

# Enhancement of Interfacial Adhesion between Fibers and Matrix on Glass Fibers-reinforced Composites

박수진·진중성·박병기\*

한국화학연구소 화학소재연구부, \*전북대학교 섬유공학과

## 1. 서 론

복합재료의 대표적인 섬유 강화재로 사용되는 유리섬유는 복합재료의 주요 성능을 만족시키고 가격면에서 최적의 강화재로서 범용 복합재료에서 지속적으로 사용되고 있다. 이러한 유리섬유강화 복합재료의 물성은 흔히 강화재와 매트릭스 수지의 중간 물성을 나타낸다는 혼합법칙에 의해 설명된다. 그러나 실제 응용에서는 이 혼합법칙을 따르지 않는 경우가 발생하는데, 이는 복합재료에 적용되는 외부 에너지가 매트릭스로부터 강화재로 전이될 때 강화재 및 매트릭스 각각의 고유 물성보다는 그들 사이의 계면에 의하여 최종 물성이 좌우되기 때문이다. 다시 말하면, 강화재 또는 매트릭스 각각은 내부의 강한 화학적 결합을 이루고 있는 것에 반하여 그들 계면은 약한 물리적 결합을 이루고 있기 때문에 외부로부터 전달되는 힘은 그 물리적 결합의 정도에 의존될 것이기 때문이다.<sup>1</sup>

실란 커플링제는 유리섬유 혹은 충전재 표면 위에서 가수분해된 실라놀기와 강한 결합을 통해 계면을 형성하고 이러한 과정을 통해 실란 분자는 복합재료의 접착을 증진시키는데 특히 두 종류 이상의 실란 커플링제를 섞어 사용할 경우, 서로의 단점을 보완하거나 아미노 실란 첨가시 실록산 결합 형성으로 단일 실란 커플링제를 사용하였을 때보다 복합재료의 기계적 물성이 향상된다는 보고가 있다.

따라서 본 연구에서는 유리섬유와 매트릭스의 계면 결합력을 증가시키기 위해 아민 실란이 함유된 커플링제를 도입하였으며, 커플링제 농도가 표면 자유에너지와 기계적 물성에 미치는 영향을 알아보았다.

## 2. 실험

### 2.1 재 료

본 연구에 사용된 유리섬유 (이하 GF)는 현대 화이바의 HD 324-01 (23×23 count/inch,

중량 248 g/m<sup>2</sup>)을 사용하였다. 매트릭스로 사용된 불포화 폴리에스테르(이하 UP)는 세원화성(주)의 R-235를 특별한 정제없이 사용하였다. UP의 개시제로는 Methyl ethyl ketone peroxide를 처리없이 사용하였고 이 또한 상기사의 제품을 사용하였다. 실란 커플링제는 한국신에츠실리콘(주)의  $\gamma$ -methacryloxy propyl trimethoxy silane (이하 MPS)와  $\gamma$ -amino propyl triethoxy silane (이하 APS)을 사용하였다.

## 2.2 시료제조

MPS (90 wt%)와 APS (10 wt%)가 함유된 실란 커플링제를 각각 메탄올과 증류수의 공용매 (무게비 95:5)에서 희석시킨 후, 아세트산을 사용하여 pH를 4.0으로 고정시키고 1시간 동안 가수분해 시켰다. 이 때 실란 농도는 0.1~0.5 wt%로 변화시켰다. 유리섬유를 가수분해된 용액에 30분 동안 함침시킨 후 꺼내어 대류오븐 110℃ 에서 30분간 건조시킨 후 상온에서 48시간 동안 완전히 건조시켰다. 한편, GF/UP 복합재료의 제조는 실란 처리된 GF와 매트릭스 UP를 균일하게 적층한 후, 진공 bagging 방법을 이용하여 20 atm의 압력으로 상온에서 100℃까지 30분간 가열 그리고 100℃에서 1시간 유지하였다. 제조된 시편에 대한 섬유부피분율 (fiber volume fraction)은 51 % ( $\pm 2$  %)이다.

## 2.3 접촉각 측정

실란 처리된 GF가 UP와의 계면에 미치는 영향을 알아보기 위해 실란 처리된 GF를 Kruss tensiometer K-12를 사용하여 wicking 방법으로 접촉각을 측정하였다. 본 연구의 접촉각 측정을 위해 사용된 젖음액으로는 증류수와 diiodomethane 두가지를 사용하였으며, 각 sample에 대하여 10회 이상 측정하여 GF/UP의 표면 자유에너지를 구하였다.

## 2.4 기계적 특성

제조된 GF/UP 복합재료에서 실란 커플링제에 의한 계면 결합력 향상을 확인하기 위하여 ASTM D 2344에 준해 층간전단강도 (Interlaminar shear strength, ILSS)를 측정하였다.

# 3. 결과 및 고찰

## 3.1 접촉각 측정

Fowkes<sup>2</sup>는 1960년 초반에 표면 자유에너지의 개념을 보고하였으며, Owens와 Wendt<sup>3</sup>, 그리고 Wu<sup>4</sup>는 고체 표면 상에서 크게 다른 특성을 가진 두가지 이상의 액체를 사용할 경우 위의 Fowkes의 개념을 도입하여 다음과 같은 식 (1)를 유도해 냈다.

