

論文

사출성형법으로 제작된 MWNT/PMMA 복합재의
기계적 물성에 관한 연구

이원준*, 이상의*, 김천곤**

A Study on Mechanical Properties of MWNT/PMMA Nanocomposites
Fabricated by Injection Molding

Won Jun Lee*, Sang Eui Lee**, Chun Gon Kim*

ABSTRACT

This paper established the procedure to fabricate the MWNT/PMMA nanocomposite by using together with injection molding and film casting processes. The fabrication process made it possible for MWNTs to be well dispersed in the PMMA matrix and also it could maintain the well-dispersed state effectively. And the mechanical material properties and SEM images of the fractural surface were observed. Moreover, a surfactant was used to disperse MWNTs more effectively and mechanical material properties were also investigated.

초 록

본 논문에서는 사출성형법과 용매를 이용한 필름 캐스팅 방법을 혼용하여 MWNT/PMMA 나노복합재료의 제작방법을 확립하였다. 본 제작법을 이용하여, PMMA 모재 내에서 MWNTs의 분산도를 향상시킬 수 있었고 또한 분산상을 유지하면서 복합재료를 제작할 수 있었다. 제작된 복합재료의 기계적 물성을 측정하였고, 주사현미경 사진을 이용하여 파단면에서의 분산도를 확인해 보았다. 아울러 계면활성제가 MWNTs의 분산도 향상 및 기계적 물성 향상에 미치는 영향을 알아 보았다.

Key Words: 다중벽 탄소 나노튜브(multi-walled carbon nanotube), PMMA(polymethylmethacrylate), 복합재료(composite material), 사출성형(injection molding), 필름 캐스팅(film casting)

1. 서 론

1939년, 나일론(Nylon)으로 알려진 폴리아미드(polyamide)가 처음으로 듀퐁(Dupont) 사에 의해서 상용화된 이후 고분자의 활용범위는 급격히 증가하고 있다. 고분자는 기존의 재료들을 대체하고 있을 뿐만 아니라, 항공우주 분야와 같이 더 높은 물성이 요구되는 분야에서도 그 활용범위를 더욱 넓혀가고 있다. 또한 최근 선진국들을 중심으로 보다 우수한 물성을 갖는 재료의 개발을 위한 고분자 응용 복합재료에 대한 연구가

활발히 수행되고 있다.

복합 재료의 제작 과정에서, 재료의 기계적, 전기적인 물성을 향상시키기 위하여 섬유(fiber)나 분말(powder) 형태의 첨가제를 사용하게 되는데, 대표적인 예로는 유리섬유, 탄소 섬유, 카본 블랙 등이 있다. 복합재료의 물성을 강화시키기 위해서 사용되는 첨가제는 재료 물성이 우수해야 할 뿐만 아니라 그 형상 또한 중요한 요소가 된다. 1991년 Iijima[1]에 의해 처음으로 발견된 탄소 나노 튜브(carbon nanotube)는 이러한 요구조건을 만족하는 재료로서, 그 자체로 뛰어난 기계적 전

* 한국과학기술원 기계공학과 항공우주공학전공 대학원

** 한국과학기술원 항공우주공학과, 교신저자(E-mail:cgkim@kaist.ac.kr)

자기적 성질을 갖고 있을 뿐만 아니라 나노 크기의 섬유가 갖는 높은 세장비(aspect ratio)로 인해 복합재료의 보강재로서 가치가 높다[2,3]. 물론, 미세한 크기로 인하여 재료의 취급 및 조작이 어렵고 대량 합성 기술이 개발되지 못하여 가격 경쟁력이 부족한 단점이 있지만, 대량생산을 위한 지속적인 공정 개발과 취급 및 조작에 대한 새로운 기술개발을 통해 생산비용을 절감하고 있는 추세가 있다. 그러므로 나노 튜브를 보강재로 하는 고분자 복합체에 관한 연구는 차세대 복합재료 연구에 있어 하나의 큰 축으로 자리 매김 하고 있다.

