

PPG와 탄소나노튜브의 혼합을 통한 탄소나노튜브/폴리우레탄 나노복합체의 기계적 물성

김대원 · 김종석[†]

전북대학교 화학공학부

54896 전주시 덕진구 백제대로 567

(2014년 9월 7일 접수, 2015년 6월 15일 수정본 접수, 2015년 7월 1일 채택)

Mechanical Properties of Carbon Nanotube/Polyurethane Nanocomposites via PPG Dispersion with MWCNTs

Dae Won Kim and Jong Seok Kim[†]

School of Chemical Engineering, College of Engineering, Chonbuk National University, Jeonju 54896, Korea
(Received 7 September 2014; Received in revised form 15 June 2015; accepted 1 July 2015)

요 약

나노충전제의 우수한 분산성을 얻기 위하여 다중벽 탄소나노튜브(multiwall carbon nanotubes) (MWCNTs)와 poly(propylene glycol)(PPG)을 ball mill shaker로 혼합한 분산액을 이용하여 폴리우레탄(PU) 나노복합체를 제조하였다. MWCNTs는 과산화수소(H_2O_2)로 처리하여 표면을 기능화할 수 있었다. 순수한 MWCNTs를 이용한 PU 나노복합체와 비교한 결과 H_2O_2 로 처리한 MWCNTs를 이용한 PU 나노복합체의 인장강도와 신율이 높게 나타났다. SEM 이미지에서 보여진 MWCNTs의 우수한 분산성은 표면을 기능화시킴으로써 얻어진 것이다. Carbon black(CB)을 사용한 PU 복합체는 기계적 물성 변화가 거의 없었다. 분산시간의 증가에 따라 PU/MWCNTs 나노복합체들의 인장물성이 상승되었다. 결과적으로 나노충전제의 분산성 향상이 PU/MWCNTs 나노복합체의 인장물성 증가를 가져온 것을 확인하였다.

Abstract – In order to improve the dispersity of nanofiller, polyurethane (PU) nanocomposites were manufactured via poly(propylene glycol) (PPG) dispersion with MWCNTs prepared by using a ball mill shaker. MWCNTs could be functionalized by treating with the hydrogen peroxide (H_2O_2). Tensile strengths and elongations at break of PU/ H_2O_2 treated MWCNTs nanocomposites were enhanced compared to those of the PU/pristine MWCNTs nanocomposites. The good dispersion of MWCNTs shown in SEM images was obtained by the functionalization of MWCNTs surface. PU/carbon black (CB) composites showed no significant change in the tensile properties. The tensile properties of PU nanocomposites containing pristine MWCNTs or H_2O_2 treated MWCNTs were enhanced with increasing dispersion time. As a result, it was certified that the enhanced dispersity of nanofiller brought the improvement of the tensile properties of the MWCNTs based PU nanocomposites.

Keywords: Dispersion, MWCNTs, Carbon black, Polyurethane, Tensile properties

1. 서 론

폴리우레탄(PU)은 우수한 인장강도, 기계적 강도, 열적 안정성 그리고 내약품성의 우수한 성질을 가지고 있어 많은 분야에 쓰이는 중요한 고분자이다. 또한, 우수한 계면 접착성으로 인해 접착제 및 코팅제로 쓰이고 좋은 탄성을 이용하여 인공피혁이나 섬유 코팅제 등으로 사용된다[1]. 열가소성폴리우레탄은 우레탄 구조를 연속적

으로 가지고 있는 고분자로서 soft segment와 hard segment로 이루어져 있으며 각 segment의 함량에 따라 광범위한 물성조절이 가능하다[2-4]. 탄소나노튜브는 1991년에 일본 NEC의 Iijima에 의해 발견되었다. 탄소 나노튜브(CNT)는 1~100 nm 직경을 가지면서 최대 수십 cm까지의 길이로 합성될 수 있다. CNT는 1 TPa의 인장탄성률과 300 GPa의 인장강도를 가질 수 있는 것으로 알려져 있다. 이러한 장점과 더불어 CNT는 나노 튜브가 각각의 입자로서 다른 입자들과 서로 얽혀있는 물리적 응집과, 수십에서 수백 nm수준에서 분자간 힘인 van der Waals 힘과 같은 표면 인력에 의해 응집되는 화학적 응집이 발생한다. 이러한 응집 현상은 나노복합체의 기계적 강도와 전기적 특성을 향상시킬 수 있는 3차원적 네트워크형성을 방해 한다[5]. 이러한 현상은 기존에 CNT/고분자 나노복합체 제조

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: js-kim@jbnu.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

