

## 論文

## 탄소나노튜브로 보강된 탄소섬유복합재의 제조공정과 층간전단강도

김한상<sup>\*,+</sup>**Processing - Interlaminar Shear Strength Relationship of Carbon Fiber Composites Reinforced with Carbon Nanotubes**Hansang Kim<sup>\*,+</sup>**ABSTRACT**

Carbon nanotubes (CNTs) have been widely investigated as reinforcements of CNT/polymer nanocomposites to enhance mechanical and electrical properties of polymer matrices since their discovery in the early 90's. Furthermore, the number of studies about incorporating CNTs into carbon fiber reinforced plastics (CFRP) to reinforce their polymer matrices is increasing recently. In this study, single-walled carbon nanotubes (SWNT) were dispersed in epoxy with 0.2 wt.% and 0.5 wt.%. Then, the SWNT/epoxy mixtures were processed to carbon fiber composites by a vacuum assisted resin transfer molding (VARTM) and a wet lay up method. The processed composite samples were tested for the interlaminar shear strength (ILSS). The relationship between the interlaminar shear strengths and processing, and the reinforcement mechanism of carbon nanotubes were investigated. CNT/epoxy nanocomposite specimens showed the increased tensile properties. However, the ILSS of carbon fiber composites was not enhanced by reinforcing the matrix with CNTs because of processing issues caused by increased viscosity of the matrix due to addition of CNTs particularly for a VARTM method.

**초 록**

탄소나노튜브가 발견된 이후로, 고분자 수지의 기계적, 전기적 물성을 증대시키는 보강재로서 많은 연구가 수행되어 왔다. 더 나아가, 탄소나노튜브를 탄소섬유복합재 (CFRP)의 기지가 되는 수지를 보강시키는 데 이용하는 연구도 최근 활발해지고 있는 추세이다. 단일벽탄소나노튜브가 각각 0.2 %, 0.5 %의 중량비로 에폭시 수지에 먼저 분산, 혼합되었다. 이 혼합액을 CFRP를 제작하는데 주로 쓰이는 방법 중 하나인 진공 수지 충전 공정법 (vacuum assisted resin transfer molding, VARTM)으로 탄소섬유 프리폼에 주입하는 방법과 습식 현장 적층법 (wet lay-up)의 두가지 다른 방법으로 복합재를 제작 하였다. 각각의 제작된 시편에 대하여, 층간전단강도 (interlaminar shear strength, ILSS)를 측정하여, 층간전단강도와 공정의 상관관계, 탄소나노튜브의 보강효과에 대하여 조사했다. 탄소나노튜브/에폭시 복합재의 경우 기계적 물성의 향상을 가져왔으나 이를 기지재로 사용한 탄소섬유복합재의 층간전단강도는 특히 VARTM 공정의 경우, 탄소나노튜브의 첨가에 따른 수지의 점도 증가로 인한 공정상의 문제로 기대만큼의 물성향상을 가져오지는 못한 것을 확인하였다.

**Key Words** : 탄소섬유복합재(carbon fiber composites), 탄소나노튜브(carbon nanotubes), 층간전단강도(interlaminar shear strength), 진공 수지 충전 공정(vacuum assisted resin transfer molding)

접수: 2011년 10월 13일, 수정: 2011년 10월 20일, 게재승인: 2011년 10월 24일

\*+ 한국과학기술연구원 복합소재기술연구소, 교신저자(E-mail: hskim@kist.re.kr)

### 1. 서 론

탄소나노튜브를 이용한 고분자 수지의 기계적, 전기적 물성 향상을 위한 연구는 1991년 Iijima에 의하여 탄소나노튜브가 발견된 이후 활발히 진행 되어 왔다. 탄소나노튜브로 보강된 고분자 수지의 향상된 기계적 특성이 고분자 수지를 기지재로 하는 탄소섬유복합재의 특성향상으로 이어지리란 기대를 가져오게 했으며, 단일벽 탄소나노튜브 (single-walled carbon nanotube, SWNT) 혹은 다중벽 탄소나노튜브 (multi-walled carbon nanotube, MWNT) 를 탄소섬유복합재의 기지재내에 함유시키기 위한 공정과 탄소섬유복합소재의 기계적 물성을 향상시키기 위한 연구들이 수행되어 왔다[1-6].

