

복합재료 강화재의 표면처리 및 계면현상

장 정 식 · 문 성 인

1. 서 론

복합재료는 강화재와 연속상인 매트릭스수지로 구성되어 있다. 복합재료의 물성은 흔히 강화재와 매트릭스수지의 중간 물성을 나타낸다는 혼합법칙에 의해 설명된다. 그러나 실제 상황에서는 이 혼합법칙을 따르지 않는 경우가 자주 발생하며 이는 복합재료의 물성이 매트릭스와 강화재의 특성뿐만 아니라 매트릭스와 강화재 사이의 결합력, 즉 계면 결합력에 의해서도 상당한 영향을 받기 때문이다.

복합재료의 계면은 외부에서 가해지는 충격에너지나 응력, 변형 등을 매트릭스에서 섬유로 전달해주는 역할을 한다. 또한 복합재료의 두 상 사이의 간격을 줄어줌으로써 복합재료에 습기, 가스 및 화학 약품의 선택적 투과를 감소시켜 줄 수 있다. 그리고 강화재의 물성의 균일성과 연속성을 향상 시켜주게 된다. 이와 같이 계면은 복합재료에서 중요한 역할을 하며 계면 개질화를 통해 복합재료의 기계적 물성은 크게 향상 될 수 있다. 따라서 계면 결합력을 올려주는 것은 상당히 중요한 연구 과제가 되어 왔다.

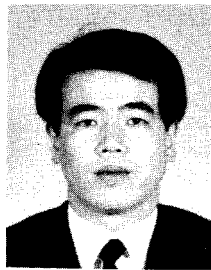
복합재료의 계면을 개질하는 방법은 크게 강화섬유표면을 개질하는 방법과 매트릭스수지를 개질함으로써 계면을 개질하는 방법으로 나눌 수 있다. 그러나 실제로 대부분의 복합재료 계면개질은 강화재섬유표면의 개질을 가리킨다. 매트릭스 개질은 주로 매트릭스수지내에 섬유와 친화성이 있는 관능기를 유도하는 방법을 말하는데 열경화성수지의 경우 점도성의 유체상태에서 섬유에 함침되어 경화되며 열가소성수지의 경우 용융상태에서 복합재료제조가 이루어지므로 도입된 관능기가 효과적으로 계면에 도입되기가 어려우며 따라서 널리 사용되지 않는다.

본 고에서는 강화섬유의 표면개질을 통한 복합재료 계면의 개질화 방법 및 계면에서의 결합이론을 중점적으로

살펴보겠다. 섬유표면개질은 사용되는 여러방법들의 장단점 및 특징을 중심으로 기술하겠으며, 계면에서의 결합이론은 여러 가지인자들의 영향 및 이들이 어떤 식으로 동시에 작용하는지를 중심으로 기술하겠다.

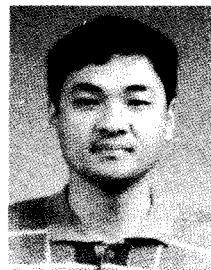
2. 강화섬유의 표면개질

강화재로 사용되는 섬유에는 다양한 종류가 있다. 고분자복합재료에 최초로 적용되어서 지금까지 범용복합재료분야에서 가장 널리 사용되는 유리섬유에서부터 가장 최근에 개발되어서 새로운 고성능섬유로 각광받는 고강도 폴리에틸렌 섬유에 이르기까지 개발된 종류는 상당한 수



장정식

1974~ 서울대학교 공업화학과 공학사
1978
1981~ 서울대학교 대학원 공학석사
1983
1984~ Case Western Reserve
1988 University 공학박사
1988~ 한국과학기술원 고분자연구부
1991 선임연구원
1991~ 서울대학교 공업화학과 부교수
현재



문성인

1988~ 서울대학교 공업화학과 공학사
1992
1992~ 서울대학교 대학원 공학석사
1994
1994~ 서울대학교 공업화학과 박사
현재 과정

Surface Modification and Interfacial Phenomena in Polymer Composites

서울대학교 공업화학과 (Jyongsik Jang and Sung-In Moon, Department of Chemical Technology, Seoul National University, Kwanakgu, Shilimdong 56-1, Seoul, Korea)

에 이른다. 하지만 상업적으로 널리 사용되고 있는 섬유는 무기계섬유로는 유리섬유, 탄소섬유, 유기계섬유로는 아라미드섬유, 고강도폴리에틸렌 섬유가 가장 대표적이라 할 수 있으며 표면처리의 연구대상이 되고 있는 섬유또한 이들 섬유가 대부분을 차지한다. 따라서 본 고찰에서는 가장 대표적인 이들 섬유의 표면처리를 차례로 살펴보겠다.

