

기상성장 탄소나노섬유/에폭시 복합재료의 열적 및 기계적 특성에 관한 연구

박수진[†] · 이은정 · 이재락

한국화학연구원 화학소재연구부

(2005년 6월 16일 접수, 2005년 9월 5일 채택)

A Study on Thermal and Mechanical Properties of Vapor Grown Carbon Nanofibers-Reinforced Epoxy Matrix Composites

Soo-Jin Park[†], Eun-Jung Lee, and Jea-Rock Lee

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,

P. O. Box 107, Yuseong, Daejeon 305-600, Korea

(Received June 16, 2005; accepted September 5, 2005)

초록 : 본 연구에서는 2관능성 에폭시 수지에 기상성장 탄소나노섬유(VGCNFs)를 0, 0.1, 0.5, 1.0 그리고 2.0 wt% 함량 비로 첨가하여, 제조한 VGCNFs/에폭시 복합재료의 열적 및 기계적 특성을 고찰하고자 하였다. VGCNFs/에폭시 나노 복합재료의 열적 특성은 TMA와 DMA로 알아 보았으며, 기계적 특성은 만능 시험기와 낙하 충격 시험기 및 마찰마모 시험기를 통하여 관찰하였다. 실험 결과, VGCNFs의 함량이 증가할수록 열적 및 기계적 특성이 향상됨을 확인할 수 있었는데, 이는 현재의 복합재료 시스템에 있어서 VGCNFs와 에폭시 사이의 기계적 얽힘 현상의 향상을 가져오는 복합재료의 가교구조의 증가 때문이라 판단된다.

Abstract: In this work, the thermal and mechanical properties of vapor grown carbon nanofibers (VGCNFs)-reinforced difunctional epoxy (EP) composites were investigated in the presence of the 0, 0.1, 0.5, 1.0, and 2.0 wt% VGCNFs. The thermal properties of the VGCNFs/EP composites were studied by thermo-mechanical analysis (TMA) and dynamic mechanical analysis (DMA). The mechanical properties of the VGCNFs/EP composites were also examined by universal testing machine (UTM), falling impact test, and the friction and wear tests. From experimental results, the thermal and mechanical properties of the VGCNFs/EP composites were improved with increasing the VGCNFs contents. This was due to the increase of crosslinking structure of the composites, resulting in improving the mechanical interlockings between VGCNFs and epoxy resins in the present composite system.

Keywords: vapor grown carbon nanofibers, epoxy resin, thermal and mechanical properties, crosslinking structure, mechanical interlocking.

1. 서론

탄소섬유는 고강도, 고탄성 및 고내구성, 그리고 고내열성으로 전기적 및 열적 성질이 매우 우수하여 우산 등의 일용품에서부터 스포츠 용구, 항공기와 위성의 구조 재료까지 다양한 분야에 걸쳐 사용되고 있다. 이러한 탄소섬유는 탄소에서 섬유로 부형할 수 없기 때문에 공업적으로는 유기섬유를 탄소화하는 방법으로 제조되고 있다.^{1,2} 일반적으로 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN)이나 펫치계(pitch) 등을 전구체로 하여 만들어진 섬유들이 이용되는데, 최근에는 저분자의 탄화수소로부터 기체상으로 제조된 기상성장 탄소나노섬유(vapor grown carbon nanofibers, VGCNFs)에 대한 연구가 활발히 진행 중이다.^{3,5}

VGCNFs는 전이금속을 촉매로 1000~1300 °C의 고온에서 벤젠이나 메탄과 같은 탄화 수소의 열분해의 과정을 거쳐 성장하며^{6,9} 작은 크기 때문에 물리적 조작이 어렵고 표면간의 강한 상호작용으로

