유리 섬유/폴리프로필렌 복합재료의 계면 형태구조

남주영 · 박수현 · 이광희† · 김준경*
인하대학교 고분자공학과, 기능성신소재연구센타
*한국과학기술연구원 재료연구부, 고분자하이브리드연구센타
(2002년 12월 17일 접수, 2003년 5월 20일 채택)

Interfacial Morphology of Glass Fiber/Polypropylene Composite

Joo Young Nam, Su Hyun Park, Kwang Hee Lee†, and Jun Kyung Kim*
Center for Advanced Functional Polymers,
Department of Polymer Science and Engineering, Inha University,
#253 Yonghyun-dong, Nam-gu, Inchon 402-751, Korea
**Polymer Hybrid Research Center, Materials Science and Technology Division, KIST,*
P.O.BOX 131, Cheong yang, Seoul 130-650, Korea
†*e-mail : polylee@inha.ac.kr*
(Received December 17, 2002;accepted May 20, 2003)

초록 : 유리 섬유와 고분자로 구성된 복합재료에서는 이종재료 간의 계면 상호작용과 접착력이 재료의 성능과 기능에 큰 영향을 미친다. 따라서 표면처리에 의한 섬유개질 및 계면층 제어는 우수한 복합재료를 제조하는데 있어 매우 중요하다. 본 연구에서는 복합재료 계면에서의 물리화학적 현상을 개선하기 위해 실란 커플링제를 이용한 유리 섬유의 형태구조 표면처리방법을 조사하였다. 또한 표면처리조건 (사이징 재료, 농도 등)에 따른 계면 특성과 이와 연관된 미세구조 분석을 통하여 유리 섬유/폴리프로필렌 복합재료의 계면 설계기법을 제시하였다.

ABSTRACT : It is well known that the interaction and adhesion between the glass fiber (GF) and polymer matrix has a significant effect in determining the properties of fiber-reinforced materials. Therefore, it is one of important considerations to modify the surface of glass fiber with an appropriate sizing. We investigated the treatment method of glass fiber with coupling agent to improve the interaction of the interfacial region. The correlation between interfacial property and interphase microstructure was also examined in an attempt to realize a proper morphology at the glass fiber surfaces.

Keywords : *transcrystalline, silane coupling agent, sizing, PP/MA-g-PP blend.*

1. 서론

유리 섬유와 고분자로 구성된 복합재료에서는 이종재료 간의 계면 상호작용과 접착력이 재료의 성능과 기능에 큰 영향을 미친다.[1-5] 이러한 계면의 중요성 때문에 계면 결합력을 향상하기 위한 여러 종류의 강화제 표면처리 방법이 제시되었다.[6-8] 그 중 실란 커플링제에 대한 연구가 가장 활발한데, 실란 커플링제는 다음과 같은 메카니즘으로 복합재료의 계면 결합력을 향상시키는 것으로 알려져 있다. 첫째로는 매트릭스와 강화제 사이에서 화학적 결합을 유도하여, 복합재료에 가해지는 응력을 강화제로 효과적으로 전달하는 역할을 하며, 둘째로는 interphase 영역에서 실란 분자들과 매트릭스 분자들 간의 상호확산을 통하여 interpenetrating polymer network (IPN) 구조를 형성함으로써 계면 결합력을 증가시킨다. 또한 매트릭스와 섬유 간의 적심 (wetting)을 도모하여 계면 결합력을 향상시킨다.[9-13] 한편, 결정성 고분자를 매트릭스 수지로 사용할 경우에는 강화제의 기핵 작용에 의한 계면 형태구조의 변화가 복합재료의 물성에 영향을 미친다. 고분자 결정화 과정은 기핵 과정과 성장 과정으로 구성되며, 기핵 과정에는 두 가지 유형이 있다. 첫째는 불균일 기핵 (heterogeneous nucleation)으로서 불순물이나 강화제 같은 외적인 것이 결정 성장의 씨앗 (embryo) 역할을 하는 것이며, 둘째는 산발적 또는 균일 기핵 (homo-

geneous nucleation)이라 흔히 부르는 것으로 핵이 자발적으로 생겨나서 결정이 성장하는 방식이다. 대부분의 고분자 계는 불균일 기핵을 통하여 결정화가 일어난다. 불균일 기핵의 특징은 고분자와 젖음성이 양호하고 고분자의 융점 이하에서는 녹지 않는 물질이 핵 형성에 수반되는 자유에너지를 낮춤으로써 균일 기핵에 앞서 결정 성장점을 제공하는 것이다. 탄소섬유나 유리 섬유와 같은 섬유형 강화제의 경우에는 그 표면이 불균일 기핵에 의한 결정 성장점 제공 능력, 다시 말해 기핵 효과 수준에 따라 섬유 주위에 transcrystalline이라 일컫는 관상 모양 결정구조가 발현된다. 이러한 transcrystalline 구조 형성은 강화재와 매트릭스 간의 계면 전단 강도와 밀접한 관계가 있다. 결정성 고분자를 용융 상태에서 냉각할 경우, 결정부분의 체적수축은 비결정 부분보다 크다. 따라서 섬유-매트릭스 계면에 잘 발달된 transcrystalline이 형성될 경우에는 섬유에 큰 수축력이 가해진다. 복합재료의 계면 전단 강도는 섬유와 매트릭스 수지의 물리화학적 결합과 마찰력에 함수인데, transcrystalline의 형성은 수축력과 마찰계수의 곱으로 표현되는 마찰력의 크기를 변화시킨다. 즉 transcrystalline의 형성 여부나 발달 수준에 따른 수축력의 변화는 마찰력의 차이를 가져오고, 이는 곧 계면 전단 강도에 영향을 주게 되는 것이다. 일반적으로 transcrystalline 형성에 따른 수축력 증가와 이와 수반된 마찰력 증대는 계면 전단 강도를 향상시키는 결과를 가져온다.[14-18]

