

## 다중벽 탄소나노튜브와 폴리우레탄 복합화 필름의 물성특성

김정현 · 박준형 · 김승진<sup>†</sup>

영남대학교 섬유패션학부

### The Physical Property of MWNT/PU Composite Films

Jeong Hyun Kim, Jun Hyeong Park and Seung Jin Kim<sup>†</sup>

School of Textiles, Yeungnam University, Gyeongsan, Korea

(Received: June 7, 2010/Revised: July 2, 2010/Accepted: August 10, 2010)

**Abstract**— This study studies on the physical property of MWNT/PU composite film for electrostatic dissipation (ESD) function by dispersing multi-wall carbon nanotubes (MWNT) in dimethylformamide (DMF) and by combining it with polyurethane(PU). For this purpose, four kinds of MWNT were selected and the composite films were made by dispersion processing, and their physical properties were measured and investigated in terms of electrical conductivity. For dispersion parameters, four MWNT contents(0.5, 1, 2, 5wt%) and two dispersion times(30min, 120min) were selected. The dispersion property and the electrical conductivity of MWNT/PU film was measured using a UV-Vis spectrometer and conductivity measuring apparatus. Finally, their physical properties according to the dispersion conditions were analyzed and discussed with various processing conditions.

**Keywords:** MWNT, polyurethane, composite film, dispersion property, physical property

## 1. 서 론

탄소나노튜브(carbone nanotube)는 1991년 일본 NEC의 수미오 이지마<sup>1)</sup>에 의해 처음 발견된 나노구조의 탄소물질로 나노스케일의 직경과 마이크론스케일 길이의 큰 종횡비를 가지고 있으며 1TPa 수준의 탄성률을 가지는 강직성 재료로 기계적, 물리적, 전기적, 열적 전도성이 매우 뛰어나다.

최근에는 고분자 매트릭스에 탄소나노튜브를 첨가하여 전도성 또는 기계적 성능이 우수한 고분자 탄소나노튜브 복합재료를 개발하려는 연구를 활발히 진행하고 있다. 대표적으로 pitch SWNT 복합섬유<sup>2)</sup>, polystyrene/MWNT<sup>3)</sup>, PMMA/SWNT<sup>4)</sup>, 그리고 polypropylene/carbon nano fiber 등<sup>5)</sup>을 들 수 있다. 그러나 이들 연구에서는 탄소나노튜브가 고분자 매트릭스를 보강하는 효과는 뛰어나지만, 이와 같은 효과를 실현시키기 위해서는 탄소나노튜브를 고분자 매트릭스에 균일하게 분산시켜야 한다.

최근 섬유분야에서도 탄소나노튜브의 전기적 특성을 이용한 정전방전용 재료와 전자파차폐

용 및 도전성 재료 개발 분야에서 연구가 활발히 이루어지고 있다. 김 등<sup>6)</sup>은 화학적으로 개질한 탄소나노튜브를 이용하여 형상기억 폴리우레탄 복합체를 제조함으로써 높은 전기전도도와 역학적 성질을 동시에 만족시킬 수 있는 복합체 제조에 관한 연구를 행하였고, 김 등<sup>7)</sup>은 수용성 고분자인 폴리비닐알코올 수용액에 탄소나노튜브를 분산시킬 때 계면활성제, 초음파처리가 복합용액의 유변학적 성질에 미치는 효과에 대해 고찰하여 각 인자에 대한 탄소나노튜브의 분산성을 조사하였으며, 폴리비닐알코올/탄소나노튜브 수용액의 전기방사특성에 관해 연구하였다. 또한, 원 등<sup>8)</sup>은 다중벽 탄소나노튜브, 계면활성제 그리고 바인더의 다양한 함량을 갖는 용액을 만들어 폴리에스테르 섬유를 침지하여 다중벽 탄소나노튜브가 코팅된 폴리에스테르 섬유를 제조하여 그들의 표면구조와 전기적 특성을 분석하였고 정 등<sup>9)</sup>은 다중벽 탄소나노튜브를 이용하여 용융컴파운딩 방법으로 나노복합체를 제조한 후 탄소나노튜브가 열가소성 폴리우레탄 블록공중합의 물성에 미치는 영향에 대해 고찰하였고, 강 등<sup>10)</sup>은 탄소나

<sup>†</sup>Corresponding author. Tel.: +82-53-810-2771; Fax.: +82-53-812-5702; e-mail: sjkim@ynu.ac.kr

노튜브를 동시계면중합법에 의해 고분자 내에 복합시킨 후 전기방사에 의해 나노복합체 섬유를 제조하는 방법에 관한 연구를 하였다.

탄소나노튜브 복합체가 전도성을 가지기 위해서 반드시 극복해야 할 문제 중의 하나는 고분자내에 탄소나노튜브를 효과적으로 분산시키는 것이다. 효과적 분산을 위해 많이 사용하는 방법은 질산, 황산의 혼합용매에 의하여 탄소나노튜브를 산처리하거나<sup>11-13)</sup>, 탄소나노튜브 표면을 유기물질이나 고분자를 탄소나노튜브 표면에 기능화하는 방법이 있다. 이외에 click chemistry를 이용하는 방법,  $\pi$ - $\pi$  상호 작용력을 도입하는 방법, 탄소나노튜브 내외에 금속 또는 유기물질을 encapsulation시키거나 하이브리드화시키는 방법 등이 있다<sup>14-17)</sup>. 그러나 고분자내에 탄소나노튜브를 고르게 효과적으로 분산하는 기술은 아직 초기 단계로 탄소나노튜브와 복합한 고분자 표면에 탄소나노튜브가 응집되어 있는 현상이 발생하고 있으며 이것은 실제로 공정상에서 문제가 되고 있다. 이렇듯 탄소나노튜브가 용액상에 서로 뭉쳐서 로프 혹은 응집체 형태로 존재하는 문제는 탄소나노튜브를 쉽게 분산시킬 수 있는 기술이 확보되어 있지 않은 것으로 분산이 잘 이루어지지 않는다면 탄소나노튜브를 이용한 전도성 부여 및 우수한 기계적 성능의 부여는 무의미하므로, 분산기술에 대한 필요성은 더욱 강조될 수밖에 없다. 하지만 좋은 분산성을 위한 중요 기술요소 중의 하나는 우수한 품질을 지니는 탄소나노튜브의 선정이다. 지금까지의 연구들은 탄소나노튜브의 분산성 확인을 위해 고분자에 접목하여 분산성을 평가하거나 탄소나노튜브의 전도성을 발현하기 위해 섬유를 제조하거나 탄소나노튜브를 혼합한 고분자 복합체를 만들어 역학적 성질에 관한 연구를 많이 수행하여 왔다. 그러나 탄소나노튜브는 그 제조법과 순도에 따라 물성이 확연한 차이를 보이므로 각 제조사별 탄소나노튜브의 물성을 바탕으로 복합 필름

