

## 탄소섬유강화 열가소성 복합재료의 계면개질에 따른 기계적 성질의 향상

문창권 · 안철홍\* · 이장우\* · 조현홍\*\* · 박종만\*\*\* · 박천욱\*

부산수산대학교 재료공학과, \*부산대학교 고분자공학과, \*\*부산대학교 섬유공학과, \*\*\*경상대학교 고분자공학  
(1993년 6월 30일 접수)

### Improvement of Mechanical Properties in Carbon Fiber Reinforced Thermoplastic Composites by Surface Modification

Chang-Kwon Moon, Cheol-Heung Ann\*, Jang-Oo Lee\*, Hyun-Hok Cho\*\*,  
Joung-Man Park\*\*\*, and Tchun-Wook Park\*

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

*\*Dept. of Polymer Sci. and Eng., Pusan National Univ., Pusan 609-735, Korea*

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

*\*\*\*Dept. of Polymer Sci. and Eng., Gyeongsang National Univ., Chinju 660-701, Korea*

*(Received June 30, 1993)*

**요 약 :** 탄소섬유강화 isotactic polypropylene(IPP) 복합재료의 기계적 특성에 미치는 graft polymer인 coupling agents의 구조와 조성의 효과를 검토하기 위하여 여러 농도의 유화제 상태에서 IPP-g-PAAm copolymer를 역유화법으로 합성하여 AAm conversion, PP conversion, % grafting과 grafting efficiency를 조사하였으며, 이때 생성되는 graft polymer(GP)(수분산(WD), 메탄올분산(MD), 그리고 불루엔가용(TS) graft polymer)은 중합된 graft copolymer내의 PAAm의 함량에 의존한다. 또한, 복합재료를 만들기 위한 IPP prepreg는 film법에 의해 최적 molding 상태에서 IPP-g-PAAm의 종류와 유화제량을 달리하여 합성된 GP로 처리된 탄소섬유로 제작되었다. 이 최적상태는 광학현미경을 통한 IPP 수지에 분산된 섬유의 균일도에 의하고 섬유와 수지간의 미세구조를 관찰하여 결정하였다. 본 연구에서 3가지의 다른 GP로 처리된 random 배향된 단섬유 복합재료( $v_f=20\%$ )중 강구충격시험에서 TSGP가 가장 큰 impact energy를 보였고, 그 반면에 4-ply 직교로 적층된 CF/IPP 복합재료( $v_f=28\%$ )의 경우에는 작은 유화제를 사용한 쪽이 더 나은 인장과 충격치를 나타내었다.

**Abstract :** In order to know the effect of the composition and structure of the coupling agent(the graft copolymer) on mechanical properties of carbon fiber(CF) reinforced isotactic polypropylene(IPP) laminated composites, IPP-g-PAAm(polyacrylamide) copolymer were synthesized by the "inverse emulsion graft polymerization technique" at various amounts of emulsifier(0.03, 0.05, and 0.08ml of Tween #80). AAm conversion, PP conversion, % grafting, grafting efficiency were investigated, and the pro-

duction ratio of the respective types(i.e., water-dispersible(WD), methanol-dispersible(MD), and toluene-soluble(TS) graft polymer) were dependent on the PAAm content in the resulting graft copolymers(GP). In addition, to make the laminated composites by the film method, the IPP prepreps were prepared with the CF treated with GP differing in type and amount of emulsifier under IPP sheet at optimum molding conditions. These optimal condition was based on the consideration of uniformity of dispersed fiber in IPP matrix and the observation of fiber-matrix interfacial microstructure within the impregnated(prepeg) strand via optical microscopy. From this study, it was found that among the random oriented short CF/IPP composites( $v_f$ =ca. 20.5%) treated with 3 different graft polymers(GP), the case of TSGP showed the highest impact energy measured by the steel-ball typed impact test, while in the case of the 4-ply cross-typed laminated CF/IPP composites( $v_f$ =ca. 28%) with the GP's of only WD type, the case of smaller amount of emulsifier exhibited better tensile properties and impact behavior.

## 서 론

복합재료는 이종재료를 강화재와 matrix로 조합하여 성형하므로써 각각의 재료로서는 가질수 없었던 특성을 얻으므로써 개발되고 있는 재료이다. 특히 복합재료는 경량, 고강성, 고강도 등의 특성을 가지고 내식성과 성형성이 뛰어나 응용이 활발히 이루어지고 있다.

이러한 복합재료에는 지금까지 carbon fiber(CF), glass fiber(GF)를 보강재로 사용하고 열경화성 수지인 에폭시, 불포화 폴리에스테르를 matrix 수지로 사용하는 열경화성 FRP(Fiber Reinforced Plastics)가 주류를 이루었다.<sup>1~2</sup>

그러나 최근에는 열경화성 FRP의 취성에 약한 결점을 보완하기 위해서 열가소성 FRP의 개발이 활발히 진행되고 있다. 열가소성 FRP는 성형속도, cost, 저장성 및 재생산성 등의 큰 장점을 가지고 있으며, 비록 내열성이 다소 부족한 결점은 있지만 상온에서 사용될 구조물에 대한 수요가 급증할 것이 예상된다.<sup>3</sup>

섬유를 강화재로 한 섬유강화 복합재료의 물성은 matrix 상태 및 강화섬유의 성질은 물론 섬유와 matrix 사이의 계면상태가 응력, 변형 및 충격강도와 같은 기계적 특성에 중요한 영향을 미친다.<sup>4</sup> 그러므로 탄소섬유와 수지와의 접착력 향상을 위하여 탄소섬유 표면에 carboxyl기나 carbonyl기, phenolic 수

산기 및 중성 수산기 등과 같은 size제를 이용하거나, wettability 및 접착성을 향상시키는 산화방법<sup>5~7</sup>, 탄소섬유 표면에 고분자를 화학결합시켜 물성을 향상시키는 방법,<sup>8~13</sup> 그리고 수지와의 친화성을 고려하여 여러가지 size제로 처리하여 탄소섬유강화 플라스틱(CFRP)의 층간전단강도(ILSS) 및 충격강도를 향상시키는 방법<sup>14</sup> 등이 연구되어 왔다.

