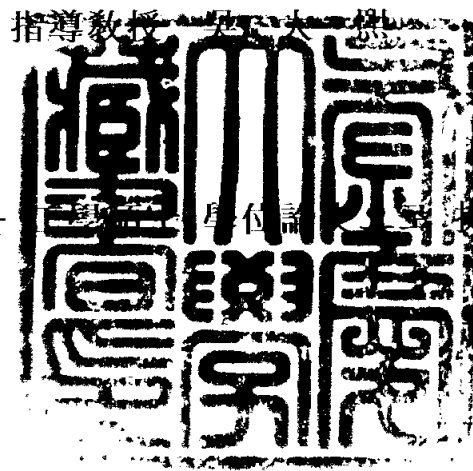


工學碩士 學位論文

전도성 충전재/Epoxy 수지
복합체의 전기적 특성



이 論文을 釜慶大學 學位論文 提出함

2004年 2月

釜慶大學校 大學院

工業化學科

李 廷 殷

李廷殷의 工學碩士學位論文을 認准함

2003年 12月 日

主 審 工學博士

徐 且 守



委 員 理學博士

朴 永 熙

(印)

委 員 工學博士

吳 大 熙



<目 次>

Abstract	1
----------------	---

서 론	3
-----------	---

이론적 배경

1. 전도성 복합재료	5
-------------------	---

2. 관투현상(Percolation phenomena)	8
--------------------------------------	---

3. 폴리머 복합체의 전기전도 특성	9
---------------------------	---

4. 고분자/금속분말 계에서의 전기전도도의 원리	11
----------------------------------	----

5. 에폭시 수지	12
-----------------	----

5.1 에폭시란 무엇인가?	12
----------------------	----

5.2 에폭시 수지의 일반적인 특성	13
---------------------------	----

5.3 에폭시 수지의 응용분야	14
------------------------	----

실 험

1. 시약 및 기기	15
------------------	----

2. 전도성 복합체의 제조	17
----------------------	----

3. 전도성 복합체의 도막 제조	21
4. 전도성 복합체의 체적고유저항 측정	22
5. 전도성 복합체의 미세구조	22
6. 전도성 복합체의 초미세 정도	22
7. 전도성 복합체의 열적 성질	22
 결 과 및 고 찰	
1. 니켈/에폭시 복합체	23
1-1 니켈/에폭시 복합체의 체적 전기 저항	23
1-2 니켈/에폭시 복합체의 미세구조	24
1-3 니켈/에폭시 복합체의 초미세정도	28
1-4 니켈/에폭시 복합체의 열적 성질(TGA)	28
2. 구리/에폭시 복합체	29
2-1 구리/에폭시 복합체의 체적 전기 저항	29
2-2 구리/에폭시 복합체의 미세구조	31
2-3 구리/에폭시 복합체의 초미세정도	34
2-4 구리/에폭시 복합체의 열적 성질(TGA)	35
3. 아연/에폭시 복합체	36

3-1 아연/에폭시 복합체의 체적 전기 저항	36
3-2 아연/에폭시 복합체의 미세구조	37
3-3 아연/에폭시 복합체의 초미세경도	41
3-4 아연/에폭시 복합체의 열적 성질(TGA)	42
결 론	43
참고문헌	45
부 록	48

<List of Figures>

Fig. 1. Percolation theory, as applied to conductive composites	9
Fig. 2. Influence of particle size ratio R_p/R_m and volume percent of dispersed (V) on the microstructure of aggregates	10
Fig. 3. The Chemical structure of epoxy resin	12
Fig. 4. Microstructure of conductive filler	16
Fig. 5. Flow diagram for experimental procedure	21
Fig. 6. Volume specific resistance versus filler contents for epoxy and nickel powder	24
Fig. 7. Microstructure of nickel/epoxy composites	26
Fig. 8. Microstructure of nickel/epoxy composites(Back scattered image)	27
Fig. 9. Microhardness test for nickel/epoxy composites	28
Fig. 10. TGA diagram for nickel/epoxy composites	29
Fig. 11. Volume specific resistance versus filler contents for epoxy and copper powder	30
Fig. 12. Microstructure of copper/epoxy composites	32
Fig. 13. Microstructure of copper/epoxy composites(Back scattered image)	33
Fig. 14. Microhardness test for copper/epoxy composites	34

Fig. 15. TGA diagram for copper/epoxy composites	35
Fig. 16. Volume specific resistance versus filler contents for epoxy and zinc powder	37
Fig. 17. Microstructure of zinc/epoxy composites	39
Fig. 18. Microstructure of zinc/epoxy composites(Back scattered image)	40
Fig. 19. Microhardness test for zinc/epoxy composites	41
Fig. 20. TGA diagram for zinc/epoxy composites	42

<List of Tables>

Table 1. The materials of conductive composites matrix	15
Table 2. The formulation of nickel/epoxy composites	18
Table 3. The formulation of copper/epoxy composites	19
Table 4. The formulation of zinc/epoxy composites	20
Table 5. Volume specific resistance for conductive composites	48
Table 6. Microhardness test for conductive composites	49

The electrical properties of conductive filler/epoxy resin composites

Jung-Eun Lee

2004.1/7

Department of Industrial Chemistry, Graduate School
Pukyong National University

Abstract

The conductive polymer composites recently became increasingly to many fields of industry due to their electrical properties. To understand these properties of composites, electrical properties were measured and relationship were studied.

Nobody doubts to say that one of the most important performance polymer is a conductive polymer. The manufacturing process of the commercial conductive polymers has been known by mixing with the conductive materials, but it doesn't noticeably appear of a conductive function.

Electrical conductivity measurements showed percolation phenomena. Percolation theories are frequently applied to describe the insulator-to-conductor transitions in composites made of a conductive filler and an insulating matrix. It has been show both experimentally and theoretically that the percolation threshold strongly depends on the aspect ratio of filler particles.

In this study, epoxy resin filled with copper, nickel and zinc was comparison. It were made with vehicle such as epoxy resin replenished with copper powder, nickel powder, zinc powder and the study about their practical use was performed in order to apply to electric and electronic industry and general field. It was $10^3 \sim 10^6 \, \Omega \cdot \text{cm}$ in using zinc powder, the volume specific resistance made of epoxy resin which was mixed and added with every replenishing materials when copper and nickel powder were mixed in each proportion it was $10^2 \sim 10^6 \, \Omega \cdot \text{cm}$ and in according as each volume specific resistance. It was 5.021~8.230 in using zinc powder, the microhardness test made of epoxy resin which was mixed

and added with every replenishing materials when copper and nickel powder were mixed in each proportion. It was 3.065~13.325 and 4.666~13.074. The weight loss of conductive composites happened from 350°C ~470°C.

It was though to be comparatively useful as a material of electric conduction in solar heat, semiconduction heating unit preventing static electricity, stability of resistance, static electricity recording papers and so on.

서 론

기능성 고분자의 대표적인 것으로 전도성 고분자를 들 수 있다. 고분자와 금속 재료와 구별되는 특징은 전기를 잘 통하지 않는다는 것이다. 상업화된 전도성 고분자 제조법으로서 절연체인 폴리머 매트릭스 내에 전도성 기능을 가진 충전제의 첨가에 의한 방법이 널리 사용되고 있지만, 전도성 기능을 높이기 위해 많은 연구가 되어오고 있다¹⁾.

도전성 무기 충전제로서는 아연, 구리, 니켈 등의 금속분말과 카본블랙이나 흑연과 같은 무기물 등이 사용되어 왔으며, 최근 전기 전자 특수 분야에서는 고가인 은과 금의 분말이 사용되고 있다. 고분자 수지로서는 열가소성 수지에서부터 열경화성 수지가 사용되고 있다.

도전성 복합체에 D. T. Turner와 Malliaris는 폴리에틸렌에 니켈 분말을 충전시켜 입도와 첨가량 변화에 따른 체적고유저항을 측정하고 전자현미경을 이용하여 충전 함량에 따른 도전성 분말의 분산상태를 검토하였다²⁾.

또한 Aharoni는 철 분말 충전 polyimide amide 복합체³⁾, Turner와 Kusy는 니켈 분말 충전 우레탄 탄성체 복합체⁴⁾를, Sanjay와 Basu은 PMMA에 구리 분말의 첨가량에 따른 체적고유저항을 측정하였다. 특히 도전성 도료의 경우는 용제 및 충전제의 종류와 충전 함량에 따라 도전성에 큰 영향을 미치게 된다고 보고하였다. 즉, 사용한 수지의 응집으로 연속적인 도전성막을 형성하지 못하고 단계별로 도전성을 잃게 된다. 도전성 재료는 충전제와 수지의 종류에 따라 이용도가 다르다.

지금까지는 고분자 복합재료의 정확한 전도기구는 알려져 있지 않고 있지만, 모든 도전성 충전제의 충전 함량에 따라 관투현상(Percolation phenomena)이 나타난다⁵⁾.

그러나 사용된 도전성 충전제와 수지의 종류에 따라 복합재료의 체적저항

이 다르게 되므로 산업체 응용분야별로 달라지게 된다⁶⁾.

본 연구에서는 에폭시 수지를 매트릭스로 사용하여 구리, 니켈, 아연 등의 금속분말을 충전시켜 도전성 도막을 제조하여 도전성 충전제의 함량 및 종류에 따른 전기적 특성과 도막의 초미세경도, 열적 성질 등을 조사하고자 한다.

이론적 배경

1. 전도성 복합재료

전도성이 뛰어난 고분자는 전자 산업분야에서의 전자기 차폐 (electromagnetic shielding, EMS), 전자 소자에서의 정전기 방출, thermistor, 압력 감지 센서, die의 intermediate layer 등의 고기술의 전기·전자의 응용성을 가진다.⁷⁻¹⁰⁾

고분자를 전기적 전도성을 띠게 하는 방법에는 다음과 같은 것이 있다.

(a) 전자적인 전도체의 고분자를 합성하는 것.

(b) 특정 metal organic compound를 열적으로 분해하여 고분자 내에 금속 입자를 혼합 시키는 방법.

(c) 금속, 카본블랙, 전자적인 전도체의 고분자, charge transfer salts 등의 전도성 고분자를 혼합하는 것 등이 있다.

일반적으로 고분자는 전기 비저항이 약 $10^{14} \sim 10^{19} \Omega \cdot \text{cm}$ 정도일 때 절연체이고, 금속은 약 $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 정도인 도체이다. 그러므로 고분자의 절연 특성을 이용하여 전선의 피복재 등으로 많이 사용되고 있다. 그러나 최근에는 부도체인 고분자물질에 금속입자를 첨가하여 비교적 낮은 전기 비저항을 갖는 전도성 고분자 복합재료를 개발¹¹⁾하여 정전기의 방전, 전자장 방해의 차폐 (EMI), 라디오파 방해의 차폐(RFI), 기계적 신호에서 전기적 신호로의 전환 등의 용도로 사용되고 있다¹²⁻¹³⁾.

이러한 연구는 1940년대 중반, 카본블랙을 고무에 분산시켜 전도성 고무를 만들면서 시작¹⁴⁻¹⁵⁾되어, 1959년에는 열가소성 물질에도 이용되었다¹⁶⁾. 그러나 이때까지는 고분자의 용융상태에서 카본블랙 등 전도체를 분산시킴으로써 일정한 규칙성이나 방향성이 없게 되어 전기 저항이 크기 때문에 이 저항을 낮

추가 위해서는 비교적 많은 양의 충전제를 첨가해야 한다.

1960년대 중반부터 전도체 입자를 분산시킬 때 일정한 규칙성이나 방향성을 주어서 전도체의 함량을 줄이면서 비교적 높은 전기 전도도를 가진 전도성 고분자 복합재의 연구가 활발히 시작되었다.

Guland 는 고분자의 용융온도 이하에서 입자의 크기가 비슷한 은 입자와 베크라이트 입자를 사용하여 은의 함량이 부피분율로 약 35~37%정도(전기 비저항 변화에 따른 금속 입자의 임계 부피분율 ; V_c)일 때 전기 비저항이 $10^0 \sim 10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ 정도로 급격히 감소함을 알았으며, Malliaris, Turner 및 Kusy 등에 의해 복합재의 급격한 비저항 감소는 고분자 입자와 전도체 입자 사이의 크기비(size ratio)에 커다란 영향을 받으며, 분산 입자의 크기가 작으면 작을수록 분산 입자의 함량을 감소시켜도 비교적 높은 전기 전도도를 얻을 수 있다고 하였다^{17) 19)}.

