

## 다중벽 탄소나노튜브가 포함된 전기 전도성 아크릴계 접착제의 유화 종합 및 그 물성

권재범 · 박성환 · 김성훈 · 조지은\* · 한창우\* · 박경태\* · 하기룡†

계명대학교 공과대학 화학공학과, \*케이디켐 기술연구소  
(2015년 1월 5일 접수, 2015년 2월 9일 수정, 2015년 2월 27일 채택)

### Emulsion Polymerization of Electrically Conductive Acrylic Pressure Sensitive Adhesives (EPSAs) Containing Modified MWCNTs and Their Properties

Jaebom Kwon, Seonghwan Park, Sunghoon Kim, Jieun Jo\*, Changwoo Han\*,  
Kyungtae Park\*, and KiRyong Ha†

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea  
\*KDChem, Daegu 704-801, Korea

(Received January 5, 2015; Revised February 9, 2015; Accepted February 27, 2015)

**초록:** 본 연구에서는 개질된 다중벽 탄소나노튜브(MWCNTs)를 충전제로 사용하여 전기 전도성 아크릴계 접착제 제조에 관한 연구를 수행하였다. 황산:질산(3:1 v/v)의 혼산을 사용하여 MWCNTs 표면에 카르복시기를 도입 후,  $\text{SOCl}_2$ 와 1,4-butanediol(BD)를 반응시켜 MWCNT-OH를 제조하였다. 제조된 MWCNT-OH에 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPTMS)를 반응시켜 methacrylate기를 도입하였다. 표면 개질된 MWCNT, 2-ethylhexyl acrylate(2-EHA), *n*-butyl acrylate(*n*-BA), methyl methacrylate(MMA)와 acrylic acid(AAc)를 단량체로 하여 유화중합법으로 아크릴계 접착제를 제조하였다. MWCNT-MPTMS의 함량이 0~0.5 wt%로 증가할수록, 점도, 박리강도 및 점착력은 증가하고, 면 저항 값은 낮아지는 것을 확인하였다.

**Abstract:** In this study, multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) were oxidized with a mixture of  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3(3:1 \text{ v/v})$ . After oxidation, oxidized MWCNTs were treated with thionyl chloride ( $\text{SOCl}_2$ ) and 1,4-butanediol (BD) in sequence at room temperature to introduce hydroxyl groups on the surface of MWCNTs. The prepared MWCNT-OH was silanized with 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane (MPTMS), to introduce polymerizable methacrylate groups to make MWCNT-MPTMS. MWCNT-MPTMS was used for the emulsion polymerization of 2-ethylhexyl acrylate (2-EHA), *n*-butyl acrylate (*n*-BA), methyl methacrylate (MMA), and acrylic acid (AAc) as monomers to prepare electrically conductive acrylic pressure-sensitive adhesive (EPSA). We found increase of  $T_g$ , viscosity, peel strength and tack and decrease of sheet resistivity with increase of MWCNT-MPTMS contents in EPSA from 0 to 0.5 wt%.

**Keywords:** MWCNT, silane coupling agent, emulsion polymerization, electrically conductive pressure sensitive adhesive.

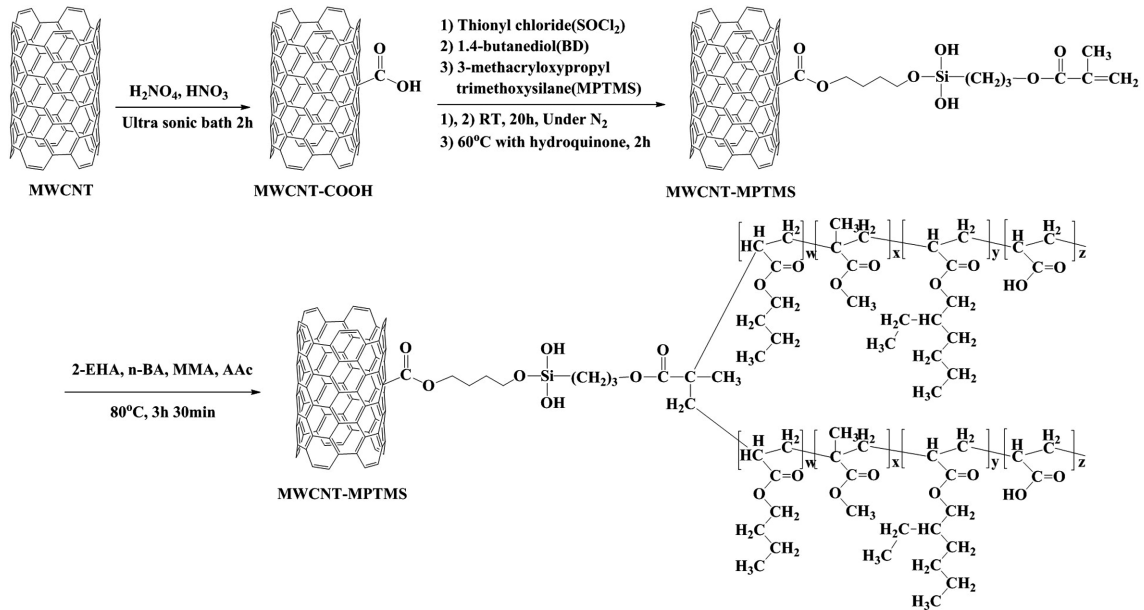
## 서 론

탄소나노튜브(CNT)는 1991년 일본의 Iijima 박사가 탄소의 결합구조를 연구하던 중 처음으로 튜브 형태의 탄소구조를 발견한 이래 우수한 물성으로 인하여 나노복합재료를 제조할 때 충전제(filler)로 널리 사용되고 있다.<sup>1</sup> CNT의 전기 전도성은 구리보다 1000배 높고, 열전도성은 다이아몬드와 유사한 것으로 알려져 있다.<sup>2,3</sup> 또한 CNT의 원자구조가 탄소-탄소구조로 이루어져 있어서, 강도는 철강보다 100배 뛰어

