

## 20%의 반복 인장변위에 의한 신축성 그래파이트 인터칼레이션 화합물/실리콘 복합재료의 물성

박규대 · 최원국\* · 이성구\*\* · 김경민 · 김성룡†

한국교통대학교 나노화학소재공학과, \*한국과학기술연구원 미래융합기술연구본부

\*\*한국화학연구원 그린화학소재연구본부

(2016년 1월 9일 접수, 2016년 2월 12일 수정, 2016년 2월 14일 채택)

### Properties of Stretchable Graphite Intercalation Compound/Polydimethylsiloxane Composites after Cyclic Tensile Strain of 20%

Gyu-Dae Park, Won-Kook Choi\*, Sung-Goo Lee\*\*, Kyung-Min Kim, and Sung-Ryong Kim†

Department of Polymer Science and Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju 27469, Korea

\*Materials and Life Science Research Division, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 02792, Korea

\*\*Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 34114, Korea

(Received January 9, 2016; Revised February 12, 2016; Accepted February 14, 2016)

**초록:** 인장변위를 20%로 하여 1000회 반복 스트레칭한 후의 그래파이트 인터칼레이션 컴파운드(GIC)/폴리디메틸실록산(PDMS) 복합재료의 모폴로지, 열전도도, 표면저항 변화를 조사하였다. 주사전자현미경으로 관찰한 결과 GIC는 PDMS 매트릭스 내에 방향성 없이 균일하게 분산되었으나, PDMS는 높은 점도로 인하여 팽창 GIC의 미세 기공 속으로는 침투하지 못하였다. 3차원적으로 연결된 구조를 가지는 GIC 필러가 PDMS 복합재료의 열전도도 증가 및 표면저항 감소와 연관됨을 확인하였다. 20 wt%의 GIC 필러를 포함하는 PDMS 복합재료의 열전도도와 표면저항은 각각 0.80 W/mK,  $6 \times 10^{13} \Omega/\text{sq}$ 이었으나 1000회 반복 인장 스트레칭 후에 0.69 W/mK,  $3.04 \times 10^{14} \Omega/\text{sq}$ 로 변화하였다. 반복 스트레칭 전후의 복합재료 물성변화의 주요 원인은 GIC 필러와 PDMS 매트릭스 사이에 생긴 계면 크랙 때문인 것으로 여겨진다.

**Abstract:** The expanded graphite intercalated compound (GIC)/poly(dimethyl siloxane) (PDMS) composites were prepared and the effects of cyclic stretching on the morphology, thermal conductivity and surface resistance of the composites were investigated. PDMS resin did not penetrate into the pores of the expanded GIC. The uniform distribution and spatially connected GICs in the PDMS matrix resulted in improved thermal conductivity and decreased sheet resistance. The thermal conductivity and sheet resistance of GIC(20 wt%)/PDMS composites were changed after 1000 cycles of 20% tensile strain from 0.80 W/mK and  $6 \times 10^{13} \Omega/\text{sq}$  to 0.69 W/mK and  $3.04 \times 10^{14} \Omega/\text{sq}$ , respectively. The decreased thermal conductivity and the increased sheet resistance of the composites after cyclic stretching was attributed to the formation of the interfacial crack between PDMS matrix and the GIC filler.

**Keywords:** thermal conductivity, graphite intercalation compound, poly(dimethyl siloxane), stretching, surface resistance.

## 서론

전자산업의 발전과 함께 경량화, 소형화, 다기능화가 가능한 스마트 웨어러블 디바이스에 대한 관심이 커지고 있다. 웨어러블 디바이스는 신체나 피부와 접하고 디바이스의 성능 유지를 위하여 효과적으로 열을 방출시키는 것이 필요하다.

