

스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체/그래핀 나노복합재료의 혼화성과 물성

이기석 · 정한모[†]

울산대학교 화학과

(2016년 5월 10일 접수, 2016년 6월 4일 수정, 2016년 6월 4일 채택)

Compatibility and Physical Properties of Styrene-Isoprene-Styrene Block Copolymer/Graphene Nanocomposites

Ki Suk Lee and Han Mo Jeong[†]

Department of Chemistry, University of Ulsan, Ulsan 44610, Korea

(Received May 10, 2016; Revised June 4, 2016; Accepted June 4, 2016)

초록: 그래핀과 스티렌-이소프렌-스티렌 블록공중합체(SIS)와의 혼화성을 평가하였다. 그래핀은 이소프렌 블록보다는 스티렌 블록과의 혼화성이 좋아, 고분자 중 스티렌 블록의 함량이 많을수록 그래핀의 분산이 양호해지면서, 전기 전도성 그래핀에 의해 복합재료의 전기전도도가 효과적으로 향상되었다. 그래핀이 스티렌 블록의 영역에 우선적으로 분포함을 시차주사열량계, 그리고 동적기계적 분석기로 분석한 유리전이온도의 변화로부터 확인할 수 있었다. 그래핀의 투입으로 복합재료의 모듈러스는 크게 향상되었으나, 고분자의 이동성(mobility)이 감소하여 신도, 강인성 등은 크게 감소하였다.

Abstract: The compatibility of graphene with styrene-isoprene-styrene block copolymer (SIS) was examined. The morphology of the SIS/graphene composite observed by optical microscopy and the electrical conductivity of the composite showed that the compatibility of graphene with polystyrene (PS) block is better than that with polyisoprene (PI) block. Thermal analysis showed that the graphene is distributed preferentially at PS block domain rather than at PI block domain. The graphene enhanced the modulus of matrix polymer drastically, however, elongation at break and toughness were reduced evidently.

Keywords: graphene, styrene-isoprene-styrene block copolymer, compatibility, electrical conductivity, tensile properties.

서 론

고분자 재료에 대전방지, 전자파 차폐, 혹은 전기전도성을 부여하기 위하여 흑연, 금속 분말 등 전기전도성 필러를 섞어 복합재료를 제조한다. 하지만, 이들 필러의 크기가 마이크로 미터 혹은 그 이상인 경우, 적어도 10 wt% 이상을 투입하여야 10^4 S cm^{-1} 혹은 그 이상의 전기전도도가 발현된다. 하지만, 필러의 한 쪽 방향으로의 크기가 100 nm 이하이면서 aspect ratio가 큰 나노필러를 사용하면 상대적으로 적은 양의 필러로 효과적으로 전기전도도를 향상시킬 수 있다.^{1,2}

그래핀은 탄소원자가 sp^2 결합으로 벌집모양으로 결합한 원자 하나 두께의 판상 물질로 10^6 S cm^{-1} 의 우수한 전기전도도를 가질 뿐만 아니라, $2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 의 표면적과 1 TPa에 이르

는 모듈러스 값을 가지므로, 매트릭스 고분자의 전기전도성과 기계적 물성을 효과적으로 향상시킬 수 있는 나노필러이다.³ 흑연은 그래핀이 3.35 \AA 의 층간 간격으로 적층되어 있는 물질이므로, 흑연으로부터 각각의 그래핀 층을 물리적으로 분리할 수 있으나, 이 방법으로 대량의 그래핀을 얻는 것은 효율적이지 못하다. 그러므로 흑연에 비해 흑연을 산화시킨 산화흑연의 각 층의 분리가 상대적으로 쉽다는 점을 이용하여, 산화흑연을 매질 속에 분산한 후 각 층을 분리하고, 분리된 층을 다시 환원제로 환원하여 그래핀을 제조하는 방법을 많이 활용한다. 하지만, 이 방법은 다량의 분산 매질을 사용하여야 하고, 환원된 그래핀이 다시 적층되는 문제 등을 가지고 있다.⁴

산화흑연(GO) 분말을 열환원하여 다량의 그래핀을 효과적으로 제조할 수 있음이 알려져 있다. 즉 산화흑연 분말을 불활성 기체로 충전된 고온($1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 부근)의 로에 투입하면, 산화흑연의 각 층에 부착된 산소를 포함하는 관능기들이 탈리되면서 환원되어, 각 층이 그래핀으로 전이되면서, 탈리 시

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hmjeong@mail.ulsan.ac.kr

©2016 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

발생된 기체(주로 CO₂)들의 압력에 의해 각 그래핀 층이 분리되면서 박리된 그래핀이 얻어진다.⁵ 이 방법은 별도의 분산 매질, 별도의 환원제를 사용하지 않고 많은 양의 그래핀을 효과적으로 제조할 수 있는 장점이 있다. 이 방법으로 얻어진 그래핀은 보통 표면적이 400~1500 m² g⁻¹ 범위인, 몇 개의 그래핀이 적층된 few-layer 그래핀이 대부분을 이룬다. 그리고 이 방법으로 제조한 그래핀은 열환원된 후에도 일부 미탈리된 산소를 포함하고 있으므로, 극성의 용매 혹은 고분자에 별도의 표면 개질 없이 잘 분산되는 장점을 가진다.^{6,12}

