

유리섬유로 강화된 PP/EPDM의 기계적 물성

오주석[†] · 조명호

한화그룹 종합연구소

(1997년 11월 21일 접수)

The Mechanical Properties of Glass Fiber Reinforced PP/EPDM

Joo Seok Oh[†] and Myung Ho Cho

Hanwha Group Research and Engineering Center

6 Shinsung-dong, Yusung-ku, Taejeon 305-345, Korea

[†]e-mail : jsok@hwr.hanwha.co.kr

(Received November 21, 1997)

요약: Glass-mat reinforced thermoplastics (GMT)로 만들어진 자동차 범퍼의 back beam (B/B)과 겹면에 페인트가 칠해져 있으며 ethylene-propylene-dien monomer (EPDM)을 포함하는 열가소성 폴리올레핀을 주성분으로 하는 범퍼 fascia로부터 유리섬유보강 플라스틱을 만드는 material recycle 과정에서 원료의 구성과 가공 방법이 성형후의 제품의 물성에 미치는 영향을 연구하였다. Fascia에 포함되어 있는 EPDM은 블렌드의 충격강도를 높이는 효과를 나타내나, 겹면의 페인트는 충격강도를 낮게 하는 작용을 하였다. 페인트에 의한 부정적인 영향도 GMT가 첨가된 블렌드에서는 거의 무시할 수 있는 수준으로 줄어들었다. 세 가지 가공 방법을 동원하여 동일한 조성으로 유리섬유 길이 분포를 다르게 만들어 유리섬유 길이가 물성에 미치는 영향을 파악하였다. GMT에 포함되어 있는 유리섬유는 인장강도를 향상시키고 충격강도는 저하시켰다. 또, 유리섬유의 길이가 긴 경우에는 짧을 때보다 높은 충격강도를 나타내었다. 일반적인 고분자에서와 같이 거의 모든 블렌드에서 온도가 상승함에 따라 충격강도가 높아지는 현상을 보이고 있으나, 유리섬유의 양이 많고 유리섬유의 길이가 긴 경우에는 실온 이하의 온도에서도 충격강도가 감소하지 않고 증가하거나 일정한 값을 유지하는 현상을 보여 주었다. 이 현상을 블렌드에 포함되어 있는 유리섬유가 수지에서 빠져 나올 때에 흡수하는 에너지의 관점에서 설명하였다.

ABSTRACT: In the recycling of bumper back beam (B/B) made of Glass-mat reinforced thermoplastics (GMT) and painted fascia made of ethylene-propylene-dien monomer (EPDM)-modified Thermoplastic polyolefin (TPO), the effect of the components and processing methods to the mechanical properties of the product was studied. The effect of paint remained in the blend was also investigated. The results revealed that EPDM originally involved in the fascia increased the impact strength, while the paint remained in the blend decreased it. As GMT was added to the blends which contained paint particles, the effect of paint was negligible. Three compounding methods were used to make blends having the same composition but different glass fiber (GF) size distribution to study the effect of GF distributions to the mechanical properties. The GF in GMT enhanced rigidity and tensile strength of the blends, but at the same time GF deteriorated the impact strength of the blend. Long GF (LGF) in the blends contributed not only to the tensile strength, but also to the impact strength. As temperature increased, the impact strength increased in almost all blends. In case of high GF contents and large GF size the notched Izod impact strength increased as the temperature decreased below room temperature. This peculiar phenomenon has been discussed in the view of energy absorption when a fiber is pulled out from the polymer matrix.

Keywords: recycling, impact strength, GF size, PP and EPDM, effect of processing.

서 론

플라스틱은 가볍고 내부식성이 강하며, 가격 경쟁성이 있어 점점 더 많이 사용되고 있다. 그러나, 사용된 플라스틱의 원활한 처리 방법이 정립되어 있지 않아 일반인들에게 환경친화적이지 않은 소재로 인식되고 있는 것이 현실이다. 사용된 플라스틱 중에 특히 자동차의 부품은 사용량이 많고 일반인이 쉽게 접하는 제품이므로 이의 재활용에 많은 노력과 관심이 경주되고 있다. 이중 자동차의 범퍼 fascia와 B/B은 한 개의 무게가 5 kg씩에 이를 만큼 무거울 뿐 아니라 많은 배출량으로 인해 플라스틱의 재활용에 대한 시금석으로 여겨지고 있다.

GMT 범퍼 시스템은 흔히 all-polypropylene (PP) 범퍼 시스템이라고 불리기도 하는데, 가장 바깥에는 PP소재를 base로 한 fascia가 있고, 뒤에는 열가소성 수지의 매트릭스내에 'endless' 유리섬유 mat가 보강된 GMT 범퍼 B/B이 있다. 그리고, 이들 중간에는 발포 PP로 만들어진 에너지 흡수체가 있는데, 이들 모두 PP를 base 수지로 한다는 공통점이 있어서 이론적으로는 상용화제 없이 이들을 섞어 재활용하는 것이 가능하다. 그러나, 재활용이 가능하기 위해서는 다음에 기술되는 바와 같이 구체적으로 극복해야 할 난제들이 있다.

