

MWNT/PMMA 나노복합재료 제작시 MWNT의 분산에 관한 연구

김현철* · 이상의** · 김천곤** · 이정주*

A Study on the Dispersion of Multi-walled Nanotube of MWNT/PMMA Nanocomposites

Hyun-Chul Kim^{*}, Sang-Eui Lee^{**}, Chun-Gon Kim^{**}, Jung-Ju Lee^{*}

Key Words : Carbon Nanotube, Poly(methyl methacrylate), Dispersion, Nanocomposites

ABSTRACT

Multi-walled carbon nanotube(MWNT)/poly(methyl methacrylate) composites were fabricated through film casting. Manufacturing process was established using a ultrasonic cleaner and a homogenizer. Acetone was used as a solvent to melt PMMA and mix with MWNT. The ultrasonic cleaner performed an important role in producing MWNT/PMMA nanocomposites. Ultrasonic energy was utilized to disperse MWNT in acetone. Also, melting PMMA in acetone and mixing MWNT and PMMA were achieved using the homogenizer. It was confirmed that the nanotubes were well dispersed in PMMA according to SEM images.

1. 서론

지금까지 발견된 나노 소재들 중 가장 주목을 받고 있는 재료중의 하나가 탄소나노튜브(CNT, carbon nanotube)이다. 탄소나노튜브는 1991년 Iijima에 의해 처음 발견된 이후[1], 뛰어난 전기적, 기계적 성질로 인해서 '21 세기를 위한 물질'로 불리워지며 많은 과학자, 공학자들의 흥미로운 연구 대상이 되어 나노 과학의 핵심으로 받아들여지고 있다. 현재 시점에서는 가격 경쟁력이 부족하지만, 대량생산을 통한 비용 절감이 지속적으로 이루어지고 있는 가운데, 탄소나노튜브를 구조용 재료로 사용하는 복합재료(composites)로서의 응용 가능성에 대한 연구가 이루어지고 있다.

고분자재료 중에 하나인 PMMA(poly-methyl meth-

acrylate)는 내후성과 투명성이 매우 좋은 소재로서 탄소섬유를 이용하여 복합재료를 제조할 때 자주 쓰이는 열가소성 수지 중 하나이다[2].

하지만 탄소나노튜브와 PMMA를 혼합하여 나노복합재료를 제조하는 데에는 기술적인 요구조건이 많이 따른다. 복합재료에 탄소나노튜브의 뛰어난 물성을 활용하기 위해서는 탄소나노튜브를 PMMA 내에 골고루 분산하는 것과 탄소나노튜브와 기저 물질인 고분자 사이의 결합을 강하게 해주는 방법 등이 중요한 문제가 된다. 탄소나노튜브를 고르게 분산시키기 위해서 melt blending[2], in-situ polymerization[3], solution mixing[4] 등 여러가지 방법이 제안되었다.

본 연구의 목적은 PMMA에 탄소나노튜브를 혼합하여 나노복합재료를 제작하는 과정을 확립하고, 시편을 제작하여 분산도를 확인하는 데에 있다. 분산도 확인에는 주사 전자 현미경(scanning electron microscope)을 이용하였다.

* 한국과학기술원 기계공학과 기계공학전공

** 한국과학기술원 기계공학과 항공우주공학전공

2. MWNT/PMMA 나노복합재료의 제작

2.1 소재 및 solvent의 선택

나노복합재료를 제조하여 물성이 향상되도록 하기 위해서는 filler로 사용하는 소재를 분산시키는 작업이 선행되어야 한다. Filler 소재를 수지에 효과적으로 분산시켜야 제작한 나노복합재료의 물성이 크게 향상될 수 있다.

복합재료의 물성을 향상시키기 위한 filler로 선택한 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브(SWNT; single-walled nanotube)와 다중벽 탄소나노튜브(MWNT; multi-walled nanotube)가 있으며, 본 연구에서는 대량생산방법이 확립되어 있는 MWNT를 구매하여 사용하였다. (Fig. 1)

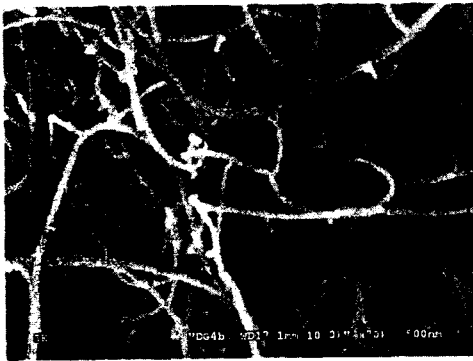


Fig. 1 SEM image of MWNT

MWNT/PMMA 나노복합재료를 제작하는 데에 사용할 수 있는 solvent로는 아세톤, DMF, THF 등 여러가지 용매가 있으며 연구의 시작단계에서 제작과정을 확립하기 위해 경제성을 고려하여 아세톤을 사용하였다.

