

PP/CF/ MWCNT 나노복합체의 제조 및 특성평가

김승범 · 남병욱[†] · 이규만*

[†]한국기술교육대학교 응용화학공학과, *한국기술교육대학교 신소재공학과

Preparation and characteristics of PP/CF/MWCNT nanocomposites

Seung-Beom Kim, Byeong-Uk Nam[†] and Kyu-Mann Lee*

[†]Dept. of Applied Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education

*Dept. of Materials Engineering, Korea University of Technology and Education

ABSTRACT

Polypropylene(PP)/carbon fiber(CF)/multi-walled carbon nanotube(MWCNT) nanocomposites along with various CF and MWCNT contents were prepared in a Twin screw extruder. Electrical, mechanical property and morphology were investigated with a variation of CF and MWCNT contents. From the surface resistance of PP/CF/MWCNT composites, MWCNT can increase the conductivity of composites compared with PP/CF composites without MWCNT. It is suggested that MWCNT and CF can make the conductive network in the polymer matrix. Flexural modulus and Izod impact strength of the PP/CF/MWCNT composites were improved with the increase of CF contents. Morphology showed that length of CF in polymer matrix was shortened by torque during melt mixing with MWCNT. As a result of this phenomenon, the impact strength of composites was somewhat decreased.

Key Words : Polypropylene, Carbon fiber, Multi-walled carbon nanotube, nanocomposite

1. 서 론

탄소를 바탕으로 한 고분자 첨가제는 카본 블랙을 시작으로 탄소섬유[1-5]와 탄소나노튜브[6-10]를 비롯해 최근 연구가 활발하게 이루어지고 있는 그래핀[11]까지 그 우수한 열적, 전기적, 물리적 성질을 바탕으로 다양한 소재와의 응용이 이루어 지고 있다.

최근 반도체와 태양전지의 수요가 급증함에 따라 반도체와 태양전지 장비의 부품소재 개발에 탄소 소재 재료의 전기적 특성을 적용하기 위한 노력 역시 활발히 진행되고 있다. 이러한 노력 중의 하나로 기존의 생산방식의 한계극복을 위한 Batch Type 생산방식을 도입한 차세대 장비 중 Wafer를 100매까지 동시에 적재가 가능한 캐리어에 탄소 소재 재료가 도입된 고분자 소재를 이용하였다. 탄소 소재 재료의 적용은 태양전지 및 반도체의 대량생산공정에 있어서 부품소재 표면에 부착된 먼지와 같은 작은 입자로 인한 불량률 해결 할 수 있는 방법으로 제시되고 있다. Fig. 1은 체적저항에

따른 소재의 전기적 특성을 나타낸 것이다. 기존의 고분자 소재에 탄소 소재 재료를 첨가하게 되면, 앞서 언급한 미세한 입자로 인한 문제를 해결 할 수 있는 ESD수준의 전기적 특성을 보이는 것이 가능하다.

기존 연구에서는 ESD수준의 전기적 특성을 얻기 위해 탄소섬유나 탄소나노튜브를 독립적으로 도입한 소재에 대한 연구가 주로 진행되어 왔다[2,4,6]. 본 연구에서는 이 두 가지 소재를 동시에 처방함으로써 나타나는 특성의 연구에 주안점을 두고 폴리프로필렌/탄소섬유/탄소나노튜브 복합체를 탄소섬유와 탄소나노튜브의 함량 별로 제조하여 수행하였다. 이렇게 제조된 복합체의 특성 평가를 위하여 전기적, 물리적 성질을 측정하였고, 고분자 매트릭스 내의 탄소섬유와 탄소나노튜브의 분산을 확인하기 위하여 모폴로지를 관찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 시약 및 재료

본 연구에서 CFRP/MWCNT composites의 제조에

[†]E-mail : bunam@kut.ac.kr

사용된 PP(polypropylene)는 삼성토탈의 Homo-PP HJ-500(MI=11 g/10 min, @ 2.16 kg, 230°C)을 사용하였다. CF는 Toray사의 T700SC(l=6 mm, d=8 um)를 전처리 없이 사용하였으며, MWCNT는 EM-POWER사에서 화학기상 증착법을 이용하여 합성한 MWCNT SDR-3152M(d=15 nm, purity=95%)를 사용하였다.

