

B-stage 레진 필름의 카본나노튜브 분산도 평가 및 제조공정 최적화

오영석* · 박태훈* · 변준형* · 이진우* · 김병선* · 조치룡**†

Carbon Nano Tube Dispersion Evaluation in B-stage Resin Films

Young-Seok Oh*, Tea-Hoon Park*, Joon-Hyung Byun*, Jin-Woo Yi*,
Byung-Sun Kim*, Chee-Ryong Joe**†

ABSTRACT: An appropriate way to fabricate a hybrid composite containing evenly dispersed carbon nano tubes(CNTs) is to stacking B-stage resin films that contain evenly dispersed CNTs and various reinforcing fiber layers alternatively. In the present study, B-stage resin films are manufactured via shear mixing and three-roll milling. CNT dispersion in resin via these two processes are evaluated by SEM on their fracture surfaces. For more efficient process, the dispersivities are evaluated according to the number of calendering passes. Samples are made for different number of passes during calendering, and their dispersions are evaluated via SEM fractographs as well as by measuring their electrical conductivities. Additionally, the optimal process conditions are obtained by measuring the electrical conductivity and evaluating their dispersivity of the samples prepared by gap mode and force mode.

초 록: B-stage 레진 필름에 탄소나노튜브(CNT) 등을 균일하게 분포시킨 뒤에 기타의 보강섬유 층과 함께 여러 겹으로 적층하여 하이브리드 형태의 복합재료를 만드는 방법은 유용하다. 본 연구에서는 CNT가 포함된 에폭시 레진으로부터 shear mixing 및 Three-roll mill 공정을 이용하여 B-stage 레진 필름을 제작하였다. 두 공정을 통해 형성된 CNT/레진 복합재 필름의 분산도를 파단면의 SEM 관찰을 통해 분석하였다. 보다 효율적인 공정을 위해 Calendering pass 횟수에 따른 분산도를 평가하였다. Pass의 횟수에 따른 샘플을 제조하고 CNT 분산도는 SEM 이미지를 통해 확인하고, 전기 전도도 측정을 통해 분석하였다. 추가적으로 gap mode, force mode를 통해 제작한 각각의 샘플의 전기 전도도를 측정하여 CNT 분산도를 분석하였고 이를 통해 최적공정을 도출하였다.

Key Words: B-stage Resin, 탄소나노튜브(Carbon nano tube), 분산도평가(Dispersion evaluation), SEM, 전기전도도 (Electrical conductivity)

1. 서 론

자동차의 연비향상 및 이산화탄소 배출 저감을 위해 자동차 경량화를 위한 초경량 차체개발이 자동차 미국, 일본 등 자동차 산업 선진국을 중심으로 수행되고 있다. 특히 하이브리드카와 전기자동차와 같은 미래형 자동차의 경우 추가 장치 장착에 따른 무게증가를 보상하기 위해 기존 차체

에 사용되고 있는 철강소재를 대체하여 고강도 강, 마그네슘합금, 알루미늄합금, 섬유강화플라스틱 소재를 사용하고 있다[1]. 섬유강화 복합재료는 타소재에 비하여 여러 이점이 있어 우주항공, 스포츠 분야를 넘어 건축 및 자동차 산업에도 그 활용범위가 확대되고 있다[2].

탄소나노튜브 및 탄소섬유로 대표되는 탄소 복합재료는 기계적, 전기적 특성이 뛰어나고 기존 금속 물질 대비 비강

Received 29 November 2016, received in revised form 15 December 2016, accepted 19 December 2016

*Composites Research Center, Korea Institute of Materials Science, Changwon, Korea

**†School of Mechanical Engineering, Changwon National University, Changwon, Korea, Corresponding author (E-mail: jcr@changwon.ac.kr)

도가 높아 경량 다기능성 복합재의 강화 물질로서 그 활용도가 매우 높다. 하지만 탄소 소재 자체 갖는 매우 안정적인 표면 특성으로 인해 고분자 내에서의 균일한 분산이 어렵고 기지와와의 접착 특성이 약해 실제 그 활용 분야는 우주항공 및 특수 소재 분야 등에 제한되어 있다. 이러한 기술적 어려움을 극복하기 위해 우선 B-stage 레진 필름에 탄소나노튜브(CNT) 등을 균일하게 분포시킨 뒤에 기타의 보강섬유 층과 함께 여러 겹으로 적층하여 하이브리드 형태의 복합재료를 만드는 방법이 발전하고 있다.

