

단섬유 강화 에폭시 복합재료의 열적/기계적 특성

황광춘 · 이충희 · 이종근[†]

금오공과대학교 고분자공학과

(2009년 4월 6일 접수, 2009년 5월 11일 수정, 2009년 7월 31일 채택)

Thermal and Mechanical Properties of Short Fiber-Reinforced Epoxy Composites

Guang Chun Huang, Chung Hee Lee, and Jong Keun Lee[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology,

1 Yangho-dong, Gumi-City, Gyungbuk 730-701, Korea

(Received April 6, 2009; Revised May 11, 2009; Accepted July 31, 2009)

초록: 고리지방족 에폭시와 산무수물 경화제에 탄소단섬유(SCF)와 유리단섬유(SGF)를 첨가하여 복합재를 제조한 다음 이들의 열적/기계적 특성을 조사하였다. 열기계분석법으로 측정된 열팽창계수(CTE)의 감소 효과를 보면 낮은 단섬유 함량에서는 두 섬유가 거의 비슷하나, 함량이 증가하면 SCF가 SGF에 비해 훨씬 효과적이었다. SCF 강화 복합재에 대한 CTE 실험값을 이론식에 적용해 본 결과 함량이 낮을 때는 혼합법칙(mixture rule)에 잘 맞으며, 함량이 높아지면 Craft-Christensen 식에 근접하였다. 또한, 유리상(30 °C)과 고무상(180 °C)에서의 저장탄성률은 단섬유를 첨가하였을 때 크게 증가하였다. 전자주사현미경(SEM)으로 파단면을 관찰하여본 결과 이와 같은 결과는 단섬유와 에폭시 매트릭스간의 계면접착력과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다.

Abstract: A cycloaliphatic epoxy/acidic anhydride system incorporating short carbon fibers (SCF) and short glass fibers (SGF) was fabricated and thermal/mechanical properties were characterized. At low filler content both SCF- and SGF-reinforced composites showed a similar decrease in coefficient of thermal expansion (CTE), measured by a thermomechanical analyzer, with increasing loadings, above which SCF became more effective than SGF at reducing the CTE. Experimental CTE data for the SCF-reinforced composites is best described by the rule of mixtures at lower SCF contents and by the Craft-Christensen model at higher SCF contents. Storage modulus (E') at 30 °C and 180 °C was greatly enhanced for short fiber-filled composites compared to unfilled specimens. Scanning electron microscopy of the fracture surfaces indicated that the decreased CTE and the increased E' of the short fiber-reinforced composites resulted from good interfacial adhesion between the fibers and epoxy matrix.

Keywords: cycloaliphatic epoxy, acidic anhydride, short fiber, thermal expansion, dynamic mechanical properties.

서 론

에폭시 수지는 접착성, 열이나 부식에 대한 저항성, 기계·전기적 성질 등이 우수하여 접착제, 코팅, 전기/전자용 절연재, 고기능 복합체의 매트릭스 등으로 산업 전반에 걸쳐 다양하게 사용되고 있는 중요한 재료 중의 하나이다.¹ 이러한 에폭시 수지는 사용 목적에 따라 다양한 경화제를 첨가하여 경화시킨 후 사용하는데, 경화 후 에폭시의 성질은 수지와 경화제의 화학구조와 혼합비 그리고 경화조건 등에 의존한다.²

에폭시 수지는 가공성, 기계적·열적 성질, 전기적 특성 등 매우 복합적인 특성이 요구되므로 거의 대부분의 수지에 다양한 필러를 첨가하여 요구 조건을 충족시킨다. 필러의 첨가는 원가 절감, 열팽창계수의 감소, 경화 수축 감소, 경화 시 발열을 제어, 접착성의 개선 등이 주

목적이며, 그 외에 경화물에 난연성 부여, 내약품성, 열전도성의 향상, 가사시간 연장, 기계적 강도의 향상, 내마모성 증가 등을 목적으로 사용된다.¹

다양한 필러들 중에 단섬유는 보강용으로 많이 사용하고 있는 장섬유로 가공이 불가능한 3차원의 복잡한 형상을 손쉽게 제조할 수 있는 장점이 있어 이에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.³⁻¹² 단섬유 강화 복합소재에서 강도와 강성은 섬유의 함량, 방향성, aspect ratio, 섬유와 매트릭스간의 계면 접착력 등에 의존하는 것으로 알려져 있다.^{3,7,10} 현재 에폭시에 많이 사용되고 있는 단섬유에 대한 연구를 보면 주로 탄소 단섬유(SCF, short carbon fiber),³⁻⁶ 유리단섬유(SGF, short glass fiber),⁶⁻⁹ 아라미드단섬유(short aramid fiber)⁷ 등이 있으며, 대부분 섬유 길이가 3~12 mm이고 직경이 7~10 μm 의 것을 사용하고 있다.

