

論文

다중벽 탄소나노튜브 형상비에 따른 나노복합재료 분산 및 물성 평가

장정훈*, 이진우*, 이원오*, 이학구*, 엄문광*, 김진봉*, 변준형**

Dispersion and property evaluation of nanocomposites by aspect ratio of MWCNT

Jung-Hoon Jang*, Jin-Woo Yi*, Wonoh Lee*, Hak-Gu Lee*, Moon-Kwang Um*, Jin-Bong Kim*,
Joon-Hyung Byun**

ABSTRACT

Tensile and flexural properties and electrical conductivity of MWCNT/epoxy composites with different aspect ratios of MWCNTs were compared. The MWCNT/epoxy mixtures were prepared by mechanical dispersion methods using a homomixer and a three-roll mill, and then composite samples were fabricated by compression molding process. The fractured surfaces of the samples were observed by SEM in order to evaluate the degree of dispersion of MWCNTs. The addition of MWCNTs into epoxy resin improved its tensile strength by 7.0% while its flexural strength increased slightly as compared with the one without MWCNTs. In the case of MWCNTs having highest aspect ratio, the mechanical properties of the composites were decreased. When the contents of CM-95 MWCNTs were varied, maximum of tensile and flexural strengths occurred at 1wt% and 0.5wt%, respectively. From the higher contents than these, tensile and flexural strengths of the composites decreased. Electrical conductivities of in-plane and through-the-thickness directions of MWCNT/epoxy composites were measured using a two-point probe method. They increased with the increase of the aspect ratios and concentrations of MWCNTs in the epoxy matrix.

초 록

MWCNT의 형상비 차이에 따른 MWCNT/에폭시 복합재료의 인장 및 굽힘 특성과 전기전도도를 비교하였다. 호모믹서(homomixer)와 3단롤밀(three-roll mill)을 사용하여 분산된 MWCNT와 에폭시 혼합물을 금형에 부어 압축 성형법으로 시편을 제조하였다. 에폭시 내 MWCNT의 분산 정도를 평가하기 위해 SEM을 사용하여 시편의 파단면을 관찰하였다. MWCNT의 첨가로 인해 인장강도는 최대 7%증가 하였으나 굽힘강도는 증가가 미미하였으며 형상비가 가장 큰 MWCNT의 경우에는 감소하였다. MWCNT 포함량을 변화시켰을 때 CM-95의 경우 인장강도는 1wt%에서, 굽힘강도는 0.5wt%에서 최대값을 보였으나 더 많은 포함량에서는 감소하였다. MWCNT/에폭시 복합재료의 두께 방향 및 면내방향 전기전도도는 2단계법에 의한 저항값으로부터 계산되었으며 MWCNT의 형상비가 클수록, 또 포함량이 증가할수록 전기전도도 값은 증가하였다.

Key Words : 형상비(Aspect ratio), 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT), 3단롤밀(Three-roll mill), 기계적 물성(Mechanical property), 전기전도도(Electrical conductivity)

* 한국기계연구원 부설 재료연구소

** 한국기계연구원 부설 재료연구소, 교신저자(E-mail:bjh1673@kims.re.kr)

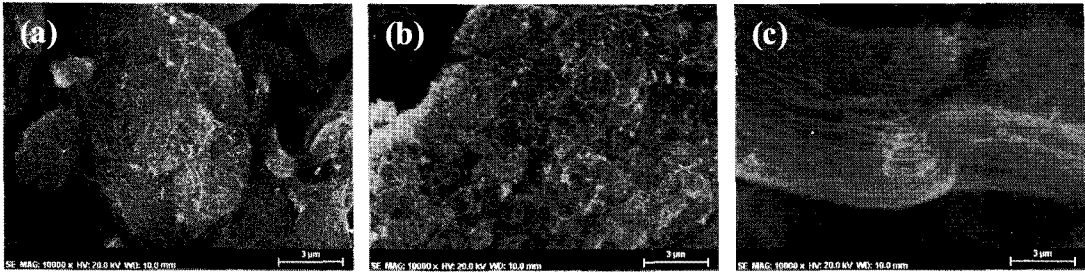


Fig. 1 SEM morphology of MWCNT with respect to aspect ratios: (a) C-CNT; (b) CM-95; and (c) CM-100.

