<학술논문> DOI http://dx.doi.org/10.3795/KSME-A.2013.37.6.791 ISSN 1226-4873

탄소섬유 표면처리에 따른 탄소섬유/폴리프로필렌 복합재료의 기계적 물성 평가§

한송희* · 오현주* · 김성수*†
* 전북대학교 유기소재파이버공학과

Evaluation of Mechanical Property of Carbon Fiber/Polypropylene Composite According to Carbon Fiber Surface Treatment

Song Hee Han*, Hyun Ju Oh* and Seong Su Kim*†
* Dept. of Organic Materials & Fiber Engineering, Chonbuk Nat'l Univ.,

(Received December 28, 2012 ; Revised March 19, 2013 ; Accepted March 19, 2013)

Key Words: Carbon Fiber Composite(탄소섬유 복합재료), Coupling Agent(커플링제), Plasma Treatment(플라즈마 처리), Interfacial Strength(계면 강도)

초록: 본 연구에서는 탄소섬유의 표면처리에 따른 탄소섬유/폴리프로필렌 복합재료의 기계적 물성을 평가하였다. 탄소섬유와 폴리프로필렌 사이의 계면 결합력을 증가시키기 위해 실란 커플링제 처리와 플라즈마 처리 같은 탄소섬유의 표면처리를 실시하였다. XPS, SEM 그리고 단일섬유 인장강도 시험을 통해 표면 처리된 탄소섬유의 표면 특성을 분석하였으며, Short beam 전단시험을 통해 표면 처리에 따른 복합재료의 계면 전단 강도를 측정하였다. 실험 결과로부터 플라즈마 처리 시간에 따라 복합재료의 계면 전단 강도는 증가하였으며, 1 분 동안 플라즈마 처리 후 실란 커플링제 처리된 시편의 계면 전단 강도는 처리하지 않은 시편에 비해 48.7% 증가하였다.

Abstract: In this study, the mechanical properties of a carbon fiber/polypropylene composite were evaluated according to the carbon fiber surface treatment. Carbon fiber surface treatments such as silane coupling agents and plasma treatment were performed to enhance the interfacial strength between carbon fibers and polypropylene. The treated carbon fiber surface was characterized by XPS, SEM, and single-filament tensile test. The interlaminar shear strength (ILSS) of the composite with respect to the surface treatment was determined by a short beam shear test. The test results showed that the ILSS of the plasma-treated specimen increased with the treatment time. The ILSS of the specimen treated with a silane coupling agent after plasma treatment increased by 48.7% compared to that of the untreated specimen.

1. 서 론

탄소섬유 복합재료는 높은 비강도와 강성 때문에 고기능성 재료로써 자동차, 스포츠, 항공 산업 등의 많은 분야에 적용되고 있다. 최근에는 열가소성 수지의 짧은 성형시간과 재활용이 가능하다는 장점이 부각되면서 열가소성 수지를 기저(matrix)로 하는 복합재료가 큰 관심을 끌고 있다.[1] 특히 폴리프로필렌 수지는 낮은 밀도와 높은 굽힘 강도를 가지고 있어 가장 대표적인 기저 재료 중 하나이다. 그러나 낮은 표면 자유에너지에 의해 섬유와의 접착력이 떨어지고 용융상태에서 높은 점도를 가지고 있어 섬유 사이로의 함침이 어렵다. 이런 경우 탄소섬유와 폴리프로필렌 수지 사이의 약한 결합력으로 인해 계면 분리[2]가 발생하게 된다. 따라서 섬유와 수지 사이의 계면 강도를 증가시키기 위한 많은 연구들이 시도되고 있다.

