J. Korean Soc. Tribol. Lubr. Eng., Vol. 30, No. 5, October 2014, pp. 278~283 ISSN 1229-4845(Print) · 2287-4666(Online)
Journal of the Korean Society of Tribologists & Lubrication Engineers http://Journal.kstle.or.kr

DOI http://dx.doi.org/10.9725/kstle.2014.30.5.278

다중벽 탄소나노튜브를 함유한 PC/ABS 복합재의 마모 특성 및 다중벽 탄소나노튜브의 유출 평가

이현우[1] · 김경식[1] · 이재혁[2] · 김효섭[3] · 김재호[3] · 오동훈[4] · 류상효[4] · 장영찬[4] · 김재현[1] · 이학주[1] · 김광섭[1†]

[1]한국기계연구원 나노융합기계연구본부 나노역학연구실, [2]노스웨스턴대학교 재료공학과
[3]아주대학교 분자과학기술학과, [4]금호석유화학 중앙연구소 나노소재연구팀

Evaluation of MWCNT Exposure and the Wear Characteristics of MWCNT-containing PC/ABS Composites

Hyun-Woo Lee[1], Kyung-Shik Kim[1], Jae-Hyeok Lee[2], Hyo-Sop Kim[3], Jae-Ho Kim[3], Dong-Hoon Oh[4], Sang-Hyo Ryu[4], Young-Chan Jang[4], Jae-Hyun Kim[1], Hak-Joo Lee[1] and Kwang-Seop Kim[1†]

[1]Dept. of Nano Mechanics, Nano-convergence Mechanical Systems Research Division, Korea Institute of Machinery & Materials (KIMM)
[2]Dept. of Materials Science and Engineering, Northwestern University
[3]Dept. of Molecular Science and Technology, Ajou University
[4]Nano Materials Research Team, R&BD Center Kumho Petrochemical Co., Ltd
(Received July 14, 2014 ; Revised August 29, 2014 ; Accepted August 30, 2014)

Abstract – Carbon nanotubes (CNTs) are used in various composite materials to enhance electrical, thermal and mechanical properties of composite materials. In this study, we investigate the wear characteristics of polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene (PC/ABS) blends containing multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs). PC/ABS blends are commonly used in many industrial applications such as cellular phones and display cases and MWCNTs have been added to the PC/ABS blends to improve their electromagnetic interference shielding (EMS). We performed wear tests on PC/ABS blends containing MWCNTs under reciprocating linear sliding conditions with chrome steel balls as a counterpart material. The normal loads were 10, 30, 50, 70, 100 N, the sliding speed was 10 mm/s, the stroke length was 15 mm, and the tests lasted 900 s. The MWCNTs included in the PC/ABS blends lower the wear volume and friction coefficient of the composites. We analyzed the wear debris collected from the composites during the tests in terms of the MWCNT concentration using inductively coupled plasma optical emission spectroscopy. The results show that the quantity of MWCNTs in the debris is proportional to the concentration of MWCNTs in the composite, indicating that the exposure of the MWCNTs to environments by wear could be increased with their concentration in the composite.

Keywords: multi-walled carbon nanotube (MWCNT, 다중벽 탄소나노튜브), polycarbonate acrylonitrile butadiene styrene (PC/ABS), friction coefficient (마찰계수), wear debris (마모 입자), inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES, 유도결합 플라즈마 분광기)

Nomenclature

V : Wear volume (mm^3) (마모량)
k_s : Specific wear rate (mm^3/Nm) (비마모율)
L : Normal load (N) (수직하중)
x : Sliding distance (m) (마찰거리)

†Corresponding author : kskim@kimm.ac.kr
Tel: +82-42-878-7770, Fax: +82-42-878-7884

