

탄소계 나노필러가 페놀수지 폼의 구조 및 물성에 미치는 영향

유민지 · 권태순* · 배영한 · 부민칸 · 이병찬**† · 김성룡†

한국교통대학교 나노고분자공학전공, *한국철도기술연구원 철도안전연구실

**한국교통대학교 환경공학전공

(2017년 8월 15일 접수, 2017년 9월 8일 수정, 2017년 9월 8일 채택)

Effects of Carbon-based Nanofillers on the Structure and Property of Phenolic Foam

Min-Ji Yu, Tae-Soon Kwon*, Young-Han Bae, Minh Canh Vu, Byung-Chan Lee**†, and Sung-Ryong Kim†

Department of Polymer Science and Engineering, Korea National University of Transportation,
50 Daehak-ro, Chungju, Chungbuk 27469, Korea

*Railroad Safety Research Division, Korea Railroad Research Institute,
176 Railroad Museum Road, Uiwang, Gyeonggi-do 16105, Korea

**Department of Environmental Engineering, Korea National University of Transportation,
50 Daehak-ro, Chungju, Chungbuk 27469, Korea

(Received August 15, 2017; Revised September 8, 2017; Accepted September 8, 2017)

초록: 레졸형 페놀수지에 탄소계 나노필러인 그래핀 옥사이드(GO)와 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)를 0.1 wt% 이하로 첨가하여 페놀수지 폼을 제조하였으며 셀 크기, 셀 구조, 기계적 성질, 열적 성질, 음향학적 성질에 미치는 영향을 고찰하였다. 제조된 모든 페놀수지 폼들은 육각형의 닫힌 셀 구조를 형성하였으며, GO와 MWCNT를 포함하는 페놀수지 폼들은 굴곡 하중에서 순수 페놀수지 폼(control)보다 취성 파괴에 대한 높은 저항성을 나타내었다. MWCNT를 포함하는 페놀수지 폼들은 필러를 첨가하지 않은 순수 페놀수지 폼보다 작은 셀을 형성하였으며 굴곡하중 하에서 향상된 취성을 가졌다. 0.1 wt%의 GO나 MWCNT를 포함하는 페놀수지 폼은 순수 페놀수지 폼보다 2배 이상의 높은 열전도도를 나타내었으며, 저주파음과 고주파음의 차단에 효과적이었다. 필러를 첨가한 페놀수지 폼 중에서 MWCNT를 포함하는 페놀수지 폼이 500~4000 Hz 영역에서 가장 높은 흡음계수를 보였다.

Abstract: Resole-type phenolic resin was mixed with carbon-based nanofillers, such as graphene oxide (GO) and multi-walled carbon nanotube (MWCNT), and the cell size, cell structure, and mechanical, thermal and acoustic properties of the phenolic foam were investigated. The closed hexagonal cell structure was observed for all foams and the cell size of MWCNT embedded phenolic foam was smaller than that of the unreinforced phenolic foam. The smaller cell resulted in the higher mechanical strength. The GO and MWCNT additions in the cell walls imparted a high resistance to brittle failure under flexural loading. The thermal conductivity of 0.1wt% of GO or MWCNT infiltrated phenolic foam increased more than two times. The transmission loss of the phenolic foam with a 0.1 wt% of GO and MWCNT was effective in the lower and higher frequency region. Among the nanofiller-contained phenolic foams, the phenolic foam with MWCNT showed the highest absorption coefficient over 500~4000 Hz region.

Keywords: phenolic foam, graphene oxide, multi-walled carbon nanotube, microstructure, acoustic property.

서 론

페놀수지는 페놀과 포름알데히드가 반응하여 생성되며 축매로 산과 염기에 각각 반응하며 축매의 종류에 따라 노볼락

(novolac)과 레졸(resole)형태의 수지가 만들어진다.

페놀수지는 반응하는 결합수를 많이 갖는 다관능형이며 자기소화 온도가 480 °C로 매우 높고, 연소시 분해가스로 물과 이산화탄소가 주 생성물 이어서 연기발생량이 적고, 수지가 탄화되면서 불꽃을 차단하는 피막을 형성하여 난연제를 첨가하지 않아도 높은 난연성을 가지고 독성 가스의 발생이 적고 열 안정성도 우수한 장점이 있다.¹⁴

이는 가연성인 폴리스티렌폼과 폴리우레탄폼에 비해 구분

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: srkim@ut.ac.kr, bclee@ut.ac.kr

©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

되는 성질이다. 이런 성질을 가지는 페놀수지로 제조한 페놀수지 폼은 난연성, 보온성, 경량성, 압축성, 기계적 성질 등이 우수하여 전자재, 항공기, 철도차량, 선박 등에 많이 적용되고 있다.² 하지만, 페놀수지 폼은 다른 고분자 수지 폼에 비하여 단단하고 깨지기 쉬운 성질 때문에 다루기 힘들고 작업 중 분진을 발생시켜 적용에 한계가 있는 것으로 알려져 있다.⁵ 페놀수지 폼이 깨지기 쉬운 특성은 페놀수지의 취성에서 기인하며, 이를 개선시키기 위하여 페놀수지 폼을 충전제로 강화시켜 페놀수지 폼의 인성과 작업성을 향상시키는 연구들이 진행되어 왔다.^{2,6,7}

Shen 등은 유리섬유나 아라미드 단섬유를 포함하는 강화 페놀수지 폼을 제조하여 순수 페놀수지 폼(control)과 비교하여 박리강도, 인장강도, 파단신율이 일부 향상된 결과를 보고하였다.² Song 등은 페놀수지 폼의 기계적 성질과 열적 안정성을 개선시키기 위하여 탄소 나노입자를 첨가하였으며,⁷ Li 등은 실리카 용액을 포함한 *in-situ* 증합으로 페놀수지 폼을 제조하여 기계적 강도를 향상시켰다.⁶

