

MWNT/에폭시 복합재료의 인장 물성에 관한 연구

A Study on Mechanical Properties of Multi-Walled Carbon Nanotube/Epoxy Composites

이상의*, 이원준, 김천곤(한국과학기술원)

1. 서 론

입자강화복합재료(PMC, particulate matrix composite)에 관한 연구는 오래 전부터 복합재료 연구자들의 관심이 되어왔으며, 최근 활발히 연구가 이루어지고 있는 나노복합재료 역시 이 입자강화복합재료의 종류라 할 수 있다. 모재의 물성을 향상시키기 위해 다양한 필러들이 사용되어져 왔다. 본 연구에서는 매우 뛰어난 잠재성을 가지고 있는 탄소나노튜브(CNT, carbon nanotube)를 필러로 사용하였다. 1991년 Iijima에 의해 처음으로 발견된 탄소나노튜브는 구조상으로 단일벽(single-walled) 탄소나노튜브(SWNT)와 다중벽(multi-walled) 탄소나노튜브(MWNT)로 나뉘어지며, 그 자체로 뛰어난 기계적·전자기적 성질을 갖고 있을 뿐만 아니라 높은 세장비(aspect ratio)를 가지고 있어, 복합재료의 필러로서 가치가 매우 높다[1,2].

탄소나노튜브/에폭시 복합재료에 관한 연구는 폴리머 내에 분산도의 향상과 탄소나노튜브와 폴리머 사이의 하중전달 기구(mechanism)에 초점을 맞추어 연구가 수행되어져 왔다. 분산도를 향상시키기 위한 대부분의 연구에서는 에탄올, 클로로포름(chloroform) 등과 같은 용매를 폴리머에 섞어 점도를 낮추고, 여기에 CNT를 분산시킨 후 용매를 기화시키는 방법으로 복합재료를 제작하였다. 에폭시의 경우는 에폭시 레진(resin)과 경화제로 되어 있으므로, 위의 공정을 레진에만 적용시키고 이후 탄소나노튜브와 레진으로만 구성된 혼합물을 얻은 후에 경화제를 추가하여 혼합하는 방법으로 복합재료를 제작하였다[3,4]. 물성이 오히려 줄어드는 연구도 있었으나, 대부분의 연구에서 기계적 물성이 20-50% 정도 향상되었다. 물성 향상과 하중전달 기구를 연계시킨 연구들은 기계적인 얽힘

(interlocking), 화학적 결합, 반데르발스(van der Waals) 인력 등이 CNT와 폴리머 사이에 강한 결합을 유지하게 하는 요인으로 판단하였다.

본 연구에서는 CNT/에폭시 나노복합재료를 모재로 한 연속적인(continuous) 섬유강화 복합재료의 물성을 좀 더 깊이 이해하고자, CNT/에폭시 나노복합재료의 기계적 물성 연구를 수행하였다. 공정변수에 따른 물성의 변화를 고찰하여 제작공정을 정립하였고, CNT들의 재응집 현상을 관찰하고 이에 대한 물성의 변화를 고찰하여 보았다.

2. MWNT/에폭시 복합재료의 제작 방법

2.1 재료의 선정

본 연구에서 사용된 MWNT는 화학기상증착법(CVD, chemical vapor deposition)에 의해 제작된 것이다. Fig.1은 MWNT의 투과전자현미경 사진이다. 이를 통해 다중벽으로 구성되어 있으며, 직경이 10-20 nm, 가로세로비는 1000 이상임을 확인하였다. 에폭시와 경화제는 섬유강화 복합재료의 모재로 사용되거나 코팅에 사용될 수

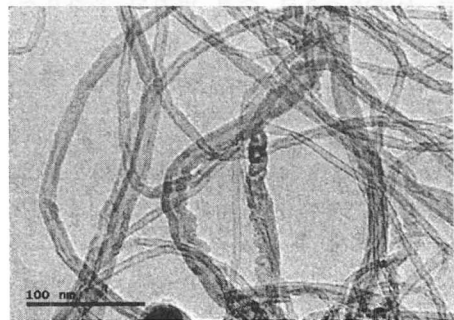


Fig. 1 Transmission electron microscopy of used MWNT.

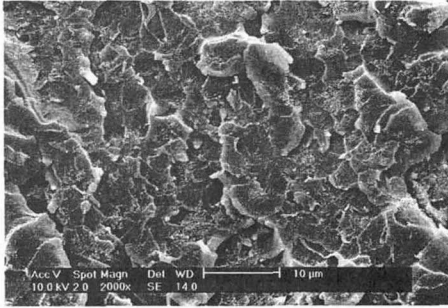


Fig. 2 A SEM image of a fractured surface of 1.0 wt% MWNT/epoxy composites.

