

탄소섬유 표면에서의 고분자 전착과 복합재료 물성 (I) - MVEMA와 EMA의 전착 -

김민영·김지홍·김원호[†]·김부웅·황병선*·최영선**

부산대학교 공과대학 화학공학과, *한국기계연구원 복합재료연구소, ** (주) 한국화이버 복합재료연구소
(1998년 5월 18일 접수, 1998년 7월 3일 채택)

Electrodeposition onto the Surface of Carbon Fiber and Its Application to Composites (I) - Electrodeposition of MVEMA and EMA -

Minyoung Kim, Jihong Kim, Wonho Kim[†], Booung Kim, Byungsun Hwang*, and Youngsun Choi**

Department of Chemical Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

*Korea Institute of Machinery and Materials, Kyungnam 651-010, Korea

**Hankook Fiber Glass Co., Ltd., Kyungnam 628-850, Korea

(Received May 18, 1998; accepted July 3, 1998)

요약: 탄소섬유 복합재료의 층간전단 강도의 손상없이 충격강도를 향상시키기 위하여 반응성을 가진 유연한 고분자 물질 (MVEMA(poly(methyl vinyl ether-co-maleic anhydride)) 및 EMA (poly(ethylene-co-maleic anhydride))) 전착을 이용하여 탄소섬유와 에폭시 기지재료 사이에 계면상으로 도입하는 방법을 고려했다. 따라서 계면상 물질인 MVEMA 및 EMA의 탄소섬유에의 전착수율에 대한 공정변수의 영향을 체계적으로 평가하였다. 염기성 수용액상에서 anhydride기를 가진 고분자의 전착 메커니즘은 -OH기의 공격에 의한 RCOO⁻기의 생성에 기인함을 적외선 분광분석으로 확인하였다. 농도, 전류밀도, 반응시간의 증가에 따라 전착수율이 증가하였으며, 과도한 산소 버블의 발생은 전착된 고분자를 탈착시켜 수율을 감소시켰다. 흐르는 물에서 세척을 할 경우 탄소섬유와의 결합력이 없는 전착고분자는 쉽게 제거되어 0.5 wt % 정도의 전착 고분자만 잔류하였다.

Abstract: An interphase between carbon fiber and epoxy matrix was introduced to increase impact strength of carbon fiber reinforced composites (CFRC) without sacrificing the interlaminar shear strength. Flexible polymers, i. e., MVEMA (poly(methyl vinyl ether-co-maleic anhydride)) and EMA (poly(ethylene-co-maleic anhydride)), which have reactive functional groups were considered as interphase materials. Weight gain of MVEMA and EMA onto the surface of carbon fibers was evaluated by changing the parameters of electrodeposition process. Electrodeposition mechanism of polymers which have anhydride functional group was identified by IR spectroscopy, that is, the generation of RCOO⁻ functional group by the attack of hydroxide anion in the basic solution was observed. The weight gain was increased by increasing concentration of polymers, current density, and electrodeposition time. However the excess generation of oxygen gas decreased the weight gain by removing the deposited polymers. Washing in the running water easily removed the deposited polymers which are on the fiber surface without bonding, as a results, only 0.5 wt % of deposited polymers are remained.

Key words: Composites, Carbon Fiber, Electrodeposition, Interphase, Interlaminar Shear Strength, Impact Strength

1. 서 론

전착은 물이나 다른 적당한 분산매에 분산된 콜로이드 입자나 이온을 전도성 물체 표면에 얇은 막으로 성형하는 과정으로 반대 전하를 가진 전도성 표면으로 콜로이드 입자나 이온이 달라붙는다. 수용액에서 금속 전극으로의 유기 고분자 전착은 오랫동안 연구 대상이 되어 왔다. 그 과정은 전압이 있을 때 운반을 위한 전기 전하를 제공하고, 물과 섞일 수 있는 이온 그룹을 가진 고분자를 사용함으로써 가능하다. 이때 코팅될 물질은 전극이 된다. 전기장의 작용으로 이온화된 고분자 입자들은 반대 전하의 전극 표면으로 가서 전하를 잃고, 응고되어, 막을 형성한다. 이런 과정은 산업적으로 널리 이용되고 있으며, 페인트의 막을 형성하는 것 뿐만 아니라, 다른 공정에서도 자주 사용된다. 탄소 섬유는 전기 전도성이 있기 때문

에 이런 공정의 이상적인 재료가 될 수 있다. 고분자, 전해질 및 공정 변수들의 조절에 의해, 원하는 고분자의 전착과 복합재료의 계면상에 형성될 작용기의 도입이 가능하며, 복합재료의 기계적 특성도 증가시킬 수 있다. 이러한 점을 이용하여, 탄소섬유에서는 전기 중합이나 전착으로 계면상을 도입할 수 있는 장점이 있다. 일반적으로 전착 공정을 이용한 복합재료에의 계면상 도입은 염기성 수용액상에서 부분적으로 중화가 가능한 free acid 또는 maleic anhydride기를 가진 공중합체를 이용하여 가능하다. 보조전해질인 염기에 의해서 전기적으로 이온화된 고분자 입자들은 음극을 띄게 되고, 그 결과 양극인 탄소섬유에서 전착이 이루어진다[1-7].

