Polymer(Korea) Vol. 23, No. 6, pp 892-901 (1999)

화학적 개질과 층간 Weld-Line이 PP/유리 장섬유 복합재료의 물성에 미치는 영향에 대한 연구

이영관† · 김준명 · 윤강배 · 남재도* · 김동욱*
성균관대학교 화학공학과, *고분자공학과
(1999년 6월 12일 접수)

The Effect of Chemical Modification and Interlaminar Weld-Line on Physical Properties of PP/Continuous Glass Fiber Composite Systems

Youngkwan Lee†, Junmyung Kim, Kangbae Yoon, Jaedo Nam,* and Dongwook Kim*
*Department of Chemical Engineering, *Polymer Engineering*
Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea
†e-mail : yklee@yurim.skku.ac.kr
(Received June 12, 1999)

요 약: 본 실험에서는 필름적층법을 이용하여 PP/유리섬유 복합재료를 제조할 때 maleic anhydride modified polypropylene (MPP) 함량의 변화와 성형시 발생하는 층간 weld-line이 복합재료의 기계적 물성에 미치는 영향을 연구하였다. 열가소성 복합재료의 필름적층 공정에 있어서 함침거리와 함침시간을 계산한 결과, weld-line이 존재할 경우가 존재하지 않은 경우보다 함침거리가 짧기 때문에 함침압력은 작고 함침시간은 약 5배정도 빠른 것을 알 수 있다. Three-point bending test와 SEM 사진으로부터 MPP의 함량이 증가함에 따라 복합재료가 우수한 접착력을 나타낸다는 것을 알 수 있었으며, 충격시험에서는 PP만을 사용한 복합재료가 높은 충격 에너지를 흡수하는 것으로 나타났다. 또한 인장강도 시험에서는 PP와 MPP의 함량이 1 : 1로 될 때 가장 우수한 물성을 나타냈으며 weld-line이 존재하는 경우 더욱 우수한 충격강도를 나타내었다.

ABSTRACT: In this study, the effect of the concentration of anhydride modified polypropylene (MPP) and the interlaminar weld-line on mechanical properties of film stacking processed polypropylene/glass fabric composite systems were investigated. A thermally-expandable rubber tool was used to impregnate the matrix by maintaining a relatively uniform pressure. A pseudo-steady state approximation was used to calculate the resin-impregnation time and pressure for the rubber tool process. Comparing the impregnation processes from a single film at the center and from two film at the top and bottom sides, the two-film process produced an interlaminar weld-line at the laminate center, and took one-fourth shorter impregnation time. From three-point bending tests and SEM experiments, the MPP clearly increased the adhesive strength between fiber and matrix. The impact strength of PP matrix only composite was higher than that of MPP laminates, and the interlaminar weld-line at the laminate center seemed to increase the impact strength. The optimum content of MPP was observed to be ~50% in tensile tests.

Keywords: polypropylene, modified polypropylene, glass mat, film stacking, weld-line.

서 론

고분자 복합재료의 물성은 매트릭스와 강화섬유의 종류 및 형태에 따른 화학적, 물리적 특성에 의하여 결정이 되지만, 이 외에도 섬유와 매트릭스, lamina 사이의 층간, 그리고 lamina 내부의 층내 계면에서의 상호 인력에 의하여 막대한 영향을 받게 된다. 계면에서의 접착력 증진을 위해서는 매트릭스 수지가 강화섬유에 적심이 잘 되어야 하며, 더 나아가 두 성분이 화학적으로 결합되면 외부 충격으로부터 계면에서의 파괴를 방지할 수 있기 때문에 보다 우수한 물성을 예측할 수 있다. 일반적으로 섬유강화 복합재료의 기계적 물성은 섬유와 매트릭스의 상호인력에 많이 의존한다. 탄소섬유/에폭시 복합재료의 실험에서 전단 및 압축강도 물성들과 파괴강도와 피로강도 물성들도 매트릭스와 강화섬유의 접착력에 따라 상당히 영향을 받는다는 것이 보고되고 있다.[1] 매트릭스와 강화섬유간의 접착력을 증진시키기 위해서는 두 성분간의 화학적 친화성을 유도하는 것이 필수적이다. 화학적 친화성의 증진은 강화섬유나 매트릭스 수지를 개질함으로써 가능하다.[2-5]

매트릭스 수지를 선택하는데 있어서 열경화성 수지는 열가소성 수지에 비해 점도가 낮아 장섬유 또는 매트 형태의 강화섬유를 사용하는 복합재료 제조과정에서 빠르게 함침될 수 있고, 낮은 압력을 이용해서도 쉽게 복합재료를 제조할 수 있다는 장점을 가지고 있어 광범위하게 사용되어 왔다. 그러나 최근에는 열가소성 수지를 사용한 복합재료의 연구가 꾸준히 진행되고 있는데, 열가소성 수지를 매트릭스로 사용한 복합재료는 일반적으로 열경화성 수지 복합재료에 비하여 충격강도와 연성이 우수하고 화학물질 및 환경에 대한 내구성이 좋으며 공정의 자동화 등이 가능하여 경제적인 측면에서 장점을 가지고 있는 복합재료이기 때문이다. 또한 열가소성 수지 복합재료는 비가역적인 경화반응이 수반되는 열경화성 수지와는 달리 고온에서 용융가공되어 회수에 의한 재사용이 가능하므로 환경오염 문제를 완화시킬 수 있다는 장점도 가지고 있다. 열가소성 복합재료의 연구는 최근까지 우주항공분야에 초점을 맞추어 poly(ether ether ketone), poly(ether sulfone), poly(ether imide)와 같은 가격이 비싼 고기능성 수지에 대한 연구가 진행되어 왔다. 동시에 범용 복합재료에 있어서는 가격에 대한 경쟁력이 우수한 강화섬유로 유리섬유를 사용하고 매트릭스로는 polypropylene (PP), polyamide, poly(ethylene terephthalate)와 같은 범용 플라스틱을 사용하고 있으며 이미 건축, 선박, 자동차 공업분야에서 좋은 평가를 받고 있다.[1,2] 특히 PP와 유리섬유를 결합한 복합재료는 저렴한 가격에도 불구하고 범용수지로서 기계적 물성이 engineering thermoplastic과 비슷하다는 장점을 가지고 있다. PP를 이용하여 복합재료를 제조할 때는, 비극성으로 인한 약한 접착력을 보완하기 위해 PP의 구조에 반응성이 있는 관능기를 보유하고 있는 maleic anhydride로 변성된 modified polypropylene (MPP)를 주로 이용하는데, MPP는 극성의 관능기가 도입된 새로운 특성을 갖고 있는 신재료로서 고분자 블렌드의 상용화제 등의 다양한 응용이 가능하다.[2-5]