시 고분자 매트릭스에서 CNT의 분산성에 영향을 주어 이 문제를 해결하는 것이 기존의 나노복합체를 만드는데 있어서 반드시 고려되어야 한다[6]. 이러한 문제를 해결하기 위하여 CNT의 표면을 기능화시켜 고분자 매트릭스 안에서 CNT와 고분자 사이의 결합력을 높여 분산성을 증대시키는 방법이 사용되고 있다[7]. 나노복합체는 CNT와 고분자를 직접 혼합하거나, 모노머 단계에서 *in-situ* polymerization 방법에 의해 제조될 수 있다[8]. 고분자 매트릭스에 CNT의 분산성 향상과 네트워크형성은 0.1 wt%의 낮은 CNT 함량에서도 전기전도도가 상당한 percolation 거동을 보여준다[9]. 낮은 함량의 CNT를 이용한 전기적 특성 응용을 위한 나노복합체에 대해서도 기계적 물성에 대한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 낮은 CNT 함량에서 폴리우레탄 나노복합체의 기계적 물성 향상을 위해, CNT를 모노머에 분산시켜 나노복합체를 제작하는 방법을 사용하였다. 이러한 방법은 기존의 CNT를 용매에 분산시켜 나노복합체를 제조하는 방법보다 매우 간단한 장점이 있다. 폴리우레탄 매트릭스와 상용성을 가질 수 있는 기능화된 MWCNTs와 폴리우레탄 매트릭스와의 상용성을 이용하여 분산도가 확보된 PU/MWCNTs 나노복합체를 제조하였으며, 매우 낮은 함량의 MWCNTs가 폴리우레탄의 기계적 물성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 시료 및 실험 방법

2-1. 시료

본 실험에 사용한 MWCNTs(multiwall carbon nanotube)는 (주) 카본나노텍의 순도 95%, 직경이 5~20 nm와 길이가 10 μ m인 특성을 지니고 있다. MWCNTs와 비교하기 위하여 사용된 카본 블랙(carbon black, CB)으로는 S-160(Degussa, 50nm)을 사용하였다. PU prepolymer를 합성하기 위해 TDI(toluene diisocyanate, KPX)가 사용되었으며, soft segment를 구성하는 폴리올인 PPG(한국폴리올)는 평균분자량이 3,000인 것을 각각 사용되었으며, hard segment를 이루는 사슬 연장제로 1,3-BG(1,3-butylene glycol)를 사용하였다.

2-2. MWCNTs의 표면 개질

MWCNTs의 표면 처리는 30 wt% H_2O_2 용액 200 mL에 0.5 g의 MWCNTs를 넣은 후 상온에서 1 h 동안 초음파 처리를 통하여 분산시킨 용액을 60 °C에서 12 h 동안 교반 가열하였다. 이를 나일론 필터로 여과한 후 초순수 물에 분산시켜 여러 번 세척 한 다음 다시 나일론 필터로 여과하였다. 여과된 MWCNTs는 메탄올로 다시 한번 더 세척한 후 80 °C에서 24 h 진공 건조하여 표면이 개질된 MWCNTs를 얻었다.

2-3. 폴리우레탄의 합성과 폴리우레탄/MWCNTs 나노복합체 필름의 제조

순수한 폴리우레탄의 경우 TDI와 다이올(diols)인 PPG-3000의 당량비를 1.1:1로 반응시켜 PU prepolymer를 형성한 후 80 °C에서 3 h 유지한 후, 미 반응된 이소시아네이트를 1,3-BG로 사슬 연장시켜 60 °C에서 24시간 경화하여 PU 시편을 제조하였다. 폴리우레탄/MWCNTs 나노복합체 필름 제조 시에는 폴리우레탄 매트릭스 안에서 나노충전제의 분산성을 향상시키기 위해 순수한 MWCNTs 또는 H_2O_2 로 처리한 MWCNTs와 PPG-3000을 ball mill형 shaker로 미리

60분간 분산시켰다. MWCNTs는 0.05~0.4 wt%로 함량을 변화하여 투입하였으며 분산시간은 60분에서 240분까지 60분 간격으로 증가시켰다. MWCNTs를 혼합한 PPG와 TDI를 사용하여 폴리우레탄 prepolymer를 합성한 다음 사슬연장제 1,3-BG를 넣어 60 °C에서 교반가열한 후, 수분이 차단된 항온조내의 테프론 몰드에 casting하여 상온에서 7일간 유지하여 폴리우레탄/MWCNTs 나노복합체 시편을 제조하였다. 카본 블랙(CB)의 경우에도 CB를 폴리올에 미리 섞는 동일한 방법을 사용하여 폴리우레탄/CB 나노복합체 시편을 제조하였다.

