Polymer(Korea), Vol. 40, No. 4, pp. 614-621 (2016)
http://dx.doi.org/10.7317/pk.2016.40.4.614

ISSN 0379-153X(Print)
ISSN 2234-8077(Online)

실리카 나노입자가 에폭시/은 나노와이어 나노복합재료의 전기적 물성에 미치는 영향

오원교 · 김정목 · 송재필 · 이성재†
수원대학교 신소재공학과

(2016년 2월 11일 접수, 2016년 3월 11일 수정, 2016년 3월 14일 채택)

Effect of Silica Nanoparticles on the Electrical Properties of Epoxy/Silver Nanowire Nanocomposites

Won Kyo Oh, Jungmock Kim, Jae Phil Song, and Seong Jae Lee†
Department of Polymer Engineering, The University of Suwon, 17 Wauan-gil, Bongdam-eup, Hwaseong, Gyeonggi 18323, Korea

(Received February 11, 2016; Revised March 11, 2016; Accepted March 14, 2016)

초록: 에폭시/은 나노와이어(AgNW) 나노복합재료는 전기 절연성 에폭시에 높은 형상비의 AgNW를 첨가하여 전도성을 부여한 재료이다. 하지만, AgNW 간의 van der Waals 인력에 의한 응집은 나노복합재료의 물성 향상에 장애요인이 되고 있다. 실리카 나노입자(SNP)는 금속 나노필러와 친화력이 우수하여 응집을 방지하고 분산에 도움을 주는 물질로 알려져 있다. 본 연구에서는 에폭시/AgNW 나노복합재료의 분산성 및 전기적 물성에 SNP가 미치는 영향에 대해 고찰하였다. AgNW 함량 3 vol%인 나노복합재료에 있어서 SNP를 첨가하지 않은 경우 전기 전도도가 향상되지 않았지만, SNP를 2.63, 3.95, 5.26, 7.89 vol% 첨가함에 따라 급격히 향상되었다. AgNW의 전기적 네트워크는 SNP 함량 3.95 vol%에서 형성되었다. 첨가한 SNP의 함량이 7.89 vol%인 경우, 에폭시/AgNW 나노복합재료의 전기적 임계농도는 AgNW 1.39 vol%로 나타났으며 AgNW 4 vol%에서의 전기 전도도는 10 S/m 정도의 값을 보여주었다.

Abstract: Epoxy/silver nanowire (AgNW) nanocomposites are emerging class of materials that provide electrically conductive properties to insulating epoxies by adding AgNWs with a high aspect ratio. However, AgNWs are easy to agglomerate due to their van der Waals attractions, resulting in an obstacle to enhance material properties. Silica nanoparticles (SNPs) known to have good affinity with metallic nanofillers prevent agglomeration of the nanofillers. In this study, the effect of SNPs on the dispersion and electrical properties of epoxy/AgNW nanocomposites was investigated. In the nanocomposites of AgNW 3 vol%, electrical conductivity was sharply increased with the addition of SNPs by 2.63, 3.95, 5.26, and 7.89 vol%. The electrical network of AgNWs could be formed at SNP 3.95 vol%. With the addition of SNP 7.89 vol%, the electrical percolation threshold of epoxy/AgNW nanocomposites was AgNW 1.39 vol% and the electrical conductivity at AgNW 4 vol% was as high as 10 S/m.

Keywords: nanocomposite, silver nanowire, silica nanoparticle, electrical properties, percolation threshold.

서 론

나노복합재료란 두 가지 이상의 상으로 이루어진 복합재료 중에서 적어도 한 가지 상은 나노 규모 크기의 나노필러(nanoscale filler)로 이루어진 재료를 의미한다. 그 중에서 전도성 고분자 나노복합재료는 고분자의 가공 특성과 나노필러의 전기적 특성을 응용한 나노복합재료로 차세대 하이브리드 재료로서 각광받고 있다.[1] 이 때 높은 전도성을 얻기 위해 과량의 나노필러를 사용하면 가격적인 측면뿐 아니라 혼합시 배합물의 점도 증가에 의한 가공성 저하 및 최종 재료의 기계적 물성 저하를 야기할 수 있다. 따라서 가능한 한 소량의 전도성 나노필러를 첨가하여 전도성 고분자 나노복합재료를 제조하는 것이 상업화를 고려할 때 매우 중요하다.[2] 또한 나노필러는 표면 에너지가 매우 크고 나노필러 상호간에 존재하는 van der Waals 인력에 의해 응집체를 형성하므로 나노필러를 매트릭스 내에서 균일하게 분산하는 것은 대단히 어렵다.[3,4] 전자부품 포장재(packaging), 전자기 간섭차폐(EMI shielding), 전극, 감지 요소(sensing), 전도성 접착제 용도의 나노복합재료에서 나노필러 응집체는 전기적 네트워크 달성을 어렵게 하는 주된 원인이다. 이에 나노필러를 매트릭스 내에

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

분산하는 기술을 확보하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 한 예로 van der Waals 인력에 의한 나노필러의 응집은 고갈 유도 상호작용(depletion-induced interaction)에 의해 개선될 수 있음이 보고되었다.[5,6]

나노복합재료의 매트릭스로 사용하는 에폭시 수지는 우수한 접착력, 기계적 강도, 내열성, 전기 절연성, 내약품성 등의 우수한 물성과 가공방법의 용이함, 제형의 다양성으로 인해 복합재료용 열경화성 수지로 폭넓게 사용되고 있다.[7,8] 에폭시 수지가 이와 같이 다양한 분야에 활용되고 있는 것은 무기물과의 친화력이 우수해 다양한 충전제 및 보강제와의 조합이 가능하여 원하는 물성을 달성할 수 있기 때문이다. 한편 금, 주석, 은, 백금 등으로 만들어진 1차원 나노구조의 금속 나노와이어는 높은 형상비(aspect ratio)로 인해 우수한 전기적 물성을 가지며, 낮은 소결(sintering) 온도, 큰 비표면적, 양자 효과(quantum effect), 터널 효과(tunneling effect)와 같은 나노재료로서의 특성도 지니고 있다.[9] 본 연구에서 전도성 나노필러로 선택한 은 나노와이어(AgNW)는 가늘고 긴 형상으로 합성이 가능하므로 전기 전도성, 광학적 특성이 우수해 태양전지, 전극, 디스플레이 등 여러 분야에 걸쳐서 각광받고 있는 나노재료이다. AgNW를 합성하는 방법으로는 양극 알루미늄 산화(anodic aluminum oxide) 막을 사용하는 AAO 방법,[10-12] 전자빔 장치를 통해 합성하는 전자빔 방사법(electron beam spinning),[13,14] 금을 촉매로 사용하여 성장시키는 촉매 성장법,[15] 에틸렌 글리콜을 용매로 하여 합성하는 폴리올 방법(polyol method)[16] 등이 알려져 있다. 본 연구에서 채택한 폴리올 방법은 다른 방법들에 비하여 형상비가 크고 많은 양의 AgNW를 비교적 손쉽게 제조할 수 있다는 장점이 있다.[17] 본 연구에서는 AgNW를 함유한 에폭시 수지에 졸-젤 법으로 합성한 실리카 나노입자(SNP)를[18] 첨가하여 용액혼합법으로 제조한 에폭시/AgNW/SNP 나노복합 배합물을 확보한 다음, 이를 경화시킨 나노복합재료의 전기적 물성 변화를 고찰하였다. 특히 AgNW와 인력이 우수한 것으로 알려진 SNP를 도입하여[2,19,20] AgNW의 분산 정도와 전기 전도도에 미치는 영향을 고찰하였다. 에폭시 매트릭스 내 AgNW의 분산 정도는 나노복합재료 시편의 모폴로지 및 유변물성을 고찰하여 평가하였고, 전기적 물성은 AgNW 및 SNP의 함량에 따른 나노복합재료의 전기 전도도를 측정하여 평가하였다.

