J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 20, No. 5, October 2009, 493-499

탄소나노튜브와 나노클레이를 포함하는 폴리스티렌 및 스티렌계 공중합체 나노복합재료의 물성에 관한 연구

이경훈 · 김영두 · 이민호 · 민병훈 · 김정호†

수원대학교 화학공학과
(2009년 4월 29일 접수, 2009년 7월 7일 채택)

Study on the Properties of Polystyrene and Styrenic Copolymer Containing Carbon Nanotubes and Nanoclay

Kyung Hoon Lee, Young Doo Kim, Minho Lee, Byong Hun Min, and Jeong Ho Kim†

Department of Chemical Engineering, University of Suwon, Kyunggido 445-743, Korea
(Received April 29, 2009; accepted July 7, 2009)

본 실험에서는 탄소나노튜브(CNT) 및 나노클레이(clay)가 포함된 폴리스티렌(PS) 및 스티렌계 공중합체 나노복합재료의 물성에 대해 연구하였다. 스티렌계 공중합체의 공단량체(comonomer)로는 vinylbenzyl trimethyl ammonium chloride (VTAC)를 사용하여 스티렌/VTAC 공중합체(SVTAC)를 유화중합에 의해 제조하였다. 이와 같이 제조한 폴리스티렌 및 SVTAC 공중합체 에멀젼에 CNT와 clay를 종류 및 함량을 변화시키면서 혼합하는 방법으로 나노복합재료를 제조하였다. PS/CNT 나노복합재료 보다 공단량체를 첨가하여 제조한 SVTAC/CNT 나노복합재료가 더 높은 전기 전도도를 나타내었다. 또한 유화중합시 유화제의 함량을 증가시켜서 제조한 경우에 더 좋은 전기 전도도를 얻을 수 있었다. 이것은 공단량체와 유화제가 CNT 분산 및 전기전도에 긍정적으로 작용하였기 때문이라 생각된다. 나노복합재료 내에서의 CNT의 분산을 알아보기 위하여 TEM을 사용하여 분석한 결과 comonomer의 첨가 및 유화제의 함량이 나노복합재료 내에서 CNT의 최종 분산에 영향을 미치는 것을 확인하였다. 또한 열적 및 동역학적 물성들을 DSC와 DMA로 측정하여 comonomer 및 유화제의 함량, clay 및 CNT의 첨가가 나노복합체의 물성에 어떠한 영향을 주는지에 대해 조사하였다.

The properties of polystyrene and styrenic copolymer nanocomposites containing carbon nanotubes (CNT) and nanoclays were studied. Polystyrene and styrenic copolymer containing styrene and vinylbenzyl trimethylammonium chloride (SVTAC) were synthesized by emulsion polymerization. Polystyrene/CNT/clay and SVTAC/CNT/clay nanocomposites with various concentrations of CNT and different types of clay were prepared via mixing of polystyrene emulsion and clay. SVTAC/CNT nanocomposites showed a better electrical conductivity than PS/CNT nanocomposites. Nanocomposites with more surfactant during polymerization showed a better electrical conductivity than the ones with less surfactant. These indicated the positive effect of comonomer and surfactant on the electrical conductivity. Transmission electron microscopy (TEM) was used to analyze the state of CNT dispersion. TEM results showed that CNT loading, comonomer composition and amount of surfactant affected the final dispersion of CNT in nanocomposites. In order to confirm the effects of CNT loading, comonomer composition and the amount of surfactant on the thermal and dynamic mechanical properties, DSC and DMA analyses were conducted.

Keywords: *polystyrene, CNT, clay*

1. 서 론

1991년 일본 전기회사(NEC) 부설 연구소의 Ijima박사에 의해 탄소나노튜브(carbon nanotubes, CNTs)가 발견된 이래로[1], 그것의 우수한 전기 전도성, 높은 강도 및 탄성계수, 낮은 마찰계수 등 우수한 특성들이 밝혀짐에 따라 탄소나노튜브가 새로운 나노소재로 각광을 받기 시작했다[2]. 탄소나노튜브는 구조적으로 탄소 원자가 하나의 층으로 형성된 single-walled 탄소나노튜브(SWNT)와 탄소나노튜브가 여러 층으로 이루어져 있는 multi-walled 탄소나노튜브로 구분된다. 이러한 튜브의 층 구조, 직경, 대칭성, 결합의 변형, 불순물의 존재 등에 따라 전자적, 기계적, 화학적, 전기적 특성이 상이해진다.

최근 이러한 탁월한 물성의 탄소나노튜브를 이용한 고분자 나노복합재료의 연구가 활발하게 진행되고 있다[3-6]. 탄소나노튜브는 그 자체로도 디스플레이분야, 연료전지 등 에너지 분야 소재로 연구되고 있지만, 전도성이나 기계적 특성을 발현시키기 위해서는 그것의 구조적인 특징으로 인하여 그 자체만으로는 특성의 발현이 어렵고, 반드

† 교신저자 (e-mail: jhkim@suwon.ac.kr)

시 기지재료나 기판 등 다른 소재와 함께 복합화 하는 것이 요구된다. 탄소나노튜브가 적용된 고분자 나노복합재료는 기존의 고분자 나노복합재료와 달리 전기전도도의 향상을 기대할 수 있기 때문에 자동차 연료통에 발생되는 정전기 문제를 해결할 수 있는 신소재로 이미 미국 등에서 신차에 적용되고 있고, 대전방지용 차폐재나 전자파 차폐재 등의 여러 산업분야에 적용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

탄소나노튜브가 적용된 고분자 나노복합재료의 우수한 기계적 물성과 전기적 물성의 발현은 나노복합재료 내에서 탄소나노튜브가 좋은 분산 상태를 보여야 한다.

