

섬유의 표면처리가 탄소섬유강화 복합재료의 기계적특성에 미치는 영향 : 5. 계면특성에 미치는 표면처리효과

정우혁·이장우·박천욱·조현욱*·문창권**

부산대학교 고분자공학과 · *부산대학교 섬유공학과 · **부산수산대학교 재료공학과

(1992년 11월 10일 접수)

The Effect of Surface-Treatment of Fiber on the Mechanical Properties of Carbon Fiber Reinforced Plastics : 5. Effect of Fiber Surface Treatment on Interfacial Characteristics in CF/HDPE Composites

Woo-Hwyuk Jung, Jang-Oo Lee, Tchun-Wook Park, Hyun-Hok Cho*, Chang-Kwon Moon**

Dept. of Polymer Sci. & Eng., Pusan National Univ. Pusan 609-735, Korea

**Dept. of Textile Eng., Pusan National Univ., Pusan 609-735, Korea*

***Dept. of Materials Sci. & Eng., Pusan National Fisheries Univ., Pusan 608-737, Korea*

(Received November 10, 1992)

요약 : 탄소섬유의 표면처리가 탄소섬유(CF)/고밀도 polyethylene(HDPE) 복합재료에서의 PE의 결정화와 계면에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 역유화중합법으로 합성된 water-dispersible HDPE-g-PAAm(WDGP)와 toluene-soluble HDPE-g-PAAm(TSGP)로 CF를 표면개질하였다. 등온결정화 과정을 통하여 프레스 성형으로 CF가 일방향으로 배향된 복합재료를 제조하였다. 이들 복합재료에서 표면처리제의 종류(또는 그래프트 공중합체종의 PAAm의 함량)에 따른 결정화 온도(T_c) 및 transcrystal의 생성을 검토하였으며, 계면특성의 변화는 DSC, 편광현미경, IR, SEM등을 이용하여 검토하였다. HDPE-g-PAAm의 표면처리로 인한 탄소섬유의 계면결정(transcrystal)구조는 미처리 탄소섬유의 계면결정구조보다도 크게 발달하였으며, T_c 또한 상승하였다. 표면처리제중의 그래프트된 PAAm의 조성이 클수록 처리시료의 수소결합량이 증가하였으며, 이로 인하여 계면접착상태가 향상됨을 파단면의 관찰로 확인하였다. 표면처리된 CF/PE계가 미처리 CF/PE계보다 계면접착력이 향상되어 횡인장 탄성율이 증가하였으며, 이 경향은 WDGP/CF/PE의 경우가 뚜렷하였다.

Abstract : In order to investigate the effect of surface treatment of fiber on the crystallization and interfacial morphology in the carbon fiber/high density polyethylene(CF/HDPE) composite system, carbon fibers were surface-modified with two types of coupling agents, water-dispersible(WDGP) and toluene-soluble(TSGP) HDPE-g-PAAm copolymer prepared by the inverse emulsion graft polymerization. Composite films containing unidirectional CF's were prepared by press molding through the isothermal crystallization process. The changes in crystallization temperature(T_c), transcrystallinity, and interfacial bonding state in HDPE composites reinforced with modified carbon fibers were analy-

zed in terms of the type(or the content of PAAm in a graft copolymer) of the coupling agent by using DSC, polarizing microscope, FTIR, SEM, etc. The surface-treated CF/PE composite systems were found to exhibit better developed interfacial crystal(transcrystal) structure and somewhere increased T_c compared to the untreated CF/PE system. As the content of the grafted PAAm in a coupling agent increased, the fraction of the hydrogen bonding present in a composite system increased, thereby enhancing the interfacial bond strength between fiber and matrix, as confirmed by observation on the tensile fracture surface of the composite. It was also revealed that the treated composite systems had larger transverse tensile moduli than the untreated case probably due to the increased interfacial adhesion, this tendency being more pronounced in the case of the WDGP coupling agent.

