

다중벽 탄소나노튜브가 함유된 나노복합재의 열화 특성

윤성호*[†] · 박지혜**

Degradation Characteristics of Multi-walled Carbon Nanotube Embedded Nanocomposites

Sung Ho Yoon*[†], Ji Hye Park**

ABSTRACT: The moisture absorption behavior, tensile properties, and thermal analysis properties of MWCNT embedded nanocomposites exposed to temperature and moisture were evaluated. The contents of MWCNT were 0 wt%, 1 wt%, and 2 wt%, respectively. The specimens were exposed to immersed conditions at 25°C and 75°C for up to 600 hours. According to the results, the apparent moisture content increased as the exposure time increased, but the difference between the maximum moisture content and the moisture content at 600 hours was almost constant. The tensile modulus decreased with increasing exposure time and the degree of decrease was increased significantly as the MWCNT content and exposure temperature increased. The tensile strength decreased with longer exposure time without MWCNT, but increased with MWCNT due to the reinforcing effect of MWCNT. The storage modulus, glass transition temperature, tan δ peak magnitude were low as the exposure time increased, but tan δ curves with two peaks appeared when exposed to high exposure temperature for more than 300 hours.

초 록: 본 연구에서는 온도와 수분에 노출된 다중벽 탄소나노튜브가 함유된 나노복합재의 수분흡수거동, 인장특성, 열분석특성을 평가하였다. 이때 탄소나노튜브 함유량은 0 wt%, 1 wt%, 2 wt%를 고려하였으며 시편은 각각 25°C와 75°C의 침수조건에 600시간까지 노출시켰다. 연구결과에 따르면 수분흡수량은 노출시간이 길어지면 증가하지만 최대 수분흡수량과 600시간에서의 수분흡수량 차이는 일정하게 나타났다. 인장탄성계수는 노출시간이 길어지면 낮아지고 탄소나노튜브 함유량이 많고 노출온도가 높아지면 감소 정도는 크게 나타났다. 인장강도는 탄소나노튜브가 함유되지 않은 경우 노출시간이 길어지면 감소하지만 MWCNT 함유되면 MWCNT의 보강 효과로 인해 증가하는 양상이 나타났다. 저장탄성계수, 유리전이온도, tan δ 피크 크기는 노출시간이 길어지면 낮게 나타나며 높은 노출온도에 300시간 이상 노출되면 두 개의 피크를 갖는 tan δ 선도가 나타났다.

Key Words: 열화 특성(Degradation characteristics), 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT), 수분흡수거동(Moisture absorption behavior), 나노복합재(Nanocomposites), 인장특성(Tensile properties), 열분석특성(Thermal analysis properties)

1. 서 론

폴리에스터 수지는 널리 사용되는 열경화성 수지 중의 하나로 가격 대비 기계적 특성이 양호하고 취급이 용이하기 때문에 자동차 및 해양구조물 등의 다양한 산업 분야에

널리 적용되고 있다. 다른 고분자 수지와 마찬가지로 폴리에스터 수지도 온도와 수분 등에 장기간 노출되면 치수와 무게 등의 물리적 특성, 강성과 강도 등의 기계적 특성, 유리전이온도 등의 열분석 특성 등이 저하된다. 이러한 단점을 보완하기 위해 가교 결합이 진행되지 않은 폴리에스터

Received 12 December 2017, received in revised form 25 December 2017, accepted 26 December 2017

*[†]Department of Mechanical Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Corresponding author (E-mail: shyoon@kumoh.ac.kr)

**TAESUNG S&E

수지에 나노필러 등의 보강재를 혼합하여 특성을 개선하려는 시도가 행해지고 있다. 최근에는 나노필러 중의 하나로서 강성이 알루미늄의 15배, 강도가 철의 100배, 열전도성이 다이아몬드의 2배, 전기저장능력이 구리의 1000배인 탄소나노튜브가 많은 관심을 받고 있다. 폴리에스터 수지에 아주 적은 양의 탄소나노튜브를 함유시켜 원하는 특성을 얻을 수 있다면 폴리에스터 수지의 활용은 더욱 확대되고 다양한 특성을 갖는 나노복합재의 제작이 가능하게 될 것이다.

