

복합재료 계면

최 철 림 · 장 정 식

서 론

고분자 복합재료는 하나 또는 그 이상의 강화재와 연속상인 매트릭스 수지로 구성되어 있다. 이러한 복합재료의 물성은 반드시 이들의 중량평균에 비례하여 결정되는 것은 아니다. 복합재료 구성물의 하나인 강화재의 강도는 복합재료의 구조적 물성에 있어 대단히 중요한 요인이 되며, 매트릭스 수지는 주로 전단 및 압축강도, 크리프와 유동, 그리고 열적 및 유전물성을 결정하는데 기여한다. 총체적으로 볼 때, 복합재료의 물성은 이를 구성하는 각 성분의 특성은 물론 매트릭스와 섬유 사이의 결합, 다시 말하면 계면성질에 의해 상당한 영향을 받는다. 이같은 결합 혹은 계면은 기계적 특성을 결정하는 충격에너지나 응력, 변형 등을 매트릭스에서 섬유로 전달해 주는 역할을 한다. 또한 복합재료의 두 상 사이의 간격을 줄여줌으로써 복합재료에 습기, 가스 및 화학약품의 선택적 투과를 감소시켜 줄 수 있다. 그리고 섬유의 습윤성을 증가시켜 줌으로써, 두 상을 통한 물성의 균일성과 연속성을 향상시켜 주게된다. 따라서 복합재료를 다루는데 있어 가장 중요한 부분의 하나로서 계면을 들지 않을 수

없다. 계면은 매트릭스 수지가 강화재와 접촉하는 부분으로서 취약하기 쉬우며, 특히 섬유강화 플라스틱에 있어서 유리섬유/카플링제 계면은 가장 취약한 부분으로 알려져 있다.

본 총설에서는 고분자 복합재료의 대표적 물질인 섬유강화플라스틱에서의 계면의 역할 및 중요성을 기발표된 문헌을 중심으로 기술하고 있다. 앞부분에서는 고분자 복합재료 계면의 접착이론과 강화재 표면개질을 위해 사용되는 실란 카플링제의 역할을 다루고 있으며, 뒷부분에서는 유리섬유/카플링제 계면, 카플링제/매트릭스 계면의 역할을 분자 레벨로 설명하고자 한다.

복합재료 계면의 접착이론

섬유강화플라스틱은 서로 다른 5개의 영역으로 구성되어 있으며, 이에에는 강화재, 강화재/실란 카플링제 계면, 실란 카플링제, 카플링제/매트릭스 계면, 그리고 매트릭스 수지로 나뉘어져 있다 (Fig. 1). 이중 복합재료 계면에 있어서의 접착이론은 유리섬유 표면의 관능기, 표면적과 거침정도 등을 감안하여 몇가지 이론들이 제시되어 왔다.

Composite Interface

한국과학기술원 고분자공정연구소(Chul Rim Choe and Jyongsik Jang, Polymer Processing Laboratory, Korea Advanced Institute of Science & Technology, P. O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea)

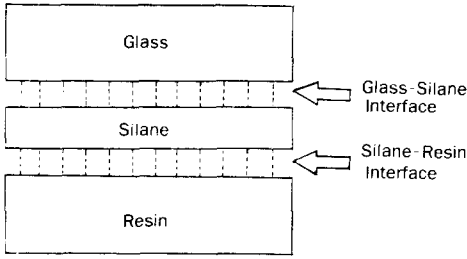


Fig. 1. Schematic diagram of silane treated glass fiber reinforced plastics(FRP).

이중에서 가장 잘 알려져 있으면서 오래된 이론으로써 화학결합이론이 있다. 이 화학결합이론이란 실란분자가 화학적으로 유기 관능기와 반응하거나, 또는 실란분자가 유리섬유나, 충전제 표면위에서 가수분해된 silanol기와 강한 화학적 결합을 통해 계면을 형성한다는 것이다.^{1~6} 이런 과정을 통해 실란분자는 복합재료의 접착을 증진시키며 유리섬유와 함께 안정된 실록산 결합을 형성함으로써 습윤강도를 증가시켜준다. 그러므로 화학결합이론을 통한 계면의 형성은 주어진 매트릭스 수지계에서 섬유표면을 유용하게 변화시키게 되는 것이다. 최근에 상호확산과 interpenetrating polymer network(IPN) 이론이 실란 카플링제를 표면처리한 충전제의 계면을 설명하기 위하여 도입되었다.^{7,8} Interphase 영역에 있어서, 실란분자들이 가교나 상호확산을 통하여 접착을 증진시켜주며, 이에 의거하여 Fig. 2는 실란처리된 미네랄 표면의 접착 메카니즘을 나타내고 있다.

이외에도 매트릭스 수지에 의해 충전제가 완전히 wetting 됨으로써, 물리적 접착을 통해 계면 접착을 증진시켜 줄 수 있다는 surface wettability 이론이 있다.^{9~13} 또한 restrained layer theory,^{14~18} deformable layer theory,^{19,20} 등이 있으며, 화학결합이론과 restrained layer theory를 보완한 reversible hydrolytic and bond mechanism이 제시되고 있다.²¹ 이상의 여러가지 계면접착이론 중에서 화학결합이론을 기초로 한 이론들이 실제 상

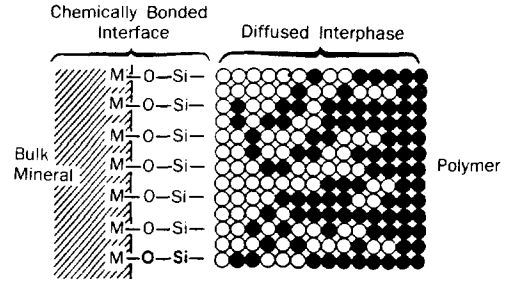


Fig. 2. Schematic silane bonding by interdiffusion.