탄소섬유복합재는 하중의 대부분을 받는 탄소섬유 물성의 비약적인 발전으로 탄소섬유방향 (대표적으로 인장 강도)의 물성은 이미 상당히 만족할 만한 수준에 올라왔으나, 기지재의 영향을 받는 기계적 특성 (평면전단강도, 층간전단강도, 파괴인성 등)은 아직 개선의 여지가 있고, 탄소나노튜브를 나노-보강재로 이용한 경우에도 역시 이런 물성에 한하여 기계적 물성 향상을 기대할 수 있다. 예로써, MWNT로 보강된 탄소섬유복합재가 13%의 층간전단강도 증대를 가져왔다는 보고가 있다[6]. 주로 평면의 탄소섬유층을 적층하는 방식으로 제작하는 탄소섬유복합재의 내재적인 특성상 탄소섬유층 평면 방향으로의 높은 기계적 강도에 비하여, 탄소섬유층간의 박리는 아직 개선되어야 할 특성이다. 탄소섬유층간의 박리를 일으킬 수 있는 층간전단응력의 최대값인 층간전단강도를 구하는 시험은 다른 기계적 시험에 비하여 간단하면서도 효과적으로 탄소섬유복합재의 품질을 시험하는 방법이기도 하다.

마이크로 구조의 관점에서 보자면, 탄소섬유복합재의 기공이 증가함에 따라 층간전단강도는 민감하게 저하되는 것은 잘 알려져 있다[7]. 따라서, 본 연구에서는 각기 다른 두가지의 탄소섬유복합재 제작 공정을 사용하여 SWNT로 탄소섬유복합재의 기지재를 보강할 경우 SWNT가 공정에 미치는 영향 및 SWNT와 공정의 층간전단강도에 미치는 영향을 조사하였다.

### 2. 실험 방법

일본 Toray사의 T700 단방향 직조탄소섬유와 미국 Hexcel사의 IM7 6-HS 직조탄소섬유가 탄소섬유 보강재로서 사용되었고 미국 Hexion chemical 사의 EPON862 에폭시와 아민계 열의 EPIKURE W 경화제가 기지재로 사용되었다. 수급가용성으로 인해 다른 종류의 직조탄소섬유가 사용되었다. 사용된 탄소나노튜브는 Carbon Solutions, Inc.에서 레이저 아크 방전법 (laser arc discharge)에 의하여 제조된 SWNT로서, 질산으로 처리하여 불순물을 제거하고 카복실릭 (-COOH) 기로 기능

화 되었다[8]. 층간전단응력 시험을 위한 탄소섬유복합재는 진공수지 충전 공정법 (vacuum assisted resin transfer molding, VARTM)과 습식현장적층법 (wet lay up)의 두가지 다른 방법으로 제작되었다. 또한, 층간전단응력은 탄소섬유보다는 기지재의 영향을 더 받는 기계적 물성이므로 기지재만의 기계적 물성을 얻기 위해 에폭시 수지와 SWNT만으로 이루어진 복합재가 ASTM D638에 따라서 제작되었고 각각의 경우마다 다섯 개의 시편에 대하여 인장시험이 수행되었다[9]. 자세한 제조 공정은 다음과 같다.