서 론

결정성 열가소성 수지를 이용한 섬유강화 복합재료는 그 성질이 매트릭스의 결정화도와 결정영역의 구성에 크게 의존하며, 이때 매트릭스내의 결정의 크기와 성질은 이전의 열이력에 의해 크게 제한을 받는다. 또한 강화섬유도 결정화 과정에 큰 영향을 미치게 되며 섬유표면 근처에서의 결정의 형태는 매트릭스에서 발달한 것과 크게 다르다. 섬유표면에서 발달한 결정은 초기에 epitaxial crystal¹로 불리다가 최근에 와서 transcrystal² 혹은 상계면(interphase)³ 등으로 표현되고 있다.

매트릭스와 섬유의 계면에서 transcrystal의 생성은 과냉각, 열전도도, 표면장력, 표면에너지와 고분자 흐름속도,⁴ 고분자의 분자량,⁵ 섬유표면에서의 핵생성속도, 구정의 성장속도의 상대적인 차이와 T_m 이상의 고온 처리시간⁶ 등과 같은 요인에 의해 영향을 받을 수 있다고 보고되었다.

섬유와 매트릭스 사이의 적절한 결합은 섬유가 최대하중을 전달하는데 필수적인 조건이다. 매트릭스에 가해진 응력은 계면을 통해서 섬유로 전달되며 과잉응력 중 일부는 탄성적 계면구조에 의해서 소멸되고, 단단한 계면결합을 통해서 섬유로 전달되어 흡수된다.

따라서 섬유와 매트릭스 사이의 강한 결합을 유도하기 위해서는 단량체와 단순한 흡착보다는 섬유와 매트릭스 간에 친화력이 있는 그래프트 공중합체에 의한 연결이 적절하다고 판단되어, 섬유와 수지간의 결합제로는 전보⁷에서 합성한 수분산성 그래프트 공

중합체(water-dispersible graft copolymer, WDGP)와 비수분산성 그래프트 공중합체(toluene-soluble graft copolymer, TSGP)를 이용하였다.

본 연구에서는 매트릭스 내에 표면처리된 다량의 섬유가 함유되었을 때, 개질된 계면이 탄소섬유(CF)와 매트릭스 수지인 HDPE 간의 계면결정화거동에 미치는 영향 및 섬유표면에 생성된 transcrystal의 형태와 이들로 인한 기계적 강도의 차이를 검토하였다.

실 험

역유화 그래프트 중합과 분리 및 탄소섬유에 대한 흡착

전보⁷에 보고된 대로 역유화중합법으로 형성된 그래프트 공중합체는 분별여과법을 통하여 WDGP와 TSGP로 분리되었고, 흡착은 용액침침법으로 행하였다.

복합재료시편의 제조

고온 압착기(hot press)를 사용해서 2 MPa(20 atm)의 압력으로 170°C에서 1시간 동안 HDPE powder를 용융시킨 후 시편을 물에 넣어 급냉시켜 무정형 PE 박판을 만들었다. 분리된 PE 박판의 수분을 제거하기 위해 methanol로 세척하여 진공건조기에서 90°C로 1시간동안 건조시켰다.

PE 매트릭스 속에서 탄소섬유가 방향성을 가지도록 일정량의 탄소섬유를 무정형 PE 박판 사이에 일 방향으로 약간 인장이 가해진 상태로 성형하였다. 성형판은 PE가 잘 분리되도록 내열성 박판을 부착

하고, 그 위에 실리콘계 이형제(mold release agent)를 사용하였다.

상온에서 1.7°C/min로 승온시켜 135°C에서 등온시간을 30 min으로 하였다. 2°C/min로 다시 승온시켜 170°C에서 3시간 동안 열처리하였다. 그 후 계면의 결정화를 최대한 유도하기 위하여 -1°C/min의 느린 속도로 120°C까지 냉각시켰고, 이 온도에서 등온 결정화시간을 20 min으로 하였다. 이 후 90°C에서 방압될 때까지 압력을 유지하였다.

열분석

Du Pont사의 DSC를 이용하여 질소기류 속에서 각 시료를 80°C에서 170°C까지 승온속도 10°C/min으로 가열하였고, 170°C에서 시편이 가진 열이력을 제거하기 위하여 10분동안 등온시켰고, 냉각속도는 -4.5°C/min으로 하였다.

