

다중벽 탄소나노튜브와 니켈 분말을 포함하는 전도성 복합체 제조

김성훈 · 박성환 · 권재범 · 하기룡[†]

계명대학교 화학공학과
42601 대구광역시 달서구 달구벌대로 1095
(2015년 11월 24일 접수, 2016년 1월 12일 수정본 접수, 2016년 1월 19일 채택)

Preparation of Electrically Conductive Composites Filled with Nickel Powder and MWCNT Fillers

Sunghoon Kim, Seonghwan Park, Jaebeom Kwon and KiRyong Ha[†]

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, 1095, Dalgubeol-daero, Dalseo-gu, Daegu, 42601, Korea
(Received 24 November 2015; Received in revised form 12 January 2016; accepted 19 January 2016)

요 약

본 연구에서는 Multi-Walled Carbon Nanotube (MWCNT)와 니켈 분말을 포함하는 전기 전도성 복합체를 제조하여 물성을 비교하였다. 복합체 제조에 앞서, MWCNT 표면을 개질하여 카르복실기(-COOH)와 아미노기(-NH₂)를 도입하였으며, 표면 개질 혹은 개질되지 않은 MWCNT와 니켈 분말을 diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA)에 분산하여 전기 전도성 복합체를 제조하였다. 그리고 triethylenetetramine (TETA)를 경화제로 사용하여 전도성 복합체와 혼합한 후, doctor blade법으로 코팅하여 전기전도성 변화를 측정하였다. MWCNT의 표면 개질 여부와 에폭시 수지와와의 반응여부는 fourier transform infrared (FTIR) spectrometer, thermogravimetric analyzer (TGA) 및 elemental analyzer (EA)로 확인하였으며, 복합체의 표면 형상은 scanning electron microscope (SEM), 복합체의 면 저항 값은 4-point probe로 측정하였다. 그 결과 아미노기로 표면 개질한 MWCNT 0.5 wt%와 40%의 니켈 분말을 사용하여 제조한 복합체의 면 저항 값은 $(9.87 \pm 1.09) \times 10^4 \Omega/\text{sq}$ 로 니켈 분말만 53.3% 사용하여 제조한 복합체의 면 저항 값과 유사한 값을 나타내었다. 따라서, 0.5%의 아미노기로 개질된 MWCNT를 포함하는 전도성 복합체는 순수 니켈 분말만 사용하는 복합체보다 13.3%의 니켈 분말 함량을 감소할 수 있음을 알았다.

Abstract – In this study, we prepared electrically conducting composites using epoxy resin of diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) as a matrix, triethylenetetramine (TETA) as a hardener and nickel powder or multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) grafted with -NH₂ groups (MWCNT-NH₂) as electrically conducting fillers. Electrical conductivity of composite films were measured by coating on the slide glass with a doctor blade. We measured modification reactions of MWCNT and reaction of MWCNT-NH₂ with DGEBA epoxy resin by fourier transform infrared spectrometer (FTIR), thermogravimetric analyzer (TGA) and elemental analyzer (EA). Morphology of composites was investigated by scanning electron microscope (SEM) and sheet resistances of composites were measured by 4-point probe. We found $(9.87 \pm 1.09) \times 10^4 \Omega/\text{sq}$ of sheet resistance for epoxy composite containing both 40 wt% nickel powder and 0.5 wt% of MWCNT-NH₂ as fillers, equivalent to epoxy composite containing 53.3 wt% nickel powder only as a filler.

Key words: Diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA), Surface modification, MWCNT, Nanocomposite, Sheet resistance

1. 서 론

최근 재료의 고부가성과 고기능성을 요구하는 산업이 증가함에 따라 두 종류 이상의 소재를 복합화 한 후 각각의 소재가 원래의 상을 유지하면서 원래의 소재보다 우수한 성능을 갖는 복합체에 대한 연

구가 활발히 진행 중이다[1-4]. 복합체는 기질(matrix)와 충전제(filler)로 이루어져 있으며, 기질은 일반적으로 고분자물질을 사용하고 충전제로는 주로 무기 충전제를 사용하고 있다. 충전제의 종류에 따라 복합체의 강도, 내식성, 내마모성, 내열성, 경량성 및 전도성 등을 개선할 수 있다. 특히 전자기기의 소형화와 고집적화 추세에 따라서, 방열 또는 전기 전도성 복합체에 대한 연구가 활발히 수행되고 있다. 복합체의 표면 저항 값에 따라 다양한 산업에 널리 사용되고 있으며, 면 저항 값이 $10^6 \Omega/\text{sq} \sim 10^{12} \Omega/\text{sq}$ 에서는 정전기 분산용, $10^1 \Omega/\text{sq} \sim 10^6 \Omega/\text{sq}$ 까지는 전도성, 그리고 $10^1 \Omega/\text{sq} \sim 10^4 \Omega/\text{sq}$ 까지는 electro magnetic interference (EMI) 및 radio frequency interference

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ryongi@kmu.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

(RFI) 차폐용으로 사용되고 있다.

니켈, 구리 및 알루미늄 등과 같은 금속분말이 전기 전도성 무기 충전제로 현재 널리 사용되고 있으나, 이러한 금속 분말 들은 고분자와 비교하면 가공이 어렵고 높은 가격으로 인하여 복합체의 가격이 상승하는 문제점들이 나타나고 있다. 또한 공기 중의 산소로 인한 부식의 문제점도 있다[5]. 그 중 니켈은 타 금속분말에 비해 낮은 가격, 높은 전기전도도 및 낮은 부식성을 가지기 때문에 본 연구에서는 니켈 분말을 전도성 무기 충전제로 사용하여 연구를 수행하였다.

최근 이러한 금속 분말들의 문제점을 해결하기 위하여 금속에 가까운 전기전도도와 뛰어난 강성, 낮은 비중 등 여러 가지 장점을 가지는 탄소재료 {carbon black (CB), carbon nanotube (CNT) 및 graphite}를 충전제로 사용하고 있으며, 특히 CNT를 충전제로 사용하는 연구가 활발히 진행되고 있다[6,7]. CNT는 CB나 graphite등의 다른 탄소 동소체보다 밀도가 낮고 높은 종횡비(aspect ratio)를 가지며, 기계적 강도는 철강보다 훨씬 강하고, 자연계에서 가장 열전도율이 높은 다이아몬드와 비슷한 열전도율을 가지며, 구리에 비해 뛰어난 전기전도율을 가진다[8]. 그러나 CNT 사이의 강한 반데르발스 힘(van der Waals force)과 매끄러운 표면으로 인하여 CNT간의 군집현상(agglomeration)이 발생하여 CNT의 우수한 성질에도 불구하고, CNT 복합체의 특성이 예측 수준에 크게 미치지 못하고 있다[9]. 따라서 CNT의 표면 손상을 최소로 하면서, 고분자와 계면에서 화학결합이 가능한 작용기를 CNT 표면에 도입하고, 개질된 CNT를 충전제로 사용하여 복합체를 제조하는 것이 필요하다[10].

또한 복합체 제조 시 기질의 선택도 중요한데 본 연구에서는 에폭시수지를 복합체의 기질로 사용하였다. 에폭시수지는 대표적인 열경화성 수지의 하나로, 에폭시수지 한 분자당 1개 이상의 에폭시기를 가진 물질로 정의할 수 있다. 에폭시기는 여러 종류의 경화제와 반응하여 3차원적 가교구조를 이루며, 이들은 우수한 기계적 물성, 접착성, 내마모성, 저장안정성, 기계가공성, 내수성 및 내약품성 등 여러 우수한 물성을 나타내며, 다양한 조합을 통하여 넓은 범위의 물성을 변화시킬 수 있다.

