

6FDA를 포함한 불소계 폴리이미드와 PMMA가 그래프트된 카본나노튜브 나노복합필름의 전기 전도성 연구

윤성진 · 임현구 · 김주현[†]

중앙대학교 화학신소재공학부

(2009년 9월 22일 접수, 2009년 10월 26일 수정, 2009년 11월 22일 채택)

Electrical Conductivity Behavior of 6FDA-based Fluorinated Polyimide/PMMA-*g*-MWCNT Nanocomposite Film

Sungjin Yun, Hyungu Im, and Jooheon Kim[†]

School of Chemical Engineering & Materials Science,

Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

(Received September 22, 2009; Revised October 26, 2009; Accepted November 22, 2009)

초록: 6FDA를 포함한 다양한 폴리이미드/MWCNT의 전도성 복합 필름을 제조하기 위하여 MWCNT 표면에 PMMA를 도입하여 복합필름을 제조하였으며 전기 전도성의 변화를 PMMA-*g*-MWCNT의 농도 변화에 따라 관찰하였다. 6FDA계 폴리이미드계 복합 필름 내의 MWCNT 분산성은 PMMA-*g*-MWCNT의 경우 분자간의 상호 인력으로 인하여 분산도가 표면 처리하지 않은 MWCNT에 비하여 매우 높음을 확인하였다. 전기 전도도의 거동은 percolation threshold를 통하여 해석하였으며 그 결과 높은 임계 지수와 낮은 임계 농도를 가지는 6FDA-6FpDA/PMMA-*g*-MWCNT 복합체가 DABA(diamino benzoic acid)를 포함한 폴리이미드 복합체에 비하여 높은 분산도를 가짐을 확인하였다.

Abstract: PMMA was grafted on MWCNT surface in order to prepare conducting film composed of 6FDA-based polyimide/MWCNT. The electrical conductivity of 6FDA-based polyimide/PMMA-*g*-MWCNT was investigated as a function of PMMA-*g*-MWCNT content. Dispersion of MWCNT in 6FDA-based polyimide composite film was better than the pristine MWCNT due to the interaction force between PMMA and 6FDA-based polyimide. Electrical conductivity was interpreted by percolation threshold theory. As a result, 6FDA-6FpDA/PMMA-*g*-MWCNT which have high critical exponents and low critical concentration showed better dispersion than polyimide composite material that contains DABA (diamino benzoic acid).

Keywords: 6FDA-based polyimide, PMMA, MWCNT, dispersty, percolation.

서 론

단일벽 탄소나노튜브(single wall carbon nanotube, SWNT)를 비롯하여 다중벽 탄소나노튜브(multi wall carbon nanotube, MWCNT), 그리고 탄소나노섬유(carbon nano fiber, CNF) 등 탄소나노재료들과 고분자 재료의 복합화는 고분자 재료의 단점을 보완할 수 있는 방법으로서 그 응용 분야가 점차 확대되고 있다.^{1,2} 최근 연구 동향에 따르면 탄소나노소재는 적은 충전농도에서도 우수한 기계적 강도와 높은 열적 안정성, 그리고 신뢰할 수 있는 수준의 전기 전도 특성 등으로 인해 PCB(printed circuit board), 반도체, 디스플레이 등과 같은 정밀전자소재 분야나 또는 특수소재를 요구하는 항공우주 분야 등에서 널리 적용되어 개발 사용되고 있다.³⁻⁵

일반적으로 고분자소재와 탄소나노소재간의 혼합물 제조에 있어서

는 순수 탄소나노소재가 가지는 열적, 기계적 물성, 충전제의 분산성 그리고 섬유 혹은 튜브의 방향성들이 복합체의 기계적, 전기적 성질을 결정짓는 요인으로 작용하는 것으로 알려져 있다.⁶ 특히, 복합체의 전기적 성질은 고분자 매트릭스(matrix)상 분산체의 분산도가 가장 중요한 요인으로 작용함은 이미 잘 알려져 있는 사실이다.^{7,8} 이러한 탄소나노소재의 분산도는 고분자재료와의 복합체 형성에 있어 탄소나노소재의 물리적 또는 화학적 개질을 시도함으로써 증가시킬 수 있다.

고분자 매트릭스로서 아로마틱 폴리이미드는 뛰어난 열적, 물리적, 광학적 특성으로 인하여 그 응용분야가 매우 확대되고 있다. 그러나, 일반적인 범용 플라스틱이나 엔지니어링 플라스틱에 비해 낮은 용해성이나 혼합성 등으로 인해 활용에 제한을 받아왔다. 최근에 불소를 포함한 2,2-bis(3,4-carboxyphenyl)hexafluoropropane dianhydride(6FDA)계의 폴리이미드가 용매에 높은 용해성으로 인하여 복합체 제조에 수월하고 기계적 특성과 광학적 특성을 유지할 수 있어 그 응용분야가 점차 확대되고 있다.⁹⁻¹³

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

본 연구 그룹은 이전 연구를 통하여 이러한 6FDA를 포함한 불소계 폴리이미드와 poly(methyl methacrylate) (PMMA)의 블렌드를 제조하여 분자 단위의 상호작용으로 인한 단일상을 이룰 수 있음을 보고하였다.¹⁴ 따라서, 전도성을 가질 수 있는 기계적 물성 및 광학적 특성이 우수한 불소계 폴리이미드 필름을 제조하기 위하여 MWCNT의 표면개질을 통한 PMMA의 도입은 폴리이미드 매트릭스 내에서의 MWCNT의 고분산성 유도가 보다 수월할 것으로 판단된다.

