

폴리프로필렌으로 그래프트된 그래핀 옥사이드 제조 및 특성 분석

이종희 · 오창호 · 임정혁[†] · 김경민[†]

한국교통대학교 나노화학소재공학과

(2014년 9월 25일 접수, 2014년 11월 21일 수정, 2014년 11월 28일 채택)

Synthesis and Characterization of Polypropylene-grafted Graphene Oxide via “Grafting-to” Method

Jong-Hee Lee, Chang-Ho Oh, Jung-Hyurk Lim[†], and Kyung-Min Kim[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Korea National University of Transportation, Chungbuk 380-702, Korea

(Received September 25, 2014; Revised November 21, 2014; Accepted November 28, 2014)

초록: 폴리프로필렌(PP)으로 그래프트된 그래핀 옥사이드(PP-grafted GO)는 2-bromoisobutyryl 그룹을 가진 GO (GO-Br)와 하이드록시 그룹을 가진 PP(PP-OH)와의 “grafting-to” 화학반응을 통하여 제조하였다. GO-Br은 GO와 2-bromoisobutyryl bromide를 염기촉매 하에서 반응시켜 얻을 수 있었고, PP-OH는 maleic anhydride가 그래프트된 PP(PP-MAH)와 ethanolamine과 반응하여 제조하였다. 제조된 PP-grafted GO는 PP-OH에 비하여 녹는점이 높은 온도로 이동하였고, 열적 안정성은 GO와 PP-OH에 비하여 우수한 것을 확인하였다. 이러한 결과는 그래프트된 PP 고분자가 GO의 열적 안정성을 향상시키는 것으로 판단된다. 또한 PP-grafted GO의 표면은 GO-Br에 비하여 거칠기가 증가되는 것을 확인하여 PP가 GO 표면에 화학적으로 결합한 것을 알 수 있었다. 제조된 PP-grafted GO의 분석은 FTIR, Raman, DSC, TGA, SEM과 같은 다양한 분석장비를 이용하여 수행하였다.

Abstract: PP-grafted GO was prepared by the reaction of graphene oxide (GO) containing 2-bromoisobutyryl groups and polypropylene (PP) having hydroxyl groups (PP-OH) via a “grafting-to” method. GO-Br was synthesized by the reaction of GO and 2-bromoisobutyryl bromide under a basic condition. PP-MAH was reacted with ethanolamine to produce PP-OH. The melting temperature of PP-grafted GO was shifted to the higher temperature than that of PP-OH. Also, the thermal stability of PP-grafted GO was increased as compared to PP-OH and GO. These results demonstrated that the grafted coating polymer PP was effective for enhancing the thermal stability of GO. The higher surface roughness of PP-grafted GO was resulted from the chemical attachment of PP on the surface of GO. The characterization of PP-grafted GO was conducted from Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), and scanning electron microscope (SEM).

Keywords: PP-grafted GO, surface roughness, grafting-to, thermal stability, melting temperature.

서 론

육각형 형태로 탄소가 연결되어 있는 2차원적인 쉬트구조의 그래핀은 뛰어난 전기적, 화학적, 기계적 성질을 가지고 있어 다양한 응용분야인 트랜지스터, 슈퍼커패시터, 리튬이온 전지, 고성능 복합재료 등에 적용가능성이 매우 높다.¹⁻⁴ 특히 그래핀과 고분자를 이용한 하이브리드화, 즉 나노 복합재료에 대한 연구는 유기고분자의 열적, 기계적 성질 및 전기 전도도의 비약적 향상에 목표를 두고 활발하게 진행되고 있다.^{5,6}

유기-무기 복합재료의 제조에 있어서 가장 중요한 이슈는 두

가지 서로 다른 성질의 유기 고분자와 무기물(실리카 또는 점토)을 균일하게 분자단위로 분산시켜 각각의 물질에서는 결코 나타날 수 없는 우수한 성질을 갖는 나노 복합재료를 제조하는 것이다. 이를 위하여 유기고분자와 무기물간에 다양한 화학적, 물리적 결합을 이용하여 상분리 없이 균일하게 분산된 나노 복합재료를 만들 수 있다.⁷⁻⁹ 이와 마찬가지로 그래핀과 고분자를 이용한 복합재료의 제조에 있어서도 그래핀을 고분자와 잘 혼합하기 위하여 그래핀의 분산성 및 고분자와의 계면상호작용(interfacial interaction)을 향상시키는 것이 중요하다. 따라서 그래핀의 표면을 다양한 유기 관능기 및 고분자를 도입하여 유기용매에 분산성이 우수하고 고분자와의 상용성도 높여 우수한 물성을 가지는 복합재료를 제조할 수 있다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jhlim@ut.ac.kr, kmkim@ut.ac.kr

