

탄소나노튜브 고분자복합재료의 댐핑 특성

윤범용, 서종환*
(성균관대학교 고분자공학과)

1. 머리말

댐핑(damping)은 구조체가 받는 동적 응력을 완화시키고 시스템의 성능뿐만 아니라 안정성과 신뢰성을 향상시키므로 우주항공 산업, 자동차 산업 등 다양한 동적하중을 견뎌야 하는 산업분야에서 구조 설계 시 필수적으로 고려해야 하는 재료 특성이다. 현재까지 산업계에서는 동적 구조체에 댐핑을 부여하기 위해 점탄성을 가지는 댐핑 테이프를 부착하는 방법이 사용되고 있지만 이는 온도에 따른 댐핑 특성 변화와 더불어 구조체의 무게와 부피를 증가시키고 테이프와 구조체의 약한 결합력 때문에 주기적인 점검과 관리가 필요하다는 취약점이 있다. 따라서 이러한 한계를 극복하기 위한 새로운 댐핑 기술이 대두되고 있다.

최근 고분자 기지재(matrix)에 나노(nano) 크기의 필러(filler)를 강화한 나노복합재료에 관한 연구가 활발히 진행되면서 복합재료의 기계적 물성 강화효과는 물론 재료 자체에 댐핑을 부여하여 무게 손실이나 형상 제약을 최소화하는 나노복합재가 각광을 받고 있다. 그 중에서도 탄소나노튜브(carbon nanotube; 이하 CNT)가 뛰어난 기계적, 열적, 전기적 성질로 인해 복합재료의 필러로 많이 연구되고 있다. CNT는 큰 세장비(aspect ratio)의 얇고 긴 실린더 형태로 탄소원자가 육각

형의 격자구조로 공유결합을 이루고 있는 흑연(graphite)의 한 층이 말려있는 구조를 가지고 있다. 한 층으로 말려있는 것을 단일벽 탄소나노튜브(single-walled CNT; 이하 SWCNT), 여러 층이 겹쳐져 말려있는 것을 다중벽 탄소나노튜브(double-walled CNT; MWCNT)라고 부른다. 큰 세장비와 높은 탄성률을 가지는 CNT를 고분자 복합재에 강화하여 강도와 강성을 향상시킨 연구들이 많이 보고되었지만, 나노튜브 사이의 하중 전달이 효과적으로 이루어지지 않고 나노튜브/기지재 계면에서의 미끄러짐(interfacial slippage)으로 인해 보강효과가 저하되는 문제가 발생한다. 한편, 이러한 CNT 복합재료의 나노튜브/기지재 계면에서의 미끄러짐은 반복하중 조건하에서 마찰에너지를 야기하며 복합재료의 댐핑을 발생시키는 효과를 나타낼 수 있다. 이와같은 CNT 복합재료의 댐핑 특성을 구조설계에 적용하기 위하여 이에 대한 연구가 필연적이다.

2. 나노복합재료의 댐핑 특성

2.1 CNT 고분자복합재료의 댐핑 메커니즘

여러 CNT 복합재에 관한 연구들에서 “스틱 슬립(stick-slip)” 메커니즘을 나노복합재료의 댐핑 메커니즘으로 제시하고 있다. CNT 복합재에 외력이 작용하게 되면 그 방향으로 변형이 발생하

* E-mail : suhr@skku.edu

고 기지재가 나노튜브에 전단응력을 가함으로써 기지재의 하중이 나노튜브로 전달된다. 이로 인해 나노튜브 또한 인장변형이 발생한다. 가해진 하중이 작다면, 나노튜브와 기지재는 결합을 유지하고 동일하게 변형이 이루어진다(sticking phase). 하중이 증가함에 따라 나노튜브가 받는 전단응력이 증가하게 되고 기지재와 나노튜브의 변형 역시 증가하게 된다. 그리고 전단응력이 임계값에 도달하면 나노튜브는 기지재와 분리(de-bonding)되기 시작한다. 임계값 이상으로 더 큰 하중이 가해지면 나노튜브의 변형은 최대한 상태로 유지되지만 기지재의 변형은 계속 증가하여 나노튜브/기지재 계면에서의 미끄러짐이 발생하고 마찰에너지로 인한 에너지방출이 유발되어 나노복합재에 댐핑 특성이 부여되는 것으로 파악된다.

