Polymer(Korea) Vol. 25, No. 2, pp 293-301 (2001)

고전기장을 이용한 전도성 고분자 복합필름의 제조 및 특성 연구 : 탄소섬유 Sizing 처리가 탄소섬유/폴리에틸렌 필름의 특성에 미치는 영향

고현협 · 김중현 · 임순호* · 김준경* · 최철림* · V. S. Mironov · 박 민*†**

연세대학교 화학공학과, *한국과학기술연구원 고분자하이브리드센터, **Metal-Polymer Research Institute of Belarus

(2000년 11월 7일 접수)

Properties of Conductive Polymer Composite Films Fabricated under High Intensity Electric Fields: Effect of CF Sizing Treatment

Hyunhyub Ko, Junghyun Kim, Soonho Lim*, Junkyung Kim*, Chul Rim Choe*, V. S. Mironov, and Min Park*†**

Department of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul, Korea

**Polymer Hybrid Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, Korea*

***Metal-Polymer Research Institute of Belarus, Gomel, Belarus*

†*e-mail : minpark@kist.re.kr*

(Received November 7, 2000)

요 약: 새로운 복합재료 제조 기술인 electron-ion technology (EIT)를 이용하여 전도성 탄소섬유/고밀도 폴리에틸렌 (CF/HDPE) 복합필름을 제조하고 탄소섬유 에폭시 sizing이 제조된 필름의 체적비저항과 인장강도 그리고 계면 특성에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 에폭시 sizing은 tunneling 효과를 좋게 해서 복합재료 필름의 전도성을 향상시키는 반면, 극성인 에폭시 sizing은 무극성인 폴리에틸렌과의 친화성이 없어서 탄소섬유와 폴리에틸렌간의 계면결합력을 감소시키므로 에폭시 sized 탄소섬유 (CF(S))는 unsized 탄소섬유 (CF(U))에 비하여 필름의 체적비저항과 인장강도를 감소시켰다. 에폭시 sizing은 탄소섬유의 nucleating efficiency를 떨어뜨려서 CF(S)/HDPE 필름이 CF(U)/HDPE 필름보다 불규칙적이고 덜 발달된 transcrystalline layer를 형성함을 관찰할 수 있었다.

ABSTRACT: Electrically conductive carbon fiber/high density polyethylene (CF/HDPE) composite films were fabricated by new method, so called electron-ion technology (EIT) and the effects of CF epoxy sizing on the volumetric resistivity, tensile strength and interphase properties of the films were investigated. While epoxy sizing increased conductivity of composite films resulting from enhanced tunneling effect, it reduced interphase adhesion between CF and HDPE because polar epoxy sizing and nonpolar HDPE are incompatible. Consequently epoxy sized CF(CF(S)) caused significant reduction in the volumetric resisitivity and tensile strength of composite films when compared with unsized CF(CF(U)). Epoxy sizing reduced nucleating efficiency of CF(S), therefore CF(S)/HDPE composite films showed nonuniform transcrystalline layer when compared with CF(U)/HDPE composite films.

Keywords: *conductive carbon fiber reinforced composites, high intensity electric fields, epoxy sizing, interphase, transcrystallization.*

서 론

최근 전자산업의 발달에 따라 고분자의 사용영역이 전기 전도성을 필요로 하는 영역으로 확대되고 있다. 특히 전자파 장해에 대한 논란이 가속화되면서 고분자 소재를 이용한 전자파 차폐재료에 대한 연구가 지속적으로 진행되고 있다. 전도성 고분자 복합재료는 고분자 매트릭스에 금속소재, 카본블랙, 그리고 탄소섬유와 같은 전기 전도성 필러를 첨가함으로써 얻어질 수 있다. 이러한 전도성 고분자 복합재료는 전기적 · 기계적 성질이 우수하면서 기존의 금속에 비해 가볍고 가공성, 내부식성 등이 뛰어나다는 장점 때문에 정전분산 및 전자파차폐 재료, 자기 제어형 히터 등 여러 산업 분야에서 많이 쓰이고 있다.[1-4] 전도성 고분자 복합재료 중에서 탄소섬유강화 고분자 복합재료는 높은 비강도와 탄성율, 경량, 피로저항성, 내식성 등이 우수하여 우주·항공 산업과 같은 특수 용도뿐만 아니라 다양한 산업분야에서 널리 사용되고 있는 소재이다.[5-7]

다른 복합재료와 마찬가지로 섬유강화 고분자 복합재료의 특성에 영향을 미치는 인자는 복합재료 각 성분의 고유한 성질 뿐만 아니라 강화섬유의 함량, 길이, 분산 그리고 강화섬유와 고분자 매트릭스 사이의 계면 성질 등이 있다.[8] 특히 강화섬유와 고분자 매트릭스 사이의 계면은 복합재료의 최종 특성에 큰 영향을 미치며 따라서 이들 재료간의 계면에 대한 검토는 큰 [illegible] 지닌다. 매트릭스에 가해지는 외부 응력은 [illegible]유와 매트릭스 사이의 계면을 통해서 섬유에 전달되기 때문에 복합재료의 물성을 이해하는데 있어서 계면의 구조와 성질에 대한 연구가 필수적이다. 또한 전기 전도성 고분자 복합재료인 경우 섬유 사이에 존재하는 고분자 매트릭스는 전도성 네트워크를 통한 전기전도에 있어서 insulating gap이나 energy barrier로서 작용하기 때문에 복합재료의 전기적 성질에 중요한 영향을 미친다.[3,4,9] 섬유와 매트릭스 사이의 계면이 복합재료의 물성에 미치는 영향에 대해서는 많이 보고되고 있지만[10-16] 복합재료의 전기적 성질과 계면과의 관계에 대한 연구는 아직까지 없다.