본 연구자는 탄소나노튜브 및 그래핀을 이용하여 유기고분자와 다양한 물리적, 화학적 결합을 이용하여 나노 복합재료를 제조하였다.¹⁰⁻¹⁴ 예를 들어 탄소나노튜브의 표면에 ATRP가 가능한 개시제 그룹을 도입하여 고분자를 중합하여 고분자로 표면이 개질된 탄소나노튜브를 제조한 후, 이를 이용한 복합재료를 제조하였고, 그래핀 표면 또는 탄소나노튜브 표면에서 단량체가 *in-situ* 중합을 통하여 친수성 고분자로 그래핀 표면 또는 탄소나노튜브 표면을 개질한 후 금속 나노입자와의 복합재료를 제조하였다. 또한 탄소나노튜브에 유기관능기 도입 후 “grafting-to” 화학반응을 통하여 폴리프로필렌(PP)을 도입하여 PP로 치환된 탄소나노튜브를 합성한 후 이를 이용하여 복합재료를 제조하였다. 위에서 제조된 복합재료들의 물성은 고분자에 비하여 비약적으로 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

본 연구에서는 그래핀과 무극성 고분자와의 상용성 향상을 위하여 PP로 그래프트된 그래핀 옥사이드(PP-grafted GO)를 제조하여 구조 및 열적 특성, 모폴로지를 분석하였다. 지금까지는 다양한 극성 고분자 및 폴리스티렌(PS)과 같은 범용 고분자로 개질된 그래핀의 경우에는 많은 연구 결과가 있으나 PP와 같은 무극성 고분자로 치환된 그래핀의 경우에는 그 예가 극히 적다. 또한 PP는 값이 싸고 가공성과 유전성질(dielectric property)이 우수하여 산업계에서는 다른 고분자에 비하여 많이 사용되는 고분자로 알려져 있다. 따라서 그래핀을 PP 매트릭스에 균일하고 안정하게 분산시키면 PP의 유전상수가 증가하여 높은 에너지 밀도를 가진 커패시터에 응용할 수 있는 재료로 사용될 수 있다. 그러나 지금까지의 많은 연구는 탄소나노튜브와 PP와의 블렌딩과 마찬가지로 분산이 어려운 그래핀, 즉 표면개질이 안된 그래핀과 용매에 잘 녹지 않는 PP를 melt blending시켜 물성이 떨어지는 실험결과가 많았다. 본 연구에서와 같이 무극성 고분자인 PP로 그래핀 표면의 개질은 무극성 고분자와의 상용성을 향상시킬 뿐 아니라 기존의 melt blending 대신에 solution 상태에서 고분자와의 하이브리드화를 가능하게 해준다. 제조된 PP-grafted GO는 infrared spectroscopy(FTIR)와 Raman spectroscopy를 통하여 그래핀 표면이 PP로 그래프트된 것을 확인하였고, differential scanning calorimetry(DSC)와 thermogravimetric analysis(TGA)를 통하여 녹는점이 PP-OH보다 높은 온도로 이동하였고, 열적 안정성은 GO와 PP-OH에 비하여 우수한 것을 확인하였다. 또한 PP-grafted GO의 표면 거칠기가 증가되는 것을 scanning electron microscope(SEM)을 통하여 확인하여 PP가 GO 표면에 화학적으로 결합한 것을 알 수 있었다.

실 험

재료. Graphene oxide(GO)는 Bay carbon사의 정제된 그래

파이트를 Hummers방법을 이용하여 합성하였다.¹⁵ PP-MAH(maleic anhydride: 8-10 wt%, average M_n :3900, average M_w :9100)는 Aldrich사에서 구입하여 PP-OH를 합성하였다. Triethylamine은 CaH₂하에서 증류하여 사용하였고, 2-bromoisobutyryl bromide와 ethanolamine은 Aldrich사에서 구입하여 정제 없이 사용하였다. 그 밖에 사용한 시약 및 유기용매는 특별한 정제 없이 HPLC급 용매를 사용하였다.

