

그래핀/탄소나노튜브(FCN) 첨가에 따른 Polyamide-Nylon 6의 기계적 특성에 미치는 영향

Effect of Adding Graphene/Carbon Nanotubes (FCN) on the Mechanical Properties of Polyamide-Nylon 6

여승준¹, 신해름², 노우승³, 김만태^{1*}

Seung-Jun Yeo¹, Hae-Reum Shin², Woo-Seung Noh³, Man-Tae Kim^{1*}

〈Abstract〉

Research on enhancing the mechanical strength, lightweight properties, electrical conductivity, and thermal conductivity of composite materials by incorporating nano-materials is actively underway. Thermoplastic resins can change their form under heat, making them highly processable and recyclable. In this study, Polyamide-Nylon 6 (PA6), a thermoplastic resin, was utilized, and as reinforcing agents, fused carbon nano-materials (FCN) formed by structurally combining Carbon Nanotube(CNT) and Graphene were employed. Nano-materials often face challenges related to cohesion and dispersion. To address this issue, Silane functional groups were introduced to enhance the dispersion of FCN in PA6. The manufacturing conditions for the composite materials involved determining the use of a dispersant and varying FCN content at 0.05 wt%, 0.1 wt%, and 0.2 wt%. Tensile strength measurements were conducted, and FE-SEM analysis was performed on fracture surfaces. As a result of the tensile strength test, it was confirmed that compared to pure PA6, the strength of the polymer composite with a content of 0.05 wt% was improved by about 60%, for 0.1 wt%, about 65%, and for 0.2 wt%, the strength was improved by 50%. Also, when compared according to the content of FCN, the best strength value was shown when

1 주저자, 한국세라믹기술원, 인턴 연구원

2 부산대학교 융합학부, 대학원생

3 부산대학교 기계공학부, 대학원생

1* 교신저자, 한국세라믹기술원, 책임연구원

E-mail: ginggiscan@kicet.re.kr

1 Intern researcher, Korea Institute of Ceramic & Technology

2 Graduate Student, Department of Convergence, Pusan National University

3 Graduate Student, Department of Mechanical Engineering, Pusan National University

1* Principal Researcher, Korea Institute of Ceramic & Technology

E-mail: ginggiscan@kicet.re.kr

0.1 wt% was added. The elastic modulus also showed an improvement of about 15% in the case of surface treatment compared to the case without surface treatment, and an improvement of about 70% compared to pure PA6. Through FE-SEM, it was confirmed that the matrix material and silane-modified nanomaterial improved the dispersibility and bonding strength of the interface, helping to support the load evenly and enabling effective stress transfer.

Keywords : Thermoplastic Resin, Nanomaterial, FCN, CNT, Graphene, PA6, PA6 Composite

1. 서론

복합재료(composite material)는 두 가지 이상의 재료를 결합하여 기존 금속재료에 비해 기계적 특성이 우수하여 자동차, 항공 운송 분야 등 산업 전반에 걸쳐 활용도가 우수하다[1]. 나노소재를 강화재(Reinforcements)로 첨가하여 복합재료의 기계적 강도, 경량화, 전기전도성, 열전도성 등의 특성을 향상시키고 기능성을 부여하는 연구가 활발히 진행되고 있다[2-4].

특히 나노소재를 활용한 복합재료는 수지에 따라 특성이 많이 좌우되는데, 일반적으로 많이 사용되는 열경화성 수지는 고온에서의 안정성과 기계적 특성이 우수하고, 비교적 점도가 낮아 다양한 성형방법이 적용 가능하여 다양한 산업분야에 사용되고 있다. 하지만 고분자 사슬 간 공유 결합에 의해 영구적으로 가교된 열경화성 수지는 재활용이 불가능하다는 단점을 가지고 있다. 고성능 복합소재의 수요가 증가하면서 폐기량 또한 늘고 있는 현재 재활용이 불가능하다는 단점은 더욱 부각되고 있다. 반면에 열가소성 수지는 비교적 낮은 온도에서 열에 의해 형태를 변화할 수 있어 가공성이 우수하고 재활용이 가능하다는 장점을 가지고 있다. 또한 높은 내충격성, 높은 강도 등 우수한 물성을 가지고 있다[5-7].

