

유리섬유/Nylon 6 복합재료의 표면처리 최적조건과 계면결합력에 관한 연구

나성기, 박종신, 이상선*, 최수명**

서울대학교 천연섬유학과, * 제일모직 화성연구소, ** 효성T&C 중앙연구소

Studies on the Optimum Surface Treatment Conditions and the Interfacial Bond Strength of Glass fiber/Nylon 6 Composites

Seong Ki Na · Jong Shin Park · Sang Sun Woo* · Soo Myung Choi**

Department of Natural Fiber Science, Seoul National University

* Cheil Industries Inc. Chemicals Division

** Hyosung T&C, Central Research Institute

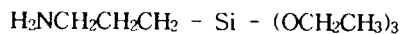
Abstract : 유리섬유/nylon 6 복합재료의 계면결합강도를 증가시키기 위하여 γ -APS(γ -Aminopropyltriethoxysilane)로 유리섬유의 표면을 처리 하였다. 이때 표면처리의 최적 조건을 찾기위해서 처리후 기기분석과 계면결합강도 측정 등을 하였다. 농도, pH, 처리시간, 온도를 변화시키면서 표면처리를 한 후 흡착량을 살펴본 결과 처리 농도에 의해서는 흡착량이 단조증가하였으며 처리시간에 따라서는 5분정도에서, 처리온도에 의해서는 30℃ 부근에서 최대 흡착량을 보였다. 또한 pH에 따른 흡착량은 silane의 고유 pH인 10.5부근에서 최대치를 나타냈다. FT-IR 분석에 의하면 NH_2 의 NH_3^+ bending mode가 1607cm^{-1} , 1575cm^{-1} 에서 나타났으며 SiOH의 SiO band는 960cm^{-1} 에서 나타났다. XPS를 통해서 N 1s와 Si 2p의 존재를 확인할 수 있었다. 표면처리된 유리섬유와 matrix인 nylon 6를 이용해 단섬유내장시편을 만들어 fragmentation test를 한 결과 계면결합강도는 약 5분의 처리시간과 1%(wt%)의 농도에서 최대값을 보였다.

1. 서론

열경화성 복합재료와 비교해서 열가소성 복합재료는 충격 강도, 파단 강도, 절단 신도가 높고 보관시간이 무한대이며 성형시간이 짧고, 사후 성형이 가능하여 사후 보수가 가능하고, 손질이 쉽고 외부 환경에 대한 저항성이 좋아서 차세대 복합재료로 부상하고 있다[1,7].

하지만 열가소성 복합재료의 보강섬유중 가장 저렴하며 매우 광범위하게 사용되는 glass fiber는 수지와의 계면결합력이 약하다는 문제가 있다. 이 문제점을 해결하기 위한 하나의 방편으로 표면처리가 있다.

glass fiber의 표면처리는 섬유와 matrix간의 계면결합력을 증가시키기 위한 목적으로 과거 수십년간 개발되어 왔다. 기본적인 개념은 coupling agent를 처리하여 glass fiber 표면과 수지를 화학적으로 결합시켜 보다 안정한 계면을 만드는 것이다[2,3]. 이러한 coupling agent에는 크게 silane 계와 titanate 계가 있고 각 계에는 매우 다양한 chemical들이 있어서 사용하고자 하는 복합재료에 따라서 적절한 coupling agent를 선택할 수 있다. 본 연구에서는 Nylon 6와 상용성이 좋은 silane계의 γ -APS(γ -aminopropyltriethoxysilane)를 사용하였다. 일반적으로 γ -APS는 다음과 같은 구조를 가지고 있다.



여기서 $(-\text{OCH}_2\text{CH}_3)$ group은 silanol group으로 가수분해되어서 glass fibre와 반응하는 부분이며 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ 는 matrix와 친화성을 나타내는 nonhydrolyzable material을 나타낸다.

