

Single-Walled 탄소나노튜브 수용액 혼입 시멘트 페이스트의 유변학적 특성

Rheological Properties of Cement Paste Mixed with Aqueously Dispersed Single-Walled Carbon Nanotubes

김 지 현¹

정 철 우^{2*}

Kim, Ji-Hyun¹

Chung, Chul-Woo^{2*}

Research Professor, Multidisciplinary Infra-technology Research Laboratory, Pukyong National University, Nam-Gu, Busan, 48513, Korea¹

Associate Professor, Department of Architectural Engineering, Pukyong National University, Nam-Gu, Busan, 48513, Korea²

Abstract

Single walled carbon nanotube (SWCNT) has been used as a material for reinforcing various advanced materials because it has superior mechanical properties. However, pure SWCNT that does not have any functional group has a hydrophobic character, and exists as bundles due to the strong Van der Waals attraction between each SWCNT. Due to these reasons, it is very difficult to disperse SWCNTs in the water. In this work, in order to use SWCNT for production of cementitious composites, SWCNT was first dispersed in water to make an aqueous solution. Sodium deoxycholate (DOC) and Sodium dodecyl sulfate (SDS) were chosen as surfactants, and the dosage of DOC and SDS were 2wt% and 1wt%, respectively. Sonication and ultracentrifugation were applied to separate each SWCNT and impurities. Using such processed SWCNT solutions, cement paste was prepared and its shear stress vs. strain rate relationship was studied. The yield stress and plastic viscosity of cement paste were obtained using Bingham model. According to the results in this work, cement pastes made with DOC and SDS showed similar rheological behavior to that of air entrained cement paste. While cement paste made with DOC 2 wt.% SWCNT solution showed similar rheological behavior to that of plain cement paste, cement paste made with SDS 1 wt.% SWCNT solution showed different rheological behavior showing much less yield stress than plain cement paste.

Keywords : single-walled carbon nanotubes (SWCNT), dispersion, rheology, yield stress, plastic viscosity

1. 서 론

최근 건축물의 규모가 대형화 및 초고층화 되면서 건축 재료가 다양화되고 그 적용 범위 또한 넓어지고 있다. 이에

따라 고강도의 뛰어난 시공성 및 내구성을 가진 고성능 시멘트 복합체 개발에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 일반적으로 고성능 시멘트 복합체에 적용되는 재료는 여러 가지가 있지만 최근 뛰어난 기계적, 전기적 및 광학적 특성을 지닌 탄소나노튜브 (Carbon Nanotubes, 이하 CNT)에 관한 관심이 국내에서도 증대되고 있으며, 관련연구[1,2]도 다수 진행되고 있다.

CNT는 탄소 원자가 6각형 벤젠고리를 이루는 sp²공유 결합을 통해 벌집구조를 이루면서 튜브 형태로 구성된 재료이며, 이로 인해 인장강도와 탄성계수의 측면에서 지금까지

Received : January 4, 2019

Revision received : January 31, 2019

Accepted : February 11, 2019

* Corresponding author : Chung, Chul-Woo

[Tel: 82-51-629-6084, E-mail: cwchung@pknu.ac.kr]

©2019 The Korea Institute of Building Construction, All rights reserved.

발견된 재료 중 가장 단단하고 강한 물질로 알려져 있다 [3,4]. 구조가 시트 형태로 완전히 펼쳐 있는 것을 그래핀 (graphene), 공처럼 둥글게 말려져 있는 경우를 풀러렌 (fullerene)이라고 하며, 탄소나노튜브의 경우 하나의 튜브로 구성되어 있으면 이를 단일벽 탄소나노튜브 (Single-wall CNT)라고 하며, 두 겹으로 구성된 것을 이중벽 탄소나노튜브 (Double-wall CNT), 여러 겹으로 겹쳐진 탄소나노튜브를 다중벽 탄소나노튜브 (Multi-Wall CNT)로 통칭한다. 단일벽 탄소나노튜브의 관 직경은 1 나노미터 (nm)에 불과하고, 그 길이가 마이크로미터 (μm) 단위이므로 직경 : 길이비 (aspect ratio)가 매우 크다[5,6].

SWCNT는 면이 열리는 각도 및 형태에 따라 변화하는 다른 형태의 전기적 특성 (chirality) 와 직경 (diameter) 및 길이 (length)에 따라 일부 성능의 차이는 있으나, 인장력이 매우 뛰어나며 높은 열적 및 전기적 전도성을 가지고 있어 경화된 시멘트와 같은 취성적 재료에 적용하여 보완하기에 매우 적합한 재료라 할 수 있다. 이미 SWCNT는 전자, 센서 및 생물 의학 응용 분야에서 가장 유망한 물질로 각광받고 있다. 하지만 SWCNT는 다소 취급이 어렵고 고가라는 단점을 가지고 있으며, 또한 SWCNT는 상호간의 강한 반 데르 발스 (Van Der Waals) 인력 및 소수성의 특성으로 인해, 이를 물에 균질하게 분산시키기 어려운 특성을 가진다. 하지만 적절한 처리를 통하여 잘 분산되게 되면 SWCNT는 용액 상태에서 매우 안정적으로 존재할 수 있는 것으로 보고되었으며[7], SWCNT가 고르게 분산된 용액을 시멘트 복합체의 제조에 활용한다면 고강도의 시멘트 복합체의 보강 재료로서 충분히 활용가능 할 것으로 판단된다. 현재까지 국내에서 CNT를 시멘트 복합체의 보강 재료로 활용하기 위한 연구는 기초적 단계에 있으며, 그 중에서도 SWCNT를 적용한 연구는 매우 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 안정된 SWCNT 분산을 위해 계면활성제를 이용한 SWCNT 분산액을 제조하고, 이를 혼입한 시멘트 페이스트의 유변학적 특성을 분석하여 시멘트 복합체의 제조시 SWCNT 분산액을 시멘트 복합체의 보강 재료로 활용하기 위한 기초적 자료를 제시하고자 한다.

