

## '10 춘계학술대회 우수 논문

## 방전식모 장치를 이용한 나노/마이크로 하이브리드 복합재 제조

이병곤\*, 이학구<sup>\*,+</sup>, 이상복\*, 이원오\*, 이진우\*, 엄문광\*, 김병선\*, 변준형\*

## Fabrication of nano/micro hybrid composites using a discharge flocking device

Byung-Kon Lee\*, Hak-Gu Lee<sup>\*,+</sup>, Sang-Bok Lee\*, Wonoh Lee, Jin-Woo Yi\*, Moon-Kwang Um\*,  
Byung-Sun Kim\* and Joon-Hyung Byun\*

## ABSTRACT

One of the biggest challenges in the nano-field is how to effectively disperse nano-scale particles, especially CNTs, which are strongly agglomerated by intermolecular van der Waals forces. This study suggests a new method, discharge flocking, in order to disperse nano-scale particles effectively, which combines corona discharge phenomenon and a traditional electrostatic flocking process. In order to evaluate the discharge flocking process, composite specimens were fabricated by the process and RFI(resin film infusion) process, and then the mechanical and electrical properties of the specimens were measured and compared. Moreover, the evaluation of gas discharge effect on the CNTs and epoxy was performed to compare the mechanical and electrical properties of the composite specimens including the plasma treated CNTs. The experimental results showed that the electrical and mechanical properties of the specimens fabricated by the discharge flocking process were similar to those of the RFI process. In addition, plasma treated CNTs were not affected by gas discharge during the discharge flocking process.

## 초 록

나노 재료를 다룰 때 큰 문제 중의 하나는 반데르발스(van der Waals) 상호작용으로 응집되어 있는 나노 입자, 특히 CNT를 어떻게 효과적으로 분산시킬 수 있는가이다. 본 연구에서는 나노 입자를 효과적으로 분산시킬 수 있는 방법으로 코로나 방전(corona discharge) 현상과 정전식모(electrostatic flocking) 공정을 이용한 새로운 분산방법인 방전식모(discharge flocking) 장치를 고안하였으며 분산특성을 평가하기 위하여 방전식모 및 RFI 공정으로 복합재료 시편을 제작하여 전기적, 기계적 특성을 비교하였다. 더욱이, CNT와 에폭시의 기체 방전 효과를 평가하기 위하여 플라즈마 처리된 CNT를 사용하여 복합재료를 제작하였으며 전기적, 기계적 특성을 측정하였다. 방전식모 공정으로 제작된 복합재료 시편의 특성은 RFI로 제작된 시편과 유사하였으며 방전식모 공정중의 기체방전 현상은 플라즈마 처리된 CNT에 영향을 주지 않았다.

**Key Words** : 방전식모(Discharge flocking), 전기전도도(Electric conductivity), 층간전단강도(Interlaminar shear strength), 탄소 나노튜브(CNT)

## 1. 서 론

탄소나노튜브(CNTs, carbon nanotubes)는 우수한 전기적, 화학

적, 및 기계적 성질로 인하여 고분자 기지재료 내에 적은 양의 첨가로도 상당한 기능성 향상을 도모하여 다양한 기능성 복합재료의 첨가제로 사용되고 있다[1-2]. 그러나, CNT는 반데르발스

\* 한국기계연구원 부설 재료 연구소

\*+ 한국기계연구원 부설 재료 연구소, 교신저자(E-mail:hakgulee@kims.re.kr)

상호 작용에 의하여 다발이나 응집체 형태로 존재하게 되면 전기적 물성이나 기계적 물성이 저하되어 첨가제로서의 장점을 발휘하지 못하게 된다[3-4]. 따라서, CNT를 첨가제로 사용하기 위해서는 CNT를 잘 분산(dispersion) 시킨 후에 기질에 부착(deposition) 하여야 한다.

