

탄소섬유와 Epoxy Resin간의 계면결합력 증가를 위한 탄소섬유의 양극산화

맹 기 석 · 박 정 기* · 황 택 성 · 박 병 재
충남대학교 화공과 · *한국과학기술원 화공과
(1989년 11월 20일 접수)

The Anodic Oxidation of Carbon Fibers to Enhance Interfacial Adhesion between Carbon Fiber and Epoxy Resin

Ki-Suck Maeng, Jung-Ki Park, * Taek-Sung Hwang, and Byung-Jae Park

Dept. of Chemical Eng., Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea.

*Dept. of Chemical Eng., KAIST, Daejeon 305-701, Korea.

(Received November 20, 1989)

요 약 : NaHCO_3 수용액에서 PAN계 탄소섬유의 물리, 화학적 성질을 개선하기 위해서 탄소섬유를 양극산화한 후 탄소섬유-epoxy 복합재료(CFRP)를 제조하기 위해서 prepreg를 감은 후 적층성형함으로써 탄소섬유와 epoxy resin간의 계면결합력을 조사하였다. 실험결과를 요약하면 다음과 같다. 1) 탄소섬유의 인장강도는 탄소섬유 표면의 defect가 제거되어 표면처리 되지 않은 섬유보다 11% 이상 증가하였다. 2) 양극산화 후 BET 표면적의 변화는 매우 작았다. 3) 표면처리한 탄소섬유의 FT-IR spectrum은 ν_{OH} , ν_{CH} , $\nu_{\text{C=O}}$ 그리고 $\nu_{\text{C-O}}$ 이 각각 3450, 2923, 1720, 그리고 1400cm^{-1} 에서 나타났으며 이들의 peak intensity는 전류가 증가함에 따라 증가하였다. 4) 양극산화 후 복합재료의 ILSS(Interlaminar Shear Strength)값은 표면처리 되지 않은 값보다 약 60% 증가 하였는데 이는 양극산화를 하므로써 표면의 관능기가 증가함과 아울러 표면처리된 탄소섬유의 기계적 물성이 향상되었기 때문일 것으로 추정되었다.

Abstract : The anodic oxidation of PAN-based carbon fiber was carried out in aqueous sodium bicarbonate solution to improve mechanical and chemical properties of carbon fiber. A prepreg of the carbon fiber epoxy resin was prepared and then fabricated into a laminate to study the interfacial adhesion between the fiber and the matrix resin. The results of the study were summarized as follows : 1) The increase in tensile strength of treated carbon fiber was more than 11% over that value for untreated fiber, which seems to be due to removal or etching-off of the defect site of carbon fiber surface. 2) The change of BET-surface area of the treated carbon fiber by anodic oxidation was not so significant. 3) IR absorption spectra of the oxidized carbon fiber showed the absorption bands at 3450, 2923, 1720, and 1400cm^{-1} , for ν_{OH} , ν_{CH} , $\nu_{\text{C=O}}$, and $\nu_{\text{C-O}}$ respectively, and the peak intensity was increased with an increase of current. 4) The interlaminar shear strength (ILSS) values of the composites using the oxidized fiber were increased by about 60% over those of the composites based on

the untreated carbon fiber. This might be due to an increase of the amount of the surface functional groups and also to an improved mechanical properties of the fiber as a result of anodic oxidation.

서 론

고분자 복합재료는 금속에 비해 비강도(specific strength)나 비탄성률(specific modulus)등의 기계적 물성이 우수하여 그 응용이 일반 스포츠용품에서 우주항공용 부품에 이르기 까지 널리 사용되고 있다.^{1,2} 이러한 고분자 복합재료의 물성은 섬유와 수지간의 계면결합 상태에 크게 의존하게 되는데, 탄소섬유의 경우 그 자체로는 우수한 기계적 성질을 가지나 복합재료에 사용될 경우 낮은 ILSS(interlaminar shear strength)값을 나타내는데, 이는 섬유와 수지간의 계면 결합력이 약하기 때문인 것으로 알려져 있다.^{2,3} 이 계면 결합력의 정도는 탄소섬유 표면의 물리, 화학적 성질에 크게 좌우되므로 탄소섬유 표면의 성질과 상태를 개선하기 위해 탄소섬유의 표면처리가 불가피하다.