폴리디메틸실록산(PDMS)은 상업적으로 생산되는 실리콘 고분자로 우수한 신축성, 열적 안정성, 전기절연성, 화학적 안정성, 오존 저항성을 가지고 있고,<sup>1</sup> 촉각센서, 이온 선택 멤브레인, 레이더 흡수재료, 패전전자, 플렉시블 디바이스 등의 다양한 용도로 사용되고 있다.<sup>2-6</sup> 한편, PDMS 고분자는 우수한 신축성과 투명성을 가지고 있기 때문에 웨어러블 디바이스의 주요 후보 기재 물질이다. 하지만, 다른 고분자와 유사하게 순수한 PDMS는 0.19 W/mK의 낮은 열전도도를 가져 웨어러블 디바이스에서 발생하는 열을 빠르게 방출시키는 데는 한계가 있다. 고분자의 낮은 열전도도를 개선하기 위하여 금

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: srkim@ut.ac.kr

©2016 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

속이나 세라믹 필러를 적용해서 복합재료를 제조하는 연구들이 오래 전부터 진행되어 왔으며, 복합재료의 열전도도는 필러의 함유량, 크기, 모양, 분포, 표면처리 등에 영향을 받는 것으로 알려져 있다.<sup>7,9</sup> 최근에는 열전도도가  $\sim 3000$  W/mK 이상인 탄소나노튜브나 그래핀 등의 탄소계 필러를 적용한 연구들이 수행되어 왔다.<sup>10</sup> 하지만, 그래핀과 탄소나노튜브 등은 가격이 비싸고, 분산성의 문제가 있어 실제 제품에 적용하기 어려운 문제가 있다.

그래파이트 인터칼레이션 컴파운드(graphite intercalation compound, GIC)는 탄소계 물질로 산처리에 의해 탄소층 사이에 이온들이 삽입된 물질로 160 W/mK의 열전도도를 가지는 것으로 알려져 있으며 고온에서 열처리하면 탄소층들이 c-방향으로 원래의 부피보다 수백 배 이상 팽창한다.<sup>7,9,11</sup> Zheng 등은 GIC가 폴리메틸메타아크릴레이트 고분자의 전기전도도 및 유전성질에 미치는 영향을 연구하여 층간 구조를 가지는 그래파이트 필러가 복합재료의 전기전도도 상승에 효과적임을 확인하였다.<sup>12</sup> Xu, Arafat 등은 실리콘 고분자 표면에 은 나노와이어를 합침시킨 후 반복 신축 실험을 진행한 후의 전기적 성질 변화를 보고하였고,<sup>13,14</sup> Pan 등은 나일론 6에 팽창 GIC가 열전도도에 미치는 영향을 보고하였다.<sup>15</sup> 하지만, GIC를 포함하는 PDMS 복합재료를 반복 스트레칭 실험 후에 열

전도도를 포함하는 전반적인 물성에 미치는 영향을 보고한 연구는 없었다.

본 연구에서는 다양한 함량의 GIC를 포함한 PDMS 복합재료에 대하여 반복 스트레칭 실험을 하여 복합재료의 모폴로지, 열전도도, 전기전도도 등의 물성에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 실 험

**재료.** 직경  $200 \mu\text{m}$ 의 관상구조를 가진 탄소계 필러인 그래파이트 인터칼레이션(SFF, Chuetsu Graphite Works Co., Japan)을 사용하였다. GIC는  $250^\circ\text{C}$  이상의 온도를 가해주면 탄소층들이 Figure 1과 같이 수 백배 팽창하여  $5\sim 10 \mu\text{m}$  정도의 벌집과 같은 기공 구조를 가진다. PDMS(Sylgard 184 A, Dow Corning Co., USA)를 경화제(Sylgard 184 B, Dow Corning Co., USA)에 10:1 비율로 혼합하여 경화시켜 매트릭스 수지로 사용하였으며, 혼합액의 점도는 3900 cp였으며 경화된 수지의 열전도도는  $0.19$  W/mK였다.

