In-situ 중합을 통한 그래핀/수분산 폴리우레탄 나노 복합체 제조

차지정 · 임진형[†]

공주대학교 천안공과대학 신소재공학부

(2013년 2월 18일 접수, 2013년 3월 11일 수정, 2013년 3월 14일 채택)

Preparation of Graphene/Waterborne Polyurethane Nanocomposite through *in-situ* Polymerization

Ji-Jung Cha and Jin-Heong Yim[†]

Division of Advanced Materials Engineering, Kongju National University, Budeadong 275, Cheonan 331-717, Korea

(Received February 18, 2013; Revised March 11, 2013; Accepted March 14, 2013)

초록: 수분산 폴리우레탄(waterborne polyurethane; WPU)의 물리화학적/전기적 특성을 개선하기 위하여 그래핀에 이소시아네이트기를 도입하고 *in-situ* 방법으로 폴리우레탄을 중합하여 그래핀/WPU 나노 복합체를 제조하였다. 본 연구의 접근 방법으로 그래핀을 2 wt%까지 그래핀/WPU 나노 복합체에 도입하면 기존 WPU에 비해 인장강도가 57%, 전기전도도는 약 10^2 배 정도 향상되는 결과를 얻었다. 또한 단순 블렌드 방법으로 만든 그래핀/WPU 복합체와 비교하였을 때, *in-situ* 중합 방법으로 제조된 복합체가 상대적으로 우수한 기계적 물성과 전기 전도도를 가졌다. 이것은 전자현미경을 이용한 복합체 단면의 형태학적 분석으로부터 이소시아네이트기가 개질된 그래핀(iGO)이 *in-situ* 중합 방법에 기인한 WPU 매트릭스와 공유결합과 수소결합을 통하여 균일하게 분산되었기 때문이다.

Abstract: A graphene/waterborne polyurethane (WPU) nano composite was prepared by *in-situ* polymerization of PU and graphene having isocyanate (iGO) group in order to improve physicochemical/electrical characteristics. The properties of the graphene/WPU nanocomposite can effectively be enhanced as compared pristine WPU; up to 57% of tensile strength and 10^2 fold of electrical conductivity with introduction of 2 wt% graphene. In addition, mechanical/electrical properties of the graphene/WPU nanocomposite were higher than those of graphene/WPU composite prepared by a simple physical blend method. It might attribute to homogeneous dispersion of iGO in the WPU matrix via covalent bonds and hydrogen bonds between WPU and iGO from the results of morphological analysis by scanning electron microscopy (SEM).

Keywords: *in-situ* polymerization, graphene, waterborne polyurethane, composite.

서 론

그래핀(graphene)은 sp^2 혼성궤도의 탄소원자가 육각형의 벌집 모양의 단일층을 이루고 있어, 기계적 강도, 열전도도, 및 전기전도도 측면에서 우수한 물성을 가지는 탄소 소재이다.¹ 최근에 그래핀을 폴리스티렌,² 에폭시 수지,³ 폴리우레탄(PU)과^{4,6} 같은 고분자 매트릭스에 균일하게 분산시켜 기계적 물성, 열전도도, 전기 전도도 등의 물리화학적 특성들을 향상시키려는 연구들이 수행되어오고 있다. 그래핀은 Van der Waals 힘에 의해 층상구조로 이루어진 흑연으로부터⁷ 물리적 충격이나, 화학적 개질을 통해서 단일층으로 분리하여 제조할 수 있다. 물리적인 방법인 스카치 테이프를 흑연 층을 분

리하여 그래핀을 제조할 수 있지만 다량의 그래핀을 얻는데 무리가 있다. 흑연의 산 처리를 통하여 만들어진 그래핀 옥사이드(graphene oxide; GO)를 화학적 환원 또는 열처리를 통하여 환원된 그래핀(reduced graphene oxide, RGO)을 제조하는 화학적 개질 방법은⁸⁻¹⁰ 물리적인 방법에 비해 대량의 제조가 가능하다는 장점이 있다. GO는 하이드록시기, 에폭시기, 카르복실산기 등과 같이 산소를 포함하는 관능기를 가지고 있어 7~10 Å의 층간 거리를 가지게 되며 이는 흑연의 층간 거리인 3.35 Å보다 먼 거리이다.^{11,12} 상기 관능기들을 포함하고 있는 GO를 이용하여 다양한 고분자들과 물리적인 블렌딩 또는 *in-situ* 중합을 통하여 고분자 사슬과의 2차결합(수소결합) 또는 공유결합을 통해 분산성이 우수한 그래핀/고분자 나노 복합체료를 제조할 수 있다. 그래핀과 나노 복합체를 형성하고자 시도되는 대표적인 고분자 매트릭스가 PU이다.¹³⁻¹⁷

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

Scheme 1. Scheme of the chemical modification of graphene for the preparation of WPU composite.

