

<학술논문>

DOI:10.3795/KSME-A.2010.34.9.1209

ISSN 1226-4873

대기압 화염 플라즈마 처리한 다중벽 탄소나노튜브 및 카본블랙 강화 고무복합재료의 기계적 특성 연구[§]

성종환* · 이동주** · 류상렬* · 조이석**

* 영남대학교 기계공학부, ** 세명기업

Mechanical Properties of Elastomeric Composites with Atmospheric-Pressure Flame Plasma Treated Multi-Walled Carbon Nanotubes and Carbon Black

Jong Hwan Sung*, Dong Joo Lee**, Sang Ryeoul Ryu* and Yi Seok Cho**

* School of Mechanical Engineering, Yeungnam Univ.,

** Semyung Industrial Co., Ltd.

(Received May 13, 2010 ; Revised June 7, 2010 ; Accepted June 16, 2010)

Key Words: Atmospheric Pressure Flame Plasma(대기압 화염 플라즈마), Multi-Walled Carbon Nano Tube(다중벽 탄소나노튜브), Carbon Black(카본블랙), Elastomeric Composite(고무복합재료)

초록: 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT) 및 카본블랙(CB) 함유량, 대기압 화염 플라즈마(APFP) 처리 그리고 산처리를 함수로 한 고무복합재료의 기계적 특성에 대해 연구하였다. 고무복합재료의 인장강도 및 탄성률은 MWCNT의 함유량 증가에 따라 순수상태 그리고 동일량의 CB가 보강된 상태에 비해 증가하였다. APFP 처리한 MWCNT를 보강한 복합재료는 처리하지 않은 경우에 비해 강화효과(높은 강도, 높은 탄성률 그리고 높은 연성)를 보였다. 반면에 APFP 처리한 CB를 함유한 복합재료는 처리하지 않은 경우에 비해 연화효과(높은 강도, 낮은 탄성률 그리고 높은 연성)를 보였다. 산처리 시간이 1시간에서 2시간으로 증가할수록, 그리고 황산의 농도가 60%에서 90%로 증가할수록 복합재료의 인장강도와 탄성률은 감소하였다. 전체적으로 MWCNT 함유량, CB 함유량, 대기압 화염 플라즈마 처리, 황산 농도 그리고 산처리 시간 등이 고무복합재료의 기계적 특성에 영향을 미치는 중요한 변수임을 확인하였다.

Abstract: The effects of multi-walled carbon nanotube (MWCNT) content, carbon black (CB) content, atmospheric-pressure flame plasma (APFP) treatment, and acid treatment on the mechanical properties of elastomeric composites were investigated. For pure or filled rubbers with the given amount of CB (20 and 40 phr), the tensile strength and modulus of the elastomeric composites increase similarly with the MWCNT content. A composite with APFP-treated MWCNTs shows a hardening effect (high strength, high modulus, and high ductility) unlike the one with untreated MWCNTs. On the other hand, a composite with APFP-treated CB shows a softening effect (high strength, low modulus, and high ductility), which is unlike a composite with untreated CB. As the refluxing time increases from 1 h to 2 h and the sulfuric acid concentration increases from 60% to 90%, the tensile strength and modulus of a composite decrease. Thus, it is found that the MWCNT content, CB content, APFP treatment, sulfuric acid concentration, and refluxing time have an important effect on the mechanical properties of NBR composites.

1. 서 론

이지마가 전기 방전법을 이용 탄소 나노튜브(CNT, carbon nanotube)를 발견⁽¹⁾한 이후로 나노기술

은 21세기를 선도해 나갈 수 있는 과학 기술로서 전자정보통신, 환경 및 에너지, 바이오 등의 분야에서 필수적인 기술로 부각되었다. 높은 기계적 강도와 전기 및 열 전도성을 가지는 새로운 고분자 복합재료를 만들기 위해 나노 보강제로서 CNT를 혼합하는 광범위한 연구⁽²⁾가 수행되고 있으며, 이러한 고성능 복합재료의 응용은 주로 우주 및 항공기 분야에서 찾을 수 있다.^(3,4) 다양한 종류의 고분자 재