하지만 탄소나노튜브는 합성과정에서 μm 수준에서의 분자간의 얽힘과 nm수준에서의 van der Waals힘과 같은 표면인력(~950 meV/nm)에 의해 응집되는 현상을 보이고, 이러한 응집현상은 기계적 강도와 전도특성을 향상시킬 수 있는 3차원적 네트워크 구조형성을 방해할 수 있다. 따라서 고분자 나노복합재료의 연구에서 탄소나노튜브 분산 문제가 연구의 중요한 문제 중의 하나로 대두되고 있다. 한편, 탄소나노튜브가 발견되기 이전에 고분자 나노복합재료의 주된 연구 대상이 되었던 nanoclay에 관한 연구는 비록 탄소나노튜브의 우수한 물성으로 인해 전보다 활발하지는 않지만 아직까지 여러 분야에서 폭넓은 연구가 진행되고 있고[7,8], 상용화가 이루어지고 있다. 또한 탄소나노튜브와 nanoclay가 함께 첨가된 나노복합재료에 대한 연구가 아직까지 많이 나오지 않고 있다.

최근 연구에 따르면, CNT를 포함하는 고분자 용액이나[9] 콜로이드 고분자 미립자를 제조하여[10,11] 코팅 및 접착제 등으로 사용되는 나노복합재료에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 또한 유화 중합 시 유화제는 CNT의 분산제로써의 역할을 한다고 보고되었다[12-14]. 나노복합재료 내 CNT의 효과적인 분산을 위해 유화제의 종류의 선택 및 적정 함량 도출이 중요하며, 이는 나노복합재료의 열적, 전기적 및 유변학적 물성을 증대시키는 큰 요인이 되고 있다[15,16]. 이와 같이 기존 연구에서는 유화 중합으로 제조된 나노복합재료에서 유화제의 영향에 따른 물성 변화를 고찰한 반면, 본 연구에서는 기존에 사용하지 않은 comonomer를 첨가하여 CNT를 포함하는 PS 나노복합재료에 관해 연구하였다.

유화(emulsion)중합으로 제조된 폴리스티렌과 스티렌계 공중합체에 탄소나노튜브와 clay를 동시에 첨가하여 나노복합재료를 제조하였고, 그것의 물성을 조사하였다. 각각의 나노입자가 고분자의 물성에 미치는 영향이 다를 수 있기 때문에 연구의 필요성이 있다고 할 수 있겠다. 공단량체로는 VTAC를 사용하였는데 VTAC를 사용한 이유는 VTAC의 ammonium염이 nanoclay와 친화성이 있으므로 CNT와 clay를 동시에 첨가할 경우를 고려한 것이었다. 본 연구의 주안점은 크게 세 가지로 요약할 수 있다. 첫째는, 스티렌계 공중합체를 중합하는 과정에서 들어가는 공단량체(comonomer)가 CNT 및 clay의 분산과 나노복합재료의 물성에 주는 영향, 둘째로는 미셀(micelle)을 형성하여 고분자를 중합하게 하는 유화제의 양이 물성에 미치는 영향, 끝으로 탄소나노튜브와 함께 첨가되는 clay가 물성에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

2. 실 험

2.1. 실험 재료

본 연구에서는 폴리스티렌 중합을 위한 단량체로 styrene (Showa Chemical)을 정제하여 사용하였다. 개시제로 2,2′-azobis(2-methylpropionamidine) dihydro-chloride (Sigma-Aldrich)를 사용하였고, 유화제로는 cetytrimethyl ammonium-bromide (CTAB) (Acros Organics), 용매로는 초순수를 사용하였다. 유화제의 함량은 나노복합재료 제조시의 분율이 아닌 고분자 중합 과정에서의 중량 분율로 계산하여 첨가하였다. 또한 styrene vinyl benzyl trimthyl ammonium chloride (SVTAC) 공중합체의 중합에서는 공단량체(comonomer)로 vinylbenzyl trimethyl-ammonium chloride (VTAC) (Acros Organics)를 사용하였고 나머지는 폴리스티렌과 동일한 시약을 사용하였다.

탄소나노튜브는 한화 나노텍에서 CVD공정으로 제조한 MWNT (CM95)를 사용하였는데 직경은 10~15 nm이고 길이는 10~20 μm로 aspect ratio가 약 1000인 것을 사용하였다. 순도는 95% 정도이고 불순물로는 amorphous carbon, metal, metal oxide 등이 존재하며 표면적은 200 m^2/g이었다.

Nanoclay로는 개질하지 않은 MMT인 PM (Pristine Montmorillonite)과 개질을 통하여 극성을 조절한 Southern Clay Products의 Cloisite 30B, 20A, 10A를 이용하여 실험하였다. Nanoclay 중 C30B는 quaternary ammonium에 tallow와 methyl, bis-2-hydroxy ethyl을 개질제로 사용된 것이고 C20A는 dehydrogenated tallow, dimethyl가 사용되었고 C10A는 dimethyl, benzyl, hydrogenated tallow가 4개의 치환체가 각각 붙어있는 것이 사용되어 개질된 MMT였다.

2.2. 폴리스티렌 및 SVTAC 공중합체 중합

중합하기에 앞서, 스티렌 단량체를 글래스 필터 컬럼으로 정제한 후 초순수 300 mL에 스티렌 단량체 54.54 g을 기준으로 하여 유화제 (1, 3 wt%), 개시제 (1 wt%)를 혼합하여 반응기에 넣고 중합하였다. 산화를 방지하기 위하여 질소 가스를 퍼지하였고, 중합이 시작된 후 온도가 70 ℃가 되었을 때를 기점으로 18 h을 반응시켰다.

SVTAC 공중합체 제조시에도 전처리는 동일하며, 유화제, 스티렌 단량체, 공단량체를 투입한 후 개시제를 넣고 반응을 시작하였다. 온도가 70 ℃가 되었을 때를 기점으로 역시 18 h동안 반응을 유지하였다.

