

Injection 공정시 흑연의 실란 Coupling 처리 효과

김경자 · 조광연[†] · 박윤창* · 정운중** · 임연수**

요업기술원

*성균관대학교 화학과

**명지대학교 세라믹화학공학부

(2000년 6월 12일 접수; 2001년 5월 16일 승인)

The Effect of Coupling Treatment to Graphite on Injection Processing

Kyung-Ja Kim, Kwang-Youn Cho[†], Yoon-Chang Park*, Yun-Joong Chung** and Yun-Soo Lim**

Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-023, Korea

*Department of Chemistry, Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746, Korea

**Division of Ceramic and Chemical Engineering, Myong Ji University, Yongin 449-728, Korea

(Received June 12, 2000; Accepted May 16, 2001)

초 록

수지결합질 탄소재의 사출성형시 중요한 요소는 열유변학적 거동이다. 수지결합질 탄소재의 열유변성, 기계적 물성은 충전제(흑연)의 표면상태에 영향을 받는다. Coupling 처리에 의한 충전제의 표면개질은 binder와의 젖음성과 호환성 등에 영향을 미쳐 수지결합질 탄소재의 특성을 향상시킨다. 본 연구에서는 충전제의 표면개질을 위해 실란 coupling 처리하였다. 충전제의 표면에 코팅된 실라놀은 FT-IR과 침수거동 관찰결과 충전제 표면에 단층으로 코팅되었음을 보였다. Coupling 처리는 충전제 표면에 활성을 가하므로써 수지결합질 탄소재의 열유변학적 거동과 기계적 물성에 기여하였다.

ABSTRACT

The main factor in processing of resin-bonded carbon is thermal flexibility behavior. Thermal flexibility and mechanical property is influenced by surface property of filler materials (graphite). Surface modification of filler by coupling treatment influences wettability and compatibility with binder. Finally improves the properties of resin-bonded carbon. The coated silanol on filler surface was identified as monolayer with FT-IR after submersion behavior. Coupling treatment contributed to thermal flexibility behavior and mechanical property resin-bonded carbon as well with enhanced activity on surface.

Key words : Coupling, Injection, Resin-bonded carbon, Thermal flexibility

1. 서 론

탄소재료는 결정구조에서 a,b면으로 강한 공유결합을 하고 있으며 c축방향으로 약한 van der Waals 결합을 하고 있다.¹⁾ a,b면은 강한 결합으로 인해 기계적 강도가 강하고 전기전도도가 좋은 반면 c축은 약한 결합을 하고 있어서 a,b면을 판으로 미끄러지기 쉽다. 이러한 독특한 성질을 지닌 탄소재료는 기계, 자동차, 정밀전자, 반도체, 우주항공 등 다양한 분야에서 화학적 물리적 요구에 맞춰 세라믹스나 금속의 대체재로 그 사용이 급증하고 있다.¹⁾ 최근에는 그 응용분야에 맞추어 출발원료의 개선과 공정상에 변수를 조절 하므로써 기계적 강도와 더불어 윤활성이나 내마모성, 불

통기성²⁾ 등 특정물성이 뛰어난 기능성을 부과하고 있다. 수지결합질 탄소재의 제조는 용매로 수지를 녹여 탄소블록이나 흑연블록에 함침하여 제조하는 함침에 의한 방법과 고분자 결합체인 수지와 흑연 그리고 기타 무기충진제를 혼합하여 제조하는 가열가압에 의한 방법²⁾이 있다. 이렇게 제조된 수지결합질 탄소재는 경량으로 윤활성, 내식성, 낮은 마찰계수 등 흑연의 독특한 성질을 갖게 되어 기계용 씰이나 베어링, 부상, 오일레스 제품 등 기능성부품에 사용되고 있다. 수지결합질 탄소재의 물성은 고분자결합제와 충전제간의 호환성과 젖음성에 영향을 받는다. 일반적으로 호환성과 젖음성은 충전제의 표면 상태에 영향을 받는데 효과적인 표면개질 방법에는 coupling 처리가 있다. Coupling 처리는 기계적 강도와 화학적 안정성을 부여하여 계면에서의 접착을 향상시키기 위하여 사용된다. 충전제의 표면처리는 wetting을

[†]Corresponding author : kycho@kicet.re.kr

변화시킴으로서 열유변학적 거동에 영향을 주고 입자의 분산, injection 공정시 흐름에도 영향을 미친다. Coupling agent는 두 종류이상의 다른 재질사이의 결합을 촉진시키는 것으로 유기금속화합물이 주로 사용된다. 크롬계, 실란계, 알루미늄계, 지르코늄계 coupling agent가 알려져 있다. 그러나 세라믹스 혼합물의 경우에는 이들 금속성분이 불순물로 작용하므로 분체의 종류에 적당한 계를 선택할 필요가 있다. 실란계 coupling agent는 가수화(hydrolysis), coupling, 축합(condensation)의 일련과정을 거쳐 작용하게 된다. 실란계 coupling agent는 우선 물과 가수화 반응하여 silanol을 만들고 궁극적으로 siloxane으로 축합한다. 가수화와 축합 반응의 속도는 pH에 크게 의존하지만 적합한 조건하에서 가수화는 매우 빠르게 진행되는 반면 축합반응은 훨씬 느리게 진행된다. 일단 silanol 구조를 가지게 되면, 높은 표면에너지에 갖는 무기물 표면에 흡착된 수산기(hydroxy)와 축합에 의해 공유결합을 이루어 강하게 무기물 표면에 흡착된다. 무기물 표면에 강하게 흡착된 silane들은 이웃하는 수산기끼리 축합하여 polysiloxane 구조를 갖는다. 이런 구조의 형성 정도는 건조시 온도와 시간에 따라 변한다. 충전제 표면에서 silanol기의 역할에 대한 mechanism 연구는 아직도 진행중이며 이는 계면상태가 매우 복잡하고, 또 이를 정확히 분석하기 어렵고 silane 화합물의 종류 및 무기충진제 표면상태의 차이 때문이라고 볼 수 있다. Coupling 처리가 주는 장점은 첫째 입자표면에 존재하는 수분에 의한 모세관 응축과 표면방응 등에 의해 일어나는 입자끼리의 뭉침을 방해하여 분산성을 향상시킨다. 둘째 가소제로 작용하여 고분자결합체의 양을 감소시킨다. 셋째 계면에서 접착력을 향상시켜 가공공정과 기계적 물성을 향상시킨다.