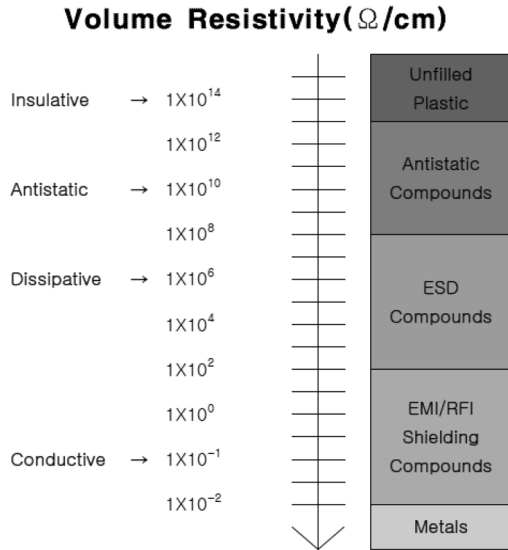


Fig. 1. Electrical properties of various materials from Differential Volume resistivity [12-13].

2.2. CFRP/MWCNT composites의 제조 및 특성분석

2.2.1. CFRP/MWCNT composites의 제조

최종 제품에서 원하는 표면저항과 기계적인 물성을 위해 기존 제품의 분석과 사전 연구를 참조하여 다음의 Table 1과 같은 조성으로 Grade를 구분하여 설계하였다. 이후 composites의 제조에는 BAUTEK사의 BA-19 이축압출기(L/D=40, 19 Φ, Co-rotating)를 사용하여 250-260-260-250-240-230-220-210°C의 압출조건에서 150 rpm으로 제조하였다.

각종 물성을 측정하는데 사용한 시편은 CARVER사의 compression molding machine Model 3851-0을 통해 450 kg/cm², 260°C에서 5분 동안 성형하여 제조하였다.

2.2.2. 전기적 특성측정

Composites의 표면저항은 표면저항측정기(SRM-130)를 사용하여 측정하였으며 측정에 사용된 시편은 Compression molding을 통해 제조하였다. 측정은 무작위로 5point를 선정하여 평균값을 취하였다.

Table 1. Summary of the Exact Formulation and Notation for Each Material Examined in this Study.

구분	PP	CF	MWCNT
	(wt%)	(wt%)	(phr)
PP(HJ500)	100	-	-
CFRP10	90	10	-
CFRP15	85	15	-
CFRP20	80	20	-
CFRP10MWCNT0.5	90	10	0.5
CFRP10MWCNT1	90	10	1
CFRP10MWCNT2	90	10	2
CFRP15MWCNT0.5	85	15	0.5
CFRP15MWCNT1	85	15	1
CFRP15MWCNT2	85	15	2
CFRP18MWCNT0.5	82	18	0.5
CFRP20MWCNT0.5	80	20	0.5

2.2.3. 모폴로지 관찰

CFRP/MWCNT Composites 내의 CF와 MWCNT가 분산된 모폴로지를 관찰하기 위하여 JEOL사의 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope, JSM-7500)를 사용 하였다. 이때 시편은 액체질소에 급랭시킨 후 파단하였으며 80초간 백금코팅을 하여 단면을 관찰하였다.

2.2.4. 기계적 물성측정

기계적인 물성의 측정을 위해 시편을 Compression molding을 통해 성형하고 60°C에서 24시간 건조하였다. 인장강도(Tensile Strength, TS)와 연신율(Elongation at break), 굴곡강도(Flexural Strength, FS), 굴곡탄성율(Flexural modulus, FM)은 만능시험기(Universal Test Machine, Einus, H5KT)를 사용하여 ASTM D638과 ASTM D790에 맞는 조건하에서 측정하였다.