**복합재료 제조.** 실리콘 복합재료는 Figure 2와 같은 순서로 제조하였다. 우선 머플 전기로(DMF-3T, Labhouse Co., Korea)를 이용하여  $450^\circ\text{C}$ 에서 10분 동안 팽창시킨 GIC를 5

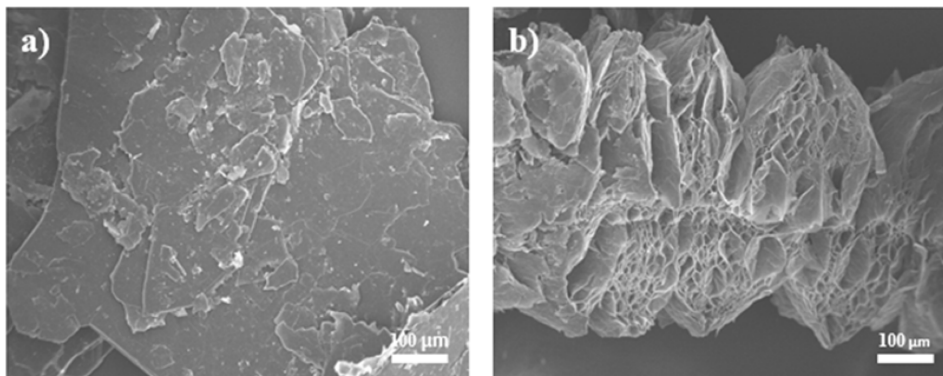


Figure 1. FE-SEM images of (a) graphite intercalation compound before expansion; (b) graphite intercalation compound after expansion.

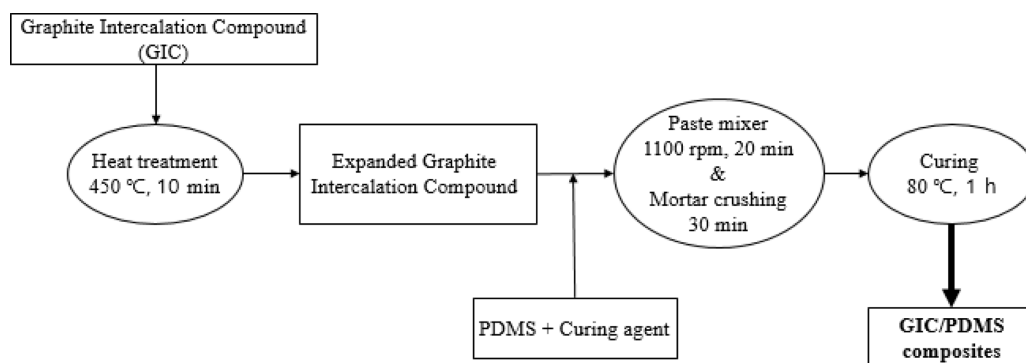


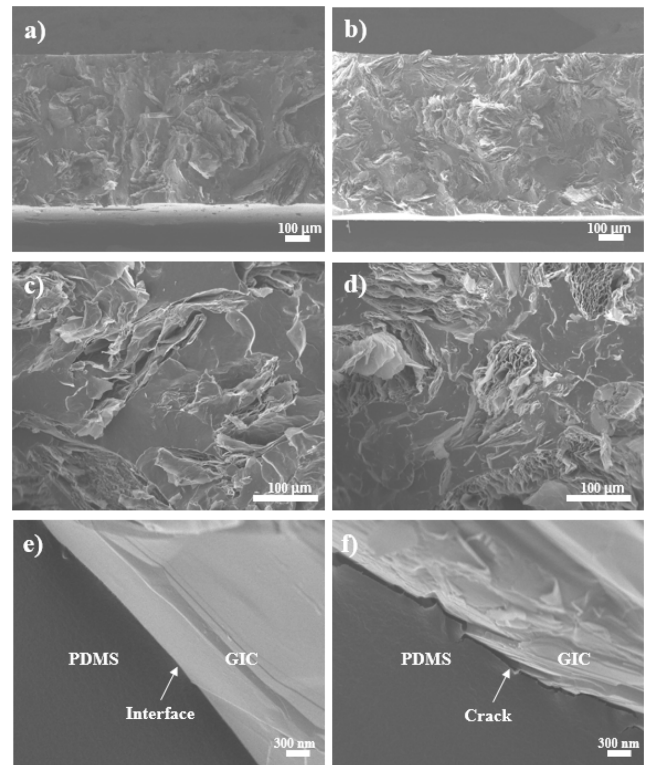
Figure 2. Schematic process to prepare GIC/PDMS composites.

