

나일론66 복합체의 전자파 차폐 성능 및 물성에 미치는 탄소 필러의 영향

신경민 · 심창업* · 이정석* · 김연철†

공주대학교 신소재 공학부 고분자공학전공, *에나인더스트리(주)
(2016년 11월 23일 접수, 2017년 1월 10일 수정, 2017년 1월 16일 채택)

Effects of the Carbon Fillers on the EMI Shielding Performance and Physical Properties of Nylon66 Composites

Kyung Min Shin, Chang Up Sim*, Jung Seok Lee*, and Youn Cheol Kim†

Major in Polymer Science and Engineering, Kongju National University, 1223-34 Cheonan way, Cheonan 31080, Korea

*ENA Industry, 144, Mojeon 1 way, Seok-eup, Cheonan 31045, Korea

(Received November 23, 2016; Revised January 10, 2017; Accepted January 16, 2017)

초록: 본 연구에서는 탄소필러의 종류 및 함량에 따라 나일론66/탄소필러 복합체를 제조하였고, 나일론66/탄소필러 복합체의 표면저항, 전자파 차폐 성능, 기계적 물성 그리고 복소점도 등을 고찰하였다. 탄소필러 종류로는 카본블랙(CB), 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT), 니켈코팅 탄소섬유(Ni-CF) 등이 사용되었다. 나일론66/탄소필러 복합체는 이축압출기(twin screw extruder)를 이용하여 탄소필러 종류와 함량을 다르게 하여 다이온도 기준으로 280 °C에서 제조하였다. CNT와 CB를 혼합사용할 때 상승효과가 나타남을 표면저항을 이용하여 확인하였다. 전자파 차폐 성능을 기준으로, 40 dB 이상을 만족하는 Ni-CF의 최소 함량은 20 wt%였으며, 나일론66/CNT/CB/Ni-CF 복합체의 가공성 고찰을 위해 동적유변학측정기를 이용하여 복소점도를 측정하였다. 또한 SEM을 이용하여 복합체의 형태학적 특성을 고찰하였다.

Abstract: In this study, nylon66/carbon filler composites were prepared according to the type and content of carbon filler, the surface resistivity, electromagnetic interference (EMI) shielding performance, and mechanical properties of the composites were investigated. The carbon fillers such as carbon black (CB), multi-walled carbon nanotube (MWCNT), nickel coated carbon fiber (Ni-CF) were used. The nylon66/carbon filler composites with different filler types and filler content were fabricated by using a twin-screw extruder at 280 °C reference of die temperature. Double percolation was certified by surface resistivity when CNT and CB were compounded together in nylon66 matrix. Based on EMI shielding effectiveness, the minimum content of Ni-CF was 20 wt% when the EMI shielding effective value has over 40 dB. The complex viscosities of the nylon66/CNT/CB/Ni-CF composites were measured by using a dynamic rheometer to determine the processability of the composite. Also, the morphological properties were investigated by using SEM.

Keywords: nylon66, carbon filler, EMI shielding effectiveness, surface resistivity.

서 론

최근 다중통신의 기술발달, 이동물체의 전파유도기술의 고도화와 자동차 산업의 전장부품의 급속한 확대 적용과 사용 전자기기의 기능 확대에 따라 전자파 사용대역이 점점 고주파 대역으로 이동하는 등 일상생활에서 전자기파 공해가 꾸준히 증가하는 추세이다. 이렇게 누출된 전자기파는 주변 전자기기의 공간으로 퍼져 나쁜 영향을 주게 되거나 다른 기기

의 오동작을 초래하는 등 큰 문제점으로 부각되고 있다.¹ 또한 전기자동차 등 향후에도 전기적으로 제어하는 자동차 부품들이 증가할 것으로 예상되면서 전자파 방사로 차량의 오작동 및 급발진 등의 안전사고 발생이 큰 문제가 될 것이고, 방출된 전자파가 인체에 발열을 유발하는 등의 직접적인 피해를 줄 수 있으므로 이를 방지하는 효과적인 전자파 차폐 기술의 개발은 그 중요성을 더해가고 있다. 이러한 피해현상을 전자파장애(electromagnetic interference, EMI)라 하며, EMI의 영향은 밀집도가 크고 정밀한 부품을 많이 사용하는 장비일수록 민감하기 때문에 소형화, 고집적화, 고속화 및 다기능화를 지향하는 현대 전기·전자 및 통신산업 등에 있어서 치명적인 장애요소로 대두되고 있다.² 따라서 EMI에 대한 대

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: younkim@kongju.ac.kr

©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

책방안으로 엄격한 규제가 마련되어 있으며, 전자파 차폐재료에 대한 관심과 연구가 증가하고 있다.^{3,5} 전자파 차폐(electromagnetic interference shielding, EMI shielding)란 전도체 혹은 자성체를 이용하여 불필요한 전자파를 차단하거나 새로운 회로를 형성하여 보호할 대상의 주변에 존재하는 유해 전자파를 감소시켜 전자파로부터 장비 또는 인체를 보호하는 것을 말한다.⁶ 기존 전자파 차폐기술은 주로 금속기체의 사용이나 기체를 전도성막의 도장 또는 이의 도금기술을 응용하고 있는데, 금속체는 복잡한 패턴을 가지고 있는 경우 가공성이 좋지 않고 무게가 많이 나가는 단점이 있으며, 도금기술을 예로 들어, 탈지, 에칭, 중화, 활성화, 축진제, 금속증착, 활성화, 1, 2, 3차 도금 등과 같이 복잡한 프로세스를 거쳐야 하므로 생산성 측면에서 부담이 되는 단점이 있지만 고분자 복합소재를 응용한 전자파 차폐 제품은 사출공정만으로 제품화가 가능하기 때문에 생산가격 및 생산성 측면에서 이점이 상당하다 할 수 있다. 더불어 고분자 복합재료는 낮은 밀도, 내구성 및 우수한 성형성 등의 장점으로 기존의 전자파 소재를 고분자 복합소재로 대체하는 추세이다.^{7,9}

