

Amino-Silane Coupling Agent를 이용한 Basalt Fiber/Epoxy의 Single Fiber Composites(SFC) 시험법을 통한 계면전단강도의 증가에 관한 연구

박 종 만
경상대학교 고분자공학과
(1994년 10월 24일 접수)

Improvements of Interfacial Shear Strength in Single Basalt Fiber Reinforced Epoxy Composites Using Amino-Silane Coupling Agent

Joung-Man Park

Dept. of Polymer Sci. & Eng., Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea
(Received October 24, 1994)

요 약 : Basalt fiber/epoxy composite에서 amino-silane coupling agent (n-(2-aminoethyl-3-aminopropyl)trimethoxysilane)을 이용한 효과를 알기 위하여 single fiber composite(SFC)시편을 사용하여 계면전단강도를 측정하여 조사하였다. Silane coupling agent의 효과를 최적화하기 위해 실험의 처리조건들을 표준화하였다. 섬유와 수지간의 계면전단강도가 상온에서는 약 14%의 증가를 보였으며, 끓는 물에 1시간 담근 후에 65%의 큰 증가치를 보였다. 이는 첫째로 basalt fiber와 silane coupling agent간의 계면에서의 화학적 결합인 siloxane bonding에 기인할 수 있으며, 둘째로 또 다른 계면인 silane coupling agent와 에폭시 수지간의 화학적인 결합에 기인할 것이다. Acoustic emission(AE) 시험법을 통한 두 다른 직경의 basalt fibers와 matrix간의 잘 분리된 분포로부터 AE event와 fiber break 간의 일-대-일 대응을 구할 수 있었으며, 또한 이 AE 시험법은 에폭시 수지로 부터 발생하는 낮은 영역의 AE events를 분리시킴으로서 SFC 시험법보다 계면전단강도를 보다 쉽게 구할 수 있는 또 다른 방법이 될 수 있을 것이다.

Abstract : Silane coupling agent effects in basalt fiber-epoxy systems were investigated through measurement of the interfacial shear strength (IFSS) in single-fiber composite (SFC) specimens using amino-silane (n-(2-aminoethyl-3-aminopropyl)trimethoxysilane). Optimal conditions for silane treatment were standardized. Improvement in IFSS showed 14% under dry condition, whereas improvement showed 65% under wet condition after 1 hour boiling in water. Monitoring of acoustic emission (AE) during straining of SFC specimens established one-to-one correspondence between the number of AE events and fiber breaks, based on the well-separated AE distribution for fiber breakage and matrix cracking. In addition, AE method may be another technique that can measure interfacial shear strength more easily than SFC method by filtering-out AE event coming from epoxy matrix cracking.

Keywords : single fiber composites, interfacial shear strength, silane coupling agent, basalt fiber, acoustic emission.

서 론

섬유강화 복합재료에 있어서 섬유강화의 효과는 섬유의 길이와 배향 등의 물리적인 요인도 있지만, 섬유와 수지간의 계면 성질이 매우 중요한 요인이 된다. 계면의 성질은 섬유와 고분자수지의 어느쪽 과도 물리적, 화학적 성질이 다르며, 섬유와 고분자수지간의 계면에서의 결합은 복합재료의 특성을 결정하는데 아주 중요한 역할을 한다. 강한 계면은 주어진 하중에 대한 효율적인 응력전달에 필수적이거나, 한편으로는 균열을 무디게 하는데 대한 저항력을 감소시킬 수 있다. 그 반면에, 계면의 결합이 너무 적으면 섬유의 강화효율이 떨어져 복합재료의 기계적 물성이 저하된다. 그러므로, 계면에서의 결합은 용도에 따라 최대의 상태가 아니라 최적의 상태로 조절되어야 한다.

유리섬유 강화 복합재료에서 silane coupling agents는 복합재료의 성능을 상온이나 특히 습기가 많은 상태에서 계면전단강도의 보존력을 증가시키기 위하여 사용되어진다고 알려져 있으며 이에 대한 연구들이 시행된 적이 있다.^{1,2} Pluedde-mann³에 의해 구체적으로 알려진대로, silane coupling agent는 수지에 의한 섬유의 wettability를 증가시키며, 섬유와 수지간의 화학적, 기계적 결합력을 향상시키고 계면에서 물의 침투에 대한 내구성과 저항성을 향상시킬 수 있는 것으로 알려져 있다. silane coupling agent에 의한 복합재료의 계면강화와 수화열적 안정성에 대해서, 이를 설명할 수 있는 여러가지 메카니즘들이 제안되고 있으며, 그들 중에서 가장 널리 알려진 것은 공유결합에 의한 화학적인 결합이다.⁴

다른 이론은 silanes의 선별적 흡착을 나타내거나, 계면의 특성을 조성들의 wettability와 표면에너지 효과에 상호관련지우는 것이다. 제안된 이론들은 계면의 기계적 물성에 기여하는 많은 복잡한 요소로 인하여 그들의 각각의 장점을 가지고 있다. 또한, 유리표면위의 수산화기와 silane coupling agent에 있는 silanols간의 수소결합은 계면에서의

상대적으로 비교적 약한 van der waals force에 의한 상호작용에 의한 힘보다 훨씬 더 강하게 작용한다.

복합재료 계에 있어서 최적의 결합력을 얻기 위해서는 이상적으로 monolayer의 silane coupling agent가 필요하다고 알려져 있다.^{3,5} 이것은 아마도 계면의 화학적 결합, functional group의 적절한 배향, 그리고 화학적 흡착된 silane layers에서의 상호침투에 의한 가교결합에 필요하다고 기인되기 때문이고, silane의 첫번째 monolayer에서 bridge 같은 구조를 형성할 수 있을 것이다. 여기서, silane coupling agent의 silanol기가 섬유표면의 작용기와 화학적 공유결합을 하는것으로 대체로 알려져 있다.

섬유강화복합재료 (FRP)의 미시적인 역학 (microscopic mechanism)에 관한 연구는 pull-out시험법,⁶ single fiber composites(SFC)시험법,^{1,2,7} 그리고 microindentation 시험법⁸ 등이 있으나 pull-out시험법을 제외하고는 국내에서는 별로 소개된 바가 없다.⁹ 이 pull-out시험법은 실험 그 자체의 단순함 때문에 널리 이용되고 있으나, 시행상에 있어서의 문제로 인해 얻어진 데이터가 큰 분포를 가지는 단점을 가지고 있다. 이에 비하여, 본 연구에서 사용된 SFC시험법(혹은 fragmentation 시험법 이라고도 함)은 최초로 Kelly와 Tyson¹⁰에 의해 제안되었으며 이 방법은 분석하기는 다소 복잡하지만 작은 수의 실험으로 풍부한 정보를 얻을 수 있으며, 또한 실제의 복합재료 상태에 더욱 유사하다는 장점을 가지고 있다.

