

나노탄소 고분자 복합재료

최철림*

Nanocarbon Polymer Composites

Chul Rim Choe*

ABSTRACT: Nanocarbons such as carbon nanotubes (CNT) and graphene are considered to be ideal fillers for polymer composites, because of their outstanding mechanical properties and high length-to-diameter ratio. There has been much effort to realize the implementation of their full potential, but a large number of unsolved problems still must be challenged, for example, effective processing for fabrication. This review deals with the progress that has already been made in the area of nanocarbon polymer composites using CNT and graphene. Mechanical reinforcement of various nanocarbon polymer composites is analyzed and compared, and future perspectives in research and development that need to be done are discussed.

초 록: 탄소나노튜브(CNT)와 그래핀 같은 나노카본은 기계적 성질이 탁월하고 직경 대 길이의 비가 커서 고분자 복합재료의 강화제로 이상적인 것으로 생각된다. 그동안 나노탄소의 특성을 복합재료에 그대로 전환시키기 위한 많은 연구들이 있었지만 여전히 해결되지 않은 많은 문제, 예를 들면 효율적인 공정의 개발 등이 숙제로 남아 있다. 이 총설에서는 CNT와 그래핀을 이용하는 나노탄소 고분자 복합재료 분야에서 이론 그 간의 발전을 살펴보고, 여러 가지 나노탄소 고분자 복합재료에서 기계적인 강화가 어느 정도 이루어지는지 비교, 분석하고 향후 연구개발 방향을 전망하였다.

Key Words: 나노탄소(nanocarbon), 탄소 나노튜브(carbon nanotube), 그래핀(graphene), 고분자 복합재료(polymer composites)

1. 서 론

나노탄소 중에서도 가장 유망한 것으로 알려져 있는 CNT가 1991년[1], 그래핀이 2004년[2] 그 실체가 알려진 이후 그들의 독특하고 탁월한 특성 때문에 수많은 과학기술자들의 연구대상이 되어 왔었다. 연구방향은 대체로 세 가지로 분류할 수 있다. CNT와 그래핀 그 자체를 응용하는 연구, 고분자 복합재료의 강화제로 이용하는 연구[3-7], 무기물과의 혼성에 의한 특성의 상승 효과를 구현하는 하이브리드에 대한 연구[3,7,8]가 그것이다. 여기서는 나노탄소 고분

자 복합재료에 초점을 맞추어 최근의 연구동향을 살펴보았다.

CNT와 그래핀은 표면적이 큰 것은 물론이고 직경 대비 길이의 비가 높고, 강도와 탄성율이 탁월하여 고분자 복합재료의 유망한 강화제로 인식되어 왔었다. 강도와 탄성율은 고강도/고탄성 탄소섬유 보다 월등히 우수하여 현존하는 재료 중 가장 뛰어난 것으로 평가되고 있다. 그 위에 전기 및 열전도성이 매우 높아 고분자 복합재료에 구조적인 강화와 전기 및 열전도기능을 동시에 부여할 수 있는 장점을 가지고 있다. 나노탄소 고분자 복합재료의 응용범위를 항공, 우주, 자동차를 넘어 전기, 전자에까지 확대할 수 있

는 이유가 여기에 있다.

고분자 복합재료에서 강화재의 특성을 가능한 한 그 대로 복합재료에 투사하는 방안이 오래되고 보편적인 문제로 되어 있다. 강화재의 특성을 최대한 복합재료로 전환하기 위해서는 강화재의 분산, 배향, 계면의 상태가 매우 중요하다. 복합재료의 특성을 극대화하기 위한 필수조건은 강화재의 균일한 분산과 원하는 방향으로의 배향 그리고 응력전달을 효율적으로 하기 위한 계면의 최적화 설계이다. 복합재료의 가공 공정은 이러한 요소들을 통제하는 과정이다. 강화재의 물리적 혹은 화학적 표면처리, 계면활성제의 투입, 전기적이나 기계적인 기법에 의한 배향 등은 모두 고성능의 복합재료를 얻기 위한 수단이다.

나노탄소 복합재료에서도 기존의 나노 복합재료에서 당면하는 문제들이 상존하고 있다. 강화재가 나노크기로 작아지면 표면적이 기하급수적으로 커진다. 그 결과로 함량이 증가하면 강화재의 표면이 모두 매트릭스에 젖기가 어려워지고, 다시 말하면 분산이 쉽지 않고, 이에 더하여 시스템의 점도상승으로 가공이 거의 불가능해진다. 이것이 나노탄소 복합재료를 포함하여 나노 복합재료의 강화재 함량을 높이기가 힘든 이유이다. 본 총설에서는 나노탄소들의 탁월한 구조와 기능에도 불구하고 이러한 문제들을 여전히 안고 있는 나노탄소 복합재료 분야에서 지난 20여년 동안 이루어졌던 진보를 되돌아보고, 나노탄소들, 특히 CNT와 그래핀의 강화 효과를 비교, 분석하여 향후 연구개발 방향을 전망해 보았다.

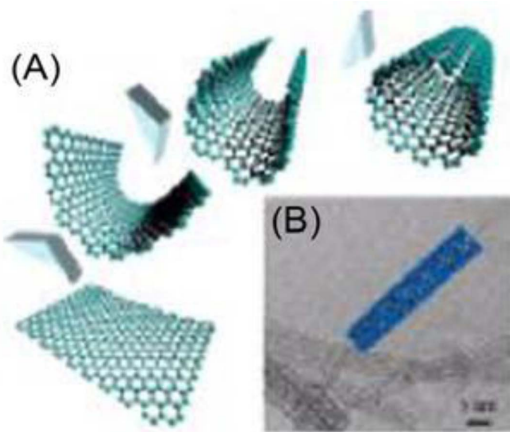


Fig. 1. (A) CNTs visualized by rolling sheets of graphene (B) CNT by high-resolution TEM [6].

