

## 표면 개질화된 탄소나노튜브 강화 고분자 복합재료의 마모 특성

아부바카 슴롱 · 박주혁\*

세종대학교 기계공학과

### Tribological Property of Surface Modified Carbon Nanotube Reinforced Polymer Matrix Composites

Abu Bakar Sulong and Joohyuk Park\*

Dept. of Mechanical Engineering, Sejong University

**Abstract** – Various carbon nanotubes (CNTs) are added into the epoxy matrix as reinforcements to investigate the effect on the wear behavior. Effects to the tribological properties of different loading concentrations and types of surface modification are investigated by using a linear reciprocal wear tester. As increasing the concentration of CNTs shows the reduction of the wear loss. Moreover, surface modified CNTs give better tribological property than as produced CNTs. It is due that the functional groups on the surface of CNTs increase the interfacial bonding between CNTs and epoxy matrix through chemical bonding. Changes in worn surface morphology are observed by optical microscope and SEM to investigate the wear behavior. CNTs in the epoxy matrix near the surface are exposed and it becomes the lubricating working film on the worn surface. It reduces the friction and results in the lower surface roughness morphology in the epoxy matrix as increasing the contents of the CNTs.

**Key words** – surface modified carbon nanotubes (CNTs), tribological properties, interfacial bonding.

#### 1. 서 론

고분자 기지 복합재료는 비강도 및 비강성의 우수성으로 인하여 구조용 재료로 널리 사용되고 있다. 이러한 특성 외에도 고분자 기지 내에 첨가되는 강화재료에 의하여 고분자가 갖는 물성보다 우수한 물성을 갖거나 재료 물성의 설계가 가능하므로 널리 사용되고 있다.

기존의 복합재료의 강화재로 사용되던 탄소섬유보다 월등한 기계적 특성을 갖는 탄소나노튜브의 대량 생산이 나노 기술의 발전으로 인하여 가능하게 되었다. 탄소나노튜브는 탄소간의 결합력이 최대가 되는 완벽한 결정구조를 가지고 있으므로 적은 비중에도 높은 강성(탄성계수 1-5 TPa)과 높은 강도를 가지므로 현재 고분자 기지 복합재료의 강화재로 사용되는 카본 블랙을 대체할 재료로 각광을 받고 있다[1,2]. 이러한 탄소나노튜브

를 고분자 기지 복합재료의 강화재로 사용하기 위하여 몇 가지 과제가 선행되어야 한다. 이러한 선행 과제는 크게 고분자 기지 내에서 탄소나노튜브의 분산, 탄소나노튜브와 고분자 기지 간의 결합과 탄소나노튜브의 배향으로 나누어진다.

고분자 수지 내에서 탄소나노튜브의 분산을 향상시키기 위하여 기존에 사용하던 초음파분해, 불밀 및 고속교반 등의 기계적 방법을 사용하였으나 나노 크기를 갖는 물질의 분산은 불가능하였다. 따라서 본 연구에서는 탄소나노튜브의 표면 에너지로 인한 고분자 기지 내에서 응집현상을 최소화하고 분산을 향상시키기 위하여 탄소나노튜브의 표면에 기능기를 도입시켜 기능기 간의 반발력으로 응집현상을 최소화하는 연구가 진행되었다[3-5].

본 연구에서 기능기를 이용한 표면 개질 방안을 최적화하여 고분자 기지 복합재료의 강화재로 탄소나노튜브를 사용할 수 있는 방안을 제안하고자 한다. 기능기로 표면 개질된 탄소나노튜브를 강화재로 사용하는 복

\*주저자 · 책임저자 : jhpark@sejong.ac.kr

합재료를 제조하여 탄소나노튜브의 기능화 및 농도가 복합재료의 마모 특성에 미치는 영향을 알아보았다.

