

## 폴리머-탄소나노튜브 복합체 에어로졸 입자의 생성 및 이를 이용한 하이브리드 복합체 박막 제조

김휘동 · 안지영 · 김수형\*

부산대학교 나노과학기술대 나노융합기술학과

(2010년 3월 16일 투고; 2010년 6월 10일 수정; 2010년 6월 11일 게재확정)

## Synthesis of Polymer-Carbon Nanotubes Composite Nanoparticles and Their Applications into Forming Hybrid Composite Thin Films

Whi-Dong Kim · Ji-Young Ahn · Soo Hyung Kim\*

*Department of Nanofusion Technology, Pusan National University*

(Received 16 March 2010; received in revised form 10 June 2010; accepted 11 June 2010)

### Abstract

In this paper, we describe a new method to form polymer thin films, in which carbon nanotubes (CNTs) are homogeneously distributed so that they can strengthen the mechanical property of resulting polymer film. To do so, we first homogeneously mixed CNTs with polymer in a DMF solvent. With the assistance of ultrasonic nebulizer, the polymer/CNT solution was then aerosolized into micro-sized droplets and finally turned into solidified polymer/CNT composite particles by gas-phase drying process. As the results of SEM and TEM analysis, CNTs were found to be homogeneously immobilized in the polymer matrix particles due to rapid drying process in the gas phase. For comparison purpose, (i) the polymer/CNTs composite particles prepared by aerosol processing method and (ii) polymer/CNTs sheets prepared by simple solution-evaporation method were employed to form polymer/CNTs composite thin films using a hot press. As the result, the aerosol processing of composite particles was found to be a much more effective method to form homogeneously distributed-CNTs in the polymer matrix thin film.

**Keywords :** Polymer, Composite particles, Composite thin film, Carbon nanotubes, Aerosol processing

### 1. 서 론

과거 저렴한 가격과 대량 생산의 장점으로 인해

사용되던 순수 고분자 물질은 이제 나노구조의 소재와 인위적으로 혼합하여 기계적, 열적, 전기적 특성이 향상된 새로운 부가가치를 창출하는 복합소재로 발전을 거듭하고 있다. 이러한 나노구조의 보강소재들을 혼합한 고분자 복합재료의 물리적, 화학적 특성을 더욱 향상시키기 위한 연구가 학문적, 산

\* Corresponding author.

Tel : +82-55-350-5287, E-mail : sookim@pusan.ac.kr

업적으로 매우 활발하게 이루어지고 있다. 특히, 기존의 다양한 산업적 분야들에 사용되던 금속성 재료들을 기계적 강도가 증가된 고분자 복합재료로 대체함으로써 연료비, 유지보수비, 조립/생산시간, 인건비 등이 현저하게 감소하는 효과가 기대되며, 동시에 기존의 고분자 제품들의 내구성 향상, 원료 절감 효과도 상당히 기대된다(Anvar et al., 2002). 대표적인 예로써 미국의 보잉사(Boeing)에서도 새로운 기종인 보잉 787 동체의 50%를 탄소섬유 고분자 복합체를 사용하여 시험비행에 성공한 바 있는데(Drakonakis et al, 2008), 이는 고분자 복합체에 대한 연구가 실험실에서의 기초연구를 뛰어 넘어 산업화에 이를 정도로 큰 발전을 이루어 왔음을 의미한다. 최근 기계적, 열적, 전기적으로 우수한 특성으로 인해 나노구조의 보강소재로 각광을 받고 있는 탄소나노튜브(carbon nanotubes, CNTs)를 사용한 고분자 복합재료에 대한 연구가 활발히 진행 중이다(Qiu et al., 2006). 탄소나노튜브는 1991년 일본의 Iijima 박사가 두 개의 탄소 전극 사이에서 전기방전방법을 이용해 풀러렌(fullerene)을 합성하던 중 우연히 발견되었고(Iijima, 1991), 그 후 발견된 탄소나노튜브의 우수한 물리적·화학적 특성으로 인해 나노소재 분야에서 ‘꿈의 소재’로 불리며 고분자의 보강재로서 매우 활발히 응용 연구되고 있다. 여기서 고분자-탄소나노튜브 복합체 박막을 제조하는 방안으로는 크레볼-밀(ball mill) 등을 사용하는 건식공정과 두 물질을 용액 내에 분산시켜 혼합하는 습식공정이 있다. 볼-밀 등에 의한 건식공정은 고분자 파우더와 탄소나노튜브를 기계적으로 혼합해줌으로 마이크로/나노 스케일에서는 균일하게 혼합되지 않는다. 따라서, 고분자와 탄소나노튜브를 혼합한 분산안정성(dispersion stability)이 우수한 용액을 만들어 이들을 급속하게 건조하는 방식으로 복합체 물질을 만들어 이들에 열과 압력을 가해 성형하는 습식공정이 대안으로 사용되고 있다. 하지만, 이러한 습식공정에서도 탄소나노튜브를 고분자가 녹아있는 용액 내에 넣어주었을 때 시간이 지나면서 탄소나노튜브들간의 응집현상으로 인해 고분자 용액 내에서의 탄소나노튜브의 분산성이 급격하게 떨어지는 문제가 생겨서 결국 탄소나노튜브를 고분자 보강재료로서 사용하는데 제약이 많은 실정이다.

