

## 이축 압출기를 이용하여 제조된 PMMA/MWNT 복합체의 특성 분석

우 종 석·방 대 석<sup>†</sup>·이 건 웅<sup>\*\*</sup>·계 형 산\*·신 경 철<sup>\*\*</sup>  
<sup>†</sup>금오공과대학교 고분자공학과, <sup>\*\*</sup>한국전기연구원 CNT전극전문연구원,  
\*목원대학교 디자인소재학과, \*\*국립충주대학교 나노고분자공학과  
(2007년 6월 18일 접수, 2007년 8월 17일 수정 및 채택)

### Characterization of PMMA/MWNT Composites Fabricated by a Twin Screw Extruder

Jong Seok Woo, Dae-Suk Bang<sup>†</sup>, Geon-Woong Lee<sup>\*\*</sup>,  
Hyoung San Kye\*, Kyung Chul Shin<sup>\*\*</sup>

<sup>†</sup>Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology,

<sup>\*\*</sup>Korea Electrotechnology Research Institute,

\*Department of Materials and Design, Mokwon University,

<sup>\*\*</sup>Department of Polymer Science and Engineering, Chungju National University

(Received June 18, 2007, Revised & Accepted August 17, 2007)

**요 약 :** 최근 들어 전기적, 기계적 성질이 우수한 다중벽탄소나노튜브(Multi-Walled Carbon Nanotubes)/고분자 복합재료에 대한 연구가 활발히 진행 중이다. 본 연구에서는 모듈라 치합형 동방형 회전 이축 압출기(Modular Intermeshing Co-Rotating Twin Screw Extruder, L/D=42)를 이용하여 PMMA/MWNT 복합체를 제조하였다. 이렇게 제조된 PMMA/MWNT 복합체의 표면저항을 측정된 결과 MWNT의 함량이 4 wt% 일 때  $10^4 \Omega/\text{sq}$ 를 나타내어 전자파차폐(Electronic Magnetic Interference) 물질로 응용할 수 있는 가능성을 확인 하였다. 그리고 열중량 분석기(Thermogravimetric Analysis), 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter)를 이용한 열적 특성, 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy)을 통하여 형태학적 변화를 분석하였다. 또한 유변학적 특성을 알아보기 위해 용융흐름지수(Melt Flow Index)를 측정하였다.

**ABSTRACT :** MWNTs have been widely investigated due to unique properties of such as good electrical conductivity and thermal stability in polymer composites industries. This paper established the procedure to fabricate PMMA/MWNT composites by a modular intermeshing co-rotating twin screw extruder with L/D ratio of 42. The electrical properties of PMMA/MWNT composites with different content of MWNT have been investigated. A sheet resistance percolation was observed at 4 wt% of MWNT for the melt processed composites. Sheet resistance of PMMA/MWNT composite film containing 4 wt% of MWNT was nearby  $10^4 \Omega/\text{sq}$  and this shows the possibility of potential application to EMI (Electronic Magnetic Interference) shielding materials. The characteristics of composites were analyzed by TGA, DSC, and SEM. In addition, MFI (Melt Flow Index) has been measured to analyze the rheological property.

**Keywords :** MWNT, PMMA, electrical conductivity, modular intermeshing co-rotating twin screw extruder, EMI (Electronic Magnetic Interference)

<sup>†</sup> 대표저자(e-mail : dsbang@kumoh.ac.kr)