전자파 차폐 성능을 가지는 고분자 복합재료는 절연체인 고분자 수지에 전도성 충전제를 첨가하여 재료에 전도성을 부여함으로써 금속에 비하여 가볍고 유연성이 있으며 부식되지 않고 충전제의 종류 및 함량에 따라서 전자파 차폐 효율의 조절이 가능하고 물성조절이 용이하기 때문에 대전방지(electrostatic dissipation, ESD) 및 전자파 차폐용 재료로 많이 쓰이고 있다.¹⁰⁻¹² 여러 가지 전도성 충전제 중 탄소재료는 비중이 낮고 전기적 성질이 우수하여 전자파 차폐 재료로서의 응용 가능성이 높아 많은 연구가 진행 중이다.¹³⁻¹⁶ 전자파 차폐 성능은 일반적으로 dB로 나타내며, 보통 0~10 dB는 차폐효과가 거의 없다고 판정되며 10~30 dB는 최소한도의 차폐효과, 30~60 dB는 평균적인 차폐효과, 60~90 dB는 평균 이상, 90 dB 이상의 차폐효율은 초정밀 전자·통신 기기나 군사용 목적을 위한 최고 기술에 의한 차폐효과를 의미한다. 자동차용 차폐소재의 경우 평균적인 전장부품의 차폐효율인 30~60 dB 정도인 40 dB 이상의 소재를 전자파 차폐 성능(99.9%)을 가지는 것으로 간주하며, 표면저항으로는 대략 $10 \Omega/\square$ 미만의 값을 나타내는 것으로 알려져 있다.¹⁷ 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT), 탄소섬유(carbon fiber), 카본블랙(carbon black, CB), 그래핀(graphene) 등과 같은 탄소재료는 전기적 성질이 우수하여 도전손실을 증가시키기 때문에 전자파 차폐에 효과적으로 이용될 수 있어,¹⁸⁻²⁰ 경량화와 전자파 차폐를 목적으로 하는 자동차용 복합소재로서, 고분자/탄소 필러 복합소재는 완성차 업체 뿐만 아니라 복합소재 업체를 중심으로 기술개발이 진행되어 왔다. 현재 개발되었거나 개발 중인 전자파 차폐용 고분자 복합소재는 열경화성 수지/탄소섬유 복합소재와 니켈이 코팅된 연속상 탄소섬유(Ni-CF)를 열가소성 고분자에 인발성형하여 제조한 복합소재 등

이 있으나, 가공성 및 생산성 저하 등의 문제로 상용화가 어려운 실정이다.^{21,22} 따라서 기존의 고분자 복합소재의 사출성형에 적용이 가능한 전자파 차폐용 열가소성 고분자 복합소재에 대한 개발 필요성이 증대되고 있다. 산업통상자원부의 WPM(world premier materials) 사업의 일환으로 전자파 차폐용 열가소성 고분자 복합소재 기술 개발이 현재 진행 중에 있고, 제일모직의 경우는 자동차용 전장부품 등에 많이 적용되고 있는 나일론66에 Ni-CF와 CNT를 혼합 적용하여 나일론66/CNT/Ni-CF 복합소재를 개발하였다(대한민국 특허 10-2011-0072946). 이들 복합소재의 경우 높은 수준의 전자파 차폐 성능을 만족시키기 위해 Ni-CF 함량이 높아지게 되어 가격적인 문제와 함께 사출 성형성에 문제가 발생할 가능성이 존재하기 때문에 Ni-CF의 함량을 낮출 수 있는 기술적 접근이 필요하며, 이를 위해서 다른 탄소 소재와의 복합사용에 대한 체계적인 연구가 요구된다. 기존의 나일론66/탄소필러 복합체 연구 결과를 요약할 때 MWCNT(multi-walled carbon nano tube) 단독보다는 카본블랙(carbon black, CB) 혼합사용 시 전기적 특성에 상승효과(synergistic effect)를 나타내는 것으로 보고되었는데, 이는 중횡비와 전기적 네트워크 구조를 형성하는 임계농도(percolation threshold)가 다른 두 가지 전도성 필러들끼리 혼합사용 시 MWCNT의 연결되지 않은 전도성가지(dead network branches) 사이에 CB가 bridge 역할을 하여 새로운 전도성 네트워크를 활성화하여 형성함으로써 상승효과를 보이며, 기존 CNT를 사용한 이원복합체에 비해 CB와 CNT를 혼합하여 제작한 삼원복합체는 점도상승에 따른 가공성 및 높은 비용 문제를 개선할 수 있으며, 특히 전도성 네트워크 형성에 용이한 것으로 확인되었다.²³⁻²⁵

따라서 본 연구에서는 자동차용 전장부품 등에 많이 적용되는 나일론66에 CNT와 CB를 혼합 적용함으로써 Ni-CF 함량을 최소화하여 사출성형이 가능하면서 높은 전자파 차폐 성능을 나타내는 나일론66/CNT/CB/Ni-CF 복합소재 formulation 최적화를 목적으로, 전자파 차폐 성능과 물성에 미치는 탄소 소재의 종류 및 함량의 영향을 고찰하였다.

