

고분자 복합재의 물리화학적 및 전자파차폐 특성에 미치는 탄소나노튜브의 불소화 영향

이시은 · 김도영 · 이만영* · 이민경* · 정의경* · 이영석†

충남대학교 정밀응용화학과, *국방과학연구소

(2014년 6월 17일 접수, 2014년 7월 29일 수정, 2014년 7월 29일 채택)

Effect of Fluorination of Carbon Nanotubes on Physico-chemical and EMI Shielding Properties of Polymer Composites

Si-Eun Lee, Doyoung Kim, Man Young Lee*, Min-Kyung Lee*, Euigyung Jeong*, and Young-Seak Lee†

Department of Applied Chemistry and Biological Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

*The 4th R&D Institute-4, Agency for Defense Development, Daejeon 305-600, Korea

(Received June 17, 2014; Revised July 29, 2014; Accepted July 29, 2014)

초록: 탄소나노튜브의 불순물을 제거하고 에폭시 수지와와의 계면접착력 향상과 에폭시 내 탄소나노튜브의 분산성 증가를 위하여 불산(hydrofluoric acid)으로 그 표면을 개질하였다. 표면 처리된 탄소나노튜브의 결정성은 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy)와 라만 분광기(Raman spectroscopy)를 통해 분석하였고, 인장시험으로 기계적 강도 분석을 실시하였다. 표면 처리된 탄소나노튜브/에폭시 복합재의 인장강도는 미처리 탄소나노튜브/에폭시 복합재와 비교하여 최대 약 33% 향상됨을 확인할 수 있었고, 탄소나노튜브/에폭시 복합재의 전자파차폐 특성은 탄소나노튜브의 불산처리 농도에 따라 증가하는 경향을 보였고 25%의 농도로 처리되었을 때, 최대 전자파차폐 특성을 보였다. 그러나 기계적 특성 및 전자파차폐 특성은 50% 이상의 불산 농도로 처리된 탄소나노튜브/에폭시 복합재에서 오히려 감소하였으며 이는 높은 농도의 불산으로 인하여 탄소나노튜브의 표면 결정성 감소 및 고유 특성에 영향을 미친 것으로 파악된다. 고분자 복합재의 기계적, 전기적 특성 향상은 불산 처리로 인한 탄소나노튜브의 결정성 향상과 에폭시 수지 내에 분산성의 증가에 기인하였다.

Abstract: Mutli-walled carbon nanotubes (MWCNTs) were surface-modified by a hydrofluoric acid solution to remove impurities and improve interfacial bonding and dispersion of nanotubes in an epoxy matrix. The crystallinity on the surface of treated MWCNTs was investigated by X-ray photoelectron spectroscopy and Raman spectroscopy. The mechanical properties were characterized by tensile test, and the enhancement of mechanical properties of the modified MWCNTs/epoxy composites was indicated by a 33% increase in tensile strength. The electromagnetic interference shielding effectiveness (EMI-SE) of modified MWCNTs/epoxy composites was improved with an increase in concentration of hydrofluoric solution, and EMI-SE showed the maximum increase with 25% HF. However, mechanical and EMI-SE properties didn't show further increase with over 50% HF concentration because the properties of MWCNTs were influenced by degradation of crystallinity and intrinsic properties of MWCNTs. The mechanical and electrical property enhancements of the polymer composites are attributed to the modification of MWCNTs which improve crystallinity of MWCNTs and dispersion in the epoxy resin.

Keywords: mutli-walled carbon nanotubes (MWCNTs), epoxy, surface treatment, mechanical properties, electromagnetic interference shielding effectiveness.

서론

최근, 전자 기기와 부품에 관한 개발이 빠르게 진행되면서 전자기기에 대한 사용량이 급증하고 있다. 이러한 발전으로 부터 전자기기에서 발생하는 전자파는 산업 현장에서 기기의

오작동뿐만 아니라 인간의 건강을 해치는 등 심각한 문제를 야기하고 있다. 따라서 전자파차폐 재료에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁻³ 현재는 높은 전기전도도를 가지는 금속과 금속류의 재료들이 전자파차폐를 위한 재료로 가장 많이 이용되고 있다. 그러나 금속 재료는 내화화성이 낮아 부식의 위험이 있으며 높은 밀도와 공정이 어렵다는 단점을 가지고 있다. 또한 전자파차폐로 이용되는 많은 재료들은 단지 전기적 특성만을 고려한 것들로 밀도나 강도 또는 재료의 내구성

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: youngslee@cnu.ac.kr

은 고려하지 않아 그 사용에 제한이 있다. 따라서 이러한 재료의 문제를 극복하기 위하여 금속재료 대신 고분자 및 고분자 복합재를 이용한 전자파차폐재가 다양한 분야에서 연구되고 있다.⁴⁻¹⁰

우수한 기계적 특성과 전자파차폐 특성을 가진 복합재들 사이에서 고분자를 이용한 복합재는 금속재료보다 값이 싸고 가벼우며, 우수한 강도, 강성, 그리고 낮은 열 변형률의 특성으로 산업 전반에 걸쳐 다양한 분야에서 이용되고 있다. 국내에서도 이의 중요성을 인식하여 고분자 복합재를 이용한 상품의 실용화에 주력하고 있으며 그 장점을 연구, 개발하려는 노력이 계속되고 있다. 특히, 열경화성 고분자로서 에폭시 수지는 접착성, 열이나 부식에 대한 저항성, 기계전기적 성질 등이 우수하여 코팅, 접착, 전기절연, 적층구조물, 건축 등 산업 전반에 걸쳐 다양하게 사용되고 있다. 또한 에폭시 수지의 우수한 기계적, 열적 특성 등 복합적 특성은 반도체와 같은 고기능 복합재의 매트릭스로도 널리 이용될 수 있도록 하며 이는 원가 절감, 경화 수축 감소, 경화 시 발열 제어, 기계적 강도 증대, 내마모성 향상 및 열팽창계수의 감소 등 다양한 특성을 강화한다.

