

## 탄소나노튜브를 이용한 폴리우레탄 코팅소재의 대전방지성

김종원\* · 송선혜 · 윤석한 · 송병갑 · 추교진<sup>1</sup> · 안훈주<sup>2</sup>

한국염색기술연구소, <sup>1</sup>(주)클라스타인스트루먼트, <sup>2</sup>삼환염공(주)

### Properties of Anti-static Material Using Carbon Nanotube

Jong-Won Kim\*, Sun-Hye Song, Seok-Han Yoon, Byung-Kab Song,  
Gyo-Jin Chu<sup>1</sup> and Hun-Ju An<sup>2</sup>

Korea Dyeing Technology Center, Daegu, Korea

<sup>1</sup>Cluster Instruments Co., Ltd, Daegu, Korea, <sup>2</sup>Samhwan Dyeing Co., Ltd, Daegu, Korea

(Received: April 16, 2007/Revised: June 25, 2007/Accepted: July 20, 2007)

**Abstract**— Nanocomposite resin(PUD-CNT) composed of Carbon nanotube(CNT) and Polyurethane Dispersion (PUD) was prepared by different contents of CNT(0~5%). PUD-CNT was coated on samples, and their electrical conductivity was investigated. With increasing CNT content, static charge, half life and surface resistance decreased. Composites having 5% CNT showed  $10^9 \Omega/\text{cm}$ (surface resistance), and 40V (static charge). Respectively, From this results, PUD-CNT can be used as a antistatic material.

**Keywords:** Carbon Nanotube(CNT), Polyurethane Dispersion(PUD), Stactic charge, Half-life, Surface resistance

### 1. 서 론

근래의 석유화학 공업, 고분자화학 공업, 전자 기기 공업, 정밀기계 공업 등의 발전은 생활을 풍요롭게 해 주는 반면에 여러 가지 재해 및 장애(障害)의 요소를 안고 있는데, 그 중의 하나가 정전기로 인한 장애이다<sup>1)</sup>.

석유화학 공장이나 탄광에서 정전기의 발생에 의한 방전 spark로 인해 인화 및 폭발사고가 일어나기도 하고, 산업용 로봇의 오작동 사고, 섬유제품 및 플라스틱 판넬을 생산하는 공정에서의 정전기 현상으로 인한 생산효율이나 품질 저하, 일상생활에서는 옷에 먼지가 달라붙는 현상들이 생기기도 하다. 또한 카펫이 깔린 실내에서 사람들이 걸어 다니며 발생된 정전기가 순간적으로 방전될 때 불쾌한 쇼크를 느끼거나 컴퓨터 부품조립 및 취급 시 정전기의 발생으로 중요 부품의 손상을 일으키기도 하며, 특히 휘발성 약품

이 있는 수술실이나 전자기기가 많은 항공기에서의 정전기 발생은 큰 사고를 일으킬 수 있다<sup>2)</sup>.

산업현장의 작업복 등으로 사용하기 위해 합성 섬유에 발생하는 정전기를 방지하기 위한 연구는 20여 년 전부터 진행되어 왔는데 개발초기에는 전기저항이 낮고 친수기 및 극성기를 함유하는 수지의 피막을 섬유표면에 형성함으로써 대전성을 부여하는 방법이 연구되었다<sup>3)</sup>. 그러나 이러한 방법은 화학적인 결합이 아닌 물리적인 결합이므로 내구성이 부족한 단점을 가지고 있어 원사 자체에 도전성을 부여하는 방법으로서 중합공정이나 방사공정 시에 도전체를 혼입하여 도전성 섬유를 제조하여 특수 산업용으로 일부 사용되고 있다. 그러나 도전성 섬유는 자체 생산 시 생산 원가가 높고 생산공정 및 범용화에 많은 제약을 받고 있다. 또한 착용 시나 세탁에 의한 접힘, 또는 굽힘에 의해 카본 분말의 분진발생으로 항상 청정상태를 유지해야 하는 크린룸에 오히려

\*Corresponding author. Tel.: +82-53-350-3873; Fax.: +82-53-350-3875; e-mail: kjwfiber@dyetec.or.kr

오염의 원인이 되기도 하는 단점을 가지고 있다.

