

화학적으로 기능화된 탄소나노튜브를 사용한 고분자 복합재료의 제조 및 물성 평가에 대한 연구

김태구* · 곽정준** · 이내성** · 이종희** · 박주혁†

(2004년 3월 11일 접수, 2004년 8월 19일 심사완료)

Manufacturing/Material Property Characterization of Polymer Nano-composites with Chemically Functionalized Carbon Nanotubes

Taegoo Kim, Jeungchoon Goak, Naesung Lee, Jongwhi Lee and Joohyuk Park

Key Words: Multi-Walled Carbon Nanotubes(다중벽 탄소나노튜브), Functionalization(기능화), Nano-Composites(나노복합재료), Mechanical Properties(기계적물성치)

Abstract

This study aims to obtain fundamental understandings involving the manufacturing processes of nano-composites with chemically surface-modified multi-walled carbon nanotubes(MWCNT), and explore the role of functionalized MWCNTs in the epoxy/MWCNT composites. For this purpose, MWCNTs were purified by the thermo-chemical oxidation process, and incorporated into an epoxy matrix by in situ polymerization process, the surface of MWCNTs were functionalized with carboxyl functions which were demonstrated by an infrared spectroscopy. The mechanical properties of epoxy/MWCNT nano-composites were measured to investigate the role of a chemically functionalized carbon nanotubes. To improve the dispersion quality of MWCNTs in the epoxy matrix, methanol and acetone were exploited as dispersion media with sonification. The epoxy/MWCNT nano-composites with 1 or 2 wt.% addition of functionalized carbon nanotubes show an improved tensile strength and wear resistance in comparison with pure epoxy, which shows the mechanical load transfer improves through chemical bonds between epoxy and functionalized MWCNTs. The tensile strength with 7 wt.% functionalized MWCNTs increases by 28% and the wear resistance is dramatically improved by 100 times.

1. 서 론

최근 나노기술의 발전으로 인하여 나노 크기의 입자 생산이 가능해졌다. 탄소나노튜브, Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiC 등의 나노 입자를 고분자 기지의 강화재로 사용하는 복합재료를 나노 복합재료라 한다. 이러한 나노 강화재는 기존 복합재료에 일반

적으로 사용되는 강화재에 비하여 넓은 접촉면적을 가지므로 기계적, 열적, 전기적 특성 등이 향상되며 다양한 기능을 구현할 수 있는 새로운 재료로서 주목을 받고 있다. 특히 탄소나노튜브는 일반 분말 형태의 소재보다 기계적, 전기적 특성이 뛰어나며, 직경에 대한 길이의 비인 종횡비(aspect ratio)가 매우 커 가장 이상적인 나노 강화재료로 알려져 있다. 따라서 국내외적으로 탄소나노튜브를 이용한 나노 복합재료에 관련된 연구가 많이 진행되고 있다.⁽¹⁻³⁾ 기상합성법(gas phase synthesis)으로 생산된 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotubes, MWCNT)는 근래에 국내기술로도 대량합성이 가능하게 되어 활용도에 대한 관심이 점차 높아지게 되었다.⁽⁴⁻⁶⁾

* 책임저자, 회원, 세종대학교 기계공학과
세종-일진자동차부품연구소

E-mail : jhpark@sejong.ac.kr
TEL : (02)3408-3771 FAX : (02)3408-3333

* 세종대학교 공과대학 기계공학과

** 세종대학교 공과대학 나노공학과

본 논문에서는 화학적으로 MWCNT의 표면을 개질하여 다양한 용재에 분산시킨 후 이를 고분자 유기물인 epoxy에 혼합한 epoxy/MWCNT 복합재료를 제작하여 기능화 및 함유량에 따른 나노복합재료의 기계적 물성을 실험적으로 고찰함으로써 제시된 기능화 및 분산 방법의 유효성을 검증하고자 한다.

