

'11 춘계학술대회 우수 논문

고강도 PMMA 및 나일론 - 산화그래핀 복합재료 섬유의 제조 및 특성평가

황상하*, 이동욱**, 백종범**, 신현석**, 박영빈*+

Effect of Graphene Oxide on the Properties of Its Composite Fibers with PMMA and Nylon 6,6

Sang-Ha Hwang*, Dong Wook Lee**, Jong-Beom Baek**, Hyeon Suk Shin** and Young-Bin Park*+

ABSTRACT

In this work, we successfully fabricated graphene oxide (GO) and GO-based PMMA composite fiber and nylon films. Dynamic mechanical and tensile properties of PMMA-GO composite fiber showed that GO is efficient reinforcement for polymer matrices. However, Nylon 6,6-GO composite films showed low reinforcement efficiency in terms of dynamic mechanical and tensile properties due to the colloid instability of GO in formic acid at a low pH level.

초 록

수정된 Hummer's 방법으로 제조된 산화그래핀(graphene oxide, GO)을 이용하여 PMMA와 Nylon 6,6에 분산시켜 각각 복합재료 섬유와 필름으로 제조하고 동적기계적 물성과 인장특성을 분석하였다. 동적기계적 분석과 인장 특성에서 GO-PMMA 복합재료 섬유는 GO의 효율적 기계적 물성 보강 효과를 확인 하였으나 Nylon 6,6 복합재료는 제조과정에서 사용된 포름산의 낮은 pH로 인해 산화그래핀의 분산안정성이 저하되어, 낮은 보강효율을 보임을 알 수 있었다.

Key Words : 산화그래핀(graphene oxide), 복합재료(composite materials), 기계적 물성(mechanical property)

1. 서 론

오랜 기간에 걸쳐 다양한 저차원 나노소재의 현상을 연구하는데 중요한 모델이 되어 왔던 그래핀(graphene)은 구조적, 화학적으로 매우 안정하며 뛰어난 전도체로서 실리콘에 비해 약 100배 빠른 전자 이동도와 구리보다 약 100배가량 더 높은 전도도를 가질 수 있을 것으로 예측되어 왔다[1].

2004년의 그래핀 박리법의 발견을 통해 그 동안의 이론적 연구가 실험적으로 증명되기에 이르렀으며, 이는 수년간 여러 분야에서 많은 과학 및 공학계의 이목을 집중시킴으로서 관련연구의 폭발적 증가를 이끌어내게 되었다[2]. 현재에 이르기까지 대다수의 그래핀 관련 연구는 대면적의 그래핀 합

성 혹은 흑연으로 부터의 효과적인 박리법을 중심으로 실용화 연구가 진행 중이며, 이중 화학적 박리법은 대표적으로 흑연 결정의 산화와 초음파 처리를 이용한 분해를 통해 분산된 산화그래핀(graphene oxide, GO) 용액을 제조하고 이를 hydrazine 등의 환원제를 이용해 그래핀으로 환원시키는 과정을 거치는 것을 예로 들 수 있다[3]. 특히 이 과정 중에 얻어지는 산화그래핀은 완전한 절연체로서 그래핀의 화학적 구조가 파괴되어 우수한 물리적 성질은 완전히 잃어버리지만, 순수한 그래핀에 비해 저렴하게 대량 생산이 가능하며, 프로세스가 용이한 장점이 있고 화학적으로 변형된 그래핀(chemically modified graphene, CMG)을 만들기 위한 기능화(functionalization)의 첫 출발점이기도 하다.

