

아라미드 섬유 표면처리에 의한 아라미드/에폭시 복합재료의 물성향상

신 승 한·장 정 식[†]·김 은 영*·김 한 도*

서울대학교 공업화학과, *부산대학교 섬유공학과

(1995년 10월 16일 접수)

Performance Improvement of Aramid/Epoxy Composite by Surface Treatment of Aramid Fiber

Seung-Han Shin, Jyong-Sik Jang[†], Eun-Young Kim*, and Han-Do Kim*

Dept. of Chemical Technology, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

*Dept. of Fiber Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

(Received October 16, 1995)

요약: 아라미드 섬유강화 에폭시 복합재료의 기계적 물성향상을 위해 아라미드 섬유표면의 화학적 개질을 시도하였다. 화학적 개질의 방법으로 아라미드 섬유를 브롬화 후 아민화시켜 섬유표면에 아민기를 도입하였다. 적외선분광분석기를 이용하여 아라미드 섬유표면에 도입된 아민기를 확인하였으며, 도입된 아민기에 의해 아라미드 섬유와 에폭시 사이의 계면결합력이 증가하여 층간전단강도 및 굽곡탄성률이 향상됨을 관찰하였다. 주사전자현미경을 이용하여 섬유표면 및 복합재료의 파단면을 관찰하였다. 아라미드 섬유의 아민화는 섬유표면의 모폴로지 변화를 유도하여 섬유와 에폭시 수지 사이의 물리적 결합을 증가시킬 뿐만 아니라 섬유표면의 아민기에 의해 화학적 결합이 유도되므로 계면결합력이 더욱 증가하였다.

ABSTRACT: The surface of Aramid fiber was chemically modified in order to improve the mechanical properties of Aramid fiber reinforced epoxy composites. Amine functional group was introduced on the fiber surface by bromination followed by amination. Amine functional group was identified by FTIR DRIFT technique. The interlaminar shear strength and flexural properties of the composites increased due to the improved interfacial adhesion through the amine functional group. Aramid fiber surface and fractured surface of the composites were investigated with scanning electron microscopy. It was assumed that amination reaction induced not only the physical adhesion through morphological change but also the chemical adhesion due to the amine functional group.

Keyword : aramid fiber, chemical treatment, amination, interfacial adhesion.

서 론

아라미드 섬유는 2개의 방향족 탄소고리에 직접 결합된 아미드 단위가 적어도 85% 이상이 되어야 하는 섬유상의 합성 폴리아마이드이다. 따라서, 아라미드 섬유는 구조적으로 경질막대(rigid rod)형의 사슬구조로 구성되어 유연성이 매우 낮고, 모든 사슬이 트랜스 형태를 이루고 있어 사슬상호간이 수소결합으로

연결되어 있는 특성을 보인다. 상기의 구조적인 특성으로 인해 아라미드 섬유는 비강도 및 비탄성율이 우수하며 매우 강인하므로 내충격성, 내피로성이 요구되는 고성능 복합재료의 강화섬유로 널리 사용되고 있다. 그러나, 아라미드 섬유는 화학적으로 비활성인 특성을 갖고, 섬유표면이 매우 매끄럽기 때문에 복합재료 제조시 매트릭스와의 접촉특성이 좋지 않은 단점을 지니고 있다.¹⁻³

복합재료에 있어서 계면의 중요성은 널리 알려져 있다. 특히, 복합재료의 기계적 물성에 있어서 계면 결합력은 매우 중요한 역할을 한다. 일반적으로 복합재료의 굴곡물성은 강화섬유의 인장, 압축 및 전단특성과 매트릭스 수지의 성질에 의존하지만 섬유와 매트릭스 사이의 계면결합력에 의해서도 큰 영향을 받는다. 또한, 층간전단강도 역시 복합재료의 구성성분과 계면의 전단성질에 주로 의존한다. 이러한 사실들은 섬유와 매트릭스 상의 향상된 계면결합력이 계면을 통한 응력(stress)전달을 보다 효과적으로 수행함을 암시하며 복합재료의 기계적 물성 향상을 위해서는 계면결합력의 증가가 필수적임을 시사한다.⁴⁻⁶

아라미드 섬유 강화 복합재료에서 계면결합력 향상은 주로 섬유의 표면처리를 통해 수행되어 왔다. 대표적인 아라미드 섬유의 표면처리방법은 크게 플라즈마/방사선을 이용하는 방법, 커플링제로 코팅하는 방법, 화학반응을 이용하는 방법 등으로 나뉜다.

