

미세역학시험법과 전기저항 측정을 이용한 탄소섬유/페놀수지 및 탄소나노튜브-페놀수지 복합재료의 계면특성 평가

왕작가¹ · 권동준¹ · 구가영¹ · 박종규² · 이우일³ · 박종만^{1†}

¹경상대학교 나노·신소재공학부, 공학연구원, ²국방과학연구소 제4연구개발본부, ³서울대학교 기계·항공공학부
(2010년 9월 1일 접수, 2010년 11월 24일 수정, 2010년 11월 24일 채택)

Interfacial Evaluation of Single-Carbon Fiber/Phenolic and Carbon Nanotube-Phenolic Composites Using Micromechanical Tests and Electrical Resistance Measurements

Zuo-Jia Wang¹, Dong-Jun Kwon¹, Ga-Young Gu¹, Jong-Kyoo Park², Woo-Il Lee³, and Joung-Man Park^{1†}

¹School of Materials Science and Engineering, Engineering Research Institute Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

²4-R&D Center, Agency for Defense Development, Daejeon 305-600, Korea

³School of Mechanical and Aerospace Engineering, Seoul National University, Seoul 151-744, Korea

(Received September 1, 2010; Revised November 24, 2010; Accepted November 24, 2010)

요약: 단일 탄소섬유/페놀수지 및 탄소나노튜브-페놀수지 복합재료의 계면적 특성을 젖음성과 함께 전기저항 측정 및 미세역학시험법을 사용하여 평가하였다. 순수 페놀수지 및 탄소나노튜브-페놀수지 복합재료의 Broutman시편을 사용한 압축강도는 인장강도와 비교하였다. 탄소나노튜브-페놀수지 복합재료의 접촉저항은 2점 및 4점법에 의한 경사형 시편을 사용하여 측정하였다. 동적접촉각에 의한 표면에너지와 젖음성은 Wilhelmy 플레이트 법으로 측정하였다. 표면에서 탄소나노튜브가 불균일한 미세구조로 형성되므로, 동적접촉각은 90도 이상의 소수성을 나타내었다. 탄소나노튜브-페놀수지 복합재료는 보다 나은 응력전달 효과에 기인하여 순수 페놀수지보다 더 큰 겉보기 강성도를 보여주었다. 단일 탄소섬유와 탄소나노튜브-페놀수지 복합재료간의 접착일, W_a 은 탄소나노튜브 첨가로 인한 점도 증가 때문에, 순수 페놀수지 보다 더 크게 나타났다. 이는 마이크로 폴 아웃 시험에서 단일 탄소섬유의 미세파손 형태와 일치함을 보여 주었다.

Abstract: Interfacial evaluation was investigated for single-carbon fiber/phenolic and carbon nanotube (CNT)-phenolic composites by micromechanical technique and electrical resistance measurement combined with wettability test. Compressive strength of pure phenol and CNT-phenolic composites were compared using Broutman specimen. The contact resistance of CNT-phenolic composites was obtained using a gradient specimen by two and four-point methods. Surface energies and wettability by dynamic contact angle measurement were measured using Wilhelmy plate technique. Since hydrophobic domains are formed as heterogeneous microstructure of CNT in the surface, the dynamic contact angle exhibited more than 90°. CNT-phenolic composites exhibited a higher apparent modulus than neat phenolic case due to better stress transferring effect. Work of adhesion, W_a between single-carbon fiber and CNT-phenolic composites exhibited higher than neat phenolic resin due to the enhanced viscosity by CNT addition. It was consistent with micro-failure patterns in microdroplet test.

