

## 탄소나노튜브 및 그래핀 나노플레이트 폴리프로필렌 복합재 필름 압출 및 물성 평가

김병주\* · Biplab K. Deka\*\* · 강구혁\* · 황상하\* · 박영빈\*\*† · 정인찬\*\*\* · 최동혁\*\*\* · 손동일\*\*\*

### A Study on Processing-Structure-Property Relationships of Extruded Carbon Nanomaterial-Polypropylene Composite Films

Byeong-Joo Kim\*, Biplab K. Deka\*\*, Gu-Hyuk Kang\*, Sang-Ha Hwang\*, Young-Bin Park\*\*†, In-Chan Jeong\*\*\*, Dong-Hyuk Choi\*\*\*, Dong-Il Son\*\*\*

**ABSTRACT:** Polypropylene films reinforced with multi-walled carbon nanotubes and exfoliated graphite nanoplatelets were fabricated by extrusion, and the effects of filler type and take-up speed on the mechanical properties and microstructure of composite films were investigated. Differential scanning calorimetry revealed that the addition of carbon nanomaterials resulted in increased degree of crystallinity. However, increasing the take-up speed reduced the degree of crystallinity, which indicates that tension-induced orientations of polymer chains and carbon nanomaterials and the loss of degree of crystallinity due to rapid cooling at high take-up speeds act as competing mechanisms. These observations were in good agreement with tensile properties, which are governed by the degree of crystallinity, where the C-grade exfoliated graphite nanoplatelet with a surface area of 750 m<sup>2</sup>/g showed the greatest reinforcing effect among all types of carbon nanomaterials used. Scanning electron microscopy was employed to observe the carbon nanomaterial dispersion and orientation, respectively.

**초 록:** 본 연구에서는 폴리프로필렌과 다양한 탄소나노소재를 사용하여 제조한 복합재의 압출방향 및 권취속도에 따른 기계적 물성과 결정화도에 대한 연구를 수행하였다. 폴리프로필렌에 탄소나노소재를 균일하게 분산시키기 위해 미분쇄기에 폴리프로필렌 분말(<700 μm)과 탄소나노소재를 혼합한 후 나노복합재 필름 제조를 위해 압출기를 사용하였다. 나노복합재 필름의 결정화도를 분석하기 위해 differential scanning calorimetry를 이용하였다. 기계적 물성을 인장시험을 통해서 측정된 후 순수 폴리프로필렌 물성과 비교하였고, 압출 시 필름 권취속도에 대한 나노복합재 결정화도의 차이를 확인하였다. 탄소나노소재를 첨가함으로써 고분자 필름의 기계적 물성이 향상됨을 확인하였고, 그에 따른 결정화도 역시 증가하는 것을 확인하였다. 반면, 권취속도가 증가 할수록 압출물의 냉각속도도 역시 증가함으로써 결정화도가 오히려 감소함을 확인하였다.

**Key Words:** 탄소나노튜브(carbon nanotube), 그래핀 나노플레이트(exfoliated graphite nanoplatelet), 나노복합재(nanocomposite), 필름압출(film extrusion), 결정화도(degree of crystallinity), 권취속도(take-up speed)

접수: 2013년 5월 11일, 수정: 2013년 8월 24일, 게재승인: 2013년 8월 26일

\*울산과학기술대학교 기계 및 신소재공학부 대학원

\*\*울산과학기술대학교 기계 및 신소재공학부 기계공학전공

\*\*†울산과학기술대학교 기계 및 신소재공학부 기계공학전공, Corresponding author (E-mail: ypark@unist.ac.kr)

\*\*\*동국실업 주식회사

## 1. 서 론

방향성을 가지는 나노복합재는 학문적 뿐만 아니라 산업적으로도 넓게 다루어지고 있는 연구분야이다. 나노복합재를 구성하는 고분자 및 나노소재의 배향은 morphology와 기계적 물성에 큰 영향을 미친다[1]. 특히, 폴리프로필렌(Polypropylene, PP)을 모재로 하는 나노복합재는 우수한 가격경쟁력과 성형성으로 인해 큰 시장성을 갖는 자동차나 포장용기 산업에서 적용이 검토되고 있으며, 탄소나노복합재 및 금속산화물과 함께 개발되어 왔다[2,3].