나노 복합재료에 관한 기존 연구들은 대부분 나노 입자의 분산 방법에 집중되어 있다[4-7]. 나노 규모에서는 기존의 거시적인 분산 방법을 이용할 경우 분산도를 효과적으로 향상시키는 것이 불가능하므로, 나노 튜브 자체의 물성을 바꾸어 주는 표면 개질(surface treatment), 정제(purification) 등의 방법을 이용해 용매나 폴리머 내에서의 분산도를 향상시키기 위한 선행 연구가 필요하다[8]. 하지만, 이러한 방법들을 이용할 경우 정제 과정에서 나노 튜브의 손실률이 상대적으로 높고 처리 과정이 복잡하며 제조비용이 증가하게 된다. 따라서 나노 튜브를 보강재로 하는 복합재료의 상용화를 위해서는 생산성을 고려한 제작방법에 관한 연구가 필수적이라 하겠다.

본 연구에서는 플라스틱 제품의 대량생산에 일반적으로 사용되는 사출성형법(injection molding process)을 이용하여 나노 복합재료를 제작하고 그 물성을 알아보았다. 우선, 산업체에서 사용하는 사출 성형 과정에 나노 튜브를 첨가하여 복합재료를 제작하였고, 이렇게 제작된 나노복합재료의 물성 변화를 관찰하였다. 다음으로, 용매를 이용한 필름 캐스팅(film casting) 방법을 사출성형법과 혼용하여 성형법을 개선하였고, 이렇게 제작된 복합재료의 물성을 증가시킬 수 있음을 확인하였다. 아울러 계면활성제를 첨가했을 경우, 복합재료 물성의 증가 추이를 관찰하였다. 시편 제작에 사용된 모재로는 내후성, 투명성, 내부식성 등의 특성이 우수하여 기존의 유리 제품을 대체하며 현재 산업 전반에 널리 사용되는 PMMA (polymethylmethacrylate)를 사용하였다.

이와 같이 응용 범위가 넓은 고분자 수지와 생산성을 고려한 고분자 수지 제품 제작법을 이용하여 나노 복합재료를 제작하고 물성을 알아보는 연구를 수행하였다. 이를 통해, 나노 복합재료로 대표되는 차세대 복합재료 연구 분야의 기초 연구를 비롯하여 제작 공정 개발에 크게 기여할 것이며 산업 전반에 파급되는 효과 역시 클 것으로 기대된다.

2. 실험 및 결과

2.1 사출성형법을 이용한 나노복합재료의 제작

사출 성형은 플라스틱 수지의 대표적인 가공법으로 복잡한 형상의 플라스틱 제품을 제작하는데 널리 사용되는

공정이다. 사출 성형은 수지를 가열하여 용융된 상태로 만든 후, 원하는 형상의 금형 내로 고속, 고압으로 주입하여 냉각시킨 후 금형을 열어 성형품을 얻게 된다. 성형 시에 고려해야 할 조건으로는 온도, 압력, 속도, 시간, 회전수(RPM) 및 배압 등이 있으며, 간접적인 조건으로는 환경온도, 냉각수 온도, 사출기의 상태, 노즐의 형태, 제품의 구조적인 특성 등이 있다.

고분자 수지의 사출 성형에 있어서는 수지 자체에 대한 충분한 지식과 경험뿐만 아니라, 성형기기에 대한 전문지식이 바탕 되어야지만 좋은 시편을 제작할 수 있다. 그래서 현재 국내에서 직접 PMMA 수지를 생산하고 있고 아울러 사출 성형 장비를 갖추고 있는 여수 LG-MMA Co.에서 시편을 제작하였다. 시편 제작에 사용되는 사출 성형기는 최소량이 2 kg 용량의 성형기로서 순수 PMMA 원재료에 MWNTs만을 추가로 첨가하여서 ASTM D638 (type I) 규격을 따르는 인장시편을 제작하였다. 실험에 사용된 MWNT는 일진 나노텍에서 구입하였고 화학기상착각법(chemical vapor deposition, CVD)에 의해 제작된 것이다.

