

論文

탄소나노섬유가 강화된 하이브리드 복합재료의
제조 및 기계적 특성공진우^{*+}, 정상수^{*}, 박지상^{*}, 김태욱^{*}Manufacture and Mechanical Properties of
Carbon Nanofiber Reinforced Hybrid CompositesJin-Woo Kong^{*+}, Sang-Su Chung^{*}, Ji-Sang Park^{*}, Tae-Wook Kim^{*}

ABSTRACT

Carbon nanofiber exhibits superior and often unique characteristics of mechanical, electrical, chemical and thermal properties. Despite of the excellent properties of carbon nanofiber, the properties of carbon nanofiber filled polymer composites were not increased largely. The reason is that it is still difficult to ensure the uniform dispersion of carbon nanofiber in a polymer matrix. In this study, for improvement of the mechanical properties of composites, carbon nanofiber reinforced hybrid composites was investigated. For the dispersion of carbon nanofiber, solution blending method using ultrasonic was used. Dispersion of carbon nanofiber was observed by scanning electron microscope (SEM). Mechanical properties were measured by universal testing machine(UTM).

초 록

탄소나노섬유는 기계적, 전기적, 화학적, 열적 성질 등의 우수하고, 독특한 특성을 가진다. 이러한 탄소나노섬유의 우수한 물성에도 불구하고, 탄소나노섬유가 강화된 고분자 복합재료의 물성은 비례적으로 증가하지 않는다. 이러한 원인은 탄소나노섬유가 고분자 재료 내에 고루 분산되지 못하기 때문이다. 본 연구에서는 복합재료의 기계적 물성을 향상시키기 위해, 탄소나노섬유가 강화된 하이브리드 복합재료에 대한 연구를 수행하였다. 탄소나노섬유의 고른 분산을 위해, 초음파 분산장치를 이용한 용융 혼합방법을 이용하였고, 전자현미경(SEM)을 통해 탄소나노섬유의 분산정도를 확인하였으며, 만능시험기(UTM)를 이용하여 탄소나노섬유가 강화된 하이브리드 복합재료의 기계적 물성을 평가하였다.

Key Words: 탄소나노섬유(carbon nanofiber), 분산(dispersion), 하이브리드 복합재료(hybrid composite), 기계적 물성(mechanical properties), 전자현미경(SEM)

1. 서 론

일반적으로 널리 이용되고 있는 복합재료의 성형공정에 서 프리프레그를 이용한 복합재료는 뛰어난 기계적 물성으로 인해 널리 이용되고 있으나, 두께 방향으로의 보강섬유

가 없기 때문에 이 방향으로의 물성이 아주 취약하다[1-2]. 탄소나노섬유는 아주 단단하고 높은 강도와 우수한 열적, 전기적 물성을 가지고 있어 다양한 연구가 진행되어 오고 있다[3-5]. 본 논문에서는 프리프레그를 이용한 복합재료의 구조적 단점을 극복하기 위해 우수한 물성을 가지는 탄소

* 한국기계연구원 복합재료 그룹

+ 교신저자(E-mail: jinu0k@empal.co.kr)

나노섬유를 강화하여 복합재료의 기계적인 물성향상에 대한 연구를 수행하였다. 일반 마이크로 탄소섬유 직물에 탄소나노섬유를 강화한 하이브리드 복합재료의 제조에 있어서 탄소나노섬유의 우수한 물성을 활용하기 위해서는 탄소나노섬유의 균일한 분산과 탄소나노섬유와 수지간의 계면결합력 향상이 중요한 요인으로 작용한다[6-7]. 본 연구에서는 초음파 분산방법[8-9]을 통해 탄소나노섬유를 분산하였고, 탄소나노섬유가 분산된 에폭시 수지를 이용하여 프리프레그를 제조 및 성형하여, 하이브리드 복합재료를 제조하였다. 제조된 하이브리드 복합재료의 기계적 물성을 측정하였고, 순수 마이크로 탄소섬유 복합재료의 물성과 상호 비교하였다. 또한 주사전자현미경(SEM)을 통해 파단된 시편 단면을 촬영하여 탄소나노섬유의 분산정도를 확인하였다.