2011년 춘계학술대회 우수논문(무심사)

* UNIST(울산과학기술대학교), 기계신소재공학부, 교신저자(E-mail:ypark@unist.ac.kr)

** UNIST(울산과학기술대학교), 친환경에너지공학부

산화그래핀은 최근의 연구를 통해 나노복합체, 빛 수확, 또는 센서 등에 적용할 수 있는 가능성을 새롭게 보여주어 그래핀과는 다른 용도의 소재로서 주목 받고 있으며[4], 본 연구를 통해 PMMA 및 Nylon 6,6 등의 고분자를 이용하여 산업적으로 활용도가 높은 섬유 형태로 제조하고 그 특성을 관찰함으로써 산화그래핀이 가지는 복합소재의 첨가제로서의 기능을 관찰해 보고자 하였다.

2. 실험

2.1 산화그래핀의 제조

과황산칼륨 ($K_2S_2O_8$) 10 g, 오산화인 (P_2O_5) 10 g을 용해시킨 황산 (H_2SO_4) 30 mL에 20 g의 고순도 그래파이트 파우더를 80°C에서 6시간 반응시키는 전처리 과정을 거쳤다. 얻어진 파우더를 흔히 알려진 Hummer's 방법을 이용하여 황산 460 mL와 과망간산칼륨 ($KMnO_4$) 60 g에서 냉각시키며 2시간 반응하여 세척과정 및 초음파 파쇄를 거쳐 산화그래핀을 제조하고, 이를 N,N'-디메틸포름아미드(DMF)와 포름산 ($HCOOH$)에 각각 0.5 g/L의 농도로 분산시켜 GO 분산용액을 제조하였으며, 분산안정성은 최소 3일 이상 유지됨을 확인하였다.

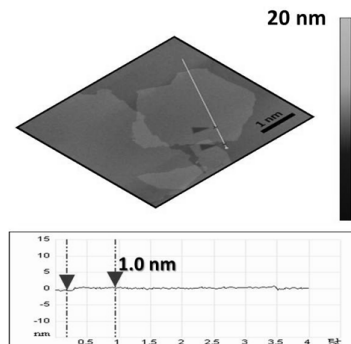


Fig. 1 Tapping mode AFM image of graphene oxide and their thickness profile.

이렇게 얻어진 용액의 전자현미경(atomic force microscope, AFM) 분석을 통해 용액 내에 분산된 산화물의 두께가 1 nm 내외임을 확인하였다.

2.2 산화그래핀 - 고분자 복합재료 섬유 및 필름의 제조

DMF 혹은 포름산에 0.5 g/L의 농도로 분산된 산화그래핀 용액 300 mL을 준비하고 여기에 30 g의 PMMA 및 Nylon 6,6를 각각 50°C에서 6시간 동안 완전히 용해시킨다. 용해된 용액은 증류수에 천천히 dropping하여 coagulation 방법으로

복합체를 제조하며 80°C 추출기에서 2시간, 100°C 오븐에서 12시간 진공 건조하여 잔류 용매를 제거하였다.

얻어진 PMMA 복합체는 용융방사 방법으로 섬유로 제조하였으며 220°C에서 29 m/min의 방사 속도로 진행 하였고 Nylon 6,6의 경우 hot-press를 이용하여 필름으로 제조되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 산화그래핀의 특성

제조된 산화그래핀의 조성과 구조를 XPS와 Raman 분광법 이용하여 분석하고 아래 Fig. 2와 3에 나타내었다. XPS 결과로부터 산화그래핀의 구조 내에 흑연에서 존재하지 않았던 산소원자가 도입되어 다량의 sp^2 구조가 산화된 것을 확인하였으며, Raman 분광법 분석으로 살펴본 그래파이트의 결정구조는 일반적인 고순도 흑연에서 거의 나타나지 않는 D peak이 결정 구조를 나타내는 G peak에 비해 약 2.27배 가량 크게 나타나, 다시 한번 산화를 통한 그래핀 구조의 산화를 확인할 수 있었다.