Keywords: CNT-phenol composites, electro-micromechanical technique, stress transfer, wettability, work of adhesion

[†]Corresponding author: Joung-Man Park (jmpark@gnu.ac.kr)

1. 서 론

페놀수지는 방향족 고리에 한두 개의 수산화기가 부착되어 있는 방향족 화합물이다[1]. 높은 열 저항도와 우수한 치수안정성으로 인하여, 페놀수지는 항공, 수송 및 단일 소재의 산업체에서 기본소재로 많이 사용되고 있다[2,3]. 현저한 피로 성능과 높은 비 강도와 비 강성도로 인하여, 섬유강화고분자 복합재료(FRPs)는 구조물 설계에서 많이 사용하는 재료이며, 또한 부식에 대한 저항성, 제작의 용이성 때문에 여러 산업 분야에 다양하게 사용되고 있다[4-6].

강하고 내구성 있는 계면접합력은 기지를 통하여 섬유의 응력을 효과적으로 전달할 수 있으며, 복합재료에 뛰어난 기계적 특성을 제공한다[7,8]. 계면접합력은 강화 섬유의 표면에 있는 극성 그룹과 기지 재료에 존재하는 활성화 그룹간의 계면에서의 화학적 결합 및 상호작용에 기인한다. 전기-미세역학 시험법은 계면적 특성과 비파괴적 거동을 감지하는 새로운 비파괴 평가방법[9-11]으로 최근 연구되어 왔다.

본 연구에서는, 탄소섬유로 강화된 탄소나노튜브-페놀수지 복합재료의 계면특성을 미세역학시험법과 2점, 4점 방법에 의한 전기저항 측정법을 이용하여 평가하였다. 또한, 탄소나노튜브-페놀수지 복합재료의 열역학적 접착일을 동적접촉각으로 측정하여 계면결합력과 미세파괴 형태와 상호관련성을 연구하였다[12-14].

2. 실험

2.1. 재료

직경이 약 8 μm 인 탄소 섬유(CF3327NON, 한국카본)가 감지용 강화섬유로 사용되었으며, 다중벽 탄소나노튜브(MW-CNT, 일진나노텍, 한국)를 자체-센서용 소재 및 강화제로써 사용하였다. 레솔(Resol)에 근거한 페놀수지(SC-1008, 몬산토 화학(주))를 기지재료로 사용하였다. 아세톤(대정 화학)은 탄소나노튜브의 분산 용매로 사용되었다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. 페놀수지-탄소나노튜브의 분산 공정

Figure 1은 탄소나노튜브-페놀수지 복합재료의 제조 공정을 보여준다. 탄소나노튜브는 약 2 h 동안 소니케이션을 통하여 아세톤에서 분산하였다. 그 다음, 탄소나노튜브와 페놀수지 혼합체를 추가적으로 소니케이션을 50/60 Hz로 Figure 1에 있는 시간으로 실시하였다. 함침된 탄소나노튜브가 있는 페놀수지 용액을 밀폐된 비이커에서 6 h 동안 분산시켰다. 페놀수지용액에서 분산용매인 아세톤을 35도에서 약 3일간 증발하여 제거시

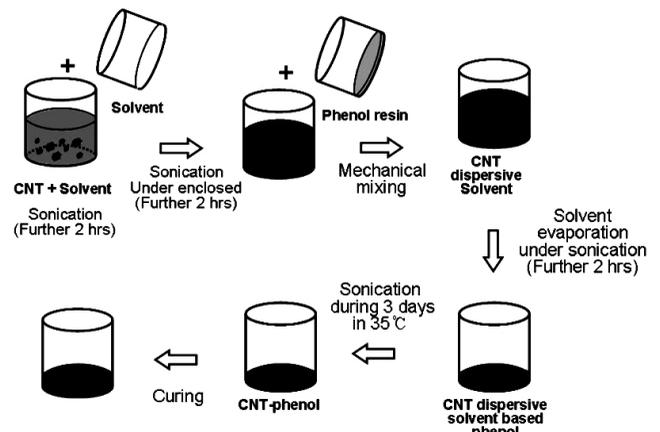


Figure 1. Schematic diagram of the dispersion process for the CNT-phenol composites.