Styrene-isoprene-styrene 블록공중합체(SIS)는 다른 스티렌계 블록 공중합체에 비해 젤 함량이 상대적으로 적고, 점착력이 좋고, 여러 가지 점착부여제와의 혼화성이 좋으므로 핫멜트 점착제에 많이 사용된다.¹³ SIS와 같은 열가소성 탄성체에 카본나노튜브, 나노크기의 은 등과 같은 전도성 입자를 분산한 나노복합재료는 전기전도성 점착제로의 용도뿐만 아니라, 유연성이 있어 쉽게 늘어날 수 있는 웨어러블 전자기기의 부품으로도 활용된다.^{14,17} 하지만, SIS/그래핀 나노복합재료의 전기적, 기계적 물성에 관한 기초자료를 제공하는 논문은 쉽게 찾을 수 없다. 따라서 본 연구에서는 스티렌 블록의 함량이 다른 여러 종류 SIS와 열적 환원 방식으로 제조한 그래핀의 혼화성을 조사하고, 전기전도성, 그리고 기계적 물성의 변화를 조사하였다.

실 험

시약. 스티렌 블록의 함량이 14 wt%인 SIS(SIS14, 200 °C/5.0 kg 조건에서 melt index: 11 g/10 min), 17 wt%인 SIS(SIS17, 200 °C/5.0 kg 조건에서 melt index: 106 g/10 min), 22 wt%인 SIS(SIS22, 200 °C/5.0 kg 조건에서 melt index: 3 g/10 min), polystyrene(PS, 200 °C/5.0 kg 조건에서 melt index: 7.5 g/10 min, 수평균분자량; 140000, 중량평균분자량; 230000), polyisoprene(PI, 97% *cis*-1,4), 그리고 테트라하이드로푸란(THF)은 Aldrich에서 구매하여 사용하였다. 그래핀의 제조에 사용한 팽창흑연(ES350 F5, 평균 입자크기: 280 μm)은 Qingdao Krompfmuehl Graphite Co., Ltd.(중국)에서 구매하여 사용하였다.

그래핀의 제조. GO는 이전 발표 논문에서와 동일하게 Brodie 방식으로 팽창흑연을 산화하여 제조하였다.⁹ GO를 원소분석한 결과 O/C 비는 0.485이었다.¹⁸ 이 GO를 1100 °C로 가열된 질소 분위기의 로에 1분간 투입하여, 산소를 포함하는 관능기들이 CO₂로 해리되면서 환원되고, 발생된 CO₂의 압력에 의해 각 층이 박리된 그래핀을 제조하였다.⁵ 그래핀의 원소 조성, 표면적, 전기전도도, XRD 분석결과, XPS 분석결과, 라만 분석 결과 등은 본 연구진의 지난 번 연구 결과에서 상세하게 보고한 바 있다.¹⁸ 그래핀을 에탄올에 분산시켜, 입도측정기(Beckman Coulter LS 13 320)로 측정된 입자크기

는 $d(0.9)=2.8 \mu\text{m}$, $d(0.5)=8.3 \mu\text{m}$, $d(0.9)=20.7 \mu\text{m}$ 이었다.

그래핀/고분자 나노복합재료의 제조. 그래핀을 300배의 THF에 분산한 후 30분간 sonication 하였다. 고분자를 8배의 THF에 녹인 후, 위의 그래핀 분산액과 섞은 후, 200 rpm의 교반기로 24 시간 혼합하였다. 추가적으로 교반하면서 대부분의 용매를 날린 후, 60 °C에서 24시간 건조하였다. 건조된 시료를 225 °C, 9.8 MPa의 압력 조건에서 압축성형하여 쉬트 형태로 만들었다.

측정. 나노복합재료에서 그래핀의 분산 정도를 평가하기 위하여 10 μm 두께의 나노복합재료를 디지털 카메라(Artcam-300MI-DS)가 부착된 광학현미경(Nikon; Eclipse LV100)으로 관찰하였다.

나노복합재료의 전기전도도는 상온에서 Picoamperometer(Keithley 237)를 사용하여, 두께 0.5 mm인 압축성형한 쉬트의 두께 방향으로의 전기전도도를 측정하였다.

열적 성질들은 시차주사열량계(differential scanning calorimeter(DSC), Q20, TA Instruments)를 사용하여 측정하였다. 시료 10 mg을 상온에서 기기에 투입하고 170 °C까지 가열하고, 다시 -20 °C까지 냉각하고, 이어서 다시 승온하면서 PS의 유리전이온도(T_g)를 측정하였다. 승온과 강온 속도는 모두 20 °C min⁻¹로 하였다.

동적기계적 물성은 동적기계적 분석기(dynamic mechanical analyzer(DMA), TA Instruments; Q80)로 압축성형한 쉬트를 사용하여 승온속도 3 °C min⁻¹로 인장모드로 측정하였다.

압축성형한 나노복합재료를 길이 20 mm, 폭 10 mm, 두께 0.3 mm 크기의 시편으로 잘라 인장시험기(OTU-2, Oriental TM Co., 한국)로 인장속도 100 mm min⁻¹로 인장물성을 측정하였다.