2. 탄소나노튜브의 정제 및 기능화

2.1 다중벽 탄소나노튜브의 정제

일반적으로 기상합성법에 의하여 제조된 탄소나노튜브는 순도가 높은 것으로 알려져 있다. 그러나 합성시 사용된 금속 촉매, 촉매 담지체인 알루미나, 비정질 형태의 탄소 분말이 존재하게 된다. 이러한 불순물은 나노 복합재료를 제조할 때 탄소나노튜브에 의한 정확한 물성 향상을 평가할 수 없기 때문에 정제과정을 통하여 불순물을 제거하여야 한다. 이를 위하여 열처리와 산처리 공정을 사용하였다. 사용된 다중벽 탄소나노튜브는 일진나노텍^(주)에서 생산된 것이다.

2.1.1 탄소나노튜브의 열처리 정제

대기 분위기로에 무게를 측정한 탄소나노튜브를 석영관에 넣고 로의 온도를 600~700°C로 유지하여 30분 정도 산화시키면 10~20%의 무게 감소가 발생한다. 이러한 과정을 통하여 탄소나노튜브 합성에 사용된 금속 촉매를 감싸고 있는 탄소가 제거되면서 산처리 공정의 효율을 높일 수 있게 된다. 또한 고온 산화를 통하여 비정질 탄소도 같이 제거되는 효과를 얻을 수 있다.⁽⁹⁾

2.1.2 탄소나노튜브의 산처리 정제

금속 촉매를 제거하기 위하여 염산, 황산 또는 질산 등을 사용한다. 염산의 경우 산화력이 약하므로 알루미나를 제거하는 능력이 떨어지나 탄소나노튜브의 표면을 덜 손상시키며 표면에 도입되는 기능기도 적다. 황산은 알루미나를 용이하게 제거할 수 있으나 다른 불순물을 생성시키고 표면에 기능기 및 결합을 많이 발생시키므로 탄소나노튜브의 결정성을 나쁘게 하는 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 중간 정도의 영향을 미치는 질산과 산화력을 높이기 위하여 황산을 섞어서 사용하였다.

탄소나노튜브 내의 탄소는 $1s^2$, $2s^2$, $2p^2$ 전자배열을 가지며 $2s$ 궤도의 전자 한 개가 $2p$ 궤도로 전이하여 공유결합을 이루고 있다. 그라파이트 결정구조에서 한 개의 탄소원자는 3개의 인접 탄소원자와 평면에서 sp^2 로 표현되는 강한 σ 결합을 이루며 나머지 p 궤도의 전자는 이 평면과 수직으로 약한 π 결합을 이룬다. 탄소나노튜브의 표면에는 이러한 화학결합이 끊어진 결함이 존재하고, 또한 산처리 및 초음파 처리로 인하여 더욱 많은 결함이 발생하게 된다. 이 부위에 산화 시 발생한 -OH가 붙어 카르복실기를 형성하게 되어 기능화가 되는 것으로 알려져 있다.⁽¹⁰⁾

60% 질산과 95%의 황산을 1:3으로 섞은 산 300ml 당 1g의 비율로 탄소나노튜브를 첨가한 후 80~90°C에서 120분간 초음파 처리를 하였다. 원심분리기를 사용하여 탄소나노튜브를 분리하고, 물로 중화시킨 후 $1\mu m$ 직경을 갖는 박막 필터를 사용하여 탄소나노튜브를 분리하였다. 이를 건조하면 99.5~99.8%의 고순도를 갖는 탄소나노튜브를 얻을 수 있었다.

Fig. 1은 원시료와 산처리 및 분리 공정을 거친 시료의 SEM 사진을 보여주고 있다. 사진에서 보는 바와 같이 원시료의 길이는 대략 $15\mu m$ 이나 위의 공정 작업을 거친 탄소나노튜브는 대략 400~600nm의 길이를 갖게 된다.

