

탄소나노튜브를 이용한 에폭시 복합재료의 기계적 특성에 관한 연구

A Study on the Mechanical Properties of Epoxy Composites Using Carbonnanotube

문창권* · 최영민** · 김동영*** · 김부안*†
Chang-Kwon Moon*, Young-Min Choi**, Dong-Yeong Kim***
and Bu-An Kim*†

(Received 28 January 2019, Revision received 22 June 2020, Accepted 9 July 2020)

Abstract : Carbonnanotubes are considered as one of ideal fillers for polymer composites because of their outstanding mechanical properties. In this study, the CNT/epoxy nanocomposites were fabricated with the different weight contents and lengths of CNT. Tensile test and hardness test were carried out to investigate the mechanical properties of the CNT/epoxy nanocomposites. The results clearly showed that the tensile strengths of the nanocomposites were greater than that of the pure epoxy. In addition, the nanocomposites with length of 80 μm and 1.0 weight percent CNT showed the best tensile strength. However, the Vickers hardness of nanocomposites were almost the same values regardless of the weight fraction and length of CNT. The CNT has little effect on the pyrolysis temperature of epoxy, so the pyrolysis temperature of CNT/epoxy nanocomposites were almost the same. The fracture surface of CNT/epoxy nanocomposites were much rougher as the CNT content and length increased.

Key Words : Carbonnanotube (CNT), Epoxy, Nanocomposites, Mechanical property, Tensile strength

1. 서 론

복합재료(composites)란 두 종류 이상의 소재를 복합화한 후에도 각각의 소재가 물리적, 화학적으

로 원래의 상을 유지하면서 기존의 단일소재보다 우수한 성능을 갖는 재료를 일컫는다. 지구상의 모든 소재가 복합화될 수 있으며, 모재(matrix) 속에 섬유 및 입자상의 강화재(reinforced materials)

*† 김부안(ORCID:http://orcid.org/0000-0002-7664-8538) : 교수, 부경대학교 재료공학과
E-mail : kimba@pknu.ac.kr, Tel : 051-629-6363
*문창권(ORCID:http://orcid.org/0000-0002-8056-8602) : 교수, 부경대학교 재료공학과
**최영민(ORCID:http://orcid.org/0000-0002-6847-5761) : 연구원, 한국기계연구원 열시스템연구소
***김동영(ORCID:http://orcid.org/0000-0002-8440-0233) : 대학원생, 부경대학교 재료공학과 일반대학원

*† Bu-An Kim(ORCID:http://orcid.org/0000-0002-7664-8538) : Professor, Department of Materials Science and Engineering, Pukyong National University.
E-mail : kimba@pknu.ac.kr, Tel : 051-629-6363
*Chang-Kwon Moon(ORCID:http://orcid.org/0000-0002-8056-8602) : Professor, Department of Materials Science and Engineering, Pukyong National University.
**Young-Min Choi(ORCID:http://orcid.org/0000-0002-6847-5761) : Researcher, Department of Thermal Systems, Korea Institute of Machinery and Materials.
***Dong-Yeong Kim(ORCID:http://orcid.org/0000-0002-8440-0233) : Graduate student, Department of Materials Science and Engineering Graduate School, Pukyong National University.

가 분산되어 전체적으로는 하나의 구조를 형성하는 조직체이며, 다양한 산업분야에서 요구하는 사양으로 최적화시켜 활용하고 있다.¹⁾

열경화성 수지인 에폭시 수지(epoxy resin)는 복합재료 모재로 사용되는 대표적인 고분자로서 내부식성과 내화특성이 우수하며 전기 절연성, 기계적 특성이 우수하다. 또한 열에 대해 안정성을 가지므로 접착제, 코팅제, 전기 전자재료 및 성형 재료 등으로 널리 사용되고 있다.²⁾

한편, 나노미터 크기의 입자를 고분자에 분산시켜 복합화한 제품을 고분자 나노복합재료(polymer nanocomposites)라고 하며, 이 재료는 다양한 산업분야에서 기능성 재료로 활용되고 있다.

