

유리섬유/나일론 6 복합재료의 계면특성 연구

조동환* · 윤숙향* · 김준경** · 임순호** · 박민** · 이상수** · 정호갑***

Interfacial Characteristics of Glass Fiber/Nylon 6 Composites

D. Cho, S. H. Yun, J. Kim, S. Lim, M. Park, S.-S. Lee, H. K. Chung

Key Words : Interfacial property, silanes sizing, microbonding, interfacial and interlaminar shear strengths, dynamic mechanical properties

ABSTRACT

본 연구에서는 유리섬유/나일론 6 복합재료의 계면특성에 미치는 실란계 사이징제의 영향을 조사하기 위하여 microbonding test, short-beam shear test 그리고 dynamic mechanical analysis 방법을 사용하였다. 전자의 미시적인 방법과 후자의 두 가지 거시적인 접근 방법으로부터 얻은 유리섬유/나일론 6 복합재료의 계면특성에 대한 결과가 서로 일치하였다. 상업적으로 사이징 처리된 경우와 비교할 때, 본 연구에 적용된 네 종류의 실란계 사이징제는 유리섬유-나일론 6 수지의 계면결합력을 크게 향상시켰다. 특히, 3-chloropropyltrimethoxysilane (Z-6076)의 사용은 유리섬유/나일론 6 복합재료의 계면전단강도와 층간전단강도를 가장 두드러지게 증가시켰다.

1. 서 론

섬유강화 고분자복합재료에서 사이징제(sizing agent) 또는 계면결합제(coupling agent) 사용에 의한 제 3 상으로서 interphase의 도입은 섬유-매트릭스 계면에서의 물리적 또는 화학적 상호작용에 따른 계면특성을 제어할 수 있는 가능성을 제공해 줄 뿐만 아니라 최종 복합재료의 물성을 향상시킬 수 있다.^{1,2}

섬유강화 고분자 복합재료의 계면특성을 이해하는데 섬유와 매트릭스 수지 계면에서의 화학적 결합은 매우 중요하다. 특히, 열가소성 또는 열경화성 수지의 보강섬유로서 유리섬유 표면에 실란(silane)계 결합제의 적용은 유리섬유 표면을 보호할 뿐만 아니라 수지와 접착력을 증대시키는데 크게 기여한다.^{2,5} 서로 다른 유기관능기를 포함하

고 있는 실란 화합물은 무기 유리섬유와 유기 고분자수지 사이에 화학반응성 및 결합세기에 영향을 준다.

보강섬유-매트릭스 수지의 계면특성을 조사하는 방법은 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 첫째, 복합재료를 구성하고 있는 섬유와 매트릭스 시스템을 단순화시킨 모델을 사용하는 single fiber pull-out test, microbonding test 및 embedded fiber fragmentation test 등이 대표적인 예다.^{6,7} 이 방법은 섬유 부분을 대표하는 것으로 단섬유를, 매트릭스를 대표하는 부분으로 동일 성분의 수지를 사용하여 제조된 모델시편의 계면특성을 측정하여 복합재료의 계면특성을 예측하는데 도움을 준다. 둘째, 실제 복합재료를 성형하여 분석에 요구되는 크기로 준비한 후 직접 측정에 사용하는 방법이다. 그 대표적인 예로는 short-beam shear test,^{2,6} microindentation test⁸ 및 dynamic mechanical analysis^{9,10} 등이 있다. 이 방법들은 실제 복합재료의 계면특성에 대한 유용한 정보를 제공하기 때문에 널리 사용되어 왔다.

따라서, 본 연구의 목적은 microbonding test,

* 금오공과대학교 신소재시스템공학부

** 한국과학기술연구원 고분자하이브리드센터

*** (주)삼박

short-beam shear test 그리고 dynamic mechanical analysis 방법을 이용하여 유리섬유/나일론 6 복합재료의 계면특성에 미치는 실란계 사이징제의 영향을 조사하는 것이다.