2. 나노탄소

CNT는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 6각형의 탄소결합이 서로 연결되어 2차원 평면 시트를 이루고 있는 그래핀(Fig. 1의 왼쪽 하단)이 돌돌 말려서 만들어진 원통형의 구조를 가지고 있다[6]. Fig. 1은 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT)를 나타내고 있지만 실질적으로는 제조방법에 따라 직경이 서로 다른 SWCNT들이 중첩되어 있는 다중벽(MWCNT)으로 되어 있기도 하다. 직경은 수nm에서 100 nm에 이르고 길이는 mm 단위까지 달한다. 2차원 평면 구조를 가지고 있는 그래핀은 흑연을 구성하고 있는 기본단위이다. 흑연은 수많은 그래핀 층들이 0.34 nm의 간격으로 쌓여 있는 결정 구조를 가지고 있다.

Table 1은 CNT와 그래핀의 특성을 나타내고 있다. CNT의 물리적인 특성치가 상당한 폭을 가지는 것은 제조방법과 공정조건에 따라 직경, 미세구조에 차이가 나고 결함의 정도가 달라지기 때문이다. MWCNT가 SWCNT에 비해 강도가 다소 떨어지지만 제조가 용이하고 값이 저렴하여 복합재료에 실질적으로 응용될 가능성이 높다. 그래핀의 경우는 순수한 그래핀이 아니고 rGO(Reduced Graphene Oxide)가 주로 이용된다. 순수한 그래핀을 제조하는 방법이 여러 가지가 알려져 있지만 흑연을 산화하여 얻은 산화 그래핀(GO)을 다시 환원하여 제조한 rGO가 순수한 그래핀보다 대량으로 제조하기가 용이하고 값이 쌀 뿐만 아니라 고분자와의 혼화성도 우수하기 때문이다. 그러나 GO를 다시 환원시켰다 하더라도 rGO의 분자에는 상당수의 산소가 존재함으로 그래핀이 가지고 있는 고유한 특성이 어느 정도 희생될 수밖에 없다는 것에 유의하여야 한다. rGO 뿐만 아니라 GO도 그 자체로 충전재로 이용되기도 한다. 강도와 전기전도도가 그래핀과 rGO에 비하여 떨어지지만 상대적으로 저렴하고 복합재료 가공이 용이하여 그 나름으로 의미가 있다. 그래핀과 rGO가 무기용매와 유기용매에 대한 용해성이 제한적인 반면 GO는 물 뿐만 아니라 극성 용매를 사용하여 고분자와 잘 혼합할 수 있는 장점을 가지고 있다.

3. 나노탄소 고분자 복합재료

나노탄소 고분자 복합재료는 고분자와 나노탄소가 복합화 되는 형식에 따라 세 가지로 구분할 수 있다. 첫째는 복

Table 1. Physical properties of CNTs and graphene

Property	SWCNTs	MWCNTs	Graphene
Tensile stiffness	~1.4 TPa	~0.3-1 TPa	~1 TPa
Tensile strength	50-500 GPa	10-60 GPa	
Specific resistance	5-50 $\mu\Omega\text{cm}$	5-50 $\mu\Omega\text{cm}$	1-50 $\mu\Omega\text{cm}$
Thermal conductivity	$3 \times 10^3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	$3 \times 10^3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	$(3-5) \times 10^3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$

합재료의 전통적인 형태인, 나노탄소 그 자체가 충전재로 고분자 연속상에 분산되어 있는 것이고, 둘째는 나노탄소가 기존의 섬유강화 복합재료(FRP)의 강화 섬유 사이 혹은 강화섬유 표면에 분산 배치되어 있으며, 셋째는 나노탄소를 거시적인 섬유형태로 전환하여 전통적인 방법으로 고분자와 복합화한 것이다. 편의상 여기서는 이들을 각각 나노탄소 충전 복합재료, 나노탄소 충전 FRP 복합재료, 나노탄소섬유 복합재료로 구별하여 다루었다.

3.1 나노탄소 충전 복합재료

CNT가 알려진 이후 처음으로 시도되었던 것은 고전적인 방식으로 CNT 그 자체를 고분자 매트릭스에 분산하여 물성을 극대화하고자 하는 CNT 충전 고분자 복합재료였다. 이러한 연구는 당시 클레이(Clay)나 나노크기의 무기입자를 이용하는 나노 복합재료의 발전에 힘입어 필연적인 것으로 관련 과학기술자들의 많은 관심을 받았다. 그래핀은 개발 시기가 달라 CNT에 비해 고분자 복합재료의 충전재로 늦게 응용되기 시작하였으나 그 특성이 CNT 못지않아 최근에는 그 연구의 폭을 넓혀가고 있다.

나노탄소 고분자 복합재료를 제조하는 방법으로는 용액법(열경화성 수지와 열가소성 수지), 벌크혼합(열가소성 수지), 용융혼합(열경화성 수지와 열가소성 수지), 인시츄 중합(열경화성 수지와 열가소성 수지) 등이 있다.

CNT 충전 복합재료의 고분자 매트릭스에는 에폭시 수지, 나일론-6(PA-6), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리카보네이트(PC), 폴리에틸렌(PE), 초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE), 폴리이미드(PI), 폴리메틸 메타아크릴레이트(PMMA), 폴리프로필렌(PP), 폴리스타이렌(PS), 폴리우레탄(PU), 폴리비닐알콜(PVA) 등 다양한 종류의 열경화성 수지와 열가소성 수지가 있다[4,5].