본 연구의 목표는, 나노복합재 필름을 압출공정을 이용하여 제조하고, 이를 구성하는 고분자와 탄소나노소재의 배향 및 압출속도에 따른 기계적 물성과 결정화도(Degree of crystallinity)를 고찰하는 것이다. 효과적인 탄소나노소재의 배향을 위해서는 고분자 모재 내에서의 균일한 분산이 선행되어야 한다. 탄소나노소재 분산은, 분말상태에서의 혼합 및 용매와 초음파 파쇄를 이용한 방법 등을 이용하여 최적의 분산방법 및 조건을 도출한 결과, 기존의 용매를 이용한 분산기법에서 탈피하여, 대량으로 연속분산이 가능한 압출공정을 도입하였다. 분산도를 극대화하기 위해서, 펠렛 형태의 고분자 수지를 분말형태로 분쇄해서 미분쇄기를 이용하여 탄소나노소재와 혼합하고, 압출기를 이용하여 나노복합재 필름을 제조하였다.

압출기를 이용한 고분자 복합재 내 나노소재 배향에 관한 연구는 나노클레이-PP 복합재에 대해서 보고된 바 있다[4]. 아울러, 나노소재가 고분자 내에서 nucleation site 역할을 하여 결정화도를 높인다고 밝혀진 바 있으며 [5,6], 특히 압출방향으로 성장된 결정화 구조가 PP 나노복합재 필름의 기계적 물성을 배가시킨다. 본 논문은, 다양한 길이를 갖는 다중벽 탄소나노튜브(Multi-walled carbon nanotube, MWCNT)와 다양한 크기를 갖는 그래핀 나노플레이트(Exfoliated graphite nanoplatelet, xGnP)가 첨가된 PP 나노복합재의 제조-미세구조-물성간 상관관계를 보고한다. 나노소재 종류 뿐만 아니라 압출 시 권취속도가 PP 분자사슬의 결정화도와 탄소나노소재의 배향에 미치는 영향을 실험적으로 분석하였다.

## 2. 실 험

### 2.1 재료

탄소나노소재는 한화나노텍의 MWCNT인 CM-100, CM-250과 미국 XG Sciences사의 xGnP인 M-5, C-750을 사용하였다. CM-100과 CM-250은 95% 이상의 순도와 10-15 nm의 직경을 가지며, 평균길이가 각각 100과 250  $\mu\text{m}$ 이다. M-5는 평균크기, 두께, 표면적이 각각 5  $\mu\text{m}$ , 6-8 nm, 120-150  $\text{m}^2/\text{g}$ 인 반면, C-750은 2  $\mu\text{m}$  이하, 2 nm, 750  $\text{m}^2/\text{g}$ 이다. 고분자는 대한유화의 PP(POLYPRO 1088 General Homo PP Film

(IPP) Grade)를 사용하였고, 엘렉스폴리테크사가 고분자 파우더(<700  $\mu\text{m}$ )를 제작, 공급하였다.

### 2.2 나노복합재 필름 제조

PP 파우더와 탄소나노소재(1 wt.%)의 1차 혼합을 위해 미분쇄기에 투입하여 25분간 혼합하였다. 효과적인 습기제거를 위해 진공오븐에서 110°C에서 9시간 이상 건조하였다. 압출기(Randcastle사의 RCP-0625 single-screw extruder; 직경 16 mm)는 고분자에 전단과 elongational flow를 동시에 가할 수 있도록 스크류를 특수 설계한 것으로, 용융상태에서 2차 혼합 및 분산을 수행하는데 사용하였다. 1차 혼합 및 건조가 완료된 재료를 압출하기 전 압출기의 예열 및 시운전을 위해 스크류 회전속도를 7 rpm, 압출기의 배럴온도는 구역별로 180, 200, 170°C가 되도록 설정하였다. 압출 시에는 스크류 회전속도를 12 rpm으로 설정 후 권취속도를 최대 허용속도의 10, 20, 30, 40, 90%로 순차적으로 증가시키며 필름을 압출하였다. 압출장비와 샘플종류를 각각 Fig. 1과 Table 1에 나타내었다.

