

저자 (Authors)	박수진, 이은정, 이재락, 원호연, 문두경 Soo Jin Park, Eun Jung Lee, Jae Rock Lee, Ho Youn Won, Doo Kyung Moon
출처 (Source)	폴리머 31(2) , 2007.3, 117-122 (6 pages) Polymer(Korea) 31(2) , 2007.3, 117-122 (6 pages)
발행처 (Publisher)	한국고분자학회 The Polymer Society Of Korea
URL	http://www.dbpia.co.kr/Article/NODE06125284
APA Style	박수진, 이은정, 이재락, 원호연, 문두경 (2007). In-situ 중합법에 의한 기상성장 탄소나노섬유/폴리이미드 복합재료의 제조 및 물성. <i>폴리머</i> , 31(2), 117-122.
이용정보 (Accessed)	건국대학교 203.252.***.41 2018/12/04 18:36 (KST)

저작권 안내

DBpia에서 제공되는 모든 저작물의 저작권은 원저작자에게 있으며, 누리미디어는 각 저작물의 내용을 보증하거나 책임을 지지 않습니다. 그리고 DBpia에서 제공되는 저작물은 DBpia와 구독계약을 체결한 기관소속 이용자 혹은 해당 저작물의 개별 구매자가 비영리적으로만 이용할 수 있습니다. 그러므로 이에 위반하여 DBpia에서 제공되는 저작물을 복제, 전송 등의 방법으로 무단 이용하는 경우 관련 법령에 따라 민, 형사상의 책임을 질 수 있습니다.

Copyright Information

Copyright of all literary works provided by DBpia belongs to the copyright holder(s) and Nurimedia does not guarantee contents of the literary work or assume responsibility for the same. In addition, the literary works provided by DBpia may only be used by the users affiliated to the institutions which executed a subscription agreement with DBpia or the individual purchasers of the literary work(s) for non-commercial purposes. Therefore, any person who illegally uses the literary works provided by DBpia by means of reproduction or transmission shall assume civil and criminal responsibility according to applicable laws and regulations.

In-situ 중합법에 의한 기상성장 탄소나노섬유/폴리이미드 복합재료의 제조 및 물성

박수진[†] · 이은정* · 이재락* · 원호연** · 문두경***

인하대학교 화학과, *한국화학연구원 화학소재연구부, **한화석유화학 중앙연구소 ***건국대학교 신소재공학과
(2006년 10월 12일 접수, 2007년 2월 21일 채택)

Preparation and Characterization of Vapor-Grown Carbon Nanofibers-Reinforced Polyimide Composites by *in-situ* Polymerization

Soo-Jin Park[†], Eun-Jung Lee*, Jae-Rock Lee*, Ho Youn Won**, and Doo Kyung Moon***

Department of Chemistry, Inha University,
253, Nam-gu, Incheon 402-751, Korea

*Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,
P. O. Box 107, Yuseong, Daejeon 305-600, Korea

**Hanwha Chemical Research & Development Center,
6 Shinsung-dong, Yuseong, Daejeon 305-804, Korea

***Department of Materials Chemistry, Konkuk University,
1 Hwayang-dong, Gwangjin-gu, Seoul 143-701, Korea
(Received October 12, 2006; accepted February 21, 2007)

초록 : 본 연구에서는 제자리 중합에 의해 합성된 기상성장 탄소나노섬유/폴리이미드(VGCNFs/PI) 복합재료 필름의 기계적, 전기적 특성과 열안정성을 만능재료 시험기와 체적저항기, 열중량분석기를 통해 관찰하였다. 그 결과, VGCNFs 일정량 첨가되었을 때 복합재료 필름의 인장강도가 증가한 것을 관찰할 수 있었다. VGCNFs/PI 복합재료 필름의 체적저항 값은 VGCNFs 첨가량이 증가할수록 감소하였으며, 전기적 percolation threshold는 VGCNFs 함량 1과 3 wt% 형성되었는데, 이는 복합재료 내부에서 VGCNFs 상호간 네트워크의 형성으로 인하여 전기적 경로가 만들어졌기 때문이라 판단된다. VGCNFs/PI 복합재료 필름의 열안정성은 순수한 이미드 필름보다 VGCNFs가 첨가됨에 따라 향상되었으며, 이는 충전제로 사용한 VGCNFs가 PI 수지에 잘 분산됨에 따라 복합재료의 가교화에 영향을 주어 VGCNFs/PI 복합재료 필름의 열안정성이 향상된 것으로 판단된다.