분산입자로는 산화티타늄(TiO₂), 층상 실리케이트(layered silicate), 탄소 나노튜브(carbon nanotube) 등이 사용되고 있다. 그중에서도 탄소나노튜브(이하 CNT)는 열전도율이 다이아몬드의 2배, 전기전도는 구리에 비해 100배 높으며, 강도는 같은 굵기의 강철보다 45배 이상 우수할 뿐만 아니라 무게 또한 매우 가벼운 소재로 현재 전기·전자 재료, 바이오, 환경 및 에너지, 화학 분야 등 다양한 산업 분야에서 매우 활발히 사용되고 있다.³⁻⁸⁾

본 연구에서는 에폭시 수지 모재 속에 강화용 충전재인 CNT를 첨가하여 우수한 물성을 가진 나노복합재료를 제조하는데 목표를 두며, CNT의 중량비와 첨가량에 따른 물성변화 및 CNT 입자와 에폭시 수지 간 계면특성에 대하여 조사한다.

2. 재료 및 실험방법

2.1 재료

본 연구에서 모재로 사용된 에폭시 수지는 비스페놀 A형으로 (주)국도화학에서 제조된 YD-128 제품이 사용되었다. 에폭시 경화제 및 경화 촉진제는 동일회사에서 제조된 KBH-1085 및 KBH-1086 제품을 사용하였다. 강화용 충전재로는 다중벽 탄소나노튜브(multi-wall carbon nanotube, MWCNT)이며, (주)한화케미칼의 CM series를 사용하여 aspect ratio에 따른 강화효과를 검토하였다.

Table 1 Specification of multi-wall carbon nanotube

| Series | Diameter (nm) | Length (μm) | Molecular weight (g/mol) |
|--------|---------------|-------------|--------------------------|
| CM95 | 15 | 10 | 12 |
| CM150 | 15 | 40 | 12 |
| CM250 | 15 | 80 | 12 |
| CM280 | 15 | 200 | 12 |

그리고 모재 내 입자 분산력을 향상시키기 위하여 (주)BYK의 DisperBYK 182 제품을 사용하였다. Table 1에 강화용 충전재로 사용된 다중벽 탄소나노튜브의 사양을 나타낸다.

2.2 실험방법

2.2.1 시험편 제작

에폭시 수지, 경화제 그리고 경화 촉진제의 배합비는 100 : 90 : 2.5의 중량비로 혼합하였는데, 나노복합재료 제조 시, CNT는 경화제 및 경화 촉진제를 혼합하기 이전에 에폭시 수지 내에 혼합·분산하였다.

에폭시 수지를 핫플레이트에서 80°C로 가열하여 해당 수지의 점도를 떨어뜨린 후 CNT와 분산제인 DisperBYK 182를 첨가하여 1,000 rpm으로 30분간 물리 교반이 이루어졌다. Table 1에 보인 네 종류의 CNT를 각각 0.01, 0.05, 0.10, 0.50, 그리고 1.00 중량분율(wt.%)로 첨가하였다. 분산제의 첨가량은 강화용 충전제와 동일한 양을 사용하였다. CNT와 혼합된 에폭시 수지는 1시간 동안 80°C의 진공오븐에서 1차 탈포시킨 후, 경화제 및 경화 촉진제를 추가하여 교반시킨 다음 2시간 동안 40°C의 진공오븐에서 2차 탈포 과정을 거쳤다. 그 다음, 40°C에서 18시간 동안 수지경화를 진행하였으며, 마지막으로 1 atm, 125°C의 질소가스 분위기에서 2시간의 후경화 처리를 실시하였다. 대표적으로 Fig. 1에 각 중량분율에 따른 CNT/에폭시 나노복합재료 인장시험편을 나타냈다. CNT/에폭시 나노복합재료의 제조과정을 Fig. 2에 도식화하였다.