PMMA를 아세톤에 녹인 다음에 MWNT를 분산시킬 경우 PMMA/아세톤 용액의 점성이 크기 때문에 MWNT를 효과적으로 분산시키기가 힘들다. 따라서 MWNT를 아세톤에 분산시킨 다음 PMMA를 천천히 녹이는 방법을 채택하였다.

2.2 분산 장비의 선택

Homogenizer는 10,000 rpm 이상의 고속회전을 제공하는 교반기로써 PMMA가 solvent에 보다 잘 녹을 수 있게 해준다.

Homogenizer를 사용하여 MWNT를 아세톤에서 분산시키면서 PMMA를 천천히 첨가하여 MWNT/PMMA/아세톤 용액을 제조하였다. 하지만 이 용액은 눈으로 MWNT가 뭉쳐있는 것을 관찰할 수 있을 정도로 분산상태가 좋지 않았으며 24시간이 지나기전에 MWNT가 뭉쳐서 침전되는 현상이 일어났다.

MWNT의 분산상을 향상시키기 위해서

sonicator를 추가로 활용하였다. Sonicator는 초음파 에너지를 발생시켜서 MWNT를 아세톤에 분산시키는 역할을 수행한다. 약 1시간동안 MWNT/아세톤 용액에 대해 sonication을 수행하면 MWNT가 고르게 분산된 상태를 얻을 수 있다. 이 용액에 PMMA를 녹이는 작업은 sonicator를 이용할 경우 매우 오랜 시간이 걸리기 때문에 homogenizer를 이용하는 것이 좋다. 이렇게 제작한 MWNT/PMMA/아세톤 용액의 분산상은 24시간 이상 유지됨을 관찰하였다.

위의 과정을 통하여 만든 MWNT/PMMA/solvent로 이루어진 용액을 오븐에 넣어 일정 시간동안 solvent를 증발시켜서 MWNT/PMMA 나노복합재료를 얻는다.

2.3 PMMA/아세톤 용액의 농도 변화에 따른 분산상 변화

MWNT/PMMA 나노복합재료를 성형하는 데에는 대략 2일 정도의 시간이 소요되므로, 그 시간동안 MWNT/PMMA/아세톤 용액의 분산상이 유지되어야 물성을 효과적으로 향상시킬 수 있다. 그래서 PMMA와 아세톤의 질량비에 따라 분산상이 지속되는 시간을 비교하여 보았다. (Fig. 2)

PMMA/아세톤의 농도가 10 wt%일 경우에는 2일만에 많은 양의 탄소나노튜브가 침전되었으며, 20 wt%일 때에는 3일째에 접어들면서 점차 침전하기 시작하는 입자들이 관찰되었다. 하지만 PMMA/아세톤의 농도가 27 wt%일 때에는 3일이 지난 뒤에도 입자들이 잘 분산된 모습을 보여주며 비교적 분산상이 안정적으로 유지되는 것으로 관찰되었다. 따라서 PMMA/아세톤의 농도가 20 wt% 이상이 되어야 함을 알 수 있다. 여기서 PMMA/아세톤 용액의 최대 농도를 27 wt%로 잡은 이유는 homogenizer로 PMMA를 녹일 수 있는 최대 농도가 27 wt%이기 때문이다.

2.4 MWNT/PMMA 나노복합재료 plate의 성형

두께가 얇은 상자모양의 필름 틀을 제작하여 MWNT/PMMA/아세톤 용액을 틀에 부어넣고 오븐에서 건조작업을 수행하였다. 건조 cycle은 아세톤의 기화점이 56 °C임을 감안하여 최대온도를 50 °C로 설정하고 이 구간을 약 15시간정도 유지시켜 주었을 때 가장 좋은 상태의 plate를 얻을 수 있었다. 또 열에 의한 잔류응력의 영향을 최대한 줄이기 위하여 plate를 뒤집어서 같은 cycle을 반복하였다.

건조시키기 전의 용액에서는 아세톤의 기화가 거의 일어나지 않았다고 가정하면, 아세톤 500 ml의 질량 395 g과 PMMA 150 g, 그리고 첨가해준 MWNT의 질량을 합한 값이 용액의 질량이라고 할 수 있다. MWNT의 질량이 PMMA의 질량에 비해 매우 작으므로 무시하면 건조 전 용액의 질

량은 545 g 이라고 볼 수 있다. MWNT의 질량비가 0.025 wt%인 plate를 제작하는 동안 질량의 변화를 살펴본 결과, 첫번째 건조 후에는 약 162.64 g으로 줄어들었다. Plate를 뒤집어서 동일한 건조 과정을 거친 후에는 약 150.52 g으로 줄어들어서, 본래 PMMA의 질량인 150 g에 매우 근접함을 알 수 있었다. 따라서 50 °C구간을 15 시간동안 유지해주는 건조작업이 적합함을 알 수 있다.



Fig. 2 Comparison of dispersion states by concentration of PMMA/acetone solution.