고분자와 무기충전제 이루어진 복합체의 충전제 농도에 따르는 전도성의 거동을 분석하기 위한 많은 연구가 진행되어왔다. 그러나, 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.¹⁵⁻¹⁷ 따라서, 각각의 복합체들의 특징을 파악하여 모델을 확립하는 것이 매우 중요한 일이다.

본 연구에서는 6FDA계 폴리이미드와 PMMA간의 높은 상용성을 바탕으로 PMMA로 표면이 개질된 MWCNT 제조하여 이를 6FDA계의 폴리이미드와 복합화함으로써 고분자 매트릭스 내의 복합화된 MWCNT의 높은 분산성을 확보함과 동시에 고분자구조에 따르는 충전입자의 분산성 파악을 위하여 복합체의 전도성을 percolation theory에 따라 해석하여 복합체의 전기 전도성 특징을 파악하였다.

복합체는 전도성을 갖는 입자가 고분자 안에 분포되어 있을 때, 전도성의 변화는 다음 식 (1)에 결정지어진다.¹⁸

$$\sigma = \sigma_0(\varphi_f - \varphi_{f0})^5 \quad (1)$$

여기서, φ_{f0} 는 percolation threshold에 해당하는 전류가 흐르기 위한 임계 농도이며, σ_0 는 충전제의 전도도에 의존하는 비례상수이다. 또한, 임계 지수 s 는 상수가 아닌 충전입자 클러스터(cluster), 입자간의 tunneling 효과 등에 의해 결정지어질 수 있는 변수이다.¹⁹

일반적으로 무질서하게 배열된 로드(rod)형 충전제는 percolation threshold 상의 critical concentration 값이 매우 낮음이 알려져 있다. 또한, 임계 지수 s 는 탄소나노튜브와 같은 형태의 로드형 입자가 3차원에 무질서하게 배열되어 있을 시 그 값이 2.0에 가까워짐이 알려져 있다.^{19,20}

이와 관련하여 CNT-고분자 복합체의 다양한 임계 지수 및 percolation 현상에 대한 연구가 매우 많이 진행되어 왔으며 W. Bauhofe 그룹은 최근 연구를 통하여 여러 연구를 통한 복합체의 다양한 percolation threshold 현상에 대한 고찰과 임계 지수 및 임계 농도에 대한 비교 분석을 하였다.²¹ 위의 연구에 따르면 복합체의 임계 지수는 CNT의 종류 및 고분자 매트릭스에 따라 매우 광범위한 값을 가지며 또한 복합체 제조방법 및 표면처리 기술에 따라서도 그 값이 매우 다양하게 나타나게 된다.

전기 전도성의 거동에서의 임계 농도 φ_c^f 은 통계학적 불규칙 분산 상태에서 다음 식 (2)를 사용하여 나타낼 수 있으며^{20,22}

$$\varphi_c^f = FX_c \quad (2)$$

이때, F 는 Packing-factor로 길게 늘어진 로드의 aspect ratio와 직접적 관계가 지어질 수 있으며, 다음 관계식에 의하여 결정된다.²⁰

$$F = \frac{5}{\left(\frac{75}{10+a}\right) + a} \quad (3)$$

여기서, a 는 aspect ratio로 $a=l_n/d_n$ 정의되며, 이때, packing-factor는 다시 식 (4)와 같이 정리될 수 있다.²⁰

$$F \approx 5/a \quad (4)$$

일반적으로 무질서한 통계학적 분산에서 임계 농도 값 φ_c^f 은 임계 매개 변수 X_c 격자 모델에서 추론된 약 0.2의 값을 가짐을 고려할 때²³ 다음과 같은 식 (5)로 정리될 수 있다.

$$\varphi_c^f \approx 1/a \quad (5)$$

따라서, 위의 식 (5)에 의하면 일반적으로 100~1000 사이의 높은 aspect ratio를 가지는 탄소나노튜브 충전제의 경우 임계 농도 값은 0.01에서 0.001 사이에서 존재하게 된다.

실 험

재료. 본 실험에서 사용한 6FDA 단량체는 Lancaster Ltd. (Windham, USA)에서 구입했으며, 6FDA, 4,4'-hexafluoroisopropylidene diamine (6FpDA), 그리고 3,5-diaminobenzoic acid (DABA)는 모두 순도 99.7% 이상인 특급시약을 Aldrich chemical에서 구매하였으며, 합성에 사용되기 전 모든 시약은 승화정제 후 사용하였다. *N*-Methyl-2-pyrrolidone (NMP, HPLC grade, Aldrich, Seoul, Korea), 1,2-dichlorobenzene (DCB, Samchun Chem. Pyungteak, Korea)은 수분을 제거하기 위하여 4 Å molecular sieve를 사용한다. 6FDA-6FpDA 및 6FDA-6FpDA: diamino benzoic acid (6FDA-6FpDA:DABA)에 대한 합성과정은 이전 연구에서 자세히 설명되었다.²⁴ 본 연구에서 합성하여 사용한 6FDA계 폴리이미드의 분자구조와 물리적 특성을 Figure 1과 Table 1에 각각 나타

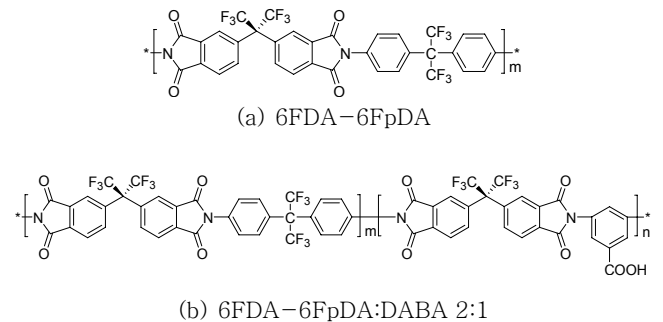


Figure 1. Molecular structures of the 6FDA-based polyimides used in this study.

