

폴리우레탄 분자구조 변화에 따른 CNT와 GNF의 분산특성 연구

임현구 · 김효미 · 김주현[†]

중앙대학교 공과대학 화학신소재공학부

(2008년 2월 18일 접수, 2008년 4월 15일 수정, 2008년 4월 16일 채택)

Dispersivity of CNT and GNF on the Polyurethane Matrix: Effect of Polyurethane Chemical Structure

Hyungu Im, Hyomi Kim, and Jooheon Kim[†]

School of Chemical Engineering & Material Science,

Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

(Received February 18, 2008; Revised April 15, 2008; Accepted April 16, 2008)

초록 : 폴리우레탄의 분자구조 변화가 CNT와 GNF의 분산성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 폴리우레탄의 분자구조를 달리하여 다양한 종류의 폴리우레탄을 합성하였다. 합성된 폴리우레탄은 저농도의 무기충진제(CNT, GNF)를 포함한 필름으로 제조하여 분산성과 분산에 따른 전기전도성 변화를 조사하였다. 선형구조의 hard segment를 가진 HDI계 폴리우레탄이 아로마틱링을 포함한 TDI, MDI 또는 NDI계 폴리우레탄에 비해 우수한 분산성을 보였으며, 동시에 가장 높은 표면 전도도를 나타내었다. 이는 선형 구조를 가진 HDI hard segment의 높은 분자운동성에 기인한 것으로 사료된다. CNT, GNF의 폴리우레탄 매트릭스상 분산에 있어 CNT는 GNF에 비하여 낮은 비중에 기인한 상분리 현상으로 인하여 낮은 분산성을 보였으며, 이는 곧 표면저항 값의 저하로 이어졌다. 그러나, CNT는 폴리우레탄상의 낮은 분산성에도 불구하고 CNT 고유의 높은 전기전도 특성으로 인해 GNF에 비해 높은 표면 전도도를 유지하였다. Silver/PU 복합필름과의 전기전도도 특성 비교를 위하여 동일 무게 함량의 충진제를 함유한 CNT/PU, GNF/PU 복합체 필름을 제조 후, 이들 필름간의 상대 전기 전도도를 비교 관찰하였다. CNT와 GNF로 이루어진 복합필름은 silver/PU 복합필름에 비해 동일한 무게 함량의 무기충진제를 함유한 필름에서 30~50%의 낮은 표면 저항값을 나타내게 되는데, 이는 실린더형의 CNT 및 GNF 충진제가 구형의 silver에 비해 많은 접촉점을 가지기 때문으로 기인한다.

Abstract : The aim of this study is to understand the effect of structure on the dispersion of both CNT and GNF in the phase of synthesized polyurethanes matrix. Various CNT/PU and GNF/PU composite films were prepared. Polyurethane having a different hard segment was blended with both CNT and GNF. PU having HDI as hard segment showed good dispersion with both CNT and GNF because of their linear structural character and molecular kinesis while PU having aromatic ring showed poor dispersion with those due to their structural complexity. Structural effect also induced the increase of its electro conductivity. The PU/CNT composite showed a bad dispersion (because of phase separation between PU matrix and CNT) but good electro conductivity at its surface (because CNT was collected on the surface of composite film due to low density of CNT). PU/CNT and PU/GNF composite films have quite low normalized sheet resistance value compared with silver/PU nanocomposite film because the fiber type filler could have much more contact points than that of sphere shaped silver particles have.

Keywords : dispersion, hard segment, CNT, GNF, sheet resistance.

서 론

단일벽 탄소 나노 튜브(SWNT)를 비롯해 다중벽 탄소 나노 튜브(MWNT), 그리고 탄소 나노 섬유(CNF) 등 탄소 나노 재료들과 고분

자 재료의 복합화는 고분자 재료의 단점을 보완할 수 있는 방법으로 그 응용분야가 점차 확대되고 있다.^{1,2} 최근 연구 동향에 따르면 탄소 나노 재료는 적은 충전 농도에서도 우수한 강도 및 전기 전도성을 가지는 장점이 있으며,^{3,4} 우수한 기계적 물성과 전기 전도성으로 인해 우주항공용 소재뿐만 아니라 전자과 차폐용 소재로도 응용 가능한 것으로 알려져 있다.⁵

고분자 복합재료와 탄소 나노 재료들과의 복합체 제조에 있어서

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

는 순수 탄소 재료의 물성, 충전제의 분산성 그리고 섬유 혹은 튜브의 방향성(orientation) 등이 복합체의 기계적, 전기적 성질을 결정짓는 요인으로 작용한다.⁶ 특히 복합체의 전기적 성질은 고분자 매트릭스상의 분산도가 가장 중요한 요인으로 작용함은 이미 잘 알려져 있는 사실이다.^{7,8}

이러한 탄소 나노 재료의 분산도는 고분자 재료와의 복합체 형성에 있어 탄소 나노 재료의 물리적 또는 화학적 개질을 시도함으로써 증가시킬 수 있다. 또한, 고분자와의 복합화에 있어 고분자 재료와의 혼합과정의 다양화를 통하여 재료의 분산도 증가를 유도할 수 있다. 고분자와 탄소 재료의 혼합 과정은 크게 동시중합(*in-situ* polymerization), 용액 복합화(solution mixing)와 용융 복합화(melt mixing)로 나눌 수 있으며, 이중 용융 복합화는 용액 복합화에 비해 경제적인 측면에서 유리하지만 분산의 정도가 떨어지는 단점을 가지고 있다고 보고되고 있다.⁹ 이에 Kumar 교수 등은 용액 복합화법으로 탄소 나노튜브가 분산된 용매에 고분자를 용해시킨 후 이로부터 얻은 섬유와 필름의 기계적 물성이 향상되는 결과를 얻었음을 보고하기도 하였다.¹⁰

