

발포용 PU/MWNT 복합필름의 제조와 특성분석

박준형 · 김정현 · 김승진[†]

영남대학교 섬유패션학부

Manufacturing and Characteristics Analysis of
PU/MWNT Composite Film for FormingJun Hyeong Park, Jeong Hyun Kim and Seung Jin Kim[†]

School of Textiles, Yeungnam University, Gyeongsan, Korea

(Received: September 29, 2010/Revised: October 19, 2010/Accepted: November 18, 2010)

Abstract— This paper surveys the physical properties of the multiwall carbon nanotube (MWNT) and polyurethane composite film for improvement of mechanical properties and electrical characteristics. The modification of MWNT was carried out by acid treatment with nitric and sulphuric acid mixed solution, and then followed by thermal treatment for enhancing MWNT dispersion with polyurethane. This modified MWNT was mixed with polyurethane by changing the loading content of MWNT and dispersion time under the dimethylformamide solution in the ultrasonic wave apparatus. Various physical characteristics of the modified PU/MWNT films were measured and analyzed in terms of the loading content and dispersion time. The maximum absorbance of the PU/MWNT films were observed with the 2wt% loading at dispersion times of 2 and 24 hour, respectively. The minimum electrical volume resistivity of PU/MWNT film was shown at the loading content of 0.5wt% or more irrespective of dispersion treating time. However the optimum condition was assumed to 2wt% loading at dispersion time of 2 hours by assessing the surface profile of the film using video microscope. The breaking stress and strain of the PU/MWNT film decreased with increasing loading content, but no change of physical properties was shown with increasing in dispersion time.

Keywords: MWNT, polyurethane, nanocomposite, dispersion property, physical property

1. 서 론

탄소나노튜브(carbon nanotube, 이하 CNT)는 1991년 lijima에 의해 다중벽 탄소나노튜브(Multi wall carbon nanotube, 이하 MWNT)를 TEM (Transmission electron microscope)으로 촬영하여 발표하면서부터 알려지기 시작하였다^{1,2)}. CNT는 흑연판을 말아놓은 것과 같은 튜브형태의 형상을 하고 있으며 수 나노미터에서 수십 나노미터에 이르는 크기의 직경을 가진 탄소를 기본으로 한 나노소재로 밀도가 낮고, 직경 대 길이비(aspect ratio)가 수천 배에 이를 만큼 커 기계적 강도와 전기전도도 및 대기에서의 열안정성이 뛰어난 것으로 알려져 있다¹⁾. 이렇듯 CNT의 우수한 물리적 성질 및 화학적 성질과 전기적 성질로 많은 연구자들은 여러 방면에 걸쳐 지속적인 연구를 하고 있다. 현재는 CNT의 대량생산기술, 표면에

다양한 기능성 그룹을 결합시키는 방법, 분산방법, 합성체로부터 단일 CNT를 분리해내는 방법 등 많은 연구들이 이루어지며 발전하고 있다³⁾. 그러나 이러한 많은 연구에도 불구하고 CNT가 복합재, 강화재 등으로의 사용이 용이하지 못한 이유는 CNT간에 발생하는 반데르발스 힘(van deer waals force) 때문에 튜브간 응집하려는 특성이 강하여 고분자 내에서 제대로 분산이 이루어지지 않기 때문이다. 이러한 분산의 문제점을 해결하고자 최근에는 기계적 분산법으로 초음파 처리, 볼밀링에 의한 분산, 고전단력에 의한 분산법과 용매와 분산제를 이용한 분산, 강산처리를 통한 CNT표면의 개질, 표면의 기능화, 불소처리 등의 방법들을 혼용하여 사용함으로써 점차 개선해 나가고 있다⁴⁻¹⁰⁾. 또한 CNT와 고분자간의 계면접착력을 향상시키고자 Riggs 등은 CNT의 표면을 측면기능화(Side-wall functionalization)시켜 수용

[†]Corresponding author. Tel.: +82-53-810-3890; Fax.: +82-53-812-5702; e-mail: sjkim@ynu.ac.kr

©2010 The Korean Society of Dyers and Finishers 1229-0033/2010-12/362-372

액상에서도 안전한 CNT를 얻었으며, O'Connell 등은 고분자 wrapping법을, 미국의 Zyvex사는 고분자 non-wrapping법을 개발하여 CNT간의 반데르발스 힘을 약화시킴으로서 분산이 효과적으로 이루어질 수 있도록 하고 있다^{3,4,11-14}.

현재 CNT와 고분자 복합체의 응용을 위한 연구는 폴리비닐리덴(Polyvinylidene), 에폭시(epoxy), 폴리프로필렌(Polypropylene), 폴리우레탄(Polyurethane) 등 다양한 고분자들과 이루어지고 있으며, 응용하는 고분자의 특성에 따라 인장강도, 탄성계수 등에서 다른 결과가 나타나고 있다^{2,15-17}. 또한 전기적 특성의 응용을 위한 복합체 제조의 경우 폴리피롤(Polypyrrole), 폴리메틸메타크릴레이트(Poly-methylmethacrylate, PMMA) 등 수많은 다양한 고분자를 이용하여 전기전도성 복합체를 제조해 정전기 방지제품 및 정전도장 (electrostatic painting, 靜電塗裝), 초고용량 캐패시터(supercapacitor) 분야에 응용하려는 연구가 진행되고 있다¹⁸⁻²¹.

특히 최근에 적용분야가 확대되고 있는 폴리우레탄은 서로 다른 특성을 갖는 소프트 세그먼트와 하드 세그먼트가 공중합체로 연결되어 있어 이들 하드 및 소프트 세그먼트가 서로 상분리됨으로서 우수한 탄성체 특성을 나타내게 되는데^{22,23} 이와 같은 구조에서 비롯되는 폴리우레탄은 내열성, 내용제성, 내마모성, 저온특성과 같이 그 성질이 우수하여 각종 섬유, 탄성체, 접착제, 의료용 소재와 쿠션감에 따른 포장재로도 사용하고 있다. 뿐만 아니라 스마트 폰의 소비 확대에 의한 전자소재용 PCB(printable circuit board)의 레이어 간 점·접착제나 평판 디스플레이용 바인더 재료와 같은 미세 전자소재용 고분자 점·접착재료로 그 사용 용도가 늘어나고 있는 추세이다²⁴. 이와 같이 그 사용 범위가 늘어남에 따라 폴리우레탄의 기계적 성질 및 열적 성질의 향상에 대한 연구는 지속적으로 증가하고 있다²²⁻²⁵.

