

가교 입자 첨가가 폴리스티렌/탄소나노튜브 나노복합재료의 유변물성 및 전기적 물성에 미치는 영향

염효열 · 나효열 · 이성재[†]

수원대학교 공과대학 신소재공학과

(2014년 4월 17일 접수, 2014년 5월 13일 수정, 2014년 5월 29일 채택)

Effect of Adding Crosslinked Particles on Rheological and Electrical Properties of Polystyrene/Carbon Nanotube Nanocomposites

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 April 17, 2014; Revised May 13, 2014; Accepted May 29, 2014)

초록: 응고 침전법으로 제조한 폴리스티렌(PS)/탄소나노튜브(CNT) 나노복합재료의 유변물성 및 전기적 물성을 고찰하였다. CNT의 분산성 향상을 위해 도입하는 일반적인 방법인 화학적 개질이나 계면활성제 도포 방법은 CNT의 고유 물성을 저하시킬 수 있다. 이를 방지하기 위해 본 연구에서는 PS와 CNT를 dimethylformamide에 분산시킨 후 증류수에 응고 침전시키는 방법으로 나노복합재료를 제조하였다. 응고 침전법에 의한 CNT의 분산은 매우 효과적이어서 제조한 나노복합재료는 우수한 전기 전도도를 나타내었다. 또한 PS 매트릭스에 poly(styrene-co-divinylbenzene) 가교 입자를 첨가하여 가교 입자 첨가가 유변물성과 전기적 물성에 미치는 영향을 고찰하였다. 가교 입자를 첨가한 나노복합재료의 경우 CNT의 전기적 임계점이 0.25 wt%로 감소되었고 전기 전도도는 더욱 증가하였다. 이는 가교 입자가 차지하는 부피 내의 CNT가 전기적 통로를 형성하는데 추가적으로 기여했기 때문으로 판단된다.

Abstract: Rheological and electrical properties of polystyrene (PS)/carbon nanotube (CNT) nanocomposites via coagulated precipitation were investigated. Chemical modification and surfactant wrapping of CNT to improve the dispersion of CNTs may reduce the intrinsic properties of pristine CNT. To avoid this problem, PS and CNTs were dissolved and dispersed in dimethylformamide and then PS/CNT nanocomposites were prepared by the coagulated precipitation of CNT-dispersed PS solution in water. The coagulated precipitation method was highly effective enhancing the electrical conductivity of nanocomposites. Furthermore, the effect of adding poly(styrene-co-divinylbenzene) crosslinked particles to PS matrix on the rheological and electrical properties was investigated. With the addition of the crosslinked particles, the electrical percolation threshold of CNT reduced to 0.25 wt% and electrical conductivity increased further. It is speculated that CNTs in the volume occupied by crosslinked particles helped electrical pathway formation.

Keywords: nanocomposite, carbon nanotube, crosslinked particle, coagulated precipitation, electrical percolation threshold.

서 론

나노필러는 적어도 한 방향의 크기가 100 nm 이하의 치수를 지니는 충전제로 마이크로 크기의 입자에 비해 비표면적이 커 충전 함량을 현저히 줄일 수 있으며 매트릭스 물질과의 분자간 인력이 크고 분산성이 우수하다면 고기능성 재료 개발에 활용할 수 있다. 고분자 나노복합재료 제조에 널리 사용되는 나노필러로는 탄소나노튜브(CNT), 그래핀(graphene),

탄소나노섬유, 유기화 점토(organoclay), 실리카, 알루미늄, 금속 나노입자 및 나노와이어 등이 있다.¹⁻⁵ 이 중에서 전기 전도성을 부여하기 위한 경량성 나노복합재료 제조에 적합한 나노필러는 CNT와 그래핀을 꼽을 수 있다. CNT와 그래핀은 최근에 발견된 탄소의 동소체로 높은 Young 탄성률, 우수한 전기 전도성 및 열전도성, 열안정성을 지닌 탁월한 물질로 알려져 있다.⁶⁻⁹ 그래핀은 CNT에 비해 상대적으로 개발 역사가 짧고 활용가치의 잠재적 중요성이 인정되어 합성법 및 응용분야에 대한 연구가 기하급수적으로 이루어지고 있다. 하지만, 나노필러로서의 용도로 사용되고 있는 그래핀은 대부분 산화 그래핀(graphene oxide) 또는 이를 열적, 화학적으로

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

환원시킨 환원 그래핀(reduced graphene oxide)이며 그래핀 자체를 나노필러로 사용할 정도로 경제적인 합성방법이 개발된 상태는 아니다. 반면, CNT는 다양한 합성방법이 이미 상업화되어 활용되고 있으며 특히 다중벽 CNT는 범용 나노필러로 사용할 수 있을 정도의 가격 경쟁력을 갖추고 있다.

