

<연구논문(학술)>

PU/MWNT 발포필름의 발포 특성연구

박준형 · 박미라 · 최라희 · 김승진[†]

영남대학교 섬유패션학부

The Characteristic of PU/MWNT Foaming Film

Jun Hyeong Park, Mi Ra Park, La Hee Choi and Seung Jin Kim[†]

School of Textiles, Yeungnam University, Gyeongsan, Korea

(Received: January 26, 2012/Revised: February 21, 2012/Accepted: March 21, 2012)

Abstract: This study surveys the characteristics of the PU/MWNT foaming film according to foaming conditions. For this purpose, firstly, 16 kinds of PU/MWNT forming films were prepared with 4 kinds of dispersion solutions (IPA/MWNT, DMF/MWNT, MEK/MWNT, and Toluene/MWNT) and 4 kinds of blowing agents (organic I, organic II, capsule, and inorganic). The electrical resistivity of these PU/MWNT foaming films according to the dispersion solutions and blowing agents were analysed and discussed with surface profile and cell morphology of measured by SEM. And secondly, 24 kinds of PU/MWNT foaming films were also prepared with 2 kinds of IPA dispersion solution contents and 3 kinds of blowing agents with variation of the blowing temperatures and film thickness. The physical properties of the PU/MWNT foaming films such as electrical resistivity (surface and volume) and triboelectricity with cell morphology were measured and discussed through the quantities of IPA, blowing agent added and also physical conditions(temperature, thickness so on) for establishing optimum foaming conditions with good electrostatic dissipation.

Keywords: PU/MWNT foaming films, blowing agent, electrical resistivity, triboelectricity, MWNT dispersion solutions

1. 서 론

과학 기술의 발전과 IT산업이 발전함에 따라 전자, 전기 및 통신관련 기기 사용이 증대되고 있으나 제조공정중에 발생하는 정전기방전대책에 탄소나노튜브를 사용한 많은 연구가 진행되고 있다. Das 등¹⁾은 탄소섬유/카본블랙/ethylene vinylacetate 복합 재료를 제작하여 100~2000MHz와 8~12GHz (X-band range)대역에서 필터의 첨가량을 증가시키면서 전자파 차폐 효율과 특성을 분석하였다. 한편 최근 탄소나노튜브를 응용한 연구가 많이 진행되고 있으며 탄소나노튜브는 직경이 수십nm, 종횡비 1000이상의 나노섬유 형태로서 전기전도성이 우수하고 소량을 첨가 시 기계적 특성도 증대를 가져오는 장점을 가지고 있다. 고분자재료가 이러한 전기적인 성질을 가짐으로써 일반적인 전기절연 특성이 아닌 또 다른 영역의 특성 즉 ESD(정전방전, Electrostatic dissipation) 성능을 발휘하게 되어, 정전기 쇼크에 의한 각종 전자제품의 오작동이나 파손을 방지하기

위한 포장재, 자동차 전자제품의 하우징 등으로 사용될 수 있다.

CNT와 관련한 일련의 연구내용^{2,3)}을 보면 현재 CNT와 고분자 복합체인 폴리비닐리덴(Polyvinylidene), 에폭시(epoxy), 폴리프로필렌(Polypropylene), 폴리우레탄(Polyurethane) 등 다양한 고분자들과 이루어지고 있으며, 응용하는 고분자의 특성에 따라 인장강도, 탄성계수 등에서 다른 결과가 나타나고 있다^{4,7)}. 또한 전기적 특성의 응용을 위한 복합체 제조의 경우 폴리피롤(Polypyrrole), 폴리메틸메타크릴레이트(Poly-(methylmethacrylate), PMMA) 등 다양한 고분자를 이용하여 전기전도성 복합체를 제조해 정전기 방지제품 및 정전도장(electrostatic painting, 靜電塗裝), 초고용량 캐패시터(supercapacitor) 분야에 응용하려는 연구가 진행되고 있다⁸⁻¹¹⁾.

특히 최근에 적용분야가 확대되고 있는 폴리우레탄은 서로 다른 특성을 갖는 소프트 세그먼트와 하드 세그먼트가 공중합체로 연결되어 있어 이들 하드 및 소프트 세그먼트가 서로 상분리 됨으로서 우수한

[†]Corresponding author. Tel.: +82-53-810-3890; Fax.: +82-53-812-5702; e-mail: sjkim@ynu.ac.kr

©2012 The Korean Society of Dyers and Finishers 1229-0033/2012-03/79-90

탄성체 특성을 나타내게 되는데^{12,13)} 이와 같은 구조에서 비롯되는 폴리우레탄이 PU/MWNT 복합필름으로 제조하여 전자부품의 간지용으로 사용되기 위해서는 그라운드 필름과 발포필름의 2종류의 층으로 제조되어 그라운드 필름층은 ESD기능과 전자파차폐기능을 반대편의 발포층은 포장재로서의 쿠션성과 전자파 차폐성을 동시에 만족시켜야 한다. 이러한 쿠션성이 우수한 ESD 특성은 전자부품의 간지용 포장재로서는 기본적으로 요구되는 물성이며 이는 PU/MWNT 복합필름의 발포특성에 대한 중요성을 보여준다.

발포체는 고체 형태의 고분자 내에 기포가 공존하고 있는 물체를 의미한다. 우레탄은 1894년 독일의 Wurtz 와 Hoffman이 최초로 이소시아나이트와 히드록실기 화합물의 반응을 발표하면서 알려지게 되었고, 공업화된 최초의 고분자 발포체는 1920년경에 만들어진 고무 스폰지 (sponge rubber)였으며, 일반적으로 고분자 물질이 발포 폼으로 만들어질 수 있으나 상업적으로 개발된 것은 소수에 불과하다. 1937년 독일의 Otto Bayer가 우레탄을 상업적으로 개발한 이후 2차 세계대전이 시작되면서 섬유, 도료, 발포제용 우레탄의 개발이 활성화 되었으며 독일의 기술이 미국, 영국으로 넘어가면서 광범위한 연구가 시작되었다^{14,15)}. 폴리우레탄은 중량에 비하여 강도가 높고, 각종 구조에 맞는 성형성을 가지며, 양호한 단열성 등의 장점을 가진다. 또한 액체 상태에서 수많은 기포를 분산시킨 후 여러 가지 방법으로 이 상태를 안정화 및 고체화시켜서 합성하게 된다. 분류기준에 따라 여러 가지로 분류할 수 있으며 물질 속에 수없이 분산되어 있는 기포의 형태에 따라 열린 연속기포(open cell)와 닫힌 독립기포(closed cell)로 구별되며, 물성에 따라 경질폼(rigid foam), 연질폼(flexible foam), 반경질폼(semi-rigid foam)으로 분류된다.

본 연구에 앞서 전보²⁾에서는 그라운드로 쓰이는 PU/MWNT 필름의 제조시 폴리우레탄 내에서의 MWNT 함유량과 분산시간에 따른 분산성을 가시광선/근적외선/분광광도계(UV/VIS/NIR Spectrometer)와 비디오광학현미경(SV-550 Video microscope system)을 이용하여 평가하고 MWNT 함유량과 분산시간에 따른 PU/MWNT 그라운드 필름의 인장특성 및 전자부품간지로서의 적용가능성 확인을 위해 전기전도성을 측정하고 이에 따른 결과를 고찰함으로써 PU/MWNT 복합발포체의 베이스 필름제조에 관한 기초연구를 수행하였다.

