

침투제와 불소화실란이 고온용 테프론 코팅에 미치는 영향

이 수[†] · 성은숙

창원대학교 공과대학 화공시스템공학과
(2013년 12월 9일 접수; 2013년 12월 28일 수정; 2014년 12월 28일 채택)

The Effect of Penetrating Agent and Fluorosilane on High Temperature Teflon Coating

Soo Lee[†] · Eun-Suk Seong

*Department of Chemical Engineering, Changwon National University, Korea
(Received December 9, 2013 ; Revised December 28, 2013 ; Accepted December 28, 2013)*

Abstract : Although the basalt fiber has superior fire-resistance and chemical resistance, it has many disadvantages in its applications. Generally, the tensile and loop strengths of basalt fiber were decreased with generated frictional heat during industrial applications. To solve this problem, polytetrafluoroethylene (PTFE) coating system was introduced and a suitable coating condition was evaluated. The basalt fiber was pre-treated with triethoxytrifluoropropylsilane (TMTFPS) at various pHs and then coated with PTFE dispersions with penetrating agent sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate (DOS-Na) to increase the tensile and loop strengths as well as to reduce the fibril during working. A universal testing machine (Instron Model 3366) was used to measure tensile and loop strengths. When the PTFE dispersion with 0.25 wt% of DOS-Na was coated on the surface of basalt fiber after pre-treating with 5 wt% of PTFE, the highest tensile and loop strengths were reached to 3.5 gf/D and 2.4 gf/D, respectively.

Keywords : Teflon emulsion, penetrating agent, loop strength, fluorosilane, high temperature coating

1. 서 론

유리섬유보다 여러 가지 물성에서 우수한 특성을 나타내는 현무암사 (Basalt fiber)에 대한 연구 개발이 다양한 각도에서 이루어지고 있다[1-6]. 현무암사는 현무암으로 부터 생산된 무기 섬유로서 열안정성이 높고 사용온도 범위(-260~100

0°C)가 넓어 차세대 산업재료로 주목을 받고 있다. 1972년에 개발된 이후 지속적 실용화 과정을 거쳤으며, 현재 러시아를 중심으로 동유럽국가에서 다양한 용도로 개발이 진행되었고 품질의 향상 및 용도의 확대에 박차를 가하고 있다. 미국에서는 워싱턴주립대학교의 재료 공학과에서 생산 방법 및 물성 특성에 대한 연구가 1977년부터 진행되어 연구용 현무암사를 생산하였으며, 2002년에 Hightec사를 설립하여 콘크리트 보강용 섬유를 생산하고 있다[7-10]. 상업적으로 대

[†]Corresponding author
(E-mail: slee@changwon.ac.kr)

량 현무암사 생산 설비를 갖추고 있는 기업은 전세계적으로 Suda Glass Fiber Technology, Albarrie Basalt Fiber, Suda Glass USA, US Basalt 및 Basaltte 등이다.

현재 국내에서는 중소기업인 (주)세코텍에서만 섬유를 제조하고 있다. 이러한 현무암사의 고내열성은 섬유 생산시 고온의 공정 조건을 필요하게 하고, 고경도에 의한 유연성 및 내굴곡성의 부족은 섬유의 생산 및 적용에 상당한 제약을 초래한다. 그러므로 굴곡 특성이 낮아 이의 향상을 위한 연구가 필수적이다. 본 연구실에서도 테프론을 이용한 코팅 조건 설정에 관한 연구를 시도하여 기초 결과를 국내외 학회에서 발표한 바가 있다 [11-12]. 이번 연구에서는 회분식 방법에 의하여 우수한 slip 특성 및 향상된 굴곡 특성을 부여하기 위해 사용되는 불소수지 코팅 시의 전처리제의 안정성 연구 및 침투제의 농도가 최종 테프론 코팅사의 기계적 강도와 열적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

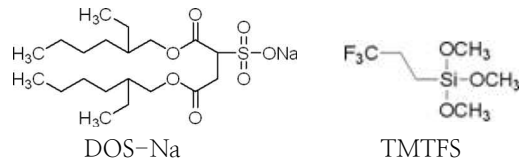
2.1. 원사 및 시약

연구용 현무암 원사는 한국의 (주)세코텍의 현무암사를 연사 및 합사하여 사용하였으며 물성은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Specifications of Basalt Fiber

Diameter (μm)	8.7	Density (kg/m ³)	2722.0
Filament (ea)	200	Tex (ea)	40
Ply (ea)	3	Denier (D)	1080
1 st twist	353	2 nd twist	300

전처리용 실란화합물은 Aldrich사의 triethoxytrifluoropropylsilane (TMTFPS)이었으며, 침투제는 한농화학의 sodium bis(2-ethylhexyl)sulfo-succinate (DOS-Na)이었다.