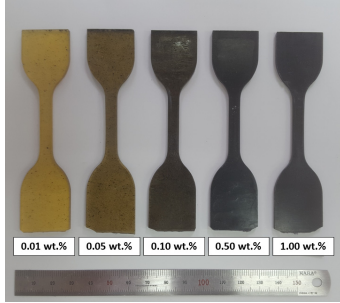


Fig. 1 Specimens for tensile testing

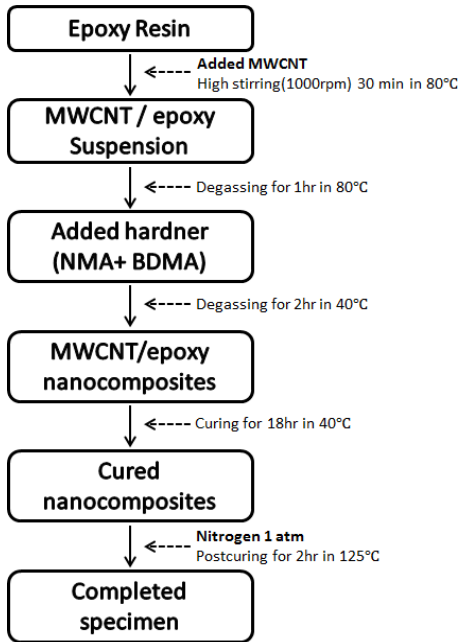


Fig. 2 Schematic diagram of CNT/epoxy composites fabrication process

2.2.2 인장시험

인장시험은 1,000 kg 용량을 가진 인장 시험기 [M350-10CT, Testometric Co. Ltd.]를 사용하여 실시하였으며, 이때 인장속도는 1 mm/min로 하였다. 시험편은 ASTM D638-10 type IV의 규격에 의거하여 전체길이 115 mm, 시험부의 폭 6 mm, 두께 3 mm의 형태로 제작하였다.

인장강도 데이터의 신뢰성을 위하여 인장시험은 한 종류의 시험편에 대해서 각각 10회씩 진행하였다.

2.2.3 경도시험

경도시험은 비커스 경도기 [432-SVD, Wolpert Wilson Co. Ltd.]를 사용하였으며, 이때 비커스압자 압입하중은 0.5 kg으로 실시하였다. 각 시험편당 10회씩 측정하고 그 평균값을 구하여 CNT 함량에 따른 경도변화를 살펴보았다.

2.2.4 열분석시험

CNT의 다양한 길이와 함량에 따른 조건에서 경화된 CNT/에폭시 나노복합재료 시험편의 열적 특성을 알아보기 위해서 열중량분석(thermo-gravimetric analysis, TGA)을 실시하였다. 본 실험에서 PERKIN-ELMER社의 TGA 7 장비를 사용하였으며, 질소분위기에서 분당 10°C의 승온 속도로 800°C까지 진행하였다.

2.2.5 현미경 관찰

인장시험 후, CNT/epoxy 나노복합재료 시험편 파단면의 미소영역을 관찰하기 위하여 전자현미경(S-2700, HITACHI Co. Ltd.)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 인장시험

Fig. 3은 CNT의 종횡비(aspect ratio)와 첨가량에 따른 CNT/에폭시 나노복합재료의 평균 인장강도를 나타낸 것이다. CM280을 첨가하여 나노복합재료를 제조하는 경우, CNT 첨가량 1.00 wt.%에서 급격한 점도향상으로 혼합 및 분산이 어려워 시험편 제조가 불가능하였다.

1.00 wt.%의 CM280을 첨가한 시험편을 제외하고, 순수 에폭시 수지에 비해 CNT를 첨가한 나노복합재료의 평균 인장강도가 더 높은 것을 알 수 있다. CNT 첨가량이 증가하거나 CNT 종횡비가 클수록 인장강도가 상승하는 경향을 보였다. 특히, CM250을 1.00 wt.%로 첨가했을 때, 순수 에폭시의 평균 인장강도보다 최대 32%까지 향상되었다. 일반적으로 섬유강화 복합재료를 제조할 경우, 섬유의 종횡비가 복합재료의 물성에 매우 중요한 요소로 작용한다. 이것은 균열성장의 억제요인으

