

폴리우레탄 구조 변화에 따른 은 입자의 분산 특성

임현구 · 이혁수 · 김주현[†]

중앙대학교 공과대학 화학신소재공학부
(2007년 8월 31일 접수, 2007년 10월 17일 채택)

Dispersivity of Silver Particles in Polyurethane Matrix: Effect of Polyurethane Chemical Structure

Hyungu Im, Hyuksoo Lee, and Jooheon Kim[†]

School of Chemical Engineering & Material Science,
Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

(Received August 31, 2007; Accepted October 17, 2007)

초록 : 폴리우레탄의 우수한 기계적 물성에 전기 전도성을 가질 수 있도록 은 입자와의 복합체를 제조하였다. 균일하고 우수한 물성을 나타내기 위해서는 고른 분산성이 중요하게 되는데 폴리우레탄의 hard segment와 soft segment를 바꿔가며 가장 열적 안정성이 뛰어나고 은 입자를 균일하게 분산시킬 수 있는 폴리우레탄의 구조를 파악하였다. 열적 안정성은 방향족 증가와 사슬의 hard segment 비율 증가에 따라 높아짐을 알 수 있었고 분산성에서는 hard segment의 방향족이 포함된 것이 지방족보다 우수한 분산성을 가졌다, 또한 soft segment에 따라서는 낮은 분자량에서 사슬의 mobility로 인해 좋은 분산성을 나타내었다. 하지만 전기 전도성에서는 고른 분산성보다도 입자간의 inter-connection을 이룰 수 있는 형태가 가장 낮은 저항값을 나타내었으며, NDI와 낮은 분자량의 PEG로 이루어진 복합체가 가장 좋은 물성을 나타내었다.

Abstract : We synthesized various polyurethanes(PU) having different hard segments with different molecular weights of the soft segment to explore the effect of structure on the dispersion of silver particle in the phase of synthesized polyurethanes matrix. The thermal stability was increased by increasing the number of aromatic compound, while the degree of dispersion for silver particle was decreased. Silver particles showed better dispersion in the PU matrix having aromatic compounds when the soft segments were held constant. On the contrary, when the hard segment was held constant, silver particles on the PU matrix having low M_w of soft segment showed better dispersion than high M_w of soft segment because poor chain mobility of low M_w of soft segment restricted re-aggregation of silver particle. A sheet resistance of composite materials showed different aspects. In this case, the inter connection between silver particles was more important than its dispersion. In this study, the NDI-PEG 900/silver particle composite film showed the best thermal stability and electro conductivity.

Keywords : polyurethane, dispersion, hard segment, soft segment, sheet resistance.

서 론

폴리우레탄(polyurethane)은 우레탄 그룹을 반복적으로 가지는 고분자로, 작용기수가 2 이상인 이소시아네이트(isocyanate)와 폴리올(polyol)의 반응으로 형성되는 분절 블록 공중합체(segmented block copolymer)로써 유연한 분자 구조를 갖게 하는 연질부 분절(soft segment)과 강한 분자 구조를 갖게 하는 경질부 분절(hard segment)로 이루어져 각기 분절의 함량 및 미세 상분리 정도가 서로 다르기 때문에 광범위한 물성의 조절이 가능할 뿐 아니라,^{1,2} 뛰어난 계면 접착성과 기계적 물성 등으로 인해 접착제, 코팅제 등을

포함한 각종 바인더(binder)형 복합재료로 폭넓게 사용되어 지고 있다.^{3,4} 특히 최근 연구의 동향에 따르면, 폴리우레탄이 가진 내강도성과 유연성 flexible PCB(printable circuit board)의 inter-layer 용 점, 접착제나 평판 디스플레이용 바인더재료와 같은 미세전자소재용 고분자 점, 접착재료로 그 적용 분야가 확대되고 있다.

일반적으로 다양한 물성의 폴리우레탄의 합성은 폴리우레탄 매트릭스상의 금속입자의 분산성 조절을 가능하게 하여 우수한 물리적 특성의 복합재료의 구현을 가능하게 하였는데 이는 복합재료의 매트릭스(matrix)가 되는 폴리우레탄의 종류와 충전체의 재료에 따라 그 적용분야를 반도체 산업뿐만 아니라 식품, 의학, 통신 그리고 군사 분야에 이르기까지 다양한 분야로의 적용이 가능하게 하였으며, 그 중 금속입자와의 상호 보완성 및 바인더로서의 역할은 기존의 카본, 알루미늄

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

미늄 등을 이용한 강화플라스틱(reinforced plastic)의 개발을 비롯하여 최근의 이방전도성필름(anisotropic conductive film)과 같은 새로운 형태의 복합재료 개발로 이어지고 있다.^{5,6}

일반적으로 금속입자의 특징으로 분산 시 나타나는 입자간의 응집 현상은 복합체의 균일한 물성을 나타내는데 장애요소가 되는 것은 잘 알려진 사실이다. 따라서 범용 소재인 폴리우레탄에 우수한 기계적 특성을 지니는 금속입자를 균일하게 분산시켜 전기 전도성 등의 물성을 향상시킬 수 있다면, 산업적 응용에 있어 매우 바람직하다고 볼 수 있을 것이다.

본 연구에서는 우수한 기계적 물성을 띠는 전기 전도성 유, 무기 복합체의 구현을 위해 이소시아네이트의 종류를 방향족 이소시아네이트와 지방족 이소시아네이트 등으로 달리하며 폴리우레탄을 합성하였으며, 이에 은 입자를 분산시킴으로써 은 입자 복합체를 제조하여 폴리우레탄 분자구조의 변화에 따른 마이크로 크기의 은 입자의 최적 분산 조건을 규명하였다. 또한, 분자구조에 따른 은 입자의 분산성이 바인딩상에서 전기 전도성에 어떠한 영향을 미치는 지를 제조한 필름의 표면저항값 변화를 통해 알아보았다.

