# 자기장에 의한 분쇄형 탄소섬유/Endo-Dicyclopentadiene 복합체의 열전도도 향상

박성민 · 조동환 · 이종근<sup>†</sup>

금오공과대학교 고분자공학과 (2017년 6월 29일 접수, 2017년 7월 13일 수정, 2017년 7월 13일 채택)

# Enhanced Thermal Conductivity of Milled Carbon Fiber/*Endo*-Dicyclopentadiene Composites by a Magnetic Field

#### Sung Min Park, Donghwan Cho, and Jong Keun Lee<sup>†</sup>

Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi, Gyeongbuk 39177, Korea (Received June 29, 2017; Revised July 13, 2017; Accepted July 13, 2017)

**초록:** 분쇄형 탄소섬유(MCF)를 함유한 열전도성 고분자복합체를 제조한 후 열전도도를 측정하였고 매트릭스 내에 분포되어 있는 MCF를 관찰하였다. 매트릭스 수지로는 *endo*-dicyclopentadiene(*endo*-DCPD)를 사용하였으며, 수지 경화반응 초기에 자기밀도가 0.47 Tesla인 영구자석으로 자기장을 인가하여 MCF를 자기장 방향으로 배열하였다. 수지 내에 소량의 산화철(III)을 첨가하여 인가된 자기장에 의하여 발생되는 액상 수지의 흐름에 통하여 MCF를 배 열하였다. 자기장을 인가하지 않은 복합체와 비교하였을 때 8 vol% MCF 함량에서 열전도도가 약 210% 가량 크게 향상되었다. 이러한 향상효과는 자기장 방향으로 MCF의 배열에 기인한 것이며, MCF 배열현상을 광학현미경 관찰 을 통해 규명하였다. 본 연구결과는 다른 연구에 비해 영구자석을 사용하여 낮은 자기력에서 매우 간단하면서도 효 과적으로 복합체에 높은 열전도도를 부여할 수 있음을 제시하여 준다.

**Abstract:** Thermally conductive polymer composites containing milled carbon fibers (MCF) were prepared and the thermal conductivities and the MCF distribution in the matrix were observed. *Endo*-dicyclopentadiene (*endo*-DCPD) was used as matrix resin. The MCF was aligned along the direction of the magnetic field applied using a permanent magnet having a magnetic flux density of 0.47 Tesla at the beginning of the curing reaction. The MCF alignment was induced by the resin flow generated by a small amount of iron oxide (III) in the resin. The thermal conductivity was markedly enhanced by 210% at 8 vol% MCF, compared to the unaligned composite without a magnetic field. Such the remarkable enhancement was due to the MCF alignment in the magnetic field direction, as elucidated by optical microscopy. It suggests that high thermal conductivity can be imparted to a composite simply and effectively at low magnetic force using a permanent magnet, as compared to other studies.

Keywords: milled carbon fiber, endo-dicyclopentadiene, magnetic field, alignment, optical microscopy.

## 서 론

최근 전자제품의 수명, 효율성 등의 이유로 방열에 대한 문 제가 크게 이슈화되고 있다. 높은 열전도성을 가지는 고분자 복합재료는 기존의 금속이 차지하고 있던 부분을 대신할 수 있다는 측면에서 대체소재로서의 새로운 적용을 위한 다양한 연구가 진행되고 있다.<sup>13</sup> 일반적으로 열전도성이 낮은 고분 자에 열전도성을 부여하기 위하여 여러 종류의 필러(filler)를 사용하는데, 금속계열로는 silver, copper, gold, aluminum 등 이 있고, 세라믹 계열로는 aluminum oxide, magnesium oxide, silicon oxide, boron nitride, aluminum nitride 등 비전 기전도성 세라믹 재료들이 이용되고 있으며, 그리고 탄소계 열의 carbon black, graphite, diamond 등의 필러도 이용되고 있다.<sup>47</sup> Figure 1에 열전도도 값에 따른 관련 응용분야를 표 기하였다.

고효율의 열전도성 고분자 복합체를 제조하기 위해서는 일 반적으로 높은 함량의 필러를 첨가해야 하고, 이로 인해 복 합체의 물성이 현저히 저하될 수 있다. 따라서 여러 기술을 활용하여 필러에 방향성을 부여하고 낮은 필러 함량에서도 열전도성이 우수하고 물성이 우수한 복합체를 개발하려는 연 구가<sup>8-16</sup> 수행되어 왔다. 또한 이와 관련하여 여러 가지 국내 외 특허도<sup>17-25</sup> 발표되었으며, 본 연구의 기술을 적용한 특허

<sup>&</sup>lt;sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jklee@kumoh.ac.kr

<sup>©2017</sup> The Polymer Society of Korea. All rights reserved.



