

전기중합법에 의한 열가소성 수지 탄소섬유 강화 복합재료의 제조와 내방사선성

박민호·김민영·김원호·조원제*

부산대학교 공과대학 화학공학과, *부산대학교 공과대학 고분자공학과
(1997년 2월 15일 접수, 1997년 5월 28일 채택)

Radiation Resistance and Fabrication of Carbon Fiber Reinforced Thermoplastic Composites by Electropolymerization

Minho Park, Minyoung Kim, Wonho Kim, and Wonjei Cho*

Dept. of Chemical Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

*Dept. of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

(Received February 15, 1997, Accepted May 28, 1997)

요 약 : 일정한 전류하에서 내방사선성이 우수한 2-vinylnaphthalene (2-VN)과 methylmethacrylate (MMA)의 전기중합을 탄소 섬유 표면 위에서 실시하였다. 단량체의 용해도 증대를 위해 N,N-dimethylformamide (DMF)를 용매로 사용하고, 질산나트륨을 전해질로 하여 전기중합을 실시하였다. 탄소섬유-2VN/MMA의 프리프레그 제조는 1:1 비율의 공단량체 용액 조성하에서 실시되었다. 본 전기중합 실험에서는 전류 밀도, 공단량체 농도, 전해질 농도와 반응시간에 따라 탄소섬유 표면에서 얻어지는 수율을 열중량분석기 (TGA)로 측정하였다. 600~800 mA/g 전류밀도에서 50 wt%의 최대 수율을 얻을 수 있었으며, 800 mA/g 이상에서는 수율이 급격히 감소하였다. 농도에 따라 수율이 증가하였지만 전해질 농도에는 영향이 없었다. 초기반응시간 약 30분 동안에 20 wt%의 빠른 수율증가가 관찰되었다. 최대 수율을 얻을 수 있는 최적 조건하에서 제조된 프리프레그를 이용하여 탄소섬유 복합재료를 제조하였으며 ^{60}Co γ -ray 조사 전후의 표면형태학적 변화를 통해 내방사선성을 조사하였다.

Abstract : Electropolymerization of 2-vinylnaphthalene (2-VN) and methylmethacrylate (MMA) with high radiation resistance property was conducted on the surfaces of carbon fibers by using a nonaqueous solution of comonomers dissolved in N,N-dimethylformamide containing sodium nitrate as a supporting electrolyte. The fabrication of carbon fiber/2-VN/MMA prepreg was performed electrochemically in 1:1 comonomer solution. Electropolymerization was conducted by changing the current density, initial comonomer concentration, and reaction time. The weight gain on the surface of the carbon fibers was measured by thermogravimetric analyzer (TGA). The highest weight gain of 50 wt% was obtained at 600 mA/g~800 mA/g current density range, but the weight gain was rapidly decreased above 800 mA/g current density. The weight gain was increased with the concentration of comonomer, while the concentration of electrolyte had almost no effect on the weight gain. At 300 mA/g current density, weight gain rate was increased abruptly to the initial 30 minutes of reaction time. After that the rate was decreased due to the generation of gas bubbles. In order to check the effect of coated polymers on the radiation resistance, morphology changes before and after γ -ray irradiation was investigated for the composites.

1. 서 론

열가소성 수지를 이용한 탄소섬유 강화 복합재료(carbon fiber reinforced composites, CFRC)는 열경화성 수지를 사용한 CFRC에 비해 우수한 파괴인성과 높은 파괴변형 특성을 지니고 있다. 열가소성 수지는 열경화성 수지와는 달리 긴 경화시간이 필요하지 않고, 열과 함께 압력을 가하므로써 단시간에 복합재료로 제조될 수 있는 장점으로 인하여 오랫동안 연구되어 왔다[1-5]. 그러나 열가소성 수지의 고점도 및 저용해성으로 인하여 용융 함침법 또는 용액 함침법으로 프리프레그 제조 시 많은 어려움과 제조 비용 상승이 수반된다.

수용성 전기중합법을 이용한 탄소섬유의 코팅은 Subramanian과 Jakubowski[6]에 의해서 최초로 실시되었다. 적당한 조건 하에서 탄소섬유 표면에 연성 피막을 형성시킬 수 있다고 보고하였다[7-8]. J. P. Bell과 그의 공동 연구자들은 탄소섬유 표면에 전기화학적 방법으로 단량체를 얇게 중합시켜 탄소섬유 복합재료의 충격강도를 증가시키는 연구를 하여 왔다[9-11]. 또한, 최근 10여년 간에는 전기중합법을 이용한 탄소섬유 프리프레그 제조 방법을 연구하여 왔는데 이는, 열가소성 수지를 이용한 재래식 방법에 비해 훨씬 다양한 종류의 단량체를 이용하여 고분자 기지재료를 제조할 수 있고, 공정이 간단하며, 저렴한 가격으로 열가소성 탄소섬유 복합재료를 제조할 수 있는 장점이 있다[12-14]. 그 밖의 전기중합법의 장점으로서 전류와 전압을 이용하여 수율을 쉽게 조절할 수 있고, 균일한 고분자층을 얻을 수 있으며, 반응속도를 전류량으로 조절할 수 있고, 탄소섬유와 고분자 층간에 보다 나은 접착력을 얻을 수 있는 장점이 있다. 나프탈렌기를 포함하는 고분자 물질, 특히 poly(2-vinyl naphthalene)(2-VN)은 나프탈렌기의 공명구조로 인하여 전자빔이나 자외선, 방사선 등에 매우 안정한 것으로 알려져 있을 뿐만 아니라[15], 약 130°C[16]의 유리전이온도를 나타내는 것으로 보아 2-VN계 중합체는 높은 내열성과 내방사선성을 가질 것으로 예측된다.

본 연구에서는 중합 후 내방사선성 및 내열성을 나타낼 수 있는 단량체인 2-VN과, 전기중합시 탄소섬유 표면에서 높은 중합수율을 나타낼 수 있는 methylmethacrylate(MMA)를 기지재료용 단량체로 선정하였다. 먼저 순환전류법(cyclic voltammetry)을 이용하여 산화 및 환원 반응이 일어나는 전위차를 확인하고 반응 메커니즘을 확인한 후 단량체, 용매, 전해질 및 공정 변수가 수율에 미치는 영향을 열중량분석기(TGA)를 사용하여 분석하였다. 전기중합된 중합체의 특성 결정은 적외선 스

펙트럼(FT-IR)으로 화학구조를 분석하였고 시차 주사 열량계(DSC)로 유리전이 온도(T_g) 및 용점(T_m)을 결정하였다.

이러한 단량체-용매-전해질 체계 하에서 최대 수율을 얻을 수 있는 조건으로 탄소섬유 표면에 단량체를 전기중합하여 제조된 프리프레그를 여러층으로 적층한 후 hot press를 사용하여 탄소섬유 복합재료를 제조하였다. ^{60}Co γ -ray를 조사한 후 주사전자현미경으로 시편의 표면을 관찰하여 내방사선성을 평가하였다.

2. 실 험

2.1. 시 약

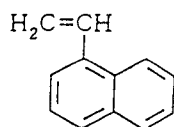
2-VN과 MMA는 미국 Aldrich Chemical Company, Inc.의 시약을 사용하였으며, 단량체에 함유된 중합금지제(hydroquinone)를 제거하기 위해 Aldrich사의 inhibitor remover disposable column을 사용하였다. 단량체의 화학구조는 Fig. 1에 나타내었다. 전해질로서는 질산 나트륨을 사용하였고, 2-VN과 MMA는 물에 대한 용해도가 없으므로, 단량체가 용해될 수 있고 전해질과 조화를 이루는 DMF를 용매로 사용하였다.

2.2. Cyclic Voltammetry

순환전압전류법은 단량체-용매-전해질 체계에서 전류가 흐를 때 일어나는 화학종들의 환원 전위차를 측정하는데 이용되었으며 반응이 일어나는 초기 메커니즘을 결정하기 위해 사용되었다. 순환전압전류법은 작업전극에서 일어나는 전기화학적 반응에 대한 정보를 얻을 수 있는 유용한 방법[17]으로서 일정한 전위차 범위를 설정하여 전위주사시켰을 때 발생하는 전류를 X-Y 기록계에 기록하였다. 만일 화학종들의 산화/환원이 일어난다면 정해진 전위차 범위내에서 전류 피크도 재현될 것이다[17].

