

에폭시 강화 리그닌 기반 나노탄소섬유 복합재료의 특성¹

유 원 재² · 이 수 민² · 이 성 숙² · 김 용 식^{2,†}

Physical and Mechanical Properties of The Lignin-based Carbon Nanofiber-reinforced Epoxy Composite¹

Won-Jae Youe² · Soo-Min Lee² · Sung-Suk Lee² · Yong Sik Kim^{2,†}

요 약

본 연구에서는 리그닌 기반 폴리아크릴로나이트릴(polyacrylonitrile, PAN) 공중합체를 전기방사하여 나노탄소섬유 매트릭스를 제조한 다음, 에폭시 수지를 보강하여 제조한 복합재료의 열적 특성 및 기계적 강도를 조사하였다. 나노탄소섬유 매트릭스/에폭시 복합재료는 에폭시 수지와 유사한 열분해 거동을 보이고 있는 반면에 유리전이온도는 106.9°C로 순수 에폭시 수지의 유리전이온도(T_g) 90.7°C보다 다소 높은 경향으로 나타나 열적 안정성이 향상된 결과로 사료된다. 리그닌 기반 공중합체 및 순수 PAN으로 만든 나노탄소섬유 매트릭스의 인장강도는 각각 7.2 및 9.4 MPa로 나타났으며, 리그닌 기반 나노탄소섬유 매트릭스/에폭시 복합재료의 인장강도는 43.0 MPa로 나타났다. 이는 나노탄소섬유 매트릭스/에폭시 복합재료에서 에폭시 수지 매트릭스(matrix) 내에서 나노탄소섬유가 강화제(reinforcing filler)로 작용한 효과로 약 6배의 인장강도 향상을 보였다. 인장강도 측정 후 시편의 절단면에서 나노탄소섬유 자체의 높은 인장강도(478.8 MPa) 및 에폭시 수지와 약한 계면접착성에 기인하는 나노섬유의 뽑힘현상이 관찰되었다.

ABSTRACT

The lignin-based carbon nanofiber reinforced epoxy composite has been prepared by immersing carbon nanofiber mat in epoxy resin solution in order to evaluate the physical and mechanical properties. The thermal and mechanical properties of the carbon nanofiber reinforced epoxy composite were analyzed using thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimeter (DSC) and tensile tester. It was found that the thermal properties of the carbon nanofiber reinforced epoxy composite improved, with its glass-transition temperature (T_g) increased from 90.7°C (T_g of epoxy resin itself) to 106.9°C. The tensile strengths of carbon nanofiber mats made from both lignin-g-PAN copolymer and PAN were 7.2 MPa and 9.4 MPa, respectively. The resulting tensile strength of lignin-based carbon nanofiber reinforced epoxy composite became 43.0 MPa, the six times higher than that of lignin-based carbon nanofiber mats. The carbon nanofibers were pulled out after the tensile test of the carbon nanofiber reinforced epoxy composite due to high tensile strength (478.8 MPa) of an individual carbon nanofiber itself as well as low interfacial adhesion

¹ Date Received March 14, 2016, Date Accepted April 12, 2016

² 국립산림과학원 임산공학부 화학미생물과. Division of Wood chemistry & Microbiology, Department of Forest Resources Utilization, National Institute of Forest Science, Seoul 02455, Republic of Korea

[†] 교신저자(Corresponding author): 김용식(e-mail: yongsikk@korea.kr)

between fibers and matrices, confirmed by the SEM analysis.

Keywords : lignin copolymer, carbon nanofiber, epoxy reinforced composite, tensile strength

1. 서 론

화석연료의 고갈과 기후변화 및 지구온난화 문제가 전 세계적으로 화두가 되면서 대기 중의 이산화탄소 농도를 줄일 수 있는 기술 개발 필요성이 강조되고 있다. 이로 인해, 에너지 절약과 환경 친화적인 신소재 제조기술 개발뿐만 아니라 천연섬유나 바이오섬유의 활용에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다 (Yeo *et al.*, 2015). 특히, 금속 보다 가볍고 비강도가 뛰어나 고기능성 재료로서 자동차 소재, 우주 및 항공기 소재 및 스포츠 용품 등의 분야에서 많은 연구 개발이 진행되고 있는 탄소섬유 복합재료는 두 가지 혹은 그 이상의 재료들을 조합시켜 단일재료로는 가질 수 없는 기능을 발휘하는 다성분계 재료로서 기지 재료(matrix material)와 강화 재료(reinforcing material)로 구성되며 대표적인 기지 재료는 열경화성 특성을 가진 에폭시 수지가 있으며 강화재료로는 섬유 자체적으로 우수한 강도를 지닌 탄소섬유가 사용되고 있다(Seo *et al.*, 2015; Kadla *et al.*, 2002).