실험과정을 살펴보면 다음과 같다. 사출성형기는 용량이 최소 2 kg이므로, 제작하고자 하는 시편의 종류에 따라 총 12 kg의 PMMA를 준비하였다. PMMA 수지의 특성상 흡습성이 높으므로 70 °C의 오븐에서 4 시간 동안 건조시키고, 이렇게 건조된 상태의 재료를 각각 2 kg씩 총 6개로 나누어, 준비된 팩에 각각 다른 wt%의 MWNTs를 넣고 밀폐시킨 다음 MWNTs와 PMMA를 혼합 시켰다. 건조된 PMMA는 알갱이 표면에 정전기적인 성질이 강하기 때문에 표면에 MWNTs 분말이 쉽게 달라붙게 되어서 거시적인 혼합이 가능하였다.

위의 혼합과정을 통하여 준비된 6 가지 wt%의 원재료는 각각 0.0 wt%~1.0 wt%의 MWNTs를 함유한 상태가 되고, 사출기에 주입하기 전까지 밀봉상태를 유지하도록 보관하였다. 준비된 원재료는 LG-MMA Co.에서 보유하고 있는 사출 성형기에 주입되어 시편으로 제작되었다. 사출성형기의 이축 교반기(twin screw) 내에서의 용융·교반 시간은 약 10 초, 스크류 회전수 130 rpm으로 설정하였다. 투입된 시료는 호퍼와 노즐 사이에서 용융·교반 작업이 이루어졌는데, 이 구간에는 5 단계의 가열기가 있고, 설정 온도는 호퍼에서 노즐 방향으로 각각 220 °C, 225 °C, 225 °C, 220 °C, 230 °C로 두었다.

2.1.1 인장실험 및 결과

제작된 시편에 대해서 인장 시험을 수행하였다. 각 시편에 대해서 5 회의 인장 시험을 수행하여서 평균값을 얻었으며, 파단면에서 육안으로 구분될 정도의 기포나 불순물은 발견되지 않았다. 만능 시험기(Instron 4482)를 이용하여 하중에 따른 강성 및 강도를 측정하였고, 결과는 Fig. 1, Fig. 2와 같다.

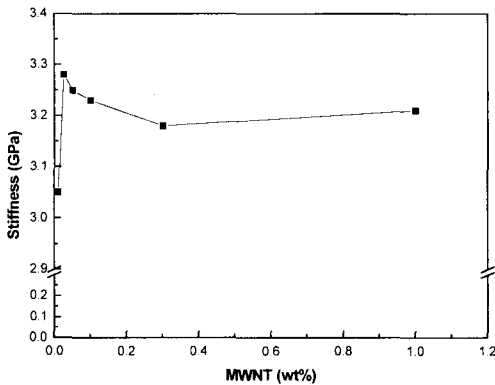


Fig. 1 Change of stiffness with MWNTs concentrations.

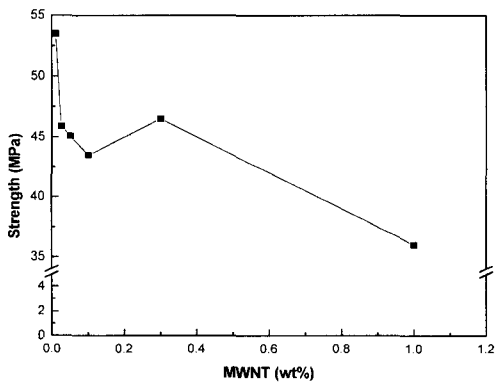


Fig. 2 Change of strength with MWNTs concentrations.

강성의 경우는 Fig. 1과 같이, 0.025 wt%에서 그 값이 소폭 증가하고 이후 비슷한 수준이 유지되는데, 이는 MWNTs 자체의 높은 강성이 모재의 물성에 영향을 주는 것이라고 생각된다. 그러나 Fig. 2에서 볼 수 있듯이, MWNTs의 함량이 증가할수록 복합재료의 강도는 저하되었다. MWNTs를 첨가한 경우에 복합재료의 인장 강도가 예상과 달리 향상되지 못한 이유는, 사출 성형 과정에서 용융·교반 시간이 현저히 부족했기 때문에 MWNTs가 모재 내에서 충분히 분산되지 못했기 때문이고, 아울러 용융된 PMMA는 그 자체의 점성이 높기 때문에 뭉쳐진 형태로 존재하는 MWNTs를 효과적으로 분산시키지 못했던 것으로 판단된다. 또한 모재로 사용된 PMMA의 유연성이 낮은 것도 물성 저하의 원인으로 사료된다. Fig. 3의 주사 전자 현미경 사진은 각각의 시편의 파단면을 보여주고 있는데, 모재 내에서 잘 분산되지 못하고 응집하여 존재하는 MWNTs 덩어리를 확인할 수 있다.