선정된 M-S-E system (2-VN/MMA comonomer-DMF- NaNO_3)의 작업전극 전압을 측정하기 위해 포화 칼로멜 전극(saturated calomel electrode, SCE)으로 기준전극을 설치하였다. 음극 주사 속도는 100 mV/sec로 하였다. 용매는 DMF를 선정하였고, 약전해질인 tetrabutylammonium chloride(TBAC)를 전해질로 사용하였다. 작업전극은 탄소섬유 재질과 유사한 탄소전극을 선정하였으며, 상대전극은 전도성이 우수한 백금전극을 사용하였다. 이상의 주어진 조건 하에서 DMF, TBAC, NaNO_3 , 2-VN, MMA 각각에 대한 순환전압전류 실험을 통해 전기화학적 반응을 조사하였다.

2-Vinyl Naphthalene



Methyl Methacrylate

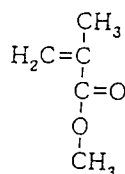


Fig. 1. Chemical structures of 2-vinylnaphthalene and methylmethacrylate.

2.3. 전기중합

섬유는 태광산업(주)의 12K(TZ-307) 다발을 사용하였다. 알루미늄 재질의 H형 틀(5×8 cm)에 탄소섬유를 감아서 작업 전극화하였다. 상대전극은 내부식성이 좋은 dimensional stable anode(TIR-2000 DSA[®])를 50×120×1 mm 크기로 작업전극 양쪽에 설치하였다. 전기중합용 전지는 Fig. 2에서 알 수 있는 바와 같이, 세 부분으로 나누어져 있으며, 용액 속에 용해된 산소나 생성된 폴리머의 이동방지를 위하여 다공성 분리막을 설치하였다.

우선 폴라로그래피를 조사하여 본 전지의 전압과 전류의 관계를 이해한 다음, 실온에서 일정 농도의 공단량체(0.1 M 2-VN/0.1 M MMA) 혼합물을 제조하고, 전류 밀도를 0.1~1 A/g로 변화시키면서 수율을 조사하였다. 또한, 공단량체 농도(0.05, 0.1, 0.2, 0.4 mol/L)에 따른 수율을 조사하였으며, 반응 시간과 전해질 농도(0.05 N, 0.1 N, 0.2 N, 0.4 N, 0.8 N)에 따른 수율의 변화량을 조사하였다.

수율은 Shimadzu사의 Thermogravimetric Analyzer 50I(TGA)를 사용하여 시료를 700℃까지 승온시켜 부착된 고분자를 제거한 후의 무게감소비를 측정하여 부착된 고분자량을 탄소섬유의 무게로 나눈 값을 수율로 하였다. 전원 공급 장치는 EG & G Princeton Applied Research사의 potentiostat (Model 362)를 사용하였다.

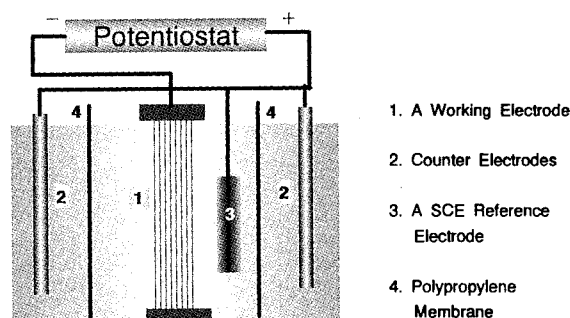


Fig. 2. Sketch of cell arrangement for studying parameters.

3. 특성 결정

3.1. 화학구조 확인

2-VN과 MMA 단량체가 중합되고 난 후 나타낼 수 있는 화학구조 변화를 FT-IR spectroscopy (Nicolet Impact 4000)로 측정하였으며, KBr을 이용하여 시료를 제조하여 측정하였다.

3.2. 열분해 온도

열중량 분석기를 사용하여 열적 안정성을 조사하였다. 시료 10~15 mg 정도를 백금 팬에 넣고, 승온 속도 20℃/min으로 질소분위기(10 cc/min)하에서 700℃까지 승온시켜 열분해 온도를 측정하였다.

3.3. 열적 성질

Seiko사의 DSC220C를 이용하여 승온속도 20℃/min, 300℃까지 scanning하여 얻은 thermogram에서 mid-point 방법으로 중합된 고분자의 유리전이 온도(T_g)와 용융 온도(T_m)를 측정하였다.

3.4. 내방사선성 조사

탄소섬유 표면에 형성된 고분자를 ⁶⁰Co γ 선에 노출시켜 방사선 조사시간에 따른 시편의 표면 형태학적 변화를 주사전자현미경으로 관찰하였다. 조사량 5 M-rad과 10 M-rad의 γ 선을 시편에 조사하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. Cyclic voltammetry 결과

본 실험에서의 M-S-E system인 비수용성 계의 공단량체(0.1 M 2-VN/0.1 M MMA)와 0.2 N 질산나트륨의 CV 측정결과를 Fig. 3에 나타내었다. 전위차 범위를

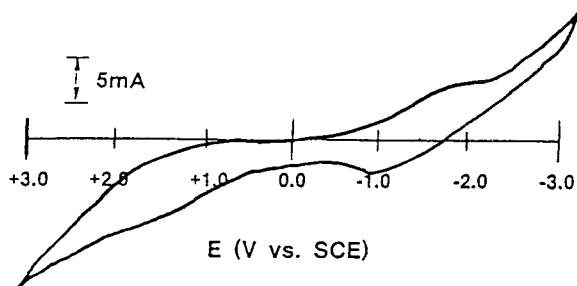
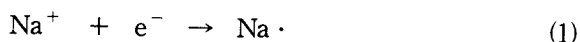


Fig. 3. Representative Cyclic voltammogram in a non-aqueous system ; N,N-dimethylformamide + comonomer(0.1 M 2-VN/0.1 M MMA) + 0.2 N NaNO₃

+3.0 V에서 -3.0V까지 설정하고, 전압을 주사시켰을 때 약 -0.8V에서 초기 반응이 일어났다. 그 후 약 -1.5V에서 강한 전류가 발생됨을 알 수 있었다. 특히 질산나트륨의 경우, DMF 용액 하에서, -1.55V에서 환원 피크를 나타낸다고 B. L. Funt[18] 등에 의해 보고된 바도 있다. 약 -2.3V 이상에서는 보다 더 큰 전류 피크가 형성됨을 알 수 있었다. 이상의 2단계 전류 변화를 고려해 볼 때, 두 가지 전기화학 반응이 일어난다고 예측할 수 있다.

Fig. 4에 비수용성 계에서 각각의 성분 에 대한 환원 준위를 조사한 CV diagram을 나타내었다. DMF 용매에 약전해질인 TBAC (0.05 M)를 첨가한 후 0.05 N, 0.2 N, 0.4 N의 질산나트륨의 CV 결과를 (b)-(d)에, 단량체에 대한 CV결과를 (e), (f)에, 단량체와 질산나트륨이 모두 존재할 경우에 대한 CV결과를 (g), (h)에 나타내었다.

물은 전해질 농도인 0.05 N NaNO₃에서는 약하고 완만한 피크가 형성되었으나, 전해질 농도가 증가할수록 보다 강한 환원 피크가 얻어졌다. 이는 전해질인 질산나트륨이 전기분해되는 전위차이 낮아서 질산나트륨이 고농도일수록 나트륨 이온이 다량으로 존재하기 때문이다. 따라서 (1)식과 같이 다량의 활성종이 생성되어 높은 전류가 생성됨을 알 수 있었다



Funt등 [19] 은 DMF 용액하에서 여러가지 종류의 지지 전해질을 이용하여 양이온의 반과전위를 측정 한 결과, -1.55V 이하 영역에서는 고분자 형성이 잘 되지 않는다고 보고하였다. 즉, 단량체가 첨가된 경우에도 background의 산화·환원 피크와 비슷하게 형성되었기 때문에 단량체에 의해 뚜렷한 전기화학적 반응을 관찰할 수 없었다.

