

고내상 에멀전 중합법으로 제조한 폴리스티렌/탄소나노튜브 미세기공 발포체의 모폴로지 및 전기 전도도

노원진 · 강명환 · 이성재[†]

수원대학교 공과대학 신소재공학과

(2012년 1월 21일 접수, 2012년 4월 5일 수정, 2012년 4월 6일 채택)

Morphology and Electrical Conductivity of Polystyrene/Carbon Nanotube Microcellular Foams Polymerized by High Internal Phase Emulsions

Won-Jin Noh, Myung Hwan Kang, and Seong Jae Lee[†]

Department of Polymer Engineering, The University of Suwon

San 2-2, Wau-ri, Bongdam-eup, Hwaseong, Gyeonggi 445-743, Korea

(Received January 21, 2012; Revised April 5, 2012; Accepted April 6, 2012)

초록: 고분자 발포체에 전도성을 부여하기 위하여 고내상 에멀전 중합법을 활용하여 폴리스티렌/탄소나노튜브 미세기공 발포체를 제조하였다. 본 연구에서는 고내상 에멀전의 안정성과 중합된 미세기공 발포체의 전기 전도도를 향상시키기 위하여 탄소나노튜브의 개질, 계면활성제의 함량 및 분산 시간에 따른 영향을 고찰하였다. 탄소나노튜브는 분산이 용이하도록, 분산상인 수상에는 산처리 및 계면활성제로 분산하여 사용하였고 연속상인 유상에는 유기 작용기로 표면 개질하여 사용하였다. 탄소나노튜브의 분산성은 제조한 발포체의 전기 전도도 차이로 확인할 수 있었다. 계면활성제로 분산한 미처리 탄소나노튜브를 수상에 첨가한 경우 전기 전도도 향상에는 효과적이었지만 약간 수축된 형태의 발포체가 제조되었다. 유기 개질한 탄소나노튜브를 유상에 첨가한 경우 안정한 발포체를 얻을 수 있었으나 전기 전도도 향상에는 한계가 있었다.

Abstract: Polystyrene/carbon nanotube (CNT) microcellular foams were prepared to have electrically conductive properties via high internal phase emulsion polymerization. In this study, we have investigated the effects of surface modification of CNT, surfactant content and dispersion time to improve the stability of emulsion and the electrical conductivity of foam. Acid treatment and a surfactant were used to effectively disperse CNTs in the aqueous phase. In the organic phase, CNTs were used after a surface modification with organic functional groups. The degree of dispersion of CNTs was estimated by the electrical conductivity of resultant microcellular foams. With raw CNTs dispersed with the surfactant in the aqueous phase, substantial conductivity increase was observed but the foams were slightly shrunk. The foams prepared with organically modified CNTs dispersed in the organic phase showed stable cell morphology without shrinkage, but displayed limitation to improve the conductivity.

Keywords: microcellular foam, carbon nanotube, high internal phase emulsion, nanocomposite, electrical conductivity.

서 론

고내상 에멀전(high internal phase emulsions: HIPEs)은 분산된 액적(droplet)이 최대 충전 부피분율(maximum packing volume fraction)보다 더 많은 부피분율을 차지하는 에멀전이다.¹ 이 에멀전은 분산된 액적이 서로 닿아 다면체 형상을 이룬 후 맞닿은 경계면이 점차 얇아지고 파괴되어 액적끼리 연결된 구조를 형성하여 이연속상(bicontinuous) 구조가 된다.

이 때 HIPE를 구성하는 연속상이 중합가능한 물질이라면 이를 중합한 다음 분산상을 제거하면 매우 높은 공극률을 지니므로 결과적으로 저밀도의 개방형(open type) 미세기공 발포체(microcellular foam)를 얻을 수 있다. 이러한 미세구조 발포체는 단열재, 차음재, 절연재, 고분자 분리막,² 촉매 및 효소 고정화 담지체,^{3,5} 이온교환수지,⁶ 약물전달용 재료 및 조직공학용 스캐폴드(scaffold)⁷ 등과 같은 다양한 분야에 활용하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나 전도성을 부여한 미세구조 발포체 개발에 대한 연구는 여전히 미진한데 polythiophene, polypyrrole, polyaniline 등의 전도성 고분자를 발포체에 코팅하여 전자파 간섭(electromagnetic interference,

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

EMI 차폐(shielding) 및 센서로 응용하기 위한 연구가 있었고⁸ 최근에 탄소나노튜브(carbon nanotube: CNT)를 HIPE에 도입하여 전도성 발포체를 제조한 연구가 보고되었으나 기공이 파괴되어 있고 저밀도가 아니므로 엄밀한 형태의 미세기공 발포체를 개발한 것으로 보기는 어렵다.⁹ 산업적으로는 발포체에 도전성을 부여하기 위해 카본블랙(carbon black)을 첨가하여 도전성 슈트 등을 제조하고 있지만 수십% 이상의 함량 사용, 분산성, 얼룩발생, 표면불량, 균일한 도전성 확보 등의 어려움으로 많은 문제점을 안고 있다.