그러나 전자부품의 간지용으로 사용 가능한 PU/MWNT 발포용 필름의 분산조건, 즉 MWNT의 함유량과 분산처리시간 변화에 따른 분산성, 전기전도성 및 인장특성 등에 관한 연구는 진행된바 없다.

본 연구는 전보^{26,27}에서 최근 CNT의 물리적 특성 및 전기적 특성에 관심을 갖고 국내에서 생산되고 있는 MWNT를 조사하여 특성을 파악하고,

PU와의 분산성을 향상시키기 위한 산처리와 열처리에 의한 MWNT의 표면에 -C=O, -COOH, -OH와 같은 기능기를 도입하여 분산성이 향상됨을 확인하였고 또한 국내의 MWNT 중 PU와의 분산성이 용이하고 가장 뛰어난 분산성과 전기적 물성을 지닌 PU/MWNT 복합 필름을 실험을 통해 확인하였다. 이 결과를 바탕으로 MWNT와 폴리우레탄과의 복합을 통하여 역학적 물성의 향상과 우수한 전기적 특성을 갖는 PU/MWNT 복합발포체를 제조하는 것에 관한 연구를 진행하고자 한다.

본 연구에서는 PU/MWNT 복합발포체의 제조에 앞서 복합발포체 그라운드로 쓰이는 PU/MWNT 필름의 제조시 폴리우레탄 내에서의 MWNT 함유량과 분산시간에 따른 분산성을 가시광선/근적외선/분광광도계(UV/VIS/NIR Spectrometer)와 비디오광학현미경(SV-550 Video microscope system)을 이용하여 평가하고 MWNT 함유량과 분산시간에 따른 PU/MWNT 필름의 인장특성 및 전자부품간지로서의 적용가능성 확인을 위해 전기전도성을 측정하고 이에 따른 결과를 고찰함으로써 PU/MWNT복합발포체의 베이스 필름제조에 관한 기초연구를 수행하고자 한다.

2. 실험

2.1 시료

본 연구에서 사용한 MWNT는 열화학기상증착법(Thermal Chemical Vapor Deposition, Thermal CVD)으로 제조된 MWNT로 한화나노텍(주)에서 구입한 것을 사용하였다. Table 1에 본 연구에서 사용된 MWNT의 특성을 나타냈다. MWNT는 분산성을 향상시키기 위해 전보²⁶에서 보인 것과 같이 건열처리 및 산처리를 진행하여 MWNT 내의 수분과 불순물을 제거하고 표면을 개질·기능화시켜 사용하였다. MWNT의 분산용매로는 DMF(dimethylformamide)를 사용하였고, 필름 형성을 위한 고분자 매트릭스는 (-NH-CO-O-)의 화학구조식을 갖는 상업용 PU로 PU, DMF, MEK(methylethyl ketone) 각각의 조성비가 30%, 38.5%, 31.5%인 1액형 PU (H-BON 972DF, Cytec. Industries Inc.)이며 분자량(Mw)은 100,000~200,000이고 점도는 85,000~110,000cps이다.

Table 1. Specification of MWNT

Type	Diameter (nm)	Length (μm)	Purity (%)
CM-95	10~15	10~20	95

2.2 MWNT의 분산조건

MWNT를 DMF에 분산시키기 위한 조건을 Table 2에 나타냈다. MWNT의 함유량을 5가지 (0.1, 0.5, 1, 2, 5wt%)로 하고 분산시간을 6가지 (0.5, 1, 2, 4, 8, 24시간)로 하여 총 30가지의 조건으로 분산용액을 제조하였다. 분산기기는 초음파 분산기(Sonics & Materials Inc., USA)를 이용하였고, 분산작업 조건은 분당 55초 진동 후 5초간 무진동이며, 750watt/20KHz에 25% 출력조건으로 작업하였다.

2.3 PU/MWNT 필름의 제조

Fig. 1에 PU/MWNT 필름의 제조방법을 나타냈다. MWNT가 분산된 분산용액 50g을 교반기를 이용하여 PU 150g과 교반속도 500rpm하에서 1시간동안 교반시킨 뒤, 상온에서 24시간 숙성시켜 교반용액 내부의 기포를 제거한 후 필름제조용 Paste를 만들었다. 제조된 필름의 박리를 용이하게 하기 위하여 코팅지 위에 제조된 Paste 20~25g 정도를 붓고 필름제조기 YBA-4형(Baker Applicator, Japan)을 이용하여 250 μm 두께로 캐스팅하여 PU/MWNT 필름을 제조하였다. 캐스팅 된 필름의 건조는 건조기에서 내부온도 150 $^{\circ}\text{C}$ 의 조건하에서 120초 동안 이루어져 코팅지와 박리 가능한 필름으로 제조 되었다.

2.4 PU/MWNT 필름의 특성 측정

제조된 PU/MWNT 필름내의 MWNT의 분산정도를 확인하기 위하여 자외선/ 가시광선/근적외선 분광광도계(UV/VIS/NIR Spectrometer, Varian Inc.)를 이용하여 350~750nm파장영역에서 필름

Table 2. Dispersion conditions of MWNT

No	Dispersion time (hr)	Loading of MWNT (wt%)
1	0.5	0.1
2		0.5
3		1
4		2
5		5
6	1	0.1
7		0.5
8		1
9		2
10		5
11	2	0.1
12		0.5
13		1
14		2
15		5
16	4	0.1
17		0.5
18		1
19		2
20		5
21	8	0.1
22		0.5
23		1
24		2
25		5
26	24	0.1
27		0.5
28		1
29		2
30		5

의 흡광도를 측정하였다. 전기전도도는 전도성측정기(KEITHLEY 8009, USA)를 이용하여 측정시간(Measure Time, sec.) 15, 상쇄전압량(Offset Voltage, V) 0, 교체전압(Alternating Voltage, V) 50, 측정범위(Current Range, mA) 20의 조건하에서 부피저항성을 측정하였다. PU/MWNT 필름의 역학적 특성은

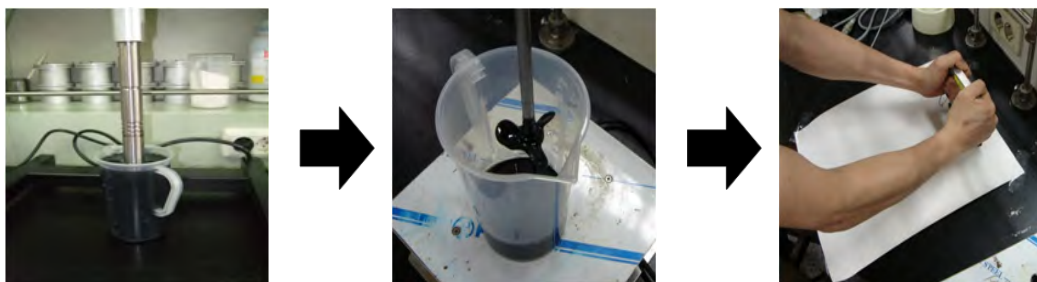


Fig. 1. Manufacturing process of PU/MWNT film.