실 험

재료. 나일론66은 선진폴리머사의 A3WG6를 사용하였고, 카본블랙(carbon black, CB)은 평화약품사의 직경 34 nm, PH 9, DBP Absorption 495 mL/100 g인 KETJENBLACK EC 600JD를, 다중벽 탄소나노튜브(multi walled carbon nano tube, MWCNT)는 C_{NF}Co., Ltd의 직경 10~40 nm, 길이 1-25 μm , 순도 93%인 CTUBE 100을 사용하였으며, 니켈 코팅된 탄소섬유(nickel coated carbon fiber, Ni-CF)는 불스원신소재사의 직경 7 μm , 밀도 2.65~3 g/cm³, 전기전도도 $\geq 8.2 \times 10^3 \Omega/\text{cm}$, 인장강도 $\geq 2.5 \text{ GPa}$ 이며 길이가 6 mm인 MCF chop carbon fiber를 사용하였다.

CB/CNT 마스터배치(Mater Batch) 제조. 본 연구에서는 CB와 MWCNT의 나일론 내의 분산성 향상을 위해 마스터배치(masterbatch, MB) 적용을 검토하였다. 나일론66, MWCNT, CB를 80 °C 진공오븐에서 6시간 이상 건조시킨 후 HAAKE Mixer(QC-Mixer 3000)를 사용하여 15분 동안, 50 rpm으로, 280 °C 조건에서 CB와 MWCNT 함량을 각각 5 wt%씩으로 고정하여 제조하였다.

나일론66/CNT/CB, 나일론66/CNT/CB/Ni-CF 복합체 제조 및 시편제작. 나일론66/탄소필러 복합체 제조 시 나일론66, MB 및 탄소 필러들은 80 °C 오븐에서 6시간 이상 충분히 건조한 후, 두 종류의 이축압출기(바우테크 BA-11, L=44 cm, D=11 mm, L/D=40 그리고 바우테크 BA-19, L=76 cm, D=19 mm, L/D=40)를 이용하여, 150 rpm, 270/270/280/280/260/240 °C의 조건에서 압축 및 사출성형용 나일론66/탄소소재 복합체를 제조하였다. 또한 Ni-CF 함량별로 동일한 각각의 압출기 조건에서 나일론66/CNT/CB/Ni-CF 복합체를 제조하였으며, 이때 CNT와 CB는 총 함량이 10 wt%인 마스터 배치(master batch) 형태로 투입하였고, 사출성형용 제조 시 Ni-CF의 60%는 타 재료들과 dry blending하여 메인 호퍼에 투입하였고, 나머지는 20%씩 두 개의 사이드 호퍼에 투입하여 제조하였다. Table 1에 시료명과 조성을 정리하였다. 전자과 차폐 성능, 유연학적 특성 및 기계적 물성 측정을 위해 압축 시편은 280 °C의 가열프레스를 이용하여 제작하였으며, 사출 시편은 사출기(SeiEX 130)를 이용하여 50 rpm, 285 °C에서 제작하였다.

분석 및 측정. 나일론66/탄소필러 복합체의 인장특성은 만능시험기(Qmesys QM100T, universal testing machine, UTM)를 이용하여 1 mm 두께의 dog-bone형태의 시편으로 cross head speed 5 mm/min으로 측정하였다. 굴곡시험은 50×13×2 mm의 시편을 3점 굽힘시험으로 cross head speed 1 mm/min으로 측정하였다. 복합체의 가공특성을 상대적으로 비교

하기 위해 복소점도를 측정하였으며, 직경 25 mm의 원형 시편을 동적유변학측정기(Anton paar MCR301)를 이용하여 280 °C에서 0.9 mm gap 간격의 paralel plate, 주파수 0.01-100 Hz 범위에서 측정하였고, 변형(strain)은 strain sweep 결과 선형 점탄성이 유지되는 20%로 고정하였다. 표면저항은 표면저항 측정기(LORESTA-GP사 MCP-T610, resistivity tester)를 이용하였으며, 표면저항실험은 두께 2 mm, 2×2 cm의 정사각형 모양의 시편으로 4-Point Probe로 측정하였다. 전자과 차폐성능을 측정하기 위해 KS C 0304의 시험규격에 따라 차폐효과시험지그(ELECTRO-METRICS사 EM-2107A, shielding effectiveness test Fixture)을 이용하였으며, 측정된 결과 분석은 네트워크분석기(Agilent사 E5071C, network analyzer)를 사용하였다. 차폐시편 두께 2 mm, 지름 14 cm 이상의 원형 모양의 시편을 사용하였다. 탄소 필러의 분산성 확인을 위해 주사전자현미경(Tescan VEGA3, scanning electron microscope, SEM)을 이용하였으며, 시편의 관찰표면을 금박 코팅을 하여, 가속전압 20 kV으로 관찰하였다.

