

탄소나노튜브 및 카본블랙 강화 고무복합재료의 변형에 의한 결정화가 기계적 특성에 미치는 영향[§]

성종환* · 류상렬* · 이동주*[†]

* 영남대학교 기계공학부

Effects of Strain-Induced Crystallization on Mechanical Properties of Elastomeric Composites Containing Carbon Nanotubes and Carbon Black

Jong Hwan Sung*, Sang Ryeoul Ryu* and Dong Joo Lee**[†]

* School of Mechanical Engineering, Yeungnam University

(Received December 14, 2010 ; Revised June 29, 2011 ; Accepted July 4, 2011)

Key Words: Carbon Nano-Tube(탄소나노튜브), Carbon Black(카본블랙), Differential Scanning Calorimetry Analysis(시차 주사 열량 분석), Thermogravimetric Analysis(열 중량 분석), Elastomeric Composites(고무복합재료)

초록: 고무복합재료에 대해 변형에 의한 결정화(SIC)가 기계적 특성에 미치는 영향을 연신율(λ) 및 다중벽 탄소나노튜브(CNT)와 카본블랙(CB)의 함유량을 함수로 하여 연구하였다. 시차 주사 열량(DSC) 분석을 통해 CB 및 CNT의 함유량에 따라 결정화 정도가 증가함을 확인 하였다. 또한 연신율이 증가함에 따라 복합재료의 유리전이온도(Tg)는 증가하였고, 결정화 잠열 값(LHc)은 $\lambda=1.5$ 에서 최대값을 보였다. CNT의 함유량 증가에 따라 기계적 특성과 LHc는 비례관계를 확인하였다. 열 중량 분석(TGA)을 통해 기지의 소실율은 94.3%였고, 복합재료의 소실율은 보강재의 함유량 증가에 따라 감소하였다. 인장탄성을 비는 고무 내의 CNT 배향으로 인장강도 비보다 높게 나타났다.

Abstract: The effects of strain-induced crystallization (SIC) on the mechanical properties of elastomeric composites as functions of extension ratio (λ), multiwalled carbon nanotube (CNT) content, and carbon black (CB) content are investigated. The differential scanning calorimetry (DSC) analysis shows that the degree of crystallinity increases with the increase in the CB and CNT content. As λ increases, the glass transition temperature (Tg) of the composites increases, and the latent heat of crystallization (LHc) of the composites is maximum at $\lambda=1.5$. It is found that the mechanical properties have a linear relation with LHc, depending on the CNT content. According to the TGA (thermogravimetric analysis), the weight loss of the composite matrix is 94.3% and the weight of the composites decreases with the filler content. The ratio of tensile modulus (E_{comp}/E_{matrix}) is higher than that of tensile strength ($\sigma_{comp}/\sigma_{matrix}$) because of the CNT orientation inside the elastomeric composites.

1. 서 론

이제마가 전기 방전법을 이용 탄소나노튜브(CNT, carbon nano-tube)를 발견⁽¹⁾한 이후로 나노기술은 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 보강재로서 CNT를 혼합하는 광범위한 연구⁽²⁾가 수행되고 있으며, 이러한 고성능 복합재료의 응용은 주로 우주 및 항공기 분야에서 찾을 수 있다.⁽³⁾ 다양한 종류의 고분자 재료에 CNT가 보강재로서 널리 사용되고 있는 반면에 CNT를 고무에 보강한 경우는 많지 않은 실정이다.^(4~6) 일반적으로 고무 재료는 열

§ 이 논문은 대한기계학회 2010년도 추계학술대회(2010. 11. 3.-5., ICC제주) 발표논문임

† Corresponding Author, djlee@yu.ac.kr

© 2011 The Korean Society of Mechanical Engineers

및 전기 절연체이지만 여기에 CNT 혹은 CB(carbon black)의 전도성 입자들의 결합으로 전기 전도성을 가지는 복합재료를 제작할 수 있다.⁽⁷⁾ 고무 혼합물의 가류(성형) 정도를 평가하는 고전적인 방법으로 응력과 변형률을 측정하거나 팽창(swelling)을 등을 측정한다. 시차 주사 열량(DSC, differential scanning calorimetry) 분석 혹은 열중량 분석(TGA, thermogravimetric analysis)은 가류 고무의 열적 특성을 연구하는데 빠르면서도 편리한 연구방법이다.⁽⁸⁻¹⁰⁾ 지금까지 DSC 분석 및 TGA를 이용한 CNT 강화 고무복합재료에 관한 연구는 미진하며, 이에 대한 연구가 필요한 실정이다.