1. 서론

다중벽 탄소나노튜브(MWCNT, multi-walled carbon nanotube)는 우수한 기계적, 전기적 및 열적 특성과 함께 높은 형상비로 인해 복합재료의 이상적인 충전 재료로 고려되고 있다 [1-5]. 그러나 MWCNT는 높은 형상비(aspect ratio)로 인해 엉킴 현상이 발생하고 매우 낮은 화학적 반응성에 기인한 표면 활성화 문제로 인해 수지나 용매 상에 분산시키기 어렵다는 단점을 가지고 있어서 복합재료를 제조하는데 어려움이 있다. 또한 이러한 MWCNT의 엉김과 분산 혹은 배열 정도에 따라 복합재료의 기계적 물성과 전기적 특성이 크게 달라질 수 있다. 뿐만 아니라 기존의 공정을 통해 제조된 MWCNT 복합재료는 분산의 어려움, MWCNT 포함량의 한계 등으로 인하여 고성능의 물성이 발휘되기 어렵다고 알려져 있다[6-8]. 이전의 분산 방법은 높은 전단력을 가진 호모믹서에 의한 혼합과 초음파와 에너지를 이용하는 sonication 분산법을 이용하였다. 이런 방법들은 MWCNT를 용매에 분산하기에는 용이하나 수지에 직접 분산하는 것은 어렵다. 최근에는 매우 좁은 간격 사이로 MWCNT/수지 혼합물을 통과시키면서 강한 전단유동을 발생시켜 MWCNT를 수지 내에 직접 분산시키는 3단롤밀 방법이 적용되고 있다. 이 방법을 사용한 복합재는 매우 뛰어난 MWCNT 분산 효과로 인하여 기계적 물성치가 증가한다고 보고되고 있다[9,10]. MWCNT가 포함된 고분자 복합재료의 기계적 및 전기적 특성 연구에서는 50~200 [11], 100~1000 [12], 1000~4000 [13,14]등의 다양한 형상비를 가지는 MWCNT가 사용되었다. 그러나 이들 연구는 한 종류의 형상비를 갖는 MWCNT만을 사용하거나 MWCNT의 첨가 농도에 따른 물성을 확인에 국한되었다. 따라서 본 연구에서는 형상비가 매우 큰 차이를 보이는 세 종류의 MWCNT에 대하여 고분자내의 분산정도와 복합재료의 기계적/전기적 특성 변화를 확인하고자 하였다. 또한 MWCNT는 기계적 분산 방법인 호모믹서와 3단롤밀 방법을 이용하여 에폭시에 분산하였으며 MWCNT 첨가 농도의 변화에 따른 복합재료의 인장 및 굽힘 특성과 전기 전도도를 확인하였다.

2. 시편제조 및 시험

2.1 사용재료 및 MWCNT/에폭시 수지 혼합물 제조

에폭시 수지(국도화학)는 주제(YDI28)와 경화제 (KBH1089)를 10:9 무게비율로 사용하여 제조하였다. 보강재료로서 형상비가 다른 MWCNT를 사용하였으며 자세한 크기를 Table 1에 나타내었다. 여기서 형상비는 직경과 길이의 중간 값으로부터 계산하였다. C-CNT (Chopped CNT, ACNT)는 촉매 CVD 공법으로 제조된 것이며, CM-95와 CM-100(한화나노텍)는 Thermal CVD 공법으로 제조된 것이다. Fig. 1은 사용한 MWCNT의 SEM 이미지 사진으로서 형상비에 따른 길이의 차이를 확인할 수 있다. CM-100의 경우 엉킴 형태가 아닌 부분적으로 일정한 배향성을 가지고 있음을 볼 수 있다.

Table 1 Dimensions of MWCNT with respect to aspect ratios

Trade name	Diameter (nm)	Length (μm)	Aspect ratio	Manufacturer
C-CNT	5~20	1~3	160	ACNT
CM-95	10~15	10~20	1200	Hanwha nanotech
CM-100	10~15	150~200	14000	

MWCNT의 분산은 호모믹서와 3단롤밀을 함께 이용하였다. 에폭시 수지와 경화제를 혼합한 후 MWCNT를 투입하였다. 먼저 호모믹서를 이용하여, 임펠러 회전속도 3000rpm, 혼합물 온도 25℃의 조건 하에서 10분 동안 분산 처리하였다. 추가적인 분산을 위하여 Fig. 2와 같은 3단롤밀을 이용하였는데, 롤 사이 간격은 각각 5μm, 회전속도는 200rpm으로 유지하고 혼합물의 온도 25℃ 조건에서 5회 반복하였다. Fig. 2는 3단롤밀 (EXAKT 80E, 독일)를 이용하여 혼합물을 제조하는 과정을 개략도로 나타낸 것으로 ω1 < ω2 < ω3의 회전 속도의 차이에 의해 강한 전단 유동을 발생시켜 효과적인 분산을 도모하는 방법이다.

