

표면처리된 탄화규소강화 에폭시 복합재료의 G_{IIc} 특성

박수진[†] · 오진석

한국화학연구원 화학소재연구부
(2005년 9월 25일 접수, 2005년 11월 9일 채택)

A Study on Critical Strain Energy Release Rate Mode II of Chemically Treated SiC-filled Epoxy Composites

Soo-Jin Park[†] and Jin-Seok Oh

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, P. O. Box 107, Yusong, Daejeon 305-600, Korea
(Received September 25, 2005; Accepted November 9, 2005)

요약: 본 실험에서는 화학적 표면처리된 탄화규소의 첨가가 탄화규소(SiC)/에폭시 복합재료의 critical strain energy release rate mode II (G_{IIc}) 특성에 미치는 영향에 대하여 알아보았으며, 표면처리된 SiC의 표면특성은 산·염기도와 FT-IR을 사용하여 알아보았다. 또한 복합재료의 기계적 계면물성은 G_{IIc} 를 통하여 알아보았다. 실험결과, 산성 용액으로 표면처리한 SiC (A-SiC)의 표면 산도가 염기성(B-SiC) 또는 표면처리 하지 않은 SiC (V-SiC)보다 높으며, G_{IIc} 의 크랙저항 특성은 A-SiC가 향상되었는데, 이러한 결과는 SiC 충전재와 에폭시 수지간의 분자간 계면결합력의 향상 때문으로 판단된다.

Abstract: In this work, the effect of chemical treatments on surface properties of SiC was investigated in crack resistance properties of SiC/epoxy composites. The surface properties of SiC were determined by acid/base values and FT-IR measurements. Also the crack resistance properties of the composites were studied in critical strain energy release rate mode II (G_{IIc}) measurements. As a result, the acidically treated SiC had higher acid value than that of untreated SiC or basically treated SiC. The crack resistance properties of the composites had been improved in the specimens treated by acidic solution. These results were could be attributed to the acide-base intermolecular interaction between SiC and epoxy resin, resulting in increase of the degree of adhesion at interfaces.

Keywords: SiC/epoxy composites, surface treatment, surface properties, critical strain energy release rate mode II properties

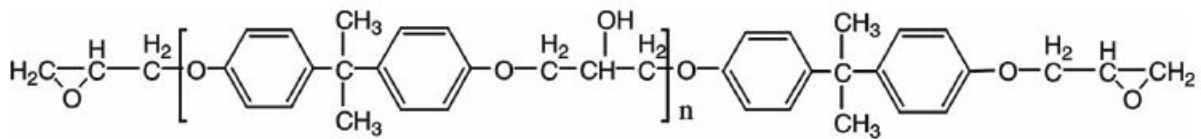
1. 서론

유기 고분자 재료는 우수한 전기 절연성, 기계적 강도, 가공 용이성, 가연성, 화학적 안정성 등의 특성을 가지고 있으며, 이 점을 이용하여 유기 고분자 재료는 산업적으로 널리 사용되어 왔고 각 요구되는 특성에 따라 부자재를 적절히 선택 첨가함으로써 그 성질을 인위적으로 제어하는 연구가 활발히 진행되고 있다 [1,2]. 그 중 에폭시 수지는 경화과정을 통해 선상구조가 3차원적 망상구조를 형성하게 되는 대표적인 열경화성 수지로서, 1940년대 상품화가 된 후 접착력, 기계

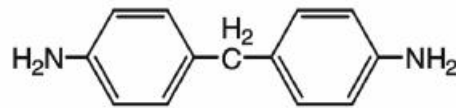
적 물성, 내화학성, 절연성, 내열성, 내부식성 등이 우수하고 수축변형이 적으며 경화반응시 부산물이 생성되지 않는다는 장점으로 인해 접착제, 전자재료, 코팅, 복합재료 등의 다양한 분야에 응용되고 있고 그 소모량 또한 년 20%씩 증가하고 있는 공업적으로 중요한 위치를 차지하고 있는 물질이다[3-5].

