

論文

탄소나노튜브로 보강된 탄소섬유복합재의 제조 공정과 모드 1 파괴인성

김한상^{*,+}

Processing and Mode 1 Fracture Toughness of Carbon Fiber Composites Reinforced With Carbon Nanotubes

Hansang Kim^{*,+}

ABSTRACT

For the last twenty years, nanocomposites composed of polymer matrices reinforced with carbon nanotubes (CNTs) have been an active research area. Also, the polymeric nanocomposites reinforced with CNTs are being investigated to be used matrices of carbon fiber composites. Carbon fiber composites have achieved advanced properties in the direction of carbon fibers due to enhanced carbon fiber properties. However, the matrix dominated properties need to be improved further to fully utilize the advanced carbon fiber properties. In particular, delamination is a typical and critical reason for fracture of carbon fiber composites. Mode I fracture toughness test which is also often called double cantilever beam (DCB) test shows the resistance to delamination of carbon fiber composites and this test is performed on carbon fiber composite samples incorporated with carbon nanotubes functionalized with various functional groups. The specimens with mat-like CNT layers showed the increased fracture toughness by 10.6%.

초 록

탄소나노튜브로 보강된 고분자 수지에 대한 연구는 지난 20년간 활발히 수행되어 왔다. 또한 이를 이용하여 탄소섬유복합재의 물성을 증대시키기 위한 연구도 최근 그 영역을 넓혀가고 있다. 탄소섬유복합재는 탄소섬유의 비약적인 발전으로 섬유 방향의 기계적 물성은 상당히 만족할 만한 수준에 도달했으나, 수지에 의해 좌우되는 기계적 물성은 아직 기대에 못미치고 있다. 특히, 층간의 분리 (delamination)는 탄소섬유복합재의 가장 전형적이며 치명적인 파손의 원인중 하나이다. 이 층간분리에 대한 저항성을 알아보는 모드 1 파괴인성 실험 (혹은 double cantilever beam, DCB test)을 다양한 작용기로 기능화된 SWNT가 첨가된 탄소섬유복합재 시편에 대하여 수행하였다. 부직포 형태의 탄소나노튜브층을 이용한 시편의 경우 10.6%의 파괴인성 증대를 보였다.

Key Words : 탄소섬유복합재(carbon fiber composites), 탄소나노튜브(carbon nanotubes), 파괴인성(fracture toughness), 나노복합재(nanocomposites)

1. 서론

탄소나노튜브 (carbon nanotube, CNT)를 이용한 고분자 수지의 기계적, 전기적 물성 향상을 위한 연구는 1991년 Iijima

에 의하여 탄소나노튜브가 발견된 이후 활발히 진행 되어 왔다. 탄소나노튜브로 보강된 고분자 수지의 향상된 특성이 고분자 수지를 기지재로 하는 탄소섬유복합재의 특성향상으로 이어지리란 기대를 가져오게 했으며, 단일벽 탄소나노튜브

접수: 2011년 10월 13일, 수정: 2011년 10월 20일, 게재승인: 2011년 10월 24일

*+ 한국과학기술연구원 복합소재기술연구소, 교신저자(E-mail:hskim@kist.re.kr)

(single-walled carbon nanotube, SWNT) 혹은 다중벽 탄소나노튜브 (multi-walled carbon nanotube, MWNT)를 이용하여 탄소섬유복합소재의 기지재의 영향을 받는 기계적 특성을 (평면전단강도, 층간전단강도, 파괴인성 등) 향상시키기 위한 연구들이 수행되어 왔다[1-6].

탄소섬유복합재는 하중의 대부분을 받는 탄소섬유 물성의 비약적인 발전으로 탄소섬유방향의 물성은 이미 상당히 만족할 만한 수준에 올라왔으나, 주로 평면으로 배열된 탄소섬유층을 적층하는 방식으로 제작하는 탄소섬유복합재의 내재적인 특성상 탄소섬유층 평면 방향으로는 높은 기계적 강도를 가지는 데 비하여, 탄소섬유층간의 박리는 아직 개선되어야 할 특성이다. 관련 연구의 한가지 예로써, 기지재의 CNT 보강을 통해 복합재료의 층간전단에서의 균열전파 저항성을 향상시킨 보고가 있다[6].