있는 것으로서 국도화학에서 구매하였다.

2.2 제작 방법

먼저 MWNT를 40kHz의 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. 이 용액을 상온에서 12시간, 80°C에서 36시간동안 오븐에 넣어 용매를 제거하고 MWNT와 에폭시 레진으로만 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. 이와 같은 공정은 3절에서 공정변수의 변화에 따른 물성의 변화를 고찰한 후 정립한 것이다. Fig. 2는 1.0 wt%의 MWNT가 첨가된 에폭시 복합재료의 파단면의 주사 전자 현미경 사진이다. MWNT가 부분적으로 응집되어져 있는 것을 확인할 수 있으나, 응집된 사이로 에폭시가 잘 분포되어 있음을 확인하였으며, 대체적으로 μm 단위로 잘 분산되어 있음을 알 수 있었다.

3. MWNT/에폭시 복합재료의 인장 물성

기계적 물성 중 인장 강성과 강도에 대한 연구를 수행하였다. 시편의 제작과 실험의 수행은

ASTM D638에 맞추어 수행하였으며, 각 실험당 6개의 시편이 사용되었다.

3.1 공정변수에 따른 인장 물성의 변화

분산도와 물성이 우수한 복합재료를 제작하기 위해, 공정변수에 따른 물성의 변화를 고찰하였다. 엄밀하게는 MWNT의 첨가량에 따라 경화 전 복합재료의 점도가 상당한 차이를 보이므로, MWNT 첨가량에 따라 각각의 제작 공정이 확립되어야 하나, 본 연구에서는 제작 가능한 제일 높은 첨가량에서 공정을 확립하고, 그보다 낮은 MWNT 첨가량을 가지는 복합재료에는 그렇게 확립된 공정을 그대로 적용하였다. 본 연구에서는 MWNT가 1.0wt%까지 첨가된 복합재료를 제작할 수 있었다. 2.0wt%, 3.0wt%의 MWNT가 첨가된 복합재료를 제작하였으나, 점성의 급격한 증가로 인해 기포들이 발생하여 온전한 복합재료를 제작할 수 없었다.

제작공정에서 고려되어질 수 있는 공정변수는 MWNT의 첨가량, 초음파 분산 시간, 에폭시 레진과 아세톤의 질량비, 교반기의 회전속도 등이 있다. 초음파 분산 시간이 길수록 MWNT 자체에 결함을 유도할 수 있어, 본 연구에서는 초음파 분산 시간을 2시간으로 정하고 공정변수에서 제외하였다. MWNT와 아세톤의 혼합물과 에폭시 레진의 교반 시간 또한 2시간으로 충분하다고 판단하여 공정변수에서 제외하였다.

3.1.1 레진과 아세톤의 혼합비와 교반기 속도

먼저 교반기의 회전 속도가 1000, 2000, 7000 rpm으로 변화될 때와 에폭시 레진과 아세톤의 질량비가 1:2와 1:3으로 변할 때의 인장 물성의 변화를 고찰하였다.

Fig. 3과 Fig. 4에 보여지는 것과 같이 에폭시 레진과 아세톤의 비가 1:3인 경우, 교반기의 속도가 2000 rpm일 때가 1000, 7000 rpm일 때보다 높은 인장 강성 및 강도를 보여주었다. 일반적으로 교반기의 속도가 너무 낮거나 높은 경우 에폭시 레진 내의 MWNT의 분산도가 떨어지게 된다. 이는 속도가 너무 낮은 경우는 충분히 MWNT를 분산시킬만한 힘이 없기 때문이며, 속도가 너무 높은 경우는 각각의 재료들이 원심 분리 현상을 경험하기 때문이다.

아세톤과 에폭시 레진의 혼합비 또한 공정상에 점도에 큰 영향을 미치나, 본 연구에서 고

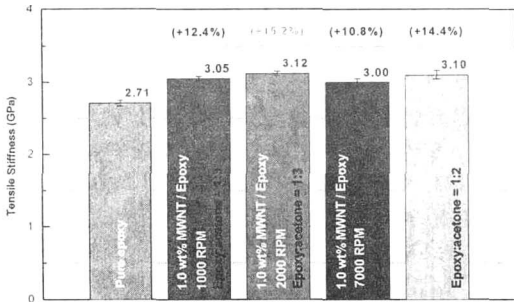


Fig. 3 Tensile stiffness with changes of the mixing ratio of epoxy resin and solvent and homogenizing speed.