그러나 에폭시 수지는 이러한 여러 장점에도 불구하고 구조적인 취성으로 인하여 높은 충격강도가 요구되는 고성능 구조재료로의 이용에 제약을 받아왔다. 이러한 에폭시 수지의 취성을 개선하기 위한 연구로서 [6], 반응성 고무계를 도입하는 방법 등이 연구되어 왔지만 [7,8], 대부분의 경우 내충격성이 일부 증진하는

[†] Corresponding author: e-mail: psjin@kricr.re.kr



Difunctional epoxy (2EP, YD-128)



4,4'-diaminodiphenylene-methane (DDM)

Figure 1. Chemical structures of DGEBA and DDM.

대신 에폭시 고유의 내열성 및 기계적 물성 저하로 인하여 고온에서의 사용이 제한되며, 특히 고성능 재료가 요구되는 우주항공 분야에서의 응용에 제한을 받고 있다.

에폭시 수지를 강인화시키는 방법으로는 2차 분상상을 도입하는 방법이 있는데 사용하는 물질에 따라 고무[4,9], 무기경질 입자[10], 열가소성 수지[11] 등으로 나눌 수 있다. 가장 일반적인 방법은 탄성체(주로 반응성 고무)를 수지에 첨가하는 것인데 그 과정을 살펴보면 반응성 고무가 에폭시 수지의 망상구조내로 들어가 경화된 수지내에서 상분리가 일어나게 되어 제2분상상을 형성하게 되는데 결과적으로 에폭시 망상구조내에 분산되어 있는 탄성 영역이 크랙의 진행을 방해하는 역할을 하게 되어 에폭시 수지의 강인성을 향상시키게 된다. 하지만 이는 가교밀도를 저하시켜 기계적 강도와 내열성이 저하되는 결과가 나타나 고성능 복합재료 적용의 제한점으로 작용하고 있다 [4,10]. 또한 무기경질 입자의 경우 강인화 효과가 높지는 않으나 기계적 물성, 내열성의 저하가 없는 장점을 가지고 있어 연구가 되어 왔다[11].

본 연구에서는 매트릭스에 비강도, 내산화성, 내부식성, 열충격 저항성, 내마모성 등의 우수한 열적·기계적 특성을 부여하기 위하여 탄화규소(SiC)를 화학적으로 표면처리하여 이의 특성 변화가 에폭시수지의 열안정성 및 계면 특성에 미치는 영향을 알아보고자 하였다.

2. 실험

2.1. 재 료

본 연구에 사용된 탄화규소(SiC)는 한국종합화학(주)

에서 제공받아 사용하였으며, 에폭시 수지는 국도화학의 YD-128 (점도 12,000 cps at 25°C, E.E.W = 185~190 g/eq.)을 사용하였으며, 에폭시 수지의 경화제로는 가사시간이 50°C에서 2시간 30분 정도이고, 화학 저항성이 좋고 고온에서 양호한 물성을 갖는다고 알려져 있는 분자량이 198, 용점이 약 90°C인 4,4'-diaminodiphenylene methane (DDM)을 사용하였다. 본 실험에서 사용된 에폭시와 DDM의 구조식을 Figure 1에 나타내었다.