미세역학적 모델에서의 힘의 균형에 기인하여, Kelly와 Tyson은 임계파편길이를 다음과 같이 보여주었다.

$$l_c = d \sigma_f / 2\tau \quad (1)$$

여기서 d는 섬유의 직경이며, σ_f 는 섬유파괴응력이며, τ 는 섬유와 수지사이의 계면전단강도이다. Owen등^{11,12}은 섬유인장강도와 파편길이에 대한 값들을 통하여 계면전단강도를 구하기 위하여

lognormal 분포를 이용하여 실행하였다. 어떤 이는 임계파편길이가 평균값 l 대신에 $0.75l_c$ 라고 가정하기도 하였다.¹³

Henstenburg와 Phoenix등은¹⁴ 섬유 길이에 따른 Poisson/Weibull flaw와 섬유의 파괴지점으로 부터 섬유인장강도의 선형적인 build-up에 근거를 둔 정교한 fragmentation 과정을 전개시켰다. 그들은 Monte Carlo simulation의 모델로 형식화 시켰으며, 유일한 factor로 섬유강도에 대한 Weibull shape 변수인 ρ 를 이용하였다. 무차원적 섬유파편길이의 simulation을 따라, 다음과 같은 계면전단강도를 구하는 식을 보여주었다.

$$\tau = (d \sigma_f / 2l) (\Lambda_p / 2)^{(\rho+1)/\rho} \quad (2)$$

여기서 σ_f 는 gauge length가 평균파편길이 l 과 동일한 길이에서의 섬유인장강도에 대한 Weibull scale parameter이다. Λ_p 은 무차원의 평균 aspect ratio (l/h)이다. 여기서 h 는 이 모델로 부터 유도된 어떤 특징적인 길이이다. 항 $(\Lambda_p / 2)^{(\rho+1)/\rho}$ 은 매우 큰 ρ 에 대해서 0.67인 값으로 부터 ρ 이 3에 대해서는 0.97의 사이에서 변한다. 그리고, 대부분의 복합재료 경우에 Weibull 분포나 lognormal 분포중에서 어떤 것도 완전하게 적용되는 것은 없다고 알려져 있다.¹⁵ 최근에, 보다 정확한 fragmentation 방법의 이론이 섬유에 대한 통계적인 응력과 계면전단강도의 함수로써 Curtin에 의하여 조사되었다.¹⁶

본연구의 목적은 SFC시험법을 이용하여 유리섬유와 화학적, 기계적 물성이 비슷한 광물성 섬유인 basalt fiber와 에폭시 수지간의 계면전단강도의 증가를 amino-silane coupling agent를 이용하여 구하는 것으로 구체적으로는 다음과 같은 항들을 중점적으로 연구, 조사하기로 한다. 첫째, 단섬유 복합재료에 있어서 최대효과의 결합을 얻고 이를 유지하기 위한 처리 공정의 표준화를 구한다. 둘째, silane층과 고분자수지 간의 화학적인 반응 그리고 상호침투 등의 특성화에 관해서 연구하며, 세째로, 또한 습기 있는 환경에서 사용된 silane

coupling agent에 대한 영향을 알기 위해서 계면전단강도의 변화를 조사하였다. 마지막으로, 앞의 결과들을 비파괴시험법인 acoustic emission(AE)를 이용하여 섬유 및 수지의 파괴에 따른 특징치와 계면전단강도를 상호관련시키고자 한다.

실 험

시약 및 재료.

Fiber : Basalt fiber는 화산지역에 주로 존재하는 광물성을 많이 함유하는 basalt 암석으로 부터 얻을 수 있으며, 그것의 주된 조성은 SiO_2 , 49%; Al_2O_3 , 14%; FeO , 12%; CaO , 9.5%, 그리고 MgO , 5%로 구성되어져 있다. Basalt fiber는 Washington State University (U.S.A.)의 실험실에서 제작된 prototype에서 제조되었으며, 별 다른 표면처리의 공정은 없었다. 사용된 섬유의 직경은 주로 약 $15\mu\text{m}$ 이었으며, 또한, winding 속도를 달리하여 특별히 제조된 $98\mu\text{m}$ 도 상대 비교를 목적으로 사용하였다. Basalt 암석은 $1250\sim 1350^\circ\text{C}$ 에서 백금-로듐(platinum-rhodium) 도가니에서 녹여졌다. 제조 초기의 섬유인장강도는 drawing 상태에 따라 2-4GPa의 범위에서 변하고, 섬유강화 플라스틱에서 널리 사용되는 E-glass fiber의 물성과 비슷하며, Young's modulus는 약 85GPa이다.¹⁷ 실험상의 섬유인장강도의 값들은 사용되기 직전에 측정되었다.

Silane coupling agent : Silane coupling agent는 Petrarch Systems Co.로 부터 구입되었으며, 더 이상의 별다른 정제없이 사용되었다. Silane coupling agent의 처리 조건은 농도를 달리하여 수용액 상태로 상온에서 1분 동안 basalt fiber의 표면에 흡착시켜, 이를 40°C 의 진공오븐 내에서 충분히 건조시켰다. 사용된 silane coupling agent (A0700)의 화학적인 구조를 Table 1에 나타내었다.

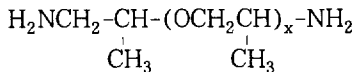
Epoxy matrix : SFC시험은 Epon 828인 에폭시를 사용하여 제조하였으며, Epon 828은 bisph-

Table 1. Chemical Structure of Amino-silane Coupling Agent(A0700)

Item #	Chemical Name	Chemical Structure
A0700 ¹⁾	n-(2-aminoethyl-3-aminopropryl) trimethoxysilane	$ \begin{array}{c} \text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \end{array} $

1) Petrarch rh System designation.

enol-A형의 diglycidylether가 기저 물질로 되어 있다. Curing agents인 Jeffamine D400와 D2000 (polyoxypropylenediamine)은 Texaco Chemical Co.로 부터 제공받았다. Fragmentation 시험을 위한 시편의 flexibility를 조절하기 위해서 curing 혼합물에서 D400과 D2000의 상대적 비를 변화하여 사용하였다. 그들의 화학적인 구조는 다음과 같다.



여기서 x는 D400의 경우 평균 5.6이며, D2000의 경우는 33.1이다. 시편의 casting은 Dow Corning 3112 RTV encapsulant와 촉매를 사용하여 만든 silicone mould에서 사용되었다.

실험방법들.

Single Basalt Fiber의 인장강도 측정 : Basalt fiber의 직경은 미세눈금이 표시된 광학현미경을 이용하여 측정을 하였으며, fragmentation 시험법의 SFC시편내에 있는 basalt fiber의 임계파편길이와 비슷한 크기인, gauge 길이가 2mm인 basalt fiber의 인장강도를 구하기 위하여, 2mm의 홈이 파진 마분지 frame에 한개의 basalt fiber를 중앙에 놓고 Scotch tape로 고정시킨후, 에폭시 접착제로 단단하게 경화시켰다.

