

탄소나노튜브/아교 접착제를 이용한 돌침대용 목재 샌드위치 복합재의 계면, 열적 및 방수특성 증가

김종현* · 권동준* · 신평수* · 백영민* · 박하승* · 문선옥** · 박종만*†

Improvement on Interfacial, Thermal, and Water Resistance Properties of Wood Sandwich Composites for Stone Bed using CNT-Animal Glue Adhesive

Jong-Hyun Kim*, Dong-Jun Kwon*, Pyeong-Su Shin*, Yeong-Min Baek*, Ha-Seung Park*,
Sun-Ok Moon**, Joungh-Man Park*†

ABSTRACT: Animal glue, a water-soluble adhesive, has been used historically for high-performance traditional furniture despite the disadvantage of weakness against moisture. Many scientists studied the ways to improve water resistance of animal glue. Improvements on the interfacial, thermal, and water resistance properties of wood sandwich composites (WSC) was studied with carbon nanotube (CNT) wt% in animal glue. Real-time temperature of WSC was measured after WSC was heated with increasing CNT wt%. Lap shear test was performed to determine the interfacial properties of wood and animal glue with CNTs. Water resistance properties of animal glue were determined by lap shear test using specimens dipped in water and the results were compared with the dry case. Hydrophobicity of animal glue by static contact angle was correlated with the variation of lap shear test. Interfacial, thermal, and water resistance properties for animal glue were improved with properly added CNTs.

초 록: 아교는 수용성을 띠는 접착제로, 이 특징에 의해 물에 약하다는 단점에도 불구하고 전통적인 고가구에 많이 사용되어 왔다. 이러한 단점을 개선하기 위하여 많은 연구가 진행되고 있다. 본 연구에서는 탄소나노튜브를 도입에 따른 아교의 계면특성 및 열적특성 그리고 방수특성 개선에 대한 연구를 진행하였다. 탄소나노튜브의 비율이 증가함에 따라 아교를 이용하여 접착한 돌침대용 목재 샌드위치 판 상부의 실시간 온도측정을 진행하였다. 나무와 아교접착제 간의 계면특성의 변화를 알아보기 위하여 랩 전단 실험을 실시하였고, 습도가 높아짐에 따라 물성이 약해지는 아교의 단점을 개선하기 위하여 탄소나노튜브를 도입에 따른 아교의 방수특성이 개선되는지 대한 실험을 진행하였다. 랩 전단시편을 물에 담근 후 랩 전단 실험을 진행하여 기존의 결과와 비교하여 차이가 얼마나 나는지 비교하였다. 이를 증명하기 위하여 물과의 정적 접촉각을 이용해 탄소나노튜브의 함량에 따른 아교접착제의 소수성 정도를 비교하였다. 실험결과 아교 접착제에 탄소나노튜브를 도입으로 계면특성, 열적특성 및 방수특성이 개선되었다.

Key Words: 탄소나노튜브(CNT), 계면특성(Interfacial properties), 열적특성(Thermal properties), 방수특성(Water resistance properties)

Received 5 May 2017, received in revised form 29 August 2017, accepted 30 August 2017

*Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Center for Creative Human Resource & Convergence Materials, Engineering Research Institute, Gyeongsang National University

*†Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, Corresponding author (E-mail: jmpark@gnu.ac.kr)

**Major of Environmental Materials Science, Institute of Agriculture and Life Science Gyeongsang National University

1. 서 론

아교는 예로부터 접착제, 교착제 등으로 많이 사용되어 왔는데, 현재는 전통공예 및 전통가구 등에 많이 사용되고 있다[1]. 아교는 친환경 접착제로써 최근 사용되는 접착제와는 다르게 수용성을 띄며, 이를 개선하기 위하여 비수용성 바인더인 고무, 식물성 수지 또는 화학적 경화제로 명반, 포름알데히드, 과망간산칼륨 등을 사용하여 방수가 되도록 하여 사용되고 있다[2]. 이러한 물질 외에도 작업성을 개선하기 위해 금속염, 에센셜 오일, 용매 및 희석제를 비롯한 다양한 첨가물이 들어가게 되고, 이러한 점에 의하여 접착제 자체 내에서 발생할 수 있는 화학적 분해에 의한 부산물이 사람에게 유해할 뿐만 아니라 인접한 기지재에 미치는 영향을 예측하기가 매우 힘들다[3]. 이러한 점 때문에 비록 아교의 방수특성이 좋지 않음에도 불구하고 전통공예에서는 문화재의 보존을 위하여 첨가제가 들어가지 않은 아교를 사용하고 있다[4].