탄소섬유의 표면처리 방법에는 크게 세가지 즉, 기상산화, 액상산화, 그리고 전기분해 산화가 있는데 이중 전기분해 산화는 표면처리의 연속공정이 가능하고 전기분해에 의한 섬유표면의 산화가 일정하게 일어날 뿐만 아니라 섬유표면에 많은 산화물(surface oxides)을 도입시킬 수 있어 다른 방법보다 유리한 것으로 알려져 있다.^{3,4} 또한 탄소섬유를 산화시켜 탄소섬유 표면에 carboxyl, phenol, lactone, carbonyl, 그리고 quinone 등의 관능기를 형성하는 것으로 알려져 있으며,^{5~10} 이 관능기들과 epoxy resin, 아민경화제와의 사이에서 화학적 결합이 가능한 것으로 알려져 있다.¹¹

따라서 본 연구에서는 탄소섬유를 양극산화 한후 epoxy-prepreg를 제조하고 이를 압축 성형하여 복합재료를 제조한 후 ILSS를 측정하였으며 이를 최대화하기 위해 이에 관련된 섬유표면의 물리, 화학적 성질등을 조사하고 아울러 이들의 물리, 화학적 성질과 섬유표면 처리과정의 주요 공정변수들과의 상관관계를 검토하였다.

실 험

시 료

본 연구에서 사용한 탄소섬유는 표면처리 되지 않은 것으로서 (주)제철화학으로 부터 입수하였으며 그 물성은 Table 1과 같다. 전해질로 사용된 NaHCO₃는 덕산 제약사의 일급시약이고, 에폭시수지는 Bisphenol A계 액상 에폭시 수지(YD-128)이며 그의 특성은 Table 2에 나타난 바와 같다. 또한 경화제로는 Aldrich 화학사의 DDM(diaminodiphenyl methane, 순도 99%)을 사용했다.

탄소섬유의 표면처리

Fig. 1은 전해조, 세척조, 건조기 및 sizing 공정이 가능한 장치로 양극과 음극으로 흑연봉과 흑연 plate를 사용하여 Table 3과 같은 실험 조건하에서 탄소섬유를 표면처리 하였다. 이때 전해조에서 전기분해에 의해 표면산화된 탄소섬유는 흑연롤러를 통

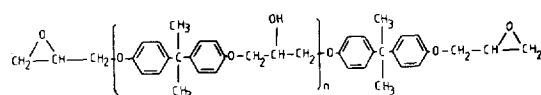
Table 1. Properties of PAN-Based Carbon Fiber

Density	1.82 g/cm ³
Tensile Strength	3.40 GPa
Tensile Modulus	236 GPa
Denier	0.64
No. of Filament Per Tow	12K

Table 2. Properties of YD-128

Form	Clear Like Water Liquid
Epoxy Equivalent (g/eq)	184-194
Specific Gravity (20°C)	1.17
Degree of Polymerization	n=0(85%), n=1(15%)
Viscosity (cps)	11,000-14,000

Structure formula of YD-128



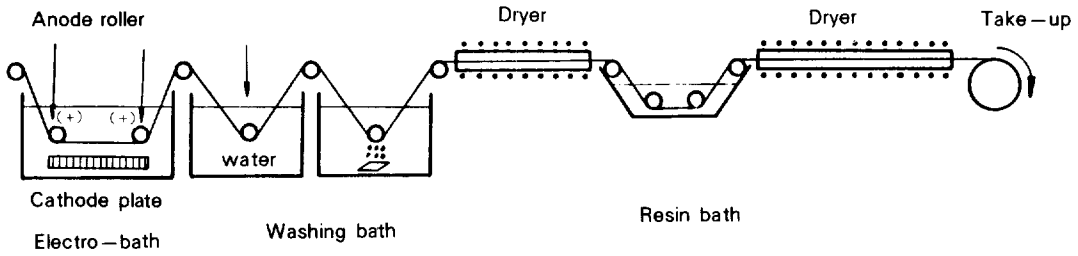


Fig. 1. Process for electrolytic treatment of carbon fibers.