1. 서 론

탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)는 탄소원자 단

일층이 나노미터 크기의 직경을 가지며 원통 형태로 말려있는 구조로서, 1991년 다중벽 탄소나노튜브가 발견된 이래로 CNT의 특성 분석 및 응용에 대해 많은 연구가 진행되어 왔다[1, 2]. 탄소나노튜브는 흑연판(graphite sheet) 수에 따라 단일벽 탄소나노튜브(single-walled carbon nanotube, SWCNT), 이중벽 탄소나노튜브(double-walled carbon nanotube, DWCNT), 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotube, MWCNT)로 구분하며, 말리는 각도 및 형태에 따라서도 특성이 달라진다[3]. 탄소나노튜브의 우수한 기계적, 전기적 특성을 바탕으로 다양한 분야에 응용하기 위한 연구가 진행되어 왔다. 특히, 복합소재에 CNT를 첨가했을 때 기존의 복합재보다 좋은 기계적, 열적 특성을 가진다는 결과가 보고되었으며[4, 5], 이러한 특성을 응용한 기능성 복합재 및 코팅재에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[6-8]. 하지만 최근에는 CNT와 같은 나노소재의 환경 안전성에 대한 문제가 여러 과학기술 분야에서 논의되고 있으며[9-11], 특히 나노소재가 함유된 기능성 나노제품의 생산 및 사용 중에 나노소재가 환경에 유출될 수 있으며, 이에 대한 인체 및 환경 안전성에 대한 관심이 높아지고 있다[12-14].

본 연구에서는 TV, 핸드폰 등 전자기기의 케이스에 주로 사용되는 PC/ABS 복합재에 MWCNTs를 첨가했을 때 마찰 마모 특성이 어떻게 변화하는지 조사하고, 마모시험에 의한 MWCNTs의 유출량을 예측하였다. MWCNTs가 첨가된 PC/ABS 복합재의 마모 시험은 왕복동 마모 시험 장비를 이용하여 수행하였으며, MWCNTs의 함량에 따라 샘플을 네 개로 구분하여 시험을 진행하였다. 접촉 하중을 증가시켜가며 마모트랙의 형상 변화를 관찰하였으며, 그에 따라 마찰계수 및 비마모율의 변화를 조사하였다. 또한 마모 시험 중 발생한 마모 입자를 포집한 후 유도 결합 플라즈마 분광기(ICP-OES) 및 푸리에 변환 적외선 분광기(FT-IR)를 이용하여 마모 입자에 함유된 나노물질의 유출량을 정성적으로 예측하였다.

2. 실험 방법 및 내용

실험에 사용된 MWCNT-PC/ABS복합재는 다음과 같은 과정을 거쳐 제작 되었다. 모재인 PC/ABS (HAC8265, Kumho Petrochemical Co., Ltd.) 고분자 2 kg에 합성 후 정제하지 않은 MWCNTs(K-Nanos-100P, Kumho Petrochemical Co., Ltd.)를 함량이 1, 2, 3%가 되도록 계량하여 첨가하고 텀블러 믹서를 이용하여 균일하게 혼합한 후, 스크류 직경이 32 mm이고 길이가 1152 mm인 이축압출기의 호퍼에 투입하여 260°C에서 15 kg/hr의 토출속도로 MWCNTs와 PC/ABS의 복합재 펠렛을 제조하였다. 제조된 MWCNTs PC/ABS 복합재 펠렛을 80°C의 열풍오븐에 넣고 12시간 동안 건조한 후 형체력 220톤의 유압식 사출기를 이용하여 27 cm × 19 cm 크기의 직사각형 시편으로 성형하였다. 이때 사출기의 가공온도는 280°C, 금형의 온도는 30~40°C를 유지하였으며, 사출압은 120 kgf/cm^2 이었다. 위의 과정을 거쳐 만들어진 MWCNTs PC/ABS 복합재에 대해 마모 시험을 수행하였다. 먼저, 각 샘플은 왕복동 마모 시험기에 설치하기 위해 4 cm × 4 cm로 재단하였다. 그 후 샘플의 표면에 묻어있는 먼지나 기타 이물질을 제거하기 위해 이소프로필알코올(isopropyl alcohol, IPA) 용액에 담가 5분간 초음파 세척을 수행하였다. Table 1은 마모 시험 조건을 나타낸다. 마모 시험에 사용한 볼은 직경이 6.3 mm인 크롬 스틸(chrome steel)로 제작된 것으로 IPA용액에 담

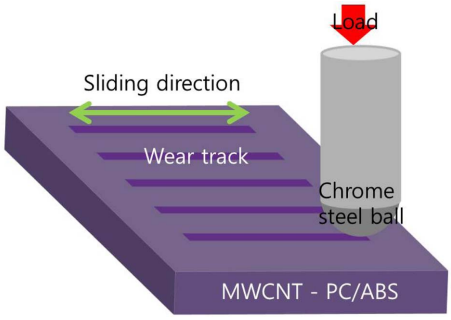

Fig. 1. Schematic diagram of friction test.