## I. 서 론

최근 나노미터 크기의 극미세 영역에서의 새로운 물리현상과 향상된 물질의 특성을 나타내는 연구 결과가 보고되면서 나노 과학기술(Nanotechnology)이라는 새로운 과학 분야를 가져다 주었고, 앞으로 이러한 나노 과학기술이 21세기를 선도해 나아갈 수 있는 과학기술로써 전자정보통신, 의약, 소재, 제조공정, 환경 및 에너지 등의 분야에서 미래의 기술로 자리잡고 있다. 특히 나노 과학기술 분야 중에서도 탄소 나노 튜브(Carbon Nanotubes, CNT)의 우수한 전기적, 화학적 그리고 기계적 특성 등은 여러 산업에 응용이 가능하여 크게 관심을 받고 있다.<sup>1</sup> 특히 탄소 나노 튜브는 고부가가치를 창출하는 첨단 전자정보 산업을 비롯한 다양한 산업분야에 이용될 수 있는 첨단 신소재로써 세계적으로 큰 이목이 집중되고 있는 실정이다. 예를 들어 높은 탄성률과 인장강도는 복합재료의 보강재료에 그리고 높은 수소저장능력은 연료전지 분야에 응용할 수 있으며, 우수한 전기적 특성을 이용하여 차세대 디스플레이로 각광받는 FED(Field Emission Display)의 이미터(emitter)로 응용이 가능하며, 강인한 성질을 이용하여 STM(Scanning Tunneling Microscopy) 또는 AFM(Atomic Force Microscopy)의 팁(Tip)부분에 응용이 가능하다.<sup>2,3</sup> 현재 가장 상용화에 다가선 분야는 투명전극(transparent electrode) 분야이다. 투명전극은 현재 LCD, PDP, 터치 스크린(touch screen)에 이르기까지 거의 대부분의 디스플레이에서 없어서는 안 되는 재료이다. 그러나 투명전극에 널리 사용되고 있는 ITO는 인듐의 희소성으로 가격이 비싸며, 유연한 필름과의 물리적 특성 차이로 크랙(crack)이 발생하는 등의 문제점이 있는데 이를 해결해 줄 새로운 소재로 탄소 나노 튜브가 적합하며 연구가 활발히 진행 중이다.<sup>4,5</sup>

또한 MWNT와 같은 나노 소재는 성형성과 경량성이 뛰어난 고분자 소재와 복합화한 고분자 나노복합체(nanocomposites) 또는 하이브리드(hybrid)의 형태로 활발하게 연구되고 있는 중이다. 이러한 탄소 나노 튜브의 우수한 물성에도 불구하고 고성능

복합재료 보강재료의 응용에는 몇 가지 어려움이 따른다. 먼저 탄소 나노 튜브가 처음 발견된 당시 보다는 생산량이 증가되었지만 아직도 만족할 만한 대량생산이 이루어지지 않고 있으며, 합성단계에서 탄소 나노 튜브의 촉매 제거, 정제 및 분리가 어려운 것을 들 수 있다. 그리고 탄소 나노 튜브의 외벽이 화학적으로 불활성이고, 입자직경이 최대 수십 나노 수준에 불과하여 상호간 강한 반데르발스(van der waals)힘으로 인해 고분자 수지 내에 분산이 어렵다는 점이다.

볼 밀링(Ball Milling)과 초음파(sonication)처리에 의한 탄소 나노 튜브의 절단, 산처리 공정 후 외부 표면에 화학적 개질을 통한 반응성기 도입, 용매, 계면활성제 등 여러 많은 방법이 보고 되고 있으나, 아직까지는 탄소 나노 튜브의 응집(aggregation) 현상을 해결해 줄 수 있는 명확한 해답이 나오지 않은 실정이다.

고분자 매트릭스(matrix)와 탄소 나노 튜브의 분산성(degree of dispersion)을 개선 하기 위해 표면 개질(chemical functionalization)과 같은 화학적 처리를 이용하여 복합재료와 계면간의 결합력을 좋게 하려는 연구가 진행 중이다. 그리고 열적, 화학적, 전기적·화학적, 플라즈마(plasma) 등의 여러 방법 등을 이용하여 고분자인 매트릭스와 탄소 나노 튜브의 계면 결합력 증대에 관한 연구를 진행하고 있으며 많은 연구들이 보고되고 있다.<sup>6,7</sup> 위와 같이 탄소 나노 튜브를 화학적 개질 방법을 통하여 탄소 나노 튜브를 분산(dispersion)시킬 경우 물리적 개질 방법보다는 분산효과는 뛰어나지만 공정이 복잡하여, 공정비용이 많이 들어가며, 개질 과정에 사용된 용매의 재처리 비용문제나 환경오염의 원인이 되는 물질을 배출하는 단점이 발생하기도 한다. 하지만 물리적 개질 방법을 이용하게 되면 화학적 개질 보다는 다소 효과는 떨어지지만 공정비용이 적게 들며, 용매로 인한 환경오염이 적으며 가공 공정에 들어가는 비용을 최소화 할 수 있는 장점을 지니고 있다.<sup>8</sup>

