(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0127428
(43) 공개일자 2011년11월25일

(51) Int. Cl.
C08J 5/04 (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) *C08K 7/02* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0046901
(22) 출원일자 2010년05월19일
심사청구일자 2010년05월19일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 서천동 1 경희대학교 국제캠퍼스내
(72) 발명자
이지훈
경기도 화성시 반월동 신영통현대아파트 106-703
이경엽
경기도 성남시 분당구 야탑동 경남아파트 705-303
(74) 대리인
이종우

전체 청구항 수 : 총 7 항

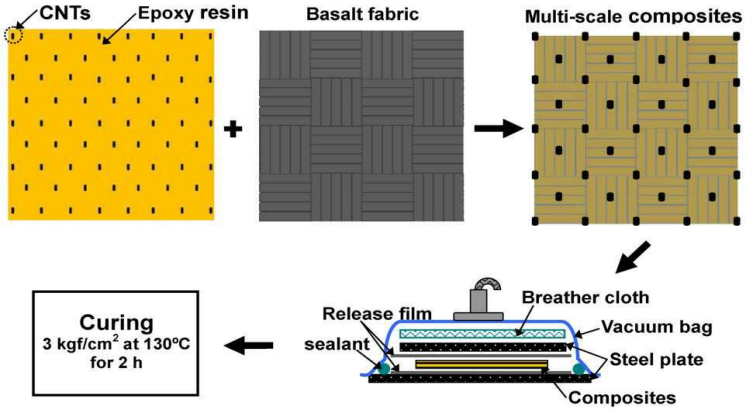
(54) 실란화 탄소나노튜브, 현무암 및 에폭시 멀티스케일 복합소재

(57) 요 약

본 발명은 탄소나노튜브를 실란화하여 제조한 물리적 특성이 우수한 실란화 탄소나노튜브/현무암/에폭시 멀티스케일 복합소재에 관한 것이다.

본 발명에 따라 실란화 탄소나노튜브를 사용하여 탄소나노튜브/현무암/에폭시 복합소재를 제조하면, 기계적 특성 및 온도 특성이 우수한 탄소나노튜브/현무암/에폭시 멀티스케일 복합소재를 제조할 수 있다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

실란화한 탄소나노튜브가 포함된 에폭시 수지가 현무암 섬유에 분산 및 경화되어 있는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브, 현무암 및 에폭시 멀티스케일 복합소재.

청구항 2

실란화한 탄소나노튜브가 혼합된 에폭시 수지를 현무암 섬유에 함침하고 경화하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브, 현무암 및 에폭시 멀티스케일 복합소재의 제조 방법.

청구항 3

a) 탄소나노튜브를 산화하여 산화 탄소나노튜브를 제조하는 단계;

b) 상기 산화 탄소나노튜브를 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 및 3-이소시아네이토프로필트리메톡시실란으로 이루어진 군 중에서 선택된 실란화 유도체로 실란화하여 실란화 탄소나노튜브를 제조하는 단계;

c) 에폭시 수지, 경화제 및 상기 실란화 탄소나노튜브를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;

d) 현무암 섬유에 상기 혼합물을 함침하고 경화하는 단계를 포함하는 탄소나노튜브, 현무암 및 에폭시 멀티스케일 복합소재의 제조 방법.

청구항 4

제 3항에 있어서, 상기 a)단계는 탄소나노튜브를 40 내지 60℃의 산 용액에 분산시키고 10 내지 30시간 동안 환류시킨 다음, 산 용액이 pH 6 내지 7이 될 때까지 물 및 아세톤으로 여과하고, 70 내지 90℃에서 10 내지 14시간 건조하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브, 현무암 및 에폭시 멀티스케일 복합소재의 제조 방법.

청구항 5

제 3항에 있어서, 상기 b)단계는 90 내지 99%(v/v)의 에탄올 및 1 내지 3%(v/v)의 3-아미노프로필트리에톡시실란을 포함하는 용액에 상기 산화 탄소나노튜브를 분산시키고 60 내지 80℃에서 3 내지 5시간 동안 교반한 다음, 물 및 아세톤으로 여과하고, 70 내지 90℃에서 10 내지 14시간 건조하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브, 현무암 및 에폭시 멀티스케일 복합소재의 제조 방법.

청구항 6

제 3항에 있어서, 상기 c)단계는 에폭시 수지와 경화제를 1:1 내지 3:1의 비율(v/v)로 혼합하고, 상기 실란화 탄소나노튜브를 1%(w/v) 첨가하여 혼합하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브, 현무암 및 에폭시 멀티스케일 복합소재의 제조 방법.

청구항 7

제 3항에 있어서, 상기 d)단계는 현무암 섬유 및 상기 혼합물을 적층하고 2 내지 4kgf/㎠의 압력으로 120 내지 140℃에서 1 내지 3시간 동안 경화하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브, 현무암 및 에폭시 멀티스케일 복합소재의 제조 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 탄소나노튜브, 현무암 및 에폭시로 이루어진 복합소재에 관한 것으로, 더욱 구체적으로 탄소나노튜브를 실란화하여 제조한 물리적 특성이 우수한 실란화 탄소나노튜브/현무암/에폭시 멀티스케일 복합소재에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 강화 폴리머 복합 섬유는 다양한 이점으로 인해 많은 산업분야에서 광범위하게 사용되고 있는 섬유로 보다 다양한 용도로 사용하기 위해 이들의 성능을 향상시키기 위한 많은 노력들이 이루어져 왔다.

[0003] 이러한 높은 성능의 강화 폴리머 복합 섬유를 제조하기 위해 연구되는 섬유들 중에는 현무암 섬유가 있는데, 이 섬유는 다양한 미네랄을 함유하는 현무암으로 만들고, 카본, 실리카 등의 다른 섬유보다 상당히 저렴한 비용으로 제조할 수 있다.

[0004] 현무암 섬유는 환경오염에 거의 영향을 미치지 않을 뿐만 아니라, 발암성이 없으며, 생체에 무해하다는 큰 장점이 있고, 또한 열 성능이 좋고, 기계적 강도가 높으며 화학물질에 대한 저항성 등이 뛰어나다는 특성을 갖고 있다.

[0005] 이러한 이유로 1990년대 말 이후부터 현무암 섬유 강화 복합소재의 기계적 성질에 대해 많은 연구가 진행되었다. Botev 등의 연구자들은 결합요소로 PP-g-MA를 사용하여 제조한 현무암 섬유 강화 PP 복합소재의 기계적 특성을 연구하였고, Ronkay 등의 연구자들은 현무암섬유/PET 복합소재가 유리섬유/PET 복합소재 보다 높은 인장력, 굴절도 및 충격강도를 갖고 있다는 것을 보고하였다. 또한, Liu 등의 연구자들은 현무암섬유/에폭시 복합소재의 인장력 및 압축성질에 대해 연구하였고, 그 결과 인장력과 압축특성이 유리섬유/에폭시 복합소재에 필적하는 것으로 나타났다.

[0006] 이러한 현무암 섬유는 환경필터, 고온 분진 필터, 콘크리트 강화섬유, 고강도 복합소재, 방화커텐, 용접복 등 다양한 산업분야에서 유용하게 사용될 수 있다.

