

기능화된 탄소나노튜브를 이용한 초고분자량 폴리에틸렌 복합체 필름: 열적·기계적 성질, 모폴로지, 전기적 성질 및 기체 투과도

고정호·김정철*·장진해†

금오공과대학교 고분자공학과, *한국생산기술연구원

(2008년 7월 12일 접수, 2008년 11월 16일 수정, 2008년 12월 2일 채택)

Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Hybrid Films with Functionalized-MWNT: Thermomechanical Properties, Morphology, Gas Permeability, and Optical Transparency

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 July 12, 2008; Revised November 16, 2008; Accepted December 2, 2008)

초록: 기능화 탄소나노튜브인 4-cumylphenol-MWNT(CP-MWNT)를 이용하여 초고분자량 폴리에틸렌(ultra high molecular weight polyethylene(UHMWPE))/CP-MWNT 복합체 필름을 용액 삽입법을 이용하여 제조하였다. 0에서 2.00 wt%까지의 서로 다른 CP-MWNT의 농도에 따라 만들어진 복합체 필름의 열적, 기계적, 기체 투과도 및 광학 투명성 등의 변화를 시차주사열량계, 열중량분석기, 전계 방사형 주사전자현미경과 인장시험기를 사용하여 측정하였다. 복합체 필름은 기능화된 탄소나노튜브를 소량 첨가하여도 열역학적 특성이 향상되는 것을 확인할 수 있으며 0.50에서 1.00 wt%의 농도에서 최대값을 가진다. CP-MWNT의 농도가 1.00 wt%일 때 필름의 산소 기체 차단성은 최대 향상을 나타내었다. 전체적으로는 CP-MWNT가 첨가된 복합체 필름의 열적-기계적 성질 및 기체 투과도 등은 순수한 UHMWPE보다 더 향상되었다.

Abstract: Ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE)/functionalized-MWNT hybrid films were prepared by the solution intercalation method, using 4-cumylphenol-MWNT (CP-MWNT) as the functionalized-MWNT. The variation of the thermomechanical properties, morphology, gas permeability, and optical transparency of the hybrid films with CP-MWNT content in the range of 0~2.00 wt% were examined. The newly synthesized UHMWPE/functionalized-MWNT hybrid films were characterized by using differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), and a universal tensile machine (UTM). It was found that the addition of only a small amount of functionalized-MWNT was sufficient to improve the thermomechanical properties of the UHMWPE hybrid films, with maximum enhancement being observed in the CP-MWNT loading in the range 0.50 to 1.00 wt%. The maximum enhancement in the oxygen gas barrier was also found at the functionalized MWNT content of 1.00 wt%. In this work, the thermomechanical properties and gas permeability of the hybrid films were found to be better than those of pure UHMWPE.

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

서 론

초고분자량 폴리에틸렌(ultrahigh molecular weight polyethylene, UHMWPE)은 엔지니어링 플라스틱으로 높은 물성을 가지며 산업적으로 용이하게 생산되어 일상 생활에서 널리 사용되는 범용성 재료이다.¹ 대부분의 고분자는 분자량이 높을수록 내마모성, 응력균열 저항성,

저온에서의 강인성, 고인장강도 등의 뛰어난 특성을 지닌다. UHMWPE의 분자량은 일반 폴리에틸렌(PE)의 약 10배 이상이어서 물성이 우수할 뿐 아니라 현존하는 고분자 중 가장 뛰어난 내마모성 및 내충격 특성을 지니며 독성이 없어 정형외과 재료 및 각종 생체 재료로도 사용이 가능하며 금속 대체용으로 사용할 수 있다. 그리고 다른 재료와는 달리 -200 °C의 저온에서도 우수한 물성을 나타낸다.² 뛰어난 물성으로 인하여 헬리콥터 부품에서부터 테니스 라켓 등에 이르기까지³ 고강도, 내충격성 등을 필요로 하는 분야에 사용되며 다공성의 특징을 가져 분리

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

막 및 자동차 배터리 격리판으로도 사용이 가능하다. 뛰어난 인장강도 특성을 이용하여 낚시줄 및 선박의 로프 등의 용도에서 케블라와 탄소 섬유 대체용으로 사용되어진다.⁴

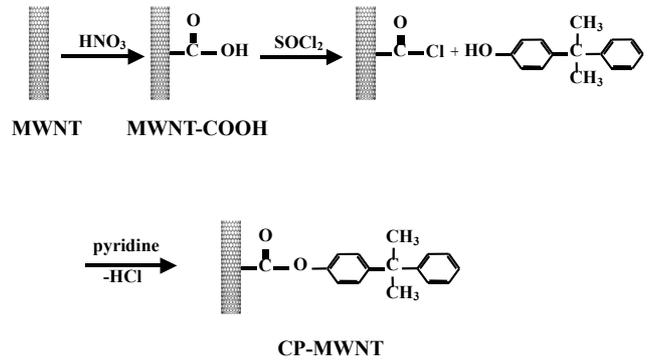
탄소나노튜브(Carbon nanotube, CNT)는 직경이 수에서 수십 nm 이고 길이가 수십에서 수백 μm 에 달하여 매우 큰 종횡비를 가지고 있으며 인장강도와 탄성률이 최대 200 GPa과 1 TPa에 달하는 매우 우수한 기계적 물성을 가지고 있다. 또한, 금속만큼 뛰어난 열전도율과 구리보다 높은 전기 전도도를 가지고 있다.⁵ 그러므로 CNT가 보강된 나노복합체는 우수한 기계적, 열적 특성 및 전기적 특성을 가진다.⁶ 그러나, CNT는 서로 뭉치려는 성향이 강하여 고분자 내에서 분산성이 떨어지는 현상이 나타난다. 따라서, CNT의 고분자 내에서의 분산 효과를 향상시키기 위해서 물리적인 처리 방법과 화학적인 처리 방법이 사용되어진다.⁷⁻¹¹ 전자는 CNT의 표면 손상 없이 고유의 물성을 유지하여 복합체의 물성을 높이기 위해 사용되어지며, 후자는 산처리 및 유기화 처리를 통해 고분자와의 공유결합력을 형성시켜 물성을 증가시키는 방법이다. 화학적 처리는 CNT를 자유 라디칼의 개시제로 파이 결합을 개환하고 CNT와 고분자간에 C-C 결합을 형성하여 분산 효과를 향상시킨다.¹²⁻¹⁴ 현재 CNT를 이용한 복합체의 분산성을 높여 기계적, 열적 및 전기적 특성을 향상시키고자 하는 연구가 다수 발표되고 있다.^{15,16} CNT는 서로 뭉치는 경향이 매우 강하여 복합체를 제조할 경우 분산이 어렵고 그 자체로는 매트릭스와의 결합력에 한계가 있는 등 문제점이 있다. 이를 극복하기 위해 CNT를 기능기화 처리하면 용매와 매트릭스에 대한 용해도 및 분산성을 향상시킬 수 있고 가공성을 용이하게 해준다. 그리고 CNT의 물성을 유지하면서 재료와의 결합력을 증가시킬 수 있다.¹⁷⁻¹⁹

