

표면개질운모 충전복합재의 내수성 및 기계적 성질에 관한 연구

박명철·정창남*·김상욱**·김원택

한양대학교 공과대학 공업화학과

* 순천대학 재료공학과

** 서울시립대학교 화공과

(1986년 8월 27일 접수)

Studies on the Water Resistance and the Mechanical Properties of Surface Modified Mica Filled Composites

M.C. Park, C.N. Jeong*, S.W. Kim**, and W.T. Kim

Dept. of Industrial Chemistry, College of Eng., Hanyang Univ., Seoul 133, Korea

**Dept. of Material Eng., Suncheon National Univ., Suncheon 540, Korea*

***Dept. of Chemical Eng., Seoul City Univ., Seoul 131, Korea*

(Received August 27, 1986)

Abstract: An experimental study was carried out to investigate the effect of hydrolysis of surface modified mica on the mechanical properties of unsaturated polyester(UP) and high density polyethylene(HDPE) composites filled with it. Fourier Transform Infrared Spectroscopy(FT-IR) was employed to study the relationship between siloxane and silanol structures on the mica surfaces which were treated by silane coupling agent and methyl methacrylate(MMA) grafting. In the case of composites filled with mica treated by silane coupling agent, tensile strength, tensile modulus and Charpy impact strength of them were decreased by hydrolysis. However, tensile strength, tensile modulus and impact strength of composites with MMA-grafted mica did not change significantly. When silane coupling agent treated mica was grafted with MMA, the water resistance and the mechanical properties of it's filled composites were improved by increasing adhesive strength of matrix/filler interlayer.

서론

불포화폴리에스테르 수지로 제작된 FRP복합재료에 최초로 silane계 결합제가 사용된 이래로^{1,2} 지금까지 여러 복합재료에 이러한 결합제를 도입 시킴으로써 그 기계적 물성이 향상되었음이 보고되었다^{3,14,15}. 그러나 무기물 충전재 표면에 도입되는 silane계 결합제는 처리용액의 pH, 건조조건, 그리고 주위로부터 흡수되는 수분 등^{4,5}에 의하여 구조적 변화를 일으킴으로써 결과적으로 기

재/충전재 사이의 계면 결합력을 감소시킨다.

한편, 무기물 표면에서의 silane계 결합제가 수분에 의해 그 구조가 변화되는 과정을 FT-IR로 관찰한 연구 보고도 있다^{6~12}. 이와 같은 silane계 결합제의 결점을 보완하여 복합재의 내수성을 향상시키는 방법이 보고되어 있는데, 내습수성이 큰 수지나 충전재를 사용하는 방법과 아민제와 비닐계 또는 메틸제 등의 결합제를 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 복합재의 내수성이 향상된다고 보고되었다^{1,13}.

본 연구는 무기물 표면에 vinylsilane계 결합제를 도입시키고 여기에 methyl methacrylate(이하 MMA)를 그래프트시켜¹⁴ 내수성 향상을 꾀하였고 표면개질된 무기물을 시간의 변화에 따라 비등수 처리하여 무기물 표면에서의 vinylsilane계 결합제의 구조변화를 FT-IR로 관찰하고 이를 고밀도 폴리에틸렌(이하 HDPE) 및 불포화 폴리에스테르(이하 UP) 수지에 충전시켜 그 기계적 성질을 고찰하였다.

실험 및 실험방법

시료 및 시약

고분자기재로는 HDPE 및 UP를 사용하였으며 충전재는 무기입상 충전재인 muscovite계 백운모이다. 충전재 표면개질에는 vinyl tris(2-methoxyethoxy)silane(이하 VS)을 사용하였다(Table 1).

UP의 경화제로는 methyl ethyl ketone peroxide(MEKPO)로 일본축매화학사제품(특급)을 사용하였고, 그래프트중합 개시제로는 benzoyl peroxide(BPO)를 재결정한 후 사용하였다. MMA는 5% NaOH 수용액으로 세척정제하여 사용하였다.

실험기기

본 실험에 사용된 기기는 FT-IR(Nicolet, 5-

MX), TGA(Shimadzu-DC 10), press(Shimadzu), Instron(UTM-4100), Charpy impact machine(Y. S. S. Tester), 그리고 scanning electron microscopy(ETEC Co. Autoscan) 등을 사용하였다.

