

초음파 수상 그래프팅을 이용하여 개질된 MWCNT가 첨가된 PVA 나노복합체의 전기적, 기계적 물성

김영선 · 김민재 · 최진규 · 심상은[†]

인하대학교 화학공학과

(2014년 6월 26일 접수, 2014년 7월 15일 수정, 2014년 7월 25일 채택)

Mechanical and Electrical Properties of PVA Nanocomposite Containing Sonochemically Modified MWCNT in Water

Yeongseon Kim, Minjae Kim, Jin Kyu Choi, and Sang Eun Shim[†]

Department of Chemistry & Chemical Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received June 26, 2014; Revised July 15, 2014; Accepted July 25, 2014)

초록: 초음파를 이용하여 poly(vinyl alcohol)(PVA)를 multiwalled carbon nanotube(MWCNT) 표면에 수상 그래프팅 하였고, 개질된 MWCNT를 이용하여 PVA와 나노복합체를 제조하였다. PVA로 개질된 MWCNT는 PVA 매트릭스에 높은 친화성을 띠고, 우수한 분산성을 가지며, 그 복합체는 균일한 물성을 가지고 있었다. 이로 인하여 0.1 wt% 함량의 MWCNT 첨가시에 전기전도도의 percolation threshold이 관찰되었다. 개질한 MWCNT를 3.0 wt%로 사용한 복합체는 순수 PVA 대비 인장강도는 약 50%, 파단 연신율은 약 430%, 모듈러스는 약 100% 증가하였다. 또한 개질된 MWCNT는 PVA 매트릭스에 핵제로 작용하여 5.0 wt% 첨가 시, 결정화온도를 8.5 °C 증가시키고 결정화도는 11.5% 증가하였다.

Abstract: Poly(vinyl alcohol) (PVA) was grafted onto the multiwalled carbon nanotube (MWCNT) using ultrasound in water and modified MWCNT/PVA nanocomposite was prepared. Modified MWCNT had a good affinity with PVA matrix and showed improved dispersion state along with uniform properties. Therefore, the electrical percolation threshold was observed at 0.1 wt% MWCNT. 3.0 wt% modified MWCNT/PVA composite had 50% higher tensile strength, 430% higher elongation at break, and 100% greater modulus. Since the modified MWCNT acted as a nucleation agent, the crystallization temperature increased to 8.5 °C and the crystallinity increased to 11.5% at 5.0 wt% loading concentration.

Keywords: surface modification, ultrasonication, multiwalled carbon nanotube, poly(vinyl alcohol), nanocomposite.

서 론

1990년도부터 최근에 이르기까지, 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)는 고분자 소재의 기계적 물성 강화 보강제 및 전도성 충전제로써 이용하는 연구들이 많이 진행되어 왔다. CNT는 2~5 wt% 정도의 소량의 첨가로도 고분자 소재에 전도성을 부여할 수 있고, 기계적 물성 또한 현격히 증가시킬 수 있다. 이로부터, CNT는 EMI shielding device, 전계방출 디스플레이, 가스센서, 전도성이 요구되는 고분자 복합소재 및 경량성과 높은 기계적 강도가 요구되는 고분자 복합소재 등으로 적용되어지고 있다.¹⁻³ CNT를 이용한 고분자 복합소재에 관한 연구들은, 고분자 매트릭스 내에서의 CNT의 역

할과, CNT와 고분자와의 계면친화성, 분산성 그리고 그로 인한 복합체의 물성의 변화에 관하여 초점을 맞추고 있다.

CNT/고분자 복합체의 제조 시, 고분자 매트릭스에 배합되는 CNT의 분산성 저하로 인하여 복합체는 그 물성이 불균일해지고, 기대하던 우수한 물성을 가지기 어렵게 된다. CNT의 독특한 나노 구조로부터 기인된 강력한 반데르발스 힘(van der Waals force)과 응집특성 때문에 응집체를 형성하고, 복합체의 전기적, 열적, 기계적 물성은 균일성을 잃게 되며 더 불어 최종 물성이 저하된다. 복합체의 전기적 물성에 있어서, 전기 전도를 위한 전자 통로가 되는 CNT 네트워크의 형성을 방해하고, percolation threshold를 구현하기 위하여 2~3 wt%를 훨씬 초과하는 CNT를 요구하게 된다.^{4,5}

CNT는 분산성 외에도 자체가 가지는 튜브형 구조로 인하여 쉽게 파괴되어 본래의 물성을 발현하는 데에 어려움을 겪는다. CNT는 10~20 nm의 직경과 10~70 μm의 길이를 가진

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: seshim@inha.ac.kr

튜브 형상의 나노 구조체이다. 이러한 높은 종횡비를 가진 튜브형의 구조체는 쉽게 휘거나 뒤틀릴 수 있다. CNT의 파괴적인 거동에 관한 확률은 직경 5~10 μm 를 가진 탄소섬유보다 약 10^{12} 배 높다. 실린더나 튜브같은 구조를 가진 물질들은 그 직경의 4 제곱에 반비례하는 유연성을 가진다.⁶ 따라서 CNT는 판상형, 구형, 짧은 원기둥형 등의 다른 형상을 가진 재료들에 비하여, 외부의 물리적 자극 및 움직임으로 파괴적 거동이 보다 쉽게 유발된다. 이러한 이유로, 기대하는 CNT의 보강효과를 제대로 구현하지 못하고, 고분자와의 배합 공정에 있어서 많은 제약을 가지게 된다.

PVA 같은 친수성 고분자는 소수성을 가지는 다중벽탄소나노튜브(multi-walled CNT, MWCNT)의 외곽 벽에 대하여 낮은 친화성을 가지기 때문에, 외부로부터 상당한 수준의 전단응력 또는 인장응력이 가해지는 상황에서 MWCNT는 고분자 매트릭스 계면으로부터 쉽게 빠져 나온다.⁷ 이러한 문제점을 해결하기 위하여 MWCNT를 개질하여 복합체를 제조 방법들이 제시되었다. 첫번째 단계는 MWCNT를 질산(HNO_3)이나 황산(H_2SO_4)같은 강산으로 산화시켜 목표하는 작용기들을 생성할 수 있게 표면에 결함(defect)을 생성시킨다. 두번째는 산 처리된 MWCNT와 고분자 매트릭스간에 친화적 상호작용을 일으킬 수 있는 작용기를 도입해 주는 단계이다. 이 단계를 거친 MWCNT를 고분자 용액에 분산시킨 후, wet-casting을 통하여 필름 형태로 제조하거나, 방사법을 이용하여 섬유의 형태로 제조할 수 있다. 이러한 방법들을 통하여 얻은 복합체는 순수한 MWCNT를 이용한 복합체에 비하여 우수한 분산성을 보이며, 상대적으로 낮은 함량의 MWCNT로도 우수한 열적, 전기적, 기계적 물성을 구현할 수 있다.⁸⁻¹³