Figure 1. Industrial applications according to the range of thermal conductivity.

도<sup>26</sup> 최근 발표된 바 있다. Table 1에 관련 특허의 기술동향 을 요약하여 나타내었다. 지금까지 보고된 연구에 의하면, 매 트릭스 소재 내에 필러를 배향하는 방법은 크게 다음과 같이 네 종류로 나눌 수 있다. 첫째, 자기장을 가하여 고분자용액 에서 필러가 자기장 방향으로 방향성을 갖게 하는 방법,<sup>810</sup> 둘째, 금속입자를 필러에 흡착 또는 코팅시킨 후 자기장을 가 하여 배향시키는 방법,<sup>11-13</sup> 셋째, 전기장을 이용하여 필러를 배향시키는 방법,<sup>15,16</sup> 넷째, 물리적인 힘을 통하여 필러를 배 향시키는 방법이<sup>16</sup> 있다.

이러한 네 가지 배향방법 중 자기장에 의한 열전도도 향상 에 대한 방법이 많은 관심을 받고 있다. 고분자/탄소소재 복 합체의 경우 탄소계열의 필러를 첨가한 고분자 복합체에 자 기장을 인가하여 필러의 배향을 유도하는 연구결과가 많이 보고되고 있다. 폴리카보네이트(polycarbonate: PC)에 각각 multi-walled carbon nanotube(MWNT)를 0.1 wt% 첨가한 복 합체와 single-walled carbon nanotube(SWNT)를 0.1 wt% 첨 가한 복합체에 0.12 Tesla 정도의 자기장을 가하여 필러를 배 향시켰을 때, 자기장 없이 무작위로 분산된 복합체와 비교하 면 복합체의 가스투과도에서 큰 차이를 보이며 기계적 물성 과 동역학적 거동에서도 차이가 있음이 보고되었다.17 그리고 에폭시/MWNT 복합체에 9~25 Tesla에 강한 자기장을 인가 하였을 때, 필러의 방향성을 라만분광분석법(Raman spectroscopy)과 소각 X-선 산란(small angle X-ray scattering) 분석을 통하여 관찰하였고, 필러의 방향성에 대한 효과를 조 사하기 위하여 동역학적 거동과 열전도도를 측정하였다.? 그 결과 열전도도의 경우 필러가 무작위로 분포되어 있는 시편 의 경우 열전도도가 0.29 W/m·K이었으며, 열전도 방향과 수 직으로 필러가 배향된 시편의 경우 열전도도는 0.24 W/m·K 로 배향된 방향에 따라 열전도도의 차이를 나타내었다.

그리고 에폭시수지에 각각 carbon nanotube(CNT)와 carbon nanofiber(CNF)를 첨가한 복합체에 28 Tesla 정도의 강한 자 기장을 인가함으로써 복합체의 탄성률, 유리전이온도 및 열 분해온도가 증가한다는 연구가 보고되었다.<sup>10</sup> 폴리에틸렌이민 (polyethyleneimine)과 분산제를 포함하는 수용액 내에 CNT

Matrix	Filler	Resin:Filler	Content unit	Alignment method	Magnetic flux density (Tesla)	Thermal conductivity (W/m·K)	Reference
Liquid silicone	Boron nitride (Nickel adsorption)	75:25	vo10/	Electro	0.4	-	15
Epoxy	Carbon fiber (nickel adsorption)	85:15	V0176	magnetic	0.4		
Epoxy	Polybenzazole fiber (Impregnation)	42:58	vol%	Lamination	-	21	16
Epoxy	Boron nitride	65:35	vol%	Magnet	6	3.8	17
Liquid silicone	Carbon fiber	-	-	Electro magnetic	10	-	18
Liquid silicone Epoxy	Graphitized carbon fiber+ Aluminum oxide	100:120:100	phr	Magnetic field	10	11.2	19
Epoxy	Iron (Cluster form)	30:70	vol%	Magnetic field	0.1	-	20
Polyethylene	Carbon fiber	75:25	vol%	Electro magnetic	8	12.2	21
Polyphenylene sulfide	Boron nitride+Iron (cluster form)	70:20:10	vol%	Magnet	1	-	22
Liquid silicone	Carbon fiber+Alumina	100:120:475	phr	Magnet	10	50	23

Table 1. A Summary of Patents Related to Filler Alignment in Various Resins

를 첨가하여 12 Tesla 정도의 자기장을 인가하여 분산성을 향 상시킬 수 있으며 필러에 방향성을 부여할 수 있다는 결과도 제시되고 있다. 이와 같이 복합체에 자기장을 인가하여 필러 의 배향을 유도하여 복합체의 여러 가지 특성을 향상시키는 연구들이 활발히 이루어지고 있다.