Abstract : In this work, the mechanical and electrical properties, and thermal stability of vapor-grown carbon nanofibers/polyimide (VGCNFs/PI) composite film synthesized by *in-situ* polymerization were investigated in terms of tensile properties, volume resistivity, and thermogravimetric analysis (TGA), respectively. From the results, the addition of VGCNFs with a certain amount into polyimide led to obvious improvement in tensile strength. The volume resistivity of the films was decreased with increasing the VGCNFs content and the electrical percolation threshold appeared between 1 and 3 wt% of VGCNFs content, which was probably caused by the formation of interconnective structures among the VGCNFs in a composite system. The thermal stability of the film was higher than that of pure PI one. This result indicated that the crosslinking of VGCNFs/PI composites was enhanced by well-distribution of VGCNFs in PI resin, resulting in the increase of the thermal stability of the resulting composites.

Keywords : vapor grown carbon nanofibers, polyimide, volume resistivity, thermal stabilities.

서 론

1889년에 Hughes와 Chambers가 철 도가니에서 수소와 메탄을 열분해하여 얻은 ‘머리카락 모양의 탄소섬유’에 대한 특허를 획득한 이후 기상성장 탄소나노섬유(vapor-grown carbon nanofibers, VGCNFs)에 대한 합성 및 연구가 활발히 이루어졌다.¹⁻⁴

1976년 일본의 Endo 등은 화학적 기상 성장법(catalytic chemical vapor deposition)을 이용한 탄소섬유의 합성을 시작으로 현재까지 카본나노튜브 및 기상성장 탄소나노섬유의 합성과 산업 응용에 대한 연구를 지속적으로 하고 있다.⁵⁻⁷ 카본블랙이나 금속 분말 등 전도성을 갖는 고분자 복합재료의 충전제가 충분한 전도성을 나타내기 위해서는 많은 함량의 첨가가 요구되나 큰 중량비와 높은 전도성을 갖는 기상성장 탄소나노섬유가 도전성 첨가제로 사용될 경우에는 모양이 가늘고 긴 섬유 형태를 갖기 때문에 임계 함량을 낮추게 되어 결과적으로 적은 양의 첨가만으로도 도전성 재료를 얻을 수 있다. 따

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

라서 고가인 기상성장 탄소나노섬유를 소량 사용함에 따라 경제적 인 면에서 다른 충전제보다 유리한 장점을 가지고 있다.⁸⁻¹⁰

한편, 폴리이미드 수지(polyimide, PI)는 분류상 슈퍼 엔지니어링 플라스틱에 속하는 수지로 아폴로 계획이 한창이던 1960년대 NASA의 요청에 따라 Du Pont사에 의해 항공·우주용으로 개발되었다.¹¹ PI는 이미드 고리의 화학적 안정성을 기초로 하여 우수한 내방사성, 내화학성, 내마모성과 내후성 등을 보이며 특히 250 °C의 고온에서 장기적으로 사용 가능할 수 있을 정도로 내열성이 뛰어난 소재이다. 그 외에도 낮은 열팽창률, 저투기성 및 뛰어난 전기적 특성 등을 나타낸다.¹²⁻¹⁴ PI 필름은 디지털 카메라, 전자계산기, 최신 영상/음향기기 등 전자제품의 프린트 회로기판에 가장 많이 사용되며, 그 외에도 고부하 모터용 절연재료, 정밀성과 신뢰성이 요구되는 자동차나 군사용, 항공/우주용 등에 다양하게 사용되고 있다.¹⁵ 그러나 폴리이미드 본래의 절연 특성으로 인해 표면에 정전기적 요소들이 축적되어 local heating을 야기시키며 결과적으로 물질의 빠른 에너지 손실을 유발하는 단점이 있다. 카본블랙, 탄소섬유, 또는 탄소튜브가 첨가된 폴리이미드 복합재료는 무게가 가볍고 기계적 물성이 우수하며,^{16,17} 높은 정전기 방지 특성을 갖고 있어 높은 정전기 방지 특성이 요구되는 부분에 사용하기 위한 전도성 재료(정전기 방지재료), 전자파 차폐재, 우주 왕복선의 동체, 항공우주용의 내열수도부품이나 고정정이 요구되고 있는 반도체 제조공정에 사용되는 프로세싱 지그와 같은 곳에서 사용될 수 있다.^{18,19} 하지만 탄소나노튜브나 탄소나노섬유는 높은 표면에너지로 응집현상이 일어나 고분자 매트릭스 안의 분산을 저하시키며 복합재료의 물성에 부정적인 영향을 일으킨다.²⁰

따라서, 본 연구에서는 VGCNFs의 분산성을 높이기 위하여 *in-situ* polymerization 방법으로 VGCNFs가 잘 분산된 폴리아미산(poly(amic acid))를 합성하였다. 이를 열적 아미드화시켜 VGCNFs 함량에 따른 VGCNFs/PI 복합재료 필름을 제조하고 VGCNFs의 함량 변화가 복합재료의 전기적 특성 및 열안정성에 미치는 영향에 관하여 고찰하고자 하였다.