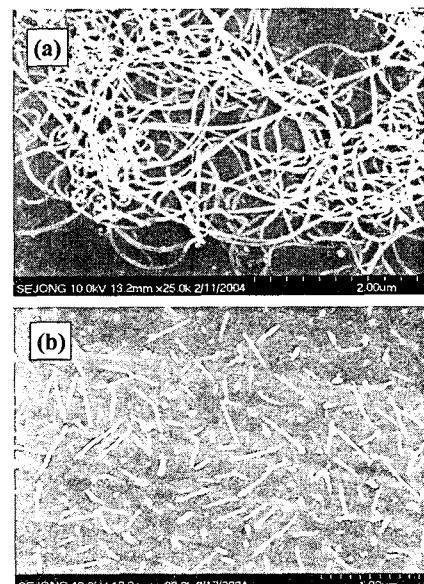


Fig. 1 SEM images (a)as-received, and (b)after acid-treated MWCNTs

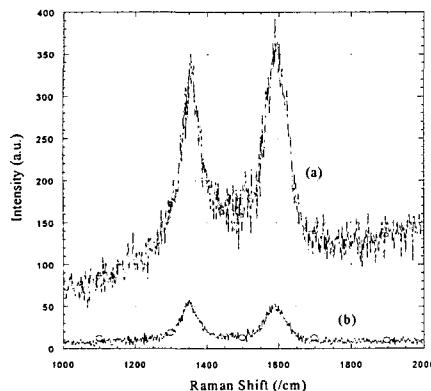


Fig. 2 Raman spectra of (a) as-received and (b) after acid-treated MWCNTs

2.2 정제 후 기능화와 불순물 검사

위의 정제 과정을 통하여 얻은 탄소나노튜브의 정제 정도와 기능화를 확인하기 위하여 EDS (Energy dispersive x-ray spectroscopy)와 FT-IR (Fourier transform infrared spectroscopy)를 사용하였다.

정제 전 EDS 분석결과 Fe, S와 Al 등 금속 불순물이 5%미만으로 관찰되었다. 이러한 불순물은 열화학기상법으로 탄소나노튜브를 합성하는 단계에서 사용되는 Al_2O_3 와 ferrocene에서 비롯된 것이고 황은 촉진제로 사용된 것으로 보인다. 정제 후 이러한 불순물은 잘 관찰되지 않는다.

Fig. 2의 Raman 스펙트럼에서 1350cm^{-1} 과 1580cm^{-1} 에 두 개의 peak가 나타나는데 이는 각각 무질서한 탄소의 결합(D peak)과 graphite 구조를 갖는 탄소결합의 stretching mode(G peak)에 해당한다. D peak과 G peak의 강도비(I_D/I_G)에서 탄소나노튜브의 결정성을 평가할 수 있다. 정제 처리 후 D peak의 강도비가 증가한 것으로부터 산처리 정제에 의한 탄소나노튜브 표면이 손상을 입어 결정성이 저하된 것으로 사료된다.

Fig. 3은 정제 후의 탄소나노튜브에 대한 FT-IR 관찰 결과를 보여주고 있다. 이 방법은 정량적으로 탄소나노튜브 표면이나 끝단에 얼마나 많은 양의 기능화가 일어났는지 알 수 없으나 정성적으로 끝단 부위 및 산처리에 의해 생성된 표면 결합 부위에 기능기가 형성되는 것을 관찰할 수 있다. 따라서 산처리 정제 과정을 통하여 탄소나노튜브는 카르복실기(-COOH)에 의하여 기능화된 것을 알 수 있다.

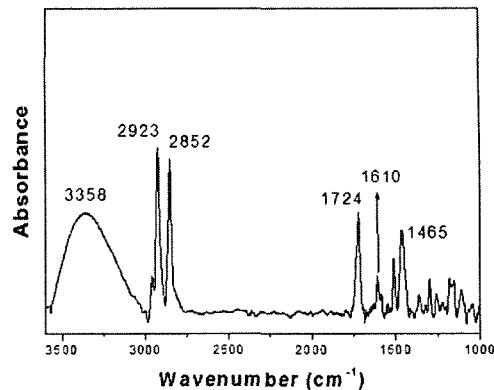


Fig. 3 FT-IR spectra for acid-treated MWCNTs

FT-IR 스펙트럼에서 관찰되는 페놀기(3358cm^{-1})와 카보닐기(1724cm^{-1})는 카르복실기(-COOH)로서 탄소나노튜브의 끝단과 표면의 결합 부위에 부착된 것이다. 이러한 카르복실기는 고분자 수지와 강한 공유결합을 이루어 탄소나노튜브 나노 복합재료의 기계적 물성을 강화시키는 결정적인 역할을 담당한다. 1923 및 2852 , 1465cm^{-1} 에서 관찰되는 CH_2 는 산을 이용한 화학적 정제과정에서 발생된 수소 원자가 서로 결합하게 되고 탄소나노튜브의 불순물로 존재하던 탄소와 결합하여 생성된 것으로 판단된다.