(Fig. 1). 또한, 여러 다른 길이의 gauge 길이의 변화에 대한 인장강도의 영향을 알기 위하여 5, 10, 20, 그리고 100mm들도 함께 실시하였다. 이들 시편을 load cell의 용량이 100N을 사용한 만

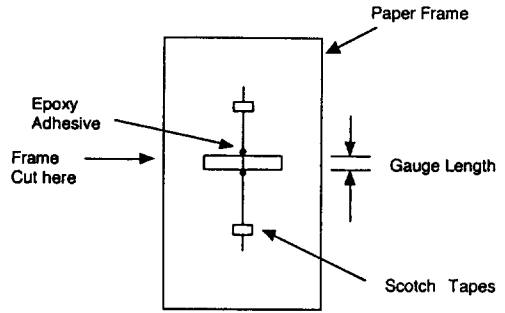


Fig. 1. Paper frame and attached fiber to measure a single fiber tensile strength.

능시험기 (Universal Testing Machine: Lloyd Instruments Ltd)을 이용하여 인장속도를 1mm/min로 하여, basalt fiber의 평균인장강도를 lognormal 분포를 이용하여 측정하였다. 사용된 시편들의 수는 충분한 통계적인 값을 얻기 위해 각 경우에 40~50개 정도를 시행하였다. 또한, 섬유를 넣지 않은 SFC시편의 engineering 응력-변형 곡선을 얻기 위해 load cell이 5kN을 사용하여 1mm/min의 인장속도로 측정하였다.

Silane 처리된 SFC 시편의 제조 : 주된 실험 과정은 silane coupling agent의 수용액에 dip coating된 단섬유를 에폭시 수지에 함침시켜 섬유와 수지간의 계면전단강도를 측정하는 것이다. Tow에 있는 섬유들간의 상호작용의 복잡성을 없애기 위하여 섬유들을 steel frame에서 각각 별도로 coating시켰다. Silane처리공정은 상온 (약 20℃)에서 pH 7 정도의 수용액에서 2시간 정도로 먼저 hydrolysis 시킨 후, 농도를 달리하여 1분 동안 coating하였다.¹ 처리된 섬유들은 dog-bone 형태의 silicone mould에서 에폭시 수지로 채워져서 제작되었다. Fig. 2에서 보는 바와 같은 dog-bone 형태를 가지는, 1inch의 gauge 길이를 가지는 SFC시편을 얻기위하여 80℃에서 3시간동안 pre-cure시킨 후 다시 130℃에서 2시간 동안 postcure 시켰다. 시편들은 상온의 온도와 습도에서 3일동안 평형화시킨 후에 측정하였다.

계면전단강도 (Interfacial Shear Strength : IF-SS)의 측정 : IFSS를 구하기 위하여 single fiber

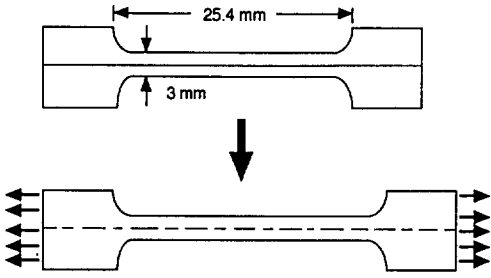


Fig. 2. Dimension of dog-bone-shaped single fiber composite(SFC) specimen.

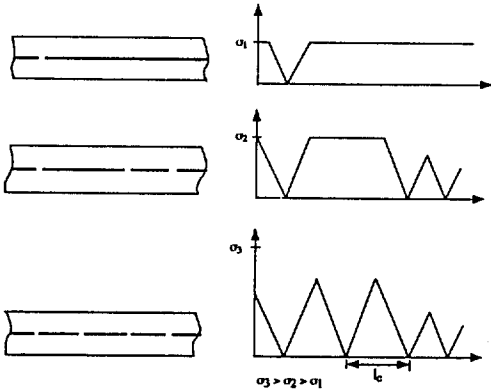


Fig. 3. Graphic representation of the evolution of failures and the corresponding stress profiles in the embedded fiber during SFC test.

가 들어 있는 dog-bone 형태의 시편을 특수하게 제작된 fixture에 고정시켜 시편에 평행한 방향으로 점차적으로 힘을 가해, 섬유가 여러조각의 파편 형태로 되어 더 이상 파편조각의 수가 증가하지 않을 때까지 연속적으로 서서히 인장을 가하였다. 인장이 증가함에 따른 single fiber fragmentation의 과정을 Fig. 3에 나타내었다. 그후에 인장기기 위에 바로 부착된 광학현미경을 사용하여, 시편내의 최종파편길이들을 미세눈금이 새겨진 대안 렌즈를 통하여 각각 측정하였다. 최종 임계파편 길이는 응력전달 길이인 l_c 와 거의 비슷하며, 이 값은 섬유의 직경 d 와 인장강도, σ_f 와 상호관련이 있으며, 이러한 값들을 이용하여 계면전단강도를 다음과 같은 공식, $l_c/d = \sigma_f/2\tau$ 를 통하여 구하게 된다. 이 식은 간단한 힘의 균형을 이용하여 유도되었다.¹⁰ 파편조각 길이와 섬유인장강도에 대한 값

들은 lognormal 분포를 이용하여 조합되어 계면전단강도를 구하였다.¹¹

만약 섬유인장강도가 lognormal 평균 μ_1 와 lognormal 편차 σ_1 로 분포되어 있고, critical aspect ratio (CAR) 또한 lognormal 평균 μ_2 와 lognormal 편차 σ_2 로 분포되어 있다면, 계면전단강도의 평균 μ_3 와 편차 σ_3 또한 lognormal분포로 다음과 같이 되어 있다고 알려져있다.¹²

$$\mu_3 = \mu_1 - \mu_2 \cdot \ln(2) \quad (3)$$

$$\sigma_3^2 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2 \quad (4)$$

그리고, 계면전단강도의 평균값과 variance값은 다음으로 주어진다.

$$\text{Mean} = \exp(\mu + \sigma^2/2) \quad (5)$$

$$\text{Variance} = \{\exp(2\mu + \sigma^2)\} \{\exp(\sigma^2) - 1\} \quad (6)$$

Dog-bone 형태의 시편이 파괴되지 않고 섬유가 임계길이에 도달하기 위하여, 사용된 경화제들의 상대적인 양을 조절하여 에폭시수지의 유연성을 증가시켰다. 섬유파편조각들은 각 경우마다 5개씩의 SFC시편들로부터, 충분한 통계적인 의미가 있는 평균값과 표준편차를 구하기 위해, 적어도 200개 이상을 얻었다. 그리고, 복합재료의 계면전단강도에 미치는 습도 노출, 환경적인 영향, silane coupling agent의 효과를 평가하기 위하여 SFC 시편을 100°C의 끓는 물에 1시간 동안 담궜다가 꺼내어, 상온에서 1시간 동안 방치하여 평형화 시켰다. 계면전단강도는 건조시의 경우와 동일한 방법으로 측정하였다.