본 연구에서는 B-stage 레진 필름의 CNT 분산도를 평가하고 CNT의 균일한 분포를 위해 필요한 최적의 성형조건을 찾아내는 연구를 행하고자 한다.

2. 카본나노튜브(CNT)가 포함된 B-stage 레진 필름의 제조

CNT가 포함된 에폭시 레진에 shear mixing 및 Three-roll mill 방법[3]을 이용하여 균일한 CNT 분산을 유도하였다. Fig. 1에 homomixer와 three-roll mill에 관한 공정도가 있다.

Homomixer의 경우 moving part와 stationary part의 간격을 다소 넓게 유지하더라도 3000 rpm 이상의 속도로 shear를 부여하여 최대한 균일한 분산이 되도록 하였다. Three-roll mill 방법에서는[3] 기계특성상 roller 회전속도를 200 rpm으로 고정하고 Material feed를 조절하여 균일한 두께의 박막을 제조하였다.

3. B-stage 레진 필름의 CNT 분산도 평가

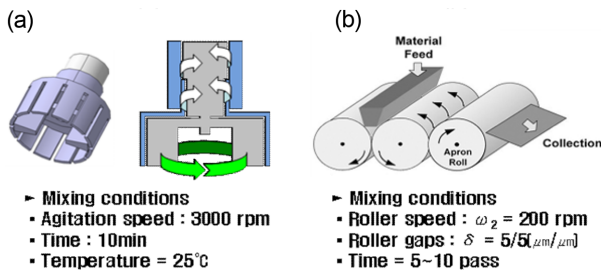


Fig. 1. Schematics of homomixer and three-roll mill processing

상기 두 분산 공정을 통해 형성된 CNT/레진 복합재 필름의 분산도를 확인하기 위해 필름의 파단면을 형성하고 이를 SEM으로 관찰하였다. Fig. 2에 homomixer와 three-roll mill 공정에 의해 제작된 B-stage 레진 박막의 SEM image가 있다.

Homomixer를 사용한 경우, CNT가 응집된 부분과 함께 수직만 존재하는 영역을 높은 빈도로 확인할 수 있었다. 이에 반해, Three-roll mill 방법으로 분산된 샘플에서는 CNT가 전반적으로 고르게 분산되어 있음을 확인할 수 있었고, 수직만 존재하는 영역은 거의 관찰되지 않았다. 이를 통해 적합한 CNT 복합재 필름을 제조하기 위해서는 적절한 분산방법의 선정이 중요함을 확인할 수 있었고, Three-roll mill 형식의 CNT 분산법이 복합재료 제조에 있어 강점이 있음을 확인하였다.

보다 효율적인 공정을 위해 Calendering pass 횟수에 따른 분산도를 평가하기로 하고, 최적 pass 횟수가 CNT의 분산 정도에 밀접한 연관성이 있을 것이라는 가설을 바탕으로 연구를 진행하였다.

Pass의 횟수에 따른 샘플을 제조하였고 CNT 분산도를 SEM 이미지를 통해 확인한 뒤, 전기 전도도 측정을 통해 추가적인 분석을 진행하였다. 전기 전도도는 표면 전도도 측정 장비인 MCP-T610을 통해 4-point probe 방식으로 측정하여 분석하였다.

Fig. 3에 Calendering pass 횟수에 따른 분산도 확인 SEM 이미지가 있고, Fig. 4에는 Calendering pass 횟수에 따른 전기 전도도 변화 그래프가 있다.

CNT가 3 wt% 포함된 레진 필름의 pass 횟수에 따른 CNT 분산도를 SEM 이미지를 통해 확인해 보면, pass 횟수를 증가시킬수록 레진이 풍부한 영역이 감소하고, 5-6회 이상부터는 CNT가 균일하게 분포되어 SEM 이미지 상으로는 거의 균일하게 분산된 CNT만 확인할 수 있었다.

