

## 폴리에틸렌에틸아크릴레이트/카본나노튜브 나노복합체의 제조 및 물성

국정호 · 정광운 · 양종석\* · 박대희\* · 고진환\*\* · 나창운<sup>†</sup>

전북대학교 고분자 BK-21 BIN 융합기술 연구팀, \*원광대학교 전자재료공학과, \*\*순천대학교 고분자공학과  
(2007년 5월 18일 접수, 2007년 9월 27일 채택)

### Preparation and Physical Properties of Poly(ethylene-co-ethyl acrylate)/ Carbon Nanotube Nanocomposites

Jeong Ho Kook, Kwang-Un Jeong, Jong Seok Yang\*, Dae Hee Park\*, Jin Hwan Go\*\*, and Changwoon Nah<sup>†</sup>

*BK-21 Polymer BIN Fusion Reserch Team, Chonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea*

*\*Department of Electronic Materials Engineering, Wonkwang University, Iksan 570-749, Korea*

*\*\*Department of Polymer Science and Engineering, Suncheon National University, Suncheon 540-742, Korea*

*(Received May 18, 2007; accepted September 27, 2007)*

다층카본나노튜브(MWCNT)가 강화된 폴리에틸렌에틸아크릴레이트(EEA) 나노복합체를 용융혼합법과 용액혼합법으로 제조하였다. 카본나노튜브의 형태 및 함량변화에 따른 기계적, 열적, 전기적 특성을 조사하였다. MWCNT의 함량이 증가함에 따라 인장강도, 모듈러스는 증가하였고, 파단신장률은 감소하였다. 할로우 형태의 MWCNT가 일반적인 MWCNT에 비해 우수한 인장강도 및 파단신장률을 나타내었다. MWCNT 함량이 증가함에 따라 약 40 °C의 열분해온도의 향상을 보였다. 전기적 특성은 용융혼합법의 경우가 가장 높은 전기저항 특성을 나타내었고, 용액혼합법의 경우 일반형 MWCNT가 할로우 MWCNT보다 낮은 체적저항을 보였다. MWCNT의 함량이 증가할수록 파단면 위로 돌출되는 CNT 수가 증가하였고, 인장 변형을 가하면 표면 위로 돌출되는 CNT 수와 길이가 크게 증가하였다. 용융혼합된 시편이 용액혼합에 비해 돌출된 CNT의 수와 길이가 현격히 낮았다.

Multi-walled carbon nanotubes (MWCNT)-reinforced poly(ethylene-co-ethyl acrylate) (EEA) nanocomposites were prepared by both melt and solution mixing methods. The mechanical, thermal, and electrical properties were investigated as a function of type and loading of CNT. The tensile strength and modulus increased, while elongation at break decreased with increasing MWCNT content. The hollow-type MWCNT showed an improved tensile strength and elongation at break compared with a conventional MWCNT. The thermal degradation temperature was increased by around 40 °C with increasing the amount of MWCNT. The melt-mixed composites showed the highest volume resistivity. In the case of solution-mixed composites, the conventional MWCNT was estimated to show much lower volume resistivity than that of hollow MWCNT. The number and length of extruded CNT onto the fractured surface increased by both increasing the content of CNT and employing the tensile strain to the sample. The melt-mixed specimens showed much smaller number and shorter length of extruded CNT.

**Keywords:** *poly(ethylene-co-ethyl acrylate), multi-walled carbon nanotube, nanocomposites, morphology*

### 1. 서 론

가늘고 긴 대롱 모양의 카본나노튜브(CNT)는 1991년 일본전기회사(NEC) 부설 연구소의 S. Iijima 박사가 전기방전법을 사용하여 흑연 음극상에 형성시킨 탄소 생성물을 투과전자현미경(TEM)으로 분석하는 과정에서 발견하였다[1]. CNT에서 하나의 탄소원자는 3개의 다른 탄소원자와 결합하여 육각형 벌집무늬를 형성하고 이 튜브의 직경이 수 nm 정도의 나노크기이기 때문에 나노튜브라 한다. 벽을 이루는 결합수에 따라 단벽(single-walled), 이중벽(double-walled), 다중벽(multi-walled), 다발형(ropes)의 CNT로 구분된다. CNT의 준1차원적인 양자 구조로 인해 저차원에서 나타나는 특이한 여러 양자현상이 관측되었

고, 특별히 역학적 견고성, 화학적 안정성이 뛰어난 뿐만 아니라 구조에 따라 반도체, 도체의 성질을 띠며, 직경이 작고 길이가 길고, 속이 비어있는 특징 때문에 트랜지스터, 에너지 저장체 등에 뛰어난 소재 특성을 보이는 것으로 보고되고 있다. CNT는 전기적, 물리적, 기계적, 화학적 물성이 우수하고[2-5] 전자방출원, 백색광원, 연료전지 수소저장, 나노와이어, 가스센서, 의공학용 미세부품, 고기능 복합체 등에서 응용 가능성을 보여주고 있다[6-10]. CNT는 디스플레이 분야, 연료전지 분야에서는 그 자체로 이용하려는 연구가 진행되고 있고, 우수한 기계적, 전기적 특성을 발현시키기 위해 지지재료나 기판 등 다른 소재에 첨가한 복합체 형태라도 응용이 검토되고 있다. 특히, CNT를 고분자 매트릭스에 혼합한 소위 고분자 나노복합체에 대한 연구도 다양하게 진행되고 있다[11].