이에 본 연구에서는 이러한 문제를 해결하기 위

해 초음파 분무건조법(ultrasonic spray drying process)을 이용하여 탄소나노튜브와 고분자 복합체가 균일하게 혼합된 입자를 기상에서 제조하여 보았다. 즉, 고분자-탄소나노튜브 혼합용액이 초음파 분무시스템을 통해서 발생하는 동안 분무용기내에서 초음파 에너지에 의해 지속적으로 교란되어 탄소나노튜브가 고분자 용액 내에서 고분산성을 유지하도록 하였다. 이렇게 지속적으로 균일하게 분산된 고분자-탄소나노튜브 용액에서 분무건조법에 의해 고분자-탄소나노튜브 복합체 입자가 생성되게 되고, 생성된 복합체 입자군을 열압축 프레스(thermal press) 시스템을 이용하여 최적의 온도와 압력을 가하면 탄소나노튜브의 운동성이 높은 점성의 고분자 박막 내에서 제한될 것이고, 이는 결국 최종적으로 탄소나노튜브가 매우 균일하게 분포된 고분자 박막구조를 형성할 수 있을 것으로 기대된다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 장비는 Figure 1과 같이 입자 발생을 위한 초음파 분무기(ultrasonic nebulizer, 40W, 60Hz), 마이크로 스케일의 액적 건조를 위한 실리카-겔 건조장치(silica-gel dryer), 고온전기로(electric furnace, 규격: 직경 2.54cm × 길이 30cm), 그리고 마지막으로 생성된 복합체 입자의 포집을 위한 멤브레인 필터(membrane filter, hole diameter: 200 nm)로 구성되어 있다.

전구체 용액은 Poly Methyl Methacrylate (PMMA) 고분자를 5wt%로 Dimethylformamide (DMF)에 녹인 후, 여기에 다시 탄소나노튜브(carbon nanotubes, CNTs)를 1wt% (PMMA 고분자 질량 기준) 추가적으로 넣어 두 용액을 함께 초음파 에너지를 이용하여 혼합 제조한다. 이렇게 준비된 고분자-탄소나노튜브 전구체 용액은 초음파 분무발생장치를 통해 미세 액적으로 분무되어 질량유량제어기(mass flow controller, MFC)를 통해 ~3 lpm으로 조절 공급된 이송공기에 의해 초음파 분무장치를 빠져 나오게 된다. 이 때, 생성된 미세 액적은 실리카-겔 건조장치와 약 150°C로 가열된 고온전기로 반응기 내부를 지나면서 용액은 급속하게 흡수, 건조되고 남아 있는 PMMA와 탄소나노튜브가 복합체 입자로 형성되게 된다(Figure 1

