

실란커플링제 처리가 폴리케톤섬유/에폭시 복합재료의 계면접착성 및 물성에 미치는 영향

Effect of Silane Coupling Agent on the Interfacial Adhesion and Mechanical Properties of Polyketone Fiber Reinforced Epoxy Composites

*Corresponding author

Seung Goo Lee
(lsgoo@cnu.ac.kr)

조하니, 양지우, 임현수, 오우진, 이승구*

충남대학교 유기소재 섬유시스템공학과

Hani Jo, Jee-Woo Yang, Hyeon Soo Lim, Woo Jin Oh and Seung Goo Lee*

Department of Advanced Organic Materials and Textile System Engineering, Chungnam National University, Daejeon, Korea

Received_March 02, 2017

Revised_March 30, 2017

Accepted_May 12, 2017

Textile Coloration and Finishing

TCF 29-2/2017-6/77-85

©2017 The Korean Society of Dyers and Finishers

Abstract The interfacial adhesion between fiber and matrix affects the physical properties of fiber reinforced composites. In this study, 3-(Methacryloyloxy)propyltrimethoxy silane(MPS) coupling agent was used to increase the interfacial adhesion between polyketone fiber and epoxy resin. The change of surface chemical composition of polyketone fiber treated with MPS was analyzed using a FTIR-ATR. The interfacial bonding between fiber and resin increased with silane coupling agent largely. Consequently, interfacial shear strength(IFSS) was enhanced with increasing concentration of MPS coupling agent and thus, the physical properties of the composites such as flexural properties and dynamic mechanical properties were changed. Flexural strength and modulus increased when the MPS concentration was higher than 0.5wt%. The dynamic storage modulus of Polyketone/Epoxy composites treated with MPS was higher than that of the untreated one. When the MPS concentration of 3wt%, the highest storage modulus was obtained.

Keywords polyketone fiber, fiber reinforced composites, epoxy resin, silane coupling agent, interfacial adhesion

1. 서 론

일산화탄소와 에틸렌의 교대공중합체인 폴리케톤 섬유는 우수한 내충격성, 고강도, 고탄성률, 내화학성 등과 같은 특성을 가지는 고성능 섬유 중의 하나로 산업재 및 복합재료의 강화재로서 주목받고 있다. 이러한 폴리케톤섬유를 이용한 강화복합재료는 호스, 선박용 로프, 고무복합재료, 케이블 등으로 다양한 산업 제품 분야에서 적용되기 시작하고 있다¹⁾.

그러나 폴리케톤섬유는 고결정성이며 극성인 C=O 기에 의한 강한 인력의 작용으로 compact한 구조를 가지며, 화학적으로 활성이 적고 낮은 표면에너지로 인해

복합재료 형성 시 매트릭스 수지와 계면접착에 문제점을 가질 수 있다^{2,3)}.

복합재료의 매트릭스 수지로 사용되는 열경화성 고분자인 에폭시 수지는 기계적 물성, 열적 성질이 우수하고 내화학성과 내부식성이 좋아 여러 분야에 널리 응용된다⁴⁾. 복합재료의 기계적 물성은 섬유와 매트릭스 수지간의 높은 계면접착성에 의해 좌우될 수 있으며, 이에 따라 섬유의 표면을 산화처리, 플라즈마 처리, 코팅제 처리, 열처리 등과 같은 다양한 방법으로 활성화시켜 결과적으로 복합재료의 계면접착성을 향상시키는 방법이 있다⁵⁻¹⁰⁾. 그 방법 중에 하나로, 실란커플링제의 사용은 폴리케톤섬유 표면에 결합된 실란

분자가 에폭시 수지와 물리적, 화학적 결합을 통하여 상호작용을 일으킨다. 그 결과 섬유와 수지간의 계면 결합력이 향상되며, 섬유와 매트릭스간의 강한 결합으로 매트릭스에서 섬유로의 하중이 효과적으로 전달되어 복합재료가 우수한 기계적 강도를 나타낼 수 있다^{11,12}.

본 연구에서는 폴리케톤섬유를 강화재로 하고 에폭시 수지를 매트릭스로 하는 복합재료의 형성에 있어서 섬유표면을 커플링제인 3(Methacryloyloxy)propyltrimethoxysilane(MPS)로 처리하고, 이러한 처리 조건이 폴리케톤섬유와 에폭시 수지 간의 계면접착력 및 복합재료의 기계적 물성에 미치는 영향을 알아보았다.

2. 실험

2.1 실험재료

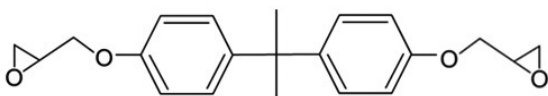
폴리케톤직물은 효성의 폴리케톤섬유로 평직으로 제작된 것을 사용하였는데, 유제 및 불순물을 제거하기 위하여, 제작 시 사용한 유제가 수용성이므로 80℃에서 3wt%의 NaOH 수용액에 직물을 2시간씩 3회 침지한 후, 60℃의 증류수에서 30분씩 3회 침지하고 60℃에서 5시간 동안 건조하여 수세를 완료하였다.

매트릭스는 bisphenol A형 에폭시 수지로서 YD-127, 경화제는 KH-816로 모두 (주)국도화학에서 공급받았다. 실란커플링제인 3(Methacryloyloxy)propyltrimethoxysilane(MPS, 97%)는 Alfa Aesar사의 것을 사용하였고, 에탄올(99.5%)와 NaOH pellet(98%)은 삼전화학의 것을 정제 없이 사용하였다.

