



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2015학년도  
석사학위논문

산화 그래핀 및 박리 그래핀 기반의  
생분해성 폴리프로필렌 카보네이트  
나노 복합 필름

지도교수 : 김 성 우

경기대학교 대학원

화학공학과

오 혁 균



산화 그래핀 및 박리 그래핀 기반의  
생분해성 폴리프로필렌 카보네이트  
나노 복합 필름

이 논문을 석사 학위논문으로 제출함

2016년 6월

경기대학교 대학원

화학공학과

오혁균



오혁균의 석사학위논문을 인준함.

심사위원장 김상벌 인

심사위원 김성우 인

심사위원 차상호 인

2016년 6월

경기대학교 대학원



# 목 차

List of Tables .....	iii
List of Figures .....	iv
감사의 글 .....	viii
논문개요 .....	ix
1. 서 론 .....	1
1.1. 연구배경 .....	1
1.2. 연구목적 .....	9
2. 실 험 .....	11
2.1. 실험재료 .....	11
2.2. 산화 그래핀의 제조 .....	11
2.3. 마이크로파 처리에 의한 박리 그래핀의 제조 .....	12
2.4. 나노 복합 필름의 제조 .....	13
2.5. 특성 분석 .....	19
3. 결과 및 고찰 .....	22
3.1. 그래핀의 표면특성에 따른 구조 .....	22
3.2. 나노 복합 용액의 안정성 .....	29
3.3. 나노 복합 필름의 모폴로지 .....	31
3.4. 나노 복합 필름의 투명성 .....	38
3.5. 나노 복합 필름의 열적 성질 .....	42



3.6. 나노 복합 필름의 기계적 물성 .....	44
3.7. 나노 복합 필름의 가스 차단 특성 .....	48
4. 결 론 .....	51
참고문헌 .....	53
Abstract .....	57

## List of Tables

- <Table 1> Various compositions of PPC/graphene nanocomposite film for PPC and graphene nanosheets. .... 17
- <Table 2> XRD characteristic peak results of graphite, GONs, MEGNs .... 26
- <Table 3> XRD characteristic peak results of graphite, GONs, MEGNs and 0.6 wt% graphene/PPC nanocomposite films ..... 33
- <Table 4> XRD characteristic peak results of 1.0 wt% GONs/PPC nanocomposite films with various mixing time; 1h, 6h, 48h .... 37



## List of Figures

<Figure 1> Synthesis of poly(propylene carbonate) from propylene oxide and carbon dioxide .....	3
<Figure 2> Structure types of polymer/nanocomposite material .....	8
<Figure 3> Experimental process for the preparation of graphene oxide nanosheets by using modified Hummers method .....	14
<Figure 4> Experimental process for the preparation of microwave exfoliated graphene nanosheets .....	15
<Figure 5> Digital images of (a) parent graphite (b) MEGNs after microwave irradiation .....	16
<Figure 6> Experimental process for the preparation of PPC/graphene nanocomposite casting films .....	18
<Figure 7> FT-IR spectra of pristine graphite, GONs and MEGNs .....	23
<Figure 8> Molecular structure of graphene : (a) GONs, (b) MEGNs .....	24



<Figure 9> XRD patterns of pristine graphite, GONs and MEGNs 25

<Figure 10> SEM images of (a) pristine graphite, (b) GONs,  
(c) MEGNs ..... 28

<Figure 11> Digital images of MEGNs/PPC nanocomposite solution;  
(a) 0.3 wt% MEGNs, (b) 0.6 wt% MEGNs, (c) 1.0 wt%  
MEGNs, GONs/PPC nanocomposite solution; (d) 0.3 wt%  
GONs, (e) 0.6 wt% GONs, (f) 1.0 wt% GONs ..... 30

<Figure 12> XRD patterns of graphite, GONs, MEGNs, nanocomposite  
films of 0.6 wt% graphene contents ..... 32

<Figure 13> SEM images of (a) neat PPC, (b) GONs, (c) MEGNs,  
nanocomposite films of (d) 0.3 wt% GONs, (e) 0.6 wt%  
GONs, 1.0 wt% GONs, (g) 0.3 wt% MEGNs, (h) 0.6 wt%  
MEGNs, (i) 1.0 wt% MEGNs ..... 34

<Figure 14> XRD patterns of 1.0 wt% GONs/PPC nanocomposite films  
with various mixing time; 1hr, 6hr, 48hr ..... 36

<Figure 15> Digital images of nanocomposite films : neat PPC (a),  
PPC/GONs (b) 0.3 wt%, (c) 0.6 wt%, (d) 1.0 wt%,  
PPC/MEGNs (e) 0.3 wt%, (f) 0.6 wt%, (g) 1.0 wt% ..... 39



<Figure 16> Optical transmittance of neat PPC films and nanocomposite films with various contents of GONs; 0.3 wt%, 0.6 wt%, 1.0 wt% .....	40
<Figure 17> Optical transmittance of neat PPC films and nanocomposite films with various contents of MEGNs; 0.3 wt%, 0.6 wt%, 1.0 wt% .....	41
<Figure 18> DSC thermograms of (a) GONs/PPC nanocomposite films with various graphene contents (b) GONs/PPC nanocomposite films with various graphene contents	43
<Figure 19> Tensile strength at yield point and tensile modulus of neat PPC and nanocomposite film incorporated with various GONs contents .....	45
<Figure 20> Tensile strength at yield point and tensile modulus of neat PPC and nanocomposite film incorporated with various MEGNs contents .....	46
<Figure 21> Tensile strength at yield point and tensile modulus of PPC/GONs nanocomposite films with various mixing time; 1hr, 6hr, 48hr .....	47



<Figure 22> OTR of neat PPC and nanocomposite films incorporated with various GONs, MEGNs contents ..... 49

<Figure 23> OTR of neat PPC and 1.0% GONs/PPC nanocomposite films with various mixing time ..... 50



# 감사의 글

## 스승의 은혜

스승의 은혜는 하늘 같아서 우러러볼수록 높아만 지내  
참되거라 바르거라 가르쳐 주신 스승은 마음의 아버지시다  
아~ 고마워라 스승의 사랑 아~ 보답하리 스승의 은혜

3년 전 학부생인 저를 고분자 재료 연구실 학부 연구원으로 받아주시고, 한없이 부족한 저에게 많은 격려와 지도를 해주신 저의 지도 교수님! 김성우 교수님께 감사의 말씀을 올립니다. 교수님께서 주신 가르침 사회에 나가서도 잊지 않고 잘 지켜 나가겠습니다. 그리고 저의 석사학위논문 심사를 맡아주시고, 격려와 조언해주신 김상범 교수님과 차상호 교수님께 감사의 말씀 올립니다.

항상 격려와 응원을 아끼지 않고, 저를 믿고 무한한 지원을 해주신 부모님, 동생 승연이 정말 감사하고, 실망시키지 않는 아들, 오빠가 되겠습니다.

처음 연구실에 들어간 이후 힘들고 재밌었던 연구실 생활을 계속할 수 있도록 옆에서 많은 격려와 도움을 주고, 사회에 나가서도 많은 조언을 해주고 있는 현목이형께도 고맙다는 말 전하고 싶습니다.

2년 간 석사 생활을 함께 한 형모형, 랩실 첫 후배 수종이 잘 따라줘서 고맙고 감사합니다.

마지막으로 재밌는 화학공학과 랩실 생활을 함께 했던, 용철이형, 금섭이형, 병준, 준범, 장한, 성현, 소원, 제희, 지욱, 현섭, 현석, 태현, 재권, 정민, 혜진, 민지, 하영, 다정, 준영이 모두 사랑하고 감사합니다!

2016. 06. 22

오 혁 균

KGU

## 논문개요

최근 들어 크게 증가하고 있는 지구 온난화에 따른 피해 및 플라스틱 쓰레기의 처리와 같은 여러 가지 환경적 문제를 해결하기 위한 노력 중 하나로 재생 가능한 자원을 이용한 환경 친화적인 생분해성 플라스틱들이 많이 개발되고 산업화되어지고 있다. 특히 폴리프로필렌 카보네이트 (Poly(propylene carbonate), PPC)는 온실가스의 주범으로 알려져 있는 이산화탄소 (Carbon dioxide, CO<sub>2</sub>)와 프로필렌 옥사이드 (Propylene Oxide, PO)를 원료로 하여 촉매 조건 하에서 합성되며, 미생물에 의해 생분해될 수 있으며 가공성 및 투명성이 우수하고 가스 차단 특성이 뛰어난 장점 때문에 많은 적용 분야를 가질 것으로 기대되고 있다. 그러나 PPC는 석유화학으로부터 제조된 비분해성 플라스틱에 비해서 열적인 성질 및 기계적 물성이 열악해 산업적 용도로의 적용이 어렵다는 점이 단점으로 지적되고 있다. 따라서 본 연구에서는 이러한 PPC의 부족한 물성을 보완하기 위해 우수한 기계적인 물성과 열적 특성을 가지는 그래핀을 나노 필러로서 사용해 PPC/그래핀 나노복합체를 제조하고자 하였다. modified Hummers 공법을 이용하여 그래파이트로부터 산화 그래핀 (Graphene Oxide Nanosheets, GONs)을 제조하였고, 마이크로파를 조사한 뒤 초음파 공정을 통해 박리 그래핀 (Microwave Exfoliated Graphene Nanosheets, MEGNs)을 각각 제조하여 각기 다른 표면 특성을 가지는 그래핀을 준비하였다. 각각의 그래핀을 PPC 매트릭스에 0.3, 0.6, 1.0 wt% 함량으로 첨가하여 용액 혼합법을 통해 나노 복합 용액을 제조하였으며, 유리판 위에 적하시켜 캐스팅한 뒤 대류건조를 통해 40 $\mu$ m 두께의 나노 복합 필름을 제조하여 그래핀의 표면특성 및 함량의 변화에



따른 나노 복합 필름의 물성을 비교하였다. 또한 GONs의 경우 1.0 wt%의 함량에서 용액 공정에서 고분자와의 혼합 시간을 변화시켜 박리 정도에 따른 나노 복합 필름의 물성의 변화를 비교하였다. GONs와 MEGNs 모두 그래파이트로부터 박리되어 PPC/그래핀 나노 복합 용액에서 장기간 안정적인 분산 상태를 보였으며, 0.3 wt% 함량에서는 80%의 투명성을 유지하였지만, 그래핀 함량이 증가할수록 나노 복합 필름의 투명성은 감소하는 경향을 보였다. XRD 결과를 통해 그래핀이 PPC 매트릭스 내에 박리되었음을 확인하였고, SEM을 통해 그래핀이 고분자 매트릭스 내에 잘 분산되어 있음을 관찰하였다. 그래핀의 함량이 0.6 wt% 첨가되었을 때 PPC/MEGNs 나노복합체의 인장강도와 인장 탄성율이 각각 165%, 254%로 GONs와 동등한 수준으로 향상되었다. 유리전이온도는 그래핀이 첨가된 경우 순수한 PPC에 비해 향상된 결과를 나타내고 있으며, MEGNs이 GONs 보다 향상 정도가 높았다. 나노 복합 필름의 산소 차단 특성은 GONs가 1.0 wt% 첨가된 경우 순수한 PPC에 비해 76% 향상되었으며, MEGNs의 경우 8.7% 향상되었다. 고분자 용액과 GONs의 혼합 시간의 변화에 따른 PPC/GONs 나노 복합 필름의 삽입 및 박리 정도를 XRD를 통해서 관찰하였을 때 혼합 시간이 증가함에 따라 그래핀 판상체의 박리 정도가 증가함을 확인하였다. 48시간 혼합 하였을 때 PPC/GONs 나노 복합 필름의 인장강도 및 인장 탄성율이 각각 300%, 576% 향상되었으며, 산소투과도는 79% 향상되었음을 확인하였다. 이러한 결과로부터 고분자 사슬과 그래핀 판상체와의 혼합 시간이 나노복합체의 구조 및 물성의 향상에 중요한 조건인 것을 알 수 있었다.



# 1. 서 론

## 1.1 연구배경

현대사회에서 전 세계는 매년 많은 양의 플라스틱이 생산되어 소비되고 있으며 20세기 말 이후 포장은 플라스틱의 급격한 성장 분야 중 하나이다. 폴리오레핀, 폴리에스터, 폴리아마이드 등의 석유화학 기반의 플라스틱들은 저비용 대량생산이 가능하고 우수한 인장물성, 뛰어난 가스 차단 특성, 가열 밀봉성(heat sealability)과 같은 특성 때문에 포장 재료로서 많이 사용되어져 왔다.[1]. 또한 확대되는 신흥시장의 경제적인 성장과 함께 특수 포장된 제품의 선호가 증가하여 식품포장 시장은 2019년까지 3000억 달러에 이를 것이라는 보고가 있었다[2]. 그러나 석유자원 기반의 플라스틱은 석유연료로부터 생산되어 소비되고, 쓰레기로 버려져, 결국 분해되지 않고 매립되거나 소각되며, 석유연료의 무절제한 사용으로 인한 대기 중의 이산화탄소의 증가는 지구 온난화를 가속시키고 전 세계에 각종 기상이변을 발생시키고 있어 이에 따른 피해가 심각하다. 또한 지금까지 식품 포장에 사용되는 대부분의 전통적인 재료들은 거의 비분해성인 까닭에 이를 처리하기 위해 매립, 소각 등의 과정을 거치기 때문에 심각한 환경문제를 야기한다. 이에 포장 폐기물의 양을 줄이면서 식품의 유통기한을 늘리고 식품의 질을 향상시키기 위한 방법으로 생분해성 특성을 가지고 있는 새로운 바이오 기반의 플라스틱이 개발되어져 오고 있다 [1]. Poly(lactic acid) (PLA), polycaprolactone (PCL), poly(butylene succinate) (PBS), poly(propylene carbonate) (PPC) 등과 같은 생분해성 고분자는 자연적으로 발생하는 박테리아, 곰팡이, 조류와 같은 미생물의 사슬 절단 활동으로부터 분해가 일어나 광물화될 수 있다[3]. 특히 PPC는 생분해성 고분

The logo for KGU (Kyonggi University) is located in the bottom right corner. It consists of the letters 'KGU' in a bold, grey, sans-serif font. To the right of the letters is a stylized graphic element composed of several overlapping geometric shapes in yellow, red, blue, and green, forming a partial square or rectangular shape.

