

# 탄소섬유를 첨가한 전도성 종이의 강제열화 특성

김봉용<sup>†</sup>

(2011년 5월 11일 접수: 2011년 6월 1일 채택)

## Accelerated Aging Characteristics of Electroconductive Paper

Bong Yong Kim<sup>†</sup>

(Received May 11, 2011; Accepted June 1, 2011)

### ABSTRACT

The accelerated aging characteristics of electroconductive papers manufactured with a mixture of carbon fiber were investigated by heating in dry oven. By accelerated aging time, the tensile strength, tensile stretch of the papers were decreased more slowly with increase of carbon fiber content, but the electrical conductivity was more rapidly decreased in case of high carbon fiber content. The weight loss of papers by thermal analysis were reduced as increasing the carbon fiber content. These results were indicated that the electrical conductivity of carbon fiber was diminished easily by heat aging, but thermal characteristic of carbon fiber was much better than that of wood pulp.

**Keywords:** *Electrical conductivity, Carbon fiber, Accelerated aging, Durability*

### 1. 서론

근래의 제지산업은 대량 생산에 의한 저비용, 저가의 종이와 다품종 소량생산에 의한 기능성 고가종이로 양분되는 양상을 보이고 있다. 향후 세계적으로 경제의 급격한 확대에 의한 종이 소비량의 증대가 거의 일어나지 않을 것 같은 상황에서 대량생산방식의 저가종이만 생산하는 것으로는 목표하는 기업이윤을 창출하

기는 힘들기 때문에 고부가가치의 특수지, 기능지의 연구 개발과 상품화가 활발히 추진되고 있는 것이 작금의 실정이다. 최근에는 이러한 제지산업 추세의 일환으로 탄소섬유와 같은 고유한 섬유 특성을 활용한 고성능 종이의 개발 연구가 착실히 진행되고 있다. 탄소섬유는 경량이며 기계적 강도 및 탄성률이 우수하고 열팽창성이 없으며 전기 및 열전도성이 좋기 때문에 탄소섬유를 목재펄프와 혼용하여 서로의 장점을 살린 시트

• 경북대학교 농업생명과학대학 임산공학과(Dept. Wood Science and Technology, College of Agriculture and life science, Kyungpook National University, Daegu, 702-701, Korea

† 주저자(Corresponding author) : E-mail; bykim@knu.ac.kr

및 판상의 복합체를 제조하면 제조기술에 따라 강도 및 전기전도성이 우수한 고부가가치의 기능성 소재가 될 수가 있다<sup>1)</sup>.

이러한 추세에 따라 전도성 종이 개발을 위한 기초 연구의 일환으로 목재펄프에 탄소섬유를 첨가하여 전도성 종이를 제조하여 탄소섬유의 종류 및 함량에 따른 전기전도도 및 종이의 기본물성 변화를 검토한 바 있다<sup>2)</sup>. 이러한 연구와 연계하여 본 연구에서는 탄소섬유를 첨가하여 제조된 전도성 종이의 열화특성에 대하여 조사하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

본 실험에서 사용한 목재펄프는 국내산 시판용인 LBKP로 이를 고해는 하지 않고 해리만 하여 사용하였으며 탄소섬유는 등방성 피치계 탄소섬유 C-1000 (Anshan EACF Co., China)과 충남대에서 제조한 활성탄소섬유 K-1500(CNU, Korea)를 각각 1~2mm 길이로 짧게 절단하여 그대로 사용하였다. 탄소섬유의 기본특성은 Table 1에 나타내었다.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 전도성 수초지 제조 및 열화특성 평가

목재펄프에 탄소섬유를 10, 20, 30, 40%로 일정하게 혼합하면서 TAPPI 표준법 T205 om-81에 따라 평량 60g/m<sup>2</sup>의 균일한 수초지를 제조하였으며 수초지의 강제열화를 위해서는 dry oven 105℃에서 일정시간 처리하였다. 열화특성 평가로는 수초지의 인장강도 및 신장률(Hounsfield H5000M)을 측정하였고 ATR-IR Spectrometer(Alpha-P model)로 관능기를 분석하고 oxidation index를 산출하였다. 또한 열분석기(TG/DTA, Q-600, TA instruments)를 사용하여 열적 특성을 조사하였으며 FE-SEM(Hitachi S-4300)으로 수초지의 표면형태 및 섬유와의 상호 결합상태를 관찰하였다.