에폭시-MWCNT 복합재료의 모듈러스와 전기전도성은 일반적으로 MWCNT의 양이 증가함에 따라 개선되지만 그 향상은 단순하지가 않고 MWCNT의 최대 농도는 10 wt%에도 미치지 못하였다[9-14]. MWCNT의 분산성을 향상시키기 위하여 분산제를 화학적인 결합으로 MWCNT 표면에 도입하면 모듈러스는 대폭 증가하지만 전기전도성은 오히려 감소하였다[10,11]. 이는 분산성이 개선되어 MWCNT가 에폭시에 고르게 분산됨으로써 에폭시에 부과된 하중이 효율적으로 MWCNT에 전달되어 강화효과는 극대화되지만, MWCNT 표면에 화학결합으로 도입된 분산제가 전자의 흐름을 분산시킬 뿐만 아니라 MWCNT 사이의 긴밀한 접촉을 방해하여 오히려 전기전도성을 저해하는 것으로 이해되고 있다. 대부분의 CNT-고분자 복합재료에서는 CNT의 함량이 10 wt%를 넘지 못하고 있지만 PAN-MWCNT의 현탁용액을 전기방사한 PAN-MWCNT 섬유[15]와 UHMWPE-MWCNT의 현탁용액을 가열한후 젤화/결정화 과정을 거쳐 제조한 UHMWPE-MWCNT 복합재료[16]의 경우는 CNT

함량이 20%까지 보고되어 있다. 전자의 경우 인장강도는 5 wt%에서 최대를 이루고 있으나 모듈러스는 계속해서 증가하고 있다. 후자에서는 CNT 함량에 따른 전기전도도의 추이를 나타내고 있는데 전기전도도는 10 wt% 내외에서 급격히 증가하고 12~13 wt%까지 완만한 증가세를 유지하다가 감소하였다.

그래핀은 CNT에 비하여 후발 주자이지만 기계적, 전기적 성질이 비슷하고 보다 저렴하기 때문에 CNT의 대체 재료로 많은 관심을 끌고 있다. 그래핀 충전 복합재료의 고분자 매트릭스는 CNT 충전 복합재료에서 사용한 대부분의 고분자가 포함되어 있다[7]. 나노탄소 부분에서 이미 이야기 하였던듯이 그래핀 충전 복합재료에서 사용되는 그래핀은 기술과 경제적인 관점을 감안하여 GO 혹은 rGO가 대부분이다. rGO는 유기용매와 무기용매에 제한적으로 용해되지만 GO는 물에 잘 용해되기 때문에 수용성 고분자인 PVA와는 혼화성이 우수하다[17,18]. 수용성 고분자인 PVA를 매트릭스로 하는 PVA-GO 복합재료의 모듈러스와 항복강도가 GO 3 wt%에서 각각 4.8 GPa, ~110 MPa로 매우 높은 것은 이러한 혼화성 때문이다. 수용성이 아닌 경우에는 충전재와 매트릭스 계면의 구조 설계가 필수적이다. GO표면을 PU의 말단에 존재하는 아이소시아네이트기(Isocyanate group)와 화학결합시킴으로써 GO-PU 복합재료의 모듈러스와 경도가 GO 함량 4.4%에서 각각 900%, 327% 증가하였다[19]. 그래핀 충전 복합재료의 전기전도도 증가는 매우 현저하였다. 비닐 크로라이드와 비닐 아세테이트 공중합체에서는 rGO 0.15 vol%[20], 그래핀 충전 폴리에스터(PET) 복합재료에서는 그래핀 0.47 vol%[21], 표면처리된 그래핀 충전 PS 복합재료에서는 0.1 vol%[22] 일 때 전기전도도가 급격히 상승하는 현상(Percolation threshold)이 일어난다. 따라서 매우 낮은 농도에서도 부도체인 고분자의 성질이 도체로 바뀔 수 있다.

나노크기의 충전재를 복합재료의 강화재로 이용하는 나노 복합재료에서 강화효과는 분산성 및 계면특성과 관련된 힘의 효율적인 전달에 의해 결정되고, 충전재의 함량이 증가함에 따라 분산에 한계가 있어 강화효과가 떨어진다는 것은 널리 인식되고 있는 사실이다. 그러나 개개의 단위 실험들에서 제공되는 자료들에서 충전재 함량에 따른 특성의 상승효과 경향을 알기는 쉽지 않다. 나노탄소 충전 복합재료의 나노탄소 함량에 따른 강화효과나 전기전도도 상승효과를 평가하는 방법으로는 단위함량의 증가에 따른 특성의 증가율(dP/dmF)을 함량에 따라 도표화하는 것이다[3,23].

Fig. 2는 여러가지 CNT 고분자 복합재료에서 자료를 발췌하여 CNT의 함량에 따라 모듈러스의 증가율이 어떻게 변화하는가를 보여주고 있다[3]. 그래프에 의하면 모듈러스의 증가율은 CNT의 함량이 증가하면서 뚜렷하게 감소하고 있다. CNT의 효과적인 강화효과는 5 wt% 이내에서 볼 수 있으며 10 wt% 이상에서는 강화효과가 거의 없는 것으

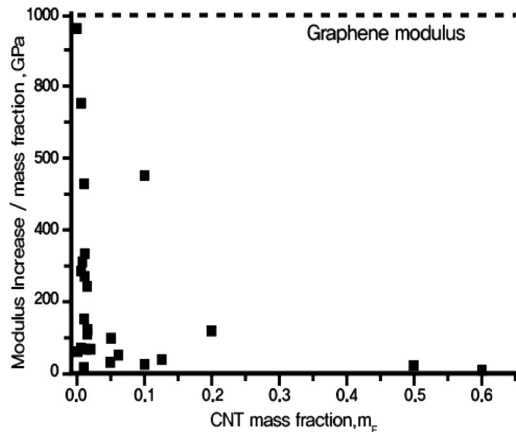


Fig. 2. Increase in modulus against mass fraction for a wide variety of CNT polymer composites [3].

