

라텍스 입자 크기가 폴리스티렌/탄소나노튜브 나노복합재료의 유변물성 및 전기적 물성에 미치는 영향

강명환 · 노원진 · 이성재[†]

수원대학교 공과대학 신소재공학과

(2011년 3월 8일 접수, 2011년 5월 11일 수정, 2011년 5월 24일 채택)

Effect of Latex Particle Size on Rheological and Electrical Properties of Polystyrene/Multi-Walled Carbon Nanotube Nanocomposites

Myung Hwan Kang, Won-Jin Noh, and Seong Jae Lee[†]

Department of Polymer Engineering, The University of Suwon

San 2-2, Wau-ri, Bongdam-eup, Hwaseong, Gyeonggi 445-743, Korea

(Received March 8, 2011; Revised May 11, 2011; Accepted May 24, 2011)

초록: 라텍스 기법으로 제조한 폴리스티렌(PS)/다중벽 탄소나노튜브(MWCNT) 나노복합재료의 라텍스 입자 크기에 따른 유변학적, 전기적 물성을 고찰하였다. 나노복합재료는 무유화제 유화중합과 분산중합으로 합성한 단분산 PS 입자에 MWCNT를 초음파 분산시킨 다음 동결건조 과정을 거쳐 제조하였다. PS/MWCNT 나노복합재료는 MWCNT 함량이 증가할수록 점차 네트워크 구조를 형성하여 저장 탄성률, 복소 점도 및 전기 전도도가 급격하게 증가하였다. MWCNT 함량에 따른 저장 탄성률 및 복소 점도 증가 효과는 라텍스 입자 크기가 큰 경우 더욱 뚜렷하였다. 입자 크기에 따른 전기적 물성은 MWCNT 함량에 따라 상이한 경향을 보여 주었는데, 함량이 적은 경우 작은 입자로 제조한 나노복합재료가 높은 전기 전도도를 보여 주었으나 함량이 증가할수록 큰 입자의 경우가 높은 값을 보여 주었다.

Abstract: The effect of latex particle size on rheological and electrical properties of latex-blended polystyrene (PS)/multi-walled carbon nanotube (MWCNT) nanocomposites was investigated. Mono-dispersed PS particles synthesized either by emulsifier-free emulsion polymerization or by dispersion polymerization were mixed with MWCNTs under ultrasonication, and freeze-dried to prepare the nanocomposites. As the MWCNT content increased, storage modulus, complex viscosity and electrical conductivity were substantially increased. The increase of storage modulus and complex viscosity was higher for larger PS particles. The effect of particle size on electrical properties was different depending on MWCNT content. With lower MWCNT content, the nanocomposite prepared by smaller PS particles showed higher electrical conductivity, but the opposite result was given as the content increased.

Keywords: multi-walled carbon nanotube, nanocomposite, latex technology, particle size, rheological properties, electrical properties.

서 론

탄소나노튜브(CNT)는 1991년 Iijima에 의해 발견된 이래, 탁월한 전기적, 기계적, 열적 물성으로 인하여 나노 디바이스, 전기전자 디스플레이, 에너지 저장 소재, 고기능성 복합재료에 이르기까지 폭넓은 분야에서 응용이 기대되고 있다.¹ 이러한 응용 가능한 분야 중에서 고분자, 금속 및 세라믹 등의 기지상 내에 CNT를 첨가한 복합재료는 CNT 자체의 우수한 특성을 이용하여 고강도 및 전도성을 갖는 새로운 재료로의 활용이 가능하다는 점에서 많은 관심의 대상이 되고 있다. CNT를 첨가한 복합재료는 CNT의 표면 구조에 따라 성능이 결정되는 것으로 알려져 있다.² CNT의 표면 구조는 정제와 같은 전처리 과정에 의해서도

바뀔 수 있는데, CNT의 직경 및 길이 변화, 결정 구조의 파괴 등이 대표적인 예로, 이로 인해 복합재료의 물리적, 전기적 성질은 상당한 영향을 받을 수 있다.³ 그렇기 때문에 기존의 고분자재료에 CNT를 첨가하여 제조하는 나노복합재료에서도 CNT의 우수한 성능을 발현하기 위해선 가능한 한 CNT의 표면 구조가 변화되지 않은 상태로 사용되어야 한다. 하지만, 이렇게 표면 구조의 변화가 없는 CNT는 큰 종횡비(aspect ratio)와 CNT 표면에 있는 탄소 분자들 사이의 강한 Van der Waals 힘 때문에 나노튜브가 서로 단단히 뭉쳐, 고분자 기지상 내에 안정적으로 분산하기가 매우 어렵다는 문제점이 있다.

고분자재료 속에 CNT를 효과적으로 분산시키기 위하여 용액혼합법(solution mixing),² 용융 블렌딩법(melt blending),⁴⁻⁶ 직접중합법(*in situ* polymerization)^{7,8} 등 여러 가지 방법을 도입한 연구가 진행되어 왔다. 최근에는 CNT를 고분자 기지상 내에 효과적으로 분산시키기 위

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

한 방법으로 라텍스 기술(latex technology)을 이용하는 방법이 연구되고 있다.⁹ 이 연구에 의하면, 라텍스 기술을 이용한 고분자/CNT 나노복합재료를 성공적으로 제조하기 위해서는 CNT의 분산이 잘 이루어져야 하는데 이는 높은 단분산 상태를 유지하는 콜로이드 상 입자가 균일하게 분포되어야만 성공적으로 적용할 수 있다. 이러한 단분산 상태를 유지하는 콜로이드 상 입자를 제조하는 중합방법으로 유화중합, 분산중합, 침전중합, 씨드중합, 현탁중합 등 다양한 방법이 활용되고 있다.¹⁰⁻¹⁴ 그 중에서 마이크로미터 크기 미만의 아주 우수한 단분산 콜로이드 입자를 쉽게 제조할 수 있는 유화중합과, 다양한 극성의 분산용매를 단독으로 사용하거나 유기용매를 혼합 사용하여 마이크로미터 크기 정도의 단분산 입자 제조에 적합한 분산중합이 널리 사용되고 있다. 이러한 중합방법으로 단분산성이 우수한 입자를 제조하여 CNT와 라텍스 블렌딩하여 효과적으로 분산을 달성한다면 이 라텍스 기술은 우수한 성능의 고분자/CNT 나노복합재료 개발에 매우 적합한 기술로 사용될 수 있을 것이다.

