

실란커플링제에 의한 유리섬유/폴리부틸렌테레프탈레이트 복합재료의 물성향상

장 정 식[†] · 김 학 성

서울대학교 공과대학 공업화학과

(1995년 6월 16일 접수)

Performance Improvement of Glass Fiber/Poly(butylene terephthalate) Composite by Silane Coupling Agents

Jyong-sik Jang[†] and Hak-Sung Kim

Department of Chemical Technology, Seoul National University

Seoul 151-742, Korea

(Received June 16, 1995)

요 약 : 유리섬유/폴리부틸렌테레프탈레이트 복합재료의 물성향상을 위하여 복합재료 최적 제조 온도와 유리섬유 표면의 최적 처리조건을 구하고자 하였다. RC-2 실란, γ -APS, γ -MPS, 스티릴 실란을 사용하여 유리섬유의 표면을 처리하였으며 각각의 물성을 비교하였다. 유리섬유 미처리시 250°C의 제조 온도에서 최고 물성을 보였으며, 4종류의 실란커플링제 중에는 폴리설파이드 계통의 RC-2 실란이 가장 효과적이었다. RC-2 실란처리 농도를 변화시켜 유리섬유 표면 처리의 최적 조건을 구하였으며 아울러 아미노 계통의 실란커플링제인 γ -APS와 스티릴 실란을 γ -MPS와 RC-2 실란에 소량 첨가하여 그 물성향상 효과를 고찰하였다. 이때 아미노 실란의 실록산 결합에 대한 촉매 효과에 의하여 복합재료의 기계적 물성이 향상되는 정도에 있어서 γ -APS 보다 스티릴 실란이 더 효과적이었다.

Abstract : In order to improve the mechanical properties of glass fiber (GF)/poly(butylene terephthalate) (PBT) composite, optimal manufacturing temperature and glass surface treatment condition were studied. RC-2, γ -APS, γ -MPS, and styryl silane were used for promotion of the interfacial adhesion of the composite. In the case of untreated composite, the maximum flexural strength of the composite was obtained at 250°C. RC-2 silane had better efficiency in enhancing the mechanical properties than any other silanes. RC-2 silane, which was determined as the most efficient interfacial adhesion promoter of GF/PBT composite, was applied at various silane concentrations to find the optimum condition of glass surface treatment. When small amount of amine-functional silanes was added to RC-2 silane and γ -MPS silane, the interlaminar shear strength and the flexural strength of the composite were increased by the amine-functional catalytic effects on the siloxane bond formation. Styryl silane showed more enhancement of the mechanical strength of mixed silane treated glass fiber/PBT composite than γ -APS.

Keywords : glass fiber, poly(butylene terephthalate), silane coupling agents, surface treatment.

서 론

최근 들어 복합재료의 매트릭스로서 열가소성수지가 널리 사용되고 있다. 특히 폴리부틸렌테레프탈레이트, nylon-6,6, 폴리카보네이트, 폴리페닐렌설파이드 등의 엔지니어링 플라스틱이 여러 응용분야에서 그 수요가 급증하고 있는 현실이다.¹⁻²

폴리부틸렌테레프탈레이트의 경우 주로 유리섬유로 강화되어 시판되고 있는데, 그 용도로는 자동차재료, 전기구조재료, 가전제품, 기계재료 등이 있다.³

일반적으로 복합재료의 기계적 물성은 강화재와 매트릭스 각각의 물성도 중요하지만 그 사이의 계면결합력에 크게 영향을 받는 것으로 보고 되고 있다.⁴⁻⁸ 이러한 계면의 중요성 때문에 이미 여러 종류의 계면결합력 향상을 위한 강화재 표면 처리방법이 제시되고 있다.⁹⁻¹¹

그중 실란커플링제에 대한 연구도 활발한데, 실란커플링제는 복합재료의 계면에 도입되었을 때 다음과 같은 메커니즘등으로 계면결합력을 향상시키는 것으로 알려져 있다.

첫째로는 매트릭스와 강화재 사이에서 각각에 대한 화학적 결합을 하여, 복합재료 매트릭스에 가해지는 응력의 강화재로의 전달을 효과적으로 하는 역할을 하며, 둘째로 interphase 영역에서 실란 분자들과 매트릭스 분자들 간의 상호확산을 거쳐 형성된 interpenetrating polymer network (IPN)에 의해 계면 결합력을 증가시킨다. 마지막으로 실란커플링제와 매트릭스가 완전히 wetting 됨으로써 물리적 접촉을 통해 계면 결합을 유도할 수 있다.¹²⁻¹⁶

한편 두 종류 이상의 실란커플링제를 섞어 사용하였을 경우, 서로의 단점을 보완하거나, 아미노실란의 첨가시 실록산 결합 형성에 대한 촉매작용으로 단일 실란커플링제를 사용하였을 때보다 복합재료의 기계적물성이 향상된다는 보고가 있다.¹⁷

본 실험에서는 실란커플링제에 의한 유리섬유 표면처리의 최적조건을 구하여 최대의 유리섬유/폴

리부틸렌테레프탈레이트 복합재료의 물성향상을 도모하였으며, 아미노 실란의 실록산 결합에 대한 촉매작용을 통한 부가적인 복합재료의 기계적물성 향상효과를 고찰하고자 하였다.

실 험

본 실험에서 매트릭스로 사용한 폴리부틸렌테레프탈레이트는 선경 인더스트리(주)에서 생산하고 있는 SKYTON® 1100-A grade였다. 유리섬유는 한국화이버(주)에서 생산한 미리 열처리된 fabric H-118급을 사용하였다. Table 1과 Table 2에 각각 폴리부틸렌테레프탈레이트와 유리섬유의 기본물성을 제시하였다.

유리섬유 표면에 흡착된 수분을 제거하기 위하여 200°C에서 16시간동안 건조하였다.

복합재료 제조시 최적 온도를 구하기 위하여 240°C, 250°C, 260°C의 세 온도에서 유리섬유 표면 미처리 상태로 시편을 만들어 물성을 측정하였다.

계면결합력 향상을 위해 4가지의 실란커플링제를 선정하여 도입하였는데, Union Carbide사의 폴리설파이드 계통의 UCARSIL™ RC-2 (이하 RC-2 실란)와 γ -aminopropyltriethoxy silane (이하 γ -APS), Dow Corning사에서 구입한 3-(N-styrylmethyl-2-amino-ethylamino)propyltrimethoxy silane hydrochloride (이하 스티릴 실란

Table 1. Basic Properties of Poly(butylene terephthalate) (SKYTON 1100-A)

Property	PBT
Specific Density	1.31
Flexural Strength(MPa)	85.26
Melting Temperature(°C)	225

Table 2. Basic Properties of Glass Fiber (H-118)

Property	Glass Fiber
Specific Gravity	2.54
Tensile Strength at 22°C (MPa)	3448
Tensile Modulus at 22°C (GPa)	72.4

실란)와 γ -methacryloxypropyltrimethoxy silane (이하 γ -MPS) 이었다. 각 실란의 구조식을 Fig. 1에 나타내었다.

