

산-염기 표면처리된 MWNTs의 첨가가 탄소섬유 강화 복합재료의 기계적 계면특성에 미치는 영향

정 건 · 나창운 · 서민강* · 변준형** · 이규환** · 박수진***†

전북대학교 고분자나노공학과, *전주기계탄소기술원, **재료연구소, ***인하대학교 화학과
(2012년 2월 17일 접수, 2012년 4월 30일 수정, 2012년 5월 31일 채택)

Influence of Acid and Base Surface Treatment of Multi-Walled Carbon Nanotubes on Mechanical Interfacial Properties of Carbon Fibers-Reinforced Composites

Gun Jung, Changwoon Nah, Min-Kang Seo*, Joon-Hyung Byun**,
Kyu-Hwan Lee**, and Soo-Jin Park***†

Department of Polymer Nano Science & Technology, Chonbuk National University, 567 Deokjin-gu, Jeonju 561-756, Korea

*Jeonju Institute of Machinery and Carbon Composites, Jeonju 561-844, Korea

**Composite Materials Group, Korea Institute of Materials Science, Changwon 641-010, Korea

***Department of Chemistry, Inha University, 253 Nam-gu, Incheon 402-751, Korea

(Received February 17, 2012; Revised April 30, 2012; Accepted May 31, 2012)

초록: 본 연구는 표면처리에 따른 탄소나노튜브의 표면특성변화가 탄소섬유 강화 복합재료의 기계적 물성에 미치는 영향에 대하여 살펴보았다. 표면처리된 탄소나노튜브의 표면특성은 산-염기도 측정, FTIR, 그리고 XPS를 통하여 알아보았다. 복합재료의 기계적 계면특성은 층간전단강도(interlaminar shear strength; ILSS)와 임계응력세기인자(critical stress intensity factor; K_{IC})를 통하여 고찰하였다. 실험결과 산-염기 상호반응에 의한 각각의 표면처리된 탄소나노튜브의 표면특성의 변화를 가져오며, 산처리한 MWNTs/탄소섬유/에폭시 복합재료의 경우 미처리 MWNTs, 염기 처리 MWNTs와 비교하여 우수한 기계적 물성을 보였다. 이는 산성을 가지는 MWNTs와 염기성의 에폭시 수지가 산-염기 및 수소결합에 의한 계면 결합력의 향상 때문이라 판단된다.

Abstract: In this work, the effect of chemical treatments of multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) on the mechanical interfacial properties of carbon fiber fabric-reinforced composites was investigated. The surface properties of the MWNTs were determined by acid and base values, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses. The mechanical interfacial properties of the composites were assessed by interlaminar shear stress (ILSS) and critical stress intensity factor (K_{IC}). The chemical treatments based on acid and base reactions led to a significant change of surface characteristics of the MWNTs, especially A-MWNTs/carbon fibers/epoxy composites had higher mechanical properties than those of B-MWNTs and non-treated MWNTs/carbon fibers/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.

Keywords: carbon composites, multi-walled carbon nanotubes, surface treatment, mechanical properties.

서 론

복합재료란 금속, 세라믹, 고분자재료 등에 보강재(유리섬유, 탄소섬유, 아라미드섬유 등)를 결합시켜 경량성, 설계유연성, 내식성, 피로저항성, 치수안정성 등의 기능을 부여한 신소재를 말한다. 이 중 탄소/탄소 복합재료는 고온 환경에서

응용 구조물에 사용되는 아주 우수한 성능을 가진 재료로서 다른 재료에 비하여 내열성과 열적 안정성이 뛰어나며, 비산화성 상태에서는 2000~3000 °C의 고온에서도 기계적 물성의 저하가 거의 없는 유일한 재료이다. 또한 기계적 물성치에 대한 매트릭스의 영향이 적으며, 내부식성, 내약품성, 열전도성, 전기전도성, 내방사성 등이 우수하다.¹⁻⁶

