Interfacial Study and Performance Improvement of Carbon Fiber/ Poly(phenylene sulfide) Composite

Jyongsik Jang* and Nam-Jeong Lee
Department of Chemical Technology, Seoul National University, Seoul, 151-742, Korea
(Received May 12, 1994)

Abstract: In order to improve the interfacial adhesion of carbon fiber reinforced poly(phenylene sulfide) (PPS) composite, low temperature plasma and silane coupling agent were introduced to the surface of carbon fiber. Optimal surface treatment conditions of carbon fiber/PPS composites were determined by mechanical properties and SEM. Mechanical properties of carbon fiber/PPS composites were increased by plasma treatment, silane treatment and plasma/silane treatment due to the improvement of interfacial adhesion between carbon fiber and PPS matrix resin.

서 론

고성능 열가소성수지 복합재료는 탄소섬유나 폴리에틸렌성과이드 (PPS) 복합재료의 계면결합력을 향상시키기 위하여 저온 플라즈마와 실란 커플링제로 탄소섬유의 표면을 처리하였다. 탄소섬유/PPS 복합재료의 기계적 물성측정과 SEM을 통해 폴리머와 실란 커플링제의 최적 처리조건을 결정하였다. 폴리머 처리와 실란 커플링제 처리로 인해 PPS와 탄소섬유 사이의 계면결합력이 향상되었으며, 두 처리방법을 동시에 사용하였을 경우에 계면결합력이 더욱 증가하였다.

문에 그 수요가 증가될 전망이다.1~3
고분자 복합재료의 경우, 강화섬유 표면조건에 따라 섬유와 메트릭스의 계면이 영향을 받게 되며, 이로 인해 섬유강화 복합재료의 물성이 크게 좌우된다.4~7 특히 탄소섬유는 표면이 inert하기 때문에 섬유와 메트릭스 사이의 계면결합력에 한계를 가져 오게 된다. 이에 따라 섬유표면의 반응성을 증진시키고 섬유의 표면력을 증가시키기 위해 여러 가지 방법들이 시도되고 있다.8~12 이러한 방법들 중 저온 플라즈마에 의한 표면 처리는 강화섬유자체의 물성에는 크게 영향을 주지 않고 표면층만을 개질시킬 수 있으며, 개질되는 정도를 플라즈마 운용변
수(압력, 플라즈마 출력, 기체종류, 처리시간)에 따라 조절할 수 있다. 또한 다른 표면처리 방법에 비해 처리공정이 간편하여 수심초 정도의 짧은 시간내에 원하는 반응이 이루어지기 때문에 연속공정 에 이상적으로 적용시킬 수 있는 장점을 가지고 있다.\textsuperscript{13,14}

본 연구에서는 최근 수요가 늘고 있는 고성능 열 가소성 수지인 poly(phenylene sulfide) (PPS)를 메트릭스로 한 탄소섬유강화 복합재료의 제분해능
력 향상을 위하여 저온 플라즈마 예정방법을 통한 탄소섬유의 표면개질화를 시도하였다. 이와 함께 제분해능력 향상을 위해 많이 사용되고 있는 실란
커핑링제를 처리하여 그 영향을 함께 고찰하였다. 기계적 물성측정을 통한 제분해능력의 측정과
SEM을 이용한 파단면의 관찰을 통해 메트릭스가
PPS일때의 탄소섬유의 최적 표면 처리조건을 찾고자 시도하였다.