본 연구 그룹은 전자소재용 PCB(printable circuit board)의 inter-layer용 점·접착제나 평판 디스플레이용 바인더 재료와 같은 미세 전자소재용 고분자 점, 접착 재료로 그 적용 분야가 확대되고 있는 폴리우레탄(PU)과의 탄소 나노 재료 복합체를 제조함에 있어 그 물성을 결정짓는 탄소 나노 충전제의 분산성 파악을 위해 분자구조 설계에 따른 다양한 종류의 폴리우레탄 바인더를 합성하여 바인더상 탄소체의 분산도를 관찰하였으며, 전자소재로서의 적용가능성 확인을 위해 기존 금속입자 분산형의 PU/silver 복합필름과 전기 전도성을 비교, 관찰하였다.

실 험

시약. 폴리우레탄의 합성을 위해 hard segment를 형성하는 isocyanate는 99.5%의 고형 HDI(1,6-hexamethylene diisocyanate, Adrich), TDI(2,6-toluene diisocyanate, Aldrich), NDI(1,5-naphthalene diisocyanate, TCI), MDI(4,4'-diphenylmethane diisocyanate, TCI)가 사용되었으며, 이들은 별도의 정제 과정을 거치지 않았다. 연질부를 구성하는 PEG(poly(ethylene glycol), Aldrich)는 분자량(Mw)이 1450인 것이 사용되었으며, 80 °C 진공 오븐에서 12시간 건조시켜 수분을 완전히 제거한 후 사용하였다. 사슬 연장제로 사용한 BD(1,4-butanediol, Aldrich)와 반응 시 촉매로 사용되는 DBTDL(dibutyl tin dilaurate, TCI)는 별도의 정제과정 없이 사용하였으며, 중합 반응 시 용매로 사용한 DMF (*N,N*-dimethylformamide, Aldrich)는 HPLC 그레이드의 시약을 4 Å molecular sieve에 3일간 담구어 잔여수분을 충분히 제거한 후 사용하였다. 전도성 충전제로 사용된 CNT(carbon nano tube)는 지름이 20~30 nm이며, 길이는 40~50 µm 내외로 순도(purity)가 95% 이상인 MWNT(multi-wall nanotube)가 사용되었으며, GNF(graphite nano fiber)는 지름이 100~120 nm, 길이가 40~50 µm 내외이며, 순도가 95% 이상인 straight type의 섬유를 (주)나노텍에서 구입 후, 80 °C 진공오븐에서 24시간 건조 후 사용하였다.

폴리우레탄 합성. 폴리우레탄의 경질부(hard segment)를 달리

한 다양한 종류의 폴리우레탄 합성을 위해 본 연구에서는 prepolymer 합성법을 사용하였다. 구체적으로 HDI를 경질부로 가진 폴리우레탄(HDI-PU) prepolymer의 합성을 위하여 교반기가 장착된 질소 분위기 하의 3구 플라스크에 PEG와 2 당량의 HDI를 투입 후, 50 °C로 승온하여 30분간 교반하였다. 교반을 마친 후, 2 ppm의 DBTDL을 투입 후, 70 °C로 승온시켜 2시간에 교반을 하여 HDI-PU prepolymer를 합성하였다. TDI-PU와 MDI-PU prepolymer의 합성은 HDI 합성과 동일한 반응조건에서 이루어졌으며, 반응은 50 °C에서 충분히 교반 후 질소 분위기 하에 2 당량의 isocyanate를 투입 후 30분간 다시 교반을 실시하였다. 이 때 TDI와 MDI는 상대적으로 반응이 빨라 별도의 촉매를 사용하지 않았으며, 70 °C로 승온시켜 약 2시간에 걸친 반응을 통해 합성하였다.

NDI-PU prepolymer의 합성은 수분을 완전히 제거한 3구 플라스크 안에 정량된 NDI와 PEG를 동시에 넣은 뒤 플라스크의 압력을 360 mmHg로 낮춘 후 DMF 상에서 120 °C의 oil bath를 이용하여 반응을 시켜 prepolymer를 합성하였다.

각기 반응을 통하여 만들어진 다양한 종류의 폴리우레탄 prepolymer는 건조된 BD와 함께 약 2시간 반응을 진행시켜 폴리우레탄을 합성하였다. 합성된 폴리우레탄의 물성은 Table 1에 나타내었다.

CNT와 GNF 복합필름 제조. 중합이 완료된 용매 상의 폴리우레탄과 각각의 충전제(CNT, GNF)를 정해진 중량 비율로 섞고 초음파 처리를 통해 복합 paste를 제조하였다. 복합 paste를 통한 복합필름의 제조는 각각 spin coating법과 solvent casting법을 통해 diluent film과 dense film 형태로 제조되었다. 충전제의 분산성 관찰을 위해 1×1 cm 슬라이드 유리판 위에 0.1 wt% 충전제의 diluent 복합 paste를 일정량 도포 후 스핀코터를 이용하여 필름을 제조하였으며, 이때, 스핀코터의 속도는 1000 rpm이었다. 제조된 필름의 분자배열성(orientation) 문제 해결을 위해 50 °C 오븐에서 30분간 annealing 처리하였다. 전기적 특성과 복합체의 표면관찰을 위해 solvent casting을 통해 각기 다른 조성의 dense 필름을 제조하였으며, 제조된 필름은 50 °C 강제순환 오븐과 30 °C 진공오븐에서 각각 30분과 24시간 건조를 통해 잔여 솔벤트를 완전히 제거하였다.

