

## 그래핀을 포함하는 폴리설폰 멤브레인의 구조 및 열 특성

최 현 명 · 최 용 진 · 성 충 현 · 오 원 태<sup>†</sup>

동의대학교 IT융합부품소재공과대학 신소재공학부  
(2018년 1월 29일 접수, 2018년 2월 6일 수정, 2018년 2월 6일 채택)

### Structural and Thermal Properties of Polysulfone Membrane Including Graphene

Hyunmyeong Choi, Yong-Jin Choi, Choonghyun Sung, and Weontae Oh<sup>†</sup>

Division of Advanced Materials Engineering, Dong-Eui University  
(Received January 29, 2018, Revised February 6, 2018, Accepted February 6, 2018)

**요 약:** Polysulfone 수지를 사용한 그래핀 복합조성물을 제조하고, 이것들의 멤브레인에 대한 잔류응력과 열전도 특성을 분석하였다. 그래핀을 포함하는 polysulfone 멤브레인의 잔류응력분석은 Si (100) 기판에 스프인코팅으로 10  $\mu\text{m}$  두께의 막을 도포하여 준비한 시료를 대상으로 하였으며, 잔류응력의 측정은 온도를 승온하고 냉각하는 완전한 1주기 동안 수행하였다. 그래핀을 포함하는 polysulfone 평막을 증류수를 사용한 상전이법으로 제조하여 두께방향과 면방향으로 열전도도를 구분하여 각각 측정하였으며 평막시료의 열전도 이방성을 분석하였다. 그래핀의 구조적 특징에 의해 이를 포함하는 polysulfone 막의 잔류응력은 그래핀 함량이 증가함에 따라 점차로 완화되는 경향을 나타내었고, 열전도특성은 평막형성의 구조적 특성과 그래핀의 고유특성에 의해 두께방향과 면방향의 차이를 확인할 수 있었다.

**Abstract:** Polysulfone composites including graphene were prepared, and their thermal characteristics in membrane states were analyzed by using a custom-made residual stress analyzer and a thermal diffusivity analyzer based on laser flash method. The residual stress analysis was carried out on the polysulfone composite films deposited on Si (100) substrates for 1 cycle of heating and cooling runs. The flat membrane of graphene-embedded polysulfone composites were prepared by the phase transfer method in distilled water and the thermal conductivity was separately measured in the out-of-plane and the in-plane directions. The residual stress of the graphene-embedded polysulfone film was gradually decreased with increasing graphene loading and the out-of-plane thermal conductivity was distinguished from the in-plane thermal conductivity in the flat membranes. These thermal characteristics are caused by the structural uniqueness of graphene and the micro-void structures formed during membrane fabrication.

**Keywords:** Polysulfone, Graphene, Membrane, Residual stress, Thermal conductivity

#### 1. 서 론

산업발전의 추세와 더불어 배출되는 오·폐수의 양도 함께 증가함에 따라 많은 양의 오·폐수를 처리하기 위한 다양한 기술이 개발되고 있다. 특히 분리막용 수처리 장치는 다른 수처리 공법에 비하여 외부환경에 비교적 민감하지 않고 안정된 수질을 유지 할 수 있다는 장점 때문에 폭넓게 이용되고 있다. 특히 분리막 수처리 기술은 입상 활성탄과 부직포를 이용하는 장치보다

정밀한 여과제어가 가능하고 치수안정성과 내화학 특성이 우수하여 장시간 사용에도 성능저하가 낮아 1960년대부터 꾸준히 연구되고 상업화되어 왔다[1,2]. 이러한 분리막 수처리 장치의 핵심요소인 분리막은 상업성이 매우 높아서 많은 제품들이 소개되고 있다. 특히 고분자 소재는 밀도가 매우 낮고 가공이 용이하며, 특징적인 화학적 처리에 의해 다양한 기능을 부여할 수 있어 최근 기능성 고분자 멤브레인 소재에 대한 기술적 수요가 급격히 증가하고 있다. 금속 또는 세라믹소재에

<sup>†</sup>Corresponding author(e-mail: [wtoh2005@deu.ac.kr](mailto:wtoh2005@deu.ac.kr), <http://orcid.org/0000-0003-1958-9604>)