탄소섬유의 표면처리는 섬유와 매트릭스의 계면결합력을 높이기 위해서 탄소섬유를 표면산화, sizing 등과 같이 표면처리하거나 커플링제 등의 첨가제를 넣는다.[5,10,12,13] 일반적으로 탄소섬유에는 섬유와 매트릭스 사이의 화학적 결합을 강화시키기 위한 표면처리 뿐만 아니라 매트릭스와의 친화력을 좋게 하고 외부 손상이나 반응으로부터 섬유 표면을 보호하기 위해 100-200 nm 두께로 sizing 처리한다.[10] 한편, 상업적으로 많이 쓰이는 탄소섬유는 에폭시 매트릭스와의 친화력을 높이기 위해 에폭시 sizing이 되어 있다. 에폭시 sized 탄소섬유와 에폭시 매트릭스간의 계면결합력에 대한 연구는 많이 행해져 왔지만,[13,14] 열가소성 복합재료, 특히 폴리올레핀계 고분자 복합재료의 특성에 미치는 에폭시 sizing의 영향에 대해서는 아직 보고되고 있지 않다.

기존의 압출이나 사출을 통해서 단섬유강화 고분자 복합재료를 제조할 경우 공정 중에 섬유의 손상이 심하고 점도 문제로 고혼입이 불가능하다는 문제점이 있다.[17] 따라서 본 실험에서는 최근 부각되고 있는 고전기장을 이용한 소위 electron-ion technology (EIT)를 이용해서 고분자 복합재료 필름을 제조하였다.[18] EIT는 고분자 입자 및 필러와 외부 전기장의 상호작용의 이용을 바탕으로 고분자 분말과 섬유 필러의 대전, 수송, 식모 및 함침 등의 주요 공정들로 구성된다. 본 연구는 고전기장을 이용해서 탄소섬유/고밀도 폴리에틸렌 (CF/HDPE) 복합재료 필름을 제조하고, 에폭시 sizing이 탄소섬유 폴리에틸렌 사이의 계면과 CF/HDPE 복합재료 필름의 전기적 · 기계적 성질에 미치는 영향에 대해서 고찰하였다.

실 험

재 료. 본 연구에서는 1 mm 길이로 절단한 에폭시 sized 탄소섬유 (태광산업, TZ-307)와 unsized 탄소섬유 (태광산업, TZ-507), 두 가지 탄소섬유를 섬유강화재로 사용하였다. 고분자 매트릭스로는 입경 0.2 mm 이하의 고밀도 폴리에틸렌 (유화, M850)을 사용하였다.

시편 제조. 전기 전도성 CF/HDPE 복합재료 필름의 제조는 새로운 복합재료 제조기술인 소위 EIT를 이용해서 제조했다. 기계적 진동을 줄 수 있는 분말 공급기를 사용하여 테프론 코팅된 강판 (200×200×3 mm) 기재 상에 80~100 μm의 두께로 고분자 분말을 입힌 뒤 송풍오븐에서 180 ℃, 10 min 조건으

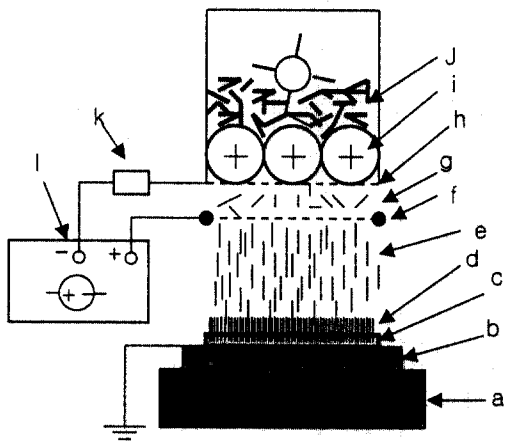


Figure 1. Schematic diagram for electroflocking process (a : hot plate, b: Teflon-coated metal substrate as a grounded electrode, c: polymer sublayer, d: aligned CF layer, e: CF in main alignment zone, f: main mesh electrode, g: CF in pre-alignment zone, h: ancillary mesh electrode, i: brush rollers, j: agglomerated CF flocks, k: resistor, l: DC power supply).