게코 도마뱀의 발바닥의 미세 융털에서 게코 도마뱀의 접착 메커니즘은 거칠기가 다양한 표면에 강하게 접착하는 특징을 가지고 있다[5,6]. 이러한 특징에서 착안하여 나노크기의 고무 입자, 실버 나노 와이어 및 플레이크, 그래핀, 탄소나노튜브 등 나노 입자를 이용한 접착제에 대한 연구는 이전부터 활발하게 진행되고 있는 추세이다[7]. 특히, 탄소나노튜브를 부가한 접착제는 높은 기초 물성 및 전기 전도성을 가지고 있다[8]. 그리고 탄소나노튜브는 높은 형상비와 물리적 및 화학적 특성을 갖기 때문에, 적은 양으로도 높은 접착성을 펼 수 있다[9]. 이 특성에 의해 소수성 및 화학적으로 안정된 표면을 가지게 되어 탄소나노튜브를 이용한 접착제의 경우 열 및 물에 높은 내구도를 가질 수 있다[10].

본 연구에서는 목재 샌드위치 복합재를 제작할 때 아교 접착제에 탄소나노튜브를 도입에 따라 방수특성을 개선함과 동시에 열적특성 및 접착특성에 대한 변화를 알아보는 것을 목적으로 하였다. 접착특성을 알아보기 위하여 랩 전단 실험을 진행하였고, 랩 전단 시편을 증류수에 담근 후 랩 전단 실험을 함으로써 방수특성을 평가하였다. 열적특성은 목재 샌드위치 복합재를 핫플레이트로 가열함에 따라 온도변화를 실시간으로 측정 및 열화상카메라를 이용한 관찰하였고 이를 통하여 평가를 진행하였다. 실험 결과 접착, 방수 및 열적특성이 CNT를 도입에 따라 개선되었고, 그에 따른 최적조건 또한 찾을 수 있었다.

2. 실 험

2.1 재료

본 논문에서 목재는 느티나무를 사용하였으며 경상대학교 전통목공예·가구사업단에서 제공받은 것을 사용하였

다. 아교는 공업용 아교(덕영 젤라틴, 한국)를 증류수에 3 대 7 비율로 하여 60°C에서 녹인 후 사용하였고, 석재/목재 복합재의 흡습특성 및 접착특성을 개선시키기 위하여 탄소나노튜브(카본 나노-머티리얼 테크놀로지, 한국)를 사용하였다. 탄소나노튜브는 직경 20 nm, 길이 10 μm 를 이용하였으며, 탄소나노튜브는 0.1, 0.5, 1, 2 wt%로 비율을 점차 증가시켜 아교에 넣은 후 초음파 분산기(VC-505, 소닉스 앤 머티리얼스, 미국)를 이용하여 25%의 진폭으로 30분간 분산시켜 이용하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 탄소나노튜브 함량에 따른 아교의 최적의 접착특성을 파악하기 위한 랩 전단 실험

ASTM-D5868의 기준으로 목재를 접착하였다. 접착된 면은 폭이 25 mm이며, 길이는 12 mm로 접착 면에서의 전단 응력을 탄소나노튜브 함량에 따라 평가하였다. 만능시험기(HIK-S, 로이드, 영국)를 이용하여, 1분 당 3 mm의 속도로 실험을 진행하였다. 시편은 각 조건별 3개씩 진행한 후 평균 결과를 이용하여 결과를 분석하였다. 상온에서 실험을 진행하였으며 아교 접착제의 건조는 건조오븐(FO-600M, 제이오 테크, 한국)에 5 psi의 압력, 60°C 조건하에 24시간 동안 건조를 진행하였다. 실험 후 파단 형태를 확인하기 위하여 파단면을 반사 현미경(AM4515, 암모 일렉트로닉스, 대만)을 이용하여 관찰을 실시하였다.