황을 설명하기에 가장 유용한 것으로 제시되고 있다.

카플링제의 역할

카플링제는 두개의 관능기를 가진 물질로서 복합재료에 있어서, 비상용성 물질간의 가공을 가능케하는 역할을 하고 있다. 두 관능기중 하나는 유기관능기로서 주어진 매트릭스 수지와 상용성이 있다. 한편 다른 말단기는 주어진 강화재 표면과 반응할 수 있는 무기 관능기로 되어 있기 때문에 카플링제는 매트릭스와 강화재를 화학적으로 연결하는 교량적인 역할을 하게 된다. 가장 대표적인 카플링제로는 실란화합물을 들 수 있으며, 이러한 실란화합물의 구조는 X_3SiY 의 형태를 지니고 있는데, 여기서 X는 염소원자나 알콕시기를 의미하며 Y는 유기관능기를 나타낸다.²² 실란 카플링제를 복합재료에 사용할 때에는 주로 수용액하에서 표면처리를 하지만, 그 외에도 입자와 건조혼합상태로 응용되기도 한다. 이러한 실란 카플링제는 유리섬유나 입자상 충전제와의 매트릭스 계면에서 접착을 증진시키는데 사용되어져 왔다. 실란 카플링제는 가공과정중 복합재료의 점도를 감소시키며, 취급중 유리섬유를 손실로부터 보호하며, 표면의 촉매효과를 변화시키고, 입자상 충전제의 분산을 증진시켜 준다.²³

실란 카플링제는 수용액하에서 용이하게 가수분해되며, 가수분해된 실란 카플링제는 무기 강

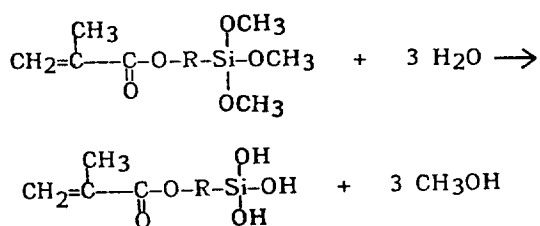


Fig. 3. Schematic path containing hydrolysis of methacrylate functional silane.

화재의 표면개질에 효과적으로 작용한다(Fig. 3). 표면에 결합된 실란분자들은 매트릭스쪽으로 배향된 유기 관능기와 함께 강화재로 부터 외박층을 형성하게 된다. 복합재료의 계면에 있어서 실란 카플링제의 역할은 다음과 같이 요약된다. 계면에서의 화학적 결합형성, 응력전달의 증진, 계면으로부터 물분자의 배제, cohesive failure 형성 등을 들 수 있다.²⁴ 섬유강화플라스틱은 건조상태에서는 유리섬유 / 실란 결합부분이나 실란자체결합 또는 실란 / 매트릭스 수지 결합부위에서 주로 기계적인 파괴가 발생하게 된다. 이같은 파괴의 요인인 열적분해는 주로 Si-C 결합에서 발생하게 되며, 이는 Si-O 그룹의 결합에너지가 89.3kcal / mole에 반해 Si-C 결합에너지는 57.6kcal / mole로 낮기 때문이다. 그러나 습윤상태에서는 물분자가 복합재료의 계면에 도달하게 되면 물분자에 의해 siloxane 결합이 용이하게 가수분해된다.²⁵ 이때 siloxane의 가수분해 활성화에너지는 KOH 용액과의 반응시 22.8kcal / mole, 그리고 안식향산과 반응시 5kcal / mole로 낮은 에너지를 나타내고 있다. Plueddemann은 실란 카플링제와 물분자 사이에 동적평형상태를 유지함으로써 가수분해 후 silanol의 재형성 가능성을 제시하고 있다.^{26~28, 53~61}

섬유강화플라스틱의 기계적 성질을 증진시키기 위해서는 유리섬유의 표면처리를 위한 최적실란 농도 및 조성이 필요하다. 예컨대 E-glass 섬유 표면에서는 실란의 농도가 단분자층을 형성하는 낮은 정도일때 기계적 강도가 가장 높게 나타나

지는 않고 있으며, 그 농도가 비교적 높을때 최대굴곡 및 압축강도를 나타내고 있다. 이러한 현상은 유리섬유 표면의 geometry에 의한 실란 카플링제의 불완전 효용성에 기인하기 때문이다. 또한 실란층의 두께도 그 기계적 강도에 중요한 영향을 미친다고 보고되었다.²⁹ 실란 interphase 역시 복합재료의 기계적 강도에 큰 영향을 주며, soft silane interphase는 피로도와 그밖의 특성들을 뛰어나게 향상시킨다.