Table 1. Physical Properties of the Polymers Used in This Study

Polymer	T_g (°C)	M_w	M_n	Density (g/cm ³)
PMMA	101	82000	41000	1.1900
6FDA-6FpDA	298	47000	21000	1.5044
6FDA-6FpDA:DABA	319	24400	13310	1.4823

내었다.

MWCNT는 CVD(chemical vapor deposition) 공법을 통해 제조되었으며, 이를 일진 나노텍으로부터 공급받아 사용하였다. MWCNT의 지름은 10–20 nm이고 순도는 95%이다. PMMA(grade: HF-870)은 LG 화학(Seoul, Korea)에서 구매하였으며, 질량 평균 분자량은 82000이고 수평균 분자량은 41000이다. Thionyl chloride (SOCl_2 , Aldrich, Seoul, Korea), hexamethyldiamine (HMDA, Aldrich, Seoul, Korea), *N,N*-dimethylformamide (DMF, Aldrich, Seoul, Korea)와 tetrahydrofuran (THF, HPLC grade, Aldrich, Seoul, Korea)는 별도의 정제과정 없이 사용하였다.

CNT 개질. 본 연구를 통해 진행된 CNT의 개질 과정을 Figure 2에 도식하였다. CNT의 산처리에는 CNT 1 g을 800 mL의 황산(Samchun Chem. Pyungteak, Korea)과 질산(Aldrich, Seoul, Korea) (3:1 by volume) 혼합용액에 넣은 후 ultrasonicator (bransonic, MT-1510, 42 KHz)를 이용하여 상온에서 8시간 초음파 처리하였으며, 이후 70 °C에서 6시간 동안 교반 가열함으로써 카르복실기가 도입된 CNT (MWCNT-COOH) 용액을 얻을 수 있었다. 이렇게 산처리된 CNT는 초순수를 이용하여 수차례의 세척을 거친 후 다시 상온에서 thionyl chloride 용액상으로 약 10분간 초음파처리를 거친 후 12시간 교반 가열 후 0.4 μm 멤브레인 필터로 여과하여 thionyl chloride가 도입된 MWCNT (MWCNT-COCl)를 제조하였다. PMMA-*g*-MWCNT의 제조를 위하여 L. C. Brinson이 제시한 방법이 사용되었으며²⁵ 보다 구체적으로, 제조된 MWCNT-COCl은 THF와 HMDA의 혼합용액에 넣어 1시간 동안 초음파처리를 통해 분산시킨 뒤 12시간 교반 가열하여 반응을 진행하였다. 그 후 0.4 μm 멤브레인 필터로 여과한 후 THF로 세척하여 40 °C 진공상태에서 건조하여 아민기(NH_2)가 도입된 MWCNT (MWCNT-NH₂)를 제조하였다. 다시 MWCNT를 기능화시킨 MWCNT-NH₂에 PMMA를 도입하기 위해 THF에 MWCNT-NH₂를 분산시킨 후 PMMA를 일정 몰수만큼 넣은 후 두 용액을 섞어서 균일상의 MWCNT/PMMA를 만들었다. 제조된 혼합용액은 60 °C에서 24시간 교반 가열 뒤 상온에서 냉각시켰으며, 이렇게 제조된 시료는 멤브레인 필터로 분리한 뒤 진공 오븐에서 완전히 건조시킨 후에 수

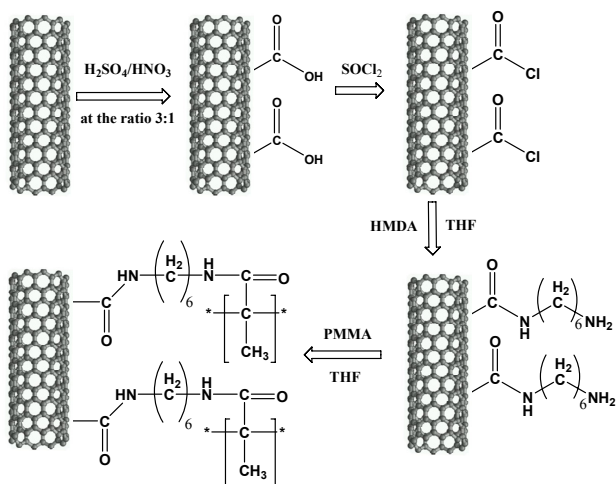


Figure 2. Chemical routes for preparation of PMMA-*g*-MWCNT.

분과의 차단을 위하여 진공건조기에 보관하였다.

적외선 분광분석. 최종 반응물은 적외선 분광분석 (FT-IR, Bio-rad, FTS-165, USA)을 사용하여 분석하였으며 KBr 기준시료를 기준으로 4000–600 cm^{-1} 의 영역에서 측정하였다. 전자현미경 (SEM, S-4300SE, Hitachi) 분석은 CNT에 그래프트된 PMMA의 형태를 보기 위하여 사용하였다.

정량분석. MWCNT에 그래프트된 PMMA의 정량적 분석을 위해서 TGA (TA instrument, TGA-2050, USA)를 사용하였으며, 질소 기류 하에서 20 °C/min로 측정하였다.

