J. of Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 31, No. 3. September, 2014. 486~491
ISSN 1225-9098 (Print)
ISSN 2288-1069 (Online)
http://dx.doi.org/10.12925/jkocs.2014.31.3.486

초임계 공정을 이용한 Thin-walled carbon nanotubes (TWNTs)/아민계 에폭시 첨가제의 복합체 제조

김용렬† · 정현택*

†대진대학교 화학공학과, *호주 울릉공 대학교 지능형 고분자연구 센터

(2014년 8월 25일 접수; 2014년 9월 19일 수정; 2014년 9월 22일 채택)

Study on the Thin-walled carbon nanotubes (TWNTs)/Amine epoxy additive composite via supercritical fluid process

Yong-Ryeol Kim† · Hyeon-Taek Jeong*

†*Department of Chemical Engineering, Daejin University, Pocheon, 487-711, Korea*
**Intelligent Polymer Research Institute, University of Wollongong, Wollongong, NSW 2522, Australia*

(Received August 25, 2014; Revised September 19, 2014; Accepted September 22, 2014)

요 약 : 본 연구에서는, 유기용매를 사용하지 않는 친 환경적인 건식 공정과 초임계 공정을 이용한 Thin-multiwalled carbon nanotube (TWNTs)/아민계 에폭시 첨가제의 복합체 제조에 관하여 연구를 하였다. 제조된 TWNTs/아민계 에폭시 첨가제의 복합체는 우레탄기반의 비스페놀 A 타입의 에폭시 레진의 경화제로 사용하였다. TWNTs/아민계 에폭시 첨가제의 복합체를 경화제로 사용하여 제조된 에폭시 레진의 열적 성질을 Dynamic mechanical analysis (DMA)를 이용하여 분석 하였으며, 메트릭스상의 carbon nanotube 의 높은 분산성은 SEM을 통하여 확인 하였다. 그 결과, 초임계 공정을 이용하여 제조된 에폭시 레진의 열적 성질과 매트릭스내의 carbon nanotube 분산성이 건식 공정을 사용 하였을 때보다 더욱 증가된 결과를 확인 할 수 있었다.

Abstract : We have been fabricated Thin-walled carbon nanotubes (TWNTs)/amine epoxy additives composite using Eco-friendly solvent system such as supercritical process and dry mixed process. TWNTs/amine epoxy additives composite has used as a curing agent for urethane based bisphenol A type epoxy resin. The thermo-mechanical property of the epoxy resin cured by TWNTs/amine epoxy additives composite is characterized by dynamic mechanical analysis(DMA) and dispersability of the nanotubes in the epoxy matrix is also confirmed by scanning electron microscope(SEM). As a results, the epoxy resin cured by TWNTs/amine epoxy additives composite with supercritical process shows enhanced dispersability of the TWNTs in the matrix and thermo-mechanical property when compare to dry mixed process.

†Corresponding author
(E-mail: yrkim@daejin.ac.kr)

Keywords : Thin-walled carbon nanotubes (TWNTs), amine epoxy additive, supercritical fluid process

1. 서 론

최근 많은 연구 그룹이 기계적인 차원 및 열적 특성 향상을 위하여 탄소 나노튜브를 이용한 에폭시 복합체에 많은 관심을 가져왔다. 에폭시 레진중에 비스페놀 A 타입의 에폭시 레진은 상온에서 매우 점도가 높은 형태로 존재하기 때문에 카본 나노튜브와의 복합화에 많은 어려움이 있다. 이러한 문제로 인하여, 비스페놀 A 타입 에폭시 레진의 점도를 낮추고 매트릭스 내에서 카본 나노튜브의 분산성을 향상시키기 위하여 용매나 계면 활성제를 이용하여 에폭시 복합체를 제조 하는 연구가 활발히 진행되어 왔다[1-6].

