라텍스 기법에 의한 폴리스티렌/그래핀 나노필러 나노복합재료의 제조 및 물성

염효열 · 나효열 · 정대원 · 이성재[†]

수원대학교 공과대학 신소재공학과

(2014년 10월 4일 접수, 2014년 11월 20일 수정, 2014년 12월 9일 채택)

Preparation and Properties of Polystyrene/Graphene Nanofiller Nanocomposites via Latex Technology

Hyo Yeol Yeom, Hyo Yeol Na, Dae-won Chung, and Seong Jae Lee[†]

Department of Polymer Engineering, The University of Suwon, 17 Wauan-gil, Bongdam-eup, Hwaseong, Gyeonggi 445-743, Korea
(Received October 4, 2014; Revised November 20, 2014; Accepted December 9, 2014)

초록: 고분자 재료에 전기 전도성을 부여하기 위해 그래핀 기반의 나노필러를 도입하여 전도성 나노복합재료를 제조하였다. 그래핀 나노필러는 폴리스티렌(PS) 입자와 수계 분산이 용이하도록 산화 그래핀(GO) 및 poly(styrene sulfonate)가 도포된 환원된 산화 그래핀(PSS-RGO)을 사용하였다. GO는 흑연으로부터 modified Hummers 방법으로 합성하였으며, PSS-RGO는 GO가 분산된 PSS 용액을 hydrazine monohydrate로 환원시켜 제조하였다. 라텍스 기법으로 제조한 PS/GO 및 PS/PSS-RGO 나노복합재료의 모폴로지, 유변물성 및 전기적 물성을 고찰하였다. GO 및 PSS-RGO 나노필러는 PS 매트릭스 내에 잘 분산된 모폴로지를 보여 주었다. 그래핀 나노필러 함량에 따른 유변학적, 전기적 임계점은 GO가 0.28, 0.51 wt%로 나타났고 PSS-RGO는 0.50, 1.01 wt%로 나타났다. PS/GO 나노복합재료가 우수한 전기 전도도를 보여주는 이유는 성형시의 열처리에 의해 GO가 환원되어 전기적 물성을 부분적으로 회복했기 때문으로 판단된다.

Abstract: Electrically conductive polymer nanocomposites were prepared by the inclusion of graphene-based nanofillers. Graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide wrapped by poly(styrene sulfonate) (PSS-RGO) were used as nanofillers to make good dispersion with the aqueous dispersion of polystyrene (PS) particles. GO sheets were synthesized by the modified Hummers' method from graphite, and PSS-RGO sheets were prepared by the reduction of GO-dispersed PSS solution with hydrazine monohydrate. Morphology and properties of PS/GO and PS/PSS-RGO nanocomposites via latex technology were investigated. Both nanofillers showed well dispersed morphology in PS matrix. Rheological and electrical percolation thresholds were 0.28 and 0.51 wt% for GO, and 0.50 and 1.01 wt% for PSS-RGO respectively. It is speculated that PS/GO nanocomposites showed better conductivity than PS/PSS-RGO counterparts due to the partial recovery of GO by thermal reduction during molding.

Keywords: nanocomposite, latex technology, graphene nanofiller, rheological properties, electrical conductivity.

서 론

그래핀은 기계적, 전기적, 열적 물성이 우수하여 탄소나노튜브와 더불어 차세대 나노필러로 관심을 받고 있다.¹ 그래핀의 구조는 탄소 원자 두께의 육각 벌집구조로 탄소 원자가 2차원 상에서 sp² 결합을 이루고 있다.² 그래핀은 이론적으로 상온에서 25 m²/V·s의 높은 전자 이동도(mobility),³ 5000 W/mK의 열전도도,⁴ 1 TPa의 탄성률을⁵ 갖는 것으로 알려져 있

다. 따라서 우수한 물성의 그래핀을 나노필러로 도입하면 고분자재료의 물성을 향상시킬 수 있다.⁶ 그래핀의 제조 방법으로는 물리적 박리법,⁷ 에피택시 성장법,⁸ 화학적 증착법,⁹ 탄소나노튜브의 unzipping 법¹⁰ 등이 보고되고 있으나, 나노필러 용도의 그래핀은 흑연의 산화를 통한 산화 그래핀(graphene oxide, GO) 또는 제조한 GO를 환원시킨 형태인 환원된 산화 그래핀(reduced graphene oxide, RGO)을^{11,12} 이용하는 방법이 대부분이다. GO의 경우 산소 작용기에 의해 그래핀 층간에 작용하는 van der Waals력이 감소하게 되어 수화(hydration)와 박리(exfoliation)를 용이하게 하므로 결과적으로 GO는 수계에서 안정한 콜로이드상의 분산액을 형성한다.¹³ 하지만, 그래핀 구조상의 sp² 구조를 잃게 되어 전기적 특성을 유지하