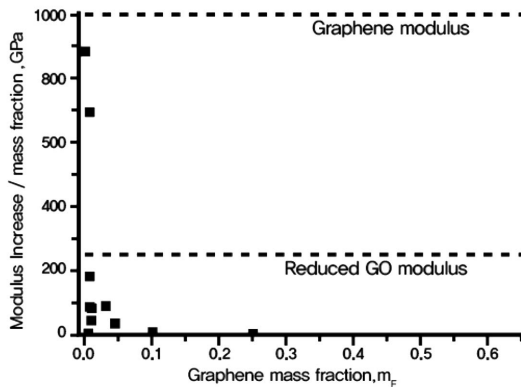


Fig. 3. Increase in modulus against mass fraction for graphene-based polymer composites [3].

로 나타나고 있다. 자료들의 분포정도가 심한 것은 제조방법의 적절성이나 표면처리의 유무에 따라 매우 다른 결과를 가져올 수 있다는 것을 이야기하고 있다.

Fig. 3은 그래핀 고분자 복합재료의 자료를 보여주고 있다[3]. 그래프는 CNT와 거의 유사한 경향을 나타내고 있다. 그래핀의 모듈러스가 CNT 보다 우수하다는 것을 감안하면 기대에 미치지 못하는 결과이다. 이는 분산성의 문제 외에도 충전재의 길이 대 직경의 비가 작고 그래핀에 비해 원천적으로 rGO의 낮은 모듈러스(250 GPa 정도)에 기인하는 것으로 생각된다.

Fig. 2와 3에서 보듯이 나노탄소의 함량이 증가함에 따라 분산성의 문제 때문에 강화효과가 뚜렷하게 떨어진다. 최고 $2600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 에 달하는 나노탄소의 큰 표면적과 고분자와의 원천적인 비상용성 때문에 나노탄소의 함량이 증가함에 따라 고분자가 나노탄소 표면을 모두 적시기가 매우 어렵다. 따라서 상당한 분량의 나노탄소가 제대로 분산되지 않고 뭉쳐 있는 덩어리로 남게 되어 강화효과가 급격하게 저하된다. 함량의 한계를 결정하는 또 다른 하나의 요인은 혼합공정의 효율성을 떨어뜨리는 점도의 상승이다.

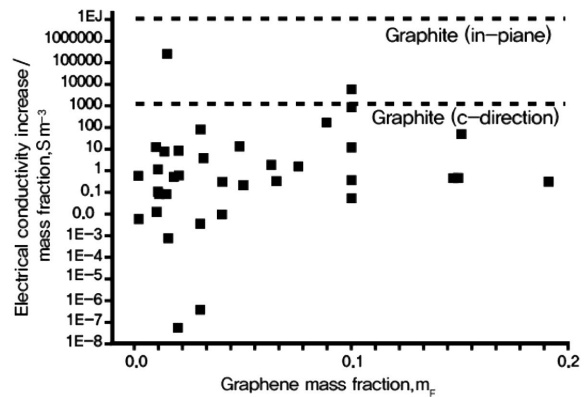


Fig. 4. Increase in electrical conductivity against mass fraction for graphene-based polymer composites [3].

완전한 분산에 의한 기계적인 특성의 극대화와는 달리 열이나 전기의 전도거동은 충전재의 그물망 구축이 결정적인 요인이 되고, 이 외에도 충전재와 충전재, 충전재와 고분자 매트릭스 사이의 계면저항에도 상당한 영향을 받는다. 그기에 더하여 충전재의 분산성을 향상시키기 위한 표면처리나 나노탄소의 전도거동에 부정적인 요소로 작용한다. Fig. 4는 그래핀 고분자 복합재료의 경우 그래핀 함량에 따른 전기전도도 증가율 변화를 보여주고 있다[3]. 그래프에서 보듯이 모듈러스의 경우와는 확연히 다르게 함량이 증가함에 따라 증가율은 급격하게 감소하지 않는다. 그러나 높은 함량에서는 기대치 이하이다. 이러한 결과는 다음과 같은 원천적인 두 가지 차이에 기인한다. 하나는 특성을 결정하는 메커니즘이 다르다는 것이다. 함량이 낮더라도 매트릭스의 기계적인 특성에는 현저한 영향을 미치지 않지만 전기전도도의 경우는 그렇지 못하다. 기계적인 특성은 혼합법칙에 의하여 결정되기 때문에 매트릭스에 비해 월등하게 우수한 나노탄소가 낮은 함량에서도 복합재료의 특성을 지배한다. 그러나 전기전도도의 경우는 전기전도도가 나노탄소의 그물망 구축에 의해 발현됨으로 낮은 함량에서는 괄목할 만한 증가를 기대하기 어렵다. 두 번째 차이는 분산의 형태이다. 기계적인 특성의 경우는 충전재와 매트릭스 사이의 응력전달을 최대화하는 균일한 분산이 필수적이지만 전기전도도의 경우는 어느 정도 분산이 될더라도 충전재 사이의 접촉만 유지되면 된다. 이에 더하여 충전재로 이용되는 그래핀은 순수한 것이 아니고 화학적으로 개질한 rGO가 대부분이기 때문에 순수한 것에 비하여 구조적인 결함이 많아 전기전도도가 낮은 것도 하나의 이유가 될 수 있다.