[0007] 탄소나노튜브(CNT) 또한 우수한 기계적, 전기적, 열적 특성을 가지고 있어, 폴리머 메트릭스 내부의 다기능성 강화 물질로 사용하기 위해 많이 연구되고 있으며, 이와 관련하여 많은 연구자들이 탄소나노튜브를 폴리머 주형에 균일하게 분산시키기 위한 방법 및 탄소나노튜브와 폴리머 메트릭스 사이의 계면결합력을 높이기 위한 방법을 개발하기 위해 연구하고 있다.

[0008] 이들 중 몇몇 연구자들은 탄소나노튜브 강화 에폭시 레진과 현무암섬유의 합성으로 3중의 탄소나노튜브/현무암/에폭시 복합소재를 제조하면, 현무암섬유/폴리머 또는 탄소나노튜브/폴리머의 복합소재와 같은 이중형태의 소재보다 물질 특성상 높은 시너지 효과를 기대할 수 있을 것이라고 생각했다.

[0009] 최근에 Chen 등의 연구자들은 산(acid) 및 에테르(ether)화한 탄소나노튜브에 에폭시/현무암섬유를 보충하여 복합소재를 제조하였고, 이들의 특성을 조사한 결과, 제조된 복합소재가 기존의 에폭시/현무암섬유 또는 탄소나노튜브/현무암섬유 복합소재 보다 기계적 강도가 훨씬 높다는 것을 보고하였다. 이러한 결과는 3상 탄소나노튜브/현무암/폴리머 복합소재에 있어서, 탄소나노튜브 만의 개량을 통해 복합소재의 물질 특성이 향상되는 즉, 비교적 작은 변화로 상당히 큰 효과를 거둔 성과라고 할 수 있다.

[0010] 이와 같이, 많은 연구자들이 특성이 향상된 복합소재를 제조하기 위해 연구하였고, 어느 정도 성과를 이룬 경우도 있지만, 보다 다양한 분야에 사용되기 위해서는 지금까지 연구된 복합소재 보다 물성을 향상시킬 필요가 있다.

[0011] 이에, 본 발명자들은 기존 탄소나노튜브/현무암/에폭시 복합소재의 물리적 특성을 높이기 위해 예의 연구 노력한 결과, 탄소나노튜브를 실란화하여 3상의 실란화 탄소나노튜브/현무암/에폭시 복합소재를 제조할 경우, 기존에 비해 기계적, 열적 특성이 향상된 복합소재를 제조할 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 따라서, 본 발명의 주된 목적은 물리적 특성이 향상된 탄소나노튜브/현무암/에폭시 복합소재 및 이의 제조 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명의 한 양태에 따르면, 본 발명은 실란화한 탄소나노튜브가 포함된 에폭시 수지가 현무암 섬유에 분산 및 경화되어 있는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브, 현무암 및 에폭시 멀티스케일 복합소재를 제공한다.

[0014] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 본 발명은 실란화한 탄소나노튜브가 혼합된 에폭시 수지를 현무암 섬유에 함침하고 에폭시를 경화하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브, 현무암 및 에폭시 멀티스케일 복합소재의 제조 방법을 제공한다.

[0015] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 본 발명은 a) 탄소나노튜브를 산화하여 산화 탄소나노튜브를 제조하는 단계; b) 상기 산화 탄소나노튜브를 3-아미노프로필트리에톡시실란(3-aminopropyltriethoxysilane), 3-글리시독시프로필트리메톡시실란(3-glycidoxypropyltrimethoxysilane) 및 3-이소시아네이토프로필트리메톡시실란(3-isocyanatopropyltriethoxysilane)으로 이루어진 군 중에서 선택된 실란화 유도체로 실란화하여 실란화 탄소나노튜브를 제조하는 단계; c) 에폭시 수지, 경화제 및 상기 실란화 탄소나노튜브를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; d) 현무암 섬유에 상기 혼합물을 함침하고 경화하는 단계를 포함하는 탄소나노튜브, 현무암 및 에폭시 멀티스케일 복합소재의 제조 방법을 제공한다.

[0016] 본 발명의 탄소나노튜브, 현무암 및 에폭시 멀티스케일 복합소재의 제조 방법에 있어서, 상기 a)단계를 수행하기 위해 탄소나노튜브를 40 내지 60℃의 산 용액에 분산시키고 10 내지 30시간 동안 환류시킨 다음, 산 용액이 pH 6 내지 7이 될 때까지 물 및 아세톤으로 여과하고, 70 내지 90℃에서 10 내지 14시간 건조하는 방법을 사용하는 것이 바람직하다.

[0017] 본 발명의 탄소나노튜브, 현무암 및 에폭시 멀티스케일 복합소재의 제조 방법에 있어서, 상기 b)단계를 수행하기 위해 90 내지 99%(v/v)의 에탄올 및 1 내지 3%(v/v)의 3-아미노프로필트리에톡시실란을 포함하는 용액에 상기 산화 탄소나노튜브를 분산시키고 60 내지 80℃에서 3 내지 5시간 동안 교반한 다음, 물 및 아세톤으로 여과하고, 70 내지 90℃에서 10 내지 14시간 건조하는 방법을 사용하는 것이 바람직하다.

[0018] 본 발명의 탄소나노튜브, 현무암 및 에폭시 멀티스케일 복합소재의 제조 방법에 있어서, 상기 c)단계를 수행하기 위해 에폭시 수지와 경화제를 1:1 내지 3:1의 비율(v/v)로 혼합하고, 상기 실란화 탄소나노튜브를 1%(w/v) 첨가하여 혼합하는 방법을 사용하는 것이 바람직하다.

[0019] 본 발명의 탄소나노튜브, 현무암 및 에폭시 멀티스케일 복합소재의 제조 방법에 있어서, 상기 d)단계를 수행하기 위해 현무암 섬유 및 상기 혼합물을 적층하고 2 내지 4kgf/㎠의 압력으로 120 내지 140℃에서 1 내지 3시간 동안 경화하는 방법을 사용하는 것이 바람직하다.

[0020] 이하, 본 발명의 탄소나노튜브, 현무암 및 에폭시 멀티스케일 복합소재의 제조 방법을 단계별로 보다 구체적으로 설명한다.

[0021] 본 발명은 탄소나노튜브/현무암/에폭시 3중 복합소재에서 탄소나노튜브를 실란화하여 복합소재의 기계적 특성 및 온도 특성을 높이는 것을 특징으로 한다.

[0022] 본 발명의 복합소재 제조를 위한 일실시예의 과정으로는 크게 산화 탄소나노튜브 제조 단계, 실란화 탄소나노튜브 제조 단계, 실란화 탄소나노튜브/에폭시/경화제 혼합물 제조 단계, 현무암 섬유 함침 및 경화 단계가 있다.