γ -APS coupling agent의 작용 mechanism을 살펴보면 먼저 silane coupling agent의 alkoxy silanes이 silanetriols로 가수분해되고 그 다음에는 서서히 고분자 siloxanols로 반응이 일어나서

섬유표면에 있는 SiOH와 화학반응을 하여 흡착이 일어나게 된다[4,5].



이와같이 coupling agent의 작용기작은 비교적 잘 알려져 있지만 실제로 공정시의 처리조건등이 최종제품의 물성 특히 계면결합에 미치는 효과 등에 대한 연구 또한 이를 통한 최적조건등은 잘 알려지지 않고 있다. 이에 본 연구는 처리조건에 따른 흡착량과 계면결합강도의 변화를 살펴보고 처리시 최적조건을 제시하고자 하였다.

2. 실험 및 방법

2.1 재료

본 연구에서는 silane coupling agent로 Sigma사의 γ -APS(γ -aminopropyltriethoxysilane(A-3648))를 사용하였으며 유리섬유로 직경이 약 $12.5\mu\text{m}$ 이고 인장강도가 3.5GPa인 PPG社の E-Glass를 사용하였다. 열가소성수지로는 효성T&C社の Nylon 6 film을 이용하였다.

2.2 유리섬유의 표면처리 및 분석

표면처리에 앞서 우선 acetone으로 유리섬유를 세척하여 섬유 표면에 붙어있는 오염물질 및 유기물을 제거하였다. 표면처리용 γ -APS 수용액의 농도는 0.1%에서 4.0%(wt%)까지 달리하여 제조하였다. 또한 수용액의 pH는 2에서 12까지 달리하여 제조하였는데 이때 농도는 1%(wt%)로 고정하였다. 이렇게 만들어진 수용액에 유리섬유를 넣어 처리를 하였는데 이때 처리시간은 0분에서 100분까지, 처리온도는 15°C에서 90°C까지 달리하였다. 처리된 유리섬유를 90°C에서 90분 동안 진공 건조시켜서 무게증감을 측정하였다. 처리된 유리섬유를 잘게 잘라 KBr powder를 사용하여 pellet으로 만들어 Perkin-Elmer社の FT-IR(resolution= 4cm^{-1} ; spectral range= $4000\text{--}400\text{cm}^{-1}$)을 이용하여 관능기를 분석하였다. 또한 유리섬유 표면의 원소분석은 Canberra社の XPS(source = Mg K α ; resolution=0.7eV; instrument pressure= 10^{-9} Torr)로 하였는데 thermal effects를 줄이기 위해서 liquid nitrogen temperature에서 행하였고 exit angle은 45° 로 하였다. 유리섬유 filament를 약 1.5cm로 자른 후 섬유축을 sample holder의 회전축과 수직으로 배열하여 분석하였다.

2.3 유리섬유와 Nylon 6의 계면결합강도 분석

표면처리한 유리섬유의 처리효과를 알아보기 위하여 유리섬유(single fiber)와 polyamide film(nylon 6)을 사용하여 단섬유내장시편(single fiber embedded specimen)을 제조하였다. 먼저 press의 온도를 225°C까지 올린 후 PA film 두장사이에 유리섬유 한가닥을 직선으로 펴서 넣고 700kgf/cm²의 압력을 가하여 molder의 온도가 225°C에 이르렀을 때 온도를 차단하고 급냉을 시켰다. 이렇게 만들어진 sheet상으로부터 ASTM D1708[6] 규격에 의한 dog-bone 형태의 시편을 준비하였다. 이 시편을 Universal Testing Machine(Zwick社)에 걸고 5mm/min의 인장속도로 인장시키면 변형을 약 14%에서 fragment length가 평형치에 도달한다. 각 농도, 처리시간별로 이렇게 fragmented specimen을 만들어 fragment length를 재면 그 평균값으로부터 critical fragment length와 IFSS를 다음식에 의하여 구할 수 있었다[8].