실 험

시약. 폴리우레탄의 합성을 위해 이소시아네이트는 99.5%의 고품 HDI (1,6 hexamethylene diisocyanate, Aldrich), TDI(2,6 toluene diisocyanate, Aldrich), NDI(1,5 naphthalene diisocyanate, TCI), MDI(4,4' diphenylmethane diisocyanate, TCI)가 사용되었으며, 이들은 별도의 정제 과정을 거치지 않았다. 연질부를 구성하는 PEG (polyethylene glycol, Aldrich)는 분자량(Mw)이 각각 900, 1450, 3350인 것이 사용되었으며, 80 °C 진공 오븐에서 12시간 건조시켜 수분을 완전히 제거한 후 사용하였다. 사슬연장제(chain extender)로 사용한 BD(1,4 butanediol, Aldrich)와 반응 시 촉매로 사용되는 DBTDL(dibutyltin dilaurate, TCI)는 별도의 정제과정 없이 사용하였으며, 중합 반응 시 용매로 사용한 DMF(*N,N*-dimethylformamide, Aldrich)는 HPLC 그레이드의 시약을 4 Å molecular sieve에 3 일간 담겨 잔여수분을 충분히 제거한 후 사용하였다. 전도성 충전제로 사용된 은 입자는 (주)대주전자로부터 공급받은 평균입자 크기 1 μm의 powder를 80 °C 진공오븐에서 3일간 충분히 건조 후 사용하였다.

폴리우레탄 합성. 폴리우레탄의 합성은 이소시아네이트와 다이올(diols)을 반응시켜 프리폴리머를 형성한 후 BD로 사슬 연장시키는 프리폴리머법을 사용하였다. 각각의 이소시아네이트는 방향족과 지방족 사이에서 반응성의 차이가 존재하고 상온에서의 상이 서로 다르기 때문에 합성하고자 하는 폴리우레탄의 종류에 따라 아래와 같이 각기 다른 조건하에서 합성하였다.

HDI Terminated Prepolymer : 교반기가 장착된 질소 분위기 하의 3구 플라스크에 PEG와 2당량의 HDI를 투입 후 50 °C 온도로 30분간 교반한 후, 2 ppm의 DBTDL을 투입하고 다시 70 °C로 승온시켜 2시간에 걸쳐 프리폴리머를 합성한다.

TDI and MDI Terminated Prepolymer : 칭량된 PEG를 플라스크에서 50 °C에서 교반 후 질소 분위기 하에 2당량의 이소시아네이트를 투입 후 30분간 교반을 실시한다. 이 때 TDI와 MDI는 상대적

으로 반응이 빠른 방향족 이소시아네이트이므로 별도의 촉매를 사용하지 않았으며, 70 °C로 승온시켜 약 2시간에 걸친 반응을 통해 프리폴리머를 합성한다.

NDI Terminated Prepolymer : 3구 플라스크 안에 정량된 NDI와 PEG를 동시에 넣은 뒤 플라스크의 압력을 360 mmHg로 낮춘 후 DMF 상에서 120 °C의 oil bath를 이용하여 반응을 시킨다. 반응 후 만들어진 프리폴리머에 건조된 BD를 투입하고 약 2시간 반응을 진행시켜 폴리우레탄을 합성하였다.

은 페이스트와 복합 필름 제조. 중합이 완료된 용매 상의 폴리우레탄과 은 입자를 정해진 중량비율로 섞고 지름 2 mm 지르코늄 비드와 magnetic stirring bar를 사용하여 2시간 이상 섞어 은 페이스트(paste)를 제조하였다. 제조한 페이스트를 일정량 취하여 1 cm 슬라이드 유리판 위에 도포한 후 온도 조절이 가능한 hot plate 위에서 건조하여 유리판 상의 필름을 제조하였다. 이때의 건조 온도는 상온에서 약 130 °C까지 분당 20 °C로 승온시키고 130 °C에서 약 5분간 건조함으로써 솔벤트를 제거하고 마지막으로 50 °C 진공 오븐을 이용하여 잔류 솔벤트를 완전히 제거시켰다.

적외선 분광 분석. 중합 합성물의 생성유무를 확인하기 위하여 적외선 분광 분석(FT-IR, Magna 750, Nicolet, U.S.A)을 사용하였으며, KBr 표준시료를 기준으로 4000~400 cm⁻¹ 범위 하에서 실시되었다.

핵 자기 공명 분석. 합성물의 구조 파악을 위하여 핵 자기 공명 분석(¹H-NMR, Gemini 2000, 300 MHz, Varian/U.S.A)을 사용하였으며, 시료는 CDCl₃ 및 DMSO-d₃의 용액에 용해시켜 측정하였다.

열 분석. 합성된 폴리우레탄의 열적 특성분석을 위하여 TA Instrument사의 DSC(TA instrument DSC 2010)와 TGA(TA instrument TGA 2050)를 사용하였다. DSC는 질소기류 10 mL/s 하에 -50~150 °C에서 분당 20 °C씩 승온시켜 이때 나타나는 상변화를 onset point를 기준으로 측정하였으며, TGA는 30~500 °C까지 분당 20 °C씩 승온시키면서 질량의 변화를 측정하였다.

전자현미경 분석. 필름의 입자 분산성을 확인하기 위하여 scanning electron microscope(Hitachi, S-4300SE)를 사용하였고, 에너지 분산형 X선 분광기(Energy Dispersive X-ray Spectrometer, EDX, EX-350, Horiba, Japan)를 통하여 1200배 비율에서 필름에서의 은 입자 분포를 확인하였다.