2. SWCNT 분산액 제조 및 유동성 실험

2.1 CNT 분산 및 정제[8]

CNT의 건설재료로서의 폭넓은 활용에 있어 가장 큰 어

려움은 소수성 (hydrophobic)을 가진다는 것이며, 이로 인해 물에 분산이 매우 어렵다는 것이다. 뿐만 아니라 일반적인 CNT는 대부분 분말형태로 존재하며, 비중도 매우 가벼워 공기 중에 비산하여 확산될 우려가 있어 처리과정에 환경적, 안전적 어려움이 있다. 따라서 CNT를 안전하게 활용할 수 있는 최적의 방법은 액상화하여 용액내에 CNT를 분산시킨 후 이를 활용하는 것이다. 여기서 의미하는 분산은 CNT의 개별 분산 및 안정화가 동시에 이루어진 것을 의미한다. CNT를 용액 내에 분산 시키는 방법은 여러 가지가 있지만, 일반적으로 활용되는 방법은 친수성 및 소수성의 분자를 가지는 양쪽성 폴리머 (amphiphilic macromolecule: 주로 계면활성제)를 사용하여, 소수성의 분자는 CNT에 흡착되도록 유도하고, 친수성의 분자를 물과 마주하도록 하여, 균등한 분산을 이끌어 내는 것이다. 이러한 형태로 구성하면, 각각의 CNT는 완전히 분리된 개체로 유지되며 안정화된 상태로 활용할 수 있게 되는 것이다. 하지만 계면활성제의 농도가 낮아지거나 환경변화에 의해 성능이 저하되면 CNT는 재응집하여 초기의 CNT와 같이 다발로 구성될 수 있다.

CNT의 분산에 활용되는 계면활성제의 대표적인 사례는 SDS (sodium dodecyl sulfate), NaDDBS (sodium dodecyl-benzyl surfate), DNA (biological macromolecule) 가 있고, 이러한 형태의 계면활성제 사용시 효율적인 분산을 위해 일반적으로 초음파처리 및 초원심분리의 2단계 분산처리작업을 거치게 되는데, 고에너지의 초음파처리를 통해 반데르발스 인력에 의해 결합된 각각의 CNT 다발을 분리한 뒤 초원심분리를 통해 분산액 (CNT가 분산되어 계면활성제와 결합)을 탄소 불순물로부터 분리하는 것이다. 일반적으로 건설재료로서 CNT를 활용한 다른 연구 사례 (주로 MWCNT)에서는 고가의 재료인 CNT의 경제성을 고려하여 초원심분리 단계를 거치지 않은 (불순물을 포함한 상태) 분산액을 사용하는 경우도 다수 존재한다[9,10,11,12].

2.2 SWCNT 분산액 제조

본 연구에서는 계면활성제 중에서 일반적으로 활용되는 Sodium Deoxycholate (이하 DOC, Sigma-Aldrich, Inc.) 2wt%와 Sodium Dodecyl Sulfate (이하 SDS, Sigma-Aldrich, Inc.) 1wt%를[8] 사용하여 계면활성제 수용액 (18.2M Ω cm 초순수수 이용)을 제조하였다.

여기에 SWCNT ((주)한화케미칼, ASA 100F: 순도 20%) $1.0 \pm 0.1 \text{ mg/mL}$ 를 혼입하여 Table 1과 같은 조건으로 초음파처리 (SONICS & MATERIALS, INC., 500Watt) 및 초원심분리 (Scientific co., Ltd, Vs-24SMTi)를 적용하였다. Table 1의 sample 1에서 4로 sample 번호가 커질수록 (DOC 및 SDS 공통), SWCNT의 분산을 촉진시키고 불순물을 SWCNT 수용액으로부터 제거하기 위해 더욱 많은 량의 초음파처리 및 원심분리가 가해졌다는 것을 의미한다. 또한 본 연구에서 사용된 SWCNT는 친수성의 작용기가 전혀 포함되지 않은 순수한 형태의 SWCNT이다.

Figure 1은 SWCNT가 혼입된 용액의 초음파 처리 과정을 나타낸 것이며, Figure 2는 초음파 처리후 분산된 SWCNT 용액을 각 단계별로 초원심분리한 샘플을 나타낸 것이다.

Table 1. Experimental procedures used for the preparation of SWCNT solution

ID.	Surfactant	Sonication	Centrifugation
Plain	-	-	-
DOC	DOC 2wt%	-	-
SDS	SDS 1wt%	-	-
AE	AE 1wt%	-	-
DOC Sample 1		20% 5min	15,000g 30min
DOC Sample 2	DOC 2wt%	20% 5min+40% 10min	15,000g 30min +30,000g 30min
DOC Sample 3		20% 5min+40% 10min	30,000g 2hr
DOC Sample 4		20% 5min+40% 10min	50,000g 2hr
SDS Sample 1		20% 5min	15,000g 30min
SDS Sample 2	SDS 1wt%	20% 5min+40% 10min	15,000g 30min +30,000g 30min
SDS Sample 3		20% 5min+40% 10min	30,000g 2hr
SDS Sample 4		20% 5min+40% 10min	50,000g 2hr

*SWCNT has not been incorporated into the Plain series.