본 실험에서 사용된 고분자 매트릭스는 중량평균 분자량(M_w)이 5000000인 UHMWPE이고, UHMWPE와 CNT의 상용성을 향상시키기 위하여 CNT를 기능기화 처리하였다. 본 연구에서는 기능기화 처리된 다중벽 CNT(multi-walled carbon nanotube, MWNT), 즉 functionalized-MWNT를 다양한 농도로 UHMWPE와 블렌드하여 복합체를 만들고 용액 캐스팅을 통해 필름으로 가공하였다. Functionalized-MWNT의 농도에 따라 얻어진 UHMWPE의 복합체 필름의 열적, 기계적, 전기적 성질과 기계 투과도를 분석하고 아울러 모폴로지도 관찰하고자 한다.

실 험

시약. 본 실험에서는 UHMWPE로 M_w 5000000인 독일 Ticona (GUR 4120)를, UHMWPE를 용해시키기 위해서는 (주)SK로부터 제공받은 파라핀 오일을 사용하였다. 복합체 필름을 얻기 위해 사용된 functionalized-MWNT로서 4-cumylphenol-MWNT(CP-MWNT)는 본 연구실에서 직접 합성하여 사용하였다. 합성한 CP-MWNT의 구조를 Scheme 1에 나타내었다. Scheme 1의 유기화 구조는 방향족 고리를 포함하여 필름으로 가공시에 내열성을 가지도록 설계하였다. 사용된 용매는 일반적으로 정제하지 않고 사용하였으며, MWNT는 (주)일진에서 구입하여 사용하였다.

기능기화 탄소나노튜브의 합성. 실험에서 사용된 기능기화 처리된 CP-MWNT는 표면을 산처리한 MWNT와 cumylphenol의 치환 반응을 통하여 합성되었는데 합성 방법은 아래와 같다.



Scheme 1. Synthetic route for functionalized-MWNT.

1000 mL 일구 플라스크에 순수 MWNT(pristine MWNT) 12 g과 질산 500 mL를 넣고 2시간 동안 sonication을 시킨다. 그 후 48시간 동안 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 강력하게 저어준다. 산처리된 MWNT는 중성이 될 때까지 걸러 준 다음 동결 건조시킨다. 산처리된 MWNT(MWNT-COOH) 1 g과 thionyl chloride 100 mL를 250 mL 삼구 플라스크에 넣고 70 $^{\circ}\text{C}$ 에서 24시간 동안 저어준다. 정제된 석유 에테르를 사용하여 thionyl chloride를 제거하고 이곳에 미리 pyridine에 따로 녹인 4-cumylphenol(5 g)을 넣어 24시간 동안 130 $^{\circ}\text{C}$ 에서 저어준다. 반응 후 침전물을 몰과 에탄올 300 mL가 담긴 500 mL의 비이커에 첨가하여 1시간 동안 강력하게 저어준다. 생성물을 걸러준 다음 중성이 될 때까지 물에 넣고 저어주고 걸러주는 실험을 반복한다. 얻어진 생성물은 걸러 준 다음 동결 건조시킨다.

기능기화 탄소나노튜브를 이용한 UHMWPE 복합체 필름의 합성. UHMWPE 복합체 필름은 UHMWPE를 파라핀 오일에 용해시키고 동시에 충전제로서 미리 합성한 CP-MWNT를 분산시켜 제조하였다. 다양한 농도로 CP-MWNT가 충전된 복합체 필름을 얻었는데 그 방법은 모두 비슷하였다. 따라서, CP-MWNT의 함량이 1.00 wt%인 UHMWPE 복합체 필름 만드는 방법을 대표적인 예로 들어 설명하면 다음과 같다. 250 mL 삼구 플라스크에 분말 상태의 UHMWPE 0.792 g과 파라핀 오일 35.64 g을 넣고 질소 분위기하에서 온도를 서서히 단계적으로 올려 녹인다. 한편으로는 별도의 시료병에 CP-MWNT 0.008 g을 파라핀 오일 8 g에 분산시킨다. CP-MWNT의 더 나은 분산을 위해서 하루 전에 미리 오일에 분산시켜 놓았으며, 분말 UHMWPE를 녹이는 것과 동일하게 온도를 올려서 같은 조건을 유지시킨다. UHMWPE의 오일에 대한 고형분은 1.8 wt%로 일정하게 하였다. 고형분이 1.8 wt% 이상이 되면 더 이상 CP-MWNT가 고르게 분산이 되지 않았고 일정한 두께의 필름도 얻기가 어려웠다.

