Composites Research

Vol. 28, No. 6, 389-394 (2015)
DOI: http://dx.doi.org/10.7234/composres.2015.28.6.389
ISSN 2288-2103(Print), ISSN 2288-2111(Online)

Paper

그라파이트 인터칼레이션 컴파운드가 에폭시 복합재료의 흡·차음성에 미치는 영향

이병찬* · 박규대** · 최성규*** · 김성룡***†

Effect of Graphite Intercalation Compound on the Sound Absorption Coefficient and Sound Transmission Loss of Epoxy Composites

Byung-Chan Lee*, Gyu-Dae Park**, Sung-Kyu Choi***, Sung-Ryong Kim***†

ABSTRACT: The sound absorption coefficient and sound transmission loss of graphite intercalation compound (GIC) included epoxy composites were investigated. Epoxy resin was infused into the expanded GIC and the impedance tube method was employed to measure the sound absorption coefficient and sound transmission loss. Scanning electron microscopy photographs showed uniform distribution of the GIC in the epoxy matrix. The surface density of epoxy/GIC (20 wt%) composites decreased about 56% compared to that of pure epoxy. The sound absorption coefficient of composites increased about 3 times at the frequency range of 500~1000 Hz compared to the pure epoxy. The sound transmission loss of composites decreased with increasing the GIC content and it is attributed to the increase of pores in the composites.

초 록: 팽창된 그라파이트 인터칼레이션 컴파운드에 에폭시 수지를 주입하여 제조한 복합재료의 흡·차음성을 연구하였다. 관내법을 이용하여 복합재료의 흡음률과 음향투과손실을 측정하였다. 주사전자현미경을 이용하여 에폭시 매트릭스 내부에 그라파이트 인터칼레이션 컴파운드가 무질서한 방향으로 균일하게 분산된 것을 확인하였다. 그라파이트 인터칼레이션 컴파운드 함량이 증가함에 따라 복합재료의 면밀도가 감소하였으며, epoxy/(GIC 20 wt%) 복합재료의 면밀도는 순수 에폭시에 비하여 56% 감소하였다. 500~1000 Hz 주파수 영역에서 복합재료의 흡음률은 순수 에폭시에 비해 3배 정도 증가하였다. 그라파이트 인터칼레이션 컴파운드의 함량이 증가함에 따라 복합재료에 포함된 기공의 비율이 증가하여 순수 에폭시에 비하여 복합재료의 음향투과손실이 감소하는 것으로 판단된다.

Key Words: 그라파이트 인터칼레이션 컴파운드(Graphite intercalation compound), 흡음률(Sound absorption coefficient), 음향투과손실(Sound transmission loss), 관내법(Impedance tube method), 에폭시(Epoxy)

1. 서 론

도시화와 산업발달로 인해 공장이나 수송수단으로부터 발생하는 인공 소음에 대한 관심이 증가하고 있다. 특히, 최근 연비 효율성을 확대시키기 위하여 디젤엔진을 장착한 차량이 늘어남에 따라 고출력에 의한 엔진소음을 저감시키기 위한 재료개발에 대한 노력이 진행되어 왔다. 특히, 차량이나 건물 등에서 쾌적한 환경을 위하여 흡음재 및 차음

Received 23 November 2015, received in revised form 21 December 2015, accepted 22 December 2015

*Department of Environmental Engineering, Korea National University of Transportation
**Department of Polymer Science and Engineering, Korea National University of Transportation
***Department of Green Bio Engineering, Graduate School, Korea National University of Transportation
***†Department of Polymer Science and Engineering, Korea National University of Transportation, Corresponding author (E-mail: srkim@ut.ac.kr)

재의 사용을 늘이는 추세에 있다. 고분자 재료는 가공성 및 경량화 특성 등이 우수하여 오래 전부터 자동차의 내장 재료나 건축용 재료로 많이 이용되어 왔고 순수 고분자 자체로는 한계가 있기 때문에 필러를 투입하여 차음과 소음특성을 향상시키는 연구가 많이 진행되어 왔다.