2-4. 물성평가

2-4-1. Raman and FTIR 분석

순수한 MWCNTs와 H_2O_2 로 처리한 MWCNTs를 라만분광기(CJ 108, Raman, 미국)를 이용하였다. 라만분석의 경우 레이저 파워 2.01 mW, 파장영역 632 nm, 노출시간은 30 s로 고정하였다. 적외선 분광기(Spectrum GX, Perkin Elmer, 미국)는 4,000~600 cm^{-1} 파장 범위에서 peak를 통해 확인하였다.

2-4-2. 기계적 물성

폴리우레탄/MWCNTs 나노복합체의 기계적 물성 중 인장강도와 신율에 대해 카본 블랙과 MWCNTs의 첨가량에 따른 물성의 변화를 고찰하였으며, H_2O_2 로 처리된 MWCNTs/PU 나노복합체재료도 함께 비교하여 시험을 진행하였다. 인장시편의 제작과 시험은 ASTM D882에 준하여 만능시험기(LR5K, LLOYD, 미국)의 변형속도를 500 mm/min으로 하여 인장강도와 신율을 구하였다.

2-4-3. 전자 현미경 분석

폴리우레탄/MWCNTs 나노복합체의 분산성을 확인하기 위하여 인장시험 후의 시편 파단면을 field emission scanning electron microscope(FE-SEM, S-4300SE, Hitachi, 일본)를 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

MWCNTs의 표면 처리를 확인하기 위하여 표면 개질하지 않은 순수한 MWCNTs와 H_2O_2 로 처리한 MWCNTs의 FTIR 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다. H_2O_2 로 처리한 MWCNTs는 1,180 cm^{-1} 밴드

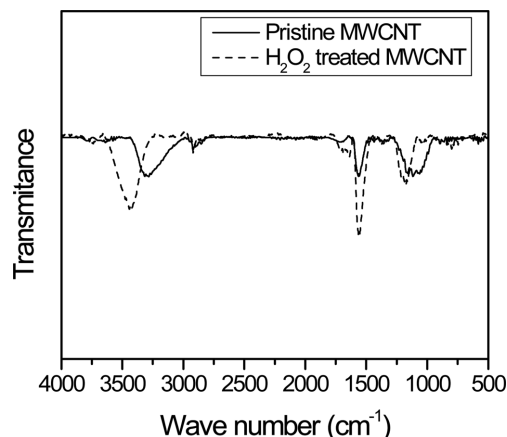


Fig. 1. FTIR spectra of pristine and H_2O_2 treated MWCNTs.

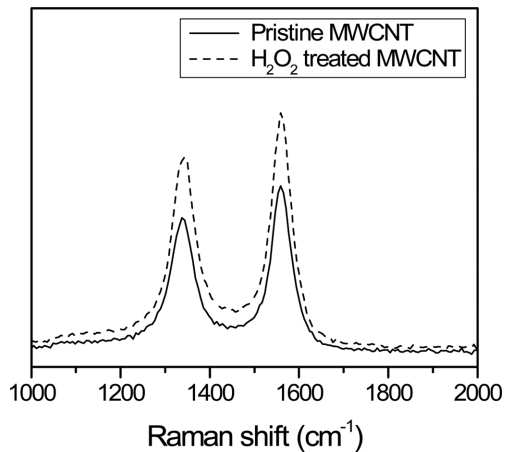


Fig. 2. Raman spectra of pristine and H_2O_2 treated MWCNTs.