라텍스 기술을 이용하여 CNT를 분산시킬 경우 라텍스 입자 크기에 따라 CNT가 네트워크를 형성하는 양상이 다를 것으로 예상되나 지금까지 입자 크기에 따른 고분자/CNT 나노복합재료의 물성을 고찰한 연구는 보고된 바가 없다. 이에 본 연구에서는 무유화제 유화중합과 분산중합을 이용하여 합성한 크고 작은 단분산 폴리스티렌(PS) 입자에 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)를 첨가하여 PS/MWCNT 나노복합재료를 제조한 후 입자 크기가 나노복합재료의 모폴로지, 유변물성 및 전기적 물성에 미치는 영향을 고찰하였다.

실 험

단분산 PS 입자 제조. 크기가 다른 단분산 PS 입자를 제조하기 위하여 무유화제 유화중합과 분산중합을 사용하였다.^{11,13} 모든 실험에 앞서 스티렌 단량체는 감압증류법으로 정제한 후 사용하였다. 작은 입자를 제조하기 위한 무유화제 유화중합의 경우 반응개시제로 potassium persulfate(KPS), 분산매질로 증류수(deionized water)와 에탄올을 사용하였다. 큰 입자를 제조하기 위한 분산중합의 경우 반응개시제로 2,2'-azobisisobutyronitrile(AIBN), 분산매질로 butanol, 분산 안정제로 polyvinyl pyrrolidone(PVP, MW=40000 g/mol)을 사용하였다. 작은 입자인 500 nm 크기의 PS 입자를 제조하기 위한 조성물을 Table 1에 나타내었다. 먼저, KPS를 소량의 증류수에 용해시켜 개시제 수용액을 준비하였다. 스티렌, 에탄올 및 증류수를 환류냉각기가 부착된 반응기에 넣고 300 rpm으로 20분간 질소 분위기에서 교반한 후, 앞서 준비한 개시제 수용액을 첨가하여 70 °C에서 24시간 동안 300 rpm을 유지하며 중합하였다. 큰 입자인 5 µm 크기의 PS 입자는 Table 2에 제시한 조성물을 환류냉각기가 부착된 반응기에 넣고 질소 분위기 하에서 70 °C에서 24시간 동안 120 rpm을 유지하며 중합하였다.

Table 1. Preparation of 500 nm PS Particle by Emulsifier-free Emulsion Polymerization

Chemicals	Amount
Styrene	40 mL
KPS	0.3676 g
Ethanol	43.2 mL
Water	360 mL

PS/MWCNT 나노복합재료 제조. 합성한 PS 입자와 MWCNT (CM-100, Hanwha Nanotech, Korea)가 분산된 나노복합재료를 라텍스 기술을 이용하여 제조하였다. MWCNT의 고유 물성에 영향을 미칠 수 있는 요소를 최소화하기 위해 계면활성제를 사용하지 않고 증류수에 넣어 초음파와 균질기(VC 505, Sonics, USA)로 20 kHz 주파수, 20 W 강도로 30분간 분산하였다. 분산이 이루어진 MWCNT 분산액에 단분산 PS 입자를 혼합하여 초음파와 분산을 동일한 조건으로 30분간 다시 실시한 다음 액체질소로 급랭시킨 후 동결건조기(FD-1000, Eyela, Japan)를 사용하여 건조된 나노복합 분말을 얻었다. 이후 나노복합 분말은 180 °C에서 5분 동안 압축성형하여 두께 1~2 mm, 직경 25 mm인 디스크 형태의 샘플로 제조하여 유변물성 및 전기적 물성 측정용 시편으로 사용하였다. Figure 1은 단분산 PS 입자와 MWCNT를 이용한 나노복합재료 제조 과정을 나타낸 것이다.

특성 분석 및 측정. 무유화제 유화중합과 분산중합으로 제조한 단분산 PS 입자 및 동결건조된 PS/MWCNT 나노복합 분말의 모폴로지는 주사전자현미경(SEM: JSM 5200; FE-SEM: JSM 6700F, Jeol, Japan)으로 관찰하였고, 크기별 PS 입자의 분자량은 tetrahydrofuran을 carrier 용매로 사용하여 refractive index detector가 부착된 gel permeation chromatography(GPC: Waters Breeze System, Waters,

Table 2. Preparation of 5 µm PS Particle by Dispersion Polymerization

Chemicals	Amount
Styrene	40 mL
AIBN	0.4 g
PVP	1.6 g
Butanol	210 mL

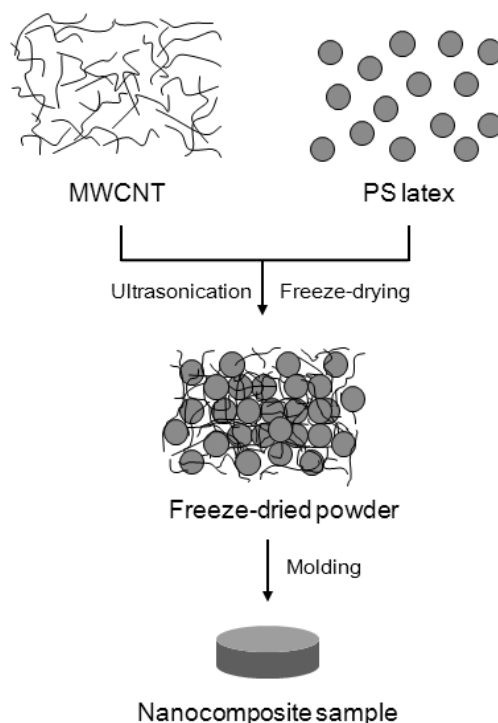


Figure 1. Schematic procedure for the preparation of PS/MWCNT nanocomposite sample by latex technology.

