

Influence of Sizing Agent on Interfacial Adhesion and Mechanical Properties of Glass Fiber-reinforced Plastics

김택진, 박수진, 이재락, 김영근*

한국화학연구소 화학소재연구부, *강남정공(주)

1. 서론

섬유 강화 고분자 복합재료에서 강화제인 섬유와 매트릭스의 계면은 복합재료의 물성에 지대한 영향을 미친다. 섬유와 매트릭스의 물성 차이 즉, 탄성을, 열팽창 계수, 경화시의 수축, 결정화도 등의 차이뿐만 아니라 하중이 가해질 때 응력 집중 (stress concentration) 현상이 계면에서 일어난다 [1]. 유리섬유를 강화제로 사용한 복합재료에서 유리섬유는 표면이 hydroxyl기로 덮여 있기 때문에 친수성이 매우 크고 또한 마찰이나 정전기에 의해 손상을 받기 쉬운 단점이 있다. 따라서 매트릭스 수지와와의 계면 접착력을 향상시키고 제조 공정 중에 섬유를 마찰이나 정전기로부터 보호하기 위한 처리가 필요하며 이를 "sizing" 이라고 한다[2,3]. 섬유의 사이징 처리는 또한 적절한 섬유/매트릭스의 응력의 전달로 인해 결과적으로 최종 복합재료의 기계적 성질을 향상시키는 역할을 하게 된다. 일반적으로 유리 섬유에 적용되는 사이징제는 다성분계 시스템으로 film-former, 커플링제, 정전기 방지제, 윤활제 그리고 그 밖의 다양한 첨가제로 구성되어 있다. 사이징제의 중요한 구성 성분인 silane 커플링제는 Plueddemann의 연구 이래로 많은 주목을 받아왔으며 현재까지 활발한 연구가 진행되고 있다[4]. 그러나 유리섬유의 사이징 처리에 따른 섬유와 고분자 매트릭스 사이의 계면 접착력과 복합재료의 기계적 물성에 대한 연구는 상대적으로 미진한 상태이다. 따라서 본 연구에서는 섬유/매트릭스 수지와와의 계면 형성에 대해 각기 다른 종류의 사이징 처리에 대한 효과를 복합재료의 섬유/매트릭스 접착력과 기계적 물성 측정에 의해 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 시편 제조

매트릭스 수지로 쓰인 불포화 폴리에스터는 세원화성(주)에서 생산된 R-235를 사용하였으며, 개시제로는 methylethylketone peroxide (MEKP)를 사용하였다. 유리섬유는 현대화이버(주)에서 생산한 미리 열처리된 HD 324-01 (23×23 count/inch, 중량 248 g/m²)을 사용하였다.

사이징제의 film-former가 유리섬유/불포화 폴리에스터 매트릭스의 계면 접착력에 미치는 영향에 대해 알아보기 위하여 폴리비닐알코올계 (POLINOL-P-17, 동양화학), 폴리에스터계 (EW-100G, SK Chemical) 그리고 에폭시계 (KEM-128-70, 국도화학) 수지를 film-former로서 사용하였다. 이들을 각각 5.0 wt%의 조성으로 첨가한 수용액에 γ -methacryloxy propyl trimethoxy silane (KBM 503, Shin-Etsu Chemical) 0.5 wt%, glycerin 0.1 wt%, formic acid 0.05 wt%를 첨가하여 상온에서 교반시켰다. 충분히 건조시킨 유리섬유를 제조된 각각의 사이징제에 함침시켜 표면처리 한 후 물과 휘발성분을 제거시키고 사이징제 성분을 고형화 (solidification)시키기 위하여 120℃에서 1시간, 상온에서 24시간 건조시켰다. 이때 유리섬유에 처리된 사이징제의 무게 비율은 0.8-1.0 wt% 정도로 조정하였다. 각각의 사이징제로 처리된 유리섬유에 MEKP 1 wt%가 첨가된 불포화 폴리에스터 매트릭스 수지를 알루미늄 로울러를 사용하여 균일하게 도포시킨 후 20 ply로 적층하였다. 이렇게 적층된 유리섬유는 hot press에서 20 atm의 압력 하 상온에서 100℃까지 30분간 가열한 후 100℃에서 1

시간동안 진공성형하였다.