[0023] 산화 탄소나노튜브 제조 단계는 탄소나노튜브를 산화하여 이후 실란화 단계에서 탄소나노튜브에 실란기가 형성될 수 있도록 하기 위한 전처리 단계라고 할 수 있다. 이 단계에서는 탄소나노튜브를 산 용액에 분산시켜 산화 반응이 일어나도록 하고, 충분히 산화되었을 때 탄소나노튜브를 세척 및 중화시키는 과정을 거친다. 이 때 산 용액은 질산과 황산의 혼합용액을 사용하는 것이 바람직하며, 질산과 황산의 비율은 2:3인 것이 더욱 바람직하고, 여과를 통해 탄소나노튜브와 산 용액을 분리한 다음, 탄소나노튜브에 잔류하는 산 용액을 물로 충분히 세척하고 아세톤을 이용하여 중화시킬 필요가 있다. 또한, 건조를 통해 탄소나노튜브에 잔존하는 물기를 충분히 제거할 필요가 있다. 이러한 과정을 거치는 것이 이후 실란화 단계에서 불필요한 반응을 줄이기 위해 바람직하다.

[0024] 실란화 탄소나노튜브 제조 단계는 산화된 탄소나노튜브를 실란 유도체로 실란화하는 단계이다. 실란 유도체로는 3-아미노프로필트리에톡시실란(3-aminopropyltriethoxysilane), 3-글리시독시프로필트리메톡시실란(3-glycidoxypropyltrimethoxysilane) 및 3-이소시아네이토프로필트리메톡시실란(3-isocyanatopropyltriethoxysilane)을 사용할 수 있고, 이중에서도 3-아미노프로필트리에톡시실란을 사용하는 것

이 바람직하며, 상기 산화 단계와 같이 실란화 반응을 유도한 다음, 여과하여 탄소나노튜브와 실란 유도체 용액을 분리하고, 물과 아세톤으로 충분히 세척 및 중화하는 과정이 필요하며, 이후 건조 과정을 거쳐 탄소나노튜브에 잔존하는 물기를 제거할 필요가 있다. 실란 유도체 용액을 제조할 때에는 순도가 높은 에탄올을 사용하는 것이 좋다.

[0025] 실란화 탄소나노튜브/에폭시/경화제 혼합물 제조 단계는 에폭시 수지와 경화제를 혼합하고, 상기 실란화 탄소나노튜브를 첨가하여 혼합하는 단계로, 실란화 탄소나노튜브를 약 1%(v/v) 정도의 농도가 되도록 하는 것이 바람직하며, 에폭시 수지 내에 실란화 탄소나노튜브가 골고루 분포할 수 있도록 충분히 교반하는 것이 바람직하다.

[0026] 마지막으로 현무암 섬유 함침 및 경화 단계는 실란화 탄소나노튜브/에폭시/경화제 혼합물에 현무암 섬유를 함침하여 현무암 섬유 내에 혼합물이 잘 침투되도록 하고 에폭시가 경화되도록 하여 현무암 섬유에 실란화 탄소나노튜브 및 에폭시가 잘 분포되어 결합될 수 있도록 하는 단계이다. 이때에는 진공을 걸어 탄소나노튜브와 에폭시 수지가 현무암 섬유의 내부까지 골고루 분포하도록 하는 것이 바람직하며, 압력을 가하여 가열하면 에폭시 수지가 경화되어 본 발명의 실란화 탄소나노튜브/현무암/에폭시 복합소재를 제조할 수 있게 된다.

[0027] 본 발명자들은 상기와 같은 방법으로 복합소재를 제조한 다음, 제조된 복합소재의 물리적인 특성을 조사하였다. 이때에는 본 발명의 실란화 복합소재와 함께 별도의 표면처리를 수행하지 않은 탄소나노튜브를 사용하여 제조한 탄소나노튜브/현무암/에폭시 복합소재 및 산화한 탄소나노튜브를 사용하여 제조한 산화 탄소나노튜브/현무암/에폭시 복합소재를 대상으로 하였다.

[0028] 먼저, 표면처리(미처리, 산화처리, 실란화처리)한 탄소나노튜브를 퓨리에 변환 적외선(FTIR) 스펙트럼으로 분석하였다(도 2 참조).

[0029] 미처리한 탄소나노튜브(도 2의 a 참조)는 3440cm^{-1}과 1048cm^{-1}에서 피크가 확인되었다. 이는 탄소나노튜브의 표면이 세척 과정 중에 산화되거나 공기 중의 수분의 존재로 인해 형성되었을 것으로 생각되는 히드록실기(-OH)의 피크이다. 산화처리한 탄소나노튜브(도 2의 b 참조)의 경우, 1716cm^{-1}에서 C=O, 1162cm^{-1}에서 C-O 피크가 확인되어 카르복실 그룹(-COOH)이 존재한다는 것을 확인하였다. 3440cm^{-1}의 피크는 표면의 OH 그룹을 나타내고, 1384cm^{-1}의 피크는 -COOH의 굴절된 OH에 따른 것이다. 이러한 결과는 탄소나노튜브가 산화되었고, -OH 및 -COOH 그룹이 형성되었다는 것을 의미한다. 실란화된 탄소나노튜브의 스펙트럼(도 2의 c 참조)에서 1070cm^{-1}의 특징적인 흡수 피크는 Si-O의 진동에 의해 나타난 것이고, 803cm^{-1}의 피크는 Si-OH로부터 나타난 것으로, 산화된 탄소나노튜브와 3-아미노프로필트리에톡시실란이 반응한 것을 증명한다.

[0030] 다음으로, 각 복합소재의 인장강도 특성을 비교하였다.

[0031] 도 3은 미처리, 산화처리 및 실란처리된 탄소나노튜브/현무암/에폭시 복합소재의 특정 인장강도 응력-변형도 곡선(tensile stress-strain curve)을 나타내며, 모든 소재에서 최대 응력의 한도 전까지는 변형도가 증가함에 따라 응력이 선형으로 증가하는 것으로 나타났다. 탄소나노튜브/현무암/에폭시 소재의 인장 성질 측면에서 탄소나노튜브의 실란화 처리에 따른 효과를 조사하기 위해 실란화된 소재와 미처리, 산화처리한 소재의 인장강도(tensile strength)과 영률(Young's modulus)을 비교하였다. 영률은 응력-변형도 곡선의 선형 부분에서 경사도를 측정하여 결정하였다. 도 4 및 도 5는 미처리, 산화처리, 실란처리된 탄소나노튜브/현무암/에폭시 소재의 인장력과 영률의 변화를 나타낸다. 실란화한 소재의 인장강도과 영률은 미처리, 산화처리한 소재보다 각각 34%와 17%, 60%와 21% 높은 것으로 나타났다. 미처리, 산화처리, 실란처리한 소재의 인장강도는 각각 173, 197, 232 MPa, 영률은 각각 3.2, 4.2, 5.1 GPa로 나타났다. 도 6은 미처리, 산화처리, 실란처리 소재의 인장 파괴 변형(tensile failure strain)을 나타낸다. 여기서 파괴 변형(failure strain)은 소재의 취성화(brittlization)에 따라 미처리 경우의 6.35%에서 실란화한 경우의 5.41%까지 감소하였다. 종합적으로, 탄소나노튜브의 실란화는 탄소나노튜브/현무암/에폭시 복합소재의 인장강도과 영률을 증가시켰지만, 취성화는 낮아졌다. 이러한 성질은 Yokozeki 등에 의해 조사된 탄소나노튜브/에폭시를 포함하는 다중 탄소섬유에서도 관찰된다.

[0032] 다음으로, 각 복합소재의 파면(fracture surface) 형태를 관찰하였다.