UHMWPE 분말을 오일에 용해시키는 과정은 여러 단계를 거쳤다. 예를 들어, 실온에서 70 $^{\circ}\text{C}$ 까지 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 가열하였고, 70 $^{\circ}\text{C}$ 에서 15분 유지하였다가 100 $^{\circ}\text{C}$ 까지는 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 가열하였으며, 130 $^{\circ}\text{C}$ 까지 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 다시 가열한다. 이때 120 $^{\circ}\text{C}$ 부터는 UHMWPE 분말 입자들이 조금씩 뭉치기 때문에 짧은 시간에 온도를 올려주면서 강하게 교반시켜야 130 $^{\circ}\text{C}$ 에서 균일한 겔(gel)을 얻을 수 있다. 이후에 130 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 가열하여 160 $^{\circ}\text{C}$ 까지 올리고 30분 유지하였다가 다시 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 가열하여 180 $^{\circ}\text{C}$ 까지 온도를 올린다. 온도를 180 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분 유지시키면 균일한 용액이 얻어진다. 여기에 따로 분산시켜둔

CP-MWNT를 천천히 떨어뜨려 1시간 동안 충분히 저어주면 CP-MWNT가 UHMWPE와 섞인 혼합 용액이 만들어진다. 이렇게 만들어진 혼합 용액은 180 °C의 오븐에 미리 넣어둔 유리판 위 OHP 필름에 부어 casting한 후 기포가 없어질 때까지 15분 정도 두었다가 오븐을 끄고 서서히 식히면 겔 상태의 필름이 만들어진다. 겔 상태의 필름은 다량의 오일을 포함하고 있기 때문에 용매로 사용한 오일을 제거하기 위한 용매 제거제로는 n-헵탄(normal-heptane)을 사용하였다.

겔 형태 속의 용매를 제거하기 위해 5일 정도 헵탄 속에 방치한 후 유리판을 꺼내어 150 °C의 오븐에서 1시간 30분 정도 방치해 두면 헵탄이 휘발되어 제거되면서 두껍고 불투명한 겔 상태의 필름 두께는 점점 얇아지고 색깔 또한 투명해진다. 남아있는 용매를 모두 제거하기 위해 150 °C 진공 오븐에서 1시간 방치한다. 필름을 상온에서 식힌 후 유리판으로부터 복합체 필름을 떼어낸다. 이렇게 만들어진 UHMWPE/CP-MWNT 복합체 필름의 두께는 대개 50에서 60 μm 정도 되었다. 분자량이 워낙 높아 엉켜있는 PE 사슬 사이에 용매가 여전히 남아있으므로 이것을 완전히 제거하기 위해 마지막 과정으로 헵탄 속에 필름을 넣어 5분간 sonication하고 1분 정도 쉬는 과정을 3번 반복한 후에 100 °C 진공 오븐에서 12시간 건조시켰다. 위와 같은 방법을 사용하여 다양한 농도의 CP-MWNT를 함유한 UHMWPE 복합체를 합성하였다.

특성조사. 복합체 필름의 열적 성질을 조사하기 위해 DSC와 TGA (Dupont 910 열 분석기)를 사용하였다. 승온 속도는 분당 20 °C/min 이었고, 질소 기류 속에서 측정하였다. 복합재료의 파단 특성을 알아보기 위해 필름 형태의 시료를 액체질소 속에서 파단하여 주사 전자현미경(scanning electron microscope; SEM, Hitachi S-2400)으로 조사하였다.

복합체 필름의 기계적 물성 측정은 Instron Mechanical Tester (모델번호 5564)를 사용하였고, 측정시의 cross-head 속도는 5 mm/min이었다. 인장 시험의 정확한 값을 얻기 위해 각 시료 당 약 15회 이상의 실험으로 최저값과 최대값을 제외한 나머지를 평균하였다.

전기 전도도를 측정하기 위해 표면 저항 측정기(ACL Staticide - MODEL 800)를 사용하여 시편당 20번씩 측정하고 평균값을 구하였으며, 실온에서 2-probe 방법을 사용하였다.

복합재료 필름의 기체차단 특성을 측정하기 위해 산소 투과도기(OX-TRAN Model 2/61, Mocon)를 사용하였는데 측정시의 시편 면적은 10 cm² 이었고, 온도와 압력은 23 °C와 760 mmHg에서 실험하였으며, 각 시료당 5시간 동안 측정하였다.

결과 및 토론

라만(Raman)분석. 기능기화 처리 결과를 알아보기 위한 방법으로 FT-IR과 라만 측정 등이 주로 사용되지만, 기능기화 부분이 단량체 수준으로 매우 작아 FT-IR의 경우 차이점을 볼 수 없어서²⁰ 이를 명확하게 확인하기 위해서는 주로 라만을 측정한다. Pristine MWNT와 MWNT-COOH 및 CP-MWNT의 라만 결과를 Figure 1에 나타내었다. Figure 1에 결함(defect or disorder mode)을 나타내는 D band와 탄소(graphite or tangential mode)를 나타내는 G band를 각각 보았다. 순수한 MWNT의 경우에는 1315 cm⁻¹를 나타내며, 산 처리한 MWNT-COOH와 기능기화된 CP-MWNT는 각각 1315와 1310

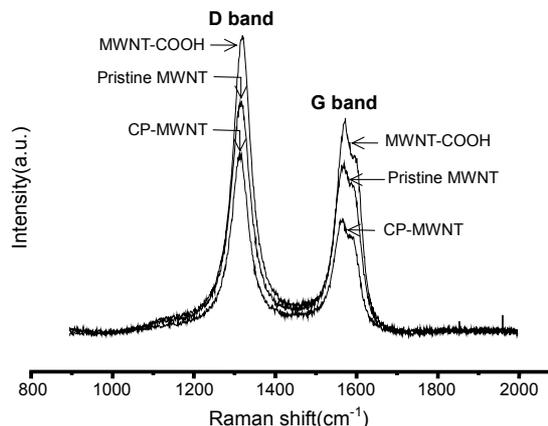


Figure 1. Raman spectra of pristine MWNT, MWNT-COOH, and CP-MWNT.