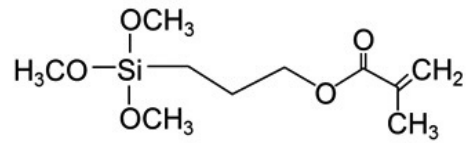
Scheme 1과 Scheme 2에는 각각 사용된 에폭시 수지와 실란커플링제의 구조를 나타내었다.

2.2 폴리케톤섬유의 커플링제 처리

에탄올 95wt%, water 5wt%의 용액에 MPS를 0.5, 1, 2, 3wt% 첨가하여 5분간 교반시켜 가수분해하였다. 폴리케톤섬유를 커플링제 용액에 1~2분 침지시킨 후 110℃에서 10분간 경화 및 건조하였다.



Scheme 1. Chemical structure of bisphenol A-type epoxy resin.



Scheme 2. Chemical structure of MPS.

2.3 폴리케톤섬유/에폭시 복합재료 제조

에폭시 수지와 경화제를 10:3의 비율로 섞어 폴리케톤섬유에 도포한 후 여러 장을 적층하여 핫프레스에서 192℃에서 30분 동안 1000psi의 압력을 가하여 복합재료를 제조하였다.

2.4 폴리케톤섬유의 표면특성 분석

2.4.1 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)

MPS 처리를 통한 폴리케톤섬유 표면의 morphology 변화 및 물성평가 후 단면을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(S-4800, Hitachi High-Technologies Co., Japan)을 이용하여 가속전압 10kV로 측정하였다.

2.4.2 폴리케톤섬유의 표면화학조성 분석

MPS 처리를 통한 폴리케톤섬유 표면의 화학적 변화를 관찰하기 위하여 적외선분광분석법 Fourier-transform infrared spectroscopy(FTIR)으로 ALPHA (Bruker Optics Inc., USA)를 이용하여 ATR(Attenuated Total Reflectance) 방식으로 500~4000cm⁻¹ 범위에서 해상도 4cm⁻¹로 측정하였다.

2.5 계면전단강도 평가

직경이 12.7μm인 폴리케톤 single fiber로 micro-droplet debonding test(ASTM D3379-75)를 하기 위한 시편을 제조하였다. Bisphenol A형 에폭시 수지와 경화제를 10:3의 비율로 섞고 섬유 위에 적절한 크기의 수지 방울을 형성시킨 후 190℃에서 30분간 경화시킨다.

제조된 시편의 섬유문힘길이를 현미경을 이용하여 측정하였으며, test speed는 1mm/min으로 만능재료시험기(INSTON 4467)를 이용하여 하중을 측정하였다. 계면전단강도(Interfacial shear strength, IFSS)는 식(1)을 통해 계산하였다.

$$\tau_d = \frac{F}{\pi D_f X} \dots\dots\dots (1)$$

where,

- τ_d : interfacial shear strength
- F : maximum load
- D_f : fiber diameter
- X : embedded length

2.6 기계적 물성평가

2.6.1 굴곡특성

폴리케톤섬유/에폭시 복합재료의 굴곡강도와 굴곡탄성률은 만능재료시험기(INSTON 5567)를 이용하여 ASTM D790을 기준으로 cross-head speed를 2 mm/min, span length를 48mm로 측정하였다. 시편크기는 127mm × 12.7mm × 3mm이며, 최소 5개 이상의 시편을 측정하여 평균값을 나타내었으며, 굴곡강도는 식(2), 굴곡탄성률은 식(3)을 이용하여 각각 계산하였다.

$$\sigma = 3PL/2bd^2 \dots\dots\dots (2)$$

where,

- σ : stress in the outer fibers at midpoint, MPa
- P : load at a given point on the load-deflection curve, N
- L : support span, mm
- b : width of beam tested, mm
- d : depth of beam tested, mm

$$E_B = L^3m/abd^3 \dots\dots\dots (3)$$

where,

- E_B : modulus of elasticity in bending, MPa
- L : support span, mm
- b : width of beam tested, mm
- d : depth of beam tested, mm
- m : slope of the tangent to the initial straight-line portion of the load-deflection curve N/mm of deflection

2.6.2 동적점탄성분석(Dynamic mechanical analysis, DMA)

폴리케톤섬유/에폭시 복합재료의 동역학적 특성은 Dynamic mechanical analyzer(DMA Q800, TA instrument, USA)를 사용하였으며, ASTM D4065에 기준하여 single cantilever mode로 측정하였다.

Temperature sweep의 경우 시편크기는 17.6mm × 13mm × 1mm로 온도범위 25~250℃, 승온 속도 3℃/min, 1Hz의 주파수 및 0.02%의 strain으로 측정하였고, strain sweep의 경우에는 시편크기 36mm × 13mm × 1mm로 상온(25℃)에서 1Hz의 주파수로 strain(0.1~1%)에 따라 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 폴리케톤섬유의 표면 특성 분석

3.1.1 표면 morphology

MPS 커플링제 처리 후의 폴리케톤섬유의 표면 morphology를 Figure 1에 나타내었다. MPS 커플링제 미처리 시료인 (a)는 매끈한 표면을 가지며, 농도 별로 커플링제 처리된 (b)~(e)는 폴리케톤 섬유 표면의 MPS 커플링제의 코팅을 확인할 수 있었다. MPS의 농도가 0.5wt%로 처리된 시료의 경우 코팅된 표면이 균일하지 않고 코팅이 잘 이루어지지 않았다고 판단된다.

