

고분자 래핑(wrapping)에 의한 전처리가 ABS/MWNT 나노복합체의 물성에 미치는 영향

김정환 · 민병길[†]

금오공과대학교 나노바이오텍스타일공학과

Effect of Polymer Wrapping on the Properties of ABS/MWNT Nanocomposites

Jung-Hwan Kim and Byung Gil Min[†]

Department of Nano-Bio Textile Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Korea

(Received: February 5, 2010/Revised: February 19, 2010/Accepted: February 25, 2010)

Abstract— ABS/MWNT nanocomposites were prepared by using MWNT wrapped with SAN through melt compounding. Effect of wrapping of MWNT by SAN on the morphology, mechanical and electrical properties of ABS/MWNT were analyzed. It was found that SAN could wrap MWNT effectively indicated by the increased thickness after wrapping, which is presumably due to helical structure of polyacrylonitrile component in a block copolymer of SAN. MWNT was observed to be dispersed more evenly in ABS matrix by SAN wrapping, which resulted in improved tensile properties of the composites. On the other hand, there was little effect on the impact strength and electrical properties of ABS having inherently high impact strength.

Keywords: MWNT, ABS, nanocomposite, polymer wrapping, melt compounding

1. 서 론

20세기 말 나노미터 수준의 극 미세 영역에서 새로운 양자현상과 우수한 특성이 발견되면서 나노테크놀로지(NT)라는 새로운 영역이 태동되어 정보통신·의약·환경 및 에너지 등의 분야에서 21세기를 선도해 갈 미래 기술로 각광을 받고 있는데, 그 중에서도 기존 소재의 한계를 뛰어 넘는 고분자/나노복합체의 혼성체인 고분자 나노복합재료가 차세대 나노복합재료로 큰 관심을 끌고 있다.

고분자 나노복합재료는 고분자 수지와 무기 및 금속입자 등의 충전재(filler)를 나노 수준(1억분의 1m)으로 하이브리드(hybrid)화 시킨 복합재료를 말한다. 이는 종래의 복합재료에서 나타나지 않는 뛰어난 물리적 성질이 발견될 수 있어 산업 전반에 큰 파급효과가 기대되며, 우수한 특성을 바탕으로 자동차, 전자정보, 건축토목 등에 응용이 기대되는 재료로써 큰 주목을 받고 있다.

나노복합재료의 특성을 분석하는 충전재로는 금속 나노 입자^{1,2)}, 나노 크기의 구형 또는 판상 구조의 적층 형태를 지닌 세라믹 성분^{3,4)}, 그리고

풀러렌(fullerene)이나 탄소나노튜브(carbon nanotube; CNT)로 대표되는 나노 크기의 탄소계 재료 등 다양한 물질에 의해 연구가 행해지고 있다.

CNT는 전기적·기계적·열적 특성 등이 우수한 특성을 지니고 있다. 1991년 Iijima 박사⁵⁾의 발견 이래로, 그들의 완벽한 구조와 우수한 특성에 관한 많은 연구들이 행해지고 있다. 그러나 CNT의 응용상 문제점의 하나로는 μm 수준에서 CNT가 서로 얽히고 감겨있는 물리적 응집을 들 수 있다. 이는 시장규모나 산업적 활용 측면에서 가장 클 것으로 예상되는 CNT의 응용분야인 고분자계 복합재료의 개발에 가장 중요한 인자로서, 고분자 매트릭스에 CNT가 완벽히 분산되지 않아서 충전재로서의 장점이 발견되지 않는 점을 해결하는 것이 급선무라고 할 수 있다. 이러한 CNT의 응용상 문제점을 해결하기 위하여, CNT의 전처리에 의한 분산성 및 계면 접착력 향상을 위한 연구가 많이 행해져 왔다. 화학반응을 유도하는 CNT의 전처리로는 강산처리⁶⁻¹⁰⁾, 플라즈마처리^{11,12)}, UV-오존처리^{13,14)} 등으로 CNT 표면에 극성기를 도입하는 방법이 가장 널리 이용되고 있다.