본 연구에서는 고분자 복합재료 계면에서의 물리화학적 현상을 개선하기 위해 실란 커플링제를 이용한 표면처리방법을 조사하였으며, 매트릭스 수지에 반응성 공중합체를 도입하여 매트릭스 수지와 실란 커플링제 간의 1차 결합을 통한 계면 접착력 향상을 시도하였다. 또한 표면처리방법, 처리조건 및 매트릭스 개질에 따른 계면 특성과 이와 연관된 미세구조 분석하여 유리 섬유/폴리프로필렌 복합재료의 계면설계기법을 제시하고자 하였다.

2. 실험

재료. Owens Corning사로부터 실란계 사이징 (sizing) 처리가 되어 있는 열가소성 복합재료용 유리 섬유를 제공받았다. 매트릭스 수지로서는 분자량이 다른 두 종류의 폴리프로필렌 (PP)을 호남석유화학 (PP186, MI=60)과 대림화학 (PP189v, MI=600)에서 제공받았다. 매트릭스 수지의 개질을 위해서는 무수말레익산 (MA) 함량이 각각 1.0 wt% (Eastman Co., Epolene)와 0.65 wt% (호남석유화학, CM1120)인 두 종류의 MA-*g*-PP 공중합체를 사용하였다.

디사이징 (Desizing). 상품으로 제공되는 유리 섬유는 일반적으로 섬유 마찰 특성이나 계면 접착력 향상을 위하여 방사 후 유기물질로 사이징하는 후처리 공정을 거친다. 본 연구에서는 FT-IR을 이용하여 상품화된 유리 섬유의 사이징 물질을 분석하였다. 사이징 물질이 제거된 순수 유리 섬유를 얻기 위하여서는 500 ℃에서 2시간 동안 burning 처리하였다.

사이징 (Sizing). Dow Corning사에서 구입한 octyltriethoxysilane과 3-aminopropyltriethoxy silane을 계면 결합력 향상을 위한 실란 커플링제를 선정하였다. 선정 기준은 다음과 같다. 첫째, PP는 분자쇄 내에 반응성 관능기를 가지고 있지 않기 때문에 실란 커플링제와 직접적으로 화학결합을 하기는 어렵다. 따라서 보다 효과적으로 물리적 결합을 유도하기 위해서는 PP와 이차결합, 특히 van der Waals 상호인력이 큰 실란 커플링제를 유리 섬유에 도입해야 한다. 강한 van der Waals 상호인력을 기대할 수 있는 실란 커플링제로는 소수성에서 PP와 유사성이 있어야 할 것으로 판단되기 때문에 구입할 수 있는 시약 중 메틸기가 가장 긴 octyltriethoxysilane을 선정하였다. 둘째, PP에 MA-*g*-PP를 혼합하여 관능기를 매트릭스에 도입할 경우에는 MA와 반응성이 있는 실란 커플링제의 선정이 필요하다. 본 연구에서는 MA와 반응성이 있으면서도 가장 폭 넓게 사용되고 있는 3-aminopropyltriethoxysilane을 표면처리제로 사용하였다. 실란 커플링제는 아세트산을 이용하여 pH를 3.5로 맞춘 부탄올/증류수 공용매 (무게비 95 : 5)에서 1시간 동안 가수분해시킨 후 표면처리에 사용하였다. 실란 처리 농도는 0.2 wt%에서 0.8 wt%까지 변화시켰다.

Mixing. BAU-tech 사의 BA-19 *co*-rotating 이축 압출기를 이용하여 조성이 다른 PP/MA-*g*-PP 블렌드를 제조하였다. 압출기 온도는 230 ℃, 스크루 rpm은 150, 평균체류시간은 약 1분 정도였다.

등온결정화. 매트릭스와 유리 섬유 사이의 계면 결정구조를 광학현미경 (OM)으로 관찰하였다. 단섬유를 220 ℃에서 용융된 PP 수지에 함침시킨 후, 두 커버 글래스 사이에서 압착하여 약 20 μm 두께의 필름을 만들었다. 압착 시료는 열 및 응력 이력을 제거하기 위해 용융 상태에서 5분간 유지시킨 후, 135 ℃에서 30분 동안 등온결정화하였다.

3. 결과 및 토론

Figure 1은 상품화된 유리 섬유의 표면 topology를 관찰한 OM사진이다. 제공받은 유리 섬유는 사이징에 의

해 표면 거칠음이 나타났다. 그러나 500 ℃에서 2시간 동안 burning 처리한 시료는 사이징 물질이 제거되어 매끄러운 표면을 보여주었다.

