

압출공정에 의한 탄소나노섬유/폴리프로필렌 복합재료의 기계적 특성

변준형*, 이상관*, 엄문광*, 민경식*, 송재은†, 이창훈‡

Mechanical Property of Cabon Nanofiber/Polypropylene Composites by Melt-mixing Process

J-H Byun*, S-K Lee*, M-K Um*, K-S Min°, J-E Song†, C-H Lee‡

Abstract

The dispersion of carbon nanofiber (CNF) was carried out by solution blending, mechanical mixing, and sonication. CNFs at levels of 5-50% fiber weight content were mixed with polypropylene (PP) powder, and then were melt-mixed using a twin-screw extruder. For the further alignment of fibers, extruded rods were stacked uni-directionally in the mold cavity for the compression molding. For the evaluation of mechanical properties of nanocomposites, tension, in-plane shear, and flexural tests were conducted. CNF/PP composites clearly showed reinforcing effect in the longitudinal direction. The tensile modulus and strength have improved by 100% and 40%, respectively for 50 % fiber weight content, and the flexural modulus and strength have increased by 120% and 25%, respectively for the same fiber weight content. The shear modulus showed 65% increase, but the strength dropped sharply by 40%. However, the property enhancement was not significant due to the poor adhesion between fiber and matrix. In the transverse direction, the tensile, flexural, and shear strength decreased as more fibers were added.

Key Words: carbon nanofiber, polypropylene, melt-mixing, extruder, mechanical property

1. 서 론

기존 재료에 비하여 월등히 우수한 기계적, 물리적 특성을 가질 수 있는 나노 복합재료에 대한 연구가 최근 활발하게 일어나고 있다 [1]. 나노 복합재료에 사용되는 탄소나노튜브의 경우, 그 가격이 매우 높기 때문에 나노복합재료가 여러 상업적인 용도로 적용하기에는 아직 어려움이 있다. 따라서 탄소나노튜브에 비하여 비교적 가격이 낮은 VGCF (Vapor Grown Carbon Fiber)에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 그러나 이 탄소

나노섬유의 단점은 섬유 배열이 불규칙적이며 서로 얽혀있다는 것이다. 이 섬유를 사용한 나노복합재료의 성능을 최대한으로 발휘하기 위해서는 섬유 분포를 균일하게 함과 동시에 한 방향으로 일정하게 배열할 수 있어야 한다.

기존의 마이크로 크기의 탄소섬유와 비교하여, 탄소나노섬유를 열가소성 컴파운드 형태로 사용하면 섬유 절단이 적고, 세장비 (aspect ratio)가 높기 때문에 매우 유리하다. 또한, 열가소성 복합재료는 재활용이 가능하고, 제조단가가 저렴하며, 용매를 사용하지 않기 때문에 친환경적이라는 장점도 있다 [2].

열가소성 복합재료를 제조하는 여러 가지 성형법 중 나노섬유를 용융혼합 (melt-mixing)한 후 압출(extrusion)하여 복합재료로 만드는 방법이 상당한 관심을 끌고 있다. 이 성형법은 Fig. 1과 같이 압출 다이의 내부 형상이 원추 모양을 가지는 부

* 한국기계연구원 소재성형연구센터 복합재료팀

° 경상대학교 고분자공학과

† 창원기능대학 기계과

‡ 대한항공 항공우주사업본부

분과 관 형태의 부분으로 이루어져있어서 converging 양상 및 전단 양상을 가지는 수지유동으로 인하여 섬유배열을 일정하게 할 수 있다.

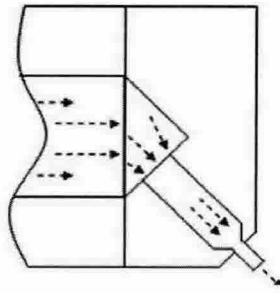


Fig. 1 Schematic of extruder die.

압출성형에서는 가봉 형태의 재료가 만들어진 후 잘게 부셔서 사출성형이나 섬유 spinning에 사용된다. Spinning 방법에 의해 5% 섬유 체적율을 가지는 탄소나노섬유/폴리프로필렌 복합재료의 경우 인장강도와 탄성계수는 폴리프로필렌 재료에 비하여 각각 16% 및 54% 증가하였고, 압축 강도는 두 배를 보였다 [3,4]. 그러나 이 연구는 섬유 자체에 대한 미세한 (micro) 기계적인 특성을 보고한 것이고 매크로적인 구조에 적용할 때의 특성에 대한 결과로 확장하기는 어렵다.

