

Carbon Fiber/Isotactic Polypropylene의 Single Fiber Composites (SFC) 시험법을 이용한, 합성된 Graft Copolymer Coupling Agent의 계면전단강도 증가에 관한 연구

박종만[†] · 정의민 · 신외경 · 이장우* · 박천옥**

경상대학교 고분자공학과, * 부산대학교 고분자공학과

(1994년 5월 11일 접수)

Improvement of Interfacial Shear Strength in Single Carbon Fiber Reinforced Isotactic Polypropylene Composites Using Graft Copolymer As a Coupling Agent

Joung-Man Park[†], Eui-Min Chong, Wae-Gyeong Shin, Jang-Oo Lee*,
and Tchun-Wook Park**

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

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

(Received May 11, 1994)

요약 : Carbon fiber/isotactic polypropylene (IPP) 복합재료에서 coupling agent로 합성된 graft copolymer의 효과를 single fiber composite (SFC) 시편을 사용하여 계면전단강도를 측정하여 조사하였다. coupling agent용으로, backbone인 isotactic polypropylene에 polyacrylamide (PAAm)를 graft시킨 graft copolymer를 합성하여, coupling agent의 표면처리와 SFC 시편 제조에 대한 최적조건들을 표준화하였다. 계면전단강도가 상온에서는 약 18% 정도의 증가를 보였으며, 끓는 물에 1시간 정도 담근 후에는 약 60% 정도의 증가를 보였다. 이는 탄소섬유의 표면 관능기와 coupling agent내의 PAAm간의 계면에서의 화학적인 결합과, coupling agent의 backbone인 IPP와 matrix인 IPP와의 계면에서의 동종 수지간의 상호 침투를 통한 inter-diffusion에 의한 결합력 증가에 기인할 것이다. 또한, 구경 크기와 transcrystallinity도 SFC 시편의 IFSS에 밀접하게 상호 관련되어 있다고 생각 된다.

Abstract : The effect of synthesized graft copolymer as a coupling agent in carbon fiber/isotactic polypropylene (iPP) systems were investigated through measurement of the interfacial shear strength (IFSS) using single fiber composite (SFC) specimens. A graft copolymer with isotactic polypropylene backbone grafted with polyacrylamide was synthesized as a coupling agent. Optimal conditions for the coupling agent treatment and SFC specimens preparation were standardized. Improvement in IFSS showed about 18% under room temperature condition, whereas improvement showed more than 60% under wet conditions, after 1 hour boiling in water. It was because of chemical bonding in the interface between functional groups in carbon fiber surfaces and PAAm in coupling agent, and inter-diffusion in another interface between iPP in coupling agent and matrix iPP, respectively. In addition, spherulite size and transcrystallinity seem to be correlated to intimately to IFSS of SFC specimens.

Keywords : single fiber composites (SFC), interfacial shear strength, durability, graft copolymer, coupling agent.

서 론

탄소섬유 복합재료는 높은 강도와 탄성율을 가지면서도 비교적 가볍기 때문에 항공산업 등 특수 용도로서 뿐만이 아니라 일반 산업품에도 점차로 그 수요가 확대되어 가는 추세에 있다. 최근에는, 복합재료의 성형의 어려움을 보완하기 위해서 점차 열경화성으로 부터, 비록 내열성이 좀 떨어진다는 결점이 있지만 열가소성 수지로 대체되어져 가는 중에 있으며, 최근에는 PC (polycarbonate), PPS (polyphenylenesulfide), PI (polyimide), 그리고 PEEK (polyetheretherketone) 등과 같은 내열성이 큰 열가소성 수지의 복합재료에 대한 연구와 실용에 대한 개발이 활발히 진행되고 있는 실정이다.¹⁻⁴

섬유 복합재료의 기계적 물성을 결정하는데 계면전단강도(interfacial shear strength)는 매우 중요한 인자이다. 계면전단강도가 너무 크면 응력이 matrix를 통하여 섬유에 잘 전달되지만 보강섬유의 파단이 쉽게 초래되어 그곳으로부터 crack이 잘 전파된다는 단점이 있다. 이 반면에 너무 낮은 계면전단강도는 수지와 보강재사이의 결합력이 떨어져서 강화제로서의 효능이 떨어져 복합재료의 인장강도(tensile strength)와 탄성율(modulus)의 저하를 초래하게 된다. 그래서, 복합재료에서 효율적인 계면전단강도는 사용되는 목적에 따라 최대화(maximization)가 아니라 최적화(optimization)가 필요로 하게 된다.