CNT는 직경이 매우 작고 길이가 길어 큰 형상비(aspect ratio)를 가지므로 고분자 나노복합재료의 기계적 강도, 전기 전도성, 강인성, EMI shielding 특성을 향상시킬 수 있다.¹⁰⁻¹² 하지만, 개별 튜브에 작용하는 강한 van der Waals 힘에 의해 고분자 나노복합재료에 적용 시 응집이 일어나게 된다.¹³ 특히 분산성을 높이기 위한 일반적으로 적용하는 산처리 개질법은 수분산성의 향상, 불순물 제거, 순도의 증가라는 장점이 있지만 강산에 의한 CNT의 손상 및 절단에 의한 형상비의 감소, 전기적, 기계적 성질이 감소하는 단점이 있다.¹⁴ 이러한 단점을 극복하고자 강산이 아닌 다양한 용매에 CNT를 안정적으로 분산시키기 위한 연구들이 진행되고 있다. 안정된 분산성을 얻기 위한 몇 가지 예로 ZrO_2 입자 분산용액,¹⁵ DNA solution,¹⁶ pH 조절,¹⁷ 계면활성제,¹⁸ PVP-wrapped CNT,¹⁹ dimethyl formamide(DMF)²⁰ 등을 이용하는 방법들이 제시되고 있지만 CNT 자체의 전기 전도도와 같은 우수한 고유 물성을 유지하기 위해서는 개질하지 않고 분산성을 확보하는 방법이 가장 바람직하다고 할 수 있다.

CNT를 이용한 나노복합재료 제조방법에는 용융 혼합(melt mixing),¹³ 용액 혼합(solution mixing),²¹ 직접 중합(in situ polymerization),²² 응고 침전(coagulated precipitation),²⁰ 라텍스 블렌딩¹⁸ 등이 있다. 특히 응고 침전법은 나노복합재료 제조에 있어 매우 유망한 것으로 기술적으로 간단하며 다양한 열가소성 고분자에 대해 사용 가능한 방법이다. 이 방법은 고분자 용액에 안정적으로 분산 처리된 나노필러를 혼합한 후 용해도가 다른 용액에 넣어 응집시키고 침전시킴으로써 고분자 매트릭스에 나노필러가 분산된 형태의 나노복합재료를 얻을 수 있다. 순수한 고분자 매트릭스에 비해 낮은 점도 하에 진행되기 때문에 나노필러의 높은 분산도를 달성할 수 있다.²⁰ 또한 계면활성제 등의 저분자량 첨가물이 없기 때문에 고분자 매트릭스의 기계적 물성이 낮아지는 현상을 방지할 수 있다.

본 연구에서는 응고 침전법을 활용하여 폴리스티렌(PS)과 CNT로 이루어진 나노복합재료를 제조한 후 모폴로지, 유변 물성 및 전기적 물성을 고찰하였다. 또한 가공된 PS 입자를 첨가하여 나노복합재료를 제조한 후 가교 입자의 유무에 따른 모폴로지 및 물성의 차이를 비교 고찰하였다.

실 험

시약 및 재료. 매트릭스 수지로 사용되는 PS는 수평균 분자량 170000 g/mol, 중량평균 분자량 350000 g/mol인 펠릿(pellet) 형태의 Aldrich 제품을 사용하였다. PS 가교 입자 제

조를 위한 스티렌 및 divinylbenzene(DVB, 55%)은 Samchun Chemical 및 Aldrich에서 각각 구입한 후, 스티렌은 감압증류 방식으로, DVB는 10% NaOH 수용액으로 각각 중합금지제를 제거한 후 사용하였다. 분산 매질로는 증류수(deionized water)와 에탄올을, 반응개시제로는 potassium persulfate(KPS)를 사용하였다. PS 입자에 첨가할 CNT는 Nanocyl에서 구입한 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled CNT)인 NC-7000을 사용하였다. CNT의 분산 및 PS의 용해를 위한 용매는 DMF를 사용하였고 응고 침전을 위한 용매로는 증류수를 사용하였다.

단분산 PS 가교 입자 합성. PS 가교 입자는 무유화제 유화중합법(emulsifier-free emulsion polymerization)을 적용하여 다음과 같이 합성하였다. 증류수 360 mL와 에탄올 43.2 mL, 스티렌 40 mL, DVB 4 mL를 환류 냉각기가 부착된 3구 이중 자켓 반응기에 넣고 질소 분위기 하의 상온에서 30분간 300 rpm으로 교반하였다. 교반이 끝난 다음 증류수 50 mL에 KPS 0.3676 g을 녹인 KPS 수용액을 첨가하여 70 °C에서 24 시간 동안 300 rpm으로 중합하였다. 중합이 끝난 뒤에는 에탄올 및 증류수로 각각 3회씩 원심분리 과정을 거쳐 불순물이 제거된 crosslinked poly(styrene-co-divinylbenzene) 입자(PSX 입자)를 얻었다.

PS/CNT 나노복합재료 제조. 초음파 균질기(VC 505, Sonics)를 이용하여 20 W의 강도로 30분간 DMF에 분산시킨 CNT 현탁액을 DMF에 용해시킨 PS 용액과 함께 혼합하였다. CNT가 고르게 분산된 PS 용액은 60 °C의 증류수에 떨어뜨려 응고 침전시켰다. 침전된 혼합물은 수거하여 증류수로 세척하고 여과시킨 후 50 °C의 진공 건조기에서 건조하였다. 건조된 혼합물은 프레스에서 180 °C, 5분간 압축 성형하여 두께 1 mm, 직경 25 mm의 원판 형태의 PS/CNT 나노복합재료 샘플로 제조하였다. PS/PSX/CNT 나노복합재료 제조는 PS를 DMF에 용해시킬 때 PS 펠릿과 PSX 입자를 중량비 2:1로 함께 첨가하는 것을 제외한 나머지 과정은 전술한 과정과 동일하다. 모든 경우에 CNT의 함량은 나노복합재료에서 차지하

