

〈研究論文(學術)〉

## 카플링제를 도입한 탄소섬유/나일론 6 복합재료의 기계적 성질(II) —복합재료의 계면강도 증가—

박찬헌 · 이양헌 · 신은주\*

동아대학교 생활과학대학 의류학과, \*부산대학교 가정대학 의류학과  
(1997년 8월 7일 접수)

### Mechanical Properties of Carbon Fiber/Nylon 6 Composite Introducing Coupling Agent (II) —Increasing Interfacial Strength of Composite—

Chan Hun Park, Yang Hun Lee, and Eun Joo Shin\*

*Dept. of Clothing & Textiles, Dong-A Univ., Pusan 604-714, Korea*  
*\*Dept. of Clothing & Textiles, Pusan National Univ., Pusan 609-735, Korea*  
(Received August 7, 1997)

**Abstract**—To improve the interfacial bonding of carbon fiber-nylon 6 composite, carbon fiber(CF) were oxidized by nitric acid treatment, and two types of graft polymer(GP) of nylon 6-g-polyacrylamide (PAAm) — water dispersable GP(WDGP) and m-cresol soluble GP(CSGP) were treated as coupling agents.

Introduction of polar groups such as -COOH, -OH, etc, on the surface of the oxidized CF was confirmed by IR spectra. The stem polymer of nylon 6 in the coupling agent (GP) could be compatible with matrix nylon 6, and the grafted branch of PAAm on GP could react to the polar groups on the oxidized CF in composite.

The interfacial strength was measured by the transverse tensile test to the fiber direction for single CF embedded nylon 6 film especially prepared and by the pull-out test method.

The interfacial strength of the composite reinforced with oxidized CF is greater than that reinforced with unoxidized CF.

The interfacial strength of the composite was increased by treatment of coupling agents(GPs) considerably, and the increasing tendency by the WDGP is greater than that by the CSGP. The optimum conditions of coupling agent treatment are as follows : the concentration, adsorption time of GP, and curing temperature are 2%, 20 minutes, and 170°C, respectively.

#### 1. 서 론

섬유강화 복합재료에서 강화제인 섬유와 매트릭

스의 계면은 복합재료의 기계적 성질에 매우 중요한 역할을 한다. 계면 결합력이 약하면 복합재료의 기계적 성질은 낮은 결합력을 가진 계면에 의해 좌우

된다. 매트릭스에 가해진 응력은 섬유와 매트릭스 사이의 계면을 통하여 섬유에 전달된다. 그러므로 아무리 고강도, 고탄성률의 섬유를 사용해도 계면 결합력이 약하면 강화재로 사용한 섬유의 성능이 복합재료에 반영될 수 없다. 한편 계면 결합력이 너무 강하면, 복합재료에서 crack 전파에 대한 저항성이 약해, 복합재료의 파괴인성 (fracture toughness)이 감소될 수 있다<sup>12)</sup>.

탄소섬유(CF)를 보강재로 사용한 탄소섬유 강화 복합재료에서 계면 결합력을 증가시키기 위하여 탄소섬유 표면을 개질하거나 섬유와 매트릭스 사이에 중간층 (interlayer)을 도입하기도 한다. 중간층을 도입하는 방법으로 탄소섬유의 용액코팅<sup>13)</sup>, 그래프트 중합<sup>14)</sup>, 플라즈마 중합<sup>15)</sup>, electropolymerization<sup>16)</sup>, electrodeposition<sup>17)</sup> 등을 들 수 있으며, 카플링제 (coupling agent)<sup>18)</sup>를 도입하기도 한다.