§ 이 논문은 2010년도 대한기계학회 재료 및 파괴부문 춘계학술대회(2010. 4. 22.-23., 라테나콘도) 발표논문임

† Corresponding Author, djlee@yu.ac.kr

© 2010 The Korean Society of Mechanical Engineers

료에 CNT가 보강제로서 널리 사용되고 있는 반면에 CNT를 고무에 보강한 경우는 많지가 않은 실정이다.^(2,5-8) 고무에 나노입자를 강화하기 위해서는 입자의 분산이 무엇보다도 중요한 요소이며 분산에 문제가 있다면 우수한 기계적 및 물리적 특성을 기대할 수 없다. 일반적으로 고무 재료는 열 및 전기 절연체이지만 여기에 CNT 혹은 CB(carbon black)의 전도성 입자들의 결합으로 전기 전도성을 가지는 복합재료⁽⁸⁾를 제작할 수 있으며, CNT 강화 고무복합재료의 잠재적인 응용 범위가 고무호스, 타이어, 센서 부품 등의 산업 분야에서 전기 차폐 및 전기 난방 등의 분야로 변경되고 있다. 고무분자와 CNT 사이의 응력 전달⁽⁹⁾을 위해 계면 특성이 중요하며 이를 위해 CNT 표면을 개질해야한다. CNT의 표면을 개질하는 여러 방법 중에 CNT의 산(acid) 처리를 통해 CNT의 표면에 카르복시산 그룹을 도입함으로써 복합재의 성능을 향상시킬 수 있다.⁽¹⁰⁾ 또한 다른 방법으로는 플라즈마(plasma), 열적 그리고 레이저를 이용하는 개질법 등이 있다.^(11,12) 본 논문에서는 CNT의 표면 개질을 위해 화학적 방법으로는 산처리를 실시하며, 물리적 방법으로는 대기압 플라즈마의 일종인 대기압 화염 플라즈마(APFP, atmospheric pressure flame plasma)를 사용한다. 대기압 화염 플라즈마는 글로우 방전(glow discharge) 방식의 일종으로 열 융합 방식에 의해 열원가스(LPG)를 대기압 하에서 완전 연소시켜 플라즈마 구역을 형성하게 되고, 표면의 전자밀도($10^{13} \sim 10^{16}$)를 향상시키는 방법이다. APFP 처리를 이용한 물성 향상에 대한 연구는 아직 미진하며, 이에 대한 체계적인 연구가 필요한 실정이다. 저자들은 APFP 처리를 이용하여 고무와 폴리아미드 직물, 고무와 알루미늄 판의 접착력 향상에 관한 연구를 진행하였다.^(13,14)

본 연구에서는 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT) 및 카본블랙(CB) 함유량 증가, 입자들의 대기압 화염 플라즈마(APFP) 처리 그리고 MWCNT의 산처리 농도 및 시간을 함수로 한 고무복합재료의 기계적 특성에 대해 연구하고자 한다. 향후 전기활성 고분자(electroactive polymers)로서의 적용을 목표로 연구 중이며 전기전자 및 의료, 센싱, 태양광 발전 등 그 응용 분야가 다양해질 전망이다.

Table 1 Compounding formulation of NBR

	Ingredients	Amount(phr)
Elastomer	35L	100.0
Activator	ZnO	5.0
	S-Acid	1.0
Carbon Black	Conductex SC Ultra	α (0, 20, 40)
MWCNT	CM-100	β (0, 3, 6, 9)
Processing Oil	DOP	3.0
Accelerator	Oricell TT	1.2
	Vanax NS	2.0
Vulcanizing Agent	Sulfur	0.8
SUM		113+ α + β

2. 실험

실험에 사용된 고무는 Table 1과 전기적 특성이 우수한 NBR(acrylonitrile butadiene rubber)를 사용하였고, 카본 보강재의 종류로는 MWCNT와 CB를 사용하였다. MWCNT는 Thermal CVD공법으로 제조된 직경 10~15nm, 순도 95% 이상인 한화나노텍(주)의 CM-100이었고, 함유량은 3, 6, 9(phr)이었다. 전도성 CB는 새한 실리캠(주)의 Conductex SC Ultra를 사용하였으며, 함유량은 20, 40(phr)이었다.

MWCNT는 반데르발스 힘에 의해서 자기들끼리 뭉쳐져 있는 상태로 MWCNT를 복합재료 내에서의 분산을 향상시키는 방법으로 표면에 -COOH 그룹의 작용기를 도입하는 산처리 방법을 실시하였다. 처리 방법은 ① 황산60%(H_2SO_4) 3대 질산60%(HNO_3) 1의 용액 제조, ② 100°C에서 환류(reflux) 처리 2시간 실시, ③ pH 중성까지 세척 & 여과, ④ -84°C에서 6시간 동안 저온냉동고 보관, ⑤ 동결건조 4일, ⑥ 100°C에서 12시간 건조 순으로 실시하였다. 또한 산의 농도 및 환류 처리 시간을 변경하여 영향을 검토하였다. 물리적인 방법인 APFP 처리는 API(주)의 Super Flame(100)[®] Center 사용하여 MWCNT와 CB의 표면처리를 하였으며, 처리조건⁽¹⁴⁾은 버너 포트로부터 거리는 40mm, 처리속도는 50m/min으로 2회 처리하였다.