PU는 soft segment(SS)와 hard segment(HS)로 이루어진 segmented block copolymer라고도 불리며, soft-hard segment를 구성하는 단량체의 종류 및 비율을 조절하여 매우 다양한 구조와 특성을 나타낼 수 있는 것으로 알려져 있다. HS는 저분자량의 디올과 사슬연장제가 디이소시아네이트와의 반응으로 생성되어 PU의 기계적 특성을 발현한다. SS는 1000~3000 가량의 분자량을 갖는 폴리에스터 디올 또는 폴리에테르 디올로부터 구성되며, PU의 저온특성과 유리전이온도(T_g)에 많은 영향을 주는 것으로 보고되고 있다.¹⁸⁻²¹ PU는 GO가 가지는 관능기인 하이드록시기, 에폭시기, 카르복실산기와 수소결합을 할 수 있는 2차 아민과 카르보닐기와 같은 기능기를 주사슬에 가지고 있어 물리적인 블렌딩¹³⁻¹⁵ 또는 PU 단량체 또는 전중합체가 가지는 이소시아네이트기를 이용한 *in-situ* 중합방법으로^{4,16,17} GO의 균일한 분산이 가능하다고 알려져 있다.

과거에는 PU물성 개선을 위한 개발이 우선시 되었지만, 최근 환경에 대한 세계적인 관심이 증대되면서 사람의 건강과 환경에 대한 부정적인 영향을 주는 유기용제 사용에 규제를 받기 시작했다. 이에 대한 방안으로 유기용제 사용에 따른 단점을 보완하고 환경을 오염시키지 않는 물을 용제로 사용한 환경 친화적인 waterborne polyurethane(WPU)에 대한 관심이 높아지고 있으며, 다양한 응용분야에 적용되고 있다.²²⁻²⁵ 최근에 WPU의 물성을 향상시키기 위해 나노튜브,²⁶ 그래핀^{13,16} 등과 같은 탄소 보강제를 사용하여 전기적/기계적 특성을 조절할 수 있다는 연구가 보고된 바 있다. A. V. Raghu 등은 WPU와 functionalized graphene sheets(FGSs)를 물리적인 블렌딩을 통하여 나노복합체를 효과적으로 제조할 수 있다고 보고하였다.¹³ 2 wt%의 소량의 FGS의 첨가로도 전기전도도는 10^5 배 증가하였지만, FGS가 PU의 HS의 결정화 거동을 방해하여 모듈러스는 크게 저하되었다. Y. R. Lee 등은 이를 개선하기 위해서 FGS를 폴리올에 미리 분산시키고 WPU를 *in-situ*

중합하여 WPU/FGS 복합체를 얻었다.¹⁶ *In-situ* 중합 방법으로 제조된 WPU/FGS 복합체는 단순 블렌드 방법으로 제조된 복합체보다 FGS와 WPU의 상호작용이 강해져서 전기전도도와 모듈러스가 향상되었다고 해석하였다. 하지만, 인장강도와 열안정성은 WPU에 비해 오히려 저하되는 결과를 보였다. 한편, graphene nanosheet(GNS)와 유기용제형 PU와의 복합체를 제조하기 위하여 Wang 등은¹⁷ 다른 *in-situ* 중합경로를 제시하였다. 일부 하이드록시기이 남아있는 GNS에 이소시아네이트 단량체를 반응시켜 NCO-기능기를 가지는 그래핀을 제조하고 이에 폴리올과 사슬연장제를 반응시켜 공유결합이 매개된 PU/GNS 나노 복합체를 제조하였다. 제조된 PU/GNS 나노 복합체는 기계적 물성(인장강도, 신율)과 전기 전도도가 모두 향상되는 결과를 보였다.