본 연구에서는 모듈라 치합형 동방향 회전 이축 압출기(Modular Intermeshing Co Rotating Twin Screw Extruder)와 볼 밀링을 이용한 물리적 개질 방법을

이용하여 응집(aggreated)된 입자들을 PMMA 매트릭스에 분산시키고자 한다. 또한 MWNT 함량, 스크류 조합(screw configuration) 및 회전 속도(rpm)의 변화를 두어 최적의 압출 공정 확립과 MWNT 분산 기술을 활용하여 PMMA/MWNT 복합체를 제조하였으며, 그들의 전기적(electrical), 열적(thermal), 유변학적(rheological) 특성과 파단면 변화를 비교 분석하였다.

## II. 실험

### 1. 재료

본 연구에 사용된 매트릭스는 무정형 고분자인 PMMA(LG MMA Co. bead type)를 사용하였으며, 용융 흐름 지수가 1.88 [g/10 min]이며, 체적 고유 저항이  $10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$ 이고, 내마모성 및 내스크래치성이 우수하다. 탄소 나노 튜브는(MWNT, CVD MWNT 95, ILJIN Nanotec Co.) 열기상 증착법(thermal CVD)으로 제조된 MWNT로 순도가 97%

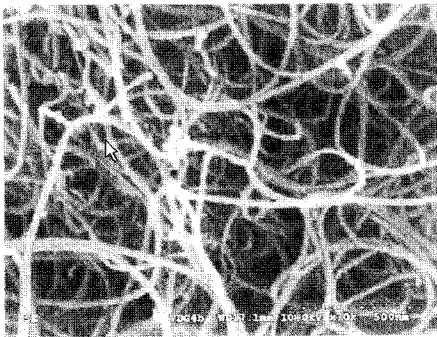


Figure 1. SEM image of the as-grown multi-walled carbon nanotubes used in this study.

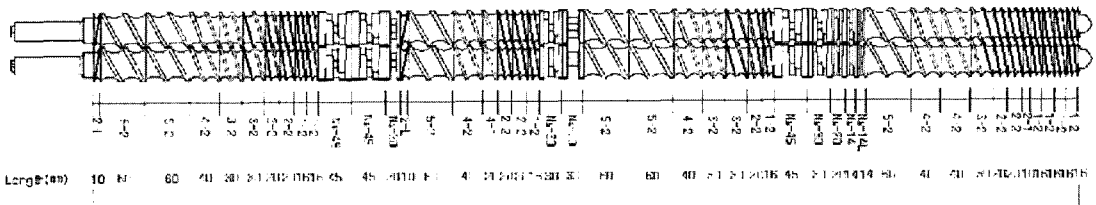
이상이고, 평균 길이가 10~50  $\mu\text{m}$ 이며, 평균 직경은 10~20 nm이다. Figure 1은 본 연구에서 사용된 MWNT의 FE-SEM사진으로 탄소 나노 튜브의 손상이 없는 높은 순도의 MWNT임을 알 수 있다.