실험방법

운모의 표면처리 운모의 표면처리에 사용된 결합제는 VS이며 메탄올수용액(MeOH : H₂O = 9 : 1)에 1wt%의 VS를 첨가하여 용해시킨 다음 아세트산으로 pH 3.5로 조절하여 처리하였다.

그래프트개질운모의 합성 표면처리한 운모의 표면에 BPO를 사용하여 MMA와 과산화합을 질소기류하에서 행하였다. 그래프트중합 후 아세톤을 용매로 사용하여 3~5회 세척한 후 soxhlet 추출장치로 72시간 homopolymer를 제거한 후 건조하여 사용하였다.

표면개질운모의 비등수처리 표면처리운모 및 그래프트 개질운모를 상압에서 시간의 변화에 따라 비등수처리를 하였다.

IR 시료제조 FT-IR의 고체시료는 고순도 KBr 분말에 1wt%의 운모를 혼합한 후 pellet을 제조하였고, 액상시료는 1mm 두께의 AgBr 판에 넣어서 absorbance mode의 spectrum을 얻었다. 또한 운모의 표면에 도입된 VS의 구조를 확인하기 위하여 메탄올 수용액에 10wt% VS를 첨가하여 10wt% vinyl silane triol을 제조한 후 진공 감압하에서 메탄올 수용액을 제거 gel상태의 vinyl siloxane을 얻었다. 이것을 다시 건조시켜서 고체상태의 vinyl siloxane을 얻고 고체상태의 vinyl siloxane을 200°C에서 3시간동안 경화시킨 후 poly(vinyl siloxane)을 얻었다.

시편제작 및 물성측정

시편제작 수지가 HDPE인 경우 시간에 따라 비등수 처리한 VS처리운모 및 MMA 그래프트 운모를 10 vol %로 혼합하여 균일분산시킨 후 170°C에서 5분간 300kg/cm²으로 압축성형시켰다. UP는 충전재를 각각 10vol% 넣어 충분히 교반시키고 감압하에서 기포를 제거시킨 다음 경화제로 MEKPO를 1wt% 첨가하여 다시 기포를 감압하에서 제거시켰다. 경화는 상온에서 24시간 동안 성형시키고 120°C에서 17시간동안 후경화 시

Table 1. Materials

A. Polymer Materials

Materials	Maker	Grade	D (g/cm ³)
HDPE	Ho Nam Chem.Co.	7000F	0.956
UP	Seoul Mi Won	713-BP	1.160

B. Filler

Material	Maker	Grade	D (g/cm ³)	Remark
Mica	The English Mica (U.S.A)	C-3000	2.82	Dia. 5-10 Thick. 0.5μm

C. Coupling Agent

Nomenclature	Formula	Trade Name	Maker
Vinyltris (2-methoxyethoxy) silane	CH ₂ =CHSi-(OC ₂ H ₄ OCH ₃) ₃	A-172	Union Carbide

켰다.

물성측정 1) 인장 및 탄성율은 ASTM 규격에 의하여 시료를 제작한 후 Instron으로 측정하였으며 cross-head speed는 5mm/min이고 chart speed는 100mm/min으로 하였다.

2) Charpy 충격시험은 ASTM-D256에 따라 unnotch로서 시편을 제작하였으며 Charpy impact tester로 측정하였다.

전자현미경 관찰 순수운모, 표면처리운모, 그리고 그래프트중합을 시킨 운모중 표면개질운모를 비등수처리하고 SEM으로 관찰하였다.

결과 및 고찰

FT-IR에 의한 결합제의 가수분해 거동 먼저 Fig. 1에서 A는 아세톤으로 세정하여 완전히 건조시킨 운모의 spectrum이며, B는 5wt%의 VS수용액으로 처리한 운모, 그리고 C는 B를 비등수처리한 운모의 spectrum이다. D는 difference spectrum (B-A)으로써 silanol group의 Si-O stretching mode에 의한 933cm^{-1} 의 peak가 약하게 남아 있는 것으로보아 이것은 운모의 표면에 VS의 silanol group이 존재함을 알 수 있다. 또

한, 1605cm^{-1} 와 1410cm^{-1} 에서 vinyl group의 특성 peak를 찾을 수 있으며 1126cm^{-1} 및 1023cm^{-1} 에서 siloxane 특성 peak가 나타났다. E는 difference spectrum (C-B)으로써 가수분해한 결과 siloxane peak가 감소하는 반면 silanol peak가 상대적으로 증가함을 보였다.

