

펠릿형 MWCNT를 사용한 PP/MWCNT 나노복합체 물성 연구

정동석 · 남병욱[†]

한국기술교육대학교 응용화학공학과

(2010년 7월 5일 접수, 2010년 8월 16일 수정, 2010년 10월 15일 채택)

Properties of PP/MWCNT Nanocomposite Using Pellet-Shaped MWCNT

Dong-Seok Jeong and Byeong-Uk Nam[†]

Department of Applied Chemical Engineering,

Korea University of Technology and Education, Chungnam 330-708, Korea

(Received July 5, 2010; Revised August 16, 2010; Accepted October 15, 2010)

초록: 본 연구에서는 폴리프로필렌(PP)/다중벽 탄소나노튜브(MWCNT) 복합체를 이축압출기를 사용하여 펠릿형 MWCNT를 20 wt%까지 함량별로 제조하고, MWCNT가 20 wt% 첨가된 복합체를 마스터배치(M/B)로 사용하여 함량별로 다시 PP와 킵다운하여 희석하였다. PP/MWCNT 복합체는 함량 변화에 따라 전기전도도, 열전도도, 모폴로지, 열적, 고체 점탄성, 기계적 성질을 조사하였고, 또한 희석된 PP/MWCNT 복합체와 1단계 PP/MWCNT 복합체 간의 물성을 비교하였다. 전기전도도와 열전도도는 MWCNT의 함량이 3 wt% 일 때 percolation threshold 현상을 보였고, M/B로 제조된 복합체가 더 우수한 전도도를 보였다. 복합체의 MWCNT 함량이 증가하면 비등온 결정화 온도 및 열분해 온도가 증가하였다. 모폴로지를 통하여 M/B로 제조된 복합체의 MWCNT 길이가 짧아진 것을 확인하였고, 이는 기계적 물성의 향상에 도움을 준 것으로 나타났다.

Abstract: Polypropylene/multi-walled carbon nanotube (PP/MWCNT) composites along with various MWCNT contents up to 20 wt% were prepared by a twin screw extruder. Nanocomposites having 20 wt% MWCNT as a master batch (M/B) were diluted with PP by way of melt compounding. The electrical/thermal conductivity, morphology, thermal/viscoelastic/mechanical properties were investigated with the variation of MWCNT contents. Also, we compared some properties between 1-step PP/MWCNT and the diluted PP/MWCNT composites. The percolation threshold of electrical and thermal conductivity was measured at about 3 wt% MWCNT. And conductivity of diluted PP/MWCNT composites were superior to those of PP/MWCNT composites. The non-isothermal crystallization temperature and thermal decomposition temperature appeared at higher temperatures with increasing MWCNT contents. Morphology showed that length of MWCNT in diluted PP/MWCNT composites was shortened by twice melt blending, which contributed to improve the tensile strength of PP/MWCNT composites.

Keywords: MWCNT, electrical conductivity, thermal conductivity, morphology, mechanical property.

서 론

탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)는 일본의 Iijima 박사에 의해 발견되었고,¹ 우수한 전기적, 열적, 기계적 특성으로 인하여 현재까지 많은 연구가 진행되고 있다.^{2,4} 특히 CNT를 고분자 매트릭스에 혼합하면 CNT의 우수한 성질에 의해 기존의 고분자 물질에서 찾아 볼 수 없는 새로운 물성이 발현될 수 있어 고분자 나노복합체에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다.^{5,6} 하지만 고분자 복합체를 제조할 경우 CNT의 반데르발스힘과 같은 표면 인력에 의해 뭉치는 현상이 강해 고분자와의 결합력이 약해져 특유의 우수한 물성을 나타내지 못하고 오히려 기계적 성질이 저하된다.⁷ 따라서 고분자 복합체의 CNT 분산 문제

가 연구의 중요한 문제 중 하나로 대두되고 있다.

여러가지 CNT의 분산방법 중 높은 온도와 높은 전단력을 사용하여 물리적으로 분산시키는 용융혼합법이 있는데,⁸ 이 방법을 사용하여 현재까지 비교적 우수하게 분산된 복합재료는 MWNT/polycarbonate,⁹ MWNT/nylon-6,^{10,11} SWNT/polypropylene,¹² SWNT/polyimide 등이¹³ 있다.