[0033] 파손 메커니즘을 조사하기 위해, 인장시험 이후 멀티스케일 소재의 파면(fracture surface)을 FESEM으로 관찰하였고, 이 결과를 도 7에 나타내었다. 도 7의 a는 미처리 복합소재의 파면을 나타낸 것이고, 도 7의 b는 도 7 a의 박스 부분을 확대한 것이다. 도 7의 a와 도 7의 b에서 나타나듯이, 대부분의 현무암 섬유는 에폭시 메트릭스로부터 분리되어 있고, 탄소나노튜브는 부분적으로 응집되어 있는 상태로 에폭시에 골고루 분산되어 있지 못한

것으로 나타났다. 산화처리 복합소재의 경우, 도 7의 c와 d에 나타나 있듯이, 파면이 상대적으로 깔끔하며, 미처리 복합소재에 비해 메트릭스로부터 분리된 섬유가 감소한 것으로 나타났다. 또한 탄소나노튜브의 경우, 확대 이미지(화살표 부분)에서 부분적으로 메트릭스로부터 풀아웃 된(떼어진) 탄소나노튜브가 관찰되기는 하지만, 대체로 에폭시에 잘 분산되어 있는 것으로 나타났다. 실란화 복합소재의 경우(도 7의 e와 f), 현무암 섬유는 에폭시 메트릭스와 잘 결합되어 있었고, 탄소나노튜브 또한 에폭시에 잘 분산되어 있었으며, 산화처리 복합소재에 비해 메트릭스로부터 풀아웃 된 탄소나노튜브도 감소한 것으로 나타났다. 도 8의 a, b, c는 미처리, 산화처리, 실란화처리 복합소재의 파면에서 현무암 섬유의 확대 이미지를 나타낸 것이다. 미처리 복합소재의 경우, 도 8의 a에 나타난 바와 같이, 탄소나노튜브와 에폭시 수지 사이의 계면 결합이 부족하고 뭉치는 현상으로 인해, 섬유 표면 상 전이율이 낮아 대부분의 현무암 섬유가 탄소나노튜브 및 에폭시 수지에 결합되지 않은 깨끗한 단면을 나타냈다. 반면, 산화처리 복합소재(도 8의 b)와 실란화처리 복합소재(도 8의 c)의 경우 현무암 섬유에서 상대적으로 많은 양의 탄소나노튜브가 함침된 에폭시 수지가 관찰되었다. 이렇게 현무암 섬유에서 탄소나노튜브/에폭시가 많이 존재하는 부분이 발견된 것은, 탄소나노튜브와 에폭시 수지의 계면 결합 및 분산성이 향상되어 현무암 섬유와 균등하게 분포되었기 때문일 것이다. 탄소나노튜브의 실란화는 탄소나노튜브와 에폭시 수지의 분산성 및 계면 결합력을 증가시켰을 뿐만 아니라, 현무암 섬유의 균등한 하중전달력을 부여하였다. 이러한 현상은 결과적으로 실란화 탄소나노튜브/현무암/에폭시 복합소재가 미처리 탄소나노튜브/현무암/에폭시 복합소재 보다 높은 인장력을 갖게 한다.

[0034] 다음으로, 각 소재의 온도 특성을 조사하였다.

[0035] 도 9 및 10은 미처리, 산화처리, 실란화처리한 복합소재의 온도 대비 저장탄성률(storage modulus)과 손실률(tan δ)의 DMA도를 나타낸 것이다. 도 9에서 저장탄성률은 점차 증가하는 초기 두 기울기의 교차점으로 결정하였고, 저장탄성률의 내림세는 폴리머 사슬의 협력 운동에 의한 에너지 소실에 따른 것이다. 도 9에서 보듯이, 저장탄성률은 미처리, 산화처리, 실란화처리 복합소재 순으로 점차 증가하였다. 특히, 미처리, 산화처리, 실란화처리 소재의 저장탄성률은 유리전이영역(glass transition region)의 범위에서 각각 4770, 6654, 7049 MPa이고, 반면, 고무평탄영역(rubbery plateau region)에서는 별다른 차이가 없었다. 도 10에서, 미처리 소재를 제외하고는 손실률(tan δ)의 피크 높이는 별다른 변화가 없었지만, 손실률(tan δ) 피크의 위치에 따라 결정되는 유리전이온도(T_g)는 이전 실험에서 조사된 바와 같이, 표면 처리에 따라 점차 증가하였다. 추가로, 유리질에서 고무탄성 단계로 되어 그 성질이 변하는 샘플과 같이 폴리머를 기초로 하는 소재들의 유리전이온도는 전이점과 일치한다. 본 조사에서, 이러한 유리전이온도의 차이는 에폭시의 교차결합 반응 정도에 따른 결과이며, 실란 분자가 탄소나노튜브와 함께 미처리, 산화처리 샘플보다 더 많은 공유결합을 형성하여 높은 교차결합 네트웍을 형성하기 때문인 것으로 생각된다. 또한, 실란화에 따라 강력한 계면 결합 및 분산력이 탄소나노튜브 주위의 에폭시 분자의 운동성을 감소시키고, 이 결과로 온도 안정성이 증가한 것으로 생각된다.

[0036] 실란화 탄소나노튜브/현무암/에폭시 복합소재는 미처리 및 산화처리 탄소나노튜브/현무암/에폭시 소재와 비교하여 보다 높은 인장 특성을 나타냈고, 실란화 소재의 인장력과 영률은 미처리 소재 보다 각각 34, 60% 증가하였다. 또한, 실란화 소재는 미처리 및 산화처리 소재 보다 더 높은 저장탄성률 및 유리전이온도를 보여 열적인 안정성이 보다 좋은 것으로 나타났다.

[0037] 지금까지의 결과를 종합하였을 때, 실란화 탄소나노튜브/현무암/에폭시 소재의 기계적 및 열적 특성이 분자 운동의 차단과 강력한 교차 결합 네트웍의 형성에 따라 강화되어 좋은 분산력 및 실란화 탄소나노튜브와 에폭시 사이의 강력한 계면 결합을 부여한 것이다.

발명의 효과

[0038] 이상 설명한 바와 같이, 본 발명에 따르면 기계적 특성 및 온도 특성이 우수한 탄소나노튜브/현무암/에폭시 멀티스케일 복합소재를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0039] 도 1은 본 발명의 탄소나노튜브/현무암/에폭시 멀티스케일 복합소재의 제조과정에서 바람직한 일실시예를 도식화한 것이다.

도 2는 미처리(a), 산화처리(b), 실란화처리(c) 탄소나노튜브의 FTIR 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 3은 미처리, 산화처리, 실란화처리 소재의 인장력 시험 결과 응력-변형도 곡선(stress-strain curve)을 나타낸 그래프이다.

도 4는 미처리, 산화처리, 실란화처리 소재의 인장력(tensile strength)을 나타낸 그래프이다.

도 5는 미처리, 산화처리, 실란화처리 소재의 영률(Young's modulus)을 나타낸 그래프이다.

도 6은 미처리, 산화처리, 실란화처리 소재의 고장 변형(failure strain)을 나타낸 그래프이다.

