Polymer(Korea), Vol. 42, No. 6, pp. 994-1004 (2018)
https://doi.org/10.7317/pk.2018.42.6.994

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

아크릴 도전사와 폴리프로필렌 섬유로 된 혼섬 슬라이버를 사용한 전자파 차폐용 복합재료의 새로운 제조 방법

홍성돈 · 김지훈 · 김영호*,†

국방기술품질원 전력지원체계연구센터, *숭실대학교 유기신소재·파이버공학과

(2018년 5월 16일 접수, 2018년 7월 9일 수정, 2018년 7월 19일 채택)

A Novel Method for Manufacturing Electromagnetic Interference Shielding Composites by Using Blend Slivers of Electro-conductive Acrylic Fiber and Polypropylene Fiber

Seong Don Hong, Ji Hoon Kim, and Young Ho Kim*,†

Forces Support Systems Research Center, Defense Agency for Technology and Quality, Jinju-si, Kyungsangnam-do 52851, Korea
**Department of Organic Materials and Fiber Engineering, Soongsil University, Dongjak-gu, Seoul 06978, Korea*

(Received May 16, 2018; Revised July 9, 2018; Accepted July 19, 2018)

초록: 플라스틱과 금속을 사용하는 기존 전자파 차폐용 복합소재 제조 시의 무게 증가와 충전재의 배향성을 높이기 어려운 문제점을 해결하기 위하여, 융점이 낮으면서 기계적 성질이 우수한 폴리프로필렌(PP) 섬유와 용융되지 않는 도전성(ec) 아크릴 섬유를 혼합한 혼섬 슬라이버를 제조한 후 이를 용융압착함으로써 간단하면서도 효율적으로 도전성 섬유가 매트릭스 내에 기계방향으로 배향된 전자파 차폐용 복합체를 제조하는 새로운 방법을 개발하였다. ec-아크릴 섬유와 PP 섬유의 혼합 비율을 달리한 혼섬 슬라이버를 준비하고 이로부터 ec-아크릴 섬유/PP 복합체 필름들을 제조한 후 이들의 물성, 표면특성, 전자파 차폐성 등을 분석하였다. 분석 결과, ec-아크릴 섬유는 복합체 내에서 기계 방향으로 배향되어 있으며, ec-아크릴 섬유의 함량을 20%로 하면서 복합필름의 두께를 1.6 mm 정도로 하면 1.0 GHz 영역에서 30 dB 이상의 우수한 전자파 차폐효율을 나타내었다.

Abstract: In order to overcome the problems of increasing weight of composites and difficulty of orientation of the fillers in the matrix when plastic matrices and metal fillers were used for electromagnetic interference (EMI) shielding materials, a new simple and effective method was developed to produce EMI shielding composites in which electroconductive (ec-) fiber fillers were oriented to machine direction by using of melt-pressing mixed fiber slivers composed of meltable polypropylene (PP) fibers and non meltable ec-acrylic fibers. Ec-acrylic fiber/PP composite films with various contents of ec-acrylic fiber were prepared from the mixed fiber slivers, and their mechanical and surface properties, resistivity, and electromagnetic shielding efficiency (EMSE) were analyzed. Results showed that ec-acrylic fibers were present parallel to machine direction in the composites and that an excellent EMSE of 30 dB at 1 GHz was obtained when composite films of 1.6 mm thickness with a 20 wt% ec-acrylic fiber content was used.

Keywords: polypropylene fiber, electro-conductive acrylic fiber, mixed sliver, melt pressing, composite, electromagnetic shielding efficiency.

서 론

현대사회에서는 전자·정보통신 분야의 기술발전으로 스마트폰과 같은 소형 전자기기의 보급이 대중화되었다. 소형화된 전자기기는 작동에 필요한 전류도 극소화되어 다른 전자기기로부터의 작은 전자파 간섭에 의해서도 쉽게 오작동이 발생하기 때문에, 이에 대한 예방이 중요한 성능의 하나가 되고 있다. 군에서도 화생방이나 핵무기 등을 사용하는 전쟁 양상에서 EMP(electromagnetic pulse effect)를 이용한 전자전으로 전쟁의 양상이 변모해 가고 있다. 또한 스마트폰 등의 사용이 빈번해 지면서 전자기기가 인체에 가까운 위치에서 사용됨에 따라 전자파 발생에 따른 인체유해성의 우려도 급증하고 있는 실정이다.[1-3]

†To whom correspondence should be addressed.
ssyhkim@ssu.ac.kr, ORCID 0000-0001-8889-3285
©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

이러한 전자파 장해(electromagnetic interference, 이하 EMI)를 방지하는 방법으로는 제품의 설계 단계에서 전자파 발생 자체를 줄이거나 방지하는 방법과 전자파가 전자기기 밖으로 노출되지 않도록 차폐하는 방법이 있다. 이중에서 전자의 방법은 기술적인 한계가 있어서 주로 후자의 방법이 사용되는데,[3] 그 방법의 하나로 매트릭스 물질로 열가소성 수지를 사용하고 충전재로 도전성 섬유를 사용하는 섬유강화복합재료(FRP, fiber-reinforced plastics composite)가 많이 활용되고 있다.[4-9] FRP는 섬유(필러)를 고분자 수지(매트릭스)에 혼합하고 압출기(extruder) 등을 사용하여 제조하는데, 필러로 사용한 섬유를 매트릭스 내에서 균일하게 분산시키거나 어느 한 방향으로 배향시키기가 어렵다. 전자파 차폐용 FRP를 제조할 때 필러로 사용하는 도전성 섬유의 균일한 분산을 위하여 도전성 섬유로 편물 또는 직물을 먼저 제조하고 이들을 고분자 수지와 혼합하는 방법 등이 사용되기도 하는데,[10,11] 이러한 방법은 복잡할 뿐만 아니라 여러 단계를 거쳐야하기 때문에 실제 상용화로 이루어지지는 않고 있다.

본 연구에서는 이러한 문제점을 극복하기 위하여, 매트릭스로 사용되는 고분자를 섬유 형상으로 출발하고 나중에 용융압착에 의해 매트릭스로 전환되게 하는 방법을 고안하였다. 이때 필러로 사용되는 도전성 섬유로 매트릭스용 섬유가 용융되는 온도에서 분해되거나 용융되지 않는 것을 사용하면 도전성 섬유가 매트릭스 안에 그대로 존재하게 된다는 사실을 이용하는 것이다.

한편, 면섬유와 같이 연속되지 않은 섬유들을 실로 만드는 공정 중에서 불순물 및 짧은 섬유를 제거하고 섬유를 균일하게 혼합하면서 빗질하여 한 방향으로 배열시킨 타래 형태의 슬라이버(sliver)를 제조하는 정소면(combing) 공정이 있다. 이 공정에 의해 제조된 슬라이버를 길이방향으로 연신시키고 꼬임을 주어 방적사를 제조하게 된다. 이러한 공정에서는 정소면기를 사용하여 다른 종류의 섬유들을 간단하면서도 매우 균일하게 혼합시킬 수 있다.[12] 예를 들어, 면섬유와 PET 섬유를 혼합한 슬라이버를 만든 후 연신하여 면/PET 혼방섬유를 제조한다.

본 연구에서는 이러한 슬라이버 제조방법을 이용하여, 비교적 낮은 온도에서 용융이 가능한 매트릭스용 섬유와 용융되지 않고 분해온도가 비교적 높은 충전재용 도전성 섬유가 혼합된 슬라이버를 제조하였다. 이 혼합 슬라이버를 적절한 온도에서 용융압착시키면 매트릭스용 섬유가 용융되어 매트릭스를 형성하고 도전성 섬유는 용융되지 않은 채 충전재 형태로 존재하는 복합재료가 만들어진다. 이러한 방법에 의해 두 종류의 섬유를 원하는 비율로 혼합한 슬라이버를 제조하여 사용하면, 슬라이버 내에서 충전재로 사용하고자 하는 도전성 섬유가 길이방향으로 배향되어 있기 때문에 나중에 제조된 복합재료 안에서도 이들의 배향성이 그대로 유지된다는 장점이 있다. 이렇게 매트릭스용 용융가능 섬유와 충전재용 비용융 도전성 섬유로 구성된 혼합 슬라이버를 사용하여 복합재료를 제조하는 방법은 아직 문헌에 보고되지 않은 새로운 방법이다.

