

폴리프로필렌/기능화된 다중벽 탄소나노튜브 나노복합체 필름의 특성 연구

고정호 · 김정철* · 장진해†

금오공과대학교 고분자공학과, *한국생산기술연구원

(2009년 2월 10일 접수, 2009년 3월 14일 수정, 2009년 3월 17일 채택)

Characterizations of Polypropylene/Functionalized Multiwalled Carbon Nanotube Films

Jeong-Ho Ko, Jeong Cheol Kim* and Jin-Hae Chang †

Department of Polymer Science and Engineering,

Kumoh National Institute of Technology, Gumi 730–701, Korea

*Gwangju R&D Center, Korea Institute of Industrial Technology, Gwangju 500–460, Korea

(Received February 10, 2009; Revised March 14, 2009; Accepted March 17, 2009)

초록: 폴리프로필렌(PP)/기능화된 다중벽 탄소나노튜브(F-MWNT)나노복합체를 용액 삽입법을 이용해서 제조하였다. 두 종류의 F-MWNT인 dodecanol-MWNT(DDO-MWNT)와 dodecylamine-MWNT(DDA-MWNT)를 포함하는 PP 복합체 필름의 열적, 기계적 성질, 모폴로지, 전기전도도, 필름의 투명도 및 가스투과도 등을 조사하고 그 물성을 구조가 다른 F-MWNT에 따라 서로 비교하였다. 전자 현미경(SEM과 TEM) 사진을 통하여 일부의 MWNT는 잘 분산이 되었으나 그렇지 않은 부분도 확인하였다. 적은 양의 F-MWNT가 첨가되어도 PP 복합체 필름의 열적·기계적 물성이 향상되었으며, 2 wt%에서 최대값을 보여주었다. 일반적으로 PP 복합체 필름의 초기 탄성율과 광학 투명도에서 DDO-MWNT가 DDA-MWNT 보다 더 효과적이었다.

Abstract: Polypropylene (PP)/functionalized multiwalled carbon nanotube (F-MWNT) nanocomposites were prepared by using solution intercalation method with different F-MWNT loads. The PP composite films, which contain dodecanol-MWNT (DDO-MWNT) or dodecylamine-MWNT (DDA-MWNT) as reinforcing additive, were evaluated by thermomechanical properties, morphology, electrical conductivity and gas permeability. The images from electron microscopy (SEM and TEM) showed that F-MWNTs were homogeneously dispersed in PP matrix, while they were agglomerated in some other part. The addition of F-MWNT could improve thermomechanical properties of the films. The maximum enhancement was observed at 2 wt% F-MWNT. DDO-MWNT was more effective than DDA-MWNT for both tensile modulus and optical transparency of the films.

Keywords: polypropylene, functionalized-MWNT, hybrid, films.

서 론

탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT) 자체의 물성은 지금까지 알려진 물질 중에 매우 우수한 기계적 물성을 나타낸다고 알려져 있다.¹⁻⁴ 그러나, 고분자를 이용한 복합체를 제조할 경우에는 CNT가 서로 뭉치려는 성질이 강해 고분자와의 결합력이 낮아져 특유의 우수한 물성을 나타내지 못한다. 특히 비극성의 고분자에는 분산성이 매우 낮아지는 단점도 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위한 연구가 많이 진행되고 있는데, 주로 CNT의 표면을 개질하는 방법이 사용되고 있으며 개질하는 방법으로는 화학적 방법과 물리적 방법이 주로 사용된다.⁵⁻¹²

화학적 개질은 유기화 부분을 CNT의 표면에 처리함으로써 CNT와 고분자 간의 계면 결합력을 향상시키는 방법으로 산처리를 통해 고분자의 주시슬과 유사한 구조를 가지는 기능기를 도입하여 상용성을 향상시킨다. 그러나, 화학적 개질의 방법은 CNT의 표면 파괴를 이용하게 되어 본래의 특성이 저하되는 문제점이 있다.¹³⁻¹⁵ 이와 반대로 물리적 개질 방법은 CNT 본래의 물성은 유지할 수 있으나 고분자와의 결합력이 화학적 개질 방법에 비해 떨어져 분산이 효과적이지 못한 단점이 생기기도 한다. 최근에는 공유결합이 아닌 이온 결합을 이용하여 CNT 자체의 물성을 유지하면서 고분자와의 결합력을 향상시키고자 하는 연구가 많이 진행되고 있다.¹⁶⁻¹⁸

범용성 고분자인 폴리프로필렌(polypropylene, PP)은 플라스틱과 섬유로 사용할 수 있고 그 사용 용도가 매우 많은 고분자이다.¹⁹⁻²³ 가볍고 전기절연성 및 내약품성이 뛰어나며 인장강도가 우수하기 때

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: changjinhae@hanmail.net

문에 로프, 포장용 끈, 실험복 및 작업복, 컨베이어 벨트, 여과포 등으로 사용되며 자동차 부품으로서 공업용도나 각종 용기필름 등에 이용되고 있다. 다른 고분자와 비교하여도 독성이 없고 150 °C 이하의 온도에서는 녹지 않기 때문에 각종 재료를 PP에 포장한 채로 열탕 소독할 수 있어 식기세척기와 같은 여러 가지 음식 용기로 사용할 수 있다. 또한, 착색이 가능하고 물을 흡수하지 않는 특성을 이용하여 옥외용 카펫트를 제조하기 위한 섬유로도 사용된다.²⁴⁻²⁶

본 연구에서는 매트릭스 고분자인 PP에 다중벽 탄소나노튜브(multiwalled CNT, MWNT)를 잘 분산시키기 위해 화학적으로 유기화 물질을 표면에 개질시켜 두 가지 종류의 기능기화 다중벽 탄소나노튜브(F-MWNT)를 합성하였다. 합성된 F-MWNT의 구조는 에스터(ester)기와 아미드(amide)기를 각각 포함하였고 알킬기로 이루어진 기능기화 부분은 필름 가공 온도인 150 °C에서도 안정하였다. 두 종류의 F-MWNT의 함량을 변화시키면서 각각 PP 나노복합체 필름을 제조하였고 F-MWNT의 함량에 따른 열적-기계적 물성, 모폴로지, 산소차단성, 전기 전도도 및 광학 투과도 등의 변화를 측정하였다. 아울러 기능기화 부분이 에스터기와 아미드기를 각각 포함할 때 나타나는 PP 나노복합체 필름의 물성을 서로 비교하였다.