본 연구에서는 다양한 용제에 분산된 탄소나노튜브 분산액을 발포제를 사용하여 발포 필름의 제조시 용제와 발포제가 PU/MWNT 발포필름의 발포체

를 형성하는데 미치는 영향을 조사하고 PU/MWNT 발포필름 제조에 필요한 최적 발포제 제조조건을 도출하고자 하였다.

2. 실험

2.1 시료

본 연구에서 사용한 원료는 모두 상업적으로 시판되는 재료로서 MWNT 분산용매, 폴리우레탄, 발포제, 가교제 그리고 첨가제를 혼합하여 사용하였다. 탄소나노튜브는 MWNT(한화 나노텍, CM-95 type)로서 CVD 방법으로 제조한 순도 95%, 길이 10~20 μm, 직경 10~15nm의 나노튜브를 사용하였고 Polyurethane 수지는 (주)빅스에서 생산된 고휘분 PU V-coat 7089로서 2액형의 폴리우레탄, 고휘분 92%이며 가교제는 V-coat IT 131이다. Table 1은 본 연구에 사용된 Polyurethane 수지의 물성을 보여주고 있다. MWNT 분산용매는 DMF(N,N-dimethylformamide, (주)한원정밀화학), IPA(Isopropyl alcohol, (주)덕산약품공업), MEK(Methyl ethyl ketone, (주)덕산약품공업), Toluene((주)아인케미칼)을 정제없이 사용하여 총 4종의 MWNT 분산액을 제조하였다. Table 2는 사용된 MWNT 분산용매를 나타내었고, Table 3에 4종의 발포제를 사용한 발포제의 특성을 나타내었다.

2.2 PU/MWNT 발포필름의 제조

MWNT 분산용매 및 발포제가 최종 발포필름의 발포성에 미치는 영향을 조사하기 위해 Table 2에 보인 IPA(Isopropyl alcohol), DMF(N,N-dimethylformamide), MEK(Methyl ethyl ketone), Toluene 4종의

Table 1. Thy physical properties of polyurethane

Physical properties of PU	
Boiling point	145°C
Melting point	<0°C
Density	~1.1g/cm ³
Decomposition temperature	150°C

Table 2. Dispersion solvents and content of MWNT

Name	Solvent	Content of MWNT(wt%)
D/MWNT	DMF	3
I/MWNT	IPA	3
M/MWNT	MEK	3
T/MWNT	Toluene	3

Table 3. Blowing agents and its physical properties

Name	Type	Decomposition temperature (°C)	Product rate of gas(ml/g)
A	Organic I	155-165	120-130
B	Organic II	158-164	125-140
C	Capsule	75-85	-
D	Inorganic	155-190	115-125

Table 4. Foaming conditions of PU/MWNT foaming film

	Dispersion solvent	Blowing agent	Polyurethane	Manufacturing condition
1	IPA	A	High solid polyurethane V-coat 7089	Thickness : 500 μ m Drying temp.: 170°C Drying time : 15min
2		B		
3		C		
4		D		
5	DMF	A		
6		B		
7		C		
8		D		
9	MEK	A		
10		B		
11		C		
12		D		
13	Toluene	A		
14		B		
15		C		
16		D		

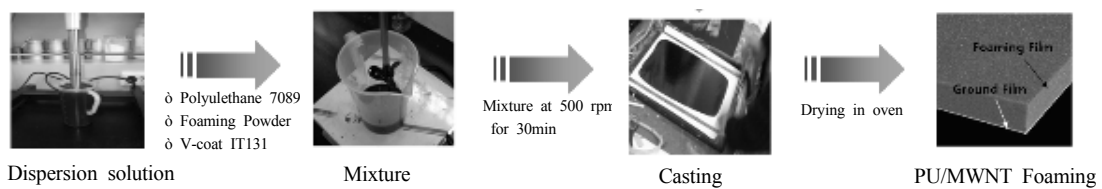


Fig. 1. Production of PU/MWNT foaming film.

용매를 MWNT 분산용매로 사용하였고, Table 3에 보여준 총 4종의 발포제를 사용하여 PU/MWNT 발포필름 16가지를 제조하였다. 발포필름의 제조조건은 Table 4에 나타내었다. 폴리우레탄을 다른 첨가제와 혼합하기 전에 80°C에서 24시간 숙성을 시킨 후, MWNT분산용액, 가교제, 발포제를 혼합하여 교반기의 속도를 500rpm으로 하여 30분간 교반한 후 이형지 위에서 casting 방법으로 크기는 가로 20cm,

세로 30cm이며, 두께 500 μ m로 제조한 후 용매 제거를 위해서 건조기(LDO-360F, (주)랩테크) 내에서 건조온도 170°C에서 15분간 건조하여 용매를 제거하였다. Fig. 1에 발포필름 제조공정의 순서를 보여주고 있다. 그리고 최적 발포필름 제조조건을 결정하기 위해 분산용매를 IPA로 하고 발포제를 A, B, C를 동일하게 2part의 함량을 첨가하여 발포필름을 제조할 때 PU 50part에 IPA 분산용액을 3part와 5part

2가지로 바꾸어 주고 분산용액의 농도조절과 혼합을 용이하게 하기위해 첨가물로서 휘발성 용액인 MEK²⁾의 함량을 1part와 2part로 그리고 발포온도를 150°C와 160°C, 발포필름 두께를 2가지 바꾸어 주면서 24가지의 시료를 제조하였다.

이때 용매 제거를 위해서 건조기 내에서 건조온도 150°C와 160°C에서 5분간 건조하여 용매를 제거하였다. 그리고 발포된 필름의 두께를 Digimatic Micrometer(MDC-25PJ, Itutoyo Co.)로 각 5회 측정하였으며 각 시료와 그들의 평균두께를 Table 5에 나타내었다.

2.3 PU/MWNT 발포필름의 특성 측정

PU/MWNT 발포필름의 표면 특성을 측정하기 위하여 Video Microscope System (iCamscope-305A, Sometech.

Co. Ltd)을 이용하여 접촉 검사방식으로 ×500 배율로 발포필름 표면 사진을 촬영하였다. 발포조건이 PU/MWNT 발포필름의 미세구조에 미치는 영향을 평가하기 위해 주사전자현미경 (Scanning Electron Microscope ; SEM, JEOLS-4200 : HITACHI, Japan)을 사용하였다. 시료를 두께 방향으로 절단한 뒤 백금 코팅을 하여 100배의 배율로 두께방향 발포의 기포형태를 관찰하였다. 전기저항성은 전도성 측정기 (KEITHLEY 8009, USA)를 이용하여 측정시간(sec) 15, 상쇄전압(Offset Voltage, V) 0, 교체전압(Alternating Voltage, V) 50, 측정범위(Current Range, mA) 20의 조건하에서 부피저항성 및 표면 저항성을 측정하였다. 그리고 전기저항성과 발포필름의 발포상태 그리고 이들의 SEM 사진 특성과 비교하기 위해 발포필름의 밀도를 측정하였다.