<sup>†</sup> 교신저자(e-mail: cnah@chonbuk.ac.kr)

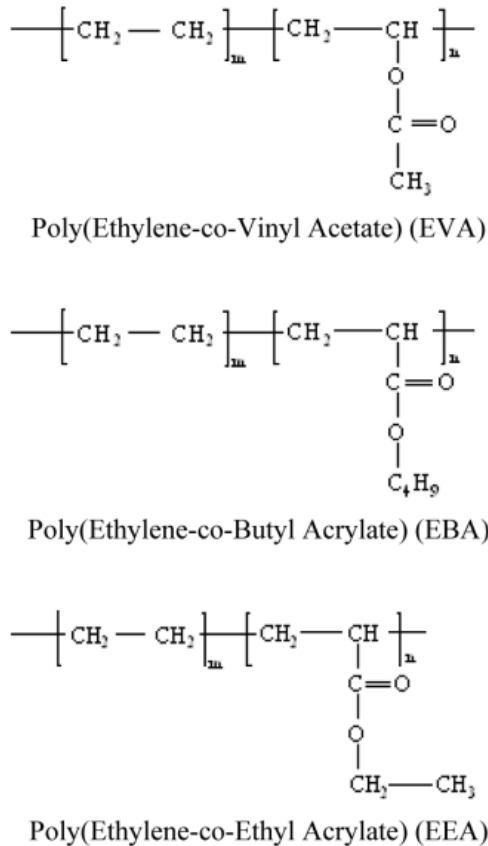


Figure 1. Chemical structure of selected polymer matrix.

CNT는 강철보다 인장강도가 5~10배나 높고 구리보다 열전도성이 5배가 높은 새로운 종류의 복합재료를 만들 수 있는 소재로서, 고분자 매트릭스에 도입하면 기존의 충전제에 비해 월등하게 우수한 기계적, 열적, 전기적 특성을 발휘할 수 있다. 그러나 CNT를 고분자 매트릭스에 고르게 분산하는 것은 탄소재료의 표면화학적 특징으로 인해 용이하지 않기 때문에 CNT의 응집 및 매트릭스와의 낮은 접착특성을 극복하는 것이 중요한 요건이다. 이런 문제점을 극복하기 위해 물리적 또는 화학적 방법으로 CNT의 표면을 처리하는 방법도 연구되고 있다 [12].

본 연구에서는 최근 고압 전력케이블용 반도체용 고분자 매트릭스로 주목 받고 있는 폴리(에틸렌 에틸아크릴레이트, EEA)에 전도성이 우수한 두 가지 형태의 CNT를 용융혼합 및 용액혼합 방법으로 혼합하여 EEA/CNT 나노복합체를 제조하였다[13]. CNT의 종류 및 함량에 따른 기계적, 열적, 전기적 물성을 조사하였고, 현재 산업적으로 이용되고 있는 카본블랙 충전 폴리(에틸렌 부틸아크릴레이트, EBA) 및 폴리(에틸렌 비닐아크릴레이트, EVA) 복합체와 비교 분석하였다. 아울러 CNT의 분산거동을 조사하기 위해 시트형태의 시편에 인장변형을 가한 후 파단면을 전자현미경(SEM)을 통하여 관찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료

본 실험에서 사용된 고분자 매트릭스로는 poly(ethylene-co-ethyl acrylate) (EEA, Dupont-Mitsui Polychemicals. Co. Ltd), poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA, 현대석유화학), poly(ethylene-co-butyl

Table 1. Formulation of Melt-mixed Composites (Unit: wt%)

Sample	EVA	EBA	EEA	CB	MWCNT	Additive	Curing agent
EVA-CB38	53.8	-	-	38.7	-	6.9	0.6
EBA-CB38	-	53.8	-	38.7	-	6.9	0.6
EEA-MWCNT0-N	-	-	98.9	-	0	1.3	0.5
EEA-MWCNT1-N	-	-	97.9	-	1	1.3	0.5
EEA-MWCNT3-N	-	-	95.9	-	3	1.3	0.5
EEA-MWCNT5-N	-	-	93.9	-	5	1.3	0.5
EEA-MWCNT10-N	-	-	88.9	-	10	1.3	0.5
EEA-MWCNT20-N	-	-	78.9	-	20	1.3	0.5

acrylate) (EBA, ARKEMA. Co. Ltd)를 선택하였다. 본 실험에서 사용된 각각의 고분자 매트릭스의 화학구조를 Figure 1에 나타내었다. 고분자 사슬에 vinyl acetate (VA), butyl acrylate (BA), ethyl acrylate (EA)의 올레핀계 사슬이 공중합되어 있다.

전도성을 부여하기 위한 충전제는 다중벽 구조의 카본나노튜브(MWCNT)를 NanoKarbon Co. Ltd. (직경 30~60 nm, 순도 > 95%)와 Iljin Nanotech. Co. Ltd. (직경 10~15 nm, 순도 > 95%) 제품을 사용하였다. 아울러 전도성 카본블랙(아세틸렌 블랙, CB)도 함께 비교용으로 선택하여 사용하였다. 첨가제로서 zinc stearate (Zn-St, Songwon Industrial. Co. Ltd.), Mg(OH)<sub>2</sub> (Duksan Pure Chemical Co. Ltd.), polyethylene glycol 400 (Daejung Chemical & Metal Co. Ltd.), di-n-butyltin dilaurate (DBTL, 95%)를 사용하였고, 가교제로는 dicumyl peroxide (DCP, 98%, Aldrich)를 사용하였다[14]. 용액혼합 시 사용된 용매는 xylene (purity : 99%, Samchun Pure Chemical Co., Ltd.)이었다.