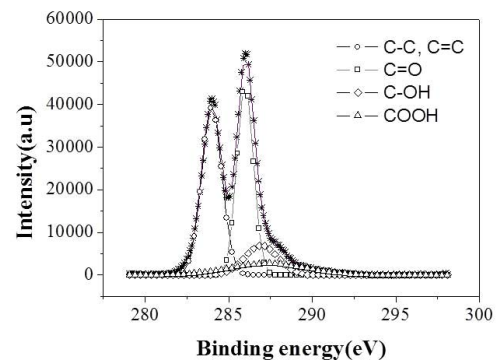


Fig. 2 Deconvoluted XPS C 1s spectra of graphene oxide.

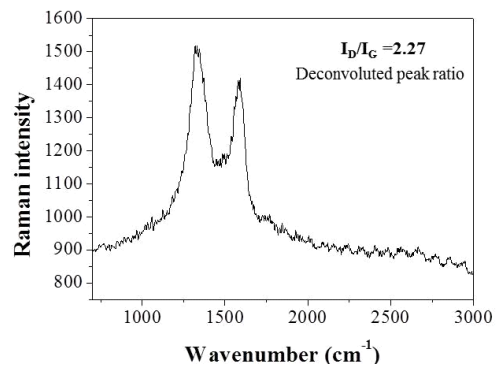


Fig. 3 Raman spectrum of GO and deconvoluted peak ratio.

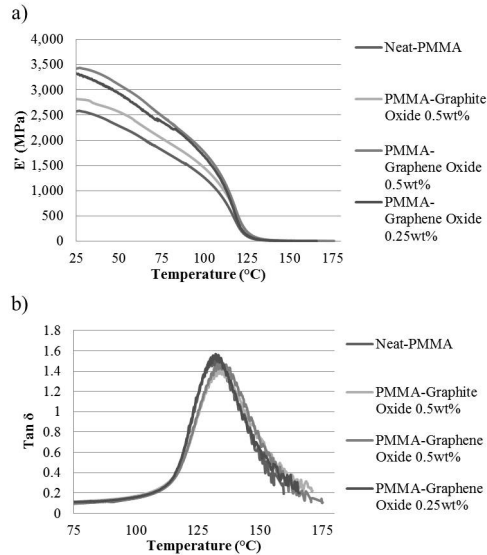


Fig. 4 (a) Storage modulus and (b) tan delta of PMMA composite fibers.

3.2 복합재료 섬유 및 필름의 동적기계적 성질

방사된 섬유 및 필름의 동역학적 특성을 알아보기 위하여 DMA(Q800, TA Instruments)를 이용하였다. PMMA 복합체의 경우 분당 5°C의 승온조건으로 1 Hz의 진동수, 20 μ m의 진폭으로 상온에서 180°C까지 측정하였으며, Nylon 6,6 복합체의 경우 상온에서 250°C까지 동일한 조건으로 측정하였다. 아래 Fig. 4에 나타난 바와 같이 $\tan \delta$ 결과로부터 Tg에는 큰 변화가 없어 복합재의 유리전이 온도에는 큰 변화를 관찰하지 못하였으나, 0.5 wt%의 함량으로부터 storage modulus가 25°C 기준으로 2.6 GPa에서 3.4 GPa로 증가하였다. 이 수치는 마이크로 사이즈의 입자 크기를 갖는 동일함량의 graphite oxide의 2.74 GPa에 비하여 높은 값이며 심지어 0.25wt%의 낮은 함량에서조차 graphite oxide 복합체를 크게 웃도는 값을 보여 그 효율성을 입증하였다.

Fig. 5에 나타난 Nylon 6,6-산화그래핀 복합재료의 동적기계적 분석 결과에서는 PMMA에서와 같은 효과를 관찰할 수 없었으며, 다만 0.25 wt%에서 25°C기준 storage modulus가 1.31 GPa로 neat Nylon 6,6의 1.27 GPa 비해 약 3%의 증가를 보였으나 0.5 wt%에서는 오히려 1.26 GPa로 감소하는 것으로 나타났다. PMMA에서와 마찬가지로 $\tan \delta$ 를 통해 본 Tg는 큰 변화가 관찰되지 않았다.

