

젖음성 및 전기저항 측정을 이용한 플라즈마 처리된 단일 탄소섬유 강화 탄소나노튜브-페놀수지 나노복합재료의 계면접착력 향상

왕작가¹ · 권동준¹ · 구가영¹ · 박종규² · 이우일³ · 박종만^{1†}

¹경상대학교 나노·신소재공학부, 공학연구원, ²국방과학연구소 제4연구개발본부, ³서울대학교 기계·항공공학부
(2011년 7월 5일 접수, 2011년 8월 14일 수정, 2011년 8월 17일 채택)

Improvement of Interfacial Adhesion of Plasma Treated Single Carbon Fiber Reinforced CNT-Phenolic Nanocomposites by Electrical Resistance Measurement and Wettability

Zuo-Jia Wang¹, Dong-Jun Kwon¹, Ga-Young Gu¹, Jong-Kyoo Park², Woo-Il Lee³, and Joung-Man Park^{1†}

¹School of Materials Science and Engineering, Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

²4-R&D Center, Agency for Defense Development, Daejeon 305-600, Korea

³School of Mechanical and Aerospace Engineering, Seoul National University, Seoul 151-744, Korea

(Received July 5, 2011; Revised August 14, 2011; Accepted August 17, 2011)

요약: 페놀수지에 함침된 탄소나노튜브 (CNT)의 최적 분산제조공정은 전기저항 측정으로 구해졌으며, 플라즈마 처리된 탄소섬유와 CNT-페놀수지 나노복합재료간의 계면특성이 전기-미세역학시험법에 의해 연구되었다. 탄소섬유의 젖음성은 플라즈마 처리 후에 현격하게 증가되었다. 탄소섬유와 CNT-페놀수지 나노복합재료의 표면에너지는 Wilhelmy 플레이트 시험법으로 측정되었다. 탄소섬유 표면의 활성화로 인하여 플라즈마 처리 후 전진 접촉각은 65°에서 28°로 감소되었다. 이는 정적 접촉각과 상호 일치함을 보여 주었다. 플라즈마 처리된 탄소섬유와 CNT-페놀수지 나노복합재료간의 접착력은 플라즈마 처리전보다 증가하였다. 또한, 계면전단강도와 겔보기 강성도 탄소섬유에 대한 플라즈마 처리로 증가하였다.

Abstract: Optimal dispersion and fabrication conditions of carbon nanotube (CNT) embedded in phenolic resin were determined by electrical resistance measurement; and interfacial property was investigated between plasma treated carbon fiber and CNT-phenolic composites by electro-micromechanical techniques. Wettability of carbon fiber was improved significantly after plasma treatment. Surface energies of carbon fiber and CNT-phenolic nanocomposites were measured using Wilhelmy plate technique. Since surface activation of carbon fiber, the advancing contact angle decreased from 65° to 28° after plasma treatment. It was consistent with static contact angle results of carbon fiber. Work of adhesion between plasma treated carbon fiber and CNT-phenolic nanocomposites was higher than that without modification. The interfacial shear strength (IFSS) and apparent modulus also increased with plasma treatment of carbon fiber.

Keywords: CNT-phenolic nanocomposites, electro-micromechanical technique, stress transfer, wettability, work of adhesion

1. 서 론

큰 비강성, 비강도와 탁월한 피로 성능에 기인하여,

섬유강화 페놀 복합재료가 여러 산업체들, 예로 항공, 수송, 및 군사용에 사용되고 있다. 페놀에 탄소나노튜브(CNT) 네트워크를 첨가시키면 CNT-페놀 복합재료의 기계적 물성을 현저히 상승시킨다[1-3]. 페놀 복합재료의 마찰 계수는 금속 보다 훨씬 낮고 열 저항과 자체-

[†]Corresponding author: Joung-Man Park (jmpark@gnu.ac.kr)

유효 특성으로 탄소섬유강화 페놀 복합재료는 베어링, 기어, 그리고 오일 실링에 종종 사용되고 있다[4-7]. 높은 열 전도성이 있는 탄소섬유로 강화된 페놀수지는 통상적으로 플라스틱 부품 사용으로 야기된 열 분산문제를 크게 완화시킨다[8].