2.2. 접촉각 측정

미리 열처리된 유리섬유와 폴리비닐알코올, 폴리에스터 그리고 에폭시계 사이징제로 처리된 유리섬유 각각에 대한 접촉각은 Kruss Processor Tensiometer K-12를 사용하여 wicking 법으로 측정하였다. 섬유의 접촉각을 측정하기 위하여 한쪽 끝을 필터로 막은 원기둥 모양의 금속 충전관을 사용하였다. 약 5g의 섬유로 채워진 충전관을 젖음액과 접촉시켜 시간에 따라 충전층 내로 올라가는 액체의 질량을 측정하였다. 본 연구의 접촉각 측정에 사용된 젖음액은 증류수와 diiodomethane을 사용하였으며 각 sample에 대하여 10이상 측정하여 그 평균값을 취하였고 이를 이용하여 유리섬유/매트릭스의 표면 자유에너지를 구하였다.

2.3. 기계적 특성

사이징 처리에 따른 복합재료의 계면 결합력에 대한 영향을 알아보기 위하여 ASTM D2344에 준하여 Instron #1125 시험기를 사용해 층간 전단 강도 (interlaminar shear strength, ILSS)를 측정하였으며, ASTM D790에 준해 굴곡 강도와 굴곡 탄성율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 표면 자유 에너지

Washburn 식을 기본으로 하는 wicking 법은 먼 접촉각 측정기로 측정이 어려운 분체 및 섬유와 같은 물질의 접촉각을 결정하는데 사용되는 방법이다. Wicking 법은 고체의 충전층 내의 빈 공간을 통하여 상승하는 액체의 오름 속도를 결정함으로써 섬유와 액체의 접촉각을 측정한다[5]. Wicking 법으로 접촉각을 측정할 때 다음과 같은 가정을 한다. 즉 충전된 입자 크기는 일정하고, 액체가 충전층 내 섬유를 통과할 때 야기되는 응집이나 분산에 의해 변하지 않는다. 또한 섬유 크기와 채움 정도는 일정하며 충전층을 통과하는 액체는 난류 흐름이고 증력은 무시한다. 이 때 시간 (t)에 따른 충전층의 섬유를 적시는 액체의 질량 (m)을 측정하는 수정된 Washburn 식은 다음과 같다.

$$\frac{m^2}{t} = \frac{c \cdot \rho^2 \cdot \gamma_L \cdot \cos \theta}{\eta} \quad (1)$$

여기서, γ_L 은 액체의 표면 장력, η 은 액체의 점도를 나타내며 c는 적심 상수로 입자 크기와 충전층 내에 채워진 섬유의 채움 정도에 따라 달라진다.

실험하고자 하는 고체에 대한 c값을 결정하기 위해 상온에서 표면장력이 가장 낮아 모든 고체에 대해 완전 적심 액체인 hexan을 사용하였다. 먼저 섬유와 hexan은 완전 적심이 이루어지므로 $\theta = 0$ 이며 hexan의 점도, 밀도, 표면장력 값과 시간에 따른 섬유를 적시는 hexan의 적심 질량과의 기울기 값을 결정하여 식 (1)로부터 c값이 계산되고 계산된 c값과 접촉각 측정에 사용하는 액체의 밀도, 점도, 표면장력 값을 알고 시간에 따른 섬유를 적시는 액체의 질량을 측정하면 이로부터 접촉각이 계산된다.

한편, 복합재료의 흡착, 젖음성, 접착성, 그리고 표면 형상은 계면 혹은 표면 자유에너지의 영향을 크게 받으며, 이것은 물리적 및 기계적 특성을 알아내는데 중요한 역할을 한다[6]. Fowkes는 1960년대 초반에 표면 자유에너지의 개념을 보고하였는데, 표면 자유 에너지는 식 (1)과 같이

London 비극성 요소 (L)와 극성 요소 (SP)로 나눌 수 있다.

$$\gamma = \gamma^L + \gamma^{SP} \quad (2)$$

여기에서, γ 는 표면 자유 에너지, γ^L 은 London 인력에 대한 van der Waals 힘을 나타내며 γ^{SP} 는 물리적 상호작용의 모든 극성 요소를 나타낸다.

다른 특성을 가진 두 가지 이상의 액체를 사용하여 접촉각을 측정할 때 Owens[7]와 Wu[6]는 Fowkes의 개념을 도입하여 다음과 같은 식 (3)을 유도해 냈다.

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2(\gamma_L^L \cdot \gamma_S^L)^{1/2} + 2(\gamma_L^{SP} \cdot \gamma_S^{SP})^{1/2} \quad (3)$$

여기서, L은 액체를, S는 고체를 각각 나타낸다.