Calendering pass 횟수에 따라 $6 \times 6 \text{ cm}^2$ 크기의 필름 시편을 제조하고 면저항 측정을 통해 전기 전도도를 계산하였다. 위치에 따른 표면 전기 전도도의 분포는 pass의 횟수에 상관없이 비교적 작은 값을 보였기에 Three-roll mill 방법을 통해서 제작할 경우 균일한 CNT의 분포는 안정적으로

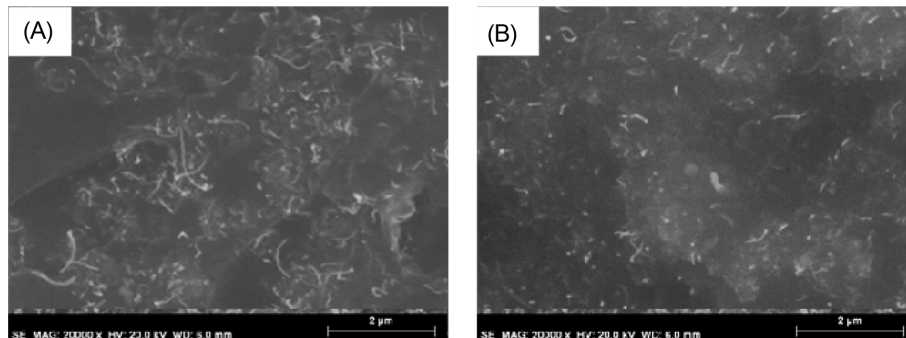


Fig. 2. SEM images of B-stage resin films processed using homomixer (A) and three-roll mill (B)

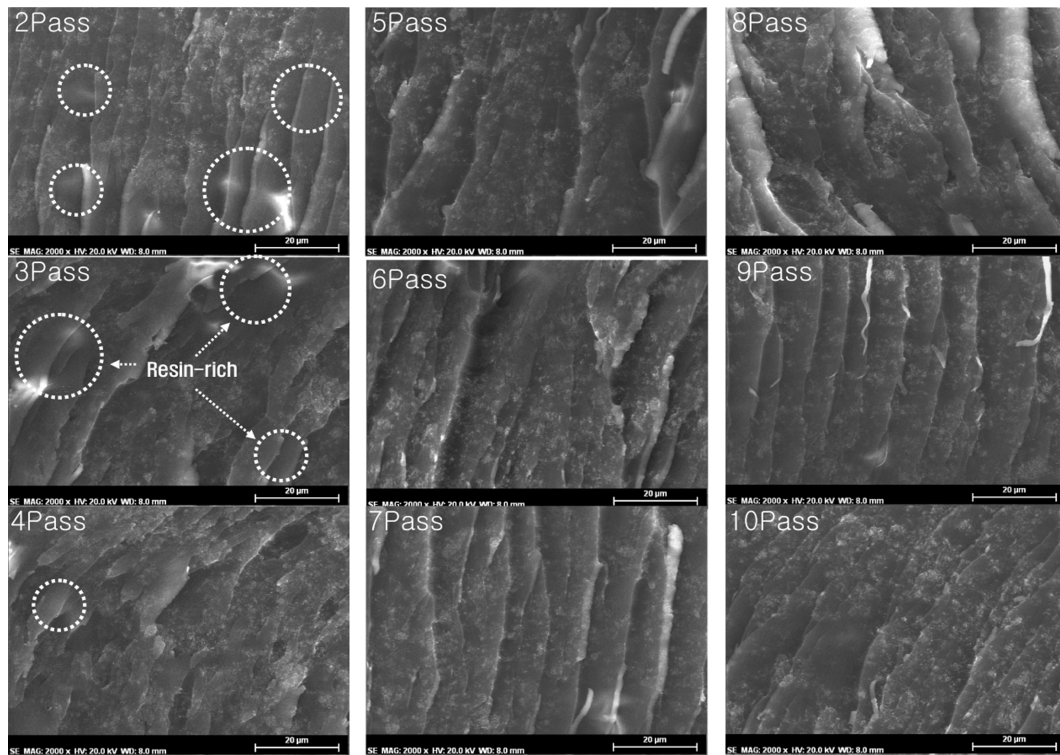


Fig. 3. SEM images for different number of calendaring passes

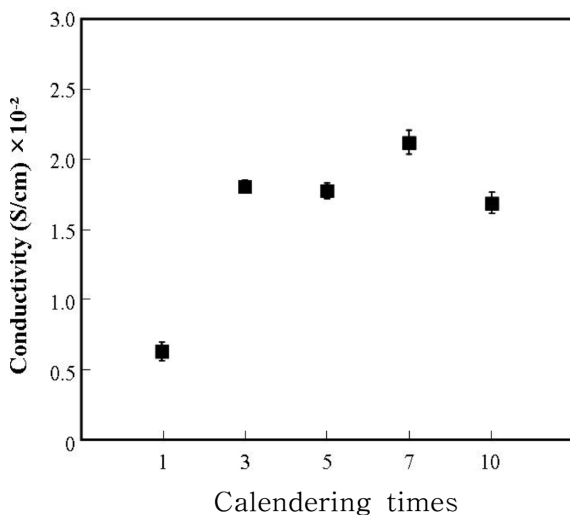


Fig. 4. Electric conductivity variation for different number of calendaring passes