NBR 복합재료를 만들기 위해 MWCNT 1g에 용제(toluene) 100ml의 비율로 1시간 Sonicating하여 용액을 제조하였으며 Sonicating용 기계는 Sonic & Material사의 Vibra Cell[®](750Watts, 20kHz)를 사용하

였다. Sonicating한 용액과 CB가 포함된 NBR 용액을 혼합하기 위하여 혼합기(IKA Ultra-Turrax® T-25 Digital)를 사용하였으며, 회전속도 약 10,000rpm에서 1시간 실시하였다. 혼합공정이 끝난 후에는 상온에서 36시간 정도 유지하여 용제를 휘발시킨다.

시험편 제작을 위해 혼합된 고무를 시편 금형(60×60×1(t))에 넣고 80톤 압축프레스를 사용하여 압축성형 하였다. 성형 중의 압력은 14MPa, 온도는 170℃, 시간은 가류특성시험으로 부터 얻은 적정가류시간(t_{c90})의 1.5배를 하였다. 인장시험(Model AG-5000E)을 위해 아령형으로 시편을 절단하였으며, 실온에서 50mm/min의 속도로 시험하였다. 실험의 시료는 시편 4개 이상을 사용하였으며 얻어진 결과는 이들을 산술평균 하였다.

3. 실험결과 및 토의

3.1 기본 인장특성

이제까지 연구된 카본 나노튜브 강화고무의 지지 고무는 주로 천연고무(NR, natural rubber)를 사용하였는데,^(2,8,15) NR은 기계적 특성 및 동적 특성이 우수한 고무이지만, 전기 저항이 높은 물질이다. 따라서 본 연구에서는 전기활성 재료, 전자과 차폐재료, 센서⁽¹⁶⁾ 등의 고무복합재료 개발을 위해 상대적으로 전기저항이 낮은 NBR 고분자를 선정하였다. Figs. 1-2는 MWCNT 및 CB 강화 NBR 복합재료의 인장시험 결과를 나타냈다. 인장강도의 표준편차는 0.08~0.75, 인장탄성률의 경우는 0.07~0.32의 분포를 보였다. NBR 복합재료의 인장강도와 인장탄성률은 MWCNT의 함유량 증가에 따라 증가하였다. 인장강도 및 인장탄성률의 증가율은 순수 NBR의 경우가 CB가 보강된 NBR에 비해 높게 나타났다. 이는 CB가 보강된 지지 재료의 경우(7.8MPa, 15.4MPa)에 비해 지지(2.6MPa)가 더 약한 상태이기 때문에 증가율은 높은 것으로 보인다. 다른 연구자들의 경우 대부분 NR에 CNT를 보강한 경우^(2,8,15)로 CB와 같이 보강한 연구는 아직 보고되지 않고 있다. 또한 인장탄성률의 증가율이 인장강도 경우보다 높은 것은 고무사슬 내부의 MWCNT가 낮은 변형률에서 배향이 일어나기 때문으로 보이며, 계속된 외부 변형으로 고무와 MWCNT의 분리가 일어나고 결과적으로 파