Jeong 등은⁴ SCF 단섬유로 강화된 에폭시 복합재에 대하여 열팽창계수(CTE, coefficient of thermal expansion)에 미치는 단섬유

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jklee@kumoh.ac.kr

의 길이와 섬유의 함량의 영향을 연구한 바 있다. 섬유의 함량이 10 vol%로 낮은 경우는 섬유의 길이가 약 2 mm 이하에서 섬유 길이가 길어짐에 따라 CTE 값이 감소하는 효과를 보였으나, 함량이 25 vol%와 40 vol%로 높아지면 섬유 길이의 의존성이 없어진다고 보고하였다. 본 연구에서 사용하고자 하는 단섬유는 지금까지 연구되어진 단섬유에 비하여 길이가 훨씬 짧은 것으로 cyanate ester 열경화성 수지에 짧은 길이의 SCF를 사용하여 우수한 가공성과 CTE 감소, 탄성을 증가를 보여준 바 있다.¹³ 따라서, 본 연구에서는 약 70~300 μm 범위의 SCF와 SGF를 고리지방족(cycloaliphatic) 에폭시/산무수물(acid anhydride) 경화제에 첨가하고 침강 방지용으로 나노사이즈의 fumed 실리카를 사용하여, 이에 대한 침강 거동 및 경화 후 열팽창계수와 동역학적 특성을 측정하였으며 복합재의 파단면을 전자주사현미경으로 관찰하였다.

이론적 모델

매트릭스에 필러가 첨가된 복합재의 CTE 값을 계산할 수 있는 가장 간단한 식으로 다음의 혼합법칙(mixture rule)을 들 수 있다.

$$\alpha_c = \alpha_m \phi_m + \alpha_f \phi_f \tag{1}$$

여기서, α_c , α_m , α_f 는 각각 복합재료, 매트릭스 및 필러의 CTE 값이며, ϕ_m 과 ϕ_f 는 매트릭스와 필러의 체적분율이다. 이 식은 매트릭스와 필러와의 계면접착을 고려하지 않은 것으로, 두 개의 다른 물질에 동일한 응력(isostress)이 가해진다고 가정된 근사식이다.

또한, 비등방성(anisotropic)의 단섬유 강화 복합재의 축(axial, α_a) 방향과 가로(transverse, α_t) 방향의 CTE 값을 계산할 수 있는 식을 Rogers 등이⁵ 다음과 같이 유도하였다.

$$\alpha_a = \frac{E_m \alpha_m \phi_m + E_f \alpha_{fa} \phi_f}{E_m \phi_m + E_f \phi_f}$$

$$\alpha_t = \alpha_m + \frac{2(\alpha_{ft} - \alpha_m) \phi_f}{v_m(F-1-\phi_m) + (F+\phi_f) + (E_m/E_f)(1-v_f)(F-1-\phi_m)} \tag{2}$$

여기서, α_a 와 α_{ft} 는 각각 섬유의 축방향과 가로방향의 CTE값, E_m 와 E_f 는 각각 매트릭스와 필러의 인장탄성률, v_m 과 v_f 는 매트릭스와 필러의 포아송비, 그리고 F 는 단섬유의 packing factor(hexagonal 배열=0.9069, square 배열=0.7854)를 나타낸다.

Craft과 Christensen은¹² 단섬유 복합재에 대한 비등방성 복합재료의 축 방향과 가로 방향의 CTE에 대한 식 (2)를 이용하여 단섬유가 무작위로 배열된 복합재료의 CTE(α_c)를 계산할 수 있는 다음과 같은 식을 유도하였다.

$$\alpha_c = \frac{E_a \alpha_a + E_t(\alpha_a + \alpha_t)v_{12} + E_f \alpha_f}{E_a + E_t(1+2v_{12})} \tag{3}$$

여기서, v_{12} 는 $v_{12} \cong v_f \phi_f + v_m \phi_m$ 를 사용해서 계산할 수 있다. 식 (3)의 축 방향(E_a)과 가로 방향(E_t)의 인장탄성률은 Halpin-Tsai 식으로¹⁴ 부터 다음과 같이 계산되어 진다.

$$E_a = E_m \frac{1+(2l/d)\eta_a \phi_f}{1-\eta_a \phi_f}, \quad E_t = E_m \frac{1+2\eta_t \phi_f}{1-\eta_t \phi_f}$$

여기서,

$$\eta_a = \frac{(E_f/E_m)-1}{(E_f/E_m)+2(l/d)}, \quad \eta_t = \frac{(E_f/E_m)-1}{(E_f/E_m)+2}$$

여기서, l 은 단섬유의 길이, d 는 단섬유의 직경을 나타낸다.

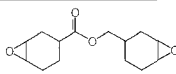

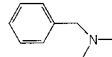
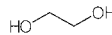
실 험

시약. 본 실험에는 고리지방족 에폭시 수지(cycloaliphatic epoxy, Sigma-aldrich Co., USA)와 hexahydro-4-methylphthalic anhydride(HMPA, Sigma-aldrich Co., USA) 경화제, ethylene glycol(EG, Sigma-aldrich Co., USA) 개시제 그리고 benzyl dimethyl amine(BDMA, Sigma-aldrich Co., USA) 촉진제를 사용하였다. Table 1에는 그들의 명칭과 화학구조를 나타내었다.

단섬유. 수지 시스템에 첨가할 단섬유로 polyacrylonitrile계 탄소단섬유(SCF, Fortafil 341, toho carbon fiber Inc., USA)와 유리단섬유(SGF, asahi glass Co., Ltd., Japan)를 사용하였다. SCF는 직경이 약 7 μm, 길이가 75~150 μm인 흑색의 파우더 물질이며, 음(negative)의 열팽창계수(CTE=-0.7 ppm/°C)와 높은 탄성(~230 GPa)을 가지고 있으며 밀도는 1.74 g/cm³이다. 그리고 SGF는 직경이 6~7 μm이고 길이가 100~300 μm인 백색의 파우더 물질로써 CTE는 0.5 ppm/°C이다. 그리고, 침강방지용으로 사용한 fumed 실리카(AEROSIL-R972, Degussa, Germany)는 평균직경이 16 nm이며 비표면적(specific surface area)이 110±20 m²/g, tapped density가 약 50 g/L이며 친수성 표면을 dimethyldichlorosilane 처리하여 소수성화한 것을 사용하였다.

