

유리섬유를 미리 함침시켜 제조한 GF/PA/PP 삼성분 복합재료에 관한 연구

윤병선 · 우동진 · 서문호 · 이석현[†]

아주대학교 화학·생물공학부, 분자과학기술학과

(2000년 4월 26일 접수)

A Study on the Ternary GF/PA/PP Composites Manufactured by Using Pre-impregnated Glass Fiber

Byung Seon Yoon, Dong Jin Woo, Moon Ho Suh, and Suck Hyun Lee[†]

School of Chemical Engineering and Biotechnology,

Department of Molecular Science and Engineering, Ajou University, Suwon 442-749, Korea

[†]*e-mail : hyja@madang.ajou.ac.kr*

(Received April 26, 2000)

요약: 인발수지 함침장치를 사용하여 장섬유 강화 GF/PA 연속섬유를 제조한 후, 이에 PP 수지를 추가하는 새로운 방법으로 GF/PA/PP 삼성분 복합재료를 제조하였다. 이들 복합재료의 기계적 특성을 비교한 결과, 제조 공정에 따라 물성이 다르게 나타났다. 예측한 대로 단일 사출 공정으로 제조한 GF/PA/PP(I) 복합재료 시편이 압출 후 사출 공정을 거친 GF/PA/PP(EI) 복합재료 시편보다 장섬유 함량이 높아 우수한 물성을 보여 주었다. 각 상 간의 계면 결합력을 개선시키기 위하여 상용화제로 PP-MAH를 첨가한 복합재료 제조 연구를 수행한 결과, 상용화제가 첨가되지 않은 복합재료보다 상용화제가 도입된 복합재료가 각 상 간의 계면 결합력이 향상되어 점도 및 기계적 특성이 크게 증가함을 볼 수 있었다. 특히, 이들 복합재료의 모폴로지를 관찰한 결과 상용화제가 첨가되지 않은 GF/PA/PP 복합재료의 경우는 가공 방법에 관계없이 유리섬유 주변에 PA 수지가 남아 있는 형태학적 구조를 나타내었으나, 상용화제로 PP-MAH가 도입된 경우는 PA 수지와 PP 수지 및 기지재와 유리섬유 사이에 계면 결합력이 증가됨으로 인해 유리섬유 계면에 인접한 수지가 PA 수지외에 PP 수지도 남아 있는 복잡한 구조를 보여 주었다.

ABSTRACT: The continuous fiber reinforced composites of GF/PA were fabricated using a pultrusion resin impregnation apparatus and cut into pellets of 6 mm length. GF/PA pellets were then melt-mixed with PP resin to prepare new types of ternary composites, GF/PA/PP. Mechanical and rheological properties of such composites revealed to be better than conventional ternary composites due to the longer average glass fibers. Measurements also showed that the mechanical properties of the composites prepared by direct injection molding were higher than those of the composites prepared by injection molding followed by extrusion. To improve adhesions of fiber surfaces and polymer matrix, PP-MAH (maleic anhydride) has been introduced in the GF/PA/PP composites as a compatibilizer. It was found that PP-MAH did indeed improve surface adhesion between fibers and polymer matrix and that, as a result, various mechanical properties were markedly enhanced. Visualization of the phase structure in the samples was done by means of SEM. The surfaces of glass fibers in GF/PA/PP composites revealed that the fibers remained to be encapsulated by PA resin. However, pre-encapsulation did not persist in GF/PA/PP/PP-MAH composites due to the improvement of surface adhesion between fibers and polymer matrix, although resin sticking to the fiber was observed.

Keywords: thermoplastic composites, fiber pre-encapsulation, injection molding, compatibilizer.