Table 3. Experimental Condition

Current (mA)	50	100	200	300	400
Oxidation Time(sec)			51		
Conc. of Electrolytes (wt %)			5		

하여 세척조로 옮겨져 전해액이 세척되고 열교환 건조기에서 건조된후, 1.2% epoxy 수지용액으로 sizing하였다.

복합재료의 시편제조

표면처리된 탄소섬유를 epoxy resin과 MEK(methyl ethyl ketone)의 무게비를 50 : 50으로 한 용액에 통과시킨 후 상온에서 50시간 동안 용매를 충분히 건조한후 prepreg를 제조하여 mold에 prepreg 8장을 ply angle이 0°가 되게 배열한 후 150°C에서 2시간 30분동안 경화시켰으며 이때의 압력과 온도 profile은 Fig. 2와 같고 성형시편의 크기는 150×50×2.3 mm가 되게 하였다.

물성 측정실험

탄소섬유의 인장강도는 ASTM D3379-75에 따라 Toyo Bald사의 Tension/UTM-IV-500을 사용하여 측정하였으며 gauge length는 2.54mm이었다. 섬유 의 비표면적은 Micromeritics Accusorb 2100E을 사용하여 질소를 77k에서 흡착시켜 측정하였다. 또한 탄소섬유의 관능기를 조사하기 위해서 Model Perkin Elmer 175의 FT-IR spectrum을 이용하여 KBr pellet법으로 측정하였다. 이때 시료의 pellet 제조방법은 먼저 표면 처리된 탄소섬유를 powder로 곱게 간 다음 oven에서 충분히 건조한 KBr과 일정량을

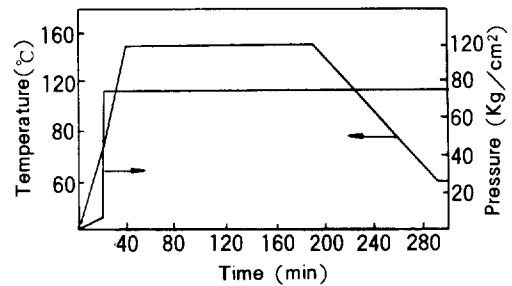


Fig. 2. Temp. and pressure profile for laminating mold process.

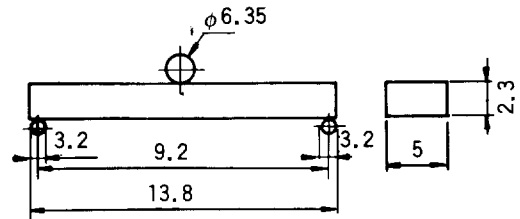


Fig. 3. Short beam test diagram.

혼합하여 10kg/cm²압력으로 10분 동안 vacuum pump로 진공을 유지하면서 pellet를 제조한 후 4 scanning을 한 후 spectrum을 얻었다.

탄소섬유 표면의 외관상태를 관찰하기 위해서 일본의 ISI사의 DS130 전자주사 현미경을 사용하였으며 복합재료의 ILSS값은 Instron사의 모델 1122를 사용하여 ASTM D 2344의 규격에 따라 short beam method로 측정하였으며 시편의 dimension은 Fig. 3과 같다.

결과 및 고찰

인장강도

Fig. 4는 섬유에 통과시킨 전류와 산화시간을 각각 100mA, 51sec로 고정시키고 전해질(NaHCO_3)의 농도를 3, 5, 8wt%로 변화시켰을 때 나타나는 섬유의 인장강도를 나타낸 것이다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 5wt%의 농도에서 인장강도가 가장 컸다. 3wt%에서의 표면처리는 상대적으로 농도가 적어 섬유의 표면을 산화시키지 못해서 인장강도가 작게 나타난 것으로 생각되며 8wt%에서의 표면처리는 5wt%보다 섬유표면이 더 많이 etching되어 micro-etch-pit가 형성되므로써 인장강도가 감소된 것으로 추정된다.