2.2 CNT 고분자복합재의 댐핑 특성

고분자 재료는 탄성과 점성 특성을 동시에 가지고 있는 점탄성 물질이다. 이에 고분자 재료의 댐핑 특성은 선형점탄성 가정 하에 복합탄성률로 측정 및 평가할 수 있다. 시간 또는 온도 변화에 따른 재료의 선형복합탄성률을 계산할 수 있고, 복합탄성률은 다시 가해진 응력과 같은 위상을 가지는 저장탄성률(storage modulus)과 $\pi/2$ 만큼의 위상차를 갖는 에너지 손실과 관련되는 손실탄성률(loss modulus)로 나눌 수 있다. 여기서 손실탄성률이 재료의 댐핑 특성과 밀접한 관련을 맺고 있다. 고분자 재료에서 댐핑 특성은 저장탄성률 대비 손실탄성률의 비율인 댐핑 계수($\tan \delta$)로도 평가된다. 그림 1은 1.5 wt%의 SWCNT가 폴리카보네이트(polycarbonate; 이하 PC)에 충전된 복합재 시편과 순수 PC 시편을 제작하여 단축동적시험을 통해 측정한 저장탄성률과 손실탄성률을 나타낸 그래프이다. 시험은 주파수 10 Hz와 상온에서 수행하였다. 변형률이 증가함에 따라 순수 PC의 저장탄성률과 손실탄성률은 거의 일정한 반면 SWCNT-PC 복합재의 저장탄성률은 감소하고 손실탄성률은 증가한다. 변형률이 증

가하여 CNT/기지재 계면의 전단응력이 임계점에 도달하면 계면 분리 즉, 미끄러짐 현상이 발생하여 CNT의 복합재 내의 보강 효과는 감소하고 댐핑은 증가하는 것을 확인할 수 있다. 변형률이 증가함에 따라 보강 효과는 감소하고 댐핑 효과가 증가하는 것은 CNT가 랜덤하게 분산되어 있어 각 CNT와 기지재의 계면에 발생하는 전단응력이 CNT 방향에 따라 달라지기 때문이다. 변형률이 임계값 이상 증가하면 나노복합재내 대부분의 CNT/기지재 계면들이 분리되어 더 이상의 보강의 효과는 사라지나 그만큼 더 많은 CNT/기지재 계면에서 미끄러짐 현상이 발생하여 댐핑 특성은 증가하게 된다. 그림 1에서와 같이 변형

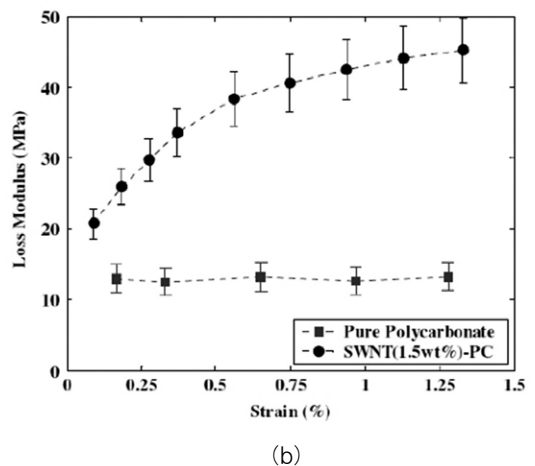
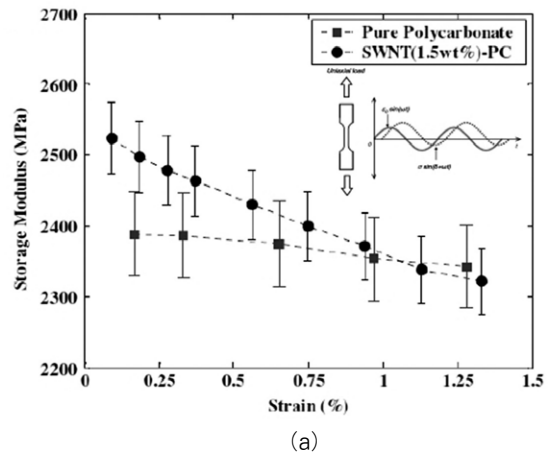


