treatments of AHB-GS at (a) 250 °C; (b) 350 °C.

산소 투과도. 일반적으로 기체 투과도는 기체 확산 경로에 의해 많은 영향을 받는다. 특히 고분자에 대한 기체의 용해도 및 확산 속도 등의 여러 복합적 요소가 많이 작용하며, 그 밖에도 고분자 사슬간의 상호 작용뿐 아니라 고분자 사슬과 기체간의 작용 등이 기체의 확산 속도에 기여하여 결국 기체 투과도에 복잡한 변수로 작용하게 된다.^{36,37} 고분자 매트릭스에 분산된 충전제 입자로 구성되는 복합체의 투과도는 여러

연구에서 보고되었는데 특히, 표면적이 큰 판상 구조의 그래핀은 가스 차단성이 매우 우수하다고 알려져 있다.

산소 투과도 측정기를 이용한 열처리 온도에 따른 PI/AHB-GS 필름의 O₂TR 측정 결과를 Table 3에 보였다. 먼저, 250 °C로 열처리한 필름의 경우, AHB-GS 0 wt%인 pure PI에서 10 wt% AHB-GS로 갈수록 산소 투과도는 168에서 55 cc/m²/day의 값으로 꾸준히 감소하였다. 이는 순수한 PI에 비해 산소가 67% 차단된 수치이다. 이렇게 투과도가 감소하게 된 것은 고분자 매트릭스 내에 큰 종횡 비를 가지는 AHB-GS가 삽입되어 산소의 확산 경로를 증가시켰기 때문이다. 350 °C까지 열처리한 PI/AHB-GS 필름 역시 동일한 경향을 보인다. 특히, 이 경우에는 AHB-GS를 7 wt% 넣었을 때 산소의 투과도가 122에서 10⁻² cc/m²/day 이하까지 감소되었다. 그러나 AHB-GS를 10 wt% 넣은 경우 투과도가 33 cc/m²/day로 오히려 증가했는데 이는 AHB-GS를 임계 농도 이상에서 AHB-GS 입자가 서로 뭉쳐서 복합체 필름에 핀 홀(pin hole)이 생겨 차단성이 반대로 감소한 것으로 보인다. 250 및 350 °C의 두 가지 경우에서, 열처리한 결과의 산소 투과도에 대한 값을 비교해 보면 350 °C로 열처리한 필름이 전체적으로 산소에 대한 차단성이 좋음을 볼 수 있다. 이것은 PI/AHB-GS 필름을 더 높은 온도로 열처리할 경우, 이미 앞에서 서술한 바와 같이 AHB-GS를 합성할 때 존재하였던 미반응한 에폭시기나 -OH, -COOH 그룹들이 보다 높은 온도에서 제거되어 차단성이 높아진 결과로 보인다.

전기 전도도. 카본 블랙, 탄소 나노튜브 및 expanded graphite와 같은 탄소 충전제들처럼 순수한 GS 역시 전자 이동이 용이하기 때문에 높은 전기 전도도를 가진다. 하지만, 작용기화 그래핀인 AHB-GS의 경우에는 유기화 처리된 작용기로 인해 복합체를 제조할 때 PI에는 잘 분산되는 반면에, 탄소-탄소의 구조가 이중 결합인 sp²에서 단일 결합인 sp³의 구조로 변하기 때문에 전자의 이동이 원활하지 못해 AHB-GS는 순수한 그래핀에 비해 전기 전도도는 감소된다. 그러나 PI를 열 이미드화하는 과정 중 높은 온도에서 가열에 의해 생기는 그래핀 쉬트(thermally reduced graphene sheets, TRGSs)

Table 3. Gas Permeations of PI Hybrid Films with Various AHB-GS Contents

AHB-GS in PI (wt%)	Heat treatment at 250 °C			Heat treatment at 350 °C		
	Thickness	O ₂ TR ^a (cc/m ² /day)	P _c /P _p ^b	Thickness	O ₂ TR ^a (cc/m ² /day)	P _c /P _p ^b
0 (pure PI)	63	168	1.00	62	122	1.00
1	73	159	0.95	65	105	0.86
3	60	142	0.85	70	89	0.73
5	70	103	0.61	64	13	0.11
7	73	88	0.52	63	<10 ⁻²	0
10	69	55	0.33	70	33	0.27

^aOxygen transmission rate. ^bComposite permeability/polymer permeability (i.e., relative permeability rate).

Table 4. Electro-conductivities of PI Hybrid Films with Various AHB-GS Contents

AHB-GS in PI (wt%)	Heat treatment at 250 °C		Heat treatment at 350 °C	
	Thickness (μm)	Elec. cond. ^a (S/cm)	Thickness (μm)	Elec. cond. (S/cm)
0 (pure PI)	62	1.0×10^{-10}	62	1.0×10^{-10}
1	63	1.0×10^{-10}	65	1.0×10^{-10}
3	65	2.7×10^{-5}	67	5.4×10^{-4}
5	71	4.9×10^{-4}	69	1.0×10^{-2}
7	65	5.2×10^{-3}	68	4.6×10^{-2}
10	70	2.8×10^{-2}	67	7.0×10^{-2}

^aElectro-conductivity.

