Polymer(Korea), Vol. 41, No. 5, pp. 835-843 (2017)
https://doi.org/10.7317/pk.2017.41.5.835

ISSN 0379-153X(Print)
ISSN 2234-8077(Online)

탄소나노튜브 및 함산소불화 탄소섬유분말 강화 에폭시 복합재의 기계적 특성

최예지 · 이경민 · 김경식* · 이영석†

충남대학교 응용화학공학과, *㈜넥스컴스

(2017년 3월 11일 접수, 2017년 4월 17일 수정, 2017년 4월 24일 채택)

Mechanical Properties of Epoxy Composites Reinforced with Carbon Nanotube and Oxyfluorinated Powdered-carbon Fiber

Ye Ji Choi, Kyeong Min Lee, Kyoungsik Kim*, and Young-Seak Lee†

Chemical Engineering and Applied Chemisty, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

**Nexcoms Co., Ltd., Daejeon 34037, Korea*

(Received March 11, 2017; Revised April 17, 2017; Accepted April 24, 2017)

초록: 에폭시 복합재는 그 기계적 특성을 향상시키기 위하여 탄소나노튜브와 함산소불화 표면처리된 탄소섬유 분말을 강화재로 사용하여 제조되었다. 탄소나노튜브와 탄소섬유분말 강화 에폭시 복합재는 탄소나노튜브 강화 복합재보다 비교적 높은 인장강도를 나타내었다. 또한 탄소나노튜브와 함산소불화 탄소섬유분말을 첨가하여 제조된 복합재는 미첨가 에폭시와 비교하여 인장강도 및 충격강도가 각각 최대 112%, 35% 향상되었다. 이러한 결과는 함산소불화에 의하여 탄소섬유분말 표면의 극성 및 거칠기가 상대적으로 향상되고 이에 따라 에폭시 수지와의 계면 접착력이 강화되어 나타난 결과로 사료된다.

Abstract: Epoxy composites are prepared using carbon nanotube (CNT) and oxyfluorinated powdered-carbon fiber (PCF) as reinforcements to enhance mechanical properties of composites. Tensile strength of PCF and CNT reinforced epoxy composites are relatively higher than that of epoxy composites reinforced CNT only. Also, the tensile and impact strength of epoxy composites added CNT and oxyfluorinated PCF are improved by respectively 112% and 35% than those of neat epoxy. These results are ascribed to increased interfacial adhesion of PCF with epoxy resin due to enhanced polarity and roughness of PCF-surface by oxyfluorination.

Keywords: epoxy resin, milled carbon fiber, composites, surface treatment.

서 론

에폭시 수지는 대표적인 열경화성 고분자 수지로 우수한 기계적 특성, 내화학성, 접착성 등의 성질을 가진다. 또한 다양한 경화제와 반응하여 가교결합으로 이루어진 네트워크 구조를 형성하기 때문에 상대적으로 높은 유리전이온도 특성을 가지며 접착제, 코팅제, 단열재, 복합재 등 다양한 곳에 이용되고 있다. 그러나 네트워크 구조의 고분자는 인성이 상대적으로 낮고 취성이 높아 공업적으로 요구되는 고강도의 재료로 응용하는데 한계가 있다. 따라서 에폭시 수지에 고무, 열가소성 강화재, 무기재료 강화재 등을 첨가하여 복합재의 특성을 향상시키는 연구가 진행되고 있으며 그 중 무기재료 강화재를 첨가하였을 때, 소량으로도 에폭시의 물성을 상당히 향상시킨다는 보고가 있다.[1-3]

무기재료 강화재 중 금속 산화물 나노입자, 세라믹 등은 기계적 특성이 우수하여 에폭시 복합재의 물성 강화에 효과적이지만 무게가 커서 복합재의 경량특성을 만족시키기 어렵다.[4,5] 그러나 탄소섬유, 탄소나노튜브 및 흑연 등의 탄소재료는 무게가 가벼우며 무게 대비 기계적 및 열적 특성도 우수하여 고분자 기지재와 혼합하여 물성 강화하는데 널리 사용되고 있다. 특히, 종횡비가 크고 밀도가 낮은 탄소나노튜브는 복합재의 기계적, 열적 및 전기적 특성을 향상시키는 대표적 강화재로 다양한 연구들이 진행되어왔다.[6-10] 그러나 탄소나노튜브 첨가량이 많아질 경우, 응집효과가 나타나 오히려 복합재의 강도가 약화되는 역효과를 나타내기 때문에 공업적으로 요구되는 기계적 특성을 만족시키기 어려운 것으로 알려져 있다.[11]

최근, 이러한 문제를 해결하고자 탄소나노튜브 강화 고분자 복합재에 폴리아크릴로니트릴(PAN)계 탄소섬유를 혼합하

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

여 복합재의 물성을 강화시키는 연구가 진행되고 있다.[12-14] 탄소섬유는 비강도, 굳기와 같은 기계적 특성과 전기전도도가 우수하며 내열성, 경량 등의 특성을 가지기 때문에 고분자 복합재의 강화재로 사용되지만 표면이 매끄러우며 표면에너지와 화학적 활성이 낮아 고분자 기지재와 탄소섬유 사이의 계면 접착력이 약하다는 한계점을 가진다. 이는 복합재에 가해진 응력이 기지재에서 탄소섬유로 효과적으로 전달되지 못하여 복합재의 기계적 특성을 저해시킨다. 따라서 복합재의 기계적 특성 향상에 있어 고분자 기지재와 탄소섬유 사이의 계면 접착력의 향상은 필수적인 요소이다.[15-19]

이러한 계면 접착력을 향상시키기 위하여, 탄소섬유를 분말상으로 제조하여 사용하는 것에 대한 연구가 진행되고 있다. 분쇄된 탄소섬유 표면에는 잔해가 생성되고 이로 인하여 거칠기가 증가하여 탄소섬유와 고분자 기지재 사이의 계면 접착력이 증가하게 된다.[20] 이외에도, 표면처리는 탄소섬유 표면의 극성 및 거칠기를 조절할 수 있는 또 하나의 방법이다.