4종류의 실란커플링제를 각각 부탄올과 증류수의 공용매(무계비 95:5)에서 희석시킨 후 아세트산을 사용하여 pH를 3.5로 맞추고 1시간 동안 가수분해 하였다. 이 때 실란용액의 농도는 모두 0.2 wt%로 하였다. 한편 RC-2 실란의 경우에는 따로 농도를 0.1 wt%에서 0.7 wt%까지 변화시켜 유리섬유를 표면처리하였다. mixed 실란커플링제의 경우 실록산 결합형성에 촉매효과를 보인다는

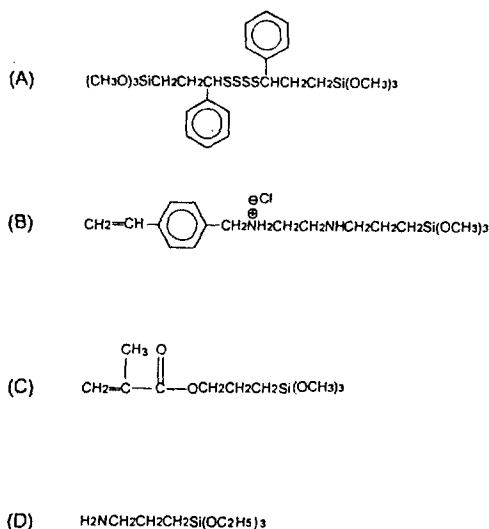


Fig. 1. The structure of silane coupling agents: (A) RC-2 silane, (B) Styryl silane, (C) γ -MPS, and (D) γ -APS.

γ -APS와 스티릴 실란을 γ -MPS와 RC-2에 첨가하여 유리섬유를 표면처리하였는데 그 조성은 다음과 같이 RC-2_{90 wt %}/ γ -APS_{10 wt %}, RC-2_{90 wt %}/styryl_{10 wt %}, γ -MPS_{90 wt %}/ γ -APS_{10 wt %}, γ -MPS_{90 wt %}/styryl_{10 wt %}로 하여 모두 4개의 조합을 만들어서 사용하였으며 그 때 mixed 실란의 총농도는 실란처리용액의 0.2 wt %로 통일하였다. 또한 mixed 실란의 경우 우선 혼합한 후에 가수분해하였다. 유리섬유를 가수분해된 용액에 10분 동안 침치시킨 후 꺼내어 상온에서 48시간 동안 완전히 건조하였다. 실란커플링제가 유리섬유 표면에 흡착되는 과정을 Fig. 2에 도시하였다.

한편 유리섬유/폴리부틸렌테레프탈레이트 복합 재료를 제조함에 있어서 본 실험에서는 open leaky mold 방법을 사용하였다. 유리섬유 16장과 폴리부틸렌테레프탈레이트 펠렛을 균일하게 적층한 후 상온에서 250℃까지 30분간 분당 약 7.5℃로 가열하였다. 250℃에서 30분간 등온을 유지하였으며 이후 분당 2.8℃의 속도로 상온까지 냉각하였다. 250℃에서 등온을 유지한지 15분 후에 압력을 약 17기압 가하였으며 몰드가 완전히 냉각될 때까지 압력을 계속 유지하였다. Fig. 3에 복합재료 제조시의 온도, 압력 profile을 나타내었다.

유리섬유/폴리부틸렌테레프탈레이트 복합재료의 섬유/매트릭스 계면의 접착강도를 측정하기 위해 ASTM D 2344 방법에 의거하여 층간전단강도 (interlaminar shear strength)를 측정하였다. 시편두께는 2 mm, 폭은 10 mm, 길이는 14 mm.

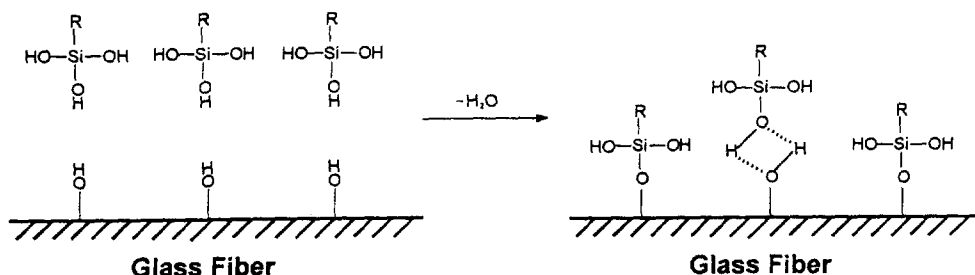


Fig. 2. Surface structure of silane treated glass fiber.

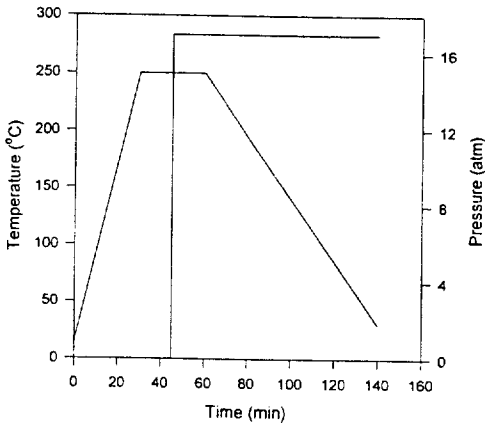


Fig. 3. Composite manufacturing cycle.

span length는 10 mm, cross head speed는 1.3 mm/min 였다. Load cell은 compression용 500 kg cell을 사용하였고 시편은 다섯개를 측정하여 평균값을 구하였다.

Three point bending test (ASTM D 790)로 유리섬유/폴리부틸렌테레프탈레이트 복합재료의 굴곡강도를 측정하였다. 시편두께는 2 mm, 폭은 10 mm, 길이는 42 mm, span length는 32 mm, cross head speed는 2.0 mm/min 였다. 역시 load cell은 compression용 500 kg cell을 사용하였고 시편 다섯개를 측정하여 평균값을 구하였다.

실란커플링제가 가수분해되어 유리섬유에 흡착되는 과정을 FT-IR을 이용하여 추적하였다. FT-IR기종은 DTGS (deuterated triglycin sulfate) detector가 부착된 BOMEM사의 MB 100을 사용하였으며 분해능은 4 cm^{-1} 로 고정하였다. 샘플챔버 내의 수분과 이산화탄소를 제거하기 위해 질소 가스로 챔버 내부를 충전시켜 분석을 행하였다.

가수분해되기 전과 후의 실란커플링제의 스펙트럼은 KBr 펠렛에 용액을 casting하는 방법으로 얻을 수 있었다. Scan은 20번 행하였으며 가수분해시 용액의 농도는 10 wt%로서 효과적인 스펙트럼 분석을 위해 실제 시스템보다 약 20배 이상 진하게 하였다.

유리섬유에 흡착된 실란커플링제를 확인하기 위

하여 DRIFT (diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy) technique을 사용하였고 scan은 200번 행하였다.

주사전자 현미경 (SEM)을 통해 유리섬유/폴리부틸렌테레프탈레이트 복합재료의 파단면을 관찰하였다. SEM은 Jeol사의 JSM-35를 사용하였으며 배율은 2000배였다.

결과 및 고찰

Fig. 4는 유리섬유 표면 미처리시 복합재료의 제작온도와 굴곡물성과의 관계를 나타내고 있다. 폴리부틸렌테레프탈레이트의 녹는점은 225°C 인데 이보다 약 25°C 높은 250°C 에서 최대값을 보였다. 240°C 에서는 수지의 점도가 높아 유리섬유 표면에 완전히 함침이 되지 않아서 상대적으로 낮은 굴곡물성을 보이는 것으로 생각된다. 한편 260°C 에서는 부분적으로 폴리부틸렌테레프탈레이트의 열분해가 발생하여 물성저하가 초래되었다고 생각된다. 위 결과를 토대로 실란커플링제를 처리한 후의 복합재료 제작온도를 250°C 로 설정하였다.