탄소나노튜브가 함유된 나노복합재가 원하는 특성을 갖기 위해서는 탄소나노튜브를 폴리에스터 수지 내에 균일하게 분산시키고 수지와 탄소나노튜브 사이의 계면접착성을 극대화시켜 외부에서 가해지는 응력이 탄소나노튜브를 통해 수지에 효율적으로 전달되도록 하여야 한다. 그러나 탄소나노튜브는 그 자체가 갖는 강한 반데르발스 힘에 의해 수지 내에서 뭉침 현상이 발생하여 응력집중이 유발된다. 또한 온도와 수분 등이 폴리에스터 수지에 가수화 및 가수분해를 유발시켜 나노복합재의 특성이 저하되기도 한다. Allaoui 등[1]은 다중벽 탄소나노튜브가 함유된 나노복합재의 기계적 특성과 열적 특성을 평가하였다. 이들에 따르면 탄소나노튜브 함유량이 증가되면 나노복합재의 인장탄성계수와 항복강도는 2배에서 4배까지 높아지며 절연체인 수지의 전기전도성도 개선된다고 하였다. Gojny 등[2]은 다중벽 탄소나노튜브가 함유된 나노복합재를 제작할 때 기능화 처리된 탄소나노튜브를 함유시키면 기능화 처리되지 않은 탄소나노튜브를 함유시킨 경우에 비해 나노복합재의 기계적 특성과 열적 특성을 개선시킬 수 있으며 유리전이 온도도 높일 수 있음을 보였다. Vera-Agullo 등[3]은 탄소나노튜브와 탄소나노섬유를 분산조건을 달리하여 폴리에스터 수지에 함유시킨 나노복합재의 퍼콜레이션 임계값, 전기저항, 인장강도 등을 평가하였다. 이들에 따르면 분산성능은 전단혼합조건, 탄소나노튜브와 탄소나노섬유의 구조와 성질 등에 영향을 받으며 퍼콜레이션 임계값은 강한 혼합전단조건을 적용하여야만 낮출 수 있는 것이 아님을 보였다. 또한 기계적 특성을 높이기 위해서는 탄소나노튜브와 탄소나노섬유의 효율적인 분산이 중요하며 탄소나노튜브와 탄소나노섬유의 함유량이 적으면 뭉침 현상이 줄어들어 기계적 특성을 높일 수 있다고 하였다. Urena-Benavides 등[4]은 다중벽 탄소나노튜브를 폴리에스터 수지에 분산시키는 경우 분산성능을 레오미터와 광학현미경을 통해 조사하였다. 이들에 따르면 탄소나노튜브가 0.097 vol% 함유되면 퍼콜레이션 임계값은 이론적인 값에 가까워지며 적절하게 기능화된 탄소나노튜브 표면은 분산성능을 효과적으로 개선시킴을 보였다. Shokrieh 등[5]은 0.05 wt%, 0.1 wt%, 0.5 wt%의 다중벽 탄소나노튜브를 기계적 교반기와 초음파 분산기를 이용하여 폴리에스터 수지에 분산시킨 나노복합재를 제작하여 인장특성과 굽힘특성을 평가하

고 전자현미경을 통해 파단면을 관찰하였다. 이들에 따르면 탄소나노튜브 함유량이 적으면 분산성이 좋아 기계적 특성은 향상되고 탄소나노튜브 함유량이 많으면 탄소나노튜브의 뭉침 현상으로 인해 기계적 특성은 저하된다고 하였다. 또한 탄소나노튜브 함유량은 인장강도 측면에서 0.1 wt%, 굽힘강도 측면에서 0.05 wt%가 최적임을 보였다. Rathore 등[6]은 다중벽 탄소나노튜브가 함유된 유리섬유/에폭시 복합재에 대해 탄소나노튜브 함유량이 기계적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 이들에 따르면 탄소나노튜브는 유리섬유/에폭시 복합재의 기계적 특성을 향상시킬 수 있지만 분위기 온도로 인한 열팽창계수 차이로 탄소나노튜브와 수지 사이의 계면에 미소균열이 발생되어 기계적 특성이 저하됨을 보였다.

이와 같이 탄소나노튜브를 수지에 분산시켜 나노복합재의 특성을 개선하려는 시도가 행해졌다. 그러나 온도와 수분 등에 노출되는 경우 환경인자가 나노복합재의 특성에 미치는 영향에 대해서는 연구가 미흡한 실정이다. 탄소나노튜브가 함유된 나노복합재의 신뢰성을 확보하기 위해서는 체계적인 환경시험을 수행하여 환경인자가 나노복합재의 특성에 미치는 영향을 정량적으로 조사할 필요가 있다. 본 연구에서는 수분흡수시험, 인장시험, 열분석특성시험 등을 수행하여 폴리에스터 수지에 다중벽 탄소나노튜브가 함유된 나노복합재가 온도와 수분에 노출되는 경우의 열화 특성을 조사하였다. 이때 탄소나노튜브 함유량은 0 wt%, 1 wt%, 2 wt%이며 25°C와 75°C에 각각 규정된 시간 동안 침수시킨 경우를 고려하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편제작

Fig. 1에는 폴리에스터 수지에 다중벽 탄소나노튜브를 함유시킨 나노복합재의 열화 특성을 평가하기 위한 수분흡수시험, 인장시험, 열분석특성시험의 형상이 나타나 있다. 시편은 주재(KF100, Aekyung Chemical, Korea), 경화제(DDM, Aekyung Chemical, Korea), 다중벽 탄소나노튜브(CNT97, ACNtech, Korea)를 규정된 혼합비로 배합한 다음 테프론 몰드에 부어 제작하였다. 이때 수분흡수시험은 길이가 37 mm, 폭이 8 mm, 두께가 3.5 mm, 탄소나노튜브 함유량은 각각 0 wt%, 1 wt%, 2 wt%이다. 인장시험은 길이가 75 mm, 두께가 3 mm, 게이지부 길이와 폭이 각각 15 mm와 4 mm, 탄소나노튜브 함유량은 각각 0 wt%와 1 wt%이다. 열분석특성시험은 길이가 37 mm, 폭이 8 mm, 두께가 3.5 mm, 탄소나노튜브 함유량은 각각 0 wt%, 1 wt%, 2 wt%이다. Table 1에는 시편 제작에 적용된 다중벽 탄소나노튜브의 제원이 나타나 있다.