복합필름의 제조. 복합필름을 제조하기 위하여 PMMA-*g*-MWCNT 복합체를 DMF에 넣은 후 초음파를 이용하여 1시간 동안 분산시킨 뒤 6FDA-6FpDA와 6FDA-6FpDA:DABA를 PMMA-*g*-MWCNT를 포함한 DMF 용액에 가한 후 초음파를 이용하여 균일한 용액을 제조하였다. 제조된 혼합용액을 유리판에 도포한 후 오븐에서 120 °C에서 3시간 동안 DMF를 증발시킨 다음 12시간 동안 진공에서 잔여 DMF를 제거하였다.

전기전도성 측정. 전기전도성(σ)은 two-contact scheme을 사용하여 측정하였으며, 각각의 필름은 1 mm의 고무가 붙은 20 mm 알루미늄 호일을 양쪽 전극으로 사용하여 완벽하게 고정한다. 이때, 측정된 σ 은 다음 식 (6)을 이용하여 계산한다.

$$\sigma = h / (R \cdot S) \quad (6)$$

여기에서, h 는 필름의 두께, $R(\Omega)$ 은 전기 저항을 나타내며, 그리고 $S(\text{m}^2)$ 는 필름의 면적이다.

결과 및 토론

PMMA가 그래프트된 MWCNT의 제조. MWCNT상 고분자의 도입을 정성적으로 분석하기 위하여 산 처리를 거친 MWCNT, PMMA가 도입된 MWCNT (PMMA-*g*-MWCNT), 그리고 순수 PMMA의 FT-IR 스펙트럼을 Figure 3에 각각 나타내었다.

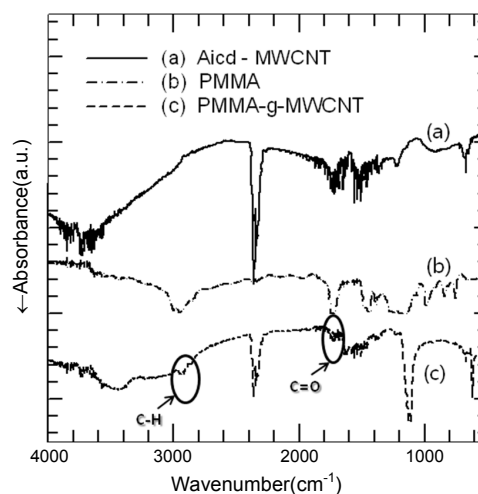


Figure 3. FT-IR spectra of (a) MWCNT-COOH after acid treatment; (b) pure PMMA; (c) PMMA-*g*-MWCNT.

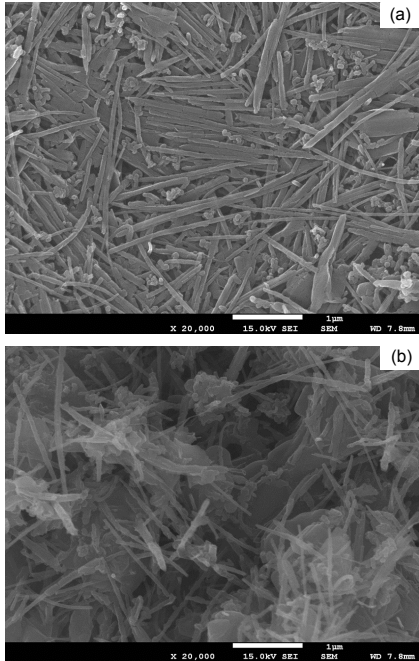


Figure 4. SEM images of MWCNT (a) MWCNT-COOH after acid treatment; (b) PMMA-g-MWCNT.

본 연구에서는 금속촉매와 비정질 탄소의 흡수된 영역과의 혼란을 피하기 위하여 순수 CNT 대신 산 처리된 MWCNT를 사용하였으며, 이에 Figure 3(a)에서 보는 바와 같이 PMMA가 도입된 PMMA-g-MWCNT (Figure 3(c))에서는 메틸기(C-H)의 신축 피크가 2920 cm^{-1} 과 2852 cm^{-1} 에서 나타나고, 카르보닐기(C=O)의 흡수 영역이 1720 cm^{-1} 에서 나타남을 확인할 수 있다. 따라서, 상기 제시된 MWCNT-COOH (Figure 3(a))와 순수한 PMMA (Figure 3(b)) 간의 비교를 통하여 PMMA가 CNT에 효과적으로 도입되었음을 확인할 수 있다. 앞에서 기술한 과정을 통하여 MWCNT에 도입된 PMMA의 도입을 보다 자세히 관찰하기 위하여 FE-SEM을 이용하여 MWCNT의 표면 모습을 관찰하여 이를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4(a)에서 보는 바와 같이 산 처리 후 MWCNT의 형태는 균일한 지름을 가지는 로드 형태의 충전제 모습을 보이지만, PMMA가 도입된 MWCNT의 경우 MWCNT의 표면에 그래프트된 PMMA로 인해 일부 응집된 형태를 보이고 있거나, 그래프트된 PMMA가 MWCNT에 코팅한 것과 같이 MWCNT의 둘레를 둘러싸고 있는 형태를 보이기도 한다. 또한, PMMA의 일부 불규칙한 도입으로 인해 MWCNT의 표면의 거칠기가 심화되어 있는 모습을 관찰할 수 있다.

따라서, 이러한 관찰을 통해 PMMA가 MWCNT의 표면에 효과적으로 그래프트되었음을 확인하였으며, 이렇게 도입된 PMMA의 함량을 보다 정량적으로 분석하기 위하여 산 처리된 MWCNT와 PMMA가 그래프트된 MWCNT의 TGA 분석을 시행하였으며 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. Figure 5에서 보는 바와 같이 MWCNT-COOH는 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에 도달할 때까지의 질량 손실이 20% 내외로 매우 적은 반면, PMMA-g-MWCNT는 초기 질량 대비 약 55% 가량의 높은 질량 손실률을 보임을 관찰할 수 있다.