나고 높은 종횡비(aspect ratio)의 형태학적인 특성으로 인하여 높은 비표면적을 가지고 있다. CNT의 이러한 특성을 이용하여 전기, 전자, 반도체 및 우주 산업에 널리 적용하려는 연구가 국내·외에서 활발히 이루어지고 있다.<sup>4,6</sup>

CNT를 고분자 매트릭스 내에 분산시켜 충전제로서 사용하기 위해서는 bundle 형태로 존재하는 CNT를 균일하게 분산시키는 것이 매우 중요하다. 그러나 CNT 입자들 사이의 강한 반데르발스 힘(van der Waals force) 때문에 CNT의 균일한 분산이 어렵고, 분산된 CNT가 고분자 매트릭스 내에서 반데르발스 힘에 의해 재응집현상이 쉽게 일어나기 때문에, CNT를 복합재료 내에 안정적이면서 균일하게 분산시키는 기술 개발이 매우 필요하다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 CNT 표면을 물리적 및 화학적으로 처리하는 방법에 관한 다

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: ha.kiryong@gmail.com  
©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.



**Scheme 1.** Schematic diagram of surface modification process of MWCNTs and the emulsion polymerization of EPSA containing modified MWCNT-MPTMS.

양한 연구들이 진행되고 있다.<sup>7-10</sup>

CNT를 이용한 고분자 복합재료 제조방법은 용융혼합(melt mixing), 직접중합(*in-situ* polymerization) 및 용액혼합(solution mixing)법 등이 소개되어 있으며 본 연구에서는 직접중합법의 일종인 유화중합법을 사용하였다. 유화중합은 volatile organic compound(VOC)에 의한 환경적 피해가 적고 중합열 제거의 용이성 및 균일한 온도 유지가 가능하다는 장점이 있다. 또한 에멀전의 점도가 낮기 때문에 중합물의 농도를 높게 함으로써 중합반응의 조작성이 쉬우며 단위생산 능력당 설비와 가공비가 비교적 저렴하다는 장점 때문에 복합재료 제조에 매우 유용한 것으로 알려져 있다.<sup>17</sup> 본 연구에서는 환경문제 및 안정성의 장점으로 인하여 수계형 점착제의 수요가 증가함에 따라 유화중합을 이용하여 전도성이 뛰어난 MWCNT를 개질하여 MWCNT-MPTMS가 포함된 수계형 전기 전도성 아크릴계 점착제를 제조하는 연구를 수행하였다.

기존에는 전도성 점착제를 제조하기 위하여 금속분말(Cu, Ni, Al)을 충전제로 주로 사용하고 있지만 MWCNT의 우수한 전기전도성과 높은 중형비를 이용하여 MWCNT를 충전제로 이용하는 전기 전도성 점착제 제조에 대한 연구가 활발히 수행되고 있다.<sup>11-16</sup>

고분자 복합재료를 유화중합할 때 충전제로 사용하는 MWCNT 표면과 단량체의 중합으로 생성되는 고분자 매트릭스 사이의 계면에서 화학결합이 생성되어야 복합재료에 부하가 걸릴 때 충전제인 CNT에 부하가 잘 전달될 수 있다. 따라서 CNT 표면을 개질하여 라디칼 중합이 가능한 methacrylate기를 도입하고 methacrylate기가 도입된 MWCNT(MWCNT-MPTMS)를 충전제로 사용하여 유화중합법으로 점착제를 제

조하여 점착 특성에 미치는 영향을 연구하였다.

점착제로 사용하기 위해서는 점착제의  $T_g$ 가  $-80\sim-40^\circ\text{C}$ 의 범위가 적당하기 때문에 중합된 점착제의  $T_g$ 가 위 범위에 맞게 단량체 종류와 양을 선정하여 중합하였다. 2-ethylhexyl acrylate(2-EHA) 단일 중합체의  $T_g$ 는 203 K로 점착제 제조의 주단량체이고 *n*-butyl acrylate(*n*-BA)와 methyl methacrylate(MMA) 단일 중합체들의  $T_g$ 는 각각 233와 378 K로 점착제의  $T_g$  조절용 단량체들이고 acrylic acid(AAc) 단일 중합체의  $T_g$ 는 379 K로써 점착제 고분자의 점착력을 높이는 단량체로 사용하였다.<sup>17</sup>

유화제는 음이온(sodium dodecyl sulfate, SDS)/비이온(polyethylene glycol *tert*-octylphenyl ether, Triton X-114) 유화제를 3:2의 비율로 혼용하여 사용하였다.<sup>9,10</sup> 개시제는 과황산칼륨(potassium persulfate, KPS)을 사용하였으며 Scheme 1에 MWCNT의 표면 개질 순서 및 유화중합에 의한 점착제 제조 과정을 간략히 나타내었다.

따라서 본 연구에서는 MWCNT를 개질한 후, 개질된 MWCNT가 포함된 수계형 아크릴계 점착제를 유화중합법으로 제조하여 MWCNT 함량에 따른 점착제의  $T_g$ , 점도, 박리강도, 초기점착력 및 면 저항값에 미치는 영향을 연구하였다.

## 실 험

**재료.** 본 연구에서 사용한 MWCNT는 촉매 화학 기상 증착법(catalyst chemical vapor deposition, CCVD)으로 합성된 Nanocyl(NC7000, Belgium,  $\geq 90\%$ , 전기 전도율:  $10^5\sim 10^7 \Omega/\text{sq}$ , 직경: 약 9.5 nm, 중형비  $>100$ )를 사용하였다. 질산

(Duksan, 60%), 황산(Duksan, 95%), dimethyl sulfoxide (DMSO, OCI materials, 99%), thionyl chloride(SOCl<sub>2</sub>, Daejung), 1,4-butanediol(B.D, Daejung, 98.5%), dimethyl formamide(DMF, Daejung, 99.5%), 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane(MPTMS, ≥90%, T.C.I.), 에탄올(99.9%, 0.1% H<sub>2</sub>O, Duksan), 2-ethylhexyl acrylate (2-EHA, Duksan, 99%), *n*-butyl acrylate(*n*-BA, Duksan, 99%), methyl methacrylate(MMA, Duksan, 99%), acrylic acid(AAc, Duksan, 99%), polyethylene glycol *tert*-octylphenyl ether (Triton X-114, laboratory grade, Sigma Aldrich), sodium dodecyl sulfonate(SDS, Sigma Aldrich, 99%), sodium bicarbonate(OCI materials, 99.5%) 및 potassium persulfate (KPS, Sigma Aldrich)를 구입하여 별도의 정제 없이 사용하였다.