최근 이러한 열경화성 수지보다 낮은 기계적 특성을 향상시키기 위해 열가소성수지에 나노소재를 보강재로 활용하는 연구에 대해 많이 진행되고 있다.

Elnaz[8]등은 PA6에 MWCNT를 첨가하고 용융 컴파운딩 공정으로 제조하여 SEM, TEM으로 분산성을 확인하였으며, 나노복합재의 기계적 특성 개선에 대한 연구를 수행하였다. 하지만 보강재로 많이 사용되고 있는 탄소나노튜브의 경우 분산성 제어가 어렵기 때문에 많은 연구자들이 표면처리를 통한 분산에 대한 연구 수행하였다.

Park[9]등은 CNT를 나노소재로 사용하면서 Van der waals 힘, 영킴 현상, 변형률 등에 의해 생기는 응집문제를 해결하기 위해 CNT와 고분자간의 친화력을 높이며 분산성을 향상시키는 연구를 진행하였다.

Kim[10-11]등은 CNT의 표면개질을 위해 산처리, Silane처리를 이용하였으며, 이를 Epoxy수지의 기계적 물성을 높이는 강화재로 사용하는 연구를 수행하였다. 그 중에서도 기계적 특성에 관련된 연구와 해수 환경에서의 진동 및 파괴에 관련된 특성에 관한 연구를 수행하였다. Lee[12]등은 Silane 표면개질에 의한 탄소/CNT/에폭시 삼상 복합재의 기계적, 전기적, 열적 특성에 관한 연구를 수행하였다. Cao[13]등은 Silane 작용기를 도

입하여 그래핀의 기능화 대한 연구를 수행하였다. 이는 폴리이미드(PI)수지 매트릭스에 기인하여 우수한 강도 향상을 확인하였다. 탄소나노튜브 자체로는 높은 중형비에 따라 분산성 제어가 어렵기 때문에 본 연구에서는 짧은 탄소나노튜브(CNT)와 그래핀(Graphene)을 기계적으로 혼합한 혼합 나노소재인 FCN(Fused-Carbon Nano Materials, Graphene-CNT)을 보강재로 사용하여 기존의 분산문제를 해결하고 보강재로서의 효율이 얼마나 향상되는지 확인하였다.

Choi[14]등은 혼합 나노소재인 FCN과 비교적 작은 중형비를 가지는 Short-CNT를 비교하여 열경화성 수지인 Epoxy에 계면활성제 종류에 따라 분산성과 기계적 특성을 비교하고 최적의 공정을 찾는 연구를 수행하였다.

따라서 본 연구에서는 열가소성 수지인 PA 6와 선형 구조의 CNT와 면상 구조의 그래핀이 혼합된 나노소재의 표면처리에 따라 미치는 기계적 특성에 대해 연구를 수행하였다.

2. 실험

2.1 실험재료

본 연구에서 사용된 매트릭스(Matrix)는 PA6(Poly Amide 6)로 GoodFellow Co.의 Polyamide - Nylon 6 Granule을 구매하여 사용하였다. 혼합 나노소재인 FCN은 Applied Carbon Nano Technology Co.의 FCN-GC(95 %)을 구매하여 사용하였다. 용매에 사용된 에탄올(Ethanol 99.5 %, Sigma-Aldrich), 실란 기능기를 도입하기 위한 표면처리는 3-aminopropyltriethoxysilane (3-APTES, 99 %, Sigma-Aldrich) 실란커플링제를 사용하였다.

2.2 복합재 시편 제작

본 연구에서는 나노소재를 활용한 고분자 복합소재 제작을 위해 Fig. 1의 공정을 수행하였다.

먼저 에탄올 57 mL 와 증류수 3 mL 용매에 FCN(0.05~0.2 wt%)을 첨가하여 1hr 동안 초음파 처리를 통해 분산 후 건조하였다.