따라서 본 연구에서는 WPU의 전기적/물리화학적 특성을 개선하기 위해서 Wang 등의 접근방법을 적용하여 보았다. 흑연을 산 처리하여 다양한 관능기를 가지는 GO를 만들고 적절한 반응조건에서 습식 환원시켜 하이드록시기이 남아있는 RGO를 제조한다. 이에 디이소시아네이트를 반응시켜 NCO-말단기를 가지는 그래핀(iGO)을 제조한다. iGO를 *in-situ* 방법으로 디올과의 반응으로 WPU를 만들면 물에 잘 분산된 WPU/graphene 나노 복합체(WPUI)를 제조할 수 있다(Scheme 1). 본 연구의 방법으로 제조된 WPUI 복합체 박막과 단순 물리 블렌드 방법으로 제조된 WPU/graphene 복합체(WPUB) 박막의 기계적/전기적 특성과 형태학 측면에서 비교하였다.

실 험

시약 & 재료. WPU를 제조하기 위한 폴리올은 poly(tetramethylene glycol) (PTMG, $2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; BASF, Korea)을 사용하였다. PU의 수분산을 위한 음이온형 친수성기를

도입하기 위해 사용된 dimethylol propionic acid(DMPA; Aldrich)는 60 °C 진공 오븐에서 48시간 진공건조하여 사용하였다. Isophorone diisocyanate(IPDI; Junsei), 1,4-butanediol (BD; Kanto chemical), dibutyltin dilaurate(DBTDL; TCI), triethylamine(TEA; Junsei)는 구입 후에 정제하지 않고 사용하였다. RGO를 제조하기 위해 사용된 시약은 흑연(산처리, Korea 평균입자크기 20 μm), Samchun사의 H_2SO_4 (95%), Aldrich사의 hydrazine hydrate(35%), potassium permanganate, Junsei사의 hydrochloric acid, H_2O_2 (30%)를 사용하였다. 용매로 사용된 아세톤(Samchun, Korea)은 4 Å molecular sieve로 수분을 제거하여 사용하였다.

환원된 그래핀(RGO) 제조. 흑연의 산처리법은 Hummers 방법으로 진행하였다.^{27,28} 500 mL 3구 유리 반응기에 0.75 g의 NaNO_3 와 34 mL의 H_2SO_4 를 넣고 교반한다. 위 반응기를 0 °C로 온도를 조절한 다음, 흑연 1 g을 넣고 분산시키고, 5 g의 과망간산칼륨을 천천히 첨가한다. 반응기의 온도를 35 °C로 서서히 승온시킨 후, 2시간 동안 반응을 시켰다. 증류수 50 mL를 첨가하여 교반시킨 후 4 mL의 과산화수소를 첨가하여 가스가 생기지 않을 때까지 교반한다. 반응이 종결된 슬러리 용액에 물과 HCl 혼합액(무게비 1:10)으로 24시간 처리하여 잔존 금속이온을 제거한다. 그 후에 증류수로 여러 번 세척하여 GO를 얻는다. 1 g의 GO를 1000 mL의 증류수에 넣어 초음파를 처리하여 완전히 분산시킨다. 분산된 GO 용액에 hydrazine hydrate 10 mL 넣고 100 °C, 24시간 동안 환원시켰다. 상기 과정에서 얻은 RGO 분산액을 필터하여 고형물을 얻고 과량의 물과 에탄올을 이용하여 각각 3회 세척한 뒤 60 °C에서 진공건조하여 RGO를 얻는다.¹⁰

WPUI 복합재료 제조. RGO를 아세톤에 넣은 후 초음파 처리를 통하여 분산시키고 질소 분위기로 치환하였다. 분산된 RGO 용액에 8.9 g의 IPDI를 넣어 80 °C, 2시간 동안 교반하였다. 1.78 g의 DMPA, 20 g의 PTMG를 넣어 반응시키고 소량의 아세톤과 0.328 g의 DBTDL를 넣어 3시간 동안 더 반응시킨다. 온도를 50 °C까지 낮춘 후 1.37 g의 TEA를 투입하여 30분 동안 중화시켜 WPUI 전중합체(prepolymer)를 제조한다. WPUI 전중합체를 수분산시키기 위해 500 rpm으로 고속 회전시키면서 증류수를 dropping funnel로 적하하고, 사슬연장제인 1,4-butanediol를 넣어 NCO 피크가 완전히 사라질 때까지 반응시켜 최종 WPU/RGO 복합체를 만들었다. 1, 2, 3, 5 wt%로 RGO 함량을 변화시켜 WPUI-1, WPUI-2, WPUI-3, WPUI-4를 얻었다.

