

CNT JT-20A모델의 초음파 교반조건에 따른 변화

Variation of the Stirring Condition for Ultrasonic Agitation of CNT(JT-20A Model)

김권후* · 이종엽***†
 Kwon-Hoo Kim* and Jong-Yeob Lee***†

(Received 17 September 2019, Revision received 043 December 2019, Accepted 04 December 2019)

Abstract: Due to excellent mechanical property and formability, composite materials have been attracting attention as lightweight material in the automobile industry. However, the formation of the aggregate phenomena by the van der Waals forces between the nanocarbon particles affects on the properties of the composite product. In order to improve this problem, it is necessary to totally disperse carbon nanotube without aggregation. In this study, the effect of agitation process conditions on microstructural changes of high strength carbon fiber reinforced plastic containing CNT (JT-20A) was investigated. It was found that the dispersion effect of carbon nanotube differently showed with changing the agitation conditions.

Key Words : CNT, Composite material, DMF (Dimethylformamide), MWCNT (Multi-wall carbon nano tube)

1. 서 론

최근 레저(스포츠) 산업 및 항공, 자동차관련 산업에서 부품의 경량화 및 우수한 강도를 가진 경량재료에 대한 관심이 높아지고 있다.¹⁻²⁾ 특히, 수송기기분야에서 차체 및 샤프의 경우, 알루미늄 합금, 복합재료 등이 기존의 금속재료를 대체할 수 있는 경량재료로서 관심이 높아지고 있으며, 특히 고분자 복합재료에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.³⁻⁴⁾

복합재료(탄소나노튜브)는 금속재료에 비해서 비강성 및 비강도가 우수하며, 수치계 복합재료의

경우, 성형성 및 우수한 기계적 특성을 가지며, 비교적 가격이 낮은 장점을 가지고 있지만, 연속사용 가능 온도가 낮고, 수분을 흡수하면 강도가 낮아져 충격강도가 낮아지는 단점을 가지고 있다.⁵⁻⁸⁾

하지만, 이러한 단점을 가지고 있음에도 불구하고, 복합재료(탄소나노튜브)는 다른 소재보다 우수한 물리적 특성, 기계적 특성, 전기전도도 등이 우수하기 때문에, 다양한 분야에 적용시킬 수 있는 중요한 경량소재로서 인식하고 있다. 따라서 이러한 문제점을 개선하기 위해서, 적은 양의 탄소나노튜브를 프리프레그에 첨가하여 복합재료의 강도 및 내구성을 증가시키는 방법 등이 활발하

*** 이종엽(ORCID:<https://orcid.org/0000-002-6522-3892>) : 책임연구원, 울산테크노파크
 E-mail : jylee@upt.or.kr, Tel : 052-219-6644
 *김권후(ORCID:<https://orcid.org/0000-002-4658-0579>) : 부교수, 부경대학교 금속공학과

*** Jong-Yeob Lee(ORCID:<https://orcid.org/0000-002-6522-3892>) : Team Manager, Automotive Parts Institute Center, Ulsan Techno-Park.
 E-mail : jylee@upt.or.kr, Tel : 052-219-6644
 *Kwon-Hoo Kim(ORCID:<https://orcid.org/0000-002-4658-0579>) : Associate Professor, Department of Metallurgical Engineering, Pukyong National University.

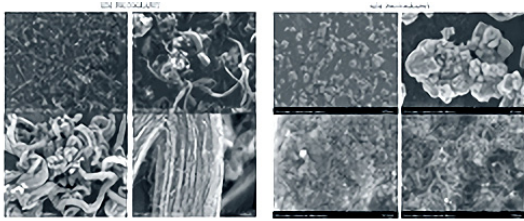


Fig. 1 JT-8A SEM Image and JT-20A SEM Image

게 연구되고 있다.⁹⁻¹⁰⁾ 또한 최근 탄화규소 섬유에 탄소나노튜브를 화학기상증착법을 이용하여 직접 성장시켜 섬유의 기계적 강도를 향상시키는 결과가 보고되었다. 하지만 일반적으로 탄소나노튜브는 튜브와 튜브간의 강한 반데르발스 상호작용에 의하여 Fig. 1에서 나타난 것과 같이 응집되어 있는 형상을 하고 있으며, 이러한 응집현상은 복합재료를 제조할 경우, 복합재료 내에서 탄소나노튜브의 균일한 네트워크 구성을 방해하기 때문에, 응집되어 있는 튜브를 고르게 분산시켜 응집되지 않게 하는 것이 열적, 전기적 특성을 향상시키는 방법에 대해서 아직 연구가 미비하다.¹¹⁻¹²⁾ 따라서, 본 연구에서는 비교적 분산이 용이한 JT-20A 탄소나노튜브를 이용하여, 고강도 탄소섬유복합재 연구에서의 핵심 선행공정인 교반공정에서, 균일한 내부 네트워크를 형성시킬 수 있는 교반기술 및 교반조건에 대해서 조사하였다.