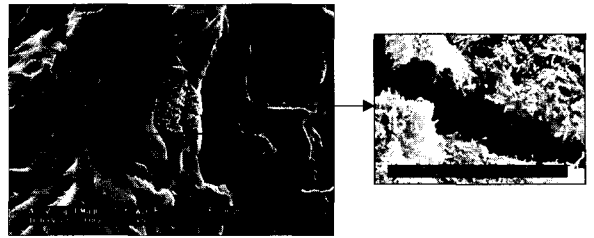


Fig. 3 SEM images of fractured surface.

2.1.2 고찰

예비실험으로 6 가지 종류의 wt%를 갖는 MWNT/PMMA 복합재료를 제작하여 인장실험을 수행하였다.

보강재로 사용되는 MWNTs의 분산 방법이 효율적이지 못했기 때문에, 인장 실험의 결과로 강도가 감소하는 경향을 나타내었다. 또한, 강성의 경우도 소폭 증가하기는 하였으나 그 정도가 예상에 미치지 못하였다. 이는 MWNTs가 모재인 PMMA 내에서 고르게 분산되지 못한 것이 가장 큰 이유라고 생각한다. 또한 위와 같은 결함들로 인해서 실험값의 오차가 크게 나왔기 때문에, 실험 결과 그래프가 뚜렷한 경향성을 보이지 않는 것이라 판단된다. 위 실험을 통하여 문제점을 파악한 다음 본 실험에서는 MWNTs의 분산도 향상을 위하여 필름 캐스팅 방법을 도입하였다.

2.2 필름 캐스팅 방법과 사출성형법을 동시에 이용한 나노복합재료의 제작

지금까지 수행한 실험의 결과를 볼 때, 사출성형법을 이용하여 나노 복합재를 제작하고 기계적 물성을 향상시키기 위해서는 모재 내에서의 MWNTs의 분산도를 충분히 향상시켜야 할 필요성이 있다는 것을 알았다.

기존의 연구에서 볼 때, 나노 복합재료를 제작하는 방식은 크게 두 가지로 나뉜다. 첫 번째는 용매를 이용하여 필름 캐스팅 방법으로 복합재료를 제작하는 방식이다. 고분자와 CNT를 용매에 녹인 후 혼합, 분산 과정을 거쳐서 다시금 용매를 제거한 뒤 복합재료를 제작하게 되는데, 이 방식은 복잡하게 얽혀있는 CNT 다발 속에 폴리머 사슬을 효과적으로 침투시킬 수 있고, 아울러 교반기나 sonicator의 적용이 가능한 액상의 형태이기 때문에 모재 내에서 CNT의 분산도 향상을 꾀할 수 있다. 하지만 경화 과정에서 용매를 완전히 제거하기가 힘들 뿐만 아니라, 제거 과정을 통해 고상으로 변화하는 동안에 CNT가 재응집을 하게 되므로 이러한 현상에 대한 개선이 필요하다. 두 번째 방식은 사출 성형 방식으로[5], 이 방식은 용매를 사용하지 않기 때문에 재응집의 영향을 받지 않는 반면, 용융된 폴리머에 CNT를 혼합하게 되므로 예비 실험의 결과에서 확인해 볼 수 있듯이 MWNTs의 분산성이 다소 떨어짐을 알 수 있었다. 본 실험에서는 위의 두 방식을 혼용하여 각각의

방식에서 나타날 수 있는 단점들을 제거하고, 아울러 장점들을 유지함으로써 복합재료의 물성을 향상시키고자 한다.

