

유리섬유 강화된 폴리프로필렌 복합재료에 관한 연구

윤병선 · 신동철 · 서문호 · 이석현[†]

아주대학교 화학 생물 공학부

(1997년 9월 3일 접수)

A Study on the Glass Fiber Reinforced Polypropylene Composites

Byung Seon Yoon, Dong Chul Shin, Moon Ho Suh, and Suck Hyun Lee[†]

School of Chemical Engineering and Biotechnology, Ajou University, Suwon 442-749, Korea

[†]e-mail: hyja@madang.ajou.ac.kr

(Received September 3, 1997)

요약: 본 연구에서는 고점성 열가소성 수지를 직접 함침 및 코팅시켜 연속섬유형 복합재료를 제조할 수 있는 인발 수지함침 장치를 개발하여 이를 이용 섬유강화 폴리프로필렌 복합재료를 제조하였다. 인발 수지함침 장치로 제조한 폴리프로필렌 복합재료의 형태학적 특성 및 기계적 특성을 이축 압출장치로 제조한 폴리프로필렌 복합재료와 비교한 결과 인발 수지함침 장치로 제조한 복합재료가 섬유의 분산성이나 장섬유에 의한 보강 효과가 크게 향상되어 기계적 물성이 우수하였다. 또한, 유리섬유와 기지재간의 계면 결합력을 개선시키기 위해 폴리프로필렌 수지에 maleic anhydride (MA)를 도입하여 개질된 PP-g-MA를 상용화제로 첨가한 복합재료 제조 연구를 수행하였으며, 그 결과 PP-g-MA를 첨가한 복합재료는 유리섬유와 기지재인 폴리프로필렌간의 표면 결합력이 향상되어 기계적 특성이 크게 증가됨을 확인할 수 있었다.

ABSTRACT: In order to investigate the effects of different polymer processing methods on the mechanical properties of fiber reinforced thermoplastic polymers, PP/GF composites have been prepared using a pultrusion resin impregnation apparatus developed in our laboratory and compared these with the composites prepared using a twin-screw extruder. The composites manufactured by pultrusion resin impregnation apparatus were superior to short fiber reinforced plastics prepared by extrusion with regard to various mechanical properties. The reason for the superiority was ascribed to the reinforcement of resin by long fibers and to high dispersion of the fibers in the matrix. To improve adhesions of fiber surfaces and polymer matrix, maleic anhydride (MA) has been introduced in the PP matrix chain as a compatibilizer. It was found that MA did indeed improve surface adhesion between fibers and polymer matrix and that, as a result, various mechanical properties were markedly enhanced.

Keywords: polypropylene, long glass fiber, thermoplastic composites.

서 론

섬유강화 열가소성 복합재료는 인장, 충격, 피로 특성 등의 기계적 물성이 우수하고 사출 및 압축 등의 가공 방법에 의해서 다양한 용도의 제품을 쉽게 생산할 수 있기 때문에 그 사용 범위가 넓어지고 있다.^{1,2} 이러한 열가소성 복합재료는 섬유 길이에 따라

단섬유형과 장섬유 및 연속섬유형 복합재료로 구분할 수 있는데, 주로 혼련압출에 의한 단섬유로 강화된 열가소성 복합재료의 기계적 물성에 관한 연구가 보고되어 있다.³⁻⁵ 그러나 단섬유로 강화된 열가소성 복합재료는 압출이나 사출 등의 성형 가공시 강화섬유가 열가소성 수지의 높은 용융점도 때문에 기지재와 잘 혼합되지 않고, 혼합 과정 중 섬유가 파괴되어 강

화섬유가 지니고 있는 탄성률이나 강도를 최대한으로 이용할 수 없다는 단점을 가지고 있다. 연속섬유를 열가소성 수지로 함침시킨 후, 원하는 길이로 절단하여 제조한 장섬유형 열가소성 복합재료도 단섬유형 열가소성 복합재료와 마찬가지로 성형 가공시 강화섬유가 파괴되나, 단섬유형 열가소성 복합재료보다 시편내에 상대적으로 섬유의 평균 길이가 길어 취성(stiffness), 인성(toughness) 및 강도 등이 크게 향상된다고 알려져 있다.^{3,6,7}

섬유강화 열가소성 복합재료의 기계적 물성에 영향을 미치는 인자는 복합재료 각 성분의 고유한 성질뿐만 아니라 강화섬유의 길이, 강화섬유와 수지의 배향^{8,9} 등을 들 수 있다. 최근 Hooley와 Maxwell은¹⁰ 유리섬유로 강화시킨 나일론이나 폴리프로필렌에 대한 인장강도와 섬유 길이의 관계를 해석하여 계면 접착력에 따라 섬유 길이가 1~10 mm의 범위에서 장섬유형 복합재료가 연속섬유형 복합재료의 특성에 근접한다고 보고하였다. 또한, 섬유강화 열가소성 복합재료의 물성은 두 성분 사이에 존재하는 계면에서의 접착력과 형태학적 특성에 의해서도 큰 영향을 받기 때문에 두 성분간 계면에서의 접착력 증진을 위해서는 기지재 수지와 강화섬유간의 젖음성(wetting)과 두 성분의 화학적 결합력 향상이 필수적이다. 강화섬유와 기지재인 수지 사이의 계면 접착력이 양호하여야만 강도 차가 큰 강화섬유와 기지재 수지간에 응력 전달이 효과적으로 이루어져 보강효과를 극대화할 수 있기 때문이다.^{6,10-13} 그 외에 복합재료에 관해 보고된 문헌을 살펴보면, Templeton은¹⁴ 섬유 길이와 배향만을 고려한 Vincent와 Agassant의¹⁵ 혼합법칙을 보완하여 계면 접착력을 고려한 후 인장강도 등을 예측하였고, McNally 등은¹⁶ Kelly와 Tyson이¹⁷ 제안한 장섬유 및 임계 길이보다 짧은 단섬유의 영향을 고려하여 섬유의 배향 등을 조사하였다.