여러 응용에서의 페놀 복합재료의 중요성의 점차적인 증대가 정확한 계면특성 연구에 대한 노력을 활성화시킨다. 탄소섬유 강화 페놀 복합재료의 특성은 구성된 조성과 그들 간의 계면의 특성 모두에 의해 결정된다. 강하고 견고한 계면접착이 부가된 하중이 페놀 수지로부터 섬유로 효과적으로 전달되어, 복합재료의 좋은 기계적 성능을 발생시키게 된다[9-11]. 계면접착력은 계면에서의 기계적 상호결합뿐만 아니라, 강화하는 섬유 표면의 극성 그룹과 기지재료에 존재하는 활성 그룹간의 상호작용 때문이다. 전기-미세역학시험법은 계면특성을 감지하고 측정할 수 있는 실행가능하고도 경제적인 비파괴 평가방법(NDE)을 제공한다[12].

본 연구에서는, 페놀수지에 대한 분산공정을 주로 연구하였으며, 플라즈마 처리된 탄소섬유와 CNT-페놀수지 복합재료간의 계면적 특성을 계면전단강도(IFSS)와 겔보기 강성도를 통해 평가하였다.

2. 실험

2.1. 재료

직경이 약 8 μm인 탄소 섬유(토레이, 일본)가 감지용 강화섬유로 사용되었으며, 직경이 10~25 nm 다중벽 탄소나노튜브(CNT) (MW-CNT, 일진나노텍, 한국)을 자체-센서 소재 및 강화제로서 사용하였다. 레졸(Resol)에 근거한 페놀수지(SC-1008, 몬산토 화학(주), 미국)를 기지재료로 사용하였다. 아세톤(대정화학, 한국)은 탄소나노튜브의 분산 용매로 사용되었다. 접촉각 측정에 사용된 네 가지 용매는 이중 증류수, 포름아마이드(Junsei 화학(주), 일본), 에틸렌글리콜(오리엔탈 화학, 한국) 그리고 디아이오드메탄(도쿄 Kasei Kogyo사, 일본)이다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. CNT-페놀 수지의 분산 공정

Figure 1은 CNT-페놀수지 나노복합재료의 제조 공정 개략도이다. 페놀수지는 아세톤을 사용하여 기계적인 혼합으로 희석되었으며, CNT를 밀봉된 비커에서 6 h 동안 페놀수지 용액에서 소니케이션을 통해 분산시켰다. 분산 용매인 아세톤은 12 h 동안 계속하여 소니케이션 하면서 증발시켰다. 잔류 용매는 35°에 3일 동안 진공오븐에서 제거시켰다. CNT-페놀수지 나노복합재료에서 여러 CNT 농도에 대한 연구 결과로부터, 주로 0.3 vol%에서 본 연구를 수행하였다. Figure 2는 페놀수지

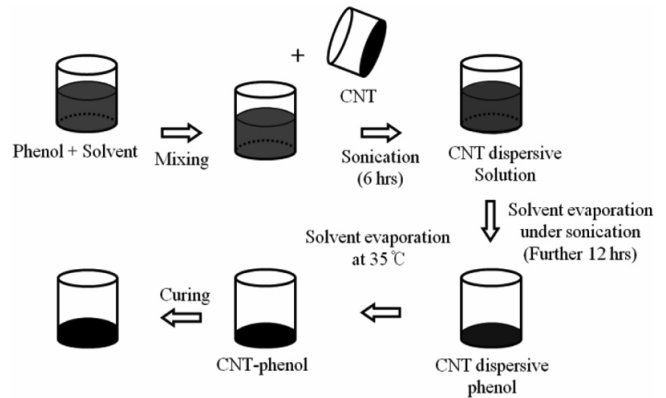


Figure 1. Schematic diagram of the fabrication process for CNT-phenolic nanocomposites.