서 론

블렌드나 복합재료와 같은 비혼화성 물질의 형태학적 특성은 각 성분의 조성, 가공장치와 가공조건 및 상용화제의 유무에 따라 크게 의존하고 기계적 특성에 많은 영향을 미쳐 최근에는 이에 관한 연구가 폭넓게 진행되고 있다.¹⁻⁶

최근에는 삼성분 비혼화성 블렌드 및 유리섬유, 탄소섬유와 무기물과 같은 강화재와 혼합된 삼성분 비혼화성 복합재료의 형태학적 특성과 기계적 성질에 관한 많은 연구들이 진행되고 있다. 삼성분 복합재료에 관한 연구로서 Harmia와 Friedrich는 PA66/PP/GF 계에서 혼합물의 조성과 유리섬유의 표면처리가 파괴인성에 미치는 영향에 관하여 조사하였다.^{7,8} Pecorihi와 Hertzberg는 PA66/GF 복합재료에 EPDM을 부가하여 파괴인성과 인장강도를 관찰한 결과 EPDM의 첨가에 의하여 소성변형, 점탄성 이탈(viscoelastic debonding) 및 미세 기공 응집(micro-void coalescence)의 현상으로 인해 파괴인성은 증가하나 인장강도는 감소한다고 보고하였다.⁹ 특히, Benderly 등은 강화재가 포함된 삼성분 비혼화성 복합재료계의 형태학적 특성을 조사하여 기지재 안에 각각의 성분들이 독립적으로 분산되어 존재하거나 특정 성분의 분산상에 의해서 강화재를 둘러싸는 캡슐화(encapsulation) 형태의 구조를 가질 수 있음을 보고하였다.¹¹ 삼성분 복합재료에서 분산상에 의한 강화재의 캡슐화 구조는 인장특성, 충격강도, 취성(brittleness) 및 강인성(toughness)과 같은 기계적 성질을 부분적으로 조절하여 원하는 강도만을 향상시킬 수 있어 이에 관한 관심이 고조되고 있다. 이러한 형태학적 구조는 탈크로 보강된 PP/PC 복합재료,¹² 탄산칼슘(calcium carbonate)이나 유리섬유로 보강된 폴리올레핀/탄성체 등의 계에서 관찰할 수 있었다.¹²⁻¹⁷ 그러나, 탄성체에 의한 보강재의 캡슐화는 아크릴산이나 무수말레산에 의해 개질된 PP 수지를 포함한 복합재료에서는 관찰되지 않았다.^{13,17-19} 기지재의 개질은 각 성분들의 극성 및 친화력을 변화시킴으로 인해 계면 장력의 감소를 유도하여 분산상에 의한 강화재의 캡슐화를 방해하는 것으로 보고되어 있다.^{13,17-19}

따라서, 다성분계 복합재료에서 각 상들의 최종적

인 형태학적 특성은 가공 공정 중의 열역학적 힘과 전단 응력에 의한 동력학적 안정성에 의해서 결정되는데, 독립적으로 분산된 구조는 강화재 입자의 크기와 가역적 접촉일에 의존하고 특정 성분에 의한 캡슐화 구조는 각 성분들의 조성, 강화재의 표면처리 및 상용화제의 유무에 따라 가공 중에 발생하는 점도와 전단율에 영향을 받는다.

본 연구에서는 비상용성계인 열가소성 복합재료를 통해 향상된 물성을 가지는 새로운 소재를 창출하기 위하여 강화섬유를 표면 처리하여 수지와의 계면 접착력을 강화시키는 대신에 먼저, 유리섬유(GF)와 상용성이 있는 나일론 6(PA) 수지를 함침 및 코팅시킨 후에 PA 수지보다 점도가 높은 폴리프로필렌(PP) 수지를 부가하여 GF/PA/PP로 구성된 삼성분계 복합재료를 제조하였다. 또한, 각 상간의 상용성과 계면 결합력을 증진시켜 복합재료내의 구조적 안정성을 유도하고 취성을 가진 유리섬유가 수지에 밀착되어 가공 중에 파괴되지 않도록 하기 위하여 무수말레산으로 개질된 PP 수지(PP-MAH)를 상용화제로 도입하는 연구도 수행하였다. 각각의 공정에 따라 제조된 GF/PA/PP 복합재료의 유변학적 특성, 형태학적 특성, 섬유의 길이 및 기계적 특성 등의 제반 특성도 조사하였다.