인장시험기(Testometric MICRO 350)를 이용하여 파지길이 100mm에서 인장속도 100mm/min으로 측정을 하였다. PU/MWNT 필름의 표면특성과 분산정도는 비디오광학현미경시스템(SV-550 Video microscope system, SOMETECH, 대한민국)을 이용하여 500배율로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 필름내의 탄소나노튜브 분산도 분석

PU/MWNT 필름내의 MWNT의 분산성은 적외선 가시광선 근적외선 분광광도계를 사용하여 필름의 흡광도를 측정하였다. Fig. 2는 분산시간과 MWNT함량에 따른 PU/MWNT 필름의 흡광도를 나타낸다. Fig. 2(a)는 분산시간 30분일 때 MWNT 함량에 따른 PU/MWNT 필름의 흡광도를 측정할 결과로 흡광도가 0.64~2.2까지 값의 분포를 보인다. 그리고 MWNT 함유량이 1wt%에서 2wt%로 증가했을 때 흡광도가 가장 크게 증가한 것을 볼 수 있다. 분산시간이 30분일 때의 흡광도 결과는 다른 분산시간의 흡광도 결과에 비해 흡광도 값이 낮게 나왔으며, 이것은 짧은 분산시간으로 인해 MWNT의 분산이 제대로 이루어지지 않고 우레탄 내에서 영김현상이 많이 발생하였기 때문으로 생각된다. Fig. 2(b)는 분산시간 1시간일 때 MWNT 함량에 따른 PU/MWNT 필름의 흡광도 측정 결과로서 0.67~2.6의 흡광도 분포를 보인다. MWNT의 함유량이 증가함에 따라 흡광도도 증가함을 보이나 MWNT의 함유량이 2wt%일 때 흡광도는 1wt%일 때 보다 그 값이 낮게 나타났다. 이러한 현상은 30분 분산을 하였을 때는 전체 함량에서 분산이 잘 이루어지지 않아 함유량에 따라 흡광도가 차이나 낮지만 1시간 분산을 하였을 때는 0.1, 0.5, 1wt%는 분산이 되기 위한 충분한 시간이었으나 2wt%의 경우는 1시간 분산시킨 경우와 30분 분산시킨 경우의 흡광도 결과가 거의 같은 값을 보이고 있으며, 이는 2wt%를 분산시키기 위해서는 1시간 이상의 분산시간이 필요하다는 것을 말해준다. 즉, 이것은 분산시간이 1시간일 때 MWNT의 함유량이 2wt%이상이 되면 30분 분산 일때의 MWNT 함유량 2wt% 이상의 흡광도 결과와 마찬가지로 분산이 제대로 이루어지지 않고 영김현상이 나타났기 때문에 1wt% 보다 흡광도 값이 낮게 측정된 것으로 사료된다. Fig. 2(c)는 분산시간 2시간 일때의 흡광도를 나타낸다.

MWNT의 함유량이 2wt%일 때 흡광도 값과 전기저항값 그리고 표면 측정 결과를 바탕으로 분석하였을 때 가장 분산성이 양호한 것으로 보인다. Fig. 2(d)는 4시간 분산시킨 PU/MWNT 필름의 흡광도를 나타낸다. 전체 그래프의 경향은 분산 2시간과 마찬가지로 MWNT의 함유량이 증가함에 따라 흡광도도 증가하는 경향을 보인다. Fig. 2(e)는 분산시간 8시간일 때의 흡광도를 나타내며 Fig. 2(f)는 분산시간 24시간일 때 필름의 흡광도를 나타낸다. (e)와 (f)의 그래프에서 분산시간이 길어짐에 따라 MWNT 2wt%함량에서의 흡광도 값이 2에서 3이상으로 크게 증가하는 것을 보이고 있다. 반면 분산시간이 30분, 2시간, 4시간, 8시간 그리고 24시간으로 증가할 때 MWNT를 5wt% 첨가한 필름의 흡광도는 2에서 3정도의 값으로 증가함을 보이고 있다.

Beer-Lambert 법칙에 따르면 흡광도는 용액상의 용질의 농도와 비례하므로 흡광도는 수용액 중에 분산된 MWNT의 농도를 알수있는 지표로 사용될수있다 하였으며 흡광도를 측정하였을 때 높은 값을 가지는 시료가 분산이 잘된 것으로 보았는데²⁸⁾, 본 연구에서와 같이 MWNT 분산용매를 우레탄에 교반하여 필름으로 제조한 후 분산성을 확인하기 위해 흡광도를 측정한 것은 아니지만은 MWNT가 수용액 상태에서 분산되어 있는 정도를 확인하기 위해 흡광도를 측정한 결과가 파장 350nm에서 2.7의 값을 보임으로서 비슷한 실험 결과가 도출되었으며, 분산성이 증가함에 따라 흡광도 값이 증가한 결과를 보고하였고 본 연구와 비슷한 경향이 나타남을 볼 수 있었다. 24시간 분산된 용액으로 제조한 PU/MWNT 필름의 육안 판별과 비디오 현미경 시스템으로 측정한 결과 다른 분산시간 필름들에 비해 필름의 색상이 더욱 진하게 보이고, MWNT의 분산 상태도 양호함을 보였다. 이 경우 적정 MWNT 함량은 2wt% 이하로 하여 탄소나노튜브를 분산시켰을 때 분산시간이 24시간으로 길어지면 짧은 분산시간으로 작업한 필름들에 비해 분산이 고르게 이루어진 것을 확인 할 수 있었다. 그러나 초음파 분산시간이 길어지면 초음파로 인한 MWNT의 길이 및 탄소나노튜브 벽의 손상을 입혀 분산 작업시 영김현상은 덜하지만 전도성을 떨어뜨린다고 보고되고 있다^{27,29)}. 또한 긴 분산시간으로 인해 짧아진 MWNT의 길이와 손상된 탄소나노튜브는 향후 MWNT의 전도성과 물성저하에 큰 영