복합재료에 사용된 다양한 고분자 중 범용고분자인 폴리프로필렌(polypropylene, PP)은 가볍고 내열성이 양호하며 내약품성 및 인장강도가 우수하기 때문에 자동차 부품 등에 많이 사용되고 있지만, 전기 절연성 때문에 대전방지용 차폐재나 전자파 차폐재 등의 산업분야에는 적용에 제한이 있어 왔고,^{4,14,15} 비극성 고분자라는 이유로 용융 혼합 과정에서 CNT와의 분산성이 문제로 남아있다.¹⁶ PP 매트릭스에 CNT를 분산하기 위해 말단기 기능화,^{17,18} 이온 계면 활성제의 사용,¹⁹ 전단

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: bunam@kut.ac.kr

혼합,²⁰ 플라즈마 코팅²¹ 등의 방법이 사용되고 있다. 따라서 본 연구에서는 CNT를 고분자에 쉽게, 많이 충전하고 분산성도 개선하고자 펠렛 형태의 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotube, MWCNT)를 사용하여 용융블렌딩을 통해 PP/MWCNT 복합체를 제조해 보았고, MWCNT가 20 wt% 함유될 때까지 쉽게 복합체를 제조할 수 있었다. 또한 MWCNT가 20 wt% 첨가된 복합체를 마스터 배치(master batch, M/B)로 사용하여 다시 PP와 용융압출과정을 거쳐 1, 3, 5 wt%의 MWCNT가 함유된 PP/MWCNT-d 복합체를 제조하였다. 이렇게 제조된 PP/MWCNT 복합체와 PP/MWCNT-d 복합체를 전기전도도와 열전도도, 열적특성, 고체 점탄성 특성, 모폴로지, 기계적 특성을 조사하였다.

실 험

시약 및 재료. MWCNT는 WORLD TUBE사의 제품(WNT-BN)으로서 평균 직경이 10 ± 2 nm이며, Figure 1과 같이 펠렛 형태의 MWCNT(Density < 0.1 g/cm³, Surface Area(BET) > 200 m²/g, Compressive Strength 0.1~1 MPa)를 사용했다. 고분자 매트릭스로 사용한 PP는 삼성토탈(주)의 사출용 Block-PP(MI=30 g/10 min, C2 함량=6%)을 사용하였다.

복합체 제조. 컴파운딩은 BAUTEK사의 BA-19 이축압출기(L/D=42, 19 Φ , Co-rotating)를 사용하였고 압출온도는 180~220 °C에서 200 rpm 회전속도로 하였다. 펠렛형 MWCNT를 PP에 1, 3, 5, 10, 20 wt%로 혼합하여 PP/MWCNT 복합체를 제조하였고, 이것들 중 20 wt%의 컴파운딩은 PP와 희석하여 다시 1, 3, 5 wt%의 컴파운딩을 제조하였다. 그리고 각각 PP/MWCNT와 PP/MWCNT-d로 명명하였다.

특성 분석.

전기전도도: 제조된 복합체의 전기 저항 측정을 위해 $10^3 \sim 10^{12}$ Ω /sq의 범위의 표면저항을 측정할 수 있는 표면저항측정기(SRM-130)를 사용하였다. 시편은 200 °C, 5000 psi의 조건으로 compression molding하여 제조하였으며 각각 5번씩 측정하여 평균값을 취하였다.

열전도도: 복합체의 열전도도는 제논 플래시 시스템을 이용한 NETZCH사의 LFA447 Nanoflash를 사용하였고, 시편은 30 °C에서 두께 1 mm로 3번 측정하였다.

DSC: MWCNT의 함량에 따른 결정의 용융 및 재결정 거동을 확인하기 위하여 Perkin Elmer사의 DSC(differential scanning calorimeter, PYRIS DIAMOND DSC)를 사용하였다. 질소분위기

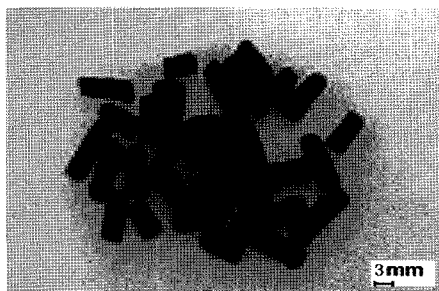


Figure 1. Picture of pellet type MWCNT.

하에서 20 °C/min으로 0 °C에서 200 °C까지 승온시켜 용융거동을 관찰하고, 다시 0 °C까지 20 °C/min로 냉각시켜 결정화거동을 관찰하였다.

TGA: 시료의 열 안정성 및 분해거동을 고찰하기 위해 Perkin Elmer사의 TGA(thermogravimetric analysis, TGA4000)를 사용하여 질소분위기 하에서 20 °C/min의 승온속도로 30~600 °C의 범위에서 측정하였다.

DMA: 유리전이온도(T_g)와 탄성률을 확인하기 위하여 동력학적 고체 점탄성 특성 분석으로 Perkin Elmer사의 DMA(dynamic mechanical analyzer, DMA8000)를 이용하였다. 시편은 compression molding으로 두께 1 mm로 제작하였으며, single cantilever bending mode로 수행하였다. 길이 12.5 mm, 폭 6 mm, 두께 1 mm의 시편으로 2 °C/min의 승온속도로 -30~100 °C까지 질소분위기 하에서 2 Hz로 진행하여 PP/MWCNT 복합체의 저장탄성률과 $\tan \delta$ 를 측정하였다.