실 험

재료 선정. 본 연구에서는 열가소성 복합재료 연구에 많이 사용되는 PA 수지와 PP 수지를 기지재로 사용하였고, 강화형 연속섬유로는 로빙 형태의 E-유리섬유(GF)를 선택하여 GF/PA/PP 복합재료를 제조하였다. 또한, 각 성분들의 상용성을 증진시켜 계면 결합력을 높이고 구조적 안정성을 얻기 위하여 Exxon사의 PP-MAH(maleic anhydride)를 상용화제로 이용하였다. 사용된 재료의 제조사와 상품명은 Table 1에 소개하였다.

시편 제조. PA 수지 및 PP 수지는 수분을 제거하기 위하여 80 °C의 진공 오븐에서 24시간 이상 건조시킨 후에 사용하였다.

PA 수지 및 PP 수지의 블렌드는 비상용성계를 형성하는 것으로 알려져 있으며, 용융 혼합에 의한 PA/PP 블렌드를 제조할 경우, 각각의 수지 함량비

Table 1. List of Raw Materials

material	commercial description	suppliers	comments
Nylon 6	toplomid 1011R	Hyosung T&C	resin
PP	topilene J700	Hyosung T&C	resin
PP-MAH	exxelor VA 1803	Exxon Chemical	compatibilizer
Glass Fiber	R099 2200 P122	Hankuk Vetrotex Ltd.	roving diameter (24 μ m)

가 50/50인 경우에 가장 약한 계면 결합력을 형성하여 기계적 특성이 좋지 않은 것으로 보고되어 있다.^{2,20} 따라서, 본 연구에서는 비상용성인 PA 수지와 PP 수지를 선택한 다음 유리섬유와 친화력이 좋은 PA 수지를 유리섬유 내에 함침시킨 후, 이에 PP 수지를 첨가하여 GF/PA/PP 삼성분 복합재료를 제조하였다. 이때, 부가 순서에 따른 복합 효과를 극대화하기 위하여 PA 수지와 PP 수지의 함량비를 50/50으로 한 후, 유리섬유의 함량 변화와 가공 방법에 따른 형태학적 특성 및 기계적 특성을 관찰하였다.

PA/PP 블렌드 제조는 두 수지를 건조 혼합한 후, 이축 압출기 (Haake Co.)로 용융 혼련하였다. 이들을 round 다이를 통해 압출한 후, 얼음 물에 급냉시킨 다음 펠렛 (pellet)으로 제조하였다.

GF/PA/PP 복합재료는 앞서 보고한²¹ 인발수지 함침장치를 이용하여 GF/PA 강화용 연속섬유를 제조한 다음 6 mm의 길이로 절단한 후에 PP 수지를 부가하여 사출기 (DAE MYUNG, DAE 50III)를 이용하여 시편을 제조하였다. 또한, 각 상들간의 계면 결합력을 향상시키기 위하여 복합재료내에 PP 수지 대신에 7 wt%의 PP-MAH를 상용화제로 첨가한 복합재료도 제조하였다.

각각의 성형조건과 제조한 복합재료들의 명칭은 요약하여 Table 2와 Table 3에 나타내었고, 제조 공정은 Figure 1에 기술하였다. 이때, GF/PA는 유리섬유를 PA 수지로 먼저 함침시킨 것을 나타내고, +PP와 +PP-MAH는 GF/PA 마스터 배치에 PP 수지 및 상용화제인 PP-MAH를 부가한 것을 의미한다. 또한, E와 I는 이축 압출과 사출성형 공정을 의미하고 EI는 이축 압출 후 사출성형 공정을 수행

Table 2. Processing Conditions

position	single screw (continuous fiber)	twin screw (compounding)	injection molding
	PA	PA/PP or GF/PA/PP(EI)	specimens
temperature ($^{\circ}$ C)	zone 1	170	220
	zone 2	220	235
	zone 3	240	245
	throat	230	
	die/nozzle	230	245
screw speed (rpm)	26, 15, 12	30	150
take up speed (m/min)	5		

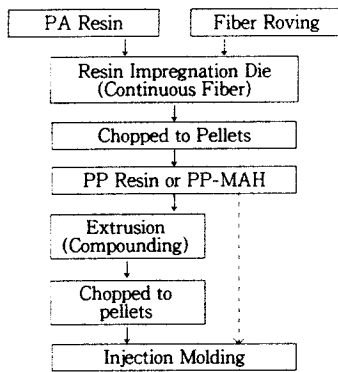
Table 3. Compositions of GF/PA/PP Composites

designation	composition (wt%)			
	GF	PA6	PP	PP-MAH
PA		100		
PP			100	
PA/PP		50	50	
PA/PP/PP-MAH		50	43	7
GF/PA+PP(EI)	11	44.5	44.5	
and	20	40	40	
GF/PA+PP(I)	26	37	37	
GF/PA-PP+PP-MAH(EI)	11	44.5	37.5	7
and	20	40	33	7
GF/PA-PP+PP-MAH(I)	26	37	30	7

E: Twin-screw extruder; I: Injection molding.