섬유와 수지 사이의 계면 접착강도의 향상을 위한 표면처리 방법들로는 산화처리, 플라즈마 (plasma) 처리, 휘스키화 (whiskeri-zation) 처리, 커플링제 (coupling agent) 처리 등이 있다. 커플링제 처리는 가

§ 이 논문은 대한기계학회 2012 년도 추계학술대회(2012. 11. 7.-9., CECO) 발표논문임
† Corresponding Author, sskim@jbnu.ac.kr
Ⓒ 2013 The Korean Society of Mechanical Engineers

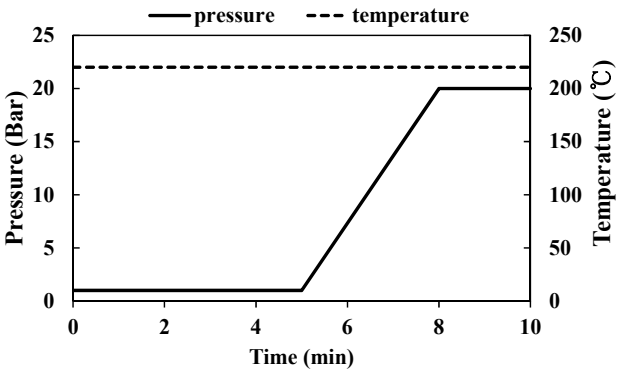

Fig. 1 Pressure-temperature-time diagram of molding cycle

장 보편적인 섬유의 표면 처리 방법 중 하나이다.[3-4] 실란(silane) 커플링제는 유리섬유와 같이 표면에 하이드록실기 (hydroxyl group)를 가지는 물질과 강한 화학 결합을 형성한다. 또한 실란의 유기 작용기는 열가소성 수지와 물리적 가교 결합인 상호 침입 고분자 망상 (interpenetration polymer network, IPN)을 형성하여 화학적인 결합이 힘든 열가소성 수지의 계면 강도를 증가시킨다.[5]

하지만 탄소섬유의 경우 표면에 하이드록실기를 가지지 않기 때문에 실란 커플링제 처리에 의한 계면강도 증가 효과를 기대하기 힘들다.[6] 따라서 플라즈마 처리나 산화처리와 같은 방법들을 통해 섬유 표면에 하이드록실기를 부여해야 한다.[7] 이 중 플라즈마 처리는 부산물을 거의 발생시키지 않는 간단한 방법으로 클리닝, 산화처리, 고분자화 등 다양한 효과를 얻을 수 있다. 특히 플라즈마 처리는 극성원자단을 부여할 수 있으며, 이는 심지어 비활성 기체에서도 가능하다.[8]

본 연구에서는 탄소섬유와 폴리프로필렌 사이의 계면 접착 강도를 향상시키기 위해 실란 커플링제 처리와 플라즈마 처리를 적용해 탄소섬유/폴리프로필렌 복합재료를 제작하였다. 플라즈마와 실란 커플링제로 표면 처리된 탄소섬유는 SEM 과 XPS 분석을 통해 탄소섬유 표면 특성을 분석하였다. 또한 표면처리 방법에 따른 탄소섬유/폴리프로필렌 복합재료의 계면 전단 강도를 측정해 물성을 평가하였다.

2. 실험방법

2.1 탄소섬유 표면처리

PAN 계의 탄소 직물 (12k plane weave, ENC Inc, korea)이 복합재료의 보강재로 사용되었고, 표면처리를 위한 실란 커플링제로는 3-methacryloxypropyltrimethoxy silane (KBM-503, Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.,Japan)이 사용되었다.

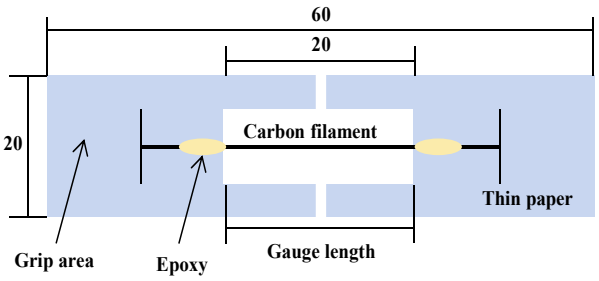

Fig. 2 Single filament tensile test specimen

실란 커플링제 처리: pH 4.2 의 초산 수용액에 1wt.%의 실란 커플링제를 넣고 1 시간 동안 교반시켜 실란 수용액을 만들었다. 여기에 탄소섬유를 20 분 동안 담근 후 꺼내어 80℃의 오븐에서 1 시간 동안 건조시켰다.[9]

플라즈마 처리: 본 연구에 사용된 플라즈마 처리는 가스 핸들링 시스템, 대기압 플라즈마 반응기 및 전원 공급 장치로 구성되었다. 대기압 플라즈마를 이용한 탄소섬유의 표면 처리는 아르곤 분위기에서 실행하였고, 표면 처리 시간을 30 초, 1 분, 3 분으로 변화시켰다. 플라즈마 발생 장치의 전원은 150W 로 하였으며, 아르곤 가스의 주입량 10LPM 으로 설정하였다.[10]

플라즈마 처리 후 실란 커플링제 처리: 플라즈마 처리된 탄소섬유에 실란 커플링제 처리를 적용하였다.