자료서 1969년 Inoue 교수 연구팀은 Figure 1에 나타낸 바와 같이 촉매 하에서 프로필렌 옥사이드 (Propylene Oxide, PO)와 지구 온난화에 크게 기여하는 온실가스의 주요 성분인 이산화탄소의 공중합에 의해서 PPC를 합성할 수 있음을 보고하였고 제조 시 대기 중으로 방출된 이산화탄소의 양을 효과적으로 저감하고, 한정된 석유 기반의 원료를 절약할 수 있으며 사용 후 물과 이산화탄소로 분해될 수 있어 이를 재활용하여 다시 PPC를 제조할 수 있어 환경 친화적이다[4-5]. 새로운 플라스틱 재료로서 PPC는 과학계는 물론 산업계에도 많은 관심을 불러일으키고 있으며 생산성을 높이기 위해 촉매, 생산 공정의 개발 등 여러 연구들이 진행되고 있다[6-8]. PPC는 주사슬에 에스터 결합을 가져 분자 사슬의 유연성과 우수한 용융 흐름 특성을 부여하며, 높은 가공성, 우수한 차단 특성, 높은 투명성, 생분해 특성을 가져 건축용 자재, 완충재, 생의학 재료, 포장용 필름, 식품 포장재 등 잠재적으로 많은 적용분야를 가진다[9,10]. 그러나 PPC는 무정형 고분자이며 약한 사슬 간 상호작용 때문에 유리전이온도 (glass transition temperature,  $T_g$ )가  $40^{\circ}\text{C}$  아래에 있어 열악한 열적 성질과 낮은 기계적 강도를 갖는 단점을 가지고 있어 실용적인 사용에 심한 제약을 가져온다[11]. 이러한 단점을 극복하기 위해 PPC 사슬의 화학적 개질을 통해 분자량을 증가시키거나 다른 제 3의 고분자 단량체와의 공중합체를 제조하여 PPC의 기계적 물성을 향상시키려는 노력이 시도되었다[12]. 또한 다른 고분자와 블렌딩하거나 다양한 무기 필러를 첨가하여 복합체를 제조한 연구들도 보고되고 있다[5,13-17]. 고분자 나노복합재료는 나노 크기의 필러를 고분자 매트릭스 내에 균일하게 분산시킴으로써 나노 효과에 의해 두 상 간의 접촉 면적이 넓어져 기계적 특성, 내열성, 전기적 특성, 차단 특성 등 여러 물성의 향상 효과는 더 커질 수 있다[18]. 이러한 이유로 고분자의 물성을 향상시키기 위해 전통적으로 층상 구조를 가지는 점토물질인 클레이를 사용한 고분자 나노 복합재료를 제조하는 연구들이 진행되어왔다.[10,19-21].

The logo for Kyonggi University (KGU) is located in the bottom right corner. It consists of the letters 'KGU' in a bold, grey, sans-serif font. To the right of the letters is a stylized graphic element composed of several overlapping geometric shapes in yellow, green, and blue, forming a partial square or 'L' shape.

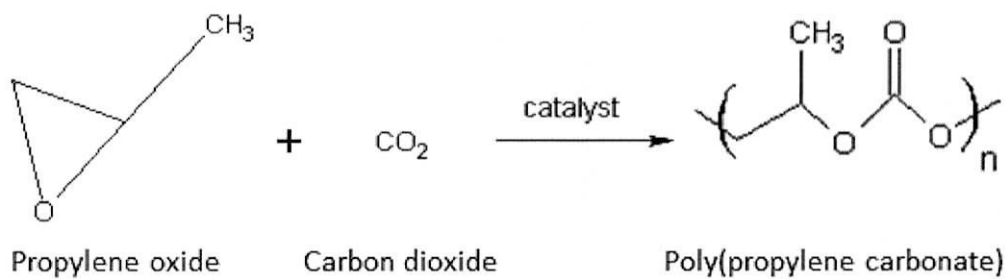
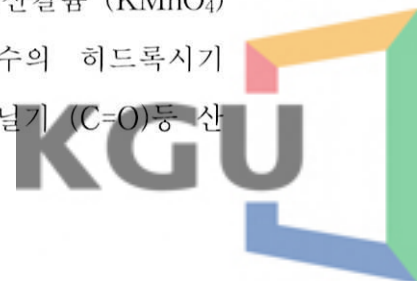
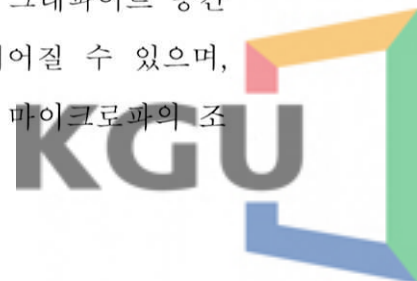


Figure 1. Synthesis of poly(propylene carbonate) from propylene oxide and carbon dioxide.

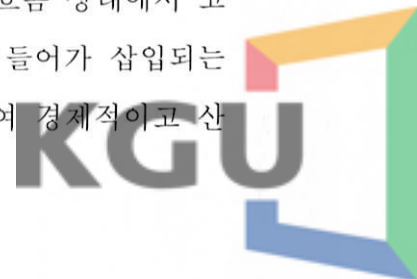
이러한 클레이 나노 복합물질은 물성을 향상시키기 위해서 많게는 20wt%의 높은 함량의 클레이가 첨가되어야 하는 단점이 있다. 최근 관심 받고 있는 그래핀은 큰 종횡비를 가지는 판상체로서 나노 필러에 적용이 가능해 나노 복합 물질을 만드는데 사용된다. 뛰어난 기계적 (Young's modulus : 1 TPa, ultimate strength : 130 GPa), 열적 (thermal conductivity : 5000 W/(m·K), 전기적 물성 (electron mobility : 250,000 cm<sup>2</sup>/Vs), 넓은 표면적 (2630 m<sup>2</sup>/g)을 가지는 원자 수준의 두께의 2차원의 물질인 그래핀은 자연에 풍부하게 존재하는 흔히 흑연이라고 불리는 그래파이트의 층간 구조를 박리시켜 얻을 수 있으며, 높은 종횡비를 가지는 판상체 구조는 나노 복합재료에 훌륭한 물성을 부여할 수 있어 많은 분야에 응용되어지고 있다[22]. 그래핀을 얻을 수 있는 방법은 바텀-업 (bottom-up) 공정과 탑-다운 (top-down) 공정으로 나눌 수 있다[23] 바텀-업 공정으로는 화학적 증기 증착법 (Chemical Vapor Deposition, CVD)을 이용하여 그래핀 표면에 손상을 주지 않은 채로 그래핀을 얻을 수 있는 방법과[24] 아크방전법 (arc discharge)을 이용하여 2-4개의 층으로 구성된 그래핀 조각을 제조하였으며[25], 그리고 Rollings 등은 에피택시얼 성장법을 통해 실리콘 카바이드의 표면의 열분해에 의해 단일 층의 그래핀을 제조하였다[26]. 이러한 바텀-업 방식은 그래핀 표면에 손상을 발생시키지 않는 장점을 가지고 있지만 극소량만이 얻어지기 때문에 많은 양의 그래핀이 필요한 그래핀 나노복합체를 제조하는데 적합하지 않다. 이에 그래파이트 또는 산화 그래파이트로부터 그래핀 또는 화학적 처리에 의해 개질된 그래핀 시트를 박리시키는 탑다운 방법을 사용하여 대량의 그래핀을 합성하려는 연구가 많이 진행되어 왔다. Brodie 등이 1859년 처음으로 그래파이트로부터 산화 그래파이트를 제조하였고[27], 이후 Hummers 등이 그래파이트에 과망간산칼륨 (KMnO<sub>4</sub>)과 같은 강산화제를 사용하여 그래파이트 표면에 많은 수의 히드록시기 (-OH), 카르복실기 (-COOH), 에폭사이드 (-COC)기, 카르보닐기 (C=O)등 산



소를 함유하는 작용기를 도입하여 산화 그래파이트를 제조하였다[28]. 그래파이트 표면의 산소 작용기들의 존재는 그래파이트 내 그래핀 판상체 사이의 반데르발스 힘을 약화시켜 작은 힘으로도 그래핀 나노시트가 박리되기 수월하게 하고 고분자 매트릭스가 그래핀 층간 공간 내에 잘 삽입되어 고분자 나노복합체 구조를 잘 형성할 수 있도록 한다[29]. Gao 등은 용액 삽입법을 사용하여 PPC에 1.0 wt%의 산화 그래핀 나노시트를 첨가하여 인장강도와 인장 탄성율이 각각 1000%, 1800% 향상되었으며 유리전이온도는 10.5 °C 증가한 결과를 보고하였다[14]. 같은 연구자는 높은 함량의 산화 그래핀 (1, 5, 10, 20 wt%)을 PPC에 첨가하였을 때 10 wt% 까지가 산화 그래핀의 나노 효과가 있었음을 보고하였다[15]. Bian 등은 PPC와 개질된 산화 그래파이트를 용액 삽입법을 통해 복합체를 제조하였으며, 3 wt%의 개질된 산화 그래파이트가 첨가된 경우 유리전이온도는 순수한 PPC에 비해 13.8 °C 증가하였으며, 인장강도는 100%의 향상을 보였음을 보고하였다[30]. 이러한 화학적 산화반응을 통한 그래핀 옥사이드 나노시트는 나노복합체의 물성의 향상이 뛰어나다는 장점을 가지고 있지만 제조공정 단계가 많고 제조비용이 비싸며, 화학적 산화반응을 거치면서 그래핀 판상체의 크기가 줄고 표면이 손상되는 결점이 생겨 물성의 향상에 한계성을 가진다[30]. 그러나 팽창 그래파이트를 이용한 박리 그래파이트 재료의 제조하는 것은 산화 그래핀에 비해 상대적으로 공정이 간단하고 시간적인 측면에서도 훨씬 유리하며 높은 열전도도, 극히 낮은 열팽창 계수, 가벼운 무게, 저렴한 가격 등의 특징을 가져 가스켓, 단열재, 방염, 단열과 같은 산업 분야에서 많은 관심을 가져왔다[31-37]. 팽창 그래파이트는 전통적으로 그래파이트 판상체 내에 황산을 기반으로 한 게스트 분자 (guest molecule)를 삽입시키고 1000°C의 온도로 급속한 열을 1분간 가하게 되면 그래파이트 층간에 삽입된 물질의 증발에 의해 팽창된 그래파이트가 제조되어질 수 있으며, 급속도로 열을 가하는 것 외에도 유도결합 플라즈마, 레이저, 마이크로파의 조



사에 의해서도 제조가 가능하다[37]. 특히 마이크로파를 조사하여 박리 그래파이트를 제조하는 방법은 그래파이트에 약간의 질산과 산화제를 첨가한 뒤 마이크로파를 1분간 조사하여 단시간에 상온에서 적은 에너지로 제조할 수 있어 대량의 그래핀을 제조하는데 매우 유망하다는 평가를 받고 있다[31,32,38,39]. T. Wei 연구팀은 기존의 급속한 열에 의해 제조된 팽창 그래파이트와 마이크로파의 조사에 의해 제조된 것과 비교하였을 때 마이크로파를 조사한 경우 그래파이트의 팽창을 훨씬 더 촉진시키며 또한 산화제의 종류에 따라 강한 산화제인 과산화망간 ( $\text{KMnO}_4$ )과 약한 산화제인 과산화수소 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )를 각각 첨가하여 마이크로파를 조사하였을 때 과산화수소를 산화제로 첨가한 경우 산화속도가 느려 그래파이트의 팽창이 발생하지 않았으며, 산화제가 그래파이트 삽입공정의 중요한 요소임을 밝혔다[39]. 그래핀을 이용한 고분자/그래핀 나노복합체는 크게 다음과 같은 세 가지 방법에 의해 제조될 수 있다. 첫 번째는 in-situ 중합법 (in-situ polymerization)은 층상 재료가 용융된 단량체 또는 단량체 용액 안에서 부풀어져 고분자 단량체가 벌려진 층간 공간으로 삽입되어 열, 방사선, 유기 개시제 또는 촉매 등에 의해 중합이 발생하는 방법으로 단량체의 분자량이 고분자에 비해 작아 층간 침투가 용이하다[40]. 두 번째 방법은 용액 삽입법 (solution intercalation)으로 층상 재료가 용매 내에서 부풀어지고 고분자와 층상 재료 용액이 혼합되어질 때 고분자 사슬이 층간 사이로 삽입되어 층 내부의 용매를 대체하여 삽입된 구조를 유지하는 방법으로, 고분자가 판상체 층간 공간으로 삽입되고 그 양이 많아질수록 층간 거리는 확대되며 용액 내에서 삽입이 일어나므로 고분자에 대한 용해도가 높으며 층상 재료의 층간 간격을 확대할 수 있는 용매를 선정하는 것이 중요하다[41]. 마지막 세 번째 방법은 직접 용융 삽입법 (direct melt intercalation)으로, 흐름 상태에서 고분자 사슬이 전단력에 의해 층상 물질의 층간 공간으로 밀려들어가 삽입되는 방법으로, 용매가 거의 필요하지 않아 용액 삽입법과 비교하여 경제적이고 산



업적으로 적합하다[42]. 이러한 판상 구조를 가지는 필러를 이용한 고분자 나노복합체의 구조는 두 가지로 분류할 수 있으며 Figure 2에 도식적으로 표시하였다. 판상체의 층간 공간 사이로 고분자 사슬이 삽입되어 층간 간격이 증가한 구조인 삽입형 구조 (intercalated structure)와 판상체가 서로 분리되어 층간 간격을 잃고 고분자 매트릭스 내에 분산되어 존재하는 박리형 구조 (exfoliated structure)로 나뉘며, 일반적으로 박리된 구조를 가질 때 적은 필러의 함량만으로도 뛰어난 물성의 향상을 이룰 수 있기 때문에 이상적인 나노복합체의 구조라고 할 수 있다[40]. 이상적인 나노복합체의 구조를 가지기 위해서는 고분자 사슬이 판상체 층간 공간 사이로 충분히 삽입되는 공정은 나노복합체를 형성하는데 매우 중요한 요소이며, 효과적인 고분자 사슬 삽입 조건을 찾는 것이 필수적이다. 그러나 고분자 사슬과 나노 판상체의 최적의 혼합 공정 시간 조건에 대한 연구는 거의 보고된 바 없으며, 기존의 화학적인 산화반응에 의해 제조한 산화 그래핀을 이용한 고분자/그래핀 나노복합체에 대한 연구는 그동안 많이 수행되어져 왔지만, 마이크로파를 이용한 박리 그래핀이 첨가된 고분자 나노복합체의 제조 및 물성에 대한 연구는 아직 많이 진행되지 않은 실정이다. 따라서 마이크로파를 이용한 고분자/그래핀 나노복합체에 대한 연구가 많이 진행되어질 것으로 기대되며 기존의 산화 그래핀을 이용한 고분자/그래핀 나노복합체와 마이크로파를 이용한 고분자/그래핀 나노복합체를 비교 분석하는 연구 또한 필요하다고 생각된다.



