

## 라텍스 기법으로 제조한 폴리스티렌/다중벽 탄소나노튜브 나노복합재료의 나노튜브 길이가 유변학적 특성에 미치는 영향

우등균 · 노원진 · 이성재<sup>†</sup>

수원대학교 공과대학 신소재공학과

(2010년 5월 31일 접수, 2010년 7월 29일 수정, 2010년 9월 13일 채택)

### Effect of Nanotube Length on Rheological Characteristics of Polystyrene/Multi-walled Carbon Nanotube Nanocomposites Prepared by Latex Technology

Dong Kyun Woo, Won-Jin Noh, and Seong Jae Lee<sup>†</sup>

Department of Polymer Engineering, The University of Suwon,

San 2-2, Wau-ri, Bongdam-eup, Hwaseong, Gyeonggi 445-743, Korea

(Received May 31, 2010; Revised July 29, 2010; Accepted September 13, 2010)

**초록:** 라텍스 블렌딩 기법을 이용하여 폴리스티렌(PS)/다중벽 탄소나노튜브(MWCNT) 나노복합재료를 제조하여 나노튜브 길이에 따른 나노복합재료의 유변학적 특성을 고찰하였다. 나노복합재료 제조에 사용된 단분산 PS 입자는 무유화제 유휴중합으로 제조하였고, MWCNT는 불순물 제거와 분산성 향상을 위해 표면개질 과정을 거친 후 사용하였다. 최종적인 나노복합재료는 단분산 PS 입자와 개질한 MWCNT를 초음파 교반조에서 분산시킨 후 동결건조 과정을 거쳐 제조하였다. 나노복합재료의 MWCNT 함량과 나노튜브 길이에 따른 유변학적 특성은 소진폭 진동 전단유동을 부과시켜 평가하였다. 본 연구에서 고찰한 PS/MWCNT 나노복합재료는 MWCNT의 함량이 증가할수록, 나노튜브 길이가 길수록 유변물성 향상 효과가 뚜렷하였다. 이는 MWCNT 함량이 증가할수록 나노복합재료의 유변학적 특성이 액체적 특성에서 점차 고체적 특성으로 변화하기 때문이며, 나노튜브 길이가 길수록 네트워크 구조를 달성하는 임계 농도가 작아지기 때문인 것으로 판단된다.

**Abstract:** Polystyrene (PS)/multi-walled carbon nanotube (MWCNT) nanocomposites were prepared via latex technology and the effect of nanotube length on rheological properties were investigated. Monodisperse PS particle was synthesized by the emulsifier-free emulsion polymerization and two types of MWCNTs were used after surface modification to improve dispersion state and to remove impurities. Final nanocomposites were prepared by the freeze-drying process after dispersing the PS particles and the surface-modified MWCNTs in a ultrasonic bath. The effects of MWCNT content and nanotube length on rheological properties were evaluated by imposing the small-amplitude oscillatory shear flow. The PS/MWCNT nanocomposites showed that rheological properties were enhanced as the amount and length of MWCNT increased. It is speculated that the rheological characteristics of nanocomposites change from liquid-like to solid-like as the MWCNT amount increases, and the critical concentration to achieve network structure decreases as the nanotube length increases.

**Keywords:** multi-walled carbon nanotube, nanocomposite, monodisperse polystyrene particle, latex technology, rheological properties.

## 서 론

최근 나노기술의 발전으로 인하여 탄소나노튜브(CNT), 나노점도, 나노실리카입자, 나노금속입자 등의 나노물질을 고분자 재료의 강화재로 사용하는 나노복합재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>1</sup> 이러한 나노강화재는 일반적으로 사용하는 마이크로 강화재에 비하여 물질 자체의 고유한 특성, 넓은 접촉면적 등 다양한 면에서 특성이 우수

하므로 이를 활용하여 새로운 복합재료 개발에 이용하고 있다. 특히, 1991년에 튜브 형태로 발견된 CNT는 일반 분말 형태의 소재보다 우수한 전기적, 물리적, 기계적, 화학적인 물성을 가지고 있다.<sup>2-4</sup> 이러한 특유의 성질 때문에 주사탐침 현미경(scanning probe microscope)에서의 nanoprobe, 바이오센서용 transducer, vaccine delivery 등 여러 방면에 응용되고 있다.<sup>5-7</sup> 또한, 섬유상 재료에서 나타나는 특징인 종횡비(aspect ratio)가 클수록 Young 탄성률의 증가, 전기전도도, 열전도도의 증가 등 보다 우수한 물성을 나타내며, percolation 네트워크를 형성하는 임계농도(threshold)도 감소하는 것으로 알려져 있다.<sup>4,5,8</sup>

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: sjlee@suwon.ac.kr

유변학적 percolation 또한 중형비가 클수록, 분산성이 우수할수록 임계농도가 감소하는 것으로 보고되고 있는데,<sup>8-10</sup> 본 연구에서는 유변학적 percolation 임계농도를 재료의 유변물성이 액체적 특성(liquid-like)에서 고체적 특성(solid-like)으로 바뀌는 시점으로 정의한다. 하지만, 고분자 재료와 CNT를 이용하여 나노복합재료를 제조할 경우 발생하는 가장 큰 문제점은 CNT의 큰 종횡비와 CNT 표면에 있는 탄소 분자들 사이의 강한 van der Waals 힘 때문에 나노튜브가 서로 단단히 뭉쳐, 고분자 재료에 안정적으로 분산하기가 매우 어렵다는 점이다. 따라서 고분자 재료 속에 CNT를 안정적으로 분산시키는 일은 고분자/CNT 나노복합재료를 능률적이고, 효과적으로 제조하는데 해결해야 할 대단히 중요한 과제이다. 지금까지 고분자 재료 속에 성공적으로 CNT를 분산시키기 위하여 용융가공법(melt-processing),<sup>11-14</sup> 직접중합법(*in situ* polymerization)<sup>15,16</sup> 등 여러 가지 방법을 도입한 연구가 진행되어 왔다.