[†]Corresponding author. Tel.: +82-54-478-7711; Fax.: +82-54-478-7710; e-mail: bgmin@kumoh.ac.kr

반면에 물리적인 방법도 많이 시도되고 있는데 대표적으로 계면활성을 가진 화합물로 CNT를 둘러싸 마이셀을 형성시켜 CNT를 수계 매질에 분산을 용이하게 하는 방법¹⁵⁾과 매트릭스 고분자로 CNT를 미리 둘러싸는 래핑(wrapping) 방법을 들 수 있다. 그 중에서도 고분자 래핑에 의한 방법은 용융가공을 하는 열가소성 수지의 복합체에 유효한 방법이다^{16,17)}.

본 연구에서는 대표적인 범용 열가소성 수지인 ABS수지와 다중벽탄소나노튜브(Multiwall carbon nanotube, MWNT)의 복합시 MWNT의 양호한 분산을 유도하기 위하여 실제 공정에서 ABS수지와 혼용하여 사용되고 있는 SAN(styrene-acrylonitrile)수지로 MWNT를 둘러싸는 래핑 전처리가 ABS/MWNT 복합재료의 용융가공성과 물성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험

2.1 재료

본 실험에서 사용한 WNT로써 순도는 90% 이상, 길이 10~20 μ m, 직경 10~15nm인 벨기에 Nanocyl사의 NC7000을 사용하였다. ABS와 SAN은 각각 금호석유화학(주)의 ABS 750과 SAN 326을 사용하였으며, 래핑용 매질로 사용한 디메틸포름아미드 (N,N-Dimethylformamide; DMF)는 대정화금(주)에서 구입하여 사용하였다.

2.2 MWNT의 래핑 전처리

MWNT를 SAN으로 래핑은 다음과 같이 행하였다. 먼저 상온의 DMF 용액에 2.5wt%의 MWNT를 넣고 probe형 초음파 분산기(Ultra-Sonic Homonizer VCX 750)로 2시간 처리 후에, SAN 2.5wt%를 초음파로 분산된 MWNT/DMF 분산액에 넣고 6시간 동안 교반으로 용해시켜 MWNT/SAN=50/50의 복합용액을 제조하였다. 제조된 복합용액을 물속에 응고시켜 여과와 건조를 거쳐 SAN으로 래핑된 SAN-wrapped-MWNT 시료를 제조하였다.

2.3 ABS/MWNT 용융복합체의 제조

Fig. 1은 SAN-wrapped-MWNT의 제조와 이를 이용한 ABS/MWNT 복합체를 용융공정으로 제조하는 과정을 보여주는 것이다. Bau-tech(주)사의 소형 트윈압출기 (twin extruder)를 이용하여 매트릭스인 ABS수지에 SAN-wrapped-MWNT를 용융압출하여 ABS에 대한 MWNT의 함량이 0.5~3wt%인 복합체를 제조하였다. 압출된 시료는 동신기계(주)의 사출기로 사출하여 분석용 시료를 제조하였다. Fig. 2는 SAN-wrapped-MWNT를 통한 고분자 래핑 과정 및 복합체의 제조과정을 보여주는 것이다.