매트릭스 내에 균일한 분산이 어려운 문제점을 가지고 있다.^{1,3} 또한, 종류가 매우 다양하여 섬유의 직경, 길이가 아직 표준화되지 않았으며, 그 비용이 고가이다.^{10,11} 그러나 VGCNFs의 구조는 섬유를 축으로 하여 흑연이 나이테 모양으로 배열한 구조를 갖고, 화학적으로 매우 안정하여 VGCNFs가 고분자의 강화제로 사용될 때 비강도, 비강성, 열팽창, 미로, 내식성 등에 있어 금속을 비롯한 다른 재료들에 비해 월등한 성질을 가지고 있다.¹²⁻¹⁶ 그리고 VGCNFs는 강화제 역할도 하지만 흑연 성분이 있어 열전도성이 우수하며 마찰마모 분야에도 응용이 가능한 특성을 갖추고 있다.^{17,18}

한편, 에폭시 수지는 전기적 성질, 접착력, 인장강도, 탄성률, 기계적 강도, 내열성 그리고 내약품성 등이 우수하기 때문에 우주 항공 부품, 반도체의 봉지재, 전지 절연재, 접착제, 복합재료의 매트릭스, 코팅 컴파운드 등의 용도로 매우 넓은 범위에 걸쳐 사용되고 있다.^{19,20} 그러나 에폭시 수지의 이러한 여러 가지 장점에도 불구하고 낮은 기계적 성질, 높은 열팽창계수 및 고밀도의 가교도 때문에 가벼운 충격에도 쉽게 파단(취성, brittleness)되는 단점이 있어 이러한 에폭시 수지의 파단을 개선하기 위해서 에폭시 수지에 강화재를 첨

[†]To whom correspondence should be addressed. E-mail: psjin@kricr.re.kr

가하여 강인성을 향상시키기 위한 많은 연구들이 진행되고 있다.^{21,22}

따라서, 본 연구에서는 VGCNFs 함량에 따른 VGCNFs/에폭시 복합재료의 TMA와 DMA를 측정하였고, VGCNFs의 함량에 따른 기계적 특성을 알아보기 위해 UTM 및 마찰마모 테스트를 실시하였다. 이를 통해 열팽창계수 및 마찰계수를 측정하였으며 VGCNFs의 함량 변화가 복합재료의 열적 및 기계적 특성에 미치는 영향에 대하여 고찰하고자 하였다.

2. 실험

2.1 재료

본 연구에서 강화제로 사용한 섬유는 일본 Showa Denko사의 vapor grown carbon nanofibers(VGCNFs)이며, 매트릭스로 사용된 에폭시 수지는 현재 상용중인 국도화학(주)의 diglycidylether of bisphenol A(DGEBA)계 YD-128(밀도:1.17 g cm⁻³, 점도: 11500~13500 cps, E.E.W=185~190 g·eq⁻¹)를 사용하였다. 경화제로는 상기사의 제품인 4,4'-diaminodiphenylmethane(DDM)을 사용하였으며 Table 1에 사용한 VGCNFs의 물성을, Figure 1에는 사용한 에폭시 수지와 경화제의 화학적 구조식을 각각 나타내었다.

2.2 VGCNFs/에폭시 복합재료의 제조

VGCNFs/에폭시 복합재료를 제조하고자, 에폭시 함량은 100으로 일정하게 하고 VGCNFs의 전처리로 70 °C 진공오븐에서 24시간 건조하여 수분 및 잔류 용매를 제거한 후 VGCNFs의 함량을 0, 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 wt%로 변화시키면서 혼합하였다. 이를 60 °C에서 약 2시간 동안 잘 분산되도록 교반한 후, DDM을 21 phr을 첨가하여 DDM이 완전히 용해된 후 진공오븐에서 감압하고 기포 등을 탈기하여, 실리콘 고무를 간격 판으로 한 유리판 몰드에 혼합한 시료를 주입한 후 진공오븐에서 승온 속도를 5 °C/min로 하여 70 °C(30 min), 140 °C(2 h) 그리고 180 °C(1 h)의 3단계 경화 사이클을 적용하여 VGCNFs/에폭시 복합재료를 제조하였다.²³ 제조된 VGCNFs/에폭시 복합재료는 VGCNFs의 함량 순서에 따라 각각 VE-0.0, VE-0.1, VE-0.5, VE-1.0, 그리고 VE-2.0로 명명하였다.