또한 아이조드 충격강도(Notched-Izod Impact Strength, IS)는 상온에서 Izod 충격시험기(Sejin, SJTm-131)를 사용하여 ASTM D256에 의거 측정하였으며 각각의 물성은 동일한 조건하에 5개의 시편에 대하여 측정하였으며 그 평균값을 취하였다.

3. 결과 및 토론

3.1. 전기적 특성

웨이퍼 캐리어에 적용되는 composites는 $10^3 \sim 10^4 \Omega$

sq사이의 표면저항을 요구한다. 이번 실험을 위해 제조된 모든 Grade는 다음의 Fig. 2와 같이 전 영역에서 제품적용의 조건을 만족한다. Fig. 2의 결과를 보면 CF와 MWCNT가 동시에 도입되면서 composites의 표면저항이 증가함을 보였다.

이는 제조과정에서 한 방향으로 배향된 CF사이에 MWCNT가 분산되면서 전도성 첨가제 사이의 네트워크를 형성하고 전류흐름을 향상시킨 결과로 보여진다 [7]. 이는 모폴로지 관찰을 통해 보여주는 파단면내의 CF/MWCNT 분산 이미지와 일치하는 결과를 보여준다.

3.2. 모폴로지 관찰

Fig. 3은 FE-SEM을 사용하여 composites 내의 CF와 MWCNT의 분산모폴로지를 관찰한 이미지이다. Fig. 3의 a), b), c)를 통해 앞서 언급한 제조 과정에서 CF가 한 방향으로 배향하는 것을 확인 할 수 있다. 또한 Fig 3의 d)를 통해 확인 가능한 PP Matrix 내에서의 MWCNT분산 모폴로지를 통해 b)와 c)에서도 PP Matrix내의 CF 사이로 MWCNT가 분산되어 있음을 예상할 수 있다.

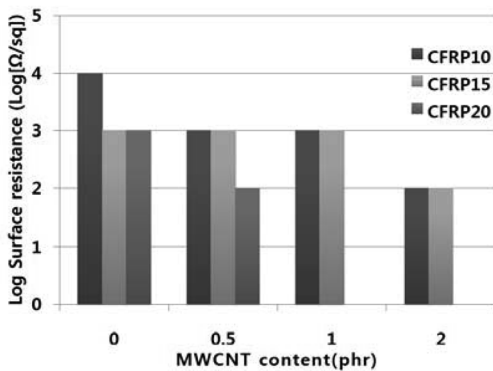


Fig. 2. Surface resistance of CFRP/MWCNT with variation of MWCNT contents.

Fig. 4의 a)와 b), c)를 통해 MWCNT의 함량이 증가할수록 짧은 CF의 절단체들이 많이 관찰 됨을 확인하였다. 이는 제조과정에서 PP에 CF가 첨가될 때는 용융점도의 증가로 인한 CF 절단현상이 미비하나 MWCNT가 첨가되면서 torque가 증가함에 따라 CF가 보다 많이 절단된 것으로 판단된다.

Fig. 4은 CF 10, 15, 18, 20 wt%에 MWCNT가 0.5 phr 씩 첨가 되었을 때의 FE-SEM이미지이다. CF의 함량이 10 wt%에서 20 wt%로 점차 증가하며 단위면적 내

