

## 메타아크릴레이트 실란을 이용한 유리섬유 강화복합재료의 물성향상

장 정 식

한국과학기술연구원 고분자복합재료 연구실  
(1990년 11월 23일 접수)

### The Adhesion Promotion of Glass Fiber Reinforced Composite Using Methacrylate Functional Silanes

Jyong-Sik Jang

Polymer Composites Lab., Korea Institute of Science & Technology,  
P.O. Box 131, Chongryang, Seoul 130-650, Korea  
(Received November 23, 1990)

#### 요 약

서로 다른 스페이서기를 가지는 메타아크릴레이트 실란을 합성하여, 유리섬유 표면위에서 이들의 흡착거동 및 배향에 관한 FT-IR 을 이용하여 연구하였다. 유리섬유/불포화 폴리에스테르 복합재료의 기계적 물성은 유리섬유 표면을 처리한 실란 카플링제의 스페이서기에 의해 크게 영향을 받았다. 실리카 표면에서의 실란 카플링제의 등은 흡착율은 메타아크릴레이트 실란의 메틸렌 스페이서기가 증가함에 따라 감소하였다. 긴 스페이서기를 가지는 실란 분자는 흡착 매체 표면에 활공처럼 횡상대로 흡착하였다. 유리섬유/불포화 폴리에스테르 복합재료의 고온 습윤 강도를 증진시키기 위해 실란카플링제의 분자 구조와 기계적 물성과의 상관 관계에 대해서도 연구가 병행되었다.

**Abstract :** Methacrylate functional silanes with different methylene spacer groups have been synthesized and the orientation effect and absorption behavior of these silane coupling agent were investigated by Fourier transform infrared spectroscopy(FT-IR). The mechanical properties of glass bead/polyester composites are found to be dependent on the spacer group of treated silane coupling agent. The absorption rate of the silane coupling agent onto the fumed silica surface decreases with increasing the number of the methylene spacer in methacrylate functional silanes. Silane molecules containing long spacer groups are adsorbed onto silica slightly bowed with respect to the substrate surface. The relationship between silane molecular structure and mechanical properties of polymer composites is also investigated in order to improve hot/wet properties of glass fiber/polyester composites.

### 1. 서 론

일반적으로 실란 카플링제는 유리섬유 강화플라스틱(FRP)의 기계적 물성을 향상시킨다[1~10]. 공업적 측면에서 볼 때, E-유리섬유/불포화 폴리에스테르 복합재료는 대량생산의 신소재로 각광을 받고 있으며, 메타아크릴레이트 실란은 유리섬유 복합재료의 물성 향상을 위해 표준 실란카플링제로 활용되고 있다[11]. 이와같은 메타아크릴레이트 실란은 두 개의 관능기를 가지고 있으며, 메타아크릴레이트기는 불포화 폴리에스테르와의 화학적 결합을 용이하게 하며, 하이드록시기는 유리섬유 표면과 축합반응을 통해 공유 결합을 하게 된다. 특히 유리섬유 복합재료의 경우 고온 습윤하에서 기계적 강도의 저하가 문제점으로 제시되고 있으며, 이와 같은 문제점을 해소하기 위해 최근 유리섬유와 매트릭스 수지사이의 계면연구가 활발히 진행되고 있다[12~22].

유리섬유복합재료의 기계적 물성을 증진시킬 목적으로 많은 연구들이 행하여졌으나, 흡착매체 표면에서의 실란카플링제의 흡착거동 및 기계적 물성에 대해서는 제한된 연구가 행하여졌다. 특히 카플링제의 분자구조와 기계적 물성에 대한 체계적인 연구는 복합재료의 기계적 물성을 향상시키기 위해 매우 중요하다. 또한 화학흡착된 실란카플링제의 입체 배향은 유리섬유 복합재료의 강화메카니즘을 구명하는데 매우 중요한 요인으로 작용하게 된다.

본 실험의 목적은 서로 다른 메틸렌 스페이서기를 가지는 메타아크릴레이트 실란을 합성하여, 이들을 이용하여 실란카플링제의 흡착 거동을 구명하며 흡착매체 표면에서의 실란의 입체 배향을 FT-IR 을 이용하여 연구하고자 한다. 또한 실란카플링제의 분자구조와 기계적 물성의 상관관계를 조사하여, 이를 통해 유리섬유 복합재료의 물성향상을 도모하고자 한다.