Table 1. Characteristics of the VGCNFs Used

Characteristics	Values
Young's modulus(GPa)	150~200
Maximum tensile strength(GPa)	1~3
Diameter(nm)	100~200
Specific surface area(m ² · g ⁻¹)	37
Length(μm)	10~20

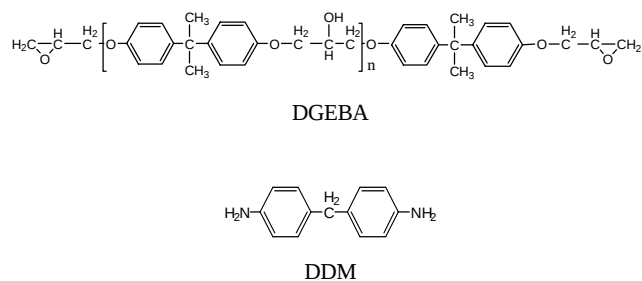


Figure 1. Chemical structures of the DGEBA and DDM used.

2.3 열적 특성

VGCNFs/에폭시 복합재료의 열적 성질을 고찰하기 위하여 온도변화에 따른 1차원적 치수의 변화를 측정하는 장치인 TMA(Q400, TA instrument)를 사용하여 T_g 전후의 열팽창계수(thermal expansion coefficient)를 질소 분위기 하에서 승온 속도를 10 °C/min으로 하여 30~300 °C 온도 범위에서 측정하였다. 이때, 사용한 시편의 크기는 0.5×0.5×0.5 cm³이다.

VGCNFs/에폭시 복합재료의 조성비에 따른 동적 점탄성 특성을 알아보고자 동적기계분석(DMA2980, TA) 장치를 이용하여 질소 분위기 하에서 30~300 °C 온도 범위에서 승온 속도를 5 °C/min로 하여 측정하였다. 이때, 진동수는 1 Hz이고 진폭은 5 amp로 고정하였다.

2.4 기계적 특성

VGCNFs/에폭시 복합재료의 기계적 특성은 ASTM 399에 준하여 만능시험기(#1125, Lloyd LR 5k, UTM)를 이용한 single edge notch(SEN)-three point bending 법으로 중간 파괴인성(critical stress intensity factor, K_{Ic}) 값을 통하여 알아보았다.²⁴ 이때, 시편의 노치 깊이는 두께의 1/2로 고정하고 span-to-depth ratio는 4:1로 cross-head speed는 1 mm/min으로 조절하여 측정하였다.

복합재료의 충격강도는 낙하 충격 시험기(DTI-605, Daekyung Tech)를 사용하여 측정하였으며, 이때 최고 하강 높이는 1 m, 하중은 2 kg으로 고정하였다.

2.5 마찰·마모 특성

제조된 VGCNFs/에폭시 복합재료의 조성비에 따른 마찰 및 마모 특성은 대기상태 하에서 ball-on-disk 형태를 가지는 미끄럼 접촉 형태의 시험기(PD-102, R&B)를 이용하여 측정하였다. 시편은 지름이 30 mm 두께가 10 mm인 원판형으로 제조하였으며, 상온, 무윤활 상태에서 마찰 회전판의 속도는 500 rpm으로 하여 일정 무게, 즉 3 kg의 고정식 하중을 ball과 disk 접촉면에 가한 후 측정하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 열적 특성

열팽창계수는 온도변화에 따른 치수변화(dimensional change)를 나타낸 그래프의 기울기 값으로부터 구할 수 있으며, 열팽창계수 값이 크면 내부응력이 발생하고 발생된 내부응력은 크랙을 발생시켜 기재와 강인화재 사이의 접착력을 저하시키는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 열팽창계수는 다음 식 (1)에 의해 구할 수 있다.

$$\alpha = \frac{\Delta L_{sp} \times k}{L \times \Delta T} \quad (1)$$

여기서, α 는 열팽창계수, L 은 상온에서 시편 길이, ΔL_{sp} 는 표준압력에서 시편 길이의 변화량, k 는 보정상수, ΔT 는 온도 차를 나타낸다.