도 7은 미처리(a), 산화처리(c), 실란화처리(e) 소재 파면(fracture surface)의 FESEM 이미지와 확대한 이미지(미처리(b), 산화처리(d), 실란화처리(f))를 나타낸 사진이다.

도 8은 미처리(a), 산화처리(b), 실란화처리(c) 탄소나노튜브/현무암/에폭시 복합소재의 현무암 섬유 파면의 FESEM 확대 이미지를 나타낸 사진이다.

도 9는 미처리, 산화처리, 실란화처리 소재의 저장률(storage modulus)을 나타낸 그래프이다.

도 10은 미처리, 산화처리, 실란화처리 소재의 손실률(tan δ)을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 이들 실시예는 단지 본 발명을 예시하기 위한 것이므로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다.

[0041] **실시예 1. 실란화 탄소나노튜브/현무암/에폭시 멀티스케일 복합소재 제조**

[0042] 1-1. 산화 탄소나노튜브 제조

[0043] 화학적 촉매 증기 석출(CM-95, Hanhwa Nanotech, Korea) 방법으로 합성한 다중벽구조의 탄소나노튜브(MWCNTs, Multi-walled carbon nanotubes) 3.0g을 50℃의 300㎖ 산 용액에 분산시키고 20시간 동안 환류시킨 다음, pH 6 ~ 7이 될 때까지 증류수(99.5%, Dae Jung Chemical, Korea)와 아세톤(99.5%, Dae Jung Chemical)으로 용액을 여과하였다. 이후 80℃에서 12시간 동안 진공 건조하여 산화된 탄소나노튜브를 제조하였다.

[0044] 상기 산 용액으로는 질산(60 ~ 62%, Junsei, Japan), 황산(95%, Junsei Chemical)을 2:3으로 혼합한 용액을 사용하였다.

[0045] 1-2. 실란화 탄소나노튜브 제조

[0046] 300㎖의 에탄올(99.5%, Aldrich)-증류수(99.5%, Dae Jung Chemical, Korea) 용액(95:5 v/v)에 2%(v/v)가 되도록 3-아미노프로필트리에톡시실란(3-aminopropyltriethoxysilane)(순도 99%, Aldrich, USA)을 첨가하여 실란화 용액을 제조하였고, 여기에 상기 1-2의 산화 탄소나노튜브 1.8g을 분산시킨 다음, 70℃에서 4시간동안 교반하였다. 이후 증류수(99.5%, Dae Jung Chemical, Korea)와 아세톤(99.5%, Dae Jung Chemical)으로 여과하고, 80℃에서 12시간 동안 건조하여 실란화된 탄소나노튜브를 제조하였다.

[0047] 1-3. 실란화 탄소나노튜브/현무암/에폭시 멀티스케일 복합소재 제조

[0048] 비스페놀 A 디글리시딜 에테르 레진(diglycidyl ether of bisphenol A)(YD-115, KukdoChemical, Korea)과 폴리아미도아민(polyamidoamine)(G-A0533, Kukdo Chemical)의 2:1(v/v) 혼합물에 1중량%의 농도로 상기 1-2의 실란화 탄소나노튜브를 첨가하였다.

[0049] 260g/㎡의 상업용 직물형태의 현무암 섬유(EcoB4-F260, Secotech, Korea) 4겹과 상기 실란화 탄소나노튜브가 첨가된 에폭시/경화제 혼합물을 핸드레이업 공법을 이용하여 쌓아 올린 다음, 이를 진공 백에 넣고, 오토클레이브(autoclave)에서 3kgf/㎠의 압력으로 130℃에서 2시간 동안 가공하였다(VARTM 기법).

[0050] 이러한 탄소나노튜브/현무암/에폭시 멀티스케일 복합소재의 제조 방법을 도 1에 나타내었다.

[0051] **비교예 1. 탄소나노튜브/현무암/에폭시 복합소재 제조**

[0052] 비스페놀 A 디글리시딜 에테르 레진(YD-115, KukdoChemical, Korea)과 폴리아미도아민(G-A0533, Kukdo Chemical)의 2:1(v/v) 혼합물에 1중량%의 농도로 화학적 촉매 증기 석출 방법(CM-95, Hanhwa Nanotech, Korea)으로 합성한 다중벽구조의 탄소나노튜브를 첨가하였다.

[0053] 260g/㎡의 상업용 직물형태의 현무암 섬유(EcoB4-F260, Secotech, Korea) 4겹과 상기 탄소나노튜브가 첨가된 에폭시/경화제 혼합물을 수적층공법을 이용하여 쌓아 올린 다음, 이를 진공 백에 넣고, 오토클레이브(autoclave)에서 3kgf/㎠의 압력으로 130℃에서 2시간 동안 가공하였다(VARTM 기법).

[0054] **비교예 2. 산화 탄소나노튜브/현무암/에폭시 복합소재 제조**

[0055] 비스페놀 A 디글리시딜 에테르 레진(YD-115, KukdoChemical, Korea)과 폴리아미도아민(G-A0533, Kukdo Chemical)의 2:1(v/v) 혼합물에 1중량%의 농도로 상기 실시예 1-1의 산화 탄소나노튜브를 첨가하였다.

[0056] 260g/㎡의 상업용 직물형태의 현무암 섬유(EcoB4-F260, Secotech, Korea) 4겹과 상기 산화 탄소나노튜브가 첨가된 에폭시/경화제 혼합물을 핸드레이업 공법을 이용하여 쌓아 올린 다음, 이를 진공 백에 넣고, 오토클레이브(autoclave)에서 3kgf/㎠의 압력으로 130℃에서 2시간 동안 가공하였다(VARTM 기법).

[0057] **실험예 1. 퓨리에 변환 적외선 스텍트럼 분석**

[0058] 탄소나노튜브의 표면 기능기를 관찰하기 위해 미처리, 산화처리, 실란화처리된 탄소나노튜브의 퓨리에 변환 적외선(FTIR) 스펙트럼을 분석하여 도 2에 나타내었다.

[0059] 각 탄소나노튜브는 KBr 펠렛으로 제조하여 JASCO FTIR 스펙트로미터로 $4cm^{-1}$의 해상도에서 분석 및 기록하였다.

[0060] **실험예 2. 인장력 시험**

[0061] 인장강도 시험은 1㎜/min의 크로스헤드 비율로 ASTM D638에 따라 일반적인 시험 장치(Model: 8871, Instron,USA)를 이용하여 실시하였고, 상기 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 복합소재를 대상으로 하였다. 이의 결과를 도 3 내지 도 6에 나타내었다.

[0062] 시험 결과의 신뢰도를 위해 각 경우 당 적어도 다섯 개의 표본을 시험하였다.

[0063] **실험예 3. 장방출 주사전사현미경 검사**

[0064] 인장강도 시험 이후, 각 복합소재의 단 표면을 장방출 주사전자현미경(FESEM)(LEO SUPRA 55, Carl Zeiss, Germany)으로 분석하였고, 이의 결과를 도 7 내지 도 8에 나타내었다.