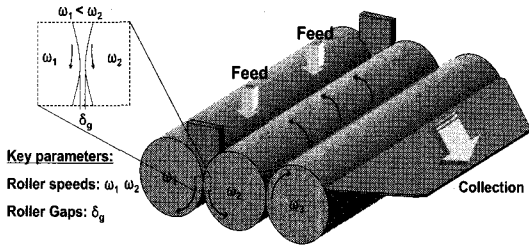


Fig. 2 Schematic diagram of dispersion method of MWCNT in epoxy resin using a three-roll mill.

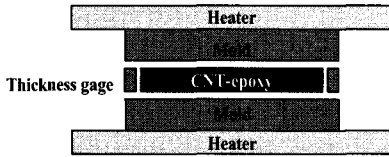


Fig. 3 Schematic diagram of hot press process.

2.2 복합재료 시편 제조

MWCNT가 분산된 혼합물은 진공상태, 70°C에서 한 시간 동안 유지하여 기포를 제거하였다. 탈포된 혼합물은 금형에 부은 후에 핫 프레스를 사용하여 Fig. 3과 같은 방법으로 시편을 제작하였다. 성형 후 시편의 원활한 이탈을 위해 금형에 이형제를 사용하였으며 3.6mm 간극 게이지를 사용하여 시편의 두께를 3.6mm로 유지하였다. 시편의 수축 방지를 위해 하중을 가한 상태로 125°C에서 3시간 동안 경화하였다.

2.3 물성평가

2.3.1 인장 및 굽힘강도 평가

MWCNT/에폭시 복합재료의 기계적 물성 평가를 위해 인장과 굽힘 시험을 하였다. 인장 시험은 ASTM D638 규격을 사용하였으며 시험 속도는 5mm/min로 하였다. 굽힘 시험은 ASTM D790 규격을 사용하여 시험 속도 1.5~1.7mm/min로 하여 3점 굽힘 시험을 하였다. Fig. 4는 본 연구에서 사용된 인장과 굽힘 시험의 시편 치수를 나타낸 것이다.

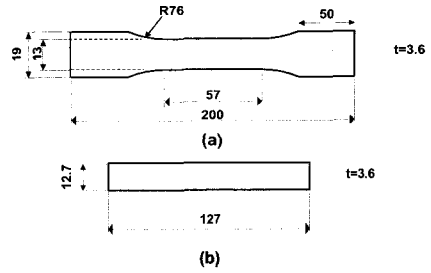


Fig. 4 Specimens for evaluating mechanical properties: (a) tensile and (b) 3-point bending.

2.3.2 MWCNT 복합재의 전기전도도 평가

복합재료의 전기전도도 평가는 2단계법으로 면내(in-plane) 방향 및 두께(through-the-thickness) 방향에 대한 전기저항 값으로부터 계산되었다. 전기전도도 측정을 위해 사용된 시편의 치수는 15mm×15mm×3.6mm이다. Fig. 5는 전기저항 측정 시스템의 개략도를 나타낸 것이다. 시편의 측정 면에 silver paste를 발라 균일한 전류 흐름을 도모하였고 측정된 저항값을 바탕으로 식 (1)을 이용하여 복합재료의 전기전도도를 계산하였다.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{RA}{l} \tag{1}$$

(σ : electrical conductivity ρ : resistivity; R : resistance, A : area, l : length)

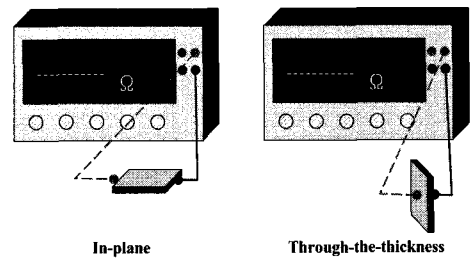


Fig. 5 Schematic diagram of measurement system of electrical conductivities.