최종 불소 처리용 수지는 Table 2에 나타난 바와 같은 3종의 Polytetra-fluoroethylene(PTFE) 분산액을 사용하였다.

Table 2. The PTFE Dispersions used for Final Coating on Basalt Fiber

Product Name	Manufacturer	PTFE [%]
TE-3893	Dupont Fluoro Technology Co.	60
D-1123	Solvay Solexis Inc.	60
HY-014	Nonstick & industrial Coatings Co.,	40

2.2. 분석 및 평가 방법

원사 및 처리 후 섬유의 기계적 물성을 평가하기 위해 절단 신율과 인장강도(Tensile strength) 및 루프강도(Loop strength)를 Instron사의 만능재료시험기(UTM, Model-3366)로 KS K0412에 준하여 측정하였다. 시편의 물림 간격을 250 mm, 인장 속도를 300 mm/min으로 설정하였다. 인장강도 및 루프강도의 측정 방법을 Fig. 1에 간단히 나타내었다.

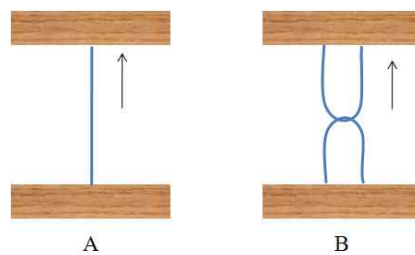


Fig. 1. The scheme of tensile and loop strength measurements.

섬유 및 원료의 열적 특성을 분석하기 위해 TA Instrument사의 열중량분석기(TGA, Model No. TA5000)를 사용하여 질소에서 승온속도

20°C/min의 조건하에서 실시하였다.

현무암사의 질량을 기준으로 처리 후 섬유의 질량 증가량을 측정하여 처리물질의 부착량을 확인하기 위해 DPU (Dipped pick-up)를 평가하였으며 다음의 식으로 계산하였다.

$$DPU(\%) = \{(W_t - W_0)/W_0\} \times 100$$

여기서, W_t 는 처리 후 무게이며, W_0 는 원 섬유의 무게이다.

또한, 섬유의 표면을 분석하기 위하여 광학현미경(DIMIS-D, Siwon Optical Technology)을 사용하였다.

섬유의 내산성 및 내알칼리성 평가를 위해 2 N의 HCl 및 NaOH 수용액을 각각 사용하였다. 용액을 3시간 동안 끓인 후 40°C 이하로 냉각시킨 후 처리된 섬유를 증류수로 3회 세척하고 진공오븐으로 30°C에서 30분 동안 건조시켰다. 건조된 섬유의 무게 손실률과 인장 강도 및 루프 강도를 측정하여 내산성 및 내알칼리성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 원사의 내산성 및 내알칼리성

현무암사의 2N의 HCl 수용액에서의 내산성 및 2N의 NaOH 수용액에서의 내알칼리성 평가 결과를 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Acid and Alkali Resistance of Untreated Basalt Fiber

Reagent	Tensile strength [gf/D]	Loop strength [gf/D]	Weight loss [%]
Control	2.61	1.46	-
HCl	2.11	1.05	1.23
NaOH	0.42	-	1.88

HCl 용액을 이용한 내산성 시험에서 처리 전의 원사를 기준으로 인장강도는 약 19% 정도 감소하였고 루프강도는 약 28% 정도 감소하였으나 NaOH 용액을 이용한 내알칼리성 시험에서는 인장강도가 약 84% 감소하였고 루프 강도는 측정이 불가능할 정도로 현저한 물성 저하 현상을 나타내었다. 이는 기존의 현무암사의 특성을 보고한

문헌과 유사한 결과이다[13-14].

