

## SAN / PPTA, SAN / Kevlar 및 SAN / 탄소섬유 복합재료의 점탄성적 성질

박 차 철 · 김 창 기\* · 김 은 영 · 김 한 도 · 김 병 규\*  
부산대학교 공과대학 섬유공학과 · \*부산대학교 공과대학 고분자공학과  
(1988년 11월 21일 접수)

### Viscoelastic Properties of SAN/PPTA, SAN/Kevlar, and SAN/Carbon Fiber Reinforced Composites

C. C. Park, C. K. Kim\*, E. Y. Kim, H. D. Kim, and B. K. Kim\*

*Dept. of Textile Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea*

*\*Dept. of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea*

(Received November 21, 1988)

요 약 : SAN을 기초로한 복합재료인 SAN / PPTA, SAN / KF 및 SAN / 탄소섬유 복합재료를 제조, 이들의 점탄성적 성질을 Rheovibron 및 RDS Rheometer로부터 측정하였다. PPTA 및 KF는 SAN과 수소결합을 통한 계면인력의 증대로 탄소섬유에 비하여 보강효과가 현저하였으며, 이들의 수소결합 형성을 FTIR로 확인하였다. 또한 용액 블렌드로 제조한 분자복합재료인 SAN / PPTA는 섬유강화 복합재료인 SAN / KF에 비하여 같은 농도에서 보다 우수한 보강효과를 나타내었다. 이는 PPTA가 SAN 연속상내에서 마이크로 피브릴을 형성, 보다 미세하게 분산되므로 수소결합의 가능성이 보다 큰 데 기인하는 것으로 믿어지며, FTIR 측정은 이를 뒷받침 해주었다.

**Abstract :** Viscoelastic properties of SAN-based composites, i.e., SAN / PPTA, SAN / KF and SAN / CF have been determined from a Rheovibron and RDS Rheometer as well. Reinforcing effects of PPTA and KF were much greater compared to those of CF, and this was interpreted in terms of strong interaction between SAN and PPTA, and SAN and KF. Strong interaction via hydrogen bonding was also confirmed from FTIR measurements. A significant difference was also true between SAN / PPTA, a molecular composite prepared from solution blending, and SAN / KF, a fiber reinforced composite, with much greater effect for the former at low filler concentration. This is presumably due to the microfibril formation of PPTA in SAN matrix leading to a fine dispersion with more hydrogen bonding chance, attested from FTIR measurement.

## 서 론

섬유 강화 고분자 복합재료는 강하고 질긴 섬유가 load carrier로서 하중을 전달하는 고분자 연속상내에 분산되어 있으므로 연속상과 분산상 사이에 계면인력만 적절히 유지되면 고강도, 고탄성을 및 내열성을 지니게 된다. 강화재로 주로 사용되는 고성능 섬유는 탄소섬유(CF)와 케블라(KF)이다. 특히 Takayanaki등은<sup>1,2</sup> 케블라의 원료인 poly(p-phenylene terephthalamide) (PPTA)를 nylon 6, ABS 등과 용액블렌드하여 분자복합재료를 제조하였다.

고분자 복합재료의 특성에 미치는 인자로서는 연속상의 구조와 분자량, 강화재의 함량 및 형태 그리고 가공조건 등이다. 특히 강화재의 함량, 형태 및 강화재와 고분자 연속상간의 계면인력은 복합재료의 특성에 지배적인 영향을 미친다.

일반적으로 강화재의 형태가 일자상인 경우 탄성을 및 내열성은 증가하나 강도는 지저한다.<sup>3</sup> 반면 섬유상인 경우 탄성을, 강도 및 내열성이 모두 증가한다.<sup>4</sup> 그리고 연속상인 고분자와 강화재와의 계면인력은 복합재료의 기계적 성질 뿐만 아니라 용융체의 점탄성적 성질에도 큰 영향을 미친다.<sup>5,6</sup>

따라서 본 연구에서는 극성이 큰 SAN수지를 연속상으로 하여 비교적 비극성이기 때문에 연속상과 계면인력이 작은 탄소섬유, 그리고 상대적으로 연속상과의 계면인력이 클 것으로 예상되는 케블라를 사용하여 이들 강화재와 연속상과의 인력이 복합재료의 점탄성적 성질에 미치는 영향을 고찰하였다. 아울러 동일한 극성을 지닌 강화재의 경우 강화재의 형태가 복합재료의 점탄성에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 케블라 강화 복합재료 및 SAN / PPTA 분자복합재료를 제조하여 이들의 점탄성적 성질의 온도 및 전단 의존성을 각각 Rheovibron 및 RDS Rheometer를 이용하여 측정하였다.