Fascia (호남석유화학, E373D)에는 30~40 wt%의 EPDM이 포함되어 있어 fascia에 필요한 충격강도를 향상시키는 기능을 하고, 표면에는 페인트가 칠해져 있어 사용중인 fascia의 자외선에 의한 열화를 억제하는 역할을 한다. 그러나, 이 페인트는 fascia를 파쇄하여 다시 fascia를 만들 때 (fascia-to-fascia recycling) 이물질로 작용하여 충격강도를 낮게 만든다. 이 페인트를 기계적인 방법이나 화학적인 방법을 이용하여 fascia의 표면에서 분리하고자 하는 시도가 산업계를 위시하여 많이 시도되어 왔다.¹⁻³ 그러나, 페인트를 벗겨내기 위해 과도한 장치 투자가 필요하고 완전 분리의 어려움 등 때문에 아직도 경제적인 fascia-to-fascia recycling은 매우 어려운 일로 남아 있다.

GMT는 유리섬유로 부직포같은 mat를 만들고 이 mat사이에 용융점도가 낮은 PP수지를 함침시켜 만든다.¹¹ 따라서 짧은 유리섬유를 일축, 혹은 이축압출

기를 이용하여 수지와 혼합하는 방법으로 수지와 유리섬유를 함침시키는 일반적인 용융혼련과정과 달리 GMT의 제작중에는 유리섬유의 파괴가 거의 없다. 그러므로, 제조된 GMT내 유리섬유의 aspect ratio는 chop상의 유리섬유로 강화된 수치보다 수백배 이상 크다. GMT는 많은 양의 유리섬유를 포함하고 있는 강한 재질이므로 파쇄하여 재활용하는 방법에 대하여 알려진 바가 거의 없으나, 구조적인 성능이 뛰어나므로 이를 재활용할 수 있는 방안을 도출한다면 상업적인 가치가 높다. 발포 PP로 만들어진 에너지 흡수체의 재활용은 부피를 줄이는 문제가 관건인데, GMT B/B과 fascia의 재활용과는 다른 접근 방법이 필요하므로 본 고에서는 제외하였다.

PP 수지를 유리섬유로 강화하여 물성을 향상시키는 방법은 범용 수지의 구조 성능을 향상시키기 위해 일반적으로 사용되는 방법이다. 그리고, 유리섬유에 의한 강화 메카니즘도 매우 많이 연구되어온 분야이다.⁴⁻⁸

Mittal과 Gupta는⁴ 단유리섬유 (SGF)가 잘 배열되어 보강된 PP 수지의 물성을 SGF와 매트릭스와 의 계면 접착력 면에서 설명하였다. 또, Gupta 등은⁵ PP와 EPDM을 매트릭스로 하는 계에서의 단섬유의 보강에 대해 연구하였는데, 그들의 관찰에 의하면 동일한 유리섬유 함량일 때 PP 매트릭스에 EPDM을 섞어 주면 PP를 단독으로 매트릭스로 사용할 때보다 인장 모듈러스와 인장강도가 더 높았다.

Gupta 등이⁶ 발표한 논문에서는 인장응력 하에서 SGF의 강화 메카니즘을 에너지를 흡수하는 여러 요인으로 나누어 설명하고 있다. Karger-Kocsis와⁷ Czigany와 Karger-Kocsis는⁸ 사출성형으로 제작한 SGF 보강 PP 수지와 LGF에 의해 보강된 PP 수지 시편의 파괴거동을 연구하였다. 이들은 이 연구에서 LGF에 의해 보강된 PP 수지가 SGF에 의해 보강된 수치보다 인장강도가 높은 이유를 LGF에 의해 보강되는 PP에서는 인장 변형시 과단이 시작되는 에너지가 SGF에 의해 보강되는 PP보다 높기 때문이라고 설명하였다.

본 연구에서 저자들은 GMT B/B과 fascia를 여러 비율로 섞고, 서로 다른 compounding 방법을 동원하여 시편을 제작하였다. 이 시편들의 분석을 통해 유리섬유의 길이가 기계적 물성에 큰 영향을 미치며,

유리섬유의 길이는 가공 방법에 따라 달라지는 것을 확인하였다. 또, 유리섬유로 강화된 올레핀 수지의 온도에 따른 충격강도를 측정하여 유리섬유의 길이와 함량에 따른 충격강도의 변화를 관찰하였고, 그 원인을 설명하였다.

실 험

파쇄된 GMT B/B과 Fascia로부터 유리섬유가 강화된 블렌드의 시편 제작 과정. 유리섬유가 42 wt% 포함된 GMT B/B과 fascia를 적당한 크기로 절단한 다음, crusher를 이용하여 가로, 세로 1 cm이하의 파쇄물을 얻을 때까지 파쇄하였다. 이때 GMT B/B은 저속의 blade cutter를 사용하여 파쇄하였고 fascia는 고속 회전 blade cutter를 사용하여 파쇄하였다.

위의 방법으로 준비된 시료를 Fig. 1에 나타낸 것처럼 일축압출기 (45 mm ϕ , 신화기계)와 이축압출기 (40 mm ϕ , co-rotating, intermeshing, APV)를 이용하여 용융혼련하였다. 이 compound들을 사출기 (8oz, ENGEL)에 투입하여 시편을 제작하였다. 또, 용융혼련 과정을 거치지 않고 파쇄된 GMT B/B과 파쇄된 fascia를 흔들려 섞어 (tumble mixing) 전술한 사출기에 직접 투입하여 시편을 제작하였다.

ASTM D638 방법으로 인장 시험을 실시하였고, 노치를 낸 Izod 충격강도는 ASTM D256에 따라 측정하였다. 고온 충격강도는 온도 조절이 가능한 오븐에 시편을 넣고 충분히 오랫동안 (20분 이상) 넣어 둔 후에 꺼내어 측정하였고, 저온을 만들기 위해서는 bath에 dry ice와 알코올을 이용하여 온도를 조절하였다. 오븐이나 bath에서 꺼낸 시편은 10초안에 충격강도 측정을 마쳤다. 충격강도의 편차를 줄이기 위해 매블렌드당 7개의 시편을 제작하여 충격강도를 측정하고 이중 가장 큰 값과 가장 작은 값을 뺀 나머지의 평균을 충격강도로 취하였다. 이렇게 구한 충격강도의 편차는 $\pm 5\%$ 였다.