Fig. 5는 전해질의 농도 5wt%(NaHCO_3), 산화시간 51sec에서 전기분해에 의해 탄소섬유를 산화시킬 때 전류의 증가에 따른 탄소섬유의 인장강도의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 5에서 나타난 바와같이 표면처리 되지 않은 섬유보다 표면처리된 섬유의 인장강도는 전류가 증가함에 따라 점점 증가하여 100mA에서 최대값(3.74GPa)을 보인후 점차 감소하였다. 이때 탄소섬유의 인장강도가 증가한 것은 표면처리를 하므로써 탄소섬유의 표면에 존재하고 있는

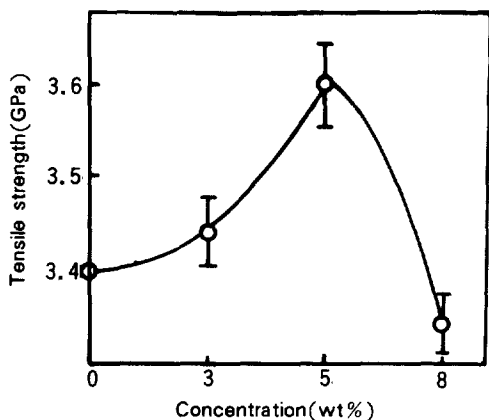


Fig. 4. Change of tensile strength against concentration of the electrolyte from anodic oxidation of the carbon fiber in sodium bicarbonate solution (100mA, 51sec).

flaw등이 제거되어 표면이 매끈하게(smoothing)됨에 기인하는 것으로 추정되며, 최대점에서부터 감소하는 것은 표면에 관능기가 본격적으로 도입되면서 섬유표면에 micro etch-pit가 형성되어 섬유의 인장시 pit가 crack의 source로 작용하기 때문일 것으로 생각된다. 이는 Fig. 6에 나타난 바와같이 전자현미경 사진을 통해서 확인할 수 있었다.

섬유의 비표면적

Fig. 6은 전류의 증가에 따른 탄소섬유의 비표면

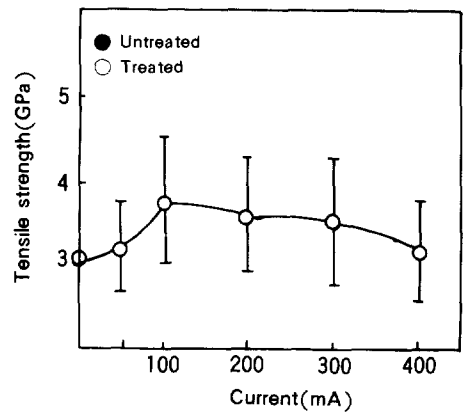


Fig. 5. Change of tensile strength against current from anodic oxidation of the carbon fiber in sodium bicarbonate solution (5wt% conc.)

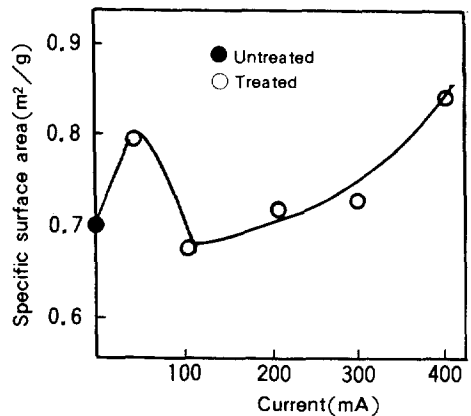


Fig. 6. Change of specific surface area against current from anodic oxidation of the carbon fiber in sodium bicarbonate solution (5wt%)