## 실 험

## 시약 및 시료

본실험에 사용된 SAN수지는 (주)럭키의 SAN 90 R grade이며, PPTA는 p-phenylene diamine과 terephthaloyl chloride로 부터 저온 용액 중합법<sup>7</sup>에 의하여 제조하였으며 98% 황산으로 25℃에서 측정된 고유점도는 3.5dL/g이었다. 아세톤, hexamethyl phosphotriamide(HMPA), dimethyl sulfoxide(DMSO), dimethyl acetamide(DMA) 등의 용매는 시판 특급 시약을 감압 증류하여 사용하였다.

## 분자복합재료의 제조

200ml의 DMSO에 2.0g의 NaH를 가한 후 50℃ 질소 기류하에서 1시간 반응시켜 sodium methylsulfonyl carbanion<sup>2</sup> 용액을 만든후, 이 용액에 PPTA (2.5g)를 가하여 70℃에서 2시간동안 반응시켜 N-sodium PPTA 용액을 만들었다. 이 용액과 DMSO (350ml)에 용해한 SAN(47.5g)을 혼합하여 균일한 용액으로 잘 교반하였다. 이 혼합용액은 편광현미경 하에서 등방성 용액임이 확인되었다. 혼합된 용액을 과량의 산성물에서 응고시킨 후 몇 차례 수세, 70℃ 진공하에서 24시간 건조하였으며, 210℃에서 압축성형하여 필름을 제조하였다.

## 섬유강화 복합재료의 제조

SAN을 아세톤에 용해한 후 단섬유(5mm)를 이 용액에 가하여 균일하게 분산되도록 교반하고, 혼합물을 유리판 위에 부어서 용매를 증발시켰으며 잔존용매는 진공건조하여 제거하였다. 시편은 210℃에서 압축성형하여 제조하였다.

## 측 정

고체상의 점탄성은 Rheovibron DDV-II (Toyo Baldwin Instrumental Co. 일본)를 사용하여 11Hz에서 측정하였다. 용융상태에서의 점탄성은 cone-and-plate형 RDS Rheometer를 사용하여 220℃, 변형율 10%에서 측정하였다. 특히, 변형율 10%는 별도의 strain sweep 시험으로 부터 선형 점

탄성적 거동이 유지되는 최고의 변형율임을 먼저 확인하였다. FTIR은 JIR-100을 사용하여 필름 상태로 측정하였다.

### 결과 및 고찰

#### FTIR 분광분석

Fig. 1에 SAN/PPTA, SAN/KF, SAN/CF의 FTIR분광곡선을 나타내었다. 2230cm<sup>-1</sup> 부근에서 연속상인 SAN수지내의 nitrile기의 흡수 피크가 나타나고 있음을 볼 수 있다. SAN/CF 경우에는 강화재인 탄소섬유와 연속상과의 계면에서 상호작용이 없기 때문에 nitrile 피크의 위치가 변화하지 않고 있다. 그러나 SAN/KF, SAN/PPTA의 경우에는 니트릴 피크의 위치가 낮은 주파수 쪽으로 이동되었다.

그리고 Fig. 2에서 나타낸 바와 같이 PPTA의 아마이드 I 및 아마이드 II 피크의 위치가 SAN/PPTA의 분자 복합 재료계에서 높은 주파수 쪽으로 이동되었다. 이런 변화는 PPTA의 NH기와 SAN의 니트릴기와의 수소결합 형성에 기인하는 것으로 믿어진다. 수소 결합에 의한 아마이드(I) 및 아마이드(II) 피크의 이동은 PMMA/Kevlar 계 및 PVC/

PPTA계 에서도 보고된 바 있다.<sup>8,9</sup> 따라서 강화재인 KF 및 PPTA는 연속상인 SAN의 니트릴기와 수소결합을 형성함으로써 상당한 계면인력이 기대되는 반면, CF는 SAN과 극성결합에 의한 계면인력 상승효과를 기대하기 어려울 것으로 짐작된다.

