기능화된 다중벽 탄소나노튜브 복합재료의 제조 및 물성 평가에 대한 연구

박주혁† ·김태구*

Manufacturing and Characterization of Nano-composites with Chemically Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes

Joohyuk Park and Taegoo Kim

Key Words: Carbon nanotube(탄소나노튜브), Functionalization(기능화), Composites(복합재료), Mechanical Properties(기계적물성치)

Abstract

Chemically modified multiwalled carbon nanotubes with acids were incorporated into a epoxy matrix by in situ polymerization process, to improve the transfer of mechanical load through chemical bonds, which were demonstrated by infrared spectroscopy. And the mechanical properties of epoxy/carbon nanotube composites were measured to investigate the role of carbon nanotubes. The epoxy/carbon nanotube composites shows higher tensile strength and wear resistance than existing epoxy, with 1 or 2 wt. % addition of functionalized carbon nanotubes. The tensile strength with 7 wt. % carbon nanotibes is increased by a 28% and the wear resistance in exceptionally increased by an outstanding 100 times.

1. 서 론

최근 나노기술의 발전으로 인하여 나노 크기의 입자의 생산이 가능해졌다. 이러한 탄소나노튜브, Al_2O_3, Fe_2O_3, SiC 나노 입자를 고분자 유기물의 강화재로 사용하는 복합재료를 나노 복합재료라 한다. 이러한 나노 강화재는 기존 복합재료에 일반적으로 사용되는 강화재에 비하여 넓은 접촉면을 가지므로 기계적, 열적, 전기적 특성 등이 향상되며 다양한 기능을 구현할 수 있는 새로운 재료로서 주목을 받고 있다. 특히 탄소나노튜브는 일반 분말 형태의 소재보다 그 기계적, 전기적 특성이 분말형태의 소재보다 더 뛰어나며, 특히 그 직경이 작을수록 즉, 종횡비(Aspect ratio)가 클수록 특성이 더 좋은 것으로 알려져 있다. 따라서 국내외적으로 탄소나노튜브를 이용한 나노 복합재료에 관련된 연구가 많이 진행되고 있다[1-3]. 열-화학기상법(thermo-chemical vapor deposition)으로 생산된 다중벽 탄소나노튜브(multiwalled carbon nanotube, MWCNT)는 근래에 국내기술로 대량합성이 가능하게 되어 활용도에 대한 관심이 점차 높아지게 되었다[4].

본 논문에서는 화학적으로 MWCNT의 표면을 개질하여 다양한 용재에 분산시킨 후 이를 고분자 유기물인 Epoxy에 혼합한 MWCNT/Epoxy 복합재료를 제작하여 기능화 및 함유량에 따른 나노 복합재료의 기계적 물성을 실험적으로 고찰함으로써 제시된 기능화 및 분산 방법의 유효성을 검증하고자 한다.

† 세종대학교 공과대학 기계공학과
E-mail : jhpark@sejong.ac.kr
TEL : (02)3408-3771 FAX : (02)3408-3333
* 세종대학교 공과대학 기계공학과

2. 탄소나노튜브의 정제 및 기능화

2.1 다중벽 탄소나노튜브의 정제

일반적으로 열화학기상법에 의하여 합성된 탄소나노튜브는 순도가 높은 것으로 알려져 있다. 그러나 합성 시 사용된 촉매 금속이나 비정질 탄소나 amorphous 형태의 탄소 분말이 존재하게 된다. 이러한 불순물은 나노 복합재료를 제조할 때 탄소나노튜브에 의한 정확한 물성 향상을 평가할 수 없도록 하기에 정제과정을 통하여 불순물을 제거하여야 한다. 이를 위하여 열처리와 산처리 공정을 사용하였다. 사용된 다중벽 탄소나노튜브는 일진나노텍(주)에서 생산된 95CVD이다.

