

탄소나노튜브/그래핀 나노플레이트릿 강화 에폭시 복합재의 열적 및 기계적 특성에 미치는 불소화의 영향

이경민 · 이시은 · 이영석[†]

충남대학교 정밀응용화학과

(2016년 1월 14일 접수, 2016년 3월 5일 수정, 2016년 3월 24일 채택)

Effect of Fluorination on Thermal and Mechanical Properties of Carbon Nanotube and Graphene Nanoplatelet Reinforced Epoxy Composites

Kyeong Min Lee, Si-Eun Lee, and Young-Seak Lee[†]

Department of Applied Chemistry and Biological Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

(Received January 14, 2016; Revised March 5, 2016; Accepted March 24, 2016)

초록: 에폭시 수지와와의 계면 결합력을 향상시키기 위하여, 탄소나노튜브(CNT)와 그래핀 나노플레이트릿(GNP)을 불소화시켰다. 표면 처리된 CNT와 GNP의 표면화학적 특성은 광전자 분광기를 이용하여 분석되었다. 또한 그 에폭시 복합재의 기계적 성질 및 열안정성을 평가하였다. CNT와 GNP 보강 에폭시 복합재는 CNT 보강 에폭시 복합재와 비교하여 비교적 높은 강도를 보였다. 이러한 결과는 중횡비가 서로 다른 두 강화재 때문에 네트워크 구조가 형성되어 나타나는 크기효과에 기인하였다. 불소화 표면처리된 CNT/GNP 보강 에폭시 복합재의 인장강도, 충격강도 및 열안정성은 미침가 에폭시와 비교하여 각각 101, 69, 및 130%로 크게 향상되었다. 이 결과는 크기 효과 및 표면 처리에 따른 강화재와 에폭시 수지의 계면 결합력 향상에 의한 시너지 효과에 기인한 것으로 보인다.

Abstract: To improve interfacial interaction with the epoxy resin, carbon nanotube (CNT) and graphene nanoplatelet (GNP) are fluorinated. A surface-chemical property of the surface-treated CNT and GNP has been analyzed by X-ray photoelectron microscopy (XPS). Then the mechanical properties and thermal stabilities of composites which are reinforced by them are also evaluated. The mechanical properties of CNT/GNP reinforced epoxy composites are comparatively higher than those of epoxy composites reinforced with CNT only. These results are attributed to a size effect resulted from the network structures due to different aspect ratios of reinforcement. The tensile, impact strength, and thermal stability of the composites including fluorinated CNT and GNP are remarkably increased by 101, 69, and 130% compared to those of neat epoxy, respectively. These results are attributed to the synergy effect of the size effect and improvement of interfacial interaction between surface-treated reinforcements and epoxy resin.

Keywords: epoxy resin, carbon nanotubes, graphene nanoplatelet, composites, surface treatment.

서 론

에폭시는 공업적으로 가장 중요한 열경화성 고분자수지 중 하나로, 경화제와 반응하여 3차원적 가교구조를 이루고, 제조된 경화물은 우수한 내화학성, 접착력 등의 여러 가지 특성을 갖는다. 또한 이는 가공성이 우수하여 코팅, 접착제, 단열재, 복합재료의 기지재 등 많은 분야에서 광범위하게 사용되고 있다. 그러나 경화된 에폭시 수지는 취성을 가져 깨지기

쉽고, 낮은 내마모성과 인성을 가지는 단점이 있다. 한편, 산업이 고도화되면서 기존의 고분자수지에서는 얻을 수 없는 기계적, 열적 특성이 요구되고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 다양한 강화재를 첨가함으로써 에폭시 복합재의 특성을 향상시키기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁻³

탄소나노튜브(carbon nanotube; CNT)와 그래핀 나노플레이트릿(graphene nanoplatelet; GNP)은 대표적인 나노 크기의 강화재로 에폭시에 혼합하여 첨가하였을 때, 기존 에폭시가 가지는 낮은 기계적 강도를 보완할 수 있어 주목 받고 있다. 탄소나노튜브는 매우 강하고 유연하며, 열 전달능력과 전기 전도성이 매우 우수하며 중횡비가 매우 크다. 또한 여러 가지 탄소나노튜브의 종류에 따른 특성차이도 고분자 수지의

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: youngslee@cnu.ac.kr

©2016 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

계면접착력에 영향을 미친다. 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotubes; MWCNT)는 단일벽 탄소나노튜브(single-walled carbon nanotubes; SWCNT)와 비교하여 고분자 수지 내에서 보다 높은 분산성과 우수한 계면접착력을 나타내어 고분자 복합재의 기계적, 열적 특성을 보다 강화시킨다. MWCNT 표면에 하이드록실기, 카복실기, 카보닐기와 같은 관능기가 도입되어 표면 극성을 향상시켰을 때, 에폭시 내에서 분산성과 계면 접착력을 향상시키는 것을 확인할 수 있다.^{4,6} 그래핀 나노플레이트릿은 그래핀과 유사한 구조를 나타내지만, 그래핀과는 달리 다중겹으로 이루어져 있으며, 구조적인 견고함, 높은 열 및 전기 전도성을 가진다. 또한 그래핀 나노플레이트릿은 탄소나노튜브와는 달리 판상형 구조를 가지기 때문에 응집 현상이 탄소나노튜브에 비하여 적으며, 고가의 카본계 나노재료를 대체할 물질로 주목받고 있다.^{5,9} 따라서 이러한 탄소나노튜브와 그래핀 나노플레이트릿을 혼합하여 에폭시에 강화제로 첨가하였을 경우, 네트워크 구조를 형성하여 복합재의 물성을 효과적으로 향상시킬 수 있어 기존 에폭시의 응용범위를 넓힐 수 있을 것으로 기대된다.