목질계 바이오매스의 전건중량 대비 약 30%를 차지하고 있는 리그닌은 자연계에 풍부하게 존재하는 천연 거대고분자 중 하나로서 탄소섬유의 전구체로 이용하고자 할 때 PAN에 비해 상대적으로 낮은 가격으로 공급이 가능하고 생분해성 등의 이유로 복합재료의 보강제로서 관심을 받고 있다(Kadla *et al.*, 2002; Lin, *et al.*, 2013).

일반적으로, 탄소섬유를 이용한 복합재료는 탄소 단섬유를 열경화성 또는 열가소성 기지 물질에 분산, 혼합하여 복합재료를 제조하는데(Won *et al.*, 2014; Kim *et al.*, 2013) 이러한 방법은 탄소섬유 간의 응집 현상으로 인하여 기지 물질 내 분산성이 저하되어 기계적 분산법이나 용매 및 분산제를 이용한 분산법과 같은 탄소섬유의 분산성을 향상시키기 위한 연구가 지속적으로 수행되고 있다. 탄소섬유 분산을

통한 복합재료 제조 외에도 일방향 탄소섬유 또는 직물 등을 기지재와 함께 적층하여 복합재료를 제조하는 연구도 수행되고 있으나(Seo *et al.*, 2015; Han *et al.*, 2012; Rahmani *et al.*, 2014) 대부분 PAN 또는 pitch계 탄소섬유를 복합재료의 보강제로 이용하고 있으며 천연 보강제로서 이용 가능한 리그닌 유래 탄소섬유의 경우, Kadla *et al.* (2002)의 연구에서 리그닌 유래 탄소섬유를 복합재료의 보강제로 이용하기 위해서 리그닌과 poly ethylene oxide (PEO) 혼합물을 용융방사하여 탄소섬유를 제조하고 그 특성을 분석한 사례가 있으나 PAN계 탄소섬유의 복합재료 응용에 관한 연구에 비해 상대적으로 부족한 실정이다.

리그닌은 펄프·제지산업 공정과 목질계 바이오매스를 이용한 바이오에탄올 생산 공정 중 부산물로서 상당량 발생하고 있으나 대부분 발전소의 연료로 사용되고 있으며 약 2% 미만이 분산제, 접착제, 그리고 계면활성제 등을 생산하는 원료로 이용되고 있다. 따라서 식량, 사료, 화학공업 원료 및 연료로서의 높은 잠재적 가치를 지니고 있는 목질계 바이오매스를 이용한 바이오연료 생산과 그 공정상 발생하는 부산물인 리그닌을 분리, 회수하여 고부가가치를 지닌 화학 소재의 원료로 이용하는 것은 대단히 중요하다고 할 수 있다.

본 연구에서는 전기방사(electrospinning technique)를 통해 리그닌 기반 나노탄소섬유 매트 제조하고 에폭시 수지를 기지재로 사용하여 리그닌 기반 나노탄소섬유 매트/에폭시 복합재료를 제조한 다음 열 화학적 특성 및 형태학적 특성을 분석하고 에폭시 수지의 함침을 통한 기계적 강도 변화를 분석하여 복합재료로서 리그닌 기반 나노탄소섬유의 응용가능성을 평가하였다.

Table 1. Properties of epoxy resin and hardener used for experiments

		Epoxy/hardener (wt%)	Viscosity (cps at 25 °C)	Epoxide equivalent weight (g/eq)
Epoxy	YD-115J	100	150-500	175-194
Hardener	VESTAMIN IPD	25	15	42.6

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

리그닌-폴리아크릴로나이트릴 공중합체(리그닌-PAN 공중합체)는 선행연구 방법으로 제조하여 본 실험에 사용하였다(Youe *et al.*, 2016); PAN 중합을 위해 250 mL의 둥근 플라스크에 아크릴로나이트릴 (AN, Aldrich, USA)과 반응 개시제로서 α, α' -azobisisobutyronitrile (AIBN, Aldrich, USA) 혼합물을 dimethyl sulfoxide (DMSO, J.T. Baker, USA)와 함께 첨가한 후 밀봉하고 200 rpm으로 교반하면서 15 min 동안 질소 치환을 실시하였다. 상기 반응물을 70°C 항온유조에서 2 h 반응시킨 다음, 리그닌 (methanol-soluble lignin)과 첨가제를 DMSO와 함께 첨가하여 15 min 동안 교반한 후 질소 가스로 치환하고 70°C 항온유조에서 24 h 동안 반응시켜 리그닌-PAN 공중합체를 제조하였다.

