Polymer(Korea), Vol. 41, No. 4, pp. 686-693 (2017)
https://doi.org/10.7317/pk.2017.41.4.686

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

친수성 고분자로 코팅한 탄소나노튜브/폴리스티렌 나노복합재료의 유변물성 및 전기적 물성

송재필 · 김준영 · 이성재[†]
수원대학교 공과대학 신소재공학과
(2017년 1월 26일 접수, 2017년 3월 19일 수정, 2017년 3월 19일 채택)

Rheological and Electrical Properties of Hydrophilic Polymer-Coated Carbon Nanotube/Polystyrene Nanocomposites

Jae Phil Song, Jun Young Kim, and Seong Jae Lee[†]
Department of Polymer Engineering, The University of Suwon, 17 Wauan-gil, Bongdam-eup, Hwaseong, Gyeonggi 18323, Korea
(Received January 26, 2017; Revised March 19, 2017; Accepted March 19, 2017)

초록: 폴리스티렌(PS)/표면 개질한 탄소나노튜브(CNT) 나노복합재료를 제조하고 유변물성과 전기적 물성을 고찰하였다. CNT의 표면 개질은 친수성 고분자인 polydopamine(PDA)과 poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(4-styrene sulfonate)(PEDOT:PSS)로 코팅하는 물리적 방법을 사용하였다. PS/CNT 나노복합재료는 PS 미세 입자와 표면 개질한 CNT를 수상 매질에 분산시킨 후 동결건조하는 라텍스 기법을 활용하여 제조하였다. 이 방법은 나노복합재료의 CNT 분산 및 전기 전도도 향상에 매우 효과적이었다. 친수성 고분자로 코팅한 CNT인 PDA-CNT와 PEDOT:PSS-CNT를 소량 첨가한 경우에도 나노복합재료의 저장 탄성률(G')이 급격히 증가하였는데 이는 PS 매트릭스 내 CNT가 안정적으로 분산되었다는 것을 의미한다. PDA-CNT와 PEDOT:PSS-CNT를 첨가한 나노복합재료의 전기적 임계값은 각각 0.58과 0.32 wt%로 나타났다. PEDOT:PSS로 표면 개질한 CNT의 경우가 전기 전도도 향상 효과가 우수하였는데 이는 CNT를 감싸고 있는 전도성 고분자인 PEDOT:PSS가 CNT간의 전기적 연결에 도움을 주었기 때문으로 판단된다.

Abstract: Polystyrene (PS) nanocomposites containing surface-modified carbon nanotubes (CNTs) were prepared and their rheological and electrical properties were investigated. CNTs were modified with hydrophilic polymers such as polydopamine (PDA) and poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(4-styrene sulfonate) (PEDOT:PSS). The nanocomposites were prepared via latex technology through which PS particles and CNTs were mixed in aqueous medium and freeze-dried. This method was very effective in dispersing the CNTs and enhancing electrical conductivity. Storage moduli were substantially increased with a small addition of the CNTs, which indicates they were stably dispersed in PS matrix. Electrical percolation threshold of the nanocomposites containing PDA-CNTs and PEDOT:PSS-CNTs was 0.58 and 0.32 wt%, respectively, and the latter was more effective in enhancing the conductivity. It seems certain that PEDOT:PSS, a conducting polymer, helped in forming an electrical pathway between CNTs.

Keywords: nanocomposite, carbon nanotube, hydrophilic polymer, rheological properties, electrical conductivity.

서 론

탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)는 1991년에 발견된 이래로[1] 꾸준한 관심과 연구대상이 되어 왔다. CNT는 탄소 원자들 사이에 형성된 sp^2 결합에 의한 육각형 배열의 원통형 구조로서, 1 TPa 정도의 Young's modulus, 구리의 1000배에 달하는 전기 전도도와 다이아몬드와 동등하거나 그 이상의 열전도도를 갖는 것으로 보고되고 있다.[2-4] 이와 같이 우수한 물성을 지닌 CNT는 전기전자, 에너지, 자동차, 의료 산업의 핵심소재로 활용할 수 있어 기존의 금속 물질을 대체할 수 있다. CNT를 사용하여 고기능성 재료로 구현하기 위한 한 방법은 고분자 재료에 나노필러로 첨가하여 고분자 나노복합재료로 활용하는 것이다. CNT를 나노필러로 활용할 경우 기존 고분자 재료의 기계적 물성, 열전도도와 전기 전도도를 향상시킬 수 있다. 그러나 CNT는 표면에 존재하는 탄소원자 사이에 작용하는 van der Waals 인력으로 인하여 포개지거나 뭉쳐 존재하므로 매질에 대한 분산이 매우 어렵다. 이를 해결하기 위한 가장 일반적인 방법은 화학적 개질법으