실 험

시약 및 재료. AgNW의 합성을 위해 사용한 시약으로 silver nitrate($AgNO_3$)는 Kojima(일본)로부터, poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) (M_W=1300000 g/mol), copper (II) chloride ($CuCl_2$)는 Sigma-Aldrich(미국)로부터 구입하였다. 합성을 위한 반응 매질 및 환원제로 Samchun Chemical(한국)의 에틸렌 글리콜(99.5%)을 사용하였고, 세척 및 정제를 위해 증류수(deionized water)와 아세톤을 사용하였다. SNP를 제조하기 위해 사용한 시약으로 tetraethyl orthosilicate(TEOS, 95.0%), NH_4OH (28.0-30.0%), 메탄올(99.5%), 에탄올(94.5%)은 Samchun Chemical에서 구입하였다. 매트릭스 수지는 Kukdo Chemical (한국)의 bisphenol A(DGEBA) 계열의 액상형 에폭시 수지인 YD-128(EEW: 187)을 사용하였다. 경화제로는 dicyandiamide (DDA)를, 경화 촉진제로는 3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethyl urea(DCMU)를 Sigma-Aldrich에서 구입하여 사용하였다.

AgNW 합성. AgNW는 폴리올 방법을 사용하여 합성하였다.[21] 2.69 μM PVP/에틸렌 글리콜 용액 80 mL에 $AgNO_3$ 1.41 mmol을 넣고 30분간 교반 후 3.91 mM의 $CuCl_2$/에틸렌 글리콜 용액 0.4 mL를 첨가하였다. 15분 후 이 용액을 샘플 병에 투입하여 180 °C에서 반응시켰다. 약 1시간 30분 후 반응 용액이 회색빛을 띠면 샘플 병을 차가운 물에 집어넣어 반응을 종료하였다. 수거한 생성물에는 AgNW 이외에도 미반응물이 존재하며, 나노입자(nanoparticle) 및 나노막대(nanorod) 등 다양한 형상으로 합성된 은 나노물질이 혼합되어 있다. 순도가 높은 AgNW를 얻기 위해 아세톤과 증류수를 분산매질로 사용하여 원심분리 과정을 거쳤다.[22] 이를 수회 반복하여 높은 형상비의 AgNW를 얻었다.

SNP 합성. SNP는 Stober 법에 기초한 졸-젤 법으로 두 가지 크기의 입자를 합성하였다.[23] SNP의 크기에 영향을 미치는 요인은 보고된 문헌을 참조하여 함량 및 합성 조건을 결정하였다.[24,25] 40 nm 크기의 SNP는 TEOS 2.88×10^{-3} mol, 증류수 0.056 mol, 메탄올 1.25 mol, 에탄올 0.22 mol을 약 15분간 혼합한 후 NH_4OH 0.17 mol을 넣고 25 °C의 진탕 수조(shaking bath)에서 24시간 반응한 후 뿌옇게 변화하는 것을 확인한 다음 반응을 종료하였다. 400 nm 크기의 SNP는 TEOS 5.86×10^{-3} mol, 증류수 0.17 mol, 에탄올 0.5 mol을 약 15분간 혼합한 후 NH_4OH 0.82 mol을 넣고 40 nm 크기의 SNP 합성과 동일한 과정으로 제조하였다. 제조된 SNP의 세척 및 정제를 위하여 증류수를 사용하였다.

에폭시/AgNW 나노복합재료 제조. 주어진 함량의 AgNW를 아세톤에 분산시킨 현탁액에 일정량의 에폭시 수지를 첨가한 후 에폭시와 AgNW가 균일하게 혼합되도록 50°C에서 12시간 동안 기계적 교반을 실시하였다. 혼합 후 경화제로는 아민계의 DDA를 사용하였다. 아민계 경화제는 보통 고온에서 경화반응을 진행시켜야 하고, 반응이 종결되기 전에 경화물의 열분해 반응 등이 일어날 수 있기 때문에 우레아계의 DCMU를 경화 촉진제로 함께 사용하였다.[26] DDA와 DCMU는 에폭시/AgNW 배합물에 각각 4 phr(parts per hundred resins)씩 첨가하여 80 °C에서 2시간 동안 교반을 통해 용해시켰다. 혼합이 완료된 최종 배합물은 실리콘 금형에 이송시킨 후 잔류 아세톤 및 기포를 제거하기 위해 80 °C에서 약 3시간 동안 진공 건조시켰다. 아세톤과 기포가 제거된 최종 배합물은 150 °C에서 1시간 동안 경화시켜 두께 2 mm, 직경 24 mm

의 디스크 형태의 샘플로 제조하였다. 제조한 샘플은 전기 전도도 측정에 사용하였다. 에폭시/AgNW/SNP 나노복합재료는 에폭시와 AgNW에 SNP를 함량별로 추가한 것을 제외하고는 배합물 제조, 경화 등은 앞의 에폭시/AgNW 제조 때와 동일한 과정을 따랐다.

