

Fe₃O₄ 와 Chloroprene Rubber (CR)를 기초로한 탄성 전도체의 제조 및 특성연구

최 교 창·이 은 경·최 세 영[†]

청주대학교 화학과

(2003년 1월 20일 접수, 2003년 2월 28일 수정, 2003년 3월 10일 채택)

Preparation and Characterization of Elastomeric Conductor based on Magnetite and Chloroprene Rubber

Kyo-Chang Choi, Eun-Kyoung Lee, and Seo-Young Choi[†]

Department of Chemistry, Chongju University, Chongju 360-764, Korea

(Received January 20, 2003, Revised February 28, 2003, Accepted March 10, 2003)

요 약 : 본 연구에서는 FeCl₂ · 4H₂O, (CH₂)₆N₄ (hexamethylene tetramine) 그리고 NaNO₂로부터 Fe₃O₄ (magnetite)를 제조하고 결정성 CR고무에 배합하여 전도성 충전제의 함량이 물성에 미치는 효과와 전기전도도 (σ)의 온도 의존성을 조사하였다. 최소 최적 혼합비(percolation threshold, P_c) 개념이 본 연구에서 제조한 전도성 입자가 충전된 복합체에 적용되며, 혼합물내 Fe₃O₄의 비율이 27%를 초과할 때 전기전도도가 급격히 증가함을 확인하였다. 전기전도도의 온도 의존성은 P_c 또는 그 이하에서 열적으로 활성화되며 magnetite가 CR 고무의 강화 및 전도성 충전제로서의 역할을 할 수 있음을 조사하였다. 또한, 50 phr의 magnetite가 충전된 복합체가 최적의 물리적 가교점으로 인하여 가장 우수한 인장강도와 파단시 신장율을 보였으며 모듈러스가 magnetite의 강화효과 및 블랜드물의 가황 토오크 곡선으로부터 얻은 점도와 관련이 있음을 확인하였다.

ABSTRACT : In this work, Fe₃O₄ (magnetite), conductive filler was prepared from FeCl₂ · 4H₂O, (CH₂)₆N₄ (hexamethylene tetramine), and NaNO₂, followed by mixing with crystallizable chloroprene rubber(CR). The influence of conductive filler content on the properties of the conductive composite was studied and temperature dependence of the electrical conductivity (σ) was also investigated. It is found that the percolation threshold concept holds true for the conductive particle-filled composite where σ indicates a nearly sharp increase when the fraction of magnetite in the mixture exceeds 27%. The temperature dependence of σ is thermally activated below or at the P_c . Magnetite acts as reinforcement and conductive filler for CR rubber. Moreover, it is shown that the composite with magnetite of 50 phr gives the most significant mechanical properties for tensile strength and elongation at break, which is due to the formation of optimum physical interlock and crosslinking. The results of 100%, 200%, and 300% moduli suggest that the moduli are related with reinforcement effect of magnetite and viscosity of the blend.

Keywords : electrical conductivity; crystallizable chloroprene rubber; percolation threshold (P_c); reinforcement effect.

[†] 대표저자(e-mail : sychoi@chongju.ac.kr)

I. 서 론

일반적으로 전도성 고분자는 *n*-type 금속 (Li, Na, K 등)이나 이온 등의 도핑에 의해 산화 또는 환원됨으로써 분자내 또는 분자간 전자의 이동이 용이해짐에 따라 전기전도도 (electrical conductivity, σ)를 반도체 영역에서 도체 영역에 이르기까지 다양하게 변화시킬 수 있으며, 열역학적으로 산화 환원상태로 인하여 연속적인 전기적 활성을 유지함과 동시에 전기변색 현상을 보이는 본질적 전도성 고분자 (intrinsic conducting polymer)^{1,2}를 말한다.