본 연구에서는 강화형 연속섬유에 높은 용융점도를 갖는 열가소성 수지를 직접 함침 및 코팅시켜 공정을 용이하게 하고, 강화섬유와 기지재 수지간에 젖음성이나 수지 함침성을 향상시키기 위하여 인발 수지함침 장치를 압출기 다이 헤드에 제작·부착하여 사용하였다.¹⁸ 폴리프로필렌(PP) 수지로 연속섬유 형태의 유리섬유를 함침 및 코팅시켜 연속 섬유강화 PP 복합재료를 제조하고 일정 길이로 절단한 후, 고농도

의 프리프레그(prepreg) 마스터 배치를 제조하였다. 복합재료 제조 공정의 비교를 위해 복합재료 제조에 흔히 이용되는 이축압출 장치를 사용한 단섬유 강화 PP 프리프레그도 제조하여 유리섬유 강화 PP 복합재료도 제조하였다. 또한, 유리섬유와 기지재인 PP 수지 사이의 접착력을 향상시켜 기계적 강도를 증가시키기 위하여 PP 수지를 무수말레산(maleic anhydride, MA)으로 그래프트시킨 PP-g-MA를 제조한 후, 이를 상용화제로 사용하였다.

실 험

수지와 보강섬유. 본 연구에서는 폴리프로필렌(PP, H320, LG-Caltex) 수지를 기지재로 선택하여, 수지함침 장치 내에서 가공성을 향상시키기 위하여 폴리프로필렌 수지의 점도를 MI가 60이 되도록 재가공하여 사용하였다. 한국 베트로텍사의 유리섬유를 강화용 섬유로 선택하여 유리섬유 강화 PP 복합재료를 제조하였다. 사용된 PP 수지와 유리섬유의 제조사와 상품명은 Table 1에 기술하였고, PP의 기본물성은 Table 2에 나타내었다.

유리섬유와 PP 수지의 표면 결합력을 향상시키기 위하여 PP 수지 100 g당 무수말레산과 개시제인 벤조일 퍼옥사이드(benzoyl peroxide, BPO, Fluka Co.)를 각각 1 g의 비율로 취하여 잘 섞은 다음 세 개의 가열 영역을 갖는 이축압출 장치(Haake Co.)에서 140, 180, 200 °C로 각각의 배럴 온도를 고정

Table 1. List of Raw Materials

material	description	suppliers	comments
PP	H320	LG-caltex	matrix polymer
	R099	Hankuk	roving
glass fiber	2200 P122	Vetrotex ltd.	diameter : 24 μ m
	CH99	Hankuk	chopped strand
	2200 P122	Vetrotex ltd.	length : 6 mm diameter : 17 μ m

Table 2. Properties of Polypropylene

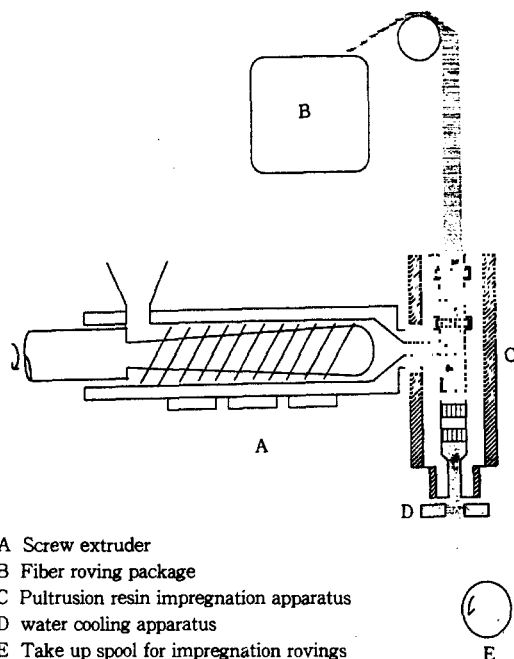
property	PP
melting point (°C)	165
MI (melt index, g/min)	2
density (kg/m ³)	900

하고, 다이 온도 200 °C 및 스크류 회전속도 30 rpm의 조건에서 PP-g-MA를 제조하였다. PP-g-MA의 그라프트 반응은 이미 보고된 문헌을^{19,20} 참조하여 온도 140 °C의 xylene 용액에서 PP-g-MA를 녹인 후, 미반응된 MA를 추출·제거하고 FTIR로 1750 cm⁻¹ 전후의 카르보닐기 (C=O)의 흡수 피크를 통해 MA가 PP 수지에 그라프트된 것을 확인하였으며, 이때의 그라프트율은 약 0.3 wt%이었다.