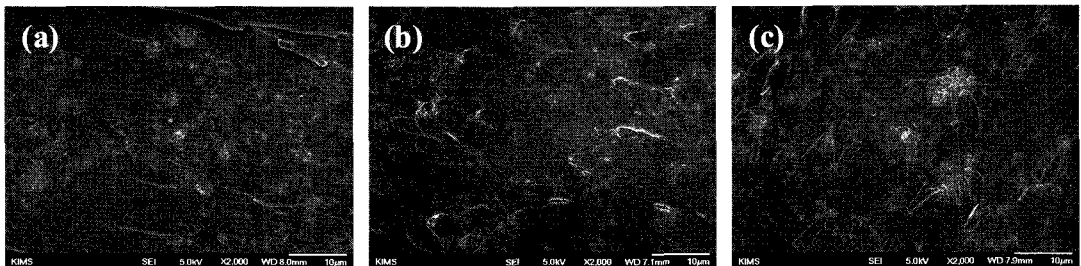


Fig. 6 FE-SEM morphology of fractured surface of MWCNT (1wt%) /epoxy composites with respect to aspect ratios: (a) C-CNT (b) CM-95 and (c)CM-100.

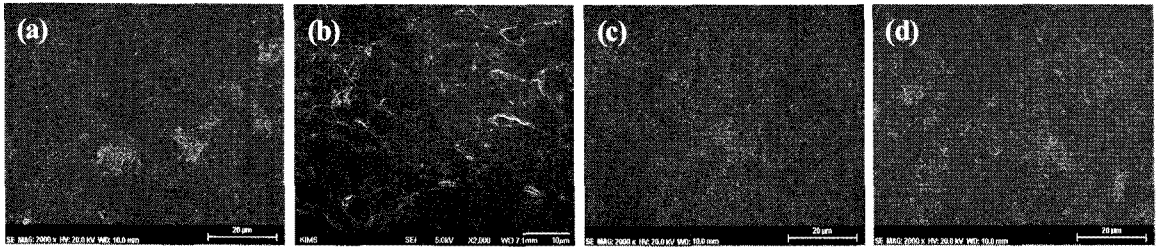


Fig. 7 SEM morphology of fractured surfaces of MWCNT/epoxy composites with respect to CM-95's concentrations: (a) 0.5wt% (b) 1wt% (c) 2wt% and (d) 3wt%

3. 결과 및 토론

3.1 형상비와 첨가 농도 차이에 따른 분산도 평가

Fig. 6는 형상비가 다른 1wt% MWCNT/에폭시 복합재료의 파단면을 촬영한 FE-SEM 사진이다. C-CNT는 분산 상태는 고르나 CNT의 분포가 일정치 않은 것을 확인하였다. CM-95의 경우 비교적 고른 분포를 볼 수 있으며 CM-100의 경우에는 고른 분포를 보이나 부분적으로 MWCNT가 엉켜있음을 볼 수 있다. Fig. 7은 Fig. 6의 MWCNT의 분산 상태를 바탕으로 CM-95의 첨가 농도를 변화시켜 MWCNT/에폭시 복합재료의 파단면을 SEM으로 관찰한 사진이다. MWCNT 포함량이 2wt%까지는 분산 상태와 분포가 첨가량에 따라 향상된 반면 MWCNT 3wt%에서는 MWCNT의 엉킴으로 인해 일정하지 못한 것이 관찰되었다.

3.2 MWCNT/에폭시 복합재료의 기계적 물성평가

3.2.1 인장 특성 평가

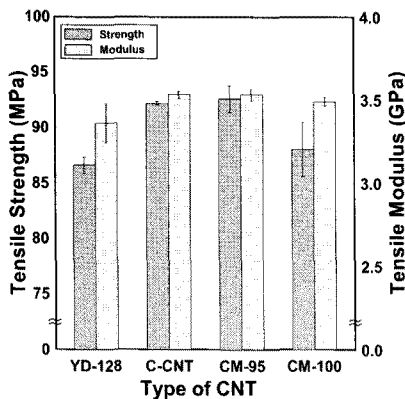


Fig. 8 Tensile properties of neat epoxy and MWCNT (1wt%)/epoxy composites with respect to aspect ratios of MWCNTs.