### 2.3 미세구조 분석 및 기계적 물성 평가

나노복합재 필름 내 고분자의 결정화도를 확인하기 위하여 DSC(Differential scanning calorimetry) 분석을 수행하였다(TA Instruments Q800, USA). 질소 분위기에서 온도범

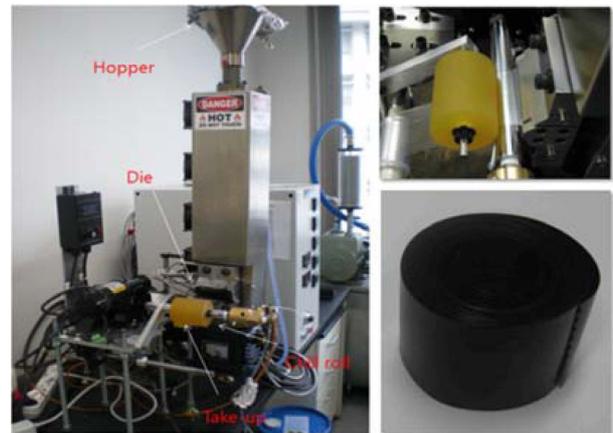


Fig. 1. Vertical-type single screw extruder for continuous nano-composite film processing (left) and extruded films (right).

Table 1. Sample specifications

Sample No.	Filler type	wt. %	Take-up speed (%)
1	CM-100	1	10, 20, 30, 40, 90
2	CM-250		
3	M-5		
4	C750		

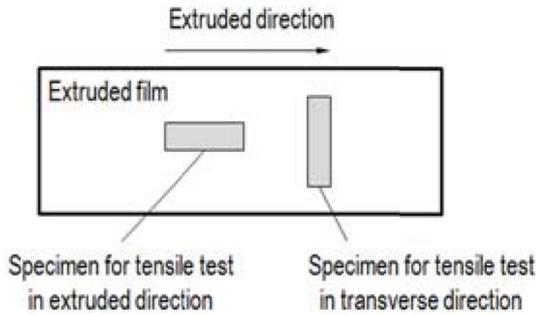


Fig. 2. Tensile test specimen orientations.

위  $-40\sim 250^{\circ}\text{C}$ , 승온속도  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 조건을 사용하였다. DSC로부터 도출된 열선도를 기반으로 식 (1)을 사용하여 결정화도를 계산하였다. 계산에 필요한 값인 100% 결정화된 PP의 엔탈피 변화( $\Delta H_{m,theo}$ )는  $8.70\text{ kJ}/\text{mol}$ 을 사용하였다[7] ( $\Delta H_{m,exp}$ 는 측정된 엔탈피 변화를 나타냄).

$$X_c = \left( \frac{\Delta H_{m,exp}}{\Delta H_{m,theo}} \right) \times 100 \quad (1)$$

25-watt 레이저 절단기(Universal Laser Systems, VersaLaser 2.30)를 이용하여  $2\text{ mm} \times 30\text{ mm}$  크기 시편을 제작하여, ASTM D638에 준하여 인장시험을 수행하였다. 1 kN 로드셀을 장착한 Instron 5982 만능재료시험기를 사용하였고,  $1\text{ mm}/\text{min}$ 의 crosshead 속도로 하중을 인가하였다. 필름 압출 시 인가되는 인장에 의한 고분자의 결정화 및 탄소나노소재의 배향에 따른 효과를 검토하기 위해서, Fig. 2에서 보는 바와 같이 압출방향과 이에 수직인 방향으로 시편을 절단하여 인장시험을 수행하였다.

제조된 나노복합재 필름의 미세구조를 분석하기 위해 전자현미경(High-resolution scanning electron microscopy, HR-SEM, FEI Nanonova 230)을 사용하였다. 나노복합재 파단면을 SEM으로 관찰함으로써, 나노소재의 분산과 배향 정도를 분석하였다.