Table 1. Experimental conditions for wear test.

Contact geometry	Ball on disk, reciprocating wear test
Materials	MWCNT composites Chrome Steel ball (dia. 6.3 mm)
Load (N)	10-100
Sliding speed (mm/s)	10
Stroke length (mm)	15
Test duration (s)	900
Temp & RH	22±2°C, 45±5%

가 세척한 후 사용하였다. Fig. 1은 왕복동 마모 시험의 계략도를 나타낸다. 샘플을 마모 시험기에 고정한 후 접촉 하중을 10, 30, 50, 70, 100 N으로 증가시켜가며 시험을 진행하였다. 15 mm의 마찰 길이에 대해 10 mm/s의 속도로 900 s 동안 왕복동 마모 시험을 진행하였고, MWCNTs 함량이 다른 샘플로 교체할 때 크롬 스틸 볼도 함께 교체하며 시험을 진행하였다.

시험 중 포집된 마모 입자는 세척과정 없이 유도 결합 플라즈마 분광기 및 푸리에 변환 적외선 분광기를 이용하여 정성/정량 평가를 실시하였다. ICP-OES 전처리 분석절차 및 측정은 다음과 같다. 1) 각각의 샘플 군에서 시료가 최소 0.05 g이상 되도록 채취한다. 2) 마이크로웨이브 용기에 채취한 시료를 넣고 질산 15 mL를 첨가한다. 3) 마이크로웨이브를 작동 시켜 170°C까지 10분간 상승시킨 후 15분간 170°C를 유지한다. 4) 시료를 충분히 냉각 시킨 후 용기 뚜껑을 열어 가스를 제거한다. 5) 용기 뚜껑을 닫고 마이크로웨이브를 다시 작동시킨다. 6) 180°C까지 10분간 상승, 20분간 180°C 유지한다. 7) 시료를 충분히 냉각 시킨 후 용기 뚜껑을 열고 가스를 제거한다. 8) 시료에 황산 2 mL를 추가로 넣어준다. 9) 용기를 다시 닫고 마이크로웨이브를 작동시킨다(200°C까지 10분간 상승, 25분간 200°C 유지). 9) (6, 7번) 공정을 1번 더 반복 한 후 10) 완전히 냉각시킨 후 시료를 용기에 붓고 희석하여 ICP로 분석한다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 MWCNT 함량별 접촉 하중에 따른 마찰계수 변화를 나타낸 그래프이다. 각 하중 조건에서 3개 이상의 샘플에 대해 마모시험을 수행하였다. 30 N 이하의 낮은 접촉 하중에서는 MWCNTs 함량과 관계없이 마찰계수의 값이 약 0.35~0.45 정도로 큰 차이가 없지만, 50 N 이상의 접촉 하중에서는 MWCNTs의 함량에 따른 마찰계수의 값의 차이가 확연히 나타나는 것을 관찰하였다. 즉, MWCNTs가 첨가되지 않은 샘플의 경우 접촉 하중이 증가할수록 높은 마찰계수를 보였으며, MWCNTs가 가장 많이 첨가된 3% 샘플의 경우 가장 낮은 마찰계수를 나타내었다.

Fig. 3은 각 샘플의 마모 트랙을 측정하여 얻은 그래프이다. 표면 측정은 접촉식 표면 측정기를 이용하였으며, 하중에 따른 마모 트랙의 단면적 변화를 관찰하였다. 그림에서 보이는 것과 같이 MWCTNs의 함유

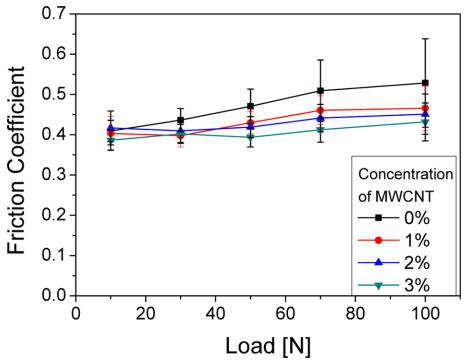

Fig. 2. Friction coefficient of PC/ABS composites containing MWCNTs with respect to contact load.