그래핀과 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)는 탄소 원자로 이루어진 탄소 동소체들로 넓은 표면적을 가지며 기계적 강도, 열전도도, 전기전도도 등이 매우 우수하다. 흑연을 Hummers 방법 등에 의해 염소산칼륨이나 질산으로 산화시켜 얻는 그래핀 옥사이드(GO)는 표면에 많은 -OH기, -COOH기, 에폭시기 등을 포함하고 있어 고분자 매트릭스와 화학적 결합을 가질 수 있다. 다중벽 탄소나노튜브는 1차원 구조로 높은 종횡비, 낮은 밀도, 우수한 열적, 전기적, 기계적 성질을 가지고 있으며 그래핀 옥사이드는 2차원의 시트 형태로 탄소나노튜브와 비슷한 수준의 물성을 가지고 있어, 이들 나노필러를 열가소성 수지에 적용하여 많은 연구들이 진행되어 왔다.^{8,9} 하지만, 열경화성 수지나 수지 폼에 탄소나노튜브나 그래핀 옥사이드를 적용한 연구는 제한적으로 진행되어 왔다. Si 등은 GO의 크기가 수지 폼 구조에 미치는 영향을 연구하였다.¹⁰ Yang 등은 폴리스티렌 폼에 전기전도성이 우수한 MWCNT를 투입하여 전자와 차폐 효과를 보고하였다.¹¹

본 연구에서는 페놀수지 폼의 단점인 취성을 개선시키고 나노필러가 페놀수지 폼의 제반 물성에 미치는 영향을 연구하기 위하여 레졸형 페놀수지를 사용하여 페놀수지 폼을 제조하고 탄소계 나노필러인 그래핀 옥사이드나 다중벽탄소나노튜브를 첨가시켜 이들 나노필러가 페놀수지 폼의 구조 형성에 미치는 영향과 기계적, 열적, 음향학적 특성에 미치는 영향을 고찰하였다. 또한 페놀수지 폼의 셀(cell) 구조, 셀 밀도 등이 페놀수지 폼의 기계적 성질, 열적 안정성, 열전도도, 차음 및 흡음 특성 등과 연관시켰다.

실 험

재료. 본 연구에서 사용된 레졸형 페놀수지는 강남화성(주)

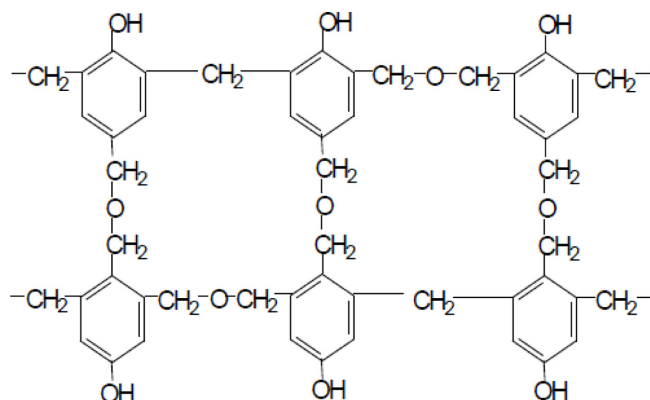


Figure 1. Chemical structure of resol-type phenolic resin.

에서 입수하였으며 분자량은 600-800 g/mol였으며, 화학 구조는 Figure 1과 같다. 유연성 향상제로는 강남화성(주)의 실리콘계 B-8651과 Aldrich사의 methylene diphenyl diisocyanate (MDI)를 사용하였다. 발포제로는 Aldrich사의 cyclopentane을 이용하였고, 경화제로는 Aldrich사의 *p*-toluenesulfonic acid monohydrate(PTSA; $C_7H_8O_3S \cdot H_2O$)를 사용하였다. 탄소계 나노필러가 페놀수지 폼의 물성에 미치는 영향을 관찰하고자 너비가 약 5 μm 인 Graphene Supermarket사의 그래핀 옥사이드(GO, grade: DGO-15D)와 20 nm 정도의 외관 직경과 10~15 μm 의 길이를 가지는 한화케미칼(주)의 표면처리된 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT, grade: CM-95) 제품을 사용하였다. 실험에서 이용한 모든 시약은 정제 없이 사용하였다.

페놀수지 발포 폼 제조. 페놀수지 폼을 제작하기 위하여 상온에서 페놀수지 100 g과 실리콘계 유연제인 B-8651 10 g, 발포제인 cyclopentane 10 g을 각각 정량한 후, 교반기를 사용하여 회전속도를 500 rpm에서 800 rpm로 올리면서 약 2분 동안 혼합하고 경화제인 PTSA 10 g과 유연성 향상과 정포제의 기능을 가지는 MDI 10 g을 혼합 페놀수지 용액에 첨가하고 1800 rpm으로 1분간 교반하였다. 페놀수지 폼의 성질에 미치는 영향을 확인하기 위하여 탄소계 나노필러인 그래핀 옥사이드와 MWCNT를 수용액 상태로 첨가한 후 10분간 초음파 처리(파워: 500 W, 주파수: 20 kHz)를 하였다. 필러가 첨가되지 않은 순수 페놀수지 폼과 함께 0.1 wt%의 그래핀 옥사이드와 MWCNT를 각각 첨가하거나, 0.05 wt%의 그래핀 옥사이드와 0.05 wt%의 탄소나노튜브를 혼합하였다. 종이 컵으로 된 몰드에 채워진 최종 혼합물을 30 초간 1800 rpm으로 교반한 후 80 $^{\circ}C$ 오븐에서 1시간 동안 숙성시켜 필러가 첨가되지 않은 페놀수지 폼(Figure 1)과 탄소계 나노필러가 포함된 페놀수지 폼을 제작하였다. 제조한 페놀수지 폼은 24 시간 이상 상온에서 보관한 후 측정 방법의 규격에 맞게 면도칼로 절단한 후에 제반 물성을 측정하였다.