### 3. 결과 및 토론

#### 3.1 결정화도 분석

다양한 권취속도로 압출된 1 wt.% MWCNT- 및 xGnP-PP 나노복합재 필름의 DSC 선도를 Fig. 3에 나타내었다. 아울러, 식 (1)을 이용하여 계산된 결정화도 Table 2에 정리하였다.

Table 2로부터 neat PP 필름 대비 탄소나노소재가 첨가된 PP 복합재 필름의 결정화도가 높음을 알 수 있다. 이는 탄소나노소재가 PP 모재 내에서 nucleation site 역할을 하기 때문인데[9], 이는 탄소나노소재의 첨가로 인해 PP의 기계적 물성을 향상시킬 수 있음을 의미한다. 또한, 권취속도가 증가할수록 고분자 결정화도가 증가하리라 예상되지만, 이

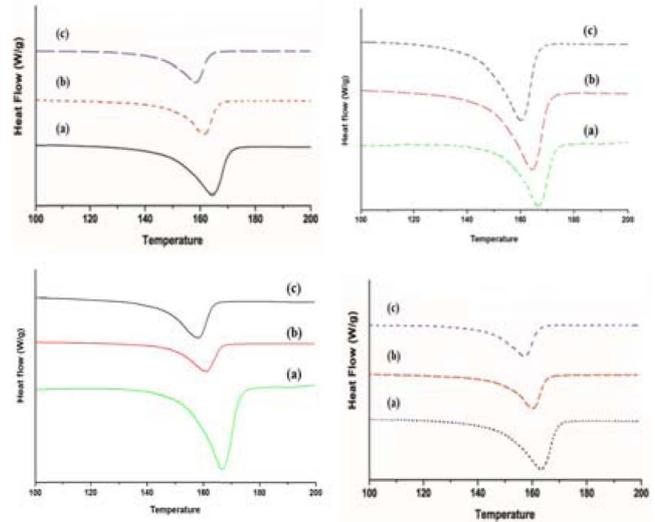


Fig. 3. DSC thermograms of PP reinforced with 1 wt.% M-5, C-750, CM-100 and CM-250 in regular sequence at (a) 10%, (b) 40%, and (c) 90% take up speed. Endothermic peaks of melting are observed.

Table 2. Degree of crystallinity determined from DSC

Take-up speed	Degree of crystallinity				
	Neat PP	PP/CM-100	PP/CM-250	PP/M-5	PP/C-750
10%	24.54	27.53	26.01	26.65	28.82
40%	21.13	24.23	25.40	24.64	25.95
90%	19.32	21.76	22.21	20.35	21.42

와는 반대로 melting endothermic peak과 결정화도가 오히려 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 권취속도가 증가함으로써 필름의 냉각속도 역시 증가하여, 결정화를 억제하는 것으로 생각된다. 따라서 압출시 die와 권취롤러간 거리조절이 중요하다.

#### 3.2 기계적 물성 평가

Fig. 4와 5는 각각 압출방향과 이에 수직인 방향으로 측정된 인장물성을 탄소나노소재 종류 및 권취속도(10, 20, 30, 40, 90%)에 대해서 보여준다. Neat PP의 경우, 권취속도가 증가할수록 인장탄성률과 인장강도가 감소함을 알 수 있는데, 이는 PP의 결정화도가 압출시 인가되는 인장력의 증가보다 냉각속도의 감소에 더 많은 영향을 받음을 알 수 있다.