이러한 탄소섬유의 표면처리에는 전기화학적 산화, 오존 산화, 플라즈마 산화, 건식 및 습식 화학적 처리, 불소화 및 함산소불화 등 다양한 방법이 있다.[21] 그 중 함산소불화는 물질 표면에 불소 및 산소 관능기 도입, 접착성 향상을 목적으로 하는 방법이며 산소와 불소 관능기의 도입은 탄소섬유 표면의 극성을 향상시켜 고분자 기지재와의 계면 접착 특성을 향상시킨다. 또한 불균일계 기상반응으로 진행되는 함산소불화는 표면 식각 효과 및 표면에 관능기를 형성시켜 표면 극성 및 거칠기를 조절할 수 있다.[22,23] 또한 함산소불화는 낮은 진공상태에서 불소가스의 확산에 의한 표면처리가 진행되므로 재료에 관계없이 다양한 소재에 적용 가능한 표면처리 방법이라는 장점이 있다.[24-26]

본 연구에서 폴리아크릴로니트릴(PAN)계 탄소섬유분말과 다중벽 탄소나노튜브(multi-wall carbon nanotube)를 에폭시 수지의 기계적 특성을 향상시키기 위한 강화재로 사용하였다. 또한 탄소섬유와 에폭시 수지간의 계면 접착력을 향상시키기 위하여 분말상 섬유를 사용하고 함산소불화 표면처리를 통하여 표면의 거칠기 및 극성 향상을 유도하였다. 표면처리된 탄소섬유분말의 표면 특성 변화를 분석하기 위하여 X-선 광전자 분석과 아세톤에 희석된 에폭시 수지를 이용하여 접촉각 측정을 실시하였고, 복합재의 파단특성을 주사전자현미경을 통하여 관찰하였다. 또한 탄소나노튜브 및 탄소섬유분말의 함산소불화 표면처리와 반응가스 분압비의 변화가 에폭시 복합재의 기계적 특성에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

실 험

실험 재료. 본 연구에서는 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 복합재를 제조하였다. 또한 기계적 물성을 향상시키기 위하여 강화재로 탄소섬유분말(PAN계 탄소섬유; 직경: ~7 μm; 길이: 100~150 μm; Kolon Co.)와 탄소나노튜브(MWCNT; 직경: 10~15 nm; 길이: ~150 μm; CM-250, Hanhwa Chemical Co.)를 사용하였다. 탄소섬유는 탄소섬유 제조 공정 중에서 폐기물로 나오는 섬유를 직접 이용하였으며, 그 함산소불화 반응은 불소가스(99.8%)와 산소가스(99.999%)를 이용하여 실시하였다.

탄소섬유분말의 제조 및 함산소불화 표면처리. 페인트 쉐이커에 탄소섬유를 물과 함께 넣고 20분간 분쇄를 하였고, 이렇게 얻은 100~150 μm 크기의 탄소섬유분말을 100 ℃ 오븐에서 24시간 동안 건조시킨 후, 사용하였다.

탄소섬유분말의 표면처리는 불소가스와 산소가스를 혼합하여 함산소불화 반응을 수행하였으며, 그 구체적인 반응공정은 다음과 같다. 먼저, 니켈보트에 탄소섬유분말을 3 g 넣고 불소화 반응기에서 질소가스로 퍼징과정을 1회 진행하였다. 반응기에 산소가스를 주입한 후 불소가스를 0.03 bar/min의 속도로 주입하고 상온에서 10분간 반응을 진행하였다. 이 때 산소가스와 불소가스의 분압비는 7:3, 5:5, 3:7로 각각 POF73, POF55 및 POF37로 명명하였고, 미처리 탄소섬유분말은 PCF라고 명명하였다.

복합재의 제조. 선행 연구된 논문을 참고하여 탄소섬유분말 3 phr, 탄소나노튜브 0.3 phr을 에폭시 수지에 첨가하였다.[27,28] 이를 고속(500 rpm)의 교반기를 이용하여 20분간 교반하고, 초음파 분산기로 3시간 동안 초음파 분산을 실시하였다. 혼합물에 경화제를 에폭시 수지와 경화제 2:1의 비율로 하여 혼합한 후, 발생한 기포를 제거하기 위하여 진공펌프를 사용하여 탈포과정을 진행하였다. 이후, 기포를 제거한 탄소섬유분말/탄소나노튜브/에폭시 혼합물은 금속몰드를 이용하여 인장강도, 충격강도를 ASTM 규격에 적합한 복합재 시편으로 성형하고 100 ℃에서 2시간 동안 경화를 진행하였다. 제조된 복합재 시편은 강화재를 미첨가한 neat epoxy, 미처리 탄소섬유분말을 사용한 PCF/E 그리고 함산소불화 정도에 따라 POF73/E, POF55/E 및 POF37/E라고 명명하였으며 그 조건은 Table 1에 나타내었다.

복합재의 특성 평가. 함산소불화 표면처리에 따른 탄소섬유분말의 표면 화학 조성과 표면 화학 결합을 분석하고자 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS; MultiLab 2000 spectrometer, Thermo Electron Co., England)을 사용하여 측정하였다. Al Kα(1485.6 eV)의 광원, 에노드 전압 14.9 keV, 필라멘트 전류 4.6 A 및 방출전류 20 mA를 사용하였으며 분석 전에 모든 샘플은 10^{-9} mbar에서 불순물을 제거하는 과정을 실시하였다. 또한 함산소불화 정도에 따라 에폭시 수지에 대한 탄소섬유의 젖음성을 평가하기 위하여 접촉각 측정기(Phoenix 300; Surface Electro Optics Co.

Table 1. Epoxy Composites Preparation and Names with Different Oxyfluorination Ratio of PCF

Sample name	Oxyfluorination gas pressure ratio (O_2:F_2)	Reinforcement 1	Reinforcement 2
Neat epoxy	-	-	-
PCF/E	-	PCF (3 phr)	MWCNT (0.3 phr)
POF73/E	7:3	Oxyfluorinated PCF (3 phr)	MWCNT (0.3 phr)
POF55/E	5:5	Oxyfluorinated PCF (3 phr)	MWCNT (0.3 phr)
POF37/E	3:7	Oxyfluorinated PCF (3 phr)	MWCNT (0.3 phr)

Ltd., Korea)를 이용하여 접촉각 측정(contact angle analysis; CAA)을 진행하였다.

