

섬유의 개질효과가 탄소섬유강화 고강도 열가소성 복합재료의 계면특성에 미치는 영향 : 2. Polypropylene계 Matrix용 표면 개질제의 흡착 및 계면특성

문창권 · 엄윤성 · 조현혹* · 윤종선** · 이장우** · 박천욱**
부산수산대학교 재료공학과 · *부산대학교 섬유공학과 · **부산대학교 고분자공학과
(1992년 2월 13일 접수)

The Effect of Surface Modification of Fiber on the Interfacial Characteristics of High Strength Carbon Fiber/Thermoplastic Composites: 2. Adsorption Behavior of Surface-Modifiers on Fiber and Characteristics of Interface in Composites with Polypropylene Matrix

C. K. Moon, Y. S. Um, H. H. Cho,* J. S. Yoon,** J. O. Lee,** T. W. Park**
Dept. of Materials Sci. and Eng., Pusan National Fisheries Univ., Pusan 608-737, Korea
**Dept. of Textile Eng., Pusan National Univ., Pusan 609-735, Korea*
***Dept. of Polymer Sci. and Eng., Pusan National Univ., Pusan 609-735, Korea*
(Received February 13, 1992)

요약 : 탄소섬유(CF)표면개질용으로 합성된 수분산성 및 비수분산성 isotactic polypropylene-polyacrylamide graft polymer(IPP-g-PAAm)가 CF에 흡착하는 거동을 규명하기 위하여, 처리시간, 처리 온도, 처리용액의 농도 및 pH, graft polymer(GP)합성시의 유화제의 량등에 따른 CF에의 흡착량을 검토하였다. 그리고 이들 GP의 흡착량이 계면접착강도에 미치는 영향을 검토하기 위하여 pull-out 시험용 시험편을 만들어 처리시간과 유화제의 량에 따른 계면전단강도의 변화를 측정하였으며, 편광현미경을 이용하여 계면조직의 transcrystallinity를 관찰하였다. GP의 흡착량은 GP의 농도, 처리 시간, 처리온도 및 GP중합시의 유화제의 량에 크게 의존하였고, 일정 범위내에서 GP의 흡착량이 많을수록 CF와 IPP수지간의 계면전단강도는 증가하였으며, 계면조직상에 나타난 transcrystallinity의 밀도가 클수록 계면전단강도는 증가하였다.

Abstract : The adsorption behavior of two types of graft polymers(GP), water-dispersible and toluene-soluble isotactic polypropylene-polyacrylamide graft polymer(IPP-g-PAAm), synthesized for the surface-modification of carbon fiber used for reinforcing isotactic polypropylene matrix has been examined through analysis of the effects of the treating time and temperature, and the pH value of the reaction system on the amount of the GP adsorbed on carbon fiber. In addition, fiber pull-out tests were made on carbon fibers treated with GP's prepared under varying treating times and emulsifier concentrations to investigate the effect of the adsorption amount of GP on the interfacial bond stre-

ngth between fiber and matrix, whose results have been confirmed by the observation of the interfacial microstructure(transcrystallinity) using polarizing microscope. From the present study it has been found that the amount of GP adsorbed on fiber was largely affected by the concentration of GP, treating time and temperature, and the amount of emulsifier upon graft polymerization, and that the increase in adsorption amount of GP resulted in the increase in density of the transcrystalline layer developed at the interface between fiber and matrix, and hence the increase in interfacial shear strength within the range of interest.

서 론

탄소섬유(CF)강화복합재료의 물성을 향상시키기 위하여 CF와 친화성이 있고 쉽게 화학적 결합이 가능한 표면처리제로 CF를 표면처리하면, 섬유와 matrix의 계면접착강도가 크게 향상되어, 복합재료의 성능을 향상시킬 수 있다.

Smitham 및 Napper¹는 유사하지 않은 polymer로 coating된 polymer가 polymer melt 속에 있을 때는 혼용성이 없으므로 불안정한 반면에, 화학적으로 친화성이 있는 고분자를 사용한 경우에는 안정하다고 보고하였다.

한편 Jencke²등이 1951년 흡착모델³에 관하여 보고한 이래 polymer adsorption에 관한 연구^{4~12}는 이미 많이 이루어져 있으나, 수용성 및 유용성 중합체로 구성된 graft polymer(GP)의 흡착에 대한 연구는 별로 보고된 바 없다.