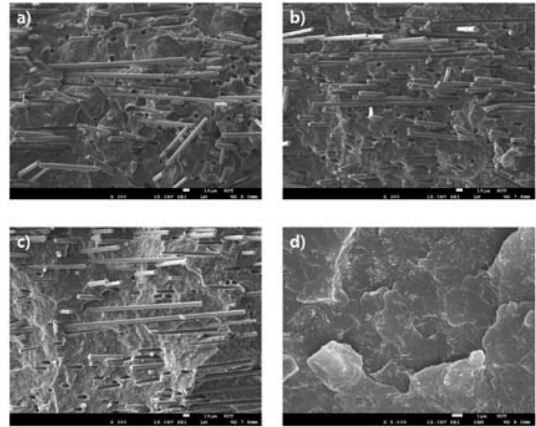


Fig. 3. FE-SEM images of CFRP/MWCNT composites. a)CFRP15, b)CFRP15MWCNT0.5, c)CFRP15MWCNT1(X300), d)PP/MWCNT4(X5,000)

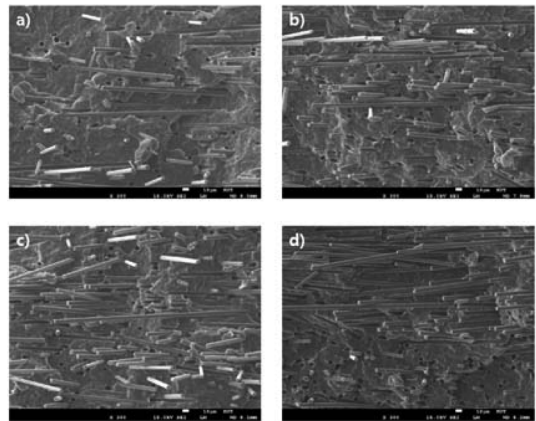


Fig. 4. FE-SEM images of CFRP/MWCNT composites. a)CFRP10MWCNT0.5, b)CFRP15MWCNT0.5, c)CFRP18MWCNT0.5, d)CFRP20MWCNT0.5 (X300)

CF나 MWCNT와 같은 전도성 첨가제의 양이 증가함을 볼 수 있다. 이렇게 CF의 함량이 증가하여 CF사이의 간격이 좁아짐으로 인해 MWCNT의 전류 흐름의 가교 역할이 수월해짐을 확인 할 수 있었다.

3.3. 기계적 물성

Fig. 5는 composites 내의 CF와 MWCNT 함량에 따른 굴곡탄성률과 충격강도를 나타낸 것이다.

Fig. 5의 굴곡탄성률 결과에 따르면, CF가 10 wt% 첨가 되었을 때는 MWCNT가 0.5 wt% 첨가될 때까지 굴곡탄성률이 증가하나 이후 2wt%까지 첨가되어도 더

이상의 증가는 보이지 않았다. CF가 15 wt% 첨가되었을 때 MWCNT가 2 phr까지 증가하면서 굴곡탄성률이 2300 MPa에서 5000 MPa 까지 2.5배 정도 증가함을 확인할 수 있다. 이는 Fig. 2의 표면저항 값과 비교하였을 때 CF 함량이 10 wt%일 때는 MWCNT가 추가되면서 전기전도도의 개선이 뚜렷하게 이루어지는데 반해 CF가 15 wt% 인 경우, 이의 개선이 미비한 결과로 평가된 바 있다. 따라서 굴곡탄성률은 CF의 함량이 적은 경우는 CF와 MWCNT의 네트워크에 의한 전기전도도의 증가 효과가 큰 반면 CF의 함량이 어느 임계값 이상에서는 MWCNT가 굴곡탄성률 상승과 같은 물성 향상 효과에 더 크게 기여하는 것으로 판단할 수 있다.[14]

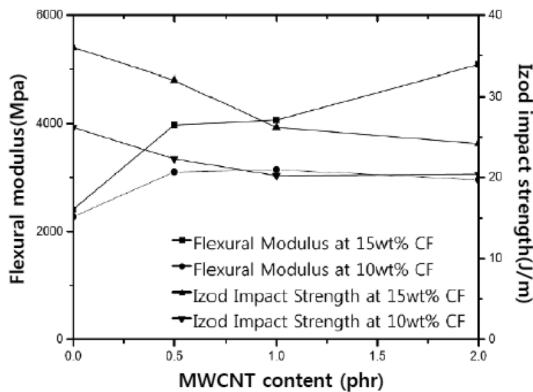


Fig. 5. Flexural Modulus and Izod impact strength of CFRP/MWCNT composites.