실험

PPS는 SK렌에서 생산하고 있는 Suntra S500
grade를 사용하였다. Table 1에 PPS의 기본물성
들을 나타내었다. 탄소섬유는 ICI사의 fiberite 주
W-322 fabric(T300 grade)을 soxhlet 추출장치
를 이용하여, 디클로로메탄을 용매로 하여 120시
간 동안 환류시킨 다음 중류수를 용매로 하여 48
시간동안 환류시켜 표면의 sizing agent의 묻순물
을 제거하여 사용하였다. 탄소섬유의 기본물성은
Table 2에 나타내었다. 실란 커핑링제는 Union
Carbide사에서 구입한 polysulfide 계통의 실란인
UCRACIL\textsuperscript{TM} RC-2(이하 RC-2)를 사용하였다.
UCRACIL\textsuperscript{TM} RC-2의 구조는 Fig. 1에 나타내었다.

| Table 1. Basic Properties of Poly(phenylene) Sulfide (SUNTRA S500) |
|-----------------|-----------------|
| Property        | PPS             |
| Density (g/cm\(^3\)) | 0.30            |
| Molecular weight | 30,000          |
| Melting temperature(\textdegree C) | 280             |

| Table 2. Basic Properties of W-322 Carbon Fiber |
|-----------------|-----------------|
| Property        | W-322 (Carbon Fiber) |
| Tensile modulus (GPa) | 235              |
| Tensile strength (GPa) | 3.53             |
| Density (g/cm\(^3\)) | 1.76             |

![Fig. 1. The Structure of UCRACIL\textsuperscript{TM} RC-2 silane.](attachment://structure.png)

다. 플라즈마 장치는 13.56MHz의 RF형식으로 양
극은 지름 35cm의 원판으로 구성되어 있으며, 양
극사이의 거리는 10cm로 고정시켰다. Carrier
gas는 산소를 사용하였고, 출력은 100W, 기체 유
속은 10 SCCM(standard cubic centimeter per
minute)으로 고정하여 처리하였으며, 처리시간을
1분에서 7분까지 변화시켰다.

실란 커핑링제(RC-2)를 부탄올과 중류수의 공
용액(무게비 95 : 5)에서 외식시킨 후 탄소섬유를
10분 동안 합성시켰다가 상온에서 48시간동안 건
조하였다. 실란유액의 농도는 공용액에 대한 실란
커핑링제의 wt%로 하였으며, 0.1wt%에서 0.5wt%
까지 변화시키기 위해서 탄소섬유의 표면을 처리
하였다.

탄소섬유/PPS 복합재료의 open leaky mold 방
법으로 제조하였다. 탄소섬유 12장과 PPS 밀발을
적층시키고 320\textdegree C까지 가열시킨 후 20분동안 정
지하였다가 분당 1\textdegree C의 속도로 냉각하였다. PPS
가 녹은 상태에서 냉각하는 과정까지의 압력은 15
기압으로 행하였다. 탄소섬유/PPS 복합재료의 제
조공정을 Fig. 2에 나타내었다.

탄소섬유/PPS 복합재료의 성유/메트릭스 간의
상대적 접착강도를 측정하기 위해, ASTM D2344
방법에 의거하여 중간전단강도(interlaminal shear
결과 및 고찰

플라즈마 처리. Fig. 3은 플라즈마 처리시간에 따른 탄소섬유/PPS 복합재료의 충전판단강도를 보여 주고 있다. 플라즈마 처리시간에 따라서 탄소 섬유/PPS 복합재료의 충전판단강도가 증가한 것을 알 수 있으며, 본 실험에서 사용한 조건에서는 처리시간이 1분에서 최대값을 보였고 이후의 처리 시간에서는 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 플라즈마 처리시간에 따라 충전판단강도가 증가하는 이유는 플라즈마 처리에 따라 섬유의 표면이 예정

네어 생기는 micropitting에 의해서 mechanical interlocking이 더욱 용이하게 작용했던 것으로 사료 된다. 또한 산소로 탄소섬유 표면을 처리시 플라즈
Fig. 5. SEM micrographs of plasma treated carbon fiber/PPS composite:
(A) 1min; (B) 3min; (C) 5min; (D) 7min.