섬유 후가공 기술로서 과거 1960년대부터 시작되어 다양한 제품으로의 전개가 가능한 국내 의류용 코팅가공 기술은 원단 상에 단편적으로 방수성만을 부여하는 고무코팅에서 출발하여 현재의 염색·가공업계에서 많이 사용하고 있는 아크릴 수지를 사용한 WP(water proof) 코팅과 범용적으로 사용하는 폴리에스테르계 폴리우레탄 수지를 이용한 PU 코팅 등과 같은 유기용제형 건식 방수 코팅기술이 전체 코팅물 생산의 주류를 점하고 있으며, 최근 들어 투습성 향상, 내구성 증대, 수지의 초고형분화 등 코팅원단 또는 투습방수 코팅원단의 본질적인 기능성 향상을 꾀할 뿐 산업용 소재로서 활용하기 위해 투습방수성능에 부가적인 기능부여에 관한 개발은 미흡한 실정이다.

최근 첨단 소재로서 나노소재를 대표하는 탄소나노튜브(Carbon Nanotube, CNT)는 탄소섬유(carbon fiber)와 카본블랙(carbon black) 등 다른 탄소소재에 비해 미세한 구조를 가지고 매우 가벼우며 화학적, 전기적, 기계적, 열적 특성이 아주 우수하고 비표면적이 넓기 때문에 다양한 기초연구분야 뿐만 아니라, 산업적으로도 그 활용성이 크게 대두되어 고강도, 고탄성, 전기전도성, 정전기 방사특성, 고온안정성, 고온활성, 내마모성, 고열전도성 등 다양한 복합기능성을 발현할 수 있는 탄소나노튜브를 첨가하거나 복합화한 나노복합재료 제조기술에 대한 연구가 탄소나노튜브의 분산화를 중심으로 국내외적으로 매우 활발하게 진행되고 있다<sup>46)</sup>.

본 연구는 탄소나노튜브(Carbon Nanotube, CNT)와 수분산폴리우레탄(Polyurethane Dispersion, PUD)을 이용하여, CNT의 함유량을 달리한 나노복합수지(Nano Composite Resin, PUD-CNT)를 제조하고, 이를 건식 코팅한 시편으로 여러 가지 전기적 특성을 비교, 분석하여 대전방지 코팅소재의 제조 방법을 확립하는데 그 목적이 있다.

## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

#### 2.1.1 시료

나노복합수지의 건식 코팅에 사용된 직물은 현재 방진복이나 대전방지 작업복에 주로 사용되는 직물과 유사한 즉, 경·위사의 섬도는 75 Denier 이고, 밀도는 인치당 각각 121, 87 count이고, 무게

는 102g/yard인 twill(3/2)로 텍센플러스(주)에서 제작된 polyester 직물을 사용하였다.

#### 2.1.2 시약

사용된 시약으로는 polytetramethylene glycol (PTMG, H(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OH, 호성케맥스(주)), isophorone diisocyanate(IPDI, OCNC<sub>6</sub>H<sub>7</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> CH<sub>2</sub>NCO, Mw=222.29, Lancaster), hexamethylene diisocyanate(HDI, OCN(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>NCO, Mw=168.20, Wako), 1,4-butanediol(1-4BD, HO(CH<sub>2</sub>)OH, Mw=90.12, YAKURI), dimethylol butylic acid(DMBA, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, Mw=148.16, ALDRICH), triethyl amine(TEA, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N, Mw=101.19, MERCK), ethylene diamine(EDA, H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, Mw=60.10, DUKSAN) 1급 시약을 그대로 사용하였으며, 수분산성 CNT는 함량이 3%(CNT/Water), 길이 5~20 μm, 직경 5~20 nm인 다중벽 수분산성 CNT((주)클라스타인스트루먼트)를 사용하였다.