VGCNFs의 함량에 따른 VGCNFs/에폭시 복합재료의 열적 특성은 TMA를 이용하여 열팽창계수를 T_g 전후로 측정하여 알아보았다. 온도변화에 따른 1차원적 치수의 변화를 Figure 2에, 함량에 따른 복합재료의 열팽창계수를 Figure 3에 각각 나타내었다. 결과로서, VGCNFs의 함량이 증가할수록 온도변화에 따른 치수 변화량

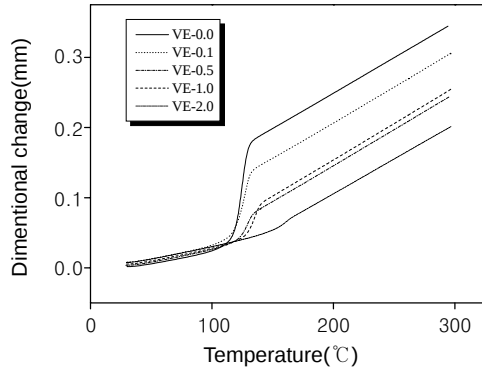


Figure 2. Thermal expansion curves of VGCNFs/EP composites.

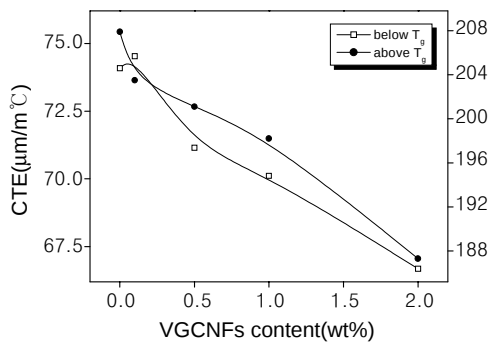


Figure 3. Coefficients of thermal expansion (CTE) of VGCNFs/EP composites as a function of VGCNFs content.

은 감소하는 것을 관찰할 수 있었는데, 이는 VGCNFs의 함량이 증가하면 고분자 매트릭스와 상호작용을 통해 고분자 사슬의 열에 대한 변형을 저하시켜 열적 특성이 향상되기 때문으로 판단된다. 또한 VGCNFs의 함량이 증가할수록 열팽창계수가 작아졌는데 이는 강화재로 사용된 VGCNFs가 열에 대한 특성이 우수하여 에폭시 수지에 분산됨에 따라 에폭시 내부구조에 유입된 열을 흡수함으로써 복합재료의 내부응력과 크랙 발생률을 감소시켜 결과적으로 열팽창계수를 감소시키는 것으로 관찰된다.

Figures 4와 5는 온도 변화에 따른 복합재료의 저장 탄성률과 $\tan \delta$ 를 각각 나타낸 것이다. Figure 4에서 보는 바와 같이, 유리전이 영역과 고무상 영역 모두 VGCNFs의 첨가로 인해 저장 탄성률이 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 비표면적이 큰 VGCNFs가 고분자 움직임에 방해하는 복합재료의 강화재 역할을 하므로 탄성률이 증가하는 것으로 판단된다. 또한, $\tan \delta$ 의 피크에서 $\tan \delta$ 의 최대점이 나타나는 온도는 T_g 를 의미하며 순수 에폭시 수지에 비해 VGCNFs의 함량이 증가할수록 T_g 가 작게 증가하다가 VE-2.0에서는 154.01 °C로 비교적 크게 증가한 것을 확인할 수 있었다. 이는 TMA의 결과에서 알 수 있듯이 VGCNFs가 에폭시 수지와 상호작용을 통해 고분자 사슬의 유동성을 저하시키므로 피크가 오른쪽으로 이동한 것으로 판단된다.