CNT를 첨가제로 사용한 고분자 나노복합재료는 1994년 Ajayan 등이 보고한 이래, 다양한 분야를 대상으로 지속적으로 연구가 이루어지고 있다.¹⁰ 고분자/CNT 나노복합재료는 고분자 재료의 부족한 물성인 기계적 강도, 열전도도, 전기전도도 등을 향상시킬 수 있는 가장 전망되는 차세대 재료 중의 하나로 주로 용액혼합, 용융가공, 직접중합을 활용하여 제조하고 있다.¹¹⁻¹³ 하지만 CNT의 큰 종횡비(aspect ratio)와 표면에 있는 탄소 분자들 사이의 강한 van der Waals 힘 때문에 나노튜브를 고분자 재료에 안정적으로 분산하기는 매우 어렵다. 이에 CNT의 뭉침을 방지하기 위하여 강한 기계적 교반이나 초음파를 부과하기도 하고, 용매와 분산용 계면활성제를 이용하여 분산하거나 분산 매질과 친화성을 갖도록 CNT 표면을 개질시키기도 한다.¹⁴⁻¹⁶ HIPE 제조의 경우에는 CNT를 미처리 혹은 산처리한 상태로 수상(aqueous phase)에 도입하거나 유기 작용기로 표면 개질시켜 유상(organic phase)에 도입할 수 있다. 이 때, 산처리 및 유기 개질한 CNT의 경우에는 CNT의 절단 혹은 절연성 유기물의 도포 등에 의해 CNT 고유 물성(intrinsic properties)이 약화되어 전기 전도도 향상에 제약을 받을 수 있다.¹⁷⁻¹⁹

본 연구에서는 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotube: MWCNT)를 전도성 첨가제로 부과하여 연속상인 유상과 분산상인 수상으로 이루어진 HIPE를 제조하고 이를

중합하여 미세기공 나노복합 발포체를 확보하였다. MWCNT를 수상에 첨가할 경우에는 강산에 의한 화학적 개질(chemical modification) 또는 계면활성제를 일정 비율 첨가하여 분산성을 향상시켰고, 유상에 첨가할 경우에는 유기 작용기에 의한 표면 개질을 거쳐 분산성을 향상시킨 후 HIPE를 제조하여 개질한 MWCNT의 함량에 따른 발포체의 모폴로지 및 전기전도도 변화를 고찰하였다. 본 연구에서 시도된 전도성 나노복합 미세기공 발포체 제조방법은 정전방지용 트레이(tray), EMI shielding 패널, 경량성 전도성 재료, 전도성 정밀성형품 또는 정전 분체도장이 요구되는 다공성 재료 등에 활용이 될 것으로 기대한다.

실 험

MWCNT의 표면 개질. MWCNT는 촉매 화학증기증착(catalytic CVD) 공법으로 제조한 NC 7000(Nanocyl, Belgium)을 사용하였다. 구입한 미처리 MWCNT(raw-MWCNT)는 수상에 분산시키기 위해 나노튜브의 표면을 산처리(acid treatment) 과정을 거쳤고 유상에 분산시키기 위해 유기 작용기로 개질하였다. MWCNT의 산처리 과정은 다음과 같다. 환류 냉각기를 부착한 250 mL의 삼각 플라스크에 MWCNT 1 g 당 HNO₃ 25 mL와 H₂SO₄ 75 mL의 1:3 비율로 섞인 강산 혼합 용액을 넣고 70 °C에서 24시간 동안 교반하였다.²⁰ MWCNT 산성 분산액은 glass filter로 여과시킨 후 증류수, 에탄올 및 아세톤으로 반복 세척하고 건조시켜 산처리 MWCNT(acid-MWCNT)를 얻었다. MWCNT의 유기 작용기 개질은 산처리된 acid-MWCNT에 octadecylamine(99%, Aldrich)을 부가하여 달성하였는데 그 과정은 다음과 같다.²¹ 앞서 제조한 acid-MWCNT 1 g당 thionylchloride 25 mL와 dimethylformamide 5 mL의 5:1 비율로 혼합하여 70 °C에서 24시간 동안 교반한 후 tetrahydrofuran을 부가하고 glass filter로 여과하였다. 여

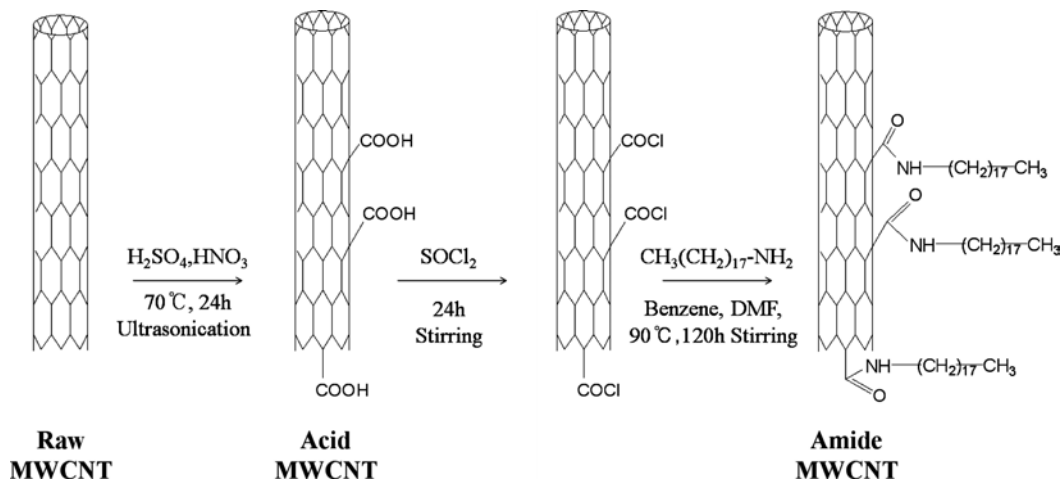


Figure 1. Preparation procedure of octadecylamido-functionalized MWCNT (amide-MWCNT).