2.2.1 실험 과정 및 결과

우선 300 ml의 아세톤에 30 g의 PMMA 펠렛을 혼합한 다음 magnetic stirrer를 이용하여 용해시킨다. 또 다른 플라스크에는 200 ml의 아세톤에 wt%를 고려한 MWNTs를 혼합하여 두 시간 동안 sonication 과정을 거친다. 두 용액을 하나의 플라스크에 넣은 후, homogenizer를 이용하여 1시간 30분 동안 교반을 한다. 이후, 필름 몰드와 오븐을 이용하여 상온에서 48 시간, 50 °C에서 24 시간 동안 건조 시켜서 2 mm 두께의 평판을 제작한 다음 분쇄기를 이용하여 분말 형태로 제작한다. 이렇게 제작된 복합재료 분말은 MWNTs의 wt%가 높기 때문에, 순수 PMMA 펠렛에 적당량을 혼합 시켜서 원하는 wt%로 맞춘 후 기존의 사출성형법과 동일한 과정을 거쳐서 시편을 제작하였다. 앞선 실험의 경우는 LG-MMA Co.의 대용량 사출성형기를 사용하여 시편을 제작하였으나, 본 실험의 경우는 제작 변수의 조절을 위해서 소용량 사출 성형기를 이용하여 시편을 제작하였다. 제작된

시편에 대해 인장실험을 수행하였고, 그 결과를 Fig. 4, Fig. 5에 나타내었다.

우선, 사출성형법만을 이용하여 제작한 나노복합재의 경우와 비교해 볼 때, 필름 캐스팅 방법과 사출성형법을 혼용하여 제작한 나노복합재료의 강도가 현저히 향상됨을 알 수 있었다. 아울러, MWNTs가 전혀 첨가되지 않은 PMMA 자체의 물성보다도 높은 인장강도를 보이는 것으로 보아, MWNTs의 첨가로 인하여 재료의 물성이 향상됨을 확인하였다. 아래의 SEM image에서는 파단면의 전 영역에서 균일하게 분포되어 있는 MWNT를 볼 수 있다.

다음으로, 계면활성제를 첨가했을 경우 나노복합재의 물성변화를 관찰하는 실험을 수행하였다. 시편 제작과정은 앞선 실험의 경우와 동일하지만, 아세톤에 MWNTs를 혼합하는 과정에서 계면활성제인 SDS(sodium dodecyl sulfate)를 첨가하여 시편을 제작하였다. 계면활성제는 쉽게 혼합되지 않는 두 물질 사이의 계면에 작용하여서 두 물질간의 혼합을 가능하게 해 주는 역할을 수행한다[9]. 따라서 폴리머 모재 내에서의 MWNTs 분산도를 향상시키는 목적으로 SDS를 이용하였다. 첨가된 MWNT는 0.01 wt%로 고정해두고 SDS의 첨가량은 전체 재료의 무게 대비 0.001, 0.01, 0.1 wt% 3가지로 하였으며 각각 제작된 시편에 대해서 인장실험을 수행하였다. 실험 결과 Fig. 7에서 볼 수 있듯이, 첨가된 SDS의 양이 0.01 wt% 인 경우 복합재의 물성이 향상됨을 볼 수 있었다. 이는 계면활성제가 MWNTs와 폴리머 사이의 계면을 활성화 시켜서 MWNTs의 분산도 향상에 기여하였고, 또한 계면에서의 화학적 작용으로 인해서 친화도가 낮은 두 물질 사이의 가교역할을 수행하여 재료의 강도를 증가시켰기 때문이라고 파악된다. 그러나 SDS의 첨가량이 0.001 wt%, 0.1 wt%인 경우는 인장강도가 낮아짐을 알 수 있는데 이는 SDS의 양이 지나치게 많게 되면 분산도 향상에 기여하는 정도를 넘어서서 SDS 그 자체가 복합재료 인장 물성의 결함으로 작용하기 때문이라고 판단된다 [10].

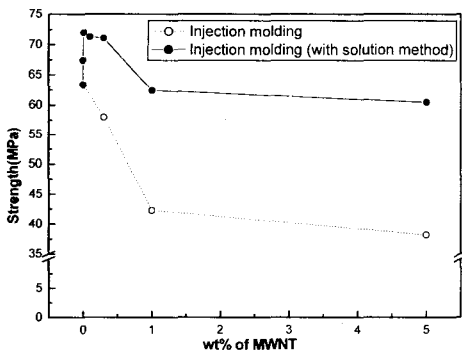


Fig. 4 Change of strength with MWNTs concentrations.