는 AHB-GS에 일부 존재하는 에폭시기나 -OH, -COOH기들은 물론이고 알킬 기의 일부가 제거되어 나뉘대로 큰 표면적 (700~1500 m²/g)과 높은 표면 극성 및 높은 전기 전도도를 가지기 때문에 이를 이용한다면, 전기적 특성이 향상된 PI 나노복합체를 제조할 수 있다.^{19,38,39} TRGS는 열 분해 시에 일어나는 평면 구조의 변형으로 인해 그래핀 쉬트가 뭉치는 것을 막아주고 아울러 전자의 이동도 증가시켜준다. 실제로 전기 전도도와 관련된 연구에 의하면, 단일 그래핀 쉬트의 경우에는 6000 S/cm이었지만, TRGS를 이용한 복합체 필름의 경우에는 10에서 20 S/cm 사이의 값을 나타낸다고 보고하였다.⁴⁰

Table 4에서는 다양한 함량의 AHB-GS에 따른 PI 나노복합체 필름의 전기 전도도를 보였다. 먼저, 250 °C까지 열처리한 PI/AHB-GS의 경우 AHB-GS를 1에서 10 wt%까지 증가하면 전기 전도도는 1×10^{-10} 에서 2.8×10^{-2} S/cm로 증가하였다. 이 결과는 유기화 처리가 되지 못해 일부 존재하는 이중결합의 존재와 그래핀 쉬트의 높은 종횡비 때문이라고 할 수 있으며, 또한 이미 앞에서 설명하였듯이 PI의 이미드화 과정에서 일어난 TRG의 생성에 기인한다. 마찬가지로 350 °C까지 열처리한 PI/AHB-GS 역시 AHB-GS를 10 wt%의 경우에는 전도도가 7.0×10^{-2} S/cm까지 증가하였으며, 대체로 350 °C로 열처리한 필름이 250 °C로 열처리한 것보다 더 높은 수치를 보이는 것은 이미 설명한 바와 같이 높은 온도에서의 열처리를 통해 더 많은 TRG가 만들어지는 결과로 설명될 수 있다.

결론

흑연을 출발물질로 사용하여 GO를 만들고 유기화 처리된 작용기화 AHB-GS를 합성하였다. 합성한 AHB-GS의 합성여부와 구조를 NMR과 FTIR, AFM, FE-SEM으로 확인하였다. 합성된 AHB-GS를 PI에 적용시켜 최종으로 PI/AHB-GS 나노복합체 필름을 제조하였다. PAA에서 열 이미드화 반응

을 이용하여 250 및 350 °C로 열처리하여 AHB-GS 함량이 0-10 wt%에 대해 얻은 다양한 PI/AHB-GS 나노복합체 필름의 모폴로지, 열적특성, 산소투과도, 그리고 전기 전도도를 측정하였고 열처리 온도에 따른 결과도 서로 비교하였다.

열처리 온도에 따른 결과로 보았을 때 전체적으로는, PI/AHB-GS 필름을 350 °C로 열처리해서 만든 경우가 250 °C로 열처리한 경우보다 모든 물성에서 더 뛰어난 특성을 보였다. 이것은 더 높은 온도에서 열처리를 함으로써 AHB-GS에 남아있는 미반응한 에폭시기나 -OH, -COOH 그룹들이 제거된 결과로 보여진다. 또한 350 °C까지 열처리한 경우 AHB-GS를 7 wt% 넣었을 때 산소투과도가 10⁻² cc/m²/day 이하로 감소되어 차단성이 가장 향상되었음을 확인하였다. 전기 전도도는 두 가지 열처리 조건에서 모두 AHB-GS를 10 wt%까지 넣을 경우 더욱 향상되는 것을 알 수 있었다. 결과적으로 합성한 AHB-GS를 사용한 PI 나노복합체 필름을 제조하였을 때, 열적 특성은 다소 감소하였지만 산소 차단성 및 전기 전도도는 증가하는 것을 확인하였다.

