

# 섬유의 표면처리 및 모재 고분자의 가교가 탄소섬유 강화 열가소성 복합재료의 물성에 미치는 영향:

## 2. 현탁흡착법에 의한 프리프레그의 제조 및 충격강도의 향상

박천옥<sup>†</sup> · 이장우 · 박종만\* · 안철홍 · 이순한 · 서차수\*\*  
부산대학교 고분자공학과, \*경상대학교 고분자공학과, \*\*부산공업대학교 도장과  
(1994년 7월 11일 접수)

# Effects of Surface Treatment of Fiber and Crosslinking of Matrix Polymer on Physical Properties of Carbon Fiber Reinforced Thermoplastic Composites:

## 2. Preparation of Prepreg by Suspension Adsorption and Improvement in Impact Strength of Composites

Tchun-Wook Park,<sup>†</sup> Jang-Oo Lee, Jong-Man Park\*,  
Cheol-Heung Ann, Soon-Han Lee, and Cha-Soo Suh\*\*  
*Dept. of Polymer Sci. and Eng., Pusan National Univ., Pusan 609-735, Korea*  
*\*Dept. of Polymer Sci. and Eng., Gyeongsang National Univ., Chinju 660-701, Korea*  
*\*\*Dept. of Surface Coating Eng., Pusan National Univ. of Tech., Pusan 608-739, Korea*  
(Received July 11, 1994)

**요 약 :** 탄소섬유/고밀도폴리에틸렌 열가소성 복합재의 표면개질제로서 모재고분자와 동일한 폴리에틸렌(PE)에 탄소섬유(CF)의 극성기와 화학반응하는 폴리아크릴아미드(PAAm)를 역상유화 그래프트 중합으로 PE의 분자량(20,000 및 200,000), AAm의 농도, 유화제 및 개시제의 농도를 변화시키면서 중합시켜 각종 그래프트 중합체(GP)를 합성하였다. 생성되는 GP는 그래프트 된 PE의 조성이 큰 톨루엔 가용 GP(TSGP), 중간인 메탄올 분산 GP(MDGP) 및 조성이 가장 적은 수분산 GP(WDGP)로 분리하였다. 이들 GP로서 CF표면을 개질하여 복합재료의 충격강도에 미치는 영향을 아크릴아미드의 농도에 따라 생성되는 GP중의 그래프트 된 PAAm의 함량별 영향, 중합시 사용한 유화제 및 개시제의 농도에 따라 생성되는 GP별 영향, stem polymer의 분자량에 따른 TSGP 및 WDGP별의 효과, 동일한 PE로서 생성된 TSGP 및 WDGP의 영향과 TSGP의 CF표면에 대한 흡착량에 따른 효과들을 비교 검토하였고, 미처리 탄소섬유에 대한 과산화물 및 coagent들의 단독처리 및 동시처리로서 모재의 가교가 복합재료의 충격강도에 미치는 영향도 아울러 조사하였다. 또한 탄소섬유의 filament tow에 PE를 톨루엔의 서스펜션액에서 흡착시켜, prepreg중의 CF 및 수지의 분포가 균일하며, 섬유함유율(volume %)을 쉽게 조절할 수 있는 "suspension adsorption method"를 확립하였다.

**Abstract:** With a view to surface-modification for better adhesion between fiber and matrix in carbon fiber (CF)/high density polyethylene (HDPE) composites, acrylamide (AAm) possessing functional groups available for chemical bonding with CF was graft-polymerized onto the same (stem) polymer as the matrix PE to give HDPE-g-PAAm by the inverse

emulsion graft polymerization technique. Graft polymers (GP) synthesized at different conditions of stem polymer molecular weight, concentration of AAm aqueous solution, and contents of emulsifier and initiator were classified and separated into 3 types according to the PAAm content in a GP, i.e., toluene-soluble (TSGP), methanol-dispersible (MDGP), and water-dispersible (WDGP) in the increasing order of PAAm content. In HDPE composites reinforced with CF surface-treated using the GP thus obtained, the effects of such factors as the concentrations of emulsifier and initiator,  $\bar{M}_w$  of the stem polymer, and the type and adsorption amount of GP on the impact strength of laminated composites were investigated for different types of coupling agents. In addition, the influence of the cross-linking of matrix polymer on impact strength of CF/HDPE composite was studied by means of either separate use of peroxide and coagent or their combination. Finally, the "suspension adsorption method" for preparing thermoplastic prepregs based on toluene suspension of PE with filament tows of CF dipped into it was developed, which turned out to give the uniform dispersion of fibers within the matrix resin as well as the relatively easy control of fiber content in a composite.

*Keywords* : CF/HDPE composite, graft copolymer, surface modification, suspension-adsorption, crosslinking, impact strength.

## 서 론

최근에는 선진열가소성 복합재료에 대한 관심이 고조되어 많은 연구가 이루어지고 있다.<sup>1~4</sup> 섬유강화 열가소성 수지는 성형속도, 가격, 저장성 및 재활용성 등의 여러 장점이 있다. 섬유강화 플라스틱에서는 섬유와 모재간의 계면의 성질이 복합재료의 성능에 크게 영향을 미치며, 이에 대한 연구가 널리 이루어지고 있다.<sup>5~8</sup> 섬유의 표면 개질은 섬유 표면을 산화시키거나 플라즈마처리로서 표면에 극성기를 도입시켜 반응성을 향상시키는 등 여러가지 방법<sup>9~12</sup>이 알려져 있으며, 열가소성 수지 복합재료에 대하여 커플링제를 사용하는 방법<sup>13~14</sup>도 이용되고 있다.

커플링제는 그 종류가 다양하지만 실란계가 주종을 이루고 있는 실정이나, 저자 등은 CF/폴리올레핀계 복합재의 표면개질에 모재와 동일한 고분자인 폴리에틸렌(PE) 및 폴리프로필렌(PP)을 stem polymer로 하고 탄소섬유의 극성 부분과 화학결합이 가능한 폴리아크릴아미드(PAAm)를 가지고 분자(branch polymer)로 한 그래프트 중합체(PE-g-

-PAAm, PP-g-PAAm)를 역상 유화 그래프트 중합법(inverse emulsion graft polymerization)으로 합성하였으며<sup>15~17</sup> 수분산성 그래프트 중합체(WDGP) 및 톨루엔가용 그래프트 중합체(TSGP)를 분리하여 처리조건에 따른 탄소섬유 표면에 대한 흡착상태를 고찰하였다.<sup>18~19</sup>

한편, 그래프트 중합체(GP) 중 그래프트된 PAAm의 함량이 큰 WDGP 및 적은 TSGP를 탄소섬유 표면에 흡착시켜 열처리 하여 CF 및 모재와의 계면강도를 "solution microbond method"<sup>20</sup>으로 측정하여 강도의 향상이 확인되었으며<sup>21</sup> 모재 고분자의 관상결정(transcrystallinity)의 향상이 이루어졌음을 관찰하였고,<sup>19,21</sup> GP로서 표면개질된 CF/PP 복합재료의 프리프레그를 필름법으로 제작하여 충격 강도의 향상이 GP에 따라 향상률이 상이함을 알았다.<sup>22</sup> 열가소성 수지를 모재로 사용할 경우 수지의 strand내에의 함침이 큰 문제인데, 현재 시도되고 있는 방법으로는 고온 고전단 함침법, 섬유혼합법,<sup>23</sup> 미세분말 수지법, 수지유화법,<sup>24</sup> 가소제 첨가법,<sup>25</sup> 섬유나 테이프로부터 이용하는 법<sup>26</sup> 등이 알려져 있으나, 이러한 방법으로는 프리프레

그내에서 CF의 균일한 분포가 어렵고, laminates 제작시 복잡한 과정을 거쳐야한다.