비해 상대적으로 소형화, 경량화 및 박막화가 쉬워 나노 사이즈의 가공이 수월하다는 장점 또한 고분자소재를 이용하는 주요한 이유 중 하나이다. 이러한 고분자소재의 물리학적 특성에 더하여 분리막 가공의 주재로 사용되는 폴리이미드(polyimide) 혹은 폴리설폰(polysulfone) 등의 소재는 내화특성과 내열성이 우수하여 화학적 안정성이 요구되는 산업폐수의 처리와 고온 조건하의 기체의 선택적 분리가 가능하여 분리막 공정으로 응용 및 상업화에 크게 기여하고 있다[3,4]. 일반적으로 필터로 사용되는 고분자 분리막의 주재료는 PI (Polyimide), PEI (Polyetherimide) 등의 이미드계열과 CA (cellulose acetate), PES (Polyethersulfone), PSF (Polysulfone)과 같은 설폰계 고분자가 주로 사용된다. 이 중 폴리설폰은 내화특성, 물리적 성질 등이 우수하여 기체분리장치, 수처리장치 분야에서 다양하게 응용되고 있다[5]. 폴리설폰과 같은 고분자소재 필터의 여과효율을 향상시키기 위해 고분자에 첨가제를 더하거나, 용액의 온도를 변화시킴으로써 고분자 필터의 미세 조직구조를 변화시키는 연구가 선행되었다[6,7]. 고분자 멤브레인 내부의 기공형성에 따른 미세구조의 특징은 기공크기, 기공률 등으로 설명되며, 용액 내 용질의 크기에 따른 선택적 분리기능을 담당하게 된다.

한편 최근 전자제품의 소형화로 제한된 공간 내에 더 많은 소자들을 집적하고 소형화되면서 이전의 전자기 기보다 더 많은 열이 발생하고 있다. 이러한 발열량 증가는 기기의 오작동을 유발하고 기기 수명과 성능의 주요한 저하원인으로 작용한다. 기기의 동작 중 발생하는 열과 이로 인한 해당기기의 온도상승을 억제하기 위하여 다양한 방열부품소재기술과 방열설계기술이 적용되고 있다[8,9]. 첨단전자기기의 성능이 개량되고 제품이 소형화될수록 방열문제의 해결을 위한 소재기술의 필요성은 점차로 커지고 있다.

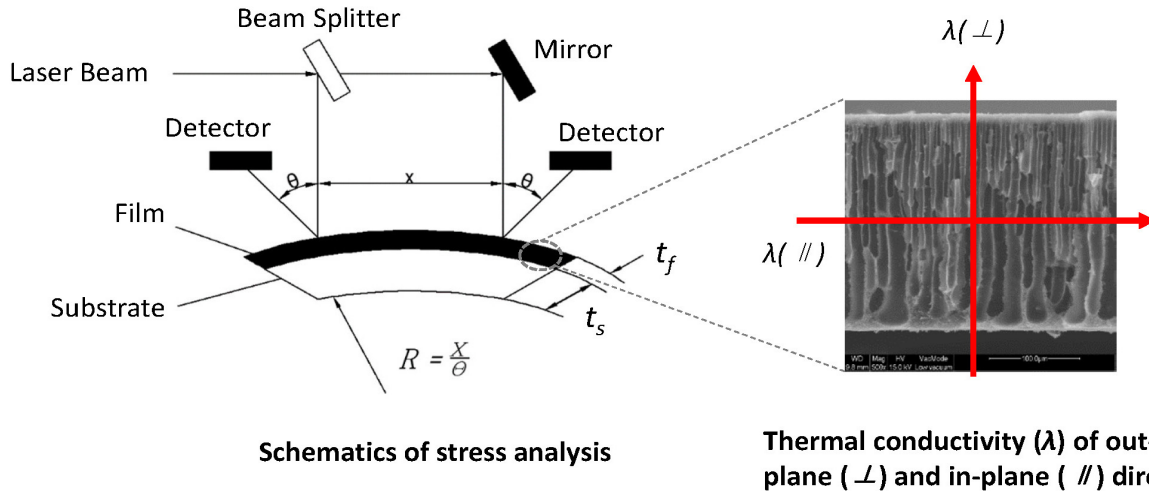
흑연(graphite)은 높은 수평열전도도(~400 W/mK)와 박막형 가공의 용이성, 우수한 내열 및 내화학 특성을 갖고 있어, 흑연을 사용한 다양한 열전도 및 방열소재 응용제품들이 개발되고 있다. 따라서 이를 활용하는 소재기술도 크게 증가하고 있다[10,11]. 흑연은 잘 알려져 있는 바와 같이 탄소-탄소결합의 육각형 평면단위체가 약한 Van der Waals 인력으로 적층되어 있는 구조이다. 따라서 압력에 의한 시트형상의 가공 때 쉽게 슬립이 일어나게 되어 형상의 제어가 어렵지만 고체윤활제로 활용성이 높다[12]. 흑연을 화학적으로 처리하여 초기