분석. 합성된 물질들의 구조는 FTIR(Nicolet IR 200, THERMO)을 사용하여 분석하였고, PP-grafted GO의 확인은 Raman(NRS-3200, JASCO)을 이용하여 측정하였다. 합성된 PP-grafted GO의 녹는점 및 열적 안정성은 DSC(DSC 2010, TA Instruments)와 TGA(TGA S-1000, SCINCO)를 사용하여 질소기류 하에서 각각 측정하였고, 모폴로지는 SEM(JSM-6700/LV, JEOL) 분석을 통하여 확인하였다.

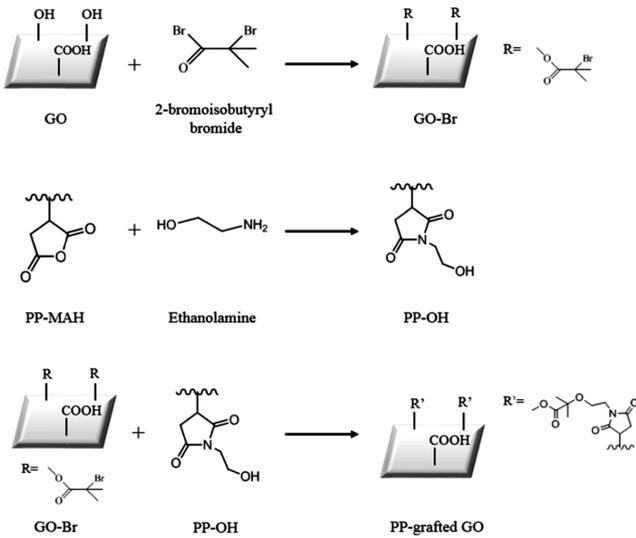
2-Bromoisobutyryl 그룹을 가진 GO의 합성(GO-Br). 2-Bromoisobutyryl 그룹을 가진 GO의 제조는 이전에 보고된 문헌방법을 참고하였다.¹⁶ DMF(30 mL) 내에서 GO(1.0 g)를 상온에서 1-2시간 동안 sonication한 후 triethylamine(20 mL)과 2-bromoisobutyryl bromide(30 mL)를 넣고 ice-bath에서 24시간 동안 교반하여 반응시킨다. 얻어진 생성물을 클로로포름과 물을 이용하여 세척하며 걸러준 후 24시간 동안 진공오븐에서 건조하여 GO-Br을 제조하였다.

Hydroxyl 그룹을 가진 Polypropylene의 합성(PP-OH). PP-MAH(75 g)를 o-xylene(700 mL)에 넣고 기계적 교반기를 이용하여 120 °C에서 3시간 동안 질소기류 하에서 교반시킨 후 ethanolamine(200 mL)을 넣고 6시간 동안 반응시킨다. 그 후 반응용액을 acetone(2 L)에 넣어서 침전물을 얻은 후 진공오븐에서 80 °C로 10시간 건조시켜 흰색의 PP-OH를 얻을 수 있었다.

폴리프로필렌(PP)으로 그래프트된 GO의 합성(PP-grafted GO). GO-Br(0.5 g)을 톨루엔(150 mL)에 넣고 3시간 동안 sonication을 하여 분산시킨 후 PP-OH(5.0 g)과 triethylamine(8.1 mL)을 넣은 후 2시간 동안 상온에서 교반하여 반응시킨 후 온도를 120 °C로 올려 3일 동안 질소기류 하에서 계속 반응시킨다. 얻어진 생성물을 뜨거운 톨루엔으로 세척하며 걸러준 후 진공오븐에서 하루 동안 건조시켜 PP-grafted GO를 합성할 수 있었다.

결과 및 토론

PP-grafted GO의 합성방법은 Scheme 1에 나타내었다. GO와 2-bromoisobutyryl bromide를 아민 촉매 하에서 반응하여 GO-Br을 얻었고, PP-OH는 PP-MAH와 ethanolamine과 반응하여 합성하였다. 위에서 얻어진 GO-Br과 PP-OH를 아민 촉매 하에서 “grafting-to” 화학반응을 이용하여 GO 표면이 PP 고분자로 그래프트된 새로운 PP-grafted GO를 합성할 수 있



Scheme 1. Schematic synthesis of PP-grafted GO.