### 2.2. 시편 제조방법

#### 2.2.1. 용융 혼합법

용융 혼합법을 이용한 고분자 나노 복합체의 제조는 CB, MWCNT의 함량을 변수로 하여 Table 1에 나타난 조성비에 따라 제조하였다. 시편 표기방법은 편의상 “고분자 매트릭스-충전제 함량-제조회사”로 표기하였다. 시편의 제조를 위하여 우선 펠렛 형태의 고분자 매트릭스와 충전제를 80 °C 오븐에서 24 h 건조시킨 후, Haake internal mixer (Haake Rheocord 9000, Haake Mess-Techneik GMBH, German)를 이용하여 180 °C, 60 rpm의 조건에서 시간에 따른 토크변화를 관찰하면서 용융혼합을 진행하였다[15]. 먼저 고분자를 넣고 고분자 매트릭스가 충분히 용융되어 토크가 일정한 값을 유지했을 때, 충전제와 첨가제를 넣고 혼합을 실시한 후, 최종적으로 토크가 일정한 값을 유지할 때까지 혼합을 하였다. 제조된 시편에 가교제의 첨가는 이축 밀(Mixing roll M/C DS-1500R, With Lab. Co. Ltd.)을 이용하였고, 15 rpm으로 5 min 동안 혼합하였다. 시편의 가교 및 시트제조는 압축 성형기(CMV50H-15-CLPX, CARVER. INC)를 이용하여 4톤의 힘으로 180 °C에서 20 min간 압축 성형하여 100×100×1 (mm)의 시트형태로 시편을 제조하였다[16].

#### 2.2.2. 용액 혼합법

용액 혼합법을 이용한 고분자 나노복합체 제조의 경우 용매는 xylene, 고분자 매트릭스는 EEA, 충전제는 MWCNT를 사용하였다. 전기적 특성 향상 여부를 확인하기 위해 용융 혼합법과 달리 첨가제와 가교제는 시편 제조과정에서 제외시켰다. 재료의 조성비는 Table 2에 나타내었다[17].

**Table 2. Formulation of Solution-mixed Nanocomposites (Unit: wt%)**

Sample	EEA	MWCNT	
		NanoKarbon	Iijin Nanotech
EEA-MWCNT1-N	99	1	-
EEA-MWCNT1-I	99	-	1
EEA-MWCNT3-N	97	3	-
EEA-MWCNT3-I	97	-	3
EEA-MWCNT5-N	95	5	-
EEA-MWCNT5-I	95	-	5
EEA-MWCNT7-N	93	7	-
EEA-MWCNT7-I	93	-	7
EEA-MWCNT10-N	90	10	-
EEA-MWCNT10-I	90	-	10

**Table 3. Tensile Properties of Melt-mixed Composites**

Sample	Elongation at break (%)	Tensile strength (MPa)	Young's modulus (MPa)
EVA-CB38	55 ± 3.7	10 ± 1.5	66 ± 3.3
EBA-CB38	33 ± 2.5	8 ± 1.6	63 ± 5.1
EEA-MWCNT0-N	649 ± 9.7	18 ± 0.7	27 ± 2.7
EEA-MWCNT1-N	596 ± 12.8	18 ± 1.4	29 ± 2.1
EEA-MWCNT3-N	630 ± 15.2	17 ± 2.1	28 ± 2.8
EEA-MWCNT5-N	525 ± 13.5	14 ± 1.7	30 ± 1.5
EEA-MWCNT10-N	521 ± 13.8	16 ± 1.4	40 ± 3.0

먼저 900 mL xylene에 EEA를 50 °C, 300 rpm 조건하에서 2 h 동안 교반하여 EEA 용액을 얻었고, 25 °C, 300 rpm 조건하에서 2 h 동안 CB와 MWCNT를 100 mL xylene에 분산시켰다. 이 두 용액을 50 °C, 300 rpm 조건하에서 30 min 동안 교반시켜 충분히 혼합한 후, 상온에서 600 rpm 이상으로 강하게 교반시키면서 에탄올 1000 mL를 서서히 떨어뜨려 고분자/MWCNT 침전물을 얻었고, 여과를 통해 용매를 충분히 제거한 후, 80 °C 진공오븐에서 50 h 건조하였다. 건조된 EEA/MWCNT 나노복합체를 전술한 압축 성형법을 통해 180 °C, 4톤의 힘으로 1 min간 압축 성형을 실시하여 두께 0.4 mm의 시트형태로 제조하였다.

**2.3. 기계적물성 측정**

기계적 물성 측정은 인장시험기(LRX plus, Lloyd Instrument, UK)를 사용하여 인장강도, 파단신장률 및 영율을 측정하였다. ASTM D412의 방법으로 아령모양의 시편을 제작하였고, 상온에서 crosshead speed는 50 mm/min, grip 간격은 20 mm로 하여 시료당 5번씩 측정하여 평균값으로 결정하였다.

**2.4. 열안정성 측정**

열안정성은 열중량분석기(TGA, TGA2050, TA Instrument)를 사용하여, 질소 분위기하에 상온부터 600 °C까지 10 °C/min의 승온속도에서 온도에 따른 시료의 무게 감소를 측정하였다.

