J. of Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 33, No. 1. March, 2016. 168~175
ISSN 1225-9098 (Print)
ISSN 2288-1069 (Online)
http://dx.doi.org/10.12925/jkocs.2016.33.1.168

기능성 커플링제와 페놀수지에 의한 유리섬유 다발의 표면개질 연구

이 수†

창원대학교 화공시스템공학과

(2016년 1월 30일 접수; 2016년 3월 24일 수정; 2016년 3월 31일 채택)

Modification of glass fiber bundle with functionalized coupling agents and phenolic resin

Soo Lee†

Department of Chemical Engineering, Changwon National University, Changwon, 641-773, Korea

(Received January 30, 2016; Revised March 24, 2016; Accepted March 31, 2016)

요 약 : 유리섬유 번들의 인장강도와 복합재료의 매트릭스수지인 페놀수지와의 접착성을 향상시키기 위하여 관능기를 가진 실란 커플링제와 페놀 수지를 이용하여 표면을 개질하였다. 일반적으로 보강재인 유리섬유의 표면을 화학적으로 개질하므로 복합재료의 특성을 조절할 수 있다. 본 연구에서는 에폭시계인 glycidyltrimethoxysilane(G-silane)과 아미노계 aminopropyltriethoxysilane (A-silane)과 페놀 수지를 사용하여 여러 농도와 온도에서 유리섬유 표면에 1단계 처리 및 2단계 복합처리를 수행하였다. 이 때 열처리 조건이 인장강도를 향상시키는 데 가장 중요하였다. 즉 170°C에서 처리된 유리섬유의 인장강도가 10.05 g_f/D로 최대를 나타내었다. 개질 후의 유리섬유 표면은 전자현미경과 적외선분광법을 이용하여 분석하였다. 실란의 종류와 처리 조건에 따른 유리 섬유 기계적 강도에 관한 영향도 고찰하였다.

주제어 : 아미노실란, 에폭시실란, 유리섬유, 인장강도, 복합재료

Abstract : The surface of glass fiber bundle was modified with functionalized silanes and phenolic resin to improve the tensile strength as well as the adhesion of glass fiber to matrix phenolic resin. The surface modification of reinforcing glass fiber can play a significant role in controlling whole composite characteristics. We applied surface modification of glass fiber with two different functionalized silanes, such as glycidyltrimethoxysilane(G-silane) and aminopropyltriethoxysilane (A-silane), and phenol formaldehyde(PF) resin in one pot or separated process under different coating compositions and temperatures. Thermal treatment temperature is very important factor to improve the mechanical properties of modified glass fiber. Modified glass fiber bundle treated at 170°C showed the highest tensile strength of 10.05 g_f/D. Surface analyses by scanning electron

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

microscope(SEM) and FT-IR spectroscopy were used to characterize the surface coatings on glass fiber bundles. Mechanical property changes as functions of treatment conditions and coupling agent types were also explained.

Keywords : aminosilane, epoxysilane, glass fiber, tensile strength, adhesion

1. 서 론

~

고경도의 세라믹 고분자 복합재를 제조하기 위해서는 유리섬유와 페놀 수지를 바인더로 하여 무기소재 및 세라믹을 복합화하는 방법이 많이 사용되고 있다. 이러한 유리섬유 강화의 효과는 섬유의 길이와 배향 등의 물리적인 요인과 함께 보강제인 유리섬유와 matrix 또는 바인더 수지간의 계면 특성이 매우 중요하다. 계면전단강도를 개선하는 방법으로는 섬유 표면을 스크래치하여 계면의 표면적을 넓혀 주는 방법과 chemical affinity를 증가시켜 주는 방법이 있으며, 여기에는 열처리, 화학처리, 전기화학처리, 유-무기 코팅 등의 방법이 사용되어 왔다[1-5]. 유리섬유에 대한 화학적 코팅방법 중에 가장 널리 쓰이는 실란을 함유한 코팅액은 가수분해 후 중합에 의해 생성된 oligomeric siloxanol들과 유리섬유 표면의 실라놀기[6]와의 공유 결합을 통한 3차원 가교가 일어나게 되어 궁극적으로 기계적 강도를 증대시키게 된다[7].