3.2. PTFE 분산액의 특성 분석

내열성 및 slip 특성 등과 같은 다양한 요구 조건을 만족시키기 위해 사용된 불소수지는 내열성이 우수한 3종류의 PTFE 수지로 물성은 Table 4에 나타난 바와 같다.

Table 4. The Physical Properties of PTFE Dispersions

Name	TE-3893	D-1223X	HY-014
PTFE (%)	60	60	40
Density (g/cm ³)	1.50	1.51	1.3
Particle size(μm)	0.21	0.24	25
Color	Milky white	Milky white	Milky white
Viscosity (cP)	25	20	200~350

TE-3893과 D-1223X는 기본 특성은 매우 유사하였으며 HY-014는 상대적으로 입자직경이 매우 큰 것이 특징이었다. Fig. 2는 200~400°C 범위에서 PTFE 분산액들의 온도에 따른 성상 변화를 비교하기 위해 각각의 온도에서 30분간 가열 후의 수지 표면 사진이다.

TE-3893과 D-1223X는 가열에 의한 성상 변화가 거의 동일하며 400°C에서는 완전히 용융되어 평활성이 우수한 도막의 형성하는 반면 HY-014는 400°C에서 용융은 가능하지만 도막이 불균일하고 미량의 입자들이 관찰되었다.

가열 온도 300~400°C 사이에서는 질량 변화가 거의 없으며 400°C에서 최종 잔량은 분산액 각각의 PTFE 수지 함량과 동일하였다.

PTFE 분산액의 유화 분산안정성을 평가하기 위해 증류수로 PTFE 수지 농도를 10%로 희석하여 300 rpm으로 10분간 교반 후 20 ml의 매스 실린더에 넣어 정치시킴 후 시간 경과에 따른 상등액(Supernatant)의 높이를 측정한 결과, TE-3893과 D-1223X는 유사한 분산안정성을 보였으며 HY-014의 경우는 상등액의 생성 속도가 매우 빨랐다. 즉, 안정성의 차이에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 PTFE 수지의 입자경 및 점

도 때문에 판단된다.

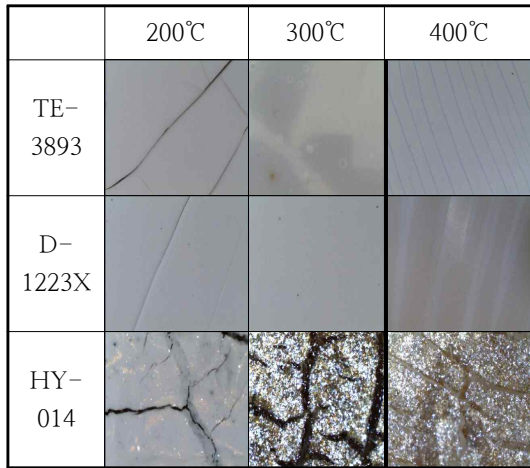


Fig. 2. Photos off PTFE resins after heating at different temperatures.

최종적으로 TE-3893과 D-1223X 및 HY-014 PTFE 분산액을 증류수로 희석하여 PTFE 수지 함량을 15%로 조절하였으며 300 rpm으로 10분간 교반 후 사용하였다. 1080 데니어 현무암사에 상온에서 PTFE를 dipping 시간을 10초로 고정된 후 Table 5에 나타난 조건으로 열처리를 실시한 후 코팅된 섬유의 인장강도와 루프강도 등의 물성치를 Table 6에 나타내었다.

Table 5. The Treatment Condition of PTFE Dispersions on Basalt Fiber

Dry		Set	
Temp.	Time	Temp.	Time
140°C	20 sec	380°C	60 sec

인장 강도 및 루프 강도가 상대적으로 높은 분산액은 TE-3893이었다. 이는 입자경이 적은 2종의 불소 분산액으로 처리한 경우 현무암사의 필라멘트 사이에 PTFE 입자의 침투가 용이하여 필라멘트의 표면에 부착량이 증가되었기 때문인 것으로 판단된다.