제조된 복합재의 파단면을 관찰하고자 주사전자 현미경(scanning electron microscopy; SEM; Hitachi, SU-8230)을 이용하였다. 또한 복합재의 기계적 특성 평가를 위하여 인장강도 및 충격강도를 측정하였다. 인장시험은 만능시험기(universal testing machine; UTM)를 이용하여 측정하였으며 시편은 ASTM D638 규격에 맞추어 5 mm/min의 속도로 진행하였고, 상온에서 분석을 진행하였다. 규격에 맞는 시편의 크기는 165×19×3 mm^3이고 각각 조건마다 5회 이상의 시험을 진행하여 얻은 결과의 평균으로 인장시험 결과를 나타내었다. 충격시험은 ASTM D256 규격에 의하여 노치가 있는 시편을 사용하여 아이조드 충격시험방법으로 측정하였다. 충격강도는 63.5×12.7×3.2 mm^3 규격의 시편을 Instron 5948 micro tester로 측정하였고 각 조건마다 5회 이상 시험을 진행한 후, 그 평균값을 결과로 나타내었다.

결과 및 토론

함산소불화에 따른 탄소섬유분말의 표면화학적 특성. 강화재로 사용한 탄소섬유분말의 함산소불화 표면처리에 따른 표면 화학 조성변화와 표면 화학 결합을 조사하기 위하여 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron microscopy; XPS) 분석을 실시하였다. 이에 대한 화학 조성 변화 결과 스펙트럼을 Figure 1과 Table 2에 나타내었다. Figure 1은 100~750 eV의 결합 에너지 범위에서 각 샘플의 C1s, O1s 및 F1s 피크를 나타낸 그래프이다. 모든 샘플의 분석에서는 284.5 eV 부근에서 C1s 피크, 532 eV 부근에서 O1s 피크가 관찰되었으며 함산소불화 표면처리된 탄소섬유분말의 경우에는 686 eV에서 F1s 피크가 새롭게 나타났다.[29] 미처리 탄소섬유분말과 함산소불화 탄소섬유분말 표면의 C, O, 및 F의 원소비는 Table 2에 나타내었다. 탄소섬유분말을 함산소불화할 경우, C1s 피크가 83.14 at%에서 최대 64.67 at%로 감소하였고 F1s 피크는 새로 생기면서 최대 23.00 at%까지 증가하였다. 이로부터 함산소불화 표면처리에 따라 C1s 피크가 감소하고 F1s 피크가 생성되었다는 것을 알 수 있는데, 이는 탄소섬유분말 표면이 불소 가스에 의해 라디칼을 형성하고 그 라디칼과 반응가스가 빠르게 반응하여 나타나는 현상이라고 사료된다.[30] 또한 Table 2에서 F/C가 증가하며 POF37의 경우 최대 0.356으

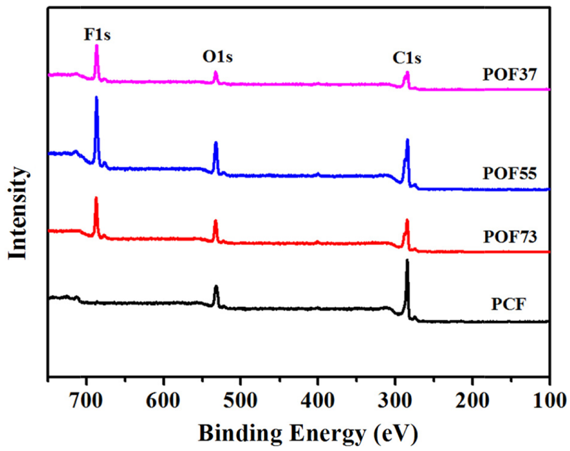

Figure 1. XPS survey spectra of untreated and oxyfluorinated PCF.

Table 2. XPS Surface Elemental Analysis Parameters

Sample	Elemental content (Atomic percent at%)			O/C	F/C
	C1s	O1s	F1s		
PCF	83.14	16.86	-	0.203	-
POF73	69.29	14.31	16.40	0.207	0.237
POF55	68.38	14.20	17.42	0.208	0.255
POF37	64.67	12.32	23.00	0.191	0.356

로 나타나는데, 이로부터 불소 가스의 부분압이 증가함에 따라 탄소섬유분말 표면에 불소결합이 증가한다는 것을 알 수 있다. 그러나 본 연구에서 함산소불화 표면처리임에도 불구하고 미처리 탄소섬유분말과 비교하여 산소의 함량이 감소하였고, 반응 가스 분압의 차이에 따라 미미한 산소함량 변화를 보인다. 이는 탄소섬유 제조 공정 중에서 폐기물로 나온 탄소섬유를 직접 사용하였기에, 사이징 처리가 제거되지 않은 PAN계 탄소섬유를 사용하여 함산소불화함으로써 불소 가스에 의해 표면의 사이징이 식각되었기 때문이라고 사료된다.

함산소불화에 따른 탄소섬유분말의 표면 화학 결합에 대해 알아보고자 각 샘플의 C1s 피크를 표면에 존재하는 결합피크로 분할하였고, 분할한 그래프와 결합의 비율을 각각 Figure 2와 Table 3에 나타내었다. 함산소불화 탄소섬유분말은 미처리 탄소섬유분말과 비교하여 C-C sp^2 결합이 분해되고 반공유성 C-F와 공유성 C-F 결합이 새롭게 형성됨을 알 수 있다.[31] 또한 반응가스 중 불소가스의 부분압이 높아짐에 따라 탄소섬유분말 표면에 C-O, C=O, COOH가 감소하고, 반공유성 C-F와 공유성 C-F 피크가 점차 크게 나타나며 POF37의 경우, 반공유성 C-F와 공유성 C-F가 각각 최대 13.31%, 9.70%로 확인되었다. 함산소불화 탄소섬유분말의 산소와 불소가 어떻게 탄소섬유에 화학적으로 결합되는지에 대한 메카니즘을 Figure 3에 나타내었다. 먼저 불소가스가 두 개의 불소라디칼