앞서 언급한 탄소계열 필러에 단순히 강한 자기장을 인가 하여 방향성을 부여하는 방법 외에도 필러 자체를 금속으로 코팅함으로써 자성을 부여하여 보다 용이하게 매트릭스 내에 필러가 배향되도록 하는 연구도 진행되고 있다. 나노 크기의 자성입자를 흡착시킨 MWNT를 첨가한 탄소섬유강화 고분자 복합체에 0.6 Tesla의 자기장을 인가하여 MWNT를 배향시킨 후 주사전자현미경(SEM) 이미지를 통하여 배향 정도를 확인 하고, 배향 정도에 따라 복합체의 기계적 물성이 향상된다는 연구결과도 보고되었다." 그리고 폴리스티렌(polystyrene)에 니켈과 산화철로 코팅된 CNF를 첨가하여 1~3 Tesla 정도의 자기장을 인가한 상태에서 복합체를 제조하고 SEM을 통한 분석과 기계적 물성 향상효과를 조사한 연구도 보고되었다.13 또한 액체 상태인 polydimethylsiloxane에 철 입자를 소량 흡 착시킨 vapor-grown carbon fiber(VGCF)를 혼합하여 0.23 Tesla의 자기장을 가하였을 때 고분자 매트릭스 내에 VGCF 의 분산과 배향의 효과를 연구한 결과도 제시되고 있다.13

지금까지 열전도성 고분자/필러 복합체에서 연구에 사용된 열경화성 물질은 주로 에폭시수지가 대부분이다. 본 연구에 서는 필러의 이동을 용이하게 하여 열전도도 특성을 향상시 킬 수 있으며, 높은 강성률과 내식성, 표면 외관의 우수성과 낮은 가격 그리고 손쉬운 가공성을 동시에 가지고 있어 고성 능 복합체에 광범위하게 응용되고 있는 열경화성 endodicyclopentadiene(endo-DCPD)을 사용하였다.<sup>27,28</sup> Endo-DCPD 단량체의 경우 대기 중의 산소나 수분에 대한 저항성이 우수 하고 관능기에 대한 내성이 강한 것으로 알려진 ruthenium(Ru) 기반의 Grubbs 촉매를 이용한 경화반응과 경화 후 물성변화 에 대한 많은 연구결과가 보고되고 있다.29-33 열경화된 polydicyclopentadiene(poly-DCPD)은 높은 가교밀도를 가지 는 3차원 망상구조의 고분자로서 개환복분해중합(ring opening meththesis polymerization, ROMP) 메커니즘에 통해 형성된 다. Figure 2에는 Grubbs 촉매에 의한 endo-DCPD의 중합반 응 경로를 나타내었다. Endo-DCPD의 nobornene 고리와 cyclopentene 고리 이중결합이 개환되면서 높은 변형 에너지 가 감소하여 용이하게 중합반응이 진행된다. 두 종류의 고리 이중결합 중 반응성이 높은 nobornene 고리의 이중결합이 먼 저 반응하여 선형 고분자사슬이 형성되고, 그 후 cyclopentene 고리의 이중결합이 개확되면서 망상구조가 형성된다. 또한 endo-DCPD는 낮은 점도와 높은 반응성 때문에 반응사출성 형(reaction injection molding: RIM)과 수지이송성형(resin transfer molding: RTM)용 수지로 많이 사용되고 있다.27,34,35 따라서 본 연구의 목적은 낮은 점도의 endo-DCPD에 높은



(b) 1<sup>st</sup> generation Grubbs catalyst

Figure 2. Ring-opening metathesis polymerization of *endo*-DCPD with a Grubbs catalyst.

열전도성을 가지는 분쇄형탄소섬유(milled carbon fiber: MCF) 를 첨가하고, 영구자석으로 자기장을 한쪽 방향으로 인가하 여 수지의 흐름을 발생시켜 수지 흐름 방향으로 MCF를 배 향시키는 방법을 통해 MCF의 배향성이 다른 MCF/endodicyclopentadiene 복합체를 제조하고, 자기장에 의한 분쇄형 탄소섬유의 배향이 복합체의 열전도도에 미치는 영향을 조사 하는 것이다. 복합체의 열전도도는 레이저 플래시 분석법 (Laser Flash Analysis)을 이용하여 열확산도(thermal diffusivity)를 측정하여 구하였고, 변조 시차주사열량 분석법 (modulated DSC)을 이용하여 복합체의 비열(specific heat)을 측정하였다. 경화된 poly-DCPD 매트릭스 내에 MCF의 분포 상태는 광학현미경을 이용하여 관찰하였다.