탄소섬유 복합재료의 계면전단강도를 강화하는 방법에는 섬유의 표면을 산화시키거나, plasma 처리를 하여 표면에 극성기를 도입하여 섬유 표면의 반응성을 증가시키는 방법, 또는 섬유와 matrix에 상호 상친성이 있는 상용화된 coupling agent를 도입하는 방법등 여러 가지가 있을 수 있다. 유리섬유 복합재료에서는, silane coupling agents가 상온과 특히 습도가 큰 조건에서 복합재료의 성능을 향상시키기 위하여 사용되어 졌다.⁵⁻⁷ 하지만, 이 silane coupling agent의 효과는 유리섬유에서

와는 달리, 요즘 널리 사용되는 탄소섬유 복합재료에서는 별로 효능이 없다고 알려져 있다.⁵ 본 연구에서는 탄소섬유와 수지에 각각 상호 친화성이 있도록 합성된 graft copolymer를 coupling agent로 사용하여 그의 효과를 확인하였다.

합성된 coupling agents의 계면전단강도에 대한 효과를 측정하는 방법들로는 pull-out 방법,⁸ single fiber composites (SFC) 시험법 (fragmentation 시험법이라고도 함),^{5,9,10} 그리고 microindentation 시험법등이 있으며, 그 중 pull-out 시험법은 그 자체의 단순함 때문에 많이 이용되고 있으나, 실험상의 문제로 인해 얻어진 data가 큰 scattering을 가지는 단점이 있고, 이에 비해 SFC 시험법은 시험과 분석이 다소 어렵기는 하지만 작은 수의 실험으로 fiber-matrix 간의 상호 작용을 연구하는데 풍부한 정보를 얻을 수 있으며, 또한 실제와 더 유사하다는 장점을 가지고 있다고 알려져 있다.¹¹ 이 방법은 최초로 Kelly와 Tyson에 의해 섬유/금속 복합재료에서의 계면전단강도를 구하기 위해 사용되었다.¹²

그래서, 본 연구에서는 single fiber composite (SFC) 시험법으로 계면전단강도(interfacial shear strength, IFSS)를 구하는 방법을 사용하였다. 이 SFC 시험법은 주로 열경화성인 epoxy가 matrix로 사용되었으며,^{5,10} 열가소성에 대한 연구의 경우는 별로 없는 실정이다.⁹ 그리고, 열가소성인 isotactic polypropylene (iPP)를 수지로 이용한 탄소섬유 강화 복합재료의 IFSS를 구하기 위해 단 섬유에 합성된 coupling agent의 표면처리 상태 조건에 따른 효과와 iPP내의 morphology를 연구하였다. 또한, 습기있는 지역의 환경에 대한 coupling agent에 대한 영향을 알기위해 계면전단강도의 변화도 조사하였다.

실 험

시약 및 재료. 태광으로 부터 제공받은 carbon fiber(TZ-307)는 평균 직경이 $7.34\mu\text{m}$, 밀도 1.8g

/cm³였으며, sizing agent를 제거하기 위하여, acetone에 30분간 세척한 후에 진공 오븐에서 80°C로 1시간 동안 건조하여 사용하였다. 그리고, matrix용의 isotactic polypropylene(iPP)는 대한유화(주)의 일축 방향의 두께가 0.2mm, 밀도가 0.9g/cm³이며, 분자량이 14만인 sheet형태의 것을 사용하였으며, coupling agent 합성용 IPP [대한유화(주)]는 powder의 형태로 분자량이 20만인 것을 사용하였다. 상업화된 PET(polyethylene terephthalate) sheet는 이형제의 용도로 사용하였다.

수분산성 Coupling Agent의 합성과 탄소섬유에의 표면처리. Toluene 100ml에 0.05%의 유화제인 Tween #80과 증류수 50ml에 1/8 mole의 AAm가 용해된 AAm 수용액을 가한 후 400rpm으로 5분간 pre-emulsification 시킨 후 이 용액을 8.4g의 iPP를 toluene 140ml에 용해시킨 용액과 혼합하여 역시 400rpm으로 교반하여 emulsion으로 만드는 전유화법에 의해 inverse emulsion을 만든 후, 88°C에서 10ml의 toluene에 용해된 benzoyl peroxide (BPO)를 투입하여 중합을 진행시켰다. 중합이 끝난 후에는 Fig. 1에 나타난 과정

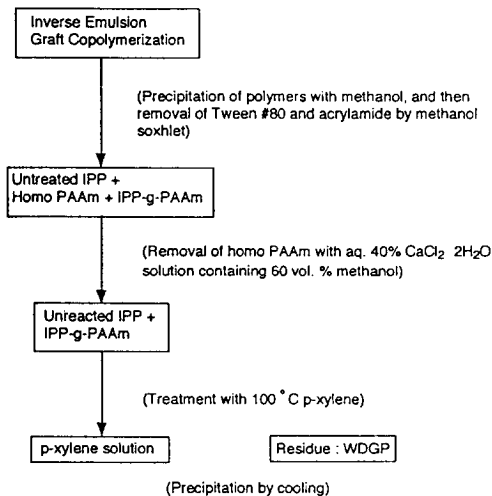


Fig. 1. Experimental separation procedure of graft copolymer by inverse emulsion method.