~20 wt%의 비율로 매트릭스 수지인 PDMS에 섞어 준 후 이를 다시 페이스트 믹서(HPM-500, Hantech Co., Korea)를 이용하여 1100 rpm으로 20분간 혼합하고 막자 사발을 이용하여 30분간 추가적으로 으깨 주었다. 1시간 동안 데시케이터를 사용하여 혼합물의 기포를 제거한 후에 지름이 50 mm 이고 깊이가 30 mm인 플라스틱 몰드에 부어 80 °C 오븐에서 2시간 동안 경화시킨 후 시료를 추출하였다. 열전도도 등의 물성을 측정하기 위하여 추출된 디스크 형태의 추출물을 크기에 맞게 절단하고 연마하여 사용하였다.

**물성 측정.** 주사전자현미경(FE-SEM, JSM 6007-F, JEOL Co., Japan)을 사용하여 복합재료 제조에 사용된 필러의 구조와 크기, 필러의 분산정도, 필러와 매트릭스 사이의 계면을 관찰하였다. 시편을 파단시켜 필러의 분산을 관찰하였으며, 시편 표면에 전하가 쌓이는 것을 피하기 위해 스퍼터 코터를 이용하여 Pt를 전처리 코팅한 후 표면을 관찰하였다. 복합재료의 열안정성은 열중량분석기(TGA, TA 1000, TA Instruments Co., USA)를 이용하여 공기 분위기하에서 상온에서부터 800 °C까지 10 °C/min의 승온 속도로 측정하였다. GIC 필러 함량에 따른 복합재료의 기계적 특성을 확인하기 위해 만능시험기(UTM, LR 50K, Lloyd Instruments Co., UK)를 이용하여 ASTM D 412 방법에 따라 500 mm/min의 속도로 측정하였다. 시편의 열전도도를 측정하기 위하여 열유속법을 이용한 열전도도미터(Quickline-10®, Anter Co., USA)를 이용하였으며, GIC를 0~20 wt%를 함유한 복합재료를 직경 50 mm, 두께 2 mm로 제조하여 사용하였다. 필러 함량에 따른 복합재료의 표면저항을 측정하기 위하여 디스크 샘플을 준비하여 고저항측정기(Agilent 4339B, Agilent Technologies Co., USA)를 이용하여 측정하였다. 반복 인장에 의한 실리콘 복합재료의 물성변화를 확인하기 위하여 120×50×2 mm 크기의 시료를 제작하여 1000회 동안 20%의 신율을 주었다. 각 함량의 복합재료에 대하여 5개의 시편을 측정하여 평균 물성을 구하였다.

## 결과 및 토론

Figure 3(a)와 (b)는 팽창된 GIC가 5, 10 wt% 포함된 PDMS 복합재료의 파단면 주사전자현미경 이미지이다. 거친 실리콘 복합재료의 파단면을 관찰할 수 있다. Figure 1(b)에서 보이는 커다란 크기의 팽창 GIC가 혼련 과정에서 잘게 부서져서 Figure 3(a), (b)와 같이 매트릭스에 고르게 분산되었으며 Figure 3(c), (d)의 확대 이미지에서 보듯이 3차원적으로 무질서하게 배향된 GIC가 위치하고 있으며, 100~300 nm의 두께를 가지는 탄소층들로 이루어진 허니콤 구조 안에 형성된 3~5 μm 직경의 기공 내부에는 PDMS 수지가 채워지지 않은 것을 관찰할 수 있다. 본 연구의 결과는 점도가 0.6 cp인 메틸메타아크릴레이트 단량체에 GIC를 12시간 동안 담귀