열가소성 복합재료의 성형공정은 크게 두 단계로 나누어 볼 수 있다. 먼저 성형에 앞서 프리프레그 형태의 중간 시트를 만드는 단계와 이 시트를 이용하여 최종 형태의 제품을 성형하는 단계이다. 일반적으로 시트를 만드는 방법에는 용제함침법 (solvent impregnation), 유동층함침법 (fluidized bed impregnation), co-mingling/co-weaving법, 용융함침법 (melt impregnation), 슬러리법 (slurry deposition), 그리고 필름적층법 (film stacking) 등이 알려져 있다.[6-11] 이들중 필름적층법은 고가의 장비가 필요하지 않으면서 매우 우수한 제품을 균일하게 생산할 수 있다는 장점 때문에 주목받고 있다. 특히 필름적층법을 이용한 복합재료의 제조공정은 섬유의 함량을 조절하기가 용이하며 높은 섬유 함량을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 PP, MPP 필름을 동시에 사용하여 interleafing 구조를 갖는 복합재료의 제조가 가능하다.

고분자 성형시, 두 개 또는 그 이상의 고분자 용융체의 흐름이 서로 만나는 경우 bulk와 다른 모폴로지의 성질을 갖는 영역이 생성된다. 이러한 영역을 "weld-line" 또는 "knit-line"이라 부른다. 이러한 현상은 거의 모든 상업적인 고분자의 가공공정에서 나타나며, 특히 사출공정에서 몰드에 주입된 고분자 용융체의 흐름이 몰드 내부에 존재하는 장애물에 의하여 갈라지고, 용융체의 흐름이 다시 만나게 되는 경우 weld-line이 형성된다. 사출성형시 형성되는

weld-line의 존재는 성형된 대부분의 고분자 제품의 강도를 크게 떨어뜨리는데 이에 관한 문제는 많은 연구자들에 의하여 연구되어왔다.[12-14]

본 연구에서는 필름적층법으로 범용고분자인 PP와 MPP수지를 이용하여 유리섬유와의 복합재료를 제조하였으며, MPP의 함량의 변화와 복합재료를 제조시 형성되는 interlaminar weld-line의 유·무가 기계적 물성에 미치는 영향을 관찰하였다.

실 험

재 료. 본 실험에서는 유리섬유 매트와 PP와 MPP를 이용하여 복합재료를 제조하였다. PP (PP-164 ; MFI=3.5 g/10 min ; M_n=37000, M_w=570000)는 (주)대림으로부터 구입하였고, MPP (MFI=23)는 두원 석유화학에서 구입한 것으로 0.8 wt%의 maleic anhydride를 함유하고 있다. 유리섬유 매트는 (주)강남정공에서 구입한 것으로 0.02067 g/cm^{2}의 중량과 경사-44/inch, 위사-33/inch의 구조를 갖고 있다.

복합재료 제조. 복합재료 라미네이트는 Fig. 1과 같은 적층구조로 제조하였다. 이렇게 제조되는 복합재료의 크기는 약 100×100×2 mm이며, 먼저 HAAKE mixer에서 MPP의 함량을 변화시켜 가며 PP와 블렌딩하여 각각의 필름을 제조하고, 200 ℃로 예열된 프레스를 이용하여 매트릭스를 유리섬유에 함침시켰다. 먼저 200 ℃인 프레스에 금형을 넣고 10분간 예열시킨 후, 5 ton의 압력 하에서 복합재료를 제조하였다. 모든 복합재료 제조시에는 금형과 복합재료 사이에 Kapton®을 release film으로 사용하였으며 압력의 고른 분산을 위하여 Kapton® 필름과 금형 사이에 고무시트(Aircast 3700)를 이용하여 열팽창 치공구법으로 제조하였다.[15]

굴곡강도 시험. 굴곡강도는 Instron 4400R을 사용하여 three-point bending test 방법으로 측정하였다. 사용된 시편의 크기는 약 70×15 mm이며 crosshead의 속도는 2.5 mm/min의 조건으로 상온에서 실험하였다. 굴곡탄성율은 σ-ε 곡선의 초기 기울기 값으로부터 계산되었다. 굴곡강도, 탄성율, 신율들은 ASTM D790M-92에 따라 결정되었다. 필름은 각 재료를 3회씩 측정하여 평균값을 취한 것이며 복합재료는 같은 재료에서도 유리섬유의 함량이 다르기 때문에 4회 측정하여 평균값을 구하였다.

