



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

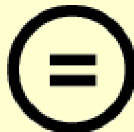
다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학박사 학위논문

선박기계용 실링 복합재료의 기계적
성질에 관한 연구



2015년 2월

부경대학교 대학원

제어기계 공학과

김 은 봉

공학박사 학위논문

선박기계용 실링 복합재료의 기계적 성질에 관한 연구

지도교수 김 시 영

이 논문을 공학박사 학위논문으로 제출함.

2015년 2월

부경대학교 대학원

제어기계 공학과

김 은 봉

김은봉의 공학박사 학위논문을 인준함

2014年 12月



주심 공학박사 고 성 위 (인)
위원 공학박사 정 석 호 (인)
위원 공학박사 김 창 훈 (인)
위원 공학박사 한 규 일 (인)
위원 공학박사 김 시 영 (인)

목 차

목 차	i
List of tables	iv
List of figures	v
Abstract	xi
1. 서 론	1
1.1. 연구배경 및 목적	1
1.2. 연구의 구성	6
2. 복합재료에 관한 고찰	7
2.1. 복합재료의 개요	7
2.2. 복합재료용 수지	9
2.2.1. 테플론 수지	9
2.2.2. 우레탄 수지	13
2.3. 복합재료용 첨가제의 종류	18
2.3.1. 일반용 첨가제	23
2.3.2. 구리(Copper)	38
2.3.3. 산화구리(Copper Oxide)	40
2.4. 고분자 복합재료 현황	41

2.5. 복합재료의 제조방법	44
2.5.1. 초임계 유체를 이용한 복합재료	44
2.5.2. 초음파를 이용한 복합재료	46
3. 연구내용 및 방법	49
3.1. 시약	49
3.2. 복합재료의 제조	52
3.2.1. 이산화탄소를 이용한 복합재료	52
3.2.2. 초음파를 이용한 복합재료	54
3.3. 실험장치	57
3.3.1. 초임계 이산화탄소를 이용한 PTFE/Cu 복합재료	57
3.3.2. 초음파를 이용한 PUR/CuO 복합재료	59
3.4. 실험방법	61
3.4.1. 윤활 마찰·마모 시험	61
3.4.2. 인장강도 및 경도시험	64
4. 결과 및 고찰	66
4.1. 초임계 이산화탄소를 이용한 PTFE/Cu 복합재료	66
4.1.1. PTFE/Cu 복합재료 제조조건의 영향	66
4.1.2. PTFE/Cu 복합재료 윤활 마찰·마모 특성	74
4.2. 초음파를 이용한 PUR/CuO 복합재료	79
4.2.1. 경화제 MOCA의 영향	79

4.2.2. 첨가제 CuO의 영향	84
4.2.3. 첨가제 종류에 따른 영향	95
5. 결 론	98
References	100



List of tables

Table 1. Physical properties of PTFE	11
Table 2. Characteristics of various Fluoropolymer resin	12
Table 3. Characteristics and the shape of the filler	20
Table 4. Characteristics and type of the fillers	21
Table 5. Classification and characteristics of fillers for composite	22
Table 6. Classification and characteristics of carbon black	28
Table 7. Classification and characteristics of the glass fiber	33
Table 8. Mole fraction solubilities of copper(II) complexes in supercritical carbon dioxide at 40°C	50
Table 9. Properties of polyester polyol(PE-85E)	51
Table 10. Properties of curing agent(MOCA)	51
Table 11. Properties of filler(CuO)	51
Table 12. Test conditions of PTFE impregnation	76
Table 13. Mechanical properties of specimens	76

List of figures

Fig. 1. Various sealing composites use for ship	2
Fig. 2. Stern tube and stern tube sealing	3
Fig. 3. Classification of the composites	8
Fig. 4. Synthesis mechanism of PTFE	10
Fig. 5. General structure of polyurethane	16
Fig. 6. Synthesis process(solvent-based) of polyurethane	17
Fig. 7. Crystal structure of graphite	25
Fig. 8. Particles shape of carbon black	29
Fig. 9. Structure of carbon black	30
Fig. 10. Carbon black structure(a) vs. 3-D graphite lattice(b)	36
Fig. 11. Classification of the carbon fiber composites	37
Fig. 12. Production flow of nano PTFE/Cu composite using a supercritical impregnation process	53
Fig. 13. Production flow of PUR/CuO composite using a ultrasonic irrigator process	55
Fig. 14. Specimen molders for (a) hardness (b) tensile strength test and (c) dimension of specimen	56

Fig. 15. Schematic diagram of experimental apparatus for the supercritical impregnation process	58
Fig. 16. Schematic diagram of experimental apparatus	60
Fig. 17. Schematic diagram of pin on disc type (a)apparatus, (b)specimen, (c)disc	63
Fig. 18. Photo of universal testing machine	65
Fig. 19. Effect of pressure on the impregnation of the copper precursor into PTFE at 163kg/cm^2	69
Fig. 20. Effect of pressure on the impregnation of the copper precursor into PTFE at 120°C	70
Fig. 21. Time profile on the impregnation of the copper precursor into PTFE at 120°C , 163kg/cm^2	71
Fig. 22. EDS analysis on the cross section of the PTFE/Cu composite synthesized using supercritical carbon dioxide; impregnation at 120°C , 163kg/cm^2 /thermal decomposition at 230°C , 255kg/cm^2	72
Fig. 23. Cross sectional TEM images of the PTFE/Cu composite synthesized using supercritical carbon dioxide; impregnation at 120°C , 163kg/cm^2 /thermal decomposition at 230°C , 255kg/cm^2	73
Fig. 24. Variations of friction coefficient with load at sliding speed of 0.44m/s and 60°C	77
Fig. 25. Variations of wear rate with load at sliding speed of 0.88m/s	

and 60°C	78
Fig. 26. TGA patterns of polyurethane resin prepared with different MOCA contents	81
Fig. 27. Effect of MOCA content on the tensile strength of polyurethane resin	82
Fig. 28. Effect of MOCA content on the hardness(Shore D) of polyurethane resin	83
Fig. 29. SEM analysis of polyurethane resin reinforced with CuO particles; (a) Before ultrasonic treatment (b) After ultrasonic treatment	87
Fig. 30. EDS analysis of polyurethane resin reinforced with CuO particles	88
Fig. 31. Effect of CuO content on the tensile strength of PUR/CuO composites	89
Fig. 32. Effect of CuO content on the hardness(Shore D) of PUR/CuO composites	90
Fig. 33. Effect of CuO particle size on the tensile strength of PUR/CuO composites	91
Fig. 34. Effect of CuO particle size on the hardness(Shore D) of PUR/CuO composites	92
Fig. 35. Effect of curing times on the tensile strength of PUR/CuO	

composites	93
Fig. 36. Effect of curing times on the hardness(Shore D) of PUR/CuO composites	94
Fig. 37. Effect of three fillers types on the tensile strength	96
Fig. 38. Effect of three fillers types on the hardness(Shore D)	97



A Study on the Mechanical Properties of Sealing Composites for Ship Machinery

Eun Bong Kim

*Department of Control & Mechanical Engineering, Graduate School
Pukyong National University*

Abstract

In order to use PTFE/Cu and PUR/CuO composite as the sealing composites material for ship equipments, this research has been performed. PTFE/Cu composite is produced by using a supercritical carbon dioxide and PUR/CuO composite is produced by using ultrasonic waves.

The results obtained from the tests of lubrication, friction, abrasion, tension and hardness can be summarized as the followings:

- 1) Optimum impregnation conditions of the PTFE/Cu composite was 120 °C 163kg/cm², impregnated equilibrium time was 50hours and reduced conditions was 230°C and 255kg/cm².
- 2) The abrasion resistance of PTFE/Cu composites was improved about 3 times on the condition of 80N, 0.88m/s.
- 3) Thermal Analysis(TGA) experiments showed that Polyurethane resin started to be decomposed at 260°C and completely carbonized (Carbonization) around 500°C.

- 4) The tensile strength of the PUR/CuO composites was generally increased as the content of curing agent, MOCA, increases. The hardness of the polyurethane resin was also shown to be significantly increased as the amount of MOCA increases.
- 5) CuO has been found to be equally distributed inside of the composite material when PUR/CuO is prepared by using 10g of MOCA after adding 2g of additive CuO to the 100g of polyol and applying ultrasonic wave for 1 minute to disperse.
- 6) When the addition of CuO increases, tensile strength and hardness were shown to be increased. In case of tensile strength, the content of CuO was rapidly increased until the amount of CuO reaches to 2g, but there was almost no more effect above 2g.
- 7) As the particle size of CuO increases, the tensile strength and the hardness were increased.
- 8) The tensile strength and the hardness showed the highest value when additives CuO was used and the addition effect of SiO₂ and CaO were almost same.
- 9) As the curing time is increased, the tensile strength was also increased, but the hardness had almost no changes after 18 hours.

1. 서 론

1.1. 연구배경 및 목적

최근 산업 기술의 발달과 제품의 특화 추세로 인하여 특정 물성을 지닌 소재 개발에 관심이 한층 고조되고 있다. 우리나라에서도 부품소재에 관한 기술 개발의 필요성이 부각되면서 소재 개발을 위한 다양한 연구가 진행되고 있다. 특히 고분자 재료는 금속재료에 비하여 가볍고, 가격이 저렴할 뿐 아니라 그 종류가 다양하여 많은 관심이 집중되고 있다. 고분자 재료의 개발은 새로운 고분자 물질을 합성하거나 보편적으로 사용되는 고분자 재료에 보강제 등의 유기물 또는 무기물 첨가제를 나노스케일 크기로 박리, 분산시켜 복합재료를 제조하는 방법으로 진행된다. 이중 첨가제를 혼합하는 복합재료는 간단한 공정으로 고분자 재료의 성질을 조절할 수 있어 매우 유용한 방법으로 알려져 있으며, 미국 및 일본 등의 선진국에서 활발한 연구가 진행되고 있다.[1-4]

범용 고분자 중 수소(H)를 불소(F)로 치환시키면 대부분의 유기용매에 불용성인 고분자가 만들어지는데 소수성, 열적 안정성, 산화 안정성, 비접착성 등과 같은 특성을 가진다[5-8]. Plunkett에 의해 1938년에 처음 개발된 테플론(Poly tetra fluoro ethylene, PTFE)[9-12]은 우수한 내화학성과 마찰 성능에 의해 엔지니어링 고분자로 인정받고 있는 추세이다. 항공 산업에 주로 사용되어 왔으나, 최근에는 여러분야로 사용이 확대되어 부엌용품 코팅제에서부터 스포츠용 의류, 오일 방수제, 자동차용 연료튜브, 각종 볼밸브 실(Seal), O-링, 개스킷(Gasket)에 이르기 까지 많은 용도로 사용되고 있다.

또한 특수선박(드릴십, 해양플랜트 등)에서부터 일반선박에 이르기까지 기계장치에 사용되는 각종 개스킷, 메케니칼 실(Mechanical seal), 스텐튜브 실(Stern tube seal) 및 O-링 등의 재료로도 각광 받고 있다(Fig. 1).

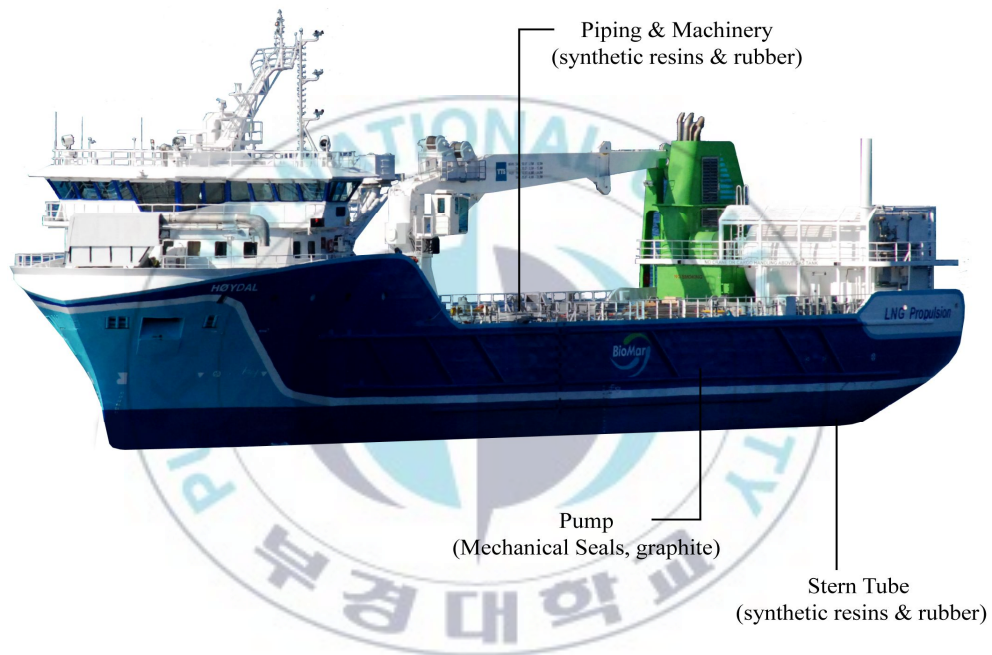


Fig. 1. Various sealing composites use for ship

선박의 추진축에 사용되는 스텐튜브 실은 해수 침입 시 압력을 받기 때문에 운전 중 습동부에 마찰열이 발생한다(Fig. 2).

일반적으로 사용되는 스텐튜브 실의 내열온도는 80℃ 전후이기 때문에 이 온도를 넘게 되면 경화현상을 일으켜 균열이 발생하는 단점에도 불구하고 1967년까지는 니트릴고무가 사용되었다[13]. 최근에는 내열성이 높은 PTFE 오일 윤활시스템이 대부분의 선박에 적용되고 있다. 그러나 재료의 변화에도 불구하고 마모이상과 기포의 발생은 여전히 선미관의 실링에 장애를 일으키고 있다[14,15].

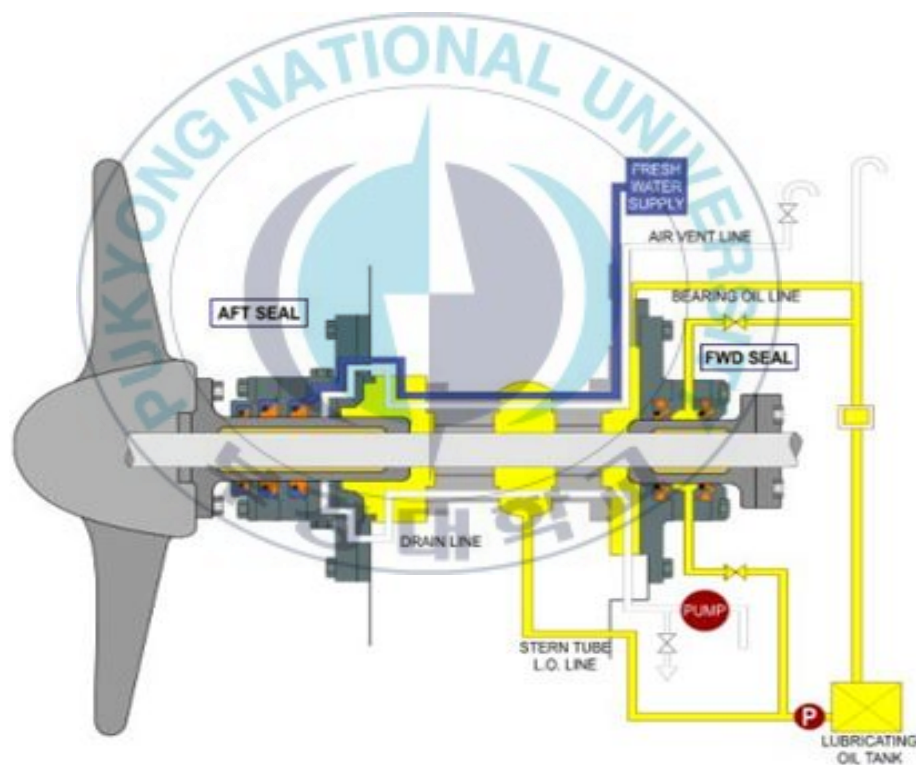


Fig. 2. Stern tube and stern tube sealing

스텐튜브의 완벽한 실링을 위하여 재료의 강도와 표면마모 등의 내구성이 증가된 PTFE의 개발이 시급히 요구되고 있다. 강도 증가를 위하여 PTFE에 유리섬유나 탄소 섬유(Carbon Fiber) 등[16]을 함유시키면 냉난방 볼밸브 등에 밸브시트로 사용 시 기밀 뿐 아니라 스템의 조임으로 밸브시트가 파손되어 누설이 증가하는 경향이 있으므로 탄성 PTFE 재료 개발이 시급하다[17]. 또한 표면 강도 처리가 요구되는데 베어링 재료로 사용될 때 윤활 표면 마모성이 떨어지기 때문이다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 마찰, 마모 및 윤활에 적합한 마찰 표면층을 처리하는 여러 가지 방법이 개발되어 왔다. 그 대표적인 방법이 표면처리 기술이다. 또한 가공의 편의성, 실링의 특수성 및 가격적인 면에서 PTFE는 재료 공학적으로 많이 활용되고 있다. 그러나 연질성 때문에 그 특성을 변화시켜 사용해야한다. 유리 섬유재 혼합, 고강도화 압축 제조 등의 방법으로 강도를 높일 수 있으나 탄성 기밀성 및 압축 조임 때문에 축계나 실링 재료로 파괴 등의 문제점을 개선할 필요가 있다[18,19].

Watkins와, McCarthy[20]는 위와 같은 문제들을 개선시키고자 폴리-2-메틸펜탄(Poly-2-methylpentene)과 PTFE에 디메틸 사이클로 옥타디엔 플레티늄(Dimethylcyclooctadieneplatinum(II))을 함침하여 Pt-PTFE 복합재료로 합성하였다. Kim 등[21]은 PTFE와 폴리이미드(Polyimide)의 비율을 80:20wt%를 바탕으로 하여 구리의 양을 30wt% 첨가하면 가장 낮은 마모량을 나타냄을 확인하였다.

이상과 같은 연구결과들을 종합적으로 살펴보면 선박기계 실링용 복합재료에 대한 다양한 종류의 첨가제에 대한 고찰과 다양한 매트릭스의 사용, 그리고 복합재료 제조방법에 따른 종합적인 연구검토가 미흡하다는 것을 알 수 있다.

따라서 본 연구에서는 선박기계용 실링 복합재료를 개발하기 위해 엔지니어링 플라스틱의 한 종류인 테플론수지(PTFE)의 마찰 및 내마모성을 증가시킬 목적으로 초임계 이산화탄소를 사용하여, PTFE에 함침공정과 환원공정을 통하여 구리(Cu)를 침투시켜 PTFE/Cu 복합재료를 제조하고, PTFE/Cu 복합재료를 윤활유 침적 상태에서 온도, 슬라이딩 하중 및 속도를 변수로 하여 상대 마찰재인 황동 표면에 대한 마찰 마모 특성을 검토하고자 한다.

또한 폴리우레탄(Polyurethane, PUR)을 선박기계용 실링 복합재료에 적용할 목적으로, 폴리에스테르계 다가 알코올(Polyol-85E, Polyol)과 경화제(4,4-methylene-bis-2-chloroaniline, MOCA)를 사용하여 폴리우레탄을 합성하였다. 그리고 첨가제로 외부오염물질 부착 방지 기능이 있는 이산화구리(Copper(II) oxide, CuO)를 첨가하여 조작변수들이 PUR/CuO 복합재료의 기계적 성질에 미치는 영향을 실험적으로 조사하고자 한다.

1.2. 연구의 구성

본 연구에서는 선풍기계용 실링 복합소재 개발을 위해 초임계 이산화탄소를 이용하여 내마모성과 기밀성이 증가된 PTFE/Cu 복합재료를 제조하고 황동표면에서 마찰 및 마모 특성을 평가한 Kim [22]의 논문을 검토하여 선풍기계용 실링 복합소재로의 사용 가능성을 검토하였다.

또한, 초음파를 이용하여 폴리우레탄 수지에 이산화구리(CuO)를 분산시켜 PUR/CuO 복합재료를 제조하고 인장강도 및 표면경도를 측정 하였다.

본 연구는 총 5장으로 구성하였으며 각 장의 내용은 다음과 같다.

제1장 서론에서는 본 연구의 배경, 목적 및 구성에 대하여 기술하였다.

제2장 복합재료에 관한 고찰에서는 복합재료의 개념과 현재 복합재료로 사용되고 있는 고분자기지 재료 및 기계적 성질을 증가시키기 위하여 첨가되는 첨가제 그리고 복합재료 제조방법에 대하여 기술하였다.

제3장 연구내용 및 방법에서는 본 연구에서 사용한 복합재료의 제조방법과 실험장치, 시약 및 실험방법에 대하여 기술하였다.

제4장 결과 및 고찰에서는 마찰 및 내마모성이 강화된 PTFE/Cu 복합재료를 선풍기계 실링용 복합재료의 적용 가능성을 검토하였다. 그리고 PUR/CuO 복합재료 연구에서는 초음파를 사용하여 PUR/CuO 복합재료를 제조하고 인장강도 및 표면경도 등의 기계적 성질을 측정하였다.

제5장 결론에서는 본 연구의 결과를 요약하였다.

2. 복합재료에 관한 고찰

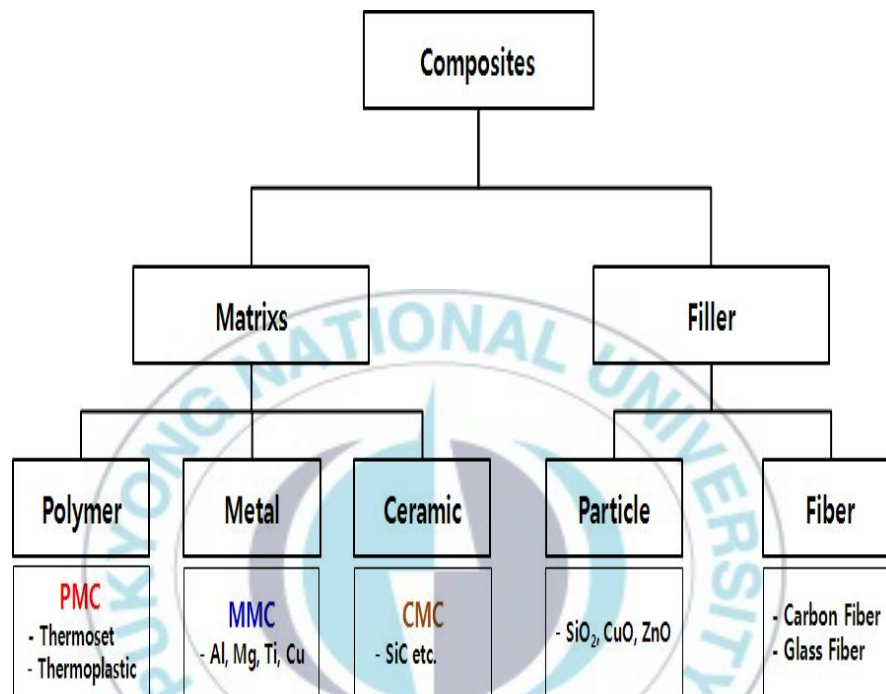
2.1. 복합재료의 개요

복합재료란 폴리머, 금속, 탄소, 세라믹 등과 같은 기지재료(Matrix)에 다양한 형태의 결정이나 미세분산입자를 복합화 전 재료를 말하며 복합화 한 후에 재료 단독으로 가질 수 없는 기능을 발휘하는 재료를 말한다. 이러한 다성분 재료는 분산상과 기지재료로 구성되어 있다. 기지재료에 따라 고분자기지 복합재료(Polymer matrix composite, PMC), 금속기지 복합재료(Metal matrix composite, MMC), 세라믹기지 복합재료(Ceramic matrix composite, CMC) 로 구분된다[23].