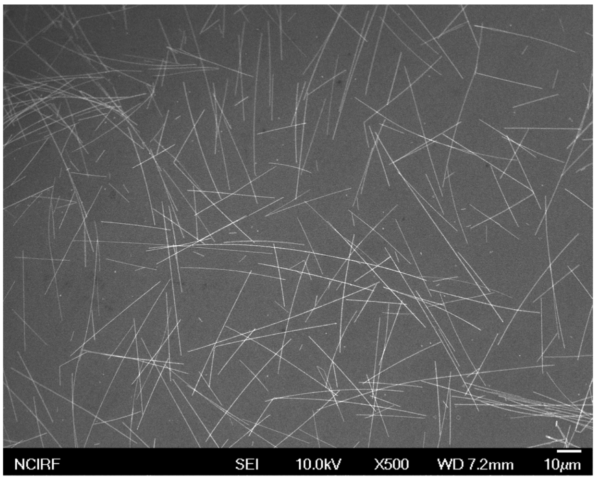
분석 및 측정. 제조된 AgNW, SNP 및 나노복합재료의 형태구조는 전계 방출형 주사전자현미경(FE-SEM; JSM 6700F, Jeol)을 통해 확인하였으며, SNP는 적외선 분광광도계(FTIR; Spectrum Two, Perkin-Elmer)를 통해 특성 피크를 분석하였다. 나노복합재료의 전기 전도도는 디지털 멀티미터(Fluke 189) 및 picoammeter(Keithley 6487)를 이용하여 분석하였다. 측정용 시편의 양쪽 표면에 실버 페이스트(Elcoat P-100, CANS)로 전극을 부착한 후 저항을 측정하였고 식 (1)을 사용하여 전기 전도도로 환산하였다.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{d}{RS} \tag{1}$$

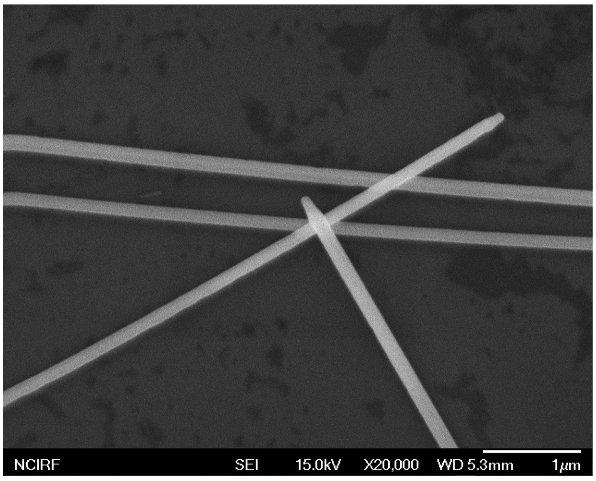
여기서, σ는 전기 전도도, R은 저항, ρ는 비저항(resistivity), d는 시편의 두께, S는 시편의 단면적이다. 에폭시 수지 및 나노복합 배합물의 유변물성은 회전형 유변물성 측정기(MCR 300, Anton Paar)로 소진폭 진동 전단(small amplitude oscillatory shear) 시험을 통해 분석하였다. 유변물성을 측정하기 위해 0.1% 변형률, 10 rad/s의 주파수 조건에서 승온 시험 및 등온 시험을 실시하여 저장 탄성률(storage modulus, G') 및 손실 탄성률(loss modulus, G'')을 구하였다. 승온 시험은 30-200 °C 범위에서 1 °C/min의 승온 속도로 실시하였고, 등온 시험은 150 °C에서 진행하였다. 기계적 물성은 SNP를 5.26 vol%(10 wt%에 해당) 첨가한 나노복합재료에 대해 만능시험기(UTM; LR-10K plus, Lloyd, UK)를 이용하여 ASTM D638에 의거하여 인장 강도 및 인장 탄성률을 측정하였다. 인장 시험은 25 °C에서 5 mm/min의 인장 속도를 부과하여 실시하였고 최소 5개 이상의 시편을 평균하여 구하였다. 에폭시와 나노복합재료의 경화 거동은 시차주사 열량계(DSC; Pyris 6, Perkin-Elmer)를 사용하여 질소 조건, 25-250 °C 범위에서 10 °C/min의 승온 속도를 부과하여 분석하였다.

결과 및 토론

AgNW 및 SNP의 형상 및 구조. 나노복합재료의 전기 전도도는 첨가하는 AgNW의 지름에 대한 길이의 비로 정의되는 형상비와 밀접한 관련이 있는데, 동일한 함량을 첨가할 경우 형상비가 큰 물질일수록 전기 전도도가 더 높게 나타난다. Figure 1은 AgNW의 SEM 사진으로 AgNW는 평균 길이 31.5±17.8 μm, 평균 직경 133±21 nm, 형상비 240 정도를 나타내었는데 길이는 50개 이상, 직경은 10개 이상을 측정하여 평균하였다. 폴리올 방법에 의한 AgNW의 성장 메커니즘 및 결정구조는 선행된 연구에서 보고하였다.[22]



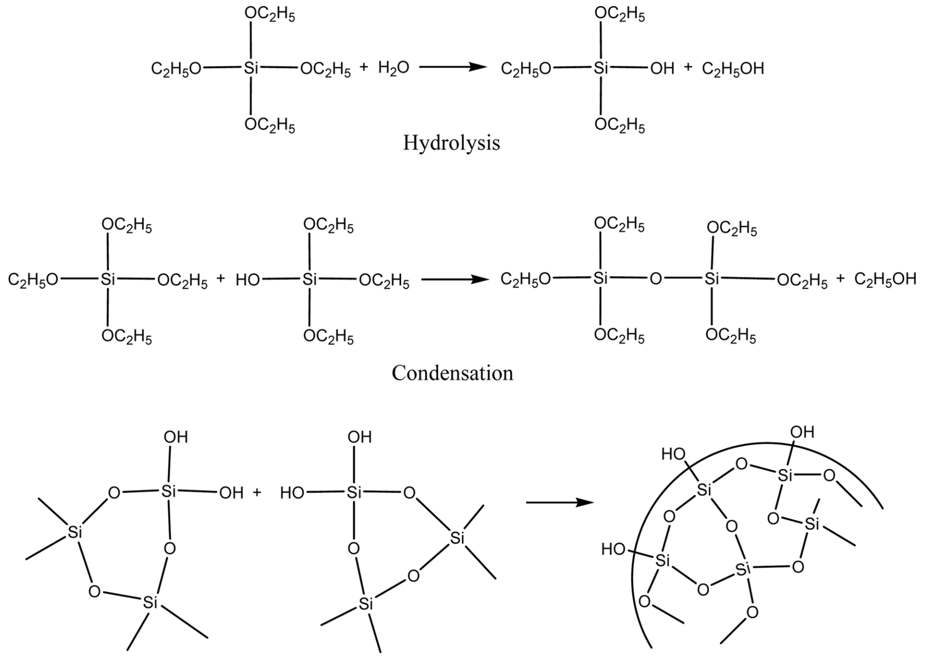
(a)