CNT를 고분자 재료 내에 효과적으로 분산시키기 위한 한 가지 방법으로 최근 라텍스 기술(latex technology)을 이용하는 방법이 제시되고 있다.<sup>4,17</sup> 이 연구에 의하면, 라텍스 기술을 이용한 고분자/CNT 나노복합재료를 성공적으로 제조하기 위해서는 CNT의 분산이 잘 이루어져야 하는데 이는 높은 단분산 상태를 유지하는 콜로이드 상 입자가 균일하게 분포되어야만 성공적으로 적용할 수 있다고 하였다. 다양한 단분산 콜로이드 상 입자 중에서 유희중합으로 합성한 PS 콜로이드 입자는 쉽게 제조가 가능하며 높은 단분산성을 나타내므로 생의학, 약물 전달체용 입자 등의 용도로 사용되고 있다. 따라서 단분산성이 우수한 PS 입자를 제조하여 CNT와 라텍스 블렌딩하여 효과적으로 분산을 달성한다면 이 라텍스 기술은 우수한 성능의 고분자/CNT 나노복합재료 개발에 매우 적합한 기술로 사용될 수 있을 것이다.

본 연구에서는 무유화제 유희중합 방법을 이용하여 단분산 PS 입자를 제조한 다음 나노튜브 길이가 다른 두 종류의 MWCNT를 첨가하여 라텍스 기술로 PS/MWCNT 나노복합재료를 제조한 후 CNT의 함량과 나노튜브 길이가 나노복합재료의 모폴로지 및 유변물성에 미치는 영향을 고찰하였다.

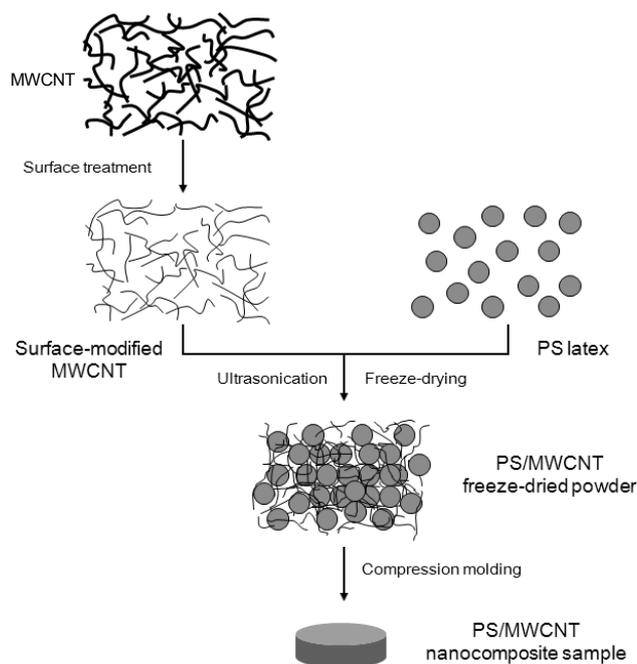
## 실 험

**단분산 PS 입자 제조.** 모든 실험에 앞서 스티렌 단량체는 감압증류하여 정제하였고, 분산매질로는 증류수(deionized water)와 에탄올을, 반응개시제로는 potassium persulfate (KPS)를 사용하였다. 단분산 PS 입자는 유희제를 사용하지 않은 무유화제 유희중합으로 제조하였다. 본 연구에서는 500 nm 크기의 PS 입자 제조를 목표로 하였는데, 앞서 발표된 문헌을 바탕으로<sup>18</sup> 에탄올의 양을 조절하여 달성하였다. 입자 제조는 다음의 방법으로 진행하였다. 먼저 반응개시제로 KPS(0.3676 g)를 증류수(50 mL)에 용해시켜 개시제 수용액을 준비하였다. 스티렌(40 mL), 에탄올(43.2 mL) 및 증류수(310 mL)를 환류냉각기가 부착된 세 구멍 뚜껑을 갖는 1000 mL 용량의 이중자켓 반응기에 넣고 300 rpm으로 20분간 질소 분위기에서 교반하였고, 앞서 준비한 개시제 수용액을 첨가하여 70 °C에서 24시간 동안 300 rpm을 유지하며 중합하였다.