이를 위해 본 연구에서는 매트릭스 물질로 폴리프로필렌(이하 PP)을 사용하였는데, PP는 섬유로 쉽게 제조가 가능하면서, 기계적 성질이 우수하고, 융점이 낮아 성형성이 우수하며, 밀도가 0.91 g/cm^3 정도로 낮아 경량화가 가능하다는 장점이 있다.[13] 한편, 도전성을 부여하기 위한 충전재용 섬유로는 도전성 폴리아크릴로니트릴(PAN)계 아크릴 섬유를 사용하였다. PAN 섬유는 황산구리 무전해 도금법에 의해 쉽게 도전성 섬유로 전환되는데,[14-16] 국내에서 단섬유(staple fiber) 형태로 양산되어 판매되고 있다.[17] 이들 PP 섬유와 도전성 아크릴 섬유를 정소면 공정을 통해 일정 비율로 혼합한 혼섬 슬라이버를 제조한 뒤, 적정 온도에서 PP 섬유를 용융시켜 고분자 복합재료를 제조하였다. 이렇게 제조된 복합체들을 시료로 하여 전자파 차폐성과 같은 전기적 특성을 포함한 여러 가지 성능을 측정하고 분석하였다.

실 험

시료 및 시약. 매트릭스인 PP 섬유는 H사의 섬도 1.5 데니어, 평균 섬유장 38 mm인 단섬유를 사용하였다. 충전재로 사용한 도전성 섬유는 H사의 제품(ELEX®)으로 아크릴 섬유에 황산구리($CuSO_4$)를 반응시켜 도전성을 갖도록 한 것으로,[17] 섬도 3.0 데니어, 섬유장 30~60 mm인 단섬유를 사용하였다. 이 도전성 아크릴 섬유(elecro-conductive acrylic fiber)는 이후에서 ec-아크릴 섬유(ec-acrylic fiber)로 약기한다. 접촉각 측정에 사용한 물은 초순수를 사용하였으며, diiodomethane(이하 DIM)은 특급시약을 사용하였다.

ec-아크릴 섬유/PP 섬유 혼섬 슬라이버의 준비. ec-아크릴 섬유와 PP 섬유를 표준상태(20 ºC, 상대습도 65%)에서 24시간 동안 방치한 후, Uster사(스위스)의 실험용 소면기(MDTA3, micro dust trash analyzer)를 사용하여 두 섬유를 여러 가지 무게비율로 혼합시킨 혼섬 슬라이버를 제조하였다. 이렇게 제조된 혼섬 슬라이버는 두 종류의 섬유가 골고루 분포됨과 동시에 모든 섬유가 길이방향으로 평행하게 간추려져 한 방향으로 배향되어 있다.

전자파 차폐용 복합필름의 제조. 충전재인 ec-아크릴 섬유의 함량을 0~30%(w/w)로 조절하여 제조된 혼섬 슬라이버를 가운데가 비어 있는 사각형의 알루미늄 쉬트 안에 한 방향으로 배열시킨 뒤, melt press(Carver사, 미국)를 사용하여 200 ºC에서 2분간 용융압착시키고 얼음물에 급랭시켜 두께가 200 μm인 필름으로 제조하였다. 이때 복합필름 내에 존재하는 ec-아크릴 섬유의 배향방향에 따른 변화를 알아보기 위해, 이미 제조된 2장의 필름을 서로 직교 또는 회전시키면서 재 용융압착시킨 시료들도 추가로 제조하였다.

시료들의 비저항 측정. 도전성 섬유의 저항은 HIOKI 사의 tester기(일본)를 이용하여 5회 측정한 평균값으로 하였다. 필름 시료들의 표면 및 체적저항은 Agilent사의 4339B high resistance meter와 16008B resistivity cell(미국)을 이용하여 측정하고, 식 (1)과 (2)를 이용하여 계산하였다.[18,19]

$$\rho_v = \frac{\pi\left(D_1 + \frac{B(D_2 - D_1)}{2}\right)^2}{4t} \times \frac{R_v}{10} \quad (1)$$

$$\rho_s = \frac{\pi(D_1 + D_2)}{(D_2 - D_1)} R_s \quad (2)$$

여기서, ρ_v : 체적 비저항 (volume specific resistivity) [Ωcm]
ρ_s : 표면 비저항 (surface specific resistivity) [Ω/sq]
D_1 : 주 전극 지름 (main electrode diameter) [mm]
D_2 : 가드 링 지름 (guard ring diameter) [mm]
B : 유효면적 계수 (effective area coefficient)
t : 시료 두께 [mm]
R_v : 체적 저항 (volume resistance) [Ω]
R_s : 표면 저항 (surface resistance) [Ω]

전자파 차폐 효율 측정. ASTM D 4935-89를 준용하되, 입사되는 조건의 차폐효과를 30 MHz~1.5 GHz 주파수 범위에서 신호 발생기와 측정 수신기의 역할을 동시에 수행할 수 있는 network analyzer(Agilent, E5061B)를 사용하여 측정하였다. EMI shielding effectiveness tester는 ASTM D 4359의 표준모델인 EM-2107A(Electro-Metrics사)와 소형 시편에 적합한 nemJIGSE–5G(nEMCel사, 미국)를 동시에 사용하였다.

열확산계수와 열전도도 측정. Ohaus사의 분석용 저울 ARG224(미국)와 density determination kit를 이용하여 공기와 증류수 속에서의 복합필름의 무게를 각각 측정하여 밀도를 구하였다. Perkin-Elmer사의 diamond DSC(미국)를 사용하여 25 ºC에서 사파이어 셀 표준시료와 복합필름의 열용량을 각각 측정한 후 상대적인 값으로부터 비열을 계산하였다. 에너지 밀도가 균일한 레이저로 시료 표면에 열을 가한 뒤 후면에 적외선 온도계를 설치하여 시간에 따른 온도 변화를 측정하고, 두께와 열의 확산에 필요한 시간으로부터 열확산계수를 구하였다. 이를 위해 복합체의 지름이 2.52 cm인 디스크 형태가 되도록 시료를 만들어 Netzsch사의 LFA447 Nanoflash(독일)를 이용하여 25 ºC에서 in-plane 방향의 열확산계수를 측정하였다.[11] 이상에서 구한 값들을 이용하여 식 (3)으로부터 시료의 열전도도(thermal conductivity, λ)를 구하였다.[20,21]

$$\lambda = \rho \times C_p \times \alpha \quad (3)$$

여기서, α는 열확산계수(thermal diffusivity), ρ는 밀도, C_p는 비열(specific heat capacity)이다.

기타 측정 및 분석. 만능시험기(Hounsfield H10KS, UK)를 사용하여 ASTM D 638에 따라 인장속도를 10 mm/min으로 하면서 시료의 인장 파단응력과 파단변형률을 측정하였다. 이때 각 시료당 5회 이상 측정하여 유효한 값의 평균으로 구하였다. 화상현미경(Sometech사의 I-Megascope, 한국)과 전자현미경(Coxem사의 CX-100S, 한국)을 사용하여 시료의 표면 이미지를 얻었으며, Jasco사의 FTIR spectrophotometer (FT/IR-6300, 미국)를 사용하여 감쇠전반사(ATR) 법으로 스캔수 512회, 해상도 4 cm^{-1}로 하여 FTIR 스펙트럼들을 얻었다. 접촉각 측정기(Kruss사, DSA 100, 독일)를 사용하여 증류수와 DIM에 대한 접촉각을 측정하고, 이로부터 표면자유에너지를 계산하였다.

결과 및 토론

ec-아크릴/PP 복합 필름의 물성. ec-아크릴/PP 혼섬 슬라이버로부터 복합체 필름을 제조하면, PP는 용융압착에 의해 섬유 형태와 방향성이 없어지지만 ec-아크릴 섬유는 슬라이버 길이방향으로 형태와 방향성이 유지될 것으로 기대되기 때문에 복합필름의 기계방향과 횡방향에 따라 물성이 달라질 수 있다. 따라서 본 연구에서 복합체 필름을 제조할 때 특정 방향으로 연신하거나 전단력을 가하지 않았음에도 방향에 따라 시료의 물성에 차이가 나타난다면, 이는 역으로 충전재로 사용된 ec-아크릴 섬유가 어느 한 쪽 방향으로 배향되어 있다는 증거가 될 것이다.

충전재로 사용한 ec-아크릴 섬유의 함량을 여러 가지로 변화시킨 복합체 필름의 인장 파단응력 및 파단신도를 기계방향과 횡방향으로 측정하여 ec-아크릴 섬유 함량에 대해 나타낸 것이 Figure 1이다. 먼저 파단응력을 나타낸 Figure 1(A)를 보면, ec-아크릴 섬유의 함량이 3% 이내로 소량일 때에는 기계방향과 횡방향 모두 파단응력이 순수 PP 필름보다 감소하며, 이후 ec-아크릴 섬유의 함량이 20% 정도까지 많아지면 기계방향의 파단강도는 점차 증가하다가 일정해지는 반면 횡방향 파단응력은 비슷한 낮은 값을 그대로 유지한다. 파단응력의 감소는 매트릭스인 PP 고분자와 충전재인 ec-아크릴 섬유 사이에 친화력이 크지 않아 보강재로서의 역할을 하지 못하기 때문이다. 그런데 ec-아크릴 섬유의 함량이 5% 이상으로 많아지면 기계방향의 파단응력이 횡방향의 파단응력보다 크게 증가하는데, 이러한 결과는 ec-아크릴 섬유가 복합체 내에서 기계방향으로 배향되어 있어 파단응력을 높이는데 기여하였기 때문이다. 같은 이유로 횡방향의 파단응력은 증가하지 않고 PP 필름보다 작은 값을 유지한다. 그러다가 ec-아크릴 섬유의 함량이 30%로 되면 기계방향 및 횡방향의 파단응력이 모두 증가하는데, 이는 충전재로 사용한 ec-아크릴 섬유의 양이 매우 많아지면서 서로간의 엉킴이 발생하여 복합체의 강도를 높이는데 기여하기 때문으로 판단된다.