WPUB 복합재료 제조. 단순 블렌드 방법으로 만들어진 WPUB 복합체는 WPU에 아세톤에 분산된 RGO 용액을 혼합하여 RGO의 함량이 각각 1, 2, 3, 5 wt%가 되도록 제조하여 WPUB-1, WPUB-2, WPUB-3, WPUB-4를 얻었다.

분석. GO, RGO, WPUI의 합성여부를 확인하기 위하여 FTIR (infrared spectrometer, Perkin Elmer사의 FTIR Spectrum

1000)를 사용하였다. GO, RGO, WPU/RGO 복합재료의 층간 거리를 알아보기 위해 XRD(X-Ray Diffractometer) 분석을 수행하였다. XRD는 일본 RIGAKU CORPORATION사의 #D/M AX-2500 모델을 사용하였고, 파장(λ)은 $\text{CuK}\alpha$ 의 0.15406 nm였으며 tube voltage는 40 kV, tube current 40 mA, scanning range는 5~35°, scanning speed는 5°/min의 속도로 상온에서 측정하였다. 합성한 WPU와 WPU/RGO 복합체를 테프론 판에 용액 캐스팅하여 필름 길이 약 50 mm, 폭 10 mm 두께 0.25 ± 0.03 mm 시편을 만들어 인장속도 10 mm/min로 하여 측정하였다. 인장강도는 Hounsfield사의 H25KS model의 만능 시험기(UTM)를 이용하여 측정하였다. WPU/RGO 복합체의 표면저항은 Mitsubishi Chemical사의 MCP-HT 450을 사용하여 측정하였다. 저항(ρ)은 표면저항과(R_s) 시편두께(d)에 곱한 값이다. 즉, $\rho = R_s \times d$. 전도도(σ)는 $1/\rho$ 이므로 각 WPU/RGO 복합체 저항을 측정하여 전기 전도도를 얻었다. 신뢰성있는 전기적/기계적 물성의 평가를 위해서 최소 8개 이상의 시편을 제조하여 평균값을 사용하였다.

Field emission scanning electron microscope(FE-SEM, MIRA LMH, TESCAN)을 사용하여 WPU/RGO의 단면을 관찰하였다. 열중량분석(TGA)은 TA Instrument사의 SDTQ600 모델을 사용하여 질소 분위기 하에서 10 °C/min 승온속도로 700 °C까지 수행하였다.

결과 및 토론

제조된 RGO 구조 확인. Figure 1에서 제조된 GO, RGO와 WPUI-4 전중합체, WPUI-4에 대한 FTIR 분석결과를 나타내었다. GO의 경우(Figure 1(a)) 알려진 바와 같이 하이드록시(-OH) 결합(3397 cm^{-1}), 카르보닐($\text{C}=\text{O}$) 결합(1727 cm^{-1}), 그리고 에테르(-CO-) 결합(1059 cm^{-1})을 각각 확인하였다. 이것으로부터 산 처리를 거친 흑연은 산소를 포함한 관능기가 있는 GO가 제조됨을 알 수 있다. RGO의 경우, 예상한 바와 같이 대부분의 관능기 특성피크가 사라지는 것을 확인할 수 있었다. 3439 cm^{-1} 에서 하이드록시(-OH) 결합을 나타내는 특성피크가 잔존하고 있어 iGO를 제조할 수 있는 전구물질이라는 것을 확인하였다(Figure 1(b)).

WPUI-4 전중합체에는 3371 cm^{-1} 에 2차아민 결합(-NH), 1746 cm^{-1} 에서 카르보닐기($\text{C}=\text{O}$)를 확인함으로써 PU가 제조되었다는 것을 확인할 수 있었다(Figure 1(c)). Figure 1(d)에서 보듯이 전중합체 말단에 NCO기(2267 cm^{-1})가 사슬연장제인 1,4-BD와의 반응으로 WPUI-4에서는 모두 사라지는 것을 확인하였다.