플라즈마/방사선 방법은^{7,8} 비교적 효과적이거나 제반 장치를 갖추고 있어야 하는 단점이 있고 커플링제로 코팅하는 방법은^{9,10} 코팅의 정도를 조절해야 하며, 단순한 코팅기법만으로는 효과적인 결과를 얻기 어려우므로 앞서 기술한 플라즈마 처리와 병행하는 것이 더욱 효과적임이 보고된 바 있다. 한편, 화학적 표면처리방법은 이칭작용에 의해 단섬유의 젖음성을 증가시킬 수 있으며 관능기의 도입을 통한 화학적 결합을 유도하여 계면결합력을 향상시킬 수 있다. 그러나 과도한 처리는 단섬유 자체의 물성의 저하를 초래하므로 효과적인 표면처리 조건을 확립하는 것이 화학적 표면처리법의 중요한 관건이 된다.¹¹⁻¹⁶

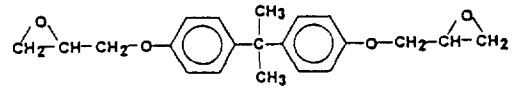
본 논문에서는 아라미드 섬유와 에폭시 매트릭스 사이의 계면결합력을 향상시키기 위해 아라미드 섬유의 화학적 개질을 시도하였고, 그로 인한 아라미드/에폭시 복합재료의 기계적 물성의 변화를 아라미드 섬유의 화학적 개질과 연계하여 해석을 시도하였다. 또한 미개질 및 기질 아라미드 섬유표면의 분석과 이들을 사용하여 제조된 아라미드/에폭시 복합재료의 파단면 분석을 통해 계면현상을 규명하고자 하였다.

실 험

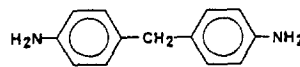
재 료. 본 실험에서 사용한 아라미드 직포는

Table 1. The Properties of Kevlar-29 Fiber

Properties	Density (g/cm ³)	Tensile modulus(GPa)	Tensile strength(MPa)	max. elongation(%)
	1.44	62	2.758	4



Epikote 828



MDA

Fig. 1. Chemical structures of epoxy resin (Epikote 828) and curing agent (MDA).

Dupont사의 케블라 29로 직조된 평직 형태를 사용하였다. 케블라 29의 기본 물성은 Table 1에 제시되어 있다. 복합재료의 매트릭스로는 Shell사의 Epikote 828을 사용하였으며, 경화제로는 국도화학의 methylenedianiline (MDA)을 사용하였다. Epikote 828은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 DGEBA 계열의 이관능성 에폭시 수지이며, MDA는 아민계 경화제이다.

아라미드 섬유의 화학적 개질.

아라미드 섬유의 브롬화(Bromination): 브롬화의 대표적인 반응은 Fig. 2와 같다. 1,000 mL의 N,N-dimethylacetamide (DMAc)에 N-bromosuccinimide (NBS) 10 g 및 benzoyl peroxide (BPO) 0.3 g을 완전히 용해시킨 후 N,N-dimethylbenzyl amide (BMDA) 0.15 g을 넣고 잘 혼합한 다음 아라미드 직포를 침지시킨 후 55 °C에서 3시간 동안 브롬화 반응을 시켰다. 반응시킨 시료는 약 60 °C의 증류수와 아세톤으로 충분히 반복 세척한 후 40 °C에서 진공 건조하였다. 이렇게 얻어진 아라미드 직포를 A-type이라고 명명하였다.

아라미드 섬유의 아민화(Amination): 아민화의 대표적인 반응은 Fig. 3과 같다. 아민화 반응은 ethylene diamine (EDA) 1,000 mL에 NaNH₂ 0.6 g

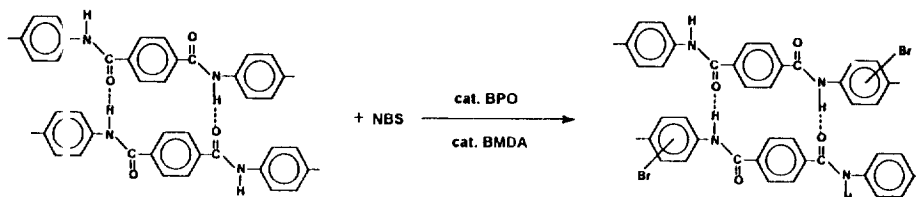


Fig. 2. Bromination reaction of Kevlar fiber.

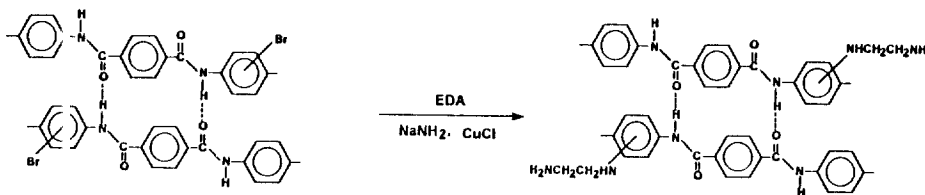


Fig. 3. Amination reaction of brominated Kevlar fiber.