식 (3)에 따라서 두가지의 액체에 대하여 식을 연립하여 풀면 추정하고자 하는 고체의 표면 자유에너지인 γ_S^L 와 γ_S^{SP} 에 대한 식을 구할 수 있다[8]. Fig. 1에 중류수와 diiodomethane을 사용하여 two-liquid geometric method로부터 구한 표면 자유 에너지 결과를 나타내었다. 사이징 처리되지 않은 유리섬유는 가장 낮은 γ_S^{SP} (4.8 mJ/m²)와 γ_S (31.0 mJ/m²)를 나타내었으며 γ_S^{SP} 는 사이징제에 사용된 film-former의 종류에 따라 차이가 나타난 반면 γ_S^L 는 폴리에스터의 경우를 제외하고 거의 유사한 값을 나타내었다. 접촉각 측정시 유리섬유 표면의 사이징제는 젖음액에 용해되는 경우가 있으므로 γ_S^L 의 값이 낮아지는 경우가 발생하기도 하는데, 따라서 폴리에스터계 사이징제로 처리된 유리섬유의 γ_S^L (23.3 mJ/m²) 값이 다소 낮아진 것으로 사료된다. 에폭시계 사이징제로 처리된 유리섬유의 경우 높은 표면 자유 에너지를 나타내었는데, 이로서 가장 적절한 wetting 조건을 나타낼 것으로 예상된다.

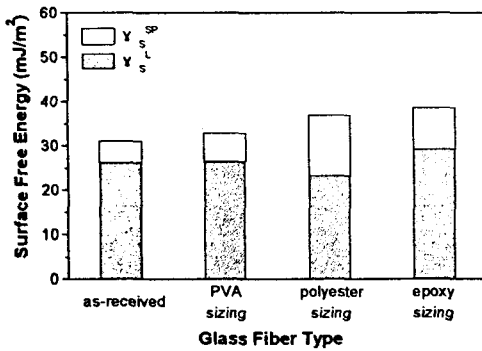


Fig. 1. Surface free energy comparison of sized glass fibers calculated from polar/dispersive analysis

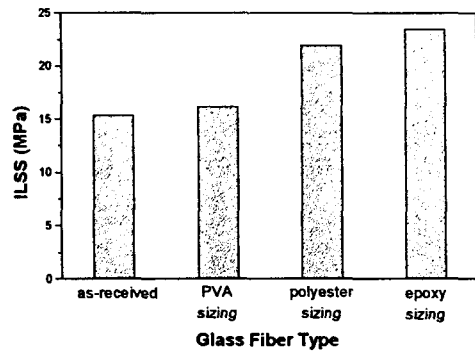


Fig. 2. Interlaminar shear strength (ILSS) of sized glass fiber/unsaturated polyester composites

3.2. 기계적 물성

복합재료에서의 기계적 특성은 섬유와 매트릭스 수지간의 계면 접착력에 큰 영향을 받는다. 우수한 기계적 특성을 얻기 위해서는 복합재료를 이루는 각 재료의 강한 화학적 결합력보다는 구성

강화 복합재료의 계면에서의 기계적 물성을 알아보기 위해 복합재료의 양단을 단순지지하고 중앙에 하중을 가하여 시편의 중앙면에 최대 전단 응력을 발생시켜 전단파괴 시킴으로서 중간 전단 강도를 구하였고 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 유리섬유 표면에 코팅된 에폭시계 사이징제와 폴리에스터계 사이징제는 매트릭스 수지내로 용해되며 섬유/매트릭스 계면에서 제거된다[9]. 따라서 유리섬유 표면에 도입된 실란 커플링제의 효과가 PVA계 사이징제에서 보다 두드러져 매트릭스와 섬유 사이에서의 결합에 의하여 복합재료 매트릭스에 가해지는 응력의 전달을 효과적으로 하며 계면 결합력을 증진시키게 되어 높은 ILSS를 나타내게 된다. Fig. 3에 앞에서 구한 표면 자유 에너지 값과 ILSS와의 관계를 나타내었다. 본 그림에서 알 수 있듯이 물리화학적으로 구한 표면 자유 에너지와 기계적 계면 접착력을 알아본 ILSS와는 밀접한 관계가 성립함을 알 수 있다.