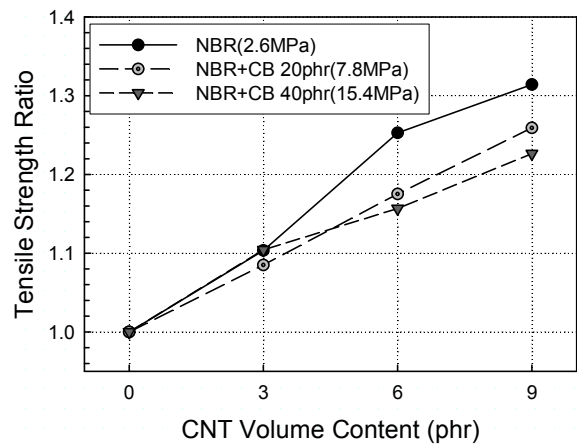


Fig. 1 Effects of MWCNT and CB content on the tensile strength ratio

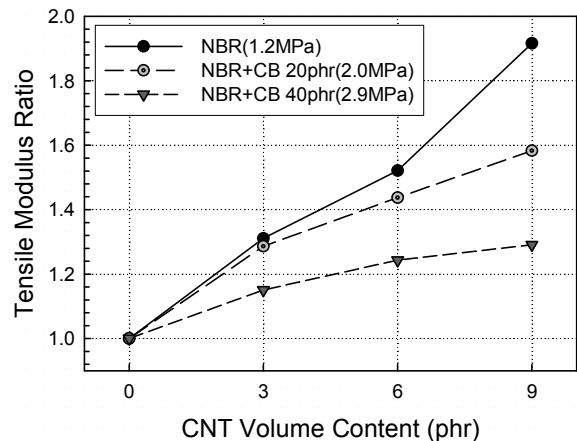


Fig. 2 Effects of MWCNT and CB content on the tensile modulus ratio

단시의 인장강도의 증가율에는 MWCNT의 영향이 적은 것으로 판단된다. Fig. 3은 MWCNT와 CB가 고무사슬 속에서 외부 변형에 의한 분자 결정배향에 대한 개요도를 나타냈다. 보강재의 형태에 따라 결정배향이 다르게 나타나며 MWCNT의 경우가 뚜렷한 배향효과를 보여 인장탄성률이 증가하는 것으로 보인다. 하지만 본 연구에서 MWCNT와 CB를 동일한 함유량을 혼합한 것이 아니기 때문에 경향을 파악하기 위해서는 좀 더 연구가 필요하다고 판단된다.

3.2 MWCNT의 플라즈마 처리 및 산처리 특성

NBR 복합재료의 물성을 향상시키기 위하여 MWCNT의 표면을 APFP 처리 및 산처리를 실시하였다. APFP의 처리로 표면은 화염의 충격에 의하

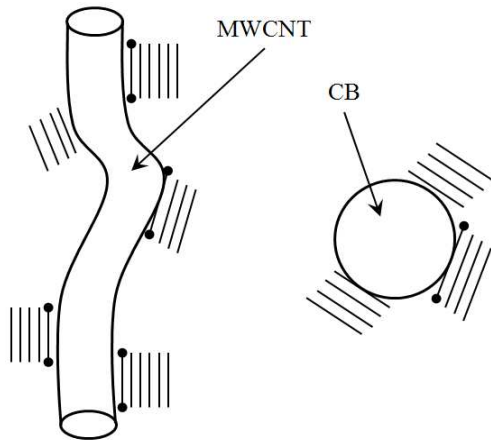


Fig. 3 Schematic of the crystal orientation of rubber molecules including the MWCNT and CB by the external deformation

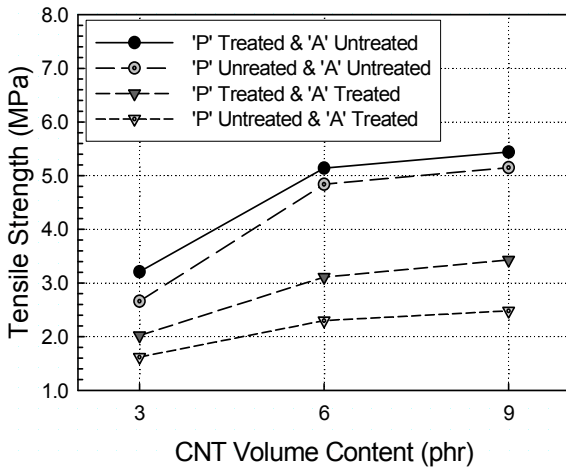


Fig. 4 Effects of APFP('P') and acid('A') treatment of MWCNT on the tensile strength

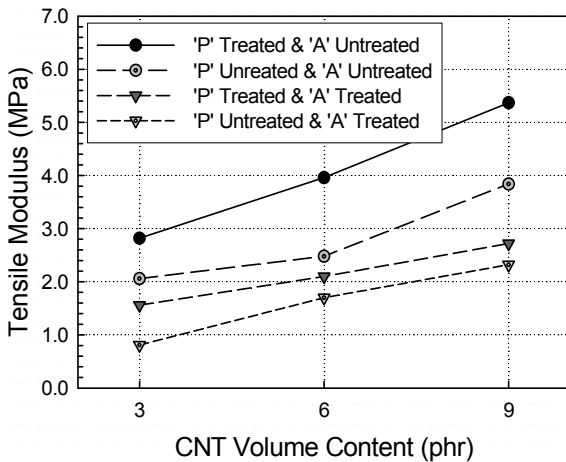


Fig. 5 Effects of APFP('P') and acid('A') treatment of MWCNT on the tensile modulus