충격강도 시험. 충격강도는 낙추 충격시험 방법을 이용하였으며 RADMANA사의 ITR-2000 Instrumented Impact Tester를 이용하여 상온에서 실험하였다. 이 장치는 빠른 속도로 충격을 가해주기 위해 공기 피스톤을 사용하며 충격강도-변위 그래프로부터 충격강도를 나타내는 peak force와 impact modulus에 대한 값을 얻을 수 있다. 또한 충격후의 시편의 모양으로부터 균열의 유·무와 전파되는 정도, 파괴패턴 등을 알 수 있다.

인장강도 시험. 인장강도는 Instron 4400R을 사용하여 측정하였다. Crosshead의 속도는 1 mm/min의 조건으로 상온에서 실험하였으며 시편은 다음과 같은 방법으로 제조하였다.[16] 먼저 tab과 tab이 부착될 시편의 표면을 사포(grade 150)를 이용하여 표면의 매트릭스를 제거한 후 ALTECO (Japan)사의 epoxy glue를 사용하여 탭을 고정시켰다. 시편의 끝부분에 탭을 붙여 측정하는데 이것은 그립 부분에서 응력이 집중되는 것을 감소시켜 gauge section에서 파단이 일어날 수 있게 해주는 역할을 한다. 유리섬유의 함량이 다르기 때문에 각 시편마다 3회 측정하여 평균값을 나타내었다.

SEM 분석. 인장강도 시험에서 파괴된 시편을 이용하여 매트릭스와 계면에서의 접착력을 관찰하기 위해 SEM 분석을 시행하였다. SEM은 HITACHI사의 S2400을 이용하였다.

결과 및 고찰

복합재료 제조. MPP의 함량의 변화에 따른 복합재료를 제조하기 위하여 Fig. 1과 같이 2가지의 형태로 제조하였다. (a)에서는 복합재료 제조시 고분자 수지가 용융되어 중앙의 유리섬유층사이에서 weld-line을 형성하게 되며 (b)에서는 수지가 중앙으로부터 각각 외부로 흐르게 되어 weld-line이 형성되지 않는다.

시간에 따른 압력과 함침거리. 점도가 높은 열가소성 수지가 섬유층에 함침되는 현상은 시간에 따른 압력과 함침거리를 다음과 같은 수식을 이용하여 해석하였다. 직조된 유리섬유의 두께 방향(z)의 1차원적인 수지의 흐름을 기공성 매질에서의 유체의 흐름이

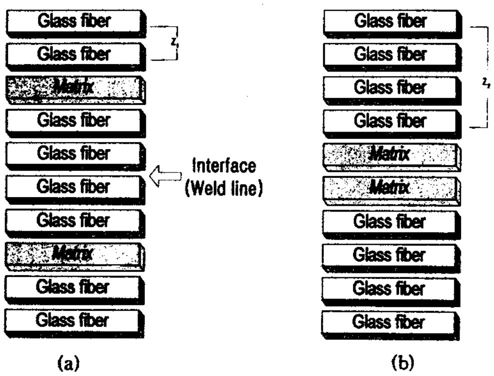


Figure 1. Scheme for PP/glass mat composite preparation ; (a) weld-line and (b) no weld-line.

라고 가정하면 Darcy's law는 다음과 같이 표현된다.[17]

$$V = -\frac{S_{zz}}{\mu}\frac{dp}{dz} \tag{1}$$

여기서 V는 기공이 있는 매질(강화재, 섬유층)로 유체가 흐르는 속도(m/s)이고, μ는 유체(매트릭스 수지)의 점도(Pa·s), z는 흐름 방향, 즉 두께 방향으로의 유체의 함침거리 또는 투과거리(infusion depth, penetration depth)를, p는 압력(MPa)을 나타낸다. 즉 dp/dz는 수직 방향으로 위치에 따른 압력 구배를 나타낸다. S_{zz}는 본 연구에서 유리섬유 매트의 특성을 나타내는 물질 상수로서 투과 계수를 의미한다. 투과 계수는 기공이 있는 매질의 다공성과 기공의 형상에 의존하는 값으로서, 유리섬유에 있어서는 섬유의 직경, 또는 섬유의 배치 구조(network geometry)에 따라 다른 값을 갖는다. 섬유층의 투과 계수는 섬유 분율에 의존하는 공정 변수로 보는 것이 타당하며 이에 대한 관계는 모세관 모델(capillary model)에 바탕을 둔 Carman-Kozeny식이 가장 많이 사용된다.[17-26] 이와는 달리 식 (1)을 일정한 유입 압력을 유지하는 공정 조건하에서, 수지의 섬유층으로의 침투거리(z)를 시간(t)에 대한 함수로 나타내면 다음과 같이 표현된다.[27]