본 연구에서는 탄소나노섬유의 분산기술과 섬유체적율의 향상을 통하여 나노복합재료의 구조적 응용 가능성을 알아보고, 섬유체적율의 변화가 탄소나노섬유/폴리프로필렌 복합재료의 기계적 특성에 어떤 영향을 주는지 확인하고자 한다.

2. 시편 제조 및 시험

본 연구에서 사용한 탄소나노섬유인 VGCF는 SDK(일본)에서 제조된 것이며 직경은 약 150nm, 길이는 10-20 μ m, 세장비는 10-500 범위이다. 지지재료인 폴리프로필렌은 코오롱사 제조이며 입자 크기가 0.5-1mm인 분말형태이다. 탄소나노섬유의 분산은 다음과 같이 하였다. 즉, 나노섬유를 에틸알콜에 1:20 비율로 섞어 기계적 혼합과 초음파 처리하고 적당량의 폴리프로필렌 분말을 첨가한 후 진공 건조하였다.

용융혼합은 Fig. 2에서 보는 바와 같은 PRISM TSE 16TC의 2중 스크류 장비에서 수행되었다. 이 압출기는 재료공급 부분과 4개의 가열 부분으로 되어있다. 가열 부분에서 노즐출구 부분까지의 온도 설정은 180, 230, 230, 230, 200 $^{\circ}$ C로 하였고 노즐 직경은 0.5mm를 사용하였다. 다이 출구에서 압출된 복합재료는 바로 상온의 수조에 급

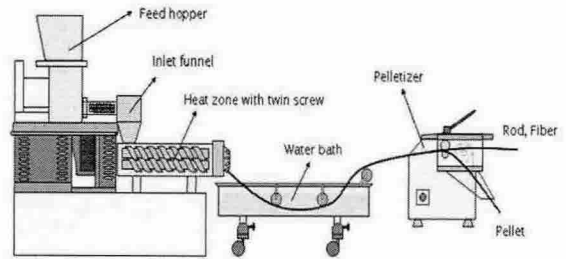


Fig. 2 Schematic of extrusion process.

냉시켰다.

비교 재료로서 폴리프로필렌 봉을 압출에 의하여 제조하였다. 탄소나노섬유의 포함량을 변화시켜 섬유무게 비율을 5, 9, 17, 23, 29, 33, 40, 50%인 봉 형태의 탄소나노섬유/폴리프로필렌 복합재료를 제조하였다. 압출된 재료의 형태에 따른 기계적 특성 변화를 확인하기 위하여 섬유 무게 비율 5%인 섬유 형태도 제조하였다.

Fig. 3은 본 연구에서 사용한 재료종류 및 크기를 보인 것이다. 봉 형태 재료의 직경은 1~2mm였고 섬유형태의 재료는 직경이 0.5mm였다. 거시적인 기계적 특성을 확인하기 위하여 봉 형태의 복합재료를 일정한 길이로 절단한 후 250x80mm 급형내부에 쌓은 후 압축 성형하여 두께 2.8-3.0mm 복합재료 평판을 제작하였다. 섬유 형태의 경우, 이것을 평판 위에 와인딩하여 전체를 급형에 넣어 압축 성형하였다.

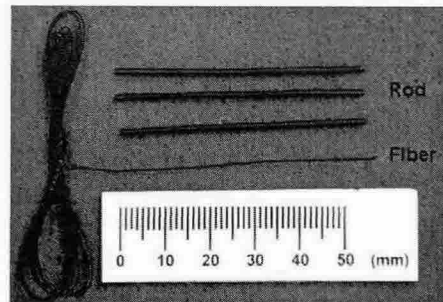


Fig. 3 Extruded rods and a fiber.

기계적 특성 시험은 ASTM D638 Type IV, ASTM D790M 및 ASTM D5379에 의거하여 인장, 굴곡 및 면내 전단 시험을 실시하였다. 각 시험별 5개의 시편을 사용하였고 섬유 방향의 효과를 확인하기 위하여 인장 및 굴곡 시험은 압출 길이 방향 및 폭 방향 모두에 대하여 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 4 (a) 및 (b)는 섬유 무게비 50%인 압출된 복합재료 봉의 압출방향과 직각 단면의 SEM사진을 보인 것이다. 탄소나노섬유의 얽혀진 모습이 거의 보이지 않음을 볼 때 섬유의 분포는 비교적 균일하다고 판단된다. 비록 압출 다이로 지날 때 전단 유동에 의해 섬유 배열이 한 방향으로 배열될 것이라고 예상하였으나 실제로는 완벽하지 않음을 알 수 있다. 이것은 사용한 탄소나노섬유의 세장비가 그리 크지 않기 때문에 3차원적으로 섬유배열이 일어났기 때문이다. 그러나 Fig. 4 (c)에서 보는 바와 같이 봉의 길이 방향의 단면을 보면 섬유 배향이 더 균일함을 볼 수 있다. 또한, Fig 4 (b) 및 (c)에서 보면 섬유와 모재간의 약한 접착력으로 인하여 섬유가 빠져나왔음 (Pull-out)을 볼 수 있다. 이런 현상과 함께 나노섬유의 불연속적인 특성으로 인하여 복합재료의 파손은 Fig. 5에서와 같이 모재 파손이 우세한 양상을 보이고 있다.

