Appl. Chem. Eng., Vol. 27, No. 3, June 2016, 285-290
http://dx.doi.org/10.14478/ace.2016.1033

Article

불소화 일라이트 및 탄소나노튜브 강화 에폭시 복합재의 기계적 및 열적 특성

이경민 · 이시은 · 김민일 · 김형기* · 이영석†

충남대학교 응용화학공학과, *한국소방안전협회
(2016년 4월 6일 접수, 2016년 4월 12일 심사, 2016년 4월 17일 채택)

Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Composites Reinforced Fluorinated Illite and Carbon Nanotube

Kyeong Min Lee, Si-Eun Lee, Min Il Kim, Hyeong Gi Kim*, and Young-Seak Lee†

Dept. of Chemical Eng. And Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea
**Korea Fire Safety Association 1118 Hanbat-daero, Daedeok-gu, Daejeon 34426, Republic of Korea*
(Received April 6, 2016; Revised April 12, 2016; Accepted April 17, 2016)

초 록

에폭시 복합재의 물성을 향상시키기 위하여, 일라이트 및 탄소나노튜브가 불소 가스로 표면처리 되었다. 불소화 처리된 일라이트 및 탄소나노튜브는 엑스선 광전자 분광기를 이용하여 분석하였고, 그 복합재의 기계적 및 열적 특성을 평가하였다. 이 에폭시 복합재는 미첨가 에폭시 복합재와 비교하여 인장강도는 약 59%, 충격강도는 18%, 열안정성은 124%로 크게 향상됨을 확인하였다. 에폭시 복합재의 기계적 및 열적 특성의 향상은 일라이트 및 탄소나노튜브의 불소화가 에폭시 내에서 분산성을 향상시키고 에폭시 수지와의 계면 결합력을 증가시켰기 때문이다.

Abstract

To improve properties of epoxy composites, surfaces of the illite and carbon nanotube (CNT) were treated by fluorine gas. The fluorinated illite and CNT were then characterized by X-ray photoelectron microscopy (XPS) and the mechanical and thermal properties of their composites were evaluated. The tensile and impact strengths and thermal stability of the composites increased upto about 59%, 18% and 124%, respectively compared to those of the neat epoxy. Improvements of mechanical and thermal properties in the composites were attributed that the fluorination of illite and carbon nanotube helps to enhance the dispersion in epoxy resin and interfacial interaction between them.

Keywords: *fluorination, illite, carbon nanotube, epoxy composites*

1. 서 론

고분자 복합재는 내식성, 우수한 인성 및 강도와 같은 특성을 가지고 있어 자동차의 부품 혹은 차체, 항공모함 및 군수용품 등 다양하게 이용되고 있으며, 기존의 금속과 같은 재료를 대체할 수 있어 여러 분야에서 각광받고 있다[1,2]. 특히, 열경화성 고분자 중 에폭시 수지는 가공이 용이하고, 접착력이 우수하며, 전기 절연성이 뛰어나 코팅, 고성능 접착용 등으로 다양하게 이용되고 있다. 그러나, 에폭시 수지는 취성을 가지고 열적 특성이 취약하여 이를 건축자재 및 전기 부품 등에 응용하는데 그 한계가 있다. 따라서, 이를 개선하기 위한 방법으로 다양한 강화재를 첨가하여 복합재의 특성을 향상시키는 연구가 활발히 진행되고 있다[3,4].

이러한 강화재 중, 층상구조의 점토 광물을 판상으로 분산시켜 복합재를 제조하였을 때, 그 복합재의 기계적 물성이 향상되었다. 또한, 이 점토 광물을 가열 시 결정수(H_2O)가 방출되어 분해 및 상변화에 의하여 대량으로 열을 흡수하고 열전도율을 올려 열 분산을 도모하여 열적 특성 향상에 크게 기여한다고 보고되었다[5-7]. 그중 일라이트(Illite, $(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}((OH)_2,H_2O)$)는 천연 점토광물로 실리콘(Si)과 알루미늄(Al)이 주성분으로 구성되어 있으며, 한 층의 두께가 약 1 nm인 층상구조를 가지고 있다. 또한, 일라이트는 TGA 분석을 통하여 1000 ℃ 이상의 온도에서 6%의 무게 손실을 보여 주는 등 우수한 열적 특성을 보이는 것으로 알려져 있다[8-10].

한편, 에폭시 수지는 낮은 기계적 물성 때문에 탄소섬유, 카본블랙, 탄소나노튜브 등과 같은 탄소재료를 첨가하여 그 복합재의 물성을 향상시키는 연구가 활발히 이루어지고 있다. 이 중, 탄소나노튜브는 기계적 특성, 열 전달능력 및 전기 전도성이 우수하며, 종횡비가 매우 크다는 특성을 가지고 있어, 이러한 강화재를 고분자 수지에 첨가하여 복합재를 제조하여 기존 복합재의 물성을 향상시켰다고 보고되고 있다[11-13].