현미경 관찰

미처리 탄소섬유 및 WDGP와 TSGP가 흡착된 탄소섬유와 PE 매트릭스의 계면 관찰은 Olympus BHS 600 편광현미경으로 배율 ×200와 ×1000에서 행하였다.

적외선 분광법

투과 스펙트럼은 KBr법으로 얻었고, 0.1 cm⁻¹ 해상도에서 Nicolet FTIR과 Perkin-Elmer 1330 IR 분광기를 사용하였다.

횡인장강도

복합재료의 횡인장시험은 섬유축의 수직방향(transverse direction)으로 행하였으며, 이때 변형속도는 5 cm/min이었고, 측정온도는 23.0±0.5°C였다.

주사형 전자현미경의 관찰

섬유축방향(longitudinal direction)의 인장과단면을 얻어 AKASHI, AHT-DS 1300C형의 주사형 전자현미경을 사용하여 약 200Å 두께의 금박으로 표면 처리한 후 관찰하였다.

결과 및 고찰

계면접착기구

탄소섬유의 계면은 요철이 많으며, carbonyl기(-

CO-), carboxyl기(-COOH) 및 hydroxyl기(-OH)와 같은 극성기를 가지며, CF에 대한 접착은 요철을 통한 물리접착 및 극성기와 의 수소결합이나 기타 화학반응에 의한 화학접착의 두가지를 생각할 수 있다.

미처리 CF와 HDPE 복합재료의 경우는 계면에서 주로 물리접착만을 생각할 수 있으나, 표면처리제 중에 그래프트된 polyacrylamide(g-PAAm)의 함량이 많을 경우는 매트릭스수지와 동일한 고분자인 HDPE를 가지며 동시에 Fig. 1에 나타낸 것 처럼 CF표면의 극성기와 수소결합을 통한 화학결합에 의한 접착이 추가되어 접착력의 강화가 예상되며, 그래프트된 PE(g-PE)의 결정에 의하여 매트릭스 고분자의 결정이 표면처리제가 없을 경우보다 효과적으로 이루어질 것이므로 계면강도의 향상을 초래하며, g-PAAm는 CF표면의 극성부분에 loop상으로 “anchoring”할 것이 예상된다.

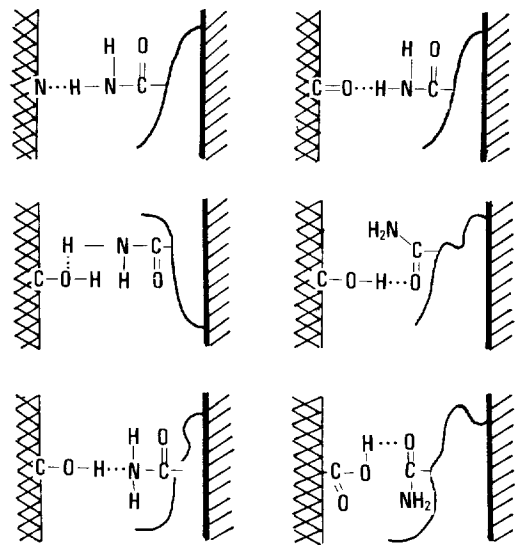


Fig. 1. Schematic diagram showing possible ways of hydrogen bonding contributing to interfacial adhesion between fiber and matrix in HDPE composites with carbon fibers coated with HDPE-g-PAAm. (⊗) : PE matrix ; (⊗) : carbon fiber ; (|) : grafted PE ; (~) : grafted PAAm.

결정화 거동

L. Rebenfeld 등⁶은 고분자 매트릭스에 섬유 충전제가 도입되면 "wall effect"로 인해 사슬의 이동성이 제한되기 때문에 T_g 가 상승한다고 보고하였다. 그러나 탄소섬유강화 복합재료의 결정화온도(T_c)에 대한 섬유의 충전 및 표면개질효과에 관한 연구는 별로 많지 않은 실정이다.