이러한 탄소섬유 강화 복합재료(CFRP)의 기계적 물성은 섬유나 매트릭스 각각의 고유 물성에 좌우되지만, 그들 상호간의 계면특성에 의해서도 크게 결정된다고 보고되고 있다.⁷

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sjpark@inha.ac.kr

일반적으로, 표면처리하지 않은 탄소섬유를 이용한 복합재료는 낮은 층간계면강도(ILSS) 또는 충격강도를 갖는 것으로 알려져 있으며, 이것은 섬유나 매트릭스 사이의 약한 접착과 결합 때문인 것으로 알려져 있다. 따라서 탄소섬유와 매트릭스 사이의 계면결합력을 향상시키기 위하여 매트릭스의 개질과 더불어 탄소섬유에 대한 표면처리를 하고 있으며, 이는 탄소섬유 표면의 표면적과 산성 관능기 그룹을 증가시켜 섬유와 수지 사이의 결합력을 개선시켜 주는 것으로 알려져 있으며,^{8,9} 이런 특성은 탄소섬유의 젖음성을 증가시킬 수 있다. 또한 다양한 충전제를 첨가하여 복합재료의 내약품성, 열전도성의 향상과 내마모성의 증가, 기계적 강도의 향상 등의 목적으로 상용된다.¹⁰⁻¹⁶

한편, 충전제에 대한 표면처리나 매트릭스 개질을 통한 물성향상에 대한 연구가 진행되고 있으며,¹⁷ 복합재료의 물리화학 특성 향상을 위해 열 표면처리, 화학적 표면처리, 전기화학적 표면처리, 표면코팅 및 커플링 처리 등과 같은 방법이 사용되고 있다.¹⁸

따라서 본 연구에서는 매트릭스에 다중벽 탄소나노튜브(MWNTs)를 산 또는 염기로 표면 처리 후 이에 따른 MWNTs의 표면특성 변화와 이를 강화재로 사용하여 MWNTs/탄소섬유/에폭시(MWNTs/CFs/EP) 복합재료를 제조한 다음 MWNTs의 표면처리가 MWNTs/CFs/EP 복합재료의 기계적 물성에 미치는 영향을 알아보고자 하였다.

실 험

재료. 본 실험에서 탄소섬유 강화 복합재료의 강화재로 사용된 탄소섬유는 일본 Torayca의 탄소 직조섬유 CO6644B (Plain, 10×10)를 사용하였다. 매트릭스로 사용한 에폭시 수지는 국도화학(주)의 2관능성 에폭시 올리고머인 diglycidyl ether of bisphenol-A(DGBEA)계 YD-128(e.e.w.: 184~190 g·eq⁻¹, 점도: 11500~13500 cps)을 사용하였으며, 경화제는 상기사의 제품인 4,4'-diaminodiphenylmethane(DDM)을 사용하였다. YD-128의 점도를 낮추기 위해 methylethylketone(MEK)을 희석제로 사용하였다.

표면처리. MWNTs를 표면 처리하기 전에 표면에 잔존하는 불순물을 제거하기 위해서 질소 분위기 하에서 5 °C/min 속도로 350 °C에서 30분간 열처리한다.¹⁹ 이후 처리되지 않은 MWNTs(N-MWNTs)와 MWNTs를 5 M HNO₃(이후 A-MWNTs)와 5 M KOH(이후 B-MWNTs)에 넣어 24시간 동안 침지처리한 후 증류수로 pH가 중성이 되도록 3회 이상 세척하고 완전히 건조한 다음 에폭시 매트릭스의 강화재로 사용하였다.^{20,21}

시편제조. 탄소 직조섬유 강화 복합재료는 에폭시 수지에 1 wt%의 표면처리된 MWNTs를 첨가하여 교반한 후에 에폭시 수지와 경화제 DDM을 당량비 1:1로 혼합하여 70 °C에서