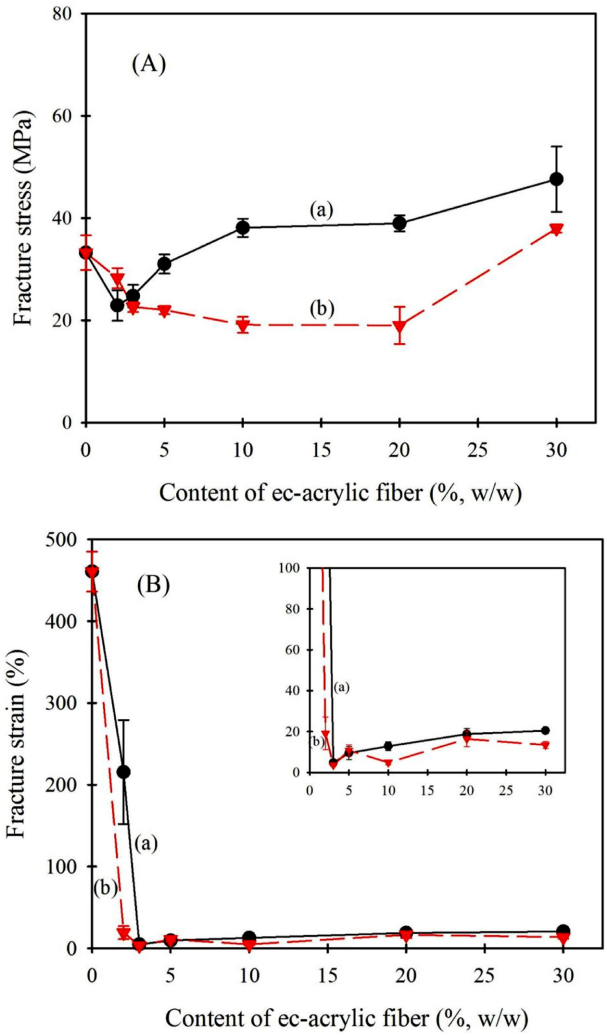

Figure 1. (A) Tensile fracture stress; (B) fracture strain of the ec-acrylic fiber/PP composite films with various contents of ec-acrylic fibers. (a) machine direction; (b) transverse direction.

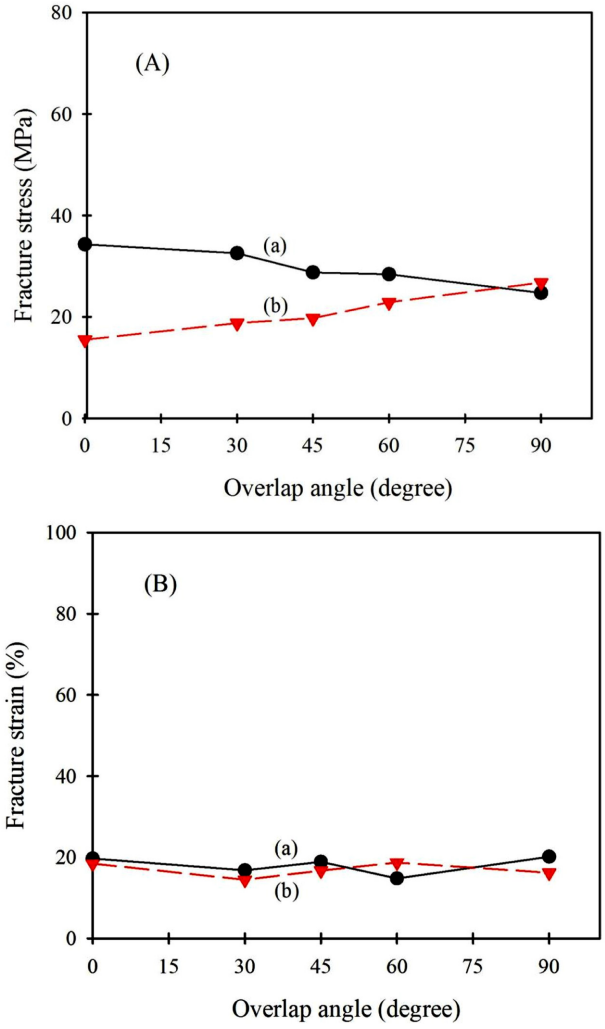

Figure 2. (A) Tensile fracture stress; (B) fracture strain of the composite films of a 20% ec-acrylic fiber content made from two composite films overlapped with different angles. (a) machine direction; (b) transverse direction.

한편, 복합체의 파단신도(Figure 1(B))는 단독 PP 필름의 460% 정도에서 ec-아크릴 섬유가 첨가됨에 따라 5~20%로 매우 크게 감소하였는데, 이는 섬유 형태의 충전재가 포함되었을 때 나타나는 일반적인 현상임과 동시에 ec-아크릴 섬유의 신도가 PP 보다 훨씬 작기 때문이다. 다만, ec-아크릴 섬유의 함량이 3% 이하일 때까지는 5% 정도의 매우 작은 파단신도 값을 나타내다가 이후 함량이 많아짐에 따라 파단신도가 아주 조금씩 증가하는 경향을 나타내었지만 큰 증가는 아니며, 기계방향과 횡방향의 차이는 거의 없는 것으로 나타났다.

이러한 Figure 1의 결과를 보면, ec-아크릴 섬유를 충전재로 사용하면 단독 PP 필름에 비해 파단신도는 크게 감소하더라도 파단응력은 증가하지 못하고, ec-아크릴 섬유 함량이 10~20%이면 기계방향의 파단응력이 단독 PP 필름과 비슷할 뿐 횡방향의 파단응력은 오히려 감소하여 물성 향상에는 거의 도움이 되지 않는다는 것을 알 수 있다. 그러나 본 연구에서 ec-아크릴 섬유를 사용하는 이유가 복합체의 물성 향상이 아니라 전자파 차폐효과를 높이기 위한 것이기 때문에, ec-아크릴 섬유를 첨가하더라도 파단응력이 비슷하거나(기계방향) 저하 정도가 심하지 않다는(횡방향) 것으로 만족할 수 있다고 판단된다.

ec-아크릴 섬유/PP 복합체 필름에서 ec-아크릴 섬유의 배향에 따라 기계방향과 횡방향의 물성이 다르고 전기적 특성에도 영향을 미칠 수 있다. 이를 좀 더 확인하기 위하여 ec-아크릴 섬유의 함량이 20%인 이미 제조된 두 장의 복합체 필름을 상단과 하단으로 구분한 뒤 상단 시료의 방향을 달리하면서 서로 겹치고, 이 겹쳐진 필름을 다시 융융압착시켜 새

로운 필름으로 제조하였다. 이러한 방법을 사용하면 복합체 내에 있는 ec-아크릴 섬유의 배향방향과 정도를 조절할 수 있다. Figure 2는 이렇게 배열각도를 조절하여 제조한 시료들의 파단응력과 파단신도를 나타낸 것이다. 두 필름이 동일한 방향일 때의 배열각을 0°로 할 경우, 배열각이 0°이면 기계방향 및 횡방향의 파단응력 차이가 컸으나 배열각이 커질수록 그 차이가 점차 감소하여, 두 방향이 서로 수직으로 되면 파단응력이 거의 비슷해 졌다. 두 필름을 수직으로 배열시키면 복합체 내에서 ec-아크릴 섬유의 배향성이 없어지기 때문에 방향에 따른 차이가 나타나지 않은 것이다. 반면, 파단신도는 기계방향이 횡방향보다 약간 크기는 하지만 거의 차이가 없으며, 두 필름의 배열각에 관계없이 비슷한 값을 나타내었다. 이러한 결과는 Figure 1(B)에서 ec-아크릴 섬유가 포함되면 파단신도가 크게 감소하고 기계방향과 횡방향의 차이도 크지 않았기 때문이다.