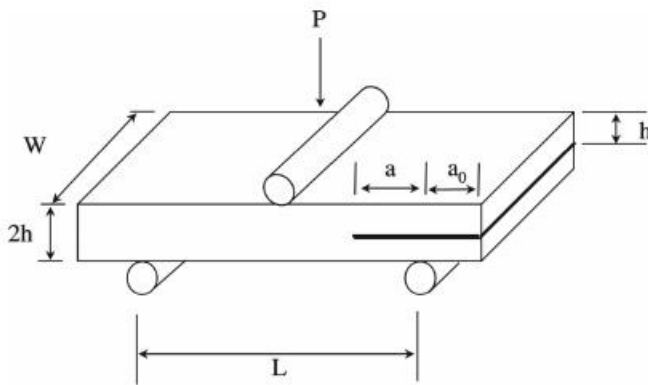
2.2. 표면처리 및 시편제조

탄화규소의 표면에 불순물을 제거하기 위하여 SiC를 증류수에 넣어 세척한 후 원심분리기로 분리하였다. 이 과정을 2~3회 되풀이하여 대류 오븐에서 80°C, 약 3시간 정도 건조시켜 사용하였다. 이후 준비된 시료를 각각 30 wt.% HNO₃ (이후 A-SiC)와 30 wt.% KOH (이후 B-SiC)에 넣어 SK-760B 진탕기를 이용하여 24시간 동안 표면처리를 한 후, 증류수를 이용하여 3회 이상 세척 및 완전히 건조시켰다.

기계적 계면물성을 조사하기 위해 제조된 시편은 에폭시를 100으로 고정시키고 나노입자 크기의 충전재로 SiC를 각각 1 phr로 하여 이를 80°C로 고정된 oil bath 내에서 약 2시간동안 교반한 후 경화제 27 phr을 첨가하여 완전히 용해시켰다. 용해 과정 중 에폭시-아민 혼합물에서 생긴 미량의 기포를 제거하기 위해 실온의 진공펌프에서 탈기시켰다. 이렇게 제조된 시료는 대류 오븐에서 승온속도 분당 5°C로 하여 70°C (30 min), 140°C (2 h), 그리고 200°C (1 h)의 경화 사이클로 열경화시켰다.

2.3. 표면처리된 탄화규소의 표면특성

표면처리 전후의 SiC 표면에 특성변화를 알아보기 위하여 산·염기도를 Boehm법으로[12] 측정하였고, KRS-5



P : fracture force
 h : thickness of specimen
 a : crack length
 a_0 : initial crack
 w : width of specimen
 L : span length between the supports

Figure 2. Mode II end-notch flexure (ENF) test specimen geometry.

reflection element가 부착된 FT-IR (Digilab FTS-165 spectrometer)를 이용하여 wave number $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 의 범위에서 스펙트럼을 분석하였다.

2.4. SiC/에폭시 복합재료의 G_{IIc} 특성

제조한 SiC/에폭시 복합재료의 임계에너지 방출 속도 II (critical energy release rate mode II, G_{IIc})는 ASTM D5528에 준하여 Mode II end-notch flexure (ENF) 방법을 이용하여 상온에서 cross-head speed는 $2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 로 실시하였다. 실험방법의 대략적인 모습을 Figure 2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 탄화규소의 표면특성 변화

본 연구에서는 선택 중화법을 통해[12] 산성 또는 염기성 용액의 선택적인 중화성질을 이용하여 표면 화합물을 정량하였다. 즉 표면산도 측정시 강도가 다른 여러 가지 염기성 용액의 선택 중화 성질을 이용하면 산소화합물의 정량분석이 가능하다. Sodium bicarbonate (NaHCO_3)는 강산성 carboxylic기를 중화하며, sodium carbonate (Na_2CO_3)는 carboxylic기와 약산성 carboxylic기인 lactonic기를, sodium hydroxide (NaOH)는 carboxylic기, lactonic기 그리고 phenolic기를 중화시키므로 서로 상대적인 값을 제하면 각각의 산도를 구할 수 있다. 표면 염기도는 HCl 용액에 의해 중화된 값을 이용하며 산성 용액과 염기성 용액으로 각각 표면

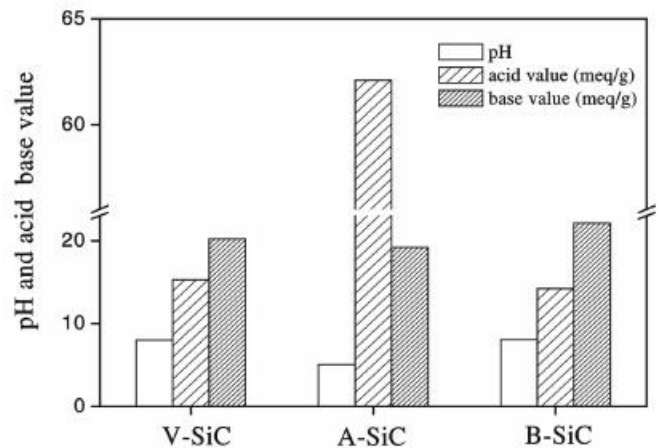


Figure 3. pH and acid-base value of V-SiC, B-SiC, and A-SiC.