2. 하이브리드 복합재료 제조

2.1 탄소나노섬유의 분산

분산 시험에 사용된 탄소나노섬유는 기상증착법에 의해 생성된 일본의 Showa Denko사의 VGCF (Vapor Grown Carbon Fiber)이다. 위사의 탄소나노섬유는 섬유 형태가 꼬임이나 휘어짐이 없고 거의 곧은 직선의 형태를 가지고 있어 고강도용 재료로 적합함을 알 수 있다. Table 1은 사용된 탄소나노섬유의 기본 물성을 나타내며, Fig. 1은 SEM을 통해 촬영된 섬유 형상과 마이크로 탄소섬유 직물을 나타낸 것이다.

Table 1 Properties of carbon nanofiber

VGCF (Showa Denko, Japan)		
Fiber diameter	μm	0.15
Fiber length	μm	10 ~ 20
Aspect ratio	-	10 ~ 500
Real density	g/cm^3	2.0
Bulk density	g/cm^3	0.04
Specific surface area	m^2/g	13

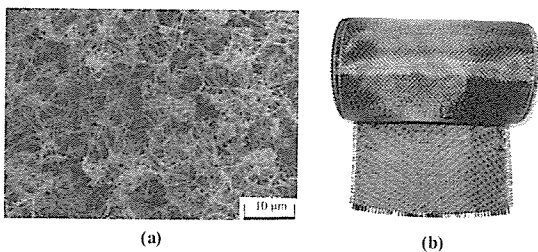


Fig. 1 Carbon materials: (a) VGCF measured by SEM and (b) Carbon Fabric.

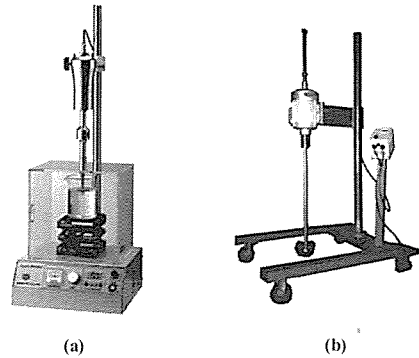


Fig. 2 Mixing equipments: (a) ultrasonic mixer (beam type) and (b) mechanical mixer.

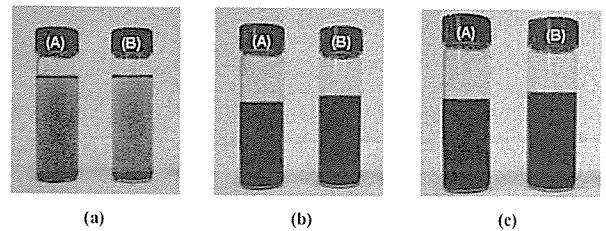


Fig. 3 Dispersion effect of carbon nanofiber by (A) Ethyl alcohol and (B) Butyl alcohol: (a) before sonication, (b) after sonication and (c) after 2 hours.

탄소나노섬유의 분산을 위해 다양한 분산제와 분산방법이 이용되고 있는데, 현재 사용되어지고 있는 분산제로는 DMF (Dimethyl-formamide), NMP(N-Methyl-2-pyrrolidone), Butyl alcohol, Ethyl alcohol, acetone 등이 이용되어지고 있으나, 본 연구에서는 에폭시 수지의 경화 온도 및 분산 효율 등을 고려하여 Ethyl alcohol 및 Butyl alcohol을 분산제로 이용하였다. 또한 분산 효율이 뛰어나고, 분산 시간도 현저하게 줄일 수 있는 Beam type의 분산 장치를 이용하였다. 아래의 Fig. 2는 탄소나노섬유의 분산에 이용된 분산장치를 나타낸 것이다.

