

다중벽 탄소나노튜브와 마이크로미터 크기 실리카 입자로 강화된 에폭시 복합재료의 열 안정성에 관한 연구

오 윤* · 유병일* · 안지호* · 이교우*[†]

Investigation of Thermal Stability of Epoxy Composite Reinforced with Multi-Walled Carbon Nanotubes and Micrometer-Sized Silica Particles

Yun Oh*, Byeong Il You*, Ji Ho Ahn*, Gyo Woo Lee*[†]

ABSTRACT: In this study, to improve the thermal stabilities of the epoxy composite specimens in addition to the enhanced mechanical properties, those were reinforced with carbon nanotubes and micrometer-sized silica particles. To disperse the filler in matrix relatively simple physical process, specimens were fabricated using shear mixing and sonication. Tensile strength, coefficients of thermal expansion and thermal conductivity of the specimens were measured with varied contents of the two fillers. The mechanical and thermal properties were also discussed, and the experimental results of thermal expansion related to the thermal stability of the specimens were compared with those from several micromechanics models. The hybrid composites specimens incorporating 0.6 wt% of carbon nanotubes and 50 wt% of silica particles showed better mechanical properties than the others with increase in tensile strength up to 11%, with respect to those of the baseline specimens. As the silica contents were increased the thermal expansion was reduced down to 36%, and the thermal stability was improved with the decreased thermal deformation. Thermal conductivity of the epoxy composite specimens incorporating 50 wt% of silica particles was enhanced, which demonstrate improvement of 72%. The mechanical and thermal properties of the hybrid composites specimens incorporating the two fillers were improved simultaneously.

초 록: 본 연구에서는 에폭시 복합재료의 기계적 물성을 향상시키고 동시에 상대적 단점으로 지적될 수 있는 열 안정성과 치수 안정성의 문제를 개선하고자 에폭시 복합재료를 다중벽 탄소나노튜브와 마이크로미터 크기의 실리카 입자로 강화하였다. 두 충전제는 별도의 개질 없이 전단혼합과 초음파기만을 이용하는 물리적 방법으로 에폭시 수지 내에 분산시켰다. 두 충전제 함량에 따른 시편의 특성은 인장강도, 열팽창계수, 열전도도 측정을 통해 평가하였으며, 시편의 열 안정성을 보다 넓은 범위에서 고찰하기 위해 열팽창계수를 측정된 결과와 미시역학 모델을 이용해 계산한 결과를 비교하였다. 탄소나노튜브 함량 0.6 wt%에 실리카 함량 50 wt%로 강화된 하이브리드 복합재료 시편의 인장강도는 에폭시 복합재료 시편 대비 약 11%의 증가를 보여 가장 좋은 기계적 물성을 나타내었다. 열적 물성을 살펴보면 두 충전제의 함량에 따라 그 결과가 달라지는데, 특히 에폭시 수지 내에 실리카 함량이 증가할수록 열팽창계수는 약 36%까지 감소하였고, 이로 인해 시편의 열 변형이 줄어들면서 열 안정성도 개선되었다. 또한 실리카 함량 50 wt%로 강화된 에폭시 복합재료 시편의 열전도도는 약 72% 정도 증가하였다. 두 충전제로 강화된 하이브리드 복합재료 시편에서는 보다 향상된 기계적, 열적 물성을 확보할 수 있었다.

Key Words: 하이브리드 복합재료(Hybrid composites), 에폭시(Epoxy), 탄소나노튜브(Carbon nanotubes), 실리카 입자(Silica particles), 기계적 성질(Mechanical property), 열팽창계수(Coefficient of thermal expansion), 열 안정성(Thermal stability), 열전도도(Thermal conductivity), 미시역학 모델(Micromechanics models)

Received 9 May 2016, received in revised form 16 October 2016, accepted 21 October 2016

*Division of Mechanical Design Engineering, Chonbuk National University, Jeonju 54896, Korea

*[†]Division of Mechanical Design Engineering, Chonbuk National University, Jeonju 54896, Korea, Corresponding author (E-mail: gwlee@jbnu.ac.kr)

1. 서 론

경화제(hardener)와 반응하여 3차원 가교 구조를 형성하는 에폭시 수지(resin)는 대표적인 열경화성 수지이다. 비율에 맞춰 경화제와 수지를 혼합하고 제조한 에폭시 복합재료는 기계적 강도, 내식성, 내약품성, 탄성률 등이 우수하여 여러 산업분야에서 응용되고 있다. 그러나 많은 장점에도 불구하고 에폭시 수지는 금속에 비해 2~3배 이상 큰 열팽창계수로 인하여 열 안정성과 치수 안정성에서 취약한 단점을 가지고 있다[1]. 이러한 단점을 보완하면서 요구되는 물성을 충족시키기 위해 에폭시 복합재료에 다양한 종류의 섬유상 및 입자상 충전제(filler)를 첨가하여 문제점을 개선하고 있다[2].

직경이 수십 나노미터 이하인 탄소나노튜브(carbon nanotubes, CNTs)는 흑연 면이 원기둥 형태로 말려있는 튜브 구조로서 질량 당 표면적이 매우 크고, 밀도가 낮아 가벼우며, 열전도도가 높고, 강도나 강성 등의 기계적 물성이 우수하여 복합재료의 충전제로 널리 활용되고 있다. CNTs를 복합재료의 물성을 개선하는 충전제로 사용하고, 다른 분야에 적용하기 위해서는 모재(matrix) 내에 CNTs의 균일한 분산과 모재와의 적절한 계면 결합이 중요하다. 그러나 CNTs를 수지 내에 첨가하여 복합재료를 제작할 경우 CNTs 사이에 작용하는 반데르발스 힘(van der Waals force)으로 인한 CNTs 끼리의 응집(agglomeration) 문제로 분산이 균일하지 못해 우수한 물성이 효과적으로 발현되지 못한다. 이를 개선하기 위해 CNTs를 화학적으로 전처리하는 방법과 회전으로 발생하는 수지 내의 전단력을 활용하는 물리적인 방법 등이 동원되었다. 또한 계면활성제를 사용하거나 CNTs 표면에 기능기(functional group)를 부착해 CNTs 자체의 물성을 바꿔주는 표면개질(surface modification) 등의 연구도 진행되었다[3,4].

충전제로 강화된 복합재료를 제작하면 향상된 기계적, 열적, 전기적 물성을 갖게 되고 원재료 비용도 낮출 수 있기 때문에 이와 관련된 무수한 연구가 이루어져 왔다. 최근에는 필요에 따라 두 종류 이상의 충전제를 첨가하는 하이브리드 복합재료에 대한 관심이 매우 높아 국내외에서 다각적인 방향으로 연구가 수행되고 있다[5]. Zeng 등[6]은 산화규소를 CNTs에 피복시켜 코워셸(core-shell) 구조로 형성한 후 유리섬유가 강화된 비스말레이미드 수지(glass fibre reinforced bismaleimide triazine, GFRBT)에 분산시켜 하이브리드 복합재료를 제작하였다. 코팅된 산화규소 두께에 따라 인장강도 및 영률의 증가와 함께 높은 전기 절연성까지 생겨났음을 보고하였다.