폴리에스터 수지에 탄소나노튜브를 함유시킨 시편을 제작하는 경우 주재와 경화제를 혼합한 다음 탄소나노튜브

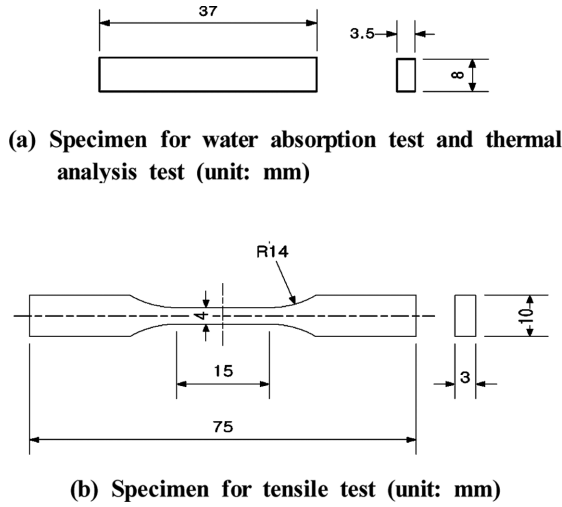


Fig. 1. Configuration of specimens used for this study

Table 1. Specification of MWCNT for the fabrication of specimens

	Diameter (nm)	Length (μm)	Aspect ratio	Purity (%)	Remark
CNT97	5~20	1~10	> 1000	> 97	Acid purified

를 넣고 초음파 분산기로 교반시키면 교반 도중에 수지의 점도가 상승되어 탄소나노튜브를 균일하게 분산시키기 어렵다. 이러한 문제점을 최소화하기 위해 기계적 교반기와 초음파 분산기로 주체에 탄소나노튜브를 미리 분산시킨 다음 경화제를 첨가하여 다시 교반시키는 방법을 적용하였다. 시편의 구체적인 제작절차는 다음과 같다. (1) 주체에 규정된 양의 탄소나노튜브를 혼합하고 기계적 교반기로 교반시킨다. (2) 기계적 교반이 끝나면 주체 내에 탄소나노튜브가 균일하게 분산되도록 초음파 분산기로 추가 교반시킨다. (3) 탄소나노튜브가 분산되어 있는 주체에 경화제를 첨가하여 기계적 교반기로 교반시킨다. (4) 진공펌프를 이용하여 수지 내의 기포를 제거한 다음 시편 형상이 가공되어 있는 테프론 몰드에 수지를 붓는다. (6) 수지가 채워진 테프론 몰드를 건조 오븐에서 80°C 2시간, 120°C 2시간 경화시킨다. (7) 경화가 완료되면 테프론 몰드에서 시편을 꺼내어 규정된 두께로 연삭한다.

2.2 수분흡수시험

시편의 수분흡수량 W 는 노출시간 별로 시편 무게를 측정하여 식 (1)에 의해 평가하였다.

$$W (\%) = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

이때 m_0 와 m_1 은 환경조건에 노출되기 전과 후의 시편 무게이다.

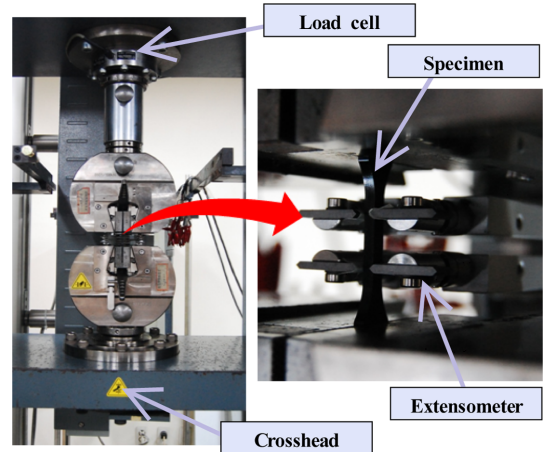


Fig. 2. Material testing system for the tensile test

2.3 인장특성시험

Fig. 2에는 인장특성을 평가하기 위한 시험장치가 나타나 있다. 하중은 최대 용량이 100 kN인 만능하중시험기 (Zwick/Z100, Zwick, Germany)를 사용하여 변위제어 하에서 1.0 mm/min로 가하였다. 변형률은 정밀도가 0.2 μm인 접촉식 변형률 측정장치(TC-EXMULTI.001, Zwick, Germany)를 사용하여 게이지 길이 12 mm로 설정하여 측정하였다. 인장탄성계수 E 는 응력-변형률 선도에서 변형률 기준 0.001~0.010 범위의 초기 선형 구간에서 식 (2)에 의해, 인장강도 S 는 시편에 파단이 발생할 때의 파단하중을 이용하여 식 (3)에 의해 평가하였다.

$$E = \frac{\Delta P}{A \Delta \epsilon} \quad (2)$$

$$S = \frac{P_{\max}}{A} \quad (3)$$

이때 ΔP 는 하중 증분, $\Delta \epsilon$ 는 변형률 증분, A 는 게이지 부위의 시편 단면적, P_{\max} 는 파단하중이다.

