

금속산화물을 포함한 변성폴리실록산/금속 복합체의 전기 전도성 연구

임현구 · 김주현[†]

중앙대학교 공과대학 화학신소재 공학부
(2009년 3월 5일 접수, 2009년 4월 3일 채택)

Study on the Electrical Conductivity in Polysiloxane/Metal Composite Containing Metal Oxide

Hyungu Im and Jooheon Kim[†]

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

(Received March 5, 2009; accepted April 3, 2009)

폴리실록산/금속 복합체 내에서의 금속입자의 분산성에 영향을 파악하기 위하여 금속산화물을 배위결합으로 가지고 있는 블록공중합체 형태의 변성 폴리실록산을 합성하였다. 합성된 폴리실록산과 금속입자와의 복합체 제조를 통하여 금속입자의 고분자상 분산상태를 확인하였으며 그 결과 금속산화물의 도입이 복합체 내 금속입자의 분산성에 영향을 미침을 확인하였다. 입자의 분산성과 변성폴리실록산에 도입된 금속산화물의 양적 관계 해석을 위하여 다양한 물분율을 가지는 변성폴리실록산을 합성하였으며 복합체를 제조하였으며, 물분율 변화에 따른 복합체에서의 분산성 향상을 파악하기 위하여 복합체의 전기전도성을 측정하여 그 결과를 percolation threshold 이론에 따라 해석하였다. 그 결과 금속산화물의 도입된 양이 많을수록 전도성의 임계농도가 낮아짐을 확인할 수 있으며 이를 통해 변성실록산 내 금속산화물의 물분율의 증가가 입자의 분산성에 미치는 영향을 해석하였다.

The block-co-polymer type thermosetting polysiloxane coordinated with metal oxide was synthesized to investigate the effect of metal oxide on the dispersity of metal powder in the polysiloxane/metal composite material. The metal powder in the polysiloxane/metal composite materials is better dispersed with metal oxide complex polysiloxane than the case without metal oxide. To understand the effect of quantities of metal oxide on the polysiloxane chain, the various polysiloxanes with different ratios of block unit were synthesized. Electrical conductivity was interpreted by percolation threshold theory to understand the dispersity of dense composite. The behavior of conductivity was in good agreement with theoretical value. The critical value was decreased as the quantities of metal oxide are increased. As a result, as the metal oxide increased on the polymer chain, the dispersity of metal filler was increased.

Keywords: polysiloxane, metal oxide, dispersity, percolation threshold

1. 서 론

고분자상에 금속입자로 충전되어 있는 고분자/금속 복합체의 제조는 복합체의 유연성과 전기적 특성을 동시에 부여할 수 있는 방법으로 복합재료 분야에 있어 가장 널리 알려져 있다[1,2]. 이러한 고분자 재료의 금속 특성 부여는 여러 요소에 의하여 그 물성이 영향을 받으며 그 중 전기적 성질과 기계적 성질을 조절하기 위한 충전제의 분산성은 복합체의 적용분야를 결정 지을 수 있는 가장 중요한 요소로 고분자 매트릭스와 충전제간의 상용성(compatibility) 및 상호작용력 등을 포함한 여러 연구분야에서 지속적으로 논의되어 왔다[3-5].

충진제의 분산성은 매트릭스를 이루고 있는 고분자의 구조 및 입자와의 상호작용(interaction)에 매우 의존적인 것으로 알려져 있다. 따라서, 요구되는 특성을 가진 고분자 물성의 고분자 복합체의 제조를 위해

서는 적절한 고분자 매트릭스의 선택이 무엇보다 선행되어야 한다. 하지만 고분자 매트릭스의 선택에 있어, 대부분의 고분자 재료가 금속 충전제와의 상용성과 안정성 문제 등으로 인해 그 적용 범위가 제약 받고 있는 것이 현실이다.

실리콘 및 실리콘 유기 화합물 등은 고분자 체인이 가진 유기성과 동시에 Si계 화합물이 가진 고유의 무기성으로 인해 유, 무기적 특성을 동시에 가진 고기능성 재료로서 현재 여러 분야에 걸쳐 그 응용가능성을 인정 받고 있다[6,7]. 특히 실리콘 분자의 주쇄에 특정 유기 작용기를 도입하거나 혹은 금속 충전제를 분산시킴으로써 일반적인 탄소계 유기화합물보다 높은 월등히 우수한 열적, 물리적 특성 향상을 나타내었으며, 이를 통해 얻어진 높은 열적 특성 및 고유전 특성으로 인해 반도체의 기판재료나 반도체 방열재 그리고 전도성 패드 등과 같은 전자재료의 분야에 널리 사용되어지고 있으며, 그 응용가능성 역시 날로 증대되고 있다[6,7]. 이러한 연구의 일환으로 고분자 구조에 아로마틱계 작용기를 도입시키거나 혹은 실리콘 주사슬에 페닐기