2.3. 나노복합재료 제조

폴리스티렌/CNT/clay (PS/CNT/clay) 나노복합재료는 폴리스티렌 에멀젼에 용액 혼합법을 이용하여 나노복합체를 제조하였다. 먼저 고형분 양의 1 또는 2 wt%의 CNT와 1 wt%의 clay를 3차 증류수와 섞어서 초음파 분산(Sonication)을 30 min간 실시한 후, 준비한 폴리스티렌 에멀젼에 넣고 2 h 동안 혼합하였다. 교반 후 혼합된 용액을 냉장고에 넣고, 얼마간의 시간이 흐른 다음 꺼내어 상온에서 층 분리를 시행하였다. 확연하게 층 분리가 되었다고 판단되었을 때 여과시켜 샘플을 채취하고 110 ℃의 진공건조기에 넣고 일주일 동안 건조시켰다.

스티렌 공중합체/CNT/clay (SVTAC/CNT/clay) 나노복합재료의 제조도 위의 방법과 동일하게 수행하였다.

물성 측정을 확인하기 위하여, 건조된 나노복합재료를 압축 성형(compression molding)을 이용하여 얇은 필름 형태로 제조하였다. 최종 시편은 가로 및 세로의 길이가 2 cm가 되도록 절단 하였다.

2.4. 측정 및 분석

전기전도도 측정을 위하여 시편의 양면에 silver-paste를 도포하고 저항의 정도에 따라 저저항 측정기(Digital Multimeter, Hungchang Protek608) 및 고저항 측정기(Megohmeter TOA Electronic SM0-8210)를 이용하여 전도도를 측정하였다. 실험의 신뢰성을 위하여 하나의 시편을 사등분하여 각각의 전도도를 측정하는 방법으로 실험을 진행하였다. 열적 물성 측정은 DSC (TA Instrument DSC2010)를 이용하여

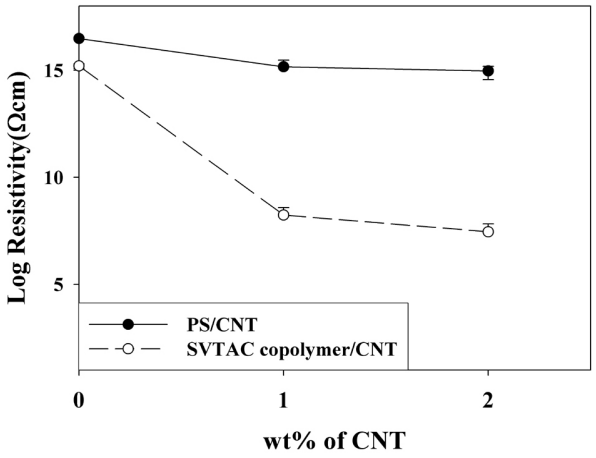

Figure 1. Effect of comonomer on the electrical conductivity of SVTAC copolymer/CNT nanocomposites containing 1 wt% surfactant.

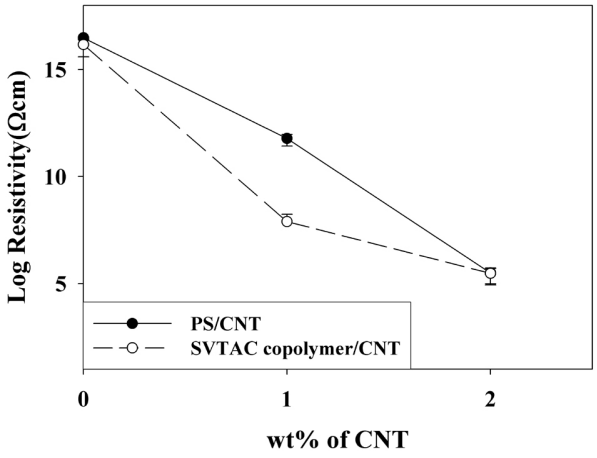

Figure 2. Effect of comonomer on the electrical conductivity of SVTAC copolymer/CNT nanocomposites containing 3 wt% surfactant.

질소 퍼지 상태에서 T_g 및 $\triangle T_g$를 측정하였다. 샘플은 25 ℃에서 300 ℃까지 10 ℃/min의 속도로 가열한 후 이를 급냉하고 다시 가열하면서 T_g를 측정하였다. 나노복합재료의 동적 기계적 물성을 확인하기 위하여 Dynamic mechanical analysis (DMA, TA Instrument DMA2980)를 이용하여 Tension mode로 25 ℃에서 220 ℃까지 승온 속도 5 ℃/min로 가열하면서 1 Hz의 조건하에서 저장탄성율(storage modulus, E')과 tanδ를 측정하였다. 나노복합재료의 모폴로지와 CNT 및 clay의 분산 상태를 확인하기 위하여 나노복합재료를 에폭시 수지에 고정한 후 다이아몬드 나이프로 약 100 nm 정도의 두께로 자른 후 Transmission electron microscopy (TEM, LEO LEO-912AB OMEGA)를 이용하여 모폴로지를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전기 전도도

나노복합재료에서 좋은 전기 전도성이 나타나기 위해서는 CNT의 분산이 무엇보다도 중요하다. 따라서 CNT의 분산 상태를 보면 그 나노복합재료의 전기 전도성을 어느 정도 예상할 수 있다. 나노복합재료에서 좋은 전기적 전도도를 얻기 위해서는 CNT의 적절한 분산에 의한 네트워크 형성이 중요하다.

본 실험에서는 CNT의 함량, 유화제의 함량, 폴리스티렌 합성시의 comonomer 유무와 그것의 함량에 따른 전기 전도도를 각각 측정하여 이들의 영향을 확인해 보았다. 또한 CNT와 더불어 clay도 함께 첨가하여 그 영향이 어떠한지도 확인해 보았다.

