

폴리스티렌/다중벽 탄소나노튜브 나노복합재료의 물리적 분산 방법에 따른 물성

강명환 · 염효열 · 나효열 · 이성재[†]

수원대학교 공과대학 신소재공학과

(2013년 3월 3일 접수, 2013년 4월 21일 수정, 2013년 5월 8일 채택)

Comparative Study of Physical Dispersion Method on Properties of Polystyrene/Multi-walled Carbon Nanotube Nanocomposites

Myung Hwan Kang, Hyo Yeol Yeom, Hyo Yeol Na, and Seong Jae Lee[†]

Department of Polymer Engineering, The University of Suwon, 17 Wauan-gil, Bongdam-eup, Hwaseong, Gyeonggi 445-743, Korea

(Received March 3, 2013; Revised April 21, 2013; Accepted May 8, 2013)

초록: 라텍스 기법으로 제조한 폴리스티렌(PS)/탄소나노튜브(CNT) 나노복합재료의 CNT 분산 방법에 따른 유변물성과 전기 전도도를 비교하였다. PS/CNT 나노복합재료는 PS 입자와 CNT를 분산시킨 후 동결건조하여 제조하였다. 본 연구에서는 화학적 개질시 나타나는 CNT의 고유 물성 저하를 방지하기 위하여 sodium dodecylsulfate(SDS)를 첨가하는 방법과 polyvinyl pyrrolidone(PVP)으로 CNT를 감싸는 방법의 물리적 분산법을 적용하였다. 라텍스 기법에 적용한 물리적 분산 방법은 CNT의 분산에 매우 효과적이었다. SDS를 첨가한 경우는 PVP로 감싼 CNT를 사용하여 제조한 경우에 비해 나노복합재료의 유변물성의 증가폭이 낮았는데 이는 저분자량인 SDS를 첨가로 인해 매트릭스의 물성이 감소하기 때문이다. CNT를 SDS로 분산시킨 나노복합재료와 PVP로 감싼 CNT를 사용한 나노복합재료의 전기적 임계점은 각각 0.23과 0.90 wt%로 나타났다. PVP로 CNT를 감싼 경우가 전기 전도도 향상 효과가 낮았는데 이는 감싸고 있는 절연성의 PVP가 CNT간의 전기적 연결을 억제하기 때문이다.

Abstract: The effect of CNT dispersion method on rheological and electrical properties of polystyrene/carbon nanotube (PS/CNT) nanocomposites via latex technology was compared. The nanocomposites were prepared through freeze-drying the dispersed suspension comprised of CNTs and PS particles. In this study, physical dispersion method, either sodium dodecylsulfate (SDS) addition or polyvinyl pyrrolidone (PVP) wrapping, was employed to prevent the deterioration of intrinsic properties of CNT caused by chemical modification. The physical method applied to latex technology was very effective in CNT dispersion. With SDS addition, the enhancement of rheological properties was low compared to PVP wrapping because the properties of matrix were deteriorated due to the incorporation of low molecular weight SDS. The electrical percolation threshold of PS/SDS-stabilized CNT and PS/PVP-wrapped CNT nanocomposites was 0.23 and 0.90 wt%, respectively. The enhancement of electrical conductivity was low in the case of PVP wrapping because the non-conducting PVPs wrapped around CNT restricted the electrical connection between CNTs.

Keywords: nanocomposite, carbon nanotube, physical dispersion, rheological properties, electrical percolation threshold.

서 론

고분자 나노복합재료는 이중의 나노충전제(nano-filler)를 고분자에 분산시킨 복합재료를 일컫는 것으로, 나노충전제란 적어도 한 방향의 크기가 100 nm 이하인 충전제를 의미한다. 이러한 나노복합재료는 마이크로 크기의 입자를 혼합한 고분자 복합재료보다 훨씬 적은 양을 사용하면서도 향상된 물성을 달성할 수 있다. 고분자 나노복합재료 제조에 사용되는 나

노충전제로는 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT), 유기화점토(organoclay), SiC, Al₂O₃, Fe₂O₃ 등이 있는데, 여러 충전제 중에서 CNT는 1 TPa 이상의 Young 탄성률, 강(steel)의 100배에 해당하는 강도, 구리의 1000배에 해당하는 전기 전도도와 다이아몬드와 동등한 열 전도도를 보유하고 있으며 진공에서 2800 °C까지 견딜 수 있는 열안정성을 가진 물질로 알려져 있다.^{1,2} 이와 같은 CNT의 우수한 물성을 활용하여 정보전자, 자동차, 환경, 에너지 및 의학 분야 등의 폭넓은 분야에서 응용을 목표로 활발한 연구가 이루어지고 있다.