분산성과 가공의 제한조건에 의한 함량의 한계로 인해 나노탄소 충전 복합재료는 특히 기계적인 특성 면에서 기존의 고성능 복합재료, 예를 들면 탄소섬유 복합 재료와 경쟁하기 어렵다. 그러나 전기 및 열전도성, 난연성의 측면에서는 기존의 고분자 복합재료의 틈새시장에서 유리한 위

치를 점할 수도 있을 것이다. 이를 위해서는 무엇보다도 먼저 필요한 것은 매우 저렴한 기존의 충전재와 가격경쟁에서 불리하지 않은 생산단가이다.

3.2 나노탄소 충전 FRP 복합재료

위에서 본 바와 같이 나노탄소를 충전재로 이용하는 나노탄소 복합재료에서는 나노탄소들의 효율적인 강화 효과가 0.1 이하의 매우 낮은 부피 분율에 국한되어 있다. 이것은 분산성을 높이고 가공을 용이하게 하여 원하는 제품을 제조하기 위해서는 불가피하다. 결과적으로 나노탄소의 기계적 특성이 탁월하다고 하더라도 함량을 높일 수 없기 때문에 나노탄소 복합재료는 탄소섬유 등을 이용하는 부피 분율이 0.5-0.6에 달하는 기존의 고성능 복합재료와 비교하여 기계적 특성 면에서 우위를 점하기가 어려워 현실적으로 이들과 경쟁하기가 쉽지 않다.

새롭고 유망한 접근법이 나노탄소 충전 FRP 복합재료 이

다. 이것은 나노탄소를 기존의 섬유강화 고분자 복합 재료인 FRP에 도입하여 이들을 마이크론 크기의 섬유들 사이 혹은 섬유표면에 분산 배치함으로써 소기의 성과를 거두고자 하는 것이다. 이렇게 함으로써 층간 전단강도를 개선할 수 있어 적층 고분자 복합재료에서 흔히 발생하는 층간 분리현상을 상당량 줄일 수 있고, 기존의 FRP에 전기전도성이나 열전도성과 같은 기능을 부여할 수 있어 용도의 확대를 꾀할 수 있다.

나노탄소 충전 FRP 복합재료에서 나노탄소를 도입하는 방법은 세 가지로 생각할 수 있다. Fig. 5에서 볼 수 있는 것과 같이 첫째는 나노탄소를 고분자 매트릭스에 분산시킨 후 충전재(마이크론 크기의 유리섬유, 탄소 섬유 등)가 들어 있는 고분자매트릭스와 함께 가공하면 이와 같은 복합재료 구조를 얻을 수 있다(형태1). 둘째는 나노탄소를 적층판 사이의 계면에 미리 분산 배치하는 것이다(형태2). 이러한 구조는 복합재료 가공 전에 휘발성 용매와 혼합한 나노탄소 분산액을 충전재(마이크론 크기의 유리섬유, 탄소 섬유 등)나 프리프레그 표면에 분사하거나 배향이 잘되어 있는 나노탄소의 매트릭스 에폭시를 이용하여 프리프레그 표면에 접착시켜 얻을 수 있다. 후자의 방법은 층과 층 사이에 도입되는 나노탄소를 원하는 방향으로 배향할 수 있어, 매력적인 기법으로 평가되고 있다. 셋째는 가공 전에 나노탄소를 강화섬유 표면에 먼저 화학적으로 성장시키는 것이다(형태3). 이 방법은 지금까지 CNT의 경우에만 알려져 있는데, 화학증착법을 이용하여 강화섬유의 표면에 방사선 상으로 CNT를 성장시킨다.

Table 2는 문헌상에 나타난 각종 나노탄소 충전 FRP 복합재료의 특성향상 자료이다. 여기서는 섬유와 섬유 층 사이의 매트릭스 밀집 층에 지배적으로 영향을 받는 특성인 층간전단강도(ILSS)와 파괴강인성(Mode1과 Mode2)을 다루고 있다. Table 2는 매우 낮은 CNT 함량에서도 상당한 정도의 특성향상이 일어난다는 것을 말해 주고 있다. 이 외에도

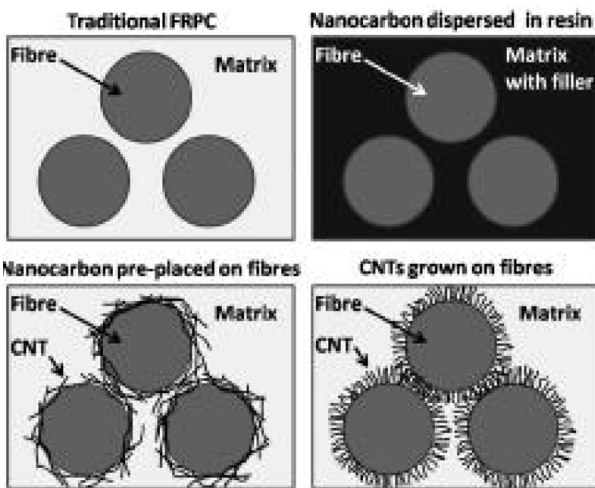


Fig. 5. Representation of different configurations of nanocarbons in FRP [3].

Table 2. Property improvement in CNT/FRP composites [3]

System	Mechanical improvement	Mass fraction	Filler integration*
CNT/glass/epoxy	20% ILSS	0.001	disrpsed(type1)
CNT/Glass/Polyester	100% Mode1	0.01	disrpsed(type1)
CNT/CF/epoxy	60% Mode1 75% Mode2	0.01	disrpsed(type1)
CNT/CF/vinyl ester	45% ILSS	-	pre-placed on fiber(type2)
CNT/CF/epoxy	150% Mode1 200% Mode2	-	pre-placed between laminates (type2)
CNT/CF/epoxy	27% ILSS 50% Mode1	-	synthesised on fiber(type3)
CNT/alumina/epoxy	69% ILSS 76% Mode1	-	synthesised on fiber(type3)

*refer to the text for type 1, 2, and 3.