부피의 100~300배 정도 팽창시키면 밀도는 매우 낮아지고 인접한 그래핀 층 사이의 낮은 결합력에 의해 나타나던 슬립현상이 현저히 줄어들어 성형가공이 가능해진다[13]. 고분자수지 기반의 멤브레인의 산업적 수요가 확대되는 추세에서 고성능/기능성 멤브레인 제품의 기술수요가 높아지고 있고 그래핀의 선택적 분리특성을 접목한 폴리설폰 복합수지에 대한 열특성 연구는 기능성 분리막으로서의 기초데이터로서 활용성을 기대할 수 있다[14-16]. 따라서 본 연구에서는 상기에 기술한 바와 같이 그래핀을 포함하는 폴리설폰 분리막소재의 열적 특성과 기공 구조의 변화를 분석하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 재료

본 실험에 사용된 polysulfone 수지는 Solvay사의 Udel 1700 제품을 구입하여 80°C의 건조오븐에서 수분을 제거한 뒤 사용하였으며, chloroform (순도 99.97%)은 SK 화학에서, n-methylpyrrolidone (순도 99.5%)은 삼천화학에서, 1,3-propanediol (순도 98%)은 Aldrich에서, ethanol (순도 99.9+%)은 Bardicck & Jackson에서 구입하여 특별한 정제과정 없이 사용하였다. 그래핀 제조를 위해 사용된 흑연은 Aldrich사의 제품(< 20 μm)을 사용하였다. 그래핀의 제조는 Hummers method를 기반으로 제조하였다[9,12]; 흑연 10 g과 질산나트륨 10 g을 황산 240 mL에 첨가하고 교반시킨다. 여기에 과망간산칼륨 30 g을 첨가하여 얼음조가 비치된 자력 교반기를 사용하여 30분간 교반시켜 산화반응을 진행시킨다. 다음에 증류수 410 mL를 첨가하여 용액의 산화반응을 정지시킨다. 이후 원심분리기를 사용하여 용액의 산도를 pH > 6으로 중성화시킨 산화흑연(graphic oxide) 수용액을 준비한다. 여기에 환원제 hydrazine hydrate (50-60% in water, Aldrich)를 10 mL 첨가하고 환류기를 사용하여 3일간 환원처리 뒤 다시 증류수로 세척하고 용액을 건조시키면 환원된 산화 흑연(reduction graphite oxide)인 그래핀(Gp)이 만들어진다. 잔류용력 측정에 사용되는 polysulfone/graphene (PSFGp) 혼합용액은 chloroform 93 g에 앞서 제조한 그래핀(Gp) 0.21 g을 혼합한 뒤 5시간 동안 초음파발생기(VC-505, SONICS)를 사용하여 처리하고, 이 후에 polysulfone (PSF) 6.79 g을 추가로 넣어서 24시간 이상 다시 초음파수조에서 충분히 혼합하여 제조한다. 이렇게 제조된 PSFGp 혼합용



**Fig. 1.** Conceptual Scheme of Residual stress Analysis and thermal conductivity of polysulfone composite membranes including graphene. The red arrows indicate the thermal conductivity of out-of-plane and in-plane directions.

액에는 그래핀이 3 wt% 포함되어 있다(PSFGp-3). 이와 같은 방식으로 그래핀의 함량을 조절하여 여러 가지 그래핀 함량을 갖는 PSFGp 용액을 준비한다. 제조된 용액은 분석 직전에 상온에서 3시간 이상 방치시켜 용액 내부의 기공을 최소화 시키고, Si (100) 기판 위에 용액을 도포한 뒤 spin coating하여 PSFGp 막을 준비한다. 실리콘 기판에 코팅된 PSFGp 막의 평균 두께는 약 10  $\mu\text{m}$ 이다. 분석 전에 필름의 잔류 용매 증발을 위해 40°C의 hot plate에서 20분간 방치시킨 뒤 상온으로 공랭시킨다. 준비된 PSFGp 막이 도포된 실리콘 기판은 제작한 잔류응력 측정기를 사용하여 측정하였다. 열전도도의 측정을 위한 PSFGp 평막의 제조는 PSFGp 용액을 유리기판에 스핀코팅하여 준비한 후, 증류수가 채워진 침수조에 담그어 상전이를 유도하는 방식으로 제조하였다[17]. 평막제조에 사용되는 복합조성물용액은 다음과 같이 준비한다; NMP, 1,3-propanediol, ethanol 이 각각 69.1, 13.3, 2.6 g 혼합된 용매에 그래핀 0.45 g 을 첨가하고 초음파발생기로 분산시킨다. 그리고 여기에 폴리설폰 14.55 g을 추가한 뒤 50°C에서 교반기를 사용하여 잘 혼합하여 그래핀이 3 wt% 포함된 PSFGp 복합조성물용액(PSFGp-3)을 만든다. 이와 같은 방법으로 흑연의 함량을 조절하여 여러 가지 그래핀 함량을 갖는 PSFGp 용액을 준비한다.