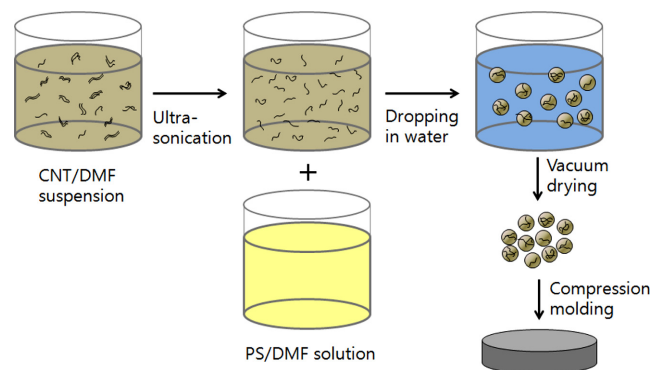


Figure 1. Schematic procedure for the preparation of PS/CNT nano-composite sample by coagulated precipitation method.

는 wt%를 의미한다. 제조한 샘플은 유변물성과 전기 전도도 측정에 사용하였다. Figure 1은 PS/CNT 나노복합재료 제조 과정을 나타낸 개략도이다.

분석 및 측정. PSX 입자, PS/CNT 및 PS/PSX/CNT 응고 침전물과 성형된 나노복합재료의 저온 충격 파단면의 모폴로지는 주사전자현미경(JSM 6700F 및 JSM 5600, Jeol)을 사용하여 확인하였다. 나노복합재료의 유변물성은 레오미터(MCR 300, Anton Paar)를 사용하여 210 °C에서 소전폭 진동 전단(oscillatory shear) 양식으로 측정하였다. 우선 변형률 대역별 시험으로 선형 점탄성 범위 내의 변형률 진폭인 3%를 설정한 뒤 주파수 대역별 시험을 하여 저장 탄성률(storage modulus), 손실 탄성률(loss modulus), 복소 점도(complex viscosity)를 분석하였다. 전기적 물성 평가를 위해 원판 형태의 시편 양쪽 표면에 실버 페이스트(Elcoat P-100, CANS)를 도포하여 전극을 부착한 뒤 저항을 측정하였다. 시편의 저항은 picoammeter(Keithley 6487, Keithley) 및 digital multimeter(Fluke 189, Fluke)로 측정한 후 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 과 S 는 각각 시편의 두께 및 단면적을 나타낸다.

결과 및 토론

PS/CNT 나노복합재료의 모폴로지. 응고 침전법에 의한 나노복합재료는 나노필러가 균질하게 분산된 고분자 용액과 침전 용매의 용해도의 차이를 응용한 것이다. 응고 침전법의 성공적인 적용 여부는 공용매와 침전 매질의 올바른 선택에

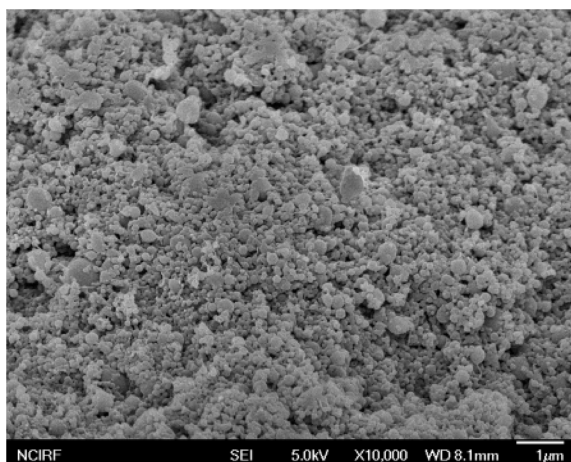
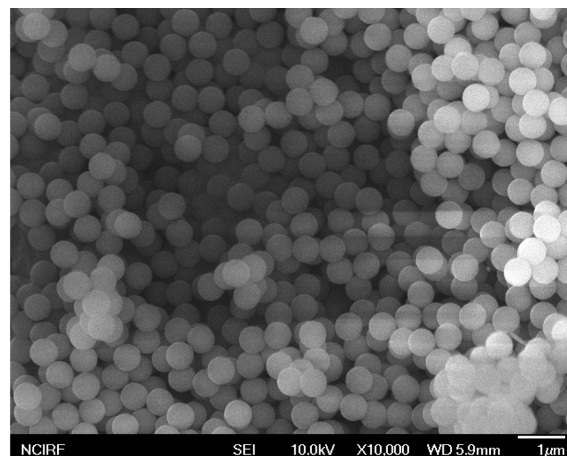


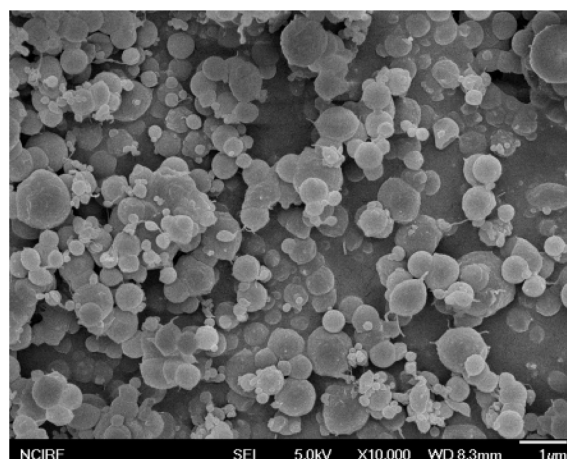
Figure 2. SEM image of nanocomposite precipitate obtained by coagulated precipitation of PS solution incorporated with CNT 1 wt%.