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

로 산처리를 통해 CNT 표면에 carboxyl 그룹을 생성하여 분산성 향상뿐 아니라 제조과정에서 포함된 금속 촉매, 불순물 및 무정형 탄소를 제거하여 결정형 탄소의 순도도 증가시키는 장점이 있다. 하지만, 산처리 방법은 사용하는 강산에 의해 CNT 표면이 손상을 받거나 절단에 의한 형상비의 감소로 인하여 CNT의 고유 물성이 저하되는 단점이 발생한다.[5] 화학적 개질법의 이러한 문제점을 피하기 위해 물리적인 방법을 통해 CNT의 분산성을 향상시키는 방안이 제시되었다. 물리적인 방법은 sodium dodecylsulfate(SDS)와 같은 계면활성제를 첨가하는 것으로 CNT의 고유 물성을 유지한 채로 우수한 분산성을 달성할 수 있다. 하지만, 이 방법도 저분자량의 계면활성제를 과량 첨가하면 고분자 매트릭스의 기계적 물성을 감소시키므로, 결국 고분자 나노복합재료의 물성 저하를 초래한다.[4] CNT의 고유 물성을 유지한 채 분산성을 달성하고 고분자 매트릭스의 기계적 물성 감소를 줄이기 위한 방법으로 poly(vinyl pyrrolidone)(PVP)과 poly(styrene sulfonate) (PSS) 등의 친수성 고분자로 CNT를 코팅하여 수성 매질에 분산시키는 방법이 제안되었다.[6,7] 또한 친수성, 생체적합성, 접착성이 우수한 polydopamine(PDA)과 친수성의 전도성 고분자인 poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(4-styrene sulfonate)(PEDOT:PSS)를 이용하여 CNT 표면을 코팅하여 분산성을 향상시키는 방법도 개발되었다.[8,9] 이러한 방법을 적용하여 고분자 나노복합재료를 제조하는 방법에는 직접 중합법(*in situ* polymerization),[10] 용융 블렌딩법(melt blending),[11] 용액 혼합법(solution mixing)[12] 등 다양한 방법이 제시되고 있다. 최근에는 고분자 미세 입자 현탁액에 CNT와 같은 나노필러를 혼합하는 라텍스 기반 제조법(latex-based process)을 이용하여 고분자 나노복합재료를 제조하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 라텍스 기법은 수상 매질에 고분자 미세 입자와 나노필러를 첨가한 다음 초음파와 같은 강력한 교반으로 고분자 입자와 나노필러간에 매우 우수한 분산성을 확보할 수 있게 하므로 고분자 나노복합재료에 다양한 기능을 효율적으로 부여할 수 있다.

본 연구에서는 CNT에 친수성 고분자인 PDA와 PEDOT:PSS로 코팅한 PDA-CNT 및 PEDOT:PSS-CNT를 제조한 후, 무유화제 유화중합법으로 합성한 PS 미세 입자의 수성 현탁액에 개질 CNT를 분산시키는 방법인 라텍스 기법을 채택하여 전도성 나노복합재료를 제조하였다. 나노복합재료에서 개질한 CNT의 종류 및 함량에 따른 분산 정도, 나노복합재료의 모폴로지, 유변물성, 전기적 물성을 비교 고찰하였다.

실 험

시약 및 재료. PS 미세 입자 제조를 위한 스티렌 단량체(Samchun Chemical)는 감압증류로 정제하여 사용하였고, 분산 매질로는 증류수와 에탄올을, 반응개시제로는 potassium persulfate (KPS, Samchun Chemical)를 사용하였다. 전도성 나노필러로 사용한 CNT는 다중벽 CNT인 NC-7000(Nanocyl)을 사용하였다. CNT는 수성 매질에 대한 CNT의 분산성을 높이기 위해 친수성 고분자로 표면 개질하였다. PDA는 dompamine hydrochloride(Aldrich)와 tris(hydroxymethyl) aminomethane(Tris, Acros Organics)을 사용하여 중합하였다. PEDOT: PSS는 3,4-ethylenedioxythiophene(EDOT, Aldrich), PSS(Aldrich), iron(III) sulfate hydrate(IS, Aldrich)와 sodium persulfate(SPS, Samchun Chemical)를 사용하여 산화 중합을 통해 합성하였다.

PS 미세 입자 합성. PS 미세 입자는 무유화제 유화중합법을 활용하여 500 nm 크기의 단분산 구형 입자를 합성하였다. 스티렌 40 mL, 에탄올 43.2 mL와 증류수 310 mL를 환류 냉각기가 부착된 3구 이중 재킷 반응기에 넣고 상온의 질소 분위기 하에서 30분간 300 rpm으로 교반하였다. 교반이 끝난 다음 증류수 50 mL에 KPS 0.3676 g이 담긴 KPS 수용액을 첨가하여 70 ºC에서 24시간 동안 300 rpm으로 중합하였다. 중합이 끝난 뒤에는 에탄올 및 증류수로 각각 3회씩 원심분리 과정을 거쳐 불순물이 제거된 PS 입자를 얻었다.

PEODT:PSS 합성. 전도성 고분자인 PEDOT:PSS는 EDOT의 산화중합을 통하여 합성하였다. 정제된 EDOT 3.52 g(24.8 mmol)과 농도가 30%인 PSS 수용액 30.4 g(49.6 mmol)을 1:2의 몰 비로 증류수 150 mL와 함께 혼합하고 다른 한 쪽에는 SPS 5.90 g과 IS 0.05 g을 증류수 150 mL 첨가하여 산화제 용액을 제조하였다. 반응 온도가 25 ºC로 유지되는 3구 이중 재킷 반응기에 EDOT/PSS 수용액을 담고 산화제 용액을 적하 깔때기를 이용하여 첨가하고 24시간 동안 중합하여 PEDOT:PSS를 합성하였다.

PDA-CNT 제조. CNT를 친수성 고분자인 PDA로 코팅하여 수용액에 분산이 용이하도록 하였다. pH를 8.5로 맞춘 Tris HCl 용액 300 mL와 raw CNT 1.2 g을 500 mL 비커에 넣고 초음파 균질기(probe 형)로 20 W의 강도로 30분간 처리하여 CNT 분산액을 제조하였다. 여기에 4 g/L 농도의 dopamine hydrochloride를 첨가한 다음 초음파 균질기로 20 W의 강도로 30분간 다시 한 번 처리하였다. 이후 상온에서 24시간 동안 자력교반 하에서 도파민의 자가 산화 중합을 유도하여 PDA가 CNT 표면 위에 코팅된 PDA-CNT를 제조하였다. 반응을 종료한 다음 PDA-CNT에 포함된 미반응물을 제거하기 위해 유리여과 깔때기에 증류수로 여과와 세척 과정을 진행한 후 50 ºC에서 24시간 동안 진공 건조하였다.