최근에 알려진 유리섬유 개질에 대한 내용을 살펴 보면 다음과 같다. 유리섬유에 polysiloxane과 polysilazane 등을 처리하여 인장 특성을 증가시키는 연구[8]와 수산기를 함유한 불소계고분자와 폴리올 및 폴리이소시아네이트를 함유한 수용액계 코팅액을 이용하여 불소 수지를 유리섬유에 코팅하여 유리에 대한 접착성 및 내화학성과 방오성을 증대하였으며 [9], 유리섬유를 에폭시수지로 처리한 후 아미노기를 함유한 실리카와 반응시키고 나서 최종적으로 octadecyltrichlorosilane (OTS)과 반응시켜 표면에 초소수성을 가지는 유리섬유 매트를 제조하여 오일제거용 소재로 사용하였다[10]. 또한, 유리섬유를 용제로 세척 후 열처리를 통하여 유기 sizing제를 제거한 후 glycidoxypropyltrimethoxysilane을 반응시켜 표면특성을 확인하여 실란 처리전의 전처리가 유리섬유와 matrix 수지와의 접착 강도에 영향을 미친다고 발표하였다[11]. 또한, 폴리비닐아세테이트와 폴리비닐알콜로 이루어진 core-shell형태의 미세입자와 실란을 이용하여 유리섬유 표면을 개질하여 열처리 온도에 따른 유리 표면의 친수성질에 미치는 영향을 밝히기도 하였다[12].

이상의 연구들을 기초로 하여 유리섬유의 강도 향상과 더불어 페놀 포름알데하이드 수지(PF resin)를 메트릭스로 한 다양한 세라믹복합재료를 개발하기 위하여 본 연구에서는 에폭시계 또는 아민계 반응성기를 함유한 실란 커플링제 및 열경화성 PF 수지의 조성과 열처리 조건이 굴곡강도가 우수한 200가닥의 9 μm의 필라멘트로 구성된 유리섬유 다발의 집속 및 기계적 물성에 미치는 영향을 조사하였으며, 최종 코팅 공정의 단계별 특성도 비교하였다.

2. 실 험

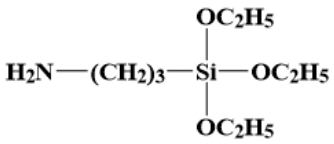
2.1. 시약 및 재료

일반적으로 복합재료에 사용되는 유리섬유 다발은 (주)한국화이버에서 입수한 것으로 9 Tex 200 filament로 구성된 것으로 아래 Table 1에 나타낸 바와 같은 기계적 물성을 가지며 알칼리 함량이 0.8% 이하인 E-Glass 유리섬유를 120°C에서 2시간 열처리하여 불순물을 제거한 후 표면처리하였다.

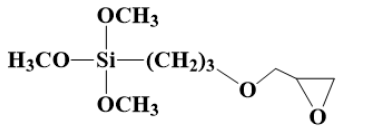
Table 1. Mechanical properties of E-glass fiber

Value	Type	Denia	Tensile strength (g_f/D)	Elongation (%)
Glass fiber	E-glass	300	6.028	4.35

코팅액으로 사용된 실란의 화학 구조는 Scheme 1에 나타내었다. PF 수지는 강남화성에서 구입한 KC-2508로 methanol로 희석하여 사용하였다.



Aminopropyltriethoxysilane



(3-Glycidyloxypropyl)trimethoxysilane

Scheme 1. Chemical structures of silane coupling agents.

2.2. Coating procedure

코팅은 농도를 달리한 두 종류의 실란과 PF 수지를 이용하여 다음의 두가지 처리방식에 의해 실시하였다. 첫째는 실란과 PF 수지 코팅액으로 2단계에 걸쳐 코팅 및 열처리를 실시하였으며, 다른 방법은 실란과 PF 수지를 미리 혼합하여 1액형으로 만든 후 코팅 및 열처리를 실시하였다. 열처리의 영향을 보기 위하여 코팅된 유리섬유를 150°C에서 250°C까지 변화시키면서 열처리하였다.