**Figure 3.** Cross-section images of (a) GIC (5 wt%)/PDMS composite ( $\times 100$ ); (b) PDMS/GIC (10 wt%)/PDMS composite ( $\times 100$ ); (c) GIC (5 wt%)/PDMS composite ( $\times 250$ ); (d) GIC (10 wt%)/PDMS composite ( $\times 250$ ); (e) interface before cyclic stretching test; (f) interface after cyclic stretching test.

서 흡수시킨 후 중합을 하여 기공 내부가 폴리메틸메타아크릴레이트 수지로 채워진 것과 다르다.<sup>16</sup> PDMS의 점도가 상대적으로 높고 젖음성이 불량하여 PDMS가 GIC 기공 사이로 침투하지 못한 것으로 보인다. 또한 10 wt%의 함량을 포함하는 복합재료(Figure 3(d))는 5 wt%를 포함하는 복합재료(Figure 3(c))보다 GIC가 매트릭스 내에서 서로 잘 연결되어 있는 것을 볼 수 있다. 허니콤 구조를 가지는 GIC가 3차원으로 분산되어 있는 구조는 열적 접촉을 용이하게 해서 복합재료가 높은 열전도도를 가지는 데 기여할 것이라고 생각된다.<sup>17</sup>

GIC 함량에 따라 측정된 PDMS 복합재료의 물성변화를 Figure 4에 나타내었다. 순수 PDMS의 인장강도는 1.5 MPa였으며, 파단신율은 205%인데 반해 GIC의 함량이 증가할수록 인장강도와 파단신율은 점차 감소하여 20 wt%의 GIC를 포함하는 경우에 각각 0.56 MPa와 50%로 감소하였다. 이는 PDMS 매트릭스 수지 내부에 존재하는 GIC의 기공들이 인장 하중하에서 크랙 역할을 하기 때문으로 보인다. 한편, GIC(20 wt%)/PDMS 복합재료의 탄성률은 순수 PDMS에 비하여 3배 정도 증가하였다.

Figure 5(a), (b)는 반복 스프레칭 전후의 GIC 함량 증가에

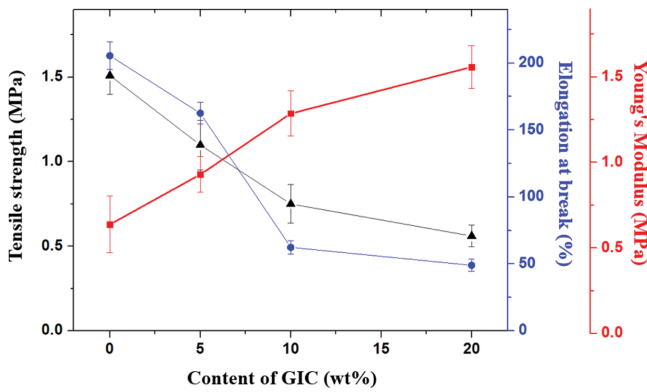


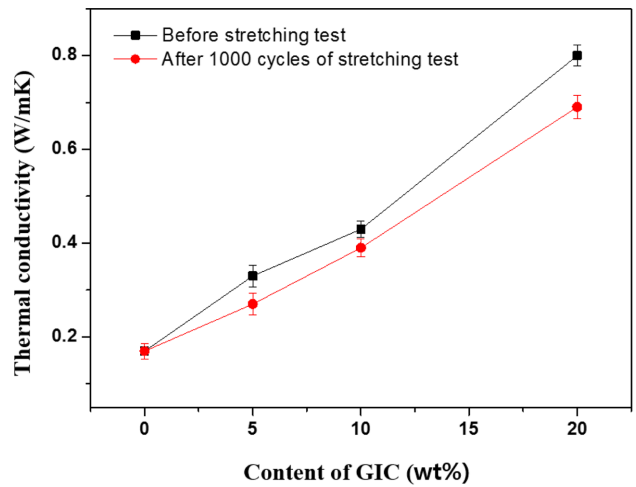
Figure 4. Mechanical properties of composites as a function of GIC content.