PEDOT:PSS-CNT 제조. 친수성을 갖는 전도성 고분자인 PEDOT:PSS로 CNT의 표면을 도포하였다. 농도가 1.5%인 PEDOT:PSS 수용액 40 mL에 CNT 0.5 g을 넣고 초음파 균질기로 20 W의 강도로 30분간 처리하여 분산한 후 초음파 세척기(bath 형)로 1시간 동안 분산하였다. 미반응물을 제거하기 위해 증류수로 여과와 세척 과정을 진행한 후 50 ºC에

서 24시간 동안 진공 건조하여 PEDOT:PSS-CNT를 얻었다.

PS/표면 개질 CNT 나노복합재료 제조. 증류수에 PDA-CNT를 첨가하여 초음파 균질기로 20 W의 강도로 30분간 분산하여 균질한 CNT 현탁액을 만들고, 앞서 합성한 단분산 PS 입자와 혼합하여 다시 초음파 균질기를 이용하여 20 W의 강도로 30분간 분산시켰다. 분산된 상태의 혼합액은 액체 질소로 급랭한 다음 동결건조기(FD-1000, Eyela)로 건조하여 PS/PDA-CNT 나노복합 분말을 얻었다. 나노복합 분말은 180 °C에서 5분간 압축 프레스로 성형하여 직경 25 mm, 두께 1 mm 치수의 디스크 형태의 시편으로 제조하여 유변물성과 전기 전도도 측정에 사용하였다. PS/PEDOT:PSS-CNT 나노복합재료 시편도 PS/PDA-CNT 나노복합재료 제조 과정과 동일한 방법으로 제조하였다. Figure 1은 나노복합재료 제조 과정을 나타낸 개략도이다.

분석 및 측정. PDA와 PEDOT:PSS에 의한 CNT 표면 개질 과정에서 생성된 화학 작용기는 적외선 분광계(FTIR: Spectrum Two, Perkin Elmer)를 사용하여 확인하였다. PDA-CNT와 PEDOT:PSS-CNT에서 고분자가 차지하는 질량은 열중량 분석기인 TGA(STA 409, Netzsch)를 사용하여 N_2 분위기 하에서 상온에서 600 °C까지 10 °C/min의 승온 실험으로 평가하였다. PS 입자와 표면 개질 CNT로 이루어진 나노복합 분말 및 이를 성형한 시편의 파단면 모폴로지는 주사전자현미경(FE-SEM: JSM 6700F, Jeol)을 사용하여 분석하였다. 나노복합재료의 유변물성은 회전형 레오미터(MCR 300, Anton Paar)를 사용하여 주파수 대역별 시험(frequency sweep)으로 210 °C에서 선형 점탄성 범위 내의 변형률 진폭인 3%에서 분석하였다. 주파수 시험에 대한 결과로 저장 탄성률(G', storage modulus), 손실 탄성률(G'', loss modulus), 복소 점도(complex viscosity)를 구하였다. 전기 전도도는 디스크 형태의 시편 양 표면에 실버 페이스트(Elcoat P-100, CANS)를 도포하여 전극을 부착한 뒤 저항을 측정하였다.[13] 시편의 저항은 picoammeter(Keithley 6487, Keithley) 및 digital multimeter(Fluke 189, Fluke)로 측정하였다. 측정한 저항은 식 (1)을 사용하여 전기 전도도로 환산한 후 비교하였다.

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

여기서, σ는 전기 전도도, R은 저항(resistance), ρ는 비저항(resistivity), d는 시편의 두께, S는 시편의 단면적이다.

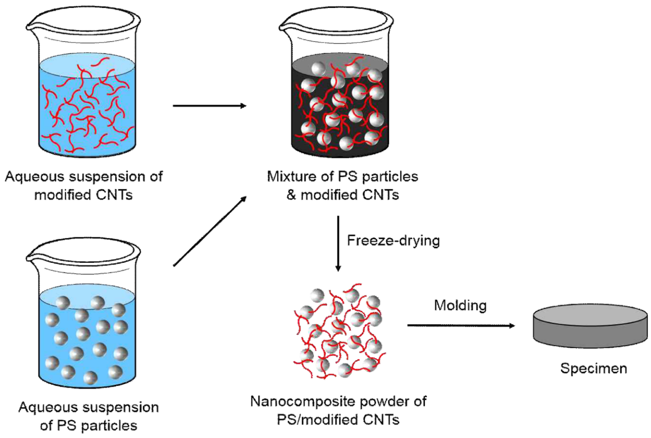


Figure 1. Schematic procedure for the preparation of PS/surface-modified CNT nanocomposites via latex technology.

결과 및 토론

표면 개질 CNT의 특성 분석. 도파민과 PEDOT:PSS는 CNT 표면의 공명화된 탄소와 π-π stacking interaction에 의해 비공유적 방법으로 개질이 이루어진다.[8,9] 도파민은 CNT 표면에 부착되어 자가 산화 중합을 통해 PDA로 코팅되는 형태이며,[8] PEDOT:PSS는 계면활성제 역할을 하는 PSS의 긴 사슬이 CNT 주위를 감싸는 형태이다.[9] Figure 2는 각각의 고분자로 표면 개질한 CNT의 형상을 나타낸 개략도이다. 표면

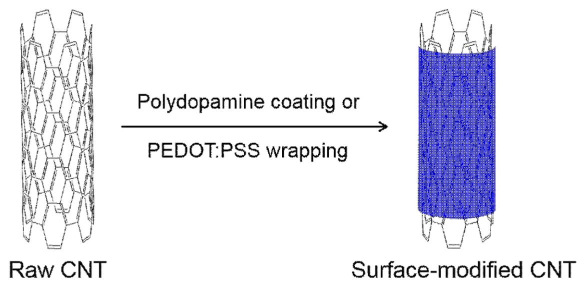


Figure 2. Schematic diagram of surface-modified CNTs via π-π stacking interaction.