Infrared spectroscopy와 SEM : IR spectra는 Nicolex 5DX FT-IR spectrometer에서 기록되었다. 고순도의 KBr 분말 (J. T. Baker Chemical Co.)으로 만들어진 KBr pellets에 응축된 silane을 얇게 coating하였다. 이런 pellet 형태의 spectra는 투과법을 사용하여 기록되었다. 액체 silane은 internal reflection attachment (IRA)를 사용하여 분석되었으며, scans의 수는 background

와 samples에 대해 각각 20으로 선택되었다. 전자 현미경은 Hitachi S-570과 ETEC U-1 Autoscan을 사용하였으며 관찰용 섬유들은 30 nm의 두께가 되게 gold로 표면을 coating시켰다.

Acoustic emission (AE) 시험 : AE 분석기 (Physical Acoustic Co.)를 이용하여 특수하게 설계된 인장장치를 사용하여 인장을 부가하면서 측정하였다. Piezoelectric transducer은 SFC시편의 중앙에 위치시켰으며, AE시험이 끝난 직후에 SFC 시편에서의 섬유파편의 수와 계면간의 형태를 편광관이 부착된 광학현미경을 통하여 관찰하였다. 시편과 sensor 간의 잡음의 혼입을 방지하기 위하여 Dow Corning의 고진공용 grease을 coupling medium용으로 SFC 시편 위에 얇게 coating했다. AE는 150KHz의 공진형 AE sensor (model R15)에 의해 측정되었으며 signal은 100-300 kHz의 bandpass filter를 가지는 preamplifier (model 1220A)에 의해 40dB로 증폭되고, main amplifier에서는 40dB를 증폭하여 전체가 60dB가 되게 하였다. 잡음을 없애기 위한 trigger threshold는 40dB로 하였다. 이로부터 얻은 AE amplitude, AE energy등을 측정시간과 빈도의 함수로 조사하였다.

결과 및 고찰

Basalt fiber의 인장강도 분포와 SFC 시편의 Interlayer 및 Failure Mechanism. Table 2와 3은 여러 농도와 다른 gauge 길이에서의 basalt fiber의 평균인장강도 값들을 lognormal 분포를 이용하여 구한 것이다. Table 2는 5가지의 다른 gauge 길이의 미처리된 basalt fibers로부터 얻어진 평균인장강도의 값들을 보여주고 있다. 실제로 얻어진 넓은 분포를 가지는 값들은 한 개의 섬유내에 존재하는 임의로 분포된 defects와, 측정된 다른 섬유들간의 불균일성에 기인하기 때문인 것으로 생각된다. 그리고, gauge 길이가 감소함에 따라 인장강도와 파괴연신율이 증가함을 보여 주었는데,

Table 2. Tensile Strength of Untreated Basalt Fibers Coated with Various Gauge Lengths

Gauge Length (mm)	No. of Specimen	Diameter (μm)	Elongation (%)	Tensile Strength (MPa)
2	43	15.6	5.53(1.46)	2018(340) ¹⁾
5	44	15.3	3.88(0.83)	1977(247)
10	47	15.5	3.16(0.53)	1922(228)
20	48	15.4	2.57(0.49)	1833(316)
100	46	15.2	1.34(0.44)	1179(368)

¹⁾ Standard deviation.

Table 3. Tensile Strength of Basalt Fibers Coated with Various A0700 Amino-Silane Concentrations

A0700 Conc. (%)	Number of Specimen	Diameter (μm)	Tensile Strength (MPa)
0	43	15.6	2018(340) ¹⁾
0.1	48	15.4	2035(401)
0.5	41	15.5	2038(398)
1.0	44	15.5	2041(411)
5.0	48	15.5	2029(406)

¹⁾ Standard deviation.

* Gauge length : 2mm.

이는 섬유의 표면에 random하게 존재하는 flaws에 기인하기 때문으로 생각된다. 만약 unimodal 대신에 bimodal 분석을 사용한다면, 섬유강도 분포는 여러 gauge 길이에서 다른 형태의 bimodality를 보여줄 수도 있을 것이다. 이는, 대부분의 세라믹섬유에는 내부 flaw와 handling등에 기인한 외부 flaw의 두가지 다른 종류의 defects에 기인한 strength 분율이 존재한다고 알려져 있기 때문이다.¹⁸

Table 3은 silane coupling agent의 여러가지 농도에서 basalt fiber의 인장강도를 보여준다. gauge 길이가 2mm에서 측정된, 여러 농도로 처리된 basalt fiber의 인장강도의 값들은 미처리된 basalt fiber의 인장강도의 값과 비교하여 다소 큰 값을 보였으나 통계적인 관점에서 보면 큰 변화가 없었다. 하지만 basalt fiber위에 처리된 silane

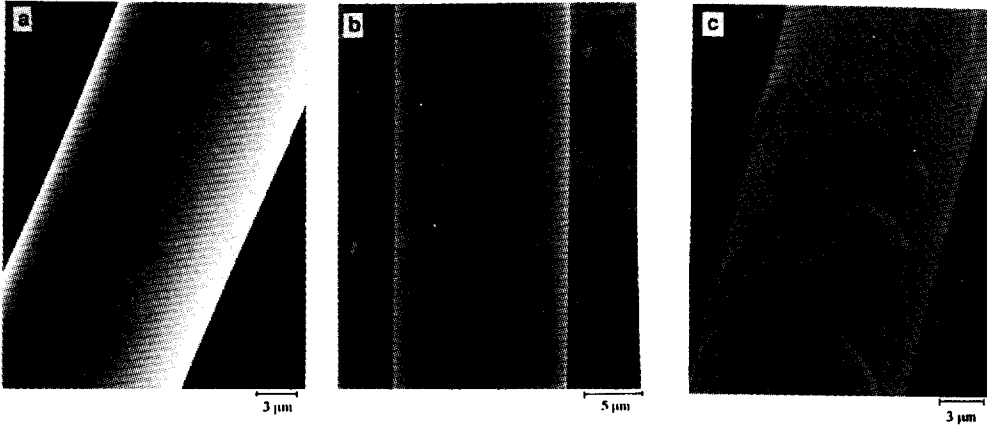


Fig. 4. SEM photographs of basalt fibers : (a) untreated, (b) A0700 treated (0.5wt%, 1min), and (c) A0700 treated (5wt%, 1min).

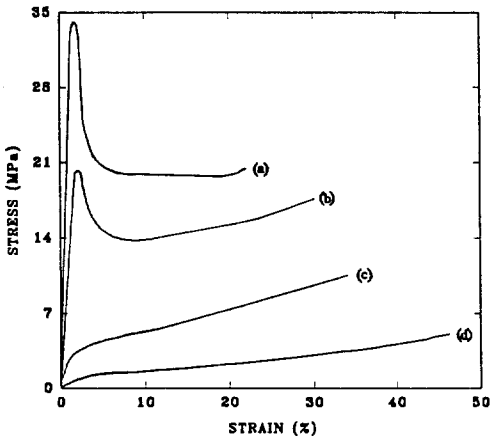


Fig. 5. Diagrammatic engineering stress-strain plots for the epoxies specimens with four different formula of curing agents.

coupling agent의 얇은 층이 basalt섬유에 불균일하게 존재하는 flaws에 대한 healing 역할을 할 수 있을 것이라고 생각된다.