따라서 본 연구에서는 CF/폴리올레핀계 복합재료에 대하여 GP를 처리하는 경우 지금까지 연구한 결과로는 계면강도, 관상결정, 충격강도 및 인장강도 등의 향상을 인정하였으나, 보다 체계적으로 GP에 의한 표면개질의 효과를 조사하기 위하여 PE의 분자량이 2만 및 20만인 HDPE의 톨루엔 용액에서 AAm수용액의 농도, 유화제량 및 개시제량을 변화시켜 조성 및 형태가 상이한 PE-g-PAAm을 합성하여 CF/HDPE 복합재의 계면개질제로 사용하였다. 또한 GP의 흡착량, GP중의 그래프트된 PAAm(g-PAAm)의 함량, 중합시 사용한 개시제량 및 유화제량 그리고, stem polymer의 분자량 및 동일 분자량으로서 g-PAAm의 함량에 따른 WDGP 및 TSGP에 의한 표면개질이 충격강도에 미치는 효과 및 과산화물과 coagent가 단독 또는 공존상태에서 모재에 대하여 이루는 가교가 충격강도에 미치는 영향을 조사하였으며, 프리프레그의 제조에 있어서 “suspension adsorption method”를 새로이 적용시켜 모재고분자 및 CF의 분포상태를 관찰하였다.

## 실 험

**섬유 및 수지.** 본 실험에서 사용된 탄소섬유(CF)는 (주)태광산업에서 생산된 TZ-307(12K)로서 밀도는  $1.80\text{g/cm}^3$ , 섬유직경은  $7.34 \pm 0.26 \mu\text{m}$ , 섬유인장강도는  $295.3 \pm 50.2\text{kgf/mm}^2$  이었으며 이를  $40^\circ\text{C}$ 에서 30분간 아세톤으로 2회 처리하여 desizing하여 사용하였다. 또한, GP용 stem polymer로서는 분자량 2만 및 20만인 HDPE를, 그리고 복합재용 모재고분자로서는 분자량 20만인 HDPE를 (주)대한 유화 제품을 메탄올로 정제하여 각각 사용하였다.

**시약.** coagent인 divinyl benzene은 Fluka제를 과산화물인 1,3-bis(t-butylperoxyisopropyl) benzene은 AKZO제를 메탄올, 에탄올, 톨루엔, 아세

톤 등 기타 시약들은 시판 1급품을 그대로 사용하였다.

**표면 개질제.** CF에 대한 표면개질제로는 전보<sup>27</sup>에서와 같이 하여 합성한 그래프트 중합체(PE-g-PAAm) 중 수분산성 그래프트 중합체(WDGP) 및 톨루엔 가용성 그래프트 중합체(TSGP) 별로 사용하였으며, PE의 분자량 2만의 것에 대하여는 개시제량 0.1g, 유화제량 0.3ml로 하여 AAm 수용액의 농도별로 1/8, 1/16 및 1/32 mole의 양을 물 60ml에 용해한 상태에서 합성된 3종의 WDGP 및 1/8mole AAm에서의 TSGP 1종, 20만에 있어서는 AAm는 1/8mole, 개시제 0.1g으로 하고 유화제인 Tween#80을 0.3 및 0.03ml 첨가하여 합성한 TSGP 2종 유화제 0.3ml 첨가시의 WDGP 1종과 AAm 1/8mole, 유화제 0.3ml에서 개시제인 BPO를 1g 사용하여 얻어진 TSGP 1종을 사용하였다.

**그래프트 중합체의 흡착.** CF filament tow를 5m로 절단하여  $40^\circ\text{C}$ 에서 아세톤으로 30분간 2회 처리하고,  $40^\circ\text{C}$ 에서 진공 건조시킨후 수분산성인 WDGP는 소정 농도가 되는 물에 분산시켜  $60^\circ\text{C}$ 에서 30분간 교반 처리하여 GP를 흡착시켜 3분간 원심 탈수 하여 진공건조기에서  $40^\circ\text{C}$ 에서 항량에 이르기 까지 건조하였으며, WDGP의 흡착량은  $3\text{mg/g}$  CF로 고정하였고 톨루엔에 용해되는 각종 TSGP는 1g의 CF에 대한 소정 흡착량이 되도록 CF량에 맞추어 산출하여 TSGP를 톨루엔에 현탁시켜 3시간동안  $40^\circ\text{C}$ 에서 처리하여 전량을 CF표면에 흡착시켜 원심탈액 하여, 메탄올 처리후  $40^\circ\text{C}$ 에서 항량이 될 때까지 진공건조 하였다.

**CF strand에의 PE흡착.** 모재고분자인 PE(Mw:200,000)를 톨루엔에서 PE의 농도가 1.5wt%가 되는 양의 톨루엔에 용해시켜 PE의 톨루엔 서스펜션을 만들어, PE입자의 흡착량이 1g의 CF에 대하여 2g가 되는 양의 PE를 함유하는 1.5wt%의 서스펜션의 부피를 처리하고자 하는 CF량에 따라 취하여, 각종 GP가 흡착된 소정량의 CF tow를  $50^\circ\text{C}$ 에서 침지시켜 서스펜션에 함유된 PE

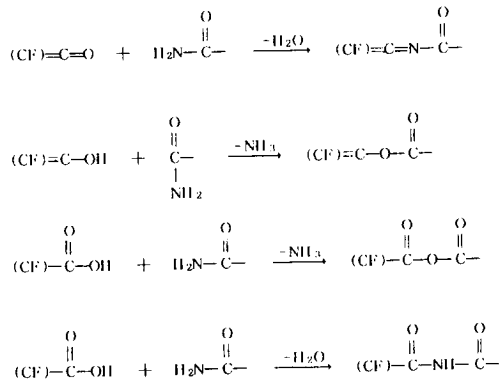


Fig. 1. Reaction mechanism of functional groups of carbon fiber(CF) with amide group of PE-PAAm graft polymers.