전착과 전기중합을 이용한 탄소섬유의 표면처리 Subramanian과 Jakubowski에 의해서 실시되었다[1]. 또한 Bell과 그의 공동연구자들은, 일반적으로 계면상의 두께가 0.1 μm~0.2 μm인 경우, 계면상이 없는 기존 복합재료보다 높은 충격강도를 얻을 수 있음을 보고하였다[8]. 계면상의 두께는 식 (1)로 구할 수 있는데, 본 실험에서 사용된 계면상 물질인, poly (methyl vinyl ether-co-maleic anhydride)

[†] 주 저자 (e-mail: whkim@hyowon.pusan.ac.kr)

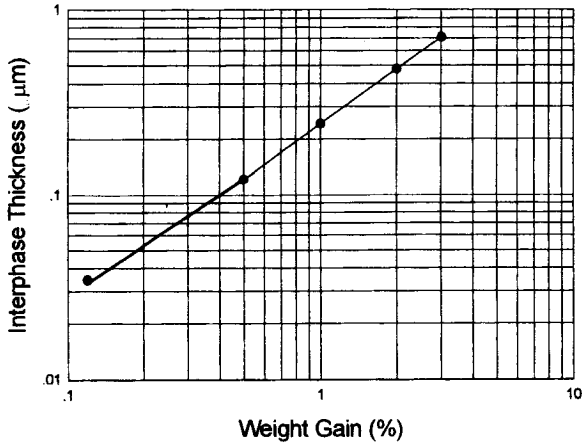


Figure 1. Interphase thickness as a function of weight gain.

(MVEMA) 및 poly (ethylene-co-maleic anhydride) (EMA)에 대한 수율변화에 따른 계면상의 두께변화를 Figure 1에 나타내었다. 0.4 wt %~0.8 wt % 범위의 수율에서 0.1 μm ~0.2 μm 의 계면상을 형성할 수 있음을 알 수 있다.

$$R_c = \sqrt{\frac{W\rho_f R_f^2}{\rho_i} + R_f^2} \quad (1)$$

R_c = a Radius of Coated Fibers

W = Weight Gain

ρ_f = Density of Fibers

ρ_i = Density of Interphase Materials

R_f = a Radius of Fiber

본 연구에서는 계면상 물질인 MVEMA 및 EMA의 탄소섬유에의 전착수율 및 0.1 μm ~0.2 μm 의 계면상 두께를 획득하기 위한 방법에 대한 공정변수의 영향을 체계적으로 평가하였다.

2. 실험

2.1. 전착고분자의 선정

전착에 의해 형성된 계면은 유연하여야 하고 에폭시 수지와 반응성을 가져야 하기 때문에 유연한 주쇄와 free acid 또는 maleic anhydride group을 가진 공중합체를 사용하는 것이 바람직하다. Anhydride group은 가수분해되면 카르복실 이온과 카르복실산 관능기를 형성하는데, 카르복실 이온은 charge carrier 역할을 수행할 수 있고 잔류 카르복실산 관능기는 에폭시 수지와 공유 결합을 형성할 수 있다[9,12,13]. 또한, 카르복실산 관능기에 의하여 수용액에서 전착이 가능하기 때문에 유기용제에 의한 환경오염 문제를 해결할 수 있다. 위와 같은 점을 고려하여 MVEMA와 EMA를 계면 고분자로 선정하였다. MVEMA와 EMA는 물에 용해될 수 있으므로, 용매로서 증류수를 사용하였으며 암모니아수를 전해질로 사용하였다.

2.2. 실험방법 및 재료

전착 cell의 구조를 Figure 2에 나타내었다. 탄소섬유 다발을 알루미늄 재질인 H형의 프레임(5×8 cm)에 감아서 작업전극으로 하였고, 상대전극은 내부식성이 좋은 dimensional stable anode(DSA; tantalum oxide coated with magnesium oxide)를, 5×12×0.3 cm의 크기로, 작업전극 양쪽에 설치하였다. 전착 후 cell 가운데 위치한 프레임을 꺼내어 세척조에서 세척하여 섬유 표면에 결합력없이 존

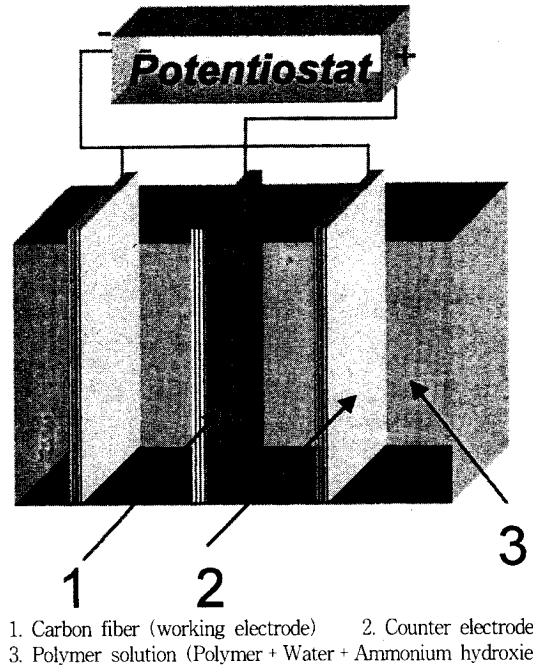


Figure 2. A schematic diagram for the electrodeposition cell.