FESEM: 제조된 복합체의 형태학을 관찰하기 위해 compression molding으로 만들어진 시편을 액체질소에서 급냉시킨 후 절단하여 파단면을 얻었다. 80초간 백금 코팅 후(두께: 20~30 nm) JEOL사의 FESEM(field emission scanning electron microscope, JSM-7500F)을 사용하여 파단면의 모폴로지를 관찰하였다.

기계적 성질 측정: 컴파운딩을 통하여 얻어진 시료를 각각의 규격에 따라 200 °C에서 5000 psi로 compression molding하여 시편을 5개씩 제조하였다.

가공된 고분자 시편을 대상으로 만능시험기(UTM, Tinius Olsen, H5KT)를 사용하여 인장강도(tensile strength, TS), 굴곡탄성률(flexural modulus, FM)을 각각 ASTM D638과 D790에 따라 측정하고 평균값을 취하였다.

아이조드 충격강도(notched Izod impact strength, IS)는 상온에서 시편에 노치를 성형하여 Izod 충격시험기(Sejin, SJTM-131)를 사용하여 5회 측정 후 평균값을 취하였고, KS M 3055에 의거하여 수행하였다.

결과 및 토론

전기전도도. PP/MWCNT 복합체와 PP/MWCNT-d 복합체의 MWCNT 함량에 따른 표면저항을 Figure 2에 나타내었다.

MWCNT의 함량이 증가할수록 표면 저항은 감소되는 경향을 보였고 특히 약 3 wt%에서 급격히 감소되는 전형적인 percolation threshold 현상이 나타났다. 또한 PP/MWCNT-d 복합체가 PP/MWCNT 복합체에 비하여 전기전도도가 우수한 것으로 나타났다. 이는 PP/MWCNT 복합체를 M/B 상태로 만들면서 스크류에서 1차적으로 분산이 되고, 희석의 과정을 거치면서 2차적으로 분산이 되어 MWCNT의 분산성이 향상된 것으로 볼 수 있다.

Figure 3은 3 wt%의 PP/MWCNT 복합체와 PP/MWCNT-d 복합체를 100 μ m의 필름으로 제작한 후 광학현미경으로 표면을 관찰한 사진을 나타낸 것이다. PP/MWCNT-d 복합체 필름의 경우 PP/MWCNT 복합체 필름보다 전체적인 분산성이 향상된 것을 알 수 있는데 이 같은 분산성은 전기전도도에서 나타난 결과에 잘 부합된다.

즉, MWCNT를 M/B 상태로 제조하여 그것을 원료로 사용한다면 복합체의 전기전도도 향상에 도움이 되는 것으로 판단된다.

열전도도. 재료가 열적 충격을 받았을 때 격자의 진동에 의해 발생하는 포논에 의해 비금속에서 열전도가 이루어지는 것으로 알려져 있다.^{22,23} 고분자는 불규칙적인 구조를 가지고 있고, 특히 복합체의 경우 기공이나 계면에 의해 포논이 전달되지 못하고 산란되는 특성으로 인하여 일반적으로 열전도도가 낮게 측정이 된다.

Figure 4는 MWCNT 함량에 따른 PP/MWCNT 복합체와 PP/MWCNT-d 복합체를 비교한 그래프를 나타낸 것이다. 그림에서 보면 MWCNT의 함량이 증가할수록 열전도도도 역시 증가하고 있다. MWCNT를 1 wt%만 첨가해도 열전도도가 약 50% 증가하는 것을 알 수 있다. 그물처럼 연결되어 있는 MWCNT가 포논의 전달체가 되어 열의 이동을 더 자유롭게 할 수 있다. 즉 열적 네트워크가 형성된 것이라고 생각된다.

하지만 MWCNT의 함량이 5 wt% 이상으로 증가함에 따라 열전도

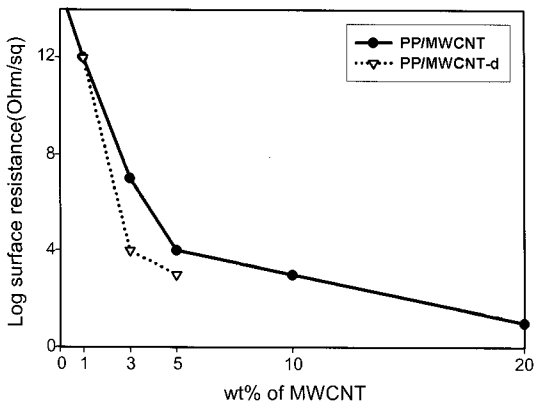


Figure 2. Surface resistance of PP/MWCNT and PP/MWCNT-d composites with the variation of MWCNT contents.