Fig. 2는 매트릭스가 결정성 HDPE인 경우 표면처리 및 미처리 탄소섬유와의 복합재료의 T_c 를 나타낸 것으로 WDGP와 TSGP는 미처리에 비하여 결정화온도가 다소 상승함을 나타내고 있다. 그래프트 공중합체로 섬유가 표면개질된 경우에는 그래프트된 PE가 g-PAAm와 CF의 극성기와의 화학흡착(Fig. 1 참조)에 의하여 고정되므로 이동성이 저하되어 결정화가 보다 고온에서 일어나며, 매트릭스 고분자 역시 결정화된 g-PE와의 동일분자에 의한 분자간 인력에 의하여 다소 높은 온도에서 결정이 일어나는 것으로 사료된다. WDGP의 흡착층이 존재하고 흡착층에 의해 매트릭스의 접착성이 증가되어 계면에서의 결정화는 미처리 탄소섬유의 경우보다 높은 온도에서 일어나므로 T_c 가 상승한 것으로 생각할 수 있다. 한편 TSGP는 짧은 사슬의 g-PAAm이 여러 개로 분지된 상태에서 CF 표면의 여러 거점으로 흡착되어 g-PE의

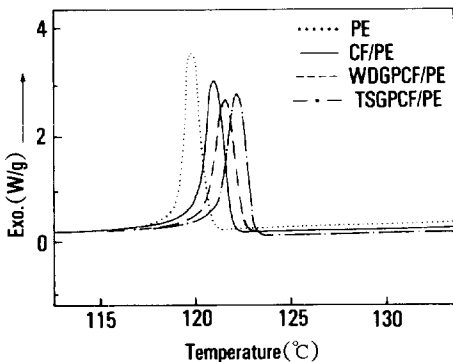


Fig. 2. Crystallization thermogram on cooling ($-4.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) from 170°C PE matrix. untreated CF/PE, and composite materials containing carbon fibers(10.5 vol %) coated with water-dispersible graft copolymer (WDGP) or toluene-soluble graft copolymer(TSGP).

고정이 증가되어 인근 HDPE의 결정을 다소 높은 온도에서도 유지시키기 때문에 T_c 가 상승하는 것으로 생각할 수 있다.

IR에 의한 수소결합의 확인

섬유와 매트릭스간의 계면접착력에 대한 수소결합의 영향을 검토하기 위하여 비교적 수소결합의 비율이 크다고 생각되는 67.7 및 88.8 g-PAAm% GPCF (carbon fiber coated with graft copolymer)/PE에 대하여 IR 스펙트럼을 조사하였다. Fig. 3은 PE 매트릭스(Fig. 3(a)) 및 복합재료상태에서의 FTIR 스펙트럼을 나타낸 것으로, 미처리 탄소섬유와 PE와의 복합재료(Fig. 3(b))에서 수소결합(1720 cm^{-1})이 관

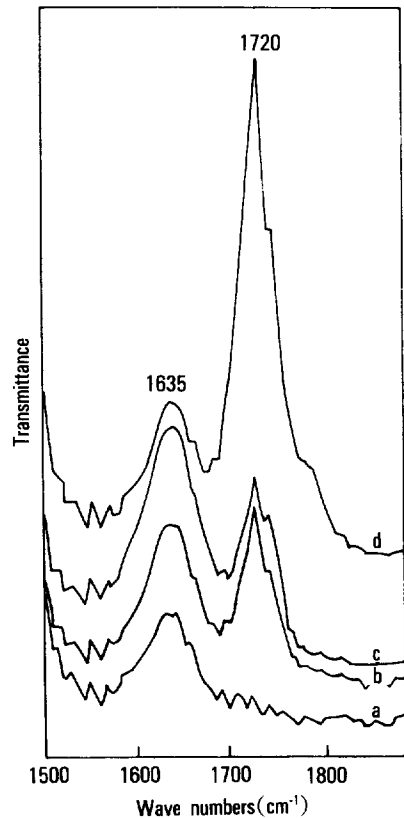


Fig. 3. FTIR spectra of (a) PE matrix, (b) untreated CF/PE, (c) PE containing carbon fibers coated with 67.7 g-PAAm% graft copolymer, and (d) 88.8 g-PAAm% graft copolymer.

섬유의 표면처리가 탄소섬유강화 복합재료의 기계적특성에 미치는 영향 : 5.

