

표면처리된 실리카/LDPE 복합재료의 표면 자유에너지 변화 및 인열물성에 관한 연구

정우영, 박병기*, 박수진

한국화학연구원 화학소재연구부, *전북대학교 섬유공학과

Studies on Surface Free Energy and Tear Properties of Surface-Modified Silicas/LDPE Composites

Woo-Young Jung, Pyong-Ki Pak*, and Soo-Jin Park

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology

P.O. Box 107, Yusong, Taejeon 305-600, Korea

*Department of Textile Engineering, Chonbuk National University,

Chonju, 600-561, Korea

1. 서 론

일반적으로 하나 또는 그 이상의 입자상 충전재 혹은 섬유상 강화재와 연속상인 고분자 기체로 이루어진 고분자 복합재료는 물성이나 기능이 더욱 더 우수한 고성능/고기능성 고분자 재료에 대한 수요가 급격히 증대됨에 따라 이에 대한 많은 연구가 행해지고 있다[1,2]. 그러나 고분자 복합재료의 응력전달은 강화재와 고분자 기체의 계면을 통하여 일어나게 되므로 복합재료의 기계적 물성 등은 충전재의 양, 입자의 크기, 표면성질 뿐만 아니라 강화재와 고분자 기체 사이의 계면 접착력 또는 계면 성질에 크게 좌우된다.

계면성질은 연속상의 강화재에서 뿐만 아니라 입자상의 충전재의 표면성질에 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있으며 이러한 계면성질을 개선하고자 하는 많은 연구들이 행해지고 있다[3,4]. 이는 강화재 또는 고분자 기체 각각이 내부의 강한 화학적 결합을 이루고 있는 것에 비하여 이들 두 상간에 계면은 약한 물리적 결합을 하고 있기 때문이다. 이처럼 두 가지 서로 다른 조성 간의 계면에서 일어나는 분자간의 인력성은 물리화학적으로 고체상 표면 또는 계면 특성이라 할 수 있으며 고체상 내부에서 일어나는 분자간 인력에너지와는 상이한 현상을 나타내는데 이를 표면 자유에너지 (Gibbs surface free energy) 또는 과잉 자유에너지 (excess free energy)라 한다. 현재 고분자의 표면 자유에너지를 측정하는 방법에는 여러 가지가 있으나 고분자의 표면 자유에너지를 직접적으로 구할 수 없어 sessile drop method와 Wihelmy 평판법과 같은 접촉각 측정방법을 주로 사용한다. 이러한 접촉각 측정은 고체-기체간의 흡착 (adsorption), 고체-액체간의 젖음률 (wettability), 그리고 고체-고체간의 접촉

(adhesion) 또는 동일한 조성의 고체-고체간의 부착 (cohesion)과 같은 계면 현상을 예측가능하게 해 준다. 이 중 sessile drop method는 고체 고분자 표면위에 젖음액을 떨어뜨려 형성된 접촉각을 측정한 다음 다양한 이론을 이용하여 고체의 표면 자유에너지를 구하는 방법이다[5].

상기와 같은 계면의 중요성 때문에 계면 결합력 향상을 위하여 강화재의 화학적 표면처리, 전기 화학적 표면처리, 커플링제 처리 등과 같은 표면처리 방법이 제시되어 왔다. 따라서, 본 연구에서는 표면처리된 실리카의 물리적 표면 변화가 실리카/polyethylene (PE) 복합재료의 물리적-기계적 특성인자에 미치는 영향을 알아보기 위하여 표면 자유에너지 및 인열물성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 재료

본 연구에서는 Degussa사의 실리카를 충전재로 사용하였고 고분자 기재로는 한화 화학의 low-density polyethylene (LDPE, 0.925 g/cm^3)을 사용하였다. 실리카 (SV)의 표면처리는 산 및 염기성 용액으로 35 wt% H_3PO_4 (SP)와 KOH (SS), 무극성 용액으로 benzene (SB), 그리고 커플링제로서 γ -methacryloxy propyl trimethoxy silane (SC)을 각각 사용하였다.

2.2 실리카 표면처리 및 실리카/LDPE 복합재료 제조

산-염기 및 무극성 처리의 경우 먼저 실리카를 각각의 용액 중에 24시간 동안 침적 처리한 후 이를 수 차례 세척하여 90°C 건조기에서 24시간 이상 건조시킨 다음 사용하였다. 실란 커플링 처리의 경우 실란 커플링제를 메탄올과 증류수로 이루어진 공용매 (무게비 95:5)에서 희석시킨 후 아세트 산을 이용하여 pH를 4.0으로 고정시키고 1시간 동안 가수분해하였다. 이때 실란의 농도는 0.2 wt%로 하였으며 실리카는 용액 중에 30분 동안 침적시킨 후 110°C 에서 건조시켜 사용하였다.

한편, 실리카/LDPE 복합재료를 제조하기 위하여 internal mixer (Brabender plastocorder)를 사용하였다. 조성에 맞게 무게를 잰 시료를 온도 155°C , 회전수 60 rpm으로 고정된 internal mixer의 rotor blade를 회전시키면서 시료를 넣고 5분 동안 용융시킨 후 표면처리된 실리카를 첨가한 다음 3분 동안 다시 혼합하였다. 혼합이 끝난 복합재료를 internal mixer로부터 제거한 후 180°C 로 온도가 조절된 열 프레스를 사용하여 두께 1.5 mm의 평판을 제조하여 인열물성을 측정하는데 사용하였다.