Figure 1. Photographic images of tip sonicating process used for the dispersion of SWCNT in the deionized water

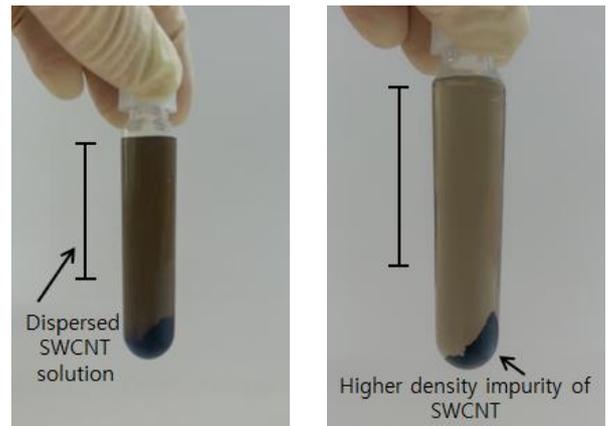


Figure 2. Photographic images of SWCNT solution after ultracentrifugation

초음파 처리시 고에너지로 인해 SWCNT 용액의 온도 상승이 발생 (온도 상승을 동반한 고에너지의 충격은 SWCNT 다발의 끊어짐을 유발시켜 CNT의 길이가 짧아질 수 있음[8])하므로 이를 방지하기 위해 ice water bath를 이용하였다. 초원심분리의 경우, 각 단계별로 원심분리 과정을 거치면, 튜브 상층부의 SWCNT 분산용액과 함께 하단부의 불순물이 분리되는데 본 연구에서는 불순물을 제거한 상층부의 분산용액만 별도로 추출하여 사용하였다. 추출된 SWCNT 분산용액 내부에서의 SWCNT 존재유무를 확인하기 위하여, Raman 분광계 (Horiba Jobin-Yvon /LabRam HR800, 785nm Laser, France)를 이용하여 SWCNT가 가지는 고유의 Raman 피크를 측정하였다. Raman 측정 결과를 토대로 SWCNT에서 나타나는 주요 peak과 비교하여 수용액 내부에 존재하는 SWCNT의 분산여부와 구조적 변형 여부를 확인하였다.

2.3 소성점도 및 항복응력

초음파 처리 및 원심분리를 통해 얻어진 SWCNT 분산용액을 단계별로 구분 (Sample 1-4)하고, 각각을 시멘트 페이스트에 혼입하여 유변학적 특성을 확인하였다. 시멘트 페이스트의 배합은 $w/c=0.4$ 를 기준으로 제작되었으며, 이때 불순물이 제거된 각각의 SWCNT 분산액은 배합수량의 10wt%를 (단위시멘트량의 4%) 치환하여 적용하였다. 데이터의 비교를 위해 계면활성제가 혼입되지 않은 초순수만으로 배합된 Plain 시멘트 페이스트, DOC 2wt% 용액과 SDS 1wt%, AE 1wt%를 각각 수량의 10wt%로 치환한 DOC, SDS 및 AE 시멘트 페이스트도 추가적으로 제작하

여 실험하였다. 재료의 배합비율은 Table 2에 표기하였다.

Table 2. Mix proportions of the cementPastes

Specimen	Mw/C	Mix water	Details of Surfactant			
		Water:Surfactant (wt%)	Water	DOC 2wt%	SDS 1wt%	AE 1wt%
Plain cementPaste		10 : 0	○	-	-	-
DOC cementPaste	0.4	9 : 1	○	○	-	-
SDS cementPaste			○	-	○	-
AE cementPaste			○	-	-	○

Specimen	Mw/C	Mix water	Details of DS*
		Water:DS* (wt%)	Surfactant : DOC 2wt% and SDS 1wt%
Sample 1	0.4	9 : 1	using the SWCNT solution (DOC Sample 1-4, SDS Sample 1-4) of Table 1
Sample 2			
Sample 3			
Sample 4			

*D.S: Dispersed SWCNT solution

배합시 재료의 균질한 배합을 위해 Waring commercial Blender (Blender 8011ES 400 W, USA)를 이용하여 저속 (Low)에서 30sec mixing 후 약 15sec의 휴지기를 가진 뒤, 고속 (High) 10sec 저속 (Low) 20sec로 배합하였으며, 배합 직후 회전식 디지털 점도계 (Brookfield DV2T, USA)를 이용하여 전단응력 (Shear stress)과 전단속도 (Shear rate)를 측정하였다. 이 때 사용된 수식은 다음과 같다.

$$\text{Shear rate}(\text{sec}^{-1}) \quad \dot{\gamma} = \frac{2wR_c R_b^2}{x^2(R_c - R_b^2)} \quad (1)$$

$$\text{Shear stress}(\text{dynes/cm}^2) \quad \tau = \frac{M}{2\pi R_b^2 L} \quad (2)$$

$$\text{Viscosity}(\text{poise}) \quad \eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (3)$$

$$w = \text{angular velocity spindle}(\text{rad/sec}) \quad [= (\frac{2\pi}{60})N], \quad N = \text{RPM}$$

$$R_c = \text{radius of container}(cm)$$

$$R_b = \text{radius of spindle}(cm)$$

$$x = \text{radius at which shear rate is being calculated}(cm)$$

$$M = \text{torque input by instrument}(dyne - cm)$$

$$L = \text{effective length of spindle}(cm)$$

이를 통해 얻어진 결과를 근거로 선형방정식을 구하고,

이 결과를 Bingham model에 적용함에 따라 항복응력 (Yield stress) 및 소성점도 (Plastic viscosity)를 도출하였다.