[†] 교신저자 (e-mail: jooheonkim@cau.ac.kr)

를 도입함으로써 전기 전도성 및 물리적 특성이 향상된 실리콘계 고분자를 합성, 이를 고효율의 반도체용 방열재료에 적용하였다[8]. 또한, 높은 열전도 특성과 전기전도 특성을 부여하기 위하여 실리콘계 화합물에 다양한 종류의 금속입자를 분산시키는 연구가 다양한 방면에서 진행되기도 하였으나, 매트릭스상 금속입자의 낮은 분산성으로 인해 복합체의 균일한 물성을 기대하기 어려운 것이 현실이다. 따라서, 실리콘계 고분자 매트릭스와 충전제간의 상호작용을 고분자 사슬의 구조 설계와 해석을 통하여 해석함으로써 금속입자와의 분산성을 향상 시킬 수 있다면 산업적 응용에 있어 그 기대효과가 매우 크다고 할 수 있을 것이다.

이에 본 연구 그룹은 이전의 연구를 통하여 금속입자와 고분자의 복합체 형성에 있어서 고분자 구조에 따르는 사슬 정렬이 금속입자의 분산에 미치는 영향을 연구 보고하였으며[9], 이에 따른 고분산성 확보를 위한 분자구조를 설계 제조하였다.

이러한 복합체의 충전제 농도에 따르는 전도성의 거동을 분석하기 위한 많은 연구가 진행되어 왔다. 하지만 충전제의 농도에 따르는 일반적인 percolation threshold 현상을 분석하는 것은 충전제의 모양과 농도 그리고 고분자 매트릭스와의 상호작용 등 그에 따른 많은 변수들로 인하여 그 형태가 매우 다르게 나타난다[10-12]. 따라서 각각의 복합체들의 특징을 파악하여 모델을 확립하는 것이 매우 중요한 일이다.

본 연구에서는 금속산화물을 포함한 변성 폴리실록산과 금속복합체의 제조를 통하여 고분자에 도입된 금속산화물이 금속충진제의 분산에 미치는 영향을 파악함과 동시에 복합체의 전도성을 percolation theory에 따라 해석하여 복합체의 전기 전도성 특징을 파악하였다.

2. 이 론

2.1. Structure and Characteristic Parameters of the Conductive Polymer System

일반적으로 전도성 유무기 복합체 제조에 있어서 고분자상이 가지는 전도성을 σ_p , 분산된 충전제의 전도성을 σ_f 라고 할 때, 복합체의 전도성 σ 는 충전제의 부피분율, φ 이 특정한 임계농도 φ_c (percolation threshold)에서 얻어지게 된다. 이러한 관계에서 가장 중요한 요소는 충전제의 패킹 성분, F로서[13], 이러한 패킹성분은 충전제의 구조 및 모양 그리고 고분자 구조상에 입자의 정렬상태에 대한 의존 상수이며 다음의 관계식을 만족한다.

$$F = V_f / (V_f + V_p) \tag{1}$$

여기에서 V_f, V_p 는 각각 충전입자와 고분자의 부피이며 구형의 단순 분산(mono disperse)형 입자의 경우 F의 값은 0.64에 근접한다[14]. 그러나 실제 입자의 부피와 모양을 고려한다면 그 값은 0.64에 못 미치는 것이 일반적이다.

이러한 패킹성분(F)과 φ_c 는 Scher와 Zallen에 의해 제안된 lattice model에 의하여 다음과 같은 관계식을 만족한다[15].

$$\varphi_c = X_c F \tag{2}$$

여기서 X_c 는 임계지수(critical parameter)로서 일반적인 비전도성 고분자상에서의 전도성 구형 충전제의 불규칙 분산상태(random distribution)일 때 $\varphi_c = 0.16, F = 0.64$ 와 $X_c = 0.25$ 의 값을 가진다[16].

이러한 방정식에 따르면 F의 의존변수인 충전입자의 모양과 입자

의 기하학적 위치(topology)에 따라서 φ_c 가 변하므로 결국 패킹성분 F가 전도성 복합체 제조의 가장 중요한 성분이라 사료될 수 있다.