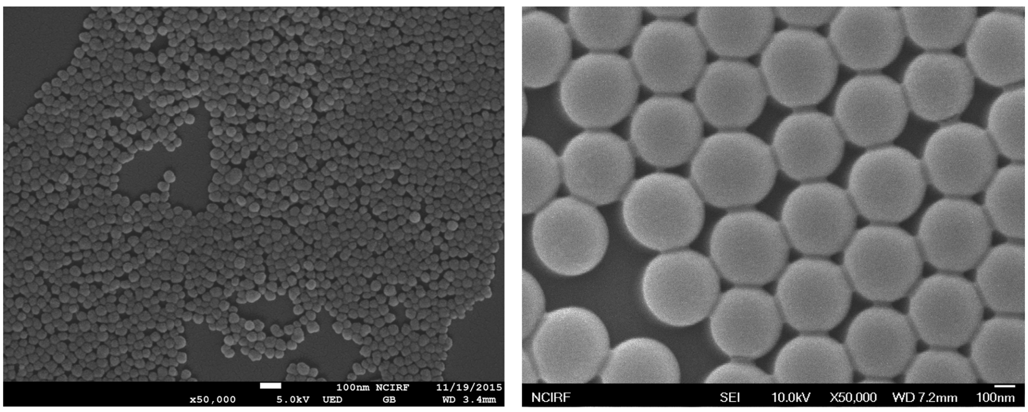
(b)

Figure 1. SEM images of AgNWs synthesized by the polyol method: (a) image showing the length of AgNWs; (b) magnified image showing the diameter of AgNWs.

실리카 입자는 Scheme 1에 도시한 졸-젤 반응을 통해 합성하였다.[27] 이 반응에는 실라놀 그룹이 가수분해에 의해 형성되고 축합중합 반응에 의해 실록산 다리가 형성된다. 축합속도는 반응조건에 따라 달라지며 삼차원 네트워크 또는 단분산 입자를 형성한다.[24] SNP의 크기 및 분포는 TEOS, 암모니아 및 물의 농도, 알코올 및 반응 온도에 영향을 받는다.[25] Figure 2는 합성한 두 가지 SNP의 SEM 사진으로 각 입자의 평균 지름은 대략 40과 400 nm인 것으로 나타났다. 합성한 입자의 화학구조를 IR 분석을 통해 확인하였다. Figure 3에 주어진 바와 같이 실리카의 특성 피크인 3220 cm^{-1}의 O-H, 1050 cm^{-1}의 Si-O, 947 cm^{-1}에 Si-OH, 795 cm^{-1}과 559 cm^{-1}의 Si-O-Si 또는 O-Si-O를 나타내어 실리카 입자가 제대로 합성되었음을 확인하였다.[28,29]



Scheme 1. Scheme of sol-gel synthesis of silica nanoparticle (SNP).[27]



(a) (b)

Figure 2. SEM images of SNPs synthesized by sol-gel method: (a) 40 nm size; (b) 400 nm size.

두 가지 크기의 SNP와 에폭시 수지의 적합성을 비교하기 위해 SNP 5.26 vol%를 에폭시에 첨가하여 경화한 재료의 기계적 물성을 분석하였다. Table 1에 제시한 바와 같이 SNP를 첨가한 경우 순수 에폭시에 비해 인장 강도는 감소하였고 인장 탄성률은 증가하였다. 두 가지 SNP 중에서는 40 nm SNP를 첨가한 경우가 400 nm 입자를 첨가한 경우보다 인장 강도와 인장 탄성률 모두 우수하였다. 이는 작은 실리카 입자가 에폭시 매트릭스 내에서 분산이 잘 이루어짐을 의미한다.[30] 에폭시 수지에 SNP를 첨가할 때 큰 입자의 경우는 침전이 생길 가능성도 클 것으로 판단된다. 또한 동일 함량을 첨가한 경우 SNP의 크기가 작을수록 전체 표면적이 증가하므로 AgNW의 분산에도 유리할 것으로 예상된다.[20] 따라서 이후의 실험에서는 나노복합재료의 제조에 40 nm SNP를 선택하여 사용하였다.

나노복합재료의 화학유변물성. 경화를 겪는 수지 배합물의 시간에 따른 경화 거동은 화학유변학(chemorheology)적 방법으로 승온과 등온 조건에서 G'과 G''을 측정하여 분석하였다. 승온 시험에서는 젤화점(gel point)을 확인할 수 있다. 젤화점은 경화반응 시 점탄성 액체가 탄성 고체로 변화하는 지점으로 볼 수 있는데, 이는 망상 구조가 형성되는 순간 혹은 액체로부터 고체로의 상전이가 일어나는 지점으로 해석하기 때문이다. 유변학적으로는 G'과 G''이 만나는 교차점(crossover point)을 젤화점으로 해석하기도 하는데, 이 지점 이후에는 G'이 G''보다 커져 고체적 특성이 지배적이기 때문이다.[31] Figure

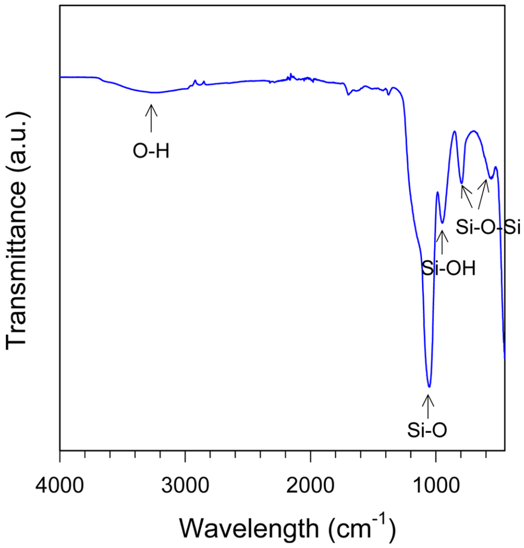


Figure 3. FTIR spectrum of SNP (40 nm) synthesized by sol-gel method.