3.3 복합재료 섬유 및 필름의 인장 특성

복합재료의 인장 특성을 분석하기 위하여 DMA를 이용하여 분당 5 mm의 속도로 분석하였다. Fig. 6에 나타난 결과로부터 Young's modulus가 0.5 wt% 함량에서 약 3.5 GPa로 neat PMMA의 2.8 GPa에 비해 약 25%가량 향상되었으며 인장강도

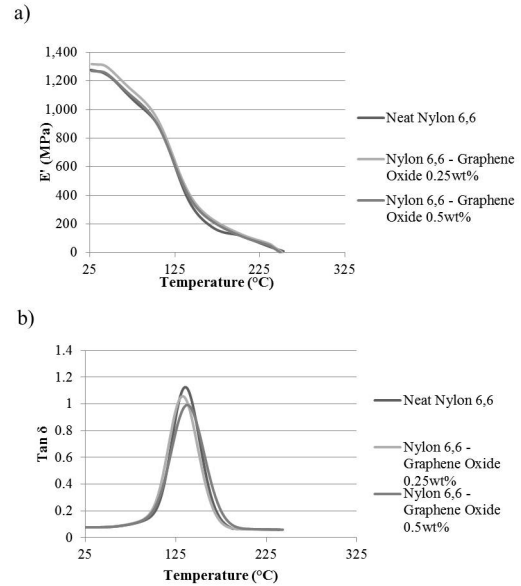


Fig. 5 (a) Storage modulus and (b) tan delta of Nylon 6,6 composite film.

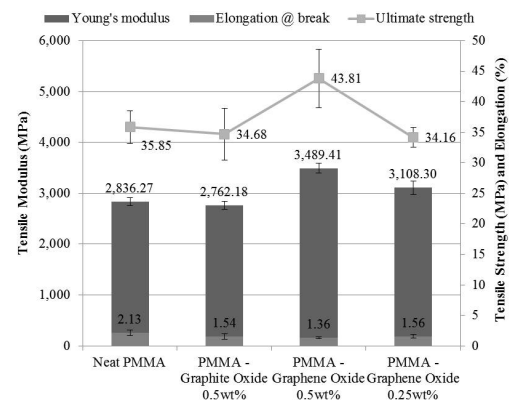


Fig. 6 Mechanical properties of PMMA composite fibers under tensile stress.

또한 22%정도 향상되는 것으로 나타났다. 다만 산화그래핀의 첨가는 대부분의 나노 복합재료에서와 마찬가지로 신율을 감소시키는 결과를 나타내는 것이 확인되었다. 이 같은 결과는 이전의 PMMA와 흑연계 첨가제 입자 크기에 따른 연구결과 [5,6]에 나타난 바와 맥락을 같이 하고 있으며, 이들과 비교하여 산화그래핀의 효과는 탁월하다고 할 수 있다.

동적기계적 특성 분석에서 나타난 바와 같이 Nylon 6,6에 있어 산화그래핀의 첨가는 기계적 물성증가에 효율이 PMMA와 비교하여 크지 않은 것으로 나타났는데 0.5 wt%의 함량에서 약 7.3%가량의 Young's modulus 증가와 거의 증가가 없는 인장강도 그리고 34%가량 감소한 신율을 나타냄을 확인하였다.

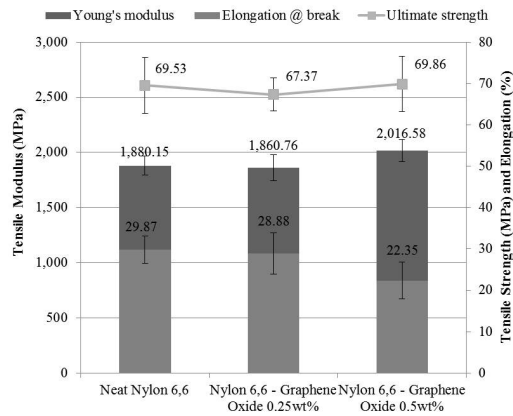


Fig. 7 Mechanical properties of Nylon 6, 6 composite films under tensile stress.