2.2 탄소섬유의 표면 특성

플라즈마 처리 및 실란 커플링제 처리된 탄소섬유의 표면을 관찰하기 위해 SEM (scannig electron microscopy) (Jeol, USA)으로 측정하였으며, XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) (K-Alpha, Thermo Scientific, UK)를 사용하여 표면결합에너지를 측정하였다.

2.3 탄소섬유/폴리프로필렌 복합재료 제작

탄소섬유/폴리프로필렌 복합재료는 필름 적층 (film stacking) 방법에 의해 제작되었다. 아이소택틱 폴리프로필렌 (427888, Sigma-Aldrich Co. LLC., USA) 펠릿을 사용해 두께 0.2mm 의 폴리프로필렌 필름을 핫프레스로 제작하였다. 7 장의 폴리프로필렌 필름과 6 장의 탄소 섬유 직물을 번갈아 쌓고 핫프레스를 이용하여 Fig. 1 과 같은 성형 사이클을 적용해, 220℃ 에서 10 분동안 2MPa 의 압력을 가하였다. 압력을 한번에 가할 경우, 탄소 직물 안으로 수지가 함침되지 않고 양 옆으로 빠져나가기

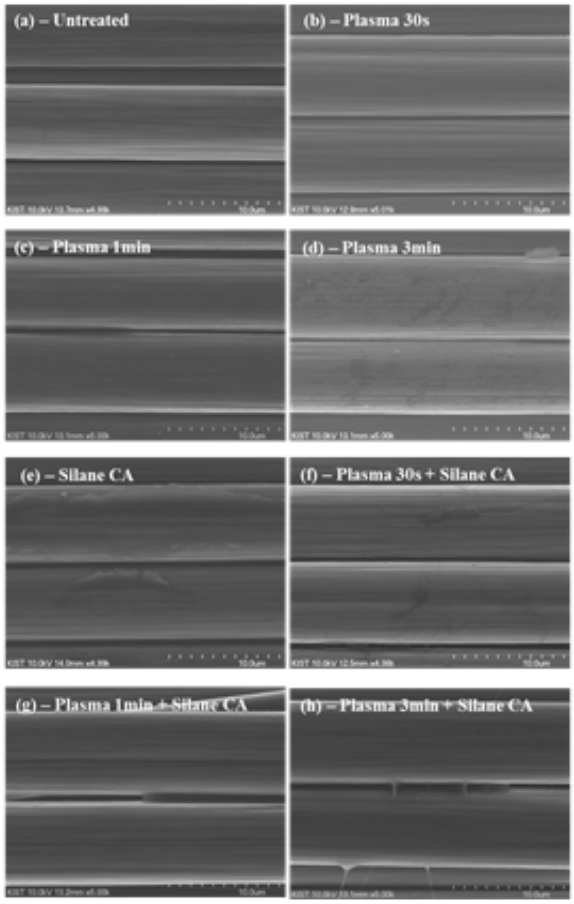

Fig. 3 SEM topographies of the CF with respect to surface treatment methods; (a) untreated, (b) Plasma 30s, (c) Plasma 1min, (d) plasma 3min, (e) Silane CA, (f) Plasma 30s + Silane CA, (g) Plasma 1min + Silane CA, (h) Plasma 3min + Silane CA

때문에 시간을 두고 천천히 압력을 적용하였다.