복합재료의 기지로 사용된 에폭시 수지는 bisphenol-A계의 투명한 액체 수지로서 경화제와 배합시 기포 발생을 최소화하기 위해 BGE (butyl glycidyl ether)로 희석하여 저점도의 물성을 갖는 YD-115J (Kukdo Chemical Co. Ltd., Korea)와 경화제로서 cycloaliphatic diamine계 VESTAMIN IPD (Evonik Korea Ltd, Korea)를 사용하였다. 본 실험에 사용된 에폭시와 경화제의 물성을 Table 1에 나타내었다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 나노섬유 매트 제조 및 탄화 처리

전기방사를 통한 나노탄소섬유 매트의 제조는 선행연구 방법으로 제조하였다(Youe *et al.*, 2016); 리그닌-PAN 공중합체를 N,N-dimethylformamide

(DMF, J.T. Baker, USA) 용액에 17 wt%의 농도로 첨가하여 60°C에서 24 h 동안 교반시켜 방사용액을 제작한 후 금속 노즐(내부 직경: 0.86 mm)이 장착된 주사기(5 mL)에 넣고 전기방사장치(ESR200-R2H, NanoNC, Korea)를 이용하여 리그닌 기반 나노섬유 매트를 제조하였다. 이때 방사용액에 인가된 전압은 +9.5 kV, 수집판(collector)에 인가된 전압은 -0.5 ~ -1.0 kV로 조절하였고 주사기 노즐과 수집판 사이의 거리는 15 cm로 고정하였다.

나노탄소섬유 매트는 전기방사를 통해 제조한 나노섬유 매트를 고온 관상로(tube furnace, Nabertherm RHTH, Germany)에 넣어 탄화 처리함으로써 제조하였다. 먼저, 가로 10 cm, 세로 15 cm 크기의 나노섬유 매트를 테플론 시트로 감싼 다음 250°C GC-oven에서 2 h 동안 열 안정화(thermal stabilization) 처리를 하였다. 열 안정화 처리가 끝난 나노섬유 매트는 일정 크기(3.0 × 8.5 cm)로 절단한 다음 흑연 시트에 감싸 관상로에 넣고 질소 분위기에서 분당 10°C의 승온속도로 1400°C에서 30 min 동안 탄화 처리하여 리그닌 기반 나노탄소섬유 매트를 제조하였다.

2.2.2. 나노탄소섬유 매트 복합재료 제조

리그닌 공중합체 나노탄소섬유 매트를 0.5(폭) × 4(길이) cm의 크기로 절단한 후, 에폭시 수지와 경화제를 당량비율 4:1로 혼합한 기지액에 5 min 동안 침지시켰다. 나노탄소섬유 매트 안으로 수지가 함침되는 것을 용이하게 하기 위해서 진공상태의 테시케이터 안에서 24 h 동안 상온경화 하였으며, 경화가 끝난 나노탄소섬유 매트/에폭시 복합재료는 기계적 물성 향상을 위해서 104°C에서 1 h 동안 후경화를 실시하였다.

2.2.3. 나노탄소섬유 매트 및 복합재료의 특성 분석

나노탄소섬유 매트 및 복합재료의 물리적 특성 평가를 위해 만능재료시험기(H50K-S UTM, UK)를 이용하여 ASTM D 3500의 조건에 따라 인장강도를 측정하였다. 인장강도 측정은 분당 0.36 mm의 하중 속도와 30 mm의 표점거리(gauge length)로 실시하였으며, 재료별로 각각 10개의 시편을 측정하여 평균값을 도출하였다. 나노탄소섬유 고유의 기계적 강도 측정을 위한 인장시험은 Seo *et al.* (2011)의 방법에 따라 나노조작기(nanomanipulator, MM3A, Kleindeck, Germany)가 장착된 집속이온빔 시스템(focused ion beam, Quanta 3D, FEI, Germany)을 이용하여 실시하였다. 골드(Au) 나노와이어를 이용하여 리그닌 기반 나노탄소섬유 매트로부터 길이 약 100 μm 인 한가닥의 섬유를 취하고 섬유의 다른 한 쪽 끝을 응력 측정 시스템 팁에 부착하여 초당 1.9×10^{-7} m의 속도로 당기면서 발생하는 응력을 측정하였다. 상기 조작과정은 투과전자현미경(TEM, Titan80-300, FEI) 관찰을 통해 진행되었으며 측정된 섬유의 단면적(nm^2)과 최대 응력(μN)을 토대로 인장강도(Pa, N/m^2)를 환산하여 계산하였다.

나노탄소섬유 매트의 에폭시 수지 함침을 통한 관능기 변화를 조사하기 위해서 ATR (an attenuated total reflectance)이 장착된 FT-IR (Nicolet iS10, Thermo Fisher Scientific, USA)를 이용하여 4 cm^{-1} 의 해상도로 $4000 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$ 범위의 IR 피크를 분석하였다.