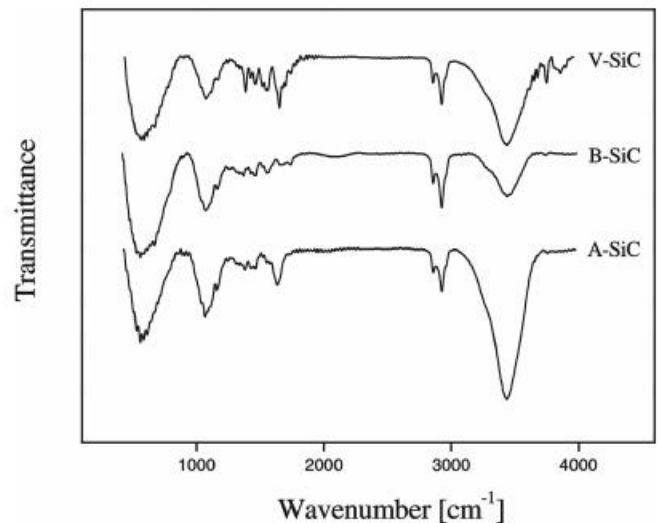


Figure 4. IR spectra of V-SiC, B-SiC, and A-SiC.

처리된 탄화규소 표면관능기의 산·염기도를 구하여 그 변화를 Figure 3에 나타내었다.

Figure 3에서 보는 바와 같이 표면처리하지 않은 V-SiC의 pH는 8.01, 산 및 염기도는 각각 15.3와 20.2이었다. A-SiC는 경우 pH 5.04, 염기도는 19.2로 감소하였으며, 표면 산도는 62.1로 증가하였는데, 이는 A-SiC는 표면처리시 SiC 표면이 산성 용액과 반응하면서 산성 관능기가 형성되기 때문으로 판단된다. 반면에 B-SiC의 경우에는 pH가 거의 일정한 반면 표면 염기도는 22.1로 약간 증가하였으나 표면 산도는 14.2로 감소하였다. 이는 염기성 용액으로 표면처리를 할 경우 염기성 물질인 SiC 표면에 염기성 관능기는 발달하지만, 그 영향이 작아 pH에는 거의 영향을 주지 못하기 때문이라 판단된다. 따라서, A-SiC는 산성 관능기가 발달을 하고, B-SiC의 경우에는 염기성 관능기

가 다소 발달되었음을 확인할 수 있었다[14].

표면처리된 탄화규소의 표면특성을 FT-IR을 이용하여 분석한 결과를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에서 알 수 있듯이 모든 탄화규소는 3500 cm^{-1} 에서 -OH기의 전형적인 피크와 1050 cm^{-1} , 800 cm^{-1} 에서 각각 -OH와 -O-의 특성피크를 확인할 수 있었다. 또한 3500 cm^{-1} 의 -OH기의 전형적인 피크를 살펴보면 우선 산성 용액으로 표면처리한 것이 염기성 용액으로 표면처리한 것보다 더 발달하는 것을 관찰할 수 있었으며, $1600\text{ cm}^{-1}\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 의 영역에서 산성 용액으로 표면처리한 경우 새로운 피크를 형성하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 탄화규소의 표면을 산성 용액으로 처리한 결과 생성되는 산성 관능기에 의한 것으로 판단된다[15]. 탄화규소의 표면처리는 산성 용액으로 처리하였을 때 -OH와 -O- group이 다른 염기성 용액으로 표면처리 하는 것에 비해 커지는 것을 확인할 수 있었는데, 이는 탄화규소의 산성 용액으로의 표면처리는 탄화규소 표면의 산소함량과 산성 관능기를 증가시키는 것으로 판단된다.