광학 및 전자현미경 분석. Dilute 필름상 무기충진제의 분산성 관찰을 위하여 광학현미경(optical microscope, Olympus, BX-50)이 사용되었으며, 각각 50배, 200배 그리고 500배의 비율에서 필름을 관찰하였다. 필름 표면의 보다 정밀한 관찰을 위해 SEM(scanning electron microscope, S3400N, Hitachi)을 사용하여 각각 7000배, 10000배 그리고 37000배의 비율에서 관찰을 시행하였다.

전기 전도도 측정. 유리판 위에 도포 후 건조 완료된 필름의 전기

Table 1. Physical Properties of Synthesized Polyurethanes in This Study

PU	T_g (°C)	M_w PEG (g/mol)	H.S.R./S.S.R. ^a	T.D.T (°C) ^b
HDI based	-5	1450	0.231	306
TDI based	-9	1450	0.24	320
MDI based	-11	1450	0.289	420
NDI based	-15	1450	0.345	460

^aH.S.R./S.S.R. : Hard Segment Ratio/Soft Segment Ratio.

^bT.D.T (°C) : Thermal Degradation Temperature.

전도도는 4 point probe (Keithley, USA)를 사용하여 측정하였으며, 실측된 값은 보정 계수를 통하여 표면 저항 값(R_s)으로 계산되었다.¹¹⁻¹³

$$(R_s) = (V/I) \times (C.F1) \times (C.F2) \times (C.F3) = \rho/w$$

여기서 V 와 I 는 측정되는 전압과 전류를 나타내며 ρ 와 w 는 각각 저항률(resistivity)과 시료의 두께를 나타낸다. 또한, C.F1, C.F2, C.F3는 각각의 보정계수들로, C.F1은 A (길이)와 D (넓이)의 비율에 따라 변하는 값으로 길이와 넓이에 대한 보정계수이며 C.F2는 저항보정계수(resistivity correction factor)로서 시료의 두께와 s (probe tip 간의 거리)에 의해 결정되는 값이며, C.F3는 온도에 다른 보정계수로 상온(23 °C)에서 1의 값을 가지고 측정 값에 큰 영향을 주지 않으므로 본 연구에서는 1로 하여 계산하였다.

결과 및 토론

충진제의 분산성. 유·무기 복합체의 제조에 있어 충진제의 분산 특성은 매트릭스가 되는 고분자의 분자 구조에 따른 분자운동성의 변화에 영향을 받음을 이전 연구를 통해 보고한 바 있다.¹⁴ 이는 고분자 매트릭스 상 무기충진제의 분산에 있어 물리적 분산 뒤의 무기충진 물간의 재응집(re-aggregation) 현상으로, 고분자 매트릭스의 분자 구조 설계를 통해 그 운동성을 제어함으로써 무기충진제의 분산성을 크게 향상시킬 수 있음을 이미 보고한 바 있다.¹⁴ 본 연구에서는 이러한 연구의 연장선상에서 폴리우레탄의 분자구조 변화에 따른 GNF와 CNT의 분산 특성 변화를 관찰하기 위하여 폴리우레탄의 경질부를 선형구조를 가진 HDI로부터 비선형의 아로마틱링을 가진 TDI, 그리고 아로마틱링(aromatic ring)을 2개 이상 가진 선형구조의 MDI, 비선형구조의 NDI 등으로 다양하게 바꾸어 가며, 분자의 구조변화가 탄소 구조체의 분산에 미치는 영향을 비교, 관찰하였다. 일반적으로 복합체의 분산성은 입자 자체의 분산성과 더불어 입자 크기에 따라 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 이에 본 연구에서 역시 입자 크기에 따른 분산성 변화에 대한 연구가 요구되어지나, 본 연구에 사용된 탄소 구조체인 GNF와 CNT의 경우, 입자 크기의 분포가 오차범위내의 비교적 고른 입자 분포를 보이고 있을 뿐만 아니라 순수 고분자의 분자구조 변화에 따른 입자의 분산 특성 향상이라는 본 연구의 연구 범위를 벗어나는 것이므로, 본 연구에서는 입자 크기 변화에 따른 분산성 변화는 고려하지 않았다.

폴리우레탄의 분자구조 변화에 따른 분산 특성 변화 관찰을 위하여, 본 연구에서는 GNF/PU와 CNT/PU 복합필름 제조를 위하여 스펀코팅법과 solvent casting법을 사용하였으며, 제조한 필름의 시편은 폴리우레탄내의 GNF와 CNT의 함량을 각각 1 wt%로 일정하게 고정 후 제조하였으며, 광학현미경을 이용, GNF와 CNT의 응집된 크기를 관찰하여, 이를 Figures 1과 2에 나타내었다.

Figure 1은 GNF/PU 복합체 필름의 모폴로지를 광학현미경을 통하여 관찰한 사진이다. 매트릭스를 형성하는 폴리우레탄의 분자구조상 선형구조를 가진 HDI-PU에서 가장 우수한 분산성을 나타내었으며, 아로마틱링을 가진 폴리우레탄에서는 분자구조가 단순할수록, 그리고 선형구조를 가질수록 상대적으로 우수한 분산 특성을