Table 1. Characteristics carbon fibers

Type	Diameter(mm)	Specific density(g/cm <sup>3</sup> )	Electrical conductivity(s/cm)
C-1000	12.5	1.44	47
K-1500	12.8	1.05	33

### 2.2.2 전기전도도의 측정

수초지의 전기전도도 측정을 위해 120mm × 15mm의 종이 시편을 만들고 시편의 길이 방향으로 전기저항을 측정하여 아래식을 이용하여 전기전도도를 산출하였다<sup>3)</sup>. 접지 위치 및 거리에 따른 측정 오차를 최소화하기 위해 전기가 비교적 잘 통하는 은박지를 10mm 폭으로 시편 길이 방향의 양 끝에 사무용 폴로를 균일하고 약하게 접착시킨 후 정밀 전기저항측정기(Model 3244, Hioki Co., Japan)로 전기저항을 측정하였다.

$$\sigma \text{ (S/cm)} = S/wt \times 1/R$$

$\sigma$  (S/cm) : 전기전도도. S(cm) : 단자간의 거리.

w(cm) : 시편의 폭.

t(cm) : 시편의 두께. R( $\Omega$ ) : 전기저항.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 열화에 의한 전도성 종이의 인장강도 및 신장률의 변화

탄소섬유를 첨가하여 제조된 전도성 종이의 인장강도 변화를 Fig.1에 나타내었고 Fig.2에는 종이 두께의 변화를 표시하였다. 피치계 탄소섬유 C-1000과 활성탄소섬유 K-1500의 두 종류 탄소섬유 첨가 및 첨가량