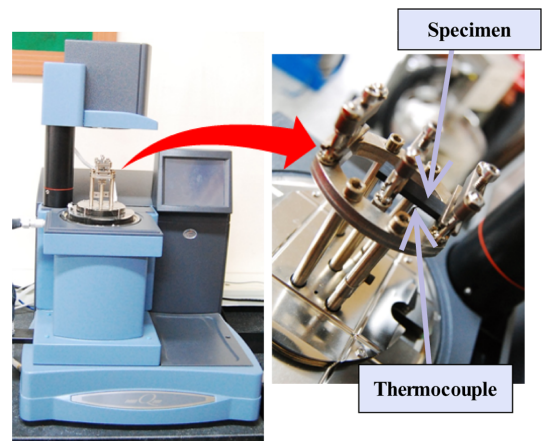


Fig. 3. DMA equipment for the thermal analysis test

2.4 열분석특성시험

Fig. 3에는 열분석특성을 평가하기 위한 열분석시험장치(Q800, TA Instruments, USA)가 나타나 있다. 열분석특성시험을 위해 단일 외팔보 (Single cantilever) 시험치구에 시편을 장착한 다음 40°C에서 180°C까지 2°C/min으로 온도를 상승시키며 진폭 10 μm , 진동수 1 Hz의 동하중을 가하였다.

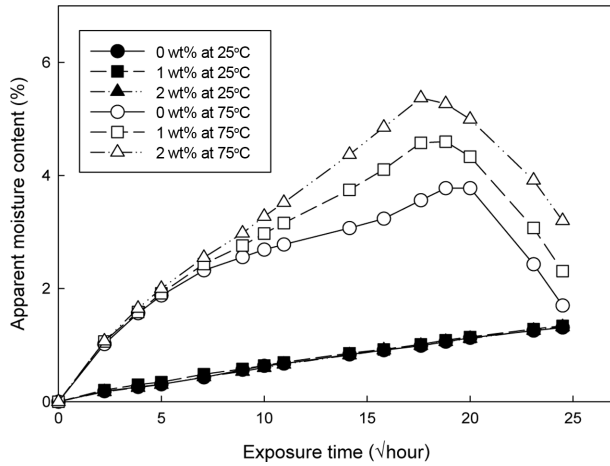
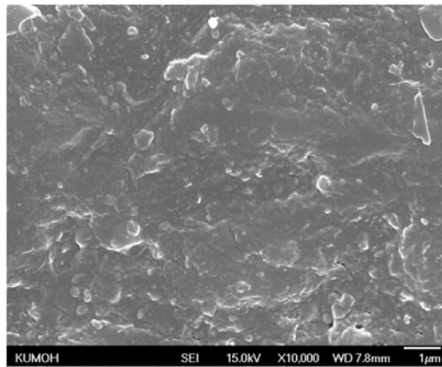


Fig. 4. Apparent moisture content versus exposure time curves of the specimens with different MWCNT amount and environmental temperature