본 연구에서는 에폭시 복합재료의 기계적 물성을 향상 시키고 동시에 상대적 단점으로 지적될 수 있는 열 안정성과 치수 안정성의 문제를 개선하고자 에폭시 복합재료를 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotube, MWNTs)

와 마이크로미터 크기의 실리카(fused silica, SiO₂) 입자로 강화하였다. 전단혼합과 초음파기기를 이용하는 물리적 방법으로 에폭시 수지 내에 충전제를 분산시켜 시편을 제작하였고, 두 충전제 함량에 따른 시편의 특성을 평가하기 위해 인장강도, 열팽창계수 그리고 열확산율을 측정하였다. 또한 미시역학 모델(micromechanics models)을 도입하여 실험 결과를 비교 고찰하였으며, 실험한 영역 밖의 충전제 함량 조건에 대한 결과를 예측하였다.

2. 실험방법 및 내용

2.1 시편 재료

시편 제작에 사용된 에폭시 수지(YDF-161, Kukdo Chemical, Co., Ltd.)는 Bisphenol-F형으로 25°C에서 5~7 Pa-s의 점도를 가진다. 충전제인 다중벽 탄소나노튜브(M90, Carbon nano-material Technology Co., Ltd.)는 지름 5~20 nm, 길이는 10 μm 수준이며, 종횡비(aspect ratio)는 500 이상, 비표면적은 100~700 m²/g이다. 한편 또 다른 충전제인 실리카(SILON230, ABC Nanotech Co., Ltd.)는 구형 타입으로 입자 크기는 1~3 μm이다.

에폭시 수지와 아민계 경화제(Jeffamine D-230, Huntsman International LLC.)의 질량 기준 혼합비는 3:1이며, 두 충전제는 추가적인 처리과정 없이 사용되었다.

2.2 시편 제작

복합재료 시편은 Fig. 1에 따른 공정순서를 통해 제작되었다. 인장시험 시편은 ASTM D638-10 Type IV에 의거하여 길이 115 mm, 폭 6 mm, 두께 4 mm의 도그본(dog-bone) 형태로 제작하였고, 열팽창계수 및 열확산율 시험용 시편은 길이 50 mm, 폭 12 mm, 두께 3 mm와 가로 10 mm, 세로 10 mm, 두께 3 mm의 형상으로 각각 제작하였다.

에폭시 수지에 기포제거제(BYK-A 500, BYK-Chemie, Co., Ltd.)를 첨가한 후 수지 자체에 함유되어 있던 기포를 진공 데시케이터에서 2시간 동안 제거하였다. 기포를 제거한 에폭시 수지에 MWNTs 충전제를 첨가한 후 전단혼합기(PDM-300 Paste mixer, Daewha Tech Co., Ltd.)로 각각 500 및 1,000 rpm 속도에서 20분씩 순차적으로 전단혼합 하였다. 전단혼합을 거친 에폭시/MWNTs 혼합물은 초음파 장비(WUC-A03H, Daihan scientific Co., Ltd.)를 통해 30분 동안 처리하였고, 같은 조건으로 전단혼합과 초음파 처리를 반복하였다. 여기에 SiO₂ 충전제를 추가로 첨가하여 500 및 1,000 rpm 속도에서 30분씩 순차적으로 전단혼합 하였으며, 초음파 처리한 후에 다시 동일한 과정을 반복하였다. 다음 과정으로 경화제를 혼합하고, 10분간 탈기(degassing)한 후 실리콘 몰드에 부어 넣는다. 그리고 3기압 상태의 가압용기에서 48시간 상온 경화한 다음 80°C의 오븐에서 6시간 동안 추가로 경화시켜 시편을 제작하였다.

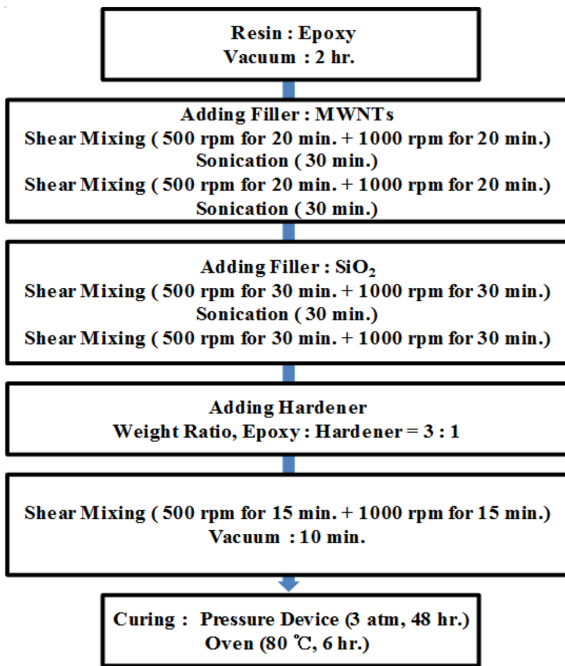


Fig. 1. A schematic diagram of the fabrication process for reinforced composite specimens

충전제 함량은 수지와 경화제를 합친 질량에 대한 백분율로 표시하였다. 예를 들면 MWNTs 함량 0.6 wt%에 SiO₂ 함량 30 wt%로 강화된 하이브리드 복합재료 시편의 경우에는 수지와 경화제(혼합 중량비는 3:1) 질량 대비 0.6%와 30%의 MWNTs와 SiO₂ 충전제가 포함되었음을 의미한다.

Table 1에서는 실험 결과 및 여러 문헌을 통해 알려져 있는 에폭시 수지, 에폭시 복합재료, MWNTs, SiO₂ 각각의 물성들과 미시역학 모델들에서 사용되는 물성치를 표기하였다.

2.2 시험편 측정

충전제의 분산 상태를 정량적으로 판단하고, 제작한 시편의 기계적 물성을 알아보기 위하여 만능재료시험기(Unitech-T RB301, R&B Inc.)를 사용하여 인장강도를 측정하였다. 준평형 상태를 구현하기 위하여 변위 속도(cross-head speed)는 0.5 mm/min의 작은 값을 사용하였으며, 각 케이스별 다섯 개의 시편이 측정되었다.