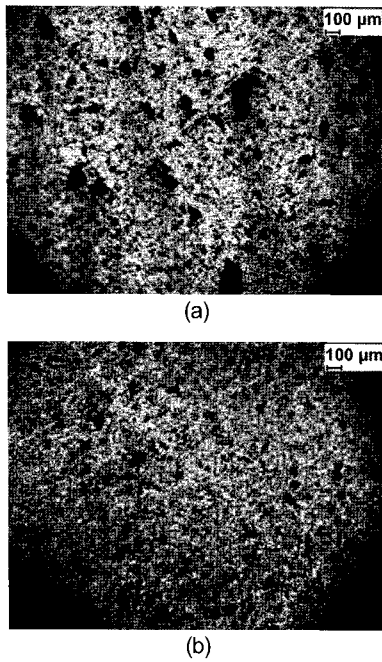


Figure 3. Polarized microscope images of each surfaces of PP/MWCNT and PP/MWCNT-d films: (a) PP/MWCNT composite; (b) PP/MWCNT-d composite.

도가 낮은 상승률을 보이는 이유는 고분자와 MWCNT간의 계면 열 저항과 나노튜브의 엉킴현상과 지나친 꼬임에 의한 것으로 사료된다.^{24,25} PP/MWCNT-d 복합체는 전기전도도와 마찬가지로 PP/MWCNT 복합체보다 약간의 상승을 보인 것으로 보아 역시 희석 과정을 거치면서 분산성이 향상에 기인하는 것으로 판단된다.

열적 특성. MWCNT의 함량에 따른 강온 시 결정화 거동에 대한 DSC 분석 그래프를 Figure 5에 나타내었고, 이때의 용융온도(T_m), 용융열용량(ΔH_m), 결정화도(X_c), 그리고 비등온 결정화온도(T_c)를 Table 1에 정리하였다.

먼저, 비등온 결정화온도(T_c)의 경우 MWCNT의 함량이 증가함에 따라 온도가 약 6~11 °C 증가한 것을 볼 수 있다. 이는 매트릭스의 고

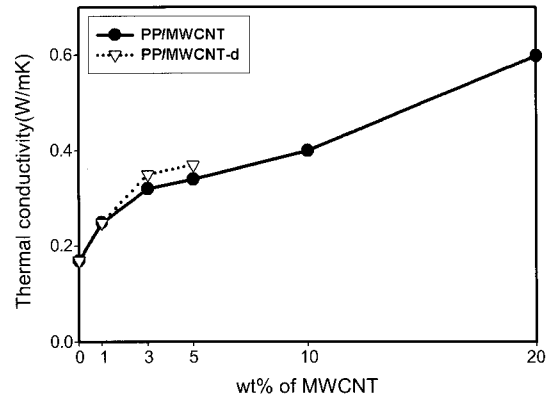


Figure 4. Thermal conductivity of PP/MWCNT and PP/MWCNT-d composites with the variation of MWCNT contents.

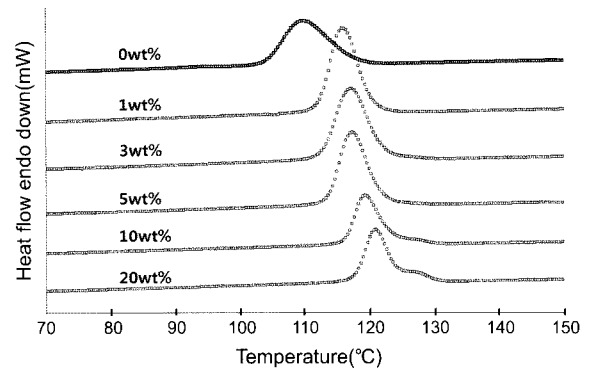


Figure 5. DSC cooling thermograms of PP/MWCNT composites according to MWCNT content.

Table 1. Thermal Properties and Degree of Crystallinity of PP/MWCNT Composites

Sample	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)	T_c (°C)
PP	163	62	30	110
PP/MWCNT (1 wt%)	166	76	37	116
PP/MWCNT (3 wt%)	166	75	37	117
PP/MWCNT (5 wt%)	166	74	37	118
PP/MWCNT (10 wt%)	165	69	37	119
PP/MWCNT (20 wt%)	165	64	38	121

* ΔH_m (100% PP crystalline) = 209 J/g.

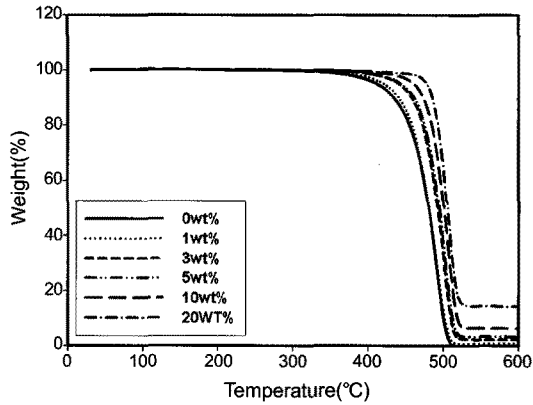


Figure 6. TGA thermograms of PP/MWCNT composites with the variation of MWCNT contents.