한 것을 나타낸다.

섬유길이 측정. 제조한 GF/PA/PP 복합재료의 시편내 섬유길이를 측정하기 위하여 500 $^{\circ}$ C의 전기로에서 복합재료 시편을 8시간 정도 태워 PA 수지와 PP 수지를 제거하였다. 수지가 제거된 유리섬유는 소량의 검정색 잉크가 첨가된 0.5 wt%의 CMC (carboxymethylcellulose) 수용액에 잘 혼합시킨 다음 이를 유리 슬라이드에 고르게 분산한 후, 80 $^{\circ}$ C의 건조기 내에서 수분을 제거하고 사진기 (Polaroid camera micro controller type)가 부착된 현미경 (zoom stereomicroscope, Model KSZ-1A, JOIF Co.)을 사용하여 섬유길이를 측정하였다. 섬유길이는 통계학적 신뢰도를 얻기 위하여 600개 이상을 측정한 다음 아래와 같은 식을 이용하여 수평균 길이 (L_n)와 질량평균 길이 (L_w)를 각각 계산하였다.



— : GF/PA+PP(EI) and GF/PA+PP-MAH(EI)
 - - - : GF/PA+PP(I) and GF/PA+PP-MAH(I)

Figure 1. Specimen preparation procedure of fiber reinforced composites.

$$L_n = \frac{\sum (n_i \times l_i)}{\sum n_i}$$

$$L_w = \frac{\sum (n_i \times l_i^2)}{\sum (n_i \times l_i)}$$

이때, l_i 는 섬유길이를 의미하고 n_i 는 섬유길이 (l_i)의 개수를 나타낸다.

유변학적 특성. PA 수지, PP 수지, GF/PA/PP 복합재료의 유변학적 특성 연구를 위하여 capillary rheometer ($L/D=33$, Instron Co.)를 이용하여, 전단 속도의 변화에 따른 용융 상태에서의 점도를 측정하였다. 유변학적 특성 연구를 위한 GF/PA/PP 복합재료는 인발수지 함침장치에 의해 제조된 GF/PA 강화형 연속섬유에 PP 수지를 부가한 다음 이축 압출기로 가공한 후, 절단기 (pelletizer)를 이용하여 펠렛으로 제조한 후에 유변학적 특성 연구에 이용하였다. 점도 측정은 동일한 실험 조건에서 각각 3회 이상 수행하였으며, Rabinowitsch 보정식을 이용하여 모세관 벽에서의 전단 속도에 대한 영향을 보정하였다.

형태학적 특성. 사출성형을 통해 제조된 GF/PA/PP 복합재료 시편의 충격 특성을 조사한 후, 그 단면을 금으로 코팅하여 주사전자현미경 (SEM, Model XL-30, Philips Co.)으로 형태학적 특성을 관찰하였다.

기계적 특성. 사출성형을 통해 제조한 복합재료의 인장특성 및 굴곡특성은 만능재료시험기 (universal testing machine, Model SF'M-20, United Calibration Co.)를 이용하여 측정하였다. 인장특성 및 굴곡 특성 측정시 cross head speed는 10 mm/min으로 고정하였다.

충격특성 실험에서는 ASTM D256에 따라 Izod 충격 시험기 (universal impact tester, Model 43-02 INC. Amityville, U.S.A.)를 이용하여 2 mm의 홈 (notch)을 준, 고정된 시험편에 해머로 1회 충격을 가한 다음 파괴되었을 때의 충격에너지를 측정하였다.

기계적 특성 측정시 각각의 시험은 5회씩 수행하여 평균을 취하였다.