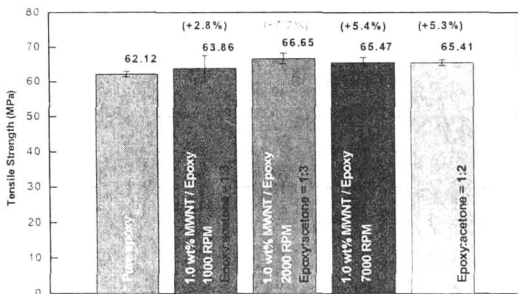


Fig. 4 Tensile strength with changes of the mixing ratio of epoxy resin and solvent and homogenizing speed.

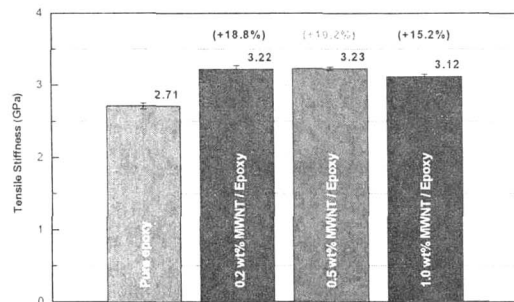


Fig. 5 Tensile stiffness with changes of MWNT concentrations.

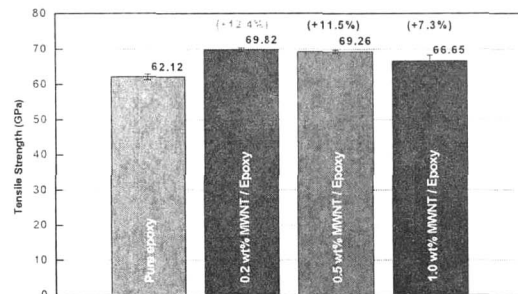


Fig. 6 Tensile strength with changes of MWNT concentrations.

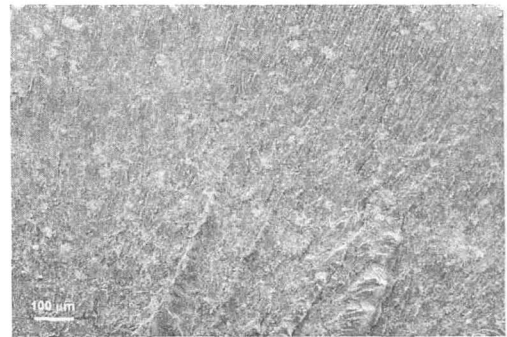
러한 혼합비에서는 큰 차이를 보이지는 않았다.

3.1.2 MWNT의 첨가량

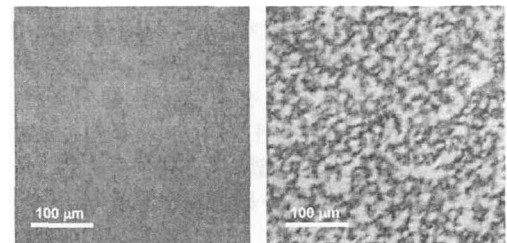
몇 가지 MWNT 첨가량에 대한 인장 물성을 순수 에폭시의 물성과 비교하여 보았다. 1.0 wt%까지 인장 강성과 강도는 증가하였으며, 인장강성은 0.5wt%에서 19%로 가장 많은 증가를 보였으며, 인장강도는 0.2wt%에서 12% 증가를 보여주었다.

3.2 경화 중 MWNT의 재응집 현상

복합재료를 제작하는 데 있어, 고온에서나 MWNT의 첨가량이 낮은 경우는 에폭시의 점도가 낮아 MWNT가 에폭시내에 균일하게 분산되더라도, 경화되는 도중에 MWNT끼리 재응집 현상이 발생하였다. 이 현상은 MWNT끼리의 반데르발스 인력과 경화 도중 국부적인 대류 현상에 의해 발생하는 것으로 보인다. Fig. 7 (a)는 이런 재응집 현상으로 인해 성형 후에 응집된 MWNT들을 보여준다. 흰색반점으로 보이는 것이 응집된 MWNT들이다.



(a) SEM image of a thickly fabricated composite



(i) before re-aggregation (ii) after re-aggregation

(b) microscope image of a thinly fabricated composite

Fig. 7 Re-aggregation phenomenon during curing.