및 CuCl 0.006 g을 넣은 후 브롬화된 아라미드 직포를 침지시켜 아민화 반응을 시행하였다. 이때 브롬화 후 아민화 반응 온도도 55 °C에서 1시간 동안 처리한 아라미드 직포를 B-type이라고 명명하였고, 브롬화 반응 온도를 130 °C에서 20분간 시행한 후 100 °C에서 10분간 아민화하여 얻은 시료를 C-type이라 명명하였다. 아민화가 완료된 시료는 약 60 °C의 증류수로 충분히 반복 세척한 후 40 °C에서 진공 건조하였다.

아라미드 섬유 표면 분석. 화학개질된 아라미드 섬유의 표면에 도입된 관능기는 적외선 분광분석장치를 이용하여 분석하였다. 이때 사용된 기종은 Bomem MB-100이며 1 mm DTGS (Deuterated Triglycin Sulfate) detector를 사용하였다.

섬유 표면 분석 방법으로는 단섬유 분석에 효과적인 Diffuse Reflectance spectroscopy (DRIFT) 방법을 사용하였다. DRIFT 분석을 위해 아라미드 섬유를 길이 7 mm로 균일하게 절단한 후 100 °C, 10 mmHg 하에서 12시간 동안 진공 건조한 다음 분석을 시행하였다. 특히, 표면에 도입된 관능기에 대한 분석을 보다 효율적으로 하기 위하여 KBr powder를 overlay해 가면서 적외선 분광분석을 수행하였다. 분석하는 동안 샘플 챔버는 질소로 계속 purge하였으며, 이때 분해능은 4 cm⁻¹로, 스캔 횟수는 800번으로 고정하였다.

아라미드/에폭시 복합재료의 제조. 아라미드/에폭시 복합재료는 수지침법법에 의해 프리프레그상으로 제조한 후 open leaky 방법에 의해 제조되었다. 수지 bath의 조성은 에폭시와 경화제를 같은 당량으로 유지하였고 온도는 90 °C이며, 2분간 함침한 후, 60 °C 건조기에서 2시간 동안 건조한 다음 후드내에서 12시간 건조시켰다. 이렇게 제조된 프리프레그 6장을 적층한 다음 Fig. 4에 제시된 성형사이클로 복합재료를 제조하였다.

기계적 물성의 측정. 아라미드 섬유의 표면처리에 의한 아라미드/에폭시 복합재료의 물성변화를 관찰하기 위해 제조된 복합재료의 층간전단강도 (interlaminar shear strength)와 굴곡물성을 측정하였다. 기계적 물성 측정은 만능시험기인 Instron 4201을 사용하였다. 층간전단강도는 ASTM D2344에 의거하여 span대 시편두께의 비는 4로, 시편 길이 대 두께의 비는 6으로 고정하였으며 crosshead 속도는 1.3 mm/min으로 하였다. 굴곡물성은 ASTM D790에 의거하여 측정하였다. 시편의 크기는 3.4 × 10 × 80 mm이며, crosshead 속도는 1.7 mm/min으로 하였다. 각각의 경우 반복 측정 횟수는 5회로 하였다.

표면 모폴로지. 개질에 의한 섬유 표면의 모폴로지 변화와 개질된 아라미드 섬유로 제조된 복합재료의 파단면을 관찰하기 위해 주사전자현미경 (SEM)을 사용하였다. 사용기종은 Jeol-JSM 35이며 가속전압은

아라미드 섬유 표면처리에 의한 아라미드/에폭시 복합재료의 물성향상

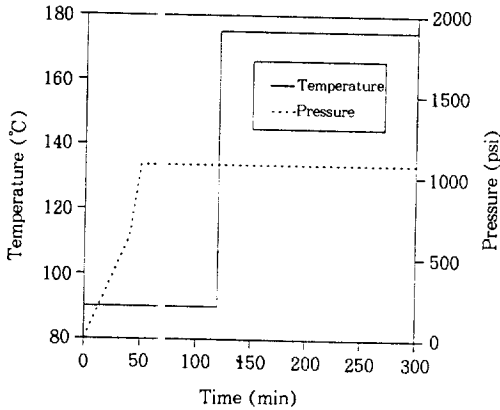


Fig. 4. Manufacturing cycle of Kevlar/epoxy composites.

25 keV였다. 섬유표면 분석시는 배율을 3,000배로 하였으며, 복합재료의 파단면 분석은 배율 1,000배로 분석하였다.

결과 및 고찰

층간전단강도. 각 type의 아라미드 섬유로 제조된 아라미드/에폭시 복합재료의 층간전단강도 변화를 Fig. 5에서 볼 수 있다. 전반적으로 층간전단강도는 A, B, C-type으로 갈수록 증가하는 경향을 보였다.

