

복합재료용 섬유 표면처리 및 계면개질

장정식¹ · 박노춘¹

1. 서 론

복합재료는 강화재와 연속상인 매트릭스 수지로 구성되어 있다. 복합재료의 물성은 흔히 강화재와 매트릭스 수지의 중간 물성을 나타낸다는 혼합법칙에 의해 설명된다[1,2]. 그러나 실제 상황에서는 이 혼합법칙을 따르지 않는 경우가 자주 발생하며 이는 복합재료의 물성이 매트릭스와 강화재의 특성뿐만 아니라 매트릭스와 강화재 사이의 결합력, 즉 계면 결합력에 의해서도 상당한 영향을 받기 때문이다.

복합재료의 계면은 외부에서 가해지는 충격에너지, 응력, 변형 등을 매트릭스에서 섬유로 전달해 주는 역할을 한다. 또한 복합재료의 두 상사이의 간격을 줄여줌으로써 복합재료에 습기, 가스 및 화학 약품의 선택적 투과를 감소시켜 줄 수 있다. 그리고 강화재의 물성의 균일성과 연속성을 향상시켜주게 된다. 이와 같이 계면은 복합재료에서 중요한 역할을 하며, 계면 개질화를 통해 복합재료의 기계적 물성은 크게 향상될 수 있다. 따라서 계면 결합력을 올려주는 것은 상당히 중요한 연구 과제가 되어 왔다.

복합재료의 계면을 개질하는 방법은 크게 강화섬유표면을 개질하는 방법과 매트릭스 수지를 개질함으로써 계면을 개질하는 방법으로 나눌 수 있다. 그러나, 실제로 대부분의 복합재료의 계면개질은 강화재 섬유표면의 개질을 의미한다. 매트릭스 개질은 주로 매트릭스 수지내에 섬유와 친화성이 있는 관능기를 도입하는 방법을 말하는데, 열경화성 수지의 경우 점도성의 유체상태에서 섬유에 함침되어 경화되며 열가소성 수

지의 경우 용융상태에서 복합재료 제조가 이루어지므로 도입된 관능기가 효과적으로 계면에 도입되기가 어려우며, 따라서 널리 사용되지 않는다.

본고에서는 강화섬유의 표면처리를 통한 복합재료 계면의 개질화 방법 및 계면에서의 결합이론을 중점적으로 살펴보고자 한다. 섬유표면개질은 사용되는 여러방법들의 장단점 및 특징을 중심으로 기술하였으며, 계면에서의 결합이론은 여러 가지 인자들의 영향 및 이들이 어떤 식으로 동시에 작용하는지를 중심으로 기술하였다.

2. 강화섬유의 표면처리

강화재로 사용되는 섬유에는 다양한 종류가 있다. 고분자 복합재료에 최초로 적용되어서 지금까지 범용 복합재료분야에서 가장 널리 사용되는 유리섬유에서부터 가장 최근에 개발되어 새로운 고성능 섬유로 각광받는 고강도 폴리에틸렌 섬유에 이르기까지 개발된 종류는 상당한 수에 이른다. 하지만 상업적으로 널리 사용되고 있는 섬유는, 무기계 섬유로는 유리섬유와 탄소섬유, 유기계 섬유로는 아라미드섬유와 고강도 폴리에틸렌섬유가 가장 대표적이라 할 수 있으며, 표면처리의 연구 대상이 되고 있는 섬유 또한 이들 섬유가 대부분을 차지한다. 따라서 본 고찰에서는 가장 대표적인 이들 섬유의 표면처리를 차례로 살펴보겠다.

2.1. 유리섬유의 표면처리

유리섬유는 최초로 복합재료에 적용된 강화섬

Surface Treatment and Interfacial Modification of Reinforcing Fiber for Composite Applications /

Jyongsik Jang and Roh Choon Park

¹대표저자: 서울대학교 공과대학 공업화학과 부교수, (151-742) 서울 관악구 신림동 산 56-1, Tel: 880-7069,

Fax: 888-1604, e-mail: jyongsik@dosa.snu.ac.kr

¹서울대학교 공과대학 공업화학과

유로 여러방면의 연구들이 가장 널리 행해진 섬유이다. 최근 들어 고기능 복합재료용 강화섬유로는 거의 사용되지 않지만 범용복합재료에는 지속적으로 가장 많이 사용되는 섬유로 상업적인 측면에서는 가장 중요한 섬유라고 할 수 있다.

유리섬유는 섬유표면이 hydroxyl기로 덮여 있기 때문에 표면이 매우 친수성이 크고 또한 마찰이나 정전기에 의해 손상을 받기가 쉽다. 따라서 유리섬유는 매트릭스 수지와의 계면 결합력을 올리기 위한 목적 이외에도 제조공정중에 섬유를 마찰이나 정전기로 부터 보호할 목적으로 여러 가지 표면처리가 행해진다.

유리섬유는 방사구에서 나오면서 사이징 처리 되는데 이는 각각의 필라멘트를 roving의 형태로 고정시키며 섬유를 장치와의 마찰로부터 보호하는 역할을 한다. 사이징은 보통 필름 형성제, 카플링제, 대전 방지제 및 윤활제로 구성되어 있다. 필름 형성제로는 주로 polyvinyl acetate를 사용하는데 이는 필라멘트들을 같이 고정시키고 필라멘트간의 마찰로부터 필라멘트를 보호하는 역할을 한다. 카플링제는 섬유와 매트릭스 수지사이의 계면 결합력을 올리는 역할을 하는데 이에 대해서는 뒤에서 자세히 언급하겠다. 대전 방지제와 윤활제는 원하는 작업성을 부여하기 위해 사용된다. 본 고찰에서는 계면결합력을 향상시키기 위한 카플링제에 관해서만 언급하겠다.