녹이고, 20 wt%의 MEK 첨가하여 교반하였다. 이를 상온까지 냉각시킨 후, 탄소 직조섬유에 함침시킨 후, 상온에서 48 시간 이상 방치한 후 휘발성 희석제인 MEK를 증발시켰다. 수지가 부분경화(B-stage)된 상태에서 17 plies 균일하게 적층하여 hot-press를 이용하여 vacuum bag molding 방법으로²² 150 °C에서 10 MPa의 압력으로 150분 동안 경화시킨 후 탄소섬유 강화 에폭시 수지 복합재료를 제조하였다. 이때 제조된 복합재료의 섬유 함유율은 약 55 ± 5%였다.

pH, 표면 산도 측정 및 표면 특성. 표면처리된 MWNTs 표면에 형성되어 있는 표면특성은 표면의 산·염기도를 Boehm 방법으로 측정하였다.²³ 0.1 N NaOH 용액을 MWNTs가 1 g 씩 정확하게 취해져 있는 각각의 플라스크에 100 mL 취한 후, 공기 중 산소와의 반응으로 인한 자동 산화를 방지하기 위해 밀봉하여 24시간 이상을 진탕하여 여과시킨 다음 상등액 20 mL를 취하여 0.1 N HCl 용액으로 적정하여 표면 산도를 측정하였다. 이때의 지시약은 페놀프탈레인 용액을 사용하였다. 표면 산도(acidity) 값은 다음 식 (1)에 의하여 구할 수 있다.

$$\text{Acid value}(\text{meq}^{-1}) = \frac{(a-b) \times f \times N}{M} \times 1000 \quad (1)$$

여기서, *a*는 시료를 첨가하지 않은 0.1 N NaOH 용액 20 mL를 0.1 N의 HCl 용액으로 적정했을 때, 적정에 소모된 0.1 N HCl의 양(mL), *b*는 시료 첨가 후 적정에 소모된 0.1 N HCl 용액의 양(mL), *f*는 0.1 N HCl 용액의 농도를 나타내며, *M*은 실험에 사용된 시료의 양이다. 표면 염기도 측정은 표면 산도 측정과 같은 방법에 따라 진행하였으며, 시료 첨가 용액은 0.1 N HCl로 적정용액은 0.1 N NaOH, 지시약은 메틸오렌지를 사용하였다.

화학적 표면처리된 탄소나노튜브의 표면 관능기를 확인하기 위해 FTIR을 이용하여 분석하였다. Wavenumber 4000-1000 cm⁻¹의 범위에서 스펙트럼을 분석하였다. 또한 MWNTs의 표면처리에 따른 관능기 변화를 관찰하기 위해 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)를 사용하였다.

기계적 계면특성 및 파괴인성 측정. 복합재료의 기계적 계면특성은 층간전단강도(ILSS)를 통하여 알아보았다. ILSS는 ASTM D2344에 준하여 만능시험기(universal test machine, LR5K plus, Lloyd)를 사용하여 span-to-depth의 비가 4:1, cross-head speed는 2 mm/min로 하여 실시하였다.

복합재료의 파괴방지에 있어서 중요한 특성 중 하나인 임계응력세기인자(*K_{IC}*)는 single edge notched bending(SENB) 시편을 제조하여 3점 굽힘 시험 방식을 이용 ASTM E399에²⁴ 준하여, 시편의 노치 깊이는 두께의 1/2로 고정하고 span-to-depth의 비는 4:1, cross-head speed는 1 mm/min로 하여 실시하였다.

각 실험은 샘플당 오류를 최소화하기 위하여 5번씩 측정하였다.

결과 및 토론

탄소나노튜브의 표면특성. Boehm 방법에 의하여 측정된 표면 산도 및 염기도의 결과를 Table 1에 나타내었다. MWNTs의 산도 및 염기도는 각각 50과 100이었다. A-MWNTs의 경우 산도는 120으로 증가하였지만 염기도는 30이 감소하였다. 반면, B-MWNTs는 산도가 감소하였지만 염기도는 증가하였다. 따라서 A-MWNTs는 산성 관능기가 발달하지만, B-MWNTs는 염기성 관능기가 발달되었음을 확인할 수 있었다.