종횡비(aspect ratio)가 큰 CNT를 첨가하여 고분자 나노복합재료를 제조할 경우 기계적 물성의 증가와 아울러 열 전도

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

도 및 전기 전도도를 향상시킬 수 있지만 CNT간의 Van der Waals 력으로 인해 분산 매질 내에 고르게 분산시키기 어려운 점은 개발에 큰 장애요인이다. CNT의 수분산성을 높이는 가장 일반적인 방법은 산처리(acid treatment)와 같은 화학적 개질을 통해 CNT를 친수성으로 만드는 것으로, CNT 표면에 carboxyl 기가 연결되어 수용액에서 분산이 용이해질 뿐 아니라 금속 촉매, 무정형 탄소 등 불순물이 제거되어 CNT의 순도가 높아진다는 장점이 있다. 하지만, 강산 처리로 인한 산화에 의해 CNT의 표면이 손상되고 길이가 짧아져 전기 전도도와 같은 고유 물성이 감소하는 치명적인 단점이 발생한다.³ 따라서 화학적 개질이 아닌 물리적 방법으로 CNT의 분산성을 확보하는 방안이 제시되고 있다. 물리적 표면개질 방법으로는 sodium dodecylsulfate(SDS)와 같은 계면활성제를 첨가하는 것이 대표적이지만 계면활성제가 CNT의 표면에 흡착되면 CNT간의 응집을 방지하고 분산을 용이하게 해주어 나노복합재료의 유변물성 및 전기 전도도를 향상시키지만, 과량을 첨가하면 저분자량의 계면활성제로 인해서 고분자 매트릭스 자체의 기계적 물성이 낮아져 궁극적으로 나노복합재료의 물성 감소로 이어진다.⁴ 계면활성제 첨가로 인한 물성 감소 문제를 해결하기 위해 polyvinyl pyrrolidone(PVP)과 같은 고분자 안정제를 사용하여 분산시키는 방법도 고려되고 있는데 분자량이 큰 선형 사슬로 CNT를 감싸서 CNT간의 응집을 억제하고 수용액에서의 분산을 용이하게 하는 방식이다.⁵⁻⁷

고분자에 CNT를 분산시켜 나노복합재료를 제조하는 방법으로는 용액 혼합법(solution mixing),⁸ 용융 블렌딩법(melt blending),^{9,10} 직접 중합법(in situ polymerization)¹¹ 등이 주된 방법이며 최근에는 라텍스 기술(latex technology)을 이용하는 방법이 연구되고 있다. 라텍스 기술은 콜로이드 상의 고분자 입자에 CNT를 분산시키는 방법으로 CNT와 콜로이드 상의 단분산 입자간의 상호 침투가 이루어져 매우 우수한 분산을 달성할 수 있으므로 소량의 CNT 첨가에도 우수한 전기 전도도를 확보할 수 있다.^{12,13} 본 연구에서는 라텍스 기술을 활용하여 폴리스티렌(PS)과 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT, 이하 CNT)로 이루어진 나노복합재료를 제조하였다. CNT의 고유 물성을 유지하면서 분산성을 높이기 위해 계면활성제인 SDS와 고분자 안정제인 PVP를 도입하는 물리적 방법을 사용하였고 각 방법에 따른 PS/CNT 나노복합재료의 모폴로지, 유변물성, 전기 전도도를 비교 고찰하였다.

실 험

시약 및 재료. PS 입자 제조를 위한 스티렌 단량체는 Samchun Chemical에서 구입하여 감압증류로 정제한 다음 사용하였고, 분산매질로는 증류수와 에탄올을, 반응개시제로는 potassium persulfate(KPS)를 사용하였다. PS 입자에 첨가될

CNT는 Nanocyl에서 구입한 MWCNT인 NC-7000을 사용하였다. CNT의 분산성을 높이기 위해 첨가한 계면활성제로는 SDS를 사용하였고, CNT를 감싸기 위해 사용한 고분자 안정제로는 Aldrich에서 구입한 PVP(분자량: 40000 g/mol)를 사용하였다. 계면활성제의 함량은 앞선 연구결과를 바탕으로 하여 첨가한 CNT 함량의 2배로 정하였다.⁴

단분산 PS 입자 합성. PS 입자는 다음의 무유화제 유화중합(emulsifier-free emulsion polymerization)을 사용하여 500 nm 크기의 단분산 입자를 합성하였다. 물 360 mL와 에탄올 43.2 mL, 스티렌 40 mL를 환류 냉각기가 부착된 3구 이중자켓 반응기에 넣고 질소 분위기 하의 상온에서 30분간 300 rpm으로 교반하였다. 교반이 끝난 다음 물 50 mL에 KPS 0.3676 g을 녹인 KPS 수용액을 첨가하여 70 °C에서 24시간 동안 300 rpm으로 중합하였다. 중합이 끝난 뒤에는 에탄올 및 물로 각각 3회씩 원심분리 과정을 거쳐 불순물이 제거된 PS 입자를 얻었다.

PVP-wrapped CNT. CNT를 선형 고분자 사슬 구조의 안정제인 PVP로 감싸서 수용액에 분산이 용이하도록 하였다. CNT-wrapped CNT의 기본적인 제조법은 O'Connell 등이 보고한 과정을 참조하였다.¹⁴ CNT 1 g과 SDS 10 g, PVP 10 g, 증류수 500 mL를 환류 냉각기가 부착된 삼각 플라스크에 넣고 50 °C에서 12시간 동안 초음파 교반조(KY-051, Kyungill Ultrasonic)에서 분산하였다. 분산 후 8 µm 기공의 여과지로 여과시킨 후 증류수에 넣고 초음파 균질기(VC 505, Sonics)를 사용하여 20 W 강도로 10분간 분산시킨 후 다시 여과시켰다. 이 과정을 3회 반복하여 잉여분의 SDS 및 PVP를 제거한 다음 건조하여 PVP-wrapped CNT를 얻었다.

PS/CNT 나노복합재료 제조. SDS와 CNT를 증류수에 분산시킨 수성 현탁액 또는 PVP-wrapped CNT를 분산시킨 수성 현탁액에 초음파 균질기로 20 W의 강도로 30분간 분산하여 균질한 CNT 분산액을 만들고, 앞서 합성한 단분산 PS 입자와 혼합하여 다시 초음파 균질기로 20 W의 강도로 30분간 분산하였다. 분산된 상태의 혼합액은 곧바로 액체 질소로 급랭한 다음 동결건조기(FD-1000, Eyela)로 건조하였다. 동결건조로 얻은 나노복합 분말은 180 °C에서 5분간 압축 프레스로 성형하여 두께 1 mm, 직경 25 mm 치수의 원판 형태의 샘플을 제조하였다. 제조한 샘플은 유변물성과 전기 전도도 측정에 사용하였다. Figure 1은 나노복합재료 제조 과정을 나타낸 개략도이다.

