

수분산 폴리우레탄 및 탄소나노섬유 복합체의 물리적 특성

임석대^{*,**}, 고상철^{**,***}, 곽이구^{**,***,#}

^{*}(주)더데움, ^{**}전주대학교 탄소융합공학과, ^{***}전주대학교 기계자동차공학과

Study on Physical Properties of Waterborne Polyurethane and Carbon Nanofiber Composites

Suk-Dae Lim^{***}, Sang-Choel Ko^{**,**}, Lee-Ku Kwac^{**,**,#}

^{*} THE DEUM Co., Ltd.

^{**}Department of Carbon Convergence Engineering, Jeonju University

^{***}Department of Automotive and Mechanical Engineering, Jeonju University

(Received 14 September 2021; received in revised form 11 October 2021; accepted 12 October 2021)

ABSTRACT

In this study, the electrical and mechanical properties of carbon polymer composites, which have been gradually increasing in use in various fields, were investigated, and environment-friendly carbon nanofiber/waterborne polyurethane composites were prepared. Carbon nanofibers (diameter = approximately 100-300 nm) were synthesized using a relatively simple CVD process, obtaining a carbon material for application in ultrathin planar heating films and EMP shielding films in the future. The carbon nanofiber was dispersed, and mixed with water-dispersible polyurethane using a dispersing aid. According to the carbon nanofiber mass ratio, 20%-60% polyurethane/carbon nanofiber composites were manufactured. At a concentration of approximately 20%, the percolation threshold was determined, and at a concentration of approximately 50%, an electrical conductivity greater than 0.1 S/cm was determined. Moreover, a sample having a concentration of up to 60% was evaluated to further understand the mechanical properties. It was observed that as the concentration of the carbon nanofibers increased, the elongation decreased.

Keywords : Carbon Nanofiber(탄소나노섬유), Waterborne Polyurethane(수분산폴리우레탄) CarbonPolymer Composite (탄소/고분자 복합체), Electrical Conductivity(전기전도도), Elongation(신율)

1. 서 론

탄소소재와 플라스틱 복합체는 가볍고, 가공성이 뛰어나며 제조된 성분에 따라 우수한 물리 화학적

특성으로 인해 산업계 전반에서 널리 활용되고 있다.

초창기에는 기계적 성질이 우수한 탄소섬유를 활용한 강화플라스틱이 주를 이루었으나 최근에는 Carbon Nanotube, Graphene, Carbon Nanofiber 등 뛰어난 전기적 특성을 갖는 탄소 소재들이 개발됨에 따라 전자파 차폐제, 정전기 방지 소재, 고압전선의 수명을 연장시키는 반도체 컴파운드, 발열 및

Corresponding Author : kwac29@jj.ac.kr

Tel: +82-63-220-3063, Fax: +82-63-220-3161

방열소재 등 다양한 영역의 복합소재가 개발 중이며 일부 소재는 산업계에서 많이 활용되고 있다.

탄소소재와 플라스틱 복합체를 제조하는데 있어서 핵심적인 부분은 플라스틱 원소재의 특성이 유지되면서 첨가되는 탄소소재의 고유의 성질을 발현시킬 수 있도록 분산시키는 기술인데 탄소 소재의 경우 크기가 작고 입도가 고르지 않으며 특유의 강한 소수성으로 인해 복합체를 제조하는 것이 매우 까다로운 편이다^[1,2].

탄소소재로 활용될 수 있는 소재를 살펴보면 CNT의 경우에는 전기적, 열적 특성은 매우 뛰어나지만 특유의 강한 소수성 및 낮은 밀도로 인해 높은 함량의 복합체를 제조하기 매우 어렵고^[3] Graphene의 경우 Single Layer Graphene은 전기적 특성이 매우 뛰어나지만 제조 단가가 매우 높아서 현실적으로 복합체의 소재로 활용하기에는 어려우며 복합체로 활용할 수 있는 Multi-layer graphene의 경우 제조 방법에 따라 중간 과정에서 완전히 환원되지 않거나 손상되는 부분이 많아 뛰어난 전기적 특성을 보이는 경우가 많지 않다^[4].