전기 전도도 측정. 유리판 위에 도포 후 건조 완료된 필름의 전기 전도도는 4 point probe(Keithley, USA)를 사용하여 측정하였으며,⁷ 실측된 값은 보정 계수를 통하여 표면저항값(R_s)으로 계산되었다.⁸⁻¹⁰

$$(R_s) = (V/I) \times (C.F1) \times (C.F2) \times (C.F3) = \rho/w$$

여기서 V 와 I 는 측정되는 전압과 전류를 나타내는 것이며 ρ 는 저항률(resistivity), w 는 시료의 두께 $C.F1$, $C.F2$ 그리고 $C.F3$ 는 각각의 보정계수들으로써, $C.F1$ 은 A (length)와 D (width)의 비율에 따라 변하는 값이며 $C.F2$ 는 resistivity correction factor로서 w (시료의 두께)와 s (probe tip간의 거리)에 의해 결정되는 값이다. $C.F3$ 는 온도에 따른 보정계수으로써 상온(23 °C)에서 1의 값을 가지고 측정값에 큰 영향을 주지 않으므로 본 연구에서는 1로 계산하였다.

결과 및 토론

폴리우레탄 구조 분석. 합성된 폴리우레탄의 생성 여부와 반응 종료의 시점은 단량체의 작용기 존재 유무로서 확인할 수 있으며, 이를 적외선 분광 분석을 통하여 확인하였다. 폴리우레탄 합성에서는 1차적으로 말단에 N=C=O 기가 존재하는 프리폴리머를 생성하게 되며, 이 후 사슬연장제로 사용되는 BD의 영향으로 최종의 생성물에서는 NCO 피크가 사라지게 된다. Figure 1의 FT-IR spectra를 보면 우레탄 생성 반응이 종료한 후 2250 cm⁻¹ 영역에서 존재 하던 N=C=O에 의한 피크가 사라지고, 3300 cm⁻¹에서 NH에 의한 피크와 1740 cm⁻¹에서 C=O의 신축 피크가 새롭게 형성된 것을 확인할 수 있었다. 이로서 반응물질인 이소시아네이트가 사라지면서 우레탄 결합이 생성된 것을 확인할 수 있었다.

또한, 우레탄 bond에 해당하는 C-O-C 피크가 1092~1097 cm⁻¹에서 확인되었으며, aromatic ring의 stretching 피크에 해당되는 1611 cm⁻¹ 영역에서 흡수가 일어나는 것을 관찰할 수 있는데, 이를 통해 각각의 합성된 폴리우레탄의 개별 특성 구조를 확인할 수 있다.

합성한 폴리우레탄의 구조 확인은 ¹H-NMR 스펙트럼을 통하여 관찰하였으며, 이를 Figure 2에 나타내었다. HDI를 hard segment로 가지고 있는 HDI-PEG 폴리우레탄의 경우, δ=4.1 ppm에서 우레탄 bond인 C-CH₂-OCO- 피크가 관찰되었으며, soft segment를 형성하고 있는 C-CH₂-O- 피크가 δ=3.6 ppm에서, 그리고 hard segment를 형성하는 C-CH₂-C와 C-CH₂ 피크가 각각 δ=1.7 ppm와 δ=1.4 ppm에서 관찰됨으로써 폴리우레탄 합성을 확인할 수 있었다.

MDI-PEG 폴리우레탄의 합성은 aromatic H에 해당되는 피크가 δ=7.0~7.1 ppm에서 나타나고, 우레탄 bond를 형성하는 -NH- 피크가 δ=7.3 ppm에서, 그리고 PEG의 CH₂가 δ=3.2~3.8 사이에서 각각 관찰됨으로써 합성된 폴리우레탄의 구조를 확인할 수 있었다.

폴리우레탄 구조 변화에 따른 열적 특성 분석. Table 1은 폴리우레탄의 soft segment를 형성하는 PEG의 분자량 변화에 따른 hard segment ratio와 soft segment ratio의 형성비를 나타낸다. Table 1에서 나타내는 바와 같이 soft segment를 형성하는 PEG의 분자량이 높아짐에 따라 합성된 폴리우레탄의 soft segment의 비율이 증가함을 알 수 있으며, 이는 곧 폴리우레탄은 분자량과 soft segment

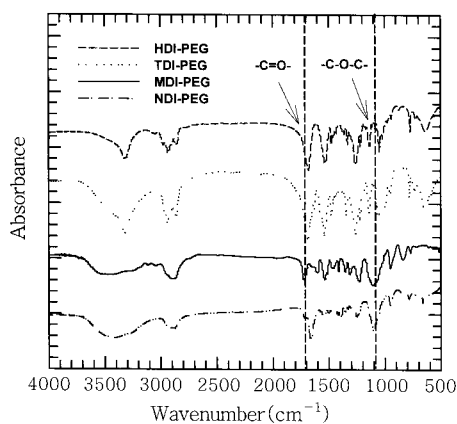


Figure 1. FT-IR spectra of the synthesized polyurethanes in this study.

길이 간에는 서로 비례적 상관관계를 가지게 되며, 폴리우레탄 분자량의 증가는 결국 soft segment에 의해 결정됨을 알 수 있다.