Figure 2는 FT-IR ATR법으로 유리 섬유 표면을 분석하여 얻은 IR 스펙트럼이다. 사이징한 시료에서는 hydroxy group에 해당하는 흡수피이크가 3600-3700 cm^{-1}, amino group에 해당하는 흡수피이크가 3400-3530 cm^{-1}, methoxy group에 해당하는 흡수피이크가 2815-2835cm^{-1}에서 나타나는 반면에, 디사이징한 시료에서는 특성피이크가 보이지 않는다. 이러한 결과는 사이징 물질이 amino기를 함유한 실란계임을 시사하는 것이다.

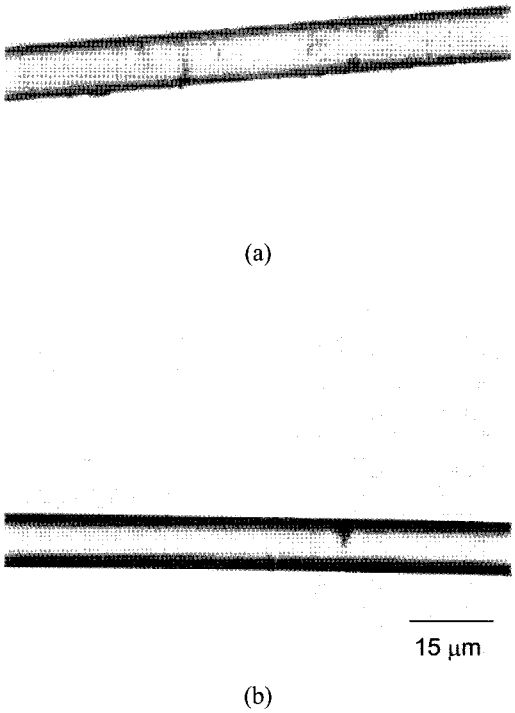

Figure 1. Optical micrographs of glass fiber. (a) the sized and (b) the desized.

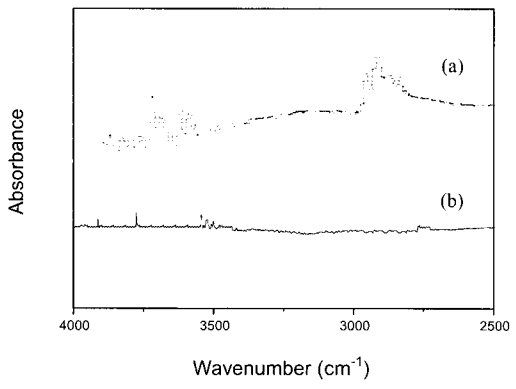

Figure 2. FTIR-ATR spectra of glass fiber. (a) the sized and (b) the desized.

Figure 3은 사이징과 디사이징된 단섬유 복합계의 결정구조를 OM으로 관찰한 사진이다. 사이징한 섬유에서는 일반적인 구정과 함께 섬유 표면에서 수직으로 성장한 trnascrystal이 혼재하는 것을 볼 수 있다. 특히, 저분자량 PP의 경우에서 보다 잘 발달된 transcrystalline 구조를 볼 수 있는데, 이는 PP 분자량이 섬유 표면의 기핵 밀도와 직접적인 관계가 있음을 시사한다. 기핵 밀도란 일반적으로 단위 체적 당 구정 수로 정의할 수 있으나, 2-D로 제한된 공간 하에서는 단위 면적 당 구정 수로 나타낼 수 있다. 또한 2-D로 제한된 공간에서 특정 섬유 표면을 시점으로 결정이 성장하는 transcrystallization의 경우에는 섬유의 기핵 작용을 평가하는 인자로서의 기핵 밀도를 섬유 단위 길이 당 섬유 표면을 시점으로 성장한 결정의 수로 정의할 수 있다. 저분자량 PP에서 잘 발달된 transcrystalline 구조가 보이는 한가지 이유는 용융 상태에서 사슬 유동성이 좋은 저분자량 PP가 섬유표면에 상대적으로 보다 잘 적셔 섬유의 기핵 효과를 효과적으로 증가시켰기 때문으로 생각된다. 분자량에 따른 결정화 속도 차이 역시 transcrystal이 저분자량 PP에서 잘 발달하게 된 원인 중 하나이다. 디사이징한 섬유 복합계에서는 PP 분자량에 관계없이 transcrystal이 생성되지 않았다. 이는 유리 섬유의 표면처리가 복합재료 계면에서의 기핵 작용에 매우 중요한 역할을 한다는 것을 의미한다.