인발 수지함침 장치. 본 연구에서 사용된 인발 수지함침 장치는 함침 다이의 온도를 일정하게 유지하기 위한 열판과 나란히 배열된 연속섬유를 함침시키는 함침부로 구성되어 있다. 함침부는 함침 효과를 높이기 위하여 섬유 주입부와 세 개의 로울러 및 노즐을 설치하였다. 또한, 압출 조건과 권취기의 속도 변화에 의해 과량의 수지가 유입되어 섬유 주입구 용융 수지가 넘칠 경우 섬유가 들어오는 주입구 근처에서 냉각 고화되어 섬유 다발이 끊어질 수도 있기 때문에 이를 방지하기 위하여 용융 수지가 유출될 수 있도록 보조 출구도 마련하였다. 함침된 연속섬유 다발 표면에 과량으로 붙은 수지를 제거하고 외관적으로 안정된 형상을 얻기 위하여 노즐을 배치하였고, 이러한 인발 수지함침 장치의 개략도는 Fig. 1에 도시하였다.

복합재료 시편의 제조. 본 연구에서는 인발 수지함침 장치를 단일축 압출장치에 부착하여 섬유함량 53 wt%의 강화용 연속섬유를 제조한 후, 이것을 6 mm의 길이로 절단한 프리프레그를 제조하여 마스터 배치로 이용하였다. 또한, 공정상의 비교를 위하여 복합재료의 제조에 흔히 이용되는 이축 압출장치를 사용하여 6 mm로 절단된 유리섬유와 PP 수지를 유리섬유 함량이 53 wt%가 되도록 잘 혼합한 후, 압출가공하여 프리프레그를 제조하였다. 이들 프리프레그의 제조에서 압출가공 조건들은 Table 3에 수록하였다.

제조된 PP-g-MA와 프리프레그 및 PP 수지에 함유된 수분을 제거하기 위해서 온도 80 °C에서 48시간 진공 건조시킨 다음, 프리프레그로 제조된 마스터 배치의 유리섬유 함량을 조절하기 위하여 PP 수지와 PP-g-MA를 각각 첨가하여 일정한 조성비가 되도록 잘 혼합하였고, 이때 PP-g-MA는 복합재료 내의 전체 PP 수지에 첨가된 MA 양이 일정하도록 (MA/



A Screw extruder
B Fiber roving package
C Pultrusion resin impregnation apparatus
D water cooling apparatus
E Take up spool for impregnation rovings

Figure 1. Schematic of the apparatus of extruded resin impregnation by pultrusion.

Table 3. Extrusion Processing Conditions

	position	single-screw	twin-screw
		extrusion	extrusion
temperature (°C)	feed section	175	175
	transition section	200	185
	melting section		205
	die	190 ^a	190 ^b
screw speed (rpm)		15.0	25.0
take up speed (m/min)		1.5	1.0

^a Temperature at the pultrusion resin impregnation apparatus.

^b Temperature at the T-die and round-die.

PP=0.004) 하였다. 이축 압출장치 (Haake Co.)에 T-die를 부착하여 두께 0.9~1.1 mm의 쉬이트 (sheet)형 복합재료를 제조한 다음, 시편 절단기를 이용하여 기계 방향의 인장 시편을 제조하였고, 직경 3 mm의 round die를 이용하여 압축성형 공정에 이용하기 위한 펠렛을 제조하였다. 가공방법과 공정에 따라 제조된 복합재료들은 편의상 Table 4에서와 같

Table 4. List of Reinforced PP Composites

designation	description
1. GFPPPE	Chopped Glass Fiber+ PP Resin by Extrusion + PP
2. GFPPME	GFPPPE + PP-g-MA by Extrusion
3. GFPPRI	Roving Glass Fiber+ PP Resin by Pultrusion Resin Impregnation Apparatus (6 mm Cutting)+ PP
4. GFPPMRI	GFPPRI+PP-g-MA by Extrusion

Table 5. Compositions of GF/PP and GF/PP/PP-g-MA

GFPPRI		GFPPPE		GFPPMRI			GFPPME		
PP	GF	PP	GF	PP	GF	PP-g-MA	PP	GF	PP-g-MA
(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)
100	-	100	-	100	-	-	100	-	-
90	10	90	10	53	10	37	53	10	37
80	20	80	20	47	20	33	47	20	33
70	30	70	30	42	30	28	42	30	28
60	40	60	40	35	40	25	35	40	25

이 명명하였으며, 이들 복합재료의 조성들은 Table 5와 같다. 유리섬유 함량에 따라 제조된 펠렛은 굴곡 및 충격 특성을 조사하기 위하여, 단면이 150×150 mm 인 금형에서 가공온도 200 °C, 압력 200 kgf/cm² 및 성형시간 5 min, 냉각시간 10 min으로 압축성형하여 두께 3 mm의 PP 복합재료 쉼트를 제작하였다. 이상에서 소개한 제조 공정들은 Fig. 2에 나타내었다.

형태학적 특성. 인발 수지함침 장치 및 이축 압출 장치를 통하여 제조된 유리섬유 강화 PP 복합재료의 인장 특성을 조사한 후, 그 파단면을 금으로 코팅하여 주사전자현미경 (SEM, model XL-30, Philips Co.)으로 형태학적 특성을 관찰하였다.

기계적 특성. 만능재료시험기 (universal testing machine, Model SFM-20, United Calibration Co.)를 이용하여 인발 수지함침 장치 및 이축 압출장치를 통하여 제작된 유리섬유 강화 PP 복합재료 시편의 인장강도를 측정하였다. 인장 특성 측정시 cross head speed는 5 mm/min로 하였다. 굴곡 특성은 압축성형을 통하여 제조한 두께 3 mm의 시편을 100×10 mm로 절단한 후, 만능재료시험기를 사용하여 cross head speed 10 mm/min로 측정하였다.

