폴리아릴레이트 섬유의 표면처리에 의한 폴리에틸렌 나프탈레이트 수지와와의 계면접착특성

용다경 · 최한나 · 양지우 · 이승구[†]

충남대학교 유기소재섬유시스템공학과
(2011년 12월 14일 접수, 2012년 2월 21일 수정, 2012년 2월 28일 채택)

Interfacial Adhesion Properties of Surface Treated Polyarylate Fiber with Polyethylene Naphthalate

Da Kyung Yong, Han Na Choi, Ji Woo Yang, and Seung Goo Lee[†]

BK21 FTIT, Dept. Advanced Organic Materials & Textile System Engineering, Chungnam National University, Korea
(Received December 14, 2011; Revised February 21, 2012; Accepted February 28, 2012)

요 약: 폴리아릴레이트(polyarylate, PAR) 섬유의 산 처리와 자외선 조사 처리에 의한 섬유표면의 미세구조 변화를 SEM과 AFM을 통하여 살펴보고 RMS roughness로 분석하였으며, 접촉각 측정을 하였다. 또한, PAR 섬유의 표면개질이 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylene naphthalate, PEN) 수지와와의 계면접착력에 어떠한 영향을 미치는지를 섬유 풀-아웃 시험(Fiber Pull-out)을 통해 분석하였다. 산 처리 농도와 자외선 조사 처리 시간이 증가함에 따라 PAR 섬유의 표면에 에칭이나 크랙이 발생하면서 표면의 거칠기가 증가하는 양상을 보였으며, 물에 대한 접촉각은 감소하는 결과를 보였다. PEN 수지와와의 계면접착력을 분석한 결과, 산 처리 농도의 증가와 자외선 조사처리 시간이 경과에 따라 증가하였고 특히, 산 처리 농도 pH 3, 자외선 조사 처리시간이 24 h일 때 최대 계면접착력을 보였다. 이는 섬유표면조도의 증가에 따른 섬유 표면적의 증가로, 계면에서 상호작용할 수 있는 면적이 증가하기 때문이라고 볼 수 있다.

Abstract: Morphological changes of polyarylate (PAR) fiber treated with formic acid and ultraviolet (UV) were observed by using a scanning electron microscope (SEM) and an atomic force microscope (AFM). The results were analysed by using root mean square (RMS) roughness. In addition, the chemical changes of surface was investigated using contact angle and the interfacial adhesive strength between PAR fiber and PEN (Polyethylene naphthalate) matrix was calculated using the Pull-out test results. As the acid treatment concentration and UV irradiation time increased, cracks and pores were produced on the PAR fiber surface. Due to the roughness increased, the contact angle was decreased. For this reason, RMS roughness of PAR fiber was increased and the interfacial adhesive strength between the PAR fiber and PEN matrix was improved. The increase of interfacial adhesive strength was responsible for the increase of surface area which have cracks and pores.

Keywords: polyarylate fiber, polyethylene naphthalate, composite, surface treatment, interfacial adhesion

1. 서 론

산업사회가 고도로 진행됨에 따라 다양한 분야에 적용할 수 있는 이상적인 공업용 재료에 대한 끊임없는 연구 개발이 계속되는 가운데, 섬유강화 복합재료에 관한 연구가 활발하다. 섬유강화 복합재료는 다양한 특성을 갖고 있어 많은 분야에서 유용하게 사용되고

있으며, 특히 고성능 폴리아릴레이트(polyarylate, PAR) 섬유는 타이어 코드사, 고압 호스나 파이프의 보강용 기포, 윈치(winch) 로프 및 여러 가지 복합재료 분야에 사용될 수 있다.

PAR 섬유는 액정고분자(Liquid Crystal Polymer, LCP)를 용융방사한 액정섬유로서 융점 및 유리전이온도가 높고 고강도, 고탄성률 등의 여러 가지 우수한 특성을 가지고 있어서 그 응용이 확대되고 있다. 로프, 타이어 코드, 어망, 낚싯줄, 약품 용기, 전기 부품 등에 사용되

[†]Corresponding author: Seung Goo Lee (lsgoo@cnu.ac.kr)

고 있으며, PAR을 보강섬유로 복합재료를 제조하여 사용하는 응용분야 또한 확대되고 있다[1]. 특히 PAR과 수지의 복합섬유를 이용하여 복합재료를 제조하기 위해서는 PAR과 수지를 용융복합방사해야 하며, 수지는 PAR과 용융점이 유사해야 한다. 따라서 본 연구에서는 폴리에틸렌 나프탈레이트(polyethylene naphthalate, PEN)를 수지로 선정하였다.