확보할 수 있는 것으로 판단되었다. Pass의 횟수가 증가하면서 전기 전도도가 증가하는 것을 확인할 수 있었는데 5회 이상의 경우 그 증가폭이 감소하거나 거의 유사한 수치를 보이기에 공정에 소요되는 시간적 측면을 고려했을 때, 전기 전도도를 위한 최적 pass는 5회로 결정하였다.

Three-roll mill 공정의 경우 roller의 회전 속도뿐만 아니라 roller 사이의 간격의 조절하여 조건을 달리할 수 있다. Gap mode에서 5 μm 롤 간격을 통해 형성된 복합재와, force

mode를 통해 0.5 μm 롤 간격을 유지하며 형성한 복합재를 비교하였다.

Fig. 5에 Gap mode에서 CNT 농도를 달리하여 형성한 복합재 단면의 SEM 이미지가 있고 Fig. 6에 Force mode에서 CNT 농도를 달리하여 형성한 복합재 단면의 SEM 이미지가 있다.

Gap mode의 경우 CNT의 각 함량에 따라 다수의 CNT 뭉침 영역과 resin-rich 영역이 존재함을 확인하였다. 이에 반해 force mode의 경우 CNT의 함량과 상관없이 각 농도에서 균일한 분산 상태를 보였으며, 특히 투입할 수 있는 CNT 함량을 더 증가시킬 수 있는 force mode에서는 최대 13 wt%까지 CNT 함량을 증가시킬 수 있었다. 결과적으로 force mode를 통해 0.5 μm 롤 간격을 유지할 경우 고함량 CNT 분산 복합재 필름을 제조할 수 있음을 확인하였다.

추가적으로 복합재 필름에서 CNT의 분산도를 정량화하기 위해 gap mode, force mode를 통해 제작한 각각의 샘플의 전기 전도도를 측정하였다.

Fig. 7에 Gap mode 및 force mode 공정에서 CNT 함량에 따른 전기전도도 특성을 비교한 그래프가 있다.

전반적인 전기 전도도는 force mode를 통해 제작한 샘플이 gap mode를 통해 제작한 샘플보다 높음을 확인할 수 있었는데, 오히려 CNT 농도에 따른 전기 전도도의 증가율은 gap mode가 더 높게 확인되었다. 이는 force mode의 경우, 낮은 CNT 농도에서도 이미 균일하게 CNT가 분산되어 전기 전도도에 반영이 되었지만, gap mode의 경우 percolation