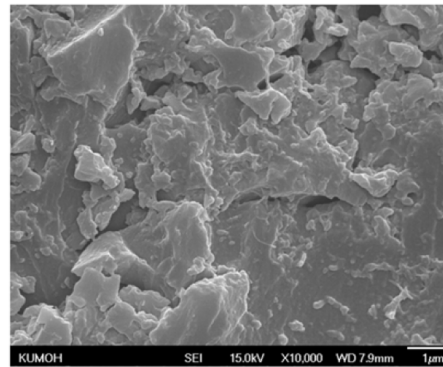
3. 결과 및 분석

3.1 수분흡수량 평가

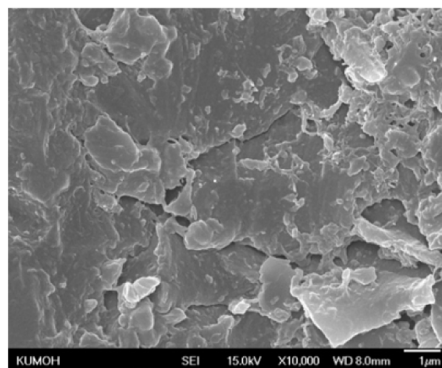
Fig. 4에는 25°C와 75°C에 각각 600시간까지 침수시킨 시편들의 노출시간에 따른 겉보기 수분흡수량 변화가 나타나 있다. 이때 각 노출온도에서 노출시간 별로 5개씩의 시편을 시험하였다. 여기에서 보면 25°C 침수의 경우 수분흡수량은 노출시간이 길어지면 증가하며 600시간 후에는 탄소나노튜브가 0 wt%일 때 1.31%, 1 wt%일 때 1.34%, 2 wt%일 때 1.32%로 탄소나노튜브 함유량에 큰 영향을 받지 않았다. 75°C 침수의 경우 노출시간이 길어지면 물 분자의 운동이 활발하여 시편 내로 더 많은 물 분자가 침투되어 25°C 침수의 경우보다 수분흡수량은 높아졌다. 또한 탄소나노튜브 함유량이 많아지면 수지와 탄소나노튜브 간의 열팽창계수 차이로 계면에 발생한 균열 내로 물 분자가 침투되어 수분흡수량은 증가하였다. 그러나 노출시간이 더욱 길어지면 시편 표면이 침식되어 일정 노출시간 후에는 시편 표면에 발생된 침식 양이 시편 내로 침투된 수분 양보다 많아 수분흡수량은 감소하는 것처럼 나타났다. 최대수분흡수량은 탄소나노튜브가 0 wt%일 때 400시간에서 3.78%, 1 wt%일 때 350시간에서 4.60%, 2 wt%일 때 310시간에서 5.37%이며 600시간에서의 수분흡수량은 탄소나노튜브가 0 wt%일 때 1.70%,



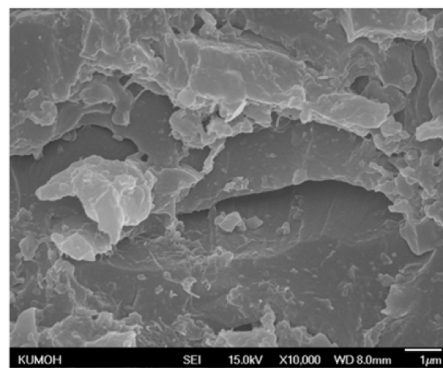
(a) Before immersion



(b) 100 hour immersion



(c) 300 hour immersion



(d) 600 hour immersion

Fig. 5. FE-SEM photographs of the specimens exposed to 75°C distilled water

1 wt%일 때 2.31%, 2 wt%일 때 3.20%이다. 이로 미루어 보면 최대수분흡수량과 600시간에서의 수분흡수량의 차이는 탄소나노튜브가 0 wt%일 때 2.08%, 1 wt%일 때 2.29%, 2 wt%일 때 2.17%로 탄소나노튜브 함유량에 큰 영향을 받지 않음을 알 수 있었다.

Fig. 5에는 75°C에서 600시간까지 침수시킨 시편들의 표면을 FE-SEM(JSM-6701F, JEOL, Japan)으로 관찰한 사진들이 나타나 있다. 이때 탄소나노튜브 함유량은 1 wt%이고 노출시간은 0시간, 100시간, 300시간, 600시간이다. 여기에서 보면 온도와 수분의 영향으로 탄소나노튜브와 수지의 계면에 균열이 생기고 시편 표면에는 침식이 발생되며 침식 정도는 노출시간이 더욱 길어지면 더욱 심하게 나타났다. 이는 수분흡수량 평가에서 관찰된 것처럼 수분흡수량은 노출시간이 길어지면 증가하다가 노출시간이 더욱 길어지면 침식이 발생하여 감소하는 양상을 보여 주는 자료로 활용이 가능하다.

3.2 인장특성 평가

Fig. 6에는 25°C와 75°C에 침수시킨 시편들의 노출시간에 따른 인장탄성계수 변화가 나타나 있다. 이때 노출시간은 0시간, 50시간, 100시간, 300시간, 600시간이고 각 노출온도에서 노출시간 별로 6개씩의 시편을 시험하였다. 각 노출시간 별 인장탄성계수는 노출 초기의 인장탄성계수로 표준화하였다. 여기에서 보면 25°C 침수의 경우 탄소나노튜브가 0 wt%일 때 노출 초기 인장탄성계수는 3.05 GPa로 300시간 노출되면 노출 초기에 비해 7.0%, 600시간 노출되면 13.9% 감소하고 탄소나노튜브가 1 wt%일 때 노출 초기 인장탄성계수는 3.12 GPa로 100시간 노출되면 노출 초기에 비해 15.0%, 600시간 노출되면 23.4% 감소하였다. 이와 같이 인장탄성계수는 노출시간이 길어지면 점차 감소하며 탄소나노튜브가 함유된 경우가 탄소나노튜브가 함유되지 않은

경우에 비해 감소 정도는 크게 나타났다. 이러한 양상은 탄소나노튜브가 함유된 경우 노출시간이 길어지면 탄소나노튜브와 수지 사이의 계면에 더 많은 수분이 침투되어 열화가 진행되기 때문으로 판단된다. 75°C 침수의 경우 탄소나노튜브가 0 wt%일 때 노출 초기의 인장탄성계수는 2.25 GPa로 300시간 노출되면 노출 초기에 비해 34.4%, 600시간 노출되면 32.2% 감소하고 탄소나노튜브가 1 wt%일 때 노출 초기 인장탄성계수는 2.18 GPa로 300시간 노출되면 노출 초기에 비해 37.8%, 600시간 노출되면 39.2% 감소하였다. 이 경우에도 인장탄성계수는 노출시간이 길어질수록 감소하며 감소 정도는 25°C에 침수된 경우에 비해 크게 나타났다.