을 제조하여 이들의 분산성 및 전도 특성 등을 비교·분석해 보는 것도 중요하다고 할 수 있다. 그러나 이에 대한 연구결과는 국내 연구동향<sup>18)</sup> 및 특허<sup>19)</sup> 등을 살펴봐도 현재까지 많이 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 전도성을 지닌 정전방전 필름 및 발포필름의 제조·개발을 위해 먼저 국내에서 제조 및 판매 되고 있는 다중벽 탄소나노튜브를 폴리우레탄과 복합화하여 MWNT/PU 필름을 제조하고 이들의 분산특성과 전기전도 특성 등을 비교·분석함으로써 정전 방전 필름의 제조에 최적인 다중벽 탄소나노튜브의 선정과 그에 따른 필름 제조공정 특성에 대해 고찰하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1 시료

본 연구에서 사용한 탄소나노튜브는 다중벽 구조인 탄소나노튜브 (Multi wall carbon nano tube, 이하 MWNT)로 MWNT의 지름, 직경, 순도에 따라 국내 3개 회사의 4 종류의 MWNT를 사용하였다. Table 1에 사용된 MWNT의 특성을 나타내었다.

그리고 MWNT/PU 필름 제조를 위해 사용한 고분자 매트릭스는 (-NH-CO-O-)의 화학구조식을 갖는 폴리우레탄으로 30% PU 와 38.5%의 DMF, 그리고 31.5%의 MEK를 혼합하여 제조한 폴리우레탄 수지 혼합용액이다. 이들의 분자량 (Mw)은 100,000~200,000 이며 점도는 85,000~110,000cps이다. MWNT의 분산용매는 DMF(dimethylformamide)를 사용하였다.

### 2.2 MWNT/PU 필름의 제조

#### 2.2.1 MWNT 분산용액 제조

MWNT/PU 필름을 제조하기 위한 MWNT의 분산조건을 Table 2에 나타내었다. 분산용매는 DMF를 사용하여 Table 1의 4종 MWNT의 함유

Table 1. Specification of MWNT

	Type	Diameter(nm)	Length( $\mu$ m)	Purity(wt%)	Remark
A	NH-IGMW	5~15	~10	90	A company
B	CNT-M95	5~15	~10	>95	C company
C	CM-95	10~15	10~20	95	
D	CM-100	10~15	~200	95	H company

량을 DMF 함량대비 각각 0.5, 1, 2, 5wt%인 4가지로 하고 분산시간은 30분, 120분으로 하여 총 28 종의 MWNT 분산용액을 제조하였다. 초음파분산기(Sonics & Materials Inc., USA)는 혼타입의 분산기를 사용하였으며, 이때 초음파 출력은 750watt/20KHz에 25% 출력조건으로 작업하였다.

### 2.2.2 MWNT/PU paste 제조

Table 2의 조건으로 분산된 MWNT 분산용액을 MWNT/PU 필름을 제조하기위해 고분자 매트릭스인 폴리우레탄과 무게비 1:9의 양으로 혼합하여 상온, 350rpm 교반속도 조건하에서 1 시간 동안 충분히 교반한 후 MWNT/PU paste를 제조하였다.

### 2.2.3 필름 제조

Table 2의 분산조건에서 형성된 MWNT/PU 교반액 28 종을 코팅지 위에 일정량 도포 한 후 필름제조기 Baker Applicator (YBA-4형)를 이용하여 150 $\mu$ m 두께로 캐스팅 후 건조기 온도 150 $^{\circ}$ C에서 60초 동안 건조하여 MWNT/PU 필름을 제조하였다.

## 2.3 MWNT/PU 필름특성 측정

### 2.3.1 MWNT의 형태측정

본 연구에서 사용된 MWNT의 외형적 특성 및 불순물 등을 확인하기 위해 주사전자현미경(SEM, JEOLS-4200 : HITACHI, Japan)을 사용하여 저배율( $\times 1,000$ )과 고배율( $\times 20,000$ )로 각각 촬영하였다.

Table 2. Dispersion condition of MWNT

No.	Company (purity, %)	DMF wt(%)	MWNT wt(%)	Dispersion time
1	A (90%)	99.5	0.5	30 min.
2		99.0	1.0	
3		98.0	2.0	
4		95.0	5.0	
5	B (95%)	99.5	0.5	
6		99.0	1.0	
7		98.0	2.0	
8		95.0	5.0	
9	C (95%)	99.5	0.5	
10		99.0	1.0	
11		98.0	2.0	
12		95.0	5.0	
13	D (95%)	99.5	0.5	
14		99.0	1.0	
15		98.0	2.0	
16		95.0	5.0	
17	A (90%)	99.5	0.5	120 min.
18		99.0	1.0	
19		98.0	2.0	
20	B (95%)	99.5	0.5	
21		99.0	1.0	
22		98.0	2.0	
23	C (95%)	99.5	0.5	
24		99.0	1.0	
25		98.0	2.0	
26	D (95%)	99.5	0.5	
27		99.0	1.0	
28		98.0	2.0	

2.3.2 MWNT/PU 필름의 분산성 평가

MWNT/PU 필름의 분산성을 평가하기 위해 시료를 3×3cm크기로 필름을 제작 후 UV/VIS/NIR 분광광도계를 이용하여 반사율을 측정하였다.

2.3.3 MWNT/PU 필름의 전기전도성 측정

MWNT/PU 필름의 전기전도도는 전도성 측정기(KEITHLEY 8009, USA)를 사용하여 MWNT가 함유되지 않은 Neat PU 필름과 MWNT가 함유된 필름의 부피전기저항성을 측정하였다. 측정기준은 교류전압 50볼트, 상쇄전압 0볼트, 측정시간은 15초 간격으로 5회 반복하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 MWNT의 형상과 분산용액에서의 분산 상태

Fig. 1의 (a), (b), (c), (d)는 본 연구에서 사용한 4종 MWNT의 저배율과 고배율 전자현미경 사진으로 각각의 MWNT 외관 형태를 확인하였다. 측정결과 순도가 가장 낮은 A시료의 경우 MWNT 내에 불순물과 축매 등을 확인 할 수 있었으며 MWNT의 굵기도 불균일함을 확인 할 수 있었다. 순도가 A에 비해 높고 MWNT의 평균길이가 4종의 시료 중 가장 긴 D시료의 경우 MWNT가 반데르발스 힘에 의해 서로 길게 다발 모양으로 엉켜져 있는 모습을 많이 확인 할 수 있었다. 순도가 동일하고 길이 또한 유사한 B와 C시료의 경우 MWNT에 약간의 불순물과 축매를 함유하고 있으나 B시료에 비해 C시료가 비교적 엉킴 현상이 적고 벽면의 굵기도 B시료에 비해 균일한 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 엉킨 다발들을 개개의 MWNT로 분리시킬 때 균일한 분산성을 얻을 수 있으며, MWNT가 함유된 고분자 나노복합체 제조시 MWNT가 고분자 매트릭스 내에 균일하게 분산되었을 때 비로소 MWNT가 효율적으로 분산된 복합체의 제조가 가능할 것으로 사료된다.