Fig. 5에 RC-2 실란, 스티릴 실란, γ -APS, γ -MPS의 4종류의 각기 다른 실란커플링제를 사용하여 실란처리 용액농도 0.2 wt%로 유리섬유 표면 처리하였을 때의 유리섬유/폴리부틸렌테레프탈레이트 복합재료의 중간전단강도를 나타내었다. 유리섬유 표면 미처리시에 비해 4종류 실란커플링제 모두 표면 처리시 계면결합력이 효과적으로 증대되었음을 알 수 있다. 그 중에서 계면결합력향상에 가장 효과적인 실란커플링제는 RC-2 실란이었다. γ -APS도 상당한 물성 증가폭을 보였다. 한편 가장 효과가 적은 실란커플링제는 스티릴 실란으로 나타났다.

일반적으로 실란커플링제는 유리섬유와는 섬유 표면의 하이드록시기와 축합반응을 하거나 수소결합을 하여 계면결합력을 갖게 되며 매트릭스수지와는 앞서 서론에서 언급한 세가지 메커니즘등으로 결합력을 지니게 된다. 특히 매트릭스수지가 열가

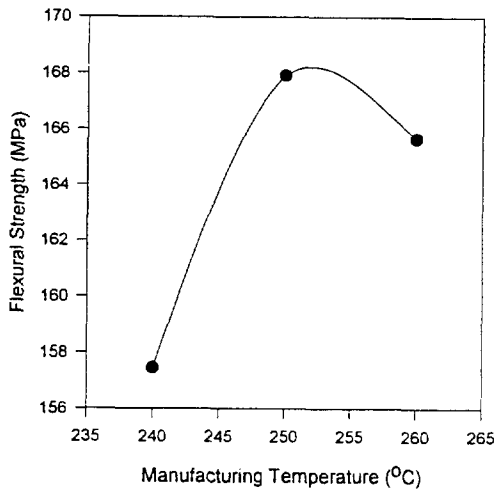


Fig. 4. Flexural strength of untreated glass fiber/PBT composite at various manufacturing temperatures.

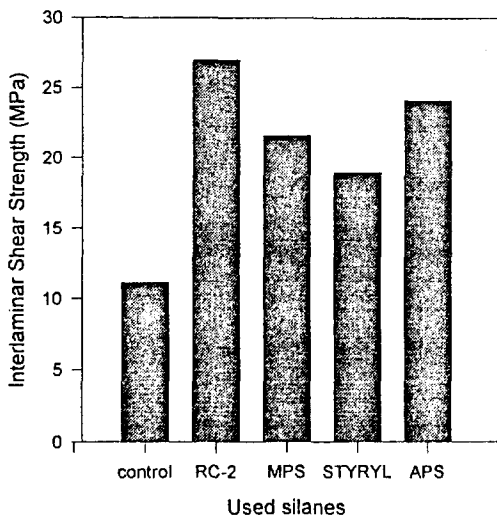


Fig. 5. Interlaminar shear strength of various silane treated glass fiber/PBT composite (conc.: 0.2 wt %).

소성인 경우 상기 메커니즘 중에서 IPN에 의한 계면결합력 향상 효과가 매우 중요하게 된다. IPN은 복합재료 제조 중에 실란층과 매트릭스수지 사이의 interphase에 형성되는 망상구조를 말한다. 고온에서 유리섬유 표면에 흡착된 실란커플링제는 매트릭스로 확산되어가며 interphase 영역에서 매트릭스의 partial solvent로 작용한다. 이 때 실란커플링

제 자체내의 crosslinking이 일어나기도 하고 또는 냉각시 매트릭스수지가 실란커플링제에 대한 용해도를 잃어서 생기는 상분리에 의한 물리적 망상구조가 생기기도 한다. 이러한 점을 고려하면 유리섬유/폴리부틸렌테레프탈레이트 복합재료의 층간전단강도 향상에 RC-2 실란이 가장 효과적인 이유는 다음과 같이 설명될 수 있다.

RC-2 실란의 경우 다른 실란커플링제와는 구별되는 독특한 구조를 지니고 있다. 가수분해되었을 때 실란커플링제 양 끝에 모두 6개의 하이드록시기를 가지고 있다는 점인데 이러한 형태를 지닐 경우 유리섬유/폴리부틸렌테레프탈레이트 interphase 영역에서 더욱 두꺼운층으로 밀도있게 IPN을 형성할 수 있다.

γ -APS의 경우 폴리부틸렌테레프탈레이트의 열분해에 촉매로 작용하여 그 때 생긴 수지의 말단기와와의 작용으로 계면결합력을 상당히 증가시키는 것으로 생각된다. 아미노기, 특히 primary 아미노기가 이러한 역할을 한다고 보고된 바 있다.¹⁵

γ -MPS는 γ -APS와 같은 직접적인 화학결합을 기대할 수는 없지만 실란의 구조가 폴리부틸렌테레프탈레이트와 유사함에 기인하는 젖음성의 인자와 IPN에 의한 결합메카니즘을 생각할 수 있다. γ -MPS는 열가소성고분자 복합재료 제조시 섬유/매트릭스 계면에서 IPN을 잘 형성한다고 알려져 있다.¹⁸

Fig. 6에는 4종류 실란처리시의 유리섬유/폴리부틸렌테레프탈레이트 복합재료의 굴곡물성을 나타내었다. 대체로 층간전단강도와 마찬가지로 경향을 보인다고 할 수 있다. 일반적으로 계면결합력이 굴곡물성에 매우 중요한 인자가 된다고 알려져 있는데 Fig. 6도 이러한 현상을 잘 보여주고 있다. 단지 주목할 점은 γ -MPS에 비해 γ -APS가 층간전단강도 향상에 더 효과적이었으나 굴곡 물성에서는 반대의 경향을 보인 것이다. 이는 γ -APS가 촉매로서 작용하는 폴리부틸렌테레프탈레이트의 열분해로 인한 일련의 작용에 의해 계면결합력은 향상되었으나 매트릭스 자체의 물성저하로 전체의 기

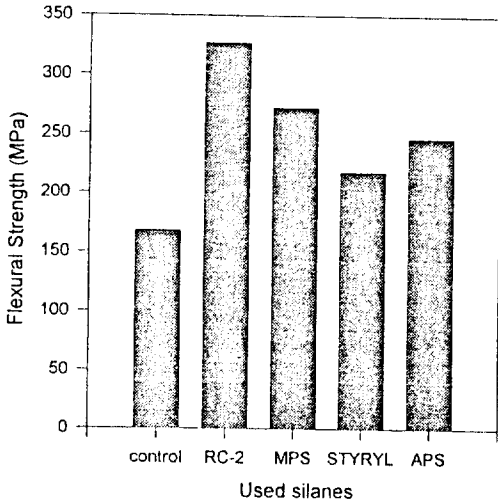


Fig. 6. Flexural strength of various silane treated glass fiber/PBT composite (conc. : 0.2 wt %).

계적 물성 증가 폭이 둔화되었기 때문이라고 생각된다.

유리섬유/폴리페닐렌설파이드 복합재료의 계면 결합력 향상을 목적으로 도입한 실란커플링제가 가수분해 과정을 거쳐 유리섬유 표면에 효과적으로 흡착되었는지를 FT-IR을 이용하여 확인하였다.