2.2.2 탄소나노튜브 함량에 따른 아교의 방수특성을 파악하기 위한 물에 대한 침투특성 실시간 관찰

습기에 약한 아교의 방수특성이 탄소나노튜브를 도입에 따라 개선되었는지 알아보기 위하여 물에 담근 후 랩 전단 응력의 변화를 알아보았다. 위의 랩 전단 실험 시편 제작 조건과 동일한 조건으로 시편을 제작하였고, 그 후 증류수에 12시간 동안 담가 놓았다. 그 후 랩 전단 실험을 진행하였다. 위와 동일한 실험 조건으로 실험을 진행하였다. 이 실험의 결과를 뒷받침하기 위하여 물을 이용한 아교접착제의 정적접촉각을 측정하였다. 아교를 유리판에 얇게 펴 바른 후 건조작업을 진행하였고, 그 후 주사기 및 실린지를 이용하여 직경 1 mm의 물방울을 떨어뜨렸다. 이를 반사 현미경을 이용하여 관찰하였고, 피타고라스 방식을 이용하여 접촉각을 측정하였다.

2.2.3 탄소나노튜브 함량에 따른 아교의 최적의 열적특성을 파악하기 위한 실시간 온도 측정

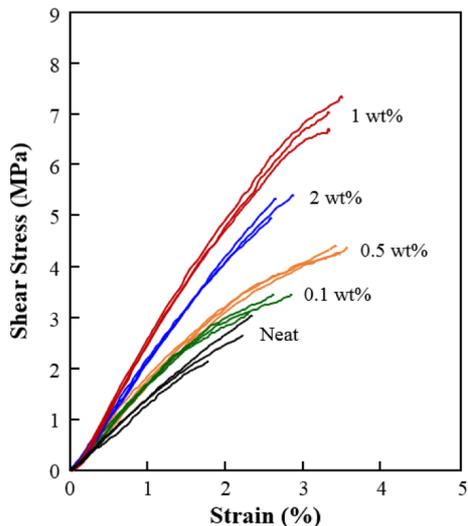
아교 접착제에 탄소나노튜브를 도입에 따른 목재/목재 복합재의 열적특성을 알아보기 위하여 핫플레이트(PC-620D, 코닝, 미국)로 시편을 가열하였고, 멀티미터(34972a, 애질런트 테크놀로지스, 미국) 및 적외선 열화상 카메라(FLIR E40, 플리어 시스템, 미국)로 시편의 표면온도를 관찰하였

다. 열적 시험의 조건은 가열온도 80°C로 하였다. 목재를 저속시편절단기(IN-310, 아이넥서스, 한국)를 이용하여 가로·세로 25 mm, 두께 10 mm로 재단하였다.

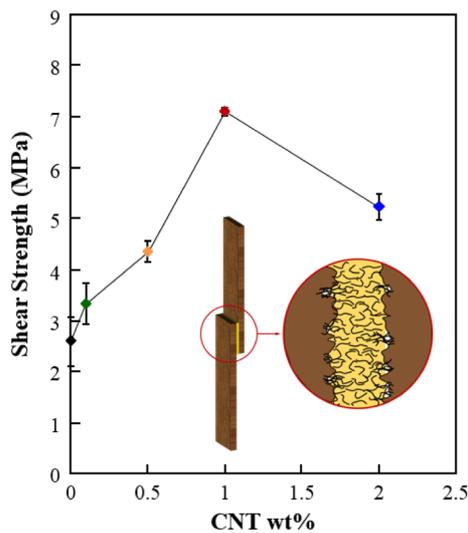
3. 결과 및 고찰

3.1 탄소나노튜브 함량에 따른 아교 접착특성 결과

Fig. 1은 탄소나노튜브의 함량에 따른 아교 접착제를 이용하여 접착한 나무 샌드위치 복합재의 랩 전단실험결과이다. 탄소나노튜브를 넣지 않은 아교접착제를 이용한 경우 전단강도는 2.6 MPa가 나온 것을 볼 수 있었으나, 아교 접착제 내의 탄소나노튜브의 함량이 증가함에 따라 전단강도가 7.3 MPa까지 증가하는 것을 볼 수 있었다. 하지만