과된 MWCNT 1 g당 octadecylamine 2.7 g, benzene 40 g, dimethylformamide 10 mL를 첨가하여 90 °C에서 5 일간 교반한 후 benzene을 부가하여 원심분리기로 최종 octadecylamido-MWCNT(amide-MWCNT)를 얻었다. Figure 1은 MWCNT의 산처리 및 유기 작용기 개질 과정을 개략적으로 나타낸 것이다.

HIPE 및 미세구조 발포체의 제조. 실험에 사용되는 스티렌은 감압 증류 방식으로 정제하였고, divinylbenzene(DVB, 55%, Aldrich)은 10% NaOH 수용액으로 각각 반응금지제를 제거한 후 사용하였다. W/O(water-in-oil) 에멀전 제조용 유화제는 sorbitane monooleate (SMO, Span 80, Aldrich), 물은 탈이온수(deionized water), 반응개시제는 potassium persulfate (KPS)를 사용하였다. HIPE 제조를 위해 2000 rpm까지 교반 속도 설정이 가능한 기계식 교반기를 사용하였고, 임펠러는 4 장의 경사진 날로 구성된 pitched blade turbine을 사용하였다. 에멀전을 형성하기 위해 유상은 스티렌, DVB, SMO를 혼합하여 구성하였고, 수상은 KPS를 녹인 수용액으로 구성하였다. 전기 전도성을 부여하기 위해 수상에는 raw-MWCNT 또는 acid-MWCNT를, 유상에는 amide-MWCNT를 첨가하여 초음파 균질기(VC 505, Sonics)로 분산하였다. Raw-MWCNT를 수상에 첨가할 경우에는 분산성 향상을 위해 분산용 계면활성제인 sodium dodecyl sulfate(SDS)를 MWCNT 함량의 0.25~4배를 부과하였다. 수상에 첨가하는 MWCNT의 초음파 분산은 10 W의 강도로 1~8시간 동안 분산하였고, 유상에 첨가되는 amide-MWCNT는 20 W로 30분간 분산하였다. HIPE를 제조하는 방법은 앞서 보고한 문헌을 기초로 하여 정하였다.²² 유상은 스티렌 11.2 g, DVB 3.8 g, SMO 3.43 g 용액에 amide-MWCNT가 첨가되어 구성되고, 수상은 KPS 0.4g이 용해된 수용액 150 g에 raw-MWCNT 또는 acid-MWCNT가 첨가되어 이루어진다. 이 경우 모든 실험에서 MWCNT와 SMO를 제외한 유상과 수상의 질량 비율은 1:10으로 유지된다. HIPE는 500 rpm의 교반속도에서 40분간 유상 용액에 수상 용액을 한 방울씩 투여하여 W/O 미세상을 계속 유지시키면서 제조하였다. 투여 후 균일하고 안정적인 HIPE를 얻기 위해 동일한 교반속도로 60분간 추가적인 교반을 진행하였다. 안정한 W/O 미세상을 이룬 HIPE는 밀봉한 후 60 °C에서 48 시간 중합하였다. 중합 종료 후에는 대류 건조 및 진공 건조를 거쳐 최종적인 미세기공 발포체를 얻었다.

특성 분석 및 측정. 사용한 MWCNT의 산처리와 유기 개질 과정에서 생성된 작용기 확인은 적외선 분광계(FTIR: NEXUS, Nicolet Instrument)로 분석하였다. 제조한 HIPE를 중합하여 얻은 미세기공 발포체의 모폴로지 및 기공 크기는 주사전자현미경(SEM: JSM 5200, Jeol)으로 관찰하였고 전기적 특성은 고저항 측정기인 picoammeter(Keithley 6487, Keithley Instruments)와 디지털 multimeter(Fluke 189, Fluke)를 사용하여 저항을 측정하였다. 전기적 특성을 분석하기 위한 시편은 발포체를 2~3 mm 두께의 평판 형태로 제작한 후

한쪽 면에 실버 페이스트(Elcoat P-100, CANS)를 도포하고 6시간 건조하여 전극을 부여한 후 다른 쪽 면에도 동일한 방법으로 전극을 부여하였다. 측정된 저항을 바탕으로 전기 전도도는 다음의 식 (1)을 이용하여 구하였다.²³

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{d}{RS} \tag{1}$$

여기서, R 은 전기 저항(electrical resistance), d 와 S 는 시편의 두께 및 단면적, ρ 는 비저항(electrical resistivity), σ 는 전기 전도도를 의미한다.

결과 및 토론

MWCNT의 표면처리에 대한 IR 분석. Figure 2는 원료 물질로 사용한 raw-MWCNT의 SEM 사진으로 이는 raw-MWCNT를 매우 묽은 농도로 수분산시킨 다음 실리콘 웨이퍼 위에 스핀 코팅한 후 건조시켜 찍은 것이다. 개별 나노튜브의 길이가 매우 긴 형상을 보여주는데 제조업체인 Nanocyl사의 자료에 의하면 종횡비(aspect ratio)는 150 이상인 것으로 소개되고 있다. MWCNT 합성 과정에 존재하는 금속 촉매, 촉매 담지체인 알루미늄, 비정질 탄소 성분 등의 불순물을 제거하고 수상에 분산이 용이하도록 산처리를 통한 정제 과정을 거쳤다. 이 과정을 거치면서 MWCNT 표면에 carboxyl 그룹(COOH 기)이 형성되어 raw-MWCNT에 비해 수상에서 분산이 용이하였다. 하지만, 강한 산처리 조건에 의해 의도하지 않게 나노튜브의 표면이 손상을 입어 고유한 물성이 저하될 수 있다. 이 방법에 의해 발생하는 대표적인 결함으로는 튜브의 휨(bending), sp^3 공명 결함(hybridized defect), 나노튜브 말단의 개방, 튜브 키랄성(chirality)의 손상 및 튜브 절단 등을 꼽을 수 있다.¹⁷⁻¹⁹ MWCNT를 유상에 분산시키기 위하여 본 연구에서는 -COOH 기가 부착된 acid-MWCNT에