그러나 MWCNT와 GNP와 같은 나노 크기의 강화제는 비교적 큰 비표면적을 가져 분자간의 반데르발스 인력에 의한 응집 현상에 의해 에폭시 내 분산의 어려움이 생긴다.¹⁰⁻¹² 이로 인해 강화제와 에폭시간의 계면 접착력을 저해시키고, 강화제가 응집되어 있는 부분에 초기 균열을 일으켜 복합재의 기계적 특성을 감소시키는 원인이 된다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 강화제에 표면처리를 하여 복합재의 특성을 향상시키는 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁰⁻¹⁵

이러한 표면처리 방법 중 기상 불소화 표면처리는 강화제가 첨가된 에폭시의 특성을 더욱 향상시키기 위하여 비교적 용이하게 사용되는 표면처리 방법 중의 하나로 알려져 있다.¹⁶ 이 방법은 비교적 짧은 시간과 낮은 비용으로 강화제의 표면을 효과적으로 개질할 수 있으며, 이를 이용하여 강화제 표면에 불소 작용기를 도입하였을 경우, 에폭시 내에 균일한 분산과 에폭시와의 결합을 유도함으로써 에폭시의 기계적 성질 향상을 가능하게 한다.

본 연구에서는 탄소나노튜브와 그래핀 나노플레이트릿을 불소화 표면처리하여, 에폭시수지와와의 계면 결합 및 복합재의 물성을 향상시키고자 한다. 이를 위하여 기상 불소화 표면 처리를 수행한 후, 에폭시수지에 표면 처리된 강화제를 보강하여 복합재를 제조하였다. 불소화 표면처리한 탄소나노튜브와 그래핀 나노플레이트릿은 X선 광전자 분광 분석법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)으로 표면의 화학적 조성을 확인하였다. 또한 제조된 복합재는 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM)을 이용하여 에폭시 복합재 내 탄소나노튜브와 그래핀 나노플레이트릿의 분산성 및 복합재의 파단 특성을 관찰하였다. 또한 열중량 분석(thermogravimetric analysis; TGA)으로 열 안정성을 확인하

였고, 인장 및 충격강도 시험으로 탄소나노튜브와 그래핀 나노플레이트릿의 불소화에 따른 에폭시 복합재의 기계적 특성을 고찰하였다.

실 험

실험 재료. 본 연구에서는 에폭시 단량체로 diglycidyl ether of bisphenol A(DGEBA) (YD-128, viscosity: 11500-13500 cps, Kukdo Chemical Co Ltd., Korea)와 아민계 경화제(G-640, viscosity: 11500-13500 cps, Kukdo Chemical Co Ltd., Korea)를 사용하여 고분자 기지재로 이용하였다. 강화제로 탄소나노튜브(MWCNT; 내경: 2-15 nm, 외경: 50 nm, 길이: 1-10 mm, CM-350, Hanhwa chemical Co.)와 그래핀 나노플레이트릿(GNP; 두께: 1-20 nm, 너비: 1-50 μm, xGNP, C-750, XG science)을 이용하였다.

탄소나노튜브와 그래핀 나노플레이트릿의 불소화. 탄소나노튜브와 그래핀 나노플레이트릿의 표면처리는 기상 불소화를 통해 수행하였다.^{17,18} 니켈 보트에 탄소나노튜브 또는 그래핀 나노플레이트릿을 0.25 g 넣고 100 °C 오븐에서 1시간 동안 전처리하였다. 이후 실온에서 불소화 주입 속도는 1 bar/h, 반응 시간은 10분으로 상온에서 기상 불소화를 진행하였다. 본 실험에서는 처리되지 않은 탄소나노튜브와 그래핀 나노플레이트릿은 각각 CNT 및 GNP로, 불소화 처리한 탄소나노튜브와 그래핀 나노플레이트릿을 각각 FCNT 및 FGNP라고 명명하였다. 또한 불소화에 따른 강화제 표면 관능기에 대한 모식도를 Figure 1(a)에 나타내었으며, 불소화 표면처리에 따라 나타나는 에폭시 내 CNT와 GNP의 분자간 분산성 변화 및 네트워크 구조 개념도를 Figure 1(b)에 나타내었다.

복합재의 제조. 에폭시 복합재 제조를 위하여 선행 논문 결과를 바탕으로 탄소나노튜브와 그래핀 나노플레이트릿을 4:1 비율로 0.5 phr을 에폭시 수지에 혼합하였다.¹⁹ 이후, 30분간 고속의 교반기를 이용하여 분산시키고, 초음파 분산기로 3시간 동안 초음파 분산을 실시하였다. 그 다음, 에폭시와 경화제를 2:1 비율로 혼합한 뒤, 진공 펌프를 이용하여 혼합 과정에서 발생한 기포를 제거하였다. 이렇게 탈포 과정을 거친 탄소나노튜브/그래핀 나노플레이트릿/에폭시는 금속 몰드를 이용하여 ASTM 규격에 적합한 시편으로 성형하였으며, 100 °C

Table 1. Epoxy Composites Preparation and Designations with Different Reinforcements

Sample	Reinforcements	
CG/E	CNT	GNP
FCG/E	Fluorinated CNT	GNP
CFG/E	CNT	Fluorinated GNP
FCFG/E	Fluorinated CNT	Fluorinated GNP

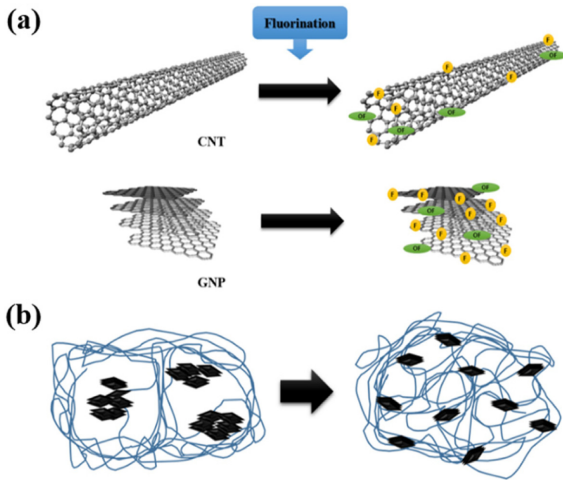


Figure 1. Schematic illustration: (a) Fluorinated CNT and GNP; (b) the mixture of fluorinated CNT and GNP in epoxy.