Fig. 2는 MWNT 종류와 함량에 따라 DMF 상에 분산된 분산용액의 모습을 나타내었다.

MWNT 함유량에 따른 분산성은 모든 시료에 대해 동일한 조건하의 실험에서 함유량이 적을 수록 분산은 더 잘되는 것으로 확인되었다. 30분 분산시간 일 때 A와 C시료의 경우 모든 함유량에서 일정시간 후 MWNT와 DMF가 층분리

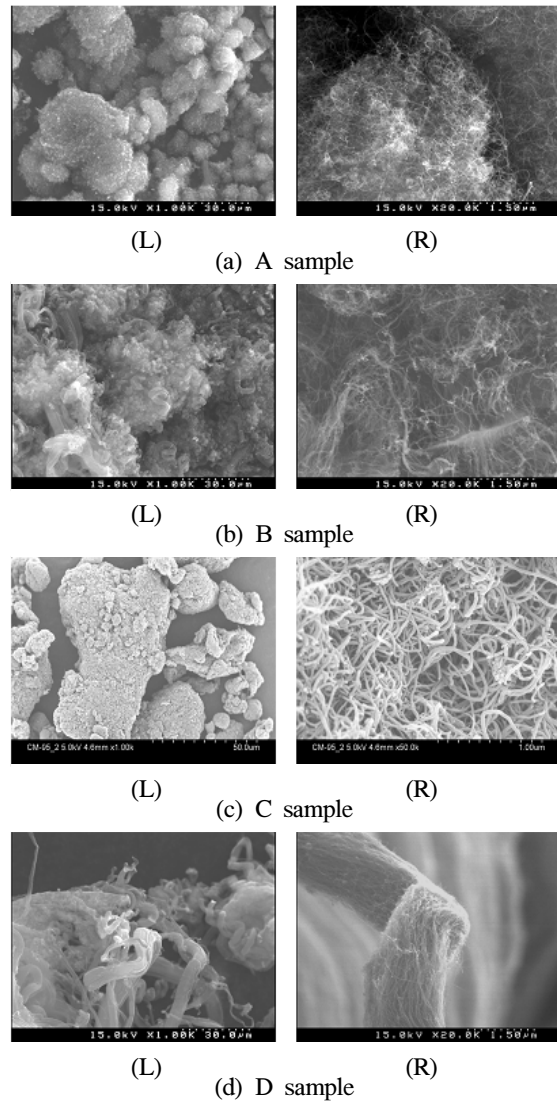


Fig. 1. SEM images of the MWNTs.

되는 것을 확인 할 수 있었으며 B와 D시료의 경우 MWNT의 함량이 2wt% 이상일 경우에는 분산 후 뭉침 현상이 다시 발생하는 것을 확인 할 수 있었다. 이 분산실험의 결과는 분산용액 제조시 초음파 처리에도 불구하고 반데르발스 힘에 의해 나노튜브들이 분산 후 재응집이 이루어진 것으로 보인다. 또한 MWNT의 함량이 5wt% 이상일 때는 MWNT의 넓은 비표면적으로 인해 분산용매인 DMF를 모두 흡수하여 펠렛(Pellet)형태와 같은 뭉침 현상이 발생함을 볼 수 있었다. 이 결과는 일정양의 분산용매에 대해 MWNT의 함유량이 임계(臨界)값을 넘어선 것으로 생각된다. 따라서 분산작업시 MWNT의 함유량에 따라 분산용매의 양도 조절이 되어야 할 것으로 사료된다.

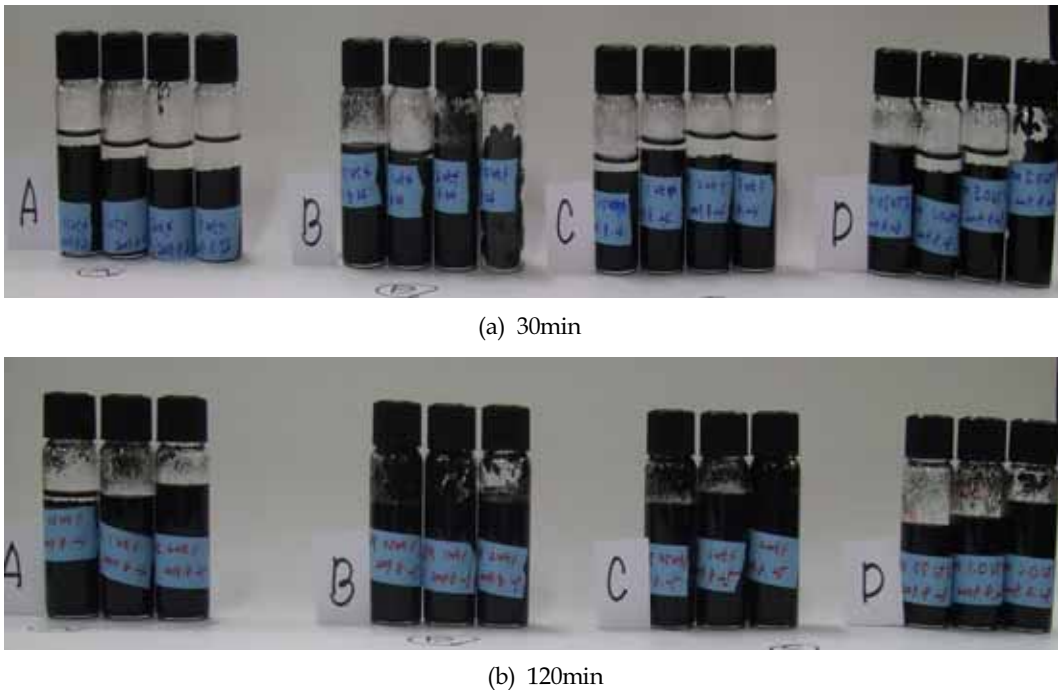


Fig. 2. Photo image of the MWNT dispersion solution with DMF.

120분 분산 실험은 5wt%의 함량을 제외하고 진행하였으며 A시료의 경우 분산시간이 길어짐에도 불구하고 층분리 현상이 발생함을 확인할 수 있었고 B와 D시료의 경우 함유량이 높아짐에 따라 재응집 되려는 형태를 보였다. 그러나 C시료의 경우는 재응집이나 뭉침현상 없이 분산이 잘 이루어 졌다. 분산시간에 따른 국내 4종 MWNT의 분산용액의 육안평가 결과 30분 분산한 용액보다 120분 분산한 용액이 육안으로 판별시 분산이 더 잘된 것으로 보이며 4종의 시료 중 분산용매 내에서 가장 좋은 분산특성을 나타내는 것은 C시료임을 확인할 수 있었다.