2.4 ABS/MWNT 나노복합체의 특성 분석

FE-SEM (JEOL JSM-6500F)을 이용하여 래핑 전후의 MWNT 형상변화와 복합체의 파단면 형

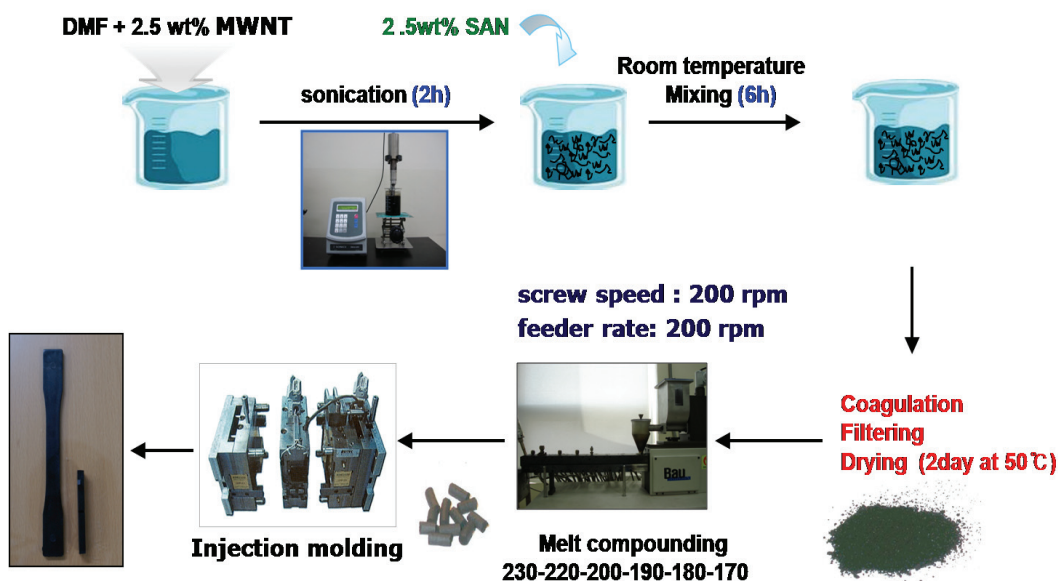


Fig. 1. Preparation process of ABS/MWNT nanocomposites using MWNT wrapped by SAN (SAN-wrapped-MWNT).

상으로부터 MWNT의 수지 내 분산성 변화를 관찰하였다. TGA (thermogravimetric analyzer, TA instrument Q500)을 이용하여 질소 분위기하에서 30°C ~ 800°C까지 20°C/min로 승온시키면서 SAN-wrapped- MWNT 시편의 열분해 거동을 분석하여 SAN과 MWNT의 래핑 비율을 계산하였다. 사출을 통해 제조한 인장시편은 인장시험기(UTM, Instron 4467)를 통해 30kN, 50mm/min, 두께 3mm의 조건으로 인장강도를 측정하였고, 충격강도시험기(Tinius olsen US/92T)를 이용하여 폭 6mm의 조건으로 IZOD 방식을 이용하여 충격강도를 측정하였다. 복합체의 전기적 특성은 sourcemeter (Keithley Model 6510)를 이용하여 표면저항 및 부피저항을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

ABS수지는 아크릴로니트릴, 부타디엔 및 스티렌의 3성분으로 이루어져 있는 내충격성 열가소성 수지의 총칭이며, 이들 세 성분의 앞 글자를 이용하여 ABS수지 혹은 ABS tert-고분자(3원공중합체)라고 불린다. ABS는 전기/전자 및 자동차 분야의 하우징(housing), 잡화 및 전자재 등에서 문방구, 레저용품, 유아완구, 실내장식 및 화장품 용기 등의 용도로 사용되고 있는 적용범위가 넓은 수지이다. CNT를 고분자에 복합하는 주목적은 전기적 제전성을 향상시키는 것과 기계적 강도를 향상시키고자 하는 것이다.

ABS수지 내에서 MWNT의 분산성을 향상시킬 목적으로는 ABS를 직접 MWNT에 분산시키는 것이 바람직하지만, MWNT의 고분자 래핑 전처리는 고분자 수지의 용매 내에서 행하여야 하는 점에서 보면 ABS는 용이한 용매가 없어 부득이 ABS 수지의 가공에 경도조절제로 함께 사용하는 SAN을 이용하여 MWNT를 래핑하는 것을 시도하였다. SAN은 범용 용매인 DMF에 용해될 수가 있고 DMF는 유기용매 중에서 CNT가 가장 분산이 잘되는 매질이므로 용이하게 SAN-wrapped-MWNT를 제조할 수 있었다.