오븐에서 2시간 동안 경화를 실시하였다. 이렇게 제조된 시편은 강화재의 불소화 표면처리 여부에 따라 Table 1에 나타난 것과 같이 ‘CG/E, FCG/E, CFG/E 및 FCFG/E’이라 하고, 아무 것도 첨가되지 않은 에폭시의 경우 ‘neat epoxy’라고 명명하였다.

복합재의 특성 평가. 기상 불소화에 따른 강화재의 화학 표면조성 변화를 알아보기 위하여 X선 광전자분광법(XPS; MultiLab 2000 spectrometer, Thermo Electron Co., England)을 이용하여 분석하였다. 10^{-9} mbar의 반응조건에서 전처리를 실시한 후, 광원으로 Al K α (1485.6 eV) X-ray와 14.9 keV 에노드 전압, 4.6 A 필라멘트 전류, 20 mA 방출전류를 사용하여 기상 불소화한 강화재의 표면 특성을 확인하였다. 복합재의 파단면을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(SEM; Hitachi, S-5500)을 이용하였고, 에폭시 내 강화재의 분산 정도에 따른 파단거동을 확인하였다. 열중량분석(TGA; TGA/DSC 1, Mettler-Toledo)은 질소 분위기에서 10 °C/min의 온도변화에 따라 1000 °C까지 진행하여 시료의 무게변화를 측정하여 분석하였다. 인장강도는 Instron 8500 servo hydraulic을 이용하여 ASTM D 638 규격에 따라 5 mm/min의 속도로 진행하였다. 인장강도 시험 시편 규격은 165×19×3 mm³이며 각 조건마다 최소 5번 이상의 시험을 거쳐 얻은 결과의 평균을 인장강도 시험의 결과로 나타내었다. 충격강도도 instron 5948 micro tester를 이용하여 ASTM D 256 규격에 따라 5 mm/min의 속도로 진행하였다. 충격강도의 시험 시편 규격은 64×12.7×3.2 mm³이며, 각 조건마다 최소 5번 이상의 시험을 거쳐 얻은 결과의 평균을 충격강도 시험의 결과로 나타내었다.

결과 및 토론

불소화에 의한 CNT 및 GNP의 표면화학적 특성. 강화재

로 첨가한 탄소나노튜브와 그래핀 나노플레이트릿의 기상 불소화 처리 전후 표면 변화를 살펴보기 위하여 각 샘플의 survey 결과를 Figure 2와 Table 2에 나타내었다. 또한 화학 조성 분석결과를 Figure 3과 Table 3에 나타내었다. Table 2에서 알 수 있듯이, CNT와 GNP의 표면에서는 탄소 및 산소 원소만이 각각 결합에너지 284.5와 352 eV 부근에서 관찰되었다. 또한 FCNT와 FGNP의 표면에서는 불소피크가 686 eV 부근에서 새롭게 확인되었다.

이는 불소화에 따라 C-F 결합의 형성으로 표면 탄소 및 산소 원자가 주로 불소원으로 치환되어 표면에 존재하는 탄소 및 산소의 함량을 나타내는 피크가 상대적으로 감소한 것으로 사료된다. 또한 FCNT보다 FGNP의 표면의 원소비 F/C가 더 큰 값을 가지는 것을 확인할 수 있는데, 이는 그래핀 나노플레이트릿은 얇은 판상형으로 에지면(edge plane)이 넓게 존재하고 종횡비가 작은 반면, 탄소나노튜브는 그래핀이 말려있는 튜브형이며, 큰 종횡비를 가지고 반응성이 좋은 에지면보다 기저면(basal plane)이 훨씬 크기 때문에, 비교적 활성 부분이 많은 그래핀 나노플레이트릿에서 불소화 반응이 더 지배적으로 일어난 것으로 사료된다.²⁰ 이에 탄소나노튜브와 그래핀 나노플레이트릿 표면의 화학구조 변화를 더욱 상세히 알아보하고자, C1s 피크를 각각의 결합구조를 나타내는 세부 피크로 분할하여 Figure 3과 Table 3에 나타내었다. C1s 피

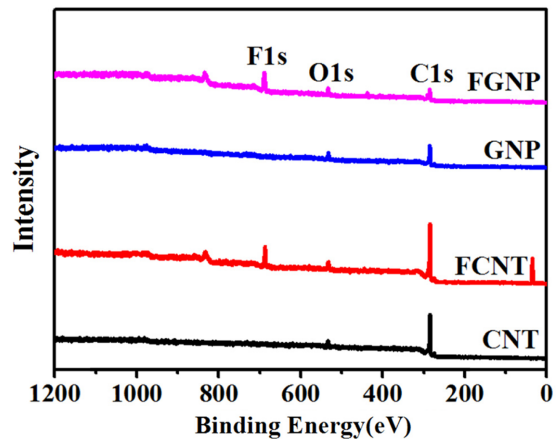


Figure 2. Elemental analysis by XPS survey peaks.