반응물 및 필러의 혼합. 에폭시와 경화제를 100:90의 무게비로 EG를 1.5 phr 첨가하여 마그네틱 바를 이용하여 상온에서 20분간 혼합하였다. 그 후 BDMA를 1.5 phr 넣은 후 15분간 더 혼합하였다. SCF와 SGF 그리고 fumed 실리카는 제조된 혼합 시료에 첨가하여 기계적으로 30분간 교반한 후 추가로 30분간 초음파 처리(sonication)를 실시하여 분산시켰다. 초음파 처리 시 시료 위로 작은 기포가 많이 떠오르는데 이는 기계적 교반으로 혼입된 공기로 스폰이드를 사용하여 제거한 후, 50 °C로 유지된 진공오븐에 넣어 시료의 점도를 저하시켜 시료 속에 잔존하는 기포를 완전히 제거하였다. 제조된 시료는 상온에서 반응이 진행되는 것을 방지하기 위해 바이알병에 넣어 밀봉한 후 -80 °C의 냉동고에 보관하였다. 실험을 위해 저온의 시료를 상온에 노출시킬 경우 습기

Table 1. Chemical Structures of Reactants in This Study

Epoxy resin		3,4-Epoxy cyclohexylmethyl 3,4-epoxycyclohexane-Carboxylate
Hardener		Hexahydro-4-methylphthalic Anhydride (HMPA)
Accelerator		Benzyl dimethyl amine (BDMA)
Initiator		Ethylene glycol (EG)

가 시료에 응축되는 것을 방지하기 위하여 상온에서 30분간 유지하여 시료의 온도가 상온과 같아질 때까지 기다린 후 필요한 양만큼 덜어내어 사용하였다.

열기계 분석. 재료의 열팽창 거동에 미치는 단섬유의 영향을 알아보기 위하여 열기계분석기(thermomechanical analyzer, TMA2940, TA Instruments, USA)를 이용하여 열팽창계수(coefficient of thermal expansion, CTE)를 측정하였다. 테플론으로 너비×길이×깊이=5×50×5 mm³의 몰드를 제작하여 내부에 이형체를 도포한 후 상온에서 30분 동안 이형체를 경화시켰다. 여기에, 제조된 시료를 부어 50 °C로 유지된 진공오븐 내에서 10분간 기포를 제거한 후, 150 °C로 유지된 건조오븐에서 20분간 경화시켰다. 그 후 이 경화물을 diamond saw를 사용하여 5 mm씩 절단하여 시편을 제작하였다. 열팽창 거동은 expansion probe를 사용하였으며 측정 온도범위는 30~250 °C, 하중은 0.05 N 그리고 승온속도는 2 °C/min로 질소분위기 하에 측정하였다. 또한, 본 실험에서의 모든 CTE값은 각 시편에 대하여 5~6회 측정하여 평균하였다.

동역학 분석. 경화 시편의 동역학 거동을 알아보기 위하여 동역학분석기(dynamic mechanical analyzer, Q800, TA Instruments, USA)를 이용하였다. 시편은 너비×길이×깊이=12×60×4 mm³의 몰드를 제작하여 앞서 설명한 열기계분석용 시편 제조와 동일하게 시편을 제작하였다. 동역학 시험은 dual cantilever clamp를 사용하여 상온에서 250 °C까지 2 °C/min의 가열속도로 진동수는 1 Hz, 진폭은 20 μm로 수행하였다.

파단면 관찰. 매트릭스와 필러와의 계면특성과 분산을 조사하기 위하여 전자주사현미경(SEM, JEOL, JSM-6380, Japan)으로 SCF와 SGF를 첨가한 시편에 대하여 파단면을 관찰하였다.

결과 및 토론

단섬유의 침강 특성 관찰. 일반적으로 필러는 비중이 크므로 액상의 수지 내에서 중력에 의해 침강이 발생되어 물성의 변화를 초래할 수 있다. Fumed 실리카는 액상 수지의 점도를 조절하고 기계적 물성을 향상시키기 위해 많이 사용되는 필러 중 하나이다.¹⁵⁻¹⁸ 친수성 fumed 실리카는 점도 조절제로 오랫동안 사용되었지만 실리카간의 응집으로 인해 분산성 및 물성 저하 등의 효율성을 떨어뜨리는 경우가 있다. 또한, 친수성 fumed 실리카는 silanol기를 가지고 있어 쉽게 수분이 흡착되므로 부식이 발생되어 전기/전자부품의 접착제 또는 코팅 등에 문제를 야기할 수 있으므로, silane류로 처리한 소수성 fumed 실리카를 점도 조절용으로 많이 사용하고 있다.