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sjlee@suwon.ac.kr

©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

지 못하므로, 그래핀 구조를 회복하기 위해 hydrogen sulphide, hydrazine, NaBH_4 , dimethylhydrazine, hydroquinone 등과 같은 환원제를 이용하거나¹⁴ UV 조사 방법,¹⁵ 열처리 방법,¹⁶ 녹농균과 같은 미생물 이용하는 방법¹⁷ 등으로 RGO로 환원하여 사용하고 있다. 이 경우에도 sp^2 구조를 완전하게 복원하는 것이 아니므로 전기 전도도가 GO보다는 우수하지만 그래핀에는 미치지 못하며, 박리된 GO가 환원되는 과정에서 다층의 RGO로 다시 뭉치게 되고 수계 분산성이 떨어지게 되므로 나노필러로 활용하는데 여전히 문제점이 존재한다.

최근 분산성을 유지하면서 고분자와의 나노복합재료 제조 시 우수한 전기 전도성을 부여하기 위하여 계면활성제, 이온성 물질 또는 고분자 등의 다양한 분산성 물질이 존재하는 가운데 GO를 분산시킨 후 RGO로 환원시키는 방법이 많이 연구되고 있다. 예를 들어, 그래핀 구조상의 sp^2 구조를 유지하면서 수계 분산성을 높이기 위해 GO를 환원시키는 과정에서 수용성 고분자인 poly(styrene sulfonate)(PSS)를 첨가하여 PSS가 도포된 RGO(PSS-RGO)를 활용하는 연구가 진행되었으며,¹ 또한 물뿐 아니라 유기용매에 대한 용해도도 우수한 poly(vinyl pyrrolidone)(PVP)의 존재 하에서 GO를 환원시키는 연구도¹⁸ 보고되고 있다. 이러한 나노필러를 고분자에 도입해 나노복합재료를 제조하는 방법에는 직접 중합법(*in-situ* polymerization), 용액 혼합법(solution mixing), 용융 블렌딩법(melt blending), 라텍스 기법(latex technology) 등이 알려져 있다.^{2,19} 본 연구에서는 나노필러 분산에 매우 효과적인 것으로 알려진 라텍스 기법을 활용하여 폴리스티렌(PS) 입자와 그래핀 나노필러로 구성된 PS/GO 및 PS/PSS-RGO 나노복합재료를 제조한 후 각 재료의 모폴로지, 유연물성 및 전기적 물성을 비교 고찰하였다.

실 험

시약 및 재료. PS 입자 제조를 위한 스티렌($\geq 99.5\%$, Samchun, Korea)은 감압증류로 정제하여 사용하였고, 분산매 질로는 증류수(탈이온수)와 에탄올($\geq 99.5\%$, Samchun, Korea)을, 반응개시제로는 potassium persulfate(KPS, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$: $\geq 99.0\%$, Sigma-Aldrich, USA)를 사용하였다. GO는 $20\ \mu\text{m}$ 이하 크기의 흑연 분말(Aldrich, USA)을 개질하여 합성하였는데 개질 시약으로 KMnO_4 ($\geq 99.3\%$, Samchun, Korea), H_2SO_4 (95.0% , Samchun, Korea), P_2O_5 ($\geq 98.0\%$, Kanto Chemical, Japan), H_2O_2 ($\geq 34.5\%$, Samchun, Korea), HCl($35.0\text{--}37.0\%$, Samchun, Korea)을 사용하였다. PSS-RGO는 합성한 GO 수성 현탁액에 PSS(M_w 70000 g/mol, 30 wt% in H_2O , Aldrich, USA)를 분산시킨 후 환원제로 hydrazine monohydrate($\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$: 98%, Sigma-Aldrich, USA)를 사용하여 제조하였다.