유리섬유 강화플라스틱(Glass fiber reinforced plastics, GFRP)을 선두로 하여 개발된 복합재료는 가벼우며, 고강도 재료를 목표로 1940년대 이후 개발되기 시작하였다. 유리섬유를 탄소섬유나 보론섬유로 대체한 탄소섬유 강화플라스틱(Carbon fiber reinforced plastics, CFRP)과 보론섬유 강화플라스틱(Boron fiber reinforced plastics, BFRP) 등의 고강도 복합재료는 1960년대 개발 되었고, 또한 다기능성을 부여한 금속기지 복합재료(Metal matrix composite, MMC)와 세라믹기지 복합재료(Ceramic matrix composite, CMC)는 1970년대 개발 되었다[24].

최근에는 고분자/무기물(또는 유기물) 나노복합재료, 나노탄소 및 클레이(Clay)를 이용한 나노복합재료에 많은 연구가 진행되고 있다[1,25-26].

무기물 입자상으로 복합재료에 첨가되는 첨가제는 탄산칼슘, 실리카, 카본블랙, 산화티탄 등이 있으며 유리, 탄소, 아라미드 등의 섬유도 있다[23].



· *PMC : Polymer Matrix Composites, MMC : Metal Matrix Composites, CMC : Ceramic Matrix Composites*

Fig. 3. Classification of the composites

2.2. 복합재료용 수지

2.2.1. 테플론 수지

분자 중에 불소원자를 포함하는 합성고분자의 총칭인 불소계 폴리머는 PTFE(Poly tetra fluoro ethylene), PEA(Per fluoro alcoxy ethylene copolymer), FEP(Fluorinated ethylene propylene copolymer), TFE(Tetra fluoro ethylene copolymer) 등이 있다. 에틸렌에서 수소원자(H) 4개를 모두 불소(F) 원자로 치환한 구조를 가지고 PTFE는 이러한 구조에 의하여 우수한 내화학약품성과 내열성, 충격강도를 가지며 전기·전자 제품에 많이 사용되고 있는데[31,32] 이는 뛰어난 전기절연성, 난연성 및 표면저항률(Surface resistance ratio)을 지니고 있기 때문이다. 그리고 PTFE 표면에 오일 등의 유기물과 물 등이 붙지 않는 성질도 가지고 있어 비 접착성이 우수하며, 마찰 계수가 낮고 내식성, 내용제성 등이 뛰어나 자동차용 연료튜브, 각종 볼밸브 실링, O-링, 개스킷(Gasket) 등에 사용되고 있는 실정이다.

Fig. 4에 PTFE 합성경로를 Table 1은 PTFE의 물리적 성질, Table 2는 불소계 폴리머수지의 화학적 성질을 나타냈다



Fig. 4. Synthesis mechanism of PTFE

Table 1. Physical properties of PTFE[33]

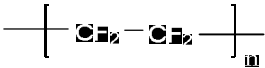
Properties	PTFE
Structure	
Fluorine content (wt%)	76
Critical surface tension (mN/m)	18.0 ~ 18.5
Permittivity	2.1
Melting point (°C)	327
Refractive index	1.35
Coefficient of friction	0.04

Table 2. Characteristics of various Fluoropolymer resin[33]

Item	PTFE	FEP	PFA	TFE
Specific gravity(-)	2.14 ~ 2.2	2.12 ~ 2.17	1.7	2.1 ~ 2.2
Melting point(°C)	327	253 ~ 282	302 ~ 310	270
Tensile strength(kg/cm ²)	280 ~ 350	200 ~ 320	320	455
Elongation(%)	200 ~ 400	250 ~ 350	280 ~ 300	200
Thermal conductivity (10 ⁻⁴ cal/cm·sec·°C)	5.9	6	-	5.7
Specific heat(cal/°C·g)	0.25	0.28	-	0.46 ~ 0.47
Dynamic coefficient of friction (7kg/cm ²)	0.1	0.3	0.2	-
Coefficient of linear expansion (10 ⁻⁵ /°C)	9.9	8.3 ~ 10.5	12	9 ~ 9.3
Continuous service temp.(°C)	260	200	260	150

2.2.2. 우레탄 수지

일러스토머(Elastomer)에서 엔지니어링 플라스틱에 이르는 거의 모든 분야에서 다양하게 사용되고 있는 물질인 폴리우레탄(Polyurethane, PUR)은 주사슬이 우레탄 결합($-\text{NHCOO}-$)을 반복적으로 갖는 고분자를 통칭한다. 경질 세그먼트(Hard segment)과 연질세그먼트(Soft segment)의 조합으로 인한 탄성 및 강도의 조절이 가능하고 기존의 어떠한 고분자보다 원료 구성이 다양하고 용이하다.

사용적인 측면에서 폴리우레탄 수지는 구분 되는데 1액형과 2액형 형태의 2가지 형태이다. 과량의 이소시아네이트(Isocyanate)에 글리콜(Glycol) 첨가반응에 의해 분자말단에 이소시아네이트기(Isocyanate radical, $-\text{N}=\text{C}=\text{O}-$)를 잔류시켜 열에 의해 경화시키거나 공기 중에 있는 수분과 반응하여 가교시키는 1액형이 있다. 그리고 에테르(Ether)나 에스테르(Ester) 결합으로 이루어진 분자말단에 수산기(Hydroxyl group)를 가진 폴리올(Polyol, M.W=400 ~ 5000)과 분자말단에 NCO를 포함한 올리고머(Oligomer) 형태의 이소시아네이트를 사용하기 전에 혼합하여 가교반응에 의해 경화시키는 2액형이 있다[34,35].

사용상 다소의 불편함은 있지만 2액형의 폴리우레탄 수지는 1액형과 비교하면 물리적 성질이 우수하다. 또한 사용 목적에 따라 혼합비를 조절할 수 있는 장점이 있다. 2액형 폴리우레탄 수지는 주제와 경화제로 분류된다. 폴리올에 소포제, 경화촉진제, 난연제, 가소제, 침강방지제 및 분산제 등의 첨가제를 첨가하여 혼합한 것이 주제이며 경화제에는 반응성 성분인 이소시아네이트 성분이 들어있어 첨가제는 첨가하지 않는다.

폴리우레탄은 PTFE와 함께 상업적으로 많이 응용되고 있는데 분자 구조

로 우레탄 결합($\sim\text{NH-COO}\sim$)을 가지는 고분자 물질로 다가 알코올(Polyol)과 이소시아네이트(Isocyanate)의 부가중합으로 제조된다. 그 제조 원료에 따라 폴리우레탄은 연질 혹은 경질, 엘라스토머 혹은 우레탄 폼, 고무, 도료 등 다양한 방면으로 실용화가 진행되고 있다[36]. Fig. 5는 폴리우레탄의 일반적인 구조를 나타냈다.

다가 알코올은 폴리우레탄의 합성에 사용되는데 밀도가 낮고 가수분해 안정성이 우수하며 전기적 특성이 우수한 에테르(polyether)계와, 밀도가 높고 내마모성이 우수하며 기름이나 용제의 흡수성이 적은 에스테르(polyester)계로 나눌 수 있다[37]. 이소시아네이트(Isocyanate)는 톨루엔 디이소시아네이트(Toluenediisocyanate, TDI)와 4,4'-메틸렌비스페닐 이소시아네이트(4,4'-Methylenebisphenylisocyanate, MDI)가 주로 사용된다[38]. Fig. 6은 폴레우레탄의 합성경로를 나타냈다.

폴리우레탄을 기초물질로 한 다양한 연구가 진행되어 왔는데 이는 특수한 용도에 적합한 기계적, 화학적 성질을 가진 소재를 개발하기 위함이다.

Lee 등[38]은 폴리우레탄과 폴리스티렌을 혼합한 후 동시 중합하여 조성과 중합속도가 소재의 미세구조와 물성에 미치는 영향을 조사하여 보고한 바가 있다.

Kim 등[39,40]은 합성 원료를 조절하여 폴리우레탄의 물성 변화를 조사한 연구 결과를 보고한 바 있다. 이들은 다가 알코올로 전분(Starch)을 사용하여 폴리우레탄 폼[41]과 폴리우레탄 필름[42]을 제조하였다. 그리고 그 구조와 열적 및 기계적인 성질 변화를 조사하였다.

Kwon 등[43]은 가교제 헥사키스(hexakis) (methoxymethy) 멜라민(melamine) (HAMM)을 사용하여 수용성 폴리우레탄 수지의 열적/기계적 성질과 접착력을 개선하는 연구를 진행하였다.

이러한 연구는 폴리우레탄의 물성을 조절하기 위한 많은 연구가 첨가제를 사용하는 방식으로 진행되었는데, 그 결과 괄목할만한 결과를 얻었는데 폴리우레탄에 사용된 첨가제는 주로 실리카, SiC, 난연제 등이었다.

Lee 등[41]은 화학적으로 전처리한 실리카를 폴리우레탄에 혼합하여 폴리우레탄/실리카 복합체를 제조하면 인장강도가 개선된다는 연구 결과를 보고하였으며, Hong 등[42]은 콜로이드 형태의 실리카를 이용하여 수용성의 폴리우레탄/실리카 나노 입자를 제조한 후 빛 산란법으로 입자 크기를 측정하여 이들 수용성 폴리우레탄 입자의 열적 안정성이 매우 우수하다는 연구 결과를 보고한 바 있다.

Kang 등[44]은 경량 충전제(Vermiculite, perlite)와 무기계 난연제($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$)를 첨가하여 폴리우레탄 복합 발포제를 제조하고, 제조된 폴리우레탄 수지의 난연성과 기계적 성질을 조사한 바 있다. 그리고 Kang 등[45]은 여러 종류의 첨가제들을 폴리우레탄 수지에 혼합하여 경질 폴리우레탄을 제조하고, 첨가제들이 기계적 성질에 미치는 영향을 조사하여 보고하였다.

Ko [46]는 폴리우레탄의 가교반응시스템에 대한 논문을 정리하여 발표하였다.

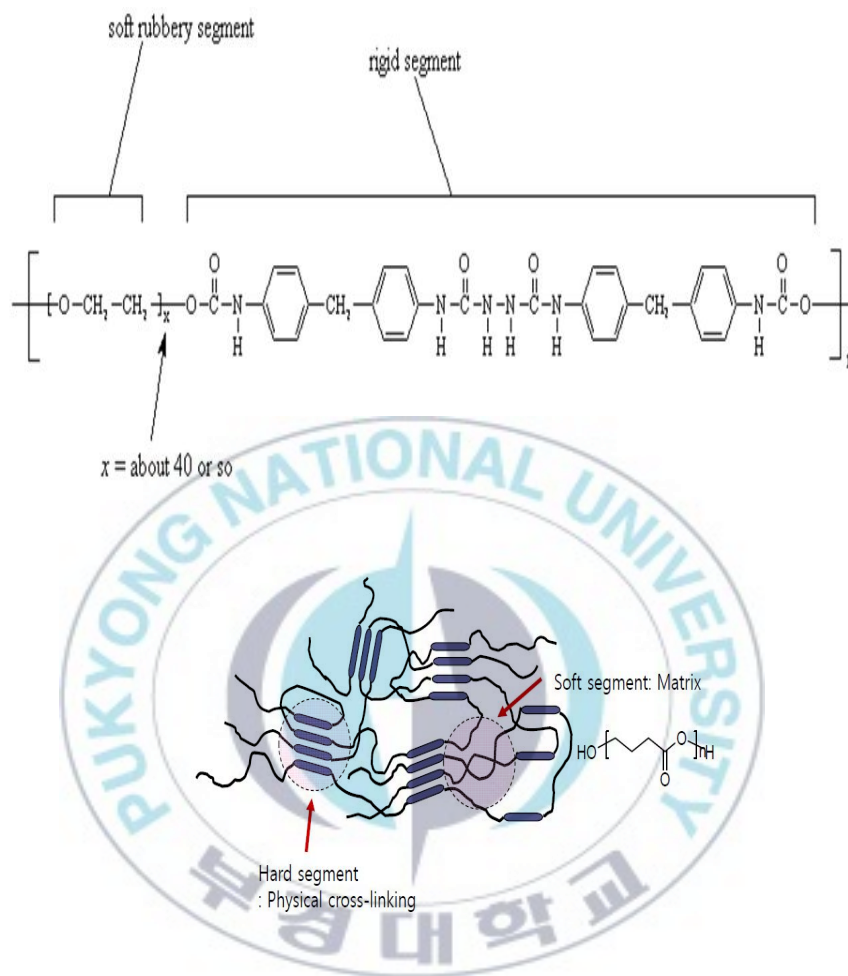


Fig. 5. General structure of polyurethane

2.3. 복합재료용 첨가제의 종류

충전제(Filler, reinforcement) 또는 충전제라 부르는 첨가제는 고분자 재료의 인장강도, 충격강도, 내마모성 및 난연성 등의 물리적 특성치를 증가시킬 목적으로 첨가한다. 그리고 충전제는 때때로 기능의 개선보다는 부피증량 목적의 개념으로 사용되는 경우도 있는데 충전제의 입자구조는 일반적으로 불규칙 형상에서 기하학적 형상 등 다양한 구조를 가지고 있다. 충전제의 형상 및 그의 특성을 Table 3은 충전제의 형성 및 그의 특성을 나타내고, Table 4는 충전제의 특성과 형태를 나타냈다. 충전제가 고분자 재료의 물성치를 증가시키기 위한 목적으로 이용된 것은 20세기에 들어와서이며 고분자 재료에 새로운 물성을 도입한 기능성 충전제로 개발되기 시작하면서부터 현재에 이르기까지 널리 사용되고 있다.

유리섬유(Glass fiber), 탈크(Talc), 탄소(Carbon black), 탄소섬유(Carbon fiber), 무기물질(Inorganic materials), 금속계 산화물(Metal oxide)등은 대표적으로 사용되는 충전제인데 최근에는 탄소나노튜브(Carbon nanotube, CNT), 그래핀(Graphene)등의 물질들이 활발하게 연구되고 있다[25,26].

첨가되는 충전제의 물리·화학적 성질 그리고 입자 모양과 크기에 따라 고분자 재료 및 복합재료 등의 물리적 성질은 변한다. 특히 충전제의 입자 모양, 크기, 비중, 굴절률 및 내산·알칼리성 등이 중요한 변수이다. 내산 및 내알칼리도를 요구하는 제품인 폴리카보네이트(Polycarbonate), 폴리염화비닐(Poly Vinyl Chloride, PVC) 등은 알칼리성 충전제를 사용하지 않아야 된다. 이외에도 여러 가지 특이한 성질을 가지고 있는 특수한 충전제의 경우는 사용에 주의하여야 한다.

그리고, 충전제 표면에 코팅처리를 필요로 하는 경우에는 충전제와 매트릭스 사이의 화학작용을 고려해야 한다. 이러한 경우는 충전제의 입자 모양과 표면에너지, 입도분포 등이 사용용도에 맞게 사용되어야 하는데 이는 물리적 특성치가 달라지기 때문이다. 일반적으로 사용되는 충전제의 특성을 Table 5에 나타내었다.



Table 3. Characteristics and shapes of filler

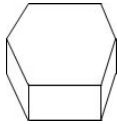
	sphere	plate	flake	fiber
Shape				
Filler	- glass bead - Bariumsulfate	- Kaolin - Talc	- Mica - Graphite	- Glass fiber - Carbon fiber - Whiskers
Aspect ratio	1	4 ~ 30	80 ~ 200	20 ~ 200
Characteristics	No directionality Small surface area Small aspect ratio	Small directionality(from fiber) High aspect ratio(from sphere) lamination		Largest directionality Largest aspect ratio

Table 4. Characteristics and type of filler

Classification		Type
Chemical composition	Oxide	Si, Diatomaceous, Earth, ZnO, TiO ₂ , MgO, Fe ₂ O ₃ , Sb ₂ O ₃ , Non-metallic, Metal oxide
	Hydroxide	Ca(OH) ₂ , Mg(OH) ₂ , Al(OH) ₃ , Hydroxide powder
	Carbonate	CaCO ₃ , MgCO ₃ , ZnCO ₃ , BaCO ₃ , Carbonate powder
	Sulfate	CaSO ₄ , BaSO ₄ , Gypsum
	Silicate	Talc, Wollastonite, Mica, Clay, Kaolin, Bentonite, Glass fiber, Glass bead, Silica ballon
	Nitrate	AlN, Si ₃ N ₄
	Carbide	Graphite, Carbon fiber, Carbon ballon, Charcoal powder
	Other	Metal powder, Potassium titanate, PZT
	Organic matter	Teflon powder, Tree powder, Pulp, Rubber powder
Shape	Needle	Gypsum fiber, Needle magnesia, Asbestos, Needle magnesium hydroxide, Whisker
	Tabular	Talc, Mica, Kaolin, Rosette graphite, Tabular MgCO ₃ , Tabular Al(OH) ₃
	Other	CaCO ₃ , Silica, Clay, Bead(Globula, Granular)

Table 5. Classification and characteristics of fillers for composite

Filler	characteristics
Carbon	• Good for improving wear resistance property • Excellent for improving anti-creep property • Good for high corrosive environment • Usually used with graphite
Graphite	• Property improvement when used with glass fiber and carbon • Improvement of anti-friction and wear resistance • Wear reduction for counter soft metal parts • Good resistance for corrosive environment
Glass fiber	• Improvement for wear resistance • Improvement for chemical resistance, specially for acids and oxidants • At most no damage for electrical properties • Erosion by alkalis • Sometimes can be used with graphite and MoS₂
Carbon fiber	• Improvement of physical properties even incorporated with small amount • Excellent wear resistance in air and in water • Excellent anti-creep at room temp. and at high temp. • Resistance to corrosive environments
MoS ₂	• Usually used with glass fiber • Improvement for anti-creep, compression strength, hardness • Self-lubricant and low friction characteristics

2.3.1. 일반용 첨가제

1) 흑연(Graphite)

흑연(Graphite)은 전기 전도체이며 전기저항의 방향에 따라 큰 차이를 보이는 층상구조를 가진 육방정계에 속하는 광물로써 모스 경도(Mohs hardness)가 1.5로 매우 부드러운 편으로 비중은 2.23이지만 불순물에 의해 더 낮아질 수 있다. 천연에 존재할 경우에는 육방정계의 판 모양이지만 인공적으로 합성되면 덩어리 결정형태 또는 비늘 상으로 나타낸다. 또한 내열성, 내열충격성, 내식성이 강하며 전기 및 열 전도성이 우수한 편이다[47].

내열성, 내화학적 및 전기전도성, 열전도성이 우수한 재료로 알려져 있는 흑연은 결합력이 매우 약한데 층과 층 사이가 γ 결합을 하고 있기 때문이다. 탄소 층과 탄소 층이 미끄러지기 쉬워서 그 자체로 성형하기 어려운 점이 있다. 흑연성형품의 제조는 미세한 분말의 천연흑연을 바인더(Binder)와 혼합하여 소결시키는 방법을 사용한다. 또한 코크스(Coke)에 콜타르 피치(Coal tar pitch)와 같은 바인더를 혼합, 성형, 소결, 흑연화 과정을 거쳐 펠렛(Pellet)으로 제조하는 방법이 있다. 그러나 부피 수축으로 인해 제조과정에서 정확한 형상 및 치수의 제품 제조가 곤란하고 흑연성형품 제조에 많은 시간과 많은 에너지를 필요로 하는 단점이 있다[48].

흑연의 탄소 층상거리는 0.34nm이고 탄소층 내의 탄소간 거리는 0.14nm으로 동일함을 Fig. 7에서 보면 알 수 있다[49].

흑연은 두 가지의 특성이 있는데 낮은 전단계수를 갖는 매우 연한 재료이며 강한 공유결합을 하는 면이 있다. 또한 약한 반데르발스 결합을 하는 면

을 동시에 가지고 있기 때문에 윤활제로 사용하면 마찰 발생 시 상대편 재료와의 사이에서 응착현상을 방지하게 되고 재료에 손상을 입히지 않는 장점이 있다[48].



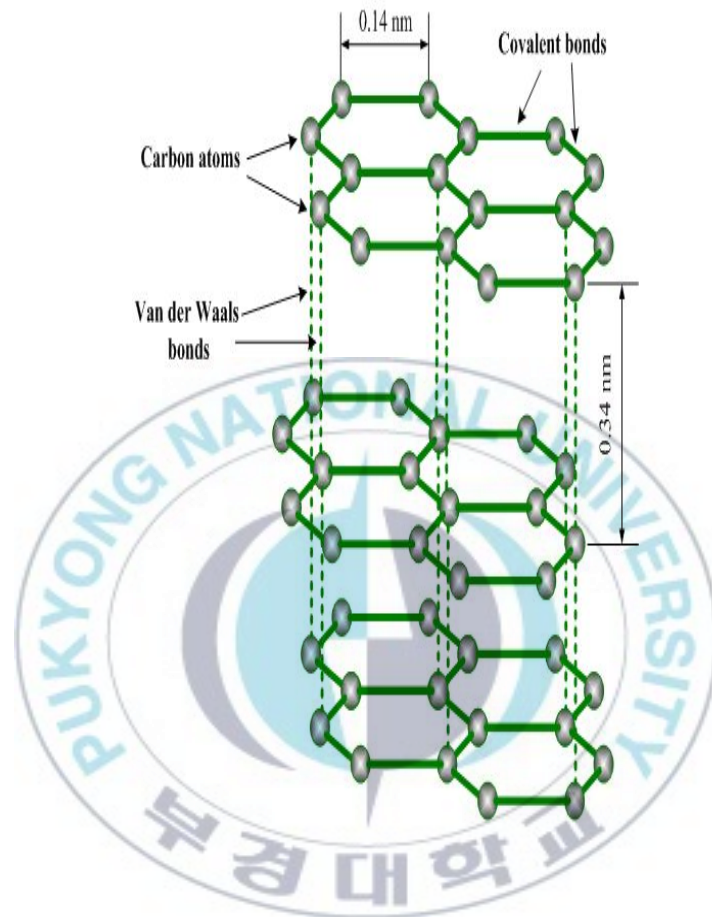


Fig. 7. Crystal structure of graphite[50]

2) 카본블랙

카본블랙(Carbon black)은 완전 연소된 무정형의 탄화수소를 총칭하는 것으로 10 ~ 500 μm 정도의 입자크기를 가진다. 구조가 매우 치밀하여 물리적인 응력에 쉽게 파괴되지 않는 카본블랙은 1차 및 2차 구조로 이루어져 있으며, 1차 구조는 거대한 탄화수소 핵이 유적으로 성장할 때 유적간의 결합으로 인하여 열융착에 의해 생성되는 구조를 가지고 있다. 이에 반해 2차 구조는 물리적인 충돌에 의해 이미 생성된 1차 구조에 결합된 구조로서 그 결합력이 비교적 약하다 할 수 있다. 카본블랙의 입자모양 및 구조를 Fig. 8, 9에 나타내었다.

제조방법에 따라 공업적으로는 불완전 연소의 화염을 철판 또는 석판에 접촉시켜서 제조하는 컨택트 블랙(Contact black)과, 고온 열풍 속으로 원료를 분산시켜 열분해를 시키는 퍼니스 블랙(Furnace black), 가스원료를 외부열원으로 단속적으로 분해시키는 써말 블랙(Thermal black) 등의 방법이 있다.

그리고, 대표적인 카본 블랙의 특성은 Table 6 과 같으나 제조 원료에 따라서 가스블랙(Gas black), 오일퍼니스 블랙(Oil furnace black), 나프탈렌 블랙(Naphthalene black), 아세틸렌 블랙(Acetylene black), 송연(Pine smoke), 유연블랙(Affinity black), 동물성 블랙(Animality black), 식물성 블랙(Vegetability black) 등으로 구분되어지기도 한다.

카본블랙을 첨가제로 사용하면 최종제품의 인장강도, 신장률, 내마모성 등의 기계적 성질과 경도(Hardness), 강도(Strength) 및 반발탄성(Elasticity) 등이 증가한다. 카본블랙의 현재 소비량의 85% 이상이 고무용으로 사용되고

인쇄잉크용이 11%, 나머지는 흑색안료로 사용되고 있다.

카본블랙의 물리적 성질에 관계되는 요소는 입자크기와 분포도, 입자모양, 가공도 및 수분 흡착력 등이다. 또한 화학적 성질에 관계되는 요소로는 입자 표면의 활성 관능기 종류와 산·염기도 등을 들 수 있겠다[48]. 그러므로 카본블랙의 종류와 사용량에 따라서 기계적 성질은 크게 달라짐을 알 수 있다.