결과 및 토론

그래핀 분산과 전기전도도. TEM으로 관찰한 그래핀의 형상을 Figure 1에 나타내었는데, 아주 얇으면서 주름진 형상을

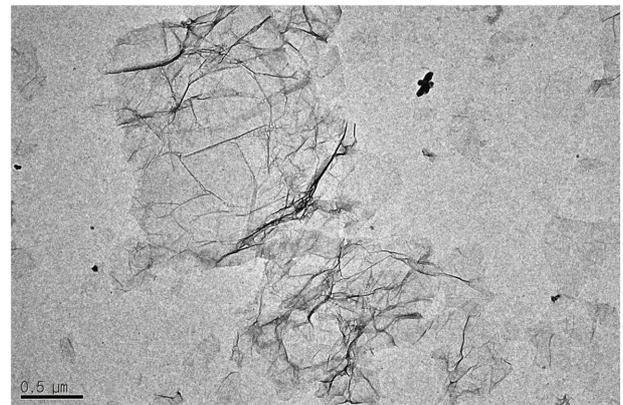


Figure 1. TEM image of graphene.

가지는, 가로 세로의 길이가 수 μm 인 쉬트임을 알 수 있다. 본 연구진의 경험에 의하면, 그래핀의 고분자 매트릭스 중에서의 분산 정도의 미세한 차이는 저배율에서 광학현미경으로 분산 전반을 관찰하는 것보다 고배율의 전자현미경으로 특정 부위를 관찰하는 것보다는 객관성이 있었다.^{2,19,20} 단일 층 그래핀은 가시광선 영역의 빛을 2.3%만 흡수하므로 투명하다. 하지만, 그래핀이 여러 층으로 쌓이거나, 응집되는 경우 투과도가 감소하게 되므로, 이러한 응집된 영역의 양, 크기, 그리고 분포의 균일성에 의해 그래핀의 분산성을 정성적으로 평가할 수 있다. Figure 2에 고분자 100 부 당 그래핀 0.5 부 (0.5 phr, parts per hundred resin)가 분산된 약 10 μm 두께의

나노복합재료 필름을 광학현미경으로 관찰한 결과를 나타내었다. Figure 2(a)를 보면, 반투명하거나 불투명한 그래핀 응집체가 PS 매트릭스 중에 미세하게 그리고 골고루 분산되어 있음을 볼 수 있다. 하지만, 매트릭스가 SIS인 경우는 이러한 반투명 혹은 불투명한 그래핀 응집체의 크기가 더 크며 양이 더 많아짐을 볼 수 있으며, 이러한 변화는 SIS 중 PI 블록의 함량이 증가할수록 더 뚜렷해짐을 볼 수 있다(Figure 2(b)~(d)). 또한 PI 단일 중합체가 매트릭스인 경우(Figure 2(e))는 그래핀이 큰 응집체를 만들면서 불균일하게 분산되어 있음을 볼 수 있다.