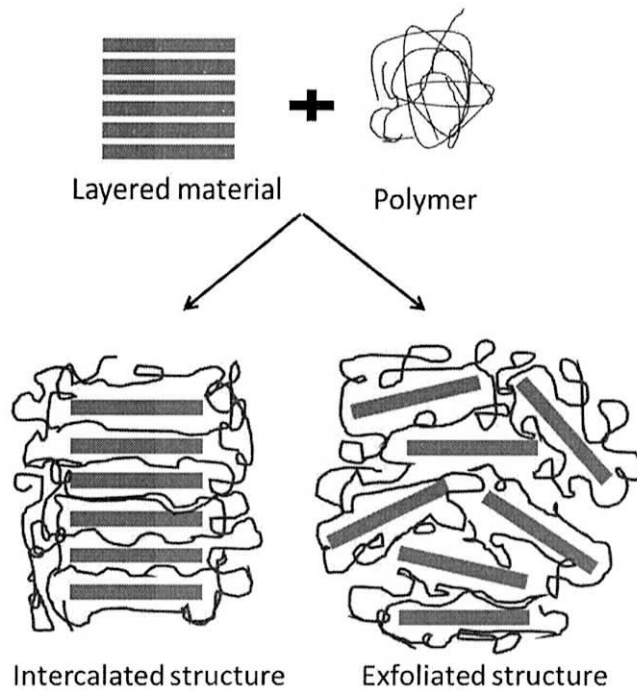


Figure 2. Structure types of polymer/nanocomposite material.

## 1.2 연구목적

Poly(propylene carbonate) (PPC)는 높은 가공성, 높은 투명성, 우수한 차단 특성 및 생분해 특성 등의 장점 때문에 다양한 분야에서 응용하기 위해 많은 연구들이 수행되어지고 있지만 낮은 기계적 강도, 부족한 열적 특성, 가공 안정성이 떨어지는 단점들은 PPC의 상업적인 사용을 제한한다. 이에 따라 본 연구에서는 PPC의 열적, 기계적, 가스 차단 특성을 향상시키기 위해 나노 필러로서 표면 특성이 다른 두 종류의 그래핀 판상체를 도입하여 고분자 나노복합체를 제조하고자 하였다. 판상체 크기의 감소 및 표면 손상에 따른 물성 향상의 한계를 가지는 기존의 산화 그래핀 (Graphene Oxide Nanosheets, GONs)의 단점을 보완하고자 간단히 그래파이트에 마이크로파를 조사시킨 뒤 박리시켜 그래파이트의 표면 특성과 유사한 소수성 표면 특성을 가지는 마이크로파 박리 그래핀 (Microwave Exfoliated Graphene Nanosheets, MEGNs)을 제조하였다. 그래핀 분산 및 고분자 용액의 용매로서 N,N-Dimethylformamide (DMF)를 사용하였고 PPC 매트릭스와 용액 혼합법을 통해 다양한 함량비의 그래핀을 혼합하였으며, 초음파 분산 공정에 의해 균일하게 박리 및 분산되어 있는 PPC/그래핀 나노 복합 용액을 제조하였다. 나노 복합 용액은 필름 어플리케이터를 이용해 유리판 위에 캐스팅한 뒤 대류 건조하여 나노 복합 필름을 제조하였으며, 그래핀의 표면특성 및 함량의 변화에 따른 나노 복합 필름의 모폴로지, 열적 특성, 투명성, 기계적 물성, 산소 차단 특성을 각각 X선 회절법 (XRD), 주사전자현미경 (SEM), 유리전이온도 (glass transition temperature,  $T_g$ ), 인장 시험, 산소투과도의 측정을 통해서 분석하였다. 또한 GONs의 경우 1.0 wt%의 함량에 대해 고분자 사슬과의 혼합 시간을 다양하게 조절하여 그래핀 판상체 사이로의 고분자 사슬의 삽입 및

확산시간을 변화시켜 그래핀의 박리 정도에 따른 PPC/그래핀 나노복합체의 모폴로지, 기계적, 산소 차단 특성에 미치는 영향을 조사하였다.



## 2. 실험

### 2.1 실험재료

그래핀/PPC 나노복합체의 유기 고분자 수지로서 폴리프로필렌 카보네이트 (PPC, SK innovation Co.)를 사용하였다. PPC 고분자 수지의 용해 및 그래핀의 분산을 위해 N,N-디메틸포름아미드 (N,N-Dimethylformamide, DMF, DUKSAN)을 용매로서 사용하였다. 산화 그래핀 나노시트 (Graphene Oxide Nanosheets, GONs)의 제조에 앞서 그래파이트의 산화 전처리 (Preoxidation)를 위해 그래파이트 (평균입도:140 $\mu$ m, Sigma Aldrich), 황산 ( $H_2SO_4$ , 95%, DUKSAN), 과황산칼륨 ( $K_2S_2O_8$ , 99%, Sigma Aldrich), 과망간산칼륨 ( $KMnO_4$ , 99%, Sigma Aldrich), 오산화인 ( $P_2O_5$ , 99%, Sigma Aldrich)를 사용하였으며, 전처리된 그래파이트의 산화를 위해 황산, 과산화망간, 과산화수소 ( $H_2O_2$ , 34.5%, DUKSAN)을 사용하여 modified Hummers 공법을 진행하였다. 또한 마이크로파 박리 그래핀 나노시트 (Microwave Exfoliated Graphene Nanosheets, MEGNs)를 제조하기 위해 그래파이트, 질산 ( $HNO_3$ , 65%, DUKSAN)과 과산화망간을 사용하였다.

### 2.2 산화 그래핀의 제조

본 실험에서는 modified Hummers 공법을 이용하여 산화 그래파이트 (Graphite Oxide, GO)를 제조하였다. 산화반응 전 그래파이트의 전처리를 위해 그래파이트를 80 $^{\circ}C$ 로 가열된  $H_2SO_4$ ,  $K_2S_2O_8$ ,  $P_2O_5$  혼합 용액에 첨가한 뒤, 가열을 멈춰 온도를 상온으로 서서히 낮춰주면서 6시간 동안 마그네틱 교반을



하였다. 반응이 끝난 혼합물은 증류수를 이용하여 원심분리를 통해 산도가 6~7이 될 때 까지 세척하였으며, 감압 여과한 뒤 60°C의 대류오븐에서 12시간 동안 건조하여 전처리 과정을 거친 그래파이트 케이크를 얻었다. 4구 반응기에 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 넣고 순환항온수조를 이용하여 반응기 내 용액의 온도를 0°C로 유지시킨 뒤 전처리 과정을 거친 그래파이트 케이크를 투입한 뒤 240rpm의 속도로 기계식 교반을 하였다. 이후 반응기 내부 용액의 온도가 20°C 이상으로 올라가지 않도록 유지하며 KMnO<sub>4</sub>를 천천히 반응기 안에 투입한다. KMnO<sub>4</sub>의 투입이 완료되면 반응물의 온도를 35°C로 올린 뒤 2시간 동안 산화 반응을 진행시켰다. 이후 증류수를 첨가하고 교반하였다. (단, 증류수는 황산과 격렬한 발열반응을 발생시키므로, 소량씩 천천히 투입한다.) 산화 반응을 종결시키기 위해 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 첨가하여 교반하였다. 기계식 교반을 멈추고 반응액을 1:10 비율의 염산 수용액과 1시간 동안 혼합하여 산화물 내에 존재하는 불순물 및 금속 이온을 제거하였고, 이후 원심분리를 이용한 세척을 통해 물에 분산된 산도 7의 산화 그래파이트를 얻었다. 원심분리를 통해 물에서 DMF로 용매치환을 수행하였고, 마지막으로 초음파 분산 및 원심분리를 통해 상층의 박리된 산화그래핀 나노시트를 얻을 수 있었다. 산화 반응 공정은 Figure 3에 나타내었다.

## 2.3 마이크로파 처리에 의한 박리 그래핀의 제조

MEGNs를 제조하기 위해 그래파이트, HNO<sub>3</sub>와 KMnO<sub>4</sub>을 자재도가니에 넣고 혼합한다. 마이크로파 오븐 (700W)에서 40초 동안 마이크로파를 조사하여 팽창 그래파이트 (expanded graphite)를 제조 하였다. 마이크로파 조사 박리 그래핀 제조 공정은 Figure 4에 나타내었다. Figure 5는 그래파이트와 40초



동안 마이크로파를 조사하여 제조된 MEGNs의 부피를 비교한 결과이다. 제조된 팽창 그래파이트는 DMF에 혼합한 뒤 초음파를 30분간 조사하여 균일하게 박리 및 분산된 MEGNs 용액을 얻었다.

## 2.4 나노 복합 필름의 제조

PPC/그래핀 나노 복합 용액은 PPC 용액과 그래핀 용액의 혼합을 통한 용액 혼합법을 이용해 제조하였다. PPC와 그래핀의 함량을 무게 비율로 Table 1에 나타내었다. DMF에 PPC를 첨가하여 상온에서 마그네틱 교반을 통해 PPC 용액을 얻었다. 여기에 GONs와 MEGNs 용액을 각각 0.3, 0.6, 1.0 wt% 첨가한 뒤 초음파를 10분간 조사한 뒤 48시간 마그네틱 교반을 진행하여 PPC/그래핀 나노 복합 용액을 제조하였다. 제조한 PPC/그래핀 나노 복합 용액은 유리 위에 적하시킨 뒤 500 $\mu\text{m}$  두께로 블레이드의 높이가 조절된 필름 어플리케이터 (REF. 1117, Sheen-instrument)를 이용하여 캐스팅한 뒤 60 $^{\circ}\text{C}$ 의 대류건조기에서 2시간 동안 건조하여 35~40 $\mu\text{m}$ 의 두께를 가지는 PPC/그래핀 나노 복합 캐스팅 필름을 제조하였다. Figure 6에 PPC/그래핀 나노 복합 필름의 제조 공정을 나타내었다.



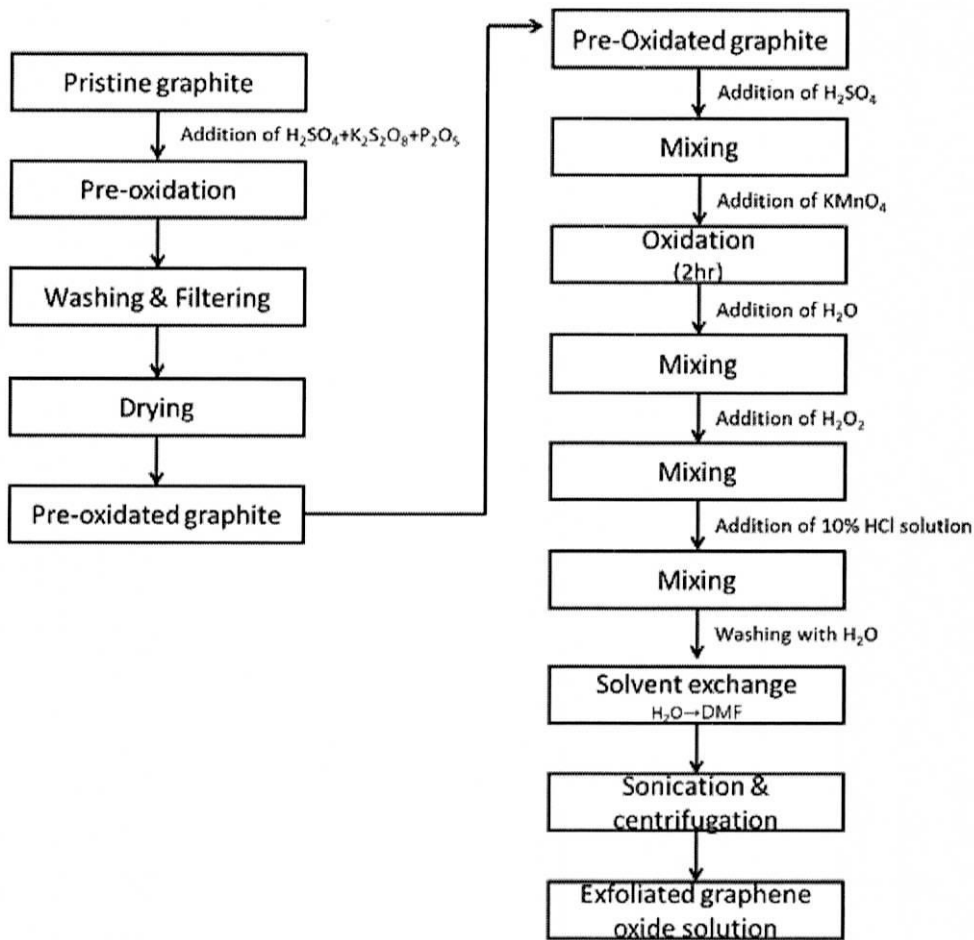


Figure 3. Experimental process for the preparation of graphene oxide nanosheets by using modified Hummers method.

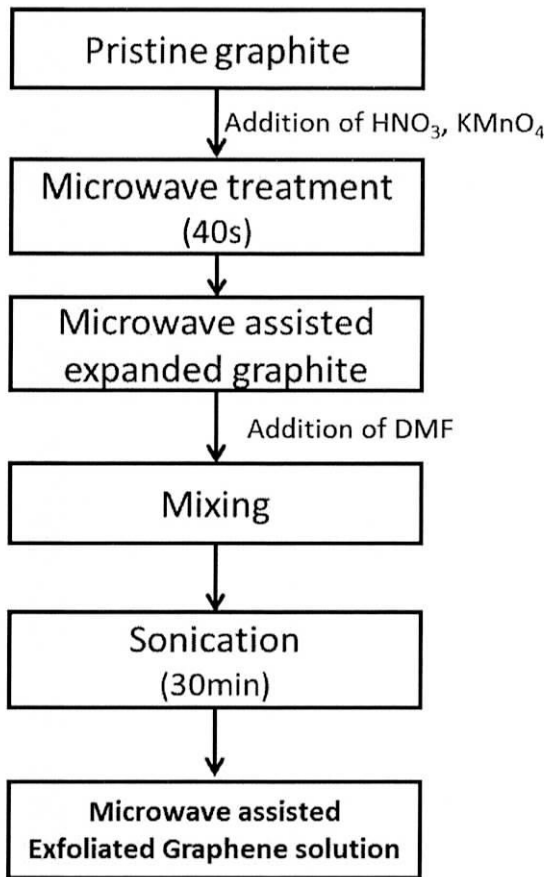


Figure 4. Experimental process for the preparation of microwave exfoliated graphene nanosheets.