Bai는 1, 10, 및 50 μm 의 길이를 가진 MWCNT를 epoxy에 최대 4 wt%까지 배합하고, MWCNT 길이의 증가에 따른 전기적, 기계적 물성의 영향에 관한 연구를 하였다. 동일 함량에서, 전기 전도도는 MWCNT의 길이가 길수록 우수하였으며, percolation threshold는 MWCNT의 길이가 길수록 낮은 농도에서 발생하였다. 이 결과들은 MWCNT의 길이가 percolation threshold를 구현하는데 필요한 네트워크 구조를 형성함에 있어서 중요한 요소이며, 이로 인하여 전기 전도 및 저항의 물성이 큰 영향을 받음을 보여준다.¹⁴ Cebeci와 Gorrasi는 고분자 매트릭스 내에서 MWCNT가 정렬함에 따라 전기 전도도가 현격하게 증가하고, percolation threshold를 보다 쉽게 구현하는 것, 그리고 모듈러스가 증가하는 것을 보고하였다.^{15,16} Oliva-Aviles는 MWCNT가 잘 정렬된 복합체가 정렬되지 않은 복합체에 비하여 전도 전도도가 약 $10^3 \sim 10^5$ 배 높음을 보고하였다.¹⁷ Moniruzzaman와 Zhang은 MWCNT의 길이, 농도, 분산상태, 정렬 정도에 따른 복합체의 전기적, 기계적 물성 변화의 관계를 보여 주었다.^{18,19}

하지만, 상기 제시된 개질 방법 및 복합체 제조 방법들은

강산 또는 독성이 강한 유기시약들을 사용해야 하고 절차 과정이 복잡하다.

최근에 본 연구팀에서는, 초음파를 이용하여 수상에서 PVA를 MWCNT의 표면에 간단히 개질하는 방법을 소개하였다. 초음파 인가 시 PVA는 라디칼을 지닌 상태로 절단되며 탄소나노튜브는 일반적으로 라디칼 스캐빈저 역할을 하므로 생성된 PVA 라디칼과 반응하여 PVA 사슬이 탄소나노튜브 표면에 그래프트되었다. 제조 과정에 있어서, 사용한 MWCNT의 질량 대비 결과물은 초음파 조건에 따라 약 75~90% 정도의 수율을 보였다. 별도의 유기 용매를 사용하지 않고 PVA를 물에 녹인 수용액과 초음파만을 이용하여 짧은 시간 안에 간단히 MWCNT를 친수성으로 개질할 수 있는 장점이 있었다.²⁰ 본 연구는 상기 방법으로 개질한 MWCNT를 PVA에 배합하여 복합체 필름으로 제조하고, 개질 시 인가한 초음파의 세기와 시간 및 개질된 MWCNT의 함량에 따른 복합체 필름의 광학적 성질, 전기적 성질, 열적 성질, 그리고 기계적 물성을 관찰하였다.

실 험

재료. MWCNT는 Hanwha Nanotech(S. Korea)에서 화학증기중합법(CVD)을 이용하여 합성한 순도 95%의 MWCNT로, 직경은 10~20 nm, 길이는 10~50 μm 인 것을 사용하였다. PVA는 Aldrich(USA)사에서 구입한 것으로 분자량은 89000~98000 g/mol, 검화도는 99% 이상이었다. 물은 이중 여과 증류수(DDI water)를 사용하였다.

초음파를 이용한 MWCNT의 표면개질. PVA 5 g을 DDI water 94.75 g에 넣고, 80 °C에서 15분 동안 교반하여 균일하게 용해된 PVA 수용액을 준비하였다. 그 수용액에 MWCNT 0.25 g을 넣고 교반시키며 상온까지 냉각시킨 후, horn type의 ultrasonicator(Youngjin, S. Korea)로 표면 개질시켰다. 초음파인가 세기를 300 W(intensity: 105.8 W/cm²)와 500 W(intensity: 176.3 W/cm²)로 비교를 하였으며, 10분 간격으로 최대 50분 동안 초음파를 조사시켰다. 이 결과물을 DDI water가 순환되는 Soxhlet extractor에 넣어 2일 동안 그래프팅되지 않은 PVA를 분리하였다. 상기의 과정을 통하여 PVA로 개질된 MWCNT를 얻었다.

MWCNT/PVA 복합체 필름제조. PVA 5 g을 80 g의 DDI water에 첨가하고 80 °C에서 300 rpm으로 30분 동안 교반시켰다. 제조된 PVA 수용액과 상기 개질된 MWCNT를 혼합한 후, 150 W의 세기로 10분 동안 초음파를 인가하여 분산시켜서 균일한 수용액을 제조하였다. 결과물은 살데에 부어 진공 오븐에서 50 °C의 온도로 2일 동안 건조시켜 복합체 필름을 제조하였다. 복합체 필름의 제조에 사용된 개질한 MWCNT의 함량은 0.05~5.0 wt%였으며 필름의 두께는 0.25 mm로 조절하였다.

시험 분석. 상기 복합체 필름 샘플들의 광학적, 전기적, 열적 그리고 기계적 물성을 측정하였다. 복합체 필름들의 분산 안정성은 광학현미경(EGUM-35B, EG TECK, S. Korea)과 디지털 카메라를 통하여 측정하였다. 부피저항은 $10^4 \sim 10^{13} \Omega$ 범위의 저항을 측정할 수 있는 고저항계 측정기(Hiresta-UP, Mitsubishi Chemical, Japan)와 $10^3 \sim 10^7$ 범위의 저항을 측정할 수 있는 저저항계 측정기(Loresta-GP, Mitsubishi Chemical, Japan)를 이용하였다. $10^7 \Omega$ 이하의 저항을 가진 시편은 four-point probe(ASP Probe)를 이용하여 저저항계 측정기로 부피저항을 측정하였고, $10^7 \Omega$ 이상의 저항을 가진 시편은 concentric ring probe(URS Probe)를 이용하여 고저항계 측정기로 부피저항을 측정하였다. 시차주사열량계(DSC) (DSC4000, Perkin-Elmer, USA)를 이용하여 복합체의 결정화 온도 및 결정화도를 측정하였다. 질소 분위기에서 승온속도 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 가열/냉각하여 측정을 하였다. 인장실험은 동적/정적 만능기(UTM 5569, Instron Korea, S. Korea)를 이용하였으며, ASTM D638-10에 따라 시편을 제작하여, 로드셀은 50 kN인 것을 사용하였으며 인장속도는 $50 \text{ mm}/\text{min}$ 로 구동하였다.