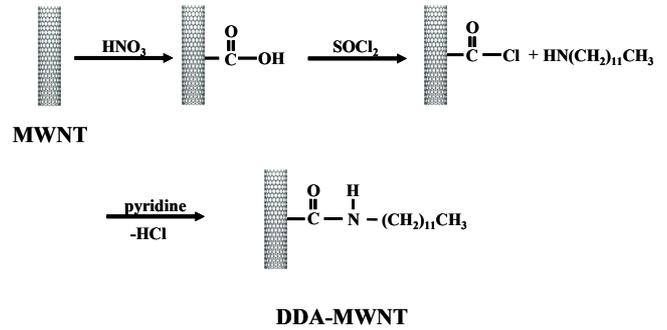
실 험

시약. 본 실험에서 사용한 매트릭스 고분자로는 (주)효성에서 구입한 PP($M_w=250000$, 상품명 J700)를 사용하였으며, MWNT는 (주)일진에서 구입하였다. Tetrahydrofuran, thionyl chloride, 및 pyridine은 정제하였으나 그 외의 일반 용매는 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

F-MWNT 합성. 실험에서 사용된 기능기화 처리된 dodecanol-MWNT(DDO-MWNT)와 dodecylamine-MWNT(DDA-MWNT)는 표면을 산 처리한 MWNT와 dodecanol과 dodecylamine의 치환반응을 통하여 각각 합성되었는데 DDO-MWNT의 합성 방법을 소개하면 다음과 같다: 1000 mL 플라스크에 순수한 MWNT(pristine MWNT) 10 g과 질산 500 mL를 넣고 2시간 동안 sonication을 시킨다. 그 후 24시간 동안 130 °C에서 세계 저어준다. 산 처리된 MWNT는 중성이 될 때까지 물로 여러 차례 희석하며 걸러 준 다음 동결 건조시킨다. 산 처리된 MWNT(MWNT-COOH) 2 g과 thionyl chloride 100 mL를 250 mL 삼구 플라스크에 넣고 70 °C에서 24시간 동안 저어준다. 정제된 tetrahydrofuran를 사용하여 미반응된 thionyl chloride를 제거하고, 이곳에 미리 pyridine에 따로 녹인 dodecanol(5 g)를 넣어 24시간 동안 130 °C에서 저어준다. 반응 후 침전물을 물과 에탄올 300 mL가 담긴 500 mL의 비이커에 첨가하여 1시간 동안 격렬하게 저어준다. 생성물을 걸러준 다음 중성이 될 때까지 물에 넣고 걸러주는 실험을 반복한다. 얻어진 생성물은 동결 건조시킨다.

DDA-MWNT의 반응식을 Scheme 1에 나타내었으며, DDO-MWNT도 DDA-MWNT와 같은 방법으로 합성하였다. 합성한 두 종류의 F-MWNT 구조를 Figure 1에 나타내었다.

F-MWNT를 이용한 PP 복합체 필름의 합성. PP 복합체 필름은 PP를 용해시킨 테칼린 용액에 F-MWNT를 분산시켜 제조하였다. F-MWNT를 다양한 농도에 따라 충전된 복합체 필름을 얻었는데



Scheme 1. Synthetic routes for functionalized-MWNT.

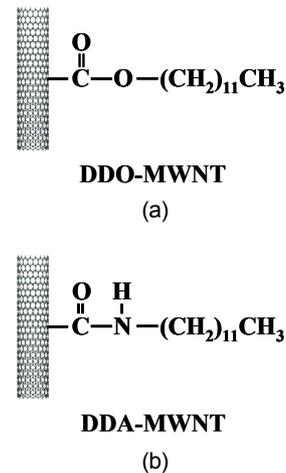


Figure 1. Structures of functionalized-MWNTs: (a) DDO-MWNT; (b) DDA-MWNT.

그 방법은 모두 유사하였다. 따라서, DDO-MWNT의 함량이 1.0 wt%인 PP 복합체 필름 만드는 방법을 대표적인 예로 들어 설명하면 다음과 같다. 250 mL 플라스크에 DDO-MWNT 0.176 g과 테칼린 30 g을 넣고 약 6분간 sonication 처리를 하여 테칼린에 DDO-MWNT를 분산시켜준다. 그 후에 분말 상태의 PP 17.424 g과 테칼린 87.6 g을 넣고 질소 분위기하에서 온도를 서서히 올려 녹여서 PP의 용매에 대한 고형분이 13 wt%로 일정하게 되도록 하였다. 만들어진 필름의 투명도와 분산성은 고형분이 13 wt% 일때가 가장 우수하였다. 가열 시 온도가 약 80 °C가 넘어가면서 겔(gel)화되기 시작하였고, 온도를 120 °C까지 가열시킨 후 1시간 동안 유지하면서 교반시키고, 다시 150 °C로 가열하여 약 30분간 유지하면서 교반시키면 균일한 용액을 얻을 수 있었다. 이렇게 만들어진 용액은 150 °C로 가열된 오븐에 미리 넣어둔 유리판 위의 OHP 필름에 부어 casting하여 필름을 얻었다. 형성된 필름을 150 °C에서 약 1시간 가량 유지한 후에 얼음물에 담귀 투명하고 얇은 필름을 얻었다. 이때 얻은 필름의 두께는 30~40 μm이었다.

F-MWNT의 농도가 4 wt% 이상일 때에는 PP에 분산이 어려웠고 필름 가공 중 거품이 생성되고 균열이 생겨 얻어진 복합체 필름의 두께도 일정하지 않았을 뿐 아니라 일정한 넓이의 필름을 얻지 못하였다.

특성조사. F-MWNT의 합성 여부를 확인하기 위해 Raman(Reni-shaw Raman system, model 3000 spectrometer)을 사용하였

으며, 복합체 필름의 열적 성질을 조사하기 위해 DSC와 TGA(Dupont 910 열 분석기)를 사용하였다. 이때의 승온 속도는 분당 20 °C/min 이었고, 질소 기류 속에서 측정하였다. 복합재료의 섞임성 및 파단 특성을 알아보기 위해 필름 형태의 시료를 액체질소 속에서 분절하여 주사 전자현미경(scanning electron microscope; SEM, Hitachi S-2400)으로 조사하였으며, MWNT의 분산성을 알아보기 위해 투과 전자현미경(transmission electron microscope; TEM, Leo 912 OMEGA)을 사용하였다.

복합체 필름의 기계적 물성 측정은 Instron mechanical tester(모델 번호 5564)를 사용하였고, 측정시의 cross-head 속도는 30 mm/min이었다. 인장 시험의 정확한 값을 얻기 위해 각 시료 당 약 15회 이상의 실험으로 최저값과 최대값을 제외한 나머지 값을 평균하였다.

전기 전도도를 측정하기 위해 표면 저항 측정기(ACL Staticide MODEL 800)를 사용하여 시편당 20번씩 측정하고 평균값을 구하였고, 실온에서 2-probe 방법을 사용하였다. 복합재료 필름의 기체 차단특성을 측정하기 위해 산소 투과도기(OX-TRAN Model 2/61, Mocon)를 사용하였는데 측정시의 시편 면적은 10 cm²이었고, 23 °C와 760 mmHg의 조건에서 실험하였으며, 각 시료는 5시간 동안 측정하였다.