앞서 언급했듯이 유리섬유는 제조공정중에 사이징 처리를 하지 않을 경우 원하는 물성의 섬유를 얻을 수 없기 때문에 항상 사이징 처리되어서 생산되며 이 사이징에는 계면 결합력을 올리기 위한 카플링제가 항상 포함되어 있다.

카플링제는 두개의 관능기를 가진 물질로서 두 관능기 중 하나는 유기관능기로서 주어진 매트릭스와 상용성이 있으며 다른 말단기는 주어진 강화재 표면과 반응할 수 있는 무기관능기로 되어 있다. 가장 대표적인 카플링제로는 여러 가지 실란화합물들이 있는데, 일반적으로 X_3SiY 의 구조를 가지고 있으며 X는 염소원자나 알콕시기를 의미하며 Y는 유기관능기를 나타낸다[3]. X는 가공과정에서 수분에 의해 가수분해되어 silanol(-SiOH)기로 변하며, 이 silanol기는 유리

섬유표면의 hydroxyl기와 반응을 해서 siloxane (Si-O-Si) 결합을 형성하거나 또는 수소결합을 형성하여 유리섬유표면을 개질한다. 한편 Y는 사용하는 매트릭스 수지와 화학결합을 형성하거나 상용성을 가질 수 있도록 용도에 맞게 다양한 관능기를 가진 카플링제를 사용한다. Figure 1에 가수분해된 실란 카플링제가 유리섬유표면을 개질한 후 매트릭스와 계면부근에서 상호확산에 의해 계면영역을 형성함으로써 계면결합력을 향상시키는 과정을 나타내었다.

Table 1은 가장 널리 사용되는 실란 카플링제의 구조를 나타내었다. 이중결합을 가진 종류는 주로 라디칼 중합에 의해 경화가 일어나는 불포화에스테르나 비닐에스테르와 같은 수지용으로 사용되며, 에폭시기나 아민기를 가지고 있는 종류는 에폭시수지용으로 사용된다. 실란 카플링제의 사용용도는 주로 유기관능기에 의해 결정되며 수지와 화학결합을 유도할 수 있거나 수지와 친화성이 좋은 카플링제를 사용하는 것이 일반적이다.

실란카플링제의 표면처리 효과에 관한 연구를 위해서는 아무것도 처리되어 있지 않은 깨끗한 섬유 표면이 필요한데 미처리 섬유는 구하기가 어렵기때문에 일반적으로 상업적인 유리섬유를 열처리해서 표면의 사이징 및 불순물을 제거한 후 연구를 수행한다. 이 경우 고온의 열처리 과

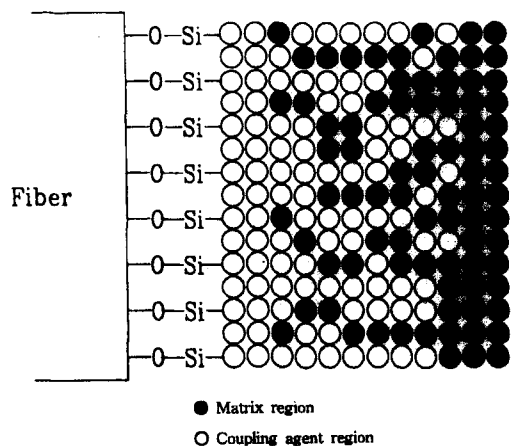


Figure 1. 실란 카플링제에 의해 개질된 유리섬유와 매트릭스의 계면.

정으로 인해 섬유 자체의 물성이 손상되므로 결과적으로 얻은 복합재료의 물성을 절대적으로 비교하기는 어렵다는 단점이 있다. 그러나, 보다 우수한 물성의 유리섬유강화 복합재료 제조를 위해서는 카플링제 표면처리에 관한 전반적인 연구가 지속적으로 이루어질 필요가 있다.

유리섬유 표면처리 방법중 다른 방법으로는 공중합체를 이용한 방법이 있는데, 이것은 유리섬유와 결합할 수 있는 카플링제 같은 단량체와 수지와 상용성을 가진 단량체를 공중합해서 이 고분자를 섬유표면에 코팅하는 것이다. 실란 카플링제는 주로 열경화성수지를 위해서 개발되었기 때문에 최근 들어 주목을 받고 있는 열가소성수지 복합재료의 계면결합력 향상을 위해서는 그다지 효과가 크지 않다. 반면 공중합체를 이용할 경우 적절한 단량체의 선택에 의해 거의 모든 열가소성수지에 응용이 가능하다는 장점을 가지고 있다. 예를 들어, 열가소성 수지로서 폴리스티렌을 사용할 경우 실란과 스티렌의 공중합체를 형성하여 유리섬유 표면에 도입하여 섬유의 표면을 개질할 수 있다.

2.2. 탄소섬유의 표면처리

탄소섬유는 최종 열처리온도에 의해 그 종류가 나누어지는데 일반적으로 열처리 온도가 증가할수록 계면결합력은 감소하는 경향을 보이는데 이는 열처리 온도가 증가할수록 결정구조가

완벽해지며 표면에너지가 낮아지기 때문이다[4-6]. 탄소섬유의 계면결합력은 섬유의 표면적을 늘려 더 많은 접촉점을 제공하거나 섬유와 수지 사이의 물리화학적 상호작용을 증가시킴으로써 올릴 수 있다[7].

모든 탄소섬유는 각 회사마다 고유한 표면처리가 되어서 나오며 따라서 미처리 탄소섬유는 구하기가 힘들다. 그러므로 탄소섬유의 표면처리와 계면결합력사이의 상관관계에 대한 체계적인 연구는 미처리섬유의 확인에서 시작하는 것이 바람직하다. 탄소섬유의 표면처리는 크게 표면을 산화시키는 방법과 표면을 산화시키지 않는 방법으로 나눌 수 있으며[8,9], Figure 2에 탄소섬유 표면처리방법의 개괄적인 분류를 나타내었다.