따라서 서로 겹치게 하는 두 장의 복합체 필름, 또는 더 나아가 혼섬 슬라이버 상태에서 서로 배열하는 각도를 조정함으로써 최종 복합체 내에 존재하는 ec-아크릴 섬유의 배향방향을 조절할 수 있다는 것을 말해준다.

복합 필름의 모폴로지와 표면 특성. ec-아크릴 섬유의 함량이 서로 다른 복합체 필름의 광학현미경 사진을 Figure 3에 나타내었다. 이를 보면, ec-아크릴 섬유의 함량이 3% 정도로 매우 작을 때는 이들이 한 방향으로 배향되어 있기는 하지만 그 배향성이 낮아 다소 불규칙한 형태로 존재하였다. 그러나 함량이 증가함에 따라 점차 한 방향으로의 배향성이 커지며, 20% 함량에서는 거의 한 방향으로 배향된 것을 확인할 수 있다. 즉, ec-아크릴 섬유의 함량이 낮을 때는 매트릭스용으로 사용한 PP 섬유의 용융에 따른 유동으로 배향성이 다소 작지만, 20% 이상으로 증가되면 ec-아크릴 섬유간의 엉킴 등으로 움직임이 구속되어 방향성이 유지되는 것이다.

ec-아크릴 섬유와 PP 매트릭스간의 결합 및 분산상태를 보다 자세히 알아보기 위해서 단독 PP 필름과 ec-아크릴 섬유 함량이 20%인 복합체의 표면과 단면에 대한 SEM 이미지를 얻어 Figure 4에 나타내었다. 단독 PP 필름인 경우 표면과 단면이 균일한 상태인 반면, 복합체 필름에서는 ec-아크릴 섬유가 표면에도 일부 노출되어 있다. 특히 복합체의 단면 이미지를 보면 ec-아크릴 섬유들 사이의 공간을 PP 섬유가 채우지 못하고 많은 공극이 존재함을 볼 수 있다. 이는 시료의 절단 과정에서 생성되는 공극으로 볼 수도 있지만, 표면 상태를 함께 고려하면 충전재인 ec-아크릴 섬유와 매트릭스인 PP 고분자 사이에 서로 상용성이 없기 때문에 나타나는 현상이 더 크기 때문으로 판단된다. 즉, 소수성인 PP와 극성인 니트릴기를 가지면서 황산구리에 의해 도금된 ec-아크릴 섬유 사이에 친화력이 거의 없기 때문에 PP 고분자가 용융되더라도 ec-아크릴 섬유들 사이의 공간에 잘 침투하지 못한다. 이렇게 두 물질 사이의 계면접착력이 크지 않으면 복합체의 파단응력이 감소하게 되어 충전재인 ec-아크릴 섬유의 함량이 20% 이상으로 많아지더라도 복합체의 파단응력이 별로 증가하지 못한다.

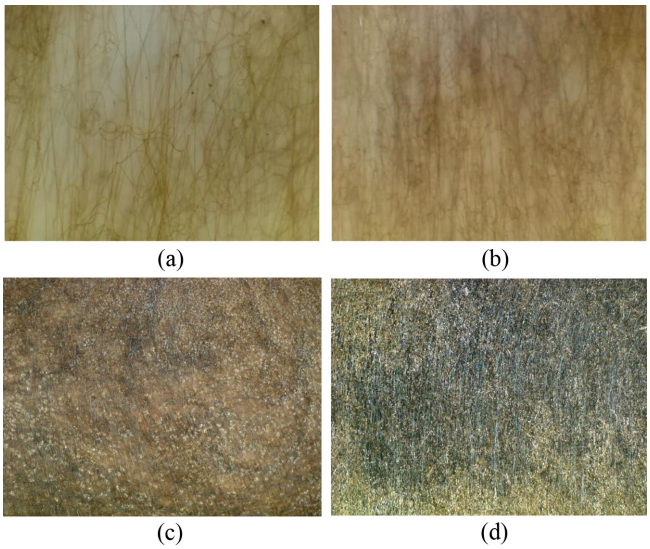

Figure 3. Optical microscope images of ec-acrylic fiber/PP composite films of (a) 3%; (b) 5%; (c) 10%; (d) 20% ec-acrylic fiber content. Magnification ×5.

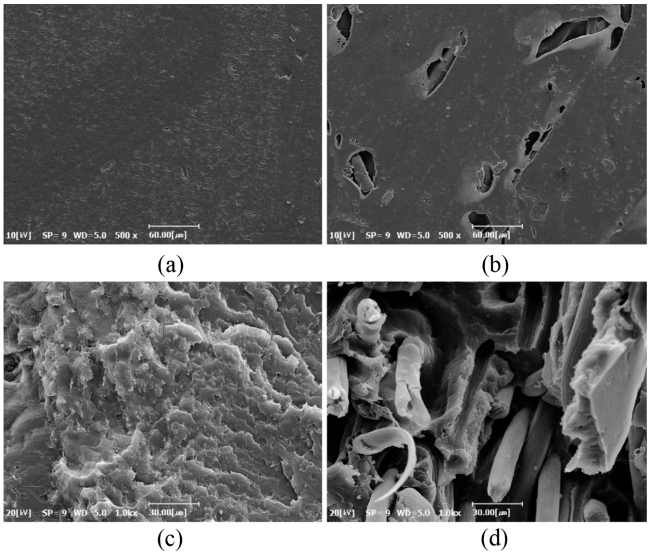

Figure 4. SEM images of (a,c) neat PP film; (b,d) composite film of a 20% ec-acrylic fiber content. (a,b) surface; (c,d) cross-section. Magnification: (a,b) ×500; (c,d) ×1,000.

Figure 5는 복합체 필름, 단독 PP 및 ec-아크릴 섬유의 FTIR ATR 스펙트럼들을 나타낸 것이다. ATR 스펙트럼을 표면전반사 현상을 이용하며 시료 내부로의 침투깊이가 크지 않기 때문에, 표면에 있는 물질을 잘 반영한다. 복합체의 스펙트럼들을 보면 ec-아크릴 섬유의 함량과 무관하게 2880 cm^{-1}와

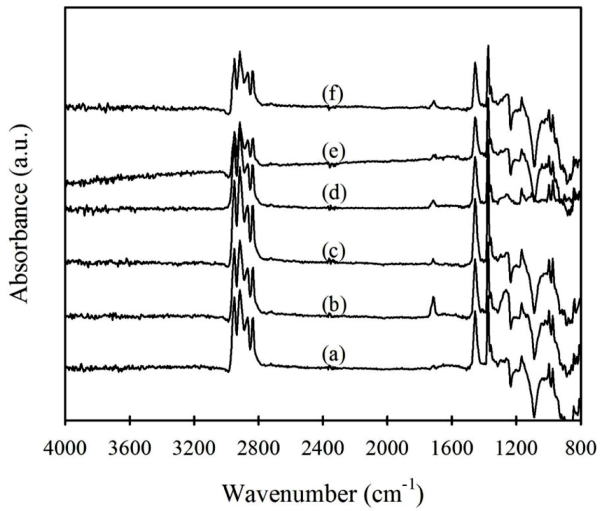

Figure 5. FTIR ATR spectra of (a) neat PP film; composite films of (b) 2%; (c) 3%; (d) 5%; (e) 10%; (f) 20% ec-acrylic fiber content.

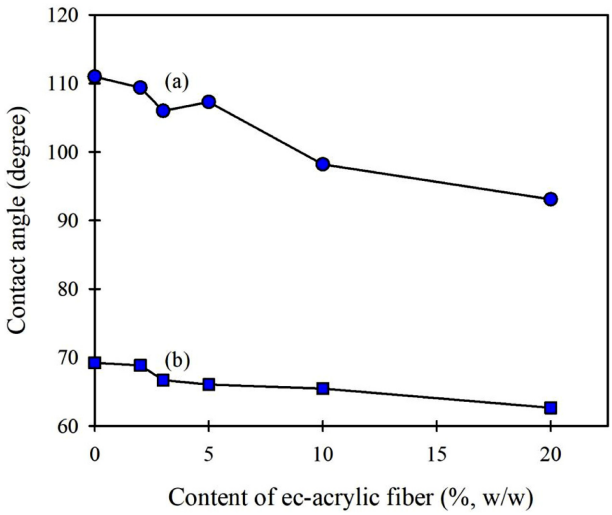

Figure 6. Changes in the contact angle of (a) water; (b) diiodomethane of the composite films according to ec-acrylic fiber content.

2951 cm^{-1} 부근에서 PP의 CH, CH_2, CH_3의 신축운동 특성 피크만이 나타났으며, 2250 cm^{-1} 부근의 아크릴로니트릴 피크는 나타나지 않았다. 그러나 ec-아크릴 섬유의 니트릴기는 황산구리에 의해 도금되어 있어 SEM에서 보는 바와 같이 ec-아크릴 섬유의 일부가 표면에 노출되어 있더라도 아크릴로니트릴 피크는 나타나지 않을 수 있다.