로 고분자 점착하층을 형성시켰다. 자체 제작한 폴리아마이드 브러쉬 롤러가 장착된 섬유공급기 (동성엔지니어링)를 이용하여 단탄소섬유를 3 kV/cm의 직류 고전기장 하에서 고분자 점착하층에 정전식모시켰다. 정전식모 과정과 이 때의 전기회로도를 Figure 1에 도식적으로 나타내었다. 이 때 수직 식모된 탄소섬유층의 밀도는 일정하게 25~30 g/cm^{2}이 되도록 하였다. 이렇게 형성된 점착하층/탄소섬유층 상에 분말공급기 (동성엔지니어링)를 이용하여 일정량의 고분자 분말을 탄소섬유 함량이 5~20 wt%가 되도록 균일하게 가해주었다. 마지막으로 180 ℃, 3 min, 0.3 MPa의 조건에서 압축성형 (Tetraheron, USA)을 한 후 상온냉각시켜서 140~550 ㎛ 두께의 CF/HDPE 복합재료 필름을 제조하였다.

체적비저항과 인장강도 측정. 제조된 도전성 복합필름의 체적비저항은 접촉저항의 효과를 없애기 위하여 ASTM D991-89에 따른 4 탐침법을 이용하여 측정하였다. 이 때 시편의 길이는 160 mm 폭은 20 mm로 하였으며 전위 전극간의 거리 및 전류 전극간의 거리는 각각 40과 120 mm로 하였다. Figure 2는 체적비저항 측정을 의한 set-up을 도식적으로 나타내고 있다. 안정된 전압은 Type 2553 DC Voltage Current Standard (Yokogawa Electric Works Ltd, Japan)을 사용하여 공급하였고 Ammeter로는 3466A Digital Multimeter (Hewlett-Packard, USA), Voltmeter로는 6512 Programmable Electrometer (Keithly, USA)를 각각 사용하였다. 비저항 값은 5~7 시편에 대한 시험결과의 평균값으로 하였다.

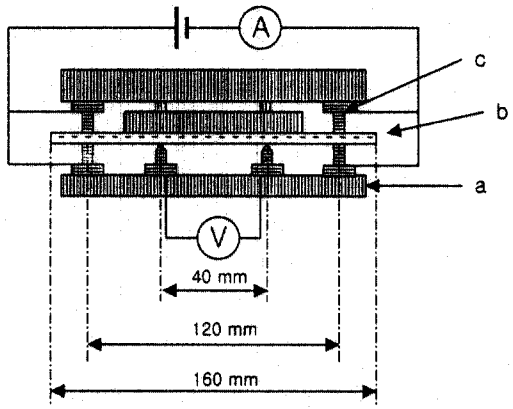


Figure 2. Four probe method for measuring volumetric resistivity (a: Teflon, b: testing film, c: metal).

복합 필름의 인장강도는 ASTM D638-89에서 규정하는 표준시편 및 시험법에 따라 측정하였다. 폭 3 mm의 시편을 게이지 길이 10 mm로 하여 MTS 45/G 만능시험기 (MTS, USA)를 이용하여 10 mm/min의 crosshead 속도로 시행하였다.

특성분석. 결정성인 HDPE 수지와 탄소섬유 사이의 계면의 결정화 거동을 편광현미경 (Nikon Optiphot 2-pol, Japan)을 사용하여 관찰하였다. 편광현미경 관찰용 시편은 먼저 slide glass 위에 20 ㎛ 두께의 얇은 폴리에틸렌 필름을 올려놓고 탄소섬유 몇 가닥을 걸친 후 cover glass로 덮고 오븐에서 용융시킨다. 그리고 섬유가 용융된 HDPE 수지에 잘 wetting 되도록 400 g 정도의 압력을 가한 상태에서 복합재료 필름 제조 조건과 같은 열처리 조건으로 제조하였다.

CF(S)/HDPE와 CF(U)/HDPE 복합재료 필름의 파단면을 SEM (Hitachi S 2500S, Japan)을 사용하여 관찰하였다. SEM 관찰용 시편은 복합재료 필름을 액체 질소에 담갔다가 파단시킨 후 gold palla-

dium 코팅시켜서 만들었다.

DSC (Perkin-Elmer, USA)를 사용하여 질소 환경에서 복합재료 필름의 열분석을 하였다. 상온에서 200 ℃까지 승온 속도 10 ℃/min으로 가열시키고 5분 동안 방치한 후 다시 10 ℃/min의 속도로 상온까지 냉각시켰다.

복합재료 필름의 결정화도와 결정 크기를 알아보기 위해 X-ray (Rigaku Geigerflex, Japan) 회절 분석법을 이용했다. 이때, 2θ 범위는 10°~40°, 스캔 속도는 5°/min, X-ray 파장은 λ=1.542 Å이다. 결정화도는 X-ray 회절 그래프에서 피크 아래의 결정 영역과 전체영역의 비로, 결정크기 L은 Scherrer 식을 이용해서 구했다.[19]

$$L = \frac{K\lambda}{\beta_0 \cos\theta}$$

여기서 L은 미소 결정의 크기 (Å), K=0.9, θ는 Bragg's angle, 그리고 β_0는 반가폭(full width at half peak maximum intensity, FWHM)이다.

