creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

농학석사 학위논문

폴리페닐렌설파이드 복합재료의 전기전도성 및 열분해에 대한 탄소나노튜브/구리 하이브리드 충전재의 효과

Effect of multi-walled carbon nanotube / copper hybrid filler on electrical conductivity and thermal degradation of polyphenylene sulfide composites

2017 년 2 월

서울대학교 대학원

바이오시스템 · 소재학부

바이오소재공학전공

강 현 정

초 록

본 연구에서는 엔지니어링 플라스틱의 한 종류인 폴리페닐렌설파이드 수지를 이용하여 자동차 및 IT · 전기, 전자분야로 활용 될 수 있는 고분자복합재료를 제조하였다. 플라스틱 수지가 가지는 전기절연성으로 인해 나타날 수 있는 전기적 특성의 한계를 해결하기 위해 전도성을 부여하고자 탄소나노튜브와 구리를 하이브리드화 시킨 충전재를 이용하여 복합재료를 제조하였다. 제조한 하이브리드 충전재에 대한 구조분석을 라만분광법, FT-IR, XPS 를 통해 확인 할 수 있었고, SEM 을 통해 형태학적 구조 관찰을 할 수 있었다. 또한 EDS 시험 결과를 통해 구리입자의 도입을 확인 할 수 있었다. 제조한 폴리페닐렌설파이드/하이브리드 충전재 복합재료에서 기존 폴리페닐렌설파이드/탄소나노튜브 복합재료와 비교하였을 때 더 적은 양의 충전재로 훨씬 더 높은 전기전도도 값을 가지는 것을 확인 할 수 있었다. 가장 높은 값의 전기전도도를 가지는 복합재료는 기지재와 충전재를 그래프팅하여 제조한 복합재료이고, 이때 충전재의 최적함량은 0.7wt%로 나타났다. 또한 TGA 시험분석으로 진행한 열적특성평가에서도 제조한 충전재의 최적함량이 0.7wt%임을 확인 할 수 있었다.

주요어 : 엔지니어링 플라스틱, 폴리페닐렌설파이드, 탄소나노튜브, 고분자복합재료

학번 : 2015-21511

목 차

초 록 i

List of Tables v

List of Figures vi

제 1 장. 서 론 1

제 2 장. 문헌연구 4

2.1 고분자복합재료 4

2.1.1 고분자복합재료의 개요 4

2.1.2 기지재(Matrix) 5

2.1.2.1 엔지니어링플라스틱 6

2.1.2.2 폴리페닐렌설파이드 10

2.1.2 충전재 13

2.1.2.1 탄소나노튜브 13

2.1.2.2 구리 15

제 3 장 재료 및 방법 17

3.1 재료 및 시약 17

3.2 폴리페닐렌설파이드 복합재료의 제조 17

3.2.1 탄소나노튜브/구리 하이브리드 충전재 제조 17

3.2.1.1 산 처리를 통한 탄소나노튜브의 표면개질 17

3.2.1.2 구리입자의 도입 18

3.2.2 폴리페닐렌설파이드의 아민기 도입 18

3.2.3 그래프팅 반응 및 복합재료의 제조 19

3.3 시험분석법 및 물성측정 20

3.3.1 시험분석법 20

3.3.2 물성측정 22

제 4 장 결과 및 고찰 25

4.1 산 개질 탄소나노튜브의 특성분석 25

4.1.1 분산도 측정 25

4.1.2 표면구조의 형태학적 특성 27

4.1.3 표면 구조의 화학적 특성 확인 35

4.2 탄소나노튜브/구리 하이브리드 충전재의 형태학적 구조 특성 37

4.3 폴리페닐렌설파이드의 아민 개질 및 그래프팅 반응 41

4.4 폴리페닐렌설파이드 복합재료의 전기적 특성 분석 44

4.5 폴리페닐렌설파이드 복합재료의 열분해 특성 48

제 5 장. 결 론 55

참고 문헌 57

Abstract 69

List of Tables

Table 1. Intensity ratio of MWCNT and oxidized MWCNT raman spectroscopy result 29

Table 2. XPS data of pristine MWCNT and oxidized MWCNT 34

Table 3. EDS result of copper-MWCNT hybrid filler 40

Table 4.Thermogravimetric data of various fillers with PPS composites under nitrogen atmosphere 52

Table 5. Thermogravimetric data of hybrid graft PPS composites under nitrogen atmosphere 54

List of Figures

Figure 1. Classification of plastics 9

Figure 2. Scheme of 4 probe method 24

Figure 3. Pictures of the dispersion of the MWCNTs in DMF. (a) Samples were dispersed in DMF by sonification for 2 min. (b) after 7 days 26

Figure 4. Raman spectra of (a) pristine MWCNT (b) oxidized MWCNT 28

Figure 5. XPS graph of MWCNT and oxidation MWCNT. The insert figures are enlarged XPS spectra and Gaussian peaks for C 1s peak of (a) pristine, (b) oxidized MWCNT 32

Figure 6. XPS graph of MWCNT and oxidation MWCNT. The insert figures are enlarged XPS spectra and Gaussian peaks for O 1s peak of (a) pristine, (b) oxidized

MWCNT
33

Figure 7. IR spectra of (a)oxidized MWCNT (b)pristine MWCNT
36

Figure 8. SEM images of (a)pristine MWCNT (b),(c),(d)copper-MWCNT hybrid filler
39

Figure 9. IR spectra of (a)neat PPS (b)aminated derivative PPS (c)PPS graft hybrid filler
43

Figure 10. Resistance of polyphenylene sulfide composites
46

Figure 11. Electrical conductivity of polyphenylene sulfide composites 47

Figure 12. TGA curve of PPS composites
51

Figure 13. TGA curve of PPS graft hybrid filler composite with various contents of filler 53

제 1 장. 서 론

현대산업이 고도로 발달함에 따라 그에 상응하는 여러 가지 문제점이 대두되고 있다. '지속 가능한 발전'이 키워드로 떠오르면서 환경오염문제와 함께 나아가는 산업발전의 모습을 요구하게 되었다. 특히 자동차 및 IT, 전기 · 전자분야의 성장에서 환경오염문제는 미래산업으로 나아감에 있어 반드시 해결해야 할 부분이다. 이에 환경오염문제의 해결책으로 해당부품소재의 경량화가 제시되고 있다[1-3].

부품소재의 경량화는 자동차 산업에 있어서 연비와 직결되는 부분으로 에너지 효율을 높여 이산화탄소의 배출을 감소시키는 효과를 나타낸다. IT, 전기 · 전자분야에 있어서도 에너지 효율을 극대화 시킬 수 있기 때문에 부품소재의 경량화는 현재 많은 연구가 이루어지고 있는 분야이다. 부품소재의 경량화를 달성하는 방법은 가벼운 소재로 대체하는 재료적 접근[1-3]과 제조공정을 최적화시키는 가공적 접근[4]이 있다. 이때, 경량화의 재료적 접근방법에서 가장 각광받는 재료에 엔지니어링 플라스틱이 있다. 엔지니어링 플라스틱이란 기존 플라스틱 고분자 수지와 비교하여 강도와 열적 특성이 향

상된 고 기능성 플라스틱 수지로써 기존 플라스틱 수지보다 넓은 범위에서 활용 되고 있는 소재이다[5].

한편 폴리페닐렌설파이드는 엔지니어링 플라스틱의 한 종류로, 그 열적 특성과 강도가 가장 높은 군에 속하는 '슈퍼 엔지니어링 플라스틱'수지이다. 뛰어난 기계적 물성뿐만 아니라 치수안정성, 내화학성, 내약품성, 자체적인 난연성에서 장점을 가지고 높은 가격경쟁력을 가지기 때문에 현재 다양한 산업분야에서 이용하고자 하는 시도가 이루어지고 있다[11]. 그러나 폴리페닐렌설파이드의 자체적인 특성에서 파단신율(elongation at break)이 낮다는 점과 높은 용융온도(T_m, 290℃)에 비해 현저히 낮은 유리전이온도(T_g, 90℃)를 가진다는 단점을 보인다[12,13]. 또한 자동차 및 IT, 전기·전자분야로의 활용에 있어 전기적 특성에서 부족한 부분이 존재한다. 따라서 자동차 및 IT·전기, 전자분야와 구조재료 및 기계부품등과 같이 폭 넓은 분야에서 폴리페닐렌설파이드 수지의 이용은 위와 같은 단점을 보강 할 수 있는 충전재를 사용한 복합재료로 이루어지고 있다[14-28].

본 연구에서는 폴리페닐렌설파이드를 보강하여 자동차 및 전기·전자 분야로의 활용을 넓히기 위해 복수의 충전재를 이용하여 복합재료를 제조하고자 하였다. 폴리페닐렌설파이드의 전기적 특성을 개선하기 위한 방법으로 전도성 충전재인 탄소나노튜브를 사용하였다.

이때 탄소나노튜브의 기지재 내 분산력을 높이기 위한 방법으로 산 처리를 통한 탄소나노튜브의 표면 개질을 시행하였다. 하지만 이러한 산 처리는 탄소나노튜브의 길이를 절단시켜 물성 향상의 폭을 감소시킨다[31]. 따라서 길이 절단에 따라 나타날 수 있는 물성 감소의 보강을 위해 금속충전재인 구리입자를 탄소나노튜브에 도입한 하이브리드 충전재를 제조하여 복합재료에 사용하였다. 또한 폴리페닐렌설파이드와 충전재를 그래프팅 반응시켜 복합재료 내에서 충전재의 더욱 균일한 분산을 달성하고자 하였다.

제조한 폴리페닐렌설파이드 복합재료의 형태학적 구조 분석 및 화학적 구조 분석을 시행하였으며, 물성 향상의 확인을 위한 전기적 특성과 열적 특성에 대한 시험분석을 진행하였다. 본 연구를 통해 제조한 하이브리드 충전재를 이용하여 폴리페닐렌설파이드 복합재료를 제조 할 수 있었고, 제조한 복합재료에서 전기적 특성의 향상과 열적 특성의 개선이 나타났다. 따라서 제조한 폴리페닐렌 설파이드 복합재료의 미래 자동차 및 IT, 전기·전자 분야로의 응용가능성을 확인 할 수 있었다.

제 2 장. 문헌연구

2.1 고분자복합재료

2.1.1 고분자복합재료의 개요

복합재료란 크게 '두 가지 이상의 재료가 거시적으로 계면을 가지도록 복합화 되어 재료의 단독 사용 시 보다 우수한 물성을 가지는 다기능 고성능의 재료'를 일컫는다. 이때 복합재료의 구성은 기지재(matrix)와 충전재(filler)로 이루어진다. 기지재와 충전재의 종류에 따라 여러 가지의 복합재료를 제조 할 수 있으며 그 분류 또한 가능하다. 이때 복합재료의 제조에서 기존 재료와 비교하여 물성향상에 영향을 미치는 가장 중요한 요인은 사용한 재료간의 '상용성'이다. 재료간의 상용성이란, 재료간의 친화도를 말하는 것으로 상용성이 높을수록 충전재가 기지재로 잘 젖어 들어가고 충전재간의 엉김현상(aggregation)이 적어진다. 높은 상용성과 함께 충전재의 균일한 분산 또한 복합재료의 제조에 있어 반드시 달성되어야 하는 부분이다. 충전재의 균일한 분산이 달성되지 못한다면, 복합재료 내에서 충전재의 효과적인 에너지전달 네트워크 경로형성이 어렵고 이는 외부에서 받는 에너지를 복합재료 내에서 효과적으로 전달 할 수 없게 한다. 즉 충전재의 비 균일한 분산으로 인해 복합재료를 제조하였을 때 기대했던 물성향상 값을 달성하지 못하게 된다. 따라서

충전재와 기지재간의 상용성 및 젖음성을 높이고 균일한 분산을 달성하기 위해 물리·화학적으로 충전재 혹은 기지재를 개질하여 재료간의 상호계면력을 높이고자 하는 여러가지 방법이 연구되고 있다.[8,9]

2.1.2 기지재(Matrix)

기지재(matrix)는 크게 복합재료를 분류하는 기준으로써 금속계, 세라믹계, 플라스틱계로 나뉘어진다. 사용하고자 하는 분야에서 요구하는 특성에 따라 알맞은 재료로 구분되어 이용된다. 금속은 밀도가 높고 단단하면서도 좋은 연성으로 인해 파괴가 잘 일어나지 않는다. 이러한 특징으로 인해 금속은 구조용 재료에서 가장 많이 활용되는 재료이다. 세라믹은 금속과 비금속 원소의 조합으로 이루어진 재료로써 금속과 대등하게 단단하지만 연성이 취약하여 파괴가 쉽다는 특징이 있다. 플라스틱은 금속과 세라믹의 특성과 비교하여 전혀 다른 특성을 가진다. 밀도가 낮고 금속과 세라믹에 비해 강도와 열적특성이 매우 낮다. 그러나 뛰어난 성형성과 높은 가격경쟁력으로 실생활에서 가장 많이 사용되는 재료이다. 최근에는 플라스틱계의 가장 큰 단점으로 꼽히는 낮은 열적특성과 기계적 강도를 향상시킨 플라스틱 수지의 개발이 이루어지고 있고, 이를 이용하여 금속 및 세라믹 재료를 대체 할 수 있는 플라스틱 복합재료에 대한 연구도 꾸준히 진행 중이다.