$$\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma} \quad (4)$$

$$\tau = \text{measured shear stress} \quad \tau_0 = \text{Yield stress}$$

$$\eta = \text{plastic viscosity} \quad \dot{\gamma} = \text{shear rate}$$

3. 실험결과

3.1 SWCNT 분산

계면활성제 SDS와 DOC를 이용한 수용액에 SWCNT를 첨가하여 용액내 SWCNT의 분산여부를 명확히 판단하기 위해 Raman spectrum을 활용하였다. Figure 3은 본 실험에 사용된 SWCNT의 Raman 분석결과이며, Figure 4와 5는 DOC와 SDS 계면활성제를 사용한 SWCNT 분산 용액의 Raman spectrum 결과를 나타낸 것이다.

Figure 3에 따르면, Raman microscope 분석을 통해 CNT 고유 특성인 RBM 모드 (Radial Breathing Mode), D peak (Disorder), G peak (Graphite), 그리고 G' peak (G-band의 2차 라만 산란 데이터)가 관찰 가능하였다[13,14]. 여기에서 추가로 나타난 iTOLA peak는 in-plane transverse optical branch (iTOLA) 및 and the second phonon from the longitudinal acoustic branch (LA)가 함께 나타난 데이터로 탄소나노튜브의 고유의 특성중 하나로 볼 수 있다.

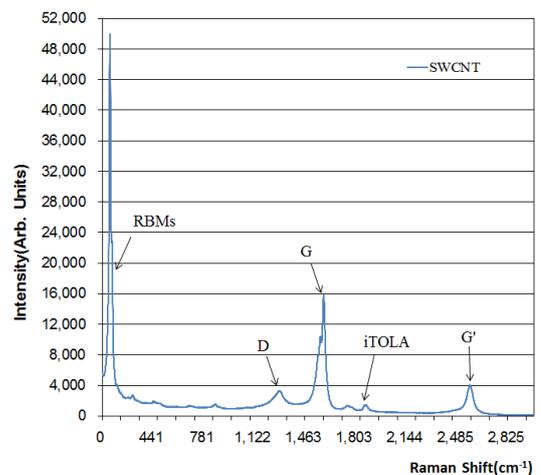


Figure 3. Raman spectrum of SWCNT

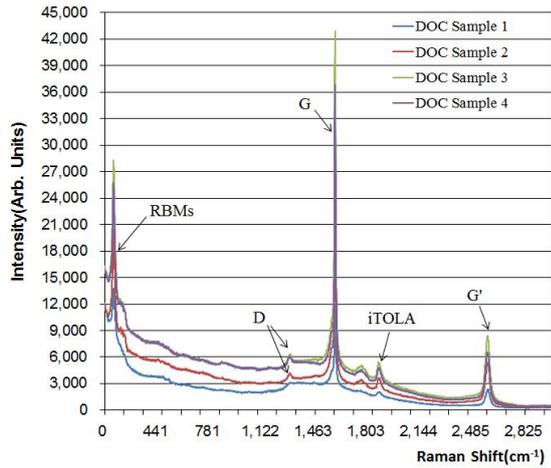


Figure 4. Raman spectrum of dispersed SWCNT solution made with DOC 2wt%

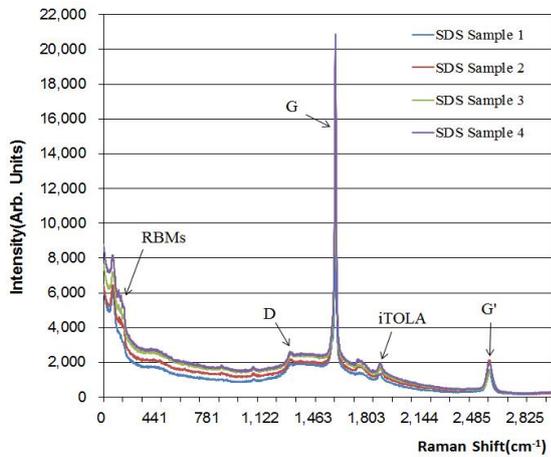


Figure 5. Raman microscope data of dispersed SWCNT solution (SDS 1wt%)

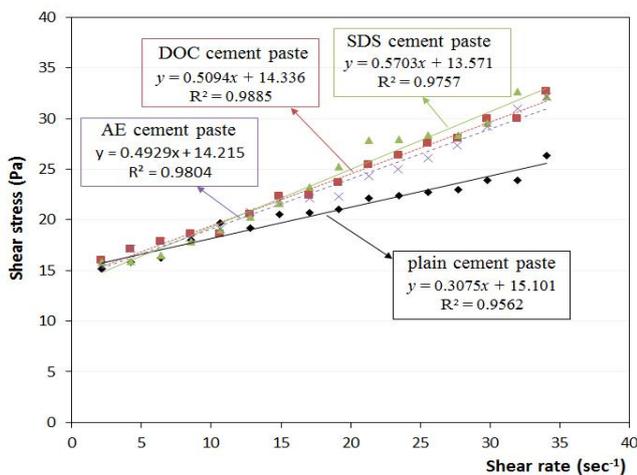


Figure 6. Shear stress vs. shear rate curve obtained from the cement paste without SWCNT