### 2. 실 험

메타아크릴레이트 실란은 다음과 같은 반응에 의해 합성되었다. 불포화 메타아크릴레이트 에스테르는 알콜과 메타아크릴산의 에스테르화 반응에 의해 얻었으며 이때 사용된 촉매는 트리부틸포스핀이었다[23]. 얻어진 불포화 메타아크릴레이트는 클로로 플

라틴산 촉매하에서 트리클로로 실란과 부가반응에 의해 트리클로로 메타아크릴레이트 실란을 얻었다. 합성된 메타아크릴레이트 실란은 메타 알콜에 의해 트리메톡시 메타아크릴레이트 실란을 얻었으며 트리메톡시 실리할라이드를 제거하기 위하여 감압증류하였다.

긴 스페이서기를 가지는 11-undecenol 은 Dean-Stark trap 장치하에서 톨루엔 술폰산과 톨루엔 환류하에서 메타아크릴산과 에스테르 반응에 의해 undecenyl methacrylate 를 얻었다. 클로로 플라틴산 촉매하에서 트리클로로 실란의 부가반응을 시도하였으며, 연속적으로 메틸알콜에 의한 메톡시 반응을 통해 트리메톡시 메타아크릴레이트 실란을 합성하였다. 합성된 메타아크릴레이트 실란의 반응경로는 Fig. 1 에 나타내었다. 이렇게 하여 얻어진 메타아크릴레이트 실란은 초산 용액(pH 3.5)에서 가수분해 반응을 1 시간 동안 행하였으며, 가수분해된 실란용액에 실리카 분말을 넣고 10분 동안 실리카 표면을 처리하여 사용하였다. FT-IR 은 액체 질소로 냉각된 mercury cadmium telluride(MCT) 감지기가 장착된 Digilab 사의 FTS-20 E 를 사용하였으며 2cm<sup>-1</sup> 분해능으로 200 scan 하여 분석하였다. 처리된 실리카 표면 분석을 위하여 FT-IR 의 시료 처리 부위에 질소를 도입하여 분석을 행하였으며, 합성된 메타아크릴레이트 실란의 분자 크기는 CHEMLAB 소프트웨어 프로그램을 이용하여 컴퓨터에 의해 계산되었다[24, 25].

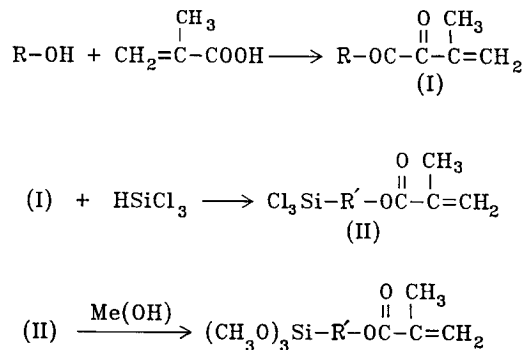


Fig. 1. Schematic reaction path of synthesized methacrylate silane.

### 3. 결과 및 고찰

메타아크릴레이트 실란은 실리카 표면을 개질화시키기 위해 용매에 녹여서 실리카를 처리하는 방법(Dry blending) 과 가수분해를 시킨 상태에서 도입하는 방법(prehydrolysis) 이 있다. 효과적인 표면개질화를 위해선 일반적으로 prehydrolysis 방법이 사용되고 있다. Fig. 2 는 메타아크릴레이트 실란의 가수분해를 나타내었다. 실란 카플링제는 pH 3.5 의 초산용액에서 교반하여 가수분해 반응을 행하였다. 가수분해율은 반응물의 농도, 용액의 pH, 유기관능기 및 알콕시기의 종류 등에 의해 의존하게 된다.

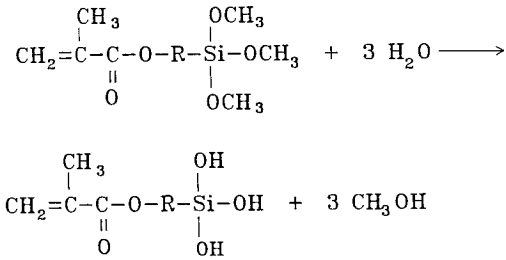


Fig. 2. Hydrolysis of methacrylate functional silane.