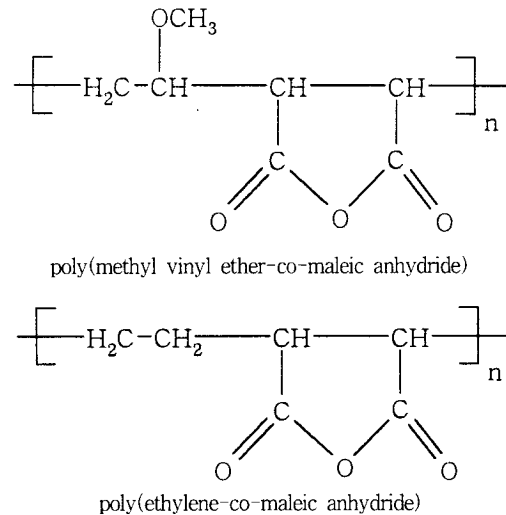


Figure 3. Chemicals of interphase materials.

재하는 고분자를 제거하고, 건조기 내에서 약 100 $^{\circ}\text{C}$, 3시간 동안 건조시켰다.

MVEMA, EMA (Figure 3 참조) 및 암모니아수는 미국 Aldrich사의 시약을 사용하였다. EMA의 경우 분자량이 100000~500000 범위에 있는 제품을 사용하였고, MVEMA는 평균분자량이 79500, 311000, 485000, 1200000, 1900000인 제품을 사용하였다. 전원 공급 장치는 potentiostat/galvanostat를 사용하였으며, 양극에서 전착을 실시하였다. 전착에 사용된 탄소섬유는 태광산업(주)의 풀떡임(sizing) 처리가 되지 않은 12 K (Grade:TZ-307) 다발을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 필름 형성 메커니즘의 규명

공중합체가 어떻게 탄소섬유 표면에 전착되는지 알아보기 위하

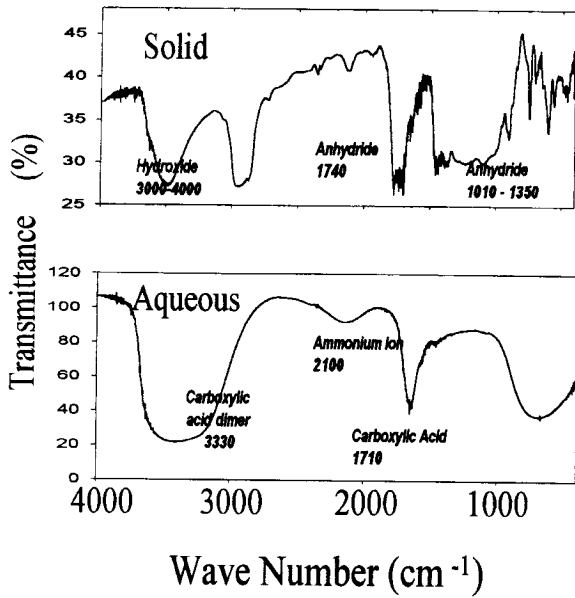


Figure 4. IR spectra of MVEMA ; solid state and basic aqueous state.

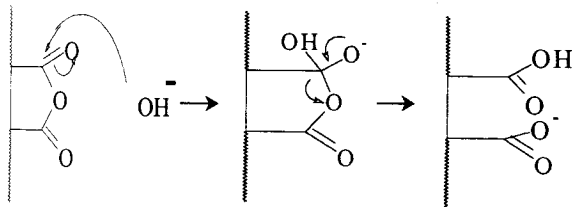


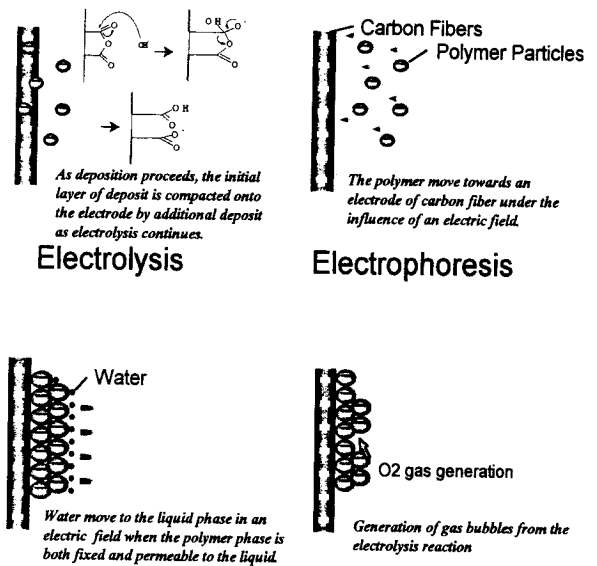
Figure 5. The conversion of maleic anhydride by hydroxide ion.

여, 전착 전 분말 상태와 수용액상태의 MVEMA를 적외선 분광 스펙트럼으로 서로 비교하였다(Figure 4). 분말 상태에서는 1720~1800 cm^{-1} 에서 anhydride의 전형적인 피크가 나타났으나 NH_4OH 를 함유한 수용액에 용해된 MVEMA는 1710 cm^{-1} 에서 전형적인 carboxylic acid의 carbonyl(C=O) 피크가 나타났고, 2700~3500 cm^{-1} 사이에서 광범위한 carboxylic acid dimer의 -OH 피크가 나타났다. 따라서 MVEMA의 anhydride기는 수용액상에서 -OH에 의해 carboxylic acid와 carboxylate anion으로 분해됨을 알 수 있었고 결과적으로 MVEMA는 (+)로 대전된 탄소섬유에 전착하게 된다(Figure 5).