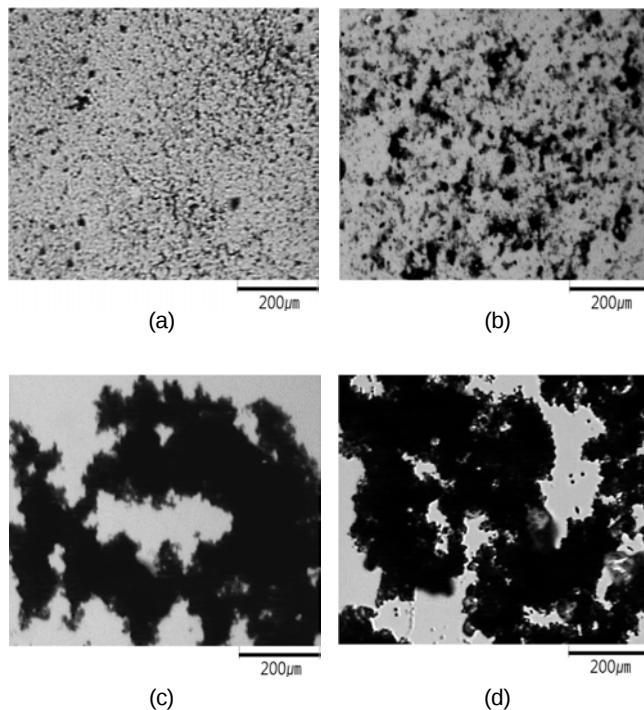


Figure 1. Optical microscopic photographs of the GNF /PU dilute composite films with different hard segments of polyurethane; (a) HDI, (b) MDI, (c) TDI, and (d) NDI.

보임을 알 수 있다. 일반적으로 아로마틱링을 가진 폴리우레탄상 무기충진제의 분산성은 분자구조상 아로마틱링의 수와 구조의 복잡화에 따라 매트릭스상 섬유의 응집 현상이 확연히 증가함을 관찰할 수 있는 데, 이는 분자운동성을 방해하는 분자구조 자체의 steric hindrance가 아로마틱링이 증가할수록, 그리고 비선형의 분자배열을 가질수록 커지기 때문이다. 이러한 현상은 Figure 1에서 확연히 관찰할 수 있는데, 고분자 주사슬에 MDI(b)나 혹은 NDI(d)와 같이 비교적 큰 우레탄 작용기를 가진 폴리우레탄과 TDI(b)와 같이 비선형의 분자배열을 가진 폴리우레탄 매트릭스상에서 무기충진제의 응집이 보다 빠르게 진행됨을 관찰할 수 있다. 그러나, 비록 큰 경질부를 가진 폴리우레탄이라 할지라도 분자구조가 MDI(c)와 같이 선형을 이루게 되면 입체 장애가 비선형에 비해 급격히 감소하게 되어 폴리우레탄 자체의 분자 운동성이 상대적으로 증가하게 되며, 이로 인해 무기충진제의 분산성 역시 증가하게 된다. 따라서, 이러한 이유에서 결국 분자구조의 운동성 증가가 무기충진제의 빠른 재응집에도 불구하고 복합필름상 무기충진제의 높은 분산성을 유지하는 중요한 원인이 되는 것이다.

Figure 2는 폴리우레탄의 분자구조 변화에 따른 CNT/PU 복합체 필름 내 CNT의 분산성을 관찰한 광학현미경 사진이다. 일반적으로 CNT와 고분자의 용액 복합화는 고분자 용액 내에서 CNT의 분산 안정성이 확보되지 않아 필름의 solvent casting시 고분자와 CNT간의 상분리로 인해 균일하게 분산된 복합필름의 제조가 어렵다고 알려져 있다.⁹ 이에 본 연구에서는 초음파 처리를 통한 고분산성의 복합용액 제조를 통해 필름상 폴리우레탄상 CNT의 분산 특성을 바인더의 분자구조 특성 변화에 따라 비교, 관찰하였다.¹⁵

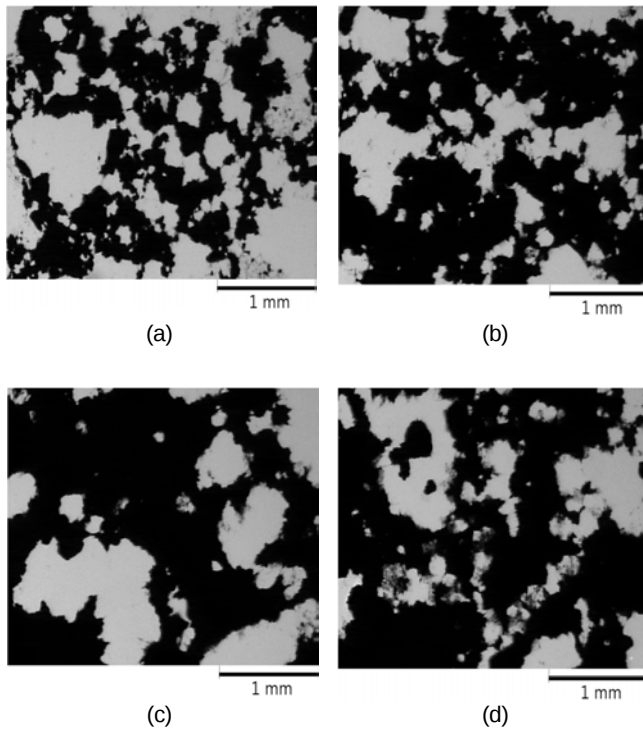


Figure 2. Optical microscopic photographs of the CNT/PU dilute composite films with different hard segments of polyurethane; (a) HDI, (b) TDI, (c) MDI, and (d) NDI.