표면의 관능기는 복합재료 제조시 기계적 물성에 미치는 중요한 인자 중 하나이며, 이러한 화학적 관능기의 종류 및 화학적 조성을 평가하기 위하여 FTIR이 많이 사용되고 있다. 본 연구에서도 화학적 표면처리로 인한 탄소나노튜브 표면의 관능기 변화를 알아보기 위하여 FTIR 스펙트럼을 측정하였으며, 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. Figure 1에서 볼 수 있듯이 3450 cm⁻¹에서 hydroxyl group(O-H)의 특성 피크가 나타났으며,²¹ 처리하지 않은 탄소나노튜브에 비해 화학적 표면처리된 탄소나노튜브의 O-H 피크 세기가 산성 용액으로 표면처리했을 때 염기성 용액으로 표면처리하는 것보다 더 증가하였다. 염기성 용액(KOH)의 경우는 사용한 KOH 용액의 염기성 관능기가 탄소나노튜브 표면에 도입되었다고 생각되지만 그 양은 산성 용액의 경우보다 적은 것으로 판단된다. 산성 용액(HNO₃)의 경우는 탄소나노튜브 표면에 사용한

Table 1. Acid-Values of Chemically Modified Multi-walled Carbon Nanotubes (MWNTs)

Specimens	Acid value(meq·g ⁻¹)	Base value(meq·g ⁻¹)
N-MWNTs	50	100
B-MWNTs	30	180
A-MWNTs	120	70

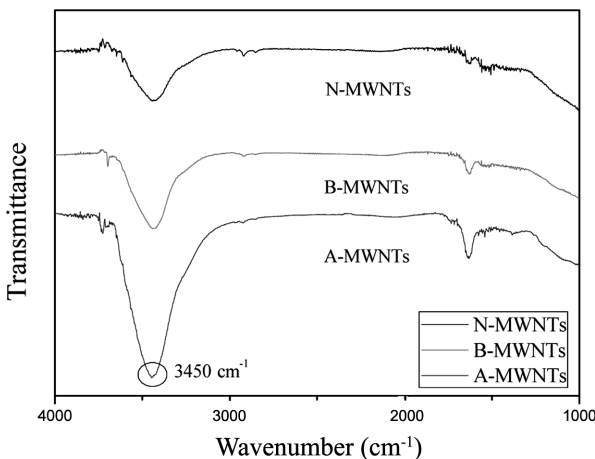


Figure 1. FTIR spectra of chemically modified multi-walled carbon nanotubes (MWNTs).

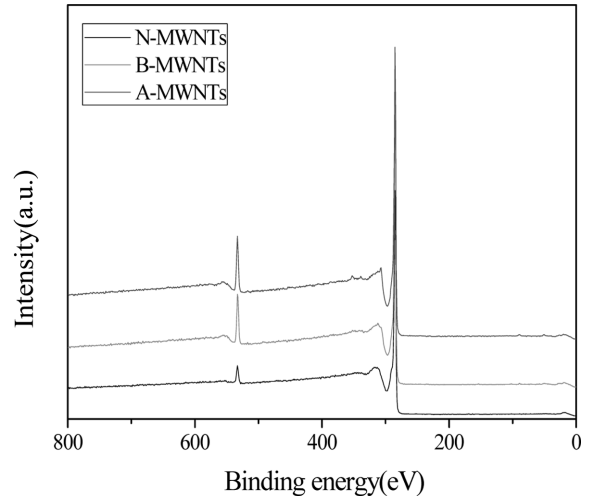


Figure 2. XPS survey of chemically modified MWNTs.

