

論文

다중벽 탄소나노튜브/에폭시 복합재료의 유전율에 관한 연구

이상의*, 박기연*, 김천곤*, 한재흥*

A Study on Permittivity of
Multi-walled Carbon nanotube/Epoxy Composites

Sang-Eui Lee*, Ki-Yeon Park*, Chun-Gon Kim*, Jae-Hung Han*

ABSTRACT

The electromagnetic interference (EMI) shielding is very essential for commercial and military purposes. We fabricated multi-walled carbon nanotube (MWNT)/epoxy composites and studied the electromagnetic characteristics of the composites before we study the characteristics of MWNT-added glass fiber-reinforced composites. After setting up the fabrication process, we measured the permittivity of MWNT/epoxy composites with process variables and MWNT concentrations in X-band (8.2GHz~12.4GHz). We also observed re-aggregation phenomenon of MWNTs and investigated its effect on the permittivity. The permittivity of the composites was influenced by the degree of dispersion of MWNTs and increased almost linearly as MWNT concentration increases.

초 록

레이다나 전자장비에서 복사되어 나오는 전자기파의 차폐는 상업적으로나 군사적으로 매우 중요한 문제이다. 본 연구에서는 다중벽 탄소나노튜브가 모재에 첨가된 섬유강화 복합재의 전자기적 특성을 고찰하기에 앞서, 다중벽 카본나노튜브와 모재로 이루어진 복합재료를 제작하고 그것에 대한 전자기적 특성을 고찰하였다. 복합재료의 제작 방법을 확립하였고, X-band (8.2GHz~12.4GHz)에서 첨가량과 공정변수에 따른 다중벽 탄소나노튜브/에폭시 복합재료의 유전율을 측정하였다. 또한 MWNT의 재응집 현상을 관찰하였고, 이것이 물성에 미치는 영향을 고찰하였다. 복합재료의 유전율은 MWNT의 분산도에 영향을 받았고, MWNT의 첨가량이 증가함에 따라 거의 선형적인 증가를 보였다.

Key Words : 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotube), MWNT/에폭시 복합재료(MWNT/epoxy composite), 전자기적 특성(electromagnetic characteristics), 유전율(permittivity), X-band(8.2~12.4 GHz)

1. 서 론

많은 장비 및 기계의 부품들이 비강성 및 비강도가 우수한 섬유강화 복합재료로 대체되고 있는 실정이다. 그 예로 항공기의 레이돔(radome)이나 수직 꼬리날개의 리딩에지(leading edge) 등이 있으며, 이들은 일반적으로 절연성 수지와 유리섬유로 이루어진 복합재료로 제작되어지고 있

다. 이런 곳에 복합재가 적용되기 위해서는 절연체가 강한 전기장 하에서 절연성을 상실하고 전류가 흐르게 되는 정전 방전현상(electrostatic discharge, ESD)을 보일 수 있어야 하며, 또한 전자기파 방해(electromagnetic interference, EMI)로부터 보호될 수 있어야 한다. 이런 성능을 가지는 섬유강화 복합재료를 제작하기 위해서 지금까지는 전기전도도가 큰 카본블랙(carbon black) 등이 사용되어 왔다[1].

* 한국과학기술원 기계공학과 항공우주공학전공

*+ 한국과학기술원 기계공학과 항공우주공학전공, 교신저자(E-mail:cgkim@kaist.ac.kr)

이런 복합재료로 기계부품을 제작하는 것은 기존에 사용되던 anti-static 페인트로 코팅을 하는 것보다 제작 및 유지비용을 감소시킬 수 있는 장점이 있다. 또한 전자장비나 자동차의 외부 부품에도 적용가능하다.