결과 및 고찰

체적비저항. 고분자 복합재료의 전기전도는 복합재료 내에서 필러간의 전도 네트워크를 통해서 이루어지고 전기전도도는 필러의 종횡비, 물리화학적 성질뿐만 아니라 복합재료 내에서의 필러 함량, 필러간의 거리에 의존한다고 알려져 있다.[1-4,20] 전도성 복합재료 내에서 전도성 필러는 서로 직접 접촉하는 부분도 있지만 대부분의 필러들 사이에는 고분자 바인더가 얇은 계면층을 형성하고 있다. 이러한 고분자 계면층은 전도성 필러들 사이의 전자 이동에 있어서 insulating gap이나 energy barrier로서 작용한다. 복합재료 내에서 전자들은 hopping이나 tunneling에 의해 필러 사이의 insulating gap을 뛰어넘어서 전기전도를 할 수 있다.[3,4,9] 보통 hopping은 활성화에너지가 있을 때, 그리고 tunneling은 활성화에너지가 없을 때 전자들이 gap을 뛰어넘는 것을 말한다. 따라서 전도성 고분자 복합재료의 전기전도는 필러 사이의 고분자 계면층의 성질에 의해 많은 영향을 받을 것이다. 본 실험에서는 탄소섬유 표면의 에폭시 sizing이 고분자 계면층과 복합재료의 전기전도에 미치는 영향에 대해서 알아보았다.

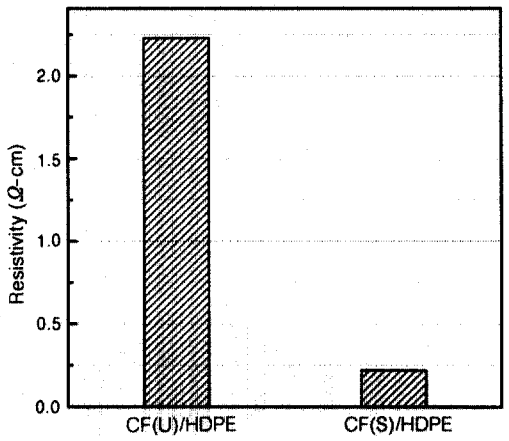


Figure 3. Effects of CF sizing on the volumetric resistivity of CF/HDPE films (C: 20 wt%).

Figure 3에서 CF(S)/HDPE의 체적비저항이 CF(U)/HDPE의 경우보다 훨씬 작은 것을 알 수 있다. 보통 친화성이 없는 고분자끼리도 상호확산에 의해 10-1000 Å 정도의 계면층을 형성할 수 있다고 알려져 있다.[21] 따라서 본 실험에서도 폴리에틸렌과 에폭시 sizing이 상호확산에 의해 계면층을 형성할 수 있다면 CF(S)/HDPE 필름은 탄소섬유 사이의 고분자 계면층이 폴리에틸렌/에폭시 계면층이고 CF(U)/HDPE 필름은 폴리에틸렌 계면층을 형성할 것이다. 에폭시가 폴리에틸렌보다 전기 전도성이 8-10배 정도 높은 것을 고려해볼 때,[22] CF(S)/HDPE 필름의 폴리에틸렌/에폭시 계면층의 전기 전도성이 CF(U)/HDPE 필름의 폴리에틸렌 계면층보다 좋을 것이다. 따라서 CF(S)/HDPE 필름이 CF(U)/HDPE 필름보다 tunneling 효과가 더 좋기 때문에 CF(S)/HDPE 필름의 체적비저항이 CF(U)/HDPE 필름의 체적비저항보다 낮다.

탄소섬유 표면처리가 CF/HDPE 복합재료 필름의 전기적 성질에 미치는 영향을 자세히 고찰해보기 위해, 온도 변화에 따른 CF/HDPE 필름의 저항과 열팽창을 살펴보았다. 일반적으로 온도가 올라감에 따라 대부분 전도체의 저항은 증가하고 부도체의 저항은 감소한다. 고분자의 전기전도는 전자의 thermal activation에 의해 일어나기 때문에 고분자의 전기

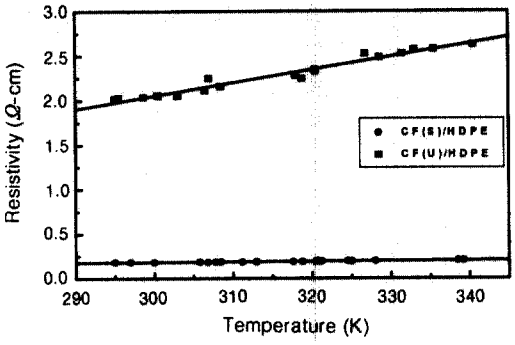


Figure 4. Temperature dependence of volumetric resistivity of CF/HDPE films (C: 20 wt%).