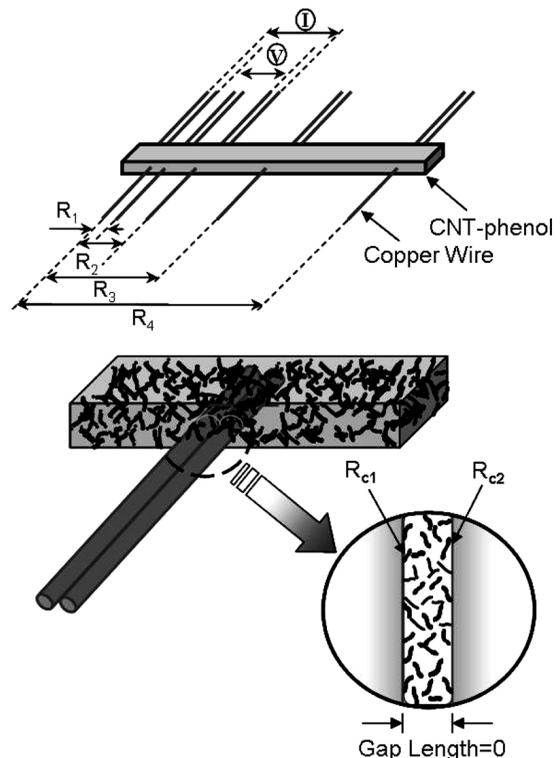


Figure 2. Schematic diagram of gradient specimen.

켰다. 사용된 탄소나노튜브-페놀수지 복합재료의 농도는 0.3 Vol%였다.

2.2.2. 전기저항 측정

Figure 2는 2점 및 4점법을 사용한 전기저항 시험에 사용된 경사형 시편을 보여준다. 경사형 시편이란 점차적으로 저항측정 간격의 길이를 달리하는 시편을 의미한다. 접촉 저항의 측정을 통하여 탄소섬유와 탄소나노튜브간의 계면에서의 미세 구조 상태 변화에 대한

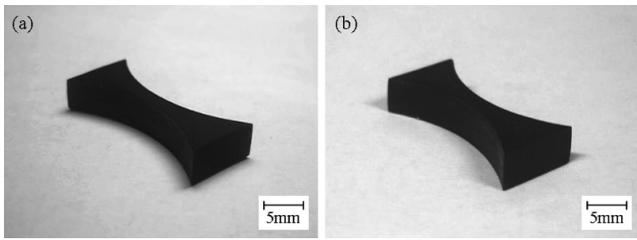


Figure 3. Compressive Broutman specimens of: (a) pure phenol and (b) CNT-phenol composites.

감지도를 보여 주게 된다. 2점과 4점법으로부터의 접착저항의 차이점을 상호 비교하였다. 여기서, R_{c1} 과 R_{c2} 는 간격이 거의 근접했을 경우의 두 접착 저항을 나타낸다.

2.2.3. 압축강도 측정

Figure 3은 압축하에서의 순수 페놀수지와 탄소나노튜브-페놀수지 복합재료의 Broutman 시편[15]을 보여준다. 순수 페놀수지 시편은 진한 갈색이며, 탄소나노튜브-페놀수지 복합재료는 거의 검정색이다. 25% 비율로 축소된 크기의 Broutman 시편은 시편의 중앙부분에서 최대의 축방향 응력을 주어서 좌굴과 유사한 바클링(buckling)과 꺾임의 킥킹(kicking)을 유발시킨다. 이 형태의 또 다른 이점은 대칭적인 시편 형태가 중앙에서의 전단응력이 전혀 없다는 것이다. 압축시편을 3개 이상을 측정하였으며, 측정 속도는 0.5 mm/min이다.