Fig. 4에서 보는 바와 같이, 권취속도 뿐만 아니라 탄소나노소재의 종류에 따라 인장탄성률이 다르게 나타남을 알 수 있다. PP/CM-100과 PP/M-5의 경우 반전이 일어나지만, 전반적으로 유사한 경향을 보이며, 이로부터 인장탄성률이 권취속도에 반비례함을 알 수 있다. 탄소나노소재가 첨가되면 neat PP 대비 인장탄성률이 증가함을 알 수 있다. 최

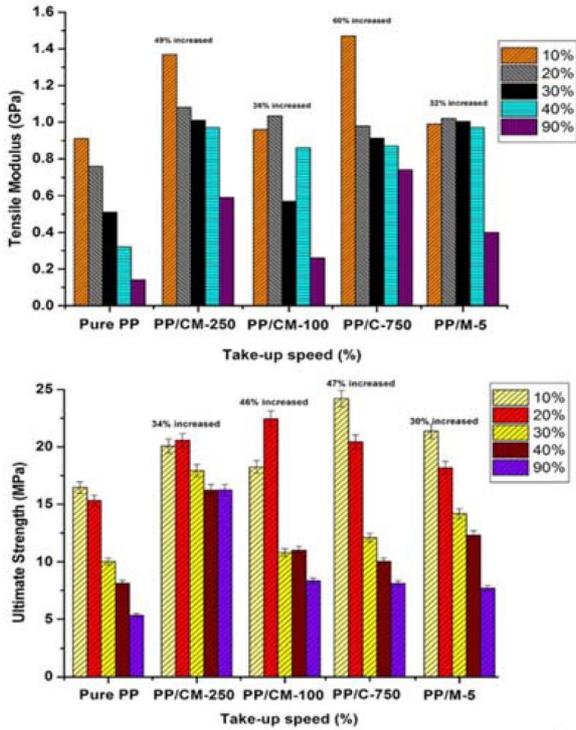


Fig. 4. Tensile moduli (top) and strengths (bottom) of neat PP and PP/carbon nanomaterial films (1 wt.%) at different take-up speeds (measured in the extruded direction).

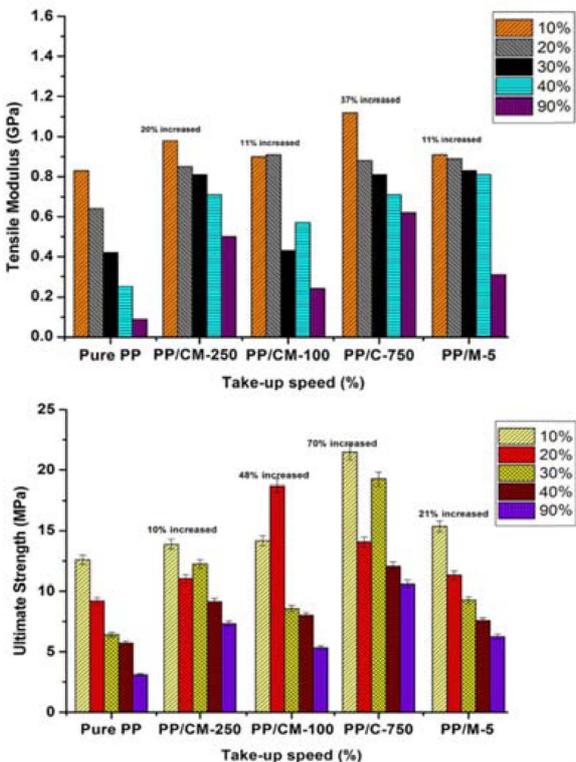


Fig. 5. Tensile moduli (top) and strengths (bottom) of neat PP and PP/carbon nanomaterial films (1 wt.%) at different take-up speeds (measured in the transverse direction).

대 인장탄성률은 PP/C-750이 10% 권취속도로 제조되었을 때 얻을 수 있었으며, neat PP 대비 60%의 인장탄성률 향상을 얻었다. PP/CM-100, PP/CM-250, PP/M-5는 각각 36, 49, 32%의 인장탄성률 향상을 보였다.

권취속도에 따른 탄소나노복합재의 인장강도도 인장탄성률과 마찬가지로 권취속도에 반비례하는 것을 확인할 수 있으며(Fig. 4 하단), PP/CM-100과 PP/CM-250에서 권취속도가 20%일 때, 역전이 일어남을 알 수 있다. 최대 인장강도 역시 PP/C-750이 10% 권취속도로 제조되었을 때 얻을 수 있으며, 47%의 인장강도 향상을 보였다. 인장탄성률과 인장강도 모두 탄소나노물질로 강화되었을 때 증가함을 확인할 수 있으며, 이는 앞서 설명한대로 나노입자가 nucleation site 역할을 함으로써 결정화도를 높여 기계적 물성을 향상시켰기 때문이다.