본 실험에서는 충전제(흑연분말)를 실란 coupling 처리하여 흑연표면을 단분자층의 실라놀로 중축합 코팅하여 시출공정을 통해 수지결합질 탄소재를 제조하였다. 흑연표면은 낮은 결합력으로 인해 유변학적 거동이 충분치 못하다.³⁾ 실란 coupling 처리는 흑연표면의 수산기를 실라놀로 대체하여 결합력의 향상과 충분한 유동도를 갖도록 하였다. 출발 원료로 흑연분말과 노블락형수지, stearic acid, 착색제, hexamin 등을 선택하고 일정 비율로 배합한 후, 110°C 내외로 degasing을 행하여 혼련을 겸하였다. 흑연분말의 실란 coupling 처리는 γ -aminopropyltriethoxysilane⁴⁾을 흑연분말의 1 wt%로 에탄올과 증류수속에서 흑연분말 표면에 단분자층으로 입혀지도록 처리를 하였다. γ -aminopropyl triethoxy silane은 흑연분말 표면에 실라놀을 형성하여 강한 활성을 띠게 되어 수지와의 결합력 증진뿐 아니라 내열성 증진에도 기여하였다. 이렇게 제조한 출발 혼합물은 열분석과 flow circle test,⁵⁾ 강도, 경도 측정을 통해 실란 coupling 처리가 효과적으로 시편의 물리적 물성에 기여하였음을 확인하였다.

Table 1. Characteristics of Graphite Powder

Moisture (%)	Crystallite size, Lc (nm)	Density (g/cm ³)	Specific surface (m ² /g)
<0.1	>100	2.19	11

Table 2. Characteristics of Phenol Novolac Resin

Melting point (°C)	80~90	Capillary method
Flowability (mm)	27~39	125°C
Hardening time (sec)	48~58	155°C

2. 실험방법

2.1. 시료 및 시약

2.1.1. 충전제

실험에 사용한 충전제는 흑연을 선택하였고 흑연분말은 Lonza 사의 T44이며 물성은 Table 1과 같다. 흑연분말의 선택은 윤활성, 내식성, 내마모성, binder와의 호환성을 고려하여 결정화도가 좋고 등급이 높은 흑연분말은 선택하였다.

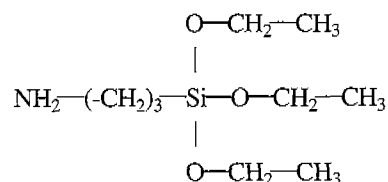
2.1.2. 고분자 결합제 시스템

본 연구에서 사용한 결합제 시스템은 주결합제로 노블락형 페놀수지를 사용하고 가공조제는 stearic acid, hexamine, 착색제를 사용하였다. 노블락형 페놀수지는 Table 2와 같이 연화점이 80-90°C, 경화온도가 155°C로 경화시간은 48-58 sec이다. 계면활성제인 stearic acid는 세라믹스 분말의 계면 에너지를 감소시켜, 분말의 분산 및 금형에서의 이형성을 향상시킨다. 화학적으로 불활성인 흑연분말과 stearic acid의 극성기와 수소결합을 이루고, 다른 말단의 비극성기는 유기결합제와 상용성을 이루어 흐름성을 향상⁸⁾시키기도 한다.

2.2. 커플링제(Coupling agent)처리

본 연구에서 사용한 커플링제는 amino-functional기를 갖는 silane계로 구조와 특징은 아래와 같다.

◎ γ -aminopropyltriethoxysilane



필요한 커플링제의 양을 측정하여 알콜과 distilled water의 혼합용액(9:1)에 넣고 교반을 하면서 10분간 상온에서 용해시켰다. 이때 첨가한 γ -aminopropyltriethoxysilane양은 흑연분말의 표면에 단분자층으로 입혀지도록 1 wt%⁹⁾로 정하였다. 이 용액에 흑연분말을 첨가하여 2시간 동안 교반시킨 후, 이 현탁액을 80°C의 건조기에 24시간 이상 넣어 흑연