본 연구에서는 유리판의 표면 장력의 영향으로 얇게 제작된 시편과 두껍게 제작된 시편의 재응집 정도가 어느 정도 차이를 보일 수 있으나, 재응집 현상을 좀 더 명확하게 관찰하기 위해, 유리판 사이에 에폭시를 넣어 얇은 형태의 복합재료를 제작하였다. 재응집이 일어나기 전후가 확실히 차이가 남을 Fig. 7에서 확인할 수 있다. 이런 재응집 현상은 기계적 물성을 저해하는 요인이 될 수 있으므로, 가능한 한 경화전의 우수한 분산도를 유지하는 것이 바람직하다. 완전경화에 필요한 시간은 정해져 있고, 혼합중에도 경화가 계속적으로 일어나므로, 혼합시간의 증가가 재응집 시간의 감소로 이어지기 때문에, 본 연구에서는 MWNT와 에폭시 레진으로 이루어진 용액과 경화제를 혼합하는 시간을 증가시켜 보았다. 혼합시간을 10분, 20분, 30분으로 증가시키면서 기계적 물성의 변화를 고찰하였다. 인장강도의 경우는 Fig. 8에 보여지듯 혼합시간이 증가함에 따라 조금씩 증가하였다. 인장강도의 경우는 20분까지는 증가하는 경향을 보였으나, 30분에는 오히려 감소하는 경향을 보였다. 혼합시간이 30분인 경우, 6개의 시편 중 4개는 혼합시간이 20분일 때와 유사한 물성을 보였으나, 나머지 2개는 낮은 물성을 보여 평균값이 낮고, 표준편차가 커졌다. 이것의 원인으로서는 첫째 재응집이 빠른 시간 내에 포화 상태에 이른다는 것이다. 본 연구에서는 autoclave가 아닌 오븐(oven)에서 동일한 작업을 수행하여 재응집 현상을 관찰하였으며, 10분 내에 재응집이 거의 다 진행됨을 확인하였다. 둘째로는 혼합시간이 증가함에 따라 교반 후 복합재료의 점성이 증가하는 데, 30분 혼합은 재응집을 억제하는 효과보다 제거되어야 할 기포가 충분히 제거되지 못하는 역효과가 더 지배적인 것으로 보인다. 이런 이유로 인해 분산시간을 증가시키더라도 재응집을 효과적으로 완전히 억제할 수는 없었다.

4. 결론

본 연구에서는 CNT/에폭시 나노복합재료의 기계적 물성 연구를 수행하였다. 공정변수에 따른 물성의 변화를 고찰하고 제작공정을 정립하였다. 경화 중에 발생하는 CNT들의 재응집 현상을 관찰하고, 이 재응집 현상이 더 높은 기계적 물성을 얻는 것을 저해함을 확인하였다.

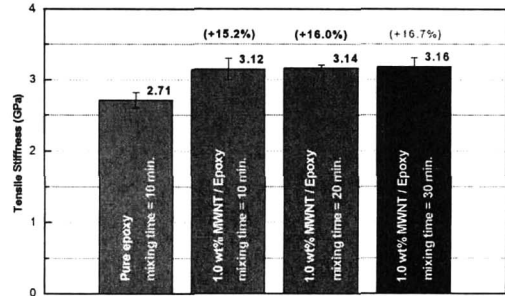


Fig. 8 Tensile stiffness according to mixing time of (MWNT + epoxy resin) and hardener.

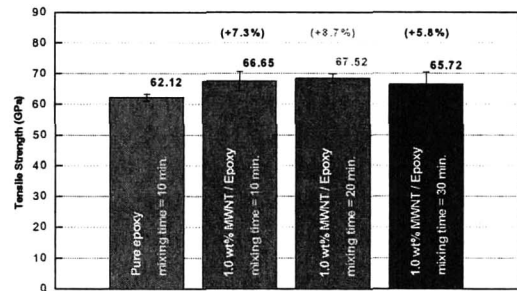


Fig. 9 Tensile strength according to mixing time of (MWNT + epoxy resin) and hardener.

참고문헌

- 1) Stephan Roche, "Carbon Nanotubes : Exceptional Mechanical and Electrical Properties," *Ann. Chim. Sci. Mat.*, Vol. 25, 2000, pp. 529-532.
- 2) C. Goze, L. Vaccarini, L. Henrard, P. Bernier, E. Hernandez, and A. Rubio, "Elastic and Mechanical Properties of Carbon Nanotubes," *Synthetic Metals*, Vol. 103, 1999, pp. 2500-2501.
- 3) J. Sandler, M. S. P. Shaffer, et al., "Development of a Dispersion Process for Carbon Nanotubes in an Epoxy Matrix and Resulting Electrical Properties," *Polymer*, Vol. 40, 1999, pp. 5967-5971.
- 4) A. Allaoui, S. Bai, H. M. Cheng, J. B. Bai, "Mechanical and Electrical Properties of a MWNT/Epoxy Composite," *Composites Science and Technology*, Vol. 62, 2002, pp. 1995-1998.