Fig. 3은 Ethyl alcohol 및 Butyl alcohol에 탄소나노섬유를 분산시킨 결과를 나타낸 것이다. Beam type의 초음파 분산기를 통해 분산시킨 탄소나노섬유는 두 종류의 분산제 모두에서 2시간이 경과한 후에도 침전되지 않고 잘 분산되어 있음을 확인하였고, Ethyl alcohol의 경우가 Butyl alcohol보다 낮은 Boiling point를 가지므로 휘발이 쉬운 장점이 있다. 따라서 본 연구에서는 Beam type의 초음파 분산장치를 이용하여 Ethyl alcohol에 탄소나노섬유를 분산하였다.

최적 분산 방법을 통해 분산된 탄소나노섬유를 에폭시 내에 균일하게 분산시키기 위해서 Fig. 4와 같은 공정으로 분산을 실시하였다. 먼저 Ethyl alcohol에 분산된 VGCF를 수지와 30분간 mechanical mixing한 후 중간 분리된 Ethyl

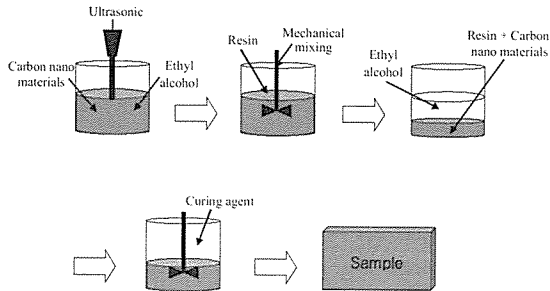


Fig. 4 Manufacture steps of carbon nanofiber dispersed epoxy resin.



Fig. 5 Prepeg manufacture machine of solution dip type.

alcohol을 제거한 뒤 80 ℃ 분위기에서 1시간동안 교반하여 남은 Ethyl alcohol을 휘발시켰다. 이후 경화제를 섞어 최종적으로 탄소나노섬유가 분산된 에폭시 수지를 제조하였다.

Fig. 4의 공정을 통해 탄소나노섬유를 수지 내에 분산시킬 때 걸리는 시간을 두 단계에서 아주 현저하게 줄일수 있었다. 기존의 공정은 탄소나노섬유를 분산제 내에 분산시키는데 걸리는 시간이 2~3시간[9]이 걸리며, 탄소나노섬유내 존재하는 분산제의 제거에 1~5일[10]의 아주 긴 시간을 요구하나 본 연구에서의 공정에서는 5분의 분산 시간 및 1시간의 휘발시간이 요구되므로 공정 시간을 현저하게 단축시킬 수 있었다.

2.2 하이브리드 복합재료의 제조

하이브리드 프리프레그를 제조하기 위하여 Fig. 5에서 보는바와 같이 Solution dip type의 프리프레그 장치를 구축하였다. 수지의 함침을 위한 Resin Bath에 가압을 위한 롤러, Solvent를 휘발을 위한 Curing tower 및 생산속도조절이 가능한 실험실 스케일의 프리프레그 장치를 구축하였다. 제조된 탄소나노섬유가 분산된 에폭시 수지를 사용하여 하이브리드 프리프레그를 제조하였다.

하이브리드 프리프레그를 제조하기 위해서는 에폭시 수지내에 존재하는 다양한 Solvent를 휘발시켜야 하는데, 이러한 Solvent의 휘발 조건에 따라 프리프레그 생산 속도가 결정되어지게 된다. B-stage의 프리프레그 생산을 위해서는 최적 조건의 휘발 온도 범위를 설정하여야 하며, 온도 범위

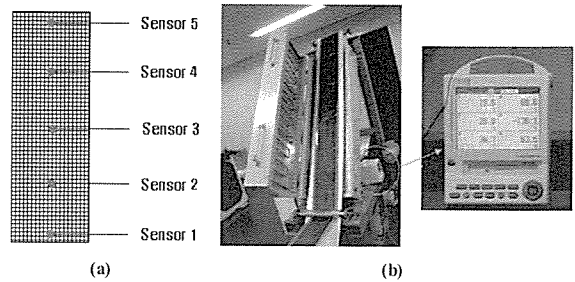


Fig. 6 (a) Thermocouple position and (b) thermometer.