Fig. 5의 Izod 충격강도 그래프를 통해 보면 전 영역에서 CF가 10 wt% 첨가 되었을 때 보다 15 wt% 첨가 되었을 때가 더 높은 값을 보임을 알 수 있다. 이는 composites내로 충격이 전달되는 과정에서 CF가 충격을 여러 방향으로 분산시키는 역할을 하고 crack이 발생하고 전이 되는 과정에서 crack이 전이 되는 속도를 늦추는 역할을 하는 것으로 보여진다. 이러한 현상은 composites의 파단면을 FE-SEM으로 관찰한 Fig. 6를 통해 확인 할 수 있다. Fig. 6의 a) 에서 PP와 CF의 계면이 파단 되는 과정에서 분리되는 현상을 관찰하였다. 파단 시 이러한 계면의 분리는 CF로 강화된 PP가 충격을 좀더 많이 흡수 할 수 있게 한다[14].

그리고 CF에 의한 충격 흡수는 Fig. 6의 b)에서 CF 파단면의 물결무늬를 통해서도 확인 할 수 있다. CF에 의해 crack의 전이가 느려짐에 따라 파단이 순간적이 아닌 산발적으로 일어나게 됨을 보여준다[5].

CFRP/MWCNT composites에서 MWCNT가 첨가됨에 따라 충격강도가 소폭 감소한 것을 확인 할 수 있다.

이러한 충격강도의 감소는 앞의 모폴로지 관찰에서 언급했던 것과 같이 MWCNT의 양이 증가함에 따라 이축압출기를 통해 제조되는 과정에서 torque가 증가하게 되고 이로 인해 짧아진 CF의 영향이라 보여진다.

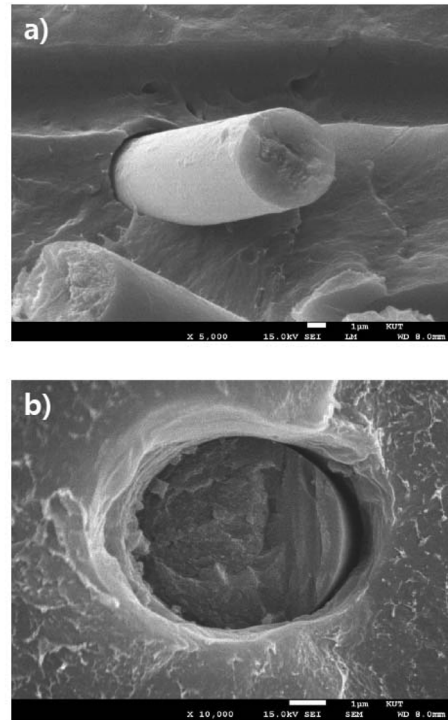


Fig. 6. FE-SEM images on the fractured surface of CFRP/MWCNT composites. a)(X5,000), b)(X10,000)

하지만 모든 영역의 Grade에서의 충격강도가 CF와 MWCNT가 첨가되지 않은 Homo-PP와 비교 하였을 때 보다 더 높은 값을 보였다. 이는 CF의 강화효과와 더불어 잘 분산된 MWCNT의 효과에 기인하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 PP/CF/MWCNT복합체를 제조하고 PP와 MWCNT함량에 따른 전기적 특성과 물리적 특성을 조사하였으며 그 파단면을 관찰하였다. CF와 MWCNT가 동시에 처방된 복합체에서 MWCNT와 CF가 전도성 네트워크를 형성하여 전기적 특성을 향상 시킴을 확인하였다.