2.1 유리섬유의 표면개질

유리섬유는 최초로 복합재료에 적용된 강화섬유로 여러방면의 연구들이 가장 널리 행해진 섬유이다. 최근들어 고기능 복합재료용 강화섬유로는 거의 사용되지 않지만 범용복합재료에는 지속적으로 가장 많이 사용되는 섬유로 상업적인 측면에서는 가장 중요한 섬유라고 할 수 있다.

유리섬유는 섬유표면이 hydroxyl기로 덮여 있기 때문에 표면이 매우 친수성이 크고 또한 마찰이나 정전기에 의해 손상을 받기가 쉽다. 따라서 유리섬유는 매트릭스수지와와의 계면 결합력을 올리기 위한 목적외에도 제조과정중에 섬유를 마찰이나 정전기로부터 보호할 목적으로 여러가지 표면처리가 행해진다.

유리섬유는 spinneret에서 나오면서 size가 처리되는데 이는 각각의 filament를 roving의 형태로 고정시키며 섬유를 장치와의 마찰로부터 보호하는 역할을 한다. Size는 보통 film former, coupling agent, antistatic agent 그리고 lubricant로 구성되어 있다. Film former는 주로 polyvinyl acetate를 사용하는데 이는 filament들을 같이 고정시키고 filament간의 abrasion으로부터 filament를 보호하는 역할을 한다. Coupling agent는 섬유와 매트릭스수지 사이의 계면 결합력을 올리는 역할을 하는데 이에 대해서는 뒤에서 자세히 언급하겠다. Antistatic agent와 lubricant는 원하는 작업성을 부여하기 위해 사용된다. 본 고찰에서는 계면결합력을 향상시키기 위한 coupling agent에 관해서만 언급하겠다.

앞서 언급했듯이 유리섬유는 제조과정중에 size 처리를 하지 않을 경우 원하는 물성의 섬유를 얻을 수 없기 때문에 항상 size가 처리되어서 생산되며 이 size에는 계면결합력을 올리기 위한 coupling agent가 항상 포함되어 있다.

카플링제는 두개의 관능기를 가진 물질로서 두 관능기 중 하나는 유기관능기로 주어진 매트릭스와 상용성이 있으며 다른 말단기는 주어진 강화재 표면과 반응할 수 있는 무기관능기로 되어 있다. 가장 대표적인 카플링제로는 여러가지 실란화합물들이 있는데 일반적으로 X_3SiY 의 구조를 가지고 있으며 X는 염소원자나 알콕시기를 의미하며 Y는 유기관능기를 나타낸다. X는 가공과정에서 수분에 의해 가수분해되어 silanol($-SiOH$)기로 변하며 이 silanol기는 유리섬유표면의 hydroxyl기와 반응을 해서

siloxane($Si-O-Si$) 결합을 형성하거나 또는 수소결합을 형성하며 유리섬유표면을 개질한다. 한편 Y는 사용하는 매트릭스수지와 화학결합을 형성하거나 상용성을 가질 수 있도록 용도에 맞게 다양한 관능기를 가진 카플링제를 사용한다. 그림 1에 가수분해된 실란카플링제가 유리섬유표면을 개질한 후 매트릭스와 계면부근에서 상호 확산에 의해 계면영역을 형성함으로써 계면결합력을 향상시키는 과정을 나타내었다.

표 1은 가장 널리 사용되는 실란카플링제의 구조를 나타내었다. 이중결합을 가진 종류는 주로 라디칼중합에 의해 경화가 일어나는 불포화에스테르나 비닐에스테르와 같은 수지용으로 사용되며, 에폭시거나 아민기를 가지고 있는 종류는 에폭시수지용으로 사용된다. 실란카플링제의 사용용도는 주로 유기관능기에 의해 결정되며 수지와 화학결합을 유도할 수 있거나 수지와와 친화성이 좋은 카플링제를 사용하는 것이 일반적이다.

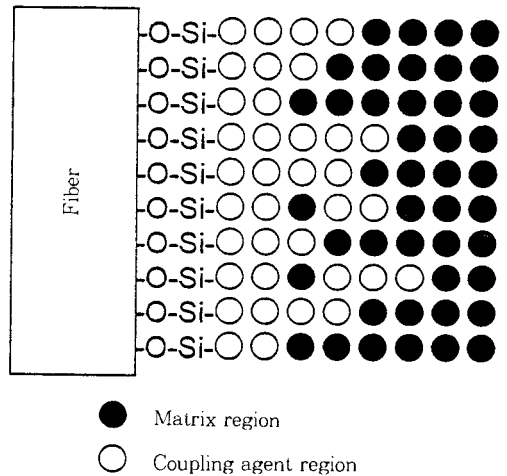


그림 1. 실란카플링제에 의해 개질된 유리섬유와 매트릭스의 계면.