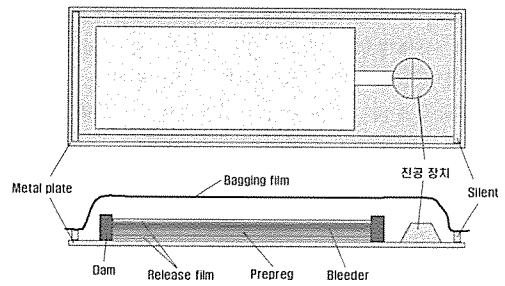


Fig. 7 Manufacturing process of hybrid composites.

Table 2 Temperature measured by thermometer

Setting temp. (℃)	Temperature measured by thermocouples (℃)				
	Sensor 1	Sensor 2	Sensor 3	Sensor 4	Sensor 5
80	34	68	78	103	94
99	36	74.0	99	124.5	115.0
100	38.8	77.4	100.0	129.0	118.0
110	40.5	81.6	106.5	156.7	150.1
120	44.5	93.5	120.2	167.1	158.4

구간에서의 프리프레그 진행 시간을 결정 하여야 한다. 따라서 본 연구에서는 Solvent의 휘발 조건에 맞는 온도 조건 및 생산 조건을 결정하여, 이에 맞게 Curing tower의 온도 구간을 확인하였다. Curing tower의 setting 온도에 따른 각 위치별 온도를 측정하기 위하여 Thermometer를 이용하였으며, 측정 과정 및 결과는 Fig. 6과 Table 2와 같다.

Thermometer를 통한 Curing Tower의 각 위치별(센서간 거리 30cm) 온도를 측정한 결과 99 ℃의 Setting 온도에서 프리프레그의 Solvent 휘발 구간인 35~125 ℃와 근접한 결과를 확인할 수 있었다. 이러한 온도 분포 결과를 바탕으로 수지 내에 존재하는 Solvent를 휘발하고 최종적으로 프리프레그를 제조하였다.

Solution dip type의 프리프레그 장치를 통해 제조된 탄소나노섬유가 강화된 하이브리드 프리프레그를 시험 시편의 크기 및 두께에 맞게 적층하고, Autoclave 성형장치를

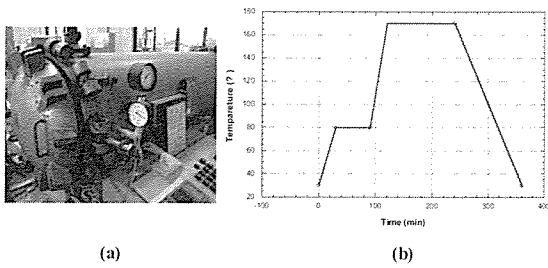


Fig. 8 (a) autoclave and (b) cure cycle of hybrid composites.

통해 성형하여 최종적으로 하이브리드 복합재료 시편을 제작하였다. 성형방법과 경화조건을 결정하고 최적화된 성형조건을 바탕으로 복합재료를 제조하였다. Fig. 7은 하이브리드 복합재료의 성형방법을 나타낸 것이며, Fig. 8을 Autoclave 성형장치와 경화사이클을 나타낸 것이다.

3. 하이브리드 복합재료의 기계적 특성

3.1 하이브리드 복합재료의 기계적 물성

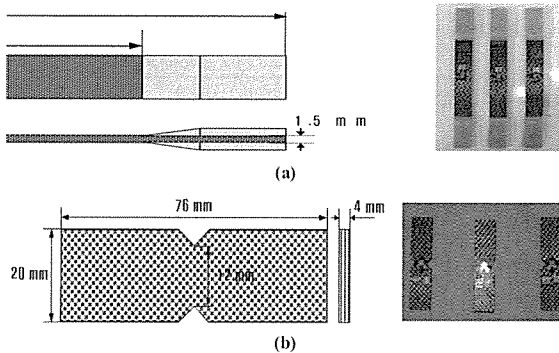


Fig. 9 Test Specimen of hybrid composites: (a) tensile (b) in-plane shear.