3.2 기계적 특성

파괴인성(fracture toughness)은 복합재료의 실제 적용에 있어 중요하게 고려해야 할 사항이며, 매트릭스에서 강화섬유로 크랙이 전파될 때 저항하는 성질이라 할 수 있다.²⁵

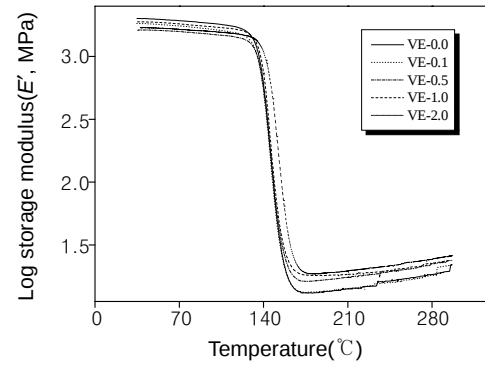


Figure 4. Storage modulus (E') vs. temperature plots of VGCNFs/EP composites as a function of VGCNFs content.

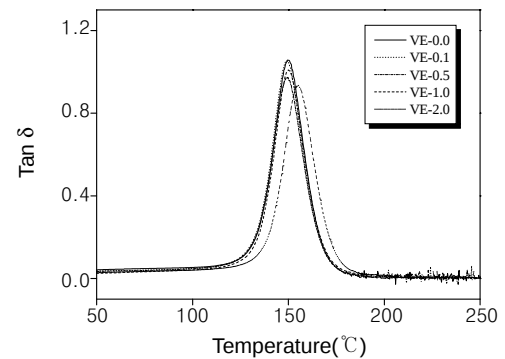


Figure 5. Loss $\tan \delta$ vs. temperature plots of VGCNFs/EP composites as a function of VGCNFs content.

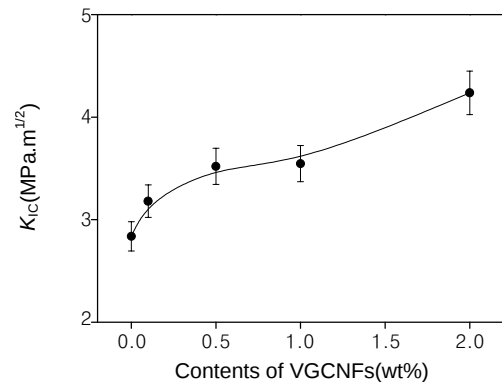


Figure 6. K_{IC} values of VGCNFs/EP composites as a function of VGCNFs content.

Figure 6은 VGCNFs/에폭시 복합재료 파괴인성(K_{IC}) 값을 나타낸 것으로서, VE-2.0에서 약 4.236 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 로 가장 큰 값을 가짐을 알 수 있었다. 이는 Figure 7의 SEM 결과에서 알 수 있듯이 VGCNFs가 에폭시 매트릭스에 잘 분산되어 균일한 VGCNFs/에폭시 혼합물을 형성하고 우수한 반응 비표면적을 갖게 되며 VGCNFs 자체가 가지고 있는 강인성과 물리적 특성 등으로 인하여 외부로부터의 충격을 완화시켜 주기 때문에 VGCNFs의 함량이 증가할수록 우수한 파괴인성을 갖는 것으로 판단된다.