**MWCNT의 산처리.** 합성된 CNT(as-produced CNT)는 수분산이 용이하지 않으므로 CNT 표면을 carboxyl기로 개질한 두 종류

의 MWCNT를 사용하였다. Hanwha Chemical로부터 제공받은 초임계 상태의 물에서 산화(supercritical water oxidation)시킨 길이가 짧은 MWCNT(S-CNT)와 Hanwha Nanotech에서 구입한 CM-100을 산처리한 길이가 긴 MWCNT(L-CNT)를 사용하였다. 미처리한 CM-100의 경우에는 CNT 합성시 사용된 금속 촉매, 촉매 담지체인 알루미늄, 비정질 형태의 탄소 분말 등이 존재하는데, 이러한 불순물을 제거하기 위해 산처리 과정을 거쳤다. 본 연구에서는 환류 냉각기를 부착한 250 mL의 삼각플라스크에 CM-100 1 g을 HNO<sub>3</sub>(25 mL)와 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(75 mL)이 1:3 비율로 섞인 산 혼합물에 넣고 70 °C에서 24시간 동안 산처리하는 방법을 적용하였다. 이후 NaOH 수용액으로 중화시킨 다음 5 μm 크기의 pore를 갖는 유리필터를 사용하여 여과시키고 증류수, 에탄올 및 아세톤으로 반복 세척한 후 건조시켜 L-CNT를 얻었다. 이렇게 처리된 L-CNT와 제공받은 S-CNT는 금속 촉매나 비정질 탄소 성분 등의 불순물이 제거되었고, MWCNT 표면에 carboxyl기가 형성되어 미처리 MWCNT에 비해 수분산이 용이하였다.

**PS 입자와 MWCNT를 이용한 나노복합재료의 제조.** 라텍스 블렌딩 방법을 이용하여 PS/MWCNT 나노복합재료를 제조하였다. 본 연구에서는 나노복합재료의 물성에 영향을 미칠 수 있는 요소를 제거하기 위해 계면활성제인 sodium dodecylsulfate를 사용하지 않고, MWCNT를 증류수에 넣어 3시간 초음파 교반조(ultrasonic bath, 경일초음파)에서 분산하였다. 균일하게 분산이 이루어진 MWCNT 분산액과 단분산 PS 라텍스를 혼합하여 초음파 분산과 기계식 교반을 병행하며 3시간 실시한 다음 액체질소로 급랭시킨 후 동결건조(FD-1000, Eyela, Japan)하여 나노복합재료 분말을 얻었다. 이후 건조된 나노복합재료 분말은 180 °C에서 5분 동안 압축성형을 하여 1~2 mm의 두께를 갖고, 직경이 25 mm인 디스크 형태의 샘플을 제조해 유변물성 측정용 시편으로 사용하였다. Figure 1은 단분산 PS 입



**Figure 1.** Schematic procedure for the preparation of PS/MWCNT nanocomposite sample by latex technology.

자와 MWCNT를 이용한 나노복합재료 제조에 대한 과정을 그림으로 나타낸 것이다.

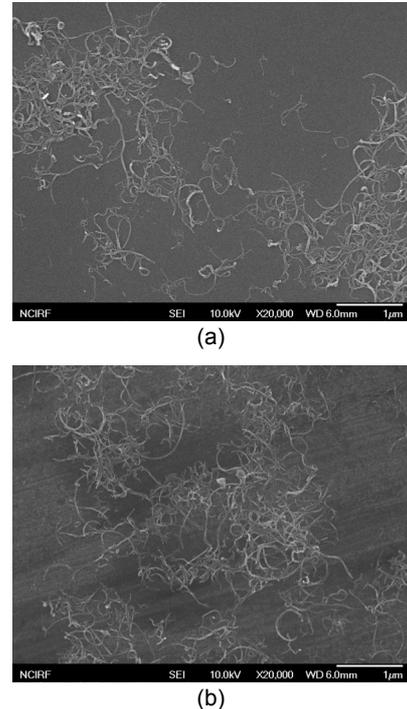
**특성 분석 및 측정.** 무유화제 유화중합으로 제조한 PS 입자의 분자량 및 분자량 분포는 refractive index detector가 부착된 gel-permeation chromatography (GPC, Waters, USA)로 확인하였다. 단분산 PS 입자 및 동결건조된 PS/MWCNT 나노복합재료의 모폴로지는 주사전자현미경 (FE-SEM: JSM6700F, Jeol, Japan)으로 관찰하였다. 또한 제조한 나노복합재료의 유변물성은 응력 부과형 회전형 레오미터 (MCR 300, Paar Physica, Germany)를 사용하여 소진폭 진동 전단 (small-amplitude oscillatory shear) 양식으로 측정하였다. 먼저 변형을 대역별 시험 (strain sweep)을 거쳐 선형점탄성 범위 안에 있는 변형을 진폭을 결정한 다음 주파수 대역별 시험 (frequency sweep)을 실시하였다. 모든 측정은 210 °C, 3%의 변형을 진폭 하에서 이루어졌다.