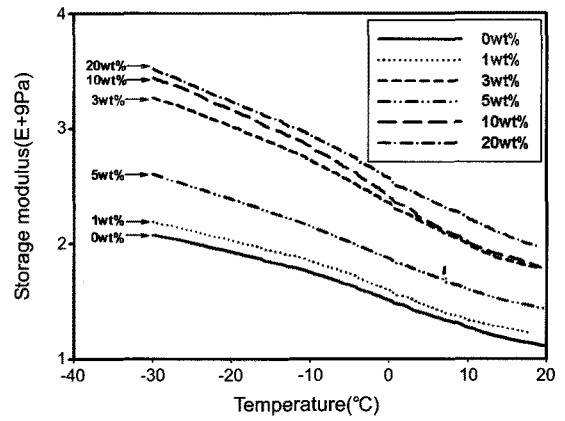
분자 성분이 일정한 상태에서는 MWCNT가 결정의 핵으로 작용하여 결정의 생성을 용이하게 만든 것으로 판단된다.^{26,27} 특히, MWCNT가 1 wt%만 첨가되어도 T_g 가 6 °C 증가하고 이후 MWCNT의 함량이 20 wt%까지 증가할수록 이러한 경향은 다소 완만하지만 지속됨을 확인하였다. 또한, T_m 의 경우는 MWCNT가 1 wt% 첨가되었을 때 3 °C의 T_m 상승이 관찰되었고 이후 MWCNT의 함량이 증가되어도 일정하게 유지되었다. 한편, 결정화도에 있어서는 순수 PP 결정의 용융열 용량이 209 J/g²⁸ 이라고 가정했을 때 식 (1)과 같이 PP 조성별 결정화도를 계산할 수 있고 이를 Table 1에 정리하였다.

$$X_c(\%) = [\Delta H_m / (209 * W_{pp})] \times 100 \quad (1)$$

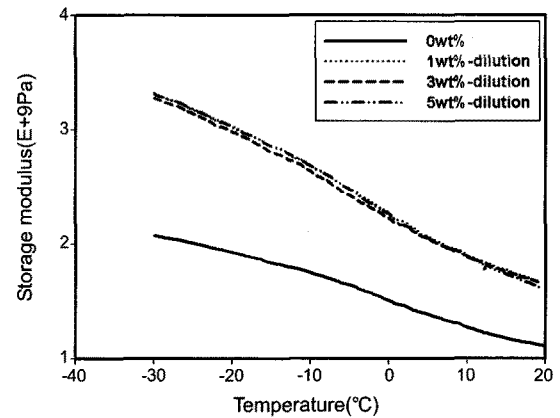
여기서, W_{pp} 는 PP의 무게 분율이 된다. 순수 PP의 결정화도 30%에서 MWCNT가 1 wt% 첨가시 37%로 증가되었고 이후 MWCNT의 함량이 증가하여도 일정값으로 유지됨을 확인할 수 있었다. 이는 결정의 구조 및 라멜라의 두께 변화 등 일련의 T_m 변화에 영향을 주는 요소는 MWCNT가 1 wt% 첨가시 결정이 되고 그 이후의 함량에 대해서는 결정화도가 일정하므로 단순히 MWCNT의 기핵 효과에 의한 결정화 속도의 증가로 볼 수 있었다. 그리고 이러한 거동은 PP/MWCNT-d 복합체에서도 유사하게 나타났다.

Figure 6은 PP/MWCNT 복합체의 TGA 거동을 나타낸 그래프이다. Weigh loss가 5%일 때 분해되는 온도를 비교해 보면 MWCNT의 함량이 증가할수록 크게는 약 90 °C까지 분해온도가 증가하였다. 또한, MWCNT가 3 wt% 첨가될 때부터 실질적인 열분해 온도가 상승한다고 볼 수 있고 이는 percolation threshold 함량과 관계가 있다고 판단된다.

고체 점탄성 특성. Figure 7은 온도변화에 따른 PP/MWCNT 복합체와 PP/MWCNT-d 복합체의 저장탄성률(storage modulus)을 나타내었고, Table 2는 tan δ 곡선에서 얻어진 T_g 를 정리하여 나타내었다. 먼저 Figure 7을 보면 MWCNT의 함량이 증가할수록 저장탄성률이 증가하는 경향을 보인다. 하지만 5 wt%에서 오히려 저장탄성률이 감소하는데 이것은 뒤에서 언급할 기계적 물성에서와 같은 경향을 보인다. MWCNT가 일정한 임계농도 이상인 5 wt%에서는 분산되지 못하고 서로 뭉쳐 오히려 복합체의 기계적 성질을 감소시키게 되는 것을 알 수 있다.²⁹⁻³¹



(a)



(b)

Figure 7. Storage modulus of PP/MWCNT and PP/MWCNT-d composites: (a) PP/MWCNT composites; (b) PP/MWCNT-d composites.