본 논문에서는 CNT 및 CB 함유량 증가에 따른 NBR(acrylonitrile butadiene rubber) 복합재료의 인장 특성에 대해 연구하며, DSC 분석을 통한 결정화 정도와 인장특성의 관계를 분석하고자 한다. 또한 TGA를 이용 고무복합재료의 정량적 분석을 하고자 한다. 향후 전기활성 고분자(electroactive polymers)로서의 적용을 목표로 연구 중이며 전기전자 및 의료, 센싱, 태양광 발전 등 그 응용 분야가 다양해질 전망이다.

2. 실험

실험에 사용된 고무는 Table 1과 같이 전기적 특성이 우수한 NBR을 사용하였고, 카본 보강재의 종류로는 CNT와 CB를 사용하였다. CNT는 Thermal CVD공법으로 제조된 직경 10~15nm, 순도 95% 이상인 한화나노텍(주)의 CM-100이었고, 함유량은 0, 3, 6 그리고 9(phr)이었다. 전도성 CB는 새한 실리콘(주)의 Conductex SC Ultra를 사용하였으며, 함유량은 0, 20 그리고 40(phr)이었다.

CNT의 화학적 표면처리를 위하여 산처리 방법을 실시하였고, 물리적 방법으로는 API(주)의 Super Flame(100)[®] Center 사용하여 대기압 화염 플라즈마 처리를 하였다.⁽¹¹⁾

NBR 복합재료를 만들기 위해 CNT 1g에 용제 100ml의 비율로 1시간 Sonicating하여 용액을 제조하였으며, Sonicating용 기계는 Sonic & Material사의 Vibra Cell[®](750Watts, 20kHz)을 사용하였다.

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 약 36시간 유지하여 용제를 휘발시킨다. 시험편 제작을 위해 휘발시킨 혼합 고무를 시편 금형(60×60×1t)에 넣고 80톤 압축프레스를 사용하여 압축성형 하였다. 성형 조건으로는 압력이 14MPa, 온도는 170°C, 시간은 6분으로 하였다.

인장시험(Model AG-5000E)을 위해 아령형으로 시편을 절단하였으며, 실온에서 50mm/min의 속도로 시험하였다. 성형된 시편의 DSC 분석을 위해 사용된 장비는 DSC Q200[®] TA Instruments였고, 시료는 -80°C로부터 300°C까지 질소분위기에서 10°C/min의 속도로 승온시켰다. 또한 연신율(λ)에 따른 결정화 거동을 분석하기 위하여 $\lambda=1, 1.5$ 그리고 3의 3가지로 구분하였다. 각 시료에 연신율을 가하기 위해 특수 제작된 실패모양의 홀더를 이용하였다. TGA는 SDT Q600 기기를 이용하여 10°C/min의 속도로 상온부터 700°C까지 N₂ Purge 모드로 실행되었다. CNT와 탄화 NBR 등의 잔류량은 530°C의 값으로 정하였다. 실험의 시료는 시편 4개 이상을 사용하였으며 얻어진 결과는 이들을 산술평균 하였다.