## 2.2 실험방법

### 2.2.1 PUD 및 나노복합수지 제조

PUD는 폴리올로 Polyether계의 PTMG를 사용하였고, 이소시아네이트로는 지환족인 IPDI와 지방족인 HDI를 반응시켜 우레탄을 형성하고, 여기에 체인익스텐더로 1-4BD와 잠재적 이온기로 음이온형 ionic center인 DMBA를 도입하여 전구체를 제조하였다. 이를 TEA로 중화시켜 물에 분산을 하여 프리폴리머 분산체를 형성시킨 후 아민계쇄연장제인 EDA로 메인 폴리머를 제조하였다.

나노복합수지는 PUD 제조 과정 중 물투입 과정에서 표면에 기능화(-COOH)가 도입된 수분산성 CNT를 투입함으로써 제조하였다. 수분산성 CNT는 초음파 처리하여 사용하였다. 초음파 처리는 BRANSON 2510 초음파 장치를 사용하였다. PUD 제조상에서의 최적의 물 투입량에서 물과 수분산 CNT의 투입비율을 조절함으로써 최종 나노복합수지의 CNT/고형분의 함량을 조절하였다. PUD를 제조할 때 물 대신 수분산 CNT만을 투입하면 CNT의 총 고형분이 5.1%까지 가능하므로, 나노복합수지의 CNT 총 고형분 함량은 0%, 0.1%, 0.2%, 0.5%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%가 되게 제조하였다.

### 2.2.2 시편 제작

준비된 직물에 나노복합수지를 건식 코팅하였으며, 코팅 공정의 점도는 나노복합수지에 수성용

증점제(2pt)를 첨가하여 코팅작업이 가능한 점도인 15,000~18,000 cps로 하였다. 코팅 공정에 사용된 knife는 3mm knife로, knife간격은 30 $\mu$ m, 코팅방식은 over-roll 방식으로 140 $^{\circ}$ C~150 $^{\circ}$ C에서 건조시간은 2min으로 하여 Mathis Labcoater를 이용하여 시편을 제작하였다. 최종 도포량은 15g/m<sup>2</sup>이 되었다.

### 2.3 측정 및 분석

#### 2.3.1 FT-IR, TGA

CNT의 함유량에 따른 나노복합수지의 화학적 변화를 확인하여 위하여 FT-IR(spectrum GX FT-IR system, Perkinelmer, USA)과 열적인 특성을 관찰하기 위하여 TGA(TGA7, Perkinelmer, USA)를 이용하여 분석하였다.

#### 2.3.2 분산성

CNT의 PUD내의 분산 특성을 확인하기 위하여 투과전자현미경(TEM, Transmission Electron Microscope, H-7600, HITACHI)를 사용하여 육안으로 관찰하였다.

#### 2.3.3 대전방지성

나노복합수지로 코팅된 직물을 마찰대전압 측정기(EST-7, Ganebo)로 마찰대전압과 반감기를 측정함으로써 시편의 대전방지성을 평가하였고, 전기적 성질을 평가하기 위해 표면저항 측정기(Terahm5kV, Metrel)로 표면저항을 측정 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 합성 확인 및 구조적 특성

Fig.1은 본 실험에서 제조된 PUD 및 나노복합수지의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

3,320cm<sup>-1</sup>과 1,530cm<sup>-1</sup> 부근에서는 각각 우레탄 그룹 내의 -NH-의 신축진동과 굽힘진동으로 인한 흡수피크, 1700cm<sup>-1</sup> 부근에서는 카르보닐기(C=O)의 신축진동 피크, 미반응 피크인 2270cm<sup>-1</sup> 부근에서의 이소시아네이트(N=C=O) 피크의 소멸로 우레탄의 합성을 확인하였다. 또한 각각의 PUD 및 PUD-CNT의 피크는 전형적인 폴리우레탄 피크와 유사하다. PUD 제조 공정 중 CNT의 함유를 0.1%~5%까지 증가시켜 제조한 경우도 각각의 흡수 파장의 피크들이 서로 일치함을 알 수 있었다. 이는 CNT가 PUD의 중합중에 투입하여도 대전 방지 특성을 발현하면서 PUD의 화학적 구조에는 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있었다.