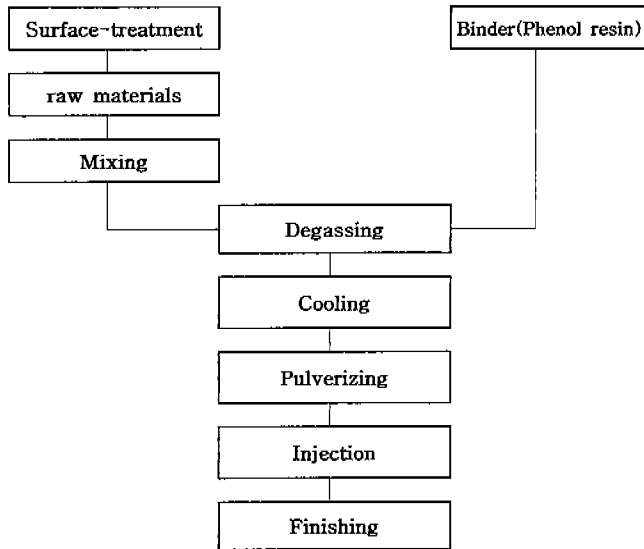


Fig. 1. Processing of resin-bonded carbon.

분말 표면에 흡착된 커플링제의 증착함을 유도하고 용매를 제거시켰다. 이후 건조되어 뭉쳐 있는 덩어리를 막자로 갈아 분말로 만들었다.

2.3. 배합 및 혼합, Degasing

건조된 흑연분말과 노불락형수지, 그리고 각 첨가제를 수지 100을 기준으로 비를 정하여 배합하고 혼합하였다. 배합된 혼합물을 110°C로 유지된 degasing machine에서 균일한 혼합이 이루어지도록 하였고 수지, hexamine, stearic acid가 용융되면서 휘발가스가 충분히 배출되도록 하였다. Degasing machine을 통과한 덩어리진 혼합물은 사출공정에 적당한 40 mesh로 분쇄되었다. 분쇄된 혼합분말은 혼합분말의 TGA 곡선을 참고로 사출기내에서 가열가압 schedule을 정하여 시편을 제조하였다. Fig. 1은 사출공정에 의한 수지결합탄소재의 제조공정도¹¹⁾이다.

2.4. 물성측정

제조된 수지결합질 탄소재의 물성은 경도, 강도, 휘발분, 마찰계수 등을 비교 측정하였다. 휘발분은 경화전후의 무게 차이로 휘발분을 측정하였으며 강도값은 시편 5개에 대해 3점 꺾임강도를 측정하였다. 꺾임강도¹⁰⁾는 다음 식(1) 공식으로 측정하였다.

$$\sigma_3 = \frac{3PL}{2bd^2} \tag{1}$$

여기서 σ : 꺾임강도, P : 하중, L : Span거리, b : 시편의 폭, d : 시편의 두께

경도값은 탄소재 및 연질의 경도를 측정하는 Shore Tester를 이용하여 시편의 앞뒤면 각각 3회씩 측정하여 경도값을 결정하였다. 그리고 마찰계수는 하중 1 kg 회전속도

1200 rpm로 유지하면서 마찰계수가 안정화되는 4 km 거리에서 마찰력을 측정하여 구했다. 그 공식^{6,12)}은 다음 식(2)와 같다.

$$\mu = \frac{F}{P} \tag{2}$$

여기서 μ : 마찰계수, P : 하중, F : 마찰력

2.5. 처리된 분말의 표면분석

각 분말의 커플링제 흡착여부를 알기 위해 fourier-transform IR spectroscopy(Midac, M2000)을 이용하여 IR 스펙트럼을 얻었다. 커플링제로 처리된 분말의 표면특성에 의해 나타나는 증류수와 친수, 발수거동을 순수한 흑연분말의 침수거동과 비교하여 커플링제가 흑연분말 표면에 흡착되었는지 여부를 간접적으로 확인하였다.

2.6. 열분석

사출공정은 일정 압력과 온도로 제조하고 연화점과 경화점이 구분되어 이들의 조절을 통해 최종 제품의 물성이 정해진다.¹⁰⁾ 따라서 열분석을 통해 출발원료제어와 제조공정조정이 이루어진다. 열분석은 먼저 coupling제로 표면처리된 흑연분말의 열분해 특성을 측정하여 단분자층으로 입혀지는 최소한의 양을 정하였다. 그리고 coupling 처리한 흑연분말, novolac 수지, hexamin, stearic acid 및 혼합과 degasing공정을 거쳐 제조된 혼합분말의 열분석을 실시하여 열적거동을 파악하였다. TGA 실험은 일정량의 분말을 holder에 넣고 승온속도를 2°C/min로 공기 중에서 측정하였다. 측정 온도범위는 상온에서 경화반응이 완전히 끝나는 300°C까지 측정하였고 사용한 기기는 스위스 Mettler사의 TGA/ SDTA 851 thermal analysis system이다.

2.7. 혼합물의 열흐름성 측정

실란계 커플링제로 처리한 흑연분말과 고분자 결합제 시스템의 혼합물을 degasing하여 분말로 만들고 분말을 5g 정량하여 150°C로 예열된 200 mm 지름의 판위에 놓고 50 kgf/cm²로 가압하여 각 배합비별, degasing 온도별, coupling 처리비로 flow circle diameter를 측정하였다.

