

분산 방법에 따른 카본 나노 섬유/에폭시 복합재료의 유전율

김태욱 · 김진봉* · 공진우 · 정재한(KIMM) · 김준현(삼우기업)

Permittivities of the Carbon Nano Fiber/Epoxy Composite According to the Dispersion Methods

T.W. Kim, J.B. Kim*, J.W. Kong, J.H. Chung and J.H. Kim

Key Words: Permittivity, Carbon Nano Fiber, VGCF, Composite, Dispersion, Mixing

ABSTRACT

This paper presents a study on the permittivities of the carbon nano fiber/epoxy composite at microwave frequency. The permittivities of composite materials depend on the concentrations and the dispersion methods of the carbon nano fibers. The experimental values of complex permittivities were obtained for the specimen made by dispersion method using ethyl alcohol as dispersion media and compared with the results by simple mechanical mixing method.

1. 서론

최근에 있어서 나노 재료를 이용한 복합재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 섬유 형태의 소재는 기계적, 전기적 특성이 일반 분말 형태의 소재보다 더 뛰어나며, 특히 그 섬유의 직경이 작을수록, 종횡비(Aспект ratio)가 클수록 특성이 더 좋은 것으로 알려져 있다[1]. 그 중에 최근에 개발된 VGCF(Vapor Grown Carbon Fiber)-Carbon nano fiber 는 우수한 전기적 기계적 특성을 가지고 있어 국내외적으로 관련된 연구가 많이 진행되고 있다[2][3]. Carbon nano fiber 등의 나노 섬유 강화 복합재료의 개발을 위해서는 나노 섬유의 분산 및 배향이 중요한 기술들인데[4], 특히 분산을 위한 기술은 기지가 고무나 열가소성 수지일 경우와 에폭시와 같은 열경화성 수지일 경우 크게 달라지게 된다. 고무나 열가소성 수지의 경우 일반적으로

기지의 녹는점 이상의 온도에서 점도를 낮춘 분위기에서 Roll shear mill 등을 사용하여 기계적으로 배합하는 방법이 쓰이고[5], 열경화성 재료인 경우 아세톤 등의 용제에 나노 섬유를 초음파로 분산시켜 수지와 기계적 혼합하는 방법을 사용하게 된다 [6].

본 논문에서는 에틸 알코올(Ethyl Alcohol)를 포함한 다양한 용제를 분산제로 사용하여 그 특성을 알아보고, VGCF/Epoxy 복합재료를 제작하여 VGCF의 함유량에 따른 마이크로파에서의 유전율을 실험적으로 고찰함으로써 제시된 분산 방법의 유효성을 검증하고자 한다.

2. 시편제작

2.1 분산 연구

분산 시험에 사용된 Carbon nano fiber 는 (日)쇼와덴코사에서 생산되는 VGCF이다. Fig. 1은 SEM 사진을 보여주고 있는데, 섬유의 형태가 꼬임이나 휘어짐이 없고 거의 곧은 직선의 형태를 보임을

* 한국기계연구원 복합재료그룹

알 수 있다.

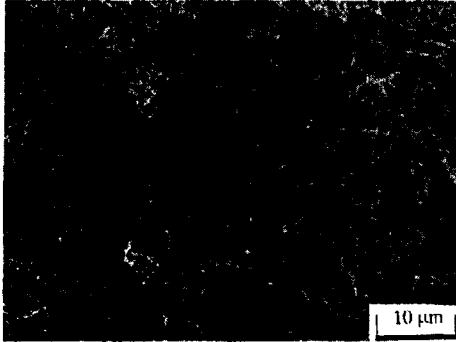


Fig. 1 SEM photo of VGCF from Showa Denko Inc.

Table 1 The properties of VGCF from Showa Denko Inc.

	Unit	Graphitized material	
Fiber diameter	μ m	0.15	
Fiber length	μ m	10 ~ 20	
Aspect ratio	-	10 ~ 500	
Real density	g/cm ³	2.0	
Bulk density	g/cm ³	0.04	
Specific surface area	m ² /g	13	
Crystal	Co Lc		
Resistance	Power	Ω cm	0.012
	Single fiber	Ω cm	1 × 10 ⁻⁴
Ash content	%	0.1	

Carbon nano fiber 에 분산에 알맞은 분산재를 선별하기 위해 기존에 분산재로 많이 사용되고 있는 DMF(Dimethyl-formamide)와 NMP (N-Methyl-2-Pyrrolidone) 및 Butyl alcohol 과 Ethyl alcohol 에 대하여 분산 실험을 수행하였다.