이러한 결과는 방향족 탄화수소 구조인 그래핀이 지환족

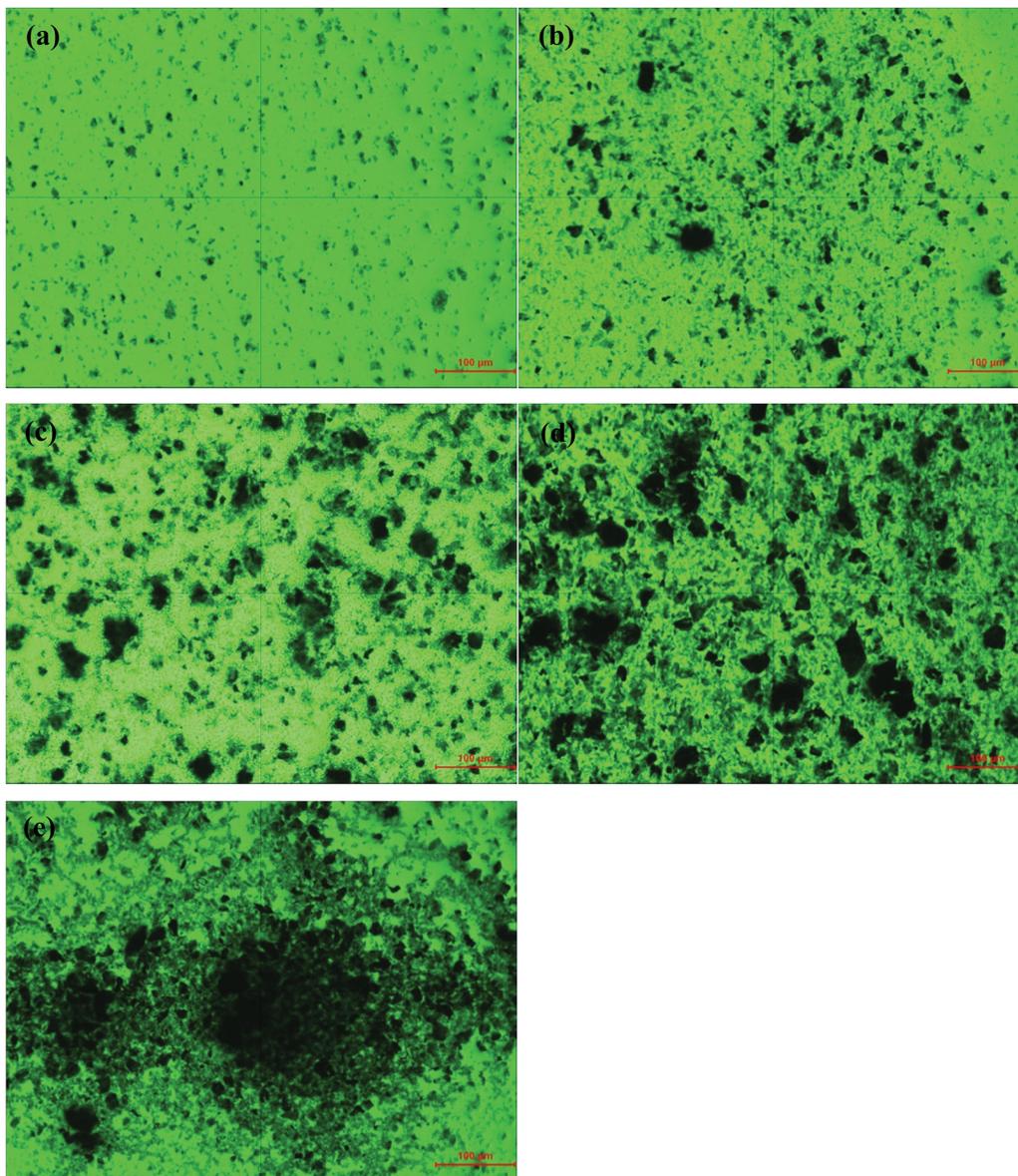


Figure 2. Optical microscopy images of graphene composites of (a) PS; (b) SIS22; (c) SIS17; (d) SIS14; (e) PI.

구조의 PI보다는 벤젠 환을 가지고 있는 PS와 더 나은 혼화성을 가짐을 보여준다. 이러한 그래핀의 PS 블록과의 친화성은 L. Peponi 등의 연구결과와도 일치한다. 즉, L. Peponi 등은 그래핀 혹은 탄소나노튜브를 SIS와 혼합하는 경우, PI 블록 영역보다는 PS 블록 영역에 탄소물질들이 우선적으로 위치함을 electrostatic force microscopy로 확인한 바 있다.^{21,22}

그래핀의 용매 속에서의 분산 정도는 용해도상수를 이용하여 예측할 수 있다.^{23,24} 고분자 매트릭스 중에서의 그래핀의 분산 역시 용해도 상수를 이용하여 예측할 수 있을 것으로 판단되나, 아직까지 본 연구진의 연구 결과 이외에는 다른 결과들이 보고된 바는 없다.¹⁰ Y. Hernandez 등은 흑연으로부터 물리적으로 분리한 그래핀의 Hildebrand 용해도 상수, δ_H , 그리고 Hansen의 세 가지 용해도 상수들, 즉 분산력의 기여에 의한 δ_D , 쌍극자 인력의 기여에 의한 δ_P , 그리고 수소결합의 기여에 의한 δ_H 가 다음과 같음을 보고한 바 있다; $\delta_H \approx 23$ (MPa)^{1/2}, $\delta_D \approx 18$ (MPa)^{1/2}, $\delta_P \approx 9.3$ (MPa)^{1/2}, $\delta_H \approx 7.7$ (MPa)^{1/2}. 본 연구에서 사용한 열환원법으로 제조한 그래핀에는 일부 잔존하는 산소가 있으므로, 위의 흑연에서 물리적 방법으로 분리한 그래핀보다 δ_D , δ_P , δ_H 등이 더 큰 값을 가질 것으로 판단되며, 고분자의 δ_D , δ_P , δ_H 등의 값들이 이들에 근접할수록 그래핀의 분산이 양호해 질 것으로 예상할 수 있다. 즉, PS의 용해도 상수 값들($\delta_D \approx 20.1$ (MPa)^{1/2}, $\delta_P \approx 17.6$ (MPa)^{1/2}, $\delta_H \approx 6.1$ (MPa)^{1/2}, $\delta_H \approx 4.1$ (MPa)^{1/2})이 PI의 용해도 값들($\delta_D \approx 18.0$ (MPa)^{1/2}, $\delta_P \approx 17.4$ (MPa)^{1/2}, $\delta_H \approx 3.1$ (MPa)^{1/2}, $\delta_H \approx 3.1$ (MPa)^{1/2})보다는 더 그래핀의 용해도 상수값들에 근접하므로,²⁵ 그래핀이 PI 중에서 보다는 PS 중에서 더 나은 분산을 보일 것으로 예측되며, 이는 본 실험의 결과(Figure 2)와 일치한다. 한편, Ruoff 교수 연구 그룹은 화학적 방법으로 GO를 환원하여 제조한 그래핀의 경우, 용매와의 혼화성에서 δ_D 와 δ_H 값이 큰 영향을 미쳐 $\delta_D + \delta_H$ 값이 13~29 범위에 있는 극성 용매인 DMF, NMP, DMSO 등에 잘 분산됨을 보고한 바 있다.²³