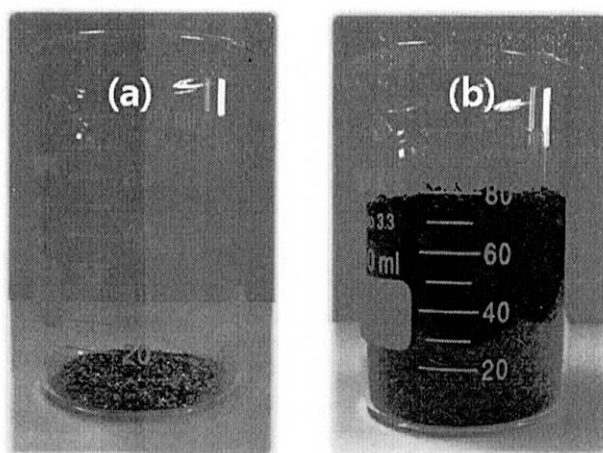


Figure 5. Digital images of (a) parent graphite (b) MEGNs after microwave irradiation.

Table 1 Various compositions of PPC/graphene nanocomposite film for PPC and graphene nanosheets

Sample name	Polymer matrix PPC (wt%)	Nanofiller graphene nanosheet (wt%)
neat PPC	100	0
0.3% Graphene/PPC	99.7	0.3
0.6% Graphene/PPC	99.4	0.6
1.0% Graphene/PPC	99.0	1.0

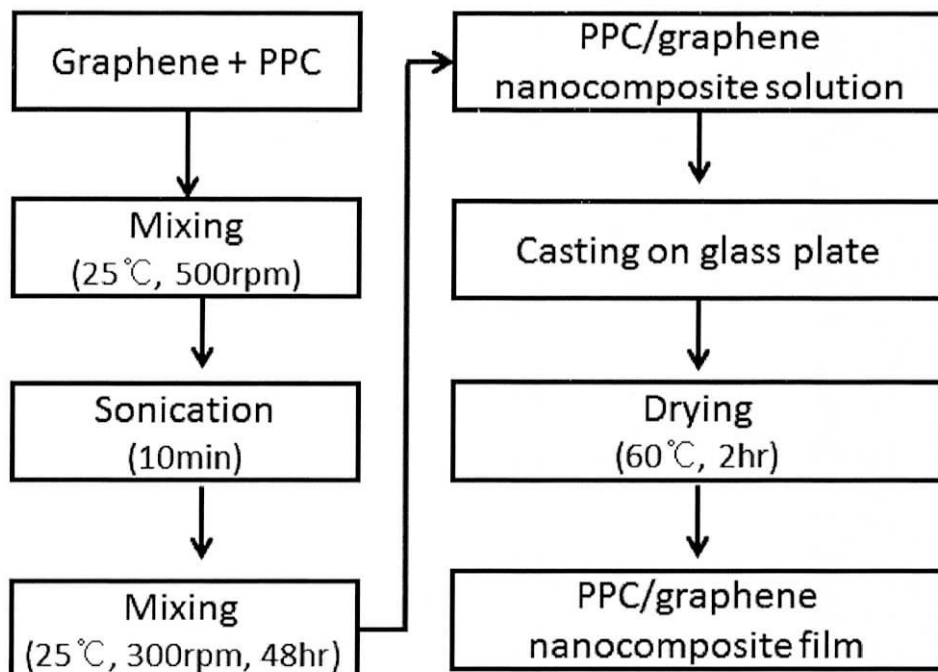


Figure 6. Experimental process for the preparation of PPC/graphene nanocomposite casting films.

## 2.5 특성 분석

### FT-IR 분석

그래핀의 표면특성을 분석하기 위해 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR, ALPHA, Bruker co.)를 사용하였다. 그래핀 파우더를 KBr과 1:200의 질량 비로 혼합하여 막자사발에 갈아 파우더 형태로 만든 후 유압식 압축기로 고체 펠렛 형태로 만들어 분석하였다.

### XRD 분석

그래핀의 표면특성 및 함량에 따른 그래핀 나노시트의 박리 정도를 XRD (D/MAX-2500, Rigaku Co.) 분석을 통해 정량 분석 하였다. Cu(40kV, 150mA) 선을 타겟으로 이용하였으며, 1°/min 의 속도로 5°~40° 범위에서 측정하였다.

### SEM 분석

그래파이트, GONs, MEGNs의 구조와 그래핀의 표면특성 및 함량, 그리고 그래핀과 PPC 사슬의 혼합 시간의 증가에 따른 PPC/그래핀 나노 복합 필름의 모폴로지를 분석하기 위해 주사전자현미경 (SEM, S-4800, Hitachi Co.) 을 이용하여 필름의 파단면을 관찰하였다. PPC/그래핀 나노 복합 필름은 액체질소를 이용하여 파단하였으며, 나노 복합 필름의 파단면과 그래파이트, GONs, MEGNs는 백금 코팅하여 시료를 준비하였다.



## DSC 분석

그래핀의 표면특성 및 함량의 변화에 따른 PPC/그래핀 나노 복합 필름의 유리전이온도를 분석하기 위해 시차주사열량계 (DSC1, Mettler Toledo Co.)를 사용하였다. 그래핀의 표면특성과 함량 증가에 따라 제조된 PPC/그래핀 나노 복합 필름은 1<sup>st</sup> heating : 25°C에서 80°C까지, 20°C/min의 속도로 가열하고, 20°C/min의 속도로 -20°C까지 냉각하였으며, 다시 10°C/min의 속도로 80°C까지 가열하여 얻어진 2차 승온 thermogram을 이용하여 PPC/그래핀 나노 복합 필름의 열적 거동을 분석하였다.

## 기계적 특성

그래핀의 표면특성 및 함량 그리고 그래핀과 PPC 사슬의 혼합 시간의 변화에 따른 PPC/그래핀 나노 복합 필름의 인장 물성을 측정하기 위해 만능재료 시험기 (Universal Testing Machine, QM100S, Qmesys Co.)를 사용하였다. ASTM D638규격에 준하여 인장시험을 진행하였으며, 시편은 MD방향으로 15 mm x 50 mm의 크기로 준비하였고, 30 mm/min의 crosshead 속도로 인장시험을 수행하였다. 시편은 5개 이상 준비하였으며, 평균값을 취하여 인장 물성을 비교하였다.

## 산소 차단 특성

그래핀의 표면특성, 함량의 증가 및 그래핀과 PPC 사슬의 혼합시간의 변화에 따른 PPC/그래핀 나노 복합 필름의 산소투과도를 측정하기 위해 산소투과도 측정 장비 (OX-TRAN Model 2/21, MOCON)를 사용하였다. PPC/그래핀 나노 복합 필름에서 6 x 6 cm 크기의 시료를 취하여 산소투과도 측정용 알루미늄 포일에 샘플링 하여 산소 차단 특성을 평가하였다.

The logo for KGU (Kyungpook National University) is located in the bottom right corner. It consists of the letters 'KGU' in a bold, grey, sans-serif font. To the right of the letters is a stylized graphic element composed of several overlapping geometric shapes in yellow, red, green, and blue, forming a partial square or 'L' shape.

## 투명성 분석

PPC/그래핀 나노 복합 필름의 투명성을 정량적으로 확인하기 위해 분광광도계 (Optizen 2120UV, Mecasys Co.)를 사용하여 500~850nm의 가시광선 파장에서 그래핀의 표면특성과 함량의 증가에 따른 PPC/그래핀 나노 복합 필름의 광투과율을 측정하였다.



### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 그래핀의 표면특성에 따른 구조

그래파이트, GONs, MEGNs의 표면특성을 분석하기 위해 FT-IR을 이용하였으며, Figure 7에 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 그래파이트의 경우 표면에 어떠한 처리도 되지 않았기 때문에 관능기에 의한 특성 피크가 나타나지 않았다. 그래파이트와 대조적으로 GONs의 경우 3260, 1617, 1039  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 각각 하이드록시기 (-OH), 카르보닐기 (-C=O), 에폭사이드기 (C-O-C) 특성 피크를 나타내며, 이는 화학적 산화반응을 통해 GONs 표면에 관능기가 도입된 것을 알 수 있다[36]. 그러나 MEGNs의 경우 표면에 관능기가 거의 도입되지 않아 관능기에 대한 스펙트럼 피크가 관찰되지 않았으며, 그래파이트와 비슷한 표면 특성을 갖는 것을 확인할 수 있었다. Figure 8에 예상되는 GONs와 MEGNs의 분자 구조를 나타내었다.

그래파이트 및 GONs, MEGNs의 박리 정도를 분석하기 위해 XRD을 이용하였으며, XRD 특성 피크를 Figure 9에 나타냈다. XRD의 특성 피크는 Braggs' law를 이용하여 (1) 식에 의해 그래핀 시트의 층간거리를 계산할 수 있으며, 그래파이트, GONs, MEGNs의 층간거리를 Table 2에 나타내었다.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

(n : 상수,  $\lambda$  : X선의 파장, d : 결정격자의 간격,  $\theta$  : 입사각의 간격)



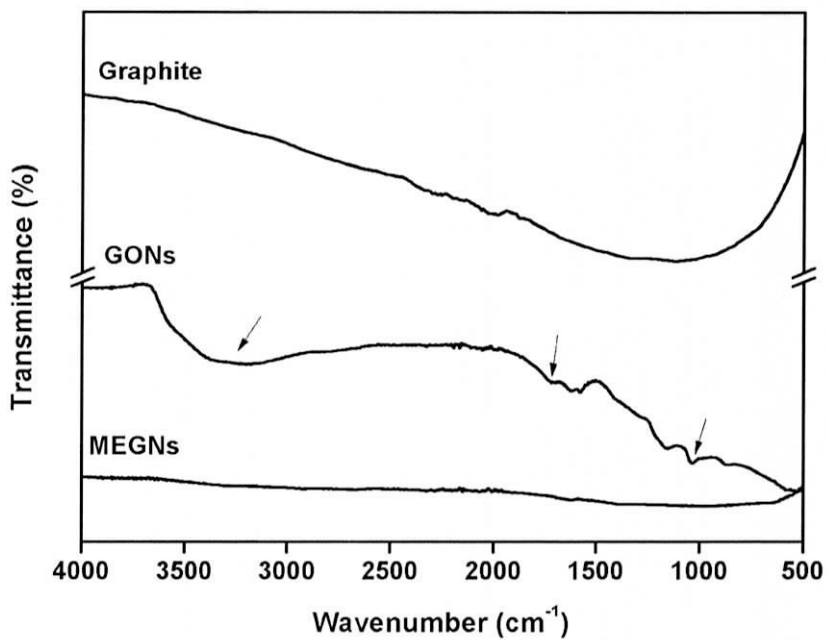
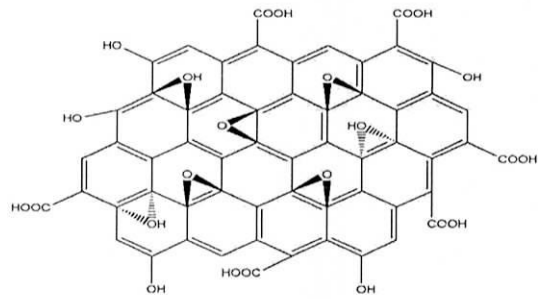
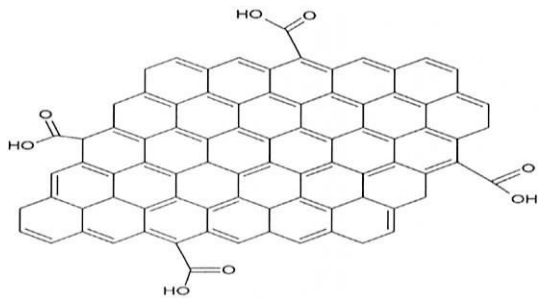


Figure 7. FT-IR spectra of pristine graphite, GONs and MEGNs.



(a)



(b)

Figure 8. Molecular structure of graphene : (a) GONs, (b) MEGNs.

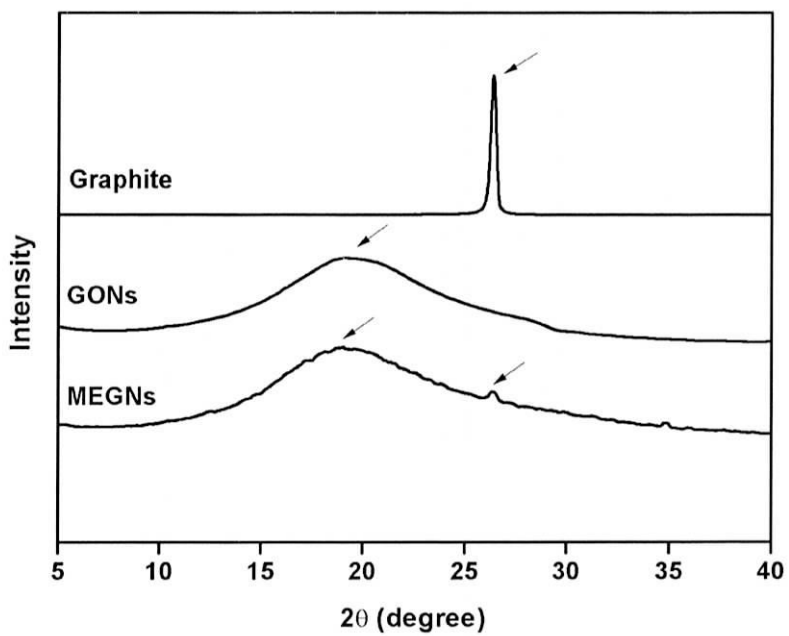


Figure 9. XRD patterns of pristine graphite, GONs and MEGNs.