Fig. 2 는 DMF 및 NMP 와 VGCF 를 Beam 타입 Sonicator 를 이용하여 상온에서 5 분간 분산하고 2 시간 경과 후에 VGCF 의 부유 여부를 눈으로 관찰한 결과이다.

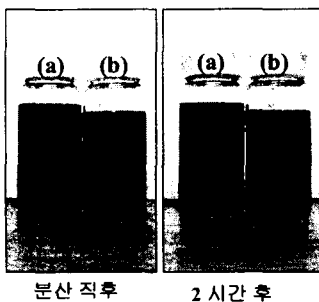


Fig. 2 The dispersion situations of (a) DMF and (b) NMP with VGCF

DMF 와 NMP 는 모두 우수한 분산 결과를 보이 나, 두 소재의 끓는점이 각각 120°C 와 200°C 로 Epoxy 수지와 혼합 후에 분산재를 탈포하는 것이 불가능하다.

Fig. 3 은 Ethyl alcohol 과 Butyl Alcohol 에 대하여 동일한 방법으로 실험한 결과이다. 그림에서 보는 것과 같이 2 시간 경과 후에 모두 양호한 결과를 보였다. Ethyl alcohol 이 취급상에 더 편리하므로 본 연구에서는 Ethyl alcohol 을 사용하여 연구를 수행한다.

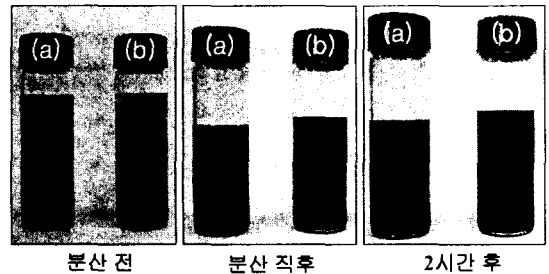


Fig. 3 The dispersion situations of (a) ethyl alcohol and (b) butyl alcohol with VGCF

2.2 시험편 제작

Ethyl alcohol 알코올은 일반적으로 많이 쓰이는 용제인 Acetone 과는 달리 Epoxy 와 잘 혼합되지 않는다. 따라서, VGCF 가 분산된 Ethyl alcohol 은, 기계적으로 Epoxy 와 혼합한 후에 일정한 시간이 지나면, Epoxy 내에 VGCF 를 남겨두고 명확한 층을 이루며 위로 떠 오르게 된다. 이러한 특성을 이용하면 Ethyl alcohol 의 제거를 위한 시간을 크게 단축 시키게 된다.

사용한 Epoxy 는 2 액 형으로 주제는 국도화학 (주)에서 생산되는 YD128 이고 경화제는 삼무수물 계통인 KB1089 을 사용하였다.

시험편 제작 방법은 아래와 같다.

(a) Ethyl alcohol 에 분산된 VGCF 를 YD128 과 상온에서 500 RPM 으로 30 분간 혼합한 후 10 분간 상온에서 기다린다.

(b) YD128+VGCF 혼합물은 아래로 침전되고 Ethyl alcohol 은 층을 이루는데, 이 때 Ethyl alcohol 은 쉽게 빼낼 수 있다.

(c) YD128+VGCF 혼합물을 80°C 분위기에서 Magnetic Stirrer 로 1 시간 동안 저어 남은 Ethyl alcohol 를 휘발시킨다.

(d) YD128+VGCF 혼합물을 KB1089 경화제와 상온에서 500 RPM 으로 30 분간 혼합한다.

(e) YD128+ KB1089+VGCF 혼합물을 진공 중에 상온에서 30 분간 탈포한다.

시편은 닫힌 금형내에 혼합물을 고압으로 충전시켜 제작하였다. Fig. 4 는 Epoxy (YD128+KB1089) 에 대하여 각각 0.5 Vol%, 1.0 Vol%, 1.5 Vol%의 VGCF 를 혼합한 복합재료의 단면을 SEM 로 찍은 사진이다. 각 재료의 단면은 기계적인 힘을 주어 파손한 파단면으로 복합재료에 혼합된 VGCF 의 분포도를 보여준다. 각각의 사진은 국부적으로 응집(agglomeration)된 부분이 없이 골고루 분산된 형태를 잘 보여주고 있다.