공기나 산소를 이용한 기상 산화법은 공정이 매우 간편하나 계면결합력 향상에 아주 효율적이지는 못하며 결합력 향상을 위해 처리온도를 올릴 경우 심한 분해와 무게 감소를 유발한다. 처리초기에 섬유표면에 pitting이 생기며 표면적도 증가하나 처리를 계속 행하면 pitting이 뭉치면서 표면적은 서서히 감소한다. 일반적으로 고강도 탄소섬유가 고탄성을 탄소섬유에 비해 산화반응이 빨리 일어난다.

액체를 이용한 산화법은 기상처리법에 비해 에칭효과가 적고 계면결합력을 향상시키는데 효과적이며, 이 중에는 질산을 이용한 처리법이 가장 대표적이다[10]. 그 외에도 acidic potassium permanganate, acidic potassium dichromate, sodium hypochlorite, hydrogen peroxide, potassium persulfate 등을 사용한 처리방법은 대부분 특허문헌에 있으며 체계적인 연구는 이루어지지 않았다.

질산에 의한 처리는 광범위하게 연구되었으며

Table 1. 대표적인 실란 카플링제의 화학구조

Organofunctional group	Chemical structure
Vinyl Methacrylate	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C}(\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3) \end{array}$
Amine Epoxy	$\begin{array}{c} \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3) \end{array}$
Chloropropyl Mercapto	$\begin{array}{c} \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \\ \text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \end{array}$
Cationic styryl	$\text{CH}_2 = \text{CH} \oplus \text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{-NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\text{HCl}$

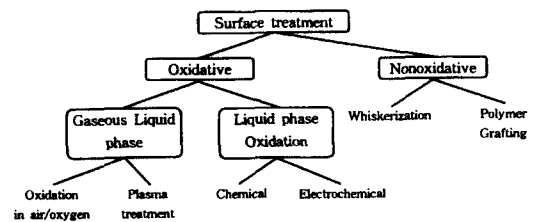


Figure 2. 여러가지의 탄소섬유 표면처리 방법.

보통 50-70 wt%의 질산용액을 사용하는데 처리 효과는 섬유에 열처리온도에 따라 다르게 나타난다[11]. 일반적으로 고탄성률 섬유의 경우 산화정도에 따라 표면적과 표면의 산소포함 관능기가 증가하는 경향을 보이며 고강도섬유의 경우 표면적은 최대치를 보인 후 감소하는 경향을 보인다. 복합재료의 계면결합력도 비슷한 경향을 보이는데 고강도 섬유의 경우 계면결합력이 최대치 이후 감소하는 것은 과도한 산화에 의해 상당한 분해가 일어나기 때문이다.

전기화학적 처리방법은 산성이나 염기성 수용액에서 섬유표면을 전기화학적으로 산화시키는 것으로 연속공정이 가능하므로 상업적으로 선호되는 공정이다. 염기성 용액에서의 처리는 표면의 산소함량을 크게 변화시키지 않으며, 가하는 전압이 증가할수록 화학흡착된 산소의 양은 증가한다. 그러나, 과전압을 걸면 분해가 일어나며 처리한 섬유는 표면에 분해산물이 남아있으므로 표면을 정제한 후 사용해야 계면결합력이 효과적으로 향상된다.

플라즈마에 의한 표면처리는 공정이 간단하고 부산물이 거의 없으며 섬유자체물성의 손상이 가장 적은 방법으로 최근에는 가장 널리 행해지는 표면처리방법이다. 플라즈마 처리는 사용하는 가스의 종류에 따라 섬유표면을 원하는 방향으로 개질할 수가 있다. 단량체 가스를 이용한 플라즈마로 섬유표면에 고분자 코팅을 할 수도 있으며 산소 플라즈마를 이용해서 표면에 산소포함관능기를 도입시킬 수도 있고[12-16], 비활성 기체를 이용해서 다른 효과에 비해 주로 에칭효과가 나타나게 할 수도 있다. 또한 플라즈마 처리는 출력, 가스유속, 처리시간 등의 다양한 변수들을 독립적으로 조절할 수 있으므로 폭넓은 처리조건에 의해 물성의 최적화를 도모할 수 있다.

비산화 처리 방법에는 위스커화와 표면 코팅이 있다. 위스커화는 SiC , TiO_2 , Si_3N_4 와 같은 물질의 단결정을 섬유축에 수직방향으로 성장시키는 것으로서 위스커의 성장은 결합에서 시작한다. 이 방법은 계면결합력은 우수하나 공정단가가 비싸고 공정의 정밀한 조절이 어렵기 때문에 상업적으로는 사용이 곤란하다. 표면 코팅은 po-

lyimide, organosilanes 또는 여러가지 공중합체로 섬유를 코팅하는 것인데 코팅 고분자와 탄소 섬유간의 결합을 위해 보통 섬유를 미리 산화시킨 후 코팅한다.

2.3. 아라미드 섬유의 표면개질

아라미드 섬유는 방향족 폴리아미드 섬유로서 결정화도가 매우 높고 화학적으로 안정하며 우수한 인장 강도와 탄성률을 가진다. 그 중 가장 널리 알려진 poly(p-phenylene terephthalamide)는 1971년 Du Pont사에 의해 고분자량 제조방법이 특허화하였으며, 이 섬유는 케블라 아라미드 섬유로 알려지기 시작하여 자동차, 군수산업, 우주항공산업분야 등에 광범위하게 응용되어 오고 있다. 아라미드 섬유는 기계적 물성이 우수하여 강화재로서 그 이용도가 큰 반면, 낮은 압축강도, 섬유의 젖음성 불량, 높은 가격 등의 단점을 가지고 있다. 낮은 압축강도는 종축방향의 섬유배향에 의한 것으로 횡축방향의 결합이 약하게 유도되었기 때문이다. 섬유의 젖음성 불량은 아라미드 섬유표면의 표면 에너지에 기인한 것으로서, 섬유와 매트릭스 수지의 젖음성이 불량하게 되어 제조된 고분자 복합재료의 기계적 강도 저하의 요인이 된다. 따라서, 고강도 유기 섬유인 아라미드 섬유는 매트릭스 수지와 함께 적용하여 복합재료 제조시, 수지와 아라미드 섬유의 계면 접착이 불량하여 복합재료의 기계적 물성 저하에 대한 개질화가 요구되어 진다.