탄소나노튜브를 이용하여 탄소섬유복합재의 박리 저항성을 개선시키는 연구 중 가장 효과적인 방법은 탄소섬유위에 바로 탄소나노튜브를 자라게 하거나 수직성장한 탄소나노튜브층을 이송시켜 균열이 탄소섬유층 사이로 전파될 때 이 균열전파 방향에 수직으로 배열된 탄소나노튜브층에 의하여 균열의 전파를 방해하는 기작에 의한 것이다[2,3]. 그러나, 이는 동시에 현재로서는 가장 비경제적이며 대량생산공정과는 거리가 먼 실험실 수준의 제작공정에 국한되어 있다.

본 연구에서는 탄소나노튜브를 수지에 먼저 혼합하고 이를 수지 충전 공정법 (vacuum assisted resin transfer molding, VARTM)으로 성형하는 방법과 부직포 형태의 MWNT (CNT mat) 층을 탄소섬유프리폼 사이에 위치시킨 후 VARTM에 의해 탄소섬유복합재를 성형하는 두가지 다른 공정으로 탄소나노튜브로 보강된 탄소섬유복합재의 모드 1 파괴인성에 대하여 조사하였다.

2. 실험 방법

일본 Toray 사의 T700 단방향 직조섬유가 보강재로 쓰였고, 미국 Hexion chemical 사의 EPON862 에폭시수지 와 아민계열 경화제인 EPIKURE W가 기지재로 쓰였다. SWNT는 미국 Carbon Solutions, Inc.에서 공급하였고, 세가지 종류의 다른 SWNT가 사용되었다. P3-SWNT는 질산용액처리에 의해 주로 카복실기(-COOH)의 작용기로 기능화(functionalized)된 SWNT이고, P9-SWNT는 아미드(-CONH₂)기로 기능화된 SWNT이며, P10-SWNT는 아미노페닐(-Ph-NH₂)기로 기능화된 SWNT이다[7]. 위의 SWNT들은 번들형태로 존재하며 번들의 지름은 약 10 nm 이며 길이는 1.5 ~ 3 μ m 이다.

탄소섬유복합재는 먼저 SWNT를 에폭시에 분산시키고, 이를 VARTM법에 의하여 T700 섬유 프리폼에 주입하여 제작하였다[8]. 이때 테플론 테이프를 그림 1과 같이 중간층에 삽입하여, 크랙을 미리 만들게 된다. 크랙을 기준으로 위아래

빔에 각각 경첩을 부착하여 모드 1 파괴인성 실험시 그림에 물릴 수 있게 한다. 크랙의 길이는 경첩의 접히는 부분부터 크랙이 끝나는 지점까지가 20 mm가 되도록 하였다(Fig. 1).

SWNT는 먼저 아세톤용매에서 초음파 분산처리(Branson sonicator, 60W)로 30분간 분산시킨 후, 이를 다시 EPON862 수지와 혼합하여 다시 1시간 동안 초음파 분산처리를 한다. 이 후, 이 용액을 진공오븐에 60도에서 24시간 보관하여 아세톤이 충분히 제거되도록 하여 SWNT가 분산된 EPON862 단위체(monomer)를 얻는다. 여기에 EPIKURE W 경화제를 EPON862 단위체와 경화제의 비율이 100:26.5의 무게비로 혼합하여 교반탈포기인 Thinky mixer를 사용하여 혼합하고, 이를 다시 진공오븐에 60도에서 1시간 동안 탈포를 함과 동시에 수지 유동이 용이하도록 수지의 점도를 낮추게 된다. 복합재의 기지재가 되는 단위체와 경화제를 합한 수지의 중량 대비 0.5%의 함량으로 SWNT는 분산, 혼합되었다. 이 SWNT가 분산된 에폭시 수지 용액은 VARTM 법에 의하여 탄소섬유 프리폼내로 주입되고 (Fig. 2), 수지의 주입이 완료되면 몰드전체를 오븐에 넣고 130 $^{\circ}$ C에서 6시간 동안 경화하였다.