Figure 2에서는 사용된 순수한 흑연과 GO, RGO의 넓은 각 X-선 회절분석 그래프를 나타내었다. 문헌에 잘 알려진 바와 같이 층상구조로 이루어진 흑연은 층간 거리가 0.34 nm($2\theta = 26.5^\circ$)로 관찰되었고, 산처리를 거친 GO는 층 사이의 산소를

Figure 1. FTIR spectra of (a) RGO; (b) GO; (c) WPUI-4 prepolymer; (d) WPUI-4.

Figure 2. XRD patterns of (a) graphite; (b) GO; (c) RGO powders.

포함한 관능기가 생기면서 층간 거리가 $d = 0.75 \text{ nm}$ ($2\theta = 11.7^\circ$)로 순수 흑연보다 넓어짐을 확인할 수 있다.¹² 하지만, 환원과정을 통하여 합성된 RGO에서는 피크가 관찰되지 않았다. 이것은 잘 알려져 있는 바와 같이 GO가 환원 과정을 통해서 산소가 제거가 되었어도 산처리 전의 흑연처럼 Van der Waals 결합이 다시 형성되지 않아 층간 간격이 무질서해졌기 때문이다.¹²

Table 1. Physical Properties of WPU/RGO Composites and Solution Blend Composites

Sample	RGO (wt%)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Conductivity (S/cm)
WPU	0	10.76±2.9	455±47	1.65×10 ⁻¹¹
WPUI-1	1	13.39±5.1	813±57	8.82×10 ⁻¹⁰
WPUI-2	2	16.87±5.0	692±109	2.73×10 ⁻⁹
WPUI-3	3	3.85±0.6	439±55	3.46×10 ⁻⁸
WPUI-4	5	2.87±0.1	460±41	5.44×10 ⁻⁸
WPUB-1	1	4.35±0.3	515±43	1.62×10 ⁻¹⁰
WPUB-2	2	3.37±0.2	444±11	4.79×10 ⁻¹⁰
WPUB-3	3	1.76±0.1	592±22	7.56×10 ⁻⁹
WPUB-4	5	2.12±0.5	432±13	4.32×10 ⁻⁹

WPUI 복합재료 특성. Table 1에는 WPU에 기준으로 RGO 함량을 0, 1, 2, 3, 5 wt%로 변화시켜 *in-situ* 방법으로 복합한 것과 단순히 물리적 블렌드 방법으로 제조된 복합재료의 기계적 물성과 전기 전도도를 비교하였다. WPUI에 RGO 함량을 증가시키기에 따라 인장강도가 2 wt%까지는 증가하다가 낮아지는 경향을 보였다. 2 wt%의 iGO는 WPU 매트릭스에 공유결합과 수소결합을 통하여 고르게 분산되어 WPU에 그래핀이 보강제 역할을 하였기 때문이다. 하지만, RGO 함량이 3 wt% 이상이 되면, RGO끼리 응집하는 현상으로 물성이 급격히 저하된다고 판단된다. 폴리이미드 매트릭스에 나노 입자가 첨가된 복합재료 연구에서도 이와 비슷한 거동이 보고된 바가 있다.²⁹ 또한 X. Wang 등의 연구에서 GNS/PU 복합체 연구에서는 GNS의 함량을 최대 2 wt%까지 실험하였고, 인장강도의 증가경향은 본 연구와 유사하다. 본 연구의 *in-situ* 방법으로 제조된 WPUI와 WPU의 인장강도를 비교해보면 약 2 wt%의 iGO가 사용되었을 때, 57% 증가되었으나, 물리적 블렌딩 방법으로 제조된 WPUB는 RGO가 첨가되면 어떤 함량에서도 인장강도가 급격하게 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것은 이소시아네이트기로 개질되지 않은 RGO는 WPU에 상용성이 떨어져 RGO들간의 응집현상이 낮은 함량에서부터도 진행된 결과라고 생각된다.

전기 전도도의 경우 RGO의 함량이 증가할수록 두 가지 방법으로 제조된 모든 경우에서 향상되는 결과를 보였다. 특히, iGO를 사용하여 *in-situ* 중합을 한 경우의 WPUI계 복합체의 전기전도도가 WPUB계 복합체들보다 상대적으로 높은 경향을 보였다. 이는 전술한 바와 같이 *in-situ* 중합으로 제조된 WPUI 복합체 내의 그래핀 입자의 좋은 분산도 때문이라고 생각된다. 특히, *in-situ* 방법으로 제조된 WPUI는 RGO의 함량이 증가될수록 전기 전도도가 증가하여 WPUI-4일 때 WPU보다 약 10³ 배 증가됨을 알 수 있었다.

