

다중벽 탄소나노튜브강화 에폭시 매트릭스 복합재료의 열적 및 동적 점탄성 거동 연구

서민강 · 박수진[†]

한국화학연구원 화학소재연구부
305-600 대전시 유성구 장동 100
(2005년 1월 11일 접수, 2005년 3월 10일 채택)

Studies on Thermal and Dynamic Viscoelastic Behaviors of Multiwalled Carbon Nanotubes-reinforced Epoxy Matrix Composites

Min-Kang Seo and Soo-Jin Park[†]

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,
100, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea
(Received 11 January 2005; accepted 10 March 2005)

요 약

본 연구에서는 다중벽 탄소나노튜브의 화학적 표면처리가 에폭시 매트릭스 복합재료의 유리전이온도, 열안정성 그리고 동적 점탄성거동에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 시차주사열량계(DSC), 열중량분석기(TGA) 그리고 동적 기계적 분석기(DMA)를 통하여 각각 측정하였다. 탄소나노튜브의 표면처리는 35 wt%의 H₃PO₄(A-MWNTs) 혹은 35 wt% KOH(B-MWNTs) 용액으로 화학적 표면처리를 하였으며, 표면처리 후 표면특성 변화는 pH, 표면 산 및 염기도, 적외선 분광법(FT-IR)과 자외선 광전자 스펙트럼(XPS) 분석을 통하여 알아보았다. 그 결과로서, 산-염기 상호반응에 의한 각각의 표면처리는 탄소나노튜브의 표면특성 및 화학적 조성 변화를 가져오며, 산처리한 MWNTs/에폭시 복합재료의 경우가 염기처리 및 미처리 시편과 비교하여 열안정성 및 동적 점탄성 특성에 있어서 탄소나노튜브 표면에 도입된 산성 관능기 그룹의 영향으로 큰 값을 나타내었다. 이는 염기성을 가지는 에폭시 수지와 산성을 가지는 탄소나노튜브와의 산-염기 및 수소결합에 의한 계면결합력의 향상 때문이라 생각된다.

Abstract – In this work, the effect of chemical treatment of multiwalled carbon nanotubes (MWNTs) on glass transition temperature (T_g), thermal stability, and dynamic viscoelastic behaviors of MWNTs-reinforced epoxy matrix composites has been studied by differential scanning calorimeter (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), and dynamic mechanical analysis (DMA) measurements. The MWNTs were chemically treated with 35 wt% H₃PO₄ (A-MWNTs) or 35 wt% KOH (B-MWNTs) solutions and the changes of surface properties of chemically treated MWNTs were examined by pH, acid and base values, Fourier transfer-infrared spectroscopy (FT-IR), and x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses. The chemical treatments based on acid and base reactions led to a significant change of surface characteristics and chemical compositions of the MWNTs, especially A-MWNTs/epoxy composites had higher thermal stability and dynamic viscoelastic properties than those of B-MWNTs and non-treated MWNTs/epoxy composites. These results were probably due to the improvement of interfacial bonding strength, resulting from the acid-base interaction and hydrogen bonding between the epoxy resins and the MWNT fillers.

Key words: Multiwalled Carbon Nanotubes (MWNTs), Chemical Treatment, Thermal Stability, Dynamic Viscoelastic Behaviors

1. 서 론

최근에 나노미터 크기의 극미세 영역에서 새로운 물리현상과 향상된 물질특성을 나타내는 연구결과가 보고되면서 나노과학기술(nanotechnology)이라는 새로운 과학 분야를 가져다주었고, 앞으로 이러한 나노과학기술이 21C를 선도해 나갈 수 있는 과학기술로서

전자정보통신, 의약, 소재, 제조공정, 환경 및 에너지 등의 분야에서 미래의 기술로 자리 잡고 있다. 나노과학기술 분야 중에서도 특히 탄소나노튜브(carbon nanotubes, CNTs)의 다양한 전기적, 화학적 그리고 기계적 특성 등은 여러 가지 산업적 응용성으로 크게 관심을 받고 있다[1-4].

CNT는 키랄성이나 헬리시티(helicity)등 분자 구조적으로 볼 때 도체와 반도체의 특성을 모두 갖는다. 또한, 나노미터 정도의 크기를 갖기 때문에 단위무게 당 표면적이 매우 넓어 복합재료에 첨가

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: psjin@kriect.re.kr

할 때 이들의 효과가 현저히 크게 나타나는 장점이 있다[5]. 따라서 CNT의 전기적·기계적 특성들로 인하여 여러 가지 응용분야에 사용되고 있다. 대표적으로 높은 Young's modulus와 인장강도는 복합재료의 보강재로, 높은 수소저장능력에 따른 연료전지로, 경량성과 높은 충·방전율에 따른 리튬전지의 전극으로, 나노크기와 구조적 특성에 따른 그리고 높은 전기전도도로 인한 차세대 디스플레이로 각광받고 있는 FED(field emission display)의 emitter로 그리고 우수한 전기전도도와 기계적 강도에 의한 STM(scanning tunneling microscopy) 또는 AFM(atomic force microscopy)의 팁 등으로 다양한 분야에 사용되고 있다[6-10].