본 연구에서는 에폭시 수지에 탄소단섬유(SCF)와 유리단섬유(SGF)를 각각 15 wt% 분산시킨 것에 소수성 fumed 실리카를 5 wt% 분산시킨 시료에 대하여 상온에서 24시간 후 침강 거동을 관찰하였으며 그 결과를 Figures 1과 2에 각각 나타내었다. Figure 1의 SCF 경우를 보면 fumed 실리카를 포함하지 않은 SCF는 24시간 경과 후 아래로 가라앉아 분리된 층을 혼합액의 윗면으로부터 약 1/3의 지점에서 관찰할 수 있었다. 반면에, fumed 실리카를 5 wt% 분산시킨 시료는 윗면에 아주 근접한 부분에 약간의 층 분리만 일어났음을 알 수 있었다(그림에 분리된 층을 화살표로 나타내었다). Figure 2의 SGF를 보면 fumed 실리카를 첨가하지 않은 경우 24시간 경과 후에 분산액이 거의 맑은 액

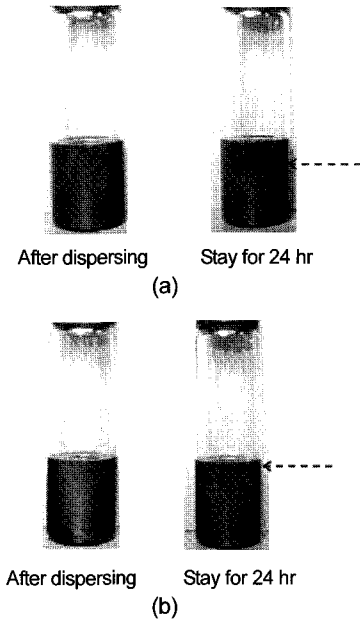


Figure 1. Settling of SCF (15 wt%) in an epoxy/acidic anhydride mixture after 24 hrs: (a) without fumed silica; (b) with fumed silica (5 wt%).

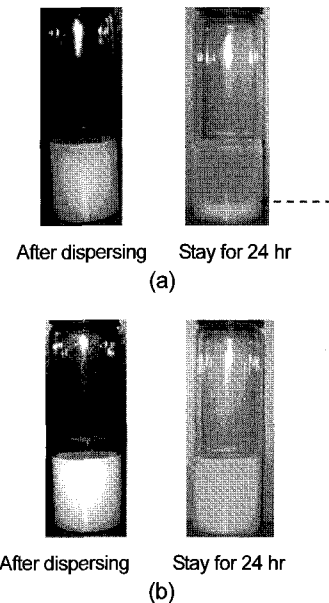


Figure 2. Settling of SGF (15 wt%) in an epoxy/acidic anhydride mixture after 24 hrs: (a) without fumed silica; (b) with fumed silica (5 wt%).

으로 되어 있었으며, 아랫면에 SGF가 가라앉은 층을 뚜렷이 관찰할 수 있었다. 그러나, fumed 실리카를 5 wt% 첨가한 시료는 윗면의 맑은 액 층과 SGF가 가라앉은 층을 거의 관찰하기 힘들었다. 본 연구의 SCF와 SGF 같이 비중이 높은 필러가 수지에 혼합될 경우(특히 낮은 점도의 수지일 경우) 침강현상이 발생하는데, fumed 실리카의 첨가로 이러한 침강 현상을 지연시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

열팽창계수에 미치는 필러의 영향. 다른 물질에 비해 상대적으로

높은 열팽창계수(CTE)를 가지고 있는 고분자 물질은 플립칩용 언더 필, 전자봉지재, 코팅, 접착제 등에서와 같이 낮은 열팽창계수를 가지는 다른 물질에 결합되어 사용되는 경우 낮은 열팽창계수를 가지는 필러를 사용하여 CTE 값을 감소시켜 사용한다. 본 연구에서 사용하는 단섬유는 연속적인 섬유 보강재의 생산에서 발생하는 부산물로서 적용 범위에 맞게 다양한 길이로 사용할 수 있다. SCF의 장점은 값이 싸고 여러 곳에 널리 이용 가능하며, CTE 감소 효과가 큰 것으로 알려져 있다. SCF는 음의 CTE를 가지며 섬유의 길이 방향으로 높은 탄성률을 지니고 있다. 이런 이유로 열가소성 플라스틱의 개질에 많이 쓰이며 에폭시 등의 열경화성 수지에도 폭넓게 사용하고 있다.³⁻⁶ 에폭시 수지에 45 vol%의 SCF를 분산하여 경화시킨 복합재의 경우 CTE가 60 ppm/°C에서 10 ppm/°C 미만으로 감소한 것으로 보고되었다.⁴

Figure 3에는 SCF, SGF, fumed 실리카, 그리고 SCF와 SGF에 fumed 실리카를 혼합한 경화물의 CTE값을 함량별로 neat resin의 CTE와 함께 나타내었다. Neat resin의 경우 측정된 CTE 값은 73.20 ppm/°C로 얻어졌으며 SGF와 fumed 실리카는 필러의 종류에 관계없이 함량이 증가함에 따라 CTE 값이 선적으로 감소하여 SGF를 25 wt% 첨가하였을 때 51.22 ppm/°C까지, fumed 실리카를 30 wt% 첨가한 경우는 55.34 ppm/°C로 감소하였다. 그러나, SCF의 경우를 보면 10 wt%까지는 SGF와 fumed 실리카와 동일한 양상으로 CTE가 감소하다가 그 이상 함량이 높아지면 SGF와 fumed 실리카와는 달리 CTE가 훨씬 급격히 감소하여, 함량이 15 wt%에서 31.37 ppm/°C로, 그리고 20 wt%로 증가하였을 때는 21.88 ppm/°C까지 감소하여 neat resin에 비해 약 70% 감소하였다. 이와 같이 SCF를 첨가한 복합재가 본 연구에서 사용한 다른 필러들에 비해 낮은 CTE 값을 가지는 것은 SCF와 에폭시 수지와의 우수한 계면결합과 관련이 있는 것으로 생각

된다(본 논문의 SEM 결과 참조).