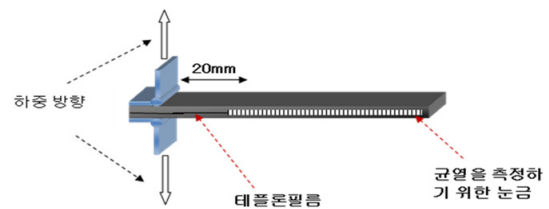


Fig. 1 모드 1 파괴인성 시편 모식도.

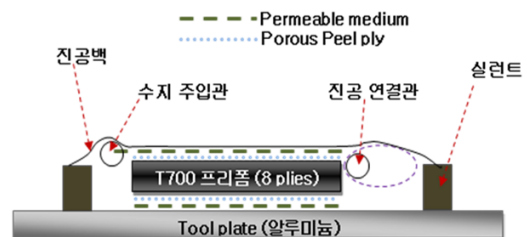


Fig. 2 진공 수지 충전 공정법 모식도.

다른 종류의 시편으로는 미국 Nanocomp Technologies, Inc.사에서 제작한 부직포 형태의 MWNT (CNT mat)를 T700 섬유층 사이에 넣고 VARTM 공정으로 제작하였다. 이때 MWNT 부직포는 균열이 전파되는 탄소섬유복합재의 중간층에만 사용하였다. MWNT 부직포의 MWNT들은 그 길이가 최대 1mm에 이르며, 지름은 10 ~ 50 μ m의 분포를 가지고 있다. Fig. 3은 본 연구에 사용된 MWNT 부직포의 전자현미경 사진이다.

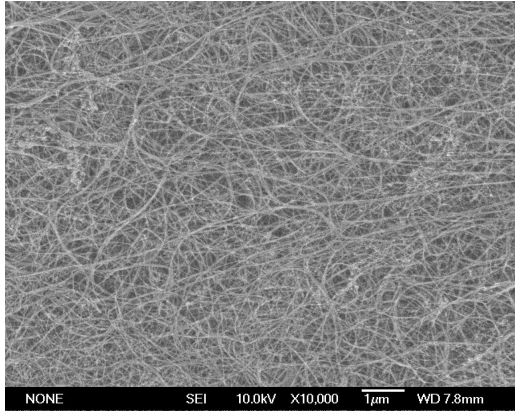


Fig. 3 MWNT 부직포 전자현미경(SEM) 사진.

위와 같이 제작된 시편은 ASTM D5528에 따라 시험을 수행하였으며 모드 1 파괴인성 (GIC)은 컴플라이언스 법 (compliance method)에 의하여 구하였다[9]. 각각의 경우에 대하여 네 개의 시편이 시험되었다.

3. 실험 결과

3.1 시편의 미세구조

SWNT를 수지에 혼합하여 주입한 경우 60도로 수지의 온도를 높혀 점도를 낮추려는 노력을 하였으나, SWNT가 없는 수지에 비하여 점도가 현격하게 높은 것이 수지주입 과정에서 기공을 형성한 큰 이유인 것으로 보인다[10]. Fig. 4는 SWNT가 없는 비교 시편과 SWNT가 들어간 시편의 단면을 보여준다. 특이한 사항은 다른 SWNT에 비하여 P9-SWNT 시편은 SWNT가 없는 비교시편에 버금가는 시편의 품질을 보여주었다. 이는 아미드기로 기능화된 SWNT가 사용된 수지와와의 호환성이 좋은데 기인한 것으로 보인다[11].