Table 2. XPS Surface Elemental Analysis Parameters

Sample	Elemental content (Atomic percent)			O/C	F/C
	C1s	O1s	F1s		
CNT	90.15	9.85	-	0.11	-
FCNT	82.98	7.29	9.74	0.09	0.12
GNP	84.09	15.91	-	0.19	-
FGNP	63.31	11.59	25.09	0.18	0.40

크는 C(1), C(2), C(3), C(4), C(5) 및 C(6)의 6개 피크로 나타나며, 각각 284.5, 285.1, 286.2, 287.5, 289.3 및 290.7 eV에서 확인되었다.^{16,21,22} 기상 불소화에 따라 FCNT와 FGNP의 표면에 C-C sp² 결합이 감소하고 반공유성(semi covalent) C-F 결합(289.3 eV)과 공유성(covalent) C-F 결합(290.7 eV)이 증가하는 것으로 관찰된다. 이는 불소화 표면처리에 의하여 새롭게 형성된 결합임을 알 수 있으며, 앞서 설명한 것과 같이 FCNT보다 FGNP에서 더 많은 불소 관능기가 형성된 것으로 확인된다. 이러한 불소 관능기의 도입은 탄소나노튜브 및 그래핀 나노플레이트릿의 미세구조에 영향을 주어 CNT 및 GNP 집합체간 응집을 감소시키고, 표면 처리된 강화재와 에폭시 수지와와의 계면 결합력을 향상시켜 복합재의 특성 향

상에 기여할 것으로 사료된다.

복합재의 표면 특성. 에폭시 복합재의 파단면을 주사전자 현미경으로 분석하여 탄소나노튜브와 그래핀 나노플레이트릿의 불소화 표면처리에 따른 에폭시 내의 분산 정도를 확인하였다. 아무것도 첨가하지 않은 에폭시(neat epoxy)의 파단 면은 비교적 부드럽게 나타난 것을 Figure 4(a)에서 확인할 수 있다. 표면처리 하지 않은 탄소나노튜브와 그래핀 나노플레이트릿이 첨가된 에폭시 복합재는 에폭시 내에 응집현상을 Figure 4(b)에서 확인할 수 있다. 이는 표면처리 하지 않은 탄소나노튜브와 그래핀 나노플레이트릿이 분자간의 반데르발스 인력에 의해 응집되어 나타나는 현상으로 보인다.²³

FCG/E의 표면은 Figure 4(c)에, CFG/E의 표면은 Figure

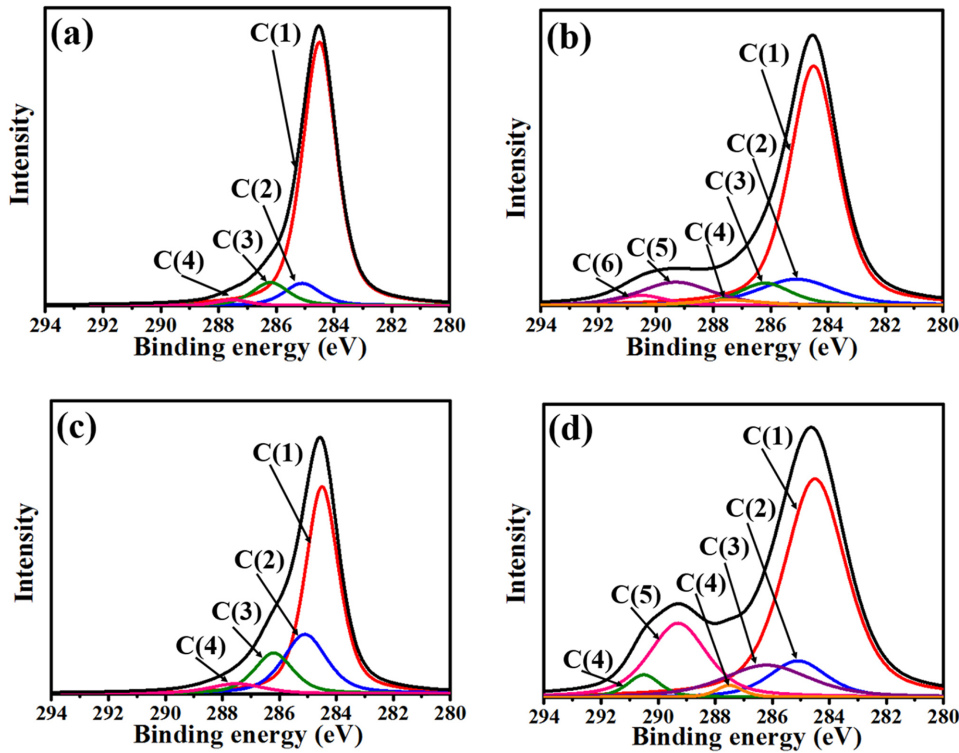


Figure 3. C1s core level spectra of pristine and modified CNT and GNP: (a) CNT; (b) FCNT; (c) GNP; (d) FGNP.

Table 3. C1s Peak Parameters of CNT, FCNT, GNP and FGNP

Component	Peak position (eV)	Concentration (%)				
		CNT	FCNT	GNP	FGNP	
C(1)	C-C(sp ²)	284.5	76.41	62.38	68.72	49.85
C(2)	C-C(sp ³)	285.1	15.23	17.52	11.63	9.81
C(3)	C-O	286.2	6.65	8.40	16.34	12.87
C(4)	C=O	287.5	1.71	3.82	3.31	5.93
C(5)	semi-covalent C-F	289.3	-	5.81	-	16.06
C(6)	covalent C-F	290.7	-	2.07	-	5.48