저자 등은 CF와 친화성이 있으며 화학결합이 가능한 PAAm와 matrix polymer인 HDPE 및 IPP로 구성된 graft polymer(HDPE-g-PAAm 및 IPP-g-PAAm)를 합성하고, 이것을 표면개질제로 사용하여 복합재료의 계면전단강도의 향상을 시도한 바 있다.<sup>5~20</sup>

결정성 고분자인 isotactic polypropylene(IPP)을 matrix로 한 탄소섬유(CF)강화 열가소성 복합재료에 있어서, 섬유에 대한 표면 개질제로서 IPP와 polyacrylamide(PAAm)로 구성된 graft polymer를 사용할 경우, 이들을 구성하는 두 성분(IPP 및 PAAm)의 조성 및 구조에 따라 최종 복합재료의 기계적 성질(충격 및 인장강도)에 미치는 효과가 클 것으로 기대된다.<sup>21~24</sup>

본 연구에서는, IPP에 PAAm를 유화제(Tween18 #80)량을 달리하여 역 유화법(inverse emulsion method)으로 graft 중합시켜 유화제량에 따른 AAm conversion, PP conversion, % grafting, grafting efficiency 및 toluene 가용 graft polymer의 생성 비

을 등을 비교, 검토하였다.

한편 수분산성, methanol 분산성 및 톨루엔 가용 graft polymer를 분리하여 CF 표면에 흡착시켜 표면 개질화 시키고, 열가소성 FRP의 적층판을 만들기 위한 prepreg를 film법으로 IPP film에 처리하여 성형조건을 달리하여 제작하였고, 이들을 현미경으로 관찰하여 matrix 수지속에서 섬유의 분산상태를 비교 검토하였다. 또한 사용한 유화제량에 따라 생성된 각종 graft polymer들의 표면처리효과를 단섬유 random 복합재료 및 장섬유강화 적층복합재료의 기계적 성질에 미치는 영향을 조사하였다.

### 실험 및 방법

**섬유 및 수지.** 본 실험에서 사용된 탄소섬유(CF)는 (주)태광산업에서 생산되는 TZ-307(12K)로서 밀도는  $1.8\text{g/cm}^3$ , 섬유직경은  $7.34 \pm 0.26\ \mu\text{m}$ , 섬유인장강도( $\sigma_{fu}$ )는  $295.3 \pm 50.2\ \text{kgf/mm}^2$ 인 섬유를 사용하였다. 섬유의 직경은 laser의 회절을 이용하여 측정하였고, 인장강도는 단섬유(single fiber)의 인장시험으로 측정되었으며, 사용된 시편수는 약 400개 정도였다.

한편, CF의 표면처리에 사용한 표면처리제는 진보<sup>19</sup>에 의해서 합성된 IPP-g-PAAm이며, CF는 표면에 epoxy로 표면처리된 섬유를 열가소성 수지의 강화복합적으로 acetone에 30분 정도 세척한 후 진공 oven에서  $80^\circ\text{C}$ , 1 hr 건조하여 사용하였고, 다음과 같은 4종류의 GP로 표면처리된 섬유를 사용하여 미처리섬유와 비교하였다: 1) 5W : emulsifier-0.05 ml, 0.05% Aq. WDGP; 2) 5M : emulsifier-0.05 ml, 0.05% MeOH, MDGP; 3) 3W : emulsifier-0.03 ml, 0.05% Aq. WDGP; 4) 8T : emulsifier-0.8 ml, 0.05% toluene, TSGP.

그리고 matrix 수지로서는 밀도  $0.9\text{g/cm}^3$ , MFI = 9, 두께 0.1 mm, 폭 30cm인 대한유화(주) 제품인 isotactic polypropylene(IPP) 필름을 사용하였다.

**Graft 공중합 반응 및 공중합체의 분리.** 먼저 8.

4 g의 IPP를 환류냉각기가 부착된 1/4구 플라스크를 사용하여,  $88^\circ\text{C}$ 로 유지된 항온조 속에서 유화제인 Tween<sup>#</sup>80 0.2 ml와 함께 toluene 240 ml에 교반 용해시킨 다음,  $90^\circ\text{C}$ 의 증류수 50 ml에 0.125 mole의 AAm가 용해된 AAm 수용액을 넣고, 10분간 400 rpm으로 강력 교반시켜, emulsion을 만드는 동시에 유화제와 toluene 100 ml에 Tween<sup>#</sup>80 0.2 ml와 증류수 50 ml에 0.125 mole의 AAm가 용해된 AAm 수용액을 가한 후 400 rpm으로 5분간 전유화(pre-emulsification) 시킨 후, 이 용액을 8.4 g의 IPP를 toluene 140 ml에 용해시킨 용액과 혼합하여, 역시 400 rpm으로 교반하여 emulsion을 만드는 전유화법에 의해 inverse emulsion을 만든 후,  $88^\circ\text{C}$ 에서 10 ml의 toluene에 용해된 BPO를 투입하여 중합을 진행시켰다. 중합이 끝난 후는 Fig. 1에 나타난 바와 같은 과정으로 중합체를 분리하였다. 즉 중합이 끝난 유탁액에 다량의 methanol을 가하여 침전시키고, 이것을 여과하여 회수한 후 methanol soxhlet extra-