저항은 온도에 따라 지수 함수적으로 감소한다고 알려져 있다.[23] 몇몇 필러 충전 고분자 복합재료나[2] 연속섬유강화 laminated 복합재료에서도[24] conductance threshold 범위에서 이와 비슷한 현상을 볼 수 있다. 반면에 많은 전도성 고분자 복합재료는 필러의 함량이 critical threshold 이상에서 온도가 증가함에 따라 저항이 증가한다.[25-27] 이런 전도성 필러로 충전된 고분자 복합재료의 positive temperature coefficient (PTC) 현상에 대한 몇 가지 이론적 모델들이 제시되어 왔는데,[27,28] 여기에 따르면 복합재료의 PTC 현상은 고분자 매트릭스의 열팽창에 많은 영향을 받는다. 한편, 전도성 분말 충진 고분자 복합재료와는 달리 불연속탄소섬유강화 고분자 복합재료의 저항과 온도 관계에 대한 정보는 미미한 상태다.

Figure 4는 온도 변화에 따른 복합재료 필름의 저항 변화를 보여주고 있다. 주어진 온도 범위에서 필름의 저항은 온도가 올라감에 따라 직선적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 그리고 직선의 기울기로부터 CF(U)/HDPE 필름이 CF(S)/HDPE 필름보다 온도에 따른 저항변화가 더 크다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과의 가장 주된 원인은 앞에서도 언급했듯이 고분자 매트릭스의 열팽창에 있다. 즉, 온도에 따른 고분자 매트릭스의 열팽창으로 인해 탄소섬유 사이의 gap width가 증가해서 hopping 효과가 감소하기 때문이다. 일정 전기장 하에서 전자들이 hopping하는 능력은 온도에 따라 증가하지만,[3,4] 반대로 고분자 매트릭스의 열팽창에 따른 gap width 증가는 전자들이 hopping하는 능력을 방해하고 전도 네트워크를 파괴한다.[27,28] 따라서 복합재료의 저항은 온도가 올라감에 따라 증가하는 PTC 현상을 보인다.

Table 1. Variations of TCR and CLTE Values Depending on CF Surface Modification for CF/HDPE Film (C : 20 wt%)

carbon fibers	TCR (10^{-4} K^{-1})	CLTE (10^{-6} K^{-1})
CF(U)	59	55
CF(S)	35	39

고분자 매트릭스의 열팽창이 체적비저항에 미치는 영향에 대해서 자세히 살펴보기 위해 Table 1에서 탄소섬유 함량이 20 wt%인 복합재료 필름의 temperature coefficient of resistivity (TCR)과 coefficient of linear thermal expansion (CLTE)를 비교해보고, Figure 5에서 탄소섬유 함량에 따른 TCR과 CLTE 값을 살펴보았다. Table 1에서 CF(S)/HDPE의 TCR과 CLTE가 CF(U)/HDPE보다 낮은 것을 알 수 있고 TCR과 CLTE 값이 서로 잘 연관되어 있는 것을 확인할 수 있다. Figure 5에서 TCR과 CLTE 모두 CF 함량이 5에서 20 wt%로 증가함에 따라 큰 폭으로 감소함을 알 수 있다. CF 함량이 증가하면 섬유 사이 간격이 줄어들어서 전자가 hopping하는 gap width가 줄어든다. 그리고 CF 함량이 증가함에 따라 열팽창할 수 있는 고분자 매트릭스의 감소로 인해 복합재료 필름의 CLTE가 감소하고 온도의 증가에 따른 gap width 증가율이 감소한다. 따라서 CF 함량이 증가할수록 복합재료 필름의 저항은 온도의 영향을 덜 받아서 TCR이 감소한다. 이상 살펴본 바와 같이 고분자 매트릭스의 열팽창이 복합재료의 PTC 현상의 주된 원인임을 알 수 있었다.

계면구조 및 인장강도. 본 실험에서는 섬유와 매트릭스의 계면결합력, 계면구조, 결정화도가 복합재료 필름의 물성에 미치는 영향에 대해 살펴보았다. 고분자 복합재료의 특성은 여러 가지 측면에서 필러의 물리화학적 구조와 성질에 의해 결정된다고 할 수 있다. 따라서 탄소섬유 sizing 처리는 탄소섬유의 성질뿐만 아니라 섬유/매트릭스 상호작용에 영향을 줄 수 있다.[12-14,29]

열경화성 복합재료와는 달리 열가소성 복합재료에서는 제조 조건이나 각 성분의 물리화학적 성질에 따라 섬유 표면에 관상 모양의 결정이 일어날 수 있다.[30-32] 이러한 표면유도결정화, 혹은 transcrystallization은

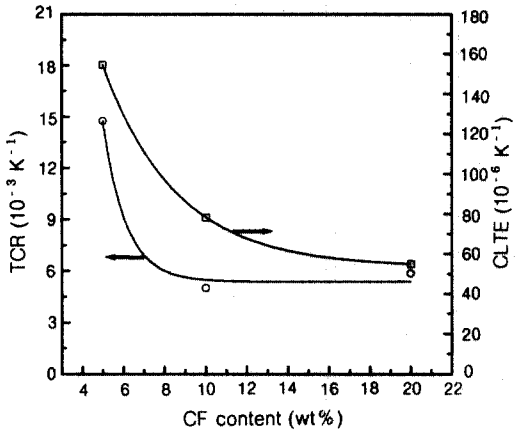


Figure 5. Variations of thermal coefficient of resistance (TCR) (a) and coefficient of linear thermal expansion (CLTE) (b) with CF content for CF/HDPE films.