에서 C-O-C 신축진동, $1,554\text{ cm}^{-1}$ 밴드에서 C=C 방향족 환, $1,704\text{ cm}^{-1}$ 밴드에서 C=O 신축 피크, $3,427\text{ cm}^{-1}$ 밴드에서 O-H 피크를 나타내었으나, 표면 처리하지 않은 MWCNTs는 C-C와 C=C에 관계된 $1,112$ 와 $1,559\text{ cm}^{-1}$ 밴드만을 나타내었다[9,10]. 지문영역인 $1,180\text{ cm}^{-1}$ 밴드에서 C-O-C 피크와 $1,704\text{ cm}^{-1}$ 에서 C=O 피크는 H_2O_2 로 처리하여 MWCNTs의 표면에 관능기가 생성되었음을 알 수 있다. 표면처리하지 않은 MWCNTs와 H_2O_2 를 사용하여 표면 처리한 MWCNTs의 Raman 분석결과 Fig. 2에서 표면 개질된 MWCNTs의 $1,559\text{ cm}^{-1}$ 인 G band와 $1,338\text{ cm}^{-1}$ 인 D band intensity 비가 0.96에서 0.92로 감소하는 값을 나타내었다. 표면 처리한 MWCNTs와 표면처리하지 않은 MWCNTs의 G band는 $1,559\text{ cm}^{-1}$ 피크에서 일정하게 나타났으며, 순수한 MWCNTs의 D 밴드는 $1,338\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타났으나 H_2O_2 로 처리한 MWCNTs에서는 $1,348\text{ cm}^{-1}$ 로 이동되었다. G band는 그래파이트 신축진동에 연유하고 D band는 MWCNTs에 불순물로 존재하는 shoot같은 비결정성 그래파이트에 의해 발생한다. 따라서, H_2O_2 로 처리한 MWCNTs가 처리하지 않은 MWCNTs에 비해 불순물의 함량이 감소하는 동시에 결정성 그래파이트가 증가했음을 알 수 있다.

나노충전제를 이용한 나노복합체의 역학적 성질은 나노충전제의 역학적 성질과 이의 함량 및 충전제와 고분자간 계면접착력에 크게 의존한다[11]. MWCNTs를 이용한 나노복합체의 경우, MWCNTs의 우수한 역학 특성에 의해 우수한 기계적 물성이 나타날 것으로 예상할 수 있지만, 고분자 매트릭스안에 MWCNTs의 분산정도에 따라 다른 결과를 가져다 줄 수 있다[12]. 본 연구에서는 MWCNTs의 분산성을 향상시키기 위해 사용하는 용매를 사용하지 않고 PU 매트릭스의 soft segment에 사용되는 폴리올에 MWCNTs를 직접 분산시켰다. MWCNTs의 함량이 0.3 wt% 이상에서 PU prepolymer의 점도가 급격하게 증가함을 관찰하였다. MWCNTs의 함량이 0.4 wt% 이상에서는 MWCNTs가 ball mill에 의한 응집이 발생하여 ball mill 형 shaker를 통한 분산이 어려움을 관찰하였다. 따라서 0.4 wt% 미만의 MWCNTs의 함량에서 MWCNTs와 PU 매트릭스간의 상용성을 향상시켜 나노복합체의 기계적 물성을 관찰하였다. Fig. 3은 순수한 MWCNTs와 H_2O_2 를 이용하여 표면 처리한 MWCNTs를 PU 매트릭스 안에 분산시킨 필름의 인장강도와 신율을 나타내었다. 순수한 MWCNTs 또는 표면처리한 MWCNTs의 함량에 따른 인장강도가 0.1 wt%까지는 증가하였다가 MWCNTs의 함량이 0.15 wt% 이상으로

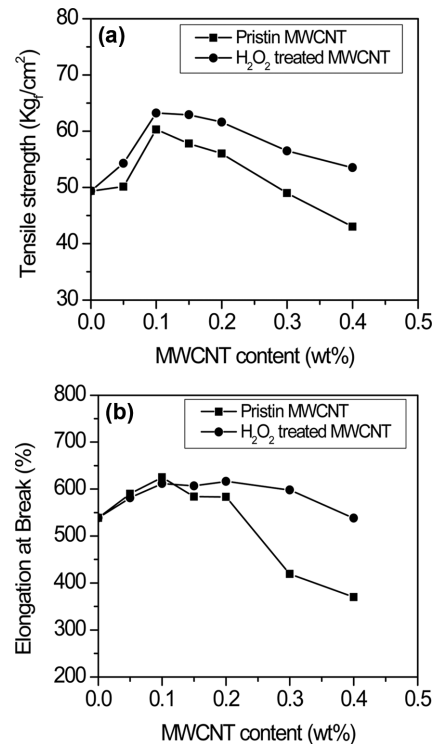


Fig. 3. Tensile properties of PU/MWCNTs nanocomposites as a function of MWCNTs content for the 60 min of dispersion time: (a) tensile strength and (b) elongation at break.