상온 (25 $^{\circ}\text{C}$)과 저온 (-30 $^{\circ}\text{C}$)에서 파단된 시편 파단면의 scanning electronic microscope (SEM) 사진으로 GF와 매트릭스의 계면을 조사하였다.

오븐 안에서 시편을 태우고 남은 유리섬유를 물에 넣어 저어서 유리섬유끼리 겹쳐지지 않도록 주의하며 유리판 위에 얇게 도포하여 물을 증발시킨 후 유리섬

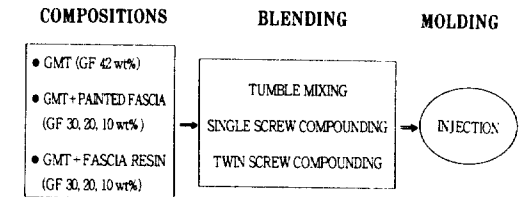


Figure 1. Schematics of the sample preparation.



Figure 2. The photograph of fracture surface of painted fascia and GMT which shows a paint particle and GFs. Rod shape represents GFs, while the folded film represents the painted particle.

유의 길이를 측정하였다. BMI image analyzer (BMI Corp.)를 이용하여 유리섬유의 크기를 측정하였는데, 서로 겹치지 않는 섬유의 길이는 자동으로, 그리고 겹친 부분은 수동으로 측정하였다. 크기를 측정한 유리섬유의 수는 시료당 450~600개였다.

결과 및 고찰

시편에 잔존하는 페인트가 물성에 미치는 영향. Fig. 2에서 시편에 남아 있는 페인트 조각을 유리섬유와 함께 볼 수 있다. 페인트는 열경화성 수지이기 때문에 플라스틱 가공 공정 중의 열과 전단응력 하에서도 녹거나 화학적으로 분해되지 않고 이물질로 남아있다. Fig. 2의 오른쪽의 막대모양이 유리섬유이고, 가운데 점쳐진 모양이 페인트 조각이다. 이 그림에서 페인트의 결면은 수지와 상용성이 전혀 없어서 페인트가 수지에서 완전히 떨어진 것을 볼 수 있다.

Fig. 3은 페인트가 칠해진 fascia와 페인트가 칠해지지 않은 fascia에 각각 GMT를 tumble mixing한

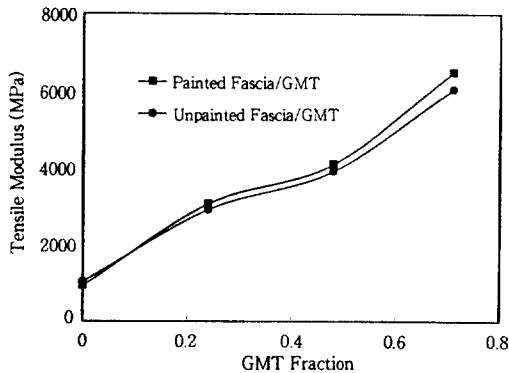


Figure 3. The tensile modulus of GMT and fascia blends at room temperature prepared by tumble mixing (Painted Fascia/GMT : blend of painted fascia and GMT, Unpainted Fascia/GMT : blend of unpainted fascia and GMT).

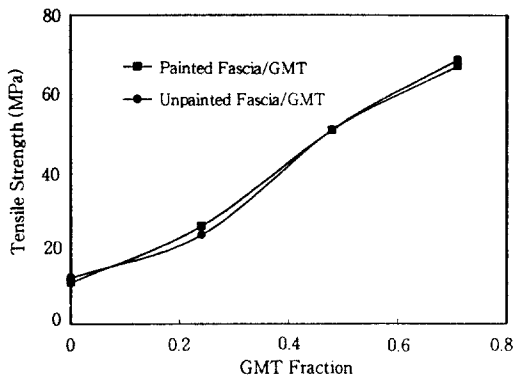


Figure 4. The tensile strength of GMT and fascia blends at room temperature prepared by tumble mixing.

후 사출하여 시편을 제작하고, 인장 모듈러스를 측정 한 것이다. 이 그림에서 인장 모듈러스는 GMT 분율에 따라 증가하는데, 페인트의 유무가 인장 모듈러스에 미치는 영향이 그리 크지 않음을 알 수 있다. 앞에서와 같이 시편을 제작하여 GMT 함량에 따라 인장강도를 나타낸 것이 Fig. 4이다. 이 그림에서도 페인트의 유무가 인장강도에는 거의 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있다.

그러나, 페인트의 존재가 충격강도에 미치는 영향은 인장강도나 인장 모듈러스에 대한 영향보다 훨씬 크다. Fig. 5는 GMT의 분율이 0일 때 페인트가 없는 시편의 충격강도가 48.8 Kgf-cm/cm인데 반해

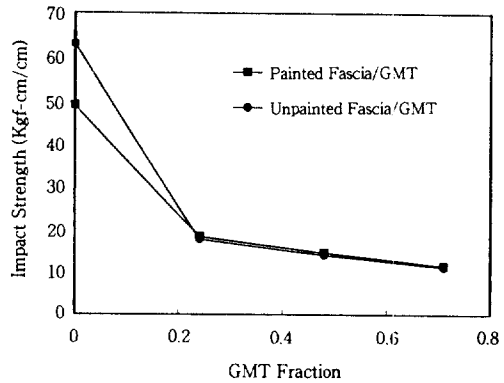


Figure 5. The notched Izod impact strength of GMT and fascia blends at room temperature prepared by tumble mixing.