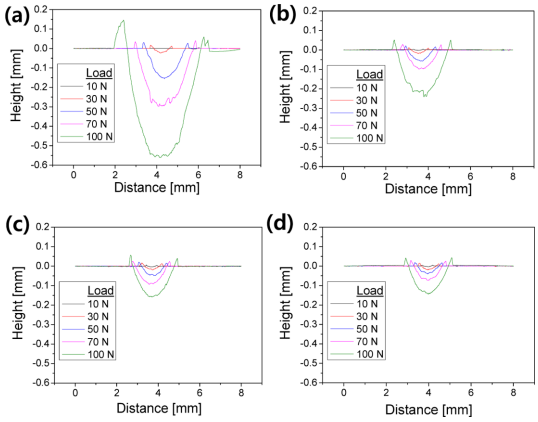

Fig. 3. Depth profiles of wear track with respect to the concentration of MWCNTs (a) 0%, (b) 1%, (c) 2%, (d) 3%.

량에 상관없이 접촉하중이 증가할수록 마모 트랙의 단면적은 넓어지는 경향을 확인할 수 있었다. MWCNTs의 함유량 차이에 따른 마모 트랙 면적의 변화를 보면, MWCNTs가 첨가되지 않은 샘플의 경우 하중 증가에 따라 마모 면적의 변화가 크게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 반면, MWCNTs가 첨가된 1, 2, 3%의 샘플의 경우, 하중 증가에 따른 단면적의 증가량이 감소하며, 특히 동일한 하중조건이라도 MWCNTs의 첨가량이 클수록 마모트랙의 단면적이 감소하였다. 이를 통해 MWCNTs의 함량에 따라 마모량이 감소하는 것을 확인하였으며, MWCNTs 함량이 증가할수록 내마모성이 좋아지는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 MWCNTs 함량에 따른 PC/ABS 복합재의 비마모율 변화를 보여준다. 비마모율(k_s)은 아래 식과 같이 마모량(V)을 하중(L)과 미끄럼거리(x)의 곱으로 나

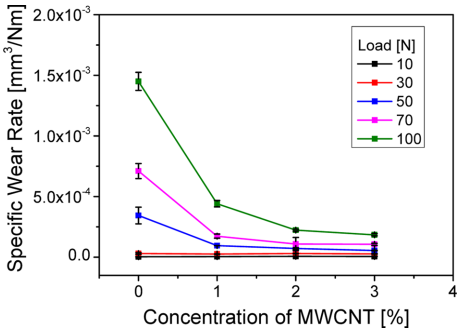

Fig. 4. Specific wear rate of PC/ABS composites containing MWCNTs with respect to the concentration of MWCNTs.

눈 값이다.

$$k_s = \frac{V}{Lx}$$

그 결과 Fig. 4에서 보이듯이 30 N 이하의 접촉 하중에서 MWCNTs의 함량에 따른 비마모율의 차이가 나타나지 않는 반면, 50 N 이상의 접촉 하중에서는 MWCNTs의 함량이 증가할수록 비마모율이 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 또한, MWCNTs의 함량이 적은 샘플의 경우 하중이 증가할수록 비마모율이 크게 증가하는 반면, MWCNTs의 함량이 많은 샘플의 경우, 접촉하중 증가에 따른 비마모율의 증가가 미미하였다.

일반적으로 폴리머 복합재에 탄소나노튜브를 첨가하면 폴리머 체인과 탄소나노튜브 표면 사이의 강한 상호작용에 의해 복합재의 강성 및 강도가 증가하는 것으로 보고되고 있다[4, 9]. 이로 인해 복합재의 트라이볼로지 특성도 변화하게 된다[10-13]. 즉, 향상된 강성으로 인해 접촉 시, 진실접촉면적이 감소하여 마찰계수가 감소하고, 향상된 강도로 인해 마모저항성 또한 향상되는 것으로 보고되고 있으며, 이러한 결과는 본 연구에서 관찰된 결과와 매우 유사하다.