1977년 유기고분자인 polyacetylene (PAC)을 I₂로 도핑하면 전기전도도가 10³ s/cm 정도에 이른다는 획기적인 발견^{3,4} 이래 polyaniline (PANi), polypyrrole, polyphenylene sulfide 등의 전기전도성 고분자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

PANi이 *p*-toluene sulfonic acid 등의 양성자산에 의해 유기용매에 용해됨으로써 향상된 제조물성 및 우수한 전기전도도를 얻을 수 있었음에도 불구하고 기존의 고분자 재료에 비해 가공성, 유연성 및 용해성 등의 취약한 유기 전도성 고분자가 갖는 단점으로 인해 여전히 응용에 많은 문제점이 있다.⁵

한편, 천연고무나 합성고무의 전기전도도는 10⁻¹⁰ s/cm 부근 또는 그 이하로서 탄소원자가 sp³ 혼성 구조를 갖는 C-C 포화 결합을 하고 있기 때문에 전기 절연성이다. 고분자 물질이 공액 이중결합 (π -conjugated)을 가지게 되면 π -결합하고 있는 전자들이 비편재화 (delocalization)하게 되고, 그 결과 분자내 전자의 이동이 가능할 것으로 예측되기 때문에 포화도가 높은 고무 일수록 전자의 활동이 어려워 전도도가 현저히 낮아진다.⁶ 이로 인하여 전자파 방해 (electromagnetic interference, EMI) 또는 정전기에 의한 오염 등에 노출을 피할 수 없다.

따라서, 본 연구에서는 호스, 벨트, 전선, 케이블, 솔 (sole), 타이어 및 피복섬유 등의 실용적 응용성과 가황체로서 장시간 안정성이 우수한 결정성 chloroprene rubber (CR)를 선택하였으며, 전도성 충전제로 사용될 수 있는 금속이 산화 등에 불안정하기 때문에 금속산화물의 형태인 자철광 (Fe₃O₄)

을 제조, 사용하여 혼합분산계 전도성 고무를 제조하였다.

충전제가 가황과정에 미치는 영향을 알아보기 위해 제조공정시 시간의 함수로서 토크 (torque) 변화를 측정하고, 기계적 물성에 미치는 충전제의 영향을 알아보았다. 충전제의 함량과 온도에 따른 전기전도도를 측정하고 최소 최적 혼합비(P_c) 개념⁷으로 고찰 하였으며 충전제의 분산정도가 전기전도도에 미치는 영향을 예측하기 위해 주사전자 현미경 (SEM)을 이용하였다.

II. 실험

1. 재료 및 배합조성

본 실험에서는 비 황변성 CR (밀도=1.23×10³ kg/m³, 결정화도=약 90%, DENKA S-40)을 선택하였으며, 전도성 충전제로는 FeCl₂·4H₂O, (CH₂)₆N₄ (hexamethylene tetramine), NaNO₂로부터 Fe₃O₄ (표면적=340 m²/kg, magnetite)를 제조하여 사용하였다. Fe₃O₄는 화학적 조성이 Fe₃(Fe^{II}Fe^{III})O₄로서 T_d 자리에 Fe³⁺가 위치하고 O_h 자리에는 Fe²⁺ 및 Fe³⁺가 절반씩 차지하는 역 스피넬 (inverse spinel)구조를 하고 있기 때문에 Fe³⁺만 가진 Fe₂O₃에 비해 큰 전기전도도를 가진다.⁸ 또한, diethylenethiourea (DEU) (비중=1.10, 융점=70°C, Ouchi Shinco. co.)를 가황촉진제로, ZnO (sp. gr.=5.47~6.61)와 스테아린산 (비중=0.84)을 가황촉진조제로 사용하고 활성제로는 MgO (비중=3.2~3.7, 융점=2,850°C, Kyowa Ma-10)를 사용하였으며 Table 1과 같은 조성으로 제조하였다.