$$Z = \sqrt{\frac{2 \cdot S_{zz}}{\mu} \cdot P \cdot t} \tag{2}$$

즉 함침거리는 $\sqrt{t}$에 비례한다는 점을 알 수 있으며, 동시에 같은 함침거리에 도달하기 위하여 걸리는 시간은 압력 P에 반비례한다는 점도 알 수 있다. 특히 $Z \propto \sqrt{t}$에서 알 수 있듯이 Z는 함침초기에는 급격히 증가하지만 시간이 흐를수록 증가율이 둔화되고 결국에는 매우 완만한 증가를 보인다는 것을 알 수 있다. 이는 실제 공정상 매우 중요한 사실로서 일정한 압력을 사용한 공정에서는 적정 시간이 경과한 후에 공정을 계속하는 것이 비효율적일 수 있다는 것을 의미한다. 위 식은 공정 도중 압력이 완만하게 변화하는 공정에 적용할 수도 있는데 이때에는 의사 정상상태(pseudo-steady state) 가정이 사용된 것이다. 즉 함침이 발생하는 시간과 함침거리의 변화가 압력의 변화에 비하여 급격하기 때문에 (함침이 진행되는 동안의) 압력을 상수로 간주하고 식 (3)을 이용하여 침투거리를 예측하는 것이 가능하다. 본 연구에서는 일반적인 프레스공법에서와 같이 수지와 섬유를 일정한 초기 압력(P_i)까지 압축한 후 일정한 시간 동안 압력을 유지하는 공정 조건을 사용하는데, 이 공정 조건에서 고무 열팽창 치공구가 사용되는 경우에 대하여 해석하였다. 필름 함침공정에서는 수지가 섬유층의 기공으로 함침되면 몰드 안의 수지의 양이 감소하는 결과가 발생하는데, 이때 압축되어 있던 고무 치공구가 팽창하면서 부피의 감소를 상쇄시키게 되는 것이다. 따라서 외부에서 압력을 보정해 주지 않더라도 고무 치공구를 사용하면 이를 사용하지 않을 때보다 높은 압력을 오래 지속시킬 수 있다는 장점이 있는 것이다. 즉 몰드에 가해진 초기압력을 P_i, 고무 치공구의 초기부피가 $V_{R,i}$일 때, 고무 치공구의 부피 변화량을 ΔV_R이라 하면 bulk modulus (K_R)의 정의에 의하여 다음의 관계를 얻을 수 있다.

$$P = P_i - K_R\left[\frac{\Delta V_R}{V_{R,i}}\right]_T \tag{3}$$

필름 치공구를 이용한 공정에서는 수지가 함침됨에 따라 고무 치공구가 팽창하기 때문에 ΔV_R이 양의 값을 가지며 따라서 압력은 서서히 감소한다는 것을 알 수 있다.

필름 함침공정에서는 수지의 함침에 따라 섬유층 사이에 있는 수지의 부피가 감소하게 된다. 즉, 함침

거리 Z 만큼의 수지가 함침된 경우 수지의 감소 부피는 다음과 같다.

$$\Delta V_R = Z \cdot A(1-\phi_f) \qquad (4)$$

여기서 A는 성형되는 복합재료의 단면적을 나타내며, ϕ_f는 섬유 부피분율이다. 따라서 위 식 (2), (3), (4)를 연립하여 풀면 시간에 따른 압력과 함침거리를 구할 수 있다.[28] Fig. 1에서 나타난 바와 같이, weld-line이 존재하는 경우와 그렇지 않은 경우의 함침거리는 각각 Z_1과 Z_2로 2배의 차이가 있게 된다.

Fig. 2는 열팽창 치공구를 사용하여 수지 함침을 수행하는 공정에서 시간에 따른 침투거리와 압력의 변화를 모델링을 통하여 나타낸 것이다.[15]

PP 수지가 유리섬유 내부로 쉽게 함침이 되도록 용융점 (~170 ℃)보다 높은 온도 (190 ℃)로 고정시킨 후 압력을 4.9 MPa로 순간적으로 상승시킨 상황에서 weld-line이 있는 경우 (Z_1)와 없는 경우 (Z_2)에 함침거리를 실험을 통해 측정한 결과 0.8과 1.6 mm임을 확인하였으며 이때 시간이 경과함에 따라 수지가 섬유 내부로 함침이 되면서 압력이 떨어지고 동시에 수지의 함침거리가 증가하였다. Fig. 1에서 weld-line이 존재하는 (a)에서와 같은 경우에는 같은 압력하에서 시간이 지남에 따라 weld-line이 없는 (b)의 경우와 비교하여 함침거리가 짧기 때문에 최종적으로 함침이 완료되는데 소요되는 시간은 5배정도 빠르지만 물리적인 약점을 갖는 weld-line을 가지게 된다. (b)공정의 경우는 성형시간이 많이 소요되나 weld-line이 없는 좋은 품질의 성형품을 얻을 수 있는 장점이 있다.

굴곡강도 시험. 굴곡강도 시험에서는 유리섬유의 함량에 따른 복합재료의 함침효율과 접착력을 정량적으로 비교하기 위해 강화효율(ϵ)을 도입하였다. 굴곡강도와 굴곡탄성율에 대하여 각각의 효율인자(ϵ_S, ϵ_E)는 다음의 rule-of-mixtures 식들로부터 정의하였다. 이 때의 효율은 섬유와 매트릭스의 접착효율을 나타내는 값으로서 이 값이 1일 때는 완벽하게 접착이 이루진 상태이며 0일 때는 접착이 전혀 이루어지지 않은 상태로 간주할 수 있다. ϵ_E와 ϵ_S는 0과 1사이의 값을 가지며 이로부터 상대적인 접착도를 구할

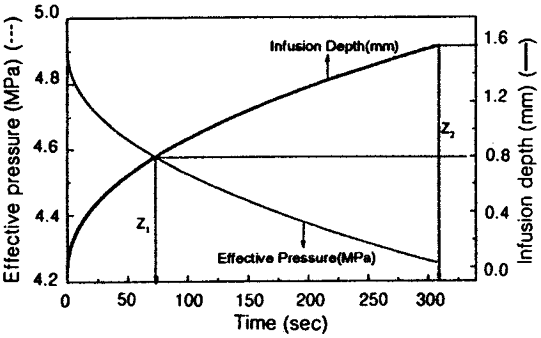


Figure 2. Resin impregenation process by time and pressure.