본 연구에 사용한 에폭시수지는 가장 기본적인 에폭시 구조를 가지는 diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA)계 수지인 국도화학 주식회사의 YD-128로써 벤젠 구조에 의해 내화학적, 열적특성 및 기계적 물성이 우수하다고 알려져 있다[11,12]. 그리고 에폭시수지의 3차원 가교구조 형성에 관한 근본적인 화학구조를 바탕으로 양쪽 말단관능기가 동일한 triethylenetetramine (TETA)를 경화제로 선택하였다[13,14].

따라서 본 연구에서는 고가의 금속분말을 사용하여 제조한 전도성 복합체의 문제점을 해결하기 위하여, MWCNT를 첨가하여 사용하였다. 하지만 개질하지 않은 MWCNT를 사용하면 MWCNT간의 강한 응집력으로 인하여 뭉친 덩어리(agglomerate) 상태로 되어서, 에폭시 매트릭스 내에 고르게 분산되지 않는 문제점 때문에, MWCNT를 화학적 방법으로 표면 개질하여 에폭시 매트릭스에 고르게 분산되도록 하였다[15]. 즉, 에폭시 매트릭스와 공유결합이 가능하도록 MWCNT 표면에 아미노기를 도입하여 복합체를 제조함으로써, MWCNT를 bridge material로 사용하여 에폭시 매트릭스에 MWCNT가 고르게 분산시키고, 전도성 충전제로 사용될 금속분말의 함량을 줄여도 높은 전기전도성을 띄는 복합체를 제조할 수 있었다.

먼저, 본 연구실에서 발표한 논문[10]을 참고하여 MWCNT 표면을 다음과 같은 방법으로 개질을 수행하였다. 질산을 이용한 산처리

방법으로 MWCNT의 표면에 카르복실기를 도입하여 MWCNT-COOH를 합성하고, DGEBA에 존재하는 에폭시기와 반응 가능한 아미노기를 도입하기 위하여 합성된 MWCNT-COOH를 SOCl_2 와 TETA를 순차적으로 반응시켜 MWCNT-NH₂를 합성하였다. 합성된 MWCNT-NH₂와 DGEBA를 에폭시-아민반응으로 서로 결합되는 것을 확인하였다.

DGEBA에 개질 혹은 개질되지 않은 MWCNT를 1차로 분산시킨 후, 전도성 충전제인 니켈 분말을 분산시켜 전도성 복합체를 제조하였다. 전도성 복합체 제조 후 doctor blade 법을 사용하여 slide glass에 코팅하여 도막을 제조하여 MWCNT와 니켈 분말 함량에 따른 전기적 특성과 형태학을 연구하였다.

2. 실험

2-1. 재료

실험에 사용된 MWCNT는 촉매 화학 기상 증착법(catalyst chemical vapor deposition, CCVD)으로 합성된 NC-7000 (Nanocyl, Carbon purity $\geq 90\%$, 평균직경 9.5 nm, 평균길이 1.5 μm)를 사용하였다. MWCNT의 표면 개질을 위하여 HNO_3 (65%, 덕산약품 공업주식회사), thionyl chloride (99%, Sigma-Aldrich)와 triethylenetetramine (60%, Sigma-Aldrich)을 사용하였다. 에폭시 복합체 제조를 위하여 diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA)계의 이관능성 에폭시 수지인 YD-128 (국도화학 주식회사, E.E.W.=184-190 g/eq, $\rho=1.17 \text{ g/cm}^3$, $\mu=11,500\sim 13,500 \text{ cPs}$)을 사용하였고, 경화제는 triethylenetetramine (60%, Sigma-Aldrich)을 사용하였다. 도전성 충전제로 사용된 니켈 분말 (삼전순약 공업주식회사, $\geq 99.5\%$, 구형, 평균입도 2.2~3.0 μm)을 사용하였으며, 용제로는 toluene (Extra Pure, 덕산약품 공업주식회사)과 butyl carbitol acetate (BCA, Extra Pure, 덕산약품 공업주식회사)를 사용하였으며 위 시약들은 별도의 정제 없이 사용하였다.

2-2. 실험

2-2-1. MWCNT 표면 개질 반응[10]

MWCNT 표면에 카르복실기를 도입하기 위하여, 질산을 이용하여 MWCNT를 산화시켰다. 1000 mL 원통형 반응기에 4구 뚜껑을 장착하여 콘덴서, 온도계를 꽂은 후 4.0 g의 처리하지 않은 MWCNT와 250 mL HNO_3 와 탈이온수(D.I. water)를 넣은 후 100 °C에서 24시간동안 300 rpm의 속도로 기계식 교반기로 교반하면서 reflux(환류)시켜 MWCNT-COOH를 합성하였다. 합성 후 glass microfiber filter (GF/C™)(Whatman™, Φ 110 mm, pore size 1.2 μm), 진공펌프, 흡인 여과기를 이용하여 감압 여과법으로 여과 후, 탈이온수로 여액이 중성으로 될 때까지 반복 세척하였다. 세척 후 50 °C의 진공오븐에서 24시간 건조하였다.

DGEBA의 에폭시기와 반응성을 가지는 아미노기를 MWCNT 표면에 도입하기 위하여 600 mL 원통형 반응기에 4구 뚜껑을 장착하여 콘덴서, 온도계, 질소투입구를 꽂은 후 3.5 g의 MWCNT-COOH를 넣은 후 350 mL thionyl chloride를 넣은 후 70 °C에서 24시간동안 300 rpm의 속도로 자석교반기로 교반하여 MWCNT-COCl을 합성하였다. 이 후 glass microfiber filter (GF/C™)(Whatman™, Φ 110 mm, pore size 1.2 μm), 진공펌프, 흡인 여과기를 이용한 감압 여과법으로 MWCNT-COCl과 미반응 염화티오닐을 분리 후 70 °C의 진공 오븐에서 30분간 건조하여 MWCNT-COCl에 남아있는 미반응 염

화티오닐을 제거한 후 바로 다음 반응에 사용하였다. 건조된 MWCNT-COCl 표면에 아미노기를 도입하기 위하여, 600 mL 원통형 반응기에 4구 뚜껑을 장착하여 콘덴서, 온도계, 질소투입구를 꽂은 후 MWCNT-COCl과 350 mL triethylenetetramine (TETA)를 120 °C 질소 분위기하에서 96시간 300 rpm의 속도로 자석교반기로 교반하면서 반응시켜 MWCNT-NH₂를 합성하였다. 반응 종료 후 glass microfiber filter (GF/CTM) (WhatmanTM, Φ 110 mm, pore size 1.2 μm), 진공펌프, 흡인 여과기를 이용한 감압 여과법으로 여과 후, methanol로 수 회 세척 후 50 °C의 진공오븐에서 24시간 건조하였다.

2-2-2. DGEBA와 MWCNT-NH₂의 반응[16]

순수 DGEBA의 에폭시기와 MWCNT-NH₂의 아미노기와의 상호 반응 여부를 확인하기 위하여 40 ml 투명 바이알병에 20 g의 에폭시수지와 0.1 g의 MWCNT-NH₂를 투입한 후 균질기(IKA-ULTRA-TURRAX T 25 basic S 10N-10G)를 사용하여 24000 rpm으로 10 분간 분산시킨 후, 상온에서 24시간 동안 DGEBA와 MWCNT-NH₂가 반응하도록 방치하였다. 반응 후 glass microfiber filter (GF/CTM) (WhatmanTM, Φ 110 mm, pore size 1.2 μm), 진공펌프 및 흡인 여과기를 이용하여 감압 여과법으로 여과 후, 아세톤으로 5회 세척하여 MWCNT-NH₂와 반응하지 않은 DGEBA를 제거하였다. 세척 후 50 °C의 진공오븐에서 24시간 건조하였다.