본 연구에서는 두 종류의 실란 커플링제로 처리한 유리 섬유와 저분자량 PP(MI=600)로 구성된 복합계를 통하여 표면처리에 따른 기핵 효과를 살펴보았다. Figure 4는 디사이징한 유리 섬유를 실란 커플링제 농도가 0.2 wt%인 수용액으로 젖음 처리한 시료의 표면 topology를 조사한 OM 사진이다. Octyltriethoxysilane으로 처리한 경우에는 표면 거칠음이 나타났으나, 3-aminopropyltriethoxysilane으로 처리한 경우에는 사이징 여부를 OM 상에서 관찰할 수 없었다. 사이징한 섬유의 표면을 FT-IR로 분석한 결과 (Figure 5)를 디사이징한 시료의 표면분석 결과 (Figure 2 (b))와 비교하여 보면, 두 실란 커플링제 모두 섬유 표면에 잘 도입되었다는 것을 알 수 있다. 3-Aminopropyltriethoxysilane으로 처리한 시료에서는 3400 cm^{-1} 근처에 broad한 피이크가 나타나는데, 이는 Si-OH기와 NH_2기의 특성피이크가 중첩되었기 때문이다.

Figure 6은 실란 커플링제 처리 농도에 따른 표면 to-

pology 변화를 SEM으로 관찰한 것이다. 농도 증가에 따라 흡착이 보다 균일하게 일어나 섬유 표면이 매끄러워지나, octyltriethoxysilane의 경우에는 표면 거칠음이 다소 남아있었다.

Figure 7은 실란 커플링제 처리 농도에 따른 단섬유 복합계의 계면 형태를 비교한 OM 사진이다. 실란 커플링제 종류와 관계없이 사이징한 섬유 모두에서 trans-crystal이 생성되었는데, octyltriethoxysilane으로 처리한 섬유에서 좀 더 높은 기핵 밀도가 나타났다. 이는 octyltriethoxysilane의 octyl기와 PP 분자 상호 간의 친화성이

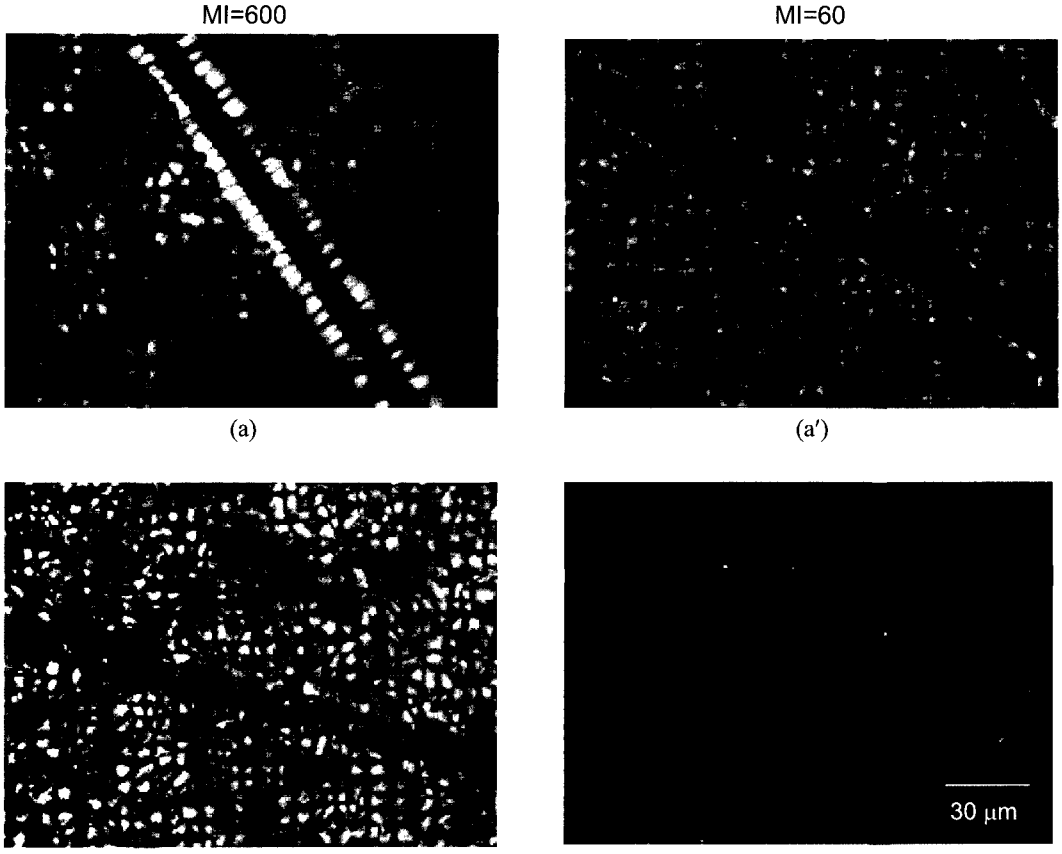

Figure 3. Polarized optical micrographs indicating the crystallization of PP on glass fiber. (a), (a') sized glass fibers and (b), (b') desized glass fibers.

