

실란 처리된 실리카 및 절단 유리섬유에 의한 폴리에스테르 수지의 인장강도 향상

이전규* · 김시영** · 주창식*,†

*부경대학교 화학공학과

608-739 부산시 남구 용당동 산 100

**부경대학교 기계시스템공학과

608-739 부산시 남구 용당동 산 100

(2011년 5월 27일 접수, 2011년 6월 21일 채택)

Improvement of Tensile Strength of Polyester Resin Using Silica / Chopped Glass Fiber Modified by Coupling Agent

Jeon-Kyu Lee*, Si-Young Kim** and Chang-Sik Ju*,†

*Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, San 100, Yongdang-dong, Nam-gu, Busan 608-739, Korea

**Department of Mechanical System Engineering, Pukyong National University, San 100, Yongdang-dong, Nam-gu, Busan 608-739, Korea

(Received 27 May 2011; accepted 21 June 2011)

요 약

선박용 부품에 적용할 수 있는 고분자 소재를 개발하기 위한 연구의 일환으로, 폴리에스테르 수지의 인장강도에 미치는 실리카와 절단 유리섬유의 영향을 조사하였다. 실리카와 절단 유리섬유의 첨가량 및 표면 개질에 사용된 커플링제의 농도를 변화시키면서 실험을 수행하였다. 표면 개질을 수행하지 않은 경우, 유리섬유의 첨가량이 증가하면 인장강도가 증가하였으나, 실리카는 첨가량이 증가할수록 인장강도가 감소하였다. 커플링제를 사용하여 첨가제의 표면을 개질하면 인장강도에 긍정적인 효과를 나타내었으며, 개질된 실리카와 절단 유리섬유를 혼합 첨가하면 인장강도의 증가에 상승효과를 나타내는 것을 알 수 있었다.

Abstract – For the purpose of development of polymeric material for marine applications, the effects of silica and chopped glass fiber on tensile strength of polyester resin were studied. A series of experiments were performed with different contents of silica and chopped glass fiber. Tensile strength of polyester resin was increased with the contents of unmodified glass fiber, and decreased with that of silica. The surfaces of silica and chopped glass fiber were modified with coupling agent at different concentrations, and the modification showed positive effect on the increase of tensile strength of polyester resin. Synergistic effect on the tensile strength of polyester resin was observed by modified silica and chopped glass fiber.

Key words: Polyester, Tensile Strength, Coupling Agent, Silica, Chopped Glass Fiber

1. 서 론

근래에 와서 산업이 급격하게 발달하고 생산 제품이 고급화 가능해짐에 따라, 특정한 조건에서 특수한 기능을 발휘할 수 있는 다양한 소재 및 부품의 개발이 절실하게 요구되고 있다. 산업에 적용되고 있는 여러 가지 소재 중에서도 고분자 소재는 금속 재료에 비하여 가격이 저렴하고, 가벼우며, 화학적 안정성이나 내식성이 우수할 뿐 아니라 복합소재로의 적용이 용이하기 때문에 많은 관심이 집중되고 있다.

고분자 소재 중에서도 폴리에스테르 수지는 기계적 성질과 내후

성 및 형태 안정성이 우수한 것으로 알려져 있다.[1] 폴리에스테르 수지는 불포화 지방산과 다가 알코올을 중합하여 선형 불포화 폴리에스테르를 합성하고, 여기에 스타이렌 등의 단량체를 부가 반응시켜 안정된 망상구조를 갖게 하는 공정으로 제조된다. 이 부가반응의 과정에서 물이나 알코올 등의 저분자 부산물을 발생시키지 않기 때문에 성형이 용이할 뿐 아니라, 다양한 첨가제를 사용하여 물성을 조절할 수 있어 많은 산업분야에 적용되고 있다.

섬유강화 복합재료에 있어서 섬유강화의 효과는 섬유의 길이와 배향 등의 물리적인 요인과 함께 섬유와 수지간의 계면 성질이 매우 중요한 요인이 된다. 계면의 성질은 섬유와 고분자 수지의 어느 쪽과도 물리적 화학적 성질이 다르며, 섬유와 고분자 수지간의 계면에서의 결합은 복합재료의 특성을 결정하는데 아주 중요한 역할

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: csju@pknu.ac.kr

을 한다. 강한 계면은 주어진 하중에 대한 효율적인 응력 전달에 필수적이며, 이러한 계면 결합이 너무 적으면 섬유의 강화 효율이 떨어져 복합재료의 기계적 물성이 저하된다. 그러므로 계면에서의 결합은 용도에 따라 최상의 상태가 아니라 최적의 상태로 조절되어야 한다[2-4].