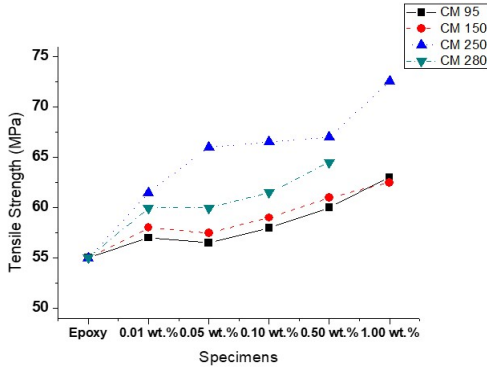


Fig. 3 Tensile strength of the CNT/epoxy nanocomposites

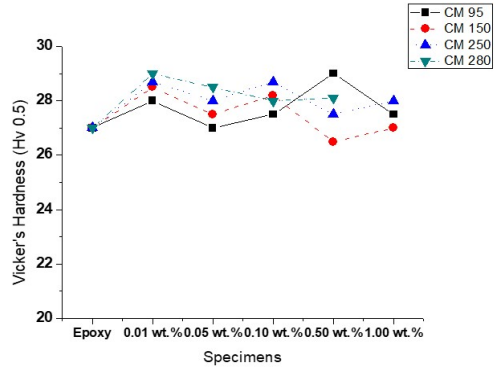


Fig. 4 Vickers hardness of the CNT/epoxy nanocomposites

로 작용할 뿐만 아니라, 강화제의 분산에도 큰 영향을 미칠 수 있다. 본 인장시험 결과, 타 나노입자에 비하여 큰 중횡비를 가지는 CNT를 첨가한 입자강화 복합재료에서도 섬유강화 효과와 동일한 결과를 나타냈다.

한편, CNT의 중횡비가 가장 큰 CM280을 첨가한 나노복합재료의 평균 인장강도는 CM250의 강도보다는 오히려 낮게 나타났다. 이것은 매우 큰 중횡비를 가지는 입자상의 CNT 경우에는 에폭시 수지와 의 계면접착력이 좋지 않아 복합재료의 기계적 물성을 저해한 것으로 보인다. 또한 CM280은 CM250에 비하여 분산의 어려움이 있었으며, 이에 따른 비균일한 분산에 의하여 나노복합재료의 평균 인장강도가 낮아진 결과로 여겨진다.

3.2 경도시험

Fig. 4에 CNT 중횡비와 첨가량에 따른 CNT/에폭시 나노복합재료의 비커스 경도를 측정된 결과를 나타낸다. 비커스 경도 측정 시의 압입하중은 현미경상의 압흔이 비교적 명확하게 나타나는 하중을 시험하중으로 0.5 kg을 선정하였다. 이에 의하면, CNT가 첨가된 나노복합재료의 경도가 순수 에폭시의 경도보다 약간 향상된 것으로 측정되었지만, 전체적으로는 CNT 중횡비와 함량의 변화에 따른 뚜렷한 변화는 나타나지 않는다. 이것은 강화용 충전제로 사용한 CNT 크기에 비해 압자의 압흔이 매우 크며, 단위면적당 평균값으로 측정되

기 때문에 뚜렷한 변화가 나타나지 않은 것으로 판단한다. 한편, CNT의 첨가량이 증가할수록 경도의 산포도 역시 증가하는 경향을 보이는데, 이것은 CNT 첨가량이 증가할수록 그 분산성 낮아진 결과로 추측된다.

3.3 열분석시험

인장강도가 가장 높게 측정되었던 CM250를 사용한 CNT/에폭시 나노복합재료에 대하여 TGA 분석을 실시한 결과를 대표적으로 Fig. 5에 나타낸다. 이에 의하면, CNT 첨가량을 0.01~1.00 wt.%까지 변화시킨 모든 시험편에서 순수 에폭시와 동일하게 약 300°C 부근에서부터 중량감소가 일어나고 있음을 알 수 있다. 또한 CNT 첨가량에 따

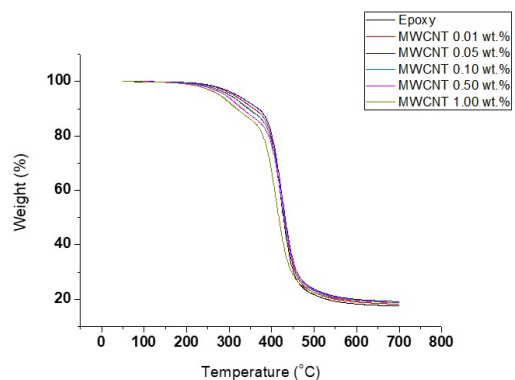


Fig. 5 TGA result of the CNT/epoxy nanocomposites using CM250

른 CNT/에폭시 나노복합재료의 열분해 온도변화는 거의 없는 것으로 나타났다. 이러한 경향은 CM95 등 나머지 종류의 CNT에서도 동일한 경향을 보였으며, 차후 CNT 중형비에 따른 CNT/에폭시 나노복합재료 제조에 있어서 참고할 사항으로 여겨진다.