그러나 다양한 물성에도 불구하고 고성능 복합재료의 보강재로 사용되는데는 몇 가지 어려움이 있다. 첫째, CNT가 처음 발견된 당시보다는 생산량이 증가되었지만 아직 만족할 만한 대량 생산이 이루어지지 않고 있고, 제조된 CNT의 종류가 다양하여 같은 성질, 같은 직경, 같은 길이를 갖는 CNT로 분리하기 힘들며, 마지막으로 CNT의 외벽은 화학적으로 불활성이고 상호간의 강한 표면 작용으로 인해 기지내에 균일한 분산이 어렵다는 점이다[11-15].

한편, 표면개질은 복합재료의 계면 결합력을 증대시키기 위한 방법 중 하나로 알려져 있으며, 기지와 보강재 사이의 계면 결합력은 복합재료의 물성을 결정하는 중요한 척도이다. 일반적으로 고분자 기지에 보강재를 분산시킬 경우 복합재료의 물성은 두 물질의 중간 물성을 나타낸다는 혼합법칙에 의해 주로 설명될 수 있는데 실제 복합재료의 물성은 각각의 고유 물성보다는 기지와 분산된 보강재 사이의 계면 결합력에 의해 결정된다고 할 수 있다. 이는 보강재와 기지 각각은 강한 화학적 결합을 하고 있지만, 그 계면은 물리적 결합을 하고 있어 상대적으로 결합력이 낮기 때문이다. 이에 따라 많은 연구자에 의하여 보강재를 열적, 화학적, 전기화학적, 플라즈마 및 불소처리 등의 여러 방법으로 표면처리 하여 계면 결합력을 증대시킴으로써 고분자의 물성을 향상시키려는 연구들이 보고되고 있다[16-18].

또한, 복합재료의 강화제는 결합재와의 계면에서 입자의 크기 또는 비표면적, 입자의 구조 및 불포화 원자거나 말단의 종류 등과 같은 표면의 물리화학적 성질에 영향을 받는다고 알려져 있다. 즉, 강화제와 결합재의 사이 계면에서 작용하는 물리적 결합의 정도에 따라 복합재료의 물성이 결정된다고 인식된 가운데, 강화제에 대한 표면처리 및 결합재에 대한 개질에 있어서 비표면적, 분산성, 극성도, 관능기의 유무, 결정화도, 표면 자유에너지/엔탈피, 산-염기 반응, 상용화도, 에너지 분포, 임계구동 에너지 그리고 표면 비균일성 등의 연구가 이루어져 왔다. 그러나 현재까지 강화제로 사용되는 탄소나노튜브의 표면 처리에 의한 자체의 물리화학적 특성 변화가 탄소나노튜브/에폭시 복합재료에의 열안정성 및 점탄성 거동에 있어서 어떠한 영향을 끼치는가에 대한 보고는 아직 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 다중벽 탄소나노튜브(MWNTs)를 산 또는 염기로 표면 처리한 후 이에 따른 탄소나노튜브의 표면 특성 변화와 함께 이를 강화제로 사용하여 MWNTs/에폭시 복합재료를 제조한 다음 표면처리가 MWNTs/에폭시 복합재료의 열적 특성 및 동적 점탄성 거동에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 재료

복합재료의 기지로 사용된 에폭시는 diglycidylether of bisphenol

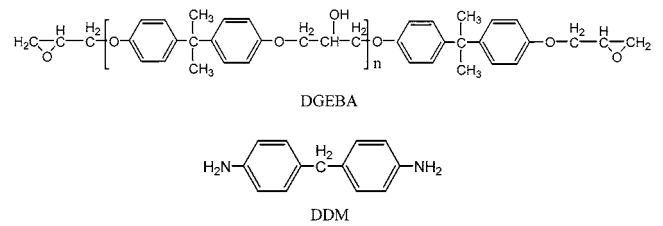


Fig. 1. Chemical structures of DGEBA and DDM.

A(DGEBA)계의 이관능성 에폭시 수지인 국도화학의 YD-128 (E.E.W.=185-190 g/eq, $d=1.16 \text{ g/cm}^3$, $\mu=12,000 \text{ cps}$)을 사용하였고, 경화제는 4,4'-diamino diphenyl methane(DDM)을 사용하였다. 에폭시 수지의 강화제로 사용한 MWNTs는 (주)일진나노텍에서 구입하여 사용하였다. 본 실험에 사용된 에폭시와 경화제 DDM의 화학구조를 Fig. 1에 나타내었다.

2-2. 표면처리

탄소나노튜브를 산 또는 염기로 처리하기 전에 표면에 잔존하는 불순물을 제거하기 위해서 증류수를 이용하여 탄소나노튜브 표면을 세척하여 약 80°C 오븐에서 24시간 이상 건조하였다. 그리고 나서 화학적 표면처리 전 시료(N-MWNTs)를 35 wt% H_3PO_4 혹은 35 wt% KOH의 산 및 염기 용액으로 각각 24시간 이상 침지처리한 후 증류수로 3회 세척하고 완전히 건조한 다음 에폭시 매트릭스의 강화제로 사용하였다.