2.3. 기기 분석

표면처리된 유리섬유의 인장강도와 연신율을 확인하기 위해 국내 DST사의 만능시험기(UTM-201)를 사용하였고, Load는 20 kg_f, 시편의 폭을 15 mm로 고정하였으며, 지그 물림 길이를 30 mm로 하였다. 그리고 표면의 화학적 구조를 확인하기 위하여 유리섬유 샘플을 직접 적외선 분광광도계(FT-IR spectrophotometer; Shimazdu, FT-IR 8300)을 사용하여 ATR 스펙트럼을 얻어 분석하였으며, 유리섬유 표면의 형상은 디지털 사진기(Digital camera; Fujifilm, FinePix S9000) 및 전자주사현미경(Field emission scanning electron microscopy; TESCAN Co., FE-SEM MIRA Ⅱ LMH)으로 측정하였다. 특히 유리섬유 원사의 성분을 알기 위해 에너지 분산형 X선 분광기(Energy dispersive X-ray; EDAX Co., EDS)를 사용하였다. 각 코팅액의 점도는 시료 1 mL을 취해 25°C에서 cone/plate형 점도계(RVDV Ⅱ+CP, Brookfield)를 사용하여 회전속도를 변화시키면서 1분간 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 원사의 분석

유리 섬유는 여러 종류가 있지만 그 중 한가지인 E-glass는 SiO_2, Al_2O_3, CaO, MgO, B_2O_3 등으로 구성되어 있다. 본 연구에서 사용한 유리섬유 다발의 SEM/EDS 결과를 아래 Table 2에 나타내었다. Mg, Al, Ca와 같은 알칼리 금속이 존재를 확인할 수 있었으나 B_2O_3의 존재는 확인할 수 없었다.

Table 2. EDS result of glass fiber bundle

Element	wt%	mol%
C	13.60	20.51
O	52.35	59.30
Mg	0.47	0.37
Al	5.13	3.45
Si	18.19	11.74
Ca	10.26	4.64
Totals	100.00	

3.2. PF 수지에 의한 표면처리

Methanol을 용제로 사용하여 15, 18, 20%로 희석한 PF 수지용액의 점도를 cone/plate 점도계를 이용하여 측정한 결과, Fig. 1에 나타낸 바와 같이 PF의 농도가 높을 수록 점도가 높게 나타났다.

그 중 18% PF 수지용액을 이용하여 유리섬유에 코팅시킨 후 150°C ~ 220°C에서 1분 동안 경화시킨 후 기계적 물성을 측정하였다. 최종 경화된 GF 수지는 평균적으로 10% 정도 무게가 증가하였다.

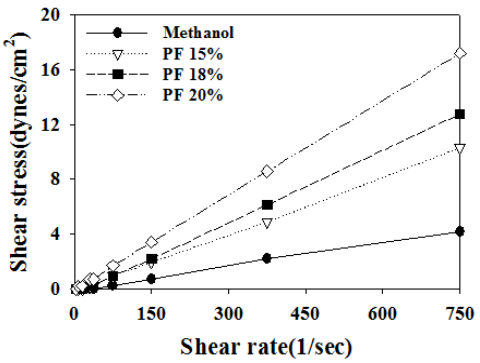


Fig. 1. Viscosity of PF resin.

Table 3. Mechanical properties of glass fiber coated with PF resin at different temperature.

Temp. (℃)	Tensile strength (g_f/D)	Elongation (%)
150	7.72	3.95
170	**10.05**	**5.98**
200	9.18	5.38
220	8.13	4.32

Table 3에 나타낸 바와 같이 인장강도의 최대값은 170°C에서 경화시킨 경우가 10.05 g_f/D로 원사에 비해 66.7% 증가하였다. 연신율의 경우는 유리섬유 원사(4.35%)와 비교하여 30% 내외로 변화하였다. Fig. 2에 PF 수지를 처리한 유리섬유의 SEM 사진을 나타내었다. 여러 가닥으로 나눠진 원사와 다르게 한 덩어리로 뭉쳐져 있는 것처럼 보였으나, 내부의 원사들 간의 결합은 거의 없고 표면에만 코팅이 된 상태이었다.