Fig. 7에는 25°C와 75°C에 침수시킨 시편들의 노출시간에 따른 인장강도 변화가 나타나 있다. 이때 탄소나노튜브 함유량은 0 wt%와 1 wt%, 노출시간은 0시간, 50시간, 100시간, 300시간, 600시간, 각 노출온도에서 노출시간 별로 6개씩의 시편을 시험하였다. 인장강성의 경우와 마찬가지로 노출시간 별 인장강도는 노출 초기의 인장강도로 표준화하였다. 여기에서 보면 25°C 침수의 경우 탄소나노튜브가 0 wt%일 때 노출 초기 인장강도는 83.3 MPa로 100시간 노출되면 노출 초기에 비해 8.4%, 300시간 노출되면 19.7%, 600시간 노출되면 17.1% 감소하였다. 또한 탄소나노튜브가 1 wt%일 때 노출 초기 인장강도는 60.1 MPa로 100시간 노출되면 노출 초기에 비해 8.1%, 300시간 노출되면 5.3%, 600시간 노출되면 5.3% 감소하였다. 이와 같이 탄소나노튜브가 함유되지 않은 경우의 인장강도는 노출시간이 길어질수록 크게 감소하지만 탄소나노튜브가 함유되면 탄소나노튜브의 보강 효과로 인해 감소 정도는 낮아졌다. 또한 75°C 침수의 경우 탄소나노튜브가 0 wt%일 때 노출 초기 인장강도는 61.3 MPa로 100시간 노출되면 노출 초기에 비해 33.8%, 300시간 노출되면 72.1%, 600시간 노출되면 76.8% 감소하였다. 그러나 탄소나노튜브가 1 wt%일 때 노출 초기 인장강도는 51.8

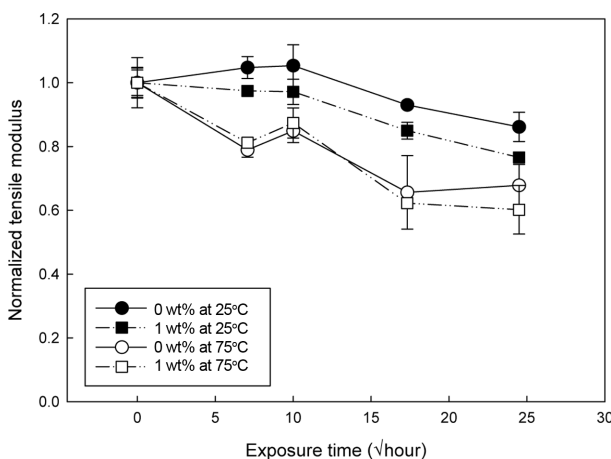


Fig. 6. Normalized tensile modulus versus exposure time curves of the specimens with different MWCNT amount and environmental temperature

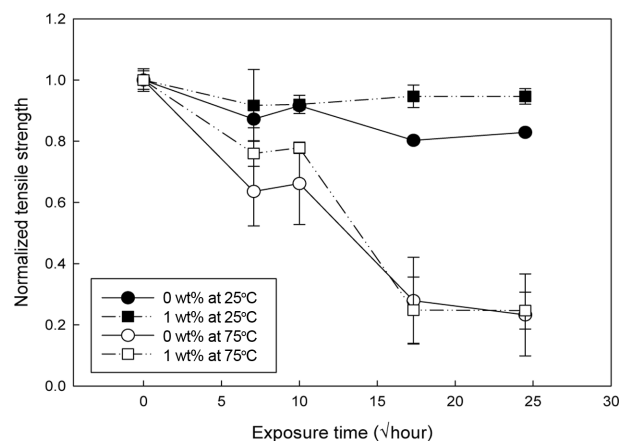


Fig. 7. Normalized tensile strength versus exposure time curves of the specimens with different MWCNT amount and environmental temperature

MPa로 100시간 노출되면 노출 초기에 비해 22.1%, 300시간 노출되면 75.2%, 600시간 노출되면 75.4% 감소하였다. 이와 같이 75°C에 침수시킨 경우는 25°C에 침수시킨 경우에 비해 노출시간이 길어질수록 인장강도는 급격히 감소하지만 탄소나노튜브가 함유되면 감소 정도는 함유되지 않은 경우에 비해 낮아졌다.