카플링제의 도입은 원래 유리섬유 강화 복합재료에서 silane 카플링제를 중간층으로 도입하여, 카플링제가 유리섬유와 매트릭스물질과 화학결합하여 계면 결합력을 향상시켰으나, 탄소섬유 역시 표면의 저활성과 평활성 때문에 매트릭스 물질과의 계면 결합력이 좋지 못하기 때문에 중간층으로 산화된 탄소섬유와 화학결합이 가능하고, 매트릭스와 같은 물질로서 상용성(compatibility)이 좋은 graft polymer(GP)를 카플링제로 도입하기도 한다. 앞서 저자들은 산화된 탄소섬유에 도입된 극성기(-COOH, -OH 등)와 결합이 가능한 polyacrylamide(PAAm)를 가진 고분자로 매트릭스인 Nylon 6를 줄기 고분자로 한 GP를 원탁중합으로 얻었으며, 이 GP를 물 분산성(water dispersible) GP (WDGP)와 m-크레졸 용해성(m-cresol soluble) GP (CSGP)로 구분하였다.

본 연구에서는 탄소섬유 표면을 산화시켜 탄소섬유 표면에 극성기 (-COOH, -OH 등)를 도입하고, 전보<sup>19)</sup>에서 합성한 물분산성 Nylon 6-g-PAAm(WDGP)와 m-크레졸용해성 Nylon 6-g-PAAm(CSGP)을 탄소섬유 표면에 흡착시켜 화학결합시켰다. GP로 처리된 탄소섬유와 매트릭스인 Nylon 6를 용액 캐스팅법으로 얇은 필름시편을 만들어 계면강도를 측정하고, 아울러 pull-out시험으로 계면 전달강도를 측정하여 그 강성을 비교 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1 탄소섬유의 desizing, 산화 및 분석

1) 탄소섬유는 태광산업에서 생산되는 고강도 type (TZ-307)을 사용하였으며, 표면 처리된 size 제와 불순물을 없애기 위하여 아세톤으로 12시간 속속대 추출하여 80°C에서 진공 건조시켰다. de-size된 탄소섬유는 61% 질산으로 110~120°C에서 10시간 산화시켰다.

2) 산화된 탄소섬유 표면의 극성기(-COOH, -OH 등)의 생성을 알아보기 위하여 MIDAC제의 PRS-INT 189 FT-IR spectrometer를 이용하여 KBr법으로 IR spectrum을 얻었다.

### 2.2 탄소섬유의 GP처리, 화학결합 및 미반응 GP의 제거

WDGP는 물에 분산시켜 50°C에서, CSGP는 m-크레졸에 용해시켜 상온에서 처리하였다.

#### 2.2.1 GP의 처리농도 변화

WDGP, CSGP를 각각 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4% 농도를 변화시켜가면서 산화된 탄소섬유를 20분간 처리하여 40°C에서 진공 건조시켰다. 산화된 탄소섬유 표면의 극성기(-COOH, -OH)와 GP의 -NH<sub>2</sub>를 화학결합시키기 위하여 170°C에서 20분간 열처리하였으며, 미결합 GP를 제거하기 위하여 WDGP는 10분간 증류수에서 끓이고, CSGP는 개미산으로 상온에서 10분간 처리후 건조시켰다.

#### 2.2.2 GP의 처리시간 변화

WDGP, CSGP 모두 농도를 0.2%로 하여 GP의 흡착시간을 5, 10, 20, 30분으로 변화시켜 가면서 산화된 탄소섬유를 처리하여 40°C에서 진공 건조시켰다. 열처리 온도와 미결합 GP의 제거 방법은 1)과 같다.

#### 2.2.3 화학결합 온도 조사

산화된 탄소섬유 표면의 극성기(-COOH, -OH)와 GP의 가지고분자인 PAAm에 있는 -NH<sub>2</sub>기의 화학결합시 적정온도를 알아보기위하여 WDGP, CSGP를 각각 0.2%농도에서 20분간 흡착시킨 탄소섬유를 40°C에서 진공 건조시킨후, 150, 160, 170, 180°C로 변화시켜 가면서 20분간 열처리하였다. 미결합 GP

의 제거방법은 1)과 같다.