일반적으로 복합재의 전자기적 물성은 필러의 전기전도도 및 형상에 주로 영향을 받는다. 형상면에서 볼 때 가로세로비(aspect ratio)가 크고, 직경이 작을수록 전자파 흡수 및 반사에 효율적이라고 알려져 있다[2,3]. 1991년 Iijima에 의해 발견된 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)는 구조상으로 크게 단일벽 탄소나노튜브(single-walled carbon nanotube, SWNT)와 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotube, MWNT)로 나뉘어지며, 어떤 필러보다도 기계적·전자기적 물성이 우수하고, 직경은 수 nm, 가로세로비는 거의 1000에 이른다. 따라서 CNT를 첨가제(filler)로 사용할 경우, 기존의 필러보다 뛰어난 전자기파 차폐 성능을 보일 것으로 예상된다.

이런 CNT의 특성을 이용하기 위하여 카본나노튜브를 첨가한 고분자 복합재료의 유전성질을 고찰하는 연구가 이루어져 왔다. Grimes 등[4]은 SWNT/poly-ethylmethacrylate 복합재료를 제작하여 0.5-5.5 GHz 대역에서 주파수가 증가함에 따라 유전율이 지속적으로 감소함을 확인하였다. 또한 Grimes 등[5]은 정제된 SWNT와 정제되지 않은 SWNT에 대해 1 wt% SWNT/polystyrene 복합재료를 제작하여 2 GHz까지 그 복합재료들에 대한 유전 특성을 고찰하였으며, 마찬가지로 주파수 증가에 따라 지속적으로 감소하는 유전율의 특성을 확인하였다. Paul 등[6]은 결합을 가진 CNT를 이용하여, 25 wt% CNT/polystyrene 복합재 필름을 제작하고 X-band에서의 유전율을 측정하였으며, 결합을 가진 CNT가 결합이 존재하지 않는 CNT보다 높은 유전손실을 유도할 수 있음을 보였다. 이상의 연구로부터 X-band에서 MWNT/에폭시 복합재료의 유전율에 관한 연구가 수행되어지고 있을 것이나 아직 발표된 바는 없음을 알 수 있다.

모재(matrix)인 에폭시에 MWNT가 첨가된 유리섬유강화 직물 복합재료는 MWNT가 균열(crack)의 진전을 막고, 모재의 기계적 물성을 향상시켜 직물 복합재료 전체에 대한 기계적인 물성의 향상을 가지고 올 수 있음은 물론, 복합재료 자체의 유전율의 증가를 가져옴으로써 전자파 흡수 구조(RAS, radar absorbing structure)의 재료로 사용되기에도 매우 적합할 것으로 보인다. 본 연구에서는 MWNT가 첨가된 유리섬유강화/에폭시 복합재료의 기계적·전자기적 특성을 좀 더 깊이 고찰하기 위해, MWNT와 에폭시만으로 이루어진 고분자 나노복합재료를 제작하고 그에 대한 전자기적 특성을 고찰하였다.

2. MWNT/에폭시 복합재료의 제작 방법

2.1 재료의 선정

본 연구에서 사용된 MWNT는 일진나노텍에서 구입하였고, 화학기상증착법(chemical vapor deposition, CVD)에 의해 제작된 것이다. Fig. 1은 투과전자현미경 (transmission electron microscopy, TEM)을 이용하여 얻은 MWNT의 형상을 보여주며, 다중벽으로 구성되어 있으며, 직경이 10~20 μm, 가로세로비는 1000 이상임을 확인하였다. 또한 Fig. 2에 보여지는 EDS(energy dispersive spectroscopy) 분석을 통하여 순도가 95 wt% 이상임을 확인할 수 있었다. EDS 분석에서 나타난 미량의 Al 및 Fe는 MWNT를 제작하기 위해 사용된 금속 촉매의 잔류량이며, wt%는 무게 백분율(weight percent)을, at%는 원자 백분율(atomic percent)을 나타낸다. 에폭시와 경화제는 각각 YD-128과 TH-431로 국도화학에서 구매한 것이며, 주로 섬유강화 복합재료의 모재로 사용되거나 코팅 등에 사용되는 재료이다.