달려 있다.²³ CNT가 분산된 PS/DMF 용액을 증류수에 적하하면 공용매인 DMF가 빠져나가면서 CNT를 함유한 PS 용액이 상분리되어 액적을 형성하고 액적 속의 PS가 점차 응고되면서 구형의 PS/CNT 침전물이 형성된다. CNT가 DMF 상에서 응집되지 않고 안정된 분산성을 보이는 것은 poly(methyl methacrylate)/CNT 나노복합재료를 대상으로 한 연구에서도 보고되고 있다.²⁰ Figure 2는 수거한 PS/CNT 침전물을 건조시켜 얻은 나노복합 분말에 대한 SEM 사진이다. 건조된 나노복합 분말은 주로 크기가 100-200 nm인 PS 매트릭스의 구형입자로 CNT는 PS 매트릭스 내부 또는 표면에 존재할 것으로 추측된다.

Figure 3(a)는 가교 입자인 PSX 입자의 형상으로 평균 크기는 560 nm이며 매우 우수한 단분산도를 보여주고 있다. Figure 3(b)는 PS 펠릿과 PSX 입자를 중량비 2:1로 혼합한 PS/PSX 현탁액에 CNT 현탁액을 부가하여 균일하게 분산시



(a)



(b)

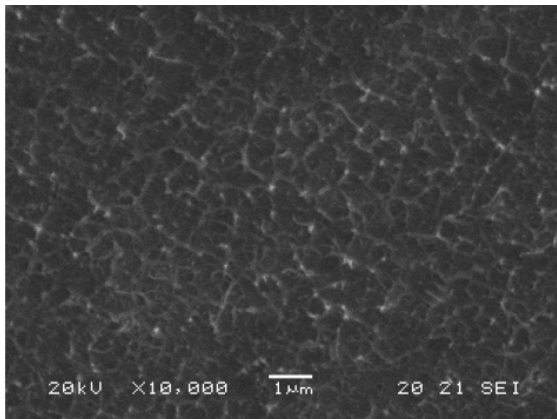
Figure 3. SEM images of (a) crosslinked PS (PSX) particles; (b) nanocomposite precipitate obtained by coagulated precipitation of PS/PSX suspension incorporated with CNT 1 wt%.

킨 후 증류수에 적하하여 응고 침전시킨 나노복합 분말을 나타낸다. Figure 2와 비교해 볼 때 응고 침전된 분말의 크기는 100 nm부터 1 μ m까지 다양한데 560 nm 이상의 분말은 PSX 입자 표면에 PS와 CNT가 응고되어 석출된 형태로 추측된다. 이러한 모폴로지는 DMF에 녹은 free PS 사슬이 응고될 때 PSX 입자를 핵으로 하여 석출되었기 때문으로 판단된다.

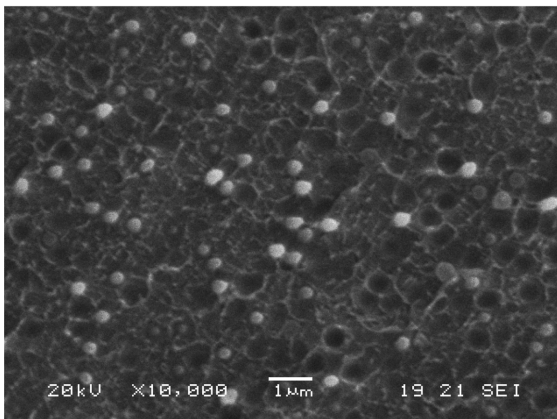
Figure 4는 CNT 3 wt%를 함유한 각각의 나노복합 분말을 180 °C에서 성형한 시편의 저온 충격 파단면 사진이다. Figure 4(a)는 CNT가 매트릭스 전체에 안정적으로 분산되어 네트워크를 이루고 있는 파단면을 보여주고 있다. 이와 같은 그물 구조의 모폴로지는 PS와 CNT를 tetrahydrofuran에 녹이고 분산시킨 현탁액을 에탄올에 침전시켜 제조한 PS/CNT 나노복합재료에도 보고되어 있다.¹³ 반면에, Figure 4(b)는 구형의 PSX 입자가 고르게 분포되어 있고 이 입자들이 차지한 부피를 제외한 공간에 CNT가 분산되어 네트워크를 이룬 형상을 보여준다. PSX 입자는 DMF에도 녹지 않았으며 나노복합재료 샘플 성형 온도인 180 °C의 열에서도 용융되지 않고 형태

를 유지하고 있음을 알 수 있다. 두 경우 모두 CNT의 분산 정도는 비슷한 것으로 가정한다면 가교 입자를 첨가한 경우 가교 입자의 부피를 제외한 매트릭스 공간에 CNT가 배치되므로 상대적으로 고농도의 CNT 네트워크를 형성하는 구조가 되어 전기적 통로를 형성하는데 유리할 것으로 예상된다.