증가함에 따라 다시 감소하였다(Fig. 3(a)). 신율은 순수한 MWCNTs는 0.1 wt%에서 표면처리한 MWCNTs에서는 0.2 wt%에서 각각 최대 값을 갖는 경향을 보였다(Fig. 3(b)). 인장강도는 표면처리한 MWCNTs를 사용한 나노복합체가 모든 함량에서 순수한 MWCNTs를 사용한 것들보다 높게 나타났다. 그러나, 신율은 0.05 및 0.1 wt%를 제외한 함량들에서 H_2O_2 로 표면 처리한 MWCNTs를 사용한 나노복합체가 표면 처리하지 않은 MWCNTs를 사용한 것들보다 높게 나타났다. Fig. 4는 MWCNTs를 PU 매트릭스 안에 분산시킨 필름의 단면을 나타낸 FE-SEM 사진들이다. H_2O_2 로 처리한 MWCNTs에 비해 순수한 MWCNTs는 낮은 분산성으로 응집하는 현상을 볼 수 있으며, 순수한 MWCNTs와 PU 매트릭스의 계면에서 파단 시 발생한 미세구멍을 관찰할 수 있다. 이는 나노복합체 안의 MWCNTs의 함량이 증가할수록 MWCNTs 입자간의 van der Waals 상호 작용이 강해져 MWCNTs의 응집 현상이 촉진되는 것으로 판단된다. 이러한 결과로부터 순수한 MWCNTs의 함량이 0.1 wt%에서는 PU 매트릭스 내에 고른 분산성을 보여주고 있는 반면 0.3 wt%가 되면(Fig. 4(c)) 고르지 못한 분산성으로 인하여 응집이 발생하여 파단되는 현상을 볼 수 있으며, MWCNTs 응집체 근처에서 파단이 발생된 모폴로지를 통해 PU 매트릭스와 MWCNTs 사이의 상용성이 떨어지는 것을 알 수 있다. 이러한 MWCNTs의 분산성을 개선하기 위하여 MWCNTs를 H_2O_2 로 표면 개질한 나노복합체의 경우 순수한 MWCNTs를 사용한 PU 나노복합체에 비해 인장강도와 신율이 상승되는 경향을 얻었으며, 0.15 wt% 이상의 함량에서도 순수한 MWCNTs에 비하여 기계적 물성의 감소폭이 작게 나타났다. H_2O_2 로 처리한 MWCNTs의 경우 함량이 증가하여도 나노복합체의 인장강도와 신율의 감소폭이 작아 순수 MWCNTs에 비해 상대적으로 분산성이 양호함을 알 수

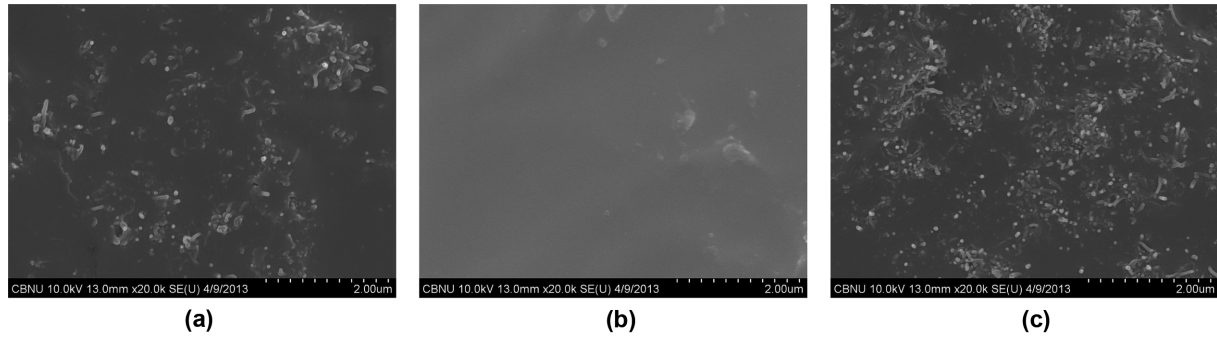


Fig. 4. SEM images of PU/MWCNTs composite: (a) pristine MWCNTs (0.1 wt%), (b) H_2O_2 treated MWCNTs (0.1 wt%), and (c) pristine MWCNTs (0.3 wt%).

있다. Gong 등은 wetting agents로서 계면활성제를 사용하여 에폭시 수지 내에 MWCNTs의 분산성을 향상시켰으며 CNTs-에폭시 복합체의 열 및 기계적 성질을 향상시킬 수 있었다[13]. 열가소성 PU 매트릭스에 MWCNTs의 단순블렌드에서 블렌드 후 복합체 필름의 점도를 낮추어, MWCNTs의 함량이 0.13 wt% 이하에서 퍼콜레이션 임계치(percolation threshold)인 전기전도도를 보였다[14,15]. 이는 PU 매트릭스의 점도가 감소할수록 적은 나노충전제의 함량에서도 전기전도도와 기계적 물성을 향상시킬 수 있음을 알 수 있다. 따라서, 충전제 함량이 1 wt% 이상에서 퍼콜레이션 임계치를 갖는 현상은 고분자 매트릭스 내에 충전제의 낮은 분산 정도에 의한 것으로 판단된다.