그러나 에폭시 기반의 재료의 낮은 전기전도도, 열전도도의 특성 때문에 탄소섬유(carbon fiber), 카본블랙(carbon black), 그래핀(graphene), 또는 탄소나노튜브(carbon nanotubes; CNTs)와 같은 나노크기의 전도성 첨가제를 첨가하여 에폭시 기반 복합재의 특성을 강화하기 위한 연구가 이루어지고 있다.¹¹⁻¹³ 특히, 위의 첨가제들 중 탄소나노튜브는 종전의 재료들과 비교하여 상당히 우수한 강도, 열전도도, 전기전도도를 가지며 뿐만 아니라 탄소나노튜브의 낮은 밀도는 복합재의 경량화 특성을 향상시킨다. 그러나 고분자 수지 내에서 탄소나노튜브의 낮은 분산성은 이를 이용한 다양한 응용분야의 걸림돌이 되고 있다. 탄소나노튜브는 분자간의 반데르발스 인력에 의해 발생한 응집이 고분자 수지와와의 계면접착력을 감소시키는 원인으로 작용한다. 따라서 탄소나노튜브의 균일한 분산은 탄소나노튜브가 가지고 있는 우수한 물성을 나타내기 위하여 필수적이다. 최근, 탄소나노튜브의 표면처리는 균일한 분산을 위하여 다양하게 이용되고 있으며 이는 탄소나노튜브를 이용한 다양한 분야에서 활용되고 있다.¹⁴⁻¹⁶ 탄소나노튜브 표면의 화학적 관능기는 고분자 수지와 공유결합 또는 이온결합을 형성하여 고분자 수지와 탄소나노튜브의 사이에 강한 계면접착력을 갖도록 하며 응력의 분산을 보다 용이하게 하여 복합재의 강도를 향상시킨다. 특히, 표면처리 방법 중 불소화 표면처리는 재료의 표면 물성을 효과적으로 변화시킨다. 탄소나노튜브의 불소화는 고분산성의 탄소나노튜브를 제조하기 위하여 사용되는 공유결합성 관능기 도입 방법(covalent sidewall functionalization method)이다.^{17,18} 일반적으로 탄소나노튜브의 표면처리 방법을 고려하였을 때, 액상 불소화는 탄소나노튜브의 에폭시 수지 내 계면접착력 향상을 위하여 비

교적 용이하게 이용되는 표면처리 방법 중 하나로 액체 상에서의 불소화는 비교적 소프트한 표면처리 방법으로 표면처리된 재료가 가지는 우수한 특성을 크게 변화시키지 않으며 또한 균일한 처리, 쉬운 공정 그리고 저렴한 가격이 가지는 장점은 표면처리 방법 중 비교적 편리한 표면 처리 방법으로 알려져 각광받고 있다.¹⁹

탄소나노튜브 종류와 종류에 따른 특성차이도 고분자 수지의 계면접착력에 영향을 미친다. 최근에는 다중벽탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotubes; MWCNTs)는 단일벽탄소나노튜브(single-walled carbon nanotubes; SWCNTs)와 비교하여 고분자 수지 내에서 보다 높은 분산성과 우수한 계면접착력을 나타내어 고분자 복합재의 기계적, 전기적 특성을 보다 향상시킴을 확인하였다.²⁰⁻²² 또한 MWCNTs 표면에 하이드록실기, 카보닐기, 카복실기와 같은 관능기가 도입되어 표면 극성을 향상시켰을 때, 에폭시 수지 내에서 분산성과 접착특성을 향상시키는 것을 확인할 수 있다.^{23,24} 따라서 MWCNTs는 우수한 특성을 가지는 에폭시 복합재를 제조하는데 이상적인 첨가제로 고려될 수 있다.

본 연구에서는 에폭시 복합재의 기계적 특성과 전자파차폐 특성을 향상시키기 위하여 다양한 조건에서 불소화 처리된 탄소나노튜브를 에폭시 수지에 첨가하였다. 탄소나노튜브의 불소화 처리조건에 따른 기계적 특성은 인장시험과 충격시험으로 조사되었고, 불소화 처리된 탄소나노튜브/에폭시 복합재의 전도성 네트워크 형성으로부터 전자파차폐 특성의 변화를 관찰하였다.

실 험

재료. 본 연구에서는 diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) (YD128, viscosity: 11500-13500 cps, Kukdo Chemical Co Ltd., Korea)를 에폭시 단량체로 사용하였고 아민계 경화제(G-640, viscosity: 11500-13500 cps, Kukdo Chemical Co Ltd., Korea)를 사용하여 고분자 매트릭스로 이용하였다. 탄소나노튜브(MWCNT; 내경: 2-15 nm, 길이: 1-10 mm, Hanhwa chemical Co.)는 전도성 첨가제, 강화제로 이용되었고 불산(Hydrofluoric acid, 49-51%, JT Baker Co., U.S.A.)은 재료의 표면 불소화 처리를 위해 사용되었다.

탄소나노튜브의 불소화. 탄소나노튜브의 표면처리는 액체 상에서 수행되었으며 액상 처리의 효과를 확인하고자 불산의 농도를 6.25, 12.5, 25, 그리고 50%에서 24시간 동안 실온에서 진행하였다. 산처리된 탄소나노튜브의 표면 전하를 중성으로 만들어 주기 위하여 증류수로 세척하였고 이후, 24 시간 동안 100 °C에서 건조시켜 주었다. 처리되지 않은 탄소나노튜브와 실험에서 다양한 농도로 처리된 탄소나노튜브를 'RCNTs, HF6.25, HF12.5, HF25, HF50'로 명명하였다.

