

## 흑연의 실란커플링에 의한 수지함침

조광연<sup>†</sup> · 김경자 · 정윤중\*

요업기술원 나노소재응용본부

\*명지대학교 세라믹공학부

(2003년 8월 8일 접수; 2003년 10월 4일 승인)

## The Resin Impregnation with Silane Coupling on Graphite

Kwang Youn Cho,<sup>†</sup> Kyung Ja Kim, and Yun Joong Chung\*

Division of Nanoceramic Materials Application Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

\*Department of Ceramic Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

(Received August 8, 2003; Accepted October 4, 2003)

### 초 록

탄소재의 수지함침은 탄소재 표면 상태에 영향을 받는다. Coupling 처리에 의한 탄소재 표면처리는 수지와의 호환성과 젖음성을 개선시켜 함침효율과 물성을 향상시킨다. 본 연구에서는 표면개질을 위해 탄소재를 실란 coupling 처리하였다. FT-IR 관찰결과 실라놀은 탄소재 표면에 단층으로 코팅되었음을 확인하였다. 탄소재의 coupling 처리는 함침효율을 향상시켜 기공율, 기계적 강도, 밀도, 마찰계수가 개선되었다.

### ABSTRACT

Resin impregnation of carbon materials was affected by surface of carbon materials. The surface of carbon materials with coupling treatment improved comparability and wettability with resin, and that increased impregnation efficiency and properties of carbon materials. As a results of FT-IR, The silanol was coated on carbon surface with one layer. Coupling treatment of carbon materials increased impregnation efficiency, which improved porosity, mechanical strength, density and friction behavior.

**Key words :** Coupling, Impregnation, Friction behavior, Carbon, Wettability

### 1. 서 론

탄소재료의 결정은 a,b면의 공유결합과 c축의 van der Waals 결합으로 구성되었다.<sup>1)</sup> 이러한 결정구조로 인해 내열성, 내식성, 전기전도성, 열전도성, 윤활성, 가공성이 다른 재료보다 우수하여 기계요소용 재료로써 금속이나 세라믹스재료를 대체하고 있다. 탄소재 mechanical seal은 대표적 기계요소용 탄소재 부품으로 각종 펌프나 기계, 유체들의 이송장치에 부착되어 사용된다. 하지만 탄소재는 2,000°C에 이르는 흑연화를 거치면서 10~20%의 기공율을 가지게 되어 mechanical seal로서 중요한 불침투성(impermeability)을 보장하지 못하여 펄치, 오일(oil), 열경화성 수지, 금속 등을 탄소재의 내부에 함침시켜 기공을 메워 사용한다. 함침을 통한 탄소재 mechanical seal은 함침제의 선택에 따라서 전기전도도의 향상, 기계적물성의 증진, 불침투성, 낮은 마찰계수, 절연성 향상 등 기능성을 부여할

수 있는 장점<sup>2,3)</sup>이 있어 탄소재 mechanical seal의 활용범위를 넓혀 준다. 따라서 탄소재의 함침은 보다 빠른 공정 시간 내에 고밀도화를 추구하는 방향으로 연구가 진행되고 있다.

수지함침 탄소재의 물성은 수지와 모재의 호환성과 젖음성에 영향을 받는다. 일반적으로 호환성과 젖음성은 탄소재의 표면 상태에 영향을 받는데 효과적인 표면개질 방법에는 coupling 처리가 있다.<sup>3)</sup> 탄소재 표면의 coupling 처리는 기계적 강도와 화학적 안정성을 부여하여 계면에서의 접착을 향상시킨다.<sup>4)</sup> Coupling agent는 가수화(hydrolysis), coupling 축합(condensation)의 일련과정을 거쳐 작용하게 된다. 실란계 coupling agent는 우선 물과 가수화 반응하여 silanol을 만들고 상호간의 축합으로 siloxane이 된다. siloxane은 탄소재 표면과 공유결합으로 단단하게 결합한다.<sup>4)</sup> 함침된 수지와 결합하는 polysiloxane은 단분자층이 효과적으로 탄소재 표면의 polysiloxane 구조는 건조시의 온도와 시간에 따라 변한다. Coupling 처리된 탄소재는 강한 활성을 띠어 수지함침시 수지와 탄소재 표면간의 결합력을 증대시키고 동시에 모재 내부 깊숙이 수지가 함침될 수 있을 것으로 판단된다.

