

다중벽 나노튜브/에폭시 복합재의 제작과 전자기적 특성

이상의*, 박기연*, 이원준*, 김천곤***, 한재흥**

Fabrication and Electromagnetic Characteristics of Multi-walled Carbon nanotube/Epoxy Composites

Sang-Eui Lee, Ki-Yeon Park, Won-Jun Lee, Chun-Gon Kim, Jae-Hung Han

Key Words: Multi-walled carbon nanotube(MWNT), MWNT/epoxy composite, electromagnetic characteristics, permittivity, X-band(8.2~12.4 GHz)

Abstract

The electromagnetic interference(EMI) shielding is very essential for commercial and military purposes. We fabricated multi-walled carbon nanotube(MWNT)/epoxy composites and studied the electromagnetic characteristics of the composites before we study the characteristics of MWNT-filled glass fiber-reinforced composites. After setting up the fabrication process, we measured the permittivities of MWNT/epoxy composites with process variables and MWNT concentrations in X-band(8.2GHz- 12.4GHz). Process variables changed the degree of dispersion, which influenced permittivities and permittivities increased rapidly from 0.5wt% to 1.0wt%.

1. 서론

많은 장비 및 기계의 부품들이 섬유보강 복합재로 대체되고 있는 실정이다. 그 예로 항공기의 레이돔(radome)이나 수직 꼬리날개의 리딩에지(leading edge) 등이 있으며, 이것은 일반적으로 절연성 수지와 유리섬유로 이루어진 복합재료로 제작되어지고 있다. 이런 곳에 복합재료가 적용되기 위해서는 강한 전기장 하에서 절연성을 상실하고 전류가 흐르게 되는 정전하 방전현상(ESD, electrostatic discharge)을 보일 수 있어야 하며, 또한 전자기파 방해(EMI, electromagnetic interference)로부터 보호되어질 수 있어야 한다. 이런 성능을 가지는 섬유강화 복합재료를 제작하

기 위해 지금까지는 전기전도도가 큰 카본블랙을 사용하여 왔다. 이런 복합재료로 기계부품을 제작할 경우 기존에 사용하던 anti-static 페인트로 코팅을 하는 것보다 제작 및 유지비용을 감소시킬 수 있는 장점이 있다. 또한 전자장비의 케이스나 자동차의 외부부품에도 적용이 되어질 수 있다.

일반적으로 복합재의 전자기적 물성은 필러의 전기전도도 및 형상에 주로 영향을 받는다. 형상면에서 볼 때 가로세로비(aspect ratio)가 크고, 직경이 작을수록 전자파 흡수 및 반사에 효율적이라고 알려져 있다[1,2]. 1991년 Iijima에 의해 발견된 탄소나노튜브(CNT, carbon nanotube)는 구조적으로 볼 때 크게 단일벽 탄소나노튜브(SWNT, single-walled carbon nanotube)와 다중벽 탄소나노튜브(MWNT, multi-walled carbon nanotube)로 나뉘어지며, 그 물성은 어떤 필러보다도 기계적·전자기적 물성이 우수하고, 직경은 수 nm, 가로세로비는 거의 1000에 이른다. 따라서 CNT를 필러로 사용할 경우, 기존의 필러보다 뛰어난 전자기파

* KAIST, 항공우주공학전공 대학원

** KAIST, 항공우주공학전공 교수

*** KAIST, 항공우주공학전공 교수,
교신저자(cgkim@kaist.ac.kr)

차폐 성능을 보일 것으로 예상된다.

이런 CNT의 특성을 이용하기 위해 카본나노튜브를 첨가한 고분자 복합재료의 유전성질을 고찰하는 연구가 이루어져 왔다. Grimes 등[3]은 SWNT/poly-ethylmethacrylate 복합재료를 제작하여 0.5~5.5 GHz 대역에서의 유전특성을 고찰하였으나, 나노튜브의 첨가량이 높은 복합재의 경우 유전율이 음수로 나타나 있어, 정확한 측정이 이루어지지 않은 것으로 보인다. 또한 Watt 등[4]은 20 wt% CNT/polystyrene 복합재 필름을 제작하여 X-band에서의 유전율을 측정하였다.