결과 및 토론

나일론66/CNT/CB 복합체의 물성. Figure 1은 CB와 CNT의 함량에 따른 표면저항을 나타낸 것이다. 기존의 연구결과에 따르면 전도성 필러가 포함된 고분자 복합체의 경우 고분자 매트릭스 내에 전기적 네트워크 구조를 형성하는 임계농도(percolation threshold)가 중요함을 보고하였다.^{24,25} 기본적으로 CNT는 높은 중횡비를 가져 CB에 비해 높은 전도도를 보이고 낮은 임계 농도를 가진다. Figure 1의 실험결과를 보면 CNT의 표면저항이 CB보다 동일 함량에서 낮은 값을 나타내는 것을 알 수 있으며, CB과 CNT 모두 필러의 함량이 2 wt%일 때 급격한 표면저항의 감소를 나타내었다. CB와

Table 1. Sample Name and Recipe of the Composites

Sample (wt%)	Nylon66 (wt%)	CB (wt%)	MWCNT (wt%)	Ni-CF (wt%)
Nylon66/CB(4)	96	4	-	-
Nylon66/CNT(4)	96	-	4	-
Nylon66/CNT(2)/CB(2)	96	2	2	-
Nylon66/CNT(2)/CB(2)/Ni-CF(10)	86	2	2	10
Nylon66/CNT(2)/CB(2)/Ni-CF(15)	81	2	2	15
Nylon66/CNT(2)/CB(2)/Ni-CF(20)	76	2	2	20
Nylon66/CNT(2)/CB(2)/Ni-CF(30)	66	2	2	30

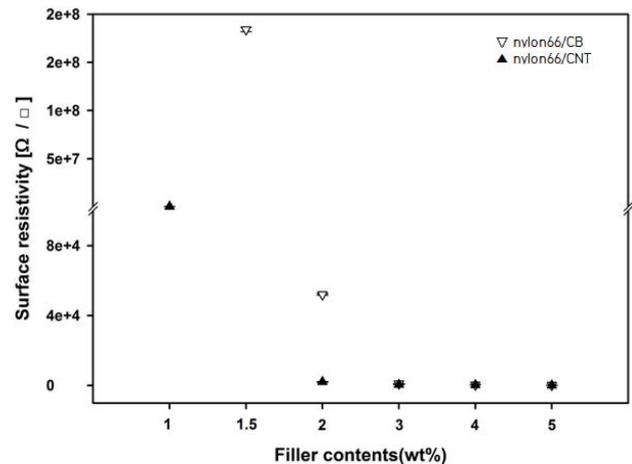


Figure 1. Surface resistivity of nylon66/CB, nylon66/CB composites.

CNT의 함량이 3 wt% 이상일 때 표면저항이 약간의 감소를 나타내지만 변화 정도는 미미하게 나타나는데, 이는 2 wt%에서 전기적 네트워크 구조가 형성되어 전기적 경로가 확보되었기 때문에 추가적으로 전도성 필러를 첨가하여도 큰 변화가 없는 것으로 해석할 수 있다. 기존의 연구들에 의하면 CB와 CNT를 복합 적용할 때 전기적 특성에 혼합 상승효과 (synergistic effect)에 의해 적은 양의 전도성 필러함량에서도 전기적 네트워크 구조를 형성하는 것으로 보고되었기 때문에²³ CB와 CNT의 함량을 2 wt%씩 첨가하여 복합체를 제조한 후 표면저항을 측정하여 CB와 CNT가 단독으로 4 wt% 첨가된 복합체의 표면저항 값과 Figure 2에 비교하여 나타내었다. 나일론66/CNT(4)와 나일론66/CB(4)의 표면저항이 각각 246, 280 Ω/□ 인데 반해, 나일론66/CNT(2)/CB(2) 복합체의 표면저항은 204 Ω/□로 필러 함량이 동일함에도 불구하고 더 낮은 표면저항을 나타냄을 확인하였다. 이는 중첩비가 서

로 다른 CNT와 CB가 혼합 사용될 때 CNT 사이에 비어있는 공간을 CB가 다리(bridge) 역할을 하여 경로를 형성하게 되고, 전기적 네트워크 구조를 형성하는데 용이하기 때문이라고 판단되며, 이를 혼합 상승효과라 보고하였으며,²⁵ 다른 연구결과에서도 CNT와 CB의 상승효과를 보고하였다.²³⁻²⁵

Figure 3은 나일론66/CNT/CB 복합체의 파단면을 SEM을 이용하여 관찰한 사진과 탄소 필러 분산을 도식화한 그림이다. CB가 단독 처방된 (a)의 경우 연속상인 나일론66 내에 구형모양의 CB가 분산상으로 위치하고 있는 것을 확인할 수 있고, CNT가 단독 처방된 (b)의 경우 중첩비가 큰 실모양의 CNT가 매트릭스 내에 분산되어 있는 것을 확인할 수 있으며, CB와 CNT가 혼합 첨가된 (c)의 형태학적 구조를 살펴보면 CNT 사이 공간에 CB가 위치하여 보다 더 치밀한 전도성 네트워크 구조를 형성하는 것으로 유추할 수 있다. 이와 같이 CB와 CNT를 단독으로 첨가하여 제조한 복합체의 표면저항 값보다 CB와 CNT가 혼합 첨가된 복합체의 표면저항이 같은 필러 함량에서 낮은 값을 나타내는 것을 확인할 수 있었고 이를 고려할 때 Ni-CF의 함량별 복합체 제조 시 CNT와 CB를 2 wt%씩 혼합 적용하였다.