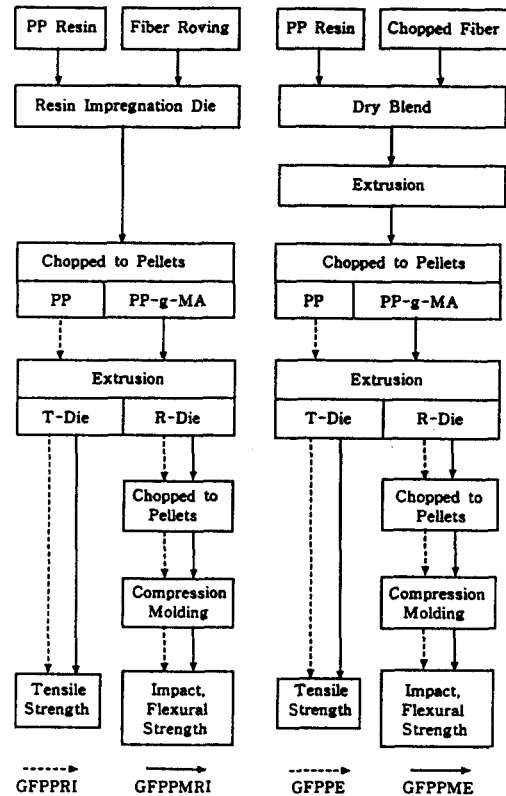
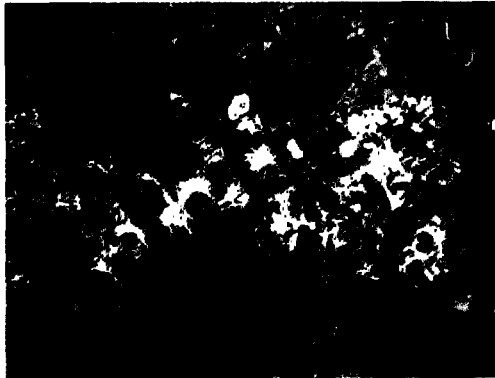


Figure 2. Process flow sheet on the manufacturing of glass fiber reinforced polypropylene.

Izod 충격 특성은 압축성형을 통하여 제조한 두께 3 mm의 시편을 60 mm×12.7 mm로 절단한 후, 2 mm로 notch를 준 시편에 대하여 Izod 충격 시험기 (Amityville, U.S.A, model 43-02, Testing Machines INC.)를 이용하여 고정된 시험편을 해머로 1 회 충격을 주어 파괴되었을 때의 충격에너지를 측정하였다. 각각의 시편은 5개씩 측정하여 평균값을 취하였다.

결과 및 고찰

형태학적 특성. 인발 수지함침 장치를 통하여 제조한 강화형 연속섬유의 파단면을 금으로 코팅하여 관찰한 SEM 사진을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)에 보여진 것처럼 유리섬유는 PP 수지에 의해서 잘 둘러싸여 있고, 기지체인 PP 수지내에 유리섬유가



(a)



(b)

Figure 3. Scanning electron micrographs for the manufactured prepreg by pultrusion ($\times 200$): (a) Cross section perpendicular to the flow direction and (b) cross section parallel to the flow direction.

잘 분산되어 있으나 균일하게 분포되어 있지는 않았다. 이 사실은 함침장치의 특성에 기인하며, 유리섬유와 PP 수지 사이의 계면에 기공이 거의 없는 것으로 보아 인발 수지함침 장치를 통한 유리섬유 내로의 수지함침은 잘 되어진 것으로 관측된다. 그러나, 유동방향과 나란한 방향의 단면을 나타낸 Fig. 3(b)의 결과는 유리섬유의 표면이 매끄럽고 수지 사이에 부분적으로 유리섬유가 빠져 나간 흔적들을 보여 주고 있는데, 이로부터 기지재인 PP 수지와 유리섬유의 계면 접착력이 거의 없다는 것을 알 수 있으며 Gibson의²¹ 보고 내용과 일치한다.

Fig. 4에는 인발 수지함침 장치 (Fig. 4(a)와 (c)) 및 이축 압출장치 (Fig. 4(b)와 (d))로 함침시

킨 프리프레그를 이용하여 압출기로 제조한 복합재료 시편의 인장 특성을 조사한 후, 그 파단면을 주사 전자 현미경으로 관찰한 사진을 Fig 4에 소개하였다.

형태학적 특성 구분으로 복합재료 내의 섬유 길이 등을 파악할 수는 없지만, Fig. 4(a)와 (b)에서 섬유는 기지재로부터 뿔쳐 기지재 바닥면에 튀어 나와 있음을 관찰할 수 있고, 뿔친 섬유의 표면에 수지가 붙어 있지 않은 것과 기지재 내에 섬유들이 뿔친 자국들이 형성되어 있는 것으로 보아 유리섬유와 PP 수지 사이에는 위에서 언급한 바와 같이 계면 접착력이 거의 없는 것으로 생각되며 문헌의 보고 내용과 잘 일치한다.^{21,22} 그러나, 계면 접착력을 개선하기 위해 상용화제로 PP-g-MA를 첨가한 시편의 파단면을 관찰한 경우 (Fig. 4(c)와 (d))에는 섬유가 뿔치면서 수지면이 신장된 것으로 보아 비극성인 PP 수지에 상용화제로 MA를 도입하여 극성의 PP 수지로 개질하였기 때문에 섬유와 PP 수지간의 계면 접착력은 증가되었을 것으로 생각된다. 즉, 유리섬유 표면의 하이드록시기와 PP-g-MA의 카르복시기의 반응하여 결합을 이룸으로써 계면 접착력이 증가한 것으로 Xanthos 등의²³ 보고 내용과 일치한다.