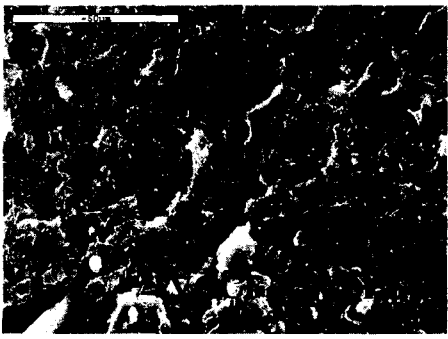
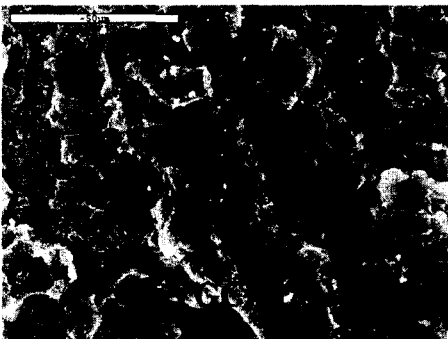
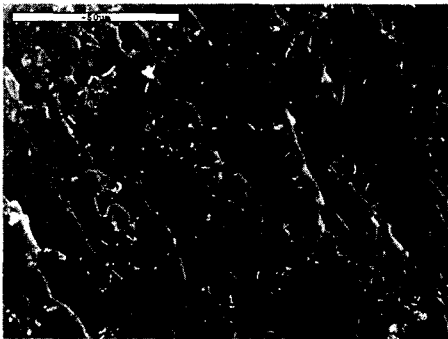


Fig. 4 The SEM photo of VGCF/Epoxy composite crack surface that contains 0.5 Vol%, 1.0 Vol%, 1.5 Vol% of VGCF

분산 과정을 거치지 않고 기계적 혼합만 상온에서 500 RPM 으로 30 분 동안 수행하여 제작한 평판으로부터 시편을 제작하여 분산된 시편과 비교하여 보았다. Fig. 5 는 단순히 기계적으로 혼합한 시편의 파단면이다. 단면의 몇몇 부분에서 VGCF 가 응집되어 있는 곳을 발견할 수 있다.



Fig. 5 The SEM photo of VGCF/Epoxy composite crack surface that contains 0.5 Vol%, made by simple mechanical mixing method

Fig. 4 와 Fig. 5 를 비교해 보면 사용된 분산 방법에 의하여 VGCF 가 Epoxy 내에서 효과적으로 분산되어 있음을 알 수 있다.

3. 유전을 측정 결과 및 검토

분산 방법의 차이로 인한 재료의 전자기적 영향을 살펴보기 위하여 두 가지 분산 방법으로 제작된 시편의 유전율을 살펴보았다.

복소유전율은 $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ 로 표현된다. ϵ' 는 비유전상수이고 ϵ'' 는 손실항으로서 주로 재료의 도전 특성에 의하여 발생된다.

극초단파(SHF) 대역에서의 복소유전율 측정을 위하여 벡터 망분석기(VNA; Vector Network Analyzer)인 HP8722D 와 7 mm 동축선을 사용하였다. 복소유전율 측정에 사용된 시편은 평판 형태의 복합재료를 동축선에 맞게 기계 가공하여 제작하였다. 실험 결과는 Transmission /Reflection 방법으로 1 GHz 에서 18 GHz 까지 연속적으로 측정된 산란계수(Scattering parameter)들로부터 Nicolson-Ross-Weir 방법을 사용하여 복소유전율을 계산하여 얻었다[7].

Fig. 6 과 Fig. 7 은 VGCF 의 분산 방법이 다른 복합재료를 실험하여 얻은 복합재료의 복소유전율이다. Fig. 8 은 주파수가 9GHz 에서의 유전율을 나타

낸다. 일반적으로 복합재료의 유전율은 도전성 첨가물의 함유량에 따라서 급격히 증가율이 커지는 형상을 보이지만, 본 연구에서 사용된 VGCF의 함유량이 비교적 작은 양이므로 두 가지 결과가 모두 실수항과 허수항 모두 VGCF의 함유율에 따라서 거의 선형적으로 값이 커지는 것을 볼 수 있다[8]. 그러나, 기계적 혼합법의 결과는 분산 법에 의한 결과보다 다소 산만한 모습을 보여준다.