## 2.2. 측정

위에서 준비된 PSFGp 복합조성물용액을 사용하여

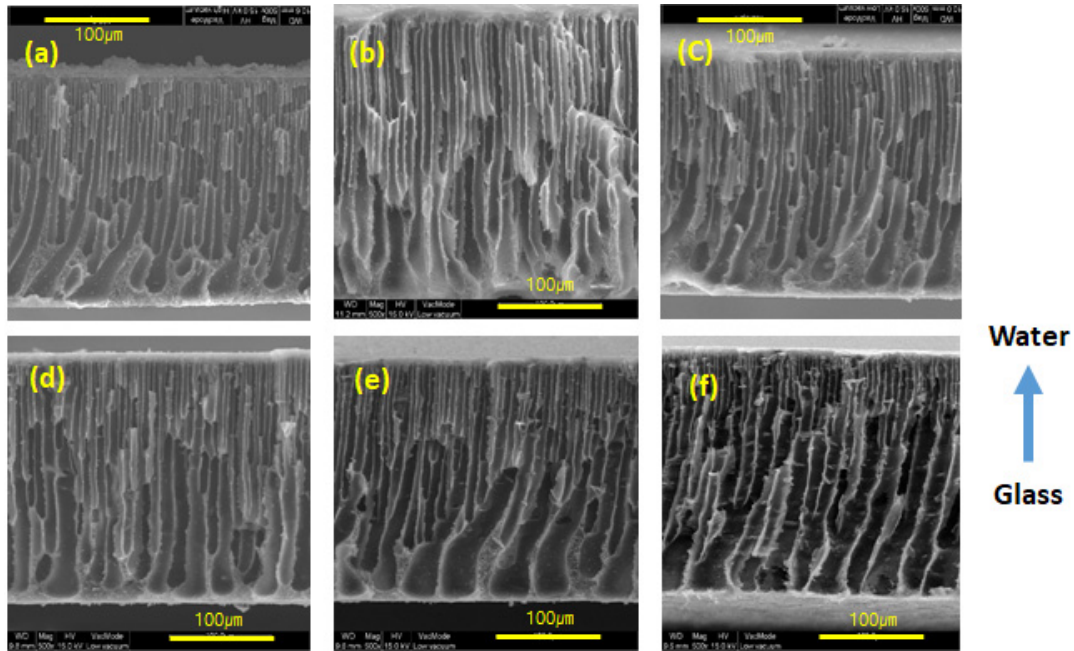
잔류응력과 열전도분석을 위한 멤브레인을 제조하였다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 잔류응력의 분석은 wafer-bending technique을 사용하여 측정하였고, 열전도도는 레이저 섬광법에 기반을 둔 측정장비를 사용하여 면방향과 두께방향으로 측정하였다.

온도변화에 따른 잔류응력의 분석은 He-Ne 레이저와 가열장치를 갖춘 직접 제작한 잔류응력분석기를 이용하여 실시하였다. 잔류응력의 분석은 가열 또는 냉각되는 동안 기판과 PSFGp 박막의 서로 다른 열팽창계수 차이에 의해 기판의 계면에서 stress가 발생하고 미세하게 휘어지는 현상이 나타나는데 이때 기판의 곡률반경 변화를 측정하여 식 (1)에 따라 잔류응력을 계산하는 원리를 사용한다[18].

$$\sigma_F = \frac{E_S t_S^2}{6(1-\nu_S)t_F} \left( \frac{1}{R_F} - \frac{1}{R_\infty} \right) \quad (1)$$

본 식에서 아래첨자 F와 S는 각각 박막과 기판을 의미하며, 기호  $E$ ,  $\nu$ ,  $t$ ,  $R$ 은 각각 Young's modulus, Poisson ratio, 박막두께, 곡률반경을 나타내며, 추가적으로 Si (100) 기판의 biaxial 계수,  $E_S/(1-\nu_S)$ 는  $1.805 \times 10^5$  MPa이다.

시료의 열전도도( $\lambda$ )는 다음의 식,  $\lambda(T) = \alpha(T)C_p(T)\rho(T)$ 에 의해 얻을 수 있다[17,19]. 여기서  $\alpha(T)$ ,  $C_p(T)$ , 그리고  $\rho(T)$ 는 각각 시료의 열확산도, 비열, 밀도를 의미한다. 시료의 열확산도는 레이저 섬광법에 기



**Fig. 2.** Cross-sectional-microstructures of polysulfone membranes including graphene. The waterfront is placed at the top side and the glass surface is located on the bottom all of the images as shown in arrow direction. (a) PSFGp-0, (b) PSFGp-3, (c) PSFGp-5, (d) PSFGp-8, (e) PSFGp-12, (f) PSFGp-20.