기계적 특성. Fig. 5는 PP/GF계와 PP/GF/MA계 복합재료의 인장시험 결과를 유리섬유 함량에 따라 도시한 것이다. Fig. 5(a)에 나타난 인장강도의 결과 인발 수지함침 장치를 사용하여 제조한 복합재료는 섬유함량이 20 wt%까지는 인장강도가 증가하다가 그 후부터는 감소하고, 이축 압출장치로 제조한 상용화제가 첨가되지 않은 복합재료의 경우는 순수한 PP 수지에 비해서 섬유함량이 증가함에도 불구하고 인장강도가 떨어짐을 볼 수 있다. 이는 섬유함량이 30 wt% 이상으로 많아지면 섬유와 섬유 사이에 기지재가 완전히 함침되지 못해 인장 측정시 유리섬유와 기지재인 PP 수지 사이에 계면 접착력이 충분하지 않아 하중 전달이 효과적으로 이루어지지 못하면서 기인하는 것으로 사료되고, 앞의 형태학적 특성 결과와도 잘 일치한다.

인발 수지함침 장치로 제조한 복합재료가 이축 압출장치로 제조한 복합재료보다 전체적으로 인장강도가 약간 높게 나타났는데, 이 결과는 인발 수지함침 장치로 제조한 복합재료의 경우, 강화섬유가 기지재인 수지에 의해 충분히 둘러 싸여 있어 압출 가공시

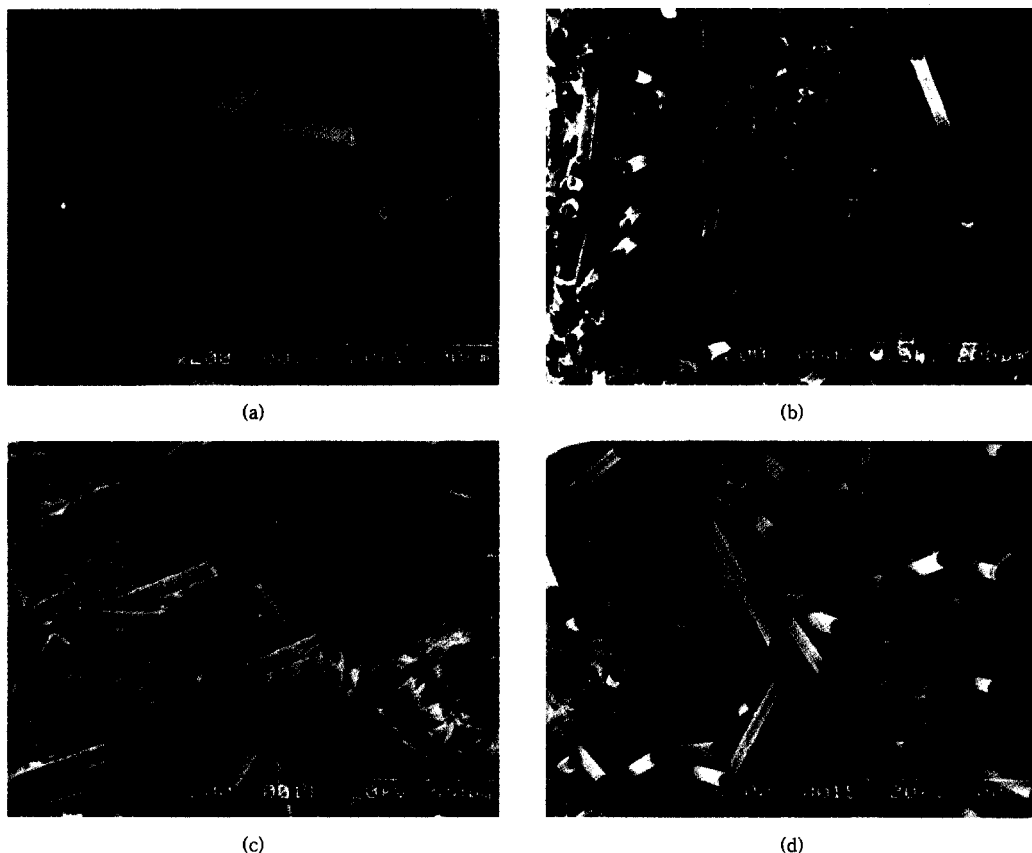


Figure 4. Scanning electron micrographs for tensile fractured surface of composites at the 40 wt% glass fiber : (a) GFPPRI, (b) GFPPE, (c) GFPPMRI, and (d) GFPPME.

스크류와 배럴 사이의 강한 전단 응력에 의한 유리섬유의 절단이 감소할 뿐만 아니라 섬유와 섬유간의 마찰에 의한 섬유의 손상이 적어 복합재료 내 섬유의 평균 길이가 길어지고, 특히 기지재 내에 유리섬유의 분산성이 증가되어 PP 수지와 유리섬유 계면간에 함침성이 향상되어 인장강도가 증가된 것으로 생각된다. 또한, PP는 비극성 수지이기 때문에 강화재로 유리섬유나 유리구슬 (glass beads)를 첨가하여도 기계적 특성의 향상은 기대할 수 없고, PP 수지에 무수말레산이나 아크릴산을 도입하여 개질된 수지를 상용화제로 첨가하거나 섬유 표면을 PP 수지용으로 적절히 처리한 유리섬유를 사용하여야만 유리섬유의 보강 효과를 얻을 수 있다는 Gibson과²¹ Sjogren의²⁴ 보고 내용과 잘 일치한다.