성형공정을 통해 제조된 하이브리드 복합재료의 기계적 물성을 측정하기 위하여 ASTM 규격에 맞게 시편을 제조하고, UTM(Universal testing machine)을 이용하여 시험을 실시하였다. Fig. 9는 하이브리드 복합재료의 인장시험 (ASTM D3039)과 면내전단시험(ASTM D5379)을 위한 시편을 나타낸 것이다. 그리고 Fig. 10은 탄소나노섬유가 강화된 하이브리드 복합재료의 기계적 특성 시험을 위한 UTM 시험 장비를 나타낸 것이다. 시험조건은 다음과 같다.

- Test Machine: Universal test maching (UTM)
Shimadzu co. ltd. (Japan)
- Load Cell: Max. 10 ton

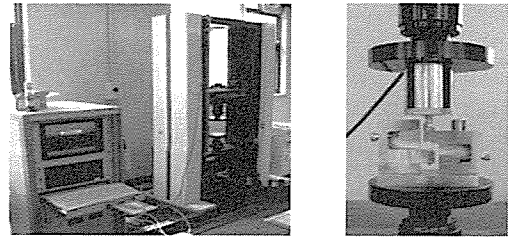


Fig. 10 Measurement of mechanical properties using UTM.

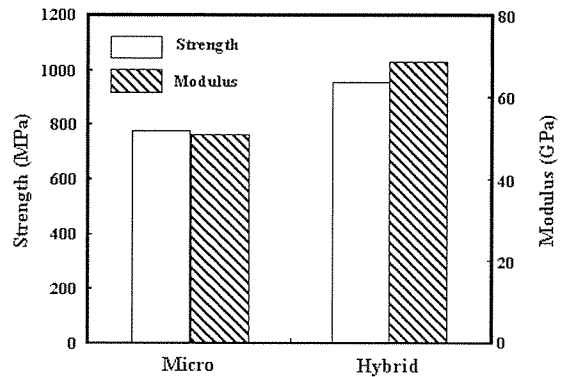


Fig. 11 Tensile test results of micro and hybrid composites.

Table 3 The results of tensile test of composites (3wt% CNF)

Sample	Load (kgf)	Strength (MPa)		Modulus (GPa)	
		Ave.	S.D.	Ave.	S.D.
Micro	2273	771.7	35.1	50.6	0.8
Hybrid	2773	952.5	27.2	68.2	1.5

Table 4 The results of in-plane shear test of composites (3wt% CNF)

Sample	Load (kgf)	Strength (MPa)		Modulus (GPa)	
		Ave.	S.D.	Ave.	S.D.
Micro	541	122.1	3.4	5.56	0.36
Hybrid	761	177.6	9.5	9.90	0.81

- Test Speed: 1 mm/min
- Data Rate: 10 pts/sec

에폭시 수지에 탄소나노섬유(3 wt%)를 함유하여, 성형공정을 통해 제조된 하이브리드 복합재료의 기계적 특성 시험을 UTM을 이용하여 평가하였는데, 그 결과 값은 Table 3과 4, 그리고 Fig. 11과 12에 나타내었다.

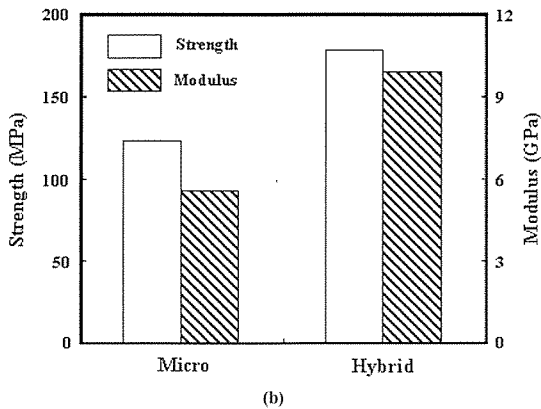


Fig. 12 In-plane shear test results of micro and hybrid composites.