3.1.1. 유화제의 영향

Figures 1과 2에서 유화제의 함량을 각각 1 wt%와 3 wt%의 PS/CNT 나노복합재료의 경우, 유화제가 1 wt%에서 3 wt%로 증가됨에 따라 CNT 1 wt%와 2 wt%에서의 저항 값이 모두 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 단, 유화제의 함량은 고분자 중합시의 첨가량 wt%이다. TGA 분석 결과를 통해 나노복합재료에 첨가된 CNT의 함량을 확인한 결과 CNT가 고분자 내로 전량 투입된 것을 확인 하였다. 저항값의 저하는 유화제로 사용한 CTAB의 ammonium이 CNT의 효과적인 분산을 유도함으로써 전기 전도도가 향상되는 것으로 사료된다.

그러나 SVTAC/CNT 나노복합재료의 경우에는 유화제의 함량이 전기 전도도에 큰 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 이는 VTAC가 이미 CNT의 분산에 영향을 주었기 때문으로 생각된다. 따라서 PS, SVTAC와 CNT가 나노복합재료를 형성하는 과정에서 PS 중합시 사용된 유화제가 SVTAC와 유사하게 나노복합재료 내에서 CNT의 분산에 영향을 미친 것으로 추정되었다. 이와 같은 유화제에 의한 CNT의 효과적인 분산은 기존 연구에서도 보고된 바와 같다[12-14].

3.1.2. 공단량체(VTAC)의 영향

전기 전도도와 역수 관계에 있는 비저항(resistivity)의 측정값을 Figure 1에서부터 4까지에 나타내었다. 이 값이 낮을수록 전기전도도가 높다고 볼 수 있다. Figures 1과 2의 경우는 동일한 유화제의 조건하에서 측정된 PS/CNT, SVTAC/CNT 나노복합재료의 저항 값을 CNT의 함량에 따라 나타낸 것이다. 순수한 PS와 SVTAC의 경우에는 저항 값이 10^{15} Ωcm 이상으로 높기 때문에 전기 전도성이 거의 없다고 볼 수 있다. 그러나 순수한 PS와 SVTAC에 CNT를 첨가한 경우 중합시 유화제의 함량이 1% 또는 3% 경우인 Figures 1과 2에서 볼 수 있는 듯이 유화제의 함량의 변화 또는 comonomer의 유무와 관계없이 CNT의 첨가에 따라 저항 값이 감소하는 것을 볼 수 있다. 즉 전기 전도성이 증가했다는 것을 알 수 있다.

Figure 1에서 볼 때 CNT의 함량에 관계없이 PS/CNT 나노복합재료의 저항 값이 SVTAC 나노복합재료 보다 높다는 것을 확인할 수 있었다. 또한 Figure 2에서도 저항 값의 차이가 줄어든 것을 제외하고는 Figure 1의 경우와 유사한 결과를 확인할 수 있다. 이 결과를 통해서 comonomer가 나노복합재료의 전기 전도도의 증가에 있어서 긍정적으로 작용한다고 해석할 수 있다. 즉, comonomer가 유화제와 유사하게 CNT의 효과적인 분산을 도왔다고 사료된다. 한편 위의 결과 중에서 유화제 3 wt%가 포함되고, CNT 2 wt%로 제조된 나노복합재료의 경우에서 약간 특이한 점을 발견할 수 있었다. PS/CNT 나노복합재료와 SVTAC 나노복합재료 모두에서 아주 높고 유사한 전기 전도도를 나타내고 있다는 것이다. 이것은 3 wt%의 유화제 함량과 CNT 2 wt%의 조건에서 나노복합재료를 제조하는 경우 comonomer를 사용하지 않아도 높은 전기 전도도를 가진 나노복합재료를 제조할 수 있다는 것을 의미한다. Figure 3에 comonomer인 VTAC의 함량에 따른 SVTAC/CNT 나노복합재료의 전기 저항을 나타내었다. 함량의 각각 1, 3, 5, 10 wt%로 변화시켰으며 유화제는 동일하게 3 wt%로 하여 샘플을 제작하였다. Comonomer의 함량이 5 wt%까지 증가할수록 전기 전도도의 값이 서로 다른 CNT 함량에서 모두 증가하는 것을 확인할

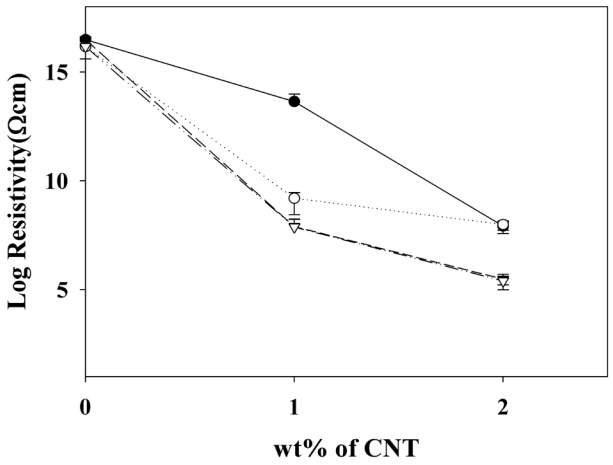

Figure 3. Effect of comonomer amount on the electrical conductivity of SVTAC copolymer/CNT nanocomposites (●: VTAC 1%, ○: VTAC 3%, ▼: VTAC 5%, ▽: VTAC 10%).