cm⁻¹을 나타내었다. D band의 경우 결함, 불순물, 무정형의 탄소에 의해 이중 공명 구조가 영향을 받아 피크의 세기(intensity)가 변하게 되는데, MWNT-COOH와 CP-MWNT의 경우에는 Pristine MWNT에 비해서 약한 세기의 피크를 보여주고 있다. 이것은 MWNT의 sp² 구조가 산처리 과정에서 MWNT들의 표면이 산에 영향을 받아 파괴되어 defects가 형성되고 그 결과 sp³의 구조로 변화되었음을 나타낸다.²¹ 그러나, 유기화 처리를 한 CP-MWNT의 경우에는 유기화 부분의 폐닐기의 이중 공명 구조에 의해 피크의 크기가 다시 작아진 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.²²⁻²⁴

모폴로지. UHMWPE 복합체 필름의 파단 특성 및 CP-MWNT의 농도에 따른 상대적인 분산도를 알아보기 위하여 SEM 사진을 관찰하였으며, 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. MWNT가 잘 뭉쳐져 분산성이 떨어지기 때문에 UHMWPE의 고분자 내에 분산 효과를 높이기 위하여 기능기화 처리된 CP-MWNT를 사용하였다.²⁵ 순수한 UHMWPE의 단면을 Figure 1(a)에 나타내었다. CP-MWNT를 0.25 wt% 첨가하여 복합체 필름으로 가공하였을 때 지름이 약 50~80 nm 크기를 나타내었지만, CP-MWNT가 0.50~1.00 wt%로 증가하면 MWNT의 지름은 점점 증가하게 된다(Figure 2(b)-(d) 참조). 실제로 CP-MWNT의 양이 1.00 wt% 첨가되면 매트릭스 고분자 속의 CP-MWNT의 지름은 약 100~120 μm의 크기로 확인되는데 이는 MWNT 본연의 지름의 크기라기 보다 서로 뭉침 현상과 CP-MWNT의 표면에 UHMWPE가 코팅되어져 있는 효과에 의해 CP-MWNT의 실제 직경보다 더 큰 크기의 지름을 가지게 된다.^{26,27} CP-MWNT의 양이 1.00 wt%부터는 MWNT 크기가 대개 100 nm 이상으로 점차 커지면서 뭉치려는 현상이 보이며, 2.00 wt%에서는 120~150 nm까지 뭉치는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같이 뭉치는 결과는 이제부터 설명할 열적, 기계적 성질에 밀접한 영향을 끼치게 된다.

열적 성질. Table 1에 CP-MWNT를 이용한 UHMWPE 복합재료의 열적 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 나타

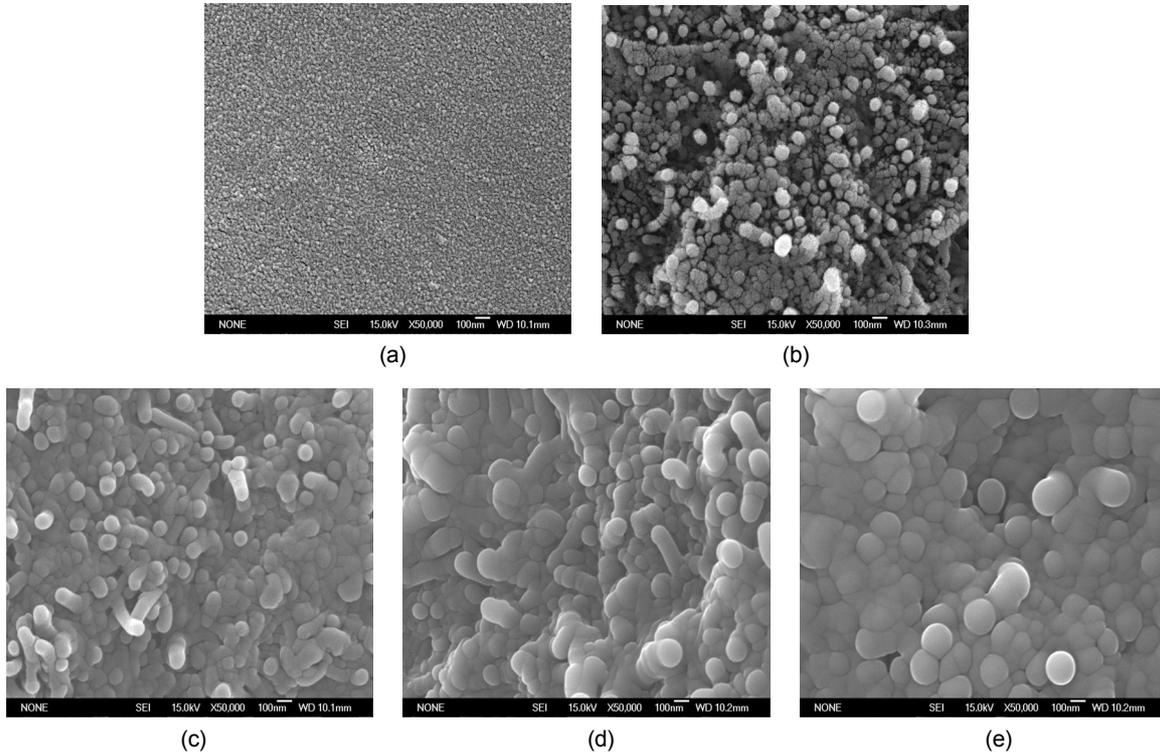


Figure 2. Morphology of UHMWPE hybrid films with various CP-MWNT contents: (a) 0 wt% (pure PE); (b) 0.25 wt%; (c) 0.50 wt%; (d) 1.00 wt%; (e) 2.00 wt%.