2-2-3. 니켈 분말만 포함하는 전도성 복합체 제조[17]

니켈 분말 함량에 따른 복합체의 면 저항 값을 확인하기 위하여 40 ml 투명 바이알병에 13.50, 12.0, 10.5, 9.0, 7.5, 6.0 및 4.5 g의 DGEBA와 1.5, 3.0, 4.5, 6.0, 7.5, 9.0 및 10.5 g (DGEBA에 대하여 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60% 및 70%)의 니켈 분말을 투입하여 균질기를 사용하여 24000 rpm으로 10분간 분산시켜 니켈 분말만을 포함하는 전도성 복합체를 제조하였다.

2-2-4. MWCNT 함량에 따른 전도성 복합체 제조[17]

MWCNT 함량에 따른 복합체의 면 저항 값을 확인하기 위하여 40 ml 투명 바이알병에 7.5 g의 DGEBA와 개질 혹은 개질되지 않은 MWCNT를 DGEBA에 대하여 0.1, 0.3, 0.5 및 1.0 wt% (0.0075, 0.0225, 0.0375 및 0.075 g)을 투입하여 균질기를 사용하여 24000 rpm으로 10분간 분산시켰다. 이후 7.5 g (DGEBA에 대하여 50%)의 니켈 분말을 추가로 투입하여 균질기를 사용하여 24000 rpm으로 10 분간 더 분산시켜 전도성 복합체를 제조하였다.

2-2-5. 니켈 분말 함량에 따른 전도성 복합체 제조[17]

40 ml 투명 바이알병에 13.5, 12.0, 10.5, 9.0, 7.5, 6.0 및 4.5 g의 DGEBA와 개질 혹은 개질되지 않은 MWCNT를 DGEBA에 대하여 0.5 wt%(0.0675, 0.06, 0.0525, 0.045, 0.0375, 0.03 및 0.0225 g)을 투입하여 균질기를 사용하여 24000 rpm으로 10분간 분산시켰다. 이후 1.5, 3.0, 4.5, 6.0, 7.5, 9.0 및 10.5 g (DGEBA에 대하여 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60% 및 70%)의 니켈 분말을 추가로 투입하여 균질기를 사용하여 24000 rpm으로 10분간 더 분산시켜 전도성 복합체를 제조하였으며, 반응의 도식도를 Fig. 1에 나타내었다.

2-2-6. 전도성 복합체 도막 제조

충전제 종류 및 충전제 함량별 전도성 복합체 도막을 제조하기 위하여 DGEBA에 대하여 10 phr의 경화제인 TETA를 toluene과 BCA가 중량으로 1:1인 혼합 용제에 용해시킨 후, DGEBA와 TETA를 합한 고형분이 90%가 되도록 DGEBA, 니켈분말 및 CNT 혼합물에 첨가한 후, 균질기를 사용하여 11000 rpm으로 5분간 고르게 혼합하였다. 그리고 60 μm 두께의 3M 매직테이프 2장을 사용하여 25 × 75 mm의 slide glass에 10 × 60 × 0.12 mm으로 틀을 준비한 다음, 제조한 용액을 doctor blade를 사용하여 도포 한 후[18], 80 °C에서 1시간 예비 건조 후, 140 °C에서 1시간 경화시켜 복합체

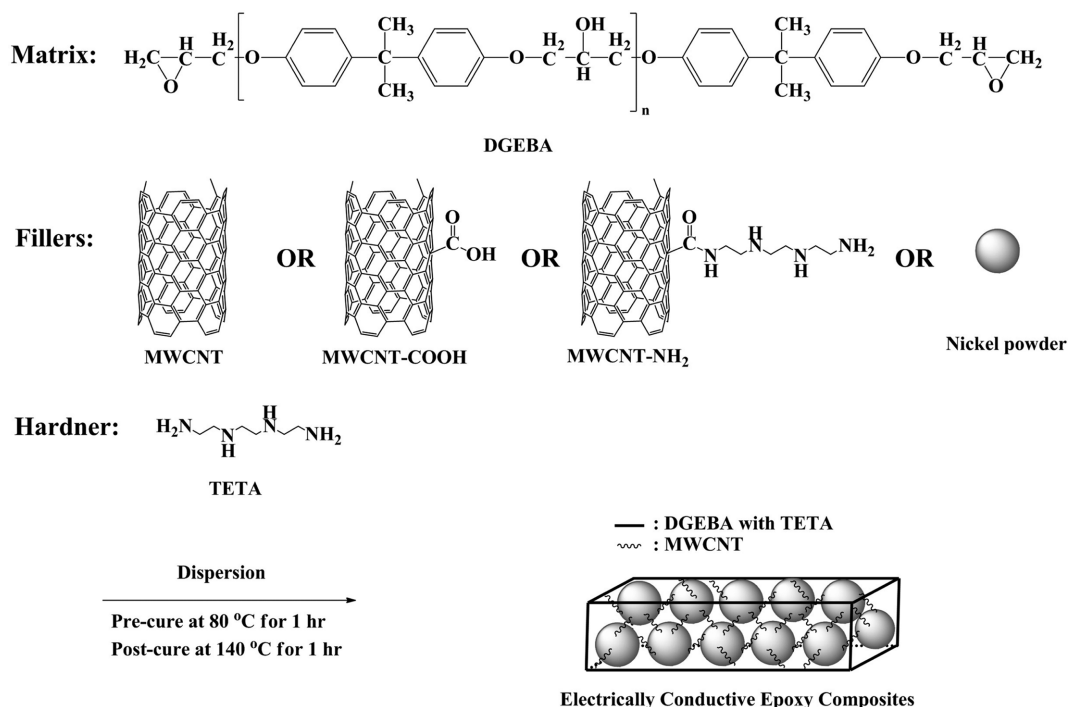


Fig. 1. Preparation procedure of electrically conductive epoxy composite.

도막을 제조하여 약 100 μm 두께의 도막을 제조하였다[19-23].

2-3. 분석

DGEBA와 MWCNT의 반응 유무를 확인하기 위하여 fourier transform infrared spectrometer (FTIR, Thermo Nicolet is50), thermogravimetric analyzer (TGA, TA instruments, Q500)와 elemental analyzer (EA, Thermo Fisher/Flash 2000)을 사용하여 분석하였다. FTIR 분석은 시료 2.5 mg을 KBr분말과 1:400의 무게 비율로 섞은 후, 30 mg을 펠렛(pellet) 형태로 제조한 후 투과법으로 4000~400 cm^{-1} 파수 범위에서 32회 scan하여 4 cm^{-1} resolution으로 측정하였다. 시료의 열 안정성 및 분해거동을 연구하기 위하여 TGA와 derivative thermogravimetric analysis (DTG)를 사용하여 질소 분위기 하에서 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 속도로 상온에서 800 $^{\circ}\text{C}$ 까지 온도를 올려 시료의 무게 변화를 측정하였고, EA로는 MWCNT에 도입된 원소들의 함량 %를 분석하였다. 복합체의 유리전이온도(glass transition temperature, T_g)는 DSC (TA Instrument, Q20)을 사용하여 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 속도로 30 $^{\circ}\text{C}$ 에서 120 $^{\circ}\text{C}$ 까지 온도 조건에서 측정한 2차 가열곡선을 사용하여 T_g 를 측정하였다.