에폭시 복합체를 제조하기 위해서는 경화제를 이용하여야 하는데, 여기서 카본 나노튜브를 포함시킬 수 있는 가능한 방법을 몇 가지 제시 할 수 있다. 첫째로, 용매를 이용하는 방법이 있다. 용매 내에 카본 나노튜브를 먼저 분산 시킨 뒤에 용매에 다시 에폭시 레진을 용해시키어 매트릭스 내에 카본 나노튜브를 충분히 분산시킬 수 있는 방법이다. 그러나 이러한 방법은 에폭시의 경화전에 용매를 제거하여야 한다는 문제가 있고, 이러한 유기용매의 사용은 환경적으로 문제가 있을 수 있다. 최근 초임계 유체는 환경 친화적인 용매와 폭넓은 범위의 용매로서 연구와 업계에서 많은 응용과 관심을 가지고 있다[7-9]. 초임계 유체는 가스와 비슷한 확산특성을 가지면서 액체와 같은 용해력을 가졌기 때문에 유기 액체 용매를 대체 할수 있는 매력적인 공정으로 산업적인 측면에서 많은 관심을 가지고 있다. 초임계 유체 중에서도 이산화탄소는 친환경적이고, 비독성, 난연성, 가격면에서 저렴한 여러 가지 장점을 가지고 있어서 이를 이용한 많은 연구가 활발히 진행 중이다[10-13].

본 연구에서는 초임계 이산화탄소와 건식공정을 이용한 Thin-walled carbon nanotubes (TWNTs)/아민계 에폭시 첨가제의 복합체를 사용하여 우레탄을 기반으로 하는 에폭시 레진의 잠재성 경화제로 사용하였으며, 이를 이용하여 제조한 에폭시 복합체는 dynamic mechanical analyzer(DMA)를 이용하여 열화학적 특성을 분석하였으며, TWNTs의 매트릭스내에 분산 상태는 SEM을 이용하여 분석하였다.

2. 실 험

2.1. 재료

Thin-walled carbon nanotubes (TWNTs, Nanocyl™ NC 7000)는 chemical vapor deposition (CVD) 방법으로 합성 되었으며, Nanocyl 사로부터 구입하여 사용하였다. 시그마 알드리치사의 중탄산 암모늄 (NH_4HCO_3) 은 TWNTs 표면을 개질시키기 위하여 사용하였다. 아민계열 에폭시 첨가제는 Ajinomoto 사에서 구입하여 연구에 사용하였다. 또한 우레탄 계열의 에폭시 (UME-305) 그리고 용매로 사용된 이산화탄소는 각각 국도화학 그리고 한일 산소에서 구입하였다.

2.2. Ball milling 공정을 이용한 TWNTs의 개질

TWNTs의 매트릭스 내에서 분산성을 증가시키기 위해 중탄산 암모늄과 함께 Ball-milling 공정을 사용하여 표면을 개질시키었다. Ball-milling 공정을 위한 원통형의 vessel 은 알루미늄 옥사이드로 제조되었으며, 원통형의 vessel 안에는 지름이 10 mm인 지르코늄 옥사이드 구슬 20개가 들어가 있다. TWNTs 표면을 개질시키기 위해 원통형의 vessel안에 0.02 mol의 중탄산 암모늄과 0.25 g의 TWNTs 를 넣고 두 시간 동안 300 rpm 의 속도로 ball-milling 공정을 진행하였다[14,15]. 두 시간 후 vessel 안의 남아있는 가스는 100 ℃ 의 진공 오븐에서 하루 동안 제거하였다. 가스 제거 후 vessel 안에 표면이 아민계열의 관능기로 개질된 TWNTs를 수거하여 본 연구에 사용하였다.

2.3. 초임계 공정을 이용한 TWNTs/아민계 에폭시 첨가제의 복합체의 제조

초임계 유체를 이용한 TWNTs/아민계 에폭시 첨가제의 복합체 제조는 150 m ℓ 스테인리스 고

압 반응기를 이용하였다. 먼저 아민계 에폭시 첨가제와 표면 개질된 TWNTs 를 고압 반응기 안에 넣은 후 용매로 사용할 이산화탄소를 반응기 안으로 70 bar의 압력이 될 때 까지 주입 시키고 온도를 80 ℃로 승온하였다. 원하는 압력(250 bar)의 조건에 도달하여 반응기 내부의 용매가 초임계 상태가 되면 30분간 교반하면서 반응을 진행시킨 후, 반응기를 상온으로 냉각하고 최종 TWNTs/아민계 에폭시 첨가제의 복합체를 수거하기 위해서 반응기 안의 용매를 서서히 배출시켰다. Fig. 1은 실험에 사용된 초임계 장비의 간략한 모식도이다.

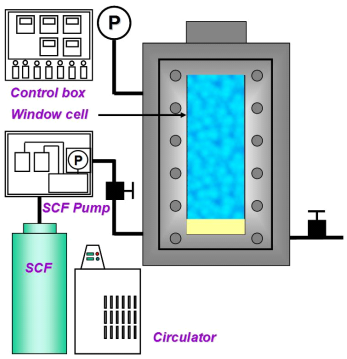

Fig. 1. Scheme for supercritical fluid process.