PP는 소수성 고분자이지만, 복합체에는 극성인 니트릴기를 갖는 ec-아크릴 섬유가 존재하기 때문에 복합필름 표면의 친수성이나 소수성이 변할 것으로 예상되었다. 특히 SEM 사진에 의하면 ec-아크릴 섬유 함량이 20%인 경우 이들이 모두 내부에만 존재하는 것이 아니라 표면에도 일부 존재한다. 이렇게 ec-아크릴 섬유가 표면에 존재하면 시료의 표면자유에너지가 달라질 가능성이 있다. 이런 점을 고려하여, 복합체 필름의 물 및 DIM 접촉각을 측정하여 Figure 6에 나타내었다. 이때 여러 부분의 접촉각을 측정하고 이들의 평균 값을 사용하였다. Figure 6을 보면, 전체적으로 물 접촉각이 DIM 접촉각보다 훨씬 큰 값을 나타내고 있으며, ec-아크릴 섬유의 함량이 많아지면 두 액체에 대한 접촉각은 모두 거의 직선적으로 감소하였다. 특히, 물 접촉각의 감소 정도가 DIM 접촉각 감소 정도보다 크게 나타났다.

한편, 고체 표면에 액체가 접촉하고 있을 때 나타나는 접촉각 θ는 고체의 표면자유에너지 γ_S, 액체의 표면자유에너지 γ_L, 고체와 액체 사이의 계면자유에너지 γ_{SL}에 의해 Young의 식 (4)로 표시된다.[22]

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos\theta \tag{4}$$

γ_S를 구하는 방법은 조화평균식을 이용하는 방법, 기하평균식을 이용하는 방법[22] 등 여러 가지가 있는데, 본 연구에서는 기하학적 평균에 의한 방법을[23,24] 사용하여 표면자유에너지 및 이들의 분산성분과 극성성분을 구하였다. 표면자유에너지(또는 표면장력) γ는 분산성분 γ^d와 극성성분 γ^p의 합으로 표시되며, 액체와 고체의 계면자유에너지는 기하평균으로부터 식 (5)와 같이 구할 수 있으며, 식 (4)와 식 (5)로부터 식 (6)이 얻어진다.

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2[(\gamma_L^d \gamma_S^d)^{1/2} + (\gamma_L^p \gamma_S^p)^{1/2}] \tag{5}$$

$$\gamma_L(1+\cos\theta) = 2[(\gamma_L^d \gamma_S^d)^{1/2} + (\gamma_L^p \gamma_S^p)^{1/2}] \tag{6}$$

식 (6)에서 γ_L^d와 γ_L^p를 알고 있는 두 종류의 액체를 사용하여 각각의 접촉각(θ_1과 θ_2)을 측정하면, 각 액체에 대한 2개의 식을 연립하여 고체 표면장력의 극성성분과(γ^p) 분산성분(γ^d)을 구할 수 있다. 이때 접촉각 측정용 액체로는 증류수와 DIM이 많이 사용된다.

Figure 6에서 얻은 물 및 DIM에 대한 접촉각 결과를 이용하여 ec-아크릴 섬유가 포함된 복합체 필름의 표면자유에너지 및 이들의 극성성분과 분산성분 값을 구하여 Figure 7에 나타내었다. 이를 보면 ec-아크릴 섬유의 함량이 많아질수록 복합체 필름의 표면자유에너지는 증가하는 경향을 나타내었지만, 5% 이상의 함량에서는 그 증가 정도가 둔화되었다. 이들 값을 극성성분과 분산성분으로 나누어 보면, ec-아크릴 섬유 함량이 많아지면 표면자유에너지의 분산성분 값은 처음부터 상당히 크게 증가하는 반면, 극성성분은 함량 5%까지는 거의 0에 가까운 값을 보이다가 함량이 10% 이상으로 되어야 증가폭이 커졌다. 즉, 완전히 소수성인 PP에 극성을 갖는 ec-아크릴 섬유가 포함되면 조금씩 표면자유에너지의 극성성분이 증가하고 분산성분도 증가하며 전체적으로 표면자유에

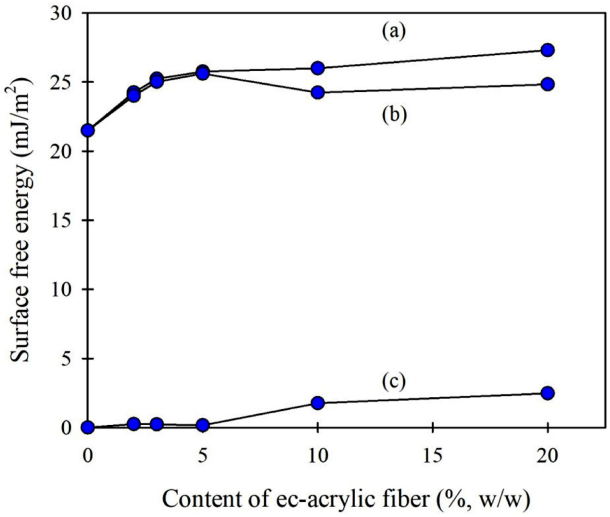

Figure 7. Changes in the (a) total; (b) dispersion component; (c) polar component of surface free energy of the composite films according to ec-acrylic fiber content.

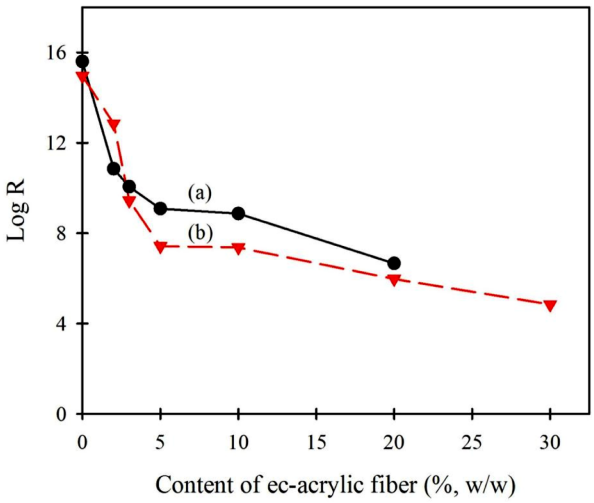

Figure 8. Decrease in (a) surface resistivity (Ω/sq); (b) volume resistivity (Ω·cm) of the composite films with increasing ec-acrylic fiber content.

너지가 커지는 것을 알 수 있다.

복합필름의 전자파 차폐 특성. 전자파 차폐성능은 차폐효율(*SE*)로 표현되는데, 전자파 차폐효율 측정장비 및 impedance analyzer와 같은 측정장비의 사용이 제약될 경우 식 (7)과 같이 시료의 체적저항을 이용하여 계산할 수 있다.[1,25]

$$SE = 50 + 10\log\left(\frac{1}{\rho_v f}\right) + 1.7t\sqrt{\frac{f}{\rho_v}} \quad (7)$$

여기서, ρ_v : 체적 비저항(Ω·cm)
f : 주파수(MHz)
t : 시료의 두께(cm)

식(1), (2)에 의해 비저항(ρ_B)은 저항(R)에 비례하기 때문에, 식 (7)로부터 시료의 두께(t)가 일정할 때 저항이 낮으면 차폐효과가 증가된다는 것을 알 수 있다. 따라서 각 시료의 체적저항을 측정하면 복합재료의 전자파 차폐효율을 예측할 수 있다.

이에 따라 ec-아크릴 섬유의 함량이 다른 복합체 시료의 표면저항과 체적저항을 측정한 후 표면 비저항(surface resistivity)과 체적 비저항(volume resistivity)을 구하여 Figure 8에 나타내었다. 이를 보면 ec-아크릴 섬유의 함량이 많아지면 두 비저항이 모두 기하급수적으로 감소하며, 특히 ec-아크릴 섬유 함량 5%까지는 그 값들이 크게 감소하다가 이후 감소 정도가 둔화되었다. 이 값들을 구체적으로 보면, 복합체 시료에서 ec-아크릴 섬유가 5% 포함되면 표면 비저항은 미포함 $10^{15.6}$에서 $10^{9.1}$ Ω/sq로, 체적 비저항은 미포함 $10^{15.0}$에서 $10^{7.4}$ Ωcm로 감소하였으며, ec-아크릴 섬유 함량이 20%로 되면 각각 $10^{6.7}$ Ω/sq 및 $10^{6.0}$ Ωcm로 되어 모두 원래 PP 시료에 비해 10^9 정도씩 크게 감소하였다.