앞서 저자들은 분자량 2만의 high density polyethylene(HDPE)에 acrylamide(AAm)를 inverse emulsion graft 중합법으로 graft 중합을 하여 toluene soluble GP 및 water dispersible GP를 얻었으며, 이들 GP를 각각 toluene용액 및 수분산용액에서 CF에 표면처리시켜 CF에 대한 GP의 흡착거동¹³ 및 GP가 섬유와 matrix의 계면강도¹⁴에 미치는 영향을 검토한 결과를 보고한 바가 있다.

본 연구에서는 전보¹⁵에서 합성한 수분산성 및 비수분산성 isotactic polypropylene-polyacrylamide graft polymer(IPP-g-PAAm)를 사용하여 CF의 흡착 거동에 미치는 여러가지 인자들의 영향을 조사하고 CF와 IPP수지와와의 계면전단강도 및 계면의 미세적인 조직을 관찰하였다.

실험 및 방법

시 료

본 연구에 사용된 탄소섬유(CF)는 Toray(JA-PAN)에서 생산되는 고강도 type(T-300 14K)의 미처리 섬유이며, 유기물과 기타 이물질의 영향을 없애기 위하여 아세톤에 1hr 세척한 후 80°C 에서 24hr 동안 건조시켜 사용하였다. 그리고 guage length 20 mm로 하여 측정된 CF의 인장강도는 $297 \pm 44 \text{ kgf/mm}^2$ 였다.

흡착거동과 CF처리에 사용한 표면처리제는 전보 15에서 합성한 IPP-g-PAAm 이며, 유화제를 0.01, 0.05, 0.2, 0.8ml사용하여 중합한 water dispersible graft polymer(WDGP)와 toluene soluble graft polymer(TSGP)를 사용하였다. 그리고 graft 중합용의 IPP와 계면전단강도 측정용의 matrix 수지로는 isotactic polypropylene(대한유화(주), MFI=35)을 사용하였다.

그래프트 공중합체의 흡착량 측정

80°C로 24hr 건조시킨 CF filament tow를 10cm씩 절단하여 5다발을 한 묶음으로 하여 WDGP는 수분산용액에서 TSGP는 toluene용액에서 여러 처리조건으로 처리한 후, 처리온도와 동일한 온도하에서 미리 설치된 교반기에서 500rpm으로 3분간 원심분리시켜 과잉의 GP수용액 및 toluene 용액을 제거한 후 80°C에서 24hr 건조시켜 CF중량의 증가량을 산출하였으며, 이와 같은 측정을 10회 실시하여 평균증가량을 흡착량으로 간주하였다.

계면전단강도 측정

섬유의 표면처리는 GP의 흡착상태를 검토하여 WDGP인 경우 50°C, 0.2wt% 수용액(pH 7)에 5~

섬유의 개질효과가 탄소섬유강화 고강도 열가소성 복합재료의 계면특성에 미치는 영향 : 2.

10분 처리한 후 170°C에서 30min동안 건조. 열처리를 하였으며, TSGP인 경우 87°C, 0.1wt% 용액에서 처리한 후 WDGP와 같은 조건으로 건조·열처리를 하였다. 건조. 열처리는 탄소섬유의 극성기와 polyacrylamide(PAAm)를 반응시키기 위해서이며, 건조·열처리후에 결합력이 약한 GP를 제거하기위해 95°C의 toluene용액에 10분간 처리하였다. 그리고 저자들이 보고한 바 있는 solution method^{14,16}는 toluene을 용매로 사용하여 섬유상에 IPP resin micro droplet을 성형시켜 pull-out 시험용으로 사용했으며 resin droplet은 완전한 용융상태인 220°C에서 1hr 유지후 공냉하였다.

CF와 IPP수지간의 계면접착강도측정에는 single fiber pull-out방법¹⁴을 사용하였다.

계면 조직 관찰

CF와 IPP수지간의 미시적인 계면조직은 pull-out 시험편과 동일한 온도조건으로 제작¹⁷하여 편광현미경(Olympus PMG3)을 이용하여 관찰하였다.

결과 및 고찰

Water Dispersible Graft Polymer의 흡착

처리시간의 영향 : Table 1은 유화제량이 0.05ml로 중합한 WDGP를 0.2wt% 수분산용액(pH 7)으로 50°C에서 5~120분 동안 흡착처리하여 얻어진 결과를 나타낸 것이다. GP흡착량은 10분까지는 급격히 증가하고 그 후는 완만하게 증가하다가 40분에서 최고의 흡착을 보이고, 그 이후는 오히려 감소하는 현상을 보이고 있다.