Fig. 7은 가수분해 전과 후의 RC-2 실란의 FT-IR transmission 스펙트럼을 나타내고 있다. (A)는 순수한 RC-2 실란의 스펙트럼으로서 $2,974\text{ cm}^{-1}$ 영역과 959 cm^{-1} 영역에 Si-OCH₃에 의한 강한 피이크를 보이고 있다. 가수분해후의 RC-2 스펙트럼인 (B)에는 새로이 $3,380\text{ cm}^{-1}$, 884 cm^{-1} 등에 Si-OH 특성 피이크가 나타나고 있으며, $2,974\text{ cm}^{-1}$, 959 cm^{-1} 에서는 피이크가 현저히 감소하거나 나타나지 않고 있는데, 이로서 가수분해가 효과적으로 진행되어 실란의 메톡시기이 하이드록시기로 바뀌었음을 알 수 있다.

Fig. 8에 DRIFT 테크닉을 이용하여 유리섬유 표면에 흡착된 RC-2 실란을 고찰한 스펙트럼을 나타내었다. (A)는 RC-2 실란처리 후 유리섬유의 DRIFT 스펙트럼이고, (B)는 실란처리전의 순수한 유리섬유에 관한 DRIFT 스펙트럼이다. (C)

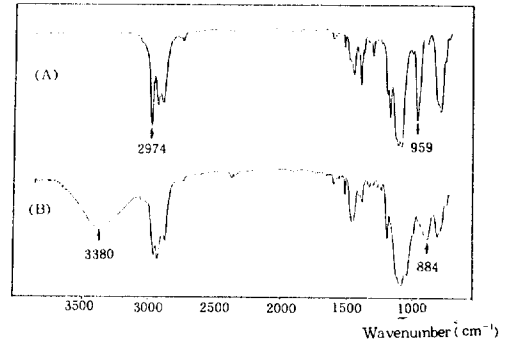


Fig. 7. Transmission spectra of RC-2 silane : (A) before hydrolysis and (B) after hydrolysis.

에는 difference 스펙트럼[(A)-(B)]을 나타내었다. (C)에서 보면 $3,330\text{ cm}^{-1}$ 에서 RC-2 실란의 Si-OH 피이크가 나타나고 있으며, $2,926\text{ cm}^{-1}$ 에서는 RC-2 실란의 CH stretching 피이크가 확인되고 있다. 또한 $1,594\text{ cm}^{-1}$ 와 $1,187\text{ cm}^{-1}$ 에는 각각 RC-2 실란의 aryl C-C 피이크와 Si-O-Si 피이크가 나타나고 있는데 이로서 RC-2 실란이 유리섬유 표면에 효과적으로 흡착되었음을 알 수 있다.

Fig. 9에 가수분해 전후의 γ -MPS의 FT-IR transmission 스펙트럼을 제시하였다. (A)는 가수분해 전의 스펙트럼인데 $2,842\text{ cm}^{-1}$ 의 피이크는 Si-OCH₃에서 CH stretching의 특성피이크이고 818 cm^{-1} 의 피이크는 Si-O-C에 의한 피이크이다. $1,719\text{ cm}^{-1}$ 에서 카르보닐기에 의한 특성 피이크가 잘 나타나고 있다. (B)는 가수분해 후의 스펙트럼으로서 $3,426\text{ cm}^{-1}$ 의 피이크는 OH stretching 피이크이며 902 cm^{-1} 의 피이크는 Si-OH에 의한 것이다. 또한 $1,699\text{ cm}^{-1}$ 에서 보이는 카르보닐 피이크의 shoulder는 카르보닐기의 수소결합에 의해서 나타나는 것이다. 이상으로 γ -MPS가 효과적으로 가수분해되었다고 말할 수 있다.

Fig. 10에 γ -MPS를 표면처리한 유리섬유의 DRIFT 스펙트럼을 나타내었다. (A)는 γ -MPS처리된 유리섬유의 스펙트럼이고 (B)는 유리섬유만의 스펙트럼이다. (C)는 (A)-(B)의 difference 스펙트럼인데 $3,437\text{ cm}^{-1}$ 의 피이크는 Si-OH에 의

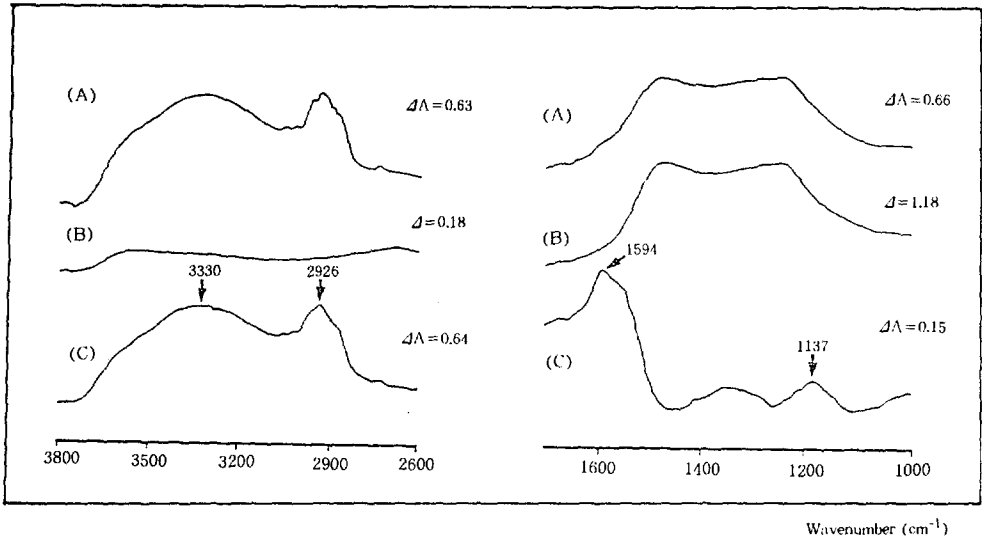


Fig. 8. DRIFT spectra of RC-2 silane treated glass fiber: (A) RC-2 silane treated glass fiber, (B) glass fiber, and (C) difference spectrum: (A)-(B).

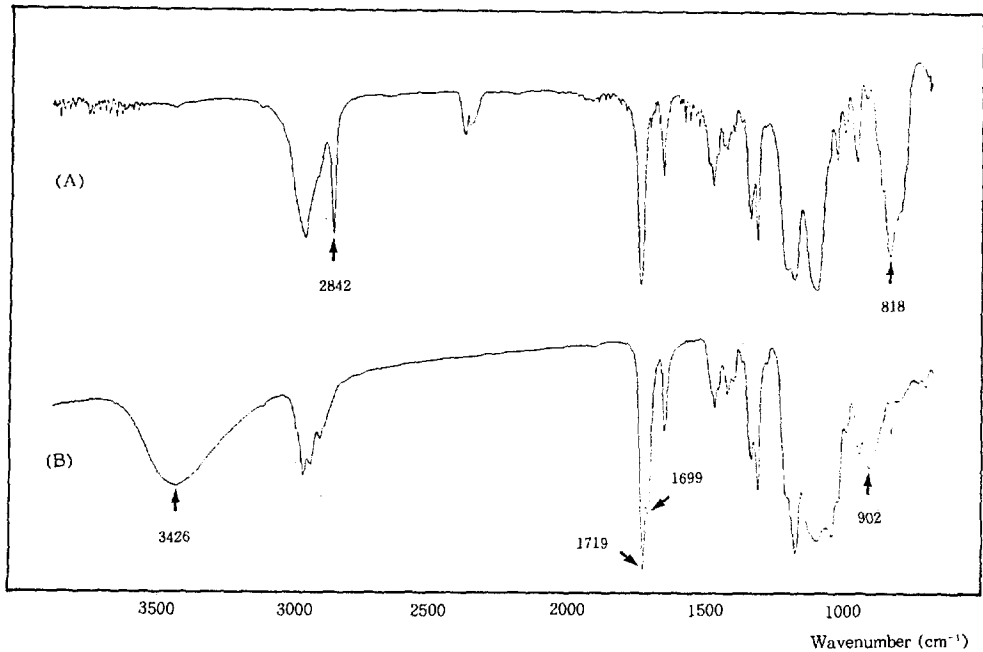


Fig. 9. Transmission spectra of γ -MPS: (A) before hydrolysis and (B) after hydrolysis.