Table 1 Compounding formulation of NBR

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

*part per hundred grams of rubber

3. 실험결과 및 토의

3.1 인장특성

지금까지 연구된 CNT 강화고무의 기지는 주로 천연고무를 사용하였는데,^(2,6,12) 천연고무는 기계적 및 동적 특성이 우수하지만, 전기 저항이 높은 고분자 물질이다. 본 연구에서는 전기활성 재료, 전자파 차폐재료, 센서⁽¹³⁾ 등의 고무복합재료 개발을 위해 상대적으로 전기저항이 낮은 NBR 고분자를 선정하였다. Figs. 1-2는 CNT 및 CB 강화 NBR 복합재료의 인장시험 결과를 보여준다. NBR 복합재료의 인장강도와 인장탄성율은 CNT의 함유량 증가에 따라 증가하였다. 인장강도 및 인장탄성율의 증가율은 순수 NBR의 경우가 CB가 보강된 NBR에 비해 높게 나타났다. 이는 CB가 강화된 지지재료의 경우($\sigma_{CB=20}=7.8\text{MPa}$, $\sigma_{CB=40}=15.4\text{MPa}$)에 비해 순수 지지($\sigma_{CB=0}=2.6\text{MPa}$)가 더 약한 상태이기 때문에 증가율은 높은 것으로 보인다. 다른 연구들의 경우 대부분 천연고무에 CNT를 보강한 경우로 CB와 같이 보강한 연구는 아직 보고되지 않고 있다. 또한 인장탄성율 비(E_{comp}/E_{matrix})가 인장강도 비($\sigma_{comp}/\sigma_{matrix}$)보다 높게 나타났다. 이는 고무사슬 내부의 CNT가 낮은 변형률에서 배향이 일어나기 때문으로 보이며, 계속된 외부 변형으로 고무와 CNT의 분리가 일어나고 결과적으로 파단시의 인장강도의 증가율에는 CNT의 영향이 적은 것으로 판단된다. Fig. 3은 CNT와 CB가 고무사슬 속에서 외부 변형에 의한 분자결정(SIC, strain induced crystallization) 배향에 대한 개요도를 나타냈다. 보강재의 형태에 따라 결정배향이 다르게 나타나며 CNT의 경우가 뚜렷한 배향효과를 보여 인장탄성율이 증가하는 것으로 보인다. Fig. 4는 순수기지, CNT 강화, CB 강화 그리고 CNT+CB 강화 고무복합재료의 응력-변형률 곡선을 보여준다. 인장탄성율은 초기 변형률($\epsilon=0.2\sim 0.5$)에서 기울기를 선형화하여 나타낸 값(□부)이고, 또 다른 탄성율은 파단에 가까운 곳(○부)의 기울기 나타낸 값이다. Fig. 5에는 초기 변형률에서 구한 인장탄성율 결과를 나타냈고, Fig. 6에는 파단에 가까운 곳에서의 탄성율(rupture modulus) 값을 나타냈다. CNT의 함유량

