

초청논문

고분자 복합재료의 계면특성

박수진[†] · 서민강
한국화학연구원 화학소재연구부

Interfacial Characteristics of Polymeric Composite Materials

Soo-Jin Park[†] and Min-Kang Seo
Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,
P.O. Box 107, Yusong, Daejeon 305-600, Korea

초록 : 복합재료에 있어서 계면상호작용과 상계면은 이를 구성하고 있는 성분의 함량이나 형태 또는 구조와는 관계 없이 입자가 충전된 고분자 또는 고분자 블렌드, 섬유강화 복합재료, 나노복합재료 그리고 생체재료 등의 기본적인 물성에 매우 중요한 역할을 한다. 계면접착에 영향을 미치는 주요 성분들의 역할에 대한 인식과 이에 따른 적절한 표면처리는 관련기술로의 적용뿐만 아니라 다른 여러 연구 및 개발 분야에도 중요한 기술적 진보를 가져다준다. 그러나 모든 복합재료에서 계면과 상계면의 역할이 중요할지라도 이러한 표면처리 방법은 특정 시스템의 특성뿐만 아니라 그 목적에 맞게 적절하게 선택되어야 한다. 본 연구에서는 복합재료 시스템의 두 성분간의 계면상호작용을 향상시켜 최종 복합재료의 요구 물성을 증가시키기 위하여 여러 종류의 표면처리를 행하였으며, 그 결과들에 대하여 고찰하였다.

Abstract: Interfacial interactions and interphases played a key role in multicomponent materials irrespectively of the number and type of their components or their actual structure. They were equally important in particulate filled polymer, polymer blends, fibers-reinforced advanced composites, nanocomposites or biomimetic materials. Recognition of the role of the main factors influencing interfacial adhesion and proper surface modification could lead to significant progress in many fields of research and development, as well as in related technologies. Although the role and importance of interfaces and interphases were the same for all multicomponent materials, the surface modification could be always selected according to the objectives targeted, as well as to the characteristics of the particular system. In this work, therefore, several types of surface modification were performed to improve the interfacial interactions between two components in composite system and their results for the composites were investigated.

Keywords: interfacial interactions, interphases, multicomponent materials, surface modification, heterogeneous systems.

목차

1. 서론 221
2. 본론 222
 2.1. 섬유상 강화 복합재료 222
 2.1.1 단섬유(single-fiber)를 이용한 측정
 2.1.2 복합재료를 이용한 측정
 2.2. 입자상 강화 복합재료 225
 2.2.1 카본블랙-고무 복합재료
 2.2.2 실리카-고무 복합재료
 2.3. 전기·전자용 고분자재료 227
 2.4. 생체적합 유/무기 하이브리드재료 229
3. 결론 230

1. 서론

고분자 복합재료란 고분자, 금속, 세라믹 및 탄소재료 등에서 얻은 하나 또는 그 이상의 강화재(reinforcement)와 연속상인 고분자 수지 결합재(binder) 또는 기지(matrix)로 구성되어 있는 시스템을 의미한다.^{1,3} 이와 같은 시스템에서 강화재로는 흔히 섬유(fiber)상과 충전(filler)상으로 나눌 수 있으며 현재 선진 고분자 복합재료에서는 탄소섬유와 카본블랙이 그 주종을 이루고 있다. 또한 흔히 사용되는 결합재로는 전통적으로 에폭시, 페놀 수지와 같은 열경화성 수지가 있으며 내충격성, 고내열성 등의 증진을 위하여 폴리테트라에틸렌(PEEK), 폴리테트라미드(PEI)와 같은 엔지니어링 열가소성 수지 또한 연구 개발 중에 있다.

일반적으로 고분자 복합재료의 최종 기계적 물성은 두 조성의 부피분율에 의존한다고 알려져 있다.^{2,3} 즉, 복합재료의 물성은 강화재와 매트릭스 수지의 중간 물성을 나타낸다는 혼합법칙에 의해 설

[†]To whom correspondence should be addressed. E-mail: psjin@kricr.re.kr

명할 수 있으나 실제 상황에서는 이 혼합법칙을 따르지 않는 경우가 자주 발생한다. 왜냐하면 외부로부터 가해진 힘(에너지)이 복합재료의 결합재에서 강화재로 전이될 때 이들 각각의 고유물성보다는 계면특성에 의하여 최종 물성이 좌우되기 때문이다. 다시 말하면 강화재 또는 결합재 각각은 주로 내부의 강한 화학적 결합을 이루고 있는 것에 반하여 이들 계면은 약한 물리적 결합을 이루고 있기 때문에 외부로부터 전달되는 힘은 그 물리적 결합 정도에 의존될 것이기 때문이다. 즉, 고분자 복합재료 시스템에서 그 조성간 계면에서의 역할이 매우 중요함을 알 수 있다.⁴⁶

물리화학적으로 고체상 표면 또는 계면 특성이라 함은 두 가지 서로 다른 조성 사이에 일어나는 분자간의 인력성(molecular interaction properties)으로 동일시 할 수 있으며, 고체상 내부간의 인력에너지와는 상이한 현상을 나타내는데, 이를 흔히 Gibbs 표면자유에너지(Gibbs surface free energy) 또는 과잉자유에너지(excess free energy)라 일컫는다.⁷⁸ 그리고 고체-기체간의 계면특성을 흡착(adsorption),⁹ 고체-액체간은 젖음률(wettability),¹⁰ 그리고 고체-고체간의 일을 접착(adhesion)¹¹ 또는 동일한 조성의 고체-고체간의 일을 부착(cohesion)¹²이라 말한다. 따라서 고분자 복합재료의 계면특성은 고체 표면 또는 계면특성 중의 하나로 고체-고체간의 접착현상으로 이해할 수 있다.

Table 1에 위와 같은 고체 표면의 현상과 주요 연구 분야를 기술해 놓았으며, 고분자 복합재료 분야뿐만 아니라 많은 다른 연구 분야에서도 계면현상의 이해는 다른 조성(element) 및 상(phase) 간의 현상을 보다 깊이 있게 이해하는데 도움이 된다.

고분자 복합재료의 계면은 외부에서 가해지는 충격에너지나 응력, 변형 등을 매트릭스에서 섬유로의 전달과 강화재의 물성의 균일성과 연속성을 향상시켜 주는 역할을 하며, 복합재료의 계면결합력의 향상을 위해서는 물리적 결합력 또는 이차적 결합인 van der Waals(London, Debye 및 Keesom) 힘과 수소결합의 정도를 증진시키는 일이 필수적이며, 이는 계면 개질화를 통해 향상될 수 있다. 따라서 선진 고성능 고분자 복합재료의 제조를 위해서는 강화재에 대한 표면처리, 결합재에 대한 표면처리 및 고분자 가교구조, IPN(interpenetrating polymer networks)과 같은 고분자 블렌드 시스템의 도입과 커플링제/강인화제와 같은 첨가제에 의한 두 조성간의 결합력을 증진시키는 것이 매우 중요하다. Table 2에 화학적 및 물리적 결합종류에 따른 에너지 값과 평형거리를 나타내었다.

복합재료의 계면을 개질하는 방법은 크게 강화재의 표면을 개질

Table 1. Topical Study Areas at Different Interfaces

Interfaces	Designation	Topical Areas
Solid-Gas	Adsorption	Solid aerosol, adsorption, catalysis, corrosion, diffusion, surface energy, thin films, permeation, osmosis, filtration, oxidation, charge transfer, condensation and nucleation
Solid-Liquid	Wettability	Sol, gel, colloidal suspension, solid emulsion, wetting, spreading, surface tension, friction, lubrication, diffusion, pervaporation, capillarity, electrochemistry, galvanic effects, corrosion, cleaning, filtration, ion electromigration, optical properties, charge transfer, nucleation and growth
Solid-Solid	Adhesion	Solid suspension, adhesion, cohesion, corrosion, passivation, epitaxial growth, wear, friction, diffusion, thin films, delamination, creep, mechanical stability, durability, solid state devices, blend and alloy, charge transfer, nucleation and growth abrasion

Table 2. Various Binding Energies and Equilibrium Distances

Bond Type	Binding Energy (kJ/mol)	Equilibrium Distance (Å)
Primary or chemical bond		
ionic	550~1100	1~2
covalent(including coordinate)	60~750	1~2
metallic	100~400	1~2
Secondary or intermolecular (physical) bond		
London	≤45	3~5
Debye	≤3	3~5
Keesom	≤25	3~5
hydrogen	≤55	2.4~3.1

하는 방법과 매트릭스 수지를 개질하는 방법으로 나눌 수 있다. 그러나 실제로 대부분의 복합재료 계면개질은 강화재의 표면개질을 가리킨다.^{13,14} 상업적으로 널리 사용되고 있는 강화재 중 섬유상인 강화섬유에서는 무기계 섬유로는 유리섬유와 탄소섬유, 유기계 섬유로는 아라미드섬유가 표면처리의 연구대상이 되고 있는 가장 대표적인 섬유 들이라 할 수 있으며, 충전상인 충전제에서는 종래부터 사용해온 카본블랙이 대부분이었으나 현재에는 나노입자 크기의 강화재를 사용한 나노복합재료 제조에 관한 연구도 진행되고 있다.^{15,16} 따라서 본 논문에서는 강화재의 표면처리 방법과 이에 따른 물리화학적 특성 및 계면에서의 결합특성 변화가 최종 복합재료의 기계적 물성에 미치는 영향에 관하여 살펴보고자 하였다.