결과 및 토론

라만(Raman). 순수 MWNT에 기능화 반응 여부를 알아보기 위한 방법으로 FT-IR과 라만 측정 등이 주로 사용된다. 그러나, FT-

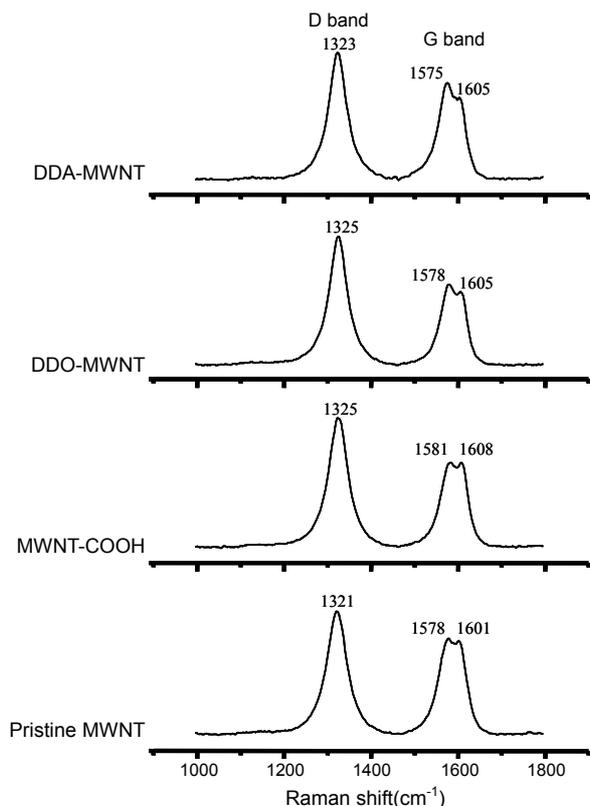


Figure 2. Raman spectra of pristine MWNT, MWNT-COOH, and F-MWNTs.

IR을 이용하면 MWNT에 반응한 기능화된 유기물질을 정확하게 측정할 수 없어²⁷ 본 연구에서는 라만을 이용하였다. 순수 MWNT와 MWNT-COOH 및 F-MWNT(DDO-MWNT, DDA-MWNT)의 라만 결과를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에 D band(defect or disorder mode)와 G band(graphite or tangential mode)를 각각 보였다. D band의 경우 결합, 불순물, 및 무정형의 탄소에 의해 이중 공명 구조가 영향을 받아 피크의 세기(intensity)가 변하게 되는데, MWNT-COOH와 F-MWNT의 경우에는 순수 MWNT에 비해서 약한 세기의 피크를 보여주고 있으며, 각 피크의 위치가 조금씩 변함을 알 수 있다. 이것은 MWNT의 sp² 구조가 산 처리 과정에서 MWNT들의 표면이 파괴되어 defects가 형성되고 그 결과 sp³의 구조로 변화되었음을 나타낸다.²⁸ 그리고, 유기화 처리를 한 DDO-MWNT, DDA-MWNT의 경우에는 유기화 부분에 의해 이중 결합 구조가 없는 단순한 알킬 구조에 의해 피크의 크기가 변화된 것으로 생각되어진다. G band의 경우에도 반응된 MWNT에 따라 크기와 세기가 다른 피크를 얻을 수 있었다. 이 결과들로 미루어 라만 측정을 통해 MWNT에 유기화 처리가 되었음을 확인할 수 있었다.²⁹⁻³¹

모폴로지. PP 복합체 필름의 파단 특성 및 F-MWNT의 농도에 따른 상대적인 분산도를 알아보기 위하여 SEM과 TEM 결과를 관찰하였다. DDO-MWNT 함량에 따른 나노복합필름의 SEM 사진을 Figure 3에 나타내었다. 필름 내에 DDO-MWNT의 함량이 증가할수록 MWNT의 양이 점차 많아짐을 확인할 수 있었다. DDO-MWNT 0.5 wt%(Figure 3(b))를 첨가하여 복합체 필름을 가공하였을 때의 지름은 약 50~100 nm 크기를 보여, 비록 박리되지 못하였으나 고분자 내에 고루 분산되어 있음을 볼 수 있었지만, DDO-MWNT가 2.0 wt%로 증가하면 MWNT의 뭉쳐진 크기는 점점 증가하였다(Figure 3(d)). 실제로 DDO-MWNT의 양이 2.0 wt% 첨가되면 PP 속의 DDO-MWNT는 약 100 nm의 크기로 증가하는데, 이는 DDO-MWNT가 많아지면서 서로 뭉쳐 MWNT의 직경의 크기가 커지게 된다. DDO-MWNT의 양이 3.0 wt%에서는 고분자 내에서 고르게 잘 분산되지 못하고 과량의 MWNT가 서로 응집하는 특성으로 인해 직경이 약 150 nm까지 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었다(Figure 3(e)).^{32,33}

DDA-MWNT의 첨가에 따른 필름의 SEM을 측정한 결과 역시 Figure 4에 나타내었다. DDA-MWNT의 경우에도 DDO-MWNT와 마찬가지로 농도가 2.0 wt%까지는 PP 내에 약간은 분산되어 있으나(Figure 4(d)), 3.0 wt%에서부터는 MWNT의 농도가 증가할수록 점차 직경이 커지면서 뭉치는 현상을 나타내게 되는데(Figure 4(e)) 이와 같이 뭉치는 결과는 이제부터 설명할 열적, 기계적 성질에 밀접한 영향을 끼치게 된다.

DDO-MWNT 첨가에 의한 나노복합필름의 보다 정확한 분산성을 알아보기 위해 DDO-MWNT가 2 wt% 포함된 PP 복합체 필름의 TEM 결과를 Figure 5에 나타내었다. DDO-MWNT가 나노 상태로 PP 내에 일부는 분산되어 있음을 볼 수 있었으나, 확대한 사진(Figure 5(b))을 보면 완전히 박리되지 않음을 확인할 수 있었다. 또한, DDA-MWNT의 경우도 Figure 6에 보인 것처럼 PP에 일부는 잘 분산되었지만 완벽하게 박리된 형태로 존재하지 않음을 볼 수 있었다.

열적 성질. Table 1에 F-MWNT를 이용한 PP 복합재료의 열적

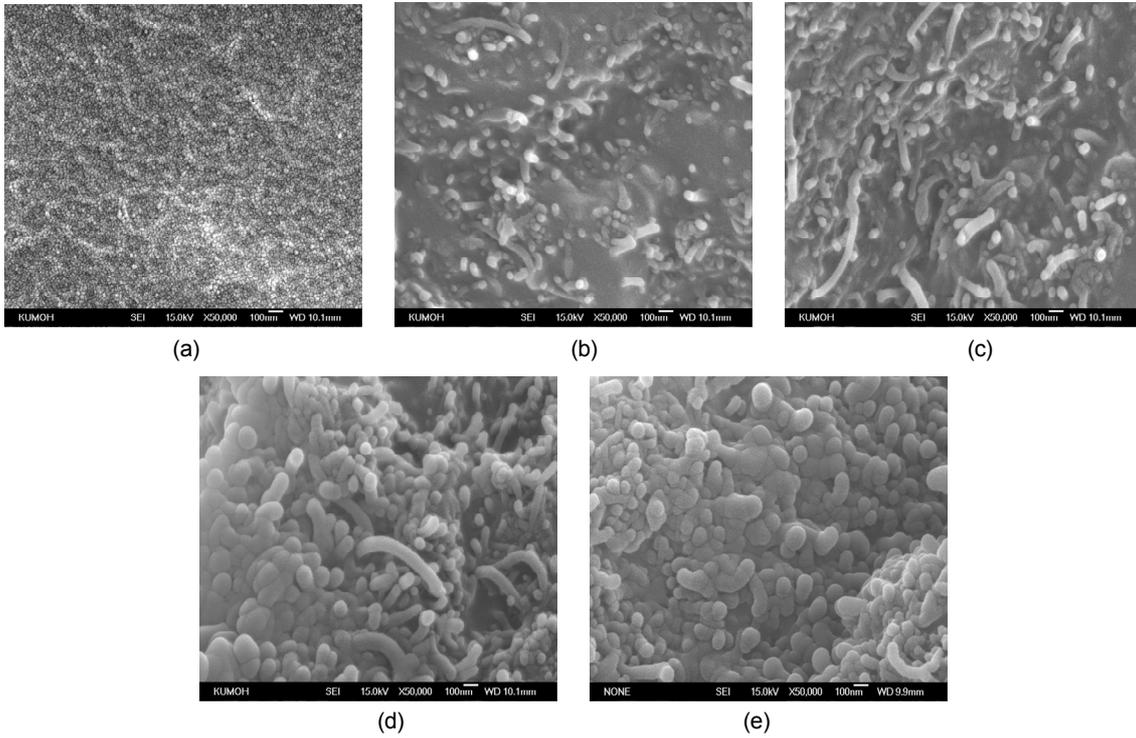


Figure 3. SEM photographs of PP hybrid films containing (a) 0 (pure PP); (b) 0.5; (c) 1.0; (d) 2.0; (e) 3.0 wt% of DDO-MWNT.