2. 실험

2.1 재료

본 연구에 사용한 보강섬유로는 연속상의 E-유리섬유 필라멘트(Owens Corning, RS2200KT-111A)와 직물형태의 E-유리섬유(강남정공(주), KN 1800-HS) 두 종류가 사용되었다. 연속 필라멘트의 단섬유 필라멘트의 평균직경은 약 16 μ m 이며, 표면에 사이징 처리가 되어 있는 상태인 것으로 알려져 있다. 유리섬유 직물은 평직(plain weave)으로 짜여져 있다. 나일론 6 수지는 Kanebo Gohsen, Ltd. (Japan) 에서 제조된 것(Grade MC100L)으로 펠렛형태로 공급받았다. 실험에 사용한 모든 유리섬유와 나일론 6 수지는 사용 전에 오븐에서 충분히 건조되었다.

유리섬유와 나일론 6 사이의 계면특성에 미치는 사이징제의 영향을 조사하기 위하여 서로 다른 유기관능기를 지니고 있는 여러 종류의 실란계 사이징제를 사용하였다. 상업적으로 사이징된 섬유표면은 약 400 $^{\circ}$ C 에서 45 분간 탈사이징(desizing) 한 후 실란계 사이징 처리를 하였다. 모든 시편에서 사이징제의 함량은 1 wt%이었다. Table 1 은 본 연구에 사용된 실란계 사이징제에 대한 정보를 요약한 것이다.

Table 1. A summary of four silane-based coupling agents used in this study.

No	Trade Name*	Chemical Name Chemical Structure	Organofunctional Group
1	Z-6020	N-2-Aminoethyl-3-aminopropyl trimethoxysilane $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Diamine
2	Z-6030	3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Methacrylate
3	Z-6040	3-Glycidoxylpropyltrimethoxysilane $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Epoxide
4	Z-6076	3-Chloropropyltrimethoxysilane $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Chloropropyl

* Dow Corning Products.

2.2 유리섬유-나일론 6 microdroplet 형성

나일론 6 펠렛 한 개를 hot plate 위에 올려놓고 가열할 때 용융된 나일론 6 를 핀셋으로 가늘게 잡아당기면서 단섬유 필라멘트 상태로 만든다. 나일론 6 필라멘트를 유리섬유 필라멘트와 수직으로 겹치게 hot plate 위에 올려놓고 나일론 6 필라멘트가 다시 용융될 때 유리섬유를 들어올려 유리섬유

필라멘트에 아주 소량의 나일론 6 가 묻어나게 한다. 그리고 용융점 부근에서 유리섬유 필라멘트를 돌려가면서 섬유 표면에 묻은 나일론 6 를 다시 용융시키고 냉각시키면 균일한 microdroplet 이 형성된다. 형성된 microdroplet 의 평균직경은 약 120 μ m 이었으며 거의 원형에 가까운 모양을 유지하고 있었다.

2.3 유리섬유/나일론 6 복합재료 제조

유리섬유 직물 층 사이에 나일론 6 필름을 끼워 넣어 나일론 수지가 충분히 용융되면서 직물 사이로 흘러 들어가 impregnation 과 consolidation 과정을 거치면서 복합재료가 얻어지는 interleaving 성형방법을 사용하였다. 나일론 필름은 펠렛들을 깨끗한 표면의 steel plate 사이에 놓고, 228 $^{\circ}$ C 에서 30 초 동안 유지한 후 자연냉각하여 제조되었다. 이때 압력은 1000 psi 이었다. 유리섬유/나일론 6 복합재료는 hot press 를 이용하여 압축성형 방법으로 50mm \times 50mm 크기로 제조하였다. 복합재료의 두께는 분석조건에 맞게 조절하였다. 상온에서 228 $^{\circ}$ C 까지 가열한 상태에서 5 분간 체류한 후 1000psi 의 압력을 가하면서 90 초간 유지하고 자연냉각하였다. 복합재료 제조 후 각 ply 당 평균두께는 약 0.32mm 이었다. 복합재료의 수지와 섬유의 함량비는 6:4 이었다.

2.4 분석

Microbonding 시험은 universal testing machine (UTM) 장비를 이용하였다 (Instron 4467). 시험장치의 개략도와 실제 본 실험에 사용된 장치를 Fig. 1 에 나타내었다. Microdroplet 과 grip 사이의 간격은 20mm 이었으며, 5mm/min 의 crosshead 속도로 측정하였다. 측정에 사용된 각 시편의 수는 12-15 개이다. Fig. 2 는 microbonding 시험 전과 후의 microdroplet 상태를 비교한 사진이다. Short-beam shear 시험은 UTM 장비(Instron 4467)의 굴곡시험치구를 사용하여 ASTM D-2344 에 의거하여 수행하였다. Crosshead 속도는 1.3 mm/min 이었고, 시편의 span-to-depth ratio 는 5 이었다.