3. 결 과

3.1. 처리된 분말의 표면분석 및 침수거동

실란계 커플링제로 처리된 흑연분말의 표면은 처리되지 않은 경우와 비교하여 그 화학적 특성이 크게 다를 것으로 예상된다.⁴⁾ Fig. 2에 처리되지 않은 분말과 처리된 분말의 FTIR 실험결과를 각각 나타내었다. (a)는 커플링제를 처리하지 않은 흑연분말의 spectrum으로 2920 cm⁻¹ 영역에서 aliphatic C-H stretching 밴드가 나타났고, 1590 cm⁻¹의 Aromatic C=C가 약한 흡수 밴드로 나타났다. 또한 3400 cm⁻¹

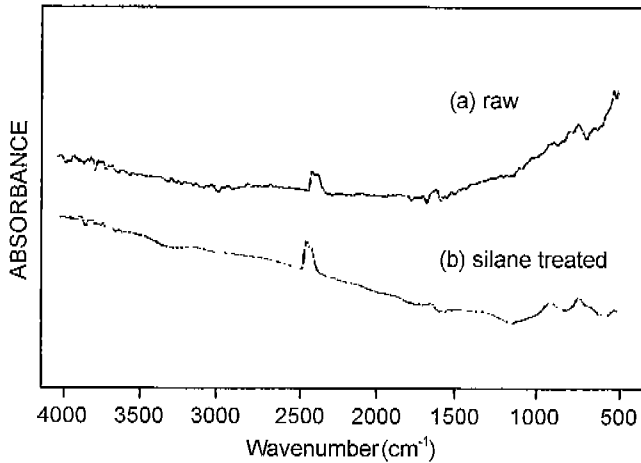


Fig. 2. FTIR spectra of raw powder and silane treated powder.

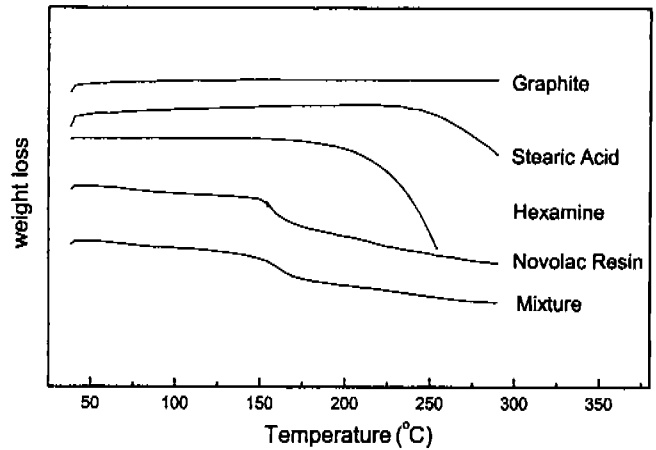


Fig. 4. TGA curves of graphite powder, hexamine, stearic acid, Novolac resin, mixture.

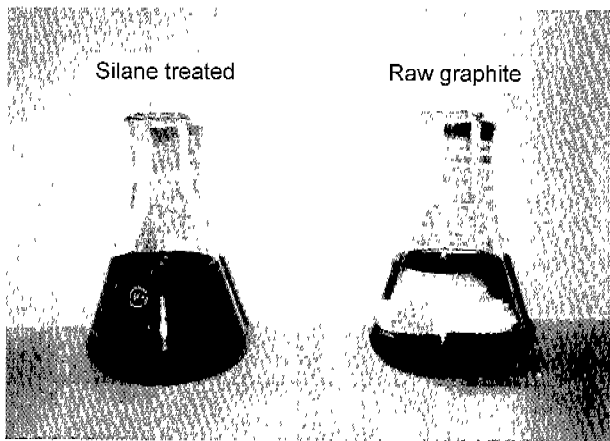


Fig. 3. Photograph taken after dipping silane treated and raw graphite powder into water 1 h.

이상에서 O-H 밴드가 검출되는데 이는 흑연분말표면의 높은 표면에너지로 인해 공기중의 수분을 흡착하기 때문이다. (b)의 경우는 γ -aminopropyltriethoxysilane를 처리한 흑연분말의 spectrum으로 커플링제의 siloxane band의 특성피크가 1100 cm^{-1} 에서 나타났고 3335 cm^{-1} 에서 N-H 피크가 broad하게 나타났다. 이것으로 보아 커플링제가 흑연분말표면에 흡착되었음을 알 수 있다.

γ -aminopropyltriethoxysilane으로 커플링제 처리한 흑연분말은 커플링제의 유기 관능기에 있는 amine의 친수성 때문에 처리되지 않은 흑연분말에 비해서 표면 특성이 크게 다르다. 전처리된 흑연분말을 증류수에 침수시킨 후 그 거동을 관찰 하였다. Fig. 3에서 보듯이 처리되지 않은 흑연분말은 평상시 흡착된 수산화기로 인하여 친수성을 나타내며 물에 가라앉아 있다. 그러나 처리된 흑연분말은 강한 활성을 나타내며 증류수에 잘 분산되어 있다. 이것은 γ -aminopropyltriethoxysilane 커플링제의 유기관능기에 있는 amine과 증류수간의 강한 수소결합의 결과로 예측⁴⁾된다.