2-3. 시편 제조

본 실험에 제작된 복합재료 시편은 DGEBA 에폭시 수지 100 g에 탄소나노튜브를 0.5 wt% 첨가하여 고른 분산을 위해 교반기를 이용하여 700 rpm으로 5시간 동안 혼합한 후, 에폭시와 당량비 1:1 비율로 DDM을 넣고 80°C 에서 교반하였다. 이렇게 얻은 혼합물을 이형제 처리하여 80°C 로 예열시킨 성형용 몰드에 서서히 채운 후 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 120°C 에서 2시간, 150°C 에서 2시간, 그리고 200°C 에서 1시간의 경화 사이클로 하여 MWNTs/에폭시 복합재료를 제조하였다.

2-4. pH, 표면 산도 및 염기도 측정

각각의 카본블랙의 표면에 형성되어 있는 극성 관능기의 측정을 위해 표면 산도(A.V.) 및 염기도(B.V.)를 Boehm[19] 방법으로 측정하였다. 0.1 N NaOH 용액을 탄소나노튜브가 0.1 g씩 정확하게 취해져 있는 각각의 플라스크에 100 ml 취한 후, 공기 중 산소와의 반응으로 인한 자동 산화를 방지하기 위해 밀봉하여 48시간 이상을 진탕하여 여과시킨 다음 상등액 20 ml를 취하여 0.1 N HCl 용액으로 적정하여 표면 산도를 측정하였다. 표면 염기도의 측정은 표면 산도 측정과 반대 순서로 용액을 사용하여 구하였다. 이때의 지시약으로 페놀프탈레인 표준용액을 각각 사용하였다. 카본블랙의 pH 측정실험은 ASTM D 1512에 따라 풀림과 슬러리 방법으로 측정하였다.

2-5. 표면 특성

화학적 표면처리된 탄소나노튜브의 표면 관능기를 확인하기 위해 KRS-5 reflection element가 부착된 Digilab FTS-165 spectrometer

를 이용하여 wave number 4,000-400 cm^{-1} 의 FT-IR 스펙트럼을 분석하였다. 또한, 표면처리 후 탄소나노튜브 표면의 화학적 조성 변화는 XPS(ESCALAB MK-II)를 통하여 분석하였으며, 이때 사용된 x-ray source는 Mg-K α , chamber내의 압력은 10^{-1} - 10^{-9} torr로 하여 측정하였다.

2-6. 유리전이온도와 동적 점탄성 측정

화학적 표면처리된 MWNTs/epoxy 복합재료의 유리전이온도의 변화는 DSC(Perkin Elmer DSC6)를 이용하여 질소 분위기하에서, 승온속도를 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 상온에서 200 $^{\circ}\text{C}$ 범위하에서 측정하였다. 제조된 복합재료의 동적 점탄성 특성을 알아보기 위하여 DMA (Rheometrics사, RDS-III)를 이용하여 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 온도범위 30-300 $^{\circ}\text{C}$ 에서 측정하였으며, 사용한 진동수는 1 Hz로 고정하였다.

2-7. 열안정성

화학적 표면처리된 MWNT가 에폭시 복합재료의 열안정성 및 열분해 활성화 에너지에 미치는 영향에 대해 알아보기 위하여 열중량 분석기(Du Pont, TGA-2950)를 사용하여 질소 분위기 하에 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 30-800 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도범위에서 측정하였으며, 얻어진 TGA 곡선으로부터 열분해 개시온도(initial decomposition temperature, IDT), 최대 무게 감량시 온도(temperature of maximum rate of weight loss, T_{max}), 열분해 활성화 에너지(decomposition activation energy, E), 그리고 적분 열분해 진행온도(integral procedural decomposition temperature, IPDT)는 Doyle에 의해 제안된 식을 사용하여 구하였다[20, 21].

3. 결과 및 고찰

3-1. 탄소나노튜브의 표면특성

Bohem 방법에 의하여 측정된 표면 산도 및 염기도 그리고 pH의 결과를 Table 1에 나타내었다. 최근 발표된 보고에 의하면 800 $^{\circ}\text{C}$ 이하의 낮은 온도 공정에서 생산되는 카본의 표면 관능기는 hydroxyl 그룹과 같은 불안정한 산성그룹이 발달되며, 800 $^{\circ}\text{C}$ 이상 고온 공정은 pyrone과 chromene 그룹과 같은 oxide의 증가와 안정된 표면 관능기의 발달을 볼 수 있다고 알려져 있다[22]. N-MWNTs의 A. V. 및 B. V를 측정된 결과에 의하여, 본 실험에서 사용된 탄소나노튜브는 고온공정으로 제조되었다는 결과와 유사하였으며 이에 따라 표면 염기도 보다는 산성 관능기가 발달되어 있는 표면 산도가 약간 높음을 확인할 수 있다. 이는 탄소나노튜브의 표면에서 산-염기 상호작용으로 인한 관능기의 주입으로 본 실험에서 사용된 탄소나노튜브를 각각 산 및 염기성 화학적 표면처리를 통하여 A-MWNTs의 경우 약 110%의 표면 산도의 증가와 B-MWNTs의 경우 약 20%의 표면 염기도의 증가를 보이며 pH 또한 유사한 거동을 나타내었다.