섬유의 핵 생성능력이 좋을 때 섬유 표면에 생성된 많은 핵이 횡방향으로는 성장의 방해를 받기 때문에 섬유축에 수직인 벌크 매트릭스 방향으로 핵이 성장해서 일어난다. Transcrystallization을 일으키는 조건에 관한 많은 연구가 진행되어 왔지만, 최근까지도 확실한 이론 정립이 되어있지 않다. 일반적으로 용융온도, 용융지속시간, 결정화 조건 그리고 외부 응력 등이 transcrystallization에 영향을 준다고 알려져 있다.[30] 이러한 공정 조건의 영향 이외에 섬유의 nucleation efficiency에 따른 transcrystallizaion에 대한 연구가 보고되고 있다.[30,31] 탄소섬유의 nucleation efficiency는 섬유표면의 화학성분, 결정형태, topography, 표면에너지 등의 영향을 받는다. PPS/CF 복합재료에 관한 Lopez의 연구에 따르면,[31] 탄소섬유 표면에너지의 극성성분이 높아질수록 transcrystallinity가 떨어진다. 즉, 고분자 매트릭스가 무극성인 경우 탄소섬유 표면에너지의 극성성분이 높아질수록 섬유의 nucleation efficiency가 떨어진다.

본 연구에서는 무극성인 HDPE를 고분자 매트릭스로 사용해서 CF/HDPE 복합재료를 제조했다. Heterogeneous nucleation이 일어나기 위해서는 HDPE가 탄소섬유 표면의 nucleating sites와 상호작용을 해야 되는데, 이러한 상호작용은 탄소섬유 표면의 극성이 낮을수록 강화될 것이다. 에폭시는 높은 극성을 가지고 있기 때문에 CF(S) 표면에너지의 극성성분이 CF(U)보다 높다. 따라서 CF(S)의 nucleation efficiency가 CF(U)보다 떨어질 것이라는 것을 예상할 수 있다. Figure 6은 탄소섬유 주위의 결정구조를 편광현미경을 이용해서 관찰한 사진이다. CF(S), CF(U) 모두 섬유축에 수직으로 transcrystalline layer를 형성하고 있는 것을 볼 수가 있지만 폴리에틸렌 매트릭스는 CF(S)보다 CF(U)에 더 발달된 transcrystalline layer를 형성하고 있는 것을 알 수 있다. 따라서 CF(S)가 CF(U)보다 nucleation efficiency가 작은 것을 알 수 있다.

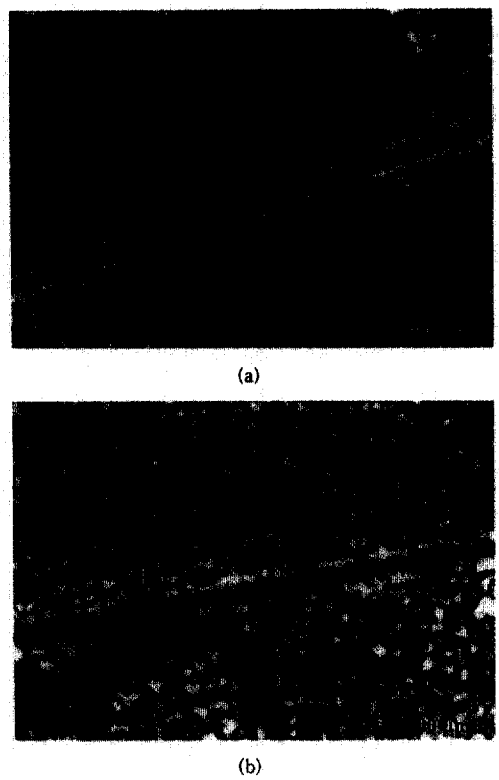


Figure 6. Optical micrographs of transcrystalline interphase of (a) CF(U)/HDPE and (b) CF(S)/HDPE.

Table 2는 DSC를 이용한 복합재료 필름의 열분석 결과이다. 녹는점이나 결정화온도는 거의 차이가 없지만 CF(U)/HDPE의 결정화도가 CF(S)/HDPE보다 큰 것을 알 수 있다. 이것은 CF(U)의 nucleating efficiency가 CF(S)보다 크고, 따라서 CF(U)/HDPE의 transcrystallinty가 CF(S)/HDPE보다 크

Table 2. Effect of CF Sizing on the Melting and Crystallization of CF/HDPE Films (C : 20 wt%)

carbon fibers	crystallization peak temperature (K)	melting temperature (K)	polymer crystallization enthalpy (J/g)	polymer melting enthalpy (J/g)	crystallinity (%)
CF(U)	393	411	166	170	58
CF(S)	393	411	155	161	55

Table 3. XRD Test Results of the Crystallinity and Crystallite Dimension in HDPE and CF/HDPE Films (C : 20 wt%)

composite films	crystallinity (%)	crystallite dimension (Å)
CF(U)/HDPE	51	170
CF(S)/HDPE	49	166