## 2. 실험

### 2-1. 기지재료

고분자 기지는 금호 P&B화학(주)에서 제조된 Bis-phenol-based 에폭시(KER 215)를 사용하였으며 경화제로는 대명화학(주)의 Amicure 101을 사용하였다. KER 215는 저점성 수지로서 강화제를 손쉽게 wetting이 가능하므로 선택되었으며 제조사의 자료에 의하면 에폭시 수지와 경화제의 점도는 각각 0.7-1.1 Pa-sec과 0.2 Pa-sec이다.

### 2-2. 강화재료

본 연구에 사용된 강화재인 탄소나노튜브는 일진 나노텍(주)에서 열기상법으로 제조된 다중벽탄소나노튜브(Multiwalled Carbon Nanotubes: MWNT)를 사용하였으며 다음과 같이 3가지의 다른 형태의 탄소나노튜브를 강화제로 사용하였다.

1) AP-MWNT: 일진나노텍에서 생산된 그대로의 순도 95%의 나노튜브를 초음파분해기와 고속교반기로 기계적으로 절단한 필터를 통하여 일정한 크기로 얻은 다중벽탄소나노튜브

2) 카르복실화된 MWNT: 위의 AP-MWNT를 3M의 질산으로 표면 개질에 카르복실기를 도입하여 표면 개질을 한 다중벽탄소나노튜브

3) Octadecylated MWNT: 2)의 방법으로 표면에 도입된 카르복실기를 ODA(Octadecylamine)으로 치환한 다중벽탄소나노튜브

이러한 기능화 과정을 도식화하면 Fig. 1과 같다.

이러한 과정을 통하여 탄소나노튜브의 표면에 기능이 도입된 것을 확인하기 위하여 Fig. 2와 같이 FT-

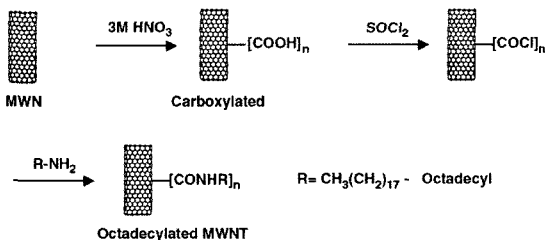


Fig. 1. Schematic of MWNTs surface modification process [6].

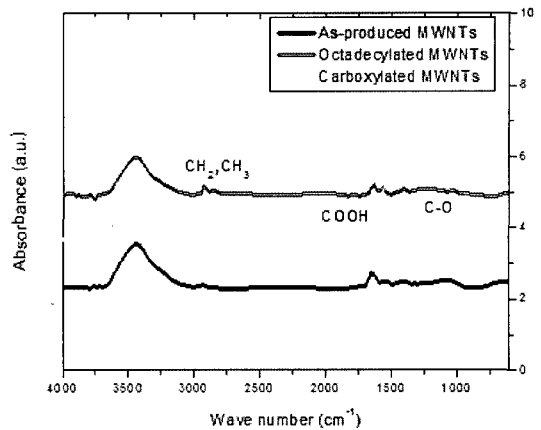


Fig. 2. FT-IR result of surface modification.

IR(Fourier Transform-infrared Spectrometer)을 사용하여 확인을 하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 다양한 기능기(COOH, C-O, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>)가 탄소나노튜브 표면에 도입된 것을 확인할 수 있다.

### 2-3. 복합재료 제조

마모 특성평가를 위한 탄소나노튜브 강화 고분자 복합체는 2.2절에서 제조된 다양한 형태의 탄소나노튜브를 원하는 무게비(0.1, 0.5, 1.0, 3.0 wt%)로 에폭시 수지에 첨가하여 제조하였다. 탄소나노튜브를 에폭시 수지에 원하는 무게비로 첨가한 후 2분 정도 교반기로 섞은 후 분산성을 향상시키기 위하여 초음파분해기에 용기를 넣은 후 135 W의 출력으로 1시간 교반을 하였다. 교반 시 첨가된 공기를 빼내기 위하여 진공오븐에 30°C의 온도를 유지하면서 1시간 놓아둔 후 경화제를 첨가하여 2분 동안 교반기로 교반 후, 초음파분해기에 15분 동안 교반을 하여 탄소나노튜브를 분산시킨 후 위의 공기 제거 공정을 적용하였다. 이를 테플론 몰드(13 mm × 13 mm × 3 mm)에 부은 후 건조오븐에서 80°C에서 2시간, 150°C에서 3시간동안 경화시켰다.