2. 본론

2.1 섬유상 강화 복합재료

2.1.1 단섬유(Single-Fiber)를 이용한 측정

단섬유에 의한 계면강도라 함은 단섬유와 고분자(수지) 기지간의 계면전단강도(interfacial shear strength, IFSS) 또는 접착 정도(degree of adhesion at interfaces)를 말하며, 본 시험 방법으로는 Greszczuk이¹⁷ 제안한 pull-out test와 여러 연구자들이^{18,19} 제안한 fragmentation test가 알려져 있다.

에폭시 매트릭스로부터 섬유를 pull-out하는데 필요로 하는 가장 큰 힘(F_m)을 이용하여 다음 식 (1)에 의해서 계면전단강도(τ)를 구하였다. 아래 식은 에폭시 수지에 대한 탄소섬유나 보론섬유의 IFSS를 구하는데 매우 적합한 식이라 알려져 있다.

$$\tau = \frac{F_m}{2\pi \cdot r_f \cdot L_e} \quad (1)$$

여기서, F_m 은 섬유 한 가닥을 매트릭스로부터 pull-out하는데 드는 최대 인장하중(maxim debonding force), r_f 는 섬유의 지름, 그리고 L_e 는 매트릭스에 섬유가 심어진 길이, 즉 섬유 묻힘길이(embedded length)를 말한다.

또한 Greszczuk's geometrical model에¹⁷ 기초하여 Désarmot이¹⁸ 제안한 것에 의하면 pull-out 시험을 통하여 구하는 τ 는 L_e 의 길이가 0일 때 최대 F_d 값 (F_{max})을 가지며, 다음 식 (2)에 의해서 최대 계면전단강도(τ_{max})를 구할 수 있다고 하였다.

$$\tau_i = \left(\frac{F_i}{2\pi \cdot r_f} \right) \times \alpha \times [\coth(\alpha \cdot L_c) \times \cosh(\alpha \cdot L_c) - \sinh(\alpha \cdot L_c)] \quad (2)$$

$$\text{단, } \alpha = \left(\frac{2G_m}{b_i \cdot r_f \cdot E_f} \right)^{1/2} \text{ in } b_i = r_f \times \ln \left(\frac{R}{2r_f} \right)$$

여기서, b_i 는 Greszczuk이 정의한 효과적인 계면의 두께를, R 은 Cox가¹⁹ 정의한 것으로 전단력을 가지는 매트릭스의 반경을 나타낸다. 매개변수 E_f , G_m , r_f 는 섬유유 Young 계수, Greszczuk 실험에서의 매트릭스의 전단계수, 그리고 섬유유의 반경을 각각 나타내며, α 는 실험에서 사용한 섬유유와 매트릭스의 특성에 의존하는 상수이다.

즉, 함침된 섬유유의 길이가 작아질수록 기지로부터 섬유유가 파괴되려는 하중은 커지며 실험상 최소의 함침된 섬유유길이를 식 (2)의 τ_i 에 따라서 도시하면 최대 pull-out 하중 또는 최대 IFSS, τ_{max} 을 구할 수 있다.

또한, 단섬유 fragmentation 시험법으로 주로 열경화성 수지를 기지로 사용하는데, 그 원리는 Kelly와 Tyson의²⁰ 모델을 이용하여 단섬유 복합재료의 섬유유가 파괴될 때까지 잡아 당겨지는 동안 인장응력은 계면에 전단응력을 발생시켜 계면을 파괴함으로써 계면전단 강도를 구하는 방법으로, Frazer 등은²¹ 유리섬유의 계면전단 강도를, Drzal²² 및 Piggot 등은²³ 탄소섬유의 계면전단강도를, 그리고 Bijwe 등은²⁴ Kevlar와 열가소성 수지간의 계면전단강도를 연구하였으며, 본 계면전단강도는 식 (3)에 의하여 파단된 섬유유의 평균 입계 파단 길이, L_c 를 측정함으로써 구할 수 있다.

$$\tau = \frac{\sigma_r \cdot r_f}{L_c} \quad (3)$$

여기서 σ_r 는 섬유 인장강도, r_f 는 섬유의 반지름이다.

Figure 1은 이온빔 처리한 탄소섬유유의 최대 계면전단강도(τ_{max})를 식 (2)를 이용하여 계산한 결과를 나타낸 것으로서 탄소섬유에 이온빔을 처리함에 따라 그 값이 처리하지 않은 탄소섬유에 비해 큰 값을 가지며, 특히 이온빔 세기 0.8 keV 경우가 가장 큰 τ_{max} 값을 나타내었다. 이는 이온빔에 의해 탄소섬유 표면에 형성되는 반응성 관능기인 수소결합에 의한 히드록시기 및 카보닐기 등 산성 관능기의 형성이 탄소섬유유의 표면 자유에너지뿐만 아니라 매트릭스와 상

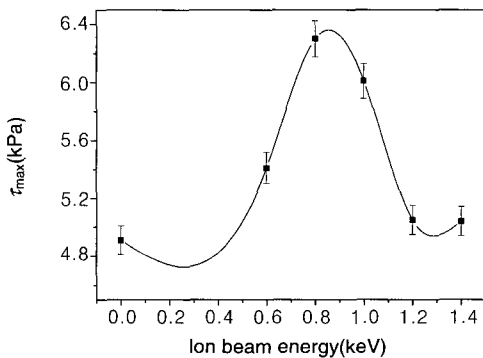


Figure 1. Maximum IFSS (τ_{max}) for the single filament carbon fiber as a function of ion beam intensity in an epoxy cure system.

호 친화성의 부여 및 서로간의 결합력을 강하게 하여 섬유유와 매트릭스간의 계면에서 2차 결합 또는 van der Waals' force를 향상시키기 때문이라 사료된다. 그러나, 이온빔 세기가 보다 커지면 탄소섬유 표면에 과도한 micro-etching spots이 형성되어 섬유유와 매트릭스 사이에 물리적 힘이 작용할 수 있는 거리를 벗어나 결과적으로 계면결합력의 저하를 가져오게 된다고 판단된다.

이러한 결과에 대하여 좀 더 자세히 살펴보면 일반적으로 탄소 섬유유와 같은 무기 강화재 표면을 매트릭스 수지로 완벽하게 함침하기 위해서는 수지의 표면장력이 강화재의 임계표면장력(γ_c)보다 낮아야 한다. 대부분의 무기 강화재는 매우 높은 γ_c 를 가지나 실제적으로는 대기중의 수분으로 덮여 있어서 비극성 수지가 잘 함침되기 어렵다. 이 경우 실란 커플링제나 다른 표면처리 방법에 의해 표면의 극성 정도를 조절함으로써 보다 완벽한 두 상간의 접촉을 유도할 수 있으며, 두 상간의 완벽한 접촉만 일어난다면 비극성 물질의 경우에도 상호 분산력만으로 완벽한 접착이 유도될 수 있다고 보고되었다.^{25,26}

즉, 계면에서 화학결합이 유도될 수 없는 경우에는 표면처리에 의한 두 상간의 향상된 접촉과 그 결과로 유도되는 상호 작용력이 계면결합 향상의 주요 원인으로 작용하므로 본 연구에서와 같이 탄소섬유를 Ar⁺ 이온빔 조사시 시료 표면 주위에 반응성 가스를 사용하는 이온 보조 반응법에 의해 처리할 경우 표면에 산소 관능기도 입과 함께 표면적이 증가하여 두 상간의 향상된 접촉, 즉 탄소섬유/매트릭스 수지의 계면결합력이 향상되어 최대 계면전단강도가 증가하였다 판단된다.

또한, 탄소섬유유의 표면처리시 표면에 관능기들이 도입될 때 동시에 요철 및 침식(pitting)이 생기는 경우가 자주 발생하는데, 이는 복합재료의 계면결합력 향상의 매우 중요한 인자로 작용한다. 따라서, pull-out 시험을 위해 사용한 에폭시 수지가 요철 또는 침식된 부분으로 유입된 후 경화되면 두 상이 기계적으로 물리는 현상이 발생한다. 즉 기계적 맞물림(mechanical interlocking)²⁷에 의해 표면처리를 한 탄소섬유유의 경우가 큰 계면결합력을 나타내는데 이와 같은 이유로 이온빔 처리한 경우가 처리를 하지 않은 경우보다 표면의 요철 및 침식의 형성에 의한 기계적 맞물림에 의해 보다 큰 전단강도를 나타내었다고 판단된다.