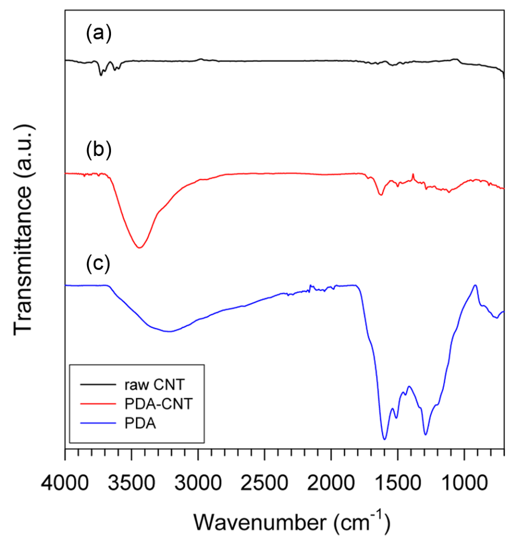


Figure 3. FTIR spectra of (a) raw CNT; (b) PDA-CNT; (c) PDA.

개질된 CNT의 특성을 분석하기 위하여 FTIR과 TGA로 분석하였다. Figure 3은 PDA-CNT의 FTIR 분석 결과로, raw CNT에서 나타나지 않은 3442 cm^{-1}에서 OH 및 NH 결합, 1624 cm^{-1}에서 C=C 결합, 1285 cm^{-1}에서 C-O 결합, 1500 cm^{-1}에서 C=N 및 C=C 결합의 특성 피크를 보여주고 있다.[14,15] 이는 PDA에서 나타나는 특성 피크이므로 CNT가 도파민에 의해 표면 개질이 이루어진 것이 확인된다. Figure 4는 PDA-CNT의 TGA 분석 결과로, CNT에 대한 PDA의 코팅 함량을 확인하였다. Raw CNT의 경우 600 °C까지 질량 변화를 거의 보이지 않았으며, PDA의 경우 49 wt%의 질량 손실과 PDA-CNT의 경우 7 wt%의 질량 손실을 나타내었다. 이를 기초로 PDA-CNT에 함유된 PDA의 함량은 대략 14 wt%라 추정하였다.[16] Figure 5는 PEDOT:PSS-CNT의 FTIR과 분석 결과로 PEDOT:PSS-CNT 경우 1300 cm^{-1}에서 C-C 결합, 1171, 1122, 1068 cm^{-1}에서 C-O-C 결합, 962 cm^{-1}에서 C-S 결합의 PEDOT 구조의 특성 피크와 1046 cm^{-1}에서 PSS의 SO_3^- 그룹의 특성 피크가 확인된다.[17-19] 이는 raw CNT에서 나타나지 않는 특성 피크이므로 PEDOT:PSS에 의해 CNT가 표면 개질된 것으로 판단할 수 있다. Figure 6은 TGA 분석 결과로 PEDOT:PSS는 180 °C와 320 °C의 두 구간에 걸쳐 감량이 일어나는데 각각 물 분자가 빠져나간 것과 PSS의 분해에 의한 것이다.[20] 600 °C에서의 질량 감소분을 측정하면, PEDOT:PSS의 경우 52.5 wt%, PEDOT:PSS-CNT의 경우 25 wt%이었다. 이를 기초로 PEDOT:PSS-CNT에 함유된 PEDOT:PSS는 48 wt% 정도인 것으로 판단된다.

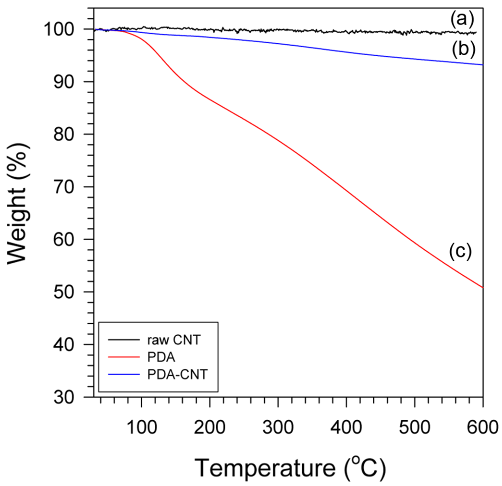


Figure 4. TGA curves of (a) raw CNT; (b) PDA-CNT; (c) PDA.

PS/표면 개질 CNT 나노복합 분말의 모폴로지. 일반적으로 고분자/CNT 나노복합재료의 물성은 매트릭스 고분자의 분자량, 첨가한 CNT의 형상비와 분산 정도에 영향을 받는다. CNT의 형상비는 선택한 CNT에 의해 결정되며, PS의 분자량은 중합 입자의 크기와 연관성이 있는데 입자의 크기가 작을수록 분자량은 증가하는 경향을 보인다.[21] 본 연구에서는 PS 입자 크기 및 CNT 종류가 고정되어 있으므로 나노복합재료의 물성은 첨가한 CNT의 분산 정도에 의해 영향을 받으며, CNT의 분산성은 결국 표면 개질에 의해 결정되는 것으로 볼 수 있다. Figure 7은 합성한 500 nm 직경의 PS 입자에 PDA-CNT 및 PEDOT:PSS-CNT를 각각 혼합하여 동결건조시킨 나노복합 분말의 SEM 이미지로서, PS 입자는 크기가 균일한 단분산성을 보여주고 있다. 또한 나노복합 분말에 존재하는 표면 개질 CNT는 PS 입자 표면을 도포하거나 PS 입자를 연결시키는 형태로 존재하고 있음을 확인할 수 있다. Figure 8은 얻어진 나노복합재료 분말을 180 °C에서 5분간 용융 성형한 시편의 저온충격 파단면에 대한 SEM 사진이다. 모폴로지를 관찰한 결과 친수성 고분자로 표면 개질한