반응 초기에는 전착고분자와 물의 전기분해 현상이 일어난다. 전기분해 현상이 어느 정도 진행되면, 대전된 고분자가 탄소섬유 쪽으로 이동하게 되며, 탄소섬유 표면에 점차 고분자가 흡착되게 된다. 전착된 고분자의 양이 많아지면서, 농도차이에 의하여 물분자가 코팅면 밖으로 빠져 나오는 전기삼투 현상이 일어나 고분자가 더욱 조밀하게 부착된다. 그러나 반응이 계속 일어남에 따라서 탄소섬유 표면에서 물의 전기분해에 의한 산소가스가 발생하여 전착된 고분자가 다시 소실되는 현상이 일어나기도 한다[2,4,14]. Figure 6에서 전착 메커니즘에 대한 개략적인 모식도와, 전착된 고분자가 산소가스발생에 의해 소실되는 과정을 나타내었다.

3.2. 공정변수연구

MVEMA와 EMA에 대한 전착공정변수로서, 농도, 전류밀도, 반응시간, 초기 pH, 세척시간, 분자량을 설정하였다. 전착 공정변수 연구에서, 수율은 다음과 같은 방법으로 측정하였다. 먼저 실험을



Electroosmosis

Imperfections on the film

Figure 6. Mechanism of electrodeposition.

실시하기 전, 탄소섬유표면의 수분을 제거하기 위하여 건조오븐에서 80 $^{\circ}\text{C}/1 \text{ hr}$ 동안 건조시킨 후 중량을 측정하였다. 다음에 전착이 끝난 프레임을 cell에서 꺼내어 2분 정도 방치시켜 흘러내리는 고분자를 제거하고, 건조오븐에서 100 $^{\circ}\text{C}/3 \text{ h}$ 동안 건조한 후의 무게를 측정하여 전착 실시전과의 중량차이를 비교하여 수율을 계산하였다.

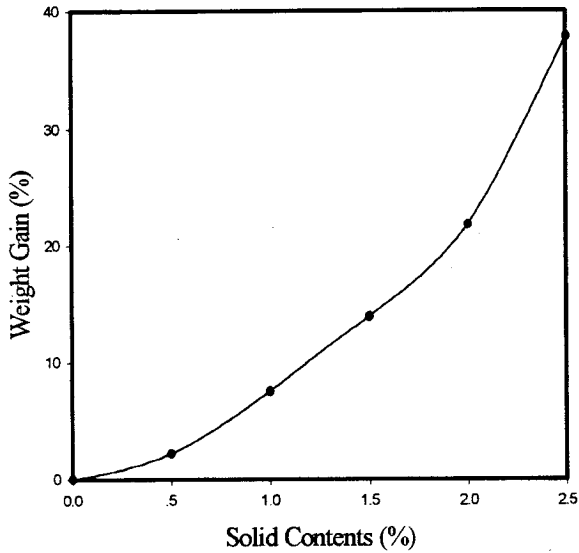
3.2.1. 농도 변화에 따른 수율변화

MVEMA의 용해도는 25 $^{\circ}\text{C}$ 암모니아 수용액에서 약 3% 정도이므로, MVEMA의 농도를 0.5 wt %~2.5 wt %까지 변화시키면서 전류밀도 100 mA/g, 반응시간 10분, pH 10.9의 조건에서 수율을 측정한 결과를 Figure 7(a)에 나타내었다. 농도가 증가함에 따라 수율이 급격히 증가함을 알 수 있는데 이는 수용액상에서 고분자의 밀도가 증가함에 따라 용액의 점도가 증가하여 농도응집이 일어난 결과이다.

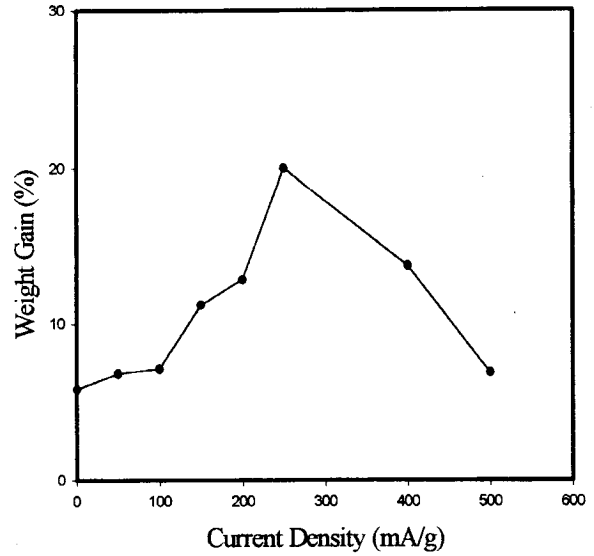
EMA의 경우, 암모니아 수용액에서 약 1%까지 용해시킬 수 있기 때문에, EMA의 농도를 0.25~1%까지 변화시키면서, 전류밀도 100 mA/g, 반응시간 10분, pH 11의 조건에서 전착을 실시하였으며, 그 결과를 Figure 7(b)에 나타내었다. 0.5%까지 농도가 증가함에 따라서 수율이 증가함을 알 수 있었으나 그 이상의 농도에서는 용액상의 고분자 밀도가 증가함에 따라 용액의 전기 저항이 증가하여 수율 증가율이 낮아졌다. MVEMA 수용액의 경우, 점도가 높기 때문에, 농도응집 효과가 발생하여 높은 수율을 나타내지만, EMA의 경우, 용해도가 낮아 용액의 점도가 낮기 때문에 그러한 현상이 일어나지 않아 수율이 낮은 것으로 추정된다.