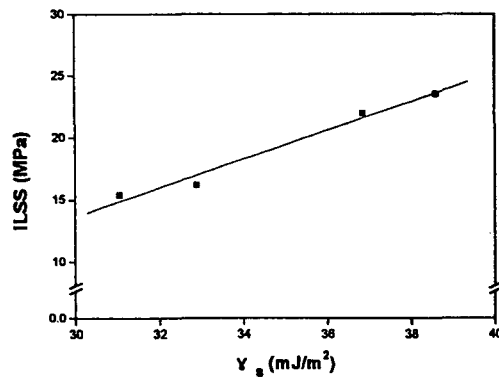


Fig. 3. Dependence of the ILSS on γ_s of sized glass fiber/unsaturated polyester composites

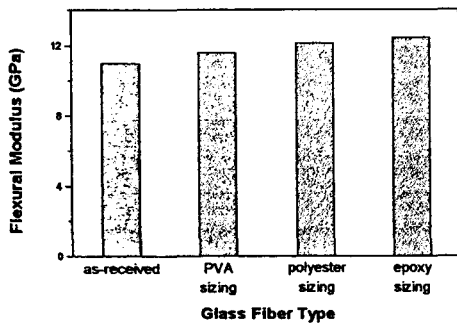


Fig. 4. Flexural modulus of sized glass fiber/unsaturated polyester composites

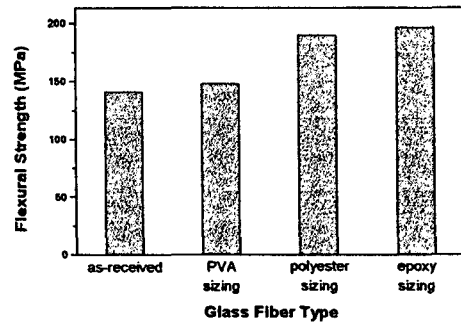


Fig. 5. Flexural strength of sized glass fiber/unsaturated polyester composites

Fig. 4와 Fig. 5에 삼점 굴곡 시험에 의해 측정된 복합재료의 종류에 따른 굴곡 탄성율 (flexural modulus)과 굴곡 강도 (flexural strength)를 나타내었다. 굴곡 탄성율의 경우 사이징 처리한 유리섬유로 제조된 복합재료에서 다소 증가하였으나 큰 차이를 보이지 않는데 이는 복합재료의 굴곡 탄성율이 보강재인 섬유에 의해 좌우되기 때문이다. 그러나 굴곡 강도에 있어서는 폴리에스터와 에폭시계 사이징제로 처리된 복합재료의 경우 보다 높은 강도를 나타내었다. 이로서 ILSS의 경우와 마찬가지로 폴리에스터와 에폭시계 사이징제 처리에 의해 보다 높은 계면 결합력을 갖게 되어 우수한 기계적 강도를 나타냄을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 유리섬유와 매트릭스 수지와의 계면 형성에 대해 각기 다른 종류의 사이징 처리에 대한 효과를 표면 자유 에너지와 복합재료의 기계적 물성 측정에 의해 고찰하였다. 사이징 처리된 유리섬유의 표면 자유 에너지는 사이징제에 사용된 film-former의 종류에 따라 차이가 나타났으며 특히 에폭시계 사이징제로 처리된 유리섬유의 경우 높은 표면 자유 에너지를 나타내었다. 또한 복합재료의 ILSS와 굴곡 강도의 측정으로 사이징제에 의해 유리섬유/매트릭스 수지간 계면 접착력이 향상되어 높은 기계적 강도를 나타낼 수 있음을 확인하였다.

5. 참고문헌

- [1] J. L. Kardos, Proceeding of "The Symposium on Polymer Composites", American Chemical Society Meeting, Seattle, 1983.
- [2] K. L. Loewenstein, "The Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibers", Elsevier, Amsterdam, 1983.
- [3] B. J. R. Scholtens, "The Interactions in Polymeric Composites", G. Akovali, Ed., NATO-ASI Series E, vol. 230, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, 1993.
- [4] E. P. Plueddemann, "Silane Coupling Agents", Plenum Press, New York, 1982.
- [5] E. W. Washburn, *Physical Review*, 17, 273 (1921).
- [6] S. Wu, "Polymer Interface and Adhesion", Marcel Dekker, New York, 1982.
- [7] D. K. Owens and R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, 13, 1741 (1969).
- [8] S. J. Park, W. B. Park, and J. R. Lee, *Polymer J.*, 31, 28 (1999).
- [9] B. K. Larson and L. T. Drzal, *Composites*, 25, 711 (1994).