**MWCNT-COOH 제조.** 1.5 g의 MWCNT와 750 mL의 황산:질산(3:1 v/v)의 혼산을 1000 mL 미디어 병(media bottle)에 넣고 2시간 동안 상온에서 bath형 초음파기(Mode: Normal, Power: High, 60 Hz, 820 W)를 사용하여 분산하며 반응시켰다. 반응 후, 진공펌프, büchner funnel 그리고 teflon membrane filter(Merck Millipore R3EA06791)를 사용하여 진공 여과하고 탈이온수로 수 차례 세척한 후, 70 °C 진공오븐에서 12시간 동안 건조하여 MWCNT-COOH를 제조하였다.<sup>18</sup>

**MWCNT-OH 제조.** MWCNT-COOH 2.0 g, DMSO 150 mL 및 SOCl<sub>2</sub> 5 mL를 250 mL 4구 둥근바닥 플라스크에 넣고 온도계, 기계식 교반기 및 질소투입기를 설치하여 상온에서 질소 분위기하에서 20시간 동안 교반하면서 반응시킨 후 10 mL DMF와 4 mL BD를 위 반응물에 첨가하여 20시간 동안 교반하며 더 반응시켰다.<sup>19</sup> 반응 후, büchner funnel, cellulose fiber filter paper(Advantec 10720050)를 사용하여 진공 여과하고 DMSO, DMF 및 acetone 그리고 탈이온수로 순차적으로 세척하고<sup>19</sup> 70 °C의 진공오븐에서 12시간 동안 건조하여 MWCNT-OH를 제조하였다.

**MPTMS와 결합된 MWCNT-MPTMS 제조.** MWCNT-OH 1.0 g과 에탄올 160 g을 500 mL 비이커형 반응기에 넣고 상온에서 1시간 동안 bath type 초음파기로 분산시켰다. 또한 250 mL의 비이커에 MPTMS 2.0 g, 에탄올 40 g과 중합금지제인 hydroquinone(HQ) 0.15 g을 넣고 자석교반기로 상온에서 1시간 동안 교반하여 MPTMS를 미리 가수분해 하였다. MWCNT-OH가 분산된 500 mL 비이커형 반응기에 250 mL 비이커에 담긴 미리 가수분해된 MPTMS 용액을 넣고 bath type 초음파기로 상온에서 1시간 동안 더 초음파 처리를 하였다. 초음파 처리 후 500 mL 비이커형 반응기를 60 °C에서 200 rpm으로 2시간 동안 교반하였다.<sup>20</sup> 실란 반응 후, büchner funnel, cellulose fiber filter paper(Advantec 10720050)를 사용하여 여과한 후 에탄올, 아세톤 그리고 탈이온수를 순차적

으로 사용하여 세척하고<sup>14</sup> 70 °C 진공오븐에서 12시간 동안 건조하여 MWCNT-MPTMS를 제조하였다.

**MWCNT-MPTMS가 포함된 점착제 제조.** 600 mL 비이커에 단량체에 대하여 0~0.5 wt%의 MWCNT-MPTMS, 2-EHA 106 g(0.57 mol), *n*-BA 80 g(0.62 mol), MMA 12 g(0.11 mol) 및 AAc 2 g(0.02 mol), 탈이온수 70 g, SDS 1.0 g, Triton X-114 0.65 g 및 Na<sub>2</sub>HCO<sub>3</sub> 0.3 g을 넣어 균질기(homogenizer)로 20분간 섞어 pre-emulsion을 제조하였다. 다른 500 mL 비이커형 반응기에 탈이온수 60 g, SDS 1.0 g, Triton X-114 0.65 g 및 Na<sub>2</sub>HCO<sub>3</sub> 0.3 g을 넣어 10분간 bath type 초음파기로 분산하였다. 10분간 분산 후, 5구 반응기 뚜껑, 2개의 적하깔때기, 냉각기, 온도계 및 기계식 교반기를 설치하여 oil bath를 이용하여 80 °C까지 승온하였다.

승온하는 동안 50 mL 비이커에 KPS 0.4 g과 탈이온수 10 g을 넣어 KPS를 용해시킨 다음 2개의 적하 깔때기(dropping funnel)를 사용하여 80 °C에 도달한 위 반응기에 물에 용해된 KPS 개시제와 pre-emulsion을 1 방울씩 3시간 30분 동안 적하하여 유화중합을 실시하였다. 중합 반응 후, 미반응 단량체의 중합률을 높이기 위하여 50 mL 비이커에 KPS 0.4 g과 탈이온수 10 g을 넣어 KPS를 용해시킨 후 적하 깔때기를 사용하여 위 반응기에 적하하고 1시간 동안 더 숙성을 실시하였다. 숙성 후, 자연 냉각을 통해 반응기 내부 온도가 40 °C 이하가 되면 반응을 종결하였다.<sup>11-16</sup>

**기기 및 분석.** MWCNT를 분산시키기 위하여 bath type(KODO사, JAC-5020)의 초음파기를 사용하였다. 표면 개질 과정을 거친 MWCNT에 도입된 작용기를 확인하기 위하여 fourier transform infrared(FTIR) 분광 광도계(Thermo Scientific, iS50)를 사용하였다. FTIR 분광 광도계를 사용하여 MWCNT의 개질 정도를 정량적으로 분석하기 위하여 각 개질공정에서 작용기가 도입된 MWCNT와 KBr를 1:200의 무게 비율로 섞어 약 0.03 g을 펠렛(pellet) 형태로 만들어 측정하였다. Deuterated triglycine sulphate(DTGS) 투과법으로 4000~400 cm<sup>-1</sup> 범위에서 4 cm<sup>-1</sup> 해상도로 64번 scan하여 측정하였다.<sup>18</sup> 유화 중합한 점착제의  $T_g$ 를 측정하기 위하여 differential scanning calorimeter(DSC, TA instrument, Q20)를 사용하였다. DSC를 통한  $T_g$  측정은 질소 분위기하에서 10 °C/min의 승온 속도로 -80~20 °C 범위의 온도 조건에서 측정한 2차 가열곡선을 사용하여 분석하였다. 또한 Fox equation 인 식 (1)을 이용하여 순수 점착제의 이론  $T_g$  값을 계산하여 DSC 측정된 실제  $T_g$  값과 비교하였다.<sup>21</sup>

$$\frac{1}{T_g} = \sum \frac{W(i)}{T_g(i)} = \frac{W(1)}{T_g(1)} + \frac{W(2)}{T_g(2)} + \frac{W(3)}{T_g(3)} + \frac{W(4)}{T_g(4)} \quad (1)$$