나노탄소섬유 매트/에폭시 복합재료의 열분해 특성은 열중량분석기(TGA SDT Q600, TA Instrument Inc., USA)를 이용하여 약 3 mg의 시료에 대해 실온에서 분당 10°C 의 승온속도로 600°C 까지 가열하여 온도에 따른 중량감소율을 분석하였고, 유리전이온도의 변화는 시차주사열량계(DSC Q10, TA instruments, USA)를 이용하여 질소 분위기에서 분당 10°C 로 승온하여 $30 \sim 250^\circ\text{C}$ 범위까지 분석하였다.

리그닌 기반 나노탄소섬유 매트 및 에폭시 복합소재의 해부학적 특성은 주사전자현미경(EM-30 mini microscope, COXEM, Korea)을 통해 관찰하였다. Ion sputter coater (KIC-1A, Lehi Tech, USA)를 이용

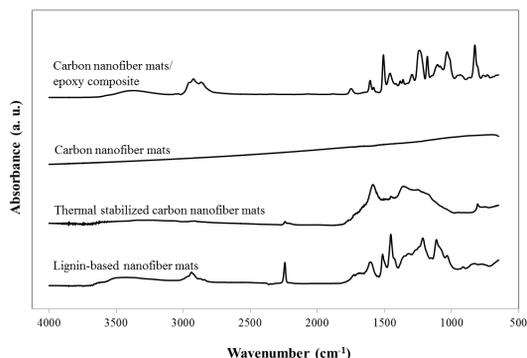


Fig. 1. FT-IR spectra for lignin-based nanofiber mats, thermal stabilized carbon nanofiber mats, carbon nanofiber mats, and carbon nanofiber mats/epoxy composite.

하여 4 mA에서 20 s Au 코팅을 실시한 후, 에폭시 수지 함침 전·후의 표면 구조 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 나노탄소섬유 매트/에폭시 복합재료의 열처리에 따른 화학적 특성 분석

선행연구를 통해 열처리 전·후의 나노섬유 매트 FT-IR 분석 결과를 Fig. 1에 나타냈다(Youe *et al.*, 2016). Fig. 1에서 보이는 바와 같이, 열처리 전 나노섬유 매트는 $\sim 1614 \text{ cm}^{-1}$ 에서 리그닌 유래의 방향족 C=O, C=C의 특성 피크 뿐만 아니라 ~ 2243 , $\sim 1455 \text{ cm}^{-1}$ 에서 PAN 유래의 C≡N 및 CH₂의 특성 피크가 나타났으며, 열 안정화 처리 후 탄소/질소 삼중결합 구조의 고리화(cyclization)가 진행되면서 사다리 구조(ladder structure)의 분자배열이 발생하고 이에 따라 $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 에서 C=N의 특성 피크가 높게 나타나는 것을 확인하였다. 열 안정화 처리를 통한 나노섬유 매트의 C=N 고리 구조 형성은 분자간 가교결합을 유발하여 후속 탄화 과정(1200°C 이상)에서 탄화 구조 네트워크 형성(network formation)에 기여한다고 보고된 적이 있다(Lee *et al.*, 2012). 한편, 나노탄소섬유 매트의 FT-IR 분석결과 화학적 관능기에 의한 IR 피크를 확인할 수 없었기 때문에 선

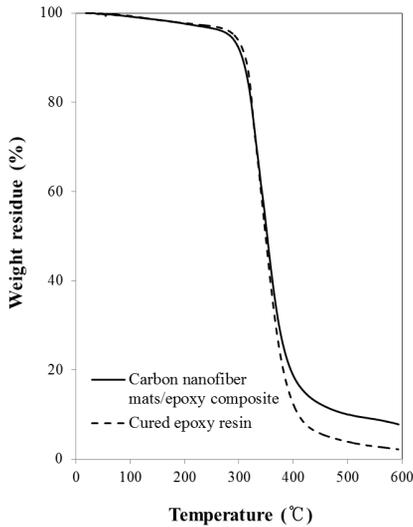


Fig. 2. TGA curve of cured epoxy resin and carbon nanofiber mats/epoxy composite.

행연구의 라만 분석(Raman spectroscopy)을 통하여 탄화 온도의 증가에 따라 그래파이트(graphite) 분자 구조에서 기인하는 G-피크(1580 cm^{-1})의 증가와 무정형(disorder) 분자 구조에 의한 D-피크(1360 cm^{-1})의 크기가 상대적으로 감소하는 것을 확인하였으며 이를 통해서 리그닌 기반 나노탄소섬유의 부분적 탄화 구조 형성이 일어났음을 확인할 수 있었다(Youe *et al.*, 2016).