자동차의 소음 특성을 향상시키기 위하여 흡·차음재의 사용량을 늘리는 방법이 주로 사용되어 왔다. 자동차용 흡·차음재는 차음, 제진 및 흡음 특성을 가지기 위해 일정 수준 이상의 비중을 유지해야 하기 때문에 경질 충전제와 같은 무거운 소재를 수지에 혼합한다[1]. 하지만 이는 중량 상승에 의한 연비효율을 감소시키는 문제가 있어 저밀도 고분자 폼을 사용하여 중량을 줄이고 흡음 성능을 향상시킨 부품을 개발하는 연구 등이 시도되어 왔다.

매트릭스에 높은 함량의 무기 충전제를 포함시킨 후 시트 성형을 통하여 흡음 및 차음 성능이 우수한 복합재료를 만들 수 있다. 에폭시는 열경화성 수지로 내열성이 우수하여 260°C 이상의 온도에서도 사용이 가능하고 함침 성능이 우수하여 유리섬유나 탄소섬유와 같은 섬유형 강화 충전제와 같이 사용되어 복합재료를 만드는 매트릭스로 사용되어 왔다. 고온에서 팽창된 그라파이트 인터칼레이션 컴파운드(Graphite intercalation compound)는 다공성 구조를 가지고 있고 전기전도성 및 열전도성을 가지고 있어 다양한 복합재료의 필러로 사용되어 왔다. 하지만 그라파이트 인터칼레이션 컴파운드를 에폭시에 함침시켜 차음 및 흡음 특성을 고찰한 연구는 보고되어 있지 않다.

본 연구에서는 팽창시 다공성 구조를 가지는 탄소계 소재인 그라파이트 인터칼레이션 컴파운드를 충전제로 에폭시 수지에 첨가하여 형상을 관찰하고 흡음 및 차단손실에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 연구 방법

2.1 시편제작

에폭시는 내열성과 내후성이 우수해서 첨단 고기능 복합재료에 많이 사용되고 있으며 탄소 섬유를 함침시켜 항공기 부품 등에 사용되는 고강도 복합재료 수지로 광범위하게 사용되고 있다. 본 연구에서 사용한 에폭시 매트릭스 수지는 비스페놀-A 계의 에폭시(EP-3000-32, Pace Technologies, USA)와 에폭시 경화제(EH-3000-08, Pace Technologies, USA)를 5:1의 비율로 혼합하여 경화시켜 사용하였다.

그라파이트 인터칼레이션 컴파운드 필러를 0에서 20 wt% 포함하는 복합재료 시편을 제조하기 위하여 평균 직경 200 μm의 판상구조를 가진 그라파이트 인터칼레이션 컴파운드(GIC, SFF, Chuetsu Graphite Works Co., Japan)를 5 mm 두께의 밀폐된 몰드에 넣고 박스형 전기로(DMF-3T, Labhouse Co., Korea)를 이용하여 450°C에서 10분간 팽창시켰다. 팽창된 그라파이트 인터칼레이션 컴파운드에 에폭시 수지를 주사