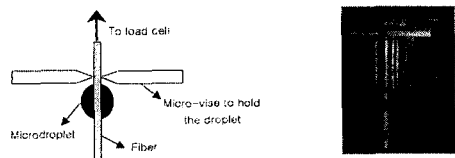


Fig. 1. Schematic illustration of a single fiber microbonding test (left) and a front-view photo showing a tailor-made apparatus for microbonding test used in this work (right).

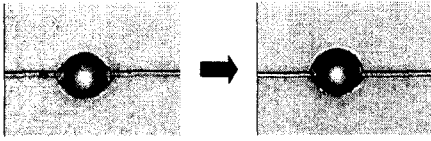


Fig. 2. Optical microscopic photos showing a nylon 6 microdroplet formed on a glass fiber filament before(left) and after(right) the microbonding test (Z-6076 sized).

Dynamic mechanical analysis(DMA)는 Dupont 사의 DMA 983 을 사용하여 수행하였다. 복합재료에 프로그램온도와 실제온도 사이에 thermal lag 을 최소화하기 위하여 온도평형에 이르기까지 충분히 낮은 승온속도(2°C/min)로 질소 purging 하에서 측정하였다. 1Hz 의 frequency 가 사용되었으며, oscillation amplitude 는 0.25mm 이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Interfacial Shear Strength (IFSS)

Fig. 3 은 네 종류의 실란계 결합제로 사이징 처리한 유리섬유 필라멘트와 나일론 6 매트릭스 사이의 계면전단강도(interfacial shear strength: IFSS)를 microbonding 시험법을 사용하여 조사한 결과이다. 각 시편의 IFSS 값은 다음의 식에 의하여 계산하였다.

$$\tau = F/(\pi D_f L_c)$$

여기서 τ 는 IFSS, F 는 microdroplet 으로부터 섬유를 수직으로 잡아당기어 debonding 시키는데 필요한 힘, D_f 는 측정섬유의 직경, 그리고 L_c 는 microdroplet 을 형성하고 있는 매트릭스 수지 내에 embedded 되어 있는 섬유의 길이이다.

결과에서 보여주는 바와 같이, 실란계 사이징제의 사용이 E-유리섬유와 나일론 6 수지의 계면결합력을 효과적으로 향상시켜 주었다. 특히, 유기관능기로서 chloropropyl 그룹을 지니고 있는 Z-6076 의 경우 섬유와 수지 사이의 IFSS 특성을 약 140% 증가시키면서 유리섬유-나일론 6 의 계면특성 향상에 가장 크게 기여하는 것으로 조사되었다. 반면에 유기관능기로서 diamine 그룹을 지니고 있는 Z-6020 의 경우 약 37% 정도가 향상되며 가장 낮은 IFSS 값을 보여주었다. 또한, methacrylate 그룹을 가지고 있는 Z-6030 과 epoxide 그룹을 가지고 있는 Z-6040 은 각각 약 132%와 115%의 높은 계면전단강도의 향상을 보여주었다.

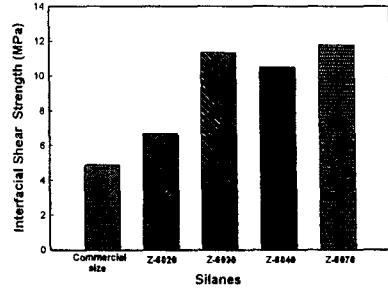


Fig. 3. A comparison of the interfacial shear strength for various silane-sized glass fiber-nylon6 specimens obtained using the microbonding test.