2.1.2 복합재료를 이용한 측정

복합재료에 의한 기계적 계면물성의 평가방법으로는 가장 널리 알려진 short-beam에 의한 삼점굴곡 시험으로부터 얻을 수 있는 층간전단강도가 있으며 그 외 임계변형에너지 방출속도(critical strain energy release rate, G_C) 및 임계응력 세기인자(critical stress intensity factor, K_{IC}) 등이 있다.²⁸ 층간 계면전단강도를 측정하는 방법은 다음 식 (4)와 같다.

$$\tau_{max} = \frac{3F}{4bd} \text{ (at } L/d \text{ being a constant)} \quad (4)$$

여기서 b 는 시편의 넓이, d 는 시편의 두께, 그리고 L 은 span 간의 거리를 나타내며 보통 L/d 는 4~6으로 일반적 재료의 기계적 특성 중의 하나인 long-beam에 의한 삼점굴곡 시험에 비하여 약 4~8배 정도 span-to-ratio가 짧다.

층간전단강도는 예상할 수 있는 바와 같이, L/d 에 의존적이며 L/d 가 짧을수록 그 층간전단강도의 크기는 커진다. 층간전단강도 시

시스템은 시편제조나 방법 등이 쉽고 간단하여 많은 연구자들이 고분자 복합재료에서의 탄소섬유 및 유리섬유 강화재 등의 표면처리 전·후의 계면특성을 파악할 수 있는 방법으로 사용하고 있다.

탄소섬유를 표면처리함에 따라 새롭게 형성되는 관능기는 복합재료 제조시 섬유와 매트릭스 수지와와의 물리적 결합의 증진에 의하여 기계적 특성을 향상시키는 중요한 요소 중의 하나이며, 이러한 표면 관능기의 종류 및 화학적 조성을 평가하기 위하여 FT-IR을 측정하였으며, 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. 결과에서 알 수 있듯이 3450, 1635, 1200~1050 cm^{-1} 에서 각각 hydroxyl group(O-H), carboxyl/ ester groups(C=O), hydroxyl/ether groups(C-O)의 특성 피크가 나타났다. 그리고 처리하지 않은 탄소섬유에 비해 산화 처리된 탄소섬유가 전체적으로 피크 세기가 증가하였으며, 전류밀도가 0.2~0.8 $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ 에서 처리했을 때 이들 특성 피크가 크게 증가한 반면, 높은 전류밀도 1.6 $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ 에서는 카복실 그룹을 포함하는 관능기의 피크가 다시 감소하였다. 이것은 산성 전해용액과 반응하여 카복실 그룹의 irreversible ionization mechanism에²⁹ 의한 것이라 생각할 수 있으며, 낮은 전류밀도의 처리에서도 염기성 탄소섬유와 산성 전해용액 사이에 강한 작용이 존재한다는 것을 의미한다.

Figure 3은 전류밀도에 따른 탄소섬유강화 복합재료의 층간전단강도 값을 나타낸 것으로서, 전기화학적으로 표면처리한 복합재료 시편의 경우가 미처리한 시편보다 층간전단강도가 전체적으로 증가하였으며, 특히 전류밀도 0.4 $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ 일 때 64 MPa로서 최고치를 나타내었다. 이러한 층간전단강도 결과는 앞서 고찰한 표면처리 시편의 FT-IR 결과와 일치한다.

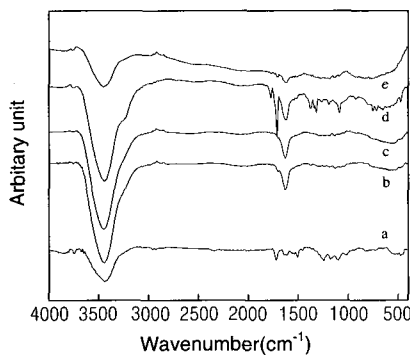


Figure 2. FT-IR spectra of the anodized carbon fibers studied. (a) as-received, (b) 0.2, (c) 0.4, (d) 0.8, and (e) 1.6 $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$.

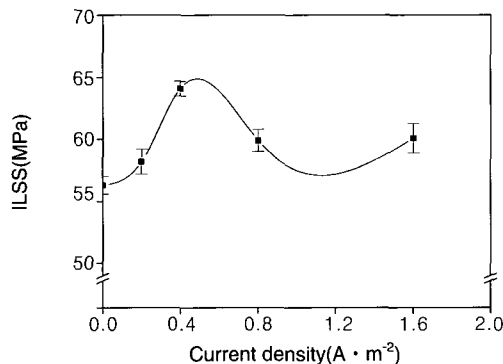


Figure 3. ILSS of carbon fibers-reinforced composites as a function of current density.

Figure 4에 사이징 처리에 따른 유리섬유강화 복합재료의 층간전단강도를 나타내었다. 결과로서, 폴리에스터와 에폭시계 사이징제로 처리된 복합재료의 경우 폴리(비닐 알코올)(PVA)로 사이징 처리된 것보다 높은 기계적 계면강도를 나타내었으며 미처리된 유리섬유는 매트릭스 수지와 적절한 계면형성이 이루어지지 않아 낮은 층간전단강도 값을 나타내었다. 이로써 유리섬유의 사이징 처리가 최종 복합재료의 계면 결합력을 증가시키며, 기계적 물성 향상에 영향을 주는 것을 확인할 수 있었다. 이를 좀 더 자세히 고찰하면 유리섬유 표면에 코팅된 에폭시계와 폴리에스터계 사이징제는 매트릭스 수지내로 용해되며, 이러한 결과로 유리섬유 표면에 도입된 실란 커플링제가 매트릭스 수지와 상호 작용할 수 있는 계면을 생성시킨다. 따라서 실란 커플링제로 사용된 γ -methacryloxy propyl trimethoxy silane의 메타크릴옥시기의 이중결합과 매트릭스 수지와의 높은 결합력에 따른 효과가 PVA계 사이징제보다 두드러져 매트릭스에 가해지는 응력 전달을 효과적으로 하여 결과적으로 높은 층간전단강도를 나타내게 되는 것이다.

Figure 5는 인산의 처리 농도에 따른 케블라 섬유강화 복합재료의 층간전단강도 결과를 나타낸 것으로서, 표면처리를 하지 않은 시편과 비교할 때 인산으로 화학적 표면처리를 실시하였을 때의 층간전단강도가 전체적으로 증가하는 경향을 나타내었으며, 특히, 인산의 농도가 10 wt%일때 33 MPa로서 가장 큰 값을 나타내었다. 이는 인산에 의한 화학적 표면처리에 의해 케블라 섬유 표면에 도입된 물리적 활성자리와 관능기들, 그리고 섬유 표면의 거칠기 증가에 의한 물리적 결합, 즉 mechanical interlocking 현상에 의해 복합재료의 층간전단강도 값이 증가하였다고 판단된다. 그리고 케블라/에폭시 복

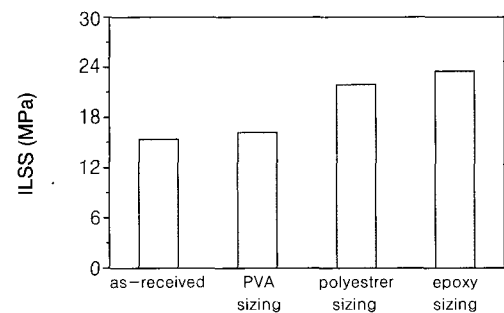


Figure 4. ILSS of glass fibers-reinforced composites with different sizing agents.

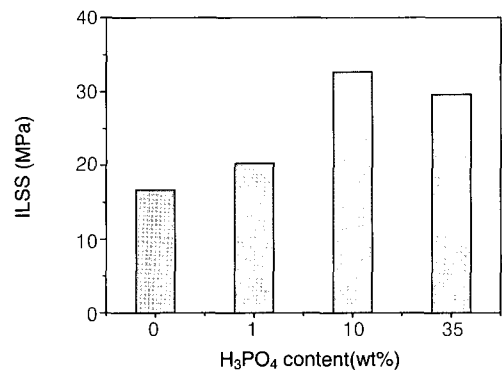


Figure 5. ILSS of H₃PO₄-treated aramid fibers-reinforced composites as a function of H₃PO₄ content.