한 피크이고 2,956 cm^{-1} 의 피크는 CH stretching 피크이다. 1,718 cm^{-1} 에는 카르보닐기의 피크가, 1,699 cm^{-1} 에는 수소결합된 카르보닐기의

피크가 보인다. 1,635 cm^{-1} 의 피크는 C=C에 의한 피크이며 1,066 cm^{-1} 의 피크는 Si-O-Si의 피크이다. 이상으로서 유리섬유 표면에 γ -

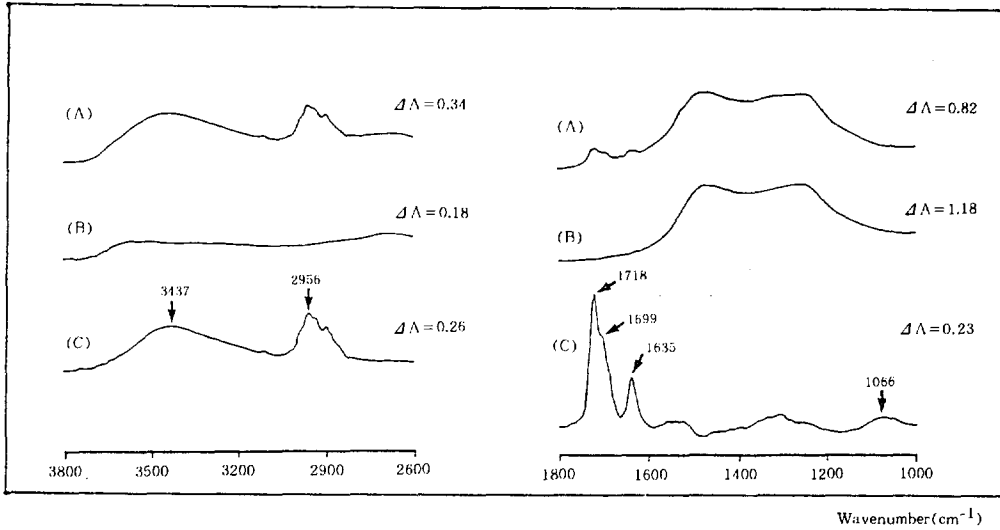


Fig. 10. DRIFT spectra of γ -MPS treated glass fiber : (A) γ -MPS treated glass fiber, (B) glass fiber, and (C) difference spectrum : (A) - (B).

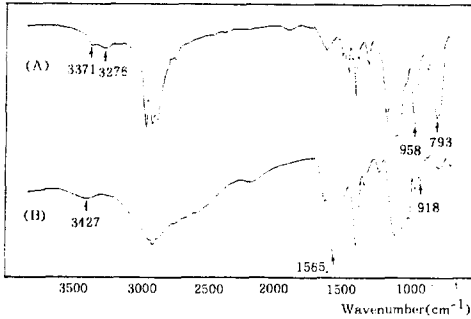


Fig. 11. Transmission spectra of γ -APS : (A) before hydrolysis and (B) after hydrolysis.

MPS가 효과적으로 흡착되었다고 말할 수 있다.

Fig. 11은 γ -APS의 가수분해 전과 후의 FT-IR transmission 스펙트럼을 나타내고 있다. 가수분해 전의 스펙트럼인 (A)에서 $3,371\text{ cm}^{-1}$ 와 $3,276\text{ cm}^{-1}$ 의 피이크는 primary 아민기의 특성피이크이다. 가수분해되었을 경우 (B)에서 보면 $3,427\text{ cm}^{-1}$ 근처에 broad한 피이크가 존재하는데 이는 Si-OH 피이크와 NH_2 피이크가 겹쳐서 나타난 것으로 보인다. (A)에서 958 cm^{-1} 와 793 cm^{-1} 영역에 Si-OC₂H₅의 피이크가 보이고 (B)의 918 cm^{-1} 영역의 피이크는 Si-OH의 피이크이므로 γ -APS가 효

과적으로 가수분해 되었다고 할 수 있다. 한편, 가수분해 후의 γ -APS의 스펙트럼은 $3,000\text{ cm}^{-1}$ 에서 $2,300\text{ cm}^{-1}$ 에 걸쳐서 가수분해 전과는 매우 다른 넓은 피이크를 보이는데 이는 아민기가 물에 녹아 있는 탄산 등과 반응하여 암모늄염을 형성하기 때문이다.²² $1,565\text{ cm}^{-1}$ 의 피이크는 $-\text{NH}_3^+$ 의 피이크로서 앞의 설명을 뒷받침해주고 있다.

Fig. 12에 γ -APS로 유리섬유 표면을 처리하였을 때의 유리섬유의 DRIFT 스펙트럼을 나타내었다. (A)는 표면 처리된 유리섬유의 스펙트럼이고 (B)는 표면 미처리된 유리섬유의 스펙트럼이다. (C)는 (A)-(B)의 difference 스펙트럼을 나타내고 있다. (C)에서 $3,568\text{ cm}^{-1}$ 의 피이크는 NH stretching 피이크와 OH stretching 피이크가 겹쳐서 나온 것이며, $2,939\text{ cm}^{-1}$ 영역의 피이크는 CH₂에 의한 피이크이다. $1,631\text{ cm}^{-1}$ 와 $1,581\text{ cm}^{-1}$ 에의 피이크는 각각 $-\text{NH}_2$ 와 $-\text{NH}_3^+$ 의 특성 피이크이며 $1,186\text{ cm}^{-1}$ 에서는 Si-O-Si의 피이크가 나타나고 있다. 이로서 유리섬유 표면에 γ -APS가 효과적으로 흡착되었다고 할 수 있다.

Fig. 13은 스티릴 실란의 가수분해 전과 후의 FT-IR transmission 스펙트럼을 나타내고 있다.