#### 2.1 탄소섬유복합재 제조 공정

먼저 수지와의 중량비를 고려하여 SWNT의 무게를 측정 한 뒤, SWNT를 아세톤 용매에 (SWNT/아세톤의 비율은 0.5 gram의 SWNT당 1 리터의 아세톤) 첨가한 후 초음파 분산처리(Branson sonicator, 60W)로 30분간 분산시킨다. 이 SWNT/아세톤 분산액을 다시 EPON862 수지와 혼합하고, 이를 다시 1시간 동안 초음파 분산처리를 한다. 이 후, 이 용액을 진공오븐에 60 ℃에서 24시간 보관하여 아세톤이 충분히 제거되도록 하여 SWNT/EPON862 용액을 얻는다. 여기에 EPON862 에폭시와 EPIKURE W 경화제의 비율이 100:26.5의 무게비가 되도록 혼합하고 고속 (2000 RPM)으로 자전과 공전을 동시에 하여 유동성 있는 액체의 혼합, 탈포와 나노분말의 분산을 도모하는 유성 원심 분리 믹서인 Thinky mixer를 사용하여 교반, 탈포 하고, 이를 다시 진공오븐에 60 ℃에서 1시간 동안 탈포를 함과 동시에 높아진 온도로 인하여 수지 이송이 용이하도록 수지의 점도를 낮추게 된다. 사용된 SWNT의 수지 대비 중량비는 각각 0.2 wt%와 0.5 wt% 이다. 이 SWNT가 분산된 에폭시 수지 용액은 VARTM법에 의하여 T700 탄소섬유 프리폼내로 주입되었다. 제작된 복합재 평판은 150 mm × 150 mm의 비교적 작은 크기이므로 적층된 섬유층의 한쪽 끝단에만 6mm 내경의 주입관이 맞닿아 위치하였고 반대 쪽 끝단에 진공관이 위치하였다. 수지의 주입이 완료되면 몰드전체를 오븐에 넣고 130 ℃에서 6시간 동안 경화하였다. Wet lay up 방법의 경우에는 IM7 직조탄소섬유층 사이마다 계산된 양의 SWNT/EPON862 용액을 브러쉬로 도포하여 함침시키고 오토클레이브에서 0.55 MPa의 압력, 177 ℃ 온도로 2.5시간 동안 경화하였다.

#### 2.2 층간전단강도 시험

층간전단강도 시험은 short beam test 라고도 알려져 있는 ASTM D2344에 따라 각각의 경우마다 다섯 개의 시편에 대하여 수행되었다 (Fig. 1)[10]. Table 1에 각 시편의 치수가 정리되어 있다. 층간전단응력에 의한 파손이 아닌 가장 바깥쪽 층의 섬유가 압축이나 인장응력에 의해 파손된 시편은 실험결과에서 제외되었다. Fig. 2는 층간전단응력에 의해 파손된 시편과 인장에 의해 파손된 시편을 보여준다.

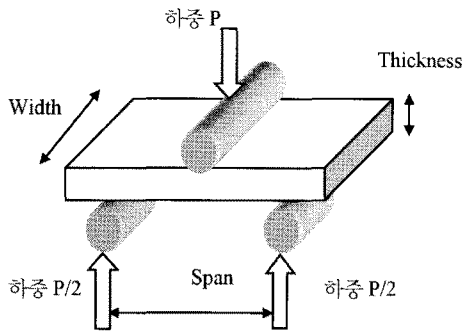


Fig. 1 충전전단강도 시험 모식도.

Table 1 충전전단강도 시편 치수

치수	VARTM 시편	Wet lay-up 시편
Width	5 mm	7.5 mm
Thickness	2.5 mm	3.0 mm
Span	10 mm	18 mm

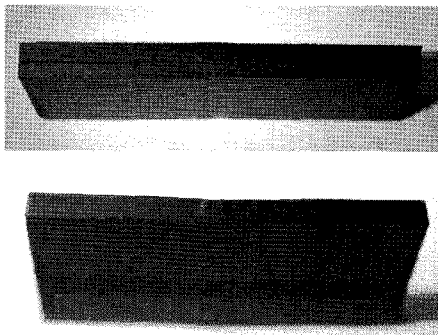


Fig. 2 충전전단응력에 의해 파손된 시편(위), 인장응력에 의해 파손된 시편(아래).