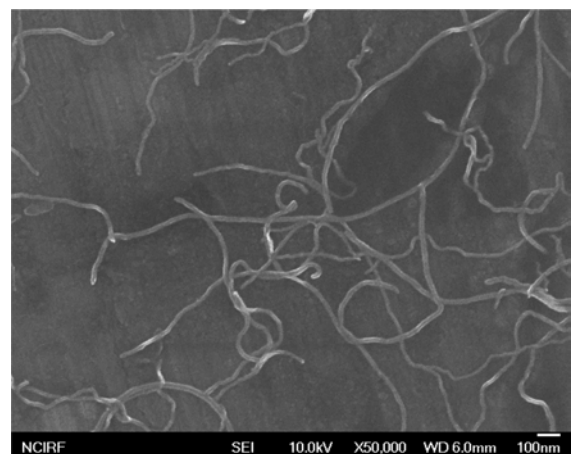


Figure 2. FE-SEM micrograph of raw-MWCNTs.

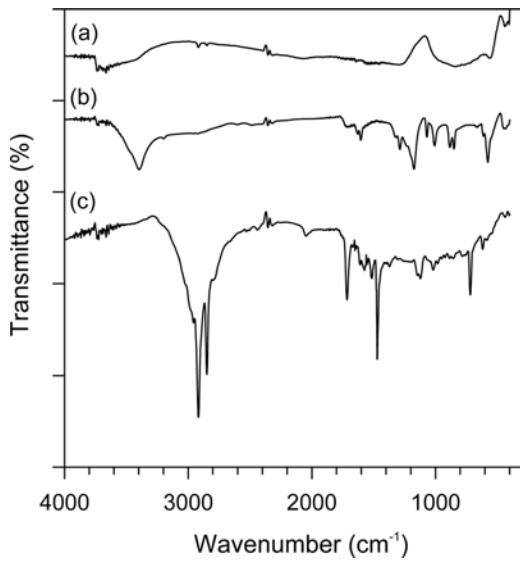


Figure 3. FTIR spectra of MWCNTs: (a) raw-MWCNT; (b) acid-MWCNT; (c) amide-MWCNT.

octadecylamine을 사용하여 유기 개질하였다. 최종적으로 MWCNT 표면에 octadecyl tallow가 amide 결합으로 연결된 구조인 amide-MWCNT로 개질되어 유상에 분산이 용이하게 되었다.

Figure 3은 raw-MWCNT, acid-MWCNT 및 amide-MWCNT에 대한 FTIR 분석 결과를 나타낸 것이다. 산처리한 acid-MWCNT의 경우 3396 cm⁻¹에서의 피크는 OH 결합을, 1714, 1288 cm⁻¹에서의 피크는 C=O 결합을 보여주는 것이다. 한편, 1604 cm⁻¹에 나타나는 피크는 작용기의 연결에 의해 나노튜브 구조의 결합 대칭성이 파괴된 후 생성된 C=C 결합에 해당된다.²⁴⁻²⁶ 이로써 MWCNT의 표면에 -COOH 기가 부착되어 acid-MWCNT가 제조되었음을 확인하였다. 유상에서의 분산을 위해 octadecylamine으로 개질한 amide-MWCNT의 경우에 나타나는 1714 cm⁻¹에서의 피크는 mono-substituted amide group(-CONH-R 기)에 의한 것이며, 2917, 2848 cm⁻¹ 피크는 CH₂ stretching, 1471 cm⁻¹ 피크는 CH₂ bending에 의한 것이다. 이로써 MWCNT의 표면이 octadecylamine으로 개질된 amide-MWCNT가 성공적으로 제조되었음을 확인하였다.

MWCNT의 수상 첨가. 미처리 상태인 raw-MWCNT의 수상 분산은 용이하지 않으므로 계면활성제인 SDS를 첨가하여 분산시켰다. SDS는 CNT 표면에 흡착되어 개별 CNT간의 입체장애(steric hindrance)를 유발시켜 분산을 향상시킨다.¹⁵ SDS의 함량이 증가할수록 CNT의 분산은 향상되지만 계면활성제의 지나친 첨가는 HIPE 제조를 힘들게 한다. 또한 형성된 HIPE로부터 발포체가 중합되므로 저분자량 물질인 SDS(288 g/mol)를 많이 첨가하는 것은 재료의 사용 물성을 감소시키는 요인이 될 수 있다. Figure 4는 SDS 함량에 따른 최종 미세공 발포체의 전기 전도도를 나타낸 그래프로 MWCNT

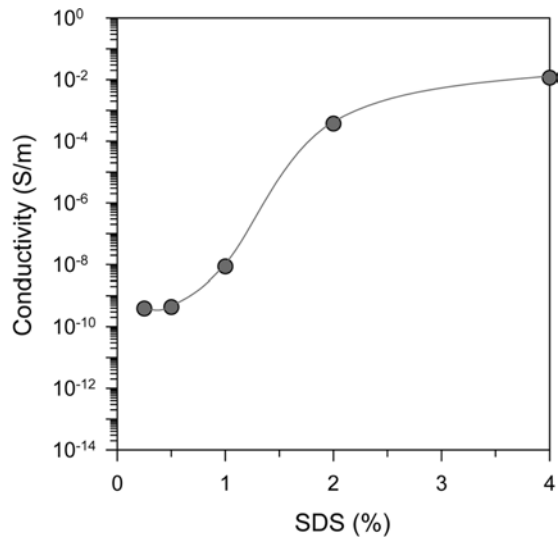


Figure 4. Effect of SDS concentration on electrical conductivity of raw-MWCNT 1% microcellular foam.