본 연구에서 제조한 나노탄소섬유 매트/에폭시 복합재료의 FT-IR 분석 결과(Fig. 1), 3370 cm^{-1} 에서 O-H의 특성 피크, 2920 cm^{-1} 에서 C-H (stretching vibration)의 특성 피크, 그리고 1240 cm^{-1} 에서 벤젠 고리에 의한 C-H 및 826 cm^{-1} 에서 =C-H (bending vibration)의 특성 피크 등 대표적인 bisphenol A형 에폭시 수지에서 관찰되는 IR 피크가 나타나는 것을 확인함으로써 상온 및 후경화를 통해 리그닌 기반 나노탄소섬유 매트에 에폭시 수지가 온전히 함침되어 복합재를 형성하고 있는 것으로 사료되었다.

Fig. 2와 3은 리그닌 기반 나노탄소섬유 매트/에폭시 수지 함침 전·후 열 특성 변화를 열중량변화 분석기(TGA)와 시차주사열량계(DSC)를 통해 분석한 결과를 나타낸다. 에폭시 수지의 TGA 결과, 약

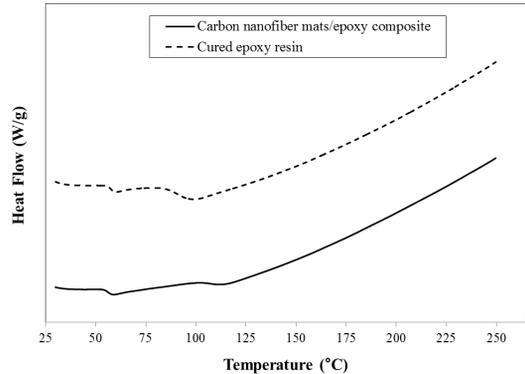


Fig. 3. DSC diagrams of cured epoxy resin and carbon nanofiber mats/epoxy composite.

$270\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 열 분해가 일어나면서 약 $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 급격하게 열분해가 진행되어 최종적으로 2.4%가 잔존하였으며, 리그닌 기반 나노탄소섬유 매트/에폭시 복합재료의 경우 에폭시 수지와 비슷한 온도에서 열분해가 시작되어 약 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 급격하게 진행되어 최종적으로 8.3%의 수율을 나타냈다(Fig. 2). 에폭시 수지의 경우 약 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상의 온도에서 대부분 열분해 되었으나 나노탄소섬유 매트/에폭시 복합재료의 경우 열분해 온도가 향상된 것을 알 수 있다. 이는 나노탄소섬유 매트/에폭시 복합재료의 첨가가 에폭시 수지의 열적 안정성 향상에 긍정적으로 작용했기 때문으로 사료되며 복합재료 제조시 나노탄소섬유 매트/에폭시 복합재료의 두께를 조절하여 에폭시 수지 대비 나노탄소섬유 매트/에폭시 복합재료의 체적비를 적절하게 증가시킨다면 복합재료의 기계적 특성뿐만 아니라 열 안정성을 향상시키는데 기여할 것으로 판단된다.

DSC 분석을 통해 리그닌 기반 나노탄소섬유 매트/에폭시 복합재료의 유리전이온도(T_g)를 분석하였다. 유리전이온도는 고분자의 결정화도, 또는 가교도 등과 관련되어 고분자의 물성에 영향을 주며 또한, 강화제의 양, 입자크기, 계면성질 등에 영향을 받는 것으로 알려져 있다(Seo and Park, 2005). 유리전이온도는 에폭시 수지와 복합재료 모두 후경화를 실시한 후에 측정하였으며 그 결과, 에폭시 수지의 유리전이온도는 $90.7\text{ }^{\circ}\text{C}$, 리그닌 기반 에폭시 복합재료는 $106.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 측정되었다(Fig. 3). 열중량변화 분석 결과

Table 2. Tensile properties of carbon nanofiber mats and carbon nanofiber mats/epoxy composite

	Max. strength [N]	E. modulus [MPa]	Tensile strength [MPa]
Lignin-based carbon nanofiber mats	2.5 (0.7)	1644.2 (633.8)	7.2 (2.5)
PAN-based carbon nanofiber mats	2.7 (1.0)	2063.7 (640.2)	9.4 (2.7)
Carbon nanofiber mats/ epoxy composite	53.0 (3.3)	2258.0 (546.7)	43.0 (7.1)

에서 리그닌 기반 에폭시 복합재료의 열 분해 특성이 좀 더 우수한 것으로 나타났으며, 시차주사열량계 분석 결과에서 에폭시 수지의 유리전이온도보다 복합재료의 유리전이온도가 높게 측정된 것으로 보아 탄소섬유 매트와 복합재료의 열 특성 향상에 영향을 미친 것으로 사료된다. 한편, 일반적인 열경화성 수지에서 보이는 DSC 특성과 상이하게 에폭시 수지(57.5℃) 및 에폭시 강화 복합재료(56.0℃)에서 급격한 열용량의 변화를 보이는 것은 에폭시 수지의 특성상 미 가교된 수지에서 순간적으로 열용량의 변화를 나타낸 것이라고 볼 수 있다(Han *et al.*, 2012).