## 결과 및 토론

**PS/MWCNT 나노복합재료의 모폴로지.** 나노복합재료의 물성은 모폴로지와 매우 밀접한 관련이 있으므로, 중합한 단분산 PS 입자와 이로부터 제조한 PS/MWCNT 나노복합재료의 모폴로지를 관찰하였다. 무유화제 유화중합으로 합성한 PS 입자의 SEM 사진으로부터 매우 균일한 구형 입자를 확인할 수 있었다. 이러한 미립자는 물보다 극성이 낮은 용매를 첨가하여 분산매질의 극성을 감소시켜 입자의 크기를 조절할 연구를 바탕으로 하여 제조하였다.<sup>18</sup> 본 연구에서는 에탄올을 용매로 첨가하였는데 이로 인해 분산매질의 극성이 감소되고 스티렌 단량체의 용해도가 상대적으로 증가하여 많은 수의 보다 미세한 입자를 생성할 수 있었다. PS 입자의 평균 직경은 510 nm로 대단히 우수한 단분산성을 보여주었는데, 이는 매우 규칙적으로 배열된 2차원적인 육각형 패턴을 통해서도 확인할 수 있었다. 제조한 PS 입자의 분자량을 GPC로 측정된 결과, 중량평균 분자량은 148000 g/mol, 수평균 분자량은 46000 g/mol로 나타났다.

Figure 2는 본 연구에서 사용한 두 종류의 MWCNT에 대한 FE-SEM 사진으로 각 MWCNT는 PS/MWCNT 나노복합재료 제조시 사용된 산처리 및 초음파 분산조건을 동등하게 부과 후 시료로 사용하였다. 두 종류의 MWCNT의 평균 길이를 구하기 위해 최소 50개 이상의 나노튜브 길이를 측정하여 수평균 나노튜브 길이 ( $\bar{L} = \sum N_i L_i / \sum N_i$ )를 평가하였다. S-CNT의 경우 수평균 나노튜브 길이는  $0.70 \pm 0.39 \mu\text{m}$ 로 나타났고 L-CNT의 경우는  $0.97 \pm 0.28 \mu\text{m}$ 로 나타났다. 전반적으로 S-CNT는 길이가 짧고 편차가 큰 형태로 이루어졌고, L-CNT는 길이가 길고 편차가 작은 형태로 이루어진 것으로 판단할 수 있다.

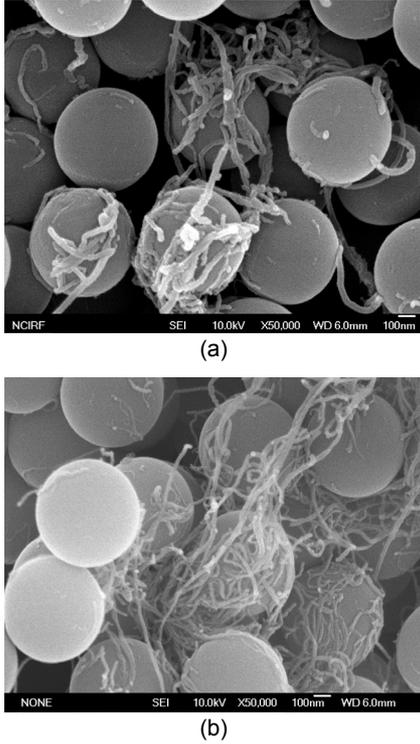
라텍스 방식에 의한 PS/MWCNT 나노복합재료는 PS 라텍스에 sodium dodecylsulfate로 코팅한 MWCNT를 초음파 분산하여 제조한 연구가 있지만,<sup>19</sup> 본 연구에서는 나노복합재료의 물성에 영향을 미칠 수 있는 요인을 제거하기 위하여 sodium dodecylsulfate를 부가하지 않은 MWCNT와 유화제를 사용하지 않은 무유화제 유화중합 방법으로 중합한 PS 입자를 사용하여 PS/MWCNT 나노복합재료를 제조하였다. 미처리 MWCNT의 zeta-potential 값은 문헌에 따라 차이가 나지만, pH 3에서 0 mV에서 +40 mV 사이의 값을 가



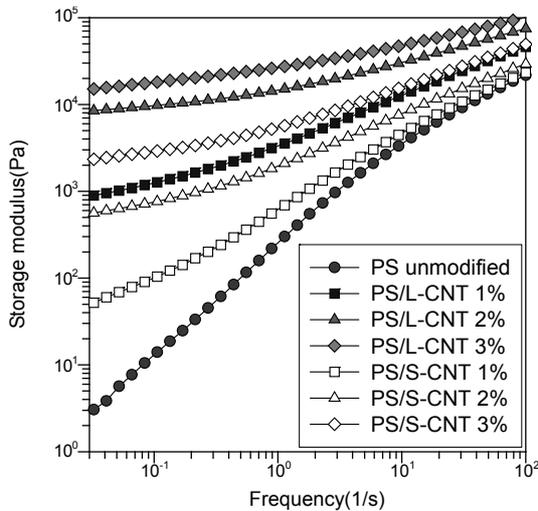
**Figure 2.** FE-SEM micrographs of MWCNTs used in this study: (a) short MWCNT (S-CNT) having the number-average tube length of  $0.71 \pm 0.39 \mu\text{m}$ ; (b) long MWCNT (L-CNT) having the number-average tube length of  $0.97 \pm 0.28 \mu\text{m}$ .