Table 1. Thermal Properties of UHMWPE/Functionalized-MWNT Hybrid Films

CP-MWNT (wt%)	T_g (°C)	T_m (°C)	T_D^{ia} (°C)	w_{TR}^{600b} (%)
0 (pure PE)	7	138	335	0
0.25	11	136	340	0
0.50	11	138	342	1
1.00	13	135	363	1
2.00	9	135	338	2

^aInitial weight-loss onset temperature. ^bWeight percent of residue at 600 °C.

난다.²⁸ 올레핀계 고분자의 경우에는 유동성이 좋아 낮은 유리 전이온도를 가진다. UHMWPE 필름에 CP-MWNT의 농도가 0 wt%로부터 1.00 wt% 증가하였을 경우 7 °C에서 13 °C로 거의 일정하게 증가됨을 확인할 수 있었다. 이것은 CP-MWNT가 매트릭스 고분자에 분산되어 자유 부피에 변화를 주어 고분자 사슬의 segmental 움직임을 방해한 결과로 보여진다. 하지만 2.00 wt%로 CP-MWNT의 농도가 증가하게 되면 오히려 T_g 는 9 °C로 감소한다. 이 결과로부터 복합재료에 첨가되는 첨가제가 일정한 임계농도 이상에서는 분산되지 못하고 서로 뭉쳐서 오히려 열적 성질을 감소시키게 됨을 알 수 있었다. Figure 3에 CP-MWNT의 농도에 따른 T_g 결과를 보였다.

용융 전이온도(T_m)의 경우에는 고분자의 결정성에 많은 영향을 받게 되는데 UHMWPE 필름에 CP-MWNT가 첨가되었음에도 불구하고 135 °C에서부터 138 °C까지 거의 일정하게 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 CP-MWNT가 튜브 형태로 존재하여 높은 점도를

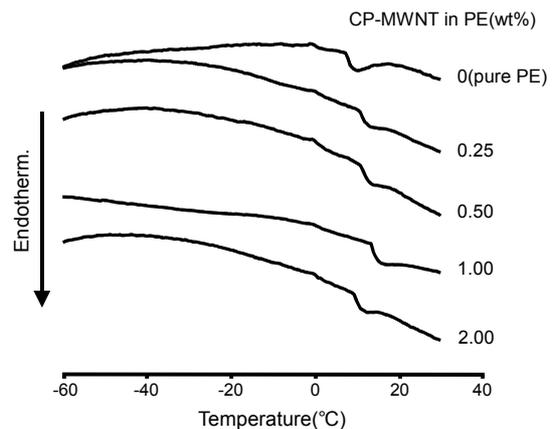


Figure 3. DSC thermograms of UHMWPE hybrid films with various CP-MWNT contents.

가지는 UHMWPE 고분자 내에 일정하게 분산은 되지만 UHMWPE의 결정에 아무런 영향을 미치지 못하고 오히려 분산됨으로써 결정 형성을 방해하는 요소로 작용할 수 있다고 생각되며 절연 효과(insulation effect)도 없었음을 알 수 있다. Figure 4에 CP-MWNT의 농도에 따른 T_m 결과를 보였다.

복합체 필름의 TGA 결과를 역시 Table 1에 나타내었다. CP-MWNT의 농도가 0에서 1.00 wt%로 증가할수록 초기 분해온도(T_D^i)는 335에서 363 °C로 일정하게 증가하는 것을 알 수 있었다. 그러나, 농도가 2.00 wt%일 경우에는 오히려 T_D^i 가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이것은 CP-MWNT가 1.00 wt%까지는 매트릭스 고분자에 잘

분산되어 고분자의 열분해를 억제하며, 동시에 기체로 휘발되는 성분의 유출을 막기 때문에 설명할 수 있다.^{29,30} 그러나, CP-MWNT가 2.00 wt% 이상의 농도로 증가하면 MWNT의 뭉침 현상으로 인하여 열분해 억제 효과가 나타나지 않아 오히려 T_D^1 는 363 °C에서 338 °C로 떨어지게 되었다. 이 결과로부터 일정한 임계농도 이상에서는 MWNT의 뭉침으로 열안정성을 오히려 감소시키게 됨을 알 수 있었으며, 또한 이 결과는 이미 T_g 의 경우에서 마찬가지로 확인한 바 있다. 600 °C에서 가열시의 잔여물 중량(w_R^{600}) 값은 농도가 증가함에 따라 약간 증가하는 값을 보였다. Figure 5에 CP-MWNT의 농도에 따른 TGA 결과를 보였다.

기계적 성질. CP-MWNT의 농도에 따른 기계적 물성을 Table 2에 나타내었다. 기계적 물성으로는 인장강도, 초기 탄성률을 각각 나타내었다. 필름에 다른 변환 요소를 주지 않기 위해 어떠한 배향도 하

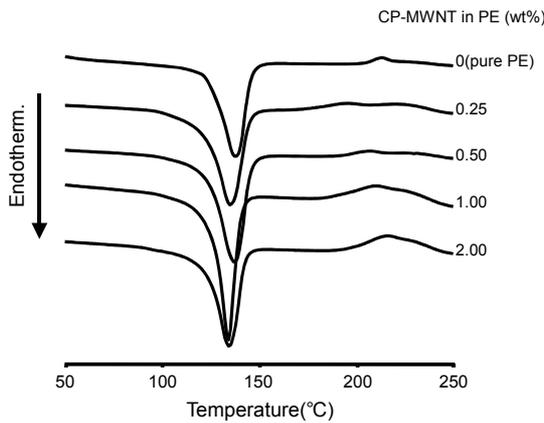


Figure 4. DSC thermograms of UHMWPE hybrid films with various CP-MWNT contents.