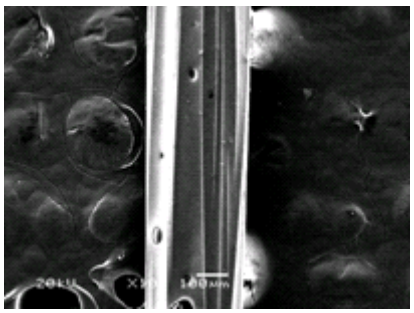


Fig. 2. SEM image(x100) of glass fiber coated with 18% PF resin.

경화온도에 따른 PF 수지의 경화거동을 확인하기 위하여, PF 수지의 농도는 18%로 고정시키고, glass 표면에 고르게 도포하여 1분 동안 경화시킨 후 FT-IR spectroscopy를 이용하여 화학적 구조 변화를 관찰하였다. 경화온도는 150, 170, 200, 220℃로 하여 얻은 샘플의 FT-IR 스펙트럼은 Fig. 3에 나타낸 바와 같다. PF 수지의 경화 mechanism에서 condensation과 addition 반응이 나타나게 되는데 본 실험에서 사용한 PF 수지는 novolac형으로 주로 addition 반응이 진행되며 linear하다. 경화온도가 높을수록 3200 cm^{-1} 부근의 -OH 스트레칭 밴드가 감소하는 것으로 보아 methylol기의 -OH와 phenol ring의 수소와의 축합반응이 온도가 높을 수록 잘 진행되었음을 알 수 있다.

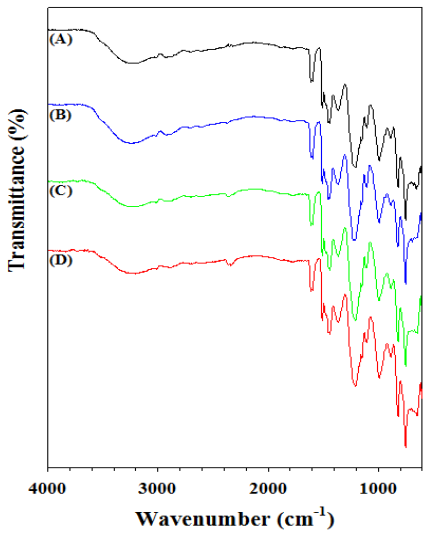


Fig. 3. FT-IR spectra of phenol-formaldehyde coating; (A) 150 ℃, (B) 170 ℃, (C) 200 ℃, and (D) 220 ℃.

3.3. Silane 종류에 따른 유리섬유 표면처리

두 종류의 실란 커플링제인 에폭시계 (3-glycidyloxypropyl)trimethoxysilane (G-silane)과 아민계인 (3-aminopropyl) triethoxysilane (A-silane)를 이용하여, 유리섬유 다발의 집속성을 알아보기 위하여 농도와 반응조건에 따라 코팅 실험을 수행한 결과 인장강도는 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 A-silane을 코팅하였을 때가 G-silane을 처리하였을 때에 비해 훨씬 우수함을 나타내었다.

또한, 최종적으로 PF 수지와의 접착성을 올리기 위한 2단계 복합 코팅의 경우에도 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 PF 수지에 의한 기계적 물성은 비슷하게 향상되었으나, 실란의 종류에 따른 물성 향상에는 영향을 미치지 않았다.

이상의 기본 실험으로 얻은 결과를 바탕으로 본 연구에서는 A-silane을 커플링제로 선정하여 농도와 열처리 조건에 따른 영향과 PF와의 복합 코팅시의 특성을 비교하였다.