결과 및 고찰

섬유길이. 열가소성 복합재료내의 섬유길이는 압출이나 사출 등의 성형 가공시 열가소성 수지의 높은 용융점도와 가공 기기의 높은 전단율에 의하여 혼합 과정 중에 섬유가 파괴되어 기계적 물성에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.²²⁻²⁴

각각의 공정에 따라 제조된 GF/PA/PP 삼성분계 복합재료의 섬유길이를 조사하여, 섬유의 수평균 길이와 질량평균 길이를 Table 4에 요약하여 기술하였다.

각각의 공정과 섬유의 함량에 따라 제조된 복합재료내 섬유의 수평균 길이는 0.3~1.3 mm이고, 질량평균 길이는 0.7~1.8 mm의 범위내에 존재하여 섬유의 질량평균 길이가 수평균 길이보다 약 1.5~2.5 배 정도 크게 나타났다. 이는 섬유의 질량평균 길이가 복합재료내에서 수평균 길이보다 길게 유지된 섬유에 의해 많은 영향을 받기 때문으로 생각된다. 또한, 섬유의 수평균 길이와 질량평균 길이는 동일한 공정에서 섬유함량이 증가함에도 불구하고 실험 범위 내에서 유사함을 알 수 있었다. 이 결과는 섬유함량의 변화에 따라 섬유와 섬유 사이 및 섬유와 가공 기기의 배럴 사이에서 발생하는 마찰이나 용융점도의 증가로 인해 복합재료의 섬유길이가 감소한다는 문헌의 보고 내용과는 상반된다.²²⁻²⁴ 이는 본 연구에서 사용된 인발수지 함침장치로 강화용 연속섬유를 제조할 때, 유리섬유 내로 수지의 함침 및 코팅이 잘 이루어

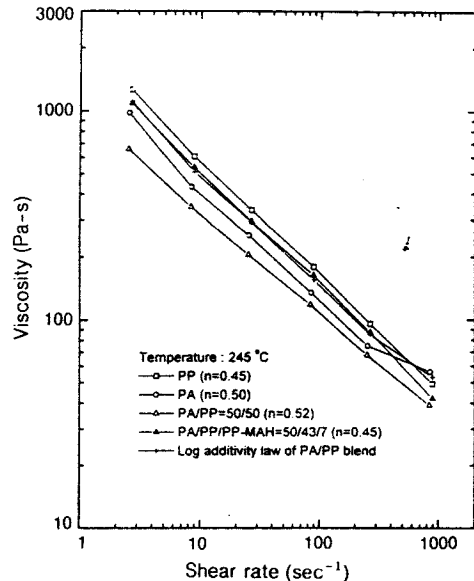
Table 4. Mean Value of Fiber Length in the Composites

designation	glass fiber (wt%)	number average (L_n , mm)	weight average (L_w , mm)
GF/PA+PP(E)	11	0.46	1.05
	20	0.41	0.95
	26	0.43	1.04
GF/PA+PP+PP-MAH(E)	26	0.45	0.76
GF/PA+PP(EI)	11	0.44	0.80
	20	0.35	0.77
	26	0.38	0.73
GF/PA+PP+PP-MAH(EI)	26	0.44	0.75
GF/PA+PP(I)	11	1.21	1.61
	20	1.31	1.83
	26	1.19	1.76
GF/PA+PP+PP-MAH(I)	26	1.32	1.77

저 성형 가공시에 유리섬유를 둘러싸고 있는 수지가 용융되어 유리섬유 표면에서 윤활제로 작용함으로써 섬유와 섬유간의 마찰이나 섬유와 배럴 사이의 마찰을 감소시켰기 때문으로 생각된다.^{21,23}

그러나, 각각의 제조 공정에 따라 제조된 복합재료를 비교할 경우, 사출 공정만으로 제조된 복합재료의 섬유길이가 이축 압출 공정을 거친 후에 만들어진 복합재료보다 상용화제의 유무에 관계없이 약 2.5배 정도 길게 나타났다. 이는 복합재료를 제조할 때, 이축 압출 공정이 사출 공정보다 가공 기기 내의 스크류와 배럴 사이에서 유리섬유를 심하게 손상시켰기 때문으로 생각된다.