반을 둔 LFA-447 장비(Netzsch, Germany)로 측정하였다. 시료의 비열측정은 DSC (DSC220CU, Seiko)로 실시하였다. 박막시료의 열전도 이방성을 분석하기 위하여 열전도도를 면방향(in-plane)과 두께방향(out-of-plane)으로 구분하여 각각 측정 후 비교하였다.

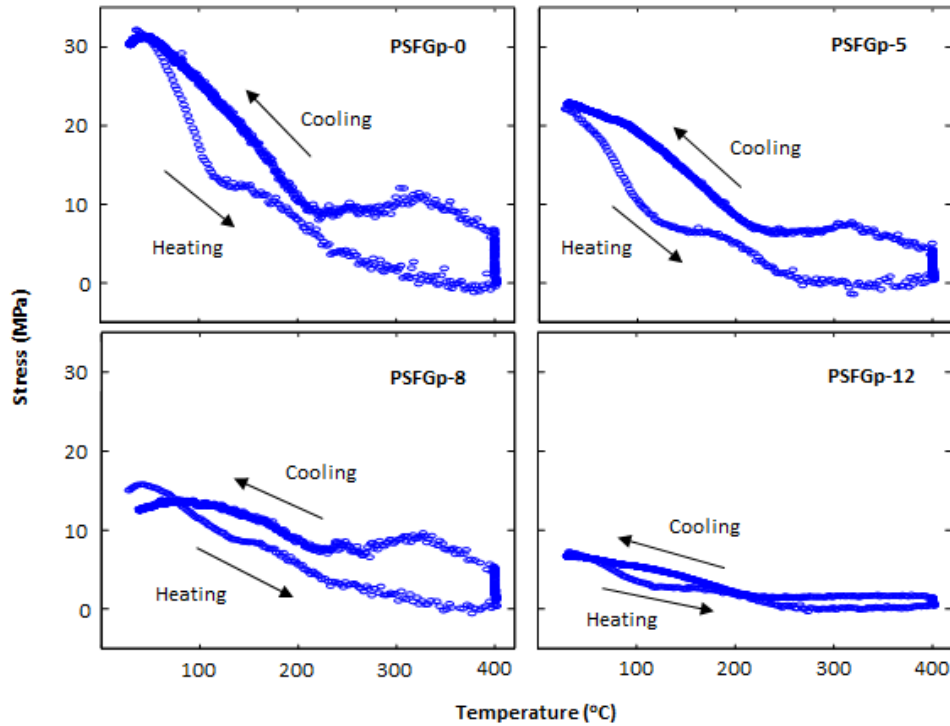
시료의 단면구조는 FE-SEM (Quanta 200FEG, operated at 15 kV)을 사용하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 토론

#### 3.1. Polysulfone/Graphene 멤브레인 구조분석

폴리설펜(polysulfone, PSF) 수지는 특징적인  $-SO_2-$  연결그룹으로 인해 NMP, DMSO 등의 극성용매에 잘 용해되는 특성을 갖고 있다. 따라서 소수성의 그래핀이 혼합되어있는 PSFGp 멤브레인 내부로 물과 같은 극성용매의 침투는 억제되는 효과가 나타난다. 이러한 효과는 PSFGp에 포함된 그래핀의 양이 증가하면 더 크게 나타날 것으로 예상할 수 있다. Fig. 2는 그래핀을 포함하는 PSFGp 복합조성물을 도포한 유리판을 증류수조(water bath)에 상전이법으로 멤브레인을 제조한 후, 각각의 멤브레인 시료들의 단면을 분석한 이미지를 보여준다. 모든 멤브레인의 단면에서 수직으로 길게 뻗은

파이프 형태의 기공구조(void pipe)를 확인할 수 있었다. 전체적으로 모든 멤브레인 단면 이미지에서 형성되는 void pipe들은 아래쪽이 위쪽보다 지름이 큰 형태로 만들어졌다. 하지만 개별 멤브레인의 void pipe 형태는 그래핀의 함량차이에 따라 조금씩 변화를 보여준다. 그래핀을 포함하지 않은 PSFGp-0 (Fig. 2(a))의 void pipe는 지름이 제일 작았다. 그래핀이 3 wt% 포함된 PSFGp-3은 이보다 약간 커졌음을 알 수 있다. 그리고 그래핀의 함량이 차례로 증가함에 따라 void pipe의 지름은 점차로 커지는 경향을 나타내었다. 이것은 앞서 기술한 바와 같이 소수성의 그래핀이 polysulfone 분자들과 혼합되면서 PSFGp 멤브레인의 전체적인 hydrophilicity를 변화시키기 때문이다. 유리판에 도포된 PSFGp 조성액에 침수과정에서 물에 접하면 상전이과정 동안 물분자가 PSFGp 조성내부로 확산되면서 내부의 유기용매(NMP, 1,3-propanediol, ethanol)는 제거되고 멤브레인이 형성된다. 용매의 확산과 제거 과정에서 void pipe가 형성되는데 물과 접하는 멤브레인 표면 쪽에서는 내부보다 상대적으로 빠른 확산과 제거가 이루어지게 되어 지름이 작은 pipe 구조를 만들게 된다. 하지만 유리면 쪽으로 내려갈수록 물의 침투와 내부용매의 제거가 느리게 되고 결과적으로 멤브레인 내부의 pipe 지름도 커지게 된