Fig. 2는 10wt% VS 메탄올수용액으로 처리한 것의 액상 spectrum으로 VS의 구조변화를 고찰한 것이다.

A는 순수한 VS의 액상 peak로서 1190, 1167 및 1089cm^{-1} 에서 Si-O-C의 특성 peak가 나타나고, B는 10wt % VS 메탄올수용액인 vinyl silane triol 액상 peak이다. 937 및 848cm^{-1} 에서 Si-O-H의 새로운 peak가 증가함을 나타냈다. C는 B에서 메탄올수용액을 완전히 제거시킨 vinyl siloxane의 gel 상태 peak이며, D는 C를 상온에서 경화시킨 고체상태의 peak이다. 한편 E는 운모표면에서의 siloxane구조를 비교, 확인하기 위하여 C의 gel 상태를 200°C 에서 3 시간동안 경화시킨 poly(vinyl siloxane) 고체 peak를 나타낸 것으로 Fig. 1의 C peak와 위치와 흡수도에서 비

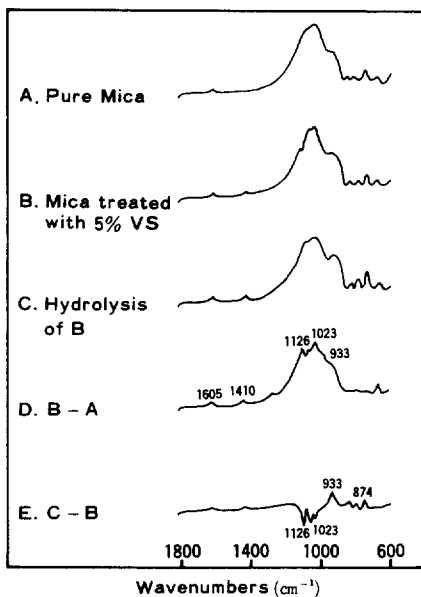


Fig. 1. FT-IR spectra of various state of mica treated by vinyl silane coupling agent.

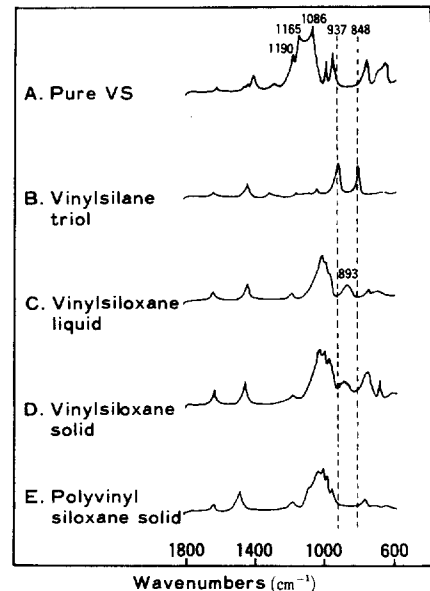


Fig. 2. FT-IR spectra of various state of vinyl functional silane.

교적 일치함을 알 수 있어서 운모표면에서 VS가 siloxane 구조를 취하고 있다는 것을 알 수 있다¹⁵.

운모표면에서의 Siloxane-Silanol 구조의 상관관계 Fig. 3은 경화조건과 비등수처리조건에 따른 운모표면에서 VS 구조의 상관관계를 나타낸 spectrum이다. A는 VS를 처리한 운모의 peak이며, B는 A를 3 시간동안 비등수처리한 spectrum으로 1030cm^{-1} 에서 siloxane 흡수 peak가 감소하는 반면 934cm^{-1} 에서 silanol 흡수 peak가 증가함을 나타냈다. C는 B를 150°C 에서 3시간동안 경화시킨 spectrum으로 930cm^{-1} 에서 silanol 흡수 peak가 감소하는 반면 1024cm^{-1} 에서 siloxane peak의 증가가 나타났다. 한편 D는 C의 운모를 30분간 비등수처리하고 진공중에서 3시간동안 건조시킨 후의 spectrum으로 1024cm^{-1} 에서 siloxane peak가 감소하는 반면 930cm^{-1} 에서 silanol peak가 증가하였다. 이는 운모표면에 도입된 VS를 고온하에서 건조시키거나, 비등수처리를 했을 때 siloxane 구조의 peak가 감소하면 상대적으로 silanol peak가 증가하는 상관관계를 알 수 있었다. 여기

서 Si-O-Si의 원래 peak가 이동되는 것은 Plueddemann의 동력학적 평형개념에 의한 빠른 가수분해와 축합반응에서 기인되거나, 수소결합력의 변화에 의해서 일어난다고 생각된다^{7,16,17,18}.