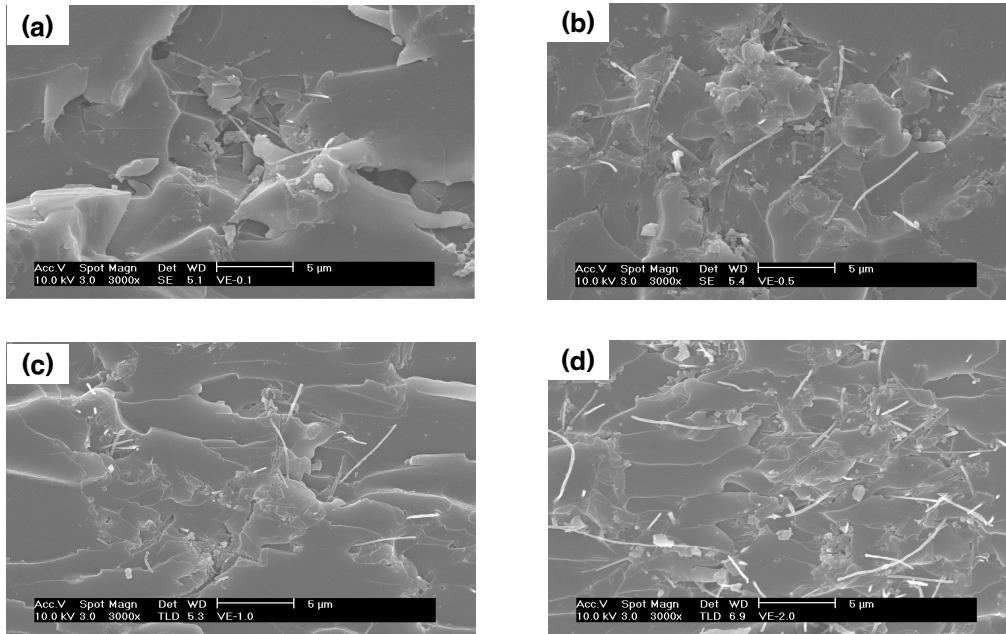


Figure 7. SEM image of VGCNFs/EP composites; (a) VE-0.1, (b) VE-0.5, (c) VE-1.0, and (d) VE-2.0.

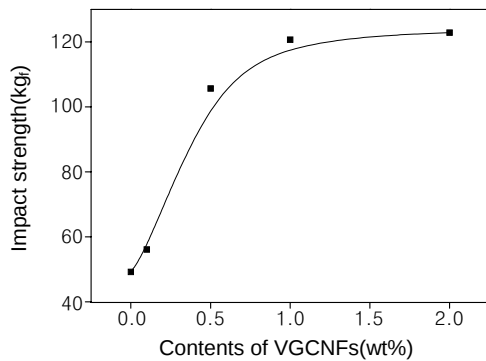


Figure 8. Impact strength of VGCNFs/EP composites as a function of VGCNFs content.

충격강도는 복합재료의 기계적 특성을 나타내는 중요한 항목으로 시편이 충격을 받았을 때 재료가 파괴되는 힘을 말한다.²⁶ Figure 8은 제조된 VGCNFs/에폭시 복합재료의 충격강도를 나타낸 것으로서, VGCNFs의 함량이 증가할수록 복합재료의 충격강도가 커지는 경향을 확인할 수 있는데, 이는 앞의 계면특성 결과와 일치하는 것으로 VGCNFs가 충격에 의해 발생된 크랙 성장을 방해하여 전체적으로 복합재료의 내충격성이 향상되었기 때문으로 판단된다.

3.3 마찰·마모 특성

마찰은 접촉하는 두 물체가 외력을 받는 상태에서 한 쪽이 다른 한 쪽에 상대적으로 움직이거나 움직이려 할 때에 접촉 경계면의 접선 방향으로 발생하는 저항력이며 이를 식으로 나타내면 다음과 같다.²⁷

$$F = \mu L \quad (2)$$

여기서, F 는 마찰력, L 은 수직 하중, μ 는 마찰계수를 나타낸다.

또한, 마찰면들 사이의 마찰계수는 표면 돌기들(asperities)의 변형,

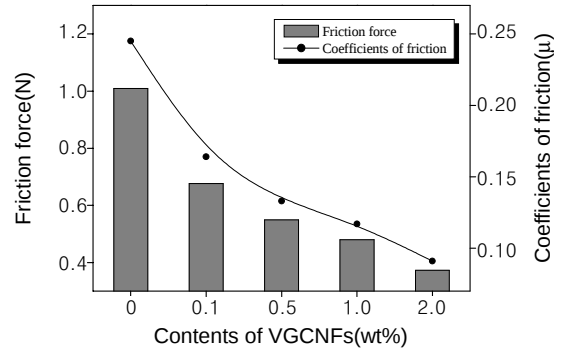


Figure 9. Friction force and coefficient of VGCNFs/EP composites as a function of VGCNFs content.