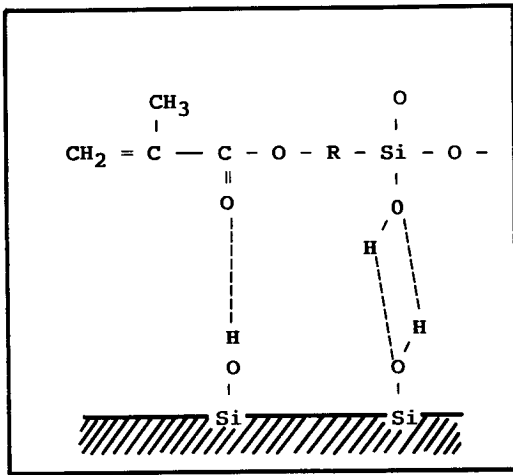
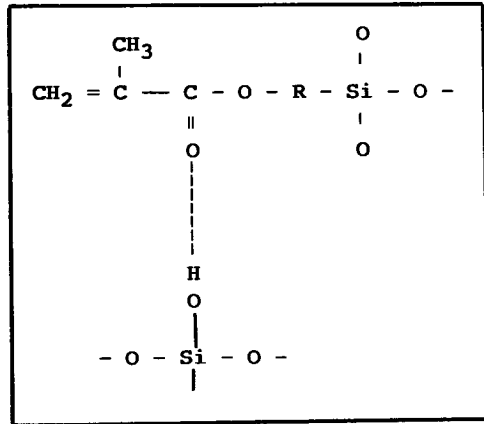
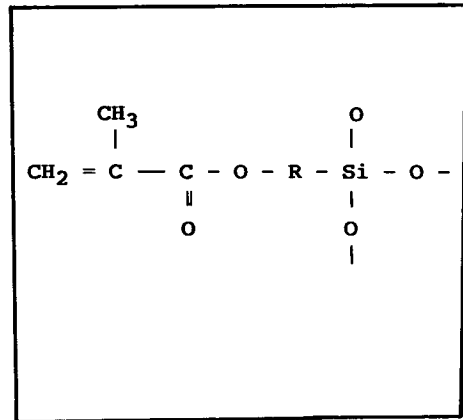


Fig. 3. Molecular structure in monomolecular layer functional silane on substrate surface.

Fig. 3 과 Fig. 4 는 가수분해된 실란카플링제가 실리카 표면에 단층 및 다층형태의 흡착시 실란분자의 구조를 나타내고 있다. 실리카 표면에 단층으로 흡



Intermolecular H-Bonded C=O



Free Carbonyl

Fig. 4. Molecular structure in multilayer for methacrylate functional silane on substrate surface.

착시 메타아크릴레이트 실란은 카르보닐기(C=O) 가 실리카 표면에 수소결합을 하지 않은 free carbonyl 기 형태로 잔존하게 된다. 수소결합을 형성한 카르보닐기와 free carbonyl 기의 상대적 비율은 실란카플링제의 종류, 축합반응의 정도, 실란 용액의 농도 및 pH 에 따라 변하게 된다. 메타아크릴레이트 실란으로 표면처리된 실리카를 wafer 방법에 의해 시편을 제조한 후, FT-IR 을 이용하여 흡착된 실란을 분석하였다.

Fig. 5 는 미처리된 실리카와 표면처리된 실리카 그리고 difference 스펙트럼을 나타내고 있다. 스펙트럼

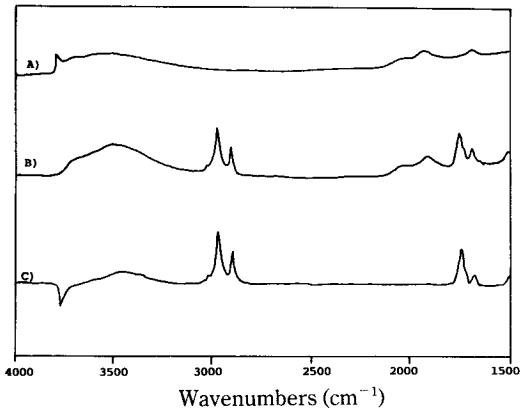


Fig. 5. FT-IR spectra of silane treated & untreated fumed silica.