수 있는 것이다.[29] 여기서 σ와 E는 굴곡강도와 탄성율을 나타내며 아래첨자 c, m, f는 각각 복합재료, 매트릭스, 강화섬유를 나타낸다. 이때 V_m, V_f는 복합재료에서 매트릭스와 강화섬유의 부피분율이다.

$$\sigma_C = \sigma_m V_m + \sigma_f V_f \epsilon_S \qquad (5)$$

$$E_C = E_m V_m + E_f V_f \epsilon_E \qquad (6)$$

결국 ϵ_S와 ϵ_E는 가장 완벽한 접착을 나타내는 경우에 대한 상대값으로서 본 연구에서는 유리섬유 표면에 존재하는 -OH기와 극성기가 도입된 MPP와의 상호인력이 증가하여 두 성분 사이에서 우수한 접착력을 가진다고 보고 매트릭스로 MPP가 전량 사용되었을 경우의 ϵ_S와 ϵ_E의 값을 1로 간주하고 PP의 함량이 변화하는 경우는 이에 대한 상대값으로 구하였다. 매트릭스 필름의 MPP 함량에 따른 복합재료의 flexural stress-strain curves는 Fig. 3에 나타나 있으며, 이것으로부터 계산된 효율인자 값인 ϵ_S와 ϵ_E를 MPP를 1로 하였을 때의 비교값을 Tablse 1에 나타내었다.

매트릭스로 사용된 PP와 MPP의 수지 자체의 굴곡물성은 탄성율이 1.2, 1.5 GPa, 강도가 35.1, 37.8 MPa로 비슷한 경향을 나타내지만 복합재료의 경우에는 큰 차이를 나타내고 있다. MPP의 함량이 증가함에 따라 ϵ_S와 ϵ_E의 값은 점차로 증가하며, 이는 유리섬유 표면에 존재하는 -OH기와 극성기가 도입된 MPP와의 상호인력이 증가하여 두 성분 사이에서 우수한 접착력을 가진다고 볼 수 있고 결과적으로 굴곡

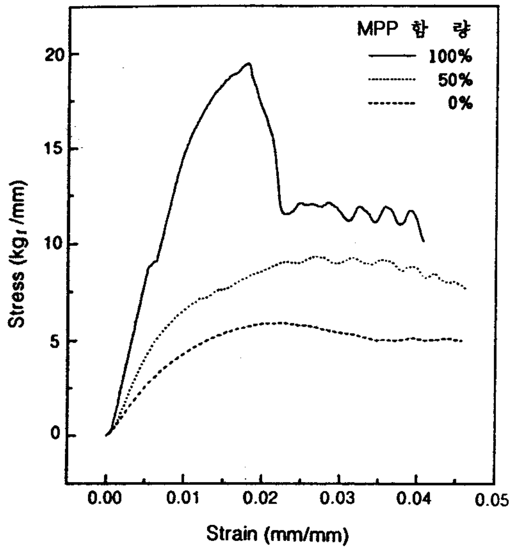


Figure 3. Flexural stress-strain curves for composites.

Table 1. Flexural Properties of Pure Polymer Matrices and Composite

matrix	glass content (vol%)	modulus (GPa)	ε_E	strength (MPa)	ε_S	remark
PP film	-	1.2	-	35.1	-	matrix
MPP film	-	1.5	-	37.8	-	resin
PP	47	4.4	0.29	51.1	0.21	compos-ite
MPP	52	14.8	1	186.0	1	
MPP-PP	48	8.3	0.58	86.1	0.43	

강도의 증가를 나타내게 된다. 굴곡강도의 경우에 있어서 weld-line의 유·무에 따른 강도의 변화는 관찰되지 않았다.

인장강도 시험. 복합재료의 인장시험에서 매트릭스 수지의 MPP의 함량의 변화와 성형시 발생할 수 있는 weld-line의 유·무가 인장강도와 탄성율에 미치는 영향과 물성은 Fig. 4, 5와 Table 2에 각각 나타내었다.

MPP의 함량이 증가될수록 초기에는 인장강도와 탄성율이 증가하는데, 이러한 현상은 앞의 굴곡강도 시험에서의 결과에서와 마찬가지로 매트릭스와 강화섬유간에 우수한 접착력을 나타내어 두 성분사이에 존재할 수 있는 미소공간을 감소시켜 주기 때문으로 생각할 수 있다. 그러나 MPP의 함량이 50%를 넘

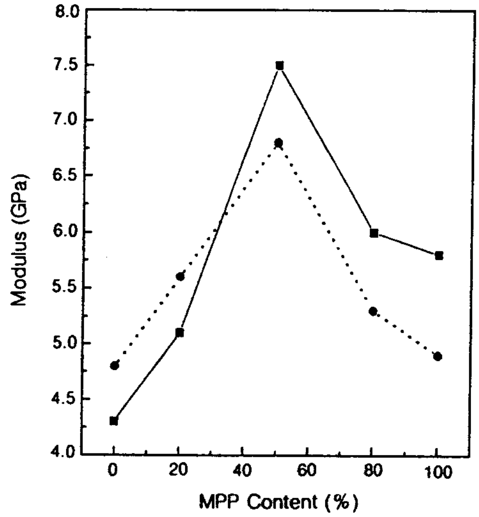


Figure 4. Tensile strength depending on MPP content: (●: weld-line ■: no weld-line).