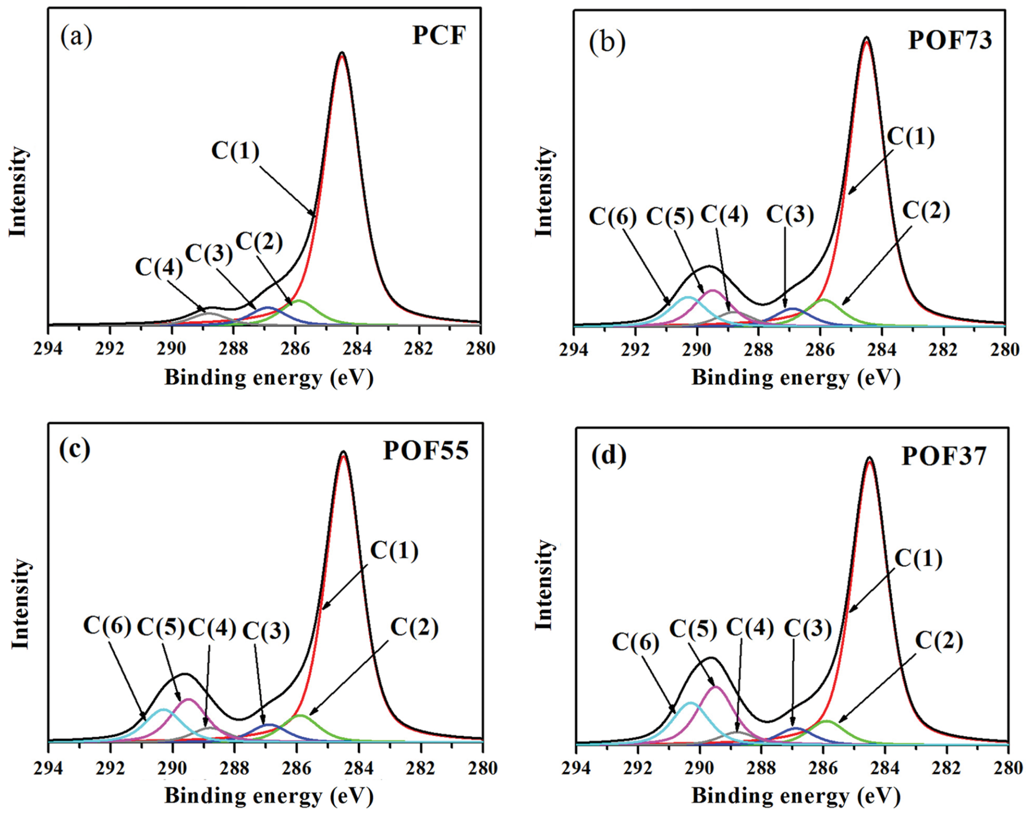

Figure 2. C1 core level spectra of raw and treated PCF: (a) PCF; (b) POF73; (c) POF55; (d) POF37.

Table 3. C1s Peak Parameters of PCF, POF73, POF55 and POF37

Component		Peak position (eV)	Concentration (%)			
			PCF	POF73	POF55	POF37
C(1)	C–C(sp^2)	284.5	83.25	69.88	67.88	64.66
C(2)	C-O	285.9	7.54	6.55	6.41	5.51
C(3)	C=O	286.9	5.48	4.39	4.24	3.85
C(4)	HO-C=O	288.8	3.73	3.98	3.45	2.96
C(5)	semi-covalent C-F	289.5	-	8.67	10.23	13.31
C(6)	covalent C-F	290.3	-	7.52	7.81	9.70

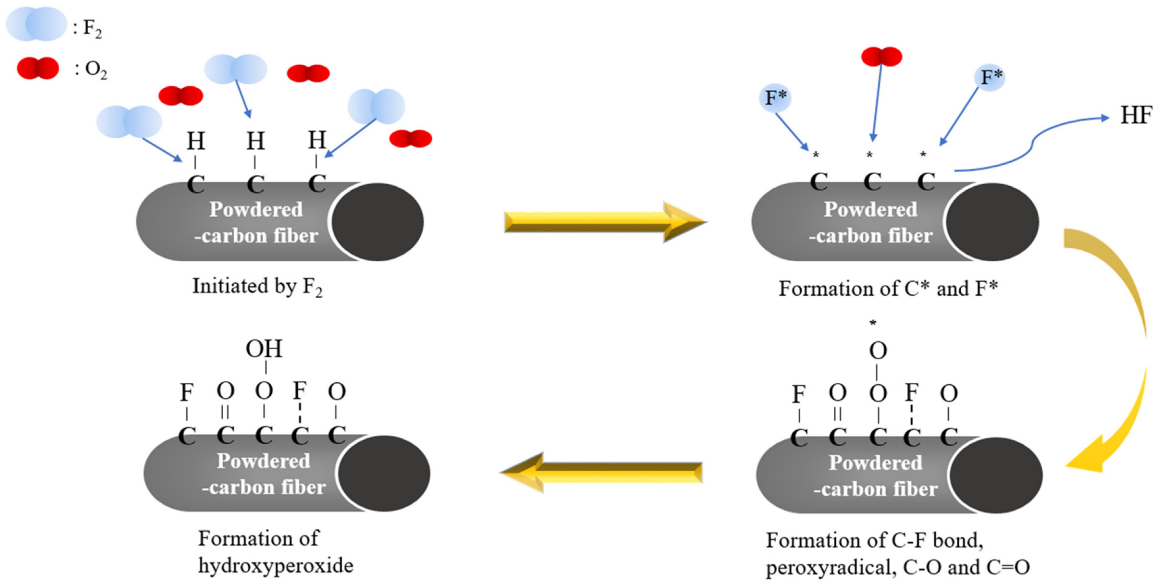

Figure 3. Scheme of oxyfluorination of powdered-carbon fiber.

(F*)을 생성하고 이 라디칼은 표면의 C-H 결합과 반응하여 HF를 탈리시키며 탄소라디칼(C*)을 형성한다. 이후, 탄소라디칼은 산소 및 불소라디칼과 반응하여 C-O, C=O, COOH 및 공유성, 반공유성 C-F를 형성한다. 이 메커니즘으로부터 함산소불화에 의한 관능기 형성은 불소의 영향이 크다는 것을 알 수 있으며 불소 부분압이 높을수록 반응 활성점이 많아지지만 산소가스가 적어 결과적으로 산소 관능기의 함량이 줄어들고 불소 관능기 함량이 증가한 것으로 보인다.[24] 특히, 불소 관능기 중에서 반공유성 C-F 결합이 크게 증가하였으며 반공유성 C-F 결합은 친수성의 특성이 있어 탄소섬유분말 표면의 극성을 향상시키는데 영향을 미친다.[21] 따라서 함산소불화 탄소섬유분말은 미처리 탄소섬유분말과 비교하여 표면 극성이 증가되었을 것이며 불소 부분압이 높은 경우에 상대적으로 증가된 극성을 표면에서 나타낼 것이라 판단된다.