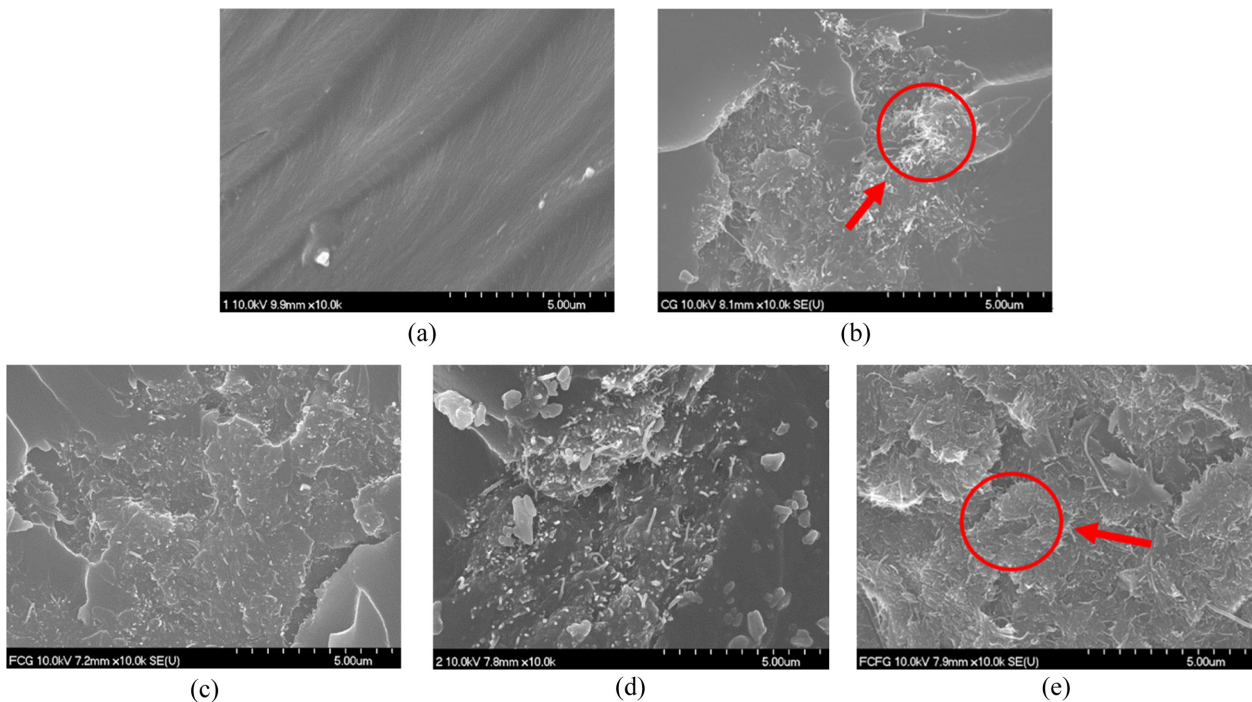


Figure 4. SEM image of fracture surface of fluorinated CNT/GNP/epoxy composites: (a) Neat epoxy; (b) CG/E; (c) FCG/E; (d) CFG/E; (e) FCFG/E.

4(d)에 나타내었다. Figure 4(c)에서 탄소나노튜브의 분산성이 증가하고, 에폭시 복합체 표면의 거칠기가 증가한 반면, 그래핀 나노플레이트릿은 낮은 분산성을 나타낸다. Figure 4(d)의 탄소나노튜브는 분산성이 낮은 반면, 그래핀 나노플레이트릿은 비교적 균일하게 분산되었다. 표면처리한 탄소나노튜브와 그래핀 나노플레이트릿을 강화재로 첨가하여 제조된 에폭시 복합체는 수지 내에서 비교적 균일한 분산성을 나타내는 것을 Figure 4(e)를 통해 확인할 수 있다. 분자간 응집되어 있는 탄소나노튜브와 그래핀 나노플레이트릿은 복합체 내 결합을 발생시킬 수 있다. 그러므로 균일하게 분산된 강화재는 에폭시와의 계면결합력을 향상시킬 수 있으며, 복합체의 기계적 특성을 향상시키는데 필수적이다.^{24,25}

복합체의 열적 특성. 불소화 표면처리에 따른 CNT/GNP/에폭시 복합체의 열 안정성을 평가하기 위하여 열중량분석기를 이용하였고, 이를 Figure 5에 나타내었다. Figure 5에서 알 수 있듯이 에폭시 수지의 열분해 곡선은 비스페놀 A의 전형적인 열분해 곡선으로 나타났다. 즉, 약 270에서 350°C 부근에서 초기 중량 감소 후, 약 360°C 부근에서 두 번째 중량 감소를 확인할 수 있었다. 첫 번째 중량 감소는 에폭시 내 프로필렌 사슬의 하이드록실기의 감소로부터 올레핀 형태가 분해되어 나타나고, 두 번째 중량 감소는 비스페놀 A 형태의 에폭시 고분자의 저하에 의한 현상으로 알려져 있다.^{26,27} 이 에폭시 복합체의 적분열분해진행온도(IPDT)는 식 (1)을 통하여 계산할 수 있다.²⁸

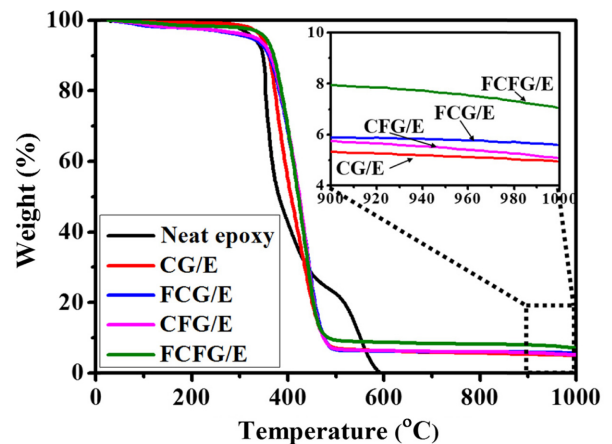


Figure 5. TGA thermograms of CNT/GNP/epoxy composites.