지고 pH 8에서 -10 mV에서 -30 mV 사이의 값을, pH 11에서는 -30 mV에서 -45 mV로 pH 증가에 따라 대략적으로 단조감소하는 관계가 있으며,<sup>20-22</sup> 산처리한 MWCNT의 경우에는 미처리 MWCNT의 경우에 비해 전반적으로 큰 음전하 값을 보여주고 있다.<sup>21-24</sup> 또한, 무유화제 유화중합으로 제조한 PS 입자의 zeta-potential 값은 550 nm의 직경일 때 -41.8 mV의 값을 갖는 것으로 보고되어 있다.<sup>25</sup> 즉, 염기성 조건 또는 중성 조건에서의 MWCNT보다는 산성 조건에서의 MWCNT가 PS/MWCNT 라텍스 블렌딩시 PS 입자 주위를 에워싸는데 유리함을 짐작할 수 있다. 초음파 분산조에서 PS 입자와 MWCNT를 현탁 혼합물 상태로 잘 분산시킨 후 곧바로 액체 질소를 사용하여 급속히 냉각시킨 후 동결건조하였다. Figure 3은 동결건조한 PS/MWCNT 나노복합재료 미세분말의 FE-SEM 결과이다. 나노복합재료 분말은 구 형태의 PS 입자와 튜브 형태의 MWCNT가 비교적 잘 분산되어 있음을 보여주고 있다. Figure 3(a)는 500 nm 크기의 PS 입자에 나노튜브 길이가 짧은 S-CNT를 3 wt% 첨가한 나노복합재료이며, Figure 3(b)는 동일한 크기의 입자에 나노튜브 길이가 긴 L-CNT를 3 wt% 첨가한 경우이다. L-CNT의 경우 S-CNT에 비해 PS 입자를 더 많이 에워싸고, MWCNT끼리 상대적으로 잘 연결되어 CNT-CNT 간의 네트워크 형성에 유리할 것으로 예상된다.

**PS/MWCNT 나노복합재료의 유변학적 특성.** 라텍스 블렌딩으로 제조한 PS/MWCNT 나노복합재료의 MWCNT 함량 및 나노튜브 길이에 따른 유변학적 특성을 동적 시험 (dynamic test)인 소진폭 진동 전단 시험을 통해 고찰하였다. 동적 시험의 결과인 저장탄성률 (storage

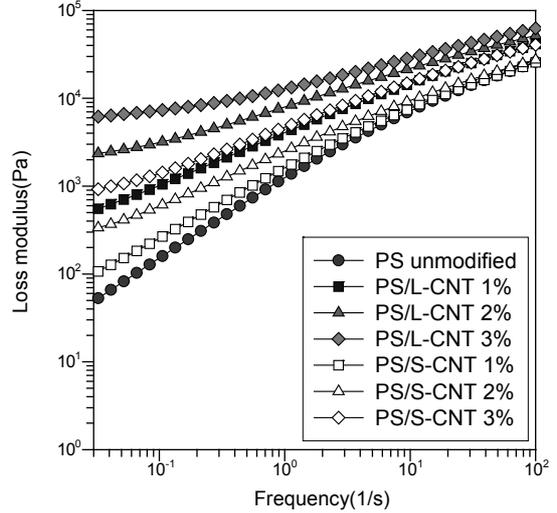


**Figure 3.** FE-SEM micrographs of freeze-dried PS particles containing 3 wt% of MWCNT with different tube length: (a) PS/S-CNT; (b) PS/L-CNT.



**Figure 4.** Effect of MWCNT content on storage modulus of PS/S-CNT and PS/L-CNT nanocomposites prepared by latex technology.

modulus)  $G'$ 과 손실탄성률(loss modulus)  $G''$ 은 재료의 특성이 점성이 지배적인지 탄성이 지배적인지를 판별하는 지표로 사용된다. Figure 4는 PS 입자와 나노튜브 길이가 다른 두 종류의 MWCNT로 제조한 PS/L-CNT 및 PS/S-CNT 나노복합재료의 MWCNT 함량에 따른  $G'$  그래프를, Figure 5는 각 나노복합재료의  $G''$  그래프를 나타낸 것이다. 두 그래프 모두 주파수가 증가함에 따라  $G'$ 과  $G''$

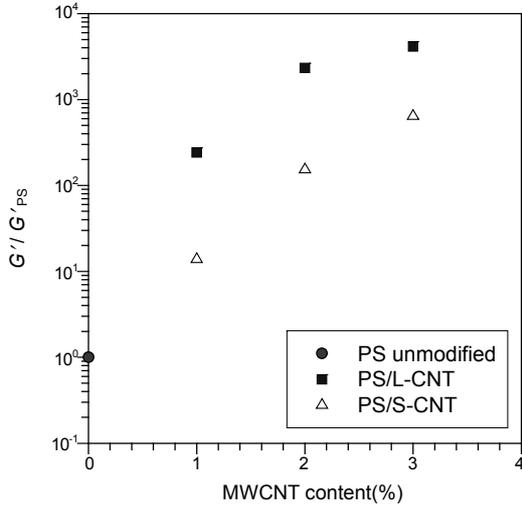


**Figure 5.** Effect of MWCNT content on loss modulus of PS/S-CNT and PS/L-CNT nanocomposites prepared by latex technology.