으로 중합체를 분리하여 침전물로 coupling agent 용 water dispersible graft polymer (WDGP)를 얻었다.¹³

본 실험실에서 합성된 coupling agent인 WDGP의 처리 조건들은 사용된 유화제가 0.05%이며, WDGP를 0.01%, 0.05%, 0.1%, 그리고 0.5%의 4가지의 다른 농도로서 수분산 용액 상태로 50°C에서 10분 동안 탄소섬유의 표면에 흡착시켜, 이를 40°C의 vacuum oven내에서 항량이 될때까지 충분히 건조시켰다.

Single Fiber의 인장강도 측정. 탄소섬유의 직경을 calibration된 optical microscopy를 이용하여 측정을 하였으며, fragmentation 시험법의 SFC시험내에 있는 탄소섬유의 critical fragment length와 비슷한 크기인, gauge length가 2mm인 탄소섬유의 인장강도(tensile strength)를 구하기 위하여, 2mm의 홈이 파진 마분지 frame에 하나의 탄소섬유를 중앙에 놓고 scotch tape로 고정시킨후, epoxy adhesive로 단단히 경화시켰다 (Fig. 2). 이들 시편을 load cell이 500g인 소형 Instron을 이용하여 탄소섬유의 strength를 측정하였다. 사용된 시편들의 수는 충분한 통계적인 값을 얻기 위해 각각 40개 정도를 시행하였다.

Single Fiber Composites (SFC)의 제작 및 미세구조 관찰. 처리 혹은 미처리된 탄소섬유들은

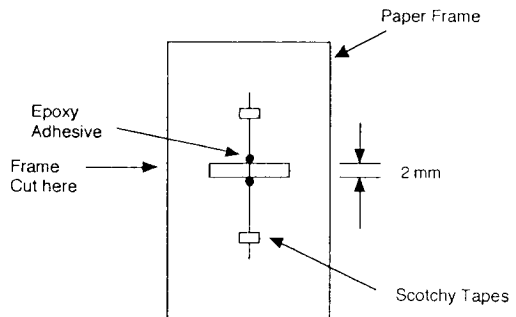


Fig. 2. Paper frame and attached fiber to measure a single fiber tensile strength.

4장의 iPP sheets의 중간에 일직선으로 놓여져 scotch tape로 고정시켜 220℃로 예열된 hot plate위에 양면을 PET sheet를 이형제로 덮은 후, 또 다시 steel plate를 포개 놓고, 그 위에 일정 무게의 하중을 주어 적정시간 동안 melting 시켰다. Melting후에 찬물에 급냉시켜 iPP의 결정도를 최소화 시킨 후에 dogbone 형태의 정해진 크기의 시편으로 단섬유가 중심에 위치하게 잘라 제작하였다. 또한, 섬유를 넣지 않은 채로 같은 방법으로 시편을 제작하여 소형 Instron으로 인장을 가하여 냉각방법에 따른 시편의 spherulites에 대한 응력과 변형의 변화를 알아 보았다. 그리고, 냉각방법 차이에 의한 계면조직 상태의 변화를 관찰하기 위하여 두장의 iPP sheets를 얇은 두께의 cover glasses위에 놓은 후, 단섬유를 그 위에 고정시켜 그 위에 다른 한 장의 cover glass를 한 장 포갠 후 적당한 압력 하에서 220℃에서 30분간 유지시킨 후 찬물에 급냉을 시킨 시편과 또 다른 방법은 그대로 상온까지 서서히 약 1시간 동안 냉각시킨 후, cover glasses를 제거하지 않은 채로 polarized-light microscopy를 통하여 미세결정 상태를 관찰하였다.

계면전단강도 (Interfacial Shear Strength: IFSS)의 측정. IFSS를 구하기 위하여, Fig. 3(a)에서 보여진 single fiber가 들어 있는 dogbone 형태의 시편을 특수하게 제작된 fixture에 고정시켜 longitudinal방향으로 점차적으로 힘을 가해, 섬유가 여러조각의 파편 형태로 되어 더 이상 파편 조각의 수가 증가하지 않을 때까지 연속적으로 서서히 인장을 가하였다. 인장강도가 증가함에 따른 single fiber fragmentation의 과정을 Fig. 3(b)에 나타내었다. 그후에 tensile fixture 위에 바로 부착된 optical microscopy를 통하여, matrix내의 ultimate fragment의 길이들을 미세 calibrated된 대안 lense속의 scale을 통하여 각각 측정하였다.