Fig. 8은 형상비가 다른 MWCNT가 포함된 에폭시 복합재료의 인장강도 및 인장탄성계수 결과로서, MWCNT 포함에 따른 보강효과를 볼 수 있다. 세 종류의 MWCNT 중 CM-95의 경우 인장특성이 우수하였으며 에폭시 수지와 비교

하여 인장강도 및 탄성계수 증가는 각각 7.0% 및 4.2%였다. CM-100의 경우, 인장 강도 값은 매우 큰 편차를 보였는데 그 이유는 분산 처리 도중 3단물밀의 매우 큰 전단력으로 인하여 많은 수의 MWCNT가 절단되어 그 길이의 차이에 따라 강도 값에 큰 편차가 생긴 것으로 판단된다. 또한 C-CNT와 CM-95 보다 낮은 인장 특성 결과는 Fig 6(c)에서 보는 바와 같이 많은 엉킴이 생겼기 때문이다.

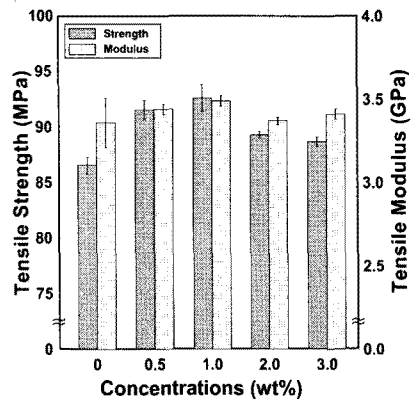


Fig. 9 Tensile properties of neat epoxy and MWCNT (CM-95)/epoxy composites with respect to concentrations.

Fig. 9은 형상비에 따른 인장 시험 결과에서 가장 높은 특성을 보인 CM-95에 대하여 첨가 농도의 변화를 주었을 때의 인장강도 및 탄성계수 결과이다. 인장강도 및 탄성계수는 1wt%까지 증가를 보이나 1wt% 이후 포함량에서는 감소되었다. 이러한 감소는 Fig 7에서 보는 바와 같이 MWCNT 포함량이 높은 경우 불균일한 분포와 부분적인 엉킴이 생겼기 때문으로 보인다.

3.2.2 굽힘 특성 평가

Fig. 10은 MWCNT 형상비 차이에 따른 MWCNT/에폭시 복합재료의 굽힘 시험 결과를 보인 것으로 C-CNT와 CM-95의 경우 에폭시 수지와 비교하여 굽힘강도는 변화가 없거나 약간 증가한 반면, CM-100의 경우에는 오히려 감소하였다. 본 시험에서 굽힘 하중에 의한 파손은 인장 면에서 일어났기 때

문에 MWCNT 종류에 따른 인장강도의 경향과 유사함을 보이고 있다. 한편, 굽힘탄성계수는 MWCNT의 첨가에 의해 증가하였으며 C-CNT의 경우에는 에폭시 수지의 굽힘탄성계수와 비교하여 약 26% 증가하였다.

Fig. 11은 CM-95 포함량을 변화시켰을 때의 복합재료 굽힘강도 결과를 보인 것이다. 에폭시 수지와 비교하여 굽힘강도는 0.5wt%에서 최대 증가를 보인 후 점차 감소하였다. 그 이유는 인장강도 결과와 마찬가지로 MWCNT의 포함량 증가에 따른 불균일한 분포와 엉킴 현상 때문으로 보인다. MWCNT의 포함량이 2.0wt% 이상인 경우는 순수한 에폭시

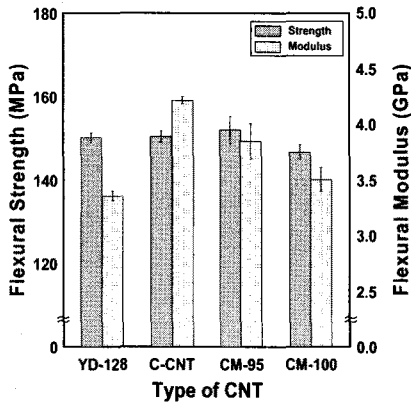


Fig. 10 Flexural properties of neat epoxy and MWCNT (1wt%)/epoxy composites with respect to aspect ratios of MWCNTs.

