

양극산화된 탄소섬유가 복합재료의 계면결합력에 미치는 영향

박수진[†] · 김문한 · 최선웅* · 이재락

한국화학연구소 화학소재연구부, *한남대학교 고분자공학과
(2000년 1월 13일 접수)

Effect of Anodized Carbon Fiber Surfaces on Interfacial Adhesion of Carbon Fiber-Reinforced Composites

Soo-Jin Park[†], Mun-Han Kim, Sunwoong Choi*, and Jae-Rock Lee

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,
P.O. Box 107, Yusong, Daejeon 305-600, Korea

[†]Department of Polymer Science & Engineering, Hannam University, Daeduk, Daejeon 306-791, Korea
†e-mail : psjin@pado.kRICT.re.kr

(Received January 13, 2000)

요약: 고강도 PAN계 탄소섬유를 양극산화하여 섬유의 표면 관능기와 표면 자유에너지, 그리고 최종 복합재료의 기계적 특성 향상에 미치는 영향을 고찰하였다. FT-IR과 XPS 측정 결과, 양극 산화에 의해 형성된 섬유 표면의 산소 관능기는 섬유의 표면 에너지와 복합재료의 층간 전단강도(ILSS)에 큰 영향을 주는 것으로 나타났다. 그리고 젖음액의 wicking rate에 근거한 접촉각 측정에서 탄소섬유의 양극산화는 표면 자유에너지의 극성 요소를 크게 증가시키며, 이것은 표면 에너지 관점에서 살펴볼 때 좋은 젖음성이 최종 복합재료의 섬유와 에폭시 수지 매트릭스사이의 계면결합력 향상에 중요한 역할을 하는 것으로 나타났다. 또한 본 연구에서는 섬유 표면의 O_{1s}/C_{1s} ratio 또는 극성 요소와 복합재료의 ILSS사이에서 직선적인 상관관계를 나타낼 수 있었다.

ABSTRACT: The effect of anodic oxidation on high strength PAN-based carbon fibers has been studied in terms of surface functionality and surface energetics of the fiber surfaces, resulting in improving the mechanical properties of composites. According to FT-IR and XPS measurements, it reveals that the oxygen functional groups on fiber surfaces induced by an anodic oxidation largely influence the surface energetics of fibers or the mechanical interfacial properties of composites, such as the interlaminar shear strength (ILSS) of composites. According to the contact angle measurements based on the wicking rate of a test liquid, it is observed that anodic oxidation does lead to an increase in surface free energy of the carbon fibers, mainly due to the increase of its specific (or polar) component. From the surface energetic point of view, it is found that good wetting plays an important role in improving the degree of adhesion at interfaces between fiber and epoxy resin matrix of the resulting composites. Also, a direct linear relationship is shown between O_{1s}/C_{1s} ratio and ILSS or between specific component and ILSS of the composites for this system.

Keywords: carbon fibers, wicking method, surface free energy, XPS, ILSS.

서 론

탄소섬유 강화 고분자 복합재료는 높은 비강도와 탄성율, 경량성, 피로 저항성, 내식성 등이 우수하여 우주·항공산업과 같은 특수용도 뿐만 아니라 다양한 산업분야에서 널리 사용되고 있는 소재이다. 이러한 고분자 복합재료의 기계적 물성은 섬유와 매트릭스 각각의 고유물성 뿐만 아니라 그들 사이의 계면 특성에 의해 상당한 영향을 받는 것으로 보고되고 있으며, 복합재료에서 계면은 외부에서 가해지는 충격에너지나 응력, 변형 등을 매트릭스에서 섬유로 전달하여 강화재 물성이 재료 전체에 걸쳐 균일하면서 연속적으로 나타날 수 있도록 향상시켜주는 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다.¹⁻³