합재료는 크게 세 부분 즉, 케블라 섬유 부분과 에폭시 매트릭스 부분 및 계면을 포함한 interphase 부분으로 나누어진다. 이 중에서 섬유 표면처리에 의해 영향을 받을 수 있는 부분은 케블라 섬유 부분과 interphase 부분이라 할 수 있다. 따라서, 케블라 섬유에 도입된 인산기는 에폭시 수지와 화학적 반응을 하지 못하므로 화학적 결합에 의한 계면결합력의 증가보다는 물리적 결합력의 증가에 따른 영향이 더욱 크다는 것을 알 수가 있다.³⁰

파괴인성(fracture toughness)은 복합재료의 실제 적용에 있어 중요하게 고려해야할 사항이며, 매트릭스에서 강화제 섬유로 크랙이 전파될 때 저항하는 성질이라 할 수 있으며, 섬유강화 복합재료에서 파괴인성이라고 하면, 보통 3점 굽힘(three-point bending) 시험에서 측정된 K_{IC} (critical stress intensity factor) 또는 G_C (critical strain energy release rate)를 의미한다. 여기에서 평면변형 파괴인성을 의미하는 K_{Ic} (K_{IC} in mode I fracture)는 파괴방지에 있어 중요한 재료특성이다.

$$K_{IC} = \frac{P \cdot L}{b \cdot d^{3/2}} \cdot Y \quad (5)$$

여기서 $P[N]$ 는 가해진 하중, $L[mm]$ 은 지지대 간의 거리, $b[mm]$ 와 $d[mm]$ 는 시편의 폭과 두께를 각각 나타내며, Y 는 ASTM E 399에 의해 구해지는 기하학적 구성요소이다.

$$Y = \frac{3(a/d)^{1/2} [1.99 - (a/d)(1 - a/d)(2.15 - 3.93a/d + 2.7a^2/d^2)]}{2(1 + 2a/d)(1 - a/d)^{3/2}} \quad (6)$$

여기서, a 는 크랙 길이를 나타낸다.

또한 복합재료의 파괴인성에너지(G_{IC}) 값은 식 (7)로 구할 수 있다.

$$G_{IC} = \frac{P^2}{2b} \left(\frac{dC}{da} \right) \quad (7)$$

여기서 C 는 시편의 compliance이다.

위와 같은 방법에 의하여, 최근 여러 연구자들은 고분자 복합재료에서 기계적 계면 특성을 측정·평가하였다.

Figure 6에 인산의 처리 농도에 따른 복합재료의 파괴인성(K_{IC} , G_{IC}) 결과 값을 나타내었다. 두 값 모두 앞서 언급한 기계적 계면특성인 층간전단강도 값의 변화와 유사한 경향을 가짐을 알 수 있으며, 또한 복합재료의 파괴인성은 이러한 계면결합력의 정도에 크게 의존한다는 것을 알 수 있었다. 결과적으로 케블라 섬유의 화학적 표면처리는 복합재료에서 섬유와 매트릭스사이의 계면결합력을 증가시키고, 이러한 계면결합력은 계면에서 크랙 전파를 억제하는 역할을 하여 파괴인성을 향상시키는 것으로 판단된다.

2.2 입자상 강화 복합재료

2.2.1 카본블랙-고무 복합재료

탄소섬유 등과 함께 고분자 복합재료의 강화제로 널리 사용되어져 온 카본블랙은 특히 고무 가황체 원가의 절감 및 경도, 강도, 내마모성 등의 기계적 물성을 향상시키는데 중심적 역할을 담당하여 산업적으로 현재에 이르기까지 다양하면서도 많은 응용 범위를 확

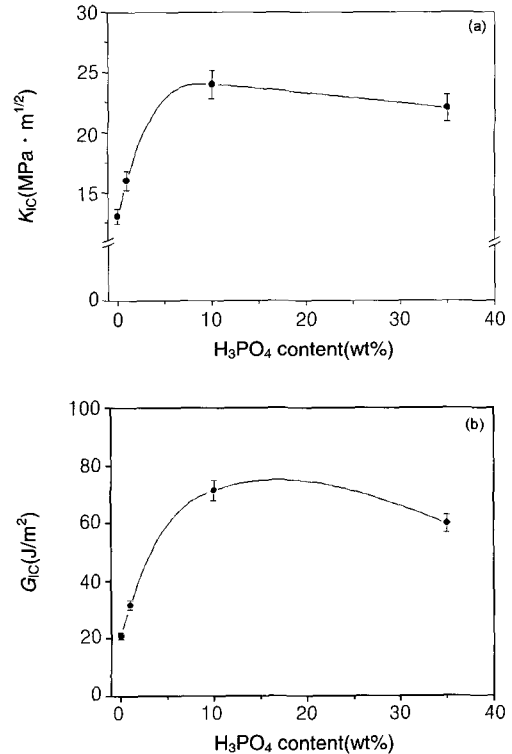


Figure 6. (a) K_{IC} and (b) G_{IC} of H_3PO_4 -treated aramid fibers-reinforced composites as a function of H_3PO_4 content.

대해 나가고 있는 재료이다.³¹

현재 가장 널리 쓰이고 있는 카본블랙을 충전한 고무복합재료는 다른 충전제를 충전한 고무복합재료에 비해 인장강도, 인열강도, 내마모성 등의 기계적 특성과 경도, 강도, 반발탄성, 내탄성 변화율이 높을 뿐만 아니라 내구성, 내약품성, 내수성 등도 우수하다고 알려져 있지만 높은 수수성인 표면성질로 인하여 낮은 젖음성, 고분자 물질에 대한 낮은 접촉특성을 나타낸다. 따라서 충전제-탄성체 복합재료의 상호작용에 있어서 카본블랙의 표면처리에 따른 표면특성 변화가 충전제-탄성체 복합재료의 기계적 계면 물성에 미치는 영향에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다.^{32,33}

파괴기구에 의한 물리적 법칙은 파괴가 진행되는 동안 필요한 에너지를 기초로 하며 고무재료에서 균열 성장은 이동하는 균열 끝부근에서 비가역적 과정이 일어나게 되며 이것은 유용한 탄성에너지로부터 보충해야 할 에너지 손실로 이어지게 된다. 이에 파괴가 진행되기 위한 유용탄성에너지는 다음과 같이 정의할 수 있다.³²

$$G = - \left(\frac{\partial W}{\partial A} \right) \quad (8)$$

여기서 W 는 시편에 저장된 총 탄성 에너지이고 A 는 파괴에 의해 생성된 새로운 표면적이다. 그리고 시편이 일정한 길이 l 로 고정되어 일을 하지 않는다는 것을 전제로 하며 G 는 변형에너지 방출속도(strain energy release rate), tearing energy, 접촉에너지(adhesion energy) 또는 파괴에너지(fracture energy) 등으로 알려져 있다.

최근에 보고된 바에 의하면, 충전제의 표면과 주위의 고분자 사

이의 계면에서 응력의 전달이 원활하지 못하면 그 입자들은 고분자 모체 내에서 입자크기만큼의 기공(void)의 역할을 하게 되며 이로 인하여 충전제/고분자 복합재료는 기계적 물성이 급격히 감소하게 된다고 알려져 있다.^{32,33}

또한 사용한 충전제의 고분자 내에서의 분산정도가 고무복합재료의 기계적 물성 향상의 중요한 요소 중 하나이다. 다시 말하면, 충전제의 비표면적, 구조, 그리고 화학적 표면성질은 복합재료의 균열 형성 및 전파 등의 정도를 결정하는 요인으로써 기계적 고유 물성에 많은 영향을 준다. 그러나 카본블랙이 복합재료의 최종 기계적 물성에 미치는 영향은 위의 실험만으로는 충분하다고 볼 수 없다. 그 이유는 외부로부터의 한 전달에너지가 복합재료의 결합재로부터 충전제로 전이될 때 충전제 및 결합재 각각의 고유물성보다는 그들 사이의 계면에 의하여 최종 물성이 좌우된다고 판단되기 때문이다. 이러한 이유에서 많은 연구자들은 복합재료의 adhesion-tearing energy를 구하여 카본블랙과 고무간의 계면결합에너지를 구하였다.³⁴

$$G_{mc} = \frac{2\lambda_s^2 F}{t} \quad (9)$$

여기에서, F 는 측정된 힘이고 t 는 시편의 두께, 그리고 λ_s 는 팽윤비이다.