아라미드 섬유의 표면처리 방법에는 여러 가지가 있으며 크게 나누어 화학적 처리법과 플라즈마 및 방사광에 의한 처리법이 있다. 아라미드 섬유의 표면처리시 섬유자체 물성의 손상을 방지하기 위해 표면처리는 최외각의 수 분자층에서만 일어나는 것이 바람직하다.

화학적 처리방법중 초기에 널리 행해진 방법으로는 가수분해에 의해 표면의 아미드 결합을 일부 단절시킴으로써 카르복실기와 아민기를 도입시키는 방법이 많이 연구되었다. 그러나, 이 방법은 처리시간이 길어질수록 섬유표면의 에칭으로 인해 섬유자체의 강도가 떨어지므로 처리시간을 짧게 해야 한다.

화학반응을 이용한 표면처리방법도 많이 시도되었는데, 주로 섬유표면에 아민 그룹을 도입시키는데 중점을 두고 실험들이 행해져 왔다. 섬유 표면을 브롬화시킨 후 이를 가암모니아 분해에 의해 아민으로 변환시키거나, 니트로화시킨 후 이를 환원시켜 아민으로 변환시킴으로써 아민 그룹을 도입시킨다. 이 방법은 당량과 수율을 조절함으로써 표면에 도입되는 아민 그룹의 수를 비교적 정확히 조절할 수 있다는 장점이 있다.

최근 들어 플라즈마 표면처리 방법을 많이 사용하는데 이 방법은 기존의 화학적 처리에 비해 섬유 자체물성의 손상이 적다는 장점을 가지고 있다. 플라즈마 처리시의 가스로는 암모니아가 가장 많이 사용되었으나, 최근 들어 monomethylamine이나 allylamine과 같은 중합성 기체를 사용함으로써 섬유표면에 관능기 도입과 함께 고분자 코팅을 부가시키는 방법도 연구되고 있다. 이와 같은 방법은 아라미드 섬유 표면에 아민기를 직접 도입시켜 에폭시 수지와의 경화 반응시 화학적 결합을 유도하기 위함이다. 아라미드 섬유의 저온 플라즈마 에칭 방법에 의한 표면 처리 메카니즘은 Figure 3에 나타나 있다.

Table 2에 암모니아 플라즈마를 이용해서 아라미드 섬유를 처리한 후 에폭시수지 복합재료에 적용한 경우의 계면결합력 및 굴곡물성을 나타

내었다. 굴곡강도의 경우 최고 50%의 증가를 보임을 알 수 있다.

또한 아민 이외의 관능기를 도입시키기 위해 산소 등의 가스를 사용하는 표면개질도 행해지고 있는데, 이는 매트릭스 수지로 에폭시 이외의 수지를 사용할 경우 유용한 방법으로 여겨지고 있다. Table 3은 산소 플라즈마를 이용해서 아라미드 섬유를 처리한 아라미드 섬유/비닐에스테르 복합재료의 굴곡강도와 층간전단강도를 나타낸다.

2.4. 고강도 폴리에틸렌 섬유의 표면개질

고강도 폴리에틸렌 섬유는 초고분자량의 폴리에틸렌을 겔 방사에 의해 초연신시켜서 얻는 섬유로 상품명으로는 Allied Signal Co.의 Spectra fiber로 널리 알려져 있다. 용융 방사법에 의해 연신시키는 방법도 상업적으로 이용되며 상품명

Table 3. 산소 플라즈마로 표면처리한 아라미드 섬유/비닐에스테르 복합재료의 물성 향상

Plasma treatment time (min)	Flexural strength (MPa)	Interlaminar shear strength (MPa)
0	265	13.7
1	330	14.9
3	292	13.8
5	251	13.6
7	243	13.3

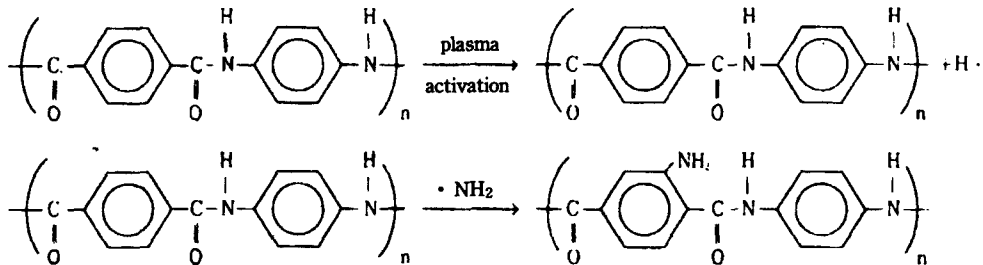


Figure 3. 저온 플라즈마 에칭 방법에 의한 표면 처리 메카니즘.