결과 및 토론

MWCNT의 분산성. 개질한 MWCNT를 0.01 wt%로 DDI water에 넣어 분산시킨 후, 시간이 지남에 따른 분산 안정성 변화를 Turbiscan[®]을 이용하여 측정하였고, 두 달이 지나도 유지되는 우수한 분산 상태를 확인하였다. 반면, 순수한 MWCNT는 소수성을 가진 표면 성질로 인하여 DDI water에서 응집되고, 1시간 안에 침전되었다.²⁰ Figure 1은 500 W-30 min의 조건으로 개질한 MWCNT를 0.05~5.0 wt%로 배합한 복합체 필름들이다. 함량의 증가에 따라 복합체를 투과하는 빛의 양이 줄고 어두운 빛을 보였다. 개질된 MWCNT는 복

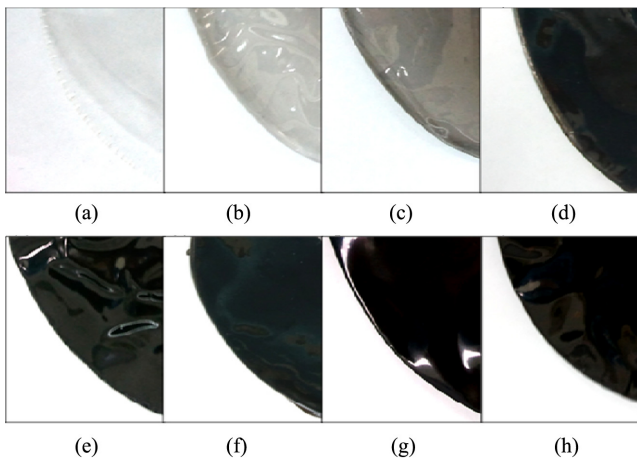


Figure 1. Optical images of modified MWCNT/PVA composite films prepared by different concentration: (a) 0 (Raw); (b) 0.05; (c) 0.1; (d) 0.5; (e) 1.0; (f) 2.0; (g) 3.0; (h) 5.0 wt%.

합체에서 응집부분이 없이 고르게 분산되었다. Figure 2는 각기 다른 초음파 조건인 300 W-10 min, 300 W-50 min, 500 W-10 min, 500 W-50 min로 개질한 MWCNT를 0.5 wt%로 배합한 복합체 필름들이며, 10배 확대한 광학 이미지이다. 순수 MWCNT를 PVA에 배합한 복합체 필름과 순수 PVA로 제조한 필름을 함께 준비하여 비교하였다. Figure 2(a)는 순수 PVA 필름으로 투명하다. Figure 2(b)는 순수 MWCNT를 PVA에 배합한 복합체 필름으로, 소수성 표면성질을 가진 MWCNT 가진수성을 가진 PVA 매트릭스에서 응집체를 형성하면서 묻쳐있어 분산상태가 불량하였다. Figure 2(c)와 (e)는 각각 300 W와 500 W의 인가 세기로 조사시간을 10분씩 가해준 것으로, 순수한 MWCNT를 사용하여 제조한 복합체에 비하여 분산상태가 우수하지만, 부분적으로 응집체를 형성하고 그 무늬를 보여준다. Figure 2(d)와 (f)는 각각 300 W와 500 W의 인가세기로 조사 시간을 50분씩 가해준 것으로, 응집된 부분이 없이 고르게 분산되어 있다. 이러한 결과는 개질된 MWCNT를 DDI water에 분산시켜서 측정하였던 Turbiscan[®] 결과와도 유사한 경향성을 보였다.²⁰

MWCNT/PVA 복합체의 전기적 특성. 계면간 성질 및 MWCNT 형상으로 인한 접촉특징 등의 속성은 고분자 매트

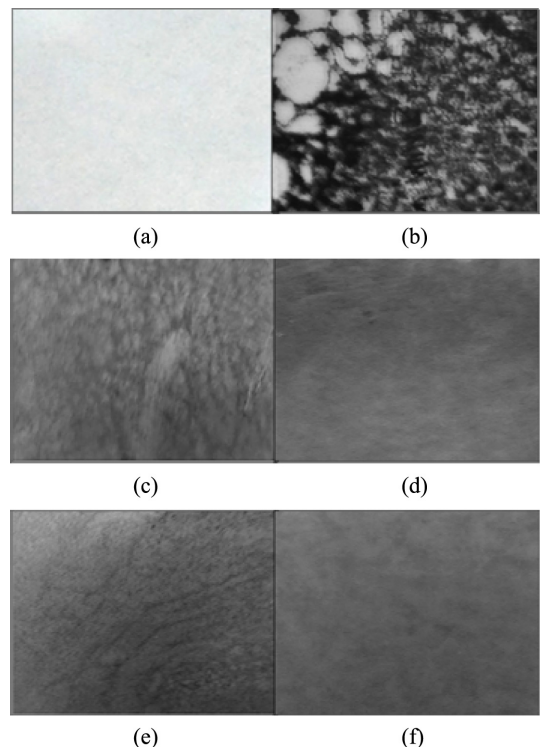
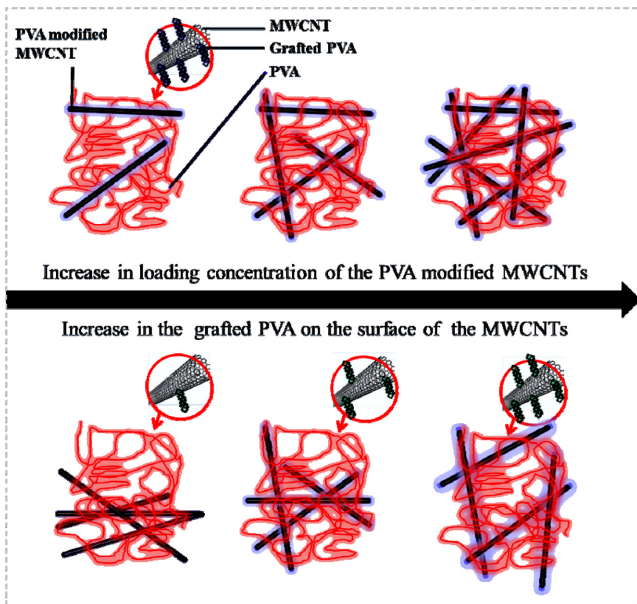


Figure 2. Optical images of raw and modified MWCNT/PVA composite films. MWCNT was modified under different ultrasonic conditions: (a) raw PVA; (b) 0.5 wt% raw MWCNT/PVA; (c)~(f) 0.5 wt% modified MWCNT/PVA, (c) 300 W-10 min; (d) 300 W-50 min; (e) 500 W-10 min; (f) 500 W-50 min.