Figure 3. XRD patterns of (a) WPU; (b) WPUI-1; (c) WPUI-2; (d) WPUI-3; (e) WPUI-4.

Figure 3은 WPUI 복합재료의 넓은 각 X-선 회절분석을 나타낸 것이다. WPU와 WPUI 복합재료는 넓은 봉우리를 나타내어 실험한 모든 그래핀 함량에서 비결정질임을 보여주고 있다. 이는 polycaprolatone(PCL)을 폴리올로 사용한 WPU/FGS 복합체에서 FGS가 WPU의 SS의 결정화를 촉진시키는 것과는 다르게 그래핀의 함량 증가에도 HS 또는 SS의 결정화에 크게 관여하지 않은 것으로 판단된다.¹⁶ 최대 세기 피크의 각도는 WPU는 $2\theta = 19.7^\circ$ 에서 나타났고, WPUI 복합체는 RGO의 함량이 증가할수록 피크의 각도가 조금씩 이동되어

각각 $2\theta = 19.9, 20.2, 20.3, 20.8^\circ$ 에서 관찰되었다. 이는 RGO 함량이 증가될수록 WPU 매트릭스 계면과 RGO 사이의 간격이 좁아짐에 따라 나타나는 것이라 판단된다.

Figure 4에서는 SEM 분석을 통하여 복합체의 단면의 미세 구조를 관찰하여 그래핀의 분산성을 확인하고자 하였다. iGO를 사용하여 *in-situ* 중합을 이용하여 제조된 WPUI 복합체의 경우, 그래핀의 함량이 많아질수록 단면이 점점 거칠어지고 5 wt%에 도달하면 그래핀 형상이 표면으로 드러나는 것을 관찰할 수 있다(Figure 4 (a)~(c)).

하지만, 단순 물리적 블렌딩 방법으로 제조된 WPUB 복합체의 단면과 비교해보면 3 wt%을 이하의 그래핀이 사용된 경우는 상대적으로 매우 매끈한 형상을 보여주고 있다. 반면에 단순 블렌딩 방법으로 제조된 WPUB 복합체의 그래핀이 1 wt%만 첨가되어도 그래핀 형상이 단면으로 돌출되어 나와 있어 분산성이 매우 좋지 않다는 것을 알 수 있다(Figure 4(d)~(f)). 따라서 *in-situ* 중합을 이용하여 제조된 WPUI 복합체에 낮은 그래핀 함량(3 wt% 이하)에서는 WPU 매트릭스에 그래핀이 잘 분산되어 있다고 생각된다.

In-situ 방법으로 제조된 WPUI 복합체의 열안정성을 살펴 보기 위하여 열 중량 분석을 수행하였다(Figure 5). 그래핀의 함량이 높아질수록 WPU보다 초기 열 분해의 가속화가 관찰되었다. 이러한 초기 열 분해 속도의 증가는 그래핀이 열 전달 계수가 큰 물질이기 때문에 초기 열 분해가 가속화된다고 보고한 기존의 연구와 일치한다.^{16,17} 700 °C에서 잔존 잔여물은 그래핀의 함량이 증가할수록 증가되는데, 이는 열 안정성이 뛰어난 그래핀이 그대로 남아있기 때문이다.

Figure 4. Cross-sectional SEM images of (a) WPU-1; (b) WPUI-3; (c) WPUI-4; (d) WPUB-1; (e) WPUB-3; (f) WPUB-4.

Figure 5. TGA thermograms of WPU/RGO composites.