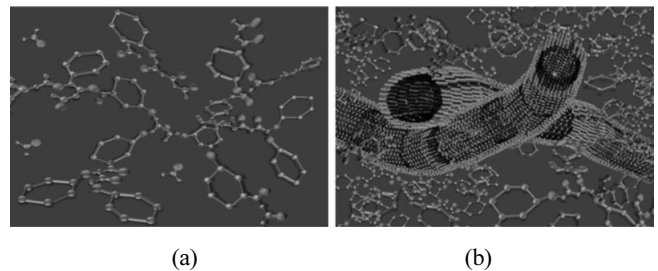


Figure 2. Schematic diagram of CNT dispersed in phenolic resin (a) neat phenolic resin, (b) CNT-phenolic nanocomposite.

내에 CNT가 분산되어있는 상태를 나타낸다. CNT와 페놀수지 분자 모두 분산공정 후에 균일하게 분산되어 있는 모델이다.

2.2.2. 전기저항 측정

부피 전기저항도는, CNT-페놀수지 나노복합재료 시편의 단면적, A_v , 전기접촉간 길이, L_{ec} , 4점법을 사용하여 다음과 같은 관계식으로 구하였다:

$$\rho_v = \left(\frac{A_v}{L_{ec}} \right) \times R_v \quad (1)$$

여기서 ρ_v 는 전기저항도, 그리고 R_v 는 전기저항이다.

2.2.3. 단일섬유 인장강도 측정

다른 상태의 표면이 있는 탄소섬유는 20 mm 게이지 길이의 프레임에 Scotch테이프를 사용하여 고정시켰다 (30개). 그 다음, 섬유 끝 부분은 예폭시로 결착시켰으며, 단 섬유 인장시험을 수행하기 위해 종이 프레임을 양쪽에서 절단하였다. 단일섬유 인장시험은 만능시험기(LR 10K, Lloyd Co., 영국)로 0.5 mm/min으로 작동하였다.

2.2.4. 계면장도 측정

CNT-페놀수지 나노복합재료에 함침된 탄소섬유의 강화효과는 반복하중 시험을 통하여 측정하였다. 반복하중 시험은 100 N의 5 mm/min의 조건으로 미니-만능 시험기(HIKS, 하운스필드사, 영국)를 이용하여 상승과 하강의 반복하중 사이클을 주었다. 탄소섬유와 CNT-페놀수지 나노복합재료간의 계면전단강도(IFSS)는 마이크로 드롭릿(microdroplet) 풀아웃 시험에 의해 측정하였으며, 마이크로 드롭릿 시험법의 장점은 디본딩(debonding)되는 순간의 힘 값을 측정할 수 있는 점이다. 마이크로 드롭릿 시험은 특별하게 고안된 마이크로미터를 사용한 마이크로 바이스에 고정시켰다. 계면전단강도는 측정된 풀아웃 힘, F 로부터 다음의 식을 사용하여 계산하였다.

$$\tau = \frac{F}{\pi D_j L} \quad (2)$$

D_j 와 L 은 각각 섬유지름과 기지에 의해 함침된 길이를 나타낸다.

2.2.5. 젖음성 측정

단일 탄소섬유와 탄소나노튜브-페놀수지 복합재료의 동적접촉각은 Wilhelmy 플레이트 시험법(씨그마 70, KSV사, 필란드)을 이용하여 측정하였다. 액체와 고체간의 젖음성은 열역학적 평형상태에 있는 마이크로 드롭릿과 수직적인 표면간의 접촉각에 의해서 측정하였다. 전진(advancing)각은 액체 속으로 함침되는 플레이트에 의해 얻어지며, 후퇴(receding)각은 액체에서 빠져나오는 플레이트에 의해 구해진다. 페놀수지와 탄소나노튜브-페놀수지 나노복합재료의 점도는 계면접착력에 영향을 준다. 사용된 4가지 용매는 이중 증류수, 포름아마이드, 에틸렌 글리콜, 디아이오드메탄이다. 순수 페놀과 탄소나노튜브-페놀수지 나노복합재료의 동적접촉각, 표면에너지, 전자의 흐름을 방해하는 요인(donor accept) 조성들, 극성과 분산 자유에너지 항들을 결정한다. Wilhelmy 플레이트 법에 대한 기본적인 식은 다음과 같다.

$$F = mg + P\gamma_{LV} \cos\theta - F_b \quad (3)$$

여기서, F 는 전체 힘, m 은 플레이트 무게, g 는 중력 가속도, F_b 는 부력, P 는 섬유둘레, γ_{LV} 는 액체 표면장력, 그리고 가감된 $F-mg$ 는 측정된 무게이다.