Kusy^{19) 20)}와 Turner²¹⁾ 등은 Model을 사용하여 급격한 전기 저항의 감소를 나타내는데 필요한 전도체의 함량(V_c)를 계산하였으며, 이것은 현재까지도 실험치와 잘 일치하는 것으로 알려지고 있다.

고분자계 도전성 재료에는 폴리아세틸렌, 폴리아니린등과 같이 공액이중결합 구조를 갖고 있어 분자 자체가 전도성을 나타낸다. 기존의 고분자에 도전성 충전제를 충전함으로써 도전성을 나타내는 고분자 복합재료의 도전성 재료가 있으나 순수고분자 도전성 재료는 그의 모체가 되는 단량체의 수가 한정되어 있고 중합 후 대기 안정성 등의 결점이 있어 현재까지 실용 단계에 이른 것은 아주 적다.

따라서 전자산업의 발달과 더불어 경량 도전성 재료의 필요성이 절실하게 요구되어 도전성 고분자 복합재료에 관한 연구^{22) 26)}를 촉진시켰으며 이들에 대한 정전기 방지²⁷⁾ 및 저항 발열체²⁸⁾, 피막 저항체²⁹⁾, 반도체 등으로 응용 범위가 확대되고 있다.

도전성 복합재에 Turner와 Malliaris는 polyethylene에 니켈 분말을 충전

시커 입도와 첨가량 변화에 따른 체적고유저항을 측정하였으며, 전자현미경을 이용하여 충전 함량에 따른 도전성 분말 분산상태를 검토하였다.

또한 Sharl와 Aharoni는 철 분말 충전 polyimide-amide 복합계, Turner와 Kusy는 니켈 분말 충전 우레탄 탄성체 복합체를, Sanjay와 Basu은 PMMA에 구리 분말의 첨가량에 따른 체적고유저항을 측정하고 특히 도전성 도료의 경우는 용제 및 충전제의 종류와 충전 함량에 따라 도전성에 큰 영향을 미치게 된다. 즉, 사용한 수지의 응집으로 연속적인 도전성막을 형성하지 못하고 단계별로 도전성을 잃게 된다. 도전성 재료는 충전제와 수지의 종류에 따라 이용도가 다르다.

카본블랙과 폴리에틸렌을 혼합한 도전 재료는 저항이 $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 이며, 감압 도전재료에 사용하며, 니켈분말/실리콘 고무의 복합체는 $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 로 스위치에 사용된다. 또한 구리·섬유/폴리아세탈의 카본블랙은 $10^1 \Omega \cdot \text{cm}$ 로 전자파 차폐로 사용된다.

도전성 무기 충전제로서는 아연, 구리, 니켈 등의 금속분말과 카본블랙이나 흑연과 같은 무기물 등이 사용되어 왔으며, 최근 전기 전자 특수 분야에서는 고가인 은과 금의 분말이 사용되고 있다. 고분자 수지로서는 열가소성 수지에서부터 열경화성 수지 모두가 사용되고 있다.

무기 및 금속분말 복합에 의한 도전성 복합재료에 대한 연구로서는 니켈 분말 충전 폴리에틸렌 탄성체계 및 구리 분말 충전 PMMA계 등에 대하여 금속분말의 입도, 충전 함량 등에 따른 체적 고유저항의 변화나 역학적 성질의 변화에 대한 연구가 이루어져 왔으며³⁰⁾ 또한 카본블랙/EVA계나 카본블랙/SBR계의 도전성에 대한 온도의 의존성 등이 연구되어 왔다³¹⁾.

이와 더불어 전자현미경을 이용한 충전제의 분산상태와 같이 형태학적 연구가 이루어졌다³²⁾.

아직까지는 정확한 고분자 복합재료의 전도기구로 알려지지 않고 있지만 모든 도전성 충전제의 충전 함량에 따라 관투현상(Percolation phenomena)이

나타난다.

그러나 사용된 도전성 충전제와 수지의 종류에 따라 복합재료의 체적저항이 다르게 되므로 산업체 응용분야별로 달라지게 된다.

2. 관투현상(Percolation phenomena)

부도체 매트릭스에 높은 전도도를 가지는 충전제를 첨가한 복합체의 특성은 관투현상이라는 용어로 이해되어진다. 부도체 매트릭스에 충분한 양의 도전성 충전제가 들어가면 충전제 입자의 연속적인 연결로 인하여 부도체에서 전도체로 전이가 일어나게 된다. 이것을 나타낸 것이 그림1이다. 그림에서 보이는 것처럼 충전제의 부피분율이 증가함에 따라 충전제의 전기저항은 연속적으로 변하지 않고, 관투전이 부피분율 이라고 불리는 임계 부피분율에서 전기저항 값이 부도체 영역($> 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$)으로부터 반도체 영역이나 도체 영역($< 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$)으로 급격히 감소하게 된다.

임계 관투전이 이하의 충전제 조성에서는 고분자 복합체의 전기저항 값이 충전제의 첨가에 크게 영향을 받지 않지만, 충전제의 부피분율이 증가함에 따라 고분자 매트릭스 내에 충전제의 연속적인 연결이 형성되어 최초로 전기저항 값이 급격히 감소하는 lower 관투전이 부피분율이 나타난다. 충전제의 조성이 lower 관투전이 부피분율을 지나게 되면, 입자 chain과 네트워크 내에 전도입자의 수가 두 번째 임계점까지 증가하게 되어, upper 관투전이 부피분율 값에 도달하게 되는데, 이때 가장 좋은 전도입자의 네트워크가 형성된다. 그러나 upper 관투전이 부피분율 이상의 충전제 조성에서는 충전제 네트워크의 수만 증가하므로, 전기저항의 변화는 충전제 자체의 변화와 유사한 모양을 나타낸다.

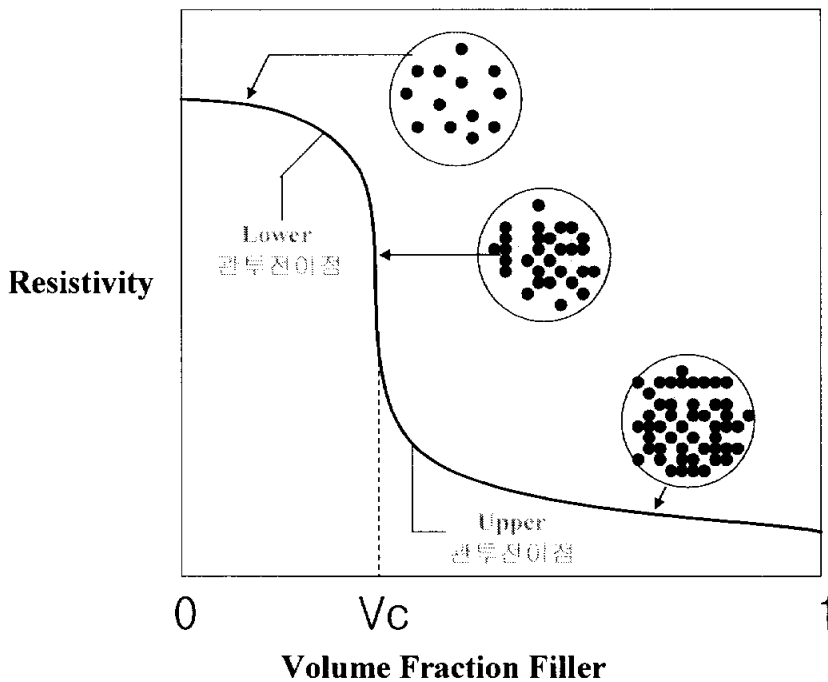


Fig. 1. Percolation theory, as applied to conductive composites.

3. 폴리머 복합체의 전기전도 특성

한 입자가 다른 입자들 사이에 분산되어 있을 때 나타나는 특성은 입자 크기비와 부피분율에 의해 결정되어 진다. 이러한 요인을 변화시킴에 따라 그림2에서 보이는 것과 같은 네 가지의 기본적인 미세구조를 얻을 수 있다³³⁾.

- I. 무작위(random)하고 고립된(isolated) 경우
- II. 무작위하거나 연속적인(continuous) 경우
- III. 응집(aggregated) 되었으나 고립된 경우
- IV. 응집되고 연속적인 경우

위에서 무작위와 응집이라는 용어는 입자 크기비(R_p/R_m , R_p : 일차 매트릭스 입자의 반지름, R_m : 분산입자의 반지름)로 나타낸 기하학적 모양을 나타내고, 고립과 연속이라는 용어는 임계 부피분율(V_c)로 나타낸 분산 입자의 연속성을 나타낸다.

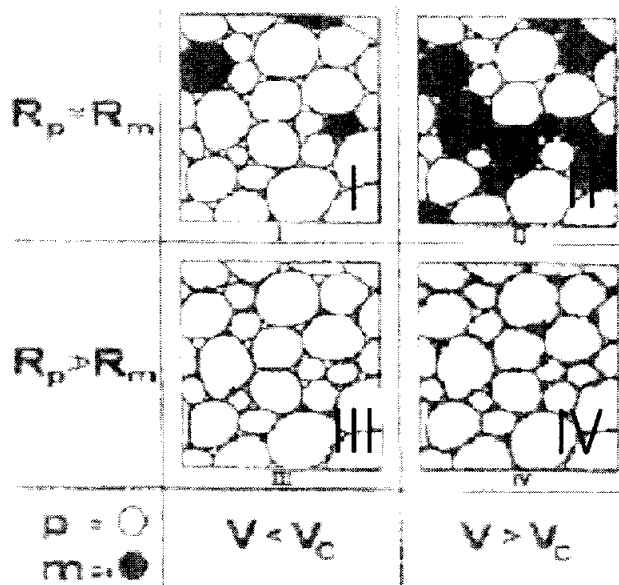


Fig. 2. Influence of particle size ratio(R_p/R_m)and volume percent of dispersed(V) on the microstructure of aggregates.

4. 고분자/금속분말 계에서의 전기전도성의 원리

금속분말이 충전된 도전성 복합재료에서 전기전도성은 충전된 전도성 충전제가 서로 접촉함으로써 도전성 충전제 입자가 쇠사슬처럼 연결하여 도전성을 나타낸다. 이러한 원리도 도전성 복합재료가 전도성을 가지는 이론에는 두 가지가 알려져 있는데 금속분말과의 혼합이 되면 충전된 전도성 물질이 절연성 물질(고분자수지)속에서 전기를 통할 수 있는 채널을 형성하여 전기전도성을 띤다는 이론(electrotunneling theory)과 혼합물질에 있어서 전도되는 지역은 미세적으로 살펴보면 절연체에 의해 분리되어 있어 이러한 지역을 전자가 통과하려면 필요한 전자 운동에너지를 지니고 있어야 전도성을 띤다는 이론이다(percolation theory)³⁴⁾.

이러한 기본 이론에 따라 전기 충전제와 혼합체의 전기전도성을 알려고 할 때 혼합체의 전기저항을 측정하는 방법을 사용하는데, 이는 전기전도성 물질이 절연성 물질 속에 있을 때 전기전도성 물질이 연속적으로 위치하여 분산되어 있으면 전기전도도가 높아진다는 원리이다.

따라서 도전성 입자의 쇠사슬 모양 연결이 연속적일 때 양호한 전도성을 나타낸다. 고분자/금속분말 혼합 분산계의 전기전도도에 영향을 주는 인자로는 혼합 분산계의 morphology, 고분자 배향, 온도, 충전제의 첨가농도, 성형 압력, 충전제와 고분자의 구조 등을 들 수 있다. 이들 계에서의 전기전도성에 관한 사항을 보면 다음과 같다.

첫째, 전하의 이동이 충전제 입자에서 구성되는 사슬에 따라 이루어진다.

둘째, 전도성 충전제와 폴리머 재료와의 전도성은 주로 입자 중간을 통한 열복사에 의해 이루어진다.

셋째, 충전제의 농도가 낮은 시료에서의 비저항은 매우 크며 충전제의 농도가 증가함에 따라 비저항은 감소한다.

넷째, 고분자 혼합 분산계에서 전기전도도는 충전제의 양 및 크기에 따라

변하지만 특히 임계농도에서 충전제의 내부 망상구조의 형성에 크게 좌우된다. 즉 충전제가 고분자 매트릭스에 분산되어 충전제에 의한 전기통로를 형성하기 위해서는 많은 양의 충전제가 필요하다.

5. 에폭시 수지

5.1 에폭시란 무엇인가?