### 2-4. 마모 평가

마모 특성평가를 위하여 Fig. 3과 같은 10 mm 지름의 세라믹 지르코니아 볼을 사용하는 ball-on-disc 형태의 직선 왕복 미끄럼(Linear reciprocal sliding)의 기구학적 운동 하에서 수행하였다. 건조 상태에서 모든 마모실험은 상온, 상압, 건조 상태(상대습도 50 ± 10%)에서 실시하였고, 90 N의 접촉하중이 정하중에 의하여 일정하게 가해지고, 직선왕복운동이 1 Hz의 주기로 각각

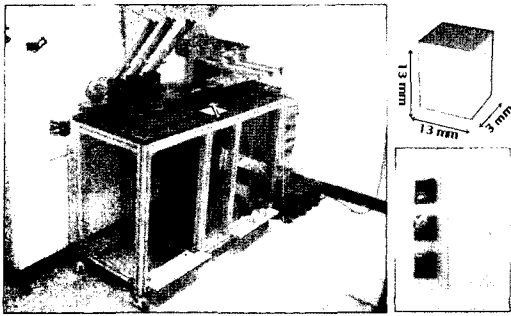


Fig. 3. Wear tester and test specimen.

의 트랙에서 20,000 cycle 동안 지속되었다. 마모양은 시편의 무게 변화를 전자저울로 측정하였다. 실험이 끝난 후 마모트랙과 떨어져 나온 마모입자들의 형성 모양을 디지털 카메라로 촬영하였다. 또한 마모트랙 표면을 SEM으로 관찰하여 각각의 탄소나노튜브를 강화제로 하는 복합재료에 대한 표면 손상을 비교하였다.

### 3. 실험결과 및 토의

복합재료에 강화된 여러 형태의 탄소나노튜브의 무게비에 대한 마모정도를 Fig. 4에 정리하였다. 탄소나노튜브의 형태나 표면개질 방법과 관계없이 첨가되는 탄소나노튜브의 양이 증가하면 마모특성이 향상되는 것이 관찰된다. 이는 탄소나노튜브의 첨가로 마모실험 시 하중전달이 탄소나노튜브의 표면을 통하여 잘 이루어

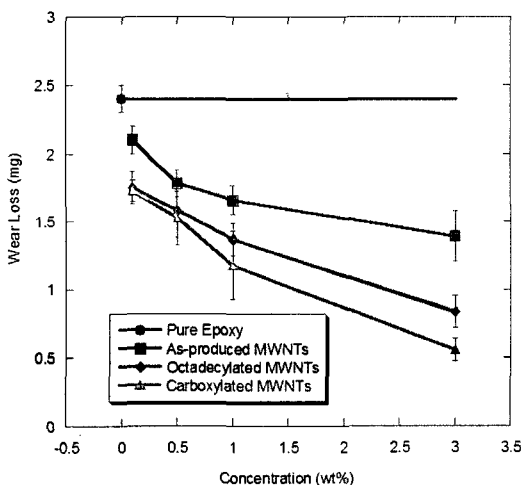


Fig. 4. Variations of wear loss of MWNTs reinforced epoxy composites with CNTs concentration(wt%) and functional group types.

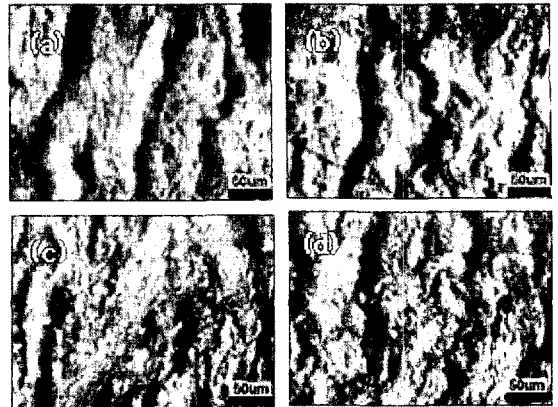


Fig. 5. The optical microscopic images of worn surface 3 wt% specimens (a) pure epoxy, (b) AP-MWNTs, (c) Carboxylated MWNTs and (d) ODA-MWNTs.