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2 (\gamma_L^L \cdot \gamma_S^L)^{1/2} + 2 (\gamma_L^{SP} \cdot \gamma_S^{SP})^{1/2} \quad (1)$$

where subscripts L and S are liquid and solid states, respectively

식 (1)에 따라 두 가지 액체에 대하여 연립하여 풀면 고체의 표면 자유에너지인  $\gamma_S^L$ 와  $\gamma_S^{SP}$ 에 대한 식으로 나타낼 수 있다.<sup>5</sup>

실란 농도에 따른 표면 자유에너지를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서처럼, 표면 자유에너지  $\gamma_S$ 는 실란을 도입한 경우가 미처리보다 높게 나타났으며,  $\gamma_S^{SP}$ 의 경우  $\gamma_S$ 와 같은 경향을 보이고 있다. 이는 다음 그림에서처럼 유리섬유 실란 처리시  $\text{RSi}(\text{OH})_3$ 와 유리섬유의  $-\text{OH}$ 와의 수소결합으로 인한 물리적 결합 때문에 유리섬유와 실란 사이의 계면 결합력이 증가되었기 때문으로 사료된다.

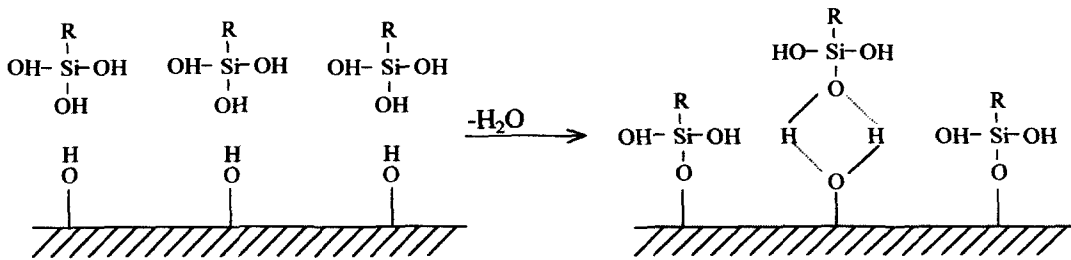
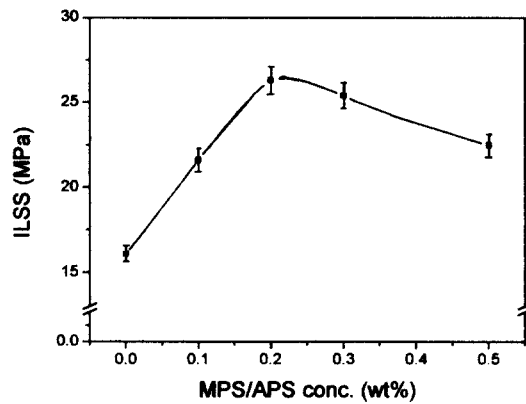


Table 1. Surface free energies and their components of the silane-treated glass fiber.

Conc.	$\gamma_L^L / \text{mJ.m}^{-2}$	$\gamma_L^{SP} / \text{mJ.m}^{-2}$	$\gamma_L / \text{mJ.m}^{-2}$
0.0	32.0	9.4	41.6
0.1	28.9	16.4	45.3
0.2	27.2	22.6	49.8
0.3	28.5	20.5	49.0
0.5	28.8	17.8	46.5



### 3.2 기계적 특성

Fig. 1은 MPS/APS 농도에 따른 유리섬유 복합재료의 ILSS 결과를 나타낸 것이다. 이 결과 역시, 앞에서 논의하였던 표면 자유에너지와 유사한 경향을 나타냈으며, 실란 농도 0.2 wt%에서 최대값 25.4 MPa를 나타내었다. 이는 실란의 도입으로 인한 유리섬유와 강한 수소 결합 때문이며 특히, 아미노기를 함유한 APS가 첨가됨에 따라 MPS와의 펩타이드 결합으로 인해

매트릭스와 섬유의 계면 결합력을 증가시킨 것으로 사료된다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 MPS와 APS를 혼합하여 유리섬유강화 복합재료의 계면 결합력을 향상시키고 실란 커플링제의 농도가 기계적 특성에 미치는 영향에 대하여 알아보았다. 실란 커플링제의 도입은 유리섬유와의 수소 결합을 형성시켰으며 이는 표면 자유에너지의 극성 요소를 증가시켰다. 또한, 이러한 표면 자유에너지는 최종 복합재료의 기계적 계면 물성에 영향을 미치며 유리섬유의 실란 처리가 섬유와 매트릭스 수지와와의 계면 결합력을 증진시켜 결과적으로 복합재료의 기계적 계면 물성을 증가시킴을 알 수 있었다. 그리고 MPS/APS 농도 0.2 wt%가 본 연구에 있어서 최적 조건임을 확인할 수 있었다.

## 참고문헌

1. S. J. Park, "Interfacial Forces and Fields: Theory and Applications", eds. by Hsu, Marcel Dekker, New York, 1999.
2. F. M. Fowkes, *J. Phys. Chem.*, **66**, 382 (1962).
3. D. K. Owens and R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1741 (1969).
4. S. Wu, "Polymer Interface and Adhesion", Marcel Dekker, New York, 1982.
5. S. J. Park, J. S. Jin, and J. R. Lee, *J. Adhesion Sci. Technol.*, in press (2000).