$$\text{Critical Fragment Length, } l_c = \frac{4}{3} \bar{l}_f$$

$$\bar{l}_f = \text{유리섬유의 평균 fragment length}$$

$$\text{Interfacial Shear Strength (IFSS), } \tau_d = \frac{\sigma_{fu} r}{l_c}$$

$$\sigma_{fu} = \text{유리섬유의 tensile strength}$$

$$r = \text{유리섬유의 반지름}$$

3. 결과 및 고찰

3.1 처리인자에 의한 흡착량의 변화

silane coupling agent로 유리섬유의 표면을 처리할 때에 흡착량에 영향을 미치는 인자들은 coupling agent의 종류, silane coupling agent의 수용액 농도, 처리하는 시간, 수용액의 pH, 그리고 처리온도 등이 되는데 이들 인자들이 흡착량에 미치는 영향을 살펴보면 다음과 같다.

먼저 농도에 따라서는 silane 농도가 증가할수록 그와 비례하여 단조증가함으로 나타났다 (Figure 1). 이는 silane coupling agent를 수용액 상태에서 일정시간 가수분해시키면 ethoxy group이 silanol group으로 되며 이 silanol group이 유리섬유와 주로 반응하기 때문이다.

처리시간 인자에 의한 흡착량은 처리시간 5분까지는 급격하게 증가하고 그 이후에는 완만하게 증가함을 나타냈고(Figure 2) pH에 따라서는 γ -APS의 고유 pH인 약 10.5 부근에서 최대의 흡착량을 나타내고 이 고유 pH 전후에서는 이보다 낮은 흡착량을 보였다(Figure 3).

온도조건에 따른 유리섬유 표면의 silane 흡착량은 처음에는 증가하여 20~30°C 온도영역에서 최대값을 보이고 그 이상의 온도에서는 감소함을 나타냈다(Figure 4).

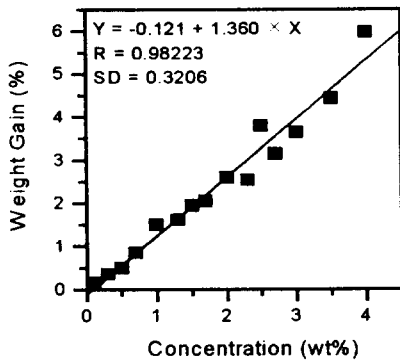


Figure 1. The weight gain of glass fiber as a function of concentration of silane coupling agent

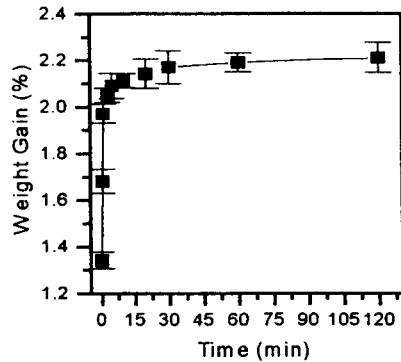


Figure 2. The weight gain of glass fiber treated by 1% concentration silane at room temperature as a function of time

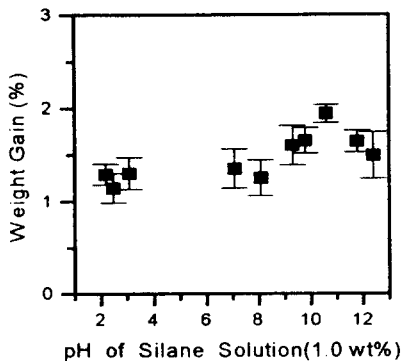


Figure 3. The weight gain of glass fiber as a function of pH of silane solution

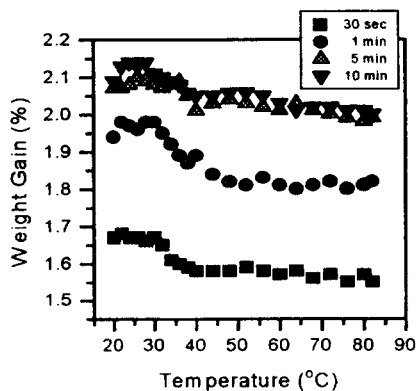


Figure 4. The weight gain of glass fiber as a function of temperature at 1% concentration