2.4 단일 섬유 인장 시험

단일 섬유 인장시험 (single fiber tensile test)는 단일 섬유의 인장강도를 구하기 위하여 널리 이용되는 방법이다. 고분자 섬유를 위한 시험 방법은 섬유를 직접 인장 시험 치구에 묶을 수 있기 때문에 시험이 간단한 반면, 탄소섬유와 같이 취성이 강한 섬유의 경우에는 이러한 방법으로 시험이 불가능하다. 따라서 강한 강성 물질을 위한 기준 시험 방법인 ASTM D3379-75 에 근거하여 탄소섬유의 인장강도를 측정하였다. Fig. 2 와 같이 인장강도 시편을 제작하여 이 시편을 만능재료시험기 (INSTRON 5567A, MA, USA)의 그립에 물렸다. 그리고 탄소섬유를 고정시킨 종이의 가운데 부분을 잘라 분리시키고 섬유가 끊어질 때까지 잡아당겨 인장강도를 측정하였다.

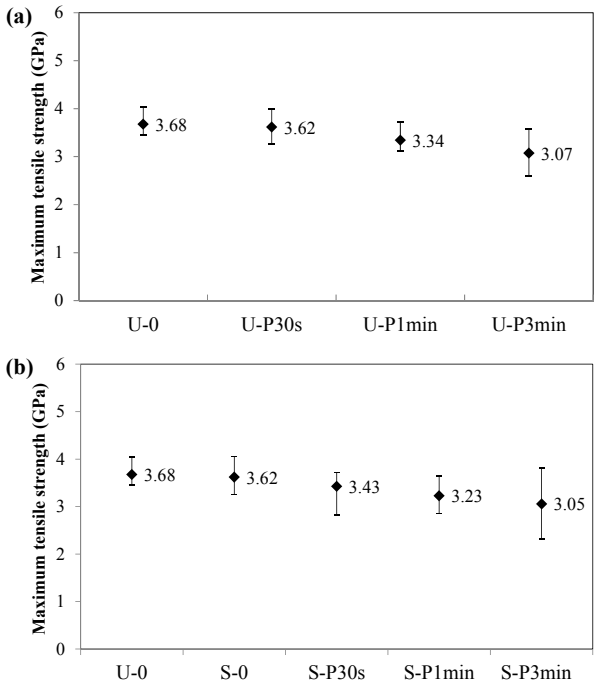

Fig. 4 Single filament tensile strength of the carbon fiber with respect to surface treatment on the carbon fiber; (a) plasma treatment, (b) silane CA treated specimens after plasma treatment

2.5 Short beam 전단 시험

단일 섬유 시험으로 섬유와 기저 사이의 계면 강도를 측정해 얻어지는 결과 값은 대게 큰 편차를 나타낸다. 따라서 이러한 문제를 가진 단일 섬유 시험을 대체하기 위해 층간 전단 강도 (interlaminar shear strength, ILSS)를 측정하는 short beam 전단 시험을 실행하였다. 층간 전단 강도는 ASTM D2344 에 근거하여 만능재료시험기 (INSTRON 4469, MA, USA)로 측정하였다. 직사각형 형태의 시편은 24 mm×6.5 mm×4 mm 의 치수로 제작되었고, 1mm/min 의 하중속도로 시험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 SEM 결과 분석

표면처리 방법에 따른 탄소섬유의 SEM 분석결과를 Fig. 3 에 나타내었다. 표면처리를 하지 않은 시편의 경우, Fig. 3 의 (a)와 같이 비교적 매끄럽고 섬유의 길이를 따라 얕고 가느다란 홈이 있는 것을 관찰할 수 있었다. Fig. 3 의 (c), (d)와 같이 30 초 동안 플라즈마 처리한 시편과 1 분동안 플라즈마 처리한 시편에서는 섬유 길이방향을 따라 생긴 홈

이 약간 더 깊어졌으나 눈에 띄는 큰 변화는 없었다. 반면 Fig. 3 의 (d) 와 같이 3 분동안 플라즈마 처리된 시편에서는 플라즈마 처리에 의해 섬유 표면이 손상된 것을 확인할 수 있었다. (e)와 (f) 같이 실란 커플링제만 처리한 시편과 30 초 동안 플라즈마 처리 후 실란 커플링제를 처리한 시편에서는 탄소섬유 표면에 실란 커플링제가 부분적으로 뭉쳐있는 것을 관찰하였다. 반면 (g)와 (h) 같이 1 분 이상 플라즈마 처리를 한 뒤 실란 커플링제 처리를 한 시편들은 실란 커플링제의 막이 고르게 형성되어있는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 플라즈마 처리 시간은 실란 커플링제 처리에 영향을 미친다고 사료된다.