CNT를 분산시키기 위한 방법으로 호모믹서(homomixer), 초음파분쇄기(sonicator), 3단롤밀링(three-roll milling) 등의 방법이 쓰이고 있다. 이와 같은 분산 방법은 액상재료에 나노 분말을 혼합한 후에 진동이나 전단 등의 기계적인 힘을 이용하는 방법이다. 분산된 나노입자를 섬유에 부착시키는 방법으로는 전기영동법(electrophoretic deposition, EPD), 정전분무(electrospray) 방법 등이 있다[5-6]. 전기영동법은 현탁액 내의 입자에 양전하 혹은 음전하를 띄게 하고, 부착되는 입자와 반대되는 전극을 기질(substrate)에 연결한 후, 그 반대편 전극의 전위차를 이용하여 현탁액 내 입자들을 기질 쪽으로 이동시켜 부착하는 방법이다. 이 방법은 액상에서 진행하므로 건조시간이 길며 건조과정에서 재응집이 일어난다. 정전분무는 액체에 CNT를 분산시킨 후에 노즐형태의 전극을 통과시키면서 분무시키는데 이 과정에서 액적이 대전되며 이 액적은 대상체와 노즐 사이의 전기장을 따라서 이동하여 대상체에 부착된다. 이 방법 역시 액적의 건조 과정에서 재응집 현상이 발생하는 문제점이 있다. 이와 같이, 기존 방법들은 많은 분산시간이 필요로 하게 되고, 공정이 끝난 후에는 재응집 현상이 발생하는 문제점이 있다.

따라서, 본 논문에서는 공정시간이 짧고 재응집이 일어나지 않는 방법으로서 기존 공정을 대신할 수 있는 새로운 방전식 모 장치를 제안하고자 한다. 방전식모는 기존의 정전식모 방식에 코로나 방전이 결합된 방법이다. 정전식모는 정전기장을 사용하여 장섬유를 수직 정렬시키는 기술이고, 코로나 방전은 기체방전 현상 중의 하나로 끝이 뾰족한 침 형태의 전극을 이용하여 방전발생을 촉진시키는 것을 일컫는다.

제한하는 방전식모는 분산, 부착의 두 가지 단계로 공정을 나눌 수 있다. 첫 번째로, 분산 공정에서는 타운센드방전(Townsend discharge) 영역에서 코로나 방전이 발생하면 공기 중에서 두 개의 전극 사이에 전자의 흐름이 발생하게 된다. CNT가 이 흐름 내에 존재하게 되면 이를 통해서 CNT는 (-)로 대전되고 서로 간의 전기적 척력으로 인하여 장치 공간 안에 퍼지게 된다. 두 번째로, 부착의 단계에서는, 분산공정 후에 (-)로 대전된 CNT에 기지 뒤에 있는 전극에 (+) 전압을 인가하게 되면 (-)로 대전된 CNT는 전극 앞단에 있는 기지 위로 이동하여 부착하게 된다.

본 연구의 목적은 새롭게 제안한 방전식모 공정과 RFI(Resin Film Infusion) 공정으로 CNT 층간 면밀도가 같은 복합재료 시편을 제조하여 기계적, 전기적 특성을 비교하였다. 또한, 방전식모 공정 중 형성되는 기체방전이 플라즈마 처리된 CNT의 표면 코팅에 손상을 주는지 확인하기 위하여 방전식모 공정으로 플라즈마 처리된 CNT를 이용하여 복합재료를 제작하였다. 마지막으로, 방전식모 공정으로 제작된 복합재료 시편의 층간 CNT 면밀도 증가에 따른 기계적, 전기적 특성을 조사하였다.

## 2. 시편 제조 및 실험

### 2.1 재료

복합재료 시편 제조를 위하여 사용한 에폭시, CNT, 탄소섬유는 다음과 같다. 에폭시는 주제, 경화제, 경화촉진제, 용매를 혼합하여 제조하였다. 주제는 YD-128, YDPN-638A80, YD-014AM60 (국도화학) 세 종류를 혼합하여 사용하였다. 이외에 경화제 및 경화촉진제는 DICY, DCMU (Air products and chemicals. INC, U.S.A) 를 사용하였으며 용매(solvent)는 DMF 및 MCS (삼천화학)을 사용하였다. CNT는 다중벽 탄소 나노튜브로서 CM-95 (Hanhwa nanotech)를 사용하였으며 별도의 정제과정을 거치지 않은 것과 플라즈마 처리된 것을 각각 사용하였다. CNT의 플라즈마 처리는 다음과 같다. 방전 전력 50W, 가스 유량 13ml/s로 아르곤(Ar) 플라즈마 전처리 공정을 수행한 후, 아크릴 산 플라즈마 처리를 1시간 수행하여 CNT 표면에 박막을 코팅하였다. 탄소섬유는 면밀도 200g/m<sup>2</sup> 인 평직(WSN3K, SK케미칼)을 사용하였다. 에폭시, CNT, 탄소섬유의 물리적 특성은 Table 1, 2와 같다.