CB/CNT 마스터배치 적용 및 나일론66/CB/CNT/Ni-CF 복합체 물성. 나일론66과 같은 열가소성 고분자/탄소필러 복합체에서 탄소필러의 분산성이 물성에 미치는 영향은 매우 큰 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 CB와 CNT의 나일론66 내의 분산성 향상을 위해 마스터배치 적용 전후의 물성 변화를 고찰하였다. Table 2는 MB 적용 전후의 나일론66/CNT(2)/CB(2)/Ni-CF(10) 복합체의 물성 변화를 나타낸 것이다.

마스터배치를 이용한 나일론66/CNT(2)/CB(2)/Ni-CF(10) 복합체의 표면저항이 개선됨을 확인할 수 있는데, 이는 MB 제조 시 혼합기에서 1차적으로 탄소필러를 분산시키고 2차 압출 시 추가적인 분산이 진행되기 때문으로 해석할 수 있다. 반면에 인장특성과 굴곡특성의 경우는 MB 적용시 유사하거나 약간 감소하는 결과를 보이는데, 이는 MB 제조과정에서 혼합기의 높은 전단력에 의해 나일론66의 일부 열화가 발생할 수 있기 때문으로 유추할 수 있다. 비록 굴곡특성에 있어 다소 물성저하를 보이지만 전기적 특성(표면저항)에 있어 약 25% 정도의 물성 상승을 나타내기 때문에 전도성 측면에서는 MB의 적용이 유리한 것으로 요약할 수 있다.

Figure 4는 Ni-CF의 함량에 따른 나일론66/CNT(2)/CB(2)/

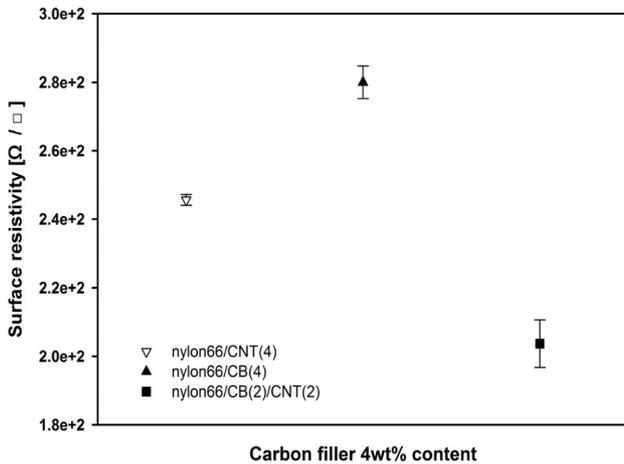


Figure 2. Surface resistivity of nylon66 composites with different carbon fillers.

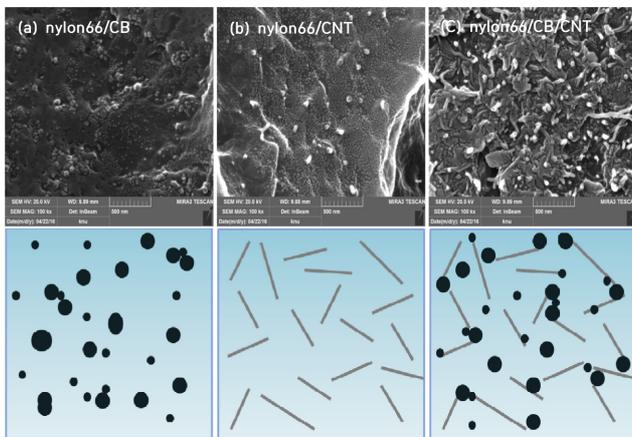


Figure 3. SEM images of (a) nylon66/CB(4); (b) nylon66/CNT(4); (c) nylon66/CB(2)/CNT(2) composites.

Table 2. Physical Properties of Nylon66/CNT(2)/CB(2)/Ni-CF(10) Composites with or without MB

Master batch	Surface resistivity (Ω/□)	Tensile strength (MPa)	Flexural strength (MPa)	Flexural modulus (GPa)
Without	16.0	47.0	98.6	6.9
With	11.9	48.4	95.3	6.2

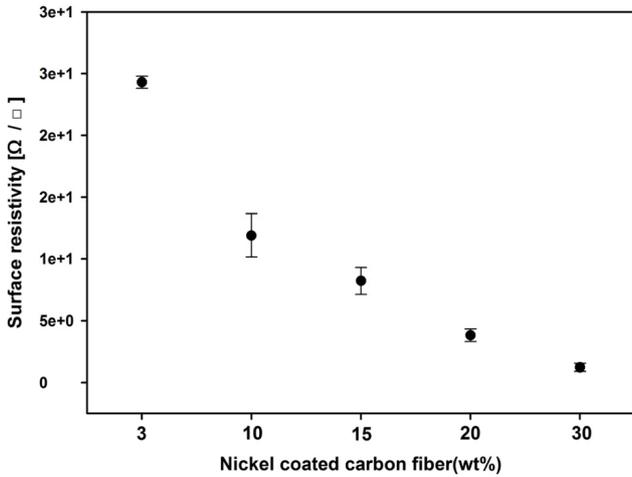


Figure 4. Surface resistivity of nylon66/CNT(2)/CB(2)/Ni-CF composites as a function of Ni-CF content.