강화재로 사용되는 탄소섬유는 일반적으로 열처리 온도가 증가할수록 계면 결합력은 감소하는 경향을 보이는데 이는 열처리 온도가 증가할수록 섬유의 결정구조가 완벽해지고 표면 관능기가 감소하는 것으로 알려져 있다. 그러므로 탄소섬유의 계면 결합력을 향상시키기 위해서는 섬유의 표면적을 증가시켜 더 많은 접촉점을 제공하거나 섬유와 매트릭스사이의 물리화학적 상호작용을 증가시킴으로써 가능해진다.^{4,5} 탄소섬유의 표면처리는 기상산화, 액상산화, whiskerization, pyrolytic coating, polymer grafting 등 다양한 방법들이 보고되고 있지만, 주로 표면을 산화시키는 산화방법들이 많이 연구되어져 왔다. 이러한 산화방법은 섬유 표면의 결점을 제거하거나 micro-etching에 의한 표면의 거칠 정도를 증가시켜 mechanical interlocking 및 접촉점을 증가시키고, 섬유 표면에 산성 관능기인 hydroxyl, carbonyl, carboxyl 관능기들을 형성시킴으로써 매트릭스 수지에 젖음성 또는 물리적 결합인 van der Waals (London, Debye and Keesom) 힘과 수소결합을 유도하여 매트릭스와의 계면 결합력을 향상시킨 것이라 할 수 있다.⁶⁻⁸

매트릭스 수지에 대한 탄소섬유의 젖음성 및 계면 결합력은 서로 다른 조성 사이에 일어나는 분자간력 (intermolecular force) 또는 표면 자유에너지의 관점에서 기술될 수 있다. 따라서 그 동안 탄소섬유의 표면 자유에너지를 측정하기 위하여 다양한 접촉각 측정방법이 연구되어져 왔으나, 섬유의 정확한 접촉각

측정은 매우 어려우며 또한 복잡하다.⁹⁻¹¹ 1970년대 초, Chwastiak은¹² glass tube에 탄소섬유를 채움으로써 주어진 탄소섬유의 기공율을 고정시켜 wicking 방법에 의해 접촉각을 측정하는 절차를 소개하였으며, 또한 water, glycol, heptane과 에폭시 수지에 대한 탄소섬유의 젖음성을 성공적으로 측정하였다.

따라서 본 연구에서는 탄소섬유의 접촉각을 wicking 방법에 의해 측정하였으며, 탄소섬유의 양극산화가 섬유의 표면 자유에너지와 에폭시 수지를 매트릭스로 하는 최종 복합재료의 계면 결합력에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

실 험

재 료. 본 연구에서 강화재로 사용된 탄소섬유는 국내 태광산업(주)에서 생산된 12K 연속섬유로 구성된 고강도 PAN계 탄소섬유 TZ-307로서 표면처리 및 sizing처리를 하지 않은 것을 주문하여 사용하였다.

매트릭스로 사용된 에폭시 수지는 현재 상용중인 국도화학(주)의 이관능성 에폭시 올리고머인 diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA)계 YD-128 (epoxy equivalent weight : 184~190 g·eq⁻¹, 점도 : 11500~13500 cps)을 사용하였다. 경화제는 상기사의 제품인 diaminodiphenylmethane (DDM)을 사용하였으며, YD-128의 고점도를 낮추기 위해 희석제로 methylethylketone (MEK)을 함께 사용하였다.

표면처리 및 시편 제조. 탄소섬유의 표면처리는 섬유 표면의 산화가 균일할 뿐만 아니라 연속공정이 가능하여 상업적으로 많이 이용되고 있는 전기화학적 산화방법을 이용하여 전해조, 세척조, 건조공정이 가능한 장치로,¹³ 양극과 음극으로 흑연봉과 흑연판을 사용하여 탄소섬유를 일정한 속도 (1 mm·min⁻¹)로 10초 동안 양극산화 시켰다. 표면처리되는 탄소섬유의 길이는 약 0.23 m이며, 전해질로는 인산을 10 wt% 수용액으로 만들어 사용하였다. 전류밀도는 0.2, 0.4, 0.8, 1.6 A·m⁻²로 다양하게 변화시켜 처리하였으며, 이렇게 표면처리된 탄소섬유는 Soxhlet 장치를 이용, 아세톤으로 2시간동안 세척하여 불순물을 완전히 제거한 후 오븐에서 건조시켜 사용하였다.