Fig. 1 Transmission electron microscopy of MWNT in use.

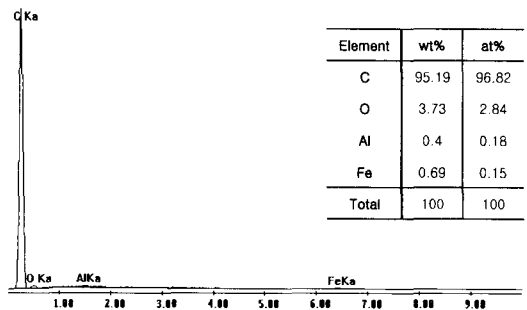


Fig. 2 Energy dispersive spectroscopy of MWNT in use.

2.2 제작 방법

먼저 MWNT를 40 kHz의 초음파를 이용하여 용매인 아세톤에 2시간동안 분산시킨 후, 이 용액과 에폭시를 혼합하여 2시간동안 교반하였다. 교반 속도는 2000 rpm으로 하였다. 이 과정까지는 가능하면 아세톤의 급격한 기화를 막으면서 용액의 점성을 낮게 유지하기 위해 40°C로 유지하였다. Fig. 3은 교반기(homogenizer)와 온도를 유지하기 위한 장치를 보여준다. 이 용액을 상온에서 12시간, 80 °C에서 36시간동안 오븐에 넣어 용매를 제거하고 MWNT와 에폭시로만 이루어진 혼합물을 얻었다. 그 후에 이 혼합물을 경화제와 혼합하여, autoclave에서 7기압에서 80 °C로 4시간 동안 경화시켜 복합재료를 제작하였다. 용매를 제거한 후에도 지속적으로 온도를 80 °C로 유지하였다. 이 과정에서 온도가 내려갈 경우, 점성이 증가한 상태에서 경화가 계속 일어남에 따라, 온도를 80 °C로 유지하여 제작한 시편에 비해 상대적으로 많은 기공이 존재하였다. 제작과정을 개요화하여 Fig. 4에 나타내었다.

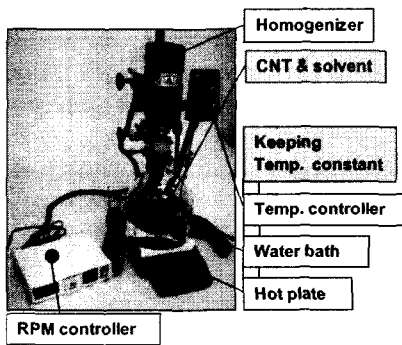


Fig. 3 A used homogenizer and temperature holding system.

Procedure	Equipment	Time	Temp.
Dispersion of MWNT in solvent	Sonicator	2 h	40 °C
Mixing Resin with (MWNT+solvent)	Homogenizer	2 h	40 °C
	2000 rpm		
Evaporation of solvent	Oven	48 h	80 °C
Addition of hardener in (MWNT+resin)	Mechanical stirring	10 min	80 °C
	Keeping the temperature as high as possible to maintain the low viscosity		
Curing the epoxy	Autoclave	4 h	80 °C

Fig. 4 Fabrication procedure of MWNT/epoxy composites.



Fig. 5 A SEM image of a fractured surface of 1.0 wt% MWNT/epoxy composites.

Fig. 5는 1.0 wt%의 MWNT가 첨가된 에폭시 복합재료의 파단면의 주사 전자 현미경(scanning electron microscopy, SEM) 사진이다. MWNT가 부분적으로 응집되어져 있는 것을 확인할 수 있으나, 응집된 사이로 에폭시가 잘 분포되어 있음을 확인하였으며, μm 스케일로 잘 분산되어 있음을 알 수 있었다.