2.2.4. 계면전단강도 측정

단일 탄소섬유와 탄소나노튜브-페놀수지 복합재료간의 계면전단강도는 마이크로 드롭 풀아웃 시험법에 의해 측정된다[16]. 탄소나노튜브-페놀수지 복합재료의 마이크로 드롭은 규칙적인 간격으로 섬유위에 미세편을 사용하여 형성시켰다. 마이크로 드롭 시험법의 주된 장점은 대부분의 섬유와 기지간의 박리되는 순간의 계면 접착력을 측정할 수 있다는 것이다. 마이크로 드롭 시편은 특별하게 설계된 마이크로미터를 사용한 마이크로바이스에 의해 고정시켰다. 계면전단강도는 측정된 풀아웃 힘 F 에 의해 아래 식을 이용하여 계산된다.

$$\tau = \frac{F}{\pi D_f L} \tag{1}$$

D_f 와 L 은 각각 섬유지름과 기지에 의해 함침된 길이를 나타낸다.

2.2.5. 젖음성 측정

단일 탄소섬유와 탄소나노튜브-페놀수지 복합재료의

동적접착각은 Wilhelmy 플레이트 시험법(쓰그마 70, KSV사, 필란드)을 이용하여 측정하였다. 액체와 고체간의 젖음성은 열역학적 평형상태에 있는 드롭렛과 수직적인 표면간의 접착각에 의해서 측정하였다. 전진(advancing)각은 액체속으로 함침되는 플레이트에 의해 얻어지며, 후퇴각(receding)은 액체에서 빠져 나오는 플레이트에 의해 구해진다. 페놀수지와 탄소나노튜브-페놀수지 복합재료의 점도는 계면접착력에 영향을 준다. 사용된 4가지 용매는 이중 증류수, 포름아마이드, 에틸렌 글리콜, 디아이오드메탄이다. 순수 페놀수지와 탄소나노튜브-페놀수지 복합재료의 동적접착각, 표면에너지, 도너 억셉트 조성들, 극성과 분산 자유에너지 항들을 결정한다. Wilhelmy 플레이트 법에 대한 기본적인 식은 다음과 같다.

$$F = mg + P\gamma_{LV} \cos\theta - F_b \tag{2}$$

여기서, F 는 전체 힘, m 은 플레이트 무게, g 는 중력가속도, F_b 는 부력, P 는 섬유둘레, γ_{LV} 는 액체 표면장력, 그리고 가감된 $F-mg$ 는 측정된 무게이다. 위의 항들에 대한 계산은 식 (3)과 같이 변형된 Young-Dupre 식을 이용하여 접착일 W_a 은 다음으로 표시된다.

$$W_a = \gamma_L(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_s^{LW} \gamma_s^{LW})^{\frac{1}{2}} + 2\left[(\gamma_s^- \gamma_L^+)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_s^+ \gamma_L^-)^{\frac{1}{2}} \right] \tag{3}$$

고체상태 표면에너지를 나타내는 통상적으로 사용된 접근법은 강화제 표면과 기지간의 접착일, W_a 에 영향을 주는 극성과 분산 조성의 합으로 표기하는 것이다. 극성과 분산 표면 자유에너지를 구하기 위하여, Owens-Wendt 식이 사용되며 식과 같이 표시된다[13].

$$W_a = \gamma_L(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_s^d \gamma_L^d)^{\frac{1}{2}} + 2(\gamma_s^p \gamma_L^p)^{\frac{1}{2}} \tag{4}$$

3. 결과 및 토의

3.1. 탄소나노튜브-페놀수지 복합재료의 접착저항 및 접착저항도

Figure 4는 2점 또는 4점 방법을 사용하여 (a) 전기저항과 (b) 전기저항도의 측정 결과를 나타낸다. Figure 4(a)는 2점법에 의해 측정된 전기저항을 보여 준다. 2점법의 측정된 선을 이용하여 탄소나노튜브 간격에 대한 선형외삽법을 통하여 교차점으로부터 접착저항, $2R_c$ 를 구할 수 있다. 이에 비해, 4점법의 경우는 거의 원점을 지나가게 된다. 4점법이 접착저항에 의해 방해 받지

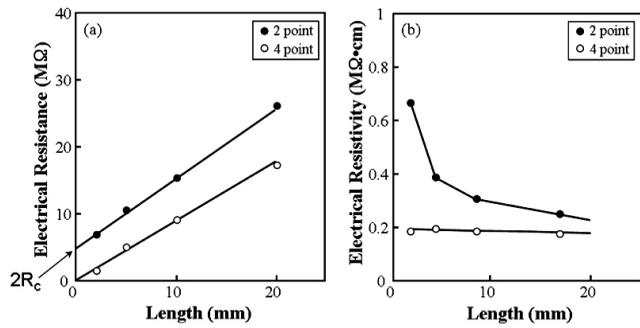


Figure 4. The resistance and resistivity results of electrical measurement.