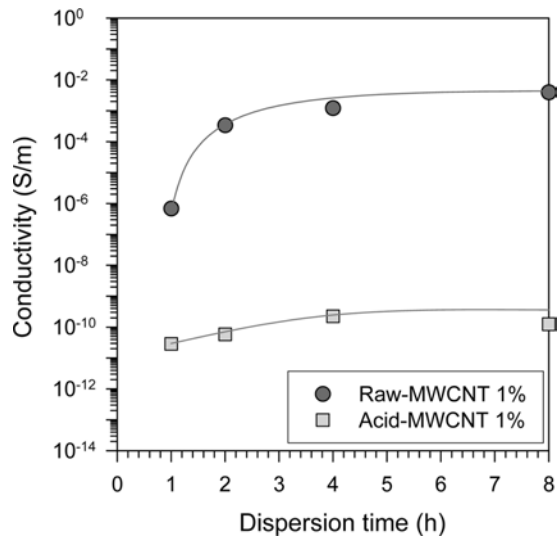


Figure 5. Effect of dispersion time on electrical conductivity of raw-MWCNT and acid-MWCNT microcellular foams.

1%에 대한 SDS의 첨가량이 많아질수록 전기 전도도가 증가하고 있는데 이는 SDS 함량이 증가할수록 MWCNT의 분산이 효과적으로 이루어지고 있음을 의미한다. MWCNT에 대한 SDS의 비율이 2일 때까지는 전기 전도도가 급격히 증가한 후 4에서는 큰 변화를 나타내지 않아 최적 비율을 2로 결정하였다.

CNT는 분산 시간에 따라 분산 정도가 달라지므로 분산 시간에 따른 발포체의 포폴로지 및 전기 전도도를 측정하였다. Figure 5는 화학적으로 개질한 acid-MWCNT와 계면활성제 SDS를 첨가하여 물리적으로 분산시킨 raw-MWCNT를 수상

에 각각 1 wt% 첨가하여 제조한 미세기공 발포체의 분산 시간에 따른 전기 전도도 변화이다. Acid-MWCNT를 첨가하여 제조한 발포체는 전기 전도도 향상이 거의 없었으며 분산 시간에 따른 변화도 크지 않았다. MWCNT를 산처리한 경우 불순물이 제거되고 표면에 carboxyl 기가 형성되어 수상에 분산이 용이해졌으나 초음파 분산 및 강산에 노출되어 나노튜브 결정구조에 결함(defect)이 생기고 튜브 길이도 짧아져 MWCNT의 우수한 고유 물성이 저하되어 전기 전도도가 향상되지 않은 것으로 판단된다. Raw-MWCNT의 경우 SDS를 MWCNT 함량의 2배를 첨가하고 초음파 분산하여 HIPE를 형성시킨 후 발포체를 제조한 것으로 산처리 경우와는 달리 전기 전도도가 매우 향상되었다. 분산 시간에 따른 발포체의 전기 전도도는 분산 시간이 증가할수록 전기 전도도가 점차 향상되었는데 이는 분산을 오래할수록 MWCNT가 고르게 분산됨을 의미한다. 특히 분산 시간이 1시간인 경우와 2시간인 경우 사이에서 전기 전도도가 급격하게 증가한 것으로 보아 분산 시간은 최소 2시간 이상을 진행해야 MWCNT가 분산 상인 수상에 안정적으로 분산되는 것으로 사료된다. 향후 raw-MWCNT를 수상에 분산시킬 경우에는 SDS를 MWCNT 함량의 2배를 첨가하여 2시간 동안 분산시킨 후 HIPE를 형성시켰다.

수상에 raw-MWCNT 1 wt%를 분산하여 제조한 미세기공 발포체에 대한 모폴로지를 Figure 6에 나타내었다. 이는 raw-MWCNT를 수상 분산하여 안정적인 HIPE를 형성시킨 후 이를 중합하고 건조시킨 발포체의 파단면에 대한 SEM 사진이다. 수상 분산의 경우 명확한 기공 형태를 관찰하기 어려웠는데 최종 건조 과정에서 발생한 수축에 기인하는 것으로 추론된다. 수상 액적에 분산되어 있는 MWCNT는 건조 시 기공의 표면으로 이동하게 되는데 이 때 van der Waals 힘에 의해 MWCNT가 다시 뭉치려 하기 때문에 발포체를 수축시

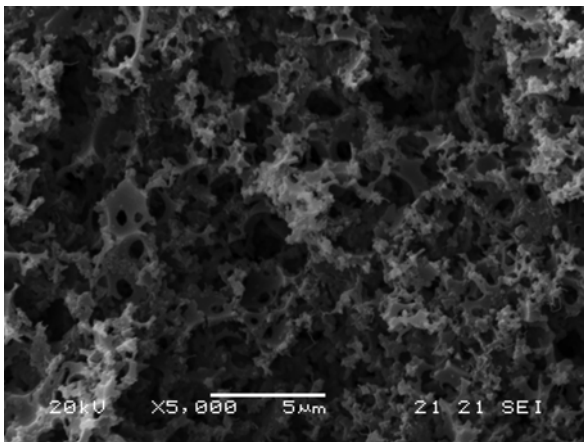


Figure 6. SEM image of microcellular foam prepared with raw-MWCNT 1 wt%, where the MWCNTs were ultrasonically dispersed with SDS 2 wt% in aqueous phase for 2 h.