2.1.2.1 엔지니어링플라스틱

플라스틱 재료는 현재 가장 광범위하게 사용되고 있는 재료로써, 경량성과 뛰어난 성형성 및 가공성을 장점으로 가진다. 그러나 내열성과 기계적 강도가 금속과 세라믹 재료에 비교하여 현저히 낮기 때문에 고강도 및 고기능을 요구하는 산업에의 활용에는 한계가 있었다. 이때 이러한 점을 개선시켜 공학용 재료 및 구조재료로 까지 활용을 넓힐 수 있는 플라스틱 재료가 엔지니어링 플라스틱이다 [5,6]

엔지니어링 플라스틱의 개념적 정의는 '범용 플라스틱 수지의 단점인 열적성질과 기계적 강도를 크게 향상 시킨 구조 용 및 기계 부품에 적합한 고성능 플라스틱'으로 정의 할 수 있다. 엔지니어링 플라스틱에 속하는 수지는 일반적으로 인장강도가 500kgf/cm^2 이상, 굴곡탄성율은 20,000kgf/cm^2 이상을 가지고 100 ℃ 이상의 내열성을 나타낸다. 이때 내열성 및 연속사용 온도가 150 ℃ 이상인 엔지니어링 플라스틱 수지를 '슈퍼 엔지니어링 플라스틱'으로 분류하며, '슈퍼 엔지니어링 플라스틱'은 금속 및 세라믹과 비슷한 물성을 나타낸다[5]. 이러한 슈퍼 엔지니어링 플라스틱 수지는 기존 금속 부품소재가 가지는 한계를 극복하면서도 그 특성이 금속과 견줄 만하기 때문에 금속 부품소재를 대체 할 수 있는 소재로 각광받고 있

다[5]. 최근 자동차 및 IT, 전기·전자산업의 발전방향이 경량화, 소형화, 고직접화를 추구하고 있을 뿐만 아니라, 가격경쟁력 및 디자인 등의 면에서 플라스틱 수지가 금속보다 적합하기 때문에 현재 자동차 및 IT, 전기·전자산업에서 슈퍼 엔지니어링 플라스틱에 대한 관심과 수요가 더욱 높아지고 있다[6].

범용 플라스틱 및 엔지니어링 플라스틱 수지의 결정성과 강도 및 내열성에 따른 분류를 Figure 1 에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 슈퍼 엔지니어링 플라스틱에 속하는 수지는 Polyimide(PI), Polyphenylene sulfide(PPS), Polyetherether ketone(PEEK), 액정고분자(LCP; Liquid crystal polymer)등이 있다.

Polyimide(PI)는 고분자 주쇄에 이미드 결합을 포함한 화학구조를 갖고 있다. 이러한 화학구조로 인해 PI 는 700 ℃ 의 가장 높은 내열성을 나타낼 뿐만 아니라 기계적 강도와 내화학성, 내방사선성 등이 뛰어나 그 활용영역이 굉장히 넓은 플라스틱 수지이다. 그러나 생산단가가 매우 고가이므로 양산화 및 대량생산이 현재까지는 어렵다는 한계점을 가지고 있다[32].

Polyetherether ketone(PEEK)는 열가소성 플라스틱 수지로 내열성은 PI 에 비해 다소 떨어지지만 성형성이 뛰어나다는 장점을 가지고 있다. 결정성 방향족 수지이기 때문에 결정배향에 따른 이방성이 나타나고 이로 인해 치수안정성이 낮다는 단점이 있다[6,32].

액정고분자(LCP; Liquid crystal polymer)는 용융상태에서도 결정 상태를 유지하는 성질을 가지며 성형 시 미세 가공이 가능하다는 장점이 있다. 결정이 용융상태에서도 존재하기 때문에 재료에 이방성이 나타나고 이러한 이방성으로 인해 흐르는 방향이 아닌 수직방향의 물성이 떨어진다는 단점이 있다. 또한 수지 자체의 접착성이 낮다는 점도 단점으로 해결 해야 할 부분이다[32].

Polyphenylene sulfide(PPS)는 벤젠과 황이 반복되는 단순한 화학구조를 가지는 열가소성 고분자수지이다. 높은 기계적 강도 및 연속사용온도를 가짐과 동시에 가격 경쟁력 또한 슈퍼엔지니어링 플라스틱 중 가장 좋기 때문에 현재 많은 연구가 이루어지고 있는 플라스틱 수지이다. 그러나 구조재료 및 기계 부품으로 활용하기 위해서는 여러 가지 특성의 보완이 필요하므로 다른 재료와 복합화 한 복합재료로 제조하여 이용되고 있다[5,6,11]

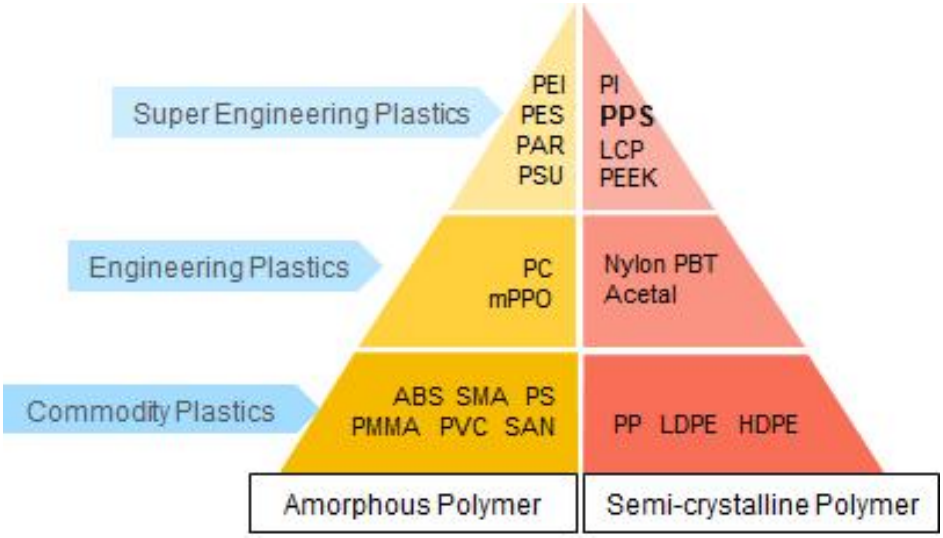


Figure 1. Classification of plastics

2.1.2.2 폴리페닐렌설파이드

폴리페닐렌설파이드는 '슈퍼 엔지니어링 플라스틱'에 속하는 고분자 수지로써, 벤젠고리에 황이 붙어 있는 단순한 화학구조를 가지는 열가소성 고분자 수지이다. 합성법에 따라 가지형과 선형으로 나뉘며 가지형의 폴리페닐렌설파이드는 크리프변형(creep deformation)이 적고, 높은 온도에서도 강도가 큰 장점을 가지고 있다. 선형의 폴리페닐렌설파이드는 가지형에 비해 고분자의 순도가 높고 수분조건에 영향을 적게 받는다. 또한 인장신율(tensile elongation)과 내충격성에서 우수한 특성을 가진다[11].

폴리페닐렌설파이드는 일반적으로 고강도, 고내열성, 고화학성을 가진 재료지만 생산단가 또한 타 슈퍼 엔지니어링 플라스틱 수지에 비해 저렴하여 가장 많이 활용되는 수지이다. 그러나 290℃의 높은 용융온도를 가지는데 반해 90℃의 매우 낮은 유리전이온도를 가지고 분자구조로 인해 나타나는 재료의 brittle 한 특성이 극복해야 할 부분으로 지목되고 있다. 그리고 자동차 및 IT, 전기·전자분야 등에서 활용되기 위해서는 전기전도성의 특성이 요구되지만, 폴리페닐렌설파이드는 고분자수지라는 특성 하에 전기절연성을 나타내고있다[5,11]. 따라서 이러한 한계점을 극복하기 위해 폴리페닐렌설파이드는 고분자 수지에 다양한 충전재를 복합화한 복합재료로 제조하여 많이 이용되고 있다.

기존의 폴리페닐렌설파이드 복합재료의 연구 중 가장 많은 부분을 차지하는 복합재료는 두 종류가 있다. 이를 충전재의 종류에 따라 분류 할 때 섬유강화 폴리페닐렌설파이드 복합재료와 입자강화 폴리페닐렌설파이드 복합재료가 있다[14-28].

섬유강화 폴리페닐렌설파이드 복합재료에서 사용되는 섬유의 종류는 유리섬유[14,15], 탄소섬유[16-18], 그 외[19,20]등 다양하며 이때 사용되는 섬유의 종류에 따라 다양한 물성의 향상과 결정화 거동의 변화가 나타난다. Zhang 등은 폴리페닐렌설파이드와 유리섬유의 복합재료에 관한 연구에서 유리섬유를 복합화 하였을 때 폴리페닐렌설파이드의 결정화거동이 이차원에서 삼차원상으로 변화하는 것을 관찰하였다[14]. 또한 Sinmazcelik 은 그들의 실험에서 무작위로 배열된 짧은 길이의 유리섬유와 칼슘 카보네이트를 충전재로 동시 사용하여 폴리페닐렌설파이드 복합재료의 내후성의 증가와 함께 충격특성에 대한 향상을 보고하였다[15]. Stoeffler 등은 폴리페닐렌설파이드 /탄소섬유의 복합재료에 대한 그들의 연구에서 20-40wt%의 탄소섬유 복합으로 폴리페닐렌설파이드 복합재료의 인장강도, 굴곡강도, 충격강도와 같은 기계적 물성의 향상을 확인하였다[16]. Khan 등은 그들의 연구에서 탄소섬유와의 복합으로 폴리페닐렌설파이드 복합재료의 열전도도의 향상과 열팽창계수의 감소를 확인 할 수 있었다[17]. 일반적으로 충전재로 사용되는 유리섬유와 탄소섬유 이외에도 케블라나 폴리페닐렌설파이드 섬유와의 복합재료 제조

도 보고 된 바가 있다. Yu 등은 폴리페닐렌설파이드/케블라 복합재료에서 마찰계수와 내마모성의 증가를 관찰하였을 뿐만 아니라, 마찰 시 마찰열로 인해 발생한 케블라섬유의 부산물이 복합재료의 결합을 향상시키는 것을 확인하였다[19].