한편 본 연구에서 적용하는 Carbon Nanofiber의 경우 제조 방법이 CNT 보다 상대적으로 간단하며 전기적/기계적 특성은 CNT와 비슷한 수준이지만 입자의 크기가 상대적으로 크기 때문에 CNT와 비교해서 분산이 비교적 용이한 편이다^[5]. 고분자 소재 중 폴리우레탄 (Polyurethane, PU)은 우수한 인장강도, 기계적 강도, 열적 안전성 그리고 내약품성의 우수한 성질을 가지고 있으며 휘발성 유기용제 사용이 아닌 친환경 제조 방식에 따른 수분산 폴리우레탄 (Waterborne Polyurethane Dispersion, WPUD)을 원소재로 삼고 있으며 본 연구에서는 이러한 수분산 폴리우레탄과 탄소나노섬유를 혼합하여 만든 복합체를 제조하고 이에 대한 기계적, 전기적 특성을 분석하여 다양한 분야의 활용 가능성을 제시하고자 한다.

2. 제조 및 실험방법

2.1 탄소나노섬유의 합성

탄소나노섬유는 널리 활용되는 CVD 방법을 활용하여 합성하였으며 촉매는 다양한 방법에 의해 제조될 수 있는데 본 연구에서는 산화철을 제조한 뒤

이를 환원시켜 촉매로 활용하는 방식을 이용하였다. 이에 대한 방법은 먼저 질산철(Ferric Nitrate, $Fe(NO_3) \cdot 3.9H_2O$)을 1M 수용액에 수산화나트륨(Sodium Hydroxide, NaOH) 3M 수용액을 혼합기에서 천천히 넣어서 산화철(Fe_3O_4)의 생성을 유도한 뒤 이온 정제수에 여러 차례 세척하여 pH7을 맞추었다^[6-8].

또한, 이를 90도에서 24시간 동안 건조하여 준비하였으며 준비된 산화철 분말을 세라믹 보트에 넣고(1g) 튜브 반응로에 투입하였다. 촉매가 준비된 튜브로는 아르곤 분위기에서 분당 10°C의 온도로 600°C 까지 가열한 다음 수소를 투입한 상태에서 3시간을 유지시켜 촉매로 활용될 수 있는 철로 환원시켰으며, 환원 과정이 종료되면 탄소나노섬유의 원재료로 활용될 수 있는 반응기체인 수소와 일산화탄소의 혼합가스(1:1 부피비)를 1시간 투입시켜 탄소나노섬유를 생성시켰다.

생성된 탄소나노섬유에는 촉매 찌꺼기가 소량 포함되어 있어 이를 1M 염산용액에 넣고 6시간 동안 교반한 뒤 다시 이온 정제수를 이용하여 pH7이 될 때까지 세척하여 최종적으로 고순도의 탄소나노섬유를 분리하였다^[9-11].

2.2 수분산 탄소나노섬유의 제조

수분산 탄소나노섬유를 얻기 위하여 이온정제수(중량비 0.58)를 교반기에서 천천히 교반 시키면서 계면활성제(Sodium Dodecyl Sulfate, SDS, 중량비 0.02)를 3분에 걸쳐 천천히 투입한 이후 합성된 탄소나노섬유(중량비 0.4)를 10분에 걸쳐 300rpm의 속도로 2시간 동안 교반시켜 수분산 탄소나노섬유를 제조하였다.

이때 계면활성제를 활용 하였으며 물리적 개질을 통해 분산성을 향상 시키고 탄소나노섬유의 고유물성을 저하시키지 않음에 따라 이를 첨가하여 분산하였다.

2.3 폴리우레탄/탄소나노섬유 복합체의 제조

폴리우레탄/탄소나노섬유 복합체의 제조를 하기 위하여 액상의 수분산 폴리우레탄(45%, T-Gift社)을 교반기에 넣고 300rpm의 속도로 교반하면서 2.2에서 제조된 수분산 탄소나노섬유를 건조물 기

준 중량비 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60% 를 투입한 이후 2시간 동안 교반하여 복합체 수용액을 준비하였다. (즉 20%의 경우 수분산 폴리우레탄 35.6g에 탄소나노섬유 분산액 10g을 투입하였다).