Table 2. 암모니아 플라즈마로 표면처리한 아라미드섬유/에폭시 복합재료의 물성 향상

Plasma treatment	Matrix content (%)	Interlaminar shear strength (MPa)	Flexural modulus (GPa)	Flexural strength (MPa)
None	33.6	24.2±0.4	31.0±0.7	305±59
Ammonia (30s)	32.8	30.9±0.5	32.5±1.1	522±63
Ammonia (5 min)	32.6	33.2±1.2	32.5±0.8	539±98
Ammonia/nitrogen (5 min)	32.3	29.4±2.3	31.5±1.3	619±81

으로 Celanese(Celanese Research), Snia(Snia Fiber), Tekmilon(Mitsui Petrochemicals Ltd.) 섬유는 모두 용융 방사법을 기본으로 제조된 섬유들이다. 그러나, 용융 방사법에 의해 제조된 섬유보다는 겔 방사법에 의해 제조된 섬유가 전반적인 물성이 우수하므로 고성능 복합재료의 경우에는 겔 방사법에 의해 제조된 섬유가 많이 사용된다. Ward와 그의 동료들에 의해서 행해지던 초기의 연구는 주로 저분자량 고분자를 이용한 용융 방사 섬유를 이용하여 진행되었다[17]. 그러나 현재 상업적으로 시판되고 있는 Dyneema나 Spectra와 같은 경우는 초고분자량을 가진 폴리에틸렌을 겔 방사함으로써 얻고 있으며, 최근의 연구는 이 섬유들을 가지고 행하는 것이 일반적이다.

고강도 폴리에틸렌 섬유의 경우 표면에너지가 낮고 표면이 화학적으로 활성이 없으므로 매트릭스 수지와 계면이 취약하다는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해서 여러가지 표면처리 방법이 도입되어 왔다. 대부분의 연구가 섬유자체 물성에 별로 영향을 끼치지 않는 기체상 플라즈마 처리를 중점적으로 다루고 있으며, 그 밖에도 질산 등을 이용한 액상처리, 특정수지와 결합을 위한 코팅 또는 증착 등의 방법들이 이용되고 있다[18].

Ward 등은 여러가지 종류의 고강도 폴리에틸렌 섬유에 산소플라즈마를 처리하여 에폭시 수지로 이용하여 계면결합력을 측정해 보았는데 용융 방사 섬유에 비하여 겔 방사 섬유가 더 낮은 계면결합력을 보였으며, 이는 겔 방사 섬유의 직경이 더 크기 때문인 것으로 언급했다. 또한 Spectra 섬유를 산소 플라즈마로 처리시 에폭시와의 접촉각은 8~11°에서 3~5°로 감소함을 보였으나 계면결합력이 젖음성 향상에만 기인하는 것임은 아님도 주장했다. 이들은 계면결합력 향상이 주로 weak boundary layer의 제거에 기인함을 주장했으며 Spectra fiber의 경우 표면에서 가교도 비교적 많이 일어남을 보였다.

Kaplan 등은 Spectra 900과 아민 경화 에폭시로 unidirectional과 woven fabric composite를 제조했다[19]. Yarn은 연속 플라즈마 시스템으

로 처리했는데, 처리가스는 산소였으며 출력은 350 W 이하로 유지하였다. Unidirectional composite의 경우 ILSS가 8에서 31 MPa로 증가하였으며, woven fabric composite의 경우 5~6 MPa에서 13~15 MPa로 증가하였다. 이 경우 섬유자체의 인장강도는 10% 정도 감소하였으며 인장탄성률은 증가하고 파괴시의 신장률은 감소하는 것으로 보고했다. 탄성률의 증가는 표면에서 가교가 일어나기 때문인 것으로 설명했다. 또한, 플라즈마로 처리된 섬유의 표면을 FT-IR로 분석한 결과 섬유표면에 ketones, ethers, esters 등과 같은 이차 알코올이 생기며 에폭시와의 반응시 알코올의 양이 감소하는 것을 보였다. 정확한 반응 메커니즘이 제시되지는 않았지만, etherification을 통한 화학결합이 일어난다는 것은 일반적으로 동의되고 있다. 그러나 이 주장에는 다소 문제가 있는데 hydroxyl 그룹이 에폭시 고리와 반응하는 경우 hydroxyl 그룹의 손실과 동시에 한개의 hydroxyl 그룹이 생기며 또한 autocatalytic 반응의 경우 반응의 진행과 동시에 hydroxyl 그룹의 절대량은 증가해야 한다는 견해가 있으며, 따라서 플라즈마 처리된 고강도 폴리에틸렌 섬유와 에폭시와의 반응에 대한 직접적인 증거는 아직은 없는 상태이다[20,21].

Holmes와 Schwartz는 산소 플라즈마가 아닌 암모니아 플라즈마를 사용하여 폴리에틸렌 섬유의 표면을 ammination시켰는데 출력을 50~150 W로 변화시켜가며 1~10분간 처리했다[22]. 에폭시에 대한 결합의 세기는 T-peel test에 의하여 행해졌는데 이 방법은 직물의 기하학적 모양에 영향을 받기 때문에 그 결과는 정성적으로만 사용해야 한다. 이들은 결합력의 향상을 주로 젖음성 향상에서 기인하는 것으로 보았다.

고강도 폴리에틸렌 섬유의 경우 축방향의 인장 강도가 2.3 GPa인 것을 고려해서 횡방향의 인장 강도를 계산해 보면 약 20 MPa 정도가 나온다. 만약 사슬간의 얽힘이 없다면 횡방향의 성질은 분산력에 의해서 결정되게 된다. 결합 에너지를 가지고 계산해 본다면 섬유의 횡방향의 인장 강도를 능가할 정도의 계면결합력은 유도할 수 있으므로 Spectra 섬유의 경우 보다 우수한

물성의 구현을 위해서는 섬유표면의 활성을 증가시키는 처리방법보다는 섬유의 횡방향의 인장강도를 증가시켜 줄 수 있는 처리방법의 개발이 더욱 중요하다고 볼 수 있다.

지금까지의 표면개질연구가 개환 반응에 의해서 중합이 되는 에폭시 수지를 중심으로 행해져 왔지만 이외에 이중결합의 라디칼 반응에 의해서 중합이 되는 불포화 폴리에스테르, 비닐에스테르 등의 수지와 결합력 증진에 관한 연구가 점차 활발히 진행되고 있다[23,24].