Fig. 5의 (a), (b), (c)는 주사 전자 현미경(Scanning electron microscope, SEM)을 이용하여 관찰한 마모입자의 표면 이미지다. (a)는 ×500, (b)는 ×10000, (c)는 ×50000의 배율로 측정하였다. 이를 통해 마모 입자의 표면이 상당히 거친 것을 관찰할 수 있었으며, ×50000의 배율로 관찰한 경우에 MWCNTs의 존재를 확인할 수 있었다. (d)는 푸리에 변환 적외선 분광기(FT-IR)을 이용하여 분석한 마모 입자의 성분을 보여준다. FT-IR 측정결과를 보면, 마모 입자를 이루고 있는 주성분은 폴리카보네이트(PC) 임을 알 수 있으며, 일반적인 탄소나노튜브와 관련된 peak(~1445, 1736 cm^{-1})

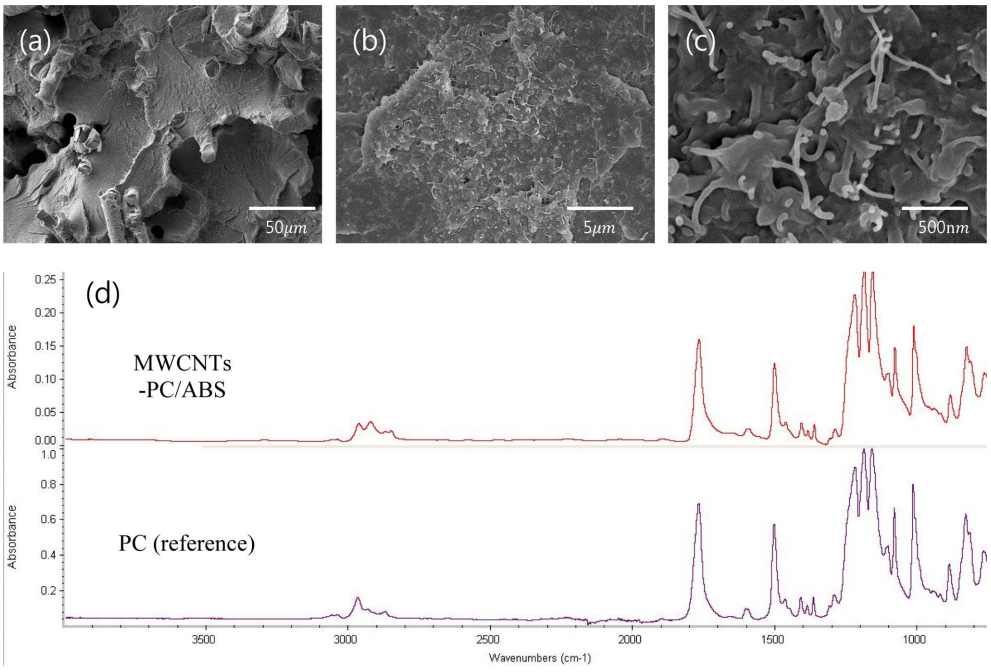

Fig. 5. SEM images (a-c) and FT-IR spectra of wear debris. The sample with 3% concentration of MWCNT was used and the contact load was 100 N.

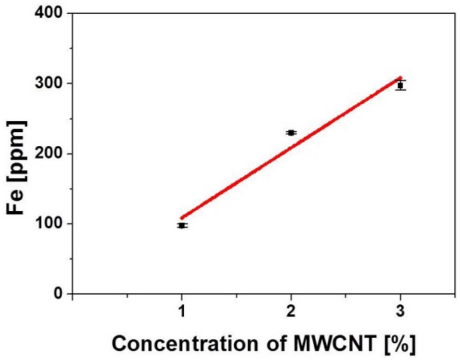

Fig. 6. PC/ABS-MWCNTs composites concentration of Fe in wear debris of the PC/ABS composites with various MWCNTs concentration.

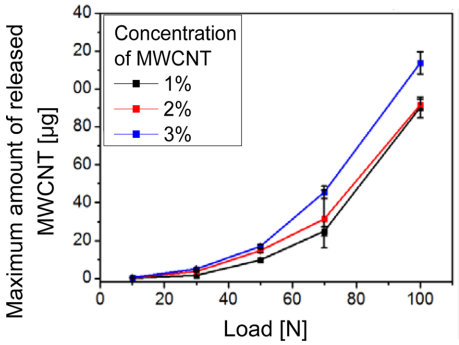

Fig. 7. Maximum amount of released MWCNT.