그러나 일라이트와 같은 친수성 점토 광물은 고분자 복합재 제조 시 고분자 수지와 일라이트 사이의 계면 간 친화력이 낮아 분산이 문제시

† Corresponding Author: Chungnam National University,
Dept. of Chemical Eng. And Applied Chemistry, Daejeon 34134, Korea
Tel: +82-42-821-7007 e-mail: youngslee@cnu.ac.kr

pISSN: 1225-0112 eISSN: 2288-4505 @ 2016 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.

되고 있다. 또한, 탄소나노튜브와 같은 나노 크기의 강화재는 비교적 큰 비표면적을 가져 분자 간 반데르발스 인력에 의한 응집 현상으로 에폭시 내 분산의 어려움이 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 강화재에 표면처리를 하여 첨가함으로써 복합재 내 강화재가 응집되지 않고 균일하게 분산되어 강화재의 특성 발현을 극대화시키는 연구가 진행되고 있다[14,15]. 이 중 불소화 처리는 상온에서 짧은 시간 동안 강화재의 표면을 효과적으로 개질할 수 있어 비교적 용이하게 사용되는 표면처리 방법 중의 하나이다. 이를 이용하여 강화재 표면에 불소 작용기를 도입하였을 경우, 강화재의 소수화 개질을 통하여 에폭시와의 결합을 유도하고, 에폭시 내의 균일한 분산을 가능하게 한다[16,17].

본 연구에서는 에폭시 수지의 기계적 및 열적 특성을 향상시키고자 강화재로서 일라이트 및 탄소나노튜브를 사용하였다. 또한, 에폭시 수지와의 계면 결합력 및 분산성의 문제점을 개선하기 위하여 강화재에 불소화 표면처리를 통하여 소수화 개질 및 에폭시 내 분산성 및 에폭시와의 계면결합력 향상을 유도하였다. 이러한 일라이트 및 탄소나노튜브의 불소화 표면처리가 에폭시 복합재의 기계적 및 열적 특성에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

2. 실 험

2.1. 시약 및 재료

본 연구에서는 에폭시 단량체로 Diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA)(YD-128, viscosity : 11,500-13,500 cps, Kukdo Chemical Co Ltd., Korea)와 경화제(G-640, viscosity : 11,500-13,500 cps, Kukdo Chemical Co Ltd., Korea)를 이용하여 고분자 기지재로 사용하였다. 강화재로는 일라이트(Illite, (주)용궁일라이트)와 탄소나노튜브(CNT; 내경 : 2-15 nm, 외경 : 50 nm, 길이 : 1-10 mm, CM-350, Hanhwa chemical Co.)를 사용하였다. 또한, 불소(99.8%, Messer Grieheim GmbH)와 질소(99.999%)를 이용하여 일라이트 및 탄소나노튜브에 불소화를 실시하였다.

2.2. 일라이트와 탄소나노튜브의 불소화 반응

본 연구에서는 층상구조를 갖는 일라이트 및 종횡비가 큰 탄소나노튜브를 혼합하여 에폭시에 첨가함에 따른 보강 효과와 강화재의 불소화 표면처리에 따른 효과를 동시에 알아보고자 선행연구를 바탕으로 두 강화재의 적합한 조건으로 불소화 표면처리를 하여 에폭시 복합재를 제조하였다[18,19]. 일라이트와 탄소나노튜브의 표면처리는 불소가스를 이용하여 불균일계 불소화 반응으로 수행하였다. 먼저, 일라이트 또는 탄소나노튜브를 120 ℃에서 10 min 동안 전처리한 후, 반응기의 불소화 압력은 100 kPa, 반응 시간은 10 min으로 하고 상온에서 불소화 반응을 진행하였다[20,21]. 본 실험에서는 표면처리 되지 않은 일라이트와 탄소나노튜브는 각각 Illite 및 CNT로, 불소화 처리한 일라이트와 탄소나노튜브는 각각 F-illite 및 F-CNT라고 명명하였다.

2.3. 에폭시 용액 내의 일라이트 및 탄소나노튜브의 분산성 평가

일라이트 및 탄소나노튜브의 에폭시 내 분산 효과를 알아보기 위하여 에폭시와 아세톤을 4 : 1의 무게 비율로 혼합한 후, 불소화 전 · 후의 일라이트 및 탄소나노튜브를 첨가하였다. 이를 초음파 분산기(Powersonic 405, Hwashin Tech., Korea)를 이용하여 30 min 동안 분산시킨 후, 불소화에 따른 강화재의 분산성을 자외선-가시선 분광광도계(Optizen 2120 UV, Mecasys, Korea)를 이용하여 평가하였다. 이때 일라이트 및 탄소나노튜브 분산 용액은 각각 600 nm 및 635 nm의 파장에서 그 투과량을 30 min 간격으로 측정하여 평가하였다[22,23].