PEN는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET)에 비하여 강도가 우수하고 신도가 낮으며 내열성과 내수축성이 월등히 우수하다. 또한, 높은 유리전이온도 및 자외선 차단성을 가지고 있기 때문에 최근에는 기존의 PET를 대신하여 여러 방면에서 사용되고 있다[2].

복합재료에서 수지와 섬유 간의 계면은 섬유강화 복합재료의 기계적인 성질과 구조적인 강성을 결정하는 기본적인 요인으로 작용하며 계면전단강도는 섬유와 수지의 종류, 섬유의 표면상태 등에 영향을 받는다[3,4]. 그러나 PAR 섬유는 표면이 물리·화학적으로 비활성에 가깝기 때문에 수지와의 접착성이 낮아 섬유강화 복합재료의 강화효과가 낮은 문제점이 있다. 따라서 복합재료의 계면결합력을 증가시키기 위해 제조과정 중 PAR 섬유의 표면성질을 개선하는 것이 필수적이다.

섬유의 표면처리법으로는 강한 산이나 알칼리를 이용한 습식 처리법과 자외선, 저온 플라즈마, 전자선을 조사하여 처리하는 건식 방법이 있다. 습식법은 산이나 알칼리와 같은 용제를 사용하여 섬유표면에 에칭이나 크랙을 발생시키는 효과를 가져온다. 환경오염을 일으킬 수 있다는 단점이 있으나 비교적 저렴하고 빠르게 할 수 있으며 별도의 장비가 크게 필요치 않다는 장점이 있다[5,6]. 건식 방법인 자외선 조사처리와 플라즈마 처리는 섬유표면에 에칭을 줄 뿐 아니라 표면을 활성화 시키는 역할을 하며 친수성 또한 향상시킨다. 자외선 조사처리의 경우, 공기 중에서 상온에서 할 수 있고 장비가 간단하다는 장점이 있으나 처리에너지가 낮기 때문에 처리시간이 매우 길어야 하고 열이 발생할 수 있다는 단점이 있다[7]. 저온 플라즈마와 전자선 처리는 매우 짧은 처리시간에도 큰 효과를 나타내는 장점이 있지만, 진공이 필요하고 고가의 복잡한 장치가 필요하여 실용화가 쉽지 않은 단점이 있다[8].

본 연구에서는 PAR 섬유와 PEN 수지와의 복합재 제조과정 중, 계면접착강도를 증대시키고자 PAR 섬유의 표면에 산 처리 및 자외선 조사처리를 하여 표면을 개질하였고, PAR 섬유의 표면 특성평가와 PEN 수지와의 계면접착특성을 연구하고자 하였다.

Table 1. Basic properties of the polyarylate fiber (Vectran®)

Property	Vectran®
Density (g/cm ³)	1.41
Decomposition temperature (°C)	> 400
Tensile strength (GPa)	3.61
Tensile modulus (GPa)	83
Moisture absorption ration (%)	0

2. 실험

2.1. 실험재료

본 논문에서 사용된 PAR 섬유는 일본의 Kuraray사에서 제조한 Vectran® HT를 사용하였으며 Table 1에 기초 특성을 나타내었다[9]. 효율적인 표면처리를 위해 PAR 섬유를 아세트산으로 1차 수세하고 초음파 수조에서 증류수를 사용하여 2차 수세를 한 뒤 70°C의 진공 오븐에서 완전히 건조하여 사용하였다. PEN 수지는 국내의 (주)효성 제품을 사용하였고, 산 처리에 사용된 포름산(Formic acid)은 Sigma Aldrich사의 제품을 사용하였다.

2.2. PAR 섬유의 표면처리

수세공정을 거친 PAR 섬유의 표면을 개질시키기 위해 산 처리와 자외선 조사처리를 하였다. 산 처리는 포름산을 산화제로 선택하여 농도 pH 3, pH 4, pH 5, pH 6의 조건에 따라 20 min간 처리하였다. 자외선 조사처리는 자외선 조사용 램프 VILBER LOURMAT사의 주파장 254 nm, 전력 100 W인 VL-100C를 사용하였고 냉각장치를 두어 처리 시 발생하는 열이 식을 수 있도록 하였으며 공기의 흐름이 원활하도록 하도록 장치를 제작하였다. 시료와 램프 사이의 거리는 3 cm로 고정된 상태에서 처리시간을 1, 6, 12, 24 h로 달리하여 조사에너지를 조절하였다.