3. MWNT/에폭시 복합재료의 유전율

3.1 유전율의 측정 방법

유전율은 먼저 산란계수(scattering parameter, S-parameter)를 측정 한 후, 이를 후처리하여 계산하여 얻는다. 크게 유전율은 S_{11} 과 S_{21} 을 측정 값에서 투과계수와 반사계수를 구하여, 이로부터 유전율을 얻는 방법과 S_{21} 의 고려 주파수대역에서의 위상(phase)의 변화로부터 얻는 방법이 있으며, 본 연구에서는 두 번째 방법을 이용하여 유전율을 계산하였다.

X-band용 도파관(waveguide)에 제작된 시료를 넣고 회로망 분석기(network analyzer) HP 8722ES를 이용하여 S_{21} 을 측정하였다. Fig. 6은 측정 시스템의 개요도이다.

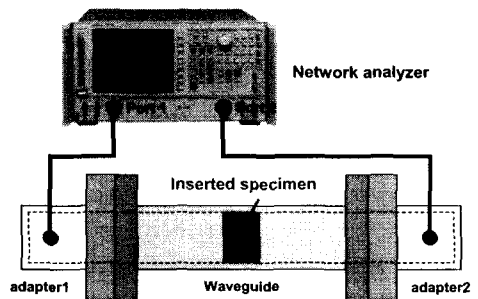


Fig. 6 Schematic diagram of S-parameter measurement system.

3.2 공정변수에 따른 유전율의 변화

제작방법의 변화에 따른 유전율의 변화를 살펴보았다. 제작공정에서 고려되어질 수 있는 공정변수로는 에폭시와 아세톤의 질량비, 교반기의 회전속도, MWNT와 에폭시의 혼합물과 경화제의 혼합시간 등이 있다. 본 연구에서는 분산도와 물성이 우수한 복합재료를 제작하기 위해, 공정변수에 따른 물성의 변화를 고찰하였다. 이 때 MWNT의 혼합량은 1 wt%로 고정하였다. 2.2절의 제작방법은 이런 고찰을 통하여 설정된 것이다. 공정변수 중 MWNT와 아세톤의 혼합물과 에폭시의 교반 시간은 2시간으로 충분하다고 판단하여, 이 변수는 고정하였다.

3.2.1 에폭시와 아세톤의 비와 교반기의 속도

먼저 에폭시와 아세톤의 질량비가 1:2와 1:3으로 변할 때와 교반기의 속도가 1000, 2000, 7000 rpm으로 변화될 때의 유전율의 변화를 고찰하였다.

Fig. 7에 보여지는 것과 같이 에폭시와 아세톤의 비가 1:3인 경우, 교반기의 속도가 1000, 7000 rpm일 때보다 2000 rpm인 경우가 낮은 유전율을 보여주었다. 일반적으로 교반기의 속도가 너무 낮거나 높은 경우 에폭시 내의 MWNT의 분산도가 떨어지게 된다. 이는 교반속도가 너무 낮은 경우는 MWNT를 분산시킬만한 충분한 힘이 없기 때문이며, 속도가 너무 높은 경우는 각각의 구성 재료들이 원심 분리 현상을 경험하기 때문이다. 분산정도의 차이가 미미하여 SEM 등을 통해서 관찰하기가 어려웠으나, Schueler 등[7]의 필러의 응집(agglomeration)이 전기전도도를 향상시킬 수 있다는 관찰로부터 유추하여 볼 때, 유전율이 낮을수록 필러의 응집도가 낮아서 분산도가 좋음을 알 수 있었다. 이는 전기전도도가 그리 크지 않은 경우에 유전율의 허수항이 전기전도도의 실수항과 식(1)과 같은 비례 관계를 가지기 때문이다[8].