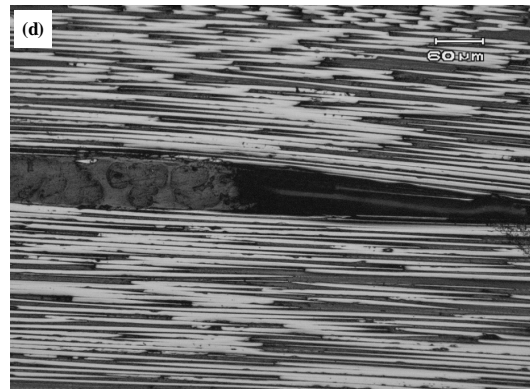
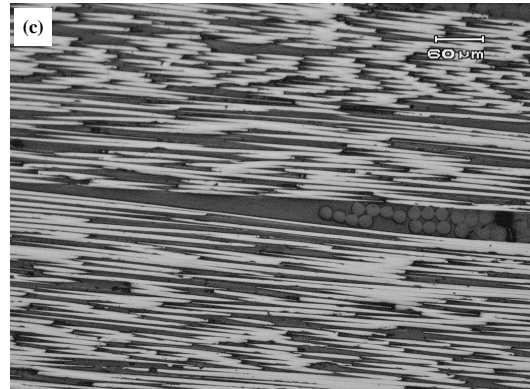
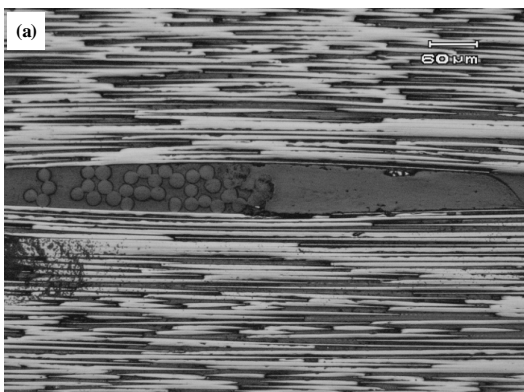


Fig. 4 (a) SWNT 없는 시편 (기공 발견 안됨) (b) P3-SWNT 시편 (기공 존재) (c) P9-SWNT 시편 (기공이 거의 발견 안됨) (d) P10-SWNT 시편 (기공 존재).

3.2 모드 1 파괴인성

에폭시에 SWNT를 분산시켜 만든 복합재의 인장실험 결과는 저자의 다른 논문에서 보고된 바와 같이 순수 에폭시 시편에 비하여 강도나 강성의 증가는 크지 않으나 최대변형률 (시편이 완전히 파손 될 때의 변형률)의 증대를 보여주었다 [8]. 이는 곧 탄소섬유복합재의 기지재가 더 큰 파괴인성을

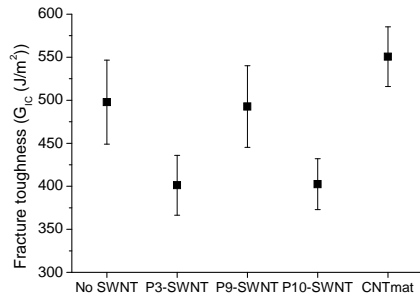


Fig. 5 T700/EPON862/CNT 시편의 모드 1 파괴인성.

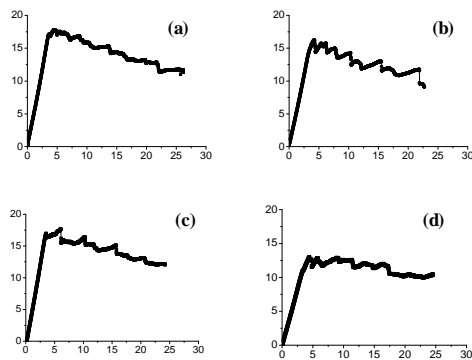


Fig. 6 하중(세로축, N) - 균열개구변위(가로축, mm) 그래프: (a) No SWNT 시편 (b) P3-SWNT 시편 (c) P9-SWNT 시편 (d) P10-SWNT 시편.

가질 수 있다는 예상을 가능케 한다.

그러나, Fig. 4에서 알 수 있듯이 SWNT를 먼저 혼합하고 수지를 주입하는 방법으로 제작된 시편의 경우 기공의 형성이 모드 1 파괴 인성의 감소를 가져온 것으로 보이며 Fig. 5에 결과가 정리되어 있다[12].