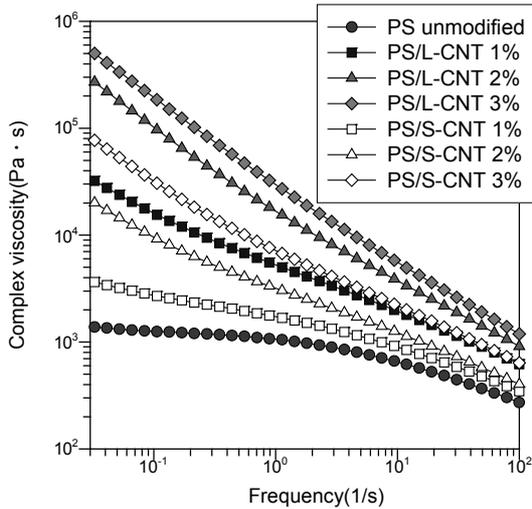
모두 증가하는 경향을 보여주고 있는데 이는 고분자 용융체가 보여주는 전형적인 거동이다. 또한 MWCNT 함량이 증가할수록  $G'$ 과  $G''$  값이 모두 증가하고 있으며  $G'$ 이  $G''$ 에 비해 증가폭이 더 큰데, 이는 MWCNT를 첨가함에 따라 나노복합재료의 유변물성이 액체적 특성에서 고체적 특성으로 변화하고 있음을 의미한다. 즉, MWCNT 함량이 증가할수록 CNT-CNT간의 네트워크 구조가 점차 뚜렷하게 형성되는 것으로 이해할 수 있다.<sup>26</sup> 특히, 동일한 함량의 MWCNT를 첨가한 경우 저주파수에서의 현저한  $G'$  증가폭이 고주파수로 감에 따라 점차 감소하고 있다. 이것은 나노튜브에 의해 형성된 물리적 네트워크 구조가 변형률 속도가 빨라지는 고주파수에서는 파괴되어 나노복합재료의 내부 미세구조가 변화하기 때문이다. 결과적으로 MWCNT의 함량이 증가할수록 저주파수 극한 영역(terminal region)에서의  $G'$ 은 점차 완만한 형태의 기울기를 지니게 되고 가교결합된 고분자 재료에서 나타나는 기울기가 0인 형태에 접근하는 경향을 보여주고 있다. PS/MWCNT 나노복합재료의 독특한 유변물성은 나노튜브가 네트워크 구조를 형성하는 정도에 따라 다르게 나타난다고 말할 수 있다. 동일한 함량의 MWCNT를 사용한 나노복합재료에서 나노튜브 길이가 유변물성에 미치는 영향을 보면, L-CNT를 사용한 경우가 S-CNT를 사용한 경우보다 우수한 유변물성을 보여주고 있다. 이는 나노튜브 길이가 긴 경우 MWCNT간 접촉 및 엉킴이 발생하는 빈도가 증가하기 때문이다.

Figure 6은 0.03 rad/s의 주파수에서 측정된 순수 PS의  $G'$ 에 대한 PS/MWCNT의  $G'$ 의 비를 MWCNT의 함량에 따라 도시한 그래프이다. 실험한 모든 함량에 걸쳐 L-CNT를 사용한 나노복합재료가 S-CNT를 사용한 나노복합재료보다  $G'$  증가가 현저함을 확인할 수 있다. L-CNT를 사용한 나노복합재료는 CNT-CNT간 네트워크 같은(network-like) 구조를 형성하는 임계농도가 S-CNT를 사용한 나노복합재료에 비해 낮은 것을 말해 준다.<sup>8</sup>

Figure 7은 PS/MWCNT 나노복합재료의 주파수에 따른 복소점도(complex viscosity)  $\eta^*$  그래프로, MWCNT 함량 증가에 따라  $\eta^*$  값이 증가하고 있음을 나타낸다. 순수 PS의 경우 저주파수에서 점도



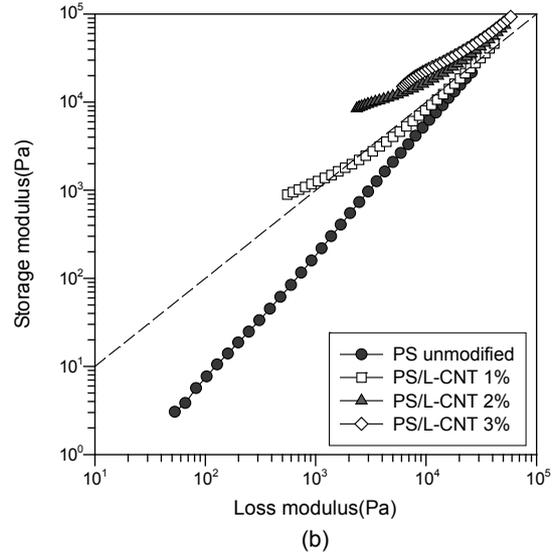
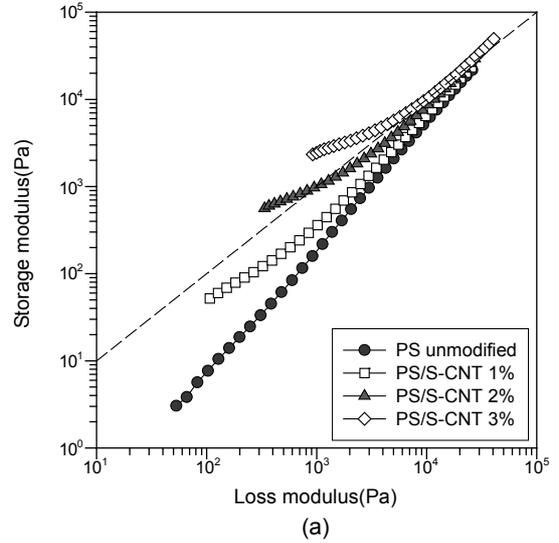
**Figure 6.** Relationship between MWCNT content and normalized storage modulus of PS/S-CNT and PS/L-CNT nanocomposites at a frequency of 0.03 rad/s with that of unmodified PS.