마 처리된 탄소섬유의 표면에 carbonyl, hydroxyl, carboxyl 등의 극성기기가 생성되어 PPS와의 첫음성 이 증가하게 된다.\(^{15}\) 처리시간이 길어질 때 계면결합력이 감소하는 것은 탄소섬유 표면에서 mechanical interlocking을 유발하는 구조가 붕괴되어 다시 매끄러운 표면으로 변하고 과다한 표면처리가 섬유 자체의 물성질 지하시키기 때문으로 여겨진다. Donnet 등에 의하면 탄소섬유의 과다한 표면 처리가 탄소섬유의 적정을 감소시켰으며 섬유의 강도가 저하된다고 보고하고 있다.\(^{16}\)

탄소섬유와 메트릭스 수지인 PPS의 계면 결합 정도를 고찰하기 위해 탄소섬유/PPS 복합재료의 과판면을 SEM으로 관찰하였다.

Fig. 4는 탄소섬유 표면을 처리하지 않은 미처리 탄소섬유/PPS 복합재료의 과판면을 관찰한 것으로, 탄소섬유와 PPS 수지간의 계면결합력이 좋지
 Tahoseum / Toluene Treated PPS Matrix Compositeの 계면특성 및 물성

이것을 알 수 있다. 이는 탄소성유 표면이 inert하여 메트릭스 수지와 PPS와 강한 계면 결합을 하지 못하였기 때문이다.

Fig. 5는 탄소성유 표면을 플라즈마로 처리한 탄소성유/PPS 복합재료의 결합면을 플라즈마 처리 시간에 따라 관찰한 SEM 사진이다. 그리고로 알 수 있듯이 플라즈마 처리시간이 1분일 때 성유표면에 PPS 수지가 많이 붙어 있는 것으로 보아 미처리시에 비해 탄소성유/PPS 복합재료의 계면결합력이 향상되었다는 것을 추론할 수 있다. 또한 처리시간이 3분, 5분, 7분으로 증가함에 따라 탄소성유/PPS 사이의 계면결합력이 감소하여 탄소성유의 표면에 붙어 있는 PPS 수지의 양이 줄고 있음을 알 수 있다. 이는 앞서 언급한 바와 같이 플라즈마 처리시간이 길어지면 처리시간에 따라 성유의 표면이 예민화되어 생기는 micropitting에 의해서 mechanical interlocking과 결합이 증가하는 기인의 것이며, 본 실험조건에서 탄소성유의 플라즈마 처리시간이 길어지면 탄소성유의 표면 형태 변화와 결합이 감소에 의해 탄소성유/PPS 복합재료의 계면결합력이 감소하는 것으로 사료된다. 이상에서 볼 때 탄소성유의 표면을 플라즈마로 처리시 탄소성유/PPS 계면결합력의 최대값을 나타내는 최적조건이 존재함을 알 수 있다.

Fig. 6은 플라즈마 처리시간에 따른 탄소성유/PPS 복합재료의 골격강도를 나타내고 있는데, 중간단단성의 실험결과와 유사한 경향을 나타내고 있다. 이는 탄소성유/PPS 복합재료의 골격강도가 계면결합력에 직접적인 상관관계를 가지고 있다는 것을 의미한다.