3. 시편 제작

3.1 분산 연구

정제된 탄소나노튜브는 분말상태로 존재하게 된다. 탄소나노튜브 간의 van der Waals 힘에 의하여 서로 응집되는 현상이 발생하게 되므로 고분자 유기물에 첨가하여 나노 복합재료를 제조하기 전 적절한 용재를 분산재로 사용하여 분산 정도를 높일 필요가 있다. 본 연구에서는 용매로 널리 사용되는 아세톤과 메탄올을 사용하여 초음파 처리 전/후의 분산 정도를 비교함으로써 분산특성이 우수한 용매를 선택하였다. Fig. 4는 아세톤과 메탄올에 탄소나노튜브를 첨가한 용액을 초음파를 이용하여 상온에서 10분간 분산하고 12시간 경과한 후 부유물을 광학현미경을 사용하여 관찰한 결과이다. 두 용매 모두가 우수한 분산 결과를 보이나 메탄올은 고분자 기지로 사용하고자 하는 epoxy와 잘 혼합되지 않으므로 시편을 제작하는 경우 손

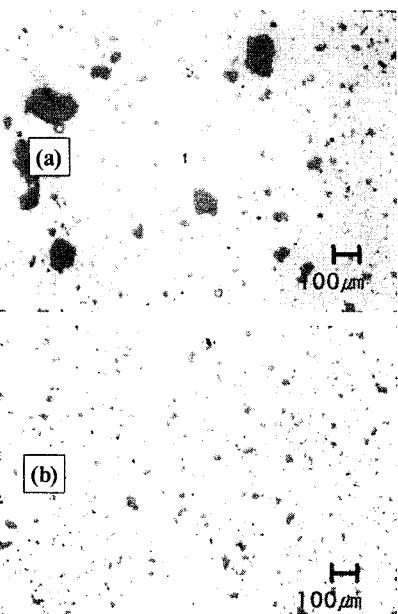


Fig. 4 Optical microscope images of MWCNTs dispersed in (a)acetone and (b)methanol

쉽게 분리할 수 있는 장점이 있고, 아세톤에 비하여 응집된 입자가 약 4배 정도 작은 것으로 관찰되어 메탄올을 사용하기로 하였다.

3.2 시험편 제작

고분자 유기물에 탄소나노튜브 첨가가 미치는 물성향상에 대한 평가를 위하여 epoxy는 금호피엔비화학(주)에서 생산되는 KER828을 사용하였고 경화제는 삼무수물 계통의 KB1089를 사용하였다.

본 연구에서는 탄소나노튜브의 기능화가 나노복합재료의 물성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 기능화된 탄소나노튜브와 기능화되지 않은 탄소나노튜브를 사용하여 시험편을 제작하였다.

시험편 제작은 아래와 같다.

(a) Methanol에 분산된 탄소나노튜브를 KER828에 첨가한 후 용기에 담아 상온에서 볼밀을 사용하여 350RPM으로 30분간 혼합한다.

(b) KER828과 탄소나노튜브 혼합물을 아래로 침전되고 methanol이 위로 떠오르면서 층을 이루므로 손쉽게 분리가 된다. 분리된 KER828/탄소나노튜브 혼합물을 자기교반기를 사용하여 70~80°C로 가열하면서 잔류 methanol을 제거한다.