MPS의 농도가 1wt% 이상으로 처리된 시료에서는 표면의 커플링제 코팅 층이 두꺼워지며 섬유의 표면을 잘 덮고 있는 것으로 생각된다.

3.1.2 표면화학적 변화

수세된 폴리케톤섬유와 실란커플링제 처리된 폴리케톤섬유의 FTIR-ATR spectra를 Figure 2에 나타냈다. (a)에서 표면처리 되지 않은 폴리케톤섬유는 methylene기(-CH₂-)의 신축진동 peak가 2911cm⁻¹에서 나타나며, 1684cm⁻¹에서 C=O의 신축진동을 확인할 수 있고, 1402~1256cm⁻¹ 범위에서 -CH₂-기의 굽힘진동 peak가 나타났다. 또한, 1050cm⁻¹에서 CH₂-CO-CH₂의 신축진동 peak, 808cm⁻¹에서 long chain에 대한 굽힘진동 peak가 관찰되어 폴리케톤섬유의 구조를 확인할 수 있다.

MPS 커플링제 처리된 폴리케톤섬유는 Si-O-Si 결합이 1046cm⁻¹에서 관찰되어 Si-OH기 간의 축합반

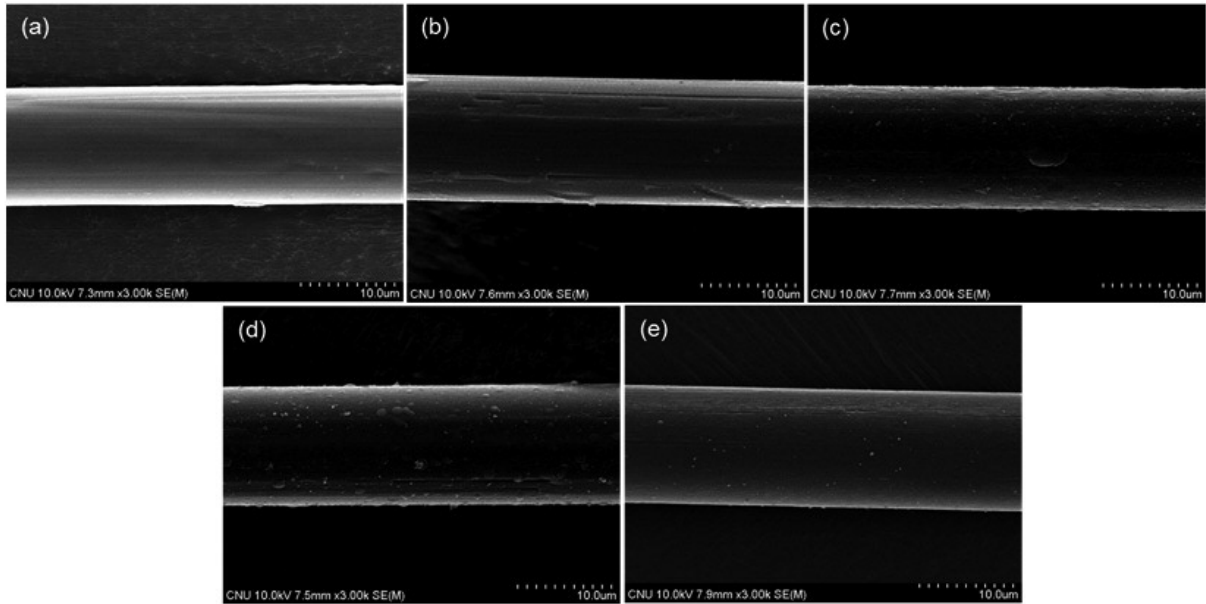


Figure 1. SEM images of fiber surface morphology after coupling agent treatment (a) Untreated, (b) 0.5wt%, (c) 1wt%, (d) 2wt%, (e) 3wt%.

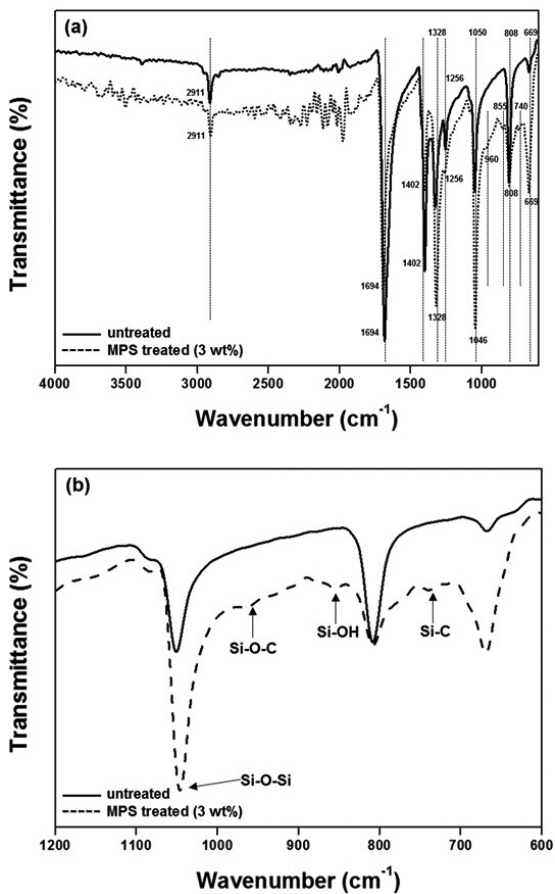


Figure 2. FTIR spectra of untreated and MPS treated polyketone fiber (a) 4000~600 cm^{-1} , (b) 1200~600 cm^{-1} .