Table 1. Magnetite-filled composite formulation

Ingredients	(phr) ^a
CR (DENKA S-40)	100
Magnesium oxide	4
Zinc oxide	5
Stearic acid	0.5
Diethylenethiourea	0.35
Magnetite	Variable (30~60)

Note: ^aParts per hundred parts of rubber by weight

2. 블랜드 제조

Table 1의 조성에 따라 혼련은 지름이 0.2 m, 길이 0.51 m, 회전비 1:1.25인 고무용 롤밀을 사용하였고, ZnO, 스테아린산, MgO, DEU 그리고 전도성 충전제 순으로 첨가한 후, 15분간 분산시켰으며 170°C에서 30분간 가황시켜 oscillating disk rheometer (ODR) 시험편을 140×120×2 mm크기로 제작하였으며, 블랜드물의 명칭을 전도성 충전제 양에 따라 30M-CR, 40M-CR, 50M-CR 그리고 60M-CR로 하였다.

3. 특성시험

Monsanto model TM-200의 ODR을 사용하여 170°C에서 60분간 가황특성을 비교하였으며 충전제 함량에 따른 기계적 물성을 알아보기 위해 인장강도, 인장응력 및 신장율은 Monsanto model Tensometer-10의 만능 인장시험기 (이하 UTM)를 이용하였으며 KS 3호형으로 인장속도는 500±25 mm/min으로 하였다. 충전제 배합에 따른 가황고무 전기전도도 (electrical conductivity, σ)의 전압 및 온도의존성을 Hewlett Packard Co. model 4329A를 이용하여 four-probe 방법으로 측정하였고, 온도에 따른 σ 는 일정한 전압하에서 온도에 따른 저항을 측정하여 전도도 값으로 환산한 것이며 각 온도에 따른 전도도를 구할 수 있었다.

III. 결과 및 고찰

전도성 충전제인 Fe₃O₄가 배합된 CR 제조시 시간에 따른 토오크 (torque)변화 특성을 Figure 1에 나타내었다. 제시된 바와 같이 곡선에서 관찰되는 값의 차이는 전도성 충전제의 함량에 의한 것이며 블랜드물의 구성 성분간 상호작용으로 논의⁹될 수 있다. 즉, 전도성 충전제의 양이 증가함에 따라 토오크 값이 증가함을 볼 수 있으며 점도 증가에 의한 영향으로 설명된다. 시간에 따른 토오크 곡선은 a) CR의 가소화 및 전도성 충전제의 첨가, b) 혼합, 균질화 (homogenization) 및 구성 성분간 반응 그리고 c) 반응의 평형 세구간으로 나눌 수 있다. a) 단계는 일반적인 가황 거동으로 볼 수 있으며,

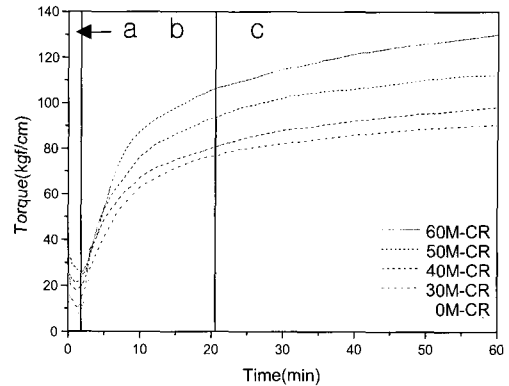


Figure 1. Torque curves as a function of processing time for 0M-CR, 30M-CR, 40M-CR, 50M-CR, and 60M-CR composites.

b) 단계의 경우, 토오크의 증가는 CR 내부로의 전도성 충전제의 분산 및 CR과의 물리적 얽힘상태가 형성됨과 동시에 가교반응이 일어나기 때문인 것으로 해석 할 수 있다.

CR 내에 Fe₃O₄의 분산정도를 알아보기 위해 블랜드물의 SEM 측정결과를 Figure 2에 나타내었다. 30M-CR과 40M-CR의 경우, 입자괴가 존재하지만 50M-CR 및 60M-CR은 비교적 고른 분산상태를 나타내는 것을 관찰 할 수 있으며 다음에 제시되는 기계적 물성과 연관된다. Fe₃O₄의 CR내부로의 분산은 단순히 입자의 분산 또는 혼합이 아니라 Figure 2에 제시된 바대로 입자괴 (agglomerates)를 파괴하여 결과적으로 매트릭스와 접촉할 수 있는 표면적을 크게 하는 역할을 한다. 또한 Fe₃O₄의 분산은 Figure 1에 제시된 바와같이 토오크 곡선에서 나타난 점도의 영향을 받는다고 알려져 있으며¹⁰ 이로 인하여 기계적 물성도 변화할 것으로 예측된다.