또한, SGF에 fumed 실리카를 혼합한 복합재를 보면 SGF 15 wt%에 fumed 실리카를 5 wt%를 첨가한 것의 CTE가 57.27 ppm/°C로 측정되었으며, SGF만 20 wt% 첨가한 것은 CTE=58.21 ppm/°C 그리고 fumed 실리카만 20 wt% 첨가한 것은 CTE=60.67 ppm/°C로 얻어졌다. 이러한 결과는 섬유상의 SGF와 구상의 fumed 실리카가 비슷한 CTE를 보이는 것으로, 이는 본 연구에서 SEM으로 확인한 바와 같이 SGF의 좋지 않은 계면결합에 기인하는 것으로 생각된다. 그리고, SCF 15 wt%에 fumed 실리카를 5 wt% 첨가한 경우에는 SCF만 15 wt%를 첨가한 것의 CTE값 31.37 ppm/°C에 fumed 실리카 5 wt%의 효과가 더해져 CTE가 28.10 ppm/°C로 소폭 감소한 것으로 나타났다.

CTE 값에 대한 이론적 모델의 적용. 본 연구에서는 SCF가 첨가된 시편의 함량에 따른 CTE의 변화에 대한 실험값에 대하여 이론적 모델에 적용하여 보았다.

Figure 4에는 Figure 3의 SCF 강화 복합재에 대한 데이터를 식 (1)과 (3)에 적용시켜 얻어진 결과를 나타내었다(이 식에서 채적분율은 무계분율로 환산하였음.). 이 그림에는 다른 연구에서 많이 사용한 단섬유의 길이와 비슷한 $l=10000 \mu\text{m}$ 와 본 연구에서 사용하고 있는 훨씬 짧은 길이의 $l=100 \mu\text{m}$ 의 단섬유에 대한 결과를 나타내었으며 이때 $F=0.9060$ (hexagonal)과 $F=0.7854$ (square)에 대하여 계산하였다. 이 식을 적용하는 데 필요한 단섬유와 에폭시 수지에 대한 물리적 성질의 값은 Table 2에 정리하였다. Figure 4에서 알 수 있는 바와 같이 SCF가 5.0 wt% 이하의 낮은 함량에서는 식 (1)의 혼합법칙에 잘 맞으며, 5.0 wt% 이상으로 함량이 높아지면서 CTE 실

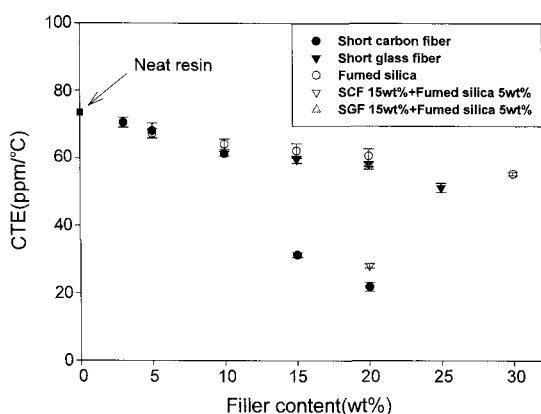


Figure 3. Effect of filler contents on CTE for cured resin with various fillers.

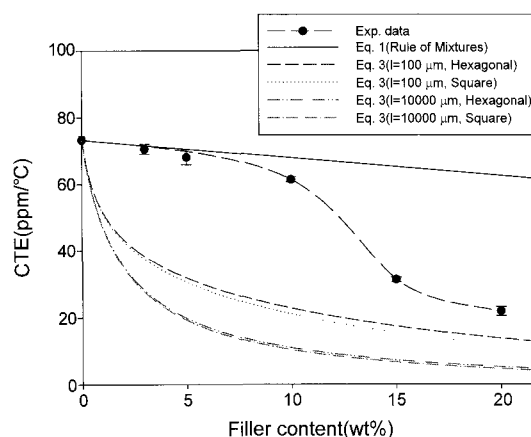


Figure 4. Experimental CTE values vs. the data for SCF reinforced composites along with theoretical model predictions.

Table 2. Physical Properties of SCF and Epoxy Resin Used in This Study

	Young's modulus (GPa)	Poisson's ratio	CTE (ppm/°C)	Density (g/cm ³)	Average length (μm)	Diameter (μm)
Carbon fiber	230 ^a	0.2 ^a	-0.7 (longitudinal) ^a 10 (transverse) ^a	1.74 ^b	100 ^b	7 ^b
Glass fiber	69 ^c	0.2 ^c	0.5 ^b	2.5 ^c	200 ^b	6~7 ^b
Epoxy resin	1.35 ^d	0.35 ^a	73.20			

^aFrom reference 4. ^bFrom manufacturer. ^cFrom reference 19. ^dFrom reference 20.

힘값은 혼합법칙에서 벗어나 급격히 감소하여 15.0 wt% 이상에서는 실험값이 식 (3)에 접근하는 양상을 보인다.