Figure 3에 그래핀 함량에 따른 그래핀/고분자 나노복합재료의 전기전도도의 변화를 도시하였다. 가로 축에 나타낸 그래핀의 부피%는 나노복합재료 제조에 투입한 고분자와 그래핀의 중량 값들, 그리고 이들의 밀도 값들을 이용하여 계산하였다. 즉, 그래핀, PI, SIS14, SIS17, SIS22, 그리고 PS의 밀도 값으로 2.20, 0.920, 0.936, 0.939, 0.945 g cm⁻³, 그리고 1.047 g cm⁻³을 사용하여 계산하였다. Figure 3을 보면, 매트릭스 고분자가 PS인 경우는 0.24 vol%의 그래핀이 함유된 경우, 순수한 PS에 비해 전기전도도가 약 10⁵ 배 이상 증가함을 볼 수 있으며, 이는 이 함량에서 분산된 그래핀이 서로 연결된 전기전도성 채널을 형성함을 보여준다. 이러한 급격한 전기전도도의 증가가 SIS의 경우는 더 높은 함량인 0.30 vol%에서, 그리고 PI의 경우는 더욱 더 높은 함량 0.42 vol%에서 나타남을 볼 수 있다. 그리고 SIS들의 경우 그래핀의 함량이 0.30 vol% 이상인 경우, 대체적의 PS의 함량이 많은 SIS가

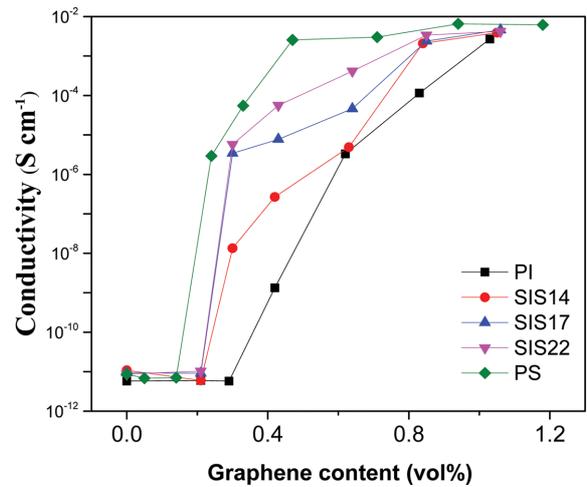


Figure 3. Electrical conductivity of graphene composites.

더 높은 전도도도 값을 가짐을 볼 수 있다.

나노복합재료의 전기전도도에 관한 퍼콜레이션 임계치(percolation threshold)에 관한 이론에 의하면, 그래핀의 함량이 전기전도도의 급격한 증가를 보이는 임계치 이상인 경우 나노복합재료의 전기전도도 σ 는 식 (1)로 표현할 수 있다.²⁶ 이 식 (1)에서 ϕ_c 는 나노복합재료에 포함된 전도성 필러의 부피 분율이며, ϕ_c 는 전기전도도의 뚜렷한 향상을 보이는 임계점에서의 전도성 필러의 부피 분율이다. 그리고 σ_0 는 전도성 필러의 고유한 전기전도도와 관련된 상수이고, t 는 전도성 필러의 형상, 배향 등과 관련된 상수이다. Figure 4에 PS, SIS14, 그리고 PI의 그래핀과의 나노복합재료의 전기전도도 변화거동을 식 (1)에 의거하여, 가로 축을 $\log(\phi - \phi_c)$ 로 하고, 세로 축을 $\log \sigma$ 로 하여 도시하고, 실험 결과들과 가장 잘 일치하는 (trendline reliability, R²이 1에 가장 근접하는) 직선으로부터 ϕ_c , t , σ_0 를 구하였다. 이렇게 구한 ϕ_c 값들을 Table 1에 요약하여 나타내었는데, 고분자 중 PS 블록의 함량이 많을수록 ϕ_c 값이 감소함을 볼 수 있다. 이러한 결과들은 앞에서 광학현미경에서 관찰한 바와 같이 PS 블록이 PI 블록보다 그래핀과의 혼화성이 좋아 그래핀들이 잘 분산되며, 따라서 효과적으로 도전성 채널을 형성함을 보여준다.

$$\sigma = \sigma_0 (\phi - \phi_c)^t \quad (1)$$

ϕ_c 값과 전도성 필러의 형상비(aspect ratio, A_f)의 관계는 식 (2)로 표현할 수 있다.^{6,7} 이 식에서 ϕ_{sphere} 는 완전한 구형 필러가 무작위로 충전된 경우 ϕ_c 값으로, 0.29이다. 앞에서 구한 ϕ_c 값들(Table 1)과 식 (2)를 이용하여 A_f 값들을 계산하여 Table 1에 나타내었는데, 고분자 중 PS 블록의 함량이 많을수록 A_f 값이 증가함을 볼 수 있다. 이러한 결과는 앞의 결과들에서 본 바와 같이 그래핀과의 혼화성이 좋은 PS 블록의