Figure 3은 실온에서의 Fe₃O₄ 함량에 따른 CR의 전기전도도 (σ) 변화를 보여주는 것으로 Fe₃O₄의 함량이 40 phr을 시작으로 σ 가 급격히 증가함을 볼 수 있다. 이 농도가 임계농도로 간주되며 Table 1에 따라 혼합물내의 전도성 충전제의 분율이 27% 임을 나타낸다. 이는 혼합물내의 Fe₃O₄ 분율이 27%를 넘어설 때 σ 가 현저하게 증가함을 의미하며, 달리 표현하면 제조된 전도성 복합체의 P_c 가 0.27이라 할 수 있다.

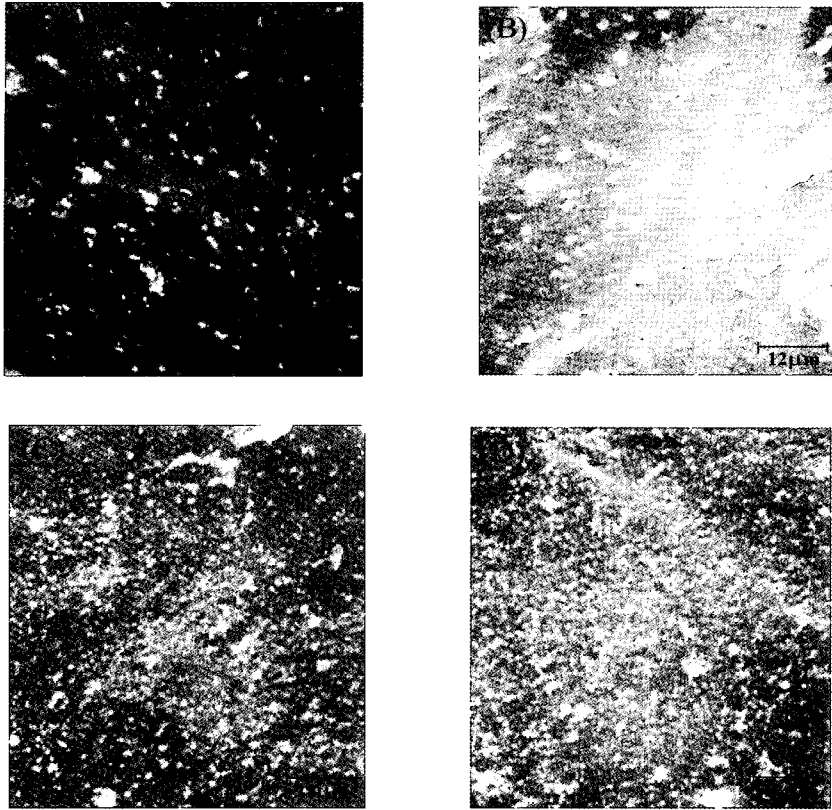


Figure 2. SEM photomicrographs of the fracture surface of (A) 30M-CR, (B) 40M-CR, (C) 50M-CM, and (D) 60M-CR composite films (2500 ×).

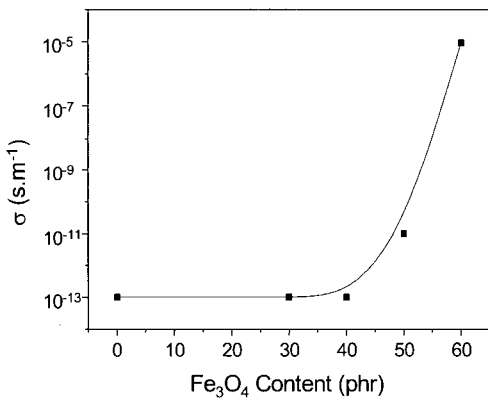


Figure 3. Electrical conductivity of CR/ Fe_3O_4 composite as a function of the Fe_3O_4 concentration at 303K.