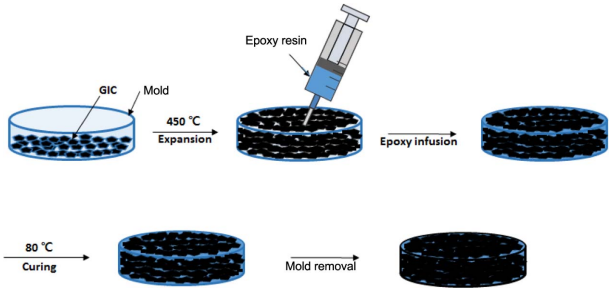

Fig. 1. Preparation steps of epoxy and epoxy/GIC composites

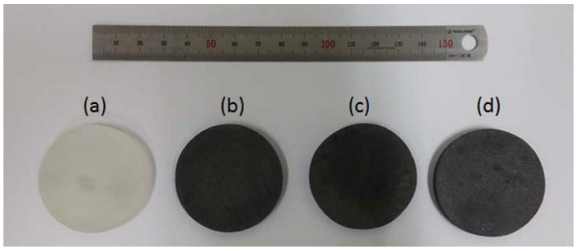

Fig. 2. Preparation steps of epoxy and epoxy/GIC composites Samples of as-prepared epoxy and epoxy/GIC composites. (a) Pure epoxy, (b) epoxy/GIC (5 wt%), (c) epoxy/GIC (10 wt%), and epoxy/GIC (20 wt%)

Table 1. Specification of samples

Specification	Pure epoxy	Epoxy/GIC (5 wt%)	Epoxy/GIC (10wt%)	Epoxy/GIC (20wt%)
Diameter (mm)	45			
Mass (g)	4.144	3.427	2.305	1.803
Thickness (mm)	2.28	2.31	2.24	2.40
Surface Density (kg/m^2)	2.61	2.15	1.45	1.13

기를 이용하여 서서히 주입시킨 후 80°C에서 5시간 동안 경화시킨 후 몰드를 제거하여 1차 성형품 복합재료를 제조하였다. 사포를 사용하여 복합재료를 연마하여 직경 45 mm, 두께 2 mm의 최종 시편을 제조하여 순수 에폭시 및 그라파이트 인터칼레이션 컴파운드 포함 복합재료의 흡음 및 차음 성질을 측정하였다. 복합재료의 물성은 각 함량에서 4개의 시료를 측정하여 평균값을 사용하였다. 자세한 복합재료 제조공정은 Fig. 1과 같으며, 본 실험에서 사용된 최종 시편의 사진은 Fig. 2에 나타내었으며, 시편의 면밀도, 두께와 같은 시편의 규격은 Table 1과 같다.

2.2 흡음률 및 투과손실 측정

시트의 소음 성능은 흡음률과 투과손실로 나타낼 수 있는데 흡음률의 경우 흡음재의 음향학적 특성을 나타내는 지표로 흡음재와 연관한 현상 해석과 정상파 비 방법[2]과 두개의 마이크로폰을 이용한[3,4] 임펄스 방법, 스펙트럼밀도 방법 등의 실험방법이 사용되어 왔다. 흡음률을 측정하

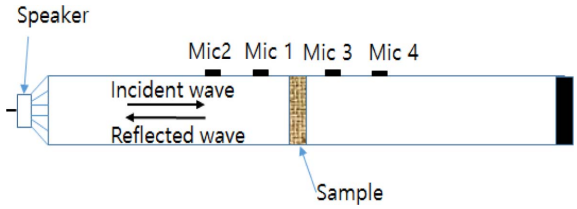

Fig. 3. Schematic drawing of the impedance tube method

기 위하여 관내법(KS F 2814-1)[5]에 의한 건축 재료의 수직 입사 흡음률 측정방법을 사용하였다. 관내법은 작은 크기의 시료를 사용하여 수직 입사음에 대한 흡음률을 측정할 수 있다. 내부 직경이 45 mm이고 길이가 1 m인 임피던스 관 내부에 마이크로폰을 설치하고, 스피커에서 발생되는 음의 진행방향과 수직하게 디스크 형태의 시편을 설치하였다. 본 실험에서 시료의 흡음률은 음원에서 나온 파에 대하여 시료 표면에 입사되는 입사파와 반사파를 측정하여 흡음률을 계산하게 된다.