실 험

재료. 본 연구에서 충전제로 사용한 탄소나노섬유는 일본 Showa Denko사의 vapor-grown carbon nanofibers(VGCNFs)이고, 폴리이미드 수지를 합성하기 위하여 사용한 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride(BTDA)와 4,4'-oxydianiline(ODA)은 Aldrich사에서 생산한 단량체를 진공승화법으로 정제하였으며, 정제 후 진공오븐에서 24시간 건조 후 사용하였다. 용매는 동사의 1-methyl-1-pyrrolidone(NMP, anhydrous quality)를 사용하였으며, Table 1에 사용한 VGCNFs의 물성을, Table 2와 Figure 1에는 사용한 단량체 및 용매의 물성과 화학 구조식을 나타내었다.

폴리아미산의 합성. 폴리이미드의 전구체인 폴리아미산(poly(amic acid; PAA))은 용액 축합중합으로 합성하였다. 3구 플라스크를 질소로 purging한 후, 정제한 ODA를 상온에서 NMP에 완전히 녹인 후, 동물의 BTDA를 약 24시간 동안 반응시켜 완전히 녹여 폴리아미산을 합성하였다. 전체 중합 공정은 질소 분위기 하에서 행하

Table 1. Characteristics of the VGCNFs Used

Characteristics	Values
Young's modulus(GPa)	150~200
Maximum tensile strength(GPa)	1~3
Diameter(nm)	100~200
Surface area(m ² g ⁻¹)	37
Length(μm)	10~20

Table 2. Physical Properties of the Monomers and Solvent

Specimen	Formula	Formula weight	Melting point (°C)	Boiling point (°C)
BTDA	C ₁₇ H ₆ O ₇	322.23	218~222	-
ODA	C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O	200.24	188~192	-
NMP	C ₅ H ₉ NO	99.13	-	81~82

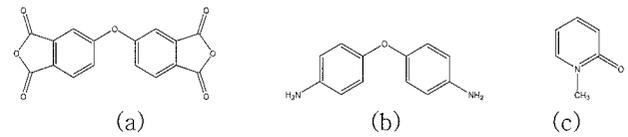


Figure 1. Chemical structures of (a) dianhydride, (b) dianiline, and (c) NMP.

였다. 합성된 폴리아미산 용액의 고체질량분율(solid content, wt%)은 유리판 위에 캐스팅이 용이하도록 15~20 wt%으로 조절하였다.

VGCNFs/PI 복합재료의 제조. VGCNFs가 첨가된 고분자 용액을 제조하고자, 3구 플라스크를 질소로 purging한 후, 정제한 ODA를 NMP에 완전히 녹이고, NMP에 분산시킨 VGCNFs를 넣은 후, 동물의 BTDA를 약 24시간 동안 반응시켜 완전히 녹여 VGCNFs가 첨가된 고분자 용액(VPA)을 합성하였다. 합성된 VPA 용액의 고체질량분율은 유리판 위에 캐스팅이 용이하도록 15~20 wt%으로 조절하였다. Figure 2에 VGCNFs/PI 복합재료의 제조공정을 나타내었다. 또한 VGCNFs/PI 복합재료 필름을 제조하고자 유리판 위에 applicator를 사용하여 최종 박막의 두께가 50 μm 되도록 캐스팅한 후, 용매를 증발시키기 위해 80 °C에서 24시간 동안 prebaking 하였다. 온도 단계별로 VPA 혼합물을 경화시켜 최종 VGCNFs/PI 복합재료를 제조한 다음 VGCNFs의 함량에 따른 전기적 특성 및 열안정성을 알아보았다. 제조된 VGCNFs/PI 복합재료는 VGCNFs의 함량 순서에 따라 각각 VI-0, VI-1, VI-3, VI-5, 그리고 VP-10으로 명명하였다. 본 실험에서 제조한 제자리 중합법과 비교하기 위한 비교군으로서 초음파로 탄소나노섬유를 분산시킨 VGCNFs/PI 복합필름을 제조하였다. 초음파 분산을 위해 탄소나노섬유를 기 합성한 폴리아미산에 10 wt%로 섞은 뒤, 약 303 K의 온도에서 일반 초음파 세정기를 이용하여 2시간 동안 분산 처리하였으며, 상기의 방법과 동일한 방법으로 캐스팅하여 필름을 제조하였다.

이미드화 정도. 본 실험에서 합성한 폴리이미드의 이미드화 정도를 확인하기 위해 폴리아미산 용액과 경화된 폴리이미드 필름을 FT-IR(MIDAC corporation, M-2000) 스펙트럼으로 분광학 분석법을 통하여 wave number 4000~400 cm⁻¹ 영역에서 4 cm⁻¹ 해상도(resolution)에 scan 수는 16으로 분석하였다.

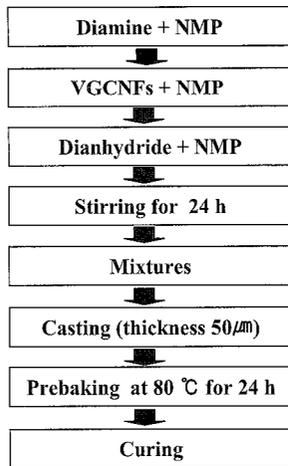


Figure 2. Flow chart for VGCNFs/PI composite film preparation.