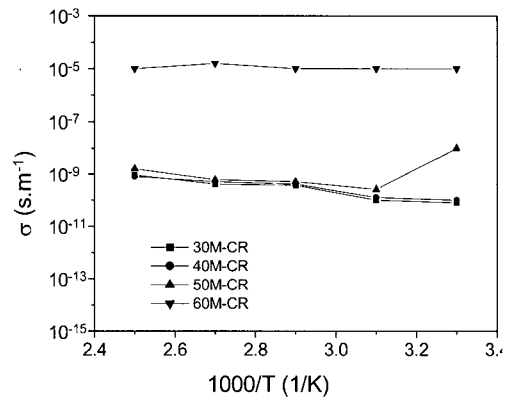


Figure 4. The temperature dependence of electrical conductivity of CR/ Fe_3O_4 composite.

Figure 4는 온도에 따른 전기전도도를 측정한 결과이다. 전도성 충전제인 Fe₃O₄의 함량이 30, 40 phr인 블랜드물의 경우, 전기전도도는 열에 의해 활성화되지만 Fe₃O₄의 함량이 50 phr인 경우는 온도가 증가함에 따라 감소하다가 323K 또는 그 이상에서 증가되는 경향을 나타내고 있다. 또한 Fe₃O₄의 함량이 60 phr인 경우, 과량의 전도성 충전제로 인해 전기전도도는 충전제만의 영향을 받게 됨으로써 상기와 같은 변화를 보이지 않는다. 전도성 충전제인 Fe₃O₄는 고무 매트릭스내에서 덩어리를 형성하는 경향을 보이며 이러한 덩어리의 크기는 전도성 입자의 크기와 수에 의존한다. 전도성 충전제인 Fe₃O₄는 P_c 또는 그 이하의 함량인 경우, 고무 매트릭스내에서 덩어리를 형성하게 됨으로써 결과적으로 Fe₃O₄ 덩어리간 거리가 커지게 되어 편재화된다. 이에 따라 30, 40 phr의 Fe₃O₄를 함유하는 블랜드물의 경우 전기전도도의 온도 의존성은 전하이동 캐리어가 열적으로 활성화되어 전기전도도가 향상된다고 설명할 수 있다. P_c 이상에서는 Fe₃O₄의 덩어리가 무수히 많이 존재하게 됨으로써 확장된 Fe₃O₄ 덩어리가 형성되며 결과적으로 비편재화 되고 덩어리간 간격이 좁게된다. 그러나, 303K과 323K 사이의 구간에서는 온도가 증가함에 따라 Fe₃O₄ 덩어리의 변형과 더불어 고무의 팽창이 발생되어 덩어리간 간격이 증가하게 되며, P_c 이상인 50 phr의 Fe₃O₄를 함유한 전도성 복합체의 전기전도도는 303K에서 관찰된 것과 비교할 때 감소함과 동시에 303K와 323K 사이의 온도에서 전기전도도의 감소로 이어진다. 그러나 본 연구에서 사용된 CR¹¹의 상전이 즉 결정성에서 무정형으로 변화하는 온도가 대략 323K에 이르며, 이를 시작으로하여 온도가 증가함에 따라 전류이동 캐리어의 보다 용이한 이동이 가능하기 때문에 전기전도도가 향상된다. 초기 실온 303K에서의 전기전도도는 P_c 이하의 전기전도도와 비교해 볼 때 고무 매트릭스와는 무관한 충분히 존재하는 순수한 전도성 충전제의 효과라 할 수 있다. Ali와 그의 공동 연구자들¹²에 따르면, 이러한 전기전도도의 감소가 323K를 시작으로 다시 증가하는 현상은 온도가 증가함에 따라 전도성 충전제간 분리간격

의 증가가 충전제 덩어리의 비편재 상태에서 편재 상태로 되는 임계값에 도달하게 되고, 이에 따라 전기전도도의 온도 의존성이 감소에서 증가로 변한다고 보고되어 있다. 과량으로 충전된 블랜드물의 경우, 전도성 충전제사이의 고무 매트릭스가 과도하게 압축되어 있기 때문에 온도에 따른 열팽창이 전기전도도의 온도 의존성에 영향을 미치지 않는다고 사료된다.