에폭시 수지란 구성하고 있는 분자의 화학적인 단위로서 에폭시 결합을 가지고 있는 수지를 총칭한다. 또 일반적으로 에폭시 수지는 수지 단독으로 사용되는 일은 거의 없고 경화제를 첨가하여 열경화성 플라스틱의 상태로 사용되어 지는 것이 대부분이다. 경화된 에폭시 수지는 접착성, 내약품성 및 전기적 성질 등이 우수하며, 다른 종류의 단일 플라스틱에서는 이와 같은 우수한 성질을 종합적으로 보유하고 있는 것은 찾아보기 어렵다.

가장 단순한 에틸렌옥사이드도 에폭시 화합물이지만 건설재료로 사용되는 에폭시 수지는 주로 비스페놀 A(BPA) 즉, 페놀 2분자와 아세톤의 축합으로 생성된 화합물과 에피크로로하이드린 분자 속에 에폭시기를 갖는 화합물의 축합 생성물인 (polyglycidyl ether)형 수지이다. 그 기본적인 구조는 그림3과 같은 화학결합으로 되어 있으며 여기서 n은 1~4로 수지의 중합도를 나타내며 실용적인 n의 수는 최대 15까지이다.

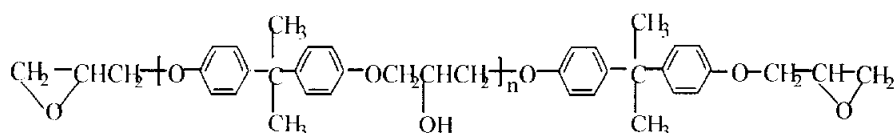


Fig. 3. The Chemical structure of epoxy resin.

5.2 에폭시 수지의 일반적인 특징

열경화성 수지는 폴리에틸렌(PE)이나 염화비닐 수지(PVC)와 같은 열가소성 수지와 대별된다. 열가소성 수지는 가열에 의해 수지가 변형이 되고 냉각시키면 다시 재생할 수 있지만 열경화성 수지는 열에 의해서 다시 재생하여 사용할 수 없으며 불가역성의 성질이 있다. 에폭시 수지는 열경화성 수지에 속한다. 에폭시 수지의 특징은 폴리에스테르 수지, 페놀수지, 요소수지, 멜라민 수지등의 열경화성 수지와 비교하여 요약하면 다음과 같다.

- (1) 경화에 있어서 수축반응이 매우 작고 휘발물이 발생하지 않아 치수안정성이 높다.
- (2) 경화수지의 전기적 성질이 우수하다.
- (3) 기계적 물성이 우수할 뿐만 아니라 형상 안정성이 매우 좋다.
- (4) 기계 가공성이 좋은 것을 만들 수 있다.
- (5) 내수성, 내약품성이 우수하며 화학 저항력이 높은 것을 만들 수 있다.
- (6) 가소성이 우수한 성질을 부여할 수 있다.
- (7) 내마모성이 우수한 성질을 부여할 수 있다.
- (8) 각종의 충전제, 예를 들면 무기, 유기, 금속분말, 모래 등을 다양하게 첨가 할 수 있다.
- (9) 금속, 목재, 시멘트, 유리, 플라스틱 등 거의 모든 것에 접착시킬 수가 있고 또한 금속과 시멘트등 이질 물질간의 접착제로 사용할 수 있다.
- (10) 저장 안정성이 높고 경화제를 첨가하지 않으면 기후, 온도에 관계없이 장기간 보존이 가능하다.

일반적으로 에폭시 수지는 중합도에 의해 상온에서 액체, 반고체상과 고체의 형태로 되어 있고, 중합의 범위에 따라 분류하여 사용한다. 이 외에 n-부틸글리시딜 에테르, 폴리글리시딜 에테르, 유기지방산 글리시딜 에스테르 등의 반응성을 함유한 액상수지나 수지를 톨루엔, 자이렌, 아세톤, MEK 등의

불화성 용제나 활성 용제에 용해하여 사용에 편리하도록 한 것도 있다.

5.3 에폭시 수지의 응용분야

에폭시 수지는 주형, 적층, 절연재, Molding powder, 접착제 등의 용도로 전기·전자 분야에 널리 이용되고 지고 있으며, 토목·건축, 분야에서는 접착, 콘크리트 라이닝, 바닥재, 도로, 방수, 그라우팅등에 응용되며, 일반 도로로는 자동차, 전기 가스기기, 기계, 강철등의 도장으로 사용되며, 선박에서는 선체, 선내탱크, 파이프, 상부구조, 기관부 등의 도장 라이닝 등 여러 분야에 사용되어지고 있다.

실 험

1. 시약 및 기기

실험에 사용된 고분자 수지는 국도화학의 에폭시 수지(YD-011X70, 에폭시 당량: 450~500, 수지함량: 70%)를 사용하였으며, 경화제로는 Goodmide계 (G5022X70, 수지함량 70%)를 사용하였다. 도전성 충전제로는 그레이프형의 구리분말[(주)동양제철화학], 판상구조의 니켈분말과 구형상의 아연분말[(株)高純度化學]을 사용하였다. 첨가제로는 BYK-Chemi사의 소포제(byk-320)를 사용하였으며, 증점제로는 일본 Kocisha제품의 sp-1000을 사용하였다. 용제로는 자이렌 1급 시약을 그대로 사용하였다. 실험에 사용되어진 매트릭스 재료들을 표1에 나타냈으며, 충전제의 형상을 그림4에 나타내었다.

Table. 1 The materials of conductive composites matrix

	에폭시수지	경화제	증점제	소포제	용제
당량	450~500	-	-	-	-
용제함량	30%	30%	-	-	-
제품명	YD-011X70	G5022X70	sp-1000	byk-320	Xylene
제조사	국도화학	국도화학	Kocisha	BYK-Chemie	동양화학

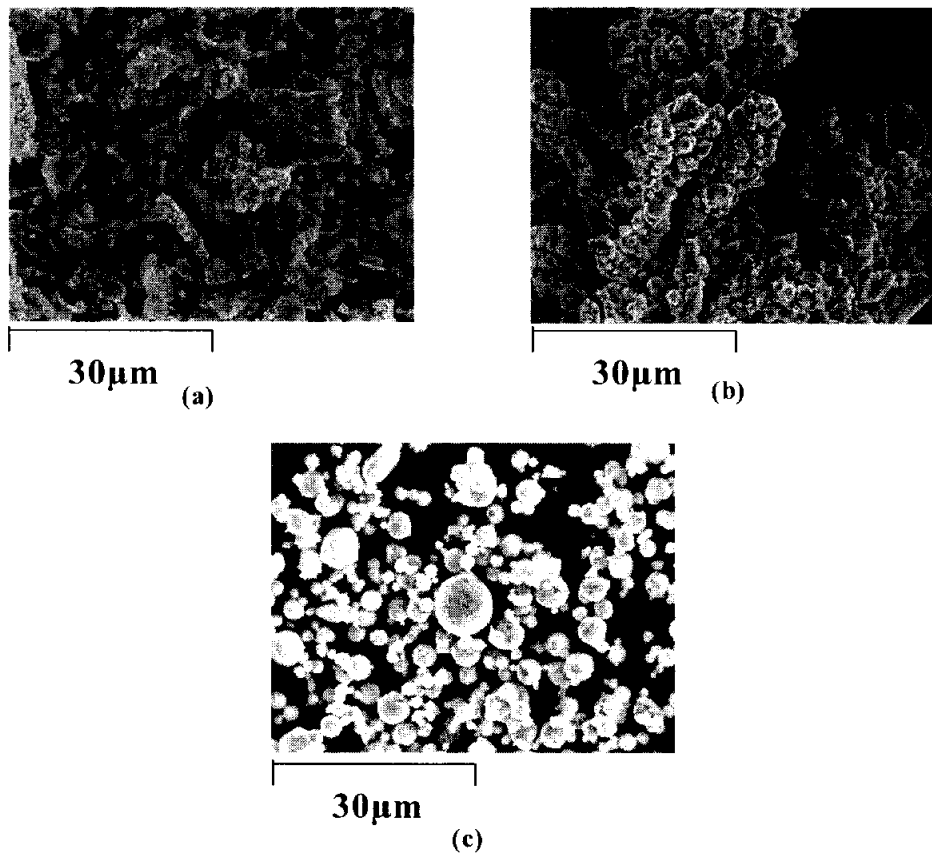


Fig. 4. Microstructure of conductive filler :

(a) nickel powder, (b) copper powder, (c) zinc powder

분말을 고분자 매트릭스 내에 분산시키기 위해 사용된 분산기는 독일 VMA-GETZMANN사의 GHBH-D-51580을 사용하였으며, Scanning Electron Microscopy(SEM, JSM840A)을 사용하여 매트릭스 내에 충전제의 분산상태를 확인하였다. 또한 Lorsta-GP(MCP-T600, Mizubish)의 Four point probe를 사용하여 복합재료의 전기 저항 값을 측정하였다. 아울러 Dynamic Ultra Micro Hardness Tester(日本 SHIMADZU, DUH-W201S)를 사용하여 복합재료의 초미세 경도를 측정하였으며, PERKIN ELMER사의 Themogravimetric Analyzer TGA7 기기를 사용하여 복합체의 열적 성질도

비교해 보았다.

2. 전도성 복합체의 제조

용제함량이 30%인 YD-011X70 에폭시 수지와 용제함량 30% 경화제인 G5022X70을 약 7:3의 비율이 되도록 혼합한 후에 첨가제로 밀도가 큰 금속 분말이 복합체에 침전하지 않도록 증점제(sp-1000)를 소량 첨가하였으며 제조 후 발생하는 기포를 억제하기 위하여 소포제(byk-320)을 소량 혼합하였다. 주재와 경화제 및 첨가제를 충분히 교반시켜준 후에 금속 분말을 복합재료 전체 함량에서 50~80wt%까지 주입하여 분산시켰다. 전도성 충전제의 충전 함량비는 용제 함량과 증점제, 소포제 함량을 제외한 순수한 매트릭스(에폭시 수지+경화제)와의 함량비를 나타내었다.

고속 분산기를 사용하여 4000rpm으로 20분간 분산시켜 미세한 입자로 금속 분말을 분산시켰다.

사용되어진 분말의 비중은 니켈의 경우 8.902, 구리의 경우는 8.96, 아연은 7.113이다. 매트릭스 내에 충전제를 분산시켜 경화시키는 과정에서 고분자 수지보다 밀도가 높은 금속 분말이 침전하는 것을 방지하기 위하여 소량의 증점제를 첨가하였다. 나타내었다. 표2~표4는 전도성 복합체의 충전제 조성별로 나타내었다.

Table. 2 The formulation of nickel/epoxy composites

sample	에폭시수지(g)	경화제(g)	증점제(g)	소포제(g)	용제(g)	니켈분말(g)
50wt% composites	24.99	10.01	1.5	0.1	15	35.0
55wt% composites	24.99	10.01	1.5	0.1	15	42.8
57wt% composites	24.99	10.01	1.5	0.1	15	46.4
60wt% composites	24.99	10.01	1.5	0.1	15	52.5
62wt% composites	24.99	10.01	1.5	0.1	15	57.1
63wt% composites	24.99	10.01	1.5	0.1	15	59.6
65wt% composites	24.99	10.01	1.5	0.1	15	65.0
70wt% composites	24.99	10.01	1.5	0.1	15	81.7
75wt% composites	24.99	10.01	1.5	0.1	15	105.0
80wt% composites	24.99	10.01	1.5	0.1	15	140.0

Table. 3 The formulation of copper/epoxy composites

sample	에폭시수지(g)	경화제(g)	증점제(g)	소포제(g)	용제(g)	구리분말(g)
50wt% composites	24.99	10.01	1.5	0.1	15	35.0
55wt% composites	24.99	10.01	1.5	0.1	15	42.8
60wt% composites	24.99	10.01	1.5	0.1	15	52.5
65wt% composites	24.99	10.01	1.5	0.1	15	65.0
70wt% composites	24.99	10.01	1.5	0.1	15	81.7
72wt% composites	24.99	10.01	1.5	0.1	15	90.0
73wt% composites	24.99	10.01	1.5	0.1	15	94.6
75wt% composites	24.99	10.01	1.5	0.1	15	105.0
80wt% composites	24.99	10.01	1.5	0.1	15	140.0

Table. 4 The formulation of zinc/epoxy composites

sample	에폭시수지(g)	경화제(g)	증점제(g)	소포제(g)	용제(g)	아연분말(g)
50wt% composites	24.99	10.01	1.5	0.1	15	35.0
55wt% composites	24.99	10.01	1.5	0.1	15	42.8
60wt% composites	24.99	10.01	1.5	0.1	15	52.5
65wt% composites	24.99	10.01	1.5	0.1	15	65.0
70wt% composites	24.99	10.01	1.5	0.1	15	81.7
75wt% composites	24.99	10.01	1.5	0.1	15	105.0
76wt% composites	24.99	10.01	1.5	0.1	15	110.8
78wt% composites	24.99	10.01	1.5	0.1	15	124.1
80wt% composites	24.99	10.01	1.5	0.1	15	140.0

3. 전도성 복합체의 도막 제조

각종 충전제 및 함량별 도전성 복합재료의 도막은 Teflon으로 코팅된 금속 판위에 0.7T 두께의 강판을 양옆으로 고정시킨 후 그 사이에 혼합된 복합재료를 도포한 후 유리봉으로 밀어 약 30분간 상온에서 방치하여 예비건조시킨 다음, 50℃에서 12시간 완전 경화시켜 두께가 0.40~0.45mm의 도막을 제조하였다. 그림5는 이번 실험 과정을 그림으로 도식화 하였다.