USA)로 측정하였다. 제조한 나노복합재료의 유변물성은 회전형 레오미터(MCR 300, Paar Physica, Germany)를 사용하여 소진폭 진동 전단 (small-amplitude oscillatory shear) 양식으로 측정하였다. 먼저 변형을 대역별 시험(strain sweep)을 거쳐 선행점탄성 범위 안에 있는 변형을 진폭을 결정한 다음 주파수 대역별 시험(frequency sweep)을 실시하여 PS 입자 크기 및 MWCNT 함량에 따른 저장 탄성률(storage modulus), 손실 탄성률(loss modulus) 및 복소 점도(complex viscosity)를 측정하여 비교하였다. 모든 측정은 210 °C, 3%의 변형률 진폭 하에서 이루어졌다. 나노복합재료의 전기적 물성은 digital multimeter (Fluke 189, Fluke, USA)를 사용하여 측정하였다. 먼저 디스크 형태의 시편 양쪽 표면을 사포로 문지른 다음 실버 페이스트(Elcoat P-100, CANS, Japan)를 도포하여 전극을 부착한 후 저항을 측정하였고, 이를 바탕으로 전기 전도도를 계산하였다.¹⁵

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

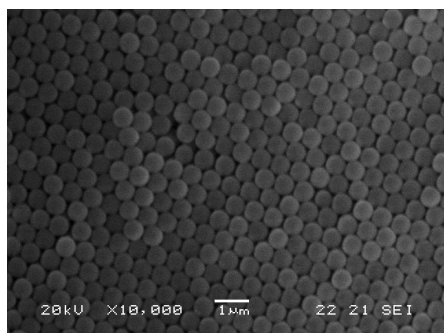
여기서, σ 는 나노복합재료의 전기 전도도, ρ 는 비저항, R 은 저항, d 는 두 개의 탐침 사이에 위치한 시편의 두께 그리고 S 는 시편의 단면적을 나타낸다.

결과 및 토론

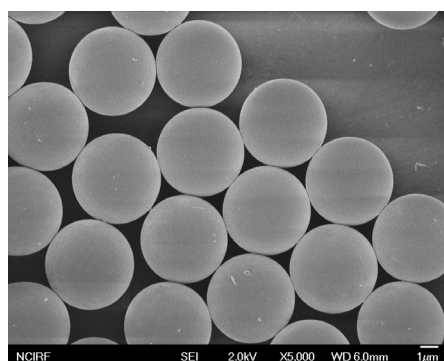
PS/MWCNT 나노복합재료의 모폴로지. 나노복합재료의 물성은 제조한 나노복합재료의 구조와 매우 밀접한 관련이 있으므로, 중합한 단분산 PS 입자와 이로부터 제조한 PS/MWCNT 나노복합재료의 모폴로

지를 관찰하였다. Figure 2는 서로 다른 크기의 단분산 PS 입자에 대한 SEM 사진을 나타낸다. Figure 2(a)는 무유화제 유화중합으로 합성한 평균 입자 크기가 500 nm 정도인 매우 균일한 구형 입자를 보여주는 데, 이와 같이 미세한 크기의 입자는 분산매질인 물에 극성이 낮은 용매를 첨가하여 분산매질의 극성을 변화시켜 입자의 크기를 조절할 연구를 기초로 하여 제조하였다.¹³ 본 연구에서는 물에 에탄올을 첨가하여 분산매질의 극성을 감소시켰고, 이는 상대적으로 스티렌 단량체의 용해도를 증가시켜 많은 수의 미세한 입자를 생성시킬 수 있었다. 생성된 PS 입자는 매우 규칙적으로 배열된 2차원적인 육각형 패턴을 띄고 있는데, 이러한 패턴은 PS 입자의 단분산도가 매우 우수할 때 나타나는 형태이다.¹⁴ Figure 2(b)는 분산중합으로 합성한 평균 5 μm 크기의 균일한 PS 입자를 나타내는 사진이다. 분산중합에 의한 입자 생성도 유화중합의 경우와 같이 분산매질의 극성에 따라 큰 영향을 받지만, 극성에 의한 효과는 반대로 나타난다. 분산매질의 극성이 큰 경우 중합 초기 성장하던 올리고머 라디칼이 분산매질에 대한 용해도가 감소하여 침전 현상이 일어나고, 침전되는 고분자는 주위에 존재하는 분산 안정제와 흡착 및 그래프트 반응에 의해 안정화되는데, 결국 분산매질의 극성이 클수록 중합초기에 많은 수의 핵이 생성되어 최종적으로 입경이 작은 입자가 생성된다.¹⁶ 본 연구에서는 상대적으로 극성이 작은 부탄올을 분산매질로 사용하여 평균 직경 5 μm 크기의 큰 PS 입자를 얻을 수 있었다.