Ultimate critical 길이는 응력전달 길이인 ℓ_c 와 거의 비슷하며, 이 값은 fiber의 직경 d와 tensile strength, σ_f 와 상호관련이 있으며, 이러한 값

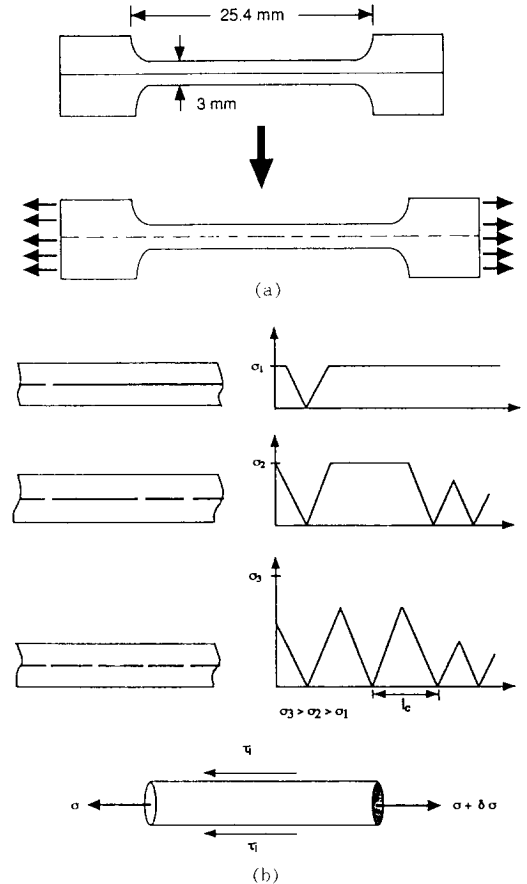


Fig. 3. (a) Dogbone-shaped single fiber composite specimen; (b) Graphic representation of the evolution of failures and the corresponding stress profiles in the embedded fiber during SFC test.

들을 이용하여 계면전단강도 (IFSS)를 다음과 같은 공식, $\ell_c/d = \sigma_f / 2\tau$ 를 통하여 구하게 된다. 이 식은 simple force balance를 이용하여 유도되었다.¹² 실제로 얻어진 넓은 분포의 값들은 한 개의 섬유내에 존재하는 임의의 분포된 defects와, 다른 fiber간의 불균일성 (heterogenities)의 결과로 얻어진 것으로 알려져 있다. 파편조각 길이와 fiber strength에 대한 data는 log-normal distribution을 이용하여 조합되어 계면전단강도 (IFSS)를 구하였다.^{14,15}

Table 1. Tensile Strength of Carbon Fiber Coated with Various Concentration of WDGP

WDGP conc.(%)	Number of specimen	Diameter (μm)	Tensile Strength (MPa)
0	38	7,46(0.49) ¹⁾	3489(851)
0.01	37	7,48(0.36)	3589(823)
0.05	41	7,44(0.32)	3538(793)
0.1	39	7,47(0.35)	3545(756)
0.5	38	7.50(0.29)	3532(699)

1) Standard Deviation

Table 2. Optimized Conditions of SFC Specimens for Various Holding time on the Hot Plate, and Their IFSS

Holding Time ¹⁾ (min.)	Thickness (mm)	Fiber shaped in SFC	iPP matrix condition	IFSS (MPa)
5	0.80(0.01) ²⁾	straight	not melted	- ³⁾
15	0.76(0.04)	straight	melted	6.5(0.89)
30	0.71(0.03)	straight	melted	7.3(1.05)
45	0.60(0.03)	straight	melted	7.3(0.77)
60	0.32(0.02)	curved	too melted	-

1) at 220°C

2) Standard Deviation

3) Cannot measured

그리고, 복합재료의 계면전단강도에 대한 습도 노출에 대한 환경적인 영향에 대한 coupling agent의 효과를 평가하기 위하여 SFC 시편을 100°C의 끓는 물에 1시간 동안 담궜다가 꺼내어 평형화를 시키기 위해 상온에서 1시간 동안 방치한 후 계면전단강도 (IFSS)를 건조시의 경우와 동일한 방법으로 측정하였다. 충분한 통계적인 의미가 있는 평균값과 표준편차를 구하기 위해, 각 경우마다 6개씩의 시편들을 사용하였다.

결과 및 고찰

SFC 시편의 제조 상태에 관한 효과 및 그들의 미세구조 관찰. Table 1은 coupling agent인

WDGP의 여러가지 농도에서의 탄소섬유의 인장 강도를 보여준다. Gauge길이가 2mm에서 측정된, 여러 농도로 처리된 탄소섬유의 tensile strength 값들은 미처리 탄소섬유의 tensile strength의 값과 비교하여 다소 큰 값을 보였으나 통계적인 관점에서 보면 큰 변화가 없었다. 하지만 탄소섬유 위에 처리된 coupling agent의 얇은 층이 탄소섬유에 불균일적으로 존재하는 flaws에 대한 healing 역할을 할 수 있을 것 이라고 생각된다.