<sup>†</sup>Corresponding author : Kwang Youn Cho

E-mail : kycho@kicet.re.kr

TEL : +82-2-3282-7711 Fax : +82-2-3282-2455

따라서 본 연구에서는 경화된 상태에서 비교적 높은 탄소수율(carbon yield)을 갖으며 탄화후 탄소메트릭스와 유사한 미세구조를 가지는 퍼퓨릴알콜을 사용하여 수지함침을 실시하였다.<sup>6,7)</sup> 퍼퓨릴알콜은 열경화성 액상 함침제로 점도가 낮아 탄소재 모재 내부 개기공까지 함침이 용이하게 이루어진다. 퍼퓨릴알콜은 경화제인 p-Toluene Sulfonic Acid (p-TSA)의 첨가로 경화되면서 플란수지로 변화한다.

Coupling 처리는 탄소재 모재 내부까지 단분자층으로 polysiloxane이 형성되도록 하기 위해 coupling agent를 진공상태에서 주입하고 진공을 해제한 후 가압하여 탄소재 모재에 주입하였다. Coupling 처리된 탄소재는 여러번의 수지함침공정을 거쳐 최종 시편으로 만들어졌다. Coupling 처리는  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane을 에탄올과 증류수 속에서 탄소재 표면에 단분자층으로 입혀지도록 처리를 하였다. Coupling agent는 표면에 polysiloxane을 형성하여 강한 활성을 띠게 되어 수지와와의 결합력 증진을 통한 함침효율을 증진시켰다. Coupling 처리에 따른 수지의 함침 거동을 파악하기 위해 이방성과 등방성 탄소재를 사용하여 수지의 농도와 탄소수율변화, 기공을 및 기계적 물성을 측정하였다. 또한 탄소재의 표면의 coupling 처리 상태를 파악하기 위해 FT-IR을 측정하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서 사용한 커플링제는 amino-functional기를 갖는 silane계인  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane이다. 필요한 커플링제의 양을 측정하여 에칠 알콜과 distilled water의 혼합용액(9:1)에 넣고 교반을 하면서 10분간 상온에서 용해시켰다. 이때 첨가한  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane양은 탄소재 표면에 단분자층으로 입혀지도록 탄소재의 1wt%로 정하였다. 탄소재를 일정 용기에 넣고 진공( $10^{-2}$  torr) 상태에서 커플링제를 투여하고 진공을 해제한 후 2시간동안 가압( $5 \text{ kgf/cm}^2$ )하여 탄소재 내부까지 커플링제가 침투되도록 하였다. 실란이 침투된 탄소재를 꺼낸 후  $80^\circ\text{C}$ 의 건조기에 24시간 이상 넣어 탄소재 표면에 흡착된 커플링제의 공유결합을 유도하였다.

함침제는 Aldrich Chemical Co.의 퍼퓨릴알콜을 사용하였다. 퍼퓨릴알콜의 경화반응 촉매제로 0.05 wt% p-Toluene Sulfonic Acid (p-TSA)를 약 1:2 비율로 소량의 에탄올에 녹여 사용하였다. 함침공정은 진공상태에서 주입하고 진공을 해제한 후 가압하는 순서로<sup>5,6)</sup> 실시하였다. 탄소재는 SUS 비어커에 담아 함침기 안에 장입한 후 진공을 걸어 준다. 진공은  $10^{-2}$  torr까지 감압 한 후 3시간 유지하면서 탄소재 내부에 존재하는 공기 및 휘발분을 충분히 제거하였다. 보조탱크 공급구의 밸브를 열어 탄소재가 잠기도록 함침제를 투여한 후  $5 \text{ kgf/cm}^2$ 로 가압하여 1~5시

간 가압한다.