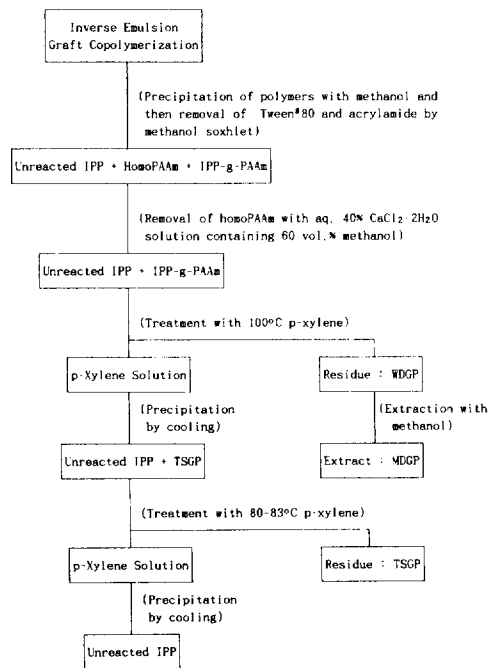


Fig. 1. Experimental separating procedure from graft copolymer by inverse emulsion method.

ction법으로 48시간 처리하여, 미반응 AAm 및 Tween #80을 완전히 제거하여 GP, homoPAAm 그리고 미반응 IPP로 구성된 혼합물을 얻고, 이로부터 미반응 AAm을 산출하였다. 다음에는 이 혼합물을 60%의 methanol을 함유하는 40%  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  수용액으로 처리하여 homoPAAm을 제거하였으며, 잔존하는  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 는 5~6회의 물과 methanol의 처리에 의하여 완전히 제거하여 미반응 IPP 및 GP의 혼합물을 얻고, 이 양으로부터 grafted PAAm(g-PAAm)량을 산출하였다. 그 다음 water-dispersible graft polymer(WDGP)를 얻기위해 GP 및 미반응 IPP로 구성된 혼합물을 100°C *p*-xylene으로 처리하고, 이것을 100°C의 물이 흐르는 jacket funnel을 이용하여 여과하여 침전물로서 WDGP를 얻고 여과지를 통과한 *p*-xylene 용액을 냉각 침전시켜 toluene-soluble graft polymer(TSGP)와 미반응 IPP로 구성된 혼합물을 얻는다. 그 다음 회수된 이 혼합물을 다시 *p*-xylene에 녹인 뒤 80~83°C 사이에서 TSGP를 석출시켜 87°C의 물이 흐르는 jacket funnel을 이용하여 상기온도를 유지하면서 여과하여 TSGP를 얻고 여과지를 통과한 *p*-xylene 용액은 냉각 침전시켜 미반응 IPP를 최종적으로 분리해 낸다. 또한

WDGP를 소량의 물로 swelling 시킨 후 methanol로서 추출하여 추출물을 methanol dispersible graft polymer(MDGP)라고 하였다.

**Graft 공중합체 및 Homopolymer의 확인.** IPP, homoPAAm 및 IPP-g-PAAm의 IR spectrum을 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 3100과 3500  $\text{cm}^{-1}$ 사이에서 primary amide( $\text{NH}_2$ )의 2개의 stretching을, 1640과 1670  $\text{cm}^{-1}$ 사이에서 acrylamide의 carbonyl기( $\text{C}=\text{O}$ )의 stretching과 N-H bending을, 그리고 2850과 3000  $\text{cm}^{-1}$  사이에서 IPP의 C-H의 대칭 및 비대칭 stretching 진동과 1375와 1450  $\text{cm}^{-1}$  사이에서  $\text{CH}_3$ 의 2개의 bending을 관찰할 수 있으므로 IPP에 PAAm가 grafting 되었음을 확인할 수 있다. 그리고 inverse emulsion graft 공중합 과정은 광학현미경을 사용하여 중합전후를 관찰하여 흡착상태를 확인하였다.

**용어.** 본 연구에서 이용한 용어들은 다음과 같이 정의하였다.

AAm conversion (%)

$$= \frac{\text{Total Amount of PAAm(Homo and Grafted)}}{\text{Initial Amount of AAm}} \times 100$$

PP Conversion (%)

$$= \frac{\text{Total Amount of Grafted IPP}}{\text{Initial Amount of IPP}} \times 100$$

% Grafting (%)

$$= \frac{\text{Amount of Grafted PAAm}}{\text{Initial Amount of IPP}} \times 100$$

Grafting Efficiency (%)

$$= \frac{\text{Amount of Grafted PAAm}}{\text{Total Amount of PAAm(Homo and Grafted)}} \times 100$$

Production ratio of TSGP (%)

$$= \frac{\text{Amount of TSGP}}{\text{Total Amount of IPP-g-PAAm}} \times 100$$

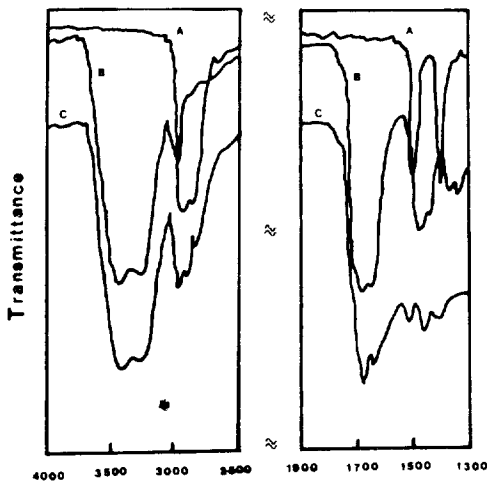


Fig. 2. I. R. spectra : (a) homo IPP(xylene film), (b) homo PAAm(water film), (c) IPP-g-PAAm(water film).