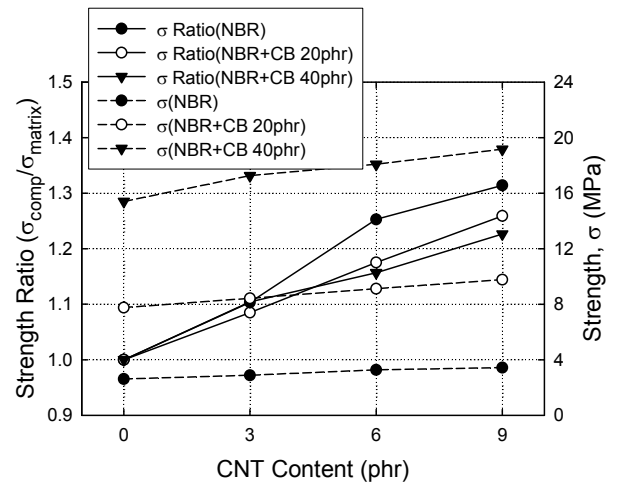


Fig. 1 Effects of CNT and CB content on the tensile strength

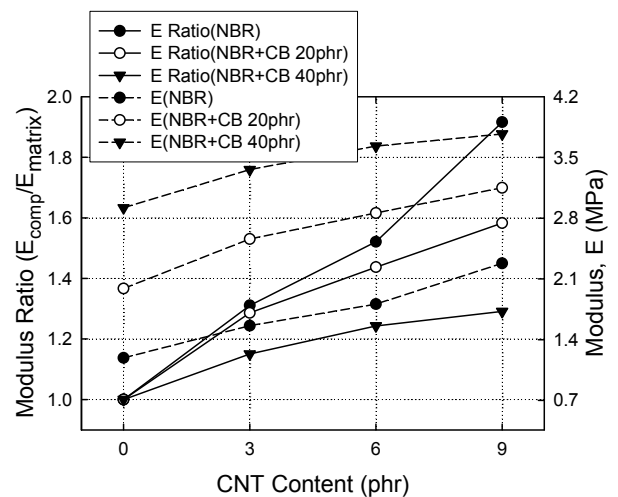


Fig. 2 Effects of CNT and CB content on the tensile modulus

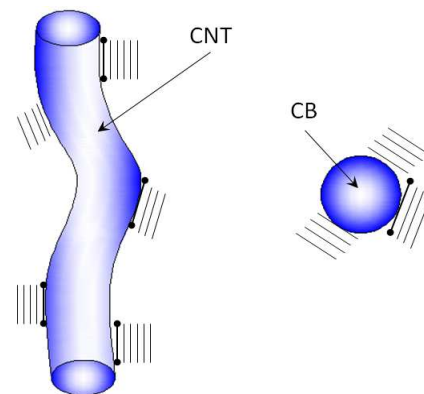


Fig. 3 A schematic of the strain induced crystallization

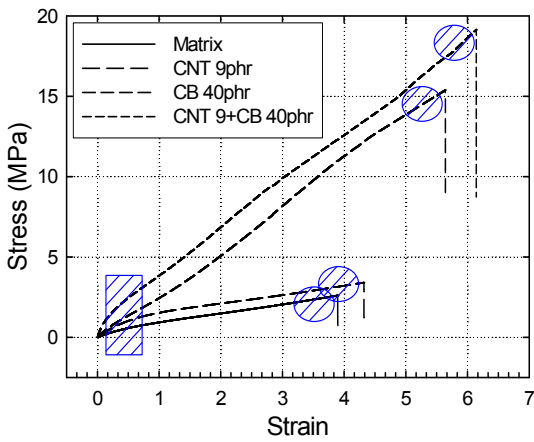


Fig. 4 Stress-strain curves of the matrix and composites

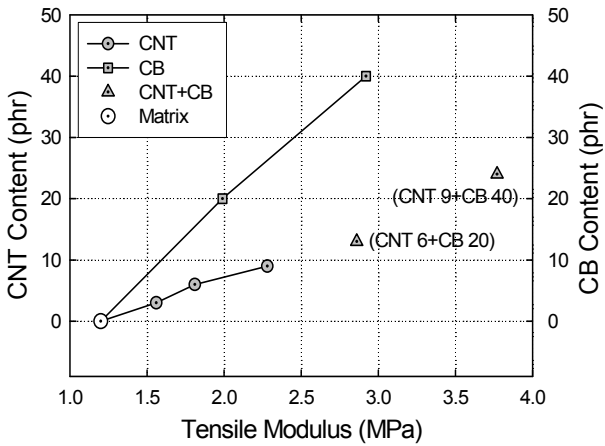


Fig. 5 Effects of CNT and CB content on the tensile modulus

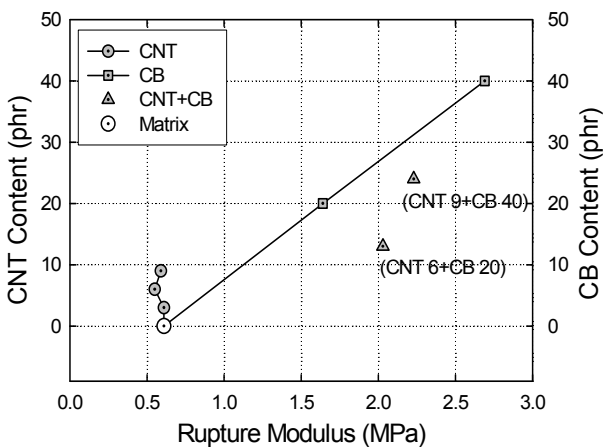


Fig. 6 Effects of CNT and CB content on the rupture modulus

증가에 따라 인장탄성율은 크게 증가하여 9phr일 때는 기지보다 1.9배 까지 증가하였고, 그래프 상에서 동일 함유량의 CB와 비교해 보면 인장탄성율