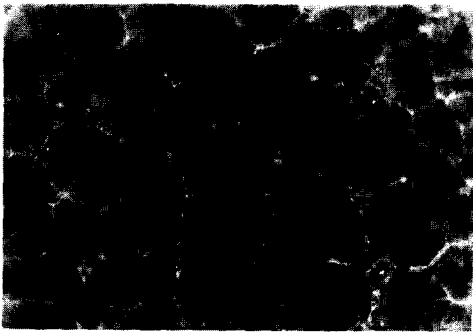
Table 2는 iPP matrix를 220°C의 온도에서 녹이는 시간이 증가함에 따른 SFC 시편내의 fiber의 형태와 수지의 상태 및 두께와 그에 따른 IFSS를 보여준다. 녹는 시간이 30분에서 부터 45분 정도에서 최적의 condition임을 나타낸다. 30분보다 짧을 때는 수지가 충분히 녹지 않았고, 또 너무 긴 시간에서는 너무 녹았거나 또한 fiber가 직선이 아닌 curve 상태가 되었다. 그리고, matrix가 melting된 후에 시편을 찬물에 급냉을 시킨 방법을 사용한 이유는 melting된 용액에서 부터 생성되는 thermoplastic인 iPP의 결정체인 구정(spherulites)의 크기를 가능한 최소화시켜 SFC 시험에서 인장을 가할때 crack이 결정들의 경계영역 (grain boundary)을 따라서 전개되어, 탄소섬유가 충분한 fragmentation 조각들로 부서지기 이전에 결정성 iPP인 matrix가 먼저 failure되어서 SFC test를 수행하지 못하게 되는 것을 방지하기 위해서이다.

Fig. 4(a)는 두 개의 cover glasses를 이용한 시편을 찬물에 급히 냉각시켜 polarized light microscopy로 관찰을 한 것이다. 결정의 크기가 작은 이들은 melt상태로부터 기핵되어 점차 더 커질 충분한 시간적인 여유가 없이 작은 상태 그대로 서로 충돌되어 (impinged), 성장이 정지되었다고 할 수 있다. 결정의 크기가 작으므로 Fig. 4(b)의 경우에서 서서히 식힌 매우 큰 구정의 결정상태의 경우보다 인장을 가할때 matrix의 경계영역을 통한 crack의 전개가 용이하지 않음을 예측할 수 있을 것이다.

Fig. 5는 섬유를 넣지 않은 dogbone의 형태인



(a)



(b)

Fig. 4. Optical microscopic photograph of SFC specimen under tension machine: (a) quick cooling by dipping in cold water; (b) slow cooling for 2hrs.

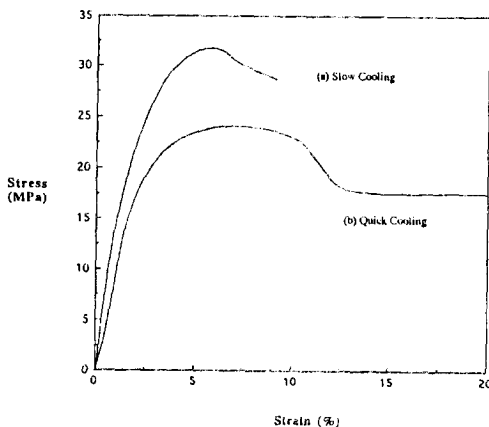


Fig. 5. Stress-strain curve of iPP dogbone-shaped specimens using two different cooling methods.

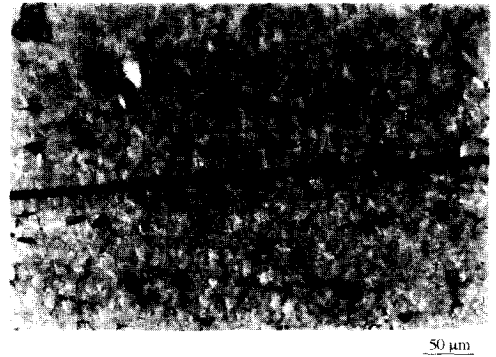


Fig. 6. Optical microscopic photograph with polarized-light attachment showing transcrystallinity around carbon fiber in iPP matrix.

시편의 응력과 변형의 그림이다. Slow cooling의 경우는 예측한 대로 시편 파괴까지의 연신이 상대적으로 매우 짧게 나타났다. 이에 비해, quick cooling의 경우에는 slow cooling의 경우보다 매우 긴 연신을 보였으며, 이는 소성 변형에 기인한 necking 현상의 발생 때문이다. 그림의 초기 slope로부터 구한 quick cooling과 slow cooling에 대한 modulus의 값은 각각 1068MPa와 1433 MPa를 보여 주었다. 그러므로, slow cooling의 시편이 quick cooling의 시편보다 더 취성이 크다고 할 수 있을 것이다.