### 3. 실험 결과

#### 3.1 에폭시/SWNT 시편의 인장강도

각 시편의 파단면을 관찰하여 Fig. 3과 같이 육안으로 관찰될 정도의 큰 기공에서 파단이 시작되는 경우, 이는 실제 물질의 특성이 아니라 공정상의 결함에 기인한 큰 산포를 가지는 정량화 하기 힘든 값이라 판단하여 결과에서 제외하였다. 에폭시 수지만으로 제작된 시편과 SWNT/에폭시 복합재 시편을 비교해 보았을 때, 복합재 시편이 인장강도나 인장강성 측면에서는 기대만큼 큰 향상을 보이지는 않았으나, 0.2 wt% SWNT 시편의 경우 높은 강성의 SWNT를 첨가하였음에도 에폭시 수지만으로 제작된 비교시편보다도 최대변형률이 오히려 증가하였다. Fig. 4. 이에 대한 이유는 명확하지 않으나 강성의 증가는 거의 없으면서 최대변형률이 증가하였다는 것은 균일하게

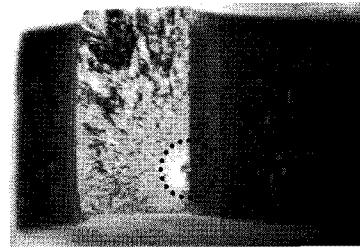


Fig. 3 제작 결함(기공)이 있는 에폭시/SWNT 인장시험 시편의 파단면.

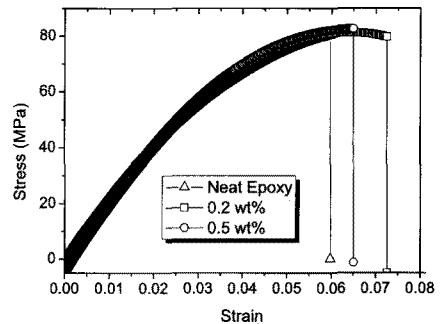
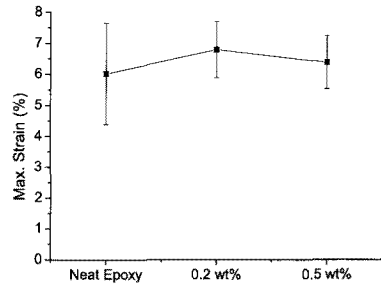
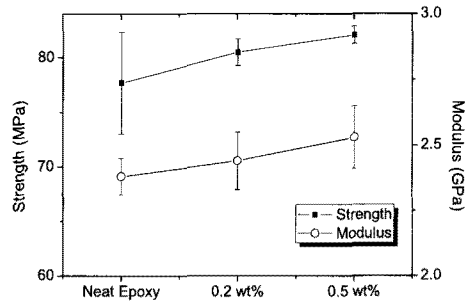


Fig. 4 SWNT/에폭시 시편의 인장강도와 강성(위), 최대변형률(중간), 각 시편에 대한 대표적인 응력-변형률 곡선(아래).

분산된 SWNT들이 에폭시 수지의 균열전파와 가교를 저지하는 역할을 동시에 수행하기 때문으로 볼 수도 있다.

### 3.2 시편의 미세구조

복합재 시편의 품질을 확인 하기 위해 제작된 평판의 가운데 부분의 단면을 폴리싱하여 광학현미경 사진을 Fig. 5와 같이 얻었다. Fig. 5에서 VARTM 공정에 의해 제작된 시편의 경우 SWNT가 혼합되지 않은 에폭시 수지를 주입하여 제작한 시편은 기공이 거의 발견되지 않은 반면에, SWNT가 들어간 시편의 경우 기공이 많이 발견되었다. 이는 SWNT가 수지에 분산, 혼합되어 수지의 점도가 증가함에 따라 탄소섬유의 함침정도에 영향을 주어 주로 발생하는 것으로 알려지고 있다[10].