입자강화 폴리페닐렌설파이드 복합재료에서 충전재로 사용되는 입자의 종류와 그에 따라 향상되는 물성은 다양하며[21-28] 특히 마찰특성과 열적특성 및 전기적 특성의 변화에 대한 연구결과가 많이 보고 되고 있다. Cho 등은 폴리페닐렌설파이드/산화구리입자 복합재료에서 입자크기에 따른 마찰특성의 변화를 비교하였다. 이들은 실험에서 산화구리 입자의 크기가 나노단위에서는 마찰특성의 향상이 나타나지 않았지만, 마이크로단위크기에서는 복합재료의 마찰도 감소를 관찰할수있었다[22]. Deng 등은 폴리페닐레설파이드에 나노입자 충전재인 탄소나노튜브를 첨가하여 열적안정성의 증가 및 내구성의 증가를 확인하였다[23]. Noll 등은 충전재로 탄소나노튜브, 그래파이트와 짧은 탄소섬유를 사용하고[24], Wu 등은 탄소나노튜브와 그래파이트, 보론나이트라이드를 사용하여 폴리페닐렌설파이드 복합재료를 제조하였다[25]. 충전재의 종류와 함량에 따른 특성분석에서 그들은 충전재의 단독사용보다 두 가지 이상을 동시 사용하였을 때 물성이 더욱 크게 향상되는 것을 관찰 할 수 있었고, 향상시키고자 하는 물성에 따라 적절한 충전재의 종류군을 선택해야 함을 알 수 있었다. Wu 의 연구에서 보론나이트라이드가 세라믹계의

재료이기 때문에 열전도도는 증가되지만 전기전도도는 감소시키는 것을 확인하였다[25]. 따라서 원하는 물성을 향상시킨 복합재료를 제조하기 위해서는 충전재의 재료군을 적절하게 선택해야하며 한가지 충전재의 단독사용보다 다른 종류의 충전재 동시 사용이 더 큰 시너지 효과를 나타냄을 알 수 있다. 이때 여러가지 종류의 충전재의 혼입은 복합재료 제조시 재료간의 상용성을 떨어뜨릴수 있다. 재료간의 상용성은 복합재료의 제조에 있어 반드시 달성되어야 하는 부분이므로 따라서 그에 대한 해결책으로 여러가지 방법이 제시되고 있다. Zhang 등은 폴리페닐렌설파이드/탄소섬유의 복합재료를 제조하는데 있어서 아민기를 도입한 폴리페닐렌설파이드를 5wt% 첨가하여 재료간의 상용성 및 계면접착성을 향상시킬 수 있었고 이에 인장강도, 굴곡강도 및 굴곡탄성률의 향상을 확인하였다[33]. 이외에도 재료간의 상용성을 높이는 방법으로는 각 물리·화학적으로 개질 시키는 방법에 대한 다양한 연구가 진행중이다.

2.1.2 충전재

2.1.2.1 탄소나노튜브

탄소나노튜브는 1991 년 Iijima 박사에 의해 처음 발견된 물질로써, 그래파이트가 속이 비어있는 실린더 구조로 둥글게 말려있는 형태로 튜브를 구성하고 잇는 벽의 개수에 따라 단일벽타소나노튜브(single-wall cabon nanotube)와 다중벽탄소나노튜브(multi-

walled carbon nanotube)로 나뉜다. 탄소나노튜브의 벽을 구성하는 구조는 하나의 탄소원자가 다른 3 개의 탄소원자와 결합한 sp^2 구조로 그 모양은 육각형의 벌집모양으로 나타난다. 이때 탄소나노튜브의 직경은 나노단위인데 반해 길이가 마이크로단위이므로 직경비가 매우 크다. 이러한 구조와 형태에 기인하여 탄소나노튜브는 여러가지 뛰어난 특성을 가진다. 그 중 탄소나노튜브의 전기적 특성과 열적특성은 여러재료들 중 손에 꼽힐 만큼 우수하다[40].

Treacy 등은 tip 을 이용하여 탄소나노튜브의 기계적 물성을 측정하였다. 이들은 탄소나노튜브의 Young's modulus 가 굉장히 큰 값을 가지며 그 평균값은 1.8Tp 라고 보고하였다[41]. Frank 등은 탄소나노튜브의 전도성에 관한 연구를 진행하였고 이에 탄소나노튜브가 아주 높은 값의 전도성을 가지는 전도성물질임을 확인하였다[42,43] 또한, Thess 은 탄소나노튜브의 전도도를 4-탐침법을 이용하여 측정하였다. 이 연구를 통해 탄소나노섬유의 전도성보다 더 높은 전도성을 탄소나노튜브가 가진다고 보고되었다[43]. 이러한 탄소나노튜브의 우수한 물성을 이용하여 여러가지 재료들과 복합화한 복합재료의 연구가 많이 이루어지고 있다. 탄소나노튜브를 충전재로 사용시에는 전기적 성질 및 기계적 강도에서 큰 향상을 기대할 수 있으며, 열적성질의 개선 또한 기대 할 수 있다[40-43].

그러나 탄소나노튜브의 사용에 있어서 탄소나노튜브의 고질적인 문제점으로 꼽히는 튜브간의 응집(aggregation)이 복합재료로의 활

용에 있어 문제점이 되고 있다[48]. 이러한 문제점을 극복하기 위한 방법으로 탄소나노튜브간의 응집을 완화시키기 위한 여러가지방법이 존재하며 그 중 탄소나노튜브에 고분자로 코팅하는 wrapping과 탄소나노튜브의 표면에 화학처리를 통해 관능기를 부여해 주는 방법이 가장 대표적이다[44].

2.1.2.2 구리

구리는 열적특성이 뛰어난 재료로 속해있는 금속재료군에서도 열적특성 및 전기적 특성이 가장 높은 축에 속한다. 이러한 특징으로 인해 구리는 복합재료에서 다양한 형태로 열적특성 및 전기적특성의 개선을 위해 사용되고 있다[45-47]. Azizurrahaman 등은 폴리에틸렌 복합재료에 열적안정성을 증가시키고 전자파차폐의 효과를 얻기 위해 구리입자와의 복합재료를 제조하였다. 그들의 실험에서 구리입자의 도입으로 인해 열적안정성이 크게 향상되고 전자파차폐의 효과 또한 성공적으로 나타나는 것을 확인 할 수 있었다[45]. 이들의 이러한 물성향상의 원인을 충전재가 도입되므로써 높은 온도에서 고분자가 분해되는 것을 충전재의 장벽효과(barrier effect)가 막아주기 때문이라고 설명하였다.

구리는 높은 열적특성과 전기적 특성을 가지는 장점을 보이지만 무게가 무겁다는 점이 가장 큰 단점으로 작용한다. 새로운 재료를 만드는데 있어 경량화가 추구되고 있기 때문에 구리의 높은 중량은 그 활용도가 낮아지는 이유중의 하나이다. 따라서 구리의 뛰어난 열

적 · 전기적특성을 이용하면서 가벼운 재료를 만들기 위해 구리의 단독사용보다는 다른 충전재와 동시사용하여 그 효과를 얻고자 하는 연구가 다수 진행중이다[46,47]. Zhao 등은 탄소섬유에 실레인층과 구리층을 코팅하여 충전재로 이용한 복합재료를 제조하였다. 이들은 이러한 충전재의 동시사용으로 인해 열전도도와 전기전도도가 크게 향상되는 것을 확인하였고 특히 구리를 도입하였을 때 그 향상폭이 큰 것을 알 수 있었다[46]. Zhou 등은 구리와 카본블랙을 하이브리드화 한 충전재를 이용하여 복합재료를 제조하였다. 그들은 실험에서 디스크 모양의 구리를 첨가하였을 때 기계적물성인 인장강도가 상승할 뿐만 아니라 전기전도도 또한 증가하는것을 알 수 있었다[47].

구리를 도입한 복합재료의 제조는 열적특성 및 전기적특성에서 개선점을 얻을 수 있지만, 단독사용시에는 복합재료의 중량이 크게 늘어날 수 있기 때문에 시너지 효과를 나타낼 수 있는 다른 충전재와의 동시사용이 바람직하다는 것을 알 수 있다.

제 3 장 재료 및 방법

3.1 재료 및 시약

폴리페닐렌설파이드(polyphenylene sulfide)는 Sigma-Aldrich 의 분말형태를 사용하였다. 탄소나노튜브는 한화케미칼의 CM-130 제품을 사용하였다. 탄소나노튜브를 산 처리하여 표면 개질 하는 과정에서 사용한 황산(96%)과 질산(70%)은 Junsei 제품을 사용하였다. 구리입자 도입을 위해 사용한 염화구리($CuCl_2$)는 Junsei 사 제품을 아연분말은 Alfa aesar 사 제품을 사용하였다. 폴리페닐렌설파이드에 아민기 도입 및 그래프팅 반응을 위해 사용한 시약은 sodium dithionite($Na_2S_2O_4$), dimethylformamide(DMF), methyl alcohol(MeOH), ethyl alcohol (EtOH), acetone, N-N-dicyclohexyl carboiimide (DCC), 4-dimethlyaminopyridine (DMAP)로 모두 Junsei 사 제품을 이용하였다.

3.2 폴리페닐렌설파이드 복합재료의 제조

3.2.1 탄소나노튜브/구리 하이브리드 충전재 제조

3.2.1.1 산 처리를 통한 탄소나노튜브의 표면개질

탄소나노튜브의 화학적인 표면개질 방법 중 많이 사용되고 있는 황산과 질산의 혼합액으로 산 처리를 진행하였다. 3:1 (v/v) 비율의

황산과 질산 혼합액 100ml 에 탄소나노튜브(0.05g)과 함께 70℃로 8 시간 동안 교반해준다. 이후 산 처리한 탄소나노튜브를 증류수를 이용해 희석하고 여과 및 세척 후 진공오븐에 80℃ 로 12 시간 건조해준다.

3.2.1.2 구리입자의 도입

탄소나노튜브에 구리입자를 도입하는 반응은 금속치환반응을 이용하며 Cho 의 방법을 통해 제조하였다[38]. 산 처리한 탄소나노튜브 0.2g 을 100ml 의 에탄올에 30 분동안 초음파 처리 하여 분산시켜준다. 이후 염화구리(1.7g)를 넣어 10 분간 추가 초음파 처리 후 아연분말(0.65g)을 미량씩 순차적으로 첨가하여 금속치환반응을 통한 구리입자의 도입을 유도해준다. 제조한 하이브리드 충전재를 건조오븐에 60℃ 로 12 시간동안 건조 해 준다.

3.2.2 폴리페닐렌설파이드의 아민기 도입

폴리페닐렌설파이드의 아민 개질 및 그래프팅 반응은 Ana 의 방법으로 진행하였다[39]. 폴리페닐렌설파이드 분말(10g)을 질산과 황산 혼합액(4:1 v/v, 200ml)에 70℃ 로 1 시간 30 분 동안 교분해준다. 이후 온도를 상온까지 낮춘 반응물을 증류수로 희석 후 여과하고 증류수, 에탄올, 아세톤을 이용하여 중성의 pH 가 맞춰질때까지 세척한다. 수득한 반응물을 200ml 의 DMF 에 Na2S2O4(12g)과

함께 140℃ 에서 12 시간동안 질소조건하에 교반해준다. 이후 반응물을 여과하여 산을 첨가한 메탄올에 침전하여 증류수로 세척 후 80℃ 의 오븐에 10 시간동안 건조해준다.

3.2.3 그래프팅 반응 및 복합재료의 제조

아민 개질 한 폴리페닐렌설파이드 분말 2.2g 을 50ml 의 DMF 에 50℃ 로 20 시간동안 교반 후 미리 30 분간 30ml 의 DMF 에 초음파로 분산시킨 하이브리드 충전재와 혼합해준다. DCC(9.2g)와 DMAP(0.6g)를 위의 혼합액에 추가하여 40℃ 로 질소조건하에 20 시간동안 반응시켜준다. 이후 반응물은 메탄올을 이용해서 세척하여 50℃ 의 건조오븐에 12 시간동안 건조해준다.

제조한 복합재료의 종류는 4 가지로 다음과 같다. 1)탄소나노튜브/폴리페닐렌설파이드 복합재료 2)산 처리 탄소나노튜브/폴리페닐렌설파이드 복합재료 3)하이브리드 충전재/폴리페닐렌설파이드 복합재료 4)하이브리드 충전재-폴리페닐렌설파이드 그래프팅 복합재료. 4 종류의 복합재료는 각각 충전재의 함량을 0.1, 0.4, 0.7, 1.0wt% 로 다양하게 하여 제조하였으며 총 16 개의 샘플을 제조하였다.

복합재료의 제조법은 Hot-press 법을 이용하였다. 300℃ 로 미리 가열 된 두께 1mm 의 몰드에 샘플분말을 용융시켜 제조하였다.

그래프팅 복합재료 외의 샘플분말은 Hot-press 로 용융하기 전 아세톤을 용매로 하여 초음파 처리를 통한 균일한 혼합과정과 건조를 거친 후 Hot-press 법으로 제조하였다.

3.3 시험분석법 및 물성측정

3.3.1 시험분석법

분산도 측정법

산 처리를 통해 표면 개질 한 탄소나노튜브의 분산도를 확인하기 위해 극성유기용매인 DMF 를 용매로 하여 2 분간 초음파를 이용하여 분산 시킨 후 시간의 경과에 따른 분산도를 육안으로 관찰한다.

라만분광법

산 처리 한 탄소나노튜브의 구조분석을 위해 라만분광법(Raman spectroscopy, T64000, Hosiba Scientific, Japan)을 이용하였다. 측정 주파수 영역은 1000-3000cm^{-1} 이며 각 피크의 넓이를 intensity 로 하여 피크비를 계산하였다.