### 2.3 시편의 제작

#### 2.3.1 용액 캐스팅 필름 시편

trifluoroethanol<sup>10)</sup>에 나일론 6을 용해시킨후, GP가 처리된 탄소섬유 한울을 직선으로 퍼서 넣어, 두께 0.01mm의 얇은 단섬유 내장필름(single fiber embedded film)을 만들었다.

이 필름을 70°C에서 3시간 진공 건조시켜 용매를 제거하였다. 이 필름은 탄소섬유의 길이방향이 시편의 길이 방향과 직각이 되도록 (탄소섬유 길이방향이 시편의 폭방향이 되도록) 8mm(길이)×7mm(폭) 크기로 잘라 계면강도 시험용 시편으로 사용하였다.

#### 2.3.2 pull-out 시험용 시편

GP를 2의 2)와 같이 처리한 탄소섬유 한울에 Nylon 6를 용융시켜 resin droplet을 형성시켜 계면전단강도 시험용 시편으로 사용하였다. 이때 섬유의 묻힘길이가 50~150μm가 되도록 하였다.

### 2.4 시편의 평가

Autograph (AGS-500D, Shimatsu, Japan)을 이용하여 캐스팅 필름시편은 계면 강도(interfacial strength)를, pull-out 시편은 계면전단강도(interfacial shear strength)를 측정하였다. Crosshead speed는 10mm/min, full scale은 2500g로 하였다. 캐스팅 필름시편의 경우 CF와 Nylon 6의 계면에서 파단된 시료만 택하였으며 10회 측정하여 평균값을 구하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 산화된 CF의 IR분석

61% 질산으로 10시간 산화시킨 탄소섬유(CF)와 미산화CF의 IR spectrum을 Fig. 1에 나타내었다.

산화된 CF에서는  $-C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}$ 의 비대칭 신축진동이 1,634cm<sup>-1</sup> 부근에서, 대칭신축 진동이 1,386cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타났으나, 미산화 CF에서는 각각의 피크가

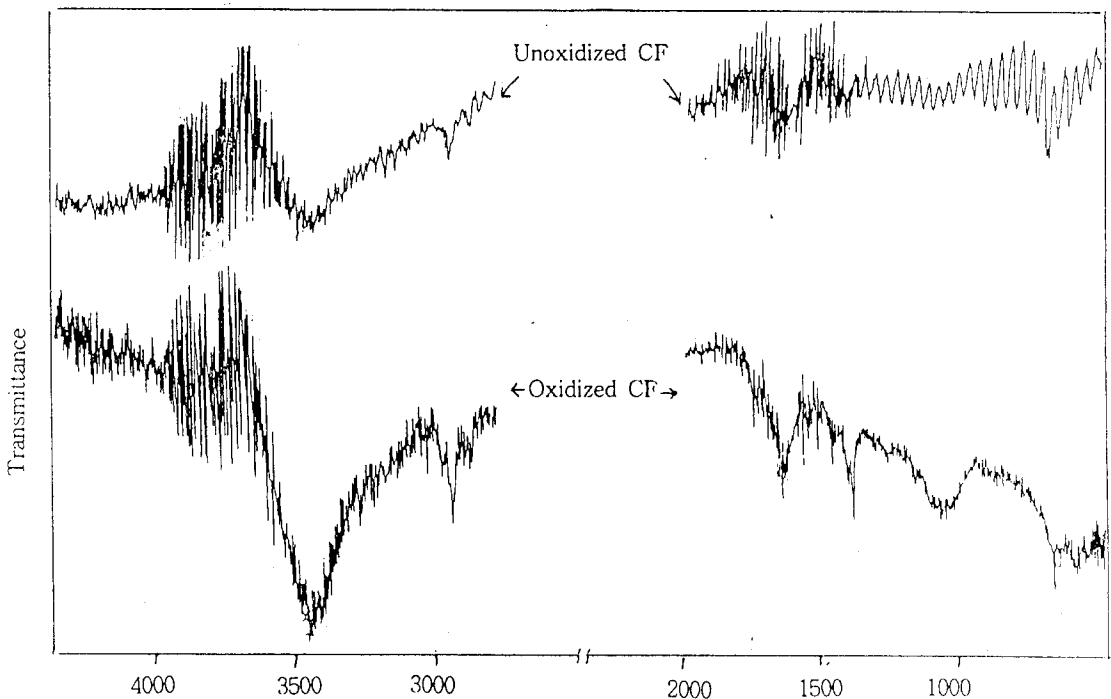


Fig. 1 IR spectra of carbon fiber unoxidized and oxidized by 61% HNO<sub>3</sub> for 10 hours.