브롬화된 시료인 A-type의 경우 control의 경우보다 약 20% 이상 증가하였다. 아라미드 섬유에 도입된 브롬기는 에폭시 수지와 화학반응을 하지 못하므로 화학결합에 의한 계면결합력 증가보다는 물리적 결합에 의한 계면결합력 증가로 해석해야 할 것이다. Fig. 6은 A-type 섬유표면의 SEM 사진이다. Control의 경우 다소 개끈한 표면을 볼 수 있으나, Fig. 6(b)의 경우처럼 아라미드 섬유에 브롬화가 진행되면 아라미드 섬유표면에 일종의 수포형태로 보이는 굴곡이 생겨나 있음을 관찰할 수 있다. 이러한 굴곡이 계면결합에 있어서 일종의 물리적 결합인 mechanical interlocking 현상을 유도하여 그 결과 층간전단강도는 증가하게 된다.

B-type과 C-type의 경우는 아민화 반응을 통해 섬유표면에 ethylene diamine이 도입되므로 앞서 기술한 것과는 다른 형태의 섬유 모폴로지를 보여 주며, 특히 C-type의 경우 상당히 다른 섬유 모폴로지

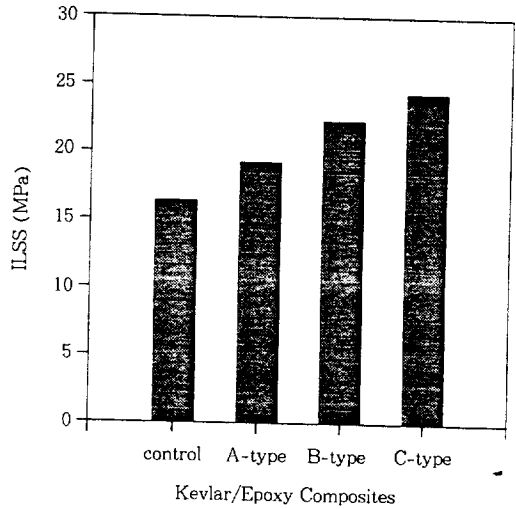


Fig. 5. Interlaminar shear strength of Kevlar/epoxy composites with different fiber surface treatment conditions.

를 관찰할 수 있었다. 아민화 반응을 통해 도입된 아민관능기는 에폭시 수지의 경화반응에 참여할 수 있으므로 층간전단강도는 상당히 증가하게 된다. 아민화 조건에 따른 복합재료의 층간전단강도의 변화를 해석하기 위하여 아라미드 섬유의 표면 아민기 분석을 시도하였다.

아라미드 섬유의 관능기 분석. 아라미드 섬유의 표면 아민기를 효과적으로 분석하기 위하여 먼저 아라미드 섬유에 overlay할 KBr의 양을 결정하여야 한다. C-type 섬유에 KBr overlay 양을 0 mg에서 60 mg까지 변화시킨 후 측정된 DRIFT 스펙트럼을 Fig. 7에 제시하였다. Fig. 7을 보면 KBr overlay 양이 변화함에 따라 아민화반응으로부터 아라미드 섬유표면에 도입되는 지방족 1차 아민기의 특성 피크인 NH₂ 변형 피크가 1631 cm⁻¹에서 나타나며, KBr overlay 양이 40 mg일 때 피크의 강도가 가장 크게 나타남을 알 수 있다. 따라서 KBr overlay 양을 40 mg으로 고정한 후 B-type, C-type에 대한 DRIFT 스펙트럼을 얻었다. Fig. 8은 상기 스펙트럼의 1700~1600 cm⁻¹ 범위만을 least square 방법에 의한 deconvolution으로 피크를 분리해 낸 것이다. Amide I band가 Gaussian 형태를 따른다고 알려져 있으므로 Gaussian 함수를 이용하여 피크를