X 선 광전자 분광법 (XPS)

산 처리한 탄소나노튜브의 보다 세밀한 구조분석을 위해 X 선 광전자 분광법(X-ray Photoemission spectroscopy, XPS, Sigma probe, Thermo scientific, USA)을 이용하였다. 탄소원자와 산소원

자에 대해 시험분석 하였으며 나타난 피크를 deconvolution 하여 각 원자에 대한 구조 분석을 보다 세밀하게 진행하였다.

적외선 분광 분석법 (FT-IR)

탄소나노튜브에 도입한 반응기의 화학적 확인과 폴리페닐렌설파이드의 개질 및 그래프팅 반응의 확인을 위해 적외선 분광법 (fourier-transform infrared spectroscopy, FT-IR, Nicolet 6700, Thermo scientific, USA)을 시행하였다. 측정 주파수 영역은 500-4000cm^{-1}이며, Transmittance 로 Kbr pelletizing 하여 진행하였다.

전자 현미경 관찰(SEM & EDS)

제조한 하이브리드 충전재를 백금코팅기(sputter coater, BAL-TEC/SDC 005)로 코팅 후 전계방출 주사현미경(FE-SEM, SUPRA 55VP, Carl Zeiss, Germany)을 이용하여 구조를 관찰하였다. 이에 추가적으로 에너지 분산형 분광분석법(Energy dispersive X-ray spectroscopy)을 이용하여 구성원소에 대한 성분분석을 진행하였다.

3.3.2 물성측정

전기전도도

충전재의 종류와 함량에 따라서 변화하는 폴리페닐렌설파이드 복합재료의 전기전도도를 측정하기 위하여 4-탐침법(4-probe method, ZRM-202, Jeasung engineering, korea)을 이용하여 복합재료의 체적저항을 측정하였다. 체적저항은 전기전도도와 역수의 관계를 가지므로 이를 이용하여 전기전도도를 측정 할 수 있다. 이때 사용된 전기저항 측정기기에 대한 간단한 모식도를 figure 2 을 통해 확인 할 수 있다. 각 복합재료 샘플은 1cm×1cm 의 크기로 1mm 의 두께로 제작하여 측정하였다. 전기전도도의 계산은 아래 식을 통해 계산 할 수 있다.

$$\rho = \mathrm{R}\frac{A}{L} = R\frac{Wt}{L}$$

ρ = Resistivity($\Omega * \mathrm{cm}$)
R = Resistance(Ω)
L = Length(cm)
A = Wt = Cross sectional area(cm^2)
W = width(cm)
T = Thickness (cm)

열적성질

폴리페닐렌설파이드 복합재료의 열적성질의 변화를 분석하기 위하여 열 중량 분석기(Thermo gravimetric analyzer, TGA, Q-

5000 IR, TA Instruments, USA)를 이용하였다. 열적성질의 측정은 전기전도도 값에서 가장 최적의 비율로 보이는 함량조건인 0.7wt%로 통일하여 특정을 진행하였다. 분석조건은 질소조건하에 승온 속도 10℃ /min 으로 800℃ 까지 가열한 후 30 분간 안정화하여 질량비를 측정하였다.

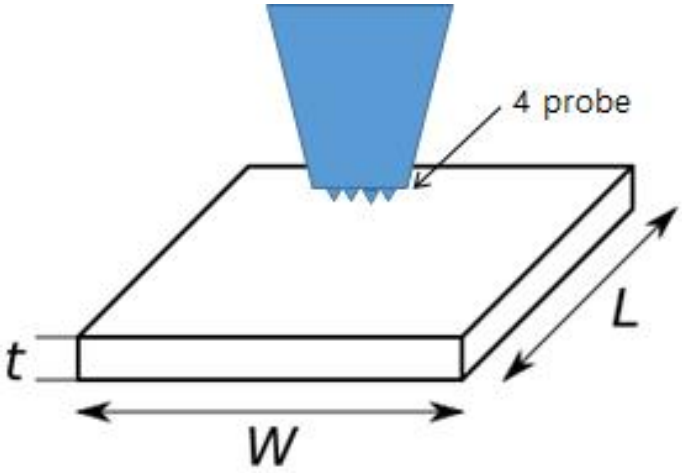


Figure 2. Scheme of 4 probe method.

제 4 장 결과 및 고찰

4.1 산 개질 탄소나노튜브의 특성분석

4.1.1 분산도 측정

탄소나노튜브를 충전재로 사용하는 경우 탄소나노튜브 간 응집이 발생한다는 점이 가장 큰 문제점으로 작용한다. 이를 개선하기 위해 본 연구에서는 산 처리를 통해 탄소나노튜브의 표면을 개질하여 분산성을 향상시키고자 하였다. 분산성의 향상을 확인하기 위한 방법으로 극성유기용매에서 분산도를 확인하는 방법을 사용하였다.

분산성의 향상을 육안으로 관찰하기 위하여 극성유기용매인 DMF(20ml)에 2 분간 초음파를 이용하여 분산시킨 후 시간이 지남에 따른 분산성의 변화를 관찰하였다. Figure 3 에서 보이듯이 산처리를 해주지 않은 탄소나노튜브는 처음의 분산성을 유지하지 못하고 가라앉는 형상이 나타난다. 그와 비교하여 산처리를 해준 탄소나노튜브는 7 일 경과 후에도 처음과 같이 균일한 분산성을 유지하고 있다. 결과적으로 탄소나노튜브에 산 처리를 통한 표면개질은 탄소나노튜브의 분산성 향상에 효과적임을 확인 할 수 있다.

(a)

(b)

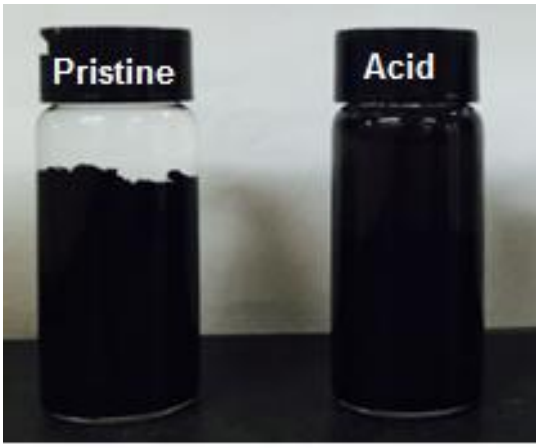


Figure 3. Pictures of the dispersion of the MWCNTs in DMF. (a) Samples were dispersed in DMF by sonification for 2 min. (b) after 7 days.

4.1.2 표면구조의 형태학적 특성

산 개질이 탄소나노튜브의 표면구조에 어떠한 영향을 미치는지 형태학적으로 관찰하기 위해 라만분광법과 XPS 원소분석을 시행하였다. Figure 4 는 탄소나노튜브와 산 처리 후의 탄소나노튜브에 대한 라만분광법의 결과 그래프 값이다. 그래프에서 나타나는 세가지 특정 피크는 1340cm^{-1}, 1580cm^{-1}, 1621cm^{-1} 에서 확인 할 수 있으며 각 피크는 D peak, G peak, D′ peak 라 칭한다. 1340 cm^{-1} 에서 나타나는 D peak 는 비정렬 된 탄소의 무질서도 혹은 defect 에 의해서 나타나는 피크이다. 1580cm^{-1} 에서 나타나는 G peak 는 탄소원자의 sp^2 구조에 의해 나타나는 피크로 보통 그래핀과 같은 구조에서 나타나는 피크이다. D′ peak 는 D peak 의 약한 어깨피크로 나타나는 것이다[35]. 이때 나타나는 피크 intensity 의 비인 I_D/I_G 를 통해 탄소나노튜브 구조의 변화를 확인 할 수 있다. Table1 에서 확인 할 수 있듯이 산 처리 후 탄소나노튜브의 I_D/I_G 를 값이 증가한 것을 알 수 있다. I_D/I_G 값의 증가는 탄소의 무질서도가 증가하거나 defect 가 증가하였을 때 즉 D peak 의 증가로 나타나는 결과이며 이는 탄소나노튜브의 구조에 defect 가 증가했다는 것을 나타낸다. 즉 원래 탄소나노튜브의 구조를 이루고 있던 sp^2 의 구조가 깨어지고 sp^3 구조로 바뀌었음을 알 수 있다.

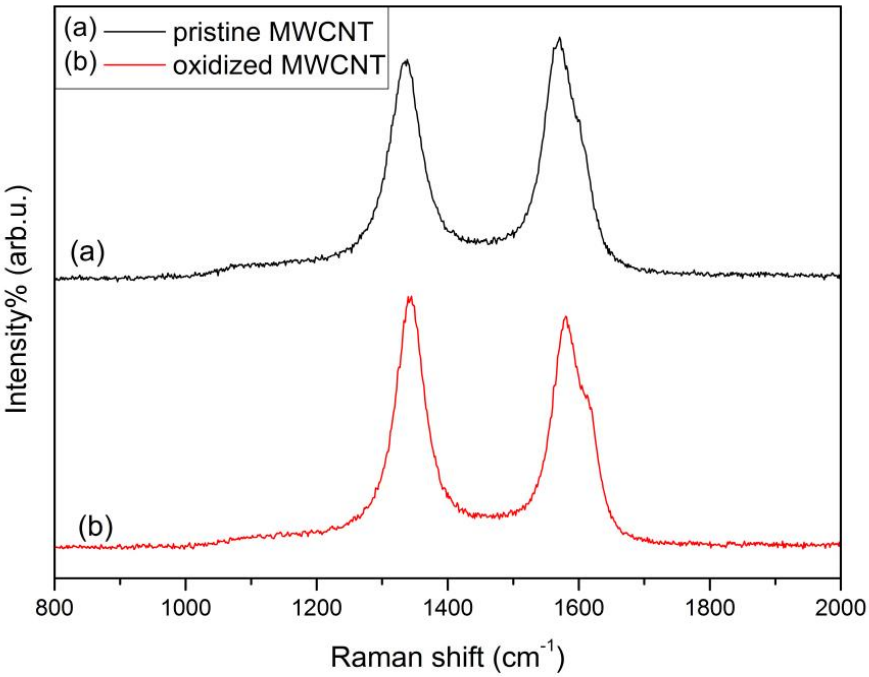


Figure 4. Raman spectra of (a)pristine MWCNT (b)oxidized MWCNT

Table 1. Intensity ratio of MWCNT and oxidized MWCNT raman spectroscopy result.

	Pristine MWCNT	Oxidized MWCNT
D peak area	30944	34353
G peak area	38021	37224
I_D/I_G	0.813	0.923

Figure 5, Figure6 에 탄소나노튜브의 구조변화를 더 세밀하게 관찰하기 위해 시행한 XPS 결과값이 나타나있다. 각 Figure 에 탄소나노튜브와 산 처리한 탄소나노튜브에 대한 전체적인 원소분석 결과 그래프가 나타나있으며, 이를 통해 탄소나노튜브를 구성하고 있는 탄소원자의 구조변화의 확인과 동시에 산소 원자에 대한 변화값 또한 알 수 있다. 전체적인 그래프에서 나타난 값을 탄소원자와 산소원자에 대해 deconvolution 하여 각각 Figure5 와 Figure6 으로 나타내었다. 또한 각 그래프에서 알 수 있는 원소와 구조의 구성값을 수치화하여 Table 2 에 나타내었다. 전체적인 원자구성값을 비교하였을 때, 산처리 후의 탄소나노튜브에서 탄소원자의 구성비가 감소하고 산소원자의 구성비가 증가한 것을 알 수 있다. Figure 5 에서 보이듯이 284.7eV 에서 나타나는 sp2 구조의 피크값이 산처리 후에 감소하였고 286.3eV 와 287.7eV 에서 각각 나타나는 C-OH 와 O-C=O 의 피크값은 증가한 것을 확인할 수 있다. 이는 산처리를 통해 탄소나노튜브의 벽을 구성하는 구조인 sp2 구조가 깨지고 산소와 결합하였다는 것을 의미한다. 그에 C-OH 와 O-C=O 의 값이 증가하였으므로 산 처리를 통해 카르복실기가 탄소나노튜브의 표면에 도입되었음을 예상 할 수 있다. 291.3eV 에서 나타나는 피크는 탄소나노튜브간에 작용하는 인력을 뜻한다[36]. Table 2 에서 해당 값의 감소를 확인 할 수 있으므로 탄소나노튜브간에 작용하는 인력이 감소하였음을 알 수 있다. 이는 탄소나노튜브의 고질적인 문

제점으로 꼽히는 응집을 완화시키는 효과를 나타낸다. 즉 산 처리한 탄소나노튜브의 형태학적 관찰에서 산 처리를 통해 탄소나노튜브의 구조변화를 확인 할 수 있었고 그에 따른 분산성의 향상을 관찰하였다.