Figure 3은 TDI-PEG의 유리전이온도(T_g) 변화를 soft segment인 PEG의 분자량 변화에 따라 나타낸 DSC diagram이다. Soft segment의 분자량이 증가할수록 유리전이온도가 감소하는 것을 관찰할 수 있는데, 이는 폴리우레탄 매트릭스상의 soft segment 영

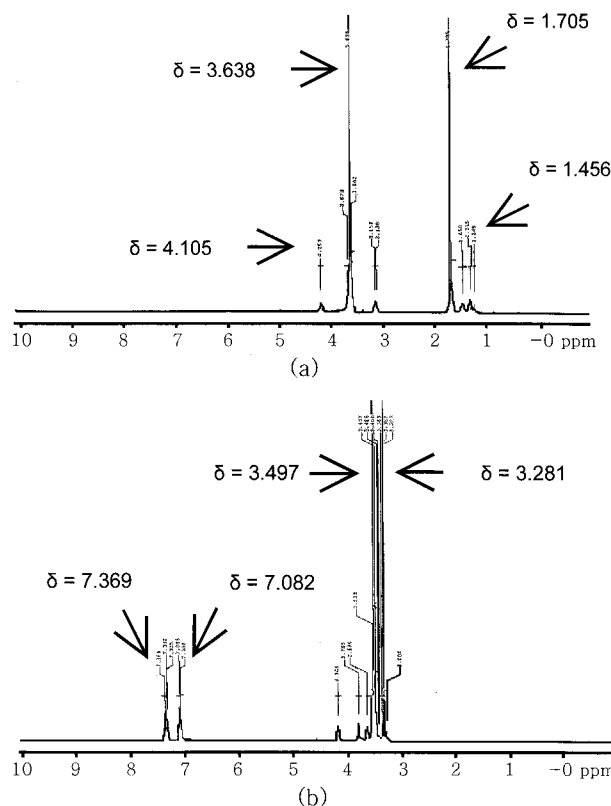


Figure 2. ¹H-NMR spectra of synthesized polyurethane: (a) HDI-PEG and (b) MDI-PEG.

Table 1. Compositions of Synthesized Polyurethanes in this Study

	DI ^a (g)	PEG (g)	NCO/OH molar ratio	H.S.R/S.S.R ^b
HDI-PEG900 ^c	3.36	9	2	0.373
HDI-PEG1450	3.36	14.5	2	0.231
HDI-PEG3350	3.36	33.5	2	0.1
TDI-PEG900	3.48	9	2	0.386
TDI-PEG1450	3.48	14.5	2	0.24
TDI-PEG3350	3.48	33.5	2	0.1
MDI-PEG900	4.2	9	2	0.466
MDI-PEG1450	4.2	14.5	2	0.289
MDI-PEG3350	4.2	33.5	2	0.125
NDI-PEG900	5.0	9	2	0.556
NDI-PEG1450	5.0	14.5	2	0.345
NDI-PEG3350	5.0	33.5	2	0.149

^aDI : Diisocyanate. ^bH.S.R/S.S.R : Hard segment ratio/Soft segment ratio. ^cEG900 : PEG M_n 900.

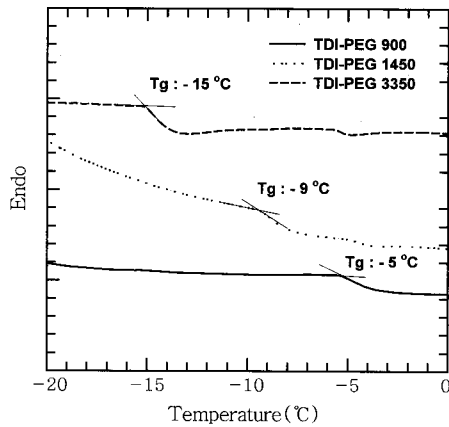


Figure 3. DSC diagrams of TDI-PEG polyurethanes with different M_w of PEG.

역의 증가와 더불어 사슬 운동성(chain mobility) 증가의 결정인자인 soft segment의 사슬 길이가 증가함에 따라 낮은 에너지 상에서도 움직일 수 있는 사슬의 비율이 높아지기 때문으로 사료된다.¹¹

Figure 4(a)는 폴리우레탄의 hard segment를 TDI로 고정된 채 soft segment를 형성하는 PEG의 분자량을 증가시켜 가며 합성한 폴리우레탄의 열분해온도의 변화를 관찰한 TGA diagram이다. 앞에서 DSC를 통한 열분석 결과에서와 마찬가지로 폴리우레탄의 soft segment를 형성하는 단량체의 분자량이 낮아짐에 따라 분자간의 패킹(packaging)을 향상시킴으로 인해 폴리우레탄의 열분해온도가 증가하는 경향을 보이게 된다. 폴리우레탄의 열적 특성은 앞에서의 soft segment의 변화에서 뿐 아니라 hard segment의 구조에 따라서도 크게 영향을 받게 된다.

Figure 4(b)는 soft segment를 형성하는 PEG의 분자량을 1450으로 고정 후 hard segment의 분자구조를 지방족과 방향족 등으로 변화시켜가며 합성한 폴리우레탄의 열분해 온도를 나타낸 TGA diagram이다. 방향족의 hard segment를 가지는 폴리우레탄이 지방족의 hard segment를 가지는 폴리우레탄보다 높은 열적 안정성을 가짐을 관찰할 수 있는데, 이는 이소시아네이트에 존재하는 방향족 벤젠고리가 구성 분자의 운동성을 저하시키고 이로 인해 분자간 패킹을 방해하기 때문으로 사료된다. 이러한 현상은 같은 방향족 폴리우레탄들간에도 이소시아네이트에 존재하는 벤젠고리의 수와 구조에 따라 전혀 다른 열적 특성을 보이는데, 한 개의 벤젠고리를 가진 TDI 경우, 두 개의 벤젠 고리를 가진 NDI 혹은 MDI보다 낮은 열분해온도를 보이게 되며, NDI와 MDI 역시, 동일한 벤젠고리의 수를 가짐에도 사슬 회전(chain rotation)과 패킹을 방해하는 분자구조로 인해 MDI가 미세하나마 높은 열분해 온도를 보임을 관찰할 수 있었다.