마모 입자들과 경한 표면 돌기들의 쟁기질(ploughing), 평평한 면들 사이의 응착(adhesion) 등의 다양한 복합적 영향들에 기인하며, 이를 식으로 나타내면 다음과 같다.²⁸

$$\mu = \mu_a + \mu_s + \mu_p \quad (3)$$

여기서, μ_a 는 표면 돌기 변형(asperity deformation) 마찰성분, μ_s 는 응착 마찰성분, μ_p 는 쟁기질 마찰성분을 나타낸다. 이 성분들의 상대적 기여도는 마찰의 이력, 재질, 표면의 형상, 그리고 환경의 영향을 받는 마찰면의 상태에 의존한다.²⁹

한편, 마모의 유형은 표면 피로와 박리에 의한 마모, 연삭마모, 응착마모, 화학적 마찰과 마모의 기본적인 네 가지로 설명되고 있으며, 실제의 마모현상에는 재료, 작동조건, 환경 등의 상황에 따라 이들의 기여도에는 차이가 있지만 복합적으로 나타난다.²⁹

VGCNFs의 함량에 따른 복합재료의 동마찰에 의한 마찰력 및 마

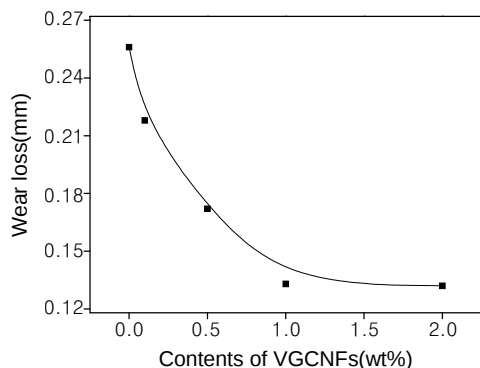


Figure 10. Wear loss of VGCNFs/EP composites as a function of VGCNFs content.

찰계수를 측정하였으며, 그 결과를 Figure 9에 나타내었다. 결과에서 알 수 있듯이 VGCNFs의 함량이 적을수록 복합재료의 마찰력과 마찰계수가 커지며 VGCNFs의 함량이 증가할수록 마찰력과 마찰계수가 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 강화재인 VGCNFs를 첨가함에 따라 물질 이착막이 상대 마찰면에 효과적으로 형성되었기 때문이다.

Figure 10은 VGCNFs의 함량에 따른 마모손실을 나타낸 것으로서, 순수 에폭시에 비해 VGCNFs를 첨가한 복합재료의 경우 작은 마모손실을 나타내는데, 이는 VGCNFs가 상대 마찰면에 물질 이착막을 생성시키고 이 물질 이착막 내의 흑연 분말들이 자체 윤활성에 의하여 마찰과 마모를 감소시키기 때문이라 판단된다.²⁹

4. 결론

본 연구에서는 VGCNFs 함량에 따른 VGCNFs/에폭시 복합재료를 제조한 후, VGCNFs의 함량변화가 열적 및 기계적 특성에 미치는 영향을 알아보았다.

실험 결과, VGCNFs의 함량이 증가할수록 복합재료의 열적 특성이 우수해지는 것을 확인할 수 있었는데, VGCNFs 함량이 증가할수록 열팽창계수가 감소하는 것을 관찰되는 것으로 보아 강화재인 VGCNFs를 에폭시 수지에 첨가함에 따라 에폭시의 가교화에 영향을 주어 VGCNFs/에폭시 복합재료의 열적 특성이 향상된 것으로 판단된다. 또한 VGCNFs의 함량이 증가할수록 파괴인성 요소인 K_{IC} 값과 충격강도가 커지는 것을 관찰할 수 있었는데 에폭시 수지에 외부 하중이 가해지면 VGCNFs가 외부 충격에 대한 barrier 역할을 하여 전체적으로 복합재료의 응력 완화 현상을 가져다 주기 때문이라 판단된다. 그리고 VGCNFs의 함량이 증가할수록 마찰력이 증가하고 마찰계수는 감소하였는데, 이는 강화재인 VGCNFs에 의한 물질 이착막이 상대 마찰면에 효과적으로 형성되었다는 것을 보여주는 것이며, 이러한 물질 이착막의 형성으로 마모손실이 감소하였다고 판단된다.