표 1. 대표적인 실란카플링제의 화학구조

Organofunctional group	Chemical structure
Vinyl	$CH_2=CHSi(OCH_3)_3$
Methacrylate	$CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$
Amine	$NH_2CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$
Epoxy	$CH_2CHCH_2OCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$
Chloropropyl	$ClCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$
Mercapto	$HSCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$
Cationic styryl	$CH_2=CH^+CH_2NHCH_2CH_2NH(CH_3)_2Si(OCH_3)_3Cl^-$

실라카플링제의 표면처리 효과에 관한 연구를 위해서는 아무것도 처리되어 있지 않은 깨끗한 섬유 표면이 필요한데 미처리섬유는 구하기가 힘이 드므로 일반적으로 상업적인 유리섬유를 열처리해서 표면의 size 및 불순물을 제거한 후 연구를 수행한다. 이 경우 고온의 열처리 과정으로 인해 섬유 자체의 물성이 손상되므로 결과적으로 얻은 복합재료의 물성을 절대적으로 비교하기는 어렵다는 단점이 있다. 그러나 보다 우수한 물성의 유리섬유강화 복합재료제조를 위해서는 카플링제 표면처리에 관한 전반적인 연구가 지속적으로 이루어 질 필요가 있다.

유리섬유 표면처리 방법중 다른 방법으로 공중합체를 이용한 방법이 있는데 유리섬유와 결합할 수 있는 카플링제 같은 모노머와 수지와 상용성을 가진 모노머를 공중합해서 이 폴리머를 섬유표면에 코팅하는 것이다. 실라카플링제는 주로 열경화성수지를 위해서 개발되었기 때문에 최근들어 주목을 받고 있는 열가소성수지 복합재료의 계면결합력향상을 위해서는 그다지 효과가 크지 않다. 반면 공중합체를 이용할 경우 적절한 모노머의 선택에 의해 거의 모든 열가소성수지에 응용이 가능하다는 장점을 가지고 있다.

2.2 탄소섬유의 표면처리

탄소섬유는 최종 열처리온도에 의해 그 종류가 나누어지는데 일반적으로 열처리 온도가 증가할수록 계면결합력은 감소하는 경향을 보이는데 이는 열처리 온도가 증가할수록 결정구조가 완벽해지며 표면에너지가 낮아지기 때문이다.

탄소섬유의 계면결합력은 섬유의 표면적을 늘려 더 많은 접촉점을 제공하거나 섬유와 수지사이의 물리화학적 상호작용을 증가시킴으로써 올릴 수 있다.

모든 탄소섬유는 각 회사마다 고유한 표면처리가 되어서 나오며 따라서 미처리 탄소섬유는 구하기가 힘들다. 그러므로 탄소섬유의 표면처리와 계면결합력 사이의 상관관계에 대한 체계적인 연구는 미처리섬유의 확인에서 시작하는 것이 바람직하다.

탄소섬유의 표면처리는 크게 표면을 산화시키는 방법과 표면을 산화시키는 않는 방법으로 나눌 수 있으며 그림 2에 탄소섬유 표면처리방법의 개괄적인 분류를 나타내었다.

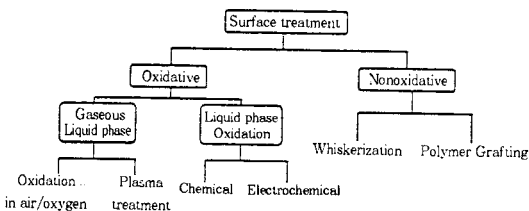


그림 2. 여러가지 탄소섬유 표면처리 방법.

공기나 산소를 이용한 기상산화법은 공정은 매우 간편하나 계면결합력 향상에 아주 효율적이지는 못하며 결합력향상을 위해 처리온도를 올릴 경우 심한 분해와 무게 감소를 유발한다. 처리초기에 섬유표면에 pitting이 생기며 표면적도 증가하나 처리를 계속 행하면 pitting이 뭉치면서 표면적은 서서히 감소한다. 일반적으로 고강도 탄소섬유가 고탄성을 탄소섬유에 비해 산화반응이 빨리 일어난다.

액체를 이용한 산화법은 기상처리법에 비해 에칭효과가 적으며 계면결합력을 향상시키는데 효과적이데 질산을 이용한 처리법이 가장 대표적이며 acidic potassium permanganate, acidic potassium dichromate, sodium hypochlorite, hydrogen peroxide, potassium persulfate 등을 사용한 처리방법은 대부분 특허문헌에 있으며 체계적인 연구는 이루어지지 않았다.

질산에 의한 처리는 광범위하게 연구되었으며 보통 50~70 wt%의 질산용액을 사용하는데 처리효과는 섬유의 열처리온도에 따라 다르게 나타난다. 일반적으로 고탄성을 섬유의 경우 산화정도에 따라 표면적과 표면의 산소포함 관능기가 증가하는 경향을 보이며 고강도섬유의 경우 표면적은 최대치를 보인 후 감소하는 경향을 보인다. 복합재료의 계면결합력도 비슷한 경향을 보이는데 고강도섬유의 경우 계면결합력이 최대치 이후 감소하는 것은 과도한 산화에 의해 상당한 degradation이 일어나기 때문이다.