확실히 않거나 나타나지 않았으며,  $3,460\text{cm}^{-1}$  근처의 O-H 신축진동이 미산화 CF에서는 broad하게 나타났으나, 산화된 CF에서는 sharp하게 나타난 것으로 보아 카복시기(-COOH)의 생성을 산화된 CF에서 확인할 수 있었다.

$1,073\text{cm}^{-1}$  근처에서의 C-O 신축진동은 미산화 CF에서는 나타나지 않았으며, 산화된 CF에서는 확인할 수 있었으며,  $3,460\text{cm}^{-1}$  부근의 O-H 신축진동으로 미루어 보아 수산기(-OH)의 생성도 확인할 수 있었다.

3.2. 산화된 CF의 계면강도

Fig. 2에 산화된 CF(GP처리없음) 한울을 용액 캐스팅법으로 만든 얇은 필름시편의 계면강도와 pull-out 시험으로 측정된 계면 전단강도를 나타내었다.

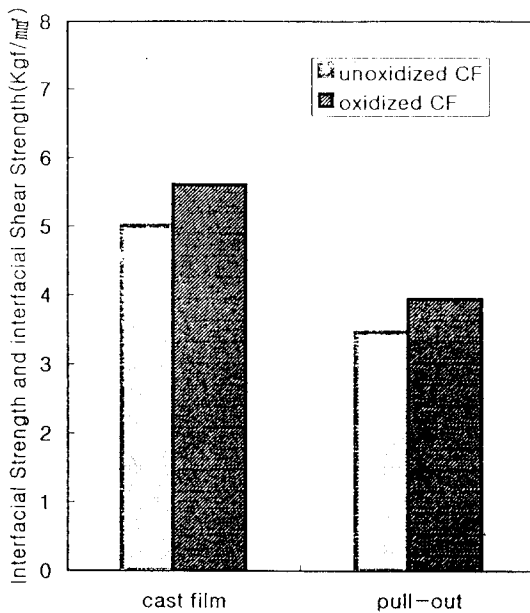


Fig. 2 Interfacial strength(cast film specimens) and Interfacial shear strength (pull-out specimens) of unoxidized and oxidized carbon Fiber.

두 실험 모두 산화된 CF의 계면강도가 미산화(desized) CF보다 다소 큰 값을 나타내었다. 이것은

CF의 산화로 도입된 극성기(-COOH, -OH 등)가 CF상화 나일론6 복합재료에서 계면강도의 증가에 기여함을 알 수 있다. 다만 캐스팅 필름 시편의 값이 pull-out 시험보다 다소 큰 값을 나타낸 것은 시편 제작시 시편의 두께를 가능한 한 얇게 하였으나, 계면에서의 파단(fracture)시 매트릭스 성분의 기여나, 시험법의 차이(계면 결합강도와 계면 전단강도)에 기인한 것으로 생각된다.

3.3. 캐스팅필름 시편의 평가

처리조건을 달리하여 GP로 처리된 탄소섬유 한울을 나일론 6가 용해된 trifluoroethanol 용액에 직선상으로 퍼서 넣어 얇은 탄소섬유 대상 필름(single fiber embedded film)을 만든 후 열처리하여 용매를 제거하고, CF의 길이 방향이 시편의 폭 방향에 오도록 필름시편을 제작하였다. 이때 필름을 가능한 한 얇게 만들어 계면강도 측정시 매트릭스 성분의 영향을 최소화 시켰으며, CF 한울의 직경은 7~8  $\mu\text{m}$ 이며 필름의 두께는 0.01mm로 하였다.

