

기상성장 탄소섬유/폴리페닐렌설파이드 복합체 제조 및 전기적·유변학적 거동

노한나* · 윤호규* · 김준경 · 이현정 · 박 민†

한국과학기술연구원 고분자 하이브리드 센터, *고려대학교 재료공학과
(2005년 12월 16일 접수, 2006년 1월 21일 채택)

Electrical and Rheological Behaviors of VGCF/Polyphenylene Sulfide Composites

Han Na Noh*, Ho Gyu Yoon*, Jun Kyung Kim, Hyunjung Lee, and Min Park†

*Polymer Hybrid Research Center, Korea Institute of Science and Technology,
39-1 Hawolgok-dong, Seoungbuk-gu, Seoul, Korea*

**Department of Materials Science, Korea University, Seoul 136-701, Korea*

(Received December 16, 2005; accepted January 21, 2006)

초록 : 이중압출기를 이용한 용융혼련으로 제조한 기상성장 탄소섬유(Vapor Grown Carbon Fiber, VGCF) 충전 폴리페닐렌설파이드(polyphenylene sulfide, PPS) 복합체의 VGCF 함량에 따른 전기적, 유변학적 특성을 살펴보았다. 복합체의 파단면 모폴로지 관찰결과, 본 방법은 PPS 매트릭스 내에 VGCF를 균일하게 분산시키는데 있어서 효과적임을 확인할 수 있었다. 5 wt% VGCF 혼입까지는 미충전 PPS와 거의 유사한 전기적 성질과 유변학적 거동을 보였으며 10 wt%로 VGCF의 혼입량을 증가시켰을 때 현저한 도전성 발현 및 점도 상승, 탄성률의 주파수 무의존성 등 유변학적 성질의 변동이 관찰되었다. 고충전 PPS계에서의 탄성률의 주파수 무의존성은 복합체 내에서의 VGCF의 네트워크 형성에 의한 것으로 추정되며, 이는 전기적 성질뿐만 아니라 유변학적 성질의 측정결과로부터 복합체 내의 도전성 네트워크의 형성을 확인할 수 있음을 보여준다.

Abstract : The effect of vapor grown carbon fiber (VGCF) contents on electrical and rheological properties of VGCF filled polyphenylene sulfide (PPS) composites prepared through melt mixing using a twin screw extruder was studied. This method was proved to be quite effective to produce good dispersion of VGCF in the matrix even for highly filled PPS. From the dependence of the electrical conductivity on VGCF content, the percolation phenomena began to occur above 10 wt%. While there is only a marginal increase of viscosity for 1 and 5 wt% VGCF filled PPS, the composites containing 10 wt% VGCF showed abrupt increase in viscosity as well as flattening of frequency vs modulus curve, indicating a transition from a liquid-like to a solid-like behavior due to the creation of VGCF network. This result agrees well to the fact that the network formation in the composite can be confirmed by rheological property dependence on filler content as well as by electrical conductivity measurement.

Keywords : VGCF, polyphenylene sulfide, nanocomposite, electrical conductivity, rheology, dispersion.

서 론

1991년 Iijima에 의해 최초로 발견된 이레(S. Iijima, *Nature*, **354**, 56-5 (1991)) 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)는 탁월한 물리적, 전기적 특성으로 인하여 나노과학, 공학 분야에서의 나노소재 관련 연구의 중심소재가 되어 왔다.¹ CNT가 보이는 유례없는 기계적, 열적, 전기적 특성은 최근의 대량합성 공정의 발전에 힘입어 CNT를 기초과학의 대상에서 다양한 용도에서 활용이 기대되는 공업재료로 전환되고 있다.²

많은 잠재적 응용분야 가운데 CNT의 대량소비가 기대되는 고분자 복합재료 분야에서 CNT는 소량 혼입으로 전기적, 기계적 성질을 대폭 향상시킬 수 있는 나노충전제로서 크게 기대되고 있으며 특히 21세기 들어 나노카본계 충전제의 대량입수가 가능해진 지난 5~6년간