.

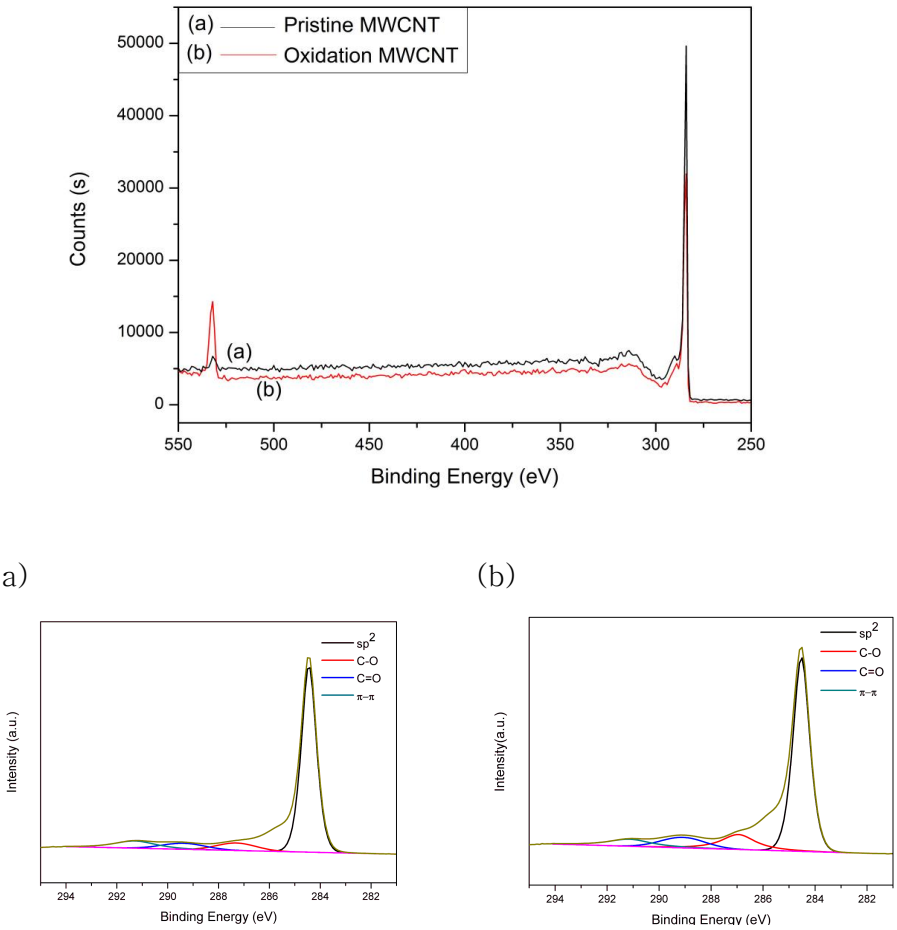
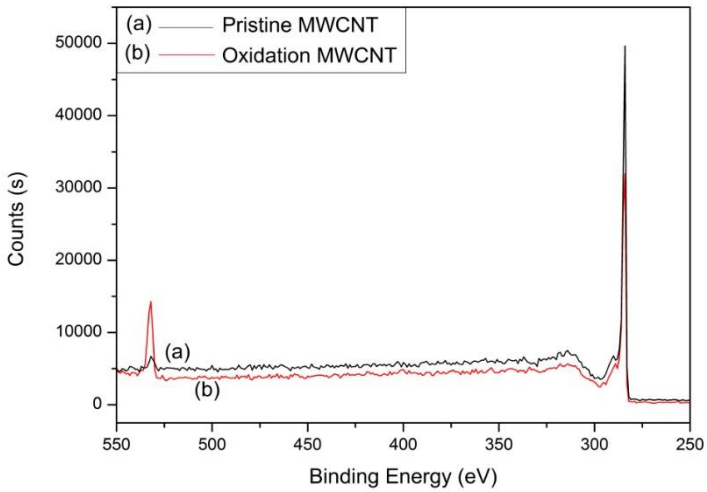


Figure 5. XPS graph of MWCNT and oxidation MWCNT. The insert figures are enlarged XPS spectra and Gaussian peaks for C 1s peak of (a)pristine,(b)oxidized MWCNT.



(a) (b)

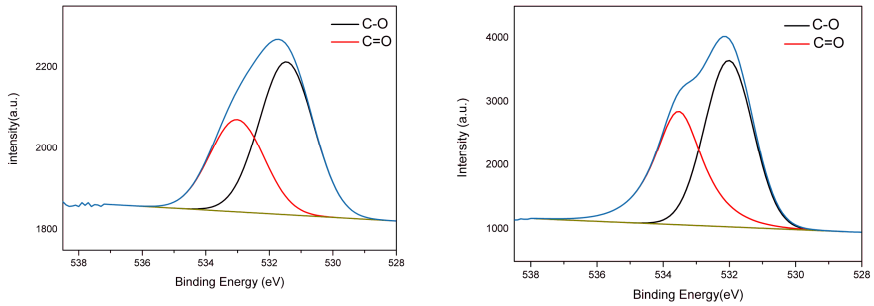


Figure 6. XPS graph of MWCNT and oxidation MWCNT. The insert figures are enlarged XPS spectra and Gaussian peaks for O 1s peak of (a)pristine,(b)oxidized MWCNT

Table 2. XPS data of pristine MWCNT and oxidized MWCNT

Sample	Elemental composition (at%)		C1s(%)			
	C	O	sp^2	C−OH	O−C−O	$\pi-\pi$
			284.7eV	286.3eV	287.7eV	291.3eV
Pristine	98.19	1.73	77	7.62	6.79	8.59
oxidized	87.04	12.89	70.65	12.46	9.47	7.42

4.1.3 표면 구조의 화학적 특성 확인

실제 산 처리를 통해 어떠한 반응기가 도입되었는지 확인하기 위해서 시행한 적외선 분광법의 결과를 Figure 7 에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 산화 후의 탄소나노튜브 그래프에서 두 가지 큰 피크를 확인 할 수 있다. 3400cm^{-1} 부근에서 폭이 넓고 크기가 큰 피크는 OH 에 의해 나타나는 전형적인 피크이다. 또한 1710cm^{-1} 부근에서 나타나는 피크는 탄소와 산소의 이중결합에 기인한 피크이다. 즉 두 가지 피크의 생성으로 미루어 보아 산 처리 해준 탄소나노튜브의 표면에 부여된 반응기는 카르복실기임을 알 수 있다 [35].

산 처리 후의 탄소나노튜브의 형태학적 관찰과 화학적 특성의 확인을 통해 탄소나노튜브의 sp^2 구조가 깨지고 sp^3 구조로 변화하면서 표면에 카르복실기가 도입됨을 알 수 있었다. 이러한 변화로 인해 튜브간의 응집력이 완화되어 분산성이 향상되었음을 확인 하였다.

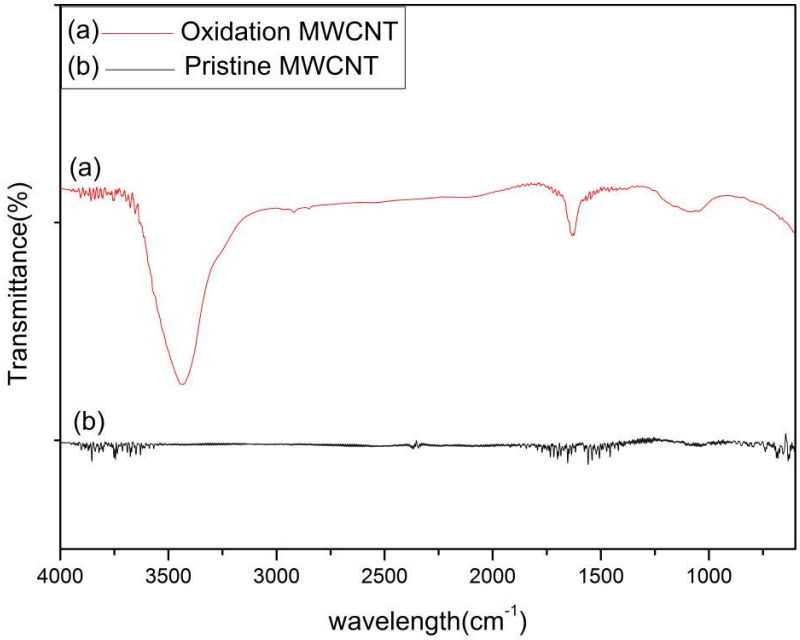


Figure 7. IR spectra of (a)oxidized MWCNT (b)pristine MWCNT

4.2 탄소나노튜브/구리 하이브리드 충전재의 형태학적 구조 특성

고분자 복합재료의 제조에 있어 충전재의 사용량은 복합재료의 성형성 및 물성에 많은 영향을 미친다. 충전재와 기지재가 접촉하는 표면적이 넓을수록 기지재와 충전재 간의 젖음성 및 상용성을 떨어뜨릴 수 있다. 이는 성형성의 저하와 함께 물성의 저하도 나타나게 할 수 있으므로 많은 양의 충전재의 사용은 자제되어야 한다[28]. 따라서 가능한 적은 양으로 복합재료를 제조하는 것이 이상적인 고분자복합재료의 제조법이 될 수 있다[28].

본 연구에서는 충전제인 탄소나노튜브의 균일한 분산을 위해 산처리를 통해 탄소나노튜브의 표면에 반응기를 부여해 주었다. 이러한 산 처리는 균일한 분산의 달성에는 효과적이지만, 탄소나노튜브의 길이 절단으로 인해 탄소나노튜브의 장점인 큰 종횡비를 감소시키어 기대한 물성의 증가를 나타내기 어렵다. 따라서 탄소나노튜브와 함께 사용되어 물성 기대 향상의 폭을 높일 수 있는 구리입자를 함께 도입하여 하이브리드 충전재를 제조하였다. 제조한 하이브리드 충전재의 구리입자 도입을 확인할 수 있는 SEM 사진이 Figure 8에 나타나있다. 아무런 처리하지 않은 탄소나노튜브와 비교하여 제조한 하이브리드 충전재 사진에서 길이가 감소한 것을 확인 할 수 있다. 이는 산 처리에 의해 탄소나노튜브가 절단되어 짧아진 결과이

다. 또한 하이브리드 충전재의 표면에 구형의 입자가 생성 된 것을 확인 할 수 있다. 생성된 입자의 성분을 확인을 Table3 의 EDS 결과값을 통해 확인 할 수 있다. Table3 에서 나타나듯이 금속치환반응을 통해 구리입자가 생성된 것을 알 수 있다. 이때 넣어준 염화구리가 모두 구리로 반응하는 것은 아니며 염소와 미량의 아연이 잔류해 있는 것을 확인 할 수 있다.

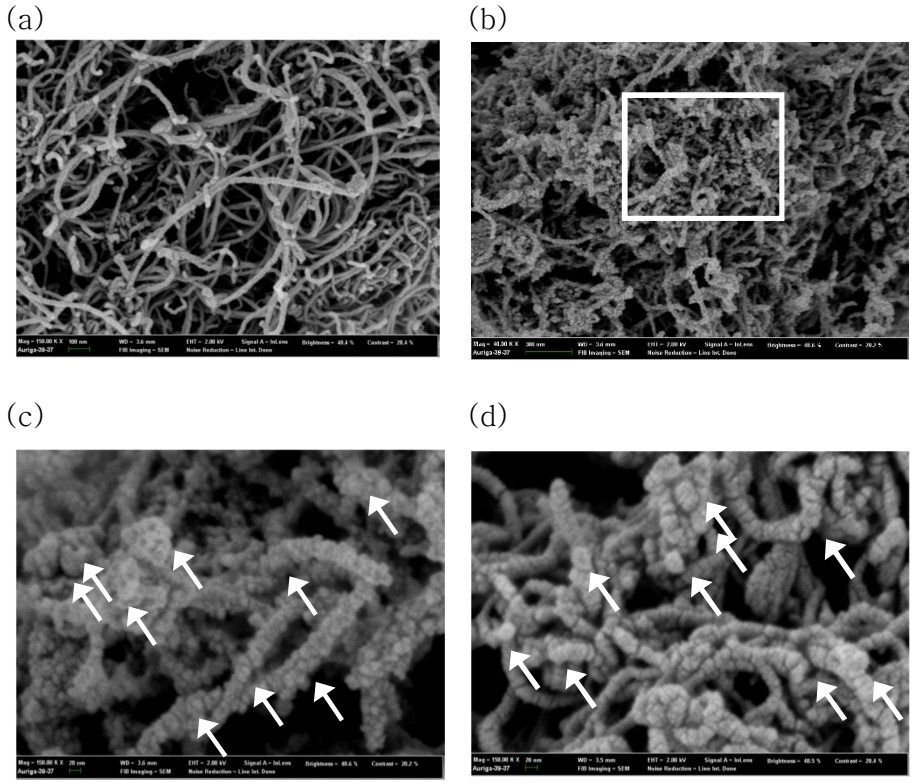


Figure 8. SEM images of (a)pristine MWCNT (b),(c),(d)copper-MWCNT hybrid filler.