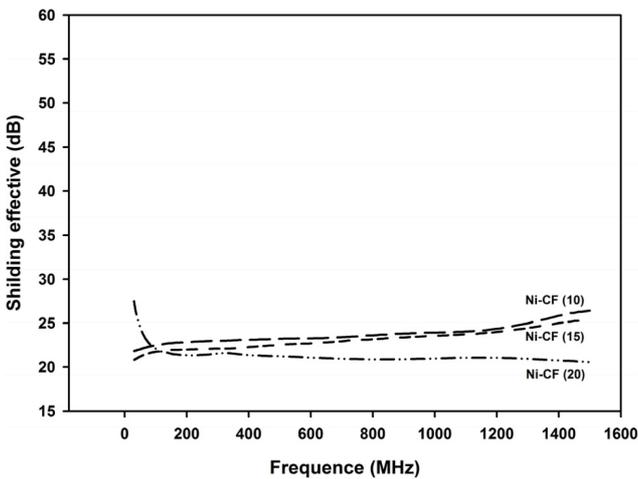


Figure 5. EMI shielding effectiveness of nylon66/CNT(2)/CB(2)/Ni-CF composites for the specimen fabricated by hot press.

Ni-CF 복합체의 표면저항을 나타낸 것이다. Ni-CF의 함량이 증가함에 따라 표면저항이 감소하는 경향을 보이며, Ni-CF의 함량이 10 wt%일 때 표면저항 값이 $11.9 \Omega/\square$ 이고 Ni-CF 함량이 15, 20, 30 wt%일 때 표면저항 값이 각각 8.23, 3.83, $1.23 \Omega/\square$ 을 나타내었다.

Figure 5는 Ni-CF 함량에 따른 복합체의 전자파 차폐 성능을 확인하기 위해 가열프레스를 이용하여 제작한 압축시편의 주파수에 따른 shielding effective(dB)를 나타낸 것이다. Ni-CF의 함량이 10, 15, 20 wt%로 증가함에도 불구하고, 전자파 차폐 성능에 있어서 큰 차이를 보이지 않는 것을 확인할 수 있었다. 일반적으로 CF가 첨가된 복합체에 있어서 CF의 배향이 차폐 성능에 많은 영향을 주는 것으로 알려져 있다.²⁶ 전자파 차폐 성능에 대한 CF의 배향이 미치는 영향을 고찰하기 위해 사출성형기를 통해 제조한 시편의 전자파 차폐 성능

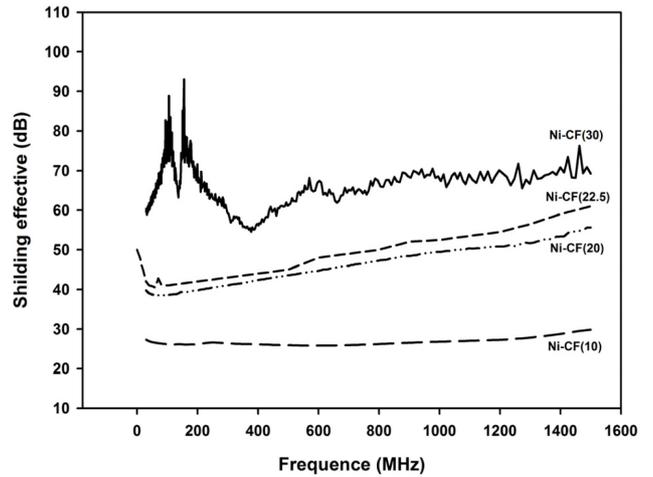


Figure 6. EMI shielding effectiveness of nylon66/CNT(2)/CB(2)/Ni-CF composites for the specimen fabricated by injection molding.

을 측정하여 Figure 6에 나타내었다. 사출성형 시편의 전자파 차폐 성능이 Ni-CF의 함량이 10 wt%일 때 평균 26.51 dB이었고, 20, 22.5, 30 wt%일 경우 평균 42.17, 51.98, 65.98 dB를 나타내었다. 같은 함량임에도 불구하고, 압축과 사출시편에서 전자파 차폐성능에 차이를 보이는 이유는 복합체 내에 탄소 섬유의 배향과 관련된 것으로 유추할 수 있다. 사출성형의 경우 수지의 흐름방향으로 섬유의 배향이 이루어지기 때문에 전자파 차폐성능이 우수하게 나타나는 반면, 가열프레스를 이용한 압축성형의 경우 섬유의 배향이 충분하지 못해 사출성형 대비 낮은 값을 보이는 것으로 추측된다. 또한 압축시편에서 Ni-CF의 함량이 증가할수록 차폐성능이 오히려 감소하는 경향을 보이는데, 이는 용융점도의 증가로 인한 낮은 흐름성으로 배향과 분산이 불량하여 차폐 성능이 낮아지기 때문으로 해석할 수 있다. 또한 실제 가공에 사출성형을 이용하기 때문에 압축시편보다는 사출성형 시편이 실제 응용 시 적용할 수 있는 값으로 판단된다. 전자파 차폐 소재로 응용되려면 차폐 성능이 40 dB 이상일 경우 99.9%의 전자파 에너지가 반사 또는 재료에 흡수되기 것으로 알려져 있어,²⁷ 40 dB를 일반적으로 전자파 차폐 소재 개발 시 기준 값으로 활용하고 있다.