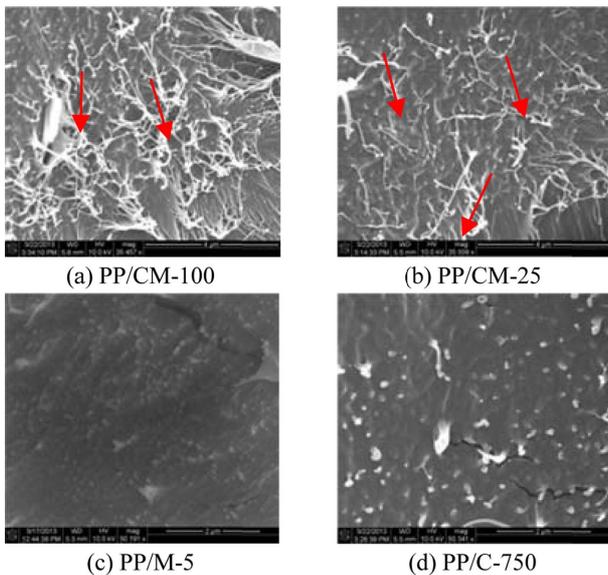
기계적 물성을 증가시키는 방법에는 결정화도를 증가시키는 것 외에 다른 보강재 첨가, 균일한 분산 및 배열 등이 중요한 인자로 작용하며, 복합재를 구성하는 모재와 보강재간 계면접착력 또한 중요하다. 따라서 이러한 다양한 인자들을 동시에 고려하면 더욱 업그레이드된 결과를 얻을 수 있을 것이다.

압출방향에 수직인 방향으로 측정된 neat PP 및 나노복합재 필름의 인장물성을 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 압출방향으로 측정된 결과와 마찬가지로 권취속도의 증가에 따라 인장탄성률이 대체로 감소하는 경향을 보이며, PP/CM-100의 경우 반전이 일어나지만 모든 샘플이 유사한 경향을 보임을 알 수 있다. Neat PP의 급격한 인장탄성률의 감소는 압출방향의 결과와 유사하며, 이 역시 냉각속도의 차이에 따른 결정화도 차이에 기인한다. 최대 인장탄성률 및 인장강도 역시 PP/C-750이 10%의 권취속도로 제조되었을 때 얻을 수 있었으며, 각각 neat PP 대비 37, 70%의 향상을 보인다. 이는 C-750의 미세한 입자 크기와 우수한 분산성 때문인 것으로 생각된다.

압출방향에 수직인 방향 역시 압출방향과 비슷하게 탄소나노소재를 첨가함에 따라 기계적 물성이 증가하는 결과를 얻었지만, 전체적으로 볼 때 압출방향의 거의 모든 물성이 압출방향에 수직인 방향과 비교했을 때 더 높은 것을 알 수 있다. 이는 압출에 의해 탄소나노소재가 배향함으로써 나노복합재가 비등방성(Anisotropy)를 갖게 됨을 직접적인 아니지만 간접적으로 증명하는 결과이다.

### 3.5 미세구조 평가

탄소나노소재로 강화된 PP 필름 파단면의 SEM 사진을 Fig. 6에 나타내었다. 네 종류의 나노복합재 모두 대체로 우수한 나노소재 분산을 보인다. 특히 C-750이 가장 우수한 분산을 보이는데, 이는 PP/C-750의 우수한 기계적 물성에 그대로 반영된 것으로 보인다. MWCNT 복합재의 경우 압출에 의해서 약간의 방향성이 있어 보이지만 곳곳에 뭉침



**Fig. 6.** SEM images of fracture surfaces of extruded carbon nano-material-PP composites.

현상이 관찰되어, xGnP 대비 분산성이 좋다고 볼 수 없다 (xGnP 복합재는 평판 형상이라 SEM 사진만으로 방향성을 판단하기 어렵다.).