Table 5. Foaming conditions of PU/MWNT film

No	PU (part)	Blowing agent	IPA dispersion solution (part)	Additives (part)	Blowing temp. (°C)	Thickness (mm)	Measured thickness (mm)	Drying time (min)
1	50	A	3	MEK (2)	150	0.25	0.350	5
2					160	0.5	0.743	
3					150	0.25	0.392	
4					160	0.5	0.778	
5					150	0.25	0.270	
6					160	0.5	0.689	
7			5	MEK (1)	150	0.25	0.330	
8					160	0.5	0.728	
9					150	0.25	0.281	
10					160	0.5	0.55	
11					150	0.25	0.31	
12					160	0.5	0.560	
13		B	3	MEK (2)	150	0.25	0.297	
14					160	0.5	0.683	
15					150	0.25	0.30	
16					160	0.5	0.74	
17					150	0.25	0.515	
18					160	0.5	0.723	
19			5	MEK (1)	150	0.25	0.540	
20					160	0.5	0.824	
21					150	0.25	0.4	
22					160	0.5	0.68	
23					150	0.25	0.422	
24					160	0.5	0.717	

24개 각 시료 당 5개를 2.5×2.5cm로 제작하여 두께를 10회 측정하여 이들의 평균 두께(표준편차; 0.008~0.06mm)를 사용하여 부피를 계산하고 이들의 무게를 측정하여 계산된 부피로 나누어 밀도(표준편차; 0.004~0.01g/mm³)를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 MWNT분산용매와 발포제에 따른 발포필름의 특성 분석

3.1.1 PU/MWNT 발포필름의 표면특성

Fig. 2는 분산용매와 발포제에 따른 발포필름의 표면 특성을 나타내었다. IPA 분산용매를 사용하여 제조한 필름의 경우 A(Organic I), B(Organic II), D(Inorganic) 발포제에서는 발포된 셀(cell)이 필름 전체에 고르게 형성이 되었고 각각 셀의 크기가 고르게 나타났으나 C 발포제(캡슐형 발포제)에서는 셀의 크기가 일정하지 못하며 필름 표면 전체에 고르게 형성이 되지 못한 것을 볼 수 있다. DMF 분산용매와 발포제 A, B, C, D를 사용하여 발포 시킨 필름의 표면은 IPA 분산용매에 비해 전반적으로 cell의 형성이 잘 이루어지지 않음을 볼 수 있다. 이는 분산용매로 쓰인 DMF의 용해도 파라메타 (SP치,

Solubility Parameter)가 4종의 용매 중 가장 높은 값을 가짐으로써 발포가 원활히 이루어지지 않은 것으로 판단된다. MEK와 발포제 A, B, C, D를 사용하여 발포 시킨 경우 DMF 분산용매에 비해 발포는 잘 이루어 졌으나 IPA 분산용매로 사용한 경우에 비해서는 cell의 형태와 분포도가 떨어지는 것을 볼 수 있다. Toluene 분산용매를 사용하여 발포 시킨 필름의 경우 D 발포제가 발포도가 다소 떨어지지만 A, B, C는 DMF, MEK에 비해 cell이 필름 전체에 고르게 형성 되었고 개개의 cell 크기도 고르게 생성된 것을 볼 수 있다. SP치가 DMF> MEK> Toluene>IPA 순으로 높은 것을 고려하면 용매의 용해도가 발포 cell 형성에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

3.1.2 PU/MWNT 발포 필름의 셀 morphology

Fig. 3은 발포시킨 필름의 단면 cell 형상을 나타내었다. IPA 분산용매를 사용하여 제조한 시료에서 A 발포제(Organic I)는 전체적으로 cell의 형성이 잘 이루어 졌으며 단면 전체에 고르게 퍼져 있는 것을 볼 수 있으며 B 발포제(Organic II)도 비교적 양호한 발포도를 나타내고 있으며 최종 발포 두께가 913 μ m로 180%의 발포율을 보였다. 그러나 C 발포제(Capsule)는 최종 필름의 두께가 1,583 μ m로 316%

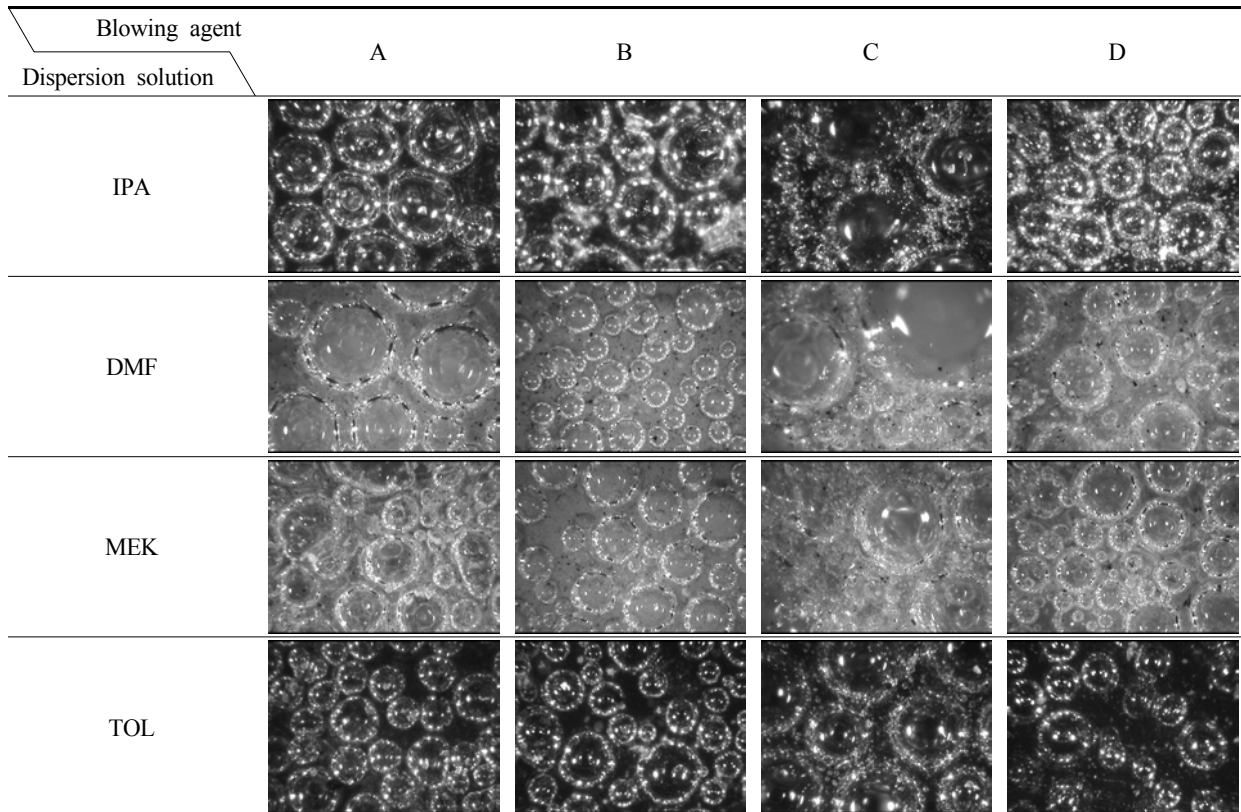


Fig. 2. Surface profile of the PU/MWNT foaming film.

