

표면 처리에 의한 유리섬유 복합재료의 계면 결합력 향상

박수진, 진중성, 이재락, 박병기*

한국화학연구소 화학소재연구부, *전북대학교 섬유공학과

Roles of Modified Glass Fiber Surfaces to Enhance the Interfacial Properties of Glass Fibers-reinforced Composites

Soo-Jin Park, Joong-Seong Jin, Jae-Rock Lee, and Pyong-Ki Pak

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology

*Department of Textile Engineering, Chonbuk National University

1. 서론

일반적으로 섬유강화 복합재료에 있어서 섬유강화의 효과는 섬유의 강도, 길이, 배향 등의 물리적인 요인도 있지만 섬유와 수지간의 계면 (interphase/interface) 성질이 매우 중요한 요인이 된다. 이러한 이유로, 복합재료의 기계적 물성 또한 강화재와 매트릭스 각각의 물성보다 그 사이의 계면 결합력에 크게 영향을 받는 것으로 보고되고 있다[1]. 이는 강화재 또는 매트릭스 각각이 내부의 강한 화학적 결합을 이루고 있는 것에 반하여 그들 계면은 약한 물리적 결합을 이루고 있기 때문에 외부로부터 전달되는 힘은 그 물리적 결합의 정도에 의존될 것이기 때문이다[2]. 이러한 계면의 중요성 때문에 이미 여러 종류의 계면 결합력 향상을 위한 강화재 표면처리 방법이 제시되어 왔으며, 그 중 실란 커플링제가 복합재료의 계면에 도입될 경우 Plueddemann이 보고한 것처럼 강화재와 매트릭스 간의 계면 향상을 기대할 수 있다.

매트릭스 수지에 대한 유리섬유의 젖음성 및 계면 결합력은 서로 다른 조성 사이에 일어나는 분자간력 (intermolecular force) 또는 표면 자유에너지 (surface free energy)의 관점에서 기술될 수 있다. 그 동안 유리섬유의 표면 자유에너지를 측정하기 위하여 다양한 접촉각 측정방법이 연구되어져 왔으나, 섬유의 정확한 접촉각 측정은 매우 어려우며 또한 복잡하다. 1970년대초, Chwastiak[3]은 glass tube에 유리섬유를 채움으로써 주어진 유리섬유의 기공을 고정시켜 wicking method에 의해 접촉각을 측정하는 절차를 소개하였다.

따라서 본 연구에서는 유리섬유의 접촉각을 wicking method에 의해 측정하였으며, 유리섬유의 실란처리가 섬유의 표면 자유에너지와 불포화 폴리에스테르를 매트릭스로 하는 최종 복합재료의 계면 결합력에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

2. 실험

2.1 재 료

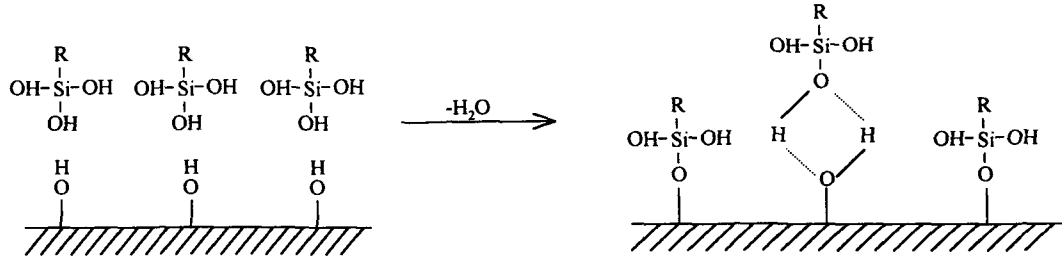


Figure 1. Surface structure of silane-treated glass fibers

본 연구에 사용된 유리섬유는 현대 화이바(주)에서 생산한 미리 열처리된 HD 324-01 (23×23 count/inch, 중량 248 g/m²)을 사용하였으며, 매트릭스 수지로 사용된 불포화 폴리에스테르는 세원화성(주)에서 생산된 R-235를, 개시제로는 methylethylketone peroxide를 사용하였다. 강화재와 매트릭스 사이의 계면 결합력 향상을 위해 사용된 실란 커플링제는 한국신에츠 실리콘(주)의 γ -methacryloxy propyl trimethoxy silane을 사용하였으며, 농도는 0.1~0.5 wt.%까지 변화시켰다.