고무종류에 따른 카본블랙의 최적 투입량에 대해 연구한 결과 Yoon 등 [51]은 첨가량이 최적조건에 미치지 못할 경우, 카본블랙과 폴리우레탄 사이의 빈 공간들을 모두 채우지 못하기 때문에 카본블랙의 기계적 성질과 화학적 성질이 저하된다고 보고하였다.



Table 6. Classification and characteristics of carbon black

	Lamp black	Channel Black	Thermal black	Acetylene black	Furnace black
Material	Crude oil	Natural gas	Natural gas	Acetylene gas	Crude oil
Process	Incomplete combustion	Incomplete combustion	Cracking	Cracking	Cracking
Characteristic		High volatile matter Low ash	Low structure	High purity High structure	Productivity
Particle Size(μm)	50 ~ 100	10 ~ 27	150 ~ 500	30 ~ 50	17 ~ 70
Surface area(cm^2/g)	20 ~ 95	110 ~ 1125	6 ~ 15	60 ~ 70	20 ~ 200
Ash(%)	< 0.16	< 0.1	0.02 ~ 0.38	0	0.1 ~ 1.0
sulfur content(%)	-	< 0.1	< 0.4	0.02	0.05 ~ 1.5

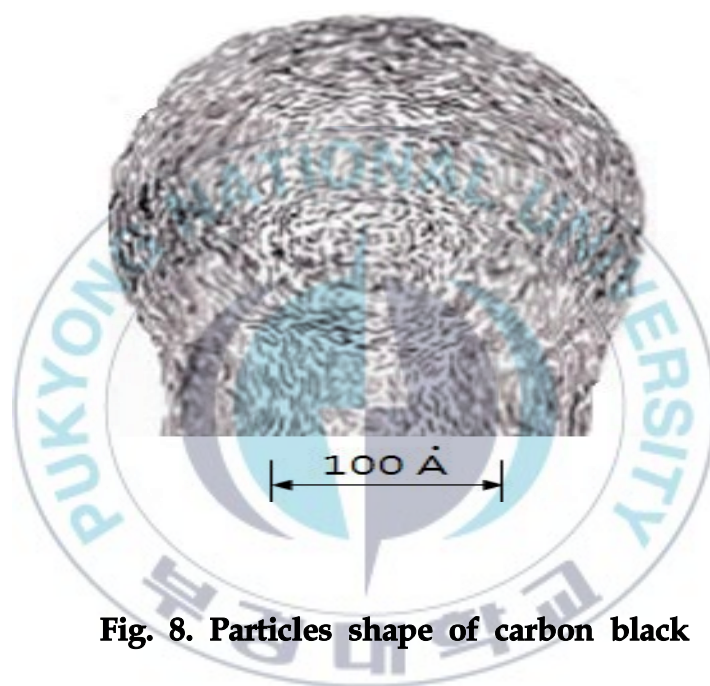


Fig. 8. Particles shape of carbon black



Fig. 9. Structure of carbon black

3) 유리섬유(Glass fiber)

유리섬유(Glass fiber)란 용융한 유리를 섬유 모양으로 한 광물섬유를 일컫는 말이다. 유리섬유는 일반적으로 소다석회(Soda lime) 실리카 유리(A-class), 붕규산 유리(E-class) 그리고 내알칼리성이 우수한 지르코니아 유리 등으로 분류된다.

유리섬유를 고분자 수지에 첨가하면 고분자 사이에서 강한 결합력을 유지하게 되며 기계적 마모 특성을 증가시킨다. 용도에 따라 장섬유와 단섬유(유리솜·글라스울)등이 있으며, 장섬유의 생산에는 백금포트 속에서 녹인 유리를 포트의 바닥에 뚫은 작은 구멍을 통해 밀어내는 방법 등이 많이 이용되고 있다.

제조방법은 용융된 유리를 기계적으로 잡아 늘이는 방법과 공기나 수증기로 날리는 방법 그리고 원심력에 의해 주위에 날려 붙이는 방법 및 압축공기를 이용하여 섬유 모양을 만드는 방법 등이 있다.

유리섬유의 특별한 성질은 1) 불에 잘 타지 않으며 고온에도 잘 견딘다. 2) 흡습성이 적으며 흡수성이 없다. 3) 화학적 내구성으로 인해 부식하지 않는다. 4) 강도가 강한데 특히 인장강도는 매우 강하다. 5) 내마모성이 적으며, 부서지기 쉬워 잘 부러진다. 6) 비중은 무명의 1.7, 나일론의 2.2배이다. 7) 매트로 만든 것은 단열·방음성이 좋은데 이러한 성질을 사용하여 천으로 짠 내화직물(Fireproof fabric)이나 전기 절연재료 등의 용도로 널리 쓰이고 있다. 또한 건축관계면에서는 보온·보냉재(Thermal & cold insulator)와 흡음방음재(Absorption sound proof material), 공기여과(Air filtration) 등에 사용 된다. 보온·흡음용으로는 5~20 μ m의 것, 여과용으로는 40~150 μ m의 것이 주로 사

용된다[52].

일반적으로 사용되는 수지는 열경화성수지(Thermoset resin)이다. 대표적인 수지로는 폴리에스터(Polyester)와 비닐에스터(Vinyl ester), 에폭시(Epoxy) 등이 있는데[53] 유리섬유는 복합재료의 종류에 따라 수작업(Hand lay-up) 또는 진공적층법(Vacuum infusion) 등과 같이 성형방법 및 사용되는 고분자 수지의 종류와 함량에 따라 강도가 달라진다.



Table 7. Classification and characteristics of glass fiber

Electrical Properties	• Excellent electrical insulating properties.
Mechanical Properties	• Good dimensional stability. (Elongation 3 ~ 4%, Elastic recovery ratio 100%) • Tensile strength and tensile modulus is very good.
Thermal Properties	• Lead-free and non-flammable, non-gaseous • Excellent Heat resistance, fire resistance. (Heat resistance temp. 300 ~ 550°C, Softening temp. 840°C)
Chemical Properties	• physiologically safe & Not legal restrictions • Be used as a substitute for asbestos

4) 탄소섬유(Carbon fiber)

탄소섬유(Carbon fiber)란 탄소원소 질량함유율이 90% 이상의 섬유상의 탄소재료로 석탄에서 얻어지는 콜타르(Coal tar)와 원유에서 생산되는 중질유가 주원료이다. 어떤 원료를 사용하느냐와 처리온도에 따라 분자배열과 결정 구조에 변화가 생긴다. 탄소섬유는 흑연과 달리 탄소 층이 규칙적으로 적층되는 것이 아니라 특정방향에서 보면 일정한 규칙성을 찾기 어려운 난층구조(Turbostratic structure)(Fig. 10)를 가지기 때문에 탄성률이 특정 방향에서 약 20배 정도 크게 나타난다. 따라서 탄소섬유의 경우 섬유축 방향으로 평행하게 배열된다면 길이방향으로 뛰어난 역학적 성질을 나타낸다[54].

탄소섬유는 탄성과 강도가 매우 크기 때문에 철보다 강하고 알루미늄보다는 가볍다. 강철과 비교하면 1/5 정도로 가볍고, 강도는 10배 정도 크다. 제조 원료에 따라 폴리아크릴로니트릴(Polyacrylonitrile, PAN), 피치계(Pitch based), 레이온계(Rayon)로 분류한다[55].

탄소섬유의 가장 큰 특성은 고강도 섬유로써 수천 개의 정교한(5 ~ 7 μ m) 직경의 필라멘트로 구성되어 있기 때문에 대부분의 탄소섬유는 복합재료로 사용되고 있다. 복합재료 중 탄소섬유-에폭시 수지 및 탄소섬유를 강화재로 하는 탄소섬유 강화 플라스틱(Carbon Fiber-Reinforced Plastics, CFRP)는 다양하게 응용되고 있다. 탄소 섬유 복합재료 분류를 Fig. 11에 나타내었다.

최근 규소를 이용하여 내열성, 내식성 및 내마모성이 우수한 탄화규소섬유가 제조되고 있다. 이러한 탄소섬유는 내식성과 내열성이 우수하며 열팽창이 적다. 알루미늄보다 가볍고 철보다 탄성 및 강도가 우수하여 자동차, 자전거, 선박, 고급스포츠용품 뿐만 아니라 방위산업을 포함한 항공우주, 잠수정

등의 선박 및 극한의 조건에 적응할 수 있는 로봇 개발, LNG 탱크를 포함한 고압 저장용 탱크, 풍력 발전 블레이드 등 산업 전반에 걸쳐 그 수요가 확대되고 있다[56].



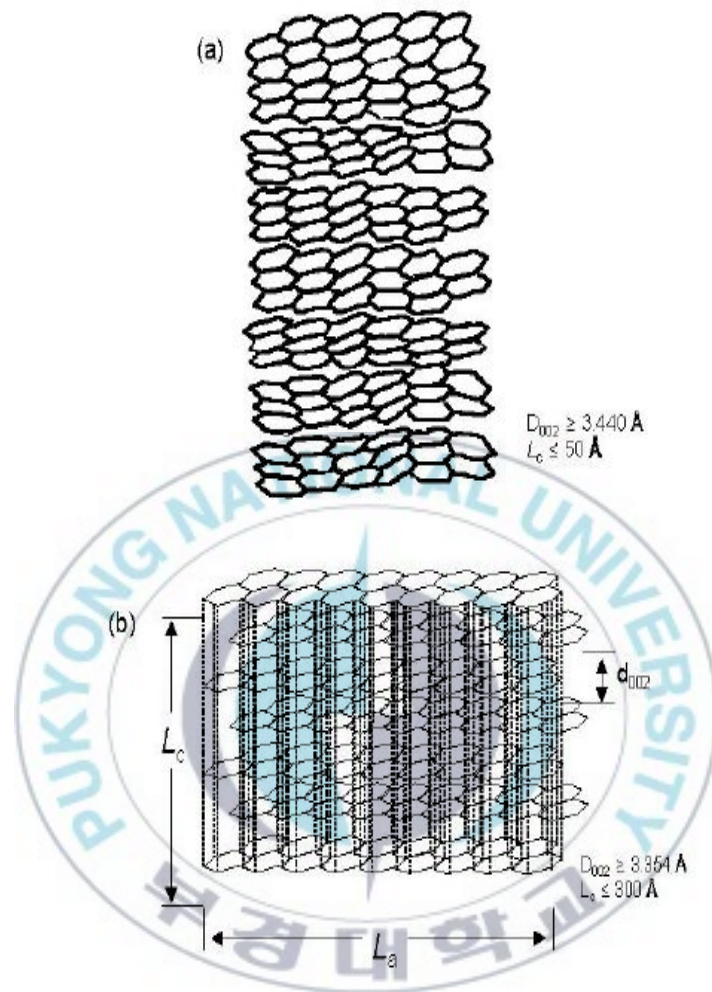


Fig. 10. Carbon black structure(a) vs. 3-D graphite lattice(b)[54]

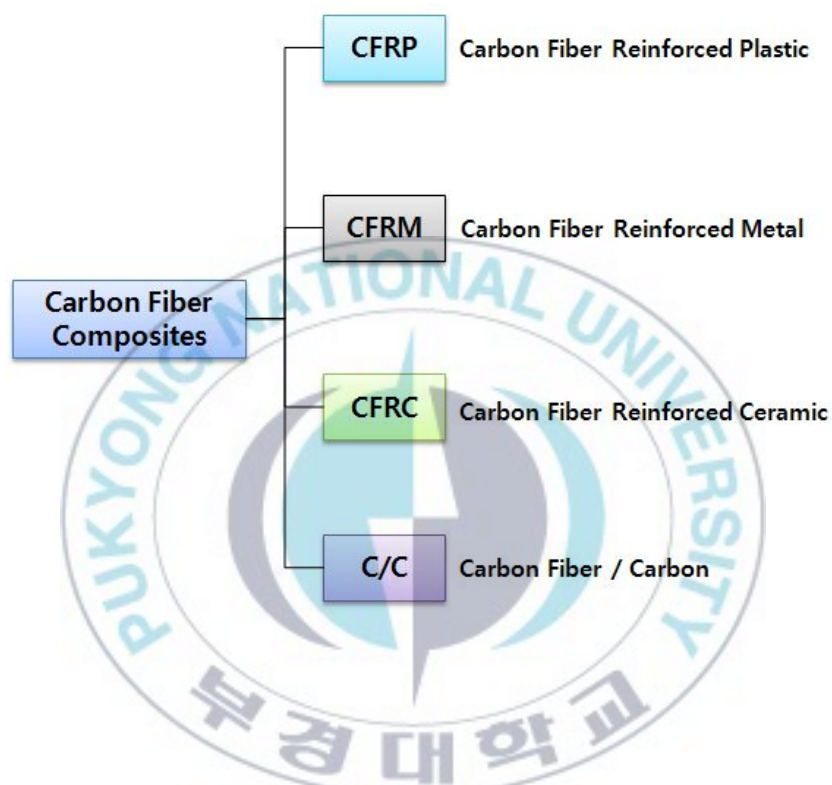


Fig. 11. Classification of the carbon fiber composites[57]

2.3.2. 구리(Copper)

구리(Cu)는 비중 $8.92\text{g/cm}^3(20^\circ\text{C})$, 융점 $1,083^\circ\text{C}$, 비점 $2,595^\circ\text{C}$ 로 상온에서는 안정하나 이산화탄소(CO_2), 이산화황(SO_2) 또는 염분을 함유한 습한 공기에 의해 염기성염을 생성하고 표면이 녹색으로 변한다. 공기 중에서 가열하면 $1,000^\circ\text{C}$ 이하에서는 제2산화구리(CuO), $1,000^\circ\text{C}$ 이상에서는 제1산화구리(Cu_2O)를 생성한다.

구리는 금이나 은과 같이 전기전도도·열전도도와 높은 전성·연성을 갖는 원자구조를 갖고 있다.

구리의 상업적인 용도는 구리선·구리판·전기전자제품·인쇄회로기판 등에 사용된다. 또한 구리는 청동·황동·알루미늄청동·베릴륨구리 등 합금으로서 기계부품재료, 군수품재료, 건축재료 및 동상재료로도 많이 사용되고 있다.

화합물형태의 구리는 염료 합성에 촉매로 사용되는 구리분말(Cu powder), 염화제일구리(CuCl , Cu_2Cl_2), 염화제이구리($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)[58]등이 있고 전기도금에 사용되는 질산구리($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 피로인산구리($\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)[59] 그리고 화학전지용, 농약, 식품첨가제 등에 사용되는 황산구리($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)가 있다.

복합재료의 첨가제로 사용되는 구리는 초임계유체에 용해도가 높은 유기 구리화합물이 사용되는데 특히 이산화탄소를 초임계유체로 사용하는 경우에는 구리(II) 비스 트리불소 아세틸 아세토네이트 무수물($\text{copper(II) bis(trifluoro-acetylacetonate) anhydrate}$, Cu(hfa)_2) 또는 구리(II) 비스 트리불소 아세틸아세토네이트 수화물($\text{copper(II)bis(trifluoroacetylacetonate)hydrate}$, $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)를 사용하여 복합재료에 침투시키고 환원공정으로 유기구리화

합물을 구리금속으로 석출 시켜 복합재료의 내마모성을 증가 시키는 것으로 알려져 있다[22].



2.3.3. 산화구리(Copper Oxide)

첨가제로 널리 사용되는 구리화합물은 제2산화구리(CuO)와 제1산화구리(Cu_2O) 두 종류가 있다. 구리분말을 공기 중에서 가열하면 $1,000^\circ\text{C}$ 이하에서는 산화구리(CuO)를 $1,000^\circ\text{C}$ 이상에서는 제1산화구리(Cu_2O)를 생성한다.

제2산화구리는 검은색 결정형 분말로써 산 및 알칼리에는 잘 용해되지만 알콜, 물 등에는 용해되지 않는다.

제2산화구리의 상업적인 용도는 유기화학반응 및 환경공정에서 촉매제로 사용되고 있다. 또한 유리강도 증가를 위한 마모 방지제, 광학유리의 광택제 그리고 외부물질 오염방지 페인트 등 다양하게 사용되고 있다. 최근에는 p 형 산화물 반도체로서 가스 감지 센서에 사용되고 있다[60].

제1산화구리는 주로 아크릴수지, 트리부틸주석(Tributyltin)과 혼합하여 방오도료로 사용하고 있으나 용출된 일산화구리가 분해되지 않고 축적되어 2차 오염을 발생시키므로 점차 사용이 제한되고 있는 실정이다.

고분자 복합재료에 첨가제로 이산화구리를 사용하여 내마모성 및 외부오염물질의 부착방지 기능을 가진 복합재료를 연구한 결과는 현재 전혀 없으므로 본 연구가 최초일 것으로 사료된다.

2.4. 고분자 복합재료의 현황

서로 독자적인 응용분야를 구축하고 있으며 구조용으로 사용되는 고분자 복합재료는 크게 열경화성 수지계(Thermoset resin)[27,28]와 열가소성 수지계(Thermoplastic resin)[29,30]로 구분된다.

열경화성 수지계의 종류는 페놀수지(Phenol resin), 요소수지(Urea resin), 멜라민수지(Melamine resin), 폴리에스테르수지(Polyester resin), 실리콘수지(Silicone resin), 에폭시수지(Epoxy resin), 폴리우레탄수지(PUR, Polyurethane resin), 테플론수지(PTFE, Polytetrafluoroethylene) 등이 있다. 고강도 및 고강성을 요구하는 고분자 복합재료의 특성상 탄소섬유나 아라미드섬유 등을 첨가하여 기계적 성질을 증가 시키는 방향으로 기술이 발전 하였다. 특히 에폭시수지는 점도가 낮고 첨가제와의 젖음성이 우수하며 성형 후 내열성, 경도 등이 우수하여 많이 사용되고 있다. 그러나 열경화성 수지계는 경화반응시간의 증가나 내충격성 등이 낮다는 단점이 있다[23].

이러한 열경화성 수지계의 단점을 개선하기 위해서 열가소성 수지계를 고분자복합재료에 적용하는 많은 연구가 진행되고 있다.

열가소성 수지계의 종류는 아크릴수지(Acrylic resin), 염화비닐수지(PVC, Polyvinylchloride), 초산비닐수지(PVA, Polyvinylacetate), 폴리에틸렌수지(PE, Polyethylene)등이 있다. 장점으로는 보존기간의 증가, 제품성형을 위한 짧은 공정 시간(Cycle time), 제품 형상의 다양성, 내충격성의 개선 등을 들 수 있다. 최근 친환경적인 문제가 사회적 문제로 대두되면서 점차 재활용이 가능한 열가소성 수지계의 적용은 증가하고 있는 추세이다. 하지만 기존 열가소성계 복합재료는 물성치가 상대적으로 낮아 응용분야에 제한이 있어 왔다.

이와 같은 문제를 해결하기 위해서는 첨가되는 섬유의 길이를 증대시켜야 하며 또한 우수한 계면접착력을 수반하여야 한다.

복합재료로 열가소성 수지를 매트릭스로 사용하는 중간재 또는 프리프레그 내에 존재하는 강화섬유의 형상 또한 크기에 따라 크게 세 가지로 분류할 수 있다. 이에 대한 명명은 단섬유(Chopped strand, 6mm 이내), 장섬유(Long fiber, 25mm 이내), 연속섬유(Continuous fiber)로 통용된다.

기술적 난이도는 섬유길이 증가에 따라 매우 높아지게 되며 최종제품에 존재하는 섬유 형상재를 얻기 위한 성형방법과 중간재의 2차 가공방법도 달라진다. 열가소성 수지의 성질을 현저하게 개선시키기 위해 유리섬유, 탄소섬유 등과 같은 강화재를 첨가한다. 이와 같은 소재에 있어 최종 성형품의 특성을 극대화시키기 위해서는 보강섬유 함량과 보강섬유 길이(3~6mm)를 이축 압출기에서 수지와 혼합하여 필렛화 하는 컴파운딩 공정을 거쳐야 하는데 이는 최종성형품의 특성을 현저히 감소시키는 원인이 되어 왔다.

열가소성 장섬유 복합재료 제조방법인 GMT(Glassfiber mat thermoplastics) 공정, Slurry계 장섬유 복합재 공정, CPI공정, 펄트루전 성형공정에 의한 LFT(Long fiber thermoplastics) 등이 이상과 같은 한계를 극복하기 위한 방법의 일환으로 개발되었으며, 최근 GMT, LFT 소재는 국내에 출시되어 활발한 적용 중에 있는 것으로 보고되고 있다.

앞으로 열가소성 복합재료 성형 기술개발은 토목 등의 보수/보강에 연관된 산업의 새로운 분야에 적용 할 수 있을 것으로 예상된다. 또한 선박용 연료전지 동력시스템 및 발전소 부품 등에 경제성 향상의 측면에서 복합재료로 만들어질 것이라는 예측도 가능하다. 기존의 보수/보강은 체계화되지 못한 채 선진기술이 접목되지 못한 부분이 많았다. 하지만 이 기술의 개발은 시공

시간을 대폭 단축시킬 뿐 아니라 기계적 성질이 뛰어나 기간산업의 발전에 큰 영향을 미칠 것으로 기대된다.



2.5. 복합재료의 제조방법

2.5.1. 초임계 유체를 이용한 복합재료

일반적인 액체나 기체와 다른 특성을 가지고 있는 초임계 유체(Supercritical fluid, SCF)는 임계온도 및 임계압력 이상의 조건을 갖는 물질이다. 초임계상태는 약간의 온도, 압력 변화에 따라 상변화 없이 물성치를 변화시킬 수 있으며 기체와 액체의 중간정도의 물성치를 가진다. 또한 확산력이 우수하데, 표면장력이 거의 없으므로 세공구조에도 쉽게 침투하기 때문이다. 이러한 물성치 조절의 용이성을 반응 및 분리공정에 이용한다면 단일 용매로 다양한 종류의 액체용매에 상응하는 특성을 얻을 수 있다[61,62].

초임계 유체를 이용한 기술은 3가지로 분류되는데 분리기술(Separation technology), 반응기술(Reaction technology), 재료기술(Materials technology)이다. 재료분야에서는 특히 단백질, 고분자, 약물, 금속산화물, 화약, 염료 등의 나노입자 제조와 염색, 도금, 에어로졸제조, 반도체 공정 등이 포함된다 [61].

이산화탄소는 자유라디칼침출 중합법(1968년)에 의해 우수한 용매임이 증명되었는데[62] 초임계 유체 기술을 이용한 고분자의 중합은 분산중합, 이온중합, 개환 복분해중합, 불균일계 첨가중합 등에 적용되고 있다. 초임계 이산화탄소의 장점으로는 고분자 재료들을 가소화(Plasticization)하고 반응물의 확산을 용이하게 한다. 고분자와 이산화탄소 상호 간에 강한 친화력으로 고분자입자를 성장시켜 고분자 내에 첨가물을 쉽게 침투 할 수 있도록 하는 것이 가소화 효과이다. 이러한 이유로 초임계 이산화탄소를 이용하여 기능성

고분자 및 복합재료를 쉽게 제조할 수 있다[63-65].

약물전달장치(Drug-deliver devices)[63,66-68], 섬유산업의 염색[69-72], 복합재료 제조[19,69] 등의 연구는 초임계 이산화탄소를 이용하여 고분자재료에 기능성 첨가제를 함침하여 고분자복합재료를 제조하였다.

Watkins와 McCarthy[20]는 초임계 이산화탄소를 이용하여 복합재료를 함성 하였는데 복합재료에 첨가되는 첨가제의 불균일한 분포와 잔류 유기용매 등에 의한 기계적 성질을 저하시키는 문제점을 해결하였다.

Diankov 등[64]은 폴리메틸메타 아크릴레이트(Polymethylmethacrylate)에 히드록시벤조산(Hdroxy benzoic acid)를 초임계 이산화탄소를 이용하여 함침 하였다. Ngo 등[71]은 초임계 이산화탄소를 이용하여 폴리에틸렌 (Polyethylene) 섬유에 분산염료(Dispersed red)를 함침 하였다.