실험 결과 탈수 처리. Fig. 7은 플라즈마로 처리하지 않은 탄소성유에 실란 키프링제인 RC-2를 농도에 따라 처리한 탄소성유/PPS 복합재료의 중간단단성도를 나타낸 것이다. 탄소성유의 표면을 실란 키프링제로 처리할 경우에는 실란 키프링제를 가수분해시켜서 탄소성유에 처리하게 되는데, 이는 가수분해의 결과로 생기는 silanol기와 탄소성유 표면에 존재하고 있는 hydroxyl기나 carboxyl기와 같은 관능기와 효과적으로 반응할 수 있도록 하는데 있다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 실란 키프링제의 농도가 증가함에 따라 중간단단성도가 증가하였으며, 0.3wt%에서 최대치를
보이다가 다시 감소하는 경향을 보였다. 이러한 현상은 다음과 같이 설명된다. 즉, 탄소섬유 표면에 카복릴계의 양에 따라 계면결합력 향상에 기여하는 정도가 다르기 때문으로, 탄소섬유 표면에 카복릴계가 도입될 경우, 어느 정도의 흡착도에까지는 메트릭스 수지 사이로 실란 분자가 확산되어 형성되는 IPN구조에 의해 계면결합력은 효과적으로 증가되지만, 그 이상의 흡착도에서는 약한 물리적작용이 형성되고 이 층이 계면에서 응용작용을 하여 계면결합력을 저하시키기 때문으로 사료된다. 일반적으로 강화재 표면을 화학적으로 처리하였을 경우, 계면결합력이 최대를 나타내는 최적농도가 존재하게 되며 이는 강화재의 형태, 표면의 roughness, 표면 조성, 계면체의 종류, 표면처리조건 및 온도 등에 의해 영향을 받게 된다. 18  본 실험에서도 이와 유사한 경향을 확인할 수 있었다. 또한 RC-2 실험은 고무의 가량 반응시 사용되는 polysulfide 계통의 실란으로서 탄소섬유의 표면에서 PPS의 thermal crosslinking 반응을 통해 결합을 유도하고 탄소섬유 표면과는 silanol기의 의한 화학적인 결합을 함으로써 계면결합력을 증가시키는 결과를 초래한 것으로 사료된다. PPS는 산소존재하에서 또는 용용점 이상에서 열을 가하면 chain extension, curing, crosslinking 등의 반응을 일으키는 특성을 갖고 있는 것으로 알려져 있다. 19-20

Fig. 8은 탄소섬유 표면에 RC-2 실란 카복릴계로 처리한 복합재료의 파단면의 SEM 고찰의 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이, 미처리 탄소섬유/PPS 복합재료의 파단면(Fig. 4)과 비교해 볼 때 탄소섬유표면에 PPS 수지가 많이 접착되어 있는 것을 판찰할 수 있다. 이 결과 역시 실판 카복릴계의 도입으로 인해 탄소섬유와 수지 사이의 계면결합력이 상당히 증가하였다는 것을 보여 주고 있다. 특히 0.5wt%로 실판을 처리하였을 경우의 파단면
울 보면 탄소섬유의 표면에 붙어 있는 PPS 수지의 양이 적다는 것을 알 수 있는데 이는 앞서 설명한 바와 같이 과다한 실판의 처리로 인한 약한 폴리不得转载장의 윤활작용으로 인해 계면결합력이 약해지는 것을 의미한다.

Fig. 9는 실판의 처리농도에 따른 탄소섬유/PPS 복합재료의 굴곡강도를 나타내고 있다. 중간 전단강도의 결과와 마찬가지로 0.3wt%의 처리농 도에서 최대값을 보였으며 그 이상의 처리농도에서는 대기압을 보이며 그 이상의 처리농도에서 는 다시 감소하는 경향을 보여 주고 있다. 이 결과 역시 플라즈마로 탄소섬유를 처리하였을 경우와 일치하며, 탄소섬유/PPS 사이의 계면결합력이 굴곡 강도에 직접적으로 기여하고 있다는 것을 알 수 있다.

플라즈마와 실판 커폐링제 처리, 보상률 이용한 플라즈마의 처리로 탄소섬유 표면에 관능기를 도입한 후 실판 커폐링제를 도입하는 방법을 사용하여 탄소섬유의 표면을 처리하였다.