2.4. 건식 공정을 이용한 TWNTs/아민계 에폭시 첨가제의 복합체의 제조

건식공정은 mechanofusion 장비를 이용하여 용매의 부재하에 실시되었으며 Fig. 2는 건식 공정 장비의 모식도이다. TWNTs와 아민계 에폭시 첨가제를 1 : 0.0017의 무게 비율로 건식공정 장비의 chamber 안에 넣고 2500 rpm으로 5분간 공정을 진행하여 TWNTs/아민계 에폭시 첨가제의 복합체를 제조하였다.

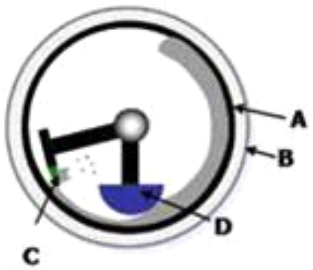

Fig. 2. Scheme for dry-process (a) rotor (b) rotating wall (c) scraper, (d) press-head.

2.5. TWNTs/아민계 에폭시 첨가제의 복합체를 이용한 에폭시 레진의 제조

에폭시 레진의 제조는 0.5 wt%의 TWNTs/아민계 에폭시 첨가제의 복합체를 경화제로 이용하여 고속의 paste믹서로 제조하였으며, 제조된 에폭시와 경화제의 혼합물은 180 ℃의 오븐에서 3시간 동안 경화하였다.

2.6. 분석

TWNTs/아민계 에폭시 첨가제의 복합체를 이용하여 제조한 에폭시 레진의 저장 탄성률 및 유리 전이 온도는 주파수 3Hz에서 dual cantilever bending mode로 Perkin-Elmer 사의 DMA 8000 (동적 기계 분석기) 을 이용하여 분석하였으며 분석은 2 ℃/min의 승온 속도로 실온에서부터 180 ℃의 온도 범위 내에서 실시했다. TWNTs 의 매트릭스내의 분산 상태는 Scanning electron microscope (SEM) (JEOL-6700F) 을 통하여 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열화학적 성질 분석

Neat 에폭시 레진과 TWNTs/아민계 에폭시 첨가제의 복합체를 이용하여 제조한 에폭시 레진의 저장 탄성률 및 유리 전이온도를 퍼킨 엘머사의 Dynamic mechanical analysis (DMA) 를 통하여 분석하여 보았다. Fig. 3은 온도에 따른 Neat 에폭시 레진과 TWNTs/아민계 에폭시 첨가제의 복합체를 이용하여 제조한 에폭시 레진의 저장 탄성률 및 tanδ 값을 보여준다. TWNTs/아민계 에폭시 첨가제의 복합체를 경화제로 이용하여 제조한 에폭시 레진의 저장 탄성률은 순수한 에폭시 레진보다 더욱 증가된 값을 나타내었으며, 이는 TWNTs의 첨가로 인한 열적 성질의 증가로 사료된다. 유리 전이 온도도 neat 에폭시 레진의 121 ℃보다 TWNTs/아민계 에폭시 첨가제의 복합체를 경화제로 사용하여 에폭시 레진을 제조하였을때 더욱 증가된 경향을 나타내었다. 특히 초임계 공정을 통하여 제조된 TWNTs/아민계 에폭시 첨가제의 복합체를 경화제로 사용하여 에폭시 레진을 제조하였을 경우 건식 공정을 사용하였을 때보다 유리 전이온도가 12 ℃가 더욱 향상된 결과를 보였다. 이러한 유리 전이온도의 상승은 매트릭스 내에서 TWNTs 들이 향상된 분산

상태를 가짐으로 복합체의 열적 안정성을 향상시키었다고 볼 수 있다. 또한, 건식 공정으로 제조된 TWNTs/아민계 에폭시 첨가제의 복합체를 경화제로 사용하여 에폭시 레진을 제조하였을때 tanδ 의 피크가 두 개로 나타나는 현상을 보였는데, 이는 불균일한 경화제의 분산과 가교밀도에 의한 결과로 생각되는데 이에 대한 연구가 더 필요 할 것으로 사료된다 [16].