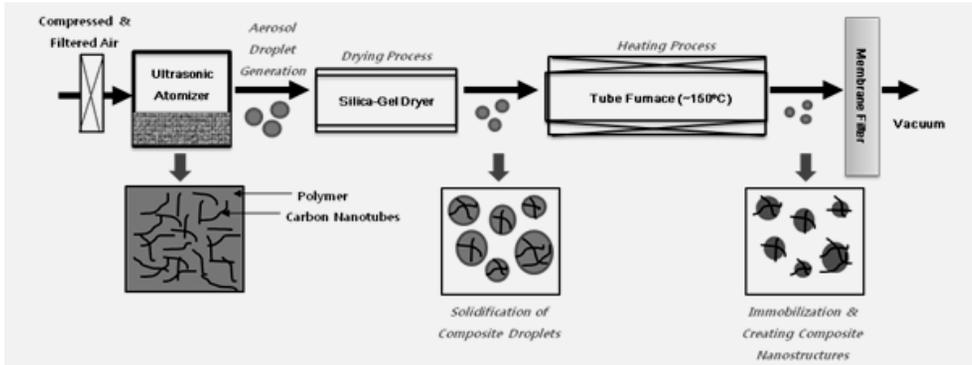


Figure 1. Schematic of PMMA/CNT composite particle generation system.

참조). 이렇게 완성된 하이브리드 폴리머-탄소나노튜브 복합체 입자는 기공의 크기가 200nm인 멤브레인 필터에 의해 최종적으로 포집된다.

이렇게 형성된 PMMA/CNTs 복합체 입자의 내·외부 구조를 관찰하기 위해서 주사전자현미경(SEM, Model No. S4700, Hitachi, 15 kV)과 투과전자현미경(TEM, Model No. JEM-2011, JEOL, 100 kV) 분석을 수행하였다. 또한 제조된 PMMA/CNTs 복합체 입자는 마운트프레스(mount press)를 통해 얇은 필름 형태로 제조되었는데 0.2g의 하이브리드 복합체 파우더를 가열압착용 금형내에 넣어주고 150°C의 온도에서 50 Bar의 압력으로 15분 동안 가열한 후, 다시 8분 동안의 냉각 시간을 거치게 되면 최종적으로 두께 ~200µm를 갖는 하이브리드 PMMA/CNTs 복합체 박막이 완성된다.

### 3. 결과 및 고찰

본 연구에서 초음파 분무시스템을 통해 분사되는 전구체 혼합용액은 용매에 완전히 녹아 있는 고분자(즉, PMMA Matrix 물질)와 용매에 녹지 않고 물리적으로 분산되어 있는 탄소나노튜브(CNTs, Filler 물질)로 구성되어 있다. 용매에 완전히 녹아 있는 PMMA의 경우 일반적인 분무시스템을 통해 쉽게 미세 액적화되어 균일하게 분무될 수 있지만, CNTs는 용액에 콜로이드 형태(colloidal solution)로 분산되어 있는 상태이기 때문에 초기 고분자용액 내에서 균일하게 혼합되어 있지 않으면 분무과정에서 균일