함침한 시편은  $150^\circ\text{C}$ 의 건조기에 넣고 24~48시간 유지하여 완전히 경화되도록 하였다. 경화가 끝난시편은 Ar gas 분위기 하에서 약  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로  $1250^\circ\text{C}$ 까지 승온시킨 후 이 온도에서 1~3시간동안 유지하였다. 탄화가 끝난 시편은 비중 및 기계적 물성을 측정하여 재함침을 실시하였다. 이렇게 제조한 시편의 열중량분석과 밀도, 기공율, 기계적 강도, 마찰마모특성 측정을 통해 실란 coupling 처리가 효과적으로 탄소재의 수지함침에 기여하였음을 확인하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 수지 함침제의 제조

탄소재의 수지함침은 함침제의 열안정성, 탄소수율은 제조공정 및 최종 물질의 물성에 중요한 영향을 미친다. Fig. 1은 퍼퓨릴알콜과 경화제인 p-TSA가 첨가된 플란수지, 그리고 silane coupling agent가 첨가된 수지의 열안정성과 탄소수율을 비교하고자 열중량분석(TG)을 측정한 결과이다. 3가지 시료 모두  $150\sim 200^\circ\text{C}$  부근에서 큰 감소가 있다. 퍼퓨릴알콜은  $1000^\circ\text{C}$ 에 이르는 동안 전부 휘발되고, 경화제 p-TSA가 첨가된 플란수지는 거의 40%의 탄소수율을 보이고 있다. 그리고 플란수지와 탄소재간의 강한 결합을 유도하기 위해 silane이 첨가된 수지는 약간 높은 탄소수율을 보이고 있다. 이는 경화제(p-TSA)로 인한 고분자화가 진행되면서 탄소수율이 증대된 것으로 판단되며 silane이 소량 첨가된 시료의 경우 coupling 효과에 의해 수지간의 결합이 증대되어 탄소수율이 소폭 증대되었다. 그리고  $150\sim 200^\circ\text{C}$  부근 중량감소는 열에 의한 경화반응으로 판단되며 따라서 이 온도에서 열처리 조건에 의해 탄소수율이 영향을 것으로 판단된다.

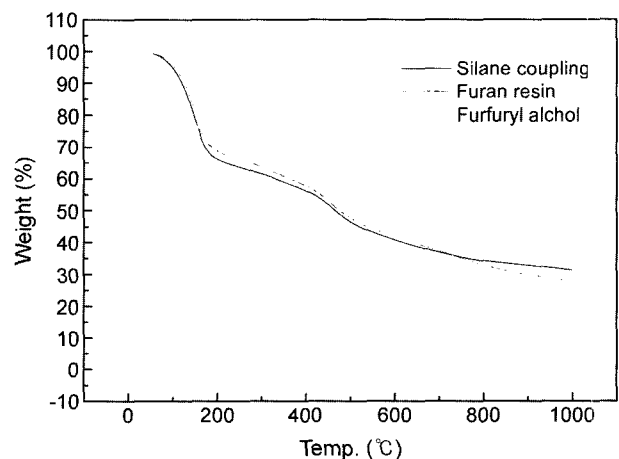


Fig. 1. Weight (%) changes of resin, furfuryl alcohol and coupling treated resin.

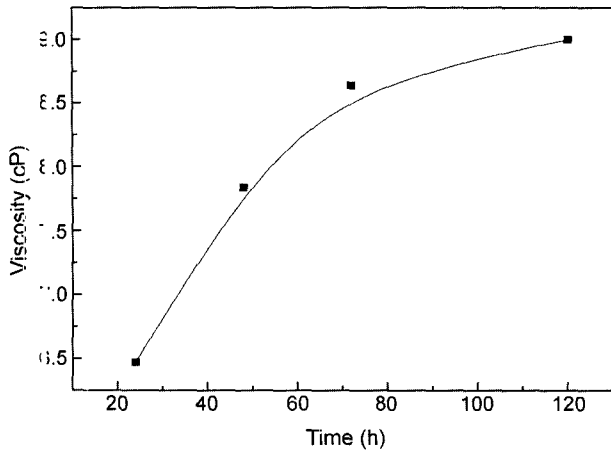


Fig. 2. Viscosity of resin according to aging time.