(c) Epoxy/MWCNT 혼합물을 전공상태에서 2시

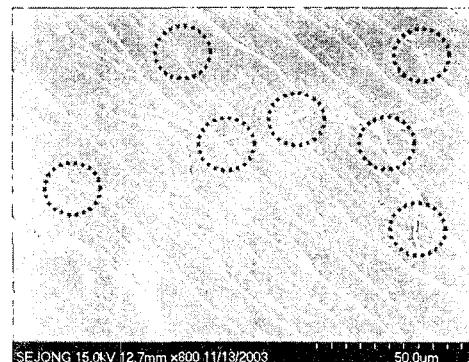


Fig. 5 SEM images of fracture surface of epoxy/MWCNT composites with 7 wt.% of MWCNTs (circled marks show MWCNTs)

간 정도 탈포한 후 경화제와 상온에서 혼합을 한다. 이를 볼밀을 사용하여 350RPM에서 30분간 혼합한다.

(d) 위에서 준비된 혼합물을 5분간 초음파 처리를 한 후 실리콘 고무로 제작된 금형에 진공충진법을 사용하여 충진시켜 시편을 제작한다.

Fig. 5는 epoxy(KER828+KB1089)에 7wt.%의 기능화된 탄소나노튜브를 혼합한 나노 복합재료의 인장시험 파단면을 찍은 SEM 사진이며, 국부적으로 응집된 부분이 없이 골고루 잘 분산된 형태를 보여주고 있다.

4. 기계적 물성 평가 결과 및 검토

산처리 경제 과정에서 탄소나노튜브의 표면과 끝단에 생성된 기능기가 나노 복합재료의 기계적 물성에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 기능화 탄소나노튜브와 비기능화 탄소나노튜브를 고분자 유기물인 epoxy에 혼합하여 시편을 제조하여 인장강도와 마모 특성을 평가하였다.

4.1 인장 강도 평가

인장실험은 MTS 810을 사용하였으며, 상온에서 cross head 스피드를 0.5mm/min., 그립 압력은 0.5Pa로 실시하였다. 시편의 변형율을 측정하기 위하여 시편에 스트레인게이지를 부착하였다. MWCNT의 함유량에 대한 인장강도를 알아보기 위하여 시편 전체 무게에 대해 1~7 wt.%까지 1 wt.% 씩 증가시켜가며 각각 3개의 시편을 제작한 후 인장강도를 측정하였다.

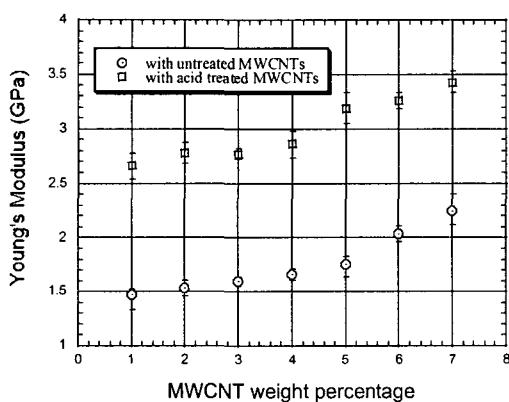


Fig. 6 Young's modulus with contents of MWCNTs in the epoxy/MWCNT nano-composites

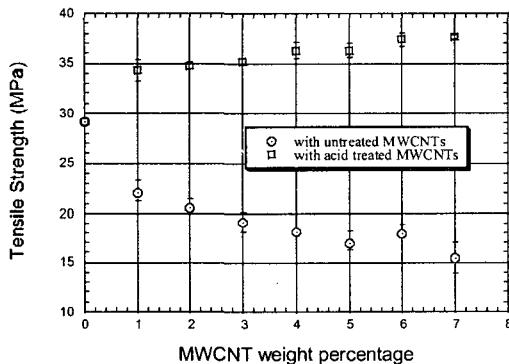


Fig. 7 Tensile strengths with contents of MWCNTs in the epoxy/MWCNT nano-composites

인장실험 결과 Fig. 6과 같이 탄소나노튜브를 epoxy(인장강도: 1.3 GPa)에 함유시키면 재료의 탄성계수가 증가하였다. 이는 epoxy에 비하여 탄성계수가 큰 탄소 성분이 재료에 포함되기 때문이라고 생각된다. Fig. 7은 시편의 인장강도를 보여주고 있다. 비기능화 탄소나노튜브를 사용한 시편의 인장강도는 순수한 epoxy에 비하여 작으며, 함유량이 증가하면서 감소되는 것이 관찰된다. 인장강도가 감소된 것은 계면에 기능화가 형성되지 않아 보강재인 탄소나노튜브의 계면과 epoxy 기지와의 응력 전달 기능을 제대로 되지 못한 것으로 판단된다.