Table 3. EDS result of copper-MWCNT hybrid filler

Element	Atomic concentration(at%)
Carbon	33.00
Chlorine	22.17
Oxygen	18.55
Copper	16.93
Zinc	7.81
Platinum	1.53

4.3 폴리페닐렌설파이드의 아민 개질 및 그래프팅 반응

제조한 하이브리드 충전재와 폴리페닐렌설파이드 사이의 그래프팅 반응을 유도하기 위해 폴리페닐렌설파이드에 아민기를 부여해주었다. 아민개질 된 폴리페닐렌설파이드와 하이브리드 충전재는 아민기와 카르복실기의 축합중합 반응을 통해 그래프팅 반응이 나타난다[39]. Figure 9 의 그래프를 통해 아민개질 및 그래프팅 반응을 확인 할 수 있다.

(b)에 나타나는 아민 개질 한 폴리페닐렌설파이드에서 아민기의 특정 2peak 가 3400cm^{-1}과 3310cm^{-1}부근에서 나타나는 것을 확인 할 수 있다. 이때 개질 과정에서 질산과 황산의 혼합액을 사용하였기 때문에 3400 cm^{-1}부근의 피크가 OH 기로 인해 폭이 넓게 나타나고 있다. 또한 1620cm^{-1}과 764cm^{-1}부근에서 N-H 의 면내 진동에 의해 나타나는 피크를 확인 함으로써 폴리페닐렌설파이드의 아민 개질을 확인 할 수 있다.

(c)는 그래프팅 반응의 결과값으로 (b)와 비교하여 3400cm^{-1}과 3310cm^{-1}에서 나타나는 피크의 intensitiy 가 감소한 것을 확인 할 수 있다. 또한 산 처리 한 탄소나노튜브에서 탄소원자와 산소원자의 이중결합에 의해 나타나는 1710cm^{-1}부근의 피크가 1680cm^{-1}으로 down shift 된 것을 확인 할 수 있다[39]. 이는 이중결합의 구조

에 변화가 생겼다는 것을 의미한다. 즉 아민 개질을 통해 생성되었던 아민기가 줄어들고 탄소나노튜브의 카르복실기에 존재하는 이중결합의 구조의 변화를 통해서 두 재료의 그래프팅을 확인 할 수 잇다.

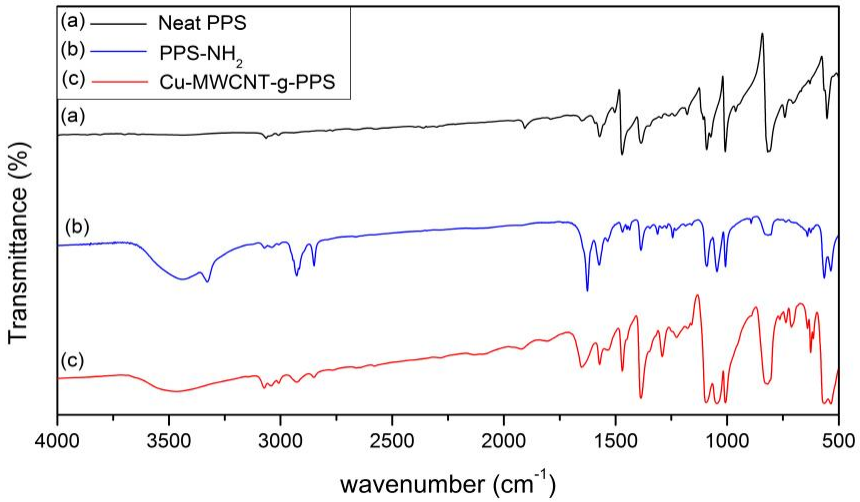


Figure 9. IR spectra of (a)neat PPS (b)aminated derivative PPS (c)PPS graft hybrid filler.

4.4 폴리페닐렌설파이드 복합재료의 전기적 특성 분석

제조한 폴리페닐렌설파이드 복합재료의 전기적 특성에 대한 결과값이 Figure10 와 Figure11 에 나타나있다. Figure10 에서 복합재료에 사용한 충전재의 종류와 함량에 따라 복합재료의 저항이 상이한 것을 확인 할 수 있다. 전기저항값을 통해 전기저항과 전기전도도의 관계식을 이용하여 구한 전기전도도 값을 Figure11 에서 확인할 수 있다. 이론적으로 알려진 폴리페닐렌설파이드의 전기전도도는 1.5×10^{-16}S/cm 으로 전도성을 가지지 않는다[5,11]. 자동차 및 IT, 전기 · 전자 재료로 사용을 넓히기 위해서는 해당재료가 가지는 전기전도도 값이 약 1.0×10^{-1}S/cm 를 가져야 한다고 알려져 있다[37]. 제조한 다양한 복합재료들 중 가장 높은 값의 전기전도도를 보이는 복합재료군은 하이브리드 충전재를 그래프팅 시켜 제조한 복합재료군이다. 특히 충전재의 함량이 0.7wt%인 복합재료에서 최대값의 전기전도도를 가짐과 동시에 1.0×10^{-1}S/cm 와 가장 근접한 값을 나타낸다. 또한 0.7wt%보다 충전재의 함량이 더 높아진 1.0wt% 에서 전기전도도 값이 감소하므로 충전재의 최적함량이 0.7wt%임을 알 수 있다. 즉 충전재의 함량이 0.7wt%일때 충전재와 기지재 간의 상호작용성이 최적이며 그 이상의 함량에서는 충전재의 기지재에 대한 젖음성 및 상호작용성의 떨어졌고 이에 결과적으로 복합재료 전기전도성 값의 감소로 이어졌다. 이는 충전재의 낮은 젖음성과 기지재와의 상호작용성으로 인해 충전재가 복합재료 내에

서 효과적인 전자전달네트워크 경로 형성에 실패하였기 때문에 나타난 결과라고 판단된다.

산 처리한 탄소나노튜브/폴리페닐렌 설파이드 복합재료는 개질하지 않은 탄소나노튜브/폴리페닐렌설파이드 복합재료보다 나은 전기전도도 값을 가지지만, 값의 증가가 기대치에 미치지 못하는 것을 확인할 수 있다. 또한 0.4wt% 이상의 함량에서는 결과값이 감소하는 모습이 보인다. 산 개질을 통해 개질 전보다 분산성의 향상의 향상으로 인한 전기전도도값의 상승은 나타났지만 탄소나노튜브의 길이 절단으로 인해 값의 증가가 크지 않았고, 또한 0.4wt%이상에서는 다시 탄소나노튜브간의 응집이 발생하여 산 개질만으로는 효과적인 네트워크 형성에 한계가 있음을 알 수 있다.

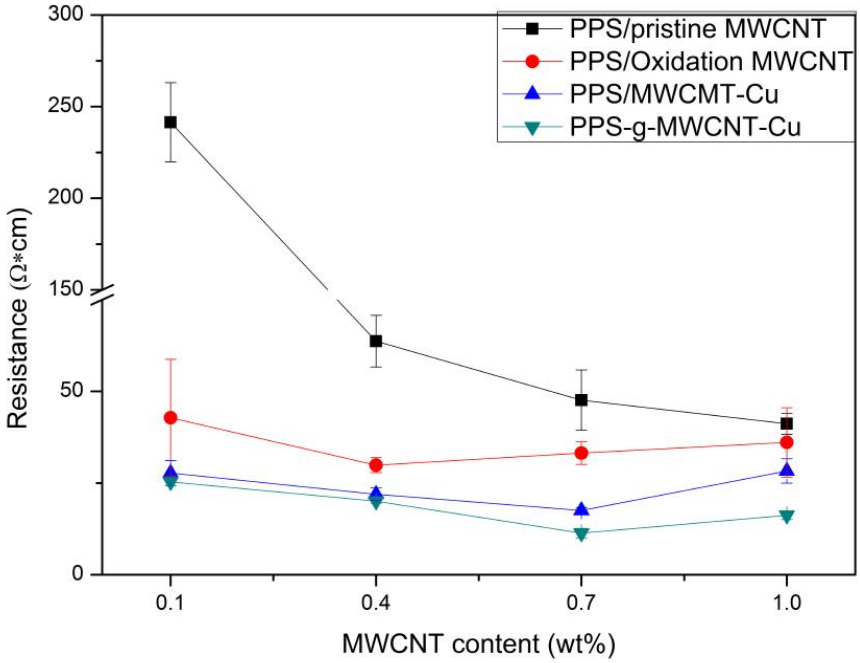


Figure 10. Resistance of polyphenylene sulfide composites.

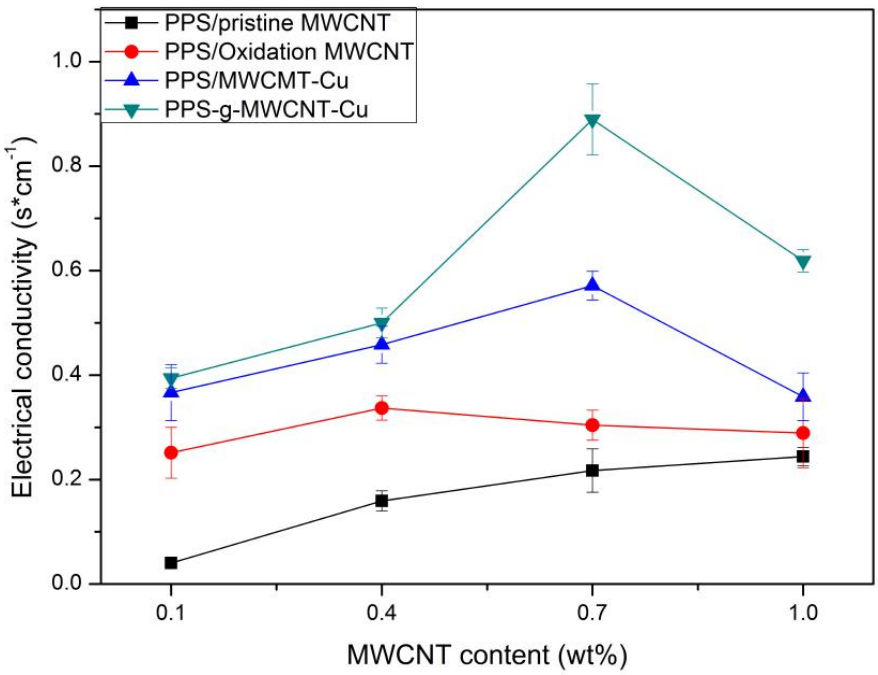


Figure 11. Electrical conductivity of polyphenylene sulfide composites.

4.5 폴리페닐렌설파이드 복합재료의 열분해 특성

폴리페닐렌설파이드는 본래 내열성 및 열적특성이 우수한 플라스틱 수지이다. 이에 복합재료로 제조 시에 열적특성의 변화를 확인하기 위해 TGA 열 분석을 시행하였다. TGA 열 분석은 전기적 특성의 확인에서 가장 최적의 충전재 함량으로 확인 된 0.7wt%의 복합재료로만 선별하여 진행하였다. Alireza kaboorani 는 복합재료의 열적특성에 관한 연구에서 TGA 결과값에서 분해 온도 및 남은 재의 양을 통해 열적안정성을 평가하였다[53]. 본 연구에서 제조한 복합재료에 대한 TGA 결과값을 figure12 에 나타내었다. 복합재료들을 비교해 보았을 때 neat 폴리페닐렌설파이드의 재의 양이 가장 적고 폴리페닐렌설파이드/하이브리드 충전재 복합재료의 재의 양이 가장 많은 것을 통해 열적안정성이 복합재료에서 향상되었음을 알 수 있다. 이는 탄소나노튜브와 구리입자가 함께 복합화 됨에 따라 열적특성이 향상되었다고 판단된다. 폴리페닐렌설파이드 그래프팅 하이브리드 충전재 복합재료는 neat 폴리페닐렌설파이드 보다 많은 재의 양을 통해 열적안정성이 향상된 것을 알 수 있지만 복합재료군에서는 그 열적안정성의 향상이 두드러지지 않는다. 이는 그래프팅 반응을 위한 여러 번의 열 반응 과정에 폴리닐렌설파이드 수지가 영향을 받아 열적안정성의 감소로 이어진 것으로 판단된다.