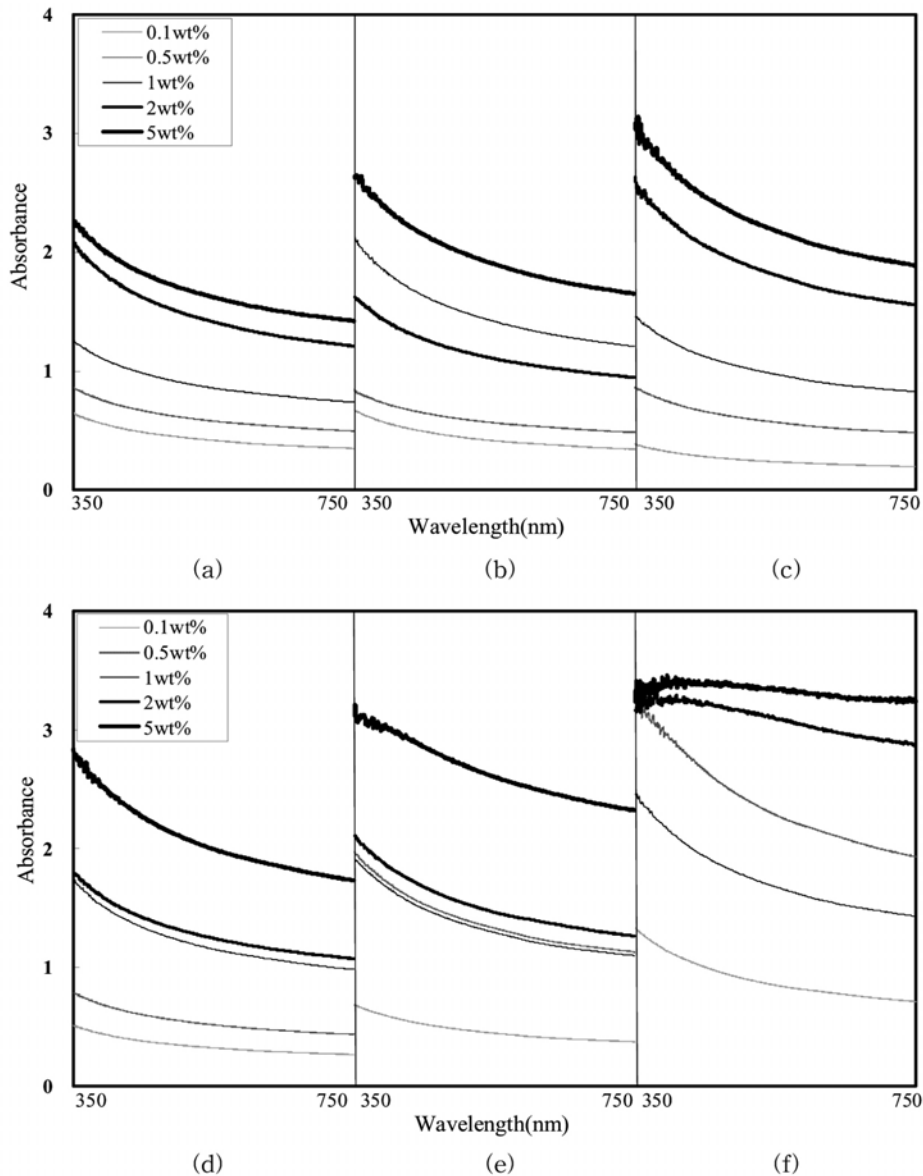


Fig. 2. Absorbance of PU/MWNT film according to the dispersion conditions. (a) 0.5hr (b) 1hr (c) 2hr (d) 4hr (e) 8hr (f) 24hr

향을 미칠 것으로 보인다. 흡광도 측정에 의한 PU/MWNT 필름의 분산성을 요약하면 MWNT 분산시간에 따른 함유량 대비 흡광도를 보았을 때 MWNT 함유량이 2wt%, 분산시간 2시간과 24시간에서 가장 분산이 잘 된 것으로 나타났다.

3.2 전기전도도

Fig. 3은 분산조건에 따른 PU/MWNT 필름의 부피 전기저항성을 나타냈다. Fig. 3에서 MWNT가 함유되지 않은 PU 필름의 저항성 측정결과는 $2.4 \times 10^{16} (\Omega \cdot \text{cm})$ 으로 전기전도성을 거의 띄지 않는 것으로 확인되었다²⁹⁾.

Fig. 3에서 볼 수 있듯이 MWNT 함유량이 늘어남에 따라 부피저항 값은 감소하는 것을 볼 수 있으며, MWNT의 함유량이 0.5wt%가 될 때 부피저항값이 크게 감소하는 경향을 보였으며 이후, MWNT의 함유량이 1wt%~5wt%로 2.5배 증가함에도 불구하고 저항값은 0.5wt%와는 큰 차이를 나타내지 않았다. 이것은 전기 전도성의 향상을 나타내기 위해서는 고분자 내에서의 MWNT가 서로의 상용성이 증가할 수 있도록 분자배열을 인위적으로 만들어 주어야 한다³⁰⁾고 하였는바 본 연구에서는 PU의 분자량과 점성이 높아 PU복합체 내에서 함유량이 높아짐에 따라 0.5wt%의 함