Table 2. XPS Results of Chemically Modified MWNTs

Specimens	XPS		
	C1s(at%)	O1s(at%)	O1s/C1s
N-MWNTs	95.92	4.08	0.043
B-MWNTs	92.03	7.97	0.087
A-MWNTs	91.62	8.38	0.091

산성 용액 내의 산소와 수소가 그 양만큼 많이 결합되어 산 처리된 경우가 가장 큰 -OH 피크 세기를 나타내었다고 판단된다. 결론적으로 화학적 표면처리로 인해 탄소나노튜브 표면에도 산소함유 관능기 그룹의 증가, 특히 -OH기의 도입이 가능함을 확인하였다.²¹

화학적 표면처리가 탄소나노튜브 표면의 화학조성에 주는 영향을 자세히 살펴보기 위하여 XPS 분석을 실행하였으며, 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에서 보는 바와 같이 탄소나노튜브 표면에 282 eV 부근에서 C1s, 532 eV에서는 O1s의 결합에너지에서 나타났으며, 표면처리에 따른 탄소나노튜브 표면의 화학적 조성변화를 Table 2에 정리하였다. 결과에서 알 수 있듯이 화학적 표면처리 후 탄소나노튜브 표면에 산소함량이 증가되는 것을 확인할 수 있었으며, 특히 산성용액으로 표면처리한 경우가 가장 많은 산소의 함량을 나타내었다. 이러한 결과는 산-염기 특성 및 FTIR 결과에서 확인한 바와 같이 탄소나노튜브 표면이 산성용액에 의해 산성관능기 그룹, 즉 hydroxyl, carbonyl 그리고 carboxyl 그룹이 형성되어 탄소나노튜브의 표면이 산성화된 결과 때문이라 판단된다.

기계적 특성. 탄소섬유 강화 복합재료의 이러한 계면에서의 기계적 물성을 알아보기 위하여 복합재료의 양단을 단순 지지하고 중앙에 하중을 가하여 시편의 중앙면에 최대 전단

응력을 발생시켜 다음의 식 (2)에 의하여 층간전단강도(ILSS)를 계산하였다.

$$ILSS = \frac{3F}{4bd} \quad (2)$$

여기서 b 는 시편의 넓이, d 는 시편의 두께 그리고 F 는 시편의 중앙면에 최대 전단응력을 의미한다.

또한 파괴 이론을 기본으로 하는 임계응력세기인자라고 정의된 K_{IC} 는 크랙 끝에서 응력장의 크기를 정의하는 하나의 척도 계수로 사용된다. K_{IC} 는 복합재료의 실제 적용에 있어 중요하게 고려해야 할 사항이며, 매트릭스에서 강화재인 섬유로 크랙이 전달될 때 저항하는 성질이라 할 수 있다. 파괴 현상에 대한 이해는 Griffith에²⁵ 의해 최초로 제시되었으며, 외부 하중의 이동에 의해 가해지는 에너지와 재료에서의 크랙 발생으로 인한 표면에너지 증가 사이에 균형으로 설명되어진다.

제조한 복합재료의 K_{IC} 는 응력과 크랙 길이의 함수로 된 식 (3)을 이용하여 측정하였다.²⁶

$$K_{IC} = \frac{P \cdot L}{b \cdot d^{3/2}} \cdot Y \quad (3)$$

여기서, b 는 시편의 넓이, d 는 시편의 두께, 그리고 L 은 span 간의 거리, 그리고 Y 는 ASTM E399에 의거한 geometric factor이며 다음 식 (4)와 같이 나타낼 수 있다.

$$Y = \frac{3(a/d)^{1/2} [1.99 - (a/d)(1-a/d)(2.15 - 3.93a/d + 2.7a^2/d^2)]}{2(1+2a/d)(1-a/d)^{3/2}} \quad (4)$$

여기서, a 는 크랙 길이를 나타낸다.