[0065] **실험예 4. 동적 기계 분석**

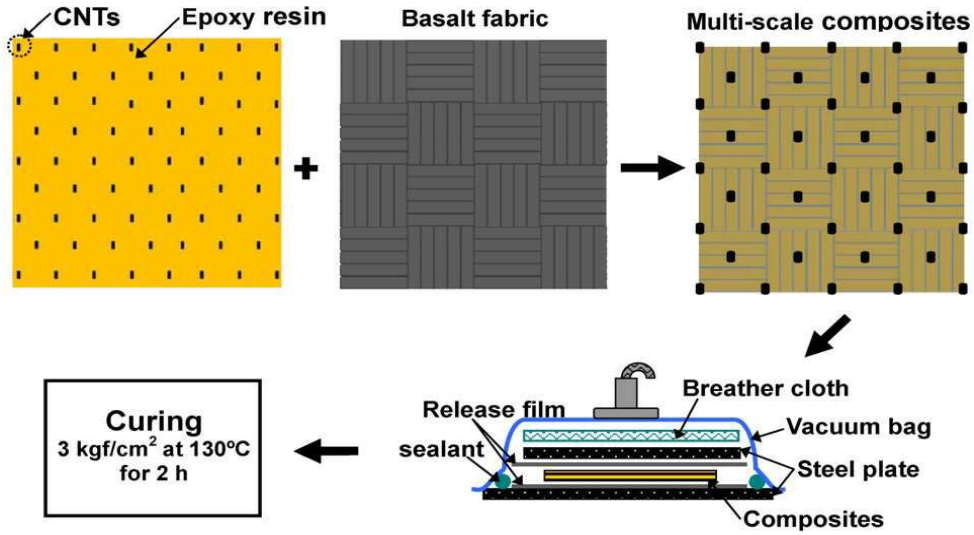
[0066] 멀티스케일 복합소재에 대한 온도특성을 위하여 싱글 켄틸레버 형식의 동적 기계 분석 장치(DMA, Q-800, TA Instrument, USA)를 사용하여 실시하였고, 이의 결과를 도 9 내지 도 10에 나타내었다.

[0067] 20㎛의 진폭 및 1Hz의 빈도수를 처리 조건으로 하였다.

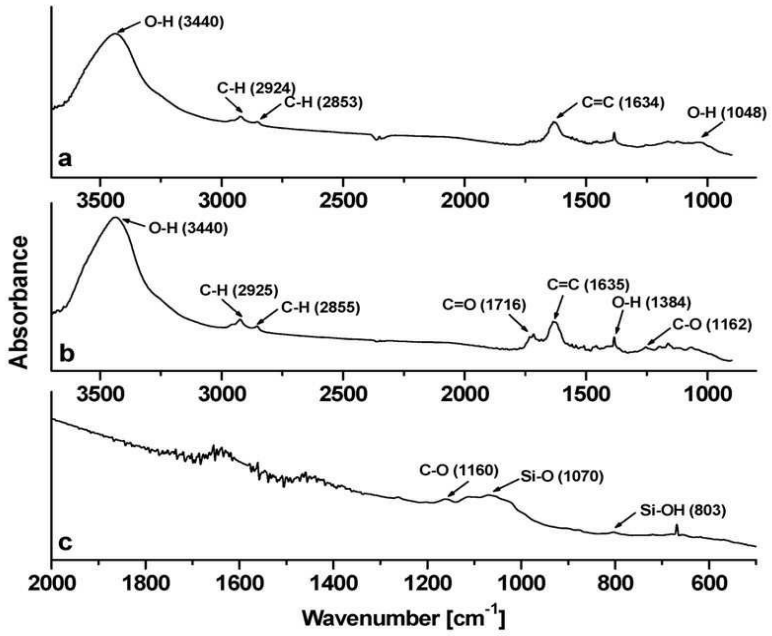
[0068] 온도 범위는 25 ~ 250℃로 하였고, 공기 중에서 10℃/min으로 가열하였다.

도면

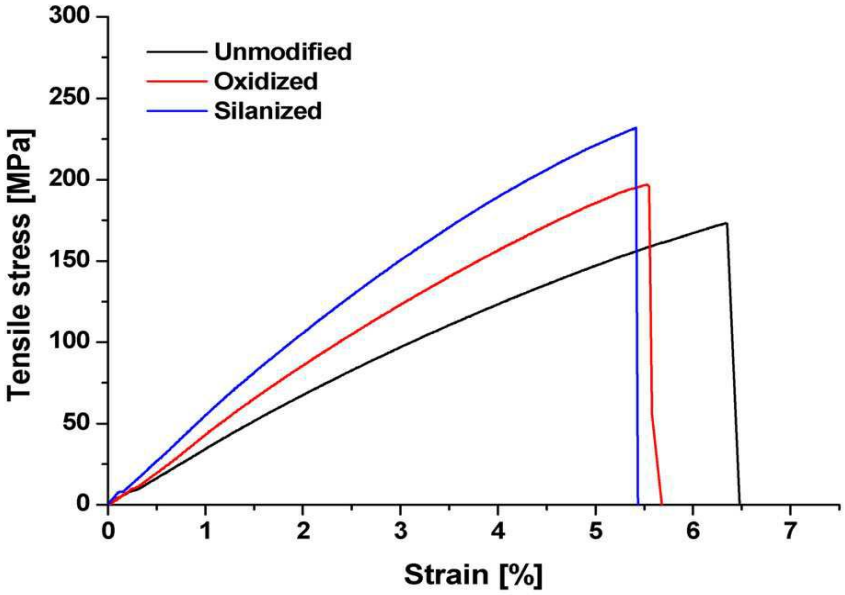
도면1


CNTs
Epoxy resin
Basalt fabric
Multi-scale composites
Curing
3 kgf/cm2 at 130°C
for 2 h
Release film
sealant
Breather cloth
Vacuum bag
Steel plate
Composites

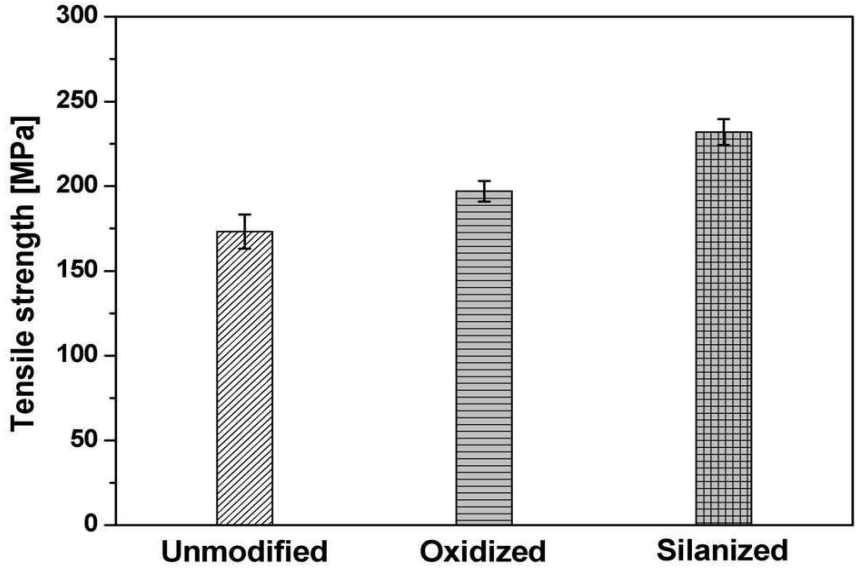
도면2


O-H (3440)
C-H (2924)
C-H (2853)
C=C (1634)
O-H (1048)
a
3500
3000
2500
2000
1500
1000
O-H (3440)
C-H (2925)
C-H (2855)
C=O (1716)
C=C (1635)
O-H (1384)
C-O (1162)
b
Absorbance
C-O (1160)
Si-O (1070)
Si-OH (803)
c
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
Wavenumber [cm-1]