섬유의 코팅 상태를 확인하기 위해 광학현미경(50X)로 얻은 사진을 Fig. 3에 나타내었다. PTFE가 코팅된 현무암사들 중에서 HY-014로 코팅된 섬유의 코팅 표면이 가장 거칠게 나타났다. 이러

한 현상도 입자경의 차이에서 기인한 것으로 판단된다.

Table 6. The Mechanical Properties of the Basalt Fibers Coated with PTFE Dispersions

Sample No.	TS (gf/D)	LS (gf/D)	DPU(%)
TE-3893	3.09	2.22	2.53
D-1223X	3.08	2.20	2.50
HY-014	3.02	2.07	2.44

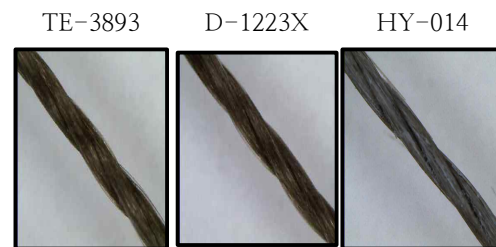


Fig. 3. Photographs of PTFE coated basalt fibers(50X).

이상의 결과로 TE-3893가 현무암사 불소 코팅용 분산액으로 가장 우수하였다.

3.3. 전처리제의 안정성

수용성 아크릴수지, 수분산형 폴리우레탄, 크로로프렌 라텍스와 레조시놀 라텍스 및 triethoxyethylsilane을 이용한 전처리 공정 연구에 관한 본 연구팀의 결과로부터 실란계 전처리제가 가장 우수하였으며[11], 또한 다양한 실란으로 전처리한 후의 결과는 DPU는 모두 약 6~7%로 유사한 값을 나타내었으며 인장 강도 및 루프 강도가 가장 우수한 전처리제로는 TMTFPS를 사용한 것이며 불소원자를 가지는 TMTFPS의 group과 PTFE와의 상용성, 인력 및 친화력 등에 의해 물성이 향상된 것으로 보고한 바가 있다 [12].

농도 변화 시험을 통해 설정된 TMTFPS의 최적 농도(5%)에 대해 pH 변화에 따른 DPU와 인장 강도 및 루프 강도의 변화는 거의 없었으나 전처리액의 안정성에서는 차이를 나타내었다. 실

란은 수용액 상태에서 가수분해 후 지속적인 축합(Condensation)이 일어나기 때문에 시간이 경과됨에 따라 중합 및 가교에 의한 젤을 생성시킨다. 이러한 겔화(Gelation)는 용액의 pH를 적절히 조절함으로써 지연이 가능하다. 이러한 이유로 사용된 TMTFPS 용액의 pH에 따른 안정성을 조사하였다. TMTFPS 전처리 용액은 가수분해전에는 실란이 증류수에 불용인 상태로 존재하며 300 rpm으로 20분간 교반 후에는 실란이 가수분해되어 투명한 상태를 유지한다. pH의 변화에 따른 가수분해 후 겔화되는 시간(Gelation time)을 측정하여 전처리액의 안정성을 평가하였고 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

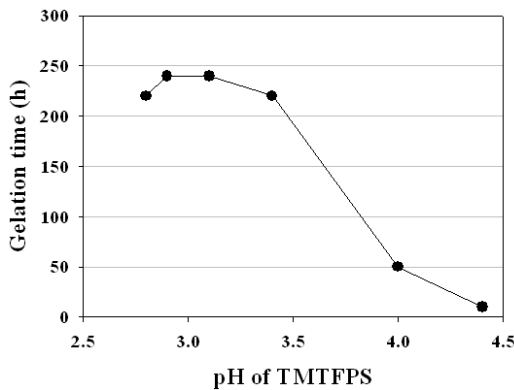


Fig. 4. Effect of pH of TMTFPS emulsion on gelation time.

pH가 감소함에 따라 TMTFPS의 안정성이 상당히 증가되었고 용액의 pH=3 부근에서 우수한 안정성을 나타내었다.

3.4. 침투제의 농도

침투제로 DOS-Na를 사용하여 농도에 따른 코팅 시험을 실시하였다. PTFE 분산액에 침투제로 DOS-Na의 첨가량을 변화시켜 처리한 후 DPU 변화와 인장 및 루프강도 변화를 각각 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다.