활발한 연구활동이 이루어져 왔다.³

현재 나노카본계 충전제는 화학증착법(CVD), 아크 방전법, 레이저 증발법 등의 다양한 방법으로 제조되고 있다. 그 가운데 화학증착법을 통한 대량 합성이 가능한 다중벽 탄소나노튜브(multi walled CNT, MWNT)가 고분자 복합재료의 충전제로서 가장 유망하지만 현행 CNT 합성기술 수준에서는 재현성 있는 CNT의 지속적인 공급은 어려운 실정이다. 한편 기상성장 탄소섬유(vapor grown carbon fiber, VGCF)의 경우 직경이 100~150 nm로 10~30 nm의 MWNT에 비하여 크지만 넓은 범위에서 MWNT의 범주로 분류되고 있으며 합성 및 양산기술의 발전으로 일본 쇼와덴코 등으로부터 상업적으로 공급되고 있다. 이들 VGCF는 열가소성수지의 충전제로서 폴리프로필렌(polypropylene, PP)과 같은 범용 고분자와의 복합체에의 적용에 대한 연구 보고가 있으며 고성능 다기능 MWNT/고분자 복합체 개발의 전단계의 모델로서 중요한 역할을 담당해 왔다.^{4,9}

한편 CNT나 VGCF와 같은 나노카본과 고분자를 복합화하는 방법

†To whom correspondence should be addressed. E-mail: minpark@kist.re.kr

에는 용액혼합과 용융혼련으로 크게 나눌 수 있다. 혼합조건, 용매 및 계면활성제의 종류에 따른 나노카본계 충전제의 고분자 내에서의 분산 상태를 연구하는 데에는 용매에 녹는 무정형 고분자를 사용한 용액혼합이 주로 사용되었다.¹⁰

용액혼합법이 CNT 분산 및 복합화 양 측면에서 유용한 방법이지만 많은 불용성 고분자에는 적용할 수 없다. 이 경우 용융혼련이 유용한 방법으로 용매를 사용하지 않기 때문에 공정이 신속, 간단하고, 환경친화적이며, 압출 및 사출 등의 기존 공정을 그대로 적용할 수 있다는 장점이 있기 때문에 각종 범용 및 엔지니어링 플라스틱을 이용한 용융혼련에 대한 연구가 활발히 이루어져 왔다.¹¹

Camerio 등은 자체 합성한 VGCF를 co-rotating 이축압출기를 사용하여 폴리카보네이트와 용융혼련을 통하여 복합체를 제조하여 유연학적 성질과 사출성형으로 제조된 시편의 기계특성에 대해 보고하였다.¹²

VGCF가 혼합된 복합체의 경우 VGCF의 표면에 존재하는 결합으로 인하여 충격강도는 오히려 미충전 수지에 비해 감소하였으며 불량한 섬유-매트릭스 접착력으로 인하여 VGCF 함량의 증가에 따라 용융점도가 오히려 감소함을 관찰하였다. 한편, 최근에는 연료전지용 복합 분리판이나 전기전자부품용 소재로 내용매성, 내열성 등 제반물성의 균형이 우수한 폴리페닐렌 설파이드(polyphenylene sulfide, PPS) 수지의 각 산업 분야에서의 활용이 증가하고 있다.¹³

본 연구에서는 슈퍼 엔지니어링 플라스틱을 PPS를 매트릭스로 하고 상업적으로 공급되는 VGCF를 충전제로 하여 초소형 이축압출기를 이용하여 복합체를 제조하고, VGCF 함량에 따른 복합체 내에서의 VGCF의 분산성과 유연학적 성질 및 전기 전도성을 측정하였다.¹¹

실 험

재료 사용한 충전제는 일본 쇼와덴코사의 직경 150 nm, 종횡비가 약 10~500의 분포를 가지고 2800 °C에서 흑연화 과정을 통해 높은 결정화도를 가지는 VGCF로서 더 이상의 정제 없이 사용하였다.

고분자 기지로 사용한 PPS(KL-01G grade)는 Dainippon Ink and Chemical사의 열은 갈색 분말상 결정성 수지이며 280 °C의 용융온도 및 80~90의 용융지수를 갖는다.

VGCF/PPS 복합재료의 제조 고속 혼합기를 이용하여 분말상의 PPS에 다양한 함량의 VGCF(1, 5, 10, 15, 20 wt%)를 섞은 건식 혼합물을 만들고 이를 진공오븐에서 80 °C 온도에서 24시간 동안 건조시켜 수분을 제거하였다.