결국, 고강도 폴리에틸렌 섬유 복합재료의 계면결합력은 주로 두가지 요인에 의해 증가하는 것으로 알려져 있다. 하나는 섬유표면에 도입된 관능기를 통해 매트릭스 수지와 유도되는 화학결합에 의한 것이고, 다른 인자는 섬유표면 개질시 표면에 형성되는 pitting 내부로 수지가 유입된 후 경화되어서 형성하는 mechanical interlocking에 의한 것이다. 표면개질의 주요 관점은 섬유의 표면에 매트릭스 수지와 효과적인 화학결합을 할 수 있는 작용기를 도입하는 것이라고 요약할 수 있겠다. 여기에서 중요한 점은 어떠한 방법을 통해서 섬유자체의 물성저하를 최소한으로 줄이면서 또한 횡방향의 강도를 증가시키고 원하는 작용기를 적절히 도입하는가 하는 것이다. Figure 4에 산소플라즈마와 실란카플링제를 이용해서

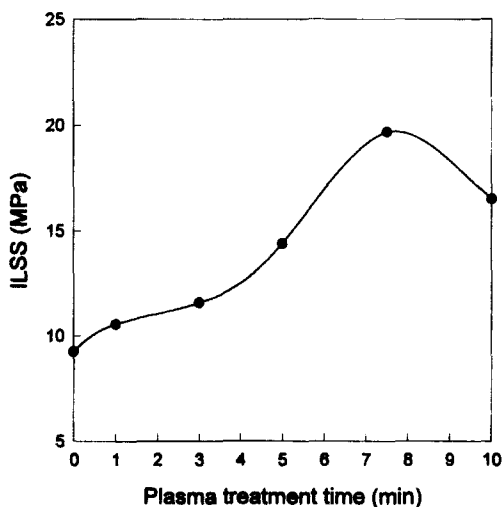


Figure 4. 플라즈마 처리에 따른 고강도 폴리에틸렌 섬유/비닐에스테르 복합재료의 계면결합력 향상.

고강도 폴리에틸렌 섬유를 개질한 후 비닐에스테르수지와 결합력의 향상을 나타내었는데 계면결합력이 최고 두배 이상 증가하는 것을 볼 수 있다.

3. 복합재료 계면에서의 결합

일반적으로 계면에서의 결합은 분자간 힘과 표면 자유 에너지의 관점에서 기술될 수 있으나, 실제적으로 복합재료 계면결합에 영향을 주는 인자들에는 다음과 같은 것들이 있다.

- (1) 젖음성(wettability)
- (2) 화학결합(chemical bonding)
- (3) 흡착 및 확산(adsorption and diffusion)
- (4) 잔류응력층(residual stress layer)
- (5) 표면형태(surface morphology)
- (6) 요철효과(roughness effect)

본 고찰에서는 위의 여러요인들에 의해 결과적으로 나타나는 복합재료의 계면결합을 크게 chemical bonding, interfacial interaction, mechanical interlocking이라는 3가지로 분류해서 설명하겠으며 위의 각 인자들이 어떤식으로 영향을 주며 어느 범주에 속하는지에 관해서는 차례대로 기술하겠다.

3.1. Chemical Bonding

화학결합이론은 복합재료계면에서의 결합을 기술하는 이론중 가장 고전적이고 여전히 가장 널리 알려진 이론이다. 이는 유리섬유강화 복합재료에서 실란카플링제를 통한 계면결합을 잘 설명하는 이론이다. 유리섬유를 이중결합을 포함한 γ -MPS와 같은 실란카플링제로 처리 후 불포화 에스테르를 매트릭스로 복합재료를 제조할 경우 계면결합력 및 전반적인 물성이 상당한 증가를 보인다. 또한, 이 경우 유리섬유와 실란카플링제 사이의 결합형성 및 실란카플링제와 매트릭스 수지사이의 결합형성은 FT-IR을 이용하여 확인할 수 있다[25-28]. Figure 5는 미처리된 실리카와 표면처리된 실리카 그리고 difference 스펙트럼을 나타내고 있다. 스펙트럼 A는 미처리 실리카의 스펙트럼으로서, 3750 cm^{-1} 의 영역에 실리

카의 SiOH기를 나타내고 있다. 이 영역의 피크는 실리카 표면의 열처리 조건에 따라 피크 변환이 생기게 된다. 메타 아크릴레이트 실란으로 표면 처리된 실리카는 스펙트럼 B에 나타나있다. 3750 cm^{-1} 영역의 free OH는 사라지고, 3700~3400 cm^{-1} 영역에 broad한 피크를 볼 수 있다. 가수분해 된 실란이 실리카 표면에 흡착되면 실리카의 free SiOH기는 축합반응에 의해 소멸되어지며 수소결합형태의 broad한 피크가 새롭게 나타나게 된다. 스펙트럼 C는 스펙트럼 A와 B의 차이를 나타내고 있는데, 이는 실리카 표면위의 메타아크릴레이트 실란 자체만을 나타내는 스펙트럼이다. 1750 cm^{-1} 와 1640 cm^{-1} 의 피크는 메타아크릴레이트 기의 C=O기와 C=C기의 stretching mode에 의한 것이며, 3000~2800 cm^{-1} 영역은 C-H stretching mode에 의해 야기되었다. 3750 cm^{-1} 영역의 피크 감소는 메타아크릴레이트 실란의 실라놀기와 실리카 표면에 존재하는 실라놀기의 축합반응에 의해 SiOH 감소를 나타내고 있다.

화학결합은 유리섬유강화 복합재료에서 실란 카플링제를 통한 계면결합의 가장 중요한 인자로 알려져 있다. 그러나 다른 섬유를 사용할 경우도 섬유표면의 개질을 통하여 계면에 화학결합을 유도할 경우 계면결합력이 상당한 증가를 보이며 화학결합을 적절한 수준으로 유도할 수만 있다면 계면결합에 있어서 가장 중요한 인자라 할 수 있다. 아라미드 섬유에 있어서, Allred 등은 섬유표면에 화학적으로 active group을 도입함으로써 계면 전단 강도가 2배 증가함을 보고하였다.