2.2. Electrical Conductivity of the Composite

위와 같은 관계를 갖는 복합체의 전기 전도성은 일반적으로 다음 식에 의해 결정된다.

$$\sigma \sim (\varphi - \varphi_c)^t \quad (\varphi > \varphi_c) \tag{3}$$

위의 식은 다음의 식으로 변형이 가능하다.

$$(\sigma - \sigma_c) / (\sigma_m - \sigma_c) = [(\varphi - \varphi_c) / (F - \varphi_c)]^t \tag{4}$$

$$\sigma = \sigma_c + (\sigma_m - \sigma_c) [(\varphi - \varphi_c) / (F - \varphi_c)]^t \tag{5}$$

여기서의 $\sigma_c, \sigma_m, \varphi_c, F$ 는 각각 복합체의 전도성 실험에서 얻을 수 있는 변수이다[17,18].

또한 임계지수를 설명하기 위한 다양한 접근방법이 시도 되었으며 이러한 임계지수는 다음과 같이 표현될 수 있다[18].

$$t = t_{tm} + t_{add} \tag{6}$$

여기서 t_{add} 는 상수가 아닌 충전입자 클러스터(cluster), 입자간의 tunneling 효과 및 충전제의 농도 등에 의해 결정지어질 수 있는 변수이다[17]. Kogut와 Straley는 복합체의 conductance bond (g)가 $h(g) \approx g^{-\alpha}$ 로 표현될 수 있는 $h(g)$ 의 분포를 가질 경우 $0 < \alpha < 1$ 의 범위 하에서 아래와 같은 식으로 표현하였다[19].

$$t = t_{tm} + \alpha / (1 - \alpha) \quad 0 < \alpha < 1 \tag{7}$$

Balberg에 의해 제안된 다음 식의 형태를 가진다[20].

$$t = t_{tm} + (a / l)(1 - l/a) \tag{8}$$

여기서 a 는 전도성 충전제 입자간의 평균거리이며 l 은 tunneling distance coefficient에 해당한다.

위에서 살펴본 바와 같이 percolation 현상을 규명하기 위한 많은 연구가 진행되었으며 임계 지수(critical exponent)는 일반적으로 그 값이 $t_{tm} = 1.7$ (universal value)로 알려져 있지만 실제 복합체 제조에 있어서 그 값은 1.7보다 큰 값을 가지게 되는 것이 일반적이다. Mamunya 등은 Cu 입자로 충전된 PVC 복합체에 있어서 임계지수가 약 3.2임을 보고 하였으며[18] Carmona 그룹은 카본 충전제로 이루어진 복합체의 임계지수가 1.85 ~ 3.0 사이의 값을 가짐을 보고 하였다[5].

그러나 고분자 매트릭스와 충전제의 표면과의 상호작용(interaction)이 존재하는 경우 그 임계지수 값은 특정한 상수값으로 결정될 수 없으며 Mamunya 등에 의해 제안된 logarithmic conductivity에 의해 해석 될 수 있다[18].

$$\log \sigma = \log \sigma_c + (\log \sigma_m - \log \sigma_c) [(\varphi - \varphi_c) / (F - \varphi_c)]^k \tag{9}$$

여기서 임계지수 t 는 k 로 변환되며 다음의 관계식을 만족한다.

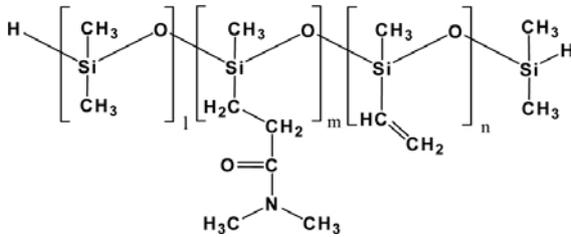


Figure 1. Structure of the modified polysiloxane used in this study.

$$k = K \varphi_c / (\varphi - \varphi_c)^{0.75} \quad (10)$$

여기서 k 는 복합체의 토폴로지(topology)에 의해 결정되는 상수이며 이러한 토폴로지는 폴리머와 충전제간의 상호작용으로 특정 지어질 수 있다.

3. 실험

3.1. 시약

옥타메틸싸이클로테트라실록산 (D_4), 1,3,5,7-테트라메틸싸이클로테트라실록산($D_4^{Me,H}$) 및 1,3,5,7-테트라비닐-1,3,5,7-테트라메틸싸이클로테트라실록산($D_4^{Vi,Me}$), 1,1,3,3-테트라메틸디실록산은 Aldrich사 시약을 감압, 증류하여 사용하였다. 디메틸아크릴아미드(N,N dimethylacrylamide, DMA), 산화구리 역시 Aldrich사 제품을 정제 없이 사용하였으며, 충전제로 사용된 구리는 구형 타입의 평균입자 크기 $1 \mu\text{m}$ 제품을 사용하였다. 테트라메틸암모늄 실록산올레이트(TMAS)는 Aldrich사 제품의 테트라메틸암모늄 하이드록사이드(TMAH)를 구입하여 D_4 와 반응시켜 제조하여 사용하였으며, 백금 촉매는 Dow Corning사의 SYL-OFF 4000을 구입하여 정제 없이 사용하였다. 기타 용매는 Aldrich사의 일급시약을 구입하여 감압, 증류 후 사용하였다.