(a)

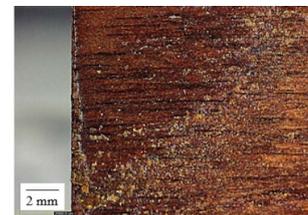


(b)

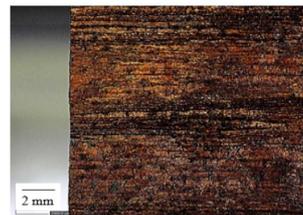
Fig. 1. Lap shear strength of SWC with CNT wt%: (a) S-S curve; and (b) shear strength

1 wt% 이상 탄소나노튜브가 들어간 경우에는 전단강도가 5.2 MPa까지 감소하였고, 이를 통하여 1 wt%의 탄소나노튜브가 들어간 경우에 접착특성이 최적임을 판단하였다. 느티나무는 자체의 결에 의해 표면에 다양한 깊이의 거칠기가 있는 것을 볼 수 있다. 표면의 거칠기에 따른 접착력이 증대 될 수는 있으나, 오히려 아교가 깊숙이 침투하지 못해 빈 공간이 발생한다. 이 빈 공간에 크기가 미세한 탄소나노튜브가 들어가게 됨으로써 갈고리와 같은 역할을 하여 접착특성이 개선됨을 모식도를 통하여 제시하였다. 반면 2 wt%의 결과와 같이 탄소나노튜브가 필요이상으로 들어가게 되는 경우, 아교 자체의 물성이 하락되기 때문에 오히려 접착특성이 저하되었다.

Fig. 2는 랩 전단 실험 후 파단면을 반사현미경을 통하여 관찰 한 결과이다. 탄소나노튜브를 넣지 않은 아교의 경우 파단면에 접착제인 아교만 파단되어 부스러기가 남았고, 기지재인 느티나무는 파단되지 않은 것 볼 수 있었다. 하지만 탄소나노튜브의 함량이 증가됨에 따라 느티나무가 파단되는 것을 볼 수 있었고, 1 wt%의 탄소나노튜브를 넣은 아교를 이용한 경우 느티나무의 파단면이 가장 큰 것을 볼 수 있었다. 그리고 2 wt%의 경우 파단면이 다시 감소되는 것을 볼 수 있었다. 이를 통하여 1 wt%의 탄소나노튜브가 들어간 아교를 사용하는 것이 최적임을 판단하였다.



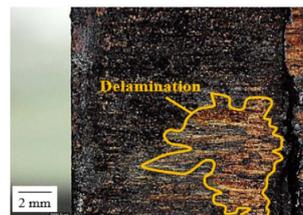
(a)



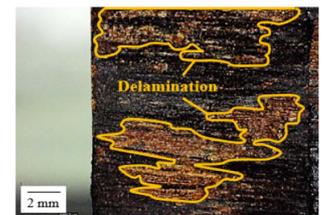
(b)



(c)



(d)



(e)

Fig. 2. Photographs of fractured surface after lap shear test with CNT wt%: (a) Neat; (b) 0.1; (c) 0.5; (d) 1; and (e) 2 wt%