Table 1 Binding energies of functional group of XPS C1s peaks

Peak	Functional group	Binding energy (eV)
Scan A	sp^2C	284.6 (±0.1)
Scan B	C-O(H)	286.2 (±0.1)
Scan C	COO(H)	288.6 (±0.1)
Scan D	sp^3C	285.2 (±0.1)
Scan E	C=O	287.4 (±0.1)

3.2 단일 섬유 인장 시험 결과 분석

탄소 표면 처리 방법에 따른 단일 섬유 인장 시험의 결과를 Fig. 4 에 나타내었다. 플라즈마 처리된 시편의 인장 강도는 플라즈마 처리 시간이 증가함에 따라 감소하였다. 이는 플라즈마 처리 시간이 증가할수록 탄소섬유의 손상이 증가 하기 때문이다. Fig. 4 의 (a) 에서 볼 수 있듯이 3 분동안 플라즈마 처리된 시편의 강도는 처리되지 않은 시편에 비해 16% 감소하였다. 또한 플라즈마 처리 후 실란 커플링제를 처리한 시편들의 경우도 플라

Table 2 Contents of functional groups of carbon fiber surfaces

	Scan A	**Scan B**	**Scan C**
	C-H/C-C 284.6	C-O(H) 286.2	COO(H) 288.6
Untreated	38.9%	39.1%	8.9%
Plasma **30s**	40.5%	32.9%	6.9%
Plasma **1min**	60%	40%	-
Plasma **3min**	49.5%	37.1%	13.4%