$$\text{IPDT}(\text{cel.}) = A \times K \times (T_f - T_i) + T_i \quad (1)$$

여기서, A 는 잔류량과 온도를 고려한 평균화된 곡선 면적이고, K 는 열 안정성 지수, T_i 는 초기 실험온도, T_f 는 최종 실험온도이다. IPDT는 Figure 6과 같이 나타내는 Doyle's diagram의 열중량 곡선으로부터 잔류량 감소 곡선 부분의 면적 S_1 과 최종 잔류량의 면적 S_2 의 합을 전체면적 $S_1+S_2+S_3$ 의 비로 나타낸 A 와 열중량 곡선의 전체면적 S_1+S_2 을 S_1 의 비로 나타낸 K 와 같은 열 안정성 지수에 의존하는 함수로서 열 안정성을 평가하는 중요한 인자 중 하나이다.²⁸⁻³⁰ 강화재를 첨가한 에

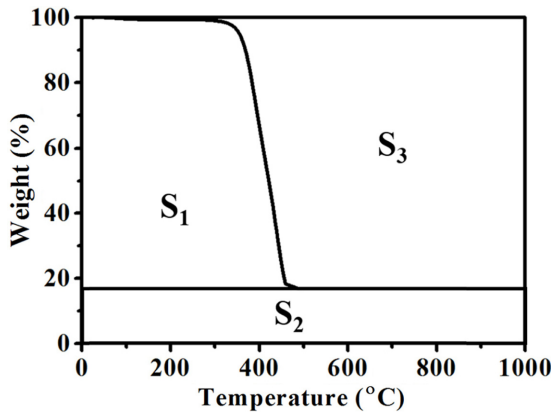


Figure 6. Schematic representation of S_1 , S_2 and S_3 for A^* and K^* .²⁸

Table 4. Thermal Stability of CNT/GNP/Epoxy Composites Depending on Fluorination

Sample	IDT	IPDT	$A \times K$	T_{max}
Neat epoxy	343	234.58	0.396	353
CG/E	347	492.65	0.480	373
FCG/E	323	505.79	0.494	439
CFG/E	333	500.13	0.488	441
FCFG/E	353	540.48	0.529	443

폭시 복합재는 1000 °C에서 잔류량이 증가하였고, 이를 바탕으로 Figure 5로부터 열분해 개시온도(initial degradation temperature; IDT), 적분 열분해 진행온도(integral procedural decomposition temperature; IPDT), 열안정성 지수($A \times K$) 그리고 최대중량 감소 시의 온도(T_{max})를 구하여 Table 4에 나타내었다.

Neat epoxy와 비교하여 CG/E의 IPDT 값은 약 110% 향상되었다. 이는 열적 특성이 강한 강화재인 탄소나노튜브와 그래핀 나노플레이트릿을 첨가함으로써 열안정성이 크게 향상된 것으로 사료된다. 또한 FCFG/E의 IPDT 값은 아무것도 첨가하지 않은 에폭시와 비교하여 130% 증가한 값을 나타냈다. 이는 불소화 표면처리를 한 탄소나노튜브와 그래핀 나노플레이트릿을 첨가함으로써 분자집합체간 응집을 막고, 에폭시 수지와 강화재의 계면 결합력을 향상시켜 보다 열 안정성 향상에 기여한 것으로 여겨진다.^{24,25}

복합재의 인장 특성. 인장 시험을 통하여 에폭시 복합재의 응력-변형률(stress-strain) 거동을 확인할 수 있으며, 이를

Table 5. Tensile Test Results of CNT/GNP/Epoxy Composites for Fluorination

	Neat epoxy	CG/E	FCG/E	CFG/E	FCFG/E
Tensile stress (MPa)	19.1(±2.70)	21.3(±1.86)	24.9(±1.60)	22.6(±1.29)	38.3(±1.63)
Tensile strain (%)	1.97(±0.44)	1.86(±0.17)	1.88(±0.26)	1.99(±0.22)	1.98(±0.30)
Tensile modulus (GPa)	0.97(±0.84)	1.15(±0.51)	1.33(±0.87)	1.14(±0.87)	1.93(±0.81)

Figure 7에 나타내었다. 모든 시편에 대한 인장시험 평가는 최소 5회 이상의 시험을 실시하였으며, 시험 후 평균 값을 Table 5에 나타내었다. Table 5에서 알 수 있듯이 neat epoxy와 비교하여 CG/E의 인장강도는 약 12% 향상되었다. 이는 탄소나노튜브와 그래핀 나노플레이트릿을 혼합하여 에폭시에 보강하였을 때, 종횡비의 차이가 큰 튜브형과 판상형의 조합으로 인하여 나타나는 크기효과로 인해 네트워크 구조가 형성되면서 기존의 순수한 에폭시(neat epoxy)보다 약간 향상된 인장강도 값을 가지는 것으로 사료된다.³¹ 또한 CFG/E보다 FCG/E의 강도가 약 10% 높은 값을 나타내는데, 이 조건에서는 강화되는 탄소나노튜브의 기계적 물성이 그래핀 나노플레이트릿보다 훨씬 더 크므로 이에 기반하여, 불소화의 영향보다는 강화재의 물성에 영향을 받아 차이를 보이고 있는 것으로 사료된다. 한편, CNT 및 GNP를 불소화한 후 에폭시 복합재료 제조한 FCFG/E는 38.3 MPa 가장 높은 강도 값을 나타냈으며, 이는 neat epoxy와 비교하여 약 101%가 향상되었다. 이는 CNT 및 GNP의 불소화에 의한 표면 개질 및 에폭시 수지와 계면 결합력 향상 효과가 강화재 첨가에 의한 효과보다 훨씬 더 지배적이라는 것을 보여주고 있다. 즉, Figure 1(b)에서 나타낸 바와 같이 기존의 탄소나노튜브와 그래핀 나노플레이트릿을 혼합함으로써 형성되는 네트워크 구조에 의한 크기 효과와 더불어 불소화 표면처리를 통해 에폭시 내 강화재의 분산성 및 에폭시 수지와 계면 결합력을 향상시켜 나타나는 시너지 효과로 판단된다.