3.3 열분석특성 평가

Fig. 8에는 온도와 수분에 노출되지 않은 시편의 탄소나노튜브 함유량에 따른 저장탄성계수와 $\tan \delta$ 선도가 나타나 있으며 Table 2에는 분위기 온도가 -35°C인 경우와 80°C인 경우의 열분석 특성들이 나타나 있다. 이때 탄소나노튜브 함유량은 0 wt%, 1 wt%, 2 wt%이고 각 경우에 대해 3개씩의 시편을 시험하였다. 여기에서 보면 저장탄성계수는 탄소나노튜브 함유량이 많아질수록 탄소나노튜브의 보강 효과로 인해 저장탄성계수가 높아졌다. 또한 $\tan \delta$ 선도의 피크에서 결정된 유리전이온도와 피크 크기는 탄소나노튜브 함유량이 많아질수록 유리전이온도는 점차 높아지고 $\tan \delta$ 피크 크기는 낮아졌다.

Fig. 9에는 25°C에 노출시간을 달리하며 침수시킨 시편의 저장탄성계수와 $\tan \delta$ 선도가 나타나 있으며 Table 3에는 노출시간과 분위기 온도에 따른 열분석 특성들이 나타나 있다. 이때 탄소나노튜브 함유량은 1 wt%이고 노출시간은 0 시간, 5시간, 100시간, 300시간, 600시간이며 각 노출시간 별로 3개씩 시험하였다. 여기에서 보면 저장탄성계수는 노출

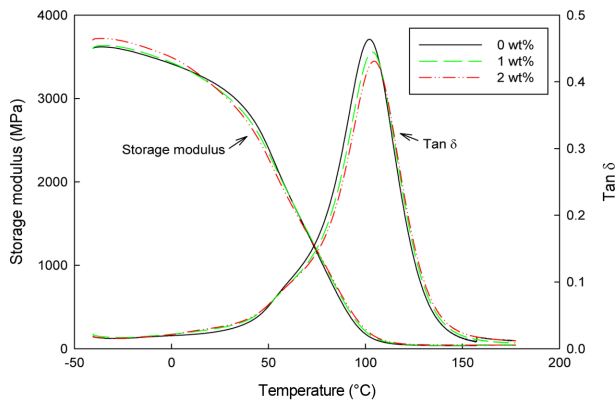


Fig. 8. Storage modulus and $\tan \delta$ versus exposure temperature curves of the specimens with different MWCNT amount

Table 2. Thermal analysis properties of specimens with different MWCNT amount

	Storage modulus (MPa)		$\tan \delta$	
	-35°C	80°C	T_g	peak
0 wt%	3618	909	102.0	0.4637
1 wt%	3633	954	103.5	0.4447
2 wt%	3720	969	104.6	0.4310

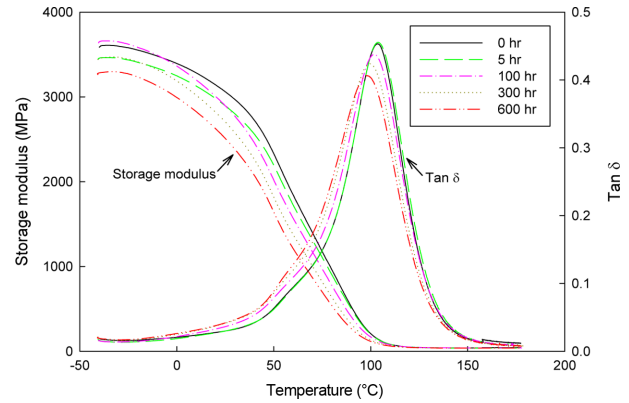


Fig. 9. Storage modulus and $\tan \delta$ curves for 1 wt% MWCNT embedded specimens immersed in 25°C distilled water

Table 3. Thermal analysis properties of 1 wt% MWCNT embedded specimens immersed in 25°C distilled water

	Storage modulus (MPa)			$\tan \delta$	
	-35°C	40°C	80°C	T_g	peak
0 hr	3609	2723	959	103.6	0.4532
5 hr	3463	2562	903	103.7	0.4555
100 hr	3660	2458	775	102.0	0.4377
300 hr	3469	2262	635	99.6	0.4238
600 hr	3296	2076	539	98.0	0.4063

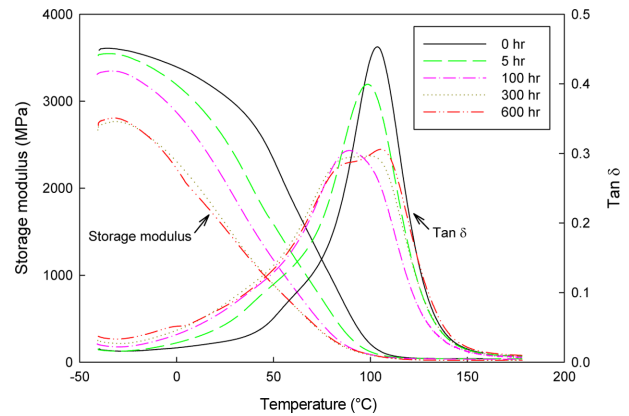


Fig. 10. Storage modulus and $\tan \delta$ curves for the 1 wt% MWCNT embedded specimens immersed in 75°C distilled water

시간이 길어지고 분위기 온도가 높아질수록 낮아지며 유리전이온도와 피크 크기는 노출시간이 길어질수록 낮아졌다.