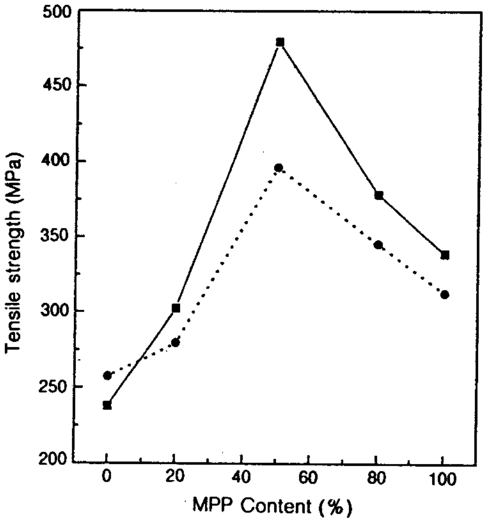


Figure 5. Tensile strength depending on MPP content: (●: weld-line ■: no weld-line).

게 되면 강도는 다시 감소하는 경향을 나타낸다. 매트릭스의 자체만의 인장강도를 비교하여 보면 MPP가 더 강한 것을 알 수 있다. 따라서 이러한 현상은 유리섬유 직물의 굴곡현상 때문에 나타난 것으로 추측할 수 있다. 유리섬유 직물은 날실과 씨실이 서로 90° 방향으로 배향되어 있어 굴곡현상을 갖고 있다. 이때 복합재료 시편에 인장응력이 가해질 경우 이러

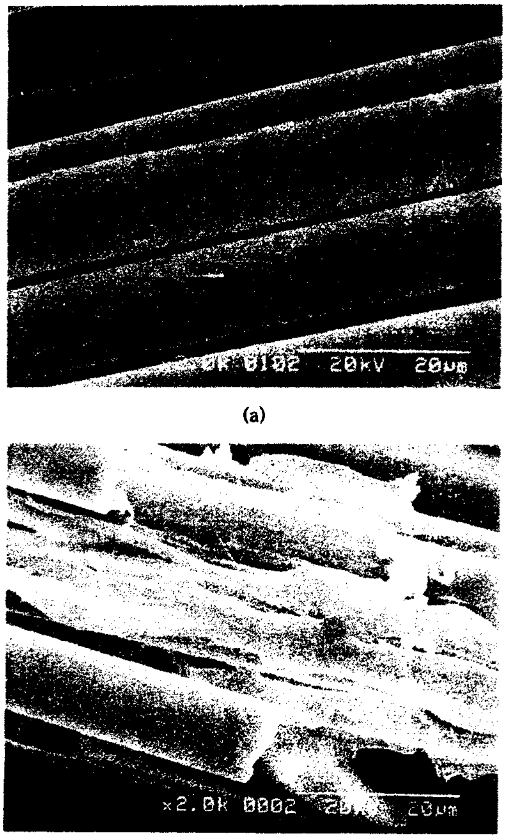
Table 2. Tensile Modulus Depending on MPP Content : (●: Weld-line, ■: Non-weld)

matrix (PP:MPP)	tensile modulus (GPa)		tensile strength (MPa)		remark
	weld-line	non-weld	weld-line	non-weld	
PP	1.9		32.3		matrix
MPP	2.5		38.2		resin
10:0	4.8	4.3	257.3	237.6	composite
8:2	5.6	5.1	279.6	302.3	
5:5	6.8	7.5	396.5	479.6	
2:8	5.3	6	345.3	378.5	
0:10	4.9	5.8	312.5	338.9	

한 굴곡을 갖고 있는 섬유층이 응력 방향으로 펴지게 되고 이것이 매트릭스에 높은 응력이 일어나게 만든다. 결과적으로 섬유층과 매트릭스 층간의 접착력이 아주 우수할 경우에는 작은 힘에서도 매트릭스에 미소균열이 생기게 되어 낮은 인장강도를 나타내게 된다.[30] 즉, 계면사이의 접착력이 증가하면 주어진 응력이 매트릭스로부터 섬유에 잘 전달되지만, 접착력이 너무 좋을 경우에는 강화섬유에 주어진 응력이 너무 쉽게 매트릭스로 전달되는 단점을 가지고 있다. 그러므로 복합재료에서 효율적인 계면전단강도는 사용되는 목적에 따라 최대화가 아니라 최적화가 필요로 하게 된다. Fig. 6은 인장시험에 의해 파단된 시편의 파단면을 SEM 사진으로 나타낸 것이다.

PP만을 매트릭스로 사용한 복합재료의 파단면은 Fig. 6의 (a)와 같이 계면 파괴가 일어나 유리섬유 주위에 매트릭스가 남아있지 않다. 반면 (b)처럼 MPP의 함량이 증가할수록 복합재료 파단면의 유리섬유 주위에 매트릭스가 증가하는 것을 볼 수 있다. 결과적으로 굴곡강도 시험과 마찬가지로 MPP가 복합재료에서 유리섬유와의 계면접착력을 향상시켜주는 역할을 하고 있다는 점을 확인할 수 있다.

Fig. 4, 5에서 보듯이 weld-line의 유·무에 따른 인장강도와 탄성율의 차이를 살펴보면 weld-line이 존재하지 않는 것이 더 좋은 인장강도를 나타낸다는 것을 알 수 있다. 인장시험후의 시편을 분석하여 보면 weld-line이 존재하는 경우의 시편은 weld-line의 경계면에서 파괴가 관찰되는데 이는 수지가 섬유층 사이로 침투되면서 weld-line이 형성될 때 수지간의 접착력이 약하기 때문이며 이로 인하여 인장강도



(a)

(b)

Figure 6. Scanning electron micrographs of fracture surfaces ; (a) PP/glass fiber and (b) MPP/glass fiber.

의 감소를 관찰할 수 있다.