#### 동적 점탄성

SAN/PPTA 분자 복합재료의 저장탄성 계수 E'의 온도 의존성을 Fig. 3에 나타내었다. 전반적으로 PPTA의 함량 증가와 더불어 강화 효과가 단조 증가함을 볼 수 있으며, 특히 PPTA의 함량이 적은 경우 강화 효과가 더욱 현저하게 나타나고 있다.

Fig. 4 및 5에는 SAN/KF 및 SAN/CF 복합재료의 저장탄성 계수 E'의 온도의존성을 나타내고 있으며 강화효과는 섬유의 함량과 더불어 역시 단조증가함을 보이고 있다. 그러나 SAN/PPTA 계와는 대조적으로 SAN/KF 및 SAN/CF 계에서는 섬유함량이 적은 범위에서는 뚜렷한 강화 효과가 나타나지 않는 반면, 섬유함량 10%에서는 현저한 강화효과를 나타내고 있다. 강화재 함량이 적은 경우에는 PPTA 강화가 섬유강화에 비

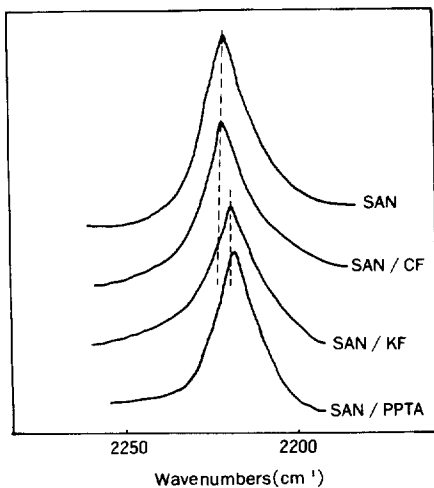


Fig. 1. FTIR spectra of SAN and 5% filled composites.

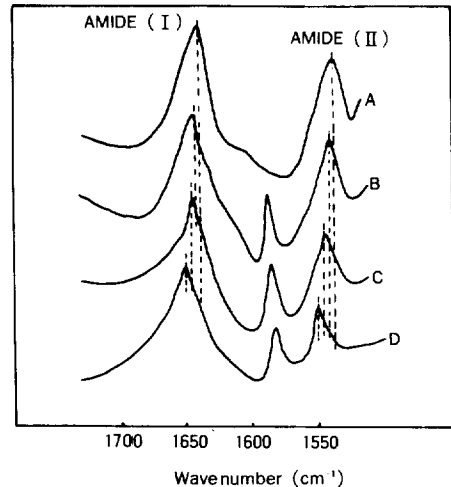


Fig. 2. FTIR spectra of PPTA(A), and SAN/PPTA composites : 95/5 (B), 90/10(C), 80/20 (D).

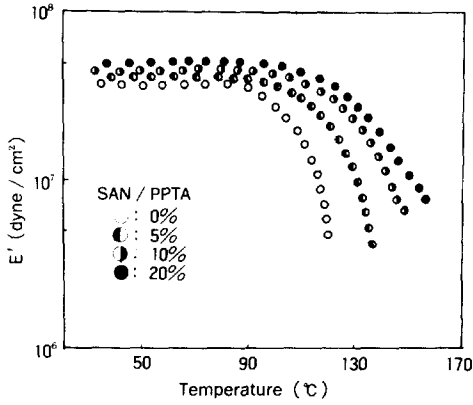


Fig. 3. Storage modulus vs. temperature for SAN / PPTA composites.