응에 의한 결합을 확인할 수 있다. 855cm^{-1} 에서는 가수분해된 후 반응되지 않고 남아있는 Si-OH기와 커플링제 주쇄의 Si-C기를 740cm^{-1} 에서, Si-O-C기를 960cm^{-1} 에서 확인할 수 있다. 폴리케톤섬유 표면의 실란커플링제의 존재를 통하여 코팅이 잘 이루어진 것을 확인할 수 있으며, 가수분해된 실란커플링제의 -OH기와 폴리케톤 섬유의 C=O기의 수소결합을 형성하는 것으로 보인다. (b)는 실란커플링제 처리를 통한 FTIR spectra의 변화를 확실히 확인하기 위하여 $1200\sim 600\text{cm}^{-1}$ 범위로 확대하여 나타내었다.

3.2 폴리케톤섬유와 에폭시수지 간의 계면전단강도

커플링제의 처리 농도에 따른 폴리케톤섬유와 에폭시수지 간의 계면전단강도를 Figure 3에 나타내었다. 미처리 시보다 MPS 처리 시에 계면전단강도가 모두 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

MPS의 농도가 0.5wt%로 처리된 경우에는 미처리 시와 큰 차이를 보이지 않았으나, MPS의 농도를 1wt% 이상으로 처리했을 경우에 계면전단강도 값이 크게 증가하는 것을 확인하였다.

MPS의 농도가 1wt% 미만일 때는 MPS 커플링제와 폴리케톤 섬유 간의 결합을 위한 관능기의 수가 적어 에폭시 수지와 폴리케톤섬유 간의 계면결합력을 향상시킬

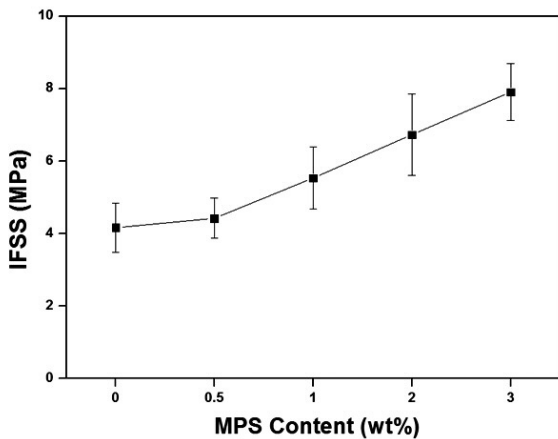


Figure 3. IFSS of Polyketone/Epoxy composite with MPS content.

만큼의 영향을 주지 않는 것으로 생각되며, 그 이상의 농도로 처리한 경우에는 폴리케톤섬유 표면의 실란커플링제 층이 표면의 극성기를 증가시키며, 이에 따른 에폭시 수지와와의 계면 젖음성의 향상으로 폴리케톤 섬유와 에폭시수지와의 계면결합력을 향상시키며 그 결과 높은 계면전단강도를 나타내는 것으로 판단된다.

MPS 커플링제 미처리시와 비교하여 3wt%의 MPS 커플링제를 처리했을 경우에 계면전단강도 값이 약 2 배 이상 증가하는 것을 확인할 수 있다.

Figure 4에는 microdroplet debonding 시험 후의

폴리케톤섬유/에폭시 복합재료 계면의 파단면을 SEM 으로 관찰한 이미지를 나타내었다. (a)는 미처리시료로 폴리케톤섬유와 에폭시 수지의 결합이 강하게 이루어 지지 않아 쉽게 분리되어 표면이 비교적 깔끔한 것을 확인할 수 있다. (b)와 (c)는 폴리케톤섬유 표면에 코팅된 MPS 커플링제 층과 에폭시 수지사이에서의 파단을 관찰할 수 있으며, 결합된 에폭시수지가 섬유 표면에 일부 남아있다. (d)는 MPS 커플링제의 농도가 2wt%로 처리 된 시료의 파단면이며, 커플링제 층과 에폭시수지가 강하게 결합하여 섬유와 커플링제 층 사이에서의 파단이 일어난다. (e)는 MPS 커플링제의 농도가 3wt%로 처리된 시료의 파단면이고 섬유와 커플링제 층간의 결합력 및 커플링제와 에폭시 간의 계면결합력이 모두 강하게 작용하여, 섬유 층에서도 파단이 일어나는 것을 확인할 수 있다. MPS 커플링제의 농도가 증가할수록 표면 극성기의 증가로 인한 폴리케톤섬유와 에폭시 수지와의 계면 젖음성이 향상되고, 결합력이 증가하면서 계면전단강도의 증가에 영향을 미치는 것으로 보인다.

3.3 기계적 물성

3.3.1 굴곡특성

Figure 5의 (a)는 MPS 처리농도에 따른 폴리케톤 섬유/에폭시 복합재료의 굴곡강도를 나타내었다.