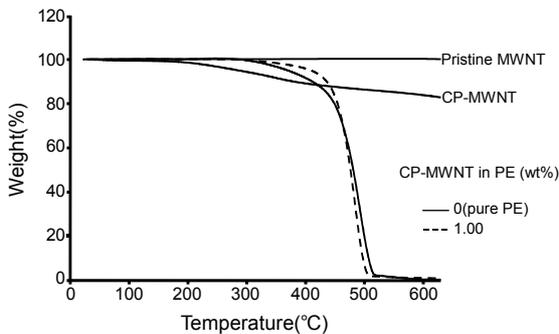


Figure 5. TGA thermograms of UHMWPE hybrid films with various CP-MWNT contents.

Table 2. Tensile Properties of UHMWPE/Functionalized-MWNT Hybrid Films

CP-MWNT (wt%)	Ult. str. (MPa)	Ini. mod. (MPa)
0 (pure PE)	19	647
0.25	21	655
0.50	22	857
1.00	19	767
2.00	19	665

지 않은 상태로 물성을 측정하였다. CP-MWNT의 농도가 0~2.00 wt%까지 증가하면 인장강도의 값이 0%일 경우 19 MPa의 값을 가졌으나 0.50 wt%로 농도가 증가함에 따라 22 MPa로 최대 약 16% 증가하였다. 그러나, CP-MWNT의 농도가 그 이상의 농도로 함유되었을 경우에는 오히려 19 MPa로 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 현상은 이미 앞에서 언급되었던 것처럼 과량의 MWNT가 서로 뭉침으로 인하여 분산 효과를 나타내지 못한 결과이다.^{31,32}

초기 탄성률의 경우에도 인장 강도와 비슷한 경향을 보여준다. 순수한 UHMWPE 필름의 경우에는 647 MPa의 초기 탄성률 값을 가지는데 비해 농도가 0.50 wt%까지 증가함에 따라서 최대 857 MPa의 초기 탄성률 값을 나타낸다. 이것은 높은 중형비로 인하여 배향성이 매우 좋은 MWNT의 물성에 따른 결과이다. 또한, MWNT가 고유의 높은 탄성률을 가지고 있으므로 복합체 필름을 제조하였을 경우에 탄성률을 향상시키는 효과를 나타내게 된다. 그러나, 농도가 임계 농도 이상이 되었을 경우에는 MWNT가 서로 뭉치려는 성향으로 인해 배향성을 향상시키지 못하게 되었고 고분자와 CP-MWNT간 계면에서의 결합력이 약해진 결과 복합체 필름의 초기 탄성률 값의 감소를 초래하게 되었다. Figure 6에 CP-MWNT의 농도에 따른 UHMWPE 복합체 필름의 기계적 성질의 결과를 보였다.

결국 MWNT 고유의 높은 물성으로 인하여 임계 농도까지는 인장강도와 초기 탄성률 모두에 향상을 나타내었으나, 임계 농도 이상에서는 MWNT가 서로 뭉침 현상으로 인하여 분산 효과 및 배향 효과를 감소시키게 되고 고분자와의 결합력을 감소시키게 되어 결국 물성이 떨어지는 결과를 초래하였다.^{33,34}

산소 투과도. CP-MWNT의 농도에 따른 UHMWPE 복합체 필름의 산소 투과도 값을 Table 3에 나타내었다. 일반적으로 순수한 고분자보다 충전제의 농도가 증가함에 따라 복합체의 산소 투과도 값

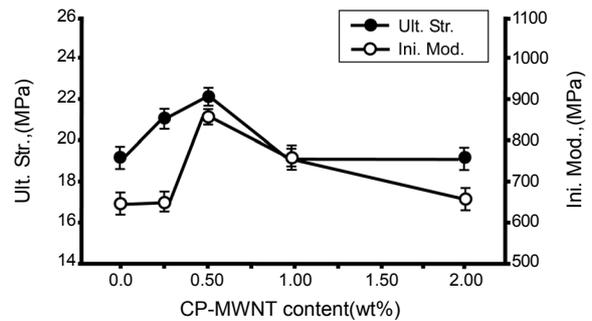


Figure 6. Ultimate strength and initial modulus of UHMWPE hybrid films with various CP-MWNT contents.

Table 3. Gas Permeabilities and Electrical Conductivities of UHMWPE/Functionalized-MWNT Hybrid Films

CP-MWNT (wt%)	Thickness (μm)	O ₂ TR ^a (g/[m ² -day])	P _c /P _p ^b	Conductivity (S/cm)
0 (pure PE)	53	3707	1	3×10 ⁻⁸
0.25	53	2944	0.79	1×10 ⁻⁹
0.50	57	2008	0.54	3×10 ⁻⁸
1.00	51	1450	0.39	5×10 ⁻⁸
2.00	49	1615	0.44	5×10 ⁻⁸

^aOxygen transmission rate. ^bRelative permeability rate.