#### 실 험

**열전도도 측정용 시편 제조**. 자기장을 인가하여 발생하는 수지의 흐름을 통해 필러의 배향을 유도하는 방법에서 수지 자체의 점도는 매우 중요하다. 따라서 본 연구에서는 열경화 성 수지 시료 중 점도가 매우 낮은 것으로 알려져 있는 endo-DCPD(분자량=132.2 g/mol, 비중=0.978, Acros Organics Co., Belgium)를 매트릭스 소재로 선택하여 연구를 수행하였다. Endo-DCPD의 경화반응을 유도하기 위한 Grubbs 촉매(First generation, Sigma-Aldrich Co., USA)는 수지 내의 용해도를 높여 반응을 촉진하기 위해 dichloromethane(Sigma-Aldrich Co., USA)을 사용하여 재결정시킨 후 사용하였다. 재결정 과 정으로 Grubbs 촉매 0.03 g을 dichloromethane 1.5 mL와 함 께 상온에서 기계적으로 혼합하여 충분히 용해시킨 후 질소 분위기 하에서 약 10분간 용매를 증발시켜 재결정된 촉매를 얻었다.

열전도성을 부여하기 위한 필러는 평균 섬유길이가 200 µm 이고 평균 섬유직경이 11 µm이며, 열전도도가 약 550 W/m·K 인 피치(pitch)계의 MCF(K223HM, Mitsubishi Plastics Co., Japan)를 사용하였다. 자기장을 인가하였을 때 수지의 흐름을 유도하기 위한 자성입자로 평균입도가 ~50 µm인 분말상태의 산화(III)철(Sigma-Aldrich Co., USA)을 사용하였다. 자기장을 부여하기 위한 자석은 0.47 Tesla 정도의 자기력을 가지고 있 는 네오디뮴(neodymium) 합금의 영구자석(대성산업, Korea) 을 사용하였다.

위의 물질을 이용하여 다음과 같은 과정으로 열전도도 측 정용 시편을 제조하였다. 먼저 20 mL 바이얼 병에 MCF를 일정량 넣은 후, 자성입자를 첨가하고 DCPD를 15 g을 투입 한 후 MCF를 고르게 분산시켰다. MCF의 균일한 분산을 위 해 초음파 분산기(Homogenizer, VCX750, Sonics & Materials, Inc., USA)를 이용하였다. 이때 초음파 분산기의 진폭은 전체 진폭의 40%로 고정하였으며, 총 10분(pulse-on=3초, pulseoff=2초) 동안 처리하였다. 이와 같이 준비된 분산액을 재결 정시킨 Grubbs 촉매가 담겨 있는 100 mL 비커에 넣은 후, 지 름 4 cm의 임펠라(impeller)가 장착된 기계적 교반기를 이용 해 300 rpm에서 6분 30초간 균일하게 혼합하였다. 또한 금속 몰드(Figure 3(a))에 액상의 실리콘수지를 부어 열전도도 측 정에 사용할 실리콘몰드(Figure 3(b))를 제작하였다. 그리고 실리콘몰드 중앙에 있는 둥근 모양의 홈에 endo-DCPD/ Grubbs 촉매 분산액을 부은 후, 슬라이드 글라스(slide glass) 로 몰드를 덮고 그 위에 영구자석을 놓고 자기장을 인가하였 다. 이와 같이 자기장을 인가한 상태에서 70 °C로 유지된 오 븐에서 2시간 동안 유지시키면서 분산액의 경화반응이 진행 되도록 하였다. 그 후 몰드로부터 자석을 제거하고 170 °C의 오븐에서 1시간 30분 동안 후경화시킨 다음 몰드를 상온으 로 냉각시키고 시편을 실리콘몰드로부터 탈형(demolding)하 였다. Figure 3(c)에서 보여주는 바와 같이, 시료와 자석과의 거리를 각각 1, 25, 50 mm로 달리하여 그 효과를 조사하였다. 레이저 플래시 분석법(Laser Flash Analysis: LFA). LFA 는 재료의 열확산도를 직접적으로 측정하기에 매우 유용한 방법이며, 복합체의 열전도도(k,는 식 (1)을 이용하여 구하였다.



(c) Application of magnetic field

Figure 3. Metal and silicone molds for composite specimen preparation and applications of magnetic field.

$$k_{\rm c} = (\alpha_{\rm c} \times \rho_{\rm c} \times C_{\rm p,c}) \tag{1}$$

여기서, 복합체의 α<sub>c</sub>는 열확산도(mm<sup>2</sup>/s), ρ<sub>c</sub>는 밀도(g/cc), 그 리고 C<sub>p<sub>c</sub></sub>는 열용량(J/g·K)을 가리킨다. 열확산도를 측정하기 위하여 레이저 플래시 분석법(LFA, 447 Nano Flash, Netzsch Instruments, Germany)을 사용하였으며, 시편의 크기는 두께 가 약 3 mm이고, 지름이 12.7 mm인 디스크 형태로, 시편 표 면에 열전달이 용이하도록 시편의 윗면과 아랫면을 흑연 (graphite)으로 코팅한 후, 25 ℃에서 열확산도를 측정하였다. 복합체의 열용량(heat capacity)은 변조 시차열량분석법으로 측정하였고, 밀도는 밀도저울을 이용해 아르키메데스의 원리 에 근거하여 계산하였다.