복합재의 제조. 선행 실험의 결과를 바탕으로 다양한 조건

으로 불소화된 탄소나노튜브를 0.3 phr으로 에폭시 수지에 혼합하고 30분간 고속의 교반기를 이용해 수지 내 탄소나노튜브를 분산시켜 주었고 이후, 3시간 동안 초음파 분산기로 효과적인 분산을 시켜 주었다. 분산이 완료된 에폭시 수지에 에폭시 경화제를 2:1의 비율로 첨가하여 혼합한 뒤, 혼합과정에서 생성된 기포를 제거하기 위하여 30분간 진공펌프를 이용하여 탈포 과정을 거쳤다. 혼합과정에서 생성된 기포는 최종적으로 만들어진 복합재 내에 기공을 형성하여 복합재의 강도를 약화시키기 때문이다.²⁵ 기포를 제거한 후, 탄소나노튜브/에폭시 수지는 금속 몰드를 이용하여 ASTM 규격에 적합한 복합재의 형틀을 완성하고 100 °C의 오븐에서 1시간 동안 경화를 실시하였다.

복합재의 특성 평가. 불소화 조건에 따른 탄소나노튜브의 구조를 확인하기 위하여 라만 분광분석법(Raman spectroscopy analysis)을 이용하였다. 라만 분석은 514 nm에서 10 mW의 excitation power를 이용하여 측정되었다(RM 1000-InVia, Renishaw).

불소화 정도에 따른 탄소나노튜브의 화학 표면 조성 변화를 알아보고자 X-ray photo electron spectroscopy(XPS, MultiLab 2000 spectrometer(Thermo Electron Co., England))를 이용하여 평가하였다. 샘플의 불순물을 제거하기 위하여 10-9 mbar의 반응조건에서 전처리를 실시한 후, 광원으로 Al K α (1485.6 eV) X-ray와 14.9-keV anode voltage, 4.6-A filament current, 20-mA emission current를 사용하여 불소화 탄소나노튜브의 표면 조성을 분석하였다.

불소화된 탄소나노튜브의 표면을 관찰하기 위하여 ultra high resolution-scanning electron microscopy(UHR-SEM; Hitachi, S-4800)를 이용하였고 불소화 농도에 따른 탄소나노튜브의 직경 및 특성 변화를 확인하였다. 또한 탄소나노튜브/에폭시 복합재의 파단면을 관찰하기 위하여 scanning electron microscope(SEM; Hitachi, S-5500)를 이용하여 에폭시수지 내 탄소나노튜브의 분산 정도에 따른 파단거동을 확인하였다.

인장강도는 Instron 8500 servohydraulic을 이용하여 ASTM D 638 규격에 따라 200 mm/min의 속도로 진행되었다. 인장강도 시험 시편 규격은 165×19×3 mm이며 각 조건마다 최소 5번의 시험을 거쳐 얻은 결과의 평균을 인장강도 시험의 결과로 나타내었다.

불소화 처리된 탄소나노튜브의 전자파차폐능은 전자파차폐 측정기(A333 Network analyzer, Protek, USA)를 사용하여 ASTM E 37 규격에 맞추어 0~1500 MHz의 주파수 영역에서 분석하였다.

결과 및 토론

불소화에 의한 탄소나노튜브의 화학적 조성 결정구조의 변화. 에폭시 수지에 첨가되는 탄소나노튜브 및 불소화된 탄

소나노튜브의 결정구조를 알아보기 위하여 Raman 분석을 수행하였고 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. 1290-1360 cm⁻¹에서 D-band를 확인할 수 있으며 이는 탄소나노튜브의 결함(defect)정도를 나타낸다. D-band는 불산의 농도가 증가함에 따라 감소하였고 HF50에서는 증가하는 것을 확인하였다. 또한 D와 G 사이의 intensity 비율로 탄소나노튜브의 defect 정도 비교하기 위하여 각 시료의 Id/Ig를 계산하였고 이를 Table

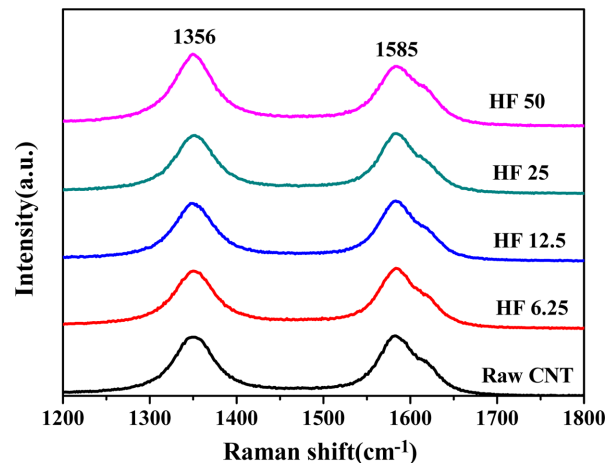


Figure 1. Structure analysis of MWCNTs: RCNTs, HF6.25, HF12.5, HF25, and HF50.

Table 1. Defect Ratio (Id/Ig) of MWCNTs

Sample	Id/Ig
RCNTs	1.00
HF6.25	0.96
HF12.5	0.96
HF25	0.97
HF50	1.20

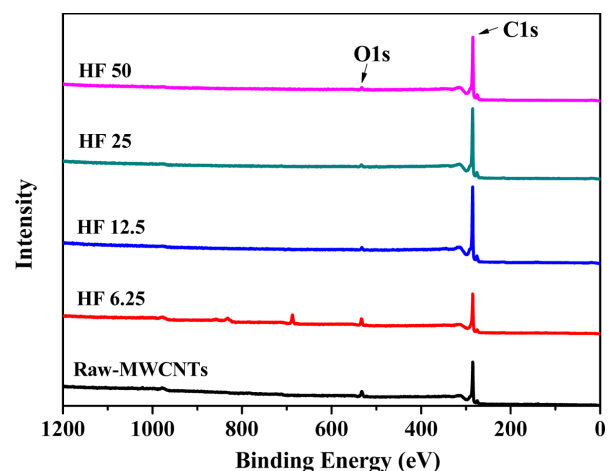


Figure 2. Elemental analysis of XPS survey peaks.