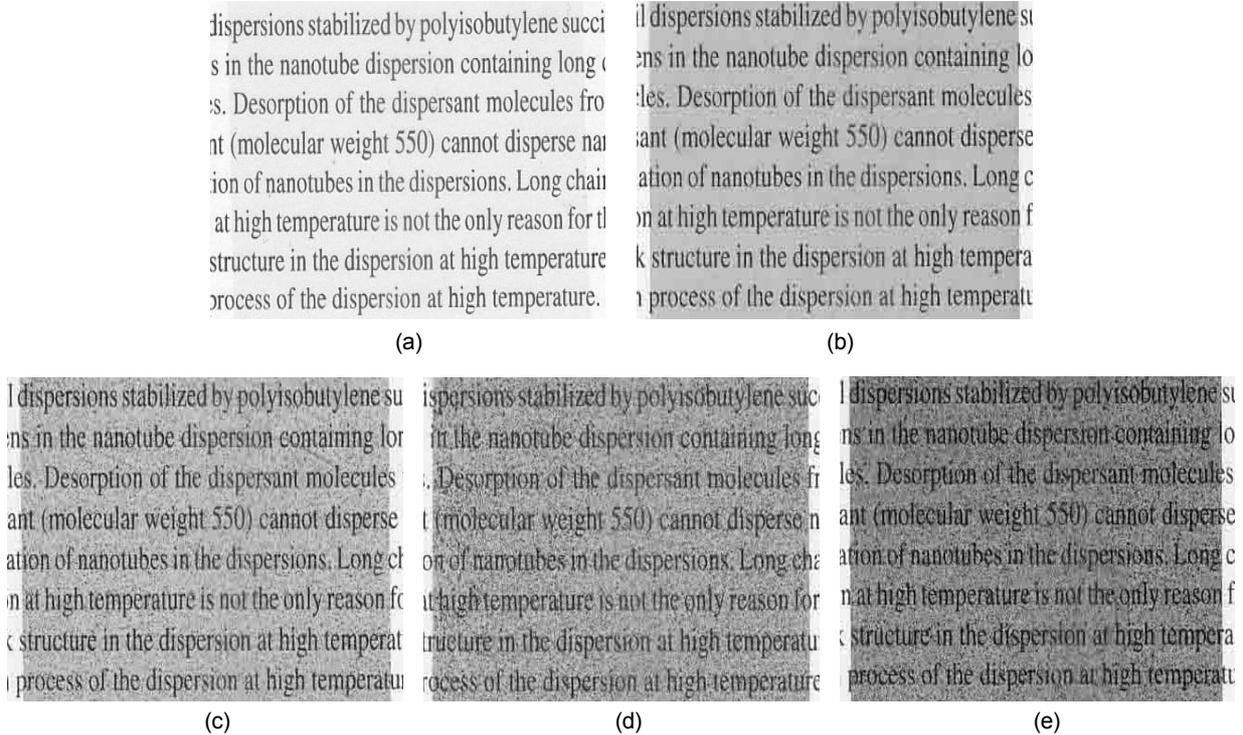


Figure 7. Photographs of UHMWPE hybrid films with various CP-MWNT contents: (a) 0 wt% (pure PE); (b) 0.25 wt%; (c) 0.50 wt%; (d) 1.00 wt%; (e) 2.00 wt%.

이 일정하게 감소하는 경향을 나타내었다.³⁵⁻³⁸ 이 결과에서도 CP-MWNT의 농도가 증가할수록 산소 투과도는 일정하게 감소되는 값을 나타내는 것을 알 수 있다. 순수한 UHMWPE 필름의 경우에는 다공성의 특징이 있으므로 투과율이 높은 값을 가지게 되는 반면에, CP-MWNT가 함유되었을 경우에는 산소 투과율이 감소하는 결과를 나타내었다. 이는 필름 제조 시 CP-MWNT가 잘 분산되어 필름 내에 빈 공간을 채워주어 그 크기를 고르게 감소시키는 효과를 나타내게 되며 CP-MWNT가 산소의 이동 경로를 방해함으로써 기체 확산 거리가 증가하게 되어 산소 투과율이 감소하는 결과를 보이게 된다. CP-MWNT의 최대 농도가 1.00 wt%일 때는 3707로부터 1450 g/m²-day로 약 60% 정도 감소하였으나 농도가 2.00 wt%일 때는 1615 g/m²-day로 오히려 1.00 wt%보다 조금 증가하는 값을 나타내는데, 이것은 1.00 wt%까지는 CP-MWNT가 고분자 내에서 일정하게 분산되었으나 2.00 wt%는 뭉침 현상에 따라 고분자 내에서 고르게 분산 효과를 나타내지 못하였고 그 결과 UHMWPE의 다공성을 고르게 제어하지 못했기 때문이다.

전기적 특성. 전기적 특성 또한 Table 3에 나타내었다. 나노 복합재료의 전기적 특성을 살펴보면 CP-MWNT 농도를 2.00 wt%까지 증가하였음에도 불구하고 3×10^{-8} 으로부터 1×10^{-9} (S/cm)까지 전기 저항값이 일정하여 큰 변화는 일어나지 않았다. 이것은 전기 전도성의 향상을 나타내기 위해서는 고분자 내에서 MWNT가 서로 percolation 할 수 있도록 함량이 많거나 혹은 비록 소량의 MWNT 농도에서도 percolation이 가능하도록 분자 배열을 인위적으로 만들어 주어야 한다. 많은 문헌에서 CNT의 농도가 2%이하에서 percolation 현상이 나타났다.³⁹⁻⁴¹ 그러나, 본 연구에서는 고분자가 매우 큰 분자량을 가지고

점성이 높아서 복합체 내에 CP-MWNT가 다발(bundle) 형태로 분산되고 고분자 층에 의해 코팅되어 필름 내에 전체적으로 percolation 현상이 나타나지 않았고 그 결과로 인해 전도성의 향상 효과는 나타나지 않았다.^{42,43}

광학적 투과도. 순수한 UHMWPE와 CP-MWNT가 첨가된 복합체 필름의 투과성을 Figure 7에 나타내었다. 순수한 UHMWPE의 경우, 필름이 투명함을 확인할 수 있으나 CP-MWNT가 첨가되면서 그 농도가 높아질수록 시각적으로 보았을 때 필름의 투명성이 점차 떨어지는 것을 확인할 수 있으며 전체적으로는 CP-MWNT가 점차 뭉친 입자(cluster) 형태로 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 그러나, CP-MWNT가 최대 2.00 wt%의 농도로 첨가되었어도 복합체 필름을 통해 글씨가 보일 정도의 투명성은 가지고 있는 것을 알 수 있었다.