3.2. 복합재료의 크랙저항특성

파괴이론을 기본으로 하는 임계응력세기인자라고 정의된 parameter Kc는 크랙 끝에서 응력장의 크기를 정의하는 하나의 측도 계수로 사용되며[16], 복합재료의 크랙이 전달될 때 저항하는 성질이라 실제 적용에 있어 중요하게 고려해야 할 사항이다. 이러한 파괴 현상에 대한 이해는 Griffith에[17] 의해 최초로 제시되었으며, 외부 하중의 이동에 의해 가해지는 에너지와 재료에서의 크랙 발생으로 인한 표면에너지 증가 사이에 균형으로 설명된다. 층간 파괴인성(critical strain energy release rate mode II; G_{IIc})은 다음 식 (1)에서부터 유도되는 식 (4)에서 계산될 수 있다[18].

$$G_c = \frac{P^2 \cdot dC}{2W \cdot da} \quad (1)$$

여기서, P 는 하중을 C 는 콤플라이언스($\Delta a/P$), Δa 는 균열의 변위, W 는 시험편의 폭 그리고 h 는 시험편의 두께를 각각 나타낸다. 식 (1)의 C 는 다음의 식 (2)으로 표현될 수 있는데 식 (2)는 Russell에[19] 의해 정의된 콤플라이언스에 대한 식이다.

$$C = \frac{2L^3 + 3a^3}{8E_f \cdot W \cdot h^3} \quad (2)$$

여기서, L 은 지지대의 거리의 반, a 는 크랙의 길이, E_f 는 flexural modulus이고 h 는 시험편의 두께의 반이

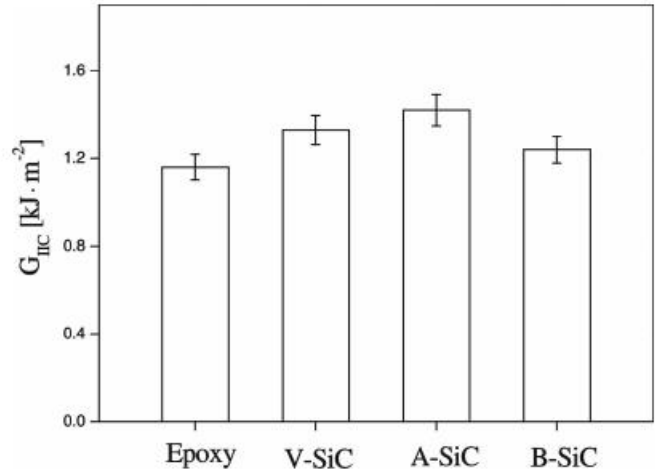


Figure 5. G_{IIc} of SiC/epoxy composites reinforced by V-SiC, B-SiC, and A-SiC.

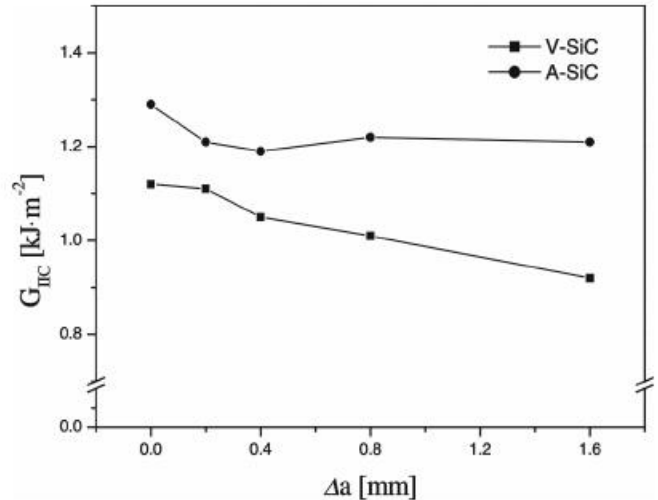


Figure 6. Relation between G_{IIc} values and Δa for the SiC/epoxy composites (V-SiC and A-SiC).