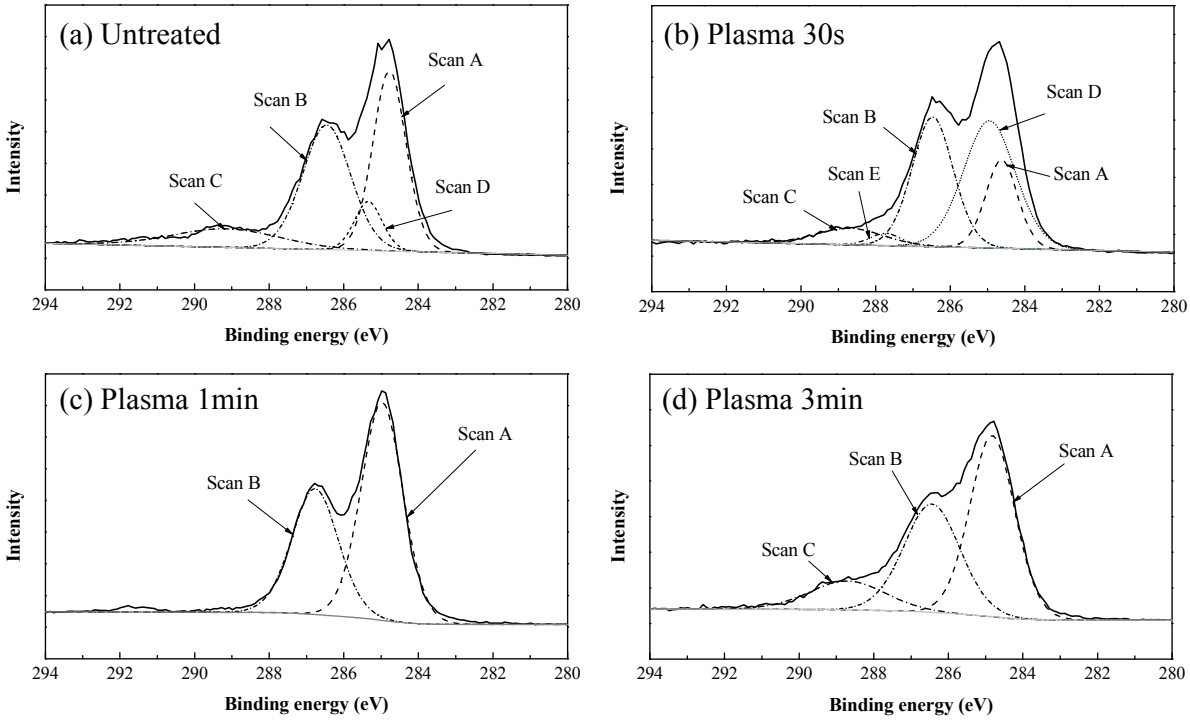

Fig. 5 C1s XPS spectra of CF surfaces with respect to plasma treatment; (a) Untreated, (b) plasma 30min, (c) plasma 1min, (d) Plasma 3min

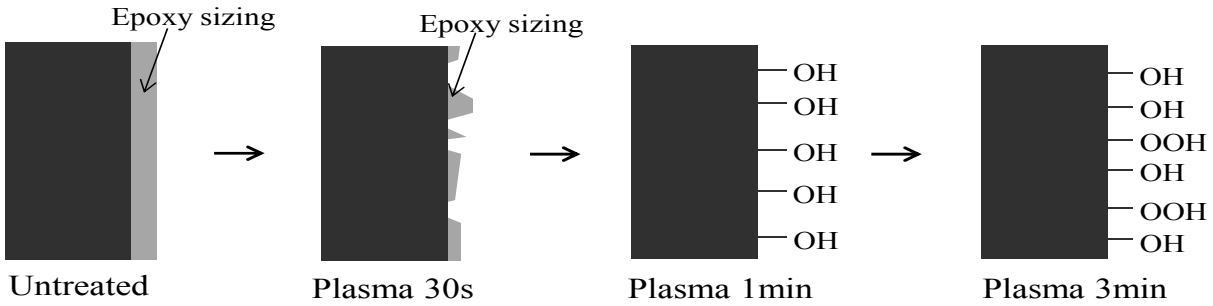

Fig. 6 Schematics of the mechanism of plasma treatment on CF surface.

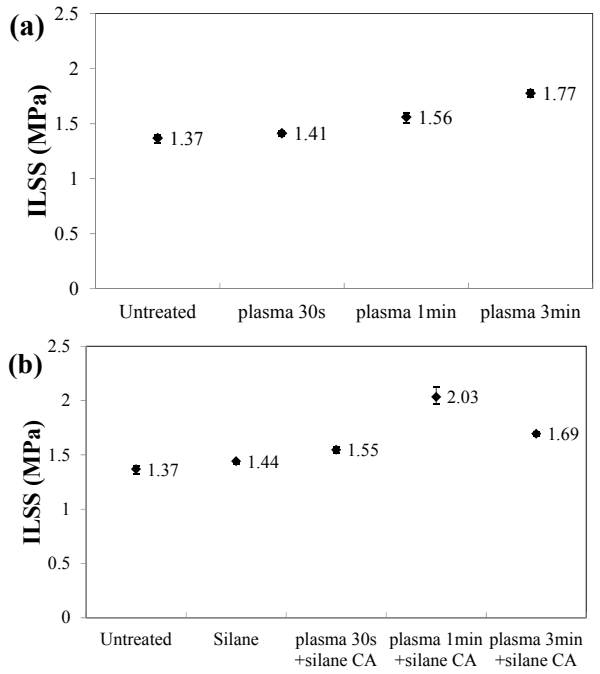

Fig. 7 ILSS of the CF/PP composite specimens with respect to surface treatment on the carbon fiber; (a) plasma treatment, (b) silane CA treated specimens after plasma treatment.

즈마 처리만 적용했을 때와 같은 경향을 보이며, 플라즈마 처리 시간에 따라 인장강도가 감소하는 것을 Fig. 4 에서 확인할 수 있다.