Fig. 3은 WDGP, CSGP를 각각 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4%로 농도를 변화시키 가면서 산화된 CF표면에 처리한 시편의 계면강도를 나타내었다.

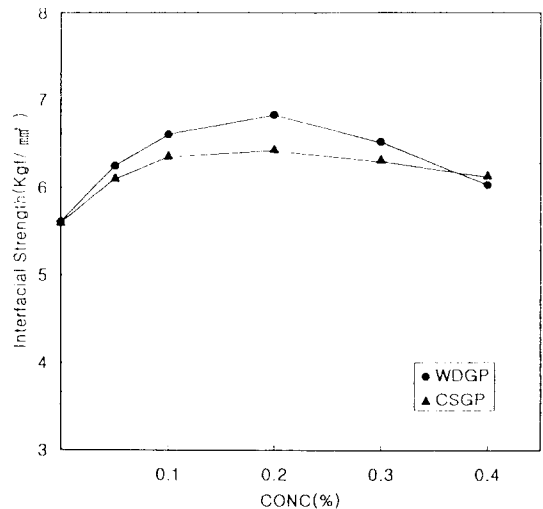


Fig. 3 Relationship between interfacial strength and coupling agent(GP) concentration in carbon fiber/nylon 6 composite.

WDGP로 처리한 CF의 계면강도가 CSGP로 처리한 CF보다 컸으며, 두 GP 모두 0.2% 까지 농도가 증가할수록 계면강도는 증가하였으나, 0.2% 이상의 농도에서는 다소 감소하는 경향을 나타내었다.

WDGP로 처리한 CF의 계면강도가 큰 것은 GP의 가지 고분자인 PAAm의 길이가 길고 양이 많아, PAAm의 길이가 짧고 양이 적은 CSGP보다 CF의 극성기와 결합할 수 있는  $-NH_2$  기가 많아 결합이 용이할 뿐만 아니라, 화학결합한 GP층(중간층)이 두터워 응력이 복합재료에 가해질 경우, 이를 분산시키는 능력이 크기 때문이라고 생각된다. 0.2% 이상의 농도에서 특히 WDGP의 계면강도의 감소가 큰것은 처리농도가 높을수록 GP가 수용액내에서 불안정하여 여러분자들이 aggregate된 형태<sup>1)</sup>로 CF에 다량흡착되어 열처리 후 미반응 GP의 제거가 완전히 되지 않아 불순물로 작용하기 때문으로 생각된다.

WDGP, CSGP의 농도를 각각 0.2%로 하여 산화된 CF에의 흡착시간을 5, 10, 20, 30분으로 변화시켜 처리했을 때 CF와 나일론 6의 계면강도를 Fig.4에 나타내었다.

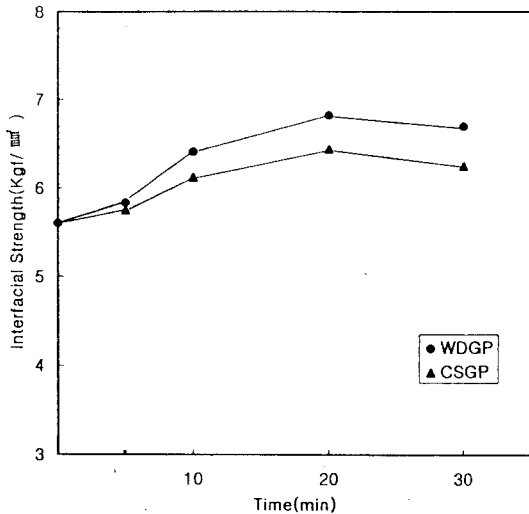


Fig. 4 Relationship between interfacial strength and treatment time of coupling agent in carbon fiber/nylon 6 composite.