3-APTES 실란커플링제를 이용하여 표면의 실란기를 도입하기 위해 초음파 처리 후 건조된 FCN을 실란커플링 용매에 60 mL에 혼합한 후 1 hr 동안 초음파 처리를 수행하였고, 80도 분위기에서 4 hr 동안 건조하여 기지재(Matrix)상에 혼합하여 사용하였다.

기지재에 표면처리 된 FCN을 혼합하기 위해 235도 분위기에서 Measuring mixer(Brabender Co.)를 사용하여 표면처리 된 FCN을 교반하면서 조금씩 첨가하여 30분 이상 혼합하여 사용하였다.

혼합된 고분자 복합재는 사출성형기를 사용하여 ASTM D 638 규격에 따라 시편을 제작하였다.

시험편은 PA6 수지와 표면처리를 하지 않은 FCN이 혼합된 시편과 실란커플링제로 표면처리된 시편으로 각 5개 씩 제작하였다.

인장시험은 만능재료시험기(5892, Instron Co)를 사용하였으며, 시험 속도는 2mm/min로 수행하였다.

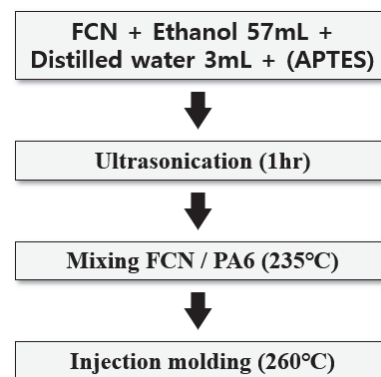


Fig. 1 Composites manufacturing process

3. 결과 및 고찰

3.1 인장시험

인장강도는 PA6에 표면처리 되지 않은 FCN이 혼합된 경우와 실란커플링제로 표면처리 된 FCN이 혼합된 PA6 고분자 복합체에 대해 비교하였다. Fig. 3은 표면처리 되지 않은 FCN을 0.05 wt%, 0.1 wt%, 0.2 wt% 함유량별로 혼합된 고분자 복합체 각 경우에 대한 인장강도를 비교한 결과이다. Fig. 3에서 나타나듯이 FCN이 혼합된 고분자 복합체의 경우 보강재가 첨가되지 않은 순수 PA6 보다 약 15 % 인장강도가 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한 FCN의 함유량에 따라 비교하

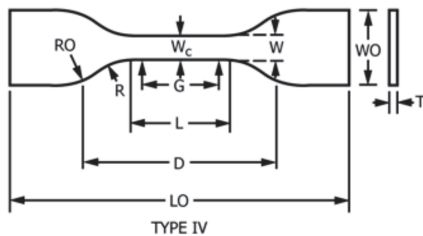


Fig. 2 ASTM D638 test specimen specification

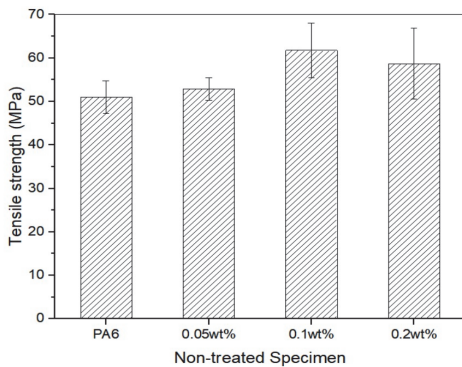


Fig. 3 Tensile strength of PA6 and non-treated FCN 0.05 wt%, 0.1 wt%, 0.2 wt% polymer composites

였을 때 1 wt%를 첨가한 경우 가장 좋은 강도 값을 나타내었다. FCN을 첨가하지 않은 경우보다 약 20 %의 강도가 향상되는 것을 확인하였다. 0.05 wt%를 첨가한 경우 PA6보다 인장강도가 약간 증가하였고, 0.2 wt%의 경우는 0.1 wt%보다 오히려 떨어지는 것을 확인하였다. 이는 보강재의 함유량이 너무 적은 경우 보강재로서의 영향이 거의 없고, 너무 많이 첨가되는 경우 오히려 강도의 저하를 나타낼 수 있는 것이다.