- A) Untreated fumed silica
- B) Silane treated fumed silica
- C) Difference spectrum(B-A)

A는 미처리 실리카의 스펙트럼으로써,  $3750\text{cm}^{-1}$ 의 영역에 실리카의 SiOH 기를 나타내고 있다. 이 영역의 피크는 실리카 표면의 열처리 조건에 따라 피크 변환이 생기게 된다. 메타아크릴레이트 실란으로 표면처리된 실리카는 스펙트럼 B에 나타나 있다.  $3750\text{cm}^{-1}$  영역의 free SiOH 기는 사라지고,  $3700\text{--}3400\text{cm}^{-1}$  영역에 broad한 피크를 볼 수 있다. 가수분해된 실란이 실리카 표면에 흡착되면 실리카의 free SiOH 기는 축합반응에 의해 소멸되어지며 수소결합형태의 broad한 피크가 새롭게 나타나기 때문이다.

스펙트럼 C는 스펙트럼 A와 B의 차이를 나타내고 있는데, 이는 실리카 표면위의 메타아크릴레이트 실란 자체만을 나타내는 스펙트럼이다.  $1750\text{cm}^{-1}$ 와  $1640\text{cm}^{-1}$ 의 피크는 메타아크릴레이트 기의 C=O 기와 C=C 기의 stretching mode에 의한 것이며,  $3000\text{--}2800\text{cm}^{-1}$  영역은 C-H stretching mode에 의해 야기되었다.  $3750\text{cm}^{-1}$  영역의 피크감소는 메타아크릴레이트 실란의 실란놀기와 실리카 표면에 존재하는 실라놀기의 축합반응에 의해 SiOH 감소를 나타내고 있다.

Fig. 6은 가수분해된 메타아크릴레이트 실란의 농도변화에 따른 실리카 표면 위의 흡착거동을 FT-IR difference 스펙트럼을 이용하여 표시하였다. 실리카 시료는 실란의 수용액 농도를 0.2-0.8 중량

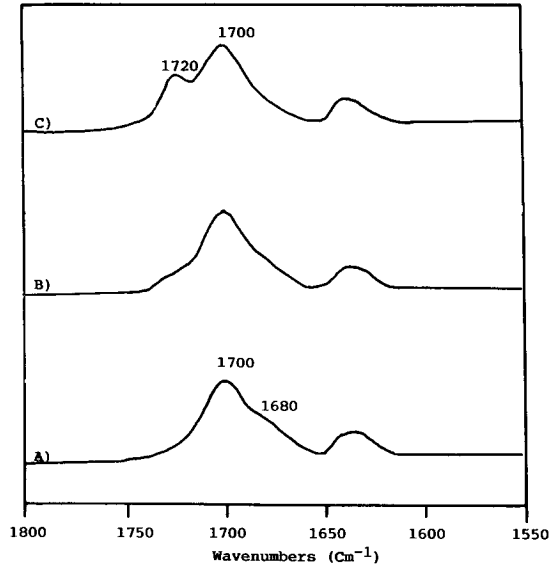


Fig. 6. FT-IR spectra of the fumed silica modified with hydrolyzed 11-MUS.

- A) 0.2wt% B) 0.5wt% C) 0.8wt%

퍼센트 범위에서 처리하여 분석하였다. 스펙트럼 A는 실란카플링제의 저농도 처리시를 나타내며,  $1700\text{cm}^{-1}$ 와  $1680\text{cm}^{-1}$  영역에 수소결합된 카르보닐기가 보인다. 이와같은 현상은 실란카플링제의 농도가 증가함에 따라 점진적으로 높은 영역으로의 변환이 야기되며, 0.5 중량 퍼센트인 스펙트럼 B의 경우  $1700\text{cm}^{-1}$  영역에 수소결합된 카르보닐기가 두드러지게 된다. 그리고  $1720\text{cm}^{-1}$  영역에 약한 free C=O 기가 보여지기 시작하며, 이는 메타아크릴레이트 실란이 실리카 표면위에 단충구조 형태에서 다충 형태를 이루기 시작함을 의미하는 것이다. 고농도의 실란 카플링제를 실리카 표면에 처리한 경우는 스펙트럼 C에 나타나 있다. 실란 카플링제가 다충 형태를 이룸에 따라  $1720\text{cm}^{-1}$  영역의 free C=O 기가 점차 증가하며, 실란 카플링제의 농도증가와 함께 free C=O 기는 증가하는 추세를 나타낸다.