Fig. 10은 RC-2 실판의 처리농도를 0.4wt%로 고정하고 플라즈마 처리시간을 변화시켰을 때의 중 간전단강도를 보여주고 있다. 처리시간이 증가함에 따라 중간전단강도가 증가하다가, 3분 처리의 경우 에 최대치를 나타내고 플라즈마 처리시간에 따라 다시 감소하는 경향을 보였다. 플라즈마와 실판 커폐링제를 동시에 처리하였을 경우가 플라즈마만으 로 표면을 처리하였을 경우(Fig. 3)보다 계면결 합력이 더욱 향상되었다는 것을 알 수 있다. 탄소 섬유 표면을 보상률 carrier gas로 하여 플라즈마로 처리하였을 경우에 탄소섬유 표면이 에칭되는 효과와 함께 표면에 hydroxyl기나 carboxyl기와 같은 관능기를 생성하게 한다.13,14 따라서 실판을 도 입할 경우, 가수분해된 실판은 플라즈마처리를 통해 도입된 표면 관능기들과 충합반응을 일으키거나 수소결합 등을 통해 효과적으로 탄소섬유 표면과 결합할 수 있기 때문에 실판층과 탄소섬유사이의 결합력이 크게 증가하게 된다. 또한 이러한 요인과 함께 실판층과 PPS 수지사이의 IPN 형성으로 인하여 탄소섬유와 PPS 수지 사이의 계면결합력이 더욱 증가된 것으로 사료된다.

플라즈마 처리시간이 증가함에 따라 탄소섬유/PPS 복합재료의 중간전단강도의 증가폭이 크지

Fig. 9. Flexural strength of silane(RC-2) treated carbon fiber/PPS composite.

Fig. 10. Interlaminar shear strength of plasma and silane(RC-2) treated carbon fiber/PPS composite (silane concentration : 0.4wt%).
장정식 · 이남정

양을 알 수 있는데, 이는 탄소성유 표면을 산소 플라즈마로 처리하였을 때 생기온 관능기들이 점차 감소하고 이에 따라 실험 결과가 탄소성유 표면에서 화학적으로 강하게 결합할 수 없는 형태로 변화하였기 때문에 사료된다. 일반적으로 탄소성유 표면을 산소나 공기 중에서 플라즈마로 처리할 경우 특히 관능기인 hydroxyl, carboxyl, carbonyl 기 등이 형성되며, 특히 플라즈마 처리시간이 짧을 경우에는 탄소성유 표면에 주로 hydroxyl기가 형성되고, 처리시간이 증가함수록 실란 커플링제의 silanol기와 결합력이 약한 carboxyl기와 carbonyl기가 증가한다는 보고가 있다.15 즉, 플라즈마 처리시간이 3분이 될 때까지는 탄소성유 표면에 hydroxyl기가 양이 증가하여 실란의 silanol기와 효과적으로 반응하였지만, 그 이상의 플라즈마 처리시간에서는 hydroxyl기의 양이 점차 줄어들어 silanol기가 강하게 결합하지 못했기 때문에 축간단강의 증가폭이 감소하였다고 사료된다.

실란을 처리하지 않고 플라즈마만을 처리한 경우 (Fig. 3)에서는 축간단강도가 급격하게 감소하는 결과를 보였지만, 0.4wt%의 실란을 병행처리하였을 경우에는 축간단강도가 완만하게 감소하고 있음을 관찰하였다. 이로부터 실란이 과다한 표면처리로 인한 탄소성유의 손상을 적절히 보충해주고 있음을 알 수 있다.

Fig. 11은 탄소성유의 표면을 플라즈마 처리시간 3분으로 고정한 후, RC-2 실란의 처리농도를 변화시켰을 경우의 탄소성유/PPS 복합재료의 축간단강도를 나타내고 있다. RC-2 실란의 농도에 따라 물성의 변화가 크게 발생하였음을 알 수 있으나, RC-2 실란의 농도가 0.4wt%일 경우에 최대치를 보이고 그 이상의 실란 처리농도에서는 다시 감소하는 것을 알 수 있다. RC-2 실란만으로 탄소성유의 표면을 처리하였을 경우 (Fig. 7)의 결과와 비교해 보면, RC-2 실란만을 처리하였을 경우에는 0.3 wt%에서 최대치를 보았지만, 플라즈마로 3분 처리한 경우에는 0.4wt%의 실란 농도에서 최대치를 보이고 있다. 이는 실란이 도입되기 전의 미처리 탄소성유와 플라즈마 처리된 탄소성유의 표면 상태가 다르기 때문으로 사료된다. 즉 플라즈마 처리하지 않은 경우의 탄소성유의 표면 형태 및 기준의 관능기의 종류와 양이 플라즈마로 3분 처리한 경우와 다르며 이로 인해 효과적인 계면결합을 위한 실란의 농도가 차이가 난 것으로 사료된다.