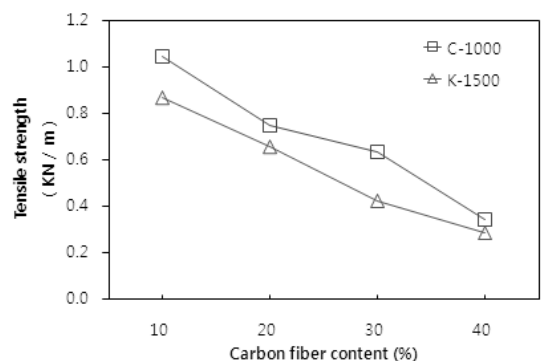


Fig. 1. Effect of carbon fiber content on the tensile strength

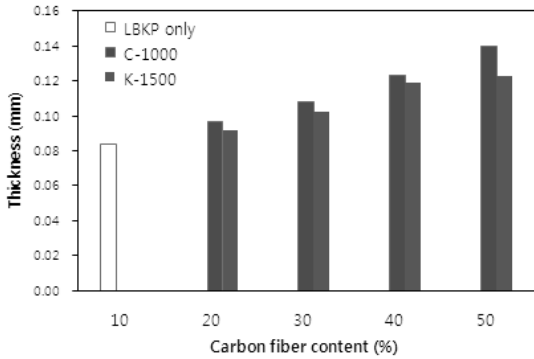


Fig. 2. Effect of carbon fiber content on the thickness

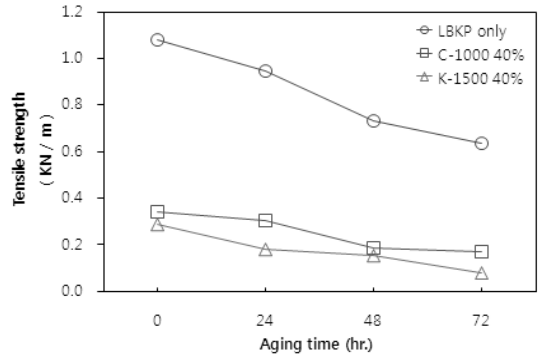


Fig. 3. Effect of aging time on the tensile strength

의 증가에 의해 종이의 인장강도가 감소되는 것을 볼 수 있으며 기본펄프인 LBKP를 고해하여 사용한 경우<sup>2)</sup>보다 고해하지 않고 사용한 종이가 탄소섬유 첨가에 의해 더 큰 인장강도 감소율을 보였다. Fig.2에서는 탄소섬유를 첨가하면 종이의 두께가 증가하는 벌키(bulky)현상을 볼 수 있는데 이러한 현상은 뽀뽀한 탄소섬유에 의해 섬유 상호간의 접촉이 방해되어 결합강도 및 결합면적이 감소되는 것을 간접적으로 보여주는 것으로 생각할 수 있다. Fig.3에는 일반종이와 탄소를 첨가한 전도성 종이의 열화시간에 따른 인장강도의 변화를 표시하였다. 탄소섬유가 첨가된 전도성 종이의 감소폭이 약간 작으나 모두 열화시간에 따라 인장강도가 상당히 감소하는 경향을 보였다. 종이의 인장파괴는 파괴점 이상의 응력에서 일어나는 단섬유 자체의 파괴가 계기가 되어 시작되어 지기도 하고 경우에 따라서는 결합

부분이 먼저 파괴되기도 한다. 이는 결과적으로 섬유 파괴를 일으키는 원인이 되기도 하면서 전체종이의 인장파괴가 일어난다<sup>4)</sup>. Fig.3의 결과에서 열화에 의해 야기되는 인장강도의 감소는 궁극적으로 섬유 자체강도 및 섬유간 결합의 약화에 기인하는 것으로 생각할 수 있다. 전도성 종이와 일반종이에 비해 열화에 의한 인장강도의 감소폭이 작은 것은 탄소섬유자체의 열화특성에도 관계가 있지만 탄소섬유 첨가에 의해 섬유간의 접촉기회의 감소에 의한 결합면적의 감소<sup>5)</sup>가 원인이 되어 열화하기 전의 인장강도가 상대적으로 낮은 것도 하나의 요인으로 보여진다. Fig.4, Fig.5에는 두 가지 종류의 탄소섬유 첨가량을 달리한 전도성 종이의 열화시간에 따른 인장강도의 변화를 나타내는 그림이다. 모두 탄소섬유 첨가를 많이 할수록 열화에 의해 인장강도의 감소폭이 다소 커지는 현상을 관찰할 수 있었다.

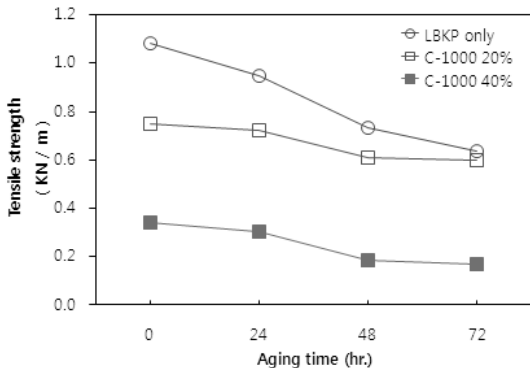


Fig. 4. Effect of aging time on the tensile strength (C-1000)

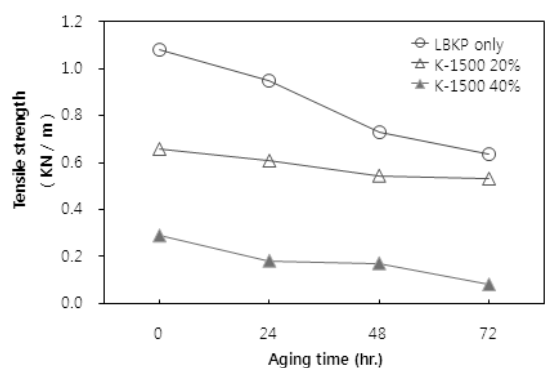


Fig. 5. Effect of aging time on the tensile strength (K-1500)