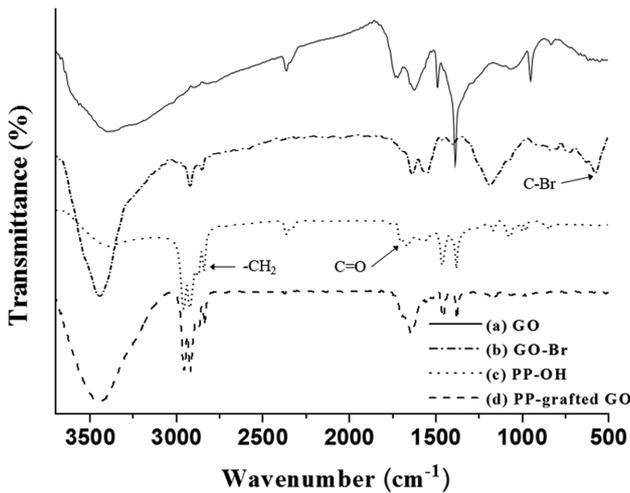


Figure 1. FTIR spectra of (a) GO; (b) GO-Br; (c) PP-OH; (d) PP-grafted GO.

었다. 합성된 PP-grafted GO의 구조는 Figure 1의 FTIR 분석을 통하여 확인하였다. GO에서는 산소를 포함하는 그룹의 특징적인 피크, 즉 O-H (3400 cm^{-1}), C=O (1710 cm^{-1}), C-O (1045 cm^{-1})가 나타났다. GO-Br의 경우에는 특징적인 C-Br 피크가 580 cm^{-1} 에서 확인되었다. PP-grafted GO에서는 C-Br 피크가 사라지고 PP-OH의 backbone으로부터 나타나는 피크 ($2950\text{--}2750\text{ cm}^{-1}$)와 1700 cm^{-1} 부근의 C=O 피크를 확인할 수 있었다. 위와 같은 결과로부터 화학적 공유결합 그래프팅 방법을 통하여 GO 표면을 무극성 고분자인 PP로 성공적으로 개질한 것을 확인하였다.

또한 Figure 2의 Raman 분석을 통하여 좀 더 명확하게 GO 표면을 PP로 그래프트시킨 것을 확인하였다. GO는 2개의 특징적인 밴드, 즉 G band (1572 cm^{-1})와 D band (1351 cm^{-1})를

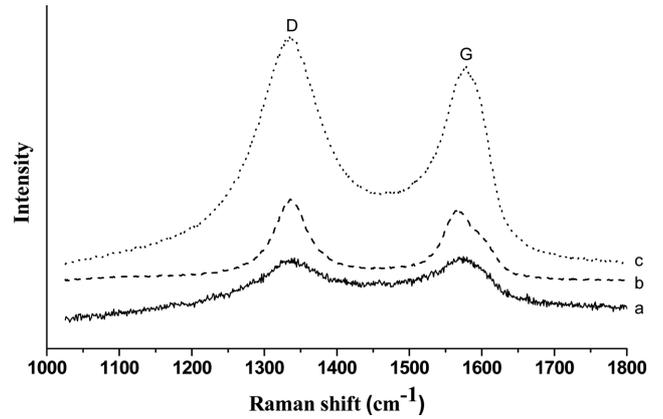


Figure 2. Raman spectra of (a) GO; (b) GO-Br; (c) PP-grafted GO.

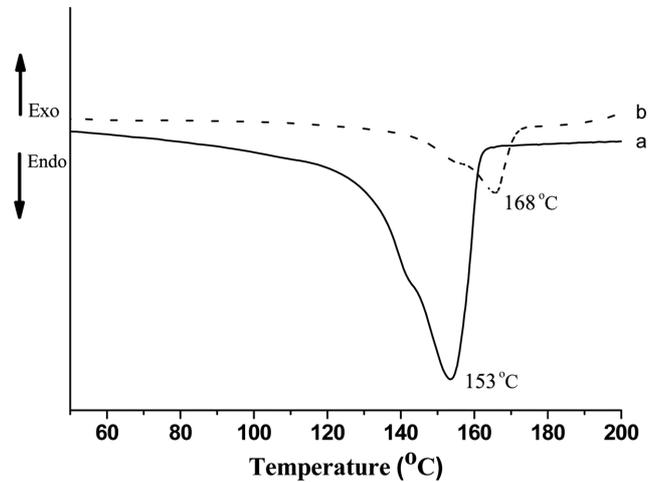


Figure 3. DSC curves of (a) PP-OH; (b) PP-grafted GO.