Table 2 XRD characteristic peak results of graphite, GONs, MEGNs

Sample name	2 $\theta$ (°)	d-spacing (Å)
Graphite	26.4	3.37
GONs	19.3	4.59
MEGNs	19.5	4.55

순수한 그래파이트는  $26.4^\circ$ 에서 강한  $2\theta$  특성피크가 나타났으며, 이를 Bragg's law에 대입하면  $3.37\text{\AA}$ 의 층간거리를 갖는다. GONs의 경우  $26.4^\circ$ 의 피크가 완전히 사라지고  $19.3^\circ$ 에서 완만한 특성피크가 나타났으며,  $4.59\text{\AA}$ 의 층간거리를 갖는다. 이는 그래파이트를 이루는 그래핀 판상체에 도입된 산소 작용기들의 반발력에 의해 그래핀 판상체간의 거리가 약간 벌어지게 되며, 초음파 분산을 통해 약해진 층간  $\pi$ - $\pi$  결합력, 반데르발스 힘을 극복하고 그래핀 판상체가 완벽히 박리된 것으로 판단된다. 또한 마이크로파 조사에 의해 제조된 MEGNs의 경우  $26.4^\circ$ 와  $19.5^\circ$ 에서 두 개의 특성피크가 나타났으며  $19.5^\circ$ 의 피크는  $4.55\text{\AA}$ 의 층간거리를 갖는다. 마이크로파의 조사에 의해 제조되는 팽창된 그래파이트는 팽창에 의해 그래핀 판상체간의 거리가 벌어져, 초음파 분산에 의해 층간의  $\pi$ - $\pi$  결합력, 반데르발스 힘을 극복하고 박리되었음을 보여준다. 그러나 여전히 그래파이트의 특성피크 ( $2\theta=26.4^\circ$ )가 약간 남아있는 것을 확인할 수 있는데, 이는 그래핀 표면에 반발력을 부여할 수 있는 산소 작용기의 부재로 인해 그래핀의 완벽한 박리가 일어나지 못했기 때문으로 보인다.

Figure 10에 그래파이트와 GONs, MEGNs의 SEM 관찰 결과를 나타내었다. 그래파이트의 경우 그래핀 판상체간의 강한  $\pi$ - $\pi$  결합력, 반데르발스 힘에 의해 작은 층간거리를 가지는 쌓인 구조를 나타내고 있다. GONs와 MEGNs의 경우 각각 산화된 구조와 팽창된 구조에 의해 초음파 처리에 의해 층간의  $\pi$ - $\pi$  결합력, 반데르발스 힘을 극복하고 박리된 구조를 가질 수 있음을 보여준다.



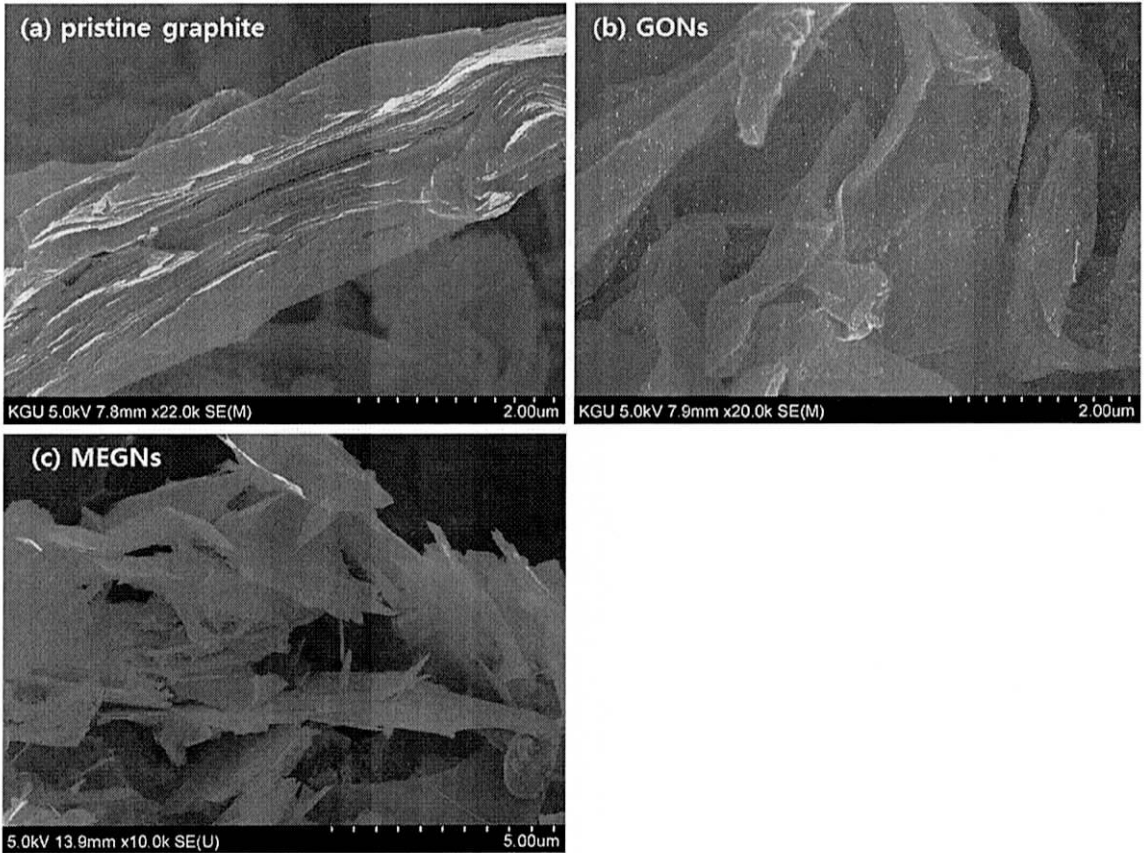


Figure 10. SEM images of (a) pristine graphite, (b) GONs, (c) MEGNs.

### 3.2. 나노 복합 용액의 안정성

PPC/그래핀 나노 복합 용액의 분산 안정성을 조사하기 위해 용액 혼합법에 의해 제조된 PPC/그래핀 나노 복합 용액의 안정성을 관찰하였다. Figure 11에 GONs와 MEGNs가 각각 0.3, 0.6, 1.0 wt% 함량으로 첨가된 PPC/그래핀 나노 복합 용액이 제조된 지 6개월이 지난 후 촬영한 용액의 이미지이다. GONs와 MEGNs 두 경우 모두 육안으로 관찰하였을 때 그래핀의 함량에 따른 뚜렷한 차이는 나타나지 않았고, 균질한 용액 상태를 보였다. 또한 PPC/그래핀 나노 복합 용액은 6개월의 시간이 지났음에도 불구하고 우수한 용액 안정성을 유지하고 있다. 이는 카르복실기의 친수성 부분과 프로필렌의 소수성 부분 둘 다 가지고 있는 PPC가 GONs와 MEGNs 둘 다에 대한 강한 상호작용을 이루기 때문에 그래핀 시트가 고분자 매트릭스 내에 완벽하게 잘 분산되었으며 그래핀 나노 시트의 층간 거리가 무한히 넓어져 무질서한 분산 상태가 유지되었음을 의미한다[34]. 또한 PPC와 그래핀 두 상간의 강한 상호작용에 의해 그래핀 시트가 서로 응집되는 현상을 억제하여 상분리가 발생하지 않았음을 보여준다.

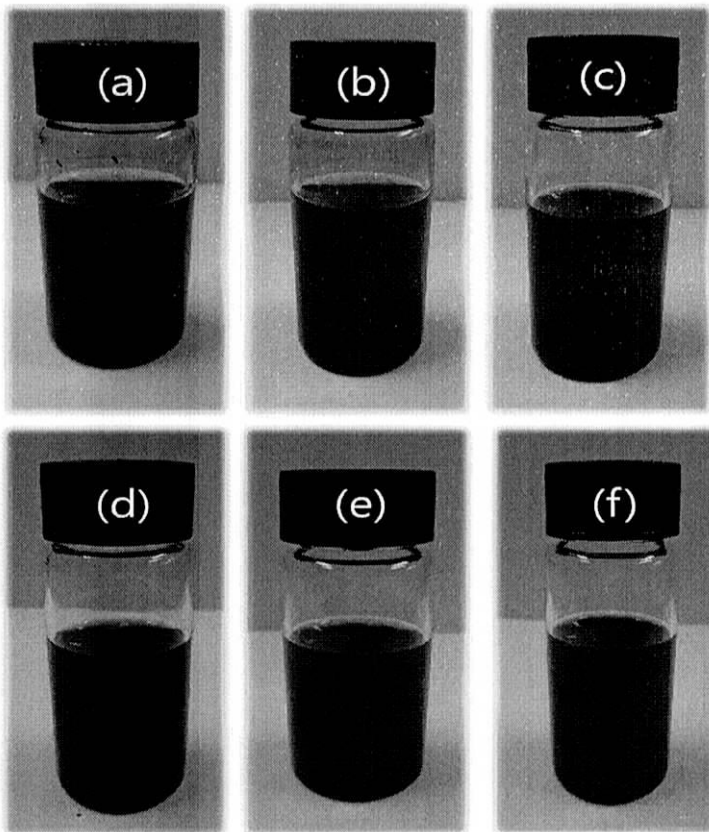


Figure 11. Digital images of MEGNs/PPC nanocomposite solution; (a) 0.3 wt% MEGNs, (b) 0.6 wt% MEGNs, (c) 1.0 wt% MEGNs, GONs/PPC nanocomposite solution; (d) 0.3 wt% GONs, (e) 0.6 wt% GONs, (f) 1.0 wt% GONs.

### 3.3. 나노 복합 필름의 모폴로지

Figure 12와 Table 3는 순수 그래파이트와 0.6 wt% 함량의 GONs, MEGNs가 첨가된 PPC/그래핀 나노 복합 필름의 XRD 특성 피크 결과를 나타내었다. GONs가 PPC 매트릭스에 첨가되어 분산되어 나노 복합 필름을 제조하였을 때 특성 피크는  $19.3^\circ$  ( $d=4.59\text{\AA}$ )에서  $19.2^\circ$  ( $d=4.62\text{\AA}$ )로 이동하였고, 그래핀 판상체의 층간거리가  $0.03\text{\AA}$  증가하였다. 이는 고분자 사슬이 판상체 사이로 삽입된 뒤 초음파 분산에 의해 고분자 매트릭스 내에 완벽하게 박리 및 분산되었다고 판단된다. MEGNs의 경우 나노 복합 필름을 제조하였을 경우 특성 피크는  $19.5^\circ$  ( $d=4.55\text{\AA}$ )에서  $19.4^\circ$  ( $d=4.57\text{\AA}$ )로 이동하였고, 그래핀 판상체의 층간거리가  $0.03\text{\AA}$  증가하였다. MEGNs의 경우에도 고분자 사슬이 그래핀 판상체 사이로 삽입해 들어갈 수 있었으며, 그래파이트의 박리가 일어났음을 보여준다. 그러나 여전히  $26.4^\circ$  ( $3.37\text{\AA}$ )에서 그래파이트의 특성 피크가 남아있는 것으로 보아 고분자 사슬의 삽입에 의한 완벽한 박리가 일어나지 못하고 PPC 매트릭스 내에 그래파이트가 부분적으로 남아 있는 것으로 생각된다. Figure 13은 순수 PPC 필름과 GONs, MEGNs, 그리고 함량에 따른 PPC/그래핀 나노 복합 필름의 파단면을 촬영한 SEM 분석 결과이다. 그래핀의 함량이 증가함에 따라 PPC 매트릭스에 분산된 그래핀 판상체의 수가 많아지고 균일하게 분산되었음을 확인할 수 있다. MEGNs의 경우 GONs보다 그래핀 판상체의 크기가 월등히 큰 것을 알 수 있는데 이는 GONs의 제조과정에서 겪는 강한 화학적 산성조건 산화반응에 의해 그래핀 판상체에 구멍 등 결점이 생기거나 판상체의 크기가 줄어드는 현상이 나타났기 때문으로 보인다[35].

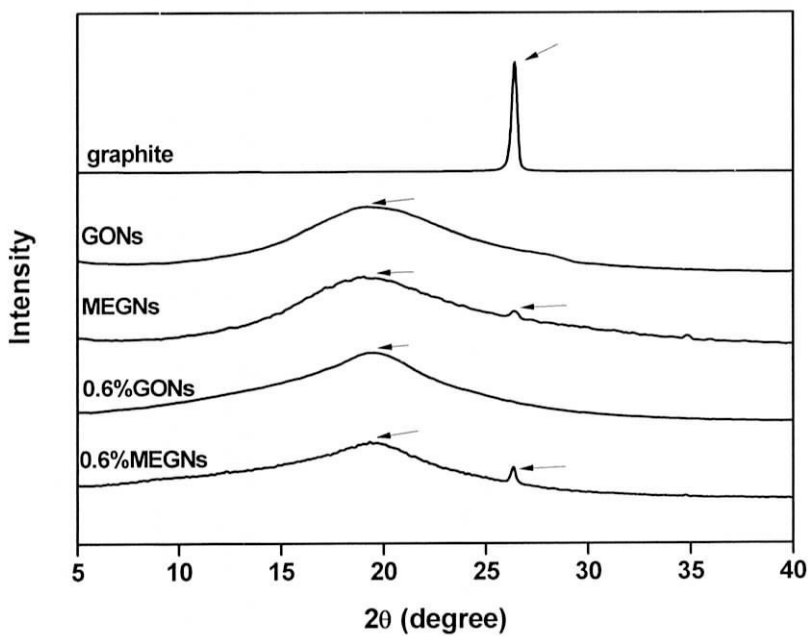


Figure 12. XRD patterns of graphite, GONs, MEGNs, nanocomposite films of 0.6 wt% graphene contents.