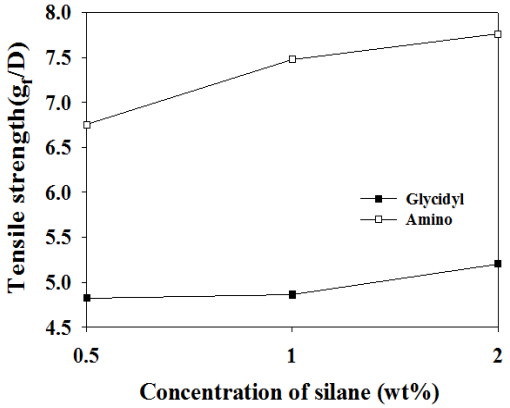


Fig. 4. Tensile strengths of glass fibers treated with functional silanes.

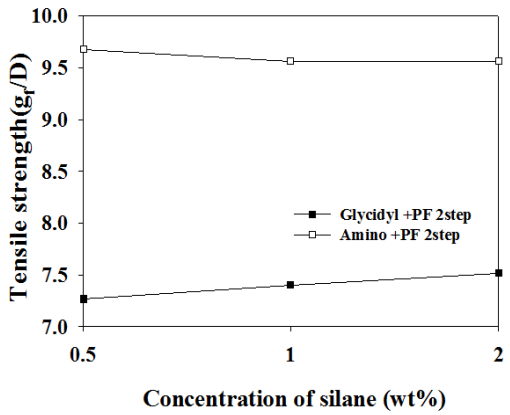


Fig. 5. Tensile strengths of glass fibers treated with functional silanes and then PF.

A-silane 커플링제를 이용하여 열처리 온도에 따른 유리섬유 다발을 표면개질하는 경우 실란의 함량이 높을수록 Fig. 6에 나타낸 바와 같이 인장강도가 증가하는 경향을 보였으며, 모든 커플링제의 농도(0.5 ~ 4 wt%) 범위에서 170°C에서 열처리시킨 경우가 가장 높은 인장강도를 나타내었으며, 220°C에서 제일 낮았다. 또한 220°C에서 경화시킨 경우 실란의 농도가 0.5 ~ 1.0 wt%일 때는 오히려 원사보다도 낮은 인장강도를 나타내었다. A-silane을 유리섬유에 처리한 경우는 최대 6%까지 무게 증가를 확인하였다.

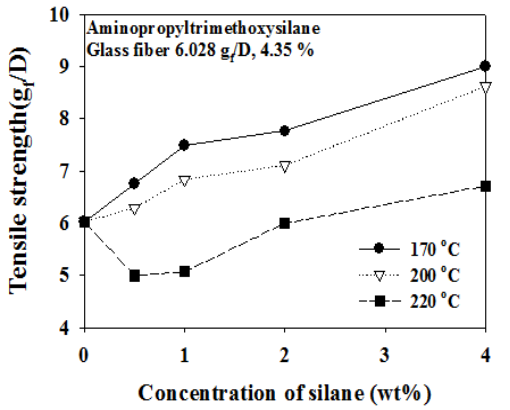
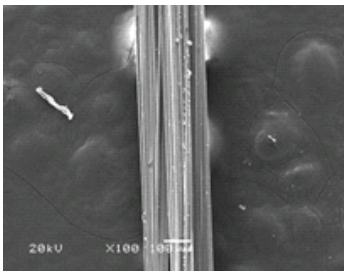


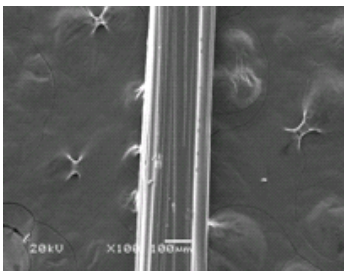
Fig. 6. Tensile strengths of glass fibers treated with A-silane at various temperatures.

