

나노섬유를 이용한 CNT 고분자 복합재료의 제조 및 물성

이병선, 유용렬*
서울대학교 재료공학부

Manufacture of CNT Reinforced Polymer Composites Using CNT Embedded Nanofibers and Their Properties

Byoung-Sun Lee and Woong-Ryeol Yu*

Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul, Korea

1. 서론

1991년 일본의 이지마 스미오에 의해 보고된 탄소나노튜브(CNT)는 그 우수한 물성으로 인해 광범위한 분야에서 그 활용이 연구되어 지고 있다. CNT는 전기전도도 면에서 구리와 비슷하고 다이아몬드의 열전도율을 가지고 있다. 역학적 성질에서는 가벼우면서도 철강보다 강도가 100배 뛰어나고 15%까지 변형이 가능할 정도로 그 특성이 우수하다. 이런 CNT의 우수한 물성을 활용하기 위해 CNT와의 복합화를 통한 고분자 신소재에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 현재까지의 많은 노력에도 불구하고 CNT 응용 제품의 개발은 부진한 편인데, 이는 고분자 기지재내에서 CNT의 좋지 않은 분산성에 기인한다. CNT와 같은 나노입자는 부피 대비 표면적이 크므로 나노 입자들 사이에 강한 결속력을 갖는다. 이는 CNT가 고분자 기지재에 분산되었을 때, 뭉침 현상으로 나타나므로 외력이 가해졌을 때 응력집중의 원인이 된다. 그러므로 CNT 응용제품 연구에 있어 무엇보다 중요한 요소는 CNT의 뭉침현상을 해결하는 것이라 할 수 있다.

CNT가 함유된 나일론 용액을 전기방사하면 전기적인 힘과 방사시의 전단력에 의해, CNT가 나노섬유 내에서 분산·배열됨이 보고된 바 있다[1-2]. 본 연구는 이런 기존의 연구 결과를 활용하여 CNT의 물성이 고분자 기지재에서 이상적으로 발현될 수 있는 CNT 강화 고분자 복합재료의 제조에 관한 연구를 수행하고자 한다. 이를 위해 CNT가 분산·배열된 나일론 나노섬유를 제조한 후, 열처리를 통하여 CNT 강화 나일론 복합재료를 제조하였다. 이렇게 제조된 복합재료의 물성을 평가하여 CNT의 분산 매개체로서의 나노섬유의 활용에 대해 연구하였다.

2. 실험

2.1. CNT강화 고분자 복합재료 제조

코오롱사의 Nylon6와 nanokarbon사의 HollowCNT75(MWNT powder, 순도 85%이상)를 이용하여 전기방사를 위한 용액을 준비하였다. 나일론을 전기방사하기 위해 10wt%의 formic acid에 녹이며, 나일론 양의 1wt%에 해당하는 CNT를 혼합한 후, 5시간 동안 sonication시킨다. sonication은 CNT를 분산시키는 것은 물론 나일론의 formic acid에서의 용해를 높이기 위한 공정이다. 이후, 전기방사 공정을 통하여 나노섬유를 제조한다. 본 실험에서는 나노섬유의 배열을 한 방향에서 높이기 위하여, 회전 원통형의 나노섬유 콜렉터를 사용하였다. 표 1은 본 연구에서 설정된 전기방사의 주요 변수들을 나타내고 있다.

표 1. CNT 나일론 용액의 전기방사 조건

Polyme r	Solvent	Concentration	Voltage	Tip to Collector Distance	Rate of ejection
Nylon6	formic acid	10wt%Nylon+0.1wt%CNT	20kV	8 ~ 12cm	0.5ml/h

이렇게 제조된 나노섬유 웹을 핫프레스 성형공정에 의해 복합재료를 제조하였다. 일반적으로 핫프레스 온도는 고분자의 녹는점으로부터 20°C이상에서 수행하므로, Nylon6의 녹는점이 210°C인 점을 감안하여 열처리 온도는 240°C로 설정하였다. 또한 비교를 위해 나일론과 CNT 용액을 캐스팅하여 필름을 제조하였다.