전기화학적 표면처리한 카본블랙을 충전제로 사용한 카본블랙/고무 복합재료의 기계적 계면 물성을 Figure 7에 나타내었다. 전류세기가 1 A로 증가함에 따라 tearing energy가 증가하다가 1 A 이상의 강한 전류에서는 감소하는 거동을 보인다. 이전에 보고된 바에 의하면,³⁵ 충전제의 표면과 주위의 고분자 사이 계면에서 응력의 전달이 원활하지 못하면 카본블랙 입자들은 고분자 모체 내에서 입자크기만큼의 기공(void)의 역할을 하게 되며 이로 인하여 충전제/고분자 복합재료는 그 기계적 강도가 감소하게 된다고 알려져 있다. 본 실험에서는, 1 A의 전류 세기에서 표면 처리한 CB-1는 고무 분쇄과정 중에 발생한 자유 라디칼이 염기성 용액으로 전기화학적 표면처리한 카본블랙의 표면에 형성된 염기성 관능기와 결합으로 카본블랙과 고무 사이 접촉력 증가로 기계적 계면물성이 증가되었다고 판단된다. 반면에 염기성 용액으로 전기화학적 표면처리한 카본블랙은 전류세기가 증가됨에 따라 강한 산화반응으로 형성된 히드록실 및 카복실 그룹과 같은 산성 관능기가 증가되

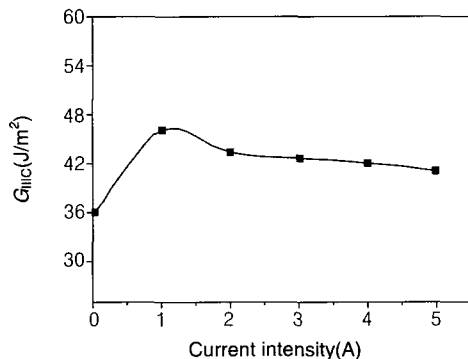


Figure 7. Tearing energy (G_{mc}) of CB/rubber composites as a function of current density.

어 충전제 표면과 주위의 전자 받게(electron acceptor) 특성인 고분자 기재 사이의 계면에서 원활한 응력전달이 이루어지지 못해 카본블랙/고무 복합재료의 균열 또는 파단현상을 가져와 기계적 계면물성 중 tearing energy가 감소된 것으로 판단된다.

2.2.2 실리카-고무 복합재료

충전제 중 실리카는 우수한 제반물성과 환경적인 이유로 인하여 실리카를 이용한 연구가 많이 보고되고 있으며,^{36,37} 충전제로서 탄성체에 투입 시 카본블랙과 유사한 보강력을 나타내며 다양한 색상의 구현이 가능하고 열적 성질이 우수하며 또한 매우 낮은 온도에서도 부드러움을 잃지 않는 등의 장점이 알려져 있다.³⁷ 그러나, 친수성인 실리카를 그대로 폴리우레탄에 충전하면 실리카 표면의 수분에 의해 복합재료 내에 발포현상이 일어나 오히려 기계적 물성의 저하를 초래하므로 실리카를 소수성으로 개질시켜 충전시켜야 한다. 실리카를 소수성으로 개질시키는 방법 중 하나인 불소는 반응성이 아주 높은 원소로서 다른 원소와 결합을 하면 방수 발수성, 저굴절성, 우수한 전기적 특성, 비접착성, 내열성 등의 특성이 있어 폭 넓은 분야에서 사용되어지고 있다.

Figure 8은 미처리 및 불소화 처리한 실리카를 충전한 복합재료의 기계적 계면 물성을 인열 에너지(tearing energy, G_{mc})를 통해서 알아본 결과이다. 실험결과, 미처리 실리카를 충전한 복합재료에 비해 불소화 처리한 실리카를 충전한 복합재료의 인열 에너지가 증가되었다. 또한, 실리카 표면에 도입된 불소작용기가 증가할수록 그 값이 증가하였다. 이는 불소화 처리가 실리카의 비극성 요소를 향상시켜 매트릭스 내에 분산성이 증가하여 경화시 가교밀도가 높아짐으로써 기계적 계면물성이 향상되었던 것으로 사료된다.

Figure 9는 미처리 및 불소화 처리에 따른 실리카를 충전한 폴리우레탄 복합재료의 파단면에 대한 매트릭스 내의 실리카 분산 정도를 나타낸 것이다. 본 실험 결과, 미처리된 실리카를 충전한 복합재료 (a)의 경우 실리카 표면의 히드록실 그룹으로 인해 실리카 입자끼리의 상호 뭉치는 현상이 많이 나타난 것을 확인할 수 있었다. 반면, 불소화 처리한 실리카를 충전한 복합재료의 경우 처리 온도가 증가할수록, 실리카 입자간의 상호 뭉치는 현상이 감소하면서 매트릭스인 폴리우레탄 내에 분산성이 향상되었음을 관찰할 수 있었으며, 각각 300, 400 °C에서 불소화 처리한 (d)와 (c)의 경우 실리카 입자가 폴리우레탄 내에 매우 균일하게 분산되었음을 관찰할 수 있었다. 이는 불소화 처리에 의해 실리카의 표면 자유에너지의 극성 요소는 감소하고 비극성 요소는 증가하여 실리카 입자간의 상호 뭉치는 현상을 감소시키고 매트릭스 내에 균일한 분산성이 향상

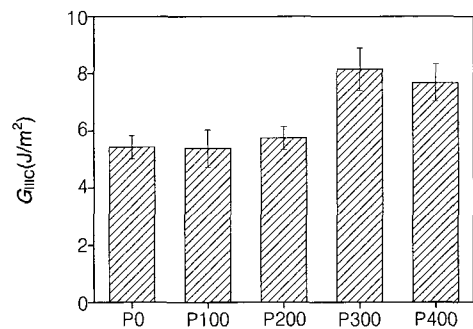


Figure 8. Tearing energy (G_{mc}) of silica/rubber composites as a function of fluorination temperature.

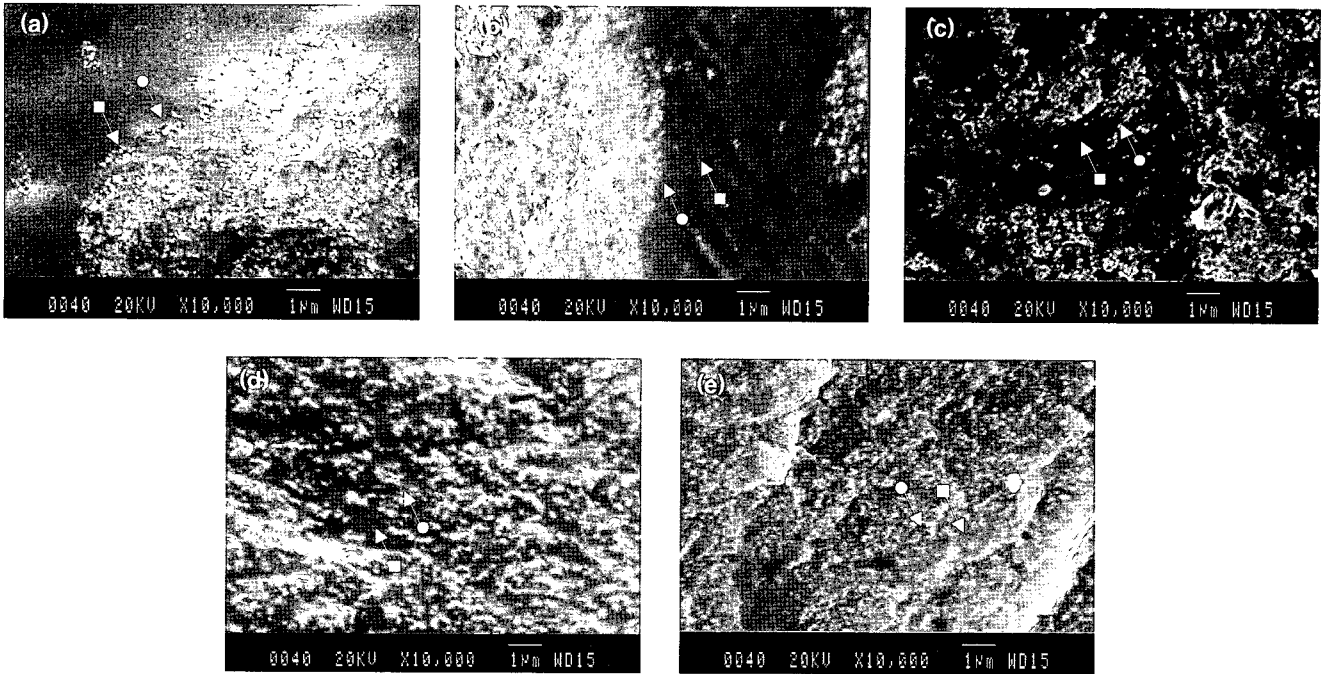


Figure 9. SEM pictures of silica/rubber composites as a function of fluorination temperature. (a) P0, (b) P100, (c) P200, (d) P300, and (e) P400.