### 2. 볼 밀링을 이용한 PMMA/MWNT 분말 제조

볼 밀링은 탄소 나노 튜브의 길이와 직경 분포를 줄여 분산을 향상시킬 수 있다. 본 연구에서는 선처리 공정으로 PMMA와 MWNT 분말을 볼 밀링을 이용하여 회전속도 80 rpm으로 4시간 동안 pre-mixing을 하였다. 볼 밀링 과정을 통해 MWNT의 bending, 결합, 나노 튜브 간 접촉 농도 증가가 탄소 나노 튜브의 전기적 성질을 변화시키며 따라서 금속성인 MWNT의 저항을 증가시킨다. 그러나 혼합기(mixer, 20000 rpm)를 이용하여 혼합할 경우 MWNT의 함량이 2 wt% 이상 될 경우 PMMA와 MWNT가 분리되는 현상이 발생하였으나, 볼 밀링을 이용하여 실험한 결과 MWNT 함량이 10 wt% 이상 되어도 PMMA와 MWNT이 분리 현상 없이 서로 균일하게 혼합되는 것을 확인할 수 있었다.

### 3. 스크류 조합 (Screw Configuration)

본 연구에서는 압출기 내에서의 용융과 혼합거동, 배합물의 물성을 최대화 하기 위해 Figure 2에서와 같이 3개의 니딩 디스크 블록(kneading disk block) 스크류 조합을 사용하였다. 본 연구에서 사용한 스크류 조합의 경우 호퍼(hopper)로부터 302 mm, 598 mm, 및 914 mm 세 지점에 각각 120 mm, 60 mm, 123 mm의 니딩 디스크 블록이 존재한다. 첫 번째 니딩 디스크 블록은 순방향 니딩 디스크(right-handed kneading disk, 45 mm $\times$ 2), 무 방향



321

Figure 2. 3-kneading disc blocks screw configuration used in this study.

니딩 디스크(neutral kneading disk, 20 mm×1), 그리고 역방향 스크류(left-handed screw, 10 mm×1)로 이루어져 있으며, 두 번째 니딩 디스크 블록은 순방향 니딩 디스크 (30 mm×1)와 무 방향 니딩 디스크(30 mm×1)로 이루어져 있다. 마지막으로 세 번째 니딩 디스크 블록은 순방향 니딩 디스크(45, 30, 30, 14 mm×1)와 역방향 니딩 디스크(left-handed kneading disk, 14 mm×1)로 구성되어 있다.

4. PMMA/MWNT 복합체 제조

블 밀링을 이용하여 제조된 PMMA/MWNT 분말을 압출 공정을 수행하기 전에 80 °C 오븐에서 6시간 동안 건조하여 수분을 제거하였다. 본 연구에서 사용된 모듈라 치합형 동방향 회전 이축 압출기 (Modular Intermeshing Co-Rotating Twin Screw Extruder)는 LG사(모델명, BT-30-S2-421)에서 제작된 지름이 30 mm이며, L/D가 42인 압출기를 사용하였다. 위에서 언급한 스크류 조합을 이용하여 PMMA/MWNT 복합체의 특성을 조사하기 위하여 MWNT함량을 0.1 wt%~6 wt%로 제조하였으며, 복합체를 제조하기 위한 전체 실험의 기준이 되는 압출 가공 조건은 Table 1에 요약하였다. 그리고 기준 압출 조건에 압출기의 회전 속도를 바꾸어가면서 실험을 수행하였다. 압출 공정과 비교하기 위해 미니맥스몰더(CUSTOM SCIENTIFIC INSTRUMENTS, CS-183MMV-203)을 이용하여 MWNT함량이 1 wt%에서 9 wt%까지 포함된 PMMA/MWNT 복합체를 제조하였다.

5. 특성 시험 및 측정 기기

압출 공정으로 시편의 표면 저항(sheet resistance)을 측정하기 위해 열 압축기(Hot Press)를 이용하여 200 °C, 2000 psi의 조건으로 10×50×0.21 mm 크

기의 샘플을 제조하였다. 제조된 샘플을 Two-probe 형태인 표면 저항 측정기(MEGOHMMETER, ACL 800, USA)로 10<sup>0</sup>~10<sup>12</sup> Ω/sq의 측정 범위에서 5회 이상 측정 후 그 평균값으로 표면 저항을 구하였다.