복합체 수용액을 필름 제조장치(Film coater)를 활용하여 필름 형태를 만들고 90°C 온도에서 24시간 동안 건조하여 복합체를 완성하였으며 중량비에 따라 각각 PUCNF10, PUCNF20, PUCNF30, PUCNF40, PUCNF50, PUCNF60으로 명명하였으며 이렇게 제조된 시험편을 통해 SEM(Scanning Electron Microscope), BET, 연신율 및 전기전도도 시험 측정을 진행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 SEM(Scanning Electron Microscope) 분석

합성된 탄소나노섬유의 SEM 측정 결과, 대략 150nm~300nm의 직경을 갖는 섬유질의 발달을 확인하였으며 이는 평균 6~7µm의 직경을 갖는 탄소 섬유에 비하여 현저히 얇은 형태이며 이는 Fig. 1 과 Fig. 2에 나타났다.

또한, Aspect Ration의 경우 100~300정도로서 이는 튜브 반응로 내부의 합성 환경이 일정하게 유지되지 못하여 상당량의 Amorphous Carbon이 존재하는 것을 예측할 수 있었으며 BET 측정 결과의 경우 약 210m²/g의 단위질량당의 표면적을 나타냈다.

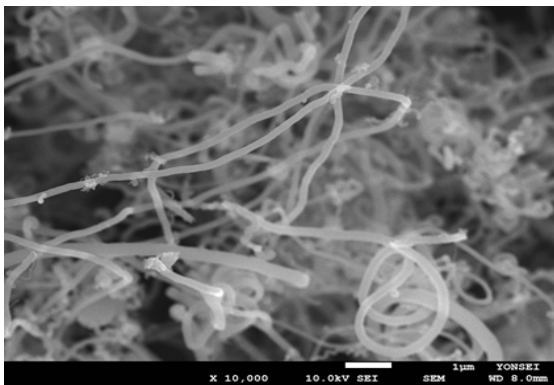


Fig. 1 SEM image(magnification X10,000) of synthesized carbon nanofiber

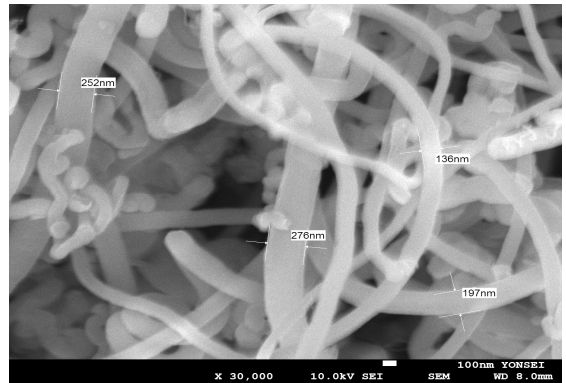


Fig. 2 SEM image(magnification X30,000) of synthesized carbon nanofiber

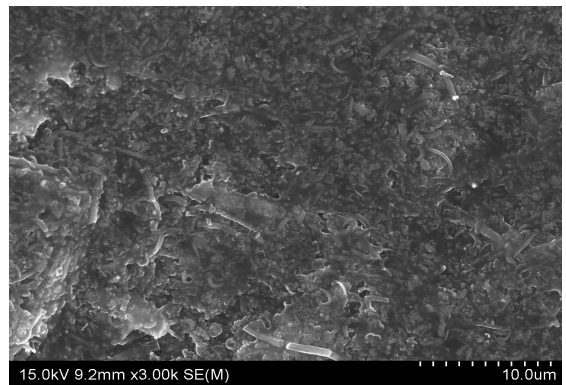


Fig. 3 SEM image(magnification X3,000) of Polyurethane/Carbon nanofiber composites

폴리우레탄/탄소나노섬유 복합체의 SEM 측정 결과의 경우 복합체의 두께는 약 30~50µm로서 표면 전반에 걸쳐 섬유 다발이 내부에 고르게 분산되어 있는 것을 알 수 있었으며 이를 통해, 시험편 제조 우수성을 확인할 수 있었고 이는 Fig. 3에 나타났다.