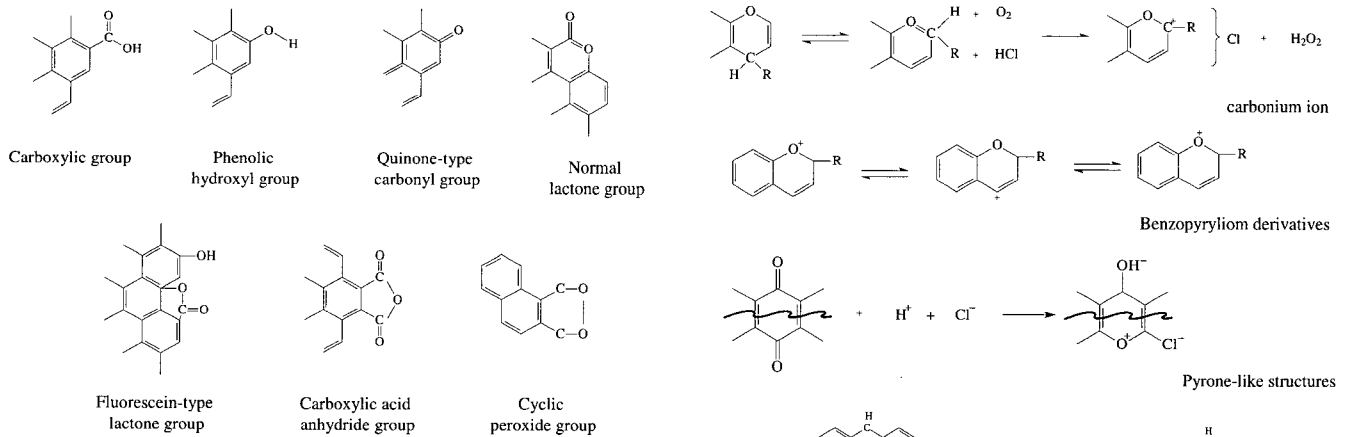


Figure 10. Typical acidic surface functional groups.

되어진 것으로 판단된다.³⁸

2.3 전기·전자용 고분자재료

일반적으로 고분자 표면은 낮은 표면에너지, 불친화성, 화학적 불활성, 그리고 젖음을 방해하는 불순물이나 약한 결합 층 등으로 인하여 젖음이나 고분자 표면간 결합이 좋지 않다. 따라서, 고분자 수지에 대한 표면처리는 원소 조성을 변화시키고 표면에너지를 증가 시킴과 동시에 결정형태나 표면구조를 바꾸며, 고분자 표면에 젖음을 방해하는 불순물들을 제거하고 고분자 계면에서의 결합을 유도하여 결합할 수 있는 활성화 자리를 만들어 주기 위한 것이다.^{38,39} 이러한 표면처리에 의해 생성되는 활성화 자리들은 주로 카복실, 카보닐, 그리고 히드록실 그룹과 같은 산성관능기와 carbonium ion, benzopyrylium derivatives, 그리고 polynuclear aromatic hydrocarbons과

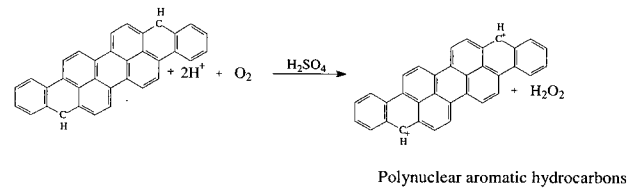


Figure 11. Typical basic surface functional groups.

같은 염기성 관능기들이다. 하지만 대부분의 표면처리의 경우 염기 성분보다는 산성관능기를 도입하는데 좀 더 용이하며 이러한 대표적인 관능기들의 예를 Figures 10과 11에 나타내었다.

일반적으로 불소처리 및 불소/산소 혼합가스 처리는 유·무기 고분자 및 기타 여러 탄소재료에 사용되어 친수성 또는 발수성 부여, 접착성 향상 및 화학적 활성기의 도입이 가능하다는 연구결과가 있으며, 낮은 진공상태에서 표면처리가 가능하고 불소가스의 확산에 의해 표면처리가 진행되므로 재료의 형태에 관계없이 복잡한 소재

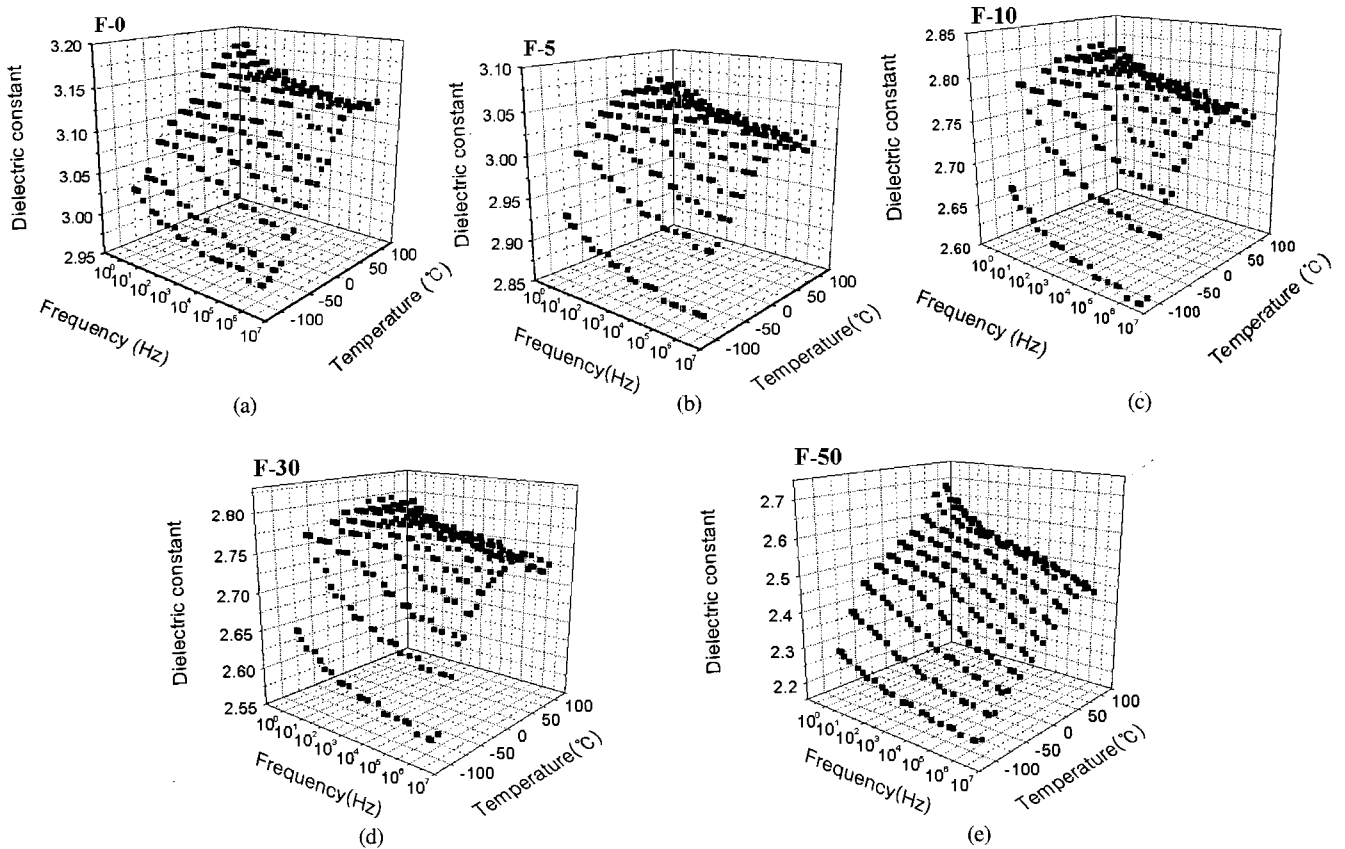


Figure 12. Dielectric constants of polyimide films: (a) F-0, (b) F-5, (c) F-10, (d) F-30, and (e) F-50.

의 표면처리가 가능한 점 등의 장점으로 인하여 현재 이에 대한 많은 연구가 진행되고 있다.^{40,41}

유전특성은 온도 및 주파수에 따라 그 배향의 종류 및 현상이 달라진다고 알려져 있다.⁴² 본 논문에서는 처리압력을 달리한 폴리이미드 필름의 직접 불소화 전·후의 유전율을 -100~100 °C 온도 범위에서 주파수를 10⁰ Hz부터 10⁶ Hz까지 변화시키면서 측정하였으며, 그 결과를 Figure 12에 나타내었다. 실험 결과, 미처리 폴리이미드 시편 F0의 경우 유전율이 주파수 범위에 따라 3.1~2.9 사이의 분포를 보였으며 측정된 평균값이 3.04로 전형적인 폴리이미드의 값을 나타내었다. 그러나 직접 불소화 처리한 필름의 경우 처리가스 압력이 증가하여 불소함량이 증가할수록 결과적으로 필름의 유전율이 감소하는 경향을 관찰할 수 있었다. 즉, 측정된 주파수 범위에서 유전율 평균값이 F5=2.99, F10=2.68, F30=2.67 그리고 F50=2.55로 현저히 감소한 것을 확인할 수 있었다.