PMMA/MWNT 복합체의 열분해 온도는 TGA (Thermal Gravity Analyzer, Q500)을 이용하여 30 °C~600 °C의 온도까지 승온 속도를 분당 10 °C로 하여 질소 분위기 하에서 측정하였다. 그리고 DSC(NETZSCH, DSC 200 F3 Maia)을 이용하여 분당 2 °C로 질소 분위기 하에서 유리전이온도(T<sub>g</sub>)의 변화를 측정하였다. 유변학적 물성 측정은 용융 흐름 지수 측정기(Tinus Olsen, Model 600)을 사용하였으며, ASTM 1238에 의거하여 3.6 kg 하중 하에 압출 온도를 230 °C에서 용융 흐름 지수를 측정하였다. PMMA/MWNT 펠렛을 액체 질소에서 파단 시킨 후 SEM(JEOL, JSM-6380)을 이용하여 PMMA/MWNT 복합체의 파단면을 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

1. MWNT농도에 따른 전기 전도도 및 열적 특성

본 연구에서는 MWNT의 함량에 따른 전기적, 열적 및 유변학적 특성을 분석하였다. 먼저 Figure 3에 나타난 PMMA/MWNT 복합체의 표면저항 결과를 보면, MWNT의 함량이 증가함에 따라 표면 저항이 감소하는 경향을 나타내는 것을 알 수 있다. 실험 결과 MWNT의 함량이 4 wt%일 때 퍼콜레이션(percolation)이 일어나 표면 저항 값이 10<sup>9</sup> Ω/sq에서 10<sup>4</sup> Ω/sq으로 급격히 떨어지는 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 결과를 바탕으로 압출기를 이용하여 실험을 실시한 결과 Figure 4에서와 같이 MWNT 함량 3 wt%까지는 표면저항 값이 서서히 감소하다가 MWNT 함량이 4 wt% 일 때 10<sup>5</sup> Ω/sq

Table 1. Processing Conditions in Twin Screw Extruder

	Barrel temperature (°C)							Screw speed (rpm)	Screw configuration	Feed rate (kg/hr)	Load (%)
	1	2	3	4	5	Head	Die				
Extruder	1	2	3	4	5	Head	Die	100	3-kneading		
condition	100	160	200	200	200	200	200	200	block discs	10	70~80

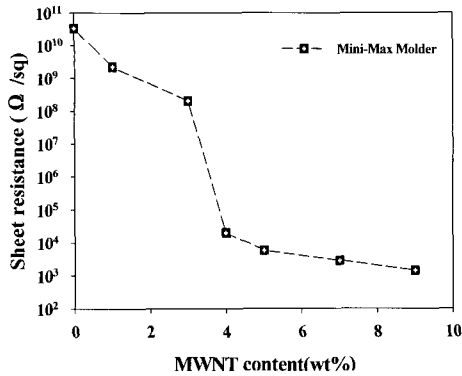


Figure 3. Sheet resistance vs. MWNT contents for the PMMA/MWNT composites fabricated by mini-max molder.

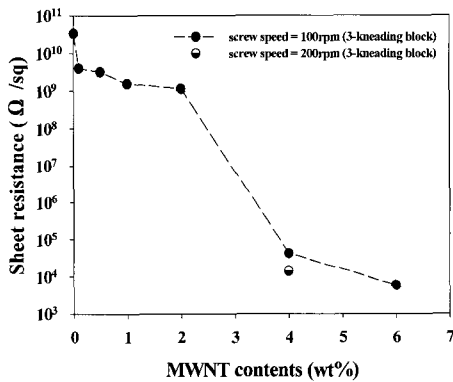


Figure 4. Sheet resistance vs. MWNT contents for the PMMA/MWNT composites fabricated by a modular intermeshing co-rotating twin screw extruder.