실란 카플링제의 계면구조는 여러가지 요인들에 의해 결정되어진다. 실란 자체로 인한 요인으로는 pH, 농도, 유기관능기, 용매, 처리방법, 실란용액의 사용온도등을 들 수 있으며, 강화재에 기인한 요인들로서는 평균 pH, localized 산·염기성, 표면적, 표면의 관능기와 토폴로지 등을 들 수 있다. 이와같은 요인들을 적절하게 조절함으로써 카플링제의 계면구조를 결정할 수 있다. 카플링제의 계면구조는 복합재료의 기계적·물리적 특성에 큰 영향을 주고 있다. 카플링제의 계면구조가 복합재료의 기계적·물리적 거동과 정량적으로 연관성을 가진다면, 그들의 기계적 성능은 예측, 조정되어질 수 있다. 강화재 표면에서의 실란 카플링제는 위치에 따라 구조적 차이를 가지고 있다. 다시 말하면 실란 interphase의 가장 외곽 부분에는 물리흡착실란들이, 강화재의 표면부근에는 화학흡착실란들이 주로 존재하고 있다. 물리흡착실란은 화학흡착 실란과는 서로 상이한 역할을 한다. 물리흡착실란은 복합재료가공에 있어서 대단히 중요한 기능을 발휘하게 되는데, 특히 가공중 물리흡착실란이 윤활제의 역할을 함으로써 입자상 충전고분자 용융물의 점도를 감소시켜 준다. 또 다른 역할로서는 고분자 사슬의 특정부위와 표면관능기사이의 선택적 상호작용을 금지시켜 준다. 실란농도의 관점에서 볼때, 최적굴곡강도를 얻기 위해서는 특정한 실란농도가 요구되어지며, 실란 농도가 높을수록 굴곡강도는 낮아지는 양상을 보이고 있다(Fig. 4). 또한 물리흡착된 실란의 양이 증가할수록 E-

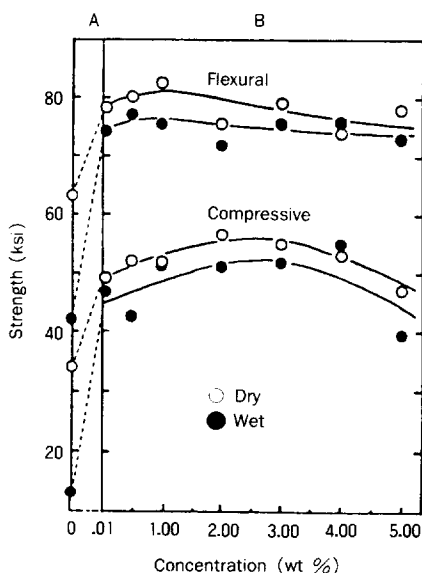


Fig. 4. Flexural and compressive strength of glass-fiber reinforced polyester as a function of silane concentration.

glass섬유 / γ -MPS / polyester 복합재료의 굴곡 강도는 낮아짐을 알 수 있다.³⁰ 화학흡착실란은 처리조건에 따라 구조적인 변화가 존재하며, 이 변환부위는 주로 강화메카니즘에 의존함을 알 수 있다. 화학흡착실란은 계면부위에서 느슨한 층을 형성하고 있어서 매트릭스 수지의 상호침투를 구조적으로 용이하게 한다. 매체표면위 첫번째흡착 단층(adsorbed monolayer)은 매체표면과 특이한 상호작용을 하며, 이 상호작용의 특성은 매체전체 표면과 유기관능기의 화학구조에 따라 다르다. 그러나 첫번째 흡착단층위에 형성된 흡착층들은 화학적으로 조밀한 층을 형성하고 있다. 물리흡착층 부근에서는, 또다른 구조의 화학흡착실란층이 매우 느슨한 형태로 존재하고 있다. 특정유기 관능기를 포함한 silanetriol은 계면에서 가교제로 사용되어지며, cyclic siloxane은 가교구조보다는 큰 loop를 가지는 실리콘구조를 형성한다. 복합재료의 계면영역의 내화학성 증진을 위해서는 높은 가교도가 필요하며, 이를 위해 tetraethyl ortho silicate를 표준 카플링제와 함께 혼합 사용함으

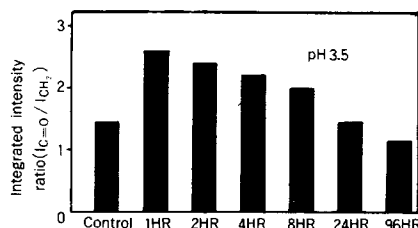


Fig. 5. Integrated intensity ratio of I_{C-H}/I_{CH_3} as a function of water immersion time.

Table 1. Chemical Formula of BTE and γ -MPS.

Materials (Abbreviation)	Structures
γ -Methacryloxypropyl trimethoxy silane(γ -MPS)	$CH_2=CCOO(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$
1, 2-Bis(trimethoxysilyl) ethane(BTE)	$(CH_3O)_3SiCH_2CH_2Si(OCH_3)_3$

로써 가수분해된 실란층에 부가적 silicate구조를 제공하게 된다. 최근 표준 카플링제에 가교 첨가제를 혼합 사용함으로써 고분자 계면에 있어서 실란 카플링제의 접착 및 내화학성을 향상시킬 수 있다는 보고가 있다³¹(Fig.5). Bis(trimethoxysilyl) ethane(BTE)는 전형적인 가교 첨가제로 사용되고 있으며,³² 혼합 실란카플링제는 표준 카플링제에 소수성을 증가시켜줌으로써 접착및 내수성을 증진시켜 준다(Table 1).