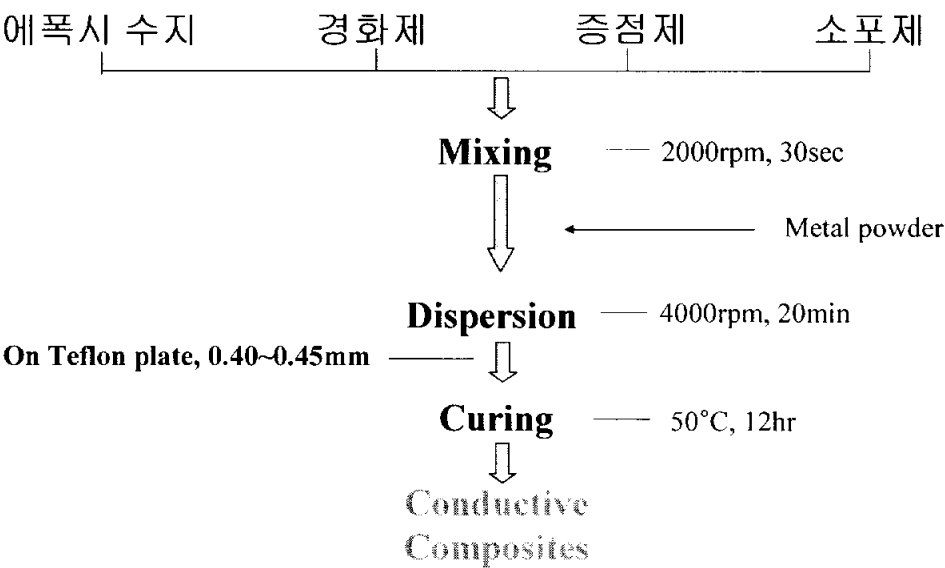


Fig. 5. Flow diagram for experimental procedure.

4. 전도성 복합체의 체적 고유 저항 측정

Loresta-GP(MCP-T600)를 사용하여 각종 시료 도막을 1000 X 1000mm 크기로 절단하여 Four point probe 단자위에 올려놓은 다음 5회 반복하여 평균치를 얻었다.

5. 전도성 복합체의 미세구조

고분자 매트릭스 내에 전도성 분말의 분산상태를 확인하기 위하여 제조된 복합체 필름을 액체질소에 냉각시킨 후 절단하여 파단면을 SEM으로 관찰하였다.

6. 전도성 복합체의 초미세경도

전도성 복합체의 경도를 알아보기 위하여 시료를 150*150mm로 절단하여 Dynamic ultra hardness tester(일본 SHIMADZU, DUH-W201S)를 사용하여 경도를 측정하였다. Loading time은 1(0.145000[gf/sec])로 하였고, DHT각도는 115°, Test force는 1.000[gf]로 하여 1개의 시료에 5회 반복 측정하여 평균값을 구하였다.

7. 전도성 복합체의 열적 성질(TGA) 측정

복합체 도막의 열적 안정성은 PERKIN ELMER사의 Thermogravimetric Analyzer TGA7을 사용하여 질소분위기에서 50℃~700℃까지 측정하였다.

결 과 및 고 찰

1. 니켈/에폭시 복합체

1-1 니켈/에폭시 복합체의 체적 전기 저항

그림6 에서 보는바와 같이 니켈/에폭시 복합체의 경우 에폭시 매트릭스 내 니켈 분말의 함량비가 50~80wt% 일 때 체적 전기 저항은 $4.32 \times 10^6 \sim 1.30 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 의 범위였다.

에폭시 매트릭스 내의 니켈 분말의 함량비가 증가할수록 복합재료의 체적 전기 저항 값은 감소함을 알 수 있다. 함량비가 55wt%이하까지 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 정도의 비교적 높은 저항 값을 나타내었다.

함량비가 55wt% 이상의 조성부터는 폴리머내에 니켈분말의 연속적인 통로가 형성되어 저항 값이 급격히 감소하는 lower 관투전이 영역이 나타나기 시작했다.

함량비가 55~62wt% 사이까지의 조성에서는 전기 저항 값이 급격히 감소하다가 함량비가 62wt% 지점부터는 입자와 네트워크 내에 전도 입자의 수가 두 번째 임계점인 upper 관투전이 영역에 도달하게 되었다.

62wt% 이상의 조성에서는 충전제 네트워크의 수만 증가하므로 전기저항의 변화는 완만한 곡선을 이루게 되었다.

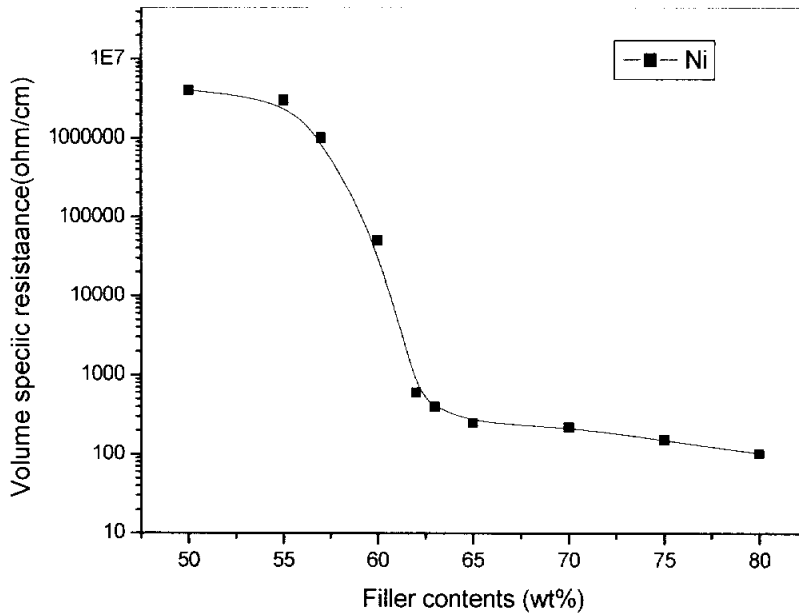


Fig. 6. Volume specific resistance versus filler contents for epoxy and nickel powder.

1-2 니켈/에폭시 복합체의 미세구조

니켈/에폭시 복합체를 형태학적으로 분석하여 보면 고분자 매트릭스 내에 판상 모양의 니켈 분말이 분산과정 중에 서로 엉켜져 있는 모습을 lower 관투전이 영역과 upper 관투전이 영역을 관찰 할 수 있다.

그림7에서 (a)는 복합체 전체 함량의 50wt%의 함량이고 (b)는 55wt%, (c)는 60wt%, (d)는 62wt%, (e)는 70wt%인 복합체의 파단면을 나타낸 것이다. 충전제의 함량이 증가 할수록 매트릭스 내에 니켈분말이 차지하는 면적이 넓어짐을 알 수 있다. 이는 매트릭스 내 니켈분말 함량의 증가는 분말간의 간

격이 좁아짐으로써 전자의 이동이 용이하여 저항 값이 떨어진 것으로 판단된다.

그림8은 Back scattered image(BSI)를 나타내는 것으로 검은 부분은 매트릭스 이고 흰 부분은 충전체로서 매트릭스와 분말의 명암이 확연히 틀림으로써 매트릭스 내 분말의 분산된 모양을 정확히 식별 할 수 있다.

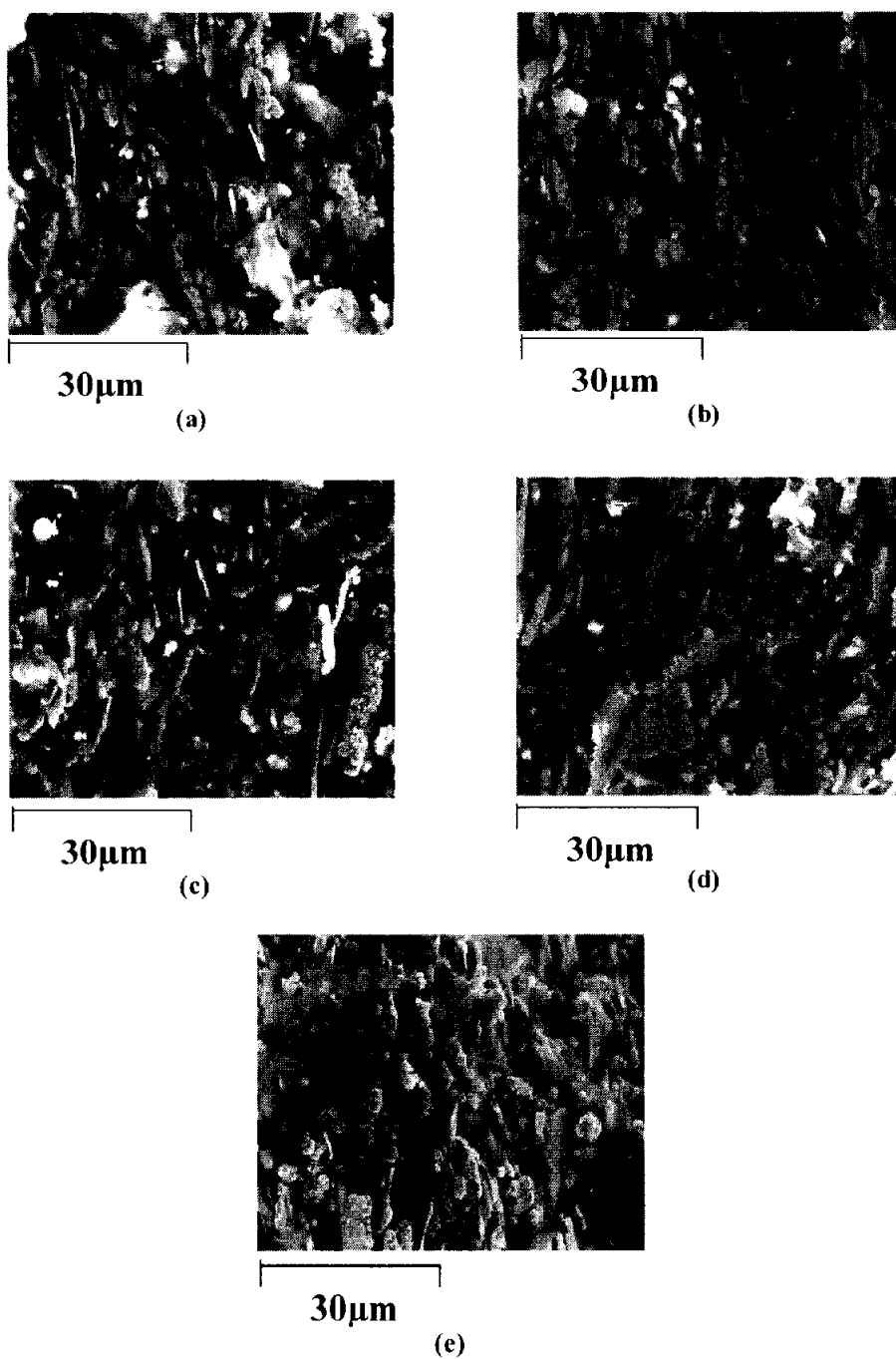


Fig. 7. SEM micrographs of nickel/epoxy composites :
 (a) 50wt% (b) 55wt% (c) 60wt% (d) 62wt% (e) 70wt%