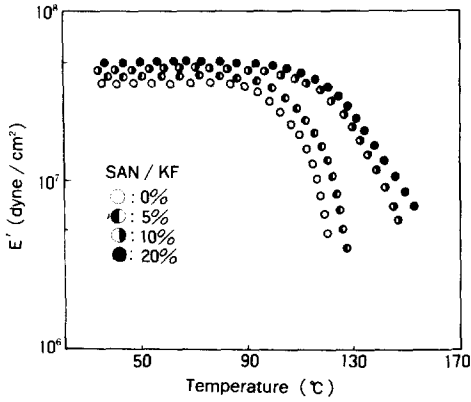


Fig. 4. Storage modulus vs. temperature for SAN / KF composites.

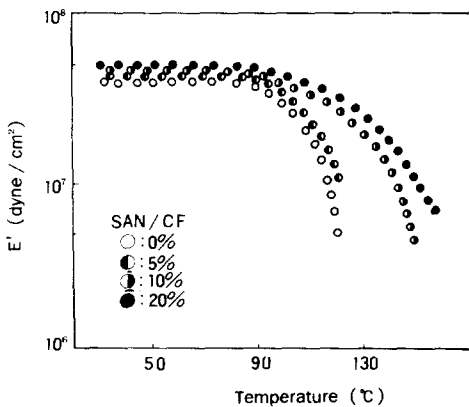


Fig. 5. Storage modulus vs. temperature for SAN / CF composites.

하여 보다 효과적인 것은 PPTA의 마이크로 피브릴 형성에 기인하는 것으로 믿어지며, PPTA의 마이크로 피브릴 형성은 ABS/PPTA, Nylon/PPTA 및 PVC/PPTA 계에서도 이미 확인된 바 있다.<sup>1,2,8</sup>

Fig. 6에는 강화재 5% 충전 SAN 복합재료의  $\tan\delta$ 의 온도의존성을 나타내었다. SAN/CF의  $\tan\delta$  곡선은 SAN과 지극히 유사한 거동을 보이고 있으나 SAN/KF의 경우는 126°C 부근에서  $\tan\delta$  최대 피크를 나타내고 있다. 이것은 Fig. 1 및 2에서 확인된 바와 같이 탄소 섬유는 연속상인 SAN과 계면인력이 미약한데 기인하여 보강효과가 거의 없으나 케블라는 섬유표면에서 SAN과 수소결합을 형성함으로써 강한 계면인력을 가지므로 보다 큰 보강효과를 나타내는 것으로 믿어진다. 나아가 PPTA를 이용한 분자복합재료의 경우가 케블라 단섬유 강화 복합재료 경우보다 강화효과가 더욱 큰 것을 알 수 있다. 이것은 역시 분자 복합재료의 경우 PPTA는 마이크로 피브릴을 형성, 연속상내에 미세하게 interlocked된 형태로 분산되어 있기 때문으로 생각된다.

Fig. 7에 단섬유 및 PPTA 5% 충전 복합재료의 용융점도를 나타내었다. SAN 및 SAN/CF의 점성 함수는 낮은 진동 주파수 영역에서 극한거

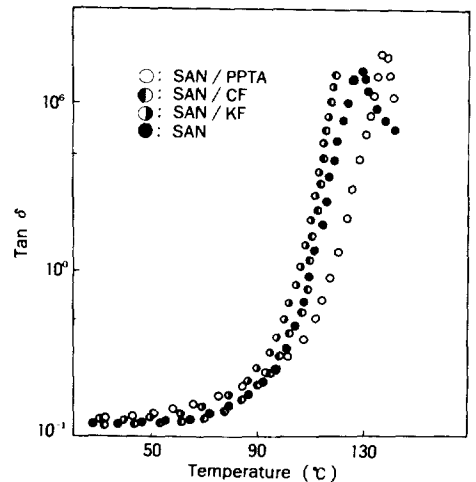


Fig. 6.  $\tan\delta$  vs. temperature for SAN and composites (5% filled).

동, 즉 Newtonian 점도를 나타내고 있으며 SAN / CF의 Newtonian 점도는 SAN보다 오히려 낮은 값을 나타내고 있다. Newtonian 거동이 나타나는 낮은 전단속도 영역에서는 탄성변형에 비하여 점성변형이 지배적이므로 이 경우 점도의 크기를 좌우하는 인자는 강화재와 연속상과의 계면인력으로 볼 수 있다.<sup>10</sup> 5% CF 충전계는 CF의 함량이 적고 SAN과 CF의 계면인력이 미약한데 기인하여 CF의 충전은 재료의 자유체적을 증대, 계면에서의 slip을 야기한 것으로 이해할 수 있다.