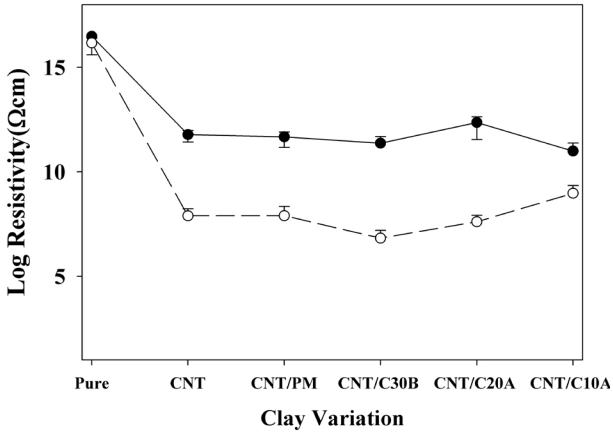

Figure 4 . Effect of addition of different clays along with CNT on the electrical conductivity of SVTAC copolymer/CNT nanocomposites (●: PS/CNT/clay, ○: SVTAC copolymer/CNT/clay).

수 있다. Comonomer인 VTAC의 ammonium이 CNT의 효과적인 분산을 유도함으로써 전기 전도도가 향상되는 것으로 사료된다. 하지만 comonomer의 함량이 10 wt%로 증가한 경우는 5 wt%의 함량에서 보이는 것과 유사한 값을 나타내었다. 이 결과는 comonomer의 함량이 증가할수록 전기 전도도가 증가하지만 어느 수준이 초과하게 되면 더 이상의 전기 전도도 증가가 없는 것을 나타낸다.

3.1.3. Clay의 영향

CNT와 층상실리케이트 입자 즉, clay를 함께 첨가하는 연구도 진행되었다. Clay는 PM, C30B, C20A, C10A를 각각 사용하였고 PS/CNT (1 wt%), SVTAC /CNT (1 wt%)와 함께 나노복합재료를 제조하였다. 그 결과는 Figure 4에 나타내었다. Clay를 CNT와 함께 첨가하여 나노복합재료를 제조했을 때, 각각의 경우에서 특별하게 저항 값의 차이를 보이지는 않았다. 다만 C30B가 포함된 경우에서 다른 것들과 약간의 차이를 보였다. 그 후 추가적으로 C30B만을 선정하여 함량을 3 wt%로 증가시켜서 같은 실험을 진행하였으나 더욱 높아진 저항 값만을 확인할 수 있었다. 이는 clay가 전기 전도도를 증가시키는데 있어서 큰 영향을 주지 않는다고 생각할 수 있다.

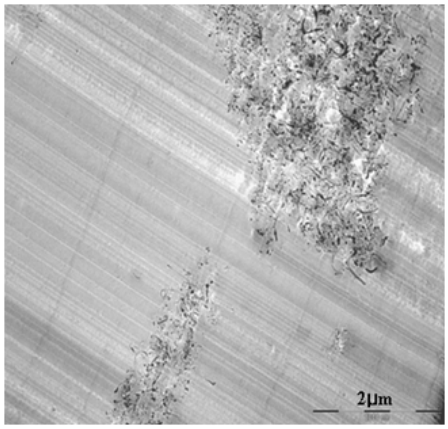

Figure 5. PS/CNT nanocomposites containing 1 wt% CNT and 1 wt% surfactant.

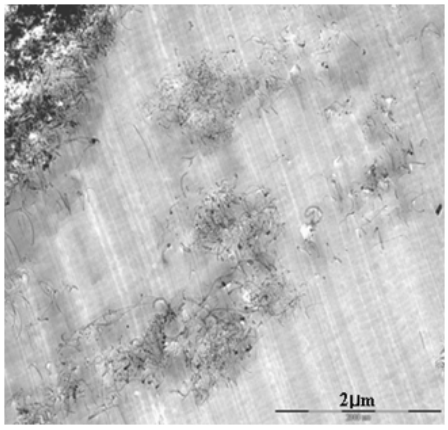

Figure 6. SVTAC copolymer/CNT nanocomposites containing 1 wt% CNT and 1 wt% surfactant.

3.2. 모폴로지

나노복합재료 내에서 탄소나노튜브의 분산 상태를 확인하고자 전자투과현미경(TEM)을 사용하여 관찰하였다. 모폴로지의 확인은 나노복합재료의 전기 전도성과 열적 및 기계적 물성을 해석하는데 기본적인 지식이 되므로 아주 중요하다. Figures 5과 6에 CNT와 유화제가 각각 1 wt% 첨가된 PS/CNT와 SVTAC/CNT 나노복합재료의 TEM 이미지를 나타내었다. Figure 5에서 보면 나노복합재료 내에서 CNT의 분산은 별로 좋지 않은 것을 확인할 수 있다. 공단량체가 첨가된 SVTAC를 이용한 Figure 6의 경우를 보면, Figure 5의 경우에 비해 CNT의 분산이 조금 좋아진 것을 확인할 수 있었다. 이러한 CNT의 분산 구조는 전기 전도도의 변화에 중요한 영향을 미치게 되고 이는 앞서 Figures 1과 2에서 확인된 사실 즉, 스티렌과 공중합체를 형성하는 comonomer가 CNT의 분산에 긍정적으로 작용하여 전기 전도도를 높여 줄 수 있다는 해석을 뒷받침한다. Figures 7와 8은 유화제의 함량을 각각 1 wt%와 3 wt%로 다르게 하여 제조한 PS/CNT (2 wt%) 나노복합재료를 나타내고 있다. 유화제가 1 wt% 포함된 Figure 7과 비교하여 유화제가 3 wt% 포함된 나노복합재료의 경우 비교적 잘 분산되어 있는 모습을 Figure 8을 통해서 확인할 수 있다. 이 결과는 Figure 1과 2에서 확인된 유화제 3 wt%가 포함된 나노복합재료가 유화제 1 wt%가 포함된 그것보다 더 좋은 전기 전도도를 보였던 사실에 부합된다. 따라서 앞의 전기 전도도의 값과 그것의 TEM 이미지를 통해 볼 때,

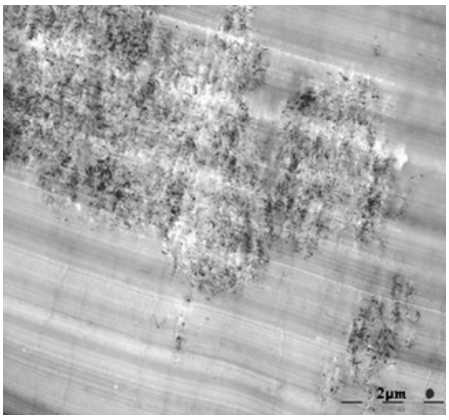

Figure 7. PS/CNT nanocomposites containing 2 wt% CNT and 1 wt% surfactant.