**단섬유 random 배향된 복합재료의 제작.** 표면 상태가 다른 미처리, 5W, 5M, 3W, 8T로 처리된 탄소섬유를 각각 10 mm 정도로 자른 뒤 원형의 IPP sheet에 교호로 적층하여  $v_f$ 를 약 20% 정도로 조절하여 mounting press에 넣고, IPP가 섬유에 함침하기 쉽게하기 위하여 220°C에서 10분가량 유지하여 PP를 충분히 용융시킨 후 70기압으로 가압하고 220°C에서 20분동안 유지하여 제작하였다. 이때 냉각조건은 서냉(약 10°C/min)으로 하였다. 그리고 단섬유 random 배향 복합재료와 충격치를 비교하기 위하여 복합재료 제작과 동일한 조건으로 같은 형태의 IPP 수지로 만든 시험편을 제작하였다.

**Cross-적층판의 제작.** CF/IPP 수지의 prepreg의 제작은 금형에서 IPP sheet를 깔고, 그 위에 장섬유가 disturbing되는 것을 방지하기 위하여 약간 인장된 채 일방향상태로 배향시켜, 다시 그 위에 IPP sheet를 덮은 후에 일정한 무게의 금형으로 적당히 압력을 가한 상태에서 hot press에서 220°C로 30분간 유지하여 그 뒤에 진공 oven에서 1시간 유지하여, IPP를 충분히 섬유사이로 균일하게 함침시켜 제작하였다.<sup>25</sup>

그리고 제작된 4개의 prepreg를 [0/90]<sub>s</sub>로 배향이 되는 적층판을 150 mm×150mm의 금형으로 220°C 공기중에서 1시간, 진공 oven에서 1시간 압력 30 kgf/cm<sup>2</sup>로 hot press에서 carbon fiber의 함량이 약 28 vol. %의 적층판을 제작하였다. 이형제로는 silicone oil을 사용하였다.

**섬유함수율 Vol%의 확인.** 800~1000°C gas환원 불꽃에서 0.4 g의 composites를 동선에 묶어서 30~40 sec 동안 IPP를 소각시켜 무게의 감소된 비를 계

산하여  $v_f$ 를 구했다.

**기계적 시험.** 단섬유 random 배향 복합재료의 5 종류와 IPP 수지만의 시험편에 가속된 강구를 충돌시켜 충격시험을 행하였다.

Fig. 3은 충격시험장치의 개략도이다. 그림에서 보듯이 sensor에서 강구가 지나간 시간을 측정하고 여기서 측정한 시간과 sensor간의 거리를 측정하여 속도를 구하였다. 그리고 이 속도와 강구의 무게(1.5 g)를 이용하여 충격에너지(impact energy)를 구하였다. 강구의 속도는 compressor의 압력에 의해 조절되며, 사용된 속도는 미강화 IPP 시편의 경우에는 40~45 m/sec, CF/IPP 복합재료의 경우에는 65~80 m/sec이었다. 충격시험에 사용된 시험편은 각 종류당 5~10개 정도를 사용하였다.

그리고 cross-적층판의 시편은 인장과 sharpy 충격시험을 시행하였다. cross-적층판시험편의 인장시험은 instron에서 150×10×2 mm의 시험편을 Al tap을 한 10~15개를 crosshead speed가 1 mm/min으로 행하였으며, 충격시험은 60×10×2 mm의 10개의 시험편을 2 mm의 notch를 주어 sharpy 충격시험기에서 행하였다

인장 test와 steel-ball 및 sharpy 충격시험에 사용된 시편들의 사양과 geometry는 Fig. 3과 Fig. 4에 각각 나타내었다

**현미경 관찰.** 열가소성 prepreg를 hot press에서 30분, 1시간, 그리고 4시간 처리한 것과 30분, 1시간, 2시간, 그리고 4시간 처리후 진공 oven에서 1시간 유지한 것을 불포화 폴리에스테르수지로 설치하여 이를 연마한 후 광학현미경을 이용하여 IPP의 섬유에 대한 함침상태와 섬유의 분산상태를 관찰하였

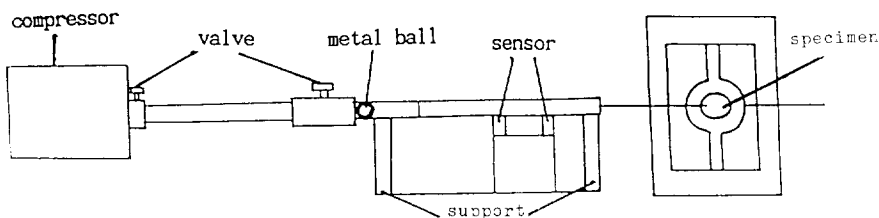


Fig. 3. Scheme of the steel-ball impact test machine.

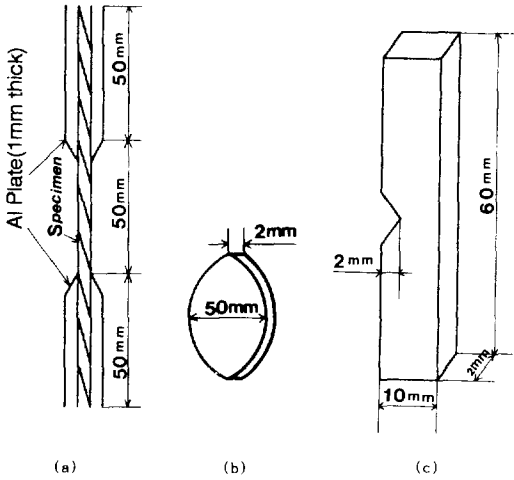


Fig. 4. Specification of the specimens (a) for the tensile test, (b) for the steel-ball impact test, (c) for the sharp impact test.