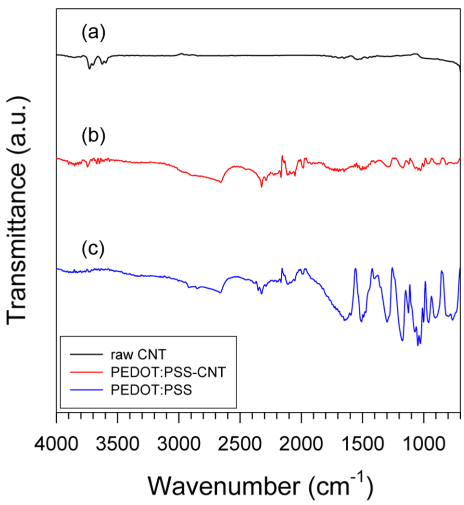


Figure 5. FTIR spectra of (a) raw CNT; (b) PEDOT:PSS-CNT; (c) PEDOT:PSS.

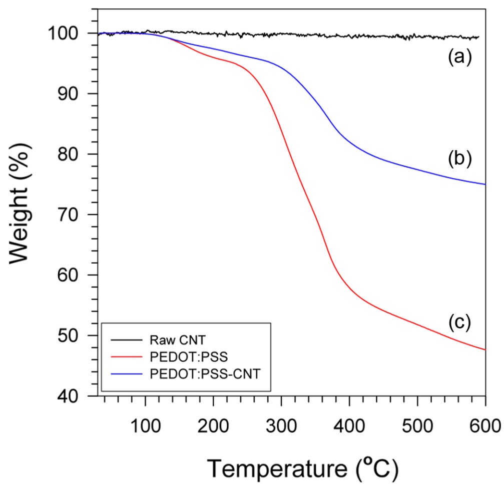
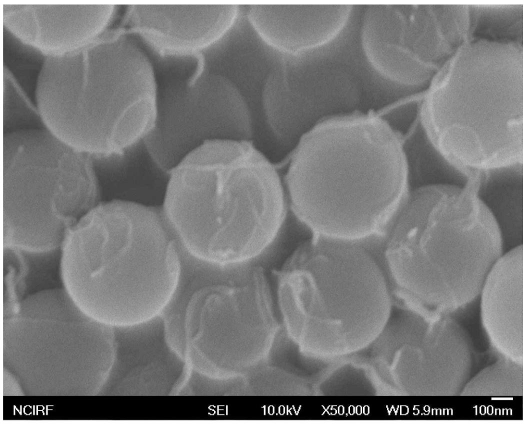
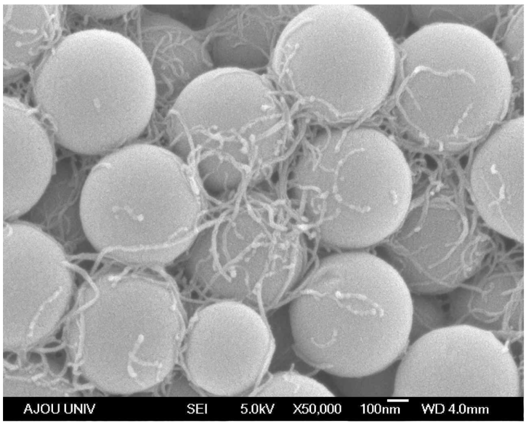


Figure 6. TGA curves of (a) raw CNT; (b) PEDOT:PSS-CNT; (c) PEDOT:PSS.

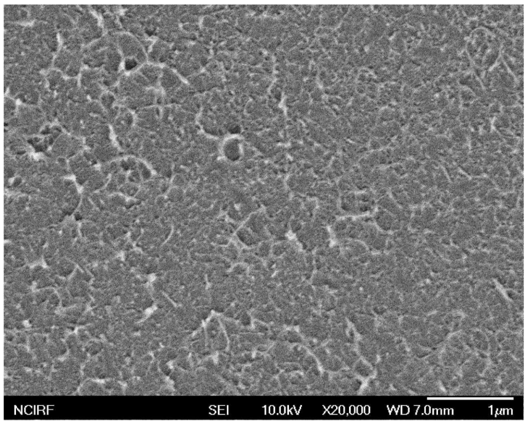


(a)

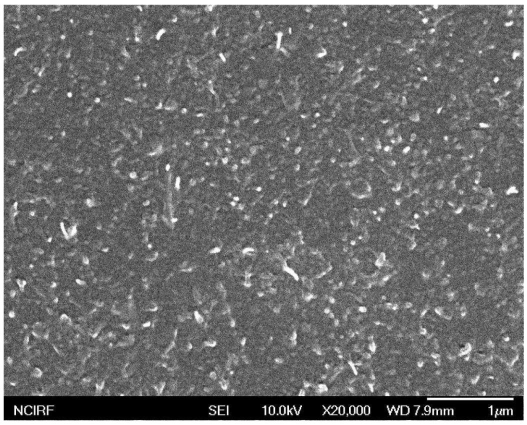


(b)

Figure 7. SEM images of the freeze-dried PS/surface-modified CNT nanocomposite powder: (a) PDA-CNT 3 wt%; (b) PEDOT:PSS-CNT 3 wt%.