유리섬유 / 실란 카플링제 계면

유리섬유 / 실란 카플링제의 계면에 있어서 공유결합의 존재여부는 30여년에 걸쳐 의문시 되어 왔으나, 대부분의 연구자들은 공유결합의 존재를 인정하여 왔다.^{33~43} 섬유강화플라스틱계에 있어서, 가장 취약부위는 유리섬유 / 카플링제 계면으로서, 이 계면은 특히 물 존재시 약하다는 보고가 있다.⁴⁴ McNeil은 물분자가 유리섬유표면을 투과할 수 있는나에 대해 다음 세가지 메카니즘, 즉 1) 매트릭스 수지를 통한 투과, 2) 섬유강화플라스틱의 결함을 통한 투과, 3) 유리섬유 / 매트릭

Table 2. Castings of 60 / 40 Glass Microbeads¹ in Polyester.²

(Beads treated with 0.25 mmol silane / 110gr.)			
-R-spacer in silane	Flexural strength of casting (MPa)		
(MeO) ₃ Si-R-methacrylate	Dry	24 hr water boil	% Wet Improvement
Control	82	41	--
-(CH ₂) ₄ -	107	94	229
-(CH ₂) ₆ -	142	100	244
-(CH ₂) ₈ -	121	98	239
-(CH ₂) ₁₁ -	141	104	254
-C ₆ H ₄ CH ₂ -	109	89	217
-CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ -	109	79	193

(1) Potters 3000E E-glass microbeads
(2) Freeman Chem. Co. Stypol 40-2988.

스 수지계면을 통한 투과를 제시하였다.⁴⁵ 유리섬유의 유전특성 측정방법에 의하면 매트릭스 수지를 통한 투과가 매우 느리다는 보고가 있으며,⁴⁶ 일반적으로 유리섬유를 통한 투과율은 매트릭스 수지를 통한 투과율보다 100~400배 정도 빠르다. 투과된 물분자는 siloxane의 가수분해 반응을 야기시키며, 유리섬유 / 매트릭스 수지 계면에서의 debonding의 원인이 된다. Table 2에 의하면, 유리섬유표면에 적절한 실란을 처리함으로써 건조 및 습윤강도를 증진시킬 수 있음을 알 수 있다. 실란의 사슬길이와 실란의 구조(지방족, 방향족)에 따라 기계적 강도가 달라지게 된다. 이밖에도 용액 pH,⁴⁷ 용액중의 실란농도, 카플링제의 관능기 종류, 실란 카플링제의 배향,⁴⁸ 소수성 정도에 따라 복합재료의 물성은 달라지게 된다. Johnson은 건조 및 습윤조건하에서 E-glass 섬유적층판의 굴곡 및 압축강도를 실란처리농도의 함수로써 측정하였다. Fig. 4에 의하면, 적층판의 강도는 실란농도가 0에서 0.01 중량퍼센트의 적은 변화에도 급격히 증가되었음을 알 수 있다. 이 결과는 적은양의 공유결합일지라도 좋은 기계적 특성을 나타내기에는 충분함을 입증해 준 것이다.

섬유강화플라스틱의 기계적 강도에 있어 공유결합의 역할을 규명하기 위해 유리섬유표면의 화학결합수를 정량적으로 측정하는 것이 요구되어졌으며, 이것은 IR과 Laser Raman Spectroscopy

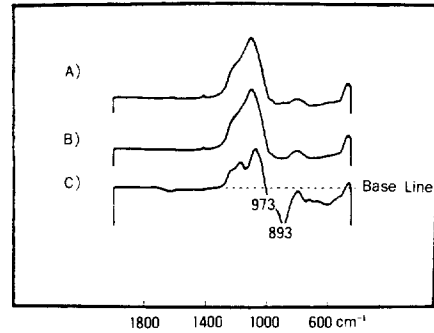


Fig. 6. Fourier transform infrared spectra of silane treated silica, A) before heat treatment, B) after heat treatment, C) difference (A-B).

의 발전에 의해 가능해졌다. 또한 적합한 모델시스템을 선택함으로써 복합재료계면에 있어서의 정량적인 연구가 실현되기에 이르렀다.

Ishida는 카플링제 / 실리카의 계면연구를 위해 FT-IR을 사용하였는데,⁴⁹ Fig. 6은 실리카 표면에 처리된 카플링제의 IR 스펙트럼을 나타내는 결과이다. Ishida의 실험에 의하면, 893cm⁻¹의 피크는 사용된 카플링제의 잔존하는 SiOH기에 기인된 것으로서 화학반복단위당 잔존 SiOH수는 893cm⁻¹밴드의 측정된 흡수강도로 부터 계산되어질 수 있다. 완전히 건조된 실리카샘플의 값은 거의 0을 나타낸다. 이 그림에서 나타난 정량적 자료들은 위 설명을 잘 지지하고 있다. 실리카표면에 실란을 처리한 후, 열처리를 하면 카플링제 표면의 SiOH(973cm⁻¹)와 잔존 SiOH(893cm⁻¹)가 점차 소멸되고, 부가적으로 SiOSi group frequency 영역(1170과 1080cm⁻¹)에서 새로운 밴드가 나타난다. 새로운 피크는 실란이나 실리카의 피크와 일치하지 않으며, 그러므로 그 피크들은 카플링제 / 실리카 계면에서 SiOSi 결합에 기인한 밴드로 해석되었다. 이밖에도 실란 카플링제 / 유리섬유 계면은 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS), Nuclear Magnetic Resonance(NMR), Electron Spin Resonance(ESR), Laser Raman Spectroscopy 등을 사용하여 연구보고 되어지고 있다.^{50~53}