적의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 6에서 보는바와 같이 탄소섬유의 비표면적의 변화는 전류가 400mA에서 최대점 $0.822(\text{m}^2/\text{g})$ 을 보였다. 표면처리하지 않은 탄소섬유와 표면처리한 탄소섬유의 비표면적의 값이 $0.7 \sim 0.85 \text{m}^2/\text{g}$ 로 나타났는데, 이는 액상산화의 경우 $5 \sim 16(\text{m}^2/\text{g})$ 에 비해 매우 작고 그 변화가 미세한바 이는 Donnet와 Ehrburger가 보고한 바와 같이¹¹ PAN-based C/F를 전기 화학적으로 표면처리 시 표면처리 시간이 짧고 산화조건이 mild하기 때문에 비표면적의 값이 작고 그 변화가 적은 것으로 추정된다. 또한 Perret와 Ruland등의 연구결과¹²처럼 전기분해 산화의 경우 섬유표면의 pore size가 너무 작기때문에 질소가스가 충분히 흡착되지 않아 비표면적의 변화가 적은 것으로 생각된다.

SEM에 의한 탄소섬유 표면의 관찰

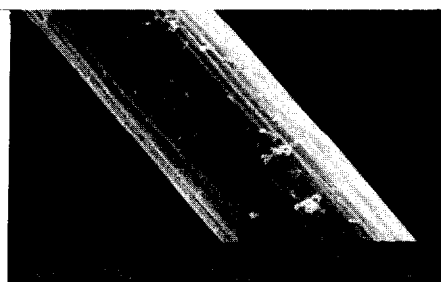
Fig. 7의 b), c)에서 보는 바와같이 탄소섬유에 통과되는 전류를 증가시킴에 따라 a)와 같이 표면처

리 하지 않은 섬유보다 표면이 매끈하게(smoothing) 되어 Fig. 5에서 예상된 바와같이 인장강도가 100 mA에서 최대점임을 나타내게 된다. 400mA 정도로 크게될 경우 d)에 나타난 바와같이 섬유 표면에 micro etch-pit가 형성됨을 알 수 있으며 또한 이 점에서 인장강도가 크게 감소됨을 알 수 있다.

FT-IR 스펙트럼에 의한 표면 관능기의 관찰

탄소섬유 표면의 관능기는 복합재료 제조시 섬유와 matrix 수지와의 화학결합에 의하여 기계적 물성을 증진시키는 중요한 요인중의 하나이다.

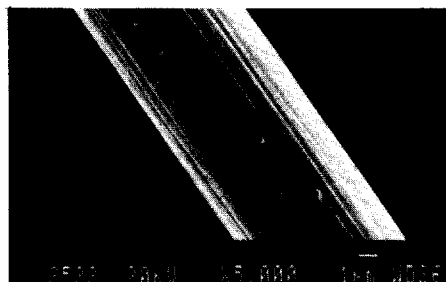
따라서 본 연구에서도 산화처리한 시료의 관능기의 종류를 알아 보기 위하여 FT-IR 스펙트럼분석을 하였는데 그 결과가 Fig. 8에 나타나 있다. Fig. 8에 나타난 바와같이 ν_{OH} , ν_{CH} , $\nu_{\text{C=O}}$ 그리고 $\nu_{\text{C-O}}$ 이 각각 3450cm^{-1} , 2923cm^{-1} , 1720cm^{-1} 그리고 1400cm^{-1} 에서 피크가 나타났으며 전류가 증가함에 따라 peak intensity도 증가하였는데 이는 Carol등의 연구결과^{13,14}



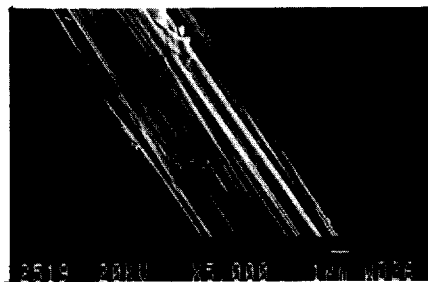
a) Unoxidized



c) Oxidized at 100mA



b) Oxidized at 50mA



d) Oxidized at 400mA

Fig. 7. Photographs of SEM of carbon fiber from anodic oxidation in a sodium bicarbonate solution (5wt%).