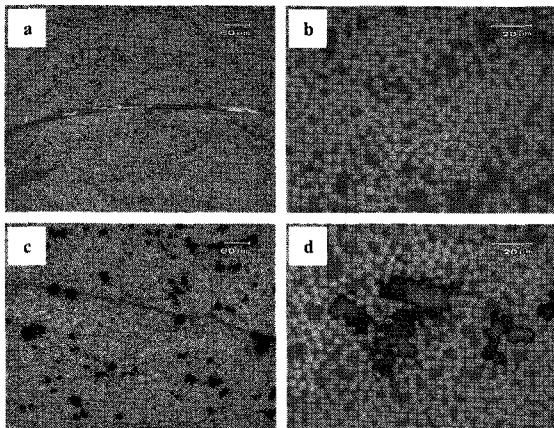


Fig. 5 SWNT가 들어있지 않은 시편의 단면 광학현미경 사진 (a: 100배, b: 500배): 기공이 존재하지 않음. SWNT가 들어있는 시편의 단면 광학현미경 사진 (c: 100배, d: 500배): 거의 전 영역에 걸쳐 기공이 존재한다.

### 3.3 층간전단강도 결과

먼저 VARTM에 의해 제작된 SWNT가 들어 있지 않은 비교 시편과 각각 0.2 wt%와 0.5 wt% SWNT가 들어있는 시편이 제작되어 층간전단강도 시험을 수행하였고 결과는 Fig. 6과 같이 SWNT가 들어 있는 시편의 층간전단강도가 감소하였으며, 0.2 wt%와 0.5 wt% SWNT 시편들의 층간전단강도는 큰 차이가 없었다.

Wet lay up 공정에 의해 제작된 시편들의 층간전단강도는 Fig. 7에 정리되어 있다. VARTM 공정에 의해 제작된 시편과는 달리 wet lay up 공정에 의해 제작된 SWNT시편은 비교 시편에 비하여 약간이나마 층간전단강도의 증가를 보여주고 있다. 이는 수지를 탄소섬유층 사이로 주입하는 VARTM 공정이 수지의 유동에 있어 수지의 점도의 영향을 받는 반면, wet lay up 공정의 경우 탄소섬유의 각층마다 직접 수지를 도포하며 또한 오토클레이브에서 강한 압력으로 수지의 함침을 도포하므로 수지의 점도가 시편의 품질에 큰 영향을 미치지 않은 이유로 보인다. 단방향의 T700 섬유를 사용한 VARTM 공정에 의해 제작된 시편과 달리, wet lay up 공정에서는 6HS 수직

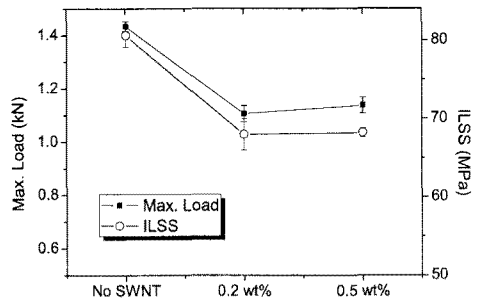


Fig. 6 VARTM 공정에 의한 비교시편과 SWNT 시편의 층간전단강도 결과.

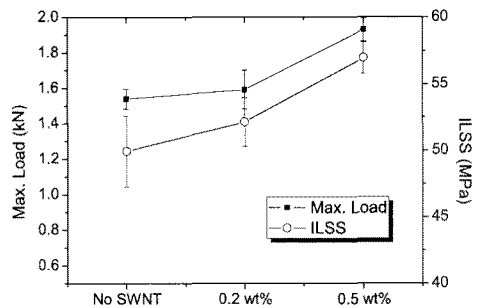


Fig. 7 Wet lay up 공정에 의한 비교시편과 SWNT 시편의 층간전단강도 결과.

(satin weave)의 IM7 직조섬유를 사용하여 전반적인 두 가지의 다른 종류의 탄소섬유로 만들어진 시편사이의 층간전단강도값은 그 절대값에 있어 차이를 보인다.

위의 결과로부터, VARTM 공정으로 제작된 시편에서는 기공의 존재로 인한 층간전단강도의 저하로 CNT의 보강효과는 전혀 나타나지 않은 반면, wet lay up 공정에서는 CNT로 인해 높아진 수지의 점도의 영향이 덜 하므로 CNT의 함량에 따라 증대된 보강효과를 보임을 알 수 있다.