2. 실험방법

2.1 탄소나노튜브, 고분자 및 용매 설정

탄소나노튜브는 물성을 강화 시키는 재료로 종횡비(Asspect ratio)가 크고, 정렬된 번들(Aligned Bundle)형태로 가느다란 실이 겹쳐 있는 상태로 존재하는 Fig. 1과 같은 JT-8A타입을 사용하고자 하였으나, 입자밀도(Bulk density)가 매우 작아 분산과정에 애로사항이 발생하므로, 비교적 분산이 용이하고, 얽힌(Entangled) 형태로 직경이 비교적 크고, 입자가 원형으로 응집되어 있는 Fig. 2와 같은 JT-20A 타입을 교반 모델로 선정하였다.

본 연구에 사용되는 PAN(Polyacrylonitrile)은 전기방사에 일반적으로 사용되는 고분자 물질로서

전기방사시 안정적인 섬유형성이 가능하며, 연화점이 높고 섬유로서 뛰어난 성질을 지녀 전기방사에 많이 적용된다. 일반 유기 용제에 용해되지 않고 디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, 테트라메틸렌설폭사이드 등에 용해되는 성질을 갖는다. 교반에 사용되는 PAN의 분자량은 150,000 Mw를 갖고 있으며, 백색의 고운 미세 가루 형태로 되어있다.

고분자 물질을 용해시킬 수 있는 용제들로 용매를 구성한다. 하지만 고분자를 용해 가능하다고 하여 모든 용매가 적용 가능한 것은 아니다. 용매는 전기방사 과정에서 증발되어 사라지지만 고분자를 용해시키는 역할 외에도 교반액의 점도 유지 및 전기방사과정에서 고분자 물질과 CNT를 연결해주는 중요한 역할을 한다. 이러한 점을 고려하여, 고분자 물질을 용해시킬 수 있는 용매를 찾아 용액의 전기전도도가 높고, 용액의 유전 효과가 잘 나타나는 재료를 선택해야 한다. 따라서 본 연구에서는 용매제로써, 우수한 용액의 전도도와 연신을 가지고 섬유의 직경을 감소시킬 수 있는 DMF(dimethylformamide)을 사용하였다.

2.2 교반량 설정

우선 고분자와 나노물질을 용해시킬 때 용매제를 넣는데, 이러한 물질을 교반하기 전에 각 물질의 양을 결정하는 것이 중요하다. 용매는 고분자 물질과 혼합하는 과정에서 점도가 높아지기 때문에, 용매의 양을 가장 크게 했지만, 기본적으로 전기방사에 적절한 배율의 용액이 15~20 cP 적정 점도를 유지하기 위해서는 용매와 고분자 사이의 적정비율을 찾는 것이 가장 중요하다. 또한, 전기방사에서 용매는 증발되고, 고분자 물질과 CNT만 남게 된다. 따라서 CNT의 함량을 비교할 때는 고분자대비 CNT의 질량의 존재량을 본 연구에서는 함유비율로 설정했다. CNT의 비율을 높게 하면, 고분자에 존재하는 비율이 증가하여 방사된 섬유에서도 CNT가 섬유 안에 존재하는 비율이 증가한다. 따라서 이러한 조건을 고려하여 용매, 고분자 및 CNT의 혼합비율을 결정했다. 이러한 혼합비율에 따라서 용액의 점도와 CNT 분산 가능한 양을 결정하는 중요한 요소이며, Table 1에서 혼

Table 1 The variation of mixing rate and viscosity on CNT, PAN, DMF

NO.	CNT	wt%, (PAN)	PAN	wt%,	DMF	점도 (CP)
1	0.01	0.50%	2.0	5%	40	5.8
2	0.02	1.00%	2.4	6%	40	6.2
3	0.04	1.50%	2.8	7%	40	6.3
4	0.06	2.00%	3.2	8%	40	8.5
5	0.09	2.50%	3.6	9%	40	12
6	0.12	3.00%	4.0	10%	40	18
7	0.15	3.50%	4.4	11%	40	28.3
8	0.19	4.00%	4.8	12%	40	34.5
9	0.23	4.50%	5.2	13%	40	47