이상의 결과를 볼 때, 저농도의 실란 카플링제를 실리카 표면에 처리한 경우는 실리카 표면과 수소결합된 카르보닐기가 존재하게 되며, 고농도 처리시는 실란 분자간 수소 결합된 카르보닐기와 free C=O 기의 두 형태가 존재함을 알 수 있다.

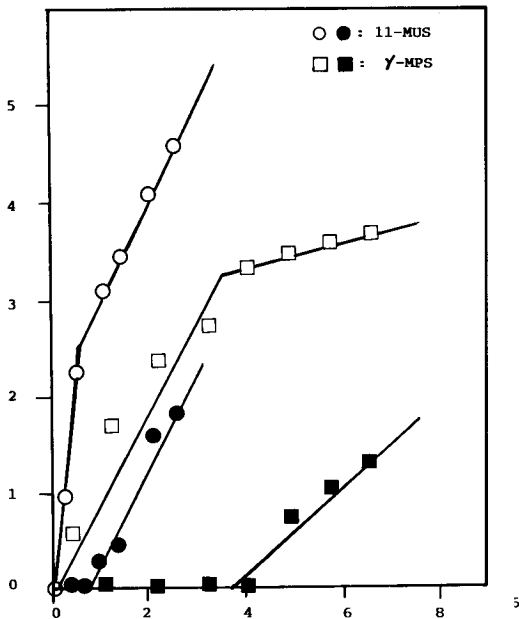


Fig. 7. Adsorption isotherm of the long chain silane (11-MUS) and the short chain silane ( $\gamma$ -MPS).  
 Integrated intensity/mg  
 Solution concentration(m mol%)  
 H-Bonding CD Free CD  
 ○ : 11-MUS □ :  $\gamma$ -MPS

Fig. 7은 서로 다른 분자 크기를 가지는 메타아크릴레이트 실란이 실리카 표면에 흡착시 실란 농도에 따른 등온 흡착의 효과를 나타내고 있다. 실란내 탄화수소체인의 길이가 증가함에 따라 실란 분자의 유연성이 증가하게 된다. 다층구조가 형성된 경우, 실란 분자의 수소결합된 카르보닐기의 증가율이 감소되는 것은 분자간 수소결합된 카르보닐기가 증가하기 때문이다. 초기에는 수소결합을 형성한 카르보닐기가 나타나다가, 단층 구조 형성이 완결되는 점에서 free carbonyl 기가 나타나기 시작한다. 실란 농도가 점차 증가함에 따라 실란 분자간의 상호 작용에 의해 흡착된 분자들은 조밀하게 실리카 표면에 흡착되게 된다. 카르보닐기의 증가율의 변화는 주로 수용액의 pH, 실란 분자의 크기 및 극성도(polarity), 실란 농도 그리고 축합반응의 정도에 의존한다.

Table 1은 실리카 표면을 실란분자로 단층구조를 형성시 필요한 실란분자의 양을 IR의 integrated inte-

Table 1. Integrated Intensity of Theoretical & Experimental Monomolecular Coverage.

Silane	Theoretical	Experimental
$\gamma$ - MPS	3.19	3.19
4 - MBS	2.93	2.94
5 - MPS	2.71	2.81
11 - MUS	1.85	2.60

nsity로 나타낸 것이다. 실란 분자의 크기는 실리카 표면에서 상호 작용하는 분자의 공간 투사법(space filling projection)으로 부터 계산할 수 있으며,  $\gamma$ -MPS의 분자에 비해 11-MUS 분자의 크기는 77% 정도 증가한다. 이에 반해 실험에 의한 자료에 의하면, 메틸렌 스페이서기의 길이가 점진적으로 증가함에 따라 실리카 표면에 실제 차지하는 실란 분자의 표면적은 감소한다. 분자 크기가 큰 실란분자의 실제 흡착 표면적 감소 현상으로 부터, 긴 스페이서기를 가진 실란분자는 실리카 표면에 활처럼 흰 상태로 흡착되어짐을 유추할 수 있다. 이와같은 현상을 구체적으로 해석하기 위해 다음과 같은 실험을 행하였다. 실리카 표면에 흡착된 실란의 농도를 변화시키면서 스티렌 단량체와 중합을 행하였다. 이때 사용된 개시제는 benzoyl peroxide 이며, 중합 온도는 70 °C에서 행하였다.