MWCNTs가 0.1 wt%의 적은 양에서 PU나노복합체의 인장강도와 신율이 최대값을 보인 반면 MWCNTs가 증가함에 따라 인장강도와

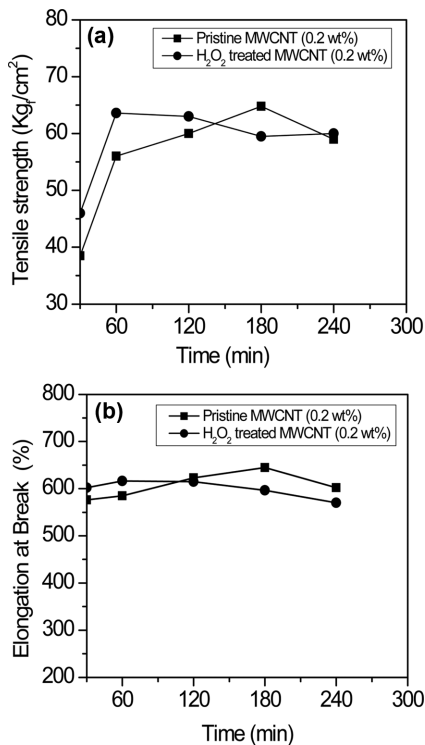


Fig. 5. Tensile properties of PU/MWCNTs composites as a function of dispersion time with a fixed MWCNTs content of 0.2 wt%: (a) tensile strength and (b) elongation at break.

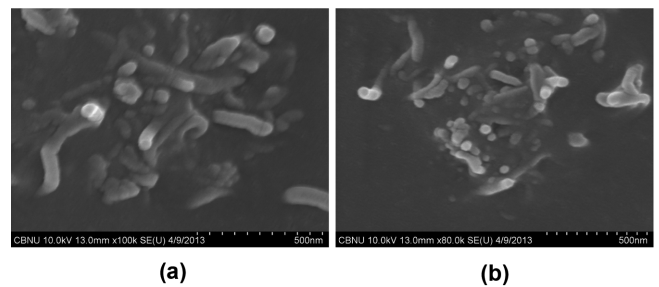


Fig. 6. SEM images of PU/MWCNTs composites as a function of dispersion time with a fixed pristine MWCNTs content of 0.2 wt%: (a) 60 min and (b) 180 min.

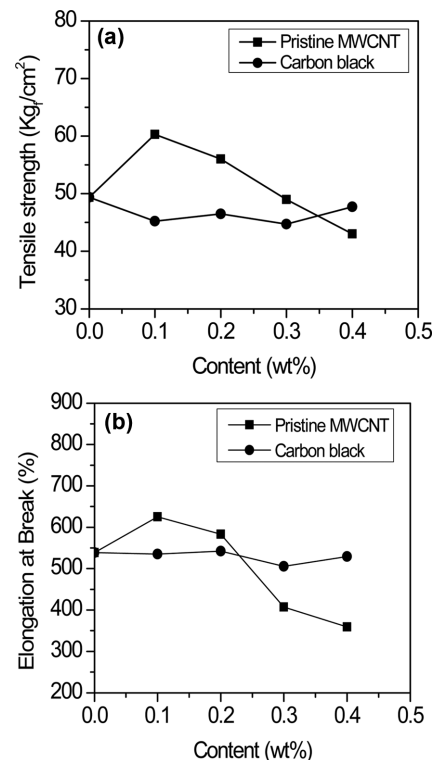


Fig. 7. Tensile properties of PU/MWCNTs and PU/carbon black (CB) nanocomposites as a function of content for the 60 min of dispersion time: (a) tensile strength and (b) elongation at break.

신율 모두 감소함을 보였다. 따라서 0.1 wt% 이상의 함량에서는 MWCNTs가 PU 매트릭스 안에서 응집이 증가한 것으로 판단하였다.