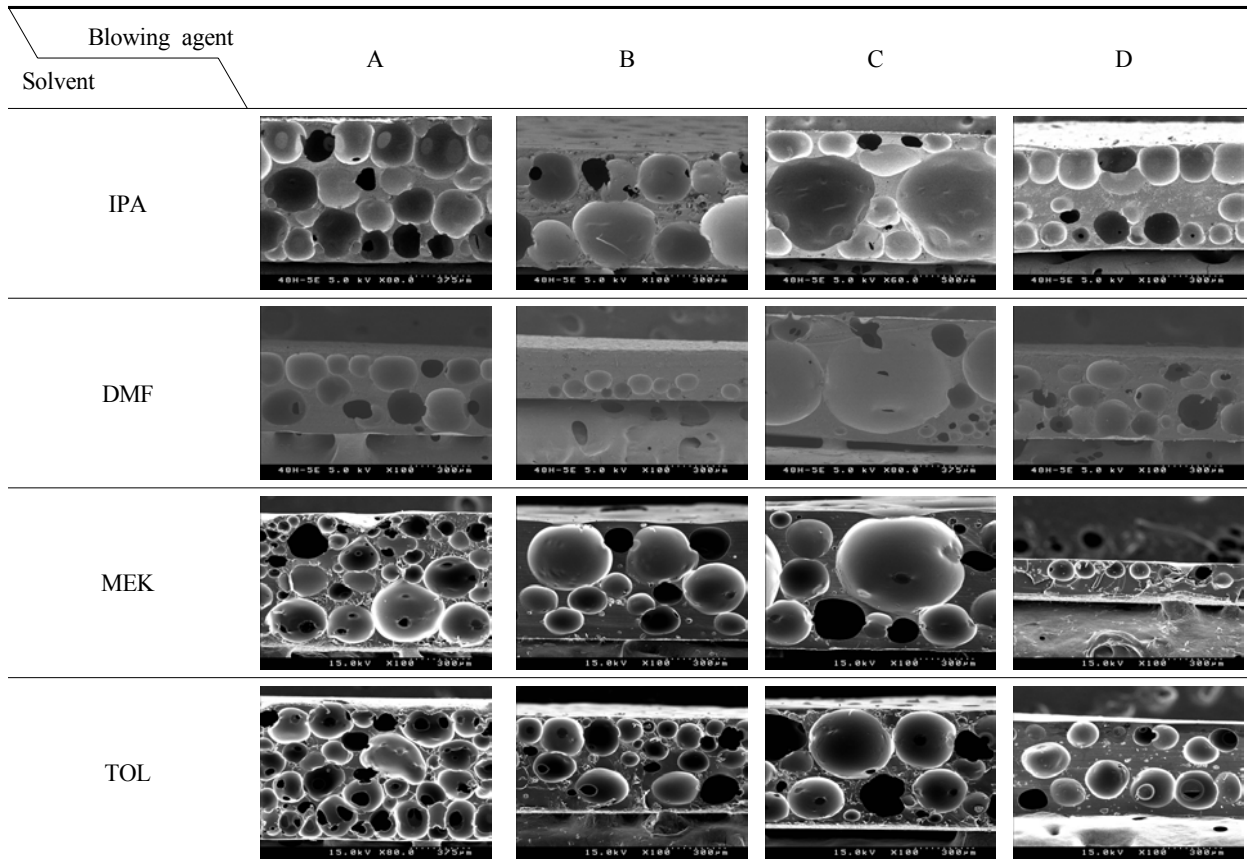


Fig. 3. SEM image of PU/MWNT foam films.

의 발포율을 보여 가장 높은 발포율을 보였으나 단독 cell의 크기가 필름의 두께 정도로 너무 크게 생성이 되어 다른 cell이 성장을 못한 것을 볼 수 있었다. 이러한 현상은 C 발포제는 발포 온도가 다른 발포제에 비해 낮은 75-85°C로서 본 제조공정에서 필름의 발포 온도가 170°C로 과도하게 높기 때문에 발포된 cell의 크기가 급격히 증가한 것으로 판단된다. Kim 등¹⁶⁾에 따르면 대형 기포셀은 지속적인 부피 증가를 유발하는 안정적인 반응이 아니라 단 시간에 다량의 기포셀이 발생하는 격렬한 반응에 의해 얻어지며 기포셀 간의 병합과 붕괴가 발생하기 때문에 발포도를 오히려 감소시킬 수 있으며 제품 표면으로 거대 기포가 노출되는 경우도 있다고 보고하고 있다. 이러한 결과는 Fig. 2에 보인 필름의 표면 측정 사진에서도 C 발포제를 사용한 경우 표면에 cell을 나타내는 것으로 Kim 등¹⁶⁾의 연구 결과와 비슷한 결과를 나타내고 있다.

B 발포제의 경우 최종 발포필름의 두께가 523 μ m로 캐스팅하여 제조두께를 거의 유지하였고, D 발포제(Inorganic)는 발포가 다른 발포제에 비해 적게 이루어진 것을 볼 수 있으며 필름 중심부는 cell 형성이 거의 되지 않았으나 벽면의 외부는 cell이 형성

된 것을 볼 수 있다. 이는 폴리우레탄 성형의 특징적인 현상으로서 인테그럴스킨 (integral skin)의 형성을 들 수 있는데, 이는 반응체 내부의 고온에 의해 발생된 기포가 상대적으로 온도가 낮은 용기 벽면에서 응축되어 내부에 비해 치밀한 조직이 형성되는 현상으로 설명될 수 있다¹⁷⁾. 그리고 DMF 분산용매에 4종의 발포제를 사용하여 발포시킨 필름의 단면 cell 형상은 다른 분산용매에 비해 DMF의 용해도가 높은 이유로 발포가 잘 이루어지지 않았다. B 발포제는 Fig. 2에 보인 표면 측정에서도 cell의 크기가 미세하게 나타났고, 단면 셀 모폴로지에서도 cell의 크기가 아주 미세하게 나타난 것을 볼 수 있다. C 발포제는 IPA 분산용매에서와 마찬가지로 거대 cell이 형성이 되어 고르지 못한 발포가 이루어진 것을 볼 수 있었다. 최종 발포 두께는 A 발포제의 경우 575 μ m, B 발포제 경우 324 μ m, C 발포제 경우 677 μ m, D 발포제일 경우 534 μ m로 건조시 용매의 휘발로 인한 필름의 두께가 얇아짐을 감안하지 않는다면 약 -30% ~ 140% 정도의 발포가 이루어진 것으로 보여진다. 한편 MEK 분산용매에 4종의 발포제를 사용하여 발포시킨 필름의 단면 cell 형상을 보았을 때 A, B, C 발포제에서는 발포가

이루어 졌으나 D 발포제의 경우 발포가 거의 이루어지지 않음을 볼 수 있다. A 발포제를 사용하여 발포 시킨 필름의 최종 두께는 840 μ m, B 발포제는 543 μ m, C 발포제는 524 μ m, D 발포제는 345 μ m로 발포가 이루어 졌다. 마지막으로 Toluene 분산용매에 4종의 발포제를 사용하여 발포시킨 필름의 단면 cell 형상은 A와 B 발포제의 경우 비교적 cell의 크기가 고르게 형성되었지만 cell의 파열이 보이는 부분이 있었다. C 발포제의 경우 다른 3종류의 용매, 즉 IPA, DMF, MEK 분산용매를 사용한 발포필름에 비해 우수한 발포성을 보이고 있고, D 발포제의 경우 다른 발포제에 비해 발포가 충분히 이루어지지 않음을 볼 수 있었다. 발포제에 따른 최종 발포 필름의 두께는 A 발포제일 경우 754 μ m, B 발포제는 494 μ m, C 발포제는 645 μ m, D 발포제는 540 μ m로 약 -2% ~ 150% 정도의 발포도를 보이고 있다. 따라서 MWNT가 IPA와 Toluene에 분산된 용액을 사용하여 polyurethane을 발포 시켰을 때 4종류의 발포제에서 발포가 이루어짐을 볼 수 있었으나, 분산용액이 DMF인 필름에서는 발포가 잘 이루어지지 않음을 볼 수 있었다. 이는 발포제가 cell을 형성할 때 첨가된 용매에 의해 직접적인 영향을 받은 것이라 볼 수 있다. 또한 D 발포제는 대부분의 분산용매에서 발포가 잘 이루어지지 않음을 확인할 수 있었다.