MPS의 농도를 0.5wt%로 처리한 시편의 경우는 큰

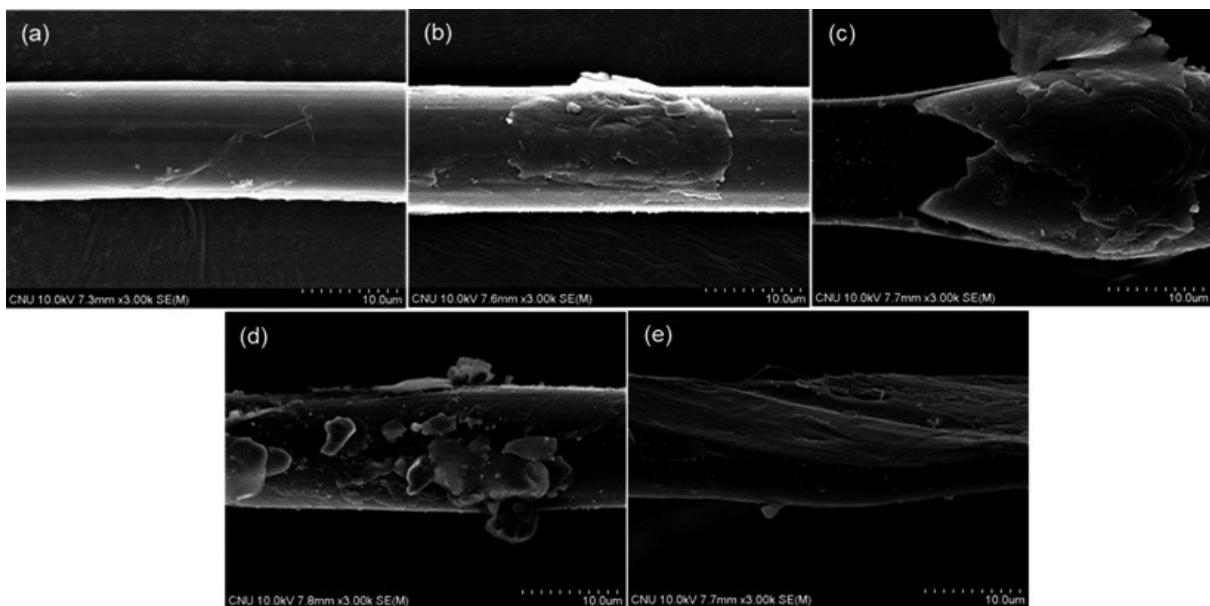


Figure 4. SEM images of fracture surface of Polyketone/Epoxy after microdroplet debonding test (a) Untreated, (b) 0.5wt%, (c) 1wt%, (d) 2wt%, (e) 3wt%.

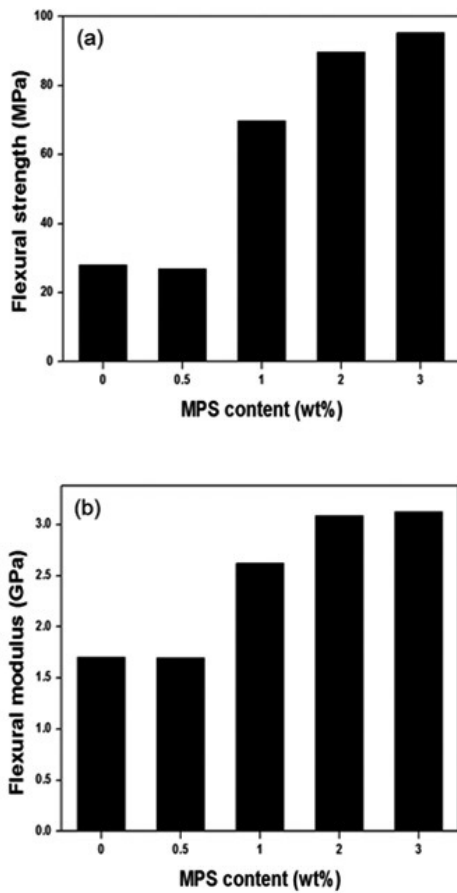


Figure 5. Flexural properties of Polyketone/Epoxy composite with MPS content (a) Flexural strength, (b) Flexural modulus.

차이를 보이지 않는데, 이는 MPS 커플링제의 농도가 너무 낮아 섬유와 잘 결합되지 않은 것으로 보인다. 1wt% 이상의 농도로 커플링제를 처리한 경우에는 굴곡강도가 증가하는 경향을 보이며, 3wt%의 농도로 처리한 시편은 미처리시보다 약 3배 정도로 굴곡강도가 크게 증가하였다. 굴곡강도와 유사한 결과로 MPS 처리 농도에 따른 복합재료의 굴곡탄성률을 나타낸 Figure 5의 (b)에서 굴곡강도와 비슷한 결과로 0.5wt%로 처리한 시편의 경우 굴곡탄성률의 큰 변화가 없었지만, 1wt% 이상의 농도로 처리한 경우 증가하는 경향을 보인다.

MPS 커플링제의 농도가 1wt% 이상으로 처리한 경우에는 원래의 상용화제의 역할을 수행하며, 섬유와 수지간의 계면결합력을 향상시켜 높은 굴곡강도와 굴곡탄성률 값을 나타내는 것으로 판단된다.