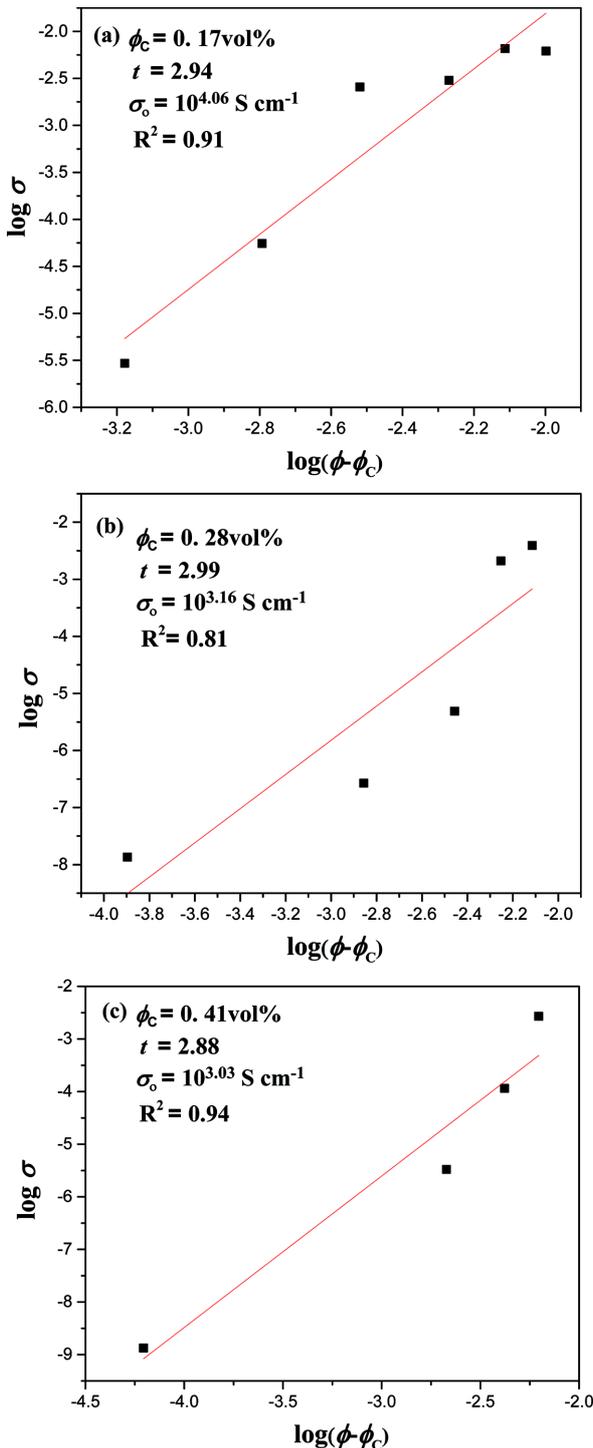


Figure 4. Plot of $\log \sigma$ vs $\log(\phi-\phi_c)$ for the graphene composites of (a) PS; (b) SIS14; (c) PI.

함량이 많은 고분자 내에서, 분산된 그래핀의 응집이 최소화되면서 두께가 감소하여, 두께 대비 가로 혹은 세로 값, 즉 형상비가 최대화됨을 보여준다.

Table 1. Percolation Threshold of Electrical Conductivity and Aspect Ratio of TRG for the SIS Block Copolymer/Graphene Nanocomposites

Composite	Percolation threshold (vol%)	Aspect ratio
PS/Graphene	0.17	254
SIS22/Graphene	0.21	203
SIS17/Graphene	0.23	186
SIS14/Graphene	0.28	153
PI/Graphene	0.41	106

Macosko 교수 연구 그룹은 본 연구에서와 동일하게 열환원 방식으로 제조한 그래핀을 폴리카보네이트, 폴리에스터와 용융혼합하여, 전기전도도를 측정하고 식 (2)를 사용하여 A_f 값을 구하여 그 값들이 각각 72, 100임을 보고한 바 있다. 그리고 흑연의 A_f 값으로는 13 혹은 23을 보고하였다.^{6,7} 또한 전기전도도의 percolation threshold로부터 구한 A_f 값이 실제의 A_f 값, 혹은 유연학적 물성, 인장물성 등 다른 방식으로 구한 A_f 값과 다를 수 있음을 설명한 바 있다. 즉, 열환원법으로 제조한 그래핀은 단순한 쉬트 형상이 아닌, 주름지고 엉켜 있는 형상을 하고 있으며, 계면에서의 접착, 그래핀의 배향 등 위의 계산식에서 고려되지 않은 인자들이 복잡하게 영향을 미칠 수 있기 때문이다.²⁷ 하지만, 동일한 필러의 상대적 분산 정도를 평가하는 척도로는 A_f 값이 의미가 있는 것으로 생각된다.

$$A_f = \frac{3 \phi_{\text{sphere}}}{2 \phi_c} \quad (2)$$

나노복합재료의 열적 기계적 성질. Table 2에 그래핀 함량의 변화에 따른 PS 블록 영역의 T_g 변화를 DSC로 관찰하여 나타내었는데 전반적으로 그래핀의 함량이 증가함에 따라 T_g 가 증가하는 경향을 보인다. 이러한 결과는 PS 세그먼트와 분산된 그래핀의 계면에서의 상호작용으로 PS 세그먼트의 기동성이 제한받기 때문으로 생각된다.