찰되었으며, 이것은 탄소섬유 자체에 피리미딘 고리 구조가 존재하여, 표면에 한정되어 있지만 0.1~0.2%의 산화작용기를 포함하고 있기 때문이며 이것이 PE 매트릭스와 접촉되는 방법 중의 하나로 볼 수 있다. 67.7 g-PAAm%의 그래프트 공중합체로 표면처리된 탄소섬유강화 복합재료(Fig. 3(c))는 탄소섬유 표면에 충분한 고정을 유지하기에 부족한 g-PAAm의 길이로 수소결합이 제한됨을 생각할 수 있다. 그러나 88.8 g-PAAm%의 공중합체로 표면처리된 경우(Fig. 3(d))는 고른 흡착층이 좋은 계면 결정구조를 유도함으로써 수소결합 흡수가 크게 증가함을 나타내고 있다. 따라서, 탄소섬유표면에 형성된 탄성층(elastomeric interlayer)은 PE 매트릭스와 입체장애 없이 충분한 상호작용을 가능하게 할 것으로 유추할 수 있다.

Transcrystal의 형성

Fig. 4는 미처리 및 처리된 탄소섬유와 PE 매트릭스간에 transcrystal을 형성하고 있는 것을 나타낸 것으로, Fig. 4(a)에서 CF/PE의 계면결정은 빈약한 수소결합 및 섬유와 매트릭스간의 표면인력의 결과로 매트릭스의 내부영역이 위축되거나 CF의 HDPE에

대한 기핵작용이 부진하여 섬유표면 주위에 비교적 조밀하지 못한 원주형 결정(transcrystal)성장이 이루어졌음을 볼 수 있다.

TSGPCF(carbon fiber coated with toluene soluble graft copolymer)/PE(Fig. 4(b))의 경우, 많은 수의 짧은 PAAm의 분지가 CF섬유의 표면에 흡착하여 그래프트된 PE를 고정시켜 PE의 결정을 억제하며, 이 억제작용은 분지수가 많을 수록 억제작용이 커져서 PE의 결정이 부진하게 되어 매트릭스 PE에 대한 기핵작용이 원활하지 않을 뿐만아니라, 또한 이 작용이 불균일하게 일어나는 결과로 섬유표면에 불규칙적인 흡착층이 형성되어 고르지 못한 계면결정구조가 관찰되었다.

한편 WDGPCF(carbon coated with water dispersible graft copolymer)/PE(Fig. 4(c))의 경우에는, g-PAAm의 큰 표면인력과 광범위한 극성 상호작용으로 CF표면에 고른 흡착층이 형성되고 분지가 적은 g-PE는 결정방해가 적어 결정화가 잘 이루어지며, 매트릭스에 대한 기핵작용 역시 증진하게 되어 조밀한 계면결정의 유도가 이루어졌음을 관찰할 수 있다. 이것은 표면처리로 인하여, 전술한 IR구조해