특성 분석. 제조된 페놀수지 폼의 표면 구조 및 기공 크기

를 관찰하기 위해 10 kV의 가속전압 하에서 전계방사형 주사전자현미경(FESEM, JSM-7610F, JEOL)을 사용하였다. 전자 축적에 의한 페놀수지 폼의 손상을 막기 위하여 시료 표면에 백금을 스퍼터링한 후에 관찰하였다. 각 조성에 따른 페놀수지 폼의 셀 크기는 이미지 분석을 이용하여 측정하였다. 페놀수지 폼의 밀도는 절단 샘플의 질량과 부피를 측정하여 얻었다. 페놀수지 폼의 셀 두께는 약 10군데의 셀 에지 두께를 측정 후 이를 평균하여 얻었다. 순수 페놀수지 폼과 탄소계 나노필러가 첨가된 페놀수지 폼의 열화현상과 온도 상승에 따른 중량 변화를 측정하기 위하여 약 10 mg의 시료를 취하여 질소 기류하에서 상온에서 700 °C까지 10 °C/min의 승온 속도로 열중량분석(TGA, TA 4100, TA Instruments)을 수행하였다. 페놀수지 폼의 열전도도를 측정하기 위하여 50 mm의 직경과 10 mm의 두께를 가지는 시편을 만들어 열전도도 측정기(QUICKLINE-10, ANTER)를 이용하였다. 굴곡탄성률은 만능물성시험기(UTM, LR50K, Lloyds)를 사용하여 측정하였다. 3점 굴곡 시험을 위한 시편의 크기는 25×50×1.6 mm, 측정 속도는 0.8 mm/min였으며, 측정 시편을 올려 놓는 아래 지지대 간격은 30 mm였다. 굴곡탄성률은 응력-변위 곡선에서 5% 미만 변위 영역의 직선 기울기로부터 구하였다. 페놀수지 폼의 흡음계수 및 투과손실은 음향 임피던스 튜브(TMS-1000, SM Instruments)를 이용하여 측정하였다. 흡음계수를 측정하기 위하여 관내법을 사용하였으며 시편의 수직 입사 흡수계수를 측정하였으며 자세한 실험방법은 이전의 논문에서 언급되어 있다.¹² 내부 직경이 45 mm이고 길이가 1 m인 임피던스 관 내부에 설치된 스피커에서 발생된 음의 진행방향과 수직하게 설치된 시편을 이용하였다. 흡음계수 측정을 위한 페놀수지 폼 시편의 직경과 두께는 각각 45, 10 mm였으며, 주파수 영역은 건축물이나 철도차량용 재료의 측정시험에서 많이 사용되는 500~4000 Hz 였다.

결과 및 토론

페놀수지 폼의 셀 구조 및 셀 밀도. 전계방사형 주사전자현미경을 이용하여 촬영한 페놀수지 발포 폼의 셀 구조를 Figure 2에 나타내었다. 본 연구에서는 높은 비강도와 비표면적을 가지고 표면에 많은 수산화기를 포함하는 GO와 MWCNT로 페놀수지 폼을 강화하였다.^{8,10}

수지 폼이 우수한 물성을 가지기 위해서는 필러의 균일한 분산이 중요하며, 필러가 불균일하게 분산되면 수지 폼의 물성을 악화시킬 수 있다.⁷ 탄소계 나노필러가 첨가되었을 때의 셀 구조 또는 셀 크기는 수지 폼의 제반 물성과 직접적으로 연계된다.¹³ Figure 2와 같이 본 연구에서 제조된 대부분의 페놀수지 폼들은 균일한 필러의 분산을 보였으며, 탄소계 나노필러의 첨가 유무에 관계 없이 벌집 모양의 닫힌 셀(closed cell) 구조와 유사한 셀 크기들을 보였다. 닫힌 셀 구조를 가

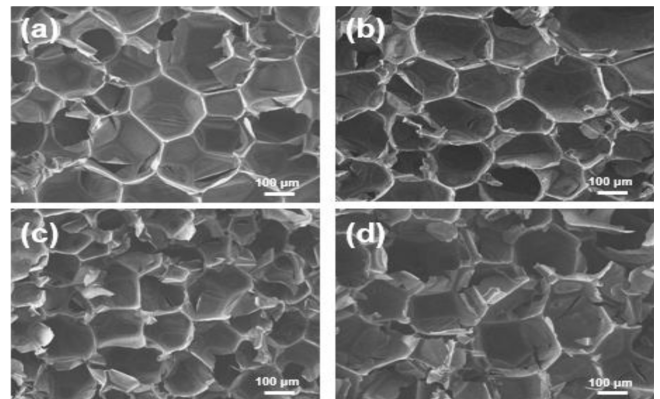


Figure 2. SEM images of cross-sectioned phenolic foam of (a) control; (b) GO (0.1 wt%); (c) MWCNT (0.1 wt%); (d) GO (0.05 wt%)+MWCNT (0.05 wt%).