Table 2. Glass Transition Temperature of PP/MWCNT and PP/MWCNT-d Composites with the Variation of MWCNT Content

MWCNT content	PP/MWCNT	PP/MWCNT-d
	T_g (°C)	T_g (°C)
0 wt%	4	4
1 wt%	3	3
3 wt%	4.3	4.5
5 wt%	4.5	4.3
10 wt%	4.4	-
20 wt%	5	-

10 wt% 이상에서는 MWCNT의 부피 분율이 크게 증가하여 저장탄성률이 증가하지만 이후 증가되는 정도는 매우 작은 것을 알 수 있다. PP/MWCNT-d 복합체는 앞에서 언급했듯이 용융입출을 두 번 거치는 과정에서 분산성이 향상되어 1, 3, 5 wt%의 함량에서 비슷한 값을 보였고 직접 제조한 PP/MWCNT 복합체들보다 저장탄성률이 증가한 것을 볼 수 있다.

Table 2에서 유리전이온도의 거동을 살펴보면 MWCNT가 1 wt% 첨가되었을 때 T_g 가 감소하였다가 다시 3 wt% 이상에서 증가하는 현상을 볼 수 있다. 이것은 1 wt% 첨가 시에 PP와의 계면이 생성되고,

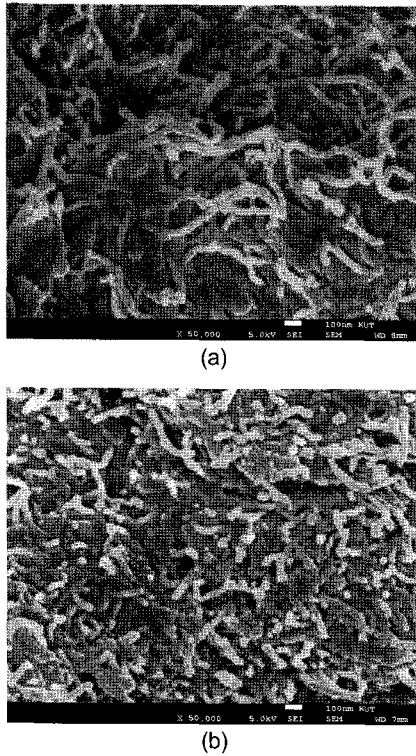


Figure 8. FESEM images of PP/MWCNT and PP/MWCNT-d composites: (a) PP/MWCNT composite; (b) PP/MWCNT-d composite.

계면에서 자유 부피가 증가함으로써 유리전이온도가 다소 감소되었다고 생각되고, 또한 3 wt% 이상에서는 여전히 자유부피 증가 요인이 있지만 한편으로 MWCNT가 percolation되어 시스템의 가교 밀도가 증가하는 것과 같은 효과로 인해 유리전이온도가 다소 증가되는 것으로 생각된다.

모폴로지. Figure 8은 MWCNT가 5 wt% 첨가된 PP/MWCNT 복합체와 PP/MWCNT-d 복합체의 파단면을 비교한 FESEM 사진이다. PP/MWCNT 복합체에 비해 PP/MWCNT-d 복합체의 MWCNT의 주사슬 길이가 짧아진 것을 알 수 있다. 이는 두 번의 용융혼합을 거치는 과정에서 가해지는 높은 전단력에 의해 MWCNT가 절단되어 길이가 짧아진 것으로 볼 수 있다. MWCNT의 주사슬 길이가 너무 길게 되면 서로 뭉치고 꼬이는 현상이 심해져서 PP/MWCNT 복합체의 제반 물성이 저하되는 요인으로 판단되고, 본 연구에서 전기전도도, 열전도도, 기계적 물성의 경향은 이 근거를 잘 뒷받침해 주고 있다.

기계적 물성. Figures 9~11은 각각 굴곡탄성률, 충격강도, 인장강도의 변화를 나타내었다. 먼저 굴곡탄성률의 변화를 살펴보면 MWCNT 함량이 증가함에 따라 20% 이내에서 미미하게 증가한 것을 볼 수 있다. PP/MWCNT-d 복합체는 PP/MWCNT 복합체보다 다소 큰 값을 보이고 MWCNT가 5wt%까지 계속 증가하였다. 반면 충격강도는 MWCNT를 1 wt%만 첨가하여도 약 100% 향상된 것을 볼 수 있다. 하지만 그 이상에서는 큰 상승률은 보이지 않았다.