단분산 PS 입자 합성. PS 입자는 무유화제 유화중합법으

로 $500\ \text{nm}$ 크기의 단분산 입자를 합성하였다. 먼저 증류수 360 mL와 에탄올 43.2 mL로 구성된 분산매질과 스티렌 40 mL를 환류 냉각기가 부착된 반응기에 넣고 질소 분위기 하의 상온에서 30분간 300 rpm으로 교반하였다. 교반이 끝난 다음 증류수 50 mL에 KPS 0.3676 g을 녹인 수용액을 첨가하여 $70\ ^\circ\text{C}$ 에서 24시간 동안 300 rpm으로 중합하였다. 중합이 끝난 뒤에는 에탄올 및 증류수로 원심분리 과정을 거쳐 최종적인 PS 입자를 얻었다.

GO 합성. GO는 modified Hummers 방법을 기초로 하여 합성하였다.^{6,11,12,19} 예비산화 단계에서는 H_2SO_4 5 mL, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0.8 g, P_2O_5 1 g이 혼합된 $80\ ^\circ\text{C}$ 용액에 흑연 분말 2 g을 넣고 6시간 동안 교반하면서 상온이 되도록 방치하였다. 반응 후 증류수로 희석시키고 원심분리를 반복하여 중성으로 만든 다음 유리 필터로 여과한 후 진공 건조하였다. 산화 단계에서는 $0\ ^\circ\text{C}$ 로 냉각된 H_2SO_4 46 mL와 KMnO_4 6 g 혼합 용액에 앞서 예비산화 단계에서 준비한 흑연 2 g을 용액 온도가 $20\ ^\circ\text{C}$ 이상이 되지 않도록 교반시키면서 서서히 부가하였다. 그 후 $35\ ^\circ\text{C}$ 로 승온하여 2시간 동안 교반한 후 증류수 92 mL와 H_2O_2 5 mL를 첨가하여 혼합하였다. 혼합물의 색상이 담황색으로 바뀌면 증류수 375 mL와 35% HCl 125 mL를 첨가하여 1시간 교반한 후 증류수를 부가하고 원심분리를 통해 중성으로 만든 다음 여과 및 건조 과정을 거쳐 최종 GO 분말을 얻었다.

PSS-RGO 제조. 보고된 기존의 방법에 의거하여 PSS-RGO를 제조하였다.¹ 먼저 합성한 GO 200 mg을 증류수 200 mL에 부가하여 초음파 교반조(Branson 3510, Branson, USA)에서 분산시킨 후 분산된 용액에 PSS 2 g을 첨가하고 $50\ ^\circ\text{C}$ 에서 4시간 정도 교반시켜 주었다. 그 후 $100\ ^\circ\text{C}$ 에서 hydrazine monohydrate 4 mL를 첨가하고 24시간 동안 반응시켰다. 반응이 완료된 생성물은 나일론 여과지(pore size $0.2\ \mu\text{m}$ 이하)를 사용하여 여과하고 증류수로 세척하였다. 이 고형물을 $80\ ^\circ\text{C}$ 에서 2시간 이상 건조하여 최종 PSS-RGO를 얻었다. Figure 1은 GO sheet 및 PSS-RGO complex의 모식도이다.

PS/GO 및 PS/PSS-RGO 나노복합재료 제조. PS/GO 나노복합재료는 다음의 과정을 거쳐 제조하였다. GO 분말을 증류수에 분산시킨 후 초음파 균질기(VC 505, Sonics, USA)로 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 동결건조기(FD-1000, EYELA, Japan)를 사용하여 동결 건조한 후 $180\ ^\circ\text{C}$ 에서 5분간 열성형하여 두께 1 mm, 직경 25 mm 치수의 원판 형태의 PS/GO 나노복합재료 시편을 제조하였다. PS/PSS-RGO 나노복합재료는 GO 대신 PSS-RGO를 나노필러로 사용한 것을 제외하고는 동일한 제조과정으로 제조된다. Figure 2는 라텍스 기법을 통해 제조된 나노복합재료의 제조과정을 나타낸 개략도이다.

분석 및 측정. 나노복합재료의 모폴로지는 주사전자현미경 (FE-SEM: JSM 6700F, JEOL, Japan)을 사용하여 확인하였다. 그래핀 나노필러의 열중량 분석은 TGA(STA 409, Netsch,

Figure 1. Schematic representation of graphene nanofillers used in this study: (a) GO; (b) PSS-RGO; (c) chemical structure of PSS.

Figure 2. Schematic of the procedure for preparing PS/graphene nanofiller nanocomposite sample via latex technology.