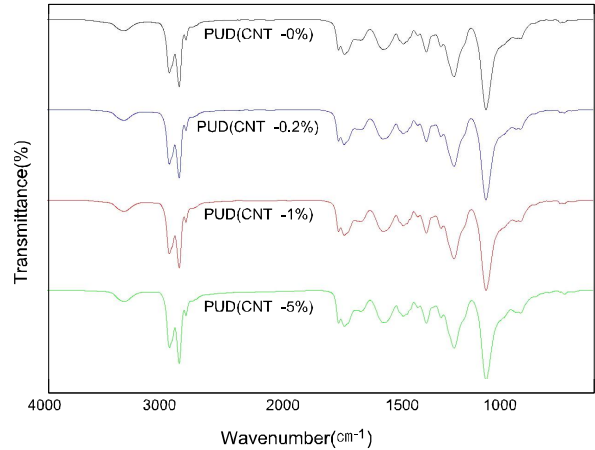


Fig. 1. FT-IR spectra of PUD and PUD-CNT.

### 3.2 열분해 특성

TGA 측정에 의한 PUD 및 PUD-CNT의 열분해 특성이 Fig. 2에 나타나 있다. PUD의 열분해는 150 $^{\circ}$ C정도에서부터 서서히 시작되어 300 $^{\circ}$ C와 400 $^{\circ}$ C에서 두 번에 걸쳐 일어나는데, 이는 각각 PUD의 하드 세그먼트와 소프트 세그먼트의 열분해에 의한 것으로 보인다. 한편 CNT를 첨가했을 경우 열분해 시작 온도가 조금씩 높게 나타나는데, 이는 CNT의 첨가로 인하여 수지 내에 전달되는 열에너지가 훨씬 효과적으로 분담해줄 수 있기 때문으로 생각된다.

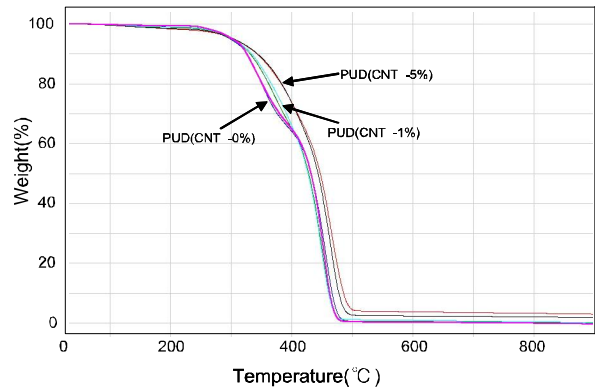


Fig. 2. Thermogravimetric curves of PUD and PUD-CNT.

### 3.3 PUD-CNT의 분산 특성

Fig. 3은 수분산 CNT를 PUD 중합 중에 첨가하여 제조한 나노복합수지의 TEM 측정결과로서, 중합과정 중에 들어간 CNT가 대부분 물 속에 분산되지 않고, 폴리우레탄 안에서만 분산이 이루어진 모습이다. 이는 물에 분산된 CNT가 PUD 제조 과정 중 PUD의 micell 내에 침투된 상태로 다시 물속에 유화되었기 때문에 양호한 분산성을 유지 할 수 있