Table 1 Physical properties of nano-scale particles

Physical properties	CNT (CM-95)
Density (g/cm <sup>3</sup> )	1.8
Surface area (m <sup>2</sup> /g)	200
Diameter (nm)	10-15
Length (μm)	10-20

Table 2 Physical properties of fibers and matrix

Physical properties	Plain woven carbon (WSN3K)	Epoxy (YD-128)
Density (g/cm <sup>3</sup> )	1.8	1.2
Elastic Modulus (GPa)	240	3.4
Strength (MPa)	4800	8.7
Areal weight (g/m <sup>2</sup> )	200	-

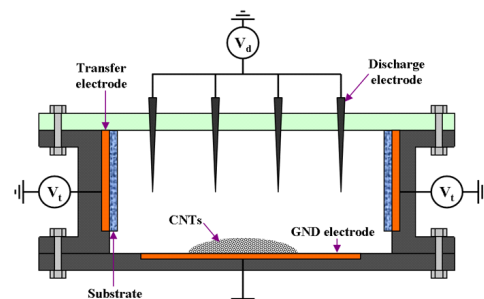


Fig. 1 Schematic diagram of a discharge flocking device.

## 2.2 분산

### 2.2.1 방전식도

Fig. 1 은 방전식도 장치의 단면도를 보여 주고 있다. 방전식도 장치는 세 가지 종류의 전극과, 장비의 밀폐 공간, 기지를 장착할 수 있는 공간, 나노입자로 구성된다. 전극은 방전을 발생시키기 위한 방전전극(discharge electrode), 하부전극(GND electrode)과 분산된 CNT를 끌어당기기 위한 외곽전극(transfer electrode)으로 구성된다. 기질은 외곽전극 앞에 위치되며 재료는 탄소섬유 평직 에폭시 프리프레그로서 다음과 같은 과정으로 제조하였다. 탄소섬유 직물에 에폭시 수지를 함침시킨 후에 오븐 온도 120°C에서 4분을 유지하여 B-stage 상태의 프리프레그를 제조하였다. CNT는 하부전극에 놓여져있으며 외부로 빠져나가는 것을 방지하기 위해 장비의 상하판과 벽을 완전히 밀봉하였다.

방전식도 공정의 분산 조건과 부착 조건은 다음과 같이 하였다. 방전 조건은 전극 사이의 거리가 100mm인 상부전극과 외곽전극에 각각 -25kV, -12kV의 전압을 인가하여 타운센드 방전 영역에서 코로나 방전을 야기 시켰다. 이 방전 현상은 방전전극에서 하부전극으로 전자의 흐름을 발생시키며, 이때 흐르는 전류는 약 0.1mA였다. 이 전자의 흐름으로 하부전극에 위치한 CNT는 (-)로 대전되고, (-)로 대전된 CNT는 전기적 척력으로 서로 밀어내게 되며 이로 인하여 CNT가 장치 공간 안에 퍼지게 된다. CNT를 기질에 부착하는 조건은 다음과 같이 하였다. 즉, 외곽 전극에 +5kV의 전압을 인가하여 (-)로 대전되어 장치 내에 분산된 CNT가 외곽 전극 쪽으로 끌려가게 함으로써 결국 외곽 전극 앞에 위치한 탄소섬유 프리프레그에 부착되도록 하였다.

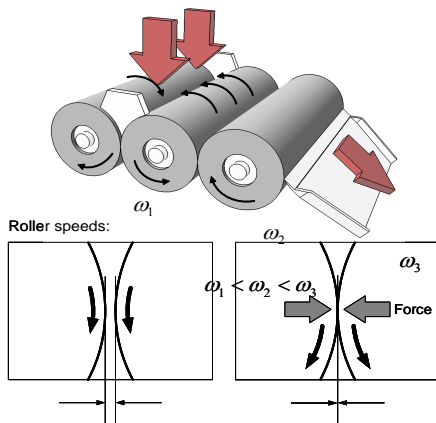


Fig. 2 Schematic diagram of the three-roll milling.