Schnitzler와 Eggers[72]는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(Polyethylene terephthalate)에 용해도가 다른 염료를 함침 하는데 초임계 이산화탄소를 이용하였다.

Berens 등[73]은 이산화탄소에 의한 함침공정을 명명하였는데 초임계 이산화탄소를 이용하여 기능성 첨가제를 고분자에 함침 시키는 공정이다. 또한 Popov 등[74]은 고분자의 표면만을 개질할 경우 가장 유리한 결과를 얻을 수 있다고 언급 하였다.

2.5.2. 초음파를 이용한 복합재료

일반적으로 인간은 1~5kHz 범위내의 주파수(frequency)를 가진 소리를 인지하게 된다. 그리고 18kHz~20kHz 이하의 주파수를 가진 소리는 인지하지 못한다. 20kHz 이상의 주파수를 가진 소리를 초음파(ultrasound)라 칭하며 초음파 분산기(Ultrasonic Processor)는 대부분 20kHz를 이용한다[75].

압전성(Piezoelectricity)이란 성질은 압전결정체(Piezoelectric crystal)에 초당 20,000 번의 전기적 충격(spark)을 가하면 압전결정체는 초당 2만 번의 진동이 일어나게 되는데 일반적으로 결정체에 기계적인 압력을 가하면 결정체 내부에 자장의 변화가 일어나고, 반대로 전기를 가하면 기계적인 변화에 의해 진동이 발생된다[75].

압전성물질은 전기적 에너지를 기계적 에너지로 전환시켜주는 것을 말하는데 이장치를 초음파 분산기 내에서 컨버터(Converter)라 부른다. 컨버터에 가늘고 긴 스테인리스(stainless steel)로 된 탐침봉(Probe)을 부착시키면 진동의 세기(amplitude)가 증폭되게 된다. 이때 강력하게 증폭된 20kHz 초음파는 용액 속으로 퍼져 나가게 된다[75].

용액 속으로 강력한 세기의 20kHz 초음파를 인가하면 용액내부에 파동이 생겨 앞으로 나가는 방향으로 정압(positive pressure)이 발생하고 그 바로 뒤편에는 순간적으로 부압(negative pressure)이 발생한다[75]. 그러한 결과로 그 결과 거품 형태로 된 수 백만 개의 미세공간(microcavity)이 형성(cavitation) 된다. 이 미세공간은 서로 뭉쳐져 순간적으로 커지기도 하나 바로 뒤따라오는 초음파 파동의 정압에 의해 격렬하게 파쇄(implosion) 된다. 미세공간이 생성되어 파쇄 되기까지의 기간은 수 밀리초 에 불과하며 이 미

세공간이 파쇄될 때에는 소용돌이 현상에 의해 강한 충격파가 발생하게 된다. 이러한 충격파 수 백 만개가 용액의 작은 부분에서 발생하면 이 충격파에 의해 엄청난 에너지가 생성되게 된다. 이때 발생된 엄청난 에너지를 이용하여 원자화 (Atomization), 셀 파괴(Cell Disruption), 균질화(Homogenization), 분산 (Dispersion), 가스 제거(Degassing), 분해(Disaggregation) 등을 할 수 있다.

분산(Dispersion 또는 Homogenization)은 고체를 용액 내에 분산시키는 서스펜션(Suspension), 기름을 물속에 분산시켜 기름과 물이 섞이게 만들어 주는 유화(Emulsion)는 용액 내 물질을 균질한 상태로 만들어준다[75]. 이제까지의 분산작업은 로타/스테이터(Rotor/Stator)를 이용하는 기계적인 방법으로 로터를 고속으로 회전시켜 발생하는 에너지를 이용하였다. 매우 편리하고 효율적인 방법으로 로터와 스테이터 사이를 통과하는 용액 내 물질의 입자크기를 작게 만들어 분산시키는 로타/스테이터 방식을 이용하여 왔다.

그러나 물질의 입자크기를 나노 이하의 크기로 초미세하게 만들어 분산시키지 못하는 단점이 있다. 대상 물질을 나노수준으로 미세하게 만들 수 있어 초음파를 이용하는 분산은 나노수준 분산을 가능하게 한다[75]. 입자 크기나 형상을 나노크기로 추구하는 현재의 기술흐름에 비추어 볼 때 앞으로 초음파 분산은 분산작업에서 확고한 위치를 차지할 것으로 전망된다[75].

선박제조방법 중 적층기법의 경우 탄소섬유강화 복합재료(Carbon fiber reinforced plastic, CFRP) 제조과정에서 기포 발생은 층간 결함을 발생시킨다. 이는 재료의 손상뿐만 아니라 최종제품의 강도를 떨어뜨리는 원인이 되기도 한다. 이러한 결함을 진단하기 위한 방법으로 초음파를 이용하여 층간 결함을 평가하고 있다[76-78].

나노복합재료의 기계적 성질을 이루기 위해 첨가되는 나노입자는 복합재

료의 고분자기지 내에 균일하게 분산되어야 한다. 그러나 클러스터로 응집되는 경향이 강한데 이는 큰 표면적을 가진 나노입자들의 습윤성(Wetability)이 불량하기 때문이다.

높은 주파수의 초음파는 나노입자들의 습윤성을 양호하게 하여 나노입자를 고분자기지에 균일하게 분산시킬 수 있다. Kim 등[1]은 초음파(40kHz - 125W)를 이용하여 p-DCPD/실리케이트 나노복합재료를 제조하고 기계적 성질을 측정하였다. 또한, 초음파는 유기용매에 탄소나노튜브를 분산 시키는 기술에도 적용되고 있다[79]. 초음파를 이용한 나노입자의 분산기술은 앞으로 발전이 기대되는 기술로 초기 단계에 있어 향후 발전이 기대되는 기술이다 [80].



3. 연구내용 및 방법

3.1. 시약

내마모성이 향상된 PTFE/Cu 복합재료를 제조하기 위하여 초임계 이산화탄소에 대한 구리 전구체로 사용될 유기 구리 배위 화합물들의 용해도를 조사한 결과[61]를 Table 8에 제시하였다. Table 8에 의하면 구리(II) 비스 트리불소 아세틸 아세토네이트 무수물(Cu(hfa)_2)과 구리(II) 비스 트리불소 아세틸 아세토네이트 수화물($\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)이 다른 유기 구리 배위 화합물보다 초임계 이산화탄소에 대한 용해도가 높다는 사실을 알 수 있다. PTFE에 흡수된 구리 전구체의 양으로 볼 때 PTFE와 구리 전구체 사이의 친화력에 의존하는 것으로 알려져 있다. 그러나 환원 공정을 수행함에 있어서 높은 용해도에서 빠른 속도로 환원을 수행하여야 생성되는 구리 입자가 균일한 나노 크기로 생성될 것임으로 본 연구에서는 구리에 대한 전구체로 $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 선택하게 되었다. 연구에 사용된 $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 는 순도 95% 이상인 TCI사 제품을 PTFE는 진일텍(Jinil Tec)사의 제품을 사용하였다.

기계적 성질이 향상된 PUR/CuO 복합재료를 제조하기 위하여 폴리우레탄 수지 원료로는 강남화성(주)에서 상업적으로 판매되고 있는 PE-85E(폴리에스테르계, Polyol)를 경화제로 사용한 MOCA 역시 강남화성(주) 제품을 사용하였다.

첨가제로 사용한 제2산화구리(CuO)는 진세화학(Jensei Chem.)의 제품으로 평균입자 크기가 $47\mu\text{m}$, 순도 98% 이상인 분말을 사용하였다. 원료물질인 PE-85E, 제2산화구리 및 MOCA의 주요특성은 Table 9, 10, 11과 같다.

Table 8. Mole fraction solubilities of copper(II) complexes in supercritical carbon dioxide at 40°C [81]

Complex	Pressure [MPa] (density[g/ml])							
	10.34 (0.652)	13.79 (0.760)	17.24 (0.811)	20.68 (0.847)	24.13 (0.874)	27.58 (0.897)	31.03 (0.916)	34.47 (0.933)
Cu(acac) ₂	0.750	1.300	1.612	1.845	2.006	2.120	2.229	2.307
Cu(bzac) ₂	0.179	0.324	0.462	0.599	0.721	0.838	0.944	1.047
Cu(thd) ₂	6.173	30.35	44.69	58.24	62.74	67.97	71.64	74.15
Cu(tod) ₂	26.03	49.00	77.51	114.1	148.8	181.0	212.8	269.7
Cu(tfa) ₂	29.60	31.33	35.27	42.08	48.18	54.62	57.38	59.38
Cu(hfa) ₂ · H ₂ O	152.0	174.1	206.3	241.7	261.0	291.3	332.0	414.0
Cu(hfa) ₂	225.1	321.1	353.5	382.0	449.7	502.7	569.9	-
Cu(dmhd) ₂	-	3.696	15.40	20.51	26.04	32.11	34.01	36.21
Cu(dibm) ₂	9.170	27.26	38.60	46.19	56.13	73.05	79.42	88.41
Cu(tfbzm) ₂	-	0.702	1.424	2.113	2.740	3.313	3.843	4.269

Ref.> Cu(acac) : bis(pentane-2,4-dionato) copper(II)

Cu(bzac)₂ : bis(1-phenylpentane-1,3-dionato) copper(II)

Cu(thd)₂ : bis(2,2,6,6-tetramethylheptane-3,5-dionato) copper(II)

Cu(tod)₂ : bis(2,2,7-trimethyloctane-3,5-dionato) copper(II)

Cu(tfa)₂ : bis(1,1,1-trifluoropentane-2,4-dionato) copper(II)

Cu(hfa)₂ : bis(1,1,1,6,6,6-hexafluoropentane-2,4-dionate) copper(II)*

Cu(dmhd)₂ : bis(1,1-dimethylhexane-3,5-dionate) copper(II)

Cu(dibm)₂ : bis(2,6-dimethylheptane-3,5-dionate) copper(II)

Cu(tfbzm)₂ : bis(1,1,1-trifluoro-4-phenylbutane-2,4-dionato) copper(II)

Table 9. Properties of polyester polyol(PE-85E)

Description	unit	Polyester polyol(PE-85E)
Appearance(25 °C)	-	Wax & Liquid
NH ₂ /NCO	eq.	0.85
NCO	eq.	640 ~ 670
Viscosity(75 °C)	mPa.s	1000 ± 500
Tensile Strength	kg/cm ²	420 ± 50
Elongation	%	500 ± 50

Table 10. Properties of curing agent(MOCA)

Description	unit	MOCA
Molecular formula	-	C ₁₃ H ₁₂ C ₁₂ N ₂
Molecular weight	-	267.15
Density	g/cm ³	1.44
Refractive index	-	1.671
Boiling point	°C	202(0.3torr)
Melting point	°C	107

Table 11. Properties of filler(CuO)

Description	unit	Copper(II) oxide
Molecular formula	-	CuO
Density	g/cm ³	6.315
Band gap	eV	1.20
Refractive index	-	2.63
Crystal structure	-	monoclinic

3.2. 복합재료의 제조

3.2.1. 초임계 이산화탄소를 이용한 복합재료

Fig. 12는 초임계 이산화탄소를 이용한 PTFE/Cu 복합재료의 제조공정을 나타낸 것이다. 실험 전에 먼저 1.5g의 $\text{Cu}(\text{hfa})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 PTFE를 50ml의 실린더 2에 넣었다. 그리고 내부 공기를 제거하기 위해 50ml의 실린더를 20~41 kg/cm^2 의 압력을 유지하면서 깨끗한 이산화탄소로 10분간 흘려보냈다. 그리고 설정된 조건에 따라 50ml의 실린더를 승온 및 승압하였다. 그리고 40~160°C, 122~204 kg/cm^2 에서 20시간 동안 온도와 압력에 대한 경향성 실험을 진행하였다. 또한 PTFE에 함침된 유기 구리 배위 화합물을 구리금속으로 석출(환원 공정)시키기 위하여 간단한 방법으로 감압을 하지 않고 온도를 230°C로 올리는 방법을 이용하였다. 구리금속 석출(환원 공정) 조건은 2시간 동안 230°C, 255 kg/cm^2 로 고정하여 진행하였다.

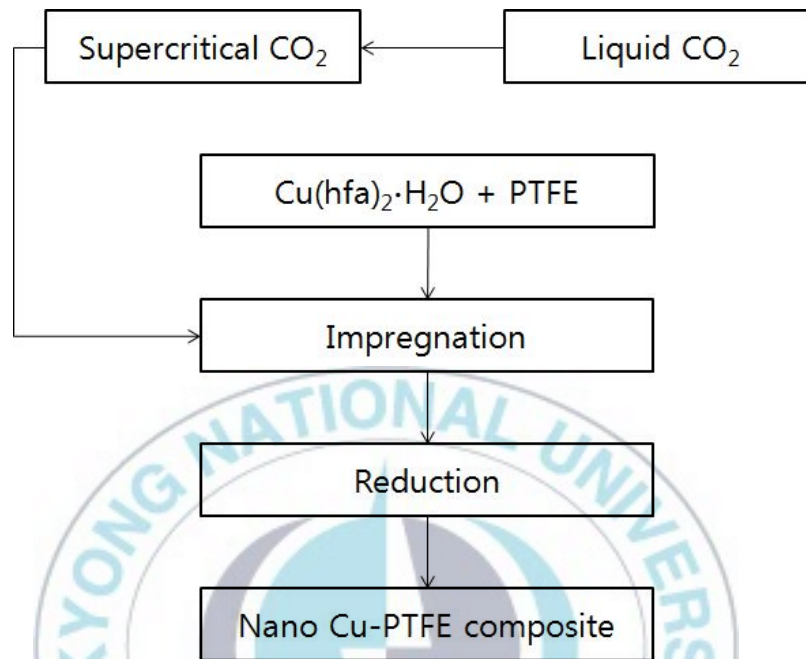


Fig. 12. Production flow of nano PTFE/Cu composite using a supercritical impregnation process

3.2.2. 초음파를 이용한 복합재료

Fig. 13은 초음파 분산에 의한 PUR/CuO 복합재료의 제조공정을 나타낸 것이다. 먼저 PE-85E 300g을 감압(750mmHg) 하에서 80℃로 가열 교반하면서 1시간 동안 탈기시킨다. 탈기가 완료되면 CuO 1.5g~ 15.0g을 첨가하고, 초음파 분산장치 속에서 1분간 초음파를 조사하여 CuO를 완전히 분산시킨다. 분산이 완료되면 MOCA 27g~ 36g을 첨가하여 1분간 감압 교반한다. MOCA는 상온에서 고체 상태이므로, 원활한 혼합을 위하여 사전에 125℃에서 용융시켜 둔다.

이렇게 제조된 혼합액을 시편 제조용 틀에 부어 120℃에서 1시간 동안 성형시키고, 시편의 형태가 갖추어지면 시편을 틀에서 분리한 후 다시 120℃에서 8시간 이상 충분히 경화시켜 시편을 제조한다. 시편 제조용 틀은 테플론 판에 인장강도와 경도를 측정할 수 있는 ASTM 표준 규격의 시편 형상을 음각하여 제조하였다. 본 연구에서 제작 사용한 인장강도와 경도 측정용 시편 틀은 Fig. 14 (a)와 (b)에 각각 나타내었다.

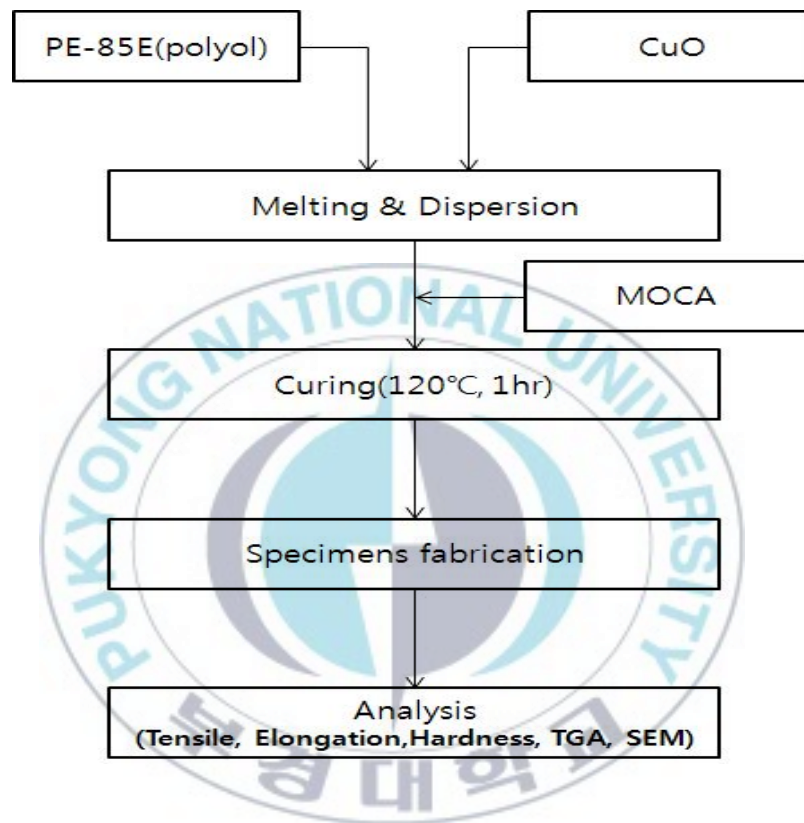


Fig. 13. Production flow of PUR/CuO composite using a ultrasonic irrigator process

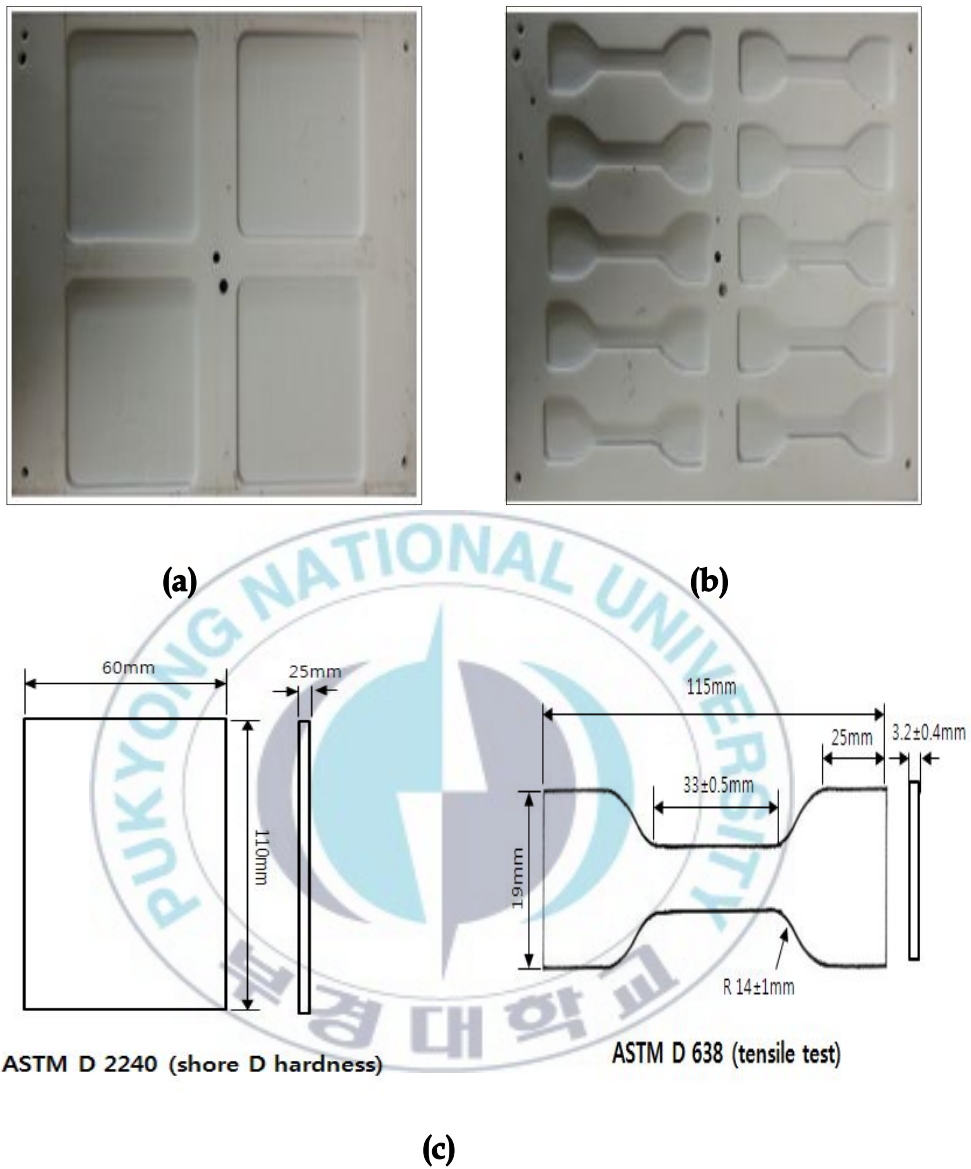


Fig. 14. Specimen molders for (a) hardness (b) tensile test and (c) dimension of specimen

3.3. 실험장치

3.3.1. 초임계 이산화탄소를 이용한 PTFE/Cu 복합재료

Fig. 15는 초임계 이산화탄소를 이용한 PTFE/Cu 복합재료를 제조하기 위해 사용한 초임계 함침 장치를 개략적으로 나타낸 것이다. 이산화탄소 저장조와 저온수조 및 고압펌프로 구성된 가압부와 100ml 및 50ml의 실린더 및 기타 부속 장치로 구성된 함침부로 되어있는 장치를 Fig. 15에 함께 제시하였다.

고압펌프에 이산화탄소를 액체 상태로 공급하기 위한 장치는 가압부의 저온수조이다. 냉매는 50vol.%의 ethylene glycol을 사용하였고 냉매의 온도를 영하 20℃로 유지하였다 또한 5m 길이의 1/4인치 파이프를 저온수조에 잠기게 하여 이산화탄소를 냉각하였다. 함침부의 각 단위들은 1/8인치의 파이프를 연결하였다. 그리고 함침조를 비롯한 장치 내부의 압력은 고압 펌프와 니들밸브(Needle valve) 및 볼밸브(Ball valve)를 이용하여 조절하였다. 그리고 고압 펌프에 의해 생성되는 압력의 맥동을 감소시키기 위해서 100ml의 실린더를 사용하였다.

본 연구에서는 함침 실험동안 고압 실린더의 내부를 관찰하는 목적으로 내시경 장치(Rigid Borescope, Olympus)를 실린더의 상부에 장착 가능하도록 설계하였다. 방법은 실린더의 상부 덮개에 사파이어 그래스(Sapphire glass)를 부착할 수 있는 공간을 두는 것이다. 이렇게 제작된 실린더에 내시경 장치를 사파이어 그래스 위에 장착함으로써 실린더 내부를 관측할 수 있었다.