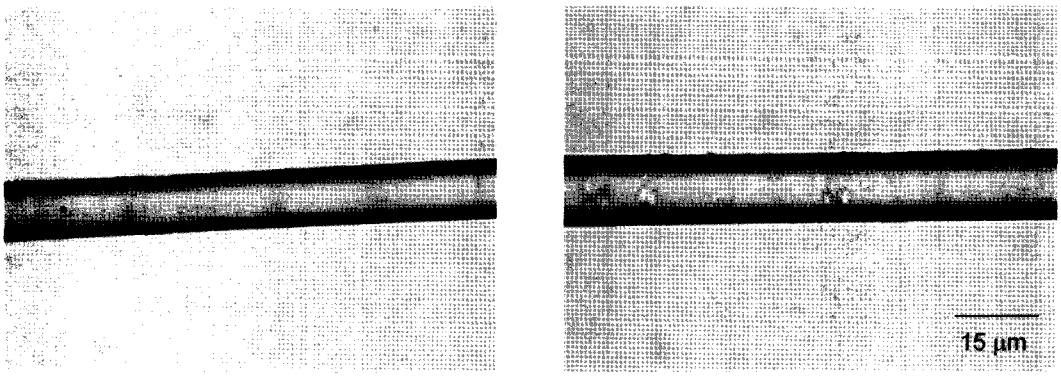

Figure 4. Optical micrographs of glass fiber treated with silane coupling agents. (a) octyltriethoxysilane and (b) 3-aminopropyltriethoxysilane.

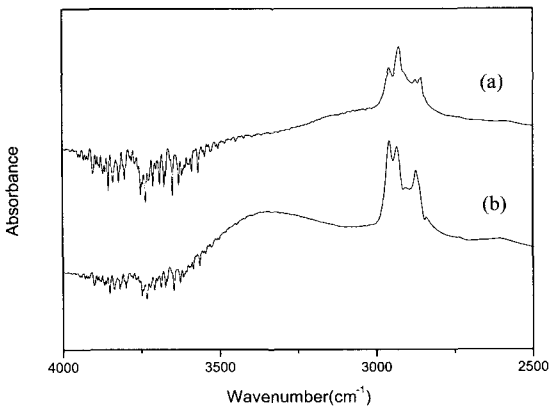

Figure 5. FTIR-ATR spectra of glass fibers treated with silane coupling agents. (a) octyltriethoxysilane and (b) 3-aminopropyltriethoxysilane.

양호하여 분자사슬들이 서로 잘 확산된 얽힘 구조를 이룸으로써 결합력 증가와 함께 계면에서의 기핵 작용을 촉진시킨 것으로 생각된다. 한편, 처리 농도가 0.8 wt%로 높은 경우에는 예상과는 달리 기핵 밀도가 감소하였다. 농도 증가에 따라 섬유 표면이 고르게 코팅되는 Figure 6의 결과를 고려해 볼 때, 기핵 밀도의 감소 원인을 다음과 같이 생각해 볼 수 있다. 유리 섬유 표면에 도입된 실란 커플링제의 화학구조는 미시적 관점에서 interface 층, 폴리실록산 (polysiloxane) 층 및 oligomeric siloxane 층으로 이루어진 다층구조이다. 유리 섬유와 직접 공유결합한 interface 층은 분자 수준의 두께를 가지는데 반하여, 축중합에 의한 폴리실록산 층과 수소결합과 같은 2차 결합에 의해 느슨하게 패킹된 oligomeric siloxane 층은 일정 이상의 두께를 가진다. 특히 실란 처리 농도가 높은