2.3. PAR 섬유의 표면특성 평가

산 처리와 자외선 조사처리에 따른 PAR 섬유 표면의 미세구조 변화를 관찰하기 위해 JEOL사의 JSM-7000F 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)을 사용하였다. 원자힘현미경(Atomic Force Microscope, AFM)은 Digital Instrument사의 Nanoscope IIIA를 사용하였으며 이것을 바탕으로 섬유의 표면조도(root mean square (RMS) roughness)를 구하였다. 또한, PAR 섬유의 표면처리에 따른 동적 접촉각을 측정하기 위해 Krüss사의 DSA 100을 사용하여 Wilhelmy plate method

Figure 1. SEM images of polyarylate fiber surface after acid treatment; (a) untreated, (b) pH 6 treated, (c) pH 5 treated, (d) pH 4 treated, (e) pH 3 treated.

범을 행하였다.

2.4. PAR섬유와 PEN수지와와의 계면접착특성 평가

PAR 섬유의 표면처리에 의한 PEN 수지와와의 계면접착특성을 판단하기 위해 섬유 풀-아웃(fiber pull-out) 시험 중 microdroplet debonding 시험을 행하였다[10,11]. 시료는 가로가 30 cm, 세로가 10 cm되는 Pull-out용 frame을 제작한 후, 그 안에 PAR 섬유를 PEN 수지에 심어지는 PAR 섬유의 깊이, 즉 섬유묻힘길이(fiber embedded length, L_c)를 다르게 하여 각 조건별로 20개씩 제작하였다. 계면접착력을 측정하기 위한 기기로는 Instron (Model 4467)을 이용하였고 로드셀 500 N, cross-head speed는 1 mm/min로 실험하였으며, 계면전단강도(Interfacial shear strength, IFSS)는 식 (1)에 의하여 산출하였다.

$$\tau_{\max} = \frac{F_{\max}}{\pi D L} \quad (1)$$

여기서, $F_{\max}$ 는 최대하중이고 $\tau_{\max}$ 는 계면전단강도를 나타내며 D 는 섬유의 직경, L 는 micro-droplet의 직경이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PAR 섬유의 표면미세구조 변화

산 처리 농도에 따른 PAR 섬유 표면의 미세구조 변화를 Figure 1에 나타내었다. 미처리 시료의 표면은 비

교적 매끄러운 것을 볼 수 있으나 산 처리한 시료의 경우, 표면에 새롭게 생성된 에칭이나 크랙을 발견할 수 있었다. 또한, 산 처리의 pH가 낮아질수록 에칭과 크랙이 증가되는 현상이 뚜렷하게 나타났다.

Figure 2는 자외선 조사 처리 시간에 따른 PAR 섬유 표면의 미세구조 변화를 나타낸 것으로 미처리 시료에 비하여 자외선 조사에 의해 표면에 에칭이나 크랙이 생성된 것을 발견할 수 있었다. 1 h 동안 자외선 조사 처리를 한 시료는 에칭의 흔적이 뚜렷하지 않았지만, 6 h 이상부터는 시간의 경과에 따라 에칭과 크랙이 증가하는 것을 발견할 수 있었다. 이는 PAR 섬유의 표면이 산 처리와 자외선 조사처리에 의해 모폴로지의 변화가 발생한 것으로 판단된다.

Figure 3은 산 처리 농도에 따른 PAR 섬유의 표면을 나타낸 AFM 이미지로 미처리 시료는 비교적 평평한 표면을 가지는 반면, 산 처리 시료의 경우, 표면에 골처럼 패이거나 움푹이 형상을 가진 micropit과 microcrater 등을 볼 수 있다. pH 3에서 처리한 시료의 표면 굴곡의 높낮이가 가장 크게 나타나는 것으로 보아 산 처리 pH가 낮을수록 표면 굴곡이 심해지는 것을 알 수 있었다.

Figure 4는 자외선 조사처리시간에 따른 PAR 섬유 표면의 AFM 이미지이다. 자외선 조사처리시간이 경과됨에 따라 표면 굴곡의 높낮이가 크게 나타났으며 24 h동안 처리한 시료 표면의 조도가 가장 크게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. Figure 5는 산 처리 농도에 따

Figure 2. SEM images of polyarylate fiber surface with UV treatment time; (a) untreated, (b) 1 h treated, (c) 6 h treated, (d) 12 h treated, (e) 24 h treated.