유변학적 특성. 가공과정 중 동력학적 요인에 따른 형태학적 특성 변화를 검토하기 위하여 PA 수지, PP 수지 및 PA 수지와 PP 수지의 질량비가 50/50인 PA/PP 블렌드의 점도를 전단율의 변화에 따라 측정하여 그 결과를 Figure 2에 도시하였다. 실험 범위 내에서 가장 높은 전단율을 제외하고는 PA 수지보다 PP 수지의 점도가 높게 나타났고, PA/PP 블렌드는 순수한 PA 수지 및 PP 수지보다 점도가 낮음을 볼 수 있다. 그러나, 상용화제가 부가된 PA/PP/PP-MAH 블렌드는 PA 수지나 PA/PP 블렌드보다 점도가 높게 나타났다. PA/PP 블렌드의 점도를 예측하기 위해서 각각의 전단율에서 로그 가산성 법칙 (log additivity rule)에 적용한 결과 PA/

**Figure 2.** Viscosities of PA, PP, and PA/PP blends as a function of shear rate.

PP 블렌드와는 큰 차이가 있으나, PA/PP/PP-MAH 블렌드와는 잘 일치함을 볼 수 있고, 문헌의 보고 내용과도 부합된다.^{1,2,20,25}

또한, 복합재료내 PA 수지와 PP 수지의 조성비를 동일하게 50/50으로 고정시킨 GF/PA/PP(E) 복합재료의 점도를 유리섬유의 함량과 전단율에 따라 Figure 3과 4에 각각 도시하였다. 상용화제의 유무에 관계없이 복합재료의 점도는 유리섬유의 함량이 증가할수록 커짐을 볼 수 있고, 상용화제가 첨가된 GF/PA+PP+PP-MAH(E) 복합재료의 점도 (Figure 4)가 상용화제가 첨가되지 않은 GF/PA+PP(E) 복합재료의 점도 (Figure 3)보다 더 큼을 알 수 있다. 또한, 유리섬유가 부가된 복합재료는 섬유 함량에 관계없이 PA/PP 블렌드보다 가소성 흐름이 증대되어 흐름 지수 (flow index, n)가 감소하였고, 상용화제가 첨가된 경우는 상용화제가 도입되지 않은 PA/PP 블렌드나 복합재료보다도 가소성 현상이 증가하였다.

이 사실은 복합재료내에 부가된 유리섬유가 PA 수지와 PP 수지의 흐름과 변형을 방해하고 상용화제로 첨가된 PP-MAH의 카르복실기와 유리섬유 사이에 화학 결합이 유도되어 PA 수지와 PP 수지 사이

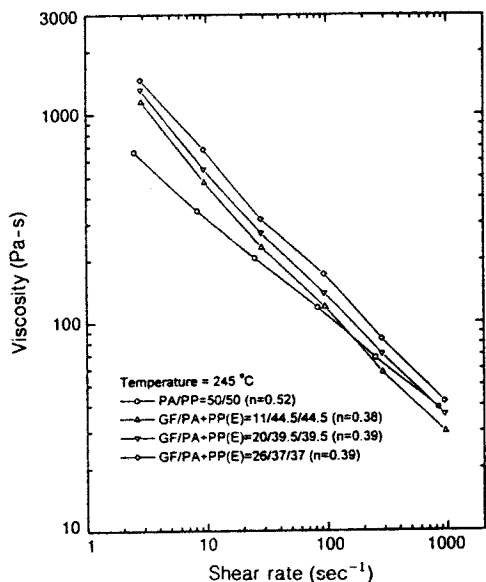


Figure 3. Viscosities of PA/PP blend and GF/PA+PP(E) composites as a function of shear rate.