나타낸다. G band는 sp^2 탄소원자의 평면 내 결합 신축 운동 (in-plane bond-stretching motion)으로부터 야기되는 피크이고, D band는 sp^3 탄소원자의 무질서(disorder)로 인하여 발생하는 결함사이트(defect sites)로 야기되는 피크이다. PP-grafted GO의 경우에 GO와 GO-Br에 비하여 D band의 위치 변화는 거의 없었으나 G band는 오른쪽으로 blue shift된 것을 확인할 수 있었다. 이러한 G band의 이동은 PP가 화학적 공유결합으로 GO 표면에 그래프트된 것을 의미한다.¹⁷ 또한 $I(D)/I(G)$ 의 값, 즉 D band와 G band의 intensity ratio 수치가 GO (0.92), GO-Br (1.03), PP-grafted GO (1.15)로 증가하는 것은 GO 표면이 PP로 치환되면서 sp^2 탄소원자들이 sp^3 탄소원자들로 바뀌면서 나타나는 결과로 성공적으로 GO 표면이 PP로 개질된 것을 Raman 분석을 통하여 확인할 수 있었다.¹⁸

Figure 3에서는 DSC 분석을 통하여 PP-OH와 PP-grafted GO의 녹는점을 측정하였다. PP-OH의 녹는점은 $153\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 나타났으나 PP-grafted GO에서는 녹는점이 $168\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 관찰되었다. 이렇게 PP의 녹는점이 증가한 이유는 PP가 GO 표

면에 도입되어 그래프트되면서 GO가 충전제 역할을 한 것으로 판단된다. 또한 두 피크 사이에서 엔탈피(흡열량)의 차이가 많이 나는 이유는 그래프트되지 않은 순수한 PP의 경우에는 PP 결정성을 제거하여 amorphous하게 만드는데 많은 양의 에너지가 필요한 반면에 GO 표면에 붙어 있는 PP의 경우에는 양적으로도 적을 뿐만 아니라 결정도도 순수한 PP 보다는 GO 때문에 억제되어 있어 적은 양의 에너지가 필요한 것으로 판단된다.

Figure 4에서는 PP-grafted GO의 열적 안정성을 측정된 TGA curve를 나타낸 것으로 GO에서는 처음으로 100 °C 근처에서 열 분해가 일어나기 시작하는데 이러한 원인은 π 적층 구조의 GO에 물리적으로 결합되어 있는 물 분자의 증발에 기인한다.¹⁹ 그리고 160 °C 정도에서 250 °C 정도 사이의 분해는 산소를 포함하는 그룹의 분해로 인한 것이다. PP-OH의 경우에는 600 °C에서 완전히 열분해가 일어난 반면에 GO와 PP-grafted GO에서는 각각 46%와 5% 정도의 잔류량을 보여 이렇게 남아 있는 잔류량으로 계산하면 GO 표면에 그래프트되어 도입된 PP의 함량은 대략 41% 정도인 것을 알 수 있었다.

Table 1에서는 GO, PP-OH, PP-grafted GO의 weight loss에 따른 분해온도를 나타낸 것이다. Weight loss에 따른 분해온도는 PP-grafted GO가 가장 높은 것으로 나타났고, TGA의 그래프에서 나타난 것과 같이 PP-OH 보다 PP-grafted GO 그래프가 오른쪽으로 이동되어 열적 안정성이 우수한 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 PP-grafted GO에서 GO 표면에 그래프트된 PP로 인하여 GO의 열적 안정성이 향상되