또한, Fig 6은 coupling agent로 처리된 탄소섬유 주위의 transcrystallinity를 보여 준다. 이들은 탄소섬유가 nucleating agent로 작용을 하여 섬유 표면으로부터 생성된 구정의 성장방향이 제한되어 섬유의 수직의 방향으로만 발달되어 옆에서 생성된 구정의 중복(overlapping)으로 인해 결정의 밀도가 증가한 것임을 알 수 있으며, 전체 섬유의 영역에서가 아니고 부분적으로 생성된 것으로 보아 transcrystallinity가 있는 부근에 극성이 모여 있거나, coupling agent의 작용이 나타난 것이라고 여겨진다. 이 transcrystallinity의 큰 밀도는 섬유와 IPP수지간의 계면전단강도를 향상시키는 작용을 하게되는 것으로 생각된다.

Dry와 Wet상태에서의 계면전단강도에 대한 수

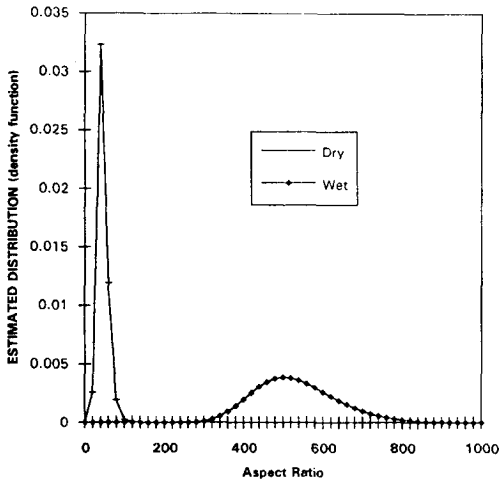


Fig. 7. Lognormal distribution of aspect ratio of SFC specimen of carbon fiber/iPP under dry and wet conditions.

분산성 Graft Copolymer의 효과. Fig. 7은 한 전형적인 SFC 시편의 dry와 wet상태에서의 critical aspect ratio(CAR)의 값에 대한 통계적인 log-normal 분포를 보여 준다. Wet상태에서 상대적인 CAR의 값이 dry의 경우보다 매우 큰 값의 분포를 보여 주고 있다. 즉 이는 iPP 수지와 fiber간의 결합력이 작으므로 인장을 가할 때 부서지는 섬유 파편의 평균 길이가 dry때의 경우보다 길다는 것을 나타낸다. CAR값은 wet상태에서 계면전단강도를 구하는 식, $\tau = d \sigma_f / 2 \ell_c$,에서의 d / ℓ_c 항에 해당된다. 마찬가지로 이유로, dry의 경우에는 CAR 값이 작으며 이는 섬유 인장강도의 값이 일정하다고 가정할 때, wet의 경우보다 예상대로 큰 값의 섬유와 수지간의 계면전단강도를 가지게 된다는 것을 나타낸다.

그리고, Table 3은 fiber strength와 CAR를 동시에 고려해서 구한 coupling agent의 농도에 따른 계면전단강도(IFSS)의 값을 보여 주며, Fig. 8은 이때의 미처리 경우와 비교한 improvement%를 각각 보여 준다. 미처리의 경우와 비교하여 0.01%의 경우가 최대의 IFSS 증가치(약 18%)를

Table 3. Effect of Concentration on IFSS in Carbon Fiber/iPP SFC Specimens for Untreated and Coupling Agent Treated Under Dry and Wet Conditions

Conc. (%)	(Dry) IFSS(SD) (MPa)	(Wet) IFSS (SD) (MPa)
Untreated	7.95(1.98)	3.38(0.92)
0.01	9.41(2.51)	5.50(0.85)
0.05	8.73(2.39)	4.26(0.67)
0.1	8.17(2.78)	3.78(0.69)
0.5	6.40(1.54)	3.20(0.38)

* holding time: 30min.

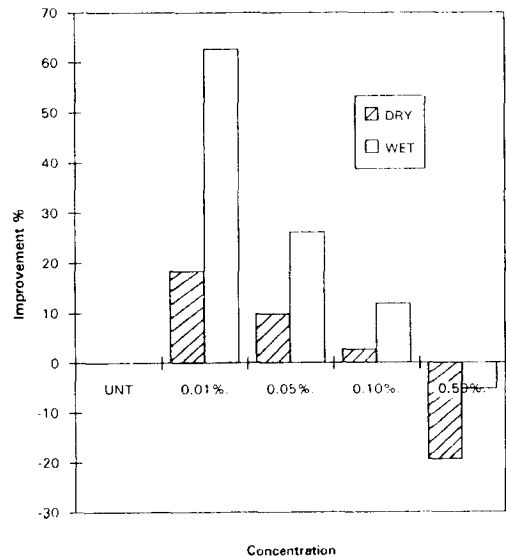


Fig. 8. Improvement% of IFSS by using WDGP coupling agent under dry and wet conditions.