가까이 급격하게 감소하는 것을 알 수 있으며, 압출기 회전속도를 200 rpm으로 했을 경우 100 rpm 보다 표면저항 값이 낮게 나타남을 알 수 있다. 이는 전단 담화 현상으로 전단 속도의 증가에 따라 PMMA의 점도가 감소하여 MWNT가 PMMA 매트릭스 내에서 분산이 개선된 것으로 판단된다. 그러나 Figure 3과 4의 표면저항 값을 비교한 결과 미니맥스몰더를 사용한 경우 표면저항이 낮게 측정되었으며, 이는 압출 공정 전 수행하였던 볼 밀링에 의한 탄소 나노 튜브의 손상으로 인한 직경 감소와 압출기 내에서의 용융 과정에서 생긴 MWNT의 뭉침 현상에 기인한 것으로 생각된다. 또한 3개

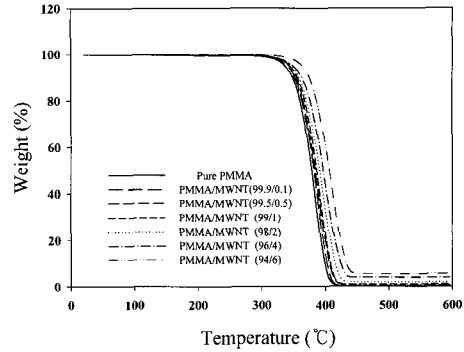


Figure 5. TGA plots for pure PMMA and PMMA/MWNT composites under N<sub>2</sub> (Heating rate: 10°C/min, screw speed : 100 rpm).

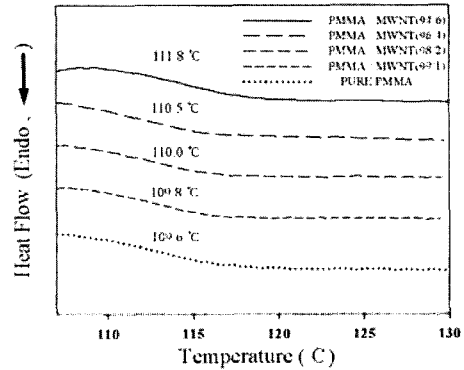


Figure 6. DSC plots for pure PMMA and PMMA/MWNT composites under N<sub>2</sub> (Heating rate: 2°C/min, screw speed : 100 rpm ).

의 니딩 디스크 블록을 사용함으로써 압출기내에서 혼합 효과를 최대화 하였으며, 첫 번째 호퍼쪽의 니딩 블록의 경우 역방향 스크류가 존재하여 재료의 혼합과 용융에 많은 기여를 하였으며, 세 개의 니딩 블록의 영향으로 압출기내에서의 전단 응력에 의해 뭉쳐진 MWNT의 입자들의 풀어져 MWNT의 분산이 개선되었다.

Figure 5에는 MWNT의 함량에 따른 TGA 결과를 나타내었는데, 320 °C 에서 분해가 시작되는 것을 확인할 수 있으며, 420 °C에서는 PMMA가 완전히 분해한 것을 알 수 있다. 또한 MWNT의 함량이 증가함에 따라 PMMA의 초기 열분해온도가 증가하였으며, MWNT 함량이 4 wt%일 경우 7 °C 이상

증가함을 알 수 있는데, 이는 뭉쳐진 MWNT 입자들이 PMMA를 덮고 있어 PMMA가 분해되는 것을 방해하는 것으로 생각된다.

Figure 6은 DSC 결과로써, MWNT의 함량이 증가하여도  $T_g$ 의 변화는 거의 없음을 알 수 있었다. 이는 MWNT가 PMMA의 말단의 사슬 움직임에는 크게 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

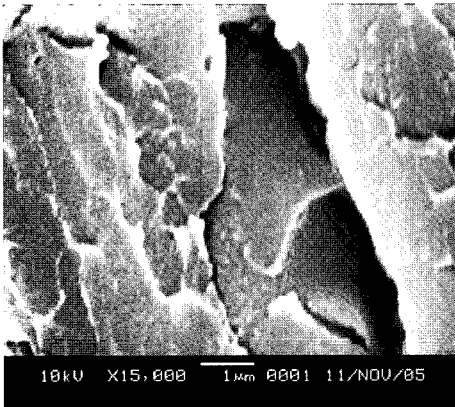
## 2. 형태학적 고찰

MWNT 함량에 따른 PMMA/MWNT 복합체의 단면 구조 변화를 관찰하기 위해 압출 공정 후 얻은 샘플의 파단면을 Figure 7에 나타내었다. 동일한