2.2 시편 제조

각 농도에 따른 실란 커플링제를 각각 메탄올과 증류수의 공용매 (무게비 95:5)에서 희석시킨 후, 아세트 산을 사용하여 pH를 4.0으로 고정시키고 1시간 동안 가수분해하였다. 유리섬유를 가수분해된 용액에 30분간 함침시킨 후 대류오븐 110℃에서 30시간 건조시키고 상온에서 하루동안 완전 건조시켰다. 실란 커플링제가 유리섬유 표면에 흡착되는 과정을 Figure 1에 나타내었다. 한편, 유리섬유/불포화 폴리에스테르 복합재료의 기계적 물성을 위한 시편 제조는 실란 처리된 유리섬유 20 장과 매트릭스를 균일하게 적층한 후 진공 bagging 방법을 이용하여 20 atm의 압력으로 상온에서 100℃까지 30분간 가열, 그리고 100℃에서 1시간 유지하였다. 제조된 시편에 대한 섬유부피분율은 약 52 % (± 0.3)이다.

2.3 접착각 측정

고분자의 표면 특성 중 표면 자유에너지는 표면 장력을 알고 있는 용매와 고분자 간의 접착각을 측정함으로써 얻을 수 있다. 본 연구에서 실란 처리된 유리 섬유의 접착각은 Kruss Processor Tensiometer K-12를 사용하여 wicking method로 측정하였다. 접착각 측정을 위해 사용된 젖음액으로는 증류수와 diiodomethane, ethylene glycol, 그리고 formamide를 사용하였으며, 각 샘플에 대하여 10회 이상 측정하여 그 평균값을 취하였고 이를 이용하여 유리섬유/불포화 폴리에스테르의 표면 자유에너지를 구하였다.

2.4 기계적 특성

제조된 유리섬유/불포화 폴리에스테르 복합재료에서 실란 커플링제에 의한 계면 결합력을 확인하기 위하여 ASTM D 2344에 준해 층간 전단강도 (interlaminar shear strength, ILSS)를 측정하였다.

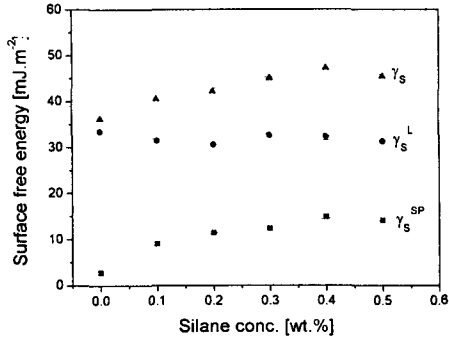


Figure 2. Surface free energies of silane-treated glass fiber studied.

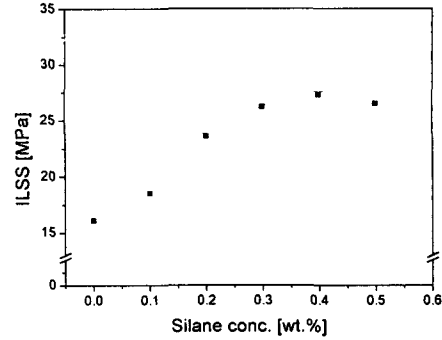


Figure 3. ILSS of silane-treated glass fiber studied

3. 결과 및 고찰

3.1 접촉각 측정

1960년초, Fowkes[4]는 표면 자유에너지의 개념을 보고하였으며, Owens와 Wendt[5], 그리고 Wu[6]는 고체 표면상에서 크게 다른 특성을 가진 두가지 이상의 액체를 사용할 경우 위의 Fowkes의 개념을 도입하여 다음과 같은 식 (1)을 유도해 냈다.

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_L^L \cdot \gamma_S^L} + 2\sqrt{\gamma_L^{SP} \cdot \gamma_S^{SP}} \quad (1)$$

여기서, 아래첨자 L과 S는 각각 액체와 고체를 나타낸다.