이는 MWCNT와 일반 PMMA의 서로 다른 열분해 온도에 기인한

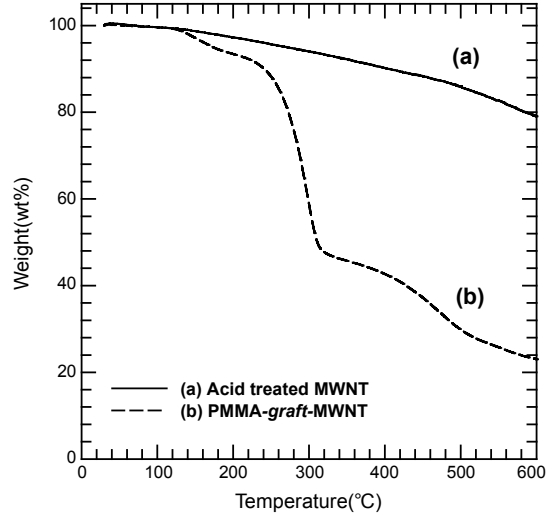


Figure 5. TGA thermograms of (a) MWCNT-COOH after acid treatment; (b) PMMA-g-MWCNT.

것으로 위의 분석을 통하여 PMMA-g-MWCNT 복합체내에 PMMA가 약 60 wt% 가량 도입되었음을 확인할 수 있었다.

불소계 폴리이미드상 PMMA-g-MWCNT 분산. 본 연구에 앞서 본 연구 그룹은 불소를 포함한 6FDA계 폴리이미드가 범용고분자인 PMMA와 분자 단위의 상호작용으로 인하여 단일상을 이룰 수 있음을 보고한 바 있다.¹⁴ 이를 바탕으로 PMMA의 도입을 통하여 MWCNT의 6FDA계 폴리이미드 매트릭스 상에서 PMMA와 6FDA계 폴리이미드간의 우수한 상호작용을 유도할 수 있을 것으로 판단되고, 이를 통하여 MWCNT의 분산성을 매우 향상시킬 수 있을 것으로 기대되었다. 따라서, 본 연구에서는 이를 바탕으로 PMMA가 도입되지 않은 순수 MWCNT와 PMMA가 도입된 PMMA-g-MWCNT를 다양한 종류의 6FDA계 폴리이미드 매트릭스에 분산시킨 후 그 분산성을 비교, 관찰하여 이를 Figure 6에 나타내었다. Figure 6에서 나타낸 바와 같이 순수 MWCNT의 경우 고분자 필름 내에서 MWCNT끼리의 응집 현상이 매우 심화되어 있는 것을 확인할 수 있다. 반면에, PMMA를 도입한 MWCNT의 경우 부분적인 응집현상이 소수 관찰되기는 하나 전체적으로 MWCNT가 고르게 분산되어 매우 균일해졌음을 확인할 수 있다. 이런 현상들은 Figure 7에 도식한 바와 같이 불소계 폴리이미드 분자에 존재하는 불소화 탄소(CF_3)와 MWCNT 표면의 PMMA에 포함되어 있는 카르보닐기간의 강한 계면상 결합력 (dipole-dipole interaction)으로 발생된 분자간 상호작용으로 인한 것으로, 이러한 분자간 인력은 필름 제조상에서 형성되는 MWCNT 사이의 응집현상을 효과적으로 억제하게 되는 것이다.

전기 전도성. 위에서 기술한 바와 같이 본 연구에서 제조된 PMMA-g-MWCNT/6FDA계 폴리이미드 복합체의 전기 전도성 거동을 파악하기 위하여 복합필름의 전도성을 PMMA-g-MWCNT의 농도에 따라서 도식하여 Figure 8에 나타내었다. CNT의 전기 전도성은 PMMA-g-MWCNT의 농도가 약 1 wt%를 넘으면 10^{10} 배 이상의 전도성의 변화가 일어나는 percolation threshold 현상이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 또한, 각각의 폴리이미드에 따라 0.5~1 wt%의 범위에서 전도성 충전제의 전도성 영역이 형성되는 임계 농도(critical