Table 3. XRD characteristic peak results of graphite, GONs, MEGNs and 0.6 wt% graphene/PPC nanocomposite films

Sample name	2 $\theta$ (°)	d-spacing (Å)
Graphite	26.4	3.37
GONs	19.3	4.59
MEGNs	19.5	4.55
0.6% GONs	19.2	4.62
0.6% MEGNs	19.4	4.57

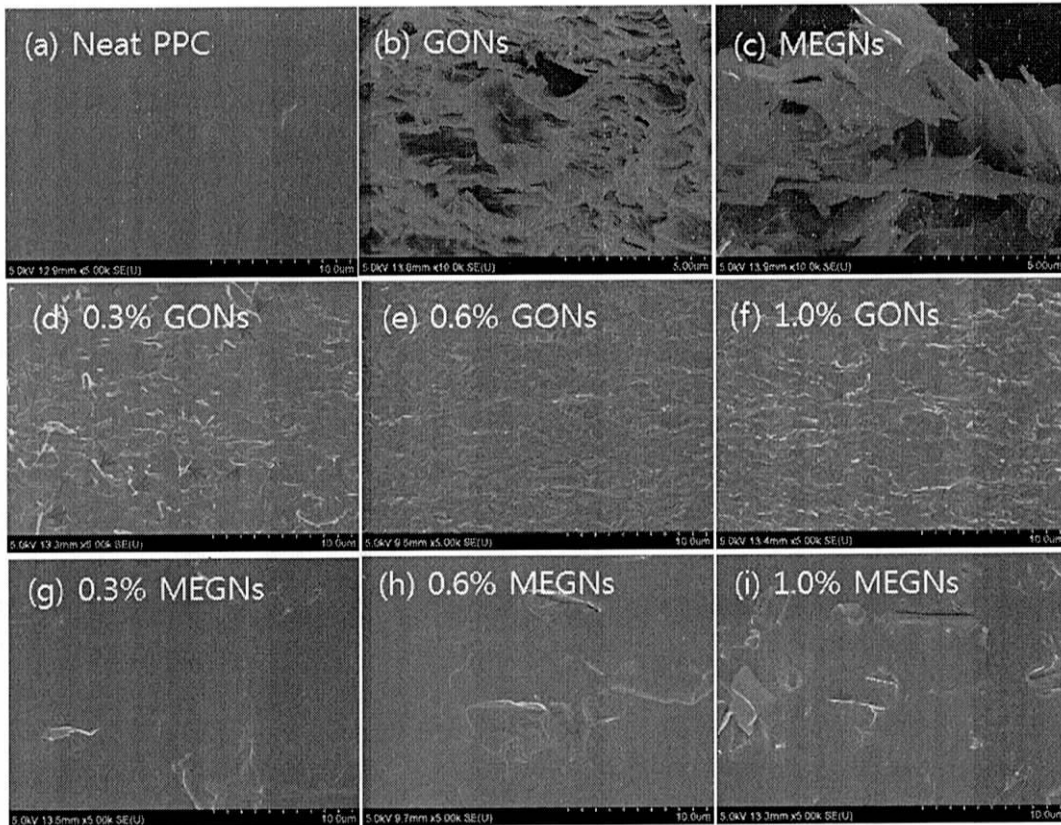


Figure 13. SEM images of (a) neat PPC, (b) GONs, (c) MEGNs, nanocomposite films of (d) 0.3 wt% GONs, (e) 0.6 wt% GONs, 1.0 wt% GONs, (g) 0.3 wt% MEGNs, (h) 0.6 wt% MEGNs, (i) 1.0 wt% MEGNs.

Figure 14와 Table 4에 1.0 wt% 함량의 GONs에 대하여 나노 복합 용액 PPC와 그래핀의 용액 혼합 시간을 1시간, 6시간, 48시간으로 변화시킨 PPC/ 그래핀 나노 복합 필름의 XRD 결과를 나타내었다. PPC 사슬과 GONs의 혼합 시간이 1시간, 6시간, 48시간으로 증가함에 따라 XRD 특성피크는 점점 왼쪽으로 이동하였으며, 48시간 혼합하였을 때 1시간과 비교하여  $19.7^\circ$  ( $4.5\text{\AA}$ )에서  $19.7^\circ$  ( $4.55\text{\AA}$ )로 증가하였다. 이는 고분자 매트릭스와 그래핀 판상체의 혼합시간이 늘어남에 따라 고분자 사슬이 그래핀 판상체 안으로 침투 및 확산되는 시간이 증가하였기 때문에 고분자 매트릭스 내에 박리 및 분산 정도가 증가하여 그래핀 판상체 간의 층간 거리를 넓힌 것으로 판단된다.



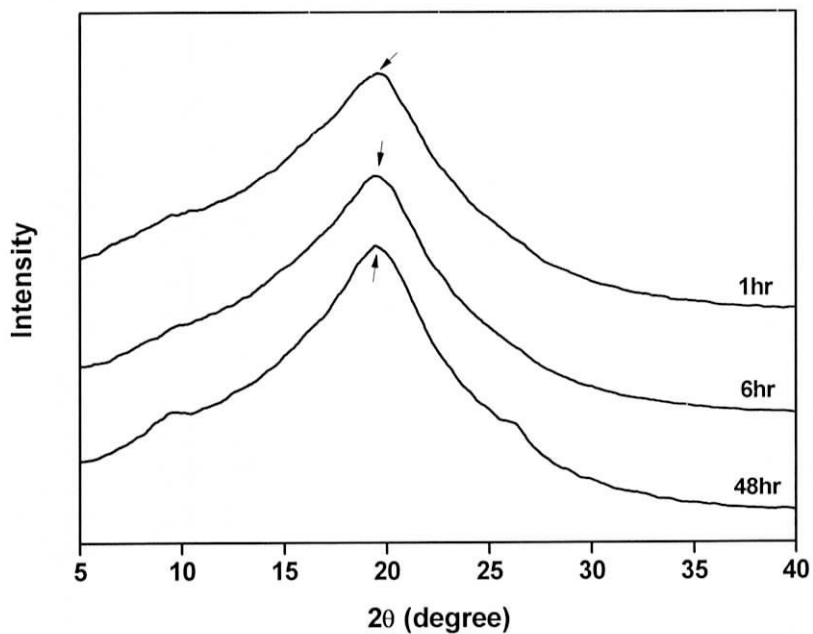


Figure 14. XRD patterns of 1.0 wt% GONs/PPC nanocomposite films with various mixing time; 1hr, 6hr, 48hr.

Table 4. XRD characteristic peak results of 1.0 wt% GONs/PPC nanocomposite films with various mixing time; 1h, 6h, 48h.

Mixing time	2 $\theta$	d-spacing (Å)
1h	19.7	4.5
6h	19.6	4.52
48h	19.5	4.55

### 3.4. 나노 복합 필름의 투명성

Figure 15은 PPC/그래핀 나노 복합 필름의 투명성을 정성적으로 비교하기 위해 촬영한 이미지이다. PPC/GONs 나노 복합 필름의 색깔은 노란색을 띠고 있는데 그 이유는 그래파이트를 산화시키게 되면 공정 과정에서 산소 작용기들이 도입됨에 따라 그래파이트 옥사이드의 색이 노랗게 되기 때문이다. 그러나 산소 작용기가 존재하지 않는 PPC/MEGNs 나노 복합 필름의 경우 표면 특성이 비슷한 그래파이트와 비슷한 검정색을 나타내고 있으며, 두 경우 모두 그래핀의 함량이 증가함에 따라 색이 진해지며, 1.0 wt%의 함량에도 바닥면의 글씨를 알아볼 수 있었다. PPC/그래핀 나노 복합 필름의 투명성을 정량적으로 비교하기 위해 분광 광도계를 이용하여 550 ~ 850nm의 가시광선 파장 영역에서 광투과율을 측정된 결과를 Figure 16과 Figure 17에 나타내었다. 그래핀의 표면 특성에 관계없이 그래핀의 함량이 증가함에 따라 나노 복합 필름의 투명성은 감소하는 경향성을 나타내고 있으나, 0.3 wt%의 그래핀이 첨가된 경우 80% 정도의 투명성을 유지하였다. 이는 PPC 매트릭스 내에 분산되는 그래핀 판상체의 함량이 증가함에 따라 나노 복합 필름 내에서의 빛의 산란이 증가해 투명성이 감소한 것으로 판단된다.

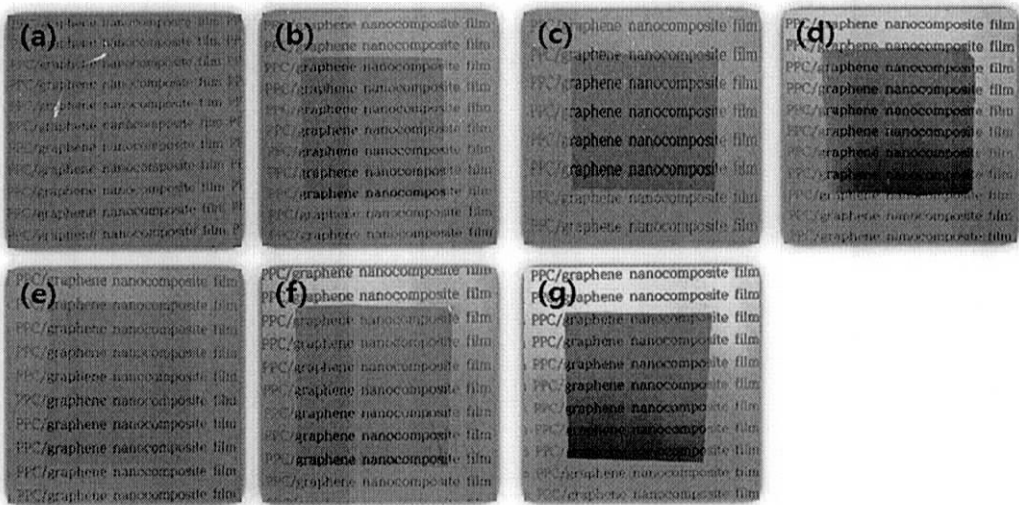


Figure 15. Digital images of nanocomposite films : neat PPC (a), PPC/GONs (b) 0.3 wt%, (c) 0.6 wt%, (d) 1.0 wt%, PPC/MEGNs (e) 0.3 wt%, (f) 0.6 wt%, (g) 1.0 wt%.

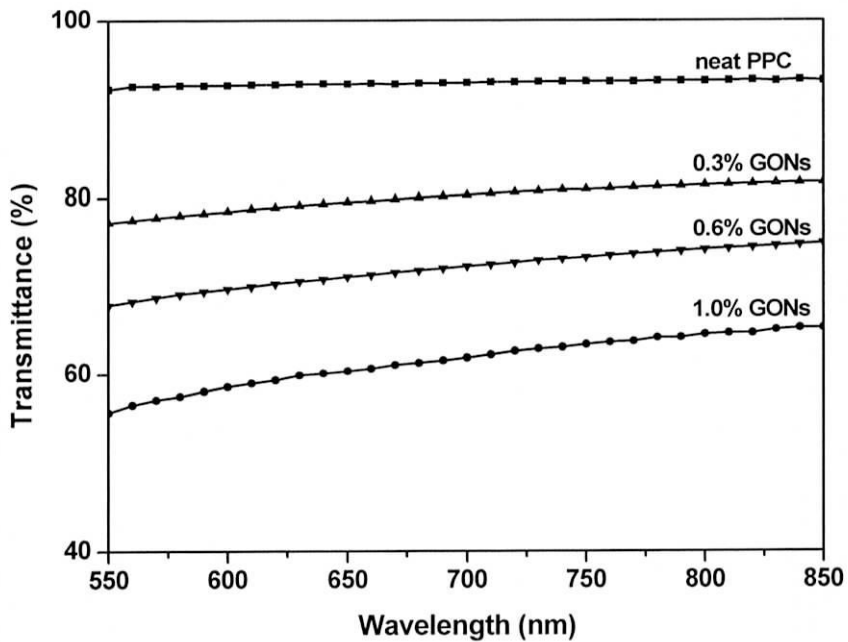


Figure 16. Optical transmittance of neat PPC and nanocomposite films with various contents of GONs; 0.3 wt%, 0.6 wt%, 1.0 wt%.

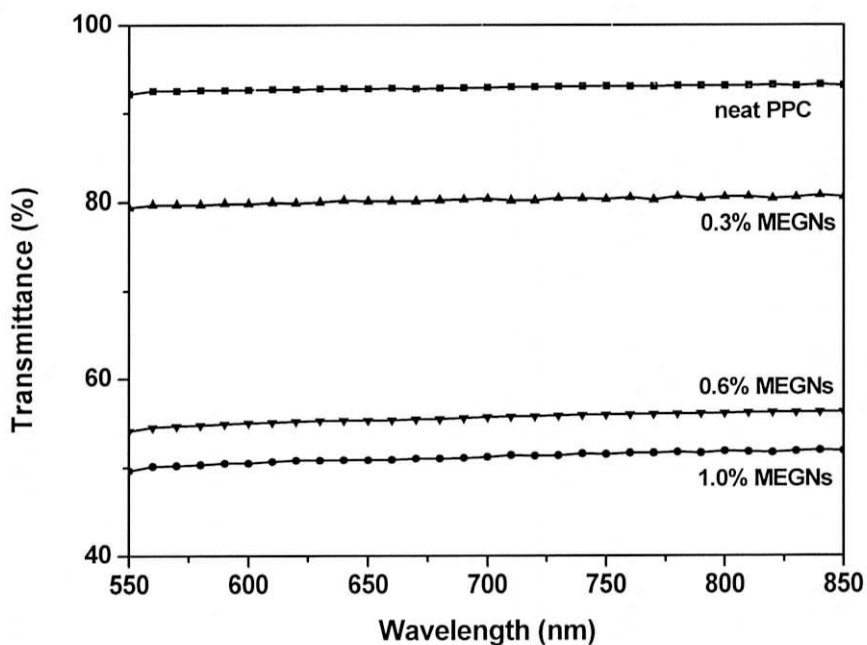
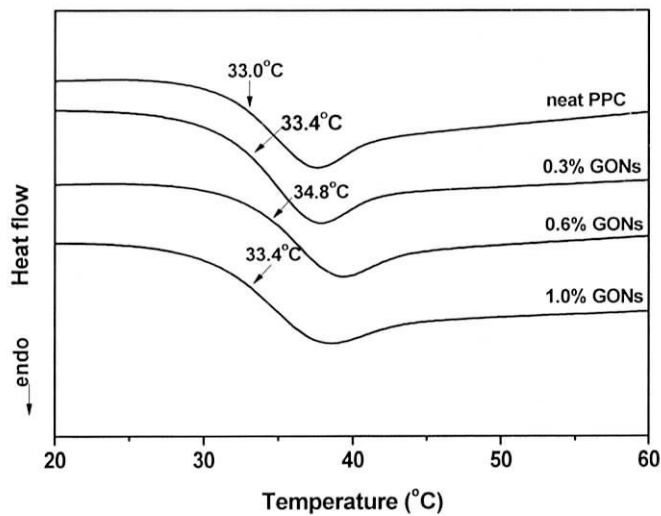