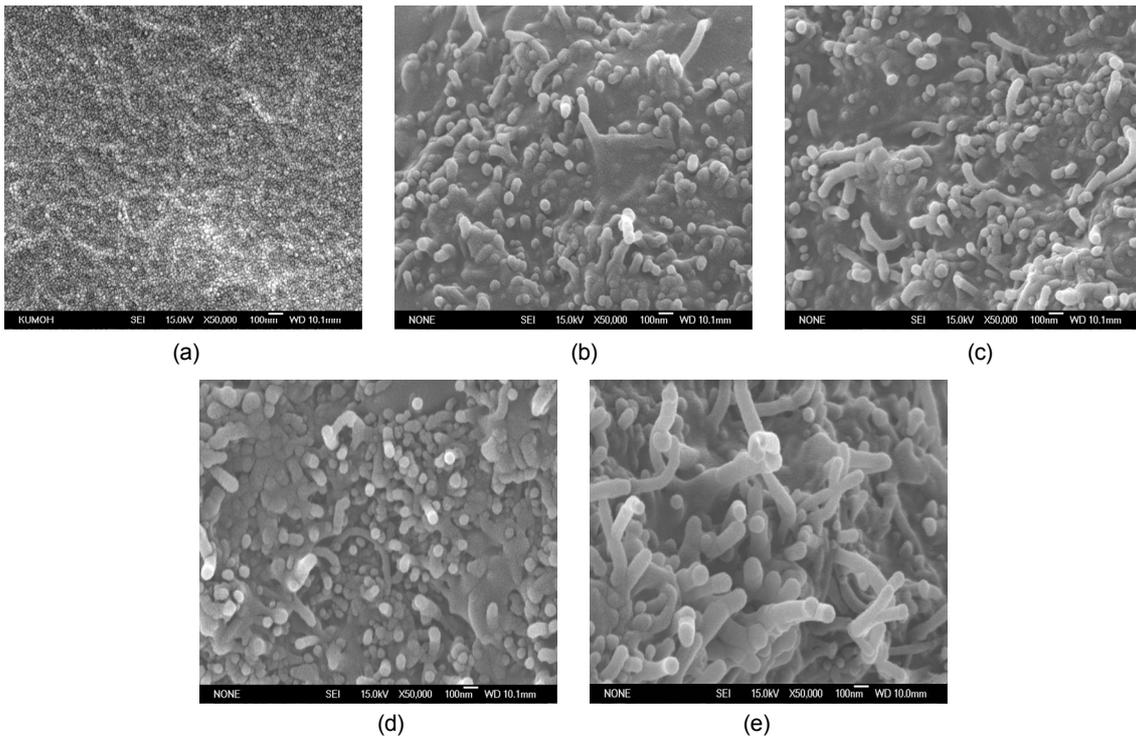


Figure 4. SEM photographs of PP hybrid films containing (a) 0 (pure PP); (b) 0.5; (c) 1.0; (d) 2.0; (e) 3.0 wt% of DDA-MWNT.

특성 결과를 나타내었다. 고분자의 유리 전이온도(T_g)는 구조적 차이와 수소결합 및 경화 반응 등과 같은 화학적 결합, 자유 부피에 따른 사슬의 유동성, 첨가제의 존재 여부에 따라 각각 다르게 나타난다고 알려져 있다.³⁴ 올레핀계 고분자의 경우에는 유동성이 좋아 대체로 낮

은 T_g 를 가진다. PP 필름에 DDO-MWNT의 농도가 0으로부터 3.0 wt%까지 증가하였을 경우 T_g 는 $-23 \sim -24$ °C로 거의 일정하게 나타났다. 이것은 DDO-MWNT가 매트릭스 고분자에 분산되었지만 자유 부피에 변화를 주지 못하고 고분자 사슬의 segmental 움직임이

충전제에 의해 아무런 영향을 받지 못한 결과로 보여진다. 이 결과로부터 복합재료에 첨가되는 첨가제의 유기화 부분 때문에 PP에 분산 효과는 약간 있지만 이런 분산 효과가 복합체의 T_g 에 변화를 줄 정도로 크지는 못하였다. DDA-MWNT를 첨가하였을 경우 역시 T_g 가 -23~-22 °C를 보여, DDO-MWNT와 같은 결과를 나타내었다. 이 역시 F-MWNT의 분산성이 T_g 에는 아무런 영향을 미치지 못한 결과로 보여진다.

용융 전이온도(T_m)의 경우에는 고분자의 결정성의 결과에 따라 많은 영향을 받게 된다. PP 필름에 DDO-MWNT가 0~2.0 wt%까지 첨가됨에 따라 151 °C에서부터 158 °C까지 약 7 °C 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 DDO-MWNT의 기능기화 부분이 주사슬과 서로 간의 상용성을 높이고, 그에 따라 사슬간의 인력 및 결정성이 향상됨으로 인한 T_m 의 증가로 생각된다. 또한, 복합재료에 분산되어 있는

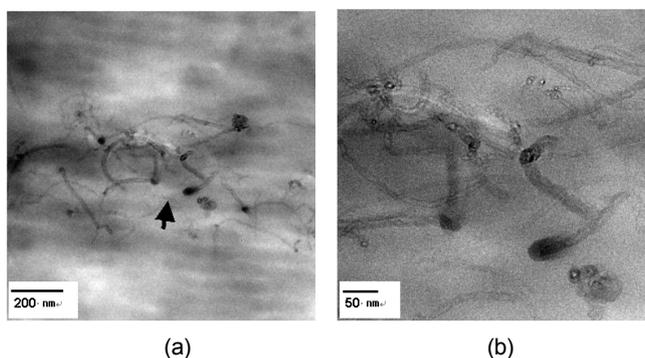


Figure 5. TEM photographs of PP hybrid films containing 2 wt% of DDO-MWNT.

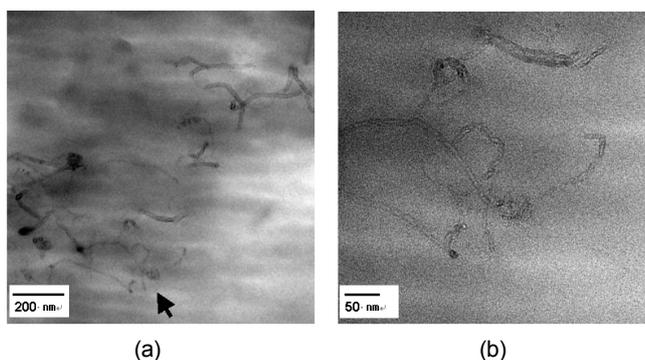


Figure 6. TEM photographs of PP hybrid films containing 2 wt% of DDA-MWNT.