전기화학적 처리방법은 산성이나 염기성 수용액에서 섬유표면을 전기화학적으로 산화시키는 것으로 연속공정이 가능하므로 상업적으로 선호되는 공정이다. 염기성 용액에서의 처리는 표면의 산소함량은 크게 변화시키지 않는데 화학흡착된 산소의 양은 가하는 전압이 증가할수록 증가한다. 그러나 과전압을 걸면 degradation이 일어난다. 처리한 섬유는 표면에 분해산물이 남아있으므로 표면을 purification한 후 사용해야 계면결합력이 효과적으로 향상된다.

플라즈마에 의한 표면처리는 공정이 간단하고 부산물이 거의 없으며 섬유자체 물성의 손상이 가장 적은 방법으로 최근에는 가장 널리 행해지는 표면처리방법이다. 플라즈마 처리는 사용하는 가스의 종류에 따라 섬유표면을 원하는 방향으로 개질할 수가 있다. 모노머가스를 이용한 플라즈마로 섬유표면에 polymer coating을 할 수도 있으며 산소플라즈마를 이용해서 표면에 산소포함관능기를 도입시킬 수도 있고, 비활성기체를 이용해서 다른 효과에 비해 주로 에칭효과가 나타나게 할 수도 있다. 또한 플라즈마 처리는 출력, 가스유속, 처리시간 등의 다양한 변수들을 독립적으로 조절할 수 있으므로 폭넓은 처리조건에 의해 물성의 최적화를 도모할 수 있다.

비산화 처리 방법에는 whiskerization과 surface

coating이 있다. Whiskerization은 SiC, TiO₂, Si₃N₄와 같은 물질의 단결정을 섬유축에 수직방향으로 성장시키는 것으로 whisker의 성장은 defect에서 시작한다. 이 방법은 계면결합력은 우수하나 공정단가가 비싸고 공정의 정밀한 조절이 어렵기 때문에 상업적으로는 사용이 곤란하다. Surface coating은 polyimide, organosilanes 또는 여러가지 copolymer로 섬유를 coating 하는 것인데 coating polymer와 탄소섬유간의 결합을 위해 보통 섬유를 미리 산화시킨 후 coating 한다.

2.3 아라미드섬유의 표면개질

아라미드섬유는 결정화도가 매우 높고 화학적으로 안정하며 표면이 매끈하므로 매트릭스수지와와의 계면결합력이 불량하다는 단점을 가지고 있다.

아라미드 섬유의 표면처리방법에는 여러가지가 있으며 크게 나누어 화학적처리법과 플라즈마 및 방사광에 의한 처리법이 있다. 아라미드섬유의 표면처리시 섬유자체물성의 손상을 방지하기위해 표면처리는 최외각의 수 분자층에서만 일어나는 것이 바람직하다.

화학적처리방법중 초기에 널리 행해진 방법으로는 가수분해에 의해 표면의 아미드 결합을 일부 단절시킴으로써 carboxyl기와 amine기를 도입시키는 방법이 많이 연구되었다. 그러나 이 방법은 처리시간이 길어질수록 섬유표면의 에칭으로 인해 섬유자체 물성이 떨어지므로 처리시간을 짧게 해야 한다.

화학반응을 이용한 표면처리방법도 많이 시도되었는데 주로 섬유표면에 아민 그룹을 도입시키는데 중점을 두고 실험들이 행해져왔다. 섬유표면을 bromination 시킨 후 이를 ammonolysis에 의해 amine으로 변환시키거나, nitration 시킨 후 이를 환원시켜 amine 으로 변환시킴으로써 amine 그룹을 도입시킨다. 이 방법은 당량과 수율을 조절함으로써 표면에 도입되는 amine 그룹의 수를 비교적 정확히 조절할 수 있다는 장점이 있다.

최근들어 플라즈마 표면처리 방법을 많이 사용하는데 이 방법은 기존의 화학적 처리에 비해 섬유 자체물성의 손상이 적다는 장점을 가지고 있다. 플라즈마 가스로는 ammonia가 가장 많이 사용되었으나 최근들어 monomethylamine이나 allylamine과 같은 중합성기체를 사용함으로써 섬유표면에 관능기 도입과 함께 polymer coating을 부가시키는 방법도 연구되고 있다. 또한 아민이외의 관능기를 도입시키기 위해 산소등의 가스를 사용하는 표면개질도 행해지고 있는데 이는 매트릭스수지로 에폭시 이외의 수지를 사용할 경우 유용한 방법으로 여겨지고 있다. 표 2에 암모니아 플라즈마를 이용해서 아라미드섬유를 처리한 후 에폭시수지 복합재료에 적용한 경우의 계면결합력 및 굴곡물성을 나타내었다. 굴곡강도의 경우 최고 50%의 증가를 보임을 알 수 있다.