다.

### 결과 및 고찰

유화제농도에 따른 graft 공중합. 탄소섬유(CF) 표면의 개질제로서 CF의 극성부분과 친화성이 있으며 화학결합이 가능한 polyacrylamide(PAAm)와 matrix 고분자인 IPP로 구성된 graft polymer(GP)를 사용할 경우의 표면개질효과에 대해서는 이미 전보<sup>19</sup>에서 밝힌 바와 같이 GP의 종류, 합성시에 사용한 유화제의 량, CF표면에 대한 흡착량 및 흡착상태 등에 크게 좌우됨을 예상할 수 있다.

특히, graft된 PAAm(g-PAAm)의 함량이 많은 수분산성 GP(WDGP)는 연속상에서 분산되어 있는 IPP에 흡착된 AAm 수용액을 유화한 colloid 입자에서 많은 양의 AAm의 확산공급으로 분지가 긴 PAAm의 생성으로 만들어지는 반면에, g-PAAm의 함량이 적은 toluene가용 GP(TSGP)는 연속상인 toluene층에서 생성된 AAm의 oligo-radical에 의해서 주로 생성되며 Kjeldahl 질소 정량법에 의한 분석 결과 GP중의 g-PAAm의 함량이 각각 80% 이상 및 4% 미만으로 밝혀졌다. 또한 이들 표면처리제들은

동일한 PAAm의 함량에서 중합시에 사용한 유화제의 량에 따라 graft된 PAAm의 분지수 및 분지의 길이 등에 크게 영향을 받고, 따라서 섬유와 matrix의 계면전단강도 및 나아가서는 최종복합재료의 물성에 큰 영향을 미칠 것으로 생각된다.<sup>20</sup> 그래서 본 연구에서는 CF/IPP의 표면개질제로서 이용할 IPP-g-PAAm을 종류별로 합성하여, 이들이 최종복합재료의 기계적 물성에 미치는 효과를 조사하기 위하여 유화제량을 달리하여 중합을 실시하였으며, AAm conversion, grafting efficiency(GE), % grafting, 생성된 GP의 양, PP conversion 및 GP 중 TSGP의 생성비율에 미치는 효과를 Fig. 5에 나타내었다.

그림에서 알 수 있듯이 유화제가 없는 경우에도 유화제를 첨가한 경우보다는 다소 떨어지지만 꽤 높은 % grafting, grafting efficiency, AAm conversion 등을 나타내는데, 이는 중합시 AAm 수용액에서 AAm가 'co-surfactant'로서 colloid 입자의 표면을 구성하며 AAm 성분중의  $CH_2=CH-$ 부분의 IPP에 대한 친화력에 의하여 toluene층에 분산되어 있는 IPP에 흡착이 이루어진 결과로 해석된다. 그러나 이들 입자들은 IPP의 연속상에서의 분산을 크게 촉진시키지 못한 결과로 인해 낮은 PP conversion 값을

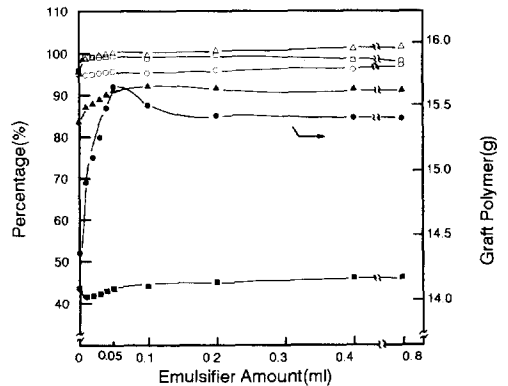


Fig. 5. Effect of emulsifier concentration on the graft copolymerization ; AAm conversion(○), grafting efficiency(□), % grafting(△), amount of GP(●), PP conversion(▲), production ratio of TSGP(■), reaction conditions ; AAm 1/8 mole in H<sub>2</sub>O 50 ml, IPP 8.4 g and Tween<sup>®</sup>80 0.01~0.8 ml in toluene 200 ml, BPO 0.1 g, 88°C, 80 min, 160 rpm.

보이며, TSGP의 생성비율도 colloid 입자에서 연속 상으로의 AAm의 확산공급이 다소 부진하여 낮은 것으로 생각된다.

한편, 유화제의 양을 0.01 ml 첨가하게 되면 유화제에 의한 비교적 입자가 큰 monomer reservoir에 해당되는 droplet가 생성되기 시작하여 유화제 없는 입자 및 유화제가 있는 입자가 공존하게 되지만, 유화제로서 구성된 입자는 크기 때문에 총 입자의 수가 줄어들어 전체표면적이 감소하게 되어, AAm의 연속상으로의 확산이 부진하여 AAm conversion은 가장 낮은 값을 나타내게 된다. 또한 TSGP의 생성비율이 최저치를 나타내고 있으나, 전유화 과정에서 첨가된 유화제에 의하여 AAm 수용액과의 접촉이 억제된 결과로 IPP의 분산은 증진되어 무유화제의 경우보다 높은 PP conversion 값을 보이고, 유화제의 영향으로 99%의 grafting efficiency 값 및 98%의 % grafting 값을 나타낸다. 그러나 유화제량을 증가함에 따라 유화제로 구성된 입자수가 증가하여 입자의 크기가 감소하므로 총입자 표면적이 증가하며 PP에 대한 흡착량을 증진시킬뿐만 아니라 연속상으로의 AAm의 확산을 촉진시키고 PP의 분산을 증진시키므로 AAm conversion, % grafting, grafting efficiency, PP conversion 및 TSGP 생성비율이 모두 유화제량의 증가와 함께 상승하여 0.05ml 첨가에 이를 때까지는 계속 증가하나, 이 이상의 농도에서는 toluene층으로의 AAm의 확산에 영향을 받는 TSGP의 생성비율을 제외하고는 거의 증가가 없었다.