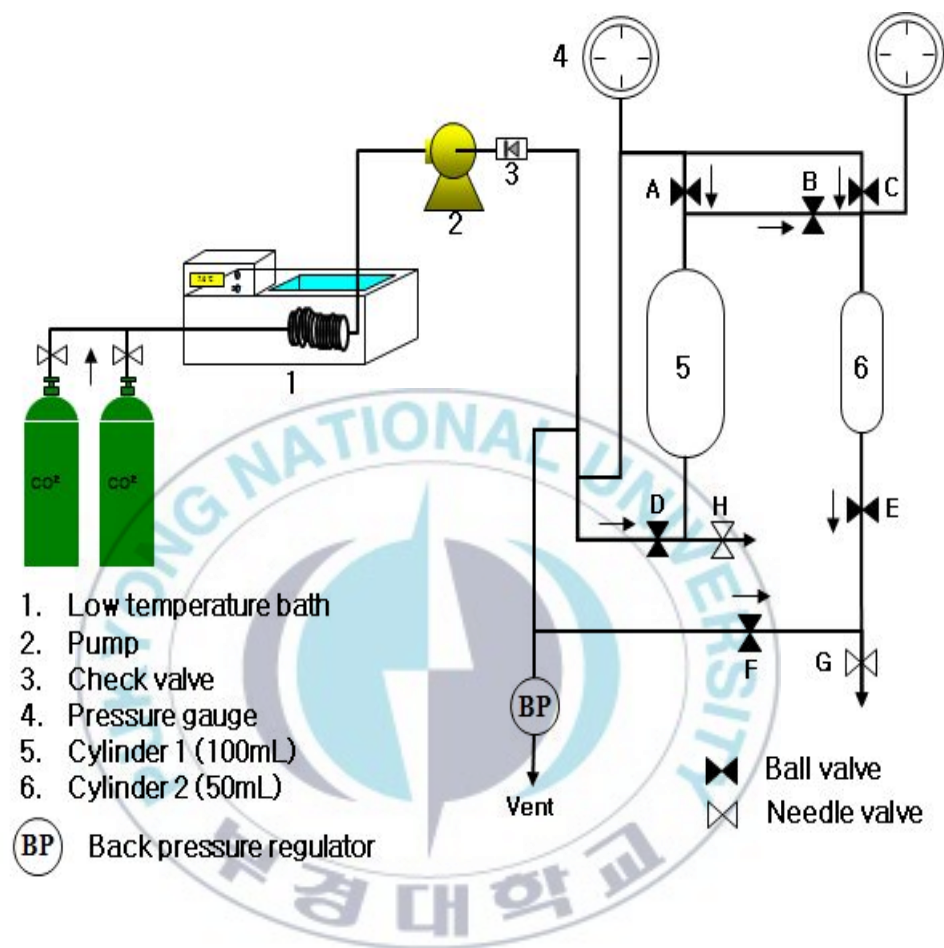


Fig. 15. Schematic diagram of experimental apparatus for the supercritical impregnation process[22]

3.3.2. 초음파를 이용한 PUR/CuO 복합재료

실험장치는 Fig. 16에 나타난 바와 같이 기밀장치(Mechanical seal)가 부착된 용량 1000ml 가지달린 둥근 플라스크(Pyrex glass 3-neck flask)를 사용하였다. PE-85E를 녹이는 과정 및 MOCA와 혼합하는 과정에서 공기 유입에 의해 기포가 발생되면 경화반응에서 기포가 제거되지 않고 최종제품의 기계적 특성을 저하시키므로 공기를 제거하기 위하여 진공펌프를 사용하여 탈기하였다. 또한 CuO를 골고루 분산시키기 위하여 초음파 분산기(Branson, Model 1210)를 사용하여 47kHz - 80W의 초음파를 조사하였다. 일반적으로 초음파를 이용한 입자의 분산은 대부분 20kHz를 이용하지만[62] 폴리우레탄의 점도(3,000 ~ 5,000 g/cm·s)[63]를 고려하여 47kHz - 80W의 초음파를 사용하였다.

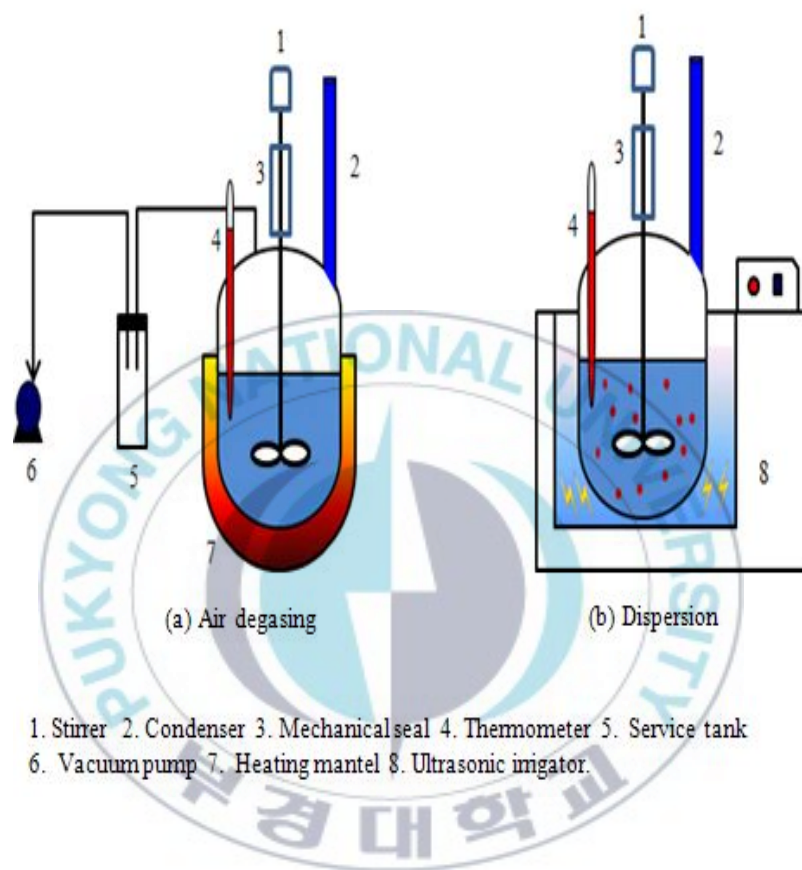


Fig. 16. Schematic diagram of experimental apparatus

3.4. 실험방법

3.4.1. 윤활 마찰·마모 시험

Fig. 17은 윤활 마모 시험은 자체 제작한 핀 온 디스크(Pin on disc)형 실험 장치를 나타낸 것이다. 시험편(b)은 $\phi 10 \times 30$ mm로 가공 하였으며 상대 마찰 황동 원판(c)을 제작하여 모터 장치에 속도 제어 장치를 장착하였다. 그로 인해 회전 속도를 제어할 수 있게 하였다. 시험편은 디스크 형의 윤활 마찰마모시험을 이용하였으며 실시간으로 마모 시험동안의 마찰계수와 속도를 연속적으로 측정할 수 있게 하였다.

마찰계수 μ 는 식 (1)로 정의된다.

$$\mu = \frac{F}{N} \quad (1)$$

여기서 F 는 마찰력을, N 는 수직력을 나타낸다. 마찰력과 수직력은 식 (2) 및 식 (3)과 같이 유도될 수 있다.

$$F = \frac{974000 P}{rn} \quad (2)$$

$$N = \frac{l_1}{l_2} W \quad (3)$$

여기서 P는 동력(kW)을, n는 회전속도(rpm)를, W는 하중(kg)을 나타낸다. 그리고 실험 장치에 대한 l_1 , l_2 와 r는 각각 544mm, 152mm 및 60mm이다.

PTFE에 함침된 구리 입자의 분산 형태를 확인하기 위하여 구리석출(환원 공정)과 함침이 수행된 시편에 대하여 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, Jeol; JSM-6700F)과 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy, Hitachi; H-7500) 분석을 수행하였다. 또한 투과전자 현미경 분석을 위해 cryomicrotome으로 영하 140℃에서 PUR/CuO 복합재료 시편의 두께를 140 nm로 절단 후 단면을 관측하였다.



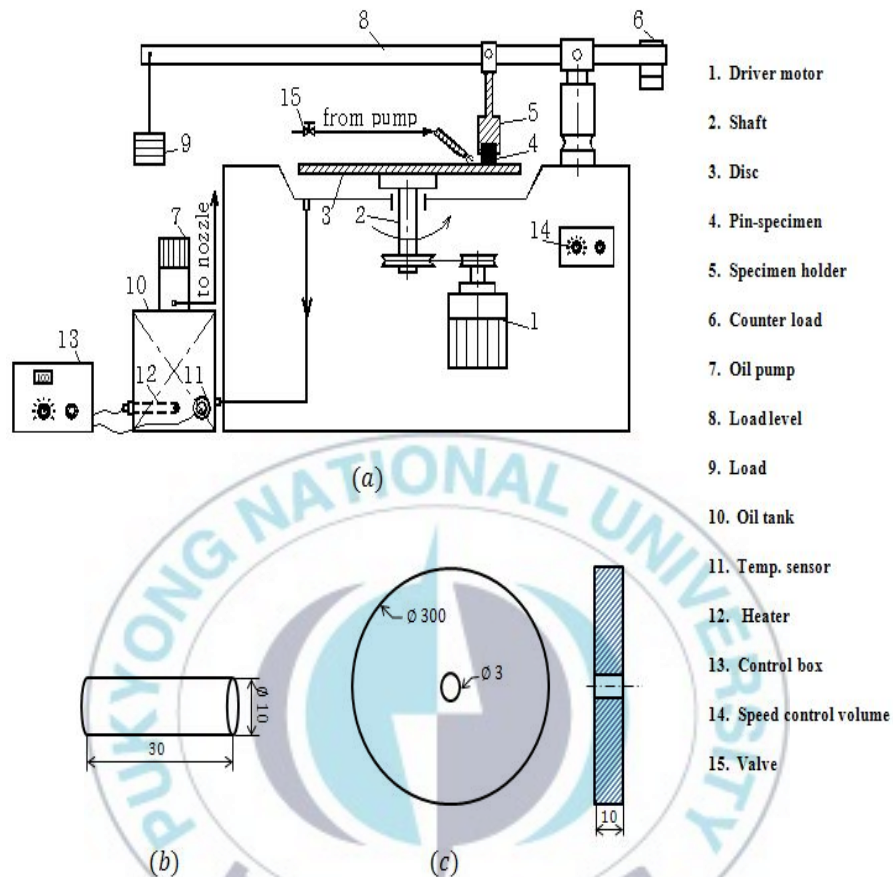


Fig. 17. Schematic diagram of pin on disc type ; (a)apparatus, (b)specimen, (c)disc

3.4.2. 인장시험 및 경도시험

3.2.2에서와 같은 방법으로 제조된 PUR/CuO 복합재료의 인장강도 및 경도 등의 기계적 성질을 조사하였고, 내열성과 보강제의 분산 정도를 조사하기 위하여 열분석과 전자현미경 분석을 시행하였다.

인장강도는 만능시험기(Tinius Olsen사, Model H10K-T)를 사용하여 동일 조건에서 제조된 시편 10개를 반복 측정하여 그 평균값을 채택하여 식(4)로부터 계산하였다.

$$\sigma_t = \frac{W_{\max}}{A_0} \quad (4)$$

여기서 σ_t 는 인장 강도 또는 극한강도(kg/mm²)이고, A_0 는 시험 전 시편의 단면적(mm²), $W_{\max}$ 는 시편이 파단할 때까지의 최대 인장 하중(kg)을 나타낸다. Fig. 18은 인장시험을 행한 만능시험기의 사진이다.

경도는 D형 쇼어(shore) 경도계(Teclock사, Model GS-702N)를 사용하여 각각 측정하였다. 경도 측정 시에는 측정의 정확성을 높이기 위해 시편의 양 끝 쪽 모서리 4곳과 중간지점의 경도를 각각 측정하여 평균값을 채택하였다.

내열성과 보강제의 분산 정도를 조사하기 위하여 열분석과 전자현미경 분석을 시행하였다. 시편의 열분석은 TGA(Perkin Elmer, Model TGA 7)를 사용하여 온도의 증가에 따른 시료의 무게 감량을 측정하여 분해온도를 측정하였으며, 첨가제의 형상 및 분산 정도와 수지와와의 결합 상태는 전자현미경(SEM, Hitachi, Model S-2400)으로 각각 조사하였다.



Fig. 18. Photo of universal testing machine

4. 결과 및 고찰

4.1. 초임계 이산화탄소를 이용한 PTFE/Cu 복합재료

4.1.1 PTFE/Cu 복합재료 제조조건에의 영향

초임계 함침 공정이 처음 시도된 것은 Howdle 등[82]에 의해서이다. Watkins 와 McCarthy[20]는 폴리메틸펜텐/백금(Polymethylpentene/Pt)을 사용하여 PTFE/Pt 복합재료를 제조하였고, 이후로 많은 연구자들에 의해 초임계 함침 공정을 이용한 연구를 수행하였다[83,84].

Watkins와 McCarthy[20]의 금속-고분자 복합재료를 2단계에 의해 합성하였는데, 첫 번째는 초임계 이산화탄소에 유기 금속 화합물을 용해시켜 고분자에 침투시키는 공정이다. 두 번째로는 고분자에 침투한 유기 금속 화합물을 금속으로 열분해시키는 공정이다.

구리와 철의 전구체로 Watkins와 McCarthy[20]는 사이클로 옥타데실 리간드(Cyclooctadecylligand)를 포함하는 디메틸 사이클로옥타디엔/백금(II)(Dimethylcyclooctadiene/platinum(II))을, Said-Galiyev 등[85]은 불소가 첨가된 유기 금속 배위 화합물을 사용하였다.

불소함유 유기화합물과 사이클로 옥타데실 리간드는 초임계 이산화탄소에 대한 용해도가 높은 것으로 알려져 있어, 금속-고분자 복합재료의 합성에 많이 사용되고 있다[82].

열분해 방법으로는 유기금속화합물이 용해된 용액을 사용하여 고분자내부로 침투시킨 후 열분해에 의하여 유기금속화합물을 금속으로 환원시키는 용

액 열분해법[20]과 고압의 수소분위기에서 금속으로 환원 시키는 수소 열분해법[84] 및 초임계 이산화탄소 분위기에서 유기금속화합물을 금속으로 환원 시키는 초임계 이산화탄소 열분해법 등이 있다[80].

Kim [22]은 PTFE의 마찰 및 내마모성을 증가시키기 위하여 초임계 이산화탄소를 사용하여 PTFE에 유기 구리 배위 화합물중 이산화탄소에 용해도가 높은 $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 첨가제로 사용하여 PTFE/Cu 복합재료를 제조하였다.

PTFE/Cu 복합재료의 제조 시 온도의 영향은 온도가 증가 할수록 함침량은 증가하지만 120°C 이상의 온도에서는 다시 감소하였다(Fig. 19). 이러한 결과는 초임계 이산화탄소와 PTFE에 대한 구리 전구체들의 열역학적 친화력 차이에 의한 것으로 120°C 이하에서는 $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 만 존재하며 120°C 이상의 온도에서 $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 가 탈수반응에 의해 Cu(hfa)_2 로 분해되어 초임계 이산화탄소에는 $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 Cu(hfa)_2 의 두 가지 물질이 용해된 상태로 존재하고 유기구리화합물은 친화력이 높은 쪽으로 분배될 것이다.

따라서 초임계 이산화탄소에 대한 친화력이 낮은 $\text{Cu(hfa)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 확산속도는 감소할 것이다. 이러한 원인으로 120°C 이상의 온도에서는 유기구리화합물의 함침량이 감소한 것으로 나타났다.

온도를 120°C 로 고정하고 압력을 $112 \sim 210\text{kg}/\text{cm}^2$ 로 변화시킨 결과 압력이 $163\text{kg}/\text{cm}^2$ 까지는 함침률이 증가하였고, 그 이상의 압력에서는 변화가 없었다(Fig. 20). 이러한 결과는 압력이 $163\text{kg}/\text{cm}^2$ 이상에서는 초임계 이산화탄소에 대한 친화력이 확산속도보다 더 큰 영향을 미치므로 함침량이 증가하지 않았다.

120°C , $163\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 조건에서 시간을 변수로 정하고 최적공정에 대한 함침량을 조사한 결과 함침평형시간은 약 50시간이었다(Fig. 21).

이러한 온도와 압력에 대한 결과로부터, 최적의 초임계 함침공정 조건은 120℃와 163kg/cm²이었다.

초임계 이산화탄소 열분해법에 의해 PTFE/Cu 복합재료를 제조하기 위하여 120℃, 163kg/cm² 조건에서 초임계 이산화탄소를 이용하여 20시간 동안 PTFE에 Cu(hfa)₂·H₂O를 함침시키고, PTFE에 함침된 Cu(hfa)₂·H₂O를 구리금속으로 석출시키기 위하여 온도를 230℃로 올려 감압을 하지 않고 압력을 255kg/cm²로 고정하여 2시간 동안 진행하여 제조된 시편을 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 분석을 한 결과 흰색 반점이 구리 입자라는 것을 확인되었다(Fig. 22).

또한 TEM(Transmission Electron Microscopy)으로 촬영한 이미지를 통하여 20nm보다 작은 구리가 PTFE 내부에 균일하게 분포되어 있는 것을 확인하였다(Fig. 23).



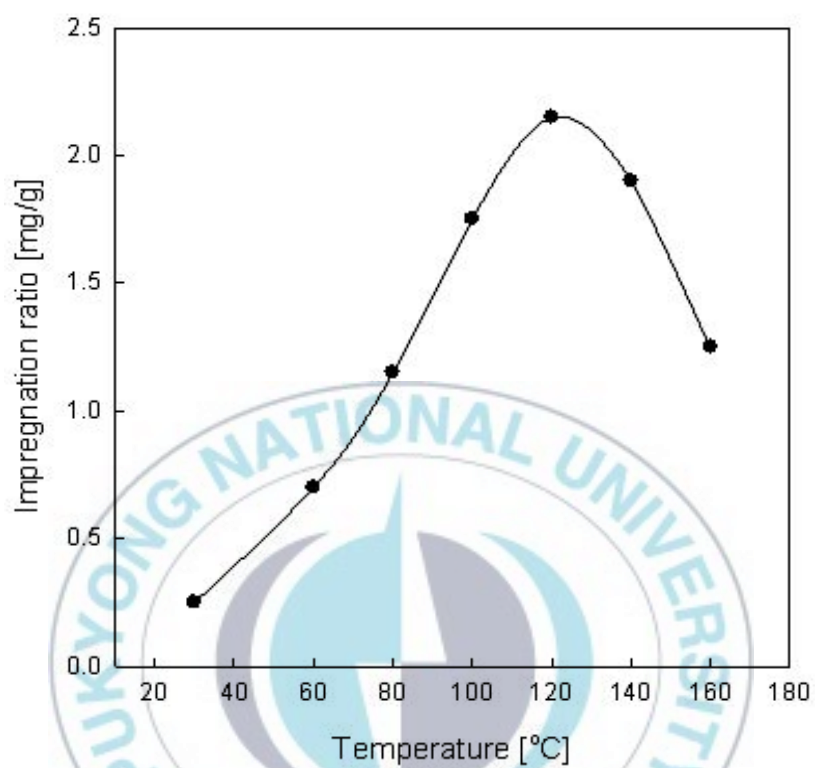


Fig. 19. Effect of temperature on the impregnation of copper precursor into PTFE at 163kg/cm²[22]

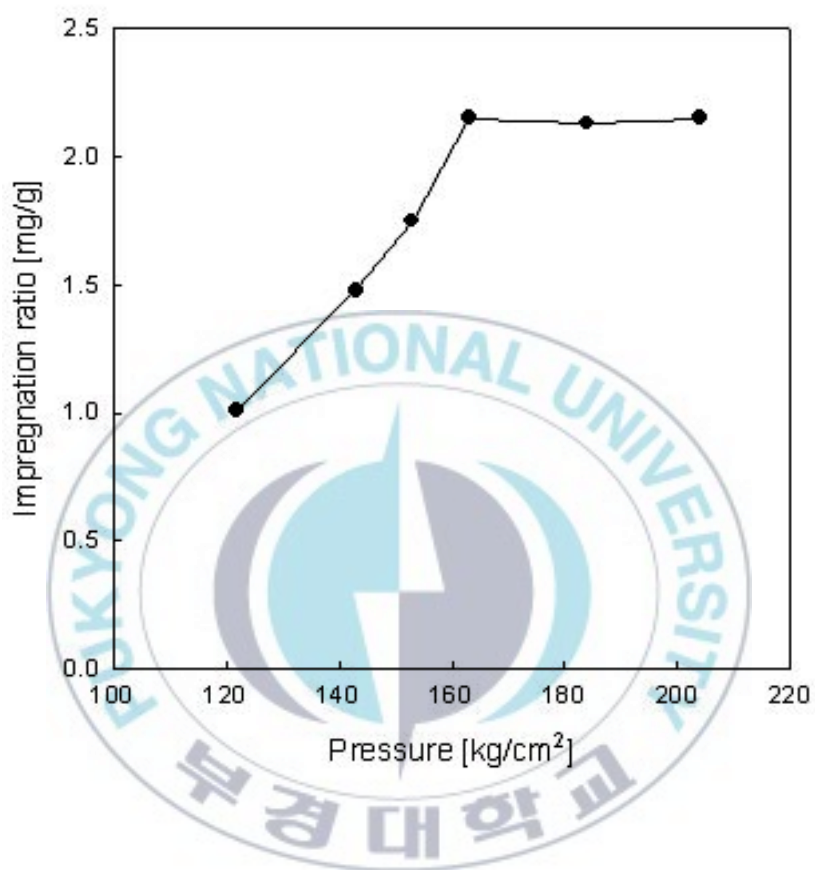


Fig. 20. Effect of pressure on the impregnation of the copper precursor into PTFE at 120°C [22]

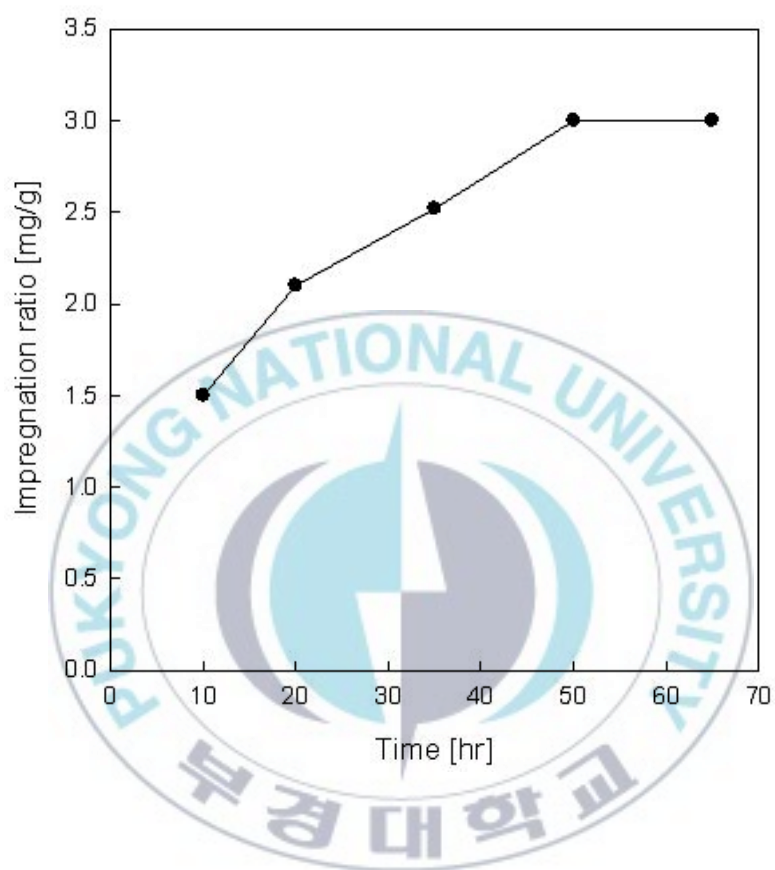


Fig. 21. Time profile on the impregnation of the copper precursor into PTFE at 120°C, 163kg/cm²[22]

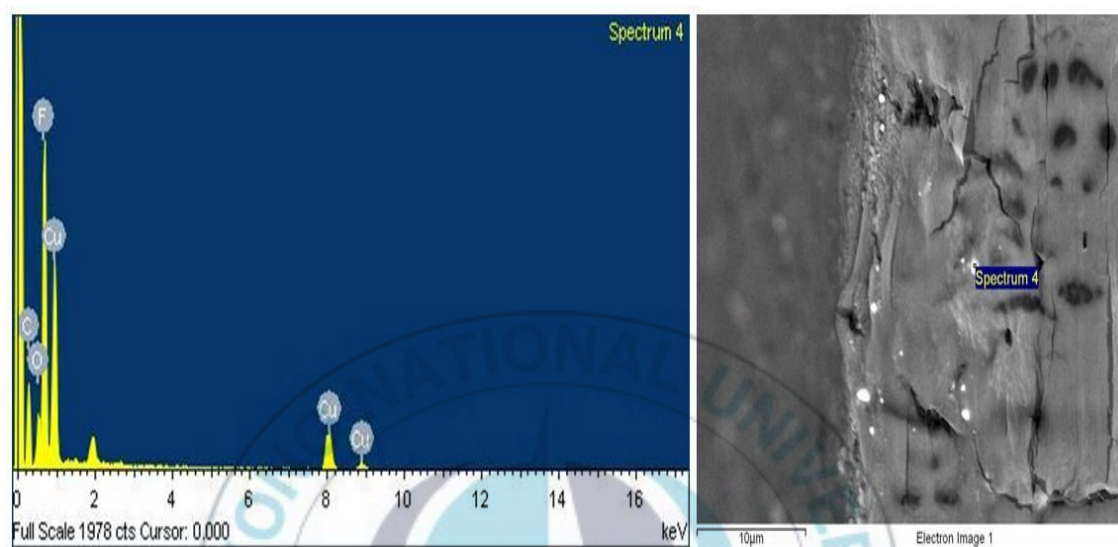


Fig. 22. EDS analysis on the cross section of PTFE/Cu composite synthesized using supercritical carbon dioxide ; impregnation at 120°C, 163kg/cm²/ thermal decomposition at 230°C, 255kg/cm²[22]

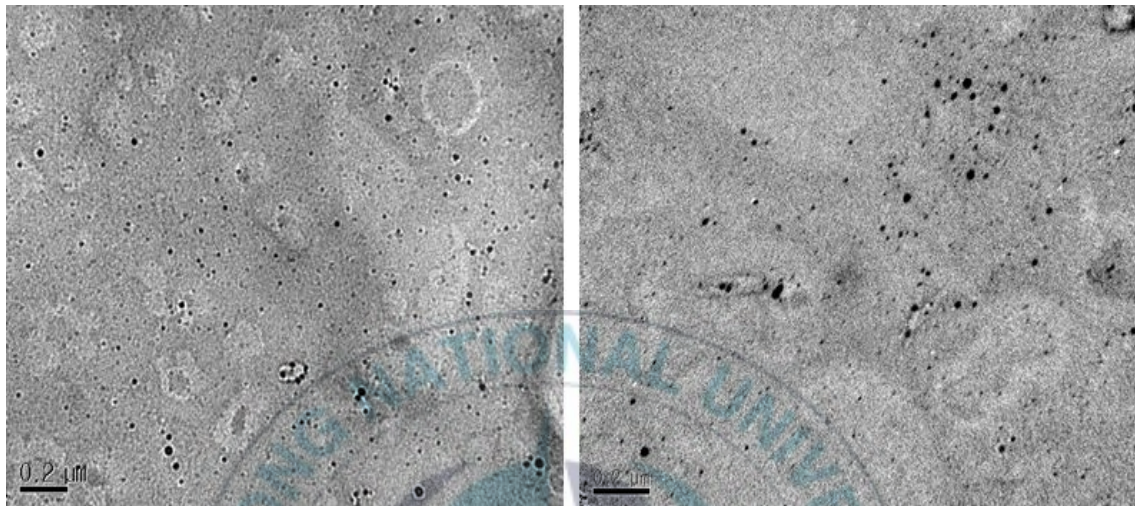


Fig. 23. Cross sectional TEM images of PTFE/Cu composite synthesized using supercritical carbon dioxide; impregnation at 120°C, 163 kg/cm²/thermal decomposition at 230°C, 255kg/cm²[22]

4.1.2. PTFE/Cu 복합재료 윤활 마찰·마모 특성

최적 공정 조건에서 50 시간 동안 함침하고, 2시간 동안 열분해하여 제조한 PTFE/Cu 시편의 단면 및 표면을 관찰한 결과, 함침 층이 두꺼우면 딱딱한 표면층을 이루고 있으며 이는 강도를 증가시키며 표면에 분포되는 현상에 따라 마찰 및 내마모성이 달라진다는 결론에 도달하였다.