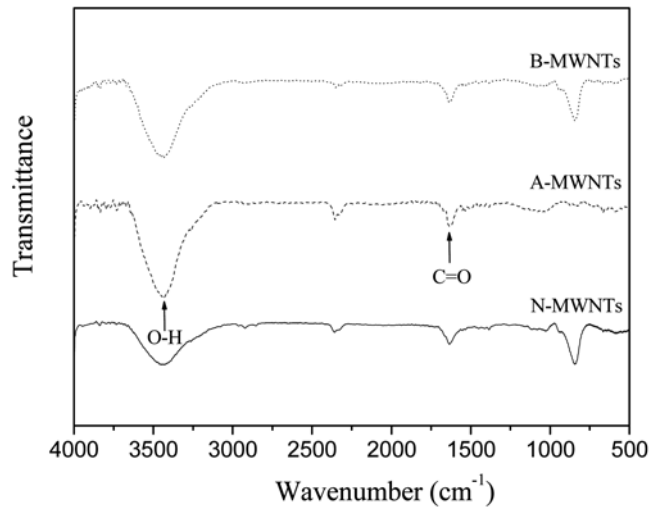


Fig. 2. FT-IR spectra of chemically modified multiwalled carbon nanotubes (MWNTs).

3-2. FT-IR 분석

표면의 관능기는 복합재료 제조시 기계적 물성에 미치는 중요한 인자 중 하나이며, 이러한 화학적 관능기의 종류 및 화학적 조성을 평가하기 위하여 FT-IR과 XPS가 많이 이용되고 있다. 본 연구에서도 화학적 표면처리로 인한 탄소나노튜브 표면의 관능기 변화를 알아보기 위하여 FT-IR 스펙트럼을 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 3,450과 1,635 cm^{-1} 에서 각각 hydroxyl group(O-H)과 carboxyl/ester group(C=O)의 특성 피크가 나타났으며, 처리하지 않은 탄소나노튜브에 비해 화학적 표면처리된 탄소나노튜브의 O-H 피크 세기가 산 및 염기성 용액에 있어서 모두 증가하였다. 염기성 용액(KOH)의 경우는 사용한 KOH 용액의 OH $^{-}$ 가 탄소나노튜브 표면에 도입되었다고 생각되며, 산성용액(H_3PO_4)의 경우는 탄소나노튜브 표면의 카본에 사용한 산성용액내의 산소와 수소가 그 양만큼 많이 결합되어 산처리된 경우가 가장 큰 -OH 피크 세기를 나타내었다고 판단된다. 결론적으로 말하면 다른 탄소재료와 마찬가지로 화학적 표면처리로 인해 탄소나노튜브 표면에 산소함유 관능기 그룹의 증가, 특히 -OH기의 도입이 가능함을 확인하였다.

3-3. XPS 분석

화학적 표면처리가 탄소나노튜브 표면의 화학조성에 주는 영향을 자세히 살펴보기 위하여 XPS 분석을 실행하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 탄소나노튜브 표면에 C $_{1s}$, O $_{1s}$ 의 특성 피크가 각각의 결합에너지에서 나타났으며, 표면처리에 따른 탄소나노튜브 표면의 화학적 조성변화를 Table 1에 정리하였다. 결과에서 알 수 있듯이 화학적 표면처리 후 탄소나노튜브 표면

Table 1. pH, acid-base values, and chemical composition of chemically modified MWNTs

Specimen	pH	Acid value (meq.g $^{-1}$)	Base value (meq.g $^{-1}$)	C $_{1s}$ (at%)	O $_{1s}$ (at%)	O $_{1s}/\text{C}_{1s}$
N-MWNTs	7.0	55	70	98.474	1.526	0.015
A-MWNTs	3.7	120	15	97.209	2.791	0.029
B-MWNTs	7.2	60	85	98.384	1.616	0.016

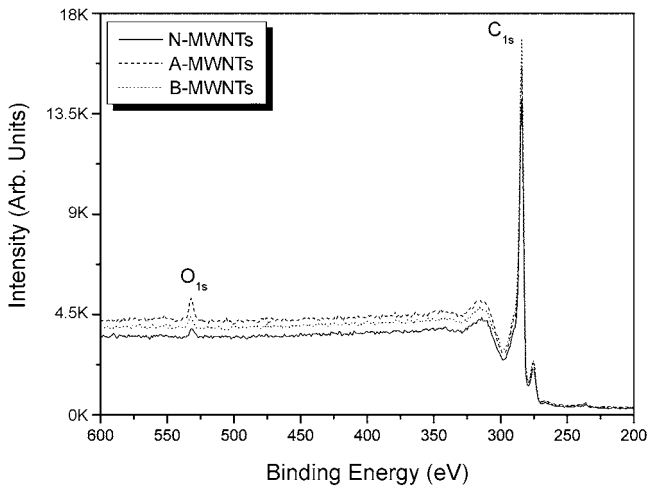


Fig. 3. XPS survey scan spectra of chemically modified MWNT surfaces.