여 극성화 되고 전자의 배열과 표면 밀도에 영향을 준다. Figs. 4-5는 MWCNT의 플라즈마 처리 전

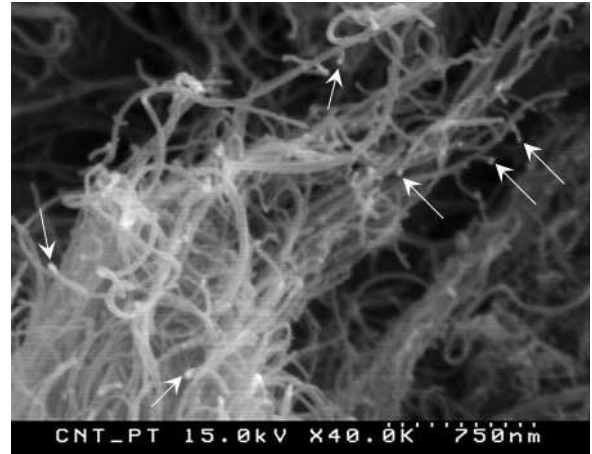


Fig. 6 SEM photograph of 'P' treated MWCNT

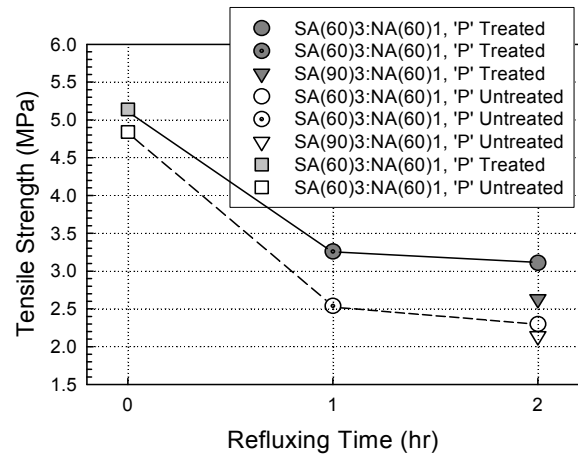


Fig. 7 Effects of acid concentration, 'P' treatment and refluxing time of MWCNT on the tensile strength

후 및 산처리 유무에 따른 인장특성을 나타냈다. MWCNT가 산처리 공정을 거치면서 전이금속의 제거 및 뭉쳐있던 입자들의 분산 특성이 양호해지는데, 인장결과로 보듯이 산처리를 하지 않은 경우가 높은 물성치를 보였다. 이는 산처리를 통해 MWCNT들이 절단되면서 분산되는데 절단이 많이 이루어지면 분산이 매우 양호해지지만 보강성은 떨어지는 것으로 보인다. 또한 MWCNT에 APFP 처리한 경우가 그렇지 않은 경우에 비해 높은 인장특성을 보였다. 이는 화염 플라즈마의 높은 온도로 비정질 탄소 물질을 열분해하여 고무와의 결합을 향상시킬 수 있기 때문으로 보인다.⁽¹⁷⁾ Fig. 6은 APFP 처리 후의 주사전자현미경사진을 보여준다. 처리 전은 개별적으로 분산된 것에 비해 처리 후는 각 튜브의 끝이 열의 영향으로 변형(ㄷ)된 것을

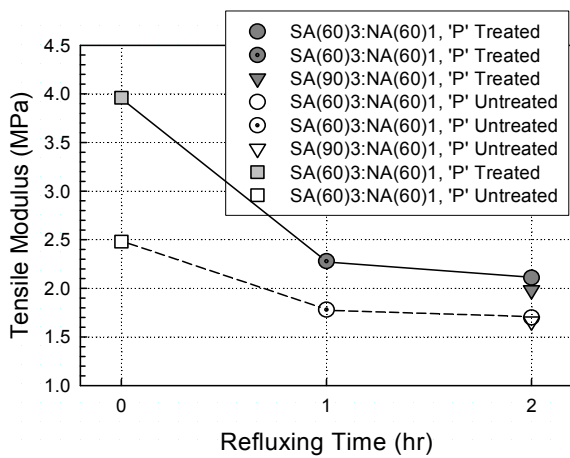


Fig. 8 Effects of acid concentration, 'P' treatment and refluxing time of MWCNT on the tensile modulus