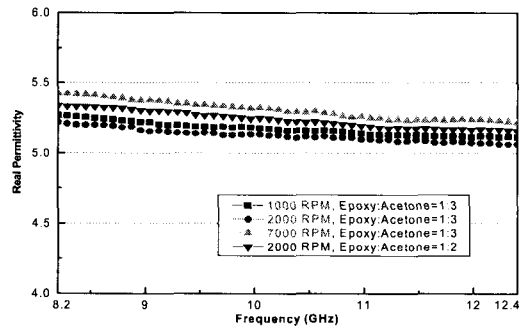
$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{\sigma}{2\pi f \epsilon'} \quad (1)$$

여기서 아래첨자 e 는 유효(effective)의 의미를 나타내며, ϵ' 과 ϵ'' 은 각각 실수항과 허수항을, f 는 주파수를 나타낸다. 일반적으로 재료의 전자파 흡수가 전기전도도와 유전율의 영향을 받으나, 명확히 어떤 물성에 의한 것인지 측정을 통해 구별해 내기가 어려우므로 유효 물성을 사용한다. 이것은 그 두 물성을 하나의 물성으로 나타내나 서로의 영향이 포함되어 있다[8].

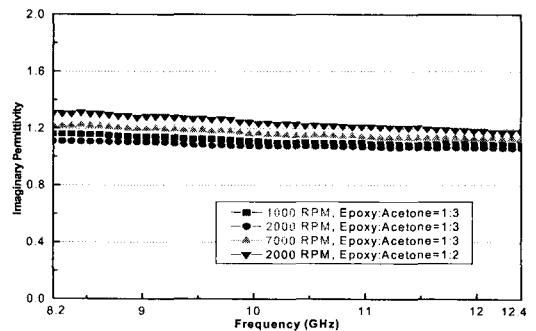
에폭시와 아세톤의 비에 따라서도 유전율이 약간 차이가 났으나, 큰 차이를 보이지는 않았다.

3.2.2 MWNT와 에폭시로 된 혼합물과 경화제의 혼합시간

복합재료를 제작하는 데 있어, 고온에서 에폭시의 점도가 낮아 MWNT와 에폭시로 이루어진 혼합물과 경화제가 균일하게 혼합되더라도, 경화되는 도중에 MWNT의 재응집 현상이 발생한다. 이 현상은 MWNT끼리의 반데르발스힘(van der Waals' force)과 경화 도중 국부적인 대류 현상에 의해 발생하는 것으로 보인다. Fig. 8 (a)는 이런 재응집 현상으로 인해 성형 후에 응집된 MWNT들을 보여준다. 흰색 반점으로 보이는 것이 응집된 MWNT들이다. 본 연구에서는 유리판의 표면 장력의 영향으로 얇게 제작된 시편과 두껍게 제작된 시편의 재응집 정도는 어느 정도 차이를 보일 수는 있으나, 재응집 현상을 좀 더 명확하게 관찰하기 위해, 유리판에 혼합물을 몇 방울 떨어뜨린 후, 다른 유리판으로 덮는 방식으로 얇은 형태의 복합재료를 제작하였다. Fig. 8 (b)는 이렇게 제작된 복합재료에 대한 재응집이 일어나기 전과 일어난 후의 모습을 보여준다. 검은 부분이 MWNT를 나타낸다. 혼합이 끝난 직후에는 8(b)의 (i)와 같이 MWNT가 잘 분산되어 있으나, 경화 후에는 8(b)의 (ii)와 같이 MWNT의 재응집이