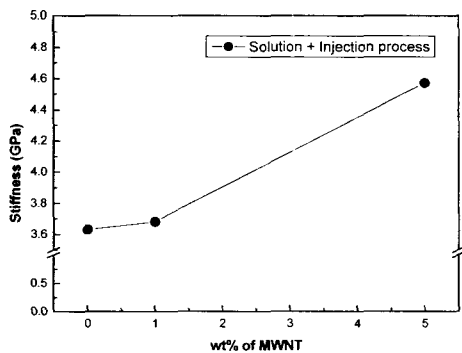


Fig.5 Change of stiffness with MWNTs concentrations.

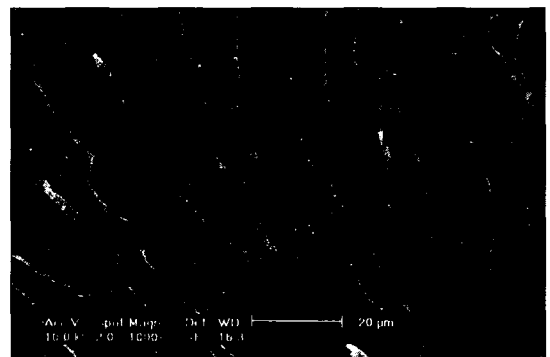


Fig. 6 SEM images of fractural surface.(5.0wt%)

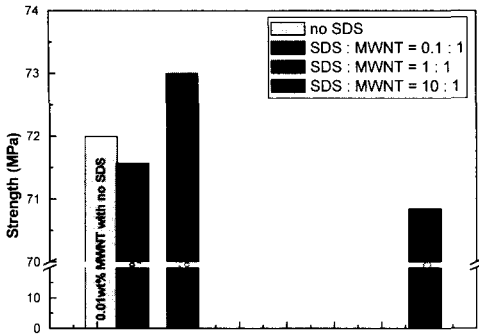


Fig. 7 Change of strength with MWNTs concentrations.

2.2.2 고찰

사출성형법만을 이용하여 제작된 시편의 경우는 그 물성이 향상되지 않는다는 사실을 알고, 용매를 이용한 시편 제작법을 추가로 도입하여 시편을 제작하였다. 두 가지 방식을 혼용할 경우 각각의 방식에서 나타날 수 있는 단점들, 즉 용매를 이용한 경우에 발생할 수 있는 재응집의 문제와 경화 과정에서 나타나는 용매의 제거와 관련된 문제뿐만 아니라, 또한 사출성형법을 사용할 경우 모재의 점도가 높아서 MWNTs의 분산이 용이하지 못하다는 단점들을 제거할 수 있었다. 또한 각각의 방식들의 장점, 즉 용매를 이용한 경우에 분산이 효과적이라는 것과, 사출성형을 사용했을 경우의 급격한 경화과정을 통해서 재응집 현상을 방지할 수 있으며, 고온의 교반 과정을 통해서 미세하게 남아있는 용매를 제거할 수 있다는 장점들을 유지하면서 시편을 제작할 수 있었다. 인장시험 결과, 제작된 나노 복합재의 물성이 증가함을 확인하였다. Fig. 3과 Fig. 6의 SEM image의 결과에서 볼 수 있듯이, 사출성형방법만으로 제작된 시편의 파단면에서는 뭉쳐진 형태로 존재하는 MWNTs 덩어리를 볼 수 있었지만, 용매를 이용한 필름 캐스팅 방법을 추가로 도입하여 제작한 시편의 파단면에서는 고르게 분산된 MWNTs를 발견할 수 있었다. 아울러 필름 캐스팅 과정에서 적정량의 계면활성제를 첨가하여 복합재료를 제작할 경우 그 물성이 향상될 수 있는 가능성을 확인하였다.

3. 결론

사출 성형 방법을 이용하여 MWNT/PMMA 복합재료를 제작하였고, 기계적 물성을 측정해 보았다.