변조 시차주사열량 분석법(Modulated Differential Scanning Calorimetry: MDSC). 복합체의 열전도도를 알아보기 위해서 필요한 비열 값을 측정하기 위하여 1 °C를 60초 동안 반복적으로 순환하는 변조(modulated) 모드(mode)의 시차주사열량 계(DSC Q2000, TA Instruments, Inc., USA)를 사용하였다. 복합체의 비열을 구하기 위해서 비열 값을 비교할 수 있는 기준물질로 사과이어(sapphire)를 사용하였으며, 15 °C에서 35 °C까지 승온속도 2 °C/min로 질소분위기 하에서 열량을 측정 하여 비열 값을 구하였다.

현미경 관찰. MCF의 모폴로지를 조사하기 위해 주사전자 현미경(JSM-6380, Jeol, Japan)을 이용하였다. 복합체 시편 내 부의 MCF 분포 및 배열 상태를 알아보기 위하여 정밀절단 기(Secotom-50, Struers, Denmark)를 사용하여 1000 rpm에서 0.1 mm/s의 속도로 시편의 단면을 0.4 mm의 두께로 절단하 였다. 절단한 단면의 형상은 광학현미경(Icamscope, Sometech, Korea)을 사용하여 각각 ×40과 ×300 배율에서 관찰하였다.



**Figure 4.** Variation of the specific heat  $(C_p)$  of composite specimens as a function of MCF content.

## 결과 및 토론

본 연구에서는 endo-DCPD 열경화성 수지의 열전도도를 향상시키기 위하여 열전도성이 우수한 짧은 섬유 형상의 MCF 를 첨가하고, 여기에 자기장을 가하여 일정한 방향으로 MCF 를 배향하여, 섬유배향 방향으로 열이 효과적으로 이동할 수 있도록 하였다. 액상 수지 내에서 MCF의 배향을 유도하기 위하여 MCF를 혼합한 액상 수지에 소량의 자성입자를 첨가 하고 여기에 자기장을 인가하면 자성입자가 액상수지 내에서 이동하게 되고, 그 방향으로 수지의 흐름이 발생하여 MCF가 그 방향을 따라 배열하게 된다.

Figure 4는 MCF의 함량을 0, 2, 6, 12, 20 vol%로 변화시 켰을 때 MDSC로부터 측정된 *C*<sub>p</sub>의 변화를 보여준다. MCF 를 첨가하지 않았을 때 *endo*-DCPD의 *C*<sub>p</sub>는 1.25 J/g·K이며, MCF 양이 증가하면서 *C*<sub>p</sub> 값은 선형적으로 증가하였다. 본 연구에서는 이와 같이 선형적으로 변화하는 *C*<sub>p</sub> 값을 이용하 여 복합체 시편에 대한 열전도도 값을 계산하였다. Figure 5 에 주사전자현미경으로 관찰한 MCF의 모폴로지를 나타내었 다. 전반적으로 길이가 짧은 피치계 탄소섬유의 전형적인 형 상을 보여주고 있으며 섬유의 길이와 직경이 매우 일정하였다.

자기장 비인가 시편. 자기장을 인가하지 않은 복합체 시편 에 대한 열전도도와 MCF의 분산 상태를 조사하기 위하여 MCF를 4 vol%, 자성물질인 산화(III)철을 수지를 기준으로 무게비 0.063에 해당하는 0.0225 g이 첨가된 복합체를 제조 하고, 그 단면을 광학현미경을 통해 관찰하고, 앞서 기술한 방법으로 열전도도를 측정하였다. 시편의 단면을 관찰한 Figure 6의 결과에 의하면, MCF가 무작위로 전체 시편에 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다. 이 복합체 시편에 대하여 측정 한 열전도도 값은 0.54 W/m·K이었다.

자석과 시료의 수직거리 영향. 자기장의 세기가 MCF의 배



**Figure 5.** Scanning electron microscopic image of milled carbon fibers used in this work: (a)  $\times$ 50; (b)  $\times$ 5000.



Figure 6. An optical microscopic image of *endo*-DCPD/MCF composite with 4 vol% MCF (k=0.54 W/m·K) (Magnification: 40×).