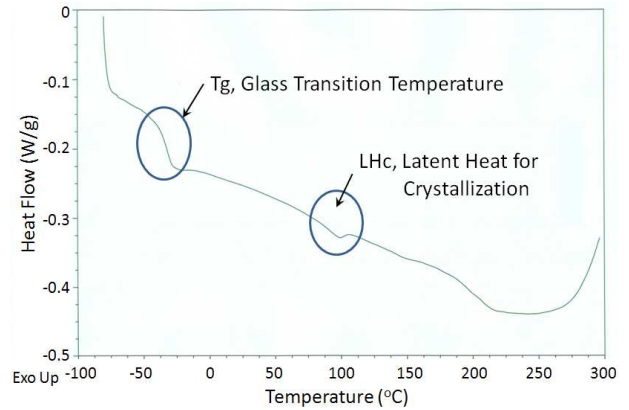


Fig. 7 Typical DSC curve of the matrix

이 크게 나타났다. 하지만, 파단시의 탄성율은 CNT의 함유량 증가에 따라 기지에 비해 차이가 거의 없으며, CB의 경우는 함유량 증가에 따라 증가하는 경향을 보였다. 따라서 앞서 고찰 한 바와 같이 초기 변형률 영역에서 CNT의 경우는 CB에 비해 큰 종횡비로 응력 전달이 원활하며, CNT 주변의 고무분자들의 결합에 의해 인장탄성율이 크게 증가하는 것으로 보인다.

3.2 열적특성

CNT 및 CB와 기지의 상호관계를 분석하기 위하여 DSC 실험을 실시하였다. DSC는 고분자 물질이 유리 상태에서 고무 상태로의 변화에 따라 열용량의 한 변화로서 유리전이(glass transition) 상태를 규정하는데 사용된다.

Fig. 7은 기지의 DSC 곡선을 나타낸 것으로 유리전이온도(Tg)와 결정화 잠열(LHc)의 영역을 보여준다. 연신율(λ)이 1.5인 경우의 기지 및 복합재료의 Tg에 대한 측정 결과를 Fig. 8에 나타냈다. 기지의 Tg는 -34.2°C 로 관찰되었고, CNT 강화고무의 Tg는 CNT 함유량 증가에 따라 높아졌다. CB 함유량이 20phr일 때, Tg는 -32.3°C , 반면에 CNT6+CB20의 다중 복합재는 -32.6°C 를 나타냈다. Fig. 9는 $\lambda=1.5$ 일 때 LHc에 대한 측정결과를 보여준다. 복합재료의 결정정도(degree of crystallinity)는 CNT의 함유량 증가에 따라 증가하였고, 기지의 LHc 값은 0.9J/g 이었다. CB 함유량이 20phr일 때, LHc는 2.6J/g , 반면에 CNT6+CB20의 다중 복합재는 2.91J/g 를 나타냈다. CNT 함유량이 6phr 일 때, 연신율의 증가에