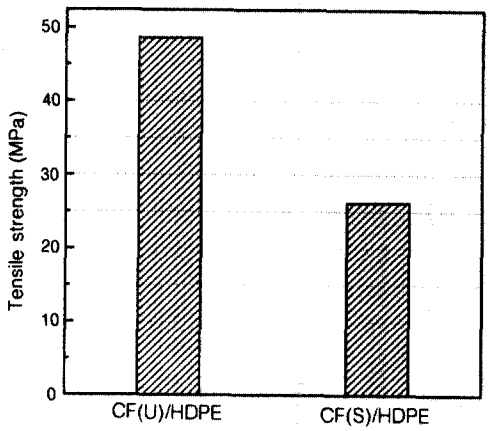
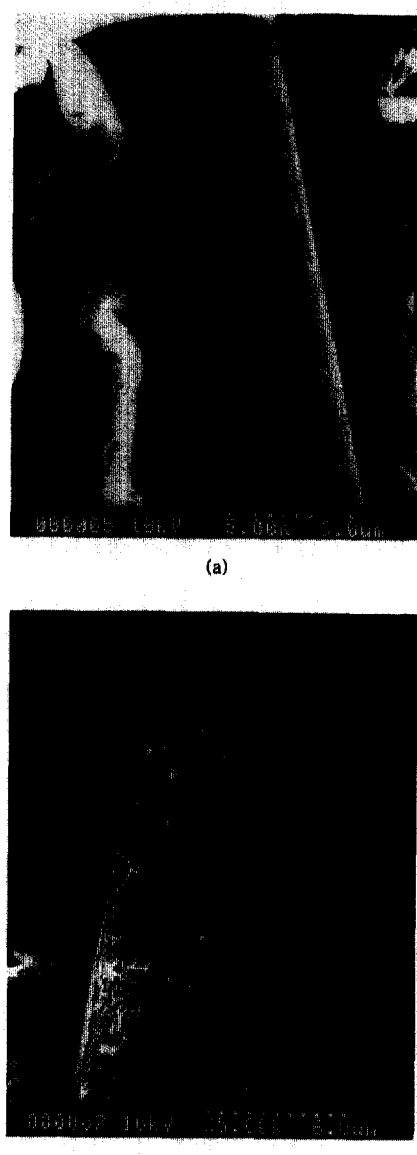


Figure 7. Effects of CF sizing on the tensile strength of CF/HDPE films (C: 20 wt%).

기 때문이다. Table 3은 X-ray 회절분석법을 이용하여 결정화도와 결정크기를 알아보았다. CF(U)/HDPE 복합재료 필름이 CF(S)/HDPE보다 결정화도와 결정크기가 큰 것을 알 수 있다.

Figure 7에서 복합재료 필름의 인장강도를 비교해 보았다. CF(S)/HDPE의 인장강도가 CF(U)/HDPE보다 낮은 것을 알 수 있는데, 이것은 극성인 에폭시 sizing과 비극성인 폴리에틸렌 사이에 친화력이 없어서 계면결합력이 약하기 때문이다. Figure 8는 CF(S)/HDPE와 CF(U)/HDPE 복합재료 필름의 파단면을 SEM으로 관찰한 사진이다. CF(U)/HDPE의 경우 매트릭스로부터 뽑힌 섬유의 표면에 수지가 많이 붙어있는 반면 CF(S)/HDPE는 계면결



(a)

(b)

Figure 8. Fracture surfaces of (a) CF(S)/HDPE and (b) CF(U)/HDPE.

합력이 약해서 섬유 주위에 수지가 거의 묻어있지 않은 것을 관찰할 수 있다. 따라서 CF(S)가 CF(U)보다 폴리에틸렌에 대한 계면결합력이 약하다는 것을 확인할 수 있다.

또, transcrystalline layer가 복합재료 필름의 인장강도에 미치는 영향도 생각해 볼 수 있다. 복합재료에서 외부응력이 계면을 통하여 필러로 전달되는 것을 고려해 볼 때, 복합재료의 높은 인장강도는 계면을 통한 충분한 응력전달이 이루어질 때 나타난다. Zhang에 따르면,[10] 계면의 modulus가 bulk 매트릭스보다 클 때 충분한 응력전달과 최소한도의 stress concentration이 일어나는데, transcrystalline layer의 modulus가 bulk 매트릭스보다 크기 때문에 transcrystallization은 복합재료의 인장강도를 높이는 효과가 있다. 따라서 CF(U)/HDPE 필름이 CF(S)/HDPE 필름보다 transcrystallinity가 좋기 때문에 CF(U)/HDPE 필름의 인장강도가 더 높다.