또한 epoxy 기지에 함유된 탄소나노튜브가 응집되어 미세 결합을 형성하여 응력 집중효과를 발생하기 때문이다. 반면 기능화 탄소나노튜브

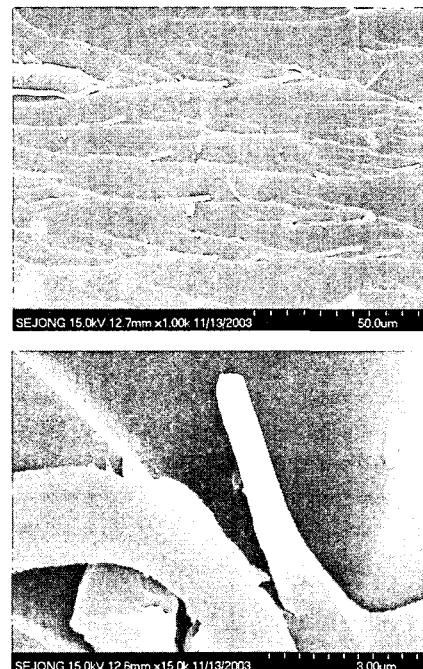


Fig. 8 SEM images of fracture surface in the epoxy/MWCNT nano-composite with 7 wt.% functionalized MWCNTs

가 함유된 시편의 인장강도는 함유량이 증가되면 높을수록 증가되었으며 변형률도 감소하였다. 이는 기능화 탄소나노튜브의 표면의 카르복실기가 epoxy 수지와 공유 결합을 이루므로 비기능화 탄소나노튜브에 비하여 계면을 통한 응력전달이 원활히 이루어지므로 강화재로서의 역할을 충분히 하게 되고, 고분자 수지에 탄소나노튜브가 첨가될 때 탄소나노튜브의 표면과 끝단에 존재하는 카르복실기가 서로 반발하기 때문에 epoxy 기지 내에서 분산이 원활하게 이루어져 결합이 발생하지 않기 때문이다.

Fig. 8은 기능화 탄소나노튜브가 7 wt.% 함유된 인장실험 시편 파단면의 SEM 사진으로 산처리 과정에 의하여 캡이 잘려져 나간 모습과 파단 후에도 탄소나노튜브에 epoxy가 감싸고 있는 것이 관찰되며 미소기공이 관찰되지 않는다. 따라서 탄소나노튜브의 기능화에 의하여 epoxy와 완전결합에 가까운 강한 공유결합을 이루다는 것을 증명한다. 탄소나노튜브를 이용한 고분자 기지 복합재료를 제조하는 과정에서 산처리에 의한 표면

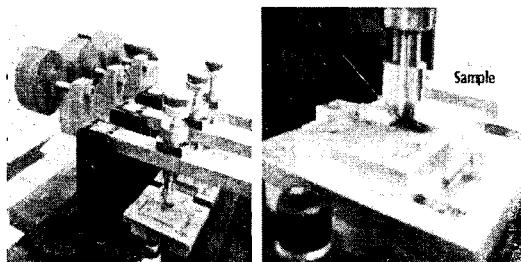


Fig. 9 Close-up view of wear tester and its setup

기능화의 중요성과 적절한 용매 및 초음파 처리에 의한 분산의 중요성을 보여준다.

4.2 마모특성 평가

Fig. 9는 마모특성 평가에 사용된 pin-on-disk 마모 실험장치로써 마찰 접촉면의 길이, 하중, 시편을 고정하는 지그의 위치 등을 조절하여 원하는 실험을 할 수 있다. 본 실험에서는 한 개의 시편에 두 번 이상의 실험을 가능하게 하기 위해 좌우의 움직임은 고정시키고, 앞뒤의 움직임은 가능하게 설계된 지그를 사용하였다. 지렛대의 원리를 이용하여 추의 무게를 조절함으로 수직하중을 시편에 가하였다.