복합재료의 기계적 기능적 물성 향상을 위해 열 표면처리, 화학적 표면처리, 전기 화학적 표면처리, 표면코팅(무기질 또는 유기질 코팅) 및 커플링제 처리 등과 같은 충전제 또는 고분자의 표면 처리가 사용되어져 왔다[5,6]. 이중 유무기 관능기를 가지고 있는 실란 커플링제는 실란분자가 유기 관능기와 반응하거나 유리섬유 혹은, 충전제 표면 위에서 가수 분해된 실란기와 강하게 결합하여 계면을 형성한다. 이러한 과정을 통해 실란 분자는 유리섬유와 함께 안정된 실록산 혹은 수소 결합을 생성함으로써 복합재료의 계면 결합력을 증진시킨다. 또한 실란 커플링제는 가공 공정중 복합재료의 점도 감소, 취급중 유리섬유를 손실로부터 보호, 표면의 촉매 효과, 그리고 계면상에서 실란분자들의 가교나 상호 확산을 통하여 접착을 증진시키는 역할을 한다.

계면 결합은 분자간 인력과 표면 자유에너지 관점에서 기술될 수 있으며, 고체의 표면 자유에너지를 측정하는데 이용되는 방법 가운데 접촉각 측정 방법은 여러 공정 중에 일어나는 고체의 흡착, 젖음 및 접착 등을 예측 가능하게 한다. 이러한 접촉각은 주로 고체 물질의 젖음성을 판정하는 곳에 이용된다[7,8].

본 연구에서는 선박용 부품을 제조할 수 있는 고분자 소재를 개발하기 위한 연구의 일환으로, 실란 처리된 실리카 입자 및 절단 유리섬유의 첨가가 폴리에스테르 수지의 인장강도에 미치는 영향을 실험적으로 조사하였다.

2. 실험

본 연구에서 사용한 불포화 폴리에스테르(UPE)는 Cray Valley Korea사의 G-650B(Y)로, 불포화 폴리에스테르 58~64%에 스타이렌 36~42%가 함유된 것이다. 경화제로는 상온경화제인 methylethyleketone peroxide(MEK-PO)와 고온경화제인 Benzoin peroxide(BPO)를 사용하였다. 강화제로는 알칼리 함량이 0.8% 이하인 E-Glass 절단 유리섬유(chopped glass fiber)[9]와 실리카[10,11]를 사용하였다. 절단 유리섬유의 지름과 길이는 각각 13.7 μm 와 3 mm였다.

커플링제로는 3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate(TPM)[7]을 사용하였으며 이에 대한 화학 구조식을 Fig. 1에 나타내었다.

불포화 폴리에스테르 수지에 일정 비율의 실리카와 절단 유리섬유를 첨가한 후 경화제를 사용하여 경화시키는 방법으로 폴리에스테르 수지를 제조하였다. 강화제의 첨가량, 강화제 표면 개질 여부 및 혼합사용 효과 등이 폴리에스테르 수지의 인장강도에 미치는 영향을 조사하였다.

실란을 이용한 강화제의 개질은 다음과 같이 수행하였다. 메탄올과 물을 95 : 5의 비율로 혼합한 용액에 불포화 폴리에스테르 수지

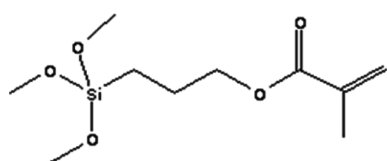


Fig. 1. Chemical structure of the TPM.

대비 커플링제를 1.0%로 첨가하고 산 촉매를 사용하여 pH 4를 유지시켜주고 30분간 교반시켰다. 충분히 커플링제를 혼합한 후 실리카(혹은 절단 유리섬유)를 혼합시키고 약 1시간 교반시킨다. 충분히 교반된 실리카를 120 $^{\circ}\text{C}$ 의 대류오븐에 넣고 약 2~3시간 건조시켜 개질된 실리카를 제조하였다[7].