그림 1 순수 PC와 1.5 wt% SWCNT-PC 복합재의 변형률에 따른 저장탄성률(a)과 손실탄성률(b)(변형 주파수: 10 Hz)

률이 1% 이상 증가한 경우 순수 PC와 SWCNT-PC의 저장탄성률(~ 2350 MPa)은 유사한 값을 보이지만 손실탄성률은 SWCNT-PC 복합재(~ 45 MPa)가 순수 PC(~ 12 MPa)보다 250% 상승한 값을 보인다. 여기서 주목할 점은 나노튜브와 기지재 계면이 반 데르 발스(Van der Waals) 결합으로 이루어져 있어 카본파이버가 충전된 마이크로 복합재와 달리 그 계면 결합이 재생성 된다는데 있다.

하지만 나노복합재의 댐핑 메커니즘이 CNT/기지재 계면 미끄러짐의 영향만 있는 것은 아니다. 나노튜브/기지재 계면 미끄러짐의 임계 전단응력은 여러 고분자 복합재료에서 20 MPa 이상의 값을 나타내는 반면, 나노튜브들 사이의 임계 전단응력은 0.5 MPa 이하의 값을 나타내는 것으로 보고되었다. 앞선 연구결과에 따르면, MWCNT-에폭시 복합재 필름의 전단하중에 의한 댐핑 메커니즘을 나노튜브들 사이의 계면 미끄러짐으로 분석하였고, 이는 임계 전단응력을 0.4 MPa로 가정한 에너지 손실의 이론값과 실험값이 일치하는 것으로 확인되었다. 하지만 나노튜브들 사이의 계면 미끄러짐으로 인한 댐핑 효과를 기대하려면 많은 양의 나노튜브를 기지재에 충전해야 하는 제조과정상의 어려움이 있으므로 나노튜브/기지재 계면에서의 미끄러짐으로 나노복합재의 댐핑을 구현하는 것이 매크로(macro) 스케일 구조물에 적용 시 더 유용한 접근으로 보여진다.

나노튜브/기지재 계면 stick-slip 메커니즘으로 인한 댐핑 효과는 많은 양의 나노튜브를 기지재에 균일하게 분산시킴으로써 극대화할 수 있다. 한편 나노튜브의 높은 표면에너지로 인하여 고분자 기지재에 충전 시 기지재의 점성이 급격히 증가하므로 나노튜브의 충전량이 제한되는 것이 일반적이다. 이 한계를 극복하기 위해 SWCNT를 질산으로 산화 처리하여 형성된 SWCNT 표면의 카르복실기(carboxylic group)를 이용하여 SWCNT 번들(bundle) 형성을 억제하고, 쌍극자-쌍극자 상호작용에 의한 SWCNT와

PC 극성기 사이의 분자간 힘으로 SWCNT와 PC의 결합력을 높여 SWCNT의 균일한 분산을 촉진하였다. 그 결과, 산화된 SWCNT가 1 wt% 충전된 PC 복합재의 손실탄성률 값(~ 70 MPa)이 기존의 1 wt% SWCNT-PC 복합재(~ 45 MPa) 보다 약 60% 증가한 것을 확인하였다. SWCNT가 2 wt% 충전된 PC 복합재의 저장탄성률이 PC보다 20%까지 증가한 것을 확인하였으며 변형률 증가와 함께 급격하게 손실탄성률이 증가하는 거동을 보였다. 특히, 변형률 1% 이상에서 순수 PC(~ 12 MPa)보다 손실탄성률(~ 150 MPa)이 1,000% 이상 증가함을 확인하였다(그림 2). 한편 SWCNT