보여 주었으며 농도가 증가함에 따라 점차적으로 감소하였다. 더욱이, 0.5% conc.의 경우에는 미처리의 경우보다 오히려 감소된 결과를 보여 주었다. 이것은 fiber와 matrix간의 bonding을 증가시키기 위한 coupling agent는 monolayer를 형성할 때가 이상적으로 최대의 효과를 나타낸다고 하는 일반적인 보고와 같은 결과를 나타내고 있다.^{13,10} 한편, 처리액의 농도가 지나치게 높을 경우에는 섬유 표

면에 불균일한 다분자 흡착층을 형성하여 오히려 결합을 저하시키는 결과를 초래한 것으로 생각된다.

우리는 위의 계면전단강도의 향상을 탄소섬유/coupling agent/iPP matrix의 계에서, 두 개의 다른 interface를 고려할 수 있을 것이다. 첫째로, 탄소섬유와 coupling agent간의 interface를 생각할 수 있을 것이고, 둘째는 coupling agent와 matrix인 iPP간의 interface를 예상할 수 있을 것이다. 첫번째의 interface에서 보면, coupling agent에서의 graft branch인 polyacrylamide가 탄소섬유에 있는, 불균일하게 소량 분포하는 것으로 알려진 carbonyl기($C=O$)와 hydroxyl기($-OH$)등과 같은 극성 부분과 반응하는 수소 결합이 가열로 인해 생성된 화학적인 결합을 하여 IFSS를 증가시켜 준 것으로 생각된다.

둘째의 interface를 고려하면, stem polymer인 iPP는 주로 결정성 형태를 하며 소량의 무정형도 포함하고 있으며, matrix와 화학적이나 분자 구조적으로 동일하므로 서로 상호간에 inter-diffusion을 하여 coupling agent에 있는 backbone에 해당하는 iPP와 matrix내의 iPP간의 interface를 구분할 수 없게 되어 matrix와 coupling agent사이의 결합력을 강화시킬 것이다. 또한, 같은 수지간의 결합을 하고 있다고 할 수 있는 iPP 수지와 coupling agent간의 interface가 탄소섬유와 coupling agent간의 interface보다 더 결합력이 강하다고 연구된 적이 있다.⁶ 이에 비하여 미처리 된 섬유인 경우에는, 단지 mechanical interlocking같은 물리적인 접합력에 의해 결합하는 것과 비교를 하면 coupling agent를 사용 하여 보다 큰 결합력의 향상을 가져올 수 있었다고 생각된다.

이러한, 다른 interface로서 이들의 탄소섬유와 수지간에 가능하다고 생각되는 수소 결합과 가열 후에 생성될 수 있는 화학 결합에 대한 반응들을 도식적으로 Fig. 9에 표시하였다. 또 다른 면으로서, coupling agent를 사용했을 때 수지를 통하여 섬유로의 응력 전달에 대해서 coupling agent에서

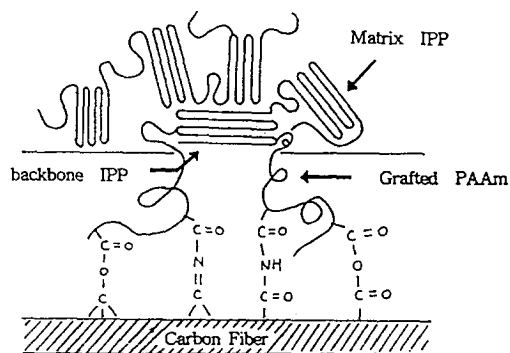


Fig. 9. Schematic figure showing possible ways of chemical bonding contributing to interfacial adhesion between fiber and iPP matrix using WDGP coupling agent.

random coil형태로 존재하는 무정형 graft polymer인 polyacrylamide의 에너지 흡수작용에 의한 완충 효과도 계면전단강도의 증가에 기여할 것이다.

한편, 적정 농도보다도 너무 coupling agent의 농도가 클 경우에는 탄소 섬유의 표면에 lump상의 형태인 채로 coating이 되어 계면내의 결합력에 오히려 역효과를 유발할 수 있는 defect로 작용하게 되어 fiber와 iPP와의 결합을 저해하게 되었을 것이다. 그러므로, 같은 종류의 coupling agent를 사용했다고 할지라도, 표면처리 과정의 다른 방법에 따라서 그 수지와 섬유 결합력에 대한 상승 효과에의 차이가 대단히 큰 것임을 알 수 있다.

수분이 많은 지역이거나 온도의 차이가 많은 환경에서의 복합재료의 IFSS의 보존력에 대한 연구는 실제 사용에 있어서 매우 중요하다. 온도 차이에 의한 SFC 시편에 대한 IFSS의 영향은 fiber와 iPP수지간의 열팽창 계수의 차이로 인해 온도의 변화에 따른 열적 잔류응력으로 인해 IFSS의 저하를 생각할 수 있을 것이다.