음향투과손실(Sound transmission loss)은 통상적으로 패널이나 벽체를 투과하는 소음 저감량을 표현하는데 사용된다[6]. 차음재는 재료표면에서 음을 반사, 흡수하여 입사된 음이 투과하는 것을 막는 역할을 하며, 재료의 차음 성능은 여러 지표 중 대표적으로 많이 사용되는 투과손실(TL)을 관내법을 이용하여 측정하였다[7,8]. 관내법은 작은 크기의 시료를 사용하여 수직입사음에 대한 흡음률을 측정할 수 있다[9]. 본 연구에서는 Fig. 3과 같이 시료를 관의 중앙에 설치한 상태에서 마이크로폰 1, 2와 마이크로폰 3, 4의 간격을 동일하게 하고, 시료에서 1번과 3번의 마이크로폰까지 거리를 동일하게 한 후, 마이크로폰 1, 2의 음압과 마이크로폰 3, 4의 음압을 측정하여 투과손실을 구하였다.

본 연구에서는 자동차나 건물에 사용되는 재료의 소음 특성에 크게 영향을 미치는 500~4000 Hz 주파수 영역에서 실험을 진행하였다. 실험방법에 대한 자세한 정보는 이전의 연구논문에서 찾을 수 있다[10].

시편이 관련규격(KS F 2808)에 비해 작은 크기이므로 측정결과는 시편의 주변 고정 조건이나 음장의 국부적 변동에 민감하게 좌우되어 분석결과는 각 조성별 결과의 상대비교를 목적으로 하며, 본 실험에 이용된 시편이 실제 부품에 적합한지에 대해서는 별도의 실험이 요구된다.

2.3 특성분석

복합재료의 파단면 분석을 통한 필러의 분산과 필러와 매트릭스 사이의 내부 미세 구조가 복합재료의 흡음 및 차음 성능에 미치는 영향을 알아보기 위하여 전계형 주사전자현미경(FESEM, JSM 6007-F, JEOL Co., Japan)을 사용하였다. 관찰 시료는 시편을 액체 질소 분위기에서 파단시켜 준비하였고 시료 표면의 전하대전으로 인한 손상을 방지하기 위하여 시료를 스퍼터 코터를 이용하여 수십 nm의 Pt 전처리 코팅을 한 후 관찰하였다.

3. 연구결과 및 토론

그라파이트 인터칼레이션 컴파운드에 450°C에서 수초간만 유지하여도 100배 이상 팽창하여 다공성의 구조를 가지는 탄소계 물질로, 본 실험에 사용한 그라파이트 인터칼레이션 컴파운드의 특성 및 구조는 다른 논문에 소개되어 있다[11]. 열팽창 후 그라파이트 인터칼레이션 컴파운드의 크기는 수 μm의 다공성 구조를 가지며 일반적으로 경량벽체에 사용되는 유리섬유 함유 단면형태와는 다른 구조를 가진다.

Table 1에서 보는 바와 같이 그라파이트 인터칼레이션 컴파운드의 첨가량이 증가함에 따라 복합재료의 면밀도가 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 다공성 구조를 가지는 그라파이트 인터칼레이션 컴파운드가 포함되었기 때문으로 보인다. 그라파이트 인터칼레이션 컴파운드를 5 wt%, 20 wt% 포함한 복합재료의 면밀도는 각각 2.61 kg/m^{2}에서 각각 2.15 kg/m^2, 1.13 kg/m^{2}으로 감소하여 순수 에폭시에 비하여 18%, 56% 감소하여 복합재료의 무게 감소 효과가 큰 것을 알 수 있다.