면 저항 값(4-point probe, Mitsubishi Chemical MCP-T610, 측정 범위: 10^{-3} ~ $10^7 \Omega$)은 복합체 도막 시료들을 3개씩 준비하여 복합체의 표면을 4-point probe로 측정하여 평균값과 표준편차를 나타내었다. 복합체의 형태학적 특성은 복합체를 분말형태로 제조한 후 SEM (ZEISS, SUPRATM 55UP)을 사용하였다. 복합체의 MWCNT를 확인하기 위하여 1 kV의 가속전압과 in-lens detector를 사용하였으며, 니켈 분말을 확인하기 위하여 15 kV의 가속전압과 AsB detector를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. MWCNT의 표면개질 반응

화학적 표면개질 방법으로 MWCNT 표면에 아미노기를 도입하였으며, 아미노기의 도입 유무는 FTIR, TGA 및 EA 분석법으로 확인하였다. 표면 개질 반응에 대한 자세한 연구 결과는 본 연구실에서 발표한 논문을 참조하기 바란다[10].

3-2. DGEBA와 MWCNT-NH₂의 반응

DGEBA에 존재하는 에폭시기와 MWCNT-NH₂에 존재하는 아

미노기를 반응시켜 DGEBA와 MWCNT-NH₂ 사이의 결합 반응을 확인하기 위하여, FTIR을 사용하여 측정된 스펙트럼들을 Fig. 2에 각각 나타내었다.

Fig. 2(a)의 MWCNT-NH₂의 FTIR 스펙트럼을 보면, 2944, 2919 및 2848 cm^{-1} 에서 나타나는 지방족 C-H 신축 피크들은 TETA에 의해 도입되는 -CH₂-에 의한 것으로 판단된다. 또한, MWCNT-COCl가 TETA의 아미노기와 반응하면서 나타나는 아미드의 구조에 의하여 1635 cm^{-1} 에서 C=O 피크, 1569 cm^{-1} -CNH의 진동피크가 강하게 나타났다[10]. 즉 1720 cm^{-1} 에 나타나는 카르복실기에 의한 C=O 피크가 1635 cm^{-1} 으로 이동하게 되는 것으로 MWCNT 표면에 아미노기가 도입 되었음을 확인할 수 있었다. Fig. 2(b)의 순수 DGEBA 스펙트럼에서는 3056 cm^{-1} 에서 에폭시기의 C-H 신축 피크와 3035 cm^{-1} 에서 방향족 C-H 신축 피크를 확인하였다. 또한 2965, 2927 및 2873 cm^{-1} 에서 지방족 C-H 신축 피크, 1607 및 1509 cm^{-1} 에서 에폭시기의 C-C 및 C-O-C 신축피크들이 나타나는 것을 확인하였다. Fig. 2(c)의 TETA에 의해 경화가 이루어진 DGEBA의 FTIR 스펙트럼에서는 3056 cm^{-1} 에 나타나는 에폭시기의 C-H 신축 피크가 감소하는 것을 확인하여 TETA와 DGEBA가 반응 하는 것을 확인하였다. Fig. 2(d)의 DGEBA와 MWCNT-NH₂의 반응물에 대한 FTIR 스펙트럼에서는 3030 cm^{-1} 에 나타나는 방향족 C-H 신축피크를 확인하였으며, 2954, 2920, 2870 및 2854 cm^{-1} 에서 나타나는 지방족 신축 피크들을 확인하였다. 3056 cm^{-1} 에서 에폭시기의 C-H 신축 피크가 나타나지 않는 것으로 부터 DGEBA와 MWCNT-NH₂가 서로 반응 한 것으로 판단된다[24].

MWCNT-NH₂와 DGEBA를 반응시킨 복합체에서 미반응 DGEBA를 제거하기 위하여 아세톤으로 세척한 후의 DGEBA/MWCNT-NH₂ 복합체와 MWCNT-NH₂의 EA 분석 결과를 Table 1에 각각 나타내었다. Table 1의 EA 결과를 보면 MWCNT-NH₂의 질소 함량은

Table 1. Elemental analysis results of MWCNT-NH₂ and DGEBA/MWCNT-NH₂ composite

Elements (%)	MWCNT-NH ₂	DGEBA/MWCNT-NH ₂
Nitrogen	5.07	2.20
Carbon	80.47	85.29
Hydrogen	1.75	2.33
Oxygen	4.24	7.29

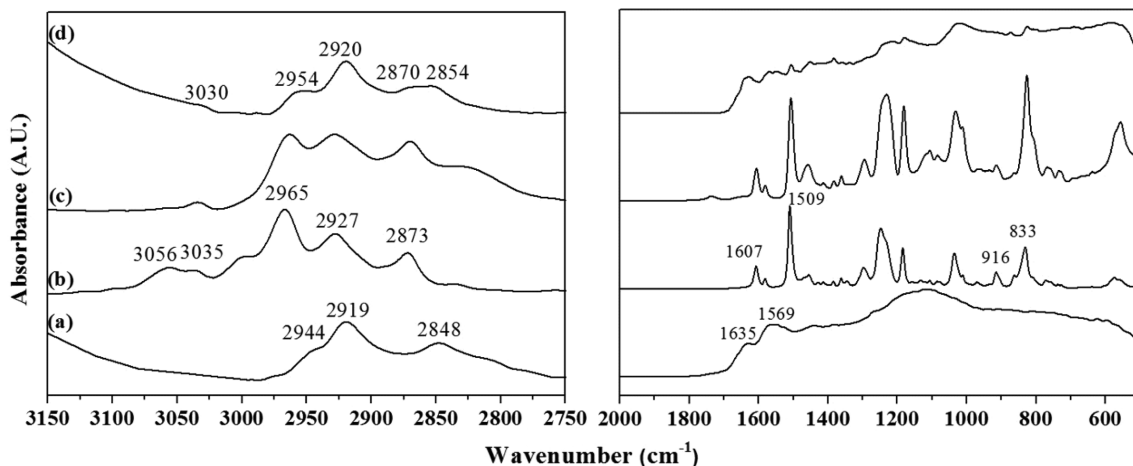


Fig. 2. FTIR spectra of (a) MWCNT-NH₂, (b) pure DGEBA, (c) cured DGEBA with TETA, and (d) DGEBA/MWCNT-NH₂ composite.

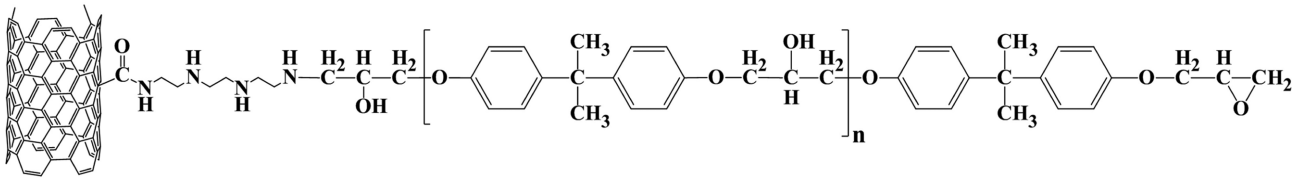


Fig. 3. Reaction product between DGEBA with MWCNT-NH₂.

5.07%, 탄소는 80.47%, 수소는 1.75%, 산소는 4.24%이고, DGEBA/MWCNT-NH₂의 질소 함량은 2.20%, 탄소는 85.29%, 수소는 2.33%, 산소는 7.29%로 나타났다. DGEBA의 에폭시기와 MWCNT-NH₂의 N-H가 반응하여 복합체가 됨으로서, MWCNT-NH₂에 DGEBA가 화학적으로 결합하게 된다. 따라서, 질소 함량은 5.70%에서 2.20%으로 감소하고 탄소 함량은 80.47%에서 85.29%, 산소는 4.24%에서 7.29%, 수소는 1.75%에서 2.33%으로 증가하였다. 이는 DGEBA에 존재하는 에폭시기가 MWCNT-NH₂에 존재하는 N-H와 반응하여 복합체가 되면, 상대적으로 질소 함량은 줄어들고 탄소, 산소 및 수소 함량은 증가하게 된다. 이러한 결과로부터 DGEBA와 MWCNT-NH₂가 서로 반응을 한 것으로 판단된다(아래 Fig. 3 참조).