지는 페놀수지 폼은 물 흡수가 거의 되지 않고, 단열성, 방음 효과 및 보온성이 우수한 것으로 알려져 있으며, Figure 2와 같은 셀 구조는 폴리스티렌 폼과 폴리우레탄 폼에서도 관찰된다.¹

Figure 2에서 페놀수지 폼들은 육각형과 원형이 혼합된 구조를 보여주고 있으며, 셀 크기를 비교하였을 때 MWCNT(0.05 wt%)+GO(0.05 wt%) > Control > GO(0.1 wt%) > MWCNT(0.1 wt%)의 순서를 가지는 것을 볼 수 있다. 단일 필러를 포함하는 페놀수지 폼의 셀 크기는 미첨가 페놀수지 폼에 비해 셀 크기가 작아지고 격벽 두께가 증가하는 경향을 보였다. 특히, MWCNT가 0.1 wt% 첨가된 시편(Figure 2(c))의 평균 셀 크기는 순수 페놀수지 폼보다 약 35% 작은 130 μm로 가장 작았으며, GO가 0.1 wt% 첨가된 시편(Figure 2(b))보다 균일한 셀 크기 분포를 보였다. MWCNT가 첨가됨으로써 핵생성을 촉진시켜 페놀수지 폼의 셀 크기를 작게 하고 균일한 크기 분포를 갖게 하는 것으로 보인다. Yang 등은 MWCNT가 셀을 형성하는 과정에서 핵제로 작용하여 셀 형성, 셀 성장 및 셀 병합에 영향을 미친다고 주장하였다. 페놀수지에 첨가된 MWCNT는 핵생성 자유에너지를 낮춰 셀을 쉽게 형성하게 하고, 혼합용액의 점도를 증가시켜 셀 성장을 방해하기 때문에 셀 크기가 작아진다고 보고하였다.^{14,15} GO 필러가 0.1 wt% 첨가된 페놀수지 폼(Figure 2(b))의 셀 크기는 190 μm 정도로 필러를 첨가하지 않은 페놀수지 폼의 셀 크기인 200 mm보다 약간 작게 형성되었다. 한편, GO와 MWCNT가 각각 0.05 wt%씩 혼합되어 첨가된 페놀수지 폼(Figure 2(d))은 일부의 셀들이 열려 있는 구조(open cell)를 보여주고 있다. 오픈 셀 구조를 가지는 수지 폼은 상대적으로 닫힌 셀 구조를 가지는 수지 폼에 비하여 낮은 보온성과 흡음성을 가지는 것으로 알려져 있다.¹

필러가 첨가되지 않은 페놀수지 폼(Figure 2(a))의 격벽 두께는 약 490 nm였으며 뚜렷한 모양을 보이는데 반하여, 단

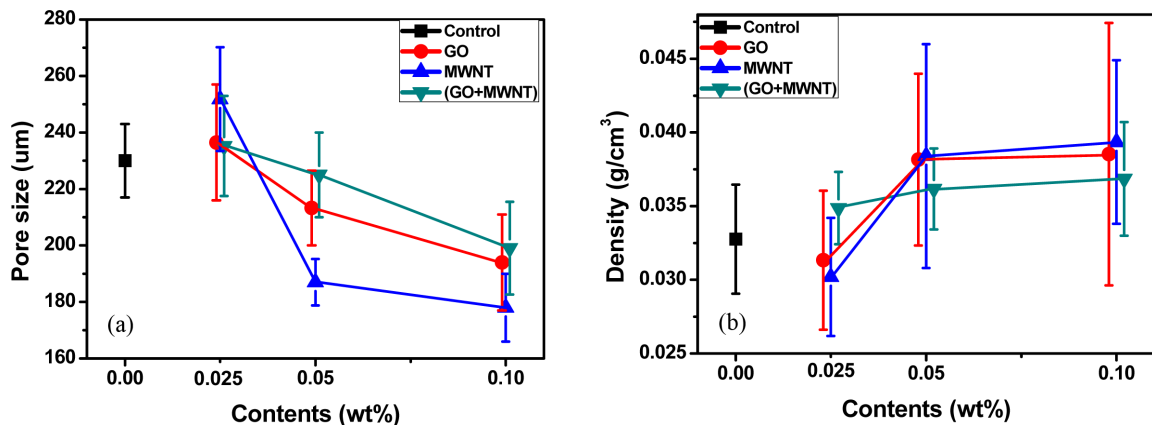


Figure 3. (a) Pore size; (b) density of phenolic foam as a function of nano-filler content.

일필러로 첨가된 페놀수지 폼들(Figure 2(b), (c))의 격벽 두께는 380 nm 정도로 얇았으며 혼합 필러를 포함한 Figure 2(d) 경우에 가장 얇게 관찰되었다.

탄소계 나노필러를 첨가한 페놀수지 폼의 셀(기공) 크기와 밀도를 Figure 3에 나타내었다. 필러가 첨가되지 않은 페놀수지 폼의 밀도는 0.032 g/cm³로 폴리스티렌 폼과 유사하였으며 폴리우레탄 폼의 밀도인 0.045 g/cm³보다는 낮았다.¹ 페놀수지 폼의 밀도가 0.1 g/cm³ 보다 낮으면 생산과정이나 사용 중 심각한 문제가 될 수 있다. 특히, 진동이 발생하는 용도에 사용되면 기계적 강도가 낮아질 수 있다.²

탄소계 나노필러의 종류가 페놀수지 폼의 셀 크기 및 밀도에 영향을 미쳤으며, 단일 나노필러가 포함된 경우에 페놀수지 폼의 기공 크기는 감소하고 밀도는 증가함을 확인하였다. 혼합 필러인 (GO+MWCNT)를 0.025~0.10 wt%를 포함하는 경우에 상대적으로 페놀수지 폼의 기공 크기가 크고 밀도가 낮은 값을 가졌다(Figure 3(a)와 3(b)). GO 필러를 포함하는 페놀수지 폼은 MWCNT를 포함하는 페놀수지 폼과 거의 유사한 밀도를 가졌으며, 단일 나노필러는 페놀수지 폼의 핵화를 가속시켜 기공의 크기를 작게(Figure 2(a)와 2(b)) 하고 밀도를 증가시킨 것으로 보인다.