판상형 구조를 가지는 그라파이트 인터칼레이션 컴파운드는 일반적인 구형의 충전제와는 다르게 2차원의 구조를 가지고 기계적, 전기적 특성이 면방향과 수직방향으로 커다란 차이를 가지는 것으로 알려져 있다. Fig. 4는 순수 에폭시와 그라파이트 인터칼레이션 컴파운드의 함량이 5 wt%에서 20 wt%로 증가함에 따른 복합재료 파단면의 주사전자현미경 사진이다. Fig. 4(a)는 순수 에폭시이고 취성이 강한 열경화성 수지에서 관찰할 수 있는 매우 매끈한 구조를 관찰할 수 있다. Fig. 4(b),(c),(d)는 팽창된 에폭시 매트릭스 내부에 존재하는 그라파이트 인터칼레이션 컴파운드의 기공 구조 변화를 관찰하기 위하여 그라파이트 인터칼레이션 컴파운드의 평면이 파단면에 수직으로 되어 있는 부분을 위주로 선택하여 찍은 사진이다. 복합재료의 일반적인 파단면은 2차원의 면상구조가 무질서하게 배열된 구조이며, 그라파이트 인터칼레이션 컴파운드가 균일하게 에폭시 매트릭스 내부에 고르게 분산된 것을 확인할 수 있었다. 특히, 무질서한 필러의 배열 경향은 함량이 높은 Fig. 4(d)의 파단면에서 뚜렷이 관찰할 수 있다. 한편, 그라파이트 인터칼레이션 컴파운드가 첨가된 복합재료에서 보여지는 거친 파단면은 복합재료가 순수 에폭시보다 파괴에 커다란 에너지가 필요한 구조임을 시사한다.

또한, 그라파이트 인터칼레이션 컴파운드 함량이 증가함에 따라 에폭시 수지 내부에 존재하는 뭉친 그라파이트 인터칼레이션 컴파운드의 크기가 감소함과 동시에 뭉친 그라파이트 인터칼레이션 컴파운드 내부에 존재하는 기공 크기가 감소하는 것을 볼 수 있다. 특히, 20 wt%의 그라파이트 인터칼레이션 컴파운드를 포함하는 복합재료는 수지의