일반적으로 유전율은 소수화도, 자유부피, 편극성의 세 가지 요인에 크게 영향을 받으며 소수화도와 편극성과는 비례하며 자유부피와는 반비례한다. 본 논문에서 박막에 직접 불소화를 함으로써 도입된 불소로 인해 폴리이미드 분자구조 내에 자유부피는 증가하고 편극성은 감소하여 결과적으로 유전율이 감소한 것으로 판단된다. 이러한 이유는 첫째, 불소화에 의해 폴리이미드에 치환된 불소 원자가 폴리이미드의 분자구조 내에 자유부피를 증가시켜 유전율이 감소한 것으로 관찰된다. 둘째, 전자가 핵에서 멀리 떨어져 있는 분자는 전자가 핵에 강하게 붙어 있는 분자보다 더 쉽게 편극하므로 전자들이 핵에 바짝 단단하게 붙어있는 불소원자의 편극성은

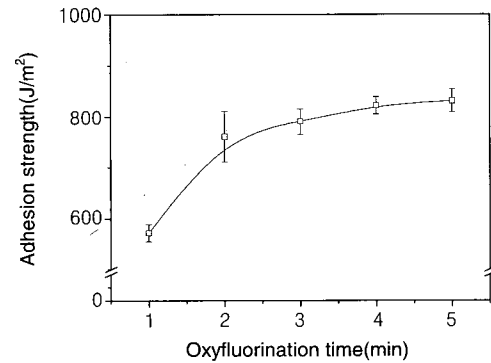


Figure 13. Adhesion strength of oxyfluorinated LDPE films.

작다. 또한, 탄화불소는 같은 분자량을 가진 탄화수소와 비교할 때 매우 예외적으로 끓는점이 낮으며 이러한 이유는 앞서 언급한 대로 불소원자는 매우 낮은 편극성 때문에 van der Waals 인력이 아주 작아지기 때문이다. 그러므로 C-F 결합의 전자편극이 C-H 결합에 비교하여 보다 작기 때문에 불소화한 폴리이미드의 유전율이 감소한 것으로 판단된다.^{43,44}

Figure 13은 T-Peel 실험 방법에 의한 불소/산소 처리된 LDPE 필름의 접착박리강도를 측정된 결과이다. 결과로서 불소/산소 혼합가스 처리시간에 따라 필름의 접착박리강도는 증가하였으며, 특히 처리 시작 후 2분 이내에 급격히 증가한 후 그 증가율은 크게 감소하였다. 이러한 결과는 불소/산소 혼합가스 표면처리에 의해 새롭게 도

입된 C=O, C-O 등의 산성관능기가 LDPE 표면의 극성 요소를 증가시켰기 때문이라 판단된다. 즉, 필름 표면에 극성 관능기가 반응시작 후 급격히 발달한 다음 점차 서서히 증가됨에 따라 고분자의 표면 자유에너지를 증가시킴으로써 다른 물질에 대한 젖음성이 향상되어 결론적으로 접착력이 증가한 것으로 관찰되어진다. 따라서, 불소/산소 혼합가스 표면처리는 소수성 물질을 단시간에 효율적으로 친수화시킬 수 있는 방법 중 하나임을 확인하였다.

Figure 14는 LDPE 필름의 오존 표면처리에 따른 FTIR-ATR 분석 결과를 2000~1000 cm⁻¹의 범위에서 나타낸 것이다. LDPE의 특징 피크인 C-H 굽힘 진동 흡수 띠가 1465와 1375 cm⁻¹에서 각각 발생하였으며, 미처리 시편에는 없었던 1710 cm⁻¹에서의 C=O 피크가 처리시간이 증가함에 따라 점차 증가하는 경향을 나타내었다. 또한, 1300 cm⁻¹ 부근의 C-O 피크들은 LDPE 표면의 -CH₂기가 오존처리에 의하여 점차 C-O, C=O 등의 산소함유 관능기로 변화되었기 때문이다.

Figure 15는 오존처리가 LDPE의 계면과 염색 시약과의 젖음성 및 염색성에 미치는 결과를 알아보기 위한 염색성 시험 결과를 나타낸 것이다. 일반적으로 LDPE는 염착좌석이 없기 때문에 염기성 염료에 의해 염색이 불가능하지만, 오존 표면처리 후의 경우는 염색성이 크게 향상됨을 확인할 수 있었다. 또한, 오존 표면처리 시간이 증가할수록 염색성은 향상되었는데, 이는 LDPE 필름 표면이 오존 표면처리에 의하여 생성된 산소함유 관능기가 염기성 염료와의 결합을 용이하게 하였기 때문이라 판단된다. 반면, 분산염료를 사용하여 염색한 경우는 모든 시편에서 큰 변화를 나타내지 못하였다.

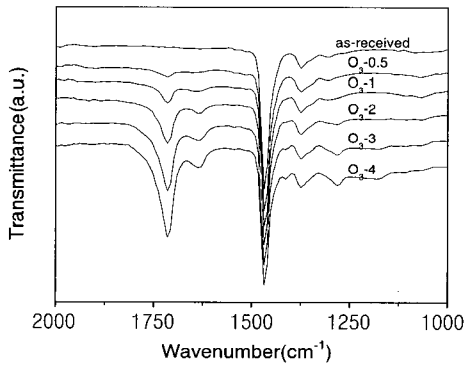


Figure 14. FTIR-ATR spectra as a function of ozone treatment time.

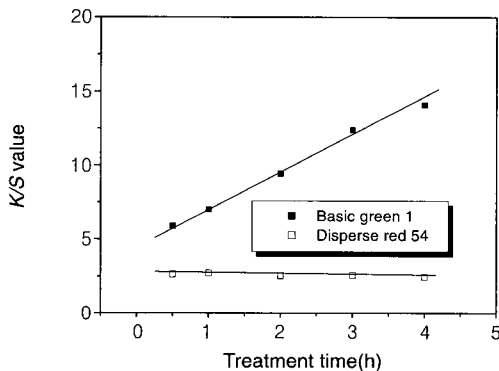


Figure 15. Relationship between *K/S* value and ozone treated LDPE film dyed with C. I. Disperse Red 54 and C. I. Green.

이는 오존 표면처리가 LDPE 필름 표면의 산성관능기 증가에서 기인된 극성요소만을 증가시키며, 비극성 요소에는 큰 변화를 주지 못하여 비극성인 분산염료와의 친화성이 향상되지 못하였기 때문이다.

2.4 생체적합 유/무기 하이브리드재료

일반적으로 흡착제의 흡착성능은 흡착제의 기공구조, 비표면적, 표면의 극성 및 표면의 산소화합물 등에 의해 결정된다고 알려져 있으며,⁴⁵ 이러한 흡착제에 대한 표면처리는 표면 관능기적 성질의 변화와 고기능성 및 선택성 등을 부여하여 표면 성질을 적절하게 변화시킬 수 있다. 따라서, 본 논문에서는 생분해성 고분자인 PCL을 벽재로 하고 향유가 흡착된 실리카를 심물질로 함유하는 마이크로캡슐을 제조한 다음 산-염기를 이용하여 실리카를 화학적으로 표면처리하고, 이에 따른 실리카의 구조 및 화학적 특성 변화가 마이크로캡슐의 향유 방출거동의 변화를 고찰하고자 하였다.

Figure 16은 교반속도를 3000 rpm으로 유지하고 향유가 흡착된 미처리 또는 산-염기 표면처리한 실리카를 심물질로 함유하는 PCL 마이크로캡슐을 제조한 다음 ethyl alcohol 내에서의 향유 방출거동 실험을 한 결과를 나타낸 것으로써, HCl의 농도 증가에 따라 산처리한 실리카에 향유를 흡착시켜 제조한 마이크로캡슐은 미처리 실리카에 향유를 흡착시켜 제조한 마이크로캡슐과 비교하여 시간에 따른 향유의 방출속도가 다소 증가하였으며, 특히 향유의 최종 방출량은 HCl의 표면처리 농도가 증가함에 따라 미처리한 실리카에 향유를 흡착시켜 제조한 마이크로캡슐에 비교하여 약 20% 증가함을 확인할 수 있었다. 이는 실리카를 산처리한 경우 실리카의 비표면적의 증가와 함께 총 기공부피의 증가로 인해 실리카가 더 많은 양의 향유를 흡착하였기 때문이라 판단된다. 반면, 실리카를 NaOH의 농도에 따라 표면처리한 실리카에 향유를 흡착시켜 제조한 PCL 마이크로캡슐의 시간에 따른 향유 방출거동은 표면처리 용액의 농도가 증가함에 따라 향유의 방출속도가 감소하면서 시간에 따라 지속적으로 방출됨을 확인하였으며, 최종 방출량이 미처리한 실리카를 이용하여 제조한 마이크로캡슐보다 약 26%가 감소함을 확인할 수 있었다. 이는 염기처리를 통해 실리카의 표면에 생성된 염기성 관능기의 증가로 인하여 약산성을 나타내는 향유와 실리카의 산-염기 상호작용에 따른 분자간의 인력이 증가하여 방출속도가 감소한 반면, 비표면적과 총 기공 부피의 감소로 인하여 실리카의 향유 흡착량은 감소하였기 때문으로 판단된다.⁴⁶

결론적으로 말하면 실리카를 산으로 표면처리하는 경우 산성관능기가 발달하고 비표면적과 총 기공 부피가 증가함에 따라 향유의

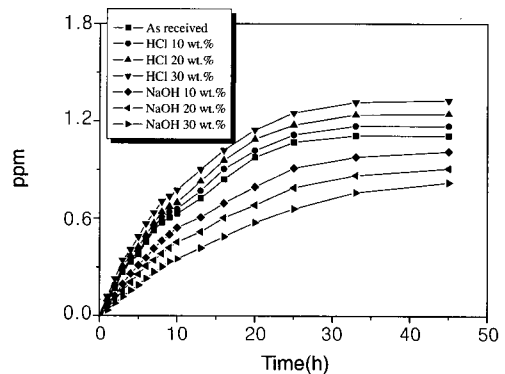


Figure 16. Fragrant oil release rate of PCL microcapsules containing untreated or surface treated SiO₂.