Scheme 1. Dispersion of MWCNT in PVA matrix and the formation of their network.

리스 내에서 MWCNT 네트워크를 형성하는 데에 영향을 주어, MWCNT/고분자 복합체의 전기적 물성에 큰 영향을 미친다.

준비된 MWCNT는 초음파 인가세기 및 조사시간을 조절하여 그래프팅되는 고분자의 양을 조절하여 개질하였다. 따라서 그래프팅되는 정도에 따라 친수성 매트릭스 또는 친수성 용매에서 분산 안정성을 조절하는 것이 가능하였다. Scheme 1은 MWCNT가 개질된 정도와 복합체 내 개질된 MWCNT의 함량의 변화에 따라서 분산 안정성과 네트워크가 형성에 관한 개념을 도시한 그림이다. 개질된 정도가 증가함에 따라서 고분자 매트릭스와 높은 친화성을 가지고서 우수한 분산성을 가지게 되고, 이로부터 네트워크 형성이 보다 수월해진다. 개질된 MWCNT의 함량의 증가도 네트워크 형성에 유리함을 제공한다.

Figure 3은 500 W-30 min의 조건에서 개질된 MWCNT의 함량의 증가에 따른 부피저항의 변화를 보여준다. 함량이 증가됨에 따라 부피저항도 감소하였다. 순수한 PVA에 개질된 MWCNT가 0.1 wt%까지 배합되면서 부피저항은 10^7 ohm·cm까지 급격히 감소하였다. 0.1~1.0 wt%의 함량에서는 10^7 에서 10^6 ohm·cm으로 낮아지고, 1.0~3.0 wt% 함량에서는 10^4 ohm·cm까지 점진적으로 낮아지며, 3.0~5.0 wt% 함량에서는 10^3 ohm·cm에 근접한 값까지 감소하지만 큰 변화는 없었다. 본 결과에서 0.1 wt% MWCNT 함량에서 percolation threshold가 관찰되었다.

Figure 4는 각기 다른 초음파 조건으로 개질한 MWCNT를 percolation threshold 후의 농도인 0.5 wt%의 함량으로 배합

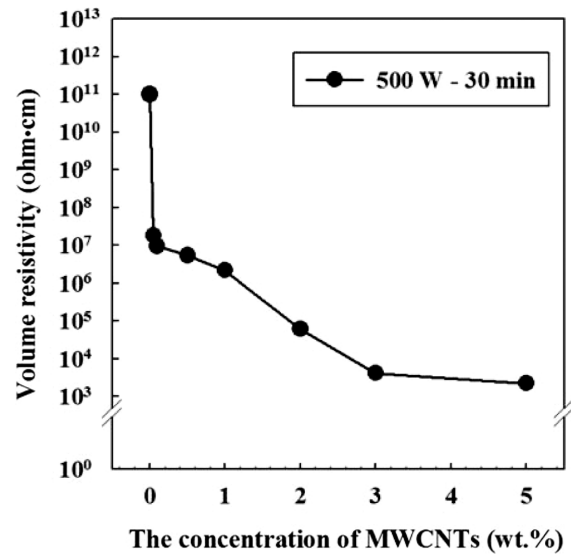


Figure 3. Variation in volume resistivity of MWCNT/PVA composite films as a function of the concentration of modified MWCNT.

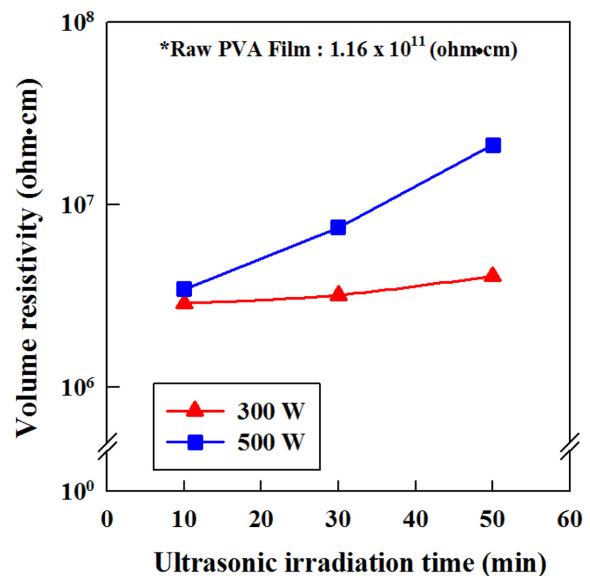


Figure 4. Variation in volume resistivity of MWCNT/PVA composite films as a function of ultrasonic condition for the modification of MWCNT.

한 복합체 필름의 부피저항을 나타낸다. 이 함량의 복합체들은 10^6 ~ 10^7 ohm·cm 범위의 부피저항을 가지고 있었다. 500 W의 조건으로 개질된 MWCNT의 복합체가 300 W로 개질된 MWCNT의 복합체보다 부피저항이 높았다. 그리고 300와 500 W의 인가세기로, 보다 오래 조사시켜서 개질해 준 MWCNT의 복합체일수록 높은 부피저항을 나타내었다. 300 W 인가세기에서의 조사시간별 부피저항의 증가량보다 500 W

인가세기에서의 조사시간별 부피저항의 증가량이 높았다.