표 2. 암모니아 플라즈마로 표면처리한 아라미드섬유/에폭시 복합재료의 물성향상

Plasma treatment	Matrix content (wt%)	Interlaminar shear strength (MPa)	Flexural modulus (GPa)	Flexural strength (MPa)
None	33.6	24.2±0.4	31.0±0.7	305±59
Ammonia (30s)	32.8	30.9±0.5	32.5±1.1	522±63
Ammonia (5min)	32.6	33.2±1.2	32.5±0.8	539±98
Ammonia/nitrogen (5min)	32.3	29.4±2.3	31.5±1.3	619±81

2.4 고강도폴리에틸렌 섬유의 표면개질

고강도폴리에틸렌 섬유는 초고분자량의 폴리에틸렌을 gel-spinning에 의해 초연신시켜서 얻는 섬유로 상품명으로는 Allied Signal Co.의 Spectra fiber로 널리 알려져 있다. Melt-spinning 방법에 의해 연신시키는 방법도 상업적으로 이용되며 상품명으로 Celanese(Celanese Research), Snia(Snia Fiber), Tekmilon(Mitsui Petrochemicals Ltd.) fiber는 모두 melt-spinning 방법을 기본으로 제조된 섬유들이다. 그러나 melt spinning 방법에 의해 제조된 섬유보다는 gel spinning에 의해 제조된 섬유가 전반적인 물성이 우수하므로 고성능 복합재료의 경우에는 gel spinning 방법에 의해 제조된 섬유가 많이 사용된다.

고강도폴리에틸렌 섬유의 경우 표면에너지가 낮고 표면이 화학적으로 활성이 없으므로 매트릭스수지와와의 계면이 취약하다는 단점을 가지고 있다. 이런 단점을 보완하기 위해서 여러가지 표면처리 방법이 도입되어 왔다.

Ward와 그의 동료들에 의해서 행해지던 초기의 연구는 주로 low molecular weight polymer를 이용한 melt-spun fiber를 이용하여 진행되었다. 그러나 현재 상업적으로 시판되고 있는 Dyneema나 Spectra fiber같은 경우는 초고분자량을 가진 폴리에틸렌을 gel-spinning함으로써 얻고 있으며 최근의 연구는 이 섬유들을 가지고 행하는 것이 일반적이다.

대부분의 연구가 섬유자체 물성에 별로 영향을 끼치지 않는 gas phase plasma treatment를 중점적으로 다루고 있으며, 그 밖에도 질산등을 이용한 액상처리, 특정수지와와의 결합을 위한 coating내지 deposition 등의 방법들이 이용되고 있다.

고강도폴리에틸렌 섬유의 경우 longitudinal tensile strength가 2.3 GPa인 것을 고려해서 transverse tensile strength를 계산해 보면 약 20 MPa 정도가 나온다. 만약 chain간의 entanglement가 없다면 transverse properties는 dispersion force에 의해서 결정되게 된다. Bond energy를 가지고 계산해 본다면 fiber의 transverse tensile strength를 증가할 정도의 계면결합력은 유도할 수 있으므로 Spectra fiber의 경우보다 우수한 물성의 구현을 위해서는 섬유표면의 활성을 증가시키는

처리방법보다는 섬유의 transverse tensile strength를 증가시켜 줄 수 있는 처리방법의 개발이 더욱 중요하다고 볼 수 있다.

지금까지의 표면개질연구가 ring opening reaction에 의해서 증합이 되는 epoxy resin을 중심으로 행해져왔지만 이외에 이중결합의 라디칼반응에 의해서 증합이 되는 불포화 폴리에스테르, 비닐에스테르 등의 수지와와의 결합력증진에 관한 연구가 점차 활발히 진행되고 있다.

고강도폴리에틸렌 섬유 복합재료의 계면결합력은 주로 두가지 요인에 의해 증가하는 것으로 알려져있다. 하나는 섬유표면에 도입된 관능기를 통해 매트릭스수지와 유도되는 화학결합에 의한 것이고, 다른 인자는 섬유표면 개질시 표면에 형성되는 pitting 내부로 수지가 유입된 후 경화되어서 형성하는 mechanical interlocking에 의한 것이다. 표면개질의 주요 관점은 섬유의 표면에 매트릭스 수지와 효과적인 화학결합을 할 수 있는 작용기를 도입하는 것이라고 요약할 수 있겠다. 여기에서 중요한 점이 어떠한 방법을 통해서 섬유자체의 물성저하를 최소한으로 줄이면서 또한 transverse strength를 증가시키며 원하는 작용기를 적절히 도입하는가 하는 것이다. 그림 3에 산소플라즈마와 실란카플링제를 이용해서 고강도폴리에틸렌 섬유를 개질한 후 비닐에스테르수지와와의 계면결합력의 향상을 나타내었는데 계면결합력이 최고 두배 이상 증가하는 것을 볼 수 있다.