Fig. 12는 RC-2 실란의 농도를 0.4wt%로 고정하고 플라즈마 처리시간을 변화시켜 탄소성유/PPS 복합재료의 축간단강도를 관찰한 것이다. 기계적 물성 자료에 의하면 플라즈마 처리시간이 3분, 실란 처리농도가 0.4wt%에서 최대치를 보였는데 SEM 분석에서도 이와 같은 사실을 확인할 수 있었다. 0.4wt%의 실란 처리농도에서의 과단면을 보면 상당한 양의 PPS수지가 탄소성유 표면을 완전히 채워 있는 것을 볼 수 있다. 탄소성유를 플라즈마만으로 처리하였을 경우 (Fig. 5) 및 실험만으로 처리하였을 경우 (Fig. 8)의 비교해 보면, 플라즈마와 실란을 동시에 처리하였을 경우에
전체적으로 탄소섬유 표면에 접착되어 있는 PPS 수지의 양이 상당히 많은 것으로 보아 계면결합력이 더욱 향상되었다는 것을 SEM 사진을 통해 확인할 수 있었다.

Fig. 13은 RC-2 실험의 처리농도를 0.4wt%로 고정하고 플라즈마 처리시간을 변화시켰을 때의 탄소섬유/PPS 복합재료의 골극강도를 보여주고 있으며 Fig. 14는 탄소섬유의 표면을 플라즈마 처리 시간을 3분으로 고정하고 RC-2 실험의 농도를 변화시켰을 경우의 탄소섬유/PPS 복합재료의 골극 강도를 나타내고 있다. 플라즈마과 실험을 동시에 처리하였을 경우의 탄소섬유/PPS 복합재료의 충전전단강도에서 보여주었던 결과와 유사한 양상을 보이고 있음을 알 수 있으며, 이 결과 역시 탄소섬유/PPS 사이의 계면결합력이 골극강도에 직접적으로 기여하고 있다는 것을 나타낸다.
결
론

단소성유/PPS 복합재료의 계면합합력을 증진시키기 위해 단소성유의 표면을 플라즈마 에칭과 실란 커플링제로 처리하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 단소성유 표면을 플라즈마와 실란 커플링제로 처리함으로써 단소성유/PPS 복합재료의 계면합합력이 현저히 증가하였다.

2. 단소성유/PPS 복합재료의 계면합합력과 곡기성도가 비슷한 경향을 보임에 따라 계면합합력이 전체적인 기계적 물성에 직접적으로 기여하고 있다는 것을 알 수 있었다.

3. 단소성유 표면에 플라즈마와 실란 커플링제를 동시에 처리하였을 경우에 복합재료의 기계적 물성이 더욱 향상되었으며, 사용된 조건 범위에서는 플라즈마 처리시간은 3분, 실란(RC-2)농도는 0.4wt%에서 최대값을 나타내었다.

4. 실란 커플링제로 단소성유의 표면을 처리한 단소성유의 표면 상태에 따라 실란의 최적 처리농도가 달라질줄 알 수 있었다.

5. SEM을 이용한 현미경학 고찰에서 단소성유의 표면 처리에 따른 계면합합력의 증가를 확인할 수 있었으며, 기계적 물성 평가의 결과와 일치하였다.

감사의 글: 본 연구는 1993년도 교육부 신소재 분야 연구지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사 드립니다. 또한 실란 커플링제에 대한 기술적 자문을 해 주신 OSI Specialties Korea의 임 종수 씨에게도 감사드립니다.

참고 문헌