Table 1. Thermal Properties of F-MWNTs/PP Hybrid Films

F-MWNT (wt%)	DDO-MWNT				DDA-MWNT			
	T_g (°C)	T_m (°C)	T_D^{1a} (°C)	wR^{500b} (%)	T_g (°C)	T_m (°C)	T_D^i (°C)	wR^{500} (%)
0 (pure PP)	-23	151	298	0	-23	151	298	0
0.5	-24	154	304	0	-23	155	322	1
1.0	-24	156	337	1	-23	155	338	1
2.0	-24	158	352	2	-22	157	369	2
3.0	-23	157	314	3	-22	156	345	3

^aAt a 2.0% initial weight-loss temperature. ^bWeight percent of residue at 500 °C.

MWNT에 의해 열 차폐 효과(insulation effect)로 열 전달이 지연되기 때문이기도 하다.^{35,36} DDO-MWNT의 경우와 마찬가지로 DDA-MWNT의 농도가 2 wt%에서 최대값을 보였다. 그러나, 서로 다른 두 F-MWNT의 농도가 모두 3.0 wt%가 첨가되었을 때는 더 이상 증가하지 못하고 일정한 T_m 을 보였다. 이 결과로부터 2.0 wt%의 F-MWNT가 임계 농도임을 알 수 있었다.

복합체 필름의 TGA 결과를 역시 Table 1에 나타내었다. DDO-MWNT의 농도가 0에서 2.0 wt%로 증가할수록 초기 분해온도(T_D^i)는 298 °C에서 352 °C로 일정하게 증가하는 것을 알 수 있었다. 이것은 DDO-MWNT가 2.0 wt%까지는 매트릭스 고분자에 잘 분산되어 고분자의 열분해를 억제하며, 동시에 기체로 휘발되는 성분의 유출을 막기 때문으로 설명할 수 있다.³⁷⁻³⁹ 그러나, 3.0 wt% 이상의 농도로 증가하면 MWNT의 뭉침 현상으로 인하여 열분해 억제 효과가 나타나지 않아 오히려 T_D^i 는 352 °C에서 314 °C로 감소하게 된다. DDA-MWNT의 경우에도 DDO-MWNT와 마찬가지로 2.0 wt%까지 증가할수록 T_D^i 는 369 °C로 증가하다가 3.0 wt%에서는 오히려 345 °C로 감소하는 결과를 나타내고 있다. 이 결과로부터 일정한 임계농도 이상에서는 MWNT의 뭉침으로 열 분해 안정성을 오히려 감소하게 됨을 알 수 있었으며, 또한, 이 결과는 이미 T_m 에서도 확인한 바 있다. 500 °C에서 가열시의 잔여물 중량(wR^{500}) 값은 농도가 증가함에 따라 약간 증가하는 값을 보였다. Figures 7과 8에 두 종류의 F-

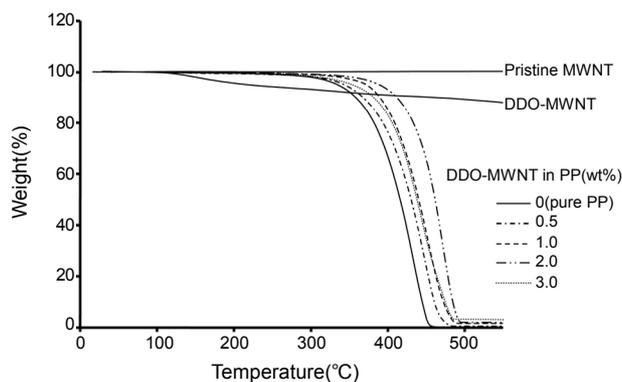


Figure 7. TGA thermograms of PP hybrid films with various DDO-MWNT contents.

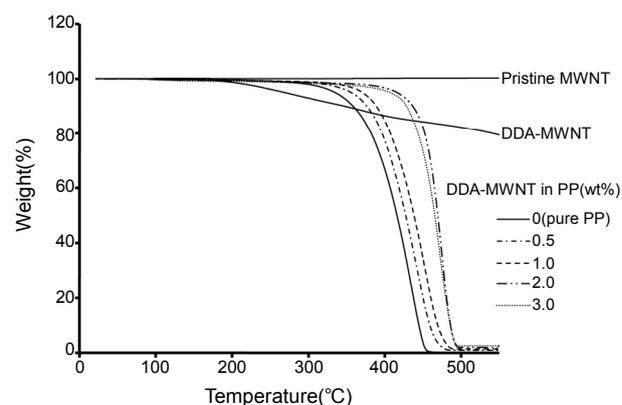


Figure 8. TGA thermograms of PP hybrid films with various DDA-MWNT contents.

MWNT의 농도에 따른 TGA 결과를 각각 보였다.

기계적 성질. 두 가지 F-MWNT의 농도에 따른 인장강도와 초기 탄성률 결과 값을 Figures 9와 10에 나타내었다. 이때 필름에 다른 변환 요소를 주지 않고 F-MWNT의 함유에 따른 물성을 비교 분석하기 위해 어떠한 배향도 하지 않은 상태로 물성을 측정하였다. DDO-MWNT의 농도가 0에서 2.0 wt%까지 증가하면 기계적 물성도 일정하게 증가하였다. 인장강도의 경우 순수한 PP 필름이 25 MPa의 값을 가졌으나 충전제가 2.0 wt%로 농도가 증가함에 따라 30 MPa로 최대 약 20% 증가하였다. 그러나, DDO-MWNT의 농도가 그 이상의 농도로 함유되었을 경우에는 오히려 24 MPa로 감소하는 경향을 나타내었다(Figure 9). DDA-MWNT의 경우에도 2.0 wt%까지 농도가 증가하면 인장강도가 31 MPa까지 증가하였으나 그 이상의 3.0 wt%에서는 오히려 29 MPa까지 다소 감소하였다(Figure 10). 이러한 현상은 이미 앞에서 언급되었던 것처럼 광량의 MWNT가 PP 내에서 서로 뭉침으로 인하여 인장강도를 오히려 감소시킨 결과이다.^{40,41}

초기 탄성률의 경우에도 인장강도와 비슷한 경향을 보여준다. 순수한 PP 필름의 경우에는 1075 MPa의 값에서, DDO-MWNT의 농도가 2.0 wt%까지 증가함에 따라서 최대 1445 MPa의 값을 나타낸다. 이것은 PP 주사슬과 알킬기의 기능기화에 따른 상호 결합력이 향상되고 분산이 잘 이루어진 결과이다. 또한, 높은 중형비로 배

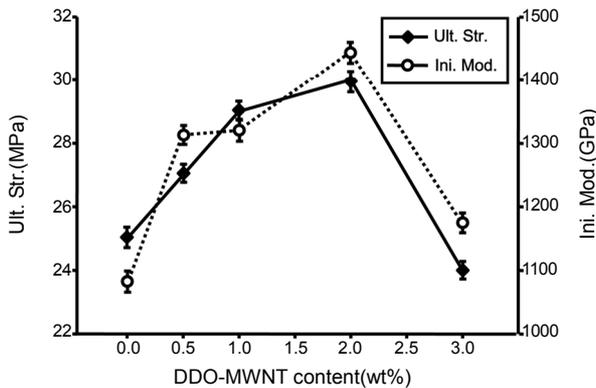


Figure 9. Effects of DDO-MWNT contents on the ultimate strength and initial modulus of PP hybrid films.