함산소불화 표면처리에 따른 탄소섬유의 에폭시 수지 젖음성. 탄소섬유 표면에 형성된 관능기가 에폭시 수지와의 계면 접착력에 미치는 영향을 확인하기 위하여 미처리 및 함산소불화 탄소섬유의 에폭시 수지에 대한 젖음성을 평가하였다.[32] 젖음성은 탄소섬유 단일가닥에 아세톤과 에폭시 수지 1:1로 희석된 용액을 작은 방울로 떨어뜨려 계면에서의 접촉각을 측정함으로써 확인하였다. 접촉각 측정은 각기 조건의 샘플당 10회 이상 진행하였으며 그 평균값을 Table 4에 나타내었다.

고체의 접촉각에 영향을 미치는 인자에는 크게 표면 관능기와 거칠기가 있다. 고체 표면의 접촉각과 거칠기의 관계는 Wenzel model로 설명할 수 있고, 표면거칠기의 증가가 고체의 접촉각을 감소시키는 것으로 알려져 있다.[33]

Table 4로부터 함산소불화 탄소섬유의 에폭시 수지에 대한

Table 4. Contact Angle of Untreated and Oxyfluorinated Carbon Fiber

Sample	PCF	POF73	POF55	POF37
Average contact angle (degree)	76.97	75.89	74.17	72.66

접촉각은 불소부분압이 증가함에 따라 점차적으로 감소하며, 미처리 탄소섬유의 에폭시 수지에 대한 접촉각 보다 모두 감소하였음을 확인하였다. 이는 앞서 표면화학분석의 결과에서 함산소불화 탄소섬유 표면에는 극성인 반 공유성 C-F 결합이 형성되어 미처리 탄소섬유보다 상대적으로 표면 극성이 향상되는 것을 확인하였다.[21,34,35] 또한 일반적으로 표면처리를 한 탄소섬유의 표면은 식각 반응과 관능기 형성으로 인하여 거칠기가 향상되는 것으로 알려져 있다.[22] 위에서 설명한 Wenzel model에 의하여 Table 4에 나타낸 감소된 접촉각 결과는 함산소불화 처리가 탄소섬유의 표면거칠기를 증가시켰다고 할 수 있다. 함산소불화 처리는 탄소섬유의 표면에 극성 관능기 부여와 거칠기 증가를 야기하고, 이에 따라 에폭시 수지와 탄소섬유 사이의 계면 접착력 향상에 영향을 미쳤을 것이라 사료된다.[22,23] 함산소불화의 불소 부분압이 높아짐에 따라 접촉각은 75.89°에서 72.66°로 감소하는데, 이는 불소 부분압이 높은 경우, 표면에 반공유성 C-F의 함량이 증가되므로 표면극성이 증가하고 표면처리에 의한 식각효과가 커져서 표면 거칠기가 증가되기 때문에 나타나는 결과라고 사료된다. POF37의 경우, 반공유성 C-F의 함량이 가장 높으며 이에 따라 가장 작은 접촉각을 나타내고 있다. 이로부터 POF37의 에폭시 수지와의 계면 접착력이 가장 강화되었다는 것을 알 수 있다. 따라서 함산소불화 표면처리는 복합재의 기계적 특성

에 긍정적인 영향을 미칠 것으로 기대된다.

복합재의 표면 특성. 제조한 에폭시 복합재의 파단면을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하여 복합재의 파단특성을 확인하였다. 미첨가 에폭시(neat epoxy)는 Figure 4(a)에 나타낸 것과 같이 비교적 매끄러운 파단면을 보이며 하중방향에 따라 크랙이 배열된 형태를 나타낸 것으로 보아 에폭시의 취성 파괴 특성을 확인할 수 있다. 탄소섬유분말/탄소나노튜브/에폭시 복합재(PCF/E)의 파단면은 미첨가 에폭시보다 거칠게 나타난 것을 Figure 4(b)에서 확인할 수 있다. 이는 복합재 파단 시 저항을 많이 받기 때문에 불규칙한 크랙 분포를 보이는 현상이라고 사료된다.[28,36] 또한 POF37/E는 Figure 4(c)를 통하여 확인할 수 있듯이 미처리 탄소섬유분말을 넣은 Figure 4(b) 보다 거칠기가 증가된 파단면이 관찰되었다. 이러한 현상은 탄소섬유분말의 표면처리에 의하여 거칠기 및 극성이 향상되고 이에 따라 에폭시 수지와의 계면 접착력이 향상되어 나타나는 결과이다.[22,23,28]

Figure 5(a)는 함산소불화하지 않은 탄소섬유분말을 첨가한 PCF/E의 pull-out된 섬유상을 나타내며, 함산소불화 분압비에 따라 pull-out된 섬유상을 각각 Figure 5(b)~5(d)에 나타내었다. Figure 5(a)에서 파단면으로부터 pull-out된 탄소섬유분말은 표면에 붙은 에폭시 없이 매끄러운 표면을 가지며 탄소섬유분말과 에폭시 사이의 계면이 떨어진 것을 확인할 수 있다. 반면에, Figure 5(b)~5(d)는 pull-out된 탄소섬유분말 표면에 에폭시가 접착하고 있으며 탄소섬유분말과 에폭시 사이의 계면이 Figure 5(a)보다 가깝게 접착된 것을 관찰할 수 있다. 또한 그 정도가 Figure 5(b)~5(d) 순으로 증가하는 것을 확인할 수 있다. 특히, O_2:F_2=3:7 함산소불화 탄소섬유분말을 사용한 Figure 5(d)는 다른 조건보다 탄소섬유분말 표면에 많은 양의 에폭시 수지가 접착하고 있으며 계면에서 에폭시 수지와 가장 가깝게 접착하고 있는 것을 확인할 수 있다. 이는 앞서 설명한 것과 같이 불소 부분압이 높은 함산소불화 조건에서는 탄소섬유분말 표면의 거칠기 및 극성이 상대적으로 증가되어 에폭시 수지와의 계면 접착력이 향상되었기 때문에 나타나는 현상이라고 사료된다.