Figure 6에는 폴리케톤섬유/에폭시 복합재료의 굴곡특성을 평가한 후 파단면을 관찰한 SEM 이미지를 나타내었다. (a)는 미처리 시료로 에폭시 수지가 폴리케톤섬유에 잘 결합되지 못하고 분리된 부분을 확인할 수 있으며, 이런 낮은 결합력의 영향으로 섬유에 에폭시가 많이 침투되지 못한 것을 알 수 있다. 0.5wt%의 실란커플링제로 처리된 시편인 (b)도 미처리 시편과 마찬가지로 에폭시수지가 폴리케톤섬유에 잘 침투되지 못하고 분리되어 있는 것을 확인할 수 있는데, 이는 커

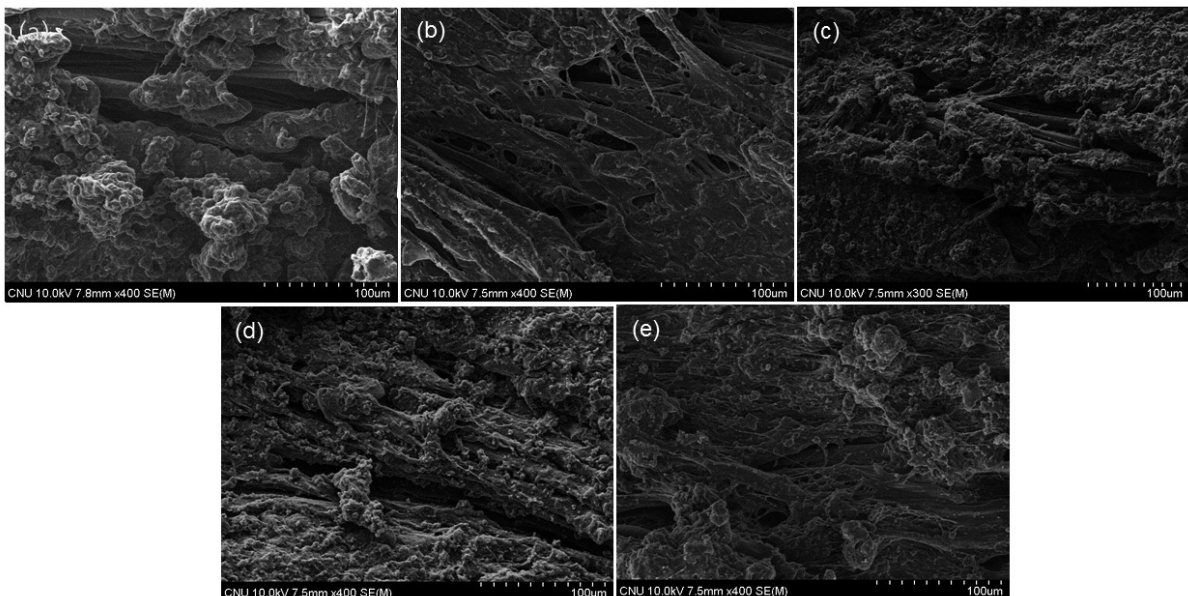


Figure 6. SEM images of fracture surface of Polyketone/Epoxy composite after flexural properties test (a) Untreated, (b) 0.5wt%, (c) 1wt%, (d) 2wt%, (e) 3wt%.

플링제의 농도가 너무 낮아 섬유와 수지간의 계면접착성에 큰 영향을 주지 못한 것으로 생각된다. 1wt% 이상의 농도로 실란커플링제를 처리한 시편인 (c), (d), (e)의 경우 에폭시 수지와 폴리케톤섬유가 고르게 결합하고 있으며 섬유 사이사이에 수지가 잘 침투되어져 있다. 특히 3wt%의 실란커플링제를 처리한 시편인 (e)의 경우에는 1wt%의 실란커플링제를 처리한 시편인 (c)보다 더 에폭시 수지와 섬유사이의 결합이 강하게 일어났으며, 이는 폴리케톤섬유에 처리한 실란의 농도가 증가할수록 섬유표면에 도입되는 극성기가 더 많이 증가하며 에폭시수지와 계면접착성을 향상시키는 것으로 보인다. 또 섬유에 수지가 많이 침투되고 강하게 결합하면서 재료에 가해지는 응력을 균일하게 분산시키면서 굴곡강도가 향상된 것으로 생각된다.

3.3.2 동적점탄성분석

폴리케톤섬유/에폭시 복합재료의 temperature sweep으로 동역학적 물성분석을 측정하여 얻어진 저장탄성률과 tan delta를 Figure 7에 나타내었다.

Figure 7의 (a)에서 미처리 시료보다 처리 시료가 더 높은 저장탄성률을 나타내며, 이는 MPS 커플링제 처리로 인한 섬유와 수지간의 계면결합력의 향상이 탄성률 상승에 영향을 미친 것으로 판단된다. 온도가 증가할수록 저장탄성률은 감소하는 경향을 보인다.

MPS 커플링제의 농도가 0.5~2wt%로 처리된 경우에는 농도에 따라 큰 차이를 보이지 않는데, 이는 직물 상태에서 MPS 커플링제를 처리한 후 복합재료를 제조하였기 때문에 커플링제의 침투가 미미하여 적은 농도에서 큰 변화를 보이지 않는 것으로 판단된다. 하지만, 커플링제의 농도가 3wt%로 처리한 시편은 미처리 시편뿐만 아니라 0.5~2wt%의 농도로 처리된 시편보다 저장탄성률이 크게 증가하였다.