VGCNFs/PI 복합재료의 구조. 폴리이미드 박막의 VGCNFs 함량에 따른 복합재료의 구조를 알아보기 위하여 X-ray diffraction(XRD, Rigaku model D/Max-III B)을 사용하였으며, 측정조건은 40 kV 와 40 mA에서 CuKα 방사선을 조사하여 2θ의 각도로 하여 1.5~60° 범위를 2°/min의 스캔 속도로 측정하였다.

복합재료의 형태학적 구조는 주사전자 현미경(SEM, Philips XL305 FEG)을 사용하여 관찰하였다.

VGCNFs/PI 복합재료의 기계적 특성. VGCNFs의 함량에 따른 VGCNFs/PI 복합재료 필름의 인장강도는 ASTM D412에 준하여 시편을 제작하였으며, 만능재료 시험기(Universal Testing Machine, Lloyd LR5K)를 사용하여 cross head speed는 50 mm/min으로 측정하였다. 측정값은 각각의 시편에 대하여 10회씩 측정하여 그 평균값을 사용하였다.

VGCNFs/PI 복합재료의 전기적 특성. VGCNFs/PI 복합재료 필름의 전기적 특성은 체적저항기(MITSUBISHI Chemical Co., MCP-T610)를 사용하여 전도성의 척도인 저항값을 측정하였다. 체적저항률은 시편을 10×50×2 mm³로 자른 다음 4탐침법으로 시편에 4개의 핀으로 된 전극을 직선상에 놓고 양 끝의 2탐침 사이에 일정 전류를 흘리고 안쪽의 2탐침 사이에 발생하는 전위차를 측정하여 구하였다.

VGCNFs/PI 복합재료의 열안정성. VGCNFs의 함량이 VGCNFs/PI 복합재료 필름의 열안정성에 미치는 영향에 대해 알아보기 위하여 열중량 분석기(TA Instruments, TGA Q500)를 사용하여 질소분위기 하에서 승온속도를 5 °C/min으로 하여 상온에서 850 °C까지의 온도 범위에서 측정하였다.

결과 및 토론

이미드화 정도. Figure 3은 폴리이미드의 이미드화 정도를 확인하기 위해 폴리이미드와 경화공정을 거쳐 제조된 폴리이미드 박막의 FT-IR spectra 결과이다. 폴리이미드의 이미드화 과정은 두 단계의 공정을 나타내는데 첫번째는 두 단량체가 용매에 녹으면 BTDA의 고리가 열리면서 ODA와 개환중합 반응이 일어나

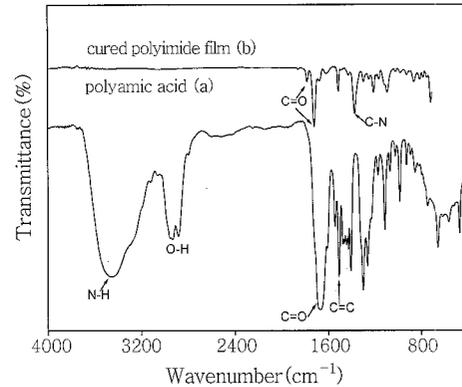


Figure 3. FT-IR spectra of (a) polyamic acid and (b) cured polyimide film.

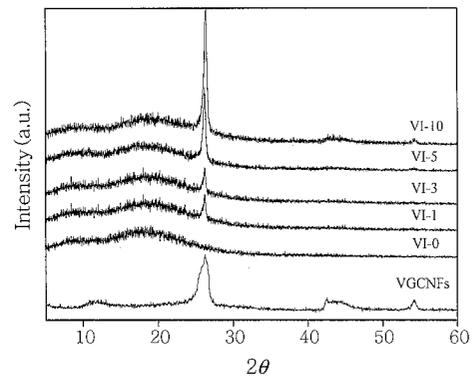


Figure 4. XRD patterns of VGCNFs/PI composites films as a function of VGCNFs content.

폴리아미드산 용액이 합성되는 단계이며, 두번째는 개환중합에 의해 생성된 물분자가 열에 의해 증발되고 두 단량체가 가교를 이루어 폴리이미드의 열적 이미드화가 일어나는 단계이다.^{21,22} 이러한 과정으로부터 합성된 폴리이미드산 용액의 FT-IR로 구한 폴리이미드산 결과를 고찰하면, 폴리이미드산 용액의 카복실산의 O-H(2900 cm⁻¹), 아미드의 N-H(3400 cm⁻¹) 및 C-N(1380 cm⁻¹), 무수물의 C=O(1660, 1535 cm⁻¹), 벤젠의 C-H(1100-1300 cm⁻¹)에 의한 진동 피크들이 나타남을 확인할 수 있었다.²³ 그러나 폴리이미드 필름의 FT-IR spectra에서는 폴리이미드산에서 나타난 O-H(3400-2400 cm⁻¹)와 N-H(3500-3100 cm⁻¹)가 축합반응에 의해 물분자가 생성되고 열에 의해 이미드화가 진행되면서 피크가 사라진 것을 확인할 수 있었으며 이미드의 전형적인 특성 피크인 C=O(1780, 1720 cm⁻¹)와 C-N(1370 cm⁻¹)가 관찰되었는데 이로써 이미드화가 진행되었음을 확인할 수 있었다.