다른 열전도도와 표면저항의 변화를 보여주고 있다. 순수 PDMS의 열전도도는 0.19 W/mK으로 일반 고분자들과 비슷한 수준의 열전도도를 보여 주며, 반복 스트레칭 테스트 여부와 관계없이 GIC의 함량이 증가할수록 열전도도는 증가하며 스트레칭 테스트를 하지 않은 GIC(20 wt%)/PDMS 복합재료의 열전도도는 0.80 W/mK으로 순수 PDMS에 비해 약 4배 이상 높은 값을 가졌다. 이는 Figure 3(d)에서와 같이 PDMS 매트릭스 내부에서 GIC 탄소층들이 3차원적으로 서로 연결되어 열전달 네트워크가 잘 이루어졌기 때문으로 보인다. 한편, GIC 필러의 열전도도가 160 W/mK인<sup>11</sup> 것을 감안하면 복합재료의 0.80 W/mK는 매우 낮은 값으로 GIC 탄소층들 사이에 여전히 기공이 존재하여 높은 열저항을 가지기 때문으로 보인다.

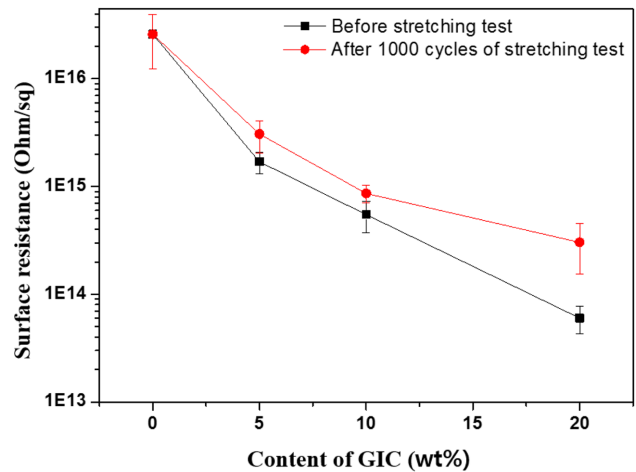
1000회 반복 스트레칭 테스트를 한 후의 PDMS 복합재료의 열전도도는 모든 함량에서 스트레칭 테스트를 하지 않은 복합재료 시편보다 14% 정도 낮은 열전도도를 보여주고 있다(Figure 5(a)). 이러한 열전도도 감소는 반복 스트레칭 테스트에 의해 GIC 필러와 PDMS 매트릭스 사이의 계면에 Figure 3(f)와 같이 거리가 100 nm인 크랙이 발생하여 열전달이 어려워짐에 기인하는 것으로 추정된다.

Figure 5(b)에서 보는 바와 같이 스트레칭 테스트를 하지 않은 경우, 순수 PDMS의 표면저항은  $2.6 \times 10^{16} \Omega/\text{sq}$  인데 반하여 GIC(20 wt%)/PDMS 복합재료에서는 필러인 GIC의 전기전도도 특성의 영향으로  $6.0 \times 10^{13} \Omega/\text{sq}$ 로 감소하였다. 이와 같은 결과는 열전도도와 마찬가지로 반복 스트레칭 테스트에 의하여 매트릭스와 계면 사이의 크랙이 발생하거나 필러간의 접촉이 단락되어 같은 함량의 시편에서 표면저항이 증가하는 것이라고 생각된다. 20 wt% GIC를 포함하는 복합재료의 경우 1000회의 20% 반복 스트레칭에 의하여 표면저항이 약 10배 증가하였다.

