

다중벽 탄소나노튜브 강화 폴리에틸렌 화이버의 기계적 강도

Mechanical Strength of Melt Spun Multi-walled Carbon Nanotubes Polyethylene Fibers

#박주혁¹, 아부바카 빈 술평²

#Joohyuk Park(jhpark@sejong.ac.kr)¹, Abu Bakar Bin Sulong²

¹ 세종대학교 기계공학과, ²Department of Mechanical & Material Engineering, Universiti Kebangsaan Malaysia

Key words : Nano-scaled fillers, Polymer-matrix composites (PMCs); Mechanical strength; Melt spinning

1. 서론

산업의 발달과 제품의 다기능화로 인하여 고강도 및 전기전도성을 갖는 고분자 섬유에 대한 수요가 스마트 의류, 전자기 차단 및 방탄복 등의 분야에서 창출되고 있다. 고분자 섬유에 전기전도성을 부여하거나 강화하기 위하여 고분자에 강화제를 첨가하는 것이 일반적인 방법이나 미세사와 같은 직경 100 μ m 이하의 섬유를 제조하기 위하여는 기존의 강화제와는 다른 나노 스케일의 강화제를 사용하여야 한다. 이러한 나노스케일의 강화제 중 비교적 저가인 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)는 그 우수한 기계적, 전기적 특성으로 인하여 새로운 강화제로서 많은 주목을 받고 이에 대한 응용화 연구가 수행되어 왔다. 표면에 기능기를 도입한 탄소나노튜브는 고분자 내에서 분산성 및 강화제인 탄소나노튜브와 고분자 기지 사이의 계면 접착력을 향상시킬 수 있다. 최근에 기능화된 탄소를 폴리에틸렌, PMMA, PBO, PC, 폴리이미드 등 고분자 기지에 강화제로 사용하는 많은 연구가 이뤄져왔다. 본 연구에서는 여러 가지 다른 방법으로 기능화된 다중벽 탄소나노튜브를 강화제로 사용한 폴리에틸렌 고분자 섬유를 용융방사법을 사용하여 제작하고 고분자 내에서의 탄소나노튜브의 분산성, 계면접착력 및 기계적 강도에 관한 연구를 수행하였다.

2. 실험

시그마 알드리치에서 구입한 밀도 0.906g/mL, 35,000 분자량을 갖는 분말형태의 폴리에틸렌이 고분자 기지로 사용되었으며, 강화제로는 일진나노텍에서 구입한 직경 5~10nm, 길이 10~20 μ m, 순도 95%의 다중벽탄소나노튜브가 사용되었다. 본 연구에서 사용된 탄소나노튜브는 기능화 처리에 따라 4가지로 분류된다. i) AP 등급 MWCNT, ii) UV 처리된 MWCNT, iii) Octadecylated 기능화된 MWCNT, iv) POEX MWCNT. UV 처리된 MWCNT는 carboxylic 기능기, Octadecylated MWCNT의 표면에는 octadecyl-amine(ODA) 기능기가 표면에 존재하여 고분자 기지와 공유결합을 형성할 수 있다. 반면에 공유결합을 형성할 수 있는 기능기를 갖지 않는 POEX MWCNT는 poly(2-ethyl-2-oxazo-line), 즉 PEOX를 에탄올 용액에 분산시켜 탄소나노튜브를 polymer wrapping 공정을 통하여 준비하였다. 이러한 기능화된 MWCNT에 대한 특성평가는 Thermo-Electron Nicolet 380 Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FT-IR), Scinco STA S-1500 Simultaneous Thermal Analyzer, Hitachi S-4700 SEM 및 Phillips Tecnai f20 TEM 등을 통하여 수행되었다. PEOX MWCNT에 대한 특성평가는 Tan 등에 의하여 수행되었으며 그 결과를 본 연구에서 인용하였다(9).

