

# Effect of Inorganic Filler on Carbon Fiber-reinforced Composites to Enhance Their Dispersion Properties

조민석, 박수진, 이재락, 박병기\*

한국화학연구소 화학소재연구부, \*전북대학교 섬유공학과

## 1. 서 론

탄소섬유 강화 탄소매트릭스 복합재료 (탄소/탄소 복합재료)는 강화재인 탄소섬유와 열안정성 및 탄소수율이 우수한 고분자 수지를 전구체로 사용한 탄소매트릭스로 구성되어 있다. 이러한 탄소/탄소 복합재료의 물성은 매트릭스와 강화재 사이의 계면 결합력에 의해서 상당한 영향을 받는다[1]. 이러한 계면에서의 결합은 표면 자유에너지 (Gibbs surface free energy)의 관점에서 기술될 수 있으며, 고체의 표면 자유에너지를 측정하는데 이용되는 방법 가운데 접촉각 측정방법은 여러 공정중에 일어나는 고체의 흡착 (adsorption), 젖음 (wetting), 및 접착 (adhesion) 현상등을 예측가능하게 한다. 탄소/탄소 복합재료에 있어서 매트릭스 수지에 충전제로서 유기 또는 무기 충전제를 첨가함으로써 기계적 물성을 증진시키는 연구가 활발히 진행되고 있으나[1], 이러한 고분자 복합재료의 기계적 물성 증가가 고체 표면 또는 계면에서의 에너지 특성의 관점으로 해석 및 보고되어진 바는 없는 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 매트릭스 수지에 높은 용점 및 900°C 전후에서 취성-연성 전이 (brittle-to-ductile transition, BDT)한 특성을 보이는 세라믹 분말인 MoSi<sub>2</sub>를[2] 첨가하였을 경우의 탄소/탄소 복합재료의 물리화학적 계면 특성에 미치는 영향을 알아보기 위해 표면 자유에너지 및 충전 전단강도 특성을 조사하여 살펴보고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료 및 시편 제조

본 연구에서 보강재로 쓰인 탄소섬유는 태광산업(주)에서 생산된 Polyacrylonitrile (PAN)계 고강도 탄소섬유 (TZ-307, 12K)를 장섬유로 사용하였으며, 탄소 매트릭스의 전구체로서는 강남화성(주)에서 생산된 레졸계 페놀수지 (CB-8057)를 사용하였다. 충전제로 사용된 MoSi<sub>2</sub>는 Aldrich Co.로부터 제공받은 약 2 $\mu$ m의 분말을 비표면적 등의 증가에 의한 물리적 결합력의 증진을 충분히 달성하기 위하여 0.5 $\mu$ m 정도의 분말로 분쇄하여 사용하였다. 탄소/탄소 복합재료의 제조공정은 우선 페놀수지에 MoSi<sub>2</sub>를 0, 4, 12, 20%의 중량비로 고르게 첨가하여, 여기에 탄소섬유를 함침하여 일방향으로 filament winding하였으며, 이렇게 제작된 프리프레그를 적층 및 경화시켜 초벌 (green) 복합재료를 성형하였다. 이렇게 제작된 각각의 복합재료를 가열로를 이용하여 불활성 분위기에서 1100°C까지

시간당 10℃의 속도로 승온시켜준 후 2시간 동안 탄화시켜 탄소/탄소 복합재료를 제조하였다.

## 2.2. 접촉각 측정

본 연구에서 표면 자유에너지를 알아보기 위하여 측정된 접촉각은 Rame-Hart goniometer를 사용하여 sessile drop 방법으로 20±1℃의 온도조건에서 측정하였다[3]. 접촉각 측정을 위해 사용된 젖음액으로는 증류수, diiodomethane, ethylene glycol의 3가지를 사용하였으며, Table 1은 사용된 젖음액에 대한 계면 (혹은 표면)장력과 각각의 성분들의 값을 나타내었다[4, 5].

**Table 1.** London dispersive ( $\gamma_L^L$ ) and specific ( $\gamma_L^{SP}$ ) components of surface tension ( $\gamma_L$ ) in wetting liquids (subscript: L), measured at 20℃

Wetting liquids	$\gamma_L^L / \text{mJ.m}^{-2}$	$\gamma_L^{SP} / \text{mJ.m}^{-2}$	$\gamma_L / \text{mJ.m}^{-2}$
Water	21.8	51.0	72.8
Diiodomethane	49.5	1.3	50.8
Ethylene glycol	29.3	19.0	48.3

## 2.3. 기계적 특성 시험

제조된 탄소/탄소 복합재료의 기계적 계면특성은 short-beam에 의한 삼점 굴곡시험으로부터 얻을 수 있는 층간 전단강도 (interlaminar shear strength, ILSS) 측정을 통하여 알아보았다. Short-beam test는 ASTM D2344에 따라 cross-head speed는 2 mm/min, span-to-depth 비는 4:1로 고정하여 실험하였으며, 각 조건당 7개씩을 측정하여 그 평균 값으로부터 구하였다.