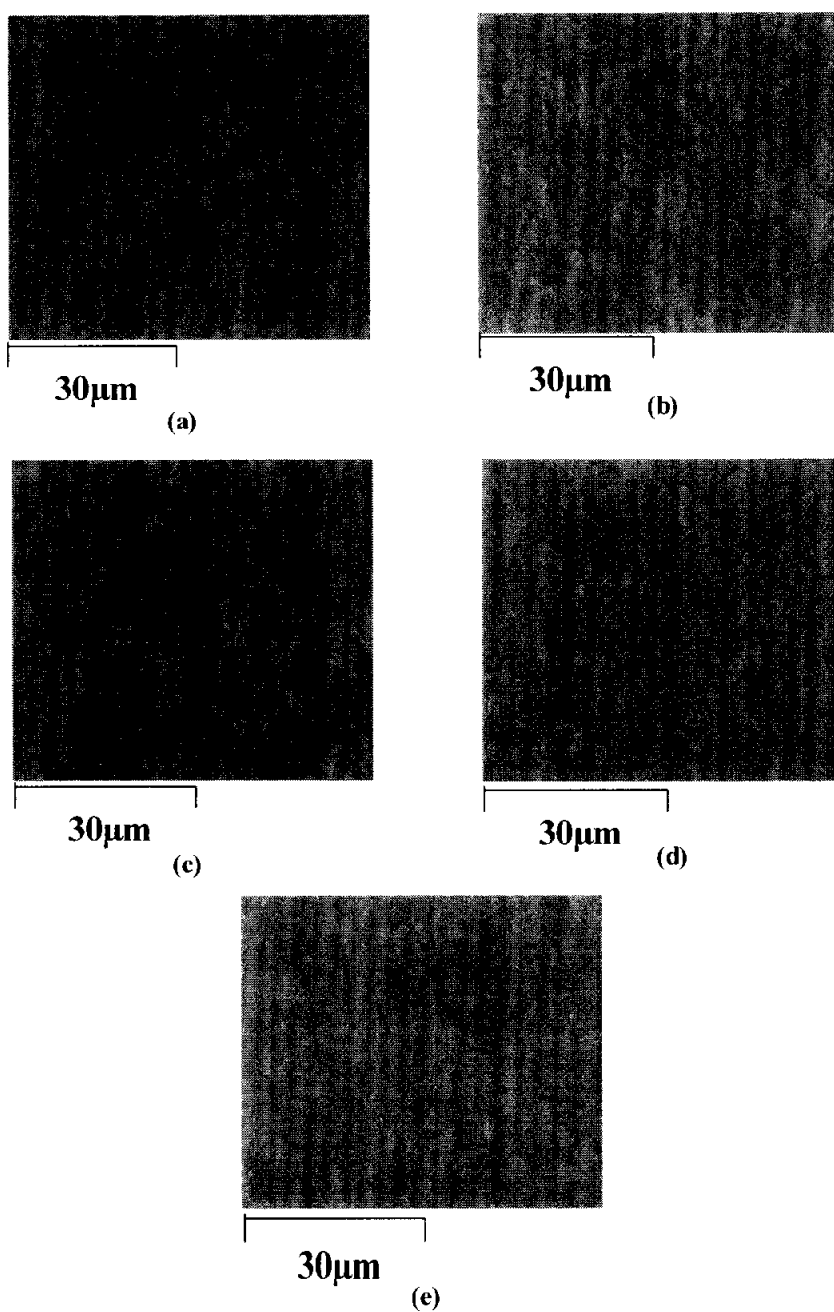


Fig. 8. SEM micrographs of nickel/epoxy composites

(Back scattered image) :

(a) 50wt% (b) 55wt% (c) 60wt% (d) 62wt% (e) 70wt%

1-3 니켈/에폭시 복합체의 초미세경도

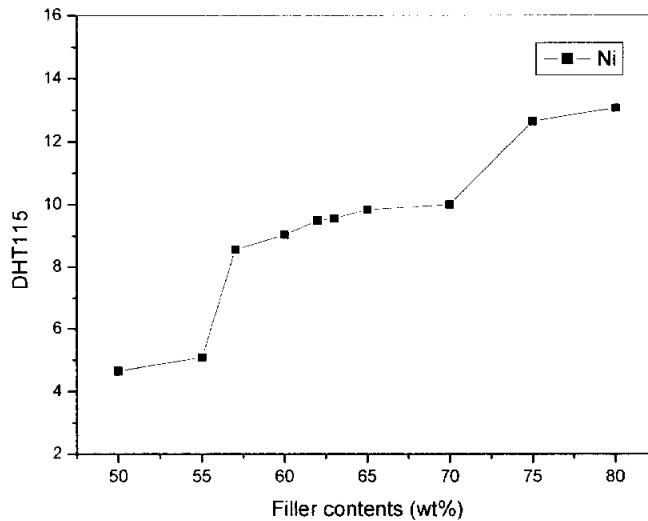


Fig. 9. Microhardness test for nickel/epoxy composites.

그림9는 니켈/에폭시 복합체의 초미세 경도를 나타내었다. 고분자 매트릭스 내에 니켈분말의 함량이 증가 할수록 복합체의 미세 경도도 서서히 증가함을 알 수 있다. 니켈/에폭시 복합체의 미세경도는 50~80wt% 함량에서 경도 값은 4.666~13.074의 값을 나타내었다.

이는 고분자 매트릭스 내에 분산되어 있는 니켈분말 간의 보강효과에 의해 경도가 증가한 것으로 생각되어진다.

1-4 니켈/에폭시 복합체의 열적 성질

그림10은 복합체의 열적 성질을 나타낸 그림이다. 350℃까지는 복합체가 어느 정도의 안정을 유지하다가 약 350℃에서 470℃사이에 급격히 질량이 감

소함을 알 수 있다. 매트릭스 내 분말 함량이 70wt%인 니켈/에폭시 복합체의 경우 약 23wt%의 무게 감량이 나타났으며 분말 함량 60wt% 복합체의 경우는 약 30wt%, 분말 함량 50wt%는 약 35wt%의 무게 감량이 있었다. 그러나 다시 470℃ 이상에서는 무게 질량의 변화가 거의 일어나지 않았다. 이는 350℃에서 470℃ 사이에서는 금속인 니켈 분말에 비해 상대적으로 열적으로 약한 에폭시 수지의 분해가 일어난 것으로 생각된다.

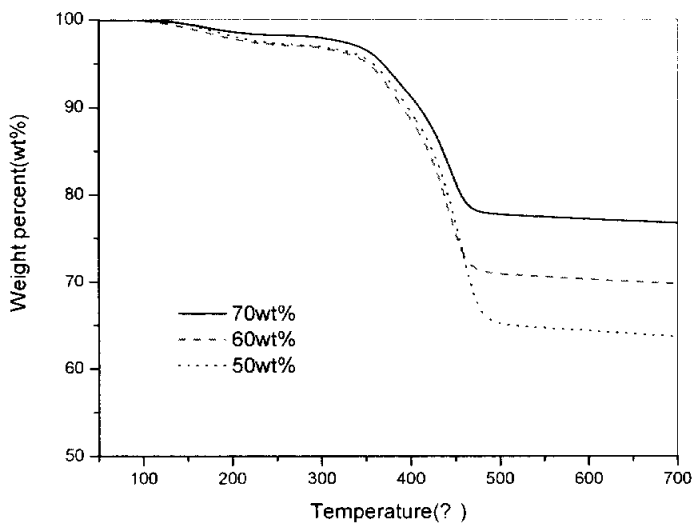


Fig. 10. TGA diagram for Ni/epoxy composites

2. 구리/에폭시 복합체

2-1 구리/에폭시 복합체의 체적 전기 저항

그림11 에서 보는바와 같이 구리/에폭시 복합체의 경우 epoxy 매트릭스 내 구리 분말의 함량비가 50~80wt% 일 때 체적 전기 저항은 $5.00 \times 10^6 \sim$

1.65x10² Ω·cm의 범위를 나타내었다.

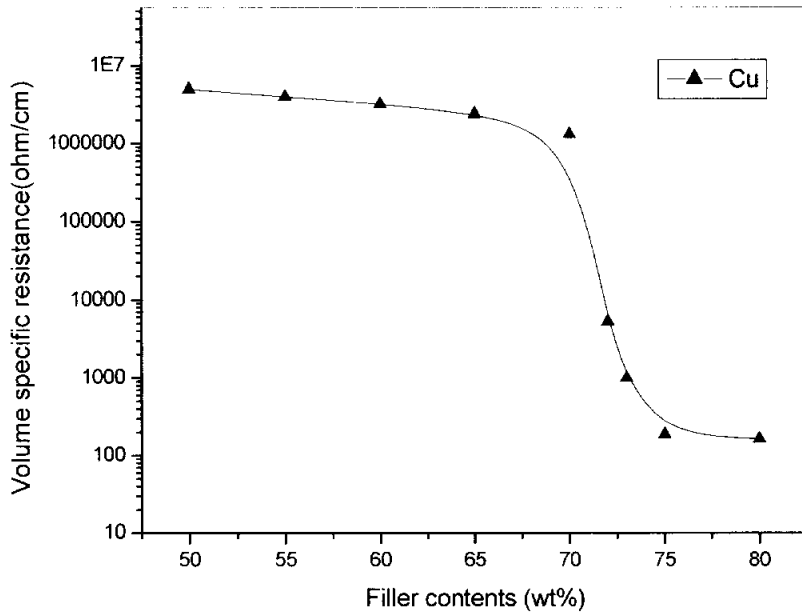


Fig. 11. Volume specific resistance versus filler contents for epoxy and copper powder

에폭시 매트릭스 내의 구리분말의 함량비가 증가 할수록 니켈/에폭시 복합 재료와 마찬가지로 체적 전기 저항 값은 감소함을 알 수 있다. 니켈/에폭시 복합재료와는 달리 분말의 함량비가 70wt%까지는 10⁶ Ω·cm정도의 비교적 높은 저항 값을 나타내었다.

니켈/에폭시 복합재료의 경우 lower 관투전이 영역이 55wt%지점에서 시작 함과는 달리 구리/에폭시 복합재료에 있어서는 함량비가 70wt% 이상의 조성 부터 lower 관투전이 영역이 나타나기 시작했다.

함량비가 70~75wt% 사이까지의 조성에서는 전기 저항 값이 급격히 감소

하다가 함량비가 75wt% 지점부터는 입자와 네트워크 내에 전도 입자의 수가 두 번째 임계점인 upper 관투전이 영역에 도달하게 되었다.

75wt% 이상의 조성에서는 충전제 네트워크의 수만 증가하므로 전기저항의 변화는 완만한 곡선을 보여준다.

2-2 구리/에폭시 복합체의 미세구조

구리/에폭시 복합체를 형태학적으로 분석하여 보면 고분자 매트릭스 내에 그레이프형의 구리 분말이 분산과정 중에 서로 엉켜져 있는 모습을 lower 관투전이 영역과 upper 관투전이 영역을 관찰해 보았다.

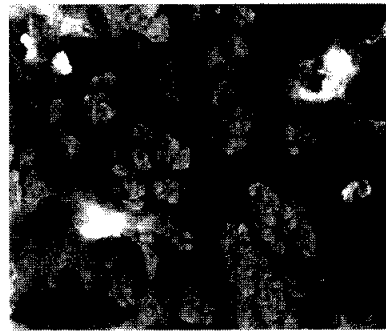
그림12에서 (a)는 복합체 전체 함량의 62wt%의 함량이고 (b)는 70wt%, (c)는 73wt%, (d)는 75wt%, (e)는 80wt%인 복합체의 파단면을 SEM으로 나타낸 것이다. 충전제의 함량이 증가 할수록 매트릭스 내에 충전제가 차지하는 면적이 넓어짐을 알 수 있다. 이는 매트릭스 내 구리 분말 함량의 증가는 분말 간의 간격이 좁아짐으로써 전자의 이동이 용이하여 저항 값이 떨어진 것으로 판단된다.

그림13은 Back scattered image를 나타내는 것으로 검은 부분은 매트릭스이고 흰 부분은 충전제로서 매트릭스와 분말의 명암이 확연히 틀림으로써 매트릭스 내 분말의 분산된 모양을 정확히 식별 할 수 있다.