비등수처리에 따른 표면개질운모의 FT-IR Spectrum

Fig. 4는 운모표면에 도입된 VS peak변화를 비등수처리의 시간에 따라 묘사한 것이다. $940\text{cm}^{-1} \sim 850\text{cm}^{-1}$ 영역은 silanol group의 Si-O 특성 peak 영역이며 930cm^{-1} 에서 흡수도가 증가함을 나타냈으나 30분이 경과하면서 흡수도의 변화는 거의 없었다.

Fig. 5는 VS 처리운모에 MMA를 그래프트시킨 후 비등수처리한 spectrum으로 1734cm^{-1} 에서 MMA의 carbonyl group peak를 확인할 수 있었고, 비등수처리시간이 증가함에 따라 silanol group의 흡수도 상승을 나타냈으나 그 경향은 미세했다. 또한 1시간이 경과한 후에는 별다른 변화가 없었음을 알 수 있었다.

운모표면에서의 MMA 그래프트중합

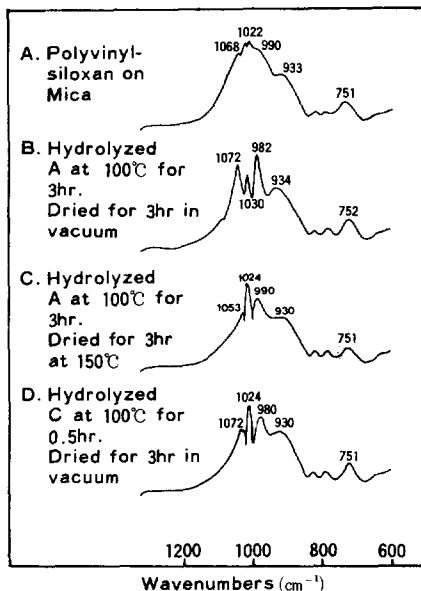


Fig. 3. FT-IR spectra of adsorbed as hydrolysis and drying condition on treated mica by 5wt% silane coupling agent aqueous solution.

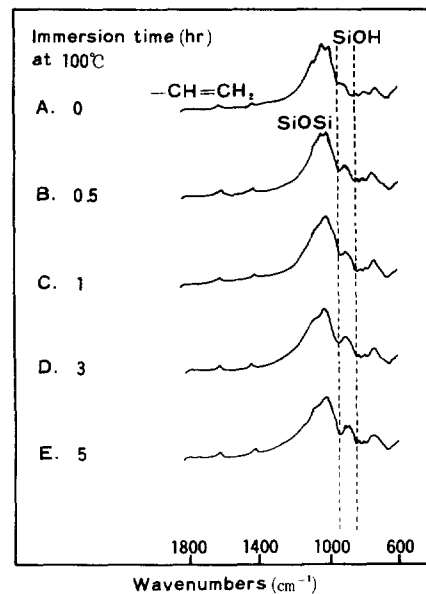


Fig. 4. FT-IR spectra of VS adsorbed on mica from 5wt% aqueous solution as a function of immersion time.

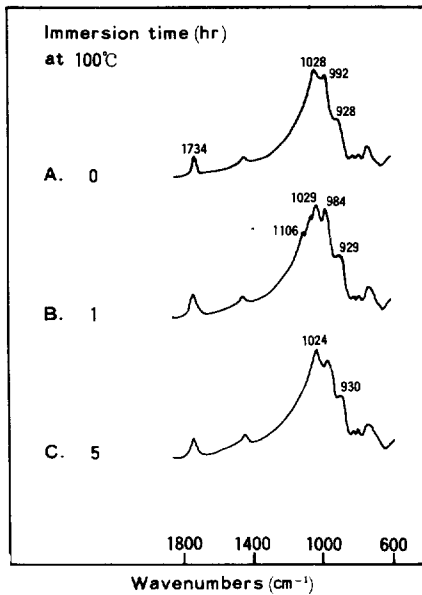


Fig. 5. FT-IR spectra of MMA-grafted mica as a function of immersion time.