시간에 따른 방출속도와 향유의 최종 방출량이 증가를 하며, 반면에 실리카를 염기처리하는 경우에는 비표면적과 총 기공 부피의 감소로 인해 향유의 방출량이 감소하고 염기성 관능기가 발달하여 약산성의 향유와 염기성 관능기의 산-염기 상호작용으로 인해 시간에 따른 향유가 지속적으로 방출된다. 이러한 결과를 통하여 실리카를 산-염기 표면처리 함으로써 향유의 방출량과 방출속도를 조절할 수 있음을 확인하였다.

3. 결론

본 논문에서는 강화재(섬유상 및 입자상), 고분자필름 및 흡착제에 대한 여러 가지 표면처리가 이들 재료간의 계면특성을 변화시켜 최종적으로 복합재료의 물리화학적 특성에 어떠한 영향에 미치는가에 관하여 간략하게 기술하였다. 결론적으로 말하면 여러 가지 재료에 대한 유용한 표면처리가 그 재료에 대한 비표면적, 분산성, 극성도, 관능기의 도입, 결정화도, 표면 자유에너지/엔탈피, 산-염기도 및 다른 재료와의 상용화도 등에 중대한 영향을 미침은 물론이거니와 서로 다른 두 성분 간의 계면상호작용을 통한 계면물성을 향상시키는 중요한 방법 중 하나임을 알 수 있었다. 또한, 이러한 표면처리 기술이 최종적으로는 토목·건축, 자동차, 전기·전자, 우주·항공 등과 같은 기간산업을 위한 구조재료용 복합재료 시스템에서 요구되는 기본 물성을 증진시키는 핵심기술로서의 중요성뿐만 아니라 기능성 화장품, 의약품, 농약, 생체의료 및 조직공학 등 차세대 신산업 진흥에도 공헌할 수 있을 것이라 판단된다. 따라서, 앞으로 많은 소재에 있어서 나노구조의 중요성이 더욱 대두되고 있는 점에 비추어 보면 위와 같은 표면 및 계면현상의 이해에 관한 연구는 매우 중요하며 국내 부품·소재산업의 발전적 향상을 위하여 체계적으로 진행되어야 할 필요성이 있다.

참고문헌

- J. B. Donnet and R. C. Bansal, *Carbon Fibers*, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, 1990.
- M. M. Schwartz, *Composite Materials Handbook*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, 1992.
- P. K. Mallick, *Fiber-reinforced Composites*, Marcel Dekker, New York, 1988.
- T. Norita, J. Matsui, and H. S. Matsuda, *Composite Interfaces*, H. Ishida and J. L. Koenig, Editors, Elsevier, New York, 1986.
- F. Garbassi, M. Morra, and E. Occhiello, *Polymer Surfaces*, John Wiley, New York, 1994.
- S. J. Park, Y. S. Jang, and K. Y. Rhee, *J. Colloid Interface Sci.*, **245**, 383 (2002).
- D. K. Chattoraj and K. S. Birdi, *Adsorption and the Gibbs Surface Excess*, Plenum Press, New York, 1984.
- A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, 5th ed., John Wiley, New York, 1990.
- W. Rudzinski and D. H. Everett, *Adsorption of Gases in Heterogeneous Surfaces*, Academic Press, San Diego, 1992.
- Y. Moroi, *Micelles: Theoretical and Applied Aspects*, Plenum Press, New York, 1992.
- P. Parsons, *Surface Coatings*, Chapman & Hall, London, 1995.
- S. J. Park, *Interfacial Forces and Fields: Theory and Applications*, J. P. Hsu, Editor, Marcel Dekker, New York, 1999.
- S. H. Shin, J. S. Jang, E. Y. Kim, and H. D. Kim, *Polymer(Korea)*, **20**, 134 (1996).
- S. J. Park, M. K. Seo, H. Y. Kim, and K. Y. Rhee, *Polymer(Korea)*, **26**, 718 (2002).
- S. J. Park, Y. S. Jang, and J. R. Lee, *Polymer(Korea)*, **25**, 218 (2001).
- Y. Waku, N. Nakagawa, T. Wakamoto, H. Ohtsubo, K. Shimizu, and Y. Kohtoku, *Nature*, **389**, 49 (1997).
- L. B. Greszczuk, *Theoretical Studies of the Mechanics of the Fibre-matrix Interface in Composites: Interface in Composites*, ASTM STP452 (1969).
- G. Désarmot and M. Sanchez, *4èmes Journées Nat. Comp.*, G. V. Pluralis, Editor, Paris, 1984.
- H. L. Cox, *British J. Appl. Phys.*, **3**, 72 (1952).
- A. Kelly and W. R. Tyson, *J. Mech. Phys. Solids*, **14**, 177 (1966).
- W. A. Frazer, F. H. Ancker, A. T. DiBenedetto, and B. Eberli, *Polym. Compo.*, **4**, 3203 (1978).
- V. Rao, P. Herrera-Franco, A. D. Ozzello, and L. T. Drzal, *J. Adhesion*, **34**, 65 (1991).
- M. R. Piggott, *Compo. Interfaces*, **1**, 211 (1993).
- J. Bijwe, J. Indumathi, and A. K. Ghosh, *Wear*, **253**, 768 (2002).
- M. C. Paiva, C. A. Bernardo, and M. Nardin, *Carbon*, **38**, 1323 (2000).
- R. Ralf, J. K. Hans, S. Herbert, and A. Fritz, *Nature*, **374**, 526 (1995).
- P. J. Hine, S. El Muddarris, and D. E. Packham, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **69**, 1 (1987).
- S. J. Park, M. K. Seo, T. J. Ma, and D. R. Lee, *J. Colloid Interface Sci.*, **252**, 249 (2002).
- M. M. Coleman, J. Y. Lee, and P. C. Painter, *Macromolecules*, **23**, 2339 (1990).
- X. J. Xu, M. M. Thwe, C. Shearwood, and K. Liao, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 2833 (2002).
- J. B. Donnet, R. C. Bansal, and M. J. Wang, *Carbon Black*, Marcel Dekker, New York, 1993.
- S. J. Park and J. S. Kim, *Carbon*, **39**, 2011 (2001).
- M. Delamar, R. Hitmi, J. Pinson, and J. M. Saveant, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 5883 (1992).
- Y. H. Kim and R. P. Wool, *Macromolecules*, **16**, 1115 (1983).
- M. Wang, S. X. Lu, and K. Mahmud, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **38**, 1240, (2000).
- M. A. Montes-Morán, W. Gauthier, A. Martínez-Alonso, and J. M. D. Tascón, *Carbon*, **42**, 1275 (2004).
- S. J. Park and K. S. Cho, *J. Colloid Interface Sci.*, **267**, 86 (2003).
- M. I. Aranguren, E. Mora, and C. W. Macosko, *J. Colloid Interface Sci.*, **195**, 329 (1997).
- S. J. Park and K. S. Cho, *Polymer(Korea)*, **27**, 91 (2003).
- C. J. van Oss, *Interfacial Forces in Aqueous Media*, Marcel Dekker, New York, 1994.
- D. H. Kim and W. H. Jo, *Macromolecules*, **33**, 3050 (2000).
- T. Nakajima, in *Fluorine-Carbon and Fluoride-Carbon Materials*, Marcel Dekker, New York, 1999.
- A. Tressaud, T. Shirasaki, G. Nansé, and E. Papirer, *Carbon*, **40**, 217 (2002).
- S. J. Park, K. S. Cho, and S. H. Kim, *J. Colloid Interface Sci.*, **272**, 384 (2004).
- S. J. Park and M. K. Seo, in *Surface Engineering of Biomaterials - Properties, Processing and Potentials of Carbon Coatings: Surface and Mechanical Properties of Carbon-Carbon Composites*, BioCarbonNetwork, Wiley Verlag, Germany, in press, 2005.
- L. Borum and O. C. Wilson, Jr., *Biomaterials*, **24**, 3681 (2003).