참고 문헌

1. H.-W. Wang, R.-X. Dong, H.-C. Chu, K.-C. Chang, and W.-C. Lee, *Mater. Chem. Phys.*, **94**, 42 (2005).
2. X. L. Wang, Y. F. Li, C. L. Gong, T. Ma, and F. C. Yang, *J. Fluor. Chem.*, **129**, 56 (2008).
3. Z. Ge, L. Fan, and S. Yang, *Eur. Polym. J.*, **44**, 1252 (2008).
4. E. Y. Lee, T. S. Hwang, and J. D. Nam, *Polymer(Korea)*, **36**, 448 (2012).
5. U. K. Min and J.-H. Chang, *Polymer(Korea)*, **34**, 495 (2010).
6. M. Hasegawa, M. Horiuchi, and Y. Wada, *High Perform. Polym.*, **19**, 175 (2007).
7. J.-G. Liu, X.-J. Zhao, H.-S. Li, Fan, and S.-Y. Yang, *High Perform. Polym.*, **18**, 851 (2006).
8. C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, *Science*, **321**, 385 (2008).
9. K. S. Novoselov, *Science*, **306**, 666 (2004).
10. M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, and R. S. Ruoff, *Nano Lett.*, **8**, 3498 (2008).
11. S. Stankovich, D. A. Kidin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Nature*, **442**, 292 (2006).
12. Y. Zhang, J. W. Tan, K. L. Stormer, and P. Kim, *Nature*, **438**, 201 (2005).
13. B. Dittrich, K.-A. Wartig, D. Hofmann, R. Mulhaupt, and B. Schartel, *Polym. Adv. Technol.*, **24**, 916 (2013).
14. M. Kumar, J. S. Chung, B.-S. Kong, E. J. Kim, and S. H. Hur, *Mater. Lett.*, **106**, 319 (2013).
15. A. K. Geim, *Science*, **324**, 1530 (2009).
16. M. Losurdo, M. M. Giangregorio, P. Capezzuto, and G. Bruno, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 20836 (2011).
17. A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. S. V. Bulovic, M. S.

- Dresselhaus, and J. Kong, *Nano Lett.*, **9**, 30 (2009).
18. A. Mattausch and O. Pankratov, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **245**, 1425 (2008).
 19. H. C. Schniepp, J.-L. Li, M. J. Mcallister, H. Sai, M. H. Alonso, D. H. Adamson, R. K. Prud'homme, R. Car, D. A. Saville, and I. A. Aksay, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 8535 (2006).
 20. 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).
 21. G. Srinivas, Y. Zhu, R. Piner, N. Skipper, M. Ellerby, and R. Ruoff, *Carbon*, **48**, 630 (2010).
 22. J. R. Potts, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, *Polymer*, **52**, 5 (2011).
 23. A. V. Raghu, Y. R. Lee, and H. M. Jeong, *Macromol. Chem. Phys.*, **209**, 2487 (2008).
 24. C. Gao, C. D. Vo, Y. Z. Jin, W. Li, and S. P. Armes, *Macromolecules*, **38**, 8634 (2005).
 25. D. Cai and M. Song, *J. Mater. Chem.*, **20**, 7906 (2010).
 26. O.-K. Park, J.-Y. Hwang, M. J. Goh, J. H. Lee, B.-C. Ku, and N.-H. You, *Macromolecules*, **46**, 3505 (2013).
 27. D. Y. Cai and M. Song, *J. Mater. Chem.*, **20**, 7906 (2010).
 28. W. Hummers and R. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339 (1958).
 29. D. L. Pavia, G. M. Lampman, and G. S. Kriz, *Introduction to spectroscopy*, Hartcourt, Washington, 2001.
 30. C. Heo and J.-H. Chang, *Solid State Sci.*, **24**, 6 (2013).
 31. D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 229 (2010).
 32. M. J. McAllister, J. L. Lim D. H. Adamson, H. C. Schniepp, A. A. Abdala, J. Liu, M. H. Alonso, D. L. Milius, R. Car, R. K. Prud'homme, and I. A. Aksay, *Chem. Mater.*, **19**, 4396 (2007).
 33. 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).
 34. S. Y. Yang, C. E. Park, and M. S. Jung, *Polymer*, **44**, 3243 (2003).
 35. C. Heo and J.-H. Chang, *Polymer(Korea)*, **37**, 218 (2013).
 36. D. Jarus, A. Hiltner, and E. Baer, *Polymer*, **43**, 2401 (2002).
 37. S. Matsu, H. Sato, and T. Nakagawa, *J. Memb. Sci.*, **141**, 31 (1998).
 38. M.-C. Hsiao, S.-H. Liao, M.-Y. Yen, P.-I. Liu, N.-W. Pu, C.-A. Wang, and C. M. Ma, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 3092 (2010).
 39. Z. Wei, D. Wang, W. S. Kim, Y. Ju, M. K. Yakes, A. F. Laracuent, Z. Dai, S. R. Marder, C. Berger, W. P. King, W. A. de Heer, P. E. Sheehan, and E. Riedo, *Science*, **328**, 1373 (2010).
 40. H. S. Kang, A. Kulkarni, S. S. Stankovich, R. S. Ruoff, and S. H. Baik, *Carbon*, **47**, 1520 (2009).