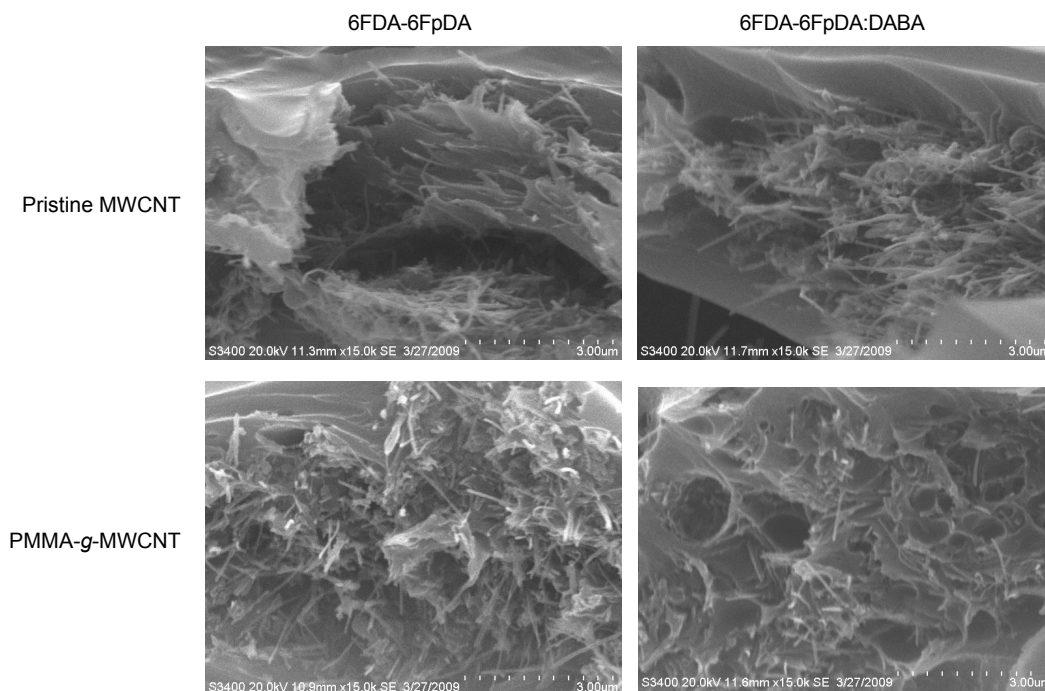


Figure 6. SEM images of 6FDA based-polyimide composite fracture surfaces.

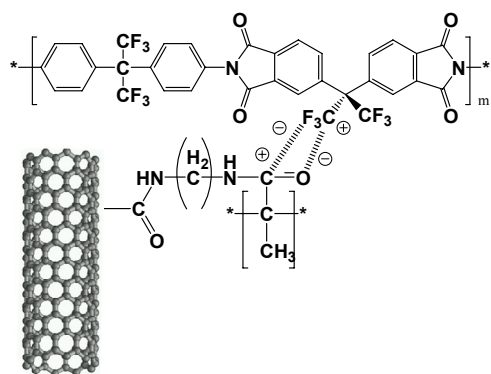


Figure 7. Possible interactions of interfacial bonding between carbonyl groups of PMMA-g-MWCNT and fluorinated carbon of 6FDA-based polyimide.

concentration)가 형성됨을 확인할 수 있다.

Percolation threshold에 따른 임계 농도 값인 ϕ_c 과 임계 지수 s 는 본 연구에서 측정된 전도성의 거동을 최소 자승법(least square fitting)을 사용하여 계산되었으며,²¹ 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2에 제시한 바와 같이 본 연구에서 제시된 복합체의 임계 지수는 매우 높은 값을 나타내고 있으나, 고전적인 무질서한 배열(random distribution)에서 나타나는 일반 값($s=2$) 보다는 작음을 관찰할 수 있다. 이러한 결과는 다른 연구 그룹에서도 비슷한 결과를 발표한 바가 있다. 대표적으로 Ounaies 그룹은 폴리이미드와 SWNT(single wall nanotube)의 복합체의 전도성 거동이 $s=1.5$ 의 임계 지수에서 해석됨을 보고한 바 있으며,²⁶ Jiang 그룹은 *in-situ* 방법으로 제조된 폴리이미드/SWNT의 복합체 내부에서 임계 지수가 약 1.6임을 보고하기도 하였다.²⁷ 따라서, 본 연구의 결과에서도 이전에

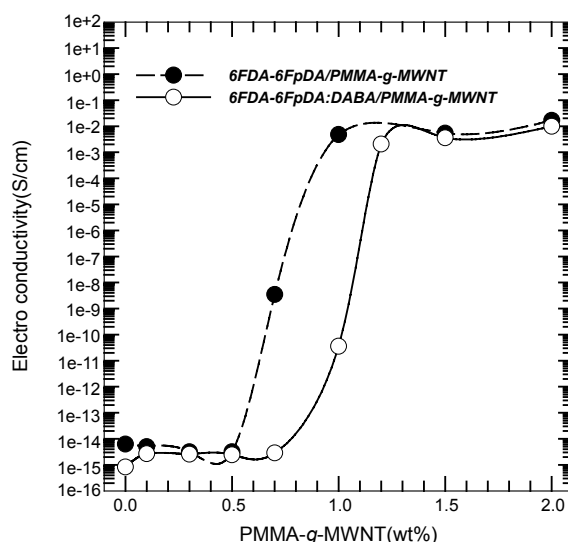


Figure 8. Electrical conductivity versus weight fraction of PMMA-g-MWNT.

Table 2. The Percolation Threshold Fraction ϕ_c and the Critical Exponent s Determined by Using Least Square Method for 6FDA-6FpDA and 6FDA-6FpDA:DABA with PMMA-g-MWNT Composite Film

Percolation parameters	6FDA-6FpDA /PMMA-g-MWNT	6FDA-6FpDA: DABA /PMMA-g-MWNT
ϕ_c (wt%)	0.52	0.76
s	1.906	1.837

보고된 바와 유사한 값을 가짐을 확인할 수 있었으며, 이는 일반적으로 알려진 $s=2$ 보다 작은 임계 지수임을 알 수 있었다. 이와 같은 임

계 지수 s 의 감소는 여러 가지 요인으로 설명할 수 있는데, 특히 탄소나노튜브의 고분자 매트릭스 내의 응집 현상이 3차원의 무질서 배열의 가정에 위배가 되며 또한 충전제간의 전자 이동이 충전제간에 일정하지 못함 등이 임계 지수의 감소의 원인으로 알려져 있다.^{28,29}

이러한 임계 지수는 앞서 기술한 바와 같이 충전입자 클러스터(cluster), 입자간의 tunneling 효과 및 충전제의 농도 등에 의해 결정지어질 수 있는 변수이며 이러한 임계 지수가 클수록 충전제의 농도에 의한 전도성의 변화가 크게 관찰됨이 일반적이다. 본 연구에서는 6FDA-6FpDA 복합체가 DABA를 포함한 폴리이미드 복합체에 비하여 임계 지수가 상대적으로 크게 관찰되었는데, 이는 6FDA-6FpDA 고분자 내에서 전기적 전도에 의한 전자기동이 보다 쉽게 이루어짐에 기인한 것으로 해석된다.