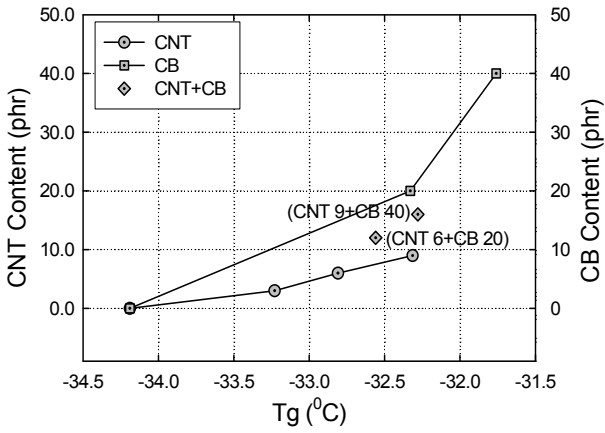


Fig. 8 Effects of CNT and CB content on the glass transition temperature

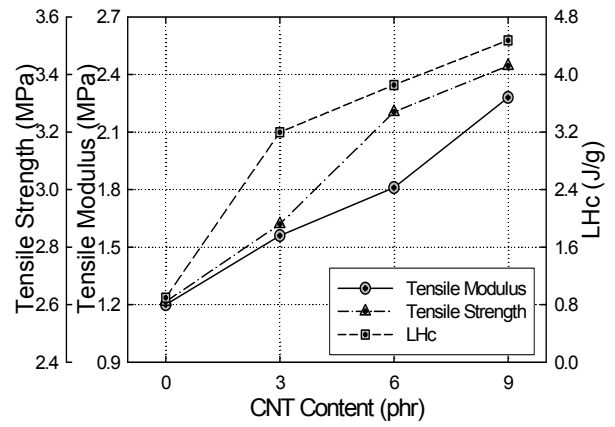


Fig. 11 Effect of CNT content on the tensile properties and LHC

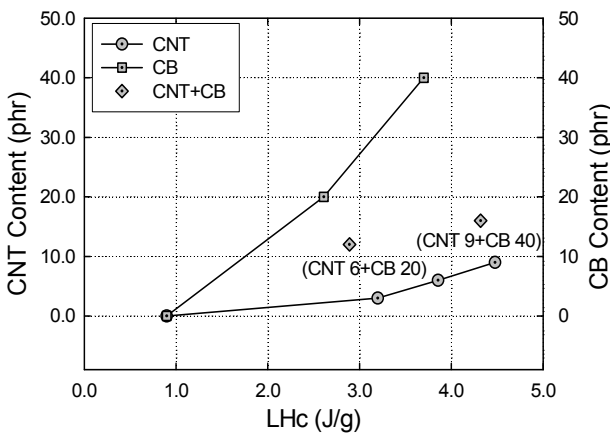


Fig. 9 Effects of CNT and CB content on the LHC

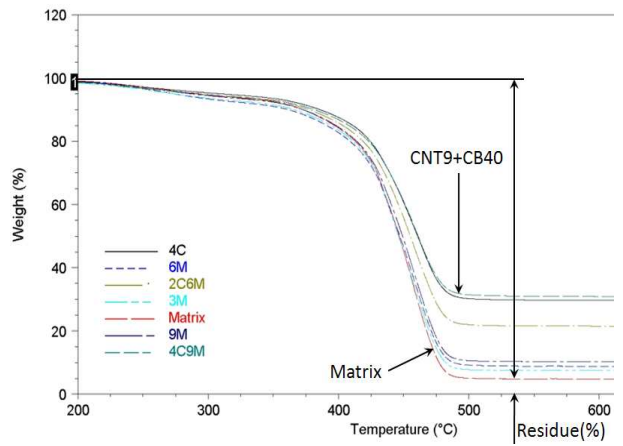


Fig. 12 TGA curves of the matrix and composites

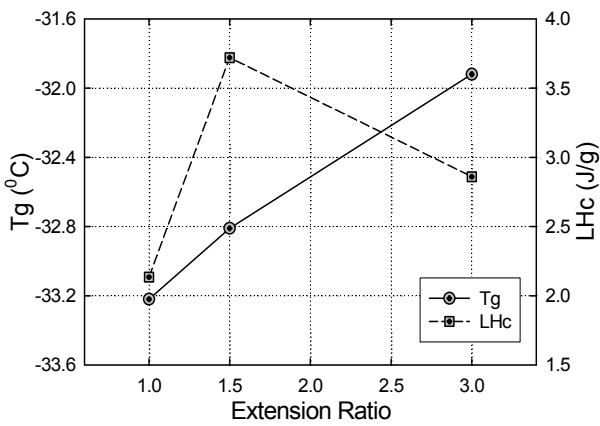


Fig. 10 Effect of extension ratio on the Tg and LHC at CNT 6phr

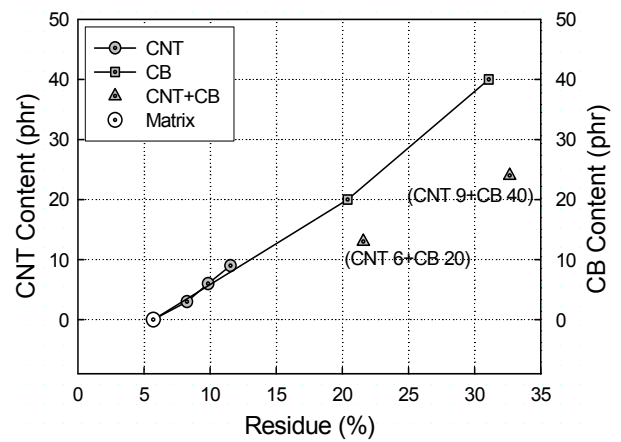


Fig. 13 Effects of CNT and CB content on the residue(%)

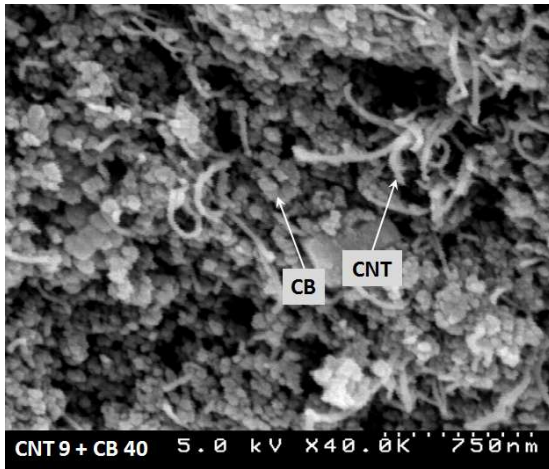


Fig. 14 SEM photograph of the composite after TGA

따른 Tg 및 LHc 결과를 Fig. 10에 나타냈다. 연신율의 증가에 따라 CNT 강화 복합재료의 Tg는 증가하였고, LHc는 $\lambda=1.5$ 일 때, 최대값을 보였다. 