시편의 열팽창계수 측정은 스트레인 인디케이터(P3, Vishay intertechnology, Inc.)로 측정된 온도변화에 대한 시편의 열변형률(thermal strain)을 측정하여 계산하였으며, 각 케이스별 세 개의 시편이 측정되었다. 승온은 실온에서부터 65°C 까지 진행되었으며, 승온 속도는 3°C/min로 설정하여 시편 내부의 균일한 온도분포를 도모하였다. 열 변형률을 측정하기 위해 시편에 스트레인 게이지(N2A-13T004N-350, Micro-Measurements, Inc.)를 부착하였으며, 오븐에 시편을 넣고 50°C까지 온도를 올리고, 다시 실온으로 냉각하는 예

Table 1. Properties of Epoxy resin, epoxy composite, multi-walled carbon nanotubes and silica particles used in this study

	Epoxy Resin, Epoxy composite (Resin + Hardener)	MWNTs	SiO ₂
Tensile Strength (MPa)	5.2~97 [*] (69.2 ^{**})	30,000 [*]	110 [*]
Young's Modulus (GPa)	0.0037~215 [*] (1.04 ^{**})	600 [*]	73 [*]
Coefficient of Thermal Expansion (10 ⁻⁶ /K)	20~86 [*] (33.38 ^{**})	16 [*]	0.4 [*]
Thermal Conductivity (W/m·K)	0.14~1.28 [*]	3,000 [*]	1.4 [*]
Density (g/cm ³)	1.17 [*] (1.12 ^{**})	1.0 [*]	2.2 [*]
Specific Heat (kJ/kg·K)	1.3 [*]	0.7 [*]	0.7 [*]
Poisson's Ratio	0.34 [*]	0.06 [*]	0.17 [*]

^{*}www.matweb.com, www.azom.com

^{**}Obtained from measurements

열 과정을 세 번에 걸쳐 실시하여 열팽창계수 측정에 방해가 될 수 있는 잔류응력을 제거하였다. 이 과정을 거친 뒤 다시 시편을 오븐에 넣고, 스트레인 인디케이터의 하프 브리지(half bridge)에 연결하여 열 변형률을 측정하였다. 이때 측정된 열 변형률은 스트레인 게이지 자체의 열 변형도 포함되고 있어 이에 대한 영향을 제거하기 위해 석영에 게이지를 부착해 더미(dummy) 게이지로 활용하였다.

열확산율은 레이저 섬광법(laser flash method)을 이용한 열분석기(LFA 467 HyperFlash, NETZSCH Analyzing & Testing)를 사용해 측정하였다. 이때 열확산율은 레이저 섬광을 시편 전면에서 조사하여 흡수된 열이 시편 두께 방향으로 이동함에 따라 시편 뒷면의 온도를 상승시키는데 최대가 되는 시간의 하프 타임(half-time)을 측정하여 구하였으며, 각 실험 당 두 개의 시편이 사용되었다. 열전도도는 측정된 각 시편의 평균 열확산율과 밀도, 그리고 비열을 곱하여 구하였다.

2.3 미시역학 모델

실험 결과와의 비교 고찰 및 실험한 영역 밖의 충전제 함량 조건에 대한 결과를 예측하고자 미시역학 모델을 이용하였다. 하이브리드 복합재료는 두 종류 이상의 충전제가 첨가되기 때문에 시편의 유효 열팽창계수를 이론적으로 예측하기 위해서는 식 (1)을 이용하여 하이브리드 충전제(mixed filler)의 체적분율을 계산하여야 한다. 여기에서 V 는 체적분율, m 은 질량, ρ 는 밀도이며, 아래 첨자로 사용된 m 은 모재, f_1 은 MWNTs, f_2 는 SiO₂ 충전제를 각각 의미한다.

$$V_{f_{mix}} = \frac{(m_{f1}/\rho_{f1}) + (m_{f2}/\rho_{f2})}{(m_m/\rho_m) + (m_{f1}/\rho_{f1}) + (m_{f2}/\rho_{f2})} \quad (1)$$

$$V_m = 1 - V_{f_{mix}}$$

혼합 법칙(rule of mixture, ROM) 모델인 식 (2)는 복합재료를 구성하는 모재와 충전제의 체적분율 및 물성의 결합으로 임의의 물성치를 평가하는 가장 단순하고 기초적인 방법이다. 이때 하이브리드 충전제로 강화된 복합재료의 열팽창계수(coefficient of thermal expansion, CTE, α_c)는 다음과 같이 정의된다.

$$\alpha_c = V_m \alpha_m + V_{f_{mix}} \alpha_{f_{mix}}, \quad \alpha_{f_{mix}} = \frac{V_{f1} \alpha_{f1} + V_{f2} \alpha_{f2}}{V_{f_{mix}}} \quad (2)$$

그러나 ROM 모델은 구성 성분의 형상과 혼합 구조 등에 대한 관계를 포함하지 않기에 정확도가 현저히 낮게 된다. 이를 보완하기 위해 Kerner 모델[7]인 식 (3)에서는 모재와 충전제 사이에 존재하는 미세응력(micro-stress)과 전단응력(shear stress) 등을 고려해 ROM 모델을 보완하였다. 식 (3)에서 사용되는 ν 는 프와송비(Poisson's ratio)이며, G 와 E 는 각각 전단탄성계수(shear modulus)와 영률(Young's modulus)을 의미한다.

$$\alpha_c = V_m \alpha_m + V_{f_{mix}} \alpha_{f_{mix}} - V_m V_{f_{mix}} (\alpha_m - \alpha_{f_{mix}}) \frac{\frac{1}{E_m} - \frac{1}{E_{f_{mix}}}}{\frac{V_{f_{mix}} + V_m}{E_m} + \frac{3}{4G_m}}$$

$$G_m = \frac{E_m}{2(1 + \nu_m)}, \quad E_{f_{mix}} = \frac{V_{f1} E_{f1} + V_{f2} E_{f2}}{V_{f_{mix}}} \quad (3)$$

한편 Wakashima-Tsukamoto 모델[8]은 수정된 Eshelby's equivalent inclusion 방법[9]과 Mori-Tanaka 모델[10]을 결합하여 유도된 것으로 충전된 고분자의 기계적 특성과 함께 입자 모양의 영향을 고찰하였다. 모재와 하이브리드 충전제의 체적탄성계수(bulk modulus, K) 및 전단탄성계수는 아래와 같이 표현되며, 하이브리드 복합재료의 열팽창계수는 식 (4)로 나타낸다.

$$K_m = \frac{E_m}{3(1 - 2\nu_m)}, \quad K_f = \frac{E_f}{3(1 - 2\nu_f)}, \quad K_{f_{mix}} = \frac{V_{f1} K_{f1} + V_{f2} K_{f2}}{V_{f_{mix}}}$$

$$G_m = \frac{E_m}{2(1 + \nu_m)}, \quad G_f = \frac{E_f}{2(1 + \nu_f)}, \quad G_{f_{mix}} = \frac{V_{f1} G_{f1} + V_{f2} G_{f2}}{V_{f_{mix}}}$$

$$K_c = K_m + \frac{a V_{f_{mix}} K_m (K_{f_{mix}} - K_m)}{V_m K_{f_{mix}} + a V_{f_{mix}} K_m}, \quad a = \frac{K_{f_{mix}} (3K_m + 4G_m)}{K_m (3K_{f_{mix}} + 4G_m)}$$

$$\alpha_{f_{mix}} = \frac{V_{f1} \alpha_{f1} + V_{f2} \alpha_{f2}}{V_{f_{mix}}}$$

$$\alpha_c = \frac{\frac{1}{K_c} - \frac{1}{K_m}}{\frac{1}{K_{f_{mix}}} - \frac{1}{K_m}} (\alpha_{f_{mix}} - \alpha_m) + \alpha_m \quad (4)$$

3. 실험 결과 및 토론

3.1 충전제 분산에 대한 정성적 평가

충전제의 분산은 복합재료에서 물성을 결정하는 척도이며, 모재 내에 충전제가 묻혀있지 않고 분산되어 있는 정도에 따라 복합재료의 전체적인 물성에 영향을 주기 때문에 매우 중요하다.