3.1.3 전기저항도

Fig. 4는 PU/MWNT 발포 필름의 부피 전기저항도를 나타내었다. PU/MWNT 발포필름의 전기저항도는 $10^{13} \sim 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 을 나타내고 있으며, 각각의 필름의 용매와 발포제에 따라 전기저항도는 전 분산용매에서 A 발포제(Organic I)와 D 발포제(Inorganic)

가 가장 낮은 전기저항도를 나타내고 있는 것을 볼 수 있다. 또한 전체적으로 분산용매가 IPA와 Toluene으로 발포시킨 필름이 DMF와 MEK를 사용하여 발포시킨 필름 보다 전기저항도가 낮은 값을 보임을 알 수 있었다. 그러나 D 발포제는 다른 시료에 비해 발포가 잘 이루어지지 않아 최종 필름의 두께가 다른 시료에 비해 얇아 부피 전기저항도가 낮은 값을 가지는 것으로 사료된다.

3.2 발포조건에 따른 발포필름의 특성 분석

3.2.1 셀 모폴로지

Fig. 5(a)는 IPA/MWNT 분산용매와 A 발포제(Organic I)를 사용하여 발포시킨 필름의 단면 cell 모폴로지를 나타내었다. 건조온도 150 $^{\circ}$ C에서는 전체적으로 cell의 크기가 고르게 형성되었으며 필름 단면을 보았을 때 전반적으로 발포가 고르게 이루어 졌다. 필름 제조두께 0.25mm에서는 두께가 얇아 cell이 단면에 한층으로 이루어진 것을 볼 수 있었으며, 제조두께 0.5mm, IPA분산액 함량 5part에서 발포형상이 가장 좋은 것으로 판단된다. 160 $^{\circ}$ C에서 건조시킨 필름의 단면 cell은 건조온도 150 $^{\circ}$ C에 비해 단면내에 cell의 수가 많이 생성된 것을 볼 수 있었고 제조두께는 0.25mm 보다 0.5mm에서 더욱 발포가 잘 이루어진 것을 볼 수 있으며 이는 Fig. 6에서 볼 수 있듯이 foam 밀도가 동일 조건하에서 150 $^{\circ}$ C 보다 160 $^{\circ}$ C에서, 0.25mm보다 0.5mm에서 낮은 값을 가짐으로서 발포가 잘 이루어질수록 필름 내 cell의 생성이 증가하여 밀도가 감소하는 것으로 확인되었다.

Fig. 5(b)는 IPA/MWNT 분산용매와 B 발포제(Organic II)를 사용하여 발포시킨 필름의 단면 cell 모폴로지를 나타내었다. 150 $^{\circ}$ C에서 건조시킨 필름은 cell의

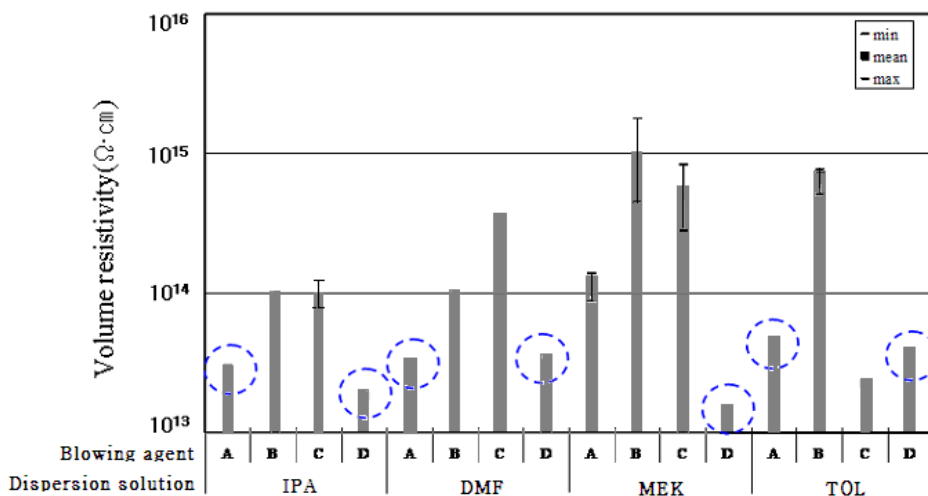
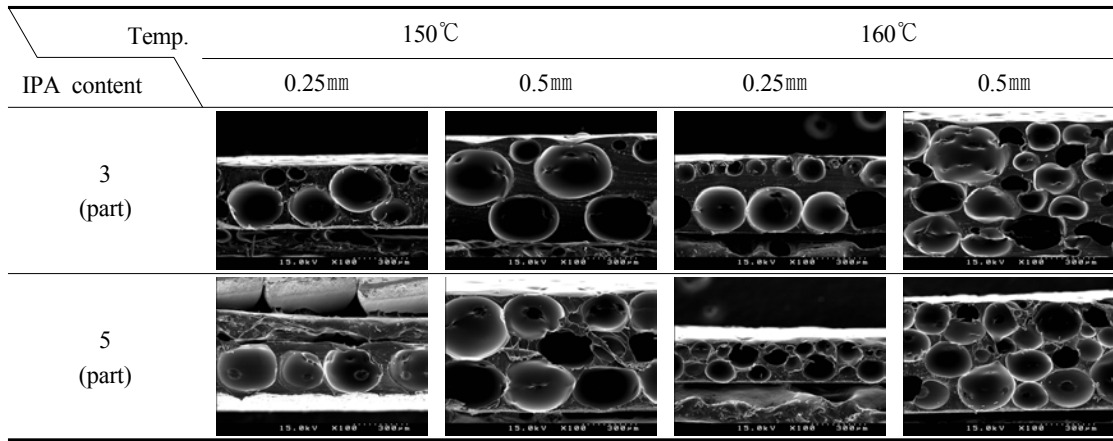
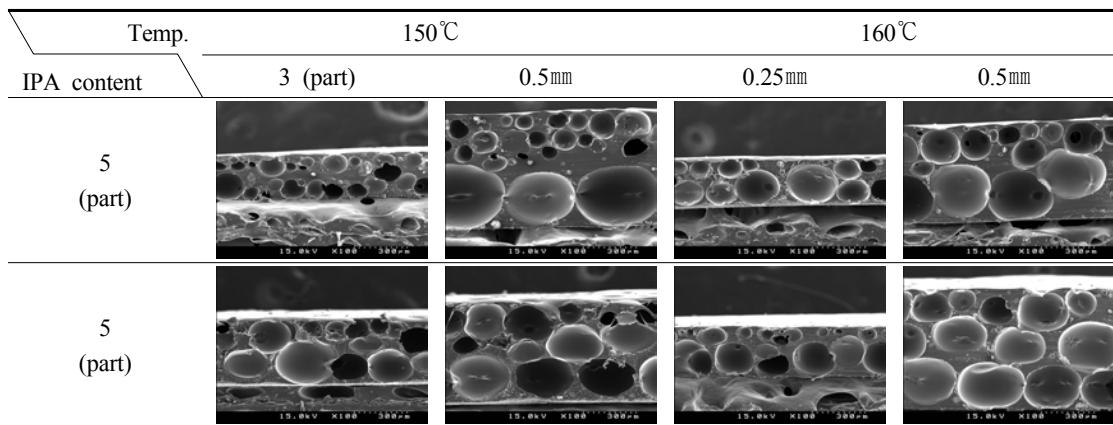