Germany)로 상온에서 800 °C까지 10 °C/min로 승온하면서 온도에 따른 중량감소를 분석하였다. 나노필러의 산소 작용기의 환원 정도는 적외선 분광법 (FTIR: Spectrum Two, Perkin Elmer, USA)을 통해 확인하였다. PS/GO 및 PS/PSS-RGO 나노복합재료의 유변물성은 회전형 레오미터 (MCR 300, Anton Paar, Austria)를 사용하여 측정하였다. 먼저 변형을 대역별 시험 (strain sweep)으로 선형 점탄성 범위 내의 변형을 진폭인 3%를 설정한 뒤 주파수(ω) 대역별 시험 (frequency sweep)을 하였다. 모든 유변물성은 PS 나노복합재료의 용융체 제조에 적합한 온도인 210 °C에서 측정하였고, 주파수 변화에 따른 저장 탄성률 (storage modulus, G'), 손실 탄성률 (loss modulus, G'') 및 복소 점도 (complex viscosity, η^*)를 분석하였다. 전기 전도도는 원판 형태의 시편 표면에 실버 페이스트 (Elcoat P-100, CANS, Japan)를 도포하여 전극을 부착한 뒤 저항을 측정하였다.²⁰ 시편의 저항은 picoammeter (Keithley 6487, Keithley, USA) 및 digital multimeter (Fluke 189, Fluke, USA)로 측정하였다. 측정된 저항은 식 (1)을 사용하여 전기 전도도로 환산한 후 비교하였다.

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

여기서, σ 는 전기 전도도, R 은 저항 (resistance), ρ 는 비저항 (resistivity), d 는 시편의 두께, S 는 시편의 단면적이다.

결과 및 토론

그래핀 나노필러의 특성 분석. Figure 3은 TGA의 결과로 GO, RGO, PSS 및 PSS-RGO의 온도에 따른 질량 감소를 나타낸 그래프이다. GO는 200 °C 근처에서 O를 포함한 작용기

Figure 3. Thermogravimetric analysis of GO, RGO, PSS-RGO and PSS (N₂ atmosphere; heating rate: 10 °C/min).

Figure 4. FTIR spectra of graphene nanofillers: (a) GO; (b) TRGO (thermally reduced GO); (c) PSS-RGO.

의 분해에 의한 질량 감소가 나타났고¹⁸ 800 °C에서 질량의 47% 정도가 남았다. 수분산된 GO를 환원제로 환원시킨 RGO의 경우 800 °C에서 76% 정도가 남았는데, 200 °C 부근에서의 질량 감소는 GO와 같은 이유에 의한 것인데 이는 환원이 완전히 이루어지지 않는 것을 의미한다. PSS는 800 °C까지 승온시 55% 가량 남아 있고 PSS-RGO는 RGO와 PSS의 잔류량의 중간에 위치하는 66% 정도이므로 PSS-RGO에서 차지하는 PSS의 함량은 대략 50 wt% 정도일 것으로 판단된다.

Figure 4는 GO와 이를 나노복합재료의 성형조건인 180 °C에서 5분간 열처리하여 환원시킨 TRGO(thermally reduced GO)와 PSS-RGO에 대한 FTIR 분석이다. GO의 특성 피크는 3000-3700 cm^{-1} 에서 GO 구조 및 층간 삽입된 물분자의 O-H 신축진동, 1735 cm^{-1} 에서 카보닐 C=O, 1622 cm^{-1} 에서 방향족 C=C, 1228 및 1045 cm^{-1} 에서 에폭시 C-O 신축진동을, 1414 cm^{-1} 에서 카복실 O-H의 굽힘진동을 나타내고 있다. TRGO는 1600 cm^{-1} 근처의 방향족 C=C 피크는 상대적으로 강해졌으며 산소를 포함하는 대부분의 피크가 약해졌지만 카보닐 C=O 피크 및 에폭시에 의한 1200 cm^{-1} 근처의 C-O 피크는 여전히 존재함을 알 수 있다. PSS-RGO의 경우에는 GO를 환원제로 환원시킨 RGO에 의해 산소를 포함하는 작용기를 구별하기 어려우며 PSS의 특성 피크를 보고한 문헌에서와 같이²¹ 1157 및 1232 cm^{-1} 에서 $-\text{SO}_3^-$ 비대칭 신축진동, 1005 및 1040 cm^{-1} 에서 $-\text{SO}_3^-$ 대칭 신축진동을 보여주고 있다. 이상의 결과로 TRGO는 GO의 열성형에 의해 어느 정도 환원이 진행되었으며, PSS-RGO는 GO에 PSS가 도포된 상태에서 화학적으로 환원이 많이 진행된 구조임을 확인하였다.^{22,23}