Fig. 2와 3은 시편 내에서 MWNTs와 SiO₂ 충전제의 분산을 정성적으로 평가하기 위해 시편 파단면의 미세구조를 주사전자현미경(field emission-scanning electron microscopy, FE-SEM)으로 관찰한 사진이다. Fig. 2의 (a)는 MWNTs 함량 0.4 wt%로 강화된 에폭시 복합재료 시편의 파단면을, (b)와 (c)는 MWNTs 함량 0.8 wt%로 강화된 에폭시 복합재료 시편의 파단면을 저배율과 고배율로 각각 촬영한 것이며, (d)는 SiO₂ 함량 30 wt%로 강화된 에폭시 복합재료 시편의 파단면을 보여주고 있다. 수지 내에 나노튜브의 응집이 거의 보이지 않는 Fig. 2의 (a)와 달리 (b)의 경우 MWNTs 함량이 증가함에 따라 여러 군데에서 나노튜브의 응집이 발견되었다. 이는 고배율로 촬영한 (c)에서 나노튜브의 응집을 좀 더 명확히 확인 할 수 있는데, MWNTs 함량 0.8 wt%에서는 나노튜브가 수지 내에 제대로 분산되지 못하고 서로 뒤엉켜있음을 알 수 있다. 한편 (d)의 경우 마이크로미터 크기인 실리카 입자는 나노튜브보다 수지 내에 분산이 훨씬 용이하였다.

Fig. 3의 (a)는 MWNTs 함량 0.4 wt%에 SiO₂ 함량 30 wt%로 강화된 하이브리드 복합재료 시편의 파단면이며, (b)는 MWNTs 함량 0.8 wt%에 SiO₂ 함량 30 wt%로 강화된 하이브리드 복합재료 시편의 파단면이다. Fig. 2의 (b)와 마찬가지로 Fig. 3의 (b)에서도 수지 내에 나노튜브가 균일하게 분산되지 못해 많이 응집되어 있음을 알 수 있었으며, 이는 전단혼합과 초음파기기를 이용하는 물리적 분산 방법으로는 나노튜브의 분산에 한계가 있음을 간접적으로 의미한다.

3.2 기계적 물성 측정 및 분산의 정량적 평가

Fig. 4는 MWNTs 충전제로 강화된 에폭시 복합재료 시편과 여기에 SiO₂ 함량 30 wt%를 추가로 첨가한 하이브리드 복합재료 시편의 인장강도 결과를 보여주고 있다. MWNTs 충전제로 강화된 에폭시 복합재료 시편은 함량 0.6 wt%에서 최대 인장강도를 나타내고, 함량 0.8 wt% 이상부터는 오히려 기계적 강도가 감소하였다. 이는 MWNTs 함량 0.8 wt%

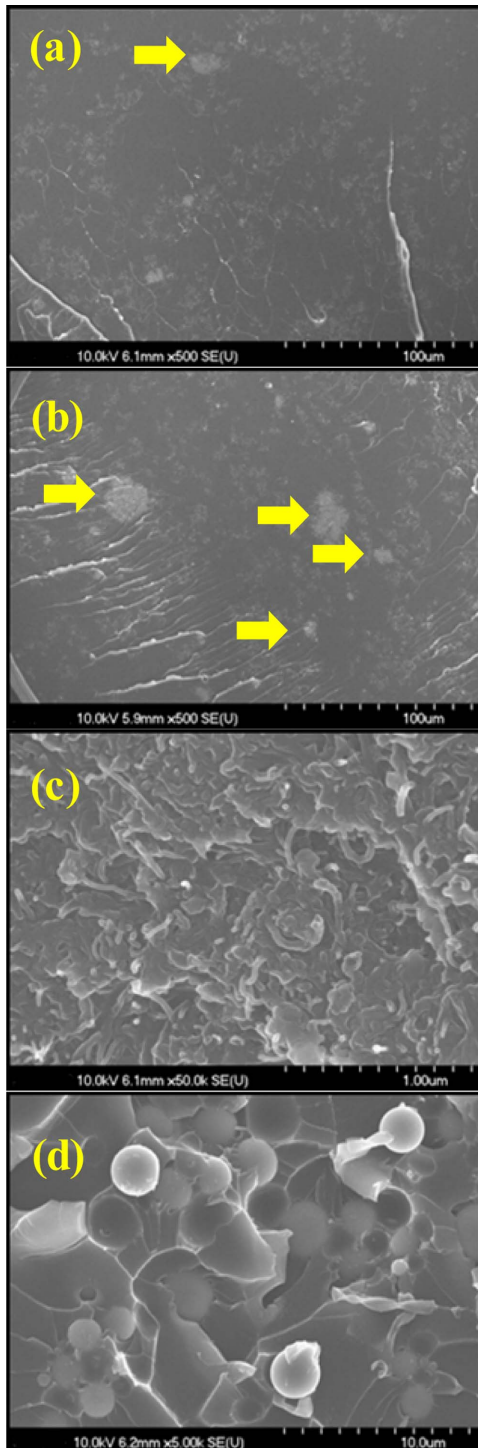


Fig. 2. Fracture surface images for specimens incorporating 0.4 wt% (a) and 0.8 wt% (b and c) MWNTs filler showing some agglomerations (arrow marked), and with SiO₂ 30 wt% filler (d)

이상부터 이전의 시편보다 나노튜브가 에폭시 수지 내에 고르게 분산되지 못하고, 서로 응집됨으로 인해 시편에 부과되는 응력이 효율적으로 나노튜브에 전달되지 못했기 때

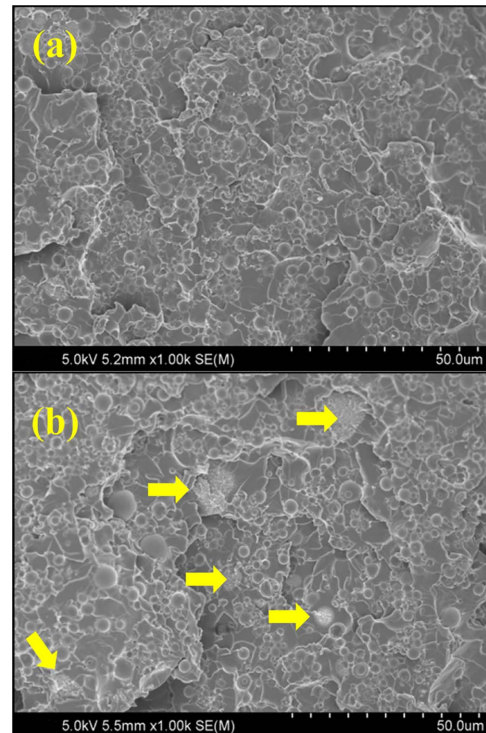


Fig. 3. Fracture surface images for specimens containing 0.4 (a) and 0.8 wt% (b) carbon nanotubes filler. Both specimens also are containing the other filler, 30 wt% silica

문으로 판단된다. 나노튜브의 응집은 Fig. 2와 3의 FE-SEM 사진으로도 정성적으로 확인한 사항이다.