3.2. 첨가제 및 혼합물의 열분석

열분석을 통해 첨가제 각각의 열거동을 파악하여 물성에 대한 영향을 관찰하였다. Fig. 4은 300°C 까지 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 승온되는 조건에서 흑연분말과 이형제(stearic acid), 경화제(hexamine), 노블락형 수지의 무게감량을 측정된 결과이다. graphite는 300°C 까지 열에 의한 무게감량을 보이지 않고 안정적이었다. 이형제인 stearic acid는 230°C 까지 열에 의한 공기흡착으로 미소하나마 무게증가가 보이고 230°C 를 넘어서는 열에 의해 휘발되기 시작하였다. 시편의 제조시 이형제인 stearic acid가 230°C 부터 휘발되는 것을 고려하여 220°C 이하로 설정하여 최종제품에 휘발에 의해 생긴 기포에 대한 영향을 배제하던가 220°C 이상으로 설정하여 충분히 휘발되도록 할 필요가 있다.

Degasing 공정은 혼합물의 휘발분을 제거하여 물성에 영향이 미치지 못하게 한다. 또한 동시에 수지의 연화점에서 혼련과정을 통해 첨가제와 수지, 흑연이 열에 의해 상호 녹아들도록 하는 역할도 수행하여 물성증진에 도움을 준다. 하지만 이 과정은 80°C 이상의 열이 가해지기 때문에 수지의 경화반응이 일어날 수 있어 사출시 유동도의 감소를 불러올 수 있다.¹¹⁾ 따라서 degasing 공정은 사출이 가능한 혼합분말을 제조하는 중요한 과정이다. Fig. 5는 degasing 온도에 따른 무게감량을 측정하였다. Degasing 온도 140°C 까지는 무게감량이 꾸준히 증가하고 있다가 160°C 이상에서는 무게감량의 변화가 급격하게 심하였다. 이는 140°C 이상에서는 경화반응의 진행으로 휘발분이 거의 제거되었다는 증거가 된다. 따라서 degasing 온도는 적절한 휘발량을 나타내는 120°C 이하가 최적의 온도임을 알 수 있다.

3.3. Coupling 처리에 따른 유변학적 거동과 물성변화

3.3.1. 배합비

충진제 흑연은 윤활성과 내식성을 부여한다.^{1,10)} 그리고 수지와 혼련될 graphite의 함량은 열이 가해지는 사출공정에서

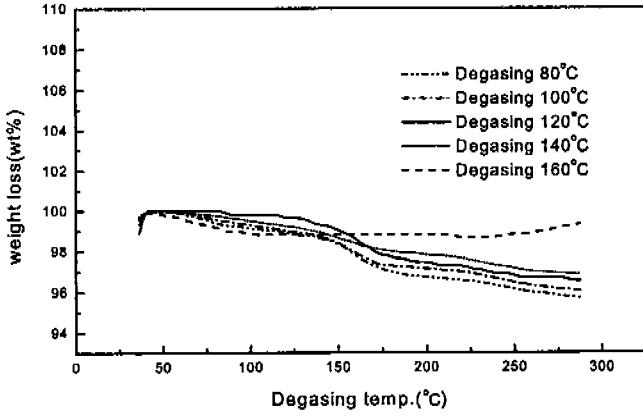


Fig. 5. TGA curves of graphite powder as a function of degasing temp.

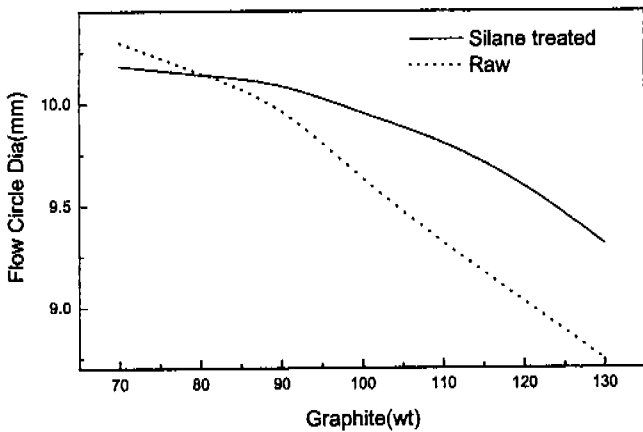


Fig. 6. Flow circle diameter of silane treated and untreated powder as a function of graphite powder.

유동도에 영향을 미치게 되어 매트릭스인 수지와 graphite의 최적 함량을 결정하는 것은 중요하다. Fig. 6는 흑연분말 함량에 따른 flow circle diameter를 측정한 결과이다. 그림에서 충전제인 흑연분말의 함량이 증가할수록 흐름원의 지름이 작아져 유동도가 떨어짐을 알 수 있다. 이는 유동도는 수지에서 비롯된 것으로 수지의 함량이 작아짐에 따라 유동도가 떨어진 것으로 판단된다. 실란 커플링제를 처리한 흑연분말은 상대적으로 충분한 유동성을 나타내었다. 실란계 커플링제는 흑연표면에 실라놀의 증축합에 의해 단분자층으로 코팅이 되어 수지의 관능기와 흑연분말간의 강한 수소결합을 유도해⁴⁾ 유동도에 영향을 미쳐 유동성을 향상 시킨 것으로 판단된다.