Figure 3은 식 (1)과 (2)를 이용하여 구한 각각의 ILSS와 K_{IC} 값을 나타낸 것으로써, A-MWNTs가 첨가된 복합재료의 ILSS는 처리하지 않은 MWNTs와 B-MWNTs가 첨가된 복합재료보다 우수한 기계적 계면특성을 보였다. 또한 K_{IC} 값도

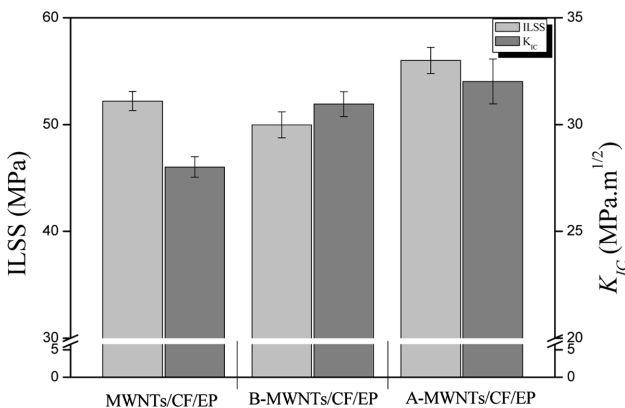


Figure 3. ILSS and K_{IC} results of the composites.

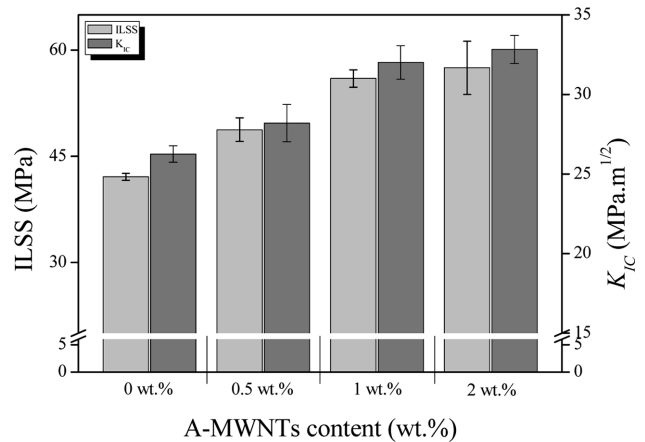


Figure 4. ILSS and K_{IC} of the composites as a function of A-MWNTs content.

ILSS와 마찬가지로 A-MWNTs가 첨가되었을 때 가장 높은 값을 나타내었다. 이는 산성용액으로 표면처리에 따른 MWNTs 표면의 산성관능기 증가에 따른 것으로 염기성 에폭시수지와 강한 산-염기 상호작용에 의한 A-MWNTs와 에폭시수지간의 계면결합력의 증가에 기인하는 것으로 판단된다. B-MWNTs가 첨가된 복합재료가 N-MWNTs보다 낮은 기계적 계면 특성을 보이는 것은 염기성 관능기가 소폭 증가하여 복합재료와의 계면 결합력을 낮추었기 때문으로 판단된다.

Figure 4는 각각의 표면처리된 MWNTs가 첨가된 복합재료에서 가장 높은 특성을 보인 A-MWNTs 함량의 변화를 주었을 때의 ILSS와 K_{IC} 결과이다. ILSS 1 wt%까지 많은 증가를 보이나 1 wt% 이후 함량에서는 아주 소량 증가하였다. K_{IC} 에서도 1 wt%까지는 많은 증가를 보였지만 1 wt% 이후에서는 소량의 증가를 보였다. 이러한 증가량의 감소는 MWNTs 함량이 높은 경우 불균일한 분포와 부분적인 엉킴이 생겼기 때문으로 판단된다.