이러한 결과의 이유로는 아래 Fig. 8의 zeta potential 결과와 Table 1의 표를 비교하여 유추해 볼 수 있다. Nylon 6, 6의 용매로 사용된 포름산의 경우 GO분산시 pH가 1에 가까우며, 따라서 zeta potential의 절대값이 매우 낮아 불안정한 분산상태를 보이며 이로 인하여 복합재료 필름의 제조과정 중 상분리가 나타났을 것으로 예상된다.

Table 1 General stability behavior of colloid with zeta potential value.

Zeta potential [mV]	Stability behavior of the colloid
From 0 to ± 5	Rapid coagulation or flocculation
From ± 10 to ± 30	Incipient instability
From ± 30 to ± 40	Moderate stability
From ± 40 to ± 60	Good stability
More than ± 61	Excellent stability

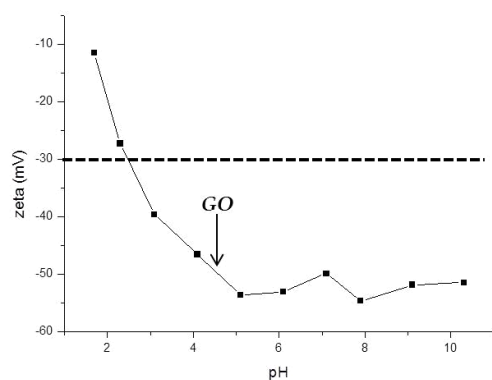


Fig. 8 The effect of pH on zeta potential for graphene oxide.

6. 결 론

흑연의 산화 및 박리로부터 산화그래핀의 분산용액이 성공적으로 제조되었으며, 이를 coagulation 방법을 응용하여 PMMA 및 Nylon 6,6와의 복합체로서 제조 하였다. 제조된 복합체는 용융 방사 및 hot-press를 통해 다시 섬유와 필름으로 각각 제조하였고, 동적기계적 물성과 인장특성의 측정을 통해 PMMA 섬유 내에서 GO의 저차원 구조가 갖는 우수성을 통한 효율적인 보강용 나노소재로서의 적용가능성을 확인하였으며, 동시에 Nylon 6,6-GO 복합체로부터 분산용매의 pH에 따른 GO의 분산 안정성의 민감도와 이로 인한 기계적 물성의 보강효율 감소를 또한 확인할 수 있었다.

후 기

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업이며(No. 2010-0023850), 지원에 대해 진심으로 감사드립니다.

참고문헌

- Yuanbo Z., Yan-Wen T., Horst L.S. and Philip K. "Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene," *Nature*, Vol. 438, 2005, pp. 201-204.
- K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science*, Vol. 306, 2004, pp. 666-669.-206.
- Goki E., Giovanni F. and Manishi C., "Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material," *Nanotechnol.*, Vol. 3, 2008, pp. 270-274.
- Jonathan P.R., Priyanka A.P., Joseph J.M., Matthew B., Ian A. K., Robert J. Y., and Neil R.W. The "Real Graphene Oxide Revealed: Stripping the Oxidative Debris from the Graphene-like Sheets," *Angew. Chem. Int.*, Vol 50, 2011, pp. 3173-3177.
- Guohua C., Wengui W., Dajun W., Cuiling W. "PMMA/graphite nanosheets composite and its conducting properties," *European Polymer Journal*, Vol 39, 2003 2329-2335.
- 장정훈, 이진우, 이원오, 이학구, 엄문광, 김진봉, 변준형, "다중벽 탄소나노튜브 형상비에 따른 나노복합재료 분산 및 물성 평가," 한국복합재료학회지, 제24권, 제3호, 2010, pp. 58-63.