TSGP의 생성비율은 0.05 ml 이상의 유화제농도에서 계속해서 서서히 증가하지만 0.2 ml 이상에서는 거의 그 증가를 볼 수 없었다. 이상과 같이 AAm conversion이 거의 95% 정도, grafting efficiency가 98~99%로 규명되어 있으며, PP conversion 및 TSGP 생성비율이 밝혀져 있는 상태에서는 WDGP 및 TSGP 중의 g-PAAm의 함량의 산출이 가능한데, 이에 의하면 WDGP의 분지인 g-PAAm의 분지량(길이)이 TSGP의 분지길이 보다 월등히 길며, 사용한 유화제량에 따라 WDGP의 분지수는 증가하나 분지 길이는 감소할 것이다.

본 연구에서는 수분산성 GP는 유화제(Tween #80)의 양을 0.03 ml 및 0.05 ml, 불투연가용 GP는 0.8 ml 사용하여 합성하고, 이들 표면처리제가 복합제의 최종 물성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 종류별로 CF에 동일량(약 1.1 mg/g CF) 흡착시킨 섬유를 사용하여 열가소성 prepreg 및 적층판을 제

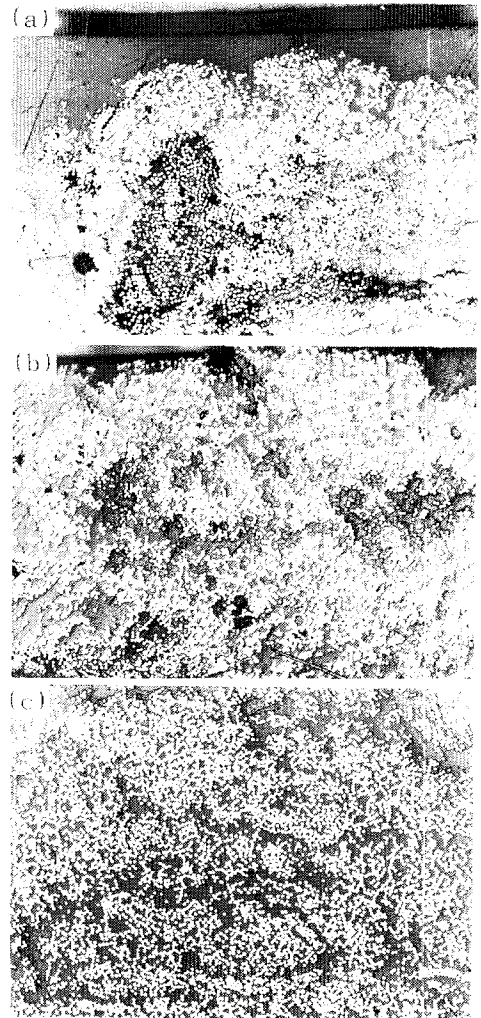


Fig. 6. Photography of optical microscopy for short carbon fiber distribution embedded in IPP resin as a function of different conditions( $\times 100$ ): (a) 0.5 hr in air, 220°C, (b) 2.0 hrs in air, 220°C, (c) 0.5 hr in air, and then 1.0 hr in vacuum oven at 220°C(chosen as standard condition).

작하였다.

열가소성 prepreg의 제작을 통한 적정조건의 확인. Fig. 6은 미처리 및 표면처리된 탄소섬유와 IPP 수지 prepreg의 각 조건에 따른 CF 및 IPP의 분산 상태를 보이는 현미경 사진이다. Fig. 6의 (a)는 hot press에서 220°C로 30분동안 용융시킨 prepreg의 현미경 사진으로 섬유가 IPP 수지 사이로 분산되지 못한 것을 보여주고 있다. 한편 220°C, 1시간 용융시킨 경우는 30분의 경우(a) 보다는 양호하지만 전체적으로는 여전히 섬유의 분산이 균일하지 못함을 보여주었다. 220°C, 2시간 용융시킨 경우에는 (b)에서 보듯이 전체적으로도 균일한 섬유의 분산된 상태를 관찰할 수가 있다. 220°C, 4시간의 경우는 분산 상태의 균일성이 향상되는 정도가 적으므로 2시간 이상에서는 섬유의 분산에 큰 차이가 없었음을 알 수 있었다. 그러나 (c)의 경우처럼 hot press에서 220°C, 30분정도 용융시켜 진공 oven에서 1시간 유지한 prepreg의 상태가 가장 양호한 섬유의 분산 분포를 빠른 시간내에 얻을 수 있었으므로 이 조건을 이용하여 cross-ply laminate composite 및 random 배향된 탄소섬유 복합재료를 제조하였다.<sup>25</sup>

random 배향된 탄소단섬유 복합재료의 기계적인 물성. Table 1은 random 배향된 탄소단섬유 복

Table 1. The Effect of the Impact Energy for the Surface Treatment of Random Oriented Short CF/IPP Composites( $v_i = ca. 20.5\% \pm 0.2$ ) at Various Amount of Emulsifiers(Steel-Ball Speed : 40~80 m/sec)

Types	(Kgf/mm $\times$ 10 <sup>-3</sup> )	Conditions (Emulsifier)
untreated	21.8	-
8T	29.9	TSGP(0.8 ml)
3W	24.6	WDGP(0.03 ml)
5M	23.6	MDGP(0.05 ml)
5W	22.7	MDGP(0.05 ml)
IPP	2.7	-

\* The adsorbed amounts on CF were controlled by  $1.1 \pm 0.05$  g.  
 \* Ref. (15) for the controlling method of adsorbed amounts.  
 \* 8T : emulsifier 0.8 ml, 0.05% toluene TSGP.  
 \* 3W : emulsifier 0.03 ml, 0.05% aqueous solution WDGP.  
 \* 5M : emulsifier 0.05 ml, 0.05% methanol MDGP.  
 \* 5W : emulsifier 0.05 ml, 0.05% aqueous solution WDGP.