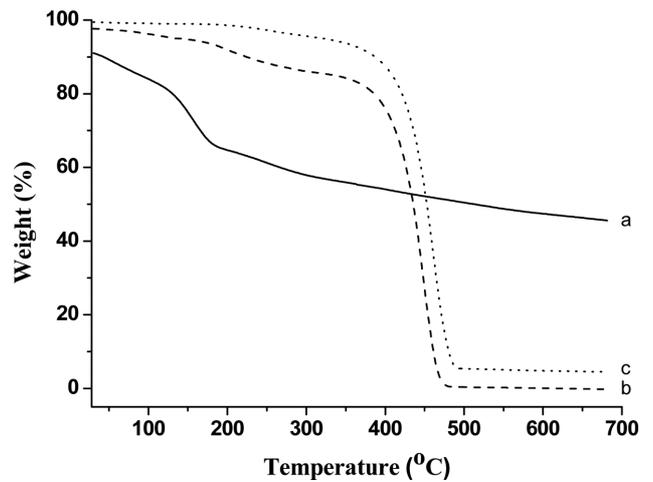


Figure 4. TGA thermograms of (a) GO; (b) PP-OH; (c) PP-grafted GO.

Table 1. Decomposition Temperature at Different Weight Loss

	10%	20%	30%	40%
Go	43	130	166	266
PP-OH	224	386	412	426
PP-grafted GO	384	412	436	445

는 것으로 판단된다. 즉, PP-grafted GO의 열적 안정성은 GO 표면에 개질된 PP 고분자로 인하여 GO와 PP-OH에 비하여 향상되었다.

Figure 5에서는 GO, GO-Br, PP-OH, PP-grafted GO의

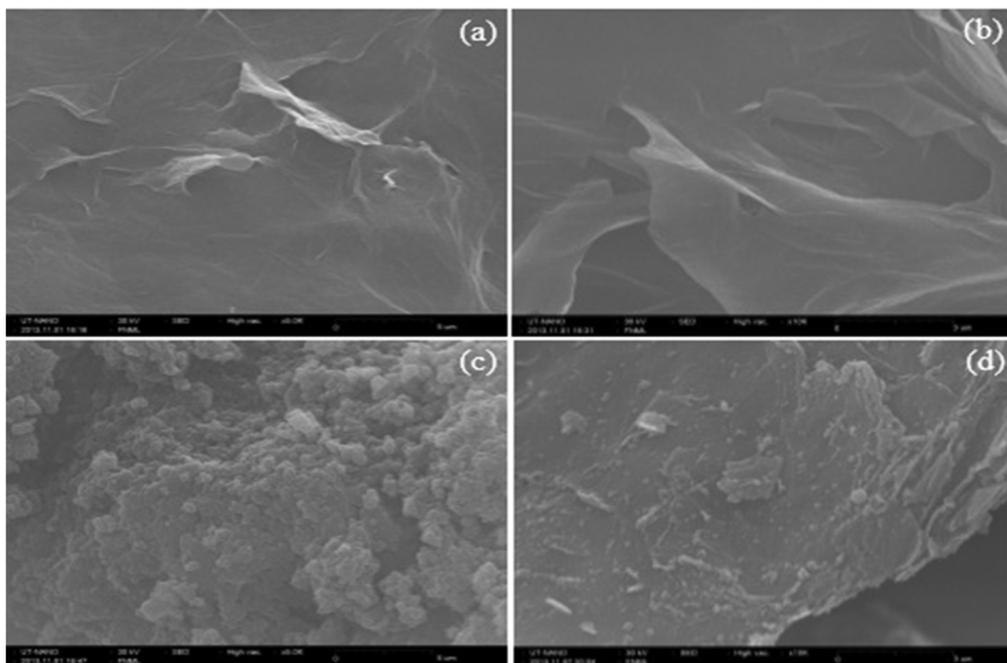


Figure 5. FE-SEM images of (a) GO; (b) GO-Br; (c) PP-OH; (d) PP-grafted GO.

SEM 분석을 통하여 표면을 측정한 사진이다. GO와 GO-Br의 경우에는 어떤 특별한 차이점을 SEM 사진에서는 관찰하기 힘들었다. PP-OH에서는 고분자 입자로 된 구 형태의 모폴로지를 확인할 수 있었다. 이러한 PP를 GO 표면에 그래프트시킨 결과 PP-grafted GO의 표면은 PP 고분자로 덮여있고 표면의 거칠기도 증가한 것을 사진에서 확인할 수 있다. 이러한 결과로부터 GO 표면은 화학적 결합을 통하여 PP 고분자가 성공적으로 그래프트되어 결합되어 있다는 것을 알 수 있었다.