용융방사공정에 사용하기 위한 MWCNT 강화 폴리에틸렌 펠렛은 MWCNT가 0.5 wt% 참가된 상태로 준비하였으며 그 방법은 기존의 연구에서 개발되었다(10). 이러한 펠렛은 자체 제작된 용융방사기에서 다시 용융되어 110 $^{\circ}$ C의 온도에서 1mm의 직경을 갖는 노즐을 통하여 방사시켜 섬유를 제작하였다. 이때 노즐에서 10cm 떨어진 곳에 원통형에 섬유를 냉각시키면서 권선을 하였다. 이렇게 제작된 다중벽 탄소나노튜브 강화 폴리에틸렌 섬유의 기계적 강도는 인장시험기(INSTRON 3365)에 의하여 섬유의

무게비 강도로 비교하였다. 인장시험기의 grip 간의 거리(80mm)에 놓인 섬유의 무게를 0.05~0.06g으로 유지하였다. 섬유상태의 강도에 대한 비교로서 벌크 상태의 펠렛에 대한 강도도 측정하였다. Fig. 1은 섬유 및 벌크 상태의 인장시험 결과를 보여주고 있으며 전자주사현미경을 사용하여 인장강도시험 시 발생한 파단면의 관찰을 통하여 화학적 기능화에 따른 분산 및 계면 접착력에 관한 영향을 평가하였다.

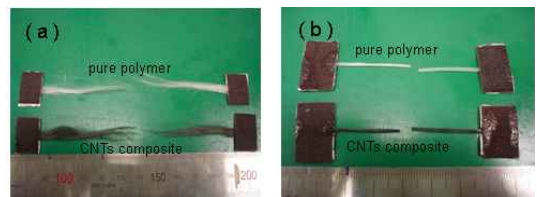


Fig. 1 Representative specimen after tensile test: (a) fiber bundles, (b) bulk type.

3. 결과 및 토론

3.1 강화제의 특성평가

4개의 각각 다른 MWCNT에 대한 FT-IR 스펙트럼 분석 결과를 Fig. 2(a)에 표시하였다. AP 등급의 MWCNT에서는 어떠한 특이한 화학적 기능기가 검출되지 않았으나, UV 처리된 시편에서는 1210, 1380, 1460, 1750과 3500~3750cm⁻¹ 파장에서 각각 C-O-C, C-O, C=C, C=O, O-H 결합이 검출되므로 carboxyl 기능기(-COOH)가 표면에 도입된 것으로 측정되었다. 또한 octadecylated MWCNT의 경우 2800~3250cm⁻¹ 파장에서 피크가 검출된 바 octadecyl-amine 기능기(CH₂, CH₃)의 존재를 확인할 수 있었다. Fig. 2(b)는 본 연구에서 사용된 MWCNT의 열중량분석(Thermogravimetric analyzer) 결과를 보여주고 있다. 그림에서 보는 것과 같이 octadecylated와 PEOX MWCNT는 2단계 열분해 특성을 보여주고 있다. 1단계 분해 곡선은 낮은 온도에서 발생하는 것으로 관찰된다. 이는 MWCNT의 표면에 도입된 화학적 기능기가 분해되는 것이고 이후 2단계 분해는 기존의 탄소나노튜브와 같은 형태를 따른다. 본 관찰에서 ODA는 대략 18wt%, PEOX은 25wt%만큼 도입된 것으로 분석된다.

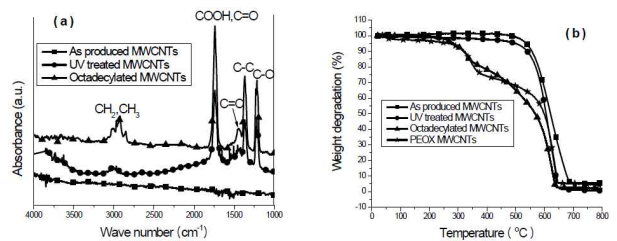


Fig. 2 (a) FT-IR spectra; and (b) TGA property of different MWCNTs functional groups.