**2.5. 전기적특성 측정**

EEA/CNT 나노복합체의 전기적 특성을 확인하기 위해 시편은 압축 성형을 통해 두께 0.4 mm의 시트형태로 제작하였으며, Hiresta-UP

**Table 4. Tensile Properties of Solution-mixed Composites**

Sample	Elongation at break (%)	Tensile strength (MPa)	Young's modulus (MPa)
EVA-CB38	55 ± 3.7	10 ± 1.5	66 ± 3.3
EEA-MWCNT1-N	597 ± 17.5	20 ± 1.2	43 ± 3.1
EEA-MWCNT1-I	397 ± 10.4	11 ± 1.1	44 ± 3.8
EEA-MWCNT3-N	588 ± 12.9	21 ± 1.7	45 ± 4.5
EEA-MWCNT3-I	395 ± 16.4	11 ± 0.6	45 ± 0.9
EEA-MWCNT5-N	519 ± 14.0	16 ± 1.1	51 ± 2.1
EEA-MWCNT5-I	352 ± 14.2	11 ± 0.7	51 ± 4.1
EEA-MWCNT10-N	357 ± 13.1	13 ± 1.9	54 ± 3.5
EEA-MWCNT10-I	254 ± 10.2	10 ± 0.4	56 ± 1.2

MCP-450 (Mitsubishi chemical)을 이용하여 체적저항을 비교 측정하였다.

**2.6. 파단면 형태분석**

고분자 나노복합체의 조성에 따른 MWCNT의 분산 정도를 확인하기 위하여 시편을 액체질소에서 5 min간 급냉시킨 후, 절단하여 파단면을 얻었다. 절단된 시편은 인장시험기를 사용하여 40%의 인장변형을 가한 상태에서 양면에 동판을 접착하여 시편을 고정시키고, field emission scanning electron microscope (FE-SEM, Hitachi, S-4300SE)을 사용하여 파단면 모폴로지를 관찰하였고, 고분자 나노복합체 내의 CNT와 고분자 수지간의 상호 작용에 대해 분석하였다.

**3. 결과 및 토론**

**3.1. 기계적 물성**

Table 3에는 MWCNT 함량변화에 따른 용융혼합법에 의한 EEA 컴파운드의 인장특성을 현재 전력케이블 반도체용 재료에 일반적으로 사용되고 있는 카본블랙 첨가 컴파운드(EVA-CB38, EBA-CB38)의 특성과 함께 나타내었다. 상대적으로 충전체의 함량이 많은 EVA-CB38 및 EBA-CB38 경우 본 연구에서 시도되고 있는 MWCNT 첨가 컴파운드에 비해 높은 모듈러스를 나타내고 있지만, 인장강도 및 파단신장률 측면에서는 각각 8~10 MPa 및 30~40% 수준을 보이고 있어서 MWCNT 첨가 컴파운드에 비해 월등히 낮았다. 한편, EEA/MWCNT 나노복합체의 경우 MWCNT 함량이 증가함에 따라 인장모듈러스가 증가한 반면, 파단신장률은 감소하는 전형적인 경향을 보였다. 응력-변형 곡선의 초기 기울기로부터 계산된 영율은 현용컴파운드에 비해 MWCNT 첨가 컴파운드가 전체적으로 낮게 나타났다. 이는 첨가체의 함량차이에서 기인된 현상으로 판단된다. 한편, 극한물성인 인장강도 및 파단신장률 측면에서는 MWCNT의 우수한 보강효과 때문에 종래의 컴파운드에 비해 우수하게 나타났다.

Table 4에는 용액혼합법에 의한 EEA/MWCNT 나노복합체에 대한 인장특성을 나타내었다. 여기에서는 MWCNT의 형태에 대한 영향을 고려하기 위해 기상합성법으로 제조된 할로우(hollow) 형태의 NanoKarbon사 MWCNT와 열화학 기상증착법으로 제조된 일반적인 다층벽 구조인 Iijin Nanotech사 MWCNT를 선택하였다. 전반적으로 종래의 카본블랙 첨가 컴파운드에 비해 MWCNT 첨가 컴파운드가 우수한 인장강도 및 파단신장률을 나타내었다. 또한 MWCNT의 함량이 증가함에 따라 모듈러스의 증가와 함께 파단신장률은 감소하는 경향을 보였

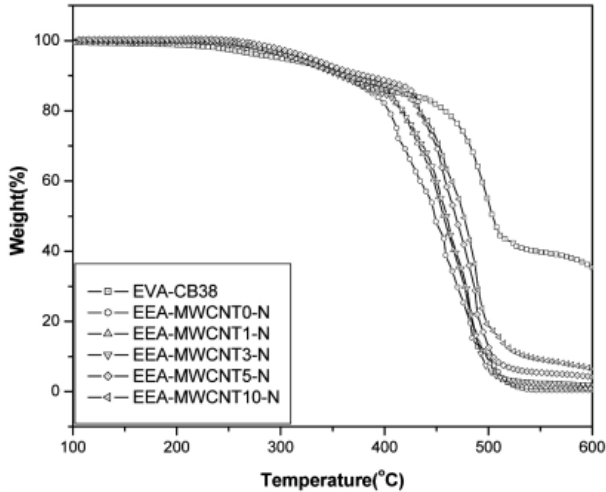


Figure 2. Thermogravimetric analysis of polymer composites.