하게 CNTs가 혼입된 고분자 미세 액적을 생성하기 어렵다. 일반적으로 알려진 고분자 용액 내에 최저 CNTs의 혼합 양을 ~1 wt%로 고정하여 PMMA-CNTs 혼합용액을 준비하였다. DMF의 용액 내에 5 wt% PMMA를 먼저 녹이고(Figure 2a 참조) 난 후 여기에 다시 1 wt% CNTs를 첨가하여 초음파 에너지를 이용해 분산한 결과 Figure 2b에서 보는 바와 같이 CNTs가 균일하게 분산된 나노유체를 생성할 수 있었다. 이 때, Figure 2c에서 보는 바와 같이 PMMA와 CNTs 혼합용액에 추가적인 계면활성제(surfactant)를 넣지 않고 단순 초음파 에너지에 의한 분산 후에 24시간 이상 경과하여도 현저한 CNTs간의 응집체(agglomerates)를 형성하지 않았으며 고분산성을 지속적으로 유지하는 것을 관찰할 수 있었다. 여기에 우리는 추가적으로 초음파 분무시스템(ultrasonic nebulizer)을 이용하여 PMMA와 CNTs의 혼합용액을 분무하는 동안 혼합용액 용기(bath)에 지속적으로 초음파 에너지를 가해 주어 PMMA 용액 내에서 CNTs 사이의 응집을 막고 교란시켜줌으로써 고분자 용액 내에서 CNTs의 분산성을 유지시킬 수 있도록 하였다. 5 wt%의 PMMA와 1 wt% CNT를 균일하게 혼합한 초기 혼합용액을 초음파 분무시스템으로 기상분무하고 건조과정을 거쳐 생성된 순수 PMMA 입자들과 PMMA/CNTs 복합체 입자들의 매크로 스케일(macro scale)의 형상은 Figures 2d와 2e에 나타난 바와 같이 각각 흰색과 회색을 띠는 것을 볼 수 있다. PMMA/CNTs 복합체 입자의 경우는 Figure 2e에 보는 바와 같이 정성적으로는 PMMA와 CNT가 균일하게 혼합된 형태임을 관찰하였다.

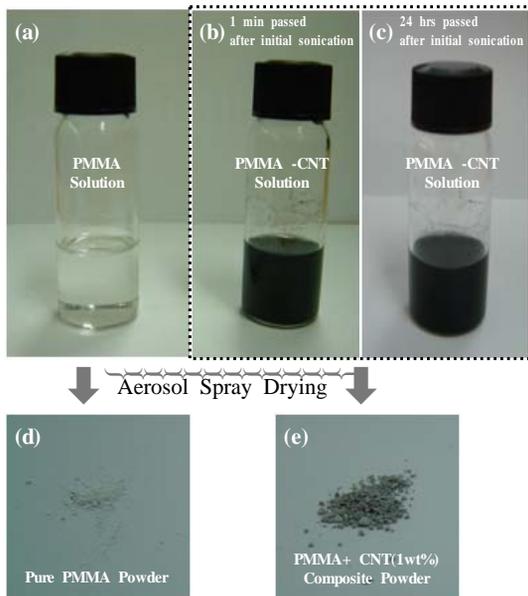


Figure 2. Pictures of (a) pure PMMA solution, (b, c) PMMA+CNT solution after initial sonication process, (d) pure PMMA powder, and (e) PMMA+CNT (1wt%) powder generated by using an ultrasonic spray drying process

구체적으로 PMMA와 CNTs의 복합체 입자 형성 특성을 관찰하기 위해 SEM 및 TEM 분석을 수행하였는데, Figures 3a와 3b의 SEM 사진에서 보는 바와 같이 PMMA/CNTs 복합체가 구형의 입자 형태로 생성된 것을 관찰 할 수 있었다. PMMA/CNTs 복합체 입자의 평균적인 크기는  $888 \pm 92 \text{nm}$ 로 비교적 주입자(primary particle)의 크기가 크고 분산도가 넓은 편으로 나타났다. 특히, Figure 3b의 고배율 SEM 사진을 통해 구형입자의 표면을 자세히 관찰해보면, 탄소나노튜브가 전체적인 고분자입자들의 표면에 돌출되어 울퉁불퉁한 형상들을 띄고 있었으며, 이는 탄소나노튜브가 초음파 분무발생기를 통해 균일하게 미세 액적에 포함되어 분무되어졌음을 간접적으로 나타낸다. 여기서 탄소나노튜브가 고분자입자 내부에도 균일하게 분산되어 있는지를 추가적으로 확인하기 위해서 TEM 분석을 수행하였다. Figures 3c와 3d에서 보는 바와 같이 고분자 매트릭스(matrix) 입자 내에서 탄소나노튜브 충전제(filler)가 한 곳으로 집중적으로 응집되지 않고 고분자 입자 내부에 골루 분산되어 있는 것을 확인 할 수 있었다.