PP 수지를 MA로 개질하여 PP-*g*-MA를 상용화

제로 첨가한 복합재료의 경우 예견한대로 PP 수지를 개질하지 않은 것에 비해서 유리섬유와 기지재인 PP 수지 사이의 계면 접착력 향상으로 인장강도가 크게 증가하였다. 환언하면 유리섬유와 비극성인 PP 수지 사이에는 상용성이 없어 강화재인 유리섬유와 기지재인 PP 수지 사이에 slip 현상이 발생하여 강화섬유의 보강 효과가 감소한 것이며, 상용화제로 PP-*g*-MA를 첨가한 경우 앞서 설명한 바와 같이 비극성인 PP 수지에 극성기가 도입되어 유리섬유 표면의 하이드록시기와 PP-*g*-MA의 카르복시기 사이에 수소결합 등에 의한 계면 접착력의 증가로 인장강도가 향상된 것으로 생각된다.²¹⁻²³ 한편, 복합재료의 인장 모듈러스 (modulus)를 나타낸 Fig. 5(b)의 결과를 보면, 섬유함량이 증가함에 따라 모듈러스는 거의 직선적으로 증가하고 있다. 유리섬유 고유의 보강 특성인 큰

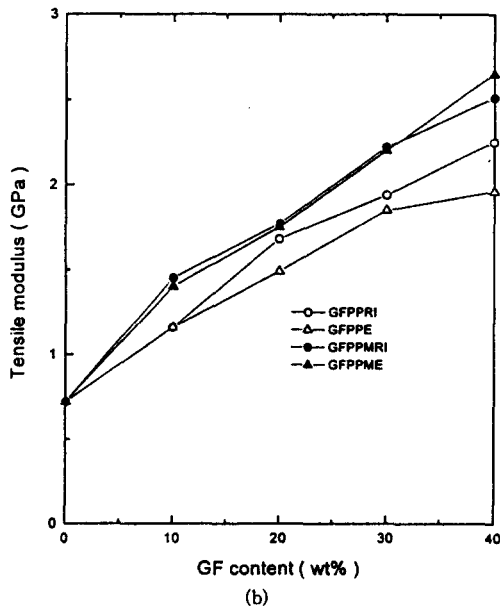
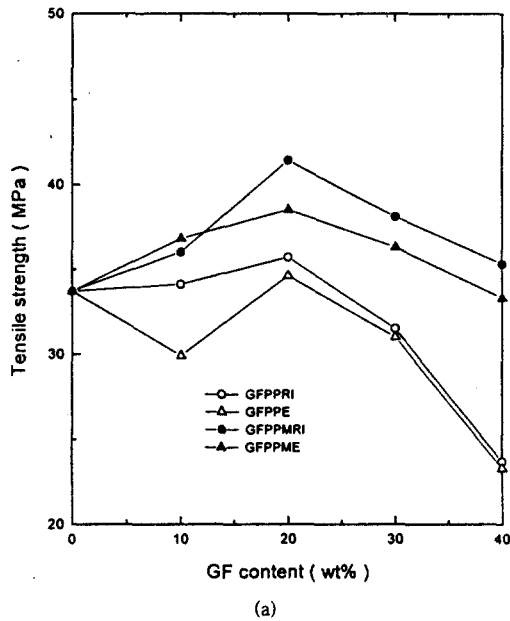


Figure 5. Tensile properties as a function of GF content: (a) Tensile strength and (b) tensile modulus.

모듈러스 때문에 복합재료의 인장 모듈러스가 섬유함량에 비례하여 증가된 것으로 생각된다. 여기서도 인발 합침 장치를 사용하여 가공한 복합재료가 이축 압

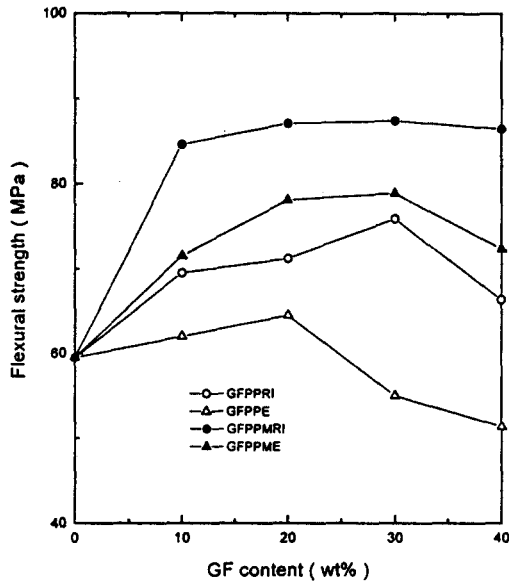
출장치로 제조한 복합재료보다 약간 더 높은 모듈러스 증가를 나타내었고, 상용화제로 PP-*g*-MA를 첨가한 복합재료가 상용화제를 첨가하지 않은 복합재료보다 더욱 향상된 모듈러스를 나타내었다.

Fig. 6에는 만능재료시험기 (UTM)를 이용한 굴곡 시험의 결과를 섬유함량에 따라 도시하였다. Fig. 6 (a)에 나타난 굴곡강도의 결과, 상용화제가 첨가되지 않은 경우 이축 압출장치에 의해 제조된 복합재료는 강화재인 유리섬유의 함량이 증가함에도 불구하고 순수한 PP 수지보다도 굴곡강도가 감소함을 볼 수 있으나, 인발 수지합침 장치로 제조된 복합재료는 유리섬유 함량의 증가에 따라 작은 폭으로 증가함을 볼 수 있다.