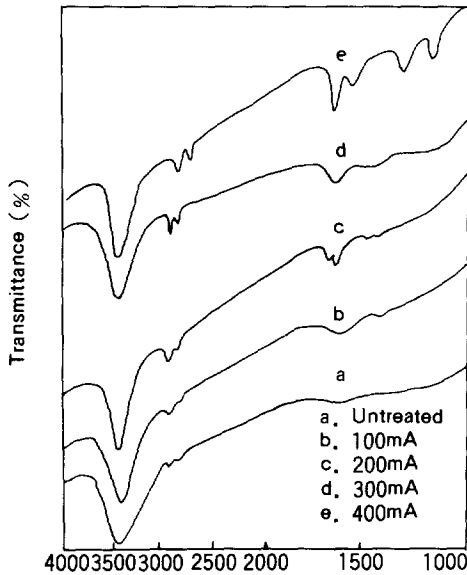


Fig. 8. FT-IR absorption spectrum of oxidized carbon fiber.

와도 잘 일치하며, 각 peak는 각각 전기분해 산화에 의해 생성되는 발생기 산소에 의해 발생하여 표면에 산화물이 형성된 것으로 생각된다. 또한 전류가 400 mA까지의 관능기는 증가했지만 앞에서 지적했듯이 이때의 인장강도는 감소하는 것으로 보아 섬유표면에 관능기가 상대적으로 많이 형성되면 섬유표면에 micro etch-pit가 더 많이 형성된 것으로 추측되며 이는 SEM사진에서도 확인할 수 있다.

ILSS측정에 의한 복합재료의 물성조사

표면처리한 탄소섬유와 에폭시수지를 matrix로 사용하여 제조한 복합재료의 기계적 물성 즉 ILSS값의 전류량의 변화에 대한 결과가 Fig. 9에 나타나 있다. Fig. 9에서 보는 바와같이 전류량의 변화에 따른 복합재료 시편의 ILSS변화는 표면처리 하지 않았을 때의 값보다 표면처리 했을 때의 값이 전반적으로 크며 전류가 200mA에서 최대치를 보였다. 전류가 100 mA일 때의 ILSS값이 200mA일 때의 값보다 적은 것은 100mA에서 인장강도는 최대이지만 탄소섬유 표면의 관능기는 Fig. 8에서 보는 바와같이 200, 300 mA의 전류에서 전기분해했을 때의 관능기양보다 적

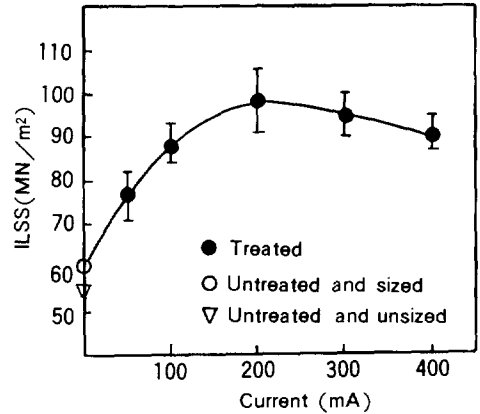


Fig. 9. ILSS of composite against current from anodic oxidation in sodium bicarbonate solution (oxidation time: 51sec).

어 matrix와 섬유간의 계면결합시 화학반응에 의한 결합력의 기여도가 적기 때문일 것으로 생각된다. 또한 전류가 300, 400mA 일때의 ILSS값이 200mA 일때의 값보다 적은 것은 300mA와 400mA에서의 관능기량이 100mA와 200mA에서의 관능기량보다 많지만 상대적으로 산화가 많이되어 섬유표면에 micro etch-pit가 생성되므로 Fig. 5에서 보는 바와같이 전류가 300, 400mA에서 인장강도의 감소를 초래하게 되고 이로인해 복합재료에서도 ILSS가 감소하는 것으로 추측된다.

따라서 PAN계 탄소섬유의 경우 섬유의 ILSS값은 탄소섬유의 비표면적에는 큰영향을 받지 않고 주로 섬유표면의 관능기와 표면처리된 섬유의 인장강도에 의해 기계적 물성이 결정되어짐을 알 수 있다. 다시 말해서 표면처리된 탄소섬유의 인장강도가 클때는 관능기가 적어 matrix와 섬유간의 화학결합이 약하게되어 ILSS가 작게 나타날 것으로 예측되며 관능기가 너무 많으면 섬유표면에 pit가 형성되어 인장강도가 감소하면서 ILSS도 감소하는 것으로 생각된다.