3.2. 변성 폴리실록산의 제조

본 연구에서 금속산화물을 도입하기 위한 변성 폴리실록산의 합성은 Kang그룹의 연구에 보고된 바에 따라 합성하였다[21]. 이를 보다 구체적으로 설명하면 교반기와 환류 냉각기, 질소유입구 및 온도계를 장착한 300 mL 3구 플라스크에 감압 정제한 D_4 , $D_4^{Me,H}$ 및 1,1,3,3-테트라메틸디실록산을 각각의 몰비로 가하고, 촉매인 TMAS를 반응물에 대해 0.2 wt%로 가한 다음 90°C , 질소기류 하에서 2 h 동안 반응시켜 폴리(메틸-디메틸)실록산 전구체를 제조하였다. 계속하여 $D_4^{Vi,Me}$ 를 반응생성물에 대해 1 몰비로 가한 후 동일한 조건 하에서 2 h 동안 더 반응시키고, 120°C 로 승온시켜 촉매인 TMAS를 비활성화시켰다. 변성폴리실록산과 N,N dimethylacrylamide 및 0.01 wt%의 백금 촉매를 가한 후, 90°C 에서 4 h 동안 반응시켰다. 반응생성물에 산화구리 20 g을 가하여 상온에서 300 rpm으로 12 h 동안 교반하였다. 반응생성물을 톨루엔에 용해시킨 다음, 원심분리기와 멤브레인 필터를 이용하여 미반응의 금속산화물을 제거하였다.

3.3. 구리/폴리실록산 페이스트와 복합체 제조

중합이 완료된 용매 상의 폴리실록산과 구리 입자를 정해진 중량비율로 섞고 지름 2 mm 지르코늄 비드와 magnetic stirring bar를 사용하여 2 h 이상 교반하여 구리/폴리실록산 페이스트를 제조하였다. 제조한 페이스트를 일정량 취하여 1 cm 슬라이드 유리판 위에 도포한 후

Table 1. Block Unit Contents in HPMDMS According to Reactant Mole Ratio

	Mole ratio ($D_4:D_4^{Me,H}:D_4^{Me,Vi}$)	DMA ratio	I.V* Ratio ($D_4^{Me,H}:D_4^{Me,Vi}$)
PMDMS-1	1 : 1 : 1	33%	0.2581
PMDMS-2	1 : 2 : 1	50%	0.443
PMDMS-3	1 : 3 : 1	60%	0.732

*I.V : Integration value on $^1\text{H-NMR}$

온도 조절이 가능한 hot plate 위에서 건조하여 glass 상의 필름을 제조하였다. 이 때의 건조 온도는 상온에서 약 130°C 까지 분당 20°C 로 승온시키고 130°C 에서 약 5 min간 건조함으로써 솔벤트를 제거하였으며, 잔여 솔벤트의 제거를 위해 50°C 진공 오븐에서 24 h 건조시킴으로써 잔류 솔벤트를 완전히 제거시켰다.

3.4. 핵자기 공명 분석

합성물의 구조 파악을 위하여 핵 자기 공명 분석($^1\text{H-NMR}$, Gemini 2000, 300 MHz, Varian / U.S.A)를 사용하였으며, 시료는 CDCl_3 의 용액에 용해시켜 측정 하였다.

3.5. 전자현미경 분석

복합체의 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 500배 비율에서 필름에서의 구리 입자 분포를 확인 하였다.

3.6. 전기 전도도 측정

유리판 위에 도포 후 건조 완료된 필름의 전기 전도도는 4 point probe (Keithley, USA)를 사용하여 측정하였으며, 시편 내의 바깥쪽 두 단자에서 일정한 전류(I)를 흘려준 뒤, 안쪽 두 단자를 이용하여 전압강하(V)를 측정한 뒤 시편의 치수(A: 시편측면의 단면적, L: 전압 접촉부 사이의 거리)와 거리와의 관계를 이용하여 다음과 같이 전기 전도도를 계산하였다.

$$\sigma = \frac{I}{V} \times \frac{L}{A} \quad (11)$$

실측된 값은 보정 계수를 통하여 S/m의 단위로 계산되었다[22-24].