향에 미치는 영향을 파악하기 위하여 시료와 자석의 거리를 변화시켜 시편을 제조하였다. 자석과 시료 사이의 수직거리 를 각각 1, 25, 그리고 50 mm로 변화시켜 *endo*-DCPD에 MCF 2 vol%를 첨가한 복합체를 제조하여 열전도도를 측정 한 결과, 수직거리에 따라 열전도도가 각각 0.98, 0.77, 그리 고 0.61 W/m·K으로 감소하였다. Figure 7에서 보여주는 광 학현미경 결과와 같이, 수직거리가 1에서 50 mm로 멀어질수 록 매트릭스 내에 MCF가 배향되는 정도가 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 자기장의 세기가 MCF의 배향에 영향을 주는 중요한 요소 중의 하나라는 것을 제시하여 준다. 따라서 본 연구에서는 가장 큰 자기장을 인가할 수 있고, 복합체 내에 MFC의 배향이 가장 잘 이루어졌다고 판단된 수직거리인 1 mm 즉, 자석이 몰드 바로 위에 위치한 슬라이드 글라스에 수직으로 접촉한 상태로 모든 시편을 제조하였다.

자석과 시료의 수평거리 영향. 앞서 보여준 결과는 자석의 바로 밑에 시료를 위치시켜 MCF의 배향을 유도하여 제조된 복합체 시편들의 열전도도와 단면을 조사한 것이다. 이와는 달리, 여기서는 자석과 수평방향으로 위치한 복합체의 경우, MCF의 방향성과 그에 따른 복합체의 열전도도의 변화에 미 치는 자기장의 영향을 조사하였다. Figure 8에서 보는 바와 같이, 자석중심(0 cm)에서 좌우 방향으로 각각 10, 20, 30



**Figure 7.** The MCF alignment effect on the vertical distance between the magnet and the *endo*-DCPD/MCF composite specimen with 2 vol% MCF: (a) 50 mm, k = 0.61 W/m·K; (b) 25 mm, k = 0.77 W/m·K; and (c) 1 mm, k = 0.98 W/m·K) (Magnification: 300×).

mm 떨어진 위치에서 시편에 대한 단면을 관찰하고 열전도도 를 측정한 결과, 자석에서 가장 먼 곳에 해당하는 시편(30 mm)의 경우 열전도도가 0.38 W/m·K였고, 20 mm에 위치하 는 시편의 열전도도는 0.92 W/m·K였다. 그리고 자석의 밑부 분과 복합체가 직접적으로 접촉한 상태인 0 mm에서는 0.98 W/m·K로 가장 높은 열전도도를 나타내었다. 이에 해당하는 복합체의 단면을 광학현미경으로 관찰한 결과, 자석과 시료 의 수평거리에 따라 복합체 내에 MCF가 배향된 방향이 달 라지는 것을 알 수 있다. 이는 자석과의 수평거리에 따라 시 료에 자기력이 가해지는 방향이 달라지고, 결과적으로 자성 입자의 이동방향이 달라져 MCF의 배향방향에 영향을 주었 기 때문이다. 자석에서 30 mm 떨어진 경우를 보면, MCF의 대부분이 좌측 방향과 우측 방향으로 누워있으며, 그 결과 복 합체는 가장 낮은 열전도도를 나타내었다. 그리고 자석중심



**Figure 8.** Effect of the parallel position of *endo*-DCPD/MCF composite specimen distant from the magnetic on the MCF alignment. Arrows indicate the direction of MCF. The vertical distance between the magnet and the composite specimen was 1 mm and the MCF content was 2 vol%.



**Figure 9.** Variations of the thermal conductivity of *endo*-DCPD/ MCF composites as a function of MCF content.

으로부터 20 mm에 위치한 시편은 MCF가 약 45° 정도 기울 어진 형태이며, 0 mm에 위치한 시편에서는 MCF가 상하 방 향으로 배향되어 있음이 확인되었으며, 그 결과 복합체는 가 장 높은 열전도도를 나타내었다.

MCF **함량의 영향**. 앞서 자기장에 의한 MCF의 배향과 배 향에 따른 열전도도의 변화를 조사하였으며, 열전도도 향상 을 위한 실험 조건을 결정하였다. 이번 실험에서는 앞서 얻 어진 결과를 기초로 MCF 함량의 변화가 복합체의 열전도도 에 미치는 영향을 조사하였다. Figure 9에 자기장을 인가한 시편과 인가하지 않은 시편에서 MCF 함량에 따른 복합체 열 전도도의 변화 양상을 나타내었다. MCF 함량이 증가함에 따 라 자기장을 인가한 경우와 인가하지 않은 경우 모두에서 MCF 함량 약 20 vol%까지 열전도도는 거의 선형적으로 증 가하였다. 그리고 20 vol%까지 모든 복합체 시편에서 자기 장을 인가한 경우가 인가하지 않은 경우보다 열전도도가 더 크게 나타났다. 자기장을 인가하지 않는 경우에는 2 vol%에 서 0.29 W/m·K, 그리고 20 vol%에서 3.80 W/m·K로 증가