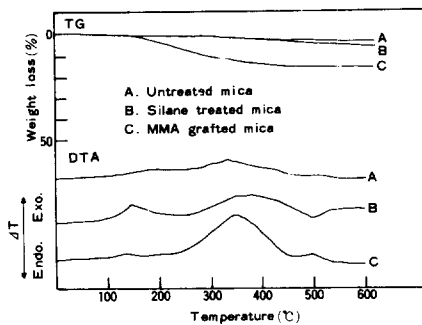


Fig. 6. Thermograms of untreated(A), silane treated(B), and MMA grafted mica(C).

Fig. 6은 순수한 운모와 VS 처리운모 및 MMA 그라프트운모의 TG 및 DTA를 나타낸 것이다. A에서 150°C 이상에서는 운모에 흡수된 수분이 약 1wt% 가량 탈수되고, B와 C에서는 350°C 부근에서 흡착된 유기물이 분해되어 제거됨을 알 수 있다. 질소기류하에서의 DTA chart는 전반적으로 발열반응을 나타내고 있다.

복합재료의 기계적성질

앞절에서 실험했던 결과로 얻어진 운모를 각각 수지별로 일정량 충전시켜 복합재료를 성형한 후

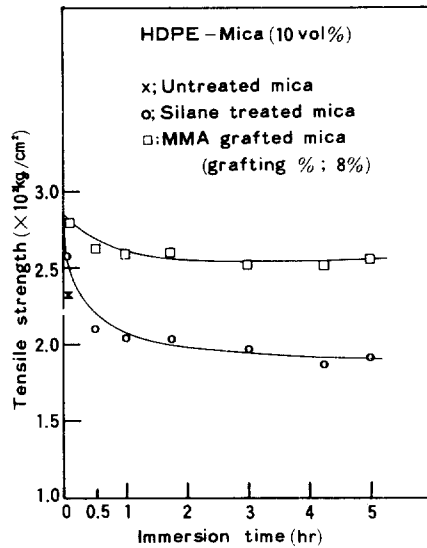


Fig. 7. Comparison of tensile strength of HDPE filled with silane treated and grafted modified mica as various immersion time.

인장강도, 인장탄성율 및 Charpy 충격강도를 측정하였다.

HDPE 수지계 물성 Fig. 7은 HDPE수지복합재에 있어서 VS 처리운모와 MMA그라프트운모를 비등수처리 시간의 변화에 따라 인장강도를 측정한 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 MMA그라프트운모를 충전한 경우 VS 처리운모를 충전했을때보다 인장강도의 감소율이 훨씬 낮았으며, 비등수처리가 30분 전후일 때 급격한 인장강도의 감소를 나타냈으나 그 이후 시간의 증가에 따른 변화는 거의 없었다. 이것은 MMA그라프트운모의 경우 MMA 모노머가 운모표면의 결합제와 반응을 하거나 내부층으로 침투되어 결합하여 siloxane 구조가 가수분해되는 것을 가능한한 억제하기 때문이라고 생각된다. 또한, MMA그라프트운모의 경우 기재와 충전제 사이에서 물리적인 interpenetrating polymer network (IPN - 패결속)을 형성하여 상용성 및 계면접착력을 향상시키는 것으로 사료된다^{14, 16}

Fig. 8은 Fig. 7과 동일한 조건하에서의 인장탄성율로써 Fig. 7과 유사한 거동을 나타내었다.

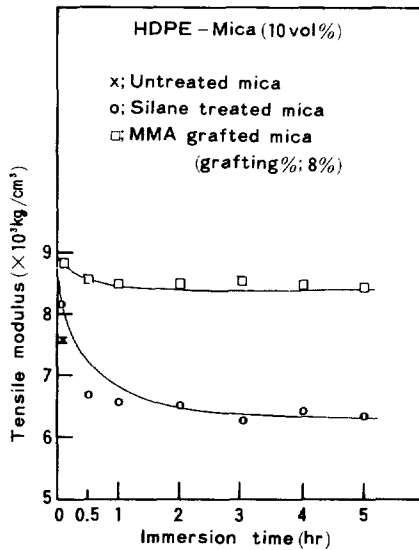


Fig. 8. Comparison of tensile modulus of HDPE filled with silane treated and grafted modified mica as various immersion time.