4. 결과 및 토론

4.1. 변성폴리실록산/금속산화물 제조

본 연구에서 합성된 변성 폴리실록산은 Kang그룹의 연구에 보고된 바에 따라 합성되었으며 같은 방법으로 분석하였다[21]. 또한 각각의 몰비로 합성된 폴리실록산의 블록 비율을 Table 1에 나타내었다. Figure 2에서 보는 바와 같이 합성된 변성 폴리 실록산의 블록 면적 비율은 $D_4^{Me,H}$ 의 비율이 증가할수록 4.7 ppm에 해당하는 Si-H 비율이 5.988~6.044 ppm에 해당하는 Si-CH=CH₂에 비하여 Table 1에 나타난 바와 같이 0.2581에서 0.443 그리고 0.732로 반응에 들어간 단량체 몰 비의 증가와 같이 약 2배에서 3배 가량 정량적으로 증가함을 알 수 있다.

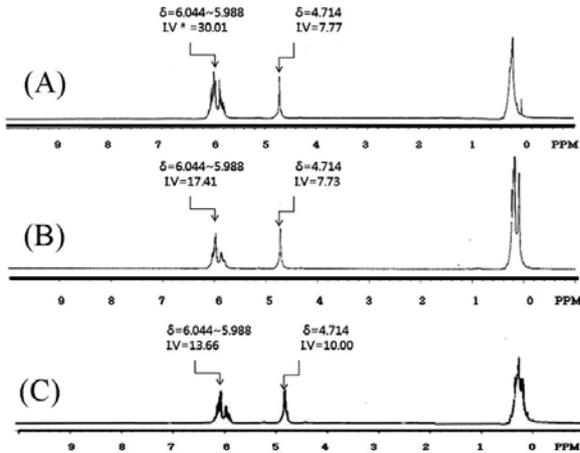


Figure 2. ¹H-NMR spectra of synthesized polysiloxane : (A) PMDMS-1, (B) PMDMS-2, and (C) PMDMS-3.

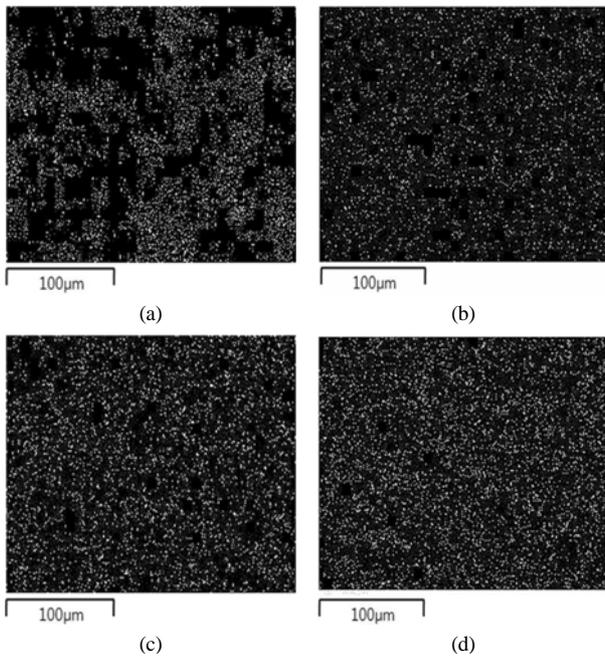


Figure 3. X-ray element maps showing the distribution of copper (bright area) of dilute composite : (a) PMDMS-1 : Cu (b) PMDMS-1 /CuO : Cu (c) PMDMS-2/CuO : Cu and (d) PMDMS-3/CuO : Cu.

4.2. 충전제의 분산성

위에 상기된 방법으로 제조된 산화구리가 도입된 변성 폴리실록산이 금속 충전제의 금속 산화물의 정량적 관계를 관찰하기 위하여 금속산화물을 도입하기 위한 N,N dimethylacrylamide가 결합될 수 있는 블록인 D_i^{Me,H}의 비율을 조절 하였으며, D_i, D_i^{Me,H}, D_i^{Me,Vi}의 비율을 각각 1 : 1 : 1, 1 : 2 : 1, 그리고 1 : 3 : 1로 바꾸어 그 변화를 관찰하였고 이때 입자의 분산도를 보다 정확히 관찰하기 위하여 금속충진제의 농도는 약 10 wt%로 고정 후 분석을 시행하였다.

Figure 3(a)에서 보는 바와 같이 변성 폴리 실록산에 금속산화물이 도입되지 않은 경우는 입자의 응집현상이 뚜렷하게 관찰되고 있으며 또한 입자를 제외한 실리콘 원자의 분포 역시 고르지 못한 형상을 나

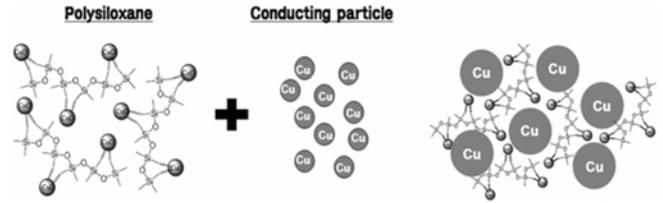


Figure 4. Schematic diagram of copper particle aggregation with copper oxide on the polysiloxane.