폴리우레탄의 구조에 따른 분산성 분석.

Hard Segment 변화에 따른 분산성 분석 : 복합체의 매트릭스상에서 입자의 분산성은 결과적으로 복합체가 얼마나 고른 물적 특성을 나타낼 수 있는가와 직접적인 관련이 있다. 이러한 고른 물적 특성의 확보는 결과적으로 본 연구의 주된 관심 점이 되는 높은 전도성을 띠는 유, 무기 복합체의 제조상에 있어 물적 특성을 고려한 적절한 재료의 선택을 통해 금속입자의 고른 분포를 이끌어내는 것과 밀접한 관계가 있다. 높은 전도성은 금속입자의 분포와 관련하여 입자 자체의 분포와

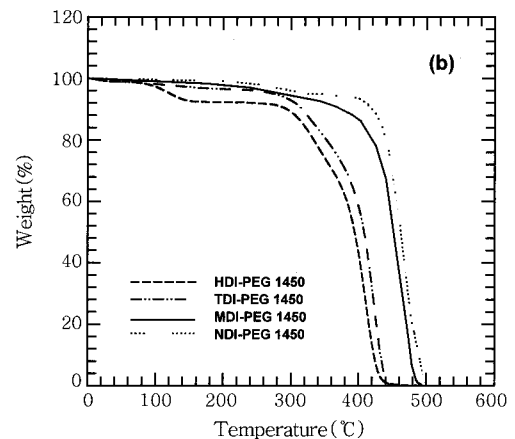
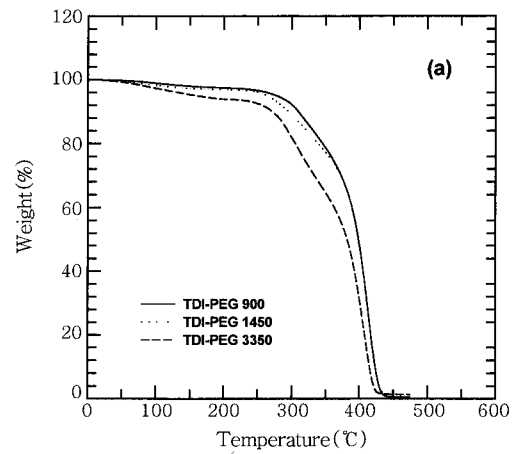


Figure 4. TGA curves of synthesized polyurethanes: (a) TDI based polyurethane with different M_w of PEG and (b) PEG 1450 with various hard segments.

더불어 입자 크기의 분포 역시 중요하다¹² 본 연구에서는 고분자 매트릭스의 변화에 따른 입자의 분산성을 파악하는데 그 목적이 있으므로 입자의 크기는 평균 크기 1 μm 의 단분상 입자만을 사용하여 실험하였다.

Hard segment의 분자구조 변화가 은 입자의 분산성에 미치는 영향을 보기 위해 soft segment를 PEG 1450으로 고정된 채 hard segment의 종류를 바꾸어가며 은 입자의 분산성을 파악해 보았다. Figure 5는 폴리우레탄 내 은 입자의 함량을 0.1 wt%로 고정된 채 제조한 복합체의 dilute 필름 상에서 은 입자의 분포를 나타낸 EDX 이미지로 흰 점은 은 입자를 나타내고 있다. 일반적으로 은 입자의 분산성은 폴리우레탄의 종류와는 상관없이 거의 비슷한 분산성을 보였다. 그러나, 바인더의 건조에 따른 필름 형성과정에서 필름상의 분산성에 미세한 차이가 생기게 되는데, 이는 바인더의 매트릭스가 되는 폴리우레탄의 분자구조의 변화가 은 입자의 응집에 영향을 미치기 때문이다. Figure 5의 결과를 보면, 방향족의 hard segment를 가지는 폴리우레탄(TDI-PEG 1450)이 지방족의 hard segment를 가진 폴리우레탄(HDI-PEG 1450)에 비해 보다 더 고른 은 입자 분포를 보이고 있다. 이러한 분산성 차이는 폴리우레탄 자체의 분자운동성의 차이를 통해 해석할 수가 있는데, 폴리우레탄 매트릭스상의 은 입자의 분산성에 있어 방향족을 가진 segment가 지방족을 가진 segment에

비해 분자 구조상의 복잡성으로 인해 낮은 분자운동성을 보이게 되며, 이로 인해 복합체 바인더의 필름화 과정에서 은 입자간의 응집을 방해하는 역할을 하기 때문으로 사료된다. 그러나, 이러한 현상은 방향족의 폴리우레탄 복합체간의 분산도 변화에서는 상반된 결과를 보이는데, 구체적으로 soft segment의 분자량이 1450으로 고정된 상태에서 벤젠고리를 하나만 가지는 TDI(b)와 두 개 혹은 그 이상을 가지는 MDI(c) 혹은 NDI(d)간의 분산성 변화를 비교 관찰해보면, 반복 단위 상의 방향족의 개수가 증가함에 따라 은 입자의 분산성이 점차 감소함을 관찰할 수 있다. 이러한 현상은 초기 바인더 상 은 입자의 분산과정에서부터 보이게 되는데, 방향족의 증가로

인한 분자구조의 복잡화(complexity)는 폴리우레탄의 분산상 점도를 증가시키게 되고, 이러한 점도의 증가는 벤젠고리 한 개를 가진 TDI의 경우는 분자구조의 복잡성으로 인한 적절한 분자운동성의 저하로 인해 은 입자의 응집 방해를 가져오게 됨으로써 분산도를 향상시키는 역할을 하였으나, MDI나 NDI와 같이 지나친 분자구조의 복잡화는 폴리우레탄 자체 점도의 지나친 증가로 이어지고 이로 인한 분자구조의 경직화(stiffness)는 결국 은 입자의 초기 분산단계에서부터 입자의 물리적 분산을 방해하게 되어 필름으로 제조 시 은 입자의 분산성을 크게 저하시키게 되는 것이다.