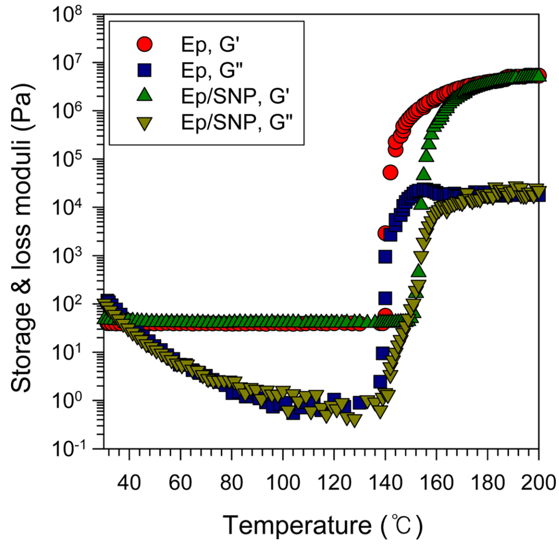


Figure 4. Storage and loss moduli of neat epoxy resin and epoxy/SNP 5.26 vol% mixture as a function of temperature with heating rate of 1 °C/min at strain of 0.1% and frequency of 10 rad/s.

Table 1. Tensile Strength and Tensile Modulus of Cured Epoxy Resin and Epoxy/SNP 5.26 vol% Nanocomposites

Sample	Tensile strength (MPa)	Tensile modulus (MPa)
Ep	44.9±6.9	671.3±96.1
Ep/SNP (40 nm)	24.7±6.1	873.4±55.7
Ep/SNP (400 nm)	23.5±5.0	740.5±82.6

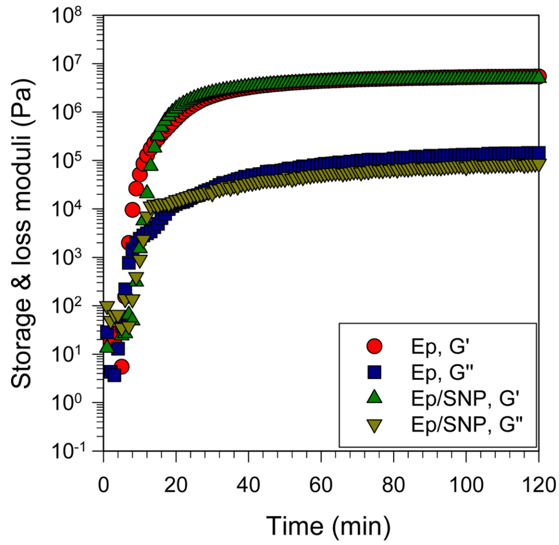


Figure 5. Storage and loss moduli of neat epoxy resin and epoxy/SNP 5.26 vol% mixture as a function of time at 150 °C, strain of 0.1% and frequency of 10 rad/s.

4에서와 같이 40 nm SNP를 5.26 vol% 추가한 경우 젤화 온도(gel temperature)는 순수한 에폭시에 비해 140 °C에서 153 °C로 증가하였다. 얻어진 젤화 온도 부근인 150 °C에서 등온 시험을 수행한 결과, Figure 5에서와 같이 약 2시간 이내에 경화반응이 거의 완료됨을 확인하였다. 순수 에폭시 경화물과 에폭시/SNP 나노복합재료의 G'과 G''를 비교해 보면 SNP를 첨가한 경우가 다소 낮은 tan $\delta(=G''/G')$를 보여 주었다. 이는 SNP를 첨가한 경우가 보다 고체적 특성이 강하다는 것을 의미한다.

Figure 6은 승온 시험에서 SNP와 AgNW 함량에 따른 나노복합재료의 G'과 G'' 그래프를 나타낸 것이다. 에폭시에 AgNW를 3 vol% 첨가한 에폭시/AgNW의 경우, 초기에는 Figure 4의 순수 에폭시에 비해 높은 G'과 G''을 보이다가 온도가 올라감에 따라 급격하게 감소하고 있다. 이는 AgNW가 시간이 지남에 따라 응집되고 침전되어 분산이 불안정해짐을 의미한다. 그 반면에 에폭시/AgNW 배합물에 SNP 5.26 vol%를 첨가한 경우 높은 값을 보이는 G'과 G''이 시간이 경과하여도 급격하게 감소하는 경향이 나타나지 않았다. 이것은 SNP가 AgNW의 안정적인 네트워크 구조 형성에 도움을 주었기 때문이다. 화학유변물성 시험을 거친 경화 시편을 관찰해 보면, 에폭시/AgNW 경화물의 경우에는 에폭시 층과 AgNW 층이 분리된 형상을 보여 주었으나, 에폭시/AgNW/SNP 경화물의 경우에는 표면층을 제외하고는 균일한 형상을 보여 주었다. 젤화 온도의 경우 에폭시/AgNW 3 vol% 나노복합재료는 138 °C로 Figure 4의 순수 에폭시의 140 °C에 비해 AgNW를 첨가해도 젤화 온도가 큰 변화가 없는데, 이는 AgNW가 응집되어 에폭시 경화에 별다른 영향을 주지 않았기 때문으로 판단된다. 에폭시/AgNW/SNP 나노복합재료의 젤화 온도는 141 °C이다. 이를 에폭시/SNP 5.26 vol% 나노복합재료의

153 ℃와 비교해 보면 나노필러가 안정하게 분산을 이룰 경우, 열전도성이 우수한 AgNW를 첨가하면 젤화 온도가 낮아지고 단열성이 우수한 SNP를 첨가하면 젤화 온도가 높아지는 것으로 추론된다. Figure 7은 150 ℃에서의 등온 시험을 수행한 결과로 에폭시/AgNW/SNP 나노복합재료의 경우, 에폭시/AgNW 나노복합재료보다 경화가 빨리 진행되는데 이는 열전도성이 뛰어난 AgNW의 분산이 잘 이루어졌기 때문이다.

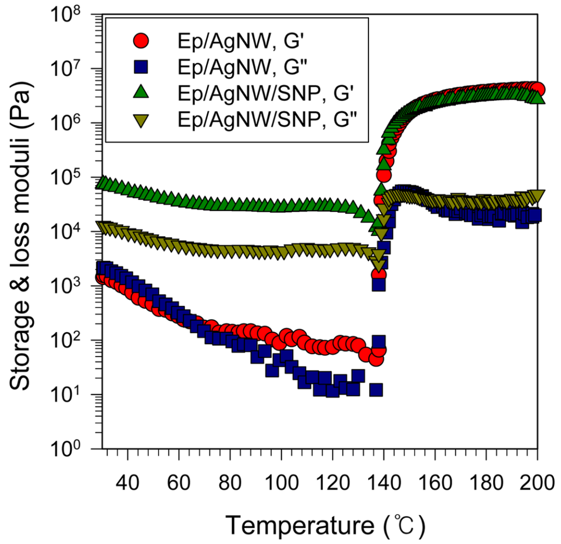


Figure 6. Storage and loss moduli of epoxy/AgNW 3 vol% and epoxy/AgNW 3 vol%/SNP 5.26 vol% mixtures as a function of temperature with heating rate of 1 ℃/min at strain of 0.1% and frequency of 10 rad/s.