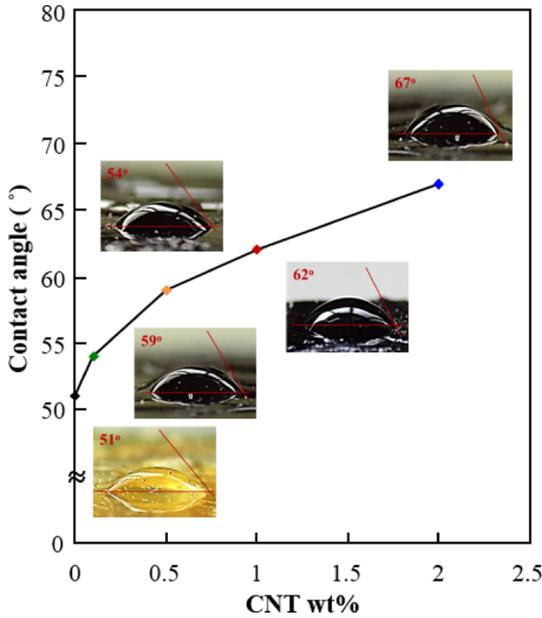


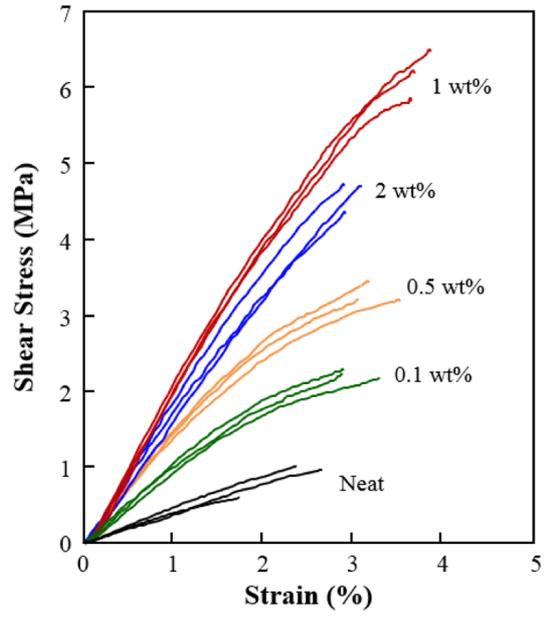
Fig. 3. Static contact angle with CNT wt% using water

3.2 탄소나노튜브 함량에 따른 아교의 방수특성 결과

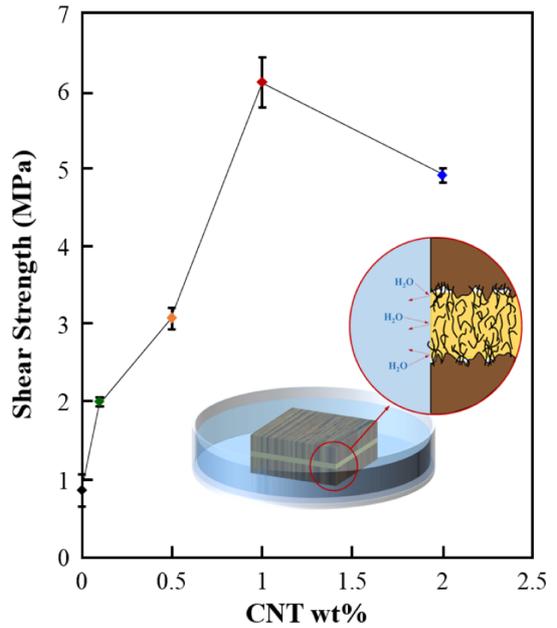
Fig. 3은 아교 접착제 내의 탄소나노튜브의 함량이 증가됨에 따른 정적접촉각 결과이다. 탄소나노튜브가 증가됨에 따라, 초기 정적 접촉각 역시 커지는 것 볼 수 있었다. 이는 탄소나노튜브에 의한 표면 거칠기 변화 및 표면에너지 변화에서 발생한 것으로, 탄소나노튜브를 넣음으로써 표면이 거칠어지고 소수성의 특성이 강화되기 때문에 물에 대한 초기 접촉각이 커지게 되는 것을 볼 수 있었다. 이러한 실험 결과를 통하여 아교의 약점인 방수특성을 개선하는 것에 탄소나노튜브를 도입하였다.