3.4. A-silane과 PF 수지에 의한 복합처리

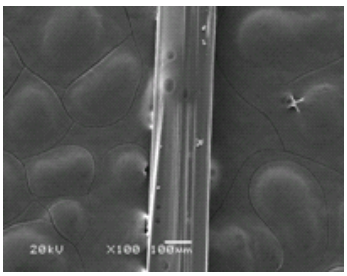
먼저 A-silane과 페놀 포름알데히드(PF) 수지를 혼합하여 코팅한 경우(1 step)와, A-silane과 PF 수지를 각각 순서대로 처리한 경우(2 step)의 샘플의 SEM 사진을 확인한 결과 Fig. 7에 나타낸 바와 같이 A-silane만 처리한 경우는 원래의 유리섬유 다발의 가닥들과는 다른 서로 집속된 상태를 보이고, PF 수지와 섞어 1 step으로 처리한 경우는 한 덩어리로 보이지만 그 사이사이의 유리섬유 다발의 가닥들의 집속이 그리 많이 되지 않은 형태를 보이며, 2 step으로 처리된 경우는 겉부분은 유리섬유 다발에 PF를 처리했을 때와 유사한 형태를 나타낸다. 즉, 2 step 처리의 경우 유리섬유 다발 안쪽의 가닥에서 집속이 먼저 일어나고 2차적으로 외부는 PF 수지가 분포된 형태의 코팅이 되었음을 확인할 수 있었다.



(A)



(B)



(C)

Fig. 7. SEM images(x100) of glass fibers after surface treatment with; (A) A-silane, (B) A-silane+PF resin mixture(1 step), and (C) A-silane and then PF resin(2 step).

아래의 Fig. 8에 나타낸 각 코팅액 및 반응 후의 유리섬유 표면의 적외선분광스펙트럼을 살펴보면, 순수 A-silane(A)은 아미노기에 기인하여 $-NH_2$ 비대칭 신축진동 피크 (3380 cm^{-1})와 대칭 신축진동 피크(3290 cm^{-1})가 나타나야 하나 피크의 강도가 매우 약하여 확인이 불가능하였으나, $-NH_2$ 굽힘진동 피크는 1606 cm^{-1}에서 확인할 수 있었다. 또한 $-CH_2-$ 및 $-CH_3$의 대칭 신축진동 피크에 해당하는 2974 및 2885 cm^{-1}는 A-silane의 ethoxy기에 기인한 피크로 판단된다.

A-silane의 ethoxy기가 가수분해반응에 의해서 hydroxyl기로 치환되면 Si-O-C의 특성 피크인 1167, 1101, 1076및 957 cm^{-1} 피크는 사라진다고 알려져 있다[12-13]. 표면개질 후의 유리섬유 표면의 스펙트럼(D)와 비교할 때, Si-O-C의 특성 피크가 사라진 것으로 보아 가수분해반응이 잘 이루어 졌으며, 3628 cm^{-1}의 OH group의 피크가 증가한 것으로 보아 glass fiber 표면에 다량의 hydroxyl기가 형성되었으며, 880cm^{-1} ~ 900cm^{-1} Si-O-Si 피크가 늘어난 것으로 보아 유리섬유 표면의 -OH 기가 A-silane과 반응하면서 Si-O-Si 결합을 형성한 것으로 판단된다.

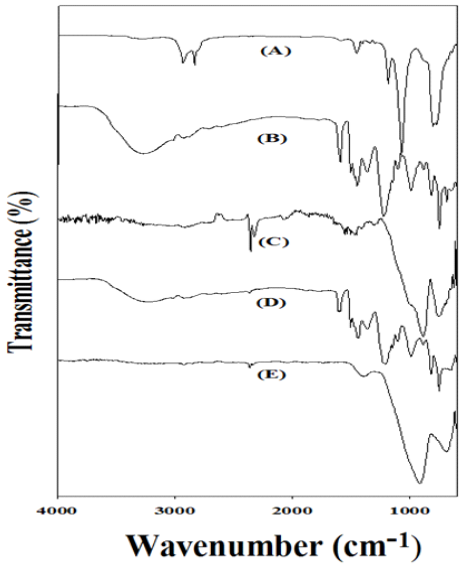
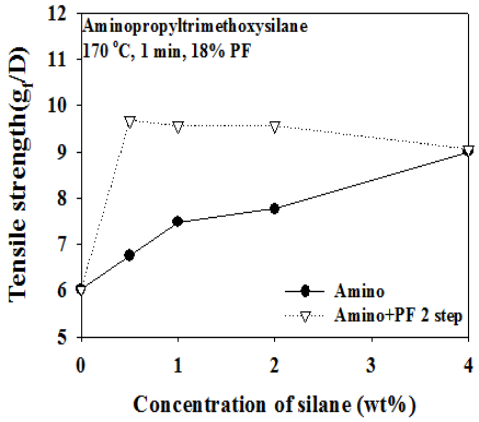