### 2.2.2 3단롤밀링 및 레진필름 캐스팅

Fig. 2는 본 연구에서 사용한 3단롤밀링 (EXAKT 80E, Germany)

개요도이다. 3단롤밀링은 두 가지의 조건으로 구동이 가능하다. 즉, 갭 모드(gap mode)는 롤간의 미세 간극을 이용하는 방법이고, 포스 모드(force mode)는 갭이 없는 상태로 일정한 압력(4.5N/mm)과 회전속도(200rpm)로 강제로 밀어내는 방법이다. 본 연구에서 제작한 시편은 갭 모드로 (5~45μm) 3회 반복한 후, 포스모드로 2회 반복하였다. 3단롤밀링 공정 후에는 CNT-에폭시 혼합물을 코마롤(comma roll)을 적용한 필름 캐스팅 장비를 이용하여 이형필름 위에 300μm 두께로 캐스팅 하였다. 마지막으로, 캐스팅 된 레진필름을 경화오븐에 120°C 온도에서 10분 유지시켜 B-stage 상태의 레진필름을 제조하였다.

## 2.3 시편 제작

Fig. 3 에서는 두 가지 적층방법을 이용하여 복합재료를 제작 방법을 나타내고 있다.

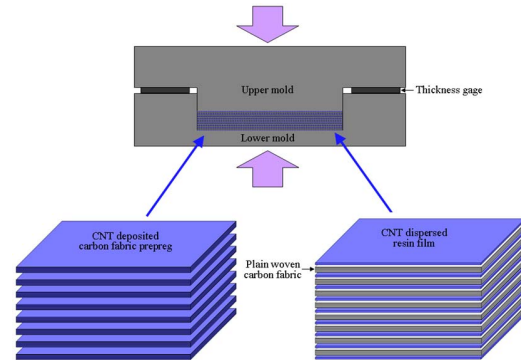


Fig. 3 Schematic diagram of fabricating specimens using hot press molding.

방전식도 공정은 한쪽 면에 CNT가 부착된 탄소섬유 프리프레그 7장을 연속적으로 적층하였다. 맨 윗장은 방전 식도 공정을 거치지 않은 탄소섬유 프리프레그를 적층하여 총 8장의 적층판을 제작하였고, RFI 공정은 B-stage 레진필름 9장과 탄소섬유 8장을 교대로 한 장씩 적층하였다. 각각의 적층판을 급형에 위치시키고 진공필름으로 밀봉 처리를 한 후에 진공을 가하였다. 적층판은 가열압축공정을 적용하여 Fig. 4와 같은 경화 과정을 거쳤다. 즉, 80°C에서 1시간 유지하여 에폭시 수지의 점도를 충분히 낮춘 후에 핫프레스에 압축하중(0.2ton)을 가하여 프리프레그 적층판 내의 잉여수지를 제거하였다. 본 논문에서는 균일한 두께의 복합재료 시편을 제작하기 위하여 상하 급형 사이에 2mm의 간극게이지(thickness gauge)를 위치시켰다. 제작된 시편의 섬유체적율은 약 44%였다. 첨가된 CNT의 층간 면밀도(areal density between two layers, g/m<sup>2</sup>)를 방전식도, RFI 공정에 동일하게 유지하였다. 방전식도의 경우에는 첨가한 CNT 량과 적층 된 층 수 및 적층판 면적으로부터 구하였다. RFI 경우에는 에폭시 수지와 CNT의 무게비(wt%)를 통해서 부피비를 구하고, B-stage 레진 필름의 두께

를 측정하여 CNT 첨가량을 구하였다. 방전식모 공정에서 0.2g, RFI 공정에서 1.5wt%의 CNT를 첨가하면 CNT 면밀도가  $\rho_A=2.1\text{g/m}^2$ 으로 같은 값을 얻을 수 있다. Fig. 5는 방전식모 공정에 의해 제작한 복합재료의 FE-SEM 사진이다. RFI 공정으로 제작된 복합재료는 CNT가 기지 내에 균일하게 분산되어 있지만, 방전식모 공정은 그에 비하여 일부 뭉쳐진 부분이 발생하고, 수지만 존재하는 영역 또한 나타났다[7]. 분산 측면에서는 RFI 공정이 방전식모 공정보다 다소 양호한 것으로 판단된다.