Table 3. Composition and Properties of CNT fibers [3]

Spinning method*	Composition	Tensile strength (GPa)	Tensile stiffness (GPa)	Electrical conductivity Sm^{-1}
Array(1)	CNT	3.3	330	9.7×10^4
Liquid crystal(2)	CNT	0.12	120	5.0×10^5
Coagulation(3)	CNT/PVA	2.9	244	-
Coagulation(3)	GO/PVA	0.24	30	1.3×10^{-2}
Gas phase(4)	CNT	1.5	100	8.0×10^5
	aramid	3.0	112	
	carbon fiber	4.4	230	5.9×10^4

*refer to the text for the number in parenthesis.

CNT와 CNT 섬유(CNF)를 전기영동법으로 동시에 탄소섬유 표면에 도입하여 두께방향 전기 전도도의 향상을 보고한 최근의 연구[24]도 있다.

기존의 FRP에 나노탄소를 충전시킨 나노탄소 충전 FRP 복합재료는 매우 현실적이고 유망한 가능성을 가지고 있다. 무엇보다도 이 형태의 복합재료에서는 나노탄소의 역할이 복합재료의 전반적인 특성향상을 위한 것이 아니고 부분적인 결점을 보완하거나 추가적으로 새로운 기능을 부여하기 위한 것이기 때문에 매우 낮은 함량에서도 이러한 효과를 얻을 수 있는 장점을 가지고 있다. 더욱이 이러한 형태의 복합재료는 기존의 탄소섬유 고분자 복합재료와 같은 고성능 복합재료와 직접 경쟁하기 위한 것이 아니고 특성향상을 통하여 응용의 폭을 보다 넓히기 위한 것이다. 이러한 관점에서 가까운 장래에 나노탄소 충전 FRP 복합재료의 현실적인 응용이 기대된다. 다만 형태1에서는 나노탄소 충전 복합재료에서 논의되었던 분산과 점도, 특히 점도의 문제가 충분히 고려되어야 하고, 형태2에서는 환경에 미치는 휘발성 유기용매의 부정적인 영향을 최소화하여야 하며, 형태3에서는 탄소섬유 표면에 CNT를 성장시킬 때 탄소섬유의 물성이 저하되는 현상을 방지할 수 있는 기술의 진보가 있어야 한다는 것을 지적하고자 한다.

3.3 나노탄소섬유 복합재료

나노탄소 복합재료가 가지고 있는 분산성과 가공성의 문제를 해결하기 위한 방안 중의 하나가 나노크기를 마이크로 크기로 전환하는 것이다. 나노크기의 나노탄소를 마이크로 크기의 섬유로 만들면 나노크기에서 발생하는 많은 문제들이 스스로 해결된다. 이에 더하여 섬유방향으로 나노탄소를 배향하는 것이 가능해져 나노탄소의 특성을 극대화 할 수 있고, 나아가서는 복합재료 가공 시 섬유의 방향성을 자유자재로 조절할 수 있기 때문에 복합재료의 다양한 구조설계가 가능해진다. 이러한 발상은 CNT 섬유의 기술개발 진행과 맞물려 자연 발생적으로 탄생한 것이다.

CNT 섬유에 대한 최근의 기술진보를 개괄적으로 다른

문헌[25]이 발표되어 있다. CNT 섬유는 여러 가지 방법으로 제조할 수 있다: (1) 잘 배열된 CNT의 어레이(Array)로부터 연신하는 방법[26], (2) 액정 CNT 분산물 방사[27], (3) 고분자와 CNT 혼합물의 응고방사[28], (4) CNT 성장 중 기체상으로부터 직접방사[29]하는 방법이 알려져 있다. Table 3에는 서로 다른 방법으로 제조된 CNT 섬유의 특성을 나타내고 있다. Table 3에서 보듯이 나노탄소 섬유는 탄소섬유에 필적하는 기계적인 특성을 가지고 있으며 전기전도도는 탄소섬유보다 훨씬 우수하다. 그러나 제조방법에 따라 특성의 차이가 많다는 것에 유의할 필요가 있다.

응고방사의 경우를 제외하면 나노탄소섬유는 기존의 고성능 고형 섬유들과는 달리 다공성으로 고형 섬유들에 비해 표면적이 1000배 이상 크다. 이와 같이 독특한 구조 때문에 모세관 효과에 의하여 고분자 매트릭스가 쉽게 섬유 표면을 적실 수 있는 장점을 가지고 있어 기존의 전형적인 복합재료 가공방법에 쉽게 적용할 수 있다. 최근의 한 연구[30]에서는 실험실에서 만든 CNT 섬유를 사용하여 25 부피분율 이상까지 전통적인 방식으로 복합재료를 제조하였으며, 강도는 이론적인 예측치의 90%에 이른다는 것을 확인하고 있다. 그러나 복합재료의 응용을 위한 연구는 아직 매우 제한적이다[24,30-32]. 그 이유는 대부분의 연구가 나노탄소 섬유의 구조와 특성을 최적화하는데 초점이 맞추어져 있기 때문이다. 그러는 사이 최근에는 CNT 섬유제조 방법 중 (3) 고분자/CNT 혼합물의 응고방사와 (4) 기체상 직접 방사법은 그 기술이 상업화에 근접하고 있는 것으로 알려져 있어, 향후 CNT 섬유 고분자 복합재료의 연구를 견인하는 동력을 제공할 것으로 기대된다.