이상의 CV 결과에서, 환원 피크의 생성은 단량체의 영향보다 질산나트륨의 영향이 크다는 것을 알 수 있으며, 전해질로 쓰인 질산나트륨의 농도가 증가됨에 따라 강한 환원 peak가 발생함을 알 수 있었다.

4.2. Polarography study

본 연구에서 사용된 음극 작업 전지 내에서 지지전해질의 농도를 변화시켰을 때 얻게 되는 전압-전류의 폴라로그래프 곡선을 Fig. 5에 나타내었다. 본 그래프에서는 지지전해질로 사용된 질산나트륨의 전기분해반응으로 생성된 나트륨 이온 환원이 주된 전기 화학반응임을 알 수 있었다. 일정한 전류가 흐를 때, 지지전해질의 농도가 높을수록 전지 안의 전위차(SCE와 potential 차이)가 감소한다는 것을 알 수 있다. 0.2 N, 0.4 N NaNO₃ 경우에는 -0.8V 에서부터 전기 분해되기 시작하며, 앞에서 언급한 CV 결과인 Fig. 4와 유사함을 알 수 있다. -0.8V 이상에서는 전류와 전압이 비례적으로 증가하였다. 전해질의 농도가 높을수록 다량의 활성종이 존재[20]하기 때문에 같은 전위차에서 비례적으로 전류가 증가하는 것을 알 수 있다.

Fig. 6은 탄소섬유 표면에서 전기중합을 실시할 때의 폴라로그래피를 나타낸 것이다. 공단량체가 없을 경우에는 -1.2V 근처에서 전류가 급격히 상승하는 것도 볼 수 있었지만, 공단량체가 존재할 경우에는 -2.8V(과전압) 부근에서 전류가 급격히 상승되는 것을 알 수 있었다. 이것은 과전압 영역까지는 섬유 표면과 SCE 사이에 존재하는 공단량체가 먼저 흡착되어 섬유 표면에 대한 전기적 저항이 증가되고, 과전압 이상의 영역에서는 흡착된 공단량체들의 라디칼이 형성되어 연쇄적으로 중합이 시작되면서 전류가 상승되는 것으로 판단되어진다. G. Pistoia [21] 등은 MMA로 전기중합을 실시할 때, 수소과전압(η_{H_2})이하에서 MMA가 음극 표면에 흡착되었으며, 그 이상에서는 고분자가 형성되는 구간으로 판단하였다. η_{H_2} 까지의 전위차 증가는 음극 작업 전기중합 반응에 유리하다고 보고하였다.

4.3. 전류 밀도 변화에 따른 영향

공단량체 농도 비를 1:1로 하였고, 전류 밀도를 1 A/g까지 변화시켰을 때 반응시간에 따른 수율을 측정하여 Fig. 7에 나타내었다. 100 mA/g의 전류밀도 이하에서는 수율이 낮았으며, 800 mA/g까지는 전류 밀도에 따라 증가함을 보였다. 그러나 800 mA/g 이상에서는 수율의 급격한 감소를 보였다. 100 mA/g 이하의 낮은 전류 밀도에서는 반응성이 다소 느린 DMF용매[22]의 영향으로

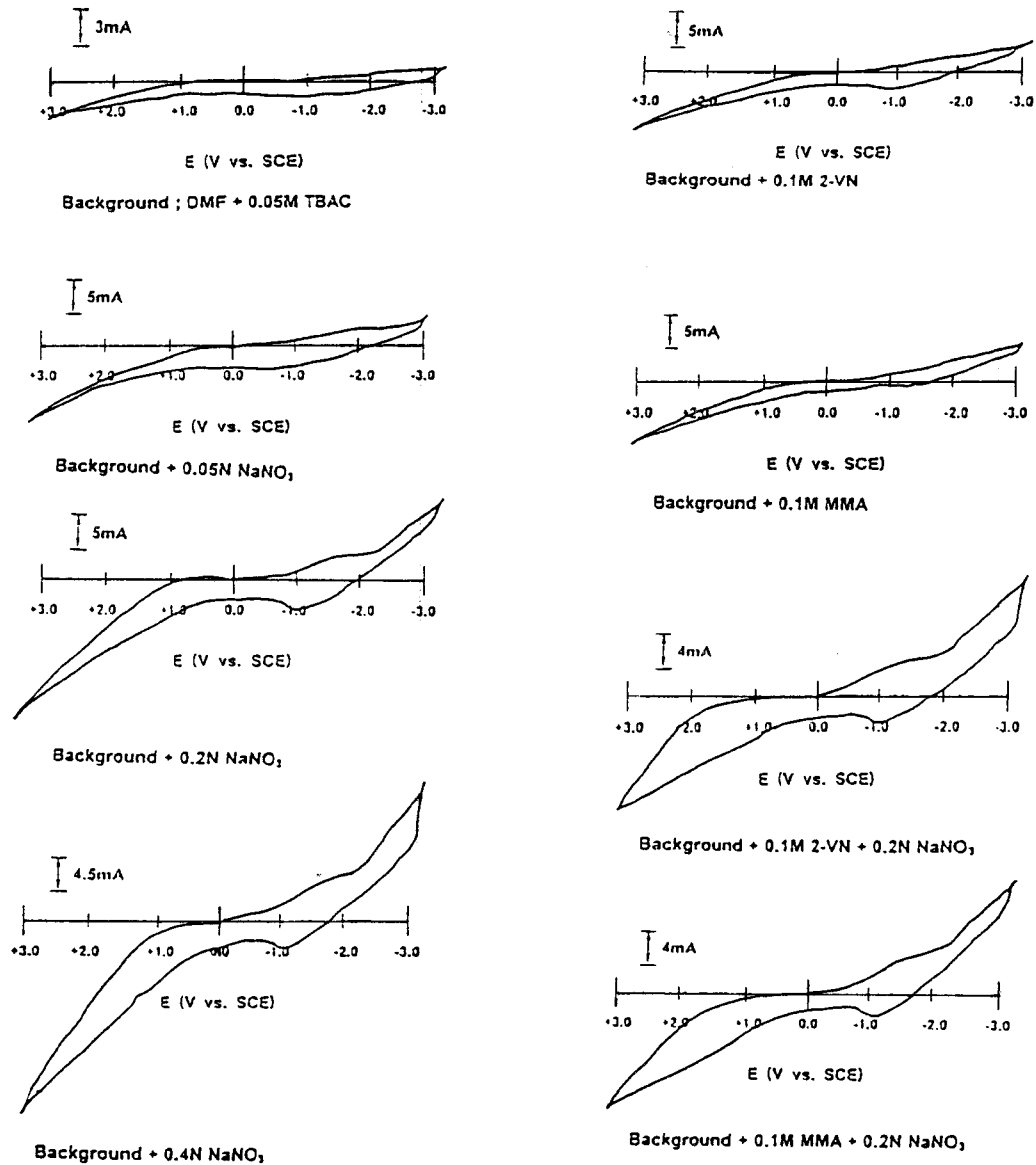
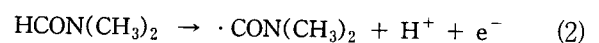
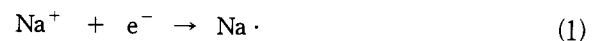


Fig. 4. Cyclic voltammogram in the various nonaqueous systems.