MCF (vol%)	Thermal co (W/n	% Enhancement of	
	Without magnetic field	With magnetic field	conductivity
0	0.17	0.17	-
2	0.29	0.98	240
4	0.54	1.65	210
6	0.85	2.80	230
8	0.67	2.39	260
10	1.89	3.60	90
12	2.11	4.09	90
20	3.80	6.17	60

Table	2.	Ther	mal	Cor	nductiv	ities	of	endo-DCPD/MCF
Compo	sites	with	Diffe	rent	MCF	Cont	ents	

하였으며, 자기장을 인가한 시편의 경우에는 2 vol%에서 열 전도도가 0.98 W/m·K인 것이 20 vol%에서 6.17 W/m·K로 크게 증가하였다. Table 2에는 측정에 사용된 시편의 열전도 도 값을 정리한 것이며, 이와 함께 MCF 함량에 따른 자기장 인가에 의한 열전도도의 상승효과(Enhancement(%))를 제시 하였다. 열전도도의 상승효과는 식 (2)에 의하여 구하였다.

Enhancement (%) = 
$$\left(\frac{k_{\text{aligned}} - k_{\text{unaligned}}}{k_{\text{unaligned}}}\right) \times 100$$
 (2)

여기서, kaliened는 자기장을 가하여 MCF가 배열된 시편의 열 전도도이며, kunaligned는 자기장을 가하지 않은 시편에 대한 열 전도도를 나타낸다. 이 표에 제시한 바와 같이, MCF 함량 2~8 vol%에서는 자기장 인가에 의하여 열전도도가 약 230% 정도 크게 향상된 반면, 10 vol% 이상에서는 약 90% 정도의 상승효과가 있었으나, 낮은 MCF 함량에 비해 열전도도의 상 승효과의 증가 정도는 줄어들었다. 이는 MCF 함량이 낮을 때 MCF의 배향이 효과적으로 일어나 복합체의 열전도도 상 승효과도 두드러지게 나타나지만, MCF의 함량이 어느 정도 이상 증가하면 충전제 함량 증가에 의한 수지의 점도 상승으 로 매트릭스 내 MCF 입자의 움직임이 방해를 받아 복합체 에서 MCF의 배향이 제한을 받았기 때문인 것으로 해석된다.14 Figure 10은 Figure 9에서 보여준 결과 중에 2, 4, 6 vol%의 MCF가 첨가된 복합체 시편의 단면을 광학현미경으로 관찰 한 사진을 보여준다. 이 사진으로부터 MCF 함량에 관계없이 복합체 내에 MCF가 아래위로 잘 배향되어 있음을 관찰할 수 있다.

#### 결 론

본 연구에서는 점도가 낮은 *endo*-DCPD 열경화성 수지에 열전도도가 우수한 MCF를 첨가하여 열전도성을 갖는 고분

폴리머, 제41권 제6호, 2017년



Figure 10. Selected optical microscopic images for the composite specimens shown in Figure 9. (a) 2 vol% MCF, k = 0.98 W/m·K; (b) 4 vol% MCF, k = 1.65 W/m·K; (c) 6 vol% MCF, k = 2.80 W/m·K).

자 복합체를 제조하였다. 복합체의 열전도성을 향상시키기 위 하여 복합체 제조 시, 경화 전에 영구자석을 이용하여 *endo*-DCPD에 자기장을 인가하는 방법으로 MCF를 매트릭스 내 에 배향시켰다. 자기장 인가효과를 높이기 위하여 약 50 nm 크기의 산화(III)철 자성입자를 수지에 첨가하였으며, 인가된 자기장에 의해 자성입자의 흐름을 유도하여 MCF가 매트릭 스 내에서 자기장 흐름방향으로 배향되도록 하였다. 자기장 인가효과가 MCF의 배향상태와 복합체의 열전도도에 미치는 영향을 조사하였다. 자석을 이용한 열전도도의 향상과 MCF 배향의 적정 조건을 알아보기 위하여 자석과 시료 사이의 수 직거리, 자석에서 시료의 수평위치, MCF 함량의 영향을 살 펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째, 자석과 시료 사이의 수직거리가 멀어질수록 그리고

자석에서 수평으로 거리가 떨어짐에 따라 복합체의 열전도도 및 MCF의 배향 정도가 감소하였다. 둘째, MCF 함량이 8 vol%까지 증가하였을 때 자기장을 전혀 가하지 않은 시편에 비해 자기장을 가한 시편에서 약 210% 이상의 열전도도의 두드러진 상승효과가 있었다. 이는 매트릭스 내에서 자기장 의 영향을 받은 MCF가 인가된 자기장 방향으로 입자들이 회 전하거나 이동하면서 배열하여 시편의 열전도 향상에 효과적 으로 기여하였기 때문이다. 그러나 10 vol% 이상의 상대적 으로 높은 MCF 함량에서는 복합체의 열전도도 상승효과가 다소 감소하였다. 이는 MCF 함량이 일정 수준까지 이른 다 음, 그 이상의 함량에서는 MCF 입자들 사이에 상호 방해작 용으로 인하여 자기장에 의한 MCF의 배향효과가 감소하였 기 때문인 것으로 판단되었다.