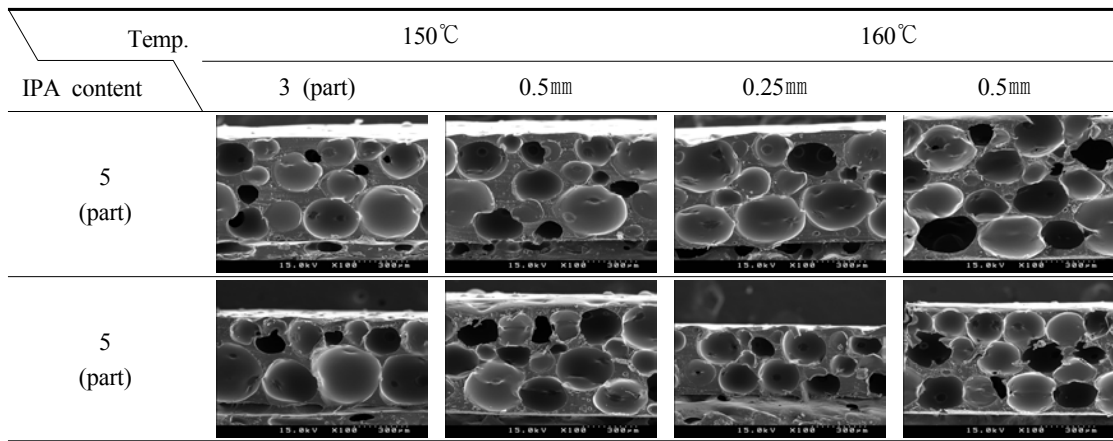
Fig. 4. Volume resistivity of PU/MWNT foaming film.



(a) A blowing agent



(b) B blowing agent



(c) C blowing agent

Fig. 5. SEM of the PU/MWNT foaming film.

형성이 이루어지기는 하였지만, 분산용액 3part 함량에서는 cell이 성장을 하지 못하여 기포의 크기가 작은 것이 많이 관찰되어 foam 밀도가 가장 높은 값을 나타내었다. 이러한 현상은 B 발포제(Organic II)는 적정 발포온도가 158-164°C이나 필름건조온도가 150°C로 온도가 낮았고 또한 건조시간이 짧아서 cell의 성장이 적게 이루어진 것으로 사료된다.

Lee 등¹⁸⁾에 따르면 발포온도는 발포시간과 더불어 cell의 성장에 직접적인 영향을 미치고, 발포시간은 cell의 성장을 조절하여 최종 발포체의 cell 크기를 결정하는 주된 요인이 된다고 하였다. 160°C에서 건조시킨 필름의 단면 cell 모폴로지는 150°C보다 cell이 더 많이 형성되고 성장이 잘 이루어졌으며 제조두께 0.5mm에서 발포가 양호하게 이루어진 것

을 볼 수 있었으며 이 또한 Fig. 6의 foam 밀도가 160°C, 0.5mm에서 낮은 값을 가짐으로서 발포성을 확인 할 수 있다.

Fig. 5(c)는 IPA/MWNT 분산용매와 C 발포제(Capsule)를 사용한 필름의 단면 cell 모폴로지를 나타내었다.

Table 4의 실험에서는 발포온도가 170°C로서 과도한 온도로 인해 거대 cell이 형성이 되었으나 Fig. 5(c)에서 볼 수 있듯이 온도를 150°C로 낮추어서 필름을 제작을 하였을 때 거대 cell이 형성이 되지 않고 각각의 cell 크기가 고르게 형성이 된 것을 볼 수 있었다. 개개의 cell이 다른 발포제 즉, A와 B 발포제로 형성된 cell 보다 크기가 컸으며 이로 인해 최종 발포 두께도 다른 필름에 비해 두껍게 형성이 되었는데 이는 Fig. 6의 foam 밀도가 A와 B발포제 보다 C발포제를 사용한 필름의 값이 0.01-0.02g/mm³ 정도 낮은 값을 가짐으로서 확인할 수 있다. 또한 Fig. 5(c)에서 160°C에서 건조시킨 필름의 단면 cell 모폴로지를 보았을 때, Table 4의 실험에서 보인 독립된 거대 cell이 보이지 않는 이유는 10°C가량 온도가 낮은 이유도 있지만 건조 시간이 5분으로 이전의 15분에서 10분 단축이 되어 cell이 형성된 후 성장 시간을 줄였기 때문에 거대 cell이 생성이 되지 않은 것으로 사료된다.

3.2.2 전기저항도

1) 표면 전기저항

Fig. 7은 PU/MWNT 발포 필름의 표면 전기저항 결과를 나타내었다. Neat PU필름 시료의 표면 전기저항 값 10¹⁸Ω/sq정도보다 PU/MWNT 발포 필름 시료의 표면 전기저항 값이 대부분 낮은 분포를 보이

며 특히 6, 8, 24번 시료의 경우 10¹⁴Ω/sq 정도로서 낮은 표면 전기저항 값을 가지는 것을 볼 수 있으며 모든 시료에서 0.25mm로 제조한 필름 보다 0.5mm로 제조한 필름의 표면 전기저항 값이 낮게 나온 것을 볼 수 있다. 이는 0.5mm로 제조한 필름의 경우 0.25mm로 제조한 필름보다 동일한 표면적에서 MWNT 분산용액의 절대량이 크기 때문에 MWNT가 더 많이 함유되어 있으며, 또한 0.25mm로 제조한 필름보다 발포가 잘 이루어져 필름내부에서 발포가 이루어지면서 MWNT가 표면으로 밀집이 되어 이러한 현상이 나타난 것으로 생각된다.

2) 부피 전기저항

Fig. 8은 PU/MWNT 발포 필름의 부피 전기저항 결과를 나타내었다.

Neat PU필름시료의 부피 전기저항 값 10¹⁶Ω·cm 보다 PU/MWNT 발포 필름의 부피 전기저항 값이 대부분 낮은 분포를 보이며 5, 6, 8번 시료가 다른 시료에 비해 낮은 부피 전기저항을 가지며 그 중 6번 시료가 가장 낮은 부피 전기저항 값을 보였다. 그리고 이들 시료의 부피 저항치는 Fig. 7에서 보인 표면 저항치와 같은 경향성을 보이며 단지 24번 시료(160°C, 0.5mm, MWNT 분산액 5part, Capsule발포제)의 경우만 다른 경향성을 보이는 것은 특이한 결과로 사료된다. 특히 6, 8번 시료는 표면 전기저항 값과 부피 전기저항 값이 전 시료 중에서 가장 낮은 값들을 가졌고 전도성이 가장 우수한 것으로 나타났다. 이들 시료가 발포성도 우수한 시료들을 감안하면 cell의 형상이 깨끗하게 원형을 유지하고 필름에 전체적으로 고르게 분포되어 있는 시료가 cell의

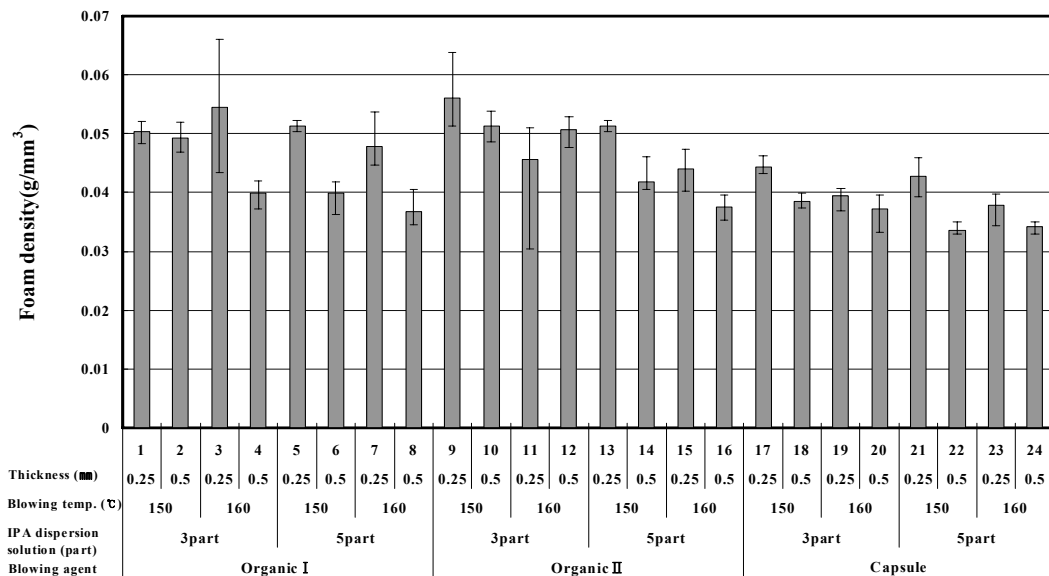


Fig. 6. Foam density of PU/MWNT foaming film.