- a) Background Solution ; DMF+0.05 M TBAC
 b) Background + 0.05 N NaNO₃
 c) Background + 0.2 N NaNO₃
 d) Background + 0.4 N NaNO₃
 e) Background + 0.1 M 2-VN
 f) Background + 0.1 M MMA
 g) Background + 0.1 M 2-VN + 0.2 N NaNO₃
 h) Background + 0.1 M MMA + 0.2 N NaNO₃

탄소섬유 표면에 활성종이 적게 존재함으로써 낮은 수율을 나타내었다고 추정된다. 800 mA/g까지는 전류밀도가 증가함에 따라 수율이 증가되었으며, 최고 50 wt%까지 증진됨을 알 수 있다. 반응(3), (4)와 같이 용매에서 생성된 수소 라디칼의 증가는 단량체 라디칼의 생성을 증가시켜 높은 수율을 나타낸 것으로 추정된다. 800 mA/g 이상에서는 급격히 감소된 수율을 나타내었는데, 이것은 수소 라디칼끼리의 결합으로 인하여 다량의 수소가 발생되고, 이때 생성된 기포가 코팅층 형성에 방해

가 되기 때문에 수율이 감소된 것으로 판단되어진다.



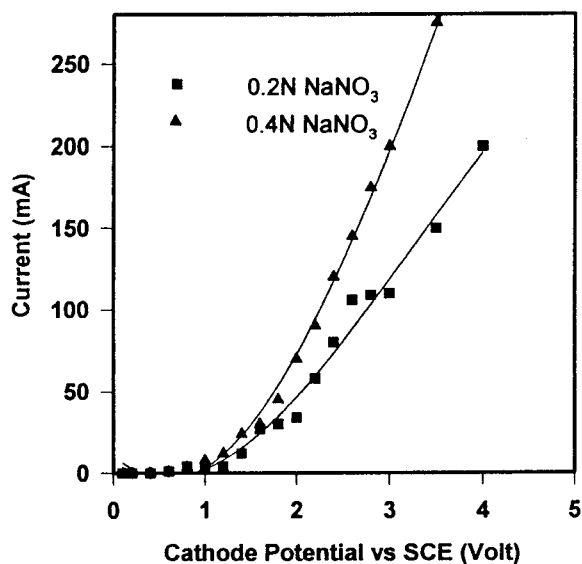


Fig. 5. A polarography study of different concentrations of supporting electrolyte.

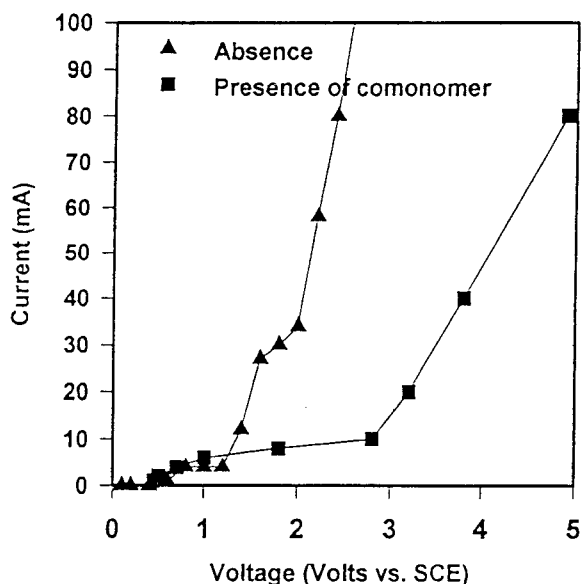


Fig. 6. Polarization curves in the absence and in the presence of comonomers (0.1 M 2-VN/0.1 M MMA).

반응 전 용액의 pH는 12였으며 반응 30분 후 pH는 6.5 정도로 낮아져 산도가 증가함을 확인하였다. 따라서 (2)식과 같은 반응이 진행된다고 추정할 수 있으며, (4)식과 같이 수소 라디칼과 주위의 단량체가 반응하여 연쇄적으로 중합하게 된다. 그러나 반응 (4)와 (5)가 경쟁적으로 일어나게 되는데, 반응 (5)가 주반응이라면, 단량

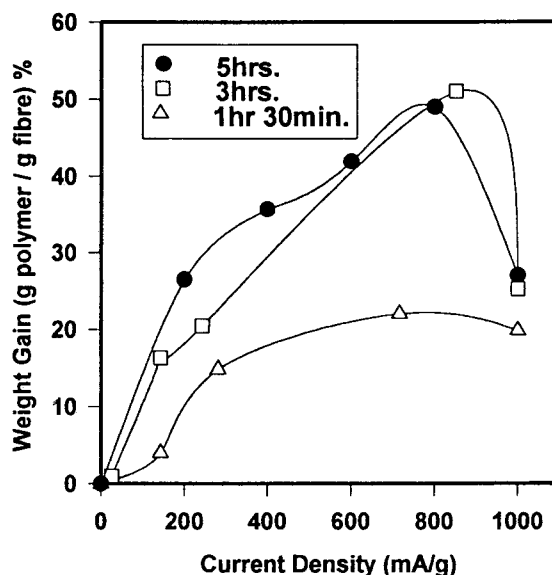


Fig. 7. Weight gain on the bare carbon fiber in 50:50 volume ratio comonomer solution.

체가 탄소섬유로 확산하여 접근하는데 큰 저항이 생기며 탄소섬유 표면에 축적되는 고분자의 양이 적어짐을 알 수 있다.

W. Kim[20]과 M. Albeck[22] 등도 높은 전류를 가했을 경우 발생하는 수소기포의 영향 때문에 활성종들이 중합 반응에 관여하지 못하고 오히려 기체 생성에 많이 쓰이게 되어 전하율이 떨어진다고 보고하였다.

4.4. 공단량체 농도에 대한 영향

공단량체의 농도를 변화시키면서 800 mA/g, 600 mA/g, 300 mA/g 각각의 전류 밀도에 대하여 3시간의 반응 후 형성된 수율 조사 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 농도가 증가함에 따라 수율 역시 증가하는 양상을 띄고 있음을 알 수 있었다. 그러나 800 mA/g 전류밀도에서의 0.1 M ~0.4 M 농도구간에서는 농도증가에 따른 수율증가가 완만하였다. 이것은 높은 전류밀도 하에서의 발생 기포 증가 때문이라고 추정된다. 그러나 공단량체의 농도에 따라 점진적으로 증가함을 알 수 있었다.

4.5. 전해질농도에 따른 영향

0.1 M 2-VN/0.1 M MMA의 농도 하에서 전해질 농도 변화에 따른 수율을 조사하였다. Fig. 9에서 볼 수 있듯이 수율은 전해질 농도에 따라서 크게 변화하지 않고 있으며 거의 40% 수율을 나타내었다. 이 실험에서 알 수 있는 것은 적은 양의 전해질로도 충분한 양의 수소 이온을 생성시킬 수 있기 때문에 전해질 농도에 대

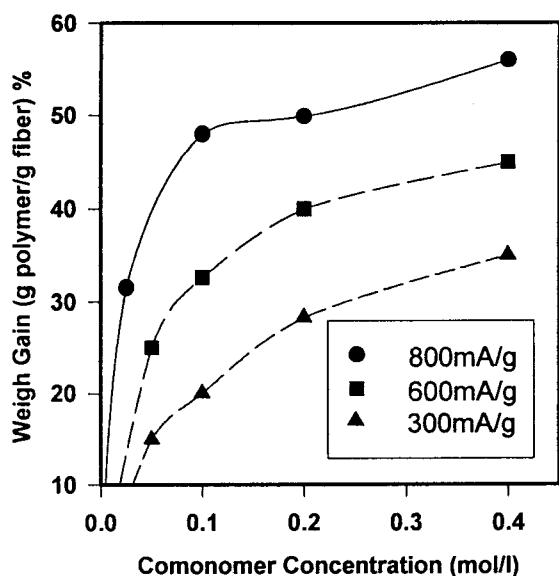


Fig. 8. Weight gain as a function of comonomer concentration at 800 mA/g, 600 mA/g, 300 mA/g current density, for 3 hours electrolysis.