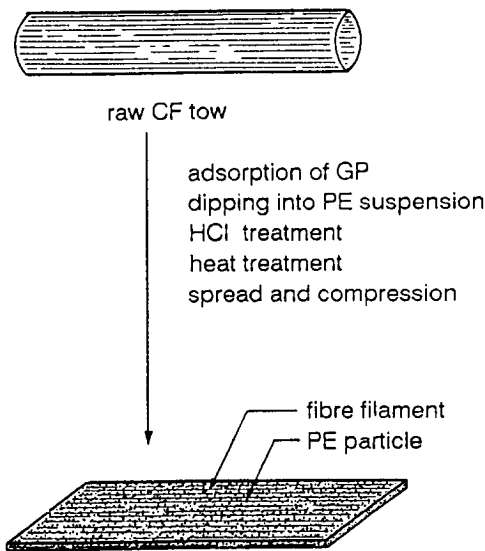


Fig. 2. Scheme of preparation of flat-formed carbon fiber strand adsorbing the PE particle as matrix polymer.

입자 전량을 CF표면에 흡착시켰다.

첨가제인 coagent 및 과산화물은 이 과정 이후에 에탄올에 첨가물을 분산시켜 프리프레그에 처리하여 균일하게 분포하도록 하였다.

**CF strand 제작.** PE 입자가 흡착된 CF tow를 pH 2의 메탄올용액에서 산처리한 후, 110℃로

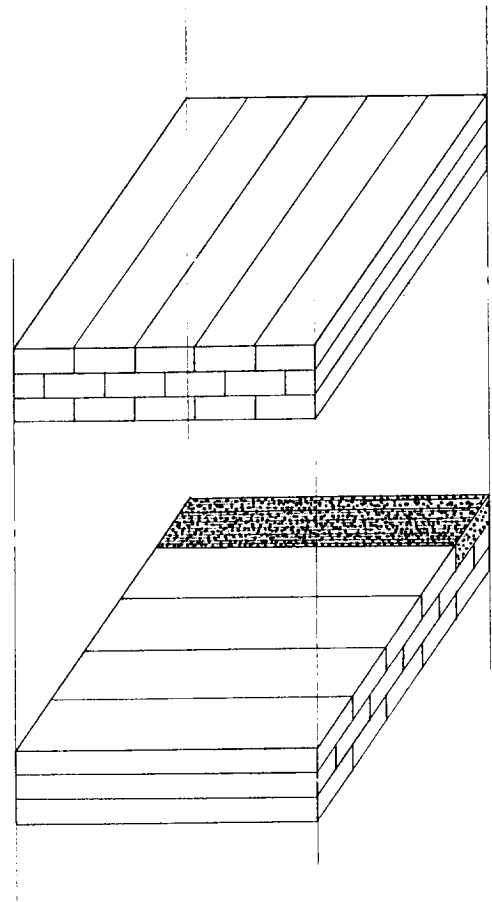


Fig. 3. Sketch showing the preparation method of 2-ply cross-laminated composite using flat-formed CF strand adsorbing the PE particles (PE adsorbed CF strand).

30분간 열처리하여 CF 표면의 극성기와 GP중의 한 성분인 PAAm의 아미드기를 화학결합시켰다. 이때의 CF의 극성기와 아미드기와의 화학반응 기구를 Fig. 1에 나타내었다. 또한 프리프레그를 보다 쉽게 제작하기 위하여 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 1.2cm의 넓이를 갖는 일정한 크기의 CF strand를 제작하였다.

**Cross-laminate의 제작.** PE 입자가 흡착된 flat form의 CF tow를 Fig. 3과 같은 방법으로 두께 1mm의 금형에 적층한 후, 150℃에서 1시간동안 300kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 핫프레스에서 성형하

여 2-ply cross-laminated composite를 1회 작동으로 제작하였다. 이 때의 냉각속도는 1℃/min였다. 0.5mm의 금형으로 2회의 작동에서 만드는 경우와 비교하였을때, 충격강도에 대한 차이는 2~3% 정도였으며, 공정단축이 가능할 것으로 사료되었다. 같은 성형조건으로 만들어진 2-ply laminate 두 개를 0/90/0/90으로 배향시켜 4-ply cross-laminated composite를 제작하였다. 이형제로는 실리콘 오일을 사용하였다.

**섬유 함유율  $V_f$  (vol%)의 확인.** 800~1000℃의 가스환원 불꽃에서 0.4g의 composites를 동선에 묶어서 30~40초 동안 처리하여 PE를 제거하여 무게의 감소된 비를 계산하여 산출하였다. CF 1g에 대하여 PE 2g을 흡착시킨 상태의 본 실험에 사용한 composite의  $V_f$ 는  $20.8 \pm 0.2\%$ 였다.

**현미경 관찰.** 복합재료 중의 CF 및 PE의 분포상태를 관찰하기 위하여 전술한 바와 같은 제작방식으로 cross-laminate를 만들어 불포화 폴리에스테르내에 2-ply cross-laminated composite를 설치하여 경화시킨 후, 단면을 grinding하여 길이 방향과 넓이 방향의 모재고분자 및 섬유분포상태를 Nikon사(일본)의 KIPSOT(금속현미경)으로 관찰하였다.

**충격강도 시험.** 탄소섬유 표면의 개질 및 모재고분자의 가교가 충격강도에 미치는 효과를 조사하기 위하여, 시험편의 크기를 10mm × 50mm × 2mm로 notch depth는 2mm로 하여, 각 시험마다 10개의 시험편으로 Izod 충격시험기에서 충격강도를 시험하였다.

## 결과 및 고찰

**그래프트 중합체의 탄소섬유 표면에서의 흡착.** Smitham 및 Napper<sup>28</sup>의 폴리머 콜로이드의 안정성에 관한 연구 및 고분자 흡착에 관한 연구<sup>29~31</sup> 그리고 Jenckel 및 Rumbach의 흡착 모델에 관한 연구<sup>32</sup>는 이미 많이 이루어져 있으나 수용성 및 유용성 중합체로 구성된 GP의 흡착에 관한 연구는

**Table 1.** Amount of GP Adsorbed on Carbon Fiber for Initial Concentration of Aqueous Solution of WDGP at 60℃ for 30min

| Initial Concentration(%) | Amount of Adsorption (mg/g CF) |
|--------------------------|--------------------------------|
| 0.025                    | 0.88                           |
| 0.05                     | 1.27                           |
| 0.1                      | 1.58                           |
| 0.15                     | 2.98                           |
| 0.2                      | 3.49                           |
| 0.6                      | 5.97                           |

Mw of PE as a stem polymer: 200,000.

GP: PE-g-PAAm.

**Table 2.** Amount of GP Adsorbed on Carbon Fiber for Initial Concentration of Aqueous Solution of WDGP at 60℃ for 30min

| Initial Concentration(%) | Amount Adsorption (mg/g CF) |
|--------------------------|-----------------------------|
| 0.05                     | 1.1                         |
| 0.1                      | 1.55                        |
| 0.15                     | 2.12                        |
| 0.2                      | 2.73                        |
| 0.25                     | 3.01                        |
| 0.3                      | 3.30                        |

Mw of PE as a stem polymer: 20,000

흔하지 않다.