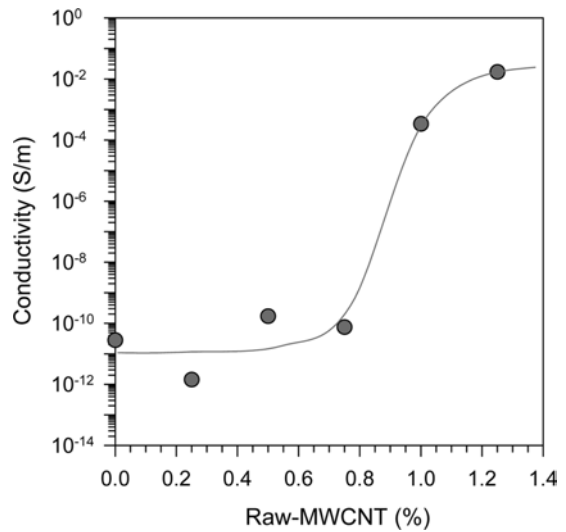


Figure 7. Effect of MWCNT content on electrical conductivity of raw-MWCNT microcellular foam.

키고 균열도 일으키는 것으로 사료된다. 발포체의 수축 정도는 수상에 첨가하는 MWCNT 함량이 증가할수록 커지는 경향을 보여 주었으나 분산 시간에 따른 수축의 차이는 크지 않았다.

Figure 7은 raw-MWCNT의 함량에 따른 발포체의 전기 전도도 변화로 raw-MWCNT 함량이 1 wt% 미만인 경우에는 전기 전도도의 변화가 거의 없다가 1 wt%를 첨가한 경우 급격한 증가를 보여 주었다. 하지만, raw-MWCNT 함량을 1.5 wt% 이상 첨가한 경우에는 안정적인 HIPE를 형성시켜도 정상적인 발포체 제조가 어려웠다. 이상의 결과를 바탕으로 결론을 도출하면 raw-MWCNT를 수상 분산하여 제조한 발포체의 경우 전기 전도도가 급격히 증가하는 전기적 임계 농도(electrical percolation threshold)는²³ SWCNT의 함량이 1 wt% 이하에 존재하는 것으로 판단된다.

Amide-MWCNT의 유상 첨가. 유상에 MWCNT를 분산시켜 미세기공 발포체를 제조하기 위해 octadecyl amine으로 표면 개질한 amide-MWCNT를 첨가하였다. Octadecyl tallow를 지닌 amide-MWCNT는 유상에 쉽게 분산이 되며, 분산을 오래 할 경우 단량체로 이루어진 유상의 변질 가능성이 있으므로 분산 시간을 30분으로 고정하였다. Figure 8은 유상에 첨가되는 amide-MWCNT의 함량에 따른 미세기공 발포체의 모폴로지를 나타내고 있다. Amide-MWCNT를 유기 처리하여 첨가한 경우 수상에 raw-MWCNT 또는 acid-MWCNT를 첨가할 때 보다 많은 양을 첨가할 수 있었는데, 이는 amide-MWCNT가 유상에 안정적으로 분산이 이루어졌음을 의미하는 것이다. 제조된 발포체의 기공 크기를 살펴보면 amide-MWCNT의 함량이 증가할수록 기공의 크기가 작아지는 경향이 관찰되고 있는데 이는 amide-MWCNT 함량이 증가함