이들 GP들은 IPP 1분자당 흡착거점이 되는 많은 수의 branched PAAm를 가지므로 GP들의 흡착이 급격히 이루어지나, 처리시간이 길어짐에 따라 흡착된 GP중 anchoring되지 않은 branched PAAm들의 흡착이 계속 일어나서 GP 1분자당의 surface coverage가 커져서 일부 흡착 GP의 탈착을 초래하게 되어 처리시간이 길어지면 흡착량이 감소하는 것으로 생각할 수 있다.

처리온도의 영향 : Table 2는 유화제 량이 0.05

Table 1. Amount of GP Adsorbed on Carbon Fiber vs. Treating Time in Aq. Solution of WDGP

Treating Time (min)	Amount of Adsorption (mg/g)
5	0.087
10	0.370
20	0.375
30	0.390
40	0.417
60	0.170
90	0.156
120	0.188

Table 2. Amount of GP Adsorbed on Carbon Fiber vs. Treating Temperature of Aqueous Solution of WDGP

Treating Temperature (°C)	Amount of Adsorption (mg/g)
30	0.217
40	0.367
50	0.417
60	0.403
70	0.552
80	0.652
90	0.520
100	0.395

ml인 조건에서 중합한 WDGP를 0.2wt%의 수분산용액(pH 7)으로 하여 30°C에서 100°C까지 온도를 변화시키면서 40분간 흡착처리하여 얻어진 결과를 나타낸 것이다.

처리온도가 80°C이상에서는 흡착량이 감소하고 있음을 보이는데, 이것은 80°C이상의 고온에서는 colloid 입자의 해리에 의한 흡착축진보다는 흡착된 GP의 운동에너지에 의한 탈착이 우세하여 나타난 결과라고 사료된다.

처리용액의 농도의 영향 : Table 3은 유화제를 0.05ml사용하여 중합한 WDGP의 농도를 0.02wt%에서 1.0wt%까지 변화시킨 50°C 수분산성용액(pH 7)에서 40분간 처리하여 흡착량을 조사하여 그 결과를

Table 3. Amount of GP Adsorbed on Carbon Fiber vs. Initial Concentration of Aqueous Solution of WDGP

Initial Concentration (%)	Amount of Adsorption (mg/g)
0.02	0.120
0.05	0.185
0.1	0.339
0.2	0.417
0.3	0.503
0.5	0.492
1.0	0.701

Table 4. Amount of GP(mg/g) Adsored on Carbon Fiber vs. pH Value of Aqueous Solution of WDGP's Prepared at Various Emulsifier Concentrations

Amount of emulsifier(ml)	pH			
	0.01	0.05	0.1	0.8
3	0.275	0.299	0.182	0.345
4	0.332	0.207	0.367	0.787
5	0.459	0.250	0.373	0.885
6	0.202	0.400	0.335	0.791
7	0.234	0.484	0.390	0.897
8	0.201	0.404	0.610	1.096
9	0.179	0.253	0.484	1.541
10	0.208	0.296	0.457	1.639

나타낸 것으로, 용액속의 GP농도의 증가에 따라 CF 표면에 흡착량이 증가하고 있는 것을 알 수 있다.

이는 용액의 농도가 높은 경우는 Gibbs free energy 측면에서 GP가 용액내에서 불안정해지기 때문에 여러 분자들이 aggregate된 형태¹⁸로서 여러 곳에 다량 흡착하고 있기 때문으로 사료된다.

처리용액의 PH값의 영향: 유화제량을 달리하여 합성된 WDGP의 0.2wt% 수분산성용액의 pH를 3에서 10까지 변화시키면서 30°C에서 40분간 처리하여 그 흡착거동의 결과를 Table 4에 나타내었다.

Table 4에서 알 수 있는 바와 같이 유화제를 0.01 ml로 가장 적게 사용하여 합성한 WDGP는 pH 5부근에서 최고의 흡착량을 보이고 있다. GP중의 수용성 부분인 graft된 PAAm는 비이온성 고분자 응집제

이며 CF표면의 carboxyl기, carbonyl기, phenol성 및 중성 수산기와 친화력이 있어 GP가 CF에 쉽게 흡착할 수 있는 역할을 한다. PAAm의 유기물에 대한 응집의 pH의존성에 관하여는 Slater등¹⁹에 의하여 연구되었으며 대체로 PAAm와 같은 비이온성 응집제는 산성에서 음이온성 응집제보다 응집효과 및 flocculation의 강도가 강하다.