Soft Segment 변화에 따른 분산성 분석 : 은 입자의 폴리우레탄상 분산성은 일반적으로 사슬 운동성을 특성 짓는 soft segment의 특성에 따라 결정된다.

Figure 6은 hard segment를 HDI로 고정한 뒤 soft segment를 형성하는 PEG의 분자량을 변화시켜 가며 HDI 매트릭스상 은 입자의 분산성 변화를 EDX를 통해 관찰하였다. Soft segment를 형성하는 PEG의 분자량을 900으로 하였을 때(Figure 6(a)), 은 입자는 대체로 고른 분포도와 함께 최소한의 응집 현상을 보임을 관찰할 수 있었다. 하지만 분자량을 1450으로 증가시킨 경우, Figure 6(b)에서 관찰되는 바와 같이 은 입자간의 응집이 현저히 증가하고 분산도 역시 뚜렷이 감소함을 관찰할 수 있었다. 이는 PEG의 분자량을 3350으로 증가시켰을 때(Figure 6(c)), 가장 명확히 관찰되는데, 이러한 현상은 폴리우레탄의 soft segment 변화에 따른 사슬 운동성의 변화를 통해 해석할 수 있다.

일반적으로 soft segment를 형성하는 단량체 분자량의 증가는 segment의 사슬 길이의 증가를 가져오게 되며, 이는 매트릭스상의 사슬 운동성 증가로 이어지게 된다. 따라서, 사슬 운동성의 증가는 복합체 제조상의 건조 과정에서 입자간의 van der waals force에 의한 응집 현상을 제한하지 못하게 되어 분자량에 따른 분산성의 차이가 보다 현저히 나타나게 되는 것이다. 이러한 해석은 앞의 Figure 3에서의 유리전이온도의 변화, 즉 soft segment의 분자량이 큰 폴리우레탄이 낮은 유리전이온도를 가지는 결과와도 동일한 관점에서 해석이 가능한데, 일반적으로 폴리우레탄의 유리전이온도를 결정짓는 요소는 hard segment에 비해 현저히 낮은 soft segment의 유리전이온도이고 이는 soft segment의 길이와 분자량에 의해 결정되게 된다. 따라서 분자량이 큰 soft segment를 가진 폴리우레

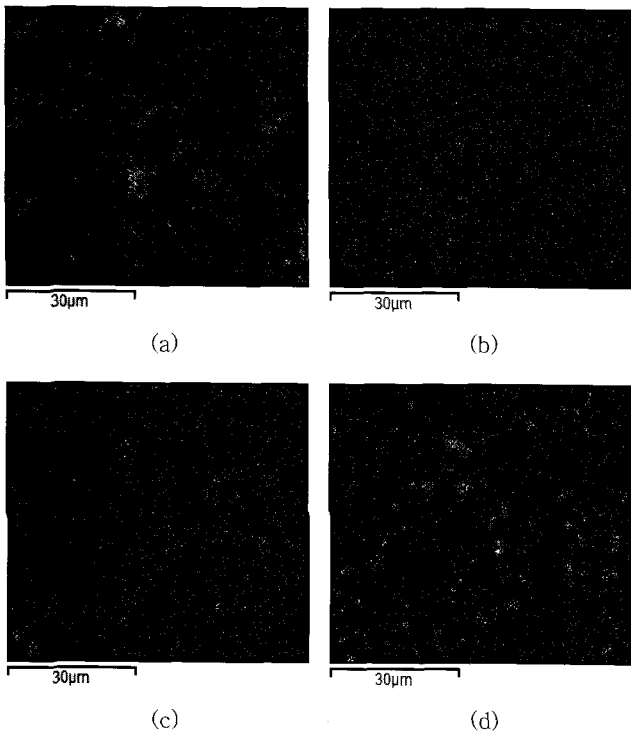


Figure 5. X-ray element maps showing the distribution of silver particles(bright area) in the dilute composite film with different hard segment: (a) HDI-PEG, (b) TDI-PEG, (c) MDI-PEG, and (d) NDI-PEG.

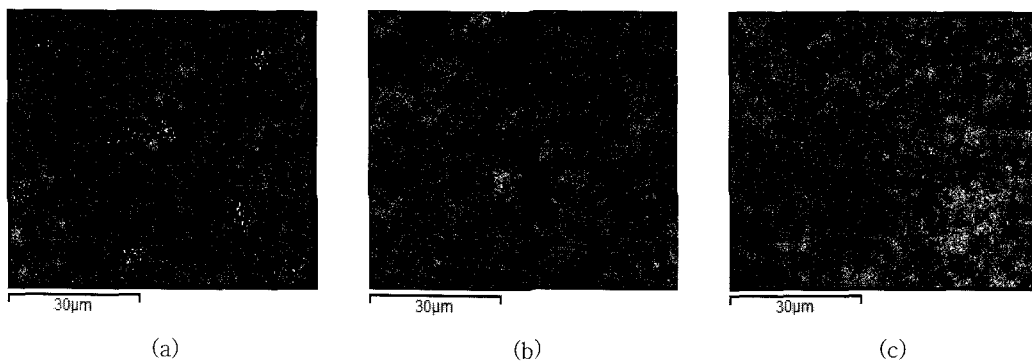


Figure 6. X-ray element maps of dilute composite film for HDI based polyurethane with different M_w of soft segments. (a) PEG 900, (b) PEG1450, and (c) PEG 3350.