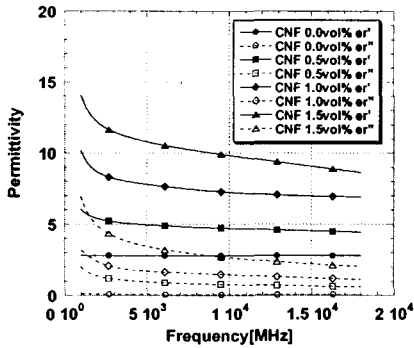


Fig. 6 The permittivity of VGCF/epoxy composites by dispersion method

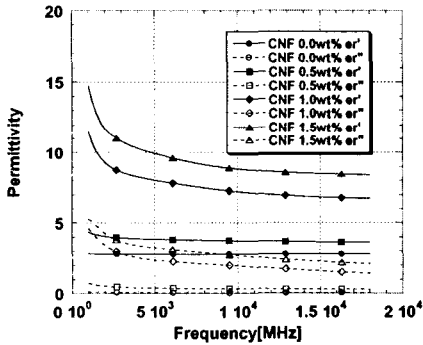


Fig. 7 The permittivity of VGCF/epoxy composites by mechanical mixing method

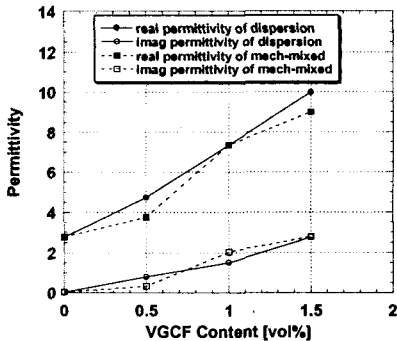


Fig. 7 The comparison the permittivities of VGCF/epoxy composites between by dispersion method and by mechanical mixing method

4. 결론

새로운 분산 방법에 의한 VGCF/epoxy 복합재료를 제작하고 그 유전율을 측정하였다. 복합재료의 유전율은 VGCF의 함유량에 따라서 선형적으로 증가하였으며, 기계적 혼합법으로 얻은 재료의 유전율 결과에 비하여 매우 정규적인 경향을 보임을 알 수 있다. 따라서, 복합재료를 제작할 경우 사용된 분산 방법을 통하여 신뢰 가능한 특성을 가지는 재료를 얻을 수 있다고 할 수 있다.

후 기

이 연구(논문)은 과학기술부 지원으로 수행되는 21세기 프론티어 연구사업(고분자 지지 고강도 나노복합소재)의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

- (1) D.D.L. Chung, "Comparison of submicron-diameter carbon filaments and conventional fibers as fillers in composite materials," *Carbon* Vol. 39, 2001, pp.1119-1125
- (2) M. Endo, Y.A. Kim, T. Hayashi, K. Nishimura, T. Matusita, K. Miyashita, M.S. Dresselhaus, "Vapor-grown carbon fibers (VGCFs): Basic properties and their battery applications," *Carbon* Vol 39, pp.1287-1297, 2001,
- (3) Cheol Jin Lee, Tae Jae Kim, Jeunghye, Park, "Carbon nanofibers grown on sodalime, glass at 500°C using thermal chemical vapor deposition," *Chemical Physics Letters*, Vol 340, pp.413-418, 2001
- (4) Rex J. Kuriger, M. Khairul Alam, David P. Anderson, Ronald L. Jacobsen, "Processing and characterization of aligned vapor grown carbon fiber reinforced polypropylene," *Composites Part A*, Vol 33, pp.53-62, 2002
- (5) Brian McMorow, Richard Chartoff, Don Klosterman, "Processing and characterization of a carbon nanofiber/vinyl-ester resin composite," *SAMPE Proceeding*, pp.2585, 2003 May
- (6) R.D. Patton, C.U. Pittman, Jr., L. Wang, J.R. Hill, "Vapor ground carbon fiber composites with epoxy and poly(Phenylene sulfide) matrices," *Composites Part A*, Vol 20, pp.1081-1091, 1999
- (7) James Baker-Javis et al, "Transmission/Reflection and Short-Circuit Line Methods for Measuring Permittivity and Permeability," *NIST Technical Note* 1341, 1355-R
- (8) 김진봉, 김태욱, "카본 블랙을 함유한 복합재료 적층판의 유전율," *한국복합재료학회지*, 16 권 2호, pp.48-53, 2003