PS/CNT 나노복합재료의 유변물성. 응고 침전법에 의해 제조된 PS/CNT 나노복합 분말을 압축 성형하여 제조한 나노복합재료에 대한 유변학적 특성을 고찰하였다. Figures 5-7는 가교 입자 첨가의 유무에 따른 나노복합재료의 주파수(ω) 대역별 시험에 따른 저장 탄성률(G'), 손실 탄성률(G'')과 복소 점도(η^*)를 나타낸 그래프이다. Figure 5는 가교 입자를 사용하지 않은 나노복합재료의 유변물성이다. 주파수 증가 및 CNT 함량 증가에 따라 고체적(solid-like) 특성이 점차 강해지므로 G' 은 증가하고 있다. CNT를 첨가하지 않은 순수 PS의 경우, 저주파수 영역에서 η^* 은 뉴턴(Newtonian) 거동을 보여주고 주파수가 증가함에 따라 전단담화(shear thinning) 현상을 보이는 전형적인 고분자 용융체의 점도 거동을 보여주고 있다. CNT의 함량이 증가함에 따라 저주파수에서 G' 의 기울기는 완만해지고 η^* 의 기울기는 급격해지고 있다. 단일 분자량으로 이루어진 고분자 사슬의 경우 저주파수에서는 터미널 거동인 $G' \sim \omega^2$ 과 $G'' \sim \omega^1$ 현상이 나타나며 나노필러를 첨가함에 따라 $G' \sim \omega^0$ 과 $G'' \sim \omega^0$ 로 완만해지는데 이는 첨가한 나노필러의 존재로 인해서 고분자의 완화 거동이 억제되어 액체적 거동에서 고체적 거동으로의 전이가 일어나기 때문이다.²⁴ 본 연구에서는 PS 분자량의 다분산성(polydispersity)때문에 터미널 거동에서의 기울기는 단분산성 사슬의 경우와는 차이가 나지만 경향은 동일하다. Figure 6은 PSX 입자가 첨가된 나노복합재료의 유변물성 그래프이다. 매트릭스에 분산된 PSX 입자도 CNT와 마찬가지로 충전제의 역할을 하기 때문에 CNT를 첨가하지 않은 경우에도 높은 유변물성을 보이고 있다. Figures 5와 6을 비교해 보면 전체적인 거동은 두 나노복합재료 모두 유사해 보이고 CNT의 균질한 분산에 의해 소량 첨가에도 유변물성의 증가가 뚜렷이 나타났다. 하지만, 동일한 함량의 CNT를 첨가했을 때의 전반적인 유변물성은 가교 입자를 사용한 경우가 더 높게 나타났다. 응고 침전법으로 제조한 나노복합재료는 유변물성을 저하시키는 계면활성제 등의 물질을 사용하지 않았기 때문에 사용 물질 측면에서 다른 제조방법보다 유리할 것이라 판단된다. 한편, 고주파수 구간으로 갈수록 저주파수에 비해 나노필러 함량 증가에 따른 G' 과 η^* 값의 변화폭이 적은 것은 고주파수 구간에서는 높은 전단력으로 인해 CNT-CNT 간의 물리적 네트워크 구조보다는 고분자 매트릭스 자체의 유변물성이 지배적인 역할을 하기 때문이다. 따라서 고주파수 구간으로 갈수록 PS의 유변물성과의 차이가 작게 된다. Figure 7은 modified Cole-Cole plot으로 첨가제의 함량이 달라져도 복합재료 내에서 분산 구조의 변화가 없으면 그래프가 중첩하게 되는데,²⁵



(a)



(b)

Figure 4. SEM images of fracture surface of nanocomposite specimens: (a) PS/CNT nanocomposite with CNT 3 wt%; (b) PS/PSX/CNT nanocomposite with CNT 3 wt%.

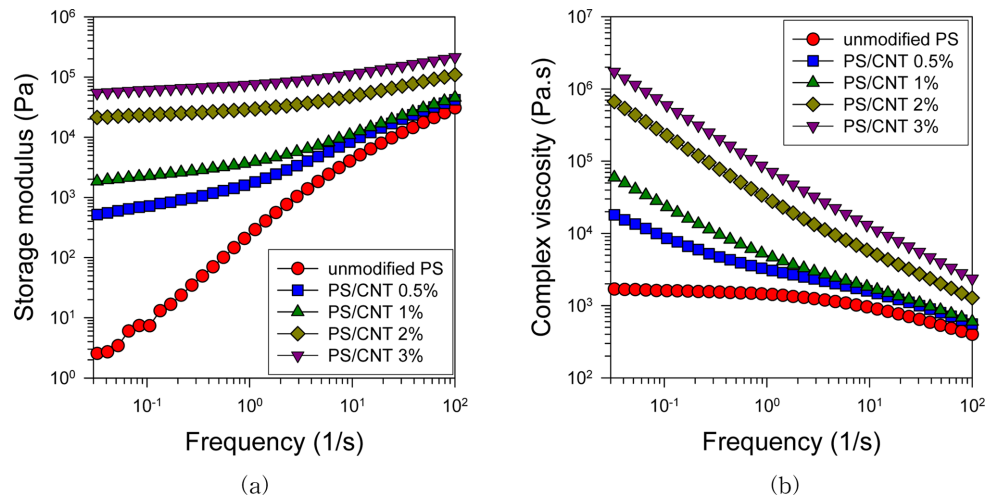


Figure 5. Rheological properties of PS/CNT nanocomposites: (a) storage modulus, G' ; (b) complex viscosity, η^* .