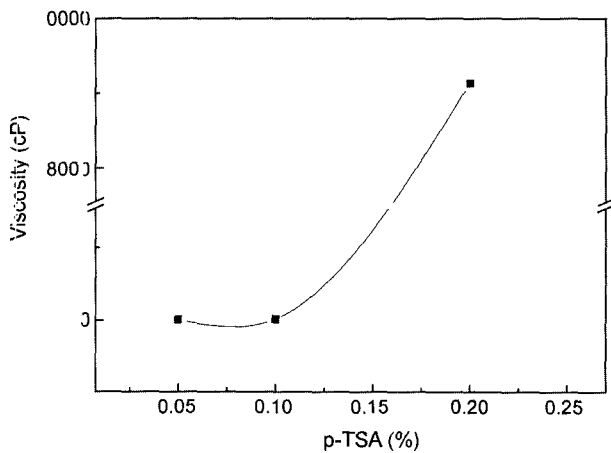


Fig. 3. Viscosity of resin according to p-TSA contents (wt%).

Figs. 2, 3은 aging time과 경화제 p-TSA의 함량에 따른 점도의 변화를 관찰하였다. Aging time과 경화제량의 증가에 따라 점도 상승하였다. 점도의 증가는 aging time과 경화제에 의해 중축합이 촉진되어 고분자화가 진행된 것으로 판단된다.<sup>7,8)</sup> 함침제의 고분자화에 비례하여 탄소수율이 증가하지만 함침시 탄소재 내부로 침투가 어렵다. 따라서 함침제의 적절한 점도조절은 탄소수율과 함침효율이 중요한 공정변수이다. 점도조절시 탄소수율 및 함침효율을 고려하여 함침공정은 먼저 모재 내부의 개기공까지 함침제가 침투되도록 점도가 낮은 함침제를 사용하고 3회 이상의 함침시는 높은 점도의 함침제를 사용하여 함침효율을 높이는 것이 효과적이라 판단된다.

### 3.2. 탄소재의 실란 커플링

실란계 커플링은 탄소재의 하이드록실기(-OH)와 반응하여 작용하는데 가수화(hydrolysis), 커플링(coupling), 축합(condensation)의 일련의 과정을 거쳐 이루어진다. 탄소재 표면의 실란 커플링은 함침되어 들어오는 수지의 관

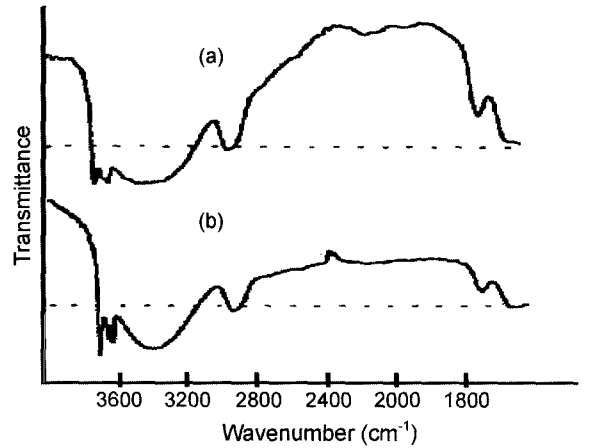


Fig. 4. FT-IR spectrum of raw graphite and silane treated sample (a : raw and b : treated).