3.2. 나노탄소섬유 매트/에폭시 복합재료의 기계적 특성

리그닌 기반 나노탄소섬유 매트/에폭시 복합재료의 기계적 특성을 평가하기 위해서 일정 시편을 제조하여 인장시험을 실시하였으며 그 결과를 Table 2에 나타냈다. 리그닌-PAN 공중합체를 기반으로 제조한 나노탄소섬유 매트의 경우 7.2 MPa의 인장강도를 나타냈으며 상용 PAN (Mw 150,000, Aldrich, USA)을 이용하여 제조한 나노탄소섬유 매트의 경우 9.4 MPa의 인장강도를 나타냈다. 리그닌 기반 나노탄소섬유 매트를 이용한 에폭시 복합재료의 인장강도는 43.0 MPa로 측정되었으며 리그닌 기반 나노탄소섬유 매트 대비 약 6배 향상된 인장강도를 나타냈다. 리그닌 기반 나노탄소섬유 관한 연구사례는 Dallmeyer *et al.* (2014)이 침엽수 크라프트 리그닌을 이용하여 나노탄소섬유 매트 제조하고 그 특성을 분석한 사례가 있으나 리그닌 또는 리그닌 공중합체 기반의 나노탄소섬유 매트/에폭시 강화 복합재료에

관한 연구사례는 거의 없는 실정이다. 일반적인 상용 탄소섬유의 대부분은 PAN을 원료로 이용하여 제작되는데 섬유 직경이 수에서 수십 마이크로미터이며 인장강도는 수백 MPa에서 수 GPa 정도를 나타내는 것으로 알려져 있다. 관련 연구로서, Lin *et al.* (2013)은 침엽수 크라프트 리그닌과 PEO를 혼합한 고분자 용액을 섬유 배향을 고려하여 전기방사 매트를 제조하였으며 각 섬유 매트의 기계적 특성을 분석한 결과, 무작위 섬유 매트에 비해 배향 섬유 매트의 인장강도가 약 32% 향상되었다고 보고하였다. 또한, Lee *et al.* (2015)은 재활용 탄소섬유(recycled carbon fiber)를 이용하여 열 가소성 수지 복합재료 시트를 제조하고 특성을 평가하였는데 탄소섬유의 함량이 증가될수록 섬유간 결합력의 증가로 인해 복합재료의 강도가 증가되었으며, 열 가소성 수지 중 PET를 사용한 복합시트의 강도가 10.13 ~ 106.83 MPa로 비교적 우수하다고 보고하였다.

본 연구에서 제조한 나노탄소섬유 매트는 전기방사 기법을 이용하여 나노미터 크기의 직경을 갖는 섬유가 부직포 형태로 적층된 매트로서 일반적인 고분자 필름과 확연히 다르며 섬유간 분자 인력 및 강력한 수소결합을 기반으로 제조된 종이와도 다르다고 할 수 있다. 이러한 점을 고려해볼 때 나노섬유의 배향과 인장강도 측정 시스템 등의 차이 등이 나노섬유 매트 및 복합재료의 인장시험 결과에 영향을 미칠 수 있다고 판단된다.

Fig. 4는 집속이온빔을 이용하여 리그닌 기반 나노탄소섬유 자체의 인장강도를 측정하여 응력변형곡선(stress-strain curve)으로 나타낸 것이다. 나노탄소섬유 매트 및 에폭시 복합재료의 인장강도 측정 결과와는 상이하게 나노탄소섬유 한 가닥의 인장강도가

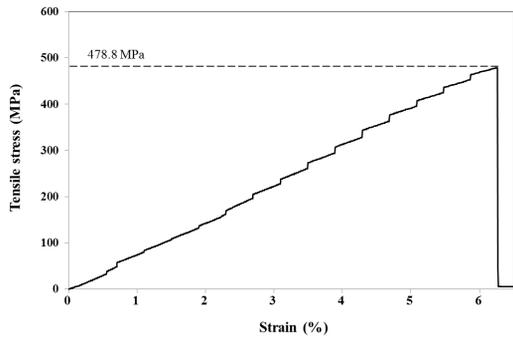


Fig. 4. Stress-strain curve for an individual lignin-based carbon nanofiber.