실란계 커플링제에 의한 흑연분말 처리로 매트릭스인 수지와 강한 수소결합을 하게되어 물리적인 물성증진이 이루어졌다. Fig. 7에서 보듯이 흑연의 함량이 증가할수록 경도값이 감소하였고 이는 위에서 설명한대로 수지의 함량이 감소하기 때문으로 판단되며 실란계 커플링제로 처리한 흑연분말은 처리하지 않은 흑연분말의 경도보다 대략 5정도 높

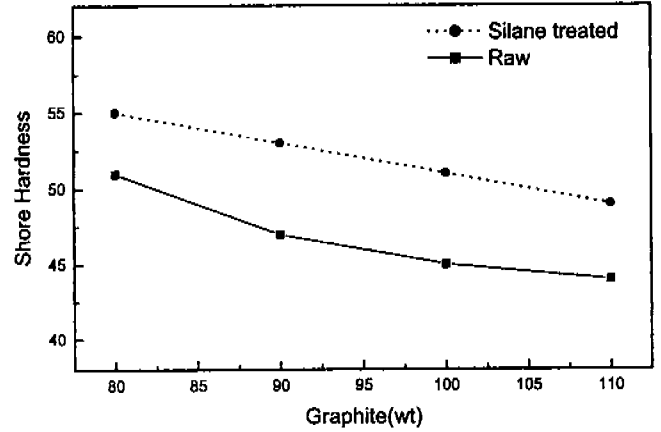


Fig. 7. Hardness of silane treated and untreated powder as a function of graphite powder.

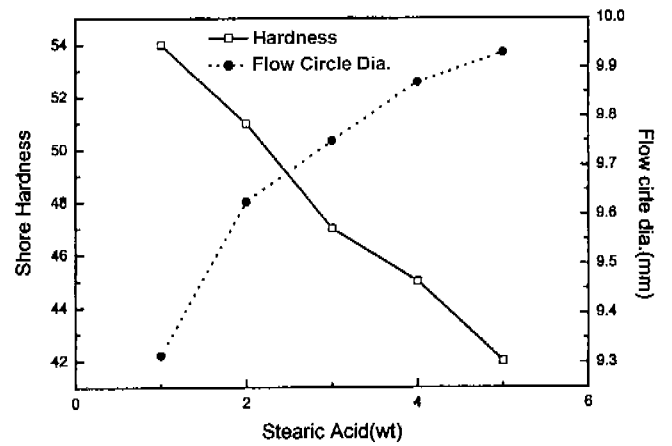


Fig. 8. Flow circle and hardness as a function of stearic acid content.

게 나타났다.

사출성형이 가능하기 위해서는 혼합된 분말이 가해지는 열에 의해 연화점에서 유동성을 가져야 하고 매트릭스로써 접착성이 매우 양호해야 한다. 수지는 이러한 점에서 매우 유용한 사출재료¹⁰⁾이다. 수지는 일반적으로 이형제와 항상 같이 배합하여 사용하는데 이는 수지가 경화과정 중 몰드에 접착되어 몰드를 손상시키는 것을 방지하는 역할을 하기 때문이다. Fig. 8은 이형제인 stearic acid 함량에 따른 경도값과 flow circle diameter를 측정하였다. Stearic acid의 함량이 증가할수록 경도값은 감소하였고 flow circle diameter는 증가하였다. 이는 이형제의 양이 많아지면 열유동성은 증가하나 수지와 충전제간에 결합력을 떨어뜨려 기계적물성을 저하시킨 것으로 판단된다.

경화제의 함량이 증가하면 경화속도가 증가하여 생산성이 증가하는 장점이 있다. 그러나 사출시 빠른 경화속도는 유동성의 저하를 가져와 몰드에 치밀하게 채워지지 않아 성형이 정밀하지 않고 기계적 물성이 저하되는 단점이 있다.

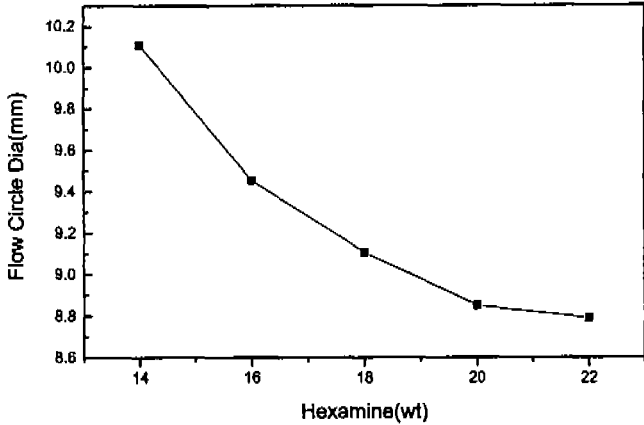


Fig. 9. Flow circle diameter as a function of hexamine content.

Fig. 9은 경화제 함량에 따른 flow circle diameter를 측정한 결과치이다. 경화제의 함량이 증가할수록 전반적으로 큰 폭으로 흐름성이 저하되고 있음을 확인하였다. 경화제 함량 18 wt% 이상에서는 flow circle diameter 감소의 폭이 그다지 크지 않았는데 이는 경화제 함량 18 wt%를 기점으로 경화반응이 상당히 진행되어 유동성이 완전히 저하된 것으로 판단된다.