또한 MWCNT-NH₂에 접목(graft)된 DGEBA의 양을 EA 결과를 통하여 계산하였다. 먼저 MWCNT-NH₂의 질소에 대한 탄소의 비를 계산하여 보면 18.64이고, MWCNT-NH₂와 DGEBA를 반응시킨 복합체의 질소에 대한 탄소의 비는 44.44이다. MWCNT-NH₂ 한 분자에 DGEBA 한 분자가 접목되면 질소에 대한 탄소의 비가 41.89가 되어야 한다. 따라서 MWCNT-NH₂와 DGEBA의 복합체의 탄소 비가 44.44이고 MWCNT-NH₂ 한 분자와 DGEBA 한 분자가 반응하면 이론 비가 41.89 이므로 44.44/41.89=1.06이다. 따라서, MWCNT-NH₂ 한 분자에 평균적으로 DGEBA가 1.06개 접목된 것을 계산할 수 있었다.

EA 결과를 바탕으로 MWCNT-NH₂에 결합된 TETA 1 분자당 DGEBA가 약 1.06개씩 도입됨을 확인하였고, 1차 아미노기와 2차 아미노기의 유사한 반응성과 MWCNT의 입체장애로 인하여 MWCNT와 상대적으로 거리가 먼 1차 아미노기와 DGEBA의 에폭시기가 우선적으로 반응하는 것으로 판단되어, 합성되는 MWCNT-NH₂의 화학 구조를 Fig. 3에 나타내었다.

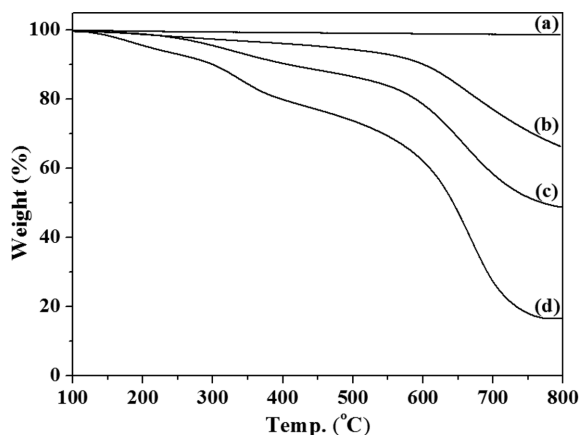


Fig. 4. TGA weight loss curves of (a) pristine MWCNT, (b) MWCNT-COOH, (c) MWCNT-NH₂, and (d) DGEBA/MWCNTNH₂ composite.

TGA와 (DTG)의 변곡점을 이용하여 MWCNT의 표면 개질 여부와 DGEBA와 MWCNT-NH₂의 열적 분해 거동을 분석한 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4(a)의 개질되지 않은 MWCNT는 800 °C에서 1.3 wt%가 분해되어 98.7 wt%의 질량이 남아 있으므로 열적으로 안정한 구조임을 확인하였다. Fig. 4(b)의 MWCNT-COOH는 165 °C 분해가 시작되며, 800 °C에서는 33.6 wt%가 분해되어 66.4 wt%의 질량이 남아 있었다. 이는 MWCNT-COOH의 합성 과정에서 산처리기에 의해 MWCNT에 도입되는 결합과 다양한 산화 관능기들로 인하여, 개질되지 않은 MWCNT보다 빠른 열분해 시작 온도 및 높은 질량 감소가 일어나는 것을 확인하였다. Fig. 4(c)의 MWCNT-NH₂는 152 °C에서 분해가 시작되어 800 °C까지 51.2 wt%가 분해되어 48.8 wt%의 질량이 남아 있는 것으로 확인되었다[25,26]. 이러한 높은 질량 감소는 MWCNT 표면에 도입된 산화 관능기 및 TETA 기반의 관능기들의 분해로 판단된다. Fig. 4(d)의 DGEBA/MWCNT-NH₂는 2단계로 분해가 됨을 알 수 있었다. 즉, 120 °C에서 분해가 시작되어, 442 °C까지 1단계 분해가 나타났으며, 442 °C에서 800 °C 범위에서 2단계 분해가 일어났다[27]. 그리고, 800 °C까지 83.4 wt%가 분해되어 16.6 wt%의 질량이 남아 있는 것을 확인하였다. 이러한 가장 높은 질량 감소는 MWCNT에 결합된 산화관능기, TETA와 DGEBA 부분의 분해로 생각된다. 이러한 TGA 실험 결과는 우리가 수행한 MWCNT의 표면 개질 반응이 계획된 바와 같이 잘 수행되었음을 나타낸다.

3-3. MWCNT의 표면 개질에 따른 복합체의 유리전이온도

개질된 MWCNT의 아미노기와 DGEBA의 에폭시기 사이의 계면 반응을 확인하기 위하여, TETA를 사용하여 경화한 DGEBA와 MWCNT의 복합체들을 DSC를 사용하여 Tg를 측정된 결과를 Fig. 5

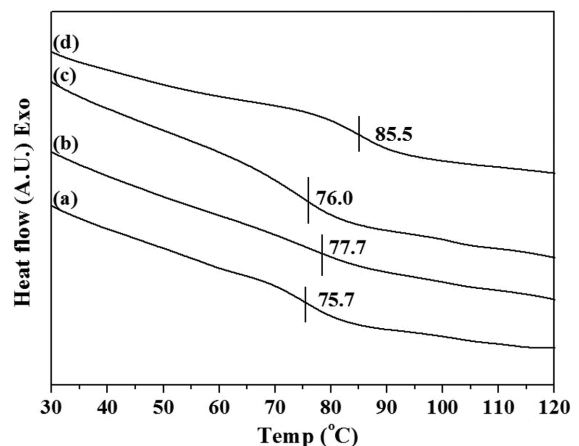


Fig. 5. DSC curves of DGEBA/MWCNT composites with various MWCNTs: (a) Pure DGEBA, (b) Pristine MWCNT, (c) MWCNT-COOH, and MWCNT-NH₂.

에 나타내었다.

Fig. 5(a)의 DGEBA와 TETA만으로 경화된 복합체의 T_g 는 75.7 °C로 나타났으며, Fig. 5(b)의 개질되지 않은 MWCNT 0.5 wt%를 충전제로 사용하여 제조한 복합체는 77.7 °C로 DGEBA/TETA 복합체보다 T_g 가 2.0 °C 상승하였다. 이는 개질되지 않은 MWCNT와 DGEBA 사이에 강한 화학결합은 없지만 개질되지 않은 MWCNT에 의해 DGEBA의 분자 거동이 제한을 받아서 T_g 가 상승한 것으로 판단된다. Fig. 5(c)의 MWCNT-COOH 0.5 wt%를 충전제로 사용하여 제조한 복합체는 76.0 °C로 DGEBA/TETA 복합체보다 0.3 °C 상승하였지만 개질되지 않은 MWCNT를 충전제로 사용한 복합체보다 1.7 °C 낮게 나타났다. 이는 산화 공정으로 인하여 MWCNT 표면에 결합 도입이 되어 MWCNT-COOH의 중형비가 낮아져서 개질되지 않은 MWCNT 보다 DGEBA의 분자 거동이 제한을 적게 받는 것으로 판단된다. Fig. 5(d)의 MWCNT-NH₂ 0.5 wt%를 충전제로 사용하여 제조한 복합체는 T_g 가 85.5 °C로 충전제를 포함하지 않는 순수 DGEBA/TETA 복합체보다 9.8 °C 상승하였다. MWCNT-NH₂를 합성하는 과정에서 산처리로 인한 결합 도입으로 개질되지 않은 MWCNT보다 중형비는 낮은 반면에 DGEBA의 에폭시기와 MWCNT-NH₂ 사이의 계면에서의 화학결합으로 인하여 분자 거동에 제한을 크게 받아서 개질되지 않은 MWCNT를 충전제로 사용한 복합체보다 T_g 가 많이 상승한 것으로 판단된다.