2.2.1 탄소나노튜브의 열처리 정제

Fig. 1의 대기 분위기 로에 무게를 측정한 탄소나노튜브를 석영관에 넣고 600~700°C로 30분정도 산화시키면 10~20%의 무게 감소가 발생한다. 이러한 과정을 통하여 탄소나노튜브 합성에 사용된 금속 촉매를 감싸고 있는 탄소가 제거되면서 산처리 공정의 효율을 높일 수 있게 된다. 또한 고온 산화를 통하여 비정질 탄소나 탄소 분말도 같이 제거되는 효과를 얻을 수 있다.

2.2.2 탄소나노튜브의 산처리 정제

금속 촉매와 알루미나를 제거하기 위하여 염산, 황산 또는 질산 등의 산을 사용한다. 염산의 경우 산화력이 약하므로 알루미나를 제거하는 능력이 떨어지나 탄소나노튜브의 표면을 덜 손상시키며 표면에 도입되는 기능기도 적다. 황산은 알루미나를 용이하게 제거할 수 있으나 다른 불순물을 생성시키고 표면에 기능기 및 결함을 많이 발생시키므로 탄소나노튜브의 결정성을 나쁘게 하는 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 중간 정도의 영향을 미치는 질산을 사용하였다.

Fig. 1 Furnace for MWCNT purification process.

60% 질산에 산(ml)/탄소나노튜브(g) 비율을 300 정도로 하여 80~90°C에서 20 분 가열한 뒤 원심분리기를 사용하여 탄소나노튜브를 분리한 후, 물로 중화시킨 후 1 μm 직경을 갖는 PTFE 박막 필터를 사용한다. 이를 건조하면 99.5~99.8%의 순도를 갖는 탄소나노튜브를 얻을 수 있다.

2.2 잔존 불술물과 기능화 확인

위의 정제 과정을 통하여 얻은 탄소나노튜브의 정제 정도와 기능화를 확인하기 위하여 X-ray 회절법 (X-ray diffraction)와 FTIR(Fourier transform infrared spectroscopy)를 사용하였다. Fig. 2는 정제 과정 전후의 탄소나노튜브에 대한 X-ray회절법 결과를 보여주고 있다. 정제 전 결과는 회절각 2θ가 43° ~ 54°와 78°에서 불순물이 관찰되나 정제 후 이러한 불순물이 관찰되지 않는다. 또한 정제 후 탄소나노튜브를 나타내는 피크인 2θ≅26°가 감소되는 것이 관찰된다. 이는 정량적인 분석은 아니지만 탄소나노튜브의 비정질성이 증가하기 때문으로 추측할 수 있다.

Fig. 3은 정제 후의 탄소나노튜브에 대한 빛의 간섭의 원리를 이용한 FTIR 관찰 결과를 보여주고 있다. 이 방법은 정량적인 결과는 보여줄 수 없으나 정성적으로 탄소나노튜브의 끝단 부위 및 산처리에 의하여 표면에 발생한 결함 부위에 기능기가 형성되는 것을 관찰할 수 있다. Table 1은 각각의 파장수에 해당하는 기능기의 종류를 표시하였다. 따라서 산처리 정제 과정을 통하여 탄소나노튜브는 카르복실기(COOH)와 CH_2에 의하여 기능화된 것을 알 수 있다.

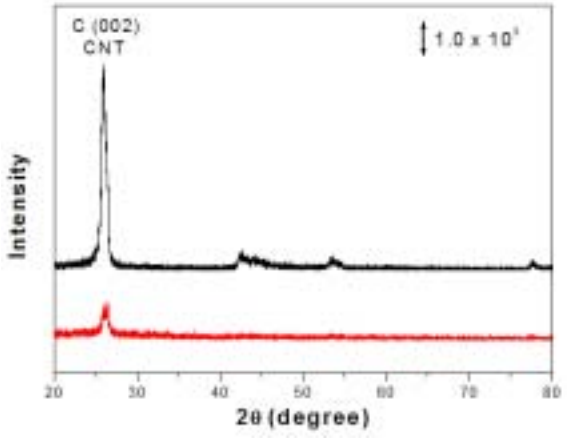


Fig. 2 X-ray diffraction curves of MWCNT before/after purification process.