그러나, 매트릭스 수지와 실란카플링제의 유기 관능기가 화학결합을 형성할 수 없는 경우에도 계면결합력이 상당히 증가하는 경우가 종종 보이며 이 경우 계면결합은 화학결합이론으로는 설명할 수 없으며 다른 이론을 사용해서 기술해야만 한다.

3.2. Interfacial Interaction

일반적으로 무기강화재의 표면은 표면장력이 높으며 매트릭스로 사용되는 수지는 표면장력이 낮다. 강화재 표면을 완벽히 함침하기 위해서는

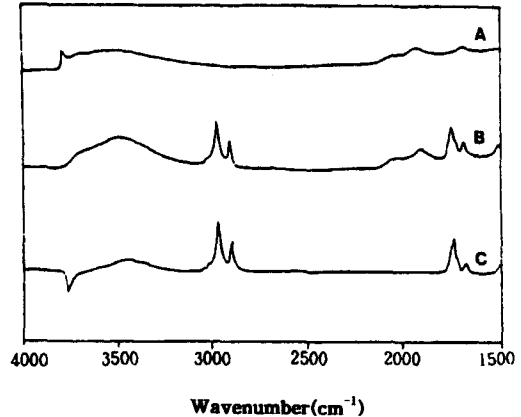


Figure 5. FT-IR spectra of silane treated and untreated fumed silica. A) Untreated fumed silica, B) silane treated fumed silica, C) difference spectrum (B-A).

수지의 표면장력이 강화재 표면의 임계표면장력 γ_c 보다 낮아야 한다. 대부분의 무기강화재는 매우 높은 γ_c 값을 가지나 실제적으로는 대기중의 수분으로 덮여있어서 비극성 수지가 잘 함침되기 어렵다. 이 경우 실란카플링제나 다른 표면처리 방법에 의해 표면의 극성정도를 조절함으로써 보다 완벽한 두 상간의 접촉을 유도할 수 있다.

매트릭스 수지에 의한 섬유표면의 적당한 젖음성은 강한 계면 형성을 위한 필요 조건이다. Sharpe 등은 계면 형성에 있어서 젖음성의 중요성을 강조하였다. 액상의 에폭시가 고체 폴리에틸렌 위에서 경화될 때 접착은 좋지 않으나, 경화된 에폭시 위에서 액상의 폴리에틸렌이 고체화될 때 접착은 훨씬 더 좋다. 높은 표면 장력을 가진 액상의 에폭시는 낮은 표면 장력을 가진 고상의 폴리에틸렌을 충분히 젖게 할 수 없지만, 반대로 낮은 표면 장력의 액상 폴리에틸렌은 높은 표면 장력의 에폭시 위에서 잘 분산될 수 있다.

분자간에 작용하는 힘은 모두 그 작용거리가 몇개의 분자이내로 제한되어 있다. 따라서 van der Waals force, dipole-dipole interaction, hydrogen bonding 등의 상호작용이 효과적으로 작용하기 위해서는 두 상간의 거리가 작아야 한다. 두 상간의 완벽한 접촉만 일어난다면 비극성 물질의 경우 상호분산력만으로도 완벽한 접착이

유도될 수 있다.

계면에서 화학결합이 유도될 수 없는 경우에는 표면처리에 의한 두 상간의 향상된 접촉과 그 결과 유도되는 상호작용력이 계면결합향상의 주요원인이 되게 된다. 탄소섬유를 산소 플라즈마로 처리할 경우 표면에 산소포함 관능기 도입과 함께 표면적이 증가하는데 이 경우 탄소섬유강화 열가소성 수지 복합재료의 계면결합은 주로 젖음성 향상에 의해 증가하는 것으로 보고되고 있다.

계면에서의 화학결합이 있는 경우는 화학결합이 계면결합에서 가장 중요한 인자로 작용하나 두 상의 완벽한 접촉이 전제조건으로 이루어질 경우에 화학결합 또한 효과적으로 작용할 수 있으므로 두가지 인자는 상호독립적이 아니라 상호보완적으로 작용한다고 볼 수 있다.

3.3. Mechanical Interlocking

섬유의 표면처리시 섬유표면에 관능기들이 도입됨과 동시에 요철 및 pitting이 생기는 경우가 자주 발생한다. 복합재료 제조시 예비중합체 혹은 용융상태의 수지가 요철이나 pitting으로 유입된 후 경화 또는 냉각되면서 두 상이 기계적으로 물리는 현상이 발생한다. 따라서, 접촉하는 고체의 표면형태가 그들의 접촉에 큰 영향을 미친다. 고체의 표면은 일반적으로 거칠며, 두 고체의 표면이 직접적으로 접촉할 때, 분자 접촉의 실제 영역은 각 표면위의 일정부위로 제한이 된다. 낮은 접촉 면적은 제한된 상호작용과 낮은 접촉을 유발하며, 표면의 거칠기에 의한 표면적의 증가는 계면의 접촉강도를 향상시킨다. Breznick 등은 표면이 거칠어진 아라미드 섬유에 대해 20%의 계면전단강도가 향상함을 보고하였다. 반면, 섬유의 강도는 15% 감소하였다. 그러나, 액체가 높은 점도와 표면장력을 가질 때 그것은 거친 표면위에서 다리를 형성하며 기포를 생성한다. 섬유-매트릭스 계면에서 기포 혹은 버블의 존재는 일반적으로 낮은 계면 형성을 유발한다.

고강도 폴리에틸렌 섬유의 경우 산소플라즈마 처리를 하면 표면에 micropitting이 생기는데 매트릭스가 이 내부로 유입된 후 경화가 일어나게

되면 섬유와 매트릭스사이의 강한 결합이 유도된다[29]. 이 경우 복합재료의 계면결합에서 mechanical interlocking은 아주 중요한 인자로 작용한다.