SAN / PPTA 및 SAN / KF의 경우는 SAN / CF의 경우와는 대조적으로 전 주파수 영역에서 SAN보다 높은 점도를 나타내고 있으며, 측정 최저 주파수에서도 점성함수의 극한거동은 나타나지 않고 있다. 이는 PPTA 및 KF는 SAN과 수소결합을 형성함으로써 강한 계면인력을 가지는데 기인하는 것으로 믿어진다. SAN / PPTA가 SAN / KF에 비해 보다 높은 점도를 나타내는 것은 앞서 언급한 바와 같이 PPTA는 마이크로 피브릴 형태로 SAN 연속상에 미세하게 분산되어 있으므로 KF에 비하여 표면적이 넓고, 수소결합 밀도가 큼(Fig. 1 참조)에 기인하는 것으로 믿어진다.

Fig. 8 및 9에 강화재 5% 충전 복합재료의 저

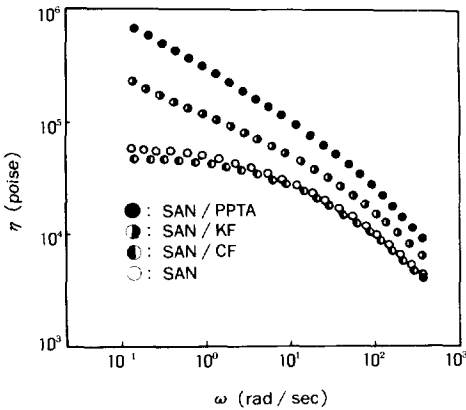


Fig. 7. Complex viscosity vs. frequency for SAN and composites (5% filled) at 220°C.

장탄성을  $G'$  및 손실 탄성을  $G''$ 을 진동주파수의 함수로 나타내었으며, 이들 역시 복합 점도 거동과 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 특히, SAN 및 SAN / CF의 손실 탄성은 이들의 복합점도 거동과 유사하게 낮은 주파수 영역에서 극한거동 ( $G'' \propto \omega$ )을 보임을 알 수 있다.

Fig. 10에는 SAN 및 복합재료의 용융상태(220°C)에서의  $\tan \delta$ 를 진동주파수의 함수로 나타내었다. SAN 및 SAN / CF는 전형적인 열가소성 고분자

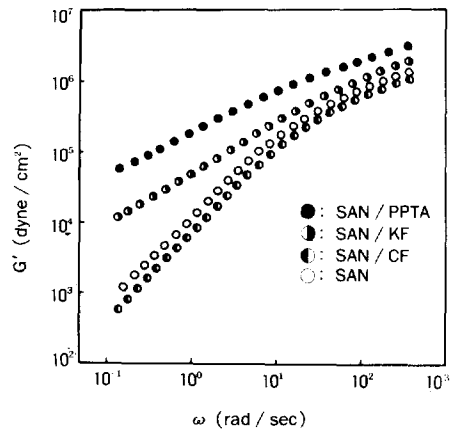


Fig. 8. Storage modulus vs. frequency for SAN and composites (5% filled) at 220°C.

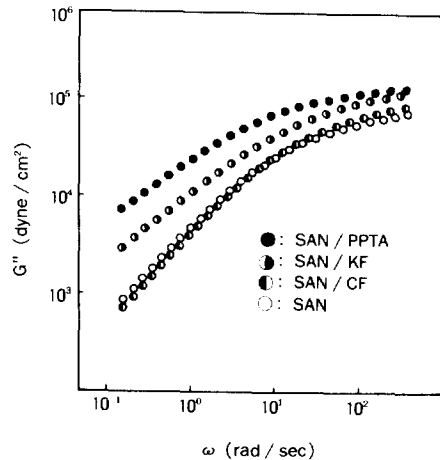


Fig. 9. Loss modulus vs. frequency for SAN and composites (5% filled) at 220°C.

의 거동을 나타내고 있는데 비하여 SAN / PPTA 및 SAN / KF는 거의 탄성체에 준하는 거동을 보이고 있음은 주목할만하다.