실란 카플링제 / 매트릭스 수지 계면

실란 카플링제 / 매트릭스 수지 계면은 화학적으로 가수분해에 안정하며, 매트릭스 수지 / 유리 섬유 계면에 있어서 카플링제의 기능을 최대화시키는데 매우 중요한 역할을 한다. Plueddemann은 복합재료의 상호결합이 강인한 계면을 통해서 생긴다고 제시하였다.⁵⁴ Surface wettability theory에 의하면, 좋은 wetting은 결합형성을 위해 필수요건이 되며 계면에서의 최대 접촉면적이 요구되어진다.⁵⁵ 그러나 좋은 wetting이 반드시 최대 성능을 제공하는 것은 아니다. 또한 Fig. 7에 의하면, 카플링제 유기관능기의 용해성 파라미터는 기계적 물성과 상관관계를 갖고 있지 않음을 나타내고 있다. 이 그림에 의하면, 카플링제 /

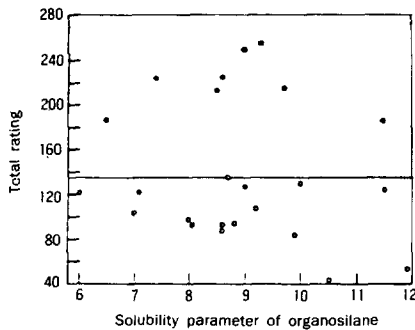


Fig. 7. Solubility parameters of treated silane in polyester / glass laminates.

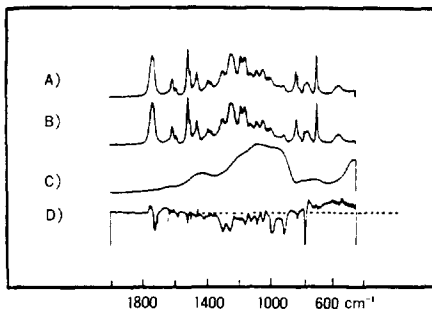


Fig. 8. Fourier transform infrared spectra of E-glass fiber reinforced polyester. A) FRP, B) Polyester, C) E-glass fiber, D) Difference (A - B - C).

매트릭스 수지 계면에서 공유결합이 형성됨을 정성적으로 알 수 있다. 복합재료와 폴리에스테르 수지의 스펙트럼은 Fig. 8에 나타나 있으며, 차이 스펙트럼은 복합재료계에서 높은 경화율을 나타내고 있다. 카플링제와 매트릭스 수지의 화학결합에 대해선 잘 연구되어졌으며,^{56,57} 이들의 결합은 섬유강화플라스틱의 높은 성능을 얻기 위해 필요하다. Bjorksten과 Yaeger는 비닐기를 통한 비닐실란과 폴리에스테르 사이의 화학반응을 제시하였다.⁵⁸

Vanderbilt는 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}\equiv$ 구조중의 비닐기가 중합을 한다고 보고하였으며, γ -MPS의 $\text{C}=\text{C}$ 기는 비닐실란보다 스티렌이나 아크릴레이트와 높은 반응성을 나타내며 완전하게 공중합됨이 보고되었다.⁵⁹ Laser Raman Spectroscopy를 이용

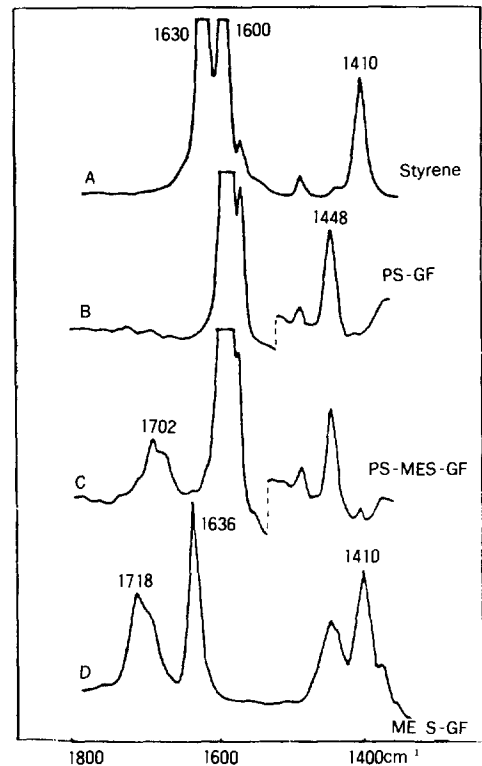


Fig. 9. Raman spectra of the glass fiber / matrix interface. A) Styrene monomer, B) Untreated E-glass fiber, C) Treated E-glass fiber, D) E-glass fiber treated with γ -MPS.