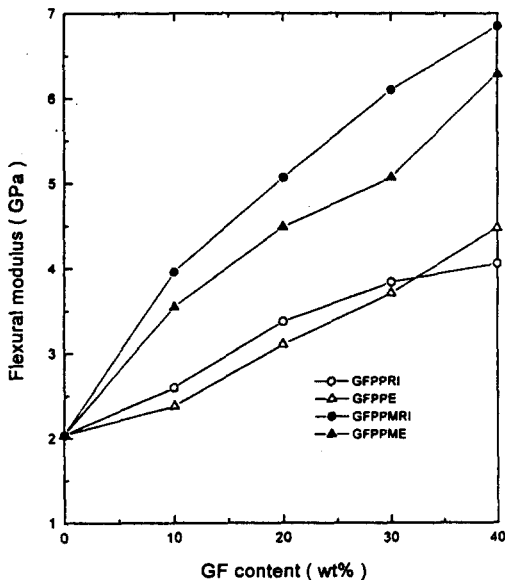
또한, 굴곡강도와 인장강도와 마찬가지로 상용화제를 첨가할 경우 크게 향상됨을 확인할 수 있으나, 섬유함량이 20 wt% 이상인 곳에서는 인장강도와는 달리 섬유의 함량이 증가하여도 일정한 값을 유지하고 있다. 이는 굴곡 특성에 관련된 것으로 두께에 따라 압축 하중과 인장 하중을 복합적으로 받으면서 시편 중심 부분에서 굴곡강도의 보강 효과가 더 이상 감소하지 않고 일정하게 유지되기 때문으로 생각된다.

Fig. 6(b)에 나타난 굴곡 모듈러스는 섬유 함량과 함께 큰 폭으로 증가하고 있음을 볼 수 있는데, 모듈러스는 강도와는 달리 변형 초기의 응력과 변형율의 상관 관계로서 낮은 변형에서는 유리섬유의 높은 모듈러스가 기지재와의 상호 관계보다 더 중요하게 작용하기 때문에 비롯된 것으로 앞의 인장 모듈러스 결과와도 일치한다.

Fig. 7은 제조된 복합재료에 notch를 준 시편의 Izod 충격 특성을 유리섬유 함량에 따라 도시한 그림으로 섬유함량의 증가에 따라 충격강도가 증가함을 볼 수 있다. 이는 외부에서 복합재료 시편에 충격이 가해질 때, 충격강도는 초기의 충격 에너지와 시편이 파괴되어 가는 과정에서 흡수되거나 소산되는 에너지의 합으로 나타낼 수 있는데, notch를 준 시편의 경우 높은 응력 집중 현상이 notch 부분에서 일어나 파괴가 시작되기 위한 초기 에너지보다 파괴 과정에서 흡수 또는 소산되는 에너지가 주로 작용하여 순수한 PP 수지보다 유리섬유로 보강된 복합재료의 충격 에너지가 더 높았다. 섬유의 절단이나 섬유가 기지재 내에서 빠져나갈 때 발생하는 에너지 흡수 및 소산과



(a)



(b)

Figure 6. Flexural properties as a function of GF content: (a) Flexural strength and (b) flexural modulus.

같은 새로운 메카니즘이 순수한 PP 수지에서는 없기 때문이다.^{25,26}

제조된 복합재료의 충격 특성을 공정별로 비교해

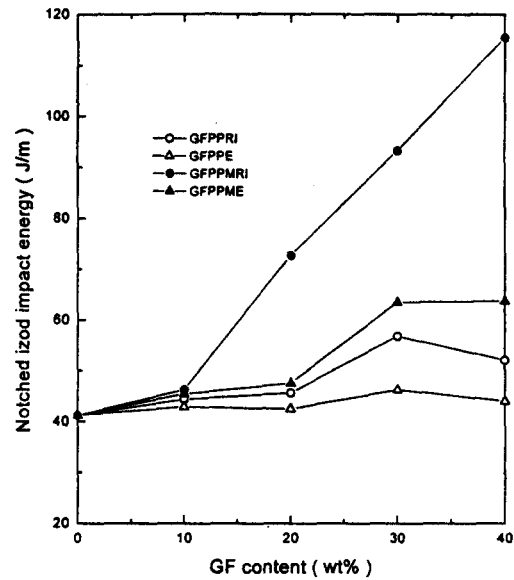


Figure 7. Notched Izod impact energy as a function of GF content.

보면, 인발 수지함침 장치를 사용하여 제조한 복합재료가 이축 압출장치에 의해 제조된 복합재료보다 더 좋은 충격 특성을 나타내는 것을 볼 수 있다. 이는 앞에서 서술한 바와 같이 인발 수지함침 장치를 사용하여 제조한 복합재료에 포함되어 있는 섬유들의 평균 길이가 이축 압출장치에 의해 제조한 복합재료에 비해 길기 때문에 외부로부터의 하중이 보다 효과적으로 전달된 결과로 사료된다. 그리고 상용화제로 PP-g-MA를 사용하였을 경우에 상용화제를 사용하지 않았을 때보다 우수한 충격 특성을 나타내었다. 또한, GFPPMRI의 경우 Fig. 5(a)와 Fig. 6(a)에 나타난 인장강도 및 굴곡강도보다 섬유함량의 증가에 따라 충격강도에 대한 보강 효과가 크게 상승됨을 관찰할 수 있었다. 이 사실은 충격 특성이 인장 및 굴곡 특성보다 강화섬유와 수지간의 결합력이나 기지재 내 강화섬유의 분산성과 섬유 길이 등에 의해 더 큰 영향을 받음을 의미한다.