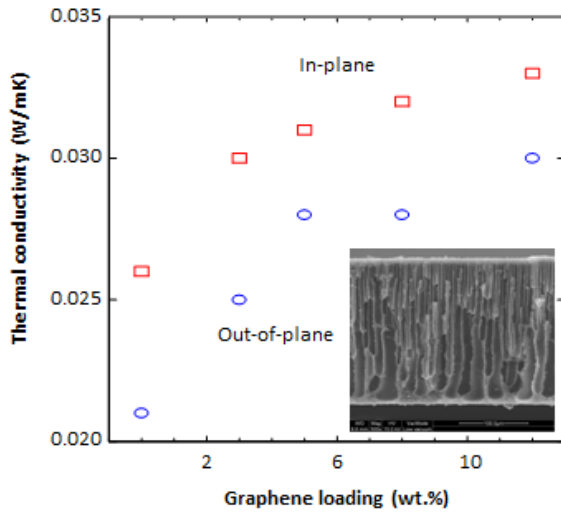
**Fig. 3.** Residual stress profiles of polysulfone composite films including graphene (PSFGp) during thermal treatment. Cooling run subsequently followed heating run with a rate of 5 °C/min and all the thermal treatment were performed in air condition.

다. 그래핀의 함량이 증가할수록 PSFGp의 전체적인 소수성도 커지게 되어 그래핀의 함량이 적은 멤브레인 시료보다 물의 확산과 용매의 제거가 느려지기 때문에 전체적인 void pipe의 지름이 커지는 경향성을 나타낸다고 설명할 수 있다. Fig. 2(f)의 이미지는 그래핀의 함량이 20 wt% 포함된 PSFGp 멤브레인의 단면을 보여주는데 void pipe의 크기가 매우 크다. 물과 접하는 위쪽면의 pipe 지름도 상당히 커져 있음을 확인할 수 있다.

### 3.2. Polysulfone/Graphene 복합막의 잔류응력

각종 고분자기반 소재의 박막은 온도의 변화에 따라 수축과 팽창을 반복한다. 특정한 기판에 코팅된 고분자 박막의 경우, 기판과 고분자박막의 열팽창계수 차이에 의해 온도변화에 따라 수축과 팽창을 반복하게 되고 이 팽창수축 과정에서 접촉면의 스트레스가 유도된다. 그리고 장시간 동안 반복되는 팽창수축 활동을 통하여, 계면의 탈착과 막의 박리가 발생된다. Fig. 3은 Si (100) 기판에 10  $\mu\text{m}$  두께의 PSFGp 박막을 도포한 시료의 온도에 따른 스트레스 변화를 보여준다. 5 °C/min의 승온속도로 최대온도 400°C까지 가열시킨 뒤, 30분간 유지하고 자연 냉각시키면서 스트레스를 분석하였

다. PSFGp 박막이 코팅된 Si (100) 기판구조에서 박막은 Si 기판의 열팽창계수보다 상대적으로 크기 때문에 온도의 변화에 따라 박막의 수축과 팽창이 상대적으로 크게 나타나게 된다. 따라서 전체적인 그래프 계형은 온도가 상승하면서 PSFGp 박막의 팽창효과에 의해 스트레스는 점차로 낮아지게 되고, 스트레스 값은 대략적으로 0 MPa 수준까지 도달한다. 반대로 온도가 내려가게 되면 PSFGp 박막의 수축이 크게 일어나게 되어 스트레스가 상승하게 된다. 그래핀(Gp)을 포함하지 않는 PSFGp-0 시료의 초기스트레스와 최종스트레스는 약 35 MPa 수준으로 확인되었다. 그래핀을 3 wt% 포함하는 PSFGp-3은 시작과 최종스트레스의 값은 30 MPa 이상으로 PSFGp-0의 경우와 유사한 결과를 보였다 (Fig. 3에 포함하지 않음). 모든 그래프의 hysteresis 정도는 시료마다 상당히 차이를 보이지만, 이는 기판과 박막의 계면 상태에 크게 의존하는 결과로서 잔류응력의 분석에서 확인되는 hysteresis의 원인을 정확히 해석하기는 어렵다. 추가적으로 그래핀 함량이 5, 8, 12 wt% 까지 증가함에 따라서 전체적인 스트레스 수준이 차레로 낮아지는 경향을 뚜렷하게 확인할 수 있다. PSFGp-5, -8, -12 시료는 각각 약 25, 10~15, 10 MPa 이하로 분



**Fig. 4.** Thermal conductivity of polysulfone composite films including graphene (PSFGp). Red and Blue symbols indicate the in-plane and the out-of-plane thermal conductivity, respectively. The inset image (FE-SEM) was obtained from PSFGp-8 sample.