Fig. 4는 탄소나노튜브를 넣음에 따른 아교의 방수특성의 개선 정도를 알아보기 위하여 물에 담갔던 시편을 이용한 랩 전단 실험 결과이다. 이전의 결과와 비교해 보았을 때, 랩 전단 강도가 전체적으로 감소 된 것을 볼 수 있었다. 이를 이용하여 Fig. 5와 같이 감소율을 계산 해 보았을 때, 전체적으로 접착특성은 아교를 넣지 않은 아교의 경우 2.6 MPa에서 0.9 MPa로 약 70% 감소되었으나 탄소나노튜브의 비율이 증가함에 따라 랩 전단 강도의 감소율이 10%까지 감소되었다. 이를 통하여 탄소나노튜브가 물이 아교 층으로 침투되고, 용해되는 것을 저해하는 역할을 한다.

탄소나노튜브를 넣지 않은 시편의 경우에는 물에 담갔을 때, 물이 나무와 아교의 빈틈과 외곽부분의 아교와 닿으면서 용해됨에 따라 접착특성이 약화된다. 하지만 탄소나노튜브가 들어간 아교의 경우, 아교로 메울 수 없는 빈틈을 탄소나노튜브가 들어가게 되어 물의 침투를 최소화 하게 될 뿐 아니라, 소수성인 탄소나노튜브가 물의 침투를 방해하는 역할을 하게 되어 아교의 용해를 지연시키는 역할을 한다. 이에 의하여 접착특성이 약화되는 정도가 개선되었다.



(a)



(b)

Fig. 4. Lap shear strength of SWC after dipped water with CNT wt%: (a) S-S curve; and (b) shear strength

3.3 탄소나노튜브 함량에 따른 아교의 열적특성 결과

Fig. 6은 탄소나노튜브를 아교에 넣음에 따른 나무 샌드위치 복합재의 열적특성을 알아보기 위하여 복합재의 상부온도를 실시간으로 측정 한 결과이다. 탄소나노튜브를 함량에 따라 온도가 증가하는 속도가 빨라지는 것을 볼 수 있었고, 상부의 최고온도 또한 탄소나노튜브의 함량에 따라 높아지는 것을 볼 수 있었다. 그리고 핫플레이트의 온도를 내린 후 냉각하는 속도 또한 탄소나노튜브의 함량에 따라

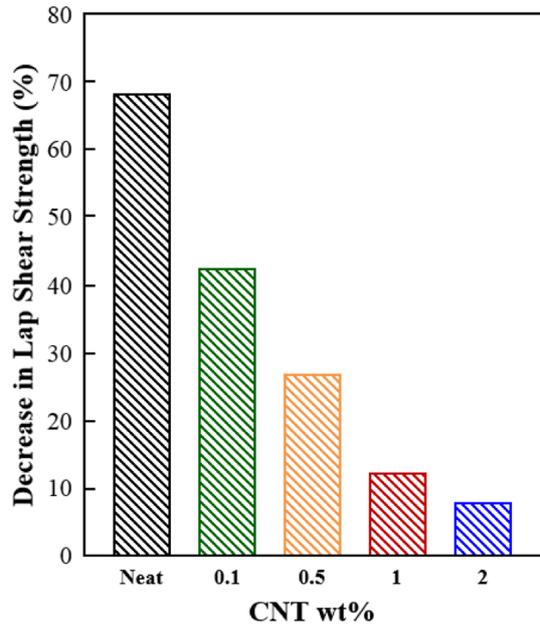


Fig. 5. Decrease in lap shear strength of animal glue with CNT wt%

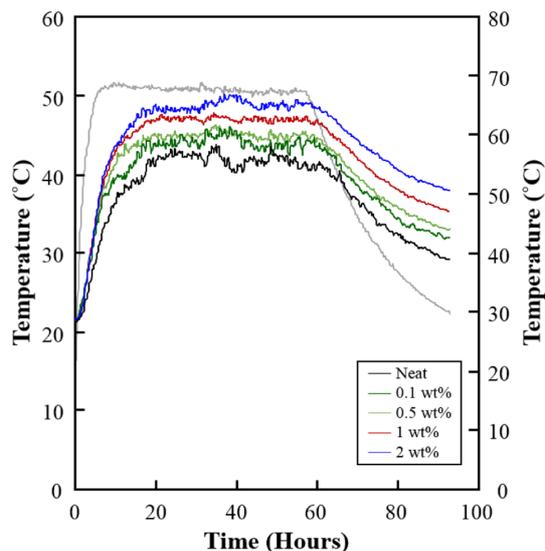


Fig. 6. Real time measurement of specimen temperature with CNT wt%

지연됨을 볼 수 있었다. 이를 통하여 탄소나노튜브가 나무 샌드위치 복합재의 열전도를 더욱 빠르게 하는 역할을 하는 것을 볼 수 있었다.