이렇게 초음파 분무발생장치를 통한 PMMA/CNTs 복합체 입자 발생시에 두 물질이 균일하게 분산된 입자를 얻을 수 있었던 것은 마이크로 스케일의 액적들이 수초 미만의 빠른 기상건조과정을 거쳤기 때문이다. 일반적으로 고분자와 탄소나노튜브 복합체 생성을 위해서 (i) 먼저 고분자를 용액에 녹이고 CNTs를 첨가 분산 시킨 후 건조시키는 용액증발법(solvent evaporation method (Jacob and Kueseng, 2005))법과 (ii) CNTs와 고분자 파우더를 기계적으로 혼합하여 높은 온도를 통해 용융시킨 상태에서 사출해내는 사출법 (Brabender mixer (Chen et al., 2006)) 등이 사용된다. 하지만, 용액증발법이나 혼합 파우더 기반 사출법 들에서는 일정량의 고분자용액이 고체화되는데 대부분 수십분~수시간 이상의 건조시간을 필요로 하고, 이러한 비교적 장시간의 고체화 건조시간 소요로 인해 초기에 균일하게 고분자용액 내에 분산되어 있던 탄소나노튜브가 서로 응집하여 거대한 응집체를 형성하여 침전하면서 CNTs의 분산성이 급격히 떨어지게 된다.

CNTs가 균일하게 분산된 PMMA 입자로 하이브리드 복합체 박막을 형성하기 위하여 열-압력 마운트 프레스를 사용하였다. 금형틀에 에어로졸 분무건조 공정으로 제조된 PMMA/CNTs 복합체 파우더를 200 mg 정도 넣고 온도  $150^\circ\text{C}$ 에서 압력 50 Bar로 15분 동안 가압하면 최종적으로 직경 4cm, 두께 200mm의 하이브리드 PMMA/CNTs 복합체 박막을 형성할 수 있었다. 최종 생성된 PMMA/CNTs 복합체 필름내의 CNTs의 분산특성을 상대적으로 비교하기 위하여 용액증발법으로 생성한 PMMA/CNTs 조각도 열-압력 마운트프레스로 복합체 필름을 형성하여 보았다. 여기서 용액증발법으로 사용한 실험조건은 에어로졸 분무건조 공정시와 동일한 5 wt% PMMA, 1 wt% CNTs의 DMF 용액이며 대류형 건조로(convective furnace) 내에서  $130^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 건조하여 생성된 복합체 덩어리를 조각내어 열-압력 마운트프레스의 금형에 칩(chip) 형태로 삽입하여 최종 복합체 필름을 제조하였다.

Figure 4a에서 보는 바와 같이 용액증발법으로 생성한 PMMA/CNTs 복합체 필름의 경우 CNTs가 국소적으로 심하게 응집되어 CNTs의 응집체 부분(즉, 검정색 덩어리 형태)과 PMMA만 존재하는 부분(즉, 무색 필름형태)이 선명하게 나누어져 두 소재가 불