분석 및 측정. PS/CNT 나노복합 분말의 모폴로지는 주사 전자현미경(FE-SEM: JSM 6700F, Jeol)을 사용하여 확인하였다. PVP-wrapped CNT에서 CNT가 차지하는 중량을 평가하기 위하여 열중량 분석기인 TGA(STA 409, Netzsch)를 사용하여 N₂ 분위기 하에서 상온에서 600 °C까지 10 °C/min의 승온 실험으로 평가하였다. PS/CNT 나노복합재료의 유변물성은 응력 부과형 회전형 레오미터(MCR 300, Anton Paar)를

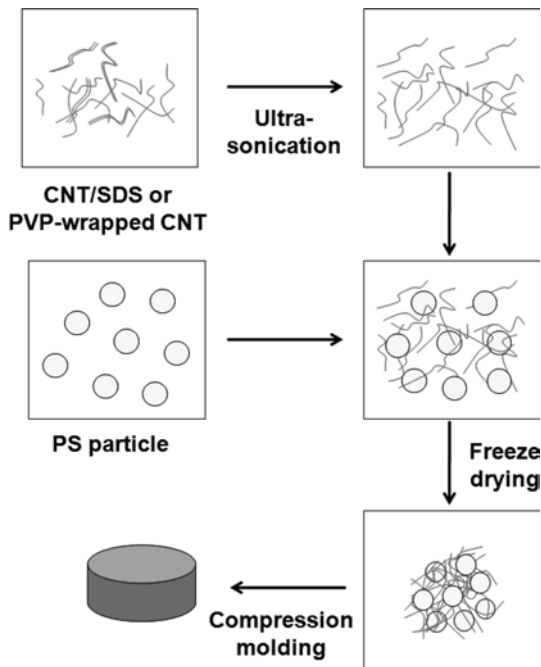


Figure 1. Schematic procedure for the preparation of PS/CNT nano-composite samples by latex technology.

사용하여 소진폭 진동 전단(small-amplitude oscillatory shear) 양식으로 측정하였다. 우선 변형률 대역별 시험(strain sweep)으로 선형 점탄성 범위 내의 변형률 진폭인 3%를 설정한 뒤 주파수 대역별 시험(frequency sweep)을 하였다. 모든 유변물성은 PS/CNT 나노복합재료의 용융체 제조에 적합한 온도인 210 °C에서 측정하였고, 주파수 변화에 따른 영향을 분석하였다. 주파수(frequency, ω)를 0.01에서 100 s⁻¹로 점차 증가시키면서 저장 탄성률(storage modulus, G'), 손실 탄성률(loss modulus, G''), 복소 점도(complex viscosity, η^*)를 측정하여 분석하였다. 전기 전도도는 원판 형태의 시편 표면에 실버 페이스트(Elcoat P-100, CANS)를 도포하여 전극을 부착한 뒤 저항을 측정하였다.¹⁵ 시편의 저항은 picoammeter(Keithley 6487, Keithley) 및 digital multimeter(Fluke 189, Fluke)로 측정하였다. 측정된 저항은 식 (1)을 사용하여 전기 전도도로 환산한 후 비교하였다.

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

여기서, σ 는 전기 전도도, R 은 저항(resistance), ρ 는 비저항(resistivity), d 는 시편의 두께, S 는 시편의 단면적이다.

결과 및 토론

PS/CNT 동결건조 분말의 모폴로지. PS/CNT 나노복합재료의 물성은 CNT의 지름에 대한 길이의 비인 종횡비, PS 입

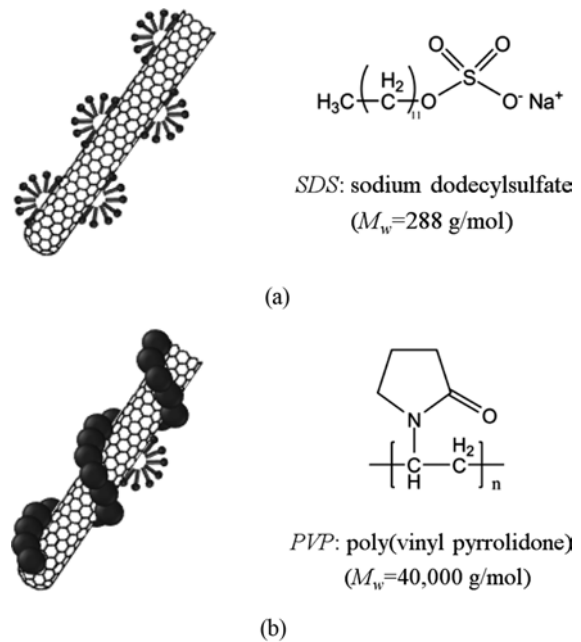


Figure 2. Schematic representation of noncovalently surface-modified CNTs via physical treatment: (a) SDS-stabilized CNT; (b) PVP-wrapped CNT.