4. 요약 및 결론

CNT와 그래핀을 복합재료의 충전재로 이용하는 나노탄소 고분자 복합재료는 기존의 나노 복합재료에서 경험하였던 분산성과 가공성의 문제로 그 함량이 제한을 받고 있다. 매우 낮은 함량, 통상 5 wt% 이하일 때 강화 효과는 뛰

어나지만 절대적인 함량이 낮아 결과적으로 얻는 복합재료의 특성, 특히 기계적 특성은 기존의 고성능 복합재료인 탄소섬유 강화 복합재료에 미치지 못한다. 이러한 한계를 극복하기 위한 방법이 기존의 FRP에 추가적으로 나노탄소를 도입하여 FRP가 가지고 있는 결점을 보완하고, 나아가서는 마이크론 크기의 나노탄소 섬유를 이용하여 나노크기의 어려움을 해결하는 방향으로 나노탄소 고분자 복합재료 기술이 진보하고 있다.

나노탄소 충전 복합재료의 기계적인 특성이 비록 기존의 고성능 복합재료에 미치지 못하는 못하지만 나노탄소가 가지고 있는 고유특성인 전기와 열전도도의 탁월성을 이용하는 분야에서는 실용적이고 의미있는 기술발전이 이루어지고 있다. CNT나 그래핀을 이용하여 전자파 차폐용 플라스틱, 정전분산 플라스틱 등을 실용화하려는 노력이 최근 상당한 결실을 맺고 있다. 나노탄소 충전 FRP 복합재료는 충상복합재료의 치명적인 결점을 보완하는 새로운 수단으로 등장하여 기존 FRP의 용도확대가 기대되고 있다. 나노크기의 난제를 마이크론 크기로 해결한 나노탄소 섬유 복합재료는 향후 실용적인 기술발전이 기대가 되는 분야이다. 현재는 나노탄소 섬유 자체의 제조기술이 실험실 단계에 머물러 있고, 제조기술의 완성도가 낮아 이를 이용하는 복합재료 연구개발이 추진력을 얻고 있지 못하다. 그러나 수년 이내에 상업적인 규모의 생산이 가능할 것으로 알려지고 있어, 머지 않아 나노탄소섬유 복합재료의 기술발전이 관련 학계 및 산업계의 지대한 관심사가 될 것이다.

후 기

본 연구는 한국과학기술정보연구원의 ReSEAT 프로그램에서 지원하는 연구과제로 수행된 것이며, 지원에 대해 진심으로 감사드립니다.

참고문헌

- Ijima, S., "Helical Microtubules of Graphitic Carbon," *Nature*, Vol. 354, No. 6348, 1991, pp. 56-58.
- Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V., and Firsov, A.A., "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science*, Vol. 306, 2004, pp. 666-669.
- Vilatel, J.J., and Eder, D., "Nanocarbon Composites and Hybrids in Sustainability: A Review," *ChemSusChem*, Vol. 5, 2012, pp. 456-478.
- Tasis, D., Tagmatarchis, N., Bianco, A., and Prato, M., "Chemistry of Carbon Nanotubes," *Chemical Reviews*, Vol. 106, 2006, pp. 1105-1136.
- Jin, F.-L., and Park, S.-J., "A Review of the Preparation and Properties of Carbon Nanotubes-reinforced Polymer Composites," *Carbon Letters*, Vol. 12, No. 2, 2011, pp. 57-69.
- Rahman, A., Ali, I., Al Zahrani, S.M., and Eleithy, R.H., "A Review of the Application of Nanocarbon Polymer Composites," *Nano*, Vol. 6, No. 3, 2011, pp. 185-203.
- Huang, X., Qi, X., Boey, F., and Zhang H., "Graphene-based Composites," *Chemical Society Reviews*, Vol. 41, 2012, pp. 666-686.
- Eder, D., "Carbon Nanotube-inorganic Hybrids," *Chemical Reviews*, Vol. 110, 2010, pp. 1348-1385.
- Guo, P., Chen, X., Gao, X., Song, H., and Shen, H., "Fabrication and Mechanical Properties of Well-dispersed Multiwalled Carbon Nanotubes/epoxy Composites," *Composites Science and Technology*, Vol. 67, 2007, pp. 3331-3337.
- Liu, L., Etika, K.C., Liao, K.S., Hess, L.A., Bergbreiter, D.E., and Grunlan, J.C., "Comparison of Covalently and Noncovalently Functionalized Carbon Nanotubes in Epoxy," *Macromolecular Rapid Communications*, Vol. 30, 2009, pp. 627-632.
- Spitalsky, Z., Krontiras, C.A., Georga, S.N., and Galiotis, C., "Effect of Oxidation Treatment of Multiwalled Carbon Nanotubes on the Mechanical and Electrical Properties of Their Epoxy Composites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 40, 2009, pp. 778-783.
- Bai, J.B., and Allaoui, A., "Effect of the Length and the Aggregate Size of MWNTs on the Improvement of the Mechanical and Electrical Properties of Nanocomposites-experimental Investigation," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 34, 2003, pp. 689-694.
- Yang, M., Gao, Y., Li, H., and Adronov, A., "Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes with Polyamide 6 by Anionic Ring-opening Polymerization," *Carbon*, Vol. 45, 2007, pp. 2327-2333.
- Gojny, F.H., Wichmann, M.H.G., Fiedler, B., and Schulte, K., "Influence of Different Carbon Nanotubes on the Mechanical Properties of Epoxy Matrix Composites-a Comparative Study," *Composites Science and Technology*, Vol. 65, 2005, pp. 2300-2313.
- Hou, H., Ge, J.J., Zeng, J., Li, Q., Reneker, D.H., Greiner, A., and Cheng, S.Z.D., "Electrospun PAN Nanofibers Containing a High Concentration of Well-aligned Multiwall Carbon Nanotubes," *Chemistry of Materials*, Vol. 17, 2005, pp. 967-973.
- Bin, Y., Kitanaka, M., Zhu, D., and Matsuo, M., "Development of Highly Oriented Polyethylene Filled with Aligned Carbon Nanotubes by Gellation/Crystallization from Solution," *Macromolecules*, Vol. 36, 2003, pp. 6213-6219.
- Xu, X.X., Hong, W.J., Bai, H., Li, C., and Shi, G.Q., "Strong and Ductile Poly(vinyl alcohol)/Graphene Oxide Composite Films with a Layered Structure," *Carbon*, Vol. 47, 2009, pp. 3538-3543.
- Liang, J., Huang, Y., Zhang, L., Wang, Y., Ma, Y., Guo, T., and Chen, Y., "Molecular-level Dispersion of Graphene into Poly(vinyl alcohol) and Effective Reinforcement of Their Nanocomposites," *Advanced Functional Materials*, Vol. 19, 2009, pp. 2297-2302.
- Cai, D., Yusop, K., and Song, M., "The Mechanical Properties and Morphology of a Graphite Oxide Nanoplatelet/Polyurethane Composite," *Nanotechnology*, Vol. 20, 2009, 085712.