불포화 폴리에스테르 100 g에 0~10 g의 실리카와 절단 유리섬유를 첨가하여 충분히 교반한 후 0.5~1.5 g의 경화제를 첨가하였다. 열경화성인 폴리에스테르 수지는 일단 경화하면 취급이 어려워지므로, 경화가 시작되기 전에 시편 성형용 틀에 주입하여 시험용 시편을 제작하였다. 인장강도를 측정하기 위한 시편 성형용 틀은 KS M 3015(열경화성 플라스틱 일반 시험 방법)의 규정에 따라 테플론으로 제작하여 사용하였다. 상기의 방법으로 제조된 폴리에스테르 수지 시편들의 인장강도는 만능재료시험기(Testometric사, M350)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 경화제 첨가량의 영향

실리카 및 절단 유리섬유의 첨가가 폴리에스테르 수지의 인장강도에 미치는 영향을 조사하기 위한 예비 실험으로, 경화제의 첨가량이 이들 물성에 미치는 영향을 먼저 조사하였다. 경화제의 첨가량을 0.5, 0.75, 1.0 및 1.5 wt%가 되게 조절한 후, 시편을 제조하고 각 시편의 인장강도를 측정한 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2를 보면 경화제의 첨가량이 0.5~1.5 wt%까지 변화할 때 생성되는 폴리에스테르 수지의 인장강도는 5.1~5.6 kg/mm^2 범위로 일정한 경향성을 나타내지 못하고 있어, 경화제 첨가량의 변화는 생성되는 시편의 인장강도에는 크게 영향을 미치지 않는 것으로 판단되었다.

이러한 실험 결과와 폴리에스테르 수지를 경화시키는 통상적인 공정에서는 경화제를 1.0 wt% 혼합하여 성형시키고 있는 점을 감안하여, 이후 실험에서는 경화제 첨가량을 1.0 wt%로 일정하게 유지하고 다른 첨가제를 혼합하였다.

3-2. 실리카 및 절단 유리섬유 첨가량의 영향

불포화 폴리에스테르 수지의 인장강도에 미치는 실리카 첨가량의 영향을 조사하기 위해서, 실리카 첨가량에 따른 인장강도의 변화를 조사하였다. 실리카 첨가량을 불포화 폴리에스테르 질량 대비 0, 10, 20, 30 및 40%로 조절한 후, 경화제 1.0 wt%를 사용하여 시

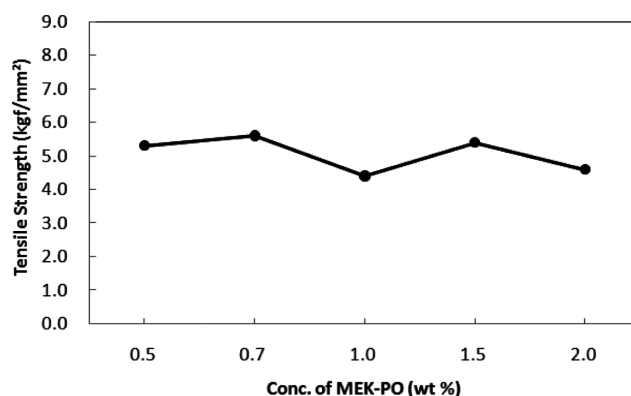


Fig. 2. The effect of MEK-PO on the tensile strength of polyester resin.

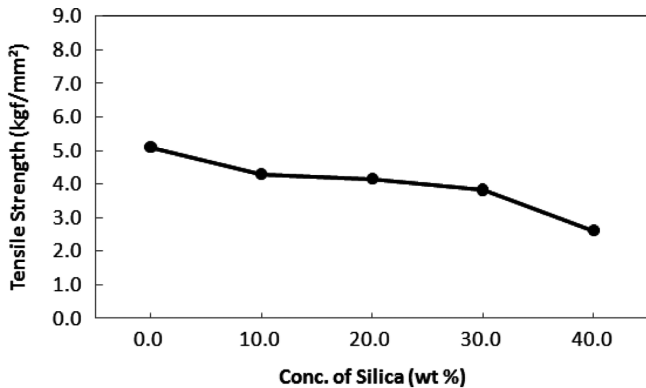


Fig. 3. The effect of silica concentration on the tensile strength of polyester resin.