Fig. 4의 경우 실란커플링제를 이용하여 FCN을 표면처리하여 0.5 wt%, 1 wt%, 2 wt%의 함유량 별로 PA6와 혼합된 고분자 복합체의 인장강도 값을 비교한 결과이다.

Fig. 4에서 나타나듯이 순수 PA6와 비교하였을 때 0.05 wt%의 함유량인 고분자 복합체의 경우 약 60 % 정도 향상되었고, 0.1 wt%의 경우 약 65 %, 0.2 wt%의 경우 50 %의 강도 향상을 가짐을 확인하였다.

FCN이 혼합된 고분자 복합체의 경우 표면처리 되지 않은 FCN이나, 표면처리 된 FCN이나 0.1 wt%의 경우 가장 좋은 인장강도의 결과를 나타내었다. Ku[15]등은 다중벽 탄소나노튜브(multi-

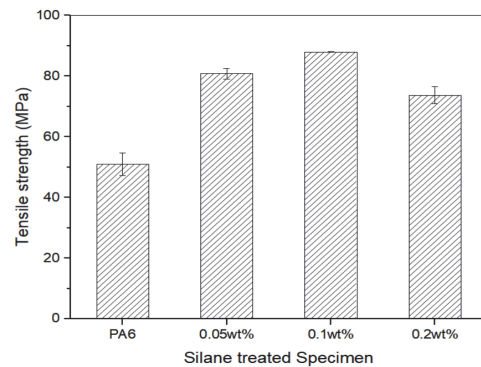


Fig. 4 Tensile strength of PA6 and silane-treated FCN 0.05 wt%, 0.1 wt%, 0.2 wt% polymer composites

walled carbon nanotubes, MWNTs)를 에폭시 수지에 분산시켜 MWNTs로 보강된 에폭시 복합 재료를 제조하고 기계적 및 열적 특성에 대해 연구하였으며 그 과정에서 과도한 MWNTs의 첨가는 복합재료의 기계적 물성을 떨어뜨릴 수 있다고 보고한 바 있다.

또한 표면처리 유무에 따라 탄성계수(Modulus)를 Fig. 5에서 비교하였다. 탄성계수는 하중-변위 그래프에 따른 선형구간의 기울기 값을 나타낸다. Fig. 5에 나타나듯이 표면처리 된 FCN의 경우 표면 처리되지 않은 경우와 비교하였을 때 크게 향상됨을 알 수 있었다.

표면처리 되지 않은 경우 보다 약 15 %의 향상을 나타내었고, 순수 PA6 보다 약 70 %의 향상을 나타내었다.

탄소나노튜브와 그래핀이 혼합된 나노소재를 보강제로 혼합된 고분자 복합재의 기계적 특성에 표면처리가 미치는 영향을 확인한 결과 실란커플링제를 이용한 표면처리 한 나노소재가 혼합된 고분자복합재의 경우 계면의 화학적 기능기 도입과 분산성에 영향을 미치게 되어 기계적 특성이 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

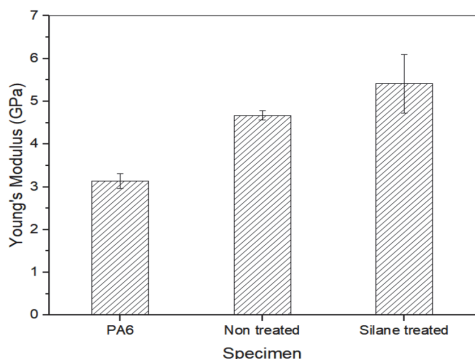
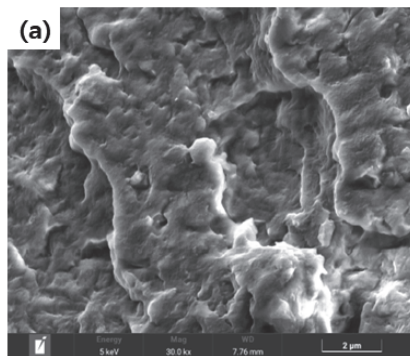