Table 1. Epoxy Composites Preparation and Name with Different Reinforcements

Sample	Reinforcements	
ICE	Illite	CNT
FICE	Fluorinated illite	CNT
IFCE	Illite	Fluorinated CNT
FIFCE	Fluorinated illite	Fluorinated CNT

2.4. 에폭시 복합재의 제조

불소화 여부에 따른 에폭시 복합재의 제조를 위하여 각각 에폭시 100 g 대비 일라이트를 1 g (1 phr), 탄소나노튜브는 0.3 g (0.3 phr)을 에폭시 수지에 혼합하였다. 이후, 교반기(PL-FS121, Poong Lim. Co., Korea)를 이용하여 900 rpm으로 20 min 간 처리하고, 초음파 분산기로 3 h 동안 분산하였다. 분산이 완료된 에폭시 수지에 에폭시대비 2 : 1 비율의 경화제를 혼합한 뒤, 진공 펌프를 이용하여 탈포하였다. 이 에폭시 혼합액을 금속 몰드를 이용하여 ASTM 규격에 적합한 시편으로 성형하고, 이를 건조로 내에서 100 ℃의 온도로 2 h 동안 경화하였다. 이렇게 제조된 시편은 Table 1에 나타낸 것과 같이 강화재의 표면처리 여부에 따라 각각 'ICE', 'FICE', 'IFCE' 및 'FIFCE'이라 하고, 미첨가 에폭시의 경우 'Neat epoxy'라고 명명하였다.

2.5. 제조된 복합재의 특성 평가

불소화 표면처리에 따른 강화재의 화학 표면조성 변화를 X선 광전자분광법(X-ray photo electron spectroscopy (XPS), MultiLab 2000 spectrometer, Thermo Electron Co., England)를 이용하여 분석하였다. 10^{-9} mbar의 반응조건에서 전처리를 실시한 후, 광원으로 Al Kα (1485.6 eV) X-ray와 14.9 keV 에노드 전압, 4.6 A 필라멘트 전류, 20 mA 방출전류를 사용하여 강화재의 표면 특성을 확인하였다. 또한, 불소화에 따른 일라이트의 결정 구조 변화를 알아보기 위하여 X선 회절분석기(X-ray diffraction (XRD), Bruker, D8 Discover)를 이용하였다. X선은 CuKα 선을 이용하였으며 회절각 2θ는 5°와 80° 사이를 측정하였다. 인장강도는 Instron 8500 servo hydraulic을 이용하여 ASTM D 638 규격에 따라 5 mm/min의 속도로 진행하였다. 인장강도 시험 시편 규격은 165 × 19 × 3 mm^3이며 각 조건마다 최소 5번 이상의 시험을 거쳐 얻은 결과의 평균을 인장강도 시험의 결과로 나타내었다. 충격강도도 Instron 5948 Micro Tester 이용하여 ASTM D 256 규격에 따라 5 mm/min의 속도로 진행하였다. 충격강도의 시험 시편 규격은 64 × 12.7 × 3.2 mm^3이며, 인장강도 측정과 마찬가지로 각 조건마다 최소 5번 이상의 시험을 거쳐 얻은 결과의 평균을 충격강도 시험의 결과로 나타내었다. 열중량분석(Thermo gravimetric analysis (TGA), TGA/DSC 1, Mettler-Toledo)은 질소 분위기에서 10 ℃/min의 온도변화에 따라 1000 ℃까지 진행하여 시료의 무게변화를 측정하여 분석하였다.

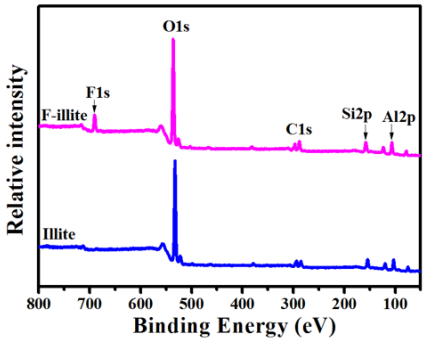
3. 결과 및 고찰

3.1. 불소화 처리된 강화재의 표면화학 조성 및 분산성 평가

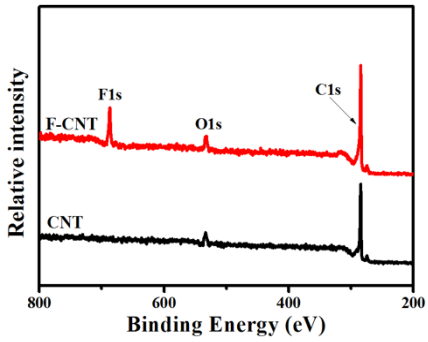
불소화에 따른 일라이트 및 탄소나노튜브의 표면화학 조성을 알아보기 위하여 XPS 분석을 수행하였고, 그 결과를 Figure 1과 Table 2에 나타내었다. Figure 1 (a)에서, 일라이트는 그 특성 피크인 O1s, C1s, Si2p 및 Al2p 피크가 Illite 및 F-illite에서 모두 관찰되었다. 탄소나노튜브의 경우, C1s 및 O1s의 피크가 각각 284.5 eV와 352 eV의 결합에너지에서 관찰되었다. 한편, F-illite 및 F-CNT의 표면에서는 F1s가

Table 2. XPS Surface Elemental Analysis Parameters

Sample	Elemental content (Atomic percent)				
	C1s	O1s	Si2p	Al2p	F1s
Illite	11.11	57.7	19.29	11.12	-
F-illite	14.17	50.58	18	11.12	6.13
CNT	90.15	9.85	-	-	-
F-CNT	82.98	7.29	-	-	9.74



(a)



(b)

Figure 1. Chemical elements on reinforcement evaluated by XPS survey spectra : (a) Illite and fluorinated illite, (b) CNT and fluorinated CNT.