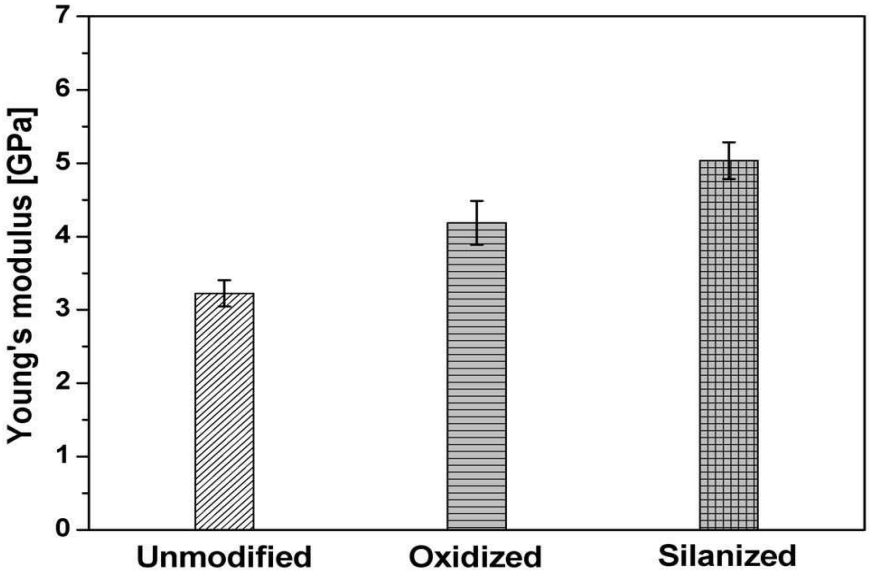
도면3


Unmodified
Oxidized
Silanized
Tensile stress [MPa]
Strain [%]
0
50
100
150
200
250
300
0
1
2
3
4
5
6
7