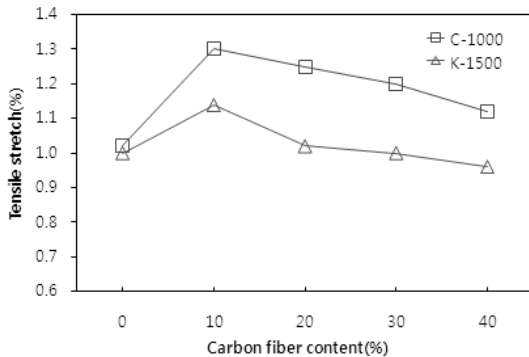


Fig. 6. Effect of carbon fiber content on the tensile strength

Fig.6에는 탄소섬유 첨가량에 따른 종이의 인장 신장률을 보여주고 있다. 피치계 C-1000 및 활성탄소섬유 K-1500을 첨가한 전도성 종이 가 모두 10% 첨가시를 변곡점으로 하여 그 이상 첨가량에서는 종이의 신장률이 감소하고 있는 것을 볼 수가 있다. 탄소섬유 10% 첨가시에는 종이내의 약간의 공극의 증가에 의해 적당한 섬유간의 결합량 감소가 신장률이 다소 늘어나는데 기인한 것으로 생각되나 그 이상의 첨가량에서는 신장률이 서서히 감소하는 일반적인 경향을 보이고 있다. Fig.7에는 열화시간에 따른 전도성 종이의 신장률의 변화를 보여주고 있다. 전반적으로 열화시간에 따라 전도성 종이보다 일반종이의 신장률 감소폭이 다소 큰 것을 보여주고 있다. 이것은 열화시 일어나는 목재섬유의 각질화와 섬유간에 생성되는 일종의 가교결합<sup>6)</sup>에 영향을 받아 섬유가 뻗뻗해지며 부서지기 쉽게 변하는 현상 때문에 인장강도가 감소하고 신장률도 저하하는 것으로 생각 할 수 있다. 목재섬유의 함량이 많은 일반종이가 탄소섬유 첨가 전도성 종이보다 열화에 의해 신장률이 더 많이 감소하는 것도 상기와 같은 연유에 기인하는 것으로 보여지나 탄소섬유 자체의 고유한 열화특성도 영향을 미치게 되므로 탄소섬유 열화특성의 심도있는 고찰이 수반되어야 할 것으로 판단된다.

### 3.2 열화에 의한 전도성 종이의 전기전도도의 변화

Fig.8에는 전도성 물질인 탄소섬유 첨가량의 증가에 따른 종이의 전기전도도 변화를 표시하였다. 미고해 LBKP를 기본펄프로 하고 전기 전도성이 높은 피치

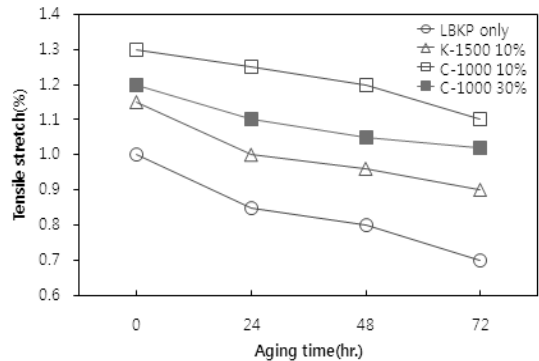


Fig. 7. Effect of aging time on the tensile strength

계 탄소섬유 C-1000을 첨가 하였을 경우가 활성탄소섬유 K-1500의 첨가시보다 전기전도도가 높게 나타났으며 특히 40% 이상의 과량 첨가시에는 C-1000 첨가 종이의 전기전도도가 더욱 높게 나타나는 것을 알 수 있었다. 또한 기본펄프인 LBKP를 고해하여 사용한 경우<sup>2)</sup>보다 미 고해한 LBKP를 사용하여 제조된 전도성 종이의 실험결과인 Fig.8의 경우가 상대적으로 전기전도도가 다소 낮게 나타난 것을 알 수 있었다. 종이의 전도성은 첨가된 전도성 물질의 형태, 분포상태 및 접촉면적 등의 다양한 인자에 의해 영향을 받지만 가장 중요한 것은 전도성 물질의 접촉 빈도가 높을수록 전기전도도가 증가한다<sup>3)</sup>. 그러므로 기본펄프인 LBKP를 미고해하여 사용한 경우가 고해한 경우보다 탄소섬유의 접촉 빈도를 적게 만들었을 것으로 생각되어지며 이것이 미고해한 LBKP를 사용한 전도성 종이의 전기전도도가 낮은 원인으로 판단된다. 또한 탄소섬유 30% 이상 첨