에 산소함량이 증가되는 것을 확인할 수 있었으며, 특히 산성용액으로 표면처리한 경우가 가장 많은 산소의 함량을 나타내었다. 이러한 결과는 산-염기 특성 및 FT-IR 결과에서 확인한 바와 같이 탄소나노튜브 표면이 산성용액에 의해 산성 관능기 그룹, 즉 hydroxyl, carbonyl 그리고 carboxyl 그룹이 형성되어 탄소나노튜브의 표면이 산성화된 결과 때문이라 판단된다.

3-4. 유리전이온도

유리전이온도(T_g)는 유리상에서 고무와 같은 상태로의 열역학적 2차전이로서, 고분자의 결정화도, 또는 가교도 등과 관련되어 고분자의 물성에 큰 영향을 준다. 또한, 강화재/고분자 복합재료의 열적, 기계적 물성 등은 강화재의 양, 입자크기, 표면성질, 고분자의 가교 밀도 등의 계면성질에 큰 영향을 받게 된다[23, 24]. Fig. 4는 화학적 표면처리된 탄소나노튜브를 이용하여 제조된 MWNTs/epoxy 복합재료의 T_g 변화를 나타낸 것으로서 처리하지 않은 탄소나노튜브

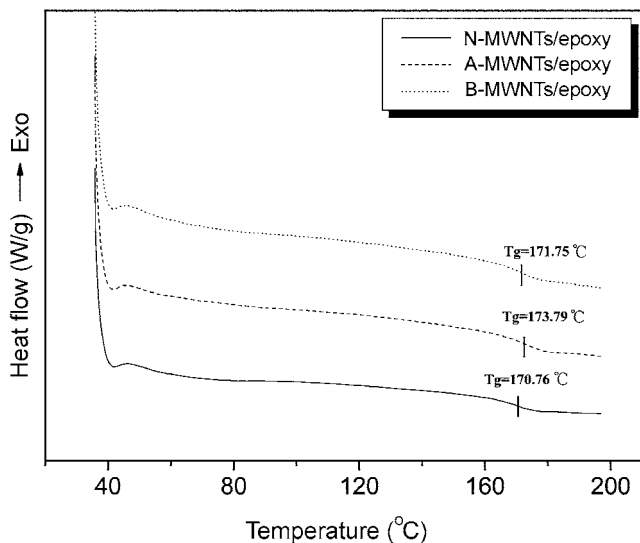


Fig. 4. DSC diagrams of chemically modified MWNTs/epoxy composites.

를 사용한 복합재료의 경우 T_g 는 약 170 °C를 나타내었으나 산성용액으로 처리한 탄소나노튜브의 경우 174 °C로 약간 증가를 하였다. 그러나 염기성 용액으로 처리한 경우는 거의 변하지 않았다. Cousin과 Smith[25]는 강화재가 고분자 사슬의 움직임을 방해하여 T_g 가 고온으로 이동한다고 보고하였는데, 본 실험에서도 마찬가지로 표면처리에 의해 강화재와 기지 사이의 산-염기간 상호인력이 작용함으로써 고분자 사슬의 움직임을 방해하여 T_g 가 고온으로 이동한 것으로 판단된다.

3-5. 동적 기계적 특성

동적 열기계 분석법(DMA)은 주기적인 응력(stress)하에서 시간, 온도, 주기의 변화에 따른 시료의 점탄성 및 damping(에너지손실)을 측정하는 기기로서 TGA와 더불어 많이 사용되는 열분석 기기 중 하나이다. Figs. 5와 6은 표면처리하지 않은 탄소나노튜브(N-MWNTs)와 산 또는 염기용액으로 표면처리 한 탄소나노튜브(A-MWNTs와 B-MWNTs)로 강화시킨 에폭시 복합재료의 온도에 대한 저장 탄성률(E')과 $\tan\delta$ 값을 나타낸 그림이다. 결과에서 알

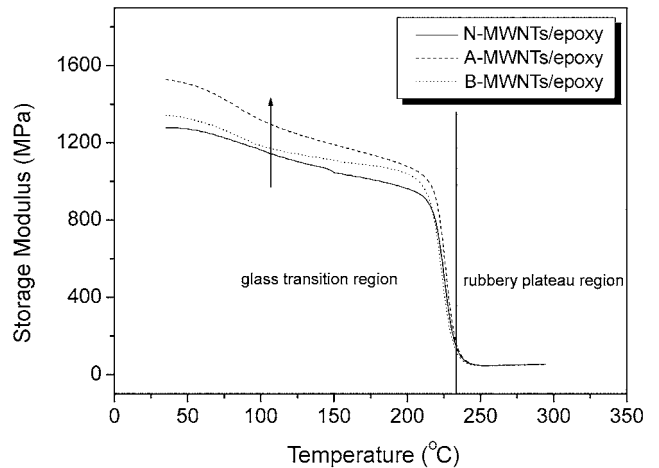


Fig. 5. Storage modulus of chemically modified MWNTs/epoxy composites.