Mechanical interlocking과 비슷한 개념이나 보다 미세적인 관점에서의 설명이며 최근 들어 고분자 상분리 내지 복합재료 계면현상에서 많이 인용되는 이론으로 IPN(interpenetrating polymer network) 이론이 있다. 유리섬유 표면을 실란으로 처리하면 유리섬유 표면부근에서는 실란층이 형성되며 이들이 복합재료 제조과정중에 수지층과 상호확산에 의해 그물구조를 형성하며 이것이 그대로 경화되어 두 상사이에 강한 결합력을 유도한다는 이론이다.

4. 결 언

이상에서 가장 널리 사용되는 강화섬유의 표면처리방법 및 섬유와 매트릭스 수지사이의 계면에서 일어나는 결합이론에 대해서 살펴보았다. 강화섬유의 표면처리방법을 전체적으로 요약해 본다면 섬유 표면에 관능기가 존재하는 경우는 이들을 매트릭스 수지와 보다 친화성이 우수하고 화학결합을 유도할 수 있는 종류로 바꾸어 주는 것이며, 섬유표면에 관능기가 없는 경우는 적절한 관능기를 도입시키며 동시에 섬유자체의 물성감소는 최소한으로 유지하는 것이다.

강화섬유와 매트릭스 수지 사이의 계면을 강화시켜 주는 인자들에는 여러가지가 있으며 이중 가장 효과적으로 작용할 수 있는 것은 두 상사이의 화학결합이라고 할 수 있다. 그러나, 이외에도 젖음성 향상, 수소결합, mechanical interlocking 등의 인자도 동시에 작용하며 이들이 동시에 효과적으로 작용할 경우에 계면결합력은 물론 복합재료 전체의 물성 또한 향상되는 것이다.

본고에서 언급하지는 않았지만 복합재료 계면을 논할 경우 항상 언급되는 것이 계면을 분석하는 실험방법 및 기술이다. 계면분석은 크게 나누어 우선 계면결합력을 정확히 측정하는 물성평가와 계면의 형태, 화학적 조성 등을 분석하는 물리화학적 분석방법이 있다. 그러나, 이들 분석

방법에 우선되어야 할 것이 보다 효과적인 계면 개질방법이며, 이러한 계면개질방법이 적절한 분석방법에 의해 뒷받침될 때 비로소 보다 우수한 물성의 복합재료를 얻을 수 있는 것이다.

참고문헌

1. A. B. Strong, "Fundamentals of Composites Manufacturing : Materials, Methods, and Applications", SME, 1989.
2. C. E. Knox, "Handbook of Composite" (G. Lubin Ed.), van Nostrand Reinhold, New York, 1982.
3. E. P. Plueddemann, "Silane Coupling Agents", Plenum Press, New York, 1982.
4. J. B. Donnet and R. C. Bansal, "Carbon Fibers", Marcel Dekker, New York, 1990.
5. E. Fitzer, "Carbon Fibers and Their Composites", Springer-Verlag, New York, 1985.
6. J. D. H. Hughes, *Compos. Sci. Technol.*, **41**, 13(1991).
7. D. M. Blacketter and D. Upadhyaya, *Polym. Comp.*, **14**, 430(1993).
8. M. R. Piggott, *Carbon*, **27**, 657(1989).
9. I. H. Loh, R. E. Cohen, and R. F. Baddour, *J. Mater. Sci.*, **22**, 2937(1987).
10. C. S. Brook, G. S. Golden, and D. A. Scoln, *Carbon*, **12**, 609(1974).
11. J. B. Donnet, *Carbon*, **20**, 267(1982).
12. 장정식, 이남정, *플러머*, **18**(4), (1994).
13. J. R. Brown, P. J. C. Chappell, and Z. Mathys, *J. Mater. Sci.*, **26**, 4172(1991)
14. H. A. Moussawi, E. K. Drown, and L. T. Drzal, *Polym. Comp.*, **14**, 195(1993).
15. P. Yeung and L. J. Broutman, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 62(1978).
16. 장정식, 문성인, *한국복합재료학회지*, **6**(2), 33(1993).
17. N. H. Ladizesky and I. M. Ward, *J. Mater. Sci.*, **18**, 533(1983).
18. N. X. Nguyen, G. Riahi, G. Wood, and A. Pour-sartip, 33rd International SAMPE Symposium, Anaheim, CA., **33**, 1721(1988).
19. S. L. Kaplan, P. W. Rose, N. X. Nguyen, and H. W. Chang, 33rd International SAMPE Symposium, Anaheim, CA., **33**, 551(1988).
20. H. Rostami, B. Iskandarani, and I. Kamel, *Polym. Comp.*, **13**(3), 207(1992).
21. A. Taboudoucht, R. O. Palko, and H. Ishida, *Polym. Comp.*, **13**, 81(1992).
22. S. Holmes and P. Schwartz, *Compos. Sci. Technol.*, **38**, 1(1990).
23. 장정식, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **1**(2), 133(1990).
24. 최철립, 장정식, *플러머*, **12**(7), 589(1988).
25. H. Ishida, "Molecular Characterization of Composite Interface" (H. Ishida and G. Kumar Ed.), p. 25, Plenum, New York, 1985.
26. H. Ishida and J. Jang, *J. Die Makromol. Symposia*, **22**, 191(1988).
27. C. R. Choi and J. Jang, *J. Korean Society for Composite Materials*, **5**, 65(1992).
28. C. R. Choi and J. Jang, "Controlled Interphase in Composite Materials" (H. Ishida Ed.), p. 97, Elsevier Science Publishing Co. Inc., 1990.
29. J. Jang and S. Moon, *Polym. Comp.*, **16**, 325(1995).