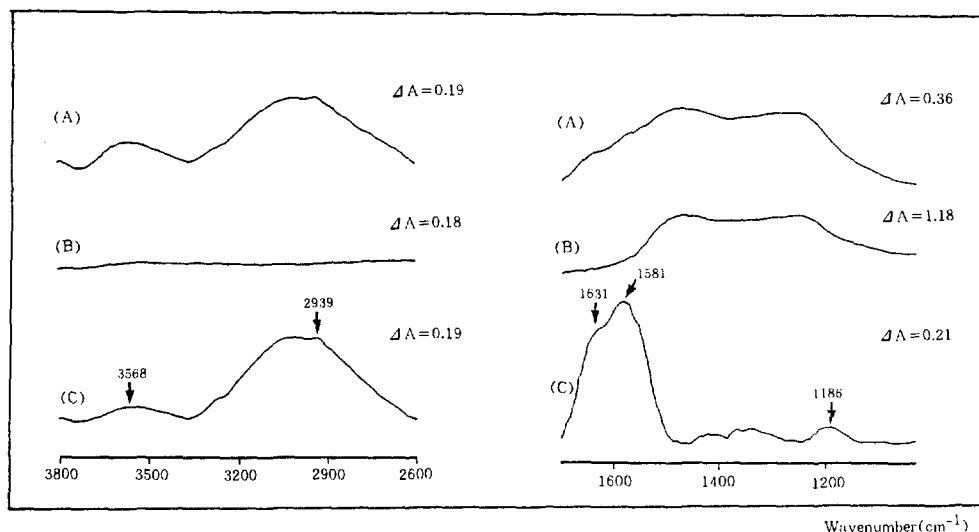


Fig. 12. DRIFT spectra of γ -APS treated glass fiber: (A) γ -APS treated glass fiber, (B) glass fiber, and (C) difference spectrum: (A)-(B).

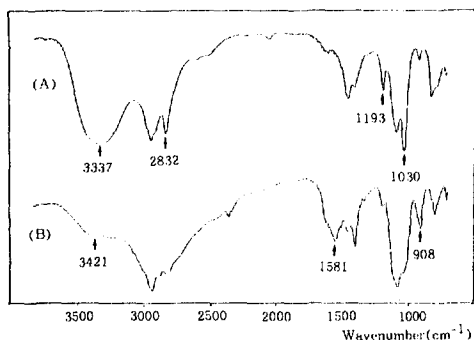


Fig. 13. Transmission spectra of styryl silane: (A) before hydrolysis and (B) after hydrolysis.

(A) 스펙트럼은 $3,337\text{ cm}^{-1}$ 에서 N-H 특성 피크를, $2,832\text{ cm}^{-1}$, $1,193\text{ cm}^{-1}$, $1,030\text{ cm}^{-1}$ 에서 Si-OCH₃에 관한 피크를 보이고 있다. 스펙트럼 (B)에서 $3,421\text{ cm}^{-1}$ 영역의 피크는 가수분해 후의 Si-OH 피크와 N-H stretching 피크가 혼합되어 나타난 것이다. $1,581\text{ cm}^{-1}$ 의 피크는 protonated된 -NH₂⁺에 의한 것이며 908 cm^{-1} 영역의 피크는 가수분해 후에 생성된 Si-OH에 의해 나타나고 있다. 이로서 스티릴 실란이 효과적으로 가수분해 되었음을 알 수 있다. Fig. 13의

(B)는 순수한 스티릴 실란의 스펙트럼에 비해 다소 복잡한 것을 볼 수 있다. $2,800\text{ cm}^{-1}$ 에서 $2,400\text{ cm}^{-1}$ 영역까지 연속적인 넓은 피크를 볼 수 있으며, $1,600\text{ cm}^{-1}$ 에서 $1,400\text{ cm}^{-1}$ 영역에서도 가수분해 전과는 판이한 피크들을 관찰할 수 있다. 이는 아미노실란이 물에 녹아 있는 탄산 등과 반응하여 protonated salt를 형성하기 때문이라고 보고된 바 있다.²²

Fig. 14는 스티릴 실란처리시 유리섬유 표면을 분석한 DRIFT 스펙트럼을 나타내고 있다. (A)는 스티릴 실란 처리후의 유리섬유를 DRIFT로 분석한 스펙트럼이고, (B)는 유리섬유만의 스펙트럼이다. (C)에는 difference 스펙트럼 [(A)-(B)]을 나타내었다. $3,574\text{ cm}^{-1}$ 에 스티릴 실란의 N-H stretching 피크가 보이며, $3,275\text{ cm}^{-1}$ 에 스티릴 실란의 Si-OH 피크가 나타나고 있다. 또 $2,934\text{ cm}^{-1}$ 에는 CH stretching 피크가, $1,562\text{ cm}^{-1}$ 에는 aryl C-C 피크가, 그리고 $1,159\text{ cm}^{-1}$ 에는 Si-O-Si에 관한 피크가 나타나고 있으므로 스티릴 실란이 유리섬유 표면에 효과적으로 도입되었음을 확인할 수 있다.

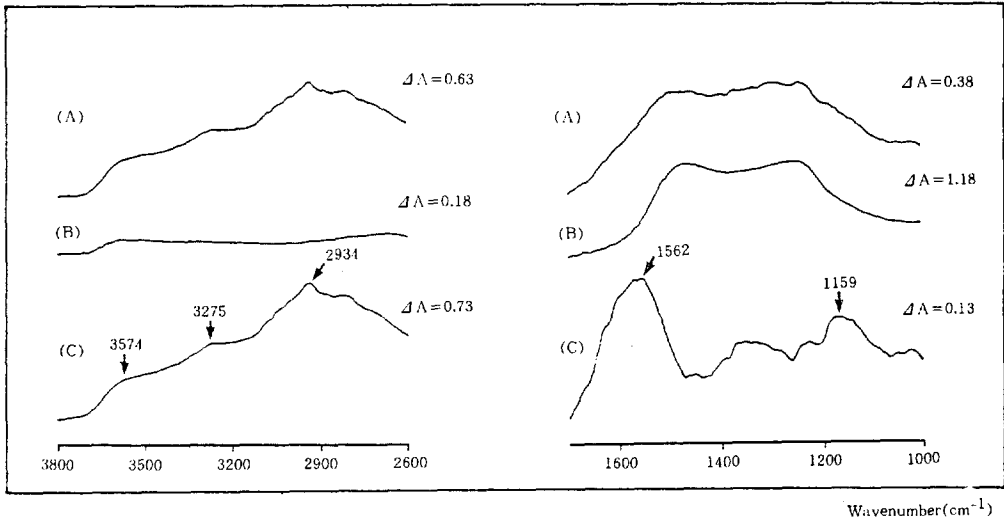


Fig. 14. DRIFT spectra of styryl silane treated glass fiber: (A) styryl silane treated glass fiber, (B) glass fiber, and (C) difference spectrum: (A)–(B).

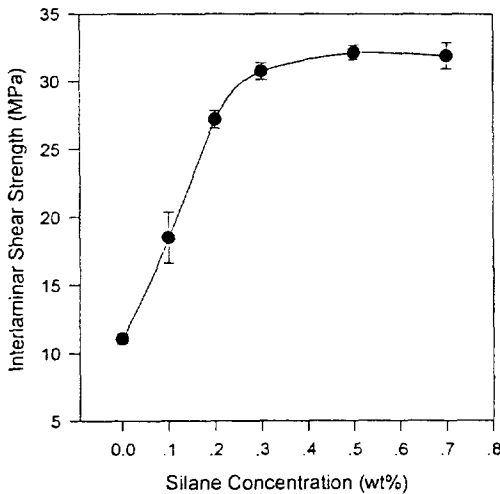


Fig. 15. Interlaminar shear strength of RC-2 silane treated glass fiber/PBT composite.