Fig. 9는 HDPE 복합재의 Charpy 충격강도를 도시한 것이다. 충격강도 역시 30분 전후로 비등수 처리를 했을 때 물성의 저하가 나타났으며, 그 이후에는 별다른 변화가 없었다. 그 이유는 비등수

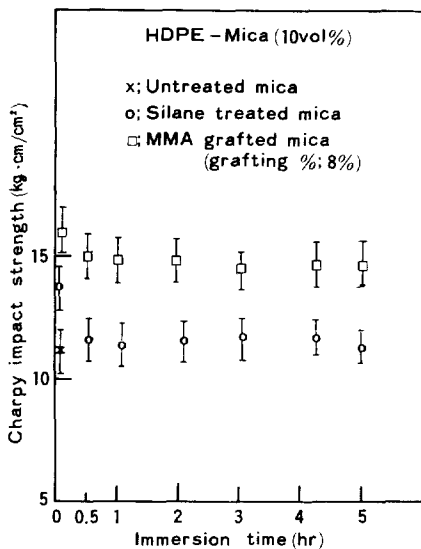


Fig. 9. Variation of Charpy impact strength of HDPE filled with silane treated and grafted modified mica as various immersion time.

처리에 의하여 생성된 silanol 구조가 계면 접착력을 감소시키며, 또한 충격을 흡수할만한 폴리머층이 운모의 표면에 없기 때문이라고 생각된다. MMA 그래프트운모를 충전한 복합재는 VS 처리운모의 충전복합재에 비해 물성이 소폭으로 감소하는 경향을 보였다. 이는 운모의 표면에 형성된 폴리머층이 그 충격을 다소 흡수하기 때문이라고 생각된다¹⁵.

불포화 폴리에스테르 수지계 물성 Fig. 10은 UP계 복합재의 인장강도를 Fig. 11은 인장탄성율을, 그리고 Fig. 12는 충격강도를 나타낸 것으로 HDPE계 복합재료에서 나타난 경향과 유사한 거동을 나타내고 있다.

비등수처리에 의한 표면개질운모의 구조변화

Fig. 13은 운모에 VS를 처리하고 다시 MMA를 그래프트시켜서 비등수처리를 각각 시도했을 때 운모표면에서의 구조변화를 도시적으로 model화한 것이다. 운모에 VS를 처리했을 때 운모표면에 물리적 및 화학적 흡착층이 형성되며 비등수처리를 함으로써 일부 물리흡착층이 제거되며 화학흡착층에서 siloxane 구조가 silanol 구조로 변한다.

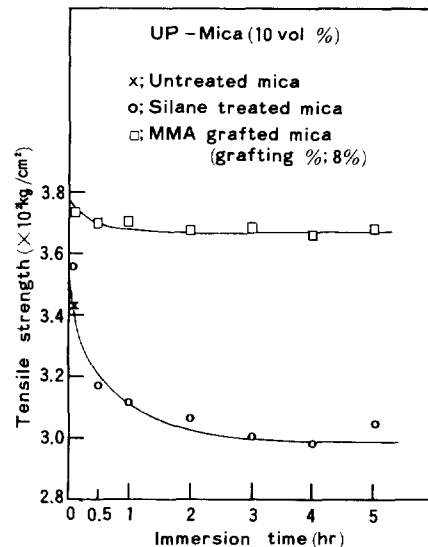


Fig. 10. Comparison of tensile strength of UP filled with silane treated and grafted modified mica as various immersion time.

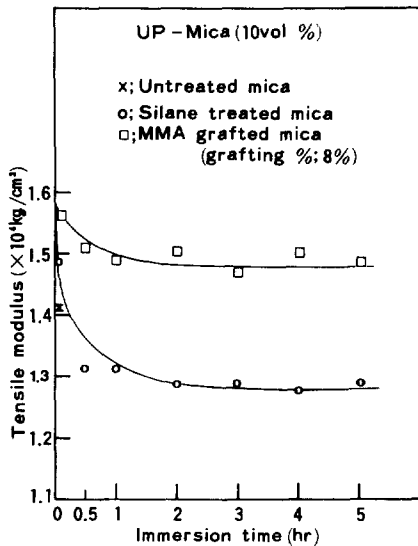


Fig. 11. Comparison of tensile modulus of UP filled with silane treated and grafted modified mica as various immersion time.

그러나 MMA로 그래프트시킨 경우 소수성기가 운모의 표면과 화학흡착층의 내부로 침투되어 siloxane 구조가 silanol 구조로 변화하는 것을 되도록 억제시키고 있다.