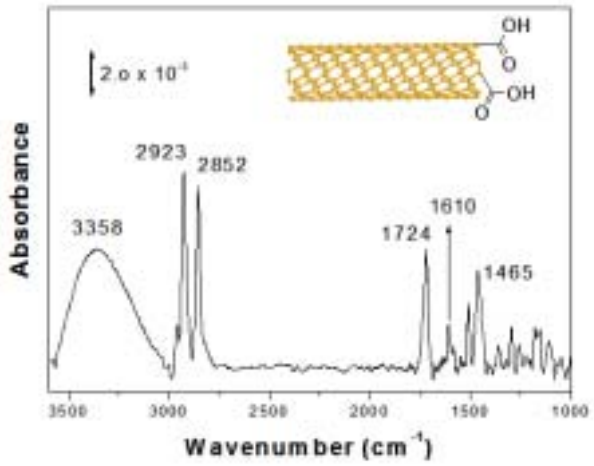


Fig. 3 FTIR spectra for nitric acid treated CNT.

Table 1 Curve analysis of the 1000-3500cm^{-1} range of nitric acid treated CNT spectra.

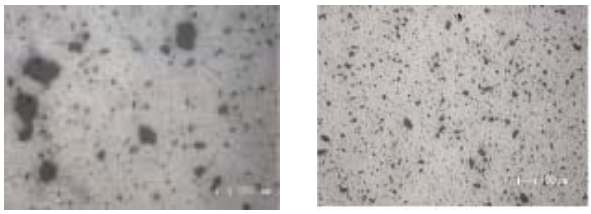
Wavenumber (cm^{-1})	Assignment
3358	νOH
2923	$\nu_a CH_2$
2852	$\nu_s CH_2$
1724	νC=O
1610	νC-C(ago)
1465	δCH_2

FTIR 스펙트럼에서 관찰되는 페놀기(3358cm^{-1})와 카보닐기(1724cm^{-1})는 카르복실기(-COOH)로서 탄소나노튜브의 끝단과 표면의 결함 부위에 부착된 것이다. 이러한 카르복실기는 고분자 수지와 강한 공유결합을 이루어 탄소나노튜브 나노 복합재료의 기계적 물성을 강화시키는 결정적인 역할을 담당한다. 1923 및 2852, 1465cm^{-1}에서 관찰되는 CH_2는 산을 이용한 화학적 정제과정에서 발생된 수소 전자가 들뜬 상태에서 서로 결합하게 되고 탄소나노튜브의 불순물로 존재하던 탄소와 결합하여 생성된 것으로 판단된다.

3. 시편 제작

3.1 분산 연구

정제된 탄소나노튜브는 분말상태로 존재하게 된다. 탄소나노튜브 간의 van der Waals 힘에 의하여 서로 응집되는 현상이 발생하게 되어 고분자 유기물에 첨가하여 나노 복합재료를 제조하기 전 적절한 용재를 분산재로 사용하여 분산 정도를 높일 필요가 있다. 본 연구에서는 용매로 널리 사용되는 아세톤과 메탄올을 사용하여 초음파발진의 전/후의 분산 정도를 비교하여 분산 특성이 우수한 용매를 채택하였다. Fig. 4는 아세톤과 메탄올에 탄소나노튜브를 첨가한 용액을 sonicator를 이용하여 상온에서 10분간 분산하고 12시간 경과한 후 부유물을 광학현미경을 사용하여 관찰한 결과이다. 두 용매 모두가 우수한 분산 결과를 보이나 메탄올은 고분자 기지로 사용하고자 하는 Epoxy와 잘 혼합되지 않으므로 시편을 제작하는 경우 손쉽게 분리할 수 있는 장점이 있고, 아세톤에 비하여 응집된 입자가 약 4배 정도 작은 것으로 관찰되어 메탄올을 사용하기로 하였다.



(a) (b)

Fig. 4 Optical microscope images of dispersed CNT on acetone(a) and methanol(b).

3.2 시험편 제작

고분자 유기물에 탄소나노튜브 첨가가 미치는 물성향상에 대한 평가를 위하여 Epoxy는 금호피앤비화학(주)에서 생산되는 KER828을 사용하였고 경화제는 삼무수물 계통의 KB1089를 사용하였다.