3.2 FT-IR과 X-ray Photoelectron Spectroscopy 분석

유리섬유에 silane coupling agent를 처리하여 FT-IR 분석을 살펴 본 결과 농도가 증가함에 따라서 1607, 1575, 1476 cm^{-1} 의 peak가 생기고 1032 cm^{-1} peak는 증가하였으며 960 cm^{-1} peak는 감소하였다(Figure 5). 1607, 1575 cm^{-1} peak는 NH_3^+ bending mode에 의한 것이고 Si-O-Si mode는 1032 cm^{-1} 에서, SiOH의 SiO stretching band는 960 cm^{-1} 에서 나타났다. 전혀 처리하지 않은 섬유 표면의 960 cm^{-1} peak는 SiOH에 의한 peak인데 농도가 증가할수록 silane과의 반응으로 인해 SiOH의 SiO stretching band의 양이 점점 감소하게 되고 반대로 NH_2 의 NH_3^+ bending peak는 증가함을 나타낸다. 그리고 섬유표면에서 condensation이 일어날수록 1032 cm^{-1} 의 Si-O-Si band도 조금씩 증가하게 되며 반응이 진행될수록 silane에 있는 propyl기가 나타나게 되어 1476 cm^{-1} 의 CH_2 stretching mode도 증가함으로 보여진다.

X-ray Photoelectron Spectroscopy 분석으로는 401eV에서 N 1s peak가 나타나고 Si 2p peak는 103eV에서 생기게 된다(Figure 6).

이로써 silane이 유리섬유 표면에 화학적으로 흡착 반응을 했다는 사실을 확인할 수 있었다.

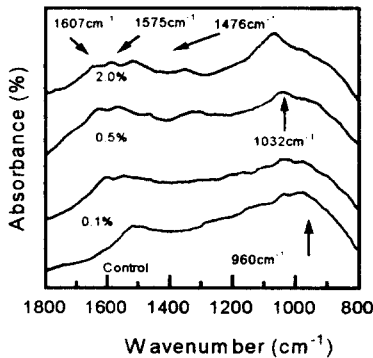


Figure 5. The FTIR spectra of glass fiber treated by silane coupling agent at the various concentration

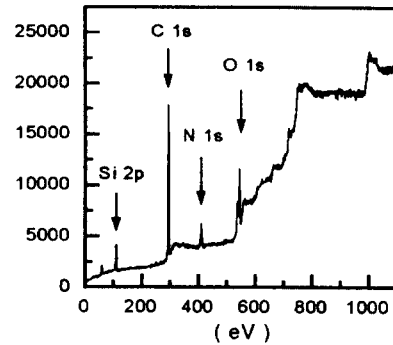


Figure 6. The X-ray photoelectron spectroscopy of glass fiber treated by 2.0% silane solution

3.3 Fragmentation Test 분석

silane coupling agent로 처리된 유리섬유가 복합재료내의 계면에는 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위하여 fragmentation test를 행하였다.

농도에 따른 fragment length를 살펴봤을 때 농도가 증가할수록 fragment length가 짧아지다가 농도 1.0wt%에서 최소의 길이를 나타내며 그 이상의 농도에서는 조금씩 증가함을 나타낸다. 이로부터 계산된 계면전단강도는 농도가 1.0wt% 일 때 최대의 강도를 나타낸다(Figure 7). 이는 농도가 증가할수록 섬유표면의 silane 층이 두터워져 silane 층이 섬유와 matrix를 효율적으로 연결시켜주지 못하기 때문이라 생각된다.

처리시간에 따른 fragment length를 살펴봤을 때 초기에는 흡착된 양에 따라서 그 길이가 감소하다가 5분의 처리시간에서 최소의 길이를 나타낸다. 그 이상의 처리시간에서는 별 차이가 없거나 약간씩 길이가 증가함을 알 수 있었다. 이로부터 계산된 계면전단강도는 처리시간 5분에서 최대강도를 보였다(Figure 8).