다. 위의 식 (1)과 식 (2)를 이용하여 가변적인 값인 콤플라이언스 C 를 얻을 수 있다.

$$G_{IIc} = \frac{9a^2 P^2}{16E_f W^2 h^3} \quad (3)$$

여기서, P 는 하중을 E 는 식 (2)에서 구할 수 있고, 식 (3)과 식 (2)를 이용하여 G_{IIc} 를 계산할 수 있는 다음의 식 (4)를 얻을 수 있다.

$$G_{IIc} = \frac{9a^2 P \Delta a}{2W(2L^3 + 3a^3)} \quad (4)$$

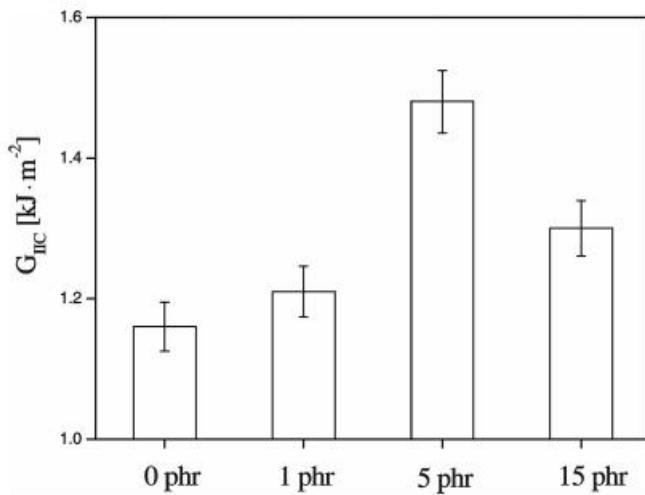


Figure 7. G_{IIC} of SiC/epoxy composites reinforced with different contents of A-SiC.

복합재료의 G_{IIC} 특성에 대한 결과를 식 (4)를 사용하여 계산한 결과를 Figure 5에 나타내었다. Figure 5에서 보는 바와 같이 처리하지 않은 SiC를 이용한 SiC/에폭시 복합재료보다 산성으로 표면처리 한 경우가 더 우수한 물성을 나타내고 있음을 확인할 수 있었다. 이는 복합재료의 강화제는 매트릭스와의 계면에서 입자의 크기 또는 입자의 구조, 그리고 불포화 원자가나 말단의 종류 등의 영향으로 매트릭스와의 물리적 결합의 정도에 따라 복합재료의 물성이 결정된다[5,7]. 이는 앞에서 논의하였던 산·염기도의 결과와 유사한 경향을 나타내는 것으로서, 탄화규소의 산성용액에 의한 화학적 표면처리는 복합재료에서 충전재와 매트릭스 사이의 계면결합력을 증가시키고, 이러한 계면결합력은 계면에서 크랙전파를 억제하는 역할을 하는 것으로 판단된다[5,16].

Figure 6은 가장 높은 G_{IIC} 값을 가지는 A-SiC와 V-SiC 시편에 대한 G_{IIC} 값과 크랙길이의 변화(Δa)에 대한 관계를 나타낸 것이다. 초기에 높은 G_{IIC} 값을 나타내는 것은 시편 제작 당시 크랙을 주기 위해 삽입한 폴리이미드 필름에 의해 크랙의 팁 부분에 삽입필름의 약 1.5~2배 정도에 해당하는 다량의 수지 함침영역을 형성하여 균열발생시 높은 G_{IIC} 값을 가지나 크랙 성장시 크랙 팁 뒷부분에서는 보다 낮은 G_{IIC} 값을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