Figure 7의 (b)에서 확인할 수 있듯이, tan delta 값도 저장탄성률과 마찬가지로 미처리 시편보다 MPS 커플링제를 처리한 시편이 더 낮은 값을 나타내며, 이는 손실탄성률에 비교하여 높은 저장탄성률 값을 갖는 것을 의미한다. Tan delta 값도 0.5~2wt%의 농도범위에서는 큰 차이가 없으며, 3wt%의 농도로 처리한 경우가 가장 낮은 값을 보인다. 50℃ 부근에서 에폭시 수지의 유리전이온도가 나타나며, 115℃ 부근에서는 폴리케톤섬유의 유리전이온도가 나타난다. Tan delta 피크

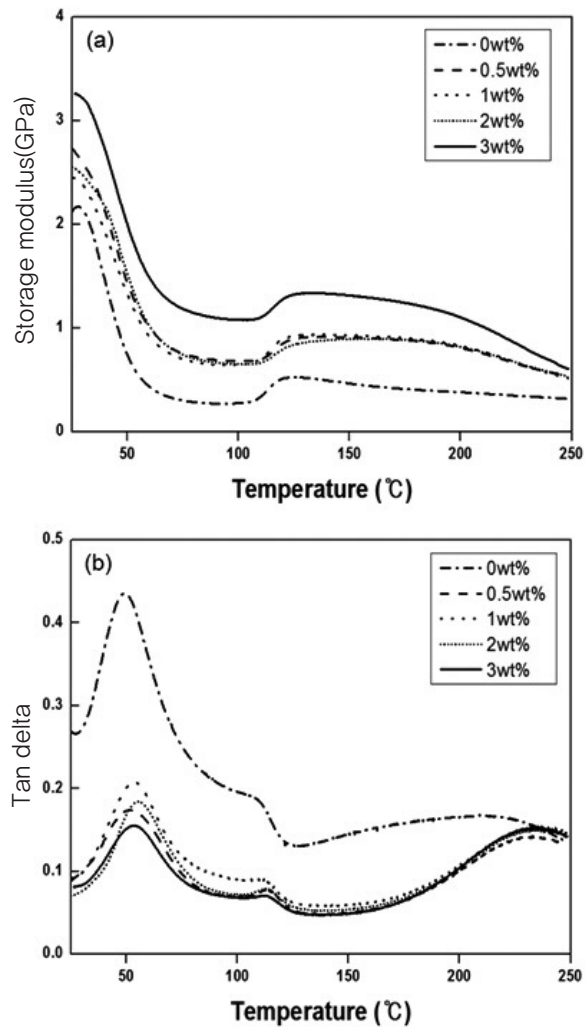


Figure 7. DMA temperature sweep test results for Polyketone/Epoxy composite with MPS content (a) Storage modulus, (b) Tan delta.

의 위치가 크게 변하지 않는 것으로 보아 유리전이온도는 계면접착에 큰 영향을 받지 않는 것으로 판단된다.

실란커플링제 처리 시의 storage modulus 변화를 확실하게 확인하기 위하여 상온에서 strain sweep으로 DMA 분석을 실시하였으며 측정된 폴리케톤/에폭시 복합재료의 storage modulus를 Figure 8의 (a)에 나타내었고, tan delta값을 Figure 8의 (b)에 나타내었다.

Storage modulus는 굴곡특성과 IFSS에서 가장 높은 효과를 나타낸 3wt% 농도로 실란커플링제가 처리된 시편이 미처리 시편 보다 높은 값을 나타내었으며, tan delta값도 미처리시보다 낮은 경향을 보였다.

앞선 temperature sweep의 결과와 비슷하게 커플

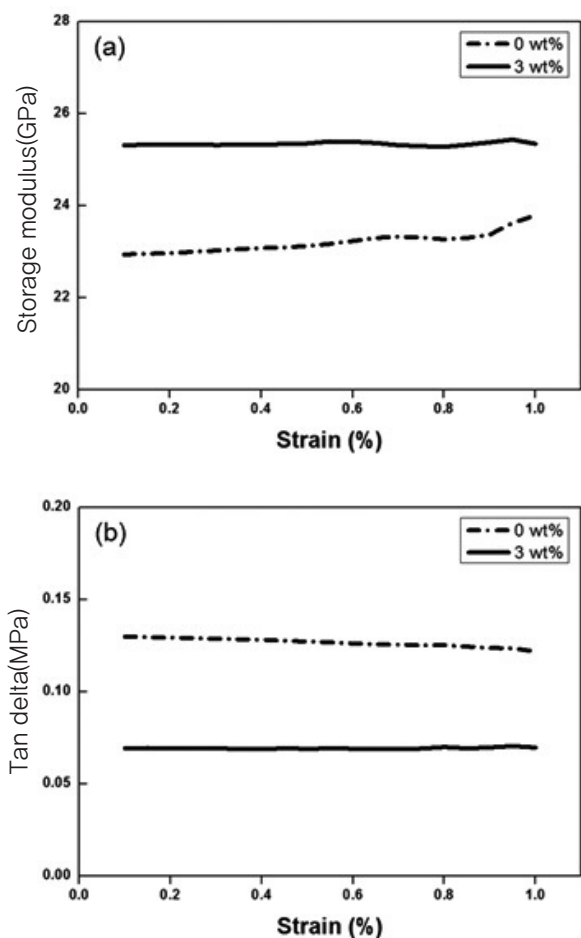


Figure 8. DMA strain sweep test results for Polyketone/Epoxy composite with MPS content (a) Storage modulus, (b) Tan delta.