제조된 복합재의 인장 특성. 인장 시험을 통하여 제조된 복합재의 응력-변형률 거동을 확인하였으며 이는 Figure 6에 나타내었다. 모든 조건의 시편은 최소 다섯 번 이상의 실험을 실시하였으며 그 평균 값을 구하여 Table 5에 나타내었다. 먼저 기초실험으로 탄소나노튜브만 첨가한 에폭시 복합재를 제조하였으며 그 인장강도는 23.4 MPa로 나타났다. 본 실험에서 제조한 PCF/E는 25.4 MPa의 인장강도를 가지며 탄소나노튜브를 첨가한 경우보다 향상된 기계적 특성을 나타내었다. 이는 탄소나노튜브와 탄소섬유분말을 혼합 강화함으로써 응력이 탄소나노튜브 뿐만 아니라 탄소섬유분말로도 분산되

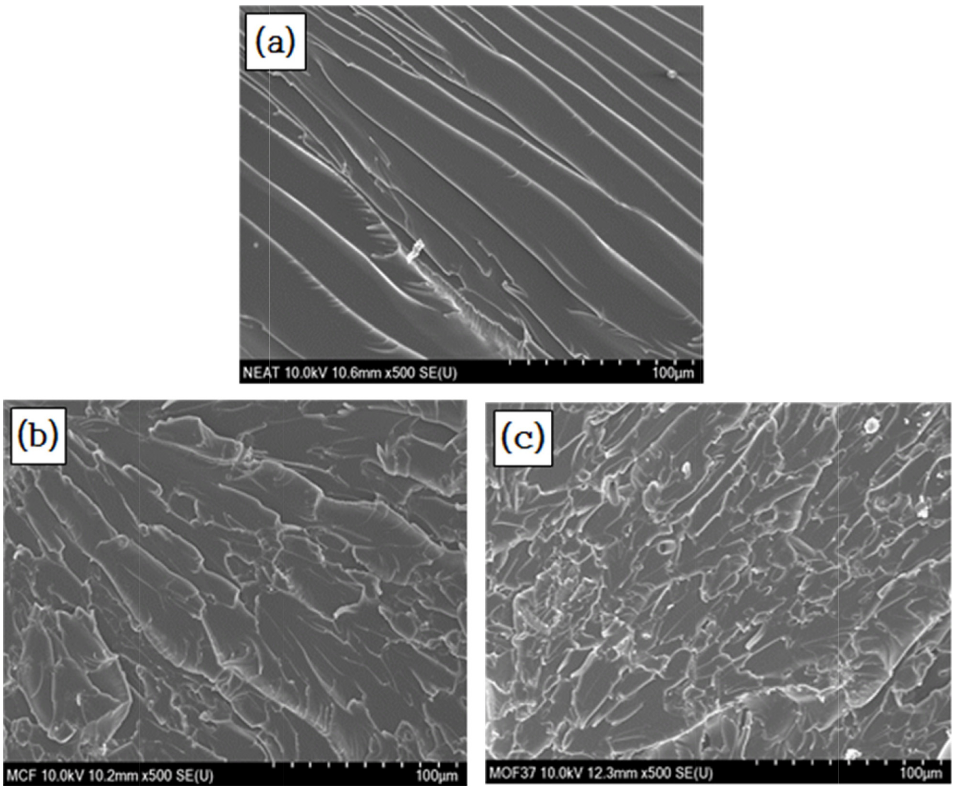

Figure 4. Fracture surface of CNT/PCF/epoxy composites: (a) neat epoxy; (b) PCF/E; (c) POF37/E.

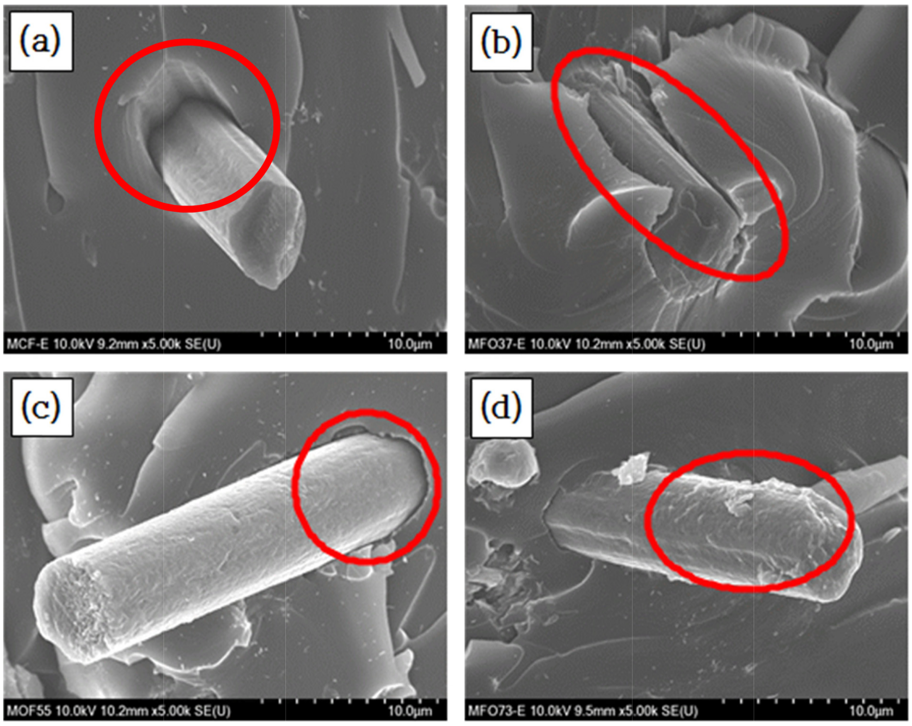

Figure 5. Pulled out carbon fiber of CNT/PCF/epoxy composites: (a) PCF/E; (b) POF73/E; (c) POF55/E; (d) POF37/E.

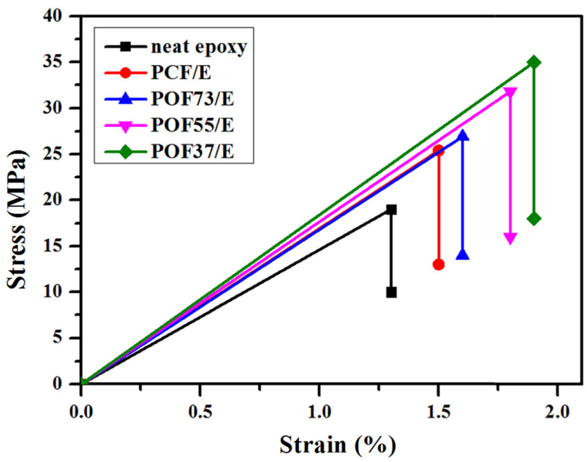

Figure 6. Comparison of stress-strain from tensile tests of CNT/PCF/epoxy composites.