**Figure 7.** Effect of MWCNT content on complex viscosity of PS/S-CNT and PS/L-CNT nanocomposites prepared by latex technology.

가 일정한 Newtonian 거동을 나타내고 고주파수로 감에 따라 점차 전단담화(shear thinning) 거동을 나타내고 있다. 나노복합재료의 경우 저주파수에서는 CNT간에 형성된 나노 규모의 네트워크 구조를 유지하므로 유변학적 거동이 고체적 특성인 강한 항복응력(yield stress)을 보여 준다. 반면에, 고주파수에서의 유변물성은 주로 매트릭스 상에 의해 결정되는데, 이는 높은 전단력에 의해 섬유 형태의 충전제가 길이 방향으로 배향되어 CNT간의 상호작용이 약해지기 때문이다. 본 연구에서도 고주파수에서는 MWCNT 함량과 관계없이 전단담화 현상이 대체로 순수 PS와 유사한 경향을 나타내고 있다. 또한 L-CNT의 경우가 S-CNT의 경우보다  $\eta^*$  값의 증가폭이 뚜렷하였다.

Figure 8은 S-CNT와 L-CNT로 제조한 나노복합재료의 MWCNT 함량에 따른  $\log G'$  대  $\log G''$  그래프이다. 다상분계에서의  $G'$  대  $G''$  그래프는 주어진 온도에서 매트릭스와 충전 분산계 사이의 구조적 차



**Figure 8.** Effect of MWCNT content on storage modulus vs. loss modulus of PS/MWCNT nanocomposites prepared by latex technology: (a) PS/S-CNT nanocomposite; (b) PS/L-CNT nanocomposite.

이를 확인하는 자료로 사용될 수 있다.<sup>9,27</sup> 그래프 속에 표시된 점선은 동일한 값을 갖는  $G'$  과  $G''$  을 연결한 선이다. 두 그래프 모두 MWCNT 함량이 증가할수록 그래프의 개형이  $G'$  이 증가하는 쪽으로 이동하고 있다. 또한 저주파수일 때는 MWCNT 함량이 증가할수록  $\log G'$  대  $\log G''$  그래프의 기울기가 완만해지고 있다. MWCNT 함량 증가에 따른  $\log G'$  대  $\log G''$  그래프의 이동과 기울기의 변화를 보면 충전 분산계의 미세구조 변화를 추측할 수 있다. 즉, 저주파수일 때는 MWCNT의 함량이 증가할수록 충전 분산계의 미세구조의 변화가 뚜렷하지만 고주파수일 때는 변화가 거의 없다. 이러한 경향은 앞에서 언급했듯이 고주파수에서의 유변물성은 매트릭스에 좌우되기 때문이다. PS/S-CNT의 결과인 Figure 8(a)에서는 MWCNT의 함량이 3 wt% 부근일 때 모든 주파수에 걸쳐  $G' > G''$  이지만, PS/L-CNT의 결과인 Figure 8(b)에서는 MWCNT의 함량이 1 wt%와 2 wt% 사이에서  $G'$

$>G'$  을 보여주고 있다. 이는 길이가 긴 MWCNT를 사용하여 나노복합재료를 제조하는 경우 적은 함량으로 percolation 네트워크를 달성할 수 있음을 의미한다. Zhao 등은 용융 블렌딩으로 제조한 PS/clay 나노복합재료의 유변물성을 분석한 뒤, 단위 부피당 clay 입자 수의 증가에 따른 유변학적 응답을 분류하였다.<sup>10</sup> 순수 PS의 경우 저주파수에서 선형고분자의 전형적인 특징인  $G' \sim \omega^2$ ,  $G'' \sim \omega$  거동을 보여주고, clay를 첨가함에 따라  $G'$ ,  $G'' \sim \omega$  거동을, clay 함량을 증가시키기에 따라  $G' > G''$ ,  $G' \sim \omega^0$  거동을 보이다가 percolation 네트워크 구조를 이루게 되면 모든 주파수에 걸쳐  $G' > G''$  응답을 보이는 것으로 보고하였다. PS와 MWCNT를 라텍스 블렌딩하여 제조한 본 연구에서도 MWCNT 함량 증가에 따라 유사한 특징을 보여주고 있다. 결론적으로 S-CNT의 경우 3 wt%에서, L-CNT의 경우 1~2 wt%에서 유변학적 percolation 네트워크를 달성하는 것으로 추정되는데 이 임계농도 이상의 함량을 첨가할 경우 PS/MWCNT 나노복합재료의 유변물성이 액체적 특성에서 고체적 특성으로 변화하는 것으로 이해할 수 있다.