Fig. 10에는 75°C에 노출시간을 달리하며 침수시킨 시편의 저장탄성계수와 $\tan \delta$ 선도가 나타나 있으며 Table 4에는 노출시간과 분위기 온도에 따른 열분석 특성들이 나타나 있다. 이때 탄소나노튜브 함유량은 1 wt%이고 노출시간은 0시간, 5시간, 100시간, 300시간, 600시간이며 각 노출시간 별로 3개씩 시험하였다. 여기에서 보면 저장탄성계수,

Table 4. Thermal analysis properties of 1 wt% MWCNT embedded specimens immersed in 75°C distilled water

	Storage modulus (MPa)			tan δ	
	-35°C	40°C	80°C	T _g	peak
0 hr	3609	2723	959	103.6	0.4532
5 hr	3547	1968	558	98.4	0.3944
100 hr	3346	1512	321	88.4	0.3042
300 hr	2753	1150	255	99.3*	0.2967*
600 hr	2799	1130	267	105.3*	0.3059*

*: higher value among two peaks

유리전이온도, 피크 크기는 25°C에 침수시킨 경우와 마찬가지로 노출시간이 길어지고 분위기 온도가 높아질수록 낮아졌으며 노출시간이 300시간 이상 경과되면 25°C에 침수시킨 경우와는 달리 두 개의 피크를 갖는 tan δ 선도가 나타났다.

4. 결 론

폴리에스터 수지에 다중벽 탄소나노튜브가 함유된 나노복합재의 열화 특성을 평가하여 다음의 결론을 얻었다.

1) 수분흡수량은 노출시간이 길어지면 수지와 MWCNT의 계면에 더 많은 물 분자가 침투되어 증가하며 이러한 양상은 탄소나노튜브 함유량이 많을수록 현저하게 나타났다. 그러나 일정 노출시간 이후에는 시편 표면의 침식으로 겉보기 수분흡수량이 감소하는 것처럼 보이지만 최대 수분흡수량과 600시간에서의 수분흡수량 차이는 탄소나노튜브 함유량에 무관하게 거의 일정하게 나타났다.

2) 인장탄성계수는 노출시간이 길어지면 낮아지며 탄소나노튜브 함유량이 많고 노출온도가 높을수록 침투된 수분으로 인해 수지에 가소화가 유발되어 감소 정도는 크게 나타났다. 인장강도는 탄소나노튜브가 함유되지 않은 경우 노출시간이 길어지면 감소하지만 탄소나노튜브가 함유되면 탄소나노튜브의 보강 효과로 인해 감소 정도는 낮아졌

다. 또한 노출온도가 높은 경우 탄소나노튜브가 함유되면 탄소나노튜브가 함유되지 않은 경우보다 감소 정도는 낮아졌다.

3) 온도와 수분에 노출되지 않은 경우 저장탄성계수와 유리전이온도는 탄소나노튜브 함유량이 많을수록 높아졌고 tan δ 피크 크기는 작아졌다. 온도와 수분에 노출되는 경우 저장탄성계수, 유리전이온도, tan δ 피크 크기는 노출시간이 길어지면 낮아졌고 높은 노출온도에 300시간 이상 노출되면 두 개의 피크를 갖는 tan δ 선도가 나타났다.

REFERENCES

1. A. Allaoui, S. Bai, H.M. Cheng, and J.B. Bai, "Mechanical and Electrical Properties of a MWNT/epoxy Composite," *Composites Science and Technology*, Vol. 62, 2002, pp. 1993-1998.
2. F.H. Gojny and K. Schulte, "Functionalisation Effect on the Thermo-mechanical Behaviour of Multi-wall Carbon Nanotube/epoxy-composites," *Composites Science and Technology*, Vol. 64, 2004, pp. 2303-2308.
3. J. Vera-Agullo, A. Gloria-Pereira, H. Varela-Rizo, J.L. Gonzalez, and I. Martin-Gullon, "Comparative Study of the Dispersion and Functional Properties of Multiwall Carbon Nanotubes and Helical-ribbon Carbon Nanofibers in Polyester Nanocomposites," *Composite Science and Technology*, Vol. 69, 2009, pp. 1521-1532.
4. E. Urena-Benavides, M.J. Kaytin, and V.A. Davis, "Dispersion and Rheology of Multiwalled Carbon Nanotubes in Unsaturated Polyester Resin," *Macromolecules*, Vol. 46, 2013, pp. 1642-1650.
5. M.M. Shokrieh, A. Saeedi, and M. Chitsazadeh, "Mechanical Properties of Multi-walled Carbon Nanotube/Polyester Nanocomposites," *Journal of Nanostructure in Chemistry*, Vol. 3, 2013, pp. 1642-1650.
6. D.K. Rathore, R.K. Prusty, D.S. Kumar, and B.C. Ray, "Mechanical Performance of CNT-filled Glass Fiber/epoxy Composite in In-situ Elevated Temperature Environments Emphasizing the Role of CNT Content," *Composites: Part A*, Vol. 84, 2016, pp. 364-376.