산성에서는 $-CONH_2$ 는 H^+ 와 결합하여 $-CONH_3^+$ ion을 형성하여 분산성이 향상되는 한편 carboxyl기 및 phenol성 수산기에서 생성되는 $-COO^-$ (carboxyl anion) 및 $-O^-$ (phenoxy anion)와의 정전기적 인력에 의하여 흡착력이 증가되나 지나치게 산성이 되면 $-COOH$ 및 $-OH$ 의 전리가 억제될 뿐만아니라 CF상에 동종의 cation생성이 촉진되어 반발력에 의하여 오히려 감소하는 현상을 나타낸다.

한편 GP colloid입자는 해리되어 GP분자로서 흡착하며, 용액에서 해리된 GP분자의 농도가 클수록 흡착량이 많아질 것이다. 따라서 흡착량은 GP colloid입자의 해리 및 CF표면의 극성기와 PAAm의 상태에 따라서 결정될 것으로 생각된다.

이와 같이 유화제를 0.01ml로 아주 적게 사용했을 때는 AAm수용액을 유화한 colloid입자 및 보다 큰 분산입자(이들은 많은 양의 AAm를 공급하여 긴 PAAm의 분지를 생성시켜, 생성된 GP가 물에 분산케 함)의 수가 적으며 IPP분자에 흡착되는 수가 적으므로 GP분자당의 분지도가 적으나, graft된 PAAm의 분자량이 커지며(유화제량에 관계없이 AAm conversion, PP conversion 그리고 WDGP 및 TSGP의 생성비율이 거의 일정¹⁵하므로) 이들 GP로 형성된 colloid입자의 core는 커지는 반면 입자표면의 PAAm의 surface density가 적으므로 입자의 해리에 대한 영향은 입자표면의 PAAm상호간의 작용이 서로 멀리 떨어져 있어서 거의 없고, pH값이 colloid의 해리에 미치는 영향이 적으므로 homoPAAm의 응집과 거의 같은 거동으로 흡착이 이루어지므로 (pH 4.6보다는 해리의 영향을 받아 다소 높은 값인) pH 5부근에서 최대 흡착량을 보인다.

한편 유화제량을 0.05ml 및 0.1ml첨가한 경우,

섬유의 개질효과가 탄소섬유강화 고강도 열가소성 복합재료의 계면특성에 미치는 영향 : 2.

유화제를 0.01ml사용한 경우에 비하여 유화한 입자수가 많아서 분지수가 많기 때문에 작은 입자의 colloid를 형성하여 분지간의 거리가 가까워지며, 산성에서는 분자간의 hydrogen bonding에 의한 분자쇄간의 인력이 작용하여 흡착에 앞서서 입자의 해리가 필요하다. 해리에는 이 인력의 파괴가 필요하며 colloid에서 해리되어 구속되지 않은 상태의 자유 GP분자의 생성이 잘 이루어지지 않기 때문에 흡착량이 줄어 들고 CF표면에 대한 PAAm의 흡착 및 colloid 입자의 해리와 같은 두 작용이 종합되어, 분지수가 보다 적을 때는 pH 7, 보다 많을 때는 pH 8의 약 alkali성에서 최대 흡착량을 보이고 있다.

또한 유화제를 가장 많이 사용한 0.8ml에서는 분지수가 최대이므로 pH에 의한 입자표면의 PAAm 상호작용에 대한 영향도 가장 크고 산성이나 중성에서는 hydrogen bonding에 의한 분지간의 가교가 있으므로 pH의 증가에 따라 가교현상이 감소하여 해리가 용이하게 되어 흡착량이 증가하다가 pH 8이상에서는 분지가 음으로 대전되어 동종의 정전기에 의하여 분자간의 반발력을 유발시키므로 해리가 보다 용이하게 되어 흡착량이 급격히 증가하여 pH 10에서 가장 많은 흡착량을 보이고 있다. pH 10이상에서는 acrylamide의 가수분해가 일어나므로 실험이 어렵다.

한편 유화제를 0.8ml사용한 경우는 유화입자수가 가장 많으며 분지수가 많으므로 colloid의 core가 적으며 구성하는 GP들의 해리가 용이하고, 흡착거점이 되는 분지수가 많으므로 모든 pH범위에서 다른 GP들에 비하여 흡착량이 많다.

Table 1, 2, 3, 4를 비교하면 탄소섬유에 WDGP의 흡착량은 GP농도, 처리시간, 처리온도 그리고 처리용액의 PH 및 중합시의 유화제량등에 관계하는 것을 알 수 있으며 처리온도와 처리농도가 일정하면 유화제량과 처리시간에 크게 의존하는 것을 알 수 있다.