능기와 강한 결합을 갖도록 유도하여 함침의 효율과 기계적 물성을 높이기 위한 처리이다.  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane은 물과 가수화 반응을 하여 silanol을 만들고 궁극적으로 polysiloxane으로 축합한다. 가수화와 축합반응의 반응속도는 pH에 크게 의존하지만 적합한 조건 하에서 가수화는 매우 빠르게 진행되는 반면 축합반응은 훨씬 더 느리게 진행된다. 한편 무기질 표면화 반응하기 전에 축합에 의해 oligomer가 형성되면 그 반응성이 많이 저하된다.<sup>4,8)</sup> 일단 silanol, 구조를 가지게 되면, 높은 표면에너지를 갖는 무기물 표면에 흡착된 수산기(hydroxy)와 축합에 의해 공유결합을 이루어 강하게 무기질 표면에 흡착된다. Fig. 4(a)와 (b)는 각각 커플링 처리되지 않은 탄소재와 실란계 커플링제로 처리된 탄소재의 표면에 대한 FT-IR 측정 결과이다. 결과에서 보이는 것처럼 3391~3410  $\text{cm}^{-1}$ 에서 N-H 피크가 확인되어 커플링제가 탄소재에 흡착되었음을 알 수 있다.

### 3.3. 함침제에 따른 물성변화

함침제의 고분자화의 정도에 따른 함침효율을 관찰하기 위해 수지 함침제의 aging time에 따른 물성을 관찰하였다. Figs. 5, 6은 aging time변화에 따른 밀도값과 shore hardness의 변화이다. 수지의 열중량감소에서 보았듯이 aging time의 시간이 증가함에 따라 고분자화가 이루어져 탄소수율이 증가한 결과로 밀도값과 shore hardness값은 꾸준히 증가하였다. 그러나 72시간을 기점으로 증가하는 폭이 완만하였다. 이는 72시간까지 고분자화되는 과정에서 휘발분과 수분이 제거되고 이후 수지 자체의 매우 느린 중축반응이 이루어진 결과<sup>2,9)</sup>로 더 이상의 aging에 따른 변화가 일어나고 있지 않음을 의미한다.

### 3.4. 함침횟수에 따른 물성변화

Figs. 7, 8은 함침횟수에 따른 겔보기 기공율과 겔보기

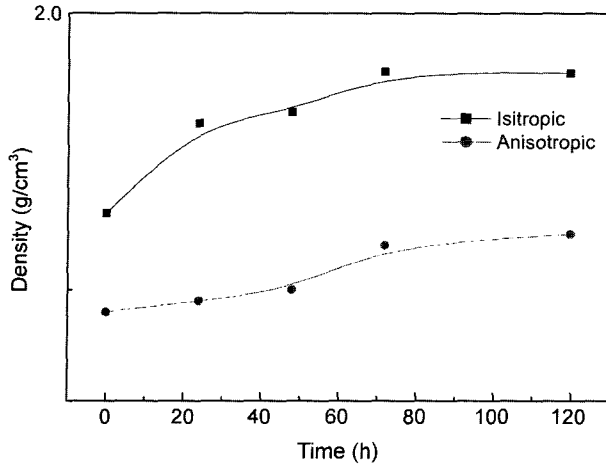


Fig. 5. Density of sample according to resin aging time.

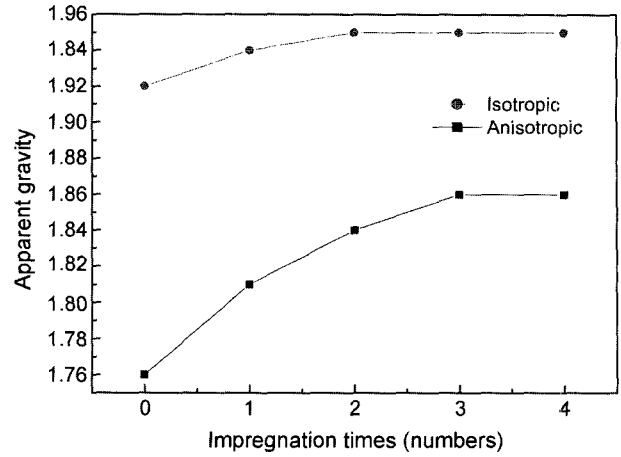


Fig. 8. Apparent gravity of sample according to impregnation times.