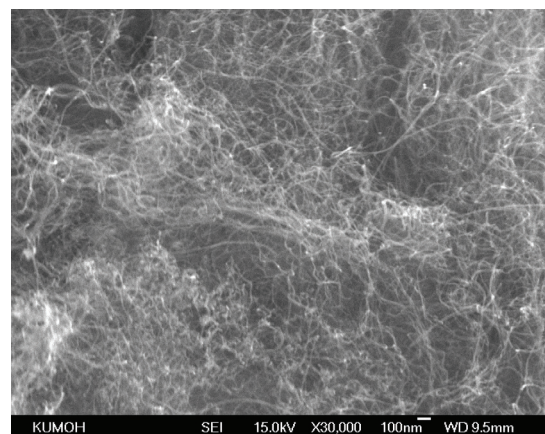
3.1 SAN으로 래핑된 MWNT의 형상

Fig. 2는 래핑 전후의 미처리 MWNT와 SAN-wrapped-MWNT의 형상을 보여주는 FE-SEM 사진이다. 그림에서 확인할 수 있듯이 래핑 후에 MWNT의 굵기가 확연히 커진 것을 볼 수 있는

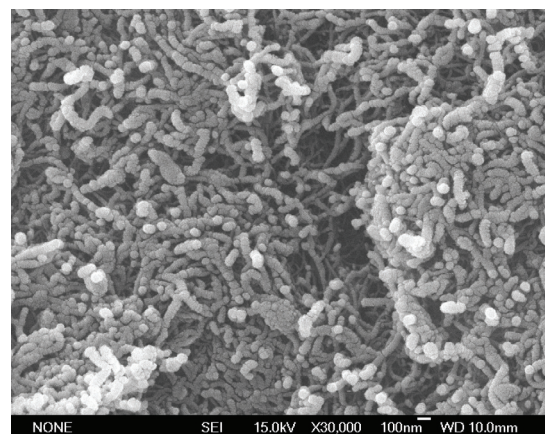
데, 이로부터 MWNT 주위에 SAN이 효과적으로 래핑되어 있음을 확인할 수 있다. Kumar 등¹⁷⁾은 폴리아크릴로니트릴(PAN)과 같은 헬릭스 구조를 가지는 고분자가 SWNT를 래핑하는데 효과적이라고 설명하였다. 본 연구의 ABS도 아크릴로니트릴을 주성분으로 하는 블록 공중합체로서 역시 효과적으로 MWNT를 래핑할 수 있음을 보여준다.

3.2 MWNT를 래핑하고 있는 SAN의 함량

Fig. 3은 미처리 MWNT와 SAN으로 래핑한 MWNT인 SAN-wrapped-MWNT의 TGA 열중량 분석 그래프이다. 미처리 MWNT는 800°C에서의 잔유량이 96.3%로 우수한 내열성을 보여주고 있는 반면에, SAN-wrapped-MWNT는 420°C 부근에서 45%이상의 감소하였고 800°C에서의 잔류량이 48.6% 나타났다. 이로부터 SAN-wrapped-MWNT에서의 SAN과 MWNT의 비율이 투입비와 거의 유사한 50/50로 유지되고 있음을 확인할 수 있었다.



(a)



(b)

Fig. 2. FE-SEM images of MWNT (a) before and (b) after wrapping by SAN.

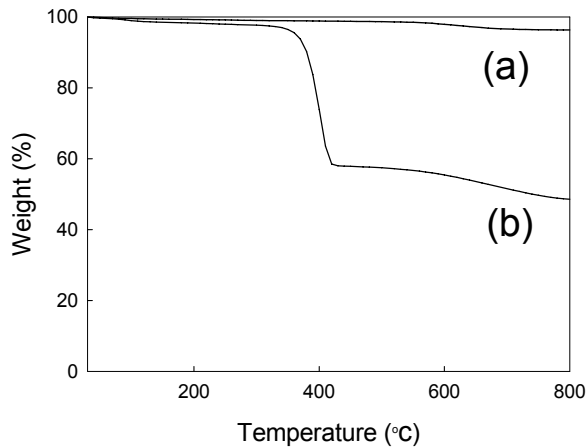


Fig. 3. TGA thermograms of (a) neat MWNT and (b) SAN-wrapped-MWNT.