본 연구에서는 이런 MWNT가 에폭시에 첨가된 유리섬유강화 복합재료의 전자기적 특성을 고찰하기 위해 앞서, MWNT와 에폭시로 이루어진 고분자 복합재를 제작하고 제작변수와 필러의 함량에 따른 전자기적 특성을 고찰하였다.

2. MWNT/Epoxy 복합재의 제작 방법

2.1 재료의 선정

본 연구에서 사용된 MWNT는 일진나노텍에서 구입하였다. 화학기상증착법(CVD, chemical vapor deposition)을 이용하여 제작되었으며, 직경이 10~20 μm , 가로세로비는 1000 이상이며, 95 wt% 이상의 순도를 가지고 있다. 그림 1은 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM)을 이용하여 얻은 MWNT 사진과 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)를 사용하여 얻은 결과를 보여준다. EDS에서 MWNT의 순도가 다시 확인하였다. 에폭시와 경화제는 섬유강화 복합재료의 모재로 사용되거나 코팅에 사용될 수 있는 것으로서 국도화학에서 구매하였다. At%는 원자 백분율(atomic percent)을 나타낸다.

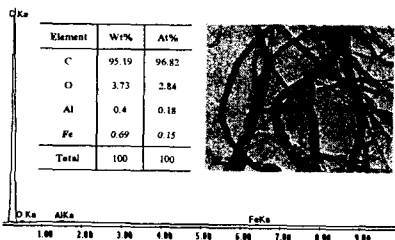


그림 1. EDS 분석 및 TEM 사진.

2.2 제작 방법

먼저 MWNT를 40kHz의 초음파를 이용하여 용매인 아세톤에 2시간동안 분산시킨 후, 이 용액과 에폭시를 혼합하여 2시간동안 교반하였다. 교반 속도는 2000 RPM으로 하였다. 이 과정까지는 가능하면 아세톤의 급격한 기화를 막으면서 용액의 점성을 낮게 유지하기 위해 40°C로 유지하였다. 그림 2는 온도를 유지하기 위한 장치를 보여준다. 이 용액을 오븐에 넣어 용매를 제거하고 MWNT와 에폭시로만 이루어진 용액을 얻은 다음, 이를 경화제와 혼합하여, autoclave에서 7기압에서 80°C로 4시간 동안 경화시켜 복합재료를 제작하였다. 용매를 제거한 후에도 계속적으로 온도를 80°C로 유지하였다. 이 과정에서 온도가 내려갈 경우, 점성이 증가한 상태에서 경화가 계속 일어남에 따라, 온도를 80°C로 유지하여 제작한 시편에 비해 많은 기공이 존재하였다. 제작과정을 개요화하여 그림 3에 나타내었다.

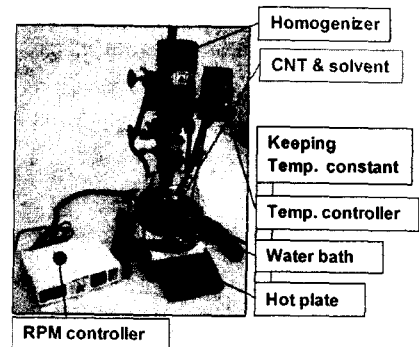


그림 2. 균질화기 및 온도유지 장치.

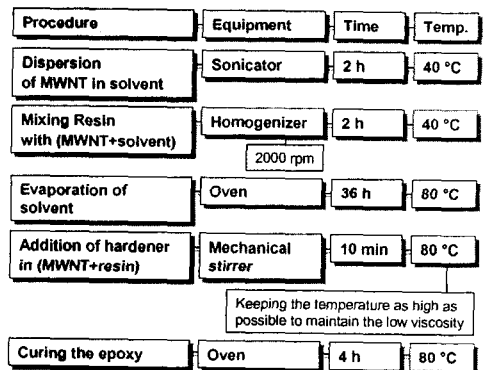


그림 3. 제작 공정 개요도.

아래의 그림 4는 1.0 wt%의 MWNT가 첨가된 에폭시 복합재의 파단면의 주사전자 현미경 사진이다. MWNT가 부분적으로 뭉쳐져 있는 것을 확인할 수 있으나, 대체적으로 μm 스케일로 잘 분산되어 있음을 확인할 수 있었다.