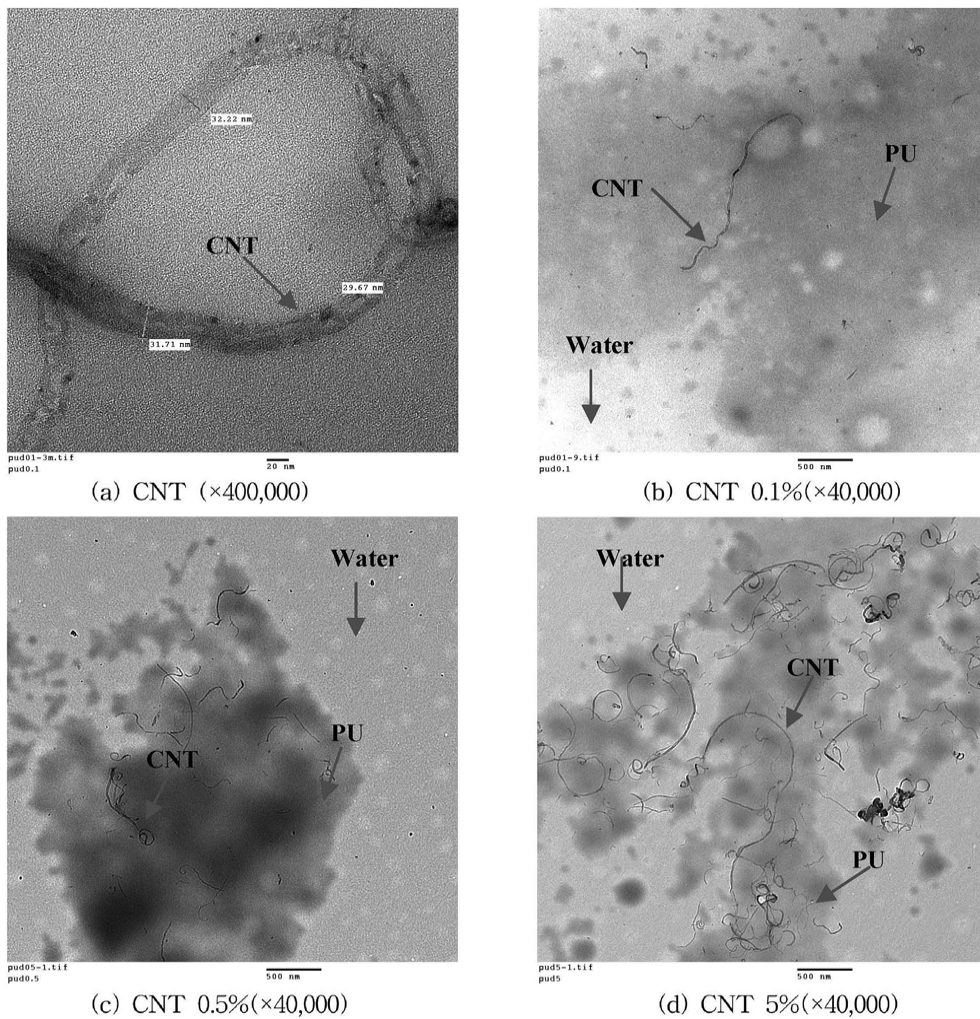


Fig. 3. TEM pictures of CNT and PUD-CNT.

었던 것으로 생각된다. CNT/고형분의 함량이 0.1%에서 5%까지 증가됨에 따라 PU속에 포함된 CNT의 함량이 많기 때문에 약간의 응집현상도 PU안에서는 생기는 것처럼 보인다.

### 3.4 마찰대전압

대전방지 효과에 가장 큰 영향을 미치는 마찰대전압은 방진복이나 대전방지 작업복 및 일반 작업복이 작업장 내에서 발생할 수 있는 마찰에 의한 초기의 발생 전압을 수치로 나타낸 것이다.

Fig. 4는 CNT의 함량을 0%, 0.2%, 0.5%, 1%, 2%, 3%, 4%, 5%로 달리해 제조한 PUD-CNT를 직물에 코팅처리 한 후 측정한 마찰대전압 결과이다. PUD-CNT 코팅직물은 CNT가 0%일때는 원단의 마찰대전압과 비슷한 아주 높은 12kV의 값을 나타내었다. CNT의 함량을 증가시키는 초기의 0.2%에서는 CNT를 함유하지 않은 원단보다 다소 높게

나왔지만, CNT의 함유량이 0.5%를 넘으면서는 선형적으로 감소하는 모습을 보였다. CNT의 함량이 많은 4%, 5%에서는 각각 200V, 40V로 아주 우수한 초기 마찰대전압을 나타내었으며, 코팅직물의 종류, 코팅 공정의 조건 및 도포량에 따라 다소 차이는 있을 것으로 생각된다.