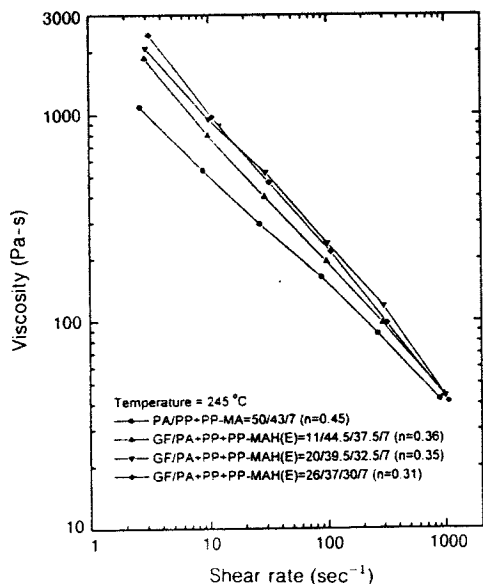


Figure 4. Viscosities of PA/PP/PP-MAH blend and GF/PA+PP+PP-MAH(E) composites as a function of shear rate.

에 계면 결합력이 향상되었기 때문에 가소성 흐름이 증대되어 점도가 증가된 것으로 판단되며,²⁶ PA/PP

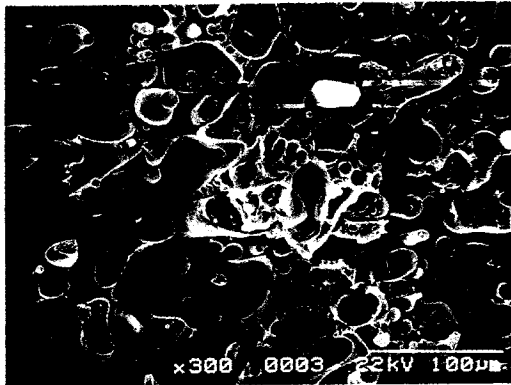
블렌드에 대한 결과와도 잘 일치한다. 그러나, 상용 화제가 첨가되지 않은 GF/PA+PP(E) 복합재료 (Figure 3)의 경우 유리섬유 함량이 10 wt%일 때, 높은 전단율에서 유리섬유가 포함되지 않은 PA/PP 블렌드보다 점도가 낮아짐을 볼 수 있다. 이와 유사한 결과는 강화제가 포함된 복합재료의 점도 변화에 관한 선행 연구자들에 의해서도 보고된 바 있고, 이러한 현상은 고체 입자의 존재 하에서 기지체인 고분자 사슬의 뒤얽힘(chain entanglement)이 감소함으로써 발생할 수 있다고 알려져 있다.²⁵

상용화제가 첨가된 GF/PA+PP+PP-MAH(E) 복합재료의 점도 (Figure 4)는 전단율이 10 sec⁻¹ 이상에서 유리섬유 함량이 20 wt%인 경우가 26 wt%인 경우보다 크게 나타났다. 이와 같이 유리섬유의 함량이 증가함에도 불구하고 점도가 감소하는 경향은 폴리프로필렌과 폴리스티렌에 강화섬유를 부가하여 제조한 복합재료에 대해서 연구한 Mutel과 Kamal²⁷ 및 Vaxman과 Narkis에²⁸ 의해서도 관찰되었다. 그 원인은 가공이나 점도 측정시에 수지의 분해나 결합제에 의한 가소성이 증가되거나, 점도 측정시 원료 공급 단계에 도입된 기공이 섬유로 보강된 열가소성 수지내에 내포되어 점도를 감소시키기 때문에 발생한 결과로 해석되고 있다.

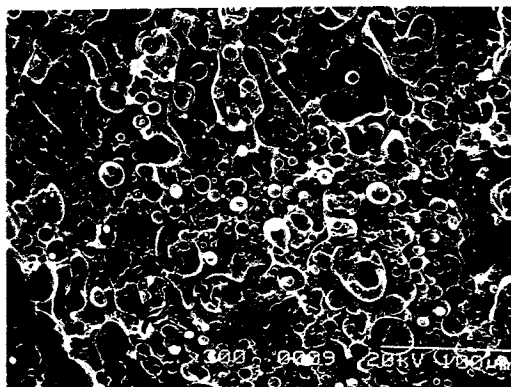
그러나, 상용화제가 포함된 GF/PA+PP+PP-MAH(E) 복합재료의 점도는 높은 전단율에서 유리섬유가 포함되지 않은 PA/PP/PP-MAH 블렌드의 점도와 유사해짐을 관찰할 수 있었다. 이는 전단율이 증가할수록 모세관 내의 강화섬유가 기지재의 흐름 방향을 따라 평행하게 배향하려는 성질 때문으로 생각된다.