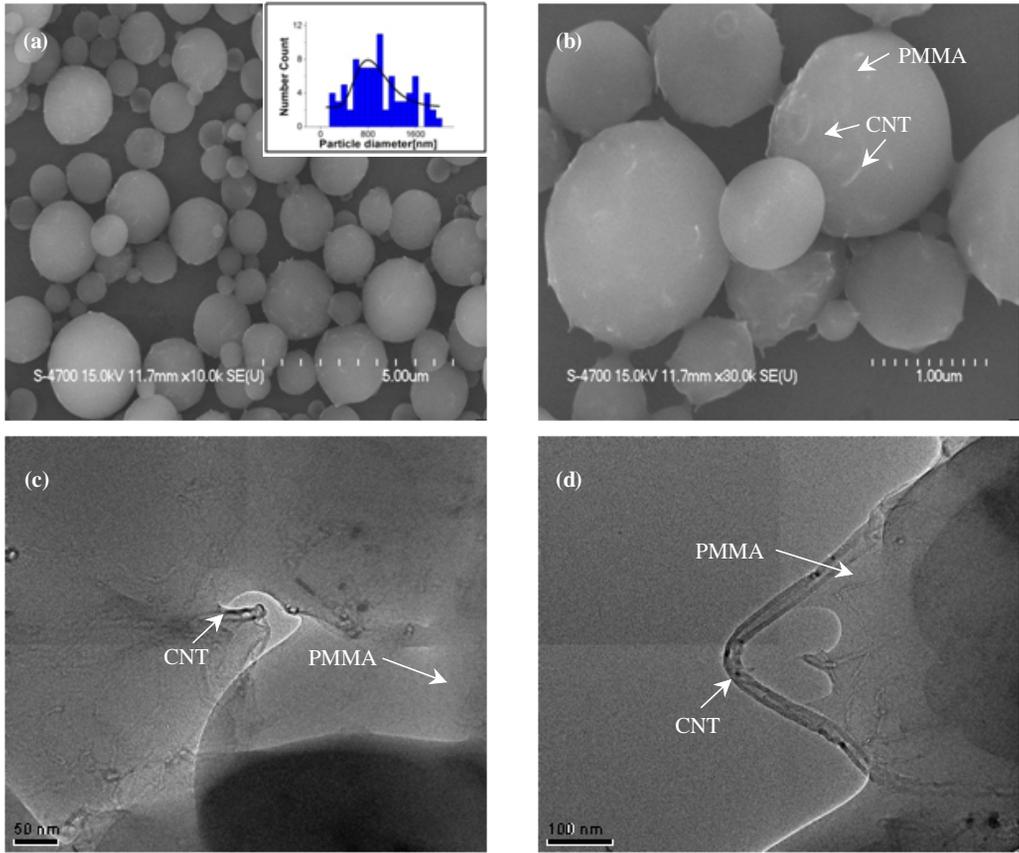


Figure 3. (a, b) SEM images of PMMA/CNT composite particles with various resolutions(The inset presents particle size distribution of generated composite particles with the average size of  $D_p=888\pm92\text{nm}$ ), (c, d) TEM images of composite particles with various resolutions.

균일하게 혼합된 형상을 극명하게 보여주었다. 하지만 Figure 4b에 보는 바와 같이 에어로졸 공정을 통해 생성된 PMMA/CNTs 복합체 입자를 이용하여 마운트프레스로 PMMA/CNTs 복합체 필름을 형성한 경우는 CNTs가 고분자필름 내부에 고르게 분산되어 전체적으로 검은색을 띤 복합체 필름을 형성한 결과를 관찰할 수 있었다. 이상과 같은 실험결과를 바탕으로 고분자-탄소나노튜브의 복합체 박막 생성 가능 메커니즘을 Figure 5에 간략하게 나타내었다. 즉, 결과적으로 용액증발법에서는 장시간의 건조과정을 거치는 동안 고분자용액 내에서 탄소나노튜브가 반데발스힘에 의해 서로 당겨서 응집현상이 가속화되어 탄소나노튜브의 분산성이 급격히 떨어져 마운트프레스 내에서 최종 복합체 필름 형성 시 두 소재간