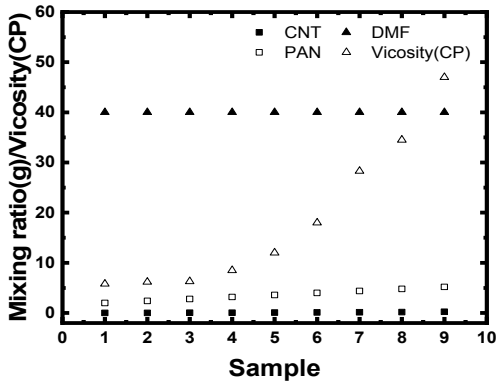


Fig. 2 The variation of mixing rate and viscosity of stirring solution

합비율에 따른 용액 점도를 나타냈다.

용매로 사용되는 DMF는 40 ml를 기준으로 고정하여 교반을 하였으며, 적절한 점도를 갖는 고분자의 비율을 찾았으며, CNT도 용매인 DMF 40ml가 분산 가능한 양을 기준으로 고분자 대비 일정 비율로 산정하였다.

각 물질의 양을 기준으로 Paste mixer 교반기를 이용하여 1시간 교반한 결과를 Fig. 3과 같이 어느 정도 균일하게 교반되었음을 확인할 수 있었다. 따라서 본 연구에서의 전기방사노즐에 적합한 점도를 갖는 혼합비율을 CNT 0.12g_3.0 wt%(PAN 대비), PAN 4g_10 wt% (DMF대비), DMF 40 g으로 설정하고 교반조건에 따른 영향에 대해서 조사하였다.

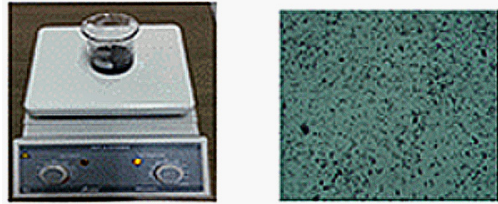


Fig. 3 Magnetic stirring and photomicrograph

3. 실험결과 및 고찰

기존의 MWCNT(Multi-Wall Carbon Nano Tube)와 고분자 PAN, 용매, DMF를 마그네틱 교반기를 이용하여 교반하였으나, 교반 후 전기방사에서 노즐이 막히거나, 방사된 섬유 상이에 나노튜브가 응고, 방사되는 현상이 관찰되었다. Fig. 4와 같이 현미경 관찰에서, CNT가 잘 분산되지 않고, 분산 후에도 반데르발스 인력에 의해서 다시 뭉쳐진 결과, 노즐이 막힌 것으로 판단된다. 따라서 교반 방법에 변화를 주기 위하여 나노튜브 분산과정에 사용되는 초음파와 시간 단축을 위해 Paste Mix로 변경하여 새로운 교반 기술을 적용하였다.

따라서 효과적인 교반결과를 얻기 위하여, 본 연구에서는 Paste Mix를 활용하여 교반된 PAN, DMF 용액에 CNT를 섞어 초음파로 분산을 진행하였다. PAN을 DMF 용매에 섞어 Paste Mixer로 완전히 용해될 때까지 섞어 주고 이 용액에 CNT를 넣어 초음파를 이용하여 분산을 실시한 결과, Fig. 5와 같이 적절하게 교반이 잘 이루어진 것을 확인할 수 있었다.

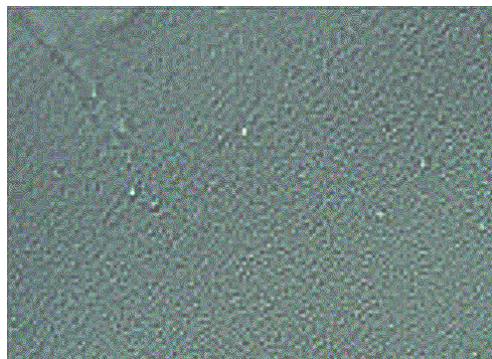


Fig. 4 The micrograph after magnetic agitation

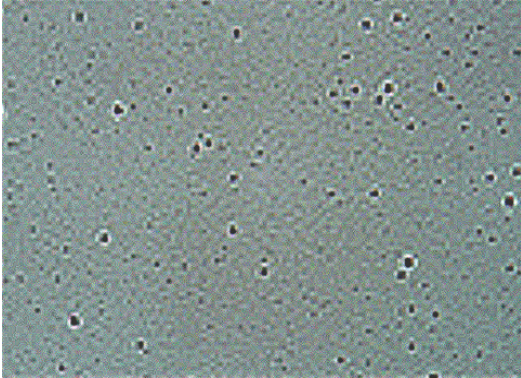


Fig. 5 The micrograph after paste mixer and ultrasonic agitation

Table 2 The agitation state according to agitation time

교반시간 (min)	점도(CP)	교반상태
5	9.3	PAN 응고상태확인
10	10.3	응고상태 미확인, 용액이 탁함
15	12	교반상태 양호
20	12.7	교반상태 양호
25	12.8	교반상태 양호