건조한 혼합물을 이축압출기(Bautek, Korea, $\phi=11$ mm, L/D=40, co-rotation)를 이용하여 320 °C, 250 rpm 조건하에서 용융 혼련하여 10~15분 동안 VGCF/PPS 나노복합체를 제조하였다.

VGCF 사이의 강한 응집력과 엉킴 현상으로 인해 고분자와의 복합체 제조에는 특별한 분산기술을 요구하는데 본 연구에서는 이축압출기의 강한 전단 응력을 이용하여 나노복합체를 제조하였다. VGCF의 모폴로지 및 분산 정도는 field emission-scanning electron microscopy(FE-SEM, Hitachi S-4200)과 high resolution-transmission electron microscopy(HR-TEM, JEOL, JEM-4010)를 통해 복합체의 파단면을 관찰하였다.

전기적 특성. 복합체의 전기적 특성을 측정하기 위한 시편은 압출기를 통해 제조 후 건조된 복합체를 hot press(Tetrahedron, San Diego, California)를 이용하여 320 °C에서 5분간 압력(2.5 atm)을 가해 복합체 필름을 제조하였다. 제조된 필름의 직류 전기 전도도는 접촉저항의 효

과를 최소화할 수 있는 4탐침법(four probe method)을 이용하여 측정하였다. 공급전압은 CA100(Yokogawa Electric Works Ltd, Japan)을 이용하였으며, 전압계로는 6512 Programmable Electrometer(Keithley, USA)을 사용하였다. 대기조건에서 1~5 mA의 범위의 전류에 따른 전압을 측정하였으며, 전기 전도도는 전류와 전압의 기울기를 이용하여 구하였다.

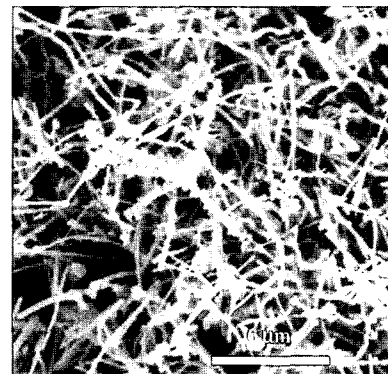
유변학적 특성. 유연학적 거동을 위한 시편은 위와 동일한 방법으로 직경 20 mm, 두께 5 mm의 금형을 사용하여 제조하였다.

VGCF/PPS 나노복합체의 유변학적 특성은 25 mm의 평행평판 회전점도계(Rheometric사, Advanced Rheometric Expansion System, ARES)를 사용하여 질소분위기에서 320 °C에서 측정하였다. 진동테스트는 0.1~100 rad/s의 주파수에서 10% 전단 변형률 범위 내에서 실시하였다.

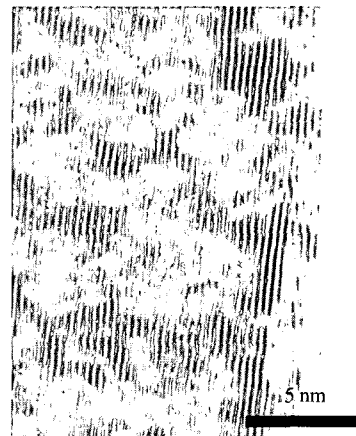
결과 및 토론

복합체의 표면분석. 본 연구에서 사용된 VGCF의 표면 모폴로지를 FE-SEM과 HR-TEM을 사용하여 관찰하였다(Figure 1). Figure 1(b)에서 볼 수 있듯이 VGCF는 나노미터 단위의 벽들을 다중으로 가진 구조이며 이로 인해 높은 전도도를 가지게 된다.

Figure 2는 미충전 PPS와 VGCF가 5 wt%(b), 15 wt%(c) 충전된 VGCF/PPS 나노복합체의 파단면을 관찰한 FE-SEM 이미지이다. 높



(a)



(b)

Figure 1. (a) FE-SEM and (b) HR-TEM photomicrographs of VGCF.

은 VGCF 함량을 가지는 복합체 내에서도 VGCF는 뭉침 현상 없이 매우 균일하게 분산되었음을 확인하였다. 이는 본 연구에서 사용한 이축 압출기가 별도의 전처리 과정을 거치지 않고도 VGCF를 PPS 수지 내에 균일하게 분산시키는데 매우 효과적으로 작용하였음을 보여준다.