충격강도 시험. 고분자는 점탄성 물질이기 때문에 충격실험에서 가해지는 에너지의 일부는 흡수하고 나머지는 전달한다. 에너지를 흡수하고 전달하는 상대적인 양은 유리전이온도, 결정화도, 결정크기, 비결정 자유부피와 2차 분자사슬 흡수 메카니즘 등과 같은 여러 가지 요인들에 따라 달라지게 된다. 충격실험에서 측정되는 시편 전체가 에너지를 분산시키는 역할에 참여할 때 다시 말해서, 충격에너지가 시편을 통하여 전체적으로 분산될 때 가장 큰 에너지가 흡수된다. 일반적으로 충격시험에 의한 흡수된 전체 에너지는 PP의 용융흐름지수(MFI)가 작을수록, 즉 분자량이 클수록 높은 값을 나타낸다고 알려져 있다.[6] 본 실험에서는 낙추충격 실험을 통하여 충격강도를

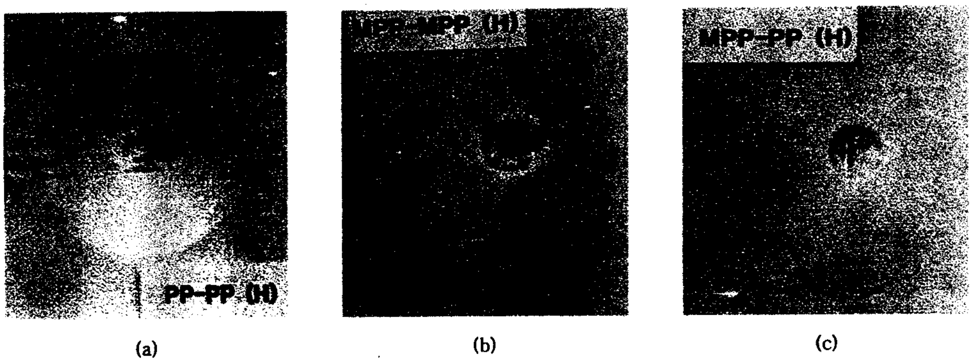


Figure 7. Photographs of composite after impact test MPP content. (a) 0%, (b) 50%, and (c) 100%

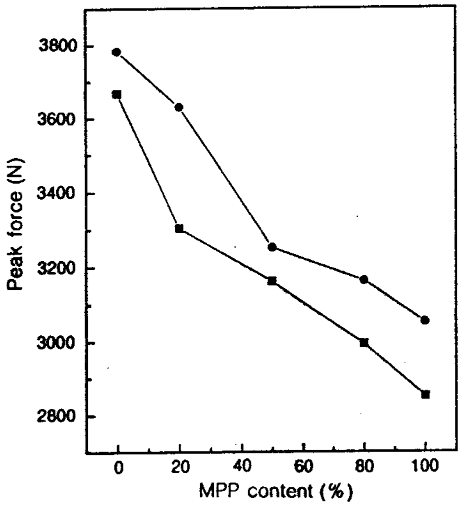


Figure 8. Peak fore depending on MPP content : (●: weld-line, ■: no weld-line).

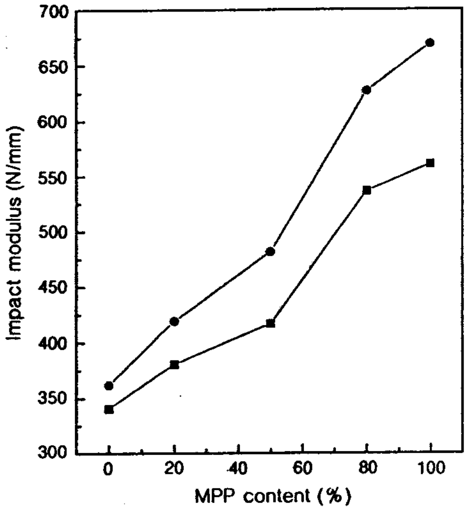


Figure 9. Impact properties depending on MPP content : (●: weld-line, ■: no weld-line).

관찰하였다. 낙추충격 실험에서는 시편이 추에 의해 강한 충격을 받게 되고 충격을 받은 부분은 구멍이 생겨 이 구멍으로부터 방사형으로 크랙이 일어나게 된다. 충격시험 후의 시편의 모양을 Fig. 7에 나타내었다.

PP를 매트릭스로 사용한 복합재료는 충격이 가해진 부분으로부터 에너지가 방사형태로 전달되지만 MPP를 사용할 경우 충격지점으로부터 충격 에너지가 전달되는 현상이 눈에 띄지 않는다. 낙추충격 시험으로부터 충격강도와 충격탄성율을 Fig. 8과 9에 각각 나타내었다. MPP의 함량이 증가할수록 충격강도는 감소하지만 탄성율은 증가하는 것을 알 수 있다.

강화섬유를 포함하지 않은 매트릭스 수지의 peak force는 PP와 MPP의 경우 각각 1032 N과 142 N을 나타내었으며 따라서 PP가 MPP보다 더 강한 충격강도를 나타냄을 알 수 있다. 따라서 MPP의 함량이 증가할수록 계면간의 접착력이 너무 강해 취성 국부파괴가 일어나며 이러한 것이 MPP를 함침시킨 복합재료의 충격에너지를 감소시키는 원인이 될 수 있다.[2] Weld-line의 영향에 따라서도 경향이 다르게 나타나며 Fig. 8, 9에서 보듯이 weld-line이 형성된 복합재료가 보다 큰 peak force와 impact modulus를 나타내어 weld-line이 형성되지 않은 복합재료에 비하여 우수한 충격물성을 가지고 있다. 이는 아마도

외부에서 충격이 도달하게 되면 인장시험후의 결과에서 보듯이 weld-line이 존재하는 경우의 시편은 weld-line의 경계면에서 파괴가 관찰되는데 이는 수지가 섬유층사이로 침투되면서 weld-line이 형성될 때 수지간의 접착력이 약하기 때문이며 이로 인하여 interlaminar 경계면에서 충격에너지를 흡수하는 것으로 판단되며 이에 관한 보다 자세한 연구는 현재 진행중이다.