석되었다. 이것은 그래핀의 함량이 증가함에 따라 박막의 잔류응력이 점차로 완화되는 효과에 기인한다. 그래핀은 흑연의 기본단위로서 많은 부분에서 유사한 특성을 나타내는데 흑연이 고체윤활제로 널리 사용되는 것을 고려할 때, PSFGp 박막내부의 수축과 팽창과정에서 polysulfone 사슬의 움직임은 포함된 그래핀의 영향으로 상당히 원활해지고 스트레스가 낮아지는 결과로 확인되고 있다[17,20].

### 3.3. Polysulfone/Graphene 복합막의 열전도도

Fig. 4에는 상전이법에 의해 제조한 PSFGp 박막의 열전도도를 두께방향(out-of-plane)과 면방향(in-plane)으로 분석한 결과를 정리하였다. 본 연구에서 실시한 열전도 분석은 측정방법의 차이에 따른 절대적 수치의 차이를 배제하기 위해 선행연구결과[17]에서 실시하였던 방법과 동일하게 시료를 준비하여 일반적인 두께방향 열전도 분석방법으로 동일하게 면방향 열전도도를 분석하였다. 절대적인 수준은 0.1 W/mK 이하로 매우 낮은 편이지만 시료별로 변화되는 경향은 분명히 확인할 수 있다. 복합조성물 내에서 열전도도가 우수한 그래핀의 함량이 증가하면 이에 비례하여 PSFGp 시료의 열전도도도 함께 상승하였다. 이러한 경향은 두께방향과 면방향 모두에서 동일하게 확인되고 있다. 하지만 두께방향이 면방향보다 약간 낮은 수준의 열전도도를

나타내었는데 이것은 실험에 사용한 평막의 미세구조와 그래핀의 구조적 특성에 기인한 것으로 설명할 수 있다. Fig. 4의 내부에 포함된 SEM 이미지는 PSFGp-8 평막의 단면을 보여준다. 실험에 사용한 다른 PSFGp 평막들도 모두 이와 유사한 구조적 특징을 보인다. 평막의 단면에는 매우 뚜렷한 미세 파이프구조들이 수직으로 성장해 있음을 확인할 수 있다. 따라서 모든 증류수 조건에서 상전이법에 의해 제조된 PSFGp 평막의 내부는 많은 파이프형 기공들이 존재하고 있어서 수직방향으로의 열전도도가 상대적으로 낮게 측정되는 것으로 판단된다. 이에 비해 면방향의 열전도도는 열이 주로 전달되는 막의 표면을 따라서 측정되기 때문에 두께방향에 비해 유리한 조건을 형성하기 때문이다. 또한 막의 내부에서 그래핀은 자신의 특징적인 판상형 구조에 의해 평막의 면방향으로 위치하게 되고 이는 면방향으로의 열전달에 상대적으로 유리한 조건을 만들게 된다. 그래핀이 포함된 PSFGp 막의 열적 특성은 측정방향에 따라 서로 다른 이방성을 나타내는데 이는 막의 성형 시 나타나는 특징적인 기공구조와 그래핀의 독특한 2차원 구조에 기인한다.

## 4. 결 론

(1) 그래핀을 포함하는 polysulfone 복합조성물을 상전이법으로 멤브레인을 제조 시 비용메인 물의 확산과 내부용매의 제거속도의 차이에 따라 멤브레인의 내부에 형성되는 void pipe의 형태가 크게 변화되었고 이는 PSFGp 멤브레인의 hydrophilicity가 그래핀의 혼합에 의해 변화된 결과였다.

(2) PSFGp 조성용액을 실리콘기판에 도포하여 막을 형성하고, 이것들의 온도변화에 대한 잔류응력 분석을 수행하였고 특정기판에 도포된 막의 잔류응력은 계면의 구조적 안정성을 분석하는 중요한 지표임을 확인하였다.

- PSFGp 복합막의 내부에 포함된 그래핀 함량이 증가함에 따라 그래핀의 고체윤활 특성이 커지게 되고 결과적으로 잔류응력은 차례로 완화되는 경향성을 확인할 수 있었다.

- 그래핀을 소량 포함하는 polysulfone 평막의 열전도도 측정을 면방향과 두께방향으로 구분하여 수행하였으며, 각각의 방향에 따라 열전도도 값이 차이를 나타남을 확인하였고, 이것은 본 연구에 사용된 PSFGp 복

합막이 열전도 이방성을 나타내고 있음을 보여주는 결과였다.