일방향 복합재료는 에폭시 수지와 경화제인 DDM 을 당량비 1:1로 혼합하여 70 °C에서 녹인 후 MEK를 에폭시 수지와 무게비 1:1로 첨가하여 희석시킨 것을 상온으로 냉각시킨 다음, 준비된 탄소섬유를 filament winding하여 일방향 프리프레그를 제조하였다. 이렇게 제작된 프리프레그 22층을 적층한 후 vacuum bag molding 방법을 사용하여¹⁴ hot press에서 150 °C에서 7.35 MPa의 압력을 가함과 동시에 2시간 30분 경화시켜 복합재료를 제조하였다. 제조한 복합재료의 섬유 체적비는 약 50% (±2%) 이었다.

표면특성 및 접촉각 측정. 양극산화에 의해 형성된 탄소섬유 표면의 관능기 및 조성 변화를 FT-IR과 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, ESCA LAB MK-II; VG Scientific Co.)를 이용하여 분석하였다. XPS 측정에 사용된 x-ray source는 MgK_α를 사용하였으며, chamber내의 압력은 10⁻⁸-10⁻⁹ torr로 조절하였다.

탄소섬유의 접촉각은 K-12 Processor Tensiometer (Kruss GmbH. Co.)를 사용하여 wicking 방법으로 측정하였다. Washburn¹⁵ 식을 기본으로 하는 wicking 방법은 면 접촉각 측정법으로 측정이 어려운 섬유 및 분체와 같은 물질의 접촉각을 결정하는데 사용되는 방법으로 다음과 같은 식 (1)이 적용된다.¹⁶

$$\frac{m^2}{t} = \frac{c \cdot \rho^2 \cdot \gamma_L \cdot \cos \theta}{\eta} \quad (1)$$

여기서 *m*은 시간 *t*에 따라 섬유를 적시는 액체의 질량, *c*는 충전도, γ_L 은 액체의 표면장력, θ 는 섬유와 액체의 접촉각, ρ 와 η 는 각각 액체의 밀도와 점도를 의미한다.

입자 크기와 섬유의 채움정도에 의존하는 충전도 (*c*)를 결정하기 위하여 한쪽 끝이 다공성 필터로 막힌 원기둥 모양의 알루미늄 충전관에 약 2 g의 탄소섬유를 충전하여 표면 자유에너지가 낮아 고체에 대해 완전 적심 액체인 hexane과 접촉시켰다. 섬유와 hexane은 완전 적심이 이루어진다고 가정하면 $\theta=0$ 이며, hexane의 밀도, 점도, 표면장력 값과 시간에 따른 섬유를 적시는 hexane의 질량과의 기울기를 측정하여 식 (1)로부터 *c* 값이 계산된다. 계산된 *c* 값

Table 1. Characteristics of Wetting Liquids Used in This Work

liquids	γ_L [mJ·m ⁻²]	γ_L^L [mJ·m ⁻²]	γ_L^{SP}	$(\gamma_L^{SP}/\gamma_L^L)^{0.5}$	η [mPa·s]	ρ [g·cm ⁻³]
n-hexane	18.4	18.4	0	0	0.33	0.661
water	72.8	21.8	51	1.53	1	0.998
diiodomethane	50.8	50.42	0.38	0.1	2.76	3.325
ethylene glycol	47.7	31.0	16.7	0.73	21.81	1.109
formamide	58.2	39.5	18.7	0.69	3.81	1.133

과 접촉각 측정에 사용하는 젖음액의 밀도, 점도, 표면장력 값을 알고 시간에 따른 섬유를 적시는 액체의 질량을 측정하면 식 (1)에서 섬유의 접촉각을 측정할 수 있다. 본 연구의 접촉각 측정을 위해 사용된 젖음액은 water, diiodomethane, ethylene glycol, 그리고 formamide를 사용하였으며, Table 1은 사용된 젖음액에 대한 표면장력과 각각의 특성 값을 나타내었다.^{3,17}

기계적 특성 시험. 제조된 복합재료의 기계적 특성 조사로서, 복합재료 내부의 계면력 측정방법으로 알려져 있는 short-beam shear test에 의한 중간 전단 강도 (ILSS)를 측정하였다. ILSS는 ASTM D 2344에 따라 만능시험기 (Instron Model 1125 Flexural Tester)를 사용하였으며, span-to-depth 비는 4:1로, cross-head speed는 2 mm·min⁻¹로 실시하였다.