자동차용 복합소재로 적용할 때 인장강도와 굴곡탄성률은 중요한 기계적 물성으로 취급되고 있기 때문에 Ni-CF 함량에 따른 이들 물성에 대한 변화를 고찰하는 것이 필요하다. Figure 7은 가열프레스와 사출성형을 이용하여 제작한 시편의 인장강도와 굴곡탄성률을 나타낸 것이다. 굴곡강도와 인장강도 모두 압축성형 시편보다 사출성형 시편의 경우가 높은 값을 보임을 확인할 수 있었다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이 사출성형 시편의 경우 사출과정에서 고 함량으로 처방된 Ni-CF가 흐름 방향으로 배향되어 기계적 물성을 증가시키는 것으로 해석할 수 있으며, 또한 시편 제작 시 압축성형

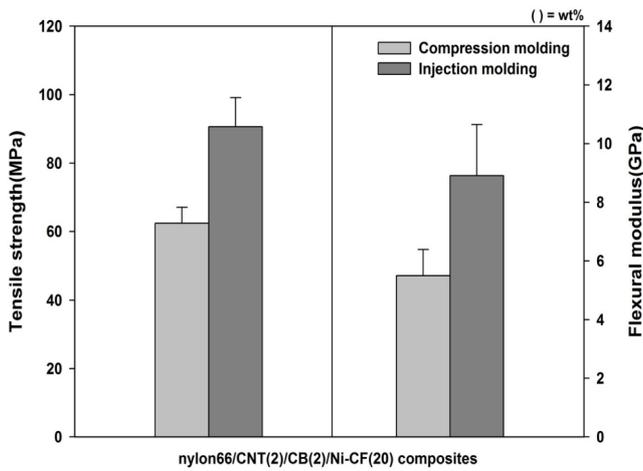


Figure 7. Mechanical properties of nylon66/CNT(2)/CB(2)/Ni-CF (20) composites for specimens fabricated by compression or injection molding.

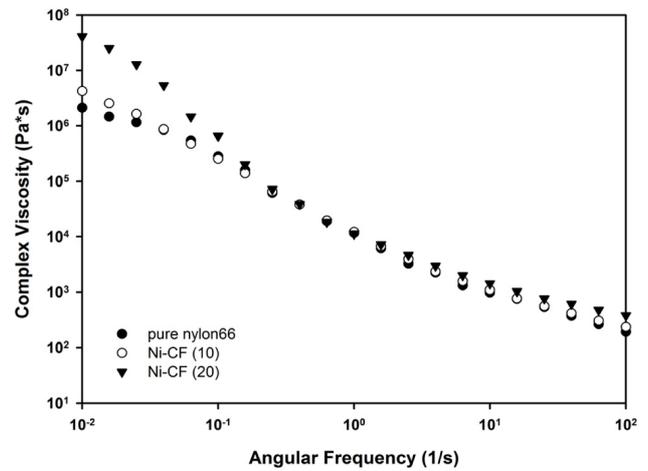


Figure 9. Complex viscosity of nylon66/CNT(2)/CB(2)/Ni-CF composites.

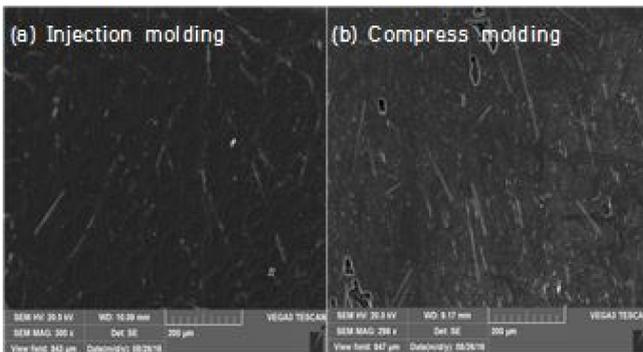


Figure 8. SEM images mechanical properties of nylon66/CNT(2)/CB(2)/Ni-CF(20) composites for specimens fabricated by compression or injection molding.

시편의 경우는 에어 벤트 등이 불충분하여 일부 기공(void)이 형성되기 때문으로 해석할 수 있다. 이를 확인하기 위해 인장시험 후 파단면을 SEM을 이용하여 관찰하였다. Figure 8은 가열프레스와 사출성형을 이용하여 제작한 시편의 인장시험 후 파단면의 형태를 관찰한 SEM 사진이다. 탄소섬유 등의 배향정도는 확인할 수 없었으나, 압축시편(Figure 8(b))의 경우 일부 기공이 확인되었고, 압축성형의 기계적 물성 저하의 한 원인으로 설명될 수 있다. Figure 9는 나일론66과 나일론66/탄소필러 복합체의 주파수(frequency)에 따른 복소점도를 비교한 그래프이다. 나일론66과 비교할 때 저주파수 영역에서는 Ni-CF 함량에 따라 복합체의 복소점도가 증가하는 경향을 보이지만, 실제 사출성형 가공영역인 고주파수 영역에서 Ni-CF의 함량별 복합체의 복소점도를 비교할 때 나일론66과 큰 차이를 나타내지 않기 때문에 사출성형 시 흐름성에 큰 문제가 없을 것으로 예측된다. 결론적으로 Ni-CF 함량이

30 wt%까지는 사출성형을 통해 전자과 차폐와 기계적 물성 시험 제작이 가능하였고, 복합체의 복소점도의 경향도 나일론66과 큰 차이를 나타내지 않아 사출성형에 큰 문제가 없을 것으로 예측된다.