한편, PP/MWCNT-d 복합체의 인장강도는 PP/MWCNT 복합체에 비해 크게 향상된 것을 볼 수 있다. 이는 MWCNT의 길이가 짧아지면서 표면적이 증가하고 Figure 8(b)에서와 같이 분산성이 더 양

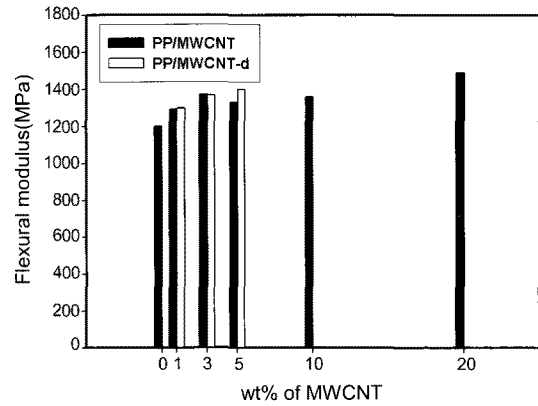


Figure 9. Flexural modulus of PP/MWCNT and PP/MWCNT-d composites.

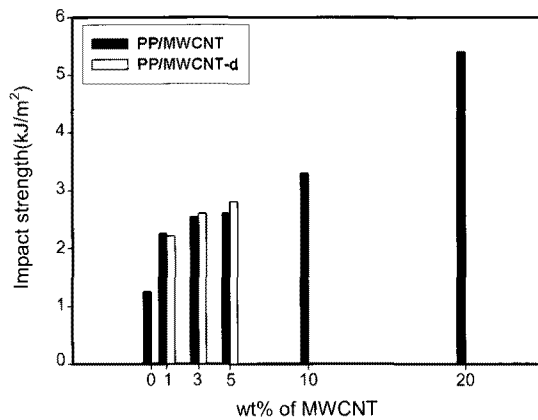


Figure 10. Impact strength of PP/MWCNT and PP/MWCNT-d composites.

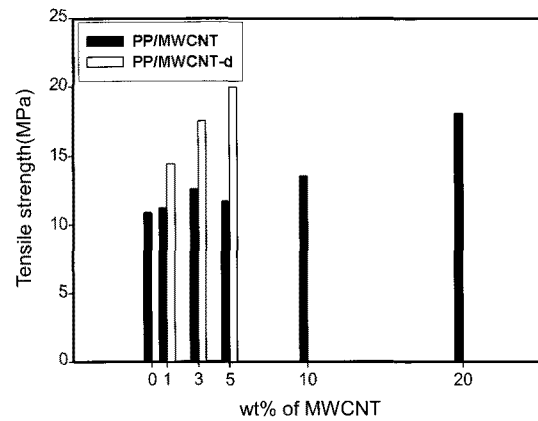


Figure 11. Tensile strength of PP/MWCNT and PP/MWCNT-d composites.

호하여 이로 인해 고분자와의 계면 결합력 또한 증가함에 따른 결과로 판단된다.

전체적으로 PP/MWCNT 복합체의 기계적 물성은 3 wt%까지는 증가하는 추세를 보이다가 5 wt%에서 감소하는 경향을 보인다. 즉, 임계농도까지는 증가하였으나, 그 이상에서는 감소하였다. 반면 PP/MWCNT-d 복합체의 경우는 MWCNT의 함량이 증가함에 따라 제

반 기계적 물성이 지속적으로 증가함을 확인하였고 이는 MWCNT의 분산정도와 관계가 있음을 알 수 있었다.

결 론

본 연구에서는 PP/MWCNT 복합체와 PP/MWCNT-d 복합체를 비교분석하였고, 아울러 MWCNT의 함량에 따라 특성을 분석하여 다음과 같은 결론을 내렸다.

(1) MWCNT의 함량이 3 wt%일 때 전형적인 percolation threshold와 유사한 결과를 보였고, PP/MWCNT-d 복합체는 PP/MWCNT 복합체보다 더 우수한 전기전도도를 나타내었다.

(2) 열전도도의 경우 MWCNT의 함량이 증가할수록 열전도도 또한 증가하였고, 3 wt%까지는 증가율이 높았지만 그 이상에서는 낮은 증가율을 보였다.

(3) MWCNT의 함량이 증가할수록 비등온 결정화 온도는 증가하였고, 분해온도는 임계함량(3 wt%) 이상에서 뚜렷이 증가하였다.

(4) 저장탄성률은 PP/MWCNT-d 복합체가 PP/MWCNT 복합체보다 더 우수했으며 T_g 의 거동은 둘 다 1 wt%에서 감소했다가 3 wt%에서 다시 증가하였다.