결 론

본 연구에서는 새로운 고분자 복합재료 제조 공정인 고전기장을 이용한 EIT를 적용하여 CF/HDPE 복합필름을 제조하였다. 탄소섬유 에폭시 sizing은 섬유 자체의 성질 뿐만 아니라 계면의 특성에 중대한 영향을 끼쳤고 따라서 복합필름의 전기적 · 기계적 성질도 에폭시 sizing에 따라 서로 다른 특성을 보였다. 에폭시 sizing은 전자가 탄소섬유 사이의 insulating gap을 뛰어넘는 tunneling 효과를 좋게 해서 복합재료 필름의 전도성을 향상시키는 결과를 가져왔다. 반면에 극성인 에폭시 sizing은 무극성인 폴리에틸렌과의 친화성이 없어서 탄소섬유와 폴리에틸렌간의 계면결합력을 떨어뜨렸다. 에폭시 sizing은 탄소섬유의 nucleating efficiency를 저하시켜서 CF(S)/HDPE 필름이 CF(U)/HDPE 필름보다 transcrystallinity가 감소되고 따라서 결정화도가 감소됨을 알 수 있었다. 이러한 영향에 의해 CF(S)/HDPE 필름의 인장강도는 CF(U)/HDPE 필름보다 떨어졌다. 복합재료의 TCR과 CLTE를 비교분석하여 고분자의 열팽창이 복합필름의 PTC 현상의 가장 주된 원인 중의 하나임을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. J. M. Margolis, "Conductive Polymers and Plastics", Chapman and Hall, New York, 1989.
2. S. K. Bhattacharya, "Metal-Filled Polymers: Properties and Applications", Marcel Dekker, New York-Basel, 1986.
3. M. Q. Zhang and H. M. Zeng, "Handbook of Thermoplastics", ed. by O. Olabisi, Marcel Dekker, New York, 1997.
4. D. E. Hall, 'International Encyclopedia of Composites", ed. by S. M. Lee, vol. I, p. 469, VCH, New York, 1991.
5. D. D. L. Chung, "Carbon Fiber Composites", Butterworth-Heinemann, Boston, 1994.
6. P. K. Mallick, "Fiber Reinforced Composites", Marcel Dekker, New York, 1993.
7. L. A. Carlsson, "Thermoplastic Composite Materials", Elsevier, Amsterdam-Oxford-New-York-Tokyo, 1991.
8. M. J. Folkes, "Short Fiber Reinforced Thermoplastics", ed. by M. J. Beris, John Wiley and Sons, Chichester-New York-Brisbane-Toronto-Singapore, 1982.
9. S. Miyauchi and E. Togashi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2743 (1985).
10. J. B. Donnet and R. C. Bansal, "Carbon Fibers", Marcel Dekker, New York, 1999.
11. "Carbon and High Performance Fibres: Directory and Databook", Chapman & Hall, London-Glasgow-Weinheim-NewYork-Tokyo-Melbourne-Madras, 1995.
12. E. Fitzer and R. Weiss, *Carbon*, **25**, 455 (1987).
13. L. T. Drzal, M. J. Rich, M. F. Koenig, and P. Lloyd, *J. Adhesion*, **16**, 133 (1983).
14. T. H. Cheng, J. Zhang, S. Yumitory, F. R. Jones, and C. W. Anderson, *Composites*, **25**, 661 (1994).
15. M. Zhang, J. Xu, Z. Zhang, H. Zeng, and X. Hiong, *Polymer*, **37**, 5151 (1996).
16. E. Mader, *Comp. Sci. Technol.*, **57**, 1077 (1997).
17. T. Hasegawa, "Recent Advances of Polymer Compounds", CMC, Tokyo, 1993.
18. V. S. Mironov and M. Park, *Comp. Sci. Technol.*, **60**, 927 (2000).
19. L. E. Alexander, "X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science", Wiley-Interscience, New York- London-Sydney-Toronto, 1969.
20. B. J. Jachym, "Carbon Black-Polymer Composites", ed.

by E. K. Sichel, Marcel Dekker, New York -Basel, 1982.
21. S. Wu, "Polymer Interface and Adhesion", Marcel Dekker, New York -Basel, 1982.
22. K. N. Mathes, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", ed. by J. I. Kroschwitz, vol. V, Wiley & Sons, New York, 1986.
23. D. A. Seanor, "Electrical Properties of Polymers", Academic Press, New York-London-Paris, 1982.
24. S. Wang and D. D. L. Chung, *J. Mater. Sci.*, **35**, 91 (2000).
25. X. Zhang, Y. Pan, L. Shen, and X. Yi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 756 (2000).
26. D. M. Moffatt, J. P. Runt, A. Halliyal, and R. E. Newnham, *J. Mater. Sci.*, **24**, 609 (1989).
27. W. Dafu, Z. Tiejunn, and X. Yi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 53 (2000).
28. J. Meyer, *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 706 (1974).
29. S. Yumitori, D. Wang, and F. R. Jones, *Composites*, **25**, 698 (1994).
30. H. Ishida and P. Bussi, "Structure and Properties of Composites", ed. by T. W. Chou, VSH, Weinhein-New-York-Basel-Cambridge-Tokyo, 1993.
31. L. C. Lopez and G. L. Wilkes, *J. Thermoplastic. Comp. Mater.*, **4**, 58, (1991).
32. W. S. Carvalho and R. E. S. Bretas, *Eur. Polym. J.*, **26**, 817 (1990).