결과 및 고찰

표면특성. 탄소섬유 표면의 관능기는 최종 복합재료에서 매트릭스와의 물리적 결합을 형성하여 복합재료의 기계적 특성을 향상시키는 중요한 요인 중의 하나이다. 따라서 양극산화된 탄소섬유의 관능기의 종류를 조사하기 위하여 FT-IR spectrum을 측정하였으며, 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 3450, 1635, 1200~1050 cm⁻¹에서 각각 hydroxyl group, carboxyl/ester groups, 그리고 hydroxyl/ether groups의 특성 피크가 나타났다. 그리고 미처리 탄소섬유에 비해 양극산화된 탄소섬유가 전체적으로 peak intensity가 증가하는 것을 볼 수 있었으며, 이것은 양극산화에 의해 탄소섬유 표면에 산화물이 형성된 것으로 사료된다.

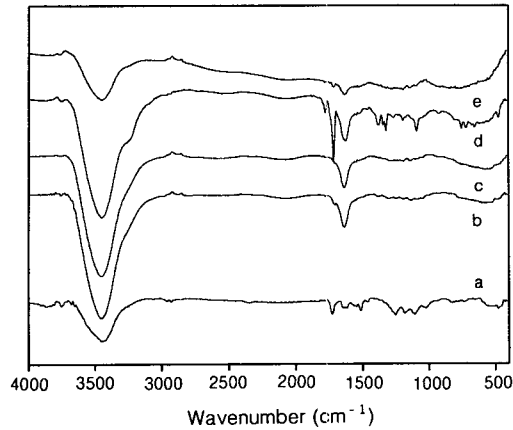


Figure 1. FT-IR spectra of the carbon fibers studied (a: as-received, b: 0.2, c: 0.4, d: 0.8, e: 1.6 A·m⁻²).

이러한 탄소섬유 표면의 산화물 또는 관능기의 변화를 측정하기 위하여 그 동안 XPS가 많이 이용되어 왔다.^{18,19} 따라서 본 연구에서 양극산화에 의한 탄소섬유 표면의 화학적 조성변화를 XPS로 측정하여 Table 2에 정리하였다. 전류밀도가 0.4 A·m⁻²까지 증가할 때 탄소섬유 표면의 산소 함량은 계속해서 증가하였지만, 질소 함량은 큰 변화가 없었다. 이러한 결과는 앞서 FT-IR 결과에서 확인된 것처럼, 탄소섬유 표면이 산성 전해용액에서 빠르게 산화반응이 일어나는 것을 알 수 있으며, 표면에 산소 관능기 즉, hydroxyl, carboxyl groups이 형성된 결과라 생각된다. 이상의 결과들로부터, 본 연구에서 실시한 양극산화는 탄소섬유 표면의 산소 관능기를 증가시킬 수 있으며, 나아가 이러한 산소 관능기는 표면 자유 에너지뿐만 아니라 최종 복합재료에서 섬유와 에폭시 매트릭스의 계면에서 2차 결합 또는 van der Waals force를 유도할 수 있을 것으로 사료된다.

표면 자유에너지. 전류밀도에 따라 양극산화 처리한 탄소섬유를 Table 1의 젖음액을 사용하여 wicking 방법으로 측정된 접촉각을 Table 3에 나타내었다. 극성이 큰 water, ethylene glycol, formamide의 접촉각이 diiodomethane에 비해 크게 감소하였는데, 이것은 탄소섬유의 표면이 산화되면서 hydroxyl, carboxyl groups이 형성되었다는 것을 알 수 있으며, 또한 탄소섬유의 표면성질이 보다 친수성으로 변한다는 것을 시사해준다. 이러한 접촉각 측정으