478.8 MPa로 나노탄소섬유 매트 보다 훨씬 높은 인장강도를 나타냈다. 이는 리그닌 및 PAN 기반 나노탄소섬유 매트의 인장강도 측정 시 인장시험 시편의 형태와 섬유간 결합방식 등이 섬유 매트의 인장강도에 영향을 미쳤기 때문이라고 사료된다.

3.3. 나노탄소섬유 매트/에폭시 복합재료의 표면 및 단면 관찰

리그닌 기반 나노탄소섬유 매트/에폭시 복합재료의 표면 특성과 파괴형태를 관찰하기 위해 인장시험 전 시편의 표면과 인장시험을 통해 절단된 시편의 단면을 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)으로 관찰하였다(Fig. 5). 리그닌 기반 나노탄소섬유 매트의 경우(Fig. 5-A), 평균 섬유 직경은 약 680 nm였으며 전기방사 과정에서 생성되어 섬유의 물성에 부정적인 영향을 미치는 방울(bead)의 생성이 없는 비교적 균일한 섬유 매트를 이루고 있었다. 나노탄소섬유 매트/에폭시 복합재료의 표면을 관찰한 결과(Fig. 5-B), 에폭시 수지가 탄소섬유 매트의 표면을 완전히 덮고 있음을 확인하였다. Fig. 5-C와 D는 복합재료 인장시험 전·후 절단된 시편의 횡단면을 관찰한 사진이다. 일반적인 섬유강화복합재료에서 관찰되는 파괴양상인 취성파괴를 보이고 있는 것이 관찰되었고 나노탄소섬유 매트의 양면을 에폭시 수지가 완전히 덮고 있으며 섬유와 섬유 사이에 존재하는 공간에도 수지가 완전히 침투하여 섬유

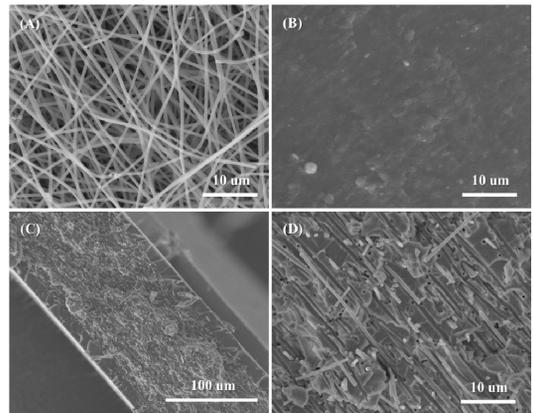


Fig. 5. SEM images of the lignin-based carbon nanofiber mats and epoxy composite; (A) carbon nanofiber mats, (B) carbon nanofiber mats surface reinforced with epoxy resin, (C-D) cross-section of carbon nanofiber mats reinforced epoxy composite after tensile strength tested.

를 단단히 고정하고 있는 것을 관찰할 수 있었다.

복합재료의 절단면을 확대하여 관찰해보면(Fig. 5-D) 섬유와 에폭시 수지의 계면 결합력이 감소하여 발생하는 뽑힘현상(pull-out)을 관찰할 수 있다. 본 연구에서는 복합재료를 구성하는 수지와 탄소섬유의 계면 결합력을 증대시키기 위한 상용화제 첨가 또는 열·화학적 표면처리를 선행하지 않았기 때문에 섬유와 수지의 결합력이 낮을 뿐만 아니라 나노탄소섬유 매트의 섬유간 결합력이 거의 없이 단순히 엉겨서 형성되었기 때문에 나노탄소섬유 자체의 강도가 에폭시 수지와 나노탄소섬유의 계면 결합력을 상회한 결과로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 리그닌 기반 나노탄소섬유 매트와 에폭시 수지를 이용하여 제조한 복합재료의 제반 특성을 분석하고 복합재료로서 리그닌 기반 나노탄소섬유의 응용가능성을 평가해 보고자 하였다. 에폭시 수지를 나노탄소섬유 매트를 이용하여 강화함으로써 복합재료의 유리전이온도 상승과 함께 열중량감소를

이 낮아지는 것을 확인하였으며 이는 나노탄소섬유 매트트의 첨가로 인해 에폭시 수지의 열 안정성이 향상된 결과로 사료되었다. 또한, 나노탄소섬유 매트/에폭시 복합재료의 기계적 강도는 단일 재료의 인장강도와 비교했을 때 약 6배 증가된 43.0 MPa를 나타냈으나 일반적인 탄소섬유 복합재료의 기계적 특성에 비해 다소 낮은 물성을 나타냈다. 이는 본 연구에서 사용된 나노탄소섬유 한 가닥의 고유 인장강도가 478.8 MPa로 나타난 것과 인장강도 측정 후 복합재료 시편의 절단면에서 보이는 섬유의 뿔힘현상을 고려해 볼 때 나노탄소섬유 매트를 구성하고 있는 섬유들간의 결합 및 배향성과 인장강도 측정 시스템의 차이가 나노탄소섬유 매트/에폭시 복합재료의 기계적 특성에 영향을 미친 결과로 사료된다.