## 4. 결론

에폭시/SWNT 시편의 인장강도 실험에서 알 수 있듯이 SWNT를 혼합함으로써 에폭시의기계적 특성이 크지는 않으나 향상되었음을 관찰하였다. 이는 wet lay-up으로 제작된 탄소섬유복합재의 층간전단강도의 향상을 가져온 이유로 보인다. 그러나, VARTM공정에 의해 제작된 탄소섬유복합재의 경우 SWNT가 수지의 점도를 증가시킴에 따라 탄소섬유 프리폼에 수지가 주입되는 과정에서 기공을 형성하여, 결과적으로 SWNT가 첨가된 탄소섬유복합재의 층간전단강도의 저하를 보여주는 결과를 가져오게 되었다. 탄소나노튜브가 들어간 고분자 수지 복합재의 기계적 물성 증가를 위해 중요한

요인인 분산을 향상시킬수록 수지의 점도는 증가하게 되어 탄소섬유복합재 내에 기공이 발생하여 품질이 떨어지는 문제점이 SWNT로 보강된 탄소섬유복합재의 기계적 물성 증가에 있어 극복해야 할 과제를 본 연구에서 알 수 있다.

## 후 기

본 연구는 한국과학기술연구원 기관고유사업 (2V01993)의 일환으로 수행되었음을 밝힙니다.

## 참고문헌

- 1) Bekyarova, E., Thostenson, E.T., Yu, A., Kim, H., Gao, J., Tang, J., Hahn, H.T., Chou, T.W., Itkis, M.E., and Haddon, R.C., "Multiscale Carbon Nanotube-Carbon Fiber Reinforcement for Advanced Epoxy Composites," *Langmuir*, Vol. 23, 2007, pp. 3970-3974.
- 2) Veedu, V.P., Cao, A., Li, X., Ma, K., Soldano, C., Kar, S., Ajayan, P.M., and Ghasemi-Nejhad, M.N., "Multifunctional composites using reinforced laminae with carbon-nanotube forests," *Nature Materials*, Vol. 5, 2006, pp. 457-462.
- 3) Garcia, E., Wardle, B., and Hart, A., "Joining prepreg composite interfaces with aligned carbon nanotubes," *Composites: Part A*, Vol. 39, 2008, pp. 1065-1070.
- 4) Kim, H., and Hahn, H.T., "Graphite fiber composites interlayered with single-walled carbon nanotubes," *Journal of Composite Materials*, Vol. 45, 2011, pp. 1109-1120.
- 5) Kim, H., and Hahn, H.T., "Graphite nanoplatelets interlayered carbon/epoxy composites," *AIAA Journal*, Vol. 47, No. 11, 2009, pp. 2779-2784.
- 6) Lee, S., Choi, O., Lee, W., Yi, J., Kim, B., Byun, J., Yoon, M., Fong, H., Thostenson, E.T., and Chou, T., "Processing and characterization of multi-scale hybrid composites reinforced with nanoscale carbon reinforcements and carbon fibers," *Composites: Part A*, Vol. 42, 2011, pp. 337-344.
- 7) Kuno, K.U., Stellbrink "Micromechanics of Composites," Carl Hanser Verlag, Munich Vienna New York, 1996.
- 8) <http://www.carbonsolution.com>
- 9) ASTM Standard D638, 2003, "Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics," *ASTM International*, West Conshohocken, PA, 2003, DOI: 10.1520/D0638-03, [www.astm.org](http://www.astm.org).
- 10) ASTM Standard D2344/D2344M-00, 2000 (2006), "Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates," *ASTM International*, West Conshohocken, PA, 2003, DOI: 10.1520/D2344\_D2344M-00R06, [www.astm.org](http://www.astm.org).
- 11) Sadeghian, R., Gangireddy, S., Minaie, B., and Hsiao, K-T., "Manufacturing carbon nanofibers toughened polyester/glass fiber composites using vacuum assisted resin transfer molding for enhancing the mode-I delamination resistance," *Composites: Part A*, Vol. 37, 2006, pp. 1787-1797.