3.1 교반시간에 따른 영향

Paste Mixer를 이용하여 DMF 용매에 PAN이 완전히 용해되는 최적의 시간을 조사하기 위해서, PAN 용해 속도를 2,000 rpm으로 고정하고, 용액의 증발량이 거의 없는 밀폐용기를 사용하였다. DMF 무게 대비 13% 정도의 PAN을 넣어서 교반 시간 5분 단위로 교반상태를 확인했으며, 그 결과를 Table 2에 나타냈다.

Table 2를 본 결과, 교반시간 15분부터 교반상태가 양호하였지만, 20분이 지난 후부터 용액이 맑고 그림에서 본 것과 같이 용액점도도 안정되어진다는 것도 확인되었다. 따라서 PAN이 완전히 용해되는 최적의 시간이 20~25분이라는 것이 알 수 있었다.

3.2 교반조건에 따른 초음파 교반의 변화

3.2.1 교반시간에 대한 영향

Paste Mixer로 교반된 PAN, DMF 용액에 CNT를 섞어 초음파으로 균일하게 분산시켰으며, CNT는 고분자 PAN 무게 대비 3%를 넣고 초음파 교반시간, 휴지기 시간 및 Amp.량을 변동하여, 교반상태를 확인했다.

Fig. 6은 초음파 교반시간에 따른 점도변화를 나타낸 것으로, 교반시간 90분까지는 점도가 증가하는 현상을 확인할 수 있으며, 특히 60분 이후 급격하게 증가하는 경향을 확인할 수 있다. 이는 분자 간의 결합력이 증대되기 때문에 점도가 급격하게 증가되었다고 생각된다.

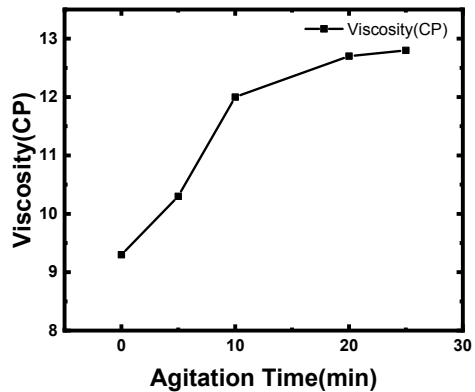


Fig. 6 The variation of viscosity with changing agitation time

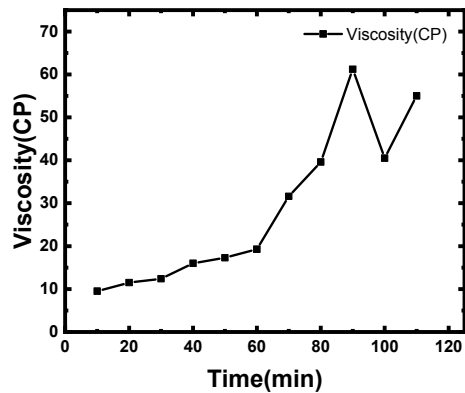


Fig. 7 The variation of viscosity with changing agitation time

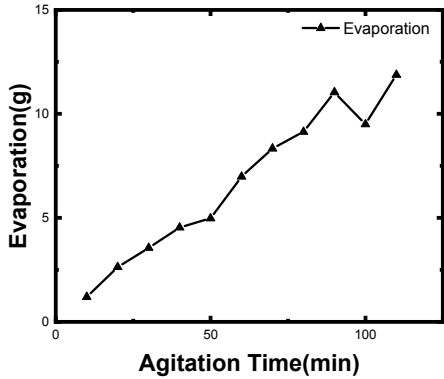


Fig. 8 The evaporation rate for agitation solution with changing agitation time

또한 Fig. 8은 교반시간에 따라서 교반액의 증발량이 비례적으로 증가하는 경향을 나타내며, Fig. 7과 비슷한 선형모양을 보여 준다. 이는 초음파교반에 의해서 발생하는 열이 용매를 증발시키고, 교반액의 점도를 증가시켰다고 생각된다.