Fig. 7는 이러한 과정을 적외선 열화상 카메라를 이용하여 관찰한 결과이다. 적외선 열화상 카메라 관찰 결과, 아직 가열을 시작하지 않았을 때 5개의 시편 온도가 모두 비슷한 것을 볼 수 있었으나, 가장 온도가 높은 20분일 때, 탄소나노튜브의 함량이 많아질수록 상부온도가 높은 것을 볼 수 있었다. 냉각하는 과정인 90분에서 관찰한 결과 탄소나노튜브의 함량이 많아짐에 따라 온도가 비교적 높은 것을

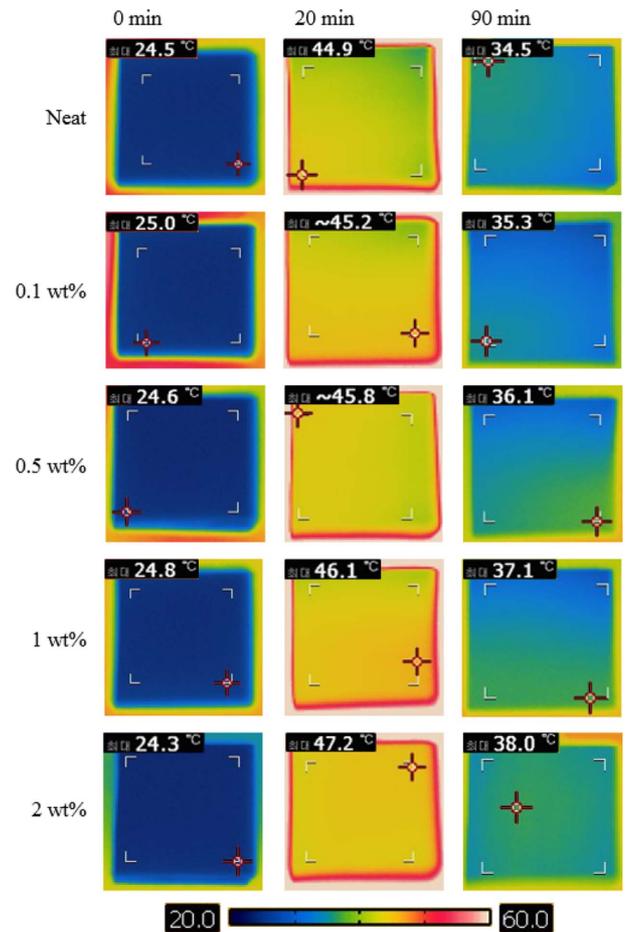


Fig. 7. Photographs of specimen using infrared thermal camera with CNT wt%

보아 온도 유지가 잘 되었다.

4. 결론

본 연구는 아교 접착제에 탄소나노튜브를 도입에 따른 접착, 방수, 열적특성에 대해 평가를 진행하였다. 이러한 3가지 특성은 전통 가구인 돌침대의 특성을 개선하기 위해 연구를 진행하였다. 실험결과 탄소나노튜브를 넣음에 따라 접착, 방수, 열적특성이 개선됨을 알 수 있었다.

접착특성의 경우 1 wt%의 탄소나노튜브를 함량 한 아교 접착제를 사용하였을 때 가장 물성이 높은 것을 알 수 있었다. 이는 아교가 미처 스며들지 못한 깊은 틈을 탄소나노튜브가 침투됨으로써, 갈고리역할을 하여 접착특성이 증대되었음을 제시하였다. 2 wt%의 경우 오히려 물성이 감소되었는데 이는 탄소나노튜브가 과량으로 들어가 아교접착제 자체의 물성을 저하시켰기 때문이다.