Figure 2를 보면, 분자구조 변화에 따른 바인더상 CNT의 분산 특성에 있어 미세한 차이는 존재하나, 눈에 띄게 뚜렷한 분산 특성 향상은 관찰되지 않았다. 이는 복합용액의 초음파 처리에도 불구하고 복합필름 제조 시 CNT의 낮은 비중으로 인한 상분리 현상에 기인하며, 이는 앞의 여러 연구에서 지적된 바와 같이 CNT의 hollow형 구조로 인한 낮은 비중과 카본(carbon)계 구조체간의 Van der Waals 힘에 따른 높은 재응집성으로 인해, 폴리우레탄의 분자구조 변화가 분산성 증가에 미치는 효과가 실제 분산에는 거의 반영되지 않는 것으로 해석된다.

Figures 3과 4는 Figures 1과 2에서 관찰된 모폴로지상 분산 특성의 분석을 위해 복합필름의 표면을 10000배로 확대하여 관찰한 SEM 사진이다. Figures 3과 4에서 관찰되는 바와 같이 폴리우레탄의 경질부를 HDI, MDI, TDI 그리고 NDI로 달리한 4 종류의 각기 다른 폴리우레탄 바인더 중 선형의 분자구조를 가진 HDI-PU와 MDI-PU 복합체에서 CNT와 GNF에서 모두 우수한 분산성을 나타내었다. GNF/PU 필름의 모폴로지를 관찰한 Figure 3을 보면, Figure 3(a)와 Figure 3(b)의 HDI-PU와 MDI-PU 바인더에서처럼 선형구조의 폴리우레탄이 바인더로 사용된 복합필름에서 무기충진제가 보다 고르고 균일하게 분포되어 있음을 관찰할 수 있으며, 필름의 표면에서 또한 고른 거칠기(roughness)를 보임과 동시에, 표면에서 발생하는 GNF의 응집현상이 거의 관찰되지 않음을 알 수 있다. 그러나 이러한 현상은 분자구조상 비선형성이 커지고, 아로마틱링이 증가하게 됨에 따라 표면 분산도는 다시 저하함과 동시에 표면 거칠기도 증가하게 되는데, 그림 (c)에서 보면, TDI를 경질부로 사용한 폴리우

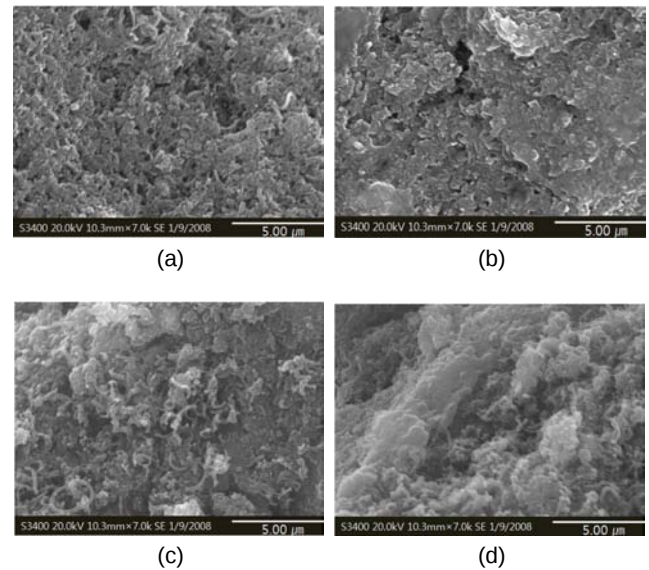


Figure 3. SEM images of the surface of GNF/PU composite films with different hard segments of polyurethane; (a) HDI, (b) MDI, (c) TDI, and (d) NDI.

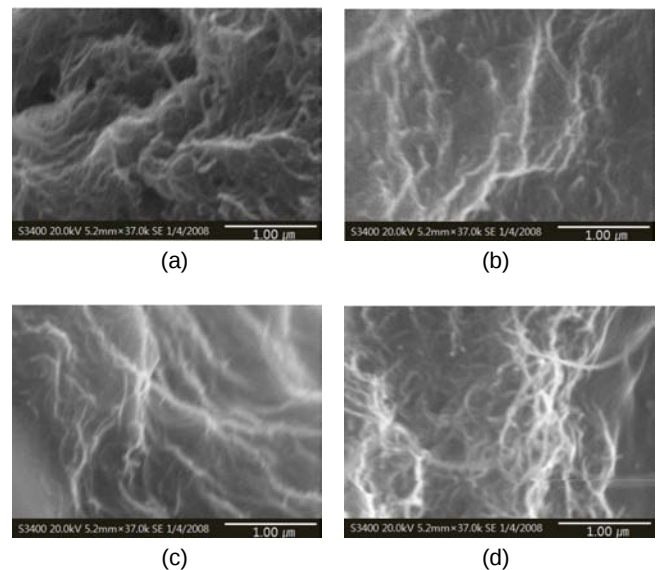


Figure 4. SEM images of the surface of CNT/PU composite films with different hard segments of polyurethane; (a) HDI, (b) MDI, (c) TDI, and (d) NDI.

레탄 바인더에서는 표면에 돌출된 섬유의 양이 HDI에 비해 급격히 증가하고, 분산되지 못해 응집된 폴리우레탄으로 인해 생성된 범퍼(bump)가 표면의 거칠기를 더욱 심화시킬 수 있다. 이러한 현상은 분자구조의 경직성과 복잡성이 증가하는 NDI에서 보다 명확히 관찰되는데, 그림 (d)를 보면, 그림 (a) 또는 (b)에서와는 달리 실타래와 같은 모양을 가진 미분산 GNF와 범퍼를 형성한 폴리우레탄이 바인더 표면의 80% 이상을 덮고 있음을 알 수 있다. 이는 앞에서 설명된 바와 같이 비선형의 분자구조를 가진 TDI와 NDI의 낮은 분자 운동성으로 인해 무기충진제의 분산성이 현저히 떨어지기 때문

에 생성되는 것으로 사료된다.