3.3 SAN 래핑 전처리가 ABS수지 내에서의 MWNT 분산성에 미치는 효과

Fig. 4는 인장실험 후의 ABS/MWNT 나노복합체 파단면의 형상을 관찰한 것이다. 미처리 ABS/MWNT 복합체에서는 MWNT의 응집현상이 많이 관찰되는 것에 비하여 SAN 래핑 처리된 MWNT의 경우 MWNT의 분산성이 향상되었다는 것을 확인할 수 있었다.

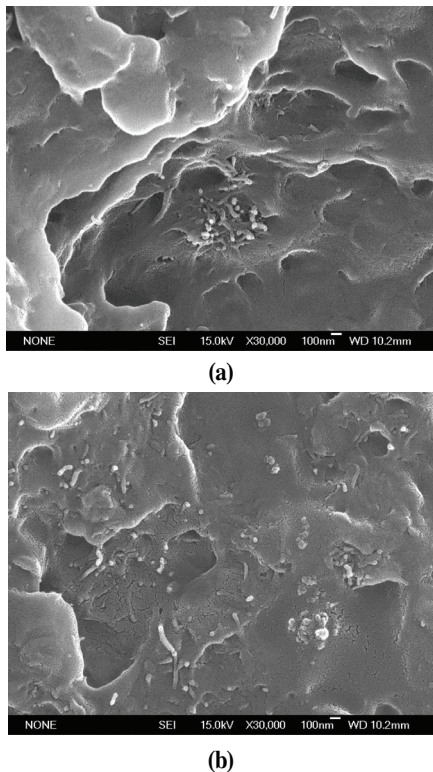


Fig. 4. Effect of wrapping on dispersion of MWNT in ABS matrix: (a) neat MWNT, (b) SAN-wrapped-MWNT.

3.4 SAN 래핑 전처리가 ABS/MWNT 나노복합체의 물성에 미치는 효과

Fig. 5와 6은 래핑 전후의 ABS/MWNT 복합체의 인장 강도와 충격강도 변화를 주고 있다. 래핑 처리한 경우가 미처리의 경우보다 인장강도 및 초기탄성률의 향상 정도가 더 커다는 것을 알 수 있다. 이는 고분자 래핑에 의해 ABS 매트릭스 내에서 MWNT의 분산성이 향상되어 보강효과가 커지게 되고 수지와 MWNT 사이의 계면접착력도 향상된 결과에 기인하는 것으로 생각할 수 있다. 3wt%의 높은 함량에서는 분산성의 향상효과 상대적으로 저하되는 결과도 나타났다.

한편, Fig. 6에 나타낸 바와 같이 충격강도에 미치는 래핑효과는 오히려 부정적이었다. 이는 예측과 다른 것이기는 하지만, ABS 자체가 내충격성이 매우 우수한 수지로서 MWNT의 전처리에 관계없이 충격강도에는 부정적인 효과를 미친다는 것을 알 수 있다.

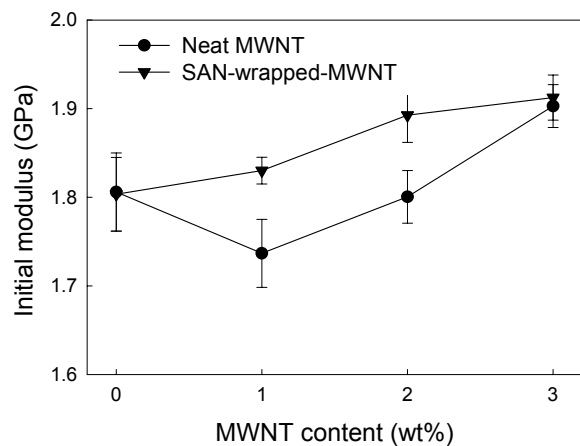
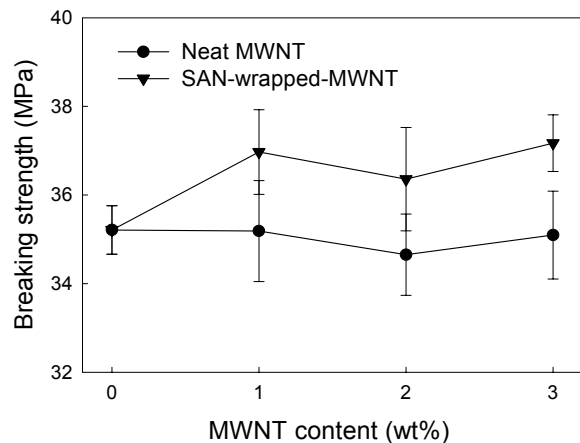


Fig. 5. Effect of wrapping on the tensile properties of ABS/MWNT nanocomposites.