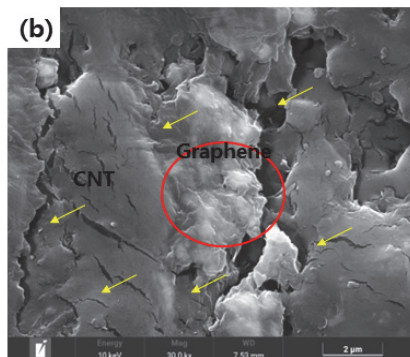
Fig. 5 Young's modulus graph for PA6, non-treated and silane-treated specimen

3.2 파단면 분석

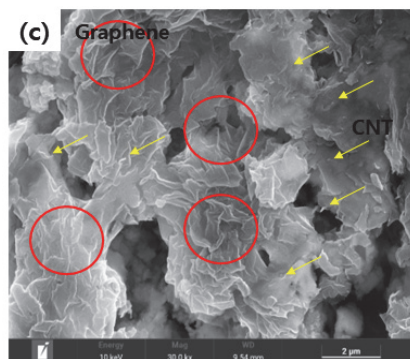
Fig. 6 은 순수 PA6와 표면처리 유무에 따른 함 유량 조건 중 기계적 특성이 가장 좋은 0.1 wt%의



(a) SEM image of PA6



(b) SEM image of non-treated specimen



(c) SEM image of silane-treated specimen

Fig. 6 SEM images of PA6, non-treated, and silane treated 0.1 wt% specimens

경우에 대해 파단면을 비교 분석한 결과를 나타내었다.

Fig. 6 (a)는 순수 PA6의 파단면을 나타내고, (b)는 표면처리 되지 않은 FCN이 혼합된 고분자 복합재의 파단면을 나타내고, (c)는 실란커플링제로 표면처리 된 FCN이 혼합된 고분자 복합재의 파단면을 나타내었다.

Fig. 6 (b)에 나타나듯이 표면처리 되지 않은 FCN의 경우 그래핀과 CNT가 분리되어 있고, 그래핀의 경우 뭉쳐져 있음을 알 수 있었다. 하지만, Fig.6 (c)의 경우 그래핀과 CNT가 분리되지 않았고, 그래핀이 넓게 분산되어 기지재 전반적으로 스며들어 있음을 알 수 있었다.

더욱이 표면처리 된 경우 분산성과 계면의 상호작용이 향상됨으로 FCN의 그래핀과 CNT의 풀림현상이 감소하고 기지재와의 계면에서의 균일한 하중 지지가 이루어졌기 때문에 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 열가소성 수지 PA6에 그래핀과 탄소나노튜브가 혼합된 나노소재를 보강재로 사용하여 기계적 특성에 미치는 영향에 대해 연구를 수행하였다.

결과적으로 열가소성 수지에 표면개질 된 혼합형 나노소재를 추가하면 고분자복합재의 인장특성이 향상되는 것을 확인하였다.

기지재와 실란 개질된 나노소재는 분산성과 계면의 결합력이 향상되면서 하중을 균일하게 지지할 수 있도록 도움을 주고, 효과적인 응력 전달이 가능해 지는 것을 확인하였다.

이는 결과적으로 실란 개질한 그래핀과 탄소나노튜브가 혼합된 나노소재를 보강재로 사용하여 기계적 강도를 향상시킬 수 있다.

사 사

본 논문은 한국세라믹기술원 세라믹기반기술개발사업(과제번호 KPP22003-0-02)로 부터 지원받아 작성하였다.