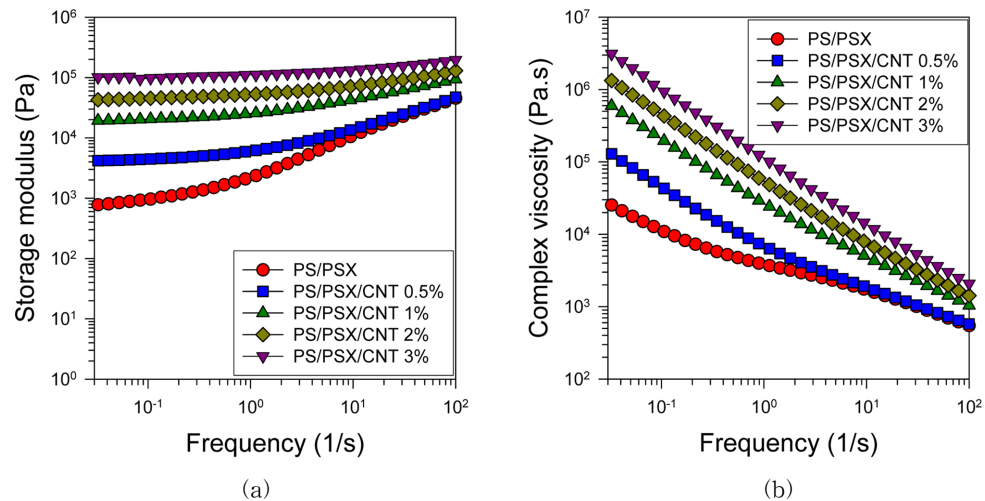


Figure 6. Rheological properties of PS/PSX/CNT nanocomposites: (a) storage modulus, G' ; (b) complex viscosity, η^* .

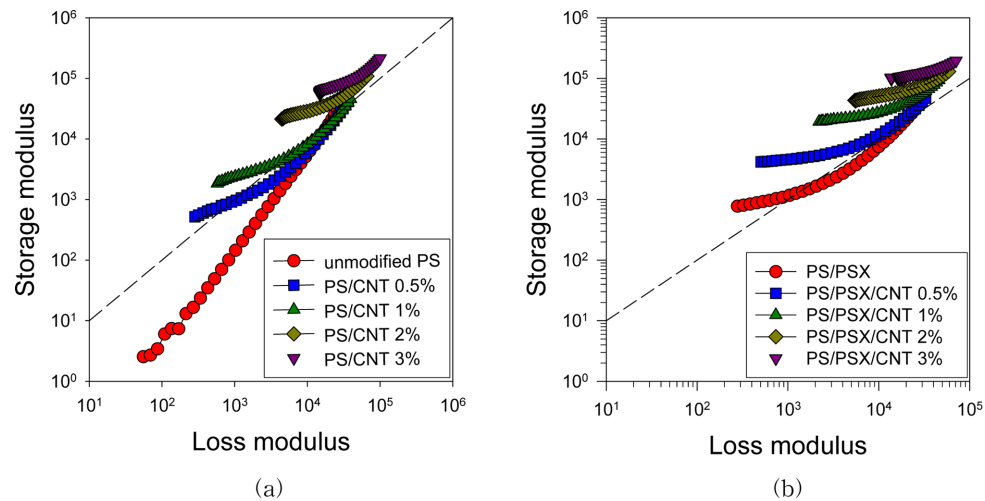


Figure 7. Storage modulus, G' vs. loss modulus, G'' of nanocomposites: (a) PS/CNT nanocomposites; (b) PS/PSX/CNT nanocomposites. The dashed line is a guidance to $G'=G''$.

본 나노복합재료는 중첩되지 않고 있으므로 CNT 함량 3 wt%까지는 매트릭스 내에 존재하는 CNT의 분산 구조가 달라지고 있는 것으로 추측된다. 대상으로 한 모든 주파수 영역에서 G' 이 G'' 보다 큰 함량은 PS/CNT 계에서는 대략 1.5 wt%이며 PS/PSX/CNT 계에서는 0.5 wt% 정도에서 나타나는데 이는 PSX 입자의 존재로 인해 재료가 보다 탄성이 강한 고체적 성질을 보여주고 있음을 의미한다.