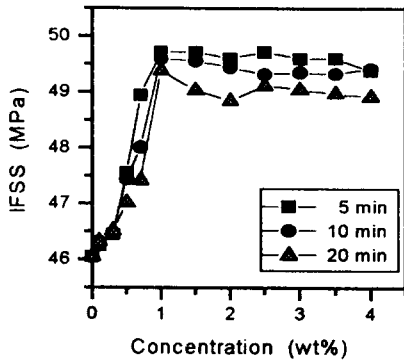


Figure 7. The interfacial shear strength of glass fiber/nylon 6 composite as a function of silane concentration at three different treatment time

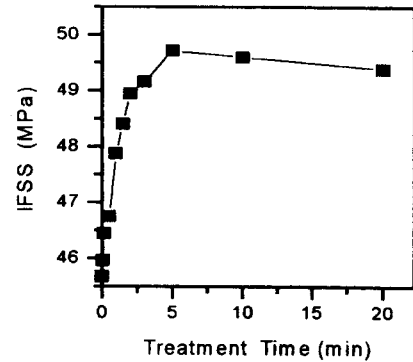


Figure 8. The interfacial shear strength of glass fiber/nylon 6 composite as a function of treatment time at 1% silane concentration

4. 결론

유리섬유에 흡착되는 silane의 양은 처리 수용액의 농도에 의존하는데 최적 농도는 fragmentation test로부터 1.0~1.5%(wt%)임을 알 수 있었고 처리시간에 따라서는 수용액상태에서의 반응이 매우 빨리 일어나므로 5분 이내에 처리를 하면 최대의 흡착효과를 볼 수 있었다.

pH에 의해서는 silane의 고유 pH인 10.5부근에서 최대의 silane 흡착량을 보였다. FT-IR 분석에 의하면 유리섬유에 흡착된 silane의 NH₂의 NH₃ bending mode는 1607cm⁻¹와 1575cm⁻¹에서 농도에 따라 증가함을 나타냈으며 SiOH의 SiO⁻ stretching band는 960cm⁻¹에서 농도에 따라서 점점 감소하였고 X-ray Photoelectron Spectroscopy 표면분석 결과에 의하면 silane에 들어있는 N 1s의 peak는 농도 증가에 따라서 증가함을 알 수 있었으며 Si 2p도 조금씩 증가함을 알 수 있었다. silane coupling agent로 처리된 유리섬유를 Nylon 6 film에 넣어 만든 단섬유내장시편의 fragmentation test로부터 계면전단강도를 구해 본 결과 농도 1.0%(wt%)에서 최대의 강도를 보이며 처리시간 5분에서 최대의 강도를 나타냈다.

이상의 연구결과로부터보면 유리섬유에 γ -APS를 처리시 최적조건은 농도:1.0wt%, pH:10.5, 처리시간:5분, 처리온도:실온으로 제시할 수 있다.

참고문헌

1. Joel R. Fried, "Polymer Science and Technology", p. 276-287 Prentice Hall, 1995
2. Johannson, O. K., Stark, F. O., Vogel, G. E., and Fleischmann, R. M., *J. Comp. Mater.*, 1, 278(1967)
3. J. L. Koenig and Peter T. K. Shih, *J. Colloid Interface Sci.*, 36, 247(1971)
4. Yosomiya, Morimoto, "Adhesion and Bonding in Composite Materials", Chap.5 Marcel Dekker, New York, 1990
5. Lieng-Huang Lee, *J. Colloid Interface Sci.*, 27, 751-760(1968)
6. Annual Book of ASTM Standards, Vol. 08.02, Designation : D 1708

7. P. K. Mallick, "Fiber-Reinforced Composites ; materials, manufacturing, and design", p. 23-29, Marcel Dekker, New York and Basel, 1988
8. Yosomiya, Morimoto, "Adhesion and Bonding in Composites Materials", Chap. 12, Marcel Dekker, New York, 1990