기 때문에 응력 전달경로가 다양해져 나타나는 결과로 사료된다.[37] 또한 함산소불화 탄소섬유분말과 탄소나노튜브를 사용하여 에폭시 복합재를 제조한 경우, 미처리 탄소섬유분말과 탄소나노튜브를 혼합하여 제조된 복합재보다 인장강도 값이 모두 향상되었으며 그 중, POF37/E의 인장강도는 35.0 MPa로 기존의 미처리 에폭시와 비교하여 최대 38%까지 증가하였다. 함산소불화의 불소 부분압이 높아짐에 따라 신장률 또한 점차 증가하였다. 이는 함산소불화 탄소섬유분말을 사용함으로써 미처리 탄소섬유분말보다 표면 거칠기 및 극성이 증가되고, 이에 따라 에폭시와의 계면 접착력 및 분산성이 향상되어 나타난 결과이다. 따라서 향상된 계면 접착력과 분산성은 복합재에 가해진 응력을 효과적으로 분산시키며 복합재 내의 결합과 크랙을 감소시킨다. 높은 불소 부분압에서는 이와 같은 효과가 크게 나타나 에폭시 복합재의 인장강도 및 신장률의 향상에 영향을 미친 것으로 판단된다.[15,38,39]

또한 강화재의 표면처리에 따른 에폭시 복합재의 탄성률 변화를 알아보기 위해 탄성률 값을 측정하였다. 탄성률의 계산은 식 (1)에 의하여 구하였다.[29]

$$E = \sigma/\varepsilon \qquad (1)$$

식 (1)은 재료의 탄성률(E)의 응력(σ)과 신장률(ε)의 관계

Table 5. Tensile Test Results of CNT/PCF/Epoxy Composites by Oxyfluorination

	neat epoxy	PCF/E	POF73/E	POF55/E	POF37/E
Tensile stress (MPa)	16.5(±1.50)	25.4(±0.69)	26.9(±2.30)	31.8(±0.75)	35.0(±2.81)
Tensile strain (%)	1.3(±0.18)	1.5(±0.05)	1.6(±0.12)	1.8(±0.11)	1.9(±0.07)
Tensile modulus (GPa)	1.5(±0.26)	1.7(±0.05)	1.7(±0.13)	1.8(±0.08)	1.8(±0.13)

Table 6. Impact Test Results of CNT/PCF/Epoxy Composites by Oxyfluorination

	Neat epoxy	PCF/E	POF73/E	POF55/E	POF37/E
Impact strength (J/m)	10.4(±0.55)	11.9(±0.69)	12.2(±0.66)	12.5(±0.23)	14.0(±1.37)

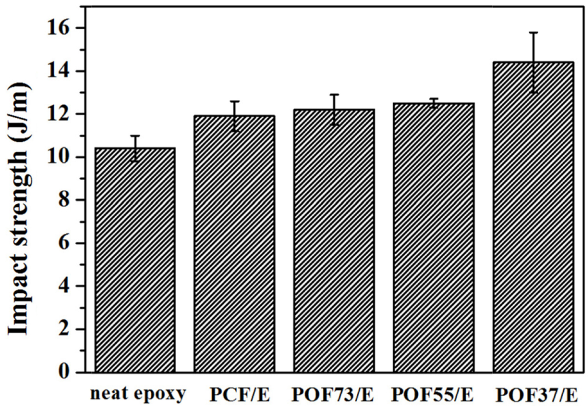

Figure 7. Comparison of impact strength of CNT/PCF/epoxy composites.

를 나타낸 것이다. 제조된 복합재의 탄성률을 각각 계산하여 Table 5에 나타내었다. 탄성률 값은 탄소섬유분말은 O_2:F_2=3:7로 표면처리하여 첨가된 POF37/E에서 가장 높은 값인 1.8 GPa가 측정되었다. 이는 탄성률 값의 변화가 인장시험 응력 변화와 비슷한 경향을 나타냄을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 탄성률이 신장률의 증가보다 인장강도의 증가에 큰 영향을 받기 때문이라고 판단된다.

제조된 복합재의 충격 특성. 함산소불화 처리된 탄소섬유분말과 탄소나노튜브를 혼합하여 제조한 복합재의 충격강도를 측정하여 다섯 번의 평균값을 각각 Figure 7과 Table 6에 나타내었다. 충격강도는 아이조드 형태로, 노치를 준 복합재 시편으로 분석을 수행하였다. 함산소불화 탄소섬유분말을 사용하여 제조한 복합재는 기존의 미처리 탄소섬유분말을 첨가한 PCF/E와 비교하여 모두 향상된 충격특성을 나타내었다. 또한 높은 불소 분압으로 처리한 POF37/E는 14.4 J/m로 가장 높은 충격강도 값을 보이며 PCF/E와 비교하여 약 21% 향상된 결과를 나타내었다. 이는 함산소불화 표면처리에 따라 탄소섬유분말 표면에는 극성의 불소 관능기가 형성되고 특히 높아진 불소 분압에서 불소 관능기 함량이 높아지며 표면 극성이 향상되고 탄소섬유분말 표면의 식각이 일어나 표면의 거칠기가 증가하였기 때문이라고 사료된다. 이 두 가지 효과는 탄소섬유분말과 에폭시와의 계면 접착력을 증가시켜 에폭시가 탄소섬유분말과 더욱 복잡하고 단단한 가교결합 구조를 이루고 복합재 내 결함과 크랙을 감소시킨다. 이로 인해, PCF/E 보다 더 많은 충격 에너지를 흡수하여 더욱 향상된 기계적 특성을 가진 것으로 판단된다.

결 론

본 연구에서는 탄소섬유분말과 탄소나노튜브를 에폭시 복합재의 기계적 특성을 향상시키기 위하여 에폭시 복합재의 강화재로 사용하였다. 또한 복합재 내에서 에폭시 수지와의 계면 접착력 향상을 위하여 탄소섬유를 분말상으로 제조하고 탄소섬유분말을 반응가스 분압비에 따라 함산소불화 표면처리하였으며, 조건에 따라 에폭시 복합재의 기계적 특성을 평가하였다. 미처리 탄소섬유분말 및 탄소나노튜브 강화 에폭시는 탄소나노튜브만 강화재로 사용한 복합재보다 기계적 특성이 상대적으로 향상되었다. 이는 탄소나노튜브 및 탄소섬유분말을 혼합 강화하여 복합재를 제조함으로써 응력 전달경로가 다양해져 나타나는 결과이다. 또한 함산소불화 탄소섬유분말을 첨가한 에폭시 복합재는 미처리 탄소섬유분말을 첨가한 경우와 비교하여 모두 향상된 기계적 특성을 확인하였다. 그 중 O_2:F_2=3:7로 처리한 탄소섬유분말을 첨가한 복합재의 경우, 미처리 탄소섬유분말 및 탄소나노튜브 강화 복합재와 비교하여 인장 및 충격강도가 각각 최대 38%, 21% 향상되었다. 이는 높은 불소 부분압의 함산소불화에 의하여 탄소섬유분말 표면의 식각 효과가 커지고 불소 관능기 증가에 의해 표면 거칠기 및 극성이 증가되었으며 이에 따라 상대적으로 에폭시 수지와의 계면 접착력이 강화되어 나타난 결과라고 판단된다. 따라서 탄소섬유분말의 함산소불화는 에폭시 복합재의 기계적 특성 향상에 매우 긍정적인 효과를 나타낸다는 것을 알 수 있다.