탄은 낮은 유리전이온도를 가지게 되고, geometric한 관점에서는 분자간의 운동성이 soft segment의 길이가 길수록 증가하는 경향을 보이게 되는 것이다.

복합체의 전기 전도성: 우수한 전기 전도성을 가지기 위해서는 폴리우레탄 매트릭스와 은 입자간의 높은 분산성과 동시에 분산상 입자 상호간의 연결 path의 형성이 중요한 요소가 된다. 하지만 입자의 inter connection에 의한 전기 전도성은 접촉면에 비례하는 contact resistance에 의해 증대되는 표면적에 비례하여 감소하게 된다.¹² 따라서 본 연구에서는 입자의 접촉 표면적과 전도성과의 관계의 관찰을 위하여 분자량이 일정한 폴리우레탄과 은 입자 사이의 농도를 고정 혹은 변화시켜가며 순수 입자 사이의 inter connection의 정도를 파악하였다.

은 입자의 분산성 변화와 입자 사이의 연결 path의 형성 여부 관찰을 위해 본 연구에서는 1 μm 두께의 은 입자를 포함한 복합 필름을 제조 후, 필름상 은 입자의 조성을 달리하면서 표면저항값의 변화를 관찰하여 이를 Figure 7에 나타내었다.

은 입자 복합필름의 표면저항값은 폴리우레탄의 함량이 증가할수록, 지방족에서 보다는 방향족에서 확연히 감소하는 경향을 보였다. 이러한 경향은 방향족 폴리우레탄 복합체에서 지방족보다 낮은 표면저항값을 보이게 되는데, 이는 입자 사이의 분산성이 방향족을 포함하는 폴리우레탄에서 더 우수하게 나타나기 때문이다. 하지만 폴리우레탄의 함량이 증가하게 되면 표면저항값은 꾸준히 상승하게 되는데 그 중, TDI 성분의 폴리우레탄에서 높은 표면저항값 변화를 관찰하게 된다. 이는 TDI의 높은 분산성으로 인해 입자간의 path 형성이 다른 방향족에 비해 수월하지 않기 때문인 것으로 사료된다. Figure 8

의 (a), (b), (c) 그리고 (d)는 폴리우레탄의 종류에 따른 폴리우레탄 복합필름의 SEM image를 나타내고 있다. Figure 8(a)에서 보면, HDI로 이루어진 폴리우레탄 표면에서는 입자 간의 응집으로 인해 형성된 큰 크기의 입자들을 볼 수 있으며, 이들 입자 사이에는 폴리우레탄이 충전되어 있는 것을 관찰할 수 있다.

이는 앞에서 살펴본 dilute 필름의 결과와 동일한 것으로 결국 매트릭스상에서 폴리우레탄 사슬이 입자의 응집현상을 막지 못해 일어나는 현상들이다. 하지만 TDI의 경우에는 지방족 폴리우레탄 필름에 비해 고른 입자 분포를 보여주고 있으며 응집된 입자 크기 역시 고른

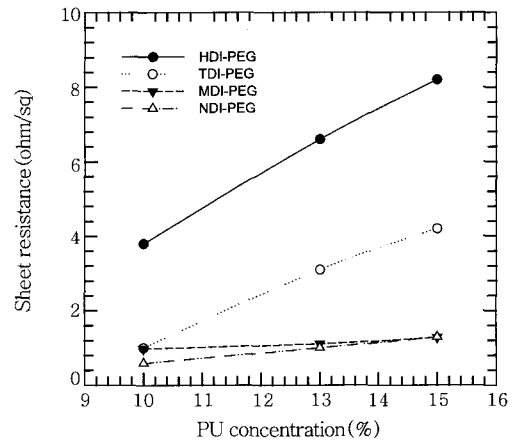


Figure 7. Sheet resistances of silver particle/polyurethane composite films.

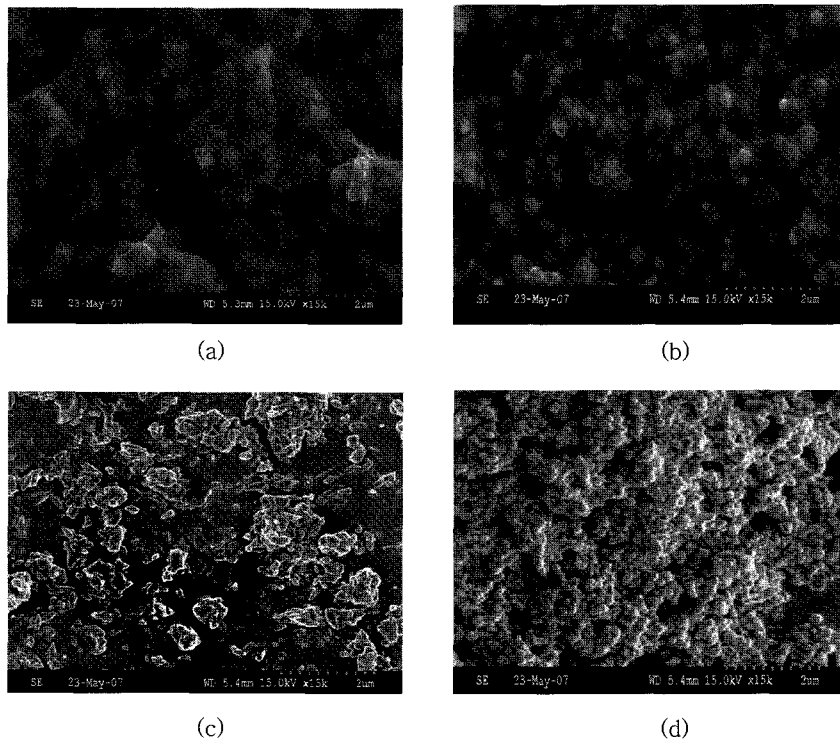


Figure 8. SEM images of 10% PU dense composite film with different hard segments. (a) HDI-PEG1450, (b) TDI-PEG1450, (c) MDI-PEG1450, and (d) NDI-PEG1450.