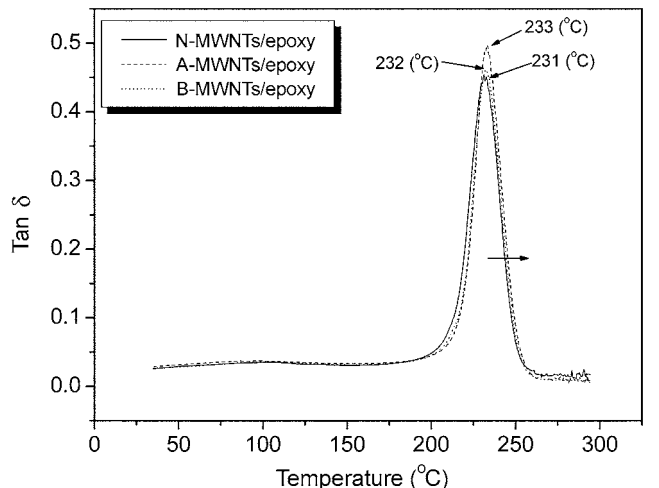


Fig. 6. $\tan\delta$ peak of chemically modified MWNTs/epoxy composites.

수 있듯이 A-MWNTs와 B-MWNTs로 강화시킨 시편의 경우가 유리전이영역(glass transition region)에서는 저장 탄성률이 각각 1,529와 1,347 MPa로 미처리 탄소나노튜브(N-MWNTs)로 강화시킨 시편(1,227 MPa)의 경우보다 증가하였으나, 고무상 평형 영역(rubbery plateau region)에서는 큰 변화를 나타내지 않았다. 또한, Fig. 6의 $\tan\delta$ 피크를 측정된 결과 A-MWNTs의 경우가 233 °C로 B-MWNTs와 N-MWNTs의 경우인 각각 232과 231 °C보다 소폭 상승하는 것을 확인할 수 있었다. 결론적으로 말하면 $\tan\delta$ 에서 A-MWNTs의 경우가 저장 탄성률 값이 높은 것을 알 수 있는데, 이는 표면분석에서 나타난 바와 같이 소수성인 탄소나노튜브의 표면에 산성 관능기가 도입되어 강화재와 기지재간의 계면 결합력을 향상시켜 기지재의 열에 의한 분자쇄 운동을 방해하여 나타난 결과라 판단되어진다.

3-6. 열안정성

열중량 분석은 조성의 분석, 공중합물의 분석, 열안정성 등을 측정할 있는 방법으로서, 특히 열분해 개시온도(IDT), 적분 열분해 진행온도(IPDT), 최대 무게 감량시 온도(T_{max}) 그리고 열분해 활성화 에너지(E_a) 등의 측정에 매우 유용한 정량 분석기술이다[26]. Fig. 7은 탄소나노튜브의 화학적 표면처리가 이를 강화재로 사용한 에폭시 복합재료의 열안정성에 어떠한 영향을 미치는가에 대한 곡선으로서, 이를 바탕으로 하여 시편의 열안정성 인자들인 IDT, T_{max} 그리고 IPDT를 구할 수가 있으며, 이의 분석결과를 Table 2에 나타내었다. 결과에 나타난 바와 같이 N-MWNTs, A-MWNTs 그리고 B-MWNTs/에폭시 복합재료 모두에 있어서 잔존량의 변화는 거의 없었다. 그러나 산처리한 A-MWNTs/에폭시 복합재료의 경우가 다른 복합재료에 비해 열안정성 인자 값들이 가장 높게 나타남을 확

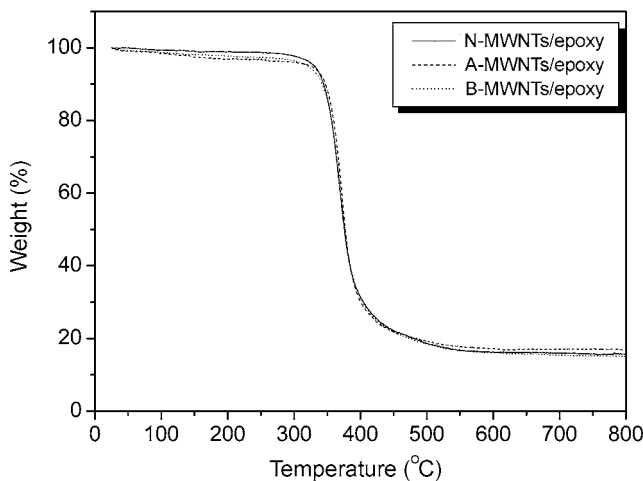


Fig. 7. TGA thermogram of chemically modified MWNTs/epoxy composites.