이와 같이 SCF가 낮은 함량에서는 실험값과 식 (3)로부터 계산된 값의 차이가 크게 나는데, 이는 Jeong 등의 연구에서도⁴ 비슷한 경향을 보였다. 이와 같은 차이는 낮은 함량에서 발생하는 이유는 F 값의 오차에 기인한다. 또한, 이 그림에는 단섬유의 길이를 달리한 $l=100 \mu\text{m}$ 과 $l=10000 \mu\text{m}$ 에 대한 결과를 보면, 두 F 값(hexagonal, square) 모두에 대하여 $l=10000 \mu\text{m}$ 의 것이 $l=100 \mu\text{m}$ 에 비해 아래에 위치하여 섬유가 길수록 CTE 감소에 효과적인 것을 알 수 있다. 그리고 $l=100 \mu\text{m}$ 에 대한 이론식이 $l=10000 \mu\text{m}$ 에 비해 실험치에

더 근접하는데 이는 이론식에서 사용되는 F 값이 섬유의 길이가 짧을수록 오차가 줄어들기 때문으로 생각된다. Jeong 등의⁴ 연구에 의하면 $l=3200 \mu\text{m}$ 의 단섬유에서 45 vol%에서 실험값과 계산결과가 일치한다고 보고하였다.

동역학 성질에 미치는 필라의 영향. 본 연구에서 사용하는 단섬유는 CTE에 영향을 미칠 뿐 아니라 기계적 성질에도 영향을 미치므로 본 연구에서는 필라가 분산된 시편에 대하여 동역학 분석을 실시하였다. Figure 5에는 neat resin과 함께 SCF와 SGF를 각각 15 wt% 분산시킨 것에 소수성 fumed 실리카를 5 wt% 분산시킨 시료의 저장탄성률(E')과 $\tan \delta$ (E''/E' , E'' 은 손실탄성률)을 조사한 결과를 나타내

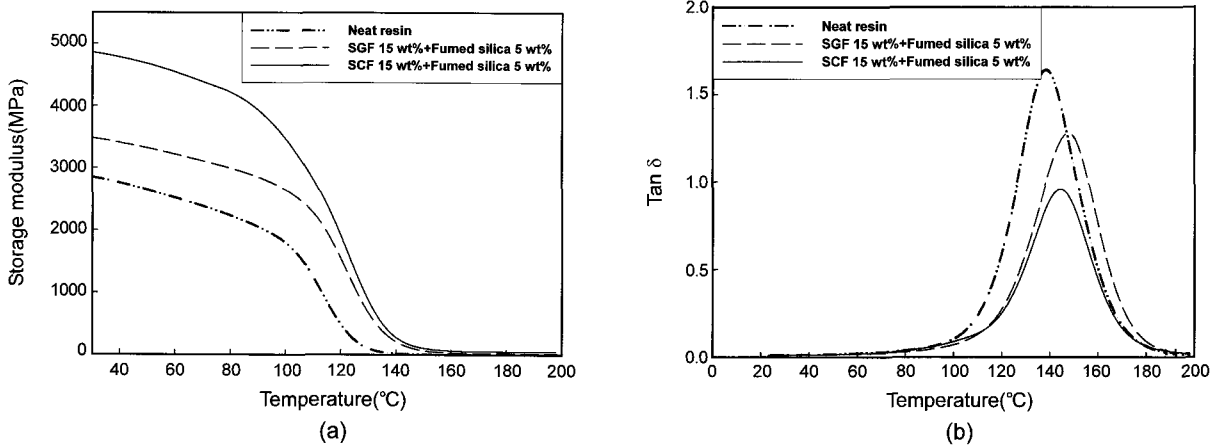


Figure 5. Storage modulus vs. temperature curves (a); $\tan \delta$ vs. temperature curves (b) for neat resin and composites.

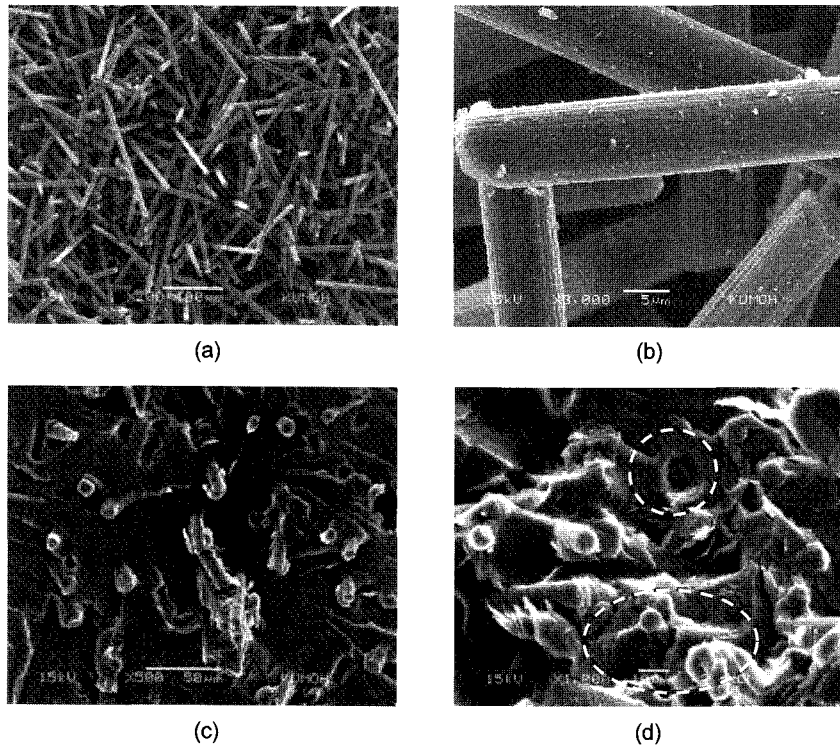


Figure 6. SEM images of SCF (a) at $\times 200$; (b) at $\times 3000$; fracture surfaces of SCF reinforced composites (c) at $\times 500$; (d) at $\times 1000$.