$T_g$ :  $T_g$  of copolymer (K)

$W(i)$ : weight fraction of component  $i$

$T_g(i)$ :  $T_g$  of component homopolymer  $i$

MWCNT-MPTMS가 포함된 접착제의 표면을 관찰하기 위하여 scanning electron microscopy(SEM, Magellan400)을 사용하였다. SEM을 사용한 접착제의 형태학적 분석은 sample stub에 접착제를 얇게 펴서 바른 후, 사산화오스뮴(osmium tetroxide, OsO<sub>4</sub>)을 사용하여 20초 동안 상온에서 코팅하여 측정하였다. 접도는 Brookfield사의 점도계(LVDV-II+P)를 사용하여 S64 spindle 및 20 rpm 속도로 측정하였다.

접착 성능 측정용 시편 제작은 양면 코로나 처리된 50 μm PET 필름을 사용하여 수계형 접착제를 바 코터기로 25 μm 두께로 도포한 다음 140 °C에서 5분간 건조하였다. 건조 후, 접착제가 도포된 PET 필름 위에 실리콘으로 처리된 이형 필름을 2 kg roller로 부착하여 시편을 제작하였다. 스테리스로 이루어진 시험판(SUS 판넬)은 너비 및 길이가 각각 50 mm 및 125 mm로 제작된 것을 표면을 methyl ethyl ketone(MEK)를 사용하여 세척하여 사용하였다.<sup>12,15</sup>

박리강도 측정은 한국산업규격 KS T 1028에 의거하여 제조된 시편을 각각 25×250 mm<sup>2</sup>로 잘라서 사용하였으며 제조된 시편을 2 kg roller로 시험판에 부착하고 180° 박리강도 측정기기(UTM, Kyungsung KST-05S)를 사용하여 300 mm/min의 속도로 MWCNT-MPTMS의 함량에 따라 세 번씩 측정하여 평균값과 표준편차를 나타내었다.

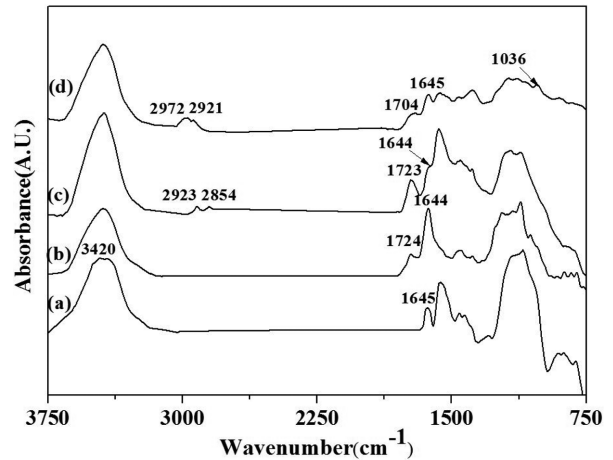
Ball tack 측정(ball tack tester, Cheminstruments RBT-100)은 한국산업규격 KS T 1028에 따라 제조된 시편을 각각 25×250 mm<sup>2</sup>로 잘라서 사용하였다. 수평인 바닥에 시편을 고정시킨 후 21.3°로 기울어진 경사면을 갖는 구름판을 설치한 후, 15/32 in 지름의 스테인레스 볼을 MEK로 세척한 후, 경사면에 굴러서 볼이 구른 거리(mm)를 측정하였다.<sup>12,15</sup> MWCNT-MPTMS의 함량에 따라 세 번씩 측정하여 평균값과 표준편차를 나타내었다.

면저항값(4-point probe, Mitsubishi Chemical MCP-T610)은 50 μm PET 필름 위에 접착제를 균일하게 도포하고 140 °C에서 5분간 건조과정을 거친 접착제 표면을 4-point probe로 9개 지점을 측정하여 평균값과 표준편차를 나타내었다.

## 결과 및 토론

**MWCNT 개질.** MWCNT의 개질 반응에 따라 표면에 도입되는 작용기들을 확인하기 위하여 FTIR을 이용하여 측정된 스펙트럼들을 Figure 1에 나타내었다.

Figure 1의 순수 MWCNT 스펙트럼 (a)에서는 3420 및 1645 cm<sup>-1</sup>에서 -OH의 신축 및 굽힘 피크가 각각 나타났으며 이러한 -OH 기에 의한 피크는 대기 중의 수분이 MWCNT 혹은 KBr 펠렛에 흡착하여 나타나는 것으로 판단된다.<sup>8</sup> (b)는 MWCNT-COOH의 스펙트럼으로 위 pristine MWCNT에서 나타나는 3420 및 1644 cm<sup>-1</sup>의 -OH 기에 의한 피크와 1724 cm<sup>-1</sup>에서 C=O 기 신축에 의한 피크가 새로이 나타났다.