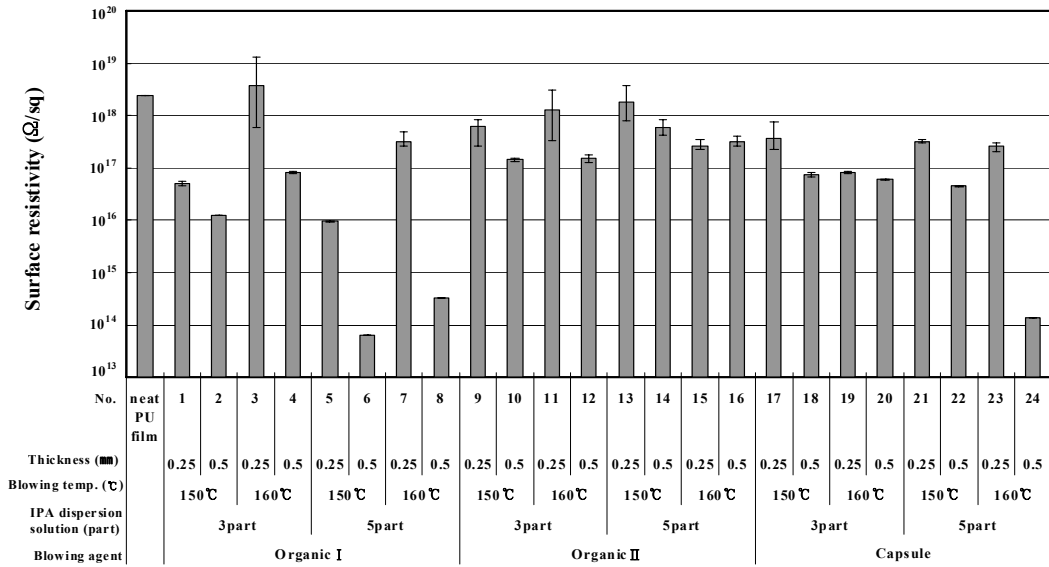


Fig. 7. Surface resistivity of PU/MWNT foaming film.

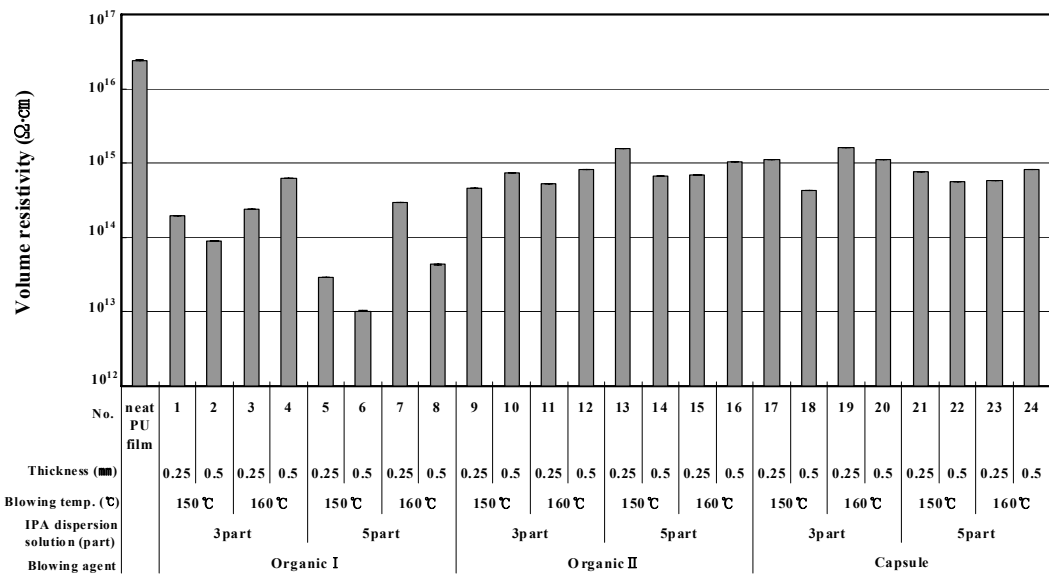


Fig. 8. Volume resistivity of PU/MWNT foaming film.

형상이 찢어지거나 발포가 잘 이루어지지 않은 시료보다 전기저항이 낮은 값을 보임을 알 수 있다.

3.2.3 마찰 대전압

Fig. 9에 PU/MWNT 발포필름의 마찰 대전압 실험 결과를 나타내었다.

마찰대전압 측정결과 유기발포제 I, IPA/MWNT 분산용액 5part를 사용한 시료가 다른 제조조건으로 제작된 시료보다 낮은 마찰 대전압을 가졌으며 6번 시료는 가장 낮은 마찰 대전압을 보였다.

또한 다른 시료에서는 반감기가 나타나지 않았으나 5, 6, 8번 시료에서는 반감기가 나타났으며, 5번

시료는 21.00초, 6번 시료는 2.20초, 8번 시료는 9.00초로 측정되었다. 6번 시료가 마찰대전압과 전기저항값 모두 가장 낮은 값을 가짐으로서 전기적 특성이 가장 우수한 것으로 나타났다. 마찰 대전압과 반감기는 표면 마찰된 정전기와 대전된 정전기의 감쇄현상으로 Fig. 7의 표면 전기저항의 결과치와 Fig. 8의 부피전기저항의 결과가 복합되어 나타났으며, 필름 제조 두께가 두껍고 발포 cell의 형상이 깨끗하며 고르게 이루어진 필름이 마찰 대전압이 낮으며 반감기가 짧게 나타나는 것으로 사료된다.