페인트가 있는 시편은 48.8 Kgf-cm/cm를 나타내 매우 큰 차이를 보인다. 이러한 충격강도의 저하가 fascia를 파쇄하여 fascia로 재활용하는 것을 어렵게 하는 요인중의 하나이다. 페인트에 의한 이렇게 커다란 충격강도의 차이도 Fig. 5에서 GMT 분율이 커질 때 보듯이 GMT의 존재하에서는 거의 나타나지 않는다. 이는 유리섬유가 충격강도에 미치는 영향이 더 크고, 유리섬유의 함량이 페인트보다 많기 때문으로 보인다.

예를들어 GMT분율이 24 wt%일 때 페인트의 분율은 1 wt% 미만인데 비하여 유리섬유는 10 wt%로 많은 차이를 보인다. 이상의 사실로 볼 때 fascia를 GMT나 유리섬유가 포함된 수지와 혼합하여 재활용할 때 페인트에 의한 물성 저하는 우려하지 않아도 될 것으로 판단된다.

유리섬유의 크기와 함량이 충격강도에 미치는 영향. Fig. 6은 가공 방법이 유리섬유 강화 블렌드의 충격강도에 미치는 영향을 보여주고 있다. 먼저 페인트가 칠해진 fascia와 GMT의 배합을 이용하여 Fig. 6에 나타난 세가지 가공공정으로 시편을 제작하고 실온에서 충격강도를 측정하였다. Fig. 6에서 가공공정이 가혹할수록 충격강도가 낮다는 것을 알 수 있다. 이러한 경향은 GMT 비율이 높을수록 더욱 뚜렷한데, GMT (Fig. 6의 GMT fraction 1.0)만을 이축 압출기로 용융혼련하고, 사출성형한 시편의 충격강도는 tumble mixing하여 사출성형한 시편의 충격강도의 절반밖에 되지 않는다. 이는 유리섬유가 많을 때

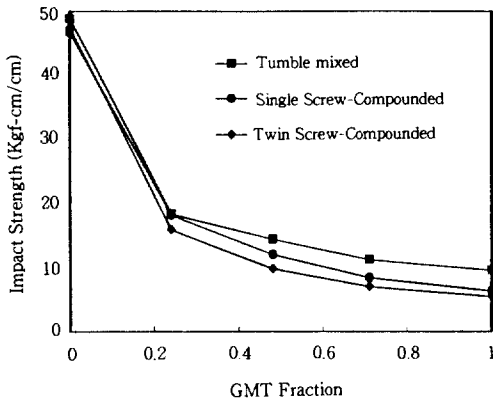


Figure 6. The Izod impact strength of GMT/painted fascia blends at room temperature prepared by 3 different processes (Tumble Mixed : molded after tumble mixing, Single Screw-Compounded : molded with compound which is made using single screw extruder, Twin Screw-Compounded : molded with compound which is made using twin screw extruder).

가공과정 중에 전단 응력이 커서 유리섬유가 많이 파괴되어 나타나는 현상으로 판단된다. 가공방법에 따라 충격강도가 달라지는 것을 유리섬유가 포함되어 있지 않은 블렌드 (Fig. 6의 GMT fraction 0)에서도 볼 수 있다. 이 원인으로는 전단응력이 클수록 페인트 조각이 잘게 부서지는데, 이 때 페인트 조각의 수도 그만큼 늘어나서 블렌드 내부에 defect site가 많아지므로 이축압축기로 용융혼련한 블렌드가 일축압축기로 용융혼련한 블렌드나 tumble mixing한 블렌드보다 낮은 충격강도를 가지는 것으로 추정된다.

GMT와 fascia를 파쇄한 다음 용융혼련하지 않고 tumble mixing하여 사출, 제작한 시편의 온도에 따른 충격강도를 Fig. 7에 나타내었다. 이 그림에서 GMT의 분율이 50 wt%보다 작은 경우 fascia에 포함된 EPDM의 영향으로 온도가 상승함에 따라 충격강도가 급격히 증가하는 현상을 보이고 있다. 그러나, GMT 성분이 많을 때 충격강도는 상온 이상에서 온도가 올라감에 따라 크게 증가하지 않는다. 더욱이 GMT만 파쇄하여 사출 성형한 시편은 온도가 상온 이하로 내려갈 때 충격강도가 오히려 증가하는 현상을 보인다.

Fig. 8은 파쇄된 GMT (GMT 100%)를 세가지 가공 방법을 통해 사출성형하여 만든 시편의 온도에

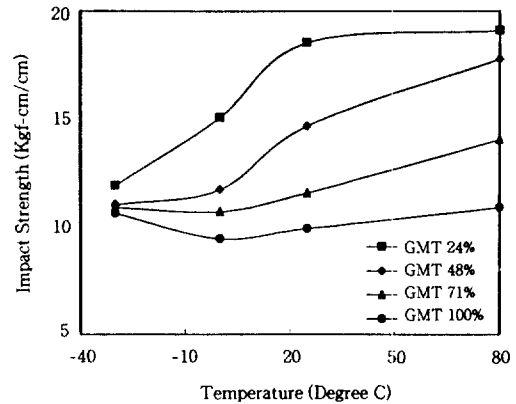


Figure 7. The Izod impact strength of GMT/painted fascia at various temperatures prepared by tumble mixing (GMT 24% : blend containing GMT 24 wt% and fascia 76 wt%, etc).