2.2. 특성 평가

2.2.1. Raman spectrum

나일론에 CNT가 분산되어 있는 정도를 관찰하기 위하여 Raman spectrum을 분석하였다. 나일론, CNT, CNT혼합 나노섬유에 대하여 각각 T64000 (HORIABA Jobin Yvon, FRANCE. 2005) 모델을 이용하여 spectrum을 얻었으며 Raman wavenumber의 영역은 1000cm^{-1} ~ 3000cm^{-1} 로 선택하였다.

2.2.2. SEM

SEM을 이용하여 CNT를 첨가하여 전기 방사한 나일론 나노섬유 웹의 표면을 관찰하고 나노 섬유의 직경을 측정하였다. Jeol사의 6390모델을 이용하여 10,000배와 30,000배에서 각각 촬영하고 그 직경을 측정하였다.

2.2.3. Tensile test

본 연구에서 제조된 CNT 함유 나일론 복합재료의 역학적 특성을 인장테스터를 사용하여 측정하였다. 비교를 위해, 처리하지 않은 나일론 (neat nylon), CNT 나일론 고분자 용액을 캐스팅하여 제조된 필름에 대한 인장시험을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1에 나일론, CNT, 나일론-CNT 나노섬유의 Raman spectrum을 나타내었다. $2650\sim 2700\text{cm}^{-1}$ 영역에서 나타나는 G'밴드는 하나의 peak으로 나타나는데[1], 분산된 CNT의 경우에는 이 피크가 두 개의 peak으로 나누어지는데, 이것을 그림 1에서 확인할 수 있었다. 이는 CNT와 같은 나노입자가 기지재 내부에서 분산된 정도를 나타내는 정보로, CNT가 나일론 내부에 잘 분산되어 있음을 나타낸다.

SEM을 통하여 전기 방사된 Nylon-CNT fiber의 웹구조를 분석하였다. 같은 조건에서 방사한 PAN-CNT fiber와 비교하면 직경이 약 1/5~1/6정도인 평균 70nm 내외이다. 따라서 단위부피가 작은 Nylon-CNT fiber가 PAN-CNT fiber에 비하여 CNT의 분산정도가 더 좋을 것으로 기대된다.

인장시험을 통하여 제조된 시편들의 역학적 특징은 분석하였다. 처리되지 않은 나일론의 경우 탄성계수는 1.83 GPa 이었으며, 네킹이 발생하고 진행되어 (propagation), 재료가 파단되는 전형적인 고분자의 인장 거동을 보였다. 복합재료 제조 전단계인 용액으로부터 제조한 필름의 경우, 전기 방사 공정을 제외한 모든 공정을 똑같이 수행하였으나 Young's modulus는 1 GPa 미만이었으며, 인장시험을 시작한지 얼마 되지 않아 파단에 도달하였다. 나노섬유를 이용하여 제조된 CNT 복합재료는 처리하지 않은 나일론에 비하여 49%증가된 2.73 GPa의 탄성계수를 보였으며 용액 캐스트된 필름 보다 상대적으로 늦게 파단에 발생하는 것을 관찰하였다.