Figure 3과 Figure 4에서 보인 결과를 타 연구 결과들과 비교해보면, 안정적인 분산상태를 가지는 MWCNT의 복합체는 전기 저항도에 있어서 1.0~2.5 wt%의 함량에서 percolation threshold가 나타나며, 그 이상의 함량이 부하되면서 $10^1 \sim 10^2$ ohm·cm 이하의 부피저항을 가졌다.²¹⁻²³ 본 연구에서는 초음파를 이용하여 MWCNT를 친수성인 PVA로 개질하여 PVA를 매트릭스로 사용한 복합체를 제조하여 상호친화성 및 분산성이 극대화되어, 보다 낮은 함량의 부하(0.1 wt%)로도 percolation threshold의 구현이 가능하였다. 하지만, 강력한 초음파로부터 기인된 MWCNT 파괴로 인하여,²⁰ percolation threshold를 구현하는 농도 이상의 함량에서도 기존 복합체들에 비하여 높은 전기 저항도(10^3 ohm·cm)를 가지게 되었다. 고에너지를 가진 초음파의 파동을 MWCNT에 가하면 conjugated sp^2 구조를 파괴하고, 종횡비가 높은 튜브 구조를 쉽게 절단하면서 그 길이를 단축하여 MWCNT 본연의 우수한 전기적 물성이 감소된다. 또한 MWCNT의 표면에 두껍게

그래프팅되어 있는 고분자의 층 때문에, MWCNT와 MWCNT가 접촉하여 점-접촉을 형성하는 부분에서 MWCNT 간의 실제 거리가 증가된 것도 전기적 물성 감소의 한 요인이다.

MWCNT/PVA 복합체의 기계적 물성. MWCNT 복합체 필름의 기계적 물성에 있어서, (1) 복합체의 균일성과 분산 안정성, 그리고 (2) MWCNT와 고분자 매트릭스간의 친화성과 상호작용, 그 외 (3) MWCNT 표면개질 또는 복합체로 가공하는 과정에 의한 MWCNT의 파괴 정도 등의 요소들은 큰 영향을 미친다.

상기 요소들과 기계적 물성간의 관계성을 파악하기 위하여 인장시험을 진행하였으며 그 결과들을 Figure 5와 Figure 6에 나타내었다.

Figure 5는 500 W-30 min의 조건으로 개질한 MWCNT를 농도 별로 배합한 복합체들의 기계적 물성을 보여준다. 0~1.0 wt%에서는, 파단 연신율이 약 60에서 280%까지, 인장강도는 45에서 65 MPa까지 급격히 증가하였다. 모듈러스는 1.1 MPa에서 약 1.5 MPa로 점진적으로 증가하였다. 1.0~3.0

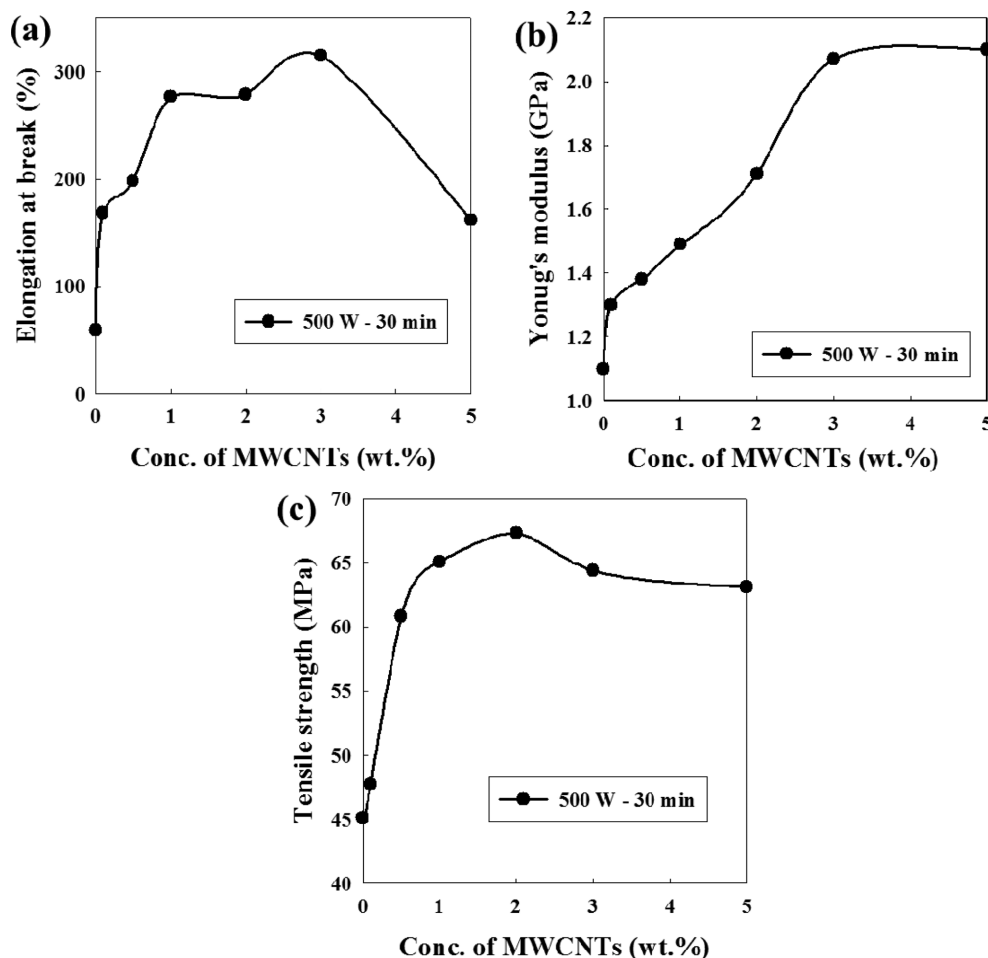


Figure 5. Variation in mechanical properties as a function of the concentration of modified MWCNT: (a) elongation at break; (b) Young's modulus; (c) tensile strength.

wt%에서는, 파단 연신율과 최대 인장응력의 최적점에 이르나 큰 변화는 보이지는 않았다. 모듈러스는 약 1.5 MPa에서 약 2.1 MPa로 급격한 증가를 보이며 3.0 wt%에서 최적점에 이른다. 3.0~5.0 wt%에서는, 파단 연신율은 약 320에서 180%까지 급격히 감소하였다. 최대 인장강도 및 모듈러스는 큰 변화없이 유지되는 경향을 보였다.