3.2.2. 전류밀도 변화에 따른 수율변화

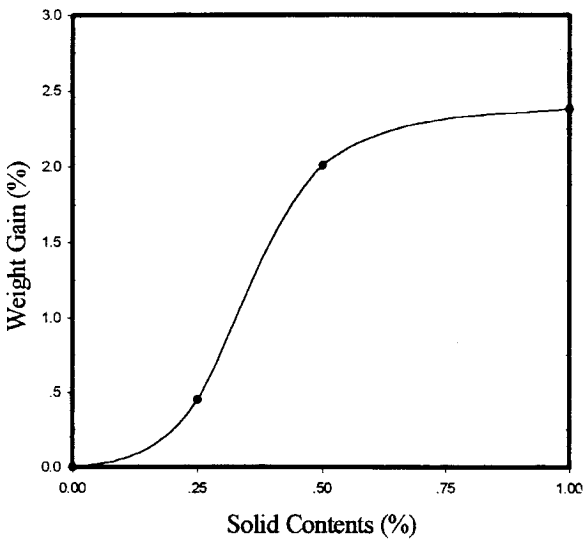
MVEMA의 경우, 전류밀도를 0~500 mA/g로 변화시키면서 수율 변화를 관찰하였다. 전류밀도를 증가시키수록 수율이 급격히 증가하였다. 전류밀도가 100 mA/g 이하에서는 양극인 탄소섬유 측의 전위차가 낮아 수율이 낮고, 전류밀도가 점차 증가하면 전위차가 급속히 증가하여 수율이 증가하였으며, 또한 전기삼투 현상에 의한 필름 형성도 이루어져 수율이 급격히 증가하였다. 그러나 300



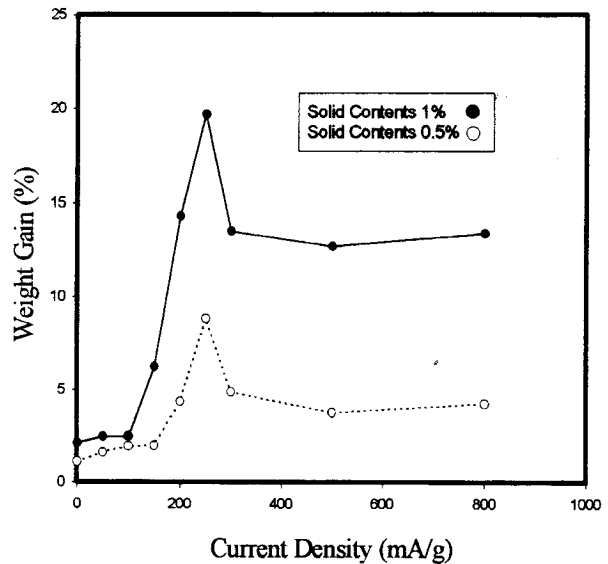
(a)



(a)



(b)



(b)

Figure 7. Weight gain of the MVEMA(a) and EMA(b) as a function of solid contents ; 100 mA/g of current density, 10 min. of reaction time, and 10.9 (a) and 11 (b) of pH.

Figure 8-1. Weight gain of the MVEMA(a) and EMA(b) as a function of current density ; 1% of concentration, 10 min. of reaction time, and 10.9(a) and 11(b) of pH.

mA/g 이상에서는 과도한 기포발생으로 인한 수율 감소현상이 관찰되었다. 고분자의 농도는 1%, 반응시간은 10분, 초기 pH는 10.9로 실험을 실시하였다(Figure 8-1 (a))

EMA의 경우 농도는 0.5%와 1%, 반응시간 10분, pH 11의 조건에서 실험을 실시하였다. 전류밀도를 0~800 mA/g로 변화시키면서 수율변화를 측정하였다(Figure 8-1 (b)). 250 mA/g까지는 전류밀도를 증가시킬수록 수율이 증가하였으나 300 mA, 500 mA/g 및 800 mA/g에서는 오히려 수율이 감소하였다. 전류밀도가 100 mA/g 이하에서는 양극의 전위차가 낮아 전류밀도 차이에 따른 수율 변화는 미미하나 전류밀도가 점차 증가하면 전위차가 증가하여 수율이 비례적으로 증가하였다. 그러나 300 mA/g, 500 mA/g 및 800 mA/g에서는 높은 전류밀도로 인해, 탄소섬유 표면에서 가수분해에 의한 산소기포가 많이 발생하는데 이때 코팅층 바깥으로 빠져나오는 산

소기포가 전착된 고분자를 부분적으로 탈착시키기 때문에 수율이 감소한 것으로 추정된다. 이러한 사실을 검증하기 위하여 전류밀도에 따른 필름 저항을 측정된 결과를 Figure 8-2에 나타내었는데, 300 mA/g에서 최대 저항치를 나타낸후 저항치가 감소하므로 전착된 고분자량이 감소함을 확인할 수 있어 수율변화 측정실험과 동일한 결과를 확인할 수 있었다.