결론

In-situ 중합방법을 이용하여 기계적/전기적 특성이 WPU 보다 우수한 그래핀/WPU 나노 복합체를 성공적으로 제조하였다. 약 2 wt%의 그래핀이 *in-situ* 방법으로 도입되면 기존 WPU에 비해 인장강도 57%, 전기전도도 약 10^3 배 정도 향상되는 결과를 얻었다. 단순 물리적 블렌드 방법으로 만든 그래핀/WPU 복합체와 비교하였을 때, 본 연구의 접근 방법으로 제조된 나노 복합체가 상대적으로 우수한 물성을 보였다. 이는 이소시아네이트기가 개질된 그래핀(iGO)이 WPU에 공유결합과 수소결합을 통하여 WPU 매트릭스에 균일하게 분산되었기 때문이다. 본 연구를 통하여 환경친화적인 WPU에 물리적 물성 향상과 동시에 도전성과 같은 기능성을 부여하는 효과적인 경로를 제공할 수 있어, 전자분야의 응용에 있어서 기능성 코팅제로 다양하게 활용할 수 있을 것이라 전망한다.

감사의 글: 이 논문은 2011년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임(No. 2011-0021218).

참고 문헌

- C. N. R. Rao, A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam, and A. Govindaraj, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 7752 (2009).
- H. Hu, X. Wang, J. Wang, L. Wan, F. Liu, H. Wheng, R. Chen, and C. Xu, *Chem. Phys. Lett.*, **484**, 247 (2010).
- J. Kim, H. Im, J. Han, and J. Kim, *Polymer(Korea)*, **36**, 22 (2011).
- H. Kim, Y. Miura, and C. W. Macosko, *Chem. Mater.*, **22**, 3441 (2010).
- D. Cai, J. Jin, K. Yusoh, R. Rafiq, and M. Song, *Compos. Sci. Technol.*, **72**, 702 (2012).
- Z. Chen and H. Lu, *J. Mater. Chem.*, **22**, 12479 (2011).
- J. Biscoe and B. E. Warren, *J. Appl. Phys.*, **13**, 364 (1942).
- 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).
- M. J. Mcallister, J.-L. Li, D. H. Admson, 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).
- 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).
- H.-K. Jeong, Y. P. Lee, R. J. W. E. Lahaye, M.-H. Park, K. H. An, I. J. Kim, C.-W. Yang, C. Y. Park, R. S. Ruoff, and Y. H. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 1632 (2008).
- H.-G. Moon and J.-H. Chang, *Polymer(Korea)*, **35**, 265 (2011).
- A. V. Raghu, Y. R. Lee, H. M. Jeong, and C. M. Shin, *Macromol. Chem. Phys.*, **209**, 2487 (2008).
- U. Khan, P. May, A. O'Neill, and J. N. Coleman, *Carbon*, **48**, 4035 (2010).
- 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).
- Y. R. Lee, A. V. Raghu, H. M. Jeong, and B. K. Kim, *Macromol. Chem. Phys.*, **210**, 1247, (2009).
- X. Wang, Y. Hu, L. Song, H. Yang, W. Xing, and H. Lu, *J. Mater. Chem.*, **21**, 4222 (2011).
- B. K. Kim and J. C. Lee, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **34**, 1095 (1996).
- G. Jimenez, S. Asai, A. Shishido, and M. Sumita, *Eur. Polym. J.*, **36**, 2039 (2000).
- L.-H. Bao, Y.-J. Lan, and S.-F. Zhang, *J. Polym. Res.*, **13**, 507 (2006).
- M. Melchioris, M. Sonntag, C. Kobusch, and E. Jurgens, *Prog. Org. Coat.*, **40**, 99 (2000).
- Z. W. Wicks, Jr., D. A. Wicks, and J. W. Rosthauser, *Prog. Org. Coat.*, **44**, 161 (2002).
- S. G. Kang, C. J. Park, J. S. Jang, and H. Ryu, *J. Korean. Ind. Eng. Chem.*, **13**, 46 (2002).
- J.-W. Lim and J.-H. Yim, *Polymer(Korea)*, **33**, 569 (2009).
- J.-W. Lim, H.-J. Oh, K.-W. Jeong, J.-H. Yim, and Y. S. Ko, *Polymer(Korea)*, **34**, 507 (2010).
- H.-C. Kuan, C.-C. M. Ma, W.-P. Chang, S.-M. Yuen, H.-H. Wu, and T.-M. Lee, *Comp. Sci. Technol.*, **65**, 1703 (2005).
- W. S. Hummers, Jr., and R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339 (1958).
- K. S. Choi, F. Liu, J. S. Choi, and T. S. Seo, *Langmuir*, **26**, 12902 (2010).
- L. An, Y. Pan, X. Shen, H. Lu, and Y. Yang, *J. Mater. Chem.*, **18**, 4928 (2008).