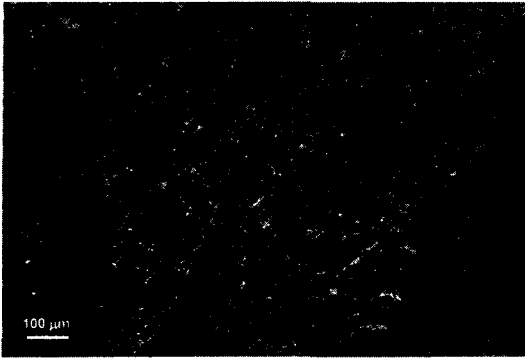


(a) real permittivity

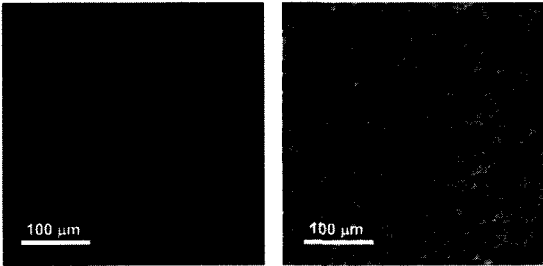


(b) imaginary permittivity

Fig. 7 Permittivities with change of the mixing ratio of epoxy and solvent and homogenizing speed.



(a) SEM image of a thickly fabricated composite



(i) before re-aggregation (ii) after re-aggregation
(b) microscope image of the thinly fabricated composite

Fig. 8 Re-aggregation phenomenon during curing.

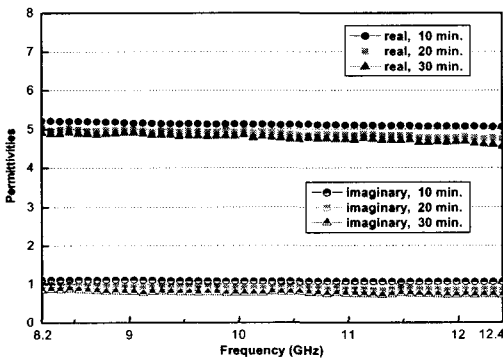


Fig. 9 Permittivity with change of mixing time of MWNT and epoxy and hardener.

일어남을 명확히 확인할 수 있었다. Fig. 8은 재응집 현상이 필러들끼리의 접촉을 유도하여 전기전도도나 유전율을 증가시킬 수 있음을 잘 보여주는 그림이라 할 수 있다.

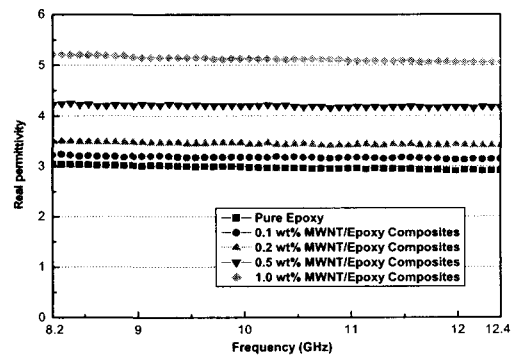
이런 재응집 현상은 유전율을 증가시키는 요인이 될 수 있으나, 기계적 물성을 감소시키는 원인도 되므로, 유전율의 차이가 큰 차이를 보이지 않는다면, 기계적 물성이 증가하는 제작 공정을 사용하는 것이 바람직하다. 따라서 본 연구에서는 이런 재응집 현상을 막거나 줄이기 위해 MWNT와 에폭시로 이루어진 용액과 경화제를 혼합하는 시간을 증가시켜 보았다. 재응집 현상이 점도가 높아져 유동이 발생할 수 없을 때까지 점진적으로(steadily) 일어난다는 가정에서는 혼합시간의 증가가 재응집 시간의 감소로 이어지기 때문이다. 본 연구에서는 혼합시간을 10분, 20분, 30분으로 증가시키면서 유전율의 변화를 고찰하였다. SEM 이미지나 현미경 관찰을 통해서 분산정도의 차이를 구분할 수 없었으나, Fig. 9에서 보는 바와 같이 혼합시간이 증가함에 따라 유전율이 감소함을 알 수 있었고, 이는 분산정도가 어느 정도 증가하고 재응집이 덜 일어났음을 보여준다.

위의 과정을 통하여, 제작공정을 정립하였고, 이후 이렇게 정립된 제작 방법을 적용하여, 몇 가지의 MWNT 함량에 따른 MWNT/에폭시 복합재료를 제작하였다. MWNT와 에폭시 혼합물과 경화제의 혼합시간에 따른 물성의 변화가 그리 크지 않아, 이후 실험에서는 혼합시간을 10분으로 하였다.