3.4 현미경 관찰

대표적으로 CM250을 첨가한 CNT/에폭시 나노복합재료의 인장파면을 Fig. 6에 나타낸다. 각 시험편의 관찰지점은 파괴기점을 기준으로 2 mm 떨어진 동일한 지점을 400배로 관찰하였다. 이에 의하면, Fig. 6 (a), 순수 에폭시의 파면이 평탄하게 형성되어 전형적인 에폭시의 취성파면을 나타낸다. 이는 장애요소가 없이 균열이 진전되면서 형성되는 파면으로, CNT/에폭시 나노복합재료의 파면과 비교된다.

Fig. 6 (b)~(f)의 각 중량분율에 따른 CNT/에폭시 나노복합재료의 인장파면을 살펴보면, CNT의

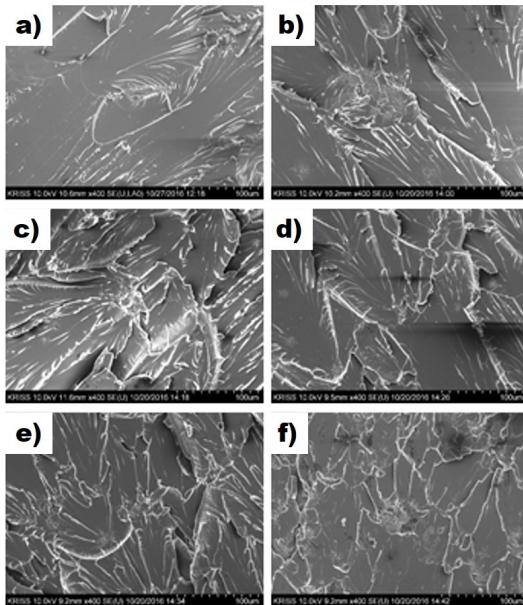


Fig. 6 Fracture surface of CNT/epoxy nanocomposites with CM250; (a) Pure epoxy, (b) 0.01 wt.%, (c) 0.05 wt.%, (d) 0.10 wt.%, (e) 0.50 wt.% and (f) 1.00 wt.%

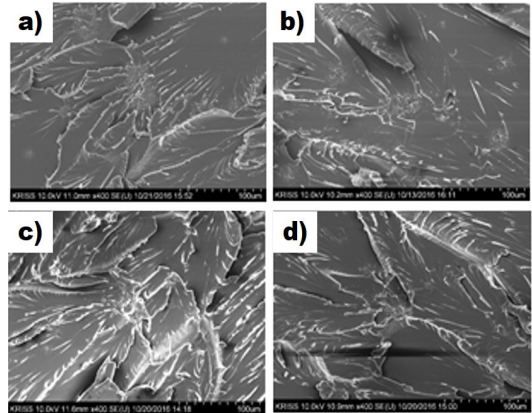


Fig. 7 Fracture surface of CNT(0.05 wt.)/epoxy nanocomposites with various kind of CNT; (a) CM95, (b) CM150, (c) CM250 and (d) CM280

첨가량이 증가할수록 hackle과 같은 선들이 발달할 뿐만 아니라 평탄면의 크기가 작아지고 있는 것을 볼 수 있다. 일반적으로 섬유강화 복합재료에서 균열이 진전할 때, 강화재를 만나 그것을 통과하거나 우회하는 과정에서 더 많은 에너지를 필요하게 되는데, 그 에너지가 해방된 형태가 hackle이다. 앞선 인장강도 시험결과에서 중형비가 큰 CNT는 섬유강화 복합재료의 메커니즘을 따르며, CNT의 복합화에 의한 에폭시 수지의 강화효과를 설명할 수 있다.