Fig. 15는 4종류 실란커플링제 중에서 기계적물성 향상에 가장 효과적이었던 RC-2 실란을 0.1 wt%에서 0.7 wt%까지 변화시켜 유리섬유 표면을 처리하였을 때의 층간전단강도를 나타낸 것이다. 표면 미처리시에 비하여 실란커플링제가 도입되었을 때 그 값이 큰 폭으로 증가하였다. 실란처리농도가 증가할수록 층간전단강도는 증가하였으며 최

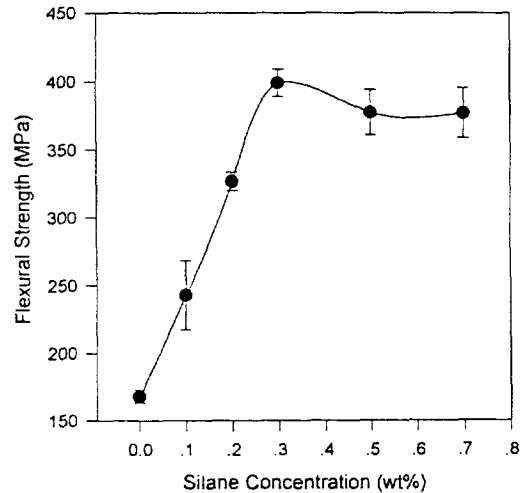


Fig. 16. Flexural strength of RC-2 silane treated glass fiber/PBT composite.

대치는 0.5 wt%에서 나타났다. 그러나 0.7 wt%로 유리섬유 표면을 처리하였을 때는 층간전단강도가 더 이상 증가하지 않고 오히려 약간 감소하였다. 이는 실란처리 농도증가에 따라 IPN이 효과적으로 형성되어 계면결합력이 향상되었으나, 과도한 실란커플링제가 도입되었을 경우 더 이상의 계면결합력 향상에 기여하지 못하는 약한 물리 흡착층이

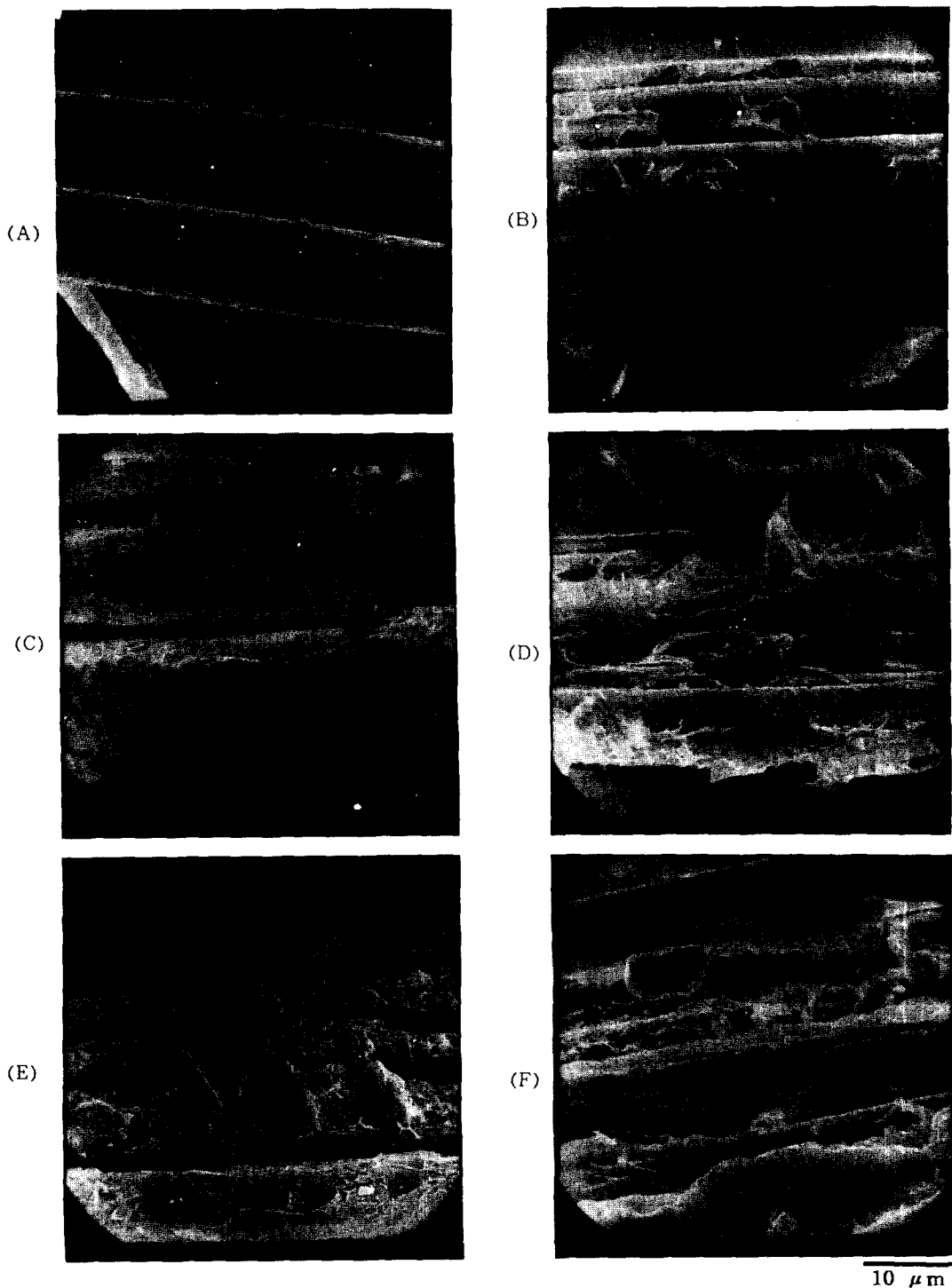


Fig. 17. SEM micrographs of untreated and RC-2 silane treated glass fiber/PBT composite: (A) untreated, (B) 0.1 wt%, (C) 0.2 wt%, (D) 0.3 wt%, (E) 0.5 wt%, and (F) 0.7 wt%.

형성되었기 때문이라고 생각된다.

Fig. 16은 RC-2 실란 농도 변화시 유리섬유/폴리부틸렌테레프탈레이트 복합재료의 굴곡물성을 나타내고 있다. 전반적으로 층간전단강도와 비슷한 경향을 보이고 있음을 알 수 있다. 실란농도 증가에 따라 굴곡물성이 증가하며 0.3 wt%에서 최대값을 보이고 이후 0.5 wt%과 0.7 wt%에서는 약간 낮은 값을 나타내었다. 이에 대한 설명은 층간전단강도의 변화에 대한 설명과 같이 할 수 있다. 층간전단강도와 굴곡물성의 결과로부터 유리섬유/폴리부틸렌테레프탈레이트 복합재료 제조시 RC-2 실란처리의 최적 농도는 0.3 wt%에서 0.5 wt% 사이의 값이라고 추정된다.

Fig. 17은 RC-2 실란으로 유리섬유 표면을 처리하였을 때 복합재료의 파단면을 주사전자 현미경(SEM)으로 관찰한 것이다. 미처리시의 경우(A) 유리섬유 표면에 매트릭스 수지가 거의 묻지 않은 깨끗한 상태를 볼 수 있다. 실란농도가 증가할수록 유리섬유 표면에 붙은 폴리부틸렌테레프탈레이트의 양이 점차 증가함을 볼 수 있는데 이는 기계적 물성 값의 경향과 잘 일치하고 있다. 0.3 wt%에서 0.7 wt%까지의 구간에서는 유리섬유 표면에 붙은 수지의 양의 차이를 거의 발견할 수 없는데 이 또한 층간전단강도와 굴곡물성에서 최대값을 보인 실란농도 근처에서 물성차이가 비교적 적은 것과 잘 부합된다.