페놀수지 폼의 굴곡 특성. 일반적으로 페놀수지 폼과 같이 취성이 강한 시편은 인장실험이 적합하지 않아 굴곡실험이나 압축실험을 주로 사용한다. 본 연구에서는 필러가 첨가되지 않은 순수 페놀수지 폼(control)과 탄소계 나노필러를 포함한 페놀수지 폼의 기계적 성질을 측정하기 위하여 3점 굴곡실험을 수행하였으며, Figure 4는 3점 굴곡실험에서 얻은 다양한 페놀수지 폼의 응력-변위 곡선이다. Figure 4에서 보는 바와 같이 나노필러가 첨가된 모든 시편의 굴곡강도와 항복신율이 control 시편에 비해 증가하였다.

순수 페놀수지 폼은 GO를 0.1 wt% 포함하는 페놀수지 폼과 유사하게 응력이 증가함에 따라 단단계 기계적 특성을 보였다. 순수 페놀수지 폼이 3.7% 변위까지 선탄성(linear elastic)

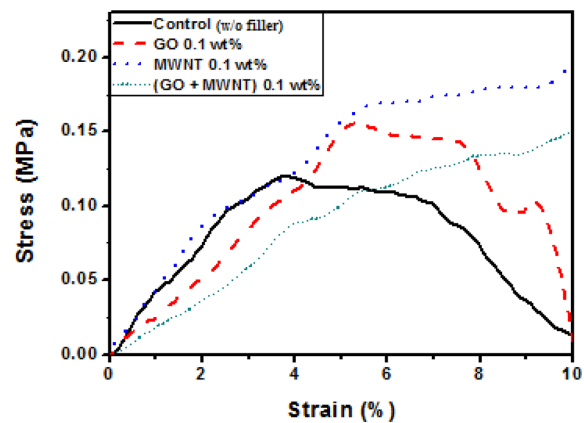


Figure 4. Stress-strain curves of phenolic foam during under flexure test.

거동을 보이는데 비하여 나노필러를 첨가한 시편들은 5% 이상의 변위에서도 선탄성 거동을 보였다. 순수 페놀수지 폼과 GO를 포함하는 페놀수지 폼은 항복 응력을 지난 후에 시편의 파괴가 서서히 증가하여 최종적인 시료의 파괴가 일어났다. 항복 응력을 지난 후에 보이는 점차적인 응력 감소는 셀 구조의 파괴가 일어나기 때문이라고 생각된다.

필러를 포함하지 않은 순수 페놀수지 폼에 비하여 0.1 wt%의 MWCNT, GO, (GO+MWCNT) 필러를 포함하는 페놀수지 폼의 굴곡강도는 각각 65, 30, 26% 증가하였고 MWCNT (0.1 wt%)를 제외한 굴곡탄성률은 상대적으로 감소하였다. 이는 이전 연구자들의 인장실험에서 나노필러를 첨가하였을 때 인장탄성률이 감소하고 인장강도가 증가하는 결과와 유사하고, GO, MWCNT를 첨가하였을 때 페놀수지 폼의 탄성률이 증가한 연구 결과와 상반된다.^{2,16} Zhou 등은 GO와 페놀수지와의 계면결합을 형성하여 0.05 wt% GO 함량으로도 탄성률이 약 22.6% 향상되었으며,¹⁶ MWCNT를 0.1 wt% 첨가한 경우에는 탄성률이 82% 증가하였다.² 본 연구에서 MWCNT를

포함하는 페놀수지 폼은 순수 페놀수지 폼에 비하여 굴곡탄성률은 비슷하였지만 굴곡강도는 측정 시료 중에서 가장 높은 0.19 MPa를 가졌으며, 10% 변위에서도 항복 현상을 보이지 않았다. 페놀수지 폼의 셀 형태와 크기는 페놀수지 폼의 물성과 직결되며 Figure 2로부터 기계적 물성 결과인 Figure 4를 설명할 수 있다. Figure 2(c)에서 관찰할 수 있는 상대적으로 작고 균일한 셀을 가지는 MWCNT를 포함하는 페놀수지 폼이 높은 굴곡강도와 유사한 굴곡탄성률을 갖게 하는 것으로 보인다. 앞 절에서 언급한 바와 같이 혼합필러(GO+MWCNT)를 0.1 wt% 포함하는 Figure 2(d)의 경우에 평균 셀 크기가 가장 크고 불균일하였으며 오픈 셀의 비율이 높았다. 이는 순수 페놀수지 폼에 비하여 상대적으로 낮은 2.1 MPa의 굴곡탄성률과 0.15 MPa의 굴곡강도를 갖게 하는 것으로 보인다. 혼합필러를 포함하는 페놀수지 폼은 10% 변위까지 항복 현상을 보이지 않았다. Figure 4에서 보듯이 0.1 wt%의 필러를 첨가한 경우에 MWCNT가 GO보다 페놀수지 폼의 굴곡강도를 더 향상시킨다는 것을 알 수 있었다. 한편, 1차원 구조를 가지는 MWCNT와 2차원 구조를 가지는 GO를 투입하였을 때의 페놀수지 폼의 굴곡탄성률 차이가 거의 나타나지 않았는데 이는 MWCNT와 GO 탄성률 차이가 적고,^{16,17} 필러의 함량도 0.1 wt% 이하로 적었기 때문으로 생각된다.