시편을 비눗물로 세척한 후 60~70°C에서 5분간, 상온에서 15분간 건조시킨다. 세척과 건조가 끝난 시편을 저울로 초기무게를 측정한 후, 마모시험기의 지그에 고정시킨다. 인장 시편과 같은 방법으로 만들어진 13mm×13mm×3mm 마모 시편과 지르코니아 불이 접촉한 채로 상대직선왕복운동을 하게 되며 움직이는 거리는 1cycle 당 10mm, 불의 직경은 10mm, 접촉하중 45N, 총 20,000cycle 동안 실험을 실시하였다. 마모량은 측정범위가 10⁻⁵g인 전자저울로 측정하여 초기값과 비교하여 마모량을 계산하였다.

Fig. 10의 (a)와 같이 마모 실험 전/후의 순수 epoxy 시편을 비교하면 마찰면은 고온이 발생함으로 용착되어져 굳어지게 된다. 이러한 것은 용착상이 일종의 날 끝 효과로 일어나 피삭제를 뜯고 지나가는 과정을 거침으로 발생, 성장, 탈락을 반복 순환하는 일종의 구성인성과 같은 효과이다. Fig. 10의 (b)는 비기능화 탄소나노튜브 시편의 마모 전/후 표면상태로서 주축의 흔적은 Fig. 10(a)의 시편에 비하여 극히하나 뜯김 현상은 파랑과 같이 더욱 심해진 것을 알 수 있었다. Fig.

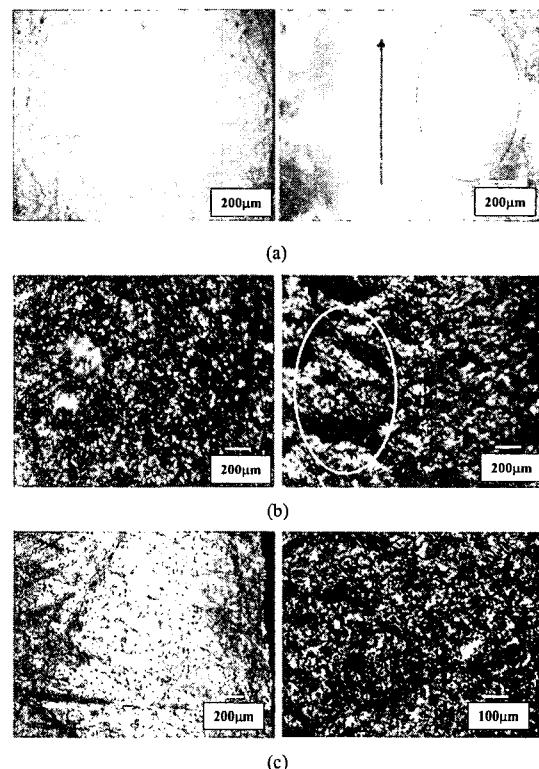


Fig. 10 Optical microscope images of the wear tracks in (a) pure epoxy, (b) composites non-functionalized MWCNTs, and (c) with the acid-treated MWCNTs

10(c)는 기능화 탄소나노튜브 시편의 마모면을 보여주고 있다. Fig. 10(a)의 시편과 비교하여 굽힘 흔적의 폭이 약 1mm로 작고 깊이 역시 매우 낮았다. 또한 비기능화 탄소나노튜브 또는 순수 epoxy로 제조된 시편에서 관찰되었던 파랑 효과가 존재하지 않음을 알 수 있다. 이러한 것은 탄소나노튜브의 표면에 형성된 기능기와 epoxy가 공유결합을 형성하면서 재료의 마모 특성을 향상시킴을 알 수 있다. 이는 마찰면에 노출되는 탄소나노튜브가 슬라이딩 효과에 의한 윤활특성을 향상시키기 때문이다.⁽⁹⁾

Table. 1은 순수 epoxy, 비기능화 및 기능화 탄소나노튜브 복합재의 탄소나노튜브 함유량에 따른 마모 실험 결과이다. 비기능화 탄소나노튜브가 함유된 경우 순수 epoxy 시편에 비하여 마모 특성이 함유량의 증가에 따라 악화됨을 알 수 있다. 기능화 탄소나노튜브의 경우 순수 epoxy 시편에 비하여 마모량이 1% 내외로 강한 내마모 특성을 보인다.