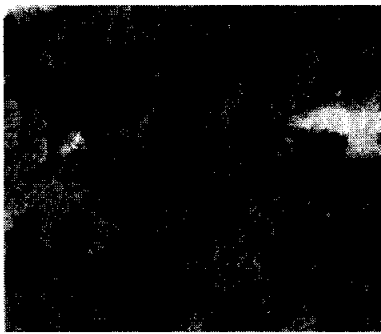
30μm

(a)



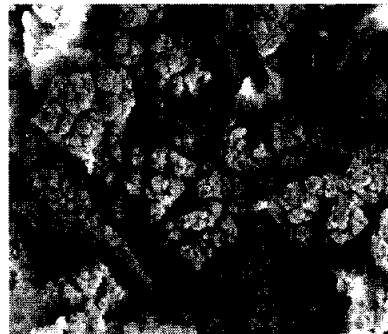
30μm

(b)



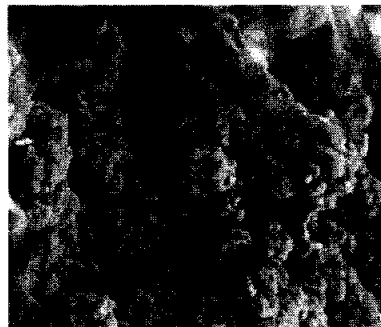
30μm

(c)



30μm

(d)



30μm

(e)

Fig. 12. SEM micrographs of copper/epoxy composites.

(a) 62wt% (b) 70wt% (c) 73wt% (d) 75wt% (e) 80wt%

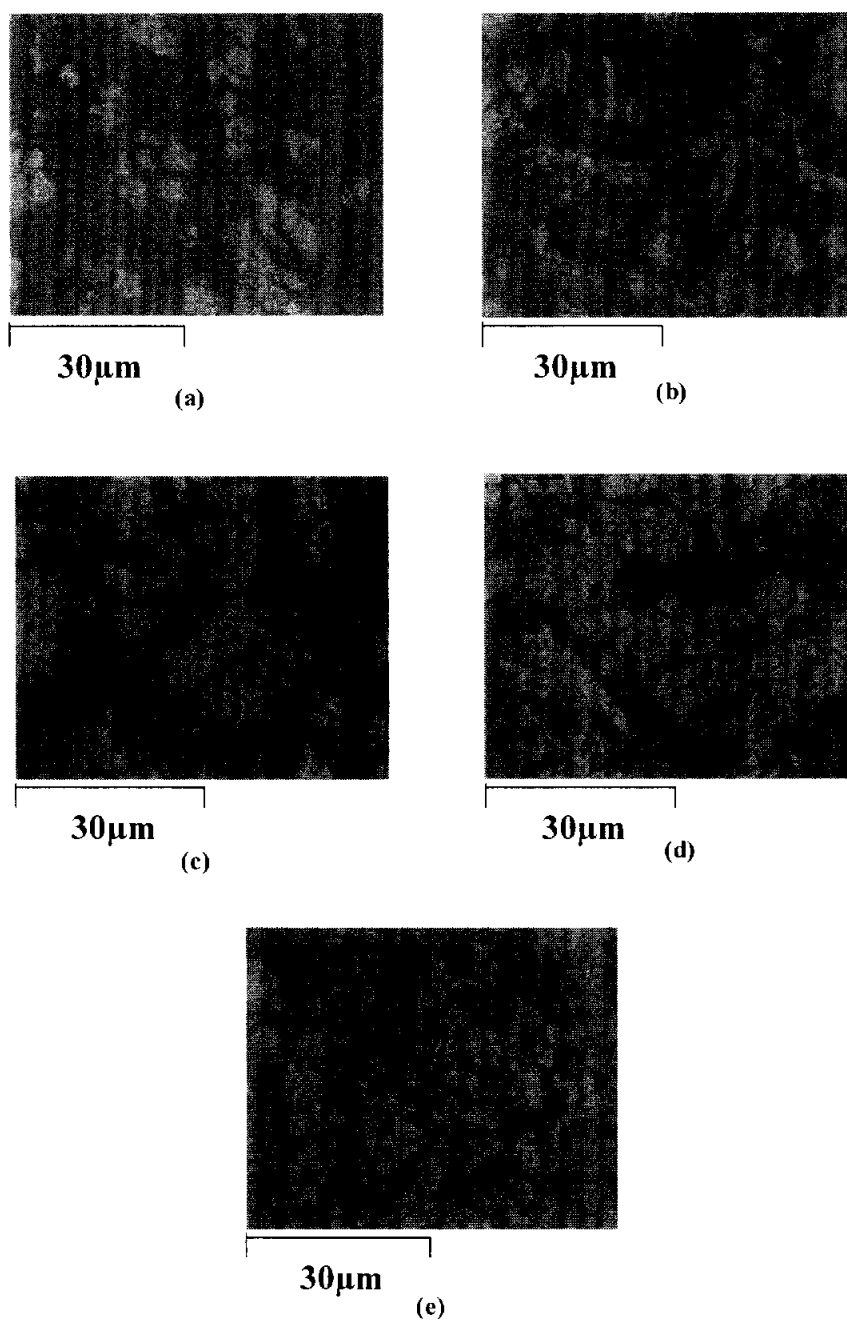


Fig. 13. SEM micrographs of copper/epoxy composites
(Back scattered image) :

(a) 62wt% (b) 70wt% (c) 73wt% (d) 75wt% (e) 80wt%

2 3 구리/에폭시 복합체의 초미세경도

그림14는 구리/에폭시 복합체의 초미세경도를 나타내는 것이다. 그림에서 보는바와 같이 고분자 매트릭스 내에 구리분말의 함량이 증가 할수록 복합체의 미세경도도 서서히 증가함을 알 수 있다. 구리/에폭시 복합체는 미세경도 값이 매트릭스 내 분말 함량 50~80wt%에서 3.065~13.325를 나타내었다. 특히 분말 함량이 65wt%에서 76wt% 사이에서 경도가 급격히 증가하는 모습을 볼 수 있다. 이는 구리/에폭시 복합체에서 전기 저항 값이 급격히 변하는 lower 관통전이 영역과 upper 관통전이 영역에서의 함량비와 흡사하다. 이는 고분자 매트릭스 내에 분산되어 있는 구리분말 간의 보강 효과에 의해 경도가 증가한 것으로 생각되어진다.

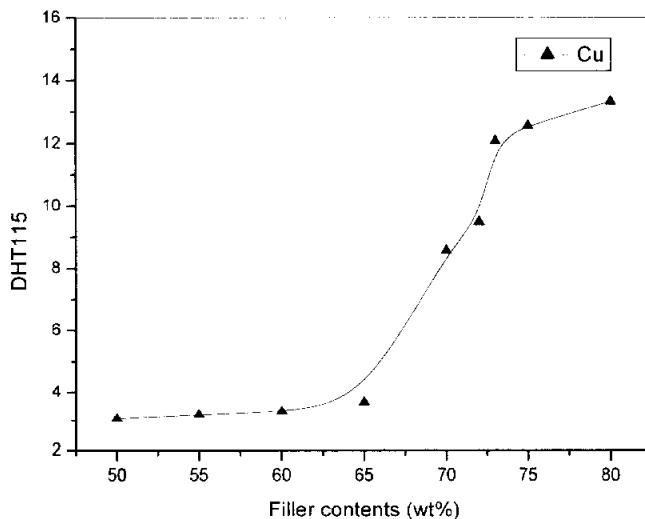


Fig. 14. Microhardness test for copper/epoxy composites.

2-4 구리/에폭시 복합체의 열적 성질

그림15는 열적 안정성을 보기 위한 TGA 그래프이다. 그림에서 보는바와 같이 370℃까지는 복합체가 어느 정도의 안정을 유지하다가 약 370℃에서 470℃사이에 급격히 무게가 감소함을 알 수 있다. 그러나 다시 470℃이상의 온도에서 온도가 증가함에 따라 무게 감량비가 일정함을 알 수 있다.

구리분말 함량 80wt%인 복합체의 경우 약 18wt%의 무게 감량이 생겼으며 75wt% 복합체는 21wt%, 분말 함량 72wt% 복합체는 22wt%, 분말 함량 70wt% 복합체는 24wt%, 분말 함량 65wt% 복합체는 약 27wt%의 무게 손실이 발생하였다.

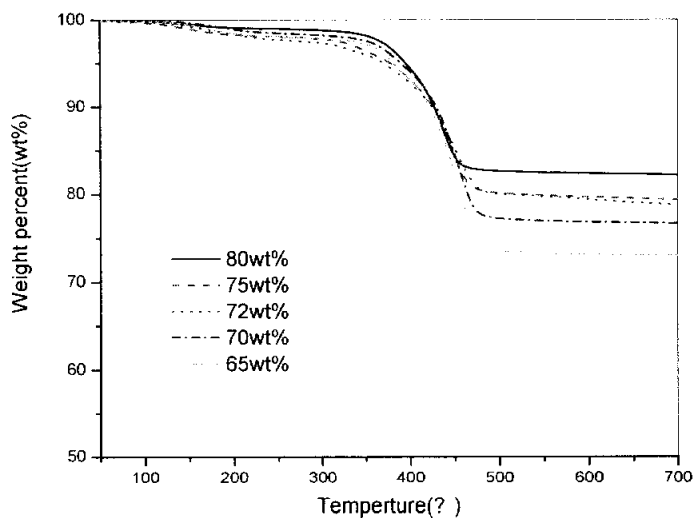


Fig. 15. TGA diagram for copper/epoxy composites.

이는 370℃에서 470℃사이에서의 무게감량은 고분자의 무게 감량이며 450℃ 이후의 무게는 구리 분말의 무게인 것으로 판단되어 진다.

니켈/에폭시 복합체의 경우와 마찬가지로 비슷한 온도에서 무게 손실이 발생하는 것으로 미루어 볼 때 370℃~470℃에서의 무게 손실은 에폭시 수지의 무게 손실로 보아진다.

3. 아연/에폭시 복합체

3-1 아연/에폭시 복합체의 체적 전기 저항

그림16에서 보듯이 아연/에폭시 복합체의 경우 다른 복합재료와 마찬가지로 에폭시 매트릭스 내 아연분말의 함량비가 50~80wt% 일 때 체적 전기 저항은 $8.80 \times 10^6 \sim 4.40 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 의 범위를 나타내었다.

에폭시 매트릭스 내의 아연분말의 함량비가 증가 할수록 복합재료의 체적 전기 저항 값은 감소함을 알 수 있다. 함량비가 70wt%까지는 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 이상의 비교적 높은 저항 값을 나타내었다.

함량비가 70wt% 이상의 조성부터는 폴리머 내에 분말의 연속적인 통로가 형성되어 저항 값이 급격히 감소하는 lower 관투전이 영역이 나타나기 시작했다.

함량비가 70~78wt% 사이까지의 조성에서는 전기 저항 값이 급격히 감소하다가 함량비가 78wt% 지점부터는 입자와 네트워크 내에 전도 입자의 수가 두 번째 임계점인 upper 관투전이 영역에 도달하게 되었다.

78wt% 이상의 조성에서는 필러 네트워크의 수만 증가하므로 전기저항의 변화는 완만한 곡선을 이루게 되었다.

아연/에폭시 복합체의 전기 전도도는 많은 함량의 분말을 첨가하여도 다른

복합체에 비해 떨어지는 것으로 나타났다.

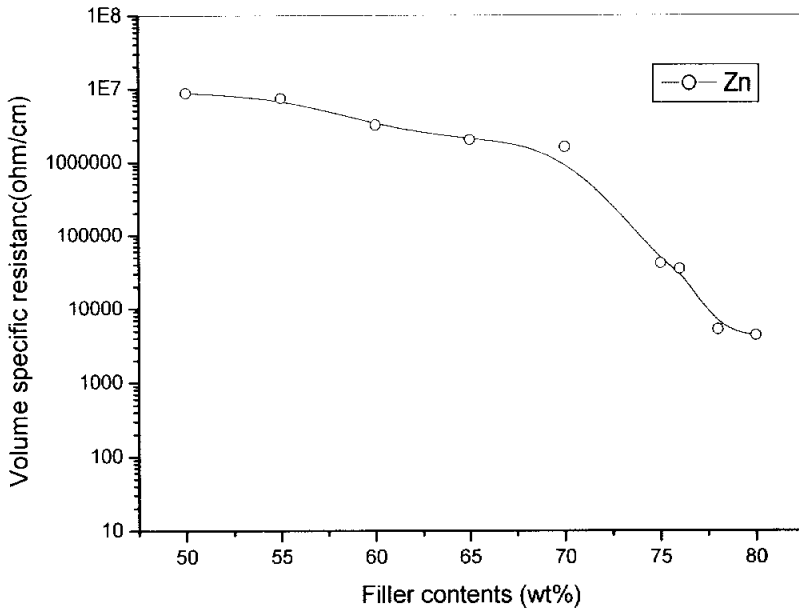


Fig. 16. Volume specific resistance versus filler contents for epoxy and zinc powder

3 2 아연/에폭시 복합체의 미세구조

구형의 아연 분말을 매트릭스 내에 분산시킨 복합재료의 단면을 그림17에 나타내었다. (a)는 분말 함량 65wt%, (b)는 70wt%, (c)는 74wt%, (d)는 78wt%, (e)는 80wt%의 함량으로 제조된 복합재료의 파단면을 각각 나타내었다.