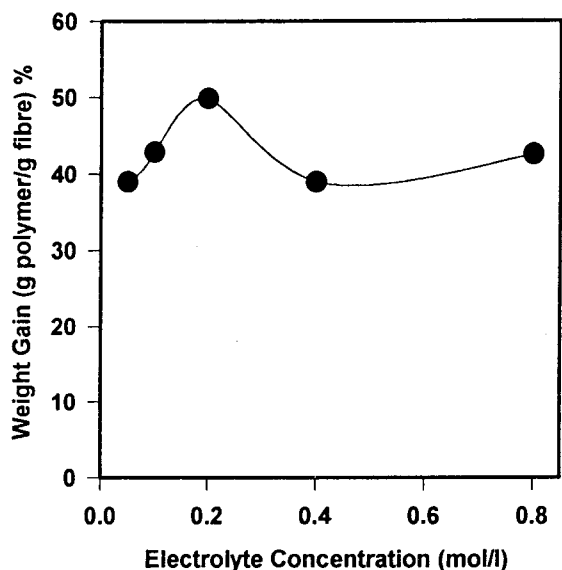


Fig. 9. Weight gain as a function of electrolyte (NaNO_3) concentration at 800 mA/g current density, for 3 hours electrolysis. The comonomer solution concentration is 0.1 M 2-VN/0.1 M MMA.

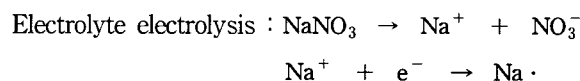
한 수율의 영향은 거의 없음을 알 수 있었다. 그러나 전해질 농도를 증가시킴으로써 전지 내부의 전위차를 크게 줄일 수 있기 때문에 부반응들을 줄일 수 있어 유리한 점[23]이 있다.

4.6. 반응시간에 대한 영향

0.1 M 2-VN/0.1 M MMA의 공단량체 농도와 300 mA/g 전류밀도하에서 반응시간에 따른 수율의 변화를 Fig. 10에 나타내었다. Gas bubble 효과를 줄이기 위해 300mA/g의 전류 밀도 하에서 반응시간 1~360 min 동안의 수율을 측정해 보았는데, DMF solution 하에서는 반응이 느리게 진행됨을 알 수 있었다. 초기 반응시간 0~30 min 구간에서는 전체 수율의 1/2에 해당하는 20%의 수율을 얻음을 알 수 있었다. 높은 전류 밀도에서는 보다 높은 수율을, 낮은 전류밀도에서는 적은 수율을 얻을 것으로 예상된다. 반응시간 50 min에서는 지나친 기포 생성 때문에 수율이 약간 감소되었으나 그 이후에는 단량체가 carbon fiber로 접근할 수 있는 시간이 오래 확보되어 수율이 반응시간에 따라 조금씩 증가됨을 알 수 있었다.

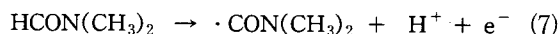
4.7. 전기중합 Mechanism

공정변수 조사를 통하여 음극인 탄소섬유 표면에서 2-VN과 MMA의 전기 중합이 일어나는 것을 확인하였다. CV 측정을 통해 나트륨 이온의 환원 준위가 다른 화학종들의 환원준위보다 낮음을 알 수 있었다. 전류를 가해주면 전해질의 전기분해 반응이 다음과 같이 일어남을 알 수 있다.

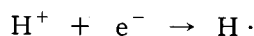


환원피크가 -1.5V까지 상승하였고, 그 후로는 완만한 환원피크 영역이 나타났으며, -2.2V부터 다시 전류가 상승됨을 관찰하였다. 두 번째 전류 피크는 용매가 전기분해되는 것으로 판단되었다. 두 가지 반응이 동시에 -3V 이내에서 관찰되었으므로 반응 (7)~(9)와 같은 mechanism을 추정할 수 있다. 즉, 앞의 4.1절에서 언급하였듯이 -1.5V에서 나트륨 이온의 환원 반응이 일어났으며, -2.3V에서 용매 해리에 의한 수소 라디칼이 생성됨을 알 수 있었다.

At the Anode :



At the Cathode :



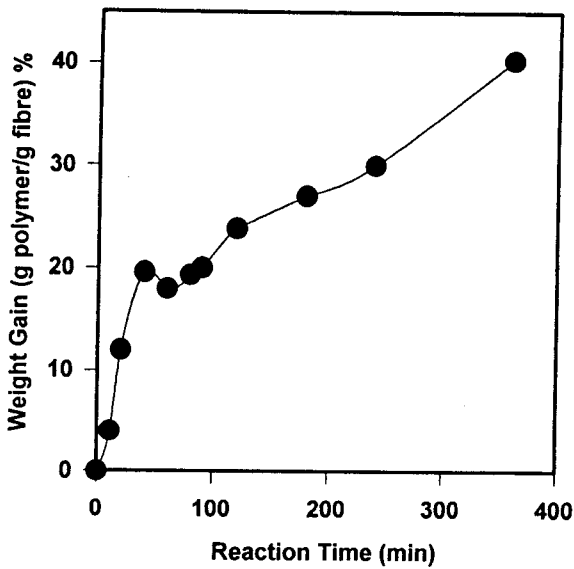
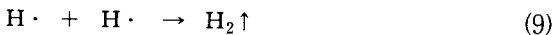
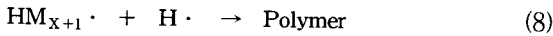


Fig. 10. Weight gain as a function of reaction time at 300 mA/g current density. The comonomer solution concentration is 0.1 M 2-VN/0.1 M MMA.



높은 전류밀도에서는 수소라디칼 간의 반응이 주된 반응이므로 반응 (9)와 같이 수소기포 생성 효과가 커서 탄소섬유 표면에까지 단량체가 확산되기 어렵다. 그 이유는 단량체와의 반응보다 수소라디칼 간의 반응이 빠르기 때문이다.

Albeck[24] 등도 높은 H⁺ 농도에서, 전해질 분해로 인한 Li 라디칼과 단량체 사이의 자유라디칼 반응보다는 수소자유라디칼 반응이 더욱 빠르기 때문에 전하율이 낮아진다고 보고하였다.

4.8. 중합체의 확인

FT-IR spectroscopy를 이용하여 탄소섬유 표면에 생성된 PMMA와 P2-VN의 관능기를 조사하였다. ARXPS spectra 분석에 의하면 탄소섬유 표면에는 -C-OH, -C=O, -COOH, 그리고 소량의 -CO₃ 등 다수의 극성 관능기가 존재[25]하기 때문에 용매와의 젖음성이 좋음을 알 수 있으며, 탄소섬유 표면의 흡착이 용이하게 됨으로 고분자 지지재료와 쉽게 화학반응이 일어난다.

Fig. 11은 단량체인 2-VN, MMA의 FTIR Spectra와 전기중합 후의 P2-VN, PMMA의 FT-IR Spectra를 비교하여 도시하였다. 2-VN의 경우, 비닐 관능기의 =CH₂

신축피크가 3090 cm⁻¹에서 보였으며, =CH 신축피크가 2980 cm⁻¹에서 나타나, 비닐기의 피크가 두드러짐을 알 수 있었다. 전기 중합 후에는 P2-VN의 경우, =CH₂, =CH의 피크가 현저히 사라지면서 지방족기인 -CH₂₋ 피크가 2830 cm⁻¹에서 나타나므로 반응할 때 비닐기의 π 결합이 끊어진 것으로 판단되어진다. MMA는 3096 cm⁻¹에서의 =CH₂ 피크가 보였으나, PMMA 경우에는 =CH₂ 피크가 보이지 않아 =CH₂의 π 결합이 완전히 사라졌음을 알 수 있다.

이상의 결과로 볼 때, 전류를 흘려 보냄으로써 단량체가 지닌 비닐기의 π 결합이 끊어지면서 라디칼이 형성되고, 연쇄적으로 주변의 단량체와 반응하여 중합이 이루어진 것으로 생각된다.