Fig. 8은 미처리된 실리카와 스티렌 단량체와의 중합반응 후의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸다. 3100~3000cm<sup>-1</sup>의 영역에 스티렌 단량체의 C-H stretching mode가 나타나 있으며, 1700cm<sup>-1</sup> 위치에 카르보닐기가 보이며, 1640cm<sup>-1</sup> 영역에 비닐기의 이중결합이 보이고 있다. 중합후 메타아크릴레이트 실란 분자에 존재하는 비닐기의 잔존량을 계산하여, 스티렌 단량체와의 반응정도를 Table 2에 나타내었다. 분자 크기가 작은  $\gamma$ -MPS의 경우, 실리카 표면위의 흡착층 변화에 따라 스티렌 단량체와의 반응정도는 별다른 차이가 없이 일정하였다. 이에 반해 분자크기가 큰 11-MUS는 흡착층이 증가할수록 스티렌 단량체와의 반응 정도가 점진적으로 감소하고 있다.  $\gamma$ -MPS의 경우는 실리카 표면에 평행으로 흡착되는 반면, 11-MUS는 활처럼 흰 상태로 흡착되어, 평행 흡착과 비교해 볼 때 실리카 단위 표면적당 많은 양의 실란

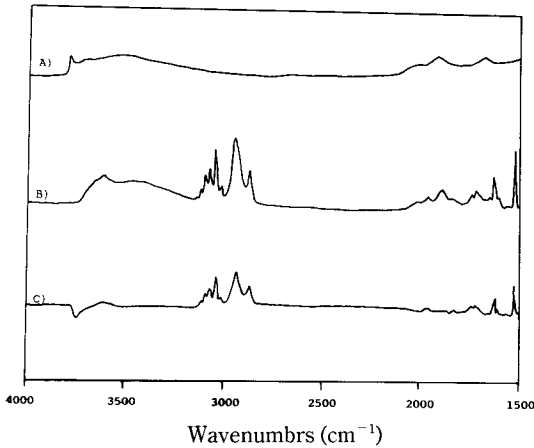


Fig. 8. FT-IR spectra of untreated fumed silica and modified silica with styrene.

- A) Untreated fumed silica
- B) Modified silica with styrene
- C) Difference spectrum (B-A)

Table 2. Residue of Vinyl Group after Radical Polymerization with Styrene Monomer.

No. of Silane Layer	Residue of vinyl group after polymerization		
	1/2 Layer	1 Layer	2 Layer
ρ - MPS	17.2% (82.8%)	18.3% (81.7%)	18.7% (81.3%)
11 - MUS	23.5% (76.5%)	27.5% (72.5%)	33.7% (66.3%)

( ): The fraction of reacted CH=CH<sub>2</sub> group after polymerization.

분자가 흡착되므로, 분자 상호간의 입체 장애(steric hindrance)에 의한 실란의 비닐기가 중합에 용이하게 첨가하지 못했기 때문이다.

Table 3은 유리비이드/불포화 폴리에스테르 복합재료의 기계적 물성을 나타내고 있다. control은 실리카 표면을 실란 카플링제로 처리하지 않은 시료를 의미한다. 실란 카플링제로 실리카 표면을 처리한 경우, 실란 분자의 크기가 증가함에 따라 굴곡강도는 향상되어진다. 이는 실리카 표면에 긴 스페이서기를 가진 실란 분자가 효과적으로 조밀하게 흡착된 것에 기인하기 때문이다. 또한 습윤 굴곡 강도의 증가는 분자의 길이가 증가함에 따라 실란 분자의 친수성이

Table 3. Mechanical Property of Glass Microbeads<sup>1)</sup> /Polyester<sup>2)</sup> composite.

R-spacer in Silane	Flexural Strength (MPa)		
	Dry	Wet	%Wet improvement
Control	82	41	—
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	107	94	229
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -	142	100	244
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -	121	98	239
-(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> -	141	104	254

(1) Potters 3000E E-glass microbeads

(2) Freeman Chem. Co. Stypol 40-2988

감소됨으로 내수성이 증진되기 때문으로 사료된다.