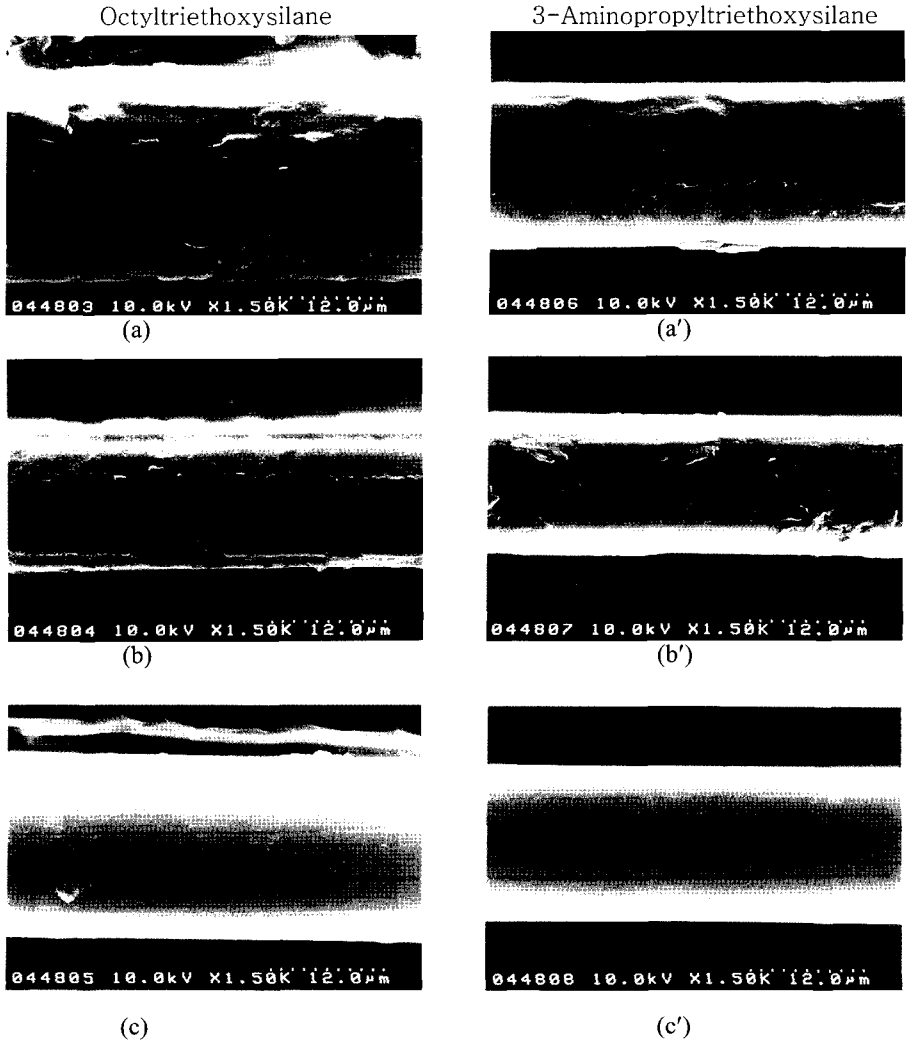

Figure 6. SEM images of glass fibers treated with silane coupling agents. Concentration of silane coupling agent. (a), (a') 0.2 wt%, (b), (b') 0.5 wt%, and (c), (c') 0.8 wt%.

경우에는 물리적 흡착 층인 oligomeric siloxane 층의 두께가 증가하여 약한 표면 층이 나타난다. 앞서 설명한 섬유의 기핵 효과는 섬유 표면의 자유에너지 변화, 보다 정확하게 말한다면 섬유의 표면 자유에너지와 고분자 결정의 표면 자유에너지 간의 차이에 밀접한 관계가 있으며, 그 차이가 작을수록 섬유의 기핵 능력은 향상된다. 따라서 실란 처리 농도가 특정 수준을 넘을 경우에는 물리적 흡착 층의 두께가 크게 증가하여 섬유 표면에 연질의 약한 층이 형성되고, 그 결과 섬유의 표면 에너지와 결정의 표면 에너지 간의 차이가 증가함으로써 섬유의 기핵 능력이 감소된 것으로 판단된다.

강화재와 매트릭스 간의 적절한 접착력이나 계면구조는 섬유 표면처리 뿐만 아니라 매트릭스 수지의 개질을 통하여서도 구현될 수 있다. 본 연구에서는 MA 함량이 다른 두 종류의 MA-*g*-PP 공중합체를 분자량이 다른 두 종류의 PP와 혼합하여 매트릭스 수지의 개질을 시도 하였다. Table 1에 나타낸 바와 같이 블렌드 시료 전체의 MA 함량은 0.03 wt%와 0.1 wt%로 하였다. Figure 8은 단섬유를 PP/MA-*g*-PP 블렌드에 함침하여 결정화시킨 OM 사진이다. 분자량이 높은 PP 시료는 전반적으로 transcrystal