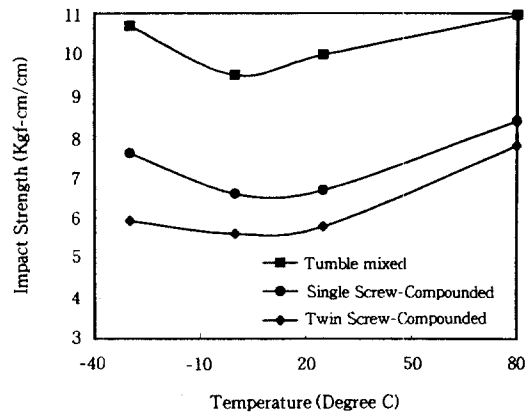


Figure 8. The Izod impact strength of crushed GMT at various temperatures prepared by 3 different processes.

다른 충격강도 변화를 나타낸 그림이다. 이 그림에서는 저온에서의 충격강도의 상승을 모든 시편에서 볼 수 있다. 그러나, 이 현상은 이축압축기로 용융혼련한 것보다는 일축압축기로 용융혼련한 시료에서 좀 더 뚜렷이, 그리고 tumble mixing하여 성형한 시료에서 가장 두드러지게 나타난다. 이는 시편을 제작하는 과정에서 전단응력이 유리섬유의 파단을 초래하고, 유리섬유의 길이의 차이에 따라 파단시 흡수하는 에너지가 달라지기 때문으로 판단된다.

Wald와 Schriever도⁹ 유리섬유로 강화된 PP 블렌

Table 1. Izod Impact Strength of the Chopped GF Reinforced PP and GMT Both Containing 30 wt% of GF

sample	Izod impact strength (Kgf-cm/cm)				description of the samples
	-30 °C	0 °C	25 °C	80 °C	
G153 [®]	7.4	7.9	8.5	13.4	commercialized GF+PP containing 30 wt% of chopped GF
GMT RD30 [®]	51.3	45.0	40.3	52.6	commercialized GMT containing 30 wt% of GF mat

드의 온도에 따른 충격강도 변화를 측정하면서 이와 비슷한 data를 얻은 적이 있다. 그러나, 그들은 저온에서의 충격강도 증가를 경향으로 인정하지 않고 그들의 실험영역 (-40~20 °C)에서 충격강도가 온도에 무관하다는 결론을 내린 바 있다. 그 이유는 저온에서의 충격강도 상승을 확인할 만큼 충분히 많은 양의 유리섬유가 포함되어 있지 않아서 (GF 30 wt%) 경향성을 감지할 수 없었기 때문이라고 생각된다.

Table 1은 유리섬유 mat를 30 wt% 함유하고 있는 한화종합화학의 GMT RD30[®]의 온도에 따른 충격강도를 단유리섬유가 30 wt% 강화된 PP수지 G153[®] (호남석유화학)의 충격강도와 함께 보여주고 있다. GMT는 온도가 상온 이상으로 증가할 때 충격강도가 일반적인 PP수지와 마찬가지로 증가하며 상온 이하로 온도가 낮아질 때도 GMT는 충격강도가 증가하는 것을 분명히 보여준다. 이러한 경향은 SGF로 강화된 G153[®]에서는 나타나지 않는다.

Fig. 9에 GF의 aspect ratio가 서로 다른 5가지 GF 강화 PP의 충격강도를 온도에 따라 나타내었다. 각 종마다 충격강도가 서로 크게 다르기 때문에 각 종의 20 °C에서의 충격강도로 normalize하여 나타내었다. Fig. 9에서 GMT RD30[®]의 상온 충격강도는 39.5 Kgf-cm/cm이고, AZDEL[®]의¹⁰ 상온 충격강도는 55.0 Kgf-cm/cm이다. 이 두 가지의 glass mat로 보강된 thermoplastic sheet의 온도에 따른 충격강도는 -30~20 °C의 온도 범위에서 저온으로 갈수록 점점 더 상승하는 경향을 나타내고 있다. 또, 42 wt%의 유리섬유를 포함하는 GMT의 파쇄물을 사출성형하여 만든 시편은 상온 충격강도가 9.9

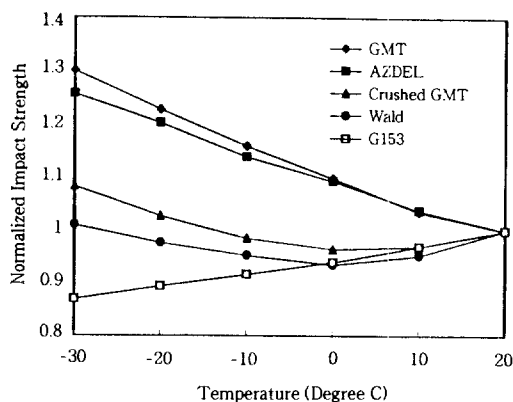


Figure 9. The normalized Izod impact strength at various temperatures (GMT: Hanwha GMT RD30[®], AZDEL: AZDEL[®] containing 40 wt% of GFs reproduced from ref. 10, Crushed GMT: Tumble mixed blend obtained from crushed GMT B/B containing 42 wt% of GFs, Wald: Data from Wald and Schriever⁹).