Figure 6은 GIC 함량에 대한 PDMS 복합재료의 열안정성과 분해온도를 보여주는 열중량 분석 결과이다. GIC가 포함



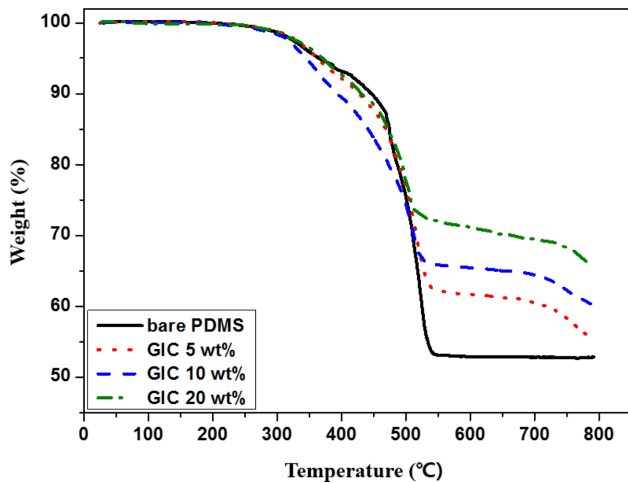
(a)



(b)

Figure 5. Properties of GIC/PDMS composites as a function of GIC content before and after stretching test; (a) thermal conductivity; (b) surface resistance.

되지 않은 PDMS 고분자와 GIC를 20 wt%까지 포함하는 PDMS 복합재료의 열중량변화 그래프이다. 모든 조성의 시편에 대하여 300 °C부터 분해가 시작되어 530 °C 부근까지 1차적인 분해가 일어나고, GIC를 함유하는 복합재료의 경우에는 730 °C 부근에서 2차적인 분해가 일어나는 것을 볼 수 있다. 약 300 °C 부터 보이기 시작하는 1차 중량감소는 순수 PDMS 고분자보다 PDMS 복합재료들이 더 큰 중량감소를 보이는데 이는 PDMS 고분자에 존재하는 탄소와 수소 원자의 탄화 현상 외에 GIC 표면에 약하게 결합된 작용기의 탄화와 기체발생에 의한 것으로 보인다. 730 °C 부근에서 시작하는 2차 중량감소는 초기에 팽창하지 못하고 남아 있던 GIC 내의 탄소층들이 730 °C 이상에서 팽창하면서 탄소층들 사이에 결합되어 있던 작용기들이 분해나 가스들의 기화 때문으



**Figure 6.** Thermal gravimetric analysis curves of pure PDMS and GIC/PDMS composites with different filler content.

로 보인다. 순수 PDMS의 경우 800 °C까지 온도가 올라가도 추가적인 중량감소 없이 50% 정도의 잔량이 남아 있고, GIC를 포함한 복합재료 시료의 경우에도 60% 이상의 높은 잔량을 볼 수 있는데 이것은 고온에서 PDMS 사슬에 있는 규소와 산소의 성분이 타지 않고 결합하여 생기는 현상으로 보인다. 열중량 분석에 의한 실록산 고분자의 고온에서의 높은 잔량은 Chen 등의 연구에서 보고된 바 있다.<sup>18</sup>

## 결론

다양한 함량의 GIC를 혼합하는 PDMS 복합재료 시편에 대하여 20% 반복 스트레칭을 1000회 수행한 후에 나타나는 물성변화에 대하여 연구하였다. 순수 PDMS에 비하여 20 wt%의 GIC를 포함하는 복합재료의 경우 열전도도는 0.80 W/mK로 321%의 증가를 보였으며, 표면저항은  $2.6 \times 10^{16} \Omega/\text{sq}$ 에서  $6.0 \times 10^{13} \Omega/\text{sq}$ 로 감소하였다. 이는 수지 내부에 3차원적으로 연결된 팽창 GIC 탄소층의 효과로 보인다. 반복 스트레칭은 복합재료 내부의 PDMS 매트릭스와 GIC 탄소층 사이에 계면 크랙을 형성하여 동일 필러 함량에서 뚜렷하게 복합재료의 열전도도를 감소시키고 표면저항을 증가시켰다.