고체상태 표면에너지를 나타내는 통상적으로 사용된 접근법은 강화제 표면과 기지간의 접촉일, W_a 에 영향

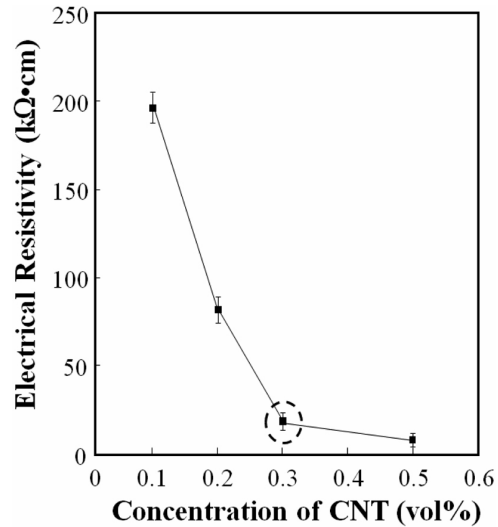


Figure 3. Volume resistivity of CNT-phenolic naocomposites at different CNT concentrations.

을 주는 극성과 분산 조성의 합으로 표기하는 것이다. 극성과 분산 표면 자유에너지를 구하기 위하여, Owens-Wendt 식을 사용하여 다음과 같이 표시하였다.

$$W_a = \gamma_L(1 + \cos\theta) = 2\left(\gamma_s^d \gamma_L^d\right)^{\frac{1}{2}} + 2\left(\gamma_s^p \gamma_L^p\right)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

3. 결과 및 토의

3.1. 페놀수지에 있는 CNT에 대한 최적분산 제조조건

Figure 3은 CNT-농도의 함수로써 CNT-페놀수지 나노복합재료의 부피전기저항을 보여준다. CNT는 4개의 다른 농도(0.1, 0.2, 0.3와 0.5 vol%)로 페놀수지에 분산되었으며, 부피전기저항도를 각각 구하였다. 농도가 0.1에서부터 0.3 vol%까지 증가하였을 때, CNT-페놀수지 나노복합재료의 전기저항도는 현격하게 감소하였다. 한편, CNT 농도가 0.3에서부터 0.5 vol%까지 더 증가하였을 때, 전기저항도 감소가 둔화되었다. 이는 약 0.3 vol%근처에서 임계농도를 나타낸다고 말할 수 있다. 의견상으로 이 임계농도를 넘어서면, CNT 농도에 더 이상 비례적으로 증가하지 않는다고 할 수 있다.

3.2. 플라즈마 처리된 탄소섬유의 기계적물성

Figure 4는 (a) 미처리 및 (b) 플라즈마 처리된 탄소섬유의 표면형태를 보여준다. 미처리 탄소섬유는 약간의 불순물과 더불어 결들이 보다 더 깊게 파였으며, 10 s 정도의 플라즈마 표면 처리 후에는 좀 더 깨끗하며 결이 침식되어 다소 파인 모습을 나타내었다.

Table 1은 다른 표면 상태에 따른 기계적 물성을 보여

Table 1. Mechanical properties of carbon fiber with plasma treatment

Fiber type	Diameter (μm)	Strength (MPa)	Modulus (GPa)	Elongation (%)
Original carbon fiber	8.05 (0.23) ¹⁾	1904 (405)	157.3 (17.8)	1.21 (0.21)
Plasma treated carbon fiber	8.02 (0.27)	1885 (374)	155.9 (18.1)	1.21 (0.20)
10 s				
5 min	7.86 (0.40)	1569 (526)	149.7 (21.3)	1.05 (0.42)

¹⁾ Standard deviation (SD)

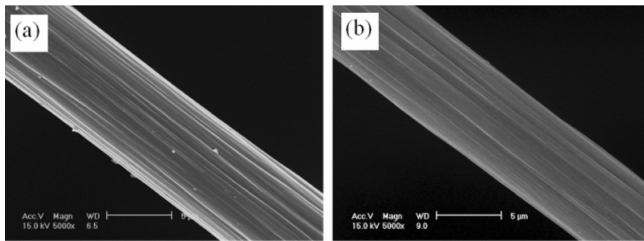


Figure 4. Surface morphology of carbon fibers for (a) original carbon fiber and (b) carbon fiber with 10 seconds plasma treatment.