나노필러들을 첨가한 페놀폼의 기계적 성질에 대한 메커니즘을 완전히 규명하기 힘들지만, 탄소계 나노필러를 첨가한 페놀수지 폼의 굴곡강도 증가 및 인성 향상은 GO와 MWCNT가 고분자 매트릭스 역할을 하는 페놀 그룹과 화학적인 결합을 하는 브리징(bridging) 효과 때문으로 보인다. Li 등은 나노실리카 입자가 레졸과 레졸을 다리와 같이 연결시켜 화학적으로 가교구조를 형성시키고, 이러한 가교구조는 효과적으로 강도를 강화시킬 수 있다고 보고하였다.⁶ 본 연구에서 사용한 GO나 MWCNT 나노필러들은 표면에 많은 -OH기를 포함하고 있어서 레졸과 화학적 결합이 생길 수 있다.¹⁰ GO 보다 높은 비표면적을 가지는 MWCNT가 첨가되었을 경우에 강한 촉매 활성을 보여 작은 크기의 셀을 형성시키고 강한 화학적인 결합을 유도하여 높은 굴곡강도를 가지는 것으로 판단된다.^{13,15}

페놀수지 폼의 열전도도. 다양한 나노필러를 포함하는 페놀수지 폼의 열전도도를 Figure 5에 나타내었다. 수지 폼의 열전도도는 여러 요인들에 의해 영향을 받으며, 그 중에서 수지 폼의 셀 벽을 통한 열전도율과 내부 기체의 대류를 통한 열전도율은 수지 폼의 열전도도에 매우 큰 영향을 미친다.³ 페놀수지 폼의 대부분을 차지하는 빈 공간들이 열전달의 주요 인자이긴 하지만 페놀수지 폼의 주요 열전달은 고체로 된 페놀수지를 통하여 이루어진다.^{7,18} 이는 페놀수지 폼의 열전도도가 셀의 구조, 크기뿐만 아니라 페놀수지에 포함된 나노필러의 종류에 따라 영향을 받는 것을 의미한다.

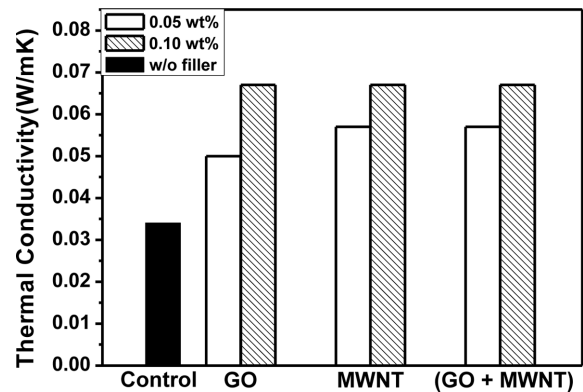


Figure 5. Thermal conductivities of various phenolic foams.

공기는 열전도도가 0.025 W/mK로 매우 낮아 이상적인 단열재이며, 일반적으로 수지 폼에서 차지하는 기공의 함량이 증가하거나 수지 폼의 밀도가 낮을 수록 낮은 열전도도를 가져 우수한 단열효과를 나타낸다. 한편, GO와 MWCNT와 같은 탄소계 나노필러는 열전도도가 3000 W/mK 이상인 것으로 알려져 있다.^{18,19} Figure 5와 같이 순수 페놀수지 폼의 열전도도는 0.034 W/mK로 매우 낮은 값을 나타내었고, 탄소계 나노필러 종류가 페놀수지 폼의 열전도도에 미치는 영향은 크지 않았으나 0.1 wt% 이하의 적은 나노필러를 첨가하였음에도 페놀수지 폼의 열전도도가 크게 증가함을 알 수 있었다. 탄소계 나노필러의 높은 열전도도로 인하여 페놀수지 폼의 열전도도가 향상된 것으로 생각된다. 나노필러를 0.05 wt%와 0.1 wt% 첨가한 경우에는 control 시편에 비하여 나노필러의 종류에 관계없이 나노필러를 첨가한 페놀수지 폼의 열전도도가 각각 약 68, 91% 증가하였다. Figure 2(d)에서 (GO+MWCNT) 혼합필러를 포함하는 경우에 단일 필러를 첨가한 페놀수지 폼보다 상대적으로 오픈 셀의 비율이 높았으나 페놀수지 폼들의 열전도도는 유사하였다. 0.1 wt% 이하의 소량의 필러를 포함하는 페놀수지 폼의 경우에 셀의 구조보다는 나노필러의 함량에 크게 영향을 받는 것으로 보인다.

탄소계 나노필러를 0.1 wt%를 첨가한 페놀수지 폼의 열전도도는 0.065 W/mK로, 필러를 포함하지 않는 순수 페놀수지 폼의 0.034 W/mK인 것에 비하여는 높지만 일반 고분자 수지의 열전도도 값이 0.18~0.40 W/mK인 점을 감안하면 여전히 매우 우수한 단열성능을 보인다.

페놀수지 폼의 열적 안정성. GO와 MWCNT를 동일하게 0.1 wt% 첨가한 페놀수지 폼의 열적 안정성을 평가하기 위하여 질소 분위기에서 수행한 열중량분석(TGA) 결과를 Figure 6에 나타내었다. Figure 6에서 보듯이 상온에서부터 점차적으로 중량감소가 일어나는 전형적인 페놀수지 폼의 열분해 거동을 보여주고 있다. 100 °C 이하의 저온에서는 페놀수지 폼 제작과정에 포함되는 수분과 미반응 페놀수지의 휘발이 주요

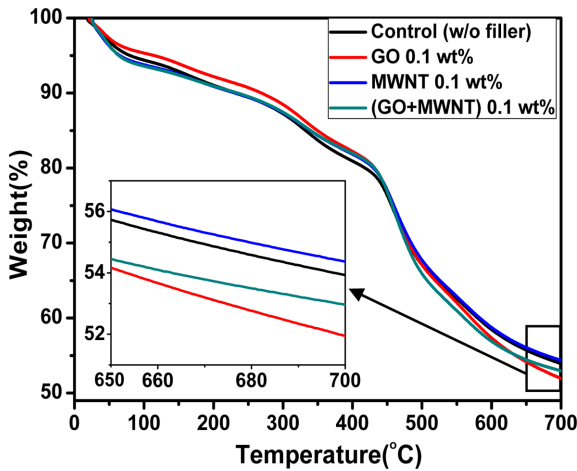


Figure 6. TGA of phenolic foam.