Figure 4는 CNT/PU 복합필름의 분산성을 나타낸 SEM사진으로 앞의 GNF/PU 복합필름에서 관찰한 것과는 달리 폴리우레탄의 표면에 보다 많은 양의 CNT가 응집되어 있음을 관찰할 수 있는데 이는 앞에서 설명된 바와 같이 CNT의 낮은 비중으로 인해 복합필름의 casting 과정에서 표면으로 CNT가 돌출됨으로 인해 발생하는 현상이다. Figure 4를 보다 자세히 관찰해 보면, Figure 2에서는 관찰할 수 없었던 CNT의 네트워크 구조가 관찰되는데, 복합필름의 매트릭스를 형성하는 폴리우레탄의 분자구조가 복잡해지고, 커질수록 CNT가 더욱 복잡한 망상형 네트워크를 형성하게 되며 NDI-PU 바인더상 CNT는 CNT끼리 서로 뒤엉켜 마치 실타래와 같은 네트워크 구조를 형성함을 알 수 있었다. 이는 GNF에서의 결과와 같이 CNT에 있어서도 분자구조의 복잡화와 비선형 구조의 도입이 CNT의 분산성을 현저히 저하시키는 직접적인 원인이 됨을 알 수 있다.

복합체의 표면 전도도. 복합체의 제조에 있어서 무기충진제의 분산성은 복합체의 물성에 크게 영향을 미치며, 이러한 물성의 변화는 결국 사용하고자 하는 목적과 분야에 적절한지를 판단하는 기준이 됨은 이미 여러 차례 보고된 바 있다.¹⁶⁻¹⁸ 따라서, 본 연구에서는 분자구조 변화에 따른 분산성의 향상이 GNF, CNT/PU 복합필름의 전기전도성에 어떠한 영향을 미치는 가에 대해 알아보고, 바인더상 GNF와 CNT의 함량 변화가 복합필름의 전도도에 미치는 영향을 대표적 무기충진제인 silver를 폴리우레탄 매트릭스에 충전시킨 silver/PU 복합필름과 비교, 관찰하였다.

일반적으로 고분자 매트릭스상 무기충진제의 분산에 따른 전기전도도의 변화는 무기충진제간 접촉에 따른 접촉 표면적 증가로 나타나지만, 접촉저항의 증가 역시 함께 일어나 그 영향력을 쉽게 정량화할 수는 없다. 그러나 접촉저항의 영향력은 접촉 표면적의 증가에 비해 그 영향력이 매우 적으므로 본 연구에서의 분산 정도에 따른 복합체 물성의 변화 비교가 가능하다. 따라서 동일 조성에 각각의 중량비로 만들어진 폴리우레탄 복합체에서 고른 분산성을 나타낼수록 그 표면 전도도는 그렇지 못한 복합체에 비해 낮은 저항값을 나타내게 된다.

Figure 5는 폴리우레탄의 변화에 따른 GNF/PU와 CNT/PU 복합체의 표면 전도도 변화를 GNF와 CNT의 함량에 따라 나타낸 그래프이다. SEM 결과에서 나타난 바와 같이 충진제의 함량이 증가함에 따라 모든 종류의 폴리우레탄에서 표면 전도도가 증가함을 관찰할 수 있었으며, 폴리우레탄의 경질부가 커질수록, 분자구조가 비선형의 복잡한 구조를 가질수록 이러한 증가의 폭은 감소하는 것을 관찰할 수 있는데, 본 연구에 사용된 4가지 폴리우레탄 중에서는 선형의 가장 단순한 분자구조를 가진 HDI-PU에서 가장 높은 표면 저항값을 나타내고, 가장 복잡하고 크기가 큰 NDI-PU에서 가장 낮은 표면 저항값을 나타냄을 알 수 있다. 그러나, CNT의 경우 Figure 5(b)에서 나타난 바와 같이 HDI-PU를 제외한 나머지 폴리우레탄 복합체의 분산성은 큰 차이를 나타내지 않았다. 이는 복합체의 표면 전도도에서도 역시 동일한 경향성을 보임을 관찰할 수 있었다.

그러나, 실제 동일한 폴리우레탄을 바인더를 사용한 GNF/PU와 CNT/PU의 복합체의 표면 전도도를 비교하여 보면 폴리우레탄의 분자구조와는 상관없이 CNT로 이루어진 복합체가 GNF로 이루어진 복합체에 비해 낮은 저항값을 나타내게 되는데, 이는 일반적으로 무기충진제 고유의 물성이 가지는 전도도의 차이에 기인하지만, 보다

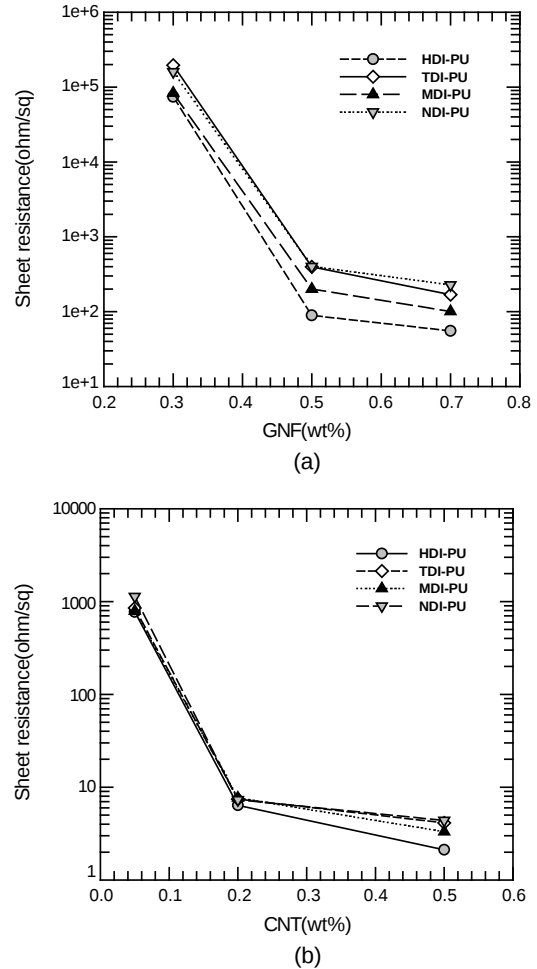


Figure 5. Sheet resistance of the composite films: (a) GNF/PU and (b) CNT/PU.