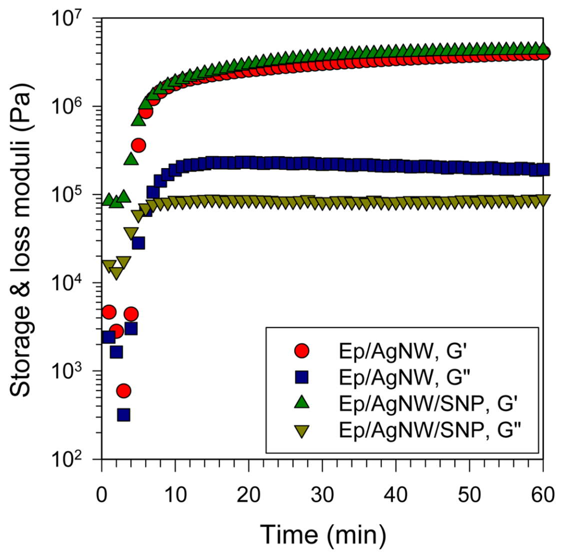


Figure 7. Storage and loss moduli of epoxy/AgNW 3 vol% and epoxy/AgNW 3 vol%/SNP 5.26 vol% mixtures as a function of time at 150 ℃, strain of 0.1% and frequency of 10 rad/s.

나노복합재료의 DSC 열물성. 나노복합재료의 경화 과정 동안의 열적 거동을 파악하기 위해 DSC를 사용하여 25-250 ℃의 온도 범위에서 10 ℃/min의 승온 조건으로 분석하였다. Figure 8과 Table 2에 주어진 바와 같이 순수 에폭시 수지에 비해 SNP 5.26 vol%가 안정하게 분산된 에폭시/SNP 나노복합재료의 경우 경화반응 개시온도인 T_{onset} 및 최대 발열온도인 T_{peak}이 증가하였다. 이는 경화반응 시 에너지 장벽(energy barrier)의 증가에 의한 것으로 SNP의 첨가에 따른 에폭시 분자간의 접촉이 순수 에폭시보다 원활하지 못하여 보다 높은 온도에서 경화한 것으로 판단된다.[32] AgNW를 첨가한 경우 순수 에폭시 수지의 경화온도보다는 높았지만 분산 안정성이 나빠 SNP를 첨가한 경우보다는 높지 않았다. 에폭시/SNP/AgNW 나노복합재료의 경우는 SNP가 AgNW의 분산성을 도와 에폭시/SNP 나노복합재료와 유사한 정도로 T_{onset} 및 T_{peak}이 증가하였다. 또한 순수한 에폭시에 비해 SNP나 AgNW를 첨가한 경우 높은 경화 엔탈피(ΔH)를 보여 주었는데, 이는 나노필러를 함유한 나노복합재료의 경우 접촉하는 입자 사이의 표면적과 표면 에너지에 의해 반응속도가 빨라졌기 때문이다.[32] 즉, 나노필러를 첨가한 나노복합 에폭시 배합물은 순

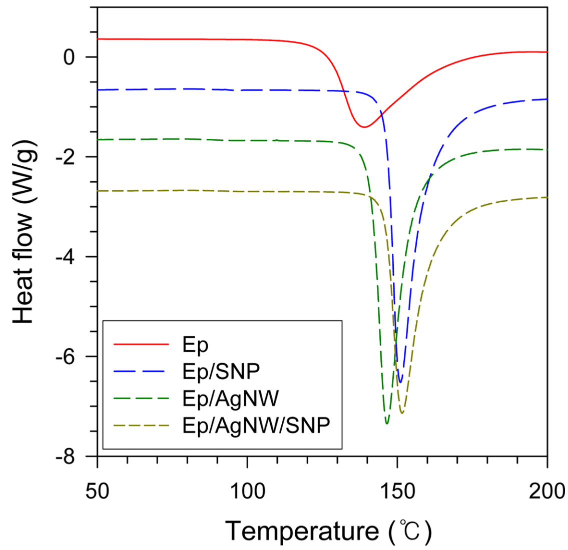


Figure 8. Effect of SNP addition (5.26 vol%) on heat flow of neat epoxy resin and epoxy/AgNW 3 vol% mixture as a function of temperature with heating rate of 10 ℃/min.

Table 2. Effect of Nanofiller Addition (SNP 5.26 vol%, AgNW 3 vol%) on Curing Onset Temperature and Peak Temperature of Epoxy Resin by DSC

	Ep	Ep/SNP	Ep/AgNW	Ep/AgNW/SNP
T_{onset} (℃)	126.9	146.5	141.3	146.3
T_{peak} (℃)	139.1	151.0	146.6	151.6
ΔH (J/g)	-265.7	-407.4	-361.9	-331.1

수한 에폭시 수지에 비해 보다 빨리 경화가 일어남을 의미한다.