3.3 XPS 결과 분석

Fig. 5 은 플라즈마 처리 시간에 따른 탄소섬유 표면의 C1s 특성 피크를 나타내고, Table 1 는 C1s 피크의 분석에 사용되는 작용의 결합 에너지를 나타낸다.[11] 처리되지 않은 시편은 다양한 작용기가 검출되었고, 30 초 동안 플라즈마 처리된 시편의 경우에는 이러한 작용기들의 수가 감소한 것을 확인 할 수 있었는데, 이는 탄소섬유 표면의 에폭시 사이징이 플라즈마 처리에 의해 제거 되면서 에폭시 사이징에서 검출되었던 작용기들 또한 제거되었기 때문이다. 1 분동안 플라즈마 처리한 시편에서는 하이드록실기 (peak B, 286.2)가 증가하고 카르복실기 (peak C, 288.6)와 같은 다른 작용기들이 사라지는 것을 확인할 수 있었다. 반면 플라즈마 처리 시간이 3 분이 되었을 때는 하이드록실기가 감소하고 카르복실기가 증가하였다. Table 2 은 주요 작용기의 함량을 나타내었다. 특히 본 실험에서는 실란 커플링제와 강한 화학적 결합을 형성하는 하이드록실기의 함량이 매우 중요하다. 30 초 동안의 플라즈마 처리에 의해서 탄소섬유 표면의 하이드록실기와 카르복실기가 약간씩 감소되었는데 이는 탄소섬유 표면의 에폭시 사이징이 제거되면서 에폭시 사이징에서 검출된 작용기의 함량 역시 감소한 것으로 설명 할 수 있다. 플라즈마 처리 1 분에서는 하이드록실기가 증가하였고, 반면 3 분에서는 카르복실기가 증가하였다. 이것은 플라즈마 처리 초반에는 탄소섬유에 하이드록시기가 주로 형성되고 플라즈마 시간이 증가 할수록 카르복실기의 양이 늘어나기 때문이다.[12] Fig. 6 는 이러한 과정을 도식화하여 설명하였다.

3.3 Short beam 전단 시험 결과 분석

Fig. 7 은 탄소섬유/폴리프로필렌 복합재료의 short beam 전단 시험 결과를 나타내었다. 플라즈마 처리된 시편의 층간 전단강도는 플라즈마 처리 시간이 증가함에 따라 증가하였고, 3 분동안 플라즈마 처리된 시편의 전단강도는 처리하지 않은 시편에 비해 29.7% 증가하였다. 이러한 결과는 플라즈마 처리에 의한 표면조도의 증가가 기계적 물림(mechanical interlocking)과 젖음성 (wettability) 향상을 통해 층간 전단 강도를 증가시켰다고 사료된다. 반면 플라즈마 처리 후 실란 커플링제 처리가 된 시편의 경우, 1 분동안 플라즈마 처리된 시편의 층간 전단강도가 표면처리를 하지 않은 시편에 비해 48.7% 증가하여 가장 높은 전단 강도 값이 나왔다. 이는 플라즈마 처리 1 분에서 탄소섬유 표면의 하이드록실기의 함량이 최

대이기 때문에 실란 커플링제와의 결합 역시 크게 증가하여 탄소섬유와 폴리프로필렌의 계면 결합이 향상되었기 때문이라 판단할 수 있다.

4. 결 론

탄소섬유와 폴리프로필렌 사이의 계면 전단강도를 증가시키기 위해 실란 커플링제 처리와 플라즈마 처리를 사용해 표면처리 후, 탄소섬유 표면 분석과 탄소섬유/ 폴리프로필렌 복합재료의 계면 전단강도를 측정하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 플라즈마 처리된 탄소섬유의 경우 플라즈마 처리 시간이 증가 할수록 표면에 손상을 입어 단일 섬유 인장 강도 역시 처리시간에 따라 감소했고, 3 분동안 플라즈마 처리된 섬유는 처리되지 않은 섬유에 비해 인장 강도가 16% 감소하였다. 반면 실란 커플링제가 처리된 섬유의 경우 인장 강도가 미미하게 증가하였다.

(2) 플라즈마 처리 시간이 1 분 일 때 하이드록실기의 밀도 가장 높았고, 처리시간이 3 분으로 길어졌을 때는 하이드록실기가 감소하고 카르복실기가 증가함을 XPS 분석을 통해 확인하였다.

(3) 플라즈마 처리된 시편들의 층간 전단 강도는 플라즈마 처리 시간에 따라 증가하였으며, 3 분 동안의 플라즈마 처리에 의해 층간 전단강도가 29.7% 증가하였다.