따라서 본 연구에서는 이전의 연구결과<sup>18,19</sup>를 토대로 하여 중합조건의 변화로 생성되는 GP들의 처리조건에 따른 흡착량을 조사하였다. 그래프트된 PE(g-PE)량을 동일하게 함유한 상태에서 WDGP, TSGP들의 강도향상에 미치는 영향을 조사하기 위하여 CF 표면에서의 GP 흡착량을 g-PE의 함량이 10% 정도가 되는 WDGP<sup>16</sup>는 3mg/g CF, g-PE함량이 90% 정도인 TSGP는 0.3mg/g CF로 고정하였다. WDGP의 경우 수분산액의 농도에 따른 흡착량의 변화<sup>18,19</sup>에 대하여 stem polymer의 분자량이 200,000의 경우는 Table 1에, 분자량이 20,000의 경우는 Table 2에 각각 나타내었다.

GP의 수분산용액에서는 CF표면에 흡착한 GP 및 용액속의 GP사이에서 흡착 및 탈착의 가역반

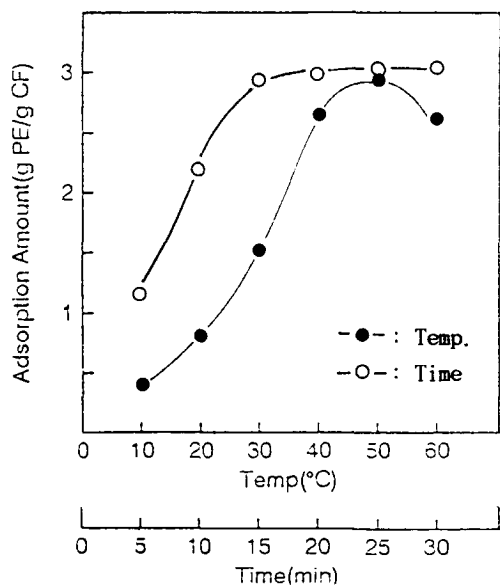


Fig. 4. Effects of treating temperature and time on the adsorption amount of PE on the CF surface with 1.5% toluene suspension, at 50°C and for 15min, respectively.

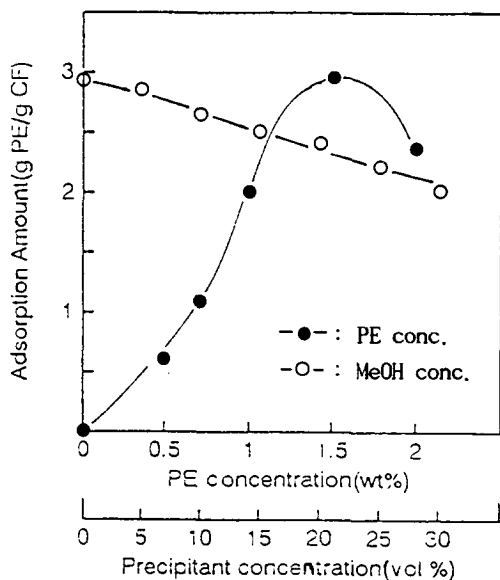


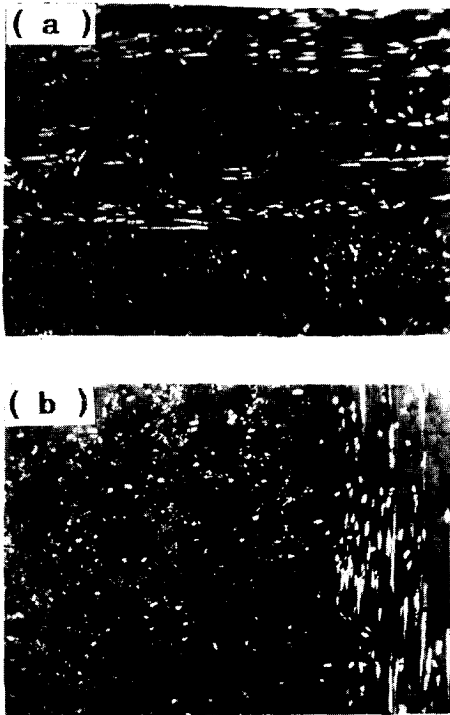
Fig. 5. Effects of PE and precipitant (MeOH) concentrations on the adsorption amount of PE on the CF surface at 50°C and for 15min.

용이 일어나고 있으며 실험범위내에서 용액속의 GP농도의 증가에 따라 CF상의 흡착량이 증가하고 있다. 또한 Table 1 및 2에서 알 수 있는 바와 같이 동일한 조건에서는 PE의 분자량이 큰 경우가 흡착량이 크게 나타났으며, 이는 GP의 분자가 크서 한 분자당의 흡착거점이 많고, 용액속에서의 안정성이 낮고, 한 분자의 흡착에서 흡착량이 보다 높게 나타나서 일어난 것으로 사료된다. TSGP의 경우는 전술한 실험에서 언급한 바와 같은 방법으로 CF상의 흡착량을 조절하였다.

**탄소섬유 표면의 모재고분자의 흡착.** 모재고분자인 PE(Mw:200,000)를 톨루엔내에서 서스펜션시켜 수지의 침침이 용이할 뿐만아니라, PE 입자의 흡착량도 쉽게 조절할 수 있는 프리프레그를 제조하기 위하여, 서스펜션의 농도, 온도, 시간 및 침가하는 침전제량에 따른 CF에 대한 흡착량을 조사하고 모재고분자의 흡착량을 미개질된 CF의 무게에 대해 2배가 되도록(2g/g CF) 고정하였다.

처리시간에 따른 PE 입자의 흡착량은 Fig. 4에 나타내었다. 처리시간이 15분까지는 3g/g CF까지 급격히 증가하지만 이 이상의 처리시간에서는 level off되고 있다. 이 현상은 주어진 온도 및 PE의 농도에서는 일정량의 흡착활성 면적을 가진 CF 표면에 대하여 흡착량의 한도가 있음을 보여준다. 처리온도에 따른 효과는 Fig. 4에서와 같이 처리온도 50°C까지는 흡착량이 급격히 증가하지만 더 높은 온도에서는 흡착량이 감소하고 있다. 이는 온도상승에서 흡착활성 면적의 증가 및 활성도의 향상이 적은 CF표면에 대한 흡착은 증가하지 않는 반면, 흡착된 부분에서 온도상승에 따른 운동의 증대에 의한 탈착반응이 우세하고 PE 입자의 cilia 부분의 길이가 길어져서 입자간의 aggregation이 증가하여 일어난 현상으로 사료된다.