VGCNFs/PI 복합재료의 구조. VGCNFs/PI 복합재료의 구조를 살펴보기 위하여 XRD를 측정하였고, 표면 구조를 알아보기 위하여 SEM을 관찰하였다. Figure 4는 순수 VGCNFs, 순수 폴리이미드와 VGCNFs의 함량이 1, 3, 5, 그리고 10 wt% 첨가된 XRD의 특징을 나타낸 그래프이다. 순수 VGCNFs는 26°, 43°에서 피크 특성을 보이고 있는데 이는 각각 VGCNFs의 interlayer spacing(d₀₀₂)와 탄소원자의 d₁₀₀와 일치하는 값이다.²⁴ 반면에 순수한 폴리이미드는 17.5°를 중심으로 넓은 피크가 나타난 것으로 보아 BTDA/

ODA 폴리이미드는 비결정질인 것으로 판단된다. VGCNFs/PI 복합재료의 XRD 패턴은 VGCNFs와 순수한 폴리이미드 피크 특성을 모두 나타내었다. 또한 VGCNFs의 함량이 증가함에 따라 $2\theta=26^\circ$ 의 VGCNFs 특성피크 강도가 증가하였다. VGCNFs의 함량이 1, 3 wt%인 경우 VGCNFs 층의 질서가 잡히지 않아 불안정한 구조를 나타내었는데 이는 VGCNFs가 완전히 박리되어 폴리이미드에 무작위로 산란된 것으로 판단된다. 그러나 VGCNFs의 함량이 5, 10 wt%인 경우 VGCNFs/PI 복합재료 필름의 VGCNFs간 상호연결이 잘 형성되어 VGCNFs의 함량이 증가할수록 $2\theta=26^\circ$ 에서 특성 피크가 세기가 증가한 것으로 판단된다. VGCNFs/PI 복합재료의 두 구성요소에 따른 피크의 위치는 순수한 폴리이미드, VGCNFs와 일치하였다.

Figure 5는 복합재료의 파단면을 SEM으로 관찰한 것으로 Figure 5(a), (b)는 VGCNFs의 함량이 5 wt%인 VGCNFs/PI 복합재료로 (a)는 초음파를 이용하여 VGCNFs를 폴리이미드에 분산한 것이고 (b)는 *in-situ* 방법으로 분산한 것이다. Figure (a)와 (b)를 비교해볼 때 VGCNFs의 함량은 같지만 분산방법에 따라

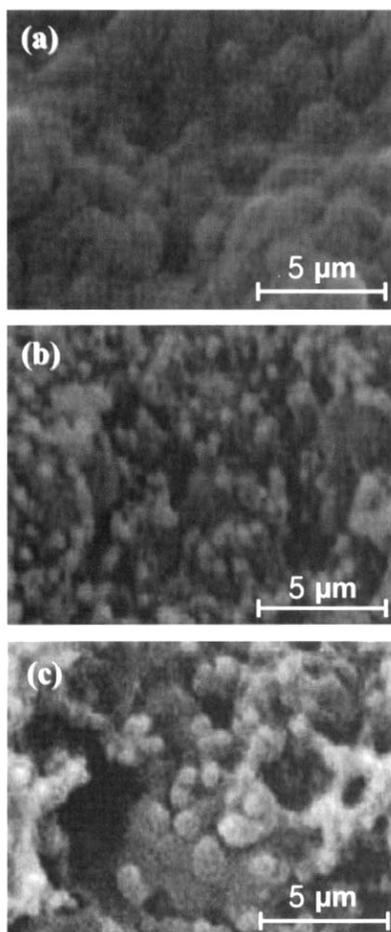


Figure 5. SEM images of fracture surface of the composite films; (a) film with 5 wt% VGCNFs prepared by sonication method, (b) film with 5 wt% VGCNFs prepared by *in-situ* method, and (c) film with 10 wt% VGCNFs prepared by *in-situ* method ($\times 10^5$).

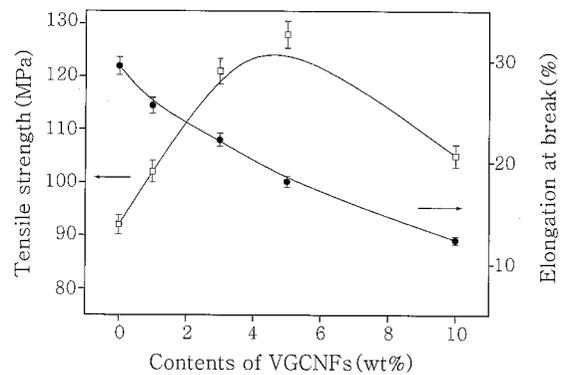


Figure 6. Tensile strength and elongation at break of the VGCNFs/PI composite films as a function of VGCNFs content.