강화재의 불소화 표면처리가 복합재의 탄성률 값에 미치는 영향을 알아보기 위하여 탄성률 변화를 측정하였다. 탄성률

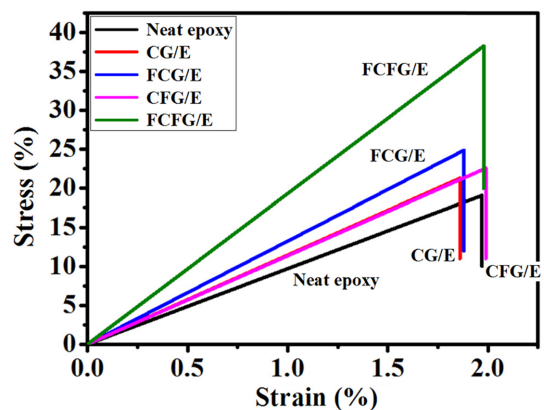


Figure 7. Comparison of stress-strain curves from tensile tests of CNT/GNP/epoxy composites.

의 계산은 식 (2)에 의하여 구하였다.

$$E = \sigma/\epsilon \quad (2)$$

식 (2)에서, E 는 재료의 탄성률, σ 는 응력 그리고 ϵ 은 신장률을 의미한다. 복합체의 탄성률 값의 변화도 마찬가지로, 탄소나노튜브와 그래핀 나노플레이트릿을 불소화 처리하여 복합체를 제조하였을 때 가장 높은 값인 1.94 GPa를 나타내었다. 이로부터 탄성률 값의 변화와 인장 시험 최대 응력값이 유사한 경향을 나타냄을 확인할 수 있다.

복합체의 충격 특성. 탄소나노튜브와 그래핀 나노플레이트릿의 불소화 표면처리에 따라 제조된 복합체의 충격강도를 5회 이상 측정하고 그 평균값을 Figure 8과 Table 6에 나타내었다. 충격강도는 아이조드(izod) 형태로, 복합체 시편에 노치를 만들어 분석을 수행하였다. CG/E는 neat epoxy와 비교하여 약 54% 향상되었다. 이는 중량비 차이가 큰 탄소나노튜브와 그래핀 나노플레이트릿이 혼합되면서 네트워크 구조를 형성하게 되어, 에폭시 수지가 두 강화재와 구조적으로 더욱 안정하고 단단한 결합이 형성되고, neat epoxy보다 더 많은 충격 에너지를 흡수하여 더욱 향상된 충격 특성을 가지는 것으로 판단된다. 강화재를 불소화하여 첨가한 복합체는 neat epoxy와 비교하여 각각 FCG/E는 63%, CFG/E는 59%, FCFG/E는 가장 높은 충격강도인 68% 향상된 값을 나타내었다. 불소화를 통하여 강화재 표면의 불소 관능기를 도입시킴으로써, 에폭시 수지 내에서 기존 나노탄소 집합체간의 응집 현상을 감소시키고, 에폭시 수지와의 계면 결합력을 강화시킨다. 이로 인해, 더욱 효과적인 네트워크 구조를 형성하고

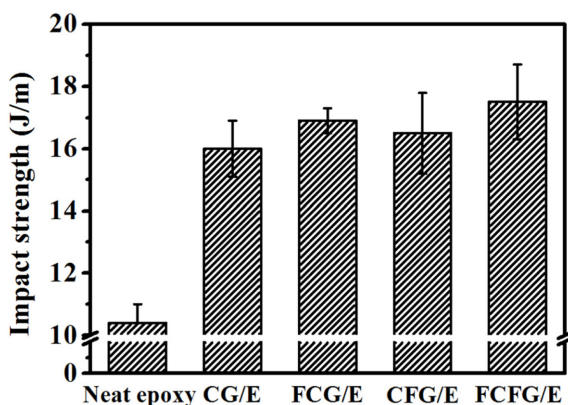


Figure 8. Comparison of results from impact tests of CNT/GNP/epoxy composites.

Table 6. Impact Test Results of CNT/GNP/Epoxy Composites for Fluorination

	Neat epoxy	CG/E	FCG/E	CFG/E	FCFG/E
Impact strength (J/m)	10.4(±0.30)	16.0(±0.45)	16.9(±0.20)	16.5(±0.65)	17.5(±0.60)

더 많은 충격 에너지를 흡수하여 충격 강도가 향상된 것으로 사료된다.

또한 인장강도와 마찬가지로 FCG/E가 CFG/E보다 높은 충격강도를 나타내는데, 이도 역시 그래핀 나노플레이트릿보다 기계적 물성이 우수한 탄소나노튜브 및 그 강화 비율의 영향과 더불어 불소화에 의하여 응집 현상 감소 및 분산성 향상으로 노치 부분을 비롯한 복합체 내에서 탄소나노튜브가 균일하게 분산되어있을 가능성이 높을 것으로 기대된다. 그러므로 가해지는 충격 에너지를 효과적으로 흡수하여 충격 강도가 향상된 것으로 확인된다.

결론

본 연구에서는 탄소나노튜브/그래핀 나노플레이트릿/에폭시 복합체의 집합체간 분산성 및 에폭시와의 계면 결합력을 향상시키기 위해 강화재에 기상 불소화 표면처리를 하였다. 이후, 표면처리 조건에 따라 탄소나노튜브 0.4 phr, 그래핀 나노플레이트릿 0.1 phr이 첨가된 시편을 제조하여 열적 및 기계적 특성을 분석하였다.