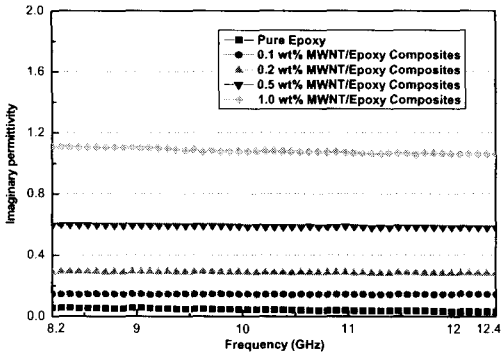
1.0 wt% 이상의 MWNT가 첨가될 경우, 점성의 증가로 인해 기포가 생겨 온전한 복합재료를 제작할 수 없어서 그 이하의 MWNT가 첨가된 복합재료를 제작하였다..

3.3 MWNT 첨가량에 따른 유전율의 변화

Fig. 10은 MWNT의 첨가량에 따른 유전율의 변화를 보여준다. 순수 에폭시의 실수항은 약 3.0, 허수항은 거의 0.0이었다. 하지만 MWNT가 첨가됨에 따라 유전율이 증가함을 보였으며, Fig. 11에 나타나 있듯이 MWNT의 첨가량이 증가함에 따라 유전율의 실수항과 허수항이 거의 선형적으로 증가함을 알 수 있었다.

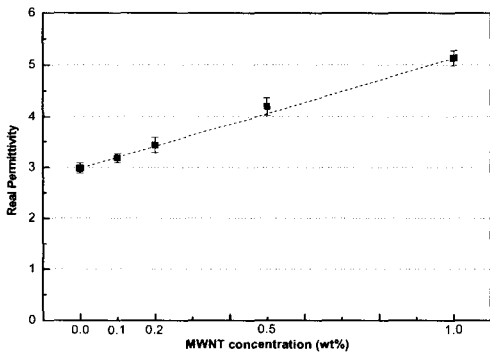


(a) real permittivity

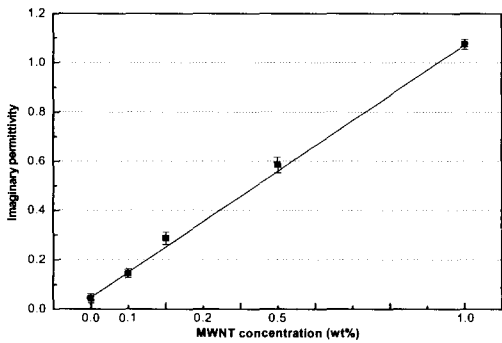


(b) imaginary permittivity

Fig. 10 Permittivity with change of MWNT concentrations.



(a) real permittivity



(b) imaginary permittivity

Fig. 11 Permittivity with change of permittivity at 10.0 GHz.

5. 결론

MWNT와 에폭시로 이루어진 고분자 복합재를 제작하는 방법을 확립하고 그것에 대한 전자기적 특성을 고찰하였다. 제작된 시편은 수~수십 μm 스케일의 분산도를 보여주었다. 제작된 복합재료의 유전율은 고려 주파수 대역인 X-band 내에서 MWNT의 함량이 고정되었을 때, 주파수가 증가함에 따라 거의 일정한 값을 가지면서 선형적으로 감소하는 경향을 보였다. 또한 주어진 주파수에서는 MWNT의 함량이 증가함에 따라 유전율이 선형적으로 증가하는 경향을 보여주었다.