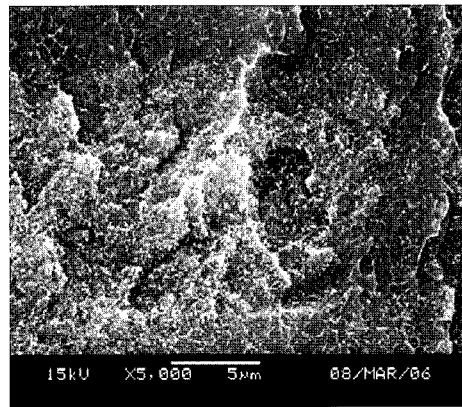
MWNT 함량비에 스크류 회전 속도를 증가시킴으로써 파단면의 모폴로지를 관찰한 결과 여전히 200 rpm에서도 응집된 MWNT가 보이지만 상대적으로 100 rpm보다 응집된 MWNT의 양이 감소하였음을 SEM사진을 통해 확인할 수 있었다. 이는 스크류 회전 속도의 증가로 인한 전단 담화 현상으로 고분자 매트릭스의 점도가 낮아져 MWNT의 분산성이 개선된 것으로 생각된다. 이와 같은 결과는 Figure 4의 표면저항 값과 일치하고 있다.

## 3. 용융흐름지수

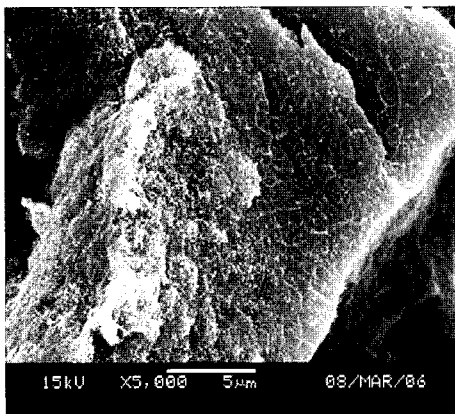
압출기내에서의 PMMA/MWNT 복합체의 가공성



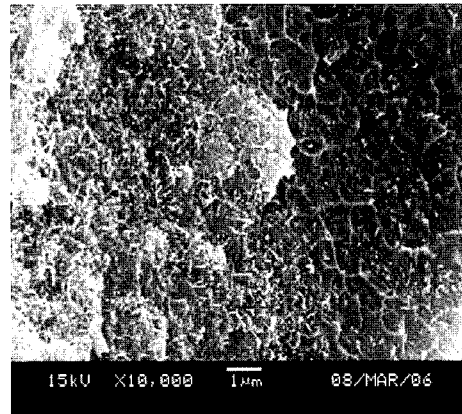
(a)



(b)



(c)



(d)

**Figure 7.** SEM images of fracture surfaces of PMMA/MWNT composites (MWNT content: 4 wt%) : (a) pure PMMA, (b) PMMA/MWNT composites prepared at screw speed 200 rpm, (c) 100 rpm, (d) high magnification image of (c).

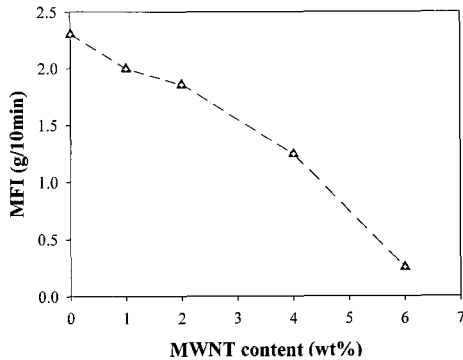


Figure 8. Melt flow index(MFI) of PMMA/MWNT composites(screw speed: 100 rpm).