결 론

점도가 높은 열가소성 수지를 직접 함침시켜 강화형 연속섬유를 제조하는 인발 수지함침 장치를 사용

하여 장섬유 강화 폴리프로필렌 복합재료를 제조한 후, 이것을 기존의 복합재료 제조에 많이 사용되고 있는 이축 압출장치로 제조한 단섬유 강화 폴리프로필렌 복합재료와 비교한 결과 기계적 물성이 우수함을 알 수 있었다. 이는 인발 수지함침 장치를 사용할 경우 강화형 연속섬유 내에 수지의 함침이 용이하여 혼합 과정 중 기지재 내에 섬유의 분산이 향상되고, 스크류와 배럴 사이의 강한 전단응력과 섬유 사이의 마찰에 의한 섬유의 절단이 감소하여 기지재 내에 분산된 섬유의 평균 길이가 증가하므로 외부로부터의 하중 전달이 효과적으로 이루어져 보강효과가 향상된 결과로 해석된다. 이러한 인발 수지함침 장치를 이용하여도 섬유의 함량이 일정 이상으로 증가할 경우 섬유들이 기지재의 유동과 변형을 방해하여 섬유 사이에 기지재가 충분히 함침되지 못하거나 PP 수지에 적합하지 않은 유리섬유를 선택하여 사용하였기 때문에 섬유와 기지재간의 응력전달이 효과적으로 이루어지지 않아 물성이 저하됨을 알 수 있었다. 따라서, 추후 연구로서 PP 수지용으로 표면 처리된 유리섬유를 사용하여 PP 수지와 유리섬유간의 표면 접착력을 향상시키고자 한다. 또한, 섬유와의 표면 접착력이 없는 폴리올레핀 (polyolefin) 계열의 PP 수지를 MA로 개질하여 상용화제로 PP-g-MA를 제조한 후, 유리섬유 강화 PP 복합재료 제조에 상용화제로 이용할 경우 유리섬유와 기지재의 표면 접착력 향상으로 복합재료의 물성 중 굴곡 특성과 충격 특성이 크게 증가함을 알 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 한국과학재단 (96-0502-06-01-3)의 부분적인 재정 지원에 의해서 수행된 결과이며, 연구비를 지원해준 동 재단에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. G. Bader and W. H. Bowyer, *Composites*, **4**, 150 (1973).
2. J. M. Crosby and T. R. Drye, *J. Reinf. Plast. Compos.*, **6**, 162 (1987).
3. R. S. Bailey, M. Davies, and D. R. Moore, *Composites*, **20**, 453 (1989).
4. F. Ramsteiner and R. Theyson, *Composites*, **10**, 111 (1979).
5. S. Abrate, *Rubber Chem. Technol.*, **59**, 384 (1985).
6. J. Denault and T. Vu-Khanh, *Polym. Compos.*, **9**, 361 (1988).
7. M. J. Carling and J. G. Williams, *Polym. Compos.*, **11**, 307 (1990).
8. Z. Yu, J. Brisson and A. Ait-kadi, *Polym. Compos.*, **15**, 64 (1994).
9. A. Vaxman and M. Narkis, *Polym. Compos.*, **10**, 78 (1989).
10. C. J. Hooley and J. Maxwell, *Plast. Rubber Proc. and Appl.*, **5**, 19 (1985).
11. A. Sternfield, *Mod. Plast. Inter.*, January, 36 (1987).
12. R. K. Mittal and V. B. Gupta, *J. Mater. Sci.*, **17**, 3179 (1982).
13. C. Chonielewski, K. Jayaraman, and C. A. Petty, *Polym. Compos.*, **14**, 257 (1993).
14. P. A. Templeton, *J. Reinf. Plast. Compos.*, **9**, 210 (1990).
15. M. Vincent and J. F. Agassant, in "Two-Phase Polymer-Systems", L. A. Utracki, ed., Hanser Publishers, New York, 1991.
16. D. McNally, W. T. Freed, J. R. Shaner, and J. W. Sell, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 396 (1978).
17. A. Kelly and W. R. Tyson, *J. Mech. Phys. Solid.*, **13**, 329 (1965).
18. B. S. Yoon, S. H. Lee, and M. H. Suh, *Polym. Compos.*, in press.
19. F. Ide, K. Kamade, and A. Hasegawa, *Kobunshi Kagaku*, **25**, 107 (1968).
20. A. S. Bratawidjaja, I. Gitopadmoyo, Y. Watanabe, and T. Hatakeyama, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 1141 (1989).
21. A. G. Gibson, in "Polypropylene", J. Karger-Kocsis, ed., Chapman & Hall, London, 1995.
22. D. Benderly, A. Siegmman, and M. Narkis, *Polym. Compos.*, **17**, 343 (1996).
23. M. Xanthos, J. Greci, S. H. Patel, A. Patel, C. Jacob, S. Dey, and S. S. Dagli, *Polym. Compos.*, **16**, 204 (1995).
24. B. A. Sjogren and L. A. Berglund, *Polym. Compos.*, **18**, 1 (1997).
25. M. Joshi, S. N. Maiti, A. Misra, and R. K. Mittal, *Polym. Compos.*, **15**, 349 (1994).
26. N. Sova and Z. Peizbaur, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 511 (1989).