Table 2. Thermal stability parameters of chemically modified MWNTs/epoxy composites

Specimen	IDT (°C)	T_{max} (°C)	IPDT (°C)	E_a (kJ/mol)
N-MWNTs	343	369	506	202
A-MWNTs	350	372	544	225
B-MWNTs	346	370	538	186

인할 수 있었다. 이는 열분해 후 잔여량이 거의 없는 것은 기지인 에폭시가 분해된 후 남아있는 탄소나노튜브의 잔여 함량이 서로 동일하기 때문에 판단되어지며, 산처리에 의한 탄소나노튜브의 표면의 변화가 에폭시 수지인 열경화 기지재간의 계면결합력에 영향을 주어 열안정성이 향상된 것으로 판단된다.

한편, 열안정성의 다른 한 척도로서 Horowitz-Metzger[27]의 적분식을 이용하면 경화시스템의 속도론적 고찰이 가능하며, 이들 간의 관계식으로부터 복합재료의 열분해 활성화 에너지(E_a)를 구할 수가 있다. E_a 란 가교구조를 이루고 있는 고분자 물질이 열 등의 외부 에너지에 의해 분자결합이 분해될 때 요구되는 에너지 값으로써 높은 값을 가질수록 열분해 진행속도가 늦어지므로 열안정성이 우수하다고 말할 수 있다. 본 실험 결과를 살펴보면 산성용액으로 표면처리 한 시편의 경우가 가장 높은 E_a 값을 나타내었는데, 이는 앞서 설명한 바와 같이 표면처리를 통해 강화재와 기지재간 계면에서의 반응을 증대시켜 열분해시 복합재료의 분자결합이 분해될 때 가장 많은 에너지가 요구되어지기 때문이라 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 탄소나노튜브의 에폭시 매트릭스 수지내의 분산성 및 이들 간의 계면 결합력을 향상시키기 위하여 화학적 표면처리를 수행하였으며, 이에 따른 탄소나노튜브의 표면특성 변화 및 화학적 표면처리가 MWNTs/에폭시 복합재료의 열적특성 및 동적점탄성 거동에 미치는 영향에 대해서 알아보려고 하였다. 그 결과로서, 산-염기 용액으로 표면처리 한 탄소나노튜브의 경우 표면에 산성 관능기 즉, hydroxyl 및 carboxyl groups의 형성, 특히 hydroxyl group의 증가가 산처리한 경우 그 양이 다른 시험편과 비교하여 크게 증가하였다. 또한, 표면처리 한 탄소나노튜브를 강화재로 한 에폭시 복합재료의 열안정성(열안정성인자: IDT, IPDT, E_a) 및 저장 탄성률도 산처리한 경우(A-MWNTs/epoxy composites)가 그 값이 가장 크게 나타났으며 $\tan\delta$ 의 값도 소폭 상승하였다. 이는 화학적 표면처리를 통해서 탄소나노튜브 표면에 극성요소의 도입 및 산성관능기 그룹의 양을 증가시켜 강화재와 에폭시 매트릭스 사이의 산-염기 및 수소결합에 의한 계면 결합력을 향상시켰기 때문이라 생각된다. 따라서 최종적으로 제조한 MWNTs/에폭시 복합재료가 열에 의한 외부 자극을 받을 경우에 열전달, 가수분해, 열산화 및 확산 등 열분해 전반적인 과정에 대한 저항성이 커져 열안정성이 향상되어진다.

참고문헌

- Benoit, J., "Micro and Nanotechnologies: a Challenge on the Way Forward to New Markets," *J. Mater. Sci. Eng. B*, **51**(1-3), 254-257 (1998).
- Dickinson, J. T., Nwe, K. H., Hess, W. P. and Langford, S. C., "Synergistic Effects of Exposure of Surfaces of Ionic Crystals to Radiation and Water," *Appl. Surf. Sci.*, **208-209**, 2-14(2003).
- Hammel, E., Tang, X., Trampert, M., Schmitt, T., Mauthner, K., Eder, A. and Potschke, P., "Carbon Nanofibers for Composite Applications," *Carbon*, **42**(5-6), 1153-1158(2004).
- Li, W., Liang, C., Qiu, J., Zhou, W., Han, H., Wei, Z., Sun, G., and Xin, Q., "Carbon Nanotubes as Support for Cathode Catalyst of a Direct Methanol Fuel Cell," *Carbon*, **40**(5), 791-794