3.2.3. 반응시간에 대한 영향

MVEMA의 경우, 농도 1%, 전류밀도 100 mA/g, pH 10.9로 0~20분까지 반응시간을 달리하면서 전착실험을 실시한 결과를 Figure 9(a)에 나타내었다. 약 5분 정도까지는 수율이 반응시간에 대해 직선적으로 증가하였다. 그러나, 7분 이상에서는 탄소섬유에서의 과도한 산소 발생으로 전착된 MVEMA가 떨어져 나가 수율이 감소됨을

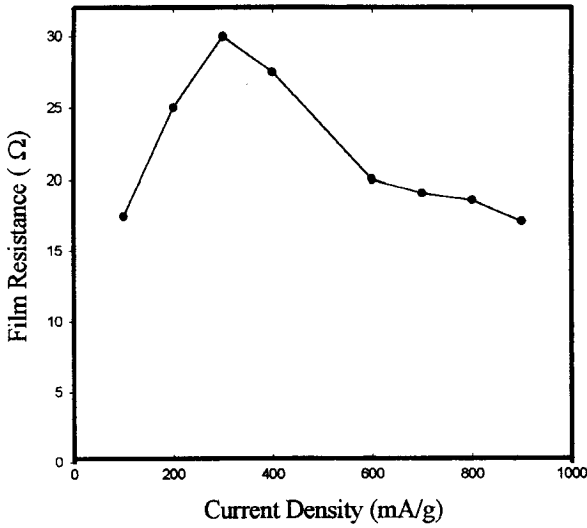
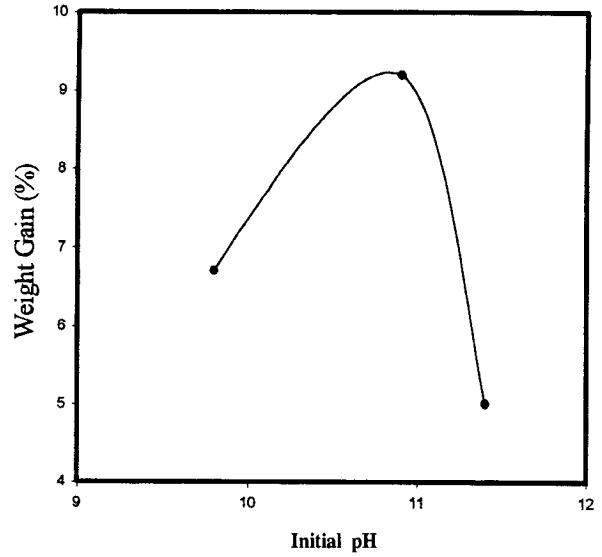
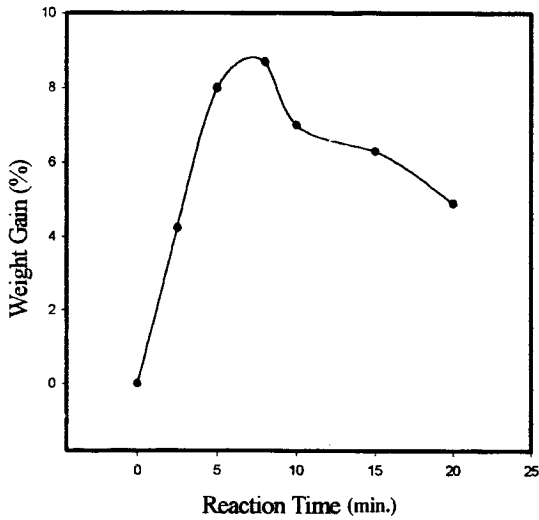


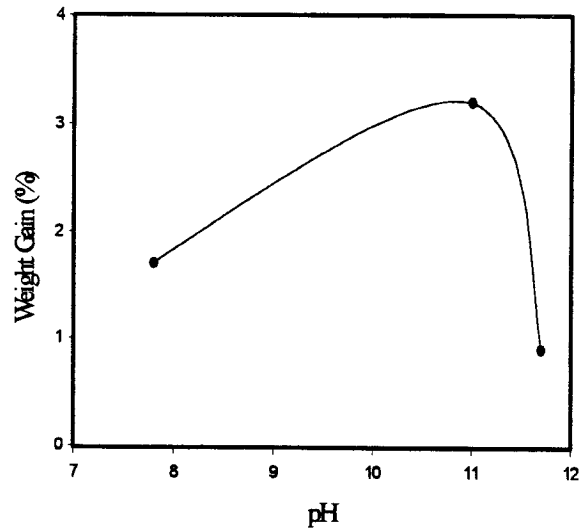
Figure 8-2. EMA film resistance as a function of current density.



(a)

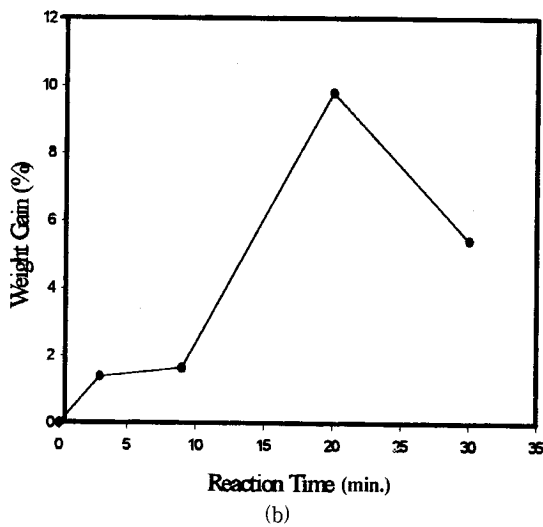


(a)



(b)

Figure 10. Weight gain of the MVEMA(a) and EMA(b) as a function of initial pH ; 1% of concentration, 100 mA/g of current density, and 10 min. of reaction time.