따라서 적절한 상용화제의 첨가 또는 나노탄소섬유 매트트의 열·화학적 표면처리를 통하여 각 재료간의 계면 결합력을 증대시킨다면 우수한 기계적 물성을 갖는 복합재료의 제조가 가능할 것으로 판단되며, 본 연구로부터 얻은 자료는 향후 고기능성 리그닌 기반 나노탄소섬유 복합재료 제조 및 응용 분야에 기초적이며 유용한 자료로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

사 사

본 연구는 산림청 국립산림과학원(과제번호: FP0400-2015-01)의 연구지원에 의하여 이루어진 것입니다.

REFERENCES

- Han, J.-Y., Kim, M.-H., Kang, S.-S. 2012. A study on physical property of epoxy resin due to after-curing condition. *Journal of the Korean Society of Manufacturing Technology* 21(6): 976-981.
- Han, S.H., Oh, H.J., Kim, S.S. 2012. Evaluation of the mechanical properties of the material of carbon fiber/polypropylene composite according to carbon fiber surface treatment. *The Korean Society of Mechanical Engineers* 11: 386-391.
- Kadla, J.F., Kubo, S., Venditti, R.A., Gilbert, R.D., Compere, A.L. 2002. Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications. *Carbon* 40: 2913-2920.
- Kim, M.S., Kong, K.I., Kim, N.R., Park, H.W., Park, O.Y., Park, Y.-B., Jung, M.Y., Lee, S.H., Kim, S.G. 2013. Experimental and numerical study of heating characteristics of discontinuous carbon fiber-epoxy composites. *Composites Research* 26(1): 72-78.
- Lee, S.H., Kim, J.H., Ku, B.-C., Kim, J.K., Joh, H.-I. 2012. Structural evolution of polyacrylonitrile fibers in stabilization and carbonization. *Advances in Chemical Engineering and Science* 2: 275-282.
- Lee, Y.-S., Song, S.-A., Kim, W.J., Kim, S.-S., Jung, Y.-S. 2015. Fabrication and characterization of the carbon fiber composite sheets. *Composite Research* 28(4): 168-175.
- Lin, L.T., Li, Y.J., Ko, F.K. 2013. Fabrication and properties of lignin based carbon nanofiber. *Journal of Fiber Bioengineering and Informatics* 6(4): 335-347.
- Rahmani, H., Najafi, S.H.M., Ashori, A. 2014. Mechanical performance of epoxy/carbon fiber laminated composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 33(8): 733-740.
- Seo, D.-K., Ha, N.R., Lee, J.-H., Park, H.-G., Bae, J.-S. 2015. Property evaluation of epoxy resin based aramid and carbon fiber composite materials. *Textile Coloration and Finishing* 27(1): 11-17.
- Seo, J.-H., Yoo, Y.D., Park, N.-Y., Yoon, S.-W., Lee, H.B., Han, S., Lee, S.-W., Seong, T.-Y., Lee, S.-C., Lee, K.-B., Cha, P.-R., Park, H.S., Kim, B.S., Ahn, J.-P. 2011. Superplastic deformation of defect-free Au nanowires via co-

- herent twin propagation. NANO LETTERS 11: 3499-3502.
- Seo, M.-K., Park, S.-J. 2005. Studies on thermal and dynamic viscoelastic behaviors of multiwalled carbon nanotubes-reinforced epoxy matrix composites. Korean Chemical Engineering Research 43(3): 401-406.
- Won, H.-J., Seong, D.-G., Lee, J.-W., Um, M.-K. 2014. A study on the effect of fiber orientation on impact strength and thermal expansion behavior of carbon fiber reinforced PA6/PPO composites. Composites Research 27(2): 52-58.
- Yeo, J.-S., Lee, S.-W., Hwang, S.-H. 2015. Mechanical properties of natural material reinforced polypropylene bio-composites: the effects of chemical modification of lignin. Polymer (Korea) 39(6): 981-985.
- Youe, W.-J., Lee, S.-M., Lee, S.-S., Lee, S.-H., Kim, Y.S. 2016. Characterization of carbon nanofiber mats produced from electrospun lignin-g-polyacrylonitrile copolymer. International Journal of Biological Macromolecules 82: 497-504.