시편의 강도에 미치는 나노튜브의 영향을 확인한 Fig. 4와 달리 Fig. 5에서는 실리카 입자의 영향을 보기 위하여 SiO₂ 충전제로 강화된 에폭시 복합재료 시편과 여기에 MWNTs 함량 0.6 wt%를 추가로 첨가한 하이브리드 복합재료 시편의 인장강도 결과를 나타내었다. 직경이 수십 나노미터이고 종횡비가 매우 큰 나노튜브에 비해 마이크로미터 크기인 실리카 입자는 에폭시 수지 내에 분산이 훨씬 용이하므로, SiO₂ 함량 50 wt%에서도 적절한 분산 및 계면 결합이 유지되어 기계적 강도는 개선되었다. 하지만 SiO₂ 함량 70 wt% 이상에서는 급속한 경화로 인해 올바른 시편 제작의 어려움이 있어 시험편 목록에서 제외하였다. 에폭시 수지에 비해 강도가 큰 나노튜브와 실리카 입자를 동시에 첨가함으로써 기계적 물성은 향상되었는데, 실험한 범위 내에서는 MWNTs 함량 0.6 wt%에 SiO₂ 함량 50 wt%로 강화된 하이브리드 복합재료 시편의 인장강도가 에폭시 복합재료 (Baseline) 시편 대비 약 11%의 증가를 보여 가장 좋은 결과를 나타내고 있다. 또한 두 그림의 오차 막대로 표시된 표준편차는 동일 조건 시편의 경우 시편에 따른 측정 편차가 크지 않음을 알 수 있는데, 이는 본 연구에서 사용된 시편 제작 방법이 충분히 일관성 있고 재현 가능한 것임을 보여주는 결과이다.

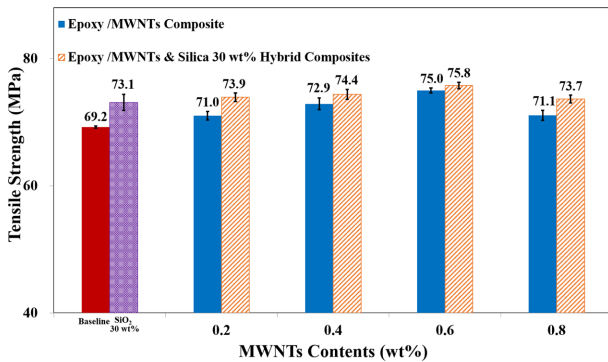


Fig. 4. Tensile strengths of the composite specimens with MWNTs contents

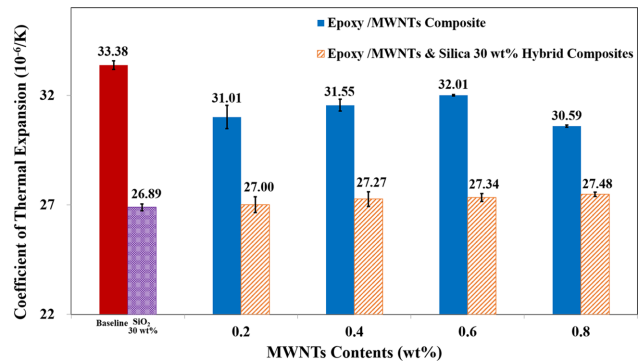


Fig. 6. Thermal expansions of the composite specimens with MWNTs contents

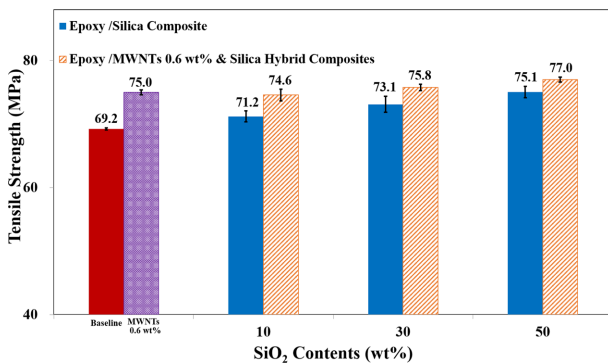


Fig. 5. Tensile strengths of the composite specimens with SiO₂ contents

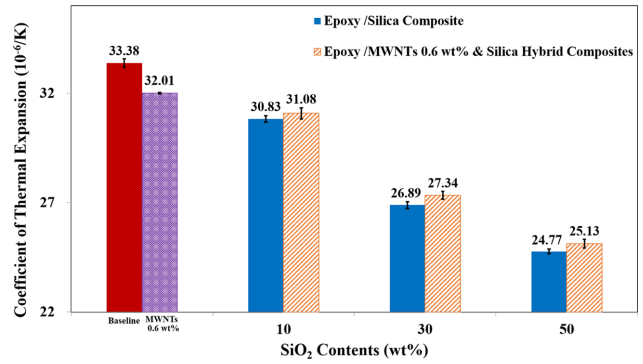


Fig. 7. Thermal expansions of the composite specimens with SiO₂ contents

3.3 열적 물성

3.3.1 열팽창계수 측정 및 평가

Fig. 6은 MWNTs 충전제로 강화된 에폭시 복합재료 시편과 여기에 SiO₂ 함량 30 wt%를 추가로 첨가한 하이브리드 복합재료 시편의 열팽창계수 결과를 보여주고 있다. Baseline 시편과 MWNTs 함량 0.2 wt%로 강화된 에폭시 복합재료 시편의 열팽창계수 결과를 비교하면 MWNTs 충전제는 모재보다 열팽창이 작으므로 시편의 열팽창이 줄어들어 타당하다고 생각된다. 그러나 이후의 MWNTs 함량 0.4, 0.6, 0.8 wt%로 강화된 시편에서는 이러한 경향이 거의 없는 것처럼 보인다. 이 결과의 원인으로서는 나노튜브의 높은 열전도도로 인해 외부의 열이 시편 내부에 잘 전달되어 시편의 열팽창에 도움을 준 것으로 판단된다[11,12]. 즉, MWNTs 충전제가 시편의 열팽창에 미치는 영향은 팽창 억제와 장려의 두 가지 요인이 모두 작용한 것이라고 볼 수 있다.