Figure 6은 각기 다른 초음파 조건으로 개질한 MWCNT를, 기계적 물성 변화의 급격한 상승을 보이던 0.5 wt%의 함량으로 배합한 복합체들의 기계적 물성을 보여준다. 순수한 PVA에 비하여 연신율은 약 60%에서 약 140~220%까지 증가하였으며, 인장강도는 약 45 MPa에서 55~65 MPa까지 증가하였다. 모듈러스는 약 1.1 MPa에서 1.35~1.55 MPa까지 증가하였다. 전반적으로 300 W보다 500 W의 초음파 세기로 개질된 MWCNT의 복합체들이 파단 연신율, 인장강도, 모듈러스 등 기계적 물성 전반적인 부분에 있어서 우수한 양상을 보였다. 또한 초음파 조사시간이 길게 하여 개질된 MWCNT의 복합체들이 보다 우수한 기계적 물성을 보였다. 하지만, 500 W-50 min의 가혹한 조건에서 개질된 MWCNT의 복합체

는, 파단 연신율은 약 220%에서 약 170%로, 인장강도는 약 65 MPa에서 약 62.5 MPa로 감소하였다.

개질된 MWCNT는 PVA 매트릭스와 매우 높은 친화성을 가지며 우수한 분산 안정성으로 그 복합체의 기계적 물성에 균일성을 부여한다. MWCNT와 고분자 계면간의 강력한 상호작용은 MWCNT가 매트릭스로부터 쉽게 빠져나오지 못하게 잡아주는 동시에, 개질된 MWCNT가 PVA의 분자 사슬들에 관하여 강한 결속력을 가하기 때문에, PVA 분자 사슬이 외부 응력에 의하여 중간중간 끊어지게 되어도 MWCNT가 끊어진 사슬들을 직/간접적으로 연결하고 지탱해준다. 또한 매트릭스 내부의 MWCNT가 복합체에 가해지는 외부응력을 분할하여 함께 견디주고, PVA 매트릭스에 기계적 내구성을 부여하며 고분자 분자 사슬들이 기계적 힘에 의해 절단되는 거동에 대한 저항성을 준다. 결국 개질된 MWCNT의 첨가는 복합체에 있어서 연신율, 모듈러스, 인장강도 등의 기계적 물성에 긍정적인 영향을 부여한다.

MWCNT의 함량이 증가됨에 따라서 MWCNT의 표면과 접촉하는 고분자 매트릭스의 면적은 점차적으로 증가된다. 하

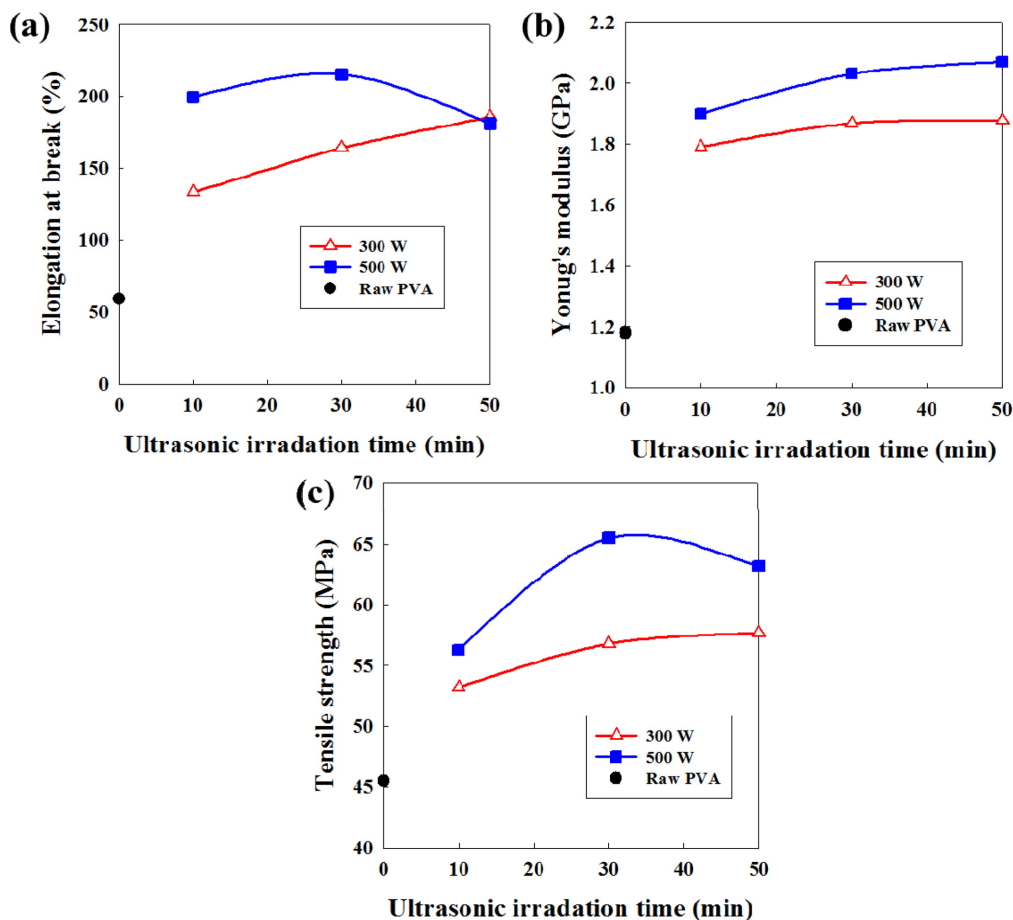


Figure 6. Variation in tensile properties as a function of ultrasonic condition for the modification of MWCNT: (a) elongation at break; (b) Young's modulus; (c) tensile strength.

지만, 나노튜브의 형태로, 단위 질량당 높은 표면적을 가지고 있는 MWCNT의 특징상 적정 부피를 초과하면서부터는 PVA의 고분자가 MWCNT의 표면과 모두 접촉하는 데에 한계가 있어 연신율에 기여도가 감소된다. 이로 인해 함량 증가에 따른 연신율은 적정 함량을 초과하면서부터 감소된다. MWCNT를 보다 고함량으로 첨가시, PVA 고분자 매트릭스 내에서 MWCNT는 응집체를 형성하기에 용이해진다. 이러한 응집체 도메인들은 잘 분산되어 있는 MWCNT에 비하여 PVA 매트릭스와 접촉성이 상대적으로 떨어지면서 매트릭스와의 결합력이 약하고, 계면간 상호작용하는 힘이 불균일하다. 이로 인하여 미세 크랙 및 빈 공간의 생성을 보다 쉽게 유발하게 된다.

결국 적정 농도일 때보다 낮은 힘에도 쉽게 파괴된다. 또한 강력한 에너지를 가진 초음파는 MWCNT의 표면을 파괴하며 길이를 감소시켜, 결국 순수한 MWCNT가 가진 기계적 물성을 저하시키게 되고, 그 복합체에도 부정적인 영향을 미치게 된다.