결론

본 연구에서는 탄소섬유 강화 복합재료 제조시 물성강화를 위해 첨가하는 MWNTs를 화학적으로 표면처리하고 첨가하였으며 이에 따른 복합재료의 기계적 계면특성의 변화를 고찰하였다. 실험결과 표면처리한 MWNTs의 표면산도는 산성용액을 처리하였을 경우 증가하였으며, 염기성 용액으로 처리했을 경우 염기도가 증가하였다. 최종 탄소섬유 강화 복합재료의 ILSS와 K_{IC} 은 A-MWNTs가 함침된 복합재료가 가장 큰 값을 나타내었다. 이는 산성용액으로 표면처리하면 표면에 산성관능기가 증가하여 염기성 에폭시수지와 산-염기 상호작용으로 계면결합력을 향상시키기 때문이라 판단된다. 또 A-MWNTs 첨가량에 따른 복합재료의 ILSS와 K_{IC} 1 wt%까지는 많은 증가를 보였지만 1 wt% 이후엔 소량의 증가를

보였다. 이는 첨가량이 증가했을 때 MWNTs의 불균일한 분포와 부분적 엉킴때문이라 판단된다.

감사의 글: 본 연구는 지식경제부의 소재원천기술개발 사업과 교육과학기술부의 글로벌연구실(GRL) 사업의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. G. Savage, *Carbon-Carbon Composites*, Chapman and Hall, London, 1993.
2. M. M. Schwartz, *Composite Materials Handbook*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1992.
3. C. R. Thomas, *Essentials of Carbon-Carbon Composites*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1993.
4. J. Rodriguez-Mirasol, P. A. Thrower, and L. R. Radovic, *Carbon*, **33**, 545 (1995).
5. E. Jeong, J. Kim, and Y. S. Lee, *Carbon Lett.*, **11**, 293 (2011).
6. S. J. Park and M. K. Seo, *Interface Science and Composites*, Elsevier, New York, 2011.
7. S. J. Park, M. H. Kim, J. R. Lee, and S. Choi, *J. Colloid Interface Sci.*, **228**, 287 (2000).
8. S. J. Park and J. B. Donnet, *J. Colloid Interface Sci.*, **206**, 29 (1998).
9. E. Fitzer, *Carbon Fibers and Their Composites*, Springer-Verlag, New York, 1985.
10. B. K. Min, *Polymer(Korea)*, **12**, 599 (1988).
11. L. Matejka, O. Dukh, and J. Kolarik, *Polymer*, **41**, 1449 (2000).
12. L. Matejka, K. Dusek, J. Plestil, J. Kriz, and F. Lednický, *Polymer*, **40**, 171 (1998).
13. K. H. Haas and H. Wolter, *Curr. Opin. Solid St. M.*, **4**, 571 (1999).
14. N. Salahuddin, A. Moet, A. Hiltner, and E. Baer, *Eur. Polym. J.*, **38**, 1477 (2002).
15. L. Matejka, O. Dukh, and J. Kolarik, *Polymer*, **41**, 1449 (2000).
16. J. O. Kim, H. G. Im, and J. H. Kim, *Appl. Chem. Eng.*, **22**, 266 (2011).
17. S. J. Park and Y. S. Jang, *J. Colloid Interface Sci.*, **237**, 91 (2001).
18. J. M. Breiner, J. E. Mark, and G. Beaucage, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **37**, 1421 (1999).
19. S. J. Park, K. M. Bae, and M. K. Seo, *J. Ind. Eng. Chem.*, **16**, 337 (2010).
20. L. G. Wang and G. B. Yan, *Desalination*, **274**, 81 (2011).
21. M. K. Seo and S. J. Park, *Korean Chem. Eng. Res.*, **43**, 401 (2005).
22. J. B. Alms, S. G. Advani, and J. L. Glancey, *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **42**, 57 (2011).
23. H. P. Boehm, *Adv. Catal.*, **16**, 179 (1966).
24. P. Gopal, L. R. Dharani, and F. D. Blum, *Polym. Polym. Compos.*, **5**, 327 (1997).
25. A. Griffith, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **A221**, 163 (1920).
26. D. G. Munz, L. J. Bubsey, and T. Raymond, *Int. J. Fract.*, **16**, 137 (1980).