예비실험 단계에서는 기존의 고분자 수지 제품을 생산하는 방식인 사출 성형 방법을 그대로 이용하여

MWNT/PMMA 복합재료의 제작 가능성을 검증해 보았고, 이렇게 제작된 시편을 이용하여 기계적 물성 측정 시험을 수행함으로써 재료의 물성을 측정할 수 있는 일련의 실험 과정들을 확립하였다.

본 실험에서는 복합재료의 인장 강도를 증가시키기 위해서 용매를 이용하는 필름 캐스팅 방법과 사출성형법을 혼용하여 복합재료를 제작하였다. 인장실험을 수행한 결과, 인장강도는 평균 15% 이상 증가하였으며 강성 또한 순수 PMMA 대비 17.5% 증가를 보였다. 아울러 계면활성제를 첨가했을 경우, 강도는 최대 17%이상 증가함을 볼 수 있었다. 예비실험에서는 인장강도의 증가를 보지 못했지만, 새로운 제작법을 적용한 결과 인장강도가 증가함을 알 수 있었다. 이는 용매를 사용하여 폴리머 내에서 MWNTs를 분산시켰기 때문에 분산도가 현저히 향상되었기 때문이며, 아울러 사출성형법을 적용하였기 때문에 분산된 MWNTs가 재응집 되는 현상을 보이지 않았기 때문이라 사료된다. 또한 용매로 사용된 아세톤은 사출 성형 과정 중 거의 진량이 기화되어 소산되므로 잔류 용매로 인한 물성저하를 막을 수 있었기 때문이다. 결과적으로 본 실험에서는 나노 복합재를 제작함에 있어서 용매를 사용하여 분산성을 향상시켰으며, 사출성형법을 이용하여 분산성을 유지하였기 때문에 제작된 시편의 인장불성이 증가하게 되었음을 확인하였다.

후 기

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

참고문헌

- 1) S. Iijima, "Helical Microtubules of Graphitic Carbon," *Nature*, Vol. 354, No. 6348, 1991, pp. 56-58.
- 2) D.D.L. Chung, "Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of Carbon Materials," *Carbon*, Vol. 39, 2001, pp. 279-285.
- 3) Shui X, et al., "Submicron Diameter Nickel Filaments and Their Polymer-Matrix Composites," *Journal of Materials science*, Vol. 35, 2000, pp. 1773-1785.
- 4) J. Sandler, M. S. P. Shaffer, et al., "Development of a Dispersion Process for Carbon Nanotubes in an Epoxy matrix and Resulting Electrical Properties," *Polymer*, Vol. 40, 1999, pp. 5967-5971.
- 5) Rodney Andrews, David Jacques, Micael Minot, Terry

- Rantell, "Fabrication of Carbon Multiwall Nanotube/Polymer Composites by Shear Mixing," *Macromolecular materials and Engineering*, Vol. 202, 2002, pp. 395-403.
- 6) Cheol Park, Zoubeida Ounaies, Kent A. Watson, Roy E. Crooks, et al., "Dispersion of Single Wall Carbon Nanotubes by in situ Polymerization under Sonication," *Chemical Physics Letters*, Vol. 364, 2002, pp. 303-308.
- 7) A. Allaoui, S. Bai, H. M. Cheng, J. B. Bai, "Mechanical and Electrical Properties of a MWNT/Epoxy Composite," *Composites Science and Technology*, Vol. 62, 2002, pp. 1995-1998.
- 8) X. Gong, J. Liu, S. Baskaran, R. D. Noise, J. S. Young, "Surfactant-Assisted Processing of Carbon Nanotube/Polymer Composites," *Chemistry of Materials*, Vol. 12, No. 4, 2000, pp. 1049-1052.
- 9) B. Safadi, R. Andrews, E. A. Grulke, "Multiwalled Carbon Nanotube Polymer Composites : Synthesis and Characterization of Thin Films," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 84, No. 14, 2002, pp. 2660-2669.
- 10) Brigitte Vigolo, Alain Penicaud, Claude Coulon, et. al., "Macroscopic Fibers and Ribbons of Oriented Carbon Nanotubes," *Science*, Vol. 290, pp. 1331-1334.