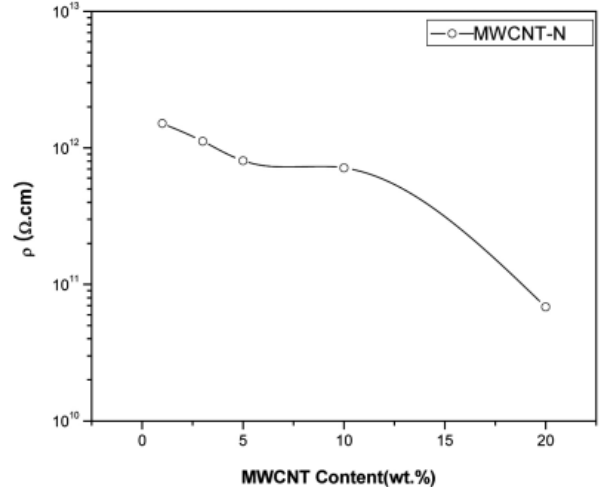
Table 5. Thermogravimetric Properties of Melt-mixed Composites

Sample	Degradation Temperature (°C)			Residual (%)
	Polyethylene glycol		Polymer	
	T <sub>i</sub>	T <sub>i</sub>	T <sub>max</sub>	
EVA-CB38	210	434	498	39.6
EBA-CB38	219	418	496	40.1
EEA-MWCNT0-N	229	393	453	0.42
EEA-MWCNT1-N	214	401	480	1.17
EEA-MWCNT3-N	211	400	484	2.7
EEA-MWCNT5-N	228	414	488	5.3
EEA-MWCNT10-N	223	413	490	8.8

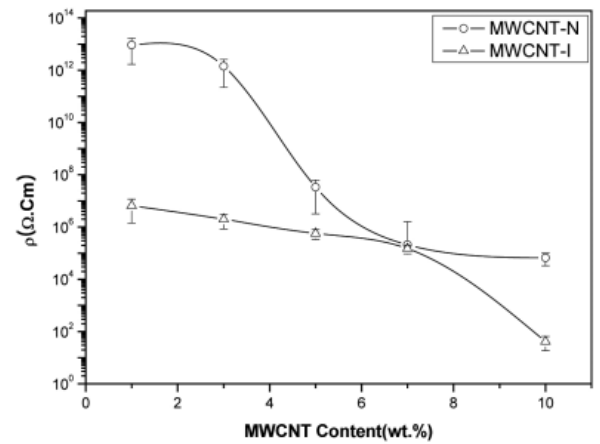
다. 한편 동일한 MWCNT 함량에서 살펴보면 할로우 형태의 MWCNT가 일반적인 MWCNT에 비해 우수한 인장강도 및 파단신장률 등 우수한 물성을 나타내었는데, 이는 앞으로 논의될 파단면 모폴로지 관찰결과에서와 같이 할로우 형태의 MWCNT의 우수한 분산성에서 기인된 현상으로 판단된다.

3.2. 열안정성

MWCNT 첨가에 따른 고분자의 열적 특성을 조사하기 위해 용융혼합법으로 제조된 EEA/MWCNT 나노복합체의 열분해 특성을 TGA로 조사하였고, 그 결과를 Figure 2와 Table 5에 정리하였다. 모든 경우에 있어서 2단계 분해거동을 보였는데, 분해개시온도 기준으로 210~230 °C 부근의 분해는 첨가제 중 폴리에틸렌 글리콜의 열분해에 기인된 것으로 판단되고, 390~430 °C 부근의 분해는 고분자 매트릭스의 분해에 기인된 것으로 판단된다[18]. 보강제의 함량이 높은 카본블랙 첨가 컴파운드가 MWCNT 첨가 컴파운드에 비해 전체적으로 분해온도가 높은 결과를 나타내었다. 한편 MWCNT 컴파운드의 경우 MWCNT 함량이 증가함에 따라 최대 분해온도 T<sub>max</sub> 기준으로 391 °C에서 414 °C로 증가하여 약 40 °C의 분해온도 증가효과가 나타났고, 기존 카본블랙 첨가 컴파운드와 거의 유사한 수준을 보였다. Table 4에서 열분해 후 잔존량을 MWCNT 첨가량과 비교할 때 실험오차 범위에서 일치하는 결과를 보이고 있어 본 실험에서 제조된 시편의 균질성을 확인할 수 있었다.



(a)



(b)

Figure 3. Volume resistivity versus MWCNT content for EEA/MWCNT nanocomposites: (a) melt mixing and (b) solution mixing.

3.3. 전기적 특성

Figure 3은 MWCNT 함량에 따른 전기적 체적저항을 나타내었다. Figure 3(a)는 용융 혼합법으로 제조된 시편에 대한 체적저항을 MWCNT의 함량에 따라 도시하였는데, 약 10<sup>12</sup> Ωcm 수준의 높은 전기저항을 나타내었고, MWCNT 함량이 10 wt% 이후에 전기저항이 감소하는 경향을 보였다. 이렇게 높은 전기저항을 보이는 이유는 용융혼합의 경우 높은 전단 응력하에서 MWCNT 구조가 깨지거나 MWCNT 사슬이 절단되는 현상으로 판단된다[19]. 이러한 설명의 근거로는 Figure 6에 나타난 바와 같이 용융혼합으로 제조된 경우 용액 혼합의 경우에 비해 MWCNT의 길이가 짧아진 결과를 들 수 있다. 즉, MWCNT 길이가 짧아짐으로 인해 원래 기대했던 전도성 경로의 형성이 용이하지 않기 때문에 나타난 현상으로 설명할 수 있다. 이를 뒷받침하기 위해 용액혼합법으로 제조된 EEA/MWCNT 나노복합체에 대해서도 조사하였고, 그 결과를 Figure 3(b)에 도시하였다.

용액혼합의 경우 NanoKarbon에서 제공한 할로우 형태의 MWCNT와 Iljin Nanotech의 일반형 MWCNT 두 종류를 적용하였다. 할로우 형태의 MWCNT의 경우 MWCNT 함량이 낮은 경우(약 3 wt%) 체적저항이 약 10<sup>13</sup> Ωcm 수준으로 높게 나타났고, 약 4 wt%의 MWCNT 함량에서 전형적인 percolation threshold 현상이 나타났다. 반면

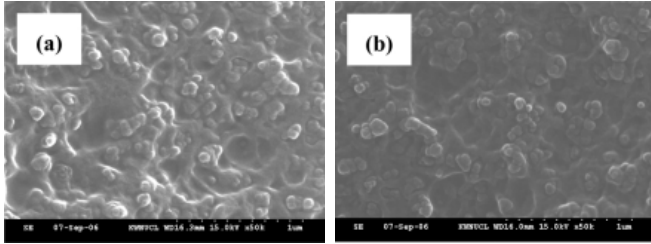


Figure 4. Fracture morphology of melt-mixed EEA/CB composites ( $\times 50000$ ): (a) EVA-CB38 and (b) EBA-CB38.