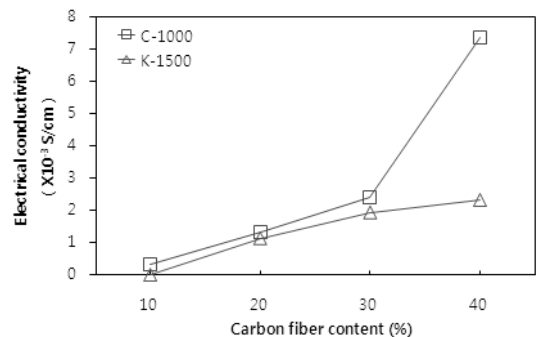


Fig. 8. Effect of carbon fiber content on the electrical conductivity

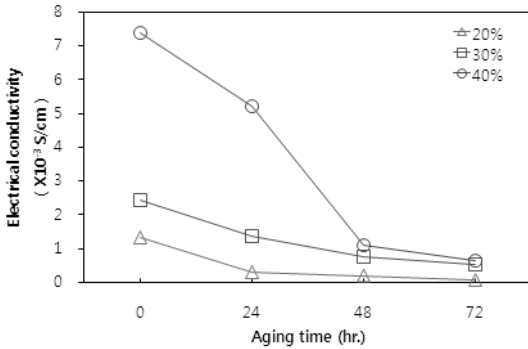


Fig. 9. Effect of aging time on the electrical conductivity (C-1000)

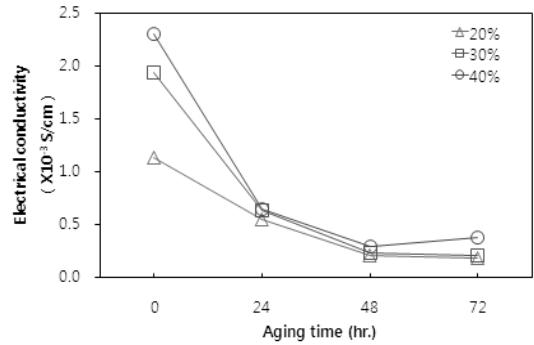


Fig. 10. Effect of aging time on the electrical conductivity (K-1500)

가시에 전기전도도가 상당히 증가하는 것으로 보아 이때부터 탄소섬유간의 접촉빈도가 급격히 증가하게 됨을 짐작 할 수 있겠다. Fig.9에는 피치계 탄소섬유 C-1000 첨가종이, Fig.10에는 활성탄소섬유 K-1500 첨가종이의 강제열화 시간에 따른 전기전도도의 변화를 나타내고 있다. 두 종류의 탄소섬유의 경우 모두가 열화시간이 길어지면 길어질수록 전기전도도가 서서히 감소하고 있는 것을 알 수 있었다. C-1000의 경우는 40% 다량 첨가한 종이의 전기전도도는 20%, 30% 첨가한 종이보다 열화시간에 따라 급격히 감소하고 있는 것을 알 수 있으며 K-1500을 첨가한 종이도 탄소섬유를 많이 첨가할수록 열화에 따른 전기전도의 감소폭이 큰 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 전기전도도가 높은 탄소섬유인 C-1000의 첨가종이 및 탄소섬유를 많이 첨가한 종이가 열화에 의해 탄소섬유의 전기전도도 특성이 상대적으로 많이 손실되기 때문인 것으로 생각할 수 있으며 또한 기본펄프인 LBKP의 열화 특성의 영향도 있을 수 있으나 미미할 것으로 생각되어지며 전기전도도의 감소는 전기전도에 크게 영향을 미치는 탄소섬유의 열화 특성의 변화에 주로 기인하는 것으로 판단할 수 있겠다.

### 3.3 Oxidation index의 변화 및 열분석

탄소섬유를 첨가한 전도성 종이의 열화정도를 정량적으로 알아보기 위하여 종이 표면의 ATR-IR Spectrum 측정 결과로부터 산화정도를 알 수 있는 oxidation index<sup>7)</sup>를 구하여 Fig.11에 표시하였다. 열화하기 전의 oxidation index는 LBKP만으로 만든 일반종이가 가장