하이브리드 복합재료의 기계적 물성 측정 결과 인장 및 면내전단시험 모두에서 하이브리드 복합재료가 탄소나노섬유를 강화하지 않은 순수 마이크로 복합재료에 비해 높은 강도 및 강성도 값을 보였다. 특히 하이브리드 복합재료의 경우 인장력 보다 전단력의 물성이 더 효과적으로 나타났다. 하이브리드 복합재료의 인장강도는 23%, 인장강성은 35% 증가하였고, 면내전단강도는 45%, 강성은 78% 증가하였다. 이러한 결과로 미루어 탄소나노섬유의 강화 효과는 마이크로 탄소섬유가 하중을 대부분 받는 인장력 보다는 섬유강화 복합재료가 가지는 단점인 층간결합력을 더욱 향상시킬 수 있었다. 따라서 에폭시 수지 내에 잘 분산된 탄소나노섬유는 섬유강화 복합재료의 단점인 층간 계면결합력의 물성을 크게 향상시킬 수 있으며, 인장력 역시 향상시킬 수 있음을 입증하였다.

3.2 하이브리드 복합재료의 파단면 분석결과

하이브리드 복합재료의 파단면을 SEM을 통해 분석한 결과를 Fig. 13에 나타내었다. 하이브리드 복합재료의 파단면을 관찰하기 위해 시험시편을 커팅기로 절단하고 산처리 후 표면을 etching한 뒤 SEM을 통해 관찰하였다. 하이브리드 복합재료의 파단면을 SEM을 통해 관찰한 결과 Fig. 13에서와 같이 마이크로 탄소섬유 직물의 층간에 탄소나노섬유가 고루 분산되어 함침되어 있음을 알 수 있었다. 또한 마이크로 섬유와 섬유 사이에도 탄소나노섬유가 함침되어 있음을 확인하였다. 이러한 결과로 미루어 탄소나노섬유가 마이크로 탄소섬유 층간의 결합력을 향상시키는 역할을 함을 알 수 있었다.

기존의 마이크로 탄소섬유 직물을 이용한 복합재료는 직물 사이가 수지층으로 존재하는 반면, 하이브리드 복합재료는 Fig. 13에서와 같이 수지와 탄소나노섬유가 함께 공존하여 결합력을 증가시키는 것으로 생각된다.

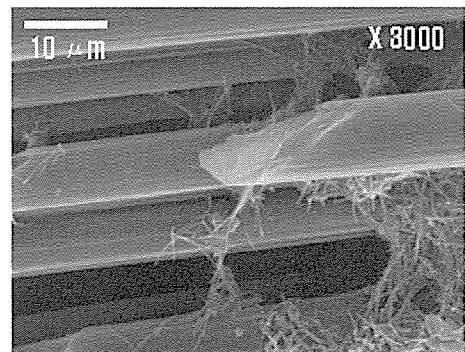
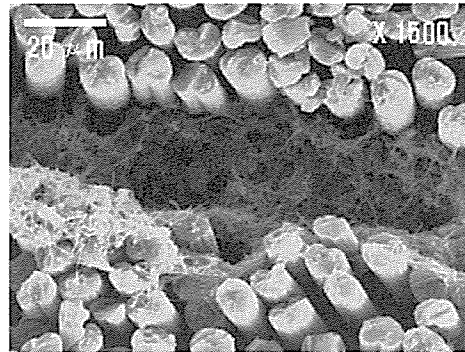


Fig. 13 Fracture surface of hybrid composites by SEM.