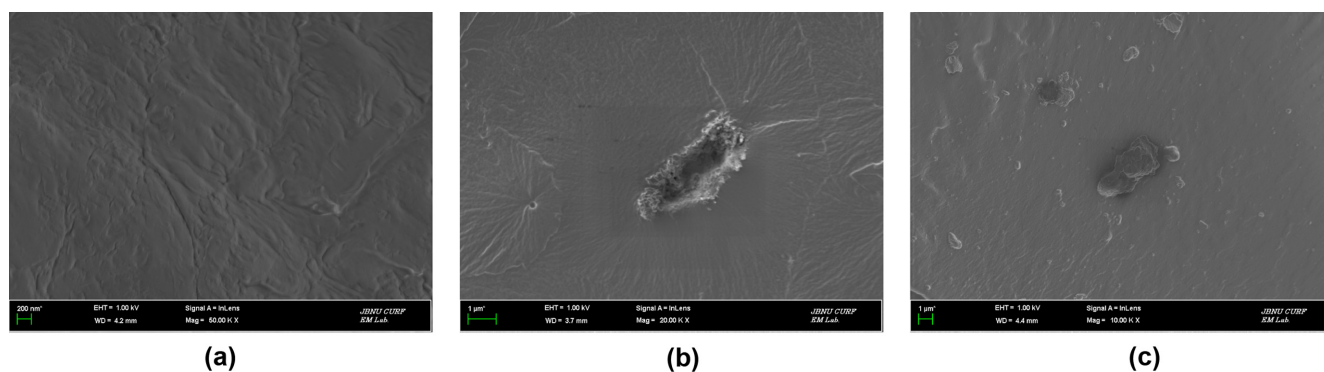


Fig. 8. SEM images of PU/MWCNTs and PU/CB composite: (a) PU, (b) pristine MWCNTs (0.4 wt%), (c) carbon black (0.4 wt%).

따라서 순수한 MWCNTs 또는 H_2O_2 로 처리한 MWCNTs 0.2 wt%를 polyol인 PPG-3000에 ball mill shaker로 혼합시간을 증가시켜 분산시켰다. PU 매트릭스에서 MWCNTs의 분산정도는 분산시간의 함수이므로 분산시간 증가에 따른 PU 나노복합체의 인장특성과 모폴로지 변화를 Fig. 5와 6에 나타내었다. H_2O_2 로 처리한 MWCNTs는 분산시간이 60분에서 최대 인장강도 및 신율을 보인 반면, 순수한 MWCNTs의 경우 분산시간이 증가함에 따라 180분에서 최대값을 보이다가 240분에서 다시 감소하는 결과를 보였다. 파단면의 모폴로지에서도 분산시간이 180분으로 증가함에 따라 MWCNTs의 분산성이 양호함을 보였다. 결과적으로 PU 나노복합체의 인장물성은 CNT의 분산정도에 영향을 받는 것으로 생각할 수 있다[16].

적은 함량에서 MWCNTs를 PU매트릭스에 분산시켰을 때, 충전제의 형상에 따라 인장 강도가 증가하는 현상을 비교하기 위한 나노충전제로 전기기전도도가 우수한 구형 CB를 사용하여 같은 함량에서 인장 특성을 측정하였다. Fig. 7에서 CB를 충전제로 사용한 나노복합체는 MWCNTs와 다르게, CB의 함량에 따라 인장성질의 변화 없이 일정하게 유지되는 것을 알 수 있다. 이는 MWCNTs의 물리적 형상이 지름 대비 길이의 비가 큰 나노섬유형 충전제가 나노구형 충전제에 비해 낮은 함량에서도 인장물성의 증가가 일어난다고 볼 수 있으며, CB에 비해 MWCNTs는 매우 적은 함량으로도 나노복합체 필름의 강성이 증가하는 것을 알 수 있다. Fig. 8은 0.4 wt% 함량에서 CB와 순수한 MWCNTs의 나노복합체 필름의 단면을 나타내었다. CB와 MWCNTs 충전제 모두 응집되었으며, 순수한 MWCNTs의 경우 나노복합체 필름 파단면에서 커다란 hole이 나타나는 현상을 나타내었다.

본 연구에서는 표면처리한 MWCNTs를 모노머에 직접 혼합하는 방법을 통하여 적은 MWCNTs 함량에서도 분산성과 기계적 물성이 확보되는 PU/MWCNTs 나노복합체를 제조할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 MWCNTs를 폴리우레탄(PU) 수지 내에 잘 분산시키기 위하여 ball mill형 shaker를 이용하여 H_2O_2 로 표면 처리한 MWCNTs 또는 순수한 MWCNTs를 폴리올에 미리 분산시키는 방법을 적용하였고 분산시간의 증가에 따른 기계적 물성의 변화를 평가하였다. H_2O_2 로 표면 처리한 MWCNTs는 Raman과 FT-IR 분석을 통하여 MWCNTs의 표면에 기능기가 도입된 것을 확인할 수 있었다. MWCNTs의 함량이 0.1 wt%인 경우, H_2O_2 로 표면처리한 MWCNTs