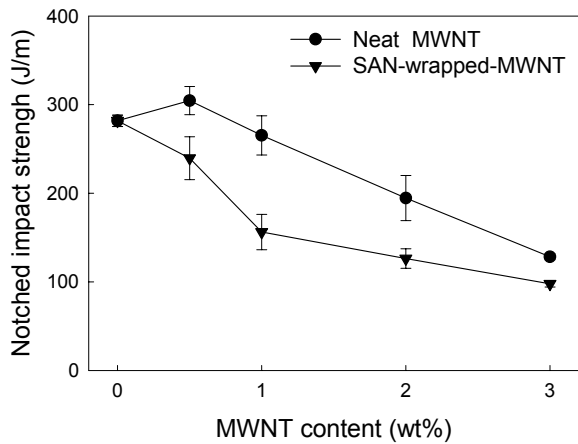


Fig. 6. Effect of wrapping on the impact strength of ABS/MWNT nanocomposites.

래핑 한 경우가 더 충격강도 저하가 큰 것은 물리적으로 MWNT를 래핑하고 있는 SAN이 취성(brittle)재료에 기인하는 것으로 보인다. 결과적으로 ABS 수지 자체가 원래 충격 강도가 우수하기 때문에 MWNT의 충전효과는 충격강도 향상에는 도움이 되지 않았다.

Fig. 7은 ABS/MWNT 복합체의 전기적 특성을 나타내 주는 것이다. ABS의 표면저항이 MWNT의 함량이 0.5wt% 전후에서 급격히 낮아지는 결과를 보여주는데 이로부터 본 복합체에서의 MWNT의 퍼콜레이션 임계함량(percolation threshold)이 적어도 0.5wt%이하라는 것을 알 수 있다. 3wt%까지 MWNT의 함량을 증가시킬 경우 표면 저항이 $10^5 \Omega/\text{sq}$ 수준까지 낮아졌다. 그러나 전기적 특성에 있어서는 MWNT의 래핑에 의한 추가적인 전도성 향상은 뚜렷하게 나타나지 않았다.

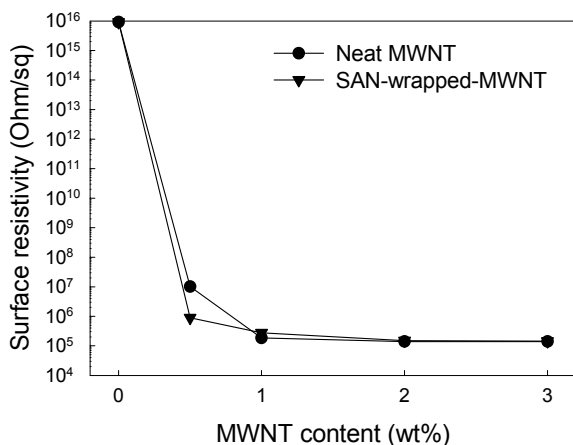


Fig. 7. Effect of wrapping on the electrical properties of ABS/MWNT nanocomposites.

4. 결 론

MWNT의 굵기가 현저하게 커지는 것으로부터 DMF 매질 속에서 SAN을 MWNT에 효과적으로 래핑할 수 있음을 알 수 있었다. SAN의 주성분인 아크릴로니트릴이 헬릭스 구조를 가지고 있어 효과적으로 MWNT를 래핑 할 수 있는 것으로 생각된다. 래핑 처리에 의하여 ABS수지에 대한 MWNT의 분산성이 향상되어 인장강도 보강효과는 얻을 수 있었으나 충격강도의 보강효과는 나타나지 않았다. 또한 MWNT의 함량이 0.5wt%에서 전기적 저항이 급격히 떨어지는 퍼콜레이션 현상이 나타났으나 래핑에 의한 효과는 크지 않았다.