전기 전도성 거동 해석에서 임계 지수와 더불어 고려되는 임계 농도는 앞서 이론에서 살펴본 바와 같이 충전제의 aspect ratio에 의존하는 변수이며 aspect ratio가 100에서 1000 사이에 존재할 때 임계 농도가 약 0.01~0.001 사이에 존재하여야 함을 밝힌 바 있다.

본 연구에서의 6FDA계 폴리이미드 복합체 임계 농도는 6FDA-6FpDA에서 0.52와 6FDA-6FpDA:DABA에서 0.76으로 계산되었으며 불규칙 분산 모델에서의 임계 농도 값보다 매우 높은 값을 가진다. 하지만, PMMA- g -MWCNT의 경우 충전제의 농도 값이 MWCNT 표면에 도입된 PMMA를 포함하여 계산되었기 때문에 실질적인 전도성 충전제의 임계 농도는 0.52 또는 0.76보다 낮은 값을 가지며 TGA 분석을 통하여 얻은 결과를 바탕으로 각각의 복합체물질의 임계 농도는 실제 측정의 40% 정도로 가정하여도 6FDA의 ϕ_c 값이 식(6)의 ϕ_c 보다 높은 값을 보여준다.

이러한 결과는 packing factor F 값의 증가로서 설명이 가능해 지는데, 식(3)에서 F 값은 입자의 모양변화나 기하학적인 변화로써 변함이 알려져 있으며 결국 이러한 충전제의 기하학적 모양에 의한 F 의 변화는 ϕ_c 값의 변화로 이어짐을 알 수 있다.²⁰ 만약 긴 입자형태를 가지는 충전제가 곧은 형태를 가지지 못한다면 F 의 값은 더 커지며, 본 연구에서 사용된 나노튜브는 그림에서 보는 바와 같이 곧은 형태의 입자 정렬이 되어있지 않은 것을 알 수 있다.

앞서 기술한 바와 같이 로드(rod) 형태의 충전제가 얽혀 있는 상태로 복합체 형성이 이루어질 경우 복합체의 전기 전도성이 나타나는 임계 농도는 불규칙 분산 및 격자 모델에서 설명하는 임계 농도보다 높은 값을 가질 수 있다. 또한, 임계 농도의 증가는 표면에 도입된 PMMA의 영향으로서도 설명될 수 있으며 보다 구체적으로 표면에 도입된 고분자 층이 전도성 입자간의 접촉(contact)을 수월하지 못하게 함으로써 전자의 이동이 방해받기 때문이다. 이러한 이유에서 Joseph L. Keddie 그룹에서는 PVA로 개질된 SWCNT로 이루어진 복합체의 임계 농도가 약 0.27 이상에서 나타나는 것을 보고하기도 하였다.³⁰

이러한 임계 농도는 고분자상에서 전도성 물질의 분산 정도를 알 수 있는 변수로 사용되며, 이전에 보고된 결과에 따르면 고른 분산상태로 입자의 접촉면 형성이 유리할수록 낮은 임계 농도에서 전도성을 가질 수 있다.³¹ 본 연구에서 측정된 임계 농도 값은 6FDA-6FpDA/PMMA- g -MWCNT의 경우 DABA를 포함한 폴리이미드 복합체보다 낮은 값을 나타낸다. 이를 통하여 6FDA-6FpDA 매트릭스가 PMMA- g -MWCNT의 분산에 더 유리하다 판단되며 이는 매트릭

스와 PMMA간의 상호인력 차이로써 설명이 가능하다. DABA 그룹에 폴리이미드가 근접한 사슬과 분자간의 카르복실산 작용기에 의하여 수소결합을 형성하게 되며 이를 통해 거대분자(supramolecules)가 형성되고 이러한 결합은 결국 폴리이미드와 PMMA의 작용기간의 인력을 낮추게 된다. 본 연구 그룹의 이전 연구에서 PMMA와 DABA를 포함하거나 또는 포함하지 않은 6FDA계 폴리이미드 블렌드 시스템의 상용성 향상에 대한 연구를 통해 DABA를 포함한 블렌드 시스템이 DABA를 포함하지 않은 블렌드 시스템에 비해 상대적으로 낮은 결합력으로 인해 낮은 상분리 온도를 보임을 보고한 바 있다.¹⁴ 따라서, 이러한 결과를 바탕으로 PMMA- g -MWCNT의 폴리이미드 매트릭스 내 분산성 역시 해석이 가능하게 되는데, 고분자 매트릭스 내의 상호결합으로 인한 거대분자의 형성이 MWCNT 표면에 도입된 PMMA와의 결합력을 약화시켜 고분자 매트릭스 내의 분산성 확보가 수월하지 않기 때문으로 기인한다. 이는 앞선 임계 지수에서도 설명한 바와 같이 6FDA-6FpDA의 복합체의 경우 임계 지수(s)가 DABA를 포함한 폴리이미드보다 높고 또한 낮은 임계 농도에서 전도성을 가지며 이는 고분자 매트릭스와 PMMA와의 결합력의 차이에 의한 분산성 차이에 기인한 것으로 사료된다.