본 연구에서는 탄소나노튜브의 기능화가 나노 복합재료의 물성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 기능화된 탄소나노튜브와 기능화되지 않은 탄소나노튜브를 사용하여 시험편을 제작하였다.

시험편 제작은 아래와 같다.

(a) Methanol에 분산된 탄소나노튜브를 KER828에 첨가한 후 용기에 담아 상온에서 볼밀을 사용하여 350RPM으로 30분간 혼합한다.

(b) KER828과 탄소나노튜브 혼합물은 아래로 침전되고 methanol이 위로 떠오르면서 층을 이루므로 손쉽게 분리가 된다. 분리된 KER828/탄소나노튜브 혼합물을 자기교반기를 사용하여 70~80^{o}C로 가열하면서 잔류 methanol을 제거한다.

(c) Epoxy/탄소나노튜브 혼합물을 진공상태에서 2시간 정도 탈포한 후 경화제와 상온에서 혼합을 한다. 이를 볼밀을 사용하여 350RPM에서 30분간 혼합을 한다.

(d) 위에서 준비된 혼합물을 5분간 sonification 처리를 한 후 실리콘 고무로 제작된 금형에 진공 충진법을 사용하여 충진시켜 시편을 제작한다.

Fig. 5는 Epoxy(KER828+KB1089)에 대하여 각각 1 wt%, 4wt%, 7wt%의 탄소나노튜브를 혼합한 나노 복합재료의 파단면을 SEM으로 찍은 사진이며, 국부적으로 응집된 부분이 없이 골고루 잘 분산된 형태를 보여주고 있다.

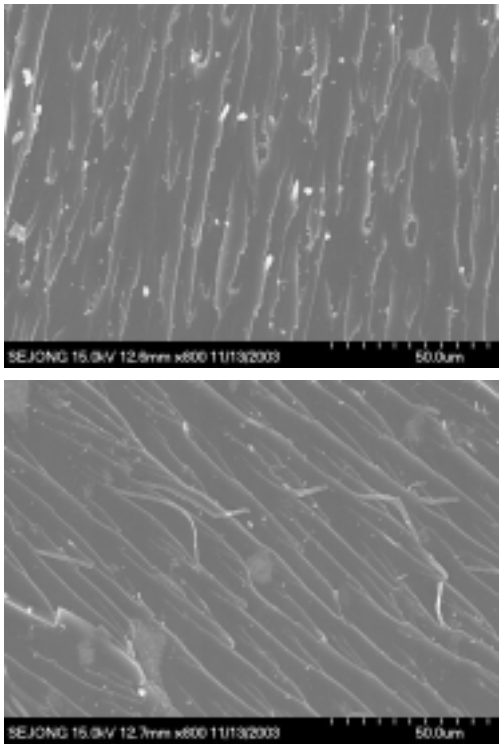


Fig. 5 The SEM images of Epoxy/CNT composites crack surface contains 1 wt% and 7 wt% of functionalized CNT.

4. 기계적 물성 평가 결과 및 검토

정제과정의 산처리에서 탄소나노튜브의 표면과 끝단에 발생한 기능기의 나노 복합재료의 기계적 물성에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 기능화 탄소나노튜브와 비기능화 탄소나노튜브를 혼합하여 제조된 시편의 인장 강도와 마모 특성을 평가하였다.

4.1 인장 강도 평가

인장실험은 MTS 810을 사용하였으며, 상온에서 head의 움직임을 0.5 mm/min, 그립 압력은 0.5Pa로 실시하였다. 시편의 변형율을 측정하기 위하여 시편에 스트레인 게이지를 부착하였다. CNT의 함유량에 대한 인장강도를 알아보기 위하여 무게비 1~7 wt%까지 1 wt% 씩 증가시켜 각각 3개의 시편을 제작하여 인장강도를 측정하였다.