PS/CNT 나노복합재료의 전기 전도도. 제조한 나노복합재료의 CNT 함량에 따른 전기 전도도 변화를 Figure 8에 나타내었다. 절연성 물질인 PS에 전도성 물질인 CNT를 첨가함에 따른 전기 전도도 변화를 보면, 초기에는 CNT를 첨가해도 PS의 전기 전도도인 10^{-11} S/m 부근에서 별다른 변화가 일어나지 않다가 어느 함량 이상에서부터 전기 전도도가 급격히 증가하는 형태를 보이고 있다. 전기 전도도가 급격히 변화하는 지점은 재료의 미세구조가 급격히 바뀌고 있는 전기적 임계점(electrical percolation threshold)으로 전기가 흐르는 통로인 CNT-CNT간의 네트워크 구조가 형성되기 시작한 지점으로 볼 수 있다. 전기적 임계점 이하의 함량에서는 네트워크가 형성되지 않아 전기가 흐를 수 없는 상태이고 임계점 이상의 함량에서는 형성된 네트워크 구조를 통해 전기가 흐를 수 있는 상태이다. 전기적 임계점은 다음의 멍급수법칙(power law) 관계식을 활용하여 구할 수 있다.²⁶

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

식 (2)에서 b 는 임계지수, m 은 첨가한 CNT의 중량분율, m_c 는 임계점에서의 중량분율이다. 멍급수법칙을 적용한 결과 가

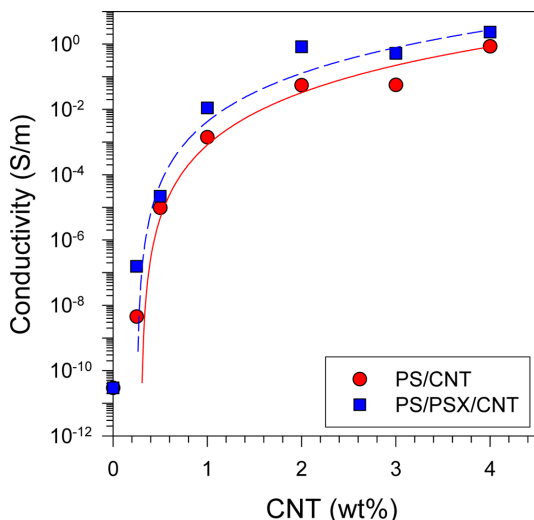


Figure 8. Comparison of electrical conductivity of nanocomposites with or without crosslinked particles: (a) PS/CNT nanocomposites; (b) PS/PSX/CNT nanocomposites. Solid line represents a good fit to a power law relation shown in equation (2).

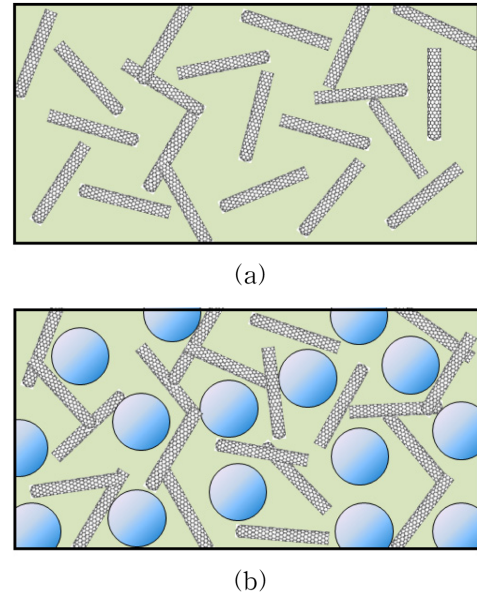


Figure 9. Schematic diagrams of conducting pathway formation: (a) CNT dispersion in PS matrix; (b) CNT dispersion in PS matrix containing PSX particles.

교 입자를 첨가하지 않은 경우와 첨가한 경우의 전기적 임계점은 각각 0.29와 0.25 wt%로 가교 입자를 첨가한 경우가 전기적 임계농도가 낮게 나타났다. 이처럼 적은 함량의 CNT에서도 전기 전도도가 급격히 증가하는 것은 매트릭스 상에서 CNT가 높은 분산성을 나타내고 있음을 의미한다. 전기적 임계점 이후의 함량에서는 전도도가 계속 증가하다 둔화된 다음 일정한 값으로 수렴하는 형태를 보이는데 CNT 함량에 따른 전기 전도도는 가교 입자를 첨가한 나노복합재료에서 전반적으로 높게 나타났다. 이는 Figure 9와 같이 단분산도가 우수한 PSX 입자가 PS 매트릭스에서 고르게 분산되어 CNT가 분포될 공간을 줄여주므로 전기적 네트워크 형성에 유리하게 작용한 것으로 판단된다. 하지만, 가교 입자의 함량이 너무 높은 경우에는 CNT의 분산 및 전기적 접촉을 방해하여 오히려 전도도를 떨어뜨릴 수 있다. 폴리카보네이트에 CNT를 첨가하고 폴리에틸렌을 용융 블렌딩한 연구에 의하면 CNT를 함유하지 않는 상인 폴리에틸렌을 70 vol% 이상 첨가할 경우에는 비저항이 급격히 증가하는 것으로 보고하고 있다.²⁷ 또한 탄소섬유를 함유하는 시멘트 복합재료에 모래를 시멘트 대비 75 vol% 이상 첨가하는 경우에도 전기 전도도가 감소하는 것으로 보고하고 있다.²⁸ 본 연구에서는 고분자 수지에서 가교 입자가 33 wt% 차지하므로 전기적 통로 형성을 방해하지 않고 전기 전도도 향상에 도움을 준 것으로 판단된다.