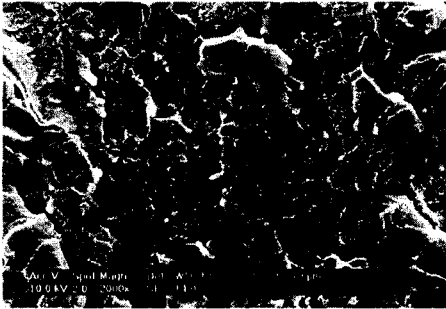


그림 4. 1.0 wt% MWNT/에폭시 복합재 파단면의 SEM 사진.

3. 유전율의 측정

3.1 유전율의 측정 방법

유전율은 먼저 산란계수(scattering parameter, S-parameter)를 측정 후, 이를 후처리하여 계산하여 얻는다. 크게 유전율은 S_{11} 과 S_{21} 을 측정하여 투과계수와 반사계수부터 얻는 방법과 S_{21} 의 고려 주파수대역에서의 위상(phase)의 변화로부터 얻는 방법이 있으며, 본 연구에서는 두 번째 방법을 이용하여 유전율을 계산하였다.

X-band용 도파관(waveguide)에 제작된 시료를 넣고 HP 8722ES 회로망 분석기(network analyzer)를 이용하여 S_{21} 을 측정하였다. 그림 5는 측정 시스템의 개요도이다.

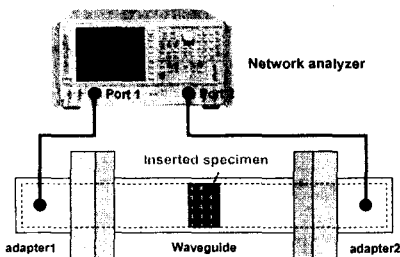


그림 5. 산란계수 측정 시스템 개요도.

3.2 제조방법에 따른 유전율의 변화

제작방법의 변화에 따른 유전율의 변화를 살펴 보았다. 에폭시와 아세톤의 질량비가 1:2와 1:3으로 변할 때와 교반기의 속도가 1000, 2000, 7000 RPM으로 변화될 때의 유전율의 변화를 고찰하였다.

에폭시와 아세톤의 비가 1:3인 경우, 교반기의 속도가 1000, 7000 RPM보다 2000 RPM인 경우가 낮은 유전율을 보여주었다. 교반기의 속도가 너무 낮거나 높은 경우 에폭시 내의 MWNT의 분산도가 떨어지게 됨을 기계적 물성 측정을 통해 확인하였다. Schueler 등[5]이 필러의 응집(agglomeration)을 통해 전기전도도가 향상될 수 있음을 보여준 것으로부터 유추하여 볼 때, 필러의 어느 정도의 응집이 유전율을 증가시킨 것으로 보인다. 전기전도도는 유전율의 허수항과 비례관계에 있다. 또한 에폭시와 아세톤의 비에 따라 유전율이 다르게 나타났다. 이 또한 분산도에 기인한 것으로 판단된다.

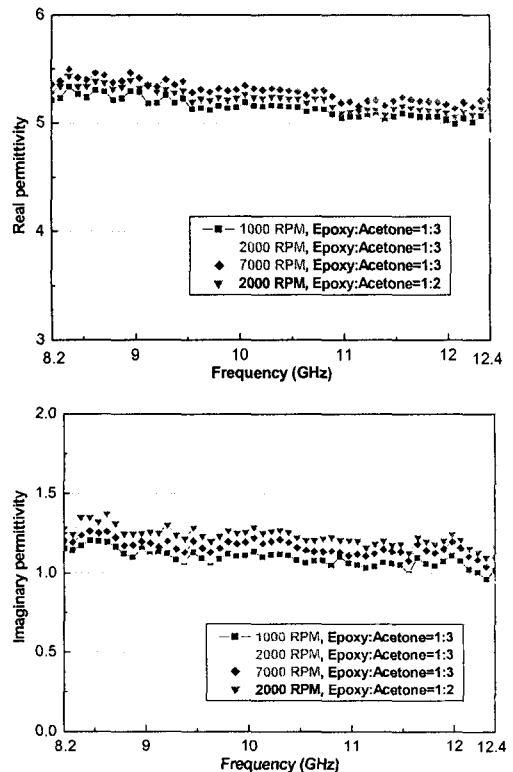


그림 7. 제조변수에 따른 유전율의 변화.