결 론

무극성 고분자인 PP를 화학적 결합인 공유결합을 통하여 성공적으로 GO 표면에 도입하여 PP가 그래프트된 새로운 PP-grafted GO를 합성하였다. 합성된 PP-grafted GO의 구조, 모폴로지 및 열적특성은 FTIR, Raman, SEM, DSC, TGA를 이용하여 정밀하게 분석하였다. “Grafting-to” 방법으로 GO 표면에 도입된 PP로 인하여 GO의 열적 안정성이 매우 높아졌으며, PP 고분자 자체의 열적 안정성보다도 PP-grafted GO가 우수한 열적 안정성을 나타내었다. 또한 PP-grafted GO의 녹는점이 PP-OH에 비하여 높은 온도로 이동한 현상으로 볼 때 GO가 충전제 역할을 한 것으로 판단된다. 또한 PP-grafted GO의 표면을 분석한 결과 구형태의 PP 입자가 GO 표면을 덮고 있는 것을 확인하여 성공적으로 PP가 GO에 그래프트된 것을 알 수 있었다. 이러한 PP 고분자를 GO 표면에 도입한 연구는 앞으로 다양한 무극성 고분자의 GO 표면도입 및 용액상태에서 무극성 고분자와의 하이브리드화를 가능하게 할 수 있는 매우 흥미로운 연구라 할 수 있다.

감사의 글: 본 연구는 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업과 기본연구지원사업(2012R1A1A2042629)의 지원을 받아 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Y. Lee, S. Bae, H. Jang, S. Jang, S. E. Zhu, S. H. Kim, Y. I. Song, B. H. Hong, and J. H. Ahn, *Nano Lett.*, **10**, 490 (2010).
2. Q. Wu, Y. X. Xu, Z. Y. Yao, A. R. Liu, and G. Q. Shi, *ACS Nano*, **4**, 1963 (2010).
3. H. L. Wang, L. F. Cui, Y. A. Yang, H. S. Casalongue, J. T. Robinson, Y. Y. Liang, Y. Cui, and H. J. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 13978 (2010).
4. H. Kim, A. A. Abdala, and C. W. Macosko, *Macromolecules*, **43**, 6515 (2010).
5. T. Kuila, P. Khanra, A. K. Mishra, N. H. Kim, and J. H. Lee, *Polym Test.*, **31**, 282 (2012).
6. Z. Liu, J. Liu, L. Cui, R. Wang, X. Luo, C. J. Barrow, and W. Yang, *Carbon*, **51**, 148 (2013).
7. K. M. Kim and Y. Chujo, *J. Mater. Chem.*, **13**, 1384 (2003).
8. K. M. Kim and Y. Chujo, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **39**, 4035 (2001).
9. S. Luecke and K. Stoppek-Langner, *Appl. Surf. Sci.*, **144**, 713 (1999).
10. J. H. Jeon, J. H. Lim, and K. M. Kim, *Polymer*, **50**, 4488 (2009).
11. J. H. Lim, Y. W. Ko, K. Y. Kim, and K. M. Kim, *Polymer(Korea)*, **36**, 656 (2012).
12. J. H. Jeon, S. H. Lee, J. H. Lim, and K. M. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **124**, 3064 (2012).
13. S. H. Lee, J. H. Lim, and K. M. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **124**, 3792 (2012).
14. J. H. Lee, J. H. Nam, J. H. Lim, S. C. Moon, K. Y. Kim, and K. M. Kim, *Compos. Interfaces*, **9**, 583 (2013).
15. D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu, and J. M. Tour, *ACS Nano*, **4**, 4806 (2010).
16. S. H. Lee, D. R. dreyer, J. H. An, A. Velamakanni, R. D. Piner, S. J. Park, Y. Zhu, S. O. Kim, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, *Macromol. Rapid Commun.*, **31**, 281 (2010).
17. D. Wang, X. Zhang, J. W. Zha, J. Zhao, Z. M. Dang, and G. H. Hu, *Polymer*, **54**, 1916 (2013).
18. N. Wu, X. She, D. Yang, X. Wu, F. Su, and Y. Chen, *J. Mater. Chem.*, **22**, 17254 (2012).
19. B. Yuan, C. Bao, L. Song, N. Hong, K. M. Liew, and Y. Hu, *Chem. Eng. J.*, **237**, 411 (2014).