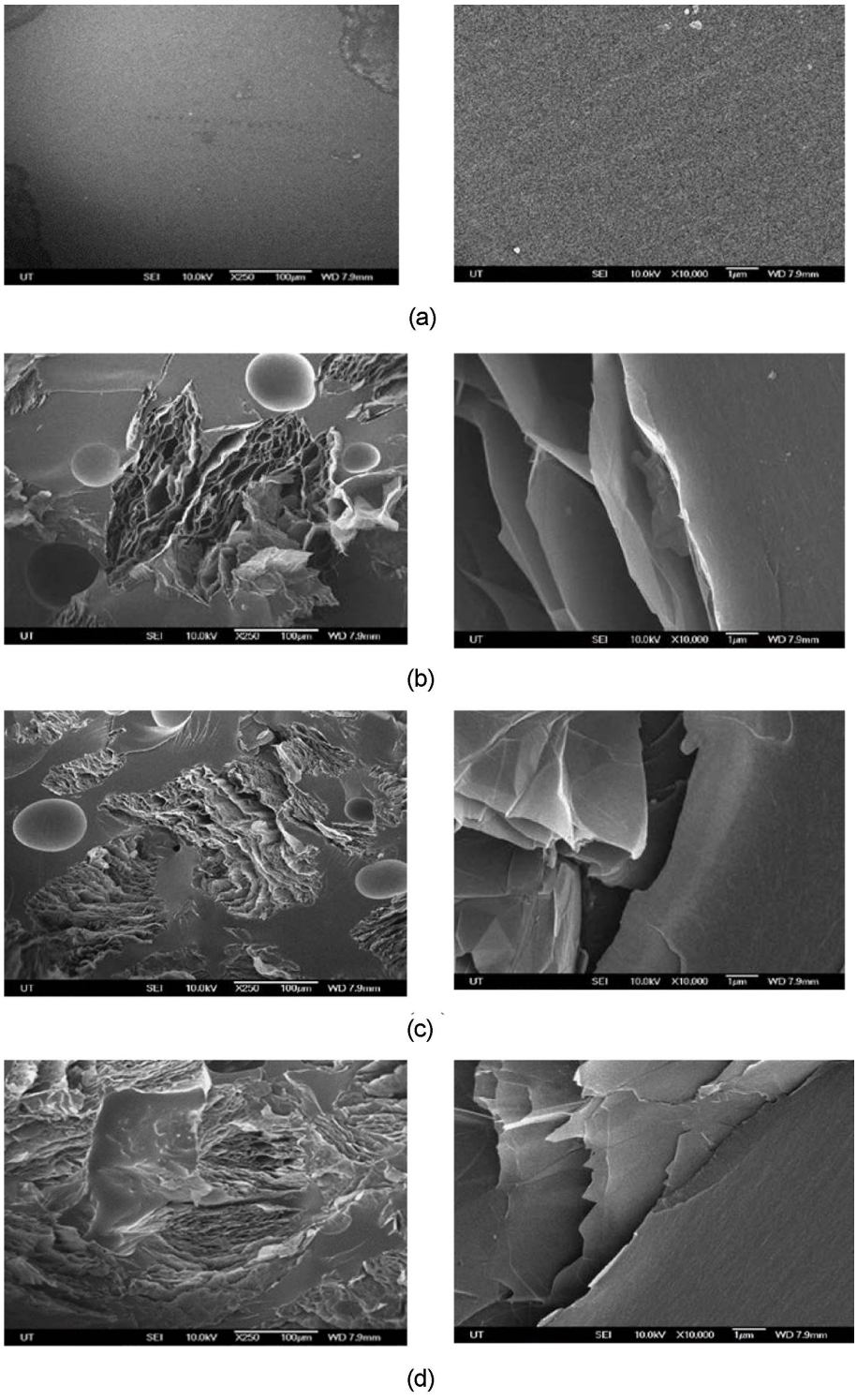

Fig. 4. Scanning electron microscope images of epoxy and epoxy/GIC composites. (a) Pure epoxy (x250, x10,000), (b) epoxy/GIC (5 wt%) (x250, x10,000), (c) epoxy/GIC (10 wt%) (x250, x10,000) (d) epoxy/GIC (20 wt%) (x250, x10,000)

전 영역에 걸쳐 필러인 그라파이트 인터칼레이션 컴파운드가 뚜렷히 서로 연결되어 있고 배열이 무질서하게 되어 있는 것을 관찰할 수 있다.

관내법에 의한 흡음률 각 시편별 측정결과를 Fig. 5에 나타내었다. 흡음률 평균값은 순수 epoxy는 0.031, epoxy/GIC (5 wt%) 0.043, epoxy/GIC(10 wt%)는 0.047, epoxy/GIC (20 wt%)는 0.052로 증가하여 그라파이트 인터칼레이션 컴파운드 함량이 증감함에 따라 복합재료의 흡음특성이 증