탄소나노튜브의 함량이 증가함에 따라 방수특성 또한 개선되었다. 이는 입자의 크기가 작고 소수성인 탄소나노튜브가 물이 침투를 막아버리고, 물과의 접촉면적을 줄임으

로써 아교가 물에 용해되는 것을 지연시키기 때문이다. 이 현상에 대해서는 물을 이용한 정적 접촉각을 통하여 증명하였고, 아교접착제 내의 탄소나노튜브의 함량이 증가됨에 따라 초기 정적접촉각 크기가 커지는 것을 관찰하였다.

열적특성 또한 개선되었는데, 이는 탄소나노튜브의 고유 특성인 높은 열전도율에 의한 결과이다. 이러한 결과들을 토대로 하였을 때, 탄소나노튜브를 아교 접착제에 도입함으로써 습기 및 물에 약한 아교를 개선하였다.

돌침대는 열이 빠르게 상승하고 같은 가열온도에서 온도가 높으며, 가열원이 작동되지 않았을 때 온도가 오랫동안 유지되는 특성이 중요하다. 탄소나노튜브를 도입한 아교 접착제를 돌침대 제작에 사용하게 된다면 더욱 돌침대를 에너지 절약 측면에서 개선할 수 있을 것이다.

후 기

본 연구는 산업통산자원부가 지원하는 지역산업육성사업으로 수행되었으며, 진주 전통 목공예 가구사업단의 지원에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Park, J.S., "Analysis of Animal Glue by pyrolysis/GC/MS", *Analytical Science & Technology*, Vol. 28, No. 3, 2015, pp. 221-227.
2. Cannon A., "Interactions Between Adhesives From Natural Sources and Paper Substrates", *Adhesives and Consolidants for Conservation*, 2011.
3. Wang, W., Wang, Z., Liu, Y., Li, N., Wang, W., and Gao, J., "Preparation of Reduced Graphene Oxide/gelatin Composite Films with Reinforced Mechanical Strength", *Materials Research Bulletin*, Vol. 47, 2012, pp. 2245-2251.
4. Kim, E.K., Park, D.W., and Jang, S.Y., "A Study on Preparation and Characteristics of Natural Adhesives with Lacquer and Animal Glue for Ceramics Conservation", *Journal of Adhesion and Interface*, Vol. 14, No. 3, 2013, pp. 128-134.
5. Jeong, H.E., and Suh, K.Y., "Nanohairs and Nanotubes: Efficient Structural Elements for Gecko-inspired Artificial Dry Adhesives", *Nanotoday*, Vol. 4, 2009, pp. 335-346.
6. Wang, B., Bai, Y., Hu, X., and Lu, P., "Enhanced Epoxy Adhesion between Steel Plates by Surface Treatment and CNT/short-fibre Reinforcement", *Composites Science and Technology*, Vol. 127, 2016, pp. 149-157.
7. Kwon, D.J., Choi, J.Y., Shin, P.S., Lee, H.I., Lee, M.K., Park J.K., and Park, J.M., "Prediction of Wetting and Interfacial Property of CNT Reinforced Epoxy on CF Tow Using Electrical Resistance Method", *Composites Research*, Vol. 28, No.4, 2015, pp. 232-238.
8. Yu, S., Tong, M.N., and Critchlow, G., "Use of Carbon Nanotubes Reinforced Epoxy as Adhesives to Join Aluminum Plates", *Materials and Design*, No. 31, 2010, pp. 126-129.
9. Fard, A.K., Mckay, G., Manawi, Y., Malaibari, Z., and Hussien, M.A., "Outstanding Adsorption Performance of High Aspect Ratio and Super-hydrophobic Carbon Nanotubes for Oil Removal", Vol. 164, 2016, pp. 142-155.
10. Shin, P.S., Kwon, D.J., Kim, J.H., Lee, S.I., DeVris, K.L., and Park, J.M., "Interfacial Properties and Water Resistance of Epoxy and CNT-epoxy Adhesives on GFRP Composites", *Composites Science and Technology*, Vol. 142, 2017, pp. 98-106.