686 eV 부근에서 확인되었고, Table 2에 나타낸 바와 같이, 그 표면에 각각 6.1, 9.7%의 불소 원소가 도입되었다[18,23]. 따라서 불소화 반응을 수행함에 따라 일라이트 및 탄소나노튜브에 불소 관능기가 도입되었고, 이에 따라 표면에 존재하는 다른 원소의 함량 피크가 상대적으로 감소된 것으로 사료된다.

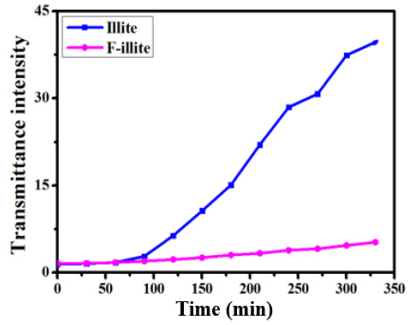
표면처리에 따른 일라이트의 결정구조 변화를 알아보기 위하여 XRD 분석을 수행하였고, 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 일반적으로 일라이트는 층상구조 형태로 층간 거리를 나타내는 (001)면에서 특성 피크가 관찰된다. 관찰된 특성 피크의 위치 2θ를 통하여 층상구조 물질의 층간 거리 d를 Bragg's Law를 이용하여 계산할 수 있으며 이는 식 (1)을 이용하여 계산된다.

$$d = \lambda / 2 \sin \theta \quad (1)$$

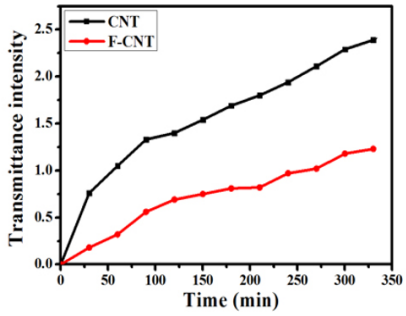
λ는 입사된 x-ray의 파장(1.54 Å), d는 결정면의 층간 거리, θ는 투과빔과 회절빔 사이 각의 1/2를 나타낸다[24]. 이를 Table 3에

Table 3. Distances between Layers of Illite and Fluorinated Illite Calculated by Bragg's Law

Samples	2θ	d (Å)
Illite	8.8685	9.9593
F-illite	8.8551	9.9743



(a)



(b)

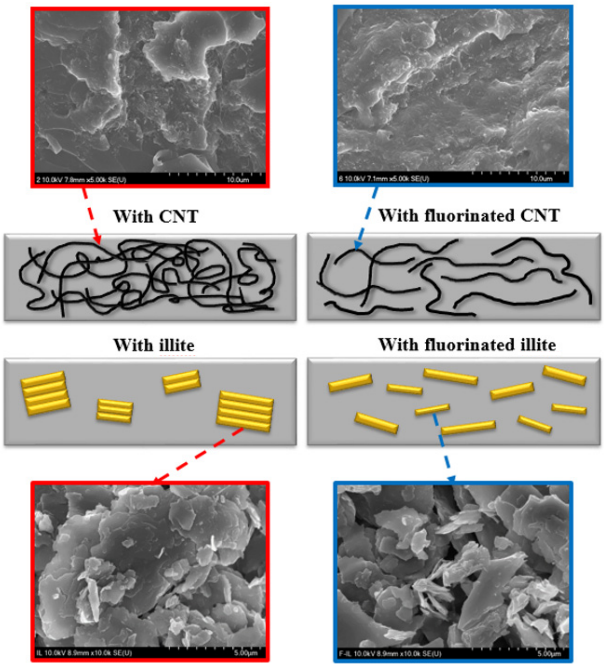
Figure 2. Effects of fluorination based on dispersion of reinforcements in epoxy resin : (a) Illite and fluorinated illite, (b) CNT and fluorinated CNT.

Bragg's Law를 이용하여 미처리 및 불소화된 일라이트의 층간 거리를 계산하였고, 불소화 반응을 수행함에 따라 일라이트의 층간 거리가 증가함을 알 수 있었다. 또한, 이러한 일라이트의 층간 거리 증가는 에폭시 경화 중에서 발생하는 일라이트의 박리가 일어나기에 유리한 것으로 사료된다[25].