#### 4. 결 론

유리섬유/불포화 폴리에스테르 복합재료의 물성을 증진시키기 위해, 실리카표면을 합성한 메타아크릴레이트실란을 표면처리를 하였으며, 실리카 표면에 흡착된 실란 분자의 배향성을 FT-IR을 통해 분석하였다. 실란 수용액의 농도 및 실란 분자 크기가 실리카 표면에서의 실란의 흡착거동에 미치는 영향을 고찰하였으며, 유리섬유/불포화 폴리에스테르 복합재료의 기계적 물성을 측정하여 이들 사이의 상관관계를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 실리카 표면에서의 실란 분자는 저농도시 실리카 표면과 수소 결합된 카르보닐기가 존재한다.
2. 고농도시는 실란 분자간 수소결합된 카르보닐기와 free C=O의 두 형태가 존재한다.
3. 실란 분자의 크기가 증가함에 따라, 실란카플링제는 실리카 표면에 활처럼 흰 상태로 흡착되어 진다.
4. 분자길이가 긴 실란으로 처리한 경우, 유리섬유/불포화 폴리에스테르 복합재료의 기계적 물성이 분자길이가 짧은 실란보다 우수하였다.

#### 참 고 문 헌

1. R. Wong, in "Fundamental Aspects for Fiber Reinforced Plastic Composites", R. T. Schwartz and H. S. Schwartz, Ed., Interscience, New York, p. 237(1968).
2. P. W. Erickson, *J. Adhesion*, 2, 131(1970).

3. E. P. Plueddemann, *J. Adhesion*, **2**, 184(1970).
4. E. P. Plueddemann, "Interfaces in Polymer Matrix Composites", in *Composite Materials*, Ed., Academic, New York(1974).
5. R. L. Kass and J. L. Kardos, *Polym. Eng. Sci.* **11**, 11(1971).
6. R. C. Hooper, *11th Ann. Techn. Conf. Reinforced Plastics Div. SPI*, Section 8-B(1956).
7. P. W. Erickson, A. A. Volpe and E. R. Cooper, *Proc. 19th Ann. Tech. Conf. Reinforced Plastics Div.*, SPI, Section 21-A(1964).
8. D. H. Droste, and A. T. DiBenedetto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 2149(1969).
9. J. P. Outwater, *Proc. 11th Ann. Techn. Conf. Reinforced Plastics Div.*, SPI, Section 9-B(1956).
10. E. P. Plueddemann, H. A. Clark, L. E. Nelson, and K. R. Hoffman, *Mod. Plast.*, **40**, 133(1963).
11. E. P. Plueddemann, H. A. Clark, L. E. Nelson and K. R. Hoffmann, *Mod. Plast.*, **39**, 135(1962).
12. E. P. Plueddemann and P. G. Pape, *Mod. Plast.*, **62**, 78(1985).
13. H. Ishida, and J. D. Miller, *Proc. 39th Ann. Tech. Conf., Reinforced Plastics/Composite Inst.*, SPI, Section 12-E(1984).
14. E. P. Plueddemann, P. G. Pape, *Proc. 40th Ann. Tech. Conf. Reinforced Plastics/Composites Inst.*, SPI, Section 17-F(1985).
15. H. Ishida, and J. L. Koenig, *Colloid Interface Sci.*, **64**, 565(1978).
16. Dow Corning Corporation, *Silane Coupling Agents*, Technical Brochure(1981).
17. H. Ishida, S. Naviroj, and J. L. Koenig, in "Physicochemical Aspects of Polymer Surfaces", Vol. 1, K. L. Mittal, Ed. Plenum, New York, p. 91(1983).
18. W. K. Lwen, E. C. Broge, *J. Phys. Chem.* **65**, 16 (1966).
19. D. W. Sindorf, and G. E. Maciel, *Phys. Chem.* **86**, 5208(1982).
20. B. D. Favis, L. P. Blanchard, J. Leonard and R. E. Prud'homme, *J. Appl. Polym. Sci.* **28**, 1236 (1983).
21. B. D. Favis, L. P. Blanchard, *Polymer Composites*, **5**, 11(1984).
22. J. D. Miller and H. Ishida, *Surface Sci.*, **148**, 601 (1984).
23. Jap. Patent 104, 890 56(1981).
24. R. Potenzzone, Jr. Cavicchi, E. Weintraub, H. J. R. and A. J. Hopfinger, *Compos. Chem.*, **1**, 187 (1977).
25. R. Perlstei, *Chemlab Users Guide*(1982). Available through Molecular Design Ltd., 1122B Street, Hayward, CA 94541 USA.