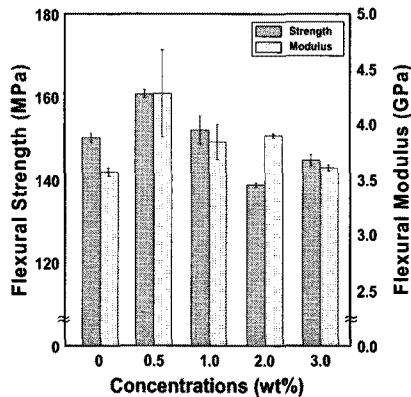


Fig. 11 Flexural properties of MWCNT (CM-95)/epoxy composite with respect to concentrations.

수지의 굽힘강도 보다 감소하였다. 굽힘탄성계수는 굽힘강도와 유사한 경향을 보이며 0.5wt%의 경우에는 에폭시 수지의 굽힘탄성계수와 비교하여 약 20% 증가하였다.

3.3 MWCNT/에폭시 복합재의 전기적 특성 평가

Fig. 12은 MWCNT 형상비 차이에 따른 MWCNT/에폭시 복

합재의 면내 방향 및 두께 방향의 전기전도도시험 결과를 나타낸 것이다. 두께 방향과 면내 방향 모두 비슷한 전기전도도 값을 보이는데 그 이유는 3단롤밀에 의한 분산이 3차원적으로 고르게 이루어져 MWCNT가 무작위로 배열되어 있기 때문이다. 두께 방향과 면내 방향의 전기전도도는 형상비가 높을수록 증가하였다. 이것은 MWCNT의 길이가 커질수록 상호간 접촉이 증가되어 전기적 네트워크 형성이 증가되는 것으로 판단된다.

Fig. 13은 CM-95의 첨가농도 차이에 따른 MWCNT/에폭시 복합재료의 면내방향 전기 전도도 측정 결과이다. MWCNT의 포함량이 증가할수록 전기적 네트워크 형성이 증가되어 전기전도도가 증가되었다.

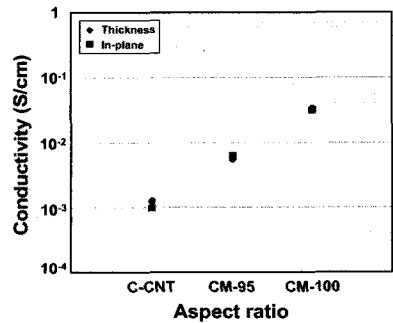


Fig. 12 Electrical conductivity of MWCNT (1wt%)/epoxy composites with respect to aspect ratios of MWCNTs.

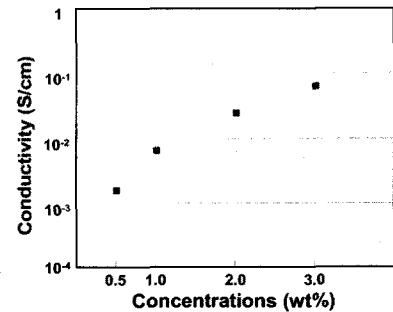


Fig. 13 Electrical conductivity of MWCNT (CM-95)/epoxy composites with respect to concentrations.

4. 결론

MWCNT의 형상비(C-CNT: 160, CM-95:1200, CM-100: 14000)와 포함량(0~3wt%)의 차이에 따른 에폭시 내 분산 정도와 복합재료의 기계적/전기적 특성 변화를 확인하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) SEM을 통해 형상비 차이에 따른 MWCNT의 분산 정도를 관찰한 결과 형상비가 1200(CM-95)에서 분산이 양호한

결과를 확인하였다. 이를 바탕으로 CM-95의 포함량 차이에 따른 분산 상태를 SEM을 통해 관찰한 결과 포함량이 2wt%까지는 분산이 양호하였다.

- 2) 포함량 1wt%를 갖는 MWCNT 형상비에 따른 인장 특성 결과는 CM-95에서 가장 우수하였다. CM-95의 포함량에 따른 인장강도와 탄성계수 결과는 1wt%에서 가장 높았으며 에폭시 수지 대비 각각 7.0%와 4.2% 증가하였다. 포함량 1wt%를 갖는 MWCNT 형상비에 따른 굽힘 강도도 CM-95에서 가장 우수하였다. CM-95의 포함량에 따른 굽힘 강도는 0.5wt%에서 가장 높았으며 에폭시 수지에 비하여 7.1%가 증가하였다. 굽힘탄성계수는 MWCNT 첨가에 의해 증가하였으며 MWCNT의 첨가량 변화에 따른 결과는 굽힘강도와 유사한 경향을 보였다.
- 3) 포함량 1wt%를 갖는 MWCNT의 형상비에 따른 MWCNT/에폭시 복합재료의 전기전도도는 MWCNT의 형상비가 클수록, 또 포함량이 증가 할수록 전기전도도가 증가하였다.