(a)

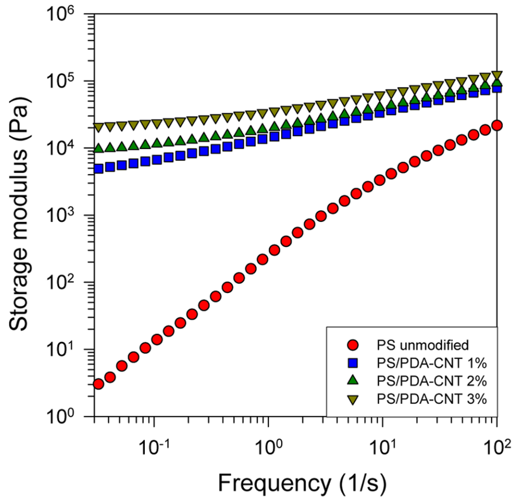


(b)

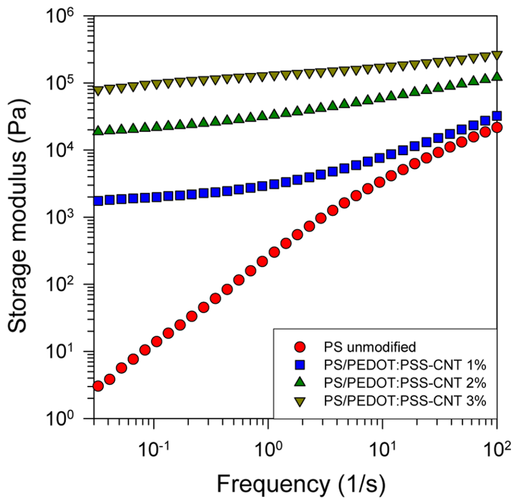
Figure 8. SEM images of the fracture surface of PS/surface-modified CNT nanocomposites: (a) PDA-CNT 3 wt%; (b) PEDOT:PSS-CNT 3 wt%.

PDA-CNT 및 PEDOT:PSS-CNT 모두 고분자 매트릭스 내에서 우수한 분산을 이루고 있음이 확인된다.

PS/표면 개질 CNT 나노복합재료의 유변물성. 표면 개질 CNT를 첨가한 나노복합재료에 대한 유변물성을 비교 고찰하였다. 일반적으로 입자 분산계의 유변물성은 첨가한 입자의 분산 정도에 따라 영향을 받으므로 분산성의 척도로 활용할 수 있다. Figure 9는 PDA-CNT 및 PEDOT:PSS-CNT 첨가에 따른 나노복합재료의 저장 탄성률(G') 그래프이다. 주파수(ω) 증가 및 표면 개질 CNT 함량이 증가할수록 네트워크 형성에 따른 재료의 젤화(gel-like) 특성이 점차 강해지므로 G'은 증가하고 있다. 표면 개질된 CNT 함량이 증가함에 따라 저주파수에서 G'의 기울기는 완만해지고 있다. 단분산 선형 고분자 사슬의 경우에는 저주파수에서 나타나는 G'의 터미널 거동인 $G'\sim\omega^2$ 현상이 표면 개질된 CNT를 첨가함으로써 급격하게 완만해져 $G'\sim\omega^0$로 변화되는데 이는 첨가한 입자로 인해 고분자의 완화 거동이 억제되어 액체적(liquid-like) 거동에서 고체적(solid-like) 거동으로의 전이가 일어나기 때문이다.[22] 본 연구에서 중합한 고분자는 단일 분자량이 아니므로 터미널 거동에서의 기울기는 단분산 선형 사슬의 경우와는 차이가 나겠지만 유사한 경향을 보이고 있다. 또한 저주파수 구간에서 고주파수 구간으로 진행할수록 표면 개질한 CNT 첨가에 따른 G'의 변화폭이 감소하고 있다. 이는 고주파수 구간에서 가해지는 높은 전단력으로 인하여 나노필러 사이에 형성된 물리적 네트워크 구조를 유지하기 어려우므로 나노필러의 영향은 상대적으로 약해지고 고분자 매트릭스의 유변물성이 지배적으로 나타나기 때문이다. 동일 함량을 첨가한 경우를 비교해 보면, PDA-CNT의 경우 1 wt% 첨가 시 G'이 급격히 증가한 다음 2, 3 wt%에서는 증가폭이 그다지 크지 않은데 비해 PEDOT:PSS-CNT의 경우에는 증가폭이 여전히 크다. 이는 CNT 표면에 경화되어 코팅된 PDA보다 계면활성제 역할을 하는 PSS 선형 사슬이 고농도의 CNT 분산에 효과적이라는 것을 의미한다. 한편, 분산성이 우수한 1 wt%

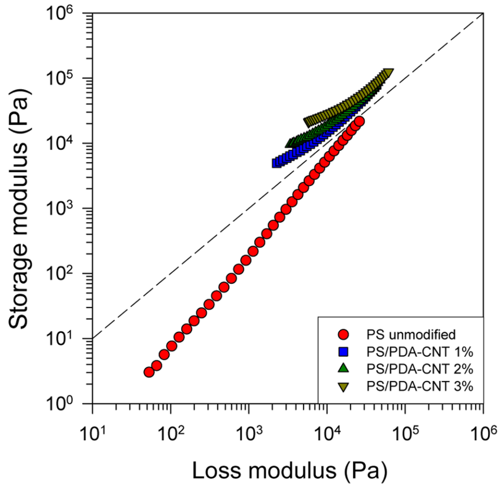


(a)

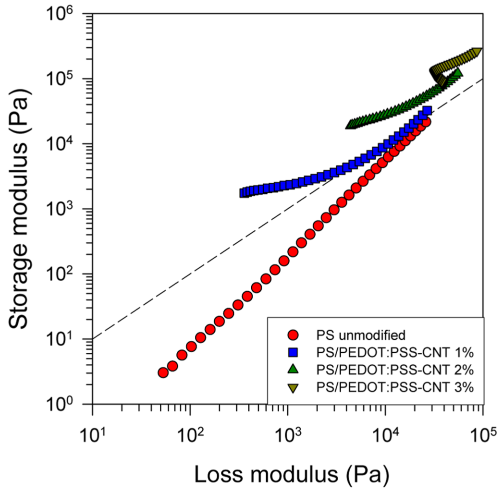


(b)

Figure 9. Storage modulus (G') graphs of PS/surface-modified CNT nanocomposites: (a) PS/PDA-CNT; (b) PS/PEDOT:PSS.