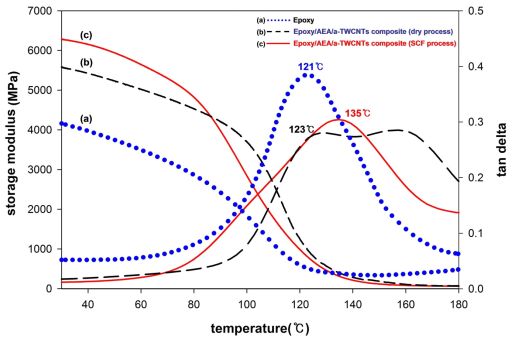

Fig. 3. Storage modulus and galss transition temperature of the epoxy composite; (a)neat epoxy resin, (b)epoxy/TWNTs/amine epoxy additive composite (dry-process), (c)epoxy/TWNTs/amine epoxy additive composite(SCF-process).

3.2. 에폭시 매트릭스 내의 Thin-walled nanotubes (TWNTs)의 분산 상태 분석

Fig. 4와 5는 각각 건식 공정과 초임계 공정으로 제조된 TWNTs/아민계 에폭시 첨가제를 사용하여 에폭시 레진을 제조 하였을 때의 SEM 단면 사진들이다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 건식 공정으로 제조된 TWNTs/아민계 에폭시 첨가제를 사용하였을 때 TWNTs 들이 매트릭스 내에 고르게 분산되지 않고 많이 뭉쳐있는 현상을 볼 수 있다. 그러나 Fig. 5에서 보이는 것과 같이 초임계 유체를 이용하여 제조된 TWNTs/아민계 에폭시 첨가제를 사용하여 에폭시 레진을 제조 하였을때는 TWNTs 들이 매트릭스 내에 뭉치지 않고 고르게 분산되어 있는 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 TWNTs 들의 고른 분산성은 에폭시 레진의 열적 기계적 특성을 향상시키는데에 기여 했다고 볼 수 있으며, 이러한 분산성의 증가는 TWNTs/아민계 에폭시 첨가제 제조시 사용한 초임계 유체의 높은 확산계수 (일반 용기용매 및 물과 비교하여 10~100배 높음)에 기인한 것으로 사료된다[17].

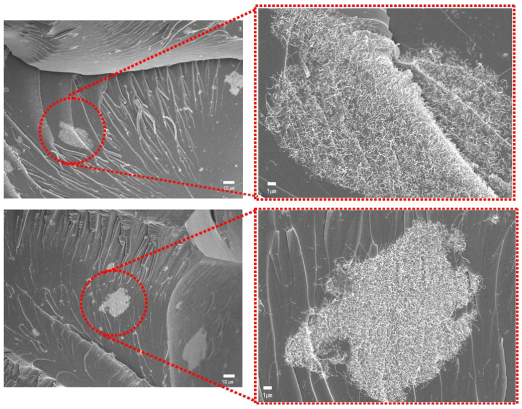

Fig. 4. SEM images of the epoxy composite(dry process).

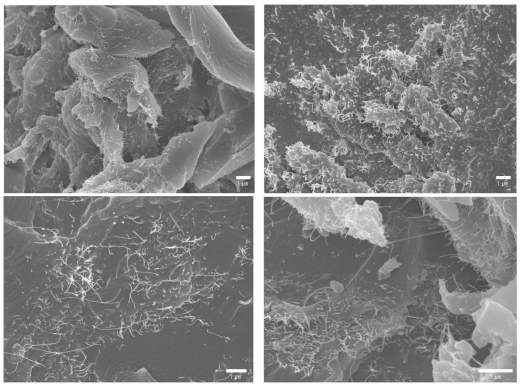

Fig. 5. SEM images of the epoxy composite(SCF process).

4. 결 론

1. 초임계공정을 이용하여 TWNTs/아민계 에폭시 첨가제를 성공적으로 제조할 수 있었다. 제조된 TWNTs/아민계 에폭시 첨가제를 경화제로 사용하여 에폭시 레진을 제조할 수 있었으며, DMA 와 SEM 분석을 통하여 에폭시 레진의 열화학적 특성과 모폴로지 특성을 분석할 수 있었다. 유리전이 온도가 neat 에폭시 레진보다 더욱 향상된 결과를 확인할 수 있었다.