Figure 5에 SIS14/그래핀 나노복합재료의 열적 기계적 물성을 DMA로 측정하여 나타내었다. 그래핀의 함량이 증가함에 따라 storage tensile modulus(E')가 뚜렷이 증가하면서, rubbery plateau가 더 높은 온도까지 유지됨을 볼 수 있다. 이러한 변화 거동은 SIS17/그래핀 혹은 SIS22/그래핀 나노복합재료에서도 유사하게 관찰되었으며, 이러한 변화는 그래핀이 SIS의 모듈러스와 내열성을 효과적으로 향상시킴을 보여준다. 또한 그래핀 함량이 증가함에 따라 $\tan \delta$ 값은 전반적으로 감소하는 경향을 보이는데, 이는 고분자 사슬의 기동성(mobility)이 그래핀과의 상호작용에 의해 감소하였기 때문이다. Table 2에 PI 블록 영역의 $\tan \delta$ 피크의 온도 변화를 요약하여 나타내었는데, 전반적으로 큰 변화 혹은 뚜렷한 경향

Table 2. Glass Transition Temperatures of PS Phase and $\tan \delta$ Peak Temperature of PI Phase

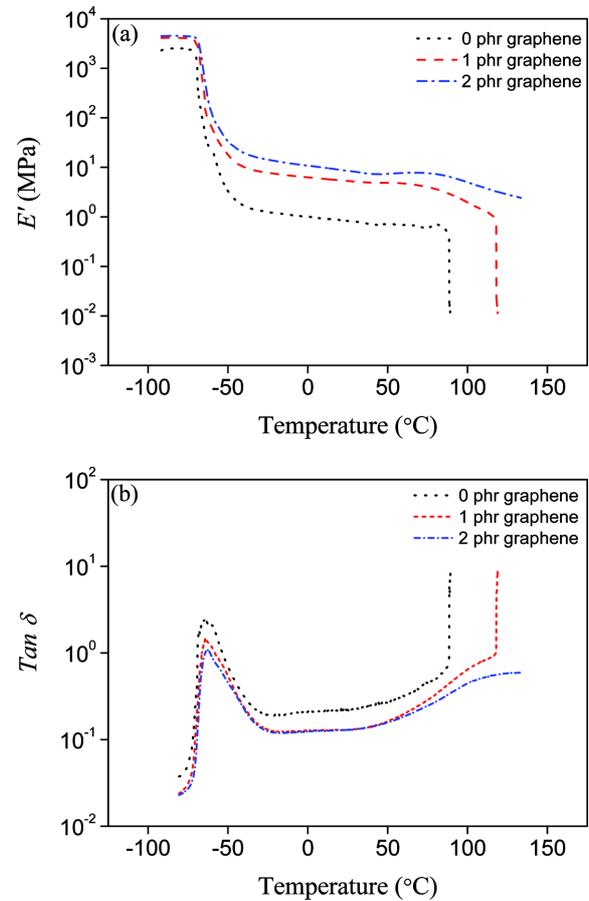
Composite	Graphene content (phr)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	Tan δ peak temperature ($^{\circ}\text{C}$)
PS/Graphene	0	83.1	-
	1.0	87.8	-
	2.0	90.1	-
SIS22/Graphene	0	73.3	-63.5
	1.0	74.1	-61.8
	2.0	75.3	-63.4
SIS17/Graphene	0	71.1	-61.5
	1.0	71.6	-62.6
	2.0	73.0	-63.9
SIS14/Graphene	0	67.7	-62.6
	1.0	71.4	-62.4
	2.0	72.9	-62.7

은 관찰되지 않는다. 하지만, SIS17/그래핀 나노복합재료의 경우는 대체적으로 그래핀의 함량이 증가함에 따라 피크온도가 약간 감소하는 경향을 보인다. 이러한 결과는 PI 블록과 PS 블록의 상분리 정도가 그래핀의 첨가에 의해 증가함을, 그리고 PI 블록에 분산된 그래핀의 양이 많지 않음을 시사한다.

나노복합재료의 그래핀 함량에 따른 인장물성의 변화를 Table 3에 요약하여 나타내었다. 그래핀의 함량이 증가하는 경우, 모듈러스는 큰 증가를 보이는데 반해, 인장강도는 감소하며, 파단점에서의 신도는 크게 감소하는 경향을 보이고 있다. Toughness(응력-변형(stress-strain) 곡선 아래의 면적, 강인성) 또한 그래핀이 첨가됨에 따라 크게 감소한다. 이러한 물성 변화들은 그래핀과 고분자 사이의 상호작용으로 인해 외력이 주어지는 경우 고분자 사슬 이동 혹은 재배치하는 것을 제한받기 때문으로 생각된다.