편을 제작하고 인장강도를 측정한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3을 보면 실리카가 첨가되지 않은 폴리에스테르 수지의 인장강도는 5.10 kgf/mm^2 이었으나, 실리카의 첨가량이 증가할수록 인장강도는 감소하여 실리카 함량이 10 wt%인 수지의 경우에는 인장강도가 4.30 kgf/mm^2 까지 감소하는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과로부터 불포화 폴리에스테르 수지의 인장강도를 향상시키는데 실리카가 오히려 역효과를 나타내는 것으로 보인다.

절단 유리섬유가 폴리에스테르 수지의 인장강도에 미치는 영향을 조사하기 위해서, 절단 유리섬유를 불포화 폴리에스테르 수지 질량 대비 0, 5, 7, 10, 13% 첨가하여 시편을 제조하고 각 시편의 인장강도를 측정하였다. 절단 유리섬유를 불포화 폴리에스테르 수지에 첨가하면 수지의 점도가 크게 증가하게 된다. 수지의 점도가 증가되면 수지 내부에 다량의 기포가 포함되어 수지의 품질에 문제를 일으킬 가능성이 있으므로, 성형 온도의 조절에 유의하였다. 수지의 온도를 상승시키면 수지의 점도가 증가하여 절단 유리섬유 첨가 시 기포의 발생을 현저하게 줄일 수 있었다.

Fig. 4는 온도에 따른 불포화 폴리에스테르 수지의 점도 변화를 나타내고 있다. Fig. 4를 보면, 20 °C에서의 불포화 폴리에스테르 수지 점도는 약 400 cP로 나타나지만, 80 °C에서는 20 cP 이하로 점도가 크게 감소하는 것을 알 수 있다. 80 °C에서 불포화 폴리에스테르 수지에 절단 유리섬유를 첨가하는 경우에는, 낮은 수지 점도로 인하여 교반기로 약 2시간 정도만 교반하면 별도의 탈기공정을 수행하지 않아도 기포가 포함되지 않은 균일한 수지를 얻을 수 있었다.

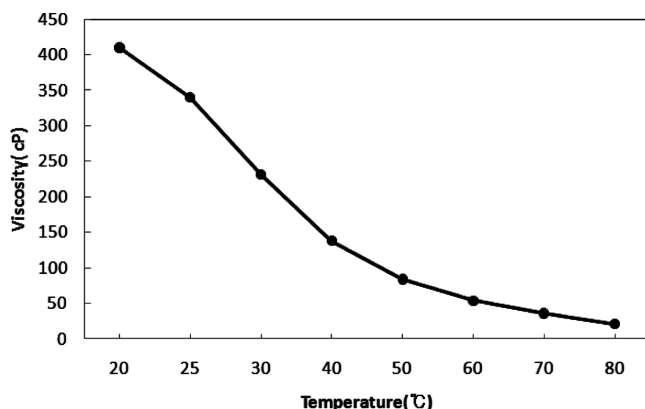


Fig. 4. The effect of temperature on the viscosity of unsaturated polyester.

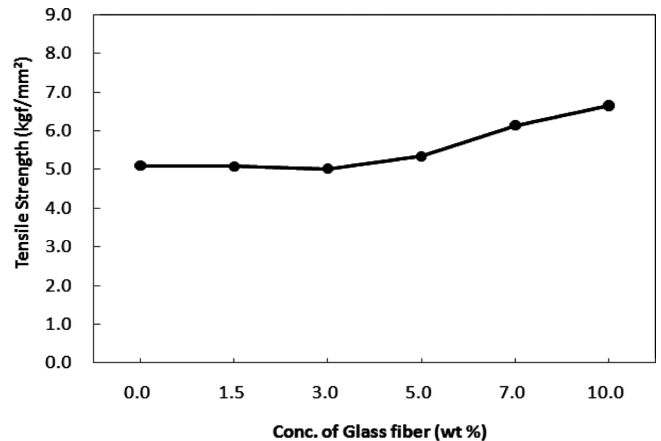


Fig. 5. The effect of chopped glass fiber concentration on the tensile strength of polyester resin.