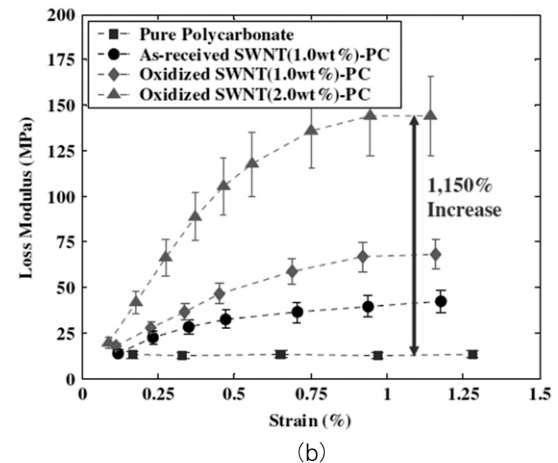
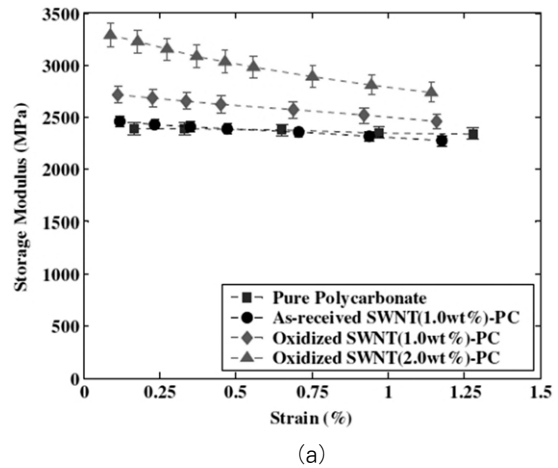


그림 2 순수 PC와 1 wt% SWCNT-PC 복합재, 1 wt% oxidized-SWCNT-PC 복합재, 그리고 2 wt% oxidized-SWCNT-PC 복합재의 변형률에 따른 저장탄성률(a)과 손실탄성률(b) (변형 주기: 10 Hz)

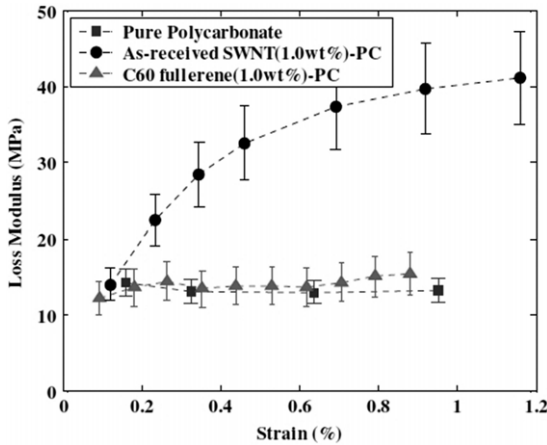


그림 3 순수 PC와 1wt% SWCNT-PC 복합재, 그리고 1wt% C₆₀-PC 복합재의 변형률에 따른 손실탄성률

를 에폭시화하여 충전한 SWCNT-PC 복합재의 경우에는 SWCNT 표면의 에폭시기와 PC가 공유 결합을 형성하여 나노튜브/기지재의 계면 강도가 향상된다. 이것은 저장탄성률이 순수 PC 보다 모든 변형률 구간에서 높고, 손실탄성률은 변형률을 증가해도 불구하고 크게 변하지 않는 것으로 확인하였다.

나노튜브/기지재 계면에서의 미끄러짐으로 인한 댐핑 효과는 또한 SWCNT와 풀러렌(fullerene; 이하 C₆₀) 나노 필러의 비교를 통해 분석할 수 있다. C₆₀은 SWCNT와 같이 비표면적이 매우 넓고 표면의 화학적 조성이 유사하지만, 세장비(L/d ratio)에 차이가 있다. SEM분석에서 C₆₀의 세장비, 1을 확인할 수 있으며 SWCNT는 30이상의 세장비를 보이는 것을 확인하였다. C₆₀-PC 복합재는 SWCNT-PC 복합재와 달리 실험한 변형률 영역에서 순수 PC의 손실탄성률과 비슷한 값을 보인다(그림 3). 나노필러/기지재의 계면 미끄러짐에 의한 에너지 방출은 $\Delta W = \int \tau_0 \cdot (\delta u) \cdot dS$ 로 정의할 수 있고, τ_0 는 임계 전단 응력(critical shear stress), δu 는 미끄러짐 거리(slipping distance), dS 는 미끄러짐에 관여하는 필러의 활성면적(active area)을 의미한다. τ_0 는 반 데르 발스 힘에 의존하고 δu 는 가해진 변형률에 의존하므로 두 값 모두 SWCNT와 C₆₀에서 동일 및 유사할 것으로 판단된다. 단축인장에 따른 수직응력에 의해 C₆₀와

기지재의 분리가 일어나면 계면의 활성면적은 매우 작아진다. 반면에 SWCNT의 활성면적은 계면의 전단 응력이 증가함에 따라 증가하고, 튜브의 단면적에 해당하는 최대 활성면적을 가진다. 이러한 계면 활성면적의 차이로 인해 나노 필러의 세장비에 따라 나노필러/기지재 계면에서의 미끄러짐으로 인한 댐핑 효과의 차이가 발생하는 것으로 해석할 수 있다.