Table 3. Tensile Properties of Graphene Composites

Composite	Graphene content (phr)	Modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Toughness (MJ m^{-3})
SIS22/Graphene	0	0.77	2.54	1235	24.7
	0.5	0.79	2.39	1500	19.5
	1.0	1.19	2.00	1175	14.5
SIS17/Graphene	0	0.63	2.70	1775	18.9
	0.5	0.70	2.43	1287	18.1
	1.0	0.90	2.05	1454	17.4
SIS14/Graphene	0	0.43	2.84	2040	25.6
	0.5	0.43	2.22	1990	23.4
	1.0	0.52	2.18	1584	20.1

**Figure 5. Dynamic mechanical properties of SIS14/graphene composites: (a) E' ; (b) $\tan \delta$.**

결론

그래핀과 SIS의 혼화성은 SIS 중 PS 블록의 함량이 많을수록 좋아짐을 광학현미경으로 관찰한 모폴로지, 그리고 나노복합재료의 전기전도도 변화 거동으로부터 알 수 있었다.

DSC와 DMA로 관찰한 유리전이거동으로부터 그래핀은 주로 PS 블록의 영역에 존재하며, PI 블록의 영역에 존재하는 그래핀의 양이 많지 않음을 알 수 있었다.

고분자 매트릭스에 분산된 그래핀은 매트릭스 고분자의 유연성을 감소시켜, 나노복합재료의 모듈러스를 크게 향상시키는데 반해, 인장강도, 파괴점에서의 신도, 그리고 강인성을 뚜렷하게 감소시켰다.

감사의 글: 이 논문은 2013년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업의 결과물임(NRF-2013R1A1A2004823). 울산광역시 교육청과 유곡중학교의 이기석 교사에 대한 학습연구년제를 통한 지원의 결과물임.

참 고 문 헌

- R. Sengupta, M. Bhattacharya, S. Bandyopadhyay, and A. K. Bhowmick, *Prog. Polym. Sci.*, **36**, 638 (2011).
- G. H. Park, K. T. Kim, Y. T. Ahn, H.-i. Lee, and H. M. Jeong, *J. Ind. Eng. Chem.*, **20**, 4108 (2014).
- M. J. Allen, V. C. Tung, and R. B. Kaner, *Chem. Rev.*, **110**, 132 (2010).
- C. N. R. Rao, A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam, and A. Govindaraj, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 7752 (2009).
- H. C. Schniepp, J.-L. 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).
- H. Kim, A. A. Abdala, and C. W. Macosko, *Macromolecules*, **43**, 6515 (2010).
- H. Kim and C. W. Macosko, *Polymer*, **50**, 3797 (2009).
- C. I. Kim, S. M. Oh, K. M. Oh, E. Gansukh, H.-i. Lee, and H. M. Jeong, *Polym. Int.*, **63**, 1003 (2014).
- J. T. Choi, D. H. Kim, K. S. Ryu, H.-i. Lee, H. M. Jeong, C. M. Shin, J. H. Kim, and B. K. Kim, *Macromol. Res.*, **19**, 809 (2011).
- K. S. Lee, J. H. Kim, and H. M. Jeong, *Polym. Korea*, **38**, 307 (2014).
- 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).
- P. Steurer, R. Wissert, R. Thomann, and R. Mülhaupt, *Macromol. Rapid Commun.*, **30**, 316 (2009).
- Z. Zhao, Z. Wang, and C. Zhang, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **28**, 1090 (2014).
- C. Chae, Y.-H. Seo, Y. Jo, K. W. Kim, W. Song, K.-S. An, S. Choi, Y. Choi, S. S. Lee, and S. Jeong, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 4109 (2015).
- M. Hu, X. Cai, Q. Guo, B. Bian, T. Zhang, and J. Yang, *ACS Nano*, **10**, 396 (2016).
- L. Peponi, A. Tercjak, L. Martin, I. Mondragon, and J. M. Kenny, *Express Polym. Lett.*, **5**, 104 (2011).
- I. Brook, G. Mechrez, R. Y. Suckeveriene, R. Tchoudakov, and M. Narkis, *Polym. Adv. Technol.*, **24**, 758 (2013).
- T. D. Dao and H. M. Jeong, *Mater. Res. Bull.*, **70**, 651 (2015).
- H. M. Seo, J. H. Park, T. D. Dao, and H. M. Jeong, *J. Nanomater.*, 805201 (2013).
- J. H. Park, T. D. Dao, H.-i. Lee, H. M. Jeong, and B. K. Kim, *Materials*, **7**, 1520 (2014).
- L. Peponi, A. Tercjak, R. Verdejo, M. A. Lopez-Manchado, I. Mondragon, and J. M. Kenny, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 17973 (2009).
- L. Peponi, A. Tercjak, J. Gutierrez, M. Cardinali, I. Mondragon, L. Valentini, and J. M. Kenny, *Carbon*, **48**, 2590 (2010).
- 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).
- Y. Hernandez, M. Lotya, D. Rickard, S. D. Bergin, and J. N. Coleman, *Langmuir*, **26**, 3208 (2010).
- D. W. V. Krevelen, *Properties of Polymers*, 3rd Ed., Elsevier, Amsterdam, p 206 (1990).
- H. Pang, T. Chen, G. Zhang, B. Zeng, and Z.-M. Li, *Mater. Lett.*, **64**, 2226 (2010).
- N. Yousefi, M. M. Gudarzi, Q. Zheng, S. H. Aboutalebi, F. Sharif, and J.-K. Kim, *J. Mater. Chem.*, **22**, 12709 (2010).