감사의 글: 본 연구는 산업통상자원부와 한국산업기술진흥원이 지원하는 경제협력권산업육성사업의 일환으로 일부 수행된 연구결과이며, 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. S. E. Lee, E. Jeong, M. Y. Lee, M. K. Lee, and Y. S. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **33**, 73 (2016).
2. F. L. Jin, X. Li, and S. J. Park, *J. Ind. Eng. Chem.*, **29**, 1 (2015).
3. J. S. Yeo, O. Y. Lim, and S. H. Hwang, *J. Ind. Eng. Chem.*, **45**, 301 (2017).
4. A. C. Balazs, T. Emrick, and T. P. Russell, *Science*, **314**, 1107 (2006).
5. D. H. Kuo, C. C. Chang, T. Y. Su, W. K. Wang, and B. Y. Lin, *Mater. Chem. Phys.*, **85**, 201 (2004).

6. A. Ashori, S. Menbari, and R. Bahrami, *J. Ind. Eng. Chem*., **38**, 37 (2016).
7. K. Kim, Y. Kim, J. Nam, S. H. Baeck, D. W. Park, and S. E. Shin, *Polym. Korea*, **40**, 117 (2016).
8. M. R. Irshidat, M. H. Al-Sale, and H. Almashagbeh, *Mater. Des.*, **89**, 225 (2016).
9. C. H. Phan, M. Mariatti, and Y. H. Koh, *J. Magn. Magn. Mater.*, **401**, 472 (2016).
10. J. Sanes, N. Saurin, F. J. Carrion, G. Ojdos, and M. D. Bermudez, *Compos. Part B*, **105**, 149 (2016).
11. B. P. Singh, V. Choudhary, P. Saini, and R. B. Mathur, *AIP Adv*., **2**, 022151 (2012).
12. Q. Peng, X. He, Y. Li, C. Wang, R, Wang, P. A, Hu, Y. Yan, and T. Sritharan, *J. Mater. Chem.*, **22**, 5928 (2012).
13. V. G. Resende, E. F. Antunes, A. O. Lobo, D. A. L. Oliveira, V. J. T. Airoldi, and E. J. Corat, *Carbon*, **48**, 3655 (2010).
14. L. Qu, Y. Zhao, and L. Dai, *Small*, **2**, 1052 (2006).
15. S. M. Oh, S. M. Lee, D. W. Kang, and J. L. Roh, *Carbon Lett*., **18**, 18 (2016).
16. M. K. Seo and S. J. Park, *Macromol. Res.*, **17**, 430 (2009).
17. W. Dong, H. C. Liu, S. J. Park, and F. L. Jin, *J. Ind. Eng. Chem.*, **20**, 1220 (2014).
18. D. K. Kim, K. H. An, Y. H. Bang, L. K. Kwac, S. Y. Oh, and B. J. Kim, *Carbon Lett.*, **19**, 32 (2016).
19. M. J. Kand, Y. J. Heo, F. L. Jin, and S. J. Park, *Carbon Lett.*, **18**, 1 (2016).
20. N. Chand and A. Naik, *Polym. Compos.*, **29**, 736 (2008).
21. Y. S. Lee and B. K. Lee, *Carbon*, **40**, 2461 (2002).
22. J. Jang and H. Yang, *J. Mater. Sci.*, **35**, 2297 (2000).
23. H. I. Kim, W. Han, W. K. Choi, S. J. Park, K. H. An, and B. J. Kim, *Carbon Lett.*, **20**, 39 (2016).
24. M. J. Kim, M. J. Jung, S. S. Choi, and Y. S. Lee, *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 432 (2015).
25. Z. Zhang, Y. Liu, Y. Huang, L. Liu, and J. Bao, *Compos. Sci. Technol.*, **62**, 331 (2002).
26. S. J. Park, J. S. Oh, M. K. Seo, M. Han, and H. Y. Kim, *Text. Sci. Eng.*, **42**, 200 (2005).
27. N. Chand and M.K. Sharma, *Wear*, **264**, 69 (2008).
28. S. E. Lee, M. S. Park, E. Jeong, M. Y. Lee, M. K. Lee, and Y. S. Lee, *Polym. Korea*, **39**, 426 (2015).
29. K. M. Lee, S. E. Lee, and Y. S. Lee, *Polym. Korea*, **40**, 553 (2016).
30. M. J. Kim, M. J. Jung, M. I. Kim, S. S. Choi, and Y. S. Lee, *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 587 (2015).
31. P. Fredricks and J. Tedder, *J. Chem. Soc.*, 144 (1960).
32. S. O. Lee, K. Y. Rhee, and S. J. Park, *J. Ind. Eng. Chem.*, **32**, 153 (2015).
33. E. Jeong, T. S. Bae, S. M. Yun, S. W. Woo, and Y. S. Lee, *Colloid Surface A*, **36**, 373 (2011).
34. E. Moaseri, M. Maghrebi, and M. Baniadam, *Mater. Des.*, **55**, 644 (2014).
35. S. J. Park, M. K. Seo, and Y. S. Lee, *Carbon,* **41**, 723 (2003).
36. J. S. Kim and D. H. Reneker, *Polym. Compos.*, **20**, 124 (1999).
37. K. T. Hsiao, J. Alms, and S. G. Advani*,* *Nanotechnology*, **14**, 791 (2003).
38. A. Ashori, S. Menbari, and R. Bahrami, *J. Ind. Eng. Chem.*, **38**, 37 (2016).
39. J. A. Kim, D. G. Seong, T. J. Kang, and J. R. Youn, *Carbon*, **44**, 1898 (2006).