도전성 입자가 충전된 CR 복합체의 인장강도와 파단시 신장율을 Figure 5에 나타내었다. 제시된 바와같이 50M-CR 블랜드물이 가장 우수한 인장강도 및 신장율을 보이고 있다. 이는 Ventras와 공동 연구자들¹³이 보고한 고분자 혼합물의 자유부피효과로 설명될 수 있다. 다시 말하면 충전제 함량이 50 phr인 블랜드물이 구조강화 효과를 제공하는 최적의 physical interlock¹⁴을 형성하여 물리적 가교점 역할을 하는 많은 결속점을 형성한 결과라 사료된다. 그러나 30M-CR, 40M-CR 블랜드물의 경우, 물리적 가교점을 형성할 수 있는 충전제의 양이 충분치 않기 때문에 인장강도 및 신장율등의 기계적 물성 저하로 이어진다. 이와는 반대로, 60M-CR은 상대적으로 충전제 양이 많아 짐에 따라 적절한 physical interlock을 형성함에 있어 서로 경쟁적인 역할을 하기 때문에 physical interlock 성장에 저해요소가 된다고 설명할 수 있다.¹⁴ 또한 인장강도 및 파단시 신장율은 상간 계면접착에 의존한

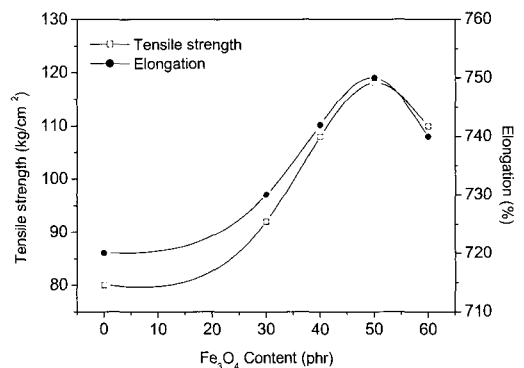


Figure 5. Tension at rupture and elongation at break variation CR/Fe₃O₄ composite as a function of Fe₃O₄ concentration.

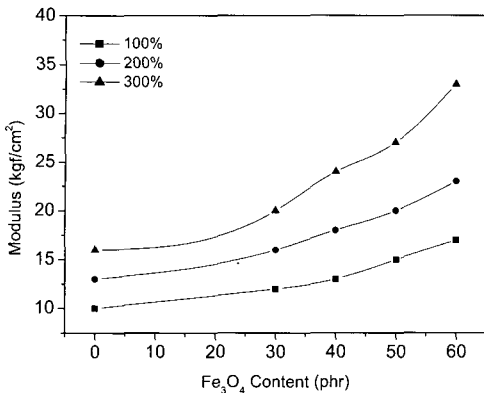


Figure 6. Young modulus variation of CR/Fe₃O₄ composite as a function of Fe₃O₄ concentration.

다.¹⁵ 접착이 완벽하지 않은 경우, 시료파단으로 이어지는 미세균열이 계면부분에 발생되고 결과적으로 계면접착을 약하게 만든다. 고분 분산을 통하여 고분자 매트릭스와 접촉할 수 있는 표면적을 증대시키는 것이 중요하다.

Figure 6은 도전성 충전 CR 복합체의 100, 200 그리고 300% 인장응력을 시험한 결과이다. 제시된 바대로 모듈러스는 Fe₃O₄의 양이 증가함에 따라 증가하며 충전제의 강화효과로 설명할 수 있다. 이는 토오르크 곡선에서 볼 수 있는 충전제 양에 따른 블랜드물의 점도와 관련이 있다고 보고되어 있다.¹⁶ 60M-CR 블랜드물이 가장 높은 값을 보이며 가황특성에서 본 토오르크 곡선의 점도 때문인 것으로 해석할 수 있다.