마찰 및 내마모 특성에 영향을 미치게 되는 것은 구리입자의 함침 두께가 서로 다르고 마모 부분의 하중 변화 때문이다. 따라서 시험 조건은 Table 12와 같은 조건에서 측정하였다. 그리고 Table 13에서 시험편의 처리 전후 PTFE의 기계적 성질을 나타냈다.

Fig. 24에 순수 PTFE 및 PTFE/Cu 복합재료를 슬라이딩 속도 0.44m/s로 한 경우 마찰계수의 변화를 나타냈다. Fig. 24에서 보면 하중이 증가할수록 마찰계수가 감소하고 있음을 알 수 있다. 하중 60N에서 가장 작은 값을 보이나 그 이상의 하중에서는 순수 PTFE인 경우는 소폭 증가 한다. 하지만 PTFE/Cu 복합재료의 경우는 일정한 값을 보이고 있다. 이는 순수 PTFE의 최대 탄성 하중이 7MPa이므로 이 값 이상에서는 윤활유의 유막변화 및 소재 소성변형으로 인한 마찰 저항이 증가한 결과로 추측된다.

Fig. 25는 순수 PTFE 및 PTFE/Cu 복합재료에 대하여 슬라이딩 속도 0.88m/s로 한 경우 하중을 변수로 하여 윤활마모 시험 결과를 나타냈다. 순수 PTFE는 하중이 증가할수록 마모량에서 급격한 증가를 보이나, PTFE/Cu 복합재료의 경우는 하중 증가율에 대해 마모량의 변화는 거의 없었다. 이와 같이 서로 다른 마모량을 나타내는 이유는 PTFE/Cu 복합재료 시험편의 경우 PTFE에 구리입자가 침투하여 내마모성이 향상된 것으로 추측된다.

순수 PTFE와 PTFE/Cu 복합재료의 마모량을 측정하기 위해 Zhang 등 [86]은 압축성형법으로 30 vol%의 구리가 포함된 PTFE/Cu 복합재료를 제조하였다. 그 결과 800 N의 하중에서 PTFE/Cu 복합재료가 순수 PTFE 보다 2.5배 정도 내마모성이 향상되었음을 확인했다.

PTFE/Cu 복합재료의 내마모성은 약 80N에서 3.0배 향상되었다. 이 결과의 차이는 순수 PTFE, PTFE/Cu 복합재료의 제조법 및 마찰·마모 시험법의 차이에 기인한 결과로 사료된다.

초임계 이산화탄소를 이용한 PTFE/Cu 복합재료에 관한 Kim [22]의 연구결과를 정리하면, PTFE/Cu 복합재료 제조 최적조건은 120°C , $163\text{kg}/\text{cm}^2$ 이었다.

열분해공정은 함침공정 완료 후 온도를 230°C 로 승온하고 압력은 $255\text{kg}/\text{cm}^2$ 로 증가시켜 2시간 동안 진행한 결과 PTFE 내부에 20nm 정도의 구리입자가 골고루 분산되어 있음을 확인하였다.

그리고 PTFE/Cu 복합재료에 대한 마찰 및 마모 시험결과 내마모성이 약 80N, $0.88\text{m}/\text{s}$ 조건에서 약 3.0배 향상되었다.

현재, 선박용 스팀튜브 실에 사용되고 있는 재료인 PTFE에 구리를 함침시키는 많은 연구가 이루어지고 있으나 대부분 내마모성에 관련되어 있고, 기계적 성질인 인장강도 및 경도를 증가시키는 연구는 부족한 실정이다. PTFE와 함께 상업적으로 많이 응용되고 있는 폴리우레탄(PUR)에 이산화구리(CuO)를 첨가하여 기계적 성질을 증가시킬 수 있으면, PTFE를 대체할 수 있을 것으로 판단된다. 또한 이산화구리는 외부오염물질의 부착을 방지하는 기능을 가지고 있어 선박에 적용 시 해수에 직접 노출되는 부분에 사용하면 외부오염 물질의 부착을 방지할 수 있을 것으로 기대된다.

Table 12. Test conditions of PTFE impregnation

Impregnation Thickness	1.5 ~ 2.5 μm
Linear Velocity	0.24 ~ 0.94 m/s
Applied Load	20 ~ 80 N
Environments	Lubrication Oil, 60 °C

Table 13. Mechanical properties of specimens

Properties(unit)	Specimens	PTFE	PTFE/Cu	BRASS
Roughness $R_a(\mu\text{m})$		0.04	0.06	0.8
Hardness $H_v(\text{N/mm}^2)$		27 ~ 32	55 ~ 60	118 ~ 196
Density(g/cm^3)		2.15	2.52	8.4
Tensile Strength/Yield(MPa)		21 ~ 34	40 ~ 42	124 ~ 310
Melting point($^{\circ}\text{C}$)		327 ~ 340	327 ~ 340	900 ~ 940

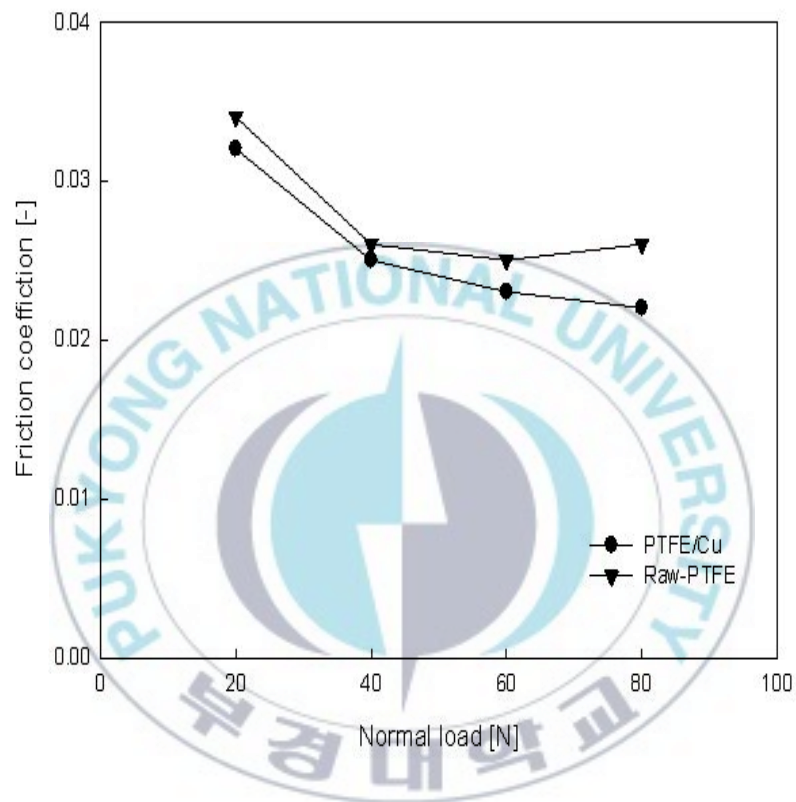


Fig. 24. Variations of friction coefficient with load at sliding speed of 0.44m/s and 60°C

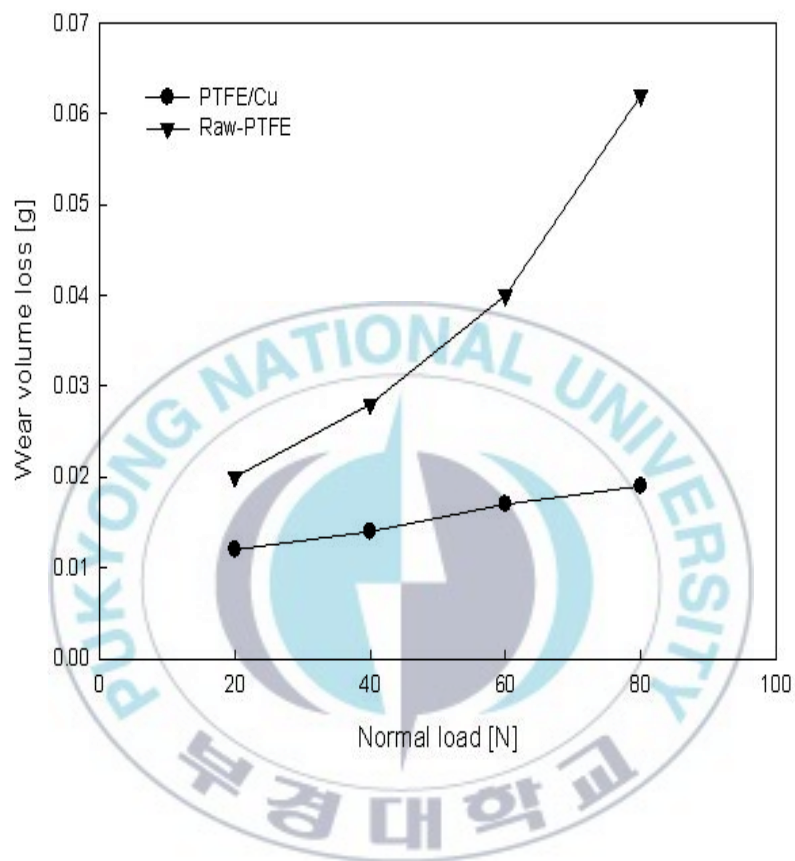


Fig. 25. Variations of wear rate with load at sliding speed of 0.88m/s and 60°C

4.2. 초음파를 이용한 PUR/CuO 복합재료

4.2.1. 경화제 MOCA의 영향

경화제 MOCA는 다가 알코올과 이소시아네이트의 부가중합을 개시시켜 폴리우레탄 수지를 생성시킨다. 따라서 첨가되는 MOCA의 양에 따라 생성되는 폴리우레탄 수지의 분자 구조가 영향을 받게 된다. 본 연구에서는 첨가되는 MOCA의 함량이 생성되는 폴리우레탄 수지의 열적, 기계적 성질에 미치는 영향을 조사하였다.

먼저, 생성되는 폴리우레탄 수지의 열적 특성에 미치는 경화제 MOCA 첨가량의 영향을 조사하기 위하여, PE-85E(Polyol) 100g에 MOCA 첨가량을 달리하면서 제조한 폴리우레탄 수지의 열분해 특성을 TGA로 분석한 결과를 Fig. 26에 나타냈다. Fig. 26을 보면, 폴리우레탄 수지의 열분해 특성은 전체적으로 본 실험 범위에서는 경화제 MOCA 첨가량의 영향을 거의 받지 않는다는 것을 알 수 있다. 폴리우레탄 수지의 무게는 온도가 260℃가 될 때까지는 거의 변화가 없는 것으로 나타나, 제조된 수지 내에는 수분이 거의 함유되어 있지 않다는 것을 알 수 있었다. 수지의 무게는 온도 300℃부근에서부터 급격히 감소하기 시작하여 450℃가 될 때까지 감소하다가, 500℃이상이 되면 거의 일정한 값을 갖는 것으로 나타났다. 이러한 열분석 실험 결과로부터 폴리우레탄 수지는 300℃에서 분해가 일어나기 시작하여 500℃부근에서 완전히 탄화된다는 결론을 얻을 수 있다.

MOCA의 함량에 따른 폴리우레탄 수지의 인장강도 변화를 조사한 결과를 Fig. 27에 나타냈다. Fig. 27을 보면, 인장강도는 열분해 특성과는 달리 모

두 MOCA 함량에 따라 전반적으로 증가하는 것을 알 수 있다. MOCA 함량 10g까지는 MOCA 함량에 따른 증가율이 커지만, 그 이상이 되면 증가율이 다소 감소하는 것으로 나타났다.

MOCA의 함량에 따른 폴리우레탄 수지의 경도(Shore D) 변화를 조사한 결과는 Fig. 28에 나타냈다. Fig. 28을 보면, 폴리우레탄 수지의 경도도 MOCA의 첨가량이 증가하면 크게 증가하는 것을 알 수 있다. 경도의 증가율도 인장강도의 경우와 유사하게 MOCA 첨가량 10g까지는 급격히 증가하다가 그 이후에는 증가폭이 감소하는 것으로 나타났다.

Fig. 27과 28에 나타난 결과들은 생성되는 폴리우레탄 수지들의 구조와 연관시켜 해석할 수 있다. 즉, 폴리우레탄 수지가 생성되는 과정에서 다가 알코올과 이소시아네이트의 양에 비하여 경화제 MOCA 함량이 증가하면 중합 반응 초기에 개시되는 단량체의 양이 증가하여 망상구조의 폴리우레탄 수지가 생성되어 기계적인 성질을 증가시키기 때문인 것으로 해석할 수 있다.

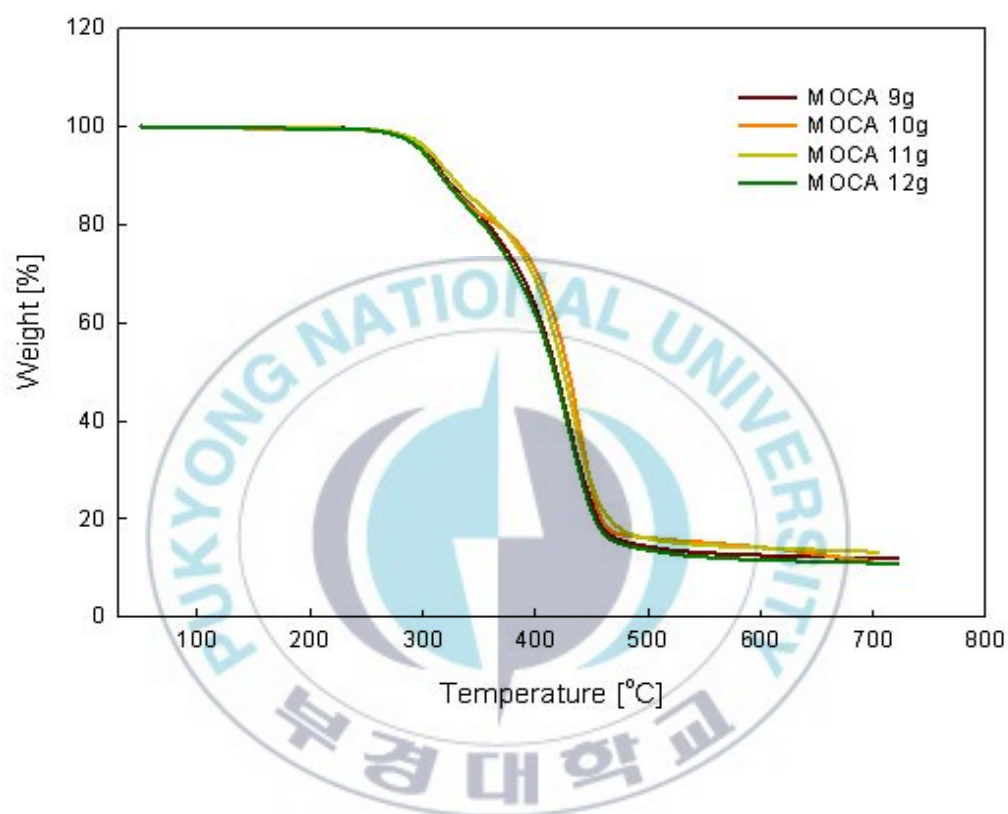


Fig. 26. TGA patterns of polyurethane resin prepared with different MOCA contents

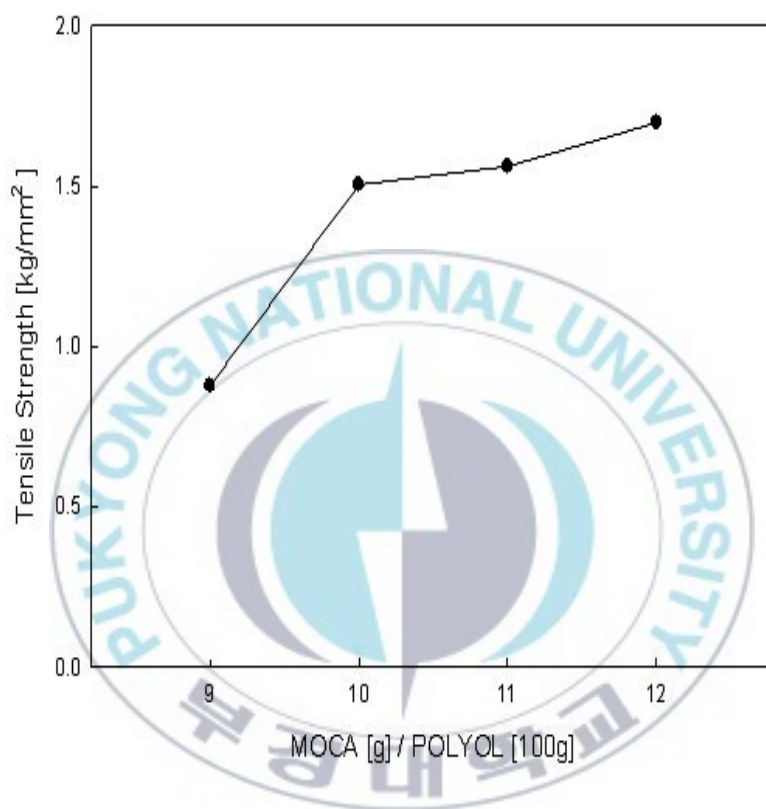


Fig. 27. Effect of MOCA content on the tensile strength of polyurethane resin

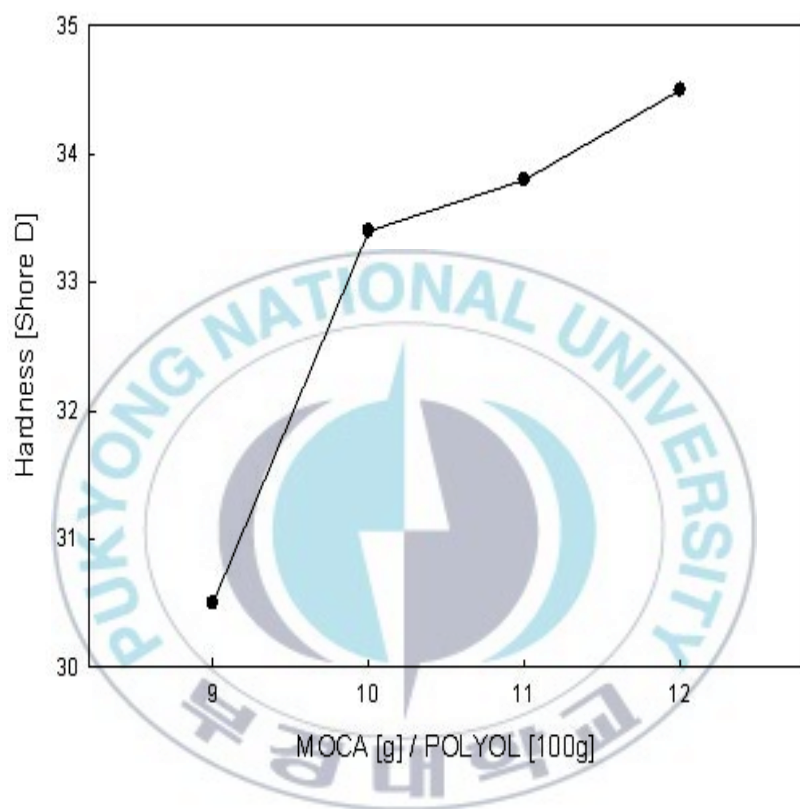


Fig. 28. Effect of MOCA content on the hardness(Shore D) of polyurethane resin

4.2.2. 첨가제 CuO의 영향

고분자 수지들은 그 제조과정에서 실리카 등 금속 산화물 입자들을 수지에 첨가하면 여러 가지 기계적 성질들이 개선되는 것으로 알려져 있다 [38,39]. 3.2.2의 방법으로 제조된 폴리우레탄 수지의 기계적 성질을 개선하기 위하여 첨가제 CuO를 첨가하여 인장강도와 경도 등 수지의 기계적 성질에 미치는 영향을 조사하였다. 첨가제 CuO의 폴리우레탄 수지 내부에서의 분산 정도를 확인하기 위해서 전자현미경 분석을 시도하였다. 폴리올 PE-85E 100 g에 보강제 CuO를 2g 첨가하여 초음파를 1분간 가하여 분산시킨 후, MOCA 10g을 사용하여 제조한 PUR/CuO 복합재료의 단면을 전자현미경으로 분석한 결과를 Fig. 29에 나타냈다. Fig. 29를 보면, 검게 나타난 폴리우레탄 수지에 흰색의 반점들이 매우 균일하게 분포되어 있는 것을 알 수 있다. 그러나 초음파를 조사하지 않은 경우에는 CuO 입자들이 응집하여 덩어리 형태로 뭉쳐 있는 것을 확인 할 수 있었다. 흰색 반점들의 조성을 조사하기 위해서 배율을 키운 전자현미경 사진에서 EDS 분석을 시행한 결과 흰색 반점들은 구리인 것으로 나타났기 때문에(Fig. 30), 본 연구에서 제조된 CuO를 첨가한 PUR/CuO 복합재료 시편에는 보강제 CuO가 균일하게 분포되어 있다는 것을 알 수 있다.