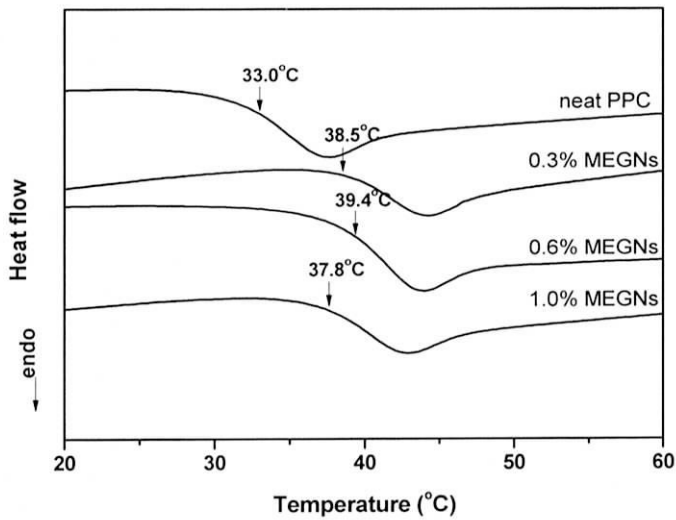
Figure 17. Optical transmittance of neat PPC and nanocomposite films with various contents of MEGNs; 0.3 wt%, 0.6 wt%, 1.0 wt%

### 3.5. 나노 복합 필름의 열적 성질

GONs와 MEGNs가 첨가된 PPC/그래핀 나노 복합 필름의 열적 거동을 Figure 18에 나타냈다. 무정형 고분자인 PPC는 결정성 영역이 없기 때문에 유리전이온도 ( $T_g$ )만을 이용해 PPC/그래핀 나노 복합 필름의 열적 특성을 비교하였다. 순수한 PPC의  $T_g$ 는  $33.0^{\circ}\text{C}$ 를 나타내며, 첨가되는 GONs의 함량이 0.6 wt%로 증가함에 따라  $T_g$ 는  $1.8^{\circ}\text{C}$  높아졌다. MEGNs의 경우 함량이 0.6 wt%로 증가함에 따라  $T_g$ 는  $6.4^{\circ}\text{C}$  상승한 결과를 나타내고 있다. 이는 그래핀의 표면특성과 PPC 사이의 강한 상호작용에 의해 그래핀이 PPC 매트릭스 내에 완벽하게 박리 및 분산되어 고분자 사슬의 분절 운동을 저해시켰기 때문으로 보인다[24]. 하지만 1.0 wt%의 과량이 그래핀이 첨가된 경우  $T_g$ 가 더 이상 증가하지는 않았다. GONs가 MEGNs에 비해  $T_g$ 의 상승 정도가 작은 이유는 GONs 표면에 결점이 생겼기 때문으로 설명 할 수 있으며, 산화반응이 진행되는 동안 에폭사이드기가 그래핀 표면에 형성되는데 열린 에폭사이드 고리를 형성하려는 경향성이 강하기 때문에 갈라짐 (unzipping)이 일어나면서 판상체 표면에 결점이 생기고 판상체의 크기가 감소할 수 있음이 보고된 바 있다[33]. 이러한 이유로 GONs가 나노 복합 필름의 열적 성질을 향상시키는데 크게 기여하지 못한 것으로 판단된다.



(a)



(b)

Figure 18. DSC thermograms of (a) GONs/PPC nanocomposite films with various graphene contents (b) GONs/PPC nanocomposite films with various graphene contents.

### 3.6. 나노 복합 필름의 기계적 물성

그래핀의 표면 특성 및 함량의 변화에 따른 PPC/그래핀 나노 복합 필름의 기계적 물성의 변화를 인장 물성의 측정을 통해 비교하였다. Figure 19은 GONs의 함량에 따른 인장강도 및 인장 탄성율을 비교한 그래프이다. 0.3, 0.6 wt%로 GONs의 함량이 증가함에 따라 순수한 PPC 필름에 비해서 인장강도는 198%, 인장 탄성율은 274%로 크게 향상된 인장 특성을 보여주고 있다. 또한 Figure 20은 MEGNs의 함량에 따른 인장강도 및 인장 탄성율을 비교한 그래프이다. MEGNs의 경우에도 마찬가지로 0.3, 0.6 wt%로 그래핀의 함량이 증가함에 따라 순수한 PPC 필름에 비해서 인장강도는 165%, 인장 탄성율은 254% 향상된 기계적 물성을 보여주고 있으며 GONs와 거의 동등한 수준의 기계적 물성의 향상이 이루어졌다. 낮은 함량의 GONs와 MEGNs의 첨가만으로도 높은 인장강도 및 인장 탄성율의 향상을 보인 이유는 완벽하게 분산된 그래핀 나노 시트가 PPC 매트릭스와의 강한 상호작용에 의해 PPC/그래핀 나노 복합 필름의 인장 물성이 증가된 것으로 판단된다. Figure 21은 그래핀 함량이 1.0 wt%인 PPC/GONs 나노 복합 용액을 만드는 과정에서 PPC 용액과 GONs 용액의 혼합 시간을 1, 6, 48시간으로 변화시켜 제조한 PPC/GONs 나노 복합 필름의 인장강도 및 인장 탄성율의 변화를 나타낸 그래프이다. 혼합 시간이 48시간으로 증가함에 따라 PPC/GONs 나노 복합 필름의 인장강도는 약 300% 향상되었으며, 인장 탄성율은 576% 증가하였다. 이는 고분자 용액과 그래핀의 혼합 시간이 증가함에 따라 고분자 사슬이 GONs 나노 시트 안으로 삽입되는 시간을 증가시켜 좀 더 완벽한 박리를 유도해 고분자 사슬과 그래핀 나노 시트 사이의 상호 결합력이 증진되었기 때문으로 판단되며 이러한 결과를 통해 고분자 사슬과 그래핀 나노 시트의 혼합 시간이 고분자/그래핀 나노 복합체의 구조 및 기계적 물성에 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다.



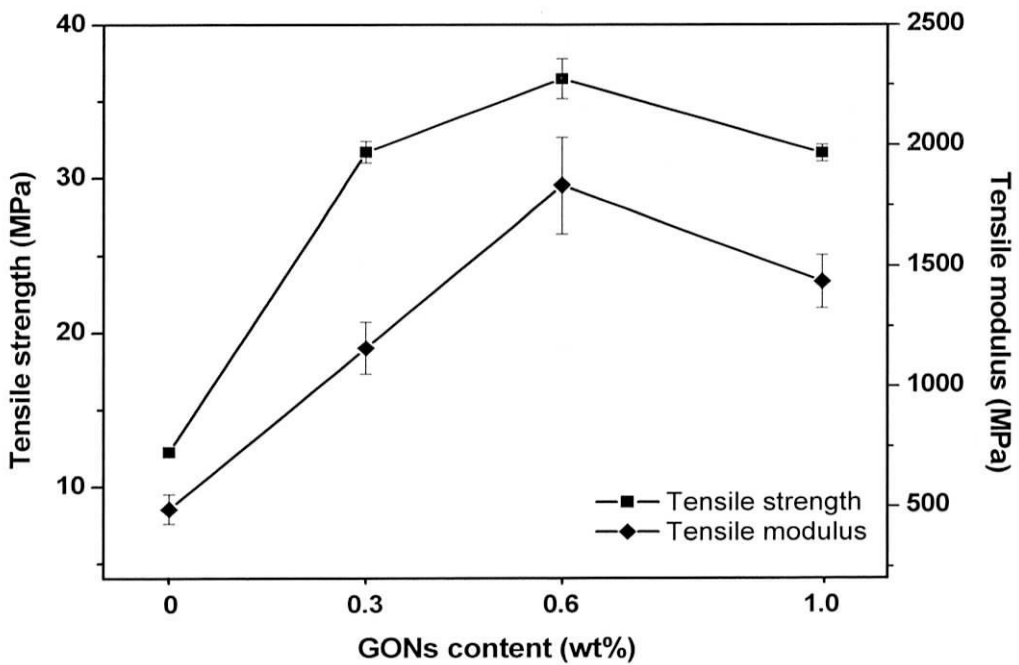


Figure 19. Tensile strength at yield point and tensile modulus of neat PPC and nanocomposite film incorporated with various GONs contents

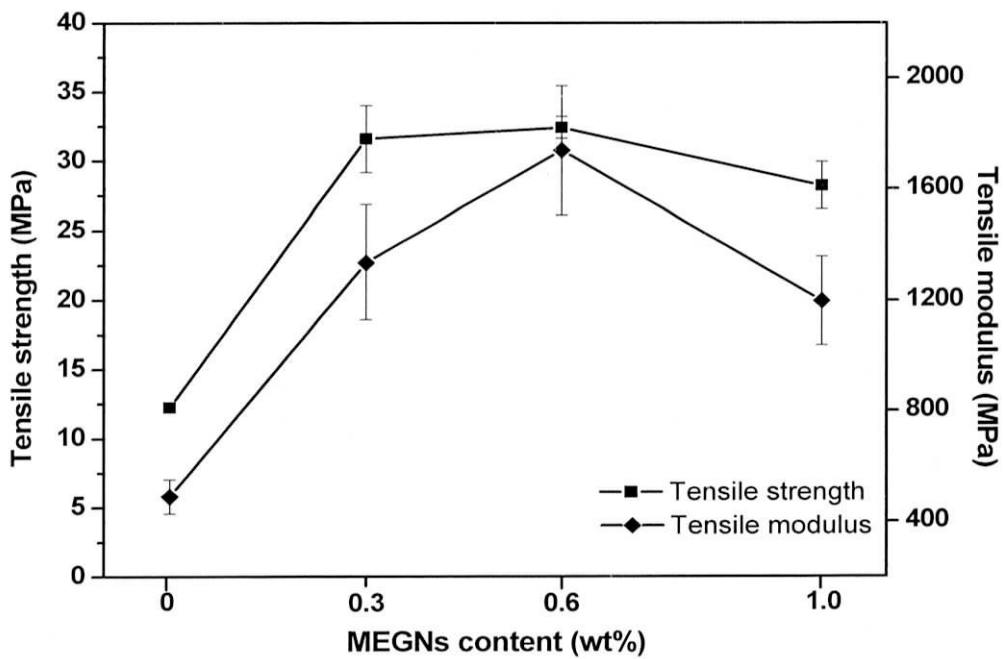


Figure 20. Tensile strength at yield point and tensile modulus of neat PPC and nanocomposite film incorporated with various MEGNs contents

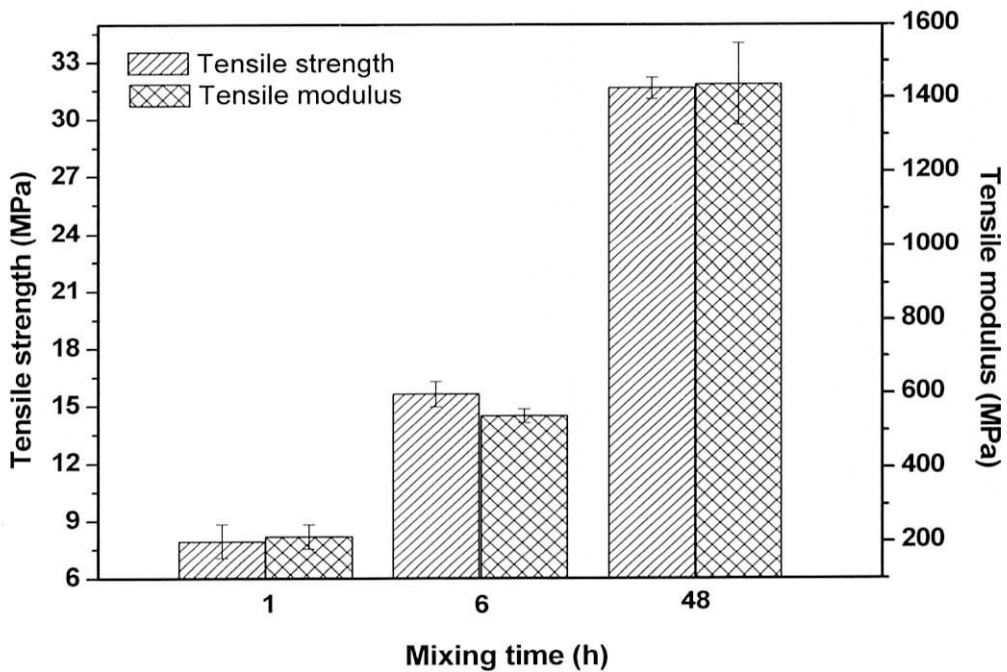


Figure 21. Tensile strength at yield point and tensile modulus of PPC/GONs nanocomposite films with various mixing time; 1hr, 6hr, 48hr

### 3.7. 나노 복합 필름의 가스 차단 특성

그래핀의 표면 특성 및 함량에 따른 PPC/그래핀 나노 복합 필름의 산소 차단 특성을 비교하기 위해 산소투과도 측정 장비를 이용하여 PPC/그래핀 나노 복합 필름의 산소투과도를 분석하였다. Figure 22.에 GONs와 MEGNs의 함량이 0.3 wt%에서 1.0 wt%로 증가함에 따른 PPC/그래핀 나노 복합 필름의 산소투과도 결과를 나타냈다. PPC/GONs 나노 복합 필름의 경우 GONs의 함량이 0.3 wt%에서 1.0 wt%로 증가함에 따라 76% 향상된 산소 차단 특성을 나타내고 있다. 또한 MEGNs의 경우 0.3 wt%에서 1.0 wt%로 함량이 증가함에 따라 8.7%정도로 산소투과도가 감소하였다. 이러한 산소 차단 특성의 향상은 PPC 매트릭스 내에서 완벽하게 박리되어 분산된 그래핀 나노 시트가 PPC/그래핀 나노 구조 모폴로지를 형성하여 나노 복합 필름을 투과하려는 산소 분자의 침투 경로를 복잡하게 만들었기 때문으로 판단된다. MEGNs는 GONs보다 산소 차단 특성의 향상이 미미한데 그 이유는 표면에 산소 작용기를 거의 가지고 있지 않는 MEGNs가 PPC 매트릭스 내에서 완벽하게 박리되지 못하고 그래파이트의 형태로도 존재하고 있기 때문에 나노 복합 필름을 투과하는 산소 분자의 침투 경로를 효과적으로 증가시키지 못하였기 때문으로 판단된다. 또한 혼합 시간에 따른 산소투과도의 변화를 Figure 23에 나타내었다. 혼합 시간이 증가함에 따라 산소투과도는 감소하는 경향성을 나타내는데, 이는 혼합 시간이 증가하면서 GONs 판상체 사이로 삽입되는 고분자 사슬이 많아짐에 따라 박리효과가 커지기 때문으로 판단할 수 있다.