또한 PE의 농도에 따른 PE 입자의 흡착량의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. PE 입자의 농도가 1.5wt%까지는 흡착량이 증가하나 그 이후부터는 감소하고 있다. 이는 농도의 증가로 인해 톨루엔내에서 불안정한 PE 입자가 서로 aggregation하여 침



**Fig. 6.** Metallurgical microphotographs( $\times 100$ ) of 2-ply cross-laminated composite; (a) longitudinal direction and (b) transverse direction.

전하고, CF 표면에 흡착할 활성 입자가 감소하기 때문에 사료된다. 침전제인 메탄올을 PE의 톨루엔 서스펜션에 첨가하면 침전제의 농도가 증가할수록 입자들이 서스펜션내에서 서로 엉켜 aggregation 효과가 더욱 두드러져 CF 표면의 PE 입자 흡착량이 감소하고 있음을 Fig. 5에서 알 수 있다.

**섬유분포의 고찰.** 모재고분자인 PE입자를 톨루엔에 현탁시킨 서스펜션에서 CF 1g당 PE 2g의 비율로 PE를 흡착시킨 프리프레그에서 2-ply cross-laminated composite를 Fig. 3에 나타낸 바와 같이 1 shot으로 제작하여 관찰한 composite내의 PE 및 CF의 분포상태를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 1 shot process법으로 제작된 composite에서도 longitudinal 및 transverse 방향 모두 섬유 및 PE의 양호한 분포

**Table 3.** The Effects of Species and Adsorption Amounts of Graft Polymer on the 4-Ply Cross-Laminated CF/PE Composites( $v_f$  20.8 $\pm$ 0.2%)

| Group | Sample index                    | Impact strength<br>( $kg_f \cdot cm/cm^3$ ) | Improved<br>%(%) |
|-------|---------------------------------|---------------------------------------------|------------------|
| I     | 2 · W · 1/8 · 0.3 · 0.1 · 3.0   | 29.0 (4.3)                                  | 10.3             |
|       | 2 · W · 1/16 · 0.3 · 0.1 · 3.0  | 41.3 (6.4)                                  | 57.0             |
|       | 2 · W · 1/32 · 0.3 · 0.1 · 3.0  | 41.9 (5.5)                                  | 59.3             |
| II    | 20 · T · 1/8 · 0.3 · 0.1 · 0.3  | 29.9 (2.3)                                  | 13.7             |
|       | 20 · T · 1/8 · 0.3 · 0.1 · 1.0  | 34.1 (4.9)                                  | 29.7             |
|       | 20 · T · 1/8 · 0.3 · 0.1 · 3.0  | 27.3 (4.2)                                  | 3.8              |
| III   | 20 · T · 1/8 · 0.03 · 0.1 · 0.3 | 31.3 (4.7)                                  | 19.0             |
|       | 20 · T · 1/8 · 0.3 · 0.1 · 0.3  | 29.9 (2.3)                                  | 13.7             |
| IV    | 20 · T · 1/8 · 0.3 · 0.1 · 0.3  | 29.9 (2.3)                                  | 13.7             |
|       | 20 · T · 1/8 · 0.3 · 0.1 · 0.3  | 38.2 (4.1)                                  | 45.2             |
| V     | 20 · W · 1/8 · 0.3 · 0.1 · 3.0  | 31.4 (4.1)                                  | 19.4             |
|       | 20 · T · 1/8 · 0.3 · 0.1 · 0.3  | 29.9 (2.3)                                  | 13.7             |
|       | 2 · W · 1/8 · 0.3 · 0.1 · 3.0   | 29.0 (4.3)                                  | 10.3             |
|       | 2 · T · 1/8 · 0.3 · 0.1 · 0.3   | 27.7 (3.8)                                  | 5.3              |

\* ( ): standard deviation.

\* a · T(or W) · b · c · d · e

T: toluene soluble GP.

W: water dispersible GP.

a: PE Mw.

b: AAm mole.

c: emulsifier volume(ml).

d: BPO amount (g).

e: GP adsorption amount(mg/gCF).

상태를 보이고 있다.

**4-ply cross-laminated composite의 충격강도의 변화.** CF/PE composite에서 CF의 표면개질이 충격강도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 1 shot으로 제작된 2-ply cross-laminated composite를 0/90/0/90으로 적층시켜 2mm 두께의 4-ply cross-laminated composite를 제작하여 Izod 충격시험을 실시하였다. GP의 종류(WDGP 및 TSGP), GP의 구조(분지수 및 stem polymer의 분자량)와 GP의 흡착량이 충격강도에 미치는 영향을 Table 3에, 그리고, 모재고분자에 대한 과산화물 및 coagent 단독에 의한 가교 및 양자가 동시에 일으키는 가교에 의한 충격강도의 영향을 Table 4에 나타내었다.

**그라프트 중합체의 표면개질효과:** 분자량이 2만인

**Table 4.** The Effects of Peroxide and Coagent of the 4-Ply Cross-Laminated CF/PF Composites ( $v_f$  20.8±0.2%)

| Sample index     | Impact strength<br>( $\text{kgf} \cdot \text{cm}/\text{cm}^3$ ) | Improved<br>% (%) |
|------------------|-----------------------------------------------------------------|-------------------|
| Untreated        | 26.3 (4.4)                                                      |                   |
| Co[0.3]          | 31.6 (5.6)                                                      | 20.2              |
| Po[0.03]         | 31.1 (4.2)                                                      | 18.3              |
| Co[0.3]+Po[0.03] | 28.7 (3.5)                                                      | 9.1               |

Co:coagent, Po:peroxide.  
( ):standard deviation.  
[ ]:wt% per matrix polymer.

HDPE에 AAm의 량을 1/8, 1/16 및 1/32mole를  $\text{H}_2\text{O}$  60ml에 녹여서, AAm의 농도변화에서 생성된 WDGP를 CF 1g에 대하여 3mg씩 흡착시켜 충격강도에 미치는 효과를 Table 3의 “I군”에 나타내었다. 표에서 알 수 있는 바와 같이 1/8mole의 AAm 양에서 합성된 GP 중의 g-PAAm에 의하여 WDGP의 흡착강도가 증가함으로 충격강도가 10.3% 증가하고 있으나, AAm의 양의 감소에 따라 1/8mole에서 1/16mole까지는 강도의 증가가 약 10.3%에서 57%로 증가하였으며, 1/16mole에서 1/32mole로 같은 비율로 AAm량이 반으로 감소하였을 경우는 57%에서 59.3%로 그 증가폭이 크게 감소하고 있다.