결론

PS에 전도성 나노필러인 CNT를 첨가한 PS/CNT 나노복합

재료를 응고 침전법으로 제조하였고, PS에 가교 입자인 PSX를 첨가한 PS/PSX/CNT 나노복합재료를 제조하여 가교 입자 첨가에 따른 모폴로지, 유변물성 및 전기적 물성을 비교 고찰하였다. 본 연구에서는 응고 침전법을 적용하기 위한 공용매로는 DMF를 사용하였고 침전 용매로는 증류수를 사용하였다. 응고 침전법은 CNT를 화학적으로 개질하거나 계면활성제 등을 사용하는 물리적 처리를 하지 않기 때문에 CNT 고유의 전기적 물성을 유지할 수 있으며 CNT의 분산에도 효과적이었다. PS와 PSX를 중량비 2:1로 구성한 혼합수지에 CNT를 첨가한 PS/PSX/CNT 나노복합재료의 경우 CNT의 전기적 임계점이 0.25 wt%로 감소되었고 3 wt%를 첨가했을 때 1 S/m 정도의 전기 전도도를 나타내었다. 가교 입자를 첨가했을 때 전기적 임계점이 낮아지고 전기 전도도가 높아진 것은 가교 입자가 차지하는 공간에 존재할 CNT 함량이 PS 매트릭스의 전기적 네트워크를 구성하는데 추가적으로 더해진 데 기인하는 것으로 판단된다.

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

참 고 문 헌

1. P. M. Ajayan, O. Stephan, C. Colliex, and D. Trauth, *Science*, **265**, 1212 (1994).
2. W. Lee, J. U. Lee, B. M. Jung, J. H. Byun, J. W. Yi, S. B. Lee, and B. S. Kim, *Carbon*, **65**, 296 (2013).
3. H. R. Dennis, D. L. Hunter, D. Chang, S. Kim, J. L. White, J. W. Cho, and D. R. Paul, *Polymer*, **42**, 9513 (2001).
4. N. Laugel, J. Hemmerle, C. Porcel, J. C. Voegel, P. Schaaf, and V. Ball, *Langmuir*, **23**, 3706 (2007).
5. B. J. Ash, D. F. Rogers, C. J. Wiegand, L. S. Schadler, R. W. Siegel, B. C. Benicewicz, and T. Apple, *Polym. Comp.*, **23**, 1014 (2002).
6. A. Krishnan, E. Dujardin, T. W. Ebbesen, P. N. Yianilos, and M. M. J. Treacy, *Phys. Rev. B*, **58**, 14013 (1998).
7. Y. J. Kim, T. S. Shin, H. D. Choi, J. H. Kwon, Y. C. Chung, and H. G. Yoon, *Carbon*, **43**, 23 (2005).
8. Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. W. Suk, J. R. Potts, and R. S. Ruoff, *Adv. Mater.*, **22**, 3906 (2010).
9. S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. Ruoff, *Nature*, **442**, 282 (2006).
10. H. Xu, S. M. Anlage, L. Hu, and G. Gruner, *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 183119 (2007).
11. G. M. Odegard, S. J. V. Frankland, and T. S. Gates, *AIAA J.*, **43**, 1828 (2005).
12. Y. Yang, M. C. Gupta, and K. L. Dudley, *Nanotechnol.*, **18**, 345701 (2007).
13. Z. Zhang, J. Zhang, P. Chen, B. Zhang, J. He, and G. H. Hu, *Carbon*, **44**, 692 (2006).
14. J. Hilding, E. A. Grulke, Z. G. Zhang, and F. Lockwood, *J. Disp. Sci. Technol.*, **24**, 1 (2003).
15. J. Zhu, M. Yudasaka, M. Zhang, and S. Iijima, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 11317, (2004).
16. M. Zheng, A. Jagota, E. D. Semke, B. A. Diner, R. S. Mclean, S. R. Lustig, R. E. Richardson, and N. G. Tassi, *Nat. Mater.*, **2**, 338 (2003).
17. W. Zhao, C. Song, and P. E. Pehrsson, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 12418 (2002).
18. M. H. Kang, W. J. Noh, D. K. Woo, and S. J. Lee, *Polymer(Korea)*, **36**, 364 (2012).
19. S. A. Ntim, O. Sea-Khow, F. A. Witzmann, and S. Mitra, *J. Colloid Interface Sci.*, **355**, 383 (2011).
20. F. Du, J. E. Fischer, and K. I. Winey, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.*, **41**, 3333 (2003).
21. M. Moniruzzaman and K. I. Winey, *Macromolecules*, **39**, 5194 (2006).
22. H. J. Barraza, F. Pompeo, A. O'Rear, and D. E. Resasco, *Nano Lett.*, **2**, 797 (2002).
23. I. N. Mazov, V. L. Kuznetsov, D. V. Krasnikov, N. A. Rudina, A. I. Romanenko, O. B. Anikeeva, V. I. Suslyayev, E. Y. Korovin, and V. A. Zhuravlev, *J. Nanotechnol.*, Article ID 648324 (2011).
24. F. Du, R. C. Scogna, W. Zhou, S. Brand, J. E. Fischer, and K. I. Winey, *Macromolecules*, **37**, 9048 (2004).
25. P. Potschke, T. D. Fornes, and D. R. Paul, *Polymer*, **43**, 3247 (2002).
26. G. Hu, C. Zhao, S. Zhang, M. Yang, and Z. Wang, *Polymer*, **47**, 480 (2006).
27. P. Potschke, A. R. Bhattacharyya, and A. Janke, *Carbon*, **42**, 965 (2004).
28. S. Wen and D. D. L. Chung, *Carbon*, **45**, 263 (2007).