3. 복합재료계면에서의 결합

일반적으로 계면에서의 결합은 intermolecular force와 surface free energy의 관점에서 기술될 수 있으나 실제적으로 복합재료 계면결합에 영향을 주는 인자들에는 다음과 같은 것들이 있다.

- (1) 젖음성(wettability)
- (2) 화학결합(chemical bonding)
- (3) 흡착 및 확산(adsorption and diffusion)
- (4) 잔류응력층(residual stress layer)
- (5) 표면형태(surface morphology)
- (6) 요철효과(roughness effect)

본 고찰에서는 위의 여러요인들에 의해 결과적으로 나타나는 복합재료의 계면결합을 크게 chemical bonding, interfacial interaction, mechanical interlocking이라는 3가지로 분류해서 설명하겠으며 위의 각 인자들이 어떤 식으로 영향을 주며 어느 범주에 속하는지에 관해서는 차례차례 기술하겠다.

3.1 Chemical Bonding

화학결합이론은 복합재료계면에서의 결합을 기술하는 이론 중 가장 고전적이고 여전히 가장 널리 알려진 이론

이다. 이는 유리섬유강화 복합재료에서 실란카플링제를 통한 계면결합을 잘 설명하는 이론이다. 유리섬유를 이중결합을 포함한 γ -MPS와 같은 실란카플링제로 처리 후 불포화에스테르를 매트릭스로 복합재료를 제조할 경우 계면결합력 및 전반적인 물성이 상당한 증가를 보인다. 또한 이 경우 유리섬유와 실란카플링제 사이의 결합형성 및 실란카플링제와 매트릭스수지 사이의 결합형성은 FT-IR을 이용하여 확인할 수 있다. 그림 4는 미처리된 실리카와 표면처리된 실리카 그리고 difference 스펙트럼을 나타내고 있다. 스펙트럼 A는 미처리 실리카의 스펙트럼으로서, $3,750\text{ cm}^{-1}$ 의 영역에 실리카의 SiOH기를 나타내고 있다. 이 영역의 피크는 실리카 표면의 열처리 조건에 따라 피크 변환이 생기게 된다. 메타 아크릴레이트 실란으로 표면처리된 실리카는 스펙트럼 B에 나타나 있다. $3,750\text{ cm}^{-1}$ 영역의 free OH는 사라지고, $3,700\sim$

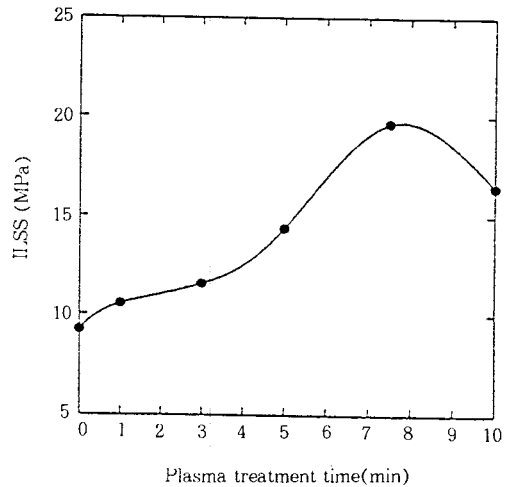


그림 3. 플라즈마 처리에 따른 고강도폴리에틸렌 섬유/비닐에스테르 복합재료의 계면결합력 향상.

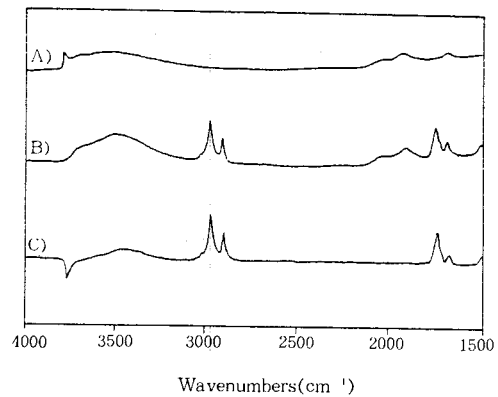


그림 4. FT-IR spectra of silane treated and untreated fumed silica(23). A) Untreated fumed silica, B) Silane treated fumed silica, and C) Difference spectrum(B-A).

3,400 cm^{-1} 영역에 broad한 피크를 볼 수 있다. 가수분해 된 실란이 실리카 표면에 흡착되면 실리카의 free SiOH기는 축합반응에 의해 소멸되며 수소결합형태의 broad한 피크가 새롭게 나타나게 된다. 스펙트럼 C는 스펙트럼 A와 B의 차이를 나타내고 있는데, 이는 실리카 표면위의 메타아크릴레이트 실란자체만을 나타내는 스펙트럼이다. 1,750 cm^{-1} 와 1,640 cm^{-1} 의 피크는 메타아크릴레이트기의 C=O기와 C=C기의 stretching mode에 의한 것이며, 3,000~2,800 cm^{-1} 영역은 C-H stretching mode에 의해 야기되었다. 3,750 cm^{-1} 영역의 피크감소는 메타아크릴레이트 실란의 실라놀기와 실리카 표면에 존재하는 실라놀기의 축합반응에 의해 SiOH 감소를 나타내고 있다.