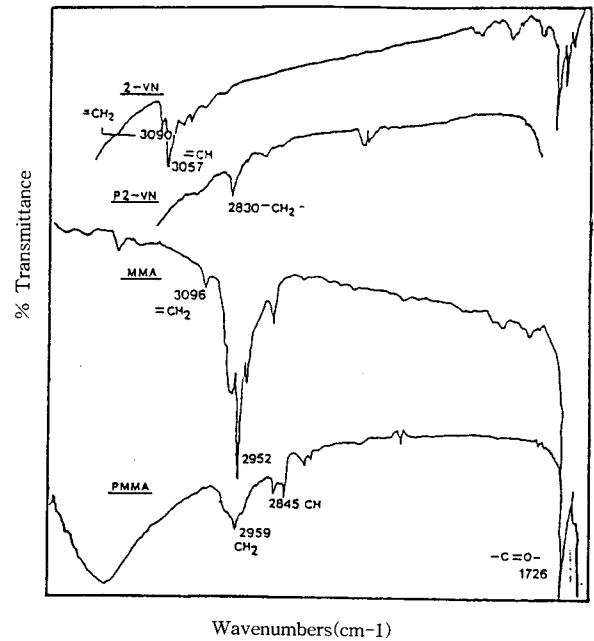


Fig. 11. FTIR spectra of 2-VN, MMA and P2-VN, PMMA homopolymers prepared by electro-polymerization.

4.9. 내열성 측정 및 DSC 결과

열중량 분석으로서 전기중합 후 P2-VN과 PMMA의 초기 열분해 온도를 조사하였다. 질소 분위기에서 700℃ 까지 온도를 상승시킬 때의 열분해 온도와 무게 감소율 (%)을 측정하여 Table 1에 나타내었다.

M-S-E system에서 탄소섬유 표면에 중합된 P2-VN과 PMMA의 DSC 분석결과를 Table 2.에 나타내었다. 300℃까지 온도를 상승시켰을 때, 2-VN은 약 180℃부근에 분자간 사슬 운동이 시작되어 약간의 전이 영역이

Table 1. Decomposition Temperature and Percent Weight Residue of Electropolymerized Products

Samples	Initial Decomposition Temperature (°C)	Weight Residue at 450°C(%)	Weight Residue at 700°C(%)
poly (2-vinylnaphthalene)	300	0	0
poly (methylmethacrylate)	250	10	less than 0.5

Table 2. Glass Transition Temperature(T_g) and Melting Temperature(T_m) of Electropolymerized Products

Sample	Feed(mol/l)	T_g	T_m
poly(2-vinylnaphthalene)	0.1	180	250
poly(methylmethacrylate)	0.1	105	140

보이고, 약 250°C 부근에서 점성 흐름이 발생하는 용점이 측정되었다. 기존 화학 중합에 의한 2-VN의 T_g 나 T_m [16]보다 높게 측정되었으나, 전기중합시 분자 사슬간의 가교 효과 때문에 T_g 나 T_m 이 높게[26] 나타난 것으로 추정된다. PMMA는 약 140°C 부근에서 T_m 이 형성되었으며 T_g 는 약 105°C 부근에 나타났다. 보통 MMA는 무정형 고분자로서 T_m 이 관찰되지 않으나, 본 연구에서는 T_m 이 관찰되었다. 일반적으로 syndiotactic이나 isotactic의 입체배열을 이룰 때 결정을 형성하므로 T_m 이 존재할 수 있다. 이러한 관점에서 볼 때, 본 실험 방법을 이용하여 얻은 PMMA의 결정 형성을 추정할 수 있었다. 그러나 P2-VN/PMMA의 경우, copolymer형성이 어려웠으며, P2-VN과 PMMA의 T_g 와 T_m 이 그대로 관찰되었다.

4.10. 표면형태 조사 결과

탄소섬유 표면에 전기 중합된 고분자의 표면 형태학을 조사하기 위하여 주사 전자 현미경(SEM)를 이용하였다. Fig. 12는 코팅되지 않은 탄소섬유와 P2-VN, PMMA가 코팅된 탄소섬유 표면의 형태를 비교 관찰한 것이다. PMMA가 코팅된 경우 탄소섬유에 부드럽게 코팅되어 있는 것을 관찰할 수 있었으며, P2-VN의 경우에는 분말형태로 덮여진 것을 관찰할 수 있었다.

Fig. 13은 전류밀도를 50 mA/g~800 mA/g까지 변화시켰을 때의 탄소섬유 표면에 도포된 공단량체의 표면 형태를 보여주고 있다. 전류 밀도가 50 mA/g일 때는 탄

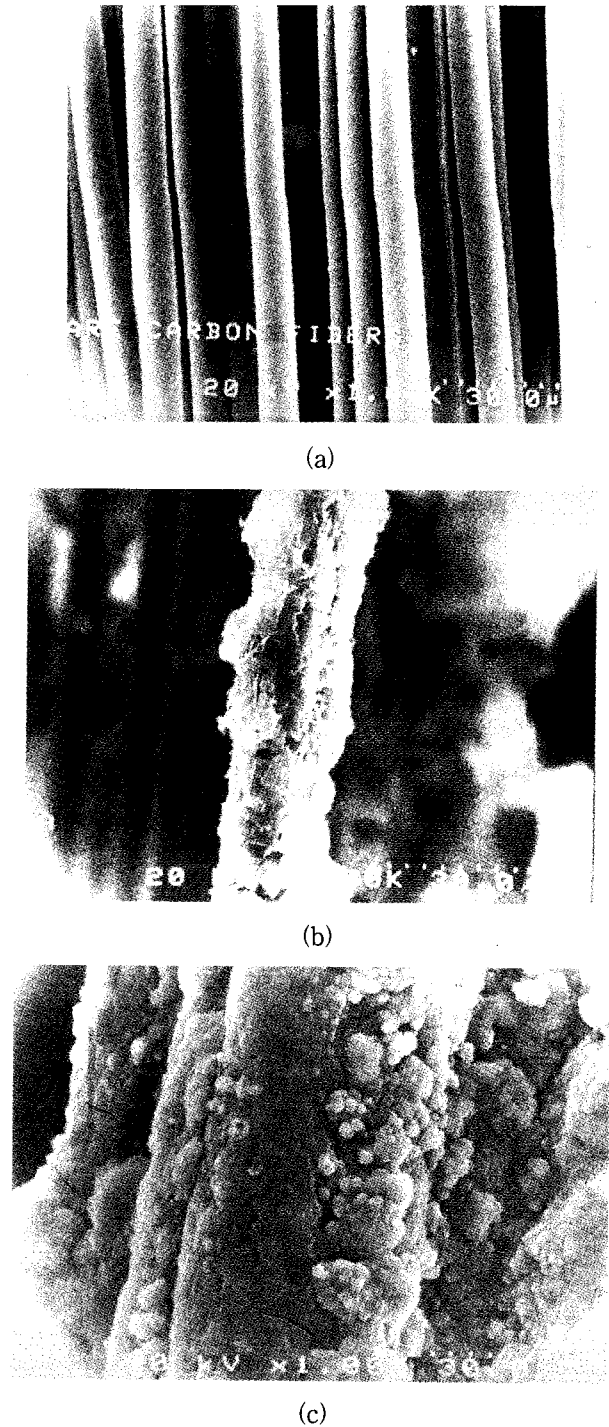
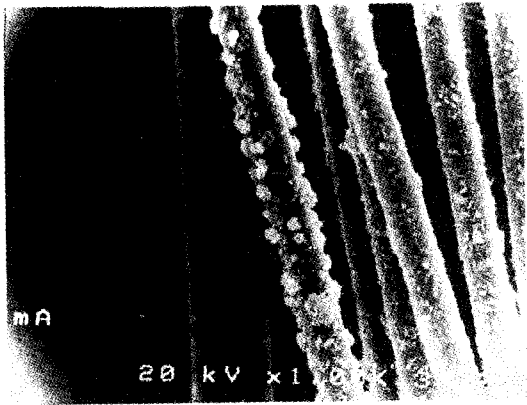
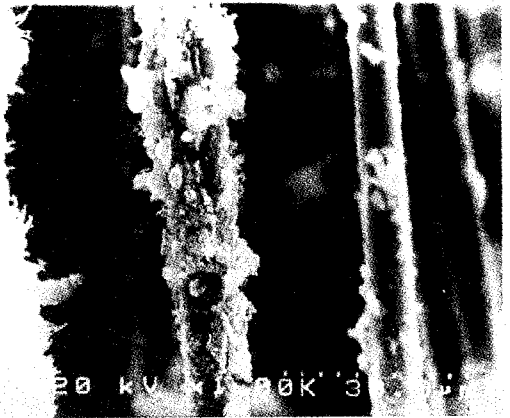


Fig. 12. SEM micrographs of electropolymerized fibers; (a) untreated carbon fibers, (b) MMA coated fibers, (c) 2-VN coated fibers.