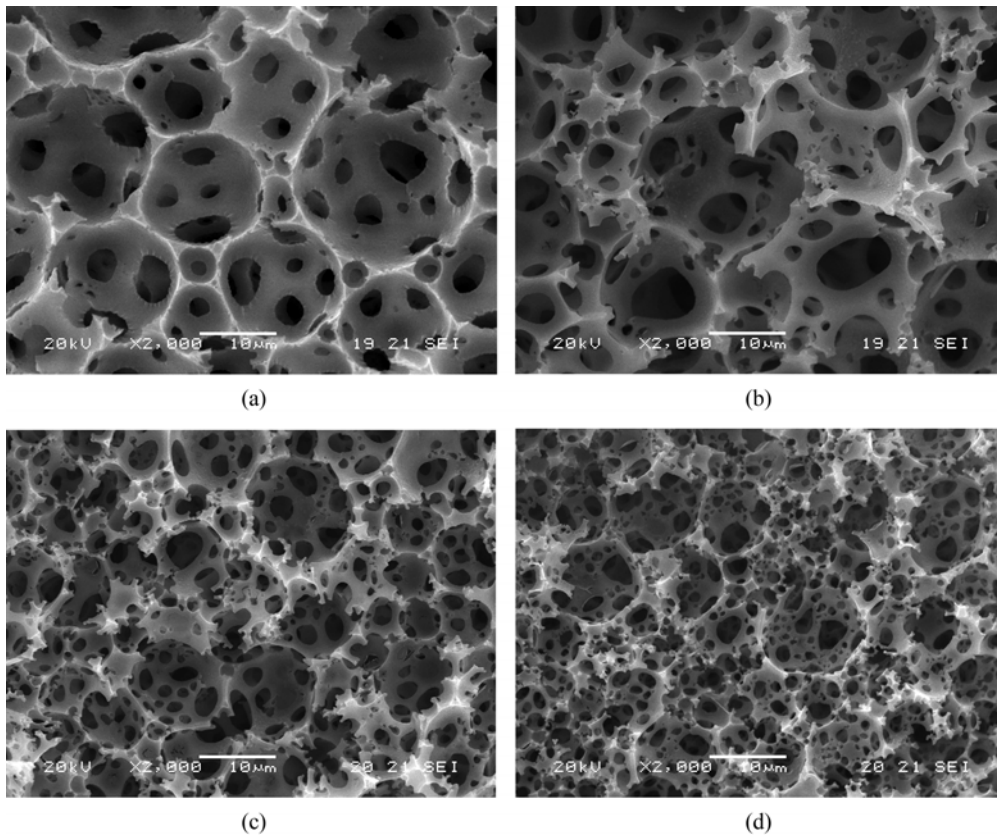


Figure 8. SEM images of microcellular foam showing the effect of amide-MWCNT content: (a) amide-MWCNT 0%; (b) amide-MWCNT 1%; (c) amide-MWCNT 3%; (d) amide-MWCNT 5%.

에 따라 연속상의 점도가 증가하여 액적 크기가 작아지는 것에 기인하는 것으로 판단된다.^{27,28} 또한 raw-MWCNT와 acid-MWCNT를 수상에 첨가했을 때 나타났던 발포체의 수축이 발생하지 않았으며 SEM 사진에서 보듯이 매우 명확한 기공 및 통로(window)를 보여주고 있다. 이는 수상과는 달리 유상에 분산된 amide-MWCNT가 분산된 채로 중합이 진행되어 고분자 매트릭스 속에 존재하기 때문인 것으로 판단된다.

Figure 9는 amide-WCNT 함량에 따른 발포체의 전기 전도도 변화를 나타낸다. 수상에 raw-MWCNT 또는 acid-MWCNT를 첨가한 경우와 비교해 볼 때, 많은 함량의 amide-MWCNT를 첨가하였고 안정된 발포체 형상을 보임에도 불구하고 전체적으로 수상 분산으로 제조한 발포체에 비해 전기 전도도의 향상 정도가 적었다. 이 현상에 대해서 다음의 2가지를 이유로 추론하였다. 첫째, 수상에 raw-MWCNT를 분산시켜 제조한 발포체의 경우 액적 속의 raw-MWCNT가 건조되면서 기공의 표면으로 이동하여 2차원적인 네트워크 구조를 형성하기 때문에 적은 양으로도 전기 전도도가 향상되는 반면, amide-MWCNT를 유상에 분산시켜 제조한 발포체의 경우 amide-MWCNT가 고분자 매트릭스 내에 3차원적으로 분산된 채로 존재하므로 네트워크를 구성하기 위해서는 많은 함

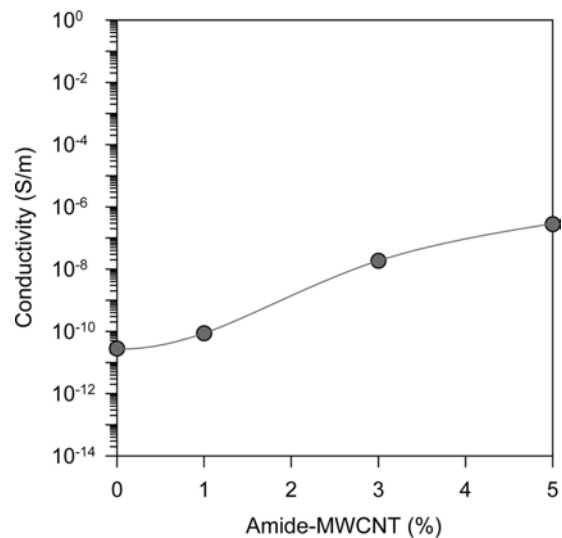


Figure 9. Effect of MWCNT content on electrical conductivity of amide-MWCNT microcellular foam.

량을 요구하기 때문이다. 앞선 연구에서도 CNT가 비평형 네트워크로 포집된 경우가 매트릭스 속에 고르게 분산된 평형

네트워크인 경우에 비해 임계 농도가 낮다는 보고가 있다.²⁹ 둘째, raw-MWCNT를 수상에 분산시켜 제조한 발포체의 경우 낮은 전기 전도도를 나타낸 것처럼 amide-MWCNT도 acid-MWCNT에 유기 작용기로 개질한 것이므로 고유 물성이 나빠졌기 때문이다. 유상에 amide-MWCNT를 첨가할 때 함량이 5 wt%를 초과할 경우에는 HIPE의 형성이 어려웠고 형성을 한 경우에도 중합을 하는 과정에서 W/O 에멀전이 파괴되어 발포체를 제조하기 어려웠다.

결 론

발포체에 전도성을 부여하기 위해 MWCNT를 첨가하여 고 내상 에멀전 중합법으로 개방형 구조의 미세기공 발포체를 제조하였다. MWCNT는 수상 및 유상에 각각 첨가하여 에멀전을 형성시켰고 이를 중합한 발포체의 모폴로지 및 전기 전도도를 고찰하였다.