3-4. 니켈 분말만 포함하는 전도성 복합체의 면 저항 값 변화

전도성 충전제로 니켈 분말만 사용하여 제조한 복합체 도막의 니켈 분말의 함량에 따른 면 저항 값의 변화를 측정하였다. 니켈 분말의 함량이 30% 이하에서는 니켈 분말이 DGEBA 매트릭스 내에서 연속적인 통로가 충분히 형성되지 않아서, 본 연구에서 사용한 전기전도도 측정기로 측정 가능한 면 저항 값보다 높아서($10^3 \sim 10^7 \Omega/\text{sq}$) 측정되지 않았다. 따라서, 니켈 분말 함량이 40%에서 70%까지의 도막에 대한 면 저항 값의 변화를 Fig. 6에 나타내었다.

위 Fig. 6에서 보면, 니켈 분말의 함량이 40%에서 70%로 증가할수록 면 저항 값이 감소하는 것을 알 수 있었다. 그러나, 80% 이상의 니켈 분말 함량에서는 니켈 분말에 의한 복합체의 점도가 너무 높아 도막 생성이 어렵기 때문에 니켈 분말의 함량은 최대 70%로 하였다.

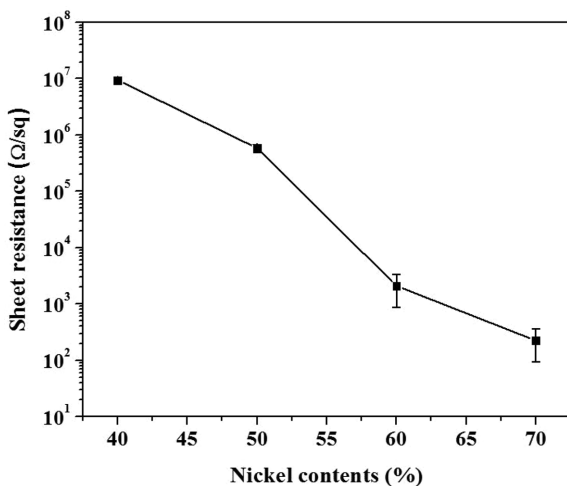


Fig. 6. Sheet resistance of electrically conductive epoxy composites with nickel powder only depending on contents of nickel powder.

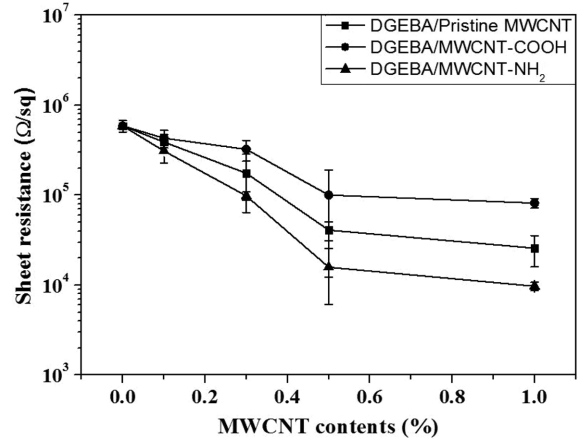


Fig. 7. Sheet resistance of electrically conductive epoxy composites containing 50% nickel powder depending on type and contents of MWCNT.

3-5. MWCNT의 함량에 따른 전도성 복합체의 면 저항 값 변화

전도성 복합체 제조 시 전도성 첨가제로 MWCNT만 사용하면 DGEBA 매트릭스 내에 충분히 연속적인 통로를 형성하지 못하기 때문에[12], 니켈 분말 함량을 50 wt%로 고정하고, MWCNT의 함량을 변화하였을 때 나타나는 면 저항 값의 변화를 측정한 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

위 Fig. 7에서 보면, MWCNT의 개질여부에 상관없이 MWCNT의 함량이 증가할수록 복합체의 면 저항 값은 감소하는 것을 알 수 있으며, MWCNT-NH₂, 개질되지 않은 MWCNT, MWCNT-COOH 순으로 면 저항 값이 증가하는 것이 관찰되었다. 즉, MWCNT-COOH를 사용하여 제조한 복합체의 면 저항 값이 개질되지 않은 MWCNT를 사용하여 제조한 복합체의 면 저항 값 보다 높게 나타났으며, 이는 질산에 의한 MWCNT의 산화 공정으로 인하여 MWCNT-COOH 표면에 대한 결합 도입 및 개질 반응에서의 MWCNT 길이의 짧아짐으로 인한 중형비 감소로 인하여[28] 면 저항 값이 높게 나타나는 것으로 판단된다. 하지만 MWCNT-NH₂를 사용하여 제조한 복합체는 면 저항 값이 가장 낮게 나타났다. 이는 MWCNT-NH₂의 표면에 개질과정에서 결합이 도입되지만 DGEBA의 에폭시기와 MWCNT-NH₂가 서로 반응하여 DGEBA 매트릭스와의 상용성이 좋아지고 효과적인 분산이 이루어져 개질되지 않은 MWCNT 보다 면 저항 값이 낮게 나오는 것으로 판단된다. 이는 개질하지 않은 MWCNT는 산화공정으로 인하여 표면에 결합이 도입된 MWCNT 보다 전기전도성은 우수하지만[15], 개질되지 않은 MWCNT는 DGEBA와의 상용성이 낮아서, DGEBA내에서 뭉친 덩어리 상태로 존재하여 분산상태가 고르지 못하기 때문에 우수한 전기적 특성을 충분히 나타내지 못하고 있다[29]. 그러나, MWCNT-NH₂는 표면 개질 반응 중에 표면에 결합이 도입되지만, MWCNT-NH₂와 DGEBA와의 계면에서의 화학결합으로 인하여, DGEBA 매트릭스에서의 분산 상태가 향상된다. 따라서, 전기가 흐를 수 있는 연속적인 통로를 효과적으로 만들 수 있기 때문에 개질하지 않은 MWCNT 보다 전기전도도가 우수한 것으로 판단된다[15]. 또한 위 3가지 경우 MWCNT의 함량이 0.5 wt% 이상에서는 면 저항 값의 차이가 크게 나타나지 않았으며 이는 DGEBA 매트릭스 내에 충분히 연속적인 통로를 형성하여 면 저항 값의 변화가 크지 않은 것으로 보아 MWCNT의 함량이 0.5 wt%일 때 percolation threshold에 도달하는 것으로 판단된다.

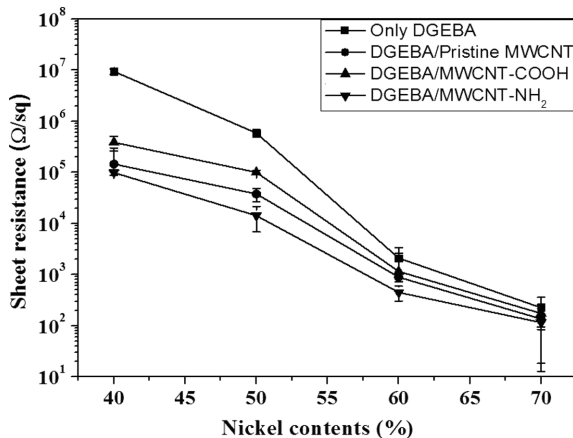


Fig. 8. Sheet resistance of electrically conductive epoxy composites with different types of 0.5 wt% MWCNT depending on contents of nickel powder.