AgNW 및 SNP 함량에 따른 나노복합재료의 전기적 물성. Figure 9는 주어진 SNP 함량에서 AgNW의 함량 변화에 따른 에폭시/AgNW/SNP 나노복합재료의 전기 전도도를 나타낸 그래프이다. 순수한 에폭시는 10^{-12} S/m 부근의 낮은 전기 전도도를 보이지만, 일정량의 SNP 존재 하에서는 AgNW 함량이 증가할수록 나노복합재료의 전기 전도도는 증가하고 있음을 확인할 수 있다. AgNW의 전기 전도도에 영향을 주는 요인으로는 함량, 형상비, 분산도, 배향 등이 있다. 본 연구의 경우 합성한 AgNW의 평균 형상비는 일정하며 에폭시 배합물 내에서 임의 배향하는 것으로 볼 수 있다. 따라서 함량 및 분산도가 영향을 끼치는 요인인데 SNP를 첨가하지 않았거나, 함량이 2.63 vol%인 나노복합재료에서는 AgNW 함량을 4 vol%까지 증가시켜도 순수한 에폭시의 전기 전도도와 비슷한 결과를 나타내었다. 반면, SNP 함량을 3.95 vol% 이상 첨가한 경우, AgNW를 1.5 vol% 첨가하면서 전기 전도도가 급격히 증가하였다. 이후 AgNW 함량 증가에 따라 전기 전도도는 증가하다가 완만해지는 형태를 보여 준다. 또한 실리카 함량이 증가할수록 보다 우수한 전기 전도도를 나타내었다. 이는 SNP가 AgNW의 분산에 큰 영향을 미치고 있음을 보여준다. Figure 10은 나노복합재료 파단면의 SEM 이미지로써 SNP를 첨가함에 따라 AgNW의 분산이 향상되었음을 확인하였다. 에폭시/AgNW 나노복합재료의 경우 전기 전도도가 향상되지 않은 이유는 에폭시와 혼합 과정에서 AgNW 간의 van der Waals 인력이 AgNW와 에폭시 매트릭스 사이의 인력보다 크기 때문에 AgNW 응집체를 형성하게 되며, 온도 상승에 따른 에폭시 점도의 감소에 따라 비중이 높은 AgNW 응집체가 침전되어 전기적 네트워크를 형성할 수 없기 때문이다. 반면, 비전도성 나노입자인 SNP를 첨가한 경우, AgNW 사이의 인력보다 AgNW와 SNP 사이의 인력이 지배적이기 때문에 AgNW의 분산을 향상시켜 전기적 네트워크를 쉽게 형성할 수 있도록 도와준다. 전기적 네트워크를 형성하게 하는 최소의 농도를 의미하는 임계농도(percolation threshold)를 정량적으로 평가하기 위해 식 (2)에 표시한 멱수법칙 관계식을 이용하였다.[33]

$$\sigma \propto (V - V_c)^b \tag{2}$$

여기서, V는 첨가한 AgNW의 vol%이고, V_c와 b는 각각 전기적 임계농도에서의 vol%와 임계지수이다. 멱수법칙을 이용하면, 실리카를 각각 5.26 vol%, 7.89 vol% 도입한 에폭시/AgNW 나노복합재료의 전기적 임계농도는 Figure 9에서처럼 1.49 vol%와 1.39 vol%인 것으로 나타났다. SNP 함량이 7.89 vol%인 경우 AgNW를 임계농도 이상으로 첨가한 경우 전기 전도도는 급격히 증가하여 AgNW 4 vol%에서는 10 S/m

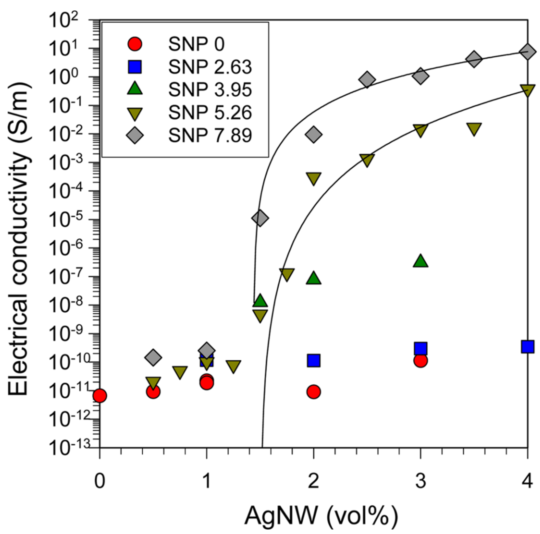


Figure 9. Electrical conductivity of epoxy/AgNW nanocomposites with different SNP contents as a function of AgNW content. Solid line represents a good fit to the power law relation of eq. (2).

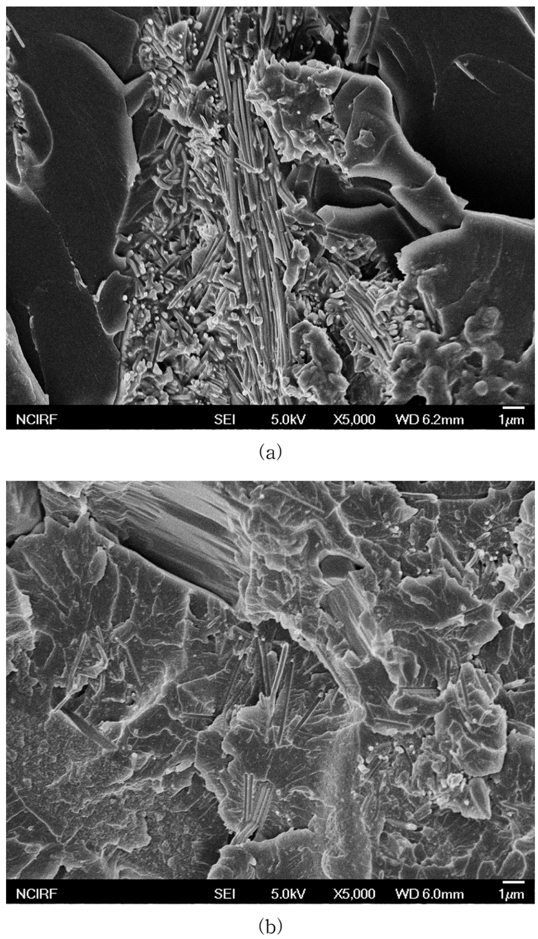


Figure 10. SEM images of the fracture surface of epoxy/AgNW and epoxy/AgNW/SNP nanocomposite samples prepared by solution blending: (a) epoxy/AgNW 3 vol%; (b) epoxy/AgNW 3 vol%/SNP 5.26 vol%.

정도를 보여 주었다. 전기적 임계농도에서 전기 전도도가 급격하게 증가하는 이유는 전도성 나노필러의 직접적 접촉에 의해 전자의 이동이 가능해질 뿐 아니라, 분산되어 있는 AgNW 사이의 거리가 충분히 가까울 경우 양자 역학적 터널링(quantum mechanical tunneling)을 통해 전자 뛰어넘기(electron hopping)도 가능해지기 때문이다.[34-36]