MWCNT/PVA 복합체의 열적 물성. PVA는 준결정성 고분자로 모듈러스는 결정화도와 깊은 연관성을 가진다. Cadek과 Coleman은 MWCNT가 PVA에 핵제(nucleating agent)로 작용하여 결정화도를 증가시킬 수 있음을 보고하였다.^{21,22} 또한 MWCNT가 고분자 매트릭스 내에서 핵제로 작용하여 결정화도와 모듈러스가 증가하는 현상과 그들간의 상관관계가 보고되었다.²³⁻²⁵

Figure 7과 Figure 8에 개질된 MWCNT 복합체의 DSC 측정결과로, 개질한 MWCNT의 함량 증가 및 개질 조건의 변화에 대한 복합체의 결정화 온도(T_c)와 결정화도(crystallinity)를 나타내었다. Figure 7은 개질된 MWCNT의 함량 증가에 따른 결정화 온도 및 결정화도의 변화를 도시하였다. 순수한 PVA의 결정화 온도는 약 200 °C이지만 개질된 MWCNT가 0.5 wt%로 배합됨에 따라 결정화 온도가 약 206 °C까지 급격하게 증가하였으며, 0.5~5.0 wt%로 증가함에 따라 결정화 온도가 점진적으로 증가하다가 5.0 wt%에 이르러 약 208.5 °C까지 증가하였다. 결정화도는 DSC 데이터를 식 (1)에 적용하여 계산하였다.

$$\text{Crystallinity}(\%) = (\Delta H_m / \Delta H_m^0) \times 100 \quad (1)$$

ΔH_m^0 는 폴리머가 100% 결정성을 가질 때의 용융엔탈피(melting enthalpy)를 의미하며, PVA는 155 J/g 값을 적용하였다.²⁴ 개질된 MWCNT의 복합체는 0.5 wt%까지는 점진적으로 결정화도가 증가하여 약 26.5%에서 약 28.0%로 증가한다. 0.5 wt%를 초과하여 5.0 wt%까지 배합하면서 결정화도는 약 38%까지 증가한다.

Figure 8은 결정화도가 급격히 증가하기 시작하는 0.5 wt% MWCNT 함량의 복합체에 관하여, 초음파의 조건에 따라 개질된 MWCNT 복합체의 결정화 온도 및 결정화도의 변화를

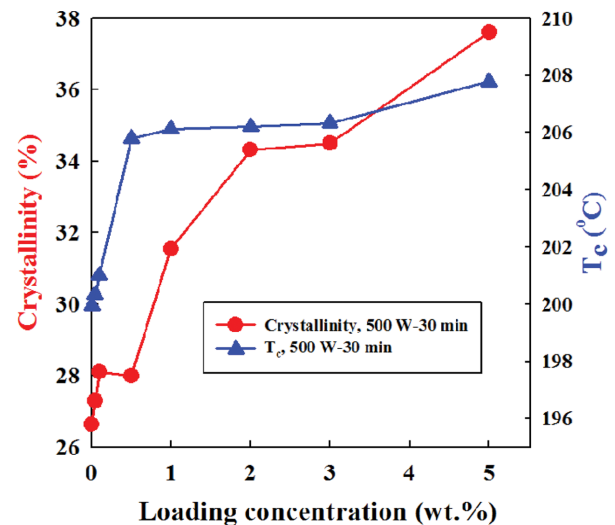


Figure 7. Variation in crystallization temperature (T_c) and crystallinity of MWCNT/PVA composite films as a function of the concentration of modified MWCNT.

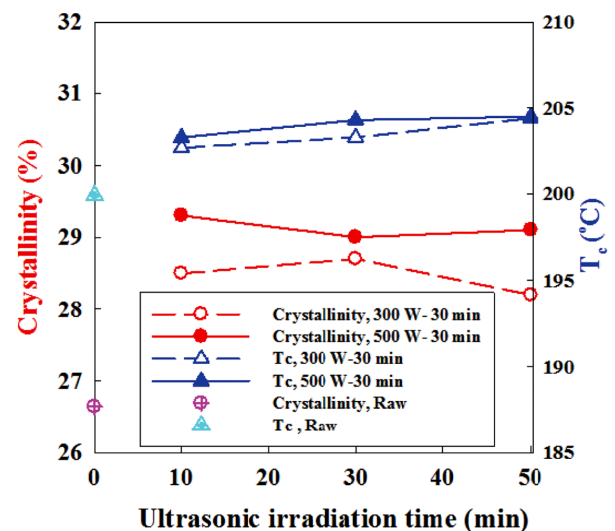


Figure 8. Variation in crystallization temperature and crystallinity of MWCNT/PVA composite films as a function of ultrasonic condition for the modification of MWCNT.

나타내었다. 순수한 PVA는 약 200 °C의 결정화 온도를 가지고 있고 여기에 개질한 MWCNT를 배합하면 약 203~205 °C로 결정화 온도가 증가한다. 결정화도는 순수한 PVA는 약 26.5%였으며 개질된 MWCNT가 첨가됨에 따라 28.5~29.5%로 결정화도가 증가하였다. 결정화 온도 및 결정화도 모두 뚜렷한 경향성은 발견되지 않았고, 300 W의 조건보다는 500 W의 인가 세기로 개질해준 MWCNT의 복합체가 약간 높은 결정화 온도와 결정화도를 가졌으나, 그 차이가 크진 않았다. 즉 개질 상태에 따른 영향을 크게 받지는 않았다.

핵제로써 작용하는 MWCNT 함량의 증가로, PVA가 재결

정화되는 과정에서 MWCNT를 중심으로 결정성 부분을 형성하는 거동이 보다 유리하게 일어난다. 이는 결정화 속도와 결정화를 할 수 있는 장소가 모두 증가됨을 의미한다. 이로 인하여 PVA 복합체의 결정성 부분이 보다 빨리 생성되고 비 결정성 부분은 줄어든다. 즉 결정화도와 결정화 온도가 증가한다. 이 결정성 부분의 증가는 결정화도와 기계적 강도의 증가로 직결된다. MWCNT의 개질 조건에 따른 결정화 온도 및 결정화도는 개질 조건 정도의 증가에 소폭의 증가를 보였으나 그 정도가 크지는 않았는데, 이는 MWCNT의 길이 감소와 그래프팅된 PVA 영향이 복합적으로 작용된 결과다.