한 메타아크릴레이트 실란과 스티렌사이의 화학 반응에 대한 스펙트럼상의 근거가 Fig. 9에 나타나 있다.⁶⁰ 스티렌 단량체는 메타아크릴레이트 실란을 처리한 유리섬유위에서 중합되어지며, 이때 스티렌 스펙트럼은 단중합체의 스펙트럼과 동일하다. 그러나 미반응 실란의 C=O stretching frequency 는 1718cm^{-1} 에서 나타나는데 반해, 중합 후에는 1702cm^{-1} 로 이동되어졌다. 이러한 결과는 스티렌 단량체가 사슬말단에서 실란과 그래프트를 통해 중합함을 나타내고 있다. 더우기, 매트릭스 수지가 스티렌단량체를 포함하고 있지 않다면, 이같은 현상은 메타아크릴레이트 실란이나 비닐 실란과 폴리에스테르가 반응하지 않았음을 나타내게 된다. 이와는 반대로, 비닐 실란은 스티렌폴리머 사슬의 중합반응을 정지시키는 경향이 있는 반면, 메타아크릴레이트 실란은 스티렌과 공중합한다는 보고가 있다.^{53~61} Plueddemann은 스티렌 단량체없이 불포화 폴리에스테르와 메타아크릴레이트 실란사이에 화학반응의 가능성을 제시하였다.⁶¹

고체입자의 inclusion은 매트릭스의 모폴로지, 결정성 또는 무정형, 혹은 가공된 고분자에 영향을 준다. 건조조건하에서, 입자충전 고분자에 대한 연구가 많이 행하여져 왔으며, 이러한 결과들은 습윤상태에서도 유용하게 사용되어진다. 습윤하에서 고분자 복합재료의 계면은 물분자의 투과에 의해 분해가 야기되기 때문에 interphase의

모폴로지는 매우 중요하다. 입자충전 고분자의 유리전이온도(T_g)는 Table 3에 요약되어 있으며, 표에서 알수 있는 바와 같이 충전제/매트릭스 계의 ΔT_g 는 특이한 양상을 나타낸다. 일반적으로 T_g 는 충전제의 도입을 통해 증가하는 현상을 나타낸다. T_g 변화는 충전제/매트릭스 상호작용의 결과로써 나타나며, 매트릭스내에서 충전제의 총표면적이 클수록 ΔT_g 가 커짐을 알 수 있다. 그러나 충전제의 입자크기가 매트릭스 분자크기와 유사할때는 이같은 관계는 직접적 연관성을 갖지 않는다. 입자크기, 형태, 표면성질과 충전제량은 응집상의 크기와 정도에 영향을 주며, 불균일한 충전제 분포를 야기시킴으로써 interphase는 중첩되어지게 된다. 그러므로 표면개질은 고체표면/매트릭스 상호작용을 변화시키는 표준방법으로 널리 통용되고 있다. 실란 카플링제에 의해 표면처리된 실리카의 경우, 같은 충전제량에서 표면처리되지 않은 경우보다 $\Delta T_g = +20^\circ\text{C}$ 에 반하여, 매트릭스인 폴리스티렌의 T_g 에는 전혀 변화가 없음이 보고되고 있다. 이는 벤젠고리와 표면 silanol사이의 상호작용에 기인되는 것이다. Lipatov는 계면의 성질은 충전제표면과 매트릭스 사이에 상호작용이 없다면, 표면의 화학적 성질과 무관함을 제시하였다.⁶² 충전고분자의 T_g 증가는 고체표면에 의해 주쇄의 운동이 제약되어지기 때문이다. 이 제약은 가능한 입체형태의 수를 감소시켜, 결과적으로 제약된 고분자사슬은 충전제 표면가까이에서 느슨한 층을 형성하게 된다. 이러한 현상은 주쇄운동은 여전히 제약을 받지만 측쇄운동은 유연성을 그대로 유지하기 때문에 일어난다. Fig. 10은 충전제 표면으로부터 거리에 따른 ground quartz를 충전한 에폭시 수지의 density profile를 나타내고 있다.⁶³ 충전제 표면으로부터의 거리가 $0.1 \sim 0.2\mu\text{m}$ 사이에서는 밀도가 점진적으로 증가하며 일정치에 도달하게 된다. 다시 말하여, interphase의 밀도는 벌크상태보다 낮으며 일정한 밀도구배를 나타낸다.

이상의 설명을 요약해보면 다음과 같다. 실란

Table 3. Effect of Fillers to the Glass Transition Temperature (T_g) of Thermoplastics.

Matrix	Filler	Filler content	$\Delta T_g, ^\circ\text{C}$	Technique	Condition
Polystyrene	Silica (200m ² /g)	41 vol%	0	Torsion pendulum	Surface modification
				(heating rate by $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}_4$)	
		41 vol%	+20	1°C/min	Untreated
Poly(ethylene-propylene)		31 vol%	+18		Untreated
Polyethylene glycol		31 vol%	+32		Untreated

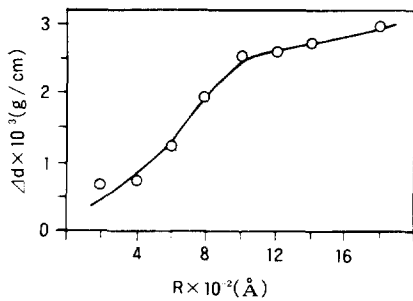


Fig. 10. Density profile of epoxy resin as a function of distance (R) from filler surface.