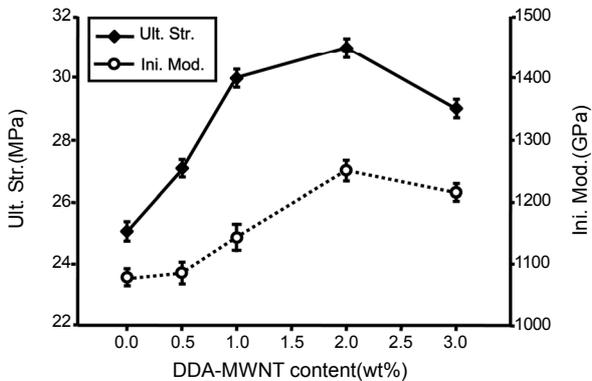


Figure 10. Effects of DDA-MWNT contents on the ultimate strength and initial modulus of PP hybrid films.

향성이 매우 좋은 MWNT가 PP 필름에 분산됨으로써 필름의 물성 향상을 나타내었다. 또한, MWNT가 고유의 높은 탄성률을 가지고 있으므로 복합체 필름을 제조하였을 경우에 탄성률을 향상시키는 효과도 함께 나타내게 된다(Figure 9). DDA-MWNT의 경우에도 역시 2.0 wt%까지 증가하면서 1250 MPa의 값을 나타낸다. 그러나, 충전제가 임계 농도 이상이 되었을 경우에는 MWNT가 서로 뭉치려는 성향으로 인해 배향성을 향상시키지 못하게 되었고 고분자와 F-MWNT간 계면에서의 결합력이 약해진 결과 복합체 필름의 초기 탄성률 값의 감소를 초래하게 되었다. 또한, DDA-MWNT는 DDO-MWNT보다 낮은 탄성률을 나타내게 되었는데 이는 DDA-MWNT에 존재하는 아미드 결합으로 충전제 자체끼리 수소결합에 의해 서로 뭉치다 보니 DDO-MWNT의 경우보다 더 배향이 나빠진 결과로 생각 된다(Figure 10).

결국 MWNT 고유의 높은 물성으로 인하여 임계농도까지는 인장강도와 초기 탄성률 모두 향상되었으나, 임계농도 이상에서는 MWNT가 서로 뭉쳐서 분산 효과 및 배향 효과를 감소시키게 되고 고분자와의 결합력을 감소시키게 되어 결국 물성이 떨어지는 결과를 초래하였다.⁴²⁻⁴⁴

전기적 특성. Table 2에 나타난 PP 복합체 필름의 전기적 특성을 살펴보면 DDO-MWNT의 농도가 3.0 wt%까지 증가하였음에도 불구하고 2×10^{-10} 으로부터 1×10^{-10} (S/cm)까지 전기 전도도 값이 일정하여 큰 변화는 일어나지 않았다. DDA-MWNT 역시 3.0 wt%까지 증가하여도 3×10^{-10} (S/cm)로 변화가 없음을 알 수 있다. 이것은 전기 전도성의 향상을 나타내기 위해서는 고분자 내에서 MWNT가 서로 percolation할 수 있도록 함량이 많거나 혹은 비록 소량의 MWNT 농도에서도 percolation이 가능하도록 분자 배열을 인위적으로 만들어 주어야 한다. 많은 문헌에서 CNT의 농도가 2.0% 이하에서도 우수한 percolation 현상을 보여주었지만,⁴⁵⁻⁴⁷ 본 연구 결과에서는 모폴로지 결과로 보았듯이 고분자 매트릭스 내에서 두 종류의

Table 2. Electrical Conductivities of F-MWNTs/PP Hybrid Films

F-MWNT (wt%)	Electrical conductivity (S/cm)	
	DDO-MWNT	DDA-MWNT
0 (pure PP)	2×10^{-10}	2×10^{-10}
0.5	1×10^{-10}	3×10^{-10}
1.0	1×10^{-10}	3×10^{-10}
2.0	1×10^{-10}	3×10^{-10}
3.0	1×10^{-10}	3×10^{-10}

Table 3. Gas Permeabilities of F-MWNTs/PP Hybrid Films

F-MWNT (wt%)	DDO-MWNT			DDA-MWNT		
	Film thickness (μm)	O ₂ TR ^a (cc/[m ² -day])	P _c /P _p ^b	Film thickness (μm)	O ₂ TR ^a (cc/[m ² -day])	P _c /P _p ^b
0 (pure PP)	33	2588	1	33	2588	1
0.5	32	2038	0.79	32	1968	0.76
1.0	34	1809	0.70	36	1768	0.68
2.0	30	1237	0.48	38	1012	0.40
3.0	34	834	0.32	35	776	0.30

^aOxygen transmission rate. ^bComposite permeability/polymer permeability (i.e., relative permeability rate).

F-MWNT가 모두 분산은 되었으며 서로 인위적인 배열에 따른 percolation 현상을 나타내지 못하였다. 이는 기계적 성질에서 설명하였듯이 인위적인 연신을 하지 않고 실험을 하였기 때문이다. 만약 인위적인 연신에 따른 배열이 생길 경우에는 전기 전도도가 크게 증가할 것으로 기대된다.^{48,49}

산소 차단성 및 광학 투과도. 두 종류의 F-MWNT 농도에 따른 PP 복합체 필름의 산소 투과도 값을 Table 3에 나타내었다. 일정한

두께의 필름에서 전체적으로 순수한 고분자보다 충전제의 농도가 증가함에 따라 복합체의 산소 투과도 값이 일정하게 감소하는 경향을 나타내었다.⁵⁰⁻⁵³ 순수한 PP 필름의 경우에는 투과율이 높은 값을 가지게 되는 반면에, DDO-MWNT가 함유되었을 경우에는 산소 투과율이 감소하는 결과를 나타내었다. 예를 들어, 0 wt%일 때는 2588 g/m²-day의 값을 나타내지만, 3.0 wt%가 첨가되었을 경우에는 834 g/m²-day으로 떨어지는 것을 알 수 있다. 이는 필름 제조 시 DDO-