IV. 결 론

본 연구에서는 FeCl₂ · 4H₂O, (CH₂)₆N₄ (hexamethylene tetramine) 그리고 NaNO₂로부터 Fe₃O₄ (magnetite)를 제조하고 결정성 CR고무에 배합하여 전도성 충전제 농도와 전기전도도의 온도 의존성을 조사하였다. 전기전도도 (σ)가 혼합물내 Fe₃O₄의 농도가 27%를 초과할 때 급격히 증가함을 확인하였으며 P_c 는 0.27이다. 전기전도도의 온도의존성은 P_c 또는 그 이하에서 열적으로 활성화되며 magnetite가 CR 고무의 강화 및 전도성 충전제로서의 역할을 할 수 있음을 알 수 있었다. 또한, 50 phr의

magnetite가 충전된 복합체가 최적의 물리적 가교점 형성으로 인하여 가장 우수한 인장강도와 파단시 신장율을 보였으며 모듈러스가 magnetite의 강화효과 및 블랜드물의 가황 토오르크 곡선으로부터 얻은 점도와 관련이 있음을 확인하였다.

참고 문헌

1. J. C. Salamone, "Encyclopedia of Polymeric Materials", ed. by J. C. Salamone, CRC Press, New York, 1996.
2. F. Faez, W. A. Gazotti, and M. A. Paoli, "An elastomeric conductor based on polyaniline prepared by mechanical mixing", *Polymer*, **40**, 5497 (1999).
3. M. Wan, M. Li, J. Li, and Z. Li, "Transparent and conducting coatings of polyaniline composites", *Thin Solid Films*, **259**, 188 (1995).
4. J. C. Salamone, "Encyclopedia of Polymeric Materials", ed. by J. C. Salamone, CRC Press, New York, 1996.
5. H. Q. Xie, Y. M. Ma, and J. S. Guo, "Conductive polyaniline-SBS composites from in situ emulsion polymerization", *Polymer*, **40**, 261 (1998).
6. P. B. Jana and S. K. De, "Magnetic scattering of Co on the surface of Al thin films", *Polym. Comm.*, **32**, 376 (1991).
7. M. H. Ali and A. A. Hashem, "Percolation concept and the electrical conductivity of carbon black-polymer composites 3: Crystallisable chloroprene rubber mixed with FEF carbon black", *J. Mater. Process. Technol.*, **68**, 163 (1997).
8. N. Tsuda, K. Nasu, F. Atsushi, K. Siratori, "Electronic Conduction in Oxides", ed. by N. Tsuda and K. Siratori, New York, 1994.
9. R. Faez and M. A. Paoli, "A conductive rubber based on EPDM and polyaniline I. Doping method effect", *Eur. Polym. J.*, **37**, 1139 (2001).
10. K. Cheah, M. Forsyth, and G. P. Simon, "Conducting composite using an immiscible polymer blend matrix", *Synth. Met.*, **102**, 1232 (1999).
11. F. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", ed. by F. J. Flory, Cronell University Press, Ithaca, New

York, 1953

12. M. H. Ali and A. A. Hashem, "Percolation concept and the electrical conductivity of carbon black-polymer composites 3: Crystallisable chloroprene rubber mixed with FEF carbon black", *J. Mater. Process. Technol.*, **68**, 168 (1997).
13. J. S. Ventras, J. L. Duda, and H. C. Ling, "Anti-plasticization and volumetric behavior in glassy polymers", *Macromolecules*, **21**, 1470 (1988).
14. S. J. Park and J. R. Lee, "Hybrid matrix systems to improve the properties of fiber reinforced composites", *J. Mater. Sci.*, **33**, 647 (1998).
15. S. J. Park, H. S. Cho, and J. R. Lee, "Studies on the surface free energy of carbon-carbon composites: Effect of filler addition on the ILSS of composites", *J. Colloid Interface Sci.*, **226**, 60 (2000).
16. F. Carmona and J. Ravier, "Electrical properties and mesostructure of carbon black-filled polymers", *Carbon*, **40**, 151 (2002).