결 론

전도성 나노필러인 AgNW와 비전도성 나노필러인 SNP를 각각 폴리올 방법과 졸-젤 법으로 합성한 다음 에폭시/AgNW/SNP 나노복합재료를 제조하여, 합성한 AgNW와 SNP의 형상 및 함량에 따른 나노복합재료의 경화 특성 및 전기적 물성에 대해 고찰하였다. 합성한 AgNW는 평균 직경과 길이가 133 nm와 31.5 μm의 형상을 지녔으며, SNP의 경우 직경 40 nm 크기의 입자 형상을 보여 주었다. 나노복합재료에서 AgNW의 분산 정도는 화학유변학적 방법으로 해석하였는데 SNP의 첨가 여부에 따른 G'과 G''의 변화를 통해 AgNW의 응집 및 분산 정도를 확인하였다. 나노복합재료의 전기적 물성은 전기 전도도로 평가하였다. 에폭시에 SNP를 7.89 vol% 첨가한 경우, 전기적 임계농도를 보여주는 AgNW 함량은 1.39 vol%였고, AgNW 4 vol%에서의 전기 전도도는 10^1 S/m 정도를 나타내었다. 본 연구를 통해 비전도성 나노필러인 SNP를 첨가하여 AgNW의 안정적인 분산과 적은 함량의 AgNW로 전도성을 부여할 수 있었다. 이는 AgNW간의 인력보다 SNP와 AgNW 사이의 인력이 지배적이어서 AgNW의 분산을 향상시켜 전기적 네트워크를 쉽게 형성할 수 있도록 도와주었기 때문이다. 본 연구에서 제조한 에폭시/AgNW/SNP 나노복합재료는 정전 방지, 전자파 차폐 및 전도성 재료 등 다양한 분야에 활용이 가능할 것으로 기대한다.

감사의 글: 본 연구는 한국연구재단의 연구지원(2011-0011180, 2013R1A2A2A07067387)에 의해 이루어졌습니다.

참 고 문 헌

1. R. Gangopadhyay and A. De, *Chem. Mater*., **12**, 608 (2000).
2. S. Nam, H. W. Cho, S. Lim, D. Kim, and B. J. Sung, *ACS Nano,* **7**, 851 (2013).
3. G. Kwon, K. Shin, and B. J. Sung, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 193108 (2009).
4. C. Park, Z. Ounaies, K. A. Watson, R. E. Crooks, J. Smith, S. E. Lowther, J. W. Connell, E. J. Siochi, J. S. Harrison, and T. L. S. Clair, *Chem. Phys. Lett.*, **364**, 303 (2002).
5. T. Schilling, S. Jungblut, and M. A. Miller, *Phys. Rev. Lett.,* **98**, 108303 (2007).
6. B. Nigro, C. Grimaldi, M. A. Miller, P. Ryser, and T. Schilling, *Phys. Rev. E*, **88**, 042140 (2013).
7. M. Ivankovic, L. Incarnato, J. M. Kenny, and L. Nicolais, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 3012 (2003).
8. J. Wan, B. G. Li, H. Fan, Z. Y. Bu, and C. J. Xu, *Thermochim. Acta*, **511**, 51 (2010).
9. Y. H. Yu, C. C. M. Ma, S. M. Yuen, C. C. Teng, Y. L. Huang, I. Wang, and M. H. Wei, *Macromol. Mater. Eng.*, **295**, 1017 (2010).
10. M. P. Zach, K. H. Ng, and R. M. Penner, *Science*, **290**, 2120 (2000).
11. X. Y. Sun, F. Q. Xu, Z. M. Li, and W. H. Zhang, *Mater. Chem. Phys.*, **90**, 69 (2005).
12. R. Yang, C. Sui, J. Gong, and L. Qu, *Mater. Lett.,* **61**, 900 (2007).
13. Y. Makita, O. Ikai, A. Ookubo, and K. Ooi, *Chem. Lett*., **31**, 928 (2002).
14. H. Ditlbacher, A. Hohenau, D. Wagner, U. Kreibig, M. Rogers, F. Hofer, F. R. Aussenegg, and J. R. Krenn, *Phys. Rev. Lett*., **95**, 257403 (2005).
15. Y. Yin, Y. Lu, Y. Sun, and Y. Xia, *Nano Lett.,* **2**, 427 (2002).
16. S. Coskun, B. Aksoy, and H. E. Unalan, *Cryst. Growth Des.*, **11**, 4963 (2011).
17. J. Jiu, T. Araki, J. Wang, M. Nogi, T. Sugahara, S. Nagao, H. Koga, K. Suganuma, E. Nakazawa, M. Hara, H. Uchida, and K. Shinozaki, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 6326 (2014).
18. K. S. Rao, K. El-Hami, T. Kodaki, K. Matsushige, and K. Makino, *J. Colloid Interface Sci.,* **289**, 125 (2005).
19. S. Nam, H. W. Cho, T. Kim, D. Kim, B. J. Sung, S. Lim, and H. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **99**, 043104 (2011).
20. H. W. Cho, S. Nam, S. Lim, D. Kim, H. Kim, and B. J. Sung, *J. Appl. Phys.,* **115**, 154307 (2014).
21. J. H. Lee, P. Lee, D. Lee, S. S. Lee, and S. H. Ko, *Cryst. Growth Des.*, **12**, 5598 (2012).
22. H. Y. Na, M. Sureshkumar, and S. J. Lee, *Polym. Korea*, **39**, 655 (2015).
23. W. Stober, A. Fink, and E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.,* **26**, 62 (1968).
24. R. Lindberg, J. Sjoblom, and G. Sundholm, *Colloids Surf. A,* **99**, 79 (1995).
25. G. H. Bogush and C. F. Zukoski, *J. Colloid Interface Sci.,* **142**, 1 (1991).
26. H. S. Kim, W. Y. Kim, and Y. J. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.,* **7**, 963 (1996).
27. T. M. Lee and C. C. M. Ma, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **44**, 757 (2006).
28. E. R. Lippincott, A. V. Valkenburg, C. E. Weir, and E. N. Bunting, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **61**, 2885 (1958).
29. A. Beganskiene, V. Sirutkaitis, M. Kurtinaitiene, R. Juskenas, and A. Kareiva, *Mater. Sci. Medzg.*, **10**, 287 (2004).
30. S. Ponyrko, L. Kobera, J. Brus, and L. Matejka, *Polymer*, **54**, 6271 (2013).
31. H. Y. Na, H. Y. Yeom, B. C. Yoon, and S. J. Lee, *Polym. Korea*, **38**, 171 (2014).
32. X. Yang, W. He, S. Wang, G. Zhou, and Y. Tang, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron*., **23**, 108 (2012).
33. G. Hu, C. Zhao, S. Zhang, M. Yang, and Z. Wang, *Polymer*, **47**, 480 (2006).
34. L. Ye, Z. Lai, J. Liu, and A. Tholen, *IEEE Trans. Electron. Packag. Manuf.*, **22**, 299 (1999).
35. X. Jing, W. Zhao, and L. Lan, *J. Mater. Sci. Lett.*, **19**, 377 (2000).
36. H. Bar, M. Narkis, and G. Boiteux, *Polym. Compos.*, **26**, 12 (2005).