카플링제/매트릭스 수지 계면의 경우, 충전제와 매트릭스의 상호작용에 의한 고분자사슬의 입체 배열이 제한되어짐으로써, 충전제입자주변에 느슨한 층을 형성하게 된다. 충전제/매트릭스 계면에서 이와같은 특수층의 계면은 상호작용이 없을 경우 충전제 표면의 성질에 무관하게된다. 그렇지만 계면에 화학적 상호작용의 도입은 interphase의 모폴로지에 영향을 준다. 그러므로 interphase의 두께는 충전제/매트릭스 계에 의존하여 변하게 된다. 일반적으로 interphase의 두께는 200Å에서 20,000Å의 사이에서 변하고 있음이 보고되고 있다.^{64,65}

맺 음 말

이상에서 고분자 복합재료의 계면에 대해 개괄적으로 고찰하였다. 고분자 복합재료의 계면으로서 유리섬유/실란 카플링제의 계면, 그리고 실란 카플링제/매트릭스 수지의 계면으로 국한시켜 설명하였으며, 섬유강화플라스틱에 관해 중점적으로 문헌을 통하여 기술하였다. 위에서 살펴 보았듯이 섬유강화플라스틱계에 있어서 유리섬유/카플링제 계면은 가장 취약한 부위로 알려져 왔다. 이런 취약점을 보강하기 위해 여러가지 방법들이 시도되어졌다. 실란 카플링제는 물리적, 화학적 결합을 통하여 섬유/매트릭스의 계면접착을 증진시켜 주는데 중요한 역할을 하여왔다.

특히 실란 카플링제는 계면에 있어서 두상간의

상용성을 증가시켜 주고, 화학적 결합을 형성시켜 주며, 응력전달을 증진하고, 그리고 cohesive failure를 형성함으로써 실제 목적에 상응하는 물성을 얻기위해 표면개질제로 사용되어 왔다. 복합재료의 발전과 개선을 도모하기 위하여 다각도로 연구가 시행되고 있는 현시점에 있어서, 이 같은 계면의 중요성은 비단 고분자 복합재료에 국한된 것이 아니고, 금속/고분자의 계면, 고분자/고분자 필름간의 계면, 그밖에도 상응하는 재료들사이에서 이들의 물성을 증진시켜주기 위해 매우 중요한 역할을 하게 된다. 끝으로 고분자 복합재료의 물성 향상및 개발을 위해 계면의 중요성에 대한 이해뿐만 아니라 체계적인 계면의 연구가 요청되어짐을 지적하고 싶다.

참 고 문 헌

1. J. Bjorsten and L. L. Yaeger, *Mod. Plast.*, **29**, 124(1952).
2. P. C. Yates and J. W. Trebilcock, 16th Ann. Conf. Reinforced Plast. Div., SPI, 8-B(1961).
3. E. P. Plueddemann, H. A. Clark, L. E. Nelson, and K. R. Hoffman, *Mod. Plast.*, **39**, 136 (1962).
4. E. P. Plueddemann, 18th Ann. Conf. Reinforced Plast. Div., SPI, 20-C(1963).
5. J. L. Koenig and P. T. K. Shih, *J. Colloid Interface Sci.*, **36**, 247(1971).
6. D. L. Chamberlain, M. V. Christensen, and M. Bertolucci, 24th Ann. Conf. Reinforced Plast. Div., SPI, 19-C(1969).
7. L. H. Sperling, "Recent Advances in Polymer Blends, Grafts and Blocks", Plenum Press, N. Y., 93(1974).
8. E. P. Plueddemann and G. L. Stark, 35th Ann. Conf. Composites Inst., SPI, 20-B(1980).
9. J. Gurtowski, Private Communication, Bur. of Naval Weapons (1962).