한편, 자외선-가시선 분광광도계를 이용하여 일라이트 및 탄소나노튜브 분산 용액에 대하여 시간에 따른 투과량(%)을 측정하여 이를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2 (a)에 나타낸 것과 같이 Illite 분산 용액은 5 h 후 40%, F-illite 분산 용액은 5 h 후 5% 투과되었고, CNT

Table 4. Tensile Test Results of Prepared Composites Depending on Fluorination

	Neat epoxy	ICE	FICE	IFCE	FIFCE
Tensile stress (MPa)	20.05 (± 1.4)	24.08 (± 2.4)	24.42 (± 2.6)	27.36 (± 2.6)	31.93 (± 1.3)
Tensile strain (%)	1.40 (± 0.2)	1.75 (± 0.3)	1.74 (± 0.3)	1.75 (± 0.2)	1.68 (± 0.3)
Tensile modulus (GPa)	1.43 (± 0.4)	1.42 (± 0.2)	1.47 (± 0.3)	1.63 (± 0.2)	2.00 (± 0.1)



(a) (b)

Figure 3. Schematic illustration : (a) Illite and CNT, (b) Fluorinated illite and fluorinated CNT.

분산 용액은 5 h 후 2.3%, F-CNT 분산 용액은 5 h 후 1.2%가 투과되었다. 투과량은 자외선-가시선이 콜로이드 입자가 침전되었을 때 높게 나타나게 되므로 그 변화가 큰 것은 그 입자가 분산되지 못하고 침전됨을 의미한다. 따라서, 불소화된 강화재는 미처리 강화재와 비교하여 에폭시 내 분산성이 보다 향상됨을 의미한다. 이에 대한 에폭시 내 강화재의 모식도와 불소화에 따른 강화재의 SEM 이미지를 Figure 3에 나타내었다. Figure 3 (a)에 나타낸 것과 같이 일라이트는 불소화에 의하여 박리 및 소수화 개질되어 에폭시 계면간 친화력이 증대된 것으로 사료된다[25]. 또한, Figure 3 (b)에서, 탄소나노튜브는 불소화함에 따라 집합체간 응집현상을 감소시켜 에폭시 내의 탄소나노튜브의 분산성이 향상된 것으로 판단된다[26].

3.2. 제조된 에폭시 복합재의 인장 및 충격 특성

에폭시 복합재의 응력-변형률 거동은 인장시험을 통하여 확인할 수 있었으며, 이를 Figure 4에 나타내었다. 모든 시편에 대한 인장시험 평가는 최소 5회 이상의 시험을 실시하였으며, 그 평균 값을 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 알 수 있듯이 Neat epoxy와 비교하여 ICE는 약 20% 향상된 인장강도 값을 보여주었다. 또한, FICE와 IFCE를 비교하면, IFCE가 FiCE보다 약 12% 더 높은 인장강도 값을 가지는데, 이는 탄소나노튜브의 기계적 물성이 일라이트보다 훨씬 더 우수하므로 불소화보다는 강화재의 물성에 지배적인 영향을 받아 나타난 결과

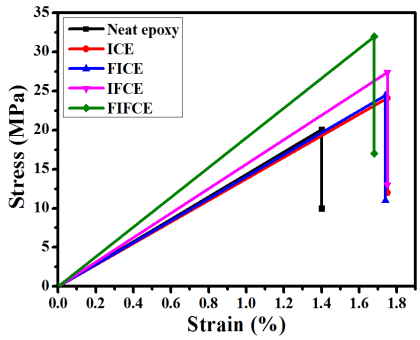


Figure 4. Comparison of stress-strain curves from tensile tests of neat epoxy and illite/CNT/epoxy composites.

로 판단된다. 한편, 불소화된 일라이트 및 탄소나노튜브를 첨가하여 제조된 에폭시 복합재는 31.9 MPa의 가장 높은 강도 값을 나타내었으며, 이는 미첨가 에폭시와 비교하여 약 59% 향상되었다. 이는 일라이트가 불소화로 인하여 표면의 소수화 개질 뿐만 아니라, 그 층간거리가 증가하고, 이에 따라 복합재 제조 시 일라이트 내 에폭시의 층간 삽입과 일라이트 자체의 박리로 인하여 복합재의 강도 향상에 크게 기여한 것으로 판단된다[25]. 탄소나노튜브의 경우, 불소화 표면처리를 실시함으로써, 표면에 불소 관능기가 붙어 C-F 결합이 생성되고, 이에 따라 탄소나노튜브의 표면이 소수화 개질되어 집합체 간 분산성이 향상된 것으로 여겨진다[26]. 따라서, FIFCE가 가장 우수한 강도 값을 가지게 된 것은 에폭시 내 강화재의 분산성뿐만 아니라 에폭시 수지와 강화재 간의 계면 결합력이 향상되어 나타난 결과로 사료된다. 또한, 강화재의 표면처리가 복합재의 탄성률 값에 미치는 영향을 알아보기 위하여 탄성률 변화를 측정하였고, 탄성률 값을 아래 식 (2)를 이용하여 계산하였다.

$$E = \sigma / \varepsilon \tag{2}$$

E는 재료의 탄성률, σ는 응력, ε은 신장률을 의미한다. 이에 대한 계산 값을 Table 4에 나타내었다. 제조된 복합재의 탄성률 값의 변화는 인장 강도 값과 유사한 경향을 나타내었고, 이 중 불소화된 일라이트 및 탄소나노튜브를 첨가하여 제조된 복합재(FIFCE)의 탄성률은 2.0 GPa로 가장 높은 값을 나타내었다.