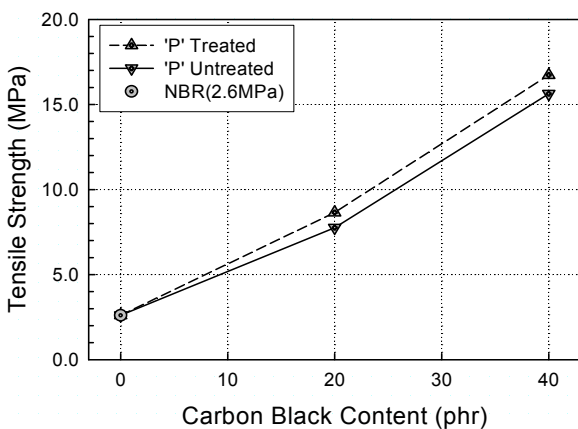


Fig. 9 Effect of 'P' treatment of CB on the tensile strength

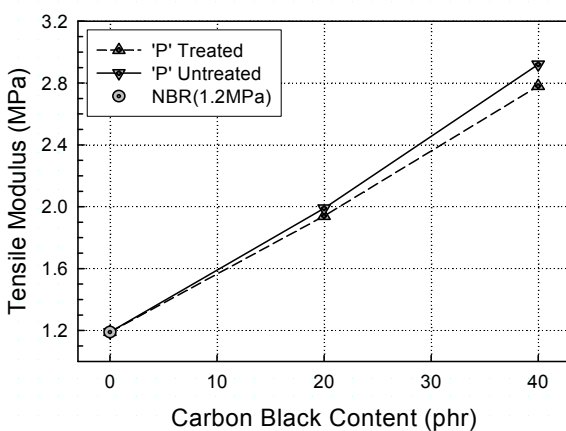


Fig. 10 Effect of 'P' treatment of CB on the tensile modulus

확인할 수 있다. MWCNT를 강산으로 산처리 할 경우 주로 MWCNT의 표면에 결함을 주거나 튜브

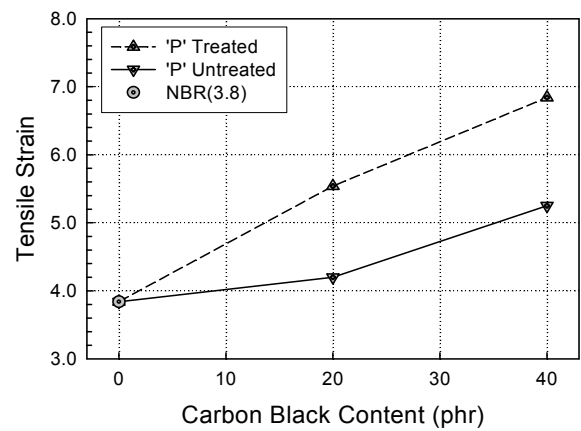


Fig. 11 Effect of 'P' treatment of CB on the tensile strain

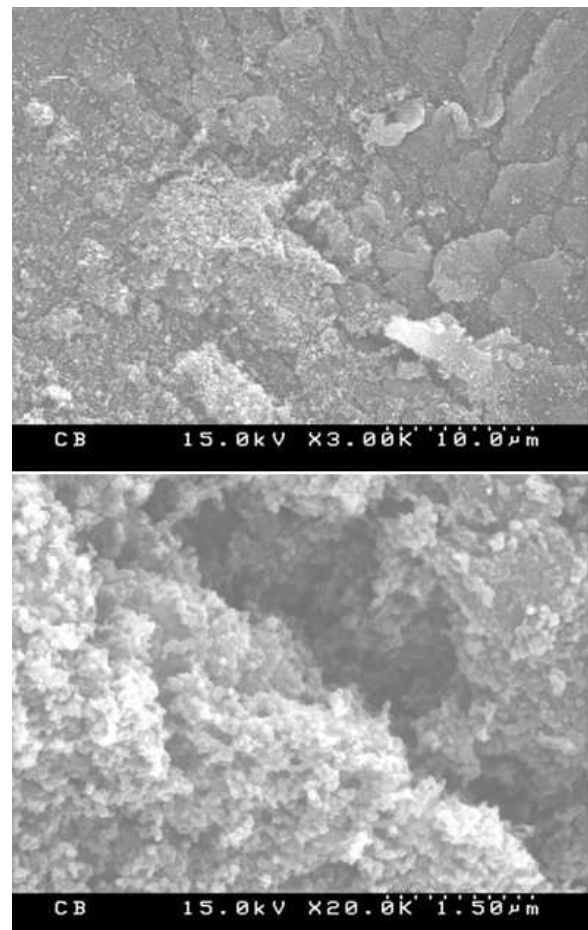


Fig. 12 SEM photographs of 'P' untreated CB

를 절단하면서 -COOH 그룹이 도입되는데, 이 표면에 생기는 결함에 의해 안정된 6각형 구조나 π 결합이 깨지는 등의 튜브가 가지고 있는 구조적인 특징이 없어져서 물성이 급격하게 떨어지게 된다. 그러한 영향을 비교하기 위하여 염산(NA) 수용액의