10. J. A. Laird and F. W. Nelson, 18th Ann. Conf. Reinforced Plast. Div., SPI, 20-D(1963).
11. A. L. Alesi and E. R. Barron, 23th Ann. Conf. Reinforced Plast. Div., SPI, 3-A(1968).
12. E. P. Plueddemann, *J. Paint Technol.*, **42**, 600(1970).
13. E. Lotz, D. Wood, and R. Barnes, 26th Ann. Conf. Reinforced Plast. Div., SPI, 14-D(1971).
14. P. W. Erickson and A. A. Volpe, NOL Tech. Rep. 63-10(1963).
15. C. A. Kumins and J. Roteman, *J. Polym. Sci.*, **1A**, 527(1963).
16. T. K. Kwei, *J. Polym. Sci.*, **3A**, 3229(1965).
17. H. Schonhorn and R. N. Hansen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 1461(1967).
18. R. C. Hartlein, *Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Develop.*, **10**(1), 92(1971).
19. R. C. Hooper, 11th Ann. Conf. Reinforced Plast. Div., 8-B(1956).
20. P. W. Erickson, A. A. Volpe, and E. R. Cooper, 19th Ann. Conf. Reinforced Plast. Div., SPI, 21-A(1964).
21. E. P. Plueddemann, *Mod. Plast.*, **47**, 92(1970).
22. E. P. Plueddemann, "Silane Coupling Agents", Plenum Press, N. Y., 21(1982).
23. H. Ishida, "Molecular Characterization of Composite Interface", H. Ishida and G. Kumar, Eds., Plenum, New York, 25(1985).
24. H. Ishida and J. Jang, *J. Die Makromol. Symposia Series*, to be Published(1988).
25. L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y. (1948).
26. E. P. Plueddemann, Natl. SAMPE Tech. Conf., 453(1969).
27. E. P. Plueddemann, *Mod. Plast.*, **47**, 92(1970).
28. E. P. Plueddemann, 25th Ann. Conf. Reinforced Plast. Div., SPI, 13-D(1970).
29. O. K. Johanson, F. O. Stark, and R. Baney, AFML-TRI-65-303, Part I (1965).
30. R. J. Huang, T. Demirel, and T. D. McGee, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 399(1972).
31. E. P. Plueddemann and P. G. Pape, 42nd Ann. Conf. Composites Inst., SPI, 21-E(1987).
32. J. Jang and H. Ishida, "Interfaces in Polymer, Ceramic, and Metal Matrix Composites", H. Ishida, Ed., Elsevier Science Publishing Co., Ind. 365(1988).
33. L. L. Yaeger, Proc. 6th Ann. Tech. Session, Reinforced Plast. Div., SPI, 12(1951).
34. P. W. Erickson and I. Silver, Proc. 8th Ann. Tech & Manag. Conf., Reinforced Plast. Div., SPI, 14(1953).
35. B. M. Vanderbilt, *Mod. Plast.*, **37**, 125(Sept. 1959).
36. B. M. Vanderbilt and J. P. Simko, Jr., *Mod. Plast.*, **38**, 135(Dec. 1960).
37. J. A. Laid and F. W. Nelson, Proc. 19th Ann. Tech. Conf., Reinforced Plast. Div., 11-C(1964).
38. H. A. Clark and E. P. Plueddemann, *Mod. Plast.*, **40**, 133(June 1963).
39. K. E. Kolb and J. G. Koelling, Proc. 21st Ann. Tech. Conf., Reinforced Plast. Div., SPI, 13-D(1966).
40. E. P. Plueddemann, Proc. 25th Ann. Tech. Conf., Reinforced Plast., Div., 13-D(1970).
41. R. L. Kaas and J. L. Kardos, *Polym. Eng. Sci.*, **11**, 11(1971).
42. J. L. Koenig and P. T. K. Shih, *J. Colloid Interface Sci.*, **36**, 247(1971).
43. J. L. Koenig, P. T. K. Shih and P. Lagally, *Mat. Sci. Eng.*, **20**, 127(1975).
44. W. J. Eakins, *SPE Trans.*, **1**, 199(1961).
45. W. D. McNeil, B. Bennett, and R. I. Leininger, Proc. 19th Ann. Tech. Conf., Reinforced Plast.

- Div., SPI, 11-B(1964).
46. J. Delmonte and E. Sarua, Proc. 18th Ann. Tech. & Manag. Conf., Reinforced Plast. Div., SPI, 20-A(1963).
 47. J. Jang, H. Ishida and E. P. Plueddemann, Proc. 42nd Ann. Conf., Reinforced Plastics / Composites Inst., 21-F(1987).
 48. J. Jang, H. Ishida and E. P. Plueddemann, Proc. 41st Ann. Conf., Reinforced Plastics / Composites Inst., 2-C(1986).
 49. H. Ishida and J. L. Koenig, Proc. 31st Ann. Tech. Conf., Reinforced Plastics / Composite. Inst., SPI, 6-C(1976).
 50. G. Schreiber, *Spectrochimica Acta*, **22**, 107 (1966).
 51. D. J. Vaughan, R. C. Peek, Jr., Proc. 29th Ann. Tech. Conf., Reinforced Plast. Div., SPI, 13-D(1974).
 52. E. P. Plueddemann, H. A. Clark, L. E. Nelson, and K. R. Hoffmann, *Mod. Plast.*, **39**, 139 (1962).
 53. H. A. Clark and E. P. Plueddemann, *Mod. Plast.*, **40**, 133(1963).
 54. F. J. MacGarry, Proc. 6th Sagamore Ordnance Materials Research Conf. (Aug. 18-21, 1959).
 55. F. J. McGarry, Proc. 13th Ann. Tech & Manag. Conf., Reinforced Plast. Div., SPI, 11(1958).
 56. A. Ahagon, Ph.D. Dissertation, Univ. of Akron, Akron, Ohio(1974).
 57. E. P. Plueddemann, *J. Paint Technol.*, **40**, 1(1968).
 58. J. Bjorksten and L. L. Yaeger, *Mod. Plast.*, **29**, 124(1952).
 59. B. M. Vanderbilt, *Mod. Plast.*, **37**, 125(1959).
 60. P. T. K. Shih, Ph. D. Dissertation, Case Western Reserve Univ., Cleveland, Ohio, Chap. VII (1973).
 61. E. P. Plueddemann, Private Communication (July 1976).
 62. Yu. S. Lipatov, T. E. Lipatora, Y. P. Vasilenko, and L. M. Sergeeva, *Vysokomol. Soed.*, **5**, 290(1963).
 63. Yu. S. Lipatov and F. G. Fabulyak, *Vysokomol. Soed.*, **11**, 708(1969).
 64. T. K. Kwei, *J. Polym. Sci.*, **3**, 3229(1965).
 65. E. V. Trostyanskaya, A. M. Poimanov, and Yu. N. Kazanskii, *Mekhanika Polimerov*, **1**, 26(1965).