한편, 복합재의 충격강도 시편은 인장강도와 마찬가지로 충격강도를 5회 이상 분석하여 그 평균값을 Figure 5에 나타내었다. 불소화된 강화재를 첨가하여 제조된 복합재는 Neat epoxy와 비교하여 약 18% 향상된 값을 나타내었다. 이는 불소화 표면처리를 통하여 일라이트의 층간거리 향상 및 박리에 따른 강화재의 에폭시 내 분산성 및 에폭시와의 계면 결합력이 향상되고, 탄소나노튜브의 집합체 간의 응집 현상을 감소시켜, 기존의 불소화 하지 않은 복합재보다 더 많은 충격 에너지를 흡수하고 시편에 효과적으로 분산되어 충격강도가 향상된 것으로 사료된다. 인장강도와 마찬가지로 FICE가 IFCE보다 높은 충격

Table 5. Thermal Stability of Prepared Composites Depending on Fluorination

Sample	IDT	IPDT	A*K	T_{max}
Neat epoxy	343	234.6	0.40	353
ICE	247	433.6	0.42	445
FICE	343	478.9	0.47	431
IFCE	337	491.6	0.48	435
FIFCE	347	524.7	0.51	383

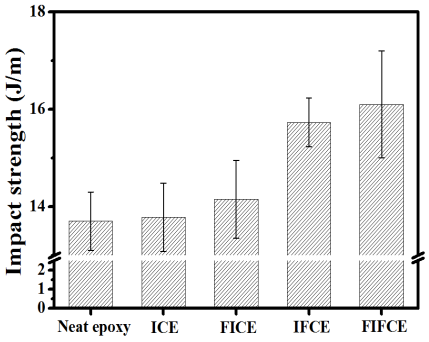


Figure 5. Comparison of results from impact test of neat epoxy and illite/CNT/epoxy composites.

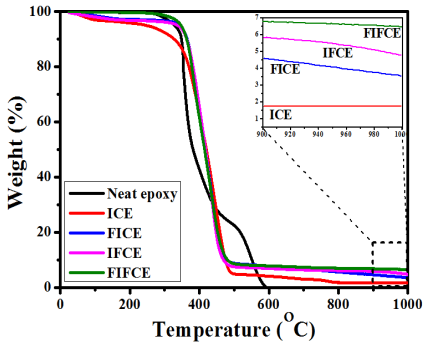


Figure 6. Thermal stability of neat epoxy and illite/CNT/epoxy composites by TGA.

강도를 가지는데, 이 또한 일라이트보다 기계적 물성이 우수한 탄소나노튜브의 복합재 내 분산성이 향상되어 충격 에너지를 효과적으로 흡수하여 나타나는 결과로 판단된다.

3.3. 제조된 에폭시 복합재의 열적 특성

열중량분석기를 이용하여 강화재의 불소화 표면처리에 따라 제조된 에폭시 복합재의 열 안정성을 분석하고, 이를 Figure 6에 나타내었다. 또한, Figure 6을 이용하여 'Doyle's diagram'의 열중량 곡선으로부터 열분해 개시온도(Initial Degradation Temperature; IDT) 및 적분열분해 진행온도(Integral Procedural Decomposition Temperature; IPDT)를 계산하여 Table 5에 나타내었다. IPDT는 잔류량 감소 곡선 부분의 면적 S_1과 최종 잔류량의 면적 S_2의 합을 전체 면적의 비로 나타낸 A와 열중량 곡선의 전체면적 $S_1 + S_2$을 S_1의 비로 나타낸 K와 같은 열안정지수에 의존하는 함수로 식 (3)을 통하여 계산할 수 있다. 또한, T_i는 초기 시험온도이고 T_f는 최종 시험 온도를 의미한다[27,28].