식 (1)에 따라 두가지 액체에 대하여 연립하여 풀면 고체의 표면 자유에너지인 γ_S^L 과 γ_S^{SP} 에 대한 식으로 나타낼 수 있으며[8], 이 식을 이용하여 Figure 2에 유리섬유 복합재료의 표면 자유에너지를 나타내었다. Figure 2에서 보는 것처럼, 표면 자유에너지 γ_S 는 실란을 도입한 경우가 미처리보다 높게 나타났으며, γ_S^{SP} 의 경우 γ_S 와 같은

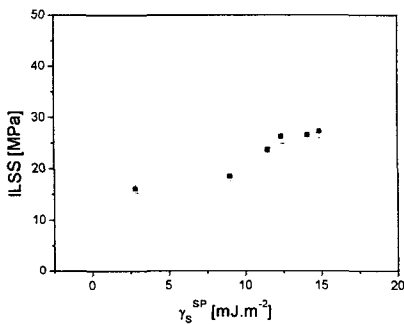


Figure 4. Dependence of ILSS on γ_s^{SP} .

경향을 보이고 있다. 이는 Figure 1에서처럼 유리섬유 실란 처리시 RSi(OH)₃와 유리섬유의 -OH와의 수소결합으로 인한 물리적 결합의 하나인 극성요소 때문에 유리섬유와 실란 사이의 계면 결합력이 증가되었기 때문으로 사료된다.

3.2 기계적 특성

본 실험에서는 강화재-매트릭스 간의 계면에 실란 커플링제를 도입하여 ILSS를 측정함으로써 그들 계면 결합력을 측정하였다. Figure 3에서처럼, 실란 처리하지 않았을 경우 16.1 MPa를

나타낸 반면, 가장 높은 값을 나타낸 0.4 wt.%에서는 미처리시에 비해 약 70 % 정도의 증가를 나타내었다. 이는 앞에서 언급한 것과 같이 실란 농도가 증가함에 따라 유리섬유와 실란 커플링제 사이에서의 수소 결합이 강화제와 매트릭스의 계면 결합력을 증가시켰고, 0.4 wt.%이상의 과량의 실란 커플링제가 도입될 시에는 더 이상의 계면 결합력을 향상시키지 못하는 약한 물리 흡착층이 형성되었기 때문에 약간 감소한 것으로 사료된다.

Figure 4는 앞에서 알아본 것처럼 유리섬유/불포화 폴리에스테르 복합재료의 계면 현상에 영향을 주는 γ_s^{sp} 와 ILSS와의 관계를 나타내었다. 본 그림에서처럼 표면 자유 에너지에 영향을 미친 γ_s^{sp} 와 기계적 물성이 서로 직선상에 위치함으로써 이들은 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 유리섬유와 매트릭스 수지와와의 계면 결합력 향상을 위해 사용된 실란 커플링제 농도의 효과를 표면 자유에너지와 복합 재료의 기계적 물성 측정을 통해 고찰하였다. 실란 커플링제의 도입은 유리섬유와의 수소 결합을 형성시켰으며, 특히 표면 자유에너지의 극성 요소에 의해 크게 영향을 주었으며 기계적 물성과 직선적인 경향을 보임을 알 수 있었다. 또한 실란 커플링제의 농도 0.4 wt.%에서 가장 높은 물성 향상을 확인할 수 있었다.

5. 참고문헌

- 1) A. Takahara, T. Magome, and T. Kajiyama, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **32**, 839(1994).
- 2) S. J. Park and J. R. Lee, *J. Mater. Sci.*, **33**, 647(1998).
- 3) S. Chwastiak, *J. Colloid Interface Sci.*, **42**, 298(1973).
- 4) F. M. Fowkes, *J. Phys. Chem.*, **66**, 382(1962).
- 5) D. K. Owens and R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1741(1969).
- 6) S. Wu, "Polymer Interface and Adhesion", Marcel Dekker, New York, 1982.
- 7) S. J. Park, W. B. Park, and J. R. Lee, *Polymer J.*, **31**, 28(1999).