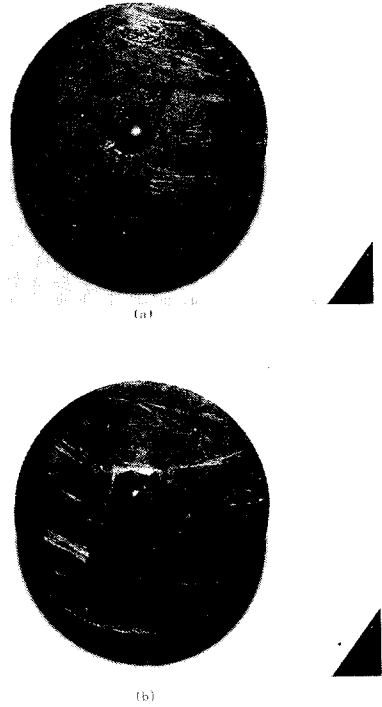


Fig. 7. Front and back surface of random oriented short CF/IPP specimen after impacted with steel ball in impact test machine under the velocity of 74 ml/sec.

합재료에 대한 각종 표면처리효과를 확인하기 위해 steel-ball을 이용한 impact test에서 impact energy의 값들을 나타내었다.

그리고 Fig. 7은 이 시편의 충격시험후의 앞과 뒷면의 사진으로 강구가 복합재료시편에 박혀 있음을 나타내고 있다. 충격에너지의 값들은 강구가 시편에 박혔을 때의 속도로서 구하였다. 이에 비하여 IPP의 경우는 강구가 상대적으로 약한 시편을 관통하며, 그때의 충격에너지는 강구에 의해 관통되지 않은 상태에서의 속도를 구하였다.

전체적으로 8T가 가장 높은 값을 보였으며, 섬유를 강화시키지 않은 IPP 시험편보다는 약 10배 정도의 큰 충격에너지를 나타내었다. 그리고 섬유의 배향성은 random하므로 고려하지 않았다. 8T가 3W나 5W 보다 더 큰 이유로는 다음과 같다. 원래 WDGP는 섬유표면 주위의 transcrystallinity에 의한 표면개



질효과가 주효하여 분산성이 향상되어 물성향상이 기대되지만,<sup>23</sup> TSGP의 경우에는 transcrystallinity 효과보다는 PAAm 함량은 작지만 유화제 농도가 많아서 가지가 짧은 분지가 많이 생겨 void의 감소를 가져올 수 있으므로 IPP 수지의 흡착이 용이하여 공간을 채우게 되어 물성이 향상되었고, 이는 transcrystallinity의 효과 이상의 결과를 도모했음을 생각할 수 있다.

다음으로 3W가 5W 보다도 큰 impact energy를 보여주는 이유는 transcrystallinity에 의한 효과가 큰데, 3W 경우에는 사용한 유화제량이 0.03 ml로 5W의 0.05 ml 보다 작으므로 비교적 길이가 긴 가지가 작게 생겨서 transcrystallinity가 더 잘 생길 수 있으므로 5W 보다 기계적 물성의 증가를 보여 주었다고 고려된다.<sup>20</sup>

다음으로 5M이 5W 보다도 더 큰 이유로는 사용된 유화제의 농도는 같으나 5M의 경우가 PAAm의 함량이 약간 작으므로 같은 흡착량에서 그래프트된 PP (g-PP)량이 많으며, PP와는 친화력이 없는 g-PAAm량이 적기 때문에 matrix인 IPP 수지의 섬유에의 접근이 용이하게 되어 공간을 보다 잘 채운 결과로 약간의 물성향상이 일어난 것으로 생각된다.

**4-cross ply laminate된 composites의 기계적인 물성.** 장섬유 강화 적층판의 경우에는 표면처리제로서 이전의 연구결과<sup>16,20,23</sup>로부터 섬유표면주위의 transcrystallinity 효과에 의한 계면전단강도의 향상 및 나아가서는 최종 물성의 향상에 크게 효과가 있다고 생각되는 수분산성 GP인 3W와 5W만을 선택하여 표면처리하고, prepreg를 만들어 4-ply로 cross 적층한 후 물성을 조사하여 미처리한 경우와 상호 비교조사<sup>22</sup> 인장 test에 대한 결과를 Table 2에 그리고 sharpy 충격 test에 대한 결과를 Table 3에 각각 나타내었다.

결과에서 보듯이 WDGP로 처리한 경우가 미처리의 경우보다 향상된 기계적 물성을 보였으며, 그 중에서도 3W의 경우가 5W의 경우보다 나은 결과를 나타내었다. 그 이유는 같은 흡착량에서는 3W의 경우가 물성향상에 기여하는 g-PP 함량이 많기 때문에

**Table 2.** The Effect of Tensile Test for the Different Amount of Emulsifier for 4 Plies CF/IPP Cross-Laminated Composites( $v_f=2ca. 8.1\% \pm 0.3$ )

Types (Emulsifier)	Stress (Kg·f/mm <sup>2</sup> )	Strain (%)	Remarks
Untreated	33.6±3.6	0.6±0.1	0.01 Aq.
0.05 ml	35.5±3.3	0.6±0.1	0.01 Aq.
0.03 ml	36.3±3.4	0.7±0.1	0.01 Aq.