의 불균일한 분포특성을 가지게 되지만, 반면에 에어로졸 공정에 의해 생성된 탄소나노튜브가 균일하게 혼합된 고분자 입자의 경우는 마운트프레스의 금형 내에서 최적화된 열-압력 인가 시 고분자 입자간의 경계면이 용해되면서 응집되고 박막이 형성되는 과정에서 복합체 입자 내부에 균일하게 분포되어 있던 탄소나노튜브가 방출되어도 고점성 고분자 매트릭스내에서 운동성이 적어 탄소나노튜브간의 응집이 최소화됨으로 최종적으로 균일한 고분자/탄소나노튜브 복합체 박막을 형성하게 된다. 여기서 마운트프레스 내에서 열-압력시간을 고분자의 녹는 점보다 높은 온도에서 수시간 이상 가하게 되면 고분자의 점성이 급격하게 저하되고 내부에 방출된 탄소나노튜브의 운동성이 급격히 증가되어 Figure

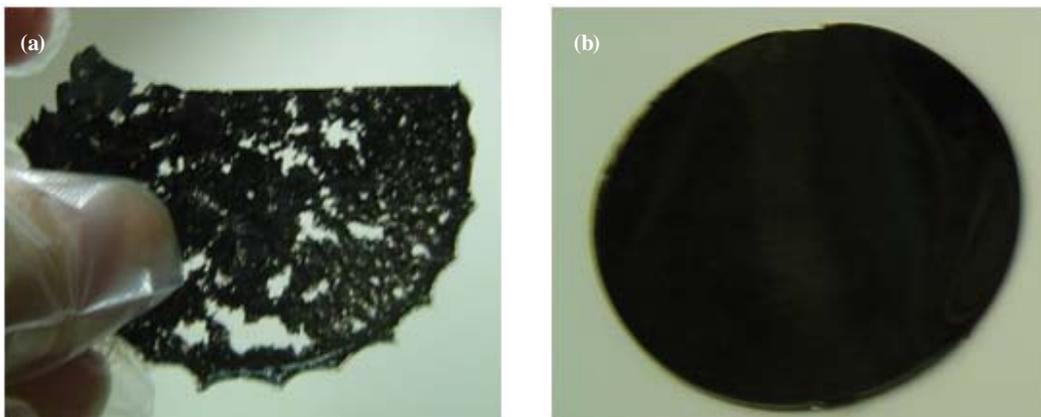


Figure 4. PMMA/CNT composite thin films prepared by a hot press of powders via. (a) solvent evaporation method under the drying time of 1 h at 130°C and (b) aerosol processing method. [Experimental conditions for the hot press were (i) heating time=15 min, (ii) temperature= 150°C, (iii) pressure=50 bar, and (iv) cooling time=8 min].

4a와 같은 불균일한 고분자/탄소나노튜브 복합체 박막을 형성할 수도 있다. 결국 탄소나노구조체를 바탕으로 하는 다양한 나노보강재가 균일하게 분포된 고분자 박막을 얻기 위해서는 (i) 박막형성을 위한 열-압축 과정전의 이종물질(즉, 고분자 매트릭스 및

나노보강재)간의 혼합 정도와 (ii) 고분자 및 나노보강재의 특성에 따른 박막 제조용 마운트프레스내에서 최적의 열-압력 조건 선정이 가장 중요한 요소 (Ben et al., 2008)로 판단된다.