수상에 MWCNT를 분산시키기 위하여 산처리한 acid-MWCNT와 계면활성제 SDS를 첨가하여 분산시킨 raw-MWCNT를 각각 사용하였다. SDS를 raw-MWCNT 함량의 2배를 첨가하여 2시간 분산시켜 제조한 발포체인 경우 raw-MWCNT 함량이 1.25 wt%인 경우 10^{-2} S/m의 전기 전도도를 나타내었다. 수상에 acid-MWCNT를 첨가하여 제조한 경우에는 전기 전도도가 크게 향상되지는 않았는데 이는 산처리 과정에서 MWCNT의 고유 물성을 저하시켰기 때문으로 판단하였다. 또한 MWCNT를 수상에 분산하여 제조한 발포체의 경우 건조 과정에서 수축이 발생하였고 함량이 증가할수록 수축의 정도는 심하였다.

유상에 MWCNT를 분산시키기 위하여 acid-MWCNT를 octadecyl amine으로 표면 개질한 amide-MWCNT를 사용하였다. 유상 첨가의 경우 수상 첨가에 비해 많은 함량의 MWCNT를 첨가할 수 있었고 수축이 없는 안정된 발포체 형상을 보였으나 전기 전도도는 크게 향상되지 않았다. 이는 수상 분산의 경우 MWCNT가 2차원적 네트워크를 형성하는 반면, 유상 분산의 경우 3차원 네트워크를 형성해야 하기 때문으로 사료된다. 앞으로 수축 방지와 안정된 기공 모폴로지를 확보함과 동시에 전기 전도도를 향상시킬 수 있는 기술을 개발해야 할 것이다.

감사의 글: 본 연구는 한국연구재단(NRF)의 기초연구사업(No. 2011-0011180)의 연구지원에 의해 이루어졌습니다.

참 고 문 헌

- N. R. Cameron and D. C. Sherrington, *Adv. Polym. Sci.*, **126**, 163 (1996).
- Z. Bhumgara, *Filtration Separation*, **32**, 245 (1995).
- P. Krajnc, D. Stefanec, J. F. Brown, and N. R. Cameron, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **43**, 296 (2005).
- E. Ruckenstein and X. B. Wang, *Biotechnol. Bioeng.*, **44**, 79 (1994).
- S. J. Pierre, J. C. Thies, A. Dureault, N. R. Cameron, J. C. M. van Hest, N. Carette, T. Michon, and R. Weberskirch, *Adv. Mater.*, **18**, 1822 (2006).
- R. J. Wakeman, Z. G. Bhumgara, and G. Akay, *Chem. Eng. J.*, **70**, 133 (1998).
- M. A. Bokhari, G. Akay, S. G. Zhang, and M. A. Birch, *Biomaterials*, **26**, 5198 (2005).
- M. S. Silverstein, H. Tai, A. Sergienko, Y. Lumelsky, and S. Pavlovsky, *Polymer*, **46**, 6682 (2005).
- M. C. Hermant, M. Verhulst, A. V. Kyrlyuk, B. Klumperman, and C. E. Koning, *Comp. Sci. Tech.*, **69**, 656 (2009).
- P. M. Ajayan, O. Stephan, C. Colliex, and D. Trauth, *Science*, **265**, 1212 (1994).
- M. Moniruzzaman and K. I. Winey, *Macromolecules*, **39**, 5194 (2006).
- Z. Zhang, J. Zhang, P. Chen, B. Zhang, J. He, and G. H. Hu, *Carbon*, **44**, 692 (2006).
- H. J. Barraza, F. Pompeo, A. O'Rear, and D. E. Resasco, *Nano Lett.*, **2**, 797 (2002).
- Z. Yao, N. Braid, G. A. Botton, and A. Adronov, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 16015 (2003).
- J. Y. Shin, T. Premkumar, and K. E. Geckeler, *Chem. Eur. J.*, **14**, 6044 (2008).
- S. Bose, R. A. Khare, and P. Moldenaers, *Polymer*, **51**, 975 (2010).
- C. A. Martin, J. K. W. Sandler, A. H. Windle, M. K. Schwarz, W. Bauhofer, K. Schulte, and M. S. P. Shaffer, *Polymer*, **46**, 877 (2005).
- A. B. Sulong, C. H. Azhari, R. Zulkifli, M. R. Othman, and J. Park, *Eur. J. Scientific Res.*, **33**, 295 (2009).
- Y. Wang, J. Wu, and F. Wei, *Carbon*, **41**, 2939 (2003).
- S. Porro, S. Musso, M. Vinante, L. Vanzetti, M. Anderle, F. Trotta, and A. Tagliaferro, *Physica E*, **37**, 58 (2007).
- H. T. Ham, C. M. Koo, S. O. Kim, Y. S. Choi, and I. J. Chung, *Macromol. Res.*, **12**, 384 (2004).
- I. H. Song, B. C. Kim, and S. J. Lee, *Polymer(Korea)*, **32**, 183 (2008).
- G. Hu, C. Zhao, S. Zhang, M. Yang, and Z. Wang, *Polymer*, **47**, 480 (2006).
- C. Zhao, L. Ji, H. Liu, G. Hu, S. Zhang, M. Yang, and Z. Yang, *J. Solid State Chem.*, **177**, 4394 (2004).
- D. B. Mawhinney, V. Naumenko, A. Kuznetsova, J. T. Yates, J. Liu, and R. E. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 2383 (2000).
- P. Chingombe, B. Saha, and R. J. Wakeman, *Carbon*, **43**, 3132 (2005).
- H. P. Grace, *Chem. Eng. Commun.*, **14**, 225 (1982).
- S. J. Lee, *Korea-Australia Rheol. J.*, **18**, 183 (2006).
- J. K. W. Sandler, J. E. Kirk, I. A. Kinloch, M. S. P. Shaffer, and A. H. Windle, *Polymer*, **44**, 5893 (2003).