Iijin Nanotech에서 제공한 MWCNT의 경우는 1 wt%만을 사용하여도 체적저항이  $10^6 \Omega\text{cm}$  정도로 낮게 나타났으며, MWCNT 함량이 약 8 wt%에서 percolation threshold 현상이 나타나 약  $10^2 \Omega\text{cm}$  수준으로 체적저항이 감소하였다. 이러한 수준의 체적저항은 일반적으로 요청되는 전력케이블용 반도체층 재료의 요구조건을 만족시킬 수 있기 때문에 향후 관련 소재로서 응용을 검토하기 위해서는 EEA 매트릭스에 용액혼합법으로 일반적인 MWCNT 형태를 약 8 wt% 정도 시킨 나노복합체가 대안이 될 수 있을 것으로 기대된다. 할로우 형태가 높은 체적저항을 보이는 원인으로는 할로우 MWCNT 최외각면에 존재

하는 비정질층이 전자의 흐름을 방해하는 장애물로 작용하기 때문으로 판단된다.

### 3.4. 파단면 모폴로지

두 혼합방법을 통해 제작한 시편을 액체질소 상태에서 5 min간 동결시키고 절단하여 파단면을 얻은 후, FE-SEM을 이용하여 파단면 모폴로지를 관찰하여 Figures 4~6에 나타내었다. Figure 4에서 카본블랙 첨가 컴파운드는 카본블랙 응집체들이 고분자 매트릭스에 분산되어 있는 전형적인 카본블랙 분산형태를 보이고 있다. Figure 5에는 인장변형을 가하지 않은 상태에서 EEA/MWCNT 나노복합체의 파단모폴로지를 나타내었는데, MWCNT의 종류, 함량 및 혼합방법에 따라 정리하였다. 전체적으로 MWCNT의 함량이 증가함에 따라 표면위로 돌출된 MWCNT의 수가 많아짐을 알 수 있었다. 여기서 특기할 사항은 용액혼합법으로 제조된 시편의 경우 용액혼합법에 비해 표면 위로 돌출된 MWCNT의 수가 뚜렷하게 작을 뿐만 아니라 표면에서 거의 절단된 형태를 취하고 있다. 이는 용액혼합 중에 가해지는 높은 전단력에 의해 CNT가 절단되어 길이가 짧아지고 아울러 CNT 표면을 일부 변형시키거나 파괴시키기 때문에 나타난 현상으로 판단된다. 반면, 용액혼합의 경우 원래의 긴 CNT 구조가 보존되어 고분자 매트릭스에