**Figure 1.** FTIR spectra of (a) pristine MWCNT; (b) MWCNT-COOH; (c) MWCNT-OH; (d) MWCNT-MPTMS.

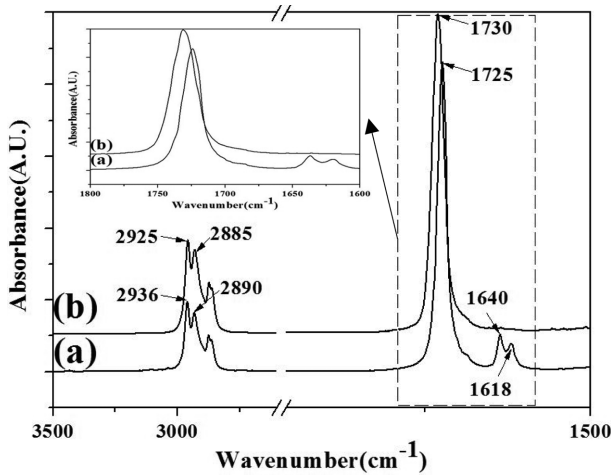
따라서 혼산 처리에 의하여 MWCNT 표면에 -COOH 기가 도입되었음을 확인하였다. (c)는 MWCNT-OH의 스펙트럼으로 1723 cm<sup>-1</sup>에서 C=O 신축 피크도 나타나지만 (b)의 MWCNT-COOH 스펙트럼과 다르게 2953와 2854 cm<sup>-1</sup>에서 새롭게 나타나는 CH<sub>2</sub> 신축 피크들로부터 MWCNT-OH 표면에 BD의 CH<sub>2</sub>가 도입된 것을 확인하였다. (d)는 MWCNT-MPTMS의 스펙트럼으로 2972 및 2921 cm<sup>-1</sup>에서 각각 -CH<sub>3</sub>와 -CH<sub>2</sub> 비대칭 신축 피크와 1704 cm<sup>-1</sup>에서 C=O 기의 신축 피크들이 나타났다.

MWCNT-MPTMS 스펙트럼에서는 C=O 기 피크가 MWCNT-OH의 1723에서 1704 cm<sup>-1</sup>로 낮은 파동수로 이동하여 나타나는 것은 MPTMS의 methacrylate 기의 C=O 결합이 옆에 있는 C=C에 의해 공액(conjugation)이 일어나기 때문으로 판단된다. 또한 1036 cm<sup>-1</sup>에서 Si-O-C 기에 의한 피크를 확인하였다. 따라서 MWCNT-OH를 MPTMS와 반응시켰을 때 MWCNT-OH 표면의 -OH 기와 MPTMS 사이의 실란화 반응으로 MWCNT 표면에 MPTMS가 효과적으로 접목 반응하여 결합이 생성된 것을 알 수 있었다.

2-EHA, BA, MMA 및 AAc의 4가지 단량체들을 1:0.7:0.1:0.01 무게 비로 혼합한 것과 위 단량체 조성에 MWCNT-MPTMS 0.3 wt%를 첨가하여 유화중합 수행 후 측정된 FTIR 스펙트럼들을 Figure 2에 각각 나타내었다.

2-EHA, BA, MMA 및 AAc의 4가지 단량체들을 단순히 혼합하여 유화중합을 수행하기 전 측정된 (a)는 2936 및 2890 cm<sup>-1</sup>에서 각각 CH<sub>2</sub>와 CH<sub>3</sub>의 신축 피크, 1725 cm<sup>-1</sup>에서 C=O 신축 피크, 1640 및 1618 cm<sup>-1</sup>에서 acrylate기 및 methacrylate기에 포함된 C=C 신축 피크들을 확인하였다.<sup>22</sup>

그러나 MWCNT-MPTMS를 충전제로 사용하여 유화 중합 후 측정된 스펙트럼인 (b)에서 2925 및 2885 cm<sup>-1</sup>에서 각각 CH<sub>2</sub>와 CH<sub>3</sub>의 신축 피크들을 확인하였다. 그러나 (b)의 스펙



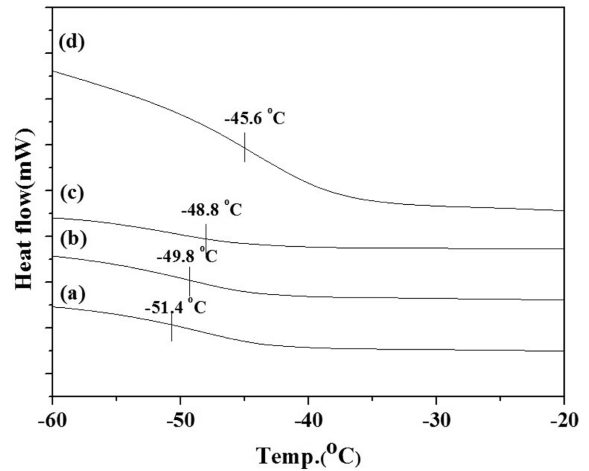
**Figure 2.** FTIR spectra of EPSAs before and after emulsion polymerization: (a) before emulsion polymerization; (b) after emulsion polymerization.

트럼에서는 (a)의 1640 및 1618  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 methacrylate 및 acrylate기들의 C=C 피크가 나타나지 않아서 유화중합에 사용된 단량체들의 methacrylate기 및 acrylate기가 라디칼 반응으로 중합반응 및 MWCNT-MPTMS와 접목반응하여 C-C로 변화된 것으로 판단된다. 또한 중합 전 1725  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나던 C=O 신축 피크가 중합 후 1730  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 것은 각 단량체의 C=C와 MWCNT-MPTMS의 C=C가 자유 라디칼 반응으로 중합됨으로써 C=O 결합이 C=C 기와의 공액 현상이 없어져서 피크가 높은 파동수로 이동하여 나타나는 것으로 확인되었다.