Fig. 4.는 silane 처리된 basalt fiber 표면의 균일성에 대한 상태를 전자현미경을 통하여 관찰한 사진들이다. 0.5wt%의 수용액을 사용한 경우가 비교적 균일한 상태를 보여주고 있다. 보다 큰 농도인 5wt%에서는 coating 면은 lump상태를 형성하고 있으며, 이 상태로 된 섬유를 에폭시에 함침시키면 약한 경계면을 형성하여 계면전단강도를 감

소시키게 될 것이다.

Fig. 5는 섬유를 넣지 않은 dog-bone의 형태인 시편의 경화제의 양을 달리한 engineering 응력-변형의 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이 epoxies a와 b는 epoxies c와 d 보다 상대적으로 더 rigid, brittle하고 높은 탄성율을 가지며 작은 값의 파괴신장율을 나타낸다. 유연성을 증가시키기 위해서 경화제 D2000의 상대적인 양을 많이 넣은 경우는 적게 넣은 경우 보다 비교적 긴 신장율을 보여주었다. a, b의 경우는 소성변형에 기인한 넥킹을 보여주고 있으며, c, d는 넥킹이 없는 균일한 변형을 일으키는 경우이다. 그림에서 초기 기울기로 부터 구한 a, b에 대한 탄성율의 값들은 각각 3.25GPa와 1.21GPa를 보여 주었고 c, d의 경우에는 24MPa와 11MPa의 상대적으로 작은 값들을 각각 보여주었다. 본 실험에서는 epoxy를 사용하여 시편을 제작하였다. 그 이유는 basalt fiber의 파괴연신율이 4-5%이므로 시편이 파괴됨이 없이 충분한 수의 파괴수를 갖기위해선 수지의 변형율이 fiber보다도 4-5배 이상을 가지는 시편이 필요하기 때문이다.

섬유를 표면처리하는 동안에 silane 층의 초기의 적층은 alkoxy silanes의 수화와 축합에 의해 일어나며, 그 상대적인 속도는 적층된 silanes의

oligomer에 대한 특징적인 성질을 결정할 것이다. 또한, 지속적인 가교반응들이 건조하는 동안에도 일어나게 되어 기지에 의해서 잘 침투되지 않는 견고한 망사구조를 형성하게 될 것이다.

Fig. 6은 순수 amino-silane A0700의 두 다른 상태의 건조 조건에 따른 FT-IR spectra를 보여주고 있다. 순수 silane A0700을 130°C에서와 170°C에서의 각각 3시간씩의 건조시간을 가진 후에 측정하였다. 순수 silane A0700에 존재하는 methoxy기 (-OCH₃)에 해당하는 1074과 1197cm⁻¹에서의 band가 감소하는 동안에 새로운 강한 두 peak가 1028과 1131cm⁻¹에서 비대칭 Si-O-Si 신축 진동에 의해서 발생하게 되는데 이것은 silane의 축합을 나타내고 있다. 이에 상응하여 silanol기

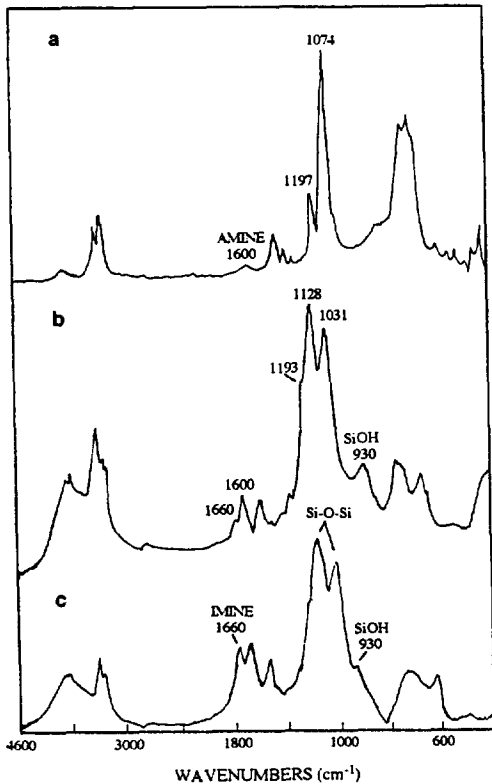


Fig. 6. FT-IR spectra of (a) neat A0700, and A0700 films after two different drying temperature at (b) 130°C, or (c) 170°C for 3 hours, respectively.

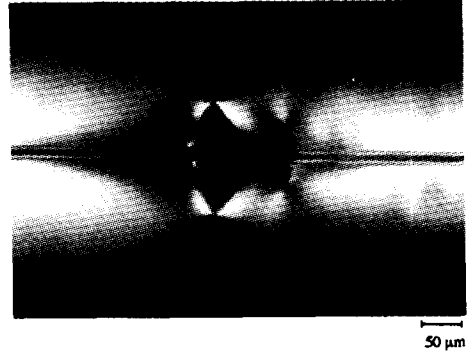


Fig. 7. Birefringence patterns at fiber breaks in SFC specimen as a function of strain.

(SiOH)이 건조온도가 증가함에 따라, 약 930cm⁻¹에서 상당히 감소하는 것을 볼 수 있다. 그러므로, SiOH peak에 대한 Si-O-Si의 세기의 비가 증가하게 될 것이다. 130°C에서 건조한 후에는 free amine이 약 1600cm⁻¹에서 나타나며, 170°C의 건조인 경우에는 1660cm⁻¹에서 imine의 peak가 고온에서의 silane의 산화에 기인하여 관찰되었다.

Fig. 7은 인장을 가한 후에 SFC 시편에서 볼 수 있는 복굴절에 의한 편광의 상태를 보여주고 있다. 대부분의 변형된 에폭시로 만들어진 SFC 시편에 대해서, 섬유가 부서질 때, 작은 원추형태의 crack이 섬유의 방향에 수직되게 형성된다. 이 crack은 시편에 가해지는 인장강도에 의해 개시된다. 동시에 특징적 모양인 복굴절의 형태는 matrix에서의 전단변형에 기인하여 부서진 섬유의 끝부분에서부터 발달된다. 인장이 증가함에 따라 계면에서의 debonding이 커지는 것은 회계 표시되는 편광정도와 각도의 크기로 부터 알 수 있다. 복굴절의 형상은 debonding 이전에 생기는 소성변형에 의해 발생된 전단응력과, debonding 이후의 마찰적 응력에 기인될 것이다. 시편이 더욱 당겨짐에 따라 crack이 커지며, 임계변형 (ϵ_c) 이상에서 계속적으로 변형을 가할 때, SFC 시편은 에폭시내의 어떤 특정부분에 포함된 void같은 큰 flaw부분에 기인하거나, 섬유로부터 에폭시 수지로 전파된 crack이 시편의 끝부분까지 전파되어 최종적으로

Table 4. Effect of Silane Concentration on IFSS in Basalt Fiber/Epoxy SFC Specimens under Dry and Wet Conditions

Conc. (%)	IFSS(dry) (MPa)	IFSS(wet) ^a (MPa)
untreated	41.2(13.0)	24.4(8.0)
0.1	45.7(11.6)	37.1(10.7)
0.5	47.1(13.7)	40.0(11.5)
1.0	44.2(11.8)	35.2(12.4)
5.0	42.3(10.2)	30.4(10.8)

*standard deviation in parentheses.
a:after 1 hour boiling in water.