PS/그래핀 나노필러 나노복합재료의 모폴로지. 본 연구에서와 같이 동일한 방법으로 합성한 동일한 크기의 고분자 입

(a)

(b)

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

자를 사용하는 경우 매트릭스에 의한 변수는 없으므로 나노복합재료의 물성은 나노필러의 종류와 분산 정도에 의해 결정된다고 볼 수 있다. GO와 PSS-RGO는 Figure 1과 같이 판상 형태의 2차원 구조를 이루고 있다. GO는 표면에 있는 산소 작용기에 의해 물과 수소결합을 이루어 수화되므로 수용액 상에서 박리된 상태로 존재할 수 있다.¹ Figure 5는 중합한 500 nm 크기의 PS 입자에 각각의 나노필러를 첨가하여 동결 건조시킨 나노복합 분말에 대한 SEM 사진으로 PS 입자는 매우 균일한 크기의 단분산 입자임이 확인된다. 나노복합 분말에 분포되어 있는 그래핀 나노필러를 관찰하면 GO와 PSS-RGO가 PS 입자를 감싸고 있거나 PS 입자를 연결시키는 미세한 크기의 반투명한 박막의 형태를 띠고 있다. PSS-RGO는 GO를 환원시켜 만들었음에도 불구하고 균일한 분포의 박막 형태를 유지할 수 있는 이유는 박리된 상태의 GO와 친수성 고분자인 PSS 사이에 작용하는 π - π interaction에 의해 PSS가 GO를 도포한 후 환원되었기 때문에 RGO와는 달리 응집되지 않고 우수한 수분산성을 유지하는 것으로 추론할 수 있다.^{1,24} Figure 6은 각각의 나노복합 분말을 180 °C에

Figure 6. FE-SEM images of fracture surface of PS/graphene nanocomposite specimens: (a) GO 3 wt%; (b) PSS-RGO 3 wt%.

서 성형한 시편의 저온 충격 파단면이다. GO와 PSS-RGO 모두 PS 매트릭스 내에 균일한 분산이 이루어진 것이 확인되지만, 미세한 분산 모폴로지를 보여주는 GO에 비해 PSS-RGO의 경우는 상대적으로 약간의 뭉침(aggregation)이 있음을 알 수 있다. 동등한 3 wt% 함량이라도 PSS-RGO에서는 RGO 함량이 절반 정도이므로 분산 정도가 동일하다면 보다 깨끗한 파단면을 나타낼 것으로 예상되는데도 오히려 거친 단면을 보여주는 것은 GO에 비해 PSS-RGO의 분산성이 좋지 않다는 점을 확인해 주는 것이다.

PS/그래핀 나노필러 나노복합재료의 유변물성. Figure 7과 8은 PS/GO와 PS/PSS-RGO 나노복합재료의 주파수에 따른 저장 탄성률과 복소 점도를 나타낸 그래프이다. 순수 PS의 경우 복소 점도는 뉴턴 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 저장 탄성률의 기울기는 완만해지고 복소 점도의 기울기는 급격해지고 있다. 단분산 고분자 사슬의 경우에는 저주파수에서 나

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

타나는 터미널 거동($G' \sim \omega^2$ 과 $G'' \sim \omega^1$) 현상이 나노필러 함량이 증가함에 따라 완만해지는데 나노필러가 고분자의 완화 거동을 억제하여 고체적 특성이 나타나기 때문인데,²⁵ 본 연구에서도 이러한 경향을 보여주고 있다. 일반적으로 수분산성이 낮은 나노필러의 경우 계면활성제와 같은 저분자량의 물질을 첨가하는데 GO와 PSS-RGO의 경우에는 그 자체로 수분산성이 우수하므로 고분자 매트릭스의 물성을 유지할 수 있다는 큰 이점이 있다. 한편, 고주파수 구간으로 갈수록 나노필러 함량에 따른 유변물성의 변화폭이 작은 것은 고주파수 구간에서는 높은 전단력으로 인해 나노필러간의 물리적 네트워크 구조를 유지하기 어려우므로 고분자 매트릭스 자체의 유변물성이 지배적인 역할을 하기 때문이다. 전체적으로 PS/GO와 PS/PSS-RGO 나노복합재료의 나노필러 함량에 따른 저장 탄성률 및 복소 점도 거동은 거의 비슷한 것으로 나타났다.