침투제의 첨가량이 증가함에 따라 DPU가 소폭 증가되는 경향을 나타내었으나, 인장강도 및 루프강도는 침투제인 DOS-Na 농도가 0.25%일 때 최대치를 나타내었으며 농도 증가에 따라 오히려 물성이 감소하는 경향을 나타내었다.

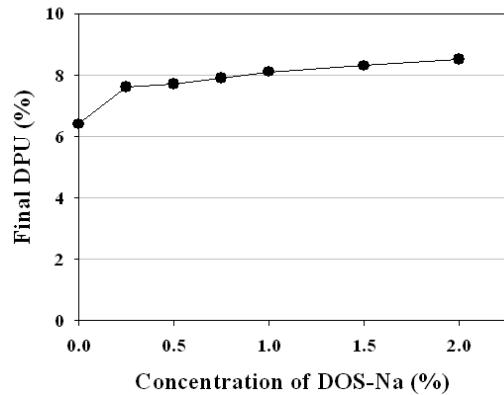


Fig. 5. DPU(%) of PTFE on basalt fibers dipped in PTFE and various amounts of permeating agent.

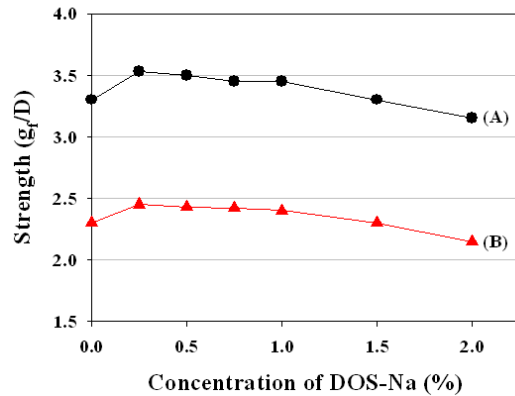


Fig. 6. Tensile(A) and loop(B) strength of basalt fibers with coated PTFE and various amounts of permeating agent.

침투제의 사용량이 증가할 경우 침투력이 증가하여 DPU는 증가하지만 계면 접착에 대한 방해물질로 작용하여 PTFE 수지의 코팅 효율을 감소시키기 때문에 인장강도 및 루프강도가 감소된 것으로 판단된다. 그리고 침투제 사용이 DPU 증가에 목적이 있는 것이 아니라 침투력 향상을 통한 외부 및 내부 filament에 균일한 코팅층을 형성시켜 집속력을 향상시키는데 그 목적이 있기 때문에 첨가량을 무조건 높힐 필요는 없다고 판단된다.

3.5. 코팅 섬유의 열적 성질

TMTFPS로 전처리 후 0.25 wt%의 DOS-Na를 첨가한 TE-3893 PTFE로 처리된 현무암 재

봉사의 열적 특성을 처리전 원사와 비교 평가하기 위해 승온 속도는 20°C/min로 30~800°C의 온도 조건에서 열중량분석을 실시하여 TE-3893 PTFE 처리 전후의 섬유 무게의 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

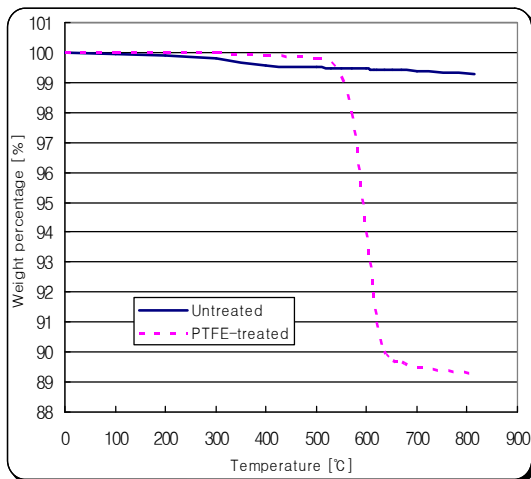


Fig. 7. TGA thermograms of basalt fibers.