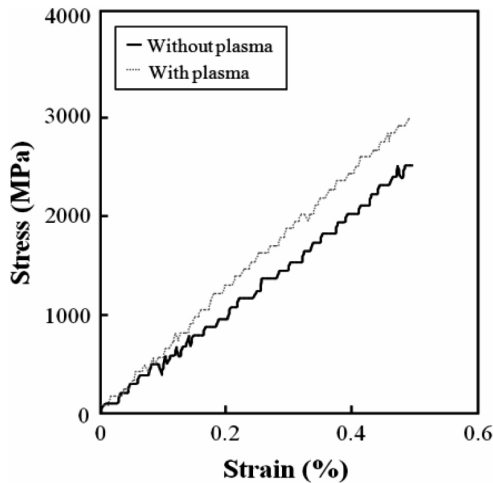
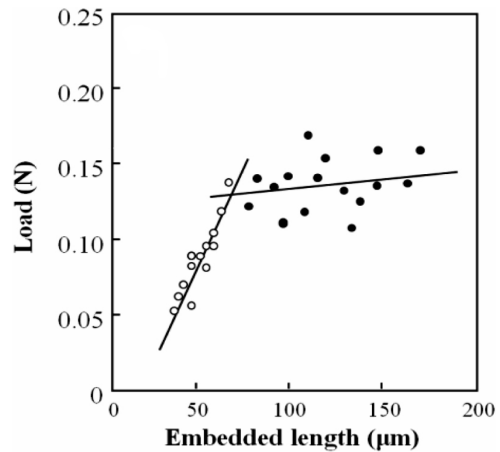


Figure 5. Stress-strain curves of a single carbon fiber reinforced CNT-phenolic nanocomposite.

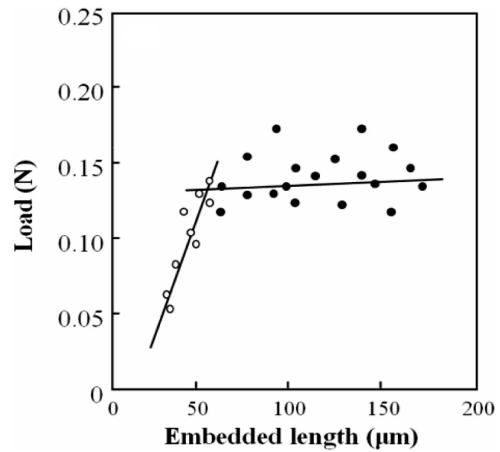
준다. 10 s간 플라즈마 처리 후에도 인장강도는 거의 원래 강도와 유사하였다. 그러나 5 min간 처리 후에는 심각한 인장강도 저하를 보여 주었다. 이것은 탄소섬유 표면의 에칭에 의해 야기된 표면 결함에 기인하는 것으로 생각된다.

3.3. 겉보기 강성도와 계면전단강도

Figure 5는 플라즈마 처리 전후의 단일 탄소섬유 강화된 CNT-페놀수지 나노복합재료의 겉보기 강성도와



(a)



(b)

Figure 6. Microdroplet pull-out test for CNT-phenolic nanocomposite with (a) original carbon fiber and (b) plasma treated carbon fiber.

강도-변형을 곡선을 나타내었다. 강화효과는 “겉보기 강성도(Apparet modulus)”의 결과를 통하여 간접적으로 유추될 수 있다. 겉보기 강성도는 기지에 함침된 단일 탄소섬유의 Young 강성도로 정의한다. 예측한대로, 플라즈마 처리한 CNT-페놀수지 나노복합재료의 겉보기 강성도가 미처리의 경우보다 증가하였다. 이런 효과는 플라즈마 처리된 탄소섬유와 CNT-페놀수지 나노복합재료의 보다 나은 응력전달과 강화효과 때문으로 생각된다.