Figure 3. AFM images of polyarylate fiber surface with acid concentration; (a) untreated, (b) pH 3 treated, (c) pH 4 treated, (d) pH 5 treated, (e) pH 6 treated.

른 섬유의 표면조도(root mean square (RMS) roughness)의 변화를 나타낸 그래프이다. 미처리 시료의 경우, 그

값이 13.661 nm로 비교적 작으나 pH 6으로 처리하였을 경우 18.808 nm로 증가하였고 pH 5로 처리한 경우

Figure 4. AFM images of polyarylate fiber surface with UV treatment time; (a) untreated, (b) 24 h treated, (c) 12 h treated, (d) 6 h treated, (e) 1 h treated.

Figure 5. RMS roughness of polyarylate fiber treated with formic acid.

28.51 nm의 값을 나타내었다. 특히, pH 3으로 처리한 시료의 경우, 가장 크게 증가하여 최대값인 52.062 nm를 나타내었으며 pH가 낮아질수록 표면에 에칭과 크랙이 발생하는 경향성이 커지는 것을 발견할 수 있었다.

Figure 6은 자외선 조사처리시간에 따른 RMS roughness 그래프이다. 미처리 시료와 1 h동안 자외선 조사한 시료의 높이차는 13.661 nm와 16.552 nm로 비교적

Figure 6. RMS roughness of polyarylate fiber treated with UV irradiation.

유사하였으나 6 h 이상 처리를 한 경우, 표면조도가 크게 증가하는 것을 발견하였다. 24 h 처리를 한 경우, 가장 큰 폭으로 증가하였으며 최대값인 75.179 nm의 값을 나타내었다.

3.2. PAR 섬유의 접촉각 변화

Figure 7은 PAR 섬유의 산 처리 농도에 따른 물에

Figure 7. Contact angle of polyarylate fiber treated with formic acid.

Figure 8. Contact angle of polyarylate fiber treated with UV irradiation.

대한 접착각의 변화를 나타낸 그래프이다. 미처리 시료의 경우, 접착각이 97.88°로 나타났으나 산 처리에 의하여 접착각이 감소하며 산의 pH가 낮아질수록 접착각이 감소하는 경향이 나타났다. pH 6의 농도에서 산 처리한 시료는 접착각이 96.47°로 미처리 시료와 그 값이 유사하였고 pH 3의 농도에서 산 처리한 시료의 경우, 접착각이 감소하여 최소값인 84.33°를 나타내었다.

Figure 8은 PAR섬유의 자외선 조사처리시간에 따른 물에 대한 접착각 변화를 나타낸 그래프이다. 1 h동안 자외선 조사처리를 한 시료의 경우, 접착각이 95.97°로 미처리 시료와 유사한 값을 나타냈으며 6 h 이상 처리한 시료는 접착각이 감소하였다. 24 h 처리 후에는 81.02°의 가장 작은 값의 접착각을 가졌으며 자외선 조사처리시간을 증가시킴에 따라 접착각이 감소하는 경

Figure 9. Interfacial Shear Strength (IFSS) between polyarylate fiber and PEN matrix with acid concentration.

향을 발견할 수 있었다.

접착각 측정 결과를 종합해보면, 본 연구에서 측정한 데이터로는 표면처리되지 않은 PAR 섬유의 경우 물 접착각이 약 98도 정도로 나타나고, PEN 수지의 경우 약 85도 정도로 나타난다. 그리고 PAR 섬유를 표면처리하게 되면 최저 81~84도 정도로 작아지게 된다. 따라서 물 접착각 자체로 보면 PAR 섬유는 약간 친수화 되었다고 할 수 있지만 큰 정도의 친수화는 아니고 PEN 수지와 유사한 정도가 된 것으로 볼 수 있다. 따라서 표면처리에 의하여 PAR의 접착각은 PEN 수지와 유사한 정도가 된 것으로 사료된다.

3.3. PAR 섬유와 PEN 수지간의 계면전단강도(IFSS) 해석

Figure 9는 산 처리 농도에 따른 PAR 섬유와 PEN 수지간의 계면전단강도(IFSS)를 나타낸 그래프로 미처리 시료의 계면전단강도는 6.2302 MPa였고 pH 3에서 처리한 시료의 경우, 8.7309 MPa로 가장 높은 계면전단강도를 나타냈다. 산의 농도가 높아질수록 표면에칭발생의 정도가 심해져 PEN 수지와와의 계면접착력이 향상됐기 때문이라 판단된다.