전기적 특성. Figure 3은 VGCF 함량에 따른 나노복합체의 전기 전

도도를 나타낸 것이다. 제조된 시편을 4 탐침 장치에 장착하고 일정한 전류를 주어 그에 따른 전압을 측정된 후, 다음의 식 (1)을¹⁴ 이용해서 전기전도도(σ)를 계산하였다.

$$\sigma = \frac{I \cdot \ln 2}{\pi \cdot l \cdot V} \quad (1)$$

여기서 I 는 전류, V 는 전압, l 은 탐침사이의 거리이며, $\ln 2$ 와 π 는 오차 값을 줄이기 위한 보정 계수이다.

1 wt% 와 5 wt% VGCF/PPS 나노복합체는 본 연구에서 사용한 장비의 측정범위를 벗어나는 매우 낮은 전도도 값을 나타내므로, 문헌상의 미충전 PPS 값으로 대체하여 표시하였다.¹⁵ VGCF 10 wt%가 첨가된 복합체의 경우에는 약 2×10^{-3} 값을 나타내다가 VGCF의 양이 증가할수록 전도도 값이 급격히 증가함을 알 수 있다. 이는 10 wt% 이상의 VGCF 함량을 가진 복합체에서 VGCF 간의 네트워크를 형성함으로써 percolation 농도 경계에 이르렀음을 알 수 있다. 최근 Lozano 그룹은 VGCF(Pyrograf III)/PP 복합체의 전기적 특성을 표면저항과 부피저항을 통해 살펴보았으며 VGCF 농도 약 9~18 wt% 사이에서 저항값이 급격히 감소하고 이 농도에서 전자가 이동할 수 있는 통로가 형성되었다고 보고한 바 있다.¹⁶ 이는 본 연구와 비교하여 사용한 고분자 수지가 다르기는 하지만, 비슷한 VGCF 함량에서 percolation 거동이 나타남을 알 수 있었다.

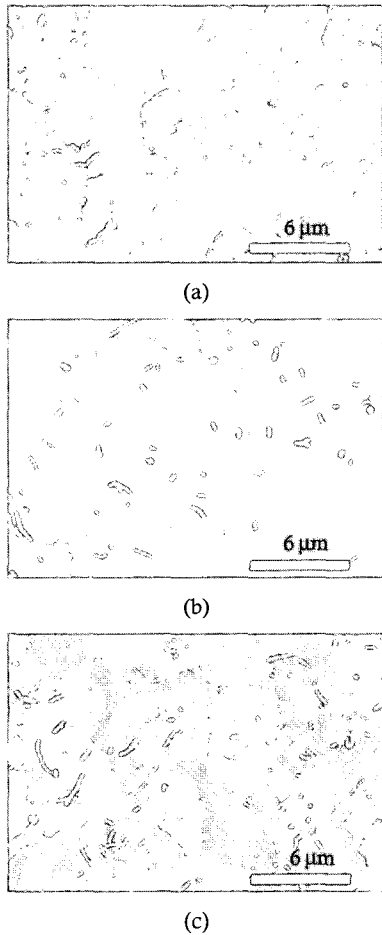


Figure 2. FE-SEM photomicrographs of fracture surfaces for VGCF/PPS composites; (a) neat PPS, (b) 5 wt% VGCF, and (c) 15 wt% VGCF.

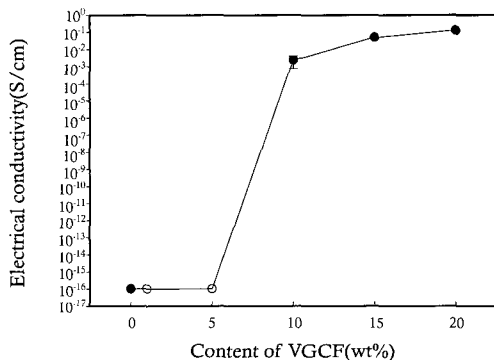
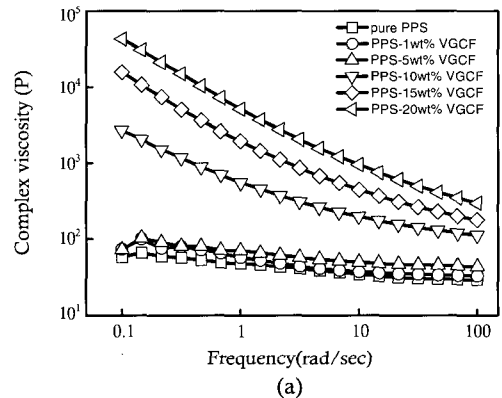


Figure 3. Electrical conductivity of VGCF/PPS composites as a function of VGCF contents (The values below 5 wt% was beyond the detection limit and cited from a literature).