크기분포를 보여주고 있다. 이는 앞의 dilute 필름에서의 결과와 같이 사슬 운동성의 감소가 ball miller를 통해 강제 분산된 은 입자의 re-aggregation을 막아주어 사슬 운동성이 뛰어난 HDI에서 보다 높은 분산성을 보여 주고 있는 것이다.

이러한 결과는 폴리우레탄내의 방향족 고리의 개수를 2개로 증가시킨 MDI와 NDI의 경우에도 비슷하게 나타나는데 Figure 8(d)를 보면 은 입자의 분포가 부분적으로 응집을 보임에도 불구하고 대체적으로 고른 분산도를 보이고 있음을 관찰할 수 있다. 그러나 MDI의 경우는 은 입자의 분산도가 HDI경우에 비해 높은 분산도를 보이긴 하나 TDI 혹은 NDI에 비해서는 비교적 낮은 분산성을 보임을 관찰할 수 있었다. 이를 통해 폴리우레탄 내 방향족의 증가는 은 입자의 응집을 막아주는 역할보다 결국 입자자체의 초기 분산성에 더 많은 영향을 미침을 예측할 수 있었다.

은 입자의 분산도에 따른 전기 전도성은 폴리우레탄의 함량이 낮은 경우는 다른 aromatic 계열의 폴리우레탄과 비슷한 경향을 보이지만 폴리우레탄의 함량이 높아질수록 MDI와 NDI로 이루어진 폴리우레탄에 비해서 높은 저항을 나타내게 된다. 이러한 현상은 입자의 분산 정도가 높아짐에 따라 오히려 inter connection이 이루어지지 않아 core shell 형태의 입자가 형성되기 때문이다. MDI와 NDI를 hard segment로서 가지는 폴리우레탄의 경우는 그 분산도는 TDI에 비해 낮을 수 있으나 PU 매트릭스 상에서의 inter connection을 이룰 수 있어 결과적으로는 TDI에 비교해 낮은 표면저항을 가져 높은 전기 전도성을 가질 수 있다. 따라서 전기 전도도의 변화는 방향족 폴리우레탄과 은 입자간의 분산에서 보다는 은 입자간의 channel 혹은 path의 형성여부에 의해 결정되어 짐을 알 수 있다.

결 론

본 연구에서는 전도성을 가질 수 있는 유, 무기 복합체를 제조함으로써 그 응용범위를 높이는데 목적이 있다. 복합체의 물성을 높이기 위해 hard segment와 soft segment를 변형시키면서 여러 폴리우레탄을 제조하였다. 방향족이 증가하고 polyol의 분자량이 낮을수록 열적 안정성이 증가하였다. 복합체의 전기 전도성을 주기 위하여 은 입자의 분산성을 파악하였고 각각의 여러 조건상에서 그 입자의 분산성을 EDX를 사용하여 분석하였으며 그 결과 hard segment에 따라서는 지방족보다는 방향족이 그 분산성이 증가하였고 방향족 중에서도 TDI가 가장 우수하였다. 또한 soft segment 따라서는 그 분자량이 낮을수록 입자의 분산성이 우수하였다.

입자의 표면전도도로서 복합체의 물성을 파악하는데 있어서는 NDI가 가장 좋은 전도도를 나타내었으며, 이는 복합체의 제조에 있어서 폴리우레탄의 함량이 높아질 경우 입자간의 inter connection의 유지를 위해 적당한 path가 형성되어 있어야 하지만 높은 분산성은 path 형성이 오히려 방해받을 수 있기 때문이다. 강한 기계적 특성과 높은 전도성을 가지는 유, 무기 복합체의 제조에 있어서 폴리우레탄의 방향족 segment가 필요하며 본 연구 결과, 낮은 분자량의 polyol과 NDI로 이루어진 폴리우레탄은 입자 복합체에서 가장 우수한 특성을 나타냄을 알 수 있었다.

감사의 글 : 이 논문은 2007년도 중앙대학교 학술연구비(일반연구비) 지원에 의한 것임으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. C. Hepburn, *Polyurethane Elastomer*, Elsevier, London, 1982.
2. S. Lee, S.-H. Lee, and D.-S. Lee, *Polymer(Korea)*, **30**, 152 (2006).
3. G. Vertel, *Polyurethane*, 2nd ed., Hanser Pub., New York, 1994.
4. S.-M. Kim, N.-S. Kwak, Y.-K. Yang, B.-K. Yim, B.-Y. Park, and T.-S. Hwang, *Polymer(Korea)*, **29**, 253 (2005).
5. R. Krishnamoorti and R. A. Vaia, *ACS Symp. Ser.*, **804**, 7 (2002).
6. K. Nakamae, K. Yamaguchi, S. Asaoka, Y. Karube, and Sudaryanto, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **16**, 277 (1996).
7. V. S. Mironov, J. K. Kim, M. Park, S. Lim, and W. K. Cho, *Polym. Testing*, **26**, 547 (2007).
8. A. Uhler, *The Bell System Technical Journal*, **34**, 105 (1955).
9. F. M. Smits, *The Bell System Technical Journal*, **37**, 711 (1958).
10. D. K. Schroeder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, Wiley, New York, 1990.
11. U. Sebenik and M. Krajnc, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **27**, 525 (2007).
12. H.-H. Lee, K.-S. Chou, and Z.-W. Shih, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **25**, 437 (2005).