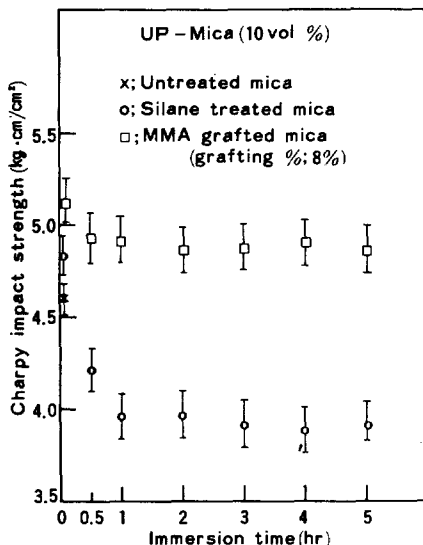


Fig. 12. Variation of Charpy impact strength of UP filled with silane treated and grafted modified mica as various immersion time.

표면개질운모의 SEM 측정 Photo.1은 무처리운모(A), VS처리운모(B), 그리고 (B)를 5시간 동안 비등수처리한 운모(C)의 SEM이다. 사진에서 알 수 있는 바와 같이 비등수처리에 의하여 운모표면에서의 유기물이 상당량 제거됨을 알 수 있다.

Photo.2는 MMA그래프트운모(A)와 이것을 5시간 비등수처리한운모(B)이다. 사진에서 알 수 있는 바와 같이 운모표면에서의 유기물이 거의 제거되지 않았음을 알 수 있다.

결론

운모표면을 VS로 처리하면 silanol group이 siloxane group으로 축합반응하여 결합되어 잔존하고, 비등수처리 및 열경화에 의하여 siloxane 구조와 silanol 구조의 peak가 서로 상관관계가 있음을 알 수 있었다.

VS처리운모와 MMA그래프트운모를 비등수처리한 결과 FT-IR에서 silanol 구조의 흡수 peak는 30분을 전후로 하여 가장 높은 흡수도를 나타내었으나 MMA그래프트운모의 경우 VS처리운모의 경우보다 미세한 변화를 나타냈다. 그러나 시간이 증가함에 따라서는 거의 변화가 없었다. 이는 MMA그래프트 운모의 경우 소수성기가 운모

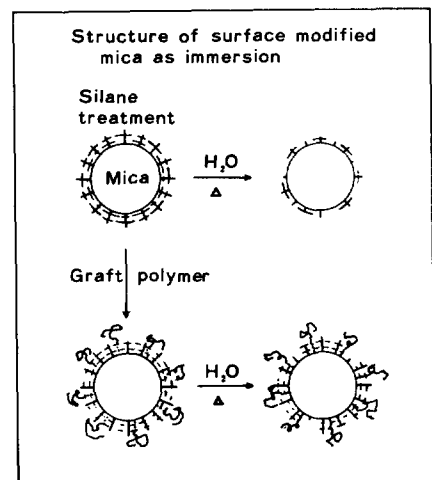


Fig. 13. The model of changed structure of surface modified mica in boiling water.



Photo 1. Scanning electron micrographs of (A) untreated mica, (B) silane treated mica, and (C) silane treated mica after 5 hrs. in boiling water (5000X).