Fig. 7은 각 중형비에 따른 CNT/에폭시 나노복합재료의 파면특성을 관찰한 것이다. 각 시험편의 CNT 첨가량은 0.05 wt.%이다. 이에 의하면, CNT의 중형비가 클수록 hackle과 같은 선들이 발달해 있는 것을 볼 수 있다. 하지만 CNT의 중형비가 가장 큰 CM280의 경우에는 오히려 파면에서 hackle과 같은 선이 감소되어 있는 것을 볼 수 있다. 이것은 CNT의 중형비가 지나치게 클 경우, CNT의 고른 분산이 어렵게 되어 비균일한 강화입자 분포를 보이게 되고, 이에 따라 균열의 진전을 억제하기 어려웠던 것으로 사료된다. 이러한 경향은 전술한 인장강도 시험결과와 일치한다.

따라서 CNT와 같은 중형비가 큰 입자상의 강화재를 에폭시와 복합화하는 경우에는 기계적 물

성을 향상시킬 수 있는 최적의 입자 중량비가 존재할 것으로 판단한다.

D. Y. Kim; Writing-original draft. Y. M. Choi; Writing-review & editing.

4. 결 론

CNT의 중량비 및 첨가량에 따른 CNT/에폭시 나노복합재료에 대한 기계적, 열적 그리고 조직적 특성 변화를 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) CNT를 에폭시에 첨가하는 경우, 인장강도의 향상효과는 강화용 충전재의 중량비에 강하게 의존하였다.

2) CNT/에폭시 나노복합재료의 인장강도는 CNT의 첨가량이 많아질수록 증가하는 경향을 나타내었으며, CM250의 첨가량을 1.00 wt.%로 했을 때, 순수 에폭시의 평균 인장강도보다 최대 32%까지 향상되었다.

3) CNT의 중량비와 첨가량에 따른 명확한 경도 변화가 나타나지 않았다.

4) CNT의 중량비와 첨가량은 CNT/에폭시 나노복합재료의 열분해 온도에는 거의 영향을 미치지 않았다.

5) CNT의 중량비와 첨가량이 증가할수록 균열 저항에 대한 *hackle*의 발달을 확인할 수 있었다.

후 기

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비 (2019년)에 의하여 연구되었음.

Author contributions

B. A. Kim; Conceptualization. D. Y. Kim; Data curation. D. Y. Kim; Formal analysis. B. A. Kim; Funding acquisition. D. Y. Kim; Investigation. Y. M. Choi; Methodology. C. K. Moon; Project administration. C. K. Moon; Resources. Y. M. Choi; Software. B. A. Kim; Supervision. Y. M. Choi; Validation. D. Y. Kim, Y. M. Choi; Visualization.

References

1. C. K. Moon et al., 2010, "Polymer composite materials", Sigmaphys, Seoul, pp. 3-15.
2. K. Niihara et al., 1996, "Fracture behavior and fracture toughness of particulate filled epoxy composites", *Materials Letters*, 27, pp. 21-25. ([https://doi.org/10.1016/0167-577X\(95\)00254-5](https://doi.org/10.1016/0167-577X(95)00254-5))
3. A. Chatterjee and M. S. Islam, 2008, "Fabrication and characterization of TiO₂-epoxy nanocomposites", *Materials science and Engineering A*, 487, pp. 574-585. (<https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.11.052>)
4. I. Jasiuk et al., 2005, "Experimental trends in polymer nanocomposites-a review", *Materials Science and Engineering A*, 393, pp. 1-11. (<https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.09.044>)
5. Juan J. de Pablo et al., 2005, "Local mechanical properties of polymeric nanocomposites", *Physical review E*, Vol. 72, No. 3, pp. 091801. (<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.72.031801>)
6. R. M. Laine, J. W. Choi and I. H. Lee, 2001, "Organic-Inorganic Nanocomposites with Completely Defined Interfacial Interactions", *Adv. Mater*, 13, No. 11, pp. 800-803. ([https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200106\)13:11<800::AID-ADMA800>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200106)13:11<800::AID-ADMA800>3.0.CO;2-G))
7. P. H. Wu et al., 2009, "Enhancing mechanical properties of an epoxy resin using liquid nano-reinforcements", *Materials Science and Engineering A*, 512, pp. 139-142. (<https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.01.023>)
8. Z. Y. Yuan, 2004, "Titanium Oxide nanotubes nanofibers and nanowires", *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects*, 241, pp. 173-183. (<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.04.030>)