자의 크기 및 입도분포, PS의 분자량, 그리고 PS 내에 분포된 CNT의 분산 정도에 영향을 받는다. CNT의 종횡비는 선택한 CNT에 의해 결정되며, PS 입자의 평균 크기는 중합방법에 의해 결정된다. PS의 분자량은 입자 크기와 연관성이 있는데 작은 입자의 경우가 평균 분자량이 크며 큰 입자가 될수록 상대적으로 분자량은 작아진다.¹⁶ 따라서 CNT와 PS 입자가 주어진 경우 나노복합재료의 물성은 첨가한 CNT가 PS 내에 얼마나 균일하게 분포하는지의 정도에 의해 결정된다고 볼 수 있다. Figure 2는 CNT에 계면활성제인 SDS를 첨가했을 때 SDS 분자가 CNT 표면에 붙어 있는 모습(SDS-stabilized CNT)과⁴ 고분자 안정제인 PVP로 CNT를 에워싼 경우의 모습(PVP-wrapped CNT)을⁷ 개략적으로 나타낸 그림이다. 계면활성제 첨가에 의한 분산성 향상은 계면활성제의 소수성 부분이 CNT 표면에 흡착되고 친수성 부분이 바깥의 수상으로 향하는 구조가 되는 것에 기인한다.¹⁷ CNT 표면에 SDS가 흡착되면 입체 장애(steric hindrance)에 의해 CNT 사이의 뭉침이 약화되고 개별 CNT로 분산이 가능하게 된다. 이 때 SDS 분자간 인력은 van der Waals 힘으로 유지되므로 CNT 표면에 흡착된 SDS 미셀 내의 SDS 분자들은 느슨하게 도포되어 있으며, 온도 변화에 따라 흡착되는 정도가 매우 민감하게 영향을 받는다.⁷ 계면활성제로 CNT를 분산시킨 경우에 CNT의 응집이 생길 수 있는데 CNT간 거리가 미셀의 지름보다 가까운 경우에는 고갈(depletion) 부피만큼 미셀이 배제되어 모세관력에 의한 인력으로 다시 뭉칠 수 있게 된다.¹⁸ 반면에, PVP는 각 pyrrolidone 단위가 폴리에틸렌 주사슬에

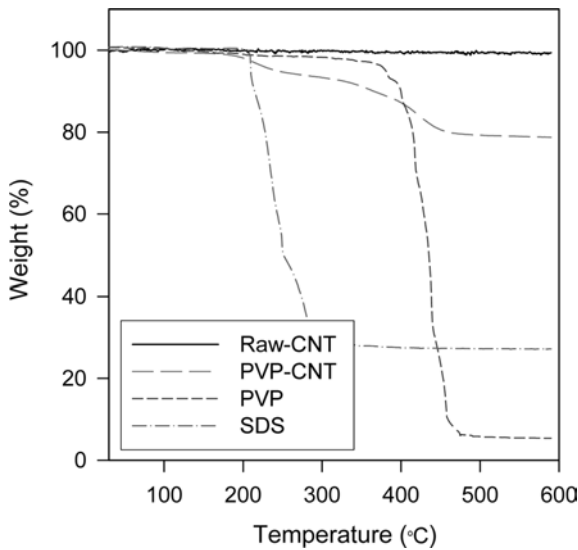


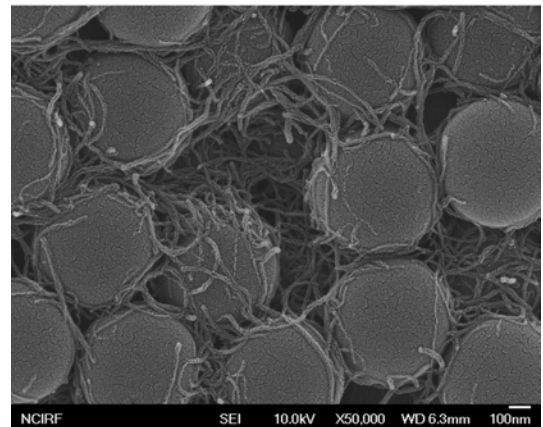
Figure 3. Thermogravimetric analysis of raw-CNT, PVP-wrapped CNT, PVP and SDS (N_2 atmosphere; heating rate: $10^\circ C/min$).

화학적으로 결합되어 있는 긴 사슬형 고분자이므로 CNT를 감쌀 수 있다. 따라서 CNT를 에워싸는 분자의 안정성은 PVP가 SDS보다 상대적으로 우수하다. 한편, PVP-wrapped CNT의 중량은 CNT와 이를 감싸고 있는 PVP 및 흡착된 SDS를 합친 중량이므로 CNT가 차지하고 있는 순 중량을 평가하기 위해 열중량 분석을 하였다. Figure 3에서 보듯이 PVP-wrapped CNT에서 $600^\circ C$ 잔류 중량은 78.7%인 것으로 나타났다. 중량 감소가 크게 일어나는 두 지점에서 $200^\circ C$ 근방에서의 감량은 계면활성제인 SDS에 의한 것이며 $400^\circ C$ 근방에서의 감량은 고분자 사슬인 PVP의 분해에 의한 것으로 이는 SDS와 PVP에 대한 분석 결과에서 확인할 수 있다. SDS의 경우에는 Na와 S에 의해 $600^\circ C$ 에서도 25% 가량의 잔량이 존재하고 있다. 따라서 감량된 21.3%에서 PVP가 14.2%, SDS가 7.1%라면 PVP-wrapped CNT에서 SDS가 차지하는 비율은 9.5%로 추정할 수 있다. 따라서 PVP-wrapped CNT에서 CNT가 차지하고 있는 중량은 전체 중량의 76%에 해당된다. 본 연구에서는 첨가할 때의 고형분인 PVP-wrapped CNT 전체 중량을 기준으로 하였다.