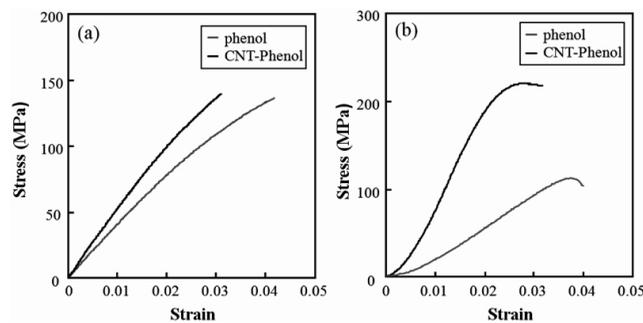


Figure 5. Neat phenol and CNT-phenol composites under (a) tensile and (b) compressive tests.

않고 효과적인 전기저항을 측정할 수 있는 이유를 나타낸다.

Figure 4(b)는 위의 두 방법으로 측정된 전기저항도의 결과를 보여 준다. 4점법으로부터 계산되는 전기저항도는 비슷한 반면에, 2점법을 사용한 경우는 큰 차이를 보여 준다. 2점법의 경우는 접촉 저항이 계산공정에서 전체의 저항값에 더 큰 영향을 주기 때문이다. 이 결과로 경사형 시편을 사용하여 2점법으로 접촉저항 측정에 활용될 수 있다는 것을 나타낸다. 하지만, 부피저항은 접촉저항의 영향이 거의 없는 4점법을 사용해야 한다는 점도 알 수 있다.

3.2. 페놀수지 및 카본나노튜브-페놀수지 복합재료의 인장 및 압축시험 비교

Figure 5는 순수 페놀수지 및 탄소나노튜브-페놀수지 복합재료의 인장 및 압축 시험의 결과를 보여준다. 인장 시험의 경우에는, 증대된 강성도에 기인하여 탄소나노튜브-페놀수지 복합재료의 인장강성도는 순수 페놀수지에 비하여 높게 나타났다. 압축 강도가 단지 0.3 vol% 농도에서도 탄소나노튜브-페놀수지 복합재료가 순수 페놀수지에 비하여 현저하게 증대되었다. 탄소나노튜브의 고유 기계적 특성이 탄소나노튜브-페놀수지 복합재료에서 인장보다 압축시험에서 더 주도적으로 나타났

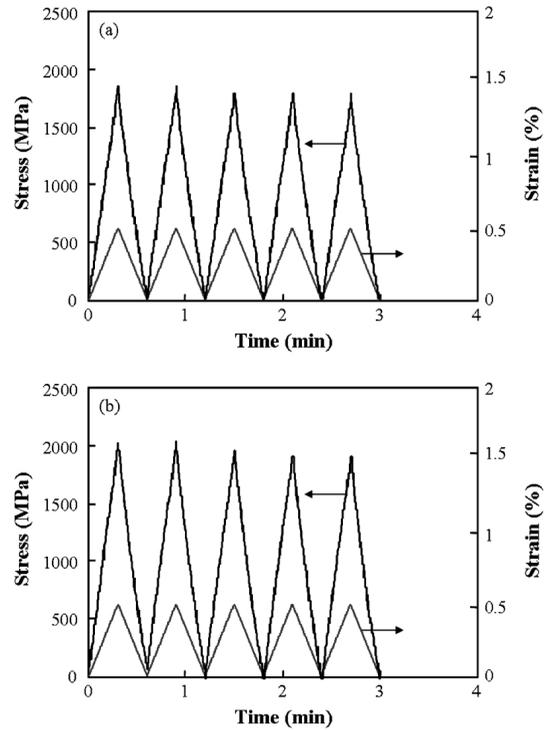


Figure 6. Cyclic tensile tests of carbon fiber reinforced: (a) neat phenol and (b) CNT-phenol composites.