### 3.2 MWNT/PU 필름의 분산성 평가

다음은 본 연구에서 사용된 MWNT 종류와 MWNT의 함유량 그리고 분산시간에 따른 반사율을 측정된 결과를 나타내었다. 박 등<sup>20)</sup>의 연구와 이 등<sup>21)</sup>의 논문에 의하면 탄소나노튜브의 용액상의 분산상태의 확인을 위해 UV/VIS/NIR 분광광도계를 이용한 반사율 측정을 통하여 용액상의 분산성을 측정하였다. 본 연구에서도 상기 두 논문의 반사율 방법에 의한 분산성 측정 방법에 착안하여 MWNT가 PU필름 내에 분산되어 있는 형태를 확인하기 위하여 액체 상태

뿐만 아니라 고체와 젤 상태도 측정이 가능한 UV/VIS/NIR 분광광도계를 이용하여 가시광선 영역(350~750nm)의 전자기복사선을 MWNT/PU 필름에 조사하여 반사율을 측정하고 이 결과를 이용하여 MWNT가 필름에 고르게 분산되어 있는지 확인하고자 하였다. Fig. 3은 분산시간 30분일 때 MWNT 함량에 따른 반사율 측정결과를 나타내었다.

MWNT를 분산시키지 않은 PU 필름과 MWNT 함유량을 0.5, 1, 2, 5 wt%로 증가시키면서 초음파 분산하여 제조한 필름을 비교·분석한 결과 탄소나노튜브가 0.5wt%에서 5wt%까지 함유된 필름이 함유되지 않은 베이스 필름보다 낮은 반사율을 가지는 것을 볼 수 있었다. 또한 앞서 실험하여 확인한 MWNT 종류에 따른 외형적 형태 및 시간에 따른 분산성에 대해 육안측정 결과 분산시간이 30분일 경우 모든 분산용액에서 분산이 잘 이루어지지 않고 쉽게 층분리가 되는 반면 120분 분산시에는 C시료가 가장 좋은 것으로 확인되었다. 따라서 분산이 잘 이루어지지 않은 30분 초음파 분산은 특정 샘플의 반사율 값이 모든 함량에서 낮은값을 보이지 않을 것이며 120분 분산의 C시료의 경우 모든 함량에서 낮은 반사율 값을 나타낼 것으로 생각할 수 있다.

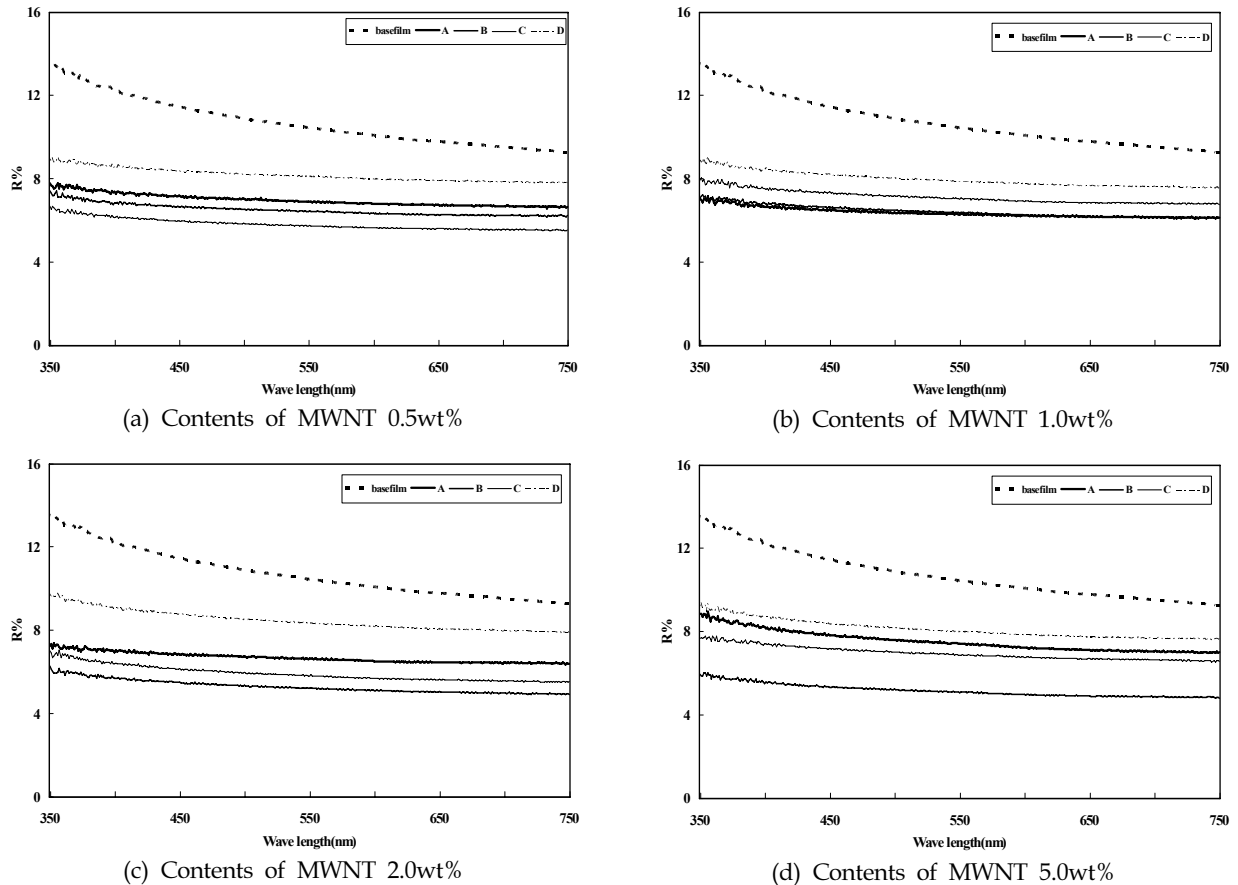


Fig. 3. Reflection ratio of the MWNT/PU film according to the MWNT types(dispersion time 30min).