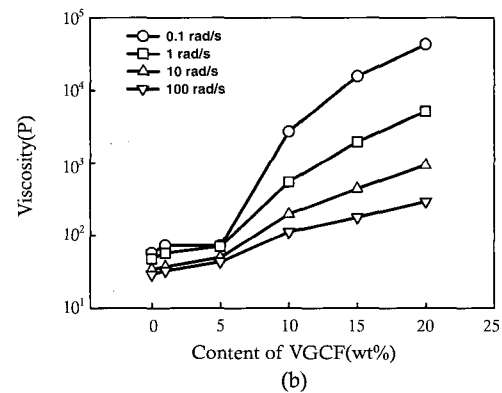


Figure 4. The viscosity behavior of VGCF/PPS composites measured at 320 °C as a function of (a) frequency and (b) VGCF contents.

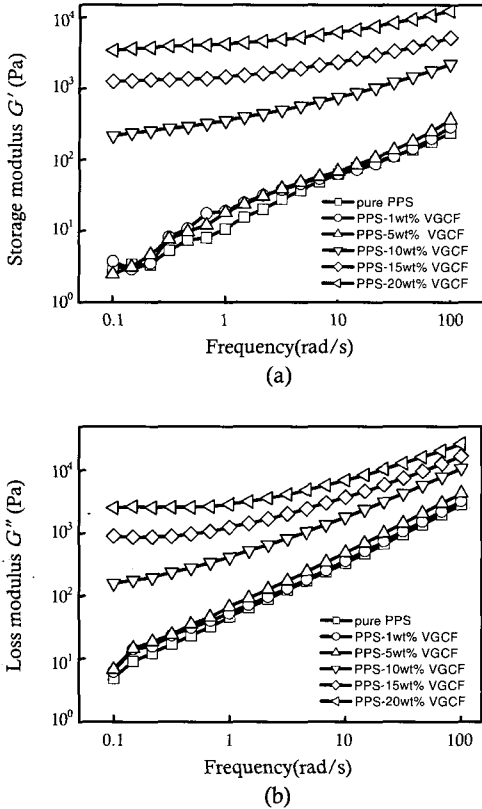


Figure 5. The plot of (a) storage modulus (G') and (b) loss modulus (G'') versus frequency of VGCF/PPS composites at 320 °C.

유변학적 특성. 높은 주파수영역에서의 유변학적 거동은 실제 가공 공정에서 나노충전제가 복합체에 미치는 영향을 의미하며, 낮은 주파수영역에서의 유변학적 거동은 복합체내의 구조에 대한 정보를 제공하기 때문에 복합체 내 VGCF의 유변학적 percolation 상태에 대한 적절한 분석 방법이다.

Figure 4(a)는 VGCF 함량에 따른 VGCF/PPS 나노복합체의 주파수에 따른 복합점도(η^*) 변화를 나타내었다. VGCF가 혼입되지 않은 미충전 PPS 경우에는 뉴턴의 유체거동을 보였으며, 1, 5 wt%의 VGCF가 충전된 복합체의 경우 거의 유사한 거동을 보였다. 그러나, 10 wt% 이상 혼입되었을 때 PPS와 비교시 점도가 약 100배 정도 상승하는 것을 보였다. 이것은 VGCF가 PPS의 흐름을 방해하고 고분자 사슬의 유동성을 저하시키기 때문이라고 판단되며 이러한 VGCF에 의한 효과는 낮은 주파수 영역에서 확연하게 관찰이 되었다. 낮은 주파수 영역에서 과도한 점도 상승 현상은 MWNT를 사용한 고분자 복합체 제조에서도 비슷한 현상이 보고되고 있다.^{17,18} VGCF 10 wt% 이상이 충전되었을 때 나노복합체는 주파수를 증가시키기에 따라 점도가 감소하는 전단 묽어짐 현상(shear thinning behavior)을 나타내었으며 이 현상은 고전단에서는 낮아진 점도로 인하여 고충전의 VGCF/고분자 복합체를 쉽게 가공할 수 있는 가능성을 보여주고 있다.