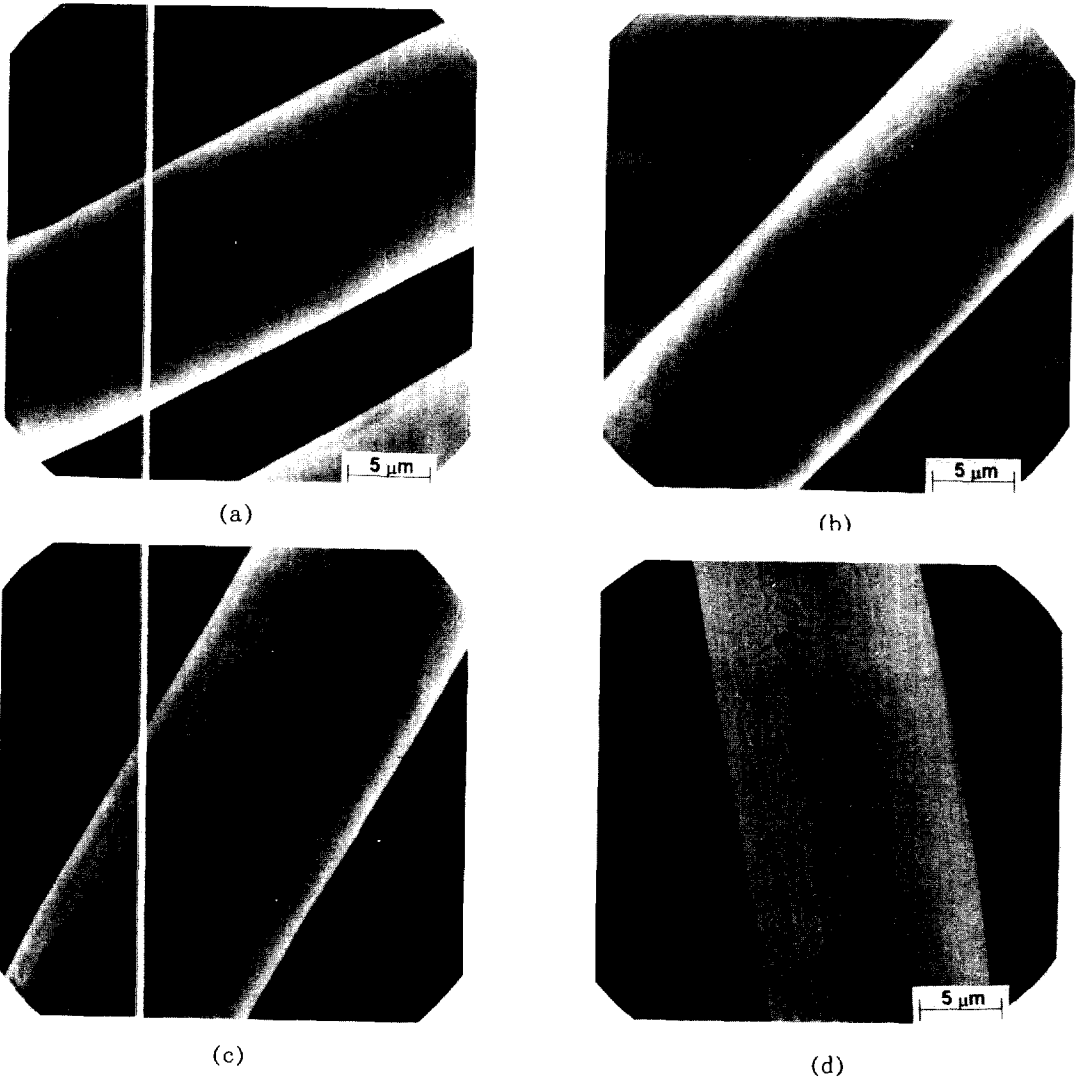


Fig. 6. SEM photographs of Kevlar fiber surface : (a) control, (b) A-type, (c) B-type, and (d) C-type.

분리하였다.¹⁷ 여기서 관심을 가져야 할 피이크는 1687 cm^{-1} 의 free 카르보닐기 피이크와 1669 cm^{-1} 의 수소결합된 카르보닐기 피이크 및 1631 cm^{-1} 의 NH_2 변형 피이크이다.

Curve fitting 결과로 얻어진 상기 세 피이크들의 면적을 Table 2에 제시하였다. 적외선분광분석에 의한 피이크의 면적은 분석시료의 양에 의존하므로 분석시료의 양을 반영하는 피이크의 면적으로 normalization한 후 그 값을 비교하여야 의미가 있다. 따라

서 아민화에 의한 B-type, C-type 섬유 각각의 표면에 도입된 아민기의 양은 Table 2와 같이 시료의 양을 나타내는 free 카르보닐기(A) + 수소결합된 카르보닐기(B)의 값으로 NH_2 deformation 피이크의 면적(C)을 나눈 값을 비교하여야 한다.

결과적으로 C-type에 도입된 표면 아민기의 양이 B-type의 것보다 약 1.75배 더 많음을 알 수 있었다. 따라서 중간전단강도는 에폭시 수지와 반응할 수 있는 표면 아민기가 보다 많이 도입된 C-type의 경

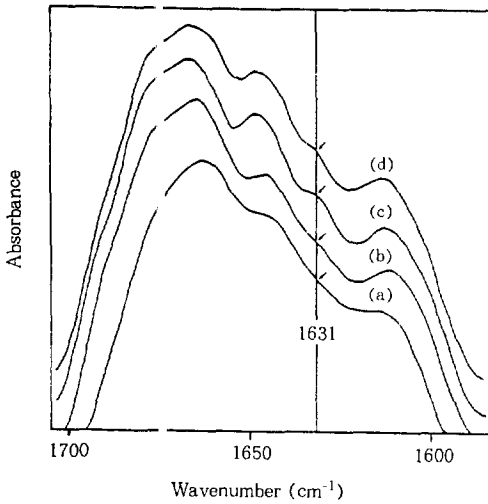


Fig. 7. Diffuse reflectance spectra of Kevlar-29 fibers with varying amounts of KBr overlayer : (a) no KBr, (b) 20 mg, (c) 40 mg, and (d) 60 mg.