제조한 단분산 PS 입자와 개질하지 않은 미처리 MWCNT를 사용하여 PS/MWCNT 나노복합재료를 제조하였다. 엉키거나 뭉쳐 있는 MWCNT를 풀어주고 수성 현탁액의 분산성을 향상시키기 위해 초음파 처리를 하여 분산시켰다.¹⁷ Figure 3은 초음파와 탐침(probe)으로 PS

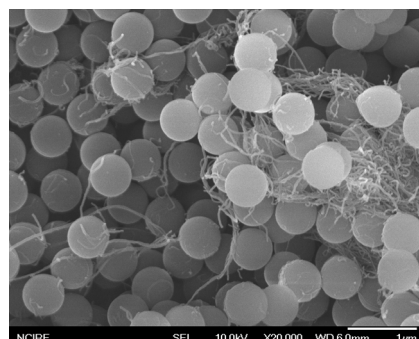


(a)

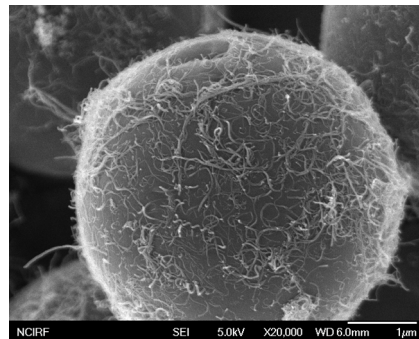


(b)

Figure 2. SEM micrographs of PS particles: (a) 500 nm size; (b) 5 μm size.



(a)



(b)

Figure 3. FE-SEM micrographs of PS/MWCNT freeze-dried nanocomposite powder: (a) PS(500 nm)/MWCNT 3 wt%; (b) PS(5 μm)/MWCNT 3 wt%.

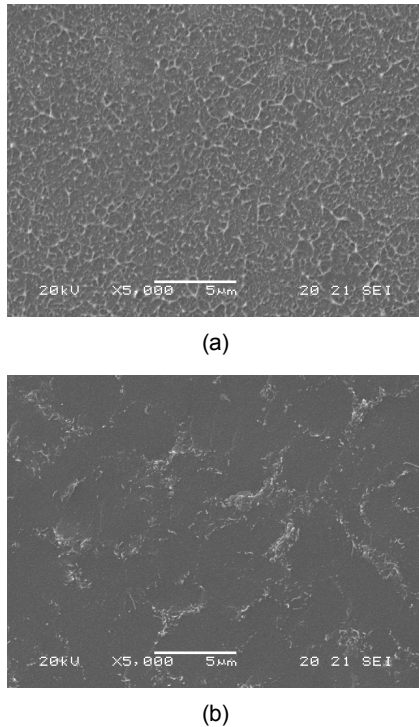


Figure 4. SEM micrographs of fracture surface of PS/MWCNT nanocomposites showing the nanotube dispersion and network structure: (a) PS(500 nm)/MWCNT 3 wt%; (b) PS(5 μm)/MWCNT 3 wt%.

입자와 MWCNT를 균질한 현탁 혼합물로 분산시킨 후 액체질소로 급속히 냉각하여 동결 건조한 PS/MWCNT 나노복합 분말의 FE-SEM 사진이다. Figure 3(a)는 500 nm 크기의 PS 입자에 MWCNT를 3 wt% 첨가하여 제조한 나노복합 분말로 긴 튜브 형태의 MWCNT와 구 형태의 PS 입자가 비교적 잘 분산되어 있는 형상을 보이고 있는데, MWCNT의 길이가 PS 입자의 입경보다 긴 것을 확인할 수 있다. Figure 3(b)는 5 μm 크기의 PS 입자에 동일한 MWCNT 3 wt%를 첨가하여 제조한 나노복합 분말이다. Figure 3(a)와 마찬가지로 구 형태의 입자와 튜브 형태의 MWCNT가 뚜렷이 구별되지만, MWCNT의 길이가 PS 입자의 입경보다 작아 하나의 PS 입자에 수많은 MWCNT가 흡착된 형상을 보여 준다. 두 나노복합 분말을 상대적으로 비교해 보면, 500 nm 크기의 PS 입자에 분산된 MWCNT는 나노튜브가 펼쳐진(stretched) 형태로 나타나는 반면, 5 μm 크기의 PS 입자에 분산된 MWCNT는 감겨진(coiled) 형태로 나타나고 있다. Figure 4는 나노복합 분말을 성형 프레스로 압축성형한 시편을 액체질소로 냉각시켜 취성 파괴한 파단면에 대한 SEM 사진이다. 작은 PS 입자에 MWCNT를 첨가한 시편은 Figure 4(a)에서 보듯이 MWCNT가 마이크로미터 이하 크기(submicrometer scale)로 균일하게 잘 분산되어 있는 구조를 보여주고 있다. 반면, 큰 PS 입자로 제조한 시편은 Figure 4(b)와 같이 수 마이크로미터 크기의 메쉬(mesh)로 이루어진 네트워크 구조를 보여주고 있다.

PS/MWCNT 나노복합재료의 유변학적 특성. 동적 시험(dynamic test)인 소진폭 진동 전단 시험을 통해 라텍스 기술로 제조한 PS/MWCNT 나노복합재료의 PS 입자 크기 및 MWCNT 함량에 따른 유