Figure 6은 (a) 미처리 탄소섬유와 (b) 플라즈마 처리된 탄소섬유와 CNT-페놀수지 나노복합재료간의 마이크로 드롭 풀아웃 시험의 결과에 대한 비교를 나타낸다. 이 그림의 첫 번째 구역은 함침 면적에 대한 강한 뺨힘 하중의 비례적인 의존을 나타내었다. 이는 이 구간에서 빼내는 힘은 크게 계면결합력에 의해 조절된다고 생각된다. 이 점 이상에서는 갑작스런 섬유파손이

Table 2. Polar-dispersion surface energy components (mJ/m²) of carbon fiber and CNT-phenolic nanocomposites

Surface or interface	γ^d (mJ/m ²)	γ^p (mJ/m ²)	γ (mJ/m ²)	W_a (mJ/m ²)	W_a^1 (mJ/m ²)
Carbon fiber	10.3	9.6	19.9		
Plasma treated CF	15.9	41.4	57.3		
CNT-phenolic nanocomposites	45.4	1.9	47.3		
Water	21.8	51	72.8		
Carbon fiber/CNT-phenolic nanocomposites				61.1	
Plasma treated CF/CNT-phenolic nanocomposites				85.5	
Carbon fiber/water/CNT-phenolic nanocomposites					-45.1
Plasma treated CF/water/CNT-phenolic nanocomposites					-26.5

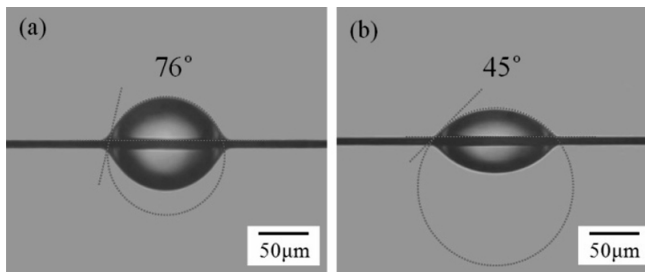


Figure 7. Photographs of static contact angle for a water droplet on (a) original carbon fiber and (b) plasma treated carbon fiber.

발생하게 되며, 파괴강도가 함침되는 면적에 덜 영향을 받는다. 이 이상의 파괴상황에서는 섬유가 빠지는 힘보다는 섬유 자체의 파손강도에 기인하기 때문이다. 10 s간 플라즈마 처리후에 계면전단강도는 79.4 MPa에서 99.7 MPa로 증가하였다. 이는 활성화된 탄소섬유 표면에서의 계면접착력이 증가하기 때문이다.

3.4. 젖음성과 접착일

Figure 7은 (a) 미처리된 탄소섬유와 (b) 플라즈마 처리된 탄소섬유에 대한 작은 물방울에 대한 정적 접촉각의 차이를 보여 준다.

플라즈마 처리 후의 탄소섬유는 작아진 정적 접촉각으로 인해 더 친수성을 나타내고, 이에 비해 미처리 탄소섬유는 더 소수성이 있는 정적 접촉각을 나타낸다.

Figure 8은 (a) 미처리, (b) 플라즈마 처리된 탄소섬유의 동적 접촉각을 담금 깊이에 대한 미세하중의 그림을 보여준다. 약간의 노이즈가 단일 탄소섬유의 함침하중에서 발생한 것은 표면의 거칠기와 매우 미세 무게에 대한 해상도 때문일 것이다. 원래 탄소섬유는 정적 접촉각 측정에서 보듯이 소수성을 보여 주었으며, 플라즈마 처리된 탄소섬유의 전진 접촉각은 미처리 탄소의 값보다도 작은 값을 보여주었다.

이 친수성의 증가는 표면처리 후 탄소섬유의 친수성 활성기의 도입증가에 기인하여 표면에너지가 크게 되

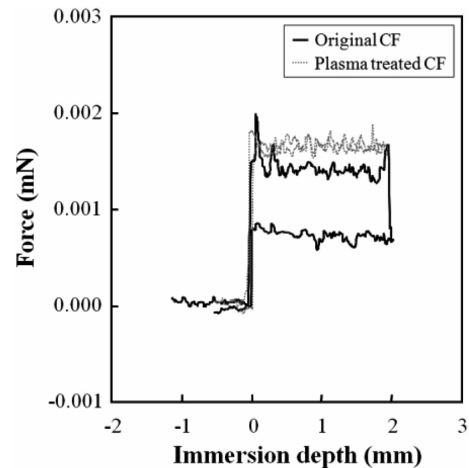


Figure 8. Dynamic contact angles measurement of (a) original carbon fiber and (b) plasma treated carbon fiber.