PE-g-PAAm의 충격강도 향상작용은 GP중의 비결정성인 그래프트된 PAAm(g-PAAm)가 CF의 극성부분에 결합하여 극성부분은 GP로서 둘러싸여지고, 둘러싼 층의 외각부분에는 모재고분자와 동일한 PE가 위치하게 되어 동일 중합체와의 접촉으로 계면에 대한 보이드(void) 생성을 억제하고 CF에 결합, 고정된 g-PAAm에 결합된 그래프트된 PE(g-PE)는 결정이 보다 높은 온도에서도 잘 이루어지기 때문에,<sup>33</sup> 모재고분자의 기핵작용을 하여 transcrystallinity의 향상을 이루어 강도의 향상에 기여하게 된다. 즉 GP 중의 g-PAAm량으로의 충격 에너지의 흡수와 g-PAAm에 의한 g-PE의 접착, 고정에 따른 기핵작용 및 transcrystallinity의 향상 및 CF 극성부분의 간접적인

covering에 의한 보이드 생성방지 등이 GP가 물성에 미치는 영향이 되며, GP의 조성중 g-PAAm의 함량이 80% 이상 90% 정도일 경우는 g-PE량이 적어서 GP가 흡착한 외곽표면은 g-PAAm가 일부 노출되어 PE와의 친화성의 감소에 의하여 보이드를 생성하여 충격강도 및 기타 물성의 저하를 일으키는 원인이 된다.

AAm의 량이 1/8mole로 많을 때는 AAm의 농도가 커서 g-PAAm의 함량이 90% 정도<sup>16</sup>로서 GP가 흡착외곽부분에 모재고분자와 친화성이 없는 g-PAAm층이 생겨 보이드를 생성하여 물성향상이 저조하는 한편, 기핵작용을 하는 g-PE량이 적어서 물성향상에 기여하는 정도가 적고, 흡착량중 PE 양의 증가 때문으로 사료되며, AAm량이 1/32mole에서는 1/16mole의 경우와 비교하여 g-PAAm의 감소 및 g-PE의 증가에 따른 효과들이 서로 상쇄하여 결과적으로 증가폭이 적으며 증가율이 낮게 나타난 것으로 사료된다.

GP의 흡착량의 영향을 조사하기 위하여, 분자량 20만의 PE를 AAm 1/8mole, 유화제 0.3ml 및 개시제 0.1g로 하여 그래프트 중합하여 얻어진 TS GP를 CF 1g에 대하여 0.3, 1.0 및 3.0mg 흡착시켰을때의 결과를 “II군”에 나타내었다. 강도향상은 흡착량에 따라 14.1, 29.5 및 4.0% 증가하고 있다. GP의 흡착은 CF의 극성부분에 g-PAAm가 anchoring하여 흡착하며 극성부분의 면적이 일정한 CF에 대하여는 단분자층으로 흡착하는 량이 정해져 있으며 보다 많은 흡착량에서는 다분자 흡착부분이 생기며, 흡착외곽층에 g-PAAm가 노출되어 보이드를 생성하게 되어 충격강도를 향상시키는 효과 대신 감소시키는 작용이 일어나서 강도가 저하하며, 이 다분자 흡착부분은 흡착량의 증가에 따라 증가하여 감소효과가 커지므로 최적 흡착량 이후에는 보이드 생성에 의한 강도저하작용을 일으키므로 강도상승효과가 급격히 감소하는 것으로 사료된다.

또한 그래프트 중합시 사용한 유화제량에 따라 생성되는 TS GP의 충격강도에 미치는 효과를 알아



보기 위하여 20만의 분자량인 PE에 AAm 1/8mole, 개시제 0.1g으로 하여 유화제를 0.03 및 0.3ml 사용하여 얻어진 TSGP를 CF 1g에 대하여 각 0.3mg 흡착 결합시켰을 때의 결과를 “Ⅲ군”에 나타내었다.

전보<sup>27</sup>에서와 같이 유화제량이 많을 때는 AAm 수용액을 유화한 콜로이드 입자가 많으며, PE에 흡착한 콜로이드 입자에서 PE상의 활성점에서의 AAm 공급이 잘 되어, 분지길이가 긴 분지를 다수 보유하는 WDGP 생성에는 기여하지만 톨루엔층에서의 AAm의 공급이 잘 이루어지지 않기 때문에 연속상에서의 AAm의 oligo-radical 생성이 부진하여, 생성 oligo-radical의 분자(stem polymer)상의 라디칼과 톨루엔층의 oligo-radical과의 커플링이 일어나기 어렵기 때문에 유화제 0.3ml 사용에서 생성된 TSGP의 분지수가 적고 분지의 길이 또한 짧을 것으로, 이들 TSGP로서 표면 개질하였을 경우는 분지수가 적고 분지길이가 짧기 때문에 GP의 CF에의 흡착, 고정성이 약하고 g-PAAm 층에서의 충격에너지 흡수가 적기 때문에 0.03ml 사용하였을 경우에 비하여 다소 낮은 값을 나타낸 것으로 사료된다.

역상 유화 그래프트 중합시 사용한 개시제(BPO)의 양에 따라 합성된 GP가 충격강도에 미치는 효과를 Table 3의 “Ⅳ군”에 나타내었다.

분자량 20만의 PE에 AAm을 1/8mole, 유화제 0.3ml로 하여 개시제를 0.1 및 1.0g로 변화 시켜 첨가하여 생성된 GP를 1g의 CF에 대하여 0.3ml씩 흡착, 결합하였을 때 충격강도는 개시제량의 증가에 따라 크게 향상함을 알 수 있다. 전보<sup>27</sup>한 바와 같이 개시제량의 증가에 따라 그래프트 중합에서의 PE conversion 값이 다소 낮아짐은 개시제량의 증가에 따라 PE상의 라디칼의 생성이 활발해지며, AAm 수용액을 유화한 콜로이드 입자는 PE분자의 운동이 큰 분자쇄의 말단 보다는 중앙쪽에서 흡착하게 될 것이며, AAm의 공급은 콜로이드 입자의 인근에 있는 라디칼 및 콜로이드 입자에 가까운 톨루엔층이 될 것이며 분자쇄의 말단 부근

에서 생성된 라디칼에 대하여는 AAm의 공급이 적을 뿐더러 톨루엔층에서 생성되는 AAm의 oligo-radical의 접근 또한 희소하고, 말단부분의 심한 운동에 의하여 oligo-radical과의 커플링이 부진하고 톨루엔의 연쇄이동에 의한 안정화 역시 잘 이루어지지 않아서 분자쇄의 절단은 PE분자의 말단 부근에서 이루어지며, 분지의 길이가 짧은 PE가 절단되어 떨어져 나오고, 이 분자는 길이가 적고 콜로이드 입자가 없기 때문에 그래프트 중합을 받기 어렵게 되어 적은량의 PE conversion의 감소에 기여하게 된 것으로 사료된다. 이와 같이 하여 PE분자쇄는 짧아지고, 분자상에의 많은 라디칼 생성과 개시제량의 증가에 따라 연속상에서 보다 많은 AAm의 oligo-radical의 생성에 의하여 커플링에 의한 짧은 분지가 TSGP에서는 보다 많이 생기게 되어, 짧은 분지의 수는 많고, stem polymer의 분자쇄의 길이가 적은 TSGP 즉 분지밀도가 큰 TSGP의 생성을 초래하게 되어 g-PAAm의 수가 크기 때문에 CF 표면과의 흡착, 결합이 잘 이루어져, GP의 CF 표면과의 흡착, 고정이 잘 이루어져서 transcrystallinity의 향상을 일으킬 뿐더러, 충격에너지 흡수가 많은 분지쇄(g-PAAm)에 분산되므로 에너지 흡수가 잘 일어나서 나타난 결과로 생각된다.