하지만 MWCNT의 함량이 0.5 wt%까지는 DGEBA 매트릭스 내에 MWCNT의 분산이 균일하지 않아서 측정된 면 저항 값의 편차가 크게 나는 것으로 판단된다.

3-6. 니켈 분말의 함량에 따른 전도성 복합체의 면 저항 값 변화

니켈 분말의 함량 50%에서 MWCNT의 함량이 0.5 wt%일 때 percolation threshold에 도달하였다고 판단하여, MWCNT의 함량을 0.5 wt%로 고정하고 니켈 분말 함량을 변화하면서 전도성 복합체를 제조하여 면 저항 값을 측정한 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

Fig. 8에서 보면, MWCNT의 종류에 상관없이 니켈 분말의 함량이 증가할수록 복합체의 면 저항 값은 감소하는 것을 확인하였다. 또한, 40% 니켈 분말과 MWCNT의 종류에 따라 제조한 전도성 복합체의 면 저항 값 차이가 가장 크게 나타났다. 따라서, 니켈 분말의 함량을 40%로 고정하고, 개질되지 않은 MWCNT 0.5 wt%를 포함하는 도막, MWCNT-COOH 0.5 wt% 포함하는 도막과 MWCNT-NH₂ 0.5 wt%를 포함하는 도막들의 면 저항 값들을 측정한 결과 니켈 분말만 사용하여 도막을 제조한 도막의 니켈 함량 52.6, 50.9 및 53.2%와 같은 면 저항 값들을 나타내었다.

따라서, 개질되지 않은 MWCNT, MWCNT-COOH 및 MWCNT-NH₂를 사용하여 제조한 전도성 복합체는 니켈 분말만 함유하여 제조한 도막과 비교하면 같은 면 저항 값을 나타내기 위하여 12.6, 10.9 및 13.2%의 니켈 분말을 감소할 수 있음을 알 수 있었다.

3-7. 전도성 복합체의 형태학

개질 혹은 개질되지 않은 MWCNT 0.5 wt%와 니켈 분말 50%를 DGEBA와 혼합하여 전도성 복합체의 분말들을 SEM 측정을 통하여 EGDBA 수지 내의 MWCNT와 니켈 분말들의 분산 상태를 Fig. 9에 나타내었다.

Fig. 9(a), (b) 및 (c)의 왼쪽 그림들은 복합체에 존재하는 MWCNT를 보여주고 있으며, 흰색 동그라미는 MWCNT들이 DGEBA에 둘러싸여 있음을 보여주고 있다. 그리고, Fig. 9(a), (b) 및 (c)의 오른쪽 그림들은 복합체의 니켈 분말 분산 상태를 보여주고 있다. Fig. 9(a)의 개질되지 않은 MWCNT가 포함된 전도성 복합체에서는 개질되지 않은 MWCNT가 DGEBA 수지 내에 분산이 고르게 되지 않아 니켈 분말 또한 분산이 고르게 되지 않은 것을 확인하였다. MWCNT-

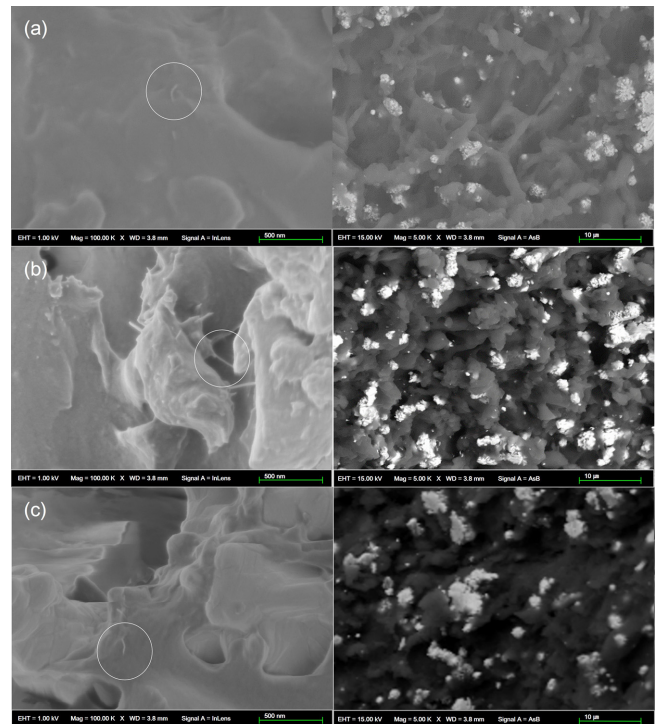


Fig. 9. SEM images of electrically conductive epoxy composites with different type of 0.5 wt% MWCNT and 50% nickel: (a) Pristine MWCNT, (b) MWCNT-COOH, and (c) MWCNT-NH₂.

COOH를 포함하는 전도성 복합체를 나타낸 Fig. 9(b)에서는 MWCNT-COOH를 제조하는 과정에서 MWCNT 표면에 결합이 도입되어 길이가 짧아져 상대적으로 개질되지 않은 MWCNT 보다 DGEBA 수지 내에 분산이 잘 되어 니켈 분말도 분산이 잘 되는 것을 확인하였다. MWCNT-NH₂가 포함하는 전도성 복합체를 나타낸 Fig. 9(c)에서는 MWCNT-NH₂를 제조하는 과정에서 MWCNT-COOH와 마찬가지로 길이도 짧아지지만, 도입된 아미노기가 DGEBA와의 화학적 결합을 통하여 DGEBA 수지 내에 고르게 분산되어 니켈 분말 또한 분산이 고르게 된 것을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 DGEBA 에폭시수지에 전도성 충전체인 MWCNT와 니켈 분말을 분산시켜 전도성 복합체를 제조하였으며, MWCNT의 표면 개질 여부와 함량이 복합체의 T_g와 면 저항 값에 미치는 영향을 연구하였다.

전도성 복합체 제조 시 MWCNT를 첨가하게 되면 매트릭스 내에 분포된 MWCNT로 인하여 복합체의 분자거동이 제한을 받아 유리 전이온도가 증가하는 것을 알 수 있었으며, MWCNT-COOH < pristine MWCNT < MWCNT-NH₂의 순으로 도막의 T_g에 대한 영향력이 증가하였다.

또한 MWCNT를 첨가하게 되면 면 저항 값이 감소하며, 0.5 wt% MWCNT와 40% 및 50% 니켈 분말을 사용하여 제조한 전도성 복합체들의 면 저항 값은 10⁴~10⁶ Ω/sq로 정전기분산용으로 사용 가능하며, 60% 및 70% 니켈 분말을 사용하여 제조한 전도성 복합체들의 면 저항 값은 10²~10³ Ω/sq로 전도체로 사용 가능한 것으로

판단된다.

40%의 니켈 분말을 포함하는 복합체에 0.5 wt%의 개질되지 않은 MWCNT, MWCNT-COOH 및 MWCNT-NH₂를 사용하여 제조한 전도성 복합체는 니켈 분말만 함유하여 제조한 도막과 비교하면 같은 면 저항 값을 나타내기 위하여 12.6, 10.9 및 13.2%의 니켈 분말을 감소할 수 있는 것을 알 수 있었다. 즉, 전도성 복합체 제조 시 전도성 충전제로 사용하는 니켈 분말에 소량의 MWCNT-NH₂를 첨가하여 사용하면, 니켈 분말만 사용하여 제조한 전도성 복합체보다 면 저항 값을 효과적으로 낮출 수 있기 때문에 많은 양의 니켈 분말을 대체할 수 있음을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 교육부와 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과임(2013H1B8A2032183).