(b)

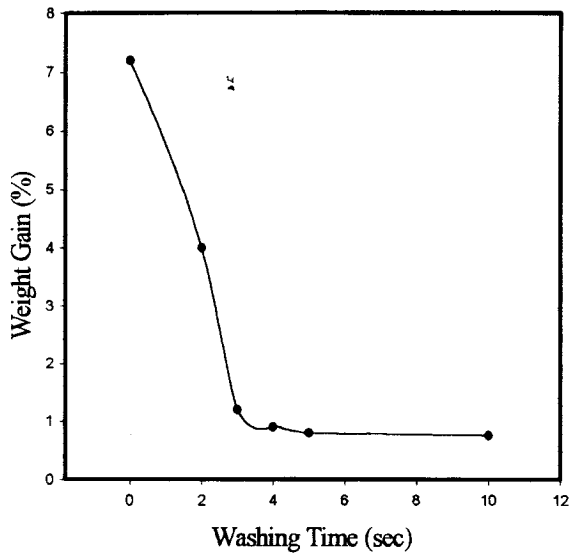
Figure 9. Weight gain of the MVEMA(a) and EMA(b) as a function of reaction time ; 1% of concentration, 100 mA/g of current density, and 10.9(a) and 11(b) of pH.

알 수 있다.

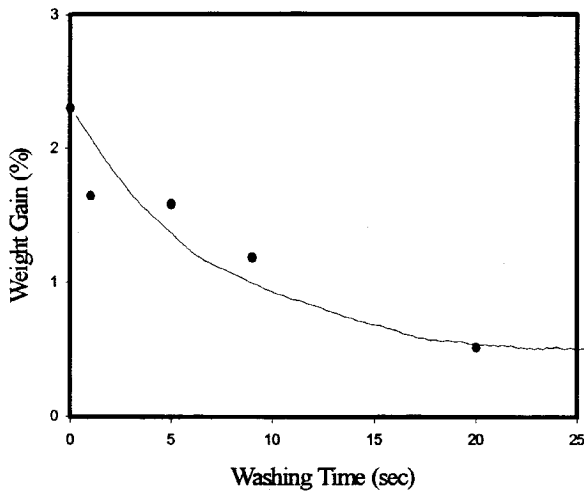
EMA의 경우, 농도 1%, 전류밀도 100 mA/g, pH 11의 조건에서 실험을 실시하였다. 0~30분까지 반응시간을 달리하면서 실험한 결과를 Figure 9(b)에 나타내었다. 약 10분 정도까지는 수율이 낮았는데, 이는 전기영동과 전기분해 반응에 의하여 활성점이 생성되는 과정에서 유도기간 (induction time)이 필요함을 알 수 있었다. 약 10분 이상 부터 전착이 진행되면서, 전기삼투에 의한 필름 코팅으로 전착 수율이 증가함을 알 수 있었다. 약 20분 이상에서는 계속되는 산소기포의 발생으로 전착수율이 감소함을 알 수 있었다.

3.2.4. pH의 변화에 대한 영향

MVEMA의 경우, 농도 1%, 전류밀도 100 mA/g, 반응시간 10분으로 pH를 변화시키면서 전착실험을 실시한 결과를 Figure 10(a)에 나타내었다. pH값이 10.7 정도를 지나면서 수율이 급격히 감소함을 알 수 있었다. pH값이 올라감에 따라 친핵성기인 OH기의 수가 증가하고, 따라서 RCOO기의 수가 증가하여 수율은 상승한다. 그러나



(a)



(b)

Figure 11. A weight gain reduction of the MVEMA(a) and EMA (b) as a function of washing time.

염기를 많이 넣게 되면 MVEMA의 용해도가 증가하게 되고 점도가 감소하며, 과량의 OH에 의해 부착된 고분자의 해리를 유도하게 된다. 따라서 수율의 양이 줄어들게 된다.

EMA의 경우, 실험결과는 Figure 10(b)과 같으며, 농도 1%, 전류 밀도 100 mA/g, 반응시간 10분의 조건에서 실험을 실시하였다. pH 값이 증가함에 따라 ROO⁻의 농도가 높아지기 때문에 전착수율이 증가하였다. 그러나, pH값이 11이상으로 증가하면 수율이 급격히 감소함을 알 수 있는데 이는 pH값이 올라감에 따라서 MVEMA와 마찬가지로 염기의 농도가 높아 EMA의 용해도를 증가시키게 되고 점도가 낮아져 전착된 EMA의 용해를 촉진시켜 수율이 줄어들게 된다.

3.2.5. 세척시간에 대한 영향

MVEMA의 경우, 흐르는 물에서 약 5초 동안의 세척으로 탄소섬유 주위에 결합력없이 부착된 고분자를 제거할 수 있었으며 그 이상의 세척시간에서는 수율이 일정하게 유지되었다(Figure 11(a)).