3.2 기계적 특성(연신율) 분석

일반적으로 탄소소재 및 고분자 복합체는 탄소소재의 농도가 낮을 때에는(CNT 또는 물성이 좋은 그래핀을 1% 정도 혼합한 경우 등) 소재 자체의 강도에 의해 원소재 보다 높은 기계적 특성을 보이지만 일정 농도 이상의 복합체를 제조하는 경

우 원소재의 기계적 강도보다 떨어지고 외력을 가하면 변형된 상태로 유지되는 경우가 많다.

한편 복합체의 전기적, 열적 특성을 강화하기 위해서는 탄소소재의 함량을 높여야 하는데 너무 높은 경우 원소재의 특성을 완전히 잃어버리는 경우가 있기 때문에 어느 정도까지 넣어서 사용할 수 있는 기준이 될 수 있는 지표가 연신율이며 본 연구에서는 아래의 Fig. 4와 같이 시험 장치를 이용하여 연신율을 측정하였다.

측정된 복합체 시험편은 두께 약 30um, 폭 20mm, 표점간 거리는 35mm로 설정하였으며 규격에 의거하여 시험을 진행하였고 이에 대한 결과값은 Fig. 5와 같다.

폴리우레탄의 함유량이 90%이 경우 연신율은 약 642.9%이며 폴리우레탄의 함유량이 10%씩 감소하고 반대로 CNF의 함유량이 10%씩 증가할수록 연신율은 급감하는 것을 알 수 있었으며 CNF의 함유량이 가장 많은 PuCNF 시험편의 경우 연신율은 21.9%에 불과 하였다.



Fig. 4 Elongation test of polyurethane/Carbon Nanofiber Composites

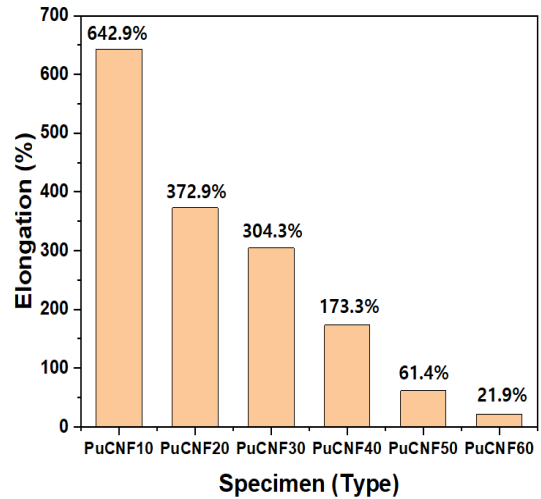


Fig. 5 Elongation test results of composite according to CNF contents

이는 기지재인 폴리우레탄 내부에 CNF의 함량이 증가할수록 강화재로서의 역할이 증대되는 것으로서 CNF 섬유 다발이 엮이는 형태로 발전하여 강성이 증가하고 반대로 연신율은 감소하는 것으로 사료된다.

3.3 전기적 특성 분석

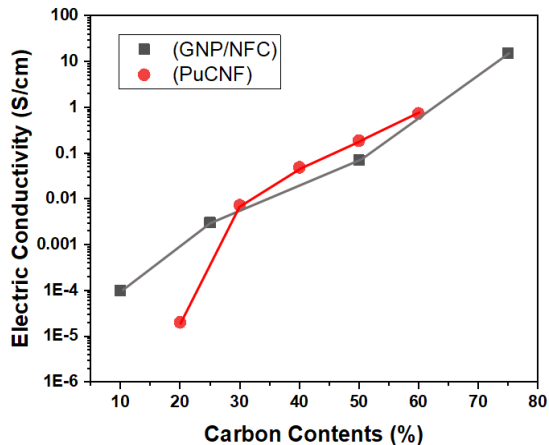
합성된 PuCNF 복합체의 전기적 특성에 대한 결과는 Table 1과 같으며 CNF가 10% 함량된 PuCNF10 시험편의 경우 측정이 되지 않았고 이는 상대적으로 탄소함량이 적어 섬유간의 접촉점 발생이 줄어들므로써 전기적 네트워크 형성에 제한이 있는 것으로 판단하였다.