화학결합은 유리섬유강화 복합재료에서 실란카플링제를 통한 계면결합의 가장 중요한 역할로 알려져 있다. 그러나 다른 섬유를 사용할 경우도 섬유표면의 개질을 통하여 계면에 화학결합을 유도할 경우 계면결합력이 상당한 증가를 보이며 화학결합을 적절한 수준으로 유도할 수만 있다면 계면결합에 있어서 가장 중요한 역할을 할 수 있다.

그러나, 매트릭스수지와 실란카플링제의 유기관능기가 화학결합을 형성할 수 없는 경우에도 계면결합력이 상당히 증가하는 경우가 종종 보여지며 이 경우 계면결합은 화학결합이론으로는 설명할 수 없으며 다른 이론을 사용해서 기술해야만 한다.

3.2 Interfacial Interaction

일반적으로 무기강화재의 표면은 표면장력이 높으며 매트릭스로 사용되는 수지는 표면장력이 낮다. 강화재 표면을 완벽히 함침하기 위해서는 수지의 표면장력이 강화재표면의 임계표면장력 γ_c 보다 낮아야 한다. 대부분의 무기강화재는 매우 높은 γ_c 값을 가지나 실제적으로는 대기중의 수분으로 덮여있어서 비극성 수지가 잘 함침되기 어렵다. 이 경우 실란카플링제나 다른 표면처리 방법에 의해 표면의 극성정도를 조절함으로써 보다 완벽한 두 상간의 접촉을 유도할 수 있다. 분자간에 작용하는 힘은 모두 그 작용거리가 수분자이내로 제한되어 있다. 따라서 van der Waals force, dipole-dipole interaction, hydrogen bonding 등의 상호작용이 효과적으로 작용하기 위해서는 두 상간의 거리가 작아야 한다. 두 상간의 완벽한 접촉만 일어난다면 비극성물질의 경우 상호분산력만으로도 완벽한 접촉이 유도될 수 있다.

계면에서 화학결합이 유도될 수 없는 경우에는 표면처리에 의한 두상간의 향상된 접촉과 그 결과 유도되는 상호작용력이 계면결합향상의 주요원인이 된다. 탄소섬유를 산소 플라즈마로 처리할 경우 표면에 산소포함 관능기 도입과 함께 표면적이 증가하는데 이 경우 탄소섬유강화 열가소성수지 복합재료의 계면결합은 주로 젖음성향상에

의해 증가하는 것으로 보고되고 있다.

계면에서의 화학결합이 있는 경우는 화학결합이 계면결합에서 가장 중요한 인자로 작용하나 두 상의 완벽한 접촉이 전제조건으로 이루어질 경우에 화학결합 또한 효과적으로 작용할 수 있으므로 두가지 인자는 상호독립적이지 아니라 상호보완적으로 작용한다고 볼 수 있다.

3.3 Mechanical Interlocking

섬유의 표면처리시 섬유표면에 관능기들이 도입될과 동시에 요철 및 pitting이 생기는 경우가 자주 발생한다. 복합재료 제조시 prepolymer 내지 용융상태의 resin이 이 요철내지 pitting으로 유입된 후 경화 내지 냉각되면서 두 상이 기계적으로 물리는 현상이 발생한다.

고강도 폴리에틸렌섬유의 경우 산소플라즈마 처리를 하면 표면에 micropitting이 생기는데 매트릭스가 이 내부로 유입된 후 경화가 일어나게 되면 섬유와 매트릭스 사이에 강한 결합이 유도된다. 이 경우 복합재료의 계면결합에서 mechanical interlocking은 매우 중요한 인자로 작용한다.

Mechanical interlocking과 비슷한 개념이나 보다 미세적인 관점에서의 설명이며 최근들어 고분자 상분리내지 복합재료 계면현상에서 많이 인용되는 이론으로 IPN (interpenetrating polymer network) 이론이 있다. 유리섬유 표면을 실란으로 처리하면 유리섬유 표면부근에서는 실란층이 형성되며 이들이 복합재료 제조공정중에 수지층과 상호확산에 의해 그물구조를 형성하며 이것이 그대로 경화되어 두 상 사이에 강한 결합력을 유도한다는 이론이다.

4. 맺음 말

이상에서 가장 널리 사용되는 강화섬유의 표면처리방법 및 섬유와 매트릭스수지 사이의 계면에서 일어나는 결합이론에 대해서 살펴보았다. 강화섬유의 표면처리방법을 전체적으로 요약해 본다면 섬유 표면에 관능기가 존재하는 경우는 이들을 매트릭스수지와 보다 친화성이 우수하고 화학결합을 유도할 수 있는 종류로 바꾸어 주는 것이며, 섬유표면에 관능기가 없는 경우는 적절한 관능기를 도입시키며 동시에 섬유자체의 물성감소는 최소한으로 유지하는 것이다.