Kgf-cm/cm이며 0 °C를 최소점으로 하여 저온으로 갈수록 증가하는 충격강도를 나타낸다. 그리고, Wald와 Schriever가⁹ 구한 30 wt%의 유리섬유로 보강된 PP 시편의 온도에 따른 충격강도 (상온충격강도가 4.5 Kgf-cm/cm)도 재구성하여 Fig. 9에 함께 나타내었는데, 42 wt%의 유리섬유를 포함하는 GMT의 파쇄물보다 저온 충격강도 상승이 크지 않다. Wald와 Schriever의 data는⁹ 충격강도가 가장 낮은 0 °C의 값과 -30 °C의 충격강도의 차이가 5% 밖에 되지 않기 때문에 저온에서의 충격강도가 상승한다고 단정짓기 힘들다. 5% 충격강도 값의 차이는 본 실험에서도 실험 오차에 해당하는 값이기 때문이다. 이에 비하여 42 wt%의 유리섬유를 포함하는 GMT의 파쇄물을 사출성형하여 만든 시편은 가장 높은 충격강도가 가장 낮은 충격강도 값보다 12% 정도나 커서 저온에서 충격강도가 증가하는 경향을 알 수 있다. 반면 SGF에 의해 보강된 G153[®]의 충격강도는 저온으로 갈수록 점점 작아지는 경향을 나타낸다.

GMT RD30[®]와 AZDEL[®]에서는 유리섬유의 aspect ratio는 용융혼련 방식으로 유리섬유를 수지에 함침시킨 블랜드와는 비교할 수 없을 정도로 크다.¹¹ 따라서 Fig. 9에 나타난 5개의 시료의 aspect ratio와 저온 충격강도의 상승을 비교하면 유리섬유의 aspect ratio를 크게 만들수록 저온에서의 충격강도를

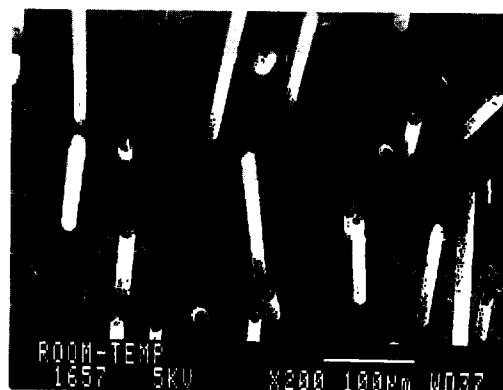
상온에서보다 높일 수 있다는 결론을 얻을 수 있다.

Voelker도¹² 유리섬유로 강화된 PP 수지와 나일론 수지를 대상으로 충격강도가 저온에서 증가하는 현상을 보고한 적이 있다. 그는 LGF가 매트릭스에서 빠져 나오면서 에너지를 많이 흡수하기 때문에 충격강도가 높아진다고 설명하였다. 본 연구의 결과도 LGF로 보강된 수지의 충격강도가 SGF에 의해 보강된 수지에 비해 큰 점에 대해 유리섬유가 매트릭스에서 pull-out하는 과정에서 흡수하는 에너지의 양 때문으로 설명할 수 있다. 이러한 논리를 좀 더 진행해서 저온에서의 충격강도가 높아지는 원인에 대해 다음과 같이 가설을 세울 수 있다.

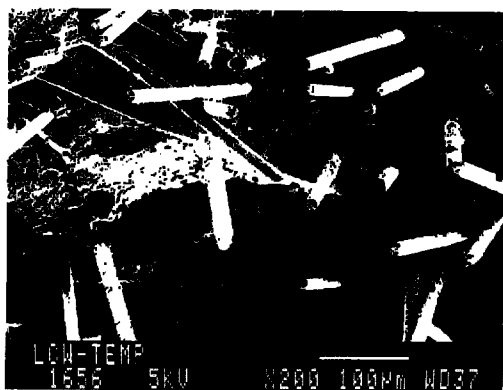
온도가 낮아지면서 매트릭스 물질의 충격강도가 낮아지는 일반적인 현상을 피할 수는 없다.⁹ 그러나, 온도가 낮아지면서 매트릭스 물질의 열 팽창계수가 유리섬유의 열 팽창계수보다 크기 때문에 매트릭스와 유리섬유 사이의 마찰력이 증가하여 매트릭스 물질로부터 유리섬유를 pull-out하기 위한 에너지가 커진다. 일반적인 유리섬유는 $3 \sim 20 \times 10^{-6} \text{ m/m/}^\circ\text{C}$ 의 선팽창계수를¹³ 가지는데 비하여 PP 수지는 $65 \sim 140 \times 10^{-6} \text{ m/m/}^\circ\text{C}$ ¹⁴, 그리고 고무 물질들은 $530 \sim 660 \times 10^{-6} \text{ m/m/}^\circ\text{C}$ 의 선팽창계수¹⁵ 값을 가지므로 고무와 PP가 섞여 있는 매트릭스의 열 팽창계수가 유리섬유보다 훨씬 크다. 따라서 저온에서 수축이 크게 일어나는 매트릭스가 유리섬유에 강하게 밀착하게 되고 섬유가 매트릭스를 빠져 나갈 때 양자간의 마찰력이 커지게 된다.

섬유의 pull-out이 과단 에너지 흡수 메카니즘에서 중요한 경우는 섬유의 aspect ratio가 일정 수준 이상일 때이다.⁶ 또, 유리섬유의 함량이 높을 때 pull-out에 의한 에너지가 커지는 것은 당연하므로 Fig. 9에서의 유리섬유 42 wt% 블렌드의 저온 충격강도가 유리섬유 30 wt% 블렌드의 충격강도보다 높다. 따라서 유리섬유의 aspect ratio가 일정 수준 이상이며 함량이 일정 수준 이상인 경우 저온 충격강도는 실온에서보다 커지고, 실온 이상의 온도에서는 매트릭스의 충격 흡수 능력이 높아지므로 다시 충격강도가 증가한다. 이렇게 해서 충격강도를 온도에 대해 plot할 때 극소값을 가지는 그래프를 얻을 수 있다.