PuCNF20 시험편의 경우 전기전도도가 10^{-5} S/cm급이고 PuCNF30 시험편의 경우 10^{-3} S/cm인 것으로 볼 때 대략 이 구간에서 Percolation Thresholds가 형성되는 것으로 파악된다.

일반적으로 많이 연구되고 있는 다른 탄소소재 즉 CNT, Graphene 등과 비교해 볼 때 동일한 중량비에서 상대적으로 낮은 수준의 Electrical Conductivity를 갖는 것으로 보였다. 이는 Carbon Nanofiber가 갖는 본질적 한계로 비표면적 대비 Apparent Density가 작기 때문인 것으로 판단된다.

Table 1 Results of electrical characterization

Specimen Type	Surface Resistance (Ω/sq)	Electric Conductivity (S/cm)
PuCNF10	Not measured	
PuCNF20	1.206×10^7	1.658×10^{-5}
PuCNF30	2.753×10^4	7.264×10^{-3}
PuCNF40	4.09×10^3	4.88×10^{-2}
PuCNF50	1.07×10^3	1.869×10^{-1}
PuCNF60	2.718×10^2	7.358×10^{-1}

**Fig. 6 Comparison graph of electrical conductivity of GNP/NFC Composite and PuCNF Composite**

이는 통상적인 MWCNT(Multi-Walled CNT)의 경우 비표면적 $500\text{m}^2/\text{g}$, Apparent Density는 $0.03\sim 0.05\text{g}/\text{cc}$ 인 반면 본 연구에서 합성된 Carbon Nanofiber의 경우 비표면적은 대략 $200\text{m}^2/\text{g}$ 이고 Apparent Density의 경우 대략 $0.1\text{g}/\text{cc}$ 인 점에 기인한다고 판단된다.

Fig. 6은 SILVA Group Co., Ltd.에서 제조하는 GNP/NFC(Graphite Nano Platelets / Nanofibrillated Cellulose) 복합체의 측정데이터와 본 연구에서 제시하는 PuCNF 복합체의 탄소함량에 따른 전기전도도도 비교 분석 결과이며 동일 함량에 대한 결과값을 논할 수는 없지만 추세선을 통해 탄소함량이

30~60%인 경우 상대적으로 근소하게 전기전도도가 높거나 비슷한 수준을 보였다⁷⁾.

이러한 PuCNF의 전기전도도 성능을 향상시키기 위해서는 타 연구에서 적용하는 가혹한 분산방법(Sonation, Homogenize 또는 수회의 Twin Mill을 활용한 용융분산 등)을 적용하여 분산성을 향상시키도록 해야할 것으로 판단된다.

또한, 이와 더불어 합성된 Carbon Nanofiber가 완벽하지 않은 것도 하나의 원인이 될 수 있는데 200nm의 직경을 갖는 Carbon Nanofiber의 경우 Aspect Ratio를 대략 50으로 가질할 때 이론적인 비표면적은 대략 $10\text{m}^2/\text{g}$ 정도 수준이지만 실제로는 이보다 훨씬 큰 수치를 보였으며 이는 합성된 Carbon Nanofiber에 미세 구조를 갖는 다양한 형태의 탄소물질이 포함되어 있을 것으로 예측된다.

4. 결론

본 연구에서는 질산철 촉매를 활용하여 CVD 공정을 적용하여 대략 100~300nm 크기의 직경을 갖는 Carbon Nanofiber를 합성하였다. 합성된 Carbon Nanofiber를 분산보조제를 적용하여 수분산 시키고, 수분산 폴리우레탄과 혼합하여 비교적 간단한 방법으로 탄소나노섬유 질량비 기준 20%에서 80%까지의 폴리우레탄/탄소나노섬유 복합체를 제조 하였다.