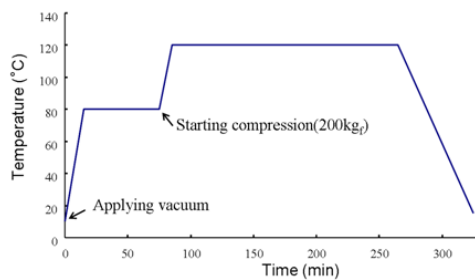


Fig. 4 Curing cycle for the stacked laminates.

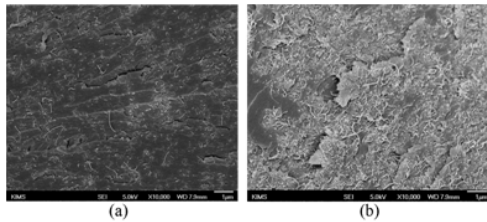


Fig. 5 Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM) images of composite samples fabricated by: (a) RFI process, (b) discharge flocking process.

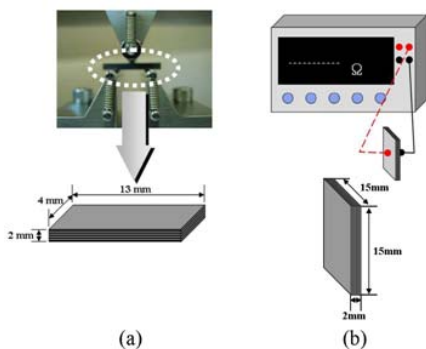


Fig. 6 Schematic diagram of measuring specimens' properties:(a) short beam shear strengths, and (b) conductivities in the through-the-thickness direction.

## 2.4 물성평가

Fig. 6은 층간전단 및 전기전도도 실험 장치와 시편을 보

여주고 있다. 층간전단실험은 만능시험기(Model 5882, Instron, USA) 장비를 사용하여 전단시험(ASTM D2344)으로 통해 면 내 전단강도 (interlaminar shear strength)를 측정하였다. 스펠 길이는 8mm이고, 시편의 두께, 폭, 길이는 각각 2mm, 4mm, 13mm이다. 전기전도도는 멀티미터 (multimeter, Model 2100, Keithley, USA)를 사용하여 두께(through-the-thickness) 방향에 대한 전기 저항 특성을 2-point probe 시험을 통해 측정한 후에 두께는 마이크로미터, 길이는 버니어캘리퍼스로 측정하여 식 (1) 과 (2)를 이용하여 계산하였다.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (1)$$

$$\rho = \frac{RA}{l} \quad (2)$$

R: resistance,  $\rho$ : resistivity

A: area,  $l$ : length

$\sigma$ : electric conductivity

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 7은 방전식모, RFI 공정으로 CNT 층간 면밀도  $\rho_A=2.1\text{g/m}^2$ 인 복합재료를 제작하여 층간전단강도, 두께방향 전기전도도 결과를 보인 것이다. Fig. 7(a)을 보면 방전식모, RFI 공정으로 제작된 시편의 층간전단강도가 CNT 첨가하지 않은 시편과 비교하여 각각 9.3%, 8.2% 향상되었으며, 방전식모와 RFI로 제작된 시편의 층간 전단 강도는 거의 비슷함을 볼 수 있다. Fig. 7(b)의 두께 방향 전기전도도 결과도 방전식모나 RFI 공정으로 제작한 시편이 CNT를 첨가하지 않은 시편에 비해 각각 86%, 78% 향상되었다. 또한, 방전식모 공정과 RFI 공정으로 제작된 시편은 서로 비슷한 두께방향 전기전도도 결과를 나타냈다. 이를 통해서 짧은 공정시간의 장점이 있는 방전식모 공정이 RFI 공정과 동등한 전단강도와 전기전도도를 가진 복합재료를 제조할 수 있음을 확인하였다.