TGA 결과값에서 가장 많은 중량의 감소가 나타나는 온도를 T_{max} 라고 칭한다. 일반적으로 T_{max} 의 온도가 높을수록 열적안정성이 뛰

어나다고 할 수 있다[54]. 제조한 복합재료의 T_{max} 값이 Table3 에 나타나 있다. 이때 그래프팅 복합재료를 제외하면 복합재료는 거의 비슷한 양상을 보인다. 그래프팅 복합재료는 두 단계로 나누어서 열분해가 진행되는 것을 확인 할 수 있다. 처음 크게 중량감소가 나타나는 온도인 398.01℃ 는 탄소나노튜브의 카르복실기와 아민개질 폴리페닐렌설파이드의 반응기 중 미반응기가 분해되는 온도이다. Ana M 등은 아민개질 폴리페닐렌 설파이드/산화아연 나노복합재료에 대한 연구에서 진행한 열분해 시험에서 아민개질 폴리페닐렌설파이드의 분해온도가 약 380℃ 로 neat 폴리페닐렌설파이드 보다 분해온도가 훨씬 낮아진 것을 확인하였다[37, 39]. Ana M 의 또다른 연구에서 카르복실기로 개질한 탄소나노튜브의 열분해 시험에서 최대 중량감소가 약 380℃ 에서 나타남이 보고 되었다[55]. 제조한 그래프팅 복합재료에서 두 번째로 나타나는 열분해는 고분자주쇄의 분해온도이다[39]. 이때 나타나는 T_{max} 의 온도는 다른 복합재료들과 비교하였을 때 가장 높은 온도를 가진다. 이는 그래프팅 반응으로 인해 가교된 분자구조가 고분자 주쇄의 분해를 늦추는 것이라고 생각할 수 있다. 따라서 그래프팅 복합재료의 열적성질을 살펴보았을 때, 반복된 반응 공정으로 인해 분해 시작온도는 낮아졌으나 T_{max} 값은 증가하였음을 알 수 있다. 즉 그래프팅 복합재료의 열적 안정성은 큰 변화가 없었으나, 균일한 분산으로 인한 에너지 전달

네트워크의 형성으로 더 넓은 온도 범위 내에서 견딜 수 있음을 확인 할 수 있다. 그래프팅 복합재료에서 충전재의 함량에 따른 열분해 거동을 Figure13 에 나타내었다. 충전재의 함량이 늘어날수록 열 분해 후 남은 재의 양 또한 증가함이 관찰된다. 이는 충전재인 탄소나노튜브와 구리의 열적특성에 영향을 받은것으로 판단되어진다. Table4 에 나타낸 T_{max} 값을 통해 충전재의 최적함량이 0.7wt% 인 것을 알 수 있다. 이는 전기전도도에서 최적함량과 같은 값이다. 즉 충전재 함량이 0.7wt%일 때 기지재 내 충전재의 젖음성과 상호작용성이 가장 뛰어나고 이로 인해 전자전달 및 열 에너지 전달 네트워크가 형성이 성공적임을 알 수 있다.

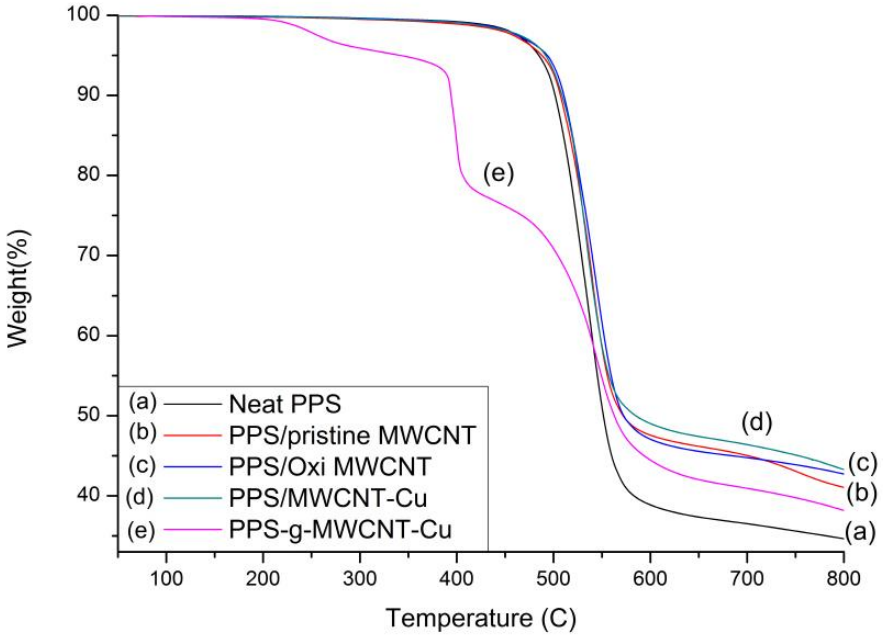


Figure 12. TGA curve of PPS composites.

Table 4. Thermogravimetric data of various fillers with PPS composites under nitrogen atmosphere.

Sample	Tmax(℃)
Neat PPS	535.61
PPS/pristine MWCNT	539.76
PPS/oxidized MWCNT	543.92
PPS/MWCNT-Cu	531.63
PPS-g-MWCNT-Cu	398.01/545.19

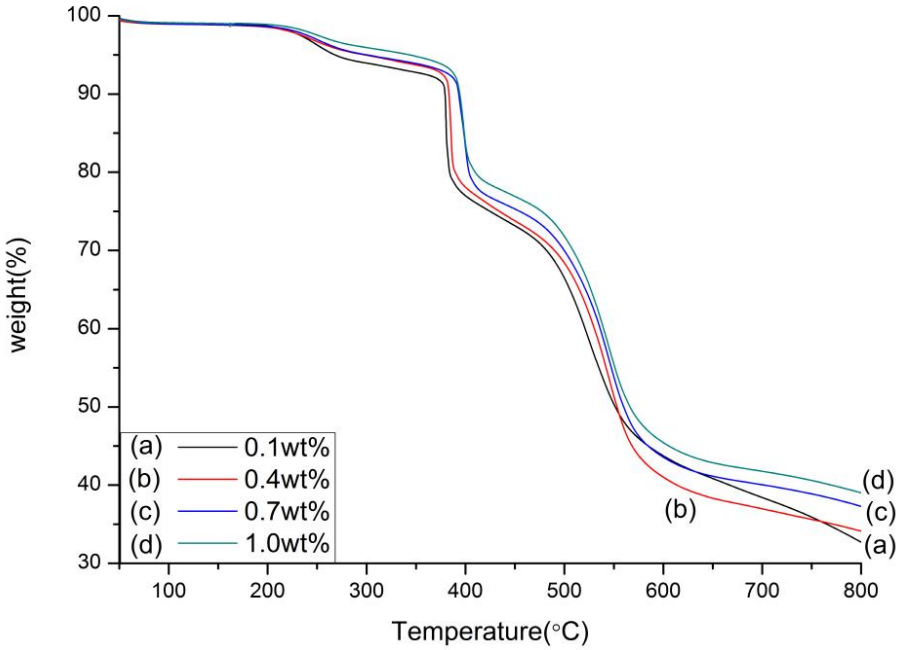


Figure 13. TGA curve of PPS graft hybrid filler composite with various contents of filler.

Table 5. Thermogravimetric data of hybrid graft PPS composites under nitrogen atmosphere.

Sample	Tmax(℃)
0.1wt%	385.01/544.13
0.4wt%	380.92/525.16
0.7wt%	398.01/545.19
1.0wt%	397.50/545.34

제 5 장. 결　　론

플라스틱 고분자 재료를 자동차 및 IT, 전기 · 전자 분야에서 활용하기 위하여 엔지니어링플라스틱의 한 종류인 폴리페닐렌설파이드를 이용한 연구를 진행하였다. 폴리페닐렌설파이드의 전기적 성질은 자동차 및 IT, 전기 · 전자분야로의 활용에 있어 반드시 개선되어야 하는 부분으로 이를 위해 전도성 충전재인 탄소나노튜브를 도입하였다. 탄소나노튜브의 기지재 내 균일한 분산을 위해 시행한 산처리로 인해 감소되는 물성을 보강하기 위해 구리입자를 도입한 하이브리드 충전재를 제조하였고 복합재료 내 더욱 균일한 분산을 달성하기 위해 그래프팅 반응을 통해 복합재료를 제조 할 수 있었다.

제조한 폴리페닐렌설파이드 복합재료 중 폴리페닐렌설파이드 하이브리드 충전재를 그래프팅 반응하여 제조한 샘플에서 가장 높은값의 전기전도도 향상을 확인 할 수 있었다. 또한 이때 충전재의 최적함량이 0.7wt%임을 관찰 할 수 있었다. 이는 제조한 다른 폴리페닐렌설파이드 복합재료군과 비교하여 더 낮은 함량의 충전재에서 나타난 최적함량으로 더 적은 양의 충전재의 사용으로 전기전도도값을 높게 향상시킨데에 의의가 있다. 열분해특성 또한 0.7wt%에서 최적함량임을 알 수 있었다. 즉 본 연구에서 제조한 폴리페닐렌설파이드 하이브리드 충전재 그래프팅 복합재료에서 전기적 성질과 열분해 특성에서 최적함량이 동일하다는 것을 관찰하였다. 그러나

폴리페닐렌설파이드와 하이브리드 충전재의 그래프팅 반응으로 인한 열분해 특성의 향상은 확인하기 어려웠다.

본 연구에서 제조한 폴리페닐렌설파이드 복합재료는 하이브리드 충전재를 사용하여 폴리페닐렌설파이드의 단점인 전기전도도를 향상시킬 수 있었고, 이를 통해 자동차 및 IT, 전기 · 전자분야로 활용 가능 할 것으로 생각된다.

참고 문헌

[1] M. Delogua, L. Zanchia, S. Maltese, A. Bonoli,and M. Pierini, Environmental and economic life cycle assessment of a light weight solution for an automotive component: A comparison between talc-filled and hollow glass microspheres-reinforced polymer composites, *Journal of Cleaner Production*, 139, 548-560, 2016

[2] G.S. Cole, and A.M. Sherman, Light weight materials for automotive applications, *Materials Characterization*, 35, 3-9, 1995

[3] Hartmut Presting, and Ulf König, Future nanotechnology developments for automotive applications, *Materials Science and Engineering: C*, 23, 737-741, 2003

[4] E. Schubert, M. Klassen, I. Zerner, C. Walz,and G. Sepold, Light-weight structures produced by laser beam joining for future applications in automobile and aerospace industry, *Journal of Materials Processing Technology*, 115, 2-8, 2001

[5] 최기대, 엔지니어링 플라스틱 기술 동향, *고분자과학과기술*, 20, 2009

[6] Kaikogi, and Takaaki, Prologue to the Special Issue on "Engineering Plastics", *Journal of Japanese Society of Tribologists*, 57, 3, 2012

[7] Michaeli. W ,Wolters. L,and Bittner. M, Plastics applications in automotive Engineering – problems for the industry, *Kunststoffe–German Plastics*, 81, 556–558, 1991

[8] Kyung Kyoon Kim, Jeong Suk Kim, Jin Hyo Park, Duck Kun Hwang, Woon –Yong Choi, Sung –Hoon Ahn, and Myung –Chang Kang, Improvement of surface electrical conductivity in poly carbonate composite by nitrogen ion implantation, *Journal of Mechanical Science and Technology*, 21, 1689–1693, 2007

[9] Sui.G, Jana.S, Zhong.W.H, Fuqqa. M.A, and Ulven. C.A, Dielectric properties and conductivity of carbon nanofiber/semi–crystalline polymer composites, *Acta Materialia*, 56, 2381–2388, 2008