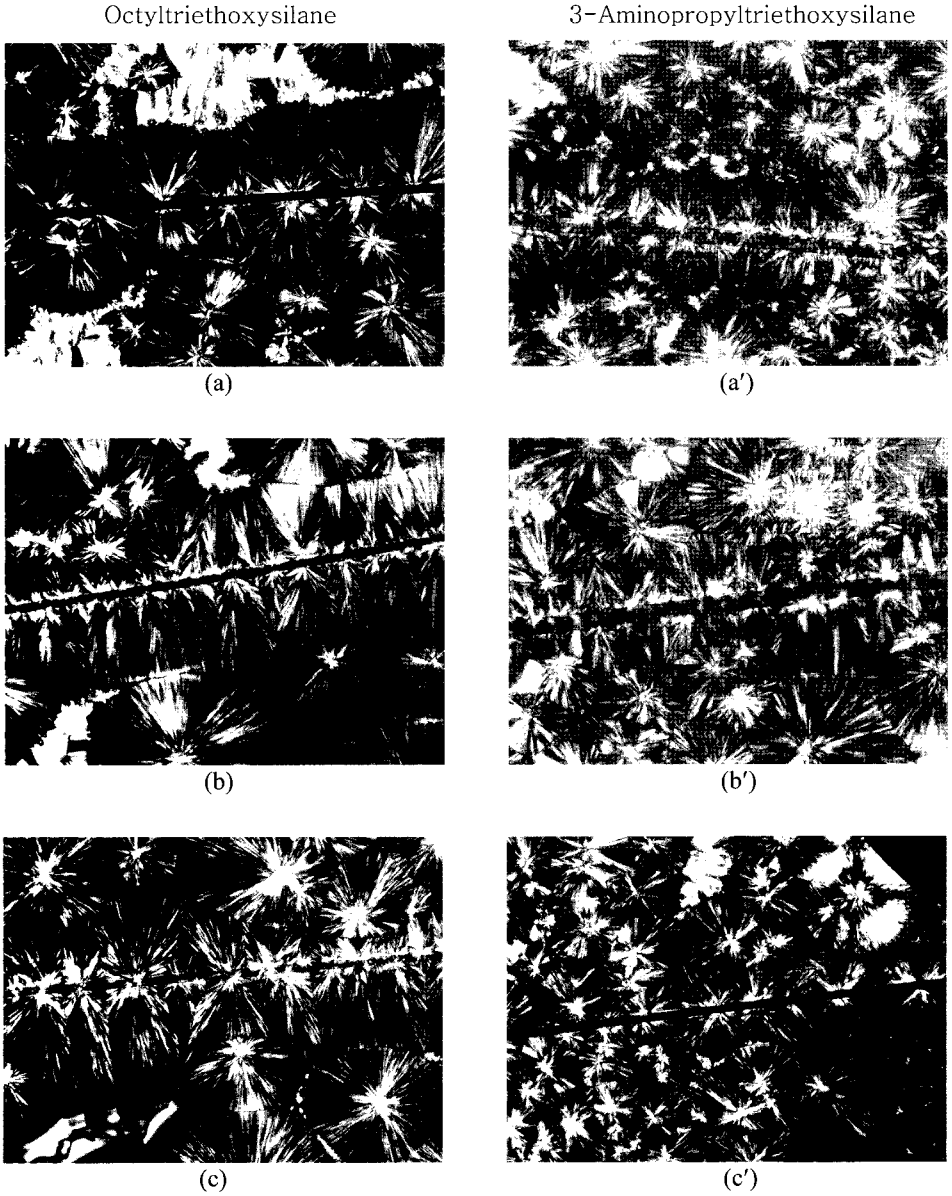

Figure 7. Polarized optical micrographs indicating the crystallization of PP on glass fibers treated with silane coulping agents. Concentration of silane coupling agent. (a), (a') 0.2 wt% and (b), (b') 0.5 wt%, and (c), (c') 0.8 wt%.

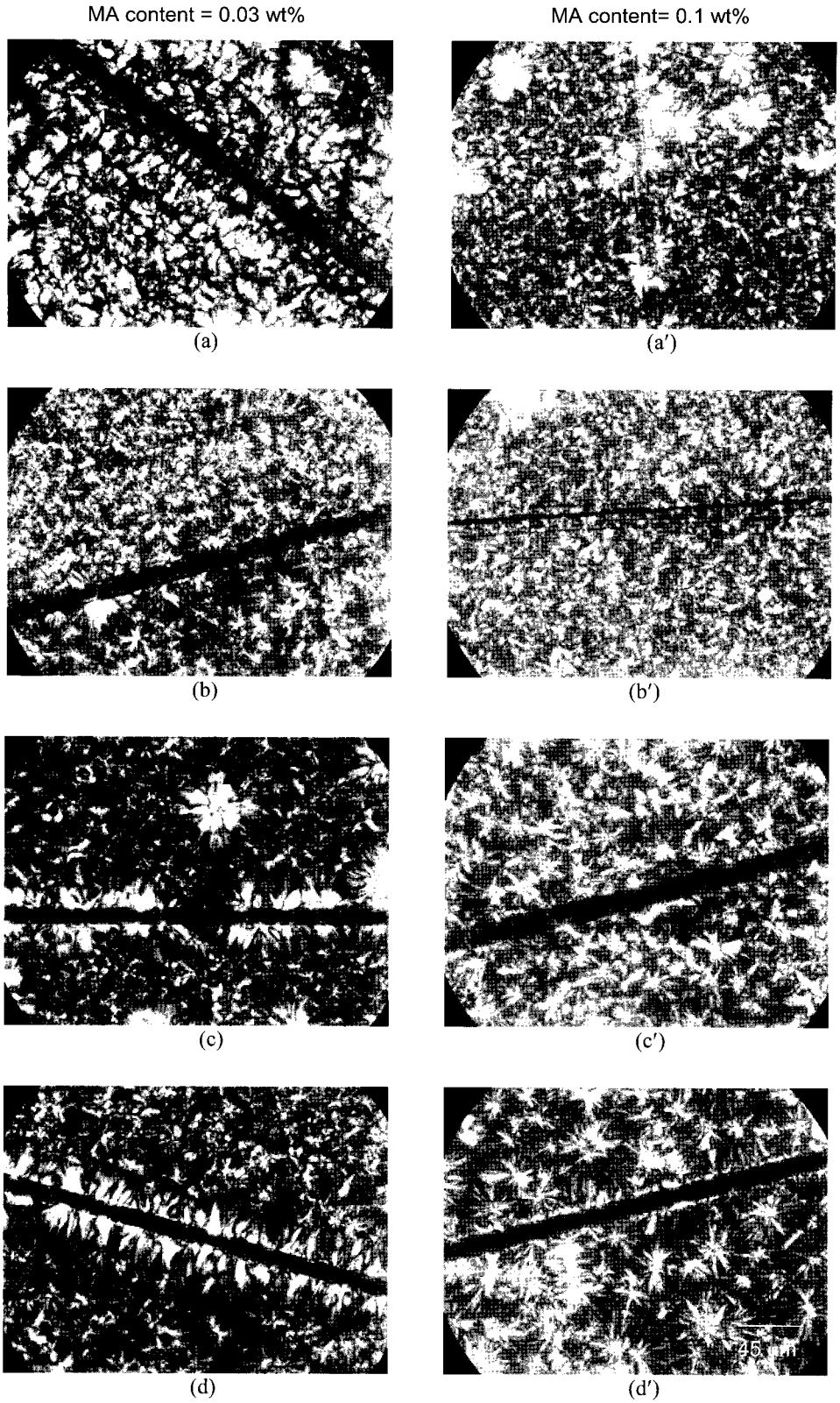

Figure 8. Polarized optical micrographs indicating the crystallization of modified PP on glass fibers treated with octyltriethoxysilane. (a), (a') PP186/CM1120, (b), (b') PP186/Epolene, (c), (c') PP189v/CM1120, and (d), (d') PP189v/Epolene.