이 같은 가설을 확인하기 위해 상온(25 °C)에서 파단시킨 시편의 단면과 저온(-30 °C)에서 파단시킨



(a)



(b)

Figure 10. (a) The scanning electronic microscope (SEM) of a blend containing 30 wt% of GFs and fractured at 25 °C. Note that the fractured surface of GF shows no indication of strong adhesion between the matrix and GF. (b) SEM of a blend containing 30 wt% of GFs and fractured at -30 °C. Note that the fractured surface of GF shows clear evidence of strong adhesion between the matrix and GF.

시편 단면의 SEM 사진을 Fig. 10의 (a)와 (b)에 비교하여 나타내었다. 두 사진 모두 유리섬유를 30 wt% 함유하고 있으며 tumble mixing하여 제작한 시편의 사진이다. Fig. 10(a)에서 유리섬유의 표면은 매우 깨끗하다. 이는 유리섬유와 수지사이의 마찰력이 크지 않아서 유리섬유가 수지를 빠져나오면서 강한 저항을 받지 않았기 때문이라고 추정할 수 있다. 이에 반해 Fig. 10(b)에서는 유리섬유의 표면에 수지가 묻어있어 수지와 유리섬유사이의 마찰력(혹은 결합력)이 매우 강하다는 것을 확인시켜 준다.

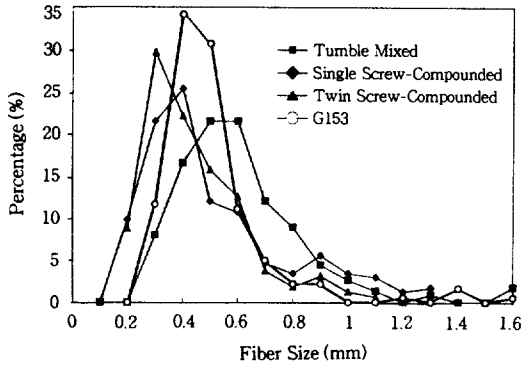


Figure 11. The fiber size distributions from several processes. Each blend has 30 wt% of GFs.

현재 유리섬유의 pull-out시 흡수하는 에너지 모델을 이용하여 충격강도를 예측하고, 이를 실제 실험치와 비교하는 연구가 진행중에 있으며 다른 기회를 이용하여 그 결과를 발표할 예정이다.

Fig. 11은 유리섬유를 30 wt% 함유하고 있는 여러 블렌드에서 유리섬유의 길이 분포를 보여주고 있다. 이 그림은 상용 수지의 유리섬유 길이 분포를 GMT와 fascia를 섞어 만든 블렌드에서 구한 분포와 함께 보여 준다. GMT와 fascia를 섞어 만든 블렌드들은 이축압출기로 용융혼련한 시편에서 구한 유리섬유의 길이 분포와 일축압출기로 용융혼련한 시편에서 구한 분포, 그리고 tumble mixing한 시편에서 구한 분포가 일관성 있게 긴 유리섬유 영역으로 shift되는 경향을 보여 준다.

이 그림에서 tumble mixing한 시편은 유리섬유의 평균 길이가 0.60 mm로 가장 길며 이축압출기로 용융혼련한 시편은 0.39 mm의 평균 길이를 가지므로 파악되었다. 유리섬유의 직경이 20 μm 이므로 이 길이들은 각각 aspect ratio 30과 19.5에 해당한다. Tumble mixing하여 제작한 시편에는 길이가 1 mm가 넘는 high-end도 상당 비율 존재하므로 이 high-end가 블렌드의 기계적 물성의 향상에 상당히 기여한다고 추정된다. 이 high-end의 기계적 물성의 기여는 large molecule들이 고분자의 물성에 weight average에 의해 영향을 미치는 것과 유사하다.¹⁶ 상용 수지인 G153[®]은 평균 길이 0.45 mm (aspect ratio 22.5)로 단축압출기로 용융혼련한 시편과 평균 길이가 비슷하지만 (0.5 mm, aspect ratio 25)

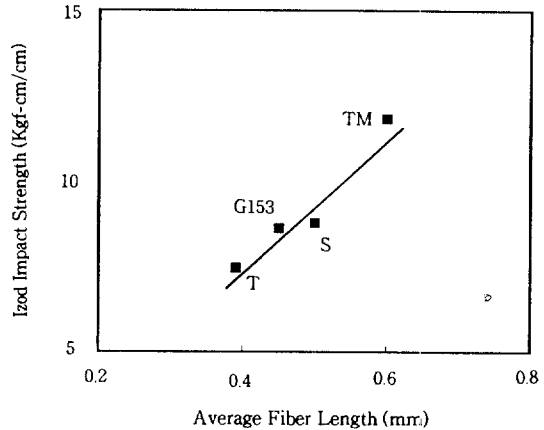


Figure 12. A correlation of Izod impact strength and average fiber length with blends containing 30 wt% of GFs (T: data from twin screw-compounded blend, S: data from single screw-compounded blend, G153: data from commercial GF reinforced PP, G153[®], TM: data from tumble mixed sample).

유리섬유의 길이 분포가 좁은 특징이 있다. 이러한 G153[®] 시편에서의 유리섬유 길이의 좁은 분포는 블렌드가 비교적 균일한 전단 이력 (shear history)을 겪으면서 제조되었기 때문으로 판단된다.