시편의 열팽창에 미치는 나노튜브의 영향을 확인한 Fig. 6과는 달리 Fig. 7에서는 실리카 입자의 영향을 보기 위하여 SiO₂ 충전제로 강화된 에폭시 복합재료 시편과 여기에 MWNTs 함량 0.6 wt%를 추가로 첨가한 하이브리드 복합재료 시편의 열팽창계수 결과를 나타내었다. SiO₂ 충전제는 에폭시 수지에 비해 약 1/80 수준의 매우 낮은 열팽창계수

를 가지고 있기 때문에 결과에서 보듯이 SiO₂ 충전제의 함량이 증가할수록 열팽창계수가 점진적으로 줄어들었으며, 이로 인해 시편의 열 변형이 감소하면서 열 안정성도 개선되었다. 특히 SiO₂ 함량 50 wt%에서는 Baseline 시편 대비 약 36%의 열팽창계수 감소를 보였다.

Fig. 6과 7에서 두 충전제로 강화된 하이브리드 복합재료 시편의 열팽창계수를 살펴보면 열팽창이 적은 실리카 입자에 의해 Baseline 시편 대비 열 안정성은 개선되었으나, 나노튜브에 의해 외부에서 시편 내부로의 열전달이 증대되어 열팽창이 다소 증가한 것을 확인할 수 있다.

3.3.2 열전도도 측정 및 평가

충전제로 강화된 복합재료의 열전도도는 충전제의 함량 및 종횡비, 모재와 충전제 사이의 분산 및 계면 결합 등에 영향을 받는다[13-15]. Fig. 8은 MWNTs 충전제로 강화된 에폭시 복합재료 시편과 여기에 SiO₂ 함량 30 wt%를 추가로 첨가한 하이브리드 복합재료 시편의 열전도도 결과를 보여주고 있다. MWNTs 충전제의 함량이 증가됨에 따라 나노튜브로 강화된 에폭시 복합재료 시편의 열전도도는 증가하였고, 이는 나노튜브의 큰 종횡비와 높은 열전도도에서 기인하는 것으로 MWNTs 함량 0.6 wt% 시편에서 Baseline

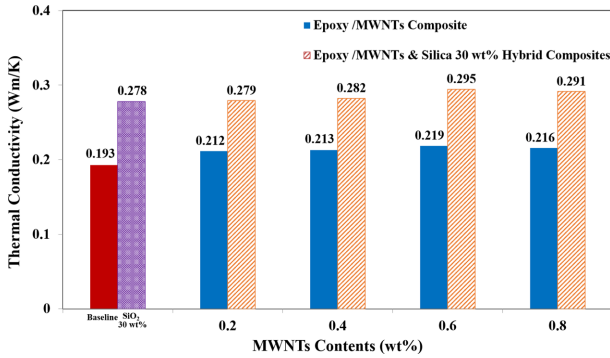


Fig. 8. Thermal conductivities of the composite specimens with MWNTs contents

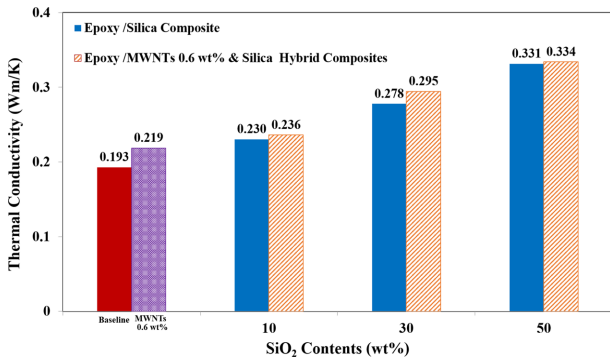


Fig. 9. Thermal conductivities of the composite specimens with SiO₂ contents

대비 약 14%의 열전도도 증가를 나타내었다.

시편의 열전도도에 미치는 나노튜브의 영향을 확인한 Fig. 8과는 달리 Fig. 9에서는 실리카 입자의 영향을 보기 위하여 SiO₂ 충전제로 강화된 에폭시 복합재료 시편과 여기에 MWNTs 0.6 wt%를 추가로 첨가한 하이브리드 복합재료 시편의 열전도도 결과를 나타내었다. 마이크로미터 크기인 실리카 입자는 나노튜브에 비하여 에폭시 수지 내에 분산이 원활하여 SiO₂ 충전제 함량이 증가할수록 열전도도는 비교적 큰 폭으로 증가하였다. 이때 SiO₂ 함량 50 wt%을 첨가한 시편의 열전도도는 Baseline 대비 약 72% 증가하였다.

열전도도 측면에서 효과가 뚜렷한 SiO₂ 충전제와는 달리 MWNTs 충전제의 경우 함량이 증가되어도 그 효과는 미미하게 나타나고 있는데, 이는 첨가된 함량 자체가 1 wt% 미만이기 때문으로 판단되며, 모재와 충전제가 직접 접촉하는 계면 면적에 크게 좌우되는 인장강도 등의 기계적 물성에 비하여 열적 물성은 충전제의 체적 즉, 열용량에도 영향을 많이 받는 것으로 생각된다.

Fig. 8과 9에서 두 충전제로 강화된 하이브리드 복합재료 시편의 열전도도를 살펴보면 에폭시 수지에 비해 열전도도가 높은 두 충전제를 사용함으로써 Baseline 시편 대비 열전도도가 향상된 것을 확인 할 수 있다. 그러나 MWNTs 함량 0.8 wt%로 강화된 에폭시 복합재료 시편과 SiO₂ 함량

30 wt%에 MWNTs 함량 0.8 wt%로 강화된 하이브리드 복합재료 시편에서 알 수 있듯이 MWNTs 함량 0.8 wt%가 첨가된 경우 에폭시 수지 내에 나노튜브가 제대로 분산되지 못하여 모재와 충전제 사이에 계면이 증가하였고, 이러한 계면은 복합재료 내에서 열 저항으로 작용하여 이전의 시편보다 열전도도가 감소한 것으로 판단된다[16-20].

3.3.3 미시역학 모델을 통한 열팽창계수 계산

시편의 열 안정성을 보다 넓은 범위에서 고찰하기 위해 열팽창계수를 측정된 실험 결과를 미시역학 모델로 도출한 결과와 비교 고찰하였으며, 실험한 영역 밖까지 두 충전제의 함량을 확대하여 경향을 보고자 하였다. 열팽창계수의 실험 결과와 미시역학 모델의 계산 결과는 Fig. 10과 11에 함께 나타냈었다. Fig. 10은 SiO₂ 함량 30 wt%에 MWNTs 충전제의 함량을 변화시킨 하이브리드 복합재료 시편의 열팽창계수이며, Fig. 11은 MWNTs 함량 0.6 wt%에 SiO₂ 충전제의 함량을 변화시킨 경우이다.