본 연구에서 합성된 graft copolymer를 사용한 coupling agent의 효과는 dry 경우의 약 18%보다는 wet의 경우가 훨씬 더 큰 60% 이상의 증가

를 보여 주었다. 이는 dry의 경우에도 그 효과를 나타냈지만, wet environment상에서 보다 큰 효과가 있다는 것을 의미한다. 수분이 많은 환경에서 SFC 시편의 IFSS가 저하되는 이유는 미처리의 경우 물 분자가 수지를 통해 수지와 fiber의 계면속에 침투를 하면 weak boundary layer를 형성하여 IFSS를 급격한 감소를 유발하게 된다. 다시 말하면, 물 분자들이 수지나 계면을 통하여 fiber 부근으로 침투를 하여, fiber와 수지사이에서 물 분자가 대신 그들과 결합을 하여 fiber와 수지간의 결합력을 분해시키므로 계면전단강도를 저하시킨다고 여겨진다.

이에 비해, 합성된 coupling agent를 사용할 경우에는 물 분자가 계면에 침투를 하더라도 graft된 PAAm에 미반응으로 남아 있는 amide기와 침투한 물 분자가 반응을 함으로써, fiber와 물 분자와의 직접적인 반응에 제한을 주게되어 미처리의 경우보다는 급격한 계면전단강도의 감소를 저하시킨다고 생각된다.⁵

결 론

합성된 graft copolymer를 coupling agent로 사용한 탄소섬유/열가소성인 isotactic polypropylene(iPP)로 구성된 single fiber composites (SFC) 시험법을 이용한 연구의 결과는 다음과 같다.

열가소성 수지인 iPP sheet를 이용하여 탄소섬유와 iPP matrix간의 계면전단강도(IFSS)를 SFC 시편으로 재현성있게 구할 수 있었다. 탄소섬유 처리의 최대효과를 얻을 수 있는 조건들, coupling agent의 농도와 holding 시간 등을 구하였다. Cold water에 의한 빠른 냉각에서 볼 수 있는 matrix의 작은 크기의 구정 형태가 계면전단강도를 측정하기 위한 SFC 시편에 적합하였다. 시편의 냉각 방법에 따라 수지의 구정 크기와 tensile modulus가 다르게 나타났으며, transcrystallinity는 SFC 시편의 기계적인 물성과 서로 상관 관계가 있

는 것으로 생각된다.

SFC 시편의 계면전단강도가 dry상태에서 약 18% 정도의 증가를 보였으며, wet상태에서는 약 60% 이상의 증가를 보였다. 이는 합성된 coupling agent의 graft polymer인 PAAm에 있는 amide기와 탄소섬유와의 화학적인 결합과 backbone인 IPP와 matrix인 IPP간의 계면에서 inter-diffusion에 의한 계면력 증가에 기인한다고 여겨진다.

감사의 글 : 본 연구는 1993년도 교육부 신소재 분야 연구지원 (Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1993)에 의해 이루어졌습니다.

참 고 문 헌

1. R. C. Harper, *SAMPE J.*, **28**(2), 9 (1992).
2. L. S. Schadler, C. Laird, and J. C. Figueroa, *J. Materials Sci.*, **27**, 4024 (1992).
3. C. C. M. Ma, C. L. Lee, M. J. Chang, and N. H. Tai, *Polymer Composites*, **13**(6), 448 (1992).
4. J. K. Deporter, D. G. Baird, and G. L. Wilkes, *Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C33**(1), 1 (1993).
5. J. M. Park and R. V. Subramanian, *J. Adhesion Sci. & Technol.*, **5**(6), 459 (1991).
6. J. M. Park, R. V. Subramanian, and A. E. Bayoumi, *J. Adhesion Sci. & Technol.*, **8**(2), 133 (1994).
7. T. Kobayashi, S. Takahashi, and Nobuyuki Fujii, *J. Appl. Polymer Sci.*, **49**, 417 (1993).
8. A. R. Sandi and M. R. Piggott, *J. Materials Sci.*, **20**, 431 (1985).
9. W. D. Bascom, Proceedings of the 6th International Conf. of Composite Materials (ICCM), **5**, 424 (1987).
10. A. N. Netravali, R. B. Henstenburg, S. L. Phoenix, and P. Schwartz, *Polymer Composites*, **10**, 226 (1989).
11. M. Narkis and J. H. Chen, *Polymer Composites*, **9**(4), 245 (1988).
12. A. Kelly and N. R. Tyson, *J. Mech. Phys. Solids*, **13**, 329 (1965).

13. C. K. Moon, Y. S. Um, H. H. Cho, J. S. Yoon, J. O. Lee, and T. W. Park, *Polymer(Korea)*, **16**(5), 511 (1992).
14. R. V. Subramanian and A. S. Crasto, *Polymer Composites*, **7**, 201 (1986).
15. A. S. Crasto, S. H. Own, and R. V. Subramanian, *Polymer Composites*, **9**, 78 (1988).
16. C. H. Chiang, H. Ishida, and J. L. Koenig, *J. Colloid Interface Sci.*, **74**, 396 (1980).