우가 더욱 큰 값을 보인다.

굴곡물성. 아라미드 섬유의 종류에 따른 굴곡강도의 변화를 Fig. 9에 제시하였다. 전반적으로 층간전단강도의 경우와 비슷한 경향을 보임을 알 수 있다. 이로부터 굴곡강도에 있어서도 계면결합력이 중요한 역할을 하는 것을 확인할 수 있다. 한편, 굴곡탄성율의 경우는 약간 다른 경향을 보였다. Fig. 10을 보면 물리적 결합이 유도되는 A-type의 경우에는 굴곡탄성율이 control보다 약간 낮은 값을 나타냈지만, 섬유와 매트릭스 수지 사이의 화학결합이 유도되는 B, C-type의 경우에는 control의 경우보다 증가하는 결과를 보였다. 상기 결과는 다음과 같이 해석할 수 있다.

아라미드/에폭시 복합재료는 크게 세 부분 즉, 아라미드 섬유 부분과 에폭시 매트릭스 부분 및 계면을 포함한 interphase 부분으로 나눌 수 있다. 이 중에서 섬유 표면처리에 의해 영향을 받을 수 있는 부분은 아라미드 섬유 부분과 interphase 부분이라 할 것이다. A-type의 경우, 섬유를 브롬화시켰다고 할지라도 에폭시 수지와 화학적 반응에 의한 interphase에서의 변화는 거의 기대할 수 없고 섬유와 에폭시 수지간의 표면적 증가에 따른 단순한 물리적 결합의 크기만 향상될 것으로 예상된다. 그러나 그 정도

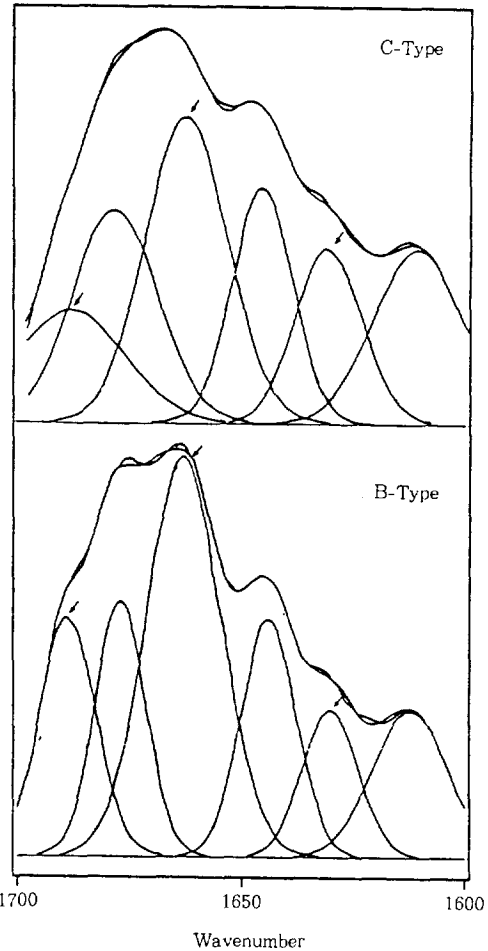


Fig. 8. Curvefitted spectra of Kevlar-29 fiber with 40 mg of KBr overlayer.

Table 2. The Relative Amount of NH₂ Deformation Band

Band area types	Free carbonyl (A)	H-bonding carbonyl(B)	NH ₂ DEF. (C)	C/(A+B)
B-type	3.52402	7.96211	2.18340	0.19009
C-type	3.37661	8.61125	3.97691	0.33174

의 차이는 오히려 브롬화에 의해 손상된 섬유자체의 탄성을 저하에 비하여 작기 때문에 전체적으로 보아 control보다 낮은 굴곡탄성율을 나타내는 것으로 보여진다.