Figure 4는 500 nm PS 입자에 raw-CNT와 PVP-wrapped CNT를 각각 3 wt% 첨가하여 동결건조시킨 나노복합 분말에 대한 SEM 사진으로, raw-CNT의 경우에는 SDS를 CNT 중량의 2배를 부가해 분산을 안정화시킨 것이다. 무유화제 유화중합으로 합성한 500 nm PS 입자는 매우 균일한 크기를 보이고 있으므로 우수한 단분산성(monodispersity)이 확인된다. 나노복합 분말에 분포하는 CNT를 관찰하면 SDS로 안정화시킨 raw-CNT의 경우에는 PS 입자 표면에 흡착된 3 wt%의 CNT와 아울러 6 wt%의 SDS가 함께 도포되어 있기 때문에 CNT의 함량이 적어 보이고 길이도 짧아 보이며 부분적



(a)



(b)

Figure 4. FE-SEM images of freeze-dried PS/CNT nanocomposite powders showing the extent of CNT dispersion: (a) raw-CNT 3 wt% stabilized with SDS (wt. ratio of SDS/CNT=2); (b) PVP-wrapped CNT 3 wt%.

으로 뭉쳐진 것처럼 보이는 반면, PVP-wrapped CNT의 경우에는 PS 입자 표면에 PVP-wrapped CNT가 직접 흡착되어 있으므로 상대적으로 CNT 양도 많이 보이고 길이도 길며 균일하게 분포된 것처럼 보인다. 전체적으로 볼 때 라텍스 기법에 적용한 두 가지 물리적 분산 방법 모두 CNT의 분산에 매우 효과적인 것으로 판단된다.

PS/CNT 나노복합재료의 유변물성. PS/CNT 나노복합 분말을 압축 프레스로 성형한 나노복합재료에 대한 유변학적 특성을 고찰하였다. 입자 분산계의 유변물성은 첨가한 입자의 분산 정도에 따라 영향을 받으므로 분산성의 척도로 활용될 수 있다. Figure 5는 SDS-stabilized CNT 첨가에 따른 나노복합재료의 주파수(ω) 대역별 시험에 따른 저장 탄성률(G')과 복소 점도(η^*)를 나타낸 그래프이고, Figure 6은 PVP-wrapped CNT 첨가에 따른 나노복합재료의 G' , η^* 그래프이다. 주파수 증가 및 CNT 함량 증가에 따라 고체적(solid-like) 특성이 점차 강해지므로 G' 은 증가하고 있다. CNT를 첨가하

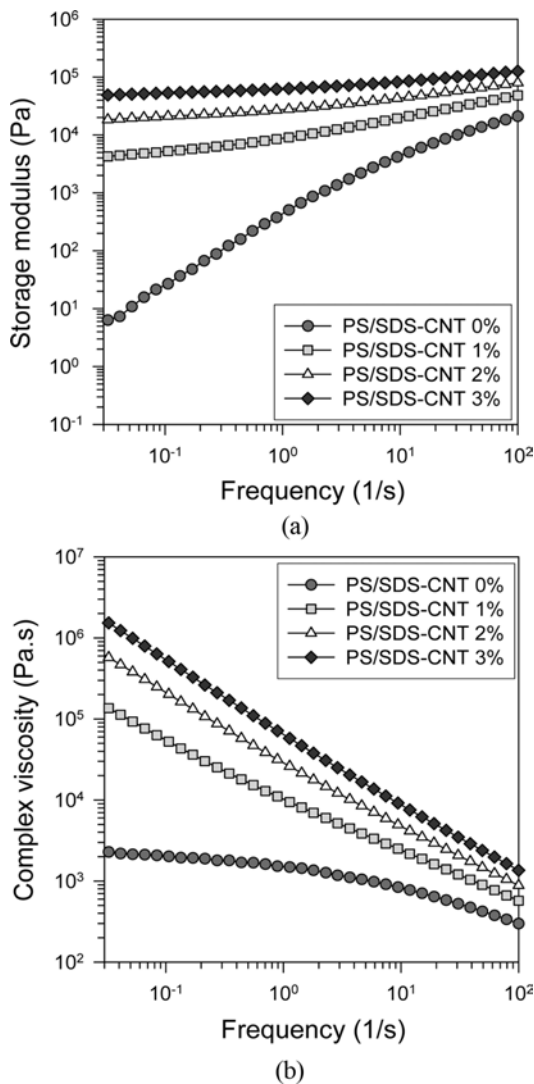


Figure 5. Rheological properties of PS/SDS-CNT nanocomposites (wt. ratio of SDS/CNT=2): (a) storage modulus, G' ; (b) complex viscosity, η^* .

지 않은 순수 PS의 경우, η^* 은 뉴턴(Newtonian) 거동을 보여 주고 주파수가 증가함에 따라 전단담화(shear thinning) 현상을 보이는 전형적인 고분자 용융체의 점도 거동을 보여주고 있다. CNT 함량이 증가함에 따라 저주파수에서 G' 의 기울기는 완만해지고 η^* 의 기울기는 급격해지고 있는데 Table 1과 2는 PS/SDS-CNT 및 PS/PVP-CNT 나노복합재료에 대한 저주파수에서의 G' , G'' 및 η^* 의 기울기를 정리한 것이다. 단분산 고분자 사슬의 경우에는 저주파수에서 나타나는 G' , G'' 의 터미널 거동인 $G' \sim \omega^2$ 과 $G'' \sim \omega^1$ 현상이 두 경우 모두 CNT를 첨가함으로써 급격하게 완만($G' \sim \omega^0$ 과 $G'' \sim \omega^0$)해지는데 이는 첨가한 입자의 존재로 인해서 고분자의 완화 거동이 억제되어 액체적 거동에서 고체적 거동으로의 전이가 일어나기 때문이다.^{19,20} 본 연구에서는 고분자 사슬 분자량의 다분산성