함량이 증가할수록 매트릭스 내에 아연분말이 차지하는 표면적이 증가함으

로써 전자가 이동할 수 있는 연속적인 통로가 만들어지게 됨을 알 수 있다.

그림18은 Back scattered image를 나타내는 것으로 검은 부분은 매트릭스이고 흰 부분은 충전제로서 매트릭스와 분말의 명암이 확연히 틀림으로써 매트릭스 내 분말의 분산된 모양을 정확히 식별 할 수 있다.

lower 관투전이 영역이 발견되는 분말함량 70wt%에서부터 아연 분말이 밀집되기 시작하여 관투전이 현상이 일어남을 알 수 있다.

upper 관투전이 지점인 분말 함량 78wt% 지점부터는 매트릭스 내 분말이 차지하는 표면적은 증가하지만 더 이상 체적 전기 저항에는 영향을 주지 않은 것으로 생각되어진다.

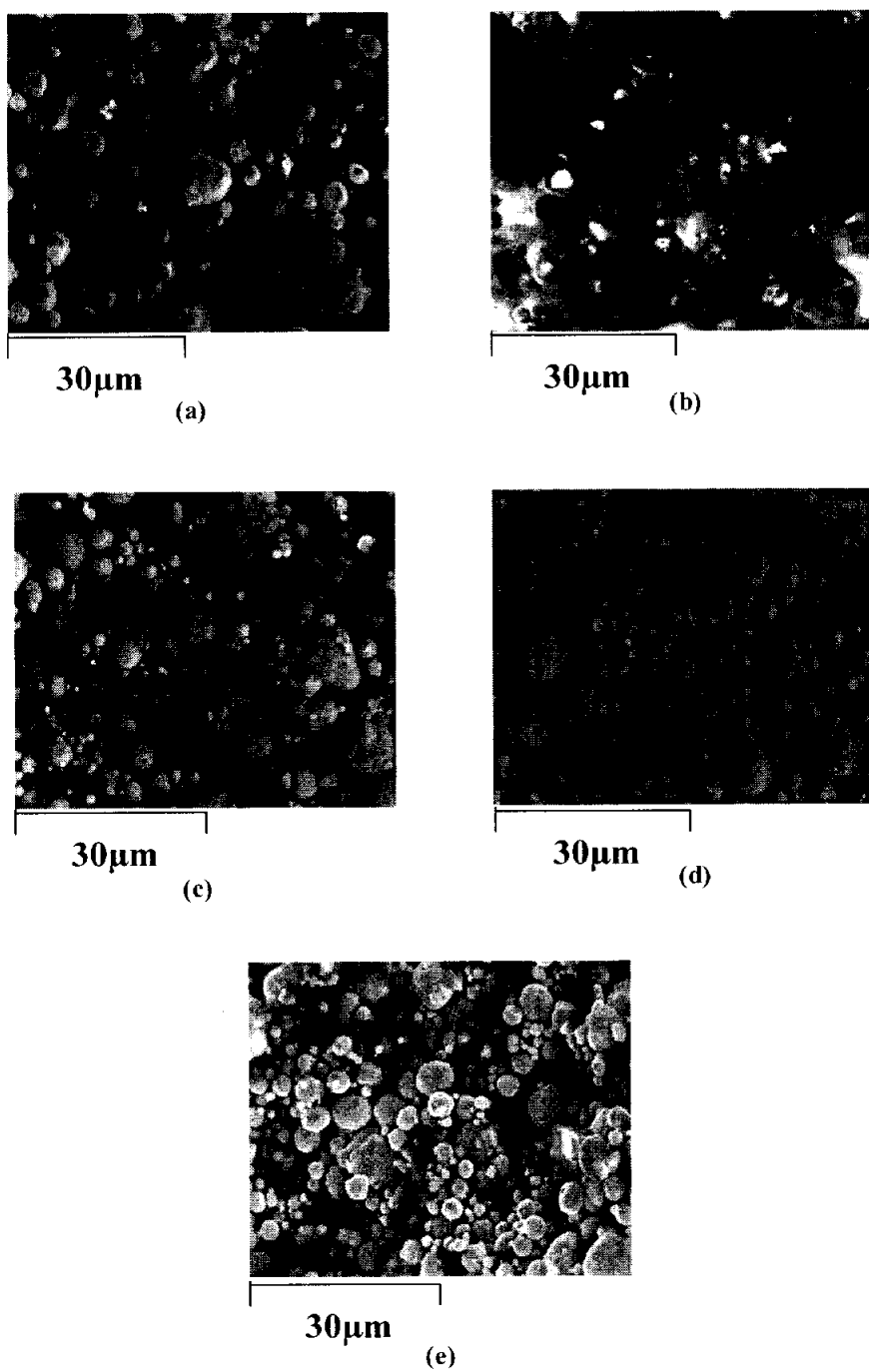


Fig. 17. SEM micrographs of zinc/epoxy composites.
(a) 65wt% (b) 70wt% (c) 74wt% (d) 78wt% (e) 80wt%

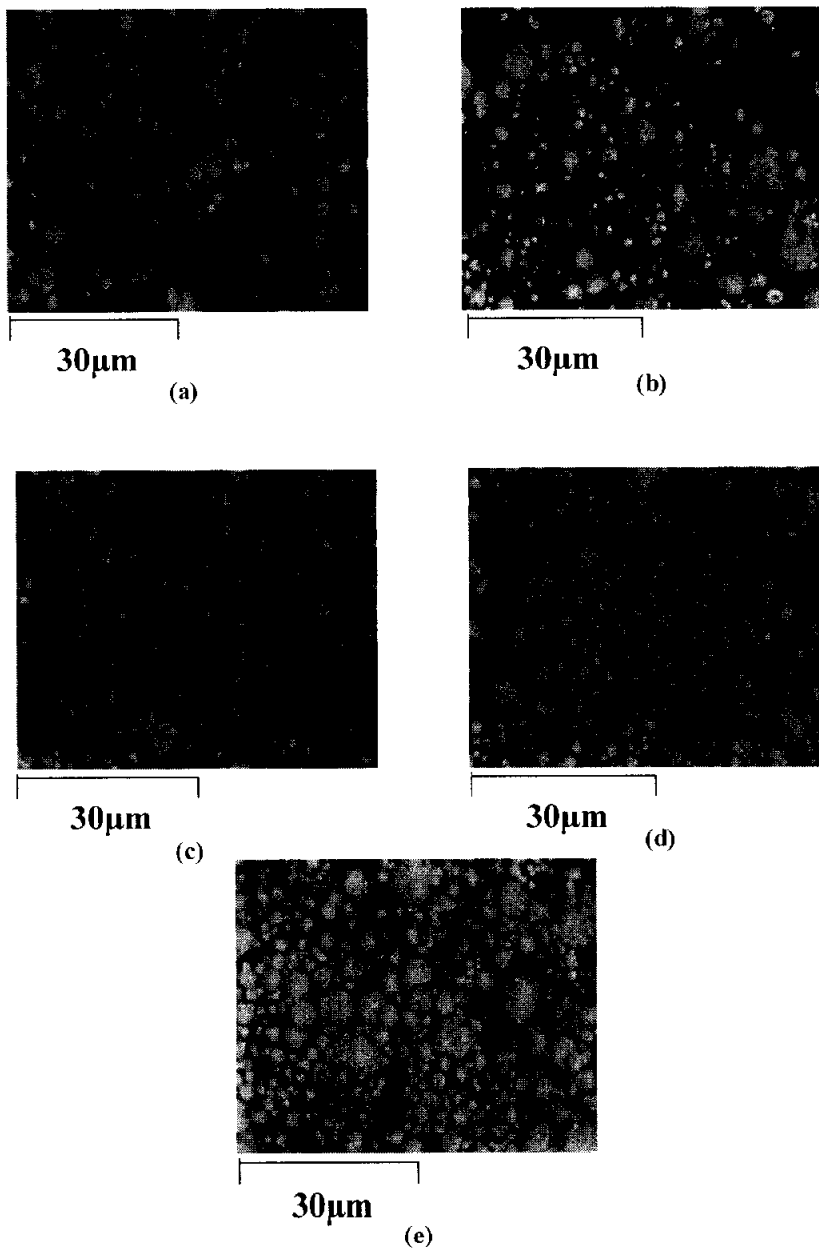


Fig. 18. SEM micrographs of zinc/epoxy composites :
(Back scattered image)

(a) 65wt% (b) 70wt% (c) 74wt% (d) 78wt% (e) 80wt%

3.3 아연/에폭시 복합체의 초미세경도

그림19 에서 알 수 있듯이 고분자 매트릭스 내에 아연 분말의 함량이 증가할수록 복합체의 미세 경도도 서서히 증가함을 알 수 있다. 분말 함량 50~80wt%에서의 미세경도 값은 5.021~8.230의 값을 나타내었다. 이는 고분자 매트릭스 내에 분산되어 있는 아연분말 간의 보강효과에 의해 경도가 증가한 것으로 생각되어진다.

하지만 그림19에서 확인 할 수 있듯이 다른 복합재료에 비해 분말의 함량에 따른 경도의 증가의 기울기는 완만한 것으로 나타나며, 경도 또한 니켈/에폭시, 구리/에폭시 복합재료에 비해 상대적으로 떨어지는 것으로 나타났다.

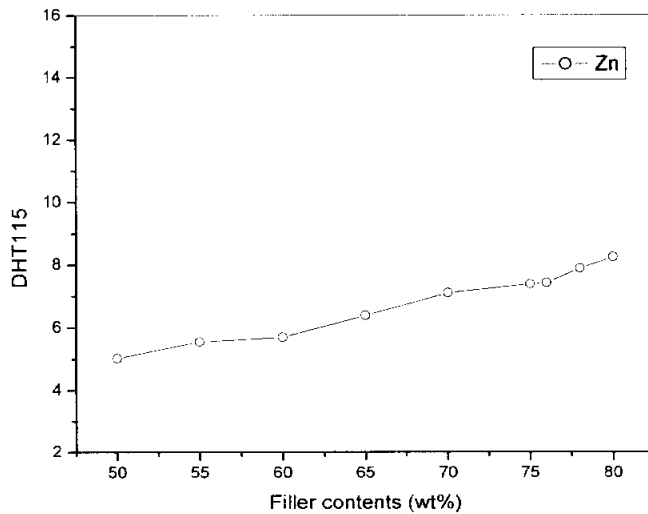


Fig. 19. Microhardness test for zinc/epoxy composites.

3-4 아연/에폭시 복합체의 열적 성질

열의 증가에 따른 복합체의 무게 변화를 비교해 본 결과 그림 20 에서 알 수 있듯이 400℃까지는 복합체가 어느 정도의 안정을 유지하다가 약 400℃에서 470℃사이에 급격히 질량이 감소함을 알 수 있다. 그러나 다시 470℃이상에서는 다시 안정을 찾은 것을 알 수 있다. 분말 함량 80wt% 복합체의 경우 약 15wt%의 무게 손실이 있었으며, 분말 함량 78wt% 복합체는 18wt%, 분말 함량 74wt% 복합체는 23wt%, 분말 함량 70wt% 복합체는 25wt%, 분말 함량 65wt%는 약 34wt%의 무게 손실이 있었다.

이는 400℃에서 470℃사이에서의 무게감량은 에폭시 수지의 무게 감량이며 450℃ 이후의 무게는 아연 분말의 무게인 것으로 생각되어진다.

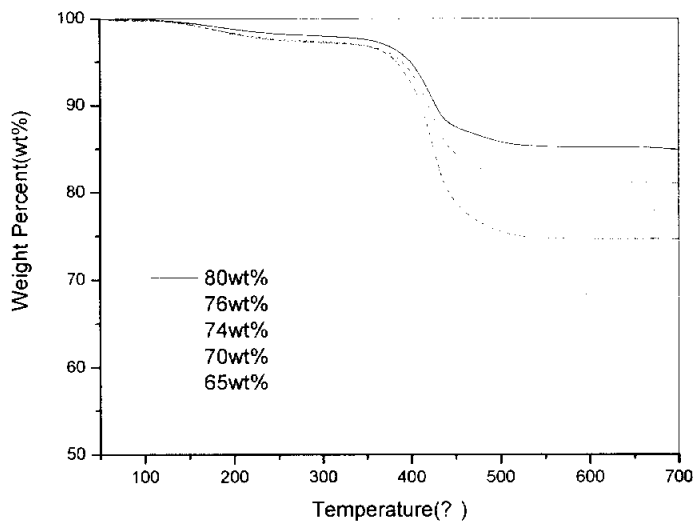


Fig. 20. TGA diagram for Zn/epoxy composites.