Fig. 3에서 볼 수 있듯이 분산시간 30분일 때 MWNT 함유량에 따른 필름의 반사율은 (a) 그래프의 MWNT 함유량 0.5wt%일 때 C시료가 6%대로 가장 낮게 측정이 되었으며 D시료의 경우 10%대로 높게 측정되었다. (b) 그래프의 MWNT 함유량 1wt%에서는 A시료가 6% 정도의 값으로 가장 낮게 측정이 되었고 D시료는 10% 대로 측정되었다. MWNT 함유량 2wt%인 (c) 그래프를 보면 B시료가 반사율이 6%대로 가장 낮은 값을 가지며 D시료가 가장 높은 10%대의 값을 나타냈다. 또한 MWNT의 함유량이 5wt%인 (d) 그래프에서는 B시료가 6%대로 가장 낮은 반사율을 보였고 D시료가 10%의 값으로 가장 높은 값을 나타냈다. 이와 같은 사실은 분산시간 30분일 때 MWNT 함유량에 따른 필름의 반사율에 대한 특성으로는 앞서 Fig. 2에서 예측한대로 짧은 시간 분산작업으로는 MWNT의 분산이 잘 이루어지지 않고 MWNT 함유량에 따른 반사율도 시료별로 경향성을 보이지 않음을 말해준다. 다만 D시료의 경우 모든 MWNT

함유량에서 10%의 가장 높은 반사율 값을 보이며 분산성이 가장 좋지 못한 샘플로 확인되었는데 이것은 D시료가 다른 3가지 시료에 비해 길이가 10배 이상 길고 반데르발스 힘에 의해 서로 길게 다발 모양으로 많이 엉켜져 있어 충분히 분산되지 못하였기 때문으로 생각된다. 이렇게 다발모양의 MWNT 모습은 필름 표면 촬영을 한 결과에서도 관찰 되었다.

Fig. 4는 초음파 분산시간을 120분으로 하여 만든 필름의 MWNT 함유량에 따른 반사율을 측정하는 것이다. 분산시간 120분일 때 MWNT 함유량에 따른 필름의 반사율은 (a) 그래프의 함유량이 0.5wt%일 때 C시료가 7%로 가장 낮은 값을 보이며, (b) 그래프의 함유량 1wt%의 경우도 C시료가 7~8%로 가장 낮은 반사율 값을 보였다. 그리고 (c) 그래프의 함유량 2wt%인 경우에서도 C시료가 반사율 7% 정도로 가장 낮은 반사율 값을 나타내었다.

이 결과는 Fig. 2에서 보았듯이 120분 분산시 분산성이 가장 좋았던 C시료의 반사율 값이

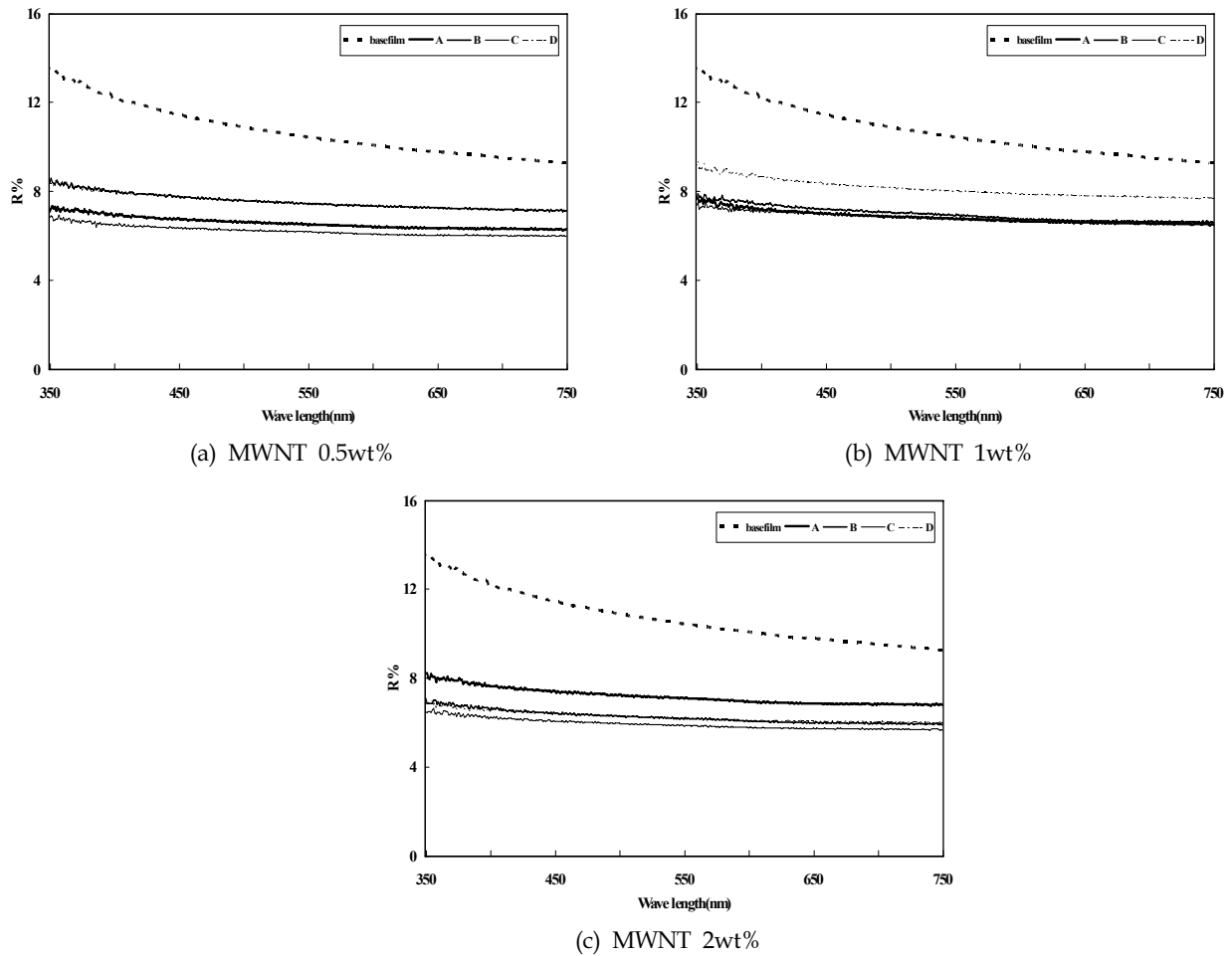


Fig. 4. Reflection ratio of the MWNT/PU film according to the MWNT types(dispersion time 120min).

모든 함량에서 가장 낮게 측정됨으로서 MWNT의 낮은 비중에 따른 상분리현상을 방지하고 좋은 MWNT 분산용액을 제조하는데 있어서 MWNT 특성과 분산시간이 중요한 역할을 하는 것을 보여준다. MWNT 함량과 분산시간에 따른 분산의 정도를 반사율로서 확인하기 위해 Fig. 5에 이를 도시하였다.

Fig. 5에서 볼수 있듯이 처리시간 30분과 120분의 차이가 반사율에 큰 차이를 보이고 있지 않으며 MWNT 함량에 따라서는 MWNT의 종류에 따라 각기 다른 경향을 보이고 있다. 이러한 사실은 4가지의 MWNT의 순도 등 물성이 다른 상태에서 MWNT 함량과 분산처리 시간이 반사율에는 뚜렷한 경향성을 보이고 있지 못하며 반사율로서 분산의 정도를 판정하기에는 한계가 있다는 사실을 확인 할 수 있었다. 그리고 본 연구에서는 산처리와 열처리 등의 MWNT 표면처리가 되지 않은 상태에서 단지 분산시간

과 MWNT 함량만을 바꾸어 분산성 및 반사율을 측정하였으나 이들의 경향성을 보기 위해서는 표면처리와 열처리 등의 분산성을 높일 수 있는 처리가 중요함을 확인 할 수 있었다. 그리고 Fig. 5에서 Neat PU 필름의 반사율이 약 10.7%를 보였으나 MWNT를 넣고 분산시킨 필름의 반사율은 약 7~8%의 낮은 값을 보임을 확인 할 수 있었다.