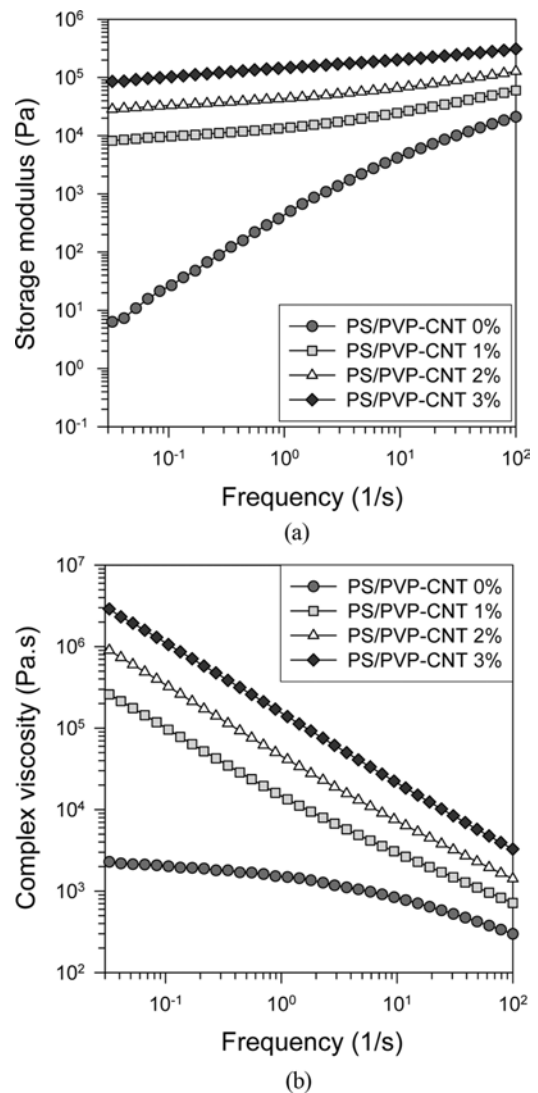


Figure 6. Rheological properties of PS/PVP-CNT nanocomposites: (a) storage modulus, G' ; (b) complex viscosity, η^* .

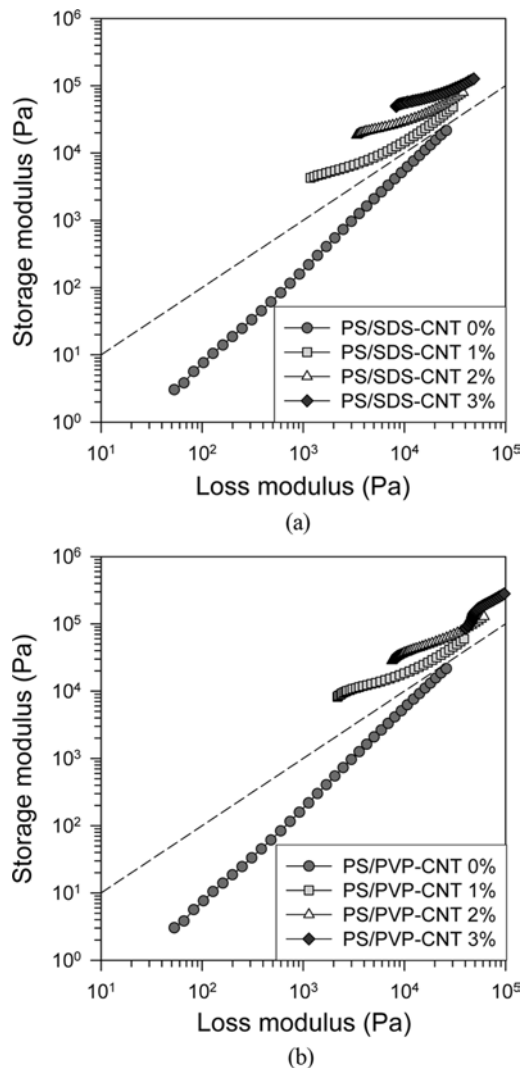
Table 1. Low-Frequency Slopes in PS/SDS-CNT(SDS/CNT=2) Nanocomposites (at $\omega=0.03 \text{ s}^{-1}$)

Sample code	G' vs. ω	G'' vs. ω	η^* vs. ω
SDS-CNT 0%	1.29	0.94	-0.07
SDS-CNT 1%	0.18	0.38	-0.81
SDS-CNT 2%	0.12	0.18	-0.89
SDS-CNT 3%	0.07	0.06	-0.93

(polydispersity) 때문에 터미널 거동에서의 기울기는 단분산 사슬의 경우와는 차이가 나지만 동일한 경향을 보이고 있다. SDS를 첨가한 경우와 PVP로 감싼 경우 모두 CNT의 분산성이 우수하나, PVP로 감싼 경우가 전반적으로 높은 G' , η^* 을 보이는데 이것은 PVP가 SDS보다 분자량이 큰 것에 기인하

Table 2. Low-Frequency Slopes in PS/PVP-wrapped CNT Nanocomposites (at $\omega=0.03 \text{ s}^{-1}$)

Sample code	G' vs. ω	G'' vs. ω	η^* vs. ω
PVP-CNT 0%	1.29	0.94	-0.07
PVP-CNT 1%	0.15	0.16	-0.85
PVP-CNT 2%	0.13	0.11	-0.87
PVP-CNT 3%	0.16	0.11	-0.95

**Figure 7.** Storage modulus, G' vs. loss modulus, G'' of PS/CNT nanocomposites: (a) SDS-stabilized CNT; (b) PVP-wrapped CNT. The dashed line is a guidance to $G'=G''$.