[10] Clingerman. M. L, King. J.A , Schulz. K.H, and Meyers. J.D, Evaluation of electrical conductivity models for conductive polymer composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 83, 1341–1356, 2002

[11] Ashok S. Rahate, Kailash Rambhau Nemade and Sandeep A, Polyphenylene sulfide (PPS): state of the art and applications, *Reviews in Chemical Engineering*, 29, 471-489, 2013

[12] Zhaobin Chen, Tongsheng Li, Yuliang Yang, Xujun Liu,and Renguo Lv, Mechanical and tribological properties of PA/PPS blends, *Wear*, 257, 696-707, 2004

[13] Jinghui Yang, Tao Xu,Ai Lu, Qin Zhang, Hong Tan, and Qiang Fu, Preparation and properties of poly (p-phenylene sulfide)/multiwall carbon nanotube composites obtained by melt compounding, *Composites Science and Technology*, 69, 147-153, 2009

[14] Richao Zhang, Yigang Huang, Min Min, Yong Gao, Xuejiang Yu, Ai Lu,and Zhongyuan Lu, Isothermal Crystallization of Pure and Glass Fiber Reinforced Poly(phenylene sulfide) Composites, *Poymer composites*, 30, 460-466, 2009

[15] Tamer Sınmazcelik, Natural weathering effects on the mechanical and surface properties of polyphenylene sulphide (PPS) composites, *Materials and Design*, 27, 270-277, 2006

[16] Karen Stoeffler, Stefan Andjelic , Nathalie Legros, Judith Roberge,and Steen B. Schougaard, Polyphenylene sulfide (PPS) composites reinforced with recycled carbon fiber, *Composites Science and Technology*, 84, 65-71, 2013

[17] Muhammad Omer Khan,Siu N. Leung,Ellen Chan,Hani E. Naguib,Francis Dawson,and Vincent Adinkrah, *Polymer engineeering and science*, 53, 2398-2406, 2013

[18] J. M. Kenny and A. Maffezzoli, Crystallization Kinetics of Poly(phenylene Sulfide) (PPS) and PPS/Carbon Fiber Composites, *Polymer engineering and science*, 31,1991

[19] Lai-Gui Yu,and Sheng-Rong Yang, Investigation of the transfer film characteristics and tribochemical changes of Kevlar fiber reinforced polyphenylene sulfide composites in sliding against a tool steel counterface, *Thin Solid Films*, 413, 98-103, 2002

[20] Ma. Yuning, Cong. Peihon, Chen. Haiming, Huang. Ting, Liu. Xujun,and Li. Tongsheng, Mechanical and tribiological properties of self-Reinforced PPS composites, *Journal of macromolecular science part B-Physiccs*, 54, 1169-1182, 2015

[21] R.K. Goyala, K.R. Kambale, S.S. Nene, B.S. Selukar, S. Arbuj,and U.P. Mulik, Fabrication, thermal and electrical properties of polyphenylene sulphide/copper composites, *Materials Chemistry and Physics*, 128, 114-120, 2011

[22] M. H. Cho, and S. Bahadur, Friction and wear of polyphenylene sulfide composites filled with micro and nano CuO particles in water-lubricated sliding, *Tribology Letters*, 27, 45-52, 2007

[23] Shuling Deng, Zhidan Lin, Baofeng Xu, Hubin Lin, and Chongmin Du, Effects of Carbon Fillers on Crystallization Properties and Thermal Conductivity of Poly(phenylene sulfide), *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 54, 1017-1024, 2015

[24] Andreas Noll, Klaus Friedrich, Thomas Burkhart,and Ulf Breuer,Effective Multifunctionality of Poly(p-phenylene sulfide) Nanocomposites Filled With Different Amounts of Carbon Nanotubes, Graphite, and Short Carbon Fibers, *polymer composites*, 34, 1405-1412, 2013

[25] WU Jieli, WANG Jinwen,and CHEN Feng, Preparation of Poly(p-phenylene sulfi de)/Carbon Composites with Enhanced

Thermal Conductivity and Electrical Insulativity via Hybrids of Boron Nitride and Carbon Fillers, *Journal of Wuhan University of Technology-Materials science*, 30, 562-567, 2015

[26] Laigui Yu, S. Bahadur, and Qunji Xue, An investigation of the friction and wear behaviors of ceramic particle filled polyphenylene sulfide composites, *Wear*, 24, 54-63, 1998

[27] Liang, J. Z., Mechanical Properties of PPS/PC/GF/Nano-CaCO3 Hybrid Composites, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 48, 2009

[28] C.J Schwartza, S Bahadur, The role of filler deformability, filler-polymer bonding, and counterface material on the tribological behavior of polyphenylene sulfide (PPS), *Wear*, 251, 1532-1540, 2001

[29] Ya-ping Sun, Kefu Fu, Yi Lin,and Weijie Huang, Functionalized Carbon Nanotubes: Properties and Applications, *Accounts of chemical reserch*, 35, 2002

[30] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, C. Galiotis, Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes, *Carbon*, 45, 833-840, 2008

[31] Xianfeng Zhang, and Anyuan Cao, Oxidation and opening of well-aligned carbon nanotube tips, *Materials Transactions*, 43, 1707-1710, 2002

[32] Gausepohl. H, Oepen. S, Knoll. K, Schneider. M, McKee. G, and Loth. W, Characteristics and applications of super engineering plastics, *Designed monomers and polymers*, 3, 299-315, 2000

[33] Kun Zhang, Gang Zhang, Baoying Liu, Xiaojun Wang, Shengru Long, and Jie Yang, Effect of aminated polyphenylene sulfide on the mechanical properties of short carbon fiber reinforced polyphenylene sulfide composites, *Composites Science and Technology*, 98, 57-63, 2014

[34] Jun Liu, Yangyang Gao, Dapeng Cao, Liqun Zhang, and Zhanhu Guo, Nanoparticle Dispersion and Aggregation in Polymer Nanocomposites: Insights from Molecular Dynamics Simulation, *Langmuir*, 27, 7926-7933, 2011

[35] Seong Yeol Pak, Hyung Min Kim, Seong Yun Kim,and Jae Ryoun Youn, Synergistic improvement of thermal conductivity of thermoplastic composites with mixed boron nitride and

multi-walled carbon nanotube fillers, *Carbon*, 50, 4830-4838, 2012

[36] Guandao Gao,Meilan Pan, and Chad D. Vecitis, Effect of the oxidation approach on carbon nanotube surface functional groups and electro oxidative filtration performance, *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 7575-7582, 2015

[37] Ana M. Díez-Pascual, Mohammed Naffakh, Carlos Marco, and Gary Ellis, Mechanical and electrical properties of carbon nanotube/poly(phenylene sulphide) composites incorporating polyetherimide and inorganic fullerene-like nanoparticles, *Composites: Part A*, 43, 603-612, 2012

[38] G.S. Cho, H. Jang, J.K. Lim, K.H. Choe, and H.G. Jeong, Decoration of carbon nanotubes with copper particles by metal displacement reaction, *Intercational comference on composite materials*, 18, 2012

[39] Ana M. Diez-Pascual, and Mohammed Naffakh, Grafting of an aminated poly(phenylene sulphide) derivative to functionalized single-walled carbon nanotubes, *Carbon*, 50, 857-868, 2012

[40] IIJIMA, S, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 6348, 56−58, 1991

[41] Treacy, M. M. J., Ebbesen, T. W., and Gibson, J. M., Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes, *Nature*, 381, 678−680, 1996

[42] Frank S, Poncharal P, Wang ZL, and Heer WA, Carbon nanotube quantum resistors, *Science*, 12, 1744−1746, 1992

[43] Thess A, Lee R, Nikolaev P, Dai H, Petit P, Robert J, Xu C, Lee YH, Kim SG, Rinzler AG, Colbert DT, Scuseria GE, Tomanek D, Fischer JE, and Smalley RE, Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes, *Science*, 273, 483−487, 1996

[44] Peng Liu, Modifications of carbon nanotubes with polymers, *European Polymer Journal*, 41, 2693–2703, 2005

[45] Azizurrahaman, Abhishek Kumar Jha, M.J. Akhtar, Thermal and microwave dielectric properties of Cu/polyethylene oxide composite powder prepared by mechanical blending method, *Advanced Powder Technology*, 26, 1281–1286, 2015

[46]Xiong-wei Zhao, Chong-guang Zang, Qing-kun Ma, Yu-quan Wen,and Qing-jie Jiao, Thermal and electrical properties of composites based on (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane- and Cu-coated carbon fiber and silicone rubber, *Journal of Material Science*, 51, 4088-4095, 2016

[47] Xing Zhou, Guizhe Zhao, Huijun Niu,and Yaqing Liu, Mechanical and electrical properties of nanocomposites containing hybrid fillers of disk-like copper and conductive carbon black, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 22, 2011

[48] Waseem Khan, Rahul Sharma and Parveen Saini, Carbon Nanotube-Based Polymer Composites: Synthesis, Properties and Applications, Nanotechnology and Nanomaterials, *Intech*, 2016

[49] Tsuyohiko Fujigaya and Naotoshi Nakashima, Non-covalent polymer wrapping of carbon nanotubes and the role of wrapped polymers as functional dispersants, *Science and Technology of Advanced Materials*, 16, 2015

[50] De Leo F, Sgrignani J, Bonifazi D, and Magistrato A, Structural and dynamic properties of monoclonal antibodies

immobilized on CNTs: a computational study, *Chemistry*, **37**, 12281–12293, 2013

[51] V. Datsyuka, M. Kalyvaa, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsisa, and C. Galiotis, Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes, *Carbon*, **46**, 833–840, 2008

[52] R.K. Goyala, K.R. Kambale, S.S. Nene, B.S. Selukab, S. Arbuj, U.P., and Mulik, Fabrication, thermal and electrical properties of polyphenylene sulphide/copper composites, *Materials Chemistry and Physics*, **128**, 114–120, 2011

[53] Alireza Kaboorani, Thermal Properties of Composites Made of Heat-treated Wood and Polypropylene, *Composite materials*, **43**, 2599–2607, 2010

[54] R. K. Goyal, P. A. Jagadale, and U. P. Mulik, Thermal, mechanical, and dielectric properties of polystyrene/expanded graphite nanocomposites, *Journal of applied polymer*, **111**, 2071–2077, 2009

[55] Ana M. Díez-Pascual, and Angel L. Díez-Vicente, High-Performance Aminated Poly(phenylene sulfide)/ZnO

Nanocomposites for Medical Applications, *Applied materials and interfaces*, 6, 10132-10145, 2014

[56] Mi Dan Li, Yao Lu, Lu Lu Feng, Huan Niu, Ya Wen Kong, Effects of Particle Size of Copper on the Electrical Property and Hardness of Copper/Graphite/Carbon Fiber/Phenolic Resin Composites, *Nanotechnology and Material Engineering*, 661, 120-123, 2013

Abstract

Effect of multi-walled carbon nanotube / copper hybrid filler on the electrical conductivity and thermal degradation of polyphenylene sulfide composites.

HyeonJeong Kang

Department of Biosystems & Biomaterials Science and Engineering

The Graduate School

Seoul National University

In this paper, polymer composites were fabricated by using polyphenylene sulfide as a matrix, which is one kind of engineering plastics used in automobile, IT and electric and electronic applications. In order to solve the electrical problems which can be caused by the electrical insulation of the plastic resin, a composite material was prepared by using a hybrid filler obtained by hybridizing carbon nanotubes and copper to impart conductivity. Structural analysis of the hybrid filler was

confirmed by Raman Spectroscopy, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Scanning Electron Microscopy(SEM) were used for investigating morphological shape of hybrid filler. Intorduction of copper particles were confirmed by Energy Dispersive X-ray spectroscopy(EDS). The prepared polyphenylene sulfide / hybrid filler composite material showed much higher electrical conductivity values than those of the conventional polyphenylene sulfide / carbon nanotube composite material even with a smaller amount of filler. Test results showed that among the four different groups of prepared samples, the grafted composite material had the highest electric conductivity and the optimum ratio of hybrid filler was found to be 0.7 wt% for the highest electrical and conducting. Also it was confirmed by TGA that the same amount of filler(0.7wt%) was the optimal content as far as the thermal stability is concerned.

Keywords : engineering plastic, polyphenylene sulfide, multi-walled carbon nanotube, polymer composite, copper, hybrid filler

Student Number : 2015-21511