아라미드 섬유를 아민화시킨 B-type과 C-type은 상기 경우와는 다르게 해석된다. 아라미드 섬유표면

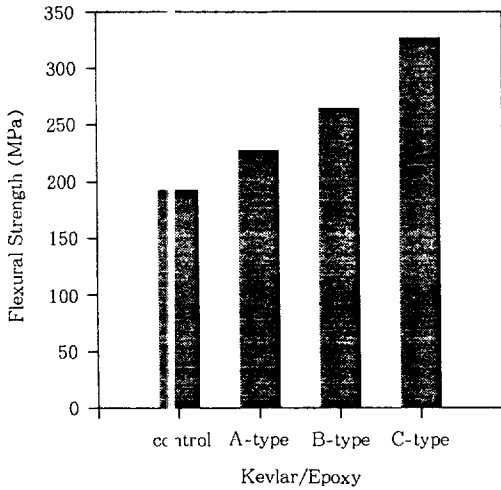


Fig. 9. Flexural strength of Kevlar/epoxy composites with different fiber surface treatment conditions.

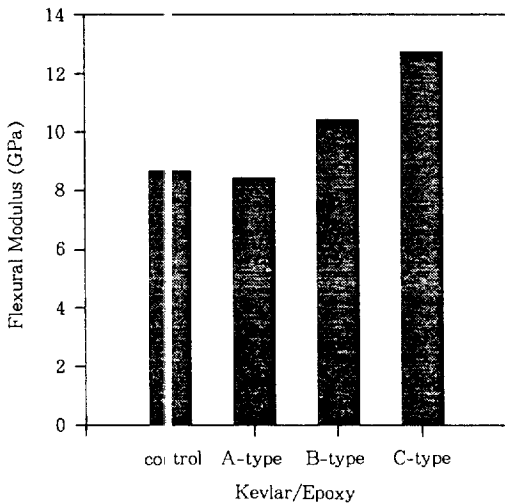
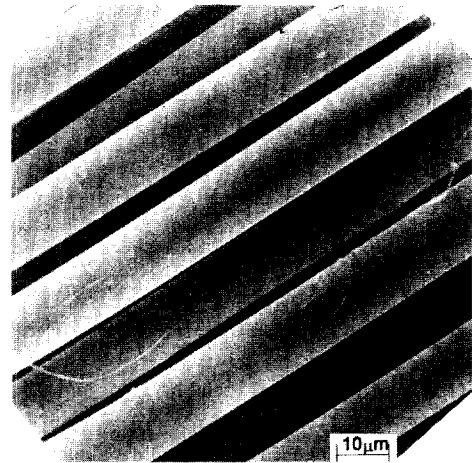
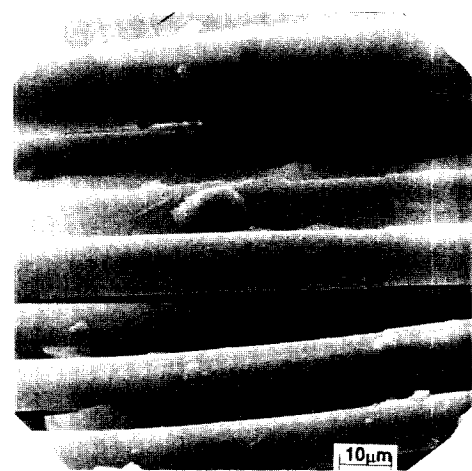


Fig. 10. Flexural modulus of Kevlar/epoxy composites with different fiber surface treatment conditions.

에 유도된 아민기는 에폭시 수지와 반응할 수 있다. 따라서 interphase 부분의 가교밀도는 아라미드 섬유 표면에 도입된 아민기로 인해 control의 경우보다 더 증가하게 되고, 결과적으로 복합재료의 굴곡탄성율이 control의 경우보다 큰 값을 보이게 된 것으로 추론된다. 이러한 아민기와 에폭시 반응은 표면에 도입된 아민기의 양이 많은 경우에 더 많이 발생하므로, C-



(a)

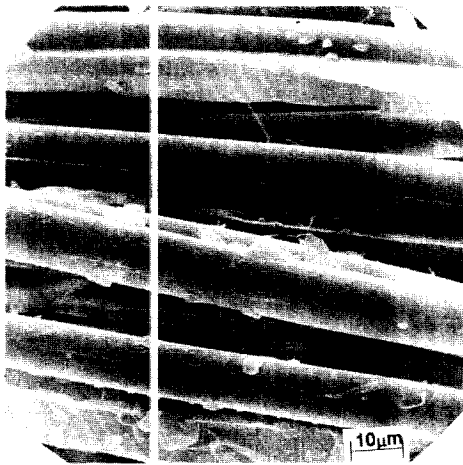


(b)

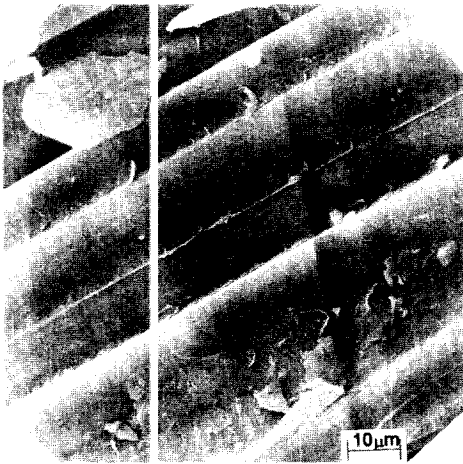
Fig. 11. Fractured surfaces of Kevlar/epoxy composites : (a) control, (b) A-type, (c) B-type, and (d) C-type.

type이 가장 큰 굴곡탄성율을 보이는 결과와 잘 일치한다고 하겠다.