탄소나노튜브와 그래핀 나노플레이트릿을 첨가하여 제조된 에폭시 복합체는 기존의 아무것도 첨가하지 않은 에폭시와 비교하여 더욱 향상된 물성을 나타내었다. 이는 에폭시 수지에 기계적 물성이 우수한 강화재인 탄소나노튜브와 그래핀 나노플레이트릿을 혼합하여 첨가함으로써 에폭시 내에 효과적인 네트워크 구조를 형성하고, 이로 인한 크기 효과가 나타나는 결과로 확인되었다. 또한 탄소나노튜브와 그래핀 나노플레이트릿 모두 불소화 표면처리를 한 경우, 아무것도 첨가하지 않은 에폭시와 비교하여 열 안정성은 최대 130%, 인장강도 101%, 충격강도 68% 향상됨을 확인하였다. 이는 기존의 탄소나노튜브와 그래핀 나노플레이트릿을 혼합함으로써 형성되는 네트워크 구조에 의한 크기 효과와 더불어 불소화 표면처리를 통해 에폭시 내 강화재의 분산성 및 에폭시 수지와의 계면 결합력을 향상시켜 나타나는 시너지 효과로 판단된다. 따라서 고분자 복합체의 기계적 및 열적 특성을 향상시키기 위하여 불소화 표면 처리된 탄소나노튜브와 그래핀 나노플레이트릿을 혼합하여 강화하면 그 고분자 복합체의 물성을 극대화하는데 크게 기여할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글: 본 연구는 산업통상자원부와 한국산업기술진흥원이 지원하는 경제협력관산업 육성사업으로 수행된 연구결과입니다.

참고 문헌

1. S. E. Lee, E. Jeong, M. Y. Lee, M. K. Lee, and Y. S. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **33**, 73 (2016).
2. T. Giang and J. Kim, *J. Ind. Eng. Chem.*, **30**, 77 (2015).
3. J. L. Chen, F. L. Jin, and S. J. Park, *Macromolecules*, **18**, 9 (2010).
4. P. C. Ma, J. K. Kim, and B. Z. Tang, *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 2965 (2007).
5. M. Y. Koo, H. C. Shin, W. S. Kim, and G. W. Lee, *Carbon Lett.*, **15**, 255 (2014).
6. E. D. Laird and C. Y. Li, *Macromolecules*, **46**, 2877 (2013).
7. M. Kim, Y. Kim, S. H. Baeck, and S. E. Shim, *Carbon Lett.*, **16**, 34 (2015).
8. M. Rashad, F. Pan, M. Asif, and A. Tang, *J. Ind. Eng. Chem.*, **20**, 4250 (2014).
9. S. E. Lee, S. Cho, and Y. S. Lee, *Carbon Lett.*, **15**, 32 (2014).
10. W. S. Tung, V. Bird, R. J. Composto, N. Clarke, and K. I. Winey, *Macromolecules*, **43**, 5345 (2013).
11. X. Zhang, O. Alloul, J. H. Zhu, Q. L. He, Z. P. Luo, H. A. Colorado, N. Haldolaarachchige, D. P. Young, T. D. Shen, S. Y. Wei, and Z. H. Guo, *RSC Adv.*, **3**, 24 (2013).
12. X. Zhang, O. Alloul, Q. L. He, J. H. Zhu, M. J. Verde, Y. T. Li, S. Y. Wei, and Z. H. Guo, *Polymer*, **54**, 14 (2013).
13. Y. J. Noh, H. S. Kim, and S. Y. Kim, *Carbon Lett.*, **13**, 243 (2012).
14. S. H. Bae, Y. S. Park, and J.H. Kim, *Macromolecules*, **15**, 4 (2007).
15. H. B. Gu, S. Tadakamalla, X. Zhang, Y. D. Huang, Y. Jiang, H. A. Colorado, Z. P. Luo, S. Y. Wei, and Z. H. Guo, *J. Mater. Chem. C*, **1**, 4 (2013).
16. J. S. Im, I. J. Park, S. J. In, T. J. Kim, and Y. S. Lee, *J. Fluor. Chem.*, **130**, 12 (2009).
17. M. J. Kim, M. J. Jung, S. S. Choi, and Y. S. Lee, *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 92 (2015).
18. M. J. Kim, M. J. Jung, M. I. Kim, S. S. Choi, and Y. S. Lee, *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 587 (2015).
19. L. Yue, G. Pircheraghi, S. A. Monemian, and I. Manas-Zloczower, *Carbon*, **78**, 268 (2014).
20. R. Sengupta, M. Bhattacharya, S. Bandyopadhyay, and A. K. Bhowmick, *Prog. Polym. Sci.*, **36**, 5 (2011).
21. H. R. Yu, J. G. Kim, J. S. Im, T. S. Bae, and Y. S. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **18**, 2 (2012).
22. Y. Hattori, N. Noguchi, F. Okino, H. Touhara, Y. Nakahigashi, S. Utsumi, H. Tanaka, H. Kanoh, and K. Kaneko, *Carbon*, **45**, 7 (2007).
23. S. Chatterjee, F. Nafezarefi, N. H. Tai, L. Schlagenhauf, F. A. Nuesch, and B. T. T. Chu, *Carbon*, **50**, 15 (2012).
24. E. T. Thostenson and T. W. Chou, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **35**, 77 (2002).
25. E. T. Thostenson, C. Li, and T. W. Chou, *Compos. Sci. Technol.*, **65**, 491 (2005).
26. S. E. Lee, S. Cho, and Y. S. Lee, *Carbon Lett.*, **15**, 32 (2014).
27. J. E. An and Y. G. Jeong, *Eur. Polym. J.*, **49**, 1322 (2013).
28. C. D. Doyle, *Anal. Chem.*, **33**, 77 (1961).
29. S. H. Park, S. G. Lee, and S. H. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **122**, 2060 (2011).
30. J. Y. Kim, D. K. Kim, and S. H. Kim, *Polym. Compos.*, **30**, 1779 (2009).
31. S. Maiti, N. K. Shrivastava, S. Suin, and B. B. Khatua, *ACS Appl. Mater. Interf.*, **5**, 11 (2013).