Toluene Soluble Graft Polymer의 흡착

처리시간의 영향 : 유화제량을 0.1ml 사용하여 합성한 TSGP의 0.1wt% toluene용액에서 87°C에서 3~120분 동안 CF에 대하여 흡착처리하여 얻어진 결과를 Table 5에 나타내었다. 용액내에서의 GP흡

Table 5. Amount of GP Adsorbed on Carbon Fiber vs. Treating Time in Toluene Solution of TSGP

Treating Time (min)	Amount of Adsorption (mg/g)
3	0.060
5	0.068
10	0.155
15	0.216
20	0.241
30	0.433
40	0.359
60	0.202
90	0.148
120	0.154

착은 시간의 경과에 따라 급격히 증가하고 40분에서 최고의 흡착을 보이다가 그 이후는 오히려 감소하는 현상을 보이고 있는데, 이는 WDGP와 유사한 결과이나 흡착속도 및 탈착속도가 WDGP의 경우보다 크다.

유화제량의 영향 : graft 공중합 반응시 유화제량을 달리하여 생성된 TSGP의 0.2wt% toluene용액으로 87°C에서 1~30분 동안 흡착처리하여 얻어진 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1에서 알 수 있는 바와 같이 graft 중합시 유화제를 많이 사용한 TSGP일수록 최대흡착량이 크고 최대흡착량에 도달하는 시간이 짧게 나타나며 최대흡착 후 탈착이 일어나며 탈착속도가 빠름을 볼 수 있다.

중합시에 유화제량이 많을수록 AAm수용액을 유화한 입자가 많이 생기며 총입자표면적이 증가하여 연속상과의 접촉면적이 크게 되어 연속상에 대한 AAm의 공급이 원활히 되어 AAm의 oligo-radical 생성이 촉진되어 IPP상에 짧은 PAAm의 분지수를 많이 생기게 한다. 이와 같은 분지를 많이 가진 GP는 흡착거점으로 분지를 많이 가지며 toluene용액에서의 안정성이 낮기 때문에 짧은 시간에 많은 양이 흡착하며 최대흡착을 이룬 후는 이미 흡착한 TSGP의 분자중 미 anchoring된 분지들의 흡착이 계속 일어나

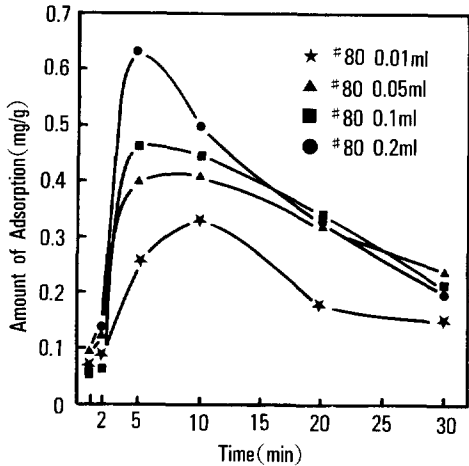


Fig. 1. Effect of treating time on the adsorption amount of TSGP's (graft copolymerized with various amounts of emulsifier) adsorbed on the carbon fiber treated with 0.2% toluene solution of GP at 87°C.

GP당의 surface coverage가 증가하여 인근 기흡착 GP의 탈착을 초래하여 흡착량의 감소를 일으키게 한 것으로 믿어진다.

처리온도의 영향 : Table 6은 유화제를 0.1ml 사용하여 중합한 TSGP의 0.1wt% toluene 용액에서 86°C부터 100°C까지 온도별로 20분간 CF를 처리하여 얻어진 결과를 나타낸 것으로, 온도에 따른 영향은 용액내에서 GP의 용해성과 관계가 있으며 석출온도인 85°C에 가까울수록 용액내에서 GP가 불안정하여 흡착량이 많아짐을 볼 수 있다.

처리농도의 영향 : Table 7은 0.1ml의 유화제를 사용하여 중합한 TSGP의 농도를 0.02wt%에서 0.4 wt%까지 변화시키면서 87°C에서 20분간 처리하여 흡착량을 조사한 결과를 나타낸 것으로, 농도가 높을수록 흡착량이 크게 나타났으며, 이는 WDGP의 경우와 유사한 결과이다.