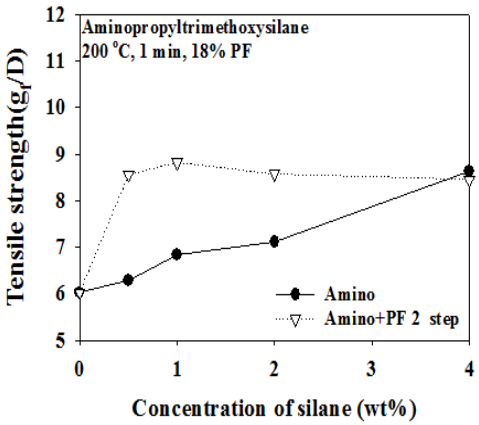
Fig. 8. FT-IR ATR spectra of samples; (A) undiluted A-silane (B) 50% PF resin, (C) 1% A-silane (D) 1% A-silane+18% PF, 2 step process at 170℃, and (E) glass fiber.

다음은 A-silane과 PF 수지를 2 step으로 복합처리시의 열처리에 따른 유리섬유 다발의 인장강도의 영향을 조사하였다. 즉, Fig. 9a 에서 Fig. 9c에 나타낸 바와 같이 170°C에서 열처리한 경우의 인장강도가 가장 높았으며, 18% PF로 최종처리한 경우 A-silane의 농도는 최종 유리섬유 다발의 인장 강도에는 큰 영향을 미치지 않았다.

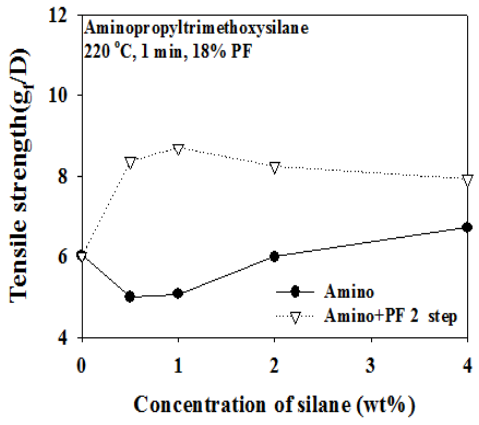
즉, 유리섬유 다발의 인장 강도를 높이는 데는 PF 수지의 함량이 중요하며, 실란 커플링제는 유리섬유 다발의 집속을 향상시키는 역할을 하는 것으로 판단된다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 9. Tensile strengths of glass fibers treated with A-silane, and then PF resin at various temperatures.

4. 결 론

에폭시계 또는 아민계 반응성기를 함유한 실란 커플링제 및 열경화성 PF 수지의 조성과 열처리 조건이 굴곡강도가 우수한 200가닥의 9 μm의 필라멘트로 구성된 유리섬유 다발의 집속 및 기계적 물성에 미치는 영향을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 유리섬유에 18% PF 수지만으로 170°C에서 경화시킨 경우 인장강도가 10.05 g_f/D로 원사에 비해 66.7% 증가하였다. 반면에, 연신율은 유리섬유 원사(4.35%)와 비교하여 크게 변하지는 않았다.

2. PF 수지만으로 처리한 유리섬유는 여러 가닥으로 나눠진 원사와 다르게 한 덩어리로 뭉쳐져 있는 것처럼 보였으나, 내부의 원사들 간의 집속은 거의 없고 표면에만 코팅이 되었다.

3. 에폭시계 실란 커플링제인 G-silane과 아민계인 A-silane를 이용하여, 유리섬유 다발의 집속성을 알아보기 위한 반응 조건에 따라 코팅 실험을 수행한 결과 인장강도는 A-silane을 코팅하였을 때가 G-silane을 처리하였을 때에 비해 훨씬 우수함을 나타내었다.