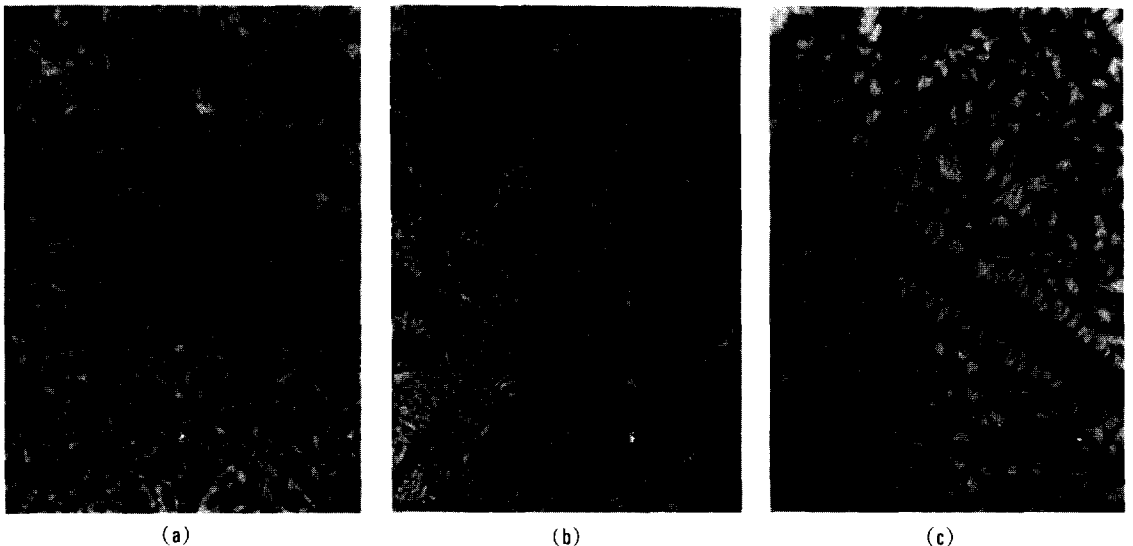


Fig. 4. Cross-polar optical micrographs of PE matrix with carbon fibers (a) untreated, (b) treated by TSGP, and (c) by WDGP. Samples were held for 3 hr at 170°C, cooled to 120°C, and held for 20 min.

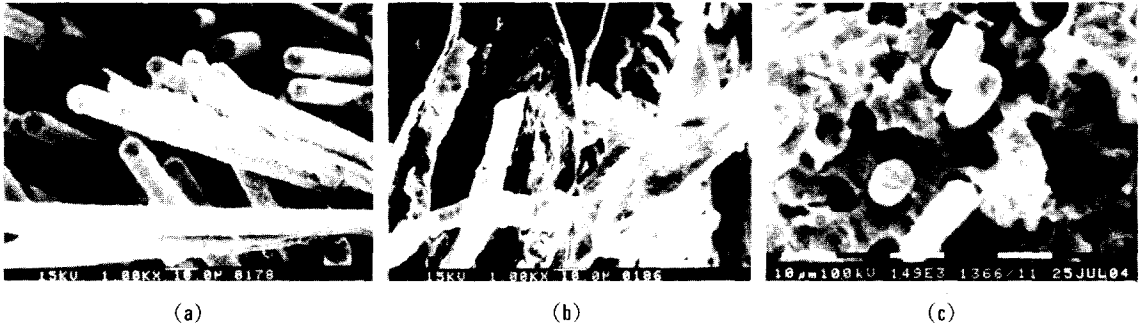


Fig. 5. Scanning electron micrographs of tensile fracture surfaces : (a) untreated CF/PE, (b) 88.8 g-PAAm% GPCF/PE, and (c) 67.7 g-PAAm% GPCF/PE.

Table 1. Transverse Tensile Properties of PE and PE/CF Composites (V_f = ca. 10%)

Sample*	σ_{\perp} (MPa)	E_{\perp} (GPa)	Toughness** (J/m ²)
HDPE	27.2	1.32	76.7
CF/PE	22.8	1.53	25.4
TSGPCF/PE	24.1	1.69	41.8
WDGPCF/PE	26.4	1.98	61.1

* The concentration of the graft copolymer in a treatment solution for PE composites with surface-modified carbon fibers was 0.4 wt% for both systems.

** Measured from the area under the stress-strain curve.

석에서의 수소결합이 크게 기여한 것으로 생각된다.

기계적 성질

섬유와 매트릭스간의 계면접착력에 대한 섬유의 표면처리 효과를 유추하기 위하여 섬유함량(V_f)을 약 10%로 고정하여 미처리 및 표면처리된 CF/PE 복합재료에 대하여 횡인장물성을 조사하여 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 알 수 있듯이 CF/PE계가 매트릭스 수지에 비하여 횡인장강도(σ_{\perp}) 및 toughness가 감소하고 있는데, 이는 CF/PE계에서 탄소섬유가 PE의 종방향 기계적 성질은 향상시키지만 계면에서의 약한 접착력의 결과로 섬유에 대한 수직방향의 강도 및 파단신도가 감소되기 때문이며 이러한 경향은 섬유의 함량이 증가될수록 더욱 심하다.⁸

그러나 본 연구에서와 같이 섬유표면에 GP를 이용한 흡착층을 도입함으로써 계면접착력이 향상되어 횡인장 초기탄성율(E_{\perp})이 증가하게 된다. 이것은 앞에서 언급한 계면접착력에 대한 수소결합의 영향으로 인하여 TSGPCF/PE의 경우보다 WDGP(88.8 g-PAAm%)CF/PE경우가 더욱 향상됨을 의미하는 것으로 생각할 수 있다.