Fig. 8은 방전식모 공정에 있어서 플라스마 처리된CNT의 효과를 확인하기 위하여, 플라스마 처리한 것과 처리하지 않은 CNT를 첨가한 시편을 제작하여 층간전단강도와 전기전도도를 비교한결과이다. Fig. 8(a)에서 플라스마 처리된 CNT의 첨가로 인하여 방전식모 및 RFI 공정으로 제작된 시편의 층간전단강도는 처리하지 않은 CNT 시편에 비하여 각각 2.7%, 2.3% 증가하였다. Fig. 8(b)에서 보면, 플라스마 처리된 CNT가 첨가된시편의 전기전도도가 처리하지 않은 CNT 시편에 비하여 각각 63%, 7.7% 증가하였다. 이를 통하여 플라스마 처리된 CNT의 첨가에 의하여 방전식모 및 RFI공정으로 제작된 시편의 기계적인 특성은 비슷한 경향을 보이지만, 전기전도도는 크게 증가함을 알 수 있다. 또한, 방전식모 공정중의 기체 방전은 플라스마 처리된 CNT의 표면에 나쁜 영향을 미치지 않음을 확인할 수 있다.

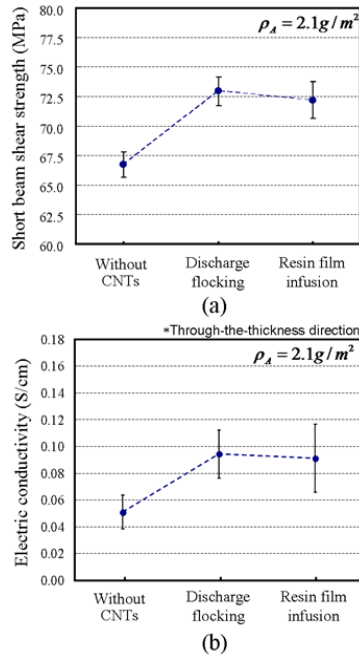


Fig. 7 Effect of inserting CNTs into carbon fabric/epoxy composites by the discharge flocking and the resin film infusion: (a) short beam shear strength, (b) electric conductivity.

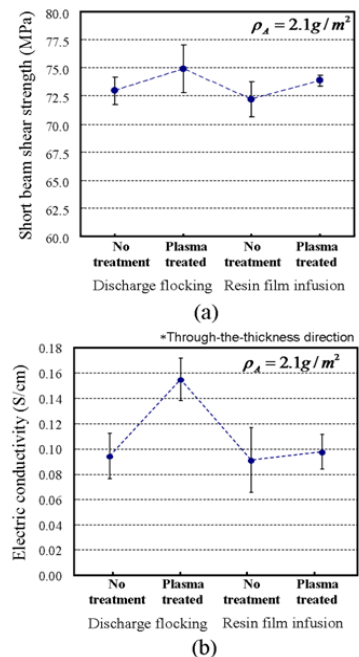


Fig. 8 Effect of the Ar plasma treatment of CNTs on the properties of the composite specimens fabricated by discharge flocking and resin film infusion: (a) short beam shear strength, (b) electric conductivity.

Fig. 9는 방전식모로 제작된 시편의 CNT 층간 면밀도의 증가에 따른 층간전단강도 및 전기전도도 결과를 나타내고 있다. Fig. 9(a)를 보면 층간전단 강도가 CNT 층간 면밀도가  $1.0 \text{ g/m}^2$  인 경우에는 거의 변화가 없었지만, 면밀도가 점차 증가함에 따라서 층간전단강도가 점진적으로 증가함을 볼 수 있다. Fig. 9(b)의 두께 방향 전기전도도 결과에서는 CNT 층간 면밀도가  $1.0 \text{ g/m}^2$  에서 점차 증가함에 따라 전기전도도가 증가하였고,  $1.6 \text{ g/m}^2$  이상에서는 전기전도도가 일정함을 보였다. 따라서, 방전식모로 층간전단 강도를 향상시키기 위해서는 CNT 층간 면밀도가  $\rho_A = 1.0 \text{ g/m}^2$  이상이 되어야 하며, 전기전도도는 CNT 층간 면밀도  $1.6 \text{ g/m}^2$  이하에서는 점진적으로 증가함을 보였다.