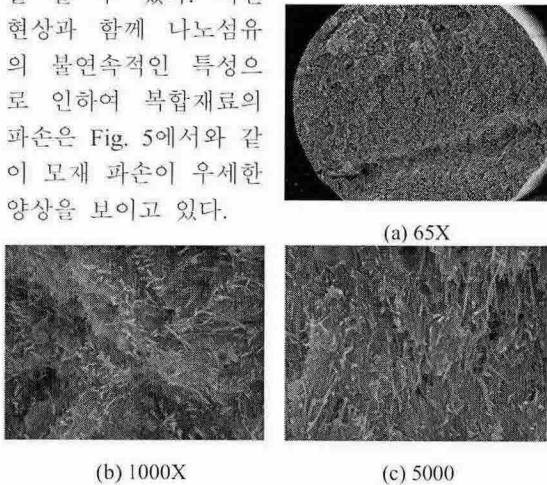


Fig. 4 SEM micrographs of CNF 50 % wt/PP composites: (a), (b) cross-sectional surfaces of the rod type material; (c) surface of test specimen in the longitudinal direction.

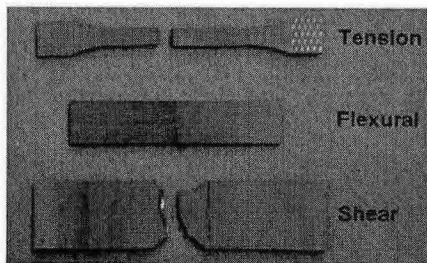
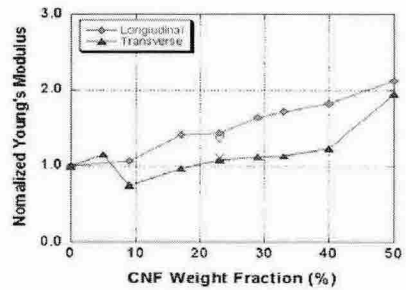
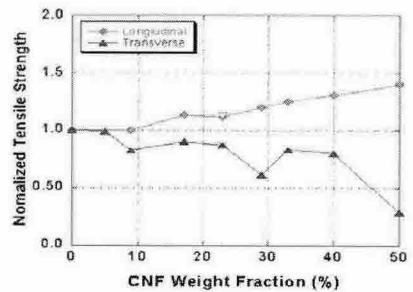


Fig. 5 Failure pattern after tests.

Fig. 6은 섬유 무게비에 대한 탄소나노섬유/폴리프로필렌 복합재료의 인장 탄성계수와 인장강도 변화를 보인 것이다. 이 값은 순수한 폴리프로필렌의 특성치에 대한 상대값이다. 길이 방향의 탄성계수와 강도는 폭 방향의 특성보다 높은 것은 압축공정에 의하여 섬유가 길이방향 (압출방향)으로 더 많이 배열되었기 때문이다. 그러나 섬유무게 비율 50%인 경우, 인장 강도는 두 방향 모두 비슷한 값을 보이는데 그 이유는 이 값이 매우 높은 섬유비율인 경우 수지의 전단유동이 약화되어 섬유 배열이 잘 일어나지 않았다고 생각된다. 섬유량이 증가함에 따라 길이 방향 탄성계수는 증가하는 반면에 폭 방향 강도는 저하되었다. 길이 방향의 강도 향상은 크지 않았는데 (최대 40% 증가) 그 이유는 섬유/모재 간의 계면 결합력이 약하기 때문으로 보인다.



(a)



(b)

Fig. 6 Relative longitudinal and transverse tensile properties of CNF/PP composites as a function of fiber weight content: (a) tensile modulus; (b) tensile strength.

Fig. 7 은 탄소나노섬유 량에 따른 복합재료의 굴곡 특성 변화를 보인 것이다. 압출공정에 의해 섬유가 배열되었기 때문에 길이 방향의 특성이 폭 방향 특성보다 높게 나타났으며 섬유무게비율 50%의 경우에 가장 높은 굴곡 특성을 보이고 있다. 섬유 무게 비율이 20% 이상에서는, 굴곡 특

성이 계속 증가됨을 볼 수 있다. 섬유 포함량이 증가할수록 폭 방향의 굴곡 강도가 저하되는 것은 응력 집중이 더 많이 생겼기 때문이다.