WDGP로 처리한 경우가 CSGP로 처리한 경우보다 높은 값을 나타내었으며, 처리시간 5분까지는 계면강도의 증가가 완만하나, 20분까지는 계면강도가 증가하다가 그 후 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 처리시간 5분까지는 GP의 흡착량이 적기 때문에 나타난 현상으로 여겨지며, 20분 이상에서는 GP의 흡착과 탈착이 평형을 이루는 것으로 생각된다.

산화된 CF 표면의 극성기( $-COOH$ ,  $-OH$  등)와 GP의 가지 고분자인 PAAm에 있는  $-NH_2$ 기의 화학결합시 적정온도를 알아보기 위하여 WDGP, CSGP를 각각 0.2% 농도에서 20분간 흡착시킨 CF를 150, 160, 170, 180 $^{\circ}C$ 로 온도를 변화시켜 20분간 열처리하여 계면강도를 측정한 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

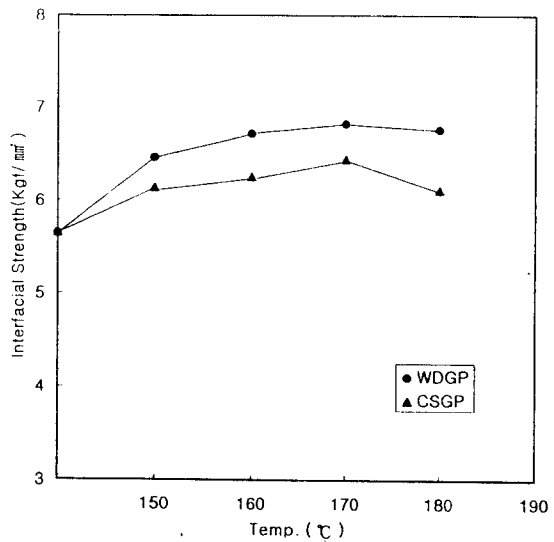


Fig. 5 Relationship between interfacial strength and curing temperature of coupling agent in carbon/nylon 6 composite.

WDGP의 효과가 역시 좋았으며, 170 $^{\circ}C$ 까지 계면강도가 증가하다가 그 이상의 온도에서 다소 저하하였다. 또한 150 $^{\circ}C$  열처리에서도 계면강도가 크게 증가하는 것으로 보아, GP의  $-NH_2$ 기와 산화된 CF의 극성기와의 화학결합에 열처리가 필수적임을 알 수 있다.

### 3.4 pull-out 실험결과

WDGP, CSGP의 농도를 각각 0.2%로 하고, GP의 흡착시간을 각각 5, 10, 20, 30분으로 변화시키 처리한 산화된 탄소섬유 함유에 nylon 6 droplet을 형성시키 시험한 계면전단강도(interfacial shear strength)를 Fig. 6에 나타내었다.

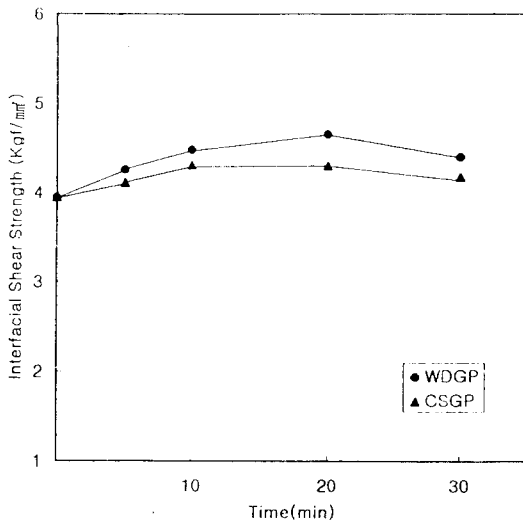


Fig. 6 Relationship between interfacial shear strength and treatment time of coupling agent in carbon fiber/nylon 6 composite.