또한, 20% 정도의 Carbon Nanofiber 함량에서 Percolation Threshold가 형성되는 것으로 파악되었으며 50% 함량에서 0.1 S/cm급 이상의 전기전도도 결과를 보였다. 또한 기계적 특성을 파악하기 위하여 연신율을 측정하였는데, 탄소나노섬유의 함량이 증가할수록 연신율은 지속적으로 감소하는 모습을 보여 주었다.

비록 전기전도도는 같은 비중의 CNT 복합체와 비교하여 낮고 GNP/NFC Composites와 비슷한 수준이지만 비교적 단순한 공정만으로도 제조성이 우수한 복합체를 제조할 수 있음을 확인하였으며 추후 분산성 향상 및 CVD합성 환경 변화를 통해 전기전도도를 향상시켜 정전기 방지용 제품, 전자파 차폐, 발열체 등 연신율에 따라 선택적으로 다양한 제품으로 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

후 기

“본 연구는 정부의 재원으로 2016년도 한국연구재단(No. 2016R1A6A1A03012069)의 지원을 받아 수행된 결과임.”

REFERENCES

1. Jogi, B. F., Sawant, M., Kulkarni, M. and Brahmankar, K., "Dispersion and Performance Properties of Carbon Nanotubes(CNTs) Based Polymer Composites : A Review," Journal of Encapsulation and Adsorption Science, Vol. 2, No. 4, pp. 69-78, 2012.
2. Liu, C. X., and Choi, J. W., "Improved Dispersion of Carbon Nanotubes in Polymers at High Concentrations", Nanomaterials, Vol. 4, No. 2, pp. 329-347, 2012.
3. Hajiaizadeh, S., Barikani, M. and Bellah, S. M., "Synthesis and Characterization of Multiwall Carbon Nanotube/Waterborne Polyurethane Nanocomposites," Polymer International, Vol. 66, Issue. 7, pp. 1074-1083, 2017.
4. Cunha, E., and Paiva, M. C., "Composite Films of Waterborne Polyurethane and Few-Layer Graphene—Enhancing Barrier, Mechanical, and Electrical Properties," Journal of Composites Science, Vol. 3, No. 35, pp. 1-14, 2019.
5. Feng, L., Xie, N. and Zhong, J., "Carbon Nanofibers and Their Composites: A Review of Synthesizing, Properties and Applications," Materials, Vol. 7, No. 5, pp. 3919-39445, 2014.
6. Han, Y. J., Lee, C. H. and Seo, Y. D., "Enhancement of the Rate Performance of Plasma-Treated Platelet Carbon Nanofiber Anode in Lithium-Ion Battery," RSC Advances, Vol. 6, No. 6, pp. 4810-4817, 2016.
7. Soheilmoghaddam, M., Pasbakhsh, P. and Wahit, M. U., "Regenerated Cellulose Nanocomposites reinforce with Exfoliated Graphite Nanosheets using BMIMCL Ionic Liquid," Vol. 55, pp. 3130-3138, 2014.
8. Kim, J. K., Choi, S. H., Ko, S. H., Kwac, L. K. and Gang, S. S., "Improved of Mechanical Properties and Functionalization of Polycarbonate by Adding Carbon Mateirals," Journal of the Korean Society of Manufacturing Process Engineers, Vol. 19, No. 10, pp. 59-67, 2020.
9. Sung, J. W., Kim, N. K. and Kang, M. C., "Material Properties and Machining Performance of CNT and Graphene Reinforced Hybrid Alumina Composites for Micro Electrical Discharge Machining," Journal of the Korean Society of Manufacturing Process Engineers, Vol. 12, No. 6, pp. 3-9, 2013.
10. Ku, M. Y., Kim, J. H., Kang, H. Y. and Lee, G. W., "Measurement of Mechanical Property and Thermal Expansion Coefficient of Carbon-Nanotube Reinforced Epoxy Composites," The Korean Society of Mechanical Engineers, Vol. 37, No. 5, pp. 657-664, 2013.
11. Choi, Y. J., Lee, K. M., Kim, K. S. and Lee, Y. S., "Mechanical Properties of Epoxy Composites Reinforce with Carbon Nanotube and Oxyfluorinated Powdered Carbon Fiber," Polymer, Vol. 41, No. 5, pp. 835-843, 2017.