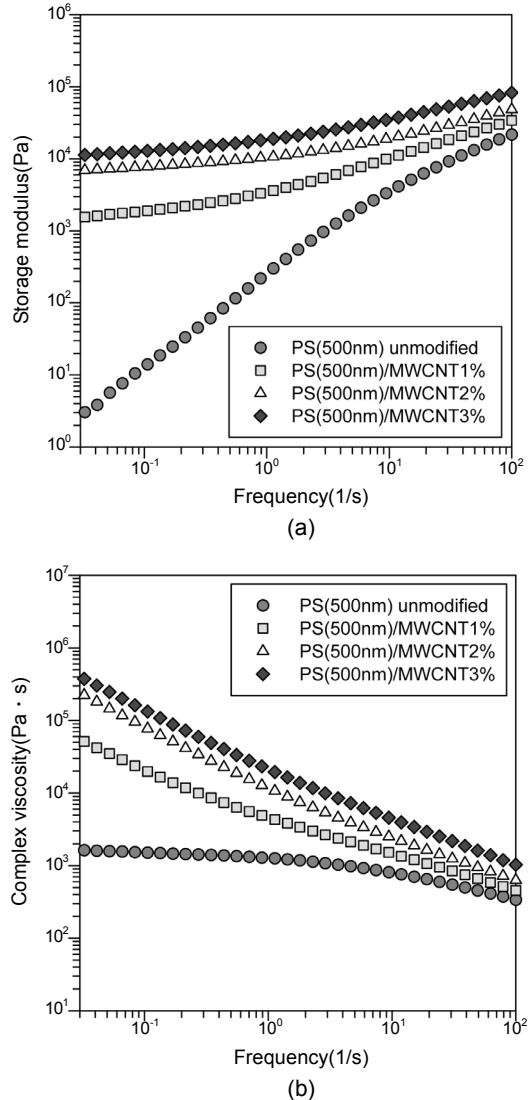


Figure 5. Rheological properties of PS(500 nm)/MWCNT nanocomposites: (a) storage modulus; (b) complex viscosity.

변학적 특성을 고찰하였다. Figure 5는 500 nm 크기의 PS 입자와 MWCNT로 제조한 PS(500 nm)/MWCNT 나노복합재료의 주파수에 따른 저장 탄성률 G' 과 복소 점도 η^* 그래프이다. 주파수가 증가함에 따라 G' 이 증가하고 η^* 이 감소하는 고분자 용융체의 전형적인 거동을 보이고 있다. 또한, MWCNT 함량이 증가할수록 G' 과 η^* 가 증가하고 있으며, 저주파수 영역에서는 G' 의 기울기가 점차 완만해지는 경향을 보이고 있다. 순수 PS의 경우 저주파수 영역에서 일정한 점도를 가지는 Newtonian 거동을 보여주고 있지만 MWCNT를 첨가함에 따라 가파른 기울기를 가지고 η^* 가 급격히 증가하는 경향을 보인다. 이는 저주파수 영역에서 MWCNT의 함량이 증가할수록 나노튜브-고분자 그리고 나노튜브-나노튜브 사이의 상호작용이 증가하여 나노튜브가 네트워크 구조를 형성하고, 고분자의 움직임에 방해하는 고체적 특성이 강한 유변학적 거동을 나타내기 때문이다.⁶ 반면에, 고주파수에서는 대체로 MWCNT의 함량에 관계없이 순수 PS와 유사한 shear thinning 현상을 보이고 있다. 이는 고주파에서의 유변물성은 고분자 매트릭스에 의해

결정되어지는데, 높은 전단력에 의해 MWCNT 간에 형성한 물리적 네트워크 구조가 파괴되기 때문이다.¹⁸ Figure 6은 5 μm 크기의 PS 입자와 MWCNT로 제조한 PS(5 μm)/MWCNT 나노복합재료의 G' 와 η^* 그래프이다. Figure 5와 마찬가지로 MWCNT의 함량이 증가할수록 G' 와 η^* 은 증가하였고 고체적 특성이 강한 유변학적 거동을 보여주

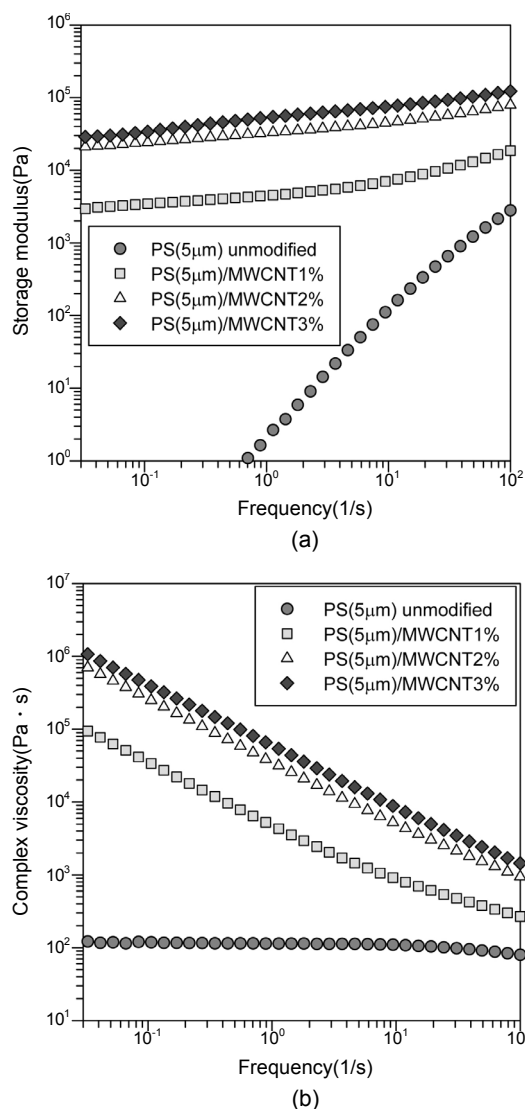


Figure 6. Rheological properties of PS(5 μm)/MWCNT nanocomposites: (a) storage modulus; (b) complex viscosity.