을 알아보기 위하여 용융흐름지수를 측정한 결과를 살펴보면, Figure 8과 같이 MWNT의 함량이 증가함에 따라 PMMA/MWNT 복합체의 용융 흐름 지수가 급격하게 감소하는 것을 확인 할 수 있다. 이는 MWNT함량이 증가함에 따라 MWNT 뭉쳐지는 정도가 증가함을 알 수 있고 MWNT 함량이 4 wt%일 경우 MWNT가 퍼콜레이션이 일어나 용융 흐름 지수 값이 상대적으로 크게 감소함을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과 MWNT의 첨가로 인한 압출기의 토출량(output)의 감소는 제품의 생산성 측면에서는 바람직하지 못한 결과이다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 모듈라 치합형 동방향 회전 이축 압출기를 이용하여 PMMA/MWNT 복합체를 MWNT 함량에 따라 제조하였으며, 전기적, 열적 그리고 유변학적 성질을 조사하였다. 그리고 스크류 회전 속도의 증가 및 니딩 블록의 역할로 인하여 PMMA/MWNT 복합체에 전단 응력을 가하여 응집된 MWNT를 부분적으로 분산하여 MWNT의 분산성을 개선하였다. 전기적 특성 측정 결과 압출 공정으로 제조된 PMMA/MWNT 복합체의 경우 MWNT의 함량이 4 wt%에서 퍼콜레이션이 일어나 표면 저항 값이 급격히 감소하였으며, 이와 같은 결과를 토대로 EMI 차폐물질에 응용 가능성을 확인할 수 있었다. TGA 측정 결과 MWNT의 함량이

증가함에 따라 초기 분해 온도가 증가하였으며, DSC를 이용하여  $T_g$ 의 변화를 관찰하였으나  $T_g$ 의 변화는 거의 없었다. 용융 흐름 지수 측정 결과 MWNT의 함량이 증가함에 따라 MFI가 감소하는 경향을 보여주었으며, 이는 압출기내에 충전제로 들어간 MWNT가 함량이 증가함에 따라 뭉치는 현상이 발생함에 기인한다. 이상의 결과는 압출기내 토출량의 감소로 인한 가공성을 저하할 야기시킬 수도 있을 것이다.

#### 감사의 글

본 연구는 금오공과대학교 학술연구비의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

#### 참고 문헌

1. S. Ijima, "Helical Microtubules of Graphitic Carbon", *Nature*, **354**, 56 (1991).
2. G. Che, B. Lakshmi, E. R. Fisher, and R. C. Martin, "Carbon Nanotube Membranes for Electrochemical Energy Storage and Production", *Nature*, **393**, 346 (1998).
3. B. Gao, A. Kelinhammes, X. P. Tang, C. Bower, Y. Wu, and O. Zhou, "Electrochemical Interaction of Single-Walled Carbon Nanotubes with Lithium", *Chem. Phys. Lett.*, **307**(3-4), 153 (1999).
4. C. M. Aguirre, S. Auvray, S. Pigeon, R. Izquierdo, R. Izquierdo, P. Desjardins, and R. Martel, "Carbon nanotube Sheets as Electrodes in Organic Light-emitting Diodes", *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 183104 (2006).
5. Q. Cao, S.-H. Hur, Z.-T. Zhu, Y. Sun, C. Wang, M. A. Meitl, M. Shim, and J. A. Rogers "Highly Blendable, Transparent Thin-Film Transistors That Use Carbon-Nanotube-Based Conductors and Semiconductors with Elastomeric Dielectrics", *Adv. Mater.*, **18**, 304 (2006).
6. S. J. Park, K. S. Cho, and S. H. Kim, "A Study on Dielectric Characteristics of Fluorinated Polyimide Thin Film", *J. Colloid Interface Sci.*, **272**(2), 384 (2004).
7. K. S. An, J. S. Kim, C. O. Kim, and J. P. Hong,

“Non-Reactive Treatment of Multiwall Carbon Nanotube with Inert Argon Plasma for Enhanced Field Emission”, *Carbon*, 41(13), 2481 (2003).

8. Y. Zou, Y. Feng, L. Wang, and X. Liu, “Processing and Properties of MWNT/HDPE Composites”, *Carbon*, 42(2), 271 (2005).