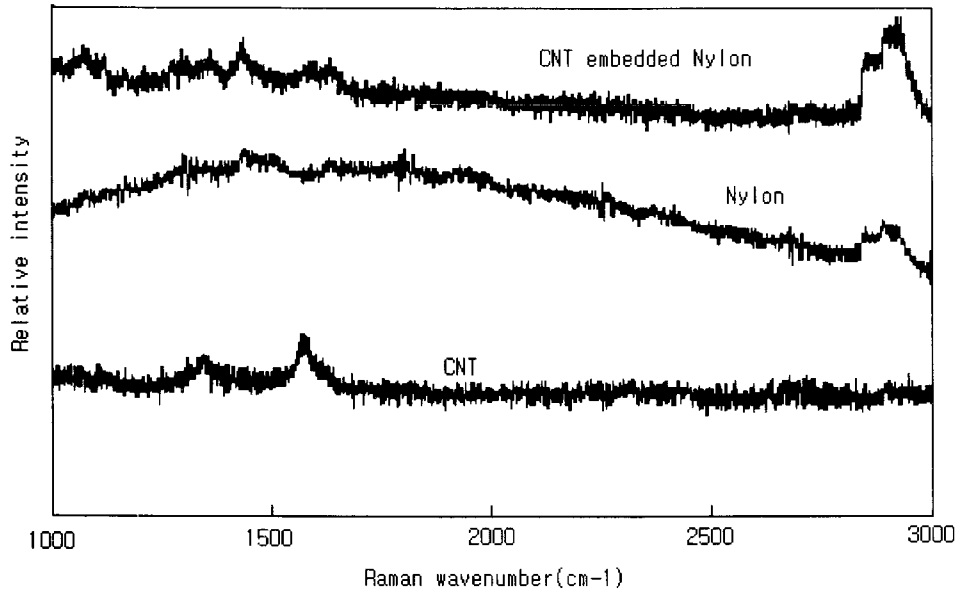


그림 1. 나일론, CNT, 및 CNT-나일론 복합재료의 Raman spectrum

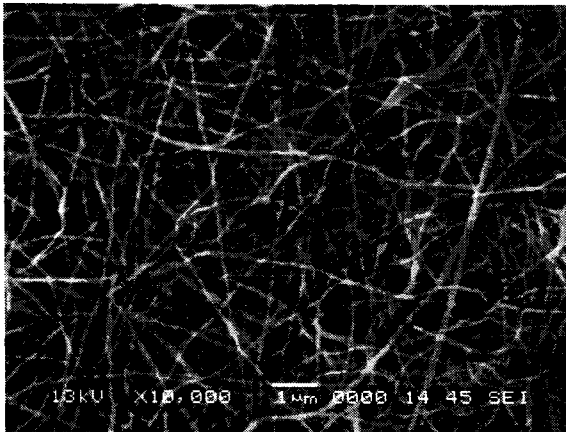


그림 2. CNT함유 나일론 나노섬유

인장시험 결과를 종합하면, 용액 캐스팅 (solvent casting) 필름은 제조 과정에서 sonication에 의하여 분산된 CNT들이 분산성을 유지하지 못하고 다시 뭉침(aggregation)으로써 나트 나일론에 비해 오히려 물성이 떨어지는 결과를 가져왔으나, 나노섬유를 이용하여 제조된 나일론 복합재료는 분산 문제의 해결로 탄성계수가 증가됨을 보여주었다.

표 2. CNT 함유 나일론 복합재료의 탄성계수

시편	Neat Nylon	Film	Electrospun composite
Young's modulus(GPa)	1.83	0.664	2.73

4. 결론

CNT의 응용 연구는 다양한 학문 분야에서 광범위하게 진행되고 있으나 응용제품의 실용화는 상대적으로 부진한 상태이다. 이에 가장 큰 원인은 CNT 나노입자의 큰 결합력으로 인한 뭉침 (aggregation) 현상을 들 수 있다. 나노입자의 뭉침 현상은 고분자 기저재내에서 결합으로 작용하여 물성을 떨어뜨리는 원인이 된다. 따라서 뭉침 현상을 해결하는 것이 CNT 상용화 제품 개발에 있어 무엇보다 중요한 요소인데, 본 연구에서는 CNT가 함유된 고분자 용액을 전기방사를 통해 나노섬유로 제조하여 이를 해결하고자 하였다. 더욱이 CNT는 뛰어난 전기적 성질로 인하여 전기방사 공정을 거치는 동안, 전기장에 의해 섬유의 중심축과 평행하게 배열되므로 CNT의 분산·배열이 향상되었다. 본 연구에서는 전기방사를 통해 CNT가 분산·배열된 나노섬유를 이용하여 고분자 복합재료를 제조하였고 이의 물성을 고찰한 결과, CNT의 분산 매개체로서의 나노섬유의 응용 가능성을 확인할 수 있었다.

5. Reference

- [1] R. J. Young, P. Kannan and S. J. Eichhorn, "Composite nanofibers containing isolated and aligned single wall carbon nanotubes", 16th International conference on composite materials, July 2007.
- [2] Eun Ju Ra, Kay Hyeok An, Ki Kang Kim, Seung Yol Jeong and Young Hee Lee, "Anisotropic electrical conductivity of MWCNT/PAN nanofiber paper", Chemical Physics Letters, Volume 413, Issues 1-3, 15 September 2005, Pages 188-193.