어지는 것으로 평가된다. 또한 실험 결과에서 탄소나노튜브 강화재가 포함되지 않은 순수 에폭시와 비교하여 0.1 wt% 첨가 시에는 28%, 3.0 wt% 첨가 시에는 77%의 마모감소가 이루어진다.

또한 AP-MWNT에 비하여 표면개질된 탄소나노튜브를 첨가한 경우에 보다 우수한 내마모성을 보여준다. 이는 탄소나노튜브의 표면에 도입된 기능기가 고분자 수지와와의 결합력을 증가시키고, 고분자 내에서 분산을 원활하게 하기 때문으로 평가된다. 그러나 탄소나노튜브의 표면에 도입되는 기능기의 길이가 긴 ODA-MWNT의 경우 짧은 기능기를 갖는 카복실 MWNT에 비하여 마모특성이 낮은 것이 관찰된다.

탄소나노튜브강화 복합재료의 마모특성에 미치는 탄소나노튜브의 첨가량의 효과는 Fig. 5의 마모트랙의 표면 관찰로 설명할 수 있다. 일반적으로 마모는 직선운동의 수직방향으로 미소 크랙이 진전되어 벗김현상에 의하여 adhesion peeling에 의하여 발생하게 된다. 이러한 peeling 현상은 마모실험이 반복되면서 얇고 깊은 홈을 만들게 된다. 순수 에폭시의 경우 탄소나노튜브 강화된 시편에 비하여 깊은 홈이 많이 관찰된다. 반면 탄소나노튜브로 강화된 시편의 경우 부드럽고 좁은 마모면이 관찰된다. 이러한 마모면의 관찰에서 시편의 표면에 가까이 위치한 탄소나노튜브가 마모면에서 얇은 탄소막을 형성하여 마찰력을 감소시키는 윤활막 역할을 한 것으로 평가된다. 탄소나노튜브가 많이 첨가된 시편의 마모입자는 가늘고 부드러운 것이 관찰되었다.

Fig. 6은 여러 시편의 마모면에 대한 SEM 관찰 결과를 보여주고 있다. 관찰 결과 순수한 에폭시 시편에

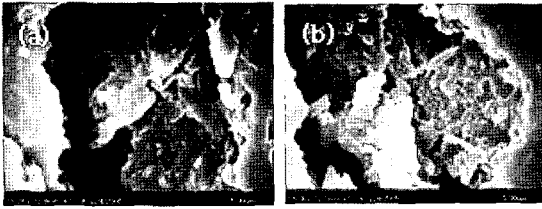


Fig. 6. SEM Images of worn surface (a) pure epoxy, (b) with carboxylated MWNTs.

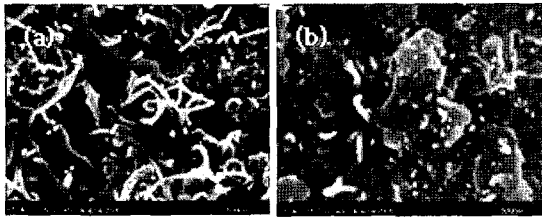


Fig. 7. SEM Images of fracture surface (a) AP-MWNTs, (b) with carboxylated MWNTs.

서는 기능화된 탄소나노튜브 강화된 시편에 비하여 깊은 홈을 갖는 형태를 보여주고 있으나 마모면에서 탄소나노튜브는 관찰되지 않고 있다. 이는 마모 실험에 의하여 탄소나노튜브가 쓸러나가거나 비정질 탄소로 분해되는 것으로 사료된다.