는 것으로 추론된다. 한편, 고주파수 구간으로 갈수록 저주파수에 비해 CNT 첨가량에 따른 G' 과 η^* 값의 변화폭이 적은 이유는 고주파수 구간에서는 높은 전단력으로 인해 CNT-CNT 간의 물리적 네트워크 구조가 파괴되므로 고분자 매트릭스 자체의 유변물성이 지배적인 역할을 하기 때문이다. 저분자

량의 SDS는 CNT 분산성의 향상으로 인한 유변물성의 증가 효과를 상쇄시킬 수 있다. 고주파수에서 SDS-stabilized CNT를 첨가한 경우가 PVP-wrapped CNT를 첨가한 경우보다 G' , η^* 값 및 증가폭이 작은 것은 매트릭스의 물성 감소 때문으로 생각된다.

Figure 7은 PS/CNT 나노복합재료의 $\log G'$ 대 $\log G''$ 그래프이다. Modified Cole-Cole plot으로 불리는 이 그래프는 충전제 함량에 따른 복합재료의 구조적 차이를 확인하는데 활용된다.²¹ CNT 함량에 따른 그래프 개형의 이동과 기울기 변화를 보면 분산계의 미세구조 변화를 추측할 수 있다. 미세구조는 CNT를 첨가한 초기에 급격한 변화가 일어나며 저주파수일 때가 미세구조 변화가 큰 것을 알 수 있다. 또한 CNT 1 wt% 첨가에서 이미 모든 주파수에서 G' 이 G'' 보다 큰 값을 보이고 있고 $\log G'$ vs. $\log G''$ 그래프에서 탄성의 특성이 증가되어 기울기가 변화한 것을 기초로 유변학적 네트워크 구조를 형성한 것으로 추론할 수 있다. 따라서 유변학적 임계점(rheological percolation threshold)은 1 wt% 이하에 존재하는 것으로 판단된다.

PS/CNT 나노복합재료의 전기 전도도. SDS-stabilized CNT와 PVP-wrapped CNT 함량에 따른 전기 전도도 변화를 Figure 8에 나타내었다. 절연성 물질인 PS에 전도성 물질인 CNT를 첨가함에 따른 전기 전도도 변화를 보면, 초기에는 CNT를 첨가해도 10^{-13} - 10^{-12} S/m 부근에서 별다른 변화가 일어나지 않다가 어느 농도 이상에서부터 전기 전도도가 급격히 증가하며 계속 함량을 증가시키면 증가폭이 둔화되어 일정한 값에 도달하고 있는 형태를 보이고 있다. 전기 전도도가 급격히 변화하는 지점은 재료의 미세구조가 급격히 바뀌고 있는 전기적 임계점(electrical percolation threshold)으로 전기가 흐르는 통로인 CNT-CNT 간의 네트워크 구조가 형성되기 시작한 지점으로 볼 수 있다. 전기적 임계점 이하의 농도에서는 네트워크가 형성되지 않아 전기가 흐를 수 없는 상태이고 임계점 이상의 농도에서는 형성된 네트워크 구조를 통해 전기가 흐를 수 있는 상태이다. 전기적 임계점은 다음의 멍수법칙(power law) 관계식을 활용하여 구할 수 있다.

$$\sigma \propto (m - m_c)^b \quad (2)$$

식 (2)에서 b 는 임계지수, m 은 첨가한 CNT의 중량분율, m_c 는 임계점에서의 중량분율이다.¹⁵ 멍수법칙을 적용한 결과 SDS-stabilized CNT와 PVP-wrapped CNT의 경우 임계점은 농도가 0.23과 0.90 wt%인 것으로, 임계지수는 3.42와 3.33으로 각각 나타났다. 이 결과는 SDS-stabilized CNT의 경우가 PVP-wrapped CNT 경우보다 전도도 그래프의 개형은 비슷하지만 훨씬 적은 농도에서 임계점에 도달한다는 것을 의미한다. 또한 CNT 함량 4 wt%에서의 전기 전도도를 비교해보면 SDS를 첨가한 경우는 10^0 - 10^1 S/m까지 증가하는 것에

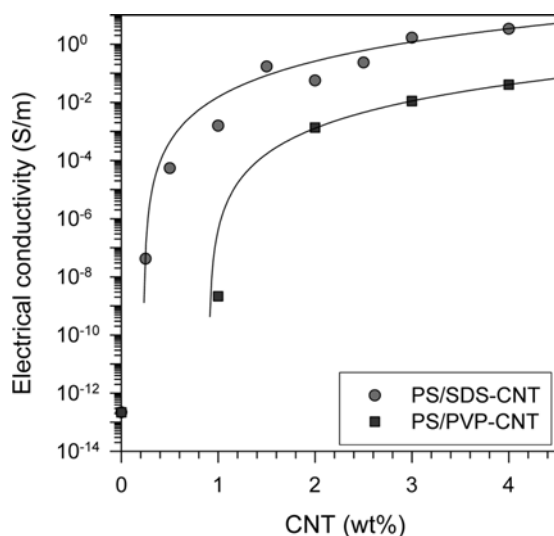


Figure 8. Effect of noncovalently surface-modified CNTs via physical treatment on electrical conductivity of PS/CNT nanocomposites. Solid line represents a power law relation shown in equation (2).