후 기

본 연구는 교육과학기술부의 GRL 과제인 “구조용 다기능성 마이크로/나노 복합재료 개발”과 재료연구소 주요사업의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

- 1) 강태준, 김동일, 허용학, 김용협, “탄소나노튜브의 선택적 딥코팅을 이용해 제작된 적층 복합재료의 인장 물성에 대한 연구,” 한국복합재료학회지, 제19권 제3호, 2006, pp. 23-28.
- 2) 이상의, 박기연, 이원준, 김천곤, 한재홍, “다중벽 탄소나노튜브가 첨가된 평직 유리섬유/에폭시 복합재료의 미세구조 및 전자기적 특성,” 한국복합재료학회지, 제19권 제1호, 2006, pp. 36-42.
- 3) Kim K.H., Jo W.H., “A strategy for enhancement of mechanical and electrical properties of polycarbonate/multi-walled carbon nanotube composites,” Carbon, Vol. 47, 2009, pp. 1126-1134.
- 4) Ma P.C., Kim J.K., Tang B.Z., “Effects of functionalization on the properties of carbon nanotube/epoxy nanocomposites,” Composites Science & Technology, Vol. 67, No. 14, 2007, pp. 2965-2972.
- 5) Lourie O, Cox D.E., Wagner H.D., “Buckling and collapse of embedded carbon nanotubes,” Physical Review Letters, Vol. 81, No. 8, 1998, pp. 1638-1641.
- 6) Kim Y.J., Shin T.S., Choi H.D., Kwon J.H., Chung Y, Yoon H.G. “Electrical conductivity of chemically modified

- multiwalled carbon nanotube/epoxy composites,” Carbon, Vol. 43, No. 1, 2005, pp. 23-30.
- 7) Gong X., Liu J., Baskaran S., Voise R.D., Young J.S., “Surfactant-assisted processing of carbon nanotube/polymer composite,” Chemical Materials, Vol. 12, No. 4, 2000, pp. 1049-1052.
- 8) Bernadette A.H., William J.B., “Polycarbonate carbon nanofiber composites,” European Polymer Journal, Vol. 41, 2005, pp. 889-893.
- 9) Iosif D.R., Suong V.H., “Highly conductive multiwall carbon nanotube and epoxy composites produced by three-roll milling,” Carbon, Vol. 47, 2009, pp. 1958-1968.
- 10) Gojny F.H., Wichmann M.H.G., Kopke U., Fiedler B., Schulte K., “Carbon nanotube-reinforced epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content,” Composite Science & Technology, Vol. 64, 2004, pp. 2363-371.
- 11) Nadler M., Werner J., Mahrholz T., Riedel U., Hufenbach W., “Effect of MWCNT surface functionalisation on the mechanical properties of multi-walled carbon nanotube/epoxy-composites,” Composites: Part A, Vol. 40, 2009, pp. 932-937.
- 12) Wu Z., Li J., Timmer D., Lozano K., Bose S., “Study of processing variables on the electrical resistivity of conductive adhesives,” International Journal of Adhesion & Adhesives, Vol. 29, 2009, pp. 488-494.
- 13) Kenneth K.H.W., Martin Z.A., Jeffery L.H., Sabahudin H., John H.T.L., Wankei W., “The effect of carbon nanotube aspect ratio and loading on the elastic modulus of electrospun poly(vinyl alcohol)-carbon nanotube hybrid fibers,” Carbon, Vol. 47, 2009, pp. 2571-2578.
- 14) Seyhan A.T., Metin T., Karl S., “Tensile mechanical behavior and fracture toughness of MWCNT and DWCNT modified vinyl-ester/polyester hybrid nanocomposites produced by 3-roll milling,” Materials Science and Engineering A, Vol. 523, 2009, pp. 85-92.