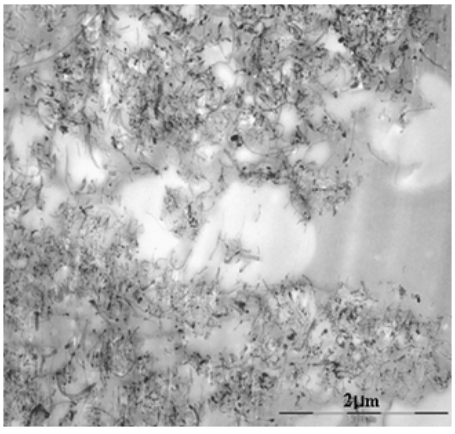

Figure 8. PS/CNT nanocomposites containing 2 wt% CNT and 3 wt% surfactant.

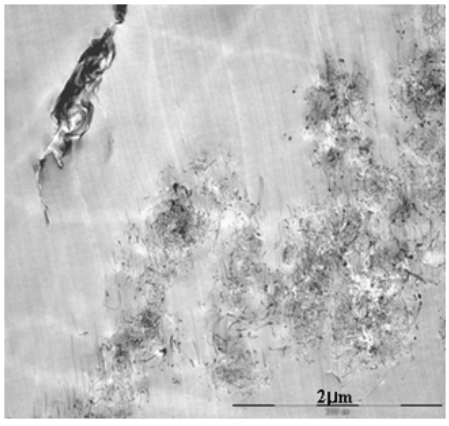

Figure 9. SVTAC copolymer/CNT nanocomposites containing 1 wt% CNT and 1 wt% C30B.

유화제가 나노복합재료 내에서의 CNT 분산에 어느 정도 영향을 주고 있다고 해석할 수 있겠다.

Clay가 포함된 나노복합재료의 TEM 이미지는 Figure 9에 나타내었다. Figure 9는 SVTAC/CNT (1 wt%)/C30B (1 wt%) 나노복합재료를 나타낸 것이다. Figure 9에서 clay가 상당히 뭉쳐있고 CNT와는 나노복합재료 내에서 서로 분리되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이는 나노복합재료에서 clay가 CNT와 따로 존재하여 CNT 분산에 큰 영향을 미치고 있지 않다는 것을 나타낸다. 또한 이 사실은 Figure 4를 통해 확인된 즉, clay가 포함된 나노복합재료와 그렇지 않은 나노복합재료의 전기 전도도가 차이가 없었던 사실에 부합된다.

Table 1. Temperature and Breadth of Glass Transition of PS Nanocomposites

PS nanocomposites				
Sample	Surfactant 1 wt%		Surfactant 3 wt%	
	Tg (℃)	△Tg (℃)	Tg (℃)	△Tg (℃)
PS	104.7	6.8	100.8	8.2
PS/CNT (1 wt%)	102.3	7.0	94.2	8.3
PS/CNT (2 wt%)	101.4	6.6	94.1	7.6
PS/CNT (1 wt)/ C30B (1 wt%)	-	-	93.4	8.1

Table 2. Temperature and Breadth of Glass Transition of SVTAC Nanocomposites

SVTAC nanocomposites				
Sample	Surfactant 1 wt%		Surfactant 3 wt%	
	Tg (℃)	△Tg (℃)	Tg (℃)	△Tg (℃)
SVTAC	103.5	8.4	99.4	8.8
SVTAC/CNT (1 wt%)	100.9	8.5	95.1	8.9
SVTAC/CNT (2 wt%)	99.9	8.5	95.0	8.7
SVTAC/CNT (1 wt)/ C30B (1 wt%)	-	-	94.5	9.5

Table 3. Temperature and Breadth of Glass Transition of SVTAC Nanocomposites as a Function of Comonomer Loading

SVTAC/CNT (1 wt%)/-comonomer loading (surfactant 3 wt%)		
Sample	Tg (℃)	△Tg (℃)
comonomer 1 wt%	98.5	8.3
comonomer 3 wt%	98.9	8.4
comonomer 5 wt%	95.1	8.9
comonomer 10 wt%	96.0	8.8

3.3. 열적 특성

제조한 나노복합재료의 유리전이온도를 DSC로 확인하였다. Tables 1에서 3까지에 유화제와 comonomer에 따른 PS/CNT 및 SVTAC 나노복합재료의 유리전이온도(Tg)를 나타내었다. Table에서 PS 나노복합재료의 Tg가 순수한 PS의 Tg에 비하여 감소된 것을 확인할 수 있다. 또한 CNT의 함량이 증가될수록 약간이지만 Tg가 감소되었다. 유화제가 3 wt%가 포함된 PS/CNT 나노복합재료의 경우, 온도 변화의 경향은 유화제 1 wt%의 결과와 유사하나 온도가 상대적으로 낮은 것을 확인할 수 있다. 그 차이는 작게는 4 ℃에서 크게는 8 ℃까지 보였다.