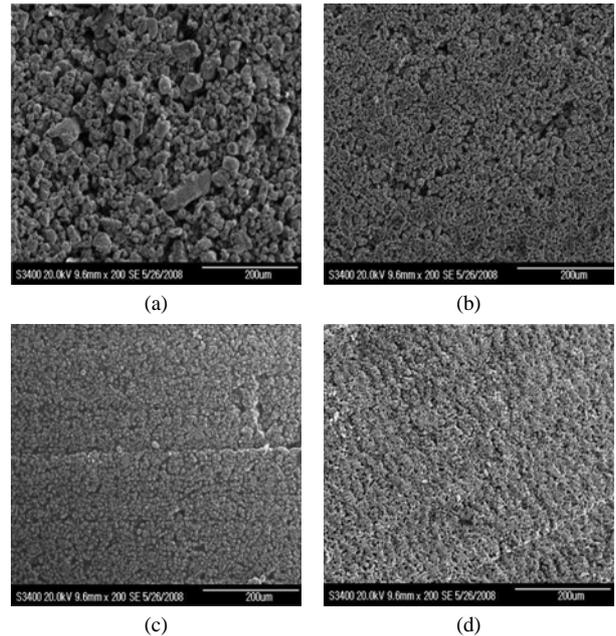


Figure 5. SEM images of each polysiloxane/Cu composite : (a) PMDMS-1 : Cu, (b) PMDMS-1/CuO : Cu (c) PMDMS-2/CuO : Cu and (d) PMDMS-3/CuO : Cu.

타내고 있다. 하지만 금속산화물이 도입된 폴리실록산의 경우 그 블록 비율에 따라 1 : 1 : 1(b), 1 : 2 : 1(c), 그리고 1 : 3 : 1(d) 등이 입자 분포에서는 큰 차이를 보이지 않았지만 산화구리가 포함되지 않은 복합체에 비하여 입자의 응집 현상이 고르게 분포되어 있으며 입자의 분포 역시 비교적 고른 것을 관찰할 수 있다. 이러한 현상은 Figure 4에서 보는 바와 같이 고분자 사슬에 유도된 금속산화물은 강한 표면 극성으로 인하여 금속 충전제와의 응집을 유도할 수 있으며 금속 충전제와의 응집은 결과적으로 casting 과정에서 야기 될 수 있는 충전제 간의 응집을 방해하고 고분자 매트릭스상에 충전제의 고른 분포를 야기 시킬 수 있으므로 설명이 가능하다. 입자 응집현상의 보다 자세한 관찰을 위하여 제조된 폴리실록산/구리 복합체의 표면을 SEM을 통하여 관찰하였으며 이를 Figure 5에 나타냈었다. 그림에서 보는 바와 같이 산화구리가 포함되지 않은 폴리실록산(a)은 구리와의 복합체 제조 후 충전제의 응집현상이 상대적으로 심화되어 있고 입자의 응집으로 인한 복합체 표면상에 공극(pore) 생성이 매우 심화되어 있음을 알 수 있다. 하지만 금속산화물을 도입한 복합체[Figure 5(b), (c), (d)]는 단량체의 비율을 각각 증가시켜 폴리실록산에 결합된 금속산화물이 증가될수록 그 입자의 응집된 크기는 크게 차이를 보이지 않았으나 표면에 생성되는 공극은 금속산화물이 증가할수록 그 크기

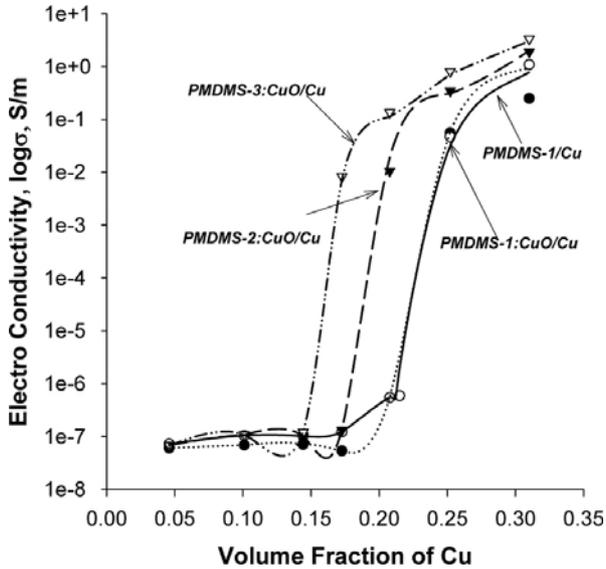


Figure 6. The concentration dependence of the composite electrical conductivity. Symbols represent the experimental results and dash line represent the calculation according to Eq. 5.