Figure 7은 A-SiC의 첨가량에 따른 G_{IIC} 특성을 나타낸 것이다. A-SiC/에폭시 복합재료는 순수 에폭시 복합재료보다 G_{IIC} 값이 증가하는 것을 확인할 수 있었으며 일정한 첨가량 이후에는 더 이상의 증가를 보이지 않고 오히려 감소하는 경향을 나타냄을 확인할 수 있었다. 이는 SiC 함량이 일정량 이상 증가하면서 입자

들이 매트릭스 수지 내에서 서로간 응집되어 분산성이 저하되기 때문이라 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 화학적 표면처리에 따른 SiC의 표면 특성 변화가 SiC/에폭시 복합재료의 G_{IIC} 특성에 미치는 영향을 고찰하였다. 실험 결과, 표면처리 한 SiC의 표면 산도는 산성 용액으로 처리하였을 경우 증가한 반면 염기성 용액의 경우는 염기도가 약간 증가하였으며, G_{IIC} 또한 A-SiC가 첨가된 복합재료가 가장 큰 값을 나타내었다. 그리고 A-SiC의 첨가량 따른 G_{IIC} 특성의 경우 일정한 양 이상을 첨가하였을 경우에는 오히려 감소하는 경향을 확인할 수 있었다. 이는 산성 용액으로 표면처리하면 SiC 표면에 산성 관능기가 증가하여 매트릭스로 사용된 염기성 에폭시 수지와 상호작용으로 계면결합력을 향상시키기 때문이라 판단되며, 많은 양의 첨가는 입자들의 분산 정도에 영향을 받아 다소 감소하는 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. B. Ellis, Chemistry and Technology of Epoxy Resins, Blackie Academic and professional, Chapman and Hall, London (1993).
2. M. C. Finzel, J. Delong, and M. C. Hawley, *J. Polym. Sci. Chem.*, **33**, 673 (1995).
3. C. A. May, Epoxy Resins, Chemistry and Technology, 2nd Ed., Marcel Dekker, New York (1988).
4. S. J. Park, W. B. Park, and J. R. Lee, *Polym. J.*, **31**, 28 (1999).
5. H. Lee and K. Neville, Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill, New York (1967).
6. S. V. Rosato, D. P. Dimattia, and D. V. Rosato, Designing with plastics and composites, Nostrand Reinhold, New York (1991).
7. R. L. Wheeler, The epoxy resin formulators training manual, The Society of The Plastics Industry Inc., New York (1984).
8. S. M. Moschior, C. C. Riccardi, R. J. J. Williams, D. Verchere, H. Santerean, and J. P. Pascanit, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 717 (1991).
9. S. J. Wu, T. K. Lin, and S. S. Shyn, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 26 (2000).
10. M. Ochi, R. Takahashi, and A. Terauchi, *Polymer*,

- 42, 5151 (2001).
11. R. J. Varley, J. H. Hodgkin, and G. P. Simon, *Polymer*, **42**, 3847 (2001).
 12. H. P. Boehm, *Adv. Catal.*, **16**, 179 (1966).
 13. S. J. Park and M. Brendle, *J. Colloid Interface Sci.*, **188**, 336 (1997).
 14. S. J. Park and J. S. Kim, *J. Colloid Interface Sci.*, **244**, 336 (2001).
 15. S. J. Park, D. I. Seo, and C. W. Nah, *J. Colloid Interface Sci.*, **251**, 225 (2002).
 16. D. G. Munz, L. J. Bubsey, and T. Raymond, *Int. J. Fracture*, **16**, 137 (1980).
 17. A. A. Griffith, *Phil. Trans. R. Soc. London*, **221**, 163 (1921).
 18. P. Compston, P.-Y. B. Jar, P. J. Burchill, and K. Takahasi, *Compos. Sci. Technol.*, **61**, 321 (2001).
 19. A. J. Russel and K. N. Street, proceedings of the 4th international conference on composite materials (ICCM-IV), Tokyo (1982).