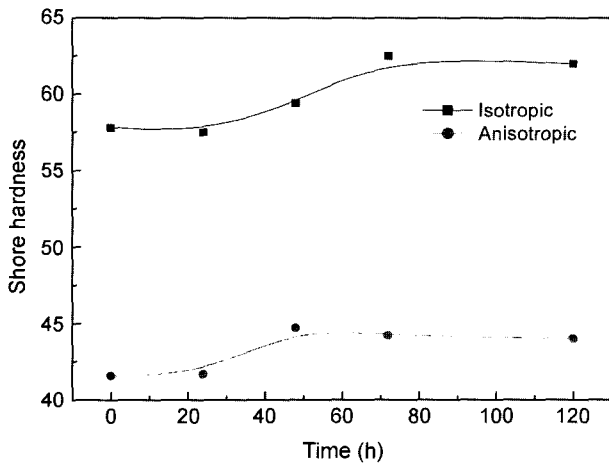


Fig. 6. Shore hardness of sample according to resin aging time.

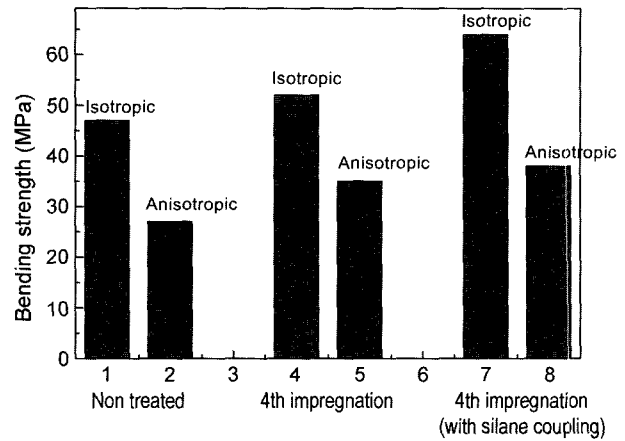


Fig. 9. Bending strength of sample according to treatment.

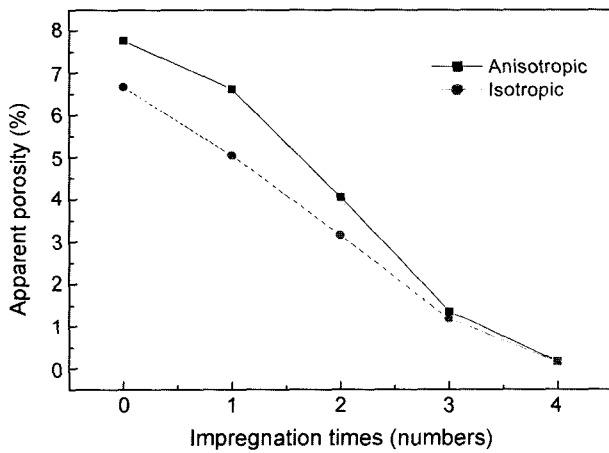


Fig. 7. Apparent porosity (%) of sample according to impregnation times.

밀도값의 변화이다. 함침횟수가 증가함에 따라 겔보기 기공율은 낮아지고 겔보기 밀도값은 증가하고 있다. 특히 3회 함침까지 겔보기 기공율의 저하와 겔보기 밀도값의 증

가가 현저했으며 4회 함침에서는 겔보기 기공율의 감소나 겔보기 밀도값의 증가가 그다지 크지 않았다. 이방성 탄소재의 경우 기공크기가 등방성 탄소재에 비해 커서 기공율이나 밀도값이 급격하게 개선이 되었다. 등방성 탄소재의 경우 3회 함침에 밀도값이 최고점에 도달하였다. 이는 상대적으로 밀도가 높아 기공이 적고 기공의 크기가 작아 3회의 함침을 통해 상당부분의 기공들이 메워졌던 것으로 판단된다. 또한 4회와 5회의 함침에서 겔보기 기공율은 등방성이나 이방성 모두 같은 값을 나타내고 있다. 이는 함침횟수가 증가함에 따라 탄소재 표면의 기공들이 대부분 메워지며 수지함침이 완료된 것으로 판단된다.