“Ⅴ군”에서는 분자량 20만의 PE를 AAm 1/8mole, 유화제 0.3ml 및 개시제 0.1g을 사용한 그래프트중합에서 얻어지는 g-PAAm의 조성이 90% 정도로 크나 기핵작용으로 transcrystallinity를 향상시키는 g-PE의 함량은 10% 정도인 WDGP 및 역으로 g-PE의 함량은 90% 정도이며 g-PAAm 함량이 10% 정도인 TSGP에서 서로 조성이 상이하는 WDGP 및 TSGP가 각각 흡착한 양중 g-PE의 함량을 거의 동일하게 맞추기 위하여 TSGP의 흡착량은 0.3mg/g CF로, WDGP의 흡착량은 10배인 3mg/g CF로 흡착시켜 흡착된 GP의 g-PE의 함량을 동일하게 한 상태에서 충격강도에 미치는 효과를 WDGP 및 TSGP 별로 비교하였으며 PE의 분자량 2만의 경우에도 20만의 경우와 동일

한 조건에서 그래프트 중합을 실시하여 생성된 WDGP는 흡착량을 3mg/g CF, TSGP는 0.3mg/g CF로 하여 충격강도에 미치는 효과를 조사하였다. 또한 PE 20만으로 얻은 WDGP 및 2만의 WDGP를 동일한 흡착량(3mg/g CF)에서의 GP의 stem polymer의 분자량이 충격강도에 미치는 효과 및 분자량 20만의 TSGP 및 2만의 TSGP를 0.3mg/g CF로 동일량 흡착시켜, 역시 stem polymer의 분자량에 따른 영향을 조사하였다. 도표에서 볼 수 있는 바와 같이 PE의 분자량에 관계없이 WDGP가 TSGP 보다 충격강도의 상승에 크게 영향하고 있음을 알 수 있다.

이 사실은 g-PAAm의 함량이 큰 WDGP는 CF 표면에 흡착한 최외각층에 g-PAAm가 노출되어 모재고분자와의 계면에서 보이드를 생성시켜 충격강도를 감소시키는 효과보다, GP층의 g-PAAm에 의한 CF에 대한 강한 결착, 고정 및 충격 에너지 흡수층의 증가효과가 보다 높게 나타나서 TSGP의 경우처럼 모재고분자와의 계면에 보이드는 생성하지 않으나, GP의 CF에 대한 결착, 고정성의 저하 및 충격 에너지 흡수층의 감소에 의한 에너지 흡수의 감소효과가 중합되어 충격강도 향상이 WDGP에서 크게 나타난 것으로 믿어진다.

한편 PE의 분자량이 20만의 WDGP 및 2만의 WDGP에서 20만의 경우가 강도상승이 크게 나타나고 있으며, 이는 분자량이 20만의 경우는 2만의 분자량보다 거의 10 배의 g-PE 및 g-PAAm를 함유하여 한 분자에서 동시에 효율적으로 전술한 효과가 나타나며, 2만의 경우처럼 GP 분자 별로 떨어져서 나타내는 효과보다 크게 나타난 것으로 생각된다. 그리고 분자량 20만의 TSGP가 2만의 TSGP보다 강도상승이 크게 나타나고 있으며, 역시 20만의 TSGP는 2만의 TSGP의 약 10배의 크기며, 전술한 바와같이 결착, 고정효과 및 충격 에너지 흡수 효과가 분자가 크기 때문에 적은 분자가 분산된 상태에서 나타내는 효과보다 높게 나타난 것으로 사료된다.

**모재의 가교효과:** Table 4에는 미처리 섬유와 모

재고분자인 PE(Mw.200,000)로서 CF/HDPE composite를 제조할 경우, 생성된 복합재의 PE간에 가교를 일으키기 위하여 coagent인 divinyl benzene(DVB) 및 과산화물인 1,3-bis(t-butylperoxy isopropyl)benzene을 각각 PE량에 대하여 0.3 및 0.03% 첨가하여 단독 또는 두 성분이 공존한 상태에서 복합재료의 충격강도에 미치는 효과를 나타내었다.

폴리올레핀(PO)을 스크류 압출기 등의 반응기 내에서 과산화물 및 coagent를 단독 또는 동시에 첨가하여 용융된 상태에서 가교결합을 형성시켜 PO의 물성에 대한 첨가량 및 동시첨가에 대한 물성향상효과를 조사한 연구<sup>34~38</sup>는 많으나, CF/PO 복합재료에 대한 연구는 많지 않다. 도표에서 알 수 있는 바와 같이 이중 결합을 한 분자내에 2개만을 가진 DVB를 단독으로 0.3wt% 첨가하여도, 아크릴레이트 이중 결합을 한 분자내에 3개 가지는 trimethylolpropane triacrylate(0.3wt%)로서 반응기에서 나타내는 충격강도 상승효과(약 10%)의 두 배의 상승을 나타내고 있으며, 같은 종류의 과산화물을 0.03% 첨가하였을 때, 반응기에서는 5% 정도의 상승효과를 보였으나, 복합재료의 경우는 18.3%로 약 3.5배의 향상을 나타내고 있다. 이 현상은 섬유강화 복합재의 경우는 용융 고분자의 유동 및 운동이 제한된 공간에서는 가교반응의 효율이 크게 향상되어 나타난 결과로 사료된다.

한편 DVB 및 과산화물을 단독처리 때와 같은 양으로 동시에 첨가하여 가교반응을 실시한 경우는 9.1%로 단독 첨가시의 반 이하만의 상승을 보이고 있다. 이와 같은 사실은 유동 및 운동이 억제된 상태에서는 과산화물의 분해에서 생성된 자유 라디칼이 PE 상에 라디칼을 생성시켜 공존하는 DVB에 의하여 가교반응이 보다 효율적으로 지나치게 많이 생기게하여 충격강도 상승을 저하시킴과 동시에 자유 라디칼에 의한 DVB의 단독 중합으로 생성된 단일 중합체 역시 충격강도 저하에 기여한 것으로 생각된다.

## 결 론

탄소섬유강화 고밀도 폴리에틸렌 복합재료(CF/HDPE composite)에 있어서 섬유의 표면개질 및 모재 고분자의 가교가 복합재의 충격 강도의 향상에 미치는 효과를 조사한 연구로부터 얻어진 결과는 다음과 같다.