GIC를 포함하는 PDMS 복합재료의 경우에 GIC의 표면 및 내부에 존재하는 반응성기의 분해와 기체발생으로 순수 PDMS보다 동일온도에서 1차 분해에 의한 높은 중량감소가 나타남을 확인하였다.

본 연구의 결과는 반복 스트레칭이 일어나는 웨어러블 디

바이스의 제작 및 물성변화 예측에 유용한 아이디어를 제공한다.

**감사의 글:** 본 연구는 교육부와 한국연구재단의 지역혁신 창의인력양성사업의 연구지원(2013H1B8 A2032161)에 의해 이루어졌습니다. 또한 본 연구는 한국연구재단의 연구지원(2013R1A1A4A 01006213)에 의해 이루어졌습니다. 본 연구는 2015년도 한국교통대학교 지원을 받아 수행되었습니다.

## 참고 문헌

1. I. Yilgor and E. Yilgor, *Polym. Bull.*, **40**, 525, (1998).
2. J. M. K. Ng, I. Gitlin, A. D. Stroock, and G. M. Whitesides, *Electrophoresis*, **23**, 3461 (2002).
3. M. S. Fernandes K. S. Lee, R. J. Ram, J. H. Correia, and P. M. Mendes, *Proc. IEEE 32nd Annu. Int. Conf. Eng. Med. Biol. Soc.*, 3503 (2010).
4. L. J. Yang, H. H. Wang, P. C. Yang, Y. C. Chung, and T. S. Sheu, *Sensors and Materials*, **19**, 391 (2007).
5. T. W. Odom, J. C. Love, D. B. Wolfe, K. E. Paul, and G. M. Whitesides, *Langmuir*, **18**, 5314 (2002).
6. M. M. G. Antonisse, J. F. J. Engbersen, and D. N. Reinhoudt, *1995 Nitrate and Bicarbonate Selective CHEMFET Proc. Transducers '95 (Stockholm)*, 867 (1995).
7. A. C. Myers, H. Huangc, and Y. Zhu, *RSC Adv.*, **5**, 11627 (2015).
8. B. H. Bae, G. D. Park, H. O. Jung, M. C. Vu, and S. R. Kim, *Polym. Korea*, **40**, 148 (2016).
9. Y. X. Fu, Z. X. He, D. C. Mo, and S. S. Lu, *Appl. Therm. Eng.*, **66**, 493 (2014).
10. J. D. Renteria, D. L. Nika, and A. A. Balandin, *Appl. Sci.*, **4**, 525 (2014).
11. X. Xiao, P. Zhang, and M. Li, *Energy Convers. Manage.*, **73**, 86 (2013).
12. W. Zheng and S. C. Wong, *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 225 (2003).
13. F. Xu and Y. Zhu, *Adv. Mater.*, **24**, 5117 (2012).
14. Y. Arafat, I. Dutta, and R. Panat, *Appl. Phys. Lett.*, **107**, 081906 (2015).
15. Y. X. Pan, Z. Z. Yu, Y. C. Ou, and G. H. Hu, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **38**, 1626 (2000).
16. W. P. Wang, Y. Liu, X. X. Li, and Y. Z. You, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 1427 (2006).
17. S. R. Kim, M. Poostforush1, J. H. Kim, and S. G. Lee, *eXPRESS Polym. Lett.*, **6**, 476 (2012).
18. H. Chen, I. Botef, H. Zheng, M. Maaza, V. V. Rao, and V. V. Srinivasu, *Int. J. Nanotechnol.*, **8**, 437 (2011).