직접적인 이유는 GNF에 비해 상대적으로 낮은 CNT의 비중으로 인해 필름의 표면에 상대적으로 많은 CNT가 분포함으로써 나타내게 되는 결과임을 알 수 있다.

폴리우레탄을 이용한 다양한 무기복합체의 제조는 폴리우레탄상 무기충진제의 높은 분산성으로 인해 그 가능성을 여러 그룹에서 보고한 바, 실제 silver 혹은 구리입자의 분산을 통한 전도성 필름으로 제조되어 EMI 차폐 및 각종 방열필름 분야에 폭넓게 적용되고 있다.^{16,17} 이에 본 연구에서는 폴리우레탄 매트릭스상 CNT와 GNF의 분산성에 따른 전기 전도도의 변화를 silver/PU 전기 전도도의 변화와 비교, 관찰하여 이를 Figures 6과 7에 나타내었다.

동일한 중량비의 폴리우레탄 매트릭스에 각기 다른 무기충진제를 분산시켜 필름을 제조하였으며, 제조된 silver/PU, GNF/PU 그리고 CNT/PU 복합필름의 표면 전도도를 측정, 비교하여 이를 Figure 6에 나타내었다. 이때, 사용된 모든 무기충진제에 대한 폴리우레탄상 분산성이 가장 낮은 NDI based PU가 사용되었다. 그림에서 보는 바와 같이 silver/PU 복합체가 CNT/PU, GNF/PU 복합체에 비해 월등히 높은 표면 전도도를 나타냄을 알 수 있는데, 이는 은 입자의 높은 분산성과 동시에 은 입자가 가진 고유의 전도도가 탄소(carbon)계 무기충진제에 비해 월등히 높기 때문으로 사료된다. 그러나, Figure 7

에서처럼 실제 각각의 충전제 고유의 전기 전도성을 고려하여 표준화한 표준화 표면 전도도에서는 silver/PU 복합체가 가장 낮은 표면 전도도를 가짐을 알 수 있다. 이는 복합체의 표면 전도도가 분산성과 함께 충전제간의 inter-connection 정도에 기인하기 때문이다.

최근 연구결과에 따르면 입자 혹은 CNT와 같은 짧은 로드(rod) 형태의 흑연형 구조체와 GNF와 같은 긴 섬유형태의 탄소충진제로 이루어진 복합체를 각각 만들었을 경우, Scheme 1에서와 같이, 섬

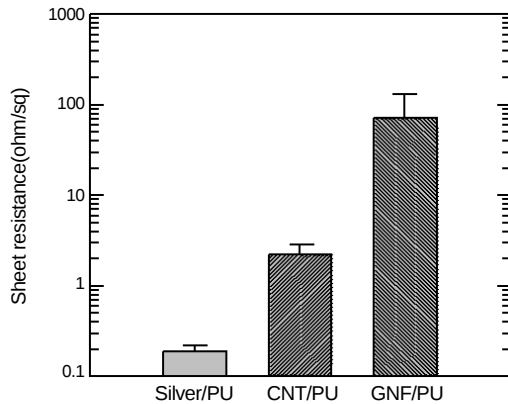


Figure 6. Sheet resistances of the silver/PU, CNT/PU, and GNF/PU composite films.

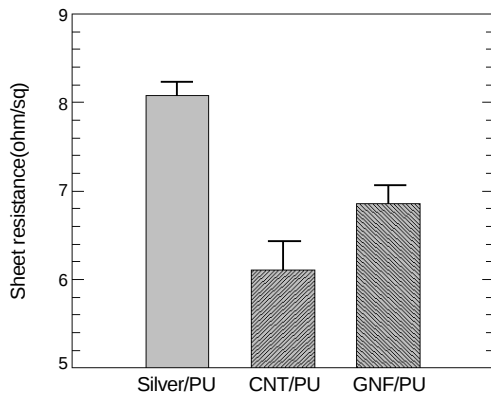
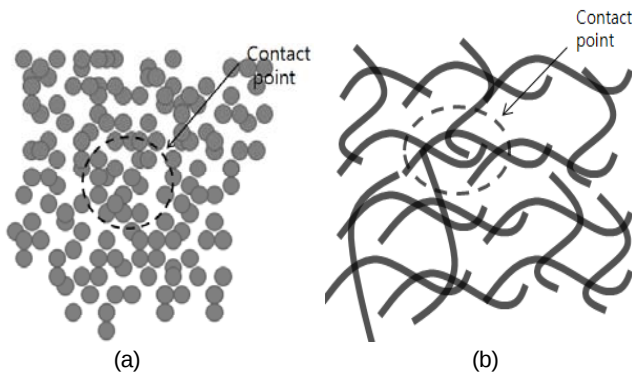


Figure 7. Normalized sheet resistances of the silver/PU, CNT/PU, and GNF/PU composite films.