일반적으로 복합재료를 이용한 전자파 차폐 연구에서는 체적 비저항(Ωcm)이 10^2 이하일 때 20~30 dB의 차폐효율을 나타내는 것으로 보고되고 있다.[1,2] 그런데 본 연구에서 사용한 복합재료는 ec-아크릴 섬유의 함량이 20% 정도일 때 표면 비저항이 10^7 Ω/sq, 체적 비저항이 10^6 Ωcm 정도이기 때문에, 다른 연구와 비교할 때 차폐효율은 다소 낮을 것으로 예상된다. 그러나 지금까지 다른 사람들의 연구가 대부분 비저항이 매우 낮은 금속 섬유를 사용한 것과는 달리, 본 연구에서는 상대적으로 비저항이 높은 도전성 아크릴 섬유를 충전재로 사용하였기 때문에 표면 및 체적 비저항이 높게 나온 것은 당연한 결과로 볼 수 있다. 무엇보다도 본 연구에서 사용한 필름 시료의 두께는 200 μm 정도로 매우 얇은데 비하여, ASTM D 4935-89에서 규정된 측정용 전자파 차폐재료의 허용 두께는 5 mm이다. 이에 따라 다른 연구들은 상대적으로 두꺼운 시료들을 사용하였다는 점을 고려할 때, 본 연구에서 제조한 필름의 두께를 크게 늘리면 실제로 사용 가능한 수준의 전자파 차폐용 재료의 제조가 가능할 것으로 판단된다.

한편, 전자파 차폐효율은 그 값에 따라 몇 가지로 분류된다. 일반적으로 0~10 dB이면 차폐효과가 거의 없는 것이며, 10~30 dB이면 어느 정도의 차폐효과가 있는 것으로, 30~60 dB이면 차폐효과가 우수한 것으로, 그리고 90 dB 이상이면 차폐효과가 매우 우수한 것으로 판단한다.[26] 이때 50 dB 이상의 전자파 차폐성능을 갖도록 하기 위해서는 금속섬유나 도전성 물질과 같은 충전재를 대량 사용해야 한다. 이럴 경우 복합체의 물리적 성질이 크게 저하되어 상업용으로의 사용이 제한되기 때문에, 30 dB 정도의 차폐효율을 보이면 상업적으로 이용이 가능하다.[1]

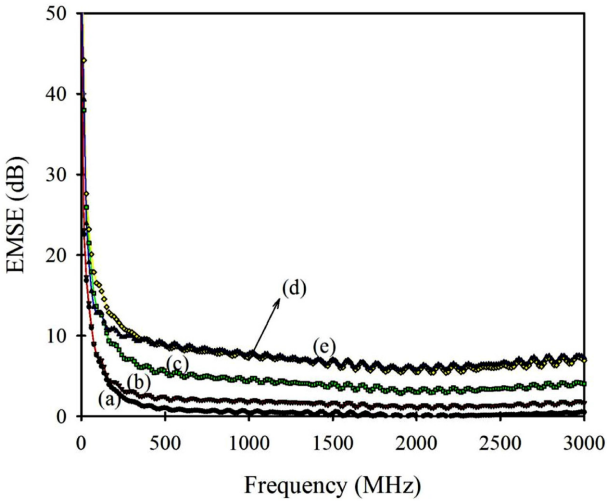

Figure 9. Electromagnetic shielding efficiency (EMSE) of the composite films at various frequencies with ec-acrylic fiber content of (a) 0% (neat PP); (b) 3%; (c) 5%; (d) 10%; (e) 20%.

Figure 9는 ec-아크릴 섬유의 함량을 20%(w/w)까지 변화시킨 복합필름의 전자파 차폐효율을 나타나낸 것이다. 이때 사용된 필름의 두께는 200 μm 정도이었으며, 측정 결과는 (–) 값으로 표현되지만 편의상 (+) 값으로 나타내었다. Figure 9를 보면 ec-아크릴 섬유가 포함되지 않은 시료는 측정한 전체 주파수 영역에 걸쳐서 차폐효율이 0 dB에 가깝지만, ec-아크릴 섬유 함량이 많아지면 점차 차폐효율이 증가한다. 그러나 ec-아크릴 섬유 함량이 3% 및 5%인 경우 1.0 GHz에서 5dB 이하로 전자파 차폐효과가 거의 없는 것을 알 수 있다. ec-아크릴 섬유 함량이 10%와 20%일 경우에도 400 MHz 이하 영역에서는 10 dB 내외의 차폐효율을 나타내지만, 그 이상의 주파수에서는 7~8 dB 정도로 나타나 전체적으로 차폐효과가 크지 않다.

그러나 차폐효율은 물질의 고유 저항치가 낮아지거나(도전성 우수) 차폐재의 두께가 증가할수록 우수해지기 때문에 시료의 두께가 증가되면 차폐성능이 향상될 것으로 예상되었다. 이와 관련하여 Chen 등의[27] 연구에서는 전자파 차폐시료의 두께를 3 mm 이상으로 하여 차폐효율을 측정하였고, Park 등은[28] 시료의 두께를 2-10 mm 증가시켜 가면서 차폐효율을 측정하기도 하였다. 또한 도전성 섬유의 함량을 변화시키거나[29] 4개의 층(layer)으로 구성된 직물과 편물을 다양한 각도로 고온 압착하여 3 mm 정도의 두께를 갖는 시료로 제조한 뒤 차폐효율을 측정한 연구 결과들이 있는데,[30] 이들 모든 연구에서 시료의 두께가 두꺼워지면 전자파 차폐효율이 증가한다고 보고되고 있다.

본 연구에서도 시료의 두께를 증가시키면 전자파 차폐효율이 증가하는지를 분석하였다. 이를 위하여 복합필름 1장을 1층(layer)으로 하고, 총 8개의 층까지 필름을 적층시켜 두께를 증가시킨 시료를 준비하고, 이들의 전자파 차폐효율을 측정하여 그 결과를 Figure 10에 정리하였다. 이를 보면 모든 경우에 시료의 두께가 두꺼워짐에 따라 차폐효율이 향상되며, ec-아크릴 섬유 함량이 많아질수록 그 효과가 크게 나타났다. 특히 시료 두께가 0.2 mm인 것과 0.4 mm인 것 사이에는 차폐효율 차이가 크지 않았지만, 두께가 0.8 mm 이상으로 되고 ec-아크릴 섬유 함량이 많아질수록 그 차이가 확연히 나타났다.

이들 데이터에서 주파수가 1 GHz일 때 복합필름 두께에 따른 차폐효율의 변화를 정리하여 나타낸 Figure 11을 보면, 복합필름 시료의 두께가 증가하면 전자파 차폐효율이 거의 직선적으로 증가하며 ec-아크릴 섬유 함량인 20%인 것을 사용하여 필름 두께를 1.6 mm로 하면 전자파 차폐효율이 30 dB까지 증가하였다. 이러한 결과는 앞선 다른 사람들의 연구에서[1,2] 상용화가 가능하다고 알려진 수준의 차폐효율을 나타내는 것이다. 이때 사용한 시료의 두께도 1.6 mm 정도로 다른 연구에서 사용된 것보다 더 얇다는 점을 고려할 때 본 연구에서 제조한 시료의 전자파 차폐효율이 매우 우수하다는 것을 알 수 있다. 한편, Figure 11에서 ec-아크릴 섬유의 함량이 많아질수록 필름의 두께 증가에 따른 차폐효율 증가폭도 더 큰 것을 볼 수 있는데, 이는 복합필름의 두께가 동일하게 증가하면서 식 (7)과 같이 차폐효율도 비례적으로 증가하기 때문이다.

복합필름의 열전도도. 전자제품에서 발생되는 열은 제품의 성능과 수명을 저하시킬 수 있기 때문에, 열전도도가 높은 금속이나 세라믹을 사용하거나 별도의 장치를 설치하여 열의 방출속도를 높인다. 그러나 금속은 전기 전도성은 우수하지만 무게가 무겁고, 비용이 높으며 사용과정에서 부식되는 문제 등이 있어, 열전도도가 우수한 물질을 고분자에 혼합시킨 복합재료에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.[31,32] 이 경우 본 연구에서와 같이 열가소성 고분자를 매트릭스로 하면서 열전도도가 높은 충전재를 고분자 용융 시 혼합하는 방법이 사용된다. 또한 이 과정에서 충전재와 고분자간의 열전도도 차이에 의한 열손실 등에 의해 복합재료의 열전도도가 기대치보다 낮아지는 경우가 있기 때문에 이를 개선하기 위한 연구도 함께 진행되고 있다.[33]