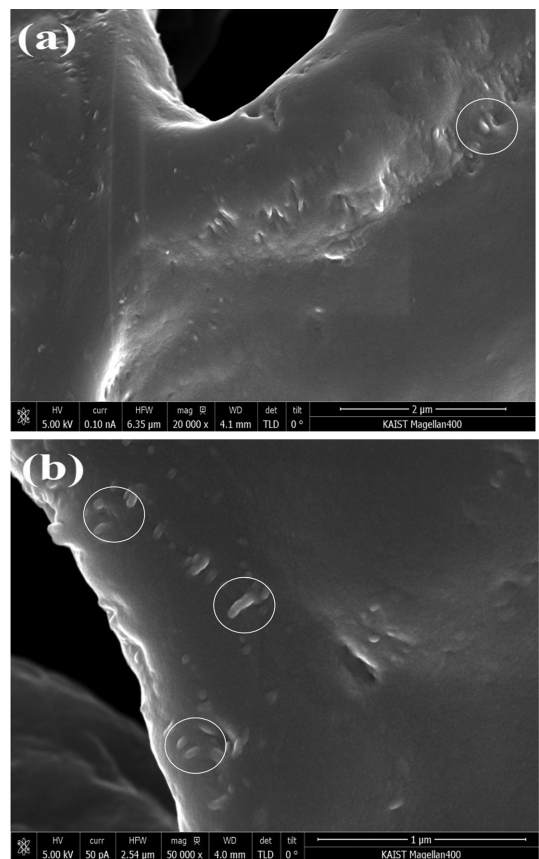
**유리전이 온도 확인.** MWCNT-MPTMS를 충전제로 사용하여 EPSA를 유화중합할 때 MWCNT-MPTMS와 고분자 매트릭스 사이에 공유결합이 형성되면 MWCNT-MPTMS가 가교역할을 하여 EPSA의  $T_g$ 가 증가할 것으로 판단된다. MWCNT-MPTMS의 함량 변화에 따라 유화중합한 EPSA의  $T_g$  변화를 DSC를 사용하여 측정한 결과를 Figure 3에 나타내었다.

Figure 3(a)는 MWCNT-MPTMS를 포함하지 않은 순수 점착제의  $T_g$ 이며 시료 중 가장 낮은  $T_g$ 인  $-51.4^\circ\text{C}$ 로 나타났다. 식 (1)을 이용하여 계산한 이론  $T_g$ 는  $-53.0^\circ\text{C}$ 로서 DSC로 측정된  $-51.4^\circ\text{C}$ 와 매우 근사 값을 나타내었다. Figure 3(b), (c) 및 (d)는 각각 0.1, 0.3 및 0.5 wt%의 MWCNT-MPTMS를 포함하는 점착제의  $T_g$ 를 나타내며  $-49.8$ ,  $-48.8$  및  $-45.6^\circ\text{C}$ 로 각각 나타났다. MWCNT-MPTMS를 포함하지 않는 순수 점착제에 비해 MWCNT-MPTMS 함량이 증가함에 따라  $T_g$ 가 각각 1.6, 2.6 및  $5.8^\circ\text{C}$  상승한 것으로 나타나 점착제 내 MWCNT-MPTMS와 고분자 매트릭스와의 화학결합에 의해 고분자의 거동이 제한을 받아  $T_g$ 가 상승한 것으로 판단하였다.

**MWCNT-MPTMS를 포함한 점착제의 표면 확인.** MWCNT-



**Figure 3.** DSC curves of emulsion polymerized EPSAs containing (a) 0 wt%; (b) 0.1 wt%; (c) 0.3 wt%; (d) 0.5 wt% of MWCNT-MPTMS.



**Figure 4.** SEM images of emulsion polymerized EPSAs containing 0.3 wt% MWCNT-MPTMS: (a) 20000x; (b) 50000x.

MPTMS를 함유하는 점착제의 표면을 SEM으로 측정하여 Figure 4에 나타내었다.

Figure 4(a)와 (b)는 MWCNT-MPTMS를 0.3 wt% 포함하는

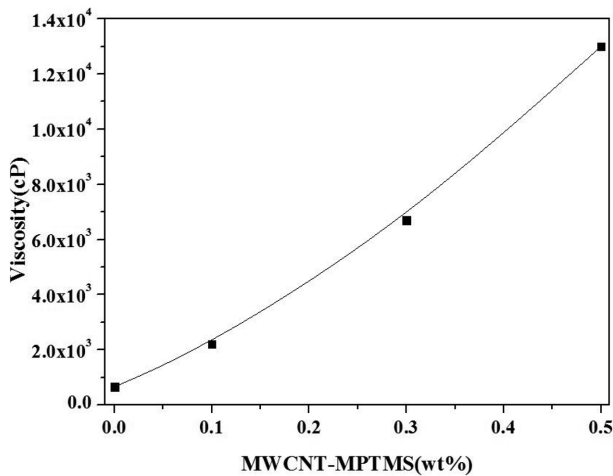
점착제 표면을 측정하여 20000배와 50000배로 확대하여 나타낸 그림들이다. 위 SEM 그림들을 보면 흰색 동그라미로 표시된 돌기 모양의 돌출된 MWCNT-MPTMS와 유화중합한 고분자 매트릭스의 계면이 매우 밀착하여 나타나 계면에서 화학결합이 잘 형성된 것으로 판단된다. 본 연구에서 사용한 MWCNT의 평균 직경은 9.5 nm이며 SEM 사진에서 나타나는 MWCNT-MPTMS의 직경은 약 45 nm로 점착제들이 MWCNT-MPTMS와 결합하여 직경이 증가한 것으로 판단되었다.

**점착제 점도 확인.** 충전제로 사용된 MWCNT-MPTMS의 함량을 증가하여 점도 변화를 연구하기 위하여 MWCNT-MPTMS의 함량에 따라 유화 중합한 점착제의 점도 변화를 측정하여 Figure 5에 나타내었다.

Figure 5를 보면 MWCNT-MPTMS의 함량이 0, 0.1, 0.3 및 0.5 wt%로 증가함에 따라 점도는 660, 2200, 6700 및 13000 cP로 증가하는 것을 확인하였다. 즉 MWCNT-MPTMS의 함량이 증가함에 따라 유화 중합한 점착제의 점도가 MWCNT-MPTMS를 포함하지 않는 점착제보다 약 3배, 10배 및 20배로 상승하였다. EPSA 제조에 사용하는 MWCNT-MPTMS의 함량이 증가할수록 중합되는 에멀전 입자의 부피 분율도 증가하여 점도가 증가하는 것으로 판단되었다.

**점착제 물성 확인.** 전기전도성 점착제로 사용하기 위하여서는 박리강도, 초기 점착력 및 전기전도성같은 물성들이 매우 중요하다. 이러한 점착제의 물성들도 점도와 마찬가지로 MWCNT-MPTMS의 함량에 따라 영향을 받기 때문에 MWCNT-MPTMS 함량에 따른 물성 변화들을 측정하여 Figure 6에 나타내었다.