(5) PP/MWCNT-d 복합체는 용융압출 과정을 거치면서 MWCNT의 길이가 짧아진 것을 FESEM을 통하여 확인하였다. 짧아진 PP/MWCNT-d 복합체는 특히, 인장강도의 대폭 증가 결과를 확인할 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 지식경제부 2010년도 지역혁신센터(RIC07-03-02) 사업과 지방기술혁신사업(RTI04-01-02) 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S. Ijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
2. A. Samakande, P. C. Hartmann, V. Cloete, and R. D. Sanderson, *Polymer*, **48**, 1490 (2007).
3. C. A. Cooper, D. Ravich, D. Lips, J. Mayer, and H. D. Wagner, *Compos. Sci. Technol.*, **62**, 1105 (2002).
4. R. J. Chen, Y. Zhang, D. Wang, and H. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 3838 (2001).
5. P. Potschke, M. Abdel-Goad, I. Alig, S. Dudkin, and D. Lellinger, *Polymer*, **45**, 8863 (2004).
6. Y. K. Lee, S. H. Jang, M. S. Kim, W. N. Kim, H. G. Yoon, S. D. Park, S. T. Kim, and J. D. Lee, *Macromol. Res.*, **18**, 241 (2010).
7. J. P. Salvetat, A. D. Briggs, J. M. Bonard, R. R. Bacsá, A. J. Kulik, T. Stockli, N. A. Burnham, and L. Forro', *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 944 (1999).
8. D. O. Kim and J. D. Nam, *Prospectives of Industrial Chemistry*, **9**, 3 (2006).
9. P. Poetschke, A. R. Bhattacharyya, A. Janke, and H. Goering, *Compos. Interfaces*, **10**, 389 (2003).
10. T. Liu, I. Y. Phang, L. Shen, S. Y. Chow, and W. D. Zhang, *Macromolecules*, **37**, 7214 (2004).
11. W. D. Zhang, L. Shen, I. Y. Phang, and T. Liu, *Macromolecules*, **37**, 256 (2004).
12. A. R. Bhattacharyya, T. V. Sreekumar, T. Liu, S. Kumar, L. M. Ericson, R. H. Hauge, and R. E. Smalley, *Polymer*, **44**, 2373 (2003).
13. E. J. Siochi, D. C. Working, C. Park, P. T. Lillehei, J. H. Rouse, C. C. Topping, A. R. Bhattacharyya, and S. Kumar, *Composites, Part B: Engineering*, **35**, 439 (2004).
14. A. Star, Y. Liu, K. Grant, L. Ridvan, J. F. Stoddart, D. W. Steuerman, M. R. Diehl, A. Boukai, and J. R. Heath, *Macromolecules*, **36**, 553 (2003).
15. Y. J. Kang and T. A. Taton, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 5650 (2003).
16. K. Prashantha, J. Soulestin, M. F. Lacrampe, M. Claes, G. Dupin, and P. Krawczak, *Polym. Lett.*, **2**, 735 (2008).
17. D. McIntosh, V. N. Khabashesku, and E. V. Barrera, *Chem. Mater.*, **18**, 4561 (2006).
18. Z. Zhou, S. Wang, L. Lu, Y. Zhang, and Y. Zhang, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **45**, 1616 (2007).
19. L. Vaisman, G. Marom, and H. D. Wagner, *Adv. Funct. Mater.*, **16**, 357 (2006).
20. M. A. López Manchado, L. Valentini, J. Biagiotti, and J. M. Kenny, *Carbon*, **43**, 1499 (2005).
21. D. Shi, J. Lian, P. He, L. M. Wang, F. Xiao, L. Yang, M. J. Schultz, and D. B. Mast, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 5301 (2003).
22. T. Zeng, *Trans. ASME*, **123**, 340 (2001).
23. G. Chen, *Int. J. Therm. Sci.*, **39**, 471 (2003).
24. S. W. Kim, J. G. Kim, S. J. Park, and S. H. Lee, *The Korean Physical Society*, **49**, 412 (2004).
25. T. H. Cho, S. D. Park, Y. S. Lee, and I. H. Baek, *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**, 624 (2004).
26. J. Jin, M. Song, and F. Pan, *Thermochim. Acta*, **456**, 25 (2007).
27. R. Haggmueller, J. E. Fischer, and K. I. Winey, *Macromolecules*, **39**, 2964 (2006).
28. E. J. Clark and J. D. Hoffmann, *Macromolecules*, **17**, 878 (1984).
29. X. Chen, K. H. Yoon, C. Burger, I. Sics, D. Fang, B. S. Hsiao, and B. Chu, *Macromolecules*, **38**, 3883 (2005).
30. Y. Q. Xue, T. A. Tervoort, and P. J. Lemstra, *Macromolecules*, **31**, 3075 (1998).
31. J. H. Ko, J. C. Kim, and J. H. Chang, *Polymer(Korea)*, **33**, 97 (2009).