정리하면, 개질한 MWCNT를 PVA에 첨가하여 재결정화를 할때, 그 함량 및 길이의 감소에 따라 결정화 장소 및 결정화 속도를 증가시키고, 결정화도와 결정화 온도를 동등 이상으로 증가시킨다. 상기 결과들은 MWCNT가 PVA 매트릭스에 핵제로써 작용하고 결정화도와 모듈러스를 상승시키는 상관관계를 보여준다.

결 론

MWCNT를 초음파 수상 그래프팅을 이용하여 인가세기 및 조사시간을 다르게 하여 PVA로 표면개질하였고, 개질된 MWCNT를 최대 5 wt%까지 배합하여 MWCNT/PVA 복합체 필름으로 제조하였다. 개질된 MWCNT의 PVA의 복합체의 물성에 대한 영향을 조사하기 위하여 광학적, 전기적, 열적, 그리고 기계적 물성을 분석하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 개질된 MWCNT는 PVA 매트릭스에 높은 친화성을 띠고, 우수한 분산성을 가지며, 그 복합체는 균일한 물성을 가지게 된다.

2. 개질한 MWCNT는 우수한 분산성을 바탕으로, 전기 전도성을 부여하기 위한 네트워크 및 전도통로를 형성하는 데에 긍정적인 영향을 주고, 약 0.1 wt% 범위의 함량에서도 percolation threshold를 보인다. 하지만, 초음파에 의한 MWCNT 구조의 파괴에 의한 영향과 표면에 두껍게 코팅된 고분자에 의한 MWCNT간 접촉 방해로 인하여 2.0 wt% 이상의 함량을 가진 복합체에서도 $10^3 \text{ ohm}\cdot\text{cm}$ 이상의 부피저항 값을 가지게 된다.

3. 개질한 MWCNT는 매트릭스와 높은 친화성에 의하여 함량 2.0~3.0 wt% 범위에서, 최대인장강도를 약 50%, 파단연신율을 약 430%, 모듈러스를 약 100% 증가시킬 수 있다.

4. MWCNT는 PVA 매트릭스에 핵제로 작용하여 5.0 wt% 첨가시, 결정화온도를 8.5°C 증가시키고 결정화도는 11.5% 증가했으며 이는 기계적 물성증가에 직접적인 영향을 미친다.

감사의 글: 이 연구는 한국연구재단의 지원(과제번호: 2013R1A2A2A04013913)으로 수행되었기에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. O. Breuer and U. Sundararaj, *Polym. Compos.*, **25**, 630 (2004).
2. J. Choi, E. J. Park, D. W. Park, and S. E. Shim, *Synth. Met.*, **160**, 2664 (2010).
3. W. A. de Heer, A. Châtelain, and D. Ugarte, *Science*, **270**, 1179 (1995).
4. Q. Chen, L. Dai, M. Gao, S. Huang, and A. Mau, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 618 (2001).
5. C. Park, Z. Qunaies, K. A. Watson, R. E. Crooks, J. Smith, S. E. Lowther, J. W. Conneli, E. J. Siochi, J. S. Harrison, and T. L. S. Clair, *Chem. Phys. Lett.*, **364**, 303 (2002).
6. W. Ma, L. Liu, Z. Zhang, R. Yang, G. Liu, T. Zhang, X. An, X. Yi, Y. Ren, Z. Niu, J. Li, H. Dong, W. Zhou, P. M. Ajayan, and S. Xie, *Compos. Sci. Technol.*, **66**, 1162 (2006).
7. P. M. Ajayan and J. M. Tour, *Nature*, **447**, 1066 (2007).
8. G. Chakraborty, A. K. Meikap, R. Babu, and W. J. Blau, *Solid State Commun.*, **151**, 754 (2011).
9. E. V. Basiuk, A. Anis, S. Bandyopadhyay, E. Alvarez-Zauco, S. L. I. Chan, and V. A. Basiuk, *Superlattice Microst.*, **46**, 379 (2009).
10. M. Naebe, T. Lin, M. P. Straiger, L. Dai, and X. Wang, *Nanotechnology*, **19**, 305 (2008).
11. L. Liu, A. H. Barber, S. Nuriel, and H. D. Wagner, *Adv. Funct. Mater.*, **15**, 975 (2005).
12. M. C. Paiva, B. Zhou, K. A. S. Fernando, Y. Lin, J. M. Kennedy, and Y. P. Sun, *Carbon*, **42**, 2849 (2004).
13. Y. Mi, X. Zhanga, S. Zhou, J. Cheng, F. Liua, H. Zhua, X. Dong, and Z. Jiao, *Compos. Part A-Appl. Sci. Manuf.*, **38**, 2041 (2007).
14. J. B. Bai and A. Allaoui, *Compos. Part A-Appl. Sci. Manuf.*, **34**, 689 (2003).
15. H. Cebeci, R. G. D. Villoria, A. J. Hart, and B. L. Wardle, *Compos. Sci. Technol.*, **69**, 2649 (2009).
16. G. Gorrasi, R. D. Lieto, G. Patimo, S. D. Pasquale, and A. Sorrentino, *Polymer*, **52**, 1124 (2001).
17. A. I. Oliva-Aviles, F. Aviles, and V. Sosa, *Carbon*, **49**, 2989 (2011).
18. M. Moniruzzaman and K. I. Winey, *Macromolecules*, **39**, 5194 (2006).
19. X. Zhang, Z. Lü, M. Wen, H. Liang, J. Zhang, and Z. Liu, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 1101 (2005).
20. Y. Kim and S. E. Shim, *Polymer(Korea)*, **38**, 378 (2014).
21. M. Cadek, J. N. Coleman, V. Barron, K. Heddicke, and W. J. Blau, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 5123 (2002).
22. J. N. Coleman, M. Cadek, R. Blake, V. Nicolosi, K. P. Ryan, C. Belton, A. Fonseca, J. B. Nagy, Y. K. Gun'ko, and W. J. Blau, *Adv. Funct. Mater.*, **14**, 791 (2004).
23. W. Chen, X. Tao, P. Xue, and X. Cheng, *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 1404 (2005).
24. K. P. Ryan, M. Cadek, V. Nicolosi, S. Walker, M. Ruether, A. Fonseca, J. B. Nagy, W. J. Blau, and J. N. Coleman, *Synth. Met.*, **156**, 332 (2006).
25. C. Bartholome, P. Miaudet, A. Derré, M. Maugey, O. Roubeau, C. Zakri, and P. Poulin, *Compos. Sci. Technol.*, **68**, 2568 (2008).