결 론

절연체인 에폭시 수지에 전도성 충전제인 니켈 분말, 구리 분말, 아연 분말을 각각 수지 내에 분산시켜 전도성 복합재료를 제조하였다. 충전제의 종류 및 함량별 체적 전기저항과 미세경도, 열적 성질 등을 조사해 보았다.

니켈/에폭시 복합체의 경우 체적 전기저항은 $4.32 \times 10^6 \sim 1.30 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 의 범위를 나타내었다. 분말 함량 55wt%이하인 복합재료의 경우 체적 전기 저항은 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 이상의 비교적 높은 저항 값을 나타냈으나 lower 관투전이 영역이 나타나는 55wt%에서 upper 관투전이 영역인 62wt%까지 체적 전기 저항 값이 급격하게 감소하여 분말 함량 80wt%에서는 $1.3 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 까지 측정되었다. 이는 분말 함량 55wt% 이상에서부터 전자가 잘 이동할 수 있는 통로가 만들어진 것으로 보인다. 하지만 분말 함량이 62wt% 이상에서는 매트릭스 내의 분말 함량만 늘어날 뿐 체적 저항의 감소에는 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 니켈/에폭시 복합체의 DHT 값은 4.666~13.074로 나타났다. 이 역시 매트릭스 내 분말의 함량이 증가할수록 복합체의 DHT 값은 증가하는 것으로 나타났다. 이는 고분자 매트릭스 내에 분말 간의 보강효과에 의해 경도가 증가한 것으로 보인다. 니켈/에폭시 복합체의 열적 안정성은 350~470℃ 사이에서 매트릭스로 사용되어진 에폭시 수지의 분해로 무게 손실이 발생한 것으로 생각되어진다.

구리/에폭시 복합체의 경우에는 매트릭스 내 분말 함량이 늘어날 때 약 $5.00 \times 10^6 \sim 1.65 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 범위의 체적 전기 저항 값이 나타났다. 분말 함량이 70wt%일때 lower 관투전이 영역이 발견되었으며 분말 함량 75wt%에서 upper 관투전이 영역이 나타났다. 구리/에폭시 복합체의 초미세 경도는 함량의 증가에 따라 3.065~13.325의 범위를 나타내었다. 이 역시 구리 분말의 함량이 증가함에 의한 보강효과에 의해 경도 또한 증가한 것으로 보여 진다.

구리/에폭시 복합체의 열적 성질은 니켈/에폭시 복합체와 비슷한 온도 영역인 370~470℃의 온도 범위에서 고분자인 에폭시 수지의 열분해로 인해 무게 손실이 일어난 것으로 보인다.

아연/에폭시 복합체의 경우 체적 전기 저항은 $8.80 \times 10^6 \sim 4.40 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 범위로 니켈/에폭시 복합체와 구리/에폭시 복합체에 비해 비교적 높은 저항 값을 나타내었다. lower 관투전이 영역은 구리/에폭시 복합체와 비슷한 70wt%에서 발견되었으며 upper 관투전이 영역은 78wt%에서 발견되었다. 아연/에폭시 복합체의 초미세 경도는 5.021~8.230의 값을 나타내었다. 분말의 함량이 증가함에 따라 경도 또한 증가하였는데 이 역시 보강효과에 의해 경도가 증가한 것으로 유추된다. 아연/에폭시 복합체의 열적 성질은 400~470℃사이에서 고분자의 열분해가 일어나 복합체의 무게 손실이 발생하는 것을 알 수 있다.

전기전도도는 니켈/에폭시 복합체, 구리/에폭시 복합체, 아연/에폭시 복합체 순으로 감소하였으며, 복합체의 경도는 니켈/에폭시 복합체와 구리/에폭시 복합체는 서로 비슷한 경도를 가진 것으로 나타났다. 아연/에폭시 복합체의 경도는 두 복합체에 비해 다소 떨어지는 경향이 있었다.

열적 성질은 3가지 복합체 모두 비슷한 온도에서 열분해가 시작되는 것으로 보아서 분말의 영향보다 에폭시 매트릭스의 영향을 많이 받는 것으로 생각되어진다.

참 고 문 헌

1. 김진국, 엘라스토머, 34(2), 113(1999).
2. Jpn, Kokai Tokkyo Koho JP 61, 78, 872.
3. Jpn, Kokai Tokkyo Koho JP 62, 110, 974.
4. J. K. Jeszka, J. Ulanski and M. Kryszewski, Nature, 289(1981) 390.
5. T. A. Ezquerro, J. Martinez, and F. J. Belta Calleja, "Percolation threshold of Conductive polycarbonate/carbon composites as revealed by microscopy", J. Mat. Sci. Lett, 5, 1065(1986).
6. J. Ulanski, J. K. Jeszka, A. Tracz and M. Kryszewski, Mater. Sci., 10, 299(1984).
7. K. Wenderoth and J. Petermann, "Synergism on Electromagnetic Inductance(EMI)-Shielding in Metal and Ferroelectric Particle Filled Polymers". Polymer Composites, 10(1), 52(1989).
8. Biing Lin Lee, "Electrically Conductive Polymer Composites and Blends", Poly. Eng and Sci. , 32(2), 36(1992).
9. Alicia Larena and Gabriel Pinto, "Electroconductive Nylon 6 and Copper Composites", Polymer Composites, 16(6), 536(1995).
10. Shoko Yoshikawa, Toshitaka Ota, and Robert Newnham, "Piezoresistivity in polymer-Ceramic Composites", J. Am. Ceram. Soc., 73(2), 263(1990).
11. J. Delmote, "Metal-filled Plastic" Reinhold, p169-200, 1991.
12. A. R. Blythe, "Electrical Properties of Polymers" Cambridge Univ. Press, 3rd ed., p123-125, p133, 1977.
13. R. D. Corneliussen and R. P. Kusy, "Composite Materials in

- Engineering Design" p197-206, 1973.
14. D. Edgar, "Heating Element" U .S Patent 2,386,089(Oct. 2, 1945).
 15. R. H. Norman, "Conductive Rubber, Its Production, Application and Test Method", Maclarer and Sons. London, 1961.
 16. M. Coler, "Electrical Conductive Plastics" Japanese Patent 2, 761, 849(Aug.1959).
 17. J. Guland, Trans. Met. Soc., AIME, p236, p642, 1996.
 18. A. Malliaris and D. T Turner, J. Apply, Phys., 42, 614(1971).
 19. R. P. Kusy, J. Apply. Phys., 48(12), 5301(1971).
 20. R. P. Kusy and D. T. Tunner, J. Appl. Sci.,17, 1631(1973).
 21. H. W. Chang, J. W. Kim and S. S. Im, Polymer (Korea), 9(1), 13(1985).
 22. J. I. Park, E. Y. Kang, S. S. Im and J. W. Kim, J. Korean Soc. Text. Eng. Chem., 22(6), 48(1985).
 23. E. Y. Kang, S. G. Lee and S. S. Im, Polymer(Korea), 10(2), 165(1986).
 24. E. Y. Kang, E. J. Chung and S. S. Im, J. Appl. Polym. Sci., 33, 317(1987).
 25. E. Y. Kang, E. J. Chung and S. S. Im, J. Appl., 35, 475(1988).
 26. E. Y. Kang, H. S. Im, J. Lim and S. S. Im, J. Appl. Polym. Sci., to be published.
 27. Jpn, Kokai Tokkyo Koho JP 62, 98, 362.
 28. Jpn, Kokai Tokkyo Koho JP 61, 181, 502.
 29. J. Ulanski, A. Tracz and M. Kryszewski, J. Phys. D, Appl. Phys., 18, 451(1985).
 30. J. Ulanski, G. Boiteux Steffan, G. Seytre, A. Tracz, J. K. Jeszka, G.

- Vallet and M. Kryszewski, J. Phys. D, Appl. Phys., 18(1985) L5.
31. J. Ulanski, R. Deltour, G. Debrue, J. K. Jeszka, A. Tracz and M. Kryszewski, J. Phys. D, Appl. Phys., 18(1985) L125.
32. J. Ulanski, J. K. Jeszka, A. Tracz and M. Kryszewski, Mater. Sci., 10(1984) 299.
33. R. P. Kusy, "Influence of particle size ratio on the continuity of aggregates", J. Appl. Phys., 48(12), 5301(1977).
34. 김진국, 홍성권, "고분자 프로세스 공학", 반도출판사, p ,1997.

부 록

Table. 5 Volume specific resistance for conductive composites

Filler contents(wt%)	nickel/epoxy composites($\Omega \cdot \text{cm}$)	copper/epoxy composites($\Omega \cdot \text{cm}$)	zinc/epoxy composites($\Omega \cdot \text{cm}$)
50	4.32×10^6	5.00×10^6	8.80×10^6
55	3.41×10^6	4.26×10^6	8.11×10^6
57	1.27×10^6	-	-
60	6.40×10^4	3.98×10^6	4.21×10^6
62	7.51×10^2	-	-
63	5.53×10^2	-	-
65	4.16×10^2	3.22×10^6	3.26×10^6
70	3.98×10^2	1.66×10^6	3.02×10^6
72	-	4.52×10^3	-
73	-	8.82×10^2	-
75	2.65×10^2	2.11×10^2	4.86×10^4
76	-	-	3.58×10^4
78	-	-	4.52×10^3
80	1.30×10^2	1.65×10^2	4.40×10^3

Table. 6 Microhardness test for conductive composites

Filler contents(wt%)	nickel/epoxy composites	copper/epoxy composites	zinc/epoxy composites
50	4.666	3.065	5.021
55	5.084	3.211	5.560
57	8.560	-	-
60	9.046	3.322	5.691
62	9.486	-	-
63	9.560	-	-
65	9.487	3.668	6.384
70	10.015	8.568	7.090
72	-	9.486	-
73	-	12.072	-
75	12.653	12.560	7.365
76	-	-	7.412
78	-	-	7.873
80	13.074	13.325	8.230

감사의 글

4년의 대학생활과 2년의 대학원 생활을 무사히 마치게끔 이끌어주신 주신 지도교수님 오대희 교수님과 서차수 교수님, 이근대 교수님, 곽삼탁 교수님, 문명준 교수님, 박진환 교수님께 진심으로 감사드리며, 아울러 이 논문이 나오게끔 물심양면으로 보살펴주신 포항산업과학연구원의 박영희 박사님과 이재영 박사님께 다시 한번 감사의 말씀드립니다.

또한 제가 이 자리에 있기까지 도와주신 포항기술연구소의 오택수 박사님과 조재억 박사님, 김진태 박사님, 류진호 박사님과 이동렬 박사님께도 진심 어린 감사의 말씀을 전하고 싶습니다. 심적으로 많은 안정을 찾게 해준 재은 이형과 윤빈이형, 율호형, 은길이형에게도 감사의 마음을 전합니다.

뒤돌아보면 정말 아쉬움이 많이 남는 대학생활과 대학원 생활이었던거 같습니다. 저를 보살피고 아껴주시고 지켜봐주신 모든 분들께 직접 찾아 뵙고 인사드려야 마땅하나, 이렇게나마 지면을 통해 감사의 말씀을 전합니다.

오늘의 제가 있기까지 아낌없는 격려와 용기를 북돋아 주신 부모님께 깊은 감사의 마음을 전합니다. 타지에 있는 저를 보살피 주신 형과 형수님, 사랑하는 영규와 영원이에게도 감사의 마음을 전하며, 멀리 있지만 저에게 항상 용기를 주신 세분의 누나들과 세분의 매형, 그리고 언제나 생각만으로 마음의 여유로움을 준 여러 조카들에게도 감사의 마음을 전합니다. 그리고 끊임 없는 사랑과 관심으로 보살펴주신 여러 친구들과 후라 선후배님께도 감사와 사랑의 마음 전합니다.

끝으로, 저에게 보여주신 관심과 사랑을 앞으로도 꼭 마음에 간직하고, 제가 살아가는 동안의 이정표로 삼고 열심히 살아가겠습니다. 다시 한번 모든 분들께 감사의 말을 전합니다.