(a)



(b)

Figure 10. Plots of storage modulus (G') *vs*. loss modulus (G'') of PS/surface-modified CNT nanocomposites: (a) PS/PDA-CNT; (b) PS/PEDOT:PSS-CNT. The dashed line is a guidance to $G'=G''$.

에서 PEDOT:PSS-CNT가 PDA-CNT보다 G'이 작은 이유는 TGA 분석에서 확인한 바와 같이 PDA-CNT에 비해 PEDOT:PSS-CNT의 경우가 차지하는 CNT의 함량이 상대적으로 적기 때문으로 판단된다. Figure 10은 나노복합재료의 log G' 대 log G'' 그래프인 소위 modified Cole-Cole plot으로 이 그래프는 충전제 함량에 따른 복합재료의 구조적 차이를 확인하는데 활용할 수 있다.[23,24] 즉, 충전제 함량을 증가시킴에 따라 복합재료의 미세구조가 더 이상 변화하지 않는 경우에는 그래프가 중첩되며 미세구조가 계속 변화하는 경우에는 그래프가 중첩되지 않는 특성을 보인다. 본 연구에서는 나노복합재료의 미세구조의 변화가 표면 개질 CNT의 초기 함량에서 급격하게 일어나며 특히 저주파수 구간에서 미세구조 변화가 큰 것을 확인할 수 있다. 또한 1 wt%에서 이미 모든 주파수에서 G'이 G''보다 큰 값을 보이고 있으므로 점성보다는 탄성이 지배적인 고체와 같은 특성의 재료로 바뀌었음을 알 수 있다. 그래프 변화의 추이를 비교해 보면 순수 PS에 비해 PDA-CNT 1 wt%의 경우 미세구조가 급격히 변화하였으나 더 이상의 농도에서는 구조 변화가 크지 않음을 알 수 있다.

PS/표면 개질 CNT 나노복합재료의 전기 전도도. 제조한 나노복합재료의 전기적 물성을 고찰하기 위해 PDA-CNT와 PEDOT:PSS-CNT 함량에 따른 전기 전도도를 측정하였다. Figure 11은 절연성 PS에 표면 개질 CNT를 첨가함에 따른 전기 전도도 그래프로, 초기에는 CNT를 첨가해도 10^{-12}-10^{-11} S/m 부근에서 별다른 변화가 일어나지 않다가 어느 농도 이상에서부터 전기 전도도가 급격히 증가하며 계속 함량을 증가시키면 증가폭이 둔화되어 일정한 값에 도달하는 개형을 보이고 있다. 전기 전도도가 급격히 변화하는 지점은 재료의

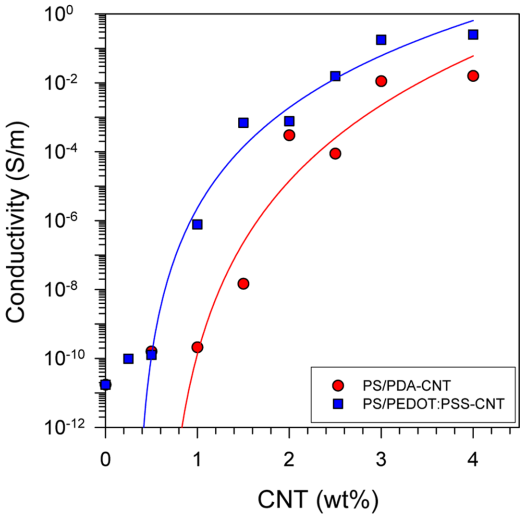


Figure 11. Effect of CNT content on the electrical conductivity of PS/surface-modified CNT nanocomposites.

미세구조가 바뀌는 지점으로 CNT간 전기적 네트워크 구조를 형성하기 시작하는 전기적 임계값(electrical percolation threshold)에 도달하는 지점으로 볼 수 있다. 전기적 임계값 이하의 농도에서는 네트워크가 형성되지 않아 전기가 흐를 수 없는 상태이고 임계값 이상의 농도에서는 형성된 네트워크 구조를 통해 전기적 통로가 생긴 상태이다. 전기적 임계값은 다음의 멱수법칙(power law) 관계식을 활용하여 구할 수 있다.

$$\sigma \propto (m-m_c)^b \tag{2}$$

식 (2)에서 b는 임계지수, m은 첨가한 CNT의 중량분율, m_c는 임계점에서의 중량분율인 임계값을 나타낸다.[13] 멱수법칙을 적용한 결과 PDA-CNT와 PEDOT:PSS-CNT의 경우 임계값은 각각 0.58과 0.32 wt%인 것으로 나타났다. 이 결과는 PEDOT:PSS-CNT를 첨가한 경우가 PDA-CNT를 첨가한 경우보다 전기적 임계값에 빨리 도달한다는 것을 의미한다. 또한 CNT 함량 4 wt%에서의 전기 전도도를 비교해 보면 PEDOT:PSS로 표면 개질한 경우는 10^{-1} S/m까지 증가하여 PDA로 표면 개질한 경우보다 높은 전도도를 나타내었다. 전반적으로 PS/PEDOT:PSS-CNT 나노복합재료가 PS/PDA-CNT 나노복합재료에 비해 전기 전도도 향상 효과가 우수하였는데 이는 감싸고 있는 전도성 고분자인 PEDOT:PSS가 PS 매트릭스 내에 존재하는 CNT간의 전기적 네트워크 형성에 도움을 주었기 때문으로 판단된다.