3.2.2 휴지기 시간에 대한영향

Fig. 9는 초음파 교반시간 중 휴지기 시간에 따른 증발량과 점도변화를 나타낸 것이며, 가동시간을 한 시간으로 고정하고, 휴지기 시간을 변화를 시켰다. 휴지기 시간이 줄어들수록 증발량이 증가하고 점도도 급격하게 증가하는 것이 확인된다. 하지만, Fig. 8, Fig. 9와 같이, 휴지기 시간이 줄어들수록 불균일한 분산 상태를 나타냈으며, 이는 에너지가 많이 들어갈수록 분산 능력은 좋아지지만, 지속적인 교반을 하는 것보다는 휴지기 시간을 주면서 교반을 시키는 것이 균일한 분산을 유도한다는 것을 보여준다.

3.2.3 Amp. 변화에 따른 교반영향

Fig. 10은 초음파 교반기 출력 값의 변화에 따른 증발량 변화를 나타내 것으로, 초음파 교반기 출력 값이 증가함에 따라서 증발량이 증가했다. 하지만, 60% 이상의 초음파 교반기 출력 값에서는 용액의 증발량의 증가로 인해 용액이 소멸되어 적합하지 않는 조건임을 알 수 있었다. 또한 분산 상태를 확인하기 위하여, 현미경 관찰을 행하였다.

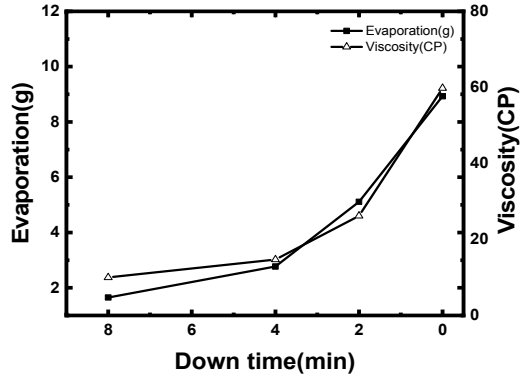


Fig. 9 The variation of evaporation and viscosity with changing of resting stage of ultrasonic stirring

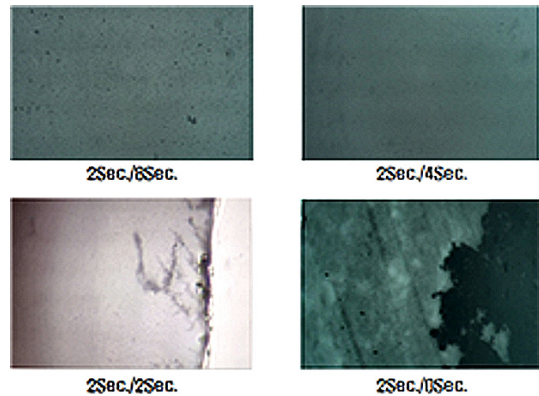


Fig. 10 The variation of stirring state with changing resting stage

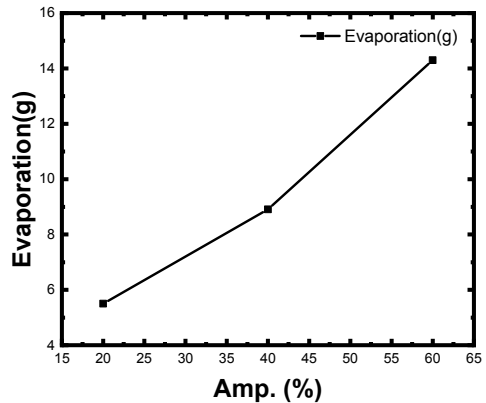


Fig. 11 The variation of evaporation rate with changing amplification of ultrasonic stirrer

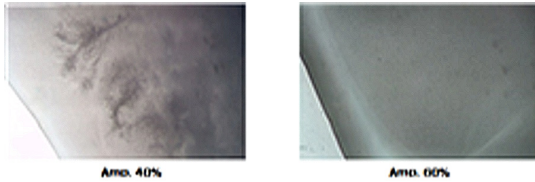


Fig. 12 The state of dispersion with changing amplification

Fig. 11에서 볼 수 있듯이 출력 값이 증가할수록 분산상태가 좋아지며, 60% 출력량이 가장 균일한 분산 상태를 나타낸 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구를 통하여 CNT분산을 수행하는 동시에 전기방사에 적합한 용액을 제조하기 위한 점도 (15~25 cp)를 갖도록 고분자 및 용매의 함량 및 교반조건에 따른 변화를 조사하였다. 다음과 같은 연구결과를 얻을 수 있었다.