를 이용한 PU 나노복합체는 PU 매트릭스에 비해 인장강도가 28% 증가하였다. 순수한 MWCNTs를 이용한 나노복합체 역시 분산시간이 증가함에 따라 인장강도와 신율이 증가하였다. 결과적으로 PU 나노복합체의 인장물성은 MWCNTs의 함량 및 표면처리에 따른 분산정도에 의하여 영향을 받는 것으로 나타났다. 본 연구에서는 0.1 wt% 정도의 아주 낮은 MWCNTs의 함량에서도 기계적 물성이 향상된 PU 나노복합체를 얻을 수 있었고 기계적 물성의 향상은 PU 매트릭스내에서 MWCNTs의 우수한 분산성에 의한 것임을 확인할 수 있었다.

References

1. Sriram, V., Mahesh, G. N., Jeevan, R. G. and Radhakrishnan, G., "Comparative Studies on Short-chain and Long-chain Crosslinking in Polyurethane Networks," *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 2799-2804(2000).
2. Oh, H., Kim, W., Lee, D. and Lee, Y., "Polyurethane Anionomers Based on Poly(butylene succinate), 4,4'-Methylenebis(phenyl isocyanate), and 2,2-Bis(hydroxymethyl)propionic Acid," *J. Indus. Eng. Chem.*, **6**, 425-430(2000).
3. Kim, S. and Lee, D., "Effect of Polymerization Procedure on Thermal and Mechanical Properties of Polyether based Thermoplastic Polyurethanes," *Macromol. Research.*, **10**, 365-368(2002).
4. Kim, S., Li, M., Ramesan, S. and Lee, D., "Effects of Polyol Types and Hard Segment contents on the Crystallization of Thermoplastic Polyurethanes," *Polymer-Korea*, **29**, 140-145(2005).
5. Jin, S. and Lee, D., "Preparation and Properties of Nanocomposites Based on Poly(methyl methacrylate-co-butylacrylate) and Multiwalled Carbon Nanotube," *J. Nanosci. Nanotech.*, **8**, 4675-4678(2008).
6. Benli, S., Yilmazer, U., Pekel, F. and Ozkar, S., "Effect of Fillers on the Thermal and Mechanical Properties of Polyurethane Elastomer," *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1057-1065(1998).
7. Hur, W., Yun, D. and Song, K., "Preparation of Conductive Coating Solutions by Blending Waterborne Acrylic Polyurethane Dispersion with Carbon Nanotube," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**, 73-79(2013).
8. Yun, S., Im, H. and Kim, J., "Dispersity and Electro-conductivity of PU Grafted MWCNT/PU Composite via Simple Blending Method," *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 500-504(2010).

9. Peng, Y. and Liu, H., "Effects of Oxidation by Hydrogen Peroxide on the Structures of Multiwalled Carbon Nanotubes," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 6483-6488(2006).
10. Lee, S. H., Choi, S. H., Kim, S. Y. and Youn, J. R., "Effects of Thermal Imidization on Mechanical Properties of Poly(amide-co-imide)/Multiwalled Carbon Nanotube Composite Films," *J. Appl. Polym. Sci.*, **117**, 3170-3180(2010).
11. Ma, J., Zhang, S. and Qi, Z., "Synthesis and Characterization of Elastomeric Polyurethane/Clay Nanocomposites," *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 1444-1448(2001).
12. Jung, M. and Cho, J., "Mechanical, Thermal and Electrical Properties of Carbon Nanotube-Polyurethane Nanocomposites," *J. Korean Fiber Soc.*, **41**, 73-79(2004).
13. Gong, X., Baskaran, S., Voise, R. D. and Young, J. S., "Surfactant-Assisted Processing of Carbon Nanotube/Polymer Composites," *Chem. Mater.*, **12**, 1049-1052(2000).
14. Zhang, R., Dowden, A., Baxendale, M. and Peijs, T., "Conductive Network Formation in the Melt of Carbon Nanotube/Thermoplastic Polyurethane Composite," *Composite. Sci. Tech.*, **69**, 1499-1504 (2009).
15. Crunlan, J., Mehrabi, A., Bannon, M. and Bahr, J., "Water-Based Single-Walled-Nanotube-Filled Polymer Composite with an Exceptionally Low Percolation Threshold," *Advan. Mater.*, **16**, 150-153 (2004).
16. Jurewicz, I., Worajittipon, P., King, A., Sellin, P., Keddie, J. and Dalton, A., "Locking Carbon Nanotubed Lattice Geometries-A Route to Low Percolation in Conducting Composites," *J. Phys. Chem. B.*, **115**, 6395-6400(2011).