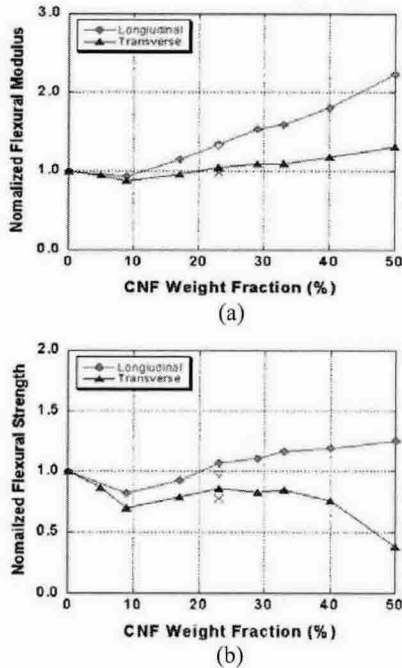


Fig. 7 Relative longitudinal and transverse flexural properties of CNF/PP composites as a function of fiber content: (a) flexural modulus; (b) flexural strength.

Fig. 8은 섬유 포함량 변화에 대한 복합재료의 전단강도 및 전단 탄성계수 변화를 보인 것이다. 특성 변화는 다소의 요동이 있으나 50%의 경우에는 전단 탄성계수와 전단 강도의 차이가 가장 크게 나타났다. 섬유 포함량이 증가할수록 전단 탄성계수는 증가한 반면, 전단강도는 보강효과를 보이지 않으며 50%의 경우에는 응력집중 과다로 인하여 더 감소함을 보인다.

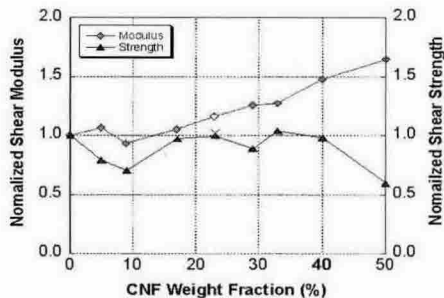


Fig. 8 Relative shear properties of CNF/PP composites as a function of fiber content.

압축 다이 온도 변화에 따른 복합재료 특성 변화를 확인하기 위하여 다이온도 250°C로 고정하여 섬유무게비율 23%의 복합재료 시편을 제조하였다. Fig. 6 - 8에서 ∇ 및 \times 로 표시된 것이 이 시편에 대한 결과이다. 압축 다이온도는 인장 및 전단 특성에는 거의 영향이 없으나 Fig. 7에서 보이는 바와 같이 굴곡강도는 약간 감소하였다.

4. 결론

(1) 분산처리한 탄소나노섬유/폴리프로필렌 분말의 혼합재료를 압출 기계에 투입하여 용융혼합된 5-50% 섬유 무게비를 가지는 복합재료를 제조하였다. 봉 형태의 복합재료 단면을 SEM으로 관찰한 결과 섬유 분포는 비교적 균일하였다.

(2) 특성시험결과, 탄소나노섬유의 포함으로 대체적으로 길이 방향의 특성 향상이 있었다. 섬유 무게비 50%일 때, 인장 탄성계수 및 인장 강도는 100% 및 40% 증가하였으며 굴곡 탄성계수 및 굴곡 강도는 각각 120% 및 25% 증가하였다. 한편, 전단 탄성계수는 65% 증가하였으나 전단 강도는 40% 감소함을 보였다. 전반적으로 볼 때 탄소나노섬유/폴리프로필렌 복합재료의 강도향상은 그리 크지 않았는데 그 주된 이유는 섬유와 기지재료간의 계면 결합력이 낮았기 때문으로 생각된다.

후 기

본 연구는 21C 프론티어 사업 (차세대 소재성형 기술 개발사업)과 기본연구사업의 연구비 지원으로 이루어 졌습니다.

참고문헌

- [1] Thostenson ET, Li C, Chou TW. Nanocomposites in context. *Composites Science and Technology* 2005;65:491-516.
- [2] Breuer O, Sundararaj U. Big Returns from Small Fibers: A Review of Polymer/Carbon Nanotube Composites. *Polymer Composites* 2004;25(6):630-45.
- [3] Kumar S, Doshi H, Srinivasarao M, Park JO, Schiraldi DA. Fibers from polypropylene/nano carbon fiber composites. *Polymer* 2002;43:1701-3.
- [4] Haggenueller R, Gommans HH, Rinzler AG, Fischer JE, Winey KI. Aligned single-wall carbon nanotubes in composites by melt processing methods. *Chem. Physics Letters* 2000;330:219-25.