으며, 기계적 특성은, 인장의 경우 취약한 부분에서 파손이 일어나는데 비하여, Broutman압축시험에서는 탄소나노튜브에 부가된 하중을 그대로 견디어 뎀으로써 크게 증가하였다.

3.3. 겔보기 강성도와 계면전단강도

Figure 6은 단일 탄소가 함침된 페놀수지 및 카본나노튜브-페놀수지 복합재료의 5회 반복하중에 대한 응력을 나타낸다. 순수 페놀수지 및 카본나노튜브-페놀수지 복합재료 모두다, 반복하중에 따른 향상된 응력전달로 인한 강화효과를 보여준다. 하지만 약간의 상이한 기울기의 차이를 두 경우에서 보여준다.

Figure 7은 순수 탄소섬유, 탄소섬유/페놀수지, 그리고 탄소섬유/카본나노튜브-페놀수지 복합재료의 응력-변형 곡선을 나타낸다. 강화효과는 겔보기 강성도(기지에 함침된 단일 탄소섬유의 강성도)로 간접적으로 측정하였다.

예상대로, 탄소섬유가 함침된 기지의 겔보기 강성도는 순수 카본 섬유보다는 컷으며, 카본나노튜브-페놀수지 복합재료는, 카본나노튜브의 강화효과로 인하여 보다 나은 응력전달에 기인하여, 순수 페놀수지보다 크게 나타났다. 탄소나노튜브-페놀 기지는 순수 페놀수지에 비하여 더 강하였다.

Figure 8은 순수 페놀수지와 탄소나노튜브-페놀수지 복합재료의 마이크로 드롭의 풀아웃의 비교를 보여준다.

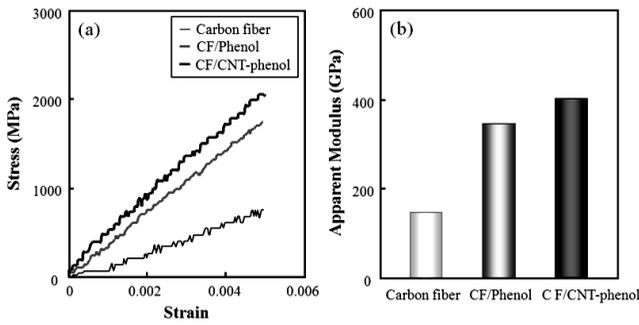


Figure 7. Stress-strain curves and apparent modulus of : neat carbon fiber, carbon fiber reinforced phenol, and carbon fiber reinforced CNT-phenol composites.

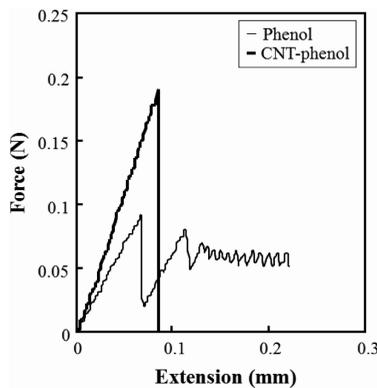


Figure 8. Comparison of microdroplet pull-out test results of carbon fiber with neat phenol and the CNT-phenol composites.

마이크로 드롭은 순수 페놀수지에서는 하중에 의하여 연속적으로 빠지게 된다. 카본나노튜브-페놀수지 복합재료의 함침된 길이는 약 200 μm 이며, 순수 페놀수지 마이크로 드롭과 거의 동일하다. 순수 페놀수지의 경우와 비교하여, 탄소섬유가 하중에 의하여 파손되었으며, 파손 하중은 순수 페놀수지의 경우보다 훨씬 증대하였다.