(4) 플라즈마 처리 후 실란 커플링제 처리가 된 시편의 경우, 하이드록시기가 최대인 플라즈마 처리 1 분에서 층간 전단강도가 48.7% 증가하여 최대 층간 전단강도 값을 나타내었다. 즉 플라즈마 처리를 통해 탄소섬유 표면에 생성된 하이드록시기가 증가할수록 실란 커플링제와의 결합이 증가하여 탄소섬유와 폴리프로필렌 사이에서 더 강한 계면 결합을 형성시킴을 확인하였다.

후 기

본 연구는 한국산업기술평가관리원의 첫걸음부품소재기술 사업(1101000954)의 지원, 한국연구재단의 해외 우수기관 유치사업 신규 과제 (2011-0030065)의 지원 및 한국산업기술진흥원의 지역첨단부품소재육성 사업(110100092 6)의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

(1) Wong, K. H., Mohamme, D. S., Pickering, S. J. and Brooks, R., 2012, “Effect of Coupling Agents on Reinforcing Potential of Recycled Carbon Fibre for Polypropylene Composite,” *Composites Science and Technology*, Vol. 72, No. 7, pp. 835~844.

(2) Hwang, J. H. and Hwang, W., 1999, “Effect of Crack Propagation Directions on the Interlaminal Fracture Toughness of Carbon/Epoxy Composite Materials,” *Trans. Korean Soc. Mech. Eng. A*, Vol. 23, No. 6, pp. 1026~1038.

(3) Fuad, M. Y. A., Ismail, Z., Ismail, Ishak, Z. A. M. and Omar, A. K. M., 1995, “Application of Ricehuskash as Fillers in Polypropylene: Effect of Titanate, Zirconate and Silane Coupling Agents,” *European Polymer Journal,* Vol.31, No. 9, pp. 885~893.

(4) Doufnoune, R., Chebira, F. and Haddaoui, N., 2003, “Effect of Titanate Coupling Agent on the Mechanical Properties of Calcium Carbonate Filled Polypropylene,” *International Journal of Polymeric Materials*, Vol. 52, No. 11~12, pp. 967~984.

(5) Pizzi, A. and Mittal, K. L., 2003, *Handbook of Adhesive Technology, Second Edition*, *Revised and Expanded*, Marcel Dekker, New York.

(6) Jordi, G., Jose, A. M., Sami, B., Fabiola, V. and Pere, M., 2007, “Effect of Silane Coupling Agents on the Propertiesof Pine Fibers/Polypropylene Composites,” *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 103, No. 6, pp. 3706~3717.

(7) Pittman, C. U. Jr., Jiang, W., He, G. R. and Gardener, S. D., 1998, “Oxygen Plasma and Isobutylene Plasma Treatments of Carbon Fibers: Determination of Surface Functionality and Effects on Composite Properties,” *CARBON*, Vol. 36, No. 1~2, pp. 25~37.

(8) Jang, J. S. and Yang, H. J., 2000, “The Effect on Surface Treatment on the Performance Improvement of Carbon Fiber/Polybenzoxazine Composites,” *Journal of Materials Science*, Vol. 35, No. 9, pp. 2297~2303.

(9) Nam, J. Y., Park, S. H., Lee, K. H. and Kim, J. K., 2003, “Interfacial Morphology of Glass Fiber/Polypropylene Composite,” *Polym (Korea)*, Vol.27, No. 4, pp. 299~306.

(10) Kim, J. K. and Lee, D. G., 2003, “Adhesion Characteristics of Plasma Surface Treated Carbon/Epoxy Composite,” *Journal of Adhesion Science and Technology*, Vol.17, No. 7, pp. 1017~037.

(11) Beamson, G., D. Briggs., 1992, “High Resolution XPS of Organic Polymers : the Scienta ESCA300 Database,” *Advanced Materials*, Vol. 5, No. 10, p. 778

(12) Jang, J. S. and Lee, N. J., 1994, “Interfacial Study and Performance Improvement of Carbon Fiber/Poly (Phenylene Sulfide) Composite,” *Polym (Korea)*, Vol. 18, No. 4, pp. 591~601