1에 나타내었다. Id/Ig는 HF6.25와 HF12.5에서 0.96, HF12.5에서 0.97으로 미처리 탄소나노튜브의 값인 1.00보다 감소하였으나 HF50으로 과량의 불산이 처리되었을 때, 1.20으로 다

Table 2. XPS Surface Elemental Analysis Parameters

	Elemental content (Atomic percent)		O/C (%)
	C1s	O1s	
RCNTs	94.06	5.94	6.32
HF6.25	96.19	3.81	3.96
HF12.5	98.65	1.65	1.67
HF25	98.54	1.46	1.48
HF50	95.33	4.67	4.90

시 증가하였다. 이는 과량의 불산이 탄소나노튜브 고유의 결정성에도 영향을 미친 것으로 판단된다.

또한 불소화에 따른 탄소나노튜브의 화학적 조성을 알아보기 위하여 XPS 분석을 수행하였고 각 sample의 survey 결과 Figure 2와 Table 2에 나타내었고 화학적 조성분석 결과를 Figure 3과 Table 3에서 확인할 수 있다. 탄소나노튜브의 특성 피크인 C1s, O1s 피크가 모든 샘플에서 관찰되었으나 F1s 피크는 관찰할 수 없었으며, 불산농도가 증가할수록 C1s는 증가하고 O1s 피크는 감소함을 확인하였다. 이는 불산이 탄소나노튜브와 반응하여 탄소나노튜브의 표면 관능기 형성보다는 탄소나노튜브 표면의 결정성에 영향을 미쳤고 이를 향상시켰기 때문으로 판단된다. 그러나 HF50과 같이 과량의 불

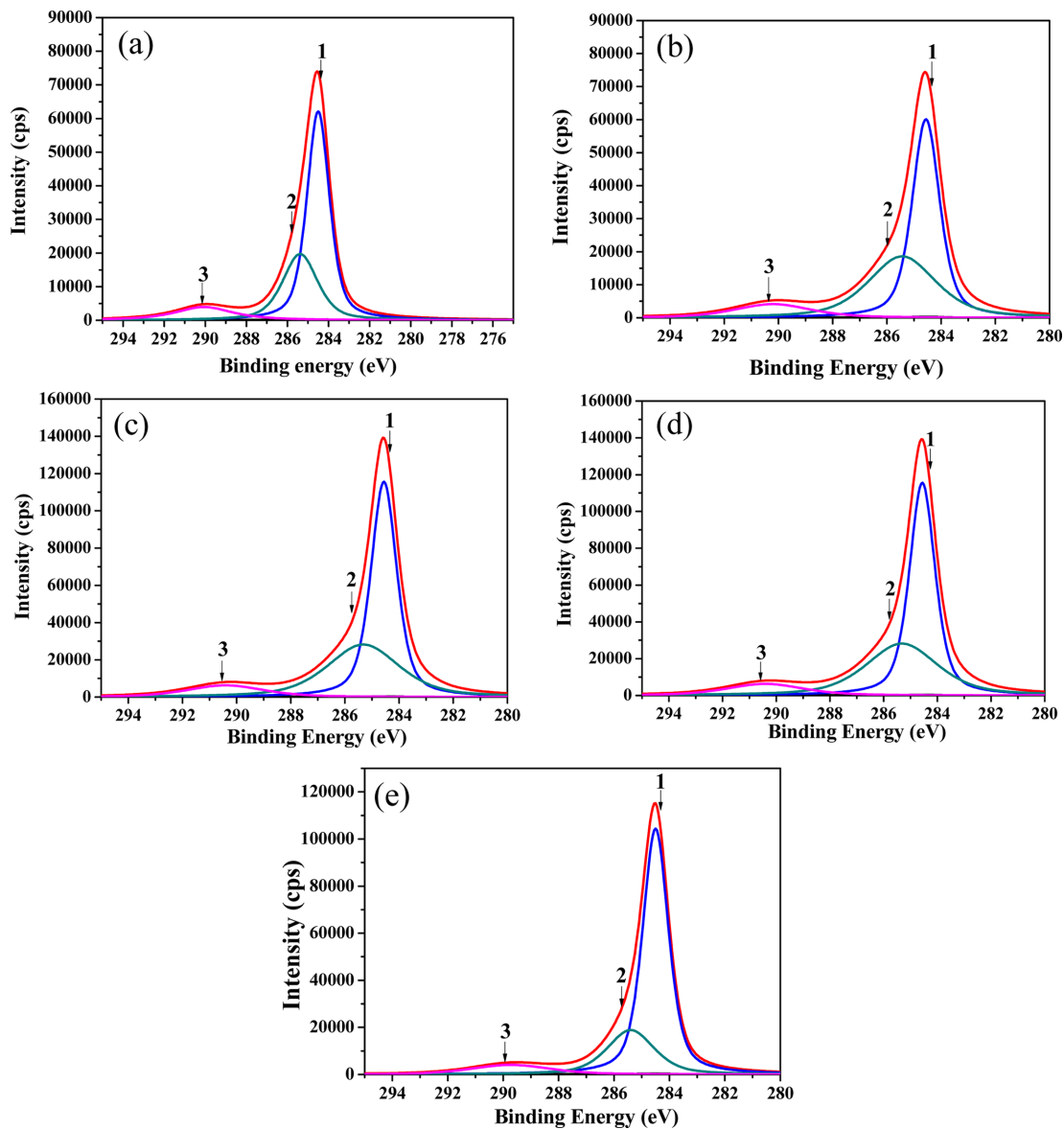


Figure 3. C1 core level spectra of fluorinated MWCNTs and raw-MWCNTs; (a) RCNTs; (b) HF6.25; (c) HF12.5; (d) HF25; (e) HF50.