Figure 9는 순수 페놀수지와 탄소나노튜브-페놀수지 복합재료의 풀-아웃 형상의 광학적 사진을 나타낸다. 순수 페놀수지의 경우는 탄소 섬유와 순수 페놀수지간의 제한적인 계면접착력으로 인하여 빠지는 형상을 보여주었다. 이 반면에, 카본나노튜브-페놀수지 복합재료에서 탄소섬유는, 같은 크기의 마이크로 드롭에서 부서짐을 보여주었다. 이는, 탄소나노튜브 첨가로 인하여 증대된 점도로 인하여 향상된 계면접착력 때문으로 사료된다.

3.4. 젖음성과 접착일

Figure 10은 (a) 탄소섬유와 (b) 순수-페놀수지 및 카본나노튜브-페놀수지 복합재료의 접촉각들을 보여준다. 카본나노튜브-페놀수지 복합재료는 순수 페놀수지의 경

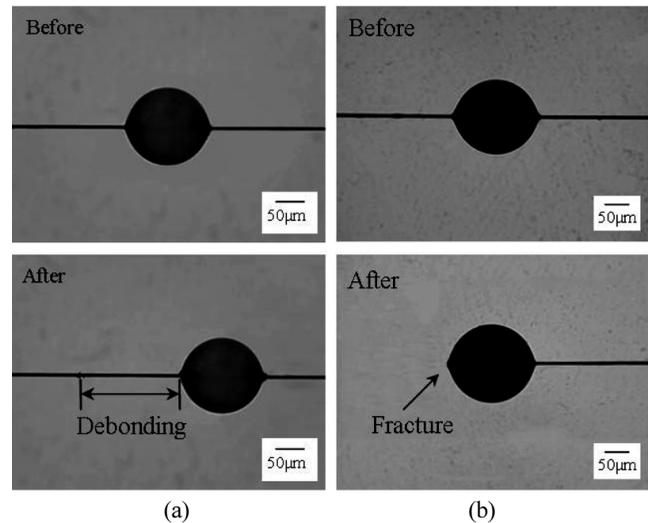


Figure 9. Microdroplet pull-out patterns of carbon fiber with neat phenol and CNT-phenol composites microdroplet.

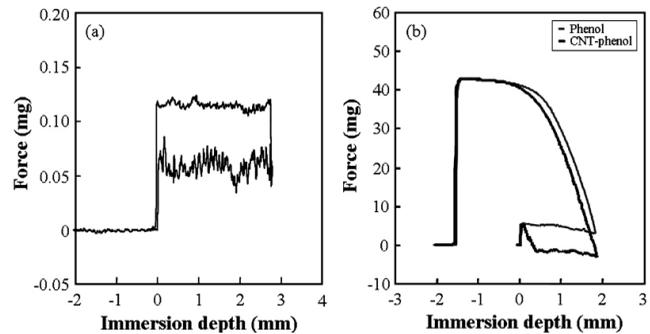


Figure 10. Dynamic contact angles measurement of : (a) carbon fiber and (b) phenol resin and CNT-phenol composites.

Table 1. Acid-base interaction and polar-dispersion surface energy components (mJ/m^2) of carbon fiber and CNT-phenol composites

Type	γ_s^{LW}	γ^-	γ^+	γ_s^{T}	γ^{d}	γ^{p}	$W_a^{1)}$
Carbon fiber	17.9	4.2	0.1	19.3	10.3	9.6	
Phenol	37.3	0.9	1.5	39.6	41.5	4.4	57.3
CNT-phenol	42.7	0.3	1.8	44.2	45.4	1.9	61.1

¹⁾ Work of adhesion with carbon fiber

우보다 소수성을 보여주었다. 이는 탄소나노튜브의 불균일한 분포나 표면의 미세나노구조 형상에 기인하여, 균일한 경우와 다른 표면에너지를 나타내는 것으로 사료된다.