Fig. 3 (a)에 표시된 AP 등급의 MWCNT의 SEM 이미지는 매우 순도가 높은 MWCNT를 보여주고 있으며 표면에 결함이 존재하지 않는 상태를 보여주고 있다. 또한 Fig. 3 (b), (c)의 MWCNT에 대한 TEM 이미지는 기능화 이후 MWCNT의 표면의 변화를 보여주고 있다. 즉, ODA 기능기의 도입에 따른 탄소나노튜브의 직경의 증가를 관찰할 수 있으며 Gabriel⁽¹¹⁾등에 의하여

보고된 ODA 기능이 MWCNT 표면 위에 성공적으로 고유결합을 이루고 있음을 증명한다. 이 결과는 X-ray photoelectron spectroscopy로도 확인할 수 있다.

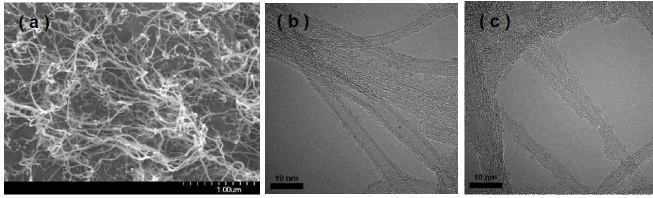


Fig. 3 (a) SEM images of as produced MWCNTs; TEM images of (b) as produced MWCNTs; and (c) octadecylated MWCNTs.

3.2 탄소나노튜브 강화 폴리에틸렌 섬유의 기계적 강도

Fig. 4 (a)와 (b)는 4개의 각각 다른 MWCNT 0.5wt% 강화된 폴리에틸렌 섬유의 무게비 강도를 순수한 폴리에틸렌으로 제작된 섬유와 비교하여 나타내었다. 실험결과에서 MWCNT가 폴리에틸렌 기지에 첨가됨에 따라 i), ii), iii), iv) 각각의 MWCNT에 대하여 각각 45, 69, 73 및 78%의 강도 증가되며 극한인장강도에 대한 연신률의 증가도 각각 46, 49, 91, 106% 증가되는 것이 관찰된다. MWCNT의 표면 기능화는 고분자 기지와와의 계면 결합력을 증가시켜 고분자 섬유의 강도를 기능화시키지 않은 상태의 MWCNT를 사용하는 경우보다 높은 인장강도를 보여줌이 관찰되었다. Fig. 4의 (a)와 (b)는 고분자 기지 내 MWCNT의 정렬이 기계적인 당김현상에 의하여 발생함이 용융방사공정 중 발생하는 것으로 추론할 수 있다.

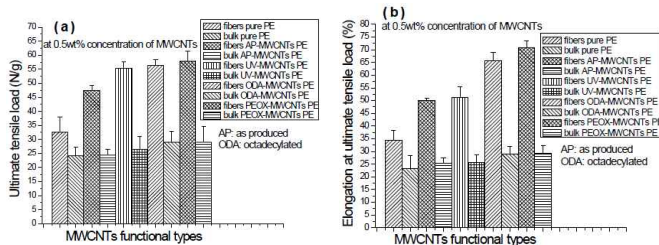


Fig. 4 (a) Ultimate tensile load; and (b) Elongation at ultimate tensile load of different MWCNTs functional groups PE fibers and bulk composites.

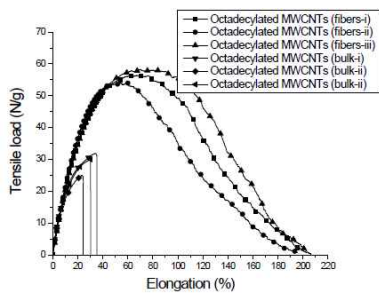


Fig. 5 Representative of the tensile load-elongation curves of MWCNTs PE fibers and bulk composites.

MWCNT 강화 폴리에틸렌 섬유의 기계적 거동을 보다 잘 이해하기 위하여 인장하중과 연신률을 보여주는 Fig. 5를 살펴보기로 하자. 벌크 펠렛의 파괴는 취성파괴현상을 보여주고 있으나 용융방사공정에 의하여 제조된 섬유는 연성파괴현상을 보여주고 있다. 이러한 관찰에서 벌크와 섬유 두 경우 모두 같은 탄성계수를 갖고 있다.