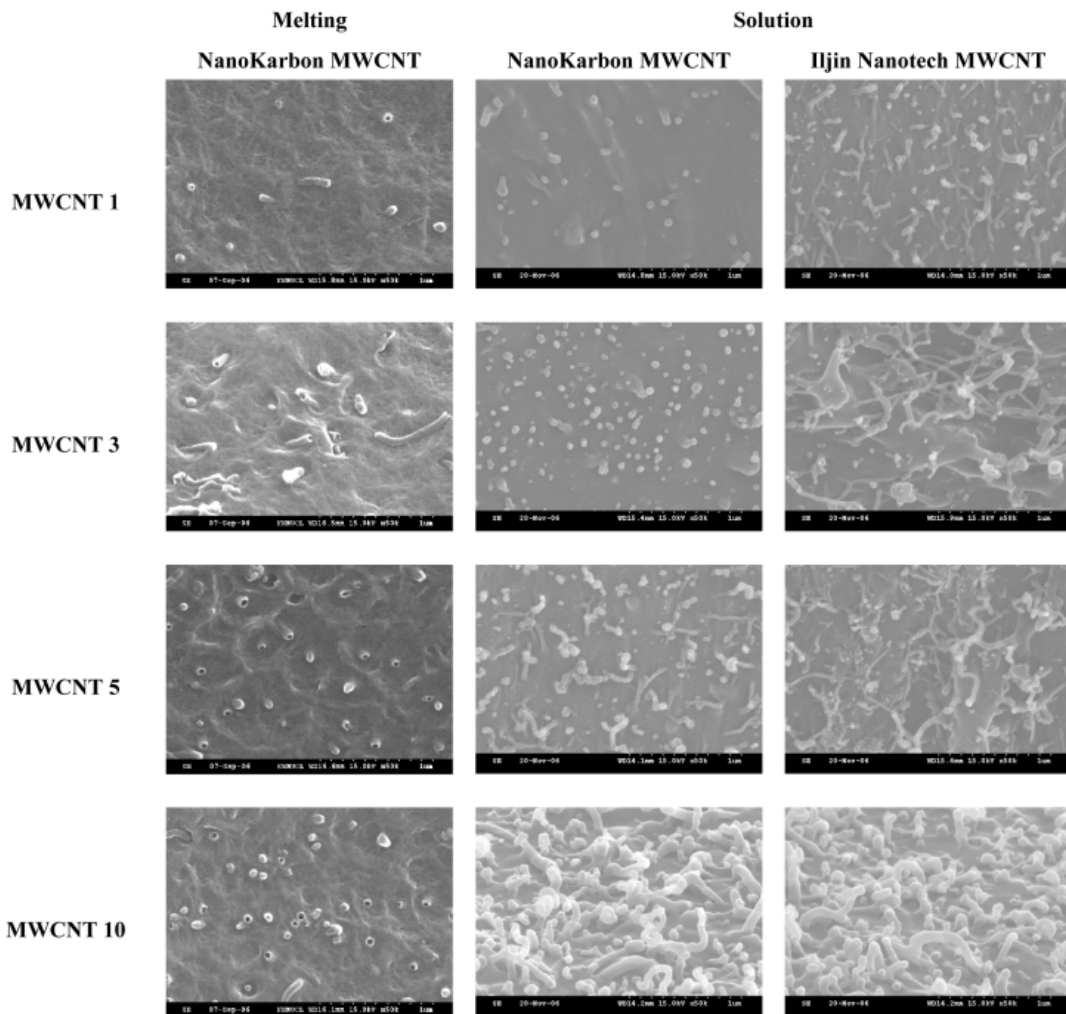


Figure 5. Fracture morphology of EEA/MWCNT nanocomposites without tensile strain ( $\times 50000$ ).

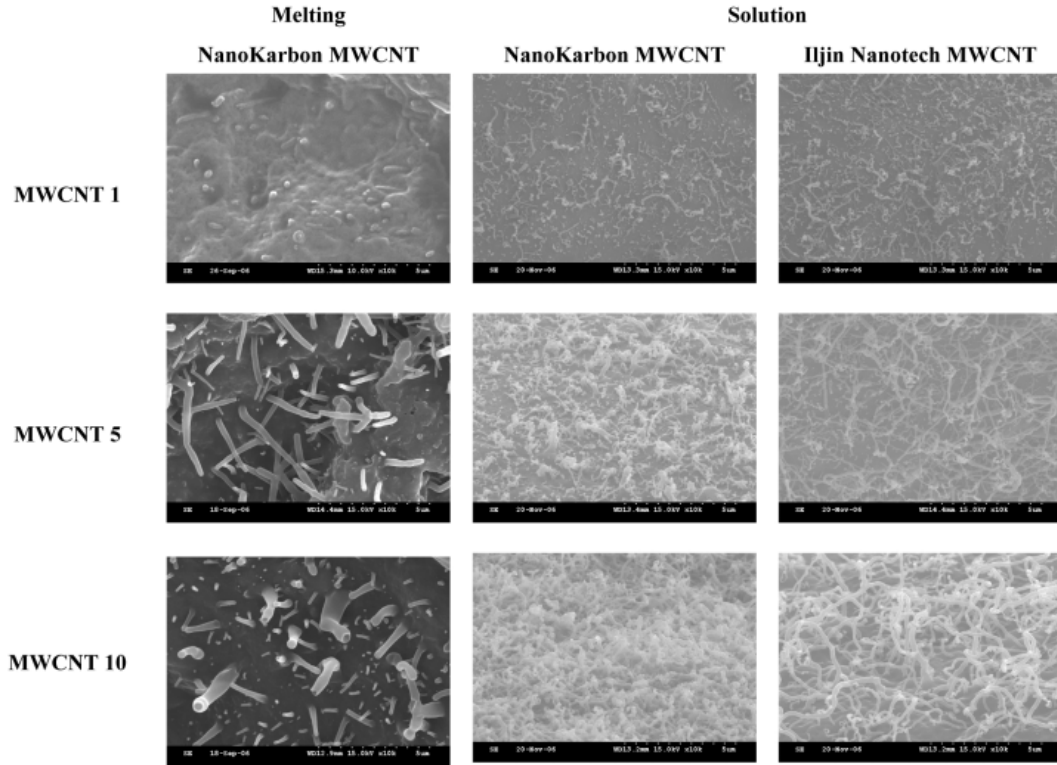


Figure 6. Fracture morphology of EEA/MWCNT nanocomposites with tensile strain of 40% ( $\times 10000$ ).

분산되어 있기 때문에 표면에 돌출된 CNT 수가 많은 것으로 판단된다. 한편 용액혼합법을 사용한 경우라도 MWCNT 형태에 따라 서로 약간의 모폴로지 차이를 보였다. 즉, 할로우 형태에 비해 일반형 MWCNT가 표면에 돌출된 CNT의 길이가 길게 나타났다. 이러한 결과로 미루어 할로우 MWCNT의 경우 용액혼합인 조건에서도 일부 MWCNT의 절단이 일어나는 것으로 판단된다. 이러한 설명을 뒷받침하기 위해 파단된 시편에 40%의 인장변형을 가한 상태에서 파단면을 관찰하였고, 그 결과를 Figure 6에 정리하였다. 시편에 인장변형을 가하면 두께방향으로는 압축변형이 일어나게 되어 고분자 매트릭스 내에 분산된 MWCNT가 파단면 밖으로 압출된다. 물론 본 연구에서와 같이 MWCNT와 고분자간 화학적 결합이나 강한 물리적 결합이 없을 경우 압출현상은 더 두드러질 것으로 예상할 수 있다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 전체적으로 돌출된 MWCNT의 수와 길이가 증가된 결과를 보였다. 특히 용액중합의 경우 할로우 MWCNT가 돌출된 MWCNT의 분산성에 있어서 우수한 결과를 보였고, 돌출된 MWCNT의 길이는 일반형 MWCNT가 더 크게 나타났다. 이러한 결과로 미루어 할로우 MWCNT가 더 균일한 CNT 분산성을 나타내기 때문에 우수한 기계적 물성을 나타낸 것으로 판단되고, 일반형 MWCNT가 고분자 매트릭스 내에서 더 긴 길이를 유지하고 있기 때문에 인접 CNT 간 접촉점이 더 많아 길이방향으로의 전기적 전도경로의 형성이 용이하기 때문에 낮은 체적저항을 나타내는 것으로 판단된다[20,21]. 따라서 본 연구에서 새로이 제시한 실시간 변형 모폴로지 분석법은 향후 관련 분야의 모폴로지 분석에 매우 유익한 정보를 제공할 수 있는 방법으로 판단된다.