VGCNFs의 분산정도가 다른 것을 관찰할 수 있었는데 (a)는 VGCNFs의 분산이 고르지 못하고 엉김현상이 많이 발생한 것으로 확인되며 *in-situ* 방법으로 분산한 (b)는 (a)에 비하여 분산정도가 좋고 엉김현상도 적은 것을 관찰하였다. 하지만 Figure 5의 (c)는 10 wt% VGCNFs를 *in-situ* 방법으로 분산한 복합재료로 VGCNFs의 함량의 증가로 뭉침현상이 일어나며 표면이 불투명해 지는 것을 관찰할 수 있었다.

VGCNFs/PI 복합재료의 기계적 특성. VGCNFs의 함량에 따라 제조된 VGCNFs/PI 복합재료 필름의 인장강도(tensile strength)와 파단신율(ultimate elongation)을 Figure 6에 나타내었다. 복합재료의 인장강도는 VGCNFs의 함량이 5 wt% 이하에서는 증가하였으나 10 wt%의 함량에서는 감소하였다. VGCNFs의 함량이 5 wt%에서 인장강도는 128 MPa로 최고값을 나타내었는데 이는 순수한 폴리이미드 인장강도의 약 40%가 증가한 것이다. 그리고 VGCNFs의 함량이 10 wt%인 복합재료의 인장강도는 105 MPa로 순수한 폴리이미드 보다는 값이 크게 나타났다. 이는 폴리이미드와 VGCNFs 간의 결합력으로 복합재료에서 VGCNFs가 잘 분산된 결과로 판단된다. 잘 분산된 VGCNFs는 물리적 가교화로 인해 인장강도를 증가시키며 VGCNFs의 함량이 너무 많을 경우 잘 분산되지 않고 엉김현상이 일어나 결과적으로 인장강도가 감소된 것으로 판단된다. VGCNFs의 함량이 증가할수록 파단신율은 감소하는 것을 확인할 수 있는데 이는 폴리이미드 안에 포함된 VGCNF가 물리적 가교역할을 하여 폴리이미드 사슬의 운동을 방해한 것으로 판단된다.

VGCNFs/PI 복합재료의 전기적 특성. 일반적으로 재료의 전도성 척도로는 저항이 사용되고 있다. 이 저항을 단위 체적당으로 표시된 값이 체적저항률이다. 체적저항률은 단위체적당 저항값으로 재료분야에서는 체적 고유저항, 전자 분야에서는 비저항, 물리분야에서는 저항률 등으로 분야에 따라서 표현이 다르지만 재료 고유의 물리량으로서 수많은 재료의 전도성의 절대적인 척도로 사용되고 있다.²⁵⁻²⁷ 이 값은 재료 고유의 절대치이며 단면적에 일정 전류를 흘려 거리만큼 떨어진 전극간의 전위차를 측정함으로써 구할 수 있다.²⁸

$$S = W \times t \quad (1)$$

$$R = V/I \quad (2)$$

$$P_0 = V/I \times W/L \times t \quad (3)$$

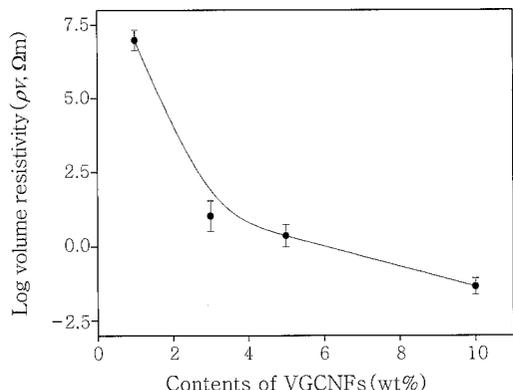


Figure 7. Electrical volume resistivity of VGCNFs/PI composite films as a function of VGCNFs content.

여기서, S 는 단면적, W 는 시편의 밀면적, h 는 높이, R 는 저항, V 는 전극간의 전위차, I 는 전류, L 은 거리를 나타낸다.

Figure 7은 VGCNFs의 함량에 따른 VGCNFs/PI 복합재료 필름의 체적저항값을 나타낸 것이다. 측정된 장비는 저저항 체적저항기로 VGCNFs의 함량이 0인 고저항의 VI-0은 측정이 불가능 하였다. 측정된 체적저항값으로 VI-1은 6.99, VI-3은 1.02, VI-5는 0.35, 그리고 VI-10은 -1.35로 VGCNFs의 함량이 증가할수록 복합재료의 체적저항값이 급격하게 감소하였으며, 이러한 저항값의 급격한 변화는 VGCNFs들이 서로간에 구조적으로 상호연결이 되어 시스템 내에 전기적으로 이동 가능한 경로가 형성되었기 때문이라 판단된다. 그리고 본 연구에서 제조한 복합재료의 전기적 최소 한계치(electrical percolation threshold)는 VGCNFs의 함량 1~3 wt%에서 형성됨을 확인하였다.