기 때문일 것이다.

Table 2는 탄소섬유와 CNT-페놀수지 나노복합재료의 극성과 분산 표면에너지를 나타낸다. 플라즈마 처리와 CNT-페놀수지 나노복합재료 간의 접착일은 미처리 탄소섬유의 경우보다 큰 값을 보여주었다. 계면에 물이 존재할 경우에, 계산된 접착일의 값은 음의 값을 보여 주었다. 음수의 접착일의 의미는 물의 존재하에서 접착 시스템이 불안정하다는 것을 나타낸다. 물이나 습기가 있는 환경에서도, 플라즈마 처리된 탄소섬유와 CNT-페놀수지 나노복합재료간의 계면내구성이 미처리 탄소섬유의 경우와 비교하여 증대한다고 볼 수 있다.

4. 결 론

플라즈마 처리된 탄소섬유강화 CNT-페놀수지 나노복합재료의 계면적 특성은 전기-미세역학 및 젖음성 시험법으로 연구하였다. 페놀수지에서의 자체-감지를 최대화하기 위한 최적의 CNT제조공정을 전기저항 측정을 통하여 구하였다. 플라즈마 처리된 단일 탄소섬

유로 함침된 CNT-페놀수지 나노복합재료는 미처리 탄소섬유의 경우보다 큰 IFSS와 겹보기 강성도를 나타내었다. 거의 10 s 정도의 플라즈마 처리가 탄소섬유의 젖음성을 크게 향상시켰으며, 탄소섬유의 인장강도는 미처리 탄소섬유와 유사함을 보여주었다. 플라즈마 처리된 탄소섬유와 CNT-페놀수지 나노복합재료간의 접촉일은 미처리의 경우보다 큰 값을 나타내었다. 수분이 존재할 경우, 플라즈마 처리된 탄소섬유와 CNT-페놀수지 나노복합재료의 계면에서의 내구성과 안정성은 미처리 탄소섬유의 경우보다 향상됨을 보여주었다.

감사의 글

본 과제는 방산청과 국방과학연구소(UD070009AD, 2010)의 지원으로 수행되었습니다. 본 연구자 중 왕작가는 2단계 BK21의 지원에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. O. Keiji, S. Tetsuro, and M. Hideki, *International Journal of Fatigue*, **28**, 1290 (2006).
2. C. S. Luo and P. E. DesJardin, *Composites Science and Technology*, **67**, 1475 (2007).
3. D. C. Park and D. G. Lee, *Composite Structures*, **70**, 403 (2005).
4. M. K. Yeh, N. H. Tai, and J. H. Liu, *Carbon*, **44**, 1 (2006).
5. S. J. Park and Y. S. Jang, *Journal of Colloid and Interface Science*, **237**, 91 (2001).
6. M. H. Choi, B. H. Jeon, and I. J. Chung, *Polymer*, **41**, 3243 (2000).
7. S. S. Kim, D. C. Park, and D. G. Lee, *Composite Structures*, **66**, 359 (2004).
8. A. Pegoretti and T. Ricco, *Composites: Part A*, **33**, 1539 (2002).
9. C. T. Hsieh, J. M. Chen, Y. H. Huang, R. R. Kou, C. T. Lee, and H. C. Shih, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **24**, 113 (2006).
10. K. Noda, A. Takahara, and T. Kajiyama, *Polymer*, **42**, 5803 (2001).
11. Z. J. Wang, N. J. R. Gnidakoung, M. S. Kim, J. M. Park, and M. G. Um, *Journal of Adhesion and Interface*, **10**, 162 (2009).
12. J. M. Park, Z. J. Wang, J. H. Jang, N. J. R. Gnidakoung, W. I. Lee, J. G. Park, and K. L. DeVries, *Composites: Part A*, **40**, 1722 (2009).