Figure 4 및 5에 나타난 Raman spectrum의 분석 결과, 계면활성제를 사용하여 SWCNT를 분산한 DOC, SDS 샘플 모두 $1,550\sim 1,605\text{cm}^{-1}$ 구간에서 확인 가능한 CNT의 대표 특징 G-peak ($1,550\sim 1,605\text{cm}^{-1}$)가 명확하게 관찰되었다. 특히 원심분리된 샘플들의 경우 $30,000\text{g}$ 이상의 에너지로 2hr 이상 유지하여 용액을 추출한 DOC Sample 3, 4 및 SDS Sample 3, 4의 경우 peak이 G peak이 명확하게 표현되는 것으로 미루어 볼 때 순도 높은 SWCNT 분산 용액 획득을 위해서는 높은 에너지의 원심분리가 더욱 효과적일 수 있을 것으로 판단된다.

또한 $\sim 1350\text{cm}^{-1}$ 범위에서 관찰되는 D모드 (Disorder mode)는 SWCNT의 구조적인 변형여부를 알 수 있는 것으로, 분산 전 SWCNT의 Raman 분석결과와 분산 후 결과를 비교하였을 때 동일하게 peak이 관찰되는 것으로 보아 분산 과정(분산을 위한 초음파처리 및 원심분리 과정에서 SWCNT 수용액에 투입되는 고에너지)으로 인한 처리 전·후 SWCNT의 구조적인 변형은 없는 것으로 판단된다.

3.2 SWCNT 분산액을 혼입한 시멘트 페이스트의 유변학적 특성 분석

Figure 6은 SWCNT가 혼입되지 않은 w/c 0.4 plain 시멘트 페이스트와 SWCNT의 분산에 쓰인 DOC (2wt%), SDS (1wt%)를 계면활성제 수용액을 수량 대비 10% 치환한 시멘트 페이스트의 전단응력 vs. 전단변형률을 비교한 그래프이다. 3종류의 시멘트 페이스트의 전단변형률 및 전단응력의 관계를 식 (4)의 Bingham 유체 모델을 이용하여 분석하였고, 이의 관계식 또한 Figure 6에 나타내었다.

Figure 6에 따르면, plain 시멘트 페이스트의 경우 항복 응력이 15.101Pa 로 측정되었으며 소성점도는 $0.3075\text{Pa}\cdot\text{s}$ 로 나타났다. DOC 및 SDS를 첨가하는 경우 각 시멘트 페이스트의 항복응력은 각각 14.336Pa 및 13.571Pa 로 플레인 시멘트 페이스트에 비해 다소 감소하였으나, 소성 점도는 각각 $0.5094\text{Pa}\cdot\text{s}$ 및 $0.5703\text{Pa}\cdot\text{s}$ 로 plain 시멘트 페이스트에 비해 다소 높게 나타났다.

일반적으로 유동성은 항복응력 및 점도의 변화를 함께 고찰해서 판별할 수 있다. 계면활성제의 역할 중 하나가 공기연행이기 때문에, 이에 의한 유변학적 효과인지를 검증하기 위하여 일반 건설용 공기연행제 (AE제, (주)JNTINC, AE-300 액상형)를 사용하여 제조한 시멘트 페이스트의 전

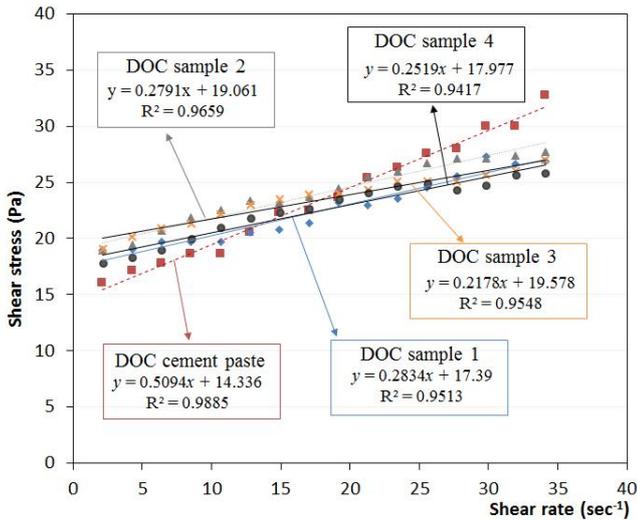


Figure 7. Shear stress vs. shear rate curve obtained from the cement paste with SWCNT solution using 2wt% DOC as a surfactant

단응력 vs. 전단변형률을 Figure 6에 추가적으로 표시하였다. 공기연행제를 투입한 $w/c=0.4$ AE 시멘트 페이스트 (AE제 0.5 wt%를 초순수수에 희석하여 제조한 AE 수용액을 시멘트 페이스트 배합수량의 10 wt% 치환)의 경우 항복응력은 14.215Pa, 소성점도는 $0.4929\text{Pa} \cdot \text{s}$ 로 SDS 및 DOC를 혼합한 시멘트 페이스트와 유사한 전단응력 vs. 전단변형률 관계를 보였다. 따라서 DOC 및 SDS를 혼합하여 발생한 항복응력의 감소 및 소성점도의 증가는 시멘트 페이스트 내부에 공기연행에 의한 효과로 보는 것이 타당하다 사료된다.