었다. 유리 영역에서 E' 값을 보면 neat resin<SGF+fumed 실리카 강화 복합재<SCF+fumed 실리카 강화 복합재 순으로 증가하며, 30 °C 에서의 E' 값이 neat resin은 2850 MPa이며 SGF 강화 복합재는 3480 MPa, SCF 강화 복합재의 경우는 4850 MPa로 증가하였다.

Figure 5(a)의 그림 내부에는 고무상이 나타나는 온도영역에서의 E' 값의 변화를 나타내었다. Neat resin과 SGF+fumed 실리카 강화 복합재, SCF+fumed 실리카 강화 복합재의 E' 값은 유리상 영역에서의 순서와 동일하였으며, 고무상 plateau 영역인 180 °C에서 E' 값을 비교해 보면 neat resin에서 2.96 MPa를 보였으며 SGF 강화 복합재에서 약 6배인 20.40 MPa, SCF 강화 복합재에서 50.89 MPa로 약 16배 가까이 크게 증가하였다.

Figure 5(b)에는 동일한 시편에 대한 $\tan \delta$ 곡선을 나타내었다. 피크의 정점값을 보면 필러를 첨가한 시편이 neat resin에 비해 낮은 값을 가지며 특히 SCF(15 wt%)+fumed 실리카(5 wt%) 강화 복합재의 시편이 제일 낮은 값을 가졌다. 또한, T_g 에 해당하는 피크 정점의 온도를 보면 neat resin에 비해 모든 필러 함유 시편이 높은 값을 가진다. Neat resin에서 T_g 값은 138.0 °C이며, SGF 강화 복합재와 SCF 강화 복합재는 각각 147.6 °C와 143.9 °C로 증가하였다. 그 원인은 나노 사이즈의 fumed 실리카 첨가로 인해 실리카와 레진의 계면에서 고분자 사슬의 운동성이 저해되기 때문이다.²¹

SEM 관찰. 앞서 보여준 SCF와 SGF에 의해 열적 기계적 성질이 향상되는 것을 설명하기 위하여 전자주사현미경(SEM)을 이용하여 단섬유의 형상과 단섬유 강화 에폭시 복합재의 파단면을 관찰하였다.

Figures 6과 7은 각각 SCF 자체와 SCF가 분산된 에폭시 그리고 SGF 자체와 SGF가 분산된 에폭시의 파단면을 관찰한 SEM 사

진이다. Figure 6(a)의 200배에서 촬영한 SCF 자체의 사진을 보면 단섬유 형태를 볼 수 있으며, 3000배의 고배율로 관찰한 Figure 6(b)를 보면 섬유의 표면이 매우 거친 것을 알 수 있다. 그리고 Figure 6(c)와 (d)의 SCF가 분산된 경화 시편의 파단면을 보면 매트릭스에서 섬유 자체가 파단되어 있고 섬유가 뽑혀 나온 것은 거의 관찰할 수 없으며, 파단면에 노출된 섬유 표면을 보면 수지가 접촉되어 섬유 표면이 노출되지 않은 것도 볼 수 있다. 이는 SCF와 수지 매트릭스가 강력한 계면 결합력으로 접촉되어 있음을 의미한다. 반면, Figure 7(b)의 SGF를 보면 표면이 매우 매끈한 것을 알 수 있으며, Figure 7(c)와 (d)를 보면 SGF가 뽑힌 흔적을 많이 볼 수 있으며 뽑혀 나온 섬유 표면에 수지가 붙어있지 않고 깨끗한 것을 관찰할 수 있었다. 이는 SGF가 계면 결합력에서 SCF에 비해 열등하다는 것을 의미한다. 따라서, SCF가 에폭시와의 계면결합이 매우 우수한 것은 앞서 제시한 바와 같이 SCF가 SGF에 비해 낮은 CTE 값을 가지며(Figure 3), 저장탄성률이 유리상과 고무상 모두에서(Figure 5(a))에서 E' 값이 높은 주된 이유로 설명할 수 있다.

결론

탄소단섬유(SCF)와 유리단섬유(SGF)로 강화된 복합재의 CTE값을 함량별로 측정해 본 결과 함량이 증가함에 따른 CTE의 감소 양상이 두 단섬유에 대하여 다르게 나타났다. Neat resin의 경우 73.20 ppm/°C의 CTE 값이 SGF의 경우 함량이 증가함에 따라 선적으로 감소하여 25 wt%에서 51.22 ppm/°C로 감소하였다. 그러나, SCF를 첨가했을 경우는 10 wt%까지는 SGF와 유사한 양상으로 CTE가 감소