Fig. 10과 11에서 열팽창계수를 측정된 실험 결과와 미시역학 모델로 계산한 결과를 비교하면 ROM 모델과는 매우 큰 차이를 보이는데, 이는 2.3 미시역학 모델에서 언급한 바

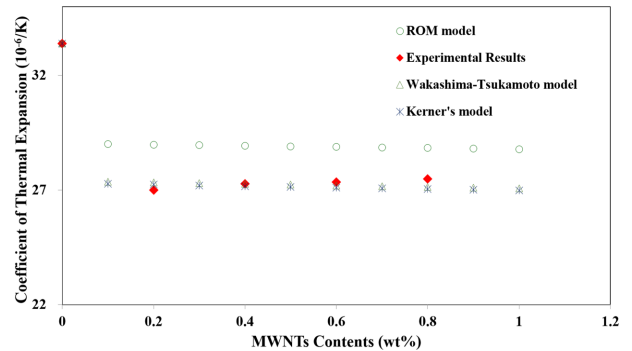


Fig. 10. Measured and calculated thermal expansions of 30 wt% - SiO₂ composite specimens reinforced with several contents of MWNTs

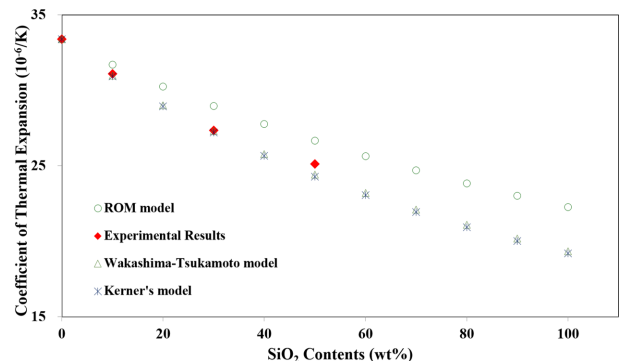


Fig. 11. Measured and calculated thermal expansions of 0.6 wt% - MWNTs composite specimens reinforced with several contents of SiO₂

와 같이 ROM 모델은 복합재료의 유효 물성을 평가하는 가장 단순한 방법이며, 이때 복합재료를 구성하는 성분들의 형상과 혼합 구조 등을 포함하지 않았기 때문에 정확도가 낮은 것을 알 수 있다. 한편 Kerner 모델 및 Wakashima-Tsukamoto 모델은 실험 결과 값 자체와 감소하는 경향성도 모두 유사하였는데, 이는 모재와 SiO₂ 충전제 사이에 존재하는 미세응력과 전단응력, 그리고 입자 모양의 영향 등을 고려해 ROM 모델을 보완하였기 때문에 비교적 정확도가 높은 것으로 판단된다.

실험한 영역 밖까지 두 충전제의 함량을 확대하여 열팽창계수를 예측한 결과, 예를 들어 SiO₂ 함량 30 wt%에 MWNTs 함량 0.9 wt%, 1.0 wt%를 각각 첨가했을 때의 열팽창계수를 이론적으로 계산하면 ROM 모델에서 28.83, 28.78(10⁻⁶/K), Wakashima-Tsukamoto 모델에서 27.14, 27.08 (10⁻⁶/K), Kerner 모델에서 27.04, 26.98(10⁻⁶/K)을 각각 나타내었다. 이와 마찬가지로 MWNTs 함량 0.6 wt%에 SiO₂ 함량 80 wt%, 100 wt%로 각각 첨가했을 때의 열팽창계수는 ROM 모델에서 23.83, 22.26(10⁻⁶/K), Wakashima-Tsukamoto 모델에서 21.09, 19.35(10⁻⁶/K), Kerner 모델에서 20.94, 19.18(10⁻⁶/K)을 각각 나타내었다. 이처럼 미시역학 모델에서는 MWNTs와 SiO₂ 충전제 함량이 증가할수록 열팽창계수가 감소하는 것을 확인 할 수 있으며, Fig. 10과 11에서 알 수 있듯이 실험 결과와 계산 결과와의 차이가 확대됨을 볼 수 있다. 이는 모재와 충전제 고유의 물성을 가지고 이론적으로 예측하는 미시역학 모델의 경우 모재 내에서 충전제의 분산 및 계면 결합이 완전하다고 가정하기에 이와 같은 차이를 나타낸 것으로 보인다. 그밖에 실험 결과와 달리 미시역학 모델에서는 열 전도성을 고려하지 않아 나노튜브의 함량이 늘어났음에도 불구하고 열팽창계수가 감소한 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 에폭시 복합재료의 기계적 물성을 향상 시킴과 동시에 상대적 단점으로 지적될 수 있는 열 안정성과 치수 안정성의 문제를 보완하고자 에폭시 복합재료를 나노튜브와 실리카 입자로 강화하였다. 두 충전제는 별도의 개질 없이 전단혼합과 초음파기기를 이용하는 물리적 방법으로 에폭시 수지 내에 분산시켜 시편을 제작하였으며, 두 충전제 함량에 따라 제작한 시편의 특성을 평가하고 고찰하였다.

실험 결과에 따르면 MWNTs 충전제로 강화된 에폭시 복합재료 시편은 MWNTs 함량 0.8 wt%에서 기계적 물성이 감소하였다. 이는 이전의 시편보다 나노튜브가 에폭시 수지 내에 제대로 분산되지 못한 것으로 보이며, 나노튜브 간의 응집현상으로 인해 시편에 부과되는 응력이 효율적으로 나노튜브에 전달되지 못하는 것으로 판단된다. 이는 Fig. 2와

3의 FE-SEM 이미지 상에서도 정성적으로 확인한 사항이며, 물리적 분산 방법에 의한 시편 제작에 있어 MWNTs 함량 0.8 wt% 이상부터 나노튜브의 분산에 한계가 있음을 보여주고 있다. 이와 달리 마이크로미터 크기인 실리카 입자는 에폭시 수지 내에 분산이 훨씬 용이하였고, SiO₂ 함량 50 wt%에서도 적절한 분산 및 계면 결합이 유지되어 기계적 물성은 개선되었다. 한편 MWNTs와 SiO₂ 충전제 함량이 각각 0.6 wt%와 50 wt%인 하이브리드 복합재료 시편에서 가장 좋은 인장강도를 나타냈으며, 에폭시 수지에 비해 강도가 큰 두 충전제를 동시에 사용하여 기계적 물성이 향상된 것으로 보인다.