결 론

기계적, 전기적, 열적 물성이 우수한 CNT는 고분자재료에 고기능성을 부여하기 위해 첨가하는 대표적인 탄소계 나노필러이다. 하지만, CNT는 van der Waals 인력으로 인하여 뭉치거나 포개진 상태로 존재하여 균질하게 분산시키는 것이 매우 어렵다. 이에 본 연구에서는 CNT의 분산성을 향상시키기 위해 친수성 고분자인 PDA와 PEDOT:PSS로 표면 개질한 다음 고분자 미세 입자 현탁액에 첨가하는 방식의 라텍스 기법을 활용하여 PS/CNT 나노복합재료를 제조하였다. PS 입자의 수상 현탁액에 개질 CNT를 분산시키고 동결 건조한 나노복합 분말과 이를 용융 성형한 나노복합재료 파단면의 모폴로지를 관찰한 결과 PDA-CNT와 PEDOT:PSS-CNT 모두 PS 매트릭스 내에 효과적인 분산을 이루었다. 개질 CNT를 소량 첨가한 경우에도 나노복합재료의 저장 탄성률은 현저하게 증가하였는데 이는 CNT가 PS 매트릭스 내에 안정적인 분산을 이루어 나노필러간 네트워크 구조를 형성하는 것에 기인하다. 전기 전도도는 PEDOT:PSS로 개질한 경우가 더 높았는데 전도성 고분자인 PEDOT:PSS가 전기적 네트워크 형성에 도움을 주었기 때문이다. PDA-CNT와 PEDOT:PSS-CNT를 첨가한 PS 나노복합재료의 전기적 임계점은 각각 0.58과 0.32 wt%로 나타났다.

감사의 글: 본 연구는 한국연구재단의 연구지원(2016R1D1A1B03931511)에 의해 이루어졌습니다.

참 고 문 헌

1. S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
2. A. Krishnan, E. Dujardin, T. W. Ebbesen, P. N. Yianilos, and M. M. J. Treacy, *Phys. Rev. B*, **58**, 14013 (1998).
3. M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, and J. M. Gibson, *Nature*, **381**, 678 (1996).
4. M. H. Kang, W. J. Noh, D. K. Woo, and S. J. Lee, *Polym. Korea*, **36**, 364 (2012).
5. J. Hilding, E. A. Grulke, Z. G. Zhang, and F. Lockwood, *J. Dispersion Sci. Technol.*, **24**, 1 (2003).
6. H. Y. Yeom, H. Y. Na, and S. J. Lee, *Polym. Korea*, **38**, 502 (2014).
7. M. H. Kang, H. Y. Yeom, H. Y. Na, and S. J. Lee, *Polym. Korea*, **37**, 526 (2013).
8. C. Shi, C. Deng, X. Zhang, and P. Yang, *ACS Appl. Mater. Inter.*, **5**, 7770 (2013).
9. J. Zhou and G. Lubineau, *ACS Appl. Mater. Inter.*, **5**, 6189 (2013).
10. H. J. Barraza, F. Pompeo, E. A. O'Rear, and D. E. Resasco, *Nano Lett.*, **2**, 797 (2002).
11. Z. Zhang, J. Zhang, P. Chen, B. Zhang, J. He, and G. H. Hu, *Carbon*, **44**, 692, (2006).
12. M. Moniruzzaman and K. I. Winey, *Macromolecules*, **39**, 5194 (2006).
13. G. Hu, C. Zhao, S. Zhang, M. Yang, and Z. Wang, *Polymer*, **47**, 480 (2006).

14. B. Fei, B. Qian, Z. Yang, R. Wang, W. C. Liu, C. L. Mak, and J. H. Xin, *Carbon*, **46**, 1795, (2008).
15. H. Luo, C. Gu, W. Zheng, F. Dai, X. Wang, and Z. Zheng, *RSC Adv.*, **5**, 13470 (2015).
16. H. Hu, B. Yu, Q. Ye, Y. Gu, and F. Zhou, *Carbon*, **48**, 2347 (2010).
17. D. Sun, L. Jin, Y. Chen. J. R. Zhang, and J. J. Zhu, *ChemPlusChem*, **78**, 227 (2013).
18. J. Lee and W. Choi, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A935 (2015).
19. Z. Zhu, C. Liu, H. Shi, Q. Jiang, J. Xu, F. Jiang, J. Xiong, and E. Liu, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.*, **53**, 885 (2015).
20. D. Antiohos, G. Folkes, P. Sherrell, S. Ashraf, G. G. Wallace, P. Aitchison, A. T. Harris, J. Chen, and A. I. Minett, *J. Mater. Chem.*, **21**, 15987 (2011).
21. A. J. Paine, W. Luymes, and J. McNulty, *Macromolecules*, **23**, 3104 (1990).
22. F. Du, R. C. Scogna, W. Zhou, S. Brand, J. E. Fischer, and K. I. Winey, *Macromolecules*, **37**, 9048 (2004).
23. K. M. Lee and C. D. Han, *Macromolecules*, **36**, 7165 (2003).
24. M. Sureshkumar, H. Y. Na, K. H. Ahn, and S. J. Lee, *ACS Appl. Mater. Interf.*, **7**, 756 (2015).