은 관찰되지 않는데, 이는 MWCNTs의 함량이 미량이라 다량의 폴리머 탄소 체인의 peak에 묻힌 것으로 판단된다.

각 샘플의 마모 입자에 대해 ICP-OES 분석을 실시하였다. 이를 통해 탄소나노튜브 합성과정에서 촉매로 이용되는 Fe 이온의 양을 측정하여 마모 입자내의 탄소나노튜브의 함량을 정성적으로 예측하였다. 마모시험 후 광학현미경으로 크롬스틸 볼 표면을 관찰하였을 때 볼 표면의 마모흔적은 관찰되지 않았으며, 일반적인 크롬스틸 볼의 인장강도(2.2 GPa)는 PC/ABS 복합재의 인장강도(54 MPa)에 비해 약 40배 이상 강하므로 ICP-OES 분석에서 측정된 Fe 이온은 모두 탄소나노튜브에서 기인한 것으로 판단하였다. Fig. 6은 ICP-OES 측정 결과를 나타낸다. ICP-OES 측정결과, 그래프에서 볼 수 있듯이 MWCNT의 함량이 1%인 샘플의 경우 Fe의 농도가 약 100 ppm, 2%인 경우 220 ppm, 3%의 경우에는 약 300 ppm으로 측정되었다. 이를 통해 마모 입자 내에 MWCNTs가 존재함을 확인할 수 있었으며, 마모 입자 내의 MWCNTs의 양은 첨가한 MWCNT 양에 거의 선형적으로 비례하여 증가하는 것을 알 수 있었다. 따라서 PC/ABS 복합재 내에 첨가된 MWCNTs의 함량이 증가함에 따라 마모시 발생하는 마모입자 내의 MWCNTs 함량도 증가함을 알 수 있었다.

Fig. 7은 마모 입자 내에서 최대로 유출될 수 있는 MWCNTs의 양을 예측한 값이다. PC/ABS의 밀도를 1.14 g/cm^{3}으로 가정하고, 마모 시험을 통해 측정한 마모량 및 MWCNTs의 함유량을 이용하여, MWCNTs의 최대유출량을 계산하였다. 그 결과, MWCNTs의 함량이 증가할수록 내마모성이 향상되어 마모량은 감소하지만, 마모 입자내의 MWCNTs의 양 또한 증가하여 복합재 내의 MWCNTs의 함량이 많을수록 유출되는 MWCNTs의 양이 증가함을 확인하였다. 하지만 MWCNTs의 함량이 1%인 샘플과 2%인 샘플의 경우, MWCNTs의 최대유출량은 큰 차이가 없어, 내마모성 및 환경유출 측면을 고려한다면 MWCNTs의 함량이 2%인 복합재가 가장 적합할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 MWCNTs가 첨가된 PC/ABS 복합재의 마찰 마모 특성에 대해 조사하였다. 실험 결과, MWCNTs 첨가 시 내마모성이 향상되어 비마모율이 감소하는 것을 확인하였다. 또한, 마모 시험 중에 발생한 마모 입자를 SEM, FT-IR, ICP-OES 분석을 통하여 마모 입자 내에도 MWCNTs가 존재하는 것을 확인하였으며, MWCNTs의 최대유출량은MWCNTs의 함유량이 높을수록 증가함을 확인하였다.

Acknowledgement

본 연구는 산업통상자원부의 플랫폼 기술개발사업(10034751)과 한국기계연구원의 나노소재응용 고성능 유연소자기술 기반구축사업(SC1020) 및 나노소재기반 기능성 소자 적용기술 개발사업(NK181C)의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