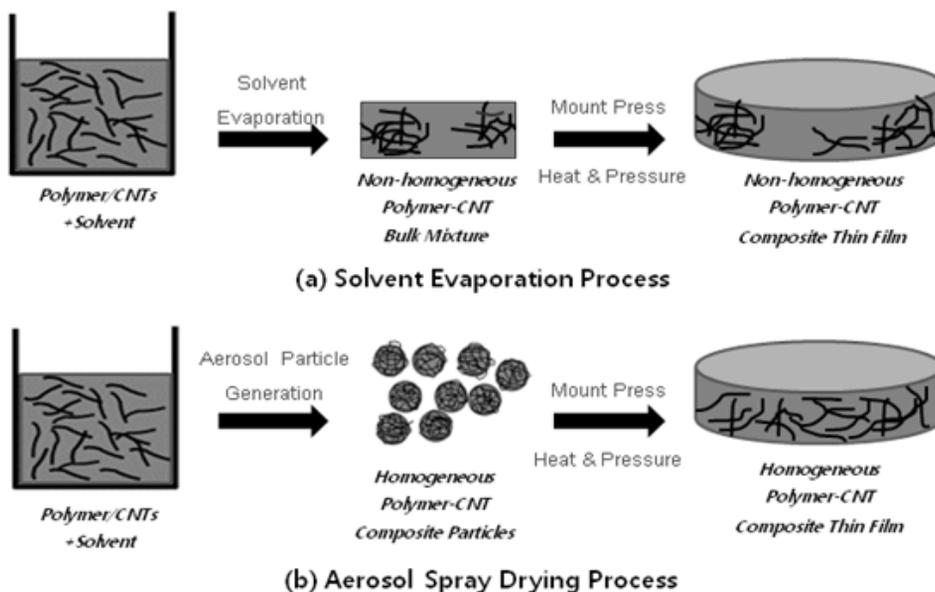


Figure 5. Possible formation pathways of hybrid polymer/CNTs composite thin films by using (a) a solvent evaporation and (b) an aerosol spray drying process.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 고분자 및 탄소나노튜브를 기반으로 하는 복합체 나노소재의 가장 큰 문제점들 중의 하나인 고분자 기질 내에 탄소나노튜브의 분산성을 향상시키고자 에어로졸 분무건조 공정을 이용하였다. 특히, 에어로졸 분무공정에서 초음파 분무발생장치를 사용함으로써 고분자와 탄소나노튜브용액의 고분산성을 지속적으로 유지시킬 수 있었고, 기상건조과정을 통해 수초간의 입자 체류시간(residence time)동안 빠르게 PMMA/CNTs 복합체 구형입자를 생성하였다. 생성된 복합체 입자를 전자현미경을 통해 분석한 결과 탄소나노튜브가 균일하게 혼합된 고분자 복합체 입자가 생성된 것을 관찰 할 수 있었고, 이들을 이용하여 마운트프레스로 복합체 필름을 제조한 결과 일반적인 용액증발법에 의해 제조된 복합체 필름에 비해 탄소나노튜브가 훨씬 더 고르게 분산된 고분자 박막을 생성할 수 있었다. 마운트프레스 공정 전 초기입자의 혼합상태 및 마운트프레스내 최적의 열-압력 조건선택이 균일한 고분자/탄소나노튜브 복합체 필름의 생성에 결정적인 요인임을 확인하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 중소기업청의 2009년 산학공동연구개발 사업의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.[과제명 : 폴리머-탄소나노튜브복합체 기반 환기덕트용 고강도 연결부속 개발, 참여기업 : ㈜성진제이티]

#### 참 고 문 헌

- Anvar, A., Baughman, R. H., Walt, A., Zakhidov, D. H. (2002). Carbon nanotubes-the route toward applications, *Science*, 297, 787-792.
- Chen, X., He, J. H., Tang, H., Yan, C. (2006). Novel In Situ Fabrication of Chestnut-Like Carbon Nanotube Spheres from Polypropylene and Nickel Formate, *J. Phy. Chem. B.*, 110, 21684-21689.
- Drakonakis, V. M., Ishiguro, K., Papanicolaou, G. C., Seferis, J. C., Velisaris, C. N. (2008). Layered hybrid matrices for carbon fiber reinforced composites. *SAMPE Conference Proceedings*, 53, 314/1-314/16.
- Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 354, 56-58.
- Jacob, K. I., Kueseng, K. (2005). Natural rubber nanocomposites with SiC nanoparticles and carbon nanotubes, *Eur. Polymer J.*, 42, 220-227.
- Qiu, G., Wang, Q., Xia, H. (2006). Polymer /carbon nanotube composite emulsion prepared through ultrasonically assisted in situ emulsion polymerization, *J. Appl. Polymer Sci.* 100, 3123-3130.
- Ben W., Chuck Z., Richard L., Shiren W. (2008). Reinforcing polymer composites with epoxide-grafted carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 19, 085710/1-085710/7.