3.3 파단면 특성 평가

Fig. 6과 7은 용융방사방법으로 제작된 섬유의 인장시험 결과 발생한 파단면을 보여주고 있다. AP 등급의 MWCNT를 사용한 섬유는 화학적 기능이 도입된 MWCNT 강화 섬유에 비하여

비교적 완전한 형태의 파단면이 관찰된다. 이는 인장하중이 가해지는 경우 기능화되지 않은 MWCNT는 고분자 기지와 계면결합력이 약하기에 손쉽게 분리가 발생하므로 비교적 매끄러운 파단면이 발생한다고 설명할 수 있다. 파단면의 관찰에서 PEOX와 octadecylated MWCNT가 carboxyl 기능이 표면에 도입된 MWCNT에 비하여 분산상태가 양호함이 관찰된다. AP 등급의 MWCNT의 경우 비교적 긴 파단된 나노튜브가 관찰되는데 이는 화학적 기능이 도입된 MWCNT에 비하여 고분자 기지와와의 계면결합력이 약하여 뿔침 현상이 발생하는 것으로 설명된다.

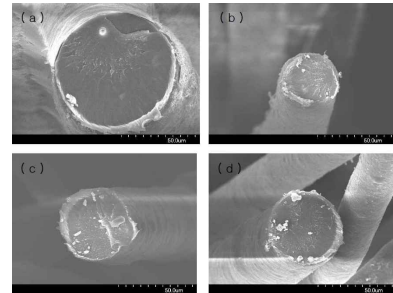


Fig. 7 Lower magnification of the SEM fracture surface of 0.5 wt%: (a) as produced; (b) UV treated; (c) octadecylated; and (d) PEOX MWCNTs PE fiber.

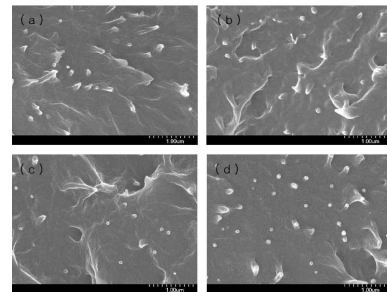


Fig. 8 Higher magnification of the SEM fracture surface of 0.5 wt%: (a) as produced; (b) UV treated; (c) octadecylated; and (d) PEOX MWCNTs PE fiber.

4. 결론

4개의 서로 다른 MWCNT를 폴리에틸렌 기지의 강화제로 사용하여 용융방사방법을 사용하여 고분자 섬유를 제조하였다. 고분자 기지 내의 기능화된 MWCNT의 분산 및 계면 접착력에 관한 관찰을 수행하였으며 이들이 고분자 섬유의 기계적 강도에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

MWCNT는 폴리에틸렌 고분자 수지의 강화제로 적합하여 그 표면을 화학적으로 기능화시키는 경우 보다 높은 계면 접착력과 용융방사공정 시 발생하는 전단력으로 기계적 강도를 증가시킬 수 있었다.

참고문헌

1. Kearns, J. and Shambaugh, R., "Polypropylene fibers reinforced with carbon nanotubes," J. of App. Poly. Sci., 86(8), 2079-2084, 2002.
2. Sham, M. and Kim, J., "Surface functionalities of multi-walled carbon nanotubes after UV/ozone and TETA treatment," Carbon, 44(4), 768-777, 2006.
3. Sulong, A., Park, J., Lee, N., "Wear behavior of functionalized multi-walled carbon nanotubes reinforced epoxy matrix composites," Journal of Composite Material, 40(21), 1947-1960, 2006.
4. Sulong, A. "Functionalized carbon nanotubes reinforced polymer matrix composites: manufacturing process, alignment optimization and material properties characterization," Sejong University PhD Dissertation, 2008.