Table 3. C1s Peak Parameters of Raw-MWCNTs and Fluorinated MWCNTs

Component	Peak position (eV)	Concentration (%)				
		RCNTs	HF6.25	HF12.5	HF25	HF50
C(1) C-C(sp ²)	284.5	49.8	49.7	54.3	55.3	54.8
C(2) C-C(sp ³)	285.4	40.8	40.1	36.8	35.3	34.9
C(3) CO-O	289.3	9.4	10.2	8.9	9.4	10.2

산이 처리된 탄소나노튜브는 HF25 이하로 처리된 탄소나노튜브의 결과와는 다르게 O/C의 비가 증가하였다. 이는 Raman 분석 결과와 마찬가지로 과량의 불산은 탄소나노튜브 자체 고유의 결정성까지도 영향을 미쳐 탄소나노튜브의 말단 반응성을 증가시켰고 결과적으로, 탄소나노튜브 표면에 산소 관능기들이 새롭게 형성되어 탄소의 비율은 감소하였으며 산소의 비율은 증가되었기 때문으로 판단된다. 또한 Figure 3과 Table 3에서 탄소나노튜브 표면의 탄소결합은 불산처리 농도가 증가할수록 sp² 결합은 증가하고 sp³ 결합은 감소함을 확인할 수 있고 이것으로 탄소나노튜브의 표면 결합이 감소됨을 확인할 수 있다. 그러나 과량의 불산(HF50)을 처리하였을 때, sp² 결합은 HF25에서 보다 오히려 감소하였으며 sp³ 결합 또한 감소함을 확인할 수 있는데 이는 과량의 불산이 탄소나노튜브 표면과 반응하여 카르복실기와 같은 산소관능기를 형성하였기 때문으로 판단된다.

불소화 탄소나노튜브/에폭시 복합재의 표면 특성. 에폭시 복합재의 파단면은 SEM으로 분석하였고 미처리 탄소나노튜브와 불산처리 탄소나노튜브의 에폭시 수지 내 분산 정도를 확인하였다. 미처리 탄소나노튜브는 에폭시 수지 내에서 낮은 분산성을 보이며 탄소나노튜브의 응집현상을 Figure 4(b)에서 확인할 수 있다. 반면에, 불산 처리된 탄소나노튜브는 에폭시 수지 내에서 비교적 균일한 분산성과 에폭시 수지와 우수한 계면 접착특성을 나타내며 Figure 4의 (c)와 (d)에서 확인할 수 있다. 불균일하게 분산된 탄소나노튜브는 복합재 내 결합을 발생시킬 수 있으므로 균일하게 분산된 탄소나노튜브는 에폭시 수지와 탄소나노튜브의 계면 결합력을 보다 향상시킬 수 있으며 따라서, 분산 정도에 따라 복합재의 기계적 특성에서 차이를 나타낼 수 있다.^{26,27}

또한 불산 농도에 따라 표면 처리된 탄소나노튜브를 관찰하였고 이를 Figure 5에 나타내었다. 불산의 농도가 증가함에

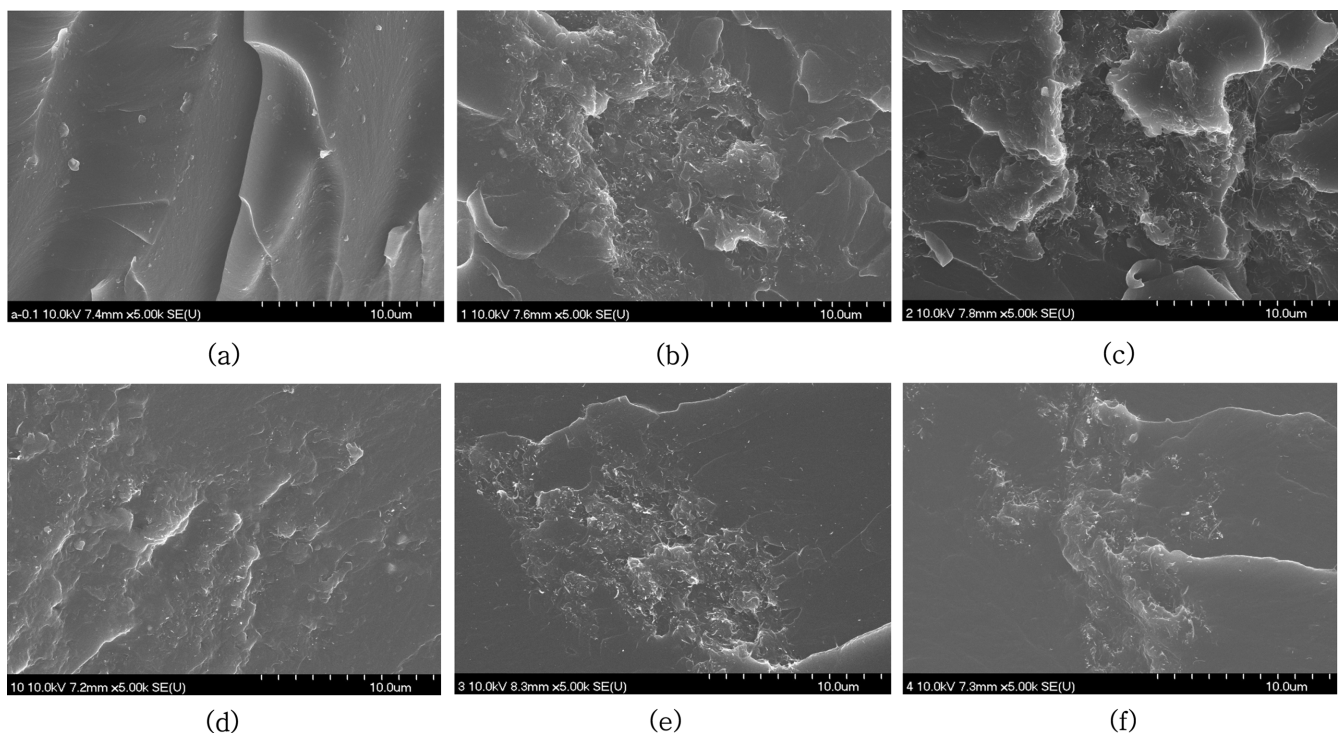


Figure 4. SEM images of fracture surfaces of fluorinated MWCNTs/epoxy composites: (a) neat epoxy; (b) RCNTs; (c) HF6.25; (d) HF12.5; (e) HF25; (f) HF50.