이러한 방법으로 절단 유리섬유가 함유된 폴리에스테르 수지의 시편을 제조하여, 절단 유리섬유의 첨가량이 생성되는 수지의 인장강도에 미치는 영향을 조사하여 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5를 보면, 절단 유리섬유가 첨가되지 않은 폴리에스테르 수지의 인장강도는 5.10 kgf/mm^2 이었고, 절단 유리섬유의 첨가량이 3.0 wt%까지는 인장강도에 그의 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있었다. 그러나 절단 유리섬유의 첨가량이 5.0 wt% 이상이 되면 인장강도가 절단 유리섬유의 첨가량에 따라 증가하여 첨가량이 10 wt%가 되면 6.65 kgf/mm^2 까지 증가하는 것으로 나타났다.

Fig. 3과 Fig. 4에서와 같이 강화제의 첨가가 폴리에스테르 수지의 인장강도 증가에 크게 효과를 나타내지 못하는 것은 불포화 폴리에스테르 수지는 친유성이고 실리카는 친수성이어서 두 물질 계면에서의 결합력이 우수하지 못하기 때문인 것으로 추정된다.

3-3. 커플링제 농도의 영향

친수성인 강화제의 표면을 친유성으로 개질하여 폴리에스테르 수지와 결합력을 향상시키기 위하여, 실란 계열의 커플링제 TPM를 사용하여 강화제의 표면을 개질하였다. 커플링제로 개질된 실리카와 절단 유리섬유를 불포화 폴리에스테르에 첨가하여 생성되는 폴리에스테르 수지의 인장강도에 미치는 영향을 조사하였다.

불포화 폴리에스테르 수지에 첨가되는 절단 유리섬유의 함량을 3.0 wt%로 고정하고, 개질에 사용된 커플링제의 농도를 변화시키며

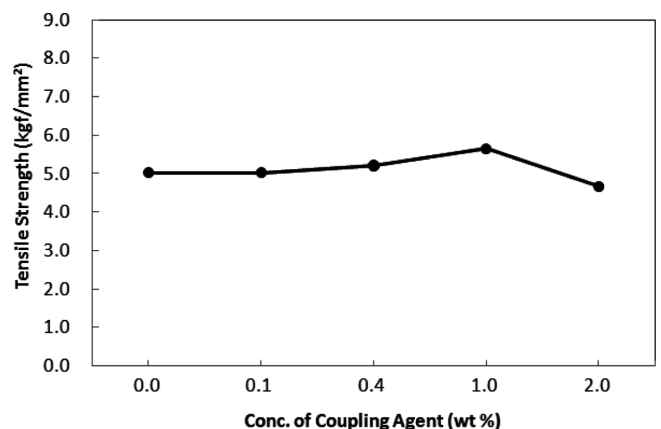


Fig. 6. The effect of coupling agent concentration on the tensile strength of polyester resin (conc. of glass fiber=3 wt%).

커플링제의 농도가 폴리에스테르 수지의 인장강도에 미치는 영향을 조사한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6을 보면, 절단 유리섬유의 개질에 사용된 커플링제의 농도는 생성되는 폴리에스테르 수지의 인장강도에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 나타났으나, 그 농도가 1.0 wt%일 때 인장강도의 개선 효과가 가장 크게 나타나는 것을 알 수 있다. 이러한 결과를 바탕으로 실리카와 절단 유리섬유를 커플링제로 개질시킬 때 커플링제의 농도를 1.0 wt%로 고정하였다.

3-4. 개질된 강화제 첨가량의 영향

실란으로 개질된 강화제의 첨가가 생성되는 폴리에스테르 수지의 인장강도에 미치는 영향을 조사하여 Fig. 7과 8에 수록하였다.

개질된 실리카의 첨가량이 인장강도에 미치는 영향을 나타내고 있는 Fig. 7을 보면, 개질된 실리카의 경우에도 폴리에스테르 수지의 인장강도는 실리카의 첨가량이 증가할수록 대체로 감소하는 경향을 나타내고 있는 것을 알 수 있다. 그러나 개질되지 않은 실리카를 40 wt% 첨가한 경우의 인장강도가 2.62 kg/mm²인 것을 감안하면, 실란으로 개질된 실리카를 동일한 양으로 첨가한 경우의 인장강도는 4.76 kg/mm²로 그 감소율이 크게 완화된 것을 알 수 있다.