- (2002).
5. Wilder, J. W. G., Venema, L. C., Rinzler, A. G. and Smalley, R. E., "Electronic Structure of Atomically Resolved Carbon Nanotubes," *Nature*, **391**, 59-62(1998).
 6. Shi, Y. S., Zhu, C. C., Qikun, W. and Xin, L., "Large Area Screen-Printing Cathode of CNT for FED," *Diamond Relat. Mater.*, **12**(9), 1449-1452(2003).
 7. Overney, G., Zhong, W. and Tomanek, D., "Structural Rigidity and low Frequency Vibrational Modes of Long Carbon Tubules," *Eur. Phys. J. D.*, **27**(1), 93-96(1993).
 8. Che, G., Lakshmi, B. B., Fisher, E. R. and Martin, C. R., "Carbon Nanotubule Membranes for Electrochemical Energy Storage and Production," *Nature*, **393**, 346-349(1998).
 9. Gao, B., Kelinhammes, A., Tang, X. P., Bower, C., Wu, Y. and Zhou, O., "Electrochemical Intercalation of Single-Walled Carbon Nanotubes With Lithium," *Chem. Phys. Lett.*, **307**(3-4), 153-157(1999).
 10. Dillon, A. C., Jones, K. M., Bekkendale, T. A., Kiang, C. H., Bethune, D. S. and Heben, M. J., "Storage of Hydrogen in Single-Walled Carbon Nanotube," *Nature*, **386**, 377-379(1997).
 11. Sun, J., Iwasa, M., Gao, L. and Zhang, Q., "Single-Walled Carbon Nanotubes Coated with Titania Nanoparticles," *Carbon*, **42**(4), 895-899(2004).
 12. Ahn, K. S., Kim, J. S., Kim, C. O. and Hong, J. P., "Non-Reactive rf Treatment of Multiwall Carbon Nanotube with Inert Argon Plasma for Enhanced Field Emission," *Carbon*, **41**(13), 2481-2485(2003).
 13. Kyotani, T., Nakazaki, S., Xu, W. H. and Tomita, A., "Chemical Modification of the Inner Walls of Carbon Nanotubes by HNO₃ Oxidation," *Carbon*, **39**(5), 782-785(2001).
 14. Takizawa, M., Bandow, S., Torii, T. and Iijima, S., "Effect of Environment Temperature for Synthesizing Single-Wall Carbon Nanotubes by arc Vaporization Method," *Chem. Phys. Lett.*, **302**(1-2), 146-150(1999).
 15. Journet, C., Mase, W. K., Bernier, P., Loiseau, A., Lamy de la, Chpelle, M. and Lefrant, S., "Large-Scale Production of Single-Walled Carbon Nanotubes by the Electric-Arc Technique," *Nature*, **388**, 756-758(1997).
 16. Park, S. J., in J. P. Hsu (Ed.), *Interfacial Forces and Fields: Theory and Application*, Chap 9, Marcel Dekker, New York(1999).
 17. Park, S. J., Cho, K. S. and Kim, S. H., "A Study on Dielectric Characteristics of Fluorinated Polyimide Thin Film," *J. Colloid Interface Sci.*, **272**(2), 384-390(2004).
 18. Park, S. J., Seo, M. K., Ma, T. J. and Lee, D. R., "Effect of Chemical Treatment of Kevlar Fibers on Mechanical Interfacial Properties of Composites," *J. Colloid Interface Sci.*, **252**(1), 249-255(2002).
 19. Boehm, H. P., Chemical Identification of Surface Groups, 179-274, in Eley D. D., Pines, H. and Weisz, P. B. (Ed.), *Advances Catalysis*, Vol. 16, Academic Press, New York(1966).
 20. Doyle, C. D., "Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data," *J. Appl. Polym. Sci.*, **5**(15), 285-292(1961).
 21. Park, S. J., Kim, H. C., Lee, H. I. and Suh, D. H., "Thermal Stability of Imidized Epoxy Blends Initiated by N-Benzylpyrazinium Hexafluoroantimonate Salt," *Macromolecules*, **34**(22), 7573-7575(2001).
 22. Park, S. J. and Kim, K. D., "Adsorption Behaviors of CO₂ and NH₃ on Chemically Surface-Treated Activated Carbons," *J. Colloid Interface Sci.*, **212**(1), 186-189(1999).
 23. Park, S. J. and Kim, J. S., "Role of Chemically Modified Carbon Black Surfaces in Enhancing Interfacial Adhesion Between Carbon Black and Rubber in a Composite System," *J. Colloid Interface Sci.*, **232**(2), 311-316(2000).
 24. Park, S. J. and Donnet, J. B., "Anodic Surface Treatment on Carbon Fibers: Determination of Acid-Base Interaction Parameter Between two Unidentical Solid Surfaces in a Composite System," *J. Colloid Interface Sci.*, **206**(1), 29-32(1998).
 25. Cousin, P. and Smith, P., "Dynamic Mechanical Properties of Sulfonated Polystyrene/Alumina Composites," *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **32**(3), 459-468(1994).
 26. Park, S. J., Lee, H. Y., Han, M. and Hong, S. K., "Thermal and Mechanical Interfacial Properties of the DGEBA/PMR-15 Blend System," *J. Colloid Interface Sci.*, **270**(2), 28-294(2004).
 27. Horowitz, H. H. and Metzger, G., "A New Analysis of Thermogravimetric Traces," *Anal. Chem.*, **35**(10), 1464-1468(1963).