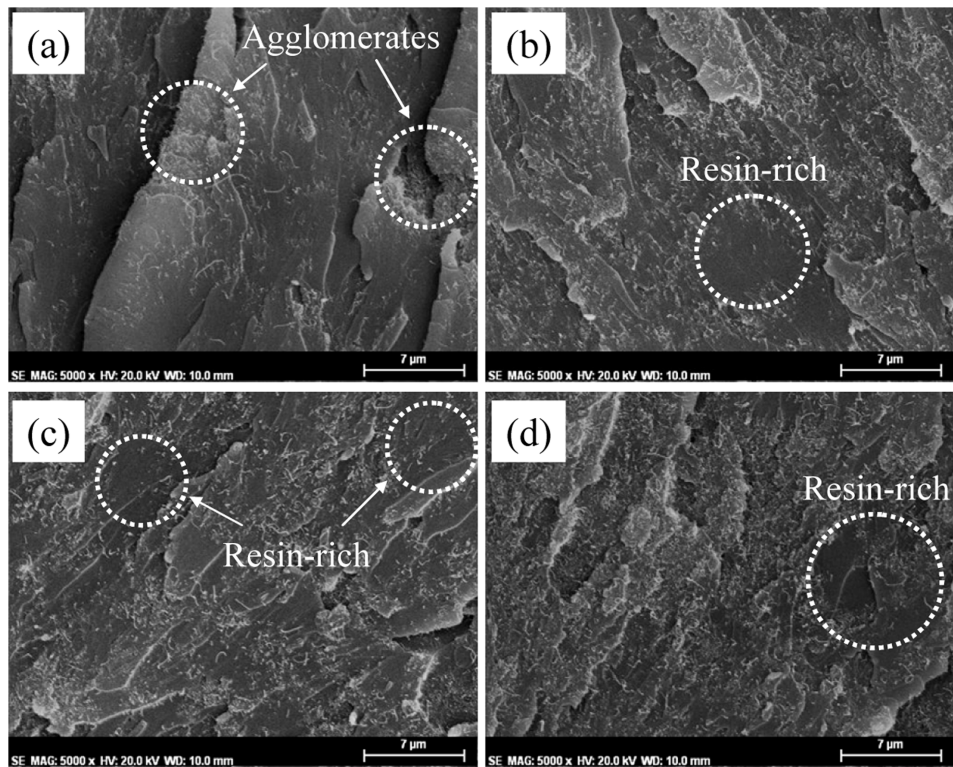


Fig. 5. SEM images for different CNT weight percent composites in gap mode. (a) 3 wt%, (b) 5 wt%, (c) 7 wt%, (d) 10 wt%

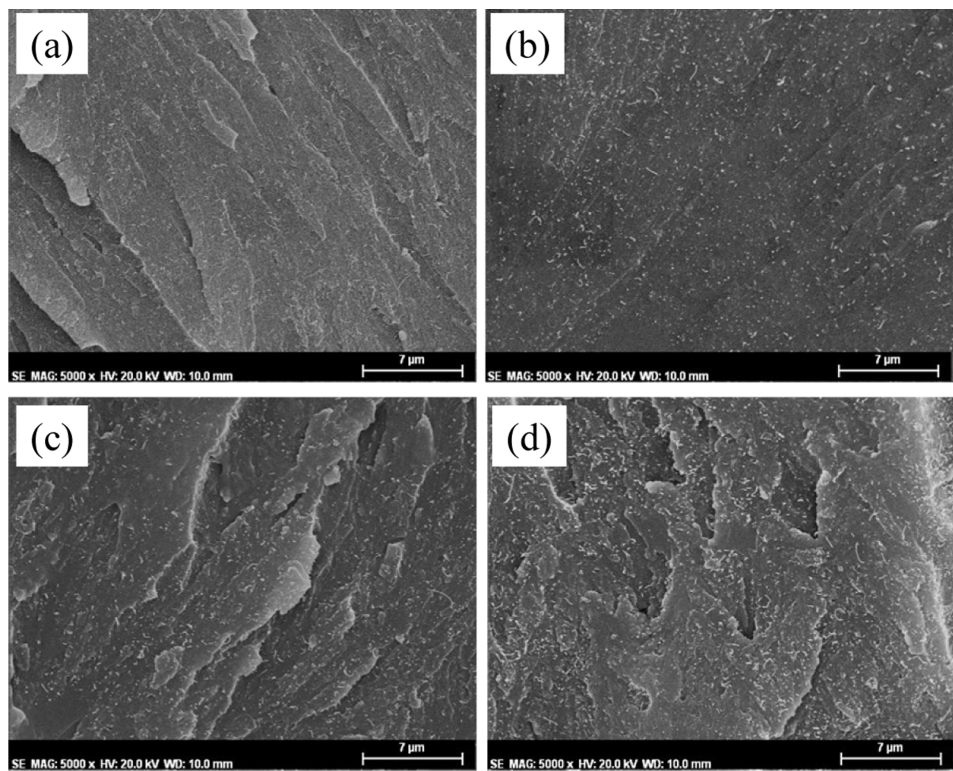


Fig. 6. SEM images for different CNT weight percent composites in force mode. (a) 3 wt%, (b) 5 wt%, (c) 7 wt%, (d) 10 wt%

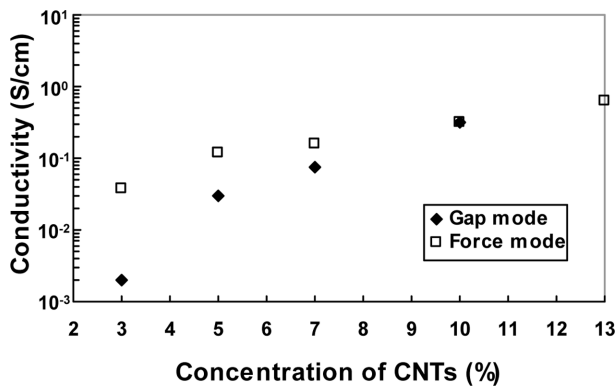


Fig. 7. Electrical conductivity variations for different CNT weight percent in gap mode and force mode processes

에 이르지 못해 농도 증가에 따른 전기 전도도 증가 현상이 크게 나타나는 것으로 분석할 수 있다.