이러한 결과는 Table의 SVTAC 나노복합재료에서도 온도의 차이가 약간 다를 뿐 마찬가지의 결과를 확인할 수 있었다. 즉 CNT 또는 유화제의 첨가에 의해 Tg가 감소하는 것으로 나타났다. 이는 저분자량의 유화제가 들어감으로 인하여 상대적으로 고분자인 나노복합체의 Tg를 감소시킨 것으로 해석된다. Table 1과 2에서 볼 때, 유화제 1 wt%의 SVTAC/CNT 나노복합재료의 경우는 PS/CNT 나노복합재료에 비해 Tg가 감소되었으나 유화제 3 wt%의 경우에서는 반대의 결과를

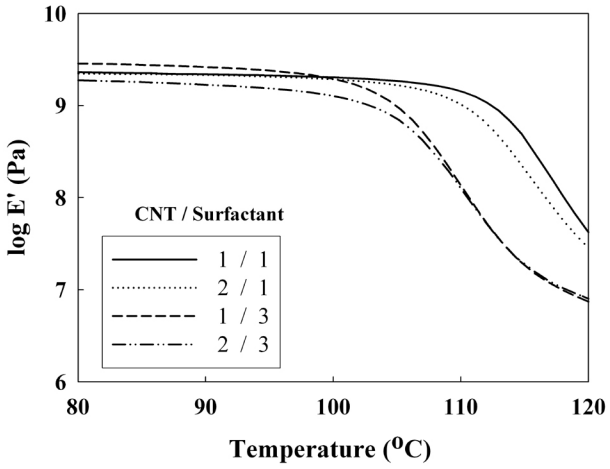

Figure 10. The storage modulus (log E′) of PS/CNT nanocomposites with various amount of surfactant.

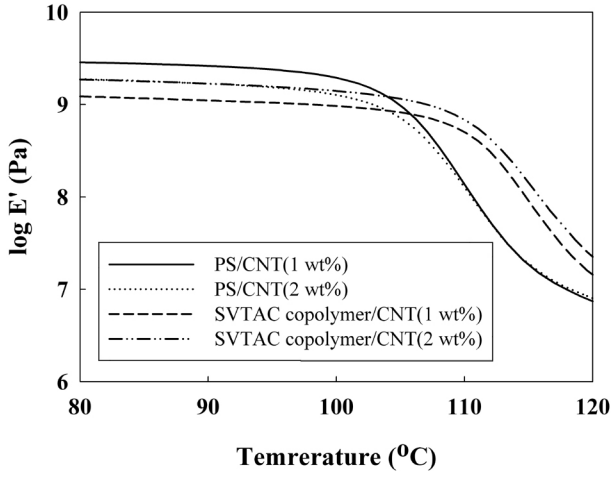

Figure 11. The storage modulus (log E′) of PS/CNT and SVTAC copolymer/CNT nanocomposites containing 3 wt% surfactant.

확인할 수 있다. 이것은 PS/CNT 나노복합재료와 SVTAC/CNT 나노복합재료의 Tg가 유화제 함량의 변화뿐만 아니라 comonomer의 첨가에도 영향을 받는 것을 나타낸다. 또한 comonomer의 함량에 따른 SVTAC/CNT(1 wt%) 나노복합재료의 Tg 변화는 Table 3에 나타내었다. Comonomer의 함량이 증가될수록 약간의 오차는 있으나 전체적으로 Tg가 감소하는 것을 확인할 수 있다. C30B가 추가로 첨가되어 제조된 나노복합재료의 Tg도 clay가 첨가되지 않은 경우와 거의 유사하게 측정되었다. Clay가 전기 전도도의 증가에 별다른 영향을 주지 않았던 것처럼 열적 물성에서도 마찬가지의 결과를 나타내었다. 이 결과는 clay가 CNT와 함께 첨가되면서 넓은 영역으로 분산되지 않고 뭉쳐져 있던 TEM 이미지와 일치한다고 할 수 있겠다.

3.4. 동적 점탄성 특성

Figure 10에 유화제의 함량에 따른 PS/CNT 나노복합재료의 저장탄성율의 변화를 나타내었다. Figure 12를 통해서 Tg 이하의 온도에서 유화제 1 wt%가 포함된 PS/CNT (1 wt%) 나노복합재료에서 가장 높은 저장탄성율을 볼 수 있었고, PS/CNT (2 wt%) 나노복합재료에서 가장 낮은 저장탄성율을 볼 수 있었다. 그리고 이 둘의 저장탄성율 사

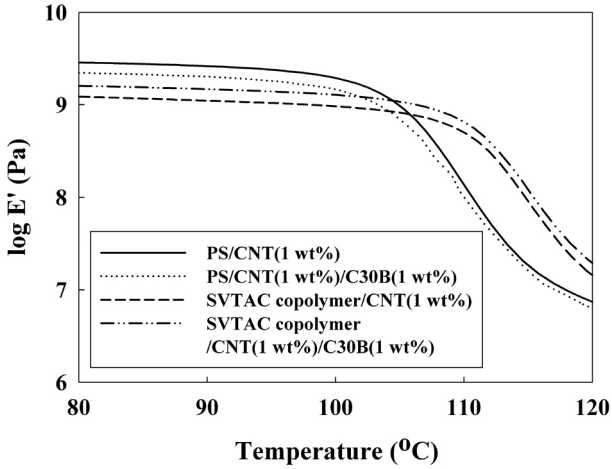

Figure 12. The storage modulus (log E′) of PS/CNT and SVTAC copolymer /CNT nanocomposites containing 3 wt% surfactant.