참고문헌

1. J. B. Donnet and R. C. Bansal, *Carbon Fibers*, 2nd Ed., Marcel Dekker, New York, 1990.
2. E. Fitzer, *Carbon Fibers and Their Composites*, McGraw-Hill, New York, 1992.
3. O. M. Kuttel, O. Groening, C. Emmenegger, and L. Schlapbach, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2113 (1998).
4. M. Endo, Y. A. Kim, M. Ezaka, K. Osada, T. Yanagisawa, T. Hayashi, M. Terrones, and M. S. Dresselhaus, *Nano Lett.*, **3**, 723 (2003).
5. M. K. Seo and S. J. Park, *Chem. Phys. Lett.*, **44**, 395 (2004).
6. P. V. Lakshminarayanan, H. Toghiani, and C. U. Pittman, *Carbon*, **42**, 2433 (2004).
7. A. Oberlin and M. Endo, *J. Cryst. Growth*, **32**, 335 (1976).
8. G. G. Tibbets, *Appl. Phys. Lett.*, **42**, 666 (1983).
9. F. Benissad, P. Gadelle, M. Coulon, and L. Bonntain, *Carbon*, **26**, 61 (1988).
10. A. Arenillas, S. Cuervo, A. Dominguez, J. A. Menedez, F. Rubiera, J. B. Parra, C. Merino, and J. J. Pis, *Thermochim. Acta*, **423**, 99 (2004).
11. R. D. Patton, C. U. Pittman, L. Wang, and J. R. Hill, *Composites A*, **30**, 1081 (1999).
12. M. K. Seo, S. J. Park, and S. K. Lee, *J. Colloid Interf. Sci.*, **285**, 306 (2005).
13. M. Endo, Y. A. Kim, T. Hayashi, K. Nishimura, T. Matusita, K. Miyashita, and M. S. Dresselhaus, *Carbon*, **39**, 1287 (2001).
14. G. M. Wu, *Mater. Chem. Phys.*, **85**, 81 (2004).
15. X. Wu, Z. Wang, L. Chen, and X. Huang, *Carbon*, **42**, 1965 (2004).
16. T. Muhl, J. Kretz, I. Monch, C. M. Schneider, H. Bruckl, and G. Reiss, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 786 (2000).
17. J. P. Giltrow and J. K. Lancaster, *Wear*, **12**, 91 (1968).
18. J. P. Giltrow and J. K. Lancaster, *Wear*, **16**, 359 (1970).
19. R. S. Bauer, *Epoxy Resins Chemistry*, American Chemical Society, Washington DC, 1979.
20. C. A. May, *Epoxy Resins*, Marcel Dekker, New York, 1988.
21. S. Kumar, H. Doshi, M. Srinivasarao, J. O. Park, and D. A. Schiraldi, *Polymer*, **43**, 1701 (2002).
22. W. Liu, S. V. Hoa, and M. Pugh, *Compos. Sci. Technol.*, **65**, 307 (2005).
23. R. J. Mathisen, J. K. Yoo, and C. S. P. Sung, *Macromolecules*, **20**, 1414 (1987).
24. S. J. Park and B. R. Jun, *J. Colloid Interf. Sci.*, **284**, 204 (2005).
25. S. J. Park, D. I. Seo, J. R. Lee, and D. S. Kim, *Polymer(Korea)*, **25**, 587 (2001).
26. S. J. Park and Y. S. Jang, *J. Colloid Interf. Sci.*, **263**, 170 (2003).
27. K. Friedrich, *Friction and Wear of Polymer Composites*, Elsevier, New York, 1986.
28. H. C. Sin, N. Saka, and N. P. Suh, *Wear*, **55**, 163 (1979).
29. L. Gmbel, *Friction and Lubrication in Mechanical Engineering*, Krayn, Berlin, 1925.