1) 용매를 DMF를 40 g 이용할 때, CNT를 고분자 질량 대비 3%, 고분자는 용매 질량대비 10% 정도가 최적의 교반 비율이라는 것을 확인할 수 있었다.

2) 마그네틱 교반기를 사용하기보다는 초음파 교반기와 Paste mixer 사용하여 교반하는 것이 교반시간 단축 및 양호한 분산 상태를 얻을 수 있었다.

3) 교반 시간과 출력량이 증가할수록 용액의 증발량은 증가했으며, 균일한 분산 상태를 얻었으며, 일정한 휴지기 시간을 설정하는 것이 훨씬 분산 상태가 양호한 결과를 얻었다.

후 기

This work was supported by Research Great of Pukyong National University. (2018 year)

Author contributions

J. Y. Lee; Conceptualization, J. Y. Lee; Data Curation J. Y. Lee and K. H. Kim; Formal Analysis, Methodology, J. Y. Lee and K. H. Kim.;

Investigation, J. Y. Lee and K. H. Kim; Validation, J. Y. Lee and K. H. Kim; Writing - Original Draft Preparation, J. Y. Lee and K. H. Kim; Writing - Review and Editing.

References

1. W. S. Miller, L. Zhuang, J. Bottema, A. J. Wittebrood, P. De Smet, A. Haszler and A. Vieregge, 2000, "Recent development in aluminium alloys for the automotive industry" *Materials Science and Engineering, A* Vol. 280, No. 1, pp. 37-49. ([https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00653-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00653-X))
2. S. W. Lee and D. G. Lee, 2005, "Composite hybrid valve lifter for automotive engines" *Composite structures*, Vol. 71, No. 1, pp. 26-33. (<https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2004.09.014>)
3. S. U. Khan, A. Munir, R. Hussain and J. K. Kim, 2010, "Fatigue damage behaviors of carbon fiber-reinforced epoxy composites containing nanoclay" *Composites Science and Technology*, Vol. 70, No. 14, pp. 2077-2085. (<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.08.004>)
4. S. W. Koh and Y. K. Choi, 2005, "Friction and Wear Characteristics of Carbon Fiber Reinforced Composites against Lay-up Orientation" *Journal of the Korea Society for Power System Engineering*, Vol. 9, No. 2, pp. 57-64.
5. A. Jacob, 2006, "The popularity of carbon fibre" *Reinforced plastics*, Vol. 50, No. 3, pp. 22-24. ([https://doi.org/10.1016/S0034-3617\(06\)70938-9](https://doi.org/10.1016/S0034-3617(06)70938-9))
6. E. Hage, S. F. Costa and L. A. Pessan, 1997, "Modification of the carbon fiber surface with a copper coating for composite materials with epoxy", *Journal of adhesion science and technology*, Vol. 11, No. 12, pp. 1491-1499. (<https://doi.org/10.1163/156856197X00390>)
7. M. Hussain, A. Nikahira, S. Nishijima and K. Niihara, 2000, "Evaluation of mechanical

- behavior of CFRC transverse to the fiber direction at room and cryogenic temperature." *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 31, No. 2, pp. 173-179. ([https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(99\)00060-3](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(99)00060-3))
8. D.D.L. Chung, 2001, "Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of Carbon Materials," *Carbon*, Vol. 39, pp. 279-285 ([https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00184-6](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00184-6))
9. X. Shui, D. D. L. Chung, 2000, "Submicron diameter nickel filaments and their polymer-matrix composites.", *Journal of Materials Science*, Vol. 35, No. 7, pp. 1773-1785. (<https://doi.org/doi.org/10.1023/A:1004784720338>)
10. J. Sandler, M. S. P. Shaffer, T. Prasse, W. Bauhofer, K. Schulte and A. H. Windle, 1999, "Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties." *Polymer*, Vol. 40, No. 21, pp. 5967-5971. ([https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00166-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00166-4))
11. J. Zhu, J. D. Kim, H. Peng, J. L. Margrave, V. N. Khabashesku and E. V. Barrera, 2003, "Improving the dispersion and integration of single-walled carbon nanotubes in epoxy composites through functionalization." *Nano letters*, Vol. 3, No. 8, pp. 1107-1113. (<https://doi.org/10.1021/nl0342489>)