Figure 10은 자외선 조사처리시간에 따른 PAR 섬유와 PEN 수지간의 계면전단강도(IFSS)를 나타낸 그래프이다. 24 h동안 자외선 조사를 하였을 경우, 계면전단강도가 14.151 MPa로 최대값을 가지며 미처리 시료와 가장 큰 차이를 보였다. 자외선 조사처리시간에 따른 계면전단강도의 값이 증가하는 경향이 뚜렷하게 나타났으며 6 h 이상 처리를 하였을 경우, 계면접착강도가 크게 증가하는 것을 볼 수 있었다.

본 연구에서의 산 처리와 자외선 조사처리에 의하여 PAR 섬유표면에는 에칭과 크랙이 발생하였으며, 이러

Figure 10. Interfacial shear strength (IFSS) between poly-arylate fiber and PEN matrix with UV treatment time.

한 섬유표면의 변화가 PEN 수지와 계면전단강도를 향상시키는 결과를 도출하였다. 그리고 본 연구의 실험 범위에서는 상대적으로 긴 시간을 처리한 자외선 조사처리가 산 처리보다 좀 더 높은 계면강도를 나타내었으나, 처리시간 면에서는 산 처리가 유리함을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 PAR 섬유의 표면을 산 처리와 자외선 조사처리를 통하여 개질하고, 표면개질에 따른 표면미세구조 변화, 동적 접촉각 특성, PAR 섬유와 PEN 수지와 계면접착력에 어떠한 영향을 미치는지를 살펴본 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 산 처리와 자외선 조사처리에 의해 PAR 섬유 표면에는 에칭과 크랙이 발생하였으며, 포름산 농도 pH 3, 자외선 조사처리시간을 24 h 동안 하였을 때 RMS roughness가 가장 높은 값을 나타내었다. 산 처리 농도와 자외선 조사처리시간의 증가에 따라 에칭이나 크랙이 증가하였으며 RMS roughness 또한 증가하는 양상을 보였다.

2) PAR 섬유의 동적 접촉각을 측정한 결과, 큰 변화는 없었지만 산 처리 농도와 UV 처리 시간에 따라 접

촉각이 감소하는 경향을 보였다.

3) 미처리 섬유와 비교하여 pH 3에서 20 min간, 자외선 조사처리시간을 24 h동안 하였을 때, PEN 수지와 최대 계면접착력을 보였으며 산의 농도가 진해질수록, 자외선 조사처리시간이 길어질수록 표면조도가 커지는 양상을 볼 수 있다. 이는 에칭과 크랙이 생긴 PAR 섬유표면이 PEN 수지와 닿는 접촉면적을 크게 하였기 때문에 계면에서의 상호작용을 증가시켰으며, 따라서 표면조도가 커질수록 계면 접착력이 증가하였음을 알 수 있다.

감사의 글

이 연구는 지식경제부의 소재원천과제개발사업(1003 72-25)의 지원에 의하여 연구되었습니다.

참 고 문 헌

1. L. M. Sun, T. Sakoda, S. Ueta, K. Koga, and M. Takayanagi, *Polym. J.*, **26**, 961 (1994).
2. S. H. Jang and B. S. Kim, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 538 (1995).
3. H. Y. Choi, T. S. Lee, J. Lee, and S. G. Lee, *J. Adhesion and Interface*, **12**, 26 (2011).
4. A. Krishnan and L. R. Xu, *Expri. Mechanics*, **50**, 283 (2010).
5. H. Gu, *Mater. Des.*, **29**, 1671 (2008).
6. G. Li, C. Zhang, Y. Wang, P. Li, Y. Yu, X. Jia, H. Liu, X. Yang, Z. Xue, and S. Ryu, *Compos. Sci. Technol.*, **68**, 3208 (2008).
7. Y. Ren, C. Wang, and Y. Qui, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 9283 (2007).
8. S. G. Lee, D. C. Kim, and T. J. Kang, *J. Korean Fiber Soc.*, **34**, 459 (1997).
9. M. Tanaka and Y. Moritaka, *Adv. Space Res.*, **34**, 1076 (2004).
10. L. Goglio, M. Rossetto, and E. Dragoni, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **28**, 427 (2008).
11. H. F. Zhao, M. Chen, and Y. Jin, *Mater. Des.*, **30**, 154 (2009).