링제 도입으로 인한 표면 극성기의 증가가 수지와 섬유의 계면접착성의 향상에 기인하여 저장탄성률의 증가 및 낮은 tan delta 값을 나타내는 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 폴리케톤섬유 표면에 MPS를 농도별로 처리하여 섬유 표면의 morphology 및 화학조성을 확인하였으며, 커플링제 처리된 폴리케톤섬유/에폭시수지 복합재료를 제조하고 복합재료의 계면접착성 및 물성 변화에 대한 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 폴리케톤 섬유 표면의 모폴로지 관찰을 통해 MPS 커플링제 처리 후에 코팅된 것을 확인할 수 있었으

며, FTIR spectra에서 Si-O-Si, Si-O-C, Si-OH, Si-C 결합의 peak를 통해 폴리케톤 섬유와 MPS 커플링제 사이의 수소결합을 확인하였다.

2. 폴리케톤섬유와 에폭시수지 간의 계면전단강도는 섬유 표면에 처리된 MPS 커플링제의 농도가 증가함에 따라 향상되었고, 커플링제의 농도가 3wt%로 처리된 경우에는 미처리시보다 계면전단강도가 약 2배정도 증가하였다. 또한, 시험 후의 파단면 관찰에서 가장 높은 계면전단강도 값을 나타내는 3wt%로 처리된 섬유는 섬유와 커플링제 및 에폭시수지간의 강한 결합으로 인한 섬유 층에서의 파단이 관찰되었다.
3. 굴곡강도와 굴곡탄성률은 1wt% 이상의 농도로 처리한 경우에는 굴곡강도와 굴곡탄성률 모두 증가하는 경향을 보였으며, 3wt%의 커플링제 농도로 처리된 시편의 경우 미처리시보다 굴곡강도가 약 3배 증가하였다.
4. 동적 물성분석을 통한 저장탄성률은 미처리 시편보다 MPS 커플링제 처리된 시편이 더 높고, tan delta 값은 더 낮은 것을 확인하였는데, 이는 커플링제 처리에 의한 섬유와 수지간의 계면결합력 향상이 탄성률 증가에 기인한 것으로 사료된다. 0.5~2wt% 농도에서는 큰 차이를 보이지 않았지만 3wt%의 농도로 처리된 시편은 저장탄성률이 크게 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 World Premier Materials(10037905) 사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

References

1. E. Drent and P. H. M. Budzelaar, Palladium-Catalyzed Alternating Copolymerization of Alkenes and Carbon Monoxide, *Chem. Rev.*, **96**(2), 663(1996).
2. M. M. Brubaker, D. D. Coffman, and H. H. Hoehn, Synthesis and Characterization of Ethylene/Carbon Monoxide Copolymers, A New Class of Polyketones I, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**(6), 1509(1952).
3. C. Varga, N. Miskolczi, L. Bartha, and G. Lipoczi, Im-

- proving the Mechanical Properties of Glass-fibre-reinforced Polyester Composites by Modification of Fibre Surface, *Materials and Design*, **31**, 185(2010).
4. N. Hameed, P. A. Sreekumar, B. Francis, W. Yang, and S. Thomas, Morphology, Dynamic Mechanical and Thermal Studies on Poly(styrene-co-acrylonitrile) Modified Epoxy Resin/Glass Fibre Composites, *Composites Part A*, **38**(12), 2422(2007).
 5. J. Li, The Effect of Surface Modification with Nitric Acid on the Mechanical and Tribological Properties of CFs-reinforced Thermoplastic Polyimide Composite, *Surf. Interface Anal.*, **41**(9), 759(2009).
 6. C. Y. Huang, J. Y. Wu, C. S. Tsai, K. H. Hsieh, J. T. Yeh, and K. N. Chen, Effects of Argon Plasma Treatment on the Adhesion Property of Ultra High Molecular Weight Polyethylene(UHMWPE) Textile, *Surf. Coat. Technol.*, **231**, 507(2013).
 7. Q. Jiang, R. Li, J. Sun, C. Wang, S. Peng, F. Ji, L. Yao, and Y. Qiu, Plasma Treatment of Polyethylene Fibers, *Surf. Coat. Technol.*, **203**(12), 1604(2009).
 8. X. Jin, W. Wang, L. Bian, C. Xiao, G. Zheng, and C. Zhou, The Effect of Polypyrrole Coatings on the Adhesion and Structure Properties of UHMWPE Fiber, *Synth. Met.*, **161**, 984(2011).
 9. S. Shin, J. Jang, S. H. Yoon, and I. Mochida, A Study on the Effect of Heat Treatment on Functional Groups of Pitch based Activated Carbon Fiber Using FTIR, *Carbon*, **35**(12), 1739(1997).
 10. S. Wang, Z. H. Chen, W. J. Ma, and Q. S. Ma, Influence of Heat Treatment on Physical-Chemical Properties of PAN based Carbon Fibers, *Ceram. Int.*, **32**, 291(2006).
 11. D. S. Lee, S. Y. Lee, B. G. Min, Y. S. Seo, B. H. Lee, and S. J. Park, Effect of Silane Coupling Agent on Thermal Stability and Adhesion Properties of DGEBF Epoxy Resin, *Polymer(Korea)*, **38**(6), 787(2014).
 12. J. S. Won, D. Y. Jin, J. E. Lee, and S. G. Lee, Effect of a Coupling Agent on the Interfacial Adhesion between Polyketone Fiber and Silicone Rubber, *J. Korean Fiber Soc.*, **52**(1), 35(2015).