재응집 현상을 관찰하였고, 이런 재응집 현상을 감소시키기 고자 MWNT 및 에폭시 혼합물과 경화제를 혼합할 때의 시간을 증가시켜 보았다. SEM을 통해서 분산정도를 구분할 수 없었고 재응집 현상도 여전히 발생하였으나, 혼합시간의 증가에 따라 유전율이 감소하는 것으로 보아, 미소하나마 재응집 현상을 저지한 것으로 판단된다. 차후 이런 재응집 현상을 막을 수 있는 방안을 발견한다면, 전자기적 물성과 기계적 물성이 뛰어난 MWNT/에폭시 복합재료를 제작할 수 있을 것으로 보인다. 또한 에폭시와 같은 열경화성 수지와는 달리 열가소성 고분자를 모재로 사용할 경우에는 경화시간이 상대적으로 매우 짧기 때문에, 더 높은 물성 향상을 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

급격한 점성의 증가로 인하여 MWNT의 함량이 1 wt%를 초과하면서 기공이 존재하지 않는 복합재료를 제작할 수는 없었고, 1 wt%의 MWNT를 사용하더라도 전자파 흡수체로 사용할 수 있는 높은 유전손실을 가지는 복합재료를 제작할 수는 없었다. 본 연구와 달리 기계적 물성을 고려하지 않고, 전자기적 물성만을 고려한다면, 좀 더 높은 MWNT 함량을 가지며 전자기적 손실이 높은 복합재료를 제작할 수 있을 것으로 사료된다. 또한 섬유강화 복합재료의 경우는 경화 시 압력과 진공을 가하여 줌으로써 더 많은 MWNT가 첨가된 복합재료를 제작할 수 있을 것으로 기대된다. 이 경우 모재 과잉영역은 유전율의 허수항이 1 이상의 되며, 섬유 영역은 허수항이 거의 0에 가까워, 섬유강화 복합재료가 MWNT/에폭시 복합재료보다 상대적으로 유전율이 더 높을 것을 판단된다. 따라서 추후에는 모재에 MWNT가 첨가된 섬유강화 복합재료의 전자기적 물성에 대한 연구를 수행하여 전자파 흡수체로의 사용 가능성을 고찰할 예정이다.

후 기

이 연구(논문)은 과학기술부 지원으로 수행하는 21세기 프론티어 연구사업(스마트무인기술개발)의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

- 1) 오정훈, 오경섭, 김친곤, 홍창선, 이동민, “적층 복합재 판을 이용한 전자기파 흡수 구조체의 설계,” 한국복합재료학회지, 제 15권, 제 2호, 2002, 4, pp. 18-23.
- 2) D.D.L. Chung, “Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of Carbon Materials,” *Carbon*, Vol. 39, 2001, pp. 279-285.
- 3) Shui X, et al., “Submicron Diameter Nickel Filaments and Their Polymer-Matrix Composites,” *Journal of Materials science*, Vol. 35, 2000, pp. 1773-1785.
- 4) C. A. Grimes, C. Mungle, et al., “The 500 MHz to 5.50 GHz Complex Permittivity Spectra of Single-wall Carbon Nanotube-loaded Polymer Composites,” *Chemical Physics Letters*, Vol. 319, 2000, pp. 460-464.
- 5) C. A. Grimes, E. C. Dickey, et al., “Effect of Purification of the Electrical Conductivity and Complex Permittivity of Multiwall Carbon Nanotubes,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 90, No. 8, 2001, pp. 4134-4137.
- 6) Paul C. P. Watts, Wen-Kuang Hsu, et al. “High Permittivity from Defective Multiwalled Carbon Nanotubes in the X-Band,” *Advanced Materials*, Vol. 15, No.7-8, 2003, pp. 600-603.
- 7) Ruediger Schueler, Juergen Petermann, et al., “Agglomeration and Electrical Percolation Behavior of Carbon Black Dispersed in Epoxy Resin,” *Journal of applied polymer science*, Vol. 63, No. 13, 1997, pp. 1741-1746.
- 8) D. J. Daniels, *Surface Penetrating radar*, IEE Radar, Sonar, Navigation and Avionics Series 6, 1996.