따라서 실리카의 경우 그 표면을 실란으로 개질하면 인장강도에 긍정적인 효과를 나타낸다는 것을 확인할 수 있었다.

커플링제를 사용하여 개질한 절단 유리섬유를 불포화 폴리에스테르 수지에 첨가하여 인장강도에 미치는 첨가량의 영향을 조사한

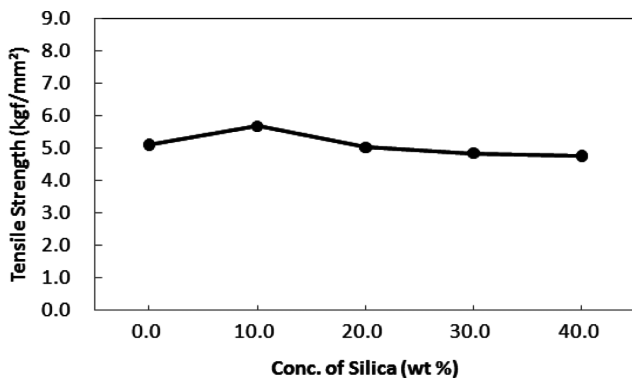


Fig. 7. The effect of coupled silica (SiO₂) concentration on the tensile strength of polyester resin.

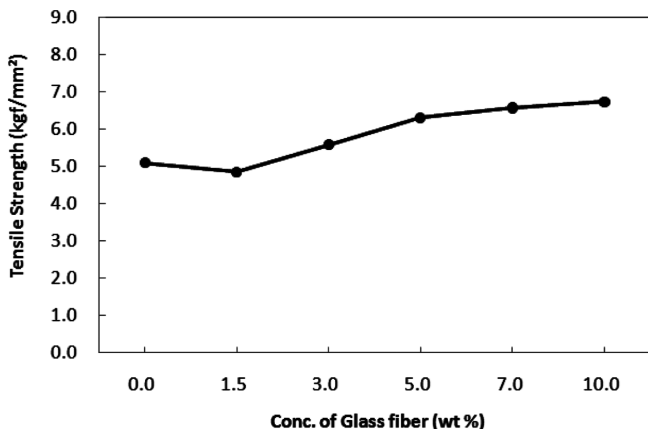


Fig. 8. The effect of coupled chopped glass fiber concentration on the tensile strength of polyester resin.

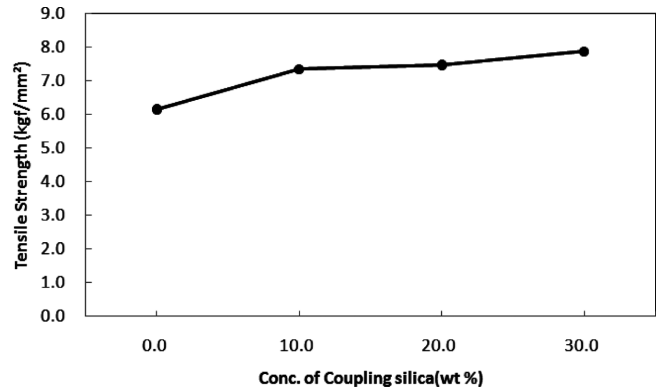


Fig. 9. The effect of coupled silica concentration on the tensile strength of polyester resin (conc. of coupled glass fiber=7 wt%).

결과를 Fig. 8에 수록하였다. Fig. 8을 보면, 개질된 절단 유리섬유의 첨가량이 증가할수록 폴리에스테르 수지의 인장강도는 증가하는 현상을 관찰할 수 있다. 절단 유리섬유의 함량이 10 wt%인 경우에는 폴리에스테르 수지의 인장강도가 6.73 kg/mm²으로 매우 양호한 것을 알 수 있다.

폴리에스테르 수지의 인장강도는 절단 유리섬유의 첨가량에 따라 지속적으로 증가할 것으로 예견되었지만, 절단 유리섬유 첨가량이 증가하면 수지 혼합 용액의 점도가 증가하여 성형에 미치는 악영향이 있을 것을 감안하여 첨가량을 10 wt%로 제한하였다.