### 3.3 MWNT/PU 필름의 전기전도도 측정

Fig. 6은 DMF상에서 MWNT의 함량을 각각 0, 0.5, 1, 2, 5wt%로 하여 분산시간 30분 동안 초음파 분산한 분산용액과 MWNT의 함량을 각각 0, 0.5, 1, 2wt%로 하여 분산시간 120분 동안 초음파 분산한 분산용액으로 제조된 MWNT/PU 필름의 부피 저항성을 나타낸다. Neat PU 필름의 경우 부피 저항성은  $10^{15}$  Ohm·cm 이상으로 높은 부피 저항성을 보여 전기 전도성이 대단히

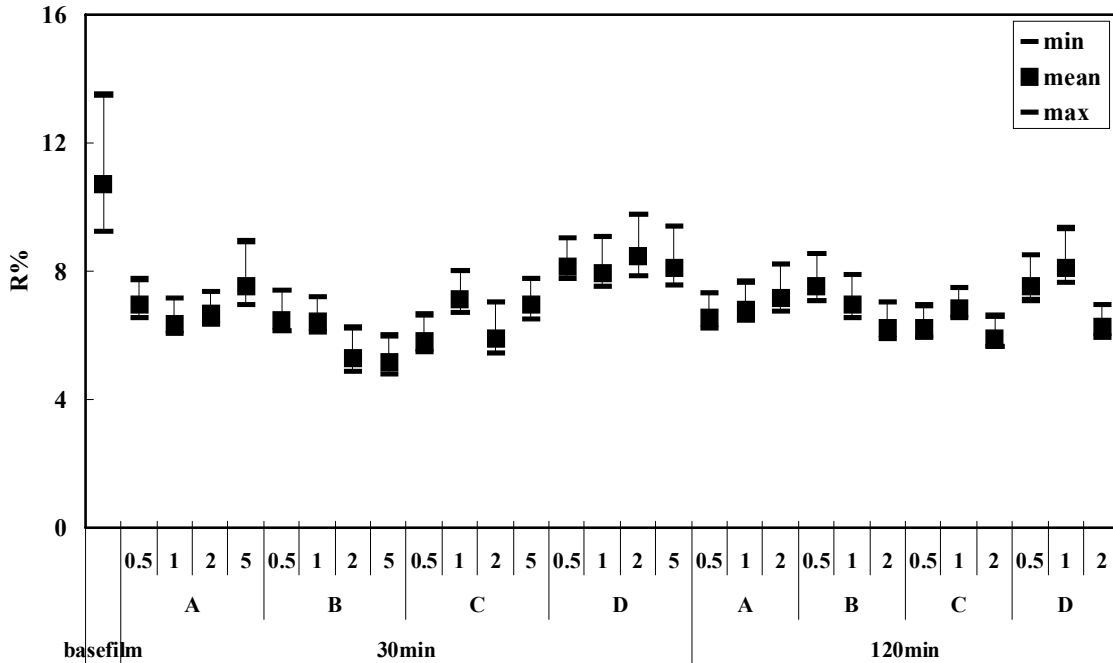
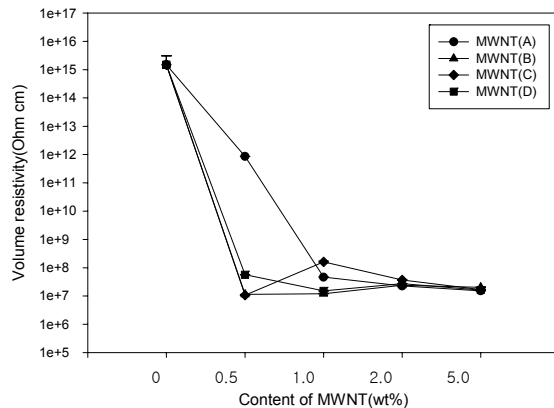


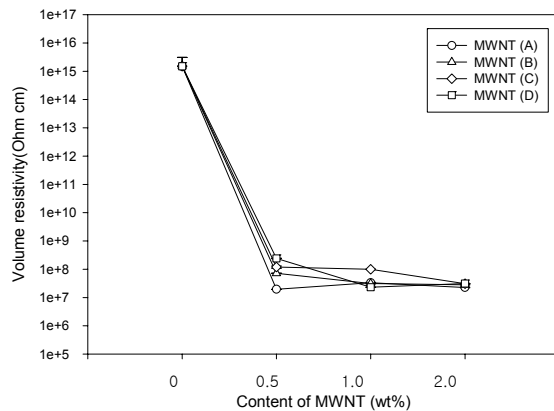
Fig. 5. Reflection ratio according to the MWNT content and dispersion time with various MWNT types.

낮은 것으로 확인되었다.

Fig. 6 (a) 그래프의 분산시간 30분에서 제조된 필름의 경우 MWNT의 함량이 늘어남에 따라 부피저항성이 감소하는 경향을 보였다. 특히 A 시료 필름의 경우 MWNT의 함량이 0.5wt%일 때는 부피저항성이  $10^{11} \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ 로 크게 낮아졌으며 함량이 1.0wt%일 때는  $10^7 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ 로 더 낮아졌다. 그러나 MWNT의 함량이 2~5wt%로 더 많이 늘어나도 부피저항은  $10^7 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$  이하로 낮아지지는 않았다. 그리고 B, C, D 시료 필름의 경우는 각각의 MWNT 함량이 0.5wt% 일 경우 부피저항성이  $10^7 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$ 로 그 값이 유사하게 측정되었다. 그러나 MWNT의 함량이 1~5wt%로 늘어나도 부피저항은  $10^8 \text{ Ohm}\cdot\text{cm} \sim 10^7 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$  사이로 측정될 뿐 더 낮아지지는 않았다. 특히 C 시료의 경우 함유량이 2wt%일 때는 작게나마 부피저항성이 1wt%에 비해 조금 높아지는 것을 확인하였다. 이는 필름 제조시 1wt%에 비해 MWNT 2wt% 필름이 분산이 잘되지 않았기 때문이라고 생각된다. Fig. 6 (a) 그래프의 30분 분산으로 제조된 필름들의 경우 낮은 부피 저항값을 가지는 것이 높은 MWNT 분산성에 의해서가 아니라 MWNT 자체가 가지는 전도성에 의해 낮은 부피 저항값을 가지는 것으로 보인다.



(a) Volume resistivity(dispersion time, 30min)



(b) Volume resistivity(dispersion time, 120min)

Fig. 6. Volume resistivity of MWNT/PU film according to the MWNT contents and MWNT types.