계면전단강도

전술한 WDGP 및 TSGP의 CF에서의 흡착량은 특히 GP 중합시의 유화제량과 처리시간에 크게 의존하므로, 계면전단강도는 CF의 표면처리조건중 온도, 농도 및 pH(=7)는 일정하게 하고 inverse emulsion graft 중합시 사용한 유화제량에 따른 생성

Table 6. Amount of GP Adsorbed on Carbon Fiber vs. Treating Temperature in Toluene Solution of TSGP

Treating Temperature (°C)	Amount of Adsorption (mg/g)
86	0.292
87	0.241
90	0.166
92	0.133
94	0.145
98	0.090
100	0.050

Table 7. Amount of GP Adsorbed on Carbon Fiber vs. Initial Concentration in Toluene Solution of TSGP

Initial Concentration (%)	Amount of Adsorption (mg/g)
0.02	0.025
0.05	0.079
0.1	0.206
0.15	0.236
0.2	0.241
0.3	0.484
0.4	0.545

GP의 종류와 처리시간을 변화시켜서 검토하여 Table 8에 나타내었다. 처리시간을 5, 10분으로 한 것은 Table 1과 Fig. 1에서 알 수 있듯이 흡착량의 차이가 뚜렷하므로, 결과적으로 GP의 흡착량의 차이에 의한 계면전단강도의 변화를 뚜렷이 관찰할 수 있기 때문이다.

Table 8에서 WDGP의 경우 처리시간이 5분일 때 유화제의 양이 증가함에 따라 계면전단강도의 값이 미처리 경우에 접근하고 있는데, 이 이유는 유화제의 양이 많을 때에는 생성된 GP에 graft된 PAAm의 분지수가 증가하며, 이들 GP가 CF에 흡착하였을 때는 graft된 IPP의 CF에 대한 접촉점의 증가로 인하여 운동성이 억제되어, 결정화하기 어렵게 되어 matrix에 대한 유도결정능력이 저하되기 때문으로 사료된다.

섬유의 개질효과가 탄소섬유강화 고강도 열가소성 복합재료의 계면특성에 미치는 영향 : 2.

Table 8. The Effect of Surface Treatment of Carbon Fiber on Interfacial Strength^{a)} at Various Emulsifier Amounts and Treating Time

	Amount of emulsifier (ml)	Testing Time(min)			Remarks
		5	10	30	
		(kgf/mm ²)	(kgf/mm ²)		
WDGP	0.01	1.69± 0.24	2.20± 0.23	—	0.2%
	0.05	1.59± 0.23	2.05± 0.27	1.84± 0.24	50℃
	0.1	1.33± 0.16	1.50± 0.23	—	
	0.2	1.34± 0.18	1.46± 0.21	—	
	0.8	1.35± 0.18	1.42± 0.20	—	
TSGP	0.1	1.62± 0.32	1.52± 0.29	1.27± 0.24	0.1% 87℃

^{a)} The value of the interfacial strength corresponding to the untreated carbon fiber is 1.34± 0.22 kgf/mm²

한편 유화제의 량을 고정시키고 처리시간을 2배로 하였을 때 미처리 경우보다 계면전단강도의 값이 훨씬 증가하는데, 이 이유는 처리시간에 따라 많은 양의 GP가 흡착되어 CF표면에서 유도결정화를 유발할 수 있는 능력이 향상되었기 때문이라고 생각된다.

또한 TSGP의 경우에는 처리액의 농도가 0.1%임에도 불구하고 계면전단강도의 값이 같은 처리시간의 수분산성의 경우와 비슷한데, 이는 흡착조건이 WDGP의 경우(50℃)에 비하여 GP가 용해되는 87℃의 조건이므로 CF에 대한 흡착속도가 빠르기 때문이다. Table 1과 Table 8을 비교하여 보면 WDGP는 GP흡착량이 많을수록 계면전단강도가 향상되나 GP흡착량이 너무 많아질 경우에는 오히려 계면전단강도는 낮아지는 경향이 있는 것을 유화제량이 0.05 ml인 것을 대표적으로 실험하여 확인하였다.

그러나 Fig. 1과 Table 8에서 TSGP의 경우는 처리시간이 5분이상일 경우에는 계면전단강도는 낮아지고 있는 것을 알 수 있다. 이 현상은 유화제를 0.1 ml 사용하여 합성한 TSGP의 87℃, 0.1wt% toluene용액중에서의 흡착량은 Table 5와 같이 30분까지는 시간의 경과에 따라 증가하며, 흡착이 다분자로 이루어져 유도결정을 유발하기 어렵게 됨으로 나타난 현상으로 사료된다.