이는 CNT가 초기 인장 영역에서 보강효과가 크다는 것을 의미하며, 높은 변형률에서는 중횡비가 큰 CNT와 고무분자들의 분리가 일어나기 때문에 LHc 값이 감소하는 것으로 보인다. 따라서 인장 초기영역과 말기 부분의 탄성율은 다르게 나타나며, Figs. 5-6에서 탄성율 값을 비교하여 검토하였다. 일반적으로 결정 영역은 무정형의 영역보다 더 강하며, LHc의 증가는 복합재료의 보강효과를 의미하며 기계적 특성을 개선한다. Fig. 11은 앞 절에서 고찰했던 기계적 특성과 LHc 관계를 CNT 함유량을 함수로 하여 나타냈다. 복합재료의 인장강도와 인장탄성율 기지에 비해 CNT의 함유량 증가에 따라 증가하였다. 또한 LHc도 같은 경향을 보였고 CNT 함유량이 9phr일 때, 기지에 비해 5배 증가하였다.

열중량 분석(TGA)은 휘발성 물질, 고분자, 카본블랙, 탄소섬유, 회분(ash), 충전제 등의 함량을 검출하는 조성분석법이며, Fig. 12와 같은 감량곡선이 얻어진다. 200°C 부근에서 질량 감소가 시작되는데, 이 부근에서 Table 1의 가소제인 DOP와 가류촉진제 등이 휘발되는 영역이다. 이는 Fig. 7의 DSC 곡선에서 흡열반응에 의한 Heat Flow 상승하는 온도 범위와 일치하였다. Fig. 13은 TGA 후 기지 및 복합재료의 잔류율을 나타냈다. 기지는 잔

류율이 5.7%로 Table 1의 배합표에서 활성제와 가류제 등의 비율 6.0%와 비교해 양호한 결과를 얻었다. CNT와 CB의 함유량 증가에 따라 복합재료의 잔류율은 증가하였고, 보강제의 종류에 관계없이 유사한 결과를 보였다. Purge 기체로 N_2 를 사용하여 CB와 CNT의 잔존을 확인할 수 있으며, Fig. 14는 TGA 시험 후 CNT9+CB40 복합재료의 SEM 사진을 나타냈다.