VGCNFs/PI 복합재료의 열안정성. Figure 8은 순수한 폴리이미드와 VGCNFs를 포함한 복합재료의 TGA 곡선을 나타낸 것이고 Figure 9는 온도에 따른 VGCNFs/PI 복합재료의 derivative thermogravimetry (DTG) 곡선을 나타낸 것이다. 순수한 폴리이미드는 열적으로 매우 안정하여^{29,30} 구조적으로 방향족 사이에 -O-, -NH-, -CO- 등이 연결되어 있어 고온에서도 열 안정성을 나타내어 550 °C 이상에서 열분해가 일어나고 있음을 확인할 수 있었다. 그러나 VGCNFs/PI 복합재료는 일정 온도까지는 순수한 폴리이미드보다 낮은 열안정성을 갖으나 기본적으로 500 °C까지는 열안정성을 나타내었으며, 500 °C 이상에서는 VGCNFs의 함량이 증가할수록 열안정성이 향상되었다. 따라서 VGCNFs/PI 복합재료는 열안정성이 요구되는 장치에 대한 적용 및 응용이 가능할 것으로 판단된다. Figure 9의 DTG 곡선에서 나타나는 피크는 열분해 곡선에서 가장 분해가 급격하게 발생하는 지점을 의미하는 것으로 VGCNFs의 함량에 관계없이 각각의 필름은 약 618 °C에서 비슷한 온도를 나타내고 있다. VGCNFs의 분산은 복합재료의 초기분해온도에만 영향을 주었을 뿐 분해가 급격하게 발생하는 온도에는 영향을 미치지 못한 것으로 관찰된다. 또한 각 피크가 하나로 존재하므로 VGCNFs/PI 복합재료는 한 종류의 결보기 반응이 일어남을 확인할 수 있다.

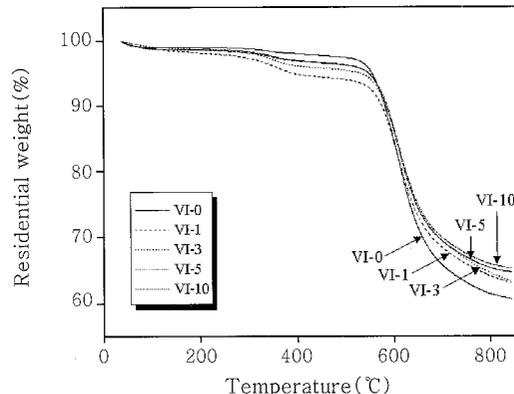


Figure 8. TGA thermograms of VGCNFs/PI composites as a function of VGCNFs content.

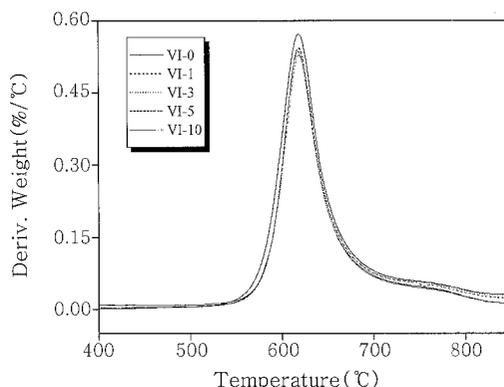


Figure 9. DTG curves of VGCNFs/PI composites as a function of VGCNFs content.

결론

본 연구에서는 VGCNFs 함량에 따른 VGCNFs/PI 복합재료 제조를 *in-situ* polymerization 방법으로 제조한 다음, 이의 함량변화가 VGCNFs/PI 복합재료 필름의 열안정성 및 전기적 특성에 미치는 영향을 알아보았다. 실험결과, VGCNFs의 첨가로 인장강도가 향상된 것을 관찰하였고 전기적 특성은 VGCNFs의 함량이 증가함에 따라 체적저항값이 급격히 감소하였으며, VGCNFs간 구조적 상호연결이 형성되어 전기적인 percolation threshold(1~3 wt%)가 나타났으며, 이는 상당수의 전자가 서로 이동하기 때문이라 판단된다. 500 °C 이상에서 VGCNFs의 함량이 증가할수록 VGCNFs/PI 복합재료의 열안정성이 우수해지는 것을 확인할 수 있었는데, 이는 강인화제로 사용한 VGCNFs가 가지는 고유 물성에 의한 것만 아니라 VGCNFs가 폴리이미드 수지에 잘 분산됨에 따라 복합재료의 가교화에 영향을 주어 VGCNFs/PI 복합재료 필름의 열안정성이 향상된 것으로 판단된다. 순수한 폴리이미드는 열적으로 매우 안정하여 550 °C 이상에서 열분해가 일어나며 그 이상에서는 VGCNFs의 함량이 증가할수록 열안정성이 향상됨을 관찰할 수 있다.