량에 비해 PU내에 분산시 MWNT가 다발형태로 필름내부에 제조되어 MWNT의 함유량이 높더라도 높은 전도성 향상 효과는 나타나지 않은 것으로 생각된다. 한편 분산시간에 따른 부피저항값을 보면 분산시간이 30분일 때 함유량에 따른 PU/MWNT의 부피저항값은 $6.3 \times 10^7 \sim 1.1 \times 10^7 (\Omega \cdot \text{cm})$ 으로 측정되었다. 30분 분산한 경우 분산시간이 짧은 관계로 분산이 잘 이루어지지 않아 생성된 PU/MWNT 필름은 필름표면에 뭉침현상이 많이 발생되어 필름 제조시 최적 조건이 아닌 것으로 판단된다. 분산시간이 1시간인 경우 MWNT 함유량이 늘어남에 따라 PU/MWNT 필름의 부피저항값은 $2.4 \times 10^{14} \sim 8.5 \times 10^6 (\Omega \cdot \text{cm})$ 으로 저항값이 낮아지는 것을 볼 수 있었다. 분산시간이 2시간일 때 함유량이 늘어남에 따른 부피저항값은 $1.1 \times 10^{10} \sim 9.1 \times 10^6 (\Omega \cdot \text{cm})$ 을 나타냈다. 분산시간 4시간도 2시간과 유사한 경향으로 MWNT 함유량이 늘어나면 저항값이 감소하는 것으로 나타났으며 $1.0 \times 10^{15} \sim 8.8 \times 10^6 (\Omega \cdot \text{cm})$ 의 부피저항값을 가졌다. 분산시간이 8시간인 경우 함유량 2wt% 일 때 저항값이 다소 높아지는 형태를 보이며 부피저항은 $3.2 \times 10^{14} \sim 8.6 \times 10^6 (\Omega \cdot \text{cm})$ 의 값을 보였다. 분산시간 24시간도 8시간과 유사한 경향으로 MWNT 함유량이 1.0wt%를 초과하면서 저항값은 다소 높아지는 형태로 $2.4 \times 10^{13} \sim 1.4 \times 10^7 (\Omega \cdot \text{cm})$ 의 부피저항값을 보였다. 따라서 분산조건에 따른 PU/MWNT 필름의 부피저항값 측정결과를 흡광도 결과와 비교하여 요약하면 MWNT의 함유량이 2wt%이하일 때는 흡광도 결과에서 볼 수 있듯이 분산성이 좋고 폴리우레탄 매트릭스 내에서 많은 접촉점을 형성하여 Fig. 3의 부피저항값에서 보았듯이 낮은 전기저항성 값을 가져 전도성도 좋을 것으로 예측된다. 이것은 입자 혹은 짧은 로드(rod)형태의 흑연형 구조체와 CNT 혹은 GNF와 같은 긴 섬유형태의 탄소충진제로 이루어진 복합체를 각각 만들 경우 섬유형태의 충진제가 입자형의 흑연에 비해 많은 접촉점(contact point)를 가짐으로서 낮은 농도에서도 높은 전기전도성을 가질수 있다²⁴⁾는 논문의 보고를 빌려 그 이유를 설명 할수 있다. 또한 개질한 CNT의 낮은 전기전도도는 개질로 인한 CNT의 종횡비가 축소되어 나타나는 결과로 인한것³¹⁾이라는 연구 결과에서도 개질한 CNT의 길이가 전도성의 결정에 지배적인 역할을 함을 밝히고 있다. 그러므로 MWNT 함유량이 5wt% 이상 증가하더라도 과도

한 뭉침 현상의 발생으로 인한 접촉점의 감소로 전기전도성이 기대만큼 높지 않음을 알 수 있었다. 한편 분산시간에 따른 전기전도성의 경향성이 보이지 않는 것은 분산 시간이 길어지면서 MWNT가 물리적인 침해를 입어 길이가 짧아지고 분산 후 다시 뭉치는 현상으로 분산 정도가 좋지 못하여 전기전도도가 나빠지는 결과를 보인 것으로 보고되고있는³²⁾것과 마찬가지로 본 연구의 결과 역시 이와 같은 이유로 추정된다. 따라서 분산 조건에 따른 부피저항성 측정결과는 분산시간 2시간, MWNT 함유량 2wt%일 때 가장 낮은 부피저항성을 보여 가장 높은 전기전도성을 나타낼 것으로 사료된다. 따라서 부피저항성 측정 결과를 바탕으로 전기전도성의 향상은 MWNT가 가지고 있는 전도성과 MWNT와 고분자간의 우수한 분산성 및 접촉점수가 PU/MWNT필름의 전기적 성질을 향상시키는 중요한 요인 중 하나인 것을 알 수 있었으며, 저항값을 낮추고 전도성을 높이기 위해서는 MWNT의 함량을 높이는 것 보다는 분산성을 더 향상시켜 필름 전반에 고르게 분산시켜야 될 것으로 생각된다.

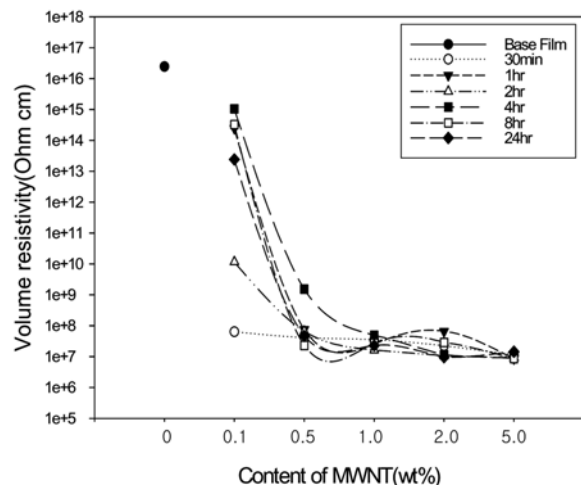


Fig. 3. Volume resistivity of PU/MWNT film according to the dispersion conditions.

3.3 인장특성

Fig. 4는 분산조건에 따른 PU/MWNT 필름의 절단강도를 나타낸다. MWNT의 함유량이 증가함에 따라 필름의 절단강도는 감소하는 경향을 볼 수 있다. 그러나 분산시간에 따른 절단강도의 경향성은 볼 수 없었다. MWNT의 함유량에 따른 필름의 절단강도는 MWNT의 함유량이 0.1wt%일 때, $30 \sim 54 \text{ kgf/mm}^2$ 의 값을 나타내며, MWNT의 함유

량이 0.5%일 때, 21~40kgf/mm²을 보였다. 1wt%일 때의 절단강도는 13~27kgf/mm²이며 2wt%일 때 12~28kgf/mm²이다. 함유량이 가장 높은 5wt%일 때는 절단강도도 가장 낮은 5~10kgf/mm²의 값을 보였다. 일반적으로 고분자 나노 복합체의 역학적 성질은 강화재의 역학적 성질과 이의 함량 및 강화재-고분자간 계면 접착력에 크게 의존 한다³⁾.

탄소나노튜브의 경우 그 역학적 특성이 우수하여 복합체에서 좋은 물성을 줄 것이라 예상되지만 탄소나노튜브 자체의 높은 반데르발스 힘에 의해 분산이 용이하지 않아 필름에서 탄소나노튜브가 뭉쳐있는 것을 볼 수 있다. 필름에서 이 탄소나노튜브 덩어리들이 취약점으로 작용을 하여 절단강도를 약화시키는 것으로 사료된다.

이것은 연구결과 내용 중 CNT복합재의 기계적 물성은 복합재의 내부에 있는 CNT의 분산성이 복합재와 충분한 접촉면을 갖고 있어야 하나 충분한 분산이 이루어지지 않을 경우 CNT 다발이 발생하고 이 다발의 내부는 복합재와 충분한 접촉면을 갖기 어려워 쉽게 뭉치는 현상을 유발하여 분산효과와 배향효과를 감소시키게 되고 결과적으로 복합재에 가해지는 응력에 대해 복합재가 응력을 분산 할 수 있는 능력이 떨어져 기계적 물성의 저하를 초래한다^{30,33)}는 연구결과와 일치하는 결과를 보였다.