Table 3. Low-frequency Slopes for PS/MWCNT Nanocomposites (measured at freq.=0.03/s)

Sample name	G' vs freq.	G'' vs freq.	η^* vs freq.
PS(500 nm) unmodified	1.31	0.92	-0.075
PS(500 nm)/MWCNT1%	0.15	0.24	-0.752
PS(500 nm)/MWCNT2%	0.10	0.15	-0.902
PS(500 nm)/MWCNT3%	0.10	0.15	-0.902
PS(5 μm) unmodified	1.78	0.98	-0.002
PS(5 μm)/MWCNT1%	0.13	0.08	-0.852
PS(5 μm)/MWCNT2%	0.10	0.09	-0.877
PS(5 μm)/MWCNT3%	0.10	0.12	-0.877

고 있다.^{18,19} Table 3은 저주파수에서 저장탄성률 G' , 손실탄성률 G'' 및 η^* 의 주파수(freq)에 따른 기울기를 정리한 것이다. 저주파수에서 나타나는 G' , G'' 의 terminal 거동(단분산 고분자 사슬의 경우, $G' \sim \text{freq}^2$, $G'' \sim \text{freq}^1$)은 MWCNT 첨가에 따라 급격히 사라지고 있는데 이는 MWCNT의 존재로 고분자 사슬의 장거리 운동이 효과적으로 억제되고 있음을 의미한다. 이와 유사한 유변학적 거동이 PMMA에 단일벽 CNT를 첨가하여 제조한 나노복합재료에서도 관측된다.²⁰

동일한 함량의 MWCNT를 첨가하여 제조한 나노복합재료에서 PS 입자 크기에 따른 유변물성 변화를 고찰해 보면, MWCNT를 첨가하지 않은 순수 PS의 경우 5 μm 크기의 PS 입자가 500 nm 크기의 PS 입자에 비해 낮은 G' 및 η^* 을 보이고 있다. 이는 합성 방법이 다른 두 PS 입자의 분자량 차이에 기인한 것이다. GPC로 분자량을 측정한 결과 무유화제 유회중합으로 제조한 500 nm 크기의 PS 입자는 중량평균 분자량 229300 g/mol, 수평균 분자량 45100 g/mol로 나타났고, 분산

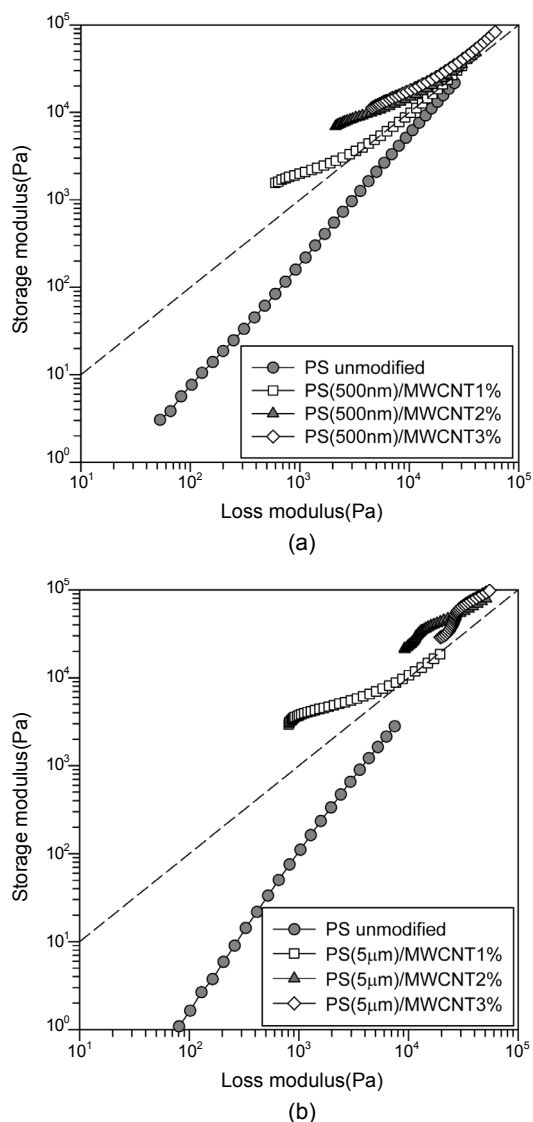


Figure 7. Effect of MWCNT content on storage modulus vs. loss modulus of PS/MWCNT nanocomposites: (a) PS(500 nm)/MWCNT; (b) PS(5 μm)/MWCNT.

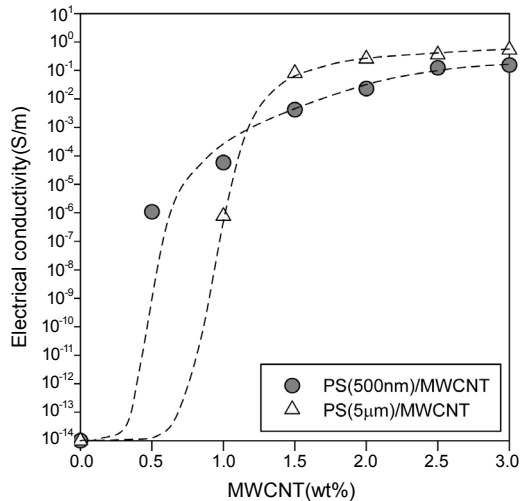


Figure 8. Effect of latex particle size on electrical conductivity of PS/MWCNT nanocomposites (*Data under 4×10^{-9} S/m: beyond the measurable range).