$$\text{IPDT } (℃) = A * K * (T_f - T_i) + T_i \quad (3)$$

일라이트와 탄소나노튜브를 첨가하여 제조된 복합재의 IPDT 값은 미첨가 에폭시의 IPDT 값과 비교하여 약 85% 향상되었다. 일라이트는 온도가 증가함에 따라 일라이트의 내부 결정수가 증발하여 상변화가 일어나 가해준 열을 흡수한다. 따라서 일라이트를 첨가하여 제조된 복합재는 기존의 미첨가 에폭시 복합재보다 더욱 향상된 열안정성을 지니게 된다[5-7]. 또한, 탄소나노튜브는 열적 특성이 우수하여 복합재의 열적 특성을 향상시키기 위한 강화재로 널리 알려져 있다[29,30]. 이는 물리적 장애 효과(physical barrier effect)로 탄소나노튜브를 에폭시 수지에 첨가하여 복합재를 제조하였을 때, 종횡비가 큰 탄소나노튜브가 복합재의 열분해반응의 확산을 지연시켜 열내성을 향상시킨다고 보고되고 있다[31,32]. 그러므로 무기 난연첨가재인 일라이트와 열적 특성이 우수한 탄소나노튜브를 혼합하여 복합재를 제조함으로써 열안정성이 크게 향상된 것으로 사료된다. 또한, FICE의 열안정성 값이 IFCE의 열안정성 값보다 비교적 큰데, 이는 불소화에 따른 일라이트의 분산성 및 계면 결합력 향상에 의한 효과보다 불소화된 탄소나노튜브를 첨가함으로써 복합재의 열적 특성 향상이 더 크게 작용하여 나타나는 결과로 판단된다. 두 강화재에 모두 불소화 표면처리를 하여 제조된 에폭시 복합재의 IPDT 값은 미첨가 에폭시와 비교하여 124% 향상되었다. 이는 앞서 마찬가지로 일라이트의 불소화에 따른 층간 에폭시 삽입 및 소수화 개질에 따라 에폭시와의 계면 결합력 향상과 에폭시 내 탄소나노튜브의 분산성 향상이 제조된 에폭시 복합재의 열안정성 향상에 기여한 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 에폭시 수지의 기계적 및 열적 특성을 향상시키기 위하여 일라이트 및 탄소나노튜브에 불소화 표면처리를 실시하였다. 이후, 표면처리 조건에 따라 일라이트 및 탄소나노튜브를 각각 1, 0.3 phr 첨가하여 에폭시 복합재를 제조하고, 그 복합재의 기계적 및 열적 특성을 분석하였다. 불소화된 일라이트 및 탄소나노튜브를 첨가하여 제조된 에폭시 복합재는 미첨가 에폭시와 비교하여 인장 및 충격강도는 각각 59% 및 18% 향상되었다. 또한, 이 복합재의 열안정성은 미첨가 에폭시와 비교하여 124% 향상되었다. 이는 불소화에 따라 강화재의 소수화 개질이 이루어져 집합체 간 분산성이 향상되고, 에폭시 내 계면 결합력이 증가하여 복합재의 물성이 향상된 것으로 판단된다. 따라서 일라이트 및 탄소나노튜브에 불소화 표면처리를 하여 첨가할 경우, 고분자 복합재의 기계적 및 열적 특성을 크게 향상시킬 수 있을 것으로 사료된다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부와 한국산업기술진흥원이 지원하는 경제협력권산업 육성사업으로 수행된 연구결과입니다.