Figure 4(a)의 결과를 바탕으로 VGCF 함량에 따른 η^* 의 변화를 Figure 4(b)에 나타내었다. VGCF의 농도가 5 wt%까지는 매우 낮은 η^* 를 보이지만, 10 wt%를 이르러서는 급격한 η^* 의 증가를 관찰할 수 있었다. 이와 유사한 예로, Lozano 그룹은 본 연구결과와 비슷한 함

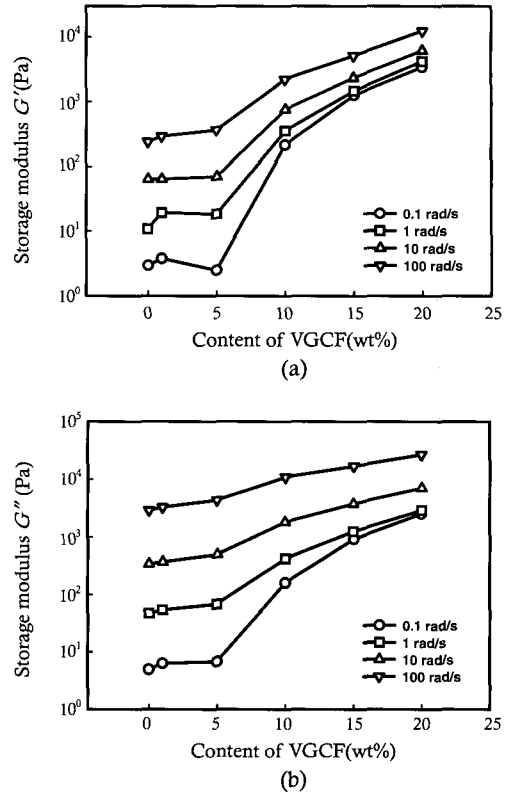


Figure 6. The plot of (a) G' and (b) G'' versus VGCF contents of VGCF/PPS composites at 320 °C.

량인 10 wt% VGCF에서 점도가 크게 상승함을 관찰하였고 이 농도를 유변학적 percolation 문턱(rheological percolation threshold)이라고 명명하였다.¹⁶

Figure 5는 VGCF/PPS 나노복합체의 동적 저장탄성률(storage modulus G')와 손실탄성률(loss modulus, G'')을 주파수 변화에 따라 살펴본 것이다. VGCF를 1, 5 wt% 혼입한 복합체는 미충전 PPS와 비슷한 경향을 나타내지만 10 wt% 이상 혼입의 경우 G' 값이 전 주파수 구간에 거의 변화가 없는 플래토우(plateau)를 나타내고 있으며 이는 VGCF의 함량이 많아지면서 VGCF 간에 네트워크 구조가 형성되었음을 짐작할 수 있다. Figure 6은 Figure 5를 바탕으로 VGCF 함량에 따른 G' 와 G'' 의 변화를 보여주고 있다. G' 와 G'' 모두 VGCF 함량에 따라 증가하는 경향을 보였으며 특히 낮은 주파수영역에서 확연하게 관찰되었다. VGCF 함량에 따른 G' 의 변화가 G'' 에 비해 더 크다는 것을 확인할 수 있었다.

결론

본 연구에서는 강한 전단 응력의 이축압출기를 이용하여 전도성이 우수한 VGCF를 별도의 전처리 없이 PPS 수지 내에 분산시켜 PPS/VGCF 나노복합체를 제조하였다. 나노복합체의 제조에 사용한 VGCF의 분산성을 SEM과 HR-TEM으로 관찰한 결과, 모든 조성에서 VGCF의 대부분이 분리되어 매우 잘 분산되었음을 알 수 있었다. 이는 이축압출기의 강한 전단 응력이 나노충전제를 분산시키는데 매우 효과적임을 의미한다.