위 결과에 의하면 SWNT 시편의 경우 모드 1 파괴인성의 증가를 보여주지 못했다. 그러나 Fig. 6의 각 시편의 하중-균열개구변위(crack opening displacement) 그래프에서 볼 수 있듯이, SWNT가 들어 있지 않은 시편의 하중 그래프가 균열개구변위가 증가함에 따라 비교적 단조롭게 감소하는데 반하여, SWNT 시편의 하중 그래프는 큰 굴곡을 나타내며 변하는 것을 알 수 있다. 이는 SWNT가 균열의 전파에 영향을 미치는 증거로 볼 수 있다.

다른 SWNT로 보강된 시편들과 달리 MWNT 부직포 (CNT mat)로 보강된 시편이 증가된 모드 1 파괴인성을 보이는 이유는 첫째, CNT가 혼합되어서 점도가 높아진 수지를 주입할 필요 없이 점도가 낮은 수지를 탄소섬유프리폼에 주입함에 따라 수지 주입과정에서 기공이 생기기 쉬운 현상을 피할 수 있고, 둘째, Fig. 7에서와 같이 최대 1 mm에 달하는 MWNT들이 파괴인성 시험 이후에도 T700 섬유 표면에 붙어

있는 것이 관찰되었고, T700 탄소섬유사이에 흡착된 MWNT들이 균열의 전파를 방해하는 역할을 한 것으로 보인다. 또한 Fig. 8에서 SWNT 시편에 비하여 MWNT 부직포 시편의 하중-균열개구변위 그래프가 더 큰 굴곡을 가지는 것을 볼 수 있으며 이는 더 큰 균열전파에 대한 저항성을 가지는 것으로 설명할 수 있다.

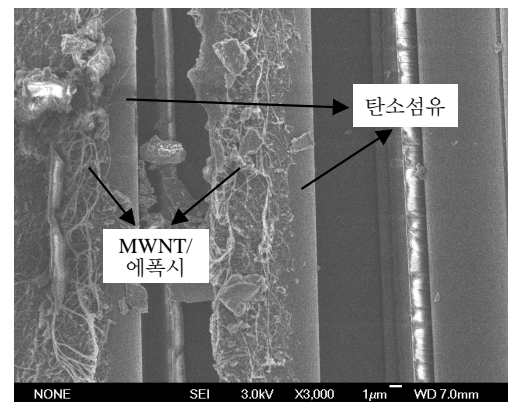


Fig. 7 모드 1 파괴인성 시험 이후 CNT mat 시편의 파단면.

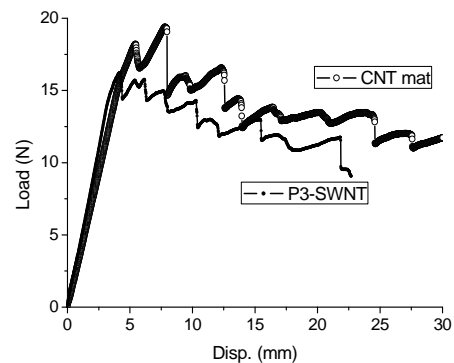


Fig. 8 MWNT 부직포 (CNT mat) 시편과 P3-SWNT 시편의 하중-균열개구변위 그래프.

4. 결 론

서론에서도 언급되었듯이 모드 1 파괴인성에 가장 큰 효과를 보이는 경우는 탄소섬유에 탄소나노튜브를 수직성장시켜 크랙의 진행방향과 수직배열된 탄소나노튜브들이 크랙의 진행을 방해하는 기작에 의한 것이었다. 그러나 이는 현재 실험실 수준의 제작방법으로서 시편의 크기나 경제성에 있어 제한이 많은 방법이다. 본 연구에 쓰인 방법은 위와 같은 문제점은 없으나, 탄소나노튜브가 배열되어 있지 않음으로 인하여 위의 경우에 비해 큰 보강효과를 기대하기는 힘든 약점