## 결 론

단분산 PS 입자와 산처리한 MWCNT를 라텍스 블렌딩하여 PS/MWCNT 나노복합재료를 제조한 후 MWCNT의 함량 및 나노튜브 길이에 따른 유변학적 특성을 고찰하였다. 제조한 나노복합재료를 소진폭 진동 전단 시험으로 유변물성을 측정할 결과 MWCNT 함량이 증가할수록, 나노튜브 길이가 길수록 저장탄성률  $G'$  및 복소점도  $\eta^*$  는 MWCNT를 첨가하지 않은 순수 PS와 비교해 보았을 때 현저한 증가를 보여주었다. 본 연구에서 부과한 모든 주파수에 걸쳐 저장탄성률  $G'$  이 손실탄성률  $G''$  보다 큰 값을 나타내는 함량은 S-CNT의 경우 3 wt% 부근이었고, L-CNT의 경우 1~2 wt%였다. 나노튜브 길이가 긴 경우 CNT-CNT간 네트워크 구조를 형성하는 임계 농도가 낮아져, 적은 함량으로도 고체적 특성의 유변학적 거동을 나타내는 것으로 판단된다.

**감사의 글:** 본 연구는 한국연구재단(NRF)의 기초연구사업(No. 2010-0011387)의 연구지원에 의해 이루어졌습니다.

## 참 고 문 헌

1. M. Jung and J. W. Cho, *J. Korean Fiber Sci.*, **41**, 73 (2004).
2. S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
3. M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, and J. M. Gibson, *Nature*, **381**, 678 (1996).
4. J. Yu, K. Lu, E. Sourty, N. Grossiord, C. E. Koning, and J. Loos, *Carbon*, **45**, 2897 (2007).
5. H. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, and R. E. Smalley, *Nature*, **384**, 147 (1996).
6. F. Balavoine, P. Schultz, C. Richard, V. Mallouh, T. W. Ebbesen, and C. Mioskowski, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, 1912 (1999).
7. D. Pantarotto, C. D. Partidos, J. Hoebeker, F. Brown, E. Kramer, J. P. Briand, S. Muller, M. Prato, and A. Bianco, *Chem. Biol.*, **10**, 961 (2003).
8. B. H. Cipriano, T. Kashiwagi, S. R. Raghavan, Y. Yang, E. A. Grulke, K. Yamamoto, J. R. Shields, and J. F. Douglas, *Polymer*, **48**, 6086 (2007).
9. P. Potschke, T. D. Fornes, and D. R. Paul, *Polymer*, **43**, 3247 (2002).
10. J. Zhao, A. B. Morgan, and J. D. Harris, *Polymer*, **46**, 8641 (2005).
11. R. Haggenueller, H. H. Gommans, A. G. Rinzler, J. E. Fischer, and K. I. Winey, *Chem. Phys. Lett.*, **330**, 219 (2000).
12. M. A. L. Manchado, L. Valentini, J. Biagiotti, and J. M. Kenny, *Carbon*, **43**, 1499 (2005).
13. P. Potschke, A. R. Bhattacharyya, and A. Janke, *Carbon*, **42**, 965 (2004).
14. C. A. Cooper, D. Ravich, D. Lips, J. Mayer, and H. D. Wagner, *Compos. Sci. Technol.*, **62**, 1105 (2002).
15. S. Kumar, T. D. Dang, F. E. Arnold, A. R. Bhattacharyya, B. G. Min, X. Zhang, R. A. Vaia, C. Park, W. W. Adams, R. H. Hauge, R. E. Smally, S. Ramesh, and P. A. Willis, *Macromolecules*, **35**, 9039 (2002).
16. H. J. Barraza, F. Pompeo, E. A. O'Rear, and D. E. Resasco, *Nano Lett.*, **2**, 797 (2002).
17. O. Regev, P. N. B. ElKati, J. Loos, and C. E. Koning, *Adv. Mater.*, **16**, 248 (2004).
18. J. L. Ou, J. K. Yang, and H. Chen, *Eur. Polym. J.*, **37**, 789 (2001).
19. T. M. Wu and E. C. Chen, *Comp. Sci. Tech.*, **68**, 2254 (2008).
20. J. Sun and L. Gao, *Carbon*, **41**, 1063 (2003).
21. Y. H. Li, S. Wang, Z. Luan, J. Ding, C. Xu, and D. Wu, *Carbon*, **41**, 1057 (2003).
22. G. Yamamoto, M. Otori, T. Hashida, and H. Kimura, *Nano-technology*, **19**, 315708 (2008).
23. J. S. Moon, J. H. Park, T. Y. Lee, Y. W. Kim, J. B. Yoo, C. Y. Park, J. M. Kim, and K. W. Jin, *Diamond Relat. Mater.*, **14**, 1882 (2005).
24. S. Y. Lee and S. J. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **31**, 1596 (2010).
25. J. Lee, C. K. Hong, S. Choe, and S. E. Shim, *J. Colloid Interface Sci.*, **310**, 112 (2007).
26. Y. T. Sung, M. S. Han, K. H. Song, J. W. Jung, H. S. Lee, C. K. Kum, J. Joo, and W. N. Kim, *Polymer*, **47**, 4434 (2006).
27. D. K. Woo, B. C. Kim, and S. J. Lee, *Korea-Australia Rheol. J.*, **21**, 185 (2009).