Fig. 9는 함침횟수에 따른 적임강도값을 나타내었다. 전반적으로 함침전과 비교하여 강도값의 변화가 현저하게 증가하였다. 4회 함침후 적임강도값은 이방성은 11 Mpa, 등방성은 17 MPa 상승하였다. 특히, 실란커플링처리 시편의 경우 실라놀과 수지의 관능기간에 강한 결합이 이루어져 시편의 강도값이 개선되었다. 이방성의 경우 커플링의 효과가 등방성에 비해 높게 나왔는데 이는 이방성 자

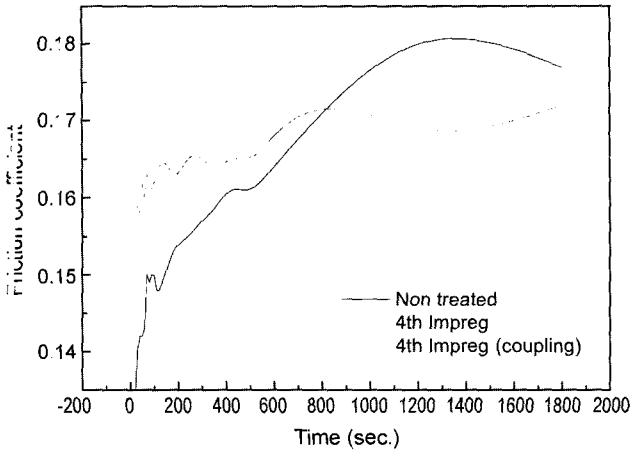


Fig. 10. Friction coefficient of isotropic sample according to sliding time.

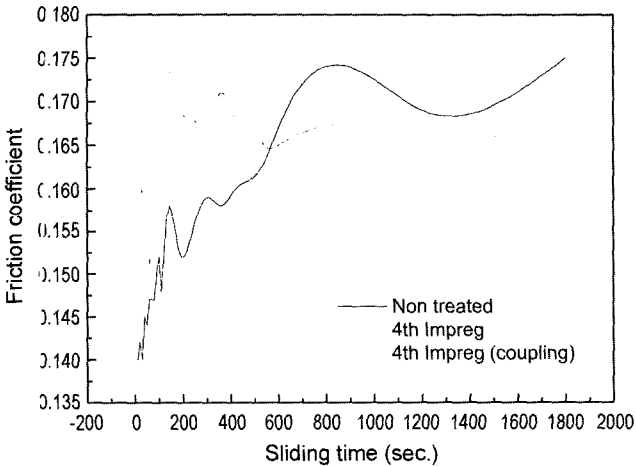


Fig. 11. Friction coefficient of anisotropic sample according to sliding time.

체의 높은 기공율과 낮은 밀도로 인해 함침과정에서 수지가 표면에서 내부로 침투가 용이한 반면 등방성은 함침체의 침투가 어려워 조직내에 많은 양의 단힌 기공들이 여전히 남아 있어서 강도증진의 효과가 적었다.

Figs. 10, 11은 이방성 탄소재와 등방성 탄소재의 시간에 따른 마찰마모특성을 나타내었다. 전반적으로 마찰마모 초기에 높고 불안정한 마찰양상이 나타나다가 마찰로 인해 윤활층이 형성되면서 안정되어 진다. 마찰은 조직에 따라 영향을 받는데 처리가 되지 않은 탄소재는 마찰초기에 조직이 물려 낮은 마찰계수를 보이며 마찰마모가 진행되다가 마찰면의 파임과 뜯김이 발생하면서 불안정한 마찰이 일어나 마찰계수가 불안정하게 큰 폭으로 상승하였다. 반면에 수지함침 탄소재는 마찰초기에는 높은 마찰계수값을 나타내다가 마찰마모가 진행되면서 안정된 마찰양상을 보이고 있다. 이는 탄소재 조직내에 함침된 수지가 조직의 기공을 메워 조직이 견고해져 안정적인 마

찰마모가 일어난 것으로 판단된다. 또한 실란커플링처리로 수지와의 결합이 강해진 탄소재는 조직이 더욱 견고해져 마찰마모가 안정적으로 진행되어 마찰초기에 견고한 조직으로 인해 마찰계수가 높게 나타났다가 윤활층이 형성되면서 낮은 마찰계수값과 안정적인 마찰마모를 나타내었다. 등방성과 이방성 탄소재의 마찰마모 특성은 조직의 차이가 그대로 마찰마모특성에 반영되고 있다. 조직이 무르고 기공이 많은 이방성 탄소재는 불안정한 마찰마모 특성이 보이고 있고 조직이 견고한 등방성은 마찰마모시 큰 기복 없이 안정된 마찰특성을 보이고 있다.