Fig. 5에서는 분산조건에 따른 PU/MWNT 필름의 절단신도를 나타냈다. 절단신도 역시 절단강도와 비슷하게 MWNT의 함유량이 증가할수록

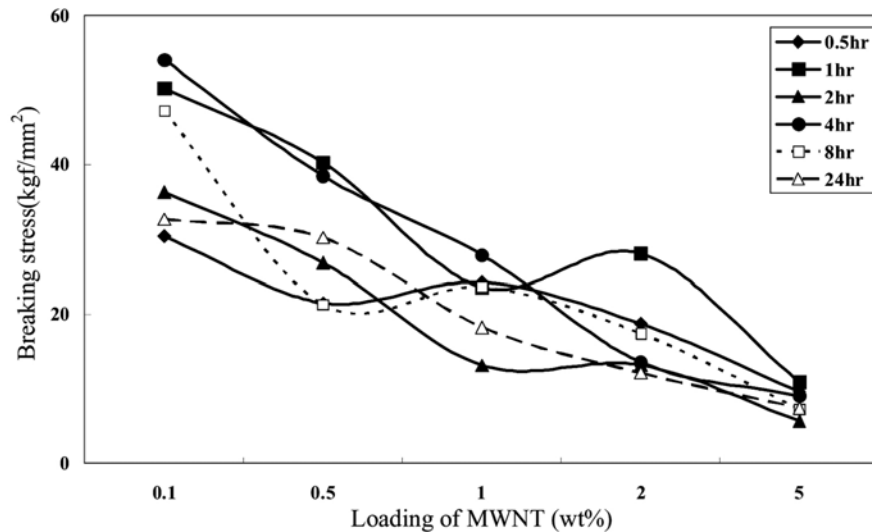


Fig. 4. Breaking strength of PU/MWNT films.

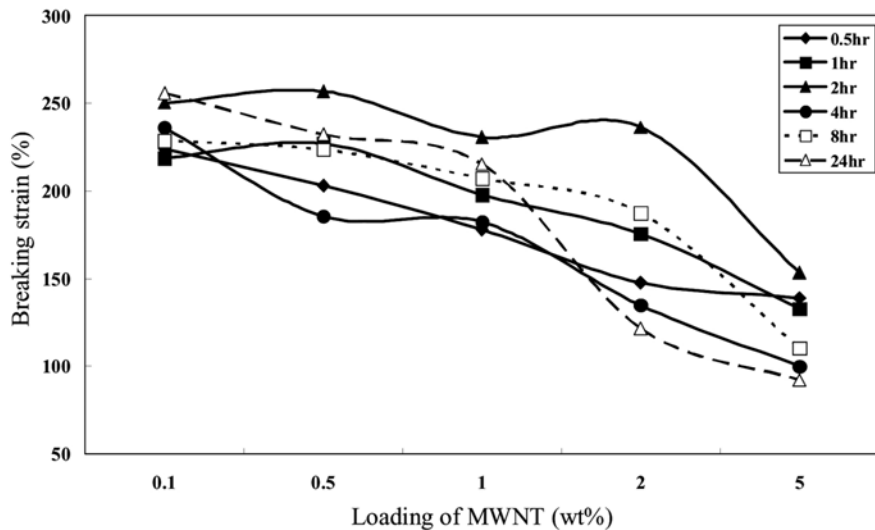


Fig. 5. Breaking strain of PU/MWNT films.

감소하는 것을 볼 수 있으며 분산시간에 따라서는 경향성을 보이고 있지 않고 있다. MWNT의 함유량이 0.1wt%일 때 절단신도 값은 218~255% 범위의 값을 보이며, 0.5%일 때 185~256%의 값을 보인다. 1wt%일 때 절단신도는 177~230%를 보이며, 2wt%에서의 절단신도는 121~236% 범위의 값이 나타났다. 탄소나노튜브의 함유량이 가장 높은 5wt%에서는 분산시간이 동일한 다른 함유량의 시료에 비해 절단신도가 가장 낮은 값을 보였다. 절단신도 역시 폴리아우레탄 필름내에 탄소나노튜브가 분산이 잘 이루어지지 않고 뭉쳐 있는 것이 취약점으로 작용을 하였을 것으로 판단되고 함유량이 높아질수록 이런 취약점이 많아져 절단신도에 영향을 미치는 것으로 생각된다. 이 결과는 종횡비가 높은 MWNT가 필름내에서의 배향성이 좋으면 높은 신도값을 나타내게 되나 그렇지 못할 경우 즉 MWNT의 함량이 높아져 서로 뭉치려는 성향으로 인해 고분자 내에서의 배향성을 향상 시키지 못하게 되고 절단신도 값

이 감소되는 결과를 나타낸다^{3),30)}는 연구결과와 같은 경향을 보임을 확인하였다.

3.4 표면특성

Fig. 6은 PU/MWNT 필름의 표면을 비디오 현미경 시스템을 이용하여 500배율로 측정한 결과를 나타냈다. 제조된 PU/MWNT 필름은 MWNT 함유량과 분산시간에 따라 분산성이 차이를 나타내는 것을 볼 수 있었다. MWNT 함유량이 0.1wt%일 때 분산시간이 증가함에 따라 필름 내에서 MWNT가 잘 분산된 것을 볼 수 있었다. 함유량 0.1wt%이고 분산시간 0.5, 1시간일 때는 MWNT가 뭉쳐져 있는 것이 보이나 분산시간이 2시간 이후로는 거의 보이지 않았다. MWNT의 함유량이 2wt%이하로 동일함량일 때 분산시간이 늘어날수록 필름 표면의 외관특성은 양호해지는 것으로 나타났다. 분산시간이 24시간일 경우 다른 시료들에 비해 외관상 MWNT가 잘 분산된 것을 볼 수 있었으며 필름의 표면 터치감도 MWNT