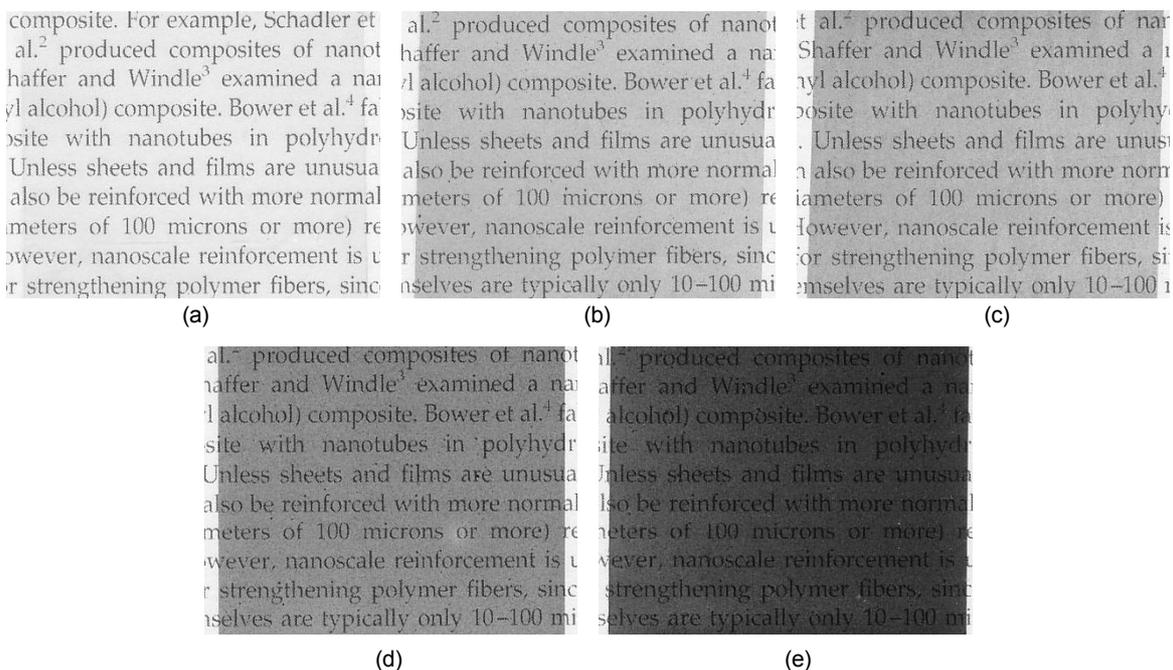


Figure 11. Photographs of PP hybrid films containing (a) 0 (pure PP); (b) 0.5; (c) 1.0; (d) 2.0; (e) 3.0 wt% of DDO-MWNT.

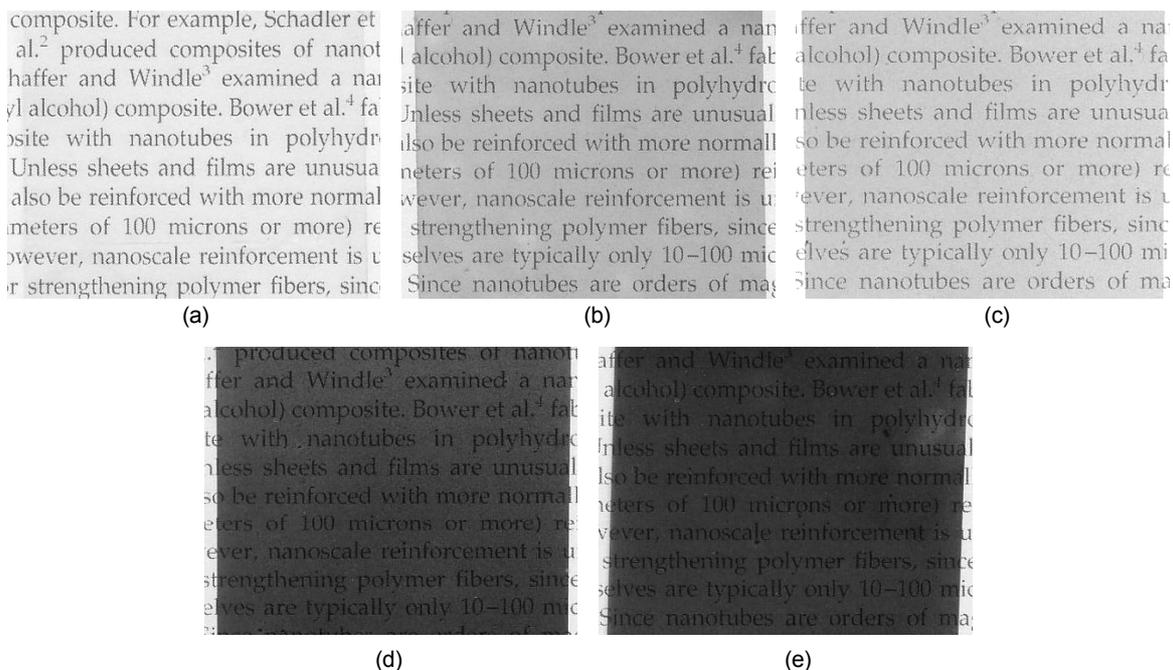


Figure 12. Photographs of PP hybrid films containing (a) 0 (pure PP); (b) 0.5; (c) 1.0; (d) 2.0; (e) 3.0 wt% of DDA-MWNT.

MWNT가 분산되어 필름 내에 빈 공간을 채워주어 그 크기를 고르게 감소시키는 효과를 나타내게 되며 DDO-MWNT가 산소의 이동 경로를 방해함으로써 기체 확산 거리가 증가하게 되어 산소 투과율이 감소하는 결과를 보이게 된다. DDA-MWNT 역시 앞서 DDO-MWNT와 마찬가지로 3.0 wt%까지 농도가 증가할수록 776 g/m²-day로 일정하게 감소하였다.

순수한 PP 필름과 기능기화 처리된 DDO-MWNT 및 DDA-MWNT가 첨가된 PP 복합체 필름의 투명성을 알아보기 위해 충전제가 다양하게 첨가된 복합체 필름을 책 위에 놓고 얻은 사진을 Figures 11과 12에 나타내었다. 투명성의 오차를 줄이기 위해 모든 필름의 두께는 대략 35 μm 으로 일정하게 하였다. 순수한 PP의 경우, 필름이 투명함을 확인할 수 있으나 PP에 첨가된 F-MWNT의 농도가 높아질수록 시각적으로 보았을 때 필름의 투명성은 두 가지 경우 모두 일정하게 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 같은 농도에서 DDA-MWNT의 경우에는 DDO-MWNT보다도 더 불투명함을 보였고 특히 DDA-MWNT가 2 wt% 일때는 이미 서술하였듯이 수소결합으로 자체의 충전제거리 뭉침이 생겨 DDO-MWNT보다도 더 확연하게 불투명해짐을 알 수 있었다.

결 론

PP 필름의 특성과 물성 향상을 위하여 매트릭스 고분자 내에 기능화된 MWNT인 DDO-MWNT와 DDA-MWNT를 0.5에서 3.0 wt%까지 증가시키면서 PP 복합체를 제조하였다. PP 복합체 필름은 용액 캐스팅법을 이용하여 가공하였으며, 얻어진 필름은 DDO-MWNT와 DDA-MWNT의 다양한 함량에 따라 열적, 기계적 성질, 모폴로지, 전기적 성질 및 기체 투과성을 측정하고 서로 비교하였다.