첨가제 CuO의 첨가량이 PUR/CuO 복합재료의 인장강도에 미치는 영향을 조사하여 그 결과를 Fig. 31에 나타냈다. Fig. 31을 살펴보면, CuO의 첨가량이 2g까지는 인장강도가 증가하다가 그 이후에는 CuO의 첨가량이 증가하더라도 인장강도는 거의 일정하게 됨을 알 수 있다. 이러한 결과는 고분자 재료에 카본블랙과 같은 첨가제를 첨가하면 첨가제가 고분자사슬 사이에 약

한 공유결합을 갖는 가교역할을 하여 인장강도 및 탄성을 증가 시킨다는 결과와 일치 하였다[87].

인장강도의 경우, CuO의 함량이 2g이 될 때까지는 CuO의 함량에 따라 급속히 증가하지만, 그 이상의 영역에서는 CuO의 첨가량이 증가하여도 인장강도에는 거의 영향이 없는 것으로 나타났다.

첨가제 CuO의 첨가량에 따라 제조되는 PUR/CuO 복합재료의 경도 (Shore D) 변화를 조사한 결과는 Fig. 32에 나타났다. Fig. 32를 보면, PUR/CuO 복합재료의 경도는 보강제 CuO의 첨가량이 증가함에 따라 지속적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 이상의 결과를 종합하여 고려해보면 폴리우레탄 수지 제조시 첨가되는 첨가제인 CuO가 폴리우레탄의 기계적 성질을 증가 시키는 것을 알 수 있다. 또한 CuO는 외부오염물질 부착 방지 기능을 가지고 있어 해수에 직접 노출되는 부분에 사용 시 외부오염물질의 부착을 방지 할 수 있을 것으로 기대 된다.

CuO 입자크기가 인장강도 및 경도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 PE-85E(Polyol) 100g에 첨가제 CuO 2g을 첨가하고 초음파를 1분간 조사 한 후, 경화제 MOCA 10g을 사용하여 PUR/CuO 복합재료를 제조할 때 첨가제의 입자크기를 50nm에서 47,000nm(47 μ m)로 변화시켜 PUR/CuO 복합재료의 인장강도에 미치는 영향을 조사한 결과를 Fig. 33에 나타났다. Fig. 33을 보면 CuO의 입자크기가 증가할수록 인장강도는 증가하는 경향을 나타냈다. 이러한 결과는 입자크기가 증가 할수록 고분자 사슬 사이에서 가교결합이 잘 형성되어 인장강도가 증가 된 것으로 판단된다. Fig. 34를 보면 경도의 경우는 CuO의 입자크기가 증가할수록 지속적으로 증가 하였다.

경화시간이 인장강도 및 경도에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 혼합액

을 만드는 조건(PE-85E(Polyol) 100g, CuO 2g, MOCA 10g, 초음파 1분)에서 혼합액을 제조한 후 PUR/CuO 복합재료의 경화시간을 6시간에서 25시간으로 변화시킨 결과를 Fig. 35와 Fig. 36에 나타냈다. Fig. 35를 보면, 인장강도는 경화시간이 증가 할수록 증가하였다. 이러한 결과는 경화시간이 증가 할수록 고분자 사슬사이의 가교결합이 증가하는 것과 일치하였다.

Fig. 36을 보면, 경도의 경우는 경화시간이 증가 할수록 증가하지만 18시간 이후에는 거의 영향이 없는 것으로 나타났다.



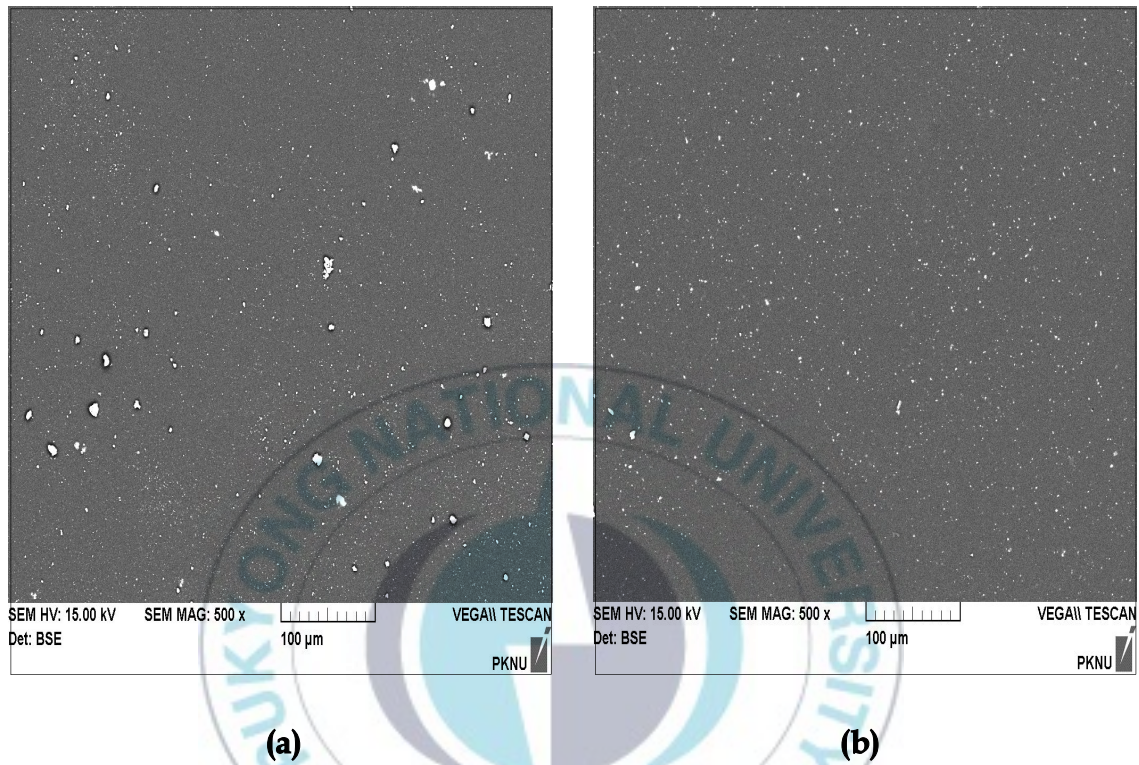


Fig. 29. SEM analysis of polyurethane resin reinforced with CuO particles ;

(a) Before ultrasonic treatment (b) After ultrasonic treatment

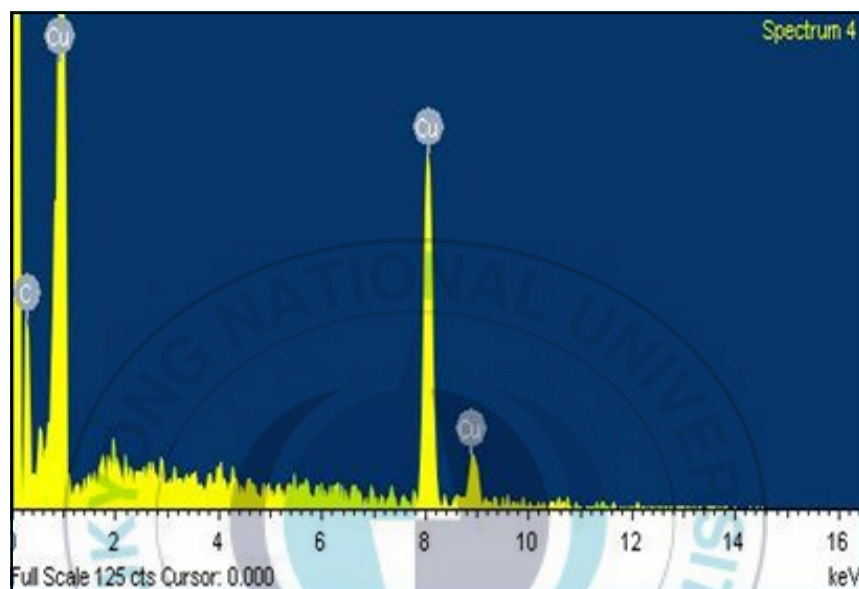


Fig. 30. EDS analysis of polyurethane resin reinforced with CuO particles

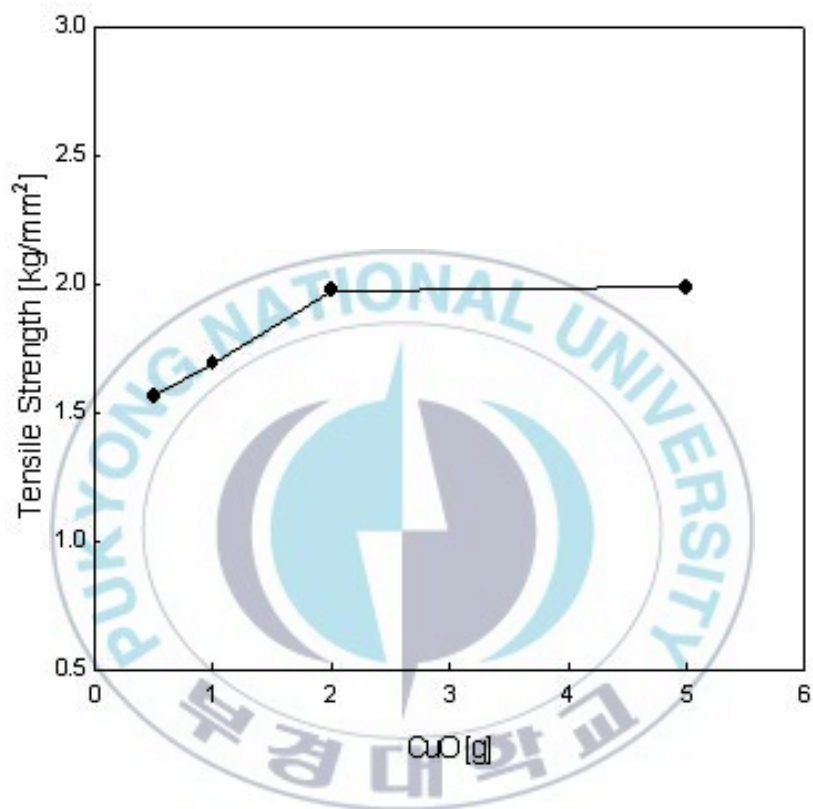


Fig. 31. Effect of CuO content on the tensile strength of PUR/CuO composites

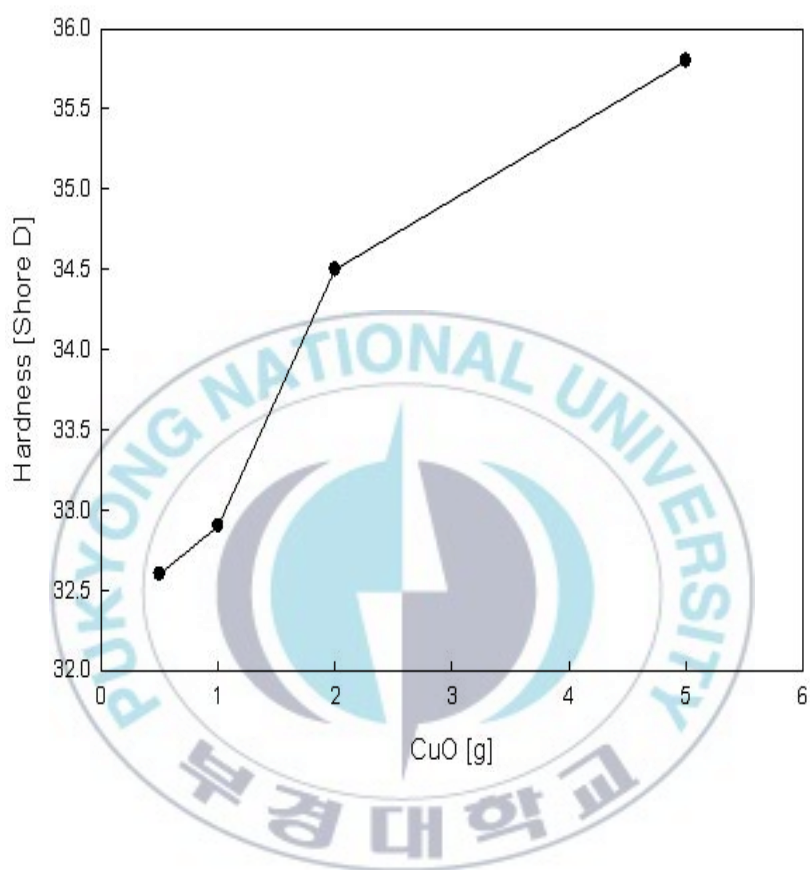


Fig. 32. Effect of CuO content on the hardness(Shore D) of PUR/CuO composites

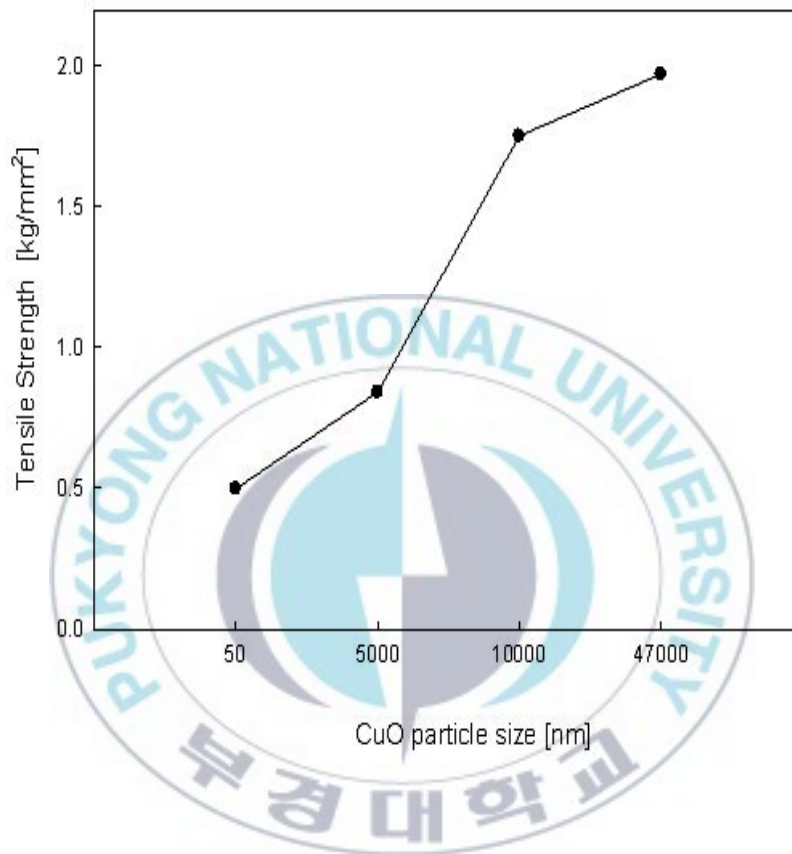


Fig. 33. Effect of CuO particle size on the tensile strength of PUR/CuO composites

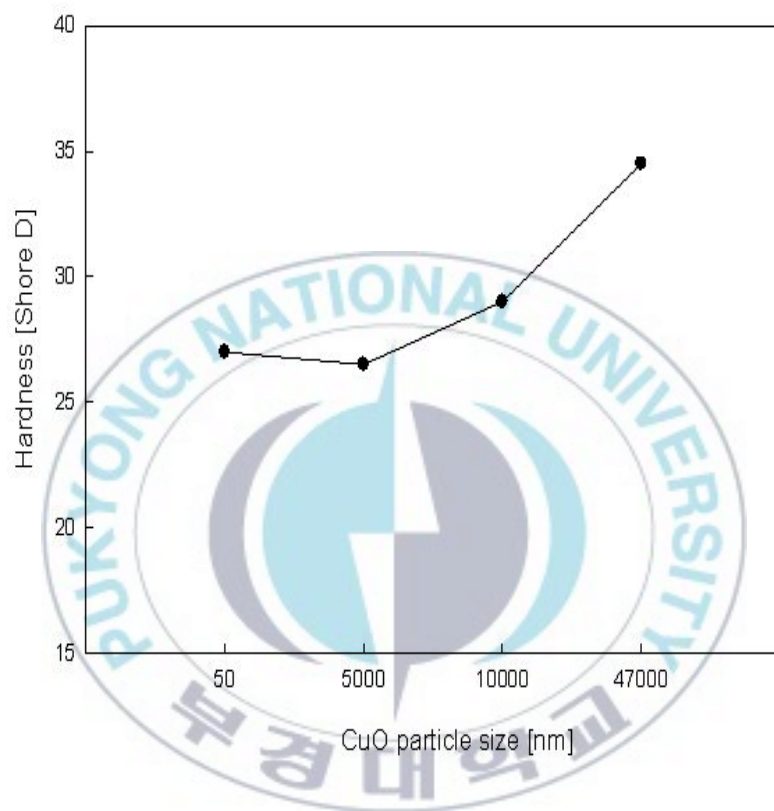


Fig. 34. Effect of CuO particle size on the hardness(Shore D) of PUR/CuO composites

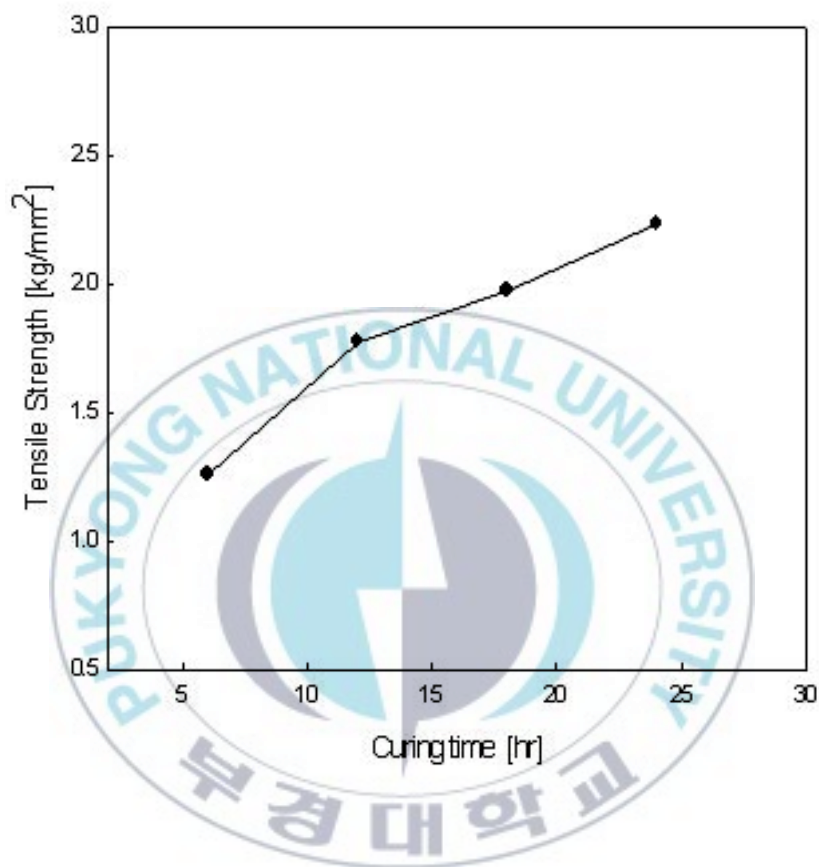


Fig. 35. Effect of curing times on the tensile strength of PUR/CuO composites

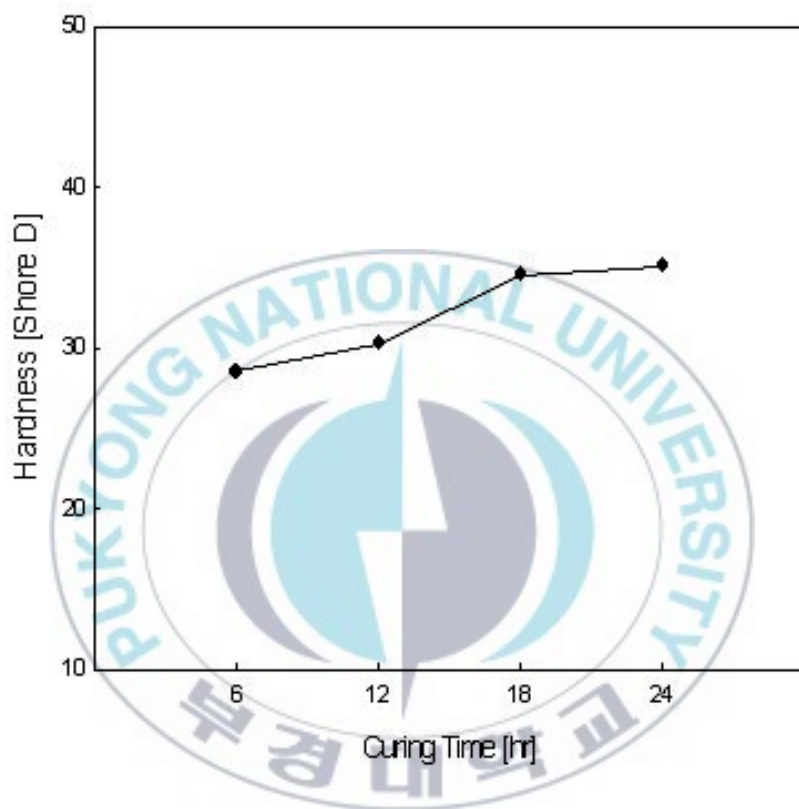


Fig. 36. Effect of curing times on the hardness(Shore D) of PUR/CuO composites

4.2.3. 첨가제 종류에 따른 영향

첨가제 종류가 인장강도와 경도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 수지는 동일하지만 다른 종류의 첨가제를 사용하여 복합재료를 제조하였다. 동일한 조건((PE-85E, Polyol) 100g, 첨가제 2g, MOCA 10g, 초음파 1분)에서 첨가제 CuO, SiO₂, CaO를 동일한 양인 2g을 첨가하여 혼합액을 만들어 복합재료를 제조하였다. 즉 PUR/CuO, PUR/SiO₂, PUR/CaO 복합재료를 제조하여 인장 시험을 해하여 얻은 결과를 Fig. 37에 나타냈다. Fig. 37을 보면, 인장강도는 CuO가 가장 높았고 SiO₂ 및 CaO는 비슷한 강도를 나타냈다. 이러한 결과는 고분자 사슬사이에서 형성되는 가교결합이 첨가된 보강제의 입자모양과 비표면적에 영향을 받은 것으로 추측 된다. Fig. 38은 첨가제의 종류에 따른 경도의 차이를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 첨가제가 CuO인 경우가 경도가 가장 높게 나타났으며, 첨가제가 SiO₂인 경우가 가장 낮은 경도를 나타냈다.