및 양이 현저히 줄어들었음을 확인할 수 있다.

4.3. 복합체의 전기전도성

실험에 근거한 각각의 상수들을 이용하여 전도성과 충전제의 부피에 대한 상관관계를 식 (5)에 의하여 계산되었으며 Figure 6에 도식하였으며 각각의 실험에서 확인할 수 있는 상수를 Table 2에 나타내었다.

그림에서 보는 바와 같이 충전제 부피분율에 따르는 복합체의 전기 전도성 σ 은 특정한 임계농도 φ_c 에서 급격한 증가를 보이며, 이는 충전제 간의 inter-connection이 형성되는 부피 분율이라 할 수 있다.

이 때 충전제의 패킹 성분(F, packing factor)은 일반적으로 완벽한 구형의 충전제일 경우, 그 수치가 0.64에 근접하므로 본 연구에서 그 수치를 0.64로 고정 후 계산되었다. 또한 임계 지수 t (critical exponent)는 외삽법(extrapolation)을 통하여 결정되었으며, 그 값은 일반적으로 알려진 $t_{\text{univ}} = 1.7$ (universal value)에 비하여 큰 약 3.4로 계산되었다. 이러한 임계지수는 일반적으로 그 수치가 일반값(universal value)에 근접할수록 임계농도에서 전도도가 급격한 증가를 보이며, 임계지수의 값이 증가 할수록 전도도의 낮은 증가율을 보인다. 이는 전기 전도성의 percolation threshold 현상이 일어나는 임계농도가 패킹 성분, $F = 0.64$ 보다 낮은 농도에서 일어나기 때문이다. 임계농도는 앞에서 설명한 바와 같이 임계지수는 충전입자 클러스터(cluster), 입자간의 tunneling 효과 및 충전제의 농도 등에 의해 결정지어질 수 있는 복합변수이며[17], 본 연구에서도 이러한 복합변수를 이전 연구에서와 마찬가지로 외삽법을 통하여 결정하였다[5,11,18].

Figure 6에서는 각각의 농도별로 조성된 변성폴리실록산/금속 복합체의 전도성을 표시 하고 각각의 점을 이용하여 추세선을 삽입하였다. 그림에서 보는 바와 같이 복합체의 전도도는 일반적인 percolation 경향을 보이며 앞에서 나타낸 식 (5)에 의해 계산된 값과 매우 유사한 거동을 보임을 알 수 있으며, 이로써 복합체의 percolation 거동에 대한 모델이 잘 확립되었음을 알 수 있다. 하지만 PMDMS-1/Cu 복합체의 경우 부피분율 약 0.25~0.35 구간에서 식 (5)에 의해 계산된 값과 다른 거동을 보임이 관찰되는데, 이는 산화구리가 포함되지 않은 고

Table 2. The Parameters Characterizing the Electrical Conductivity of Composite

Composite	φ_c	σ_c	$\log \sigma_m$	F
PMDMS-1 Cu	0.2077	5.431×10^{-7}	2.1	0.64
PMDMS-1 CuO:Cu	0.2156	5.96×10^{-7}	2.1	0.64
PMDMS-2 CuO:Cu	0.1753	1.32×10^{-7}	2.1	0.64
PMDMS-3 CuO:Cu	0.1442	1.2×10^{-7}	2.1	0.64

분자 아마이드 그룹의 강한 극성으로 인한 충전제와의 응집이 복합체 표면상의 공극(pore)을 형성하여, 실제 측정된 전도도 값이 이론 값에 매우 못 미치는 것으로 사료된다.

또한 각각 다른 물비로 제조된 폴리실록산은 각기 다른 전기전도성의 거동을 보임을 관찰할 수 있는데 이 역시 금속산화물이 도입되는 Si-H 블록의 수가 늘어날수록 전기전도성의 임계 농도는 낮은 값을 가지기 때문이다. 이전 연구에서 입자간의 고분 분산성 및 표면적의 증가에 기인한 접촉면의 형성이 유리 할수록 복합체는 낮은 농도에서 전기전도성을 가질 수 있음이 보고 되었다[25]. 본 연구에서의 결과 역시 같은 이론적 해석이 가능하며 이는 앞에서 살펴본 바와 같이 고분자사슬에 도입된 금속 산화물이 가지는 높은 극성이 충전제와의 응집을 유도시켜 결과적으로 충전제 간의 응집을 방해함으로써 분산성을 높하게 되며, 금속산화물의 양이 증가할수록 충전제의 입자 분산이 우수해지고 이에 따라 복합체는 낮은 농도에서 전기전도성의 임계 농도를 가지게 되는 것이다.