\* The adsorbed amounts on CF were controlled by 1.1±0.05 g.

**Table 3.** The Effect of the Sharpy Impact Test for Different Amount of Emulsifier for 4-ply Cross-Laminated CF/IPP Composites(Vol. % = ca. 28.1±0.3)

Types (Emulsifier)	Impact energy (KJ/m <sup>2</sup> )	Remarks
Untreated	258.1±18.8	—
0.05 ml	262.7±22.1	0.01 Aq.
0.03 ml	271.4±28.2	0.01 Aq.

\* The adsorbed amounts on CF were controlled by 1.1±0.05 g.

transcrystallinity가 보다 더 용이하게 형성되며 matrix polymer의 GP에의 접근이 용이하여 void의 생성이 억제되어 보다 나은 기계적 물성을 지닐 수 있도록 하는 짧은 가지가 생기기 때문으로 고려된다. 이 결과는 random 배향된 단섬유 복합재료의 경우와 동일한 경향을 보여주었다.

## 결 론

isotactic polypropylene(IPP)에 acrylamide를 유화제량을 달리하여 역유화법으로 grafting시켜서 얻은 graft polymer를 탄소섬유표면에 흡착시켜 표면 개질시킨 결과가 CF/IPP 복합체의 기계적 성질에 미치는 영향을, random 배향된 단섬유 복합재료와 4-ply 장섬유 복합재료에 대해 조사하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 역유화법으로 중합시킨 결과 유화제량이 증가할수록 AAm conversion, % grafting, grafting efficiency(GE), IPP conversion 및 TSGP 생성비율이 증가하나, 어느 농도(약 0.05ml) 이상에서는 TSGP의 생성비율을 제외하고는 거의 증가가 없음이 밝혀

졌다.

2. random 배향된 단섬유 CF/IPP 복합재료( $v_f = ca. 20.5\%$ )에 있어서 8T로 표면처리를 한 경우가 가장 높은 충격에너지를 나타내었으며, 순수 IPP sheet 경우보다는 강화한 경우가 예상대로 훨씬 높은 값들을 보였다.

3. 4-ply cross type의 장섬유 CF/IPP 복합재료( $v_f = ca. 28\%$ )에 있어서는 WDGP로 처리한 경우가 인장 및 충격강도가 크게 나타났으며, 그 중에서 유화제량이 작은 3W가 높게 나타났다.

본 연구는 1992년도 교육부 신소재분야 연구의 지원으로 진행되었기에 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. S. Yamini and R. J. Young, **15**, 1823 (1980).
2. D. A. Hunston, R. J. Morton, N. J. Jhonston, and W. D. Bascon, ASTM STP. **937**, 74 (1987).
3. R. C. Harper, SAMPE J., **28**, 9 (1992).
4. P. Hancock and R. C. Cuthbertson, *J. Mater., Sci.*, **5**, 762 (1970).
5. D. Clark, et al., Proceedings of 2nd Carbon Fiber Conf., 7 (1974).
6. D. W. Mckee, *Chemistry and Physics on Carbon*, **8**, 202 (1973).
7. R. J. Bokke, et al., AFML-TR-69310, Part 1, 145 (1966).
8. A. Tanaka, et al., *J. Appl. Polymer Sci.*, **18**, 2267 (1980).
9. M. Berie, et al., *Fiber Sci., Technol.*, **6**, 47 (1973).
10. G. Riess, et al., Proceeding of 2nd Carbon Fibers Conf, 8 (1974).
11. R. V. Subramanian, et al., *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 590 (1978).
12. idem., *Pure and Appl. Chem.*, **52**, 1929 (1980).
13. A. Benata, et al., 39th Ann. Tech. Conf. SPI, 3-F (2984).
14. P. E. Mcmahon, et al., 2nd International SAMPE Conf. June (1982).
15. T. W. Park, J. O. Lee, C. G. Kim, H. H. Cho, and C. K. Moon, *Polymer(Korea)*, **14**, 543 (1990).
16. C. K. Moon, Y. S. Um, H. H. Cho, J. O. Lee, and T. W. Park, *Polymer(Korea)*, **14**, 630 (1990).
17. T. W. Park, C. G. Kim, J. S. Yoon, J. O. Lee, H. H. Cho, and C. K. Moon, *Polymer(Korea)*, **15**, 641 (1991).
18. T. W. Park, C. G. Kim, J. S. Yoon, J. O. Lee, H. H. Cho, and C. K. Moon, *Polymer(Korea)*, **15**, 649 (1991).
19. T. W. Park, C. G. Kim, J. S. Yoon, J. O. Lee, H. H. Cho, and C. K. Moon, *Polymer(Korea)*, **16**, 460 (1992).
20. C. K. Moon, Y. S. Um, H. H. Cho, J. S. Yoon, J. O. Lee, and T. W. Park, *Polymer(Korea)*, **16**, 511 (1992).
21. M. J. Folks and S. T. Hardwich, *J. Mater. Sci., Lett.*, **3**, 1071 (1984).
22. Y. C. Lee and R. S. Porter, *Polymer Eng. Sci.*, **26**, 633 (1986).
23. W. H. Jung, J. O. Lee, T. W. Park, H. H. Cho, C. K. Moon, *Polymer(Korea)*, **17**, 93 (1993).
24. C. K. Moon, Y. S. Um, H. H. Cho, and J. O. Lee, *Polymer(Korea)*, **15**, 592 (1991).
25. C. K. Moon, Y. S. Um, J. O. Lee, H. H. Cho, and C. H. Park, *J. Appl. Polymer Sci.*, **47**, 185 (1993).