결 론

본 실험을 통하여 weld-line의 유·무에 따른 함침거리에 대한 함침시간을 알 수 있었다. 2장의 수지필름을 사용하여 대칭적인 수지함침을 유도하는 경우 weld-line이 존재할 경우 weld-line이 존재하지 않은 경우보다 함침거리가 짧기 때문에 함침에 의한 압력은 적게 나타나고 함침시간이 짧아진다는 것을 이론식으로부터 확인하였다. 그리고 MPP의 함량이 증가할수록 복합재료에서 접착력을 향상시킨다는 것을 굴곡강도 시험과 SEM 사진으로부터 알 수 있었다. 그러나 MPP의 함량이 많아질수록 계면에서의 접착력이 너무 커서, 강화섬유의 파단이 쉽게 초래되어 균열이 잘 전파되기 때문에 복합재료의 효율적인 계면 전단강도는 MPP와 PP의 함량이 1 : 1일 때이다. 그리고 weld-line의 영향에 따라 인장강도와 탄성율의 차이도 나타나는데 weld-line이 존재하지 않는 것이 더 좋은 물성을 나타내었다. 낙추충격 시험에서는 MPP의 함량과 복합재료 내부의 weld-line 존재 유·무에 따라 상당히 많은 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다. MPP를 함침한 복합재료가 상당히 낮은 충격에너지를 흡수하였고, 인장강도 시험과는 달리 충격강도는 weld-line이 형성된 것이 가장 우수한 충격 물성을 나타내었다.

감사의 글: 본 연구는 과학재단 특정기초연구비 (96-0502-06-01-3)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. A. Rijsdijk, M. Constant, and A. A. J. M. Peijs, *Composites Sci. Technol.*, **48**, 161 (1993).
2. H. Yasuda, T. S. Hsu, E. S. Brandt, and C. N. Reiley, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 415 (1978).
3. J. K. Rieke, G. M. Hart, and F. L. Saunders, *J. Polym. Sci.*, **C-4**, 589 (1963).
4. K. Hayakawa, K. Kawase, and H. Yamakita, *J. Polym. Sci. A-1*, **10**, 2603 (1974).
5. S. Yamakawa and F. Yamamoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 2541 (1980).
6. C. Filbert, *Proc. SPE Ann. Conf.*, Bookfield, 394 (1968).
7. R. V. Price, US Patent 3,742,106 (1973).
8. A. J. Klein, *Advanced Composites*, **2**(3), 37 (1987).
9. B. P. Van West, R. B. Price, and S. G. Advani, *Polymer Composites*, **12**, 417 (1991).
10. E. M. Silverman, *Polymer Composites*, **8**, 8 (1987).
11. D. F. Hiscock and D. M. Bigg, *Polymer Composites*, **10**, 145 (1989).
12. P. Habbauer, *Plast. Eng.*, Aug., 37 (1973).
13. E. Hagerman. *Plast. Eng.*, Aug., 67 (1973).
14. V. M Nadkrni and S. R Ayldhya, *Polym. Eng. Sci.*, **33** (6), 358 (1993).
15. D. Kim, M. Koo, J. Nam, Y. Lee, M. Seo, and S. Lee, *Proc. KSR*, November 20-21, 158 (1998).
16. L. A. Carlsson and R. B. Pipes, "Experimental Characterization of Advanced Composite Materials", p. 58, Prentice Hall, New Jersey, 1987.
17. H. Darcy, "Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon", p. 306, Dalmont, Paris, 1856.
18. T. G Gutowski and Z. Cai, *Proc. of Manufacturing International*, vol. 4, p. 13, ASME, 1988.
19. T. G Gutowski, Z. Cai, W. E. Soll, and L. Bonhomme, *Proc. Am. Soc. Compos.*, Octber 7-9, 154 (1986).
20. T. G. Gutowski, T. Morigaki, and Z. Cai, *J. Compos. Mater.*, **21** (7), 172 (1987).
21. T. G. Gutowski, *SAMPEQ*, **16**(4), 58 (1985).
22. T. G. Gutowski, Z. Cai, J Kinergy, and S. J Wineman, *SAMPEQ*, **17**(4), 54 (1986).
23. T. G. Gutowski, Z. Cai, J Kinergy, and D. Boucher, *ANTEC*, 1316 (1986).
24. T. G. Gutowski, et al., *J. Comp. Matl.*, **20**(6), 536 (1986)
25. T. G. Gutowski, Z. Cai, S. Bauer, D. Boucher, J. Kingery, and S. J. Wineman, *J. Compos. Mater.*, **21**(7), 650 (1987).
26. W. I. Lee and G. S. Springer, *J. Comp. Matl.*, **33**, 661

(1988).
27. H. H. Lin, S. Ranganathan, and S. G Advani, "Consolidation of Continuous-Fiber System, Flow and Rheology in Polymer Composites Manufacturing", ed. S. G. Advani, Elsevier Science, New York, 1984.
28. D. W. Kim, Master's Thesis, SungKyunKwan University, 1998.
29. D. M. Bigg and E. J. Bradbury, *Polym. Eng. Sci.*, **32** (4), 287 (1992).
30. P. K. Mallick, "Fiber-Reinforced Composites", 2nd ed., p. 216, Marcel Dekker, New York, 1993.