Fig. 18은 γ -MPS, RC-2 실란에 아미노 계통의 실란인 γ -APS, 또는 스티릴 실란을 총 실란량의 10 wt% 씩 첨가하였을 때의 유리섬유/폴리부틸렌테레프탈레이트 복합재료의 층간전단강도 향상에 대한 효과를 나타낸 것이다. 이 때 총 실란의 농도는 0.2 wt%이다. 예를 들어 γ -MPS/스티릴의 mixed 실란을 사용한 경우 γ -MPS가 0.18 wt%, 아미노 계통의 실란인 스티릴 실란이 0.02 wt%로 섞여 있는 시스템으로서 총 실란용액의 농도는 0.2 wt%인 것이다. 아미노기는 실록산 결합 형성에 촉매역할을 하며 IPN 형성이 두드러지는 실란커플링제에 소량 첨가하였을 경우 효과적인 경우가 있

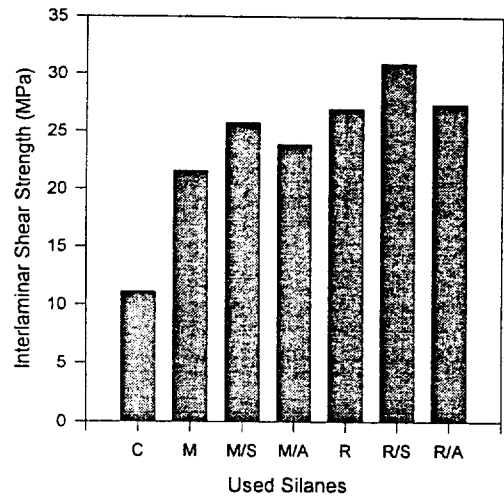
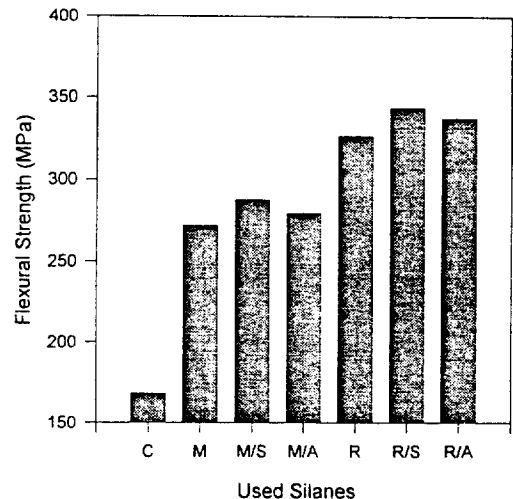


Fig. 18. Interlaminar shear strength of mixed silane treated glass fiber/PBT composite (total conc.: 0.2 wt%).



C : control M : MPS S : styryl A : APS R : RC-2
(X/Y : 90wt% X + 10wt% Y)

Fig. 19. Flexural strength of mixed silane treated glass fiber/PBT composite (total conc.: 0.2 wt%).

다.⁷ 이러한 목적으로 아미노 계통의 실란커플링제를 도입하였는데 물성향상 정도는 비교적 크지 않지만 그 효과를 관찰할 수 있었다. 촉매효과는 스티릴 실란이 γ -APS보다 γ -MPS, RC-2 모두에

대해 더 컸으며 이는 스티릴 실란의 분자길이가 더 길어 촉매효과를 보일 수 있는 활동반경이 γ -APS 에 비해서 크기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 19는 아미노 계통의 실란을 RC-2 실란과 γ -MPS에 충실란의 10 wt% 씩 첨가하였을 때의 유리섬유/폴리부틸렌테레프탈레이트 복합재료의 굴곡물성 향상효과를 나타낸 것이다. 충전전단강도와 마찬가지로 스티릴 실란이 γ -APS 보다 굴곡물성 향상에 더 효과적인 것을 확인할 수 있다. 이는 앞서 충전전단강도에 관한 설명과 같이 할 수 있다.

결 론

유리섬유/폴리부틸렌테레프탈레이트 복합재료의 기계적물성을 증진시키기 위하여 유리섬유 표면을 실란커플링제로 처리하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 유리섬유/폴리부틸렌테레프탈레이트 복합재료 제조시 기계적물성 값이 가장 높은 제조 온도는 250°C 였다.
2. 실란커플링제의 도입으로 유리섬유/폴리부틸렌테레프탈레이트 복합재료의 충전전단강도와 굴곡물성이 효과적으로 증가하였다.
3. 유리섬유 표면에 도입된 4종류의 실란커플링제 중에서 가장 효과적인 물성 증가를 보인 것은 RC-2 실란이었다.
4. RC-2 실란커플링제의 처리농도를 변화시켜 유리섬유의 표면처리를 하였을 때 기계적 물성향상을 위한 최적 처리 농도는 0.3 wt%에서 0.5 wt% 사이였다.
5. 아미노 실란에 의한 실록산 결합형성의 촉매 효과로 인한 복합재료의 물성향상 효과에서는 스티릴 실란이 γ -APS 보다 효과적이었다.

감사의 글 : 본 연구는 1994년도 교육부 신소재 분야 연구지원에 의해 이루어졌으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. L. A. Carlsson, "Thermoplastic Composite Materials", Elsevier Science Publishers, 1991.
2. F. N. Cogswell, "Thermoplastic Aromatic Polymer Composite", Butterworth-Heinemann, 1992.
3. J. A. Brydson, "Plastics Materials", Butterworth Scientific, 1989.
4. D. J. Vaughan, R. C. Peek, Jr., and M. H. Creech, Jr., 39th Ann. Conf. Reinforced Plastics /Composites Institute, SPI, Inc., January 16-19, 1984.
5. A. Takahara, T. Magome, and T. Kajiyama, *J. Polym. Sci., Part B*, **32**, 839 (1994).
6. M. J. Folkes and W. K. Wong, *Polymer*, **28**, 1309 (1987).
7. C. Y. Yue and M. Y. Quek, *J. Mat. Sci.*, **29**, 2487 (1994).
8. M. R. Piggott, *Carbon*, **27**(5), 657 (1989).
9. C. D. Han, C. Sandford, and H. J. Yoo, *Polym. Eng. Sci.*, **18**(11), 849 (1978).
10. H. Ishida and J. D. Miller, 38th Ann. Conf. Reinforced Plastics/Composites Institute, SPI, Inc., February 7-11, 1983.
11. H. Al-Moussawi, E. K. Drown, and L. T. Drzal, *Polym. Compos.*, **14**(3), 195 (1993).
12. H. Ishida and J. L. Koenig, *Polym. Eng. Sci.*, **18**(2), 128 (1978).
13. C. H. Chiang and J. L. Koenig, *Journal of Colloid and Interface Science*, **83**(2), 361 (1981).
14. R. T. Graf, J. L. Koenig, and H. Ishida, *Anal. Chem.*, **56**, 773 (1984).
15. Hatsuo Ishida and Kazuo Nakada, 42nd Ann. Conf. Composites Institute, SPI, Inc., February 2-6, 1987.
16. E. P. Plueddemann and G. L. Stark, 35th Ann. Tech. Conf. Reinforced Plastics/Composites Institute, SPI, Inc., 1980.
17. E. P. Plueddemann and P. G. Pape, 40th Ann. Conf. Reinforced Plastics/Composites Institute, SPI, Inc., Jan. 28-Feb. 1, 1985.
18. E. P. Plueddemann, "Silane Coupling Agents", Plenum Press, New York, 1982.