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

Figure 9는 저주파수인 0.03 s^{-1} 일 때의 나노필러의 함량에 따른 저장 탄성률 그래프이다. 저장 탄성률이 급격히 증가하는 지점은 유변학적 네트워크가 형성되기 시작하는 임계농도(percolation threshold)에 도달했음을 의미한다. 유변학적 임계농도는 다음의 멍수법칙(power law) 관계식을 활용하여 구할 수 있다.²⁵

$$G' \propto (m - m_{cG'})^{\beta_{G'}} \quad (2)$$

여기서, $\beta_{G'}$ 는 임계지수, m 은 첨가한 나노필러의 중량분율, $m_{cG'}$ 는 임계농도에서의 중량분율이다. 멍수법칙을 적용한 결과 PS/GO와 PS/GPSS-RGO 나노복합재료의 유변학적 임계농도는 0.28와 0.50 wt%로 각각 나타났다.

PS/그래핀 나노필러 나노복합재료의 전기 전도도. 제조한 나노복합재료에서 GO 및 PSS-RGO 함량에 따른 전기 전도도 변화를 Figure 10에 나타내었다. 나노필러의 함량에 따른

Figure 9. Effect of nanofiller contents on the storage modulus of PS/graphene nanocomposites measured at $\omega=0.03 \text{ s}^{-1}$: PS/GO nanocomposites (●); PS/PSS-RGO nanocomposites (■). Solid and dashed lines represent good fits to the power law relation shown in equation (2).

Figure 10. Effect of nanofiller contents on the electrical conductivity of PS/graphene nanocomposites: PS/GO nanocomposites (●); PS/PSS-RGO nanocomposites (■). Solid and dashed lines represent good fits to the power law relation shown in equation (3).

전기 전도도 변화를 보면, 초기에는 나노필러를 첨가해도 PS의 전기 전도도에서 별다른 변화가 일어나지 않다가 일정 함량 이상에서부터 전기 전도도가 급격히 증가하고 있다. 전기 전도도가 급격히 변화하는 지점은 전기가 흐르는 통로인 나노필러간의 네트워크 구조가 형성되기 시작한 전기적 임계점으로 볼 수 있다. 전기적 임계농도는 유변학적 임계농도와 마찬가지로 다음의 멍수법칙으로 구할 수 있다.^{20,25}

$$\sigma \propto (m - m_{c\sigma})^{\beta_{\sigma}} \quad (3)$$

여기서, β_{σ} 는 임계지수이고 $m_{c\sigma}$ 는 임계농도에서의 중량분율

이다. 먹수법칙을 적용한 결과 PS/GO와 PS/PSS-RGO 나노복합재료의 전기적 임계농도는 0.51과 1.01 wt%로 각각 나타났다. 그리고 전기적 임계농도 이후의 함량에서는 급격히 증가하여 GO와 PSS-RGO 함량이 5 wt%일 때 전기 전도도는 각각 10^0 와 10^{-3} S/m 정도로 나타났다. 나노필러 중에서는 GO가 PSS-RGO에 비해 전기적 네트워크 형성이 유리하며 동일 함량에서는 높은 전기 전도도를 보여 주었는데 그 이유를 다음과 같이 추론하였다. PS/PSS-RGO 나노복합재료의 경우 PSS-RGO 사이에 네트워크를 형성하더라도 도포된 PSS로 인해 전기 전도도가 낮게 측정된 것으로 판단된다. 또한 PSS-RGO의 경우 PSS로 인해 RGO가 차지하는 함량은 PSS 함량의 절반 정도에 해당하므로 전기적 네트워크 형성을 위해서는 상대적으로 많은 함량이 요구될 것이라 생각된다. 이와는 달리 PS/GO 나노복합재료의 경우에는 상대적으로 GO간 네트워크 형성이 쉬우며 GO 자체로는 전기 전도도 증가에 한계가 있겠지만 시편 제조를 위해 부과한 성형온도인 180 °C, 5분의 열처리에 의해 GO가 TRGO로 상당 부분 환원되어 전기 전도도가 높아진 것으로 판단된다.