실험 결과는 Fig. 6과 같이 비기능화 탄소나노튜브를 사용한 시편의 인장강도는 순수한 Epoxy에 비하여 작으며, 함유량이 증가하면서 감소되는 것이 관찰된다. 인장강도가 감소된 것은 계면의 기능화가 형성되지 않아 보강재인 탄소나노튜브의 계면에서 Epoxy 기지와의 응력 전달 기능을 제대로 하지 못한 것으로 판단된다. 또한 Epoxy 기지에 함유된 탄소나노튜브가 응집되어 미세 결함을 형성하여 응력 집중효과를 발생하기 때문이다. 반면 기능화 탄소나노튜브가 함유된 시편의 인장강도는 함유량이 증가되면 같이 증가되었으며 변형률도 감소하였다. 이는 기능화 탄소나노튜브의 표면의 카르복실기가 Epoxy 수지와 공유결합을 이루므로 비기능화 탄소나노튜브에 비하여 응력전달 강화재로서의 역할이 증대되기 때문으로 평가된다.

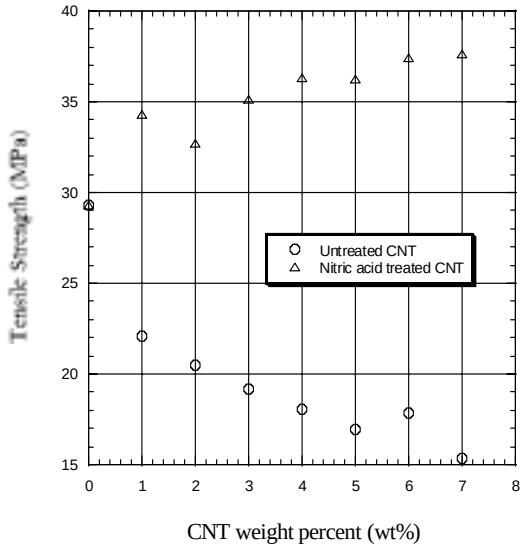


Fig. 6 Tensile strength of the specimen with CNT.

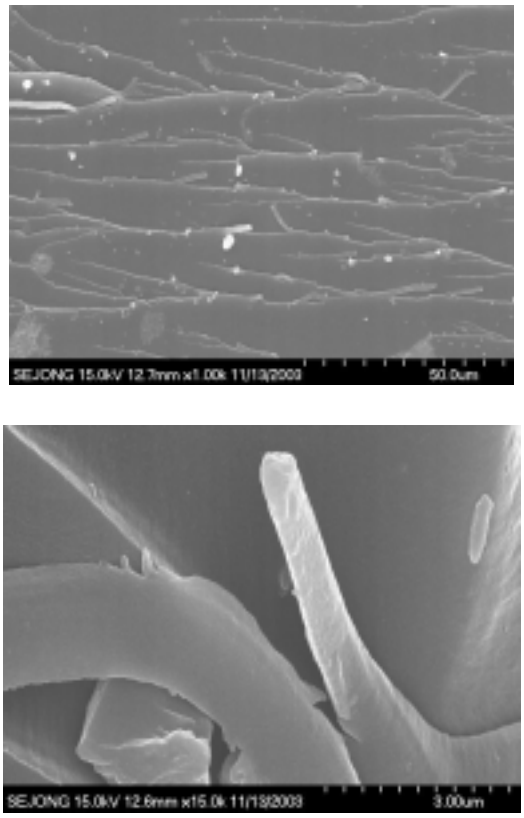


Fig. 7 The SEM photo of Epoxy/CNT composite crack surface with 7 wt% functionalized CNT.

Fig. 7은 기능화 탄소나노튜브가 7 wt%함유된 인장실험 시편 파단면의 SEM 사진으로 산처리 과정에 의하여 캡이 잘려져 나간 모습과 파단 후에도 탄소나노튜브에 Epoxy가 감싸고 있는 것이 관찰되며 미소기공이 관찰되지 않는다. 따라서 탄소나노튜브의 기능화에 의하여 Epoxy와 완전결합에 가까운 강한 공유결합을 이룬다는 것을 증명한다. 탄소나노튜브를 이용한 고분자 기지 복합재료를 제조하는 과정에서 산처리에 의한 표면의 기능화의 중요성과 적절한 용매 및 초음파 처리에 의한 분산의 중요성을 보여준다.