본 연구에서 사용한 PP의 열전도도는 일반적인 범용 고분자와 같이 매우 낮다. 그러나 충전재로 사용한 ec-아크릴 섬유는 황산구리를 이용하여 열전도도가 높은 구리(398 W/m·K)를[31] 아크릴 섬유에 도금하여 제조된 것이므로, 이로부터 제조한 복합재료의 열 전도도도 증가될 것으로 기대되었다. 이를 알아보기 위하여 복합필름의 비열, 밀도, 열확산계수를 구하였다. 이때 PP와 아크릴 섬유의 밀도는 문헌에[13,34] 알려진 각각 0.91과 1.17 g/cm^{3}을 사용하였다. 아크릴 섬유에 황산구리를 무전해 도금시켜 제조된 ec-아크릴 섬유의 밀도는 아크릴 섬유보다는 다소 무거울 수 있지만, 섬유 표면에의 도금

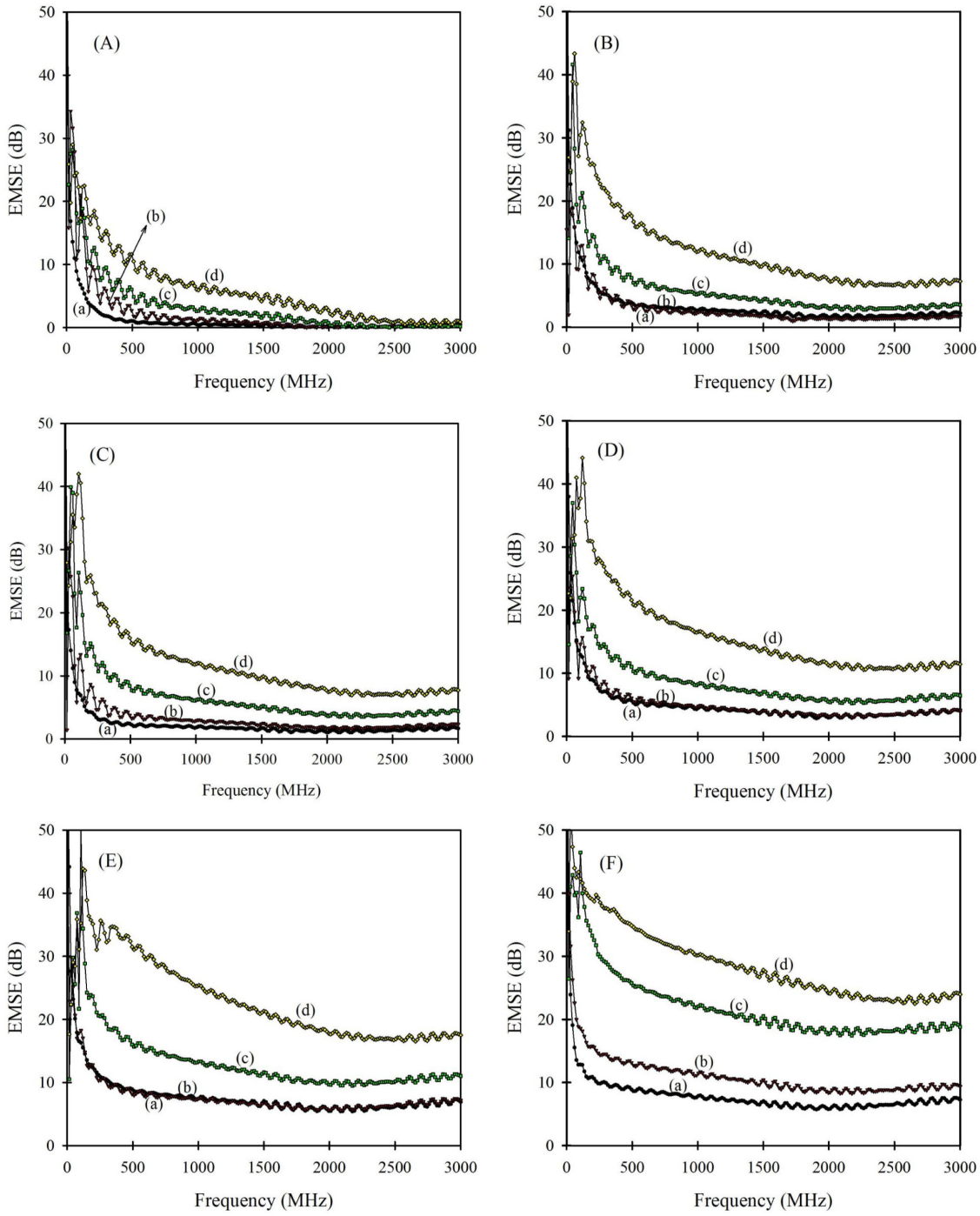

Figure 10. Electromagnetic shielding efficiency (EMSE) of the composite films with ec-acrylic fiber content of (A) 0% (neat PP); (B) 2%; (C) 3%; (D) 5%; (E) 10%; (F) 20%. Sample thickness (mm) (a) 0.2; (b) 0.4; (c) 0.8; (d) 1.6.

이기 때문에 전체적으로 큰 차이가 아니라고 생각하여 아크릴 섬유와 동일하다고 가정하였다.

실험에 설명한 방법과 같이 density determination kit를 사용하여 밀도(ρ)를, DSC 측정에 의해 비열(C_p)을, 레이저를 사용하여 열확산계수(α)를 측정한 후, 식 (3)을 이용하여 각 시료의 열확산계수(λ)를 구하고 이들 값들을 Table 1에 함께 나타내었다. 고분자 매트릭스에 도전성 섬유가 충전재로 첨가되면 두 물질간의 밀도 차이에 의해 복합필름의 밀도가 달라진다.

ec-아크릴 섬유의 밀도가 PP 필름보다 크기 때문에 복합필

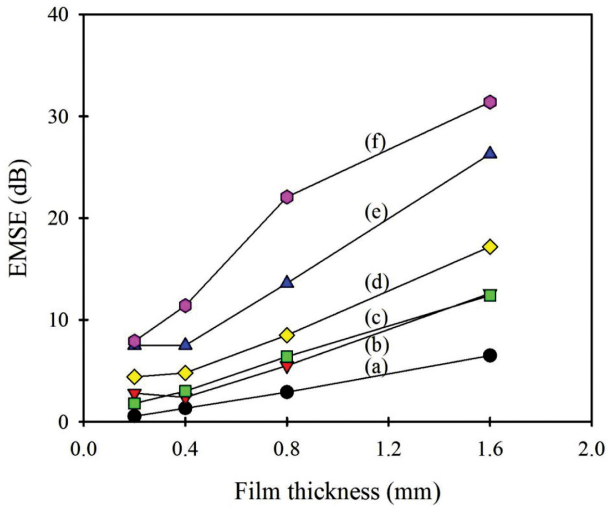

Figure 11. Increases in the EMSE of the composite films at frequency of 1.0 GHz with increasing film thickness. Content of ec-acrylic fiber: (a) 0% (neat PP); (b) 2%; (c) 3%; (d) 5%; (e) 10%; (f) 20%.

름의 밀도는 ec-아크릴 섬유 함량이 증가할수록 증가될 것으로 예상되었다. 그러나 Table 1을 보면, 약간의 오차가 있지만 대체로 ec-아크릴 섬유/PP 복합필름의 밀도는 단독 PP와 비슷하거나 오히려 더 작은 값을 나타내었다. 이는 두 물질 사이에 친화력이 존재하지 않으며, PP의 결정화속도가 매우 빠르기 때문에 복합시료 제조과정인 용융압착 후 급랭시키는 과정에서 결정이 빠르게 형성되면서 유동현상이 동반되기 어려워 ec-아크릴 섬유와 PP 매트릭스 사이에 미세공극이 많이 생성되었기 때문으로 판단되며, 이러한 빈 공극형성은 Figure 4에서 확인할 수 있다. 그러나 시료들의 밀도는 0.891~0.923 g/cm^3 범위에 존재하며 상대적인 최대 비율은 1.036(=0.923/0.891)으로 열전도도에 큰 영향을 미치지는 않을 것으로 판단되었다.

한편, 복합시료의 비열은 ec-아크릴 섬유 함량이 증가하면 1.788에서 1.676 J/gK으로 감소하는 경향을 나타내었지만, 그 상대적인 최대 비율 역시 1.067(=1.788/1.676) 이어서 큰 차이는 아니었다. 그러나 열확산계수는 1.210에서 0.791 mm^2/s로 큰 폭으로 감소하는 경향을 나타내었다. 이로부터 계산된 열전도도를 보면 ec-아크릴 섬유 함량이 증가함에 따라 1.97에서 1.20 W/mk로 크게 감소하였는데, 위에서 설명한 바와 같이 밀도와 비열이 크게 차이가 나지 않기 때문에 주로 열확산계수의 감소에 기인하는 것이다. 이러한 결과는 당초 복합필름에 ec-아크릴 섬유가 포함되면 황산구리 성분에 의해 열전도도가 증가할 것으로 예상한 것과는 반대인 것이다. 이는 ec-아크릴 섬유에 황산구리가 도금되어 있기는 하지만 복합시료 전체를 기준으로 보면 구리 원자의 함량이 많지 않고, 아크릴 섬유의 열확산계수가 0.036 W/mK로[35] PP보다 낮기 때문으로 판단된다.