3.2 Interlaminar Shear Strength (ILSS)

Fig. 4 는 서로 다른 실란계 사이징제로 처리된 유리섬유/나일론 6 복합재료에 대하여 short-beam shear 시험을 행한 후 얻어진 stress-strain 곡선을 비교한 것이다. Fig. 5 는 Fig. 4 에서 보여준 결과로부터 유리섬유/나일론 6 복합재료에 대하여 평균하여 얻어진 층간전단강도(interlaminar shear strength: ILSS) 값을 비교한 결과이다. ILSS 값은 다음과 같은 식에 의하여 계산하였다.

$$\tau_{max} = 3P_{max}/4b \cdot t$$

여기서 ILSS (τ_{max})는 laminate 층 사이에 초기 debonding 이 발생하는데 가해진 최대하중(P_{max}), 시편 span 의 너비(b), 그리고 시편의 두께(t)와 밀접한 관계가 있다.

Fig. 3 의 IFSS 결과와 유사하게, ILSS 결과에서도 chloropropyl 그룹을 지니고 있는 Z-6076 의 경우 가장 높은 ILSS 값을 보여준다. 상업적으로 사이징된 경우와 비교할 때 층간전단강도가 약 196% 정도 크게 향상되었다. 또한, Z-6030 은 약 82% 그리고 Z-6020 은 약 6%의 향상을 보여주었다. 이는 앞의 IFSS 결과와 비교할 때 향상정도는 낮으나 계면특성 향상에 미치는 경향은 유사하다. 그러나 Z-6040 의 경우에는 상업적으로 사이징된 복합재료보다도 낮은 ILSS 값을 나타내었다. 이는 앞의 IFSS 결과와 상반된 결과이다. 이에 대한 이유는 복합재료의 제조과정에서 야기되는 공정상의 차이로부터 설명할 수 있다. Microbonding 시험 시편의 경우 단섬유 필라멘트 상에 microdroplet 의 형성에는 어려움이 없었으나, 여러 ply 의 섬유직물이 적층된 laminate 에서는 동일한 성형조건에서 제조된 다른 실란계 사이징제를 사용한 복합재료보다 Z-6040 로 처리된 유리섬유 직물에서 나일론 6 수지의 적심(wetting) 및 고화(consolidation)가 상대적으로 충분히 이루어지지 않은 것을 관찰할 수

있었다. 이러한 문제가 복합재료를 구성하고 있는 섬유와 수지 사이의 결합력을 다소 약화시켜 결과적으로 ILSS 의 저하를 초래하였을 것으로 판단된다.

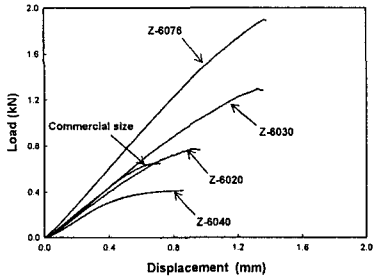


Fig. 4. Variations of the applied load as a function of displacement for various silane-sized glass fiber/nylon 6 composites during the short-beam shear test.

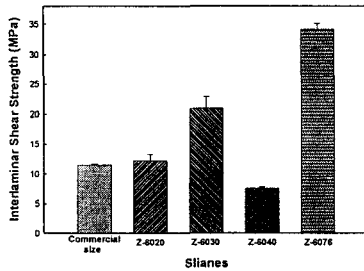


Fig. 5. A comparison of the interlaminar shear strength for various silane-sized glass fiber/nylon 6 composites.

3.3 Dynamic Mechanical Properties

Fig. 6 과 7 은 네 종류의 실란계 결합제로 각각 사이징 처리된 유리섬유/나일론 6 복합재료의 동역학적 열적 거동을 보여준다. Fig. 6 은 온도변화에 따른 저장탄성률의 변화이다. 먼저, Z-6030 과 Z-6076 으로 처리된 복합재료의 저장탄성률은 상업적으로 사이징된 복합재료보다 다소 높은 것으로 조사되었다. Z-6020 의 경우에는 다소 낮은 $\log E'$ 값을 보여주었다. 그러나, Z-6040 으로 처리된 복합재료는 가장 낮은 저장탄성률 값을 나타낸다. 이 결과는 Fig. 5 에서 ILSS 값이 가장 낮았던 결과와 일치한다. 이에 대한 설명은 Fig. 5 에서 언급한 이유에 기인한다.