## 3. 결 과

복합재료의 계면 혹은 표면 자유에너지는 물리적 및 기계적 특성을 알아내는데 중요한 역할을 한다. 1960대 초반에 Fowkes[5]는 표면 자유에너지의 개념을 London 비극성 요소와 극성 요소로 나눌수 있다고 보고하였다.

고체 표면상에서 크게 다른 특성을 가진 두가지 이상의 액체를 사용하여 접촉각을 측정할 때, Wu[5] 및 Owens와 Wendt[6]는 geometric mean method를 이용한 위의 Fowkes의 개념을 도입하여 다음과 같은 식 (1)을 유도해 냈다.

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2 (\gamma_L^L \cdot \gamma_S^L)^{1/2} + 2 (\gamma_L^{SP} \cdot \gamma_S^{SP})^{1/2} \quad (1)$$

여기에서,  $\gamma$ 은 표면 자유에너지,  $\gamma^L$ 은 London 인력에 대한 van der Waals 힘을 나타내며  $\gamma^{SP}$ 는 물리적 상호작용 (Debye, Keesom 인력에 대한 van der Waals 힘, 수소결합, 그리고 다른 작은 극성 효과)의 모든 극성 요소를 나타낸다.

다시, 식 (1)에 따라서 두가지의 액체에 대하여 식을 연립하여 풀면 고체의 표면 자유 에너지인  $\gamma_S^L$ 과  $\gamma_S^{SP}$ 에 대한 식 (2)와 (3)으로 나타낼 수 있다[3].

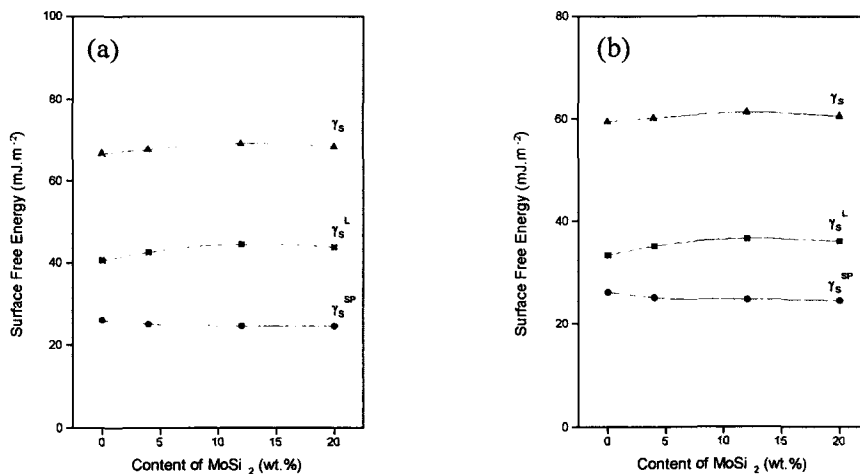
$$\gamma_S^L = \frac{1}{4} \left[ \frac{(1 + \cos \theta_1)(\gamma_{L1} \cdot (\gamma_{L2}^{SP})^{1/2} - (1 + \cos \theta_2)\gamma_{L2} \cdot (\gamma_{L1}^{SP})^{1/2})}{(\gamma_{L1}^L \cdot \gamma_{L2}^{SP})^{1/2} - (\gamma_{L2}^L \cdot \gamma_{L1}^{SP})^{1/2}} \right]^2 \quad (2)$$

$$\gamma_S^{SP} = \frac{1}{4} \left[ \frac{(1 + \cos \theta_2)(\gamma_{L2} \cdot (\gamma_{L1}^L)^{1/2} - (1 + \cos \theta_1)\gamma_{L1} \cdot (\gamma_{L2}^L)^{1/2})}{(\gamma_{L1}^L \cdot \gamma_{L2}^{SP})^{1/2} - (\gamma_{L2}^L \cdot \gamma_{L1}^{SP})^{1/2}} \right]^2 \quad (3)$$

또한, 식 (2)는 세가지 이상의 액체에 대하여 다음의 식 (4)와 같이  $y = mx + n$ 의 형태로 유도할 수 있다[6].

$$\frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)}{2(\gamma_L^L)^{1/2}} = (\gamma_S^{SP})^{1/2} \cdot \left( \frac{\gamma_L^{SP}}{\gamma_L^L} \right)^{1/2} + (\gamma_S^L)^{1/2} \quad (4)$$