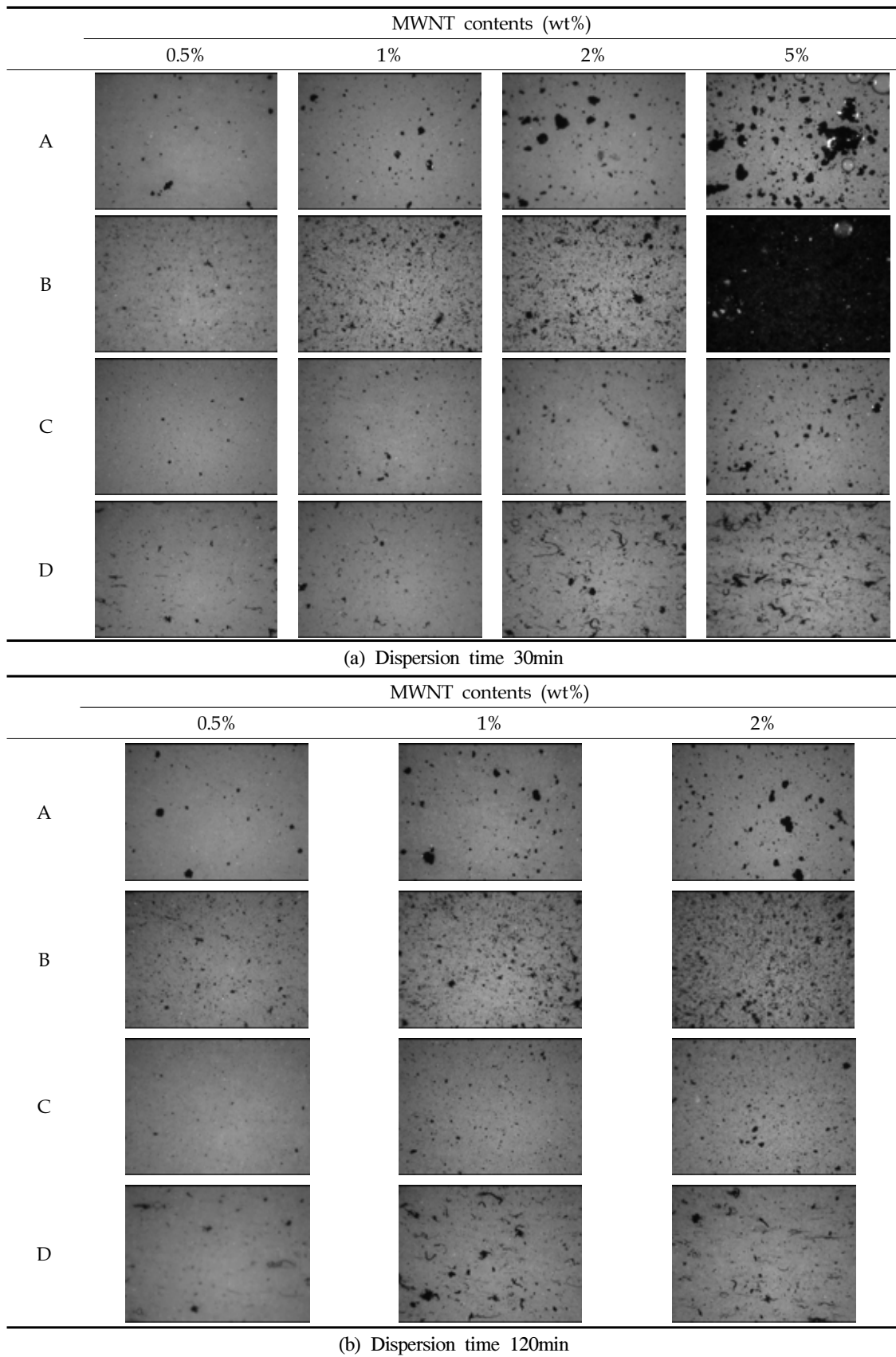


Fig. 7. Photograph of surface of the MWNT/PU films according to the dispersion conditions(dispersion time 30min and 120min).

Fig. 6 (b) 그래프의 분산시간 120분에서 제조된 필름의 경우 MWNT 함유량에 따라 A, B, C, D시료 모두 필름 부피 저항 값은  $10^8\text{Ohm}\cdot\text{cm} \sim 10^7\text{Ohm}\cdot\text{cm}$  사이로 측정되었다. 특히 시료 A의 경우 30분 분산시간에 0.5wt%의 함유량 일 때의 부피 저항값  $10^{11}\text{Ohm}\cdot\text{cm}$ 에 비해 120분 분산시간, MWNT의 함유량이 0.5wt% 시료의 부피 저항 값이  $10^7\text{Ohm}\cdot\text{cm}$  로 낮은 저항 값을 가지는 것을 볼 수 있었다. 그리고 A시료를 제외한 B, C, D시료로 제작된 필름의 경우 MWNT 함유량이 증가함에 따라 부피 저항 값이 감소하는 것으로 확인 되었다.

그리고 MWNT를 넣지 않은 Neat PU 필름 시료의 전기 저항 값이  $10^{15}\text{Ohm}\cdot\text{cm}$ 를 보인 반면 MWNT를 함유한 시료의 전기 저항 값은 훨씬 낮은  $10^7\text{Ohm}\cdot\text{cm} \sim 10^8\text{Ohm}\cdot\text{cm}$ 의 값을 보였다. 그러나 정전방전 기능을 갖기 위해서는 저항값이  $10^7\text{Ohm}\cdot\text{cm}$  이하의 낮은 값을 요구하기 때문에 MWNT 분산시 분산성을 높여 저항 값을 낮추어야 할 필요가 있을 것으로 생각된다.

### 3.4 MWNT/PU 필름의 표면 측정

Fig. 7은 MWNT 종류에 따른 MWNT/PU 필름의 표면 사진을 촬영한 것을 보였다. MWNT가 분산된 필름을 육안 평가시 C시료가 응집된 부분이 다른 필름에 비해 적게 관찰되어 분산이 잘되어 있는 것으로 나타났다. 분산시간에 따른 MWNT/PU 필름의 분산성은 큰 차이를 나타내지 않으며 MWNT의 함유량이 증가할수록 MWNT는 용액상 분산이 되지 못하고 서로 응집되어 엉켜있는 것을 확인할 수 있었다. 이는 나노튜브 분자가 강한 반데르발스 결합력에 의해 나노튜브 고분자 복합체 형성시 나노튜브 분자간 분산되지 않고 서로 엉켜있는 결과라고 여겨진다.

따라서 분산성을 높이기 위해 분자간 강한 결합력을 약하게 하거나 나노튜브 표면을 화학적으로 개질하여 분산 효율을 높여야 할 것으로 생각된다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 탄소나노튜브를 폴리우레탄과 복합화하여 전도성을 지닌 정전방전 필름 개발을 위해 국내에서 제조되는 탄소나노튜브의 특성을 비교·분석한 결과 다음과 같은 결론

을 얻었다.