2.3 접촉각 측정

본 연구에서는 혼합 조성비에 따른 표면 자유에너지의 변화를 알아보기 위하여 (주)에스이오의 contact analyzer (SEO300)를 이용하여 sessile drop method로 측정하였다. 접촉각 측정은 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 온도 조건에서 행하였으며, microsyringe를 사용하여 동일한 크기를 갖는 젖음액 (wetting liquids)을 시료 표면에 떨어뜨린 후 형성된 각을 3초 이내에 측정하였다. 접촉각 측정을 위해 사용된 젖음액으로는 증류수,

diiodomethane, 그리고 ethylene glycol을 사용하였으며, 각 시편에 대해서 10회 이상 접촉각을 측정하여 그 평균값을 취하였다.

2.4 인열물성

인열에너지는 trousers, simple edge-cut, pure shear 및 split 형 등 다양한 방법으로 시편을 제조한 후 인장시험을 통하여 구할 수 있으며 본 연구에서는 인열강도와 인열에너지가 선형 비례관계를 갖는 trouser 시험법을 사용하였다. 인열강도를 측정을 위하여 만능재료시험기 (universal testing machine, Lloyd)를 사용하였고 이때 cross-head speed는 5 mm/min이었다. 인열에너지 (G_T)는 다음과 같은 식으로 계산하였다[5].

$$G_T = \frac{2F}{t}$$

여기서, F 는 측정된 힘 (N)이고 t (mm)는 시편의 두께를 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

Table 1은 three-liquid acid-base geometric method를 이용하여 구한 표면처리된 실리카의 표면 자유에너지 변수값들을 보여주고 있다. 표에서 알 수 있듯이 LDPE는 많은 비극성 요소를 가지고 있으며 γ' 값보다 γ 값이 높은 것으로 보아 전자 받게로서 작용함을 알 수가 있다. 또한, 본 실험 결과로부터 실란 커플링 처리된 실리카 (SC)의 경우 가장 높은 표면 자유에너지 (γ)를 가지며 산 (SP) 및 염기 (SS) 처리의 경우 산처리 경우가 보다 높은 값을 가짐을 보여주고 있다. 그러나 염기 및 무극성 (SB) 처리의 경우 무처리 실리카 (SV)보다 오히려 떨어짐을 알 수가 있다. 이는 표면 자유에너지의 극성요소의 감소에 기인한 것으로 사료된다.

Table 1. Surface free energy parameters (mJ/m^2) of LDPE and surface-modified silicas

Sample	γ	γ^L	γ^{SR}	γ'	γ
LDPE	44.09	43.21	0.88	0.07	2.58
SV	55.55	34.25	21.30	3.10	36.57
SC	59.18	38.36	20.82	2.87	37.73
SP	58.23	33.80	24.43	3.18	46.85
SS	53.73	36.31	17.42	1.38	54.85
SB	53.47	34.64	18.83	2.42	36.68

Figure 1은 시편 중앙부에 예비균열을 준다음 발생하는 크랙 저항성에 대한 정보를 제공하여 주는 실리카/LDPE 복합재료의 인열에너지 변화를 나타낸 것이다. 예상한 바와 같이 실란 커플링으로 처리된 실리카가 함유된 LDPE의 경우 가장 높은 인

열에너지 값을 가지며 염기 처리된 실리카의 경우 무처리 실리카보다 낮은 인열에너지 값을 보여주고 있다.

Figure 2는 실리카/LDPE 복합재료의 인열에너지와 표면 자유에너지와의 상관관계를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 본 복합재료 시스템의 인열에너지는 이들의 표면 자유에너지와 상관관계를 가짐을 알 수가 있다. 따라서 본 연구를 통하여 두 가지 서로 다른 조성물을 복합화 하는 경우 이들 조성물간 표면 자유에너지 변화의 고찰은 복합재료 시스템에서의 최종 물성을 이해하는 한 척도가 된다고 할 수 있겠다.

4. 참고문헌

- 1) E. P. Giannelis, *Adv. Mater.*, **8**, 29(1996).
- 2) G. Carrotenuto, L. Nicolais, X. Kuang, and Z. Zhu, *Appl. Compos. Mater.*, **2**, 385(1995).
- 3) S. J. Park, J. S. Jin, and J. R. Lee, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **14**, 1677(2000).
- 4) S. J. Park and J. S. Kim, *J. Colloid Interface Sci.*, **232**, 311(2000).
- 5) S. J. Park, "Interfacial Forces and Fields: Theory and Applications" (J. P. Hsu Ed.), Chap. 9, Marcel Dekker, New York, 1999.

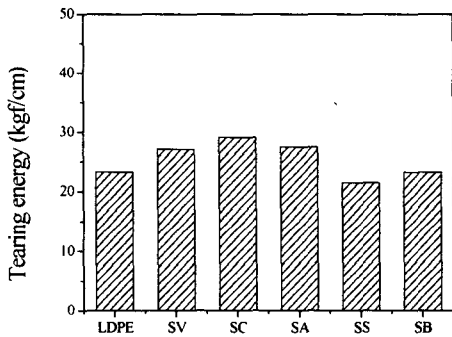


Figure 1. Tearing energy of silica /LDPE composites.

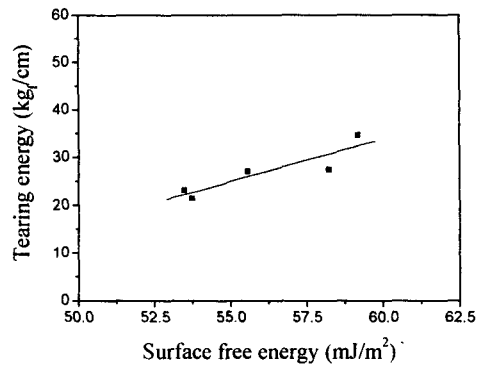


Figure 2. Dependence of surface free energy on tearing energy of silicas/ LDPE composites.