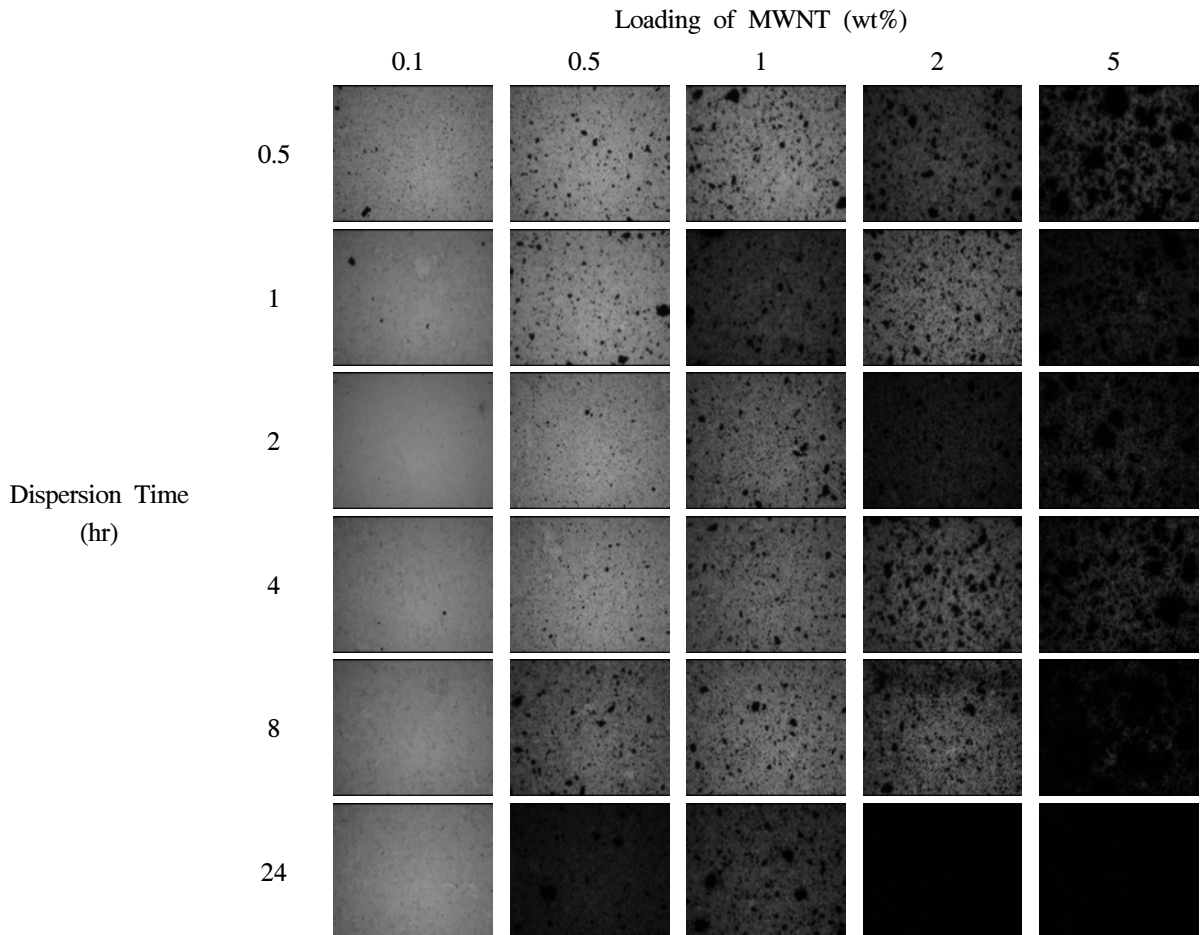


Fig. 6. Surface images of the PU/MWNT film according to the dispersion conditions.

의 뭉침현상 없이 매끄러운 표면을 가지는 것으로 나타났다. 이는 분산시간이 길어짐에 따라 MWNT의 길이가 끊어져 짧아지면서 분산이 이루어져 필름표면이 좋아 보이는 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 기능화 된 탄소나노튜브를 분산시켜 PU/MWNT 필름을 제조하였으며, 제조된 필름의 특성을 측정하고 분석한 결과는 다음과 같다.

1. PU/MWNT 필름의 흡광도를 측정한 결과 MWNT의 함유량 대비 흡광도를 보았을 때 함유량 2wt%, 분산시간 2시간일 때 흡광도 값은 2~2.5이고 24시간일 때는 3~3.2의 흡광도 값을 보였다. 그러나 MWNT의 분산시간의 효율적인 면을 보았을 때 함유량 2wt%, 분산시간 2시간일 때 가장 효율적인 분산조건으로 나타났다.
2. PU/MWNT 필름의 분산조건에 따른 부피 전기저항성을 측정한 결과 분산시간 2시간에서 MWNT의 함유량이 증가함에 따라 2wt% 함유량에서 가장 낮은 부피저항값 $1.1 \times 10^{10} \sim 9.1 \times 10^6 (\Omega \cdot \text{cm})$ 의 분포를 보였다. 또한 분산성이 우수할수록 낮은 부피저항으로 가장 높은 전도성을 나타냄을 알 수 있었다.
3. PU/MWNT 필름의 인장특성을 측정한 결과 모든 실험 항목에서 MWNT의 함유량이 증가함에 따라 인장특성 값은 감소하는 경향을 보였다. MWNT의 분산이 충분히 잘 이루어지지 않고 뭉쳐 있음이 필름 표면에서 확인되었고 이것이 필름의 인장 강도를 약화시킨 것으로 판단된다.
4. PU/MWNT 필름 외관 특성을 측정한 결과 MWNT의 함유량이 2wt% 이하일 때는 분산시간이 늘어날수록 필름 표면 외관특성은 좋은 것으로 나타났다. 분산시간이 24시간일 경우 다른 분산시간의 시료들 보다 필름의 표면특성은 좋아 보이나 이는 분산시간이 길어짐에 따라 MWNT의 길이가 끊어져 짧아지면서 분산이 이루어져 필름표면의 특성이 좋아 보이는 것으로 판단된다.
5. PU/MWNT 필름을 제조함에 있어 MWNT 함유량 2wt%에 분산시간 2시간일 때 가장 좋은 인장특성과 전기전도성 및 표면특성을 나타냈다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부와 한국산업기술진흥원의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구 결과로 관계기관에 감사드린다.

참고문헌

1. M. J. O'Connell, "Carbon Nanotube Properties and Applications", New York, U.S.A., pp.3-25, 2006.
2. A. Chatterjee and B. L. Deopura, Carbon Nanotubes and Nanofibre: An Overview, *Fibers and Polymers*, **3**(4), 134-139(2002).
3. M. Jung, and J. W. Cho, Mechanical, Thermal and Electrical Properties of Carbon Nanotube-Polyurethane Nanocomposites, *Journal of Korean Fiber Society*, **41**(2), 73-79(2004).
4. J. I. Lee, and H. T. Jung, Technical Status of Carbon Nanotubes Composites, *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(1), 7-14(2008).
5. I. W. Chiang, B. E. Brinson, R. E. Smalley, J. L. Margrave, and R. H. Hauge, Purification and Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 1157-1161(2001).
6. C. Park, Z. Ounaies, K. A. Watson, R. E. Crooks, J. Smith Jr., S. E. Lowther, J. W. Connell, E. J. Siochi, J. S. Harrison, and T. L. St. Clair, Dispersion of Single Wall Carbon Nanotubes by In Situ Polymerization Under Sonication, *Chemical Physics Letters*, **364**, 303-308(2002).
7. K. Mukhopadhyay, C. D. Dwivedi, and G. N. Mathur, Conversion of Carbon Nanotubes to Carbon Nanofibers by Sonication, *Carbon*, **40**, 1369-1383(2002).
8. P. Pötschke, A. R. Bhattacharyya, and A. Janke, Melt Mixing of Polycarbonate with Multiwalled Carbon Nanotubes: Microscopic Studies on the State of Dispersion, *European Polymer Journal*, **40**, 137-148(2004).
9. X. L. Xie, Y. W. Mai, and X. P. Zhou, Dispersion and Alignment of Carbon Nanotubes in Polymer Matrix: A review, *Materials Science and Engineering*, **R49**, 89-112(2005).
10. E. T. Mickelson, C. B. Huffman, A. G. Rinzler,