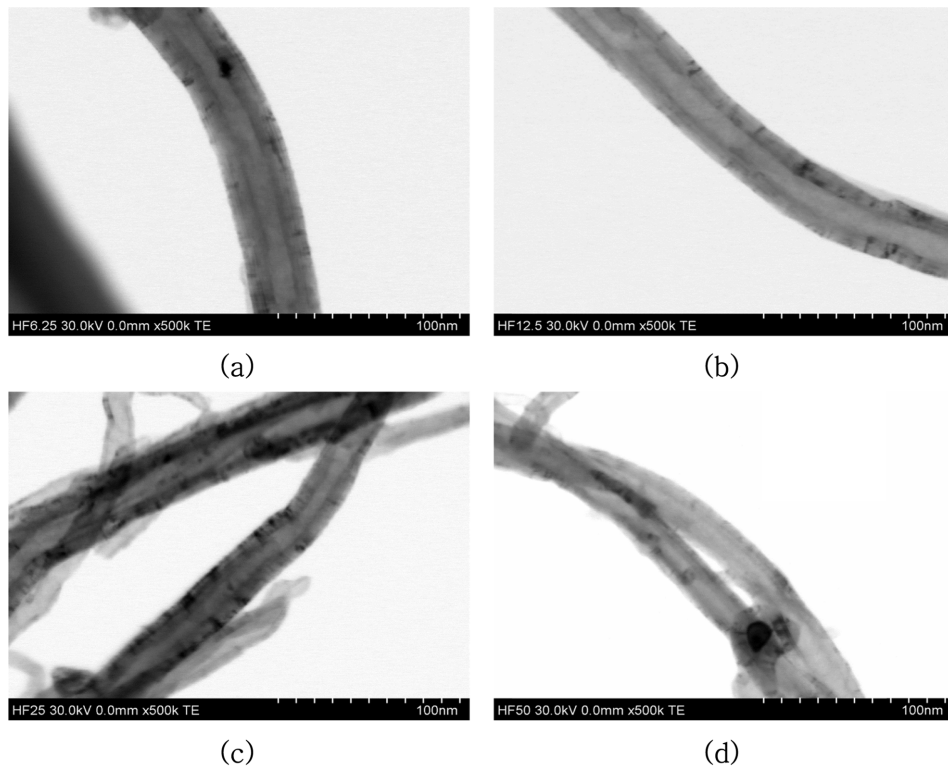


Figure 5. UHR-SEM images of surfaces of fluorinated MWCNTs: (a) HF6.25; (b) HF12.5; (c) HF25; (d) HF50.

따라 탄소나노튜브의 직경이 점차 감소하는 것을 확인하였다. 이는 불산이 탄소나노튜브 표면 구조에 영향을 주었고 높은 농도의 불산이 탄소나노튜브 표면과 강하게 반응하여 비결정성 부분을 감소시켰을 것으로 판단된다.^{28,29}

불소화 탄소나노튜브/에폭시 복합재의 인장특성 평가. 인장시험으로부터 고분자 복합재의 응력-변형률 거동을 확인할 수 있으며 이는 Figure 6에 나타내었다. 모든 시편은 인장 응력이 최고점이 되었을 때 파단되었고 최고점 이전의 응력-변

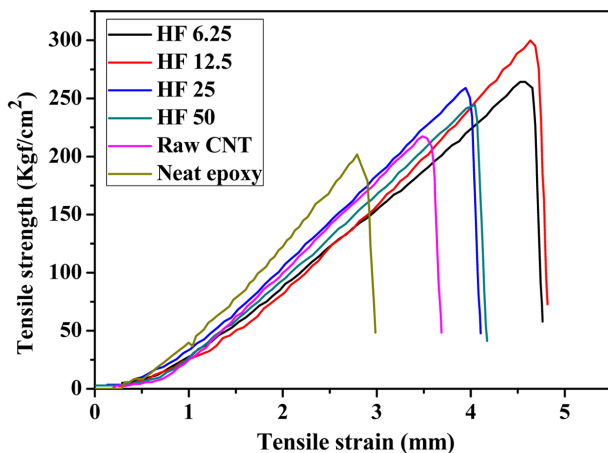


Figure 6. Comparison of stress-strain curves from tensile test of fluorinated MWCNTs/epoxy composites.

형률 그래프는 곡선의 형태를 나타내었다. 모든 시편은 최소 다섯 번 이상의 시험을 실시하였으며 시험 후 평균값을 Table 4에 나타내었다. 순수한 에폭시의 인장강도는 258.71 kgf/cm^2 이며 미처리된 탄소나노튜브/에폭시 복합재는 261.55 kgf/cm^2 으로 약 1% 향상되었고 불산으로 처리된 탄소나노튜브가 첨가된 에폭시 복합재의 경우 HF12.5일 때 인장강도는 344.30 kgf/cm^2 으로 가장 높은 강도를 나타냈으며 순수한 에폭시와 비교하여 약 33% 향상되었다. 이는 처리되지 않은 순수한 탄소나노튜브의 경우 다발형태(bundle)로 응집되어 균일하게 분산이 되지 않았고 불산처리된 탄소나노튜브와 비교하였을 때, 에폭시와의 계면 접착력이 떨어진 것에 기인한 것이다. 불산처리된 탄소나노튜브의 결정성 향상은 다중벽 탄소나노튜브의 적층 구조 내 그래핀 특성이 최대로 발현될 수 있도록 하였고, 탄소나노튜브 자체의 응집을 감소시켜 에폭시 수지 내에서의 분산안정성이 개선되었기 때문에 인장강도 값이 순수한 탄소나노튜브보다 높은 값을 나타낸 것으로 판단된다.²⁸

또한 탄소나노튜브의 불산처리 농도가 탄성률 값에 미치는 영향을 알아보기 위하여 농도에 따른 탄성률 변화를 측정하였다. 탄성률의 계산은 식 (1)에 의하여 구하였다.

$$E = \sigma / \epsilon \quad (1)$$

여기에서, E 는 재료의 탄성률, σ 는 응력, 그리고 ϵ 은 신장률을 나타낸다.