계면 조직

WDGP 및 TSGP의 흡착량과 계면전단강도의 관

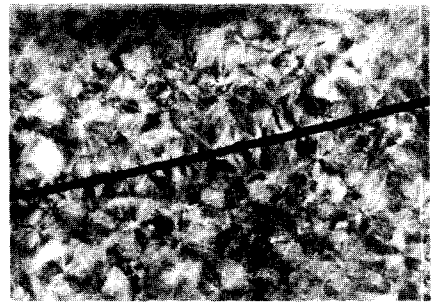
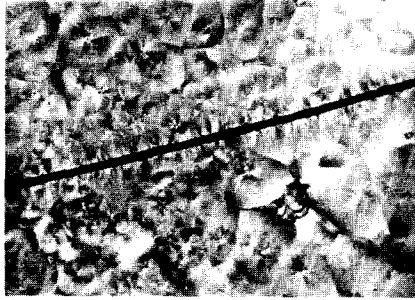


Fig. 2. Cross-polar optical microphotographs showing the microstructure at the interface of PP and untreated carbon fibers.

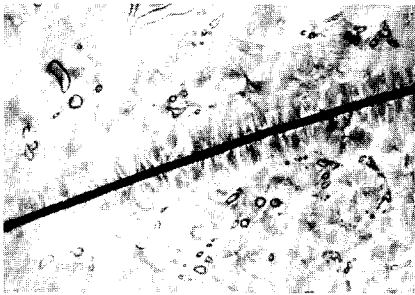
계를 좀 더 검토하기 위해서 편광현미경으로 CF와 IPP수지의 계면조직상태를 관찰하였다. 이때 시험편 제작은 pull-out시험편과 같은 조건(220℃, 1hr유지 후 공냉)에서 하였다.

Fig. 2는 미처리 CF와 IPP와의 계면조직상태를 나타낸 사진으로 수지 전체에 구멍이 잘 발달되어 있으며, 특히 CF가 기핵제 역할을 하고 있다는 것은 CF표면의 결정핵 개시점의 밀도로부터 알 수가 있다.

Fig. 3은 중합시 0.05ml의 유화제를 사용한 WDGP 0.2wt%용액 (50℃)에 5분, 10분 표면 처리를 한 섬유와 IPP와의 계면조직상태를 나타낸 사진으로 처리시간이 10분인 경우 결정핵 개시점의 밀도



(a)



(b)

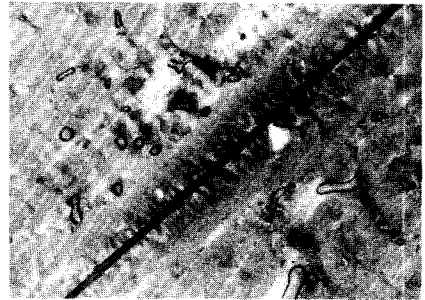
Fig. 3. Cross-polar optical microphotographs showing the microstructure at the interface of PP and carbon fibers treated with 0.2% aq. solution of water-dispersible graft polymer for 5min (a) and 10min (b).

가 증가함을 볼 수 있다.

Fig. 4는 TSGP 0.1wt% 용액(87°C)에 5, 10분 표면처리를 한 CF와 IPP와의 계면조직상태를 나타낸 사진으로 WDGP와 반대로 처리시간이 10분인 경우 결정핵의 밀도가 감소함을 볼 수 있다. 이는 PAAM의 분지수로서 설명이 가능하다. 즉 TSGP인 경우는 WDGP보다 분지수가 많으므로 흡착량이 많아지면 유도결정을 유발시키기가 어려운 것을 나타내고 있다.

Fig. 2,3,4에서 보면 섬유가 기핵제가 되어서 섬유표면이 matrix에 비해서 핵개시점의 밀도가 큰 것을 알 수 있으며, 이로 인해 관상모양의 분자쇄의 배향 즉 transcrystallinity²⁰⁻²²가 형성되어 있는 것을 알 수 있다.

Table 8과 Fig. 2,3,4를 비교하면 섬유표면에서 transcrystallinity의 밀도가 클수록 계면전단강도가



(a)



(b)

Fig. 4. Cross-polar optical microphotographs showing the microstructure at the interface of PP and carbon fibers treated with 0.1% aq. solution of toluene-soluble graft polymer for 5min (a) and 10min (b).

크게 나타나므로 transcrystallinity의 밀도가 결국 계면전단강도에 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 즉 미처리섬유와 비교하면 섬유를 IPP-g-PAAM로 표면처리하므로써 transcrystallinity를 잘 형성시킬 수 있으며, 이것이 계면전단강도가 향상되는 원인으로 생각된다.

그리고 중합시 사용한 유화제량이 증가하면 계면전단강도가 감소하고 있는데, 이것은 전술한 바와 같이 유화제량이 많을수록 PAAM의 분지수가 증가하며 이들 GP가 CF에 흡착하였을 때 graft된 IPP의 CF에 대한 접촉점의 증가로 인하여 운동성이 억제되어 결정화하기 어렵기 때문에 matrix에 대한 유도결정능력도 저하되기 때문으로 사료된다.