- R. E. Smalley, R. H. Hauge, and J. L. Margrave, Fluorination of Single-Wall Carbon Nanotubes, *Chemical Physics Letters*, **296**, 188-194(1998).
11. A. Hirsch, Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Chem. Int. Ed.*, **41**, 1853-1859(2002).
 12. M. Olek, M. Hilgendorff, and M. Giersig, A Simple Route for the Attachment of Colloidal Nanocrystals to Noncovalently Modified Multi-walled Carbon Nanotubes, *Colloid and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **292**, 83-85(2007).
 13. H. Kitano, K. Tachimoto, and Y. Anraku, Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotube by Covalent Modification with Polymer Chains, *Journal of Colloid and Interface Science*, **306**, 28-33(2007).
 14. A. G. Osorio, I. C. L. Silveira, V. L. Bueno, and C. P. Bergmann, H₂SO₄/HNO₃/HCl-Functionalization and Its Effect on Dispersion of Carbon Nanotubes in Aqueous Media, *Applied Surface Science*, **255**, 2485-2489(2008).
 15. L. S. Schadler, S. C. Giannaris, and P. M. Ajayan, Load Transfer in Carbon Nanotube Epoxy Composites, *Applied Physics Letters*, **73**, 3842-3844(1998).
 16. Z. Jin, K. P. Pramoda, S. H. Goh, and G. Xu, Poly(vinylidene fluoride)-Assisted Melt-Blending of Multi-Walled Carbon Nanotube/Poly(methyl-methacrylate) Composites, *Materials Research Bulletin*, **37**, 271-278(2002).
 17. D. Xu and Z. Wang, Role of Multi-Wall Carbon Nanotube Network in Composites to Crystallization of Isotactic Polypropylene Matrix, *Polymer*, **49**, 330-338(2008).
 18. K. Jurewicz, S. Delpeux, V. Bertagna, F. Béguin, and E. Frackowiak, Supercapacitors from Nanotubes/Polypyrrole Composites, *Chemical Physics Letters*, **347**, 36-40(2001).
 19. N. G. Sahoo, Y. C. Jung, H. J. Yoo, and J. W. Cho, Influence of Carbon Nanotubes and Polypyrrole on the Thermal, Mechanical and Electroactive Shape-Memory Properties of Polyurethane Nanocomposites, *Composite Science and Technology*, **67**, 1920-1929(2007).
 20. E. Kymakis, I. Alexandou, and G. A. J. Amarantunga, Single-Walled Carbon Nanotube-Polymer Composites: Electrical, Optical and Structural Investigation, *Synthetic Metals*, **127**, 59-62(2002).
 21. A. Ilcham, A. Srisurichan, A. Soottitantawat, and T. Charinpanitkul, Dispersion of Multi-Walled Carbon Nanotubes in Poly(p-phenylene) thin Films and Their Electrical Characteristics, *Particuology*, **7**, 403-407(2009).
 22. Y. M. Tsai, T. L. Yu, and Y. H. Tseng, Physical Properties of Crosslinked Polyurethane, *Polymer International*, **47**, 445-450(1998).
 23. S. Y. Lee, Y. C. Jung, J. W. Cho, and B. C. Chun, Synthesis and Characteristics of Carbon Nanotube Nanocomposites Crosslinked with Polyurethane, *Textile Science and Engineering*, **45**(4), 247-253(2008).
 24. H. G. Im, H. M. Kim, and J. H. Kim, Dispersity of CNT and GNF on Polyurethane Matrix: Effect of Polyurethane Chemical Structure, *Polymer(Korea)*, **32**(4), 340-346(2008).
 25. J. W. Kim, Y. C. Jung, and J. W. Cho, Carbon Nanotube-Polyurethane Nanocomposites Having Characteristics of Electroactive Shape Recovery, *Textile Science and Engineering*, **42**(4), 270-276(2005).
 26. K. S. Park, S. J. Kim, J. H. Kim, J. H. Park, and O. K. Kwon, Modification of Carbon Nanotube for the Improvement of Dispersion Property and Dispersion Characteristics of Carbon Nanotube Polyurethane, *Textile Coloration and Finishing*, **22**(1), 43-50(2010).
 27. J. H. Kim, J. H. Park and S. J. Kim, The Physical Property of the MWNT/PU Composite Films, *Textile Coloration and Finishing*, **22**(3), 246-256(2010).
 28. G. Y. Park, J. S. Kim and Y. J. Jeong, Comparison of Characteristic of Multi-walled Carbon Nanotubes Functionalized Using Various Methods, *Textile Science and Engineering*, **45**, 359-362(2008).
 29. J. M. Park, D. S. Kim, S. J. Kim, P. G. Kim, D. J. Yoon, and K. L. Devries, Inherent Sensing and Interfacial Evaluation of Carbon Nanofiber

- and Nanotube/Epoxy Composites Using Electrical Resistance Measurement and Micromechanical Technique, *Composites: Part B*, **38**, 847-861 (2007).
30. J. H. Ko, J. C. Kim, and J. H. Chang, Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Hybrid Films with Functionalized-MWNT : Thermomechanical Properties, Morphology, Gas Permeability, and Optical Transparency, *Polymer(Korea)*, **33**(2), 97-103(2009).
31. P. C. Ma, B. Z. Tang, and J. K. Kim, Effect of CNT Decoration with Silver Nanoparticles on Electrical Conductivity of CNT-Polymer Composites, *Carbon*, **46**, 1497-1505(2008).
32. J. H. Kook, K. U. Jeong, J. S. Yang, D. H. Park, J. H. Go, and C. W. Nah, Preparation and Physical Properties of Poly(ethylene-co-ethyl acrylate)/Carbon Nanotube Nanocomposites, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**(2), 161-167(2008).
33. Y. H. Lee, The Physical Property and Application of Carbon Nanotube, *Sea Mulli(The Korean Physical Society)*, **51**(2), 84-144(2005).