낮고 K-1500 첨가 종이, C-1000 첨가 종이의 순으로 높은 것으로 보다 탄소섬유가 oxidation index에 영향을 미치는 것으로 생각할 수 있다. 72시간 열화후의 oxidation index를 비교하여 보면 LBKP만으로 만든 일반종이보다는 탄소섬유를 첨가한 두 종류의 전도성 종이의 oxidation index 증가량이 상대적으로 조금 큰 것을 알 수 있으나 이러한 결과는 탄소섬유와 목재섬유의 표면 관능기의 분포 및 특성에 기인하는 것으로 생각되며 열화정도와의 관련성은 낮은 것으로 판단된다. 탄소섬유 첨가종이의 열분해 특성을 알아보기 위하여 열분석기로 측정된 결과를 Fig.12에 나타내었다. 피치계 탄소섬유인 C-1000이 30% 첨가된 종이(B)의 열분해 곡선은 탄소섬유가 첨가되지 않은 종이, 즉 LBKP로만 제조한 종이(A)와 비교하여 보면 펄프섬유의 열분해가 완결되는 온도는 각각 (A)가 390℃, (B)가 388℃로 서로 비슷하나 열분해가 완결되는 시점에서의 중량

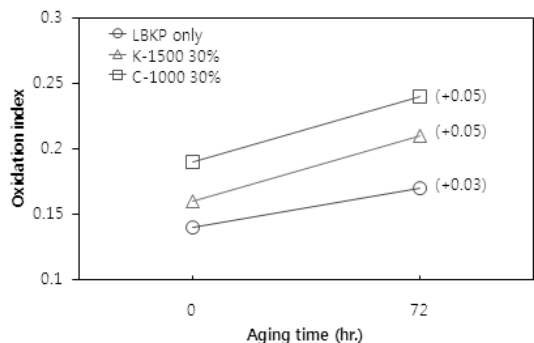


Fig. 11. Effect of aging time on the oxidation index

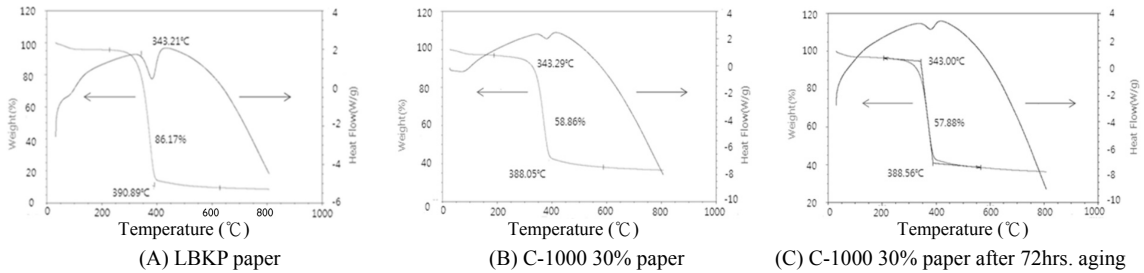


Fig. 12. TG curves of various papers(A, B, C)

감소율은 LBKP 종이 86.17%, C-1000이 30% 첨가된 종이 58.86%로서 LBKP 종이 C-1000이 30% 첨가된 종이보다 1.46배 높은 것으로 보아 LBKP의 열분해가 탄소섬유보다 빠르게 진행됨을 예측할 수 있었다. 이러한 결과는 탄소섬유 함량이 증가하면 펄프 섬유간의 수소결합의 강도와 결합면적이 감소하게 되는 것과 더불어 탄소섬유 자체의 열분해 특성의 복합적인 요인에 기인하는 것으로 생각되며 탄소섬유가 목재 섬유인 LBKP보다 열에 대한 저항성이 우수한 것으로 판단된다. Fig.12의 (C)에는 탄소섬유 C-1000이 첨가된 종이를 72시간 열화시킨 후의 열분해 곡선을 나타내고 있으며 열화하기 전의 그림인 (B)와 비슷하여 72시간 열화가 종이의 열분해 특성에 크게 영향을 미치지 못한 것으로 생각된다.

### 3.4 종이 표면 특성

탄소섬유 첨가 종이의 표면상태와 섬유간 결합상태를 관찰하기 위하여 FE-SEM으로 종이 표면을 촬영한 그림을 Fig.13에 나타내었다. 매끈하고 두껍고 균일한 굵기의 섬유가 탄소섬유이고 그 밖의 납작하고 눌러있는 무정형의 형태의 다양한 섬유가 목재섬유인 LBKP이다. 탄소섬유와 목재섬유간의 결합은 거의 일어나지 않는 것으로 보여지며 또한 탄소섬유를 첨가한 종이의 표면성, 평활성도 나빠져 있는 것으로 관찰되어진다. 이러한 현상이 종이의 강도적 물성의 약화와 밀도가 낮아지는 벌키(bulky)한 특성을 나타내게 하는 원인으로 판단되어진다. FE-SEM 촬영에 의해서는 탄소섬유 첨가 종이의 72시간 열화 전후의 표면 섬유형태 및 결합상태의 차이는 거의 관찰할 수 없었다.