참고문헌

- [1] Sung Tae Kim, "Development Trend for Thermoplastic Polymer Composite," POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY, vol. 24, no. 1, pp. 25-29, (2013).
- [2] J. H. Doh, N. Raghavan, and S. I. Park, "Reliability-Based Design Optimization of Polymer Nano composites (PNCs) Based on Percolation Model Considering Correlated Input Variables," Trans. Korean Soc. Mech. Eng. A, vol. 44, no. 3, pp. 229-240, Nov. (2020).
- [3] S. J. Yoo, "Research on fabrication process of copper-and aluminum-matrix composite sheets with uniformly dispersed carbon nanotubes," M. E. thesis, Dept. Mater. Sci. Eng., Hongik Univ., Seoul, Korea, (2012).
- [4] J. S. Nam, "The effects of carbon allotropes on the microstructure and mechanical properties of Fe-C alloys fabricated by spark plasma sintering of mechanically milled powders," M. E. thesis, Dept. Mater. Sci. Eng., Myongji Univ., Yongin, Korea (2019).
- [5] Yun Seon Lee, Seung A Song, Wan Jin Kim, Seong Su Kim and Yong Sik Jung. "Special Issue Paper : Fabrication and Characterization of the Carbon Fiber Composite Sheets." Composites Research, vol. 28, no. 4, pp. 168-175, (2015).
- [6] J.-K. Kim, S.-H. Choi, S.-H. Go, L.-K. Kwac, and S.-S. Kang, "Improved of Mechanical Properties and Functionalization of Polycarbonate by Adding Carbon Materials," Journal of the Korean Society of Manufacturing Process Engineers, vol.

- 19, no. 10. The Korean Society of Manufacturing Process Engineers, pp. 597-67, (2020).
- [7] Gates, T. S., Sun, C. T., "Elastic/Viscoplastic Constitutive Model for Fiber Reinforced Thermoplastic Composites", AIAA journal, Vol. 29, No. 3, pp. 457-463, (1991).
- [8] Esmizadeh, Elnaz, et al. "Effect of carbon nanotube on PA6/ECO composites: Morphology development, rheological, and thermal properties." Journal of Applied Polymer Science 135.12, 45977, (2018).
- [9] Park, Kyung-Soon, Kim, SeungJin, Kim, Jeong-Hyun, Park, Junhyung, and Kwon, Oh Kyung, "Modification of Carbon Nanotube for the Improvement of Dispersion and the Dispersion Characteristics of Carbon Nanotube in Polyurethane," Textile Coloration and Finishing, vol. 22, no. 1, pp. 43-50, (2010).
- [10] M. T. Kim, and K. Y. Rhee, "Flexural behavior of carbon nanotube-modified epoxy/basalt composites," *Carbon lett.*, vol. 12, no. 3, pp. 177-179, (2011).
- [11] M. T. Kim, K. Y. Rhee, I. Jung, S. J. Park, and D. Hui, "Influence of seawater absorption on the vibration damping characteristics and fracture behaviors of basalt/CNT/epoxy multiscale composites," *Composites. Part B*, vol. 63, pp. 61-66, (2014).
- [12] Lee, J. H., Rhee, K. Y., & Park, S. J. Silane modification of carbon nanotubes and its effects on the material properties of carbon/CNT/epoxy three-phase composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42(5), 478-483, (2011).
- [13] Cao, Li, et al. "Enhanced stress transfer and thermal properties of polyimide composites with covalent functionalized reduced graphene oxide." *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 68, 140-148, (2015).
- [14] Minhyeok Choi, Seungjun Yeo, Wooseung Noh, Mantae Kim, and Jaehyeok Doh, "Process Optimization of Carbon Nanotube-Reinforced Polymer Composites to Enhance Mechanical Property Using the Taguchi Method," *Journal of Applied Reliability*, vol. 23, no. 1, pp. 115-124, (2023).
- [15] Min Ye Ku, Jung Hyun Kim, Hee Yong Kang, and Gyo Woo Lee, "Measurement of Mechanical Property and Thermal Expansion Coefficient of Carbon-Nanotube-Reinforced Epoxy Composites," *Transactions of the Korean Society of Mechanical Engineers - A*, vol. 37, no. 5, pp. 657-664, (2013).