이 있다. 또한, 에폭시/SWNT 용액의 점도 증가에 따른 탄소 섬유복합재 내의 기공의 증가가 파괴인성의 감소를 가져온 가장 큰 이유로 보인다. 따라서, 수지의 점도 증가에도 기공의 발생을 억제 할 수 있는 공정개선이 먼저 이루어져야 할 것이다. 수지의 점도에 영향을 주지 않는 공정으로서 MWNT 부직포를 탄소섬유 프리폼층 사이에 집어 넣은 이후 수지를 주입하는 방법이 시도되었으며, 이 시편의 경우 모드 1 파괴인성의 증가를 보였고, 이는 최대 1 mm의 길이를 가지는 MWNT들이 탄소섬유를 감싸고 붙어있어 균열의 전파를 방해하는 기작에 기인한 것으로 보인다.

후 기

본 연구는 한국과학기술연구원 기관고유사업 (2V01993)의 일환으로 수행된 것임을 밝힙니다.

참고문헌

- 1) Bekyarova, E., Thostenson, E.T., Yu, A., Kim, H., Gao, J., Tang, J., Hahn, H.T., Chou, T.W., Itkis, M.E., and Haddon, R.C., "Multiscale Carbon Nanotube-Carbon Fiber Reinforcement for Advanced Epoxy Composites," *Langmuir*, Vol. 23, 2007, pp. 3970-3974.
- 2) Veedu, V.P., Cao, A., Li, X., Ma, K., Soldano, C., Kar, S., Ajayan, P.M., and Ghasemi-Nejhad, M.N., "Multifunctional composites using reinforced laminae with carbon-nanotube forests," *Nature Materials*, Vol. 5, 2006, pp. 457-462.
- 3) Garcia, E., Wardle, B., and Hart, A., "Joining prepreg composite interfaces with aligned carbon nanotubes," *Composites: Part A*, Vol. 39, 2008, pp. 1065-1070.
- 4) Kim, H., and Hahn, H.T., "Graphite fiber composites interlayered with single-walled carbon nanotubes," *Journal of Composite Materials*, Vol. 45, 2011, pp. 1109-1120.
- 5) Kim, H., Hahn, H.T., "Graphite nanoplatelets interlayered carbon/epoxy composites," *AIAA Journal*, Vol. 47, No. 11, 2009, pp. 2779-2784.
- 6) Lee, S., Choi, O., Lee, W., Yi, J., Kim, B., Byun, J., Yoon, M., Fong, H., Thostenson, E.T., and Chou, T., "Processing and characterization of multi-scale hybrid composites reinforced with nanoscale carbon reinforcements and carbon fibers," *Composites: Part A*, Vol. 42, 2011, pp. 337-344.
- 7) <http://www.carbonsolution.com>
- 8) 김한상, "탄소나노튜브로 보강된 탄소섬유복합재의 제조 공정과 층간전단강도," 한국복합재료학회지, 제24권 제5호, 2011, pp. 34-38.
- 9) ASTM Standard D5528, 2003, "Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics," *ASTM International*, West Conshohocken, PA, 2003, DOI: 10.1520/D0638-03, www.astm.org.
- 10) Sadeghian, R., Gangireddy, S., Minaie, B., and Hsiao, K-T., "Manufacturing carbon nanofibers toughened polyester/glass fiber composites using vacuum assisted resin transfer molding for enhancing the mode-I delamination resistance," *Composites: Part A*, Vol. 37, 2006, pp. 1787-1797.
- 11) Chandrasekaran, V., Santare, M., Krishnan, P., and Advani, S., "Amino Functionalization of MWNTs and Their Effect on ILSS of Hybrid Nanocomposites," *Composite Interfaces*, Vol. 18, No. 4, 2011, pp. 339-355.
- 12) A. P. Mouritz "Ultrasonic and Interlaminar Properties of Highly Porous Composites," *Journal of Composite Materials*, Vol. 34, 2000, pp. 218-239.