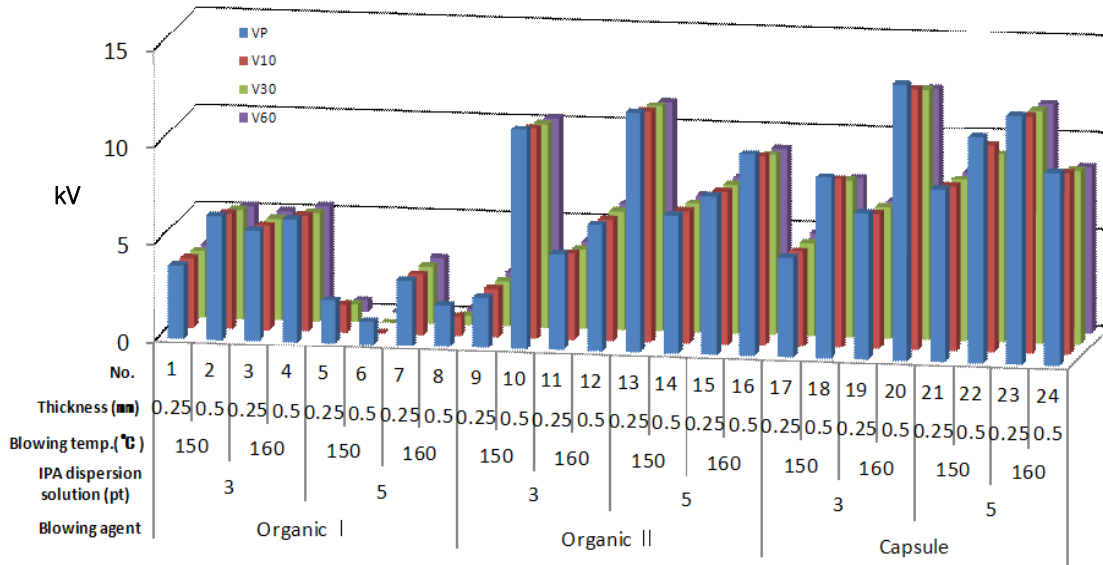


Fig. 9. Triboelectricity of PU/MWNT foaming film.

4. 결 론

정전기 방지 및 보호용 필름을 제조하기 위해 폴리우레탄과 MWNT 그리고 발포제를 사용하여 PU/MWNT 발포필름을 제조하였다. 제조된 필름의 최적 제조조건을 도출하기 위하여 분산용액과 발포제 종류, 발포온도, 제조두께 등의 발포조건에 따른 PU/MWNT 발포필름의 셀 모폴로지, 전기적 특성을 비교·분석한 결과는 다음과 같다.

1. 유기발포제 I, IPA/MWNT 분산용액 함량 5part, 제조두께 0.5mm에서 발포된 cell이 가장 균일하고 고르게 형성된 것을 확인하였고, 발포온도 150°C 보다 160°C에서 cell이 더 많이 형성되었다. 캡슐 발포제의 경우 셀 모폴로지를 비교한 결과 온도가 170°C에서 150°C로 감소 시켜 발포 시켰을 때 거대 cell이 형성이 되지 않음을 볼 수 있었고 이는 발포온도가 cell의 형성에 직접적인 영향을 미치는 것으로 확인 할 수 있었다.
2. 표면 및 부피 전기저항도를 측정한 결과 유기발포제 I, 발포온도 150°C, 발포두께 0.5mm에서 가장 낮은 전기저항값이 측정되었다.
3. 표면 전기저항도를 측정한 결과 필름 제조 두께가 0.25mm에서 0.5mm로 증가함에 따라 저항값이 감소하는 경향을 보였다.
4. 마찰대전압 측정결과 유기발포제 I, IPA/MWNT 분산용액 5part를 사용한 시료가 가장 낮은 마찰대전압을 보였다.
5. 유기발포제 I, IPA/MWNT 분산용액 5part, 건조 온도 150°C의 조건에서 제조된 PU/MWNT 발포 필름의 반감기가 2.20초로 가장 짧은 값을 가짐

을 보였으며, 전기저항값이 낮은 시료가 낮은 마찰 대전압을 가지며 반감기 역시 짧게 나타났다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부와 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과로 관계 기관에 감사드린다.

참고문헌

1. N. C. Das, D. Khastgir, and T. K. Chaki, Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of Carbon Black and Carbon Fiber Filled EVA and NR Based Composites, *Composites Part A*, **31**, 1069-1081(2000).
2. J. H. Park, J. H. Kim, and S. J. Kim, Manufacturing and Characteristics Analysis of PU/MWNT Composite Film for Foaming, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korean Soc. Dyers & Finishers)*, **22**(4), 362-372(2010).
3. K. S. Park, S. J. Kim, J. H. Kim, J. H. Park, and O. K. Kwon, Modification of Carbon Nanotube for the Improvement of Dispersion and the Dispersion Characteristics of Carbon Nanotube in Polyurethane, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korean Soc. Dyers & Finishers)*, **22**(1), 43-50(2010).
4. A. Chatterjee and B. L. Deopura, Carbon Nanotubes and Nanofibre: An Overview, *Fibers and Polymers*, **3**(4), 134-139(2002).
5. L. S. Schadler, S. C. Giannaris, and P. M. Ajayan,

- Load Transfer in Carbon Nanotube Epoxy Composites, *Applied Physics Letters*, **73**, 3842-3844(1998).
6. Z. Jin, K. P. Pramoda, S. H. Goh, and G. Xu, Poly(vinylidene fluoride)- Assisted Melt-blending of Multi-Walled Carbon Nanotube/Poly(methylmethacrylate) Composites, *Materials Research Bulletin*, **37**, 271-278(2002).
 7. D. Xu and Z. Wang, Role of Multi-Wall Carbon Nanotube Network in Composites to Crystallization of Isotactic Polypropylene Matrix, *Polymer*, **49**, 330-338(2008).
 8. K. Jurewicz, S. Delpoux, V. Bertagna, F. Béguin, and E. Frackowiak, Supercapacitors from Nanotubes/ Polypyrrole Composites, *Chemical Physics Letters*, **347**, 36-40(2001).
 9. N. G. Sahoo, Y. C. Jung, H. J. Yoo, and J. W. Cho, Influence of Carbon Nanotubes and Polypyrrole on the Thermal, Mechanical and Electroactive Shape-Memory Properties of Polyurethane Nanocomposites, *Composite Science and Technology*, **67**, 1920-1929 (2007).
 10. E. Kymakis, I. Alexandou, and G. A. J. Amaratunga, Single-Walled Carbon Nanotube- Polymer Composites: Electrical, Optical and Structural Investigation, *Synthetic Metals*, **127**, 59-62(2002).
 11. A. Ilcham, A. Srisurichan, A. Soottitantawat, and T. Charinpanitkul, Dispersion of Multi-Walled Carbon Nanotubes in Poly(p-phenylene) Thin Films and Their Electrical Characteristics, *Particuology*, **7**, 403-407(2009).
 12. Y. M. Tsai, T. L. Yu, and Y. H. Tseng, Physical Properties of Crosslinked Polyurethane, *Polymer International*, **47**, 445-450(1998).
 13. S. Y. Lee, Y. C. Jung, J. W. Cho, and B. C. Chun, Synthesis and Characteristics of Carbon Nanotube Nanocomposites Crosslinked with Polyurethane, *Textile Science and Engineering(J. Korean Fiber Society)*, **45**(4), 247-253(2008).
 14. G. Oertel, "Polyurethane Handbook, chap. 2", Hanser Publisher, New York, 1993.
 15. D. Klemperer and K. C. Frisch, "Handbook of Polymeric foams and Foam Technology", Oxford University Press, New York, 1991.
 16. H. S. Kim and J. W. Youn, A Study on Foaming Characteristics of Polyurethane Depending On Environmental Temperature and Blowing Agent Content, *Transactions of Materials Processing*, **18**, 3(2009).
 17. K. H. Lee, R. P. Iliev, and C. B. Park, "Processing Strategies for Rotational Molding of Integral Skin Polyethylene Foams", ANTEC2004, pp.850-854, 2004.
 18. E. J. Lee, D. S. Yoon, K. Y. Sung, M. S. Bang, and J. K. Choi, Preparation of Flame Retardant Foam Using Polyethylene Foam Scrap, *J. Korea Society of Waste Management*, **26**(7), 602-610(2009).