시편의 열적 물성을 확인한 결과 MWNTs 함량 0.2 wt%로 강화된 에폭시 복합재료 시편의 경우 Baseline 대비 열팽창계수가 줄어들었지만, 이후의 나노튜브를 첨가한 시편에서는 열팽창이 거의 없는 것처럼 보인다. 그러나 SiO₂ 충전제로 강화된 에폭시 복합재료 시편의 경우 SiO₂ 함량이 증가할수록 열팽창계수가 점진적으로 줄어들었고, 이에 따라 열 안정성도 개선되었다. 하이브리드 복합재료 시편의 경우 실리카 입자에 의해 시편의 전체적인 열팽창이 감소되었으나, 나노튜브의 높은 열전도도로 인해 외부 열이 시편 내부로 잘 전달되어 열팽창이 다소 증가한 것을 알 수 있었다. 열전도도 측면에서는 충전제 함량이 증가함에 따라 효과가 뚜렷한 실리카 입자와는 달리 나노튜브의 경우 함량 자체가 1 wt% 미만인데다, 특히 MWNTs 함량 0.8 wt%에서는 에폭시 수지 내에 나노튜브의 불균일한 분산으로 MWNTs 함량 0.6 wt%로 강화된 에폭시 복합재료 시편보다 열전도도가 감소한 것을 알 수 있었다. 하이브리드 복합재료 시편의 경우 두 충전제로 강화함으로써 열전도도가 향상된 것을 확인할 수 있었는데, 이를 바탕으로 MWNTs와 SiO₂ 충전제를 활용한 복합재료의 관한 연구를 보강하면 높은 열전도도 및 낮은 열팽창계수가 요구되는 방열소재 등에 적용 가능할 것이라고 여겨진다.

이상의 내용을 바탕으로 향후에는 동적기계분석 및 열전도도 등을 통해 하이브리드 복합재료의 기계적, 열적 특성에 관한 연구를 보강할 예정이다.

후 기

본 연구는 2011년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(NRF-2011-0009109)이며, 또한 2015년 한국산업기술평가원의 글로벌 전문기술 개발사업(10052476)의 지원을 받음.

REFERENCES

1. Matejka, L., Dukh, O., and Kolarik, J., "Reinforcement of Cross-linked Rubbery Epoxies by In-situ Formed Silica," *Polymer*, Vol.

- 41, 2000, pp. 1449-1459.
- Cha, J.M., Jin, S.H., Shim, J.H., Park, C.S., Ryu, H.J., and Hong, S.H., "Functionalization of Carbon Nanotubes for Fabrication of CNT/epoxy Nanocomposites," *Materials & Design*, Vol. 95, 2016, pp. 1-8.
 - Wang, J.G., Fang, Z.P., Gu, A.J., Xu, L.H., and Liu, F., "Effects of Amino-functionalization of Multi-wall Carbon Nanotubes on Dispersion with Epoxy Resin Matrix," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 48, 2010, pp. 592-603.
 - Kim, S., Kim, J.K., Lee, S.H., Park, S.J., and Kang, K.H., "Thermophysical Properties of Multiwalled Carbon Nanotube-reinforced Polypropylene Composites," *International Journal of Thermophysics*, Vol. 27, 2006, pp. 152-160.
 - Xia, J., Li, J., Zhang, G., Zeng, X., Niu, F., Yang, H., Sun, R., and Wong, C.P., "Highly Mechanical Strength and Thermally Conductive Bismaleimide-triazine Composites Reinforced by Al₂O₃@polyimide Hybrid Fiber," *Composites: Part A*, Vol. 80, 2016, pp. 21-27.
 - Zeng, X., Yu, S., Sun, R., and Xu, J.B., "Mechanical Reinforcement While Remaining Electrical Insulation of Glass Fibre/polymer Composites using core-shell CNT@SiO₂ Hybrids as Fillers," *Composites: Part A*, Vol. 73, 2015, pp. 260-268.
 - Kerner, E.H., "The Elastic and Thermo-elastic Properties of Composite Media," *Proceeding of the Physical Society Section B*, Vol. 69, 1956, pp. 808-813.
 - Wakashima, K., and Tsukamoto, H., "Mean-field Micromechanics Model and Its Application to the Analysis of Thermo-mechanical Behaviour of Composite Materials," *Materials Science Engineering: A*, Vol. 146, 1991, pp. 291-316.
 - Eshelby, J.D., "The Determination of the Elastic Field of an Ellipsoidal Inclusion, and Related Problems," *Proceeding of the Royal Society A*, Vol. 241, Issue 1226, 1957.
 - Mori, T., and Tanaka, K., "Average Stress in Matrix and Average Elastic Energy of Materials," *Acta Metallurgica*, Vol. 21, 1973, pp. 571-574.
 - Lavorgna, M., Romeo, V., Marton, A., Zarrelli, M., Giordano, M., and Buonocore, G.G., "Silanization and Silica Enrichment of Multiwalled Carbon Nanotubes: Synergistic Effects on the Thermal-mechanical Properties of Epoxy Nanocomposites," *European Polymer Journal*, Vol. 49, 2013, pp. 428-438.
 - Chung, E.H., Chen, L.M., Wang, W.H., Lai, Y., Yang, P.F., and Lin, H.P., "Effects of Mesoporous Silica Coated Multi-wall Carbon Nanotubes on the Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Nanocomposites," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol. 45, 2014, pp. 2813-2819.
 - Cui, W., Du, F., Zhao, J., Zhang, W., Yang, Y., Xie, X., and Mai, Y.W., "Improving Thermal Conductivity While Retaining High Electrical Resistivity of Epoxy Composites by Incorporating Silica-coated Multi-walled Carbon Nanotubes," *Carbon*, Vol. 49, 2011, pp. 495-500.
 - Shenogin, S., Xue, L.P., Ozisik, P., Keblinski, P., and Cahill, D.G., "Role of Thermal Boundary Resistance on the Heat Flow in Carbon-nanotube Composites," *Journal of Applied Physics*, Vol. 95, 2004, pp. 8136-8144.
 - Yang, S.Y., Ma, C.C.M., Teng, C.C., Huang, Y.W., Liao, S.H., and Huang, Y.L., "Effect of Functionalized Carbon Nanotubes on the Thermal Conductivity of Epoxy Composites," *Carbon*, Vol. 48, 2010, pp. 592-603.
 - Gojnya, F., Wichmanna, M., Fiedlera, B., Kinlochb, I., Bauhofere, W., Windleb, A., and Schulte, K., "Evaluation and Identification of Electrical and Thermal Conduction Mechanisms in Carbon Nanotube/epoxy Composites," *Polymer*, Vol. 47, 2006, pp. 2036-2045.
 - Xu, Y., Ray, G., and Abdel-Magid, B., "Thermal Behavior of Single-walled Carbon Nanotube Polymer-matrix Composites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 37, 2006, pp. 114-121.
 - Xu, Y., Chung, D.D.L., and Mroz, C., "Thermally Conducting Aluminum Nitride Polymer-Matrix Composites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 32, pp. 2001, 1749-1757.
 - Seo, M.K., Lee, J.R., and Park, S.J., "Crystallization Kinetics and Interfacial Behaviors of Polypropylene Composites Reinforced with Multi-walled Carbon Nanotubes," *Materials Science and Engineering A*, Vol. 404, 2005, pp. 79-84.
 - Chung, D.D.L., "Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of Carbon Materials," *Carbon*, Vol. 39, 2001, pp. 279-285.