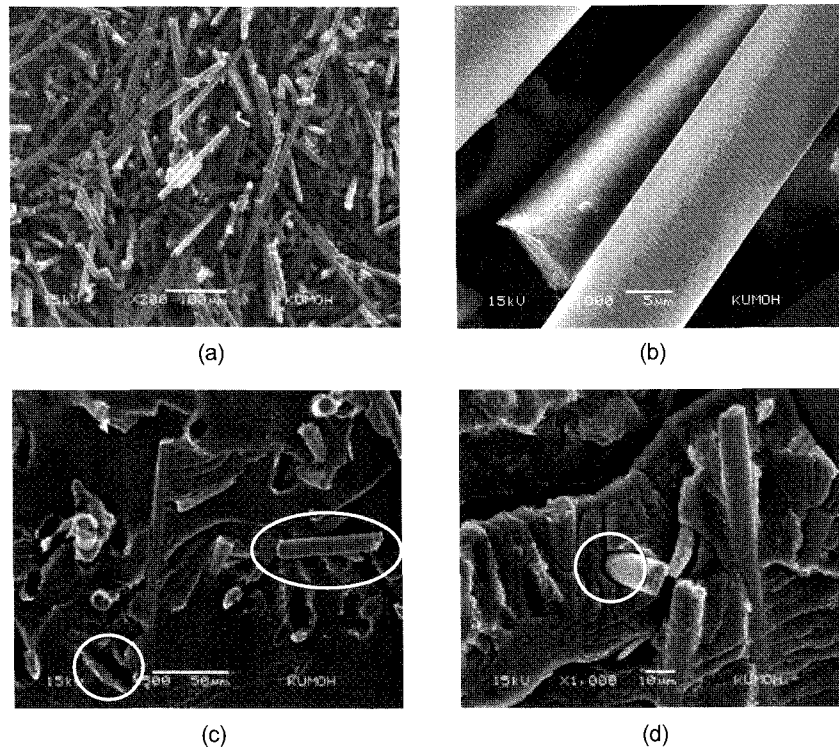


Figure 7. SEM images of SGF (a) at $\times 200$; (b) at $\times 3000$; fracture surfaces of SGF reinforced composites (c) at $\times 500$; (d) at $\times 1000$.

하다가 그 이상 첨가하면 CTE가 급속히 감소하여 20 wt%에서는 21.88 ppm/°C으로 크게 감소하였다. 그리고, SCF 강화 복합재에 대하여 얻어진 실험값을 이론식을 적용하여 본 결과 SCF가 5.0 wt% 이하에서는 Mixture Rule에 잘 따르며, 5.0 wt% 이상으로 함량이 높아지면서 CTE 실험값은 Mixture Rule에서 벗어나 급격히 감소하여 15 wt%로 증가하면서 Craft-Christensen 이론식에 접근하였다. 동역학 성질인 저장탄성률(E')은 유리 영역과 고무 영역에서 neat resin < SGF 강화 복합재 < SCF 강화 복합재 순으로 증가하였으며, 유리전 이온도(T_g)도 SGF와 SCF를 첨가하였을 때 약 10 °C 이상 증가하였다. 본 연구에서 얻어진 단섬유 첨가에 의한 경화물의 CTE 감소와 동역학 성질의 증가는 SEM으로 파단면을 조사한 결과 계면 결합력과 밀접한 관계가 있으며, SCF가 SGF에 비해 매트릭스와 더 우수한 결합력을 가지고 있는 것으로 관찰되었다.

감사의 글: 본 연구는 구미전자정보기술원 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. Lee and N. Kris, *Handbook of Epoxy Resins*, McGraw-Hill, New York, 1982.
2. N. Bouillon, J. P. Pascault, and L. Tighzert, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 2103 (1989).
3. C. Kaynak, O. Orgun, and T. Tincer, *Polym. Test.*, **24**, 455 (2005).
4. M. Y. Jeong and D. G. Lee, *J. Mater. Process. Tech.*, **63**, 375 (1997).
5. K. F. Rogers, L. N. Phillips, D. M. Kingston-Lee, B. Yates, M. J. Overy, J. P. Sargent, and B. A. McCalla, *J. Mater. Sci.*, **12**, 718 (1977).
6. X. Y. Gong, *Polym. Adv. Tech.*, **7**, 141 (1996).
7. M.V. Alonso, M. L. Auad, and S. Nutt, *Comp. Part A: Appl. Sci. Manufac.*, **37**, 1952 (2006).
8. C. Kaynak, A. Rikana, and T. Tincer, *Polymer*, **44**, 2433 (2003).
9. A. Aarikan, C. Kaynak, and T. Tincer, *Polym. Comp.*, **23**, 790 (2002).
10. N. A. Isitman, M. Aykol, G. Ozkoc, G. Bayram, and C. Kaynak, *Polym. Comp.*, in Press.
11. M. Run, H. Song, Y. Hao, X. Hu, and C. Yao, *Polym. Comp.*, **30**, 776 (2009).
12. W. J. Craft and R. M. Christensen, *J. Comp. Mater.*, **15**, 2 (1981).
13. W. K. Goertzen and M. R. Kessler, *J. Therm. Anal. Calor.*, **93**, 87 (2008).
14. B. D. Agarwal and L. J. Broutman, *Analysis and Performance of Fiber Composites*, John Wiley & Sons, New York, 1990.
15. P. Michele, P. Alessandro, and M. Claudio, *Polymer*, **46**, 12065 (2005).
16. J. T. Saavedra, J. L. Beceiro, S. Naya, and R. Artiaga, *Polym. Degrad. Stabil.*, **93**, 1233 (2008).
17. W. K. Goertzen and M. R. Kessler, *J. Appl. Polym. Sci.*, **109**, 647 (2008).
18. M. Battistella, M. Cascione, B. Fiedler, M.H.G. Wichmann, M. Quaresimin, and K. Schulte, *Composites: Part A*, **39**, 1851 (2008).
19. L. E. Nielsen, *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, Marcel Dekker, New York, 1974.
20. Z. Q. Tao, S. Y. Yang, J. S. Chen, and L. Fan, *Eur. Polym. J.*, **43**, 1470 (2007).
21. Y. Sun, Z. Zhang, K. Moon, and C. P. Wong, *J. Polym. Sci.*, **42**, 3849 (2004).