3.3.2. 공정변수

사출용 혼합분말을 만드는 과정에서 중요하게 고려해야 할 사항은 연화점 이상에서 갖게되는 유동도³⁾이다. 유동도는 수지에 의해 대부분 결정되고 첨가제인 이형제와 경화제에 의해서도 영향을 받는다. 또한 연화점으로 가열 혼합하는 degasing 공정에 의해서도 영향을 받는다. Degasing 공정은 혼합분말이 상호 녹아들어가 잘 혼련되도록 하는 역할과 휘발분을 제거하여 최종제품의 물성증진을 꾀하는 공정이다. Fig. 10는 degasing 온도에 따른 경도값과 flow circle diameter값을 측정하였다. Degasing 온도 100°C를 정점으로 경도값과 flow circle diameter 값에서 가장 좋은 값을 나타냈다. 전반적으로 낮은 온도에서 좋은 물성치를 나타내었

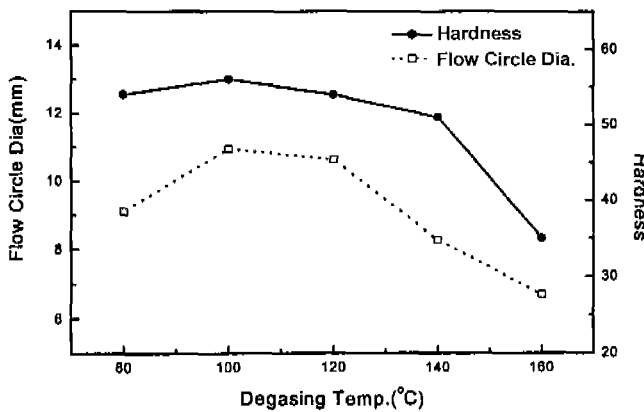


Fig. 10. Flow circle diameter and hardness as a function of degasing temp.

으나 degasing 온도 80°C에서는 그렇지 않았다. 이는 Fig. 5에서 보았듯이 휘발분량이 가장 많은 것과 상관이 있는 것으로 혼합분말에 남아 있는 휘발분으로 인해 낮은 경도값을 나타낸 것으로 판단되며 혼합물의 유동성은 열에 의해 혼련이 잘 이루어질 때 향상되는데 degasing 온도 80°C는 낮은 온도로 효과적으로 혼합물 상호간에 혼련이 이루어지지 않았던 것으로 판단된다.

세라믹의 사출은 자체의 유동성을 갖지 못하기 때문³⁾에 사출이 매우 어렵다. 그리고 세라믹은 성형 후에 고온으로 소결하는 과정을 거치기 때문에 유동성을 부여하는 첨가제의 탈지과정에서 모양이 틀어지거나 기포를 남기기 쉬워 세라믹 사출은 어렵다. 하지만 이러한 세라믹사출이 자유로이 가능하다면 정교한 모양의 부품들을 만들 수 있는 장점이 있어 응용처가 상당하다. 탄소재는 자기 윤활성, 내식성 등 고유한 특성을 요구하는 적용 부품들이 많은 경우에 500°C 이하에서 사용하고 있어서 탈지과정을 거쳐야 하는 소결과정 없이 수지의 경화과정만으로 탄소재 고유의 특성을 받

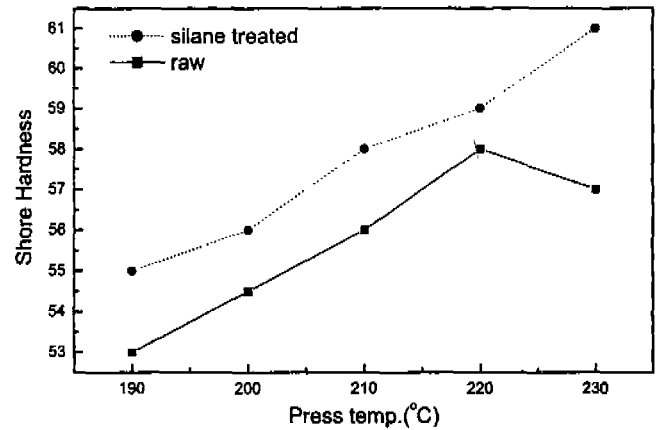


Fig. 11. Hardness of silane treated and untreated mixture as a function of press temp.

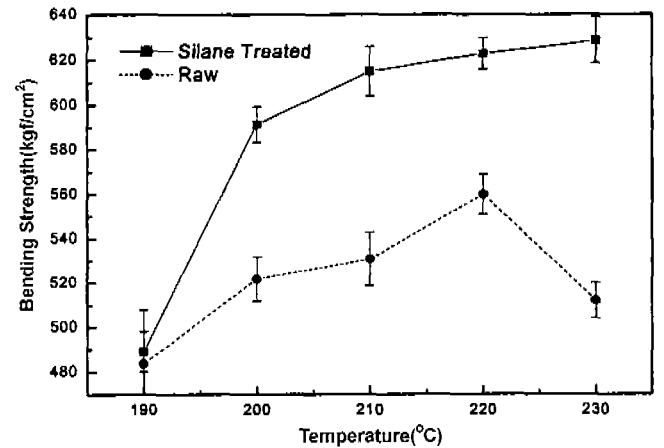


Fig. 12. Bending strength of silane treated and untreated sample as a function of temp.