- 복합막 내부의 기공형성구조와 그래핀의 2차원 구조가 평막의 면방향으로 발달하는 효과에 의해 면방향 열전도도가 두께방향 열전도도보다 약간 높은 수준으로 분석되었고 그래핀의 함량이 증가함에 따라 두께방향과 면방향 모두 열전도도는 이에 비례하여 차례로 증가하여 복합막의 열전도도가 그래핀의 함량에 크게 영향을 받음을 확인할 수 있었다.

## 감 사

이 논문은 2017년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 2017 R1D1A3B03034728).

## Reference

1. R. W. Baker, "Membrane technology and applications second edition", p. 15-84, John Wiley & Sons (2004).
2. H. K. Lonsdale, "The growth of membrane technology", *Membr. J.*, **10**, 81 (1982).
3. D. R. Paul and L. M. Rubeson, "Polymer nanotechnology: Nanocomposites", *Polymer*, **49**, 3187 (2008).
4. W. D. Callister, Jr., "Materials Science and Engineering an Introduction", 7<sup>th</sup> edition, p. 2-13, John Wiley and Sons, Inc. (2007).
5. C. Güell, M. Ferrando, and F. Lopez, "Monitoring and visualizing membrane based processes- microscopy techniques for the characterization of membrane morphology", p. 34-54, John Wiley & Sons (2009).
6. Y. J. Choi and B. C. Kang, "Effect of Ether-typed alcohols on pore formation in preparing an asymmetrically porous polysulfone membrane", *Membr. J.*, **20**, 135 (2010).
7. S. R. Choi, S. J. Park, B. K. Seo, K. W. Lee, S. T. Nam, and M. J. Han, "Effect of propionic acid additive on preparation of phase inversion polysulfone membrane", *Membr. J.*, **18**, 317 (2008).
8. W. Zhou, D. Yu, C. Min, Y. Fu, and X. Guo, "Thermal, dielectric, and mechanical properties of SiC particles filled linear low-density polyethylene composites", *J. Appl. Polym. Sci.*, **112**, 1695 (2009).
9. G. W. Lee, J. Kim, J. Yoon, J. S. Bae, B. C. Shin, I. S. Kim, W. Oh, and M. Ree, "Structural characterization of carboxylated multi-walled carbon nanotubes", *Thin Solid Films*, **516**, 5781 (2008).
10. J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y.-S. Shon, T. R. Lee, D. T. Colbert, and R. E. Smalley, "Fullerene Pipes", *Science*, **280**, 1253 (1998).
11. Y. K. Chen, M. L. H. Green, J. L. Griffin, J. Hammer, R. M. Lago, and S. C. Tsang, "Purification and opening of carbon nanotubes via bromination", *Adv. Mater.*, **8**, 1012 (1996).
12. W. Hummers and R. Offeman, "Preparation of graphitic oxide", *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339 (1958).
13. G. W. Lee and S. Kumar, "Dispersion of nitric acid-treated SWNTs in organic solvents and solvent mixtures", *J. Phys. Chem. B.*, **109**, 17128 (2005).
14. D. R. Paul, "Creating new types of carbon-based membranes", *Science*, **335**, 413 (2012).
15. R. R. Nair, H. A. Wu, P. N. Jayaram, I. V. Grigorieva, and A. K. Geim, "Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes", *Science*, **335**, 442 (2012).
16. S. Karan, S. Samitsu, X. Peng, K. Kurashima, and I. Ichinose, "Ultrafast viscous permeation of organic solvents through diamond-like carbon nanosheets", *Science*, **335**, 444 (2012).
17. S.-Y. Park, J.-S. Bae, J.-G. Kim, M.-W. Oh, J. Kim, D.-G. Nam, J. H. Yeum, and W. Oh, "Anisotropic thermal characteristics of graphene-embedded polyimide composite sheets", *Polym. Polym. Comp.*, **24**, 315 (2016).

18. W. Oh, T. J. Shin, M. Ree, M. Y. Jin, and K. Char, "Residual stress evolution in dielectric thin films prepared from poly(methylsilsesquioxane) precursor", *Macromol Chem. Phys.*, **203**, 801 (2002).
19. R. Luo, T. Liu, J. Li, H. Zhang, Z. Chen, and G. Tian, "Thermophysical properties of carbon/carbon composites and physical mechanism of thermal expansion and thermal conductivity", *Carbon*, **42**, 2887 (2004).
20. M. Koo, J.-S. Bae, S. E. Shim, D. Kim, D.-G. Nam, J. W. Lee, G. W. Lee, J. H. Yeum, and W. Oh, "Thermo-dependent characteristics of polyimide-graphene composites", *Colloid Polym. Sci.*, **289**, 1503 (2011).