Table 1 Wear weight after 20,000 cycles (unit: g)

wt.%	Untreated MWCNTs	Acid treated MWCNTs
1	346.2	3.3
2	380.4	3.7
3	423.2	2.7
4	422.5	3.3
5	402.7	3.6
6	403.3	4.0
7	434.8	3.7

(Wear weight for an epoxy specimen: 338.3g)

5. 결 론

탄소나노튜브의 정제 과정에서 발생하는 기능기가 나노 복합재료의 기계적 물성에 미치는 영향을 조사하였으며, 분산용제를 이용한 탄소나노튜브의 응집방지 및 나노 복합재료 제조 공정에 대한 방안을 제시하였다. 본 연구에서 얻어진 결론은 아래와 같다.

(1) 열산화법과 질산/황산을 사용한 탄소나노튜브의 정제 방안과 부수적인 기능화에 대해 확인하고,

(2) Methanol을 용매로 사용하고 불밀과 초음파를 사용한 최적 분산을 도출하여

(3) 복합재료 제조 공정에서 발생할 수 있는 기공 및 응집 방지를 위한 방안을 제시하였다.

(4) Epoxy/MWCNT 나노 복합재료는 기능화 탄소나노튜브를 사용하는 경우 인장강도가 1.2~1.3 배, 내마모성은 100배 향상되었다.

후 기

본 연구는 2003년도 한국과학재단 특정기초연구(과제번호 R01-2003-000-10072-0)의 연구비 지원에 의하여 수행되었음.

참고문헌

- Iijima, S., 1991, "Helical Microtubules of Graphitic Carbon," *Nature*, Vol. 354, pp. 56~58
- Gojny, F. H., Nastalczyk, J., Roslaniec Z., and Sculte, K., 2002, "Surface Modified Multi-walled Carbon Nanotubes in CNT/Epoxy-composites." *Physical Chemistry Letters*, Vol. 370, pp. 820~824.
- Ishii, T., Nozawa, H., Tamamum, T., 1997, "A Nano-composite Resist System: A New Approach to Nanometer Pattern Fabrication," *Microelectronic Engineering*, Vol. 35, pp. 113~116.
- Allaoui, A., Bai, S., Cheng, H. M., and Bai, J., 2002, "Mechanical and Electreical Properties of a MWNT/Epoxy Composites," *Composite Science and Technology*, Vol. 62, pp. 1993~1998.
- Andrews, R., Jacques, D., Qian, D., and Dickey, E. C., 2001, "Purification and Structural Annealing of Multiwalled Carbon Nanotubes at Graphitization Temperatures," *Carbon*, Vol. 35, pp. 1681~1687.
- Wang, L.Y., Tu, J.P., Chen, W.X., and Zhang, X.B., 2003, "Friction and Wear Behavior of Electroless Ni-Based CNT Composite Coatings," *Wear*, Vol. 254, pp. 1289~1293
- Lim, Dae-Soon, An, Jeong-Wook, Lee, Hack Joo, 2002, "Effect of Carbon Nanotube Addition on the Tribological Behavior of Carbon/Carbon Composites," *Wear*, Vol. 252, pp. 512~517
- Stephan, C., Nguyen, T. P., Lamy, D. C., Lefrant, S., Journet, C., and Bernier, P., 2000, "Characterization of Singlewalled Carbon Nanotubes-PMMA Composites," *Synthetic Metals*, Vol. 108, pp. 139~149
- An, J. W., You, D. H., and Lim, D. S., 2003, "Tribological Properties of Hot-Pressed Alumina-CNT Composites," *Wear*, Vol. 255, pp. 677~681.