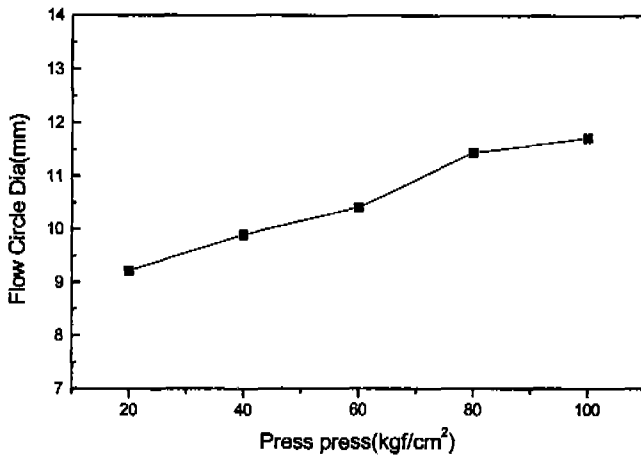


Fig. 13. Flow cycle diameter of mixture as a function of press temp.

휘하는 부품을 만들 수 있다. Fig. 11과 Fig. 12은 사출온도에 따른 경도값과 격임강도를 측정하였다. 사출온도가 높아짐에 따라 전반적으로 경도값과 격임강도가 증가하였으나 실란처리하지 않은 혼합분말의 경우 220°C를 정점으로 경도값과 격임강도값의 감소를 보였다. 그러나 이와 반면에 silane 처리한 혼합분말은 230°C까지도 경도값과 격임강도값이 계속 증가하였다. 이는 실란계 커플링제인 γ -aminopropyltriethoxysilane이 물(H₂O)과 반응하여 이웃하는 수산기끼리 축합하여 polysiloxane 구조로 흑연분말에 코팅되면서 강한 활성을 띠게 되는 결과로 수지의 관능기와 흑연분말의 활성기 간에 강한 결합을 유도하여⁴⁾ 경도값과 격임강도 등의 물리적 물성 증진을 가져온 것으로 판단된다. Fig. 12의 격임강도 관찰에서 실란처리 혼합물의 경우 사출온도 210°C에서는 그다지 뚜렷한 강도증진을 보이지 않았다.

사출공정에서 중요한 변수인 유동도는 배합비와 degassing 과정 뿐만 아니라 사출공정에서도 제어될 수 있다. Fig. 13는 사출압력에 따른 flow circle diameter를 측정하는 것이다. 사출압력이 증가할수록 유동도가 증가됨을 확인하였다.

4. 결 론

충진제의 표면을 실란계 커플링제로 처리하여 사출용 혼합분말을 제조하였다. 제조한 사출용 혼합분말은 공정변수를 달리하여 injection을 통해 수지결합질 탄소재를 제조하였다.

1. 실란계 커플링제에 의한 흑연분말의 전처리에서 FTIR 측정 결과 Fig. 1에서 아민계 실라놀의 발견과 침수거동에 대한 관찰에서 커플링제에 의한 강한 활성으로 물에 가라앉지 않고 고르게 분산됨을 확인하였다. 그리고 커플링제로 표면처리된 흑연분말은 표면에 강한 활성을 띠어 기계적 물성 증진에 기여하였다.

2. TGA에 의한 열분석에서 혼합분말은 80°C에서 연화가 시작되어 150°C부터는 경화에 의한 무게감량이 본격적으로 일어나면서 230°C까지 열에 의한 반응이 진행됨을 확인하였다.

3. 충진제 coupling 처리는 충진제 표면을 amine기를 가진 siloxane으로 코팅하여 수지와 결합력 증진을 유도하여 최종적으로 열유동성, 기계적 물성 증진에 기여하였다. 또한 충진제의 coupling 처리는 degassing, injection 공정에서 혼합물의 경화도와 휘발분 제어에도 기여하여 기계적 물성과 열유변학적 거동을 향상시켰다.

REFERENCES

1. 삼택간부 외 35인 "신탄소소재입문" 일본 탄소재료학회, 60-67 (1996).
2. D. Tabor, "Gas, Liquids and Solids," Cambridge Univ. Press, 134-145 (1979).
3. J. S. Reed, "Introduction to the Principles of Ceramic Processing," John Wiley & Sons, 227-250 (1988).
4. E. P. Plueddemann, "Silane Coupling Agents," Plenum Press, Chap 4, 1-56 (1982).
5. M. R. Mackley, "Capillary Rheometry," University of Cambridge, UK, 1-23 (1995).
6. D. H. Bulkley and K. MIYOSHI, "Friction and Wear of Ceramic," Am. Ceram. Soc. Bull., 51(12), 20-31 (1972).
7. 박종규, 이진용, 윤병일, "핏치/CVI계 및 페놀/CVI계를 Matrix로 하는 탄소/탄소 복합재료의 마찰특성 연구," Kor. J. of Mater. Research, 6(10), 979-985 (1996).
8. N-G. Yun, Y-C. Kim, S-K. Chung and B. Jung, "Phenol Resin," Polymer (KOREA), 19(4), 438-444 (1995).
9. K. L. Mittal, "Adhesion Aspects of Polymeric Coatings," Plenum Press., 45-106 (1983).
10. B. C. Mutsuddy, "Ceramic Injection by Silane Coupling," Am. Ceram. Bull., 68(10), 1796-1802 (1989).
11. J-Y. KIM, S-Y. LEE, J-H. CHOI and Y-D. PARK, "잠재적 이방성 핏치를 이용한 탄소성형체 제조," Kor. J. of Mater. Research, 29(5), 396-402 (1992).
12. J-K. PARK, J-Y. LEE, H-S. HA and Y-S. LIM, "메조페이스 핏치계 탄소/탄소 복합재료의 제조 및 마찰마모 특성," Kor. J. of Mater. Research, 35(9), 974-980 (1998).