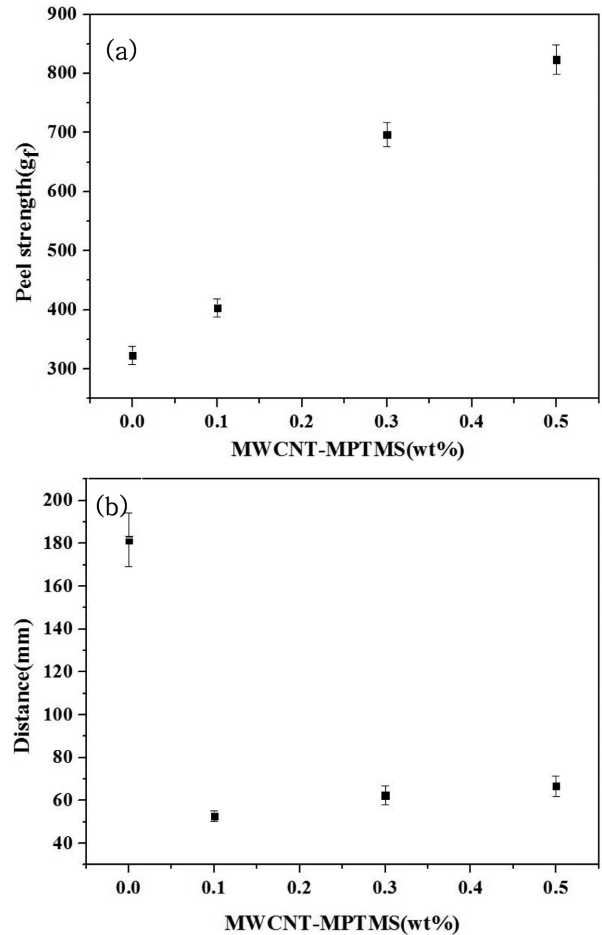
Figure 6(a)에 나타낸 점착제의 박리강도는 MWCNT-MPTMS의 함량이 0, 0.1, 0.3 및 0.5 wt%로 증가함에 따라  $323 \pm 15$ ,  $403 \pm 15$ ,  $696 \pm 20$  및  $823 \pm 25$  gr로 증가하였다. 이는 제조된 MWCNT-MPTMS의 함량이 증가할수록 MWCNT-



**Figure 5.** Effects of MWCNT-MPTMS contents on the viscosity of emulsion polymerized EPSAs.

MPTMS와 점착제 고분자 사이의 화학결합에 의해 가교도 증가에 비례하여 계면간의 결합력이 증가하여 박리강도가 증가한 것으로 판단되었다.<sup>23</sup>

Figure 6(b)의 초기 점착력은 MWCNT-MPTMS의 함량이



**Figure 6.** Properties of EPSAs containing MWCNT-MPTMS: (a) peel strength; (b) rolling ball tack; (c) sheet resistivity.

증가함에 따라  $181 \pm 12$ ,  $52 \pm 2$ ,  $62 \pm 4$ ,  $64 \pm 4$  mm로 감소하여 나타났다. 즉, MWCNT-MPTMS 함량이 0에서 0.1 wt%로 변화할 때는  $181 \pm 12$ 에서  $52 \pm 2$  mm로 감소가 크게 나타나지만 MWCNT-MPTMS 함량 증가에 따른 초기 접착력 변화는 크지 않은 것으로 확인되었다. 이러한 결과로부터 MWCNT-MPTMS를 포함하는 접착제가 MWCNT-MPTMS를 포함하지 않는 접착제보다 접착력이 우수하다는 것을 확인하였다. MWCNT-MPTMS는 중합하면서 MWCNT에 결합된 MPTMS의 C=C 이중결합이 라디칼들에 의해 단량체들과 반응하여 강한 응집력이 나타나서<sup>15</sup> MWCNT-MPTMS의 유무에 따라 초기 접착력이 다르게 나타난 것으로 판단되었다. 일반적으로 접착제의 접착력은 분자량과 점도 증가시 감소하는 경향이 있는 것으로 알려져 있다.<sup>23</sup> 하지만, 본 연구에서 제조한 접착제는 점도 증가시 접착력도 증가하는 경향이 나타나는데 이는 MWCNT-MPTMS와 MWCNT-MPTMS 사이에 접착제가 있어서 증가한 것으로 판단된다.

Figure 6(c)에서 보면 MWCNT-MPTMS의 함량이 증가하면 표면 저항값은  $6.4 \times 10^6 \pm 2.2 \times 10^6$ ,  $5.1 \times 10^6 \pm 1.8 \times 10^6$  및  $3.2 \times 10^6 \pm 1.1 \times 10^6 \Omega/\text{sq}$ 로 MWCNT-MPTMS의 함량이 증가함에 따라 전기전도성이 높은 MWCNT의 함량이 증가하면 표면 저항값이 낮아지는 것으로 판단된다. 전기 전도성 MWCNT가 포함되지 않은 PMMA 혹은 아크릴계 접착제의 경우에는 표면 저항값이 약  $10^{14} \Omega/\text{sq}$ 로 나타나는 것으로 알려져 있다.<sup>24</sup> MWCNT-MPTMS의 함량이 0.1에서 0.5 wt%로 증가하면 MWCNT-MPTMS를 포함하지 않는 아크릴계 접착제보다 표면 저항값이 각각 약  $6.4 \times 10^8$ ,  $5.1 \times 10^8$  및  $3.2 \times 10^8$ 배로 줄어드는 것을 확인하였다. 또한 MWCNT-MPTMS의 함량이 0.1에서 0.5 wt%로 증가할수록 측정된 표면저항의 표준 편차 값이  $2.2 \times 10^6$ ,  $1.8 \times 10^6$  및  $1.1 \times 10^6$ 으로 감소하는 것은 MWCNT-MPTMS의 함량이 증가할수록 제조된 EPSA안에서 MWCNT-MPTMS 사이의 접촉된 부분이 증가하여 표준 편차가 줄어드는 것으로 판단되었다.