4. A-silane 커플링제를 이용하여 유리섬유 다발을 표면개질하는 경우 실란의 함량이 높을수록 인장강도가 증가하였으며, 170°C에서 열처리시킨 경우가 가장 높은 인장강도를 나타내었으며, 220°C에서 제일 낮았다.

5. 최종적으로 PF 수지와의 접착성을 올리기 위한 A-silane을 처리한 후 PF 수지를 2단계로 복합 코팅한 경우에도 170°C에서 열처리한 경우의 인장강도가 가장 높았으며, 1단계의 A-silane의 농도는 0.5 wt% 이상인 경우 최종 유리섬유 다발의 인장 강도에는 큰 영향을 미치지 않았다.

감사의 글

이 논문은 2015~2016년도 창원대학교 연구비에 의하여 연구되었음.

References

1. K. ITO, Evaluation of surface treatment of glass fber in fabric-reinforced plastics, *J. Poly. Sci.*,, **YLV**, 133-160 (1960).
2. O. E. Fedorova and T. L. Ragulina, Surface treatment of glass-reinforced plastics: Structural study of silane finish layers on the surface of glass fillers. Modification of finishes by transition metal salts, *Rus. J. General Chem.*, **80**(10), 2151-2156 (2010).
3. Takabara, A. Magome, T. and Kajiyama, T., Effect of glass fiber-matrix polymer interaction on fatigue characteristics of short glass fiber-reinforced poly(butylene terephthalate) based on dynamic viscoelastic measurement during the fatigue process, *J. Polym. Sci, Polym., Phys.*, **32**(5), 839-849 (1994).
4. J. B. Donnet and S. J. Park, Surface characteristics of pitchbased carbon fibers by inverse gas chromatography method, *Carbon*, **29,** 955-961 (1991).
5. W. Qin, K. Mai, and H. Zeng, Effect of macromolecular coupling agent on the property of PP/GF composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**(10), 1537-1542 (1999).
6. E. Mäder, K. Grundke, H.-J. Jacobasch,, and G. Wachinger, Surface, interphase and composite property relations in fibre-reinforced polymers, *Composites,* **25**, 739-744 (1994).
7. J. K. Kim and Y. W. Mai, Engineered interfaces in fibre reinforced composites, Elsevier, Oxford, UK (2006).
8. A. K. Biswas, C. Cherif, R. -D. Hund, M. A. Shaywed, M. Hossain, Influence of coatings on tensile properties of glass fiber, *Mat. Sci.*, **20**(1) 50-54 (2014).
9. Arkema Inc, U. S. Pat. Application 20150079403, Aqueous Fluoroplymer Glass Coating, (2015).
10. D. Zang, F. Liu, M. Zhang, X. Niu, Z. Gao, and C. Wang, Superhydrophobic coating on fiberglass cloth for selective removal of oil from water, *Chem. Eng. J.*, **262**(15), 210-216 (2015).
11. S. Safi, A. Zadhoush, and M. Masoomi, Effects of chemical surface pretreatment on tensile properties of a single glass fiber and the glass fiber reinforced epoxy composite, *Polymer Composites*, Article first published online: DOI: 10.1002/pc.23158 (2014).
12. D. Repovsky, M. Michalka, and D. Velic, Thermal curing and water re-exposure of silane--PVA/PVAc complex film on glass fiber surface, *Surf. Interface Anal.*, **47**, 482--490 (2015),
13. H. Ishida, and J. L. Koenig, Fourier transform infrared spectroscopic study of the structure of silane coupling agent on E-glass fiber, *J. Colloid & Interface Sci.*, **64**(3), 565-576 (1978).
14. W. S. Kim, D. J. Park, and Y. H. Kang, K. R. Ha, and W. Kim, Swelling ratio and mechanical Properties of SBR/organoclay, Nanocomposites according to the mixing temperature; using 3-Aminopropyltriethoxysilane as a modifier and the latex method for manufacturing, *Elastomers and Composites.*, **45**(2), 112-121 (2010).