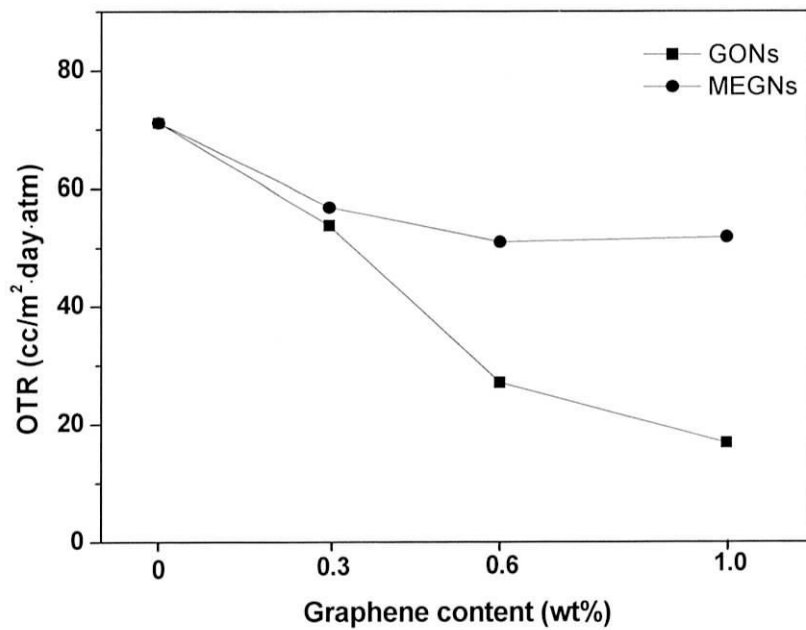


Figure 22. OTR of neat PPC and nanocomposite film incorporated with various GONs, MEGNs contents.

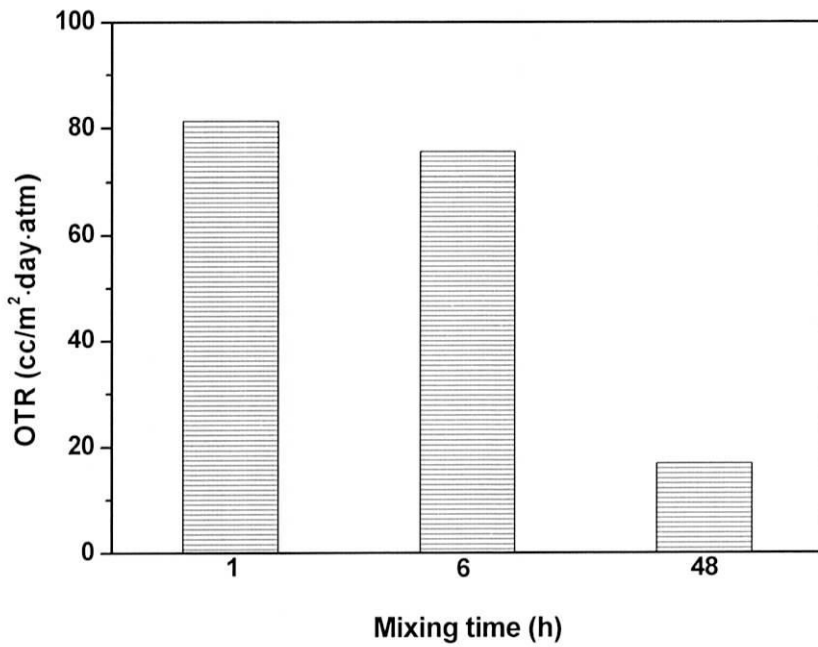


Figure 23. OTR of neat PPC and PPC/GONs nanocomposite film with various mixing time.

## 4. 결 론

본 연구에서는 표면 특성이 다른 그래핀 나노 시트를 그래파이트로부터 GONs와 MEGNs를 각각 제조하여 나노 필러로서 이용하였다. 그래핀 나노시트는 용액 혼합법을 통해 PPC 매트릭스에 박리 및 분산시켜 나노 복합 용액 및 나노 복합 필름을 제조하였으며 그래핀의 표면 특성 및 함량의 변화에 따른 나노 복합 필름의 모폴로지, 열적 특성, 투명성, 기계적 강도, 산소 차단 특성을 조사하였다. 또한 고분자 용액과 GONs의 혼합 시간의 변화에 따른 고분자/그래핀 나노 복합 필름의 모폴로지, 인장 물성, 산소 차단 특성에 어떠한 영향을 미치는 지에 대해서 조사하였다.

1. GONs는 그래파이트의 XRD 특성 피크가 완벽히 사라졌으며, 완전히 박리가 일어났다. 그러나 MEGNs의 경우 그래파이트의 특성피크가 완전히 사라지지 않고 약하게 남아있는 것으로 보아 표면 특성에 의해 완벽히 박리되지 못한 그래파이트가 남아있기 때문으로 판단된다. 고분자 용액과 그래핀의 혼합 시간이 증가함에 따라 그래핀의 박리가 더 많이 진행될 수 있음을 확인할 수 있었다.
2. 그래핀의 함량이 0.6 wt%까지 증가할수록 PPC/그래핀 나노 복합 필름의  $T_g$ 가 증가하였으며, 그 이상의 함량에서는 감소하는 경향성을 보였다. GONs는 제조과정에서 생긴 표면의 결점에 의한 영향으로 MEGNs에 비해  $T_g$ 의 증가폭이 작았다.



3. PPC/MEGNs 나노 복합 필름의 인장강도 및 인장 탄성율은 그래핀의 함량이 0.6 wt%로 증가함에 따라 각각 165%, 254% 이상 증가하였고, GONs와 거의 동등한 수준의 향상을 보였다. MEGNs와 GONs 모두 과량 첨가된 경우 기계적 물성이 감소하는 경향성을 보였다. 고분자 매트릭스와 그래핀의 혼합 시간이 증가함에 따라 그래핀의 박리정도가 증가하여 나노 복합 필름의 인장강도 및 인장 탄성율은 300%, 576% 향상된 결과를 보였다.

4. 1.0 wt%의 GONs가 첨가된 나노 복합 필름의 산소투과도는 순수 PPC 필름에 비해 76% 감소된 결과를 나타냈으며, MEGNs의 경우 8.7%의 산소 투과도의 감소를 보였다. MEGNs의 소수성 표면 특성으로 인해 완전히 박리되지 못한 적층된 그래핀이 존재하여 GONs에 비해 차단 효과가 크지 않았다. 그래핀과 PPC 매트릭스의 혼합 시간이 증가함에 따라 그래핀의 박리 및 분산정도가 증가하여 산소 차단 특성을 향상시켰다.



## 참 고 문 헌

- [1] R. N. Tharanathan, *Food. Sci. Technol*, 14, 71-78(2003)
- [2] Research and Markets, "Global Trends & Forecast to 2019" report. (2014)
- [3] M. Kolybaba, L. G. Tabil, S. Panigrahi, W. J. Crerar, T. Powell, B. Wang, *Amer. Soc. Agric. Eng*, RRV03-0007(2003)
- [4] S. Inoue, T. Tsuruta, *Appl. Polym. Symp*, 26, 257-267(1975)
- [5] J. Seo, G. Jeon, E. S. J, S. B. Khan, H. H, *J. Appl. Polym. Sci*, 122, 1101-1108(2011)
- [6] E. Robert, A. Markus, R. Bernhard, *Macromol. Rap. Commun*, 24, 194-196(2003)
- [7] B. Ochiai, T. Endo, *Prog. Polym. Sci*, 30, 183-215(2005)
- [8] J. D. Donald, W. H. Matthew, *Commun. Chem. Rev*, 153, 155-174(1996)
- [9] S. B. Khan, 서종철, 장의성, 최준석, 최승혁, *한학수, Memb. J*, 19, 341-347(2009)
- [10] X. Shi, Z. Gan, *Euro. Polym. J*, 43, 4852-4858(2007)
- [11] T. Dong, X. Yun, C. Shi, W. Sun, G. Fan, Y. Jin, *Polym. Sci*, 56, 830-836(2014)
- [12] M. Yao, F. Mai, H. Deng, N. Ning, K. Wang, Q. Fu, *Appl. Polym*, 120, 3565-3573(2011)
- [13] M. Z. Pang, J. J. Quao, J. Jiao, S. J. Wang, M. Xiao, Y. Z. Meng, *J. Appl. Polym. Sci*, 107, 2854-2860(2008)
- [14] X. L. Wang, F. G. Du, J. Jiao, Y. Z. Meng, R. K. Y. Li, *Appl. Biomat*,



83B, 373–379(2007)

- [15] J. Gao, H. Bai, Xin. Zhou, G. Yang, C. Xu, Q. Zhang, F. Chen, Q. Fu, *Nanotec*, 25, 025702(2014)
- [16] X. Chen, S. J. Wang, M. Xiao, D. M. Han, Y. Meng, *J. Polym. Res*, 18, 715–720(2011)
- [17] J. Jiao, S. J. Wang, M. Xiao, Y. Xu, Y. Z. Meng, *Soc. Plas. Eng*, DOI 10.1002/pen(2007)
- [18] S. S. Lee, M. Park, S. Lim, J. K. Kim, *Polym. Sci. Tech*, 18, No. 1(2007)
- [19] W. J. Cho, K. Whang, J. T. Kim, *Kor. J. Pack. Sci. Tec*, 20, 77–84(2014)
- [20] J. Shin, M. Ham, J. C. Kim, J. H. Chang, *Polym.(Kor)*, 35, 402–408(2011)
- [21] Y. K. Yang, T. S. Hwang, E. H. Hwang, *Polym(Kor)*, 30, 129–134(2006)
- [22] J. Bian, X. W. Wei, S. J. Gong, H. Zhang, Z. P. Guan, *J. Appl. Polym. Sci*, DOI 10.1002/app.34897(2011)
- [23] H. W. Kim, A. A. Abdala, C. W. Macosko, *Macromol*, 43, 6515–6530(2010)
- [24] O. K. Park, S. H. Lee, B. C. Ku, J. H. Lee, *Polym. Sci. Technol*, 22, No. 5(2011)
- [25] K. S. Subrahmanyam, L. S. Panchakarla, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, *J. Phys. Chem*, 113, 4257–4259(2009)
- [26] E. Rollings, G. H. Gweon, S. Y. Zhou, B. S. Mun, J. L. McChesney, B. S. Hussain, A. V. Fedorov, P. N. First, W. A. de Heer, A. Lanzara, J.



Phys. Chem. Solids, 67, 2172–2177(2006)

- [27] B. C. Brodie, Phil. Trans. R. Soc. Lond, 149, 249–259(1859)
- [28] W. S. Hummers and R. E. Offema, J. Amer. Chem. Soc, 80, No.6, 1339(1958)
- [29] J. T. Han, H. J. Jeong, S. Y. Jeong, G. W. Lee, Polym, Sci, Technol, 22, No. 2(2011)
- [30] J. Bian, X. W. Wei, H. L. Lin, S. J. Gong, H. Zhang, Z. P. Guan, Polm. Degr. Stab, 96, 1833–1840(2011)
- [31] O. Y. Kwon, S. W. Choi, K. W. Park, Y. B. Kwon, J. Ind. Eng. Chem, 9, No.6, 743–747(2003)
- [32] Y. Zhu, S. Murali, M. D. Stoler, A. Velamakanni, R. D. Piner, R. S. Ruoff, Carbon, 48, 2106–2122(2010)
- [33] J. L. Li, K. N. Kudin, M. J. McAllister, R. K. Prud'homme, I. A. Aksay, R. Car, Ame. Phys. Soc, 96, 176101(2006)
- [34] S. W. Kim, H. M. Choi, Kor. J. Chem. Eng, DOI: 10.1007/s11814-015-0142-7
- [35] D. Galpaya, M. Wang, M. Liu, N. Motta, E. Waclawik, C. Yan, Graphene, 1, 30–49(2012)
- [36] J. Bian, M. XiaO, S. J. Wang, X. J. Wang, Y. X. Lu, Y. Z. Meng, Chem. Eng. J, 147, 287–296(2009)
- [37] T. Wei, Z. Fan, G. Luo, C. Zheng, D. Xie, Carbon, 47, 337–339
- [38] E. H. L. Falcao, R. G. Blair, J. J. Mack, L. M. Viculis, C. W. K, M. Bendikov, R. B. Kaner, B. S. Dunn, F. Wudl, Carbon, 45, 1364–1369(2007)
- [39] T. Wei, Z. Fan, G. Luo, C. Zheng, D. Xie, Carbon, 47, 313–347(2008)



- [40] Y. W. Mai, Z. Z. Yu, "Polymer nanocomposites", Woodhead publishing, (2006)
- [41] Y. S. Choi, I. J. Chung, Korean Chem. Eng. Res, 46, 23-36(2008)
- [42] J. R. Potts, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, Polym, 52, 5-25(2011)



# Abstract

MS. Thesis

## Biodegradable poly(propylene carbonate)-based nanocomposite films by incorporation of functionalized and non-functionalized graphene nanosheets

Oh, Hyeok Gyun

Department of Chemical Engineering

Graduate School

Kyonggi University

Poly(propylene carbonate) (PPC) has biodegradability, good processability, high transparency and good gas barrier properties. However poor thermal stability and deficient mechanical properties limit its applications. Therefore to supplement drawbacks of PPC, graphene which has superior mechanical, thermal, barrier properties was adopted as a reinforcement agent. GONs and MEGNs which has different surface characteristic were prepared by modified hummers' method and microwave treatment, respectively from parent graphite. GONs and MEGNs were well exfoliated and dispersed in DMF solvent and solution blended with PPC solution. Nanocomposite films



KGU

with various graphene contents and mixing time were prepared by casting method. It was confirmed that graphene platelets were well dispersed in polymer matrix from solution stability result and XRD and SEM observation, optical transmittance results for nanocomposite films. Oxygen barrier properties of the PPC/GONs nanocomposite film were improved by 76% compared to neat PPC. Tensile strength and tensile modulus were improved 300% and 576%, respectively.  $T_g$  of the MEGNs/PPC nanocomposite was increased obviously compared with GONs. Mixing time of the polymer solution and GONs lead to increase in intercalation chance between polymer chain and GONs platelets and result in well exfoliated structure. Also, Tensile strength and tensile modulus were improved 300% and 576%, respectively. Oxygen barrier properties were improved by 79%. It was confirmed that mixing time of the polymer chain and graphene platelets was important factor to improve exfoliated structure and enhance physical properties of polymer/graphene nanocomposites.