4.2 마모 특성 평가

Fig. 8는 마모 특성 평가에 사용된 Pin-on-disk 마모 실험장치로써 RPM, TIME, 마찰 접촉면의 길이, 하중, 시편을 고정하는 지그의 위치 등을 조절하여 원하는 실험을 할 수 있다. 본 실험에서는 한 개의 시편에 두 번 이상의 실험을 가능하게 하기 위해 좌-우의 움직임은 고정시키고, 앞-뒤의 움직임은 가능하게 설계된 지그를 사용하였다. 지렛대의 원리를 이용하여 추의 무게를 조절하여 수직하중을 시편에 가하였다.

시편은 비눗물로 세척한 후 60 70°C에서 5분간, 상온에서 15분간 건조시킨다. 세척과 건조가 끝난 시편을 저울을 이용해서 초기무게를 측정한 후, 마모 시험기의 지그에 고정시킨다. 인장 시편과 같은 방법으로 만들어진 13×13×3mm 마모 시편과 지르코니아 볼이 접촉한 채로 상대직선왕복운동을 하게 되며 움직이는 거리는 1cycle 당 10mm, 볼의 직경은 10mm, 접촉하중 45N, 총 20,000cycles 동안 실험을 실시하였다. 마모량은 측정범위가 10^{-5}g인 전자저울로 측정하여 초기값과 비교하여 마모량을 계산하였다.

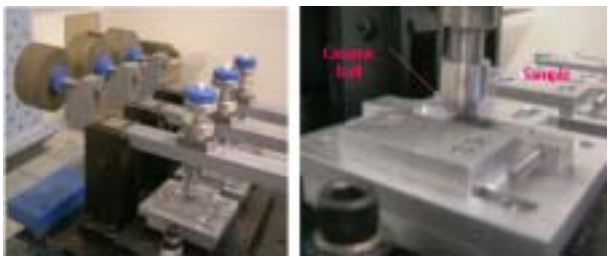
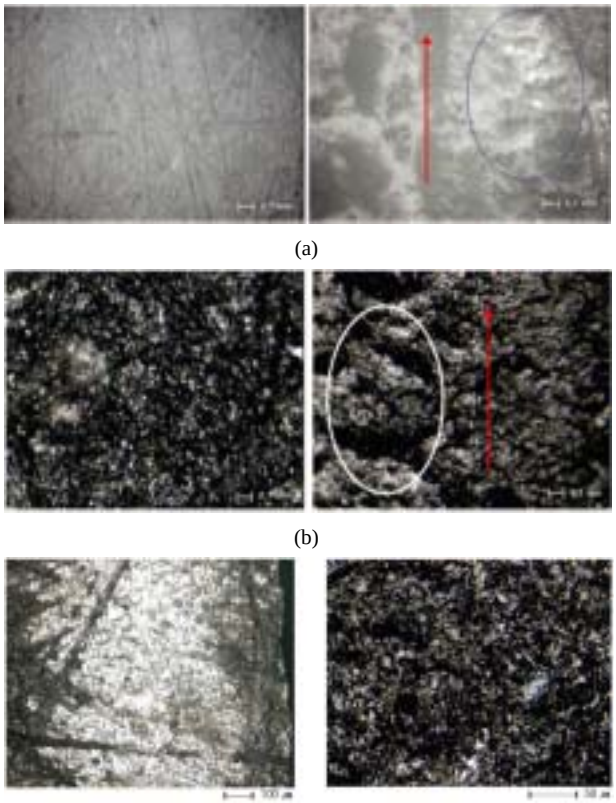


Fig. 8 Close-up view of wear tester and its setup.