4. 결 론

CNT가 포함된 에폭시 레진에 shear mixing 및 Three-roll mill 방법을 이용하여 균일한 CNT 분산을 유도하였다. 이 두 분산 공정을 통해 형성된 CNT/레진 복합재 필름의 분산도를 확인하기 위해 필름의 파단면을 형성하고 이를 SEM으로 관찰하였다.

Homomixer를 사용한 경우, CNT가 응집된 부분과 함께 수지만 존재하는 영역을 높은 빈도로 확인할 수 있었다. 이에 반해, Three-roll mill 방법으로 분산된 샘플에서는 CNT가 전반적으로 고르게 분산되어 있음을 확인할 수 있었다. 이를 통해 Three-roll mill 형식의 CNT 분산법이 복합재료 제조에 있어 강점이 있음을 확인하였다.

보다 효율적인 공정을 개발하기 위해 Calendering pass에 따른 분산도를 평가하였다. pass의 횟수에 따른 샘플을 제조하고 CNT 분산도는 SEM 이미지를 통해 확인하고, 전기 전도도 측정을 통해 분석하였다.

CNT가 3 wt% 포함된 레진 필름의 pass 횟수에 따른 CNT 분산도를 SEM 이미지를 통해 확인해 보면, pass 횟수를 증가시키수록 레진이 풍부한 영역이 감소하고, 5-6회 이상부터는 CNT가 균일하게 분포되어 SEM 이미지 상으로는 거의 균일하게 분산된 CNT만 확인할 수 있었다.

Pass의 횟수가 증가하면서 전기 전도도가 증가하는 것을

확인할 수 있었는데 5회 이상의 경우 그 증가폭이 감소하거나 거의 유사한 수치를 보이기에 공정에 소요되는 시간적 측면을 고려했을 때, 전기 전도도를 위한 최적 pass는 5회로 결정하였다.

Gap mode의 경우 CNT의 각 함량에 따라 다수의 CNT 뭉침 영역과 resin-rich 영역이 존재함을 확인하였다. 이에 반해 force mode의 경우 CNT의 함량과 상관없이 각 농도에서 균일한 분산 상태를 보였으며, 특히 투입할 수 있는 CNT 함량을 더 증가시킬 수 있는 force mode에서는 최대 13 wt%까지 CNT 함량을 증가시킬 수 있었다. 결과적으로 force mode를 통해 0.5 μm 롤 간격을 유지할 경우 고함량 CNT 분산 복합재 필름을 제조할 수 있음을 확인하였다.

추가적으로 gap mode 및 force mode를 통해 제작한 각각의 샘플의 전기 전도도를 측정하였다. 전반적인 전기 전도도는 force mode를 통해 제작한 샘플이 gap mode를 통해 제작한 샘플보다 높음을 확인할 수 있었는데, 오히려 CNT 농도에 따른 전기 전도도의 증가율은 gap mode가 더 높게 확인되었다. 이는 force mode의 경우, 낮은 CNT 농도에서도 이미 균일하게 CNT가 분산되어 전기전도도에 반영이 되었지만, gap mode의 경우 percolation에 이르지 못해 농도 증가에 따른 전기 전도도 증가 현상이 크게 나타나는 것으로 사료된다.

후 기

This research is financially supported by Changwon National University 2015~2016.

REFERENCES

1. Hirsch, J., and Laukli, H.I., "Aluminum in Innovative Light-weight Car Design", Paper Presented at the 12th International Conference on Aluminum Alloys, Yokohama, Japan, 5 September 2010, pp. 46-53.
2. Wang, Z.-J., Kwon, D.-J., Park, J.-K., Lee, W.-I., and Park, J.-M., "Microstructure and Ablation Performance of CNT-phenolic Nanocomposites", *The Journal of the Korean Society for Composite Materials*, Vol. 26, No. 6, 2013, pp. 309-314.
3. Kim, H.W., Lim, C.Y., and Kang, S.B., "Fabrication of High Mg Containing Al-Mg Alloy Sheets by Twin Roll Strip Casting", *Advanced Materials Research*, 29-30, 2007, pp. 83-86.