GP 흡착시간 20분까지는 두 경우 모두 계면 전단강도가 증가하고 있으나, 그 이상의 시간에서는 계면 전단강도가 감소하고 있다. 캐스팅 필름시험에서와 같이 WDGP의 효과가 CSGP보다 좋았으며 그 경향이 같은 것으로 보아 용액 캐스팅법으로 만든 시편도 탄소섬유 내장 필름을 가능한 한 얇게 만든다면 계면강도 측정시 매트릭스의 영향을 최소화시킬 수 있어, 계면 결합력 측정에 문제가 없는 것으로 생각된다.

Fig. 7에 pull-out 시험이 끝난 시편의 광학 현미경 사진을 나타내었다. →는 시험전 nylon 6 droplet이 형성되었던 곳이다.

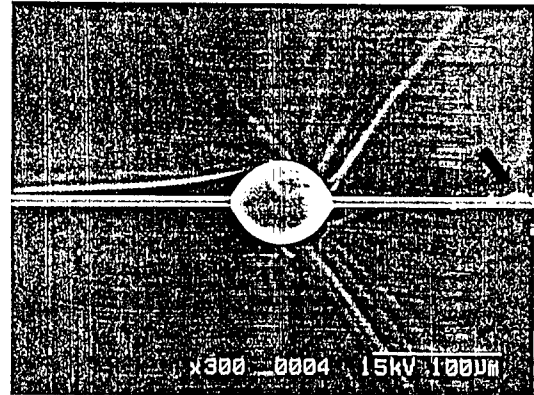


Fig. 7 Pull-out test(→ : position of resin droplet before pull-out test).

## 4. 결 론

탄소섬유/나일론 6 복합재료에서 계면 결합력을 증가시키기 위하여 탄소섬유(CF)표면을 질산으로 산화시켜 극성기(-COOH, -OH 등)를 도입하고, 이들의 생성을 IR 스펙트럼으로 확인하였다. 이들 극성기와 반응이 가능한 물 분산성 Nylon 6-g-polyacrylamide(PAAm)와 m-크레졸 용해성 Nylon 6-g-PAAm을 카플링제로 사용하였다. 각각의 카플링제로 처리된 산화 CF 함유용액 캐스팅법으로 얇은 CF 내장 필름 시편을 만들어 계면강도를 측정하고, pull-out 시험으로 계면 전단강도를 측정하였다.

그라프트 폴리머(GP)를 카플링제로 도입하므로써 계면강도가 상당히 증가하였으며 물분산성 GP의 효과가 m-크레졸 용해성 GP보다 우수하다는 것이 용액 캐스팅 필름 시험시험에서 나타났으며, pull-out 시험에서도 같은 경향을 나타내었다. 또한 산화 CF가 미산화 CF 보다 우수한 계면강도를 나타내었다. 카플링제의 처리 최적조건은 농도 0.2%, GP 흡착 시간 20분, 열처리온도 170°C였다.

## 감사의 글

이 논문은 1995학년도 동아대학교 생활과학연구소 학술연구 조성에 의하여 연구되었습니다.

## 참 고 문 헌

1. J. Spandoukis and R. J. Young, *J. Mater. Sci.*, **19**, 487(1984).
2. L. Dilandro et al., *ibid*, **22**, 1980(1987).
3. S. L. Chuang et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 373(1990).
4. S. Bhama and S. I. Stupp, *Polym. Eng. Sci.*, **30**(10), 603(1990).
5. G. Dagli and N. H. Sung, *Polym. Compos.*, **10**(2), 109(1989).
6. J. O. Iroh et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 1203(1994).
7. R. V. Subramanian et al., *Polym. Compos.*, **7**(4), 201(1986).
8. A. G. Andreopoulos, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 1053(1989).
9. C. H. Park et al., *J. Korean Fiber Soc.*, **32**, 967(1995).
10. Ismat Abu-Isa, *J. Polym. Sci., A-1*, **9**, 199(1971).
11. J. M. H. M. Scheutjens and G. J. Fleer, *J. Phys. Chem.*, **84**, 178(1980).