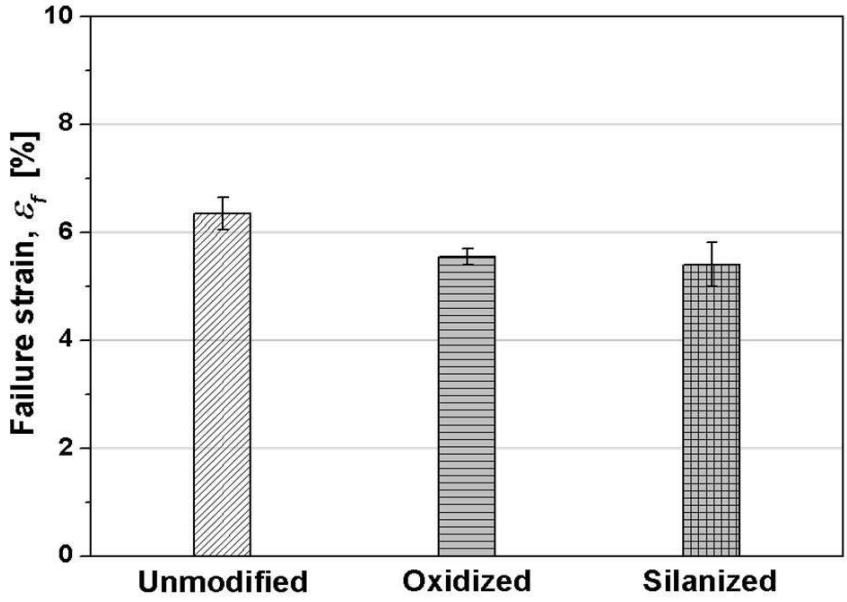
도면4


Tensile strength [MPa]
0
50
100
150
200
250
300
Unmodified
Oxidized
Silanized

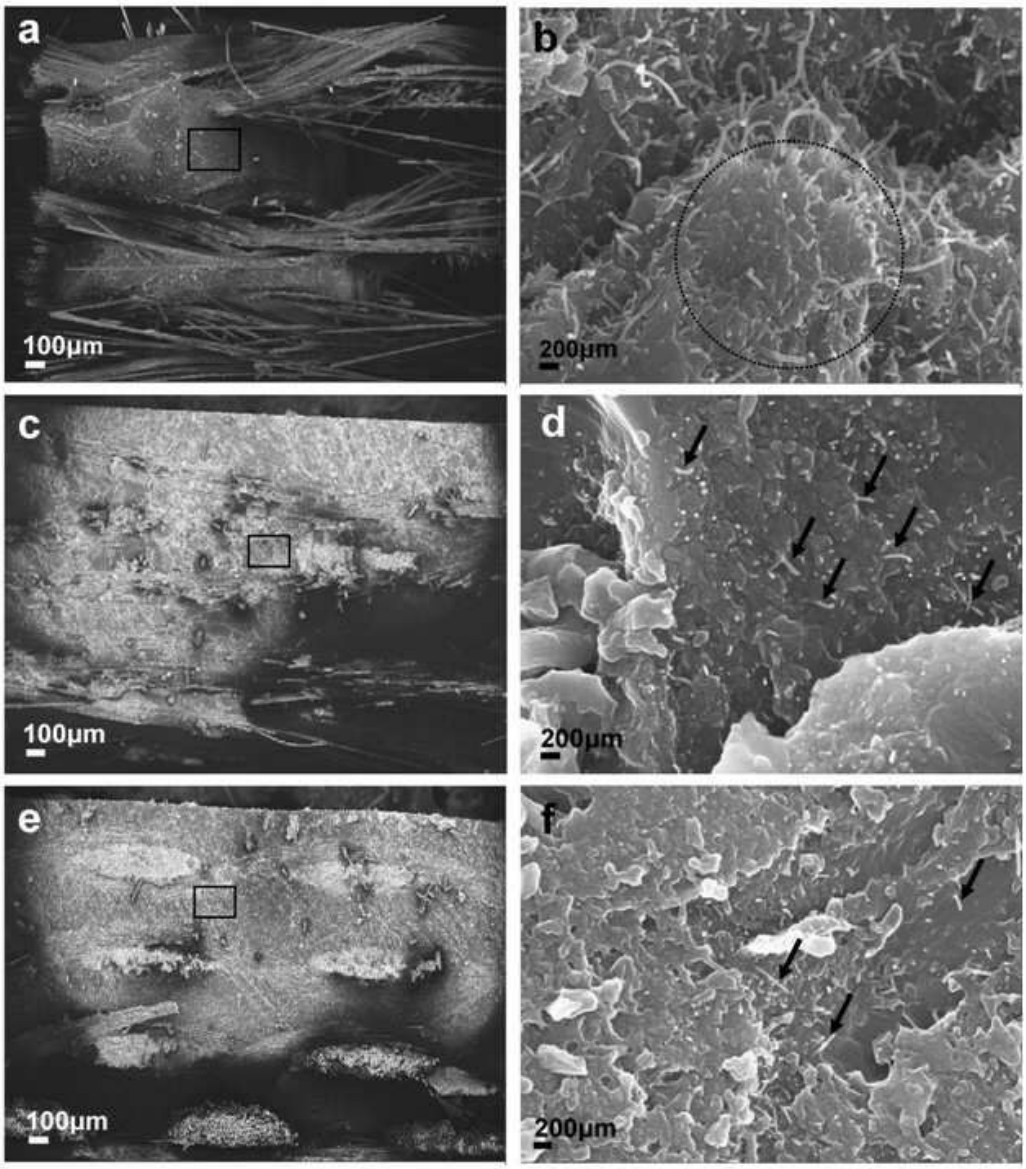
도면5


Young's modulus [GPa]
0
1
2
3
4
5
6
7
Unmodified
Oxidized
Silanized

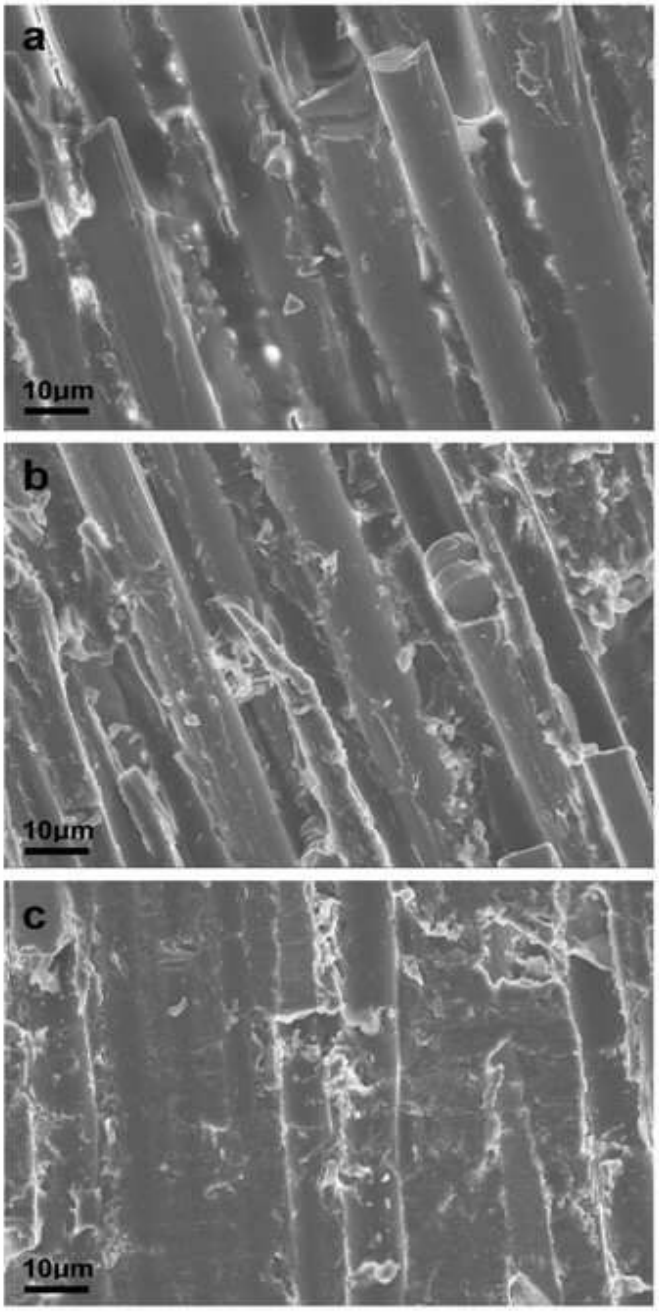
도면6


Failure strain, ε_f [%]
0
2
4
6
8
10
Unmodified
Oxidized
Silanized

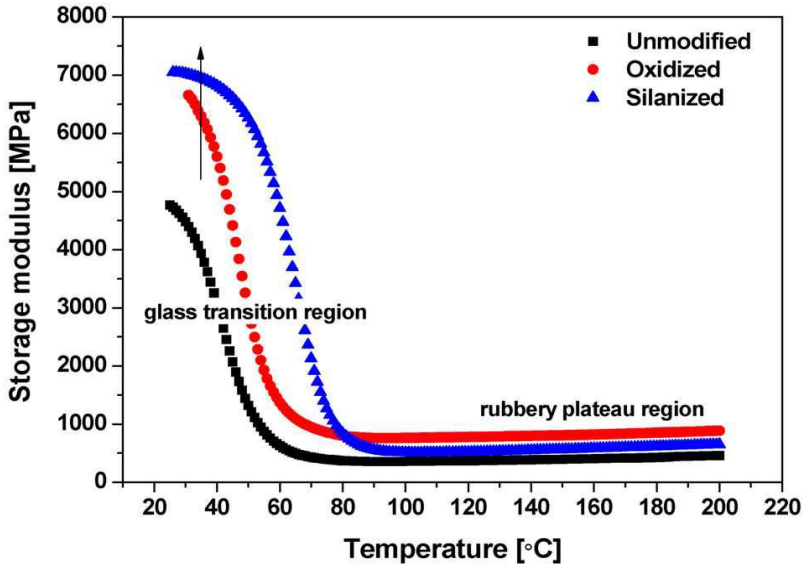
도면7



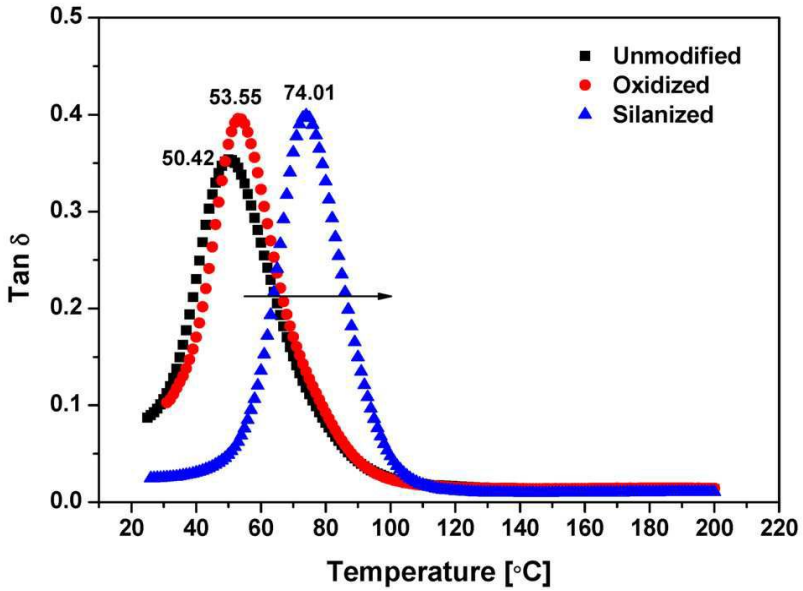
도면8



도면9


Storage modulus [MPa]
Temperature [°C]
Unmodified
Oxidized
Silanized
glass transition region
rubbery plateau region

도면10


Tan δ
Temperature [°C]
Unmodified
Oxidized
Silanized
53.55
74.01
50.42