1. 분자량 2만의 PE에 대하여 중합시 사용하는 AAm의 양이 적어짐에 따라 생성된 수분산성 GP(WDGP)에 의한 복합재의 충격강도에 미치는 표면처리 효과가 크게 향상되나, 어느 양 이하에서는 증가폭이 감소하였다.

2. 분자량 20만의 PE에 대하여 중합시 사용하는 유화제량이 적을 수록, 개시제량은 많을수록 생성된 톨루엔가용 GP(TSGP)의 표면처리 효과가 증가하지만 개시제의 경우가 현저하였다.

3. 분자량 20만의 TSGP의 흡착량이 증가할 수록 효과가 크게 나타난 후, 어느 한도 양 이상에서는 급격히 감소하는 현상을 나타내었다.

4. 흡착된 GP 중의 PE량을 같게 하기 위하여 WDGP는 3mg/g CF, TSGP는 0.3mg/g CF로 흡착시켰을 때 동일한 분자량의 PE에서 얻어진 GP는 PE의 분자량에 관계없이 그래프트된 PAAm의 조성이 큰 WDGP가 그래프트된 PAAm의 조성이 적은 TSGP 보다 효과가 크게 나타났으며, 분자량이 20만으로 큰 PE에서 얻어진 WDGP 및 TSGP는 2만에서 얻어진 것 보다 모두 상승효과가 크게 나타났다.

5. CF/PE 복합재료에 과산화물 및 coagent를 단독으로 처리하여 모재고분자를 가교시킬 경우 소량의 첨가에서도 복합재의 충격강도에 대하여 큰 상승효과를 나타내며, 같은량으로 동시에 처리하는 경우는 지나친 가교 및 단일중합체의 생성에 의하여 효과가 감소하였다.

6. PE를 톨루엔의 서스펜션에서 원하는 양을 본 연구에서 확정시킨 "suspension adsorption method"로 CF strand에 흡착시켰을 때는 프리프레그 내의 섬유 및 수지의 분포가 균일하며, 조작이 간

편하고, CF함유율( $v_f$ )의 조절이 용이하였다.

**감사의 글:** 본 연구는 93년도 교육부 신소재 분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1993)에 의해 이루어졌기에 감사를 드립니다.

## 참 고 문 헌

1. L. Caranaro, B. Chabert, J. Chauchard, and T. Vu-Khanh, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 1279 (1991).
2. M. A. Grayson and O. J. Wolf, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **25**, 31 (1987).
3. F. N. Cogswell and M. Hopprich, *Composites*, **14** (3), 251 (1983).
4. A. Y. Lou and T. P. Murtha, *J. Compos. Mater.*, **21**, 910 (1987).
5. A. Takaku and R. G. C. Arridge, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **6**, 2037(1973).
6. M. R. Piggott, *Proc. ICCM4*, 193 (1982).
7. M. R. Piggott, *Polym. Composites*, **3**, 179 (1982).
8. J. K. Wells and P. W. R. Beaumont, *J. Mater. Sci.*, **20**, 1275 (1985).
9. Fialkov, N. V. Polyakova, N. V. Bondarenko, V. A. Mithailova, B. N. Smirnov, and S. G. Zaikov, *Mekh. Polim(USSR)*, **1**, 158 (1976).
10. D. J. Lind, V. J. Coffey, and J. Hallam, GB Patent 2005237, (1977); *Chem., Abstr.*, **92**, 7538 (1980).
11. L. P. Kobetz, G. M. Gunyaev, and M. A. Kuznetsova, *Aviats Materialy (USSR)*, **2**, 74 (1977).
12. A. Benata, et al., 39th Ann. Tech. Conf. SPI., 3-F (1984).
13. J. K. Wells and P. W. R. Beaumont, *J. Mater. Sci.*, **20**, 1275 (1985).
14. E. P. Plueddemann and G. L. Stark, *SPI Conf. Reinf. Plast.*, **35**, 20-B (1980).
15. T. W. Park, J. O. Lee, C. G. Kim, H. H. Cho, and C. K. Moon, *Polymer(Korea)*, **14**, 543 (1990).
16. T. W. Park, J. O. Lee, C. G. Kim, H. H. Cho, and C. K. Moon, *Polymer(Korea)*, **15**, 641 (1991).
17. T. W. Park, J. O. Lee, J. S. Yoon, C. S. Suh, H.

- H. Cho, and C. K. Moon, *Polymer(Korea)*, **16**, 460 (1992).
18. T. W. Park, J. O. Lee, C. G. Kim, H. H. Cho, and C. K. Moon, *Polymer(Korea)*, **15**, 649 (1991).
19. C. K. Moon, Y. S. Um, H. H. Cho, J. S. Yoon, J. O. Lee, and T. W. Park, *Polymer(Korea)*, **16**, 511 (1992).
20. C. K. Moon, H. H. Cho, J. O. Lee, and T. W. Park, *J. Appl. Polymer Sci.*, **44**, 561 (1992).
21. C. K. Moon, Y. S. Um, H. H. Cho, J. O. Lee, and T. W. Park, *Polymer(Korea)*, **14**, 630 (1990)
22. C. K. Moon, C. H. Ann, J. O. Lee, H. H. Cho, J. M. Park, and T. W. Park, *Polymer(Korea)*, **17**, 644 (1993).
23. S. K. Bhateja and E. H. Andrews, *Polymer*, **24**, 160 (1983).
24. K. A. Kunert, *J. Polym. Sci., Poly. Lett.*, **19**, 479 (1981).
25. F. Ko, P. Fang, and H. Chu, *ibid.*, **899** (1988).
26. T. Hartness, *ibid.*, **1458** (1988).
27. T. W. Park, J. O. Lee, J. M. Park, C. H. Ann, and S. H. Lee, *Polymer (Korea)*, **18**, 501 (1994).
28. J. B. Smitham and D.H. Napper, *J. Colloid and Interface Sci.*, **54**, 467 (1976).
29. A. Silberberg, *Pure Appl. Chem.*, **26**, 583 (1971).
30. B. Vincent, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **4**, 193 (1974).
31. A. Takahashi and M. Kawaguchi, *Adv. Polymer Sci.*, **46**, 1 (1982).
32. E. Jenckel and R. Rumbach, *Z. Electrochem.*, **55**, 612 (1952).
33. W. H. Jung, J. O. Lee, T. W. Park, H. H. Cho, and C. K. Moon, *Polymer(Korea)*, **17**, 93 (1993).
34. A. G. Andreopoulos and E. M. Kampouris, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 1061 (1986).
35. K. A. Kunerc, *Polymer*, **22**, 1355 (1981).
36. J. De Boer and A. J. Pennings, *Polymer*, **23**, 1944 (1982).
37. S. K. Bhateja and E. H. Andrews, *Polymer*, **24**, 160 (1983).
38. K. A. Kunert, *J. Polym. Sci. Lett.*, **19**, 479 (1981).