Scheme 1. Schematic model of contact point structures for (a) silver particle and (b) CNT or GNF.

유형태의 충전제가 입자형의 흑연에 비해 많은 접촉점(contact point)을 가짐으로써 낮은 농도에서도 높은 전기 전도성을 가질 수 있음이 보고되었다.¹⁷ 본 연구의 결과 역시 이러한 관점에서 동일한 해석이 가능한데, 같은 농도에서 표준화된 전도도 값은 충전제간의 inter-connection 정도를 나타냄으로 해석할 수 있고 이는, 동일한 농도에서 충전제가 섬유의 형태를 가짐으로써 입자의 형태보다 더 많은 접촉점을 가질 수 있기 때문에 가능한 것이다. 따라서, 표준화된 전기 전도도의 결과를 바탕으로, 표면 전도도의 향상은 무기충진제와 고분자 매트릭스간의 구조적 친화성(affinity) 및 무기충진제가 가지는 고유 전도성과 더불어 충전제간의 접촉점의 수가 복합체의 전기적 성질을 향상시키는 중요한 인자가 됨을 알 수 있다.

결론

PU/CNT와 PU/GNF 복합체 제조에 있어서 충전제의 분산성은 바인더의 분자구조에 영향을 받게 되며, 이에 선행의 단순한 분자구조를 가지면서 복합체와의 기하학적 유사성이 뛰어난 HDI-PU 바인더에서 가장 좋은 분산성을 확인할 수 있었으며, 이는 선형구조로 인해 높은 분자운동성과 구조적 유사성이 무기충진제의 고분자 사슬 사이로의 패킹(packing)을 원활하게 하기 때문이다. 분자구조 변화에 따른 복합체의 전기전도 특성 변화는 표면 전도도 측정을 통해 관찰하였으며, 예측된 바와 같이 분산성이 우수할수록 낮은 표면 저항을 나타냄을 알 수 있었다.

CNT와 GNF에 있어 폴리우레탄상 표면 전도도는 CNT의 낮은 비중으로 인한 심각한 상분리 현상으로 인해 발생된 CNT의 낮은 분산성으로 인해 현저히 낮은 표면 전도도가 예상되었으나, CNT의 낮은 고유 저항값으로 인하여 상대적으로 낮은 분산성에도 불구하고 GNF보다 우수한 표면 저항값을 나타냄을 알 수 있었다. 복합체를 이루는 충전제간의 inter-connection을 파악하기 위해 표준화된 저항값을 구하고 이를 은 입자 충전제와 비교한 결과, 섬유형태를 가지는 충전제가 구형의 입자형 충전제에 비해 현저히 낮은 표면 저항값을 가짐을 알 수 있는데, 이는 섬유형태의 충전제가 같은 농도에서의 입자형 충전제에 비해 현저히 많은 접촉점을 가지기 때문이다. 따라서, 복합체의 전기적 성질을 결정 짓는 요인으로 충전제의 분산성, 고유저항 값과 더불어 충전제간의 접촉점의 수가 중요한 역할을 함을 알 수 있다.

감사의 글 : 이 논문은 2008년도 중앙대학교 학술연구비 지원에 의한 것임으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. A. Fujiwara, R. Iijima, H. Suematsu, H. Kataura, Y. Maniwa, and S. Suzuki, *Physica B*, **9**, 323, 227 (2002).
2. O. Lourie and H. D. Wagner, *Compos. Sci. Technol.*, **7**, 59, 975 (1999).
3. R. B. Pipes and P. Hubert, *Compos. Sci. Technol.*, **62**, 419 (2002).
4. A. Allaoui, S. Bai, H. M. Cheng, and J. B. Bai, *Compos. Sci. Technol.*, **62**, 1993 (2002).

5. J. Sandler, M. S. P. Shaffer, T. Prasse, W. Bauhofer, K. Schulte, and A. H. Windle, *Polymer*, **40**, 5967 (1999).
6. H. Bubert, S. Haiber, W. Brandl, G. Marginean, M. Heintze, and V. Brüser, *Diamond Relat. Mater.*, **12**, 811 (2003).
7. Y. H. Li, J. Wei, X. Zhang, C. Xu, D. Wu, L. Lu, and B. Wei, *Chem. Phys. Lett.*, **365**, 95 (2002).
8. C. Park, Z. Ounaies, and K. A. Watson, *Chem. Phys. Lett.*, **364**, 303 (2002).
9. C. H. Yoon and H. S. Lee, *Polym. Sci. Tech.*, **18**, 7 (2007).
10. Y. Ando, X. Zhao, T. Sugai, and M. Kumar, *Mater. Today*, **22** (2004).
11. A. Uhler, *Bell Sys. Tech. J.*, **34**, 105 (1955).
12. F. M. Smits, *Bell Sys. Tech. J.*, **37**, 711 (1958).
13. D. K. Schroeder, *Semicon. Mat. Device Charact.*, Wiley, 1990.
14. H. G. Im, H. S. Lee, and J. H. Kim, *Polymer(Korea)*, **31**, 543 (2007).
15. B. K. Min, *Polym. Sci. Tech.*, **16**, 176 (2005).
16. Giang T. Pham, Y.-B. Park, Z. Liang, C. Zhang, and B. Wang, *Composites: Part B*, **39**, 209 (2008).
17. J.-M. Park, D.-S. Kim, S.-J. Kim, P.-G. Kim, D.-J. Yoon, and K. Lawrence DeVries, *Composites: Part B*, **38**, 847 (2007).
18. Bernatte A. Higgins and William J. Brittain, *Euro. Polym. J.*, **41**, 889 (2005).