Table 1. Composition for Various Blends

PP	MA-*g*-PP	MA Content	
		0.1 wt%	0.03 wt%
PP186 (MI=60)	CM1120 (MA 0.65 wt%)	18.2 phr	4.8 phr
	Epolene (MA 1.0 wt%)	10.1 phr	3.1 phr
PP189v (MI=600)	CM1120 (MA 0.65 wt%)	18.2 phr	4.8 phr
	Epolene (MA 1.0 wt%)	10.1 phr	3.1 phr

생성이 미미하였으나, 저분자량 PP의 경우에는 transcrystal이 잘 형성되었다. 특히 MA 함량이 0.03 wt%인 경우에 transcrystal의 발달이 현저하였다. 한편, MA 함량이 0.1 wt%인 경우에서는 MA 함량이 높은 공중합체를 혼합할 때가 기핵 밀도가 높았다. 따라서 transcrystal의 생성을 촉진하기 위해서는 혼합 시료의 전체적인 MA 함량뿐만 아니라 혼합하는 공중합체 자체의 MA 함량도 고려해야 할 것으로 생각된다.

4. 결론

유리 섬유/폴리프로필렌 복합재료의 표면처리방법과 처리조건, 매트릭스 개질에 따른 계면 미세구조를 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 사이징된 섬유에서는 구정과 섬유표면에 수직으로 성장한 transcrystal이 혼재하는 반면에, 디사이징한 섬유에서는 transcrystal이 생성되지 않았다. 따라서 유리 섬유의 표면처리는 복합재료 계면에서의 기핵 작용에 중요한 역할을 한다는 것을 알 수 있었다.

2) Octyltriethoxysilane의 octyl기와 PP 분자 간에는 상호확산이 효과적으로 이루어짐으로써 높은 기핵 밀도를 보여주었다.

3) 실란 커플링제 처리 농도가 높을 경우에는 물리적 흡착층의 두께가 증가하여 계면층이 연화됨으로써 기핵효과가 감소하였다.

4) Transcrystal의 생성은 매트릭스 수지를 MA-*g*-PP와 혼합하여서도 촉진시킬 수 있었는데, 이 때에는 블렌드 시료의 전체적인 MA 함량 뿐만 아니라 혼합하는 공중합체 자체의 MA 함량도 고려해야 한다.

감사의 글 : 본 연구는 차세대소재성형기술개발사업(21세기 프론티어 연구개발 사업)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. D. J. Vaughan, R. C. Peek, and M. H. Creech, Ann. Conf. Reinforced Plastics/Composites Institute, SPI, Inc., January 16-19, 1984.
2. A. Takahara, T. Magome, and T. Kajiyama, *J. Polym. Sci., Part B*, **32**, 839 (1994).
3. M. J. Folkes and W. K. Wong, *Polymer*, **28**, 1309 (1987).
4. C. Y. Yue and M. Y. Quek, *J. Mater. Sci.*, **29**, 2487 (1994).
5. M. R. Piggott, *Carbon*, **27**, 657 (1989).
6. C. D. Han, C. Sandford, and H. J. Yoo, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 849 (1987).
7. H. Ishida and J. D. Miller, 38th Ann. Conf. Reinforced Plastics/ Composites Institute, SPI, Inc., February 7-11, 1983.
8. H. Al-Moussawi, E. K. Drown, and L. T. Drazal, *Polym. Comp.*, **14**, 195 (1993).
9. H. Ishida and J. L. Koenig, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 128 (1978).
10. C. H. Chiang and J. L. Koenig, *J. Colloid Interface Sci.*, **83**, 361 (1981).
11. R. T. Graf, J. L. Koenig, and H. Ishida, *Anal. Chem.*, **56**, 773 (1984).
12. H. Ishida and K. Nakada, 42nd Ann. Conf. Reinforced Plastics/ Composites Institute, SPI, Inc., February 2-6, 1987.
13. E. P. Plueddemann and G. L. Stark, 35th Ann. Conf. Reinforced Plastics/Composites Institute, SPI, Inc., February, 1980
14. Y. C. Lee and R. S. Porter, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 663 (1986).
15. T. Bessell and J. B. Shortall, *J. Mater. Sci.*, **10**, 2035 (1975).
16. C. K. Moon, Y. S. Um, H. H. Cho, J. O. Lee, and T. W. Park, *Polymer (Korea)*, **14**, 630 (1990).
17. C. K. Moon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 73 (1994).
18. C. K. Moon and Y. S. Um, *Polymer(Korea)*, **15**, 289 (1991).