## 4. 결론

전기전도성이 우수한 탄소섬유를 이용한 전도성 종이의 개발 가능성을 검토하기 위한 기초연구의 일환으로 탄소섬유를 종류 및 첨가량을 달리하면서 목재펄프에 혼합하여 전도성 종이를 만들었다. 이렇게 제조된 전도성 종이를 강제열화 방식에 의해 열화시켜 기본물성의 변화 및 열화특성을 검토하였으며 그 결과는 다음과 같았다.

(1) 열화에 의한 인장강도의 감소 정도는 탄소섬유를 첨가한 전도성 종이 다소 작아지며 또한 탄소섬유 첨가량이 많아질수록 목재펄프인 LBKP만의 종이보다 감소폭이 둔화됨을 알 수 있었다.

(2) 탄소섬유 첨가 종이는 탄소섬유 첨가량에 따라 인장신장률은 감소하였으며 열화에 의해서는 LBKP

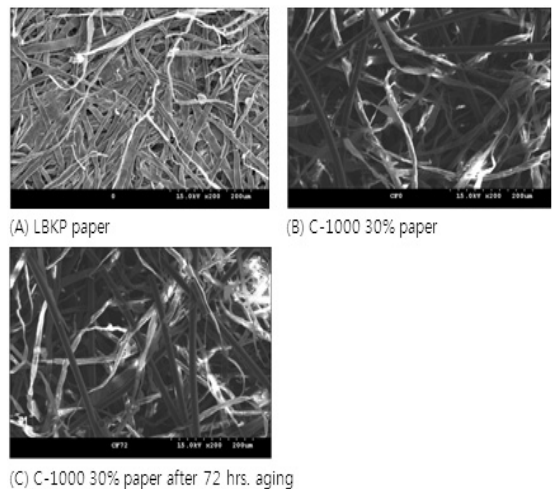


Fig. 13. SEM images of various papers

종이보다 신장률은 감소폭이 다소 둔화되었다. 이러한 결과는 탄소섬유자체의 열화특성과 탄소섬유 및 LBKP 섬유 상호간의 결합양식의 차이에 기인한 것으로 생각되었다.

(3) 탄소섬유를 첨가한 전도성 종이의 전기전도도는 열화에 따라 서서히 감소되었으며 특히 탄소섬유 첨가량이 많아 전기전도도가 높은 종이 열화에 의해서 전기전도도 감소폭이 큰 것을 알 수 있었다.

(4) 탄소섬유를 첨가한 전도성 종이 열분해가 완결되는 시점까지의 열에 의한 중량감소율이 LBKP종이에 비해 상당히 낮은 것으로 보아 탄소섬유 자체의 열적특성이 비교적 우수함이 확인되었다.

## 사 사

이 논문은 2010년도 경북대학교 학술연구비에 의하여 연구되었음.

## 인용문헌

1. 조중연, 민춘기, 신준섭 역, 특수기능지(상), 용인송담대학 출판부, pp. 31-38(2001)
2. Kim, B. Y., Characteristics of electroconductive paper manufactured with carbon fiber, J. Korea TAPPI 41(3):29-34(2009)
3. Jang, J. and Ryu, S. K., Electrical conductivity and surface temperature of carbon fiber reinforced paper, Korean Chem. Eng. Res. 42(5):598-604(2004)
4. Luner, P., Paper permanence, Tappi J. 52(5):796-805(1969)
5. Kim, B. Y., Akira, I., Onabe, F. and Usuda, M., Degradation mechanism of paper by UV treatment, J. Japan Tappi 44(2):62-68(1990)
6. Graminski, E. L., The stress strain behavior of accelerated and naturally aged papers, Tappi J. 53(3):406-410(1970)
7. Cho, J. H., Kim, K. J. and Eom, T. J., Non-constructive analysis for the cover and inner paper in the Taebaeksan volume of Joseon dynasty annals, J. Korea TAPPI 42(3):28-36(2010)