강화섬유와 매트릭스수지 사이의 계면을 강화시켜주는 인자들에는 여러가지가 있으며 이중 가장 효과적으로 작용할 수 있는 것은 두 상 사이의 화학결합이라고 할 수 있다. 그러나 이외에도 젖음성 향상, 수소결합, mechanical interlocking 등의 인자도 동시에 작용하며 이들이 동시에 효과적으로 작용할 경우에 계면결합력은 물론 복합재료 전체의 물성 또한 향상되는 것이다.

본 고에서 언급하지는 않았지만 복합재료 계면을 논한 경우 항상 언급되는 것이 계면을 분석하는 실험방법 및 기술이다. 계면분석은 크게 나누어 우선 계면결합력을 정확히 측정하는 물성평가와 계면의 형태, 화학적 조성을 분석하는 물리화학적 분석방법이 있다. 그러나 이들 분석방법에 우선되어야 할 것이 보다 효과적인 계면개질 방법이며 이러한 계면개질방법이 적절한 분석방법에 의해 뒷받침될 때 비로소 보다 우수한 물성의 복합재료를 얻을 수 있는 것이다.

참 고 문 헌

1. Dr. A. Brent Strong, "Fundamentals of Composites Manufacturing : Materials, Methods, and Applications", SME, 1989.
2. Charles E. Knox, "Handbook of Composite", ed. by George Lubin, van Nostrand Reinhold, New York, 1982.
3. Edwin P. Plueddemann, "Silane Coupling Agents", Plenum Press, New York, 1982.
4. J. B. Donnet and R. C. Bansal, "Carbon Fibers", Marcel Dekker, New York, 1990.
5. E. Fitzer, "Carbon Fibers and Their Composites", Springer-Verlag, New York, 1985.
6. J. D. H. Hughes, *Composites Sci. Technol.*, **41**, 13 (1991)
7. Donald M. Blackketter and Deepak Upadhyaya, *Polym Comp.*, **14**, 430 (1993)
8. M. R. Piggott, *Carbon*, **27**, 657 (1989)
9. I. H. Loh, R. E. Cohen, and R. F. Baddour, *J. of Mater. Sci.*, **22**, 2937 (1987)
10. C. S. Brook, G. S. Golden, and D. A. Scoln, *Carbon*, **12**, 609 (1974)
11. J. B. Donnet, *Carbon*, **20**, 267 (1982)
12. 장정식, 이남정, *폴리머*, **18**(4) (1994)
13. J. R. Brown, P. J. C. Chappell, and Z. Mathys, *J of Mater. Sci.*, **26**, 4172 (1991)
14. Hassan Al-Moussawi, Edward K. Drown, and Lawrence T. Drzal, *Polym Comp.*, **14**, 195 (1993)
15. Peter Yeung and Lawrence J. Broutman, *Polym. Eng. & Sci.*, **18**, 62 (1978)
16. 장정식, 문성인, *한국복합재료학회지*, **6**(2), 33 (1993)
17. N. H. Ladizesky and I. M. Ward, *J. Mater. Sci.*, **18**, 533 (1983)
18. N. X. Nguyen, G. Riahi, G. Wood, and A. Poursartip, 33rd International SAMPE Symposium, Anaheim, CA., vol. 33, 1721 (1988)
19. S. L. Kaplan, P. W. Rose, N. X. Nguyen, and H. W. Chang, 33rd International SAMPE Symposium, Anaheim, CA., vol. 33, 1721 (1988)
20. H. Rostami, B. Iskandarani, and I. Kamel, *Polym Comp.*, **13**, 3, 207 (1992)
21. A. Taboudoucht, R. O. Palko, and H. Ishida, *Polym Comp.*, **13**, 81 (1992)
22. S. Holmes and P. Schwartz, *Compos. Sci. Technol.*, **38**, 1 (1990)
23. 장정식, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, vol. 1, no. 2, p. 133 (1990)
24. 최철림, 장정식, *폴리머*, **12**(7), 589 (1988)
25. H. Ishida, "Molecular Characterization of Composite Interface", H. Ishida and G. Kumar, Eds., p. 25, Plenum, New York, 1985.
26. H. Ishida and J. Jang, *J. Die Makromol. Symposia*, **22**, 191 (1988)
27. C. R. Choi and J. Jang, *J. Korean Society for Composite Materials*, **5**, 65 (1992)
28. C. R. Choi and J. Jang, "Controlled Interphase in Composite Materials", ed. by H. Ishida, p. 97, Elsevier Science Publishing co. Inc, 1990.
29. Jyongsik Jang and Sung-in Moon, *Polym Comp.*, **16**, 325 (1995)