Table 1은 탄소섬유와 페놀수지 그리고 카본나노튜브-페놀수지의 산-염기 상호작용과 극성-분산 표면에너지 조성들을 나타낸다. 탄소섬유와 나노탄소튜브-페놀수지

복합재료간의 열역학적 접착일은 탄소섬유와 순수 페놀수지 지간의 접착일 보다 크게 나타났다.

4. 결 론

탄소 섬유로 강화된 페놀수지 및 카본나노튜브-페놀수지의 계면적 특징과 젖음성을 평가하기 위하여 미세역학 시험법과 전기저항 측정 그리고 젖음성을 함께 조사하였다. 점점 간격을 달리한 경사형 시편을 이용하여 카본나노튜브-페놀수지 복합재료의 접착저항을 효율적으로 측정할 수 있었다. 카본나노튜브가 함침된 페놀수지의 경우는 인장보다 압축의 경우 응력전달의 효과가 큼을 보여 주었고, 순수 페놀수지의 경우보다 증대된 점도로 인한 향상된 계면접착력을 보여 주었다. 미세파괴 형상도 계면접착력의 결과와 일치하였으며, 열역학적인 접착일 또한 상호 동일함을 보여 주었다.

감사의 글

본 과제는 방산청과 국방과학연구소(UD070009AD, 2010)의 지원으로 수행되었습니다. 본 연구자 중 왕작가는 2단계 BK21의 지원에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. A. Y. Yavuz and S. Kopal, *J. Hazard. Mater.*, **136**, 296 (2006).
2. X. Y. Li, Y. H. Cui, Y. J. Feng, Z. M. Xie, and J. D. Gu, *Water Res.*, **39**, 1972 (2005).
3. R. H. Carvalho, F. Lemos, M. Lemos, J. M. S. Cabral, and F. R. Ribeiro, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **248**, 48 (2006).
4. S. S. Kim, D. C. Park, and D. G. Lee, *Composite Structures*, **66**, 359 (2004).
5. O. Keiji, S. Tetsuro, and M. Hideki, *International Journal of Fatigue*, **28**, 1290 (2006).
6. C. S. Luo and P. E. DesJardin, *Composites Science and Technology*, **67**, 1475 (2007).
7. D. C. Park and D. G. Lee, *Composite Structures*, **70**, 403 (2005).
8. A. Pegoretti and T. Ricco, *Composites A*, **33**, 1539 (2002).
9. J. Tsai and C. Sun, *Int. J. Sol. Str.*, **41**, 3211 (2004).
10. K. Noda, A. Takahara, and T. Kajiyama, *Polymer*, **42**, 5803 (2001).
11. R. Brighenti, *Comp. Mater. Science*, **29**, 475 (2004).
12. Z. J. Wang, N. J. R. Gnidakoung, M. S. Kim, J. M. Park, and M. G. Um, *Journal of Adhesion and Interface*, **10**, 162 (2009).
13. R. Brighenti, *Computational Materials Science*, **29**, 475 (2004).
14. Z. J. Wang, N. J. R. Gnidakoung, M. S. Kim, J. M. Park, and M. G. Um, *Journal of Adhesion and Interface*, **10**, 162 (2009).
15. J. M. Park, P. G. Kim, J. H. Jang, Z. J. Wang, J. W. Kim, W. I. Lee, J. G. Park, and K. L. DeVries, *Composites: Part B*, **39**, 1170 (2008).
16. J. M. Park, Z. J. Wang, J. H. Jang, N. J. R. Gnidakoung, W. I. Lee, J. G. Park, and K. L. DeVries, *Composites: Part A*, **40**, 1722 (2009).
17. J. M. Park, J. W. Kim, and D. J. Yoon, *Composites Science and Technology*, **62**, 743 (2002).
18. J. M. Park, D. S. Kim, J. W. Kong, M. Y. Kim, W. H. Kim, and I. S. Park, *J. Colloid and Interface Science*, **249**, 62 (2002).