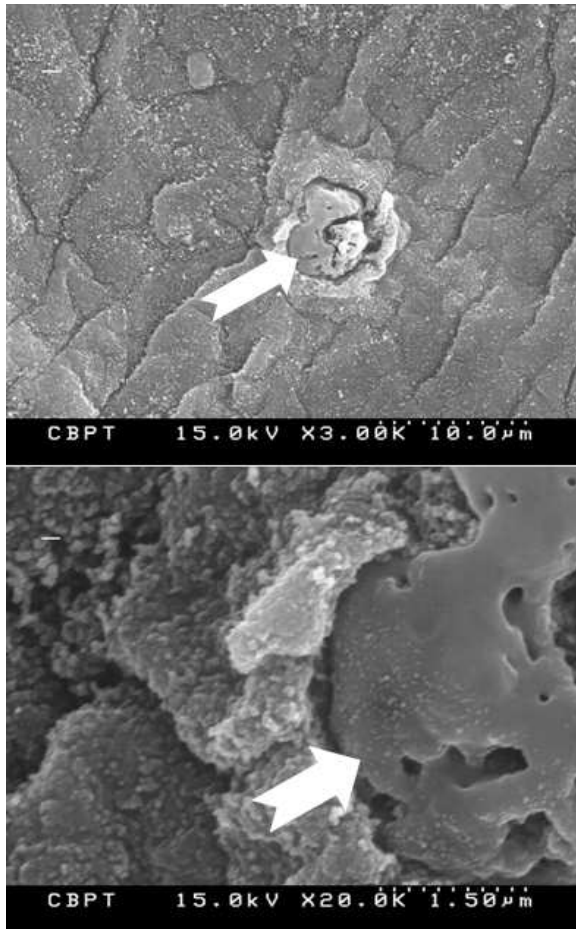


Fig. 13 SEM photographs of 'P' treated CB

농도를 유지하고 황산(SA) 수용액의 농도를 90%로 증가시켰으며, 환류(reflux) 처리 시간을 다르게 하여 비교하였다. Figs. 7-8은 MWCNT의 함유량 6phr 일 때, 인장강도 및 인장탄성률 결과를 보여준다. 황산의 농도가 낮은 경우가 그리고 환류 처리 시간이 짧은 경우가 높은 인장특성을 보였다.

3.3 카본블랙의 플라즈마 처리 특성

Park⁽¹⁸⁾ 등은 산소 플라즈마를 이용하여 CB (N220)의 표면처리에 관한 연구에서 플라즈마 처리에 의해 CB 표면에 카르복시기, 하이드록시기, 카르보닐기와 같은 극성 관능기로 인해 기지와 CB 계면의 상호작용이 증가함으로 물성이 증가함을 보였다. 본 논문에서도 경제적이며 조작이 간편한 APFP를 이용하여 전도성 CB의 표면 처리를 하였으며, Figs. 9-11은 APFP 처리 CB 보강 NBR 복합재료 인장시험 결과를 보여준다. 플라즈마 처리로 인해 인장탄성률은 다소 감소하였지만 인장강도는

증가하였으며, 변형률도 Fig. 11과 같이 30% 증가하였다. Figs. 12-13은 처리 전후 SEM 사진을 나타냈다. 처리 전에 비해 처리 후가 열 영향으로 수 μm

간격으로 갈라짐이 뚜렷이 나타났으며, 수 μm 크기의 덩어리(7) 부분이 다수 발견되었다. 이는 고온의 플라즈마 처리에 의해 몇 개의 CB입자가 합쳐지면서 합몰된 것으로 보인다. 따라서 부분적인 CB 입자의 크기 증가로 초기 변형률에서 측정되는 탄성률은 감소한다. 하지만 표면의 극성 관능기의 증가 및 이물질 열화 등으로 젖음성이 개선되어 변형률이 크게 증가하고 인장강도 역시 증가하는 것으로 보인다. 따라서 CB의 경우는 APFP 처리로 강성이 감소하고 연성이 증가하는 연화효과(softening effect)를 보이는 것으로 판단된다.