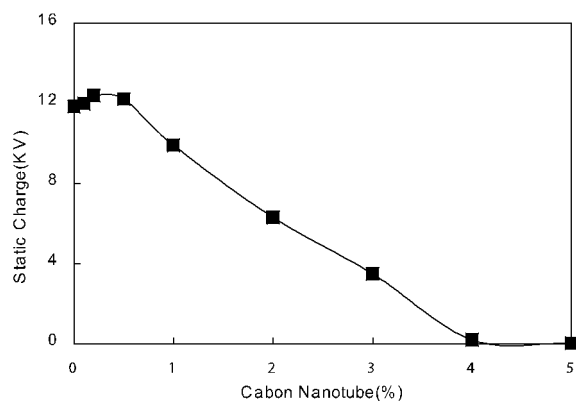


Fig. 4. Effect of CNT content on the static charge.

### 3.5 반감기

반감기 역시 마찰대전압과 더불어 대전방지 효과에 중요한 영향을 미치는 물성이며, 초기의 발생된 마찰대전압의 크기가 1/2 만큼 될 때까지의 시간을 나타낸 것이다. 예를 들어 초기 마찰대전압이 높더라도 반감기가 수 초 이내가 된다면, 초기에 생긴 높은 마찰대전압을 순식간에 공기중으로 방출할 수 있으므로 대전방지 효과가 있는 것으로 간주된다. 아직 국내에는 반감기에 대한 정확한 규제나 규격이 전무하지만, 반감기가 약 2초 이내이면 대전방지효과가 있는 것으로 보고되고 있다<sup>2)</sup>. Fig. 5는 CNT의 함유량이 0%~5%까지의 반감기 특성을 나타낸 것이다. CNT의 함유량이 0%일때는 반감기가 무한대다. 하지만, PUD가 CNT를 조금만(CNT=0.2%미만) 함유하더라도 반감기가 무한대서 5초로 급격히 떨어지는 현상을 보인다. 반감기는 CNT의 함유량이 증가함에 따라 계속 감소하는 경향을 보이지만, CNT 함유량이 5%일때는 반감기는 다시 무한대로 증가했다. 이는 CNT 함유량이 5%일때는 마찰 대전압이 아주 낮은 40V의 값을 가지므로, 반감기가 무한대인 상태로 계속 유지된다 하더라도 대전방지 성능은 아주 우수한 것을 의미한다.

### 3.6 표면저항

표면저항은 원단 표면의 전자들이 자유롭게 이동하는데 방해할 얼마나 받을까를 저항치로 표현한 것이며, CNT의 함유량을 달리한 코팅직물들의 표면저항 특성이 Fig. 6에 나타나 있다.

PUD-CNT의 표면저항 측정 결과는 CNT의 함유량이 0%일때는  $10^{16}\Omega/cm$ 이지만, CNT의 함유량이 증가함에 따라 표면저항 역시 감소하는 경향을 보인다. 표면저항의 특성이 우수하려면 전자들이 표면을 따라 이동을 해야하므로, 낮은 CNT의 함유량에서는 마찰대전압이나 반감기 특성은 우수할 수 있으나, 발생된 전자가 이웃하는 CNT로 이동할 수가 없기 때문에 표면저항 특성은 좋지 못한 결과를 보인다. 이는 PUD 내의 CNT가 마찰로 인한 축적된 초기 전하를 접지에 의해 전자를 방출하는 것보다 공기중으로 방출시키는 특성이 우수함을 증명해 주는 것이다. 하지만 표면저항 특성도 CNT의 함유량이 4%이상이면  $10^{10}\Omega/cm$  정도 이하로 감소하는 것으로 나타났다. 전기전도성 복합체에 대한 CNT의 이용은 carbon black이나 탄소섬유와 같은 기존의 전도성 첨가제에 비하여 매

우 낮은 함유량에서도 대전방지 성능을 보임으로 실제적인 응용 면에서 매우 유리함을 알 수 있다.

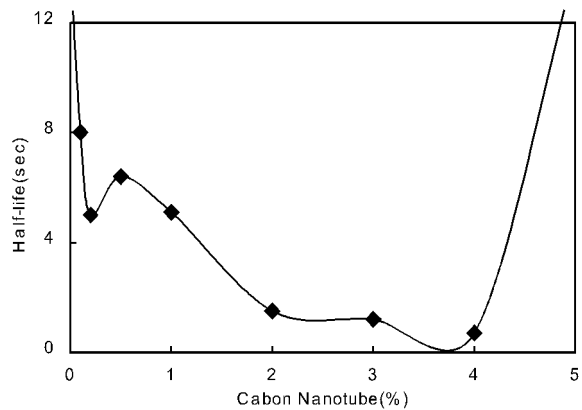


Fig. 5. Effect of CNT content on the half-life.