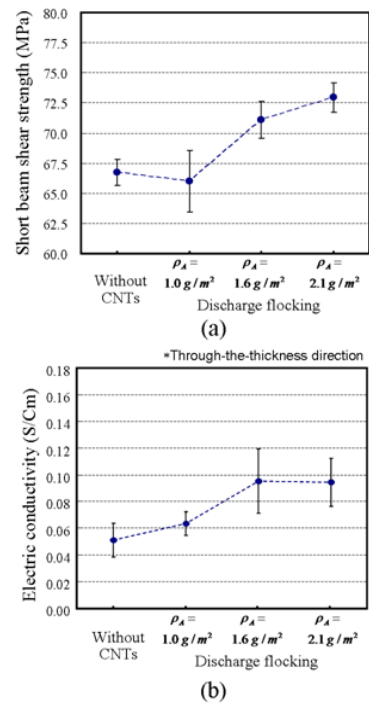


Fig. 9 Effect of CNTs' areal densities on the properties of the composite specimens fabricated by the discharge flocking: (a) short beam shear strength, (b) electric conductivity.

#### 4. 결론

본 논문에서는 새로운 분산 방법인 방전식모 공정을 이용하여 제작된 복합재료의 전기적 및 기계적 특성을 구하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- (1) 방전식모 공정과 RFI 공정으로 제작된 복합재료 시편은 동등한 CNT 층간 면밀도에서 서로 비슷한 층간전단강

도와 전기전도도를 갖는다.

- (2) 방전식모 공정 중에 발생하는 기체방전은 플라즈마 처리된 CNT 코팅 면의 기계적 특성에는 영향을 주지 않았다.
- (3) 방전식모 공정에서 층간전단강도의 향상을 위해서는 CNT 층간 면밀도가 적어도  $1.0\text{g/m}^2$  이상이 되어야 한다. 또한, 전기전도도는 CNT 층간 면밀도가  $1.6\text{g/m}^2$  이하에서 점진적으로 증가한다.

따라서, 방전식모 공정은 기존 공정의 대안으로 사용 될 수 있을 뿐만 아니라 공정시간을 크게 단축시킬 것으로 판단된다.

## 후 기

본 연구는 교육과학기술부의 GRL 과제인 “구조용 다기능성 마이크로/나노 복합재료 개발” 및 재료연구소 주요 사업의 지원으로 수행 되었습니다.

## 참고문헌

- 1) Dresselhaus M.S., Dai H.J., “Recent advances in methods of forming carbon nanotubes,” *MRS bulletin* Vol. 29, 2004, pp. 244-250.
- 2) Qu L., Peng Q., Dai L., Spinks G.M., Wallace G.G., Baughman R.H., “Carbon nanotube electroactive polymer materials: Opportunities and challenges,” *MRS Bulletin* Vol.23, 2008, pp. 215-224.
- 3) Kim Y.J., Shin T.S., Choi H.D., Kwon J.H., Chung Y., Yoon H.G., “Electrical conductivity of chemically modified multiwalled carbon nanotube/epoxy composites,” *Carbon*, Vol. 43(1), 2005, pp. 23-30.
- 4) Gong X., Liu J., Baskaran S., Voise R.D., Young J.S., “Surfactant-assisted processing of carbon nanotube/polymer composite,” *Chem. Mater.*, Vol. 12(4), 2000, pp. 1049-1052.
- 5) Thostenson E.T., chou T.W., “Processing- structure multi functional property relationship in carbon nanotube composites,” *Carbon*, Vol. 44, 2006 pp. 3022 - 3029.
- 6) Shena, M., Heller R.A., Theriault T.P., Konrad K., Lachenmeier E., Davis, R.W., *TIBTECH* Vol. 16, 1998 pp. 301-306.
- 7) 장정훈, 이진우, 이원오, 이학구, 엄문광, 김병선, 변준형, “B-statge 레진 필름 복합재료의 CNT 첨가함량에 따른 전기적 특성 평가,” 한국복합재료학회기술대회, 2009, pp. 318-321.