감사의 글

본 연구는 금오공과대학교의 학술연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. J. Liu, Y. Ikushima, and Z. Shervani, Environmentally Benign Preparation of Metal Nano-particles by Using Water-in-CO₂ Micro Emulsions Technology, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **7**, 255-261(2003).
2. M. Kiguchia, T. Konishia, S. Miuraa, and K. Murakoshi, Mechanical Fabrication of Metal Nano-contacts showing Conductance Quantization under Electrochemical Potential control, *Physica E*, **29**, 530-533(2005).
3. A. N. Samant, and N. B. Dahotre, Laser machining of structural ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29**, 969-993(2009).
4. G. A. Gogotsi, Fracture Toughness of Ceramics and Ceramic Composites, *Ceram. Int.*, **29**, 777-784(2003).
5. S. Iijima, Helical Microtubules of Graphitic Carbon, *Nature (London)*, **354**, 56-58(1991).
6. A. C. Dillon, T. Gennett, K. M. Jones, J. L. Alleman, P. A. Parilla, and M. Heben, A Simple and Complete Purification of Single-Walled Carbon Nanotube Materials, *J. Adv. Mater.*, **11**, 1354-1358(1999).
7. E. Dujardin, T. W. Ebbesen, A. Krishnan, and

- M. M. Treacy, Purification of Single-Shell Nanotubes, *Adv. Mater.*, **10**, 611-613(1998).
8. S. Nagasawa, M. Yudasaka, K. Hirahara, T. Ichihashi, and S. Iijima, Effect of Oxidation on Single-wall Carbon Nanotubes, *Chem. Phys. Lett.*, **328**, 374-380(2000).
 9. F. H. Gojny, J. Nastalczyk, Z. Roslaniec, and K. Schulte, Surface Modified Multi-wall Carbon Nanotubes in CNT/epoxy-composites, *Chem. Phys. Lett.*, **370**, 820-824(2003).
 10. H. Hiura, T. W. Ebbesen, and K. Tanigaki, Opening and Purification of Carbon Nanotubes in High Yields, *Adv. Mater.*, **7**, 275-276(1995).
 11. T. Laha, Y. Chen, D. Lahiri, and A. Agarwal, Tensile Properties of Carbon Nanotube Reinforced Aluminum Nanocomposite Fabricated by Plasma Spray Forming, *Composites: Part A*, **40**, 589-594(2009).
 12. A. Gohel, K. C. Chin, Y. W. Zhu, C. H. Sow, and A. T. S. Wee, Field Emission Properties of N₂ and Ar Plasma-treated Multi-wall Carbon nanotubes, *Carbon*, **43**, 2530-2535(2005).
 13. T. J. Lee, and H. Lee, Ultraviolet Irradiated Ozone Treatment of a Metal Catalyst for the Large-scale Synthesis of Single-walled Carbon Nanotubes with Small, Uniform Diameters, *Carbon*, **46**, 1443-1449(2008).
 14. M. Liu, Y. Yang, T. Zhu, and Z. Liu, Chemical Modification of Single-walled Carbon Nanotubes with Peroxytrifluoroacetic Acid, *Carbon*, **43**, 1470-1478(2005).
 15. M. J. O'Connell, Peter Boul, and L. M. Ericson, Reversible Water Solubilization of Single Walled Carbon Nanotubes by Polymer Wrapping, *Chem. Phys. Letters*, **342**, 265-271(2001).
 16. W. Ding, A. Eitan, F. T. Fisher, X. Chen, and D. A. Dikin, Direct Observation of Polymer Sheathing in Carbon Nanotube-Polycarbonate Composites, *Nano letters*, **3**, 1593-1597(2003).
 17. S. Kumar, H. Guo, T. V. Sreekumar, T. Liu, and M. Minus, Structure and Properties of Polyacrylonitrile/single wall Carbon Nanotube Composite films, *Polymer*, **46**, 3001-3005(2005).