20. Wei, T., Luo, G.L., Fan, Z.J., Zheng, C., Yan, J., Yao, C. Z., Li, W.F., and Zhang, C., "Preparation of Graphene Nanosheet/Polymer Composites Using in situ Reduction-extractive Dispersion," *Carbon*, Vol. 47, 2009, pp. 2296-2299.
21. Zhang, H.B., Zheng, W.G., Yan, Q., Yang, Y., Wang, J.W., Lu, Z.H., Ji, G.Y., and Yu, Z.Z., "Electrically Conductive Polyethylene Terephthalate/Graphene Nanocomposites Prepared by Melt Compounding," *Polymer*, Vol. 51, 2010, pp. 1191-1196.
22. Stankovich, S., Dikin, D.A., Dommett, G.H.B., Kohlhaas, K.M., Zimney, E.J., Stach, E.A., Piner, R.D., Nguyen, S.T., and Ruoff, R.S., "Graphene-based Composite Materials," *Nature*, Vol. 442, 2006, pp. 282-286.
23. Coleman, J.N., Khan, U., and Gun'ko, Y.K., "Mechanical Reinforcement of Polymers Using Carbon Nanotubes," *Advanced Materials*, Vol. 18, 2006, pp. 689-706.
24. Choi, O., Lee, W., Lee, S.-B., Yi, J.-W., Kim, J.-B., Choe, H.-S., and Byun, J.-H., "CNT and CNF Reinforced Carbon Fiber Hybrid Composites by Electrophoresis Deposition," *Journal of the Korean Society for Composite Materials*, Vol. 23, No. 3, 2010, pp. 7-12.
25. Lu, W., Zu, M., Byun, J.-H., Kim, B.-S., and Chou, T.-W., "State of the Art of Carbon Nanotube Fibers: Opportunities and Challenges," *Advanced Materials*, Vol. 24, 2012, pp. 1805-1833.
26. Zhang, M., Atkinson, K.R., and Baughman, R.H., "Multifunctional Carbon Nanotube Yarns by Downsizing an Ancient Technology," *Science*, Vol. 306, 2004, pp. 1358-1361.
27. Ericson, L.M., Fan, H., Peng, H., Davies, V.A., Zhou, J.S., Wang, Y., Booker, R., Vavro, J., Guthy, C., Parra-Vasquez, A.N., Kim, M.J., Ramesh, S., Saini, R.K., Kittrell, C., Lavin, G., Schmidt, H., Adams, W.W., Billups, W.E., Pasquali, M., Hwang, W., Hauge, R.H., Fisher, J.E., and Smalley, R.E., "Macroscopic, Neat, Single-walled Carbon Nanotube Fibers," *Science*, Vol. 305, 2004, pp. 1447-1450.
28. Vigolo, B., Penicaud, A., Coulon, C., Sauder, C., Paillet, R., Journet, C., Bernier, P., and Poulin, P., "Macroscopic Fibers and Ribbons of Oriented Carbon Nanotubes," *Science*, Vol. 290, 2000, pp. 1331-1334.
29. Li, Y.L., Kinloch, I.A., and Windle, A.H., "Direct Spinning of Carbon Nanotube Fibers from Chemical Vapor Deposition Synthesis," *Science*, Vol. 304, 2004, pp. 276-278.
30. Mora R.J., Vilatela J.J., and Windle A.H., "Properties of Composites of Carbon Nanotube Fibers," *Composites Science and Technology*, Vol. 69, 2009, pp. 1558-1563.
31. Young, K., Blighe, F.M., Vilatela, J.J., Windle, A.H., Kinloch, I.A., Deng, L., Young, R.J., and Coleman, J.N., "Strong Dependence of Mechanical Properties on Fiber Diameter for Polymernanotube Composite Fibers : Differentiating Defect from Orientation Effects," *ACS Nano*, Vol. 4, 2010, pp. 6989-6997.
32. Ma, W., Liu, L., Zhang, Z., Yang, R., Liu, G., Zhang, T., An, X., Yi, X., Ren, Y., Niu, Z., Li, J., Dong, H., Zhou, W., Ajayan, P.M., and Xie, S., "High-strength Composite Fibers: Realizing True Potential of Carbon Nanotubes in Polymer Matrix Through Continuous Reticulate Architecture and Molecular Level Couplings," *Nano Letter*, Vol. 9, 2009, pp. 2855-2861.