- 1) MWNT 함유량에 따른 용매에 대한 분산성은 함유량이 작을수록 분산은 더 잘 이루어진 것을 육안으로 확인할 수 있고 분산시간에 따른 육안 평가시 30분 분산한 용액보다 120분 분산한 용액이 분산이 더 잘되었음을 확인하였다. 시료별 분산성은 C시료가 분산시간 120분에서는 가장 좋은 분산특성을 보였다.
- 2) MWNT의 종류와 함유량, 분산시간에 따른 반사율은 C시료가 대부분의 분산 조건에서 낮은 반사율을 보였으며 특히 분산시간 120분 일 때 반사율은 모든 함량에서 가장 낮았음을 확인하였다. 이에 반해 D시료는 모든 분산시간에 대해 높은 반사율을 보였으나 MWNT 함유량과 분산처리시간에 따른 반사율에는 뚜렷한 경향성을 볼 수 없었으며 이는 MWNT의 표면 산처리와 열처리가 필요함을 확인시켜 주었으며 반사율로서 분산의 정도를 판정하기에는 한계가 있음을 확인하였다.
- 3) 분산조건에 따른 MWNT/PU 필름의 전기전도도 특성은 분산시간 30분과 120분 모두에서 제조된 필름의 경우 MWNT의 함유량이 늘어남에 따라 부피저항성이 감소하는 경향을 보였으나 MWNT의 함유량이 2~5wt%로 더 많이 증가하여도 부피저항은  $10^7\text{Ohm}\cdot\text{cm}$  이하로 낮아지지는 않았다. 분산시간 120분에서 제조된 필름의 경우 MWNT 함유량에 따라 A, B, C, D시료 모두가  $10^8\text{Ohm}\cdot\text{cm} \sim 10^7\text{Ohm}\cdot\text{cm}$ 의 유사한 부피 저항 값을 보이면서 MWNT를 함유치 않은 PU 필름의 저항값  $10^{15}\text{Ohm}\cdot\text{cm}$ 보다 훨씬 낮은 값을 보였다.
- 4) MWNT 종류에 따른 MWNT/PU 필름의 표면 사진 촬영결과 C시료가 탄소나노튜브가 응집된 부분이 다른 필름에 비해 적게 관찰되어 분산이 잘되어 있는 것으로 나타났다.

## 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부와 한국산업기술진흥원의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과로 관계기관에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. S. Ijima, Helical Microtubules of Graphitic

- Carbon, *Nature*, **354**, 56-58(1991).
2. R. Andrews, D. Jacques, A. M. Rao, T. Rantell, F. Derbyshire, Y. Chen, J. Chen, and R. C. Haddon, Nanotube Composite Carbon Fibers, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 1329-1331(1999).
  3. O. Morales-Teyssier, S. Sánchez-Valdes, and L. F. Ramos-de Valle, Effect of Carbon Nanofiber Functionalization on the Dispersion and Physical and Mechanical Properties of Polystyrene Nanocomposites, *Macromol Mat Eng*, **291**, 1547-1555(2006).
  4. R. Haggenueller, H. H. Gommans, A. G. Rinzler, J. E. Fisher, and K. I. Winey, Aligned Singled-wall Carbon Nanotubes in Composites by Melt Processing Methods, *ChemPhysLett*, **330**, 219-225(2003).
  5. S. Kumar, H. Doshi, M. Srinivasrao, J. O. Park, and D. A. Schiraldi, Fibers from Polypropylene /nano Carbon Fiber Composites, *Polymer*, **43**, 1701-1703(2002).
  6. J. W. Kim, Y. C. Jung, and J. W. Cho, Carbon Nanotube-Polyurethane Nanocomposites Having Characteristics of Electroactive Shape Recovery, *J. Korean Fiber Soc.*, **42**, 270-276(2005).
  7. S. H. Kim, Xiao. Wang, S. C. Lee, and B. G. Min, Rheological Properties and Electrospinning of PVA/CNT Aqueous Solution, *J. Korean Fiber Soc.*, **43**, 251-256(2006).
  8. J. Y. Won, M. H. Jee, S. H. Park, Y. G. Jeong, and D. H. Baik, Preparation and Characterization of CNT-coated Conductive Fibers, *J. Korean Fiber Soc.*, **46**, 1-7(2009).
  9. M. Jung and J. H. Cho, Mechanical, Thermal and Electrical Properties of Carbon Nanotube-Polyurethane Nanocomposites, *J. Korean Fiber Soc.*, **41**, 73-79(2004).
  10. M. S. Kang, S. M. Kwon, D. Y. Kim, H. S. Kim, and H. J. Jin, Preparation of Electrospun Poly(hexamethylene sebacamide)/Multiwalled Carbon Nanotube Nanofibrous Membranes, *J. Korean Fiber Soc.*, **45**, 159-165(2008).
  11. H. Kitano, K. Tachimoto, and Y. Anraku, Functionalization of Single-walled Carbon Nanotube by the Covalent Modification with Polymer Chains, *J. Colloid Interface Sci.*, **306**, 28-33(2007).
  12. S. Musso, S. Porro, M. Vinante, L. Vanzetti, R. Ploeger, M. Giorcelli, B. Possetti, F. Trotta, C. Pedersolli, and A. Tagliaferro, Modification of MWNTs Obtained by Thermal- CVD, *Diamond & Related Materials*, **16**, 1183-1187(2007).
  13. T. Saito, K. Matsushige and K. Tanaka, Chemical Treatment and Modification of Multi-walled Carbon Nanotubes, *Physica B*, **323**, 280-283(2002).
  14. A. Hirsch, Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Angew Chem. Int. Ed.*, **41**, 1853-1859(2002).
  15. M. Olek, M. Hilgendorff, and M. Giersig, A Simple Route for the Attachment of Colloidal Nanocrystals to Noncovalently Modified Multi-walled Carbon Nanotubes, *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects*, **292**, 83-85(2007).
  16. I. Kumar, S. Rana, C. V. Rode, and W. Cho, Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes with Azides Derived from Amino Acids Using Click Chemistry, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **8**, 1-6(2008).
  17. Y. Noguchi, T. Fujigaya, Y. Niidome, and N. Nakashima, Single-walled Carbon Nanotubes/ DNA Hybrids in Waterare Highly Stable, *ChemPhysLett*, **455**, 249-251(2008).
  18. Y. B. Ban, Recent Patent Trends in Polymer Nanotechnology, *Polymer Science and Technology*, **16**, 195-205(2005).
  19. <http://www.kipo.go.kr>
  20. 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).
  21. G. W. Lee and J. T. Han, Dispersion of Carbon Nanotubes(CNTs) and CNT-based Transparent Conductive Films, *KIC News*, **10**, 8-19(2007).