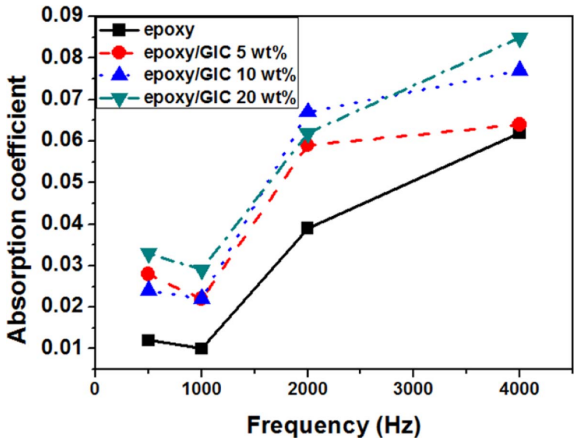

Fig. 5. Sound absorption coefficient of epoxy and epoxy/GIC composites

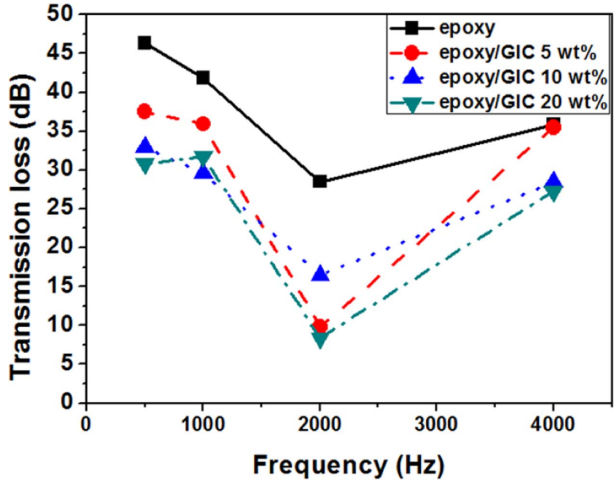

Fig. 6. Sound transmission loss of epoxy and epoxy/GIC composites

가함을 확인하였다. 모든 함량의 시편에서 흡음률이 0.1에 미치지 못하는 낮은 흡음특성을 보이지만, 팽창된 그라파이트 인터칼레이션 컴파운드 함량이 증가하면서 표면과 에폭시 복합재료 내부에 음을 흡수할 수 있는 작은 미세 공간이 증가하여 면밀도는 크게 감소하지만 흡음률이 상승하는 것으로 판단된다. 복합재료의 흡음률은 순수 에폭시에 비해 500~1000 Hz 주파수 영역에서 3배 정도 증가하였으며, 2000~4000 Hz 주파수 영역에서는 0.03 정도 증가하였다.

Fig. 6은 그라파이트 인터칼레이션 컴파운드 함량에 따른 차음 특성을 나타낸 것이다. 순수 에폭시의 평균 투과손실은 38.1 dB로 분석되었고, epoxy/(GIC 5 wt%), epoxy/(GIC 10 wt%), epoxy/(GIC 20 wt%) 순으로 감소하였다. 투과손실(TL)은 식 (1)과 같이 구조체의 면밀도(m)나 음의 주파수(f)가 2배가 되면 6 dB씩 증가하는 질량법칙이 성립하는데[12,13], Table 1과 같이 그라파이트 인터칼레이션 컴파운드 함량이 증가하면서 시편의 면밀도가 감소함에 기인하는 것으로 보인다.

$$TL \propto 20 \log(m \cdot f) \quad (1)$$

음파가 재료 내에서 불균질 상을 만나면 산란되고 재료를 신장-압축 변형시키면서 열에너지로 변환되어 흡수된다[14]. 일반적으로 충전제의 양이 증가함에 따라 계면적이 증가하고 음파의 계면 산란과 굴절이 증가하기 때문에 복합재료의 투과손실이 커진다. 하지만, 그라파이트 인터칼레이션 컴파운드를 포함하는 복합재료의 경우에는 충전제의 함량이 증가함에 따라 매트릭스 내부의 기공이 증가하여 면밀도가 감소하는 소재특성에 의하여 차음 특성이 감소하는 것으로 판단된다. 그라파이트 인터칼레이션 컴파운드를 포함하는 복합재료의 차음 특성을 향상시키기 위하여 차음도가 우수한 시트층을 복합재료의 표면에 도입하는 연구를 진행중이다.

본 연구에서 사용된 그라파이트 인터칼레이션 컴파운드 포함 복합재료의 면밀도가 순수 에폭시의 50% 정도에 불과하여 본 연구의 결과는 향후 경량화 소음 소재 연구에 응용될 수 있다.