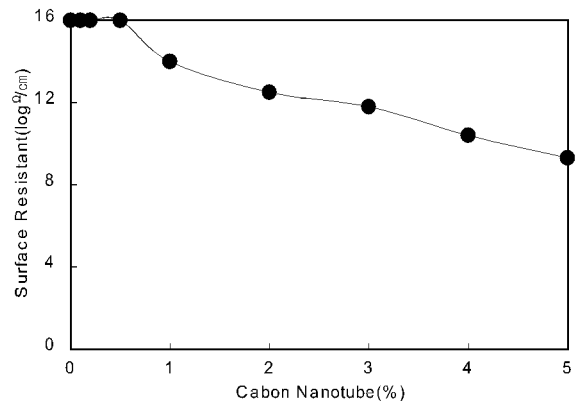


Fig. 6. Effect of CNT content on the surface resistance.

## 4. 결 론

본 연구에서는 전기적 특성이 우수한 CNT를 이용해 섬유코팅 분야로의 적용 가능성을 평가하였다. PUD 공정 중에 투입된 수분산 CNT는 증류수에서는 분산되지 않고, PUD 내에서 양호한 분산성을 유지할 수 있었다. CNT 첨가에 따른 나노복합수지는 시료의 열안정성 향상에도 기여하였다. 마찰대전압의 경우 CNT의 함량이 0.2%에서는 초기 마찰대전압보다 다소 증가했지만, 0.5%를 넘으면서는 선형적으로 감소하였다. 4%이상에서는 200V 이하의 마찰대전압으로 아주 우수한 대전방지 성능을 보였다. 반감기는 CNT의 함량이 0.2%만 되더라도 무한대에서 5초가 될 정도로 CNT의 함량에 따라 크게 감소하였다. 표면저항의 경우는 5%의 CNT 함유량에서  $10^9\Omega/cm$ 으로 감소는 했지만, 우수한 표면저항 특성을 나타내지는 않았다. CNT 함유량을 높이면 보다 우수한 전기적 성질을 가져올 수 있지만, CNT의 단가가 높은 이유로 최종

제품용도 전개에 부합하는 최적의 CNT 함유량을 갖는 PUD-CNT 복합체 제조가 매우 중요하다.

### 감사의 글

이 연구는 산업자원부 지역산업 공동기술개발사업의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

### 참고문헌

1. S. J. Oh, and H. S. Park, A Study on Preparation and Antistatic Characteristics of the Durable Antistatic Agents, *J. Korean Fiber Soc.* **29**(6), 53-61(1992).
2. Y. M. Chang, and J. H. Chung, A Study on the Electrostatic Characteristics of the Materials Treated by Antistatic Additives, *J. KIIS*, **10**(1), (1995).
3. Y. M. Ahn, A Study on Polyurethane Treatment of Fabric, *J. Kor. Soc. Cloth. Ind.*, **3**(1), 20-27 (2001).
4. S. Ijima, Helical Microtubules of Graphitic Carbon, *Nature*, **354**, 56-58(1991).
5. T. Saito, K. Matsushige, and K. Tanaka, Chemical Treatment and Modification of Multi-walled Carbon Nanotubes, *Physica*, **B323**, 280-283(2002).
6. J. P. Lu, Elastic Properties of Single and Multilayered Nanotubes, *J. Phys. Chem. Solids*, **58**, 1649-1652(1997).
7. Oertel. G, "*Polyurethane Handbook*", Gardner Publication Inc, pp.12-92, 1994.
8. D. Heywood, "*Textile Finishing*", Society of Dyers and Colourists, UK, 2003.
9. Edgar. B. Gutoff, "*Coating and Drying Defects*", Wiley, U.S.A, 2006.
10. H. D. Wagner, "*Nanotube-Polymer Adhesion: A Mechanism Approach*", *Chem. Phys. Lett*, 361, 2002.