3. 결론

다양한 분산방법과 분산제를 통한 탄소나노섬유의 최적 분산 방법을 평가하였고, 에폭시 수지의 특성을 고려하여 수지 내 탄소나노섬유를 분산시키는 공정을 확립하였다. 최적화된 분산방법을 통해 프리프레그용 에폭시 수지를 제조하였으며, 프리프레그 제작을 위한 프리프레그 장치를 설계 및 구축하였다. 구축된 프리프레그 장치를 통해 프리프레그를 실제 제작하고, 성형 공정을 통해 하이브리드 복합재료를 제조하였다. 하이브리드 복합재료의 인장시험 및 면내전단시험을 실시하여 그 물성을 일반 마이크로 복합재료의 물성과 비교하였는데, 탄소나노섬유(3 wt%)가 강화된 하이브리드 복합재료의 경우 인장 및 전단 시험 모두에서 향상된 물성 값을 보였다. 탄소나노섬유(3 wt%)가 강화된 하이브리드 복합재료의 경우, 일반 복합재료에 비해 인장강도는 23%, 전단강도는 45% 이상의 물성향상을 보였는데, 탄소나노섬유의 강화효과는 층간 결합력에 더 크게 영향을 미침을 알 수 있었다. 본 연구에서는 하이브리드 복합재료의 기계적 물성 실험 및 파단면 분석을 통하여 탄소나노섬유의 강화 효과를 직접적으로 입증하였다.

후 기

이 연구(논문)은 과학기술부 21세기 프론티어 연구사업인 '나노소재기술개발사업단'의 지원 (과제번호 M102KO010006-04K1502-006)으로 수행되었습니다.

참고문헌

- 1) A. A. Aliyu and I. Daniel, in "Delamination and debonding of materials," ed. *American Society for Testing and Materials*, 1985(ASM STP 876), pp. 336-348.
- 2) G. A. Schoeppner and S. Abrate, "Delamination threshold loads for low velocity impact on composite laminates," *Composite: Part A*, Vol. 31, 2000, pp. 903-915.
- 3) 전의진, 이우일, 윤광준, 김태욱, "최신복합재료," (주) 교학사, 1995.
- 4) H. Ma, "Processing, structure, and properties of fibers form polymer/carbon nanofiber composites," *Comp. Sci. & Tech.*, Vol. 65, 2003, pp. 1617-1628.
- 5) J. A. Johnson, "Dispersion and film properties of carbon nanofiber pigmented conductive coatings," *Progress in organic Coatings*, Vol. 47, 2003, 198-206.
- 6) A. J. Wagner, "Processing and properties of carbon nanofiber/epoxy vinyl ester resin composites," *SAMPE*, 2003.
- 7) S. H. Lee, "Tensile properties and fatigue characteristics of hybrid composites with non-woven carbon tissue," *International Journal of Fatigue*, Vol. 24, 2002, pp. 397-405.
- 8) A. Allaoui, "Mechanical and electrical properties of a MWNT/epoxy composite," *Comp. Sci. & Tech.*, Vol. 62, 2002, pp. 1993-1998.
- 9) J. W. Kong, T. W. Kim, "A study on mechanical properties of carbon nanofiber/epoxy composites with dispersion methods," 한국복합재료학회 춘계학술논문집, 2004, pp. 151-154.
- 10) M. Hussain, "Mechanical property improvement of carbon fiber reinforced epoxy composites by AL2O3 filler dispersion," *Materials Letters*, Vol. 26, 1996, pp. 185-191.
- 11) J. M. Park, D. S. Kim, J. R. Lee, T. W. Kim, "Nondestructive damage sensitivity and reinforcing effect of carbon nanotube/epoxy composites using electro-micromechanical technique," *Materials Science & Engineering C*, Vol. 23, 2003, pp. 971-975.
- 12) S. Kumar, H. Doshi, M. Srinivasarao, J. O. Park, D. A. Schiraldi, "Fibers from polypropylene/nano carbon fiber composites," *Polymer*, Vol. 43, 2002, pp. 1701-1703.