이에서 유화제 3 wt%가 포함된 나노복합재료의 저장탄성율을 볼 수 있었다. 유화제 3 wt%의 경우에도 유화제 1 wt%일 때와 마찬가지로 PS/CNT (1 wt%) 나노복합재료의 경우가 더 높은 저장탄성율을 보였다. Figure 11에 유화제 3 wt%가 포함된 PS/CNT 및 SVTAC/CNT 나노복합재료의 저장탄성율의 변화를 나타내었다. Figure 11에서 전체적으로 PS/CNT 나노복합재료가 SVTAC/CNT 나노복합재료에 보다 Tg 이하의 온도에서 저장탄성율이 증가한 것을 볼 수 있다. PS/CNT 나노복합재료의 경우 Figure 11과 마찬가지로 CNT 1 wt%의 경우가 CNT 2 wt%보다 더 높은 저장탄성율을 보였으나, SVTAC/CNT 나노복합재료의 경우는 반대의 결과를 나타내었다. 그리고 clay가 포함된 나노복합체의 저장탄성율의 변화를 Figure 12에 나타내었다. Figure 12에서 볼 때, PS/CNT/C30B 나노복합재료의 저장탄성율은 PS/CNT 나노복합재료보다 낮은 저장탄성율을 보이지만 SVTAC/CNT/C30B는 SVTAC/CNT보다 저장탄성율이 약간 증가된 것을 확인할 수 있다. 이것은 SVTAC 나노복합재료에서 clay가 저장탄성율에 영향을 미칠 수 있음을 나타낸다.

4. 결 론

본 연구에서는 유화제의 함량과 VTAC comonomer의 함량을 변화시키면서 유화중합의 방법으로 폴리스티렌과 스티렌/VTAC 공중합체를 에멀젼(emulsion) 중합으로 제조하였다. 여기에 CNT 또는 몬모릴로나이트 nanoclay를 첨가하여 전기 전도도의 변화와 기계적, 열적 물성의 변화를 관찰하였다.

결과로 PS보다 SVTAC를 이용한 경우의 전기전도도가 더 높은 것으로 나타났다. Comonomer 함량은 적당한 수준(5 wt%)까지의 comonomer 함량의 증가는 전기 전도도의 증가에 긍정적으로 작용하지만 그 이상의 증가는 전기 전도도의 증가에 거의 영향을 주지 않는 것을 확인하였다. Clay가 함께 포함된 나노복합체 역시 C30B에서 약간의 전기 전도도 증가를 보일 뿐 나머지의 경우는 오히려 감소하는 결과를 보였다.

또한 유화제의 함량을 달리 한 경우 PS/CNT 및 SVTAC/CNT 나노복합재료 모두에서 유화제 함량이 증가할수록 전기 전도도가 높게 측정되었다. 이는 유화제가 CNT 분산에 어느 정도 영향을 주고 있다는 것으로 해석할 수 있다. 전기 전도도의 증가에 중요한 영향을 미치는

CNT의 분산 상태를 TEM을 사용하여 확인한 결과 유화제의 함량이 증가할수록, copolymer 나노복합체에서 CNT의 분산이 좋아지는 것이 확인되었다.

나노복합재료의 유리전이온도는 CNT 또는 유화제의 양이 증가할수록 나노복합재료의 유리전이온도(Tg)가 저하되었다. 이는 고분자에 비해 상대적으로 저분자량인 유화제가 포함되므로 인해 열적 물성이 떨어진 것으로 해석할 수 있다. 또한 comonomer의 함량이 증가할수록 대체로 Tg의 감소를 확인할 수 있었다. 전체적으로 VTAC 공단량체는 유화제와 유사한 역할을 하는 것으로 관찰되었다.

참 고 문 헌

1. S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
2. E. T. Thostenson, Z. Ren, and T. W. Chou, *Compos. Sci. Technol.*, **61**, 1889 (2001).
3. C. A. Cooper, D. Ravich, D. Lips, J. Mayer, and H. D. Wagner, *Compos. Sci. Technol.*, **62**, 1105 (2002).
4. P. Potschke, M. Abdel-Goad, I. Alig, S. Dudkin, and D. Lellinger, *Polymer*, **45**, 8863 (2004).
5. A. Samakande, P. C. Hartmann, V. Cloete, and R. D. Sanderson, *Polymer*, **48**, 1490 (2007).
6. S. Wang, Y. Hu, Z. Wang, T. Yong, Z. Chen, and W. Fan, *Polym. Degrad. Stabil.*, **80**, 157 (2003).
7. X. Jiawen, Z. Zhen, J. Hongmei, Y. Sufang, and W. Xinling, *Compos. Part A-Appl. Sci.*, **38**, 132 (2007).
8. J. W. Gilman, *Appl. Clay. Sci.*, **15**, 31 (1999).
9. A. B. Dalton, S. Collins, E. Munoz, J. M. Razal, V. H. Ebron, J. P. Ferraris, J. N. Coleman, B. G. Kim, and R. H. Baughman, *Nature*, **423**, 703 (2003).
10. N. G. Grossiord, J. Loos, and C. E. Koning, *J. Mater. Chem.*, **15**, 2349 (2005).
11. T. Wang, C.-H. Lei, A. B. Dalton, C. Creton, Y. Lin, K. A. S. Fernando, Y.-P. Sun, M. Manea, J. M. Asua, and J. L. Keddie, *Adv. Mater.*, **18**, 2730 (2006).
12. C. Ricard, F. Balavoine, P. Schultz, T. W. Ebbesen, and C. Mioskowski, *Science*, **300**, 775 (2003).
13. M. F. Islam, E. Rojas, D. M. Bergey, A. T. Johnson, and A. G. Yodh, *Nano Lett.*, **3**, 269 (2003).
14. T. Wang, C.-H. Lei, D. Liu, M. Manea, J. M. Asua, C. Creton, A. B. Dalton, and J. L. Keddie, *Adv. Mater.*, **20**, 90 (2008).
15. M. Moniruzzaman and K. I. Winey, *Macromolecules*, **39**, 5194 (2006).
16. J. N. Coleman, U. Khan, and Y. K. Gun'ko, *Adv. Mater.*, **18**, 689 (2006).