4. 결 론

다중벽 탄소나노튜브(CNT) 및 카본블랙(CB) 강화고무의 인장 및 열적 특성에 관한 실험적 연구를 하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

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

(2) 연신율(λ)의 증가에 따라 CNT 강화 복합재료의 Tg는 증가하였고, LHc는 $\lambda=1.5$ 에서 최대값을 보였다. 그리고 인장특성과 LHc는 CNT 함유량 증가에 따라 선형관계를 보였다.

(3) TGA 후 기지의 잔류율은 5.7%였고, CNT와 CB의 함유량 증가에 따라 복합재료의 잔류율은 증가하였다.

후 기

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

참고문헌

- (1) Iijima, S., 1991, "Helical Microtubules of Graphitic Carbon," *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, "Effect of Multi-Wall Carbon Nanotubes on the Mechanical Properties of Natural Rubber," *Composite Structures*, 75, pp. 496~500.

- (3) Lau, K. T. and Micrcea, C., 2004, "On the Effective Elastic Moduli of Carbon Nanotubes for Nanocomposite Structures," *Composites: Part B*, 35, pp. 95~101.
- (4) Lu, L., Zhai, Y., Zhang, Y., Ong, C. and Guo, S., 2008, "Reinforcement of Hydrogenated Carboxylated Nitrile Butadiene Rubber by Multi-walled Carbon Nanotubes," *Applied Surface Science*, 255, pp. 2162~2166.
- (5) Yang, L., Zhang, C., Pilla, S. and Gong, S., 2008, "Polybenzoxazine-Core Shell Rubber-Carbon Nanotube Nanocomposites," *Composites: Part A*, 39, pp. 1653~1659.
- (6) Sanjib, B., Christophe, S., Ouziyine, B., Marie-Louise, S., Sabu, T. and Jean-Paul, S., 2008, "Improving Reinforcement of Natural Rubber by Networking of Activated Carbon Nanotubes," *Carbon*, 46, pp. 1037~1045.
- (7) Xiao, K. Q. and Zhang, L. C., 2004, "The Stress Transfer Efficiency of a Single-Walled Carbon Nanotube in Epoxy Matrix," *J of Material Science*, 39, pp. 4481~4486.
- (8) Baja, M., George, S. C., Gardette, J. L. and Lacoste, J., 2002, "Evaluation of Crosslinking in Elastomers Using Thermoporometry, Densimetry and Differential Scanning Calorimetry Analysis," *Rubber Chem and Tech*, 75, p. 143.
- (9) Sircar, A. K., Rodrigues, S. and Chartoff, R. P., 1999, "Glass Transition of Elastomers Using Thermal Analysis Techniques," *Rubber Chem and Tech*, 72, p. 513.
- (10) Verge, P., Peeterbroeck, S., Bonnaud, L. and Dubois, P., 2010, "Investigation on the Dispersion of Carbon Nanotubes in Nitrile Butadiene Rubber: Role of Polymer-to-Filler Grafting Reaction," *Composite Science and Technology*, 70, pp. 1453~1459.
- (11) Sung, J. H., Lee D. J., Ryu, S. R. and Cho, Y. S., 2010, "Mechanical Properties of Elastomeric Composites with Atmospheric Pressure Flame Plasma Treated Multi-Walled Carbon Nano Tube and Carbon Black," *J. of the Korean Society of Mechanical Engineers(A)*, 34(9), pp. 1209~1215.
- (12) Sui, G., Zhong, W. H., Yang, X. P. and Yu, Y. H., 2008, "Curing Kinetics and Mechanical Behavior of Natural Rubber Reinforced with Pretreated Carbon Nanotubes," *Materials Science and Engineering A*, 485, pp. 524~531.
- (13) Pham, G. T., Park, Y. B., Liang, Z., Zhang, C. and Wang, B., 2008, "Processing and Modeling of Conductive Thermoplastic/Carbon Nanotube Films for Strain Sensing," *Composites: Part B*, 39, pp. 209~216.