열적 특성을 살펴보면, T_g 는 F-MWNT의 농도와 무관하게 거의 일정한 값을 보였으나, T_m 및 T_D 는 F-MWNT의 임계농도에 따라 영향을 받았다. 기계적 물성 역시 두 종류의 F-MWNT 임계농도까지는 점차 향상되었으나 임계농도 이상이 되면서 오히려 감소되는 경향을 보였다. 전기적 특성은 두 가지 종류의 F-MWNT 함량에 무관하게 매우 낮은 값의 전도도 값을 보였는데, 이 결과는 배향에 따른 percolation 현상이 나타나지 않은 결과이다. 복합체 필름의 산소 투과도 특성은 두 가지 F-MWNT의 농도가 증가하면 일정하게 감소하는 값을 나타내었으며, 투명성은 F-MWNT가 3.0 wt%까지 증가하면 서서히 감소하였다. 특히 DDA-MWNT의 경우에는 DDO-MWNT보다 더 불투명하였다. 기능기화 부분인 에스터 구조와 아마이드 구조에 따른 물성의 차이는 아마이드 구조의 수소 결합에 영향을 받았다.

감사의 글: 본 연구는 한국생산기술연구원의 연구비 지원을 받았다.

참 고 문 헌

- M. Mohammad and I. W. Karen, *Macromolecules*, **39**, 5194 (2006).
- T. Uchida and S. Kumar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 985 (2005).
- P. L. McFuen, M. Bockrath, D. H. Cobden, Y. G. Yoon, and S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 5098 (1999).
- S. Berber, Y. K. Kwon, and D. Tomanek, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 4613 (2000).
- Y. Wang, J. Wu, and F. Wei, *Carbon*, **41**, 2939 (2003).
- C. Gao, C. D. Vo, Y. Z. Jin, W. Li, and S. P. Armes, *Macromolecules*, **38**, 8634 (2005).
- H. Kong, C. Gao, and D. Yan, *Macromolecules*, **37**, 4022 (2004).
- Y.-P. Sun, W. Huang, Y. Lin, K. Fu, A. Kitaygorodskiy, L. A. Riddle, Y. J. Yu, and D. L. Carroll, *Chem. Mater.*, **13**, 2864 (2001).
- W. Song, Z. Zheng, W. Tang, and X. Wang, *Polymer*, **48**, 3658 (2007).
- Y. Liu, Z. Yao, and A. Adronov, *Macromolecules*, **38**, 1172 (2005).
- G. Guo, D. Yang, C. Wang, and S. Yang, *Macromolecules*, **39**, 9035 (2006).
- K. Mylvaganam and L. C. Zhang, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 15009 (2004).
- F. H. Gojny, J. Nastalczyk, Z. Roslaniec, and K. Schulte, *Chem. Phys. Lett.*, **370**, 820 (2003).
- J. H. Du, J. Bai, and H. M. Cheng, *Express Polymer Letters*, **1**, 253 (2007).
- I. C. Park, M. Park, J. K. Kim, H. J. Lee, and M. S. Lee, *Macromol. Res.*, **15**, 498 (2007).
- A. Star, Y. Liu, K. Grant, L. Ridvan, J. F. Stoddart, D. W. Steuerman, M. R. Diehl, A. Boukai, and J. R. Heath, *Macromolecules*, **36**, 553 (2003).
- R. J. Chen, Y. Zhang, D. Wang, and H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 3838 (2001).
- Y. J. Kang and T. A. Taton, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 5650 (2003).
- T. C. Chung, *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 39 (2002).
- L. R. Rieth, R. F. Eaton, and G. W. Coates, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 2153 (2001).
- N. K. Boalen and M. A. Hillmyer, *Chem. Soc. Rev.*, **34**, 267 (2005).
- T. Shiono and K. Soga, *Macromolecules*, **25**, 3356 (1992).
- C. Bae, J. F. Hartwig, H. K. B. Harris, R. O. Long, K. S. Anderson, and M. A. Hillmyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 767 (2005).
- A. F. Johnson and G. D. Simms, *Composites*, **17**, 321 (1986).
- N. Fukushima, Y. Kitagawa, T. Sonobe, H. Toya, and H. Nagai, Eur. Patent 78174 (1998).
- R. J. Ashley, *Adhesion*, **12**, 239 (1988).
- J. P. Bahr, E. T. Mickelson, M. J. Bronikowski, R. E. Smalley, and J. M. Tour, *Chem. Commun.*, 193 (2001).
- M. F. Islam, E. Rojas, D. M. Bergey, A. T. Johnson, and A. G. Yodh, *Nano Letters*, **3**, 269 (2003).
- M. F. Yu, B.S. Files, S. Arepalli, and R. S. Ruoff, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 5552 (2000).
- Y. Z. You, C. Y. Hong, and C. Y. Pan, *Macromol. Rapid Commun.*, **27**, 2001 (2006).
- R. Haggenueller, F. Du, J. E. Fischer, and K. I. Winey, *Polymer*, **47**, 2381 (2006).

32. Z. Zhen, W. Shifeng, Z. Yong, and Z. Yinxi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 4823 (2006).
33. S. H. Jin, C. H. Kang, K. H. Yoon, D. S. Bang, and Y. B. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **111**, 1028 (2009).
34. H. Ding, Y. Tian, L. Wang, and B. Liu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**, 3355 (2007).
35. T. Agag, T. Kaga, and T. Takeichi, *Polymer*, **42**, 3399 (2001).
36. M. Hussain, R. J. Varley, Z. Mathys, Y. B. Cheng, and G. P. Simon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 1233 (2004).
37. J. Yang, Y. Lin, J. F. Wang, M. F. Lai, J. Li, J. J. Liu, X. Tong, and H. M. Cheng, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 1087 (2005).
38. Q. Chen, Y. Xi, Y. Bin, and M. Matsuo, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **46**, 359 (2008).
39. L. Fang, Y. Leng, and P. Gao, *Biomaterials*, **26**, 3471 (2005).
40. H. A. Khonakdar, S. H. Jafari, and R. Hässler, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 1654 (2007).
41. T. Ramanathan, H. Liu, and L. C. Brinson, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **43**, 2269 (2005).
42. J. Y. Kim and S. H. Kim, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **44**, 1062 (2006).
43. J. N. Coleman, U. Khan, and Y. K. Gun'ko, *Adv. Mater.*, **18**, 689 (2006).
44. E. M. Moore, D. L. Ortiz, V. T. Marla, R. L. Shambaugh, and B. P. Grady, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 2926 (2004).
45. C. Joly, M. Smaïhi, L. Porcarm, and R. D. Noble, *Chem. Mater.*, **11**, 2331 (1999).
46. T. Ebeling, S. Norek, A. Hasan, A. Hiltner, and E. Baer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1461 (1999).
47. D. H. Weinkauf and D. R. Paul, *In Effect of Structural Order on Barrier Properties*, W. J. Koros, American Chemical Society, Washington, DC, 1990.
48. J. K. W. Sandler, J. E. Kirk, I. A. Kinloch, M. S. P. Shaffer, and A. H. Windle, *Polymer*, **44**, 5893 (2003).
49. G. Hu, C. Zhao, S. Zhang, M. Yang, and Z. Wang, *Polymer*, **47**, 480 (2006).
50. A. Rasheed, H. G. Chae, S. Kumar, and M. D. Dadmun, *Polymer*, **47**, 4734 (2006).
51. X. Chen, K. H. Yoon, C. Burger, I. Sics, D. Fang, B. S. Hsiao, and B. Chu, *Macromolecules*, **38**, 3883 (2005).
52. Y. Q. Xue, T. A. Tervoort, and P. J. Lemstra, *Macromolecules*, **31**, 3075 (1998).
53. D. Jarus, A. Hiltner, and E. Baer, *Polymer*, **43**, 2401 (2002).