2.5 MWNT/PMMA 나노복합재료의 분산도 확인

제작한 MWNT/PMMA 나노복합재료에 MWNT가 얼마나 고르게 분산되어 있는지 확인하기 위해서 SEM 사진을 찍어보았다. MWNT/PMMA 나노복합재료 plate의 단면을 관찰하기 위해서 시편을 30 mm × 5 mm의 크기로 절단하여 액체질소에 약 5분간 담가 두었다. 사용한 MWNT/PMMA 나노복합재료는 MWNT가 0.1 wt%의 질량비를 갖도록 제작되었다. 집계를 이용하여 시편을 액체질소에서 꺼낸 후 부러뜨리면 단면이 깨끗하게 잘려서 관찰하기 좋은 상태의 단면을 얻을 수 있다. 이렇게 얻은 단면을 SEM을 이용하여 관찰하면 Fig. 3과 같은 영상을 볼 수 있다. Fig. 3-(a)는 파단면의 형상이고 Fig. 3-(b)는 Fig. 3-(a)의 중앙 좌측에 흰색 입자들이 모여있는 부분을 확대한 형상이다. 절단되면서 MWNT 하나하나가 끊어진 모습을 관찰할 수 있다. Fig. 3-(a)를 살펴보면 CNT가 10 ~ 20 μm의 거리를 두고 뭉쳐져 있음을 알 수 있다. 따라서 nm 단위로 CNT의 분산은 이루어지지 않았으나, MWNT 사이에 PMMA가 잘 분포되어 있음을 확인할 수 있었다. 이것으로부터 MWNT가 PMMA의 강도를 어느 정도 증가시키는 데 기여할 수 있음을 짐작할 수 있었다.

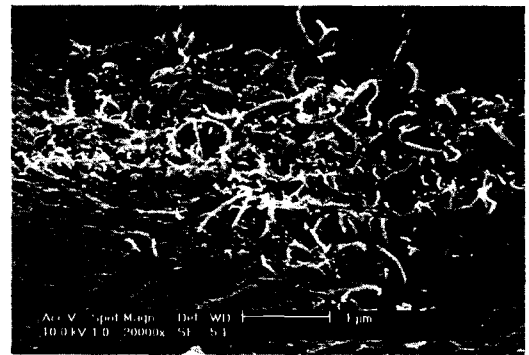
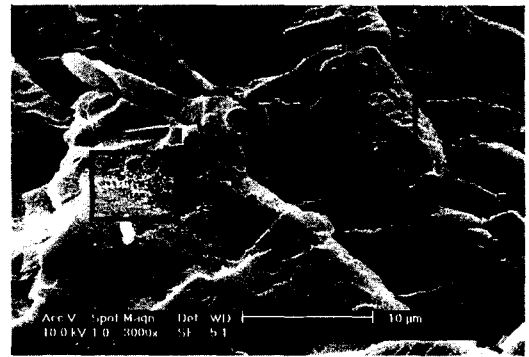


Fig. 3 SEM image of the fractured surface of CNT/PMMA nanocomposite.

3. 결 론

Sonicator 와 homogenizer 를 이용하여 MWNT /PMMA 나노복합재료를 제작하는 과정을 확립하였다. Solvent 로는 아세톤을 사용하였으며, Sonicator 는 MWNT 를 아세톤에 분산시키고 homogenizer 는 PMMA 를 녹이는 기능을 수행하였다.

MWNT/PMMA 나노복합재료의 성형과정은 48 시간 이상이 소요되며, PMMA/아세톤 용액의 농도가 27 wt%일 때 분산상이 48 시간 이상 유지되었다. 제작한 MWNT/PMMA 나노복합재료에 대해서 SEM 을 이용하여 MWNT 가 PMMA 에 잘 분산되어 있음을 확인하였다.

참고문헌

- (1) S. Iijima, "Helical Microtubules of Graphitic Carbon," *Nature*, Vol. 354, No. 6348, pp. 56-58, 1991
- (2) Z. Jin, K. P. Pramoda, G. Xu, S. H. Goh, "Dynamic Mechanical Behavior of Melt-Processed Multi-Walled Carbon Nanotube/Poly(Methyl Methacrylate) Composites," *Chemical Physics Letters*, Vol. 337, No. 1/3, pp. 43-47, 2001
- (3) Z. Jia, Z. Wang, C. Xu, J. Liang, B. Wei, D. Wu, S. Zhu, "Study on Poly(Methyl Methacrylate)/Carbon Nanotube Composites," *Materials Science and Engineering : A*, Vol. 271, No. 1/2, pp. 395-400, 1999
- (4) C. Stéphan, T. P. Nguyen, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, C. Journet, P. Bernier, "Characterization of Singlewalled Carbon Nanotubes-PMMA Composites," *Synthetic Metals*, Vol. 108, No. 2, pp. 139-149, 2000
- (5) R. F. Gibson, *Principles of Composite Material Mechanics*, McGraw-Hill, 1994
- (6) C. A. Cooper, R. J. Young, M. Halsall, "Investigation into the deformation of carbon nanotubes and their composites through the use of Raman spectroscopy," *Composites : Part A*, Vol. 32, No. 3/4, pp. 401-411, 2001