복합체는 VGCF 함량이 10 wt% 이상일 때부터 급격한 전도도의 증가를 보였는데, 이는 VGCF 간의 접촉이 증가하면서 형성된 네트워크로 인한 것으로 판단되었으며 VGCF의 함량을 증가시키에 따라 전도도 또한 계속적으로 증가하였다. 이것으로 VGCF는 고분자 매트릭스에 전도성을 부여하는 다기능 충전제로써 사용할 수 있는 가능성을 보여주었다. 복합체의 유변학적 특성은 평행평판 회전점도계를 이용하여 주파수에 따라 측정하였으며, 그 결과 PPS 내에 VGCF가 혼입됨으로써 점도와 동적 탄성률 모두 증가함을 관찰하였다. 또한 1, 5 wt% VGCF/PPS 복합체는 미충전 PPS와 비슷한 유체의 특성을 보였지만, 10 wt% VGCF 혼입시에 나노복합체는 고체와 비슷한 거동을 보임을 확인할 수 있었고 이는 10 wt% VGCF/PPS 복합체 내에서 네트워크가 형성된 것으로 보여진다. 이러한 결과를 통해 전기적 관점뿐만 아니라 유변학적 관점에서 10 wt% 이상의 VGCF를 혼입함으로써 복합체 내에서 네트워크가 형성되었음을 판단할 수 있다.

감사의 글 : 본 연구는 산업자원부의 소재성형 프론티어 개발사업의 연구결과로 수행되었습니다.

참고 문헌

1. R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, and W. A. de Heer, *Science*, **297**, 787 (2002).
2. H. Shinohara, *Recent Advances in the Research and Development of Nanocarbon Materials*, CMC, Tokyo, 2003.
3. P. J. F. Harris, *Int. Mat. Rev.*, **49**, 31 (2004); E. T. Thostenson, C. Li, and T. Chou, *Compos. Sci. Technol.*, **65**, 491 (2005).
4. E. V. Barrera, *J. Mineral, Metals and Mat. Soc.*, **52**, 38 (2000).
5. P. Pötschke, T. D. Fornes, and D. R. Paul, *Polymer*, **43**, 3247 (2002).
6. S. A. Gordeyev, F. J. Macedo, J. A. Ferreira, F. W. J. V. Hattum, and C. A. Bernardo, *Physica B*, **279**, 33 (2000).
7. T. Takahashi, K. Yonetake, K. Koyama, and T. Kikuchi, *Macromol. Rapid Commun.*, **24**, 763 (2003).
8. R. J. Kuriger, M. K. Alam, D. P. Anderson, and R. L. Jacobsen, *Composites: Part A*, **33**, 53 (2002).
9. J. Sandler, P. Werner, M. S. P. Shaffer, V. Demchuk, V. Altstadt, and A. H. Windle, *Composites: Part A*, **33**, 1033 (2002).
10. L. Jin, C. Bower, and O. Zhou, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1197 (1998); M. S. P. Shaffer and A. H. Windle, *Adv. Mater.*, **11**, 937 (1999); D. Qian, E. C. Dickey, R. Andrews, and T. Rantell, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2868 (2000).
11. M. Tosaki, H. Sakai, A. Sasaki, Y. Takahashi, M. Matsubara, and M. Endo, *Kobunshi Ronbunshu*, **62**, 585 (2005); R. Andrews, D. Jacques, M. Minot, and T. Rantell, *Macromol. Mater. Eng.*, **287**, 395 (2002).
12. O. S. Carneiro, J. A. Covas, C. A. Bernardo, G. Caldeira, F. W. J. Van Hattum, J. M. Ting, R. L. Alig, and M. L. Lake, *Compos. Sci. Technol.*, **58**, 401 (1998).
13. F. Mighri, M. A. Huneault, and M. F. Champagne, *Polym. Eng. Sci.*, **44**, 1755 (2004).
14. *Polymer Physics*, The polymer society of Japan, p 15-17 (1998).
15. *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, New York, p 719 (1999).
16. K. Lozano, J. Bonilla-Rios, and E. V. Barrera, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 1162 (2001).
17. M. K. Seo and S. J. Park, *Chem. Phys. Lett.*, **395**, 44 (2004).
18. M. Abdel-Goad and P. Pötschke, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **128**, 2 (2005).