Table 4. Tensile Test Results of Fluorinated MWCNTs/Epoxy Composites

	Neat epoxy	Raw CNT	HF 6.25	HF 12.5	HF 25	HF 50
Tensile stress at max. load (kg _f /cm ²)	258.7	261.6	261.9	315.4	270.2	253.9
Tensile stress at max. load (kg _f /cm ²)	0.55	0.46	0.46	0.50	0.55	0.52
Tensile modulus (kg _f /mm ²)	470.4	567.4	569.3	630.8	491.3	488.3

Table 4에서 확인할 수 있으며 보는 바와 같이 탄성률 값의 변화 역시 인장강도의 결과와 비슷한 경향을 보였다. HF12.5에서의 탄성률은 순수한 에폭시에 비해 46%로 가장 향상됨을 확인하였다. 그러나 높은 농도의 불산처리 탄소나노튜브에서 인장 강도와 탄성률의 감소가 발생하였는데, 이는 두 가지의 경우로 판단된다. 먼저, 과량의 불산이 탄소나노튜브에 처리되었을 때 탄소나노튜브의 고유 결정성에 영향을 미쳤고 이는 Raman분석(Figure 1)을 통해 확인할 수 있다. 탄소나노튜브의 결정성 감소에 의한 비대칭성 증가는 탄소나노튜브가 가지는 원래의 우수한 특성을 감소시켜 이와 같은 결과를 도출하였다.²⁹ 다른 하나의 경우는 탄소나노튜브가 에폭시 수지에 첨가되면서 매트릭스와 첨가제의 계면이 충분히 접착되지 못한 부분에서 기포를 형성하여 그 강도에 영향을 주었기 때문으로 판단된다.²⁵

불소화 탄소나노튜브/에폭시 복합재의 전기전도도 및 전자파차폐 특성. 전자파차폐능은 반사나 흡수를 통해 외부로부터 입사하는 전자파가 안쪽으로 투과되는 것을 막는 정도를 나타내며, 정량적으로 입사파와 투과파의 비로서 정의한다. 식 (2)와 같이 차폐효율(shielding efficiency, SE)로 표현되며 전자파가 재료를 통과할 때 감쇄되는 상대적 크기인 decibel(dB)로 나타낸다.

전자파차폐효율(EMI-SE)은 재료의 반사손실(R), 재료내부에서의 흡수손실(A)과 내부반사 손실(M)에 의해서 결정되며 식 (2)와 같다.³⁰

$$SE(dB) = R + A + M \quad (2)$$

표면반사 손실 R 은 보호재의 내부구조와는 관계없으며 재료표면의 상태에 따라 달라진다. 흡수손실 A 는 도전율과 투자율의 곱이 큰 편이 우수하고 두꺼울수록 크다. 차폐효과 $SE(dB)$ 는 평면과의 경우에는 입사전계강도를 E_i , 차폐물을 통과하여 전도된 전도전계강도를 E_t 라 할 때 식 (3)와 같이 표시된다.³¹

$$SE(dB) = 20 \log(E_i/E_t) \quad (3)$$

불소화 농도에 따라 표면 처리된 탄소나노튜브/에폭시 복합재의 전자파 차폐 특성을 확인하기 위하여 ASTM E 37 규격에 맞추어 전자파차폐능을 측정하여 Figure 7에 나타내었고 일상에서 이용되는 전자기기의 주파수 영역인 0~1500 MHz

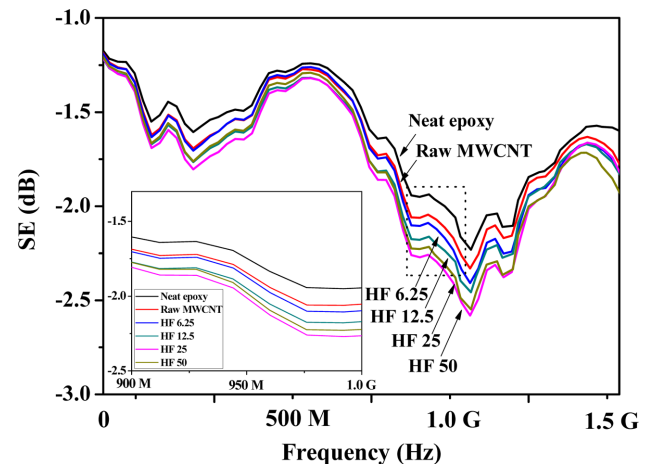


Figure 7. EMI-SE of fluorinated MWCNTs/epoxy composites.

를 기준으로 하였다.

탄소나노튜브를 첨가한 시편은 탄소나노튜브를 첨가하지 않은 시료보다 모든 범위에서 우수한 차폐성능을 나타내었으며, HF6.25는 0~500 MHz 영역에서 RCNTs와 비슷한 차폐성능을 확인할 수 있었다. 불소화 농도에 따른 탄소나노튜브/에폭시 복합재의 전자파차폐능은 모든 주파수 영역에서 높은 성능을 나타내었고, 25%의 농도로 표면 처리된 HF25의 조건에서 가장 우수한 차폐능을 나타내었다. 그러나 가장 높은 농도로 표면 처리된 HF50의 경우, HF25에 비하여 낮은 수치로 측정되었다. 이는 탄소나노튜브의 구조적 특성 및 분산성에 기인한 것으로 판단된다. 먼저, 불산처리된 탄소나노튜브의 결정성 향상이 다중벽 탄소나노튜브의 적층 구조 형태 내 그래핀 특성을 최대한으로 발현하도록 하였고 전기적 특성 역시 향상시킴을 확인할 수 있다. 또한 불산 처리된 탄소나노튜브는 자체의 응집을 감소시켜 에폭시 수지 내에서의 분산 안정성이 개선되었기 때문에 미처리 탄소나노튜브와 비교하여 우수한 전자파차폐 특성을 나타낸 것으로 판단된다.^{28,29}

결론

불소화를 적용하여 에폭시 내 탄소나노튜브의 분산성 및 특성을 향상시키고 불소화 탄소나노튜브를 에폭시 수지에 첨가하여 기계적 특성 및 전자파차폐 특성이 향상된 탄소나노

튜브/에폭시 복합재를 제조하였다.