비해서 PVP로 감싼 경우에는 10^{-2} - 10^{-1} S/m까지 증가하는 것에 그치고 있다. PS 내에서의 CNT 네트워크 형성이 우수해 보이는 PS/PVP-wrapped CNT 나노복합재료가 PS/SDS-stabilized CNT 경우보다 전기 전도도가 낮은 이유는 절연체인 긴 사슬의 PVP가 CNT를 감싸고 있는 형태이기 때문이다. 이에 비해 SDS-stabilized CNT는 저분자량의 alkyltallow 음이온이 미셀 형태로 CNT 표면에 흡착되어 있는 구조로 흡착된 SDS는 온도변화에 매우 민감하다.⁷ 따라서 나노복합재료 용융가공시의 온도 변화에 의해 CNT 표면에서 탈착이 될 수 있으므로, 결과적으로 절연층이 제거된 CNT-CNT간의 네트워크가 가능해져 전기 전도도가 높은 것으로 판단된다.

결론

고분자/CNT 나노복합재료를 개발하기 위해서는 묻혀있는 CNT를 개별적으로 분산시키는 문제와 분산된 CNT를 고분자 매트릭스 내에 균질하게 분산시키는 문제를 해결해야 한다. 본 연구에서는 물리적 방법에 의해 CNT를 분산시키고 라텍스 기술에 의해 CNT와 PS 입자를 분산시켜 PS/CNT 나노복합재료를 제조하였다. CNT 분산에 일반적으로 사용하는 산처리 방법은 고유 물성을 저하시키므로 CNT에 계면활성제 SDS를 첨가하는 방법과 고분자 안정제인 PVP로 CNT를 감싸는 방법을 적용하였다. 동결건조한 PS/CNT 나노복합 분말의 모폴로지를 관찰한 결과 두 방법 모두 CNT의 분산성에 매우 효과적인 것으로 나타났다. CNT에 저분자량의 계면활성제인 SDS를 첨가한 경우에는 매트릭스 물성의 감소로 인해 저장 탄성률 및 복소 점도의 증가폭이 상대적으로 낮게

측정되었다. 하지만, 전기 전도도는 CNT에 SDS를 첨가한 경우가 더 높게 나왔는데 PVP로 감싼 CNT의 경우는 긴 사슬 구조의 절연성 PVP가 CNT의 표면을 감싸고 있기 때문이다. SDS를 첨가한 CNT와 PS 입자로 제조한 나노복합재료의 전기적 임계점은 CNT 농도 0.23 wt%에서 나타났고 4 wt%에서의 전기 전도도는 10^0 - 10^1 S/m를 보여주었다.

감사의 글: 본 연구는 한국연구재단(NRF)의 기초연구사업(No. 2011-0011180)의 연구지원에 의해 이루어졌습니다.

참고문헌

1. M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, and J. M. Gibson, *Nature*, **381**, 678 (1996).
2. A. Krishnan, E. Dujardin, T. W. Ebbesen, P. N. Yianilos, and M. M. J. Treacy, *Phys. Rev. B*, **58**, 14013 (1998).
3. J. Hilding, E. A. Grulke, Z. G. Zhang, and F. Lockwood, *J. Dispersion Sci. Technol.*, **24**, 1 (2003).
4. M. H. Kang, W. J. Noh, D. K. Woo, and S. J. Lee, *Polymer(Korea)*, **36**, 364 (2012).
5. S. A. Ntim, O. Sea-Khow, F. A. Witzmann, and S. Mitra, *J. Colloid Interface Sci.*, **355**, 383 (2011).
6. T. J. Simmons, S. H. Lee, T. J. Park, D. P. Hashin, P. M. Ajayan, and R. J. Linhardt, *Carbon*, **47**, 1561 (2009).
7. L. J. Li, R. J. Nicholas, C. Y. Chen, R. C. Darton, and S. C. Baker, *Nanotechnology*, **16**, S202 (2005).
8. M. Moniruzzaman and K. I. Winey, *Macromolecules*, **39**, 5194 (2006).
9. Z. Zhang, J. Zhang, P. Chen, B. Zhang, J. He, and G. H. Hu, *Carbon*, **44**, 692, (2006).
10. D. S. Jeong and B. U. Nam, *Polymer(Korea)*, **35**, 17 (2011).
11. H. J. Barraza, F. Pompeo, A. O'Rear, and D. E. Resasco, *Nano Lett.*, **2**, 797 (2002).
12. J. Yu, K. Lu, E. Sourty, N. Grossiord, C. E. Koning, and J. Loos, *Carbon*, **45**, 2897 (2007).
13. N. Grossiord, M. E. L. Wouters, H. E. Miltner, K. Lu, J. Loos, B. V. Mele, and C. E. Koning, *Eur. Polym. J.*, **46**, 1833 (2010).
14. M. J. O'Connell, P. Boul, L. M. Ericson, C. Huffman, Y. Wang, E. Haroz, C. Kuper, J. Tour, K. D. Ausman, and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **342**, 265 (2001).
15. G. Hu, C. Zhao, S. Zhang, M. Yang, and Z. Wang, *Polymer*, **47**, 480 (2006).
16. A. J. Paine, W. Luymes, and J. McNulty, *Macromolecules*, **23**, 3104 (1990).
17. J. Y. Shin, T. Premkumar, and K. E. Geckeler, *Chem. Eur. J.*, **14**, 6044 (2008).
18. J. M. Bonard, T. Stora, J. P. Salvetat, F. Maier, T. Stockli, C. Duschl, L. Forro, W. A. de Heer, and A. Chatelain, *Adv. Mater.*, **9**, 827 (1997).
19. F. Du, R. C. Scogna, W. Zhou, S. Brand, J. E. Fischer, and K. I. Winey, *Macromolecules*, **37**, 9048 (2004).
20. D. K. Woo, B. C. Kim, and S. J. Lee, *Korea-Australia Rheol. J.*, **21**, 185 (2009).
21. K. M. Lee and C. D. Han, *Macromolecules*, **36**, 7165 (2003).