결론

UHMWPE 필름의 새로운 특성과 물성 향상을 위하여 매트릭스 고분자 내에 기능화된 MWNT인 CP-MWNT를 다양한 농도에 따라 분산시켜 복합체를 제조하였다. 5000000의 높은 분자량을 가지는 UHMWPE 내에 CP-MWNT를 0.25에서 2.00 wt%까지 분산시켜 용액 캐스팅법을 이용하여 복합체 필름을 제조하였다. 제조된 필름은 CP-MWNT의 함량에 따라 열적, 기계적, 전기적 및 기체 투과성에 대해 측정하고 분석하였다.

열적 특성을 살펴보면, T_m 은 CP-MWNT의 농도와 무관하게 일정한 값을 보였으나, T_g 및 T_d 는 CP-MWNT의 농도에 따라 일정하게 증가하였다가 임계 농도 이상에서는 오히려 감소하였다. 기계적 물성 및

산소 투과도 역시 열적 성질과 비슷한 경향성을 보였으나, 전기적 특성은 CP-MWNT의 양에 따른 큰 변화를 볼 수 없었다.

감사의 글: 본 연구는 교육과학기술부 지방대학혁신역량강화사업에 의해 지원되었음.

참 고 문 헌

- L. H. Wang, S. Ottani, and R. S. Porter, *Polymer*, **32**, 1776 (1991).
- P. S. Barbour, M. H. Stone, and J. Fisher, *Biomaterials*, **20**, 2101 (1999).
- S. Ruan, P. Gao, and T. X. Yu, *Polymer*, **47**, 1604 (2006).
- P. J. Lemstra, R. Kirschbaum, T. Ohta, and H. Yasuda, in *Developments in Oriented Polymers-2*, I. M. Ward, Editor, New York, Elsevier Applied Science Publishers, Chap. 2, 1987.
- X.-L. Xie, Y.-W. Mai, and X.-P. Zhou, *Mat. Sci. Eng.*, **49**, 89 (2005).
- J.-H. Du, J. Bai, and H.-M. Cheng, *Express Polymer Letters*, **1**, 253 (2007).
- 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).
- C. Velasco-Santos, A. L. Martinez-Hernandez, and V. M. Castano, *Compos. Interface*, **11**, 567 (2005).
- M. Moniruzzaman and K. I. Winey, *Macromolecules*, **39**, 5194 (2006).
- 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. Haggemueller, F. Du, J. E. Fischer, and K. I. Winey, *Polymer*, **47**, 2381 (2006).
- T.-E. Chang, A. Kisliuk, S. M. Rhodes, W. J. Brittain, and A. P. Sokolov, *Polymer*, **47**, 7740 (2006).
- E. B. Barros, A. G. Souza Filho, V. Lemos, J. Mendes Filho, S. B. Fagan, M. H. Herbst, J. M. Rosolen, C. A. Luengo, and J. G. Huber, *Carbon*, **43**, 2495 (2005).
- K. L. Strong, D. P. Anderson, K. Lafdi, and J. N. Kuhn, *Carbon*, **41**, 1477 (2003).
- H. Ding, Y. Tian, L. Wang, and B. Liu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**, 3355 (2007).
- Q. Chen, Y. Xi, Y. Bin, and M. Matsuo, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **46**, 359 (2008).
- L. Fang, Y. Leng, and P. Gao, *Biomaterials*, **26**, 3471 (2005).
- H. A. Khonakdar, S. H. Jafari, and R. Hässler, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 1654 (2007).
- T. Ramanathan, H. Liu, and L. C. Brinson, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **43**, 2269 (2005).
- J. Y. Kim and S. H. Kim, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **44**, 1062 (2006).
- J. N. Coleman, U. Khan, and Y. K. Gun'ko, *Adv. Mater.*, **18**, 689 (2006).
- A. Rasheed, H. G. Chae, S. Kumar, and M. D. Dadmun, *Polymer*, **47**, 4734 (2006).
- X. Chen, K. H. Yoon, C. Burger, I. Sics, D. Fang, B. S. Hsiao, and B. Chu, *Macromolecules*, **38**, 3883 (2005).
- Y. Q. Xue, T. A. Tervoort, and P. J. Lemstra, *Macromolecules*, **31**, 3075 (1998).
- D. Jarus, A. Hiltner, and E. Baer, *Polymer*, **43**, 2401 (2002).
- C. Joly, M. Smaïhi, L. Porcarm, and R. D. Noble, *Chem. Mater.*, **11**, 2331 (1999).
- T. Ebeling, S. Norek, A. Hasan, A. Hiltner, and E. Baer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1461 (1999).
- D. H. Weinkauff and D. R. Paul, in *Effect of Structural Order on Barrier Properties*, W. J. Koros, American Chemical Society, Washington, DC, 1990.
- J. K. W. Sandler, J. E. Kirk, I. A. Kinloch, M. S. P. Shaffer, and A. H. Windle, *Polymer*, **44**, 5893 (2003).
- G. Hu, C. Zhao, S. Zhang, M. Yang, and Z. Wang, *Polymer*, **47**, 480 (2006).
- A. Nogales, G. Broza, Z. Roslaniec, K. Schulte, I. Sics, B. S. Hsiao, A. Sant, M. C. Garcia-Gutierrez, D. R. Rueda, C. Domingo, and T. A. Ezquerra, *Macromolecules*, **37**, 7669 (2004).
- Y. Bin, M. Kitanaka, D. Zhu, and M. Matsuo, *Macromolecules*, **36**, 6213, (2003).
- J. P. Salvetat, J. M. Bonard, N. H. Thomson, A. J. Kulik, L. Forro, W. Benoit, and L. Zuppiroli, *Appl. Phys. A-Mater.*, **69**, 255 (1999).