#### 4. 결 론

1. 함침제의 열중량분석에서 경화제가 첨가되어 고분자화가 진행된 푸란수지는 40% 탄소수율을 나타내었다. 그리고 coupling agent인 silane이 첨가된 푸란수지는 수지와의 결합이 증대되어 탄소수율이 소폭 상승하였다.
2. 경화제 p-TSA의 함량과 aging time에 따라 중축합이 촉진되어 고분자화 됨에 따라 점도가 상승하였다. 고분자화된 함침제는 탄소수율이 증가하지만 모재 내부의 개기공까지 침투하기 위해서는 낮은 점도가 유리하므로 함침회수에 따른 다양한 점도의 함침제 사용이 효과적이라 판단된다.
3. 커플링제로 처리된 탄소재의 표면에 대한 FT-IR 측정 결과, 3391~3410  $cm^{-1}$ 에서 N-H 피크가 나타나 커플링제가 탄소재에 흡착되었음을 확인하였다.
4. 3회 함침까지 겉보기 기공율의 저하와 겉보기 밀도값의 증가 현저했고 이방성 탄소재가 등방성 탄소재에 비해 기공율이나 밀도값이 급격하게 개선이 되었다.
5. 탄소재의 실란커플링처리는 강도값 증진에 크게 기여하였고 등방성의 경우 시편 내부까지 커플링이 이루어져 강도증진의 효과가 컸다.
6. 실란커플링처리로 수지와의 결합이 강해진 탄소재는 조직이 더욱 견고해져 마찰마모가 안정적으로 진행되어 낮은 마찰계수값과 안정적인 마찰마모를 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 2002년도 명지대학교 산업기술연구소의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. D. K. Kim, H. S. Ha, I. S. Park, Y. S. Lim, and B. I. Yoon. "A Study on the Effects of High Temperature Heat Treatment on the Physical and Mechanical Properties of Carbon Fiber and Carbon Composites," *Kor. J. Mater. Res.*, 4 (3), 287-94 (1994).

2. T. S. Hwang, J. W. Park, H. Y. Song, and E. H. Hwang, "Mechanical Properties of Thermoplastic Composite Reinforced Porous Carbon," *Carbon Sci.*, **1** [2] 87-90 (2000).
3. B. C. Mutsuddy, "Ceramic Injection by Silane Coupling," *Am. Ceram. Bull.*, **68** [10] 1796-802 (1989).
4. K. J. Kim, K. Y. Cho, and Y. J. Chung, "The Effect of Coupling Treatment to Graphite on Injection Processing," *J. of Kor. Ceram. Soc.*, **38** [7] 608-14 (2001).
5. D. W. Cho, "Polymer Matrix Precursor for C/C Composite," *Bull. of Kor. Ceram. Soc.*, **12** [3] 182-90 (1997).
6. Y. S. Ahn and D. W. Cho, "Thermal Stability of Furfuryl Alcohol/Graphite Powder Mixtures," *Kor. J. Mater. Res.*, **8** [4] 299-303 (1998).
7. N. G. Youn, Y. C. Kim, S. K. Chung, and B. Jung, "Phenol Resin," *Polymer*, **19** [4] 438-44 (1991).
8. E. P. Plueddenman, "Silane Coupling Agents," *Plenum Press*, Chap. 4 1-56 (1982).
9. Y. S. Lim, Y. J. Chung, and J. K. Park, "Carbon Fiber for Reinforcement of Carbon Composite," *Bull. of Kor. Ceram. Soc.*, **12** [2] 83-90 (1997).