Fig. 9의 (a)와 같이 마모 실험 전/후의 시편을 비교하면 마찰면은 고온이 발생함으로 용착되어져 굳어지게 된다. 이러한 것은 용착상이 일종에 날 끝 효과로 일어나 피삭제를 뜯고 지나가는 과정을 거침으로 발생, 성장, 탈락을 반복 순환하는 일종에 구성인성과 같은 효과이다. Fig. 9의 (b)는 비기능화 탄소나노튜브 시편의 마모 전/후 표면 상태로서 주축의 흔적은 Fig. 9(a)의 시편에 비하여 극미하나 뜯김 현상은 파랑과 같이 더욱 심해진 것을 알 수 있었다. Fig. 9(c)는 기능화 탄소나노튜브 시편의 마모면을 보여주고 있다. Fig. 9(a)의 시편과 비교하여 긁힘 흔적의 폭이 약 1mm로 작고 깊이 역시 매우 낮았다. 또한 비기능화 탄소나노튜브 또는 순수 에폭시로 제조된 시편에서 관찰되었던 파랑효과가 존재하지 않음을 알 수 있다. 이러한 것은 탄소나노튜브의 표면에 형성된 기능기와 Epoxy와 공유결합을 형성하면서 재료의 마모 특성을 향상시킴을 알 수 있다. 이는 마찰면에 노출되는 탄소나노튜브가 슬라이딩 효과에 의한 윤활특성을 향상시키기 때문이다.



(a) (b) (c)

Fig. 9 Surface optical microscopic images on the wear track of (a) pure epoxy, (b) with untreated CNT, and (c) with nitric acid treated CNT.

Table. 2 Wear weight after 20,000 cycles (unit:g).

wt%	Untreated CNT	Acid treated CNT
1	346.2	3.3
2	380.4	3.7
3	423.2	2.7
4	422.5	3.3
5	402.7	3.6
6	403.3	4.0
7	434.8	3.7

(Wear weight for an epoxy specimen: 338.3g)

Table. 2는 순수 Epoxy, 비기능화 탄소나노튜브 및 기능화 탄소나노튜브를 함유량에 대한 각각의 시편에 대한 마모 실험 결과로서 비기능화 탄소나노튜브가 함유된 경우 순수 Epoxy 시편에 비하여 마모 특성이 함유량의 증가에 따라 악화됨을 알 수 있다. 기능화 탄소나노튜브의 경우 순수 Epoxy 시편에 비하여 마모량이 0.1% 내외로 강한 내마모 특성을 보인다.

결 론

탄소나노튜브의 정제 과정에서 발생하는 기능기가 나노 복합재료의 기계적 물성에 미치는 영향을 조사하였으며, 분산용제를 이용한 탄소나노튜브의 응집방지 및 나노 복합재료 제조 공정에 대한 방안을 제시하였다. 본 연구에서 얻어진 결론은 아래와 같다.

- 열산화법과 질산을 사용한 탄소나노튜브의 정제 방안과 부수적인 기능화에 대한 확인하고,
- Methanol을 용매로 사용하고 볼밀과 초음파를 사용한 최적 분산을 도출하여
- 복합재료 제조 공정에서 발생할 수 있는 기공 및 응집 방지를 위한 방안 제시하였다.
- Epoxy/탄소나노튜브 나노 복합재료는 기능화 탄소나노튜브를 사용하는 경우 인장강도 1.2~1.3 배, 내마모성은 100배로 향상되었다.

후 기

본 연구는 2003년도 한국과학재단 특정기초연구(과제번호 R01-2003-000-10072-0)의 연구비 지원에 의하여 수행되었음.

참고문헌

(1) Gojny, F. H., Nastalczyk, J., Roslaniec Z., and Sculte, K., 2002, "Surface Modified Multi-walled Carbon Nanotubes in CNT/Epoxy-composites." Physical Chemistry Letters, Vol. 370, pp. 820-824.

(2) Jijima, S., 1991, "Helical Microtubules of Graphitic Carbin," Nature, Vol. 354, pp. 56-58

(3) Lee, S. and Lee, Y., 2001, "Adsorption of NH_3 and NO_2 Molecules on Carbon-nanotubes," American Institute of Physics, Vol. 79, pp. 3863-3865.

(4) Allaoui, A., Bai, S., Cheng, H. M., and Bai, J, "Mechanical and Electreical Properties of a MWNT/Epoxy Composites," 2002, Composite Science and Technology, Vol. 62, pp. 1993-1998.