4. 결론

다중벽 탄소나노튜브(MWCNT) 및 카본블랙(CB) 함유량, 대기압 화염 플라즈마(APFP) 처리, 산처리 조건 등이 NBR 복합재료의 기계적 특성에 미치는 중대한 변수임을 확인하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) NBR 복합재료의 인장강도 및 탄성률은 MWCNT의 함유량 증가에 따라 순수상태 그리고 동일량의 CB가 보강된 상태에 비해 증가하였으며, MWCNT가 9phr 보강된 경우의 인장강도와 탄성률은 각각 31%와 92% 증가하였다.

(2) APFP 처리 MWCNT를 보강한 복합재료는 강성이 증가하고 연성이 감소하는 강화효과(hardening effect)를 보였으며, APFP 처리 CB를 강화한 복합재료는 처리하지 않은 경우에 비해 강성이 감소하고 연성이 증가하는 연화효과(softening effect)를 보였다.

(3) MWCNT의 산처리 시간이 1시간에서 2시간으로 증가할수록, 그리고 황산의 농도가 60%에서 90%로 증가할수록 MWCNT의 절단 및 구조적 특성의 저하로 복합재료의 인장특성이 감소하였다. 또한 황산농도 90%에서 2시간 산처리 한 MWCNT 강화 복합재료의 인장강도와 인장탄성률은 처리하지 않은 경우에 비해 각각 55%와 45% 정도 감소하였다.

후 기

본 연구는 2009년도 한국과학재단 일반연구비(2009-0076679)에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- (1) Iijima, S., 1991, *Nature*, 354, pp. 56~58.
- (2) Fakhru'l-Razi, A., Atieh, M. A., Girun, N., Chuah, T. G., El-Sadig, M. and Biak, D. R. A., 2006, *Composite Structures*, 75, pp. 496~500.
- (3) Ruoff, R. S. and Lorents, D. C., 1995, *Carbon*, 33, pp. 925~930.
- (4) Lau, K. T. and Micrcea, C., 2004, *Composites Part B*, 35, pp. 95~101.
- (5) Lau, K. T., 2003, *Chem Phys Lett*, 370, pp. 399~405.
- (6) Frogley, M. D., Ravich, D. and Wagner, H. D., 2003, *Composites Science and Technology*, 63, pp. 1647~1654.
- (7) Lopez-Manchado, M. A., Biagiotti, J., Valentini, L. and Kenny, J. M., 2004, *Journal of Applied Polymer Science*, 92, p. 3394.
- (8) Sanjib, B., Christophe, S., Ouziyine, B., Marie-Louise, S., Sabu, T. and Jean-Paul, S., 2008, *Carbon*, 46, pp. 1037~1045.
- (9) Xiao, K. Q. and Zhang, L. C., 2004, *J Mater Sci*, 39, pp. 4481~4486.
- (10) Hill, D. E., Lin, Y., Rao, A. M., Allard, L. F. and Sun, Y. P., 2002, *Macromolecules*, 35, pp. 9466~9471.
- (11) Breton, Y., Delpaux, S., Benoit, R., Salvetat, J. P., Sinturel, C. and Beguin, F., 2002, *Mol Cryst Liq Cryst*, 387, pp. 135~140.
- (12) Kokai, F., Koshio, A., Shiraishi, M., Matsuta, T., Shimoda, S. and Ishihara, M., 2005, *Diamond Related Mater*, 14, pp. 724~728.
- (13) Ryu, S. R. and Lee, D. J., 2008, *Proceedings of The KSME Spring Annual Meeting*, pp. 394~399.
- (14) Ryu, S. R. and Lee, D. J., 2009, *Proceedings of The KSME Fall Annual Meeting*, No. Fr12E009, pp. 261~266.
- (15) Sui, G., Zhong, W. H., Yang, X. P. and Yu, Y. H., 2008, *Materials Science and Engineering A*, 485, pp. 524~531.
- (16) Pham, G. T., Park, Y. B., Liang, Z., Zhang, C. and Wang, B., 2008, *Composites: Part B*, 39, pp. 209~216.
- (17) Kim, D. O. and Nam, J. D., 2006, *Prospectives of Industrial Chemistry*, 9(6), pp. 3~13.
- (18) Park, S. J., Cho, K. S., Zaborski, M. and Slusarski, L., 2002, *Elastomer*, 37(2), pp. 99~106.