3.2 MWNT 첨가량에 따른 유전율의 변화

그림 7은 MWNT의 첨가량에 따른 유전율의 변화를 보여주고 있다. 순수 에폭시의 실수항은 약 3, 허수항은 거의 0이었다. 0.2wt%의 MWNT가 첨가되었을 때는 순수 에폭시와 크게 다르지 않았으나, 1.0 wt%의 MWNT가 첨가되었을 때는 유전율의 실수항과 허수항 모두 증가하는 경향을 보였다..

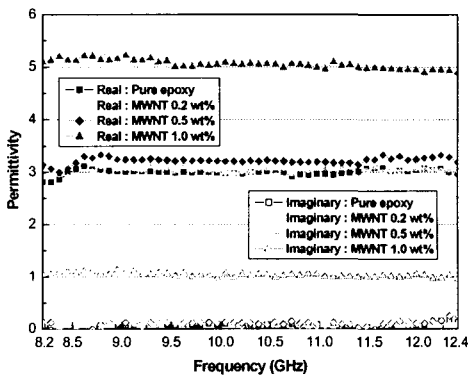


그림 7. MWNT 함유량에 따른 유전율의 변화.

4. 결론

본 연구에서는 MWNT가 에폭시에 첨가된 유리섬유강화 복합재료의 전자기적 특성을 고찰하기 위해, MWNT와 에폭시로 이루어진 고분자 복합재를 제작하는 방법을 확립하고 그것에 대한 전자기적 특성을 고찰하였다. 제작된 시편은 수 μm 스케일의 분산도를 보여주었으며, X-band에서는 주파수에 대해 거의 일정한 유전율을 나타냈다. 0.5 wt% MWNT를 에폭시에 첨가하였을 경우 유전율 허수항이 순수 에폭시와 마찬가지로 거의 0에 가까웠으나, 1.0 wt%의 MWNT를 첨가하였을 때는 약 1정도로 갑작스런 증가를 보였다. 이로부터 percolation threshold가 0.5wt%에서 1.0wt% 사이에 존재할 것으로 판단된다. 공정변수 또한 유전율에 영향을 미침을 확인하였다.

1.0 wt% 이상의 MWNT가 첨가될 경우, 점성의 급격한 증가로 인해, 기포들이 발생하게 되어 온전한 복합재료를 제작할 수 없었다. 얇은 형태의 시편을 제작할 경우는 어떤 임계 함량까지는 MWNT의 함량이 높으면서 기포가 거의 존재하지

않는 시편을 제작할 수 있을 것이나, 이 경우 본 연구에서 사용한 측정방법으로는 유전율을 측정하는 것이 어렵게 된다. 얇은 시료에 대한 정확한 측정을 수행할 수 있다면 1.0 wt% 이상의 MWNT가 함유된 복합재를 제작하여 물성을 측정할 수 있을 것으로 판단된다.

후 기

이 연구(논문)은 과학기술부 지원으로 수행하는 21세기 프론티어 연구사업(스마트무인기술개발)의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

- (1) D.D.L. Chung, "Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon materials", *Carbon*, 2001, Vol. 39, pp. 279-285.
- (2) Shui X, et al., "Submicron diameter nickel filaments and their polymer-matrix composites", *Journal of Materials science*, 2000, Vol. 35, pp. 1773-1785.
- (3) C. A. Grimes, C. Mungle, et al., "The 500 MHz to 5.50 GHz Complex Permittivity Spectra of Single-wall Carbon Nanotube-loaded Polymer Composites," *Chemical Physics Letters*, Vol. 319, 2000, pp. 460-464.
- (4) Paul C. P. Watts, Wen-Kuang Hsu, et al. "High Permittivity from Defective Multiwalled Carbon Nanotubes in the X-Band", *Advanced Materials*, Vol. 15, No.7-8, 2003, pp. 600-603.
- (5) Ruediger Schueler, et al., "Agglomeration and Electrical Percolation Behavior of Carbon Black Dispersed in Epoxy Resin," *Journal of applied polymer science*, v.63 no.13, 1997, pp.1741-1746.