파단면 관찰을 통해 PP매트릭스 내에서의 CF파단이 복합체의 기계적 물성향상에 기여함을 확인 하였다. 하지만 MWCNT의 함량이 증가하면서 제조과정에서 증

가하는 torque의 영향으로 CF의 길이가 짧아지고 이에 충격강도가 감소하는 특성 또한 관찰되었다.

감사의 글

본 연구는 2010년도 한국기술교육대학교 대학원(반디클러스터) 연구비와 지역혁신센터(RIC) 지원으로 수행되었음을 밝혀둡니다

참고문헌

1. Y. H. Kim, D. H. Kim, J.M. Kim, S. H. Kim, W. N. Kim and H. S. Lee, "Effect of Filler Characteristics and Processing Conditions on the Electrical, Morphological and Rheological Properties of PE and PP with Conductive Filler Composites". *Macromolecular Research*, Vol. 17, No. 2, pp. 110-115, 2009.
2. F. Rezaei, R. Yunus and N. A. Ibrahim, "Effect of fiber length on thermomechanical properties of short carbon fiber reinforced polypropylene composites". *Materials and Design*, Vol. 30, pp 260-263, 2009.
3. Morgan P. "Carbon fiber and their composites". Taylor & Francis Group, 2005.
4. S. A. Gordeyev, J. A. Ferreira, C. A. Bernardo and I. M. Ward, "A promising conductive material: highly oriented polypropylene filled with short vapour-grown carbon fibres". *Materials Letters*, Vol. 51, No. 1, pp. 32-36, 2001.
5. S. J. Park, B. J. Kim and J. M. Rhee, "Impact Behaviors of Ni-plated Carbon Fibers-reinforced Epoxy Matrix Composites". *Polymer(Korea)*, Vol. 27, No. 1, pp. 52-60(2003).
6. D. S. Jeong and B. U. Nam "Properties of PP/MWCNT Nanocomposite Using Pellet-Shaped MWCNT". *Polymer(Korea)*, Vol. 35, No. 1, pp. 17-22, 2011.
7. Y. K. Lee, S. H. Jang, M. S. Kim, W. N. Kim, H. G. Yoon, S. D. Park, S. T. Kim and J. D. Lee "Effect of Multi-walled Carbon Nanotube of the Electrical, Morphological and Mechanical Properties of Polypropylene /Nickel-Coated Carbon Fiber Composites". *Macromolecular Research*, Vol. 18, No. 3, pp. 241-246, 2010.
8. S. H. Lee, E. Cho, S. H. Jeon and J. R. Youn, "Rheological and electrical properties of polypropylene composites containing functionalized multi-walled carbon nanotubes and compatibilizers". *Carbon*, Vol. 45, No. 14, pp. 2810-2822, 2007.
9. I. Alig, D. Lellinger, S. M. Dudkin and P. Pötschke, "Conductivity spectroscopy on melt processed polypropylene-multiwalled carbon nanotube composites: Recovery after shear and crystallization". *Polymer*, Vol. 48, No. 4, pp. 1020-1029, 2007.
10. S. Wang, M. H. Chang, K. M. Lan, C. Wu, J. Cheng and H. Chang, "Synthesis of carbon nanotubes by arc discharge in sodium chloride solution". *Carbon*, Vol. 43, No. 8, pp. 1795-1799, 2005.
11. J. R. Potts, D. R. Dreyer, C. W. Bielawski and R. S. Ruoff, "Graphene-based polymer nanocomposites". *Polymer*, Vol. 52, pp. 5-25, 2011.
12. S. O. Kasap, "Principles of electronic materials and devices". Mc Graw-Hill Korea, 2002.
13. D. Jiles, "introduction to the electronic properties of materials". Chapman & Hall, 1997.
14. L. H. Sperling, "Introduction to physical polymer science". Wiley Interscience, 2001.

접수일: 2011년 2월 28일, 심사일: 2011년 3월 9일,
게재확정일: 2011년 3월 15일