유리섬유의 평균 길이와 충격강도의 상관관계를 Fig. 12에 확인할 수 있다. 이 그림에 나타나는 시편들은 똑같이 유리섬유를 30 wt% 함유하고 있으나, 유리섬유가 길어짐에 따라 충격강도가 증가하는 경향을 보이고 있다. 일반적인 사출기를 사용하여 제조한 사출 제품 속의 유리섬유의 길이는 Fig. 12에 나타난 유리섬유의 길이 범위 안에 있다. 따라서, 본 연구의 결과로서 매트릭스와 유리섬유의 혼합시 유리섬유의 aspect ratio를 길게 유지시키는 것이 충격강도와 인장강도 등 기계적 물성을 향상시키는 방법이라는 결론을 내릴 수 있다.

결 론

본 연구에서 저자들은 유리섬유 mat로 보강된 PP 수지인 GMT와 표면에 페인트가 칠해져 있고 고무 성분이 다량 포함된 fascia를 파쇄하고, 이들을 섞어서 만든 블렌드로 시편을 성형하여 기계적인 물성을 측정하였다. Fascia의 표면에 있는 페인트는 인장 모

들러스와 인장강도에는 큰 영향을 미치지 않지만 충격강도에는 크게 영향을 미치는 것을 확인하였다. 페인트가 칠해진 fascia를 GMT와 블렌드할 때 상대적으로 많은 양이 함유되어 있고 기계적 물성에 영향이 큰 유리섬유의 영향이 페인트의 영향을 능가하였다. 따라서 fascia를 GMT와 같은 GF가 포함된 수지와 혼합하여 재활용할 때는 페인트에 의한 물성 저하는 우려하지 않아도 된다.

GMT와 fascia의 함량을 일정하게 유지하더라도 가공 방법에 따라 물성의 차이를 보였는데, 가공 공정 중의 전단응력에 의해 유리섬유의 길이가 짧아지고, 이로 인해 기계적 물성, 그 중에서도 특히 충격강도가 크게 영향을 받았다.

유리섬유의 함량이 많고, 가공 공정 중에 유리섬유의 부서짐이 적은 경우는 상온에서보다 저온에서 충격강도가 높아지는데, 저온 충격강도 상승의 정도는 유리섬유의 aspect ratio에 크게 의존하는 것이 확인되었다.

저온에서의 충격강도가 상온에서보다 높은 현상에 대한 설명을 매트릭스 수지와 유리섬유의 열 팽창계수 차이로 설명하였다. 매트릭스 수지의 열팽창계수는 유리섬유의 열 팽창계수의 10~100배나 되므로 저온으로 갈수록 매트릭스가 유리섬유를 강하게 밀착한다. 그러므로, 저온에서 유리섬유와 매트릭스의 접착력은 더욱 강하므로 유리섬유가 pull-out하면서 많은 에너지를 흡수할 수 있다. 파단 단면의 표면 분석 사진으로부터 저온에서 유리섬유와 매트릭스 접착력이 상온에서보다 강한 것이 확인되었다.

본 연구의 결과로서 유리섬유를 포함하는 고분자의 가공중에 유리섬유의 파괴를 줄일수록 높은 충격강도의 블렌드를 얻을 수 있다는 결론을 얻었다.

참 고 문 헌

1. N. Sato, S. Sugiyama, T. Ohta, M. Matsushita, S. Suzuki, T. Nishio, and T. Yokoi, U. S. Patent 5,476,624 (1995).
2. N. Yamamoto and N. Oohori, U. S. Patent 5,468,779 (1995).
3. E. Seiler, K. D. Ruempler, N. Jung, U. Haardt, R. Henning, and J. Hamprecht, U. S. Patent 5,122,398 (1992).
4. R. K. Mittal and V. B. Gupta, *J. Mat. Sci.*, **17**, 3179 (1982).
5. A. K. Gupta, K. R. Srinivasan, and P. K. Kumar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 451 (1991).
6. V. B. Gupta, R. K. Mittal, and M. Goel, *Composites Science and Technology*, **37**, 353 (1990).
7. J. Karger-Kocsis, *Composites Science and Technology*, **48**, 273 (1993).
8. T. Czigany and J. Karger-Kocsis, *Polymer Bulletin*, **31**, 495 (1993).
9. H. H. Wald and H. Schriever, *Kunststoffe*, **75**, 497 (1985).
10. K. Seibu, "Seminar on Polymer Composites", p. 20, National Industrial Technology Institute, 1994.
11. "Glass Fiber Mat Reinforced Thermoplastic", p. 4, Hanwha GMT Brochure, 1996.
12. M. J. Voelker, *SAMPE J.*, **25**, 31 (1989).
13. J. K. Lee, T. Y. Kim, and Y. K. Kim, "Encyclopedia of Physics and Chemistry", p. 884, Daekwang-seolim, Seoul, 1975.
14. R. P. Quirk and M. A. A. Alsamarraie, "Polymer Handbook", 3rd edition, eds. by J. Brandrup and E. H. Immergut, V/27, John Wiley & Sons, N.Y., 1989.
15. L. A. Wood, "Polymer Handbook", 3rd edition, eds. by J. Brandrup and E.H. Immergut, V/7, John Wiley & Sons, N. Y., 1989.
16. A. G. Gibson, "Polypropylene: Structure, Blends and Composites", ed. by J. Karger-Kocsis, vol. 3, p. 78, Chapman & Hall, London, 1995.