중합으로 제조한 5 µm 크기의 PS 입자는 중량평균 분자량 87300 g/mol, 수평균 분자량 26400 g/mol로 나타났다. 예상할 수 있듯이, MWCNT를 첨가하지 않은 경우 분자량이 큰 500 nm 크기의 PS 입자로 제조한 시편의 G' 와 η^* 는 5 µm 크기의 PS 입자로 제조한 시편에 비해 현저히 높은 값을 보여주고 있다. 하지만 MWCNT를 첨가한 경우에는 500 nm PS 입자에 비해 5 µm PS 입자로 제조한 나노복합재료의 G' 와 η^* 이 높게 나타났다. 이는 PS 입자의 크기에 따라 MWCNT 첨가에 의한 G' 와 η^* 의 증가 폭이 다르기 때문으로 해석하였다. Figure 4에서 나타난 바와 같이 작은 입자로 제조한 시편에서는 나노튜브가 매트릭스 전체에 걸쳐 고른 분산을 유지하고 있는 것에 비해, 큰 입자로 제조한 시편에서는 입자 사이의 빈 공간에 나노튜브가 위치하여 전체적으로 나노튜브 네트워크를 형성하는 구조가 되어 큰 입자로 제조한 나노복합재료의 G' 및 η^* 가 더 크게 증가한 것으로 판단된다.

Figure 7은 500 nm와 5 µm 크기의 PS 입자로 제조한 나노복합재료의 MWCNT 함량에 따른 $\log G'$ 대 $\log G''$ 그래프이다. 다성분계에서의 G' 대 G'' 그래프는 매트릭스와 충전 분산계 사이의 구조적 차이를 확인하는 자료로 사용될 수 있다.^{21,22} 그래프 속에 표시된 점선은 동일한 값을 갖는 G' 와 G'' 을 연결한 선이다. Figure 7의 두 나노복합재료 모두 MWCNT 함량이 증가할수록 G'' 증가에 비해 G' 이 보다 빨리 증가하고 있으며 그 결과 전체적으로 $\log G''$ 에 대한 $\log G'$ 의 기울기 개형이 완만해지고 있음을 확인할 수 있다. 또한, 두 나노복합재료 모두 실험한 전체 주파수에 걸쳐 $G' > G''$ 인 임계 함량은 1~2 wt% 사이에 존재함을 알 수 있다. 이것은 이 이상의 함량으로 MWCNT를 첨가할 경우 나노복합재료 용융체의 유변물성이 액체적 특성에서 고체적 특성으로 변화하는 것으로 판단할 수 있다.

PS/MWCNT 나노복합재료의 전기적 특성. Figure 8은 입자 크기별 MWCNT 함량에 따른 PS/MWCNT 나노복합재료의 전기 전도도를 나타낸다. 순수 PS는 전기 전도도 10^{-14} S/m를 나타내는 우수한 절연체로, 여기에 MWCNT를 첨가하여 나노복합재료를 제조하였을 때, 전기 전도도가 증가하는 경향을 보이고 있다.²³ MWCNT를 1 wt%까지 첨가한 경우에는 PS(500 nm)/MWCNT 나노복합재료의 전기 전도도가

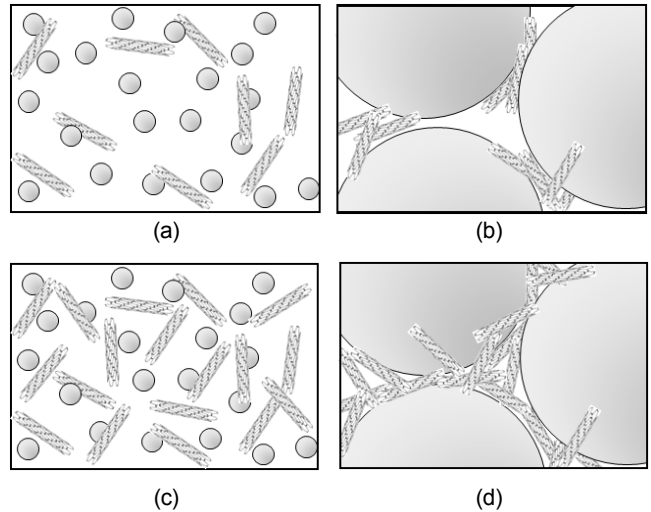


Figure 9. Schematic diagrams showing the effect of latex particle size on MWCNT network structure: (a) small PS particle and low MWCNT content; (b) large PS particle and low MWCNT content; (c) small PS particle and high MWCNT content; (d) large PS particle and high MWCNT content.

PS(5 µm)/MWCNT 나노복합재료보다 높은 값을 보여 주었다. 즉, 적은 함량의 MWCNT를 첨가한 경우 나노복합재료의 전기 전도도는 크기가 작은 입자를 사용했을 때 더 우수한 것으로 나타났다.

이러한 경향은 Figure 9에 도시한 바와 같이 전체 공간에 MWCNT가 분포(distribution)되어 있는 정도와 비어 있는 공간에 MWCNT가 분산(dispersion)된 상태에 따라 형성되는 네트워크 구조가 다르기 때문으로 판단된다.²⁴ 즉, Figure 9(a)와 (b)에 도시한 바와 같이 크기가 작은 PS 입자를 사용할 경우 상대적으로 전체 공간에 MWCNT가 고르게 분포되며 MWCNT간 분산도 잘 이루어져 입경이 큰 PS 입자를 사용할 경우에 비해 PS 입자와 접촉하기 쉬워지고 이로 인해 MWCNT가 뭉치는 현상이 덜 일어나게 되어 우수한 전기 전도도를 나타내는 것으로 판단된다. 하지만, MWCNT의 함량 1.5 wt% 이상에서는 PS(5 µm)/MWCNT의 전기 전도도가 PS(500 nm)/MWCNT보다 오히려 높게 역전되어 나타났다. 이는 많은 함량의 MWCNT를 첨가하는 경우 Figure 9 (c)와 (d)같은 구조를 형성하게 되어 큰 입자의 경우가 전기 전도도가 높게 나타나는 것으로 추측된다. PS 입자의 크기가 클수록 상대적으로 MWCNT가 분포될 공간이 한정되어 MWCNT 함량이 높은 경우에는 연속된 네트워크 구조를 형성하기 유리한 구조를 지니는 것으로 이해할 수 있다. 이러한 추론은 앞서 고찰한 Figure 4의 파단면의 morphology와도 부합하고 있다. 입자크기에 따른 PS/MWCNT 나노복합재료의 전기적 특성은 PS 입자 사이 빈 공간에 MWCNT의 분포 정도와 MWCNT간 분산 상태에 의해 결정되는 것으로 사료된다.