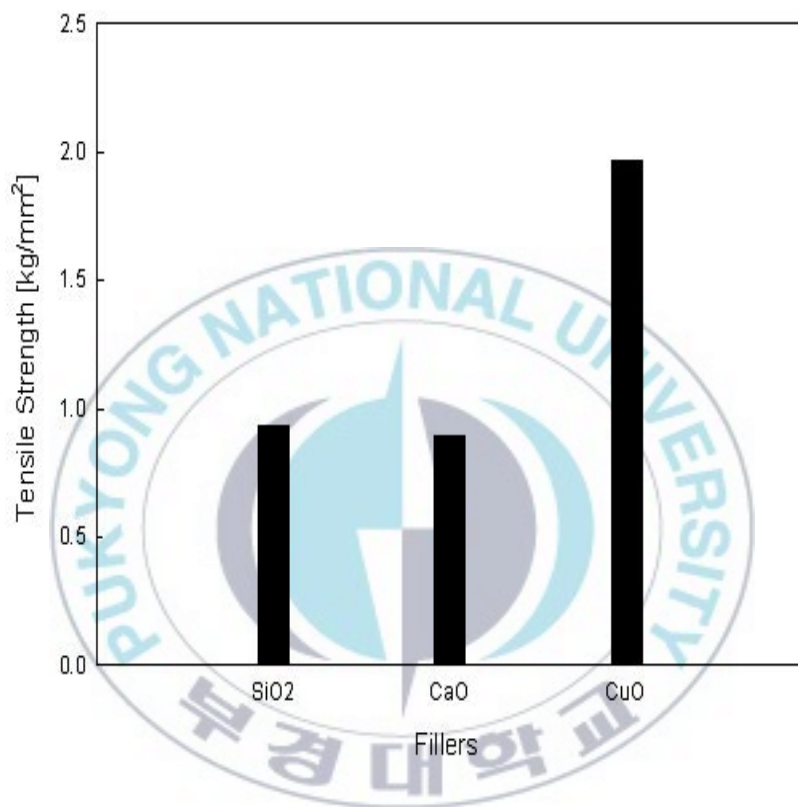


Fig. 37. Effect of fillers on the tensile strength

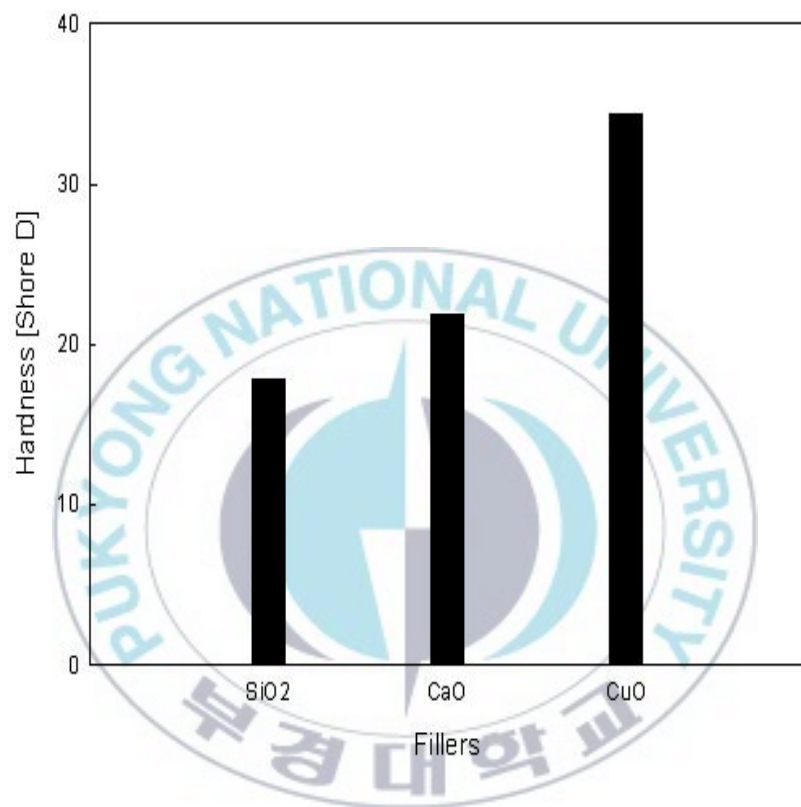


Fig. 38. Effect of filler on the hardness(Shore D)

5. 결 론

PTFE/Cu와 PUR/CuO 복합재료를 선박기계용 실링 소재로 사용하기 위하여 연구를 수행하였다. PTFE/Cu 복합재료는 초임계 이산화탄소를 이용하여 제조하였고, PUR/CuO 복합재료는 초음파를 이용해 제조하였다. 제조된 복합재료에 대하여 윤활, 마찰, 마모 시험, 인장 시험 그리고 경도시험을 행하여 얻어진 결론은 다음과 같다.

- 1) PTFE/Cu 복합재료의 최적 함침조건은 120°C , $163\text{kg}/\text{cm}^2$ 이고 함침평형시간은 50시간, 그리고 환원조건은 230°C , $255\text{kg}/\text{cm}^2$ 이었다.
- 2) PTFE/Cu 복합재료에 대한 마찰 및 마모 시험결과 내마모성이 약 80N, $0.88\text{m}/\text{s}$ 조건에서 순수 PTFE 보다 약 3.0배 향상되었다.
- 3) 열분석 실험 결과 폴리우레탄 수지는 260°C 에서 분해가 일어나기 시작하여 500°C 부근에서 완전히 탄화되었다.
- 4) 폴리올 100g에 첨가제 CuO를 2g 첨가하여 초음파를 1분간 가하여 분산시킨 후, MOCA 10g을 사용하여 PUR/CuO 복합재료 제조하면 CuO가 복합재료 내부에 균일하게 분포되는 것을 알 수 있었다.
- 5) PUR/CuO 복합재료의 인장강도는 경화제 MOCA 함량 증가에 따라 전반적으로 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한 경도도 MOCA의 첨가량이 증

가하면 크게 증가하는 것으로 나타났다.

- 6) PUR/CuO 복합재료에서 첨가제 CuO의 첨가량이 증가하면 인장강도는 CuO의 함량이 2g이 될 때까지는 급속히 증가하지만, 그 이상의 영역에서는 거의 영향 없는 것으로 나타났다. 그러나 경도는 CuO의 함량에 따라 증가하는 것으로 나타났다.
- 7) CuO의 입자크기가 증가할수록 PUR/CuO 복합재료의 인장강도 및 경도는 증가하였다.
- 8) PUR 수지에 첨가제를 달리하여 복합재료를 제조한 경우 인장강도와 경도는 CuO를 첨가제로 사용한 경우 가장 높았고, SiO₂와 CaO는 서로 비슷하였다.
- 9) 경화시간이 증가할수록 인장강도는 증가하였으며, 경도는 18시간 이후에는 거의 변화가 없었다.

References

1. C. H. Hwan, S. W. Song, B. U. Nam, B. J. Cha and B. J. Kim(2006), "Preparation of Poly-DCPD/Silicate Nanocomposites and Their Physical and Mechanical Properties", *Poly. of Kor.*, **30**, pp. 311-317.
2. G. Galgali, C. Ramesh and A. Lele(2001), "A rheological study on the kinetics of hybrid formation in polypropylene nanocomposites", *Macromolecules*, **34**, pp. 852-858.
3. Defeng Wua, Chixing Zhoua, Xie Fana, Dalian Maob and Zhang Bianb(2005), "Linear rheological behaviour and thermal stability of poly(butylene terephthalate)/epoxy/clay ternary nanocomposites", *Polymer Degradation and Stability*, **87**, pp. 511-519.
4. Naoki Hasegawa and Arimitsu Usuki(2004), "Silicate layer exfoliation in polyolefin/clay nanocomposites based on maleic anhydride modified polyolefins and organophilic clay", *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, pp. 464-470.
5. R. J. Plunkett(1941), "Tetrafluoroethylene Polymers", *USP No.* 2,230,654.
6. K. Nishiwaki and M. Katou(1999), "Fluoric/acrylic Composite Polymer Particles", *Colloids and Surf.*, **150**(1-3), pp. 317-320.
7. B. Ameduri and B. Boutevin(1999), "Use of Telechelic Fluorinated Diiodides to Obtain Well-defined Fluoropolymers", *J. Fluorine Chem.*, **100**(1-2), pp. 97-116.
8. S. M. Mokhtar, S. M. Abd-Elaziz and F. A. Gomaa(2010), "Synthesis Characterizations and Properties of A New Fluoromaleimide Polymer",

- J. Fluorine Chem.*, **131(5)**, pp. 616-620.
9. K. Othmer(1984), "Encyclopedia of Chemical Technology", *Wiley-Interscience*, **26**, pp. 875.
 10. T. A. Blanchet and F. R. Kenedy(1991), "Effects of oscillatory speed and mutual overlap on the tribological behavior of PTFE and selected PTFE based self lubricating Composite", *Tribol. Trans.* **34**, pp. 327-334.
 11. T. A. Blanchet and F. R. Kenedy(1992), "Sliding wear mechanism of PTFE and PTFE composites", *Wear*, **152**, pp. 229-243.
 12. W. G. Sawyer and K. D. Freudenberg(2003), "A Study on the friction and wear behavior of PTFE filled with alumina nano-articles", *Wear*, **254**, pp. 573-580.
 13. B. Bhushan and L. Winn(1981), "Material Study for Advanced Stern Tube Lip Seal", *STLE Trans.*, pp. 410-422.
 14. H. Kume(1980), "Failure of Stern Tube Seals", *J. of Nippon Kaiji Kyokai*, **173**, pp. 188-192.
 15. Y. Tomono, H. Tanoue and S. Shiomi(1983), "Stern Tube Oil Sealing", *J of the Marine Eng. Soc. in Japan*, **18(2)**, pp. 117-120.
 16. T. Larsen, T. L. Anderson and E. Vigild(2008), "Changes in the tribological behavior of an epoxy resin by incorporating CuO nano particles and PTFE micro particles", *Wear*, **265**, pp. 203-213.
 17. Macrotech Polyseal, Inc(1973), "MPI", PP. 15-20.
 18. Yijin Shi, Xin Feng and Xiaohua Lu(2008), "The effect of surface modification on the friction and wear behavior of carbon nano fiber

- filled PTFE composites", *Wear*, **264**, pp. 934-939.
19. Qianquian and Cheng Xian Hua(2007), "Friction and wear of rare earths modified carbon fibers filled PTFE composites under dry sliding condition", *Applied Sur. Sci.*, **253**, pp. 9000-9006.
20. J. J. Watkins and T. J. McCarthy(1995), "Polymer/Metal Nanocompos Synthesis in Supercritical CO₂", *Chem. Mater.*, **7**, pp. 1991-1994.
21. Y. Z. Kim, S. H. Eum and Y. H. Kim(1999), "Effects of Additives on the Friction and Wear Properties of PTFE Composites", *Proceedings of the Korean Society for Composite Materials Conference*, pp. 88-94.
22. J. T. Kim(2010), "Synthesis and Characterization of Cu-PTFE Composites with Enhanced Tribology Properties using Supercritical Impregnation Process", *PKNU doctoral dissertation*, pp. 30-76.
23. S. N. Hwahg(2003), "Development Trend of Functional Composites", *Kor. Institute of Sci. & Tech.*, pp. 1-2.
24. S. Y. Bak(1995), "Metal-ceramic Composites", *J. of Kor. Cera. Soc.*, **10(1)**, pp. 24-38.
25. M. S. Cho and Y. K. Lee(2006), "Polymer Nanocomposites Using Nano Clay", *Prospectives of Indus. Chem.*, 9(6), pp. 22-35.
26. C. R. Choe(2013), "Nanocarbon Polymer Composites", *Composites Research*, 26(3), pp. 147-154.
27. S. K. Jeoung, J. U. Ha, Y. K. Ko and S. K. Son(2013), "Study on Properties of CFRP binding with the Themoset Polymer", *KASE*, pp. 1638.

28. J. S. Dheon, S. Y. Kim and Y. T. Im(1999), "Predictive Model for Fiber Distribution in Compression Molded Plate of Thermoset Composite Materials", *The Kor. Soc. of Mech. Eng.*, **23(1)**, pp. 119-129.
29. T. W. Kim, E. J. Jun and W. I. Lee(1988), "The Impregnation of Thermoplastic Resin into a Unidirectional Fiber Bundle", *Kor. Insti. of Mach. & Mater.*, **18**, pp. 163-168.
30. I. J. Shin, J. H. Park and D. J. Lee(2001), "Studies of Fracture Behaviors Depending on the Manufacturing Conditions of Rapid Consolidated Thermoplastic Composites", *The Kor. Soc. of Mech. Eng.*, pp. 293-300.
31. DuPont Fluoroproducts(1994), "Teflon PTFE fluoro-polymer resin processing guide for fine powder resin", *Tech. Bulletin, DE*.
32. H. H. Shin, O. K. Kwon, K. H. Lee and B. H. Kim(1996), "Effects of Composition Ratio and Temperature on Friction and Wear of PTFE-Polyimide Composites", *J. of KSTLE*, **13(3)**, PP. 55-62.
33. J. C. Lee, Y. S. Lee and K. R. Ha(2010), "Study on the Oil Seal Application Using Polytetrafluoroethylene Composites", *Elastomers & Composites*, 45(1), pp. 23-39.
34. J. H. Saunders and K. C. Frish(1962), "Polyurethanes Chemistry & Technologt", *New York*, pp. 980-991.
35. C. Hepburn(1992), "Polyurethanes Elastomers", *Elsevier Science*, pp. 850-861.
36. H. J. Jeon, K. S. Kim, B. N. Seong and B. H. Jo(1986), "The Physical

- and Chemical Dictionary”, Beop-Gyong Co, pp. 1317.
37. Kirk Othmer(1984), “Encyclopedia of Chemical Technology”, Wiley Interscience, **11**, PP. 98.
38. J. D. Lee and H. T. Cho(1992), “Effect of Composition and Polymerization Rate on the Structure and Properties of Polyurethane/Polystyrene IPN(I)”, *J. Kor. Fiber Soc.*, **29(8)**, pp. 79.
39. D. H. Kim, O. J. Kwon, S. R. Yang, J. S. Park and B. C. Chun(2007), “Structure, Thermal, and Mechanical Properties of Polyurethane Foams Prepared with Starch as the main Component of Polyol”, *Fibers and Polymers*, **8(2)**, pp. 155.
40. D. H. Kim, O. J. Kwon, S. R. Yang and J. S. Park(2007), “Preparation of Starch-based Polyurethane Films and Their Mechanical Properties”, *Fibers and Polymers*, **8(3)**, pp. 249.
41. S. I. Lee, D. B. Kim, J. H. Sin, Y. S. Lee and C. W. Nah(2007), “Polyurethane/silica Composites, Prepared Via in-situ Polymerization in the Presence of Chemically Modified Silicas”, *J. Ind. Eng. Chem.*, **13(5)**, pp. 786.
42. M. G. Hong, Y. T. Shin, J. J. Choi, W. K. Lee, G. B. Lee, B. W. Yoo, M. G. Lee and K. C. Song(2010), “Preparation of Silylated Waterborne Polyurethane/Silica Nanocomposites Using Colloidal Silica”, *Kor. Chem. Eng. Res.*, **48(5)**, pp. 561.
43. J. Y. Kwon, M. M. Rahman and H. D. Kim(2006), “Preparation and Properties of Crosslinkable Waterborne Polyurethanes Containing

- Aminoplast - Effect of Curing Condition", *Fibers ad Polymers*, **7(2)**, pp. 95.
44. D. R. Kang(2012), "Preparation and Characterization of Lightweight Fillers and Inorganic Flame Retardants are Added Polyurethane Composite Foam", *J. Kor. Academia-Industrial Cooperation Soc.*, **13(3)**, pp. 955.
45. M. J. Kang, M. S. Han, Y. H. Kim and W. Y. Kim(2009), "Study on the Rigid Polyurethane with Various Types of Additives", *The Poly. Soc. of Kor. research paper abs.*, **209**, pp. 41.
46. J. S. Ko(2012), "Crosslinking reaction system of polymers", *J. of Kor. Oil Chem. Soc.*, **29(1)**, pp. 19-32.
47. S. P. Parker(1993), "McGraw-Hill encyclopedia of chemistry; Graphite", New York, pp. 455-459.
48. H. O. Choi(2012), "The Effect of additives on the Mechanical Properties of Rigid Polyurethane", *PKNU master'sl dissertation*, pp. 19-22.
49. Y. Tanabe and E. Yasuda(1991), "Science and Application of New Carbon", *The Jap. of Ceram. Soc.*, **99(10)**, pp. 1069.
50. www.substech.com., "General information about graphite ; graphite structure".
51. C. H. Yoon, I. H. Lee, C. T. Cho and K. H. Chae(1996), "The Study on the Optimum Loading of Carbon Black for the Different Kind of Rubber Compounds", *J. of Kor. Ind. & Eng. Chem.*, **7(3)**, pp. 565-572.
52. U. H. Huh(2006), "Annually Report : Application prospect and

- development trend of glass fiber”, *RIST*, pp. 1-3.
53. Y. Z. Wan, Y. L. Wang, H. L. Dong and G. X. Cheng(2001), “Effect of Fiber on Volume Fraction, Hot Pressing Parameters and Alloying Elements on Tensile Strength of Carbon Fiber Reinforced Copper Matrix Composite Prepared by Continuous Three-step Electrodeposition”, *Mater. Sci. & Eng.*, **288**, pp.26-33.
 54. M. K. Seo and S. J. Park(2010), “The Carbon fiber production method and applications”, *Poly. Sci. & Tech.*, **21(2)**, pp. 130-140.
 55. Ministry of Education(2011), “ReSET Program Report : The latest applications and trends of the carbon fiber”, *Nov.*, pp. 3-5.
 56. O. Muth, Th. Hirth and H. Vogel(2000), “Polymer modification by supercritical impregnation”, *J. Supercrit. Fluids*, **17**, pp. 65-72.
 57. Ministry of Education(2011), “ReSET Program Report : The latest applications and trends of the carbon fiber”, *Nov.*, pp. 9.
 58. Taira Fujita and Kiyoshi Imamura(1989), “The Ullmann Reaction of Bromamic Acid”, *Sumitomo Chem.*, **2**, pp. 43-54.
 59. D. Y. Shin, C. Y. Sim, B. K. Koo and D. Y. Park(2013), “Effect of Deposition Conditions on Properties of Cu Thin Films Electrodeposited from Pyrophosphate Baths”, *J. of Kor. Electr. Soc.*, **16(1)**, pp.19-29.
 60. S. J. Park, H. J. Kim, and D. J. Kim(2014), “Nitrogen Monoxide Gas Sensing Properties of CuO Nanorods Synthesized by a Hydrothermal Method”, *Kor. J. Mater. Res.*, **24(1)**, pp. 19-24.
 61. S. D. Yoon and H. S. Byun(2012), “Application of Separation

- Technology and Supercritical Fluids Process", *Clean Tech.*, **18(2)**, pp. 123-143.
62. C. F. Kirby and M. A. McHugh(1999), "Phase Behavior of Polymers in Supercritical Fluids Solvents", *Chem. Rev.*, **99(2)**, pp. 565-602.
63. A. I. Cooper(2000), "Polymer Synthesis and Processing Using Supercritical Carbon Dioxide", *J. Mater. Chem.*, **10(2)**, pp. 207-234.
64. S. Diankov, D. Barth, A. Vega-Gonzalez, I. Pentchev and P. Subra-Paternault(2007), "Impregnation isotherms of hydroxybenzoic acid on PMMA in supercritical carbon dioxide", *J. Supercrit. Fluids*, **41**, pp. 164-172.
65. M. Kojima, S. Kohjiya and Y. Ikeda(2005), "Role of supercritical carbon dioxide for selective impregnation of decrosslinking reagent into isoprene rubber vulcanizate", *Polymer*, **46**, pp. 2016-2019.
66. C. Elvira, A. Fanovich, M. Fernández, J. Fraile, J. S. Román and C. Domingo(2004), "Evaluation of drug delivery characteristics of microspheres of PMMA-PCL-cholesterol obtained by supercritical-CO₂ impregnation and by dissolution-evaporation techniques", *J. Controlled Release*, **99**, pp. 231-240.
67. S. Üzer, U. Akman and Ö. Hortaçsu(2006), "Polymer swelling and impregnation using supercritical CO₂: A model-component study toward producing controlled-release drugs", *J. Supercrit. Fluids*, **38**, pp. 119-128.
68. J. Gregorowicz(2005), "Adsorption of eicosane and 1, 2-hexanediol

- from supercritical carbon dioxide on activated carbon and chromosorb", *Fluid Phase Equilib.*, **238**, pp. 142-148.
69. V. N. Bagratashvili, L. D. Bogomolova, V. I. Gerasimova, V. A. Jachkin, N. A. Krasil'nikova, A. O. Rybaltovskii and S. I. Tsypina(2004), "Doping of nanoporous glasses by supercritical fluid impregnation of β -diketonate Cu", *J. Non-Cryst. Solids*, **345 & 346**, pp. 256-259.
70. C. Domingo, J. García-Carmona, M. A. Fanovich, J. Llibre and R. Rodríguez-Clemente(2001), "Single or two-solute adsorption processes at supercritical conditions: an experimental study", *J. Supercrit. Fluids*, **21**, pp. 147-157.
71. T. T. Ngo, C. L. Liotta, C. A. Eckert and S. G. Kazarian(2003), "Supercritical fluid impregnation of different azo-dyes into polymer: in suit UV/Vis spectroscopic study", *J. Supercrit. Fluids*, **27**, pp. 215-221.
72. J. Von Schnitzler and R. Eggers(1999), "Mass transfer in polymers in a supercritical CO₂-atmosphere", *J. Supercrit. Fluids.*, **16**, pp. 81-92.
73. A. R. Berens, G. S. Huvard, R. W. Korsmeyer and F. W. Kunig(1992), "Application of Compressed Carbon dioxide in the incorporation of Additives into Polymers", *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, pp. 231-242.
74. V. K. Popov, V. N. Bagratashvili, A. P. Krasnov, E. E. Said-Galiyev, L. N. Nikitin, O. V. Afonicheva and A. D. Aliev(1998), "Modification of tribological properties of polyarylate by supercritical

- fluid impregnation of copper(II) hexafluoroacetylacetonate", *Tribol. Lett.*, **5**, pp. 297-301.
75. www.yjcorp.co.kr., "Dispersion of ultrasonic".
76. J. H. Lee, S. J. Lee, S. W. Choi and J. H. Byun(2007), "Quantitative Evaluation of Delamination in CFRP USING LASER-bASED uLTRASOUND", *J. of the Kor. Soc. for Precision Eng.*, **24(11)**, pp. 29-36.
77. D. K. Oh, D. K. Lee, G. M. Kang, C. H. Ryu and J. K. Noh(2014), "Comparative Study of Rules of ISO 12215 and International Classification Society for Structural Design of CFRP Cruise Boat", *J. of Ocean Eng. Tech.*, **28(1)**, pp. 77-84.
78. H. K. Choi and S. Y. Kwon(2010), "A Study on the Structural Strength Assessment of FRP Composites Boat", *J. of the Kor. Ship Safety Tech. Authority*, **28**, pp. 46-63.
79. Y. H. Joe(2005), "Dispersion of Carbon Nanotube", *KISTI*, pp. 6-8.
80. S. C. Tjong(2007), "Novel Nanoparticals-Reinforced Metal Matrix Composites with Enhanced Mechanical Properties", *ADVANCED ENGINEERING Materials*, **9(8)**, pp.639-652.
81. A. F. Lagalante, B. N. Hansen and T. J. Bruno(1995), "Solubilities of Copper(II) and Chromium(III) β -Diketonates in Supercritical Carbon dioxide", *Inorg. Chem.*, **34**, pp. 5781-5785.
82. S. M. Howdle, J. M. Ramsay and A. I. Cooper(1994), "Spectroscopic Analysis and in Situ Monitoring of Impregnation and Extraction of Polymer Films and Powders Using Supercritical Fluids", *J. Polym. Sci.*,

- 32**, pp. 541-549.
83. K. T. Lim, G. H. Subban, H. S. Hwang, J. T. Kim, C. S. Ju and K. P. Johnston(2005), "Novel Semiconducting Polymer Particles by Supercritical Fluid Process", *Macromol. Rapid Commun.*, **26**, pp. 1779 - 1783.
84. D. Kim, J. Sauk, J. Byun, K. S. Lee and H. Kim(2007), "Palladium composite membranes using supercritical CO₂ impregnation method for direct methanol fuel cells", *Solid State Ionics*, **178**, pp. 865-870.
85. E. Said-Galiyev, L. Nikitin, R. Vinokur, M. Gallyamov, M. Kurykin, O. Petrova, B. Lokshin, I. Volkov, A. Khokhlov and K. Schaumburg, (2000), "New chelate Complexes of Copper and Iron : Synthesis and Impregnation into a Polymer Matrix from Solution in Supercritical Carbon Dioxide", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, pp. 4891-4896.
86. Z. Z. Zang, Q. J. Xue, W. M. Liu and W. C. Shen(1997), "Friction and wear properties of metal powder filled PTFE composites under oil lubricated conditions", *Wear*, **210**, pp. 151-156.
87. Harry R. Allcock and James E. Mark(2004), "Contemporary Polymer Chemical", *SciTech*, pp. 681.