결 론

본 연구에서는 6FDA계 폴리이미드에 단일상을 이룰 수 있는 PMMA를 MWCNT 표면에 도입하여 전도성을 가지는 6FDA계 폴리이미드/MWCNT 복합필름을 제조하였다. MWCNT 표면 개질과 MWCNT와 PMMA의 결합여부를 FT-IR, TGA 그리고 SEM을 통하여 분석하였으며, PMMA- g -MWCNT는 PMMA에 존재하는 카르보닐기와 6FDA계 폴리이미드의 불소화 탄소간의 상호결합력으로 인하여 높은 분산도를 나타내었다.

복합체의 전기 전도성을 충전제의 농도에 따라 측정하였으며 6FDA-6FpDA와 6FDA-6FpDA:DABA의 복합체 모두에서 일반적인 percolation threshold 현상을 관찰할 수 있었다.

매트릭스 고분자의 분자 구조에 따르는 충전제의 분산성을 파악하기 위하여 전기 전도성의 임계 지수와 임계 농도를 계산하였으며 6FDA-6FpDA/PMMA- g -MWCNT 복합체는 6FDA-6FpDA:DABA보다 낮은 임계 농도와 높은 임계 지수를 나타냄을 알 수 있었다. 이는 고분자 매트릭스와 PMMA와의 상호결합력 차이에 기인한 것으로 6FDA-6FpDA와 PMMA와의 높은 결합력이 MWCNT의 고른 분산성을 유도하는 것으로 판단된다.

감사의 글: 본 논문은 2009년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(2009-0089952).

참 고 문 헌

1. A. Fujiwara, R. Iijima, H. Suematsu, H. Kataura, Y. Maniwa, and S. Suzuki, *Physica B*, **323**, 227 (2002).
2. O. Lourie and H. D. Wagne, *Compos. Sci. Tech.*, **59**, 975 (1999).
3. R. B. Pipes and P. Hubert, *Compos. Sci. Tech.*, **62**, 419 (2002).

4. A. Allaoui, S. Bai, H. M. Cheng, and J. B. Bai, *Compo. Sci. Tech.*, **62**, 1993 (2002).
5. J. Sandler, M. S. P. Shaffer, T. Prasse, W. Bauhofer, K. Schulte, and A. H. Windle, *Polymer*, **40**, 5967 (1999).
6. H. Bubert, S. Haiber, W. Brandl, G. Marginean, M. Heintze, and V. Brüser, *Diamond Relat. Mater.*, **12**, 811 (2003).
7. Y. H. Li, J. Wei, X. Zhang, C. Xu, D. Wu, L. Lu, and B. Wei, *Chem. Phys. Lett.*, **365**, 95 (2002).
8. C. Park, Z. Ounaies, and K. A. Watson, *Chem. Phys. Lett.*, **364**, 303 (2002).
9. J. H. Jou and P. T. Huang, *Polymer*, **33**, 1218 (1992).
10. T. S. Chung and E. R. Kafchinski, *Polymer*, **37**, 1635 (1996).
11. M. Ree, T. J. Shin, S. I. Kim, S. H. Woo, and D. Y. Yoon, *Polymer*, **39**, 2521 (1998).
12. M. Zuo and T. Takeichi, *Polymer*, **40**, 5153 (1999).
13. H. B. Liu, C. D. Simone, P. S. Katiyar, and D. A. Scola, *Int. J. Adh. Adh.*, **25**, 219 (2005).
14. H. Im and J. Kim, *Mater. Trans.*, **50**, 7, 1730 (2009).
15. Q. Xue, *Eur. Polym. J.*, **40**, 323 (2004).
16. J. Wu and D. S. McLachlan, *Phys. Rev. B*, **56**, 1236 (1997).
17. B. Weidenfeller, M. Hofer, and F. Schilling, *Comp. Part A*, **33**, 1041 (2002).
18. D. Stauffer and A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory*, Taylor and Francis, London, 1992.
19. E. P. Mamunya, V. V. Davidenko, and E. V. Lebedev, *Polym. Comp.*, **16**, 318 (1995).
20. M. O. Lisunova, Y. P. Mamunya, N. I. Lebovka, and A. V. Melezhyk, *Eur. Polym. J.*, **43**, 3, 949 (2007).
21. W. Bauhofer and J. Z. Kovacs, *Compo. Sci. Tech.*, **69**, 1486 (2009).
22. Y. P. Mamunya, V. V. Davydenko, P. Pissis, and E. V. Lebedev, *Eur. Polym. J.*, **38**, 1887 (2002).
23. F. Lux, *J. Mat. Sci.*, **28**, 285 (1993).
24. J. H. Kim, W. J. Koros, and D. R. Paul, *Polymer*, **47**, 3094 (2006).
25. T. Ramanathan, H. Liu, and L. C. Brinson, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **43**, 2269 (2005).
26. Z. Ounaies, C. Park, K. E. Wise, E. J. Siochi, and J. S. Harrison, *Compos. Sci. Tech.*, **63**, 1637 (2003).
27. X. W. Jiang, Y. Z. Bin, and M. Matsuo, *Polymer*, **46**, 7418 (2005).
28. J. K. W. Sandler, J. E. Kirk, I. A. Kinloch, M. S. P. Shaffer, and A. H. Windle, *Polymer*, **44**, 5893 (2003).
29. B. E. Kilbride, J. N. Coleman, J. Fraysse, P. Fournet, M. Cadek, and A. Drury, *J. Appl. Phys.*, **92**, 4024 (2002).
30. 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. Mat.*, **18**, 2730 (2006).
31. H. H. Lee, K. S. Chou, and Z. W. Shih, *Int. J. Adh. Adh.*, **25**, 437 (2005).