Fig. 11에는  $G''$  data를 이용하여 Ninomiya-Ferry의 근사식<sup>11</sup>으로 계산한 SAN 및 복합재료의 완화 spectrum을 나타내고 있다. 앞서와 마찬가지로 SAN / CF는 SAN과 유사한 spectrum을 보이는데 비하여, SAN / KF 및 SAN / PPTA는 측정 완화시간 영역에서 보다 큰 분포를 보이고 있으며 특히 완화시간이 긴 영역에서의 분포의 차이가 현저하다. 이는 PPTA 및 KF는 연속상인

SAN과 강한 계면인력을 가지므로 계의 강직성이 증가된 것에 기인된다고 믿어진다.

## 결론

SAN을 이용한 단섬유강화 복합재료(SAN / CF, SAN / KF) 및 분자 복합재료(SAN / PPTA)에서 강화재가 복합재료의 점탄성에 미치는 영향을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. SAN / PPTA 및 SAN / KF에서는 SAN과 KF 및 PPTA 사이에 강한 수소결합을 형성함을 확인하였다.

2. 충전재의 함량이 적은 경우(5%) SAN / PPTA 분자복합재료는 단섬유 강화 복합재료에 비하여 강화효과가 우수하였으며 이는 PPTA의 마이크로 피브릴 형성에 기인하는 것으로 믿어진다.

3. SAN / PPTA 및 SAN / KF는 SAN보다 훨씬 큰 용융점도, 용융탄성을 보였으나 SAN / CF는 SAN과 유사한 용융 점탄성적 거동을 보였다. 이는 연속상과 충전재간의 계면인력의 차이에 기인하는 것으로 믿어진다.

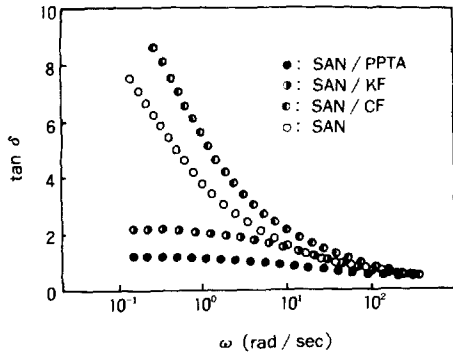


Fig. 10.  $\tan \delta$  vs. frequency for SAN and composites (5% filled) at 220°C.

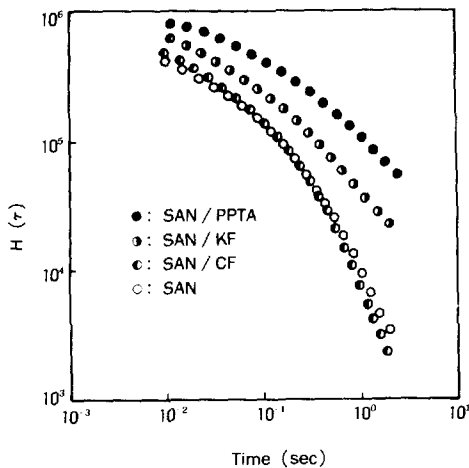


Fig. 11. Relaxation spectra for SAN and composites (5% filled) at 220°C.

## 참고 문헌

1. M. Takayanagi and T. Oyata, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B17**, 591(1980).
2. M. Takayanagi and K. Goto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2547(1984).
3. S. K. Bhattacharya, "Metal-Filled Polymers", Marcel Dekker, New York (1986).
4. D. W. Clegg and A. A. Collyer, "Mechanical Properties of Reinforced Thermoplastics", Elsevier, New York (1986).
5. M. C. H. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 2479 (1987).
6. H. Tanaka and T. L. White, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 949(1980).

7. T. I. Bair, P. W. Morgan, and F. L. Killman, *Marcromolecules*, **10**, 1396(1977).
8. K. Yamada, M. Uchida, and M. Tayaganagi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 5231(1986).
9. N. Kodama and I. Karino, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 5057(1986).
10. C. D. Han, "Multiphase Flow in Polymer Processing", Academic Press, New York (1981).
11. J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", 2nd Ed., John Willy and Sons, New York (1970).