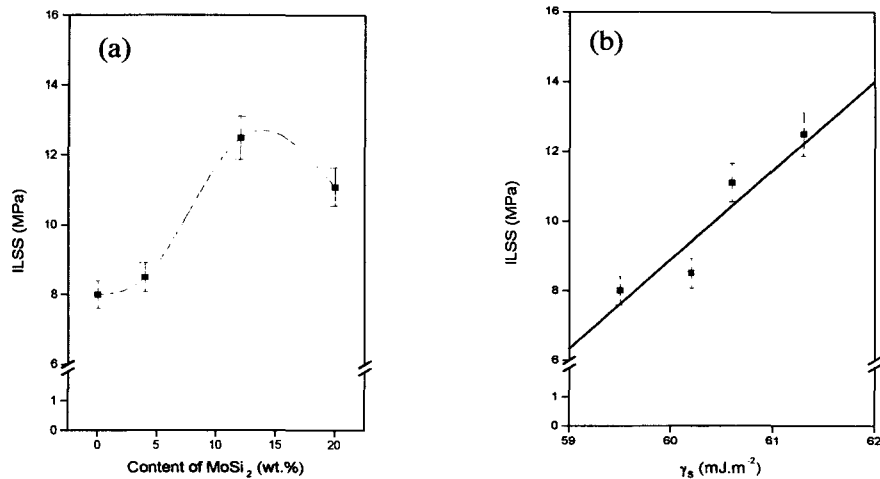
따라서, 식 (4)에서 기울기  $m$ 과 절편  $n$ 을 구함으로써 고체표면의  $\gamma_S^{SP}$ ,  $\gamma_S^L$ 를 각각 알 수 있다.



**Figure 1.** Surface free energies of carbon-carbon composites as content of MoSi<sub>2</sub> using a two-liquid geometric (a) and wetting angle data reduction (b) method.

Figure 1의 (a)는 Two-liquid geometric method를 이용한 식 (2)와 (3)으로부터 각각의 시편에 대한 표면 자유에너지를 계산한 결과이다.  $\gamma_s$ 는 탄소/탄소 복합재료에 대한 MoSi<sub>2</sub>의 첨가량이 증가할수록 증가함을 보이다가 12wt.%이상 첨가되면 오히려 감소함을 나타내었다. 한편, Figure 1의 (b)는 Owens와 Wendt에 의해 제안된 wetting angle data reduction method를 이용한 결과를 나타내었다. Figure 1의 (a)와 마찬가지로  $\gamma_s^{SP}$  보다는  $\gamma_s^L$ 의 영향이  $\gamma_s$ 에 미치는 영향이 큰 것을 확인할 수 있었으며, 이로써 탄소/탄소 복합재료에 MoSi<sub>2</sub>를 첨가하였을 경우에, 극성 요소보다는 MoSi<sub>2</sub>의 기지재에 대한 분산력, 즉 London 비극성 요소에 의한 영향이 큰 것을 알 수 있었으며, 특히 12wt.% 이상의 과

량이 첨가되었을 경우에는 오히려 결합재의 계면 결합력을 저하시키는 것을 확인할 수 있었다[2].



**Figure 2.** Dependence of the ILSS on content of MoSi<sub>2</sub> (a) and  $\gamma_s$  (b) of the carbon-carbon composites studied.

Figure 2의 (a)는 탄소/탄소 복합재료의 MoSi<sub>2</sub> 첨가량에 따른 ILSS를 나타내었다. 이 결과 역시 앞에서 논의하였던 표면 자유에너지와 유사한 경향을 보임을 알 수 있으며, 이로써 탄소/탄소 복합재료에 MoSi<sub>2</sub>를 첨가함으로써 계면 결합력을 증가시켜 주는 것을 확인할 수 있었고, 특히 일정량 이상을 첨가할 경우 오히려 결합력 저하에 따른 기계적 물성의 감소를 알 수 있었다.

Figure 2의 (b)에서 앞 절에서 구한 표면 자유에너지 값과 Figure 2의 (a)에서 나타낸 ILSS와의 관계를 나타내었다. 본 그림에서 알 수 있듯이 물리화학적으로 구한 표면 자유에너지와 기계적 계면접착력을 알아본 ILSS와는 밀접한 관계가 성립함을 알 수 있었으며, 특히 이러한 MoSi<sub>2</sub>에 의한 ILSS의 증진은 탄소/탄소 복합재료의 표면 자유에너지 가운데 London 비극성 요소의 증가에 기인한다는 것을 재확인할 수 있었다.

#### 4. 참고 문헌

1. C. R. Thomas, "Essentials of Carbon-Carbon Composites", The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1993.
2. S. J. Park, M. S. Cho, J. R. Lee and P. K. Pak, *Carbon*, in press.
3. S. J. Park, W. B. Park and J. R. Lee, *Polymer J.*, **31**, 28 (1999).
4. K. Ma, T. S. Chung and R. J. Good, *J. Polym. Sci., Part B*, **36**, 2327 (1998).
5. S. Wu, "Polymer Interface and Adhesion", Marcel Dekker, New York, 1982.
6. D. K. Owens and R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1741 (1969).