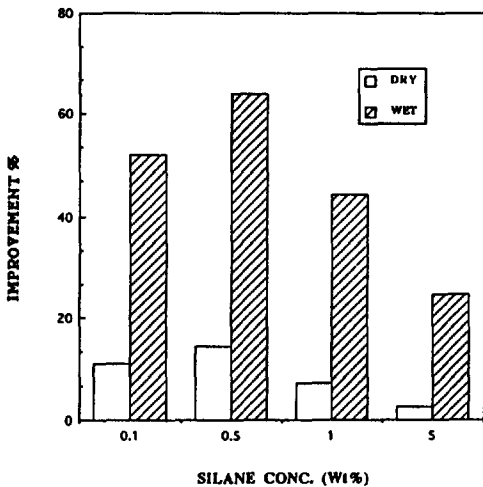


Fig. 8. Improvement% in IFSS under dry and wet conditions for the amino-silane treated fibers compared with IFSS of untreated fibers.

부서진다. 섬유과편조각의 끝에서 발생하는 초기편광은 이들 파괴된 시편이 응력완화가 되고 난 후에도 남아있는 복굴절을 보여주었다. 이는, 계면에서의 debonding과 slippage 후에 잔류 마찰응력에 대한 탄성적 반응에 기인하는 것으로 여겨진다.

Wet와 dry 상태에서의 계면전단강도 증가에 관한 효과. 그리고, Table 4는 섬유연장강도와 임계형상비 (CAR)를 동시에 고려해서 구한 silane coupling agent의 농도에 따른 계면전단강도의 값을 보여 주며, Fig. 8은 이때의 미처리 경우와 비

교한 improvement%를 dry와 wet상태에서 각각 보여준다. 미처리의 경우와 비교하여, dry 경우에는 0.5wt%의 경우가 최대의 IFSS 증가치(약 14%)를 보여 주었으며 농도가 증가함에 따라 점차적으로 감소하였다. 한편, wet의 경우에는 미처리와 비교해서 0.5wt%의 경우에 상당히 큰 64%의 증가치를 보였으며 그 이상의 농도에서는 dry경우에서 처럼 증가치가 감소를 보였으나 여전히 증가된 값을 보여 주었다. 처리액의 농도가 최적 농도보다도 지나치게 높을 경우에는 섬유표면에 불균일한 다분자 흡착층을 형성하여 약한 계면면을 만들게 되어 오히려 결합을 저하시키는 결과를 초래한 것으로 생각된다. 즉, basalt 섬유의 표면에 lump 상의 형태인 채로 coating이 되어 계면내의 결합력에 오히려 역효과를 유발할 수 있는 결합으로 작용하게 될 것이다.

또한, 적층된 silane 층이 너무 두껍게 되면, 계면적 특성에 상반되는 효과가 나타나게 된다. 복합재료의 두 주된 기저물질인 섬유와 수지간에 결합되지 않는 oligomeric silane 층의 interphase가 작용하게 된다. 이 계면은 기계적인 강도가 적으며 수분의 침투에 대한 저항력이 낮은 값을 가지게 되고 또한 열적수축에 대한 안정성도 작기 때문에 이들 oligomers는 쉽게 수화된다. 이것이 계면전단 강도를 감소시키게 하게 하는 주된 요소이다. 이 oligomer 층이 두꺼울수록 이 효과는 증가하게 된다. 저분자량의 silane oligomer의 계면은 물리적 흡착된 부분이라 불리우며 분자간에 결합이 거의 없으며, 약한 oligomeric silanol로 구성되어 있는 반면에, 화학적 흡착된 부분은 물리적으로 흡착된 부분보다 수화에 대해서 더 나은 저항력을 가지고 있다고 생각된다. 그러므로, 같은 종류의 coupling agent를 사용했다고 하더라도, 표면처리 과정의 다른 농도에 따라서 그 수지와 섬유 결합력에 대한 상승효과 차이가 상당히 큰 것임을 알 수 있다.

복합재료에서 최적의 기계적인 강도를 얻기 위해서는 이상적으로 고려되는 단분자층이 basalt 섬유와 에폭시와의 두 작용기들 간의 안정하고 강한 다

리역할을 하는 계면을 형성한다고 생각될 수 있으나, 실제로는 적절하게 화학적으로 흡착된 silane 층들에서의 상호침투에 의한 IPN의 형성이나 계면의 화학적 결합, 그리고 작용기들의 적절한 배향이 필요로 할 것이다.

우리는 위의 계면전단강도의 향상을 basalt fiber/silane coupling agent/epoxy matrix의 계에서, 두 개의 다른 계면들을 고려할 수 있을 것이다. 첫째로, basalt 섬유와 silane coupling agent 간의 계면을 생각할 수 있을 것이고, 둘째는 silane coupling agent와 matrix인 에폭시간의 계면을 예상할 수 있을 것이다. 첫번째의 계면은, silane coupling agent에서의 basalt 섬유에 분포하고 있는 silanol기 (SiOH)와 silane coupling agent의 수화된 hydroxyl기와의 작용하는 수소결합이 가열로 인해 화학적인 결합을 하여 생성된 siloxane (Si-O-Si)이 섬유와 수지 사이에 분자의

bridge를 형성하게 되어, 계면전단강도를 증가시키는 작용을 한 것으로 생각된다.

둘째의 계면을 고려하면, silane coupling agent에 존재하는 amine기와 matrix의 epoxide기와의 화학적인 반응을 생각하게 될 것이다. silane의 amine 반응기와 경화제 없이 에폭시 수지 자체와의 반응에 관한 화학적 변화에 대한 FT-IR spectra의 결과는 Fig. 9에 나타나어진다. hydroxy기들을 형성하기 위한 silane에 함유되어 있는 1차 amine (-NH₂) 및 2차 amine (-NH-)의 수소들에 의한 epoxide기의 개환반응의 두 가능한 예들은 다음과 같다.