본 연구에서 제조한 접착제의 표면 저항값은 MWCNT-MPTMS 함량에 따라 각각  $6.4 \times 10^6 \pm 2.2 \times 10^6$ ,  $5.1 \times 10^6 \pm 1.8 \times 10^6$  및  $3.2 \times 10^6 \pm 1.1 \times 10^6 \Omega/\text{sq}$ 로 나타나 전도성( $10^3 \sim 10^6 \Omega/\text{sq}$ ) 혹은 정전분산성( $10^6 \sim 10^9 \Omega/\text{sq}$ ) 분야에 사용이 가능할 것으로 판단된다. 따라서 MWCNT-MPTMS를 포함하는 EPSA가 정전기 방지용 접착제로 사용할 수 있을 것으로 판단되었다.<sup>25</sup>

## 결 론

본 연구에서는 전기 전도성이 우수한 MWCNT를 전기 전도성 접착제의 충전제로 사용하기 위한 연구를 수행하였다. MWCNT 표면에 methacrylate기를 도입하는 개질 반응을 수행하고, 2-EHA, *n*-BA, MMA 및 AAc의 4가지 종류의 단량

체와 유화중합법으로 이용하여 접착제를 합성한 후, MWCNT-MPTMS의 함량에 따른 물성과 전기 전도성 특성을 연구하였다.

접착제의  $T_g$ 는 MWCNT-MPTMS와 접착제 내 고분자 사이의 가교 반응으로 인하여 MWCNT-MPTMS의 함량이 0.1, 0.3 및 0.5 wt% 증가함에 따라  $T_g$ 는 순수 접착제보다 1.6, 2.6 및  $5.8^\circ\text{C}$  각각 상승하는 것을 확인하였다.

MWCNT-MPTMS가 포함된 접착제를 SEM으로 표면 분석한 결과 MWCNT-MPTMS는 유화중합한 매트릭스에 긴밀히 둘러싸여 중합됨으로써 계면 결합이 우수함을 확인하였다.

MWCNT-MPTMS의 함량이 높은 접착제일수록 고분자 내 MWCNT-MPTMS와 유화중합하는 단량체 사이에 화학결합에 의한 가교반응이 많이 일어나 접착제의 박리강도와 초기 접착력이 MWCNT-MPTMS를 포함하지 않는 순수 접착제보다 높아짐을 확인하였다. 또한 MWCNT-MPTMS의 함량이 증가함에 따라 함량이 가장 높은 0.5 wt%의 접착제에서 면저항 값이  $3.2 \times 10^6 \pm 1.1 \times 10^6 \Omega/\text{sq}$ 로 나타나 전기 전도성 혹은 정전 분산성 분야에 사용이 가능할 것으로 판단된다.

**감사의 글:** 본 연구는 교육부와 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과임(2013H1B8A2032183).

## 참 고 문 헌

1. S. H. Hong, M. H. Kim, C. K. Hong, D. S. Jung, and S. E. Shim, *Synth. Met.*, **158**, 900 (2008).
2. C. H. Yoon and H. S. Lee, *Polym. Sci. Tech.*, **18**, 4 (2007).
3. S. J. Park, M. S. Cho, S. T. Lim, H. J. Choi, and M. S. Jhon, *Macromol. Rapid Commun.*, **24**, 1070 (2003).
4. X. Xie and L. Gao, *Carbon*, **45**, 2365 (2007).
5. R. B. Mathur, S. Pande, B. P. Singh, and T. L. Dhami, *Polym. Compos.*, **29**, 717 (2008).
6. A. I. Oliva-Aviles, F. Aviles, and V. Sosa, *Carbon*, **49**, 2989 (2011).
7. H. J. Kim, H. J. Lee, and J. W. Park, *J. Adhesion and Interface*, **12**, 43 (2011).
8. P. G. Ma, J. K. Kim, and B. Z. Tang, *Carbon*, **44**, 3232 (2006).
9. Y. T. Joo, K. H. Jung, and Y. S. Kim, *Polym. Korea*, **35**, 395 (2011).
10. D. S. Jeong and B. U. Nam, *Polym. Korea*, **35**, 17 (2011).
11. J. H. Song, S. J. Park, S. K. Park, M. C. Lee, and J. J. Lim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **10**, 523 (1999).
12. H. J. Lee, S. H. Jang, S. M. Jang, and J. M. Kim, *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**, 609 (2010).
13. H. J. Lee, J. S. Park, S. R. Lee, J. M. Kim, and S. M. Chang, *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**, 470 (2009).
14. M. C. Park and M. C. Lee, *Polym. Korea*, **27**, 596 (2003).
15. T. K. Lim and M. C. Lee, *Korean Chem. Eng. Res.*, **52**, 289 (2014).

16. H. J. Lee, J. S. Park, S. R. Lee, J. M. Kim, and S. M. Chang, *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**, 470 (2009).
17. H. S. Chung, G. H. Park, T. Y. Kim, H. J. Ahn, and D. H. Kim, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **583**, 43 (2013).
18. V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A. Siokou, I. Kallitsis, and C. Galiotis, *Carbon*, **46**, 833 (2008).
19. L. A. S. A. Prado, A. Kopyniecka, S. Chandrasekaran, G. Broza, Z. Roslaniec, and K. Schulte, *Macromol. Mater. Eng.*, **298**, 359 (2013).
20. F. Avilés, J. V. Cauch-Rodríguez, J. A. Rodríguez-González, and A. May-Pat, *eXPRESS Polym. Lett.*, **5**, 766 (2011).
21. S. H. Lee, S. K. Lee, and T. S. Hwang, *Appl. Chem. Eng.*, **24**, 148 (2013).
22. S. M. Lee and K. R. Ha, *Polym. Korea*, **38**, 257 (2013).
23. H. S. Choi, H. Y. Hwang, S. K. Jeong, S. K. Lee, and K. Y. Lee, *Polym. Korea*, **36**, 29 (2011).
24. I. A. Mir and D. Kumar, *Nanoscience Methods*, **1**, 183 (2012).
25. Z. Czech, R. Pelech, A. Kowalczyk, A. Kowalski, and R. J. Wrobel, *Pol. J. Chem. Technol.*, **4**, 77 (2011).