**감사의 글**: 본 논문은 금오공과대학교 학술연구비(중점연 구과제) 지원을 받아 수행되었으므로 이에 감사를 드립니다.

### 참 고 문 헌

- 1. Z. Han and A. Fina, Prog. Polym. Sci., 36, 914 (2011).
- 2. M. H. Al-Saleh and U. Sundararaj, Carbon, 47, 2 (2009).
- X. Huang, P. Jiang, and T. Tanaka, *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 27 (2011).
- C. TJoen, Y. Park, Q. Wang, A. Sommers, X. Han, and A. Jacob, Int'l J. Refrig., 32, 763 (2009).
- 5. M. Hu, D. Yu, and J. Wei, Polym. Test., 26, 333 (2007).
- J. G. Speight, *Lange's Handbook of Chemistry*, 16th Ed., McGraw-Hill, New York, 2005.
- 7. D. D. L. Chung, Appl. Therm. Eng., 21, 1593 (2001).
- A. Sharma, B. Tripathi, and Y. K. Vijay, J. Membr. Sci., 361, 89 (2010).
- M. Abdalla, D. Dean, M. Theodre, J. Fielding, E. Nyairo, and G. Price, *Polymer*, 51, 1614 (2010).
- H. Mahfuz, S. Zainuddin, M. R. Parker, T. Al-Saadi, V. K. Rangari, and S. Jeelani, *J. Mater. Sci.*, 44, 1113 (2009).
- 11. S. Aldajah and Y. Haik, Mater. Design, 34, 379 (2011).
- S. Donglu, H. Peng, L. Jie, C. Xavier, and L. B. Sergey, J. Appl. Phys., 97, 064312 (2005).

- T. Tatsuhiro, S. Kazuhito, A. Hiroshi, and Y. Koichiro, *Chem. Phys. Lett.*, **436**, 378 (2007).
- X. Q. Chen, T. Saito, H. Yamada, and K. Matsushige, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 3714 (2001).
- T. Takahashi, T. Murayama, A. Higuchi, H. Awano, and K. Yonetake, *Carbon*, 44, 1180 (2006).
- J. Xiang and L. T. Drzal, *Solar Ener. Mater. Solar Cells*, **95**, 1811 (2011).
- 17. H. Hara, S. I. Iwanaga, H. Sato, and R. Setaka, US Patent 6517744 (2003).
- 18. M. Tobita, US Patent 6451418 (2002).
- T. Masayuki, S. Tateda, T. isaKimura, and M. Yamato, US Patent 6663969 (2003).
- 20. N. Shimoyama, S. Koyano, and K. Takahashi, Japan Patent 128986B1 (2008).
- 21. M. Ohta, J. Yamazaki, and M. Tobita, US Patent 0001292 (2007).
- 22. H. Toyoda and T. Kaneko, Japan Patent 218771A (2008).
- H. Fujiwara, Y. Nakamura, and S. Komiyama, US Patent 0228339 (2007).
- Y. Uchida, H. Fujiwara, Y. Nakamura, T. Ota, and T. Suzuki, US Patent 7608315 (2009).
- 25. M. Ohta, US Patent 7439475 (2008).
- J. K. Lee, S. M. Park, and S. W. Lee, Korea Patent 10-1556100 (2015).
- 27. C. W. Macosko, *RIM: Fundamentals of Reaction Injection Molding*, VCH, New York, 1989.
- K. J. Ivin and J. C. Mol, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, San Diego, CA, 1997.
- Z. Wu, A. D. Benedicto, and R. H. Grubbs, *Macromolecules*, 26, 4975 (1993).
- P. Schwab, R. H. Grubbs, and J. W. Ziller, J. Am. Chem. Soc., 118, 100 (1996).
- 31. R. H. Grubbs and S. Chang, Tetrahedron, 54, 4413 (1998).
- C. W. Bielawski and R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int'l Ed.*, 39, 2903 (2000).
- 33. M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, and R. H. Grubbs, *Org. Lett.*, **1**, 953 (1999).
- 34. H. Ng and I. Manas-Zloczower, Polym. Eng. Sci., 34, 921 (1994).
- L. Matejka, C. Houtoman, and C. W. Macosko, J. Appl. Polym. Sci., 30, 2787 (1985).