Figure 7은 DOC 2wt% 계면활성제 용액을 이용하여 제조된 시멘트 페이스트와 DOC 2wt% 계면활성제를 이용하여 분산된 SWCNT용액을 함유한 시멘트 페이스트 (배합수량 대비 10% 치환)의 전단응력 vs. 전단변형률을 비교한 그래프이다.

DOC를 이용하여 제조된 SWCNT 용액을 사용하여 시멘트 페이스트를 만드는 경우, 공통적으로 DOC 페이스트 (항복응력 14.336Pa, 소성점도 $0.5094\text{Pa} \cdot \text{s}$)에 비해 항복응력이 증가하고 및 점도가 감소함을 확인할 수 있었다. 그러나 DOC sample 1의 경우 항복응력 17.39Pa, 소성점도 $0.2834\text{Pa} \cdot \text{s}$ 로 나타났고, DOC sample 2, 3 및 4로 초음파처리 및 원심분리에 적용된 에너지 레벨이 상승하는 경우 항복응력은 각각 19.061Pa, 19.578Pa 및 17.977Pa, 소성점도는 $0.2791\text{Pa} \cdot \text{s}$, $0.2178\text{Pa} \cdot \text{s}$, $0.2519\text{Pa} \cdot \text{s}$ 로 나

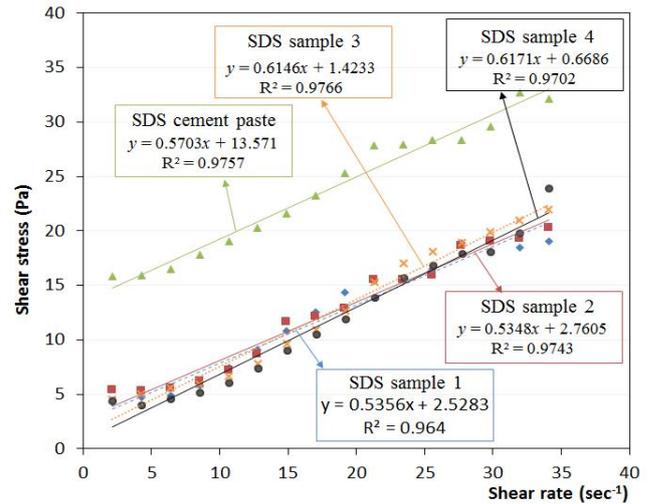


Figure 8. Shear stress vs. shear rate curve obtained from the cement paste with SWCNT solution using 1wt% SDS as a surfactant

타나 처리공정시의 에너지레벨 증가에 따른 일정한 거동을 보이지 않는 것으로 판단할 수 있다. 따라서 SWCNT 분산에 쓰인 원심분리공정의 에너지 레벨은 시멘트 페이스트의 유변학적 거동에는 큰 효과를 주지 못하는 것으로 볼 수 있다.

DOC를 이용하여 제조한 SWCNT 용액을 사용하여 제조한 시멘트 페이스트는 plain 시멘트 페이스트의 항복응력 및 소성점도와 큰 차이를 보이지 않았다. 전체적인 경향을 살펴보면 plain 시멘트 페이스트에 비해 계면활성제를 사용하여 SWCNT를 분산한 용액을 시멘트 페이스트에 혼합하였을 때 계면활성제의 종류에 따라 초기 항복응력 및 소성점도가 변화하였으며, SWCNT 용액을 활용하는 경우 시멘트 페이스트 내부에서 다소나마 유동성에 기여하던 계면활성제가 SWCNT와 core/shell 구조를 형성하면서 계면활성제로의 공기연행 역할이 줄어들게 되고, 이로 인해 변화가 생긴 것으로 사료된다.

Figure 8은 SDS 1wt% 계면활성제 용액을 이용하여 제조된 시멘트 페이스트와 SDS 1wt% 계면활성제를 이용하여 분산된 SWCNT용액을 함유한 시멘트 페이스트 (배합수량 대비 10% 치환)의 전단응력 vs. 전단변형률을 비교한 그래프이다. DOC를 이용하여 제조된 시멘트 페이스트의 경우와는 달리, SDS를 이용하여 제조된 SWCNT 용액을 사용하여 시멘트 페이스트를 만드는 경우, 유변학적 거동에서 상당한 차이를 보이는 것을 알 수 있다.

공통적으로 SDS 페이스트 (항복응력 13.571Pa, 소성점도 0.5703Pa·s)과 유사한 소성점도 값의 분포를 보였으며, 항복응력만 대폭 감소한 형태의 거동을 보였다. DOC의 경우와 마찬가지로 SDS를 이용하여 제조한 SWCNT 수용액을 혼입하여도, 처리 공정 시 가해지는 에너지의 차이가 시멘트 페이스트의 유변학적 거동에는 큰 영향을 미치지 않는 것을 확인할 수 있었다.

통상 나노크기의 입자를 시멘트 페이스트에 혼입하는 경우 그의 유변학적 거동에서 소성점도 및 항복응력의 증가를 확인할 수 있다[15,16,17]. 수용액 분산이 안정적으로 이루어질 수 있는 친수성의 작용기를 포함하는 탄소나노튜브의 경우에도 대부분 이러한 형태의 거동을 보일 것으로 나타났다 [18,19]. 그러나 본 연구에서 시도된 순수한 형태의 SWCNT를 core-shell 구조를 형성하여 분리시키고, 이를 시멘트 페이스트에 혼입하는 경우에는 기존에 나노입자들을 혼입하였을 때 발생하는 분산의 문제와는 다른 형태의 유변학적 거동을 보일 수 있는 것을 확인할 수 있었다.