2. TWNTs/아민계 에폭시 첨가제의 복합체를 경화제로 이용하여 제조한 에폭시 레진의 저장 탄성률은 순수한 에폭시 레진보다 더욱 증가된 값을 나타내었으며, 이는 TWNTs의 첨가로 인한 열적 성질의 증가로 사료된다. 유리전이 온도는 neat 에폭시 레진의 121 ℃보다 TWNTs/아민계 에폭시 첨가제의 복합체를 경화제로 사용하여 에폭시 레진을 제조하였을 때 더욱 증가된 경향을 나타내었다. 특히 초임계 공정을 통하여 제조된 TWNTs/아민계 에폭시 첨가제의 복합체를 경화제로 사용하여 에폭시 레진을 제조하였을 경우 건식 공정을 사용 하였을 때보다 유리 전이온도가 12 ℃가 더욱 향상된 결과를 보였다. 이러한 결과는 SEM 분석에서 향상된 TWNTs 들의 분산성에서 기인한 결과로 사료된다. 이러한 카본 나노튜브를 포함하는 에폭시 레진의 연구는 나노 필러의 복합화를 통하여 나노 복합체의 열적, 기계적 물성을 향상시킬 수 있는 가능성을 제시할 수 있을 것으로 기대한다.

References

1. X. Gong, J. Liu, S. Baskaran, and R. D. Young, Surfactant-Assisted Processing of Carbon Nanotube/Polymer Composites, *Chem. Mater.* **12**, 1049 (2000).
2. X. Zhou, E. Shin, K. W. Wang and C. E. Bakis, Interfcial damping characteristics of carbon nanotube based composites, *Compos. Sci. Technol.* **64**, 2425 (2004).
3. Z. Ying, J. H. Du, S. Bai, F. Li, C. Liu and H. M. Cheng, Mechanical properties of surfactant-coating carbon nanofiber/ epoxy composite, *Int. J. Nanosci,* 1, 425 (2002).
4. G. Subramarian and M. J. Andrews, Preparation of SWNT-reinforced composites by a continuous mixing process, *Nanotechnol.* **16**, 836 (2005).
5. S. G. Kazarian, Polymer processing with supercritical fluids. *Polym. Sci. Ser. C.* **42,** 78 (2000).
6. Z. Wang, Z. Liang, B. Wang, C. Zhang and L. Kramer, Processing and property investigation of single-walled carbon nanotube (SWNT) buckypaper/epoxy resin matrix nanocomposites. *Compos. Part A.* **35**, 1225 (2004).
7. M. B. Bryning, D. E. Milkie, M. F. Islam, J. M. Kikkawa and A. G. Yodh, Thermal conductivity and interfacial resistance in single-wall carbon nanotube epoxy composites *Appl. Phys. Lett.* **87**, 161909 (2005).
8. J. J. Watkins and T. J. McCarthy, Polymerization in Supercritical Fluid-Swollen Polymers: A New Route to Polymer Blends, *Macromolecules,* **27**, 4845 (1994).
9. J. W. Pack, S. H. Park, Y. W. Lee and Y. H. Kim, High Molecular Weight Poly (l-lactide) and Its Microsphere Synthesized in Supercritical Chlorodifluoromethane *Macromolecules,* **36**, 7884 (2003).
10. S. D. Yeo and E. Kiran, Formation of polymer particles with supercritical fluids. *J. Supercrit. Fluids.* **34,** 287 (2005).
11. S. K. Kumar, S. P. Chhabria, R. C. Reid, and U. W. Suter, Solubility of polystyrene in supercritical fluids, *Macromolecules,* **20**, 2550 (1987).
12. P. Vasudev and E. J. Kiran, Solubility of polystyrens in supercritical fluids, *Supercrit. Fluids.* **1**, 37 (1998).
13. J. L. Kendall, D. A. Canelas, J. L. Young and J. M. Desimone, Polymerizations in Supercritical Carbon Dioxide, *Chem. Rev.* **99**, 543, (1999).
14. P. C. Ma, B. Z. Tang and J. K. Kim, Effect of CNT decoration with silver nanoparticles on electrical conductivity of CNT-polymer composites, *Carbon,* **46**, 1497 (2008).
15. J. J. Watkins and T. J. McCarthy, Polymerization in supercritical fluid-swollen polymers: a new route to polymer blends. *Macromolecules.* **27**, 4845 (1994).
16. O. Jacobs, W. Xu, B. Schädel and W. Wu, Wear behaviour of carbon nanotube reinforced epoxy resin composites,

Tribology Letters, **23**, 65 (2006).
17. H. T. Jung, S. Soo. Lee, M. Park, H. Kim and S. Lim, Preparation of poly(methyl methacrylate)/clay nanocomposites using supercritical fluid process, *Composite Interfaces*, **19**, 565 (2012).