XPS와 Raman 분석을 통하여 탄소나노튜브의 결정성을 확인하였고 불산처리 농도가 증가함에 따라 탄소나노튜브의 결정성이 증가함을 확인하였으며 SEM 분석을 통하여 에폭시 수지 내 탄소나노튜브의 분산 정도와 불산처리 농도에 따른 탄소나노튜브의 표면 구조에 대한 영향을 확인하였다.

불산 12.5~25%에서 탄소나노튜브가 처리되었을 때, 가장 우수한 결정성과 에폭시 내 분산성을 가짐을 확인하였다. 이는 불산 처리된 탄소나노튜브의 결정성 향상이 다중벽 탄소나노튜브의 적층 구조 내 그래핀 특성이 최대로 발현되도록 하여, 미처리 탄소나노튜브가 내침된 에폭시 복합재의 인장강도 값에 비해 약 33% 정도의 증가를 확인할 수 있었다. 또한, 에폭시 복합재의 전자파차폐 특성 역시 25%의 불산이 처리되었을 때 가장 우수한 차폐효과를 나타냄을 확인하였다.

결론적으로, 고분자 복합재의 기계적 특성 및 전자파차폐 효과는 탄소나노튜브를 첨가하기 전보다 탄소나노튜브를 불산 처리하여 첨가함에 따라 크게 향상됨을 알 수 있었으며, 적절한 농도의 불산처리 탄소나노튜브는 결정성 및 분산성에 크게 기여할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글: 본 연구는 방위사업청과 국방과학연구소에서 지원하는 UE135112GD의 연구수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다.

참 고 문 헌

1. W. S. Jou, H. Z. Cheng, and C. F. Hsu, *J. Alloys Compd.*, **434**, 641 (2007).
2. Q. Hu and M. S. Kim, *Carbon Lett.*, **9**, 298 (2008).
3. L. Martzui, L. Vovchenko, Y. Prylutsky, I. Korotash, V. Marzui, P. Eklund, U. Ritter, and P. Scharff, *Mater. Sci. Eng. C*, **27**, 1007 (2007).
4. D. D. L. Chung, *Carbon*, **39**, 279 (2001).
5. C. Y. Huang and C. C. Wu, *Eur. Polym. J.*, **36**, 2729 (2000).
6. C. Y. Huang and J. F. Pai, *Eur. Polym. J.*, **34**, 261 (1998).
7. C. Y. Huang and T. W. Chiou, *Eur. Polym. J.*, **34**, 37 (1998).
8. C. Y. Huang and J. F. Pai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 115 (1997).
9. C. Y. Huang and W. W. Mo, *Surf. Coat. Technol.*, **154**, 55 (2002).
10. C. Y. Huang and W. W. Mo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 1661 (2002).
11. K. Y. Park, S. E. Lee, C. G. Kim, and J. H. Han, *Compos. Struct.*, **81**, 401 (2007).
12. J. S. Im, J. G. Kim, and Y. S. Lee, *Carbon*, **47**, 2640 (2009).
13. Y. Huang, N. Li, Y. Ma, F. Du, F. Li, X. He, X. Lin, H. Gao, and Y. Chen, *Carbon*, **45**, 1614 (2007).
14. X. Xie, Mai, and X. Zhou, *Mater. Sci. Eng. R. Rep.*, **49**, 89 (2005).
15. J. Zhu, J. Kim, H. Peng, J. L. Margrave, V. N. Khabashesku, and E. V. Barrera, *Nano Lett.*, **3**, 1107 (2003).
16. M. Abdalla, D. Dean, D. Adibempe, E. Nyairo, P. Robinson, and G. Thompson, *Polymer*, **48**, 5662 (2007).
17. Y. P. Sun, K. Fu, Y. Lin, and W. Huang, *Acc. Chem. Res.*, **35**, 1096 (2002).
18. C. A. Dyke and J. M. Tour, *Chem. Eur. J.*, **10**, 812 (2004).
19. E. Jeong, M. J. Jung, S. H. Cho, S. I. Lee, and Y. S. Lee, *Colloid Surf. A*, **377**, 243 (2011).
20. P. C. Ma, J. K. Kim, and B. Z. Tang, *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 2965 (2007).
21. L. J. Lantice, Y. Tanabe, K. Matsui, Y. Kaburagi, K. Suda, M. Hoteida, M. Endo, and E. Yasuda, *Carbon*, **44**, 3078 (2006).
22. Q. Chen, L. Dai, M. Gao, S. Huang, and A. Mau, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 618 (2001).
23. Y. P. Sun, K. Fu, Y. Lin, and W. Huang, *Acc. Chem. Res.*, **35**, 1096 (2002).
24. J. A. Kim, D. G. Seong, T. J. Kang, and J. R. Youn, *Carbon*, **44**, 1898 (2006).
25. Y. K. Choi, K. Sugimoto, S. M. Song, Y. Gotoh, Y. Ohkoshi, and M. Endo, *Carbon*, **43**, 2199 (2005).
26. E. T. Thostenson, C. Li, and T. W. Chou, *Compos. Sci. Technol.*, **65**, 491 (2005).
27. E. T. Thostenson and T. W. Chou, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **35**, 77 (2002).
28. I. D. Rosca, F. Watan, M. Uo, and T. Akasaka, *Carbon*, **43**, 3124 (2005).
29. H. C. Kuan, C. C. M. Ma, W. P. Chang, S. M. Yuen, H. H. Wu, and T. M. Lee, *Compos. Sci. Technol.*, **65**, 1703 (2005).
30. M. H. Al-Saleh and U. Sundararaj, *Carbon*, **47**, 1738 (2009).
31. S. Bhadra, N. K. Singha, and D. Khstair, *Curr. Appl. Phys.*, **9**, 139 (2009).