결론

CNT와 CB를 혼합 사용하여 제조한 나일론66/CNT/CB 복합체의 표면저항을 측정된 결과 상승효과가 관찰되었고, 마스터배치를 적용한 경우 기계적 물성에는 개선효과를 나타내지 않았지만 표면저항의 경우는 25% 정도의 개선효과를 나타내었다. 나일론66/CNT(2)/CB(2)/Ni-CF 복합체의 압축성형 시편의 표면저항은 Ni-CF의 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였으나, 전자과 차폐 성능의 경우 압축성형에 대해 Ni-CF의 함량이 10, 15, 20 wt%로 증가함에도 불구하고 큰 차이를 보이지 않았는데, 이는 Ni-CF의 배향이 불충분하기 때문이다. 사출성형 시편의 경우 Ni-CF이 증가함에 따라 전자과 차폐성능이 비례하여 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 사출성형 시 흐름 방향으로 Ni-CF의 배향이 발생하기 때문으로 해석할 수 있다. 인장강도와 굴곡탄성률의 경우도 사출성형 시편의 경우가 큰 값을 나타내었다. Ni-CF 함량별 복합체의 복소점도를 측정된 결과 실제 사출성형 가공영역인 고주파수 영역에서 큰 차이를 나타내지 않아 사출성형 시 흐름성에 큰 문제가 없을 것으로 예측된다.

감사의 글: 본 연구는 2015년도 산업통상자원부의 재원으로 한국산업기술진흥원(KIAT)의 기초연구 사업(No.: R0004326) 지원을 받아 수행된 연구이며, 2015년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 연구 과제(No. 20154030200940) 지원을 받아 수행한 연구임.

참고 문헌

1. D. R. J. White, W. G. Duff, and Don, *A handbook series on electromagnetic interference and compatibility*, White Consultants, Libraries Australia, 1971
2. H. B. Shim, M. K. Seo, and S. J. Park, *Polym. Korea*, **24**, 860 (2000).
3. Y. Y. Kim, J. Yun, Y. S. Lee, and H. I. Kim, *Carbon Lett.*, **12**, 48 (2011).
4. B. O. Lee, W. J. Woo, H. S. Song, H. S. Park, H. S. Hahm, J. P. Wu, and M. S. Kim, *J. Ind. Chem. Eng.*, **22**, 627 (2011).
5. Y. Y. Kim, J. Yun, H. I. Kim, and Y. S. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **18**, 392 (2012).
6. G. Y. Han, O. H. Song, and D. G. Ahn, *J. KSPE*, **27**, 71 (2010).
7. P. K. Mallick, *Composites Engineering Handbook*, Marcel Dekker, New York, 1997.
8. B. Z. Jang, *Advanced Polymer Composites*, ASM International, USA, 1994.
9. J. A. Brydson, *Plastics Materials*, Butterworth Scientific, London, 1982.
10. E. D. Feit and C. W. Wilkins, *Am. Chem. Soc.*, **19**, 107 (1982).
11. T. L. Vigo and B. J. Kinzig, *Composites Applications*, VCH Publishers, New York, 1992.
12. D. D. L. Chung, *Carbon*, **39**, 279 (2001).
13. Q. Liu, D. Zhang, T. Fan, J. Gu, Y. Miyamoto, and Z. Chen, *Carbon*, **46**, 461 (2008).
14. Y. Hang, N. Li, Y. Ma, F. Du, F. Li, and X. He, *Carbon*, **45**, 1614 (2007).
15. Z. Liu, G. Bai, Y. Huang, Y. Ma, F. Li, and T. Gio, *Carbon*, **45**, 821 (2007).
16. S. Bhadra, N. K. Singha, and D. Khastgir, *Curr. Appl. Phys.*, **9**, 396 (2009).
17. D. M. Bigg, *Polym. Compos.*, **8**, 1 (1987).
18. J. G. Kim, C. H. Chung, and Y. S. Lee, *Appl. Chem.*, **22**, 138 (2010).
19. S. Chae, B. Cho, B. Hong, B. Lee, and H. Byun, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 1430 (2010).
20. V. Eswaraiiah, V. Balasubramaniam, and S. Ramaprabhu, *Royal Soc. Chem.*, **4**, 1258 (2012).
21. V. E. Gul, *Structure and properties of conducting Polymer composites*, Koninklijke woormann BV, Netherlands, 1996.
22. J. N. Aneli, L. M. Khananavili, and G. E. Zaikov, *Nova Science*, **20**, 15 (1998).
23. S. M. Zhang, L. Lin, H. Deng, X. Gao, E. Bilotti, T. Peijs, Q. Zhang, and Q. Fu, *Express Polym. Lett.*, **6**, 159 (2012).
24. P. C. Ma, M. Y. Liu, H. Zhang, S. Q. Wang, R. Wang, and K. Wang, *ACS Appl. Mater. Inter.*, **1**, 1090 (2009).
25. J. Sumfleth, X. C. Adroher, and K. Schulte, *J. Mater. Sci.*, **44**, 3241 (2009).
26. J. A. Heiser, J. A. King, J. P. Konell, and L. L. Sutter, *Polym. Compos.*, **25**, 407 (2004).
27. W. C. Bushko, V. K. Stokes, and J. Wilson, *Proceedings SPE Annual Technical Conference*, 1499 (1999).