파단면의 관찰

복합재료에서 만족할만한 기계적 물성을 얻기 위해서는 섬유가 매트릭스에서 잘 분산되어야 하며 매트릭스성분에 의해서 효과적으로 젖어야 한다.

따라서 앞에서 검토된 사항을 확인하기 위하여 Fig. 5는 미처리 CF/PE, 88.8 g-PAAm% GPCF/PE 및 67.7 g-PAAm% GPCF/PE가 파단된 표면의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 미처리 CF/PE의 파단면 Fig. 5(a)는 매트릭스와 빈약한 접착력으로 탄소 섬유의 표면이 거의 노출되어 있으며 매트릭스와 탄소 섬유의 변형이 잘 관찰되지 않았다. 따라서 계면 접착력이 약할 것으로 예상된다. Fig. 5(b)는 88.8 g-PAAm%의 공중합체로 처리된 경우로 매트릭스에 전달된 하중이 그대로 계면을 통해서 섬유로 전달되어 매트릭스의 큰 변형과 섬유의 비틀림(distortion)이 관찰되었다. 즉 섬유와 매트릭스의 접착성이 강하기 때문에 파단된 섬유 끝이 명확하게 관찰되지 않고 있으므로 섬유와 계면의 접착력은 강하게 형성되어 있음을 알 수 있다. Fig. 5(c)는 67.7 g-PAAm%GPCF/PE의 파단면을 나타낸 것으로, 탄소

섬유와 PAAm은 불충분한 접착상태임을 관찰할 수 있다. 이것은 전술한 바와 같이 비교적 짧은 길이의 g-PAAm분지가 CF와 결합한 것으로 g-PAAm 분지와 CF와의 접착부분이 적어 CF와의 계면접착력이 작을 뿐아니라, 부진한 기핵작용에 의하여 그래프트된 PE와 매트릭스와의 결합력이 약하기 때문에 기계적 강도가 미처리 CF/PE보다도 그다지 향상되지 못함을 알 수 있다.

결 론

본 연구에서 얻어진 결론은 다음과 같다.

1. HDPE-g-PAAm의 표면처리로 인한 탄소섬유의 계면결정(transcrystal)구조는 미처리 탄소섬유의 계면결정구조보다도 크게 발달하였으며, T_c 또한 상승하였다.

2. 표면처리제중의 그래프트된 PAAm의 조성이 클수록 처리시료의 수소결합량이 증가하였으며, 이로 인하여 계면접착상태가 향상됨을 파단면의 관찰로 확인하였다.

3. 표면처리된 CF/PE계가 미처리 CF/PE계보다 계면접착력이 향상되어 횡인장 초기탄성율이 증가하였으며, 이 경향은 WDGPCF/PE의 경우가 TSG-

PCF/PE보다 뚜렷하였다.

참 고 문 헌

1. F. Tuinstra and E. Bare, *Polymer Letters*, **8**, 861 (1970).
2. A. Misra, B. L. Deopura, S. F. Xavier, F. D. Hartley and R. H. Peters, *Angrew. Makromol. Chem.*, **113**, 113 (1983).
3. Y. Lee and R. S. Porter, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 633 (1986).
4. T. Bessall and J. B. Shortall, *J. Mater. Sci.*, **10**, 2035 (1975).
5. M. J. Folks and S. T. Hardwick, *J. Mater. Sci. Letters*, **3**, 1071 (1984).
6. L. Rebenfeld, G. P. Desio and J. C. Wu, *J. Appl. Polm. Sci.*, **42**, 801 (1991).
7. C. G. Kim, J. S. Yoon, T. W. Park, J. O. Lee, H. H. Cho and C. K. Moon, *Polymer(Korea)*, **15**, 641 (1991).
8. J. U. Otaigbe and W. G. Harland, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 165 (1988).