또한 Fig. 9에 나타난 바와같이 표면처리 하지않은 섬유를 sizing했을 때와 하지 않았을 때를 비교해 보면 sizing한 섬유의 ILSS값이 높은데 이는 sizing을 하므로써 복합재료 제조시 표면을 보호하고 물의 흡수를 방지할 수 있기 때문일 것으로 추정된다.

결 론

참 고 문 헌

PAN-based 탄소섬유를 양극 산화법을 통해 표면 처리한 후 복합재료 시편을 제조하여 탄소섬유와 matrix resin간의 계면 결합력을 측정하여 얻은 결과는 다음과 같다.

1. 섬유의 인장강도가 증가한 것은 섬유표면의 flaw등이 제거되어 표면이 매끈하게(smoothing)됨에 기인하는 것으로 추정된다.

2. 전기화학적으로 산화시킬때 시간이 짧고 산화 조건이 mild하여 비표면적의 증가는 크지 않음을 알 수 있다.

3. SEM사진에서 위 사실을 확인할 수 있었으며 전류를 많이 통해주면 섬유표면에 micro etch-pit가 형성됨을 알 수 있다.

4. FT-IR spectrum의 분석결과 ν_{OH} , ν_{CH} , $\nu_{C=O}$ 그리고 ν_{C-O} 이 각각 3450, 2923, 1720, 그리고 1400 cm^{-1} 에서 나타났으며 전류가 증가함에 따라 peak intensity도 증가하였다.

5. 탄소섬유 복합재료의 ILSS값이 최대치를 나타내기 위해서는 탄소섬유 표면의 관능기 양과 탄소섬유 자체의 기계적 강도가 동시에 중요한 인자가되며 이들 값이 공정변수에 따라 서로 상반되게 변화하는 특성을 가지고 있어, 공정변수의 최적조건이 존재하고 있다.

6. 섬유를 sizing했을때의 ILSS값이 sizing을 하지 않았을 때의 값보다 크다.

본 논문은 한국 과학재단의 연구비에 의해서 연구가 이루어 졌으며 연구비를 지원해 주신 한국 과학 재단에 감사 드립니다.

1. P. Ehrburger and J. B. Donnet, *Phil, Trans, R. Soc. London A* 294,495 (1980).
2. A. Proctor and P. M. A. Sherwood, *Carbon* **21**, 53 (1983).
3. J. B. Donnet and P. Ehrburger, *Carbon* **15**, 143 (1973).
4. R. C. Babsal, P. Chabra, and B. R. Puri, *Indian J. Chem.* **19A**, 1, 149 (1980).
5. J. B. Donnet, H. Huerber, N. Perd, and J. J. Chin, *Phys.*, **860**, 426 (1963).
6. *Carbon*, **24**, 2, p. 230-234, (1986).
7. A. Proctor and P. M. A. Sherwood, *Carbon*, **21**, 53 (1983).
8. P. Ehrburger, J. J. Herque, and J. B. Donnet, 5th London Intern. carbon and graphite Conf. 1, Soc. Chem. Ind., London, 1974, p. 58.
9. A. Proctor and P. M. A. Sherwood, *Surface and Interface Anal.*, 4,212 (1982).
10. P. Ehrburger, J. J. Herque, and J. B. Donnet, *Petroieum Derived Carbons* (Edited by M. L. Deviney and T. N. O Gray) ACS Symposium Series, **21**, p. 324, 1975.
11. N. L. Weinberg and T. B. Reddy, *J. Appl. Electrochem.*, **3**, 73 (1973).
12. J. B. Donnet and R. C. Bansal, *Carbon Fibers*, Marcel Dekker, INC., New York and Basedl, p. 125, 1984.
13. R. N. Smith and R. A. Young, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 2230 (1966).
14. Carol Kozlowski and Peter M. A. Sherwood, *Carbon*, **24**, 2, pp. 163-167, 1987.