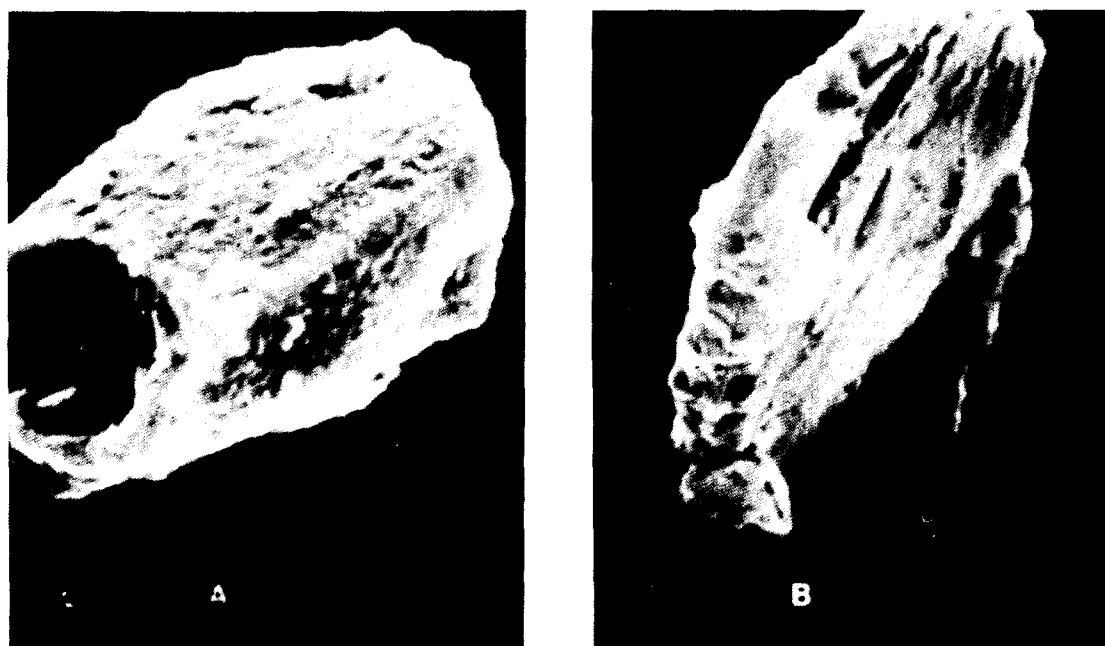


Photo 2. SEM of (A) MMA grafted mica and (B) MMA grafted mica after 5 hrs. in boiling water (5000X).

의 표면에 도입됨으로써 가수분해에 의해서 siloxane 구조가 silanol 구조로 변화하는 것을 가능한한 억제시키기 때문이라고 생각된다.

표면개질운모를 시간별로 비등수처리하여 충전시킨 복합재의 인장강도, 탄성을 및 충격강도에 있어서 내수성 효과는 MMA그래프트운모》VS 처

리운모의 순으로 나타났으며 비등수처리시간이 30분 전후에서 급격한 물성의 저하가 있었으나 그 이후에는 거의 변화가 없었다. 이는 MMA그래프트운모의 경우 운모의 표면에 도입된 소수성기가 운모표면에 존재하는 siloxane 구조의 변화를 가능한한 억제시키고 운모의 표면에 도입된 유기물이

기재/충전재간의 결합력을 향상시킴으로 이로 인하여 복합재의 물성 및 내수성이 향상된다고 사료 된다.

참 고 문 헌

1. E. P. Plueddemann, "Silane Coupling Agent", Plenum Press (1982).
2. E. P. Plueddemann, *Polymer Preprint*, 169, ACS (1983).
3. K. R. Watkins and R. E. Duncan, 38th Ann. Conf., Reinforced Plastics/Composites, SPI, 15-A (1983).
4. E. R. Pohl, 38th Ann. Conf., Reinforced Plastics/Composites, SPI, 4-B (1983).
5. J. G. Marsden and E. J. Pepe, 40th Ann. Conf., Reinforced Plastics/Composites, SPI, 17-C (1985).
6. H. Ishida and J. L. Koenig, *J. Polym. Sci.*, **17**, 615 (1979).
7. *ibid*, **18**, 233 (1980).
8. *ibid*, **18**, 1931 (1980).
9. R. S. Culler, H. Ishida, and J. L. Koenig, 40th Ann. Conf., Reinforced Plastics/Composites, SPI, 17-A (1985).
10. H. Ishida and J. L. Koenig, *J. Colloid and Interfaced Sci.*, **64**, 555 (1978).
11. *ibid*, **64**, 565 (1978).
12. H. Ishida and J. L. Koenig, *J. Polym. Sci.*, **17**, 1807 (1979).
13. E. P. Plueddemann and P. G. Pape, 40th Ann. Conf., Reinforced Plastics/Composites, SPI, 17-F (1985).
14. C. N. Jeong and W. T. Kim, *Polymer (Korea)*, **9**, 597 (1985).
15. W. T. Kim, S. T. Noh, C. N. Jeong, and S. K. Park, *Polymer (Korea)* **9**, 35 (1985).
16. E. P. Plueddemann and G. L. Stark, Proc. 35th Ann. Tech. Conf., Reinforced Plastics/Composites, SPI, 20-B (1986).
17. E. P. Plueddemann, H. A. Clark, L. E. Nelson, and R. K. Hottmann, *Mod. Plastics*, **40**, 133 (1963).
18. E. P. Plueddemann, Proc., 25th Ann. Tech. Conf., Reinforced Plastics/Composites, SPI, 13-D (1970).