이러한 차이가 발생하게 되는 주요한 이유로는 1) core/shell 구조를 형성하고 남은 계면활성제 분자가 시멘트 페이스트 내부에 연행시킨 공기의 효과로 인해, 일정 수준의 연행공기에 의한 유변학적 영향을 받는 점 2) 계면활성제에 의해 둘러싸인 탄소나노튜브 (core/shell 구조를 형성한)의 경우 입자간 척력에 의한 상호 분산이 이미 발생하고 있기 때문에 SWCNT가 가질 수 있는 입자간의 bridging 효과를 차단해버렸을 수 있다는 점이 있다. 따라서 본 연구에서는 SWCNT 혼입에 의한 상당한 수준 이상의 유변학적 변화는 확인할 수 없었다.

시멘트 복합체 내부에 연행되는 공기와 관련된 문제는 추후의 연구에서 SWCNT가 건설재료에 활용되기 위한 계면활성제의 적정 사용량의 선정과 관련이 있다. 본 연구에서는 재료의 순도 및 길이선별 등과 같이 재료 자체의 물성에 더욱 초점을 맞춘 기존의 재료공학 분야에서 활용된 적정 DOC 및 SDS의 혼입량 (2wt% 및 1wt%)를 활용하였는데, 이들의 연구에서는 시멘트계 복합체 내부에의 공기연행 문제를 전혀 고려하지 않아, 추후 건설분야에 활용되기 위해서는 시멘트 복합체에 적합하도록 수용액 생산과 관련된 전처리 과정이 개선되어야 할 필요성이 존재한다.

또한 본 연구에서 SDS를 이용하여 제조된 SWCNT

수용액을 혼입한 샘플들이 오히려 항복응력이 상당히 저하되었다는 점은 (DOC 혼입 시멘트 페이스트에서는 전혀 발생하지 않은 현상임) 명확한 이유를 알 수 없는 거동으로, 향후의 연구를 통해 이의 원인을 밝혀보도록 하겠다.

4. 결 론

본 연구에서는 DOC 2wt% 및 SDS 1wt% 계면활성제 수용액을 이용하여 구조적으로 안정화된 SWCNT 분산액을 제조하고 이를 시멘트 페이스트에 혼입하여 유변학적 측면에서의 소성점도 및 항복응력 특성을 파악하였다. 본 연구의 결과는 아래와 같이 요약할 수 있다.

- 1) 안정화된 SWCNT를 활용하기 위해 계면활성제를 이용하여 SWCNT 분산용액을 제조하는 방법이 가능하며, 균일한 분산을 위해 DOC와 SDS 계면활성제의 사용은 모두 효과적인 것으로 나타났다. 분산되기 전 고체상태 SWCNT의 Raman 측정결과 비교 시, 분산용액에서 구조적인 변화 또한 나타나지 않아 구조적 변형 없이 SWCNT를 용액의 형태로 활용할 수 있을 것으로 판단된다.
- 2) SWCNT가 혼입되지 않은 DOC 시멘트 페이스트 및 SDS 시멘트 페이스트는 건설용 공기연행제를 혼입한 시멘트 페이스트와 유사한 전단응력 vs. 전단변형률 거동을 보였다. 이는 DOC 및 SDS 혼입에 따른 시멘트 페이스트의 유변학적 변화 (plain 시멘트 페이스트 대비 소성점도 증가 및 항복응력 감소)가 연행공기에 의한 것임을 증명한다.
- 3) DOC 2wt% 로 제조된 SWCNT 수용액을 투입한 시멘트 페이스트는 SWCNT가 없는 DOC 페이스트에 비해 항복응력이 상승하고 소성점도가 감소하게 되어, 일반 plain 시멘트 페이스트와 거의 유사한 유변학적 거동을 보이는 것으로 나타났다.
- 4) SDS 1wt% 로 제조된 SWCNT 수용액을 투입한 시멘트 페이스트는 일반 SDS 페이스트에 비해 소성점도는 매우 유사하나 항복응력이 대폭 감소하는 것으로 나타났다. 또한 일반 플레인 시멘트 페이스트와는 상이한 유변학적 거동을 보이는 것을 알 수 있었다.

시멘트계 재료에 core/shell 구조를 혼입하게 되면 일반적으로 예측한 나노재료의 혼입에 따른 유변학적 거동과

상이한 거동을 보임을 확인할 수 있었다. 이는 초기 유동성 및 응결경화과정에서 다양한 변화를 동반할 수 있는 가능성을 지니는 것을 의미하게 되므로 추후 응결경화 측정 및 경화 후의 역학적 특성에 대한 추가 연구를 통해 SWCNT 수용액과 시멘트 페이스트의 상호관계를 면밀하게 검증하고자 한다.