복합재료 제조 시 고분자 내에서의 탄소나노튜브의 분산성을 조사하기 위하여 탄소나노튜브가 기지재료인 에폭시에서 이탈하는 현상을 방지하기 위하여 시편을 액체 질소로 냉각한 후 기계적으로 파단시킨 후 파단면을 SEM을 사용하여 관찰하였다. Fig. 7(b)의 기능화된 탄소나노튜브는 Fig. 7(a)의 에폭시 기지 내의 AP-MWNT와 비교하여 응집현상이 없이 잘 분산된 것으로 관찰된다. 또한 Fig. 7(b)는 파단 후에도 기능화된 탄소나노튜브는 뭉침 현상이 없이 에폭시 기지와 잘 결합하고 있는 것을 보여주고 있다.

탄소나노튜브 강화 복합재료의 마모특성은 기지재료에만 관련이 되는 것이 아니라 강화재료에 의하여 결정된다. 즉, 마모실험 중 강화재료로 사용된 탄소나노튜브는 윤활제의 역할을 한다. 본 실험에서 기능화된 탄소나노튜브는 고분자 기지에서 균일한 분산을 이루고 있음을 알 수 있었다. 이는 균일한 응력 전달이 고분자 기지와 공유결합을 하고 있는 탄소나노튜브를 통하여 잘 전달되며 기지 내의 탄소나노튜브가 마모실험 중 마모면에 탄소박막을 형성하게 되므로 윤활제 역할

을 하는 것으로 판단된다. 그러나 탄소나노튜브의 표면에 도입되는 기능기의 길이가 긴 ODA는 길이가 짧은 카르복실기에 비교하여 같은 분산성은 보여주나 응력전달 관점에서는 좋은 특성을 보여주지는 못한다.

#### 4. 결 론

다양한 기능기가 도입된 탄소나노튜브를 강화재로 사용하는 에폭시 기지 복합재료를 injection molding 공법으로 제조하였다. 탄소나노튜브 강화 에폭시 복합재료의 마모 특성을 탄소나노튜브 표면 개질 방법과 그 농도에 대하여 알아보았다. 그 결과 탄소나노튜브를 고분자 기지에 첨가하면 마모특성이 향상되는 것을 관찰하였으며 기능화된 탄소나노튜브는 기능화가 안된 경우와 비교하여 고분자 기지에서 분산성이 향상되는 것을 관찰하였다.

#### 후 기

이 논문은 2004년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음(KRF-2004-003-D00003).

#### 참고 문헌

1. Thostenson, E.T. and Chou, T. W., "On the elastic properties of carbon nanotube-based composite: modelling and characterization," *Journal Physics D: Applied Physics*, Vol. 36, No. 5, pp.573-582, 2003.
2. Yu, M. F., Lourie, O., Dyer, M. J., Moloni, K., Kelly, T.F. and Ruoff, R.S., "Strength and breaking mechanism of multiwalled nanotubes under tensile load," *Science*, Vol. 287, No. 5453, pp. 637-640, 2000.
3. Wang, Y. and Wu, F. W., "A treatment method to give separated multi-walled carbon nanotubes with high purity, high crystallization and large aspect ratio," *Carbon*, Vol. 41., No. 15, pp. 2939-2948, 2003.
4. Frankland, S. J. -V., Caglar, A., Brenner, D.W. and Gabriel, M., "Molecular simulation of the influence of chemical cross-links on the shear strength of carbon nanotubes-polymer interfaces," *J. Phys. B*, Vol. 106, No. 12, pp. 3046-3048, 2002.
5. Hirsh, A., "Functionalization of single-walled carbon nanotubes," *Angew Chem. Int. Ed.*, Vol. 41., No. 11, pp. 1853-1859, 2002.
6. Chen, J., Hamon, M. A., Hu, H., Chen, Y., Rao, A. M., Eklund, P. C. and Haddon, R. C., "Solution properties of single-walled carbon nanotubes," *Science*, Vol. 282, No. 5386, pp.95-98, 1998.