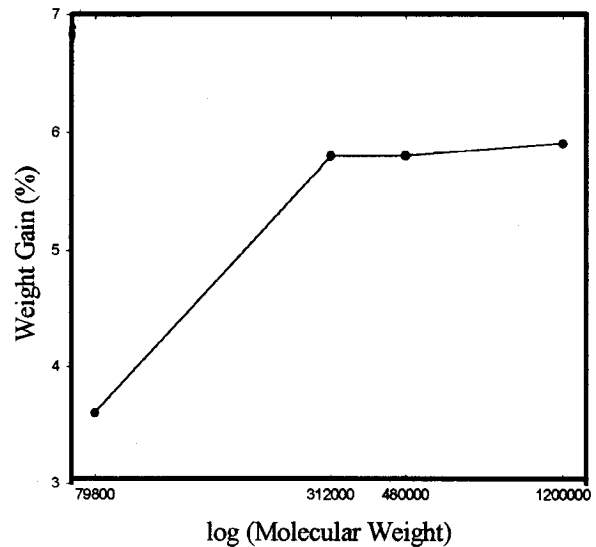


Figure 12. Weight gain of the MVEMA as a function of molecular weight ; 1% of concentration, 100 mA/g of current density, 10 min. of reaction time, and 11 of pH.

즉 5초 이상의 세척시간을 적용했을 경우 탄소섬유와 결합력이 있는 고분자만 남게 되었으며 그때의 수율은 약 0.5% 정도였다. 따라서 0.1 μm ~0.2 μm 두께의 계면상을 도입할 수 있음을 확인할 수 있었다.

EMA의 경우에도, 흐르는 물에서의 세척에 의해 탄소섬유에 대한 결합력이 없는 고분자를 제거할 수 있었다(Figure 11(b)). 즉 세척시간 20초 이후에는 결합력이 없는 고분자는 거의 제거되고 탄소섬유와 결합력이 있는 고분자만 약 0.5% 정도 되었다. 따라서 EMA의 경우에도 0.1 μm ~0.2 μm 두께의 계면상을 도입할 수 있음을 확인할 수 있었다.

3.2.6. 분자량에 대한 영향

고분자의 분자량에 따른 영향을 평가하기 위하여, 농도 1%, 전류 밀도 100 mA/g, 반응시간 10분, pH 11의 조건에서 분자량이 다른 4종의 MVEMA를 이용하여 전착을 실시하였다. MVEMA의 분자량 (M_n)은 79500, 310000, 485000, 1130000 등 4종을 사용하였으며, 분자량에 따른 수율변화는 분자량이 79500인 경우를 제외하고는 차이가 없었다(Figure 12). 이는 분자량이 79500인 MVEMA의 경우 점도가 낮아 농도응집 효과가 떨어지기 때문에 수율이 낮아진 것으로 추정된다.

4. 결 론

염기성 수용액상에서 anhydride기를 가진 고분자의 전착 메커니즘은 -OH기의 공격에 의한 RCOO 기의 생성에 기인함을 적외선 분광분석으로 확인하였다. 전류밀도 증가에 따른 전위차 증가는 전착수율을 증가시키나 과도한 전류밀도에 의한 산소버를 발생량의 증가는 오히려 전착수율을 감소시켰다. 최대 수율을 얻기 위한 적정 전류밀도 값은 250 mA/g임을 알 수 있었다. 동일한 반응조건에서는 반응시간에 따라 수율이 증가하였으나 일정수율 이상의 반응 시간에서는 산소기포의 발생으로 전착된 고분자가 탈착되어 수율이 오히려 감소하였다. pH값 11 정도에서 수율이 최고였고 그 이상에서는 전착된 고분자의 용해로 인하여 수율이 감소하였다. 흐르는

물에서 세척을 할 경우 탄소섬유와의 결합력이 없는 전착 고분자는 쉽게 제거되었고 결합력이 있는 0.5 wt % 정도의 전착 고분자만 잔류하여 0.1~0.2 μm 두께의 계면상을 얻을 수 있었다.

감 사

이 논문은 1996년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. Christopher M. A. Brett and Ana Maria Oliveira Brett, *Electrochemistry*, Oxford University Press, Berlin, 1993.
2. R. V. Subramanian, and J. J. Jakubowski, *Polymer Engineering Science*, 19, 590(1978).
3. R. V. Subramanian, *Pure Appl. Chem*, 52, 1929(1980).
4. D. R. Hays, and C. S. White, *J. Paint Technology*, 41, 961 (1969).
5. F. Beck, *Prog. Org. Coat.*, 4, 1(1976).
6. L. R. Leffras, *J. Paint Technology*, 38, 85(1966).
7. A. E. Rheineck and A. M. Usmani, *J. Paint Technology*, 41, 597(1969).
8. J. P. Bell *et al*, *J. Adhesion*, 53, 103(1995).
9. D. W. McKee and V. Mimeault, *Chem. Phys. Carbon*, 8, 151 (1973).
10. D. J. Dauksys, *J. Adhes.*, 5, 211(1973).
11. P Ehrburger, and J. B. Donnet, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, A 294, 495(1980).
12. J. P. Favre and M. C. Merienne, *Int. J. Adhes.*, 1, 311(1981).
13. B. Harris, P. W. R. Beaumont and E. M. deFerran, *J. Mater. Sci.*, 6, 238(1971).