Fig. 9에서 에폭시 matrix의 반응성을 의미하는 epoxide 기의 감소는 912cm⁻¹에서의 epoxide peak와 3500cm⁻¹에서의 hydroxyl band의 상대

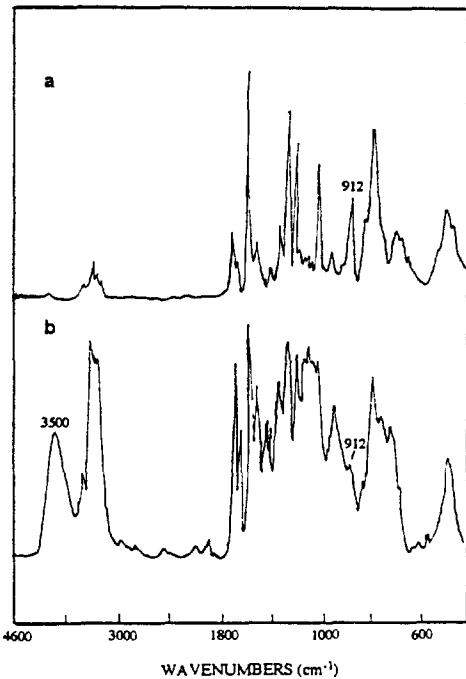
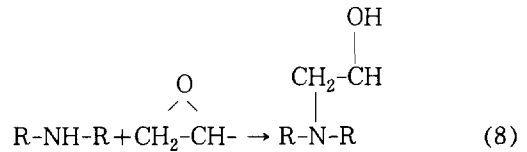
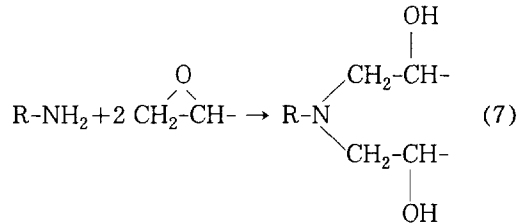


Fig. 9. FT-IR spectra of (a) neat 929 resin and (b) the reaction production of A0700 film dried at 130°C and Epon 828.



적인 비를 관찰함으로써 알 수 있다. 에폭시 수지의 spectrum과 비교하여 A0700과 130°C에서 반응시킨 후에 912cm⁻¹에서의 epoxide기의 peak가 거의 사라지고 위의 반응에서 생성된 -OH 기들에 기인한 3500cm⁻¹에서의 강한 band가 출현하게 되었다. 이들 두 계면중에서도, 같은 고분자 수지간의 결합을 하고 있다고 할 수 있는 에폭시 수지와 silane coupling agent간의 계면결합이 세라믹류인 basalt 섬유와 silane coupling agent간의 계면보다 더 결합력이 강하다고 연구된 적이 있다.² 이에 비하여, 미처리된 basalt 섬유의 경우에는, 단지 주로 기계적인 interlocking과 같은 물리적인 결합

력에 의해 결합하는 것과 에폭시 자체의 접착력에 의해 basalt 섬유와 결합을 한다고 생각된다.

수분이 많은 지역이거나 온도의 차이가 많은 환경에서 복합재료의 계면전단강도의 보존력에 대한 연구는 실제 사용에 있어서 매우 중요하다. 온도 차이에 의한 SFC 시편에 대한 계면결합의 영향은 섬유와 에폭시 수지간의 열팽창계수의 차이로 인해 온도의 변화에 따른 열적 잔류응력으로 인한 계면전단강도의 저하를 생각할 수 있을 것이다. 본 연구에서 A0700을 사용한 silane coupling agent의 효과는 dry 경우의 약 14%보다는 wet의 경우가 훨씬 더 큰 65%의 증가를 보였다. 이는, dry의 경우에도 silane의 효과를 나타냈지만, 습한 환경적 상황에서 보다 큰 효과가 있다는 것을 의미한다. 수분이 많은 환경에서 SFC시편의 계면전단강도가 저하되는 이유는 미처리의 경우 물분자가 수지나 계면을 통하여 섬유부근으로 침투를 하면 약한 경계층을 형성하며, 섬유와 수지사이에서 물 분자가 대신 그들과 결합을 하여 섬유와 수지간의 결합력을 분해시키므로 계면전단강도를 저하시킨다고 여겨진다.

이에 비해, silane coupling agent를 사용할 경우에는 물 분자가 계면에 침투를 하더라도 미반응으로 남아있는 hydroxy기와 침투한 물분자가 반응을 함으로써, 섬유와 물분자와의 직접적인 반응에 제한을 주게 되어 미처리의 경우보다는 급격한 계면전단강도의 감소를 저하시킨다고 생각된다.

Acoustic Emission의 결과와 계면전단강도(IFSS)와의 상호관련. Fig. 10은 측정시간에 따른 AE amplitude와 AE energy를 보여주고 있다. 그림에서, dual fibers가 있는 epoxy SFC 시편에서 3 groups으로 구분이 명확하게 되는 분포가 발생하는 것을 볼 수 있다. 이들 분리의 정도는 AE amplitude보다 AE energy의 경우가 더 큰 차이로 떨어져 있다. 이것은 AE energy와 AE amplitude와의 다음의 공식에서 보듯이 AE energy가 AE amplitude에 해당하는 voltage의 제곱과 관련되어 있기 때문이다.

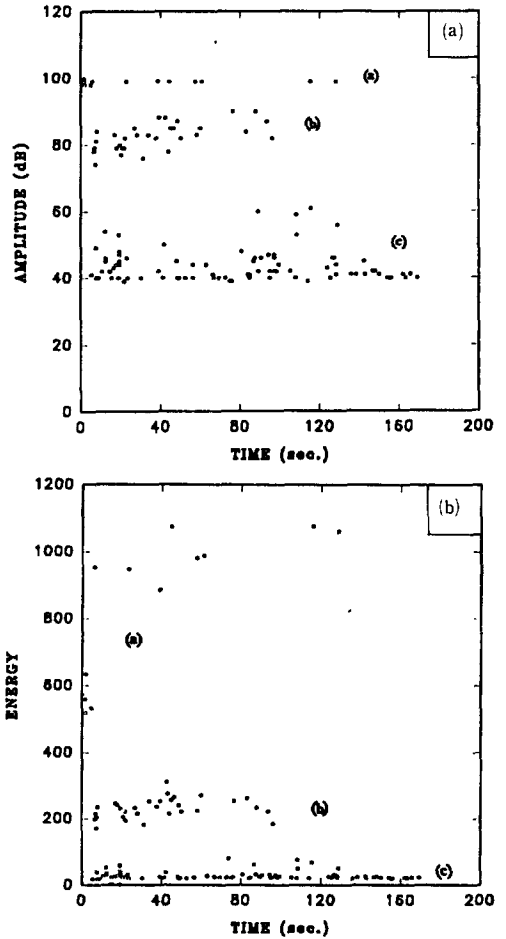


Fig. 10. (a) AE amplitude and (b) AE energy in dual (98 μ m and 15 μ m) basalt fibers embedded epoxy composites as a function of measuring time (sec).

$$AE\ energy = (1/R) \int V^2(t) dt \quad (9)$$

여기서 R 은 측정하는 circuit의 resistance이고, $V(t)$ 는 transducer의 output voltage이다. AE energy항에 의한 해석은 AE count나 AE amplitude 해석에 비하여 특별히 의미를 들만한 장점을 제공하지는 않는 것으로 알려져 있다.¹⁹ Fig. 10에서 보듯이, 시간에 따른 AE amplitude와 AE energy를 보면, 섬유 직경이 큰 98 μ m basalt 섬유의 failure가 15 μ m보다 좀 먼저 일어나게 되는 것을

볼 수 있다. 이것은 큰 직경의 넓은 표면적에서의 defects 분포 가능성이 확률적으로 작은 직경에서 보다도 클 뿐 만 아니라 또한, 일반적으로 동일 종류의 섬유 직경이 증가할수록 flexibility가 감소하며 좀 더 rigid하게 되기 때문에 먼저 일어난다고 여겨진다.