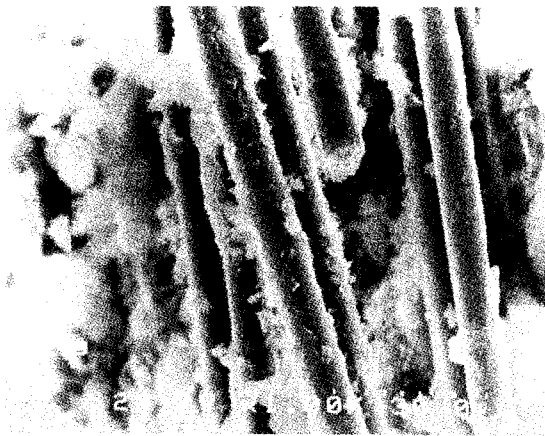
소섬유 표면에 미세하게 결정을 이루며 붙어 있는 모습을 볼 수 있지만, 200 mA/g, 400 mA/g의 경우는 전류 밀도에 비례하여 많은 고분자가 형성된 것을 관찰할 수 있었다. 특히, 앞에서 언급된 공정 변수 연구 결과에서 가



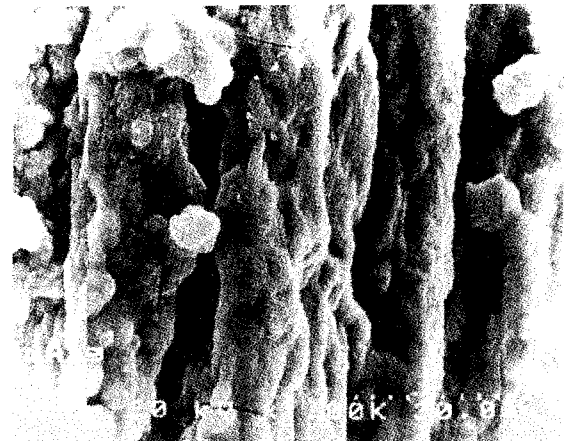
50 mA Current Density



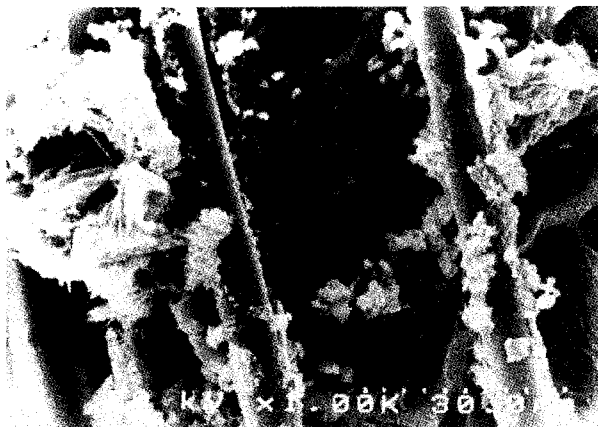
200 mA Current Density



400 mA Current Density



600 mA Current Density



800 mA Current Density

Fig. 13. SEM micrographs of comonomer electropolymerized fibers at the various current density.

장 높은 수율을 나타내었던 구간인 전류밀도 600 mA/g의 경우 섬유 표면이 보이지 않고 고분자로 완전히 도포된 모습을 볼 수 있었다. 800 mA/g의 고전류 밀도에

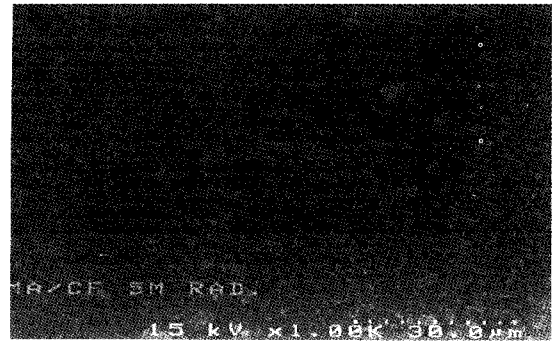
서는 기포 발생 효과 때문에 부착된 고분자가 일부 떨어져 나가 표면이 노출된 탄소섬유가 보였으며 탄소섬유 표면에 국부적으로 큰 고분자가 형성됨을 알 수 있었다.

4.11. 내방사선성 조사 결과

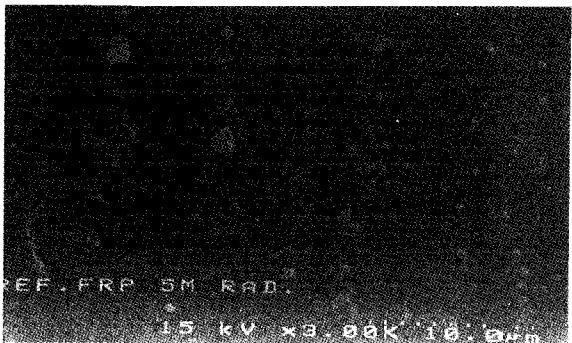
P2-VN과 PMMA의 방사선 조사 전후의 표면을 Fig. 14에 나타내었다. 5 M-rad, 10 M-rad으로 조사량을 변화시켰을 때 방사선량에 따라서 표면 형태의 차이가 있음을 확인할 수 있었다. P2-VN의 경우 시료를 제조할 때의 결함을 제외하고는 별로 변화를 보이지 않았으나 상대 비교 시편인 FRP(에폭시 수지 기지)나 PMMA 및 P2-VN/MMA의 경우, 방사선 조사에 의한 큰 균열이 일어나거나 표면이 거칠어짐을 알 수 있었다. 따라서, P2-VN의 내방사선성이 좋은 것을 확인할 수 있었다.



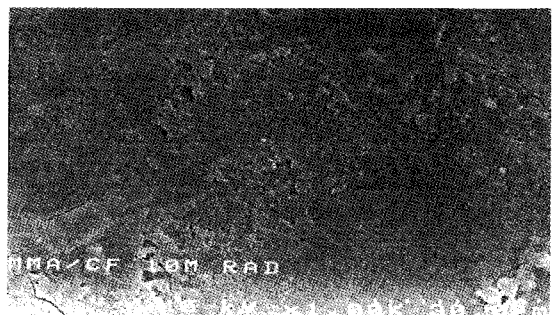
(a)



(e)



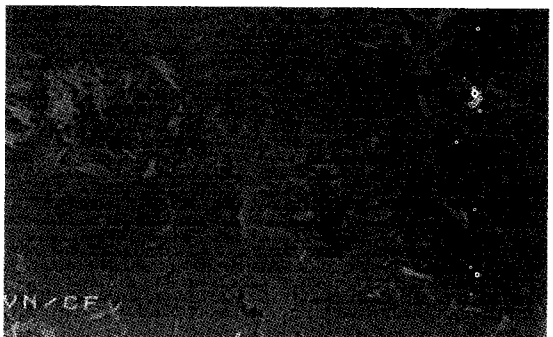
(b)



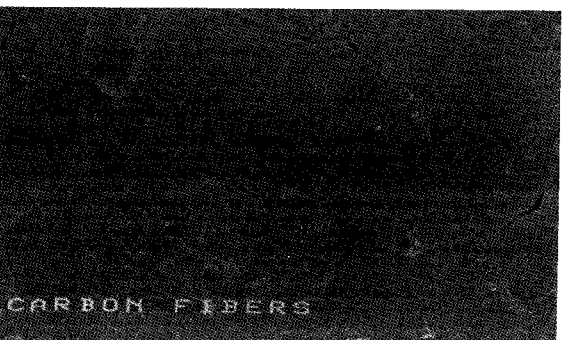
(f)