또한 ec-아크릴 섬유가 포함되면서 복합필름 내부에 미세공극이 많이 생성되는데, 공기의 열전도도가 0.0025 W/m·K로 매우 작기 때문에 미세공극의 공기층이 열전도도 저하에 영향을 미친 것으로 판단된다. 따라서 ec-아크릴 섬유를 사용한 PP 복합필름에서 열전도도 향상효과는 없는 것으로 판단되었다.

결 론

PP 섬유와 도전성(ec) 아크릴 단섬유를 사용하여 기계적 혼합방법으로 섬유들이 길이 방향으로 배열된 ec-아크릴 섬유/PP 섬유 혼섬 슬라이버를 준비하고, 이를 용융압착시켜 필름으로 제조하는 간단한 방법으로 도전성 섬유가 기계방향으로 배열된 전자파 차폐용 복합필름 제조방법을 개발하였다. 혼섬 슬라이버 제조과정에서 ec-아크릴 섬유의 함량을 변화시켜 여러 시료들을 준비한 후 이들을 용융압착시킨 필름들을 제조하였다. 또한 이들 필름을 여러 장 적층시키거나 서로 다른 각도로 배열시킨 후 다시 용융압착시킨 시료들을 준비하여 이들의 물성, 현미경 이미지, 전자파 차폐효과, 열전도도 등을 측정하고 다음과 같은 결론들을 얻었다.

ec-아크릴 섬유/PP 복합 필름 안에서 ec-아크릴 섬유는 기계방향으로 배향되어 존재하며, 이에 따라 복합필름의 기계방향과 횡방향의 물성이 다르게 나타난다. 복합필름 내에 있

Table 1. Thermal Properties of the Composite Films Containing Various Contents of ec-Acrylic Fibers

Content of ec-acrylic fiber (%, w/w)	Density (ρ) (g/cm^3)	Specific heat (C_p) (J/g·K)	Thermal diffusivity (α) (mm^2/s)	Thermal conductivity (λ) (W/m·K)
0 (neat PP)	0.910	1.788	1.210	1.97
2	0.891	1.739	1.025	1.59
3	0.919	1.728	0.846	1.34
5	0.923	1.720	0.845	1.34
10	0.915	1.688	0.809	1.25
20	0.903	1.676	0.791	1.20

는 ec-아크릴 섬유의 배향성이 없어지면 기계방향과 횡방향의 물성 차이도 없어진다.

복합필름에서 ec-아크릴 섬유의 함량이 10% 이상으로 되면 기계방향으로 배향되면서 전체적으로 잘 분산된 상태로 존재하지만, 두 물질 사이의 친화력 차이와 용융 후 PP의 수축에 의하여 ec-도전성 섬유 사이에 미세공극이 생성된다.

ec-아크릴 섬유는 전체적으로 복합체 내부에 존재하지만 일부 표면에 존재하는 것이 있으며, ec-아크릴 섬유 함량이 많아짐에 따라 표면자유에너지가 증가한다.

ec-아크릴 섬유의 함량과 복합필름의 두께가 두꺼워질수록 전자파 차폐효율이 증가한다. ec-아크릴 섬유의 함량을 20%로 하면서 복합필름의 두께를 1.6 mm 정도로 하면 1.0 GHz 영역에서 30 dB 이상의 우수한 전자파 차폐효율을 나타낸다. 그러나 ec-아크릴 섬유의 함량이 증가하면 아크릴 섬유의 낮은 열전도도로 인해 복합필름의 열전도도는 감소하는 경향을 나타낸다.

PP 섬유/ec-아크릴 섬유 혼섬 슬라이버를 사용함으로써 도전성 섬유가 복합체 내에서 기계방향으로 배향되어 있는 우수한 전자파 차폐용 복합소재를 간단한 방법으로 제조할 수 있다.

참 고 문 헌

1. T. H. Ahn, *J. Kor. Soc. Cloth. Ind.*, **1**, 7 (1999).
2. K. Y. Park, S. E. Lee, W. J. Lee, C. G. Kim, and J. H. Han, *Compos. Res*., **19**, 1 (2006).
3. M. K. Song, S. M. Hong, and J. M. Park, *Polym. Sci. Tech.*, **12**, 689 (2001).
4. S. S. Tzeng and F. Y. Chang, *Mater. Sci. Eng. A,* **302**, 258 (2001).
5. J. S. Roh, Y. S. Chi, T. J. Kang, and S. W. Nam, *Text. Res. J.,* **78**, 825 (2008).
6. K. B. Cheng, S. Ramakrishna, and K. C. Lee, *J. Thermoplast. Compos.*, **13**, 378 (2000).
7. K. M. Shin, C. U. Sim, J. S. Lee, and Y. C. Kim, *Polym. Korea*, **41**, 524 (2017).
8. S. H. Lee, J. Y. Kim, C. M. Koo, and W. N. Kim, *Macromol. Res*., **25**, 936, (2017).
9. D. H. Park, Y. K. Lee, S. S. Park, C. S. Lee, S. H. Kim, and W. N. Kim, *Macromol. Res*., **21**, 905 (2013).
10. P. S. Gaal, M. A. Thermitus, and D. Stroe, *J. Therm. Anal. Calorim*., **78**, 185 (2004).
11. W. N. Santos, *Polym. Test.*, **26**, 556 (2007).
12. B. H. Lee, H. S. Kim, S. N. Lee, H. J. Kim, and J. R. Dorganc, *Compos. Sci. Tech.*, **69**, 2573 (2009).
13. Y. M. Chang, J. A. Lee, J. H. Park, J. S. Koh, Y. J. Jung, and S. D. Kim, *Text. Color. Finishing*, **20**, 53 (2008).
14. B. Guo, S. Zhao, G. Han, and L. Zhang, *Electrochim. Acta*, **53**, 5174 (2008).
15. Y. H. Chena, C. Y. Huang, F. D. Laib, M. L. Roan, K. N. Chen, and J. T. Yeh, *Thin Solid Films*, **517**, 4984 (2009).
16. S. Deng, R. Bai, and J. P. Chen, *J. Colloid Interf. Sci*., **260**, 265 (2003).
17. http://www.hanilsf.co.kr/textile/textile_03.asp.
18. ASTM D257–07, *Standard Test Methods for DC Resistance or Conductance of Insulating Materials* (2014).
19. Y. J. Yim, M. K. Seo, H. Y. Kim, and S. J. Park, *Polym. Korea*, **36**, 494 (2012).
20. W. N. Santos, P. Mummery, and A. Wallwork, *Polym. Test*., **24**, 628 (2005).
21. B. Weidenfeller, M. Höfer, and F. R Schilling, *Compos. Part A-Appl. Sci. Manuf.*, **35**, 423 (2004).
22. R. N. Shimizu and N. R. Demarquette, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 1831 (2000).
23. A. Christensen and S. Graham, *Appl. Therm. Eng*., **29**, 364 (2009).
24. D. D. L. Chung, *Appl. Therm. Eng*., **21**, 1593 (2001).
25. S. W. Byun, J. K. Park, and K. Y. Kim, *Fiber Tech. Ind.*, **10**, 33 (2006).
26. S. S. Im, S. B. Lee, Y. M. Lee, and H. K. Choi, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **7**, 424 (1996).
27. H. C. Chen, K. C. Lee, and J. H. Lina, *Compos. Part A-Appl. Sci. Manuf.*, **35**, 1249 (2004).
28. K. Y. Park, S. E. Lee, C. G. Kim, and J. H. Han, *Compos. Str.*, **8**, 401 (2007).
29. Y. Tang, L. Liu, Y. Wu, H. Zhan, and W. Hu, *Mater. Lett.*, **61**, 1307 (2007).
30. K. B. Cheng, K. C. Lee, T. H. Ueng, and K. J. Mou, *Compos. Part A-Appl. Sci. Manuf.*, **33**, 1219 (2002).
31. A. Boudenne, L. Ibos, M Fois, J. C. Majeste, and E. Gehin, *Compos. Part A-Appl. Sci. Manuf.*, **36**, 1545 (2005).
32. Z. Han and A. Fina, *Prog. Polym. Sci*., **36**, 914 (2011).
33. H. Ishii, N. Kobayashi, and K. Hirose, *Physica E.*, **40**, 249 (2007).
34. M. Altunok, I. Kureli, and M. Pulat, *Mater. Sci. Appl.*, **6**, 519 (2015).
35. M. M. Hashan, K. M. F. Hasan, M. F. R. Khandaker, K. C. Karmaker, Z. Deng, and M. J. Zilani, *Int. J. Text. Sci.*, **6**, 34 (2017).