한 중량 감소의 원인으로 추정된다. 페놀수지의 합성과정에서 10 wt% 정도의 수분과 7~10 wt%의 미반응 포름알데히드와 페놀이 함유되어 있는 것으로 알려져 있다.¹

페놀수지 폼은 700 °C에서도 50% 이상의 중량을 유지함을 확인할 수 있는데 이는 페놀수지가 탄소와 수소로만 이루어져 있는 구조로 저온에서의 초기 분해는 잘 일어나지만 불완전 연소에 의해 만들어진 char가 열을 차단하는 역할을 하여 페놀수지 폼들의 잔여 중량이 50 wt% 이상을 유지하는 것으로 판단된다.¹⁴ 고온에서의 페놀수지 폼의 높은 잔여 중량은 이전의 논문에서 보고된 바 있다.¹³ 이는 500 °C 이상에서 잔여 중량이 30 wt%인 폴리우레탄 폼이나 5 wt% 이내인 폴리스티렌 폼에 비하여 페놀수지 폼의 내열성이 우수한 것을 시사하고 있다.¹² 700 °C에서 순수 페놀수지 폼과 3가지 조성으로 이루어진 탄소계 나노필러 함유 페놀수지 폼을 비교해 보면, 0.1 wt% 이하인 미량의 필러가 포함되어 있으므로 조성간에 커다란 차이는 보이지 않으나 MWCNT를 0.1 wt% 포함하는 페놀수지 폼의 잔여 중량이 제일 높았으며, GO를 0.1 wt% 포함한 페놀수지 폼의 잔여 중량이 제일 적었

다. Lee 등은 페놀수지에 분산된 탄소나노튜브가 페놀 사슬의 열적 운동을 제한하고 휘발 열화성분이 셀로부터 쉽게 빠져 나가지 못하게 한다고 주장하였는데,¹⁴ 이는 Figure 6과 같이 고온에서 가장 높은 잔여 중량을 보이는 MWCNT를 포함하는 페놀수지 폼의 열중량분석 결과와 일치한다.²⁰ MWCNT가 핵생성을 유도하여 셀 크기를 감소시키거나 셀 밀도를 증가시키고 셀벽(cell wall)을 보강하여 페놀수지 폼의 열화속도를 상대적으로 느리게 하여 높은 열적 안정성을 나타내는 것으로 보인다. 아울러, 본 연구에서 사용한 GO의 표면에 존재하는 산소 작용기가 MWCNT에 비하여 많이 포함되어 있어,²¹ GO를 포함한 페놀수지 폼이 MWCNT를 포함한 페놀수지 폼보다 상대적으로 열분해가 크게 일어난 것으로 보인다.

페놀수지 폼의 음향학적 특성. 페놀수지 폼의 소음특성은 음향학적 지표인 흡음계수 또는 투과손실로 표시할 수 있다. 본 연구에서 제조한 페놀수지 폼들의 흡·차음성 결과를 Figure 7에 나타내었다. 흡음계수(α)는 식 (1)로 주어진다.

$$\alpha = I_a/I_i = (I_i - I_r)/I_i \quad (1)$$

여기서, I_i 는 재료에 입사된 음의 세기, I_a 는 재료에 입사된 음의 세기 중 반사된 음의 세기를 제외한 재료에 흡수된 음의 세기, I_r 은 재료에서 반사된 음의 세기이다. 음의 전달손실(TL)은 식 (2)로 주어진다.

$$TL = 10 \cdot \log(1/\tau) \text{ [dB]} \quad (2)$$

여기서, $\tau (=I_r/I_i)$ 는 투과율이며 입사음세기(I_i)에 대한 투과음세기(I_r)에 대한 비율이다.²²

일반적으로 기공이 많을수록 흡음성이 향상되지만, 차음성은 감소한다. 그러므로 페놀수지 폼의 기공에 따라 흡음성과 차음성이 좌우된다고 볼 수 있다. 흡음성은 나노필러가 첨가되지 않은 순수 페놀수지 폼이 가장 우수하였다. 고주파에서 흡음성이 높은 페놀수지 폼은 순수한 형태(control)와 MWCNT

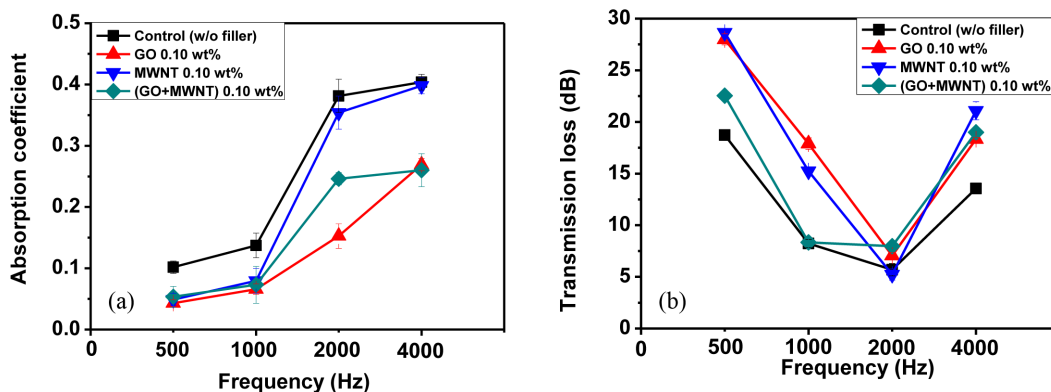


Figure 7. (a) Absorption coefficient; (b) transmission loss of the phenolic foams.

를 첨가한 페놀수지 폼이다. 페놀수지 폼에 필러가 첨가되면 음파의 계면 산란과 굴절이 증가하여 투과손실이 커진다. 한편, 전달손실치가 높을수록 차음성이 향상되어서 방음 용도에 적합하다. 저주파음과 고주파음 차단에 효과적인 것은 MWCNT와 GO를 각각 0.1 wt% 첨가한 페놀수지 폼인데, 2 kHz 대역에서 음의 전달손실이 크게 감소한 것은 재료 자체의 특성이라기 보다는 관내법을 사용하는 측정기 자체의 특성으로 판단된다.