800°C까지 승온되는 동안 TE-3893 PTFE로 처리되지 않은 경우 1% 미만의 질량 변화율을 나타내었으나 PTFE로 처리된 섬유는 약 10%의 질량 변화율을 보였다. 그러나 500°C 이하의 질량 변화를 비교하면 PTFE로 처리된 섬유는 질량 변화가 거의 없을 확인할 수 있었다. 이러한 열적 안정성은 PTFE 코팅에 의한 효과로 판단되며 550~650°C에서 급격한 질량 감소는 PTFE의 분해에 의한 질량 변화로 기인한 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 테프론 에멀전에 대한 침투제의 농도에 따른 현무암사의 기계적 강도 향상 연구 및 전처리제의 안정성 연구를 통하여 아래와 같은 결론을 도출하였다.

1. 현무암사에 불소 수지 코팅을 하기 위한 불소 코팅액 중에서 400°C에서 열처리 후 표면이 가장 평활하고 액 안정성이 우수한 코팅액은 TE-3893이었다.
2. 불소 수지를 이용한 현무암사의 코팅은 batch

식으로 실시하였으며, 최적 조건에서 인장 강도 3.5 gf/D와 루프강도 2.4 gf/D의 섬유를 얻을 수 있었다.

3. pH를 조절하여 전처리제 실란인 TMTFPS는 pH = 3 일 때 가장 우수한 안정성을 보였다.
4. 불소 코팅액의 침투력을 향상시키기 위해 DOS-Na를 첨가한 경우 도는 0.25%에서 가장 우수한 인장 강도와 루프 강도를 나타내었다.
5. 코팅된 현무암사의 열분석 결과, 550°C에서 650°C사이에서 코팅된 불소 수지가 분해되어 약 10%의 무게 감소율을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 중소기업기술혁신개발사업의 지원에 의하여 연구되었음.

References

1. M. Urbanski, A. Lapko, A. Garbacz, Investigation on Concrete Beams Reinforced with Basalt Rebars as an Effective Alternative of Conventional R/C Structures, *57*, 1183 - 1191(2013).
2. A. N. Lisakovski, Y. L. Tsybulya, and A.A. Medvedyev, "Yarns of Basalt Continuous Fibers", in the Proceedings of The Fiber Society, Raleigh, NC, USA, May 23-25(2001).
3. Albarrie Product literature: www.albarrie.com/Filtration/fil-basalt.html.
4. Q. Liu, M. T. Shaw, R. S. Parnas, and A.-M. McDonnell, Investigation of Basalt Fiber Composite Aging Behavior for Applications in Transportation, *Polymer Composites*, **27**, 475-483(2006).
5. V. V. Gur'ev, E. I. Neproshin, G. E. and Mostovoi, The effect of basalt fiber production technology on mechanical properties of fiber, *Glass and Ceramics*, **58**, 62-65, 2001.
6. V. P. Sergeev, Yu. N. Chuvashov, O. V. Galushchak, I. G. Pervak, and N. S.

- Fatikova, Basalt fibers—A reinforcing filler for composites, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 33(9–10), 555–557(1994).
7. J. Militky, V. Kovacic, and J. Rubnerova, Influence of thermal treatment on tensile failure of basalt fibers, *Eng. Fracture Mechanics*, 69, 1025–1033(2002).
 8. G. R. Palmese and A. J. Chawalwala, in *The 41st Inter. SAMPE Symp.*, 1642(1996).
 9. K. L. Mittal, “Silanes and Other Coupling Agents”, Brill Academic Publishers, Boston, MA, 473(2001).
 10. F. Ellyin and C. Rohrbacher, *J. Reinforc. Plast. Compos.*, 22, 615(2003).
 11. S. Lee, H.-D. Ha, S.-H. Park, The mechanical properties of basalt fiber pre-treated with various emulsions and coated with PTFE, *KOCS International Symposium 2009*, July 10–11, Pochun, Korea, (2009).
 12. S. Lee, J. H. Kim, and B. S. Yoon, Silane Coupling Agents to Improve the Loop Strength of PTFE Coated Inorganic Fiber, *2013 Joint Japan/Taiwan/Korea Chem. Eng. Conf.* Nov. 8–10, Kumamoto, Japan, (2013).
 13. N. G. McCrum, C. P. Buckley, and C. B. Bucknall, “Principles of Polymer Engineering”, Oxford University Press, New York, (1989).
 14. W.D. Callister Jr., “Materials Science and Engineering”, 3rd ed., Wiley, New York, (1994).