아라미드/에폭시 복합재료의 파단면 분석. 아라미드 섬유의 화학적 개질에 의한 복합재료의 기계적 물성 변화에 대한 검증으로 아라미드/에폭시 복합재료의 파단면을 주사전자현미경을 이용하여 분석하였다. Fig. 11을 보면, 섬유와 매트릭스 사이의 결합력이 증가할수록 adhesive failure mode에서 cohesive failure mode로 파단 현상이 변화해가고 있음을 알



(c)



(d)

Fig. 11. (Continued).

수 있다. 또한 계면 결합력이 중간치를 보일 경우에는 상기 두 mode가 복합적으로 일어나고 있음을 관찰할 수 있다. 이러한 사실들은 앞서 고찰한 기계적 물성의 결과와 잘 부합된다.

결 론

화학적으로 개질된 아라미드 섬유로 아라미드/에폭시 복합재료를 제조하여 섬유 표면개질에 따른 복합재료의 기계적 물성변화로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 본 실험범위에서는 아라미드 섬유의 화학적 개질로부터 60% 이상 향상된 굴곡강도를 갖는 아라미드/에폭시 복합재료를 얻을 수 있었다. 이러한 기계적 물성의 향상은 화학적 에칭에 의한 물리적 결합유도 및 관능기 도입에 따른 화학적 결합의 유도의 결과로 복합재료의 계면결합력이 증가하였기 때문이었다.

2. SEM 분석결과 아라미드 섬유의 브롬화는 섬유 표면의 모폴로지 변화를 야기시켜 이로 인해 mechanical interlocking 현상이 유도되어 계면결합력이 증가하였음을 알 수 있었다. 또한, 섬유의 아민화는 표면 아민기에 의해 화학적 결합이 유도되므로 계면결합력이 더욱 증가하였으며, 본 실험조건에서는 C-type의 경우가 B-type보다 더욱 큰 값의 계면결합력을 나타내었다.

감사의 글: 본 연구는 1994년도 교육부 신소재분야 연구지원에 의해 이루어졌으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. C. C. Chiao and T. T. Chiao, in "Handbook of Composite", ed. by G. Lubin, Van Nostrand Reinhold, New York, 1982.
2. R. J. Morgan and R. E. Allred, in "Composite Technology", ed. by S. M. Lee, Technomic Publishers, Lancaster, 1989.
3. A. Ciferri and B. Valenti, in "Ultra high modulus Polymers", eds. by A. Ciferri and I. M. Ward, Appl. Sci. Publishers, London, 1977.
4. R. Yosomiga et al., "Adhesion and Bonding in Composites", Marcel Dekker, New York, 1990.
5. H. H. Yang, in "Fiber Reinforcements for Composite Materials", ed. by A. R. Bunsell, Elsevier Sci. Publishers, Amsterdam, 1988.
6. J. Kalamtar and L. T. Drazal, *J. Mater. Sci.*, **25**, 4186 (1990).
7. N. Inagaki, S. Tasaka, and H. Kawai, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **6**(2), 279 (1992).
8. J. R. Brown, P. J. C. Chappell, and Z. Mathys, *J. Mater. Sci.*, **26**, 4172 (1991).
9. A. G. Andreopoulos, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 1053 (1989).

10. Y. W. Mai and F. Castino, *J. Mater. Sci. Lett.*, **4**, 505 (1985).
11. E. G. Chatz, S. L. Tidrick, and J. L. Koenig, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **26**, 1585 (1988).
12. M. Takayanagi, S. Ueta, W. Y. Lei, and K. Koga, *Polymer J.*, **11**(5), 467 (1987).
13. Y. Wu and J. C. Tesoro, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 1041 (1986).
14. P. L. Sullivan, K. S. Chian, C. Y. Yue, and H. C. Looi, *J. Mater. Sci. Lett.*, **13**, 305 (1994).
15. N. Tsubokawa and T. Oyanagi, *Polym. Adv. Tech.*, **5**, 824 (1994).
16. M. Mori, Y. Uyama, and Y. Ikada, *Polymer*, **35**(24), 5336 (1994).
17. M. M. Coleman, J. F. Graf, and P. C. Painter, "Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends", p. 244, Technomic publishers, Lancaster, 1991.