Figure 2(d)처럼 상대적으로 열린 셀 구조를 가지는 페놀수지 폼은 저주파수음에서 낮은 음 전달손실을 가져 닫힌 셀 구조의 발포 폼에 비해 차단 효과가 좋지 않은 것으로 보인다. 본 연구에서 사용된 페놀수지 폼 중에서 MWCNT가 첨가된 페놀수지 폼이 상대적으로 우수한 차음성과 흡음성을 가졌다.

결 론

페놀수지 폼 제조시 탄소계 나노필러인 GO와 MWCNT를 첨가하여 탄소계 나노필러의 종류와 함량에 따른 복합 페놀 폼의 구조 및 형태, 기계적 특성, 열적 특성, 음향학적 특성 등을 고찰하였다. 0.1 wt% 이하의 MWCNT를 첨가시킨 페놀수지 폼은 나노필러를 첨가하지 않은 순수 페놀수지 폼(control)에 비하여 상대적으로 작은 셀을 생성하였으며, 10%의 범위에서도 취성 파괴가 일어나지 않았다. GO, MWCNT를 포함하는 페놀수지 폼들은 순수 페놀수지 폼에 비해 모두 굴곡강도가 향상되었다. Control 및 GO, MWCNT를 포함하는 페놀수지 폼들은 100 °C 이하에서의 초기 분해는 빠르게 진행되었지만 700 °C에서의 잔여 중량이 50 wt% 이상을 유지하여 우수한 내열성을 나타내었다. 특히, MWCNT를 첨가한 페놀수지 폼의 내열성이 가장 우수하였다. 0.1 wt%의 GO와 MWCNT를 첨가시킨 페놀수지 폼은 저주파음과 고주파음 차단에 효과적이었으며, MWCNT를 포함시킨 페놀수지 폼의 흡음성이 우수하였다. 본 연구에서 고찰한 나노필러의 종류와 함량이 페놀수지 폼의 구조와 물성에 미치는 영향을 바탕으로 최적의 나노필러와 함량을 선택하면 작업성, 기계적 성질, 열적 안정성, 음향학적 특성이 우수한 페놀수지 폼을 제조하여 철도차량이나 항공기 등의 구조재료에 적용할 수 있을 것이다.

감사의 글: 본 논문은 한국철도기술연구원의 주요사업 연구비 지원을 받아서 수행된 사업의 성과입니다. 본 논문은 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아

수행된 지역신산업선도인력양성사업(No. 2016H1D5A19 08330)과 중견연구사업(No. 2017R1A2B4005200) 성과입니다. 저자들은 원료를 제공하여 주신 강남화성(주)에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D. K. Kim and S. B. Lee, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **17**, 357 (2006).
2. H. Shen and S. Nutt, *Composites Part A*, **34**, 899 (2003).
3. J. C. Lee, J. S. Seo, and S. B. Kim, *KIGAS*, **17**, 35 (2013).
4. S. Y. Jang and S. B. Kim, *KIGAS*, **20**, 30 (2016).
5. S. A. Song, H. J. Oh, B. G. Kim, and S. S. Kim, *Compos. Sci. Technol.*, **103**, 85 (2014).
6. Q. Li and X. Tian, *Polym. Eng. Sci.*, **55**, 2783 (2015).
7. S. A. Song and S. S. Kim, *The Korean Society of Mechanical Engineers Proceedings of the KSME 2013 Spring/Autumn Conference*, 2257 (2013).
8. O. K. Park, S. H. Lee, B. C. Ku, and J. H. Lee, *Polymer Science and Technology*, **22**, 467 (2011).
9. M. C. Vu, G. D. Park, Y. H. Bae, M. J. Yu, T. K. An, S. G. Lee, and S. R. Kim, *Macromol. Res.*, **24**, 1070 (2016).
10. J. Si, J. Li, S. Wang, Y. Li, and X. Jing, *Composite*, **54**, 166 (2013).
11. Y. Yang and M. C. Gupta, *Nano Lett.*, **5**, 2131 (2005).
12. Y. H. Bae, T. S. Kwon, M. J. Yu, B. C. Lee, and S. R. Kim, *Polym. Korea*, **41**, 189 (2017).
13. B. D. S. Orozco, M. Olliet, M. V. Alonso, E. Rojo, and F. Rodriguez, *Compos. Sci. Technol.*, **72**, 667 (2012).
14. Z. J. Yang, L. L. Yuan, Y. Z. Gu, M. Li, Z. J. Sun, and Z. G. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **130**, 1479 (2013).
15. C. Zeng, N. Hossieny, C. Zhang, and B. Wang, *Polymer*, **51**, 655 (2010).
16. J. Zhou, Z. Yao, Y. Chen, D. Wei, Y. Wuv, and T. Xu, *Polym. Compos.*, **34**, 1245 (2013).
17. X. Lu and Z. Hu, *Composites Part B*, **43**, 1902 (2012).
18. G. D. Carvalho, E. Frollini, and W. N. D. Santos, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 2281 (1996).
19. A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C. N. Lau, *Nano Lett.*, **8**, 902 (2008).
20. V. Choudhary, B. P. Singh, and R. B. Mathur, *Syntheses and Applications of Carbon Nanotubes and Their Composites*, Intech, Croatia, 2013.
21. T. Wu, X. Wang, H. Qiu, J. Gao, W. Wang, and Y. Liu, *J. Mater. Chem.*, **22**, 4772 (2012).
22. I. R. Chung, J. Y. Kim, S. C. Youn, and T. H. Lee, *The Latest Noise and Vibration-Theory and Practice*, Shin Kwang, Seoul, 2009.