Fig. 11은 섬유의 breakage로 부터 나오는 AE event의 수와 광학현미경으로 관찰한 섬유의 부서지는 수가 거의 동일하다는 것을 보여주고 있다. 식 $\tau = d\sigma_f / 2l_c$ 로부터 보듯이, $98\mu\text{m}$ 의 basalt 섬유는 직경이 크므로 인해 전체 섬유의 부서지는 수가 13~15개 정도에 지나지 않으며, 그반면에 $15\mu\text{m}$ 의 basalt 섬유의 경우는 훨씬 더 많은 수의 파편수와 그에 상응하는 AE event의 수를 광학현미경을 통하여 확인할 수 있다. 그리고, AE event의 수가 광학현미경으로부터 관찰한 섬유파편의 수보다 조금 크게 나타난 것은 SFC시편의 gauge 길이 (1 inch) 바깥의 양쪽 grip에서의 섬유의 부서진 수가 첨가된 것에 기인하는 것으로 여겨진다.

그러나, 결론적으로 말하면 두가지 종류의 섬유에서 보듯이 섬유의 failure와 AE event간에 일-

대-일 대응(one-to-one correspondence)의 결과를 볼 수 있게 된다. 이러한 결과들은 불투명한 시편일 경우에는 광학현미경을 통한 fragmentation 시험법을 사용할 수 없는데 비하여, AE 시험법을 이용하면 평균 섬유파편길이를 AE event수와 시편의 gauge 길이로 부터 평균하여 구할 수 있게 되어 섬유와 matrix 간의 계면전단강도를 비교적 손쉽게 구할 수 있게 되는 장점을 가질 수 있을 것이다. 또한, matrix 수지로 부터 발생하는 AE events는 threshold를 조절함으로써 제거 (filtering-out)시켜 섬유의 breakage로 부터의 AE events만을 얻을 수 있게 된다.

결론

Amino-silane coupling agent (n-(2-aminoethyl-3-aminopropyl)trimethoxysilane)를 이용한 basalt fiber/ epoxy system인 single fiber composites (SFC) 시험법을 통한 dry와 wet상태에서 구한 계면전단강도에 대한 연구의 결과들은 다음과 같다.

Silane coupling agent의 효과를 최적화하기 위해 처리조건을 표준화하였다. 계면전단강도가 상온에서는 약 14%의 증가를 보였으며, 끓는 물에 1시간 담근 후에는 더 큰 65%의 증가치를 보였다. 이것은 silane coupling agent의 습한 환경에서의 보다 나은 효과를 의미하는 것이며, 증가된 이유는 basalt 섬유와 silane coupling agent간의 계면과, 그리고 silane coupling agent와 에폭시 matrix 간의 두 다른 계면에서의 각각의 화학적인 결합에 기인할 것이다. Acoustic emission (AE)를 통하여 AE amplitude와 AE energy의 두 다른 직경의 섬유들과 matrix간의 잘 분리된 분포를 볼 수 있었으며, 같은 섬유라도 다른 크기의 직경같은 섬유의 형상에 따라 상이한 특정치의 AE 결과를 나타내었다. 그리고, AE event와 섬유 breakage 간의 일-대-일 대응(one-to-one correspondence)은 계면전단강도를 손쉽게 구할 수 있는 또다른 방

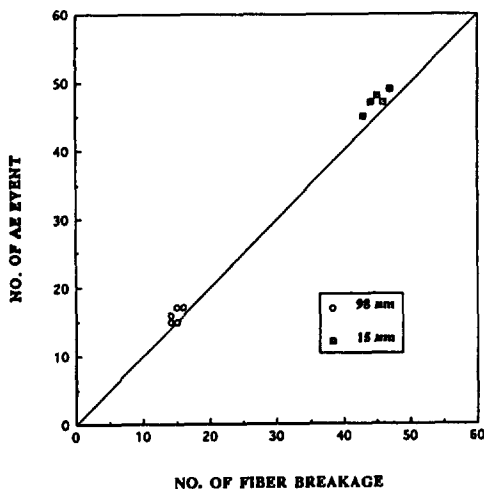


Fig. 11. One-to-one correspondence between fiber breakage and the number of AE event for the SFC specimens with two different diameter fibers, $98\mu\text{m}$ and $15\mu\text{m}$.

범으로 활용될 수 있을 것이다.

감사의 글 : 본 연구는 1993년도 학술진흥재단의 신진교수과제에 의해 지원받은 결과이므로 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. J. M. Park and R. V. Subramanian, *J. Adhesion Sci. & Technol.*, **5**(6), 459 (1991).
2. J. M. Park, R. V. Subramanian, and A. E. Bayoumi, *J. Adhesion Sci. & Technol.*, **8**(2), 133 (1994).
3. E. P. Plueddemann, "Silane Coupling Agent", Plenum Press, New York, 1982.
4. C. H. Chiang, H. Ishida, and J. L. Koenig, *J. Colloid Interface Sci.*, **74**, 396 (1980).
5. J. L. Koenig and C. H. Chiang, "The role of the polymeric matrix in the processing and structural properties of composite materials", eds. by J. C. Seferies and L. Nicolais, p. 503, Plenum Press, New York, 1983.
6. A. R. Sanadi and M. R. Piggott, *J. Mat. Sci.*, **20**, 431 (1985).
7. W. D. Bascom, *Proceedings of the 6th International Conf. of Composite Materials (ICCM)*, **5**, 424 (1987).
8. A. N. Netravali, D. Stone, S. Ruoff, and T. T. Topoleski, *Composites Sci. and Technol.*, **34**, 289 (1989).
9. J. M. Park, E. M. Chong, W. G. Shin, J. O. Lee, and T. W. Park, *Polymer(Korea)*, **18**, in press (1994).
10. A. Kelly and N. R. Tyson, *J. Mech. Phys. Solids*, **13**, 329 (1965).
11. R. V. Subramanian and A. S. Crasto, *Polymer Composites*, **7**, 201 (1986).
12. A. S. Crasto, S. H. Own, and R. V. Subramanian, *Polymer Composites*, **9**, 78 (1988).
13. A. S. Wimolkiatisak and J. P. Bell, *Polymer Composites*, **10**, 162 (1989).
14. R. B. Henstenburg and S. L. Phoenix, *Polymer Composites*, **6**, 389 (1989).
15. A. N. Netravali, R. B. Henstenburg, S. L. Phoenix, and P. Schwartz, *Polymer Composites*, **4**, 226 (1989).
16. W. A. Curtin, *J. Mat. Sci.*, **26**, 5239 (1991).
17. R. V. Subramanian, "Handbook of Reinforcements for Plastics", eds. by J. Milewski and H. Katz, p. 287, Van Nostrand Reinhold, New York, 1987.
18. T. J. Jung, R. V. Subramanian, and V. S. Manoranjan, *J. Mat. Sci.*, **28**, 4489 (1993).
19. R. A. Kline, "Acoustic emission", ed. by J. R. Matthews, P. 112, Gordon and Breach Sci. Publishers, New York, 1983.