3-5. 개질된 실리카와 절단 유리섬유 혼합 첨가 효과

불포화 폴리에스테르수지에 개질된 실리카와 절단 유리섬유를 혼합 첨가하여 폴리에스테르 수지의 인장강도에 미치는 상승효과를 조사하였다.

Fig. 9는 개질 절단 유리섬유의 함량이 7.0 wt%일 때, 혼합 사용된 개질 실리카의 첨가량이 생성되는 폴리에스테르 수지의 인장강도에 미치는 영향을 나타낸 것이다. Fig. 9를 보면 개질 유리섬유 7.0 wt%만을 함유하는 폴리에스테르 수지의 인장강도는 6.14 kg/mm²이었으나, 개질 실리카를 10, 20, 30 wt% 추가 혼합 첨가하면 인장강도가 각각 7.33, 7.46, 7.86 kg/mm²로 증가하는 것으로 나타났다.

이러한 결과로부터 불포화 폴리에스테르에 개질 실리카와 개질 절단 유리섬유를 혼합 첨가하면 폴리에스테르 수지의 인장강도 증가에 상승효과가 나타나는 것을 알 수 있었다. 이 부분의 원인 규명은 차후에 연구할 예정이다.

4. 결 론

우수한 기계적 강도를 가지는 폴리에스테르 수지를 개발하기 위하여 수행된 본 연구에서 얻어진 결론들은 다음과 같이 요약될 수 있었다.

(1) 불포화 폴리에스테르 수지의 경화에 사용되는 경화제 MEK-PO의 첨가량은 생성되는 폴리에스테르 수지의 인장강도에 거의 영향을 미치지 않았다.

(2) 실리카의 첨가량이 증가할수록 인장강도는 감소하였고, 절단 유리섬유는 첨가량이 증가할수록 인장강도가 상승하는 것으로 나타

났다.

(3) 커플링제를 사용하여 강화제를 개질할 경우, 인장강도 개선에 가장 효과적인 농도는 1.0 wt%인 것으로 나타났다.

(4) 커플링제로 개질된 실리카의 첨가량은 인장강도에 거의 영향을 미치지 못하였고, 개질된 절단 유리섬유는 첨가량이 증가할수록 인장강도가 큰 폭으로 상승하는 것을 알 수 있었다.

(5) 불포화 폴리에스테르 수지에 개질된 절단 유리섬유와 개질된 실리카를 혼합 첨가하면 폴리에스테르 수지의 인장강도 증가에 상승효과를 나타내었다.

참고문헌

1. Park, Y. H., Park, H. S., Nam, S. W. and Park, C. R., "Preparation of Antistatic Polyester Materials and Their Properties(I)," *J. Korean Fiber Soc.*, **29**(7), 54-62(1992).
2. Takabara, A. Magome, T. and Kajiyama, T., *J. Polym. Sci, Polym. Phys.*, **32**, 839(1994).
3. Donnet, J. B. and Park, S. J., "Surface Characteristics of Pitch-based Carbon Fibers by Inverse Gas Chromatography Method," **29**, 955(1991).
4. Qin, W., Mai, K. and Zeng, H., *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1537 (1999).
5. Papirer, E. and Wu, D. Y., *Carbon*, **28**, 393(1990).
6. Frysz, C. A. and Chung, D. D. L., *Carbon*, **35**, 1111(1997).
7. Park, S. J., Jin, J. S. and Park, B. K., "Improvement of Interfacial Bonding of Glass Fiber/Unsaturated Polyester Composites Using Silane Coupling Agent: Effect of Silane Concentration," *J. Korean Fiber Soc.*, **37**(6), 324-328(2000).
8. Suzuki, N. and Ishida, H., *Macromol. Symp.*, **108**, 19(1996).
9. Jang, J. S. and Kim, H. S., "Performance Improvement of Glass Fiber/Poly(butylene terephthalate) Composite by Silane Coupling Agent," *Polymer (Korea)*, **19**, 593-605 (1995).
10. Y. Chen, *et al.*, *Progress in Organic Coatings*, **54**, 120-126 (2005).
11. N. S., E. W., N. S., *Macromolecular Research*, **18**(4), 372-379 (2010).