요 약

SWCNT는 매우 뛰어난 역학적 성능을 가지고 있고, 이로 인해 각종 첨단 소재의 보강재료로서 각광받고 있다. 그러나 완전한 형태의 SWCNT는 소수성을 가지고 있고, 서로간에 Van der Waals 인력으로 결합되어 물에 분산이 어렵다. 본 연구에서는 SWCNT를 시멘트 복합체에 활용하기 위하여, 분산된 용액 형태로 제조하여 시멘트 복합체에 활용하고자 하였고, 이를 위한 계면활성제로 DOC 및 SDS를 선정하였다. 초음파 처리 및 초원심분리를 통해 제조된 SWCNT 수용액을 이용하여 시멘트 페이스트를 제조하여 이의 전단응력 vs. 전단변형률 관계를 확인하고, 이를 통해 소성점도 및 항복응력을 도출하였다. 본 연구의 결과에 따르면 SWCNT를 혼입하지 않은 DOC 및 SDS는 공기연행제와 유사한 유변학적 효과를 발휘하는 것으로 나타났다. DOC 2wt%를 이용해서 제조된 SWCNT 수용액으로 배합된 시멘트 페이스트는 플레인 시멘트 페이스트와 거의 유사한 유변학적 거동을 하는 것으로 나타났으나, SDS 1%를 이용해서 제조된 SWCNT 수용액으로 배합된 시멘트 페이스트는 플레인 시멘트 페이스트와 상이한 유변학적 거동을 하는 것으로 나타났다.

키워드 : 단일벽 탄소나노튜브, 분산, 유변학, 항복응력, 소성점도

Acknowledgement

This work was supported by a Research Grant of Pukyong National University(2017Year). (C-D-2017-0290). Authors appreciate the assistance provided by Ph. D. Sang-Hun Chung of Korea Basic Science Institute for performing Raman microscope analysis.

References

1. Yoon DK, Choi JB, Kim YJ, Baik SH. The quantitative characterization of the dispersion rate of single-walled carbon nanotubes. *Transactions of the Korea Society of Mechanical Engineers A*. 2007 Apr;31(4):483-9.
2. Kang ST, Park SH. Experimental study on improving compressive strength of MWVNT reinforced cementitious composites. *Journal of the Korea Concrete Institute*. 2014 Feb;26(1):63-70.
3. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. 1991 Nov;354(7):56-8.
4. Iijima S. Carbon nanotubes: Past, present, and future. *Physica B. Condensed Matter*. 2002 Oct;323(1-4):1-5.
5. Dalton AB, Collins S, Munoz E, Razal JM, Ebron VH, Ferraris JP, Coleman JN, Kim BG, Baughman RH. Super-tough carbon-nanotube fibres - These extraordinary composite fibres can be woven into electronic textiles. *Nature*. 2003 Jun;423(6941):703.
6. Coleman JN, Khan U, Blau WJ, Gun'ko UK. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites. *Carbon*. 2006 Aug;44(9):1624-52.
7. Fagan JA, Bauer BJ, Hobbie EK, Becker ML, Hight-Walker AR, Simpson JR, Chun J, Obrzut J, Bajpai V, Phelan FR, Simien D, Huh JY, Migler KB. Carbon Nanotubes: Measuring dispersion and length. *Advanced Materials*. 2011 Jan;23(3):338-48.
8. Fagan JA, Becker ML, Chun J, Nie P, Bauer BJ, Simpson JR, Hight-Walker A, Hobbie EK. Centrifugal length separation of carbon nanotubes. *Langmuir*. 2008 Nov;24(24):13880-9.
9. Kang ST, Park SH. Experimental study on improving compressive strength of mwcnt reinforced cementitious composites. *Journal of the Korea Concrete Institute*. 2014 Feb;26(1):63-70.
10. Konsta-Gdoutos MS, Metaxa ZS, Shah SP. Multi-scale mechanical and fracture characteristics and early-age strain capacity of high performance carbon nanotube/cement nanocomposites. *Cement and Concrete Composites*. 2010 Feb;32(2):110-5.
11. Liu J, Rinzler AG, Dai H, Hafner JH, Bradley RK, Boul PJ, Lu A, Iverson T, Shelimov K, Huffman CB, Rodriguez-Macias F, Shon YS, Lee TR, Colbert DT, Smalley RE. Fullerene pipes. *Science*. 1998 May;280(5367):1253-6.
12. Konsta-Gdoutos MS, Metaxa ZS, Shah SP. Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials. *Cement and Concrete Research*. 2010 Jul;40(7):1052-9.

-
13. Swierczewska M, Rusakova I, Sitharaman B. Gadolinium and europium catalyzed growth of single-walled carbon nanotubes. *Carbon*, 2009 Nov;47(13):3139–42.
 14. McAllister P, Wolf EE. Ni-catalyzed carbon infiltration of carbon-fiber substrates. *Carbon*, 1992 Apr;30(2):189–200.
 15. Senff L, Labrincha JA, Ferreira VM, Hotza D, Repette WL. Effect of nano-silica on rheology and fresh properties of cement pastes and mortars. *Construction and Building Materials*, 2009 July;23(7):2487–91.
 16. Senff L, Hotza D, Lucas S, Ferreira VM, Labrincha JA. Effect of nano-SiO₂ and nano-TiO₂ addition on the rheological behavior and the hardened properties of cement mortars. *Materials Science and Engineering: A*, 2012 Jan;532:354–61.
 17. Kawashima S, Hou P, Corr DJ, Shah SP. Modification of cement-based materials with nanoparticles. *Cement and Concrete Composit*. 2013 Feb;36:8–15.
 18. Collins F, Lambert J, Duan WH. The influences of admixtures on the dispersion, workability, and strength of carbon nanotube-OPC mixtures. *Cement and Concrete Composites*, 2012 Feb;34(2):201–7.
 19. Chuah S, Pan Z, Sanjayan JG, Wangcm, Duan WH. Nano reinforced cement and concrete composites and new perspective from graphene oxide. *Construction and Building Materials*, 2014 Dec;73:113–24.