Table 2. Chemical Compositions of the Anodized Carbon Fiber Surfaces from XPS Analysis

current density [A·m ⁻²]	element			O1s/C1s (%)
	C1s	O1s	N1s	
as-received	74.3	24.3	1.4	32.7
0.2	73.5	25.1	1.4	34.2
0.4	68.8	30.6	0.7	44.5
0.8	72.1	26.5	1.4	36.8
1.6	69.7	28.9	1.5	41.4

Table 3. Contact Angles (in degree) of Carbon Fibers as a Function of Electric Current Density

current density [A·m ⁻²]	water	diiodomethane	ethylene glycol	formamide
as-received	81	36	42	50
0.2	69	29	31	41
0.4	61	26	21	30
0.8	70	25	32	39
1.6	74	29	34	39

로부터 표면 자유에너지의 London 비극성 요소 (γ^L)와 극성 요소 (γ^{SP})는 기하평균법을 이용한 다음과 같은 식 (2)를 사용하여 계산할 수 있다.²⁰⁻²²

$$\frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)}{2(\gamma^L)^{1/2}} = (\gamma_S^{SP})^{1/2} \cdot \left(\frac{\gamma_S^{SP}}{\gamma^L}\right)^{1/2} + (\gamma_S^L)^{1/2} \quad (2)$$

여기서 아래첨자 L과 S는 각각 액체와 고체를 나타낸다.

따라서, 두 가지 이상의 액체를 사용하여 각각의 액체 특성 (γ_L^{SP}/γ_L^L)^{1/2}에 대한 접촉각을 식 (2)에 대입하여 linear fitting하는 과정을 Figure 2에 나타내었으며, 그림에서 기울기와 절편으로부터 탄소섬유의 γ_S^L 과 γ_S^{SP} 를 계산하여 Figure 3에 도시하였다. 본 Figure 3의 결과로부터, 탄소섬유의 γ_S^{SP} 는 전류밀도의 증가와 함께 증가하다가 높은 전류밀도에서는 다시 감소하는 것을 볼 수 있으나 γ_S^L 는 거의 변화가 없었다. 결과적으로 본 연구에서 실시한 양극산화는 표면 자유에너지의 γ_S^{SP} 에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다. 산성 전해용액에서 탄소섬유의 양극산화를 표면 에너지 관점에서 살펴볼 때, 탄소섬유의 표면 자유에너지에서 γ_S^{SP} 의 증가는 최종 복합재료에 적용될 때 산소 관능기를 포함하고 있는

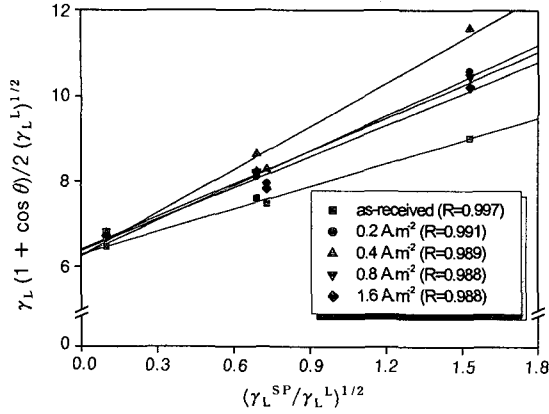


Figure 2. Owens-Wendt plots of $\gamma_L (1 + \cos \theta) / 2 (\gamma_L^L)^{1/2}$ versus $(\gamma_L^{SP} / \gamma_L^L)^{1/2}$ for carbon fibers (R: coefficient of regression).

에폭시 매트릭스 대한 젖음성을 향상시킬 수 있으며, 나아가 젖음성의 향상은 이들 두 조성사이의 계면결합력을 증가시키는데 있어 중요한 역할을 할 것으로 기대된다.²³

기계적 특성. 양극산화된 탄소섬유와 에폭시 수지를 매트릭스로 사용하여 제조한 복합재료의 기계적 특성, 즉 ILSS는 short-beam test로 시편의 중앙에 최대 전단응력을 발생시켜 전단파괴가 일어나며, 다음의 식 (3)에 의해 구하였다.

$$ILSS = \frac{3}{4} \cdot \frac{P}{b \cdot d} \quad (3)$$

여기서 P 는 하중, b 와 d 는 각각 시편의 넓이와 두께를 나타낸다.