## 4. 결 론

MWCNT 충전 고분자 나노복합체를 용융 혼합법 및 용액혼합법으로 제조한 후 기계적, 열적, 전기적 특성의 조사를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

인장강도 및 파단신장률 측면에서 MWCNT 첨가 나노복합체가 종래의 카본블랙 첨가 컴파운드에 비해 우수한 성능을 보였지만, 모듈러스 측면에서는 열세를 보였다. MWCNT의 함량이 증가함에 따라 인장강도, 모듈러스는 증가하였고, 파단신장률은 감소하였다. 할로우 형태의 MWCNT가 일반적인 MWCNT에 비해 우수한 인장강도 및 파단신장률을 나타내었다.

TGA 분석결과 모든 경우에 있어서 210~230 °C 부근에서 첨가제인 폴리에틸렌 글리콜의 분해를 거쳐 390~430 °C 부근에서 고분자 매트릭스의 분해를 나타내었다. 보강제의 함량이 높은 카본블랙 첨가 컴파운드가 MWCNT 첨가 컴파운드에 비해 다소 높은 분해온도를 보였다. MWCNT 컴파운드의 경우 MWCNT 함량이 증가함에 따라 약 40 °C의 분해온도 증가를 보였다.

나노복합체의 전기적 특성은 용융혼합법의 경우 높은 전단 응력하에서 MWCNT 구조가 깨지거나 MWCNT 사슬이 절단되는 현상으로 인해 높은 전기저항 특성을 나타낸 반면, 용액혼합법의 경우 일반형 MWCNT가 할로우 MWCNT보다 낮은 체적저항을 보였다.

파단면의 모폴로지는 MWCNT의 함량이 증가할수록 파단면 위로 돌출되는 CNT 수가 증가하였고, 40%의 인장변형을 가하면 표면 위로 돌출되는 CNT 수와 길이가 크게 증가하였다. 용융혼합의 경우 용액혼합에 비해 돌출된 CNT의 수와 길이가 현저히 낮아서 혼합 중의 CNT의 절단이 큰 것으로 나타났다.

본 연구의 결과 전력케이블용 반도체용 재료로서 적합한 새로운 조

성으로는 일반형 MWCNT를 약 8 wt% 용액중합법으로 첨가한 EEA 나노복합체가 응용가능성이 있을 것으로 판단된다.

### 감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지원에 의하여 기초전력연구원(R-2005-7-100) 주관으로 수행된 과제임.

### 참 고 문 헌

1. S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
2. S. J. Tans, M. H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R. E. Smalley, L. J. Geerligs, and C. Dekker, *Nature*, **386**, 474 (1997).
3. G. Che, B. B. Lakshimi, E. R. Fischer, and R. Martin, *Nature*, **393**, 346 (1998).
4. Y. H. Lee, *KIEEME*, **13**, 1 (2000).
5. P. Delaney, H. J. Choi, J. Ihm, S. G. Louie, and M. L. Cohen, *Nature*, **391**, 466 (1998).
6. J. S. Ihm, *Fiber Tech & Indu*, **2**, 326 (1998).
7. S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, and C. Dekker, *Nature*, **393**, 49 (1998).
8. C. Liu, Y. Y. Fan, M. Liu, H. T. Cong, H. M. Cheng, and M. S. Dresselhaus, *Science*, **286**, 1127 (1999).
9. J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, and H. Dai, *Science*, **287**, 622 (2000).
10. R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, and W. A. de Heer, *Sci.*, **297**, 787 (2002).
11. B. G. Min, *Polym. Sci. & Tech.*, **16**, 176 (2005).
12. Y. H. Cho, Dispersion of Carbon Nanotube, KISTI, Korea (2005).
13. T. J. Yoo, *Polym. Sci. & Tech.*, **9**, 381 (1998).
14. M. K. Choi and S. Y. Lee, *J. KIEEME*, **13**, 6 (2000).
15. T. McNally, P. Potschke, P. Halley, M. Murphy, D. Martin, S. E. J. Bell, G. P. Brennan, D. Bein, P. Lemoine, and J. P. Quinn, *J. Polym. Sci.*, **46**, 8222 (2005).
16. M. A. Kader, D. Choi, S. K. Lee, and C. Nah, *Polym. Test.*, **24**, 363 (2005).
17. J. F. Feller and Y. Grohens, *Sensor & Actuators B*, **97**, 231, (2004).
18. S. Kim, I. H. Hwang, S. H. Chung, Y. Eum, E. Jang, and D. H. Lee, *J. Kor. Soc. Waste Manag.*, **19**, 671 (2002).
19. B. I. Yakobson, M. P. Campbell, C. J. Brabec, and J. Bernholc, *Comp. Mater. Sci.*, **8**, 341 (1997).
20. C. F. Deng, D. Z. Wang, X. X. Zhang, and A. B. Li, *Mater. Sci. Eng. A*, **444**, 138 (2007).
21. A. N. Gent, *Engineeringwith Rubber*, 2nd Ed., Hanser, New York (1992).