3. 맺음말

나노 크기의 탄소나노튜브를 고분자 기지재에 충전한 탄소나노튜브 나노복합재는 탄소나노튜브의 우수한 강도와 높은 세장비 그리고 넓은 비표면적으로 인해 극소량의 충전만으로도 향상된 물성을 얻을 수 있는 고분자 복합재이다. 기계적 물성의 강화와 더불어 나노튜브/기지재 계면에서의 미끄러짐 현상으로 인한 에너지 방출이 나노복합재의 댐핑 효과를 나타내는 것을 분석하였다. 연구 결과 산화된 SWCNT가 2 wt% 충전된 PC 복합재의 댐핑이 순수 PC보다 최대 1,150% 향상된 것을 보고하였다. 이것은 나노 필러와 기지재가 매우 넓은 계면 활성 면적을 가지기 때문에 가능한 것이다. 최근 나노 물질의 합성 및 물성 분석 기술이 진보하면서 나노 물질을 강화한 고분자 복합재에 관한 많은 연구가 진행되고 있다. 마이크로 필러에 비해 비표면적이 매우 큰 나노 필러의 도입으로 나노필러/기지재 계면의 분석이 더욱 더 중요해졌고, 이 계면에서 발생하는 현상을 정확하게 분석하는 것이 나노복합재 기술의 핵심인 것을 다시 한번 강조한다. **KSNVE**

참고문헌

- (1) Kosamata, J. B. and Liguore, S. L., 1993, Journal of Aerospace Engineering, Vol. 6, p. 268.
- (2) Shadler, L. S., Giannaris, S. C. and Ajayan, P. M., 1998, Applied Physics Letters, Vol. 73, p. 3842.

- (3) Ajayan, P. M., Shadler, L. S., Giannaris, C., Rubio, A., 2000, *Advanced Materials*, Vol. 12, p. 750.
- (4) Wagner, H. D., Lourie, O., Feldman, Y. and Tenne, R., 1998, *Applied Physics Letters*, Vol. 72, No.118.
- (5) Thostenson, E. T. and Chou, T.-W, 2002, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 35, p. L77.
- (6) Fisher, F. T., Bradshaw, R. D. and Brinson, L. C., 2002, *Applied Physics Letters*, Vol. 80, No. 647.
- (7) Qian, D., Dickey, E. C., Andrew, R. and Rantell, T., 2000, *Applied Physics Letters*, Vol. 76, No. 2868.
- (8) Thostenson, E. T., Zhifeng, R. and Chou, T.-W, 2001, *Composites Science and Technology*, Vol. 61, p. 1899.
- (9) Li, F., Cheng, H. M., Bai, S., Su, G. and Dresselhaus, M. S., 2000, *Applied Physics Letters*, Vol. 77, No. 3161.
- (10) Painter, P. and Coleman, M., 1997, *Fundamentals of Polymer Science*, CRC Press, New York.
- (11) Christensen, R. M., 1982, *Theory of Viscoelasticity*, Academic Press, New York.
- (12) Yu, M. F., Yakobson, B. I. and Ruoff, R. S., 2000, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 104, p. 8764.
- (13) Cumings, J. and Zettl, A., 2000, *Science*, Vol. 289, p. 602.
- (14) Suhr, J., Koratkar, N., Koblinski, P. and Ajayan, P., 2005, *Nature Materials*, Vol. 4, No. 2, pp. 134-7.
- (15) Koratkar, N., Suhr, J., Joshi, A., Kane, R., Schadler, L., Ajayan, P., et al., 2005, *Applied Physics Letters*, Vol. 87, No. 6, pp. 063102.