Figure 4는 식 (3)에 의해서 구해진 일방향 복합재료의 전류밀도에 따른 ILSS 변화를 나타내었으며, 이 결과 역시 앞에서 논의하였던 탄소섬유의 표면특성 및 표면 자유에너지와 유사한 경향을 보이며, 전류밀도가 $0.4 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 일 때 64 MPa로 최고치를 나타내었다. 즉, 탄소섬유의 양극산화는 에폭시 수지를 매트릭스로 하는 최종 복합재료에서 섬유와 매트릭스 간의 물리적 결합력을 향상시켜 외부에서 가해지는 응력 및 에너지를 매트릭스에서 섬유로 전달시키는데 있어 중요한 역할을 함을 알 수 있었다.

Figure 5는 탄소섬유의 표면특성으로 이미 살펴본

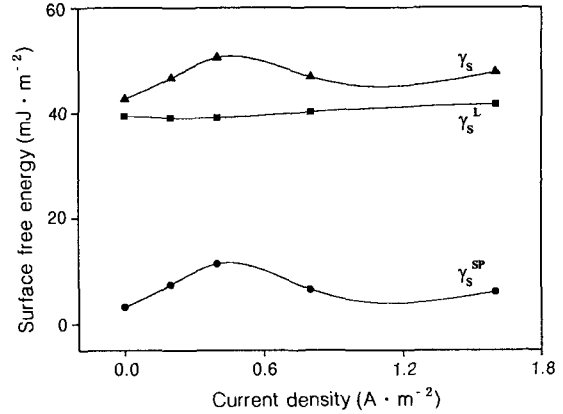


Figure 3. Variation of the surface free energy and their components of carbon fibers as a function of current density.

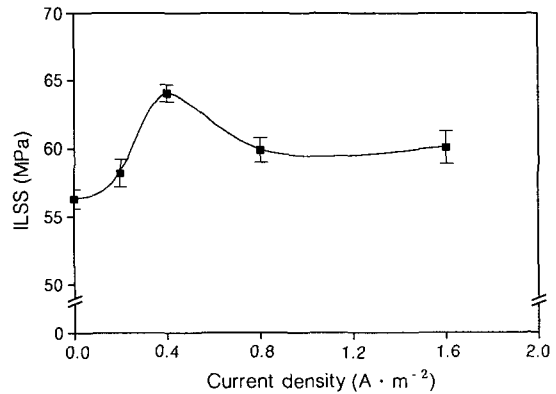


Figure 4. Evolution of the ILSS as a function of the current density.

O_{1s}/C_{1s} ratio 및 표면 자유에너지의 γ_s^{SP} 와 복합재료의 ILSS사이의 관계를 나타내었다. 탄소섬유의 O_{1s}/C_{1s} ratio 및 표면 자유에너지의 γ_s^{SP} 의 증가에 따라 복합재료의 ILSS가 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 이런 밀접한 상관관계와 낮은 표준편차 결과로부터 섬유와 매트릭스사이의 계면결합력은 강화되는 탄소섬유의 표면특성에 강하게 의존한다는 것을 알 수 있었다. 또한 높은 전류밀도에서 O_{1s}/C_{1s} ratio, γ_s^{SP} 및 ILSS가 크게 증가하지 않은 것은 탄소섬유 표면이 파괴되었거나 van der Waals force와 수소결합과 같은 long-range force의 저하에 따른 섬유와 매트릭스 사이의 물리적 결합력이 감소된 것으로 사료된다.³

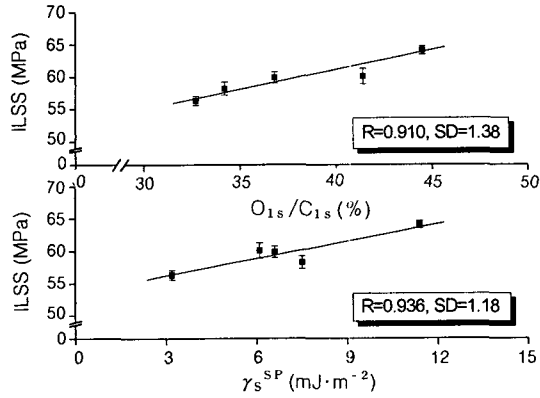


Figure 5. Dependence of the ILSS on the O_{1s}/C_{1s} ratio and on the specific component of surface free energy of carbon fibers (SD : standard deviation).