5. 결 론

금속산화물이 포함된 고분자와 금속충진제로 이루어진 복합체의 전기전도성을 파악하기 위하여 금속산화물이 포함된 변성 폴리실록산을 제조하였으며 구리와 복합체 제조를 통하여 입자의 분산도와 전기전도성을 파악하였다. 금속산화물이 도입된 폴리실록산 복합체가 그렇지 못한 복합체에 비하여 표면상의 입자가 균일하게 분포되어 있으며 표면에 생성되는 공극 역시 현저히 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 이는 폴리실록산에 도입된 산화구리가 입자와의 복합화 과정에서 높은 표면극성으로 인하여 casting 과정에서 생성 될 수 있는 구리입자간의 응집을 방해하는 결과로 사료된다.

이와 함께 전기전도성을 각 조성별로 파악하였으며 percolation threshold 이론에 따라 실험값을 비교하였다. 본 연구에서 제조된 변성 폴리실록산/구리의 복합체는 그 임계농도가 변성 폴리실록산의 각 블록 비율에 따라 변화하였으며 임계지수 $t = 3.4$ 에서 가장 잘 특징지어짐을 알 수 있다. 또한 측정된 전도도와 예측된 값은 매우 유사한 거동을 보였으며 조성에 따르는 전도도의 임계농도는 폴리실록산의 금속함유량이 증가할수록 그 농도가 낮아짐을 확인할 수 있으며 이를 통하여 금속함유량이 증가할수록 충전제의 분산성이 향상됨을 알 수 있다.

감사의 글

이 논문은 2008년도 산업단지 혁신클러스터사업(현장맞춤형 기술 개발) 지원에 의한 것으로 이에 감사 드립니다.

참고 문헌

1. S. K. Bhattacharya, *Metal-filled Polymers Properties and Applications*, 166, Marcel Dekker, New York (1986).
2. V. E. Gul and L. Z. Shenfill, *Conductive Polymer Composites*, 270, Khimia, Moskow (1984).
3. B. Bridge, M. J. Folkes, and B. R. Wood, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **23**, 890 (1990).
4. M. Q. Zhang, J. R. Xu, H. M. Zeng, Q. Huo, Z. Y. Zhang, and F. C. Yun, *J. Mat. Sci.*, **30**, 4226 (1995).
5. F. Carmona and C. Mouney, *J. Mat. Sci.*, **27**, 1322 (1992).
6. M. S. Khun, Korea Pat. 072659 (1998).
7. J. R. Harper, A. D. Chipman, and G. M. Konkle, *Rub. Wld.*, **137**, 711 (1958).
8. H. H. Lee, H. T. Lee, and J. H. Kim, *J. Kor. Ind. Eng. Che.*, **7**, 633 (1996).
9. H. G. Im, H. S. Lee, and J. H. Kim, *Polymer (Korea)*, **31**, 543 (2007).
10. Q. Xue, *Euro. Polym. J.*, **40**, 323 (2004).
11. J. Wu and D. S. McLachlan, *Phys. Rev. B.*, **56**, 1236 (1997).
12. B. Weidenfeller, M. Hofer, and F. Schilling, *Comp: Part A*, **33**, 1041 (2002).
13. J. V. Milewski and H. S. Katz, *Handbook of Fillers and Reinforcements for Plastics*, ed. J. V. Milewski, 446, Van Nostrand Reinhold, New York (1978).
14. R. K. McGeary, *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**, 513 (1961).
15. H. Scher and R. Zallen, *J. Chem. Phys.*, **53**, 3759 (1970).
16. F. Lux, *J. Mat. Sci.*, **28**, 285 (1993).
17. E. P. Mamunya, V. V. Davidenko, and E. V. Lebedev, *Polym. Comp.*, **16**, 318 (1995).
18. E. P. Mamunya, V. V. Davydenko, P. Pissis, and E. V. Lebedev, *Euro. Polym. J.*, **38**, 1887 (2002).
19. P. M. Kogut and J. P. Straley, *J. Phys. C*, **12**, 2151 (1979).
20. I. Belberg, *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 1305 (1987).
21. D. H. Kang and B. C. Lee, *Polymer (Korea)*, **28**, 143 (2004).
22. A. Uhler, *Bell Sys. Tech. J.*, **34**, 105 (1955).
23. F. M. Smits, *Bell Sys. Tech. J.*, **37**, 711 (1958).
24. D. K. Schroeder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, 18, Wiley, New Jersey (2006).
25. H. H. Lee, K. S. Chou, and Z. W. Shih, *Int. J. Adh. Adh.*, **25**, 437 (2005).