참고 문헌

1. J. B. Donnet and R. C. Bansal, *Carbon Fibers*, 2nd Ed., Marcel Dekker, New York, 1990.

2. E. Fitzer, *Carbon Fibers and Their Composites*, McGraw-Hill, New York, 1992.
3. O. M. Kuttel, O. Groening, C. Emmenegger, and L. Schlapbach, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2113 (1998).
4. M. Endo, Y. A. Kim, M. Ezaka, K. Osada, T. Yanagisawa, T. Hayashi, M. Terrones, and M. S. Dresselhaus, *Nano Lett.*, **3**, 723 (2003).
5. M. K. Seo and S. J. Park, *Chem. Phys. Lett.*, **44**, 395 (2004).
6. W. Wang, B. Poudel, D. Z. Wang, and Z. F. Ren, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 180181 (2005).
7. M. Kotaki, K. Wang, M. L. Toh, L. Chen, S. Y. Wong, and C. He, *Macromolecules*, **39**, 908 (2006).
8. M. Endo, Y. A. Kim, T. Hayashi, K. Nishimura, T. Matusita, K. Miyashita, and M. S. Dresselhaus, *Carbon*, **39**, 1287 (2001).
9. M. K. Seo, S. J. Park, and S. K. Lee, *J. Colloid Interface Sci.*, **285**, 306 (2005).
10. X. Wu, Z. Wang, L. Chen, and X. Huang, *Carbon*, **42**, 1965 (2004).
11. M. K. Ghosh and K. L. Mittal, *Polyimide: Fundamentals and Applications*, Marcel Dekker, New York, 1936.
12. L. A. Laius, *Polyimide: Thermally Stable Polymer*, Consultants Bureau, New York, 1987.
13. D. Wilson, H. D. Stenzenberger, and P. M. Hergenrother, *Polyimides*, Chapman and Hall, New York, 1990.
14. F. W. Harris, *Polyimides*, Blackie and Son, New York, 1990.
15. S. L. Ma, Y. S. Kim, J. H. Lee, J. S. Kim, I. Kim, and J. C. Won, *Polymer(Korea)*, **29**, 204 (2005).
16. H. Ohya, V. V. Kudryavtsev, and S. I. Semenova, *Polyimide Membranes: Applications, Fabrications, and Properties*, Kodansha, Tokyo, 1996.
17. H. Viswanathan, Y. Q. Wang, A. A. Audi, P. J. Allen, and P. M. A. Sherwood, *Chem. Mater.*, **13**, 1647 (2001).
18. D. Hill, L. Y. Lin, L. Qu, A. Kitaygorodskiy, J. W. Connell, L. F. Allard, and Y. P. Sun, *Macromolecules*, **38**, 7670 (2005).
19. L. W. Qu, Y. Lin, D. E. Hill, B. Zhou, W. Wang, X. F. Sun, A. Kitaygorodskiy, M. Suarez, J. W. Connell, and L. F. Allard, Y. P. Sun, *Macromolecules*, **37**, 6055 (2004).
20. C. Park, Z. Qunaies, K. A. Watson, R. E. Crooks, S. E. Lowther, and J. W. Connell, *Chem. Phys. Lett.*, **364**, 303 (2002).
21. L. Y. Jiang, C. M. Leu, and K. H. Wei, *Adv. Mater.*, **16**, 426 (2002).
22. M. A. Masri, H. R. Kricheldorf, and D. Fritsch, *Macromolecules*, **32**, 7853 (1999).
23. M. K. Madhra, A. K. Salunke, S. Banerjee, and S. Prabha, *Macromol. Chem. Phys.*, **9**, 203 (2002).
24. B. K. Zhu, S. H. Xie, Z. K. Xu, and Y. Y. Xu, *Compos. Sci. Technol.*, **66**, 548 (2006).
25. P. Potschke, S. M. Dudkin, and I. Alig, *Polymer*, **44**, 5023 (2003).
26. Y. Bin, M. Kitanaka, D. Zhu, and M. Matsuo, *Macromolecules*, **36**, 6213 (2003).
27. D. Stauffer, *Introduction to the Percolation Theory*, Francis and Taylor, London, 1991.
28. S. J. Park, H. C. Kim, and H. Y. Kim, *J. Colloid Interface Sci.*, **395**, 44 (2004).
29. P. T. Lillehei, C. Park, J. H. Rouse, and E. J. Siochi, *Nano Lett.*, **2**, 827 (2002).
30. S. J. Park, K. S. Cho, and S. H. Kim, *J. Colloid Interface Sci.*, **272**, 384 (2004).