결론

본 연구에서는 복합재료의 주요 강화재로 사용되고 있는 탄소섬유의 계면 결합력을 향상시키기 위하여 양극산화를 통하여 탄소섬유의 표면특성, 표면 자유에너지와 복합재료 시스템에서 기계적 특성에 미치는 영향 및 계면현상에 대하여 살펴보았다. 탄소섬유의 양극산화는 섬유 표면에 hydroxyl, carboxyl groups 등을 형성시키며, 특히 표면 자유에너지의 극성 요소를 지배적으로 증가시킨다는 것을 알 수 있었다. 또한 표면 자유에너지와 층간 전단강도사이의 직선적인 경향성으로부터, 복합재료를 구성하고 있는 서로 다른 상의 조합으로 형성되는 계면에서의 물리화학적 상호작용은 두 상의 표면특성에 크게 기인한다는 것을 알 수 있었다.

참고 문헌

1. M. M. Schwartz, "Composite Materials Handbook", 2nd Ed., McGraw-Hill, New York, 1992.
2. E. Fitzer, "Carbon Fibers and Their Composites", Springer-Verlag, New York, 1985.

3. S. J. Park, "Interfacial Forces and Fields: Theory and Applications", ed. by J. P. Hsu, chap. 9, Marcel Dekker, New York, 1999.
4. O. P. Ball and L. M. Manocha, *Carbon*, **12**, 417 (1974).
5. J. B. Donnet and R. C. Bansal, "Carbon Fibers", 2nd Ed., Marcel Dekker, New York, 1990.
6. J. D. H. Hughes, *Compo. Sci. Technol.*, **41**, 13 (1991).
7. E. Fitzer, N. Popovska, and H. P. Rensch, *J. Adhesion*, **36**, 139 (1991).
8. S. J. Park and J. B. Donnet, *J. Colloid Interface Sci.*, **206**, 29 (1998).
9. J. I. Yamaki and Y. Katayama, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2897 (1975).
10. S. K. Li, R. P. Smith, and A. W. Neumann, *J. Adhesion*, **17**, 105 (1984).
11. J. B. Donnet, M. Brendl, T. L. Dhami, and O. P. Bahl, *Carbon*, **24**, 757 (1986).
12. S. Chwastiak, *J. Colloid Interface Sci.*, **42**, 298 (1973).
13. Y. C. Kim and S. J. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 15 (1999).
14. J. M. Charrier, "Polymeric Materials and Processing", Hanser, New York, 1990.
15. E. W. Washburn, *Phys. Rev.*, **17**, 273 (1921).
16. S. B. Rho and M. A. Lim, *Polymer(Korea)*, **23**, 662 (1999).
17. K. Ma, T. S. Chung, and R. J. Good, *J. Polym. Sci.; Polym. Phys.*, **36**, 2327 (1998).
18. T. Wang and P. M. A. Sherwood, *Chem. Mater.*, **6**, 788 (1994).
19. C. L. Weitzsacker and P. M. A. Sherwood, *Surf. Interface Anal.*, **23**, 551 (1995).
20. D. K. Owens and R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1741 (1969).
21. G. E. Hammer and L. T. Drzal, *Appl. Surf. Sci.*, **4**, 340 (1980).
22. M. S. Cho, S. J. Park, and J. R. Lee, *Polymer(Korea)*, **23**, 717 (1999).
23. J. N. Israelachvili, "Intermolecular and Surface Forces", 2nd Ed., Academic Press, San Diego, 1992.