결 론

그래핀 나노필러를 도입하여 전도성 고분자 나노복합재료를 제조한 다음 모폴로지 및 물성을 고찰하였다. 나노필러를 고분자에 효율적으로 분산하기 위해 고분자로는 PS 단분산 입자를 그래핀 나노필러로는 수계 분산에 유리한 GO 및 PSS-RGO를 합성한 후, 라텍스 기법을 활용하여 PS/GO 및 PS/PSS-RGO 나노복합재료를 제조하였다. 나노복합재료는 PS 입자에 나노필러가 고르게 분산된 모폴로지를 보여 주었고, 나노필러의 네트워크 형성에 따라 유변물성 및 전기적 물성의 뚜렷한 증가를 보여 주었다. PS/GO 나노복합재료의 GO 함량에 따른 유변학적, 전기적 임계농도는 0.28, 0.51 wt%로 나타났고 PS/PSS-RGO 나노복합재료는 0.50, 1.01 wt%로 나타났다. PSS-RGO의 경우 RGO가 차지하는 함량이 절반 정도이므로 임계 농도가 높게 나왔으며, PS/GO 나노복합재료는 성형시의 열처리에 의해 GO가 TRGO로 환원되어 높은 전기 전도도를 보여 주었다. 수계 분산성이 우수한 GO를 라텍스 기법으로 고분자 입자와 우수한 분산성을 달성한 다음 이를 열성형하여 전기 전도도를 회복시키는 방식은 전도성 나노복합재료 제조에 매우 효과적인 방법으로 사료된다.

감사의 글: 본 연구는 한국연구재단의 연구지원(2011-0011180, 2013R1A2A2A07067387)에 의해 이루어졌습니다.

참 고 문 헌

1. S. Stankovich, R. D. Piner, X. Chen, N. Wu, S. T. Nguyen, and

- R. S. Ruoff, *J. Mater. Chem.*, **16**, 155 (2006).
- A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.*, **6**, 183 (2007).
- K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, *Nature*, **438**, 197 (2005).
- A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C. N. Lau, *Nano Lett.*, **8**, 902 (2008).
- C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, *Science*, **321**, 385 (2008).
- 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).
- 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).
- C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A. Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, and W. A. de Heer, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19912 (2004).
- A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, and J. Kong, *Nano Lett.*, **9**, 30 (2009).
- L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov, and H. Dai, *Nature*, **458**, 877 (2009).
- W. S. Hummers and R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339 (1958).
- 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).
- M. Hirata, T. Gotou, S. Horiuchi, M. Fujiwara, and M. Ohba, *Carbon*, **42**, 2929 (2004).
- I. K. Moon, J. Lee, R. S. Ruoff, and H. Lee, *Nat. Commun.*, **1**, 73 (2010).
- G. Williams, B. Seger, and P. V. Kamat, *ACS Nano*, **2**, 1487 (2008).
- W. Chen, L. Yan, and P. R. Bangal, *Carbon*, **48**, 1146 (2010).
- S. Gurunathan, J. W. Han, V. Eppakayala, and J. H. Kim, *Colloid Surf. B*, **105**, 58 (2013).
- J. Wang, T. Zhou, H. Deng, F. Chen, K. Wang Q. Zhang, and Q. Fu, *Colloids Surf. B*, **101**, 171 (2013).
- 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).
- G. Hu, C. Zhao, S. Zhang, M. Yang, and Z. Wang, *Polymer*, **47**, 480 (2006).
- L. Li, R. Ma, N. Iyi, Y. Ebina, K. Takada, and T. Sasaki, *Chem. Commun.*, **29**, 3125 (2006).
- H. M. Ju, S. H. Huh, S. H. Choi, and H. L. Lee, *Mater. Lett.*, **64**, 357 (2010).
- C. Sriprachuabwong, C. Karuwan, A. Wisitsorrat, D. Phokharatkul, T. Lomas, P. Sritongkham, and A. Tuantranont, *J. Mater. Chem.*, **22**, 5478 (2012).
- K. Y. Jo, T. M. Lee, H. J. Choi, J. H. Park, D. J. Lee, D. W. Lee, and B. S. Kim, *Langmuir*, **27**, 2014 (2011).
- F. Du, R. C. Scogna, W. Zhou, S. Brand, J. E. Fischer, and K. I. Winey, *Macromolecules*, **37**, 9048 (2004).