일반적으로 섬유강화 고분자복합재료에서 섬유-수지 계면 사이의 결합력이 커질수록 복합재료의 유리전이온도(T_g)는 상승한다. Fig. 7 은 온도변화에

대한 $\tan \delta$ 의 변화를 보여준다. $\tan \delta$ 곡선의 피크로부터 결정되는 유리전이온도로부터 Z-6020, Z-6030 그리고 Z-6076 으로 처리된 복합재료의 T_g 가 상업적으로 사이징된 복합재료보다 약 4~8°C 까지 증가되었음을 알 수 있다. 그러나, Z-6040 의 경우에는 앞의 Fig. 5 와 6 에서 언급한 설명과 같이 제조공정 중에 형성된 상대적으로 약한 섬유-수지 사이의 계면결합력 때문에 가장 낮은 온도에서 $\tan \delta$ 피크가 발생한 것으로 사료된다.

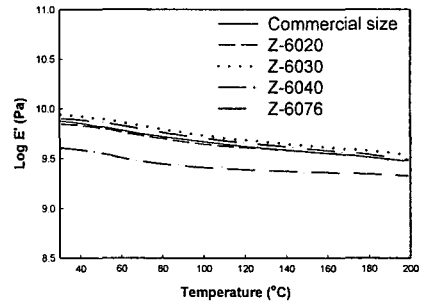


Fig. 6. Variations of the storage modulus as a function of temperature for various silane-sized glass fiber/nylon 6 composites.

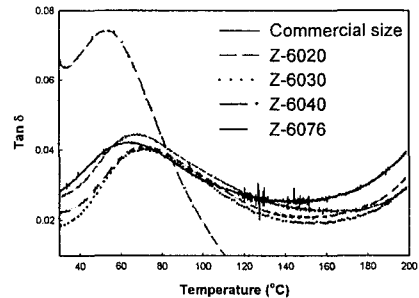


Fig. 7. Variations of the $\tan \delta$ as a function of temperature for various silane-sized glass fiber/nylon 6 composites.

4. 결론

본 연구에서는 복합재료를 구성하고 있는 섬유와 수지 사이의 계면 형태를 단순화시킨 microbonding 시험과 실제 복합재료에 대하여 행한 정적인 short-beam shear 시험 및 동적인 dynamic mechanical analysis 로부터 얻은 유리섬유/나일론 6 복합재료의 계면특성에 대한 결과가 서로 일치하였다. 상업적으로 사이징 처리된 경우와

비교할 때, 실란계 사이징제의 사용은 유리섬유-나일론 6 수지의 계면결합력을 크게 향상시켰다. 특히, 3-chloropropyltrimethoxysilane (Z-6076)의 사용은 유리섬유/나일론 6 복합재료의 층간전단강도를 약 196% 증가시켰다.

후 기

본 연구는 과학기술부에서 주관하는 21 세기 프론티어 연구개발사업 차세대 소재성형 기술개발 사업단의 지원 (M1-01KF010001-01K060101113)을 받아 수행하였습니다.

참고문헌

- (1) L. T. Drzal, *SAMPE J.*, **Sept./Oct.**, 7 (1983).
- (2) J. K. Kim and Y.-W. Ma, "*Engineered Interfaces in Fiber Reinforced Composites*", Elsevier, Amsterdam (1998).
- (3) B. K. Larson and L. T. Drzal, *Composites*, **25**, 711 (1994).
- (4) D. J. Vaughan, in "*Handbook of Composites*", S. T. Peters (Ed.), Chapman & Hall, London (1998) Chap. 7.
- (5) H. Al-Moussawi, E. K. Drawn and L. T. Drzal, *Polym. Comp.*, **14(3)**, 195 (1993).
- (6) P. J. Herrera-Franco and L. T. Drzal, *Composites*, **23**, 2 (1992).
- (7) L. T. Drzal, P. J. Herrera-Franco and H. Ho, in "*Comprehensive Composite Materials*", Elsevier, Amsterdam, Vol. 5, 71 (2000).
- (8) D. Cho, Y. Choi and L. T. Drzal, *J. Adhesion*, in prerss.
- (9) B. Z. Jang, "*Advanced Polymer Composites: Principles and Applications*", ASM International, Materials Park (1994) Chap.3.
- (10) I. Fisher, A. Siegmann and M. Narkis, *Polym. Comp.*, **23(3)**, 464 (2002).