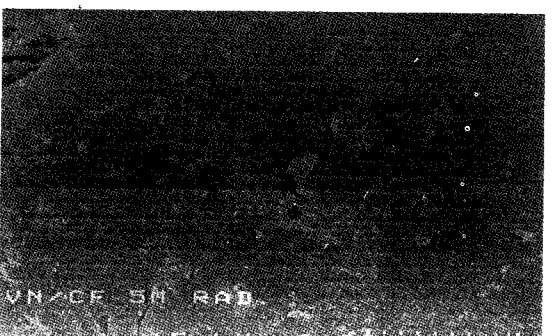
(c)



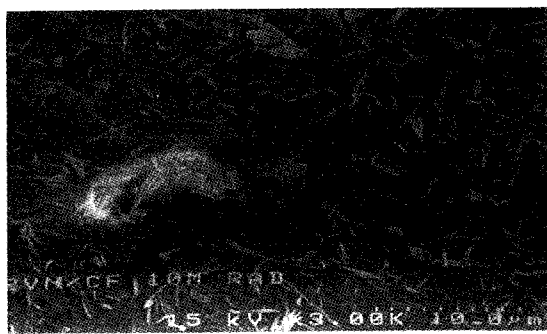
(g)



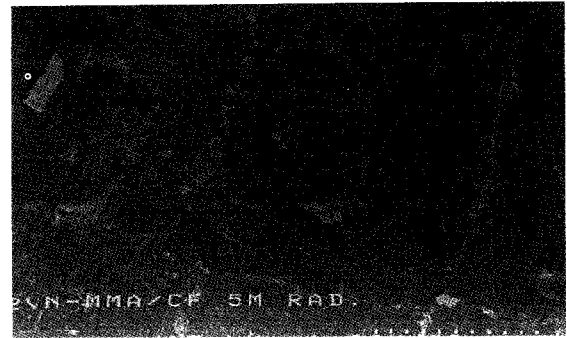
(d)



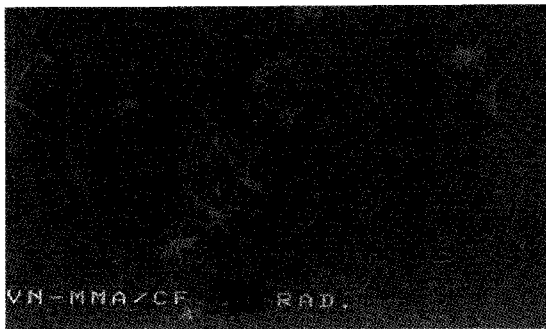
(h)



(i)



(k)



(j)



(l)

Fig. 14. SEM micrographs of FRP, PMMA, P2-VN, and P2-VN / PMMA before and after γ -ray irradiation :

- FRP ; a) before, b) 5M-rad, c) 10M-rad
 PMMA ; d) before, e) 5M-rad, f) 10M-rad
 P2-VN ; g) before, h) 5M-rad, i) 10M-rad
 P2-VN / PMMA ; j) before, k) 5M-rad, l) 10M-rad

5. 결 론

앞의 공정 변수 연구 결과로부터 최적 조건하에서 얻어지는 수율이 50 wt% 정도이므로 복합재료의 기지재료화가 가능하다고 볼 수 있다. 본 연구와 유사한 실험들은 탄소섬유 위에서 소량으로 얻어진 열가소성 수지를 이용하여 탄소 섬유 표면을 개질하고 이에 의한 수지와 접착성을 높이는 것이 목적이었지만 본 연구에서는 높은 수율을 얻어서 곧바로 열가소성 수지 기지재료화가 가능하였다.

본 M-S-E system에서 전기중합되어 얻어진 시편은 가교되었다고 판단되어진다. 내방사선성 조사 결과 P2-VN의 경우 에폭시 및 PMMA에 비해 조사선량에 따른 표면의 변화가 없으므로 내방사선성 효과가 뛰어나다고 판단되었다. CV 분석을 통하여 나트륨 이온의 환원 전

압이 용액에 존재하는 다른 화학종보다 낮은 전압에서 일어남을 알 수 있었다. 즉, M-S-E solution에서 나트륨과 양성자의 환원이 일어나면서 활성종인 수소 라디칼과 단량체의 반응 ($H \cdot + M \rightarrow HM \cdot$)이 일어나 음극 쪽의 탄소섬유 표면에서 연쇄적으로 전기 중합이 일어남을 알 수 있었다.

전기 중합 후 얻어지는 수율은 전류 밀도와 공단량체의 농도에 따라 증가하였지만 전해질의 농도에 대해서는 영향을 받지 않았다. 반응시간에 따른 수율은 비선형적으로 증가하였다. 이것은 반응시간의 증가에 따른 기포의 다량 발생으로 인하여 탄소섬유에로의 단량체 확산이 장애를 받아 수율을 저해했기 때문으로 판단된다.

감 사

이 논문은 1995년도 교육부 학술연구조성비(신소재 분야, Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1995)에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. A. F. Yee, *Polymers for Composites Conference*, Solihull, West Midlands, U. K., Dec, 1987, Plastics and Rubber Institute, London, Paper 9.
2. D. M. Carlin, SPE, *Transaction of ANTEC 89*, 1447.
3. S. D. Mill, *21st International SAMPE Technical Conference*, sep., 25-28, (1989).
4. J. E. O'Connor, *SAMPE QUART.*, **18**, 3238(1987).
5. H. M. Codgum, P. D. Macenzie, P. T. McGrail, *Polymers for Composites Conference*, Solihull, West Midlands, U. K., dec., 1987, Plastics and Rubber Institute, London, Paper 6.
6. R. V. Subramanian and James J. Jakubowski, *Polymer Engineering and Science*, **18**, (1978).
7. R. V. Subramanian and A. S. Crasto, *Polymer Composites*, Aug, **2** (1986).
8. A. S. Crasto, S. H. Own, and R. V. Subramanian, *Polymer Composites*, Feb. **9** (1988).
9. J. Ihro and J. P. Bell, *SPE RETEC on Advanced Polymer Composites for Structural Application*, L. A., Nov., 15-17, (1988).
10. R. Joseph, J. P. Bell, and H W. Rhee, *Polymer Engineering and Science*, **28**, 605 (1988).
11. J. P. Bell, and D. Scola, *J. Applied Polymer Science*, **41**, 735 (1990).
12. I. Ihro, J. P. Bell and D. Scola, *J. Applied Polymer Science*, **41**, 735 (1990).
13. I. Ihro, J. P. Bell and D. Scola, *J. Appl. Poly. Sci.* **43**, 2237-2247 (1991).
14. J. Liang, J. P. Bell, and D. Scola, *Polymer Eng. and Sci.* **34** (1991).
15. S. Imanura, K. Tamanura, and O. Kokure, *Polymer J.*, **16**, 391 (1984).
16. 박주용, 손현희, 이승욱, 서범두, 박덕재, 하창식, 조원제, *Polymer(Korea)*, **17**, 720 (1993).
17. Larry R. Taylor, *Chemtech* July, 38-44, (1994).
18. B. L. Funt and F. D. Williams, *J. Polym. Sci., Part A*, 865-880 (1964).
19. B. L. Funt and K. C. Yu, *J. Polym. Sci.*, **62**, 359-367 (1962).
20. W. Kim, Master Thesis, University of Connecticut, 1989.
21. G. Pistoia, A. Ricci, M. A. Voso, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **20**, 2441-2450 (1976).
22. M. Albeck, J. Relis, *J. Polym. Sci.; Part A-1*, **9**, 1789-1798 (1971).
23. Allen J. Bard, L. R. Faulkner, "*Electrochemical Methods; Fundamentals and Applications*", John Wiley & Sons, Inc., (1980).
24. M. Albeck, M. Königsbuch, J. Relis, *J. Polym. Sci.*, **9**, 1375-1368 (1971).
25. S. D. Gardner, C. S. K. Singanetty, G. L. Booth, G. He, *Carbon*, **33**, 587-595 (1995).
26. I. Ihro, J. P. Bell and D. Scola, *J. Appl. Poly. Sci.* **43**, 2237-2247 (1991).