References

[1] Iijima, S., “Helical microtubules of graphitic carbon”,

Nature, Vol. 354, No. 7, pp. 56-58, 1991.
[2] Dresselhaus, M. S., Dai, H., "Carbon Nanotubes: Continued Innovations and Challenges", *MRS bulletin,* Vol. 29, No. 4, pp. 237-243, 2004.
[3] Saito, R., Dresselhas, G., Dresselhaus, M. S., *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperal College Press, London, 1998. (ISBN-13; 978-1860942235)
[4] Coleman, J. N., Khan, U., Blau, W. J., Gun'ko, Y. K., "Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites" *Carbon*, Vol. 44, pp. 1624-1652, 2006.
[5] Hone, J., Llaguno, M. C., Bierck, M. J., Johnon, A. T., Batlogg, B., Benes, Z., Fischer, J. E., "Thermal Properties of Carbon Nanotubes and Nanotube-Based Materials", *Applied Physics A: Materials Science & Processing,* Vol. 74, No. 3, pp. 339-343, 2002.
[6] Kanagaraj, S., Varanda, F. R., Zhiltsova, T. V., Oliveira, M. S. A., Simoes, J. A. O., "Mechanical Properties of High Density Polyethylene/Carbon Nanotube Composites", *Composites Science and Technology,* Vol. 67, No. 15-16, pp. 3070-3077, 2007.
[7] Hahn, B. D., Park, D. S., Ryu, J. H., "Multi-walled Carbon Nanotube-Reinforced Hydroxyapatite Coating on Ti Substrates by Aerosol Deposition", *Journal of the Korean Ceramic Society,* Vol. 45, No. 10, pp. 610-617, 2008.
[8] Lee, J. H., Kim, I. Y., Lee, G. S., Baik, S. H., Youn, J. I., Kim, Y. J., Lee, Y. Z., "Tribological Characteristics of Carbon Nanotube Aluminum Composites According to Fabrication Method and Content of Carbon Nanotube", *J. Korean Soc. Tribol. Lubr. Eng.,* Vol. 24, No. 5, pp. 269-274, 2008.
[9] Lam, C. W., James, J. T., McCluskey, R., Arepalli, S., Hunter, R. L., "A review of carbon nanotube toxicity and assessment of potential occupational and environmental health risks" *Crit. Rev. Toxicol.*, Vol. 36, pp. 189-217, 2006.
[10] Navarro, E., Piccapietra, F., Wagner, B., Marconi, F., Kaegi, R., Odzak, N., Sigg, L., Behra, R., "Toxicity of silver nanoparticles to chlamydomonas reinhardtii", *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 42, pp. 8959-8964, 2008.
[11] Marambio-Jones, C., Hoek, E. M. V., "A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment", *J. Nanopart. Res.*, Vol. 12, pp. 1531-1551, 2010.
[12] Ji, J. H., Yu, I. J., "Estimation of human equivalent exposure from rat inhalation toxicity study of silver nanoparticles using multi-path particle dosimetry model", *Toxicol. Res.*, Vol. 1, pp. 206-210, 2012.
[13] Huang, G., Park, J. H., Cena, L. G., Shelton, B. L., Peters, T. M., "Evaluation of airborne particle emissions from commercial products containing carbon nanotubes", *J. Nanopart. Res.*, Vol. 14, pp. 1231-1243, 2012.
[14] Hirth, S., Cena, L., Cox, G., Tomovic, Z., Peters, T., Wohlleben, W., "Scenarios and methods that induce protruding or released CNTs after degradation of nanocomposite materials", *J. Nanopart. Res.*, Vol. 15, pp. 1504-1519, 2013.
[15] Liu, Y., Kumar, S., "Polymer/carbon nanotube nano composite fibers-a review", *Appl. Mater. Interf.* Vol. 6, pp. 6069-6087, 2014.
[16] Chen, W. X., Li, F., Han, G., Xia, J. B., Wang, L. Y., Tu, J. P., Xu, Z. D., "Tribological behavior of carbon-nanotube-filled PTFE composites", *Tribol. Lett.*, Vol. 15, No. 3, pp. 275-278, 2003.
[17] Zoo, Y. S., An, J. W., Lim, D. P., Lim, D. S., "Effect of carbon nanotube addition on tribological behavior of UHMWPE", *Tribol. Lett.*, Vol. 16, No. 4, pp. 305-309, 2004.
[18] Zhang, L. C., Zarudi, I., Xiao, K. Q., "Novel behavior of friction and wear of epoxy composites reinforced by carbon nanotubes", *Wear*, Vol. 261, pp. 806-811, 2006.
[19] Xue, Y., Wu, W., Jacobs, O., Schädel, B., "Tribological behaviour of UHMWPE/HDPE blends reinforced with multi-wall carbon nanotubes", *Polymer Testing*, Vol. 25, pp. 221-229, 2006.