결론

본 연구에서는 크고 작은 두 종류의 단분산 PS 입자를 합성한 후, 라텍스 기술을 이용하여 PS/MWCNT 나노복합재료를 제조하였고, PS 입자 크기에 따른 유변학적 특성과 전기적 특성에 대하여 고찰하였다. 크고 작은 단분산 PS 입자는 분산중합과 무유화제 유화중합으로 각각 합

성하였고, MWCNT는 고유 물성을 유지시키기 위해 미처리 상태로 사용하였다. 최종 나노복합재료는 단분산 PS 입자와 MWCNT를 초음파 탐침으로 분산시키고 동결건조 과정을 거친 후 압축성형하여 제조하였다. 제조된 나노복합재료를 소진폭 진동 전단 시험으로 저장 탄성률, 손실 탄성률 및 복소 점도를 측정하고 결과 PS 입자 크기가 큰 경우가 MWCNT 첨가 효과가 뚜렷하였다. 또한 나노복합재료 용융체가 모든 주파수에서 저장 탄성률이 손실 탄성률보다 큰 값을 가지는 임계 함량은 1~2 wt% 인 것으로 나타났다. 이 함량 이상에서는 고분자 사슬의 움직임에 제한하는 고체적 특성의 유변학적 거동을 나타내는 것으로 판단된다.

나노복합재료의 전기 전도도는 MWCNT 함량이 1 wt% 이하인 경우에는 작은 PS 입자로 제조한 나노복합재료가 우수하였다. 하지만, MWCNT를 1.5 wt% 이상 첨가한 경우에는 큰 PS 입자로 제조한 나노복합재료의 전기 전도도가 우수하였다. 큰 입자로 제조한 나노복합재료 내의 MWCNT는 전체 공간에서의 분포는 작은 입자로 제조한 경우에 비해 나쁘지만, MWCNT 함량이 높은 경우 연속된 네트워크 구조를 형성하기 용이하여 전기 전도도가 우수한 것으로 사료된다.

감사의 글: 본 연구는 한국연구재단(NRF)의 기초연구사업(No. 2010-0011387)의 연구지원에 의해 이루어졌습니다.

참 고 문 헌

1. S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
2. M. Moniruzzaman and K. I. Winey, *Macromolecules*, **39**, 5194 (2006).
3. H. J. Park, M. Park, J. Y. Chang, and H. J. Lee, *Nano-technology*, **19**, 335702 (2008).
4. R. Haggmueller, H. H. Gommans, A. G. Rinzier, J. E. Fischer, and K. I. Winey, *Chem. Phys. Lett.*, **330**, 219 (2000).
5. M. A. L. Manchado, L. Valentini, J. Biagiotti, and J. M. Kenny, *Carbon*, **43**, 1499 (2005).
6. P. Potschke, A. R. Bhattacharyya, and A. Janke, *Carbon*, **42**, 965 (2004).
7. S. Kumar, T. D. Dang, F. E. Arnold, A. R. Bhattacharyya, B. G. Min, X. Zhang, R. A. Vaia, C. Park, W. W. Adams, R. H. Hauge, R. E. Smally, S. Ramesh, and P. A. Willis, *Macromolecules*, **35**, 9039 (2002).
8. H. J. Barraza, F. Pompeo, E. A. O'Rear, and D. E. Resasco, *Nano Lett.*, **2**, 797 (2002).
9. J. Yu, K. Lu, E. Sourty, N. Grossiord, C. E. Koning, and J. Loos, *Carbon*, **45**, 2897 (2007).
10. D. C. Sherrington, *Br. Polym. J.*, **16**, 164 (1984).
11. H. Ahmad and K. Tauer, *Colloid Polym. Sci.*, **281**, 686 (2003).
12. V. Smigol and F. Svec, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 2033 (1993).
13. J. L. Ou, J. K. Yang, and H. Chen, *Eur. Polym. J.*, **37**, 789 (2001).
14. H. Ahmad and K. Tauer, *Macromolecules*, **36**, 648 (2003).
15. G. Hu, C. Zhao, S. Zhang, M. Yang, and Z. Wang, *Polymer*, **47**, 480 (2006).
16. H. J. Seo, J. H. An, and K. C. Lee, *Polymer(Korea)*, **22**, 861 (1998).
17. J. Hilding, E. A. Grulke, Z. G. Zhang, and F. Lockwood, *J. Dispersion Sci. Technol.*, **24**, 1 (2003).
18. S. Huang, M. Wang, T. Liu, W. D. Zhang, W. C. Tjiu, C. He, and X. Lu, *Polym. Eng. Sci.*, **49**, 1063 (2009).
19. Y. T. Sung, M. S. Han, K. H. Song, J. W. Jung, H. S. Lee, C. K. Kum, J. Joo, and W. N. Kim, *Polymer*, **47**, 4434 (2006).
20. F. Du, R. C. Scogna, W. Zhou, S. Brand, J. E. Fischer, and K. I. Winey, *Macromolecules*, **37**, 9048 (2004).
21. P. Potschke, T. D. Fornes, and D. R. Paul, *Polymer*, **43**, 3247 (2002).
22. D. K. Woo, B. C. Kim, and S. J. Lee, *Korea-Australia Rheol. J.*, **21**, 185 (2009).
23. R. Ramasubramaniam, J. Chen, and H. Liu, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 2928 (2003).
24. M. H. Al-Saleh and U. Sundararaj, *Carbon*, **47**, 2 (2009).