References

- Shin, H. B., Kim, T. J. and Rhee, B. S., "Effects of Fiber Orientation on Reflectivity and Transmittivity of Microwave for Carbon Fiber Reinforced Epoxy Composites," *Korean Chem. Eng. Res.*, **35**(5), 667-672(1997).
- Park, H. S., "Study about the In-situ Synthesis and Structure Control of Multi-walled Carbon Nanotubes and their Nanocomposites," *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**(4), 729-732(2012).
- Kim, S. W., "Preparation and Characteristics of Biodegradable Polyurethane/Clay Nanocomposite Films," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**(3), 382-387(2013).
- Kang, C. S., Jee, M. H. and Baik, D. H., "Mechanical and Electrical Properties of Polyurethane Hybrid Nanocomposites Containing MWNT and Graphite as Conducting Nanoparticles," *Textile Science and Engineering*, **49**(3), 174-180(2012).
- Kim, D. Y., Yun, K. J. and Lee, Y. S., "Electromagnetic Interference Shielding Characteristics of Electroless Nickel Plated Carbon Nanotubes," *Appl. Chem. Eng.*, **25**(3), 268-273(2014).
- Heo, S. I., Yun, J. C., Oh, K. S. and Han, K. S., "Electrical and the Mechanical Properties of Graphite Particle/carbon Fiber Hybrid Conductive Polymer Composites," *Journal of the Korean Society for Composite Materials*, **19**(2), 7-12(2006).
- Kim, J. B., Lee, S. K. and Kim, C. G., "A study on Carbon Nano Materials as Conductive Fillers for Microwave Absorbers," *Journal of the Korean Society for Composite Materials*, **19**(5), 28-33(2006).
- Lee, J. I. and Jung, H. T., "Technical Status of Carbon Nanotubes Composites," *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(1), 7-14 (2008).
- Ryu, J. H. and Nam, B. U., "Dispersibility of Multi-walled Carbon Nanotubes Functionalized with Butyl and Hexyl Group," *Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society*, **11**(7), 2713-2718(2010).
- Kim, S. H., Park, S. H., Kwon, J. B. and Ha, K. R., "Optimum Conditions for Introducing Free Radical Polymerizable Methacrylate Groups on the MWCNT Surface by Michael Addition Reaction," *Korean Chem. Eng. Res.*, **53**(1), 83-90(2015).
- Kim, J., Im, H. and Kim, J., "The Effect of Surface Modification on the Dispersibilities and the Thermal Conductivities of Single-Walled Carbon Nanotube (SWCNT)/Epoxy Composites," *Appl. Chem. Eng.*, **22**(3), 266-271(2011).
- Seo, M. K. and Park, S. J., "Studies on Thermal and Dynamic Viscoelastic Behaviors of Multiwalled Carbon Nanotubes-reinforced Epoxy Matrix Composites," *Korean Chem. Eng. Res.*, **43**(3), 401-406(2005).
- Allaio, A., Bai, S., Cheng, H. M., and Bai, J. B., "Mechanical and Electrical Properties of a MWNT/epoxy Composite," *Composites Science and Technology*, **62**(15), 1993-1998(2002).
- Myung, I. H., Chung, I. J. and Lee, J. R., "Chemo-mechanical Analysis of Bifunctional Linear DGEBA/Linear Amine Resin Casting Systems," *Polymer(Korea)*, **24**(2), 201-210(2000).
- Liu, Y. and Gao, L., "A Study of the Electrical Properties of Carbon Nanotube-NiFe₂O₄ Composites: Effect of the Surface Treatment of the Carbon Nanotube," *Carbon*, **43**(1), 47-52(2005).
- Mira, I. A. and Kumara, D., "Carbon Nanotube-filled Conductive Adhesives for Electronic Applications," *Nanoscience Methods*, **1**(1), 183-193(2012).
- Oh, D. H., Lim, D. J., Lee, J. E., Park, Y. H. and Oh, S. M., "Electrical Properties of Conductive Nickel Powder-Epoxy Resin Composites," *J. Korean Oil Chemists' Soc.*, **31**(2), 329-336(2014).
- Shahzad, M., Giorcelli, M., Shahzad, N., Guastella, S., Castellino, M., Jagdale, P. and Tagliaferro, A., "Study of Carbon Nanotubes Base Polydimethylsiloxane Composite Films," *Journal of Physics: Conference Series*, **439**(1), 1-7(2013).
- d'Almeida, J., Menezes, G. and Monteiro, S., "Ageing of the DGEBA/TETA Epoxy System with off-Stoichiometric Compositions," *Materials Research*, **6**(3), 415-420(2003).
- Roşu, D., Caşcaval, C. N., Mustăţ, F. and Ciobanu, C., "Cure Kinetics of Epoxy Resins Studied by Non-isothermal DSC Data," *Thermochimica Acta*, **383**(1-2), 119-127(2002).
- Brown, J., Rhoney, I. and Pethrick, R. A., "Epoxy Resin Based Nanocomposites: 1. Diglycidylether of Bisphenol A (DGEBA) with Triethylenetetramine (TETA)," *Polym. Int.*, **53**(12), 2130-2137 (2004).
- Vignoud, L., David, L., Sixou, B. and Vigier, G., "Influence of Electron Irradiation on the Mobility and on the Mechanical Properties of DGEBA/TETA Epoxy Resins," *Polymer*, **42**(10), 4657-4665 (2001).
- Benard, F., Campistron, I., Laguerre, A., Vigier, G. and Laval, F., "Influence of Silica Fillers During the Electron Irradiation of DGEBA/TETA Epoxy Resins, Part II: Study of the Thermomechanical Properties," *Polymer Degradation and Stability*, **91**(9), 2199-2125 (2006).
- González, M. G., Cabanelas, J. C. and Baselga, J. in Theophile, T., Materials Science, Engineering and Technology: Applications of FTIR on Epoxy Resins - Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake, InTech, Croatia, 265-269(2012).
- Silva, W. M., Ribeiro, H., Seara, L. M., Calado, H. D. R., Ferlauto, A. S., Paniago, R. M., Leite, C. F. and Silva, G. G., "Surface Properties of Oxidized and Aminated Multi-Walled Carbon Nanotubes," *J. Braz. Chem. Soc.*, **23**(6), 1078-1086(2012).
- Yang, K. and Gu, M., "The Effects of Triethylenetetramine Grafting of Multi-Walled Carbon Nanotubes on Its Dispersion, Filler-Matrix Interfacial Interaction and the Thermal Properties of Epoxy Nanocomposites," *Polym. Eng. Sci.*, **49**(11), 2158-2167(2009).
- Shokralla, S. A. and Al-Muaikeel, "Thermal Properties of Epoxy

- (Dgeba)/phenolic Resin (Novolac) Blends," *The Arabian Journal for Science and Engineering*, **35**(1B), 7-14(2010).
28. Gojny, F. H., Wichmann, M. H. G., Fiedler, B., Kinloch, I. A., Bauhofer, W., Windle, A. H. and Schulte, K., "Evaluation and Identification of Electrical and Thermal Conduction Mechanisms in Carbon Nanotube/epoxy Composites," *Polymer*, **47**(6), 2036-2045(2006).
29. Kim, J. A., Seong, D. G., Kang, T. J. and Youn, J. R., "Effects of Surface Modification on Rheological and Mechanical Properties of CNT/epoxy Composites," *Carbon*, **44**(10), 1898-1905(2006).