#### 4. 결 론

본 연구에서는, 압출에 의해 제조된 MWCNT- 및 xGnP-PP 나노복합재에 대해서, 탄소나노소재 종류, 권취속도, 압출방향 등에 따른 기계적 물성과 제조공정-미세구조-물성 간 상관관계에 대한 연구를 수행하였다. 본 연구를 통해서 고분자 사슬의 결정화도가 나노복합재의 기계적 물성에 큰 영향을 미치는 것을 확인하였다. 탄소나노소재가 고분자의 결정화도를 증가시킴으로써 기계적 물성을 향상시켰다. 기계적 물성은 권취속도에 반비례하였고, 네 종류의 탄소나노소재 중 C-750이 가장 우수한 분산성과 기계적 물성을 보였다.

#### 후 기

본 연구는 지식경제부가 지원하는 동남광역경제권 선도

산업 육성사업 연구과제로 수행된 것이며, 지원에 대해 진심으로 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Tanami, G.A., Wachtel, E., and Marom, G., "Orientated CNT-polypropylene Nanocomposite Films Made from Extruded Monofilaments," *Polymer Composites*, Vol. 34, No. 3, 2013, pp. 382-389.
2. Logakis, E., Pollatos, E., Pandis, C., Peoglos, V., Zuburtikudis, I., Delides, C.G., Vatalis, A., Gjoka, M., Syskakis, E., Viras, K., and Pissis, P., "Structure-property Relationships in Isotactic Polypropylene/multi-walled Carbon Nanotubes Nanocomposites," *Composites Science and Technology*, Vol. 70, 2010, pp. 328-335.
3. Wang, Z.-J., Kwon, K.-J., Gu, G.-Y., Kim, H.-S., Kim, D.-S., Lee, C.-S., and Park, J.-M., "Evaluation of Mechanical Properties and Damage Sensing of CNT-polypropylene Composites by Electro-micromechanical Techniques," *Journal of Korea Society for Composite Materials*, Vol. 26, No. 1, 2013, pp. 1-6.
4. Treece, M.A., and Oberhauser, J.P., "Processing Polypropylene-clay Nanocomposites: Single-screw Extrusion with In-line Supercritical Carbon Dioxide Feed Versus Twin-screw Extrusion," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 103, No. 2, 2007, pp. 884-892.
5. Seo, M.K., Lee, J.R., and Park, S.J., "Crystallization Kinetics and Interfacial Behaviors of polypropylene Composites Reinforced with Multi-walled Carbon Nanotubes," *Materials Science and Engineering A*, Vol. 404, 2005, pp. 79-84.
6. Assouline, E., Lustiger, A., Barber, A.H., Cooper, C.A., Klein, E., Wachtel, E., and Wagner, H.D., "Nucleation Ability of Multiwall Carbon Nanotubes in Polypropylene Composites," *Journal of Polymer Science Part B*, Vol. 41, 2003, pp. 520-527.
7. Shin, J.H., Kim, K.W., Ahn, H.J., and Ahn, J.H., "Electrochemical Properties and Interfacial Stability of (PEO)<sub>10</sub>LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>-Ti<sub>n</sub>O<sub>2n1</sub> Composite Polymer Electrolytes for Lithium/sulfur Battery," *Materials Science and Engineering B*, Vol. 95, 2002, pp. 148-156.
8. Bhattacharyya, A.R., Sreekumar, T.V., Liu, T., Kumar, S., Ericson, L.M., Hauge, R.H., and Smalley, R.E., "Crystallization and Orientation Studies in Polypropylene/single Wall Carbon Nanotube Composite," *Polymer*, Vol. 44, 2003, pp. 2373-2377.
9. Soitong, T., and Pumchusak, J., "The Relationship of Crystallization Behavior, Mechanical Properties, and Morphology of Polypropylene Nanocomposite Fibers," *Journal of Materials Science*, Vol. 46, 2011, pp. 1697-1704.