4. 결 론

약 200 μm의 크기를 가지는 팽창된 그라파이트 인터칼레이션 컴파운드에 에폭시를 주입시켜 제조한 경량화 복합재료의 흡음 및 차음 특성을 관내법을 이용하여 측정하였다. 그라파이트 인터칼레이션 컴파운드는 에폭시 매트릭스 내부에서 다공성 구조를 형성하여 순수 에폭시의 면밀도가 2.61 kg/m^2 인데 비하여 epoxy/(GIC 20 wt%) 복합재료의 면밀도는 1.13 kg/m^{2}로 급격히 감소하였다. 모든 측정 주파수 영역에서 복합재료의 흡음률이 증가하는 것을 확인하였고, 특히, 500~1000 Hz 영역에서 순수 에폭시에 비해 흡음률이 3배 정도 증가하였다. 그라파이트 인터칼레이션 컴파운드의 함량이 증가함에 따라 에폭시 매트릭스 내부에 포함된 기공의 비율이 증가하여 순수 에폭시에 비하여 복합재료의 차음손실이 10 dB 이상 감소하였다. 본 연구의 결과는 그라파이트 인터칼레이션 컴파운드를 적용하여 경량성과 소음 특성이 향상된 고분자 복합시트의 개발에 이용될 수 있다.

후 기

이 연구는 2015년도 충북녹색환경지원센터의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다. 본 연구는 교육부와 한국연구재단이 지원하는 지역혁신창의인력양성사업(2013 H1B8A2032161) 및 지역우수과학자지원사업(2013R1A1A4A 01006213)의 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

1. Choi, J.W. and Hwang, Y., "Preparation and Sound Insulation Properties of Thermoplastic Elastomer Composites with $CaCO_3$ Filler", *Korean Journal of Materials Research*, Vol. 20, Issue. 9, 2010, pp. 467-471.
2. ASTM C384-04, "Standard Test Method for Impedance and Absorption of Acoustical Materials by Impedance Tube Method", 2011.
3. Seybert, A.F. and Ross, D.F., "Experimental Determination of Acoustic Properties Using a Two-microphone Random-Excitation Technique", *Journal of the Acoustical Society of America*, Vol. 61, No. 5, 1977, pp. 1362-1370.
4. Jung, S.S. and Hwang, C.H., "A Study on the Acoustical Characteristics of the Absorbent Materials Using Two Microphones", *Transactions of the Korean Society for Noise and Vibration Eng.*, Vol. 6, No. 2, 1996, pp. 225-231.
5. KS F 2814-1, Determination of Sound Absorption Coefficient and Impedance in Impedance Tubes Part 1: Method Using Standing Wave Ratio, 2001.
6. Wang, X., You, F., Zhang, F.S., Li, J., and Guo, S.Y., "Experimental and Theoretic Studies on Sound Transmission Loss of Laminated Mica-Filled Poly(vinyl chloride) Composites", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 122, No. 2, 2011, pp. 1427-1433.
7. Lee, C.M. and Kim, D.R., "A Measuring Technology of the Absorption Ratio and the Transmission Loss Using the Tube Method," *Transactions of the Korean Society for Noise and Vibration Engineering*, 1998, pp. 659-663.
8. Jung, S.S., Kim, Y.T., Lee, Y.B., Cho, S.I. and Lee, J.K., "Measurement of Sound Transmission Loss by Using Impedance Tubes," *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 53, No. 2, 2008, pp. 596-600.
9. Scott, R.A., The Absorption of Sound in a Homogeneous Porous Medium, Proceedings of the Physical Society, UK, Vol. 58, 1946.
10. Lee, B.C. and Kim, S.R., "Effect of Structure on the Sound Absorption and Sound Transmission Loss of Composite Sheet", *Journal of the Korean Society for Composite Materials*, Vol. 25, No. 5, 2012, pp. 154-158.
11. Kim, S.R., Poostforush, M., Kim, J.H. and Lee, S.G., "Thermal Diffusivity of in-situ Exfoliated Graphite Intercalated Compound/Polyamide and Graphite/Polyamide Composites", *eXPRESS Polymer Letters* Vol. 6, No. 6, 2012, pp. 476-484.
12. Kim, J.S., *Noise and Vibration*, Sejin Publishing, Korea, 2007.
13. Norton, M.P., *Fundamentals of Noise and Vibration Analysis for Engineers*, Cambridge University Press, USA, 1989.
14. Corsaro, R.D. and Sperling, L.H. ed., *Sound and Vibration Damping with Polymers*, American Chemical Society, USA, 1990.