결 론

Isotactic polypropylene(IPP)에 acrylamide를 유

유화제량에 따라 inverse emulsion graft중합시켜 합성된 두 종의 graft polymer(GP)중에서, 수분산성 graft polymer(WDGP)는 수용액에서, toluene 가용 graft polymer(TSGP)는 toluene용액에서 탄소섭유(CF)를 표면처리하여 graft polymer(GP)의 흡착량과 CF와 IPP수지의 계면전단강도를 검토한 결과 다음과 같다.

1. CF에 대한 WDGP 및 TSGP의 흡착량은 GP의 농도, pH, 처리시간, 처리온도 및 GP중 합시의 유화제량등에 관계가 있으며 특히 처리시간과 유화제량에 크게 의존한다.

2. TSGP는 WDGP와 비교하면 최대흡착량에 도달하는 시간과 흡탈착이 일어나는 시간이 짧다.

3. 일정 범위내에서는 CF에 대한 GP의 흡착량이 많을 수록 CF와 IPP수지간의 계면전 단강도는 증가한다.

4. 계면조직과 계면전단강도를 비교하여 보면 transcrystallinity 의 밀도가 증가 할수록 계면전단강도는 증가한다.

5. inverse emulsion graft 중합법으로 GP를 합성하는 경우 사용하는 유화제량이 많을수록 계면전단강도는 작아진다.

본 연구는 1991년도 교육부 신소재분야 연구의 지원으로 진행되었기에 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. J. B. Smitham and D. H. Napper, *J. Colloid and Interface Sci.*, **54**, 467 (1976).
2. E. Jenckel and R. Rumbach, *Z. Electrochem.*, **55**, 612 (1952).
3. F. Data, E. Killmann, and C. Schliebener, *Adv. Polymer Sci.*, **3**, 332 (1964).
4. R. R. Stromberg, "In Treatise on Adhesion and Adhesives", R. I. Patrick(ed.), Vol. 1, p. 69, Marcel Dekker, New York, 1967.
5. A. Silberberg, *Pure Appl. Chem.*, **26**, 583 (1971).
6. B. J. Fontana, "In the Chemistry of Biosurfaces",

- M. L. Hair(ed.), Vol. 1, p. 83, Marcel Dekker, New York, 1971.
7. S. G. Ash, "In Colloid Science", Vol. 1, p. 103, the Chemical Society, London, 1973.
8. B. Vincent, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **4**, 193 (1974).
9. Yu. S. Lipatov and L. M. Sergeeva, "Adsorption of Polymers", John Wiley and Sons, New York, 1974.
10. Th. F. Tadros, "In the Effect of Polymers on Dispersion Properties", Th. F. Tadros(ed.), pp. 1-38, Academic Press, London, 1982.
11. B. Vincent and S. G. Whittington, "In Surface and Colloid Science", E. Matijevic(ed.), Vol. 12, pp. 1-117, Plenum Press, New York, 1982.
12. A. Takahashi and M. Kawaguohi, *Adv. Polymer Sci.*, **46**, 1 (1982).
13. T. W. Park, C. G. Kim, J. S. Yoon, J. O. Lee, H. H. Cho, and C. K. Moon, *Polymer(Korea)*, **14**, 543 (1990).
14. C. K. Moon, Y. S. Um, H. H. Cho, J. O. Lee, and T. W. Park, *Polymer(Korea)*, **14**, 630 (1990).
15. T. W. Park, J. O. Lee, J. S. Yoon, H. H. Cho, and C. K. Moon, *Polymer(Korea)*, to be submitted.
16. C. K. Moon, H. H. Cho, J. O. Lee, and T. W. Park, *J. Appl. polymer. Sci.*, **43**, 234 (1992).
17. C. K. Moon and Y. S. Um, *Polymer(Korea)*, **15**, 289 (1991).
18. J. M. H. M. Scheutjens and G. J. Fleer, *J. Phys. Chem.*, **84**, 178 (1980).
19. R. W. Slater, J. P. Clark, and J. A. Kitchener, *Proc. Br. Ceramic Sci.*, **1**, 13 (1968).
20. M. J. Folkes and S. T. Hardwick, *J. Mater. Sci., Lett.*, **3**, 1071 (1989).
21. J. K. Tan, T. Kitano and T. Hata Keyama, *J. Mater. Sci.*, **25**, 3380 (1990).
22. C. K. Moon, Y. S. Um, H. H. Cho, and J. O. Lee, *Polymer(Korea)*, **15**, 592 (1991).