References

1. R. Das, S. L. Banerjee, R. Kumar, and P. P. Kundu, Development of sustainable elastomeric engineering nanocomposites from linseed oil with improved mechanical stability and thermally induced shape memory properties, *J. Ind. Eng. Chem.*, **35**, 388-399 (2016).
2. M. O. Ansan, S. P. Ansan, S. K. Yadav, T. Anwer, M. H. Cho, and F. Mohammad, Ammonia vapor sensing and electrical properties of fibrous multi-walled carbon nanotube/polyaniline nanocomposites prepared in presence of cetyl-trimethylammonium bromide, *J. Ind. Eng. Chem.*, **20**, 2010-2017 (2014).
3. F. Gardea and D. C. Lagoudas, Characterization of electrical and thermal properties of carbon nanotube/epoxy composites, *Composites Part B*, **56**, 611-620 (2014).
4. T. Giang and J. Kim, Effect of backbone moiety in diglycidylether-terminated liquid crystalline epoxy on thermal conductivity of epoxy/alumina composite, *J. Ind. Eng. Chem.*, **30**, 77-84 (2015).
5. B. G. Son, T. S. Hwang, and D. C. Goo, Fire-retardation properties of polyurethane nanocomposite by filling inorganic nano flame retardant, *Polym. Korea*, **31**, 404-409 (2007).
6. J. Bujdak, E. Hackett, and E. P. Giannelis, Effect of layer charge on the intercalation of poly(ethylene oxide) in layered silicates: Implications on nanocomposite polymer electrolytes, *Chem. Mater.*, **12**, 2168-2174 (2000).
7. S. J. Park, D. I. Seo, and C. Nah, Effect of acidic surface treatment of red mud on mechanical interfacial properties of epoxy/red mud nanocomposites, *J. Colloid Interface Sci.*, **251**, 225-229 (2002).
8. X. Zhao, J. Li, Y. Zhang, H. Dong, J. Qu, and Tao Qi, Preparation of nanosized anatase TiO_2-coated illite composite pigments by $Ti(SO_4)_2$ hydrolysis, *Powder Technol.*, **271**, 262-269 (2015).
9. E. Jeong, J. W. Lim, K. W. Seo, and Y. S. Lee, Effects of physicochemical treatments of illite on the thermo-mechanical properties and thermal stability of illite/epoxy composites, *J. Ind. Eng. Chem.*, **17**, 77-82 (2011).
10. J. H. Kim, T. D. Dao, and H. M. Jeong, Aluminum hydroxide-CNT hybrid material for synergizing the thermal conductivity of alumina sphere/thermoplastic polyurethane composite with minimal increase of electrical conductivity, *J. Ind. Eng. Chem.*, **33**, 150-155 (2016).
11. M. Y. Koo, H. C. Shin, W. S. Kim, and G. W. Lee, Properties of multi-walled carbon nanotube reinforced epoxy composites fabricated by using sonication and shear mixing, *Carbon Lett.*, **15**, 255-261 (2014).
12. W. S. Tung, V. Bird, R. J. Composto, N. Clarke, and K. I. Winey, Polymer chain conformations in CNT/PS nanocomposites from small angle neutron scattering, *Macromolecules*, **46**, 5345-5354 (2013).
13. G. Mittal, V. Dhand, K. Y. Rhee, S. J. Park, and W. R. Lee, A review on carbon nanotubes and graphene as fillers in reinforced polymer nanocomposites, *J. Ind. Eng. Chem.*, **21**, 11-25 (2015).
14. H. Maka, T. Spychaj, and M. Zenker, High performance epoxy composites cured with ionic liquids, *J. Ind. Eng. Chem.*, **31**, 192-198 (2015).
15. S. H. Park and J. Bae, Tailoring environment friendly carbon nanostructures by surfactant mediated interfacial engineering, *J. Ind. Eng. Chem.*, **30**, 1-9 (2015).
16. K. Yang, X. Huang, Y. Huang, L. Xie, and P. Jiang, Fluoro-Polymer@$BaTiO_3$ hybrid nanoparticles prepared via RAFT polymerization: toward ferroelectric polymer nanocomposites with high dielectric constant and low dielectric loss for energy storage application, *Chem. Mater.*, **25**, 2327-2338 (2013).
17. Y. Ganesan, H. Salahshoor, C. Peng, V. Khabashesku, J. Zhang, A. Care, N. Rahbar, and J. Lou, Fracture toughness of the sidewall fluorinated carbon nanotube-epoxy interface, *J. Appl. Phys.*, **115**, 224-305 (2014).
18. E. Jeong and Y. S. Lee, Fluoro-illite/polypropylene composite fiber formation and their thermal and mechanical properties, *Appl. Chem. Eng.*, **22**, 467-472 (2011).
19. M. J. Jung, E. Jeong, and Y. S. Lee, The surface chemical properties of multi-walled carbon nanotubes modified by thermal fluorination for electric double-layer capacitor, *Appl. Surf. Sci.*, **347**, 250-257 (2015).
20. M. J. Kim, M. J. Jung, S. S. Choi, and Y. S. Lee, Adsorption characteristics of toluene gas using fluorinated phenol-based activated carbons, *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 587-592 (2015).
21. M. J. Kim, M. J. Jung, S. S. Choi, and Y. S. Lee, Effects of the fluorination of activated carbons on the chromium ion adsorption, *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 92-98 (2015).
22. O. K. Park, T. Jeevananda, N. H. Kim, S. I. Kim, and J. H. Lee, Effects of surface modification on the dispersion and electrical conductivity of carbon nanotube/polyaniline composites, *Scripta Mater.*, **60**, 551-554 (2009).
23. Y. Hattori, N. Noguchi, F. Okino, H. Touhara, Y. Nakahigashi, S. Utsumi, H. Tanaka, H. Kanoh, and K. Kaneko, Defluorination-enhanced hydrogen adsorptivity of activated carbon fibers, *Carbon*, **45**, 1391-1395 (2007).
24. S. G. Lee, J. C. Won, J. H. Lee, and K. Y. Choi, Flame retardancy of polypropylene/montmorillonite nanocomposites, *Polym. Korea*, **29**, 248-252 (2005).
25. H. R. Yu, E. Jeong, J. Kim, and Y. S. Lee, Influence of fluoro-illite on flame retardant property of epoxy complex, *Polym. Korea*, **35**, 47-51 (2011).
26. J. S. Im, S. K. Lee, S. J. In, and Y. S. Lee, Improved flame retardant properties of epoxy resin by fluorinated MMT/MWCNT additives, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **89**, 225-232 (2010).
27. C. D. Doyle, Estimating thermal stability of experimental polymers by empirical thermogravimetric analysis, *Anal. Chem.*, **33**, 77-79 (1961).
28. S. H. Park, S. G. Lee, and S. H. Kim, Thermal decomposition behavior of carbon nanotube reinforced thermotropic liquid crystalline polymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **122**, 2060-2070 (2011).
29. S. E. Lee, S. Cho, and Y. S. Lee, Mechanical and thermal properties of MWCNT-reinforced epoxy nanocomposites by vacuum assisted resin transfer molding, *Carbon Lett.*, **15**, 32-37 (2014).
30. G. Mittal, V. Dhand, K. Y. Rhee, H. J. Kim, and D. H. Jung, Carbon nanotubes synthesis using diffusion and premixed flame methods: a review, *Carbon Lett.*, **16**, 1-10 (2015).
31. J. Y. Kim and S. H. Kim, Influence of multiwall carbon nanotube on physical properties of poly(ethylene 2,6-naphthalate) nanocomposites, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **44**, 1062-1071 (2006).
32. P. C. Ma, J. K. Kim, and B. Z. Tang, Effects of silane functionalization on the properties of cargon nanotube/epoxy nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 2965-2972 (2007).