형태학적 특성. PA/PP 블렌드와 GF/PA/PP 복합재료의 형태학적 특성을 조사하기 위하여 시편들의 충격특성 실험을 수행한 다음 이들의 파단면을 SEM으로 관찰하였다.

PA/PP 블렌드의 모폴로지를 나타낸 Figure 5(a)을 보면, 연속상과 분산상의 수지를 구분하기가 어려울 정도로 두 상은 서로 연속상을 형성하고 있다. 또한, 부분적으로 응집된 불균일한 크기의 상들도 존재하고, 군데군데 수지가 빠져나간 자국들을 볼 수 있다. 그러나 상용화제로 PP-MAH가 첨가된 Figure 5(b)의 PA/PP/PP-MAH 블렌드를 관찰한



(a) PA/PP



(b) PA/PP/PP-MAH

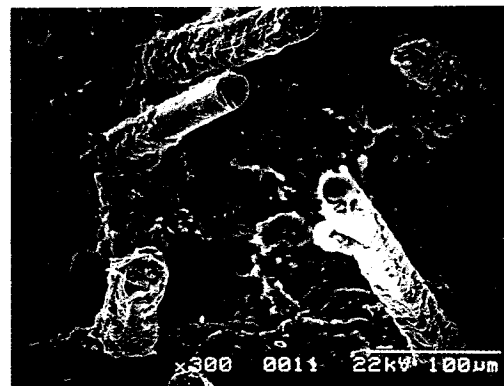
Figure 5. SEM for the izod impact fractured surface of the blends; (a) PA/PP and (b) PA/PP/PP-MAH (I).

결과, PA/PP 블렌드와는 다르게 두 상 모두가 연속상이라기 보다는 연속상내에 작은 구형 입자들이 분산되어 있음을 볼 수 있다. 이는 상용화제로 첨가된 PP-MAH에 의해 관능기를 가진 PP 수지의 무수물(anhydride)이나 카르복실기와 PA 수지의 아민(amine) 말단기 사이에 그래프트 공중합체가 형성되어 두 상간에 계면 장력을 감소시켜 분산상의 크기가 감소되고 계면 결합력이 증대됨으로써 안정화된 모폴로지를 나타낸 결과로 해석된다. 이 결과는 본 논문의 유변학적 연구 결과나 문헌의 보고 내용과도 잘 일치한다.^{1-3,20,29-31}

Figure 6~8에는 PA 수지와 PP 수지의 질량비가 50/50 이고 유리섬유 함량이 26 wt%인 경우에 대하여 각각의 공정에 따라 제조된 GF/PA/PP 복



(a) GF/PA+PP(EI)

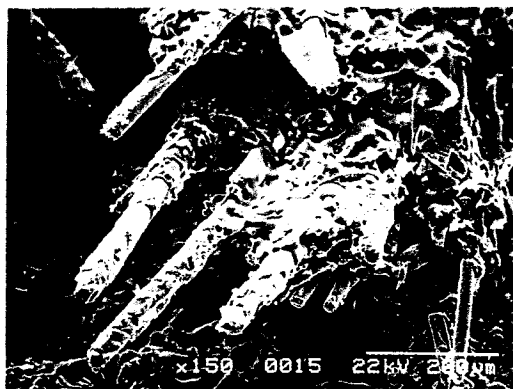


(b) GF/PA+PP+PP-MAH(EI)

Figure 6. SEM for the izod impact fractured surface of the composites at the fiber content 26 wt%; (a) GF/PA+PP(EI) and (b) GF/PA+PP+PP-MAH(EI).

합재료의 형태학적 특성들을 나타내었다.

Figure 6과 7에는 GF/PA 마스터 배치에 PP 수지를 부가한 후, 각 상간의 분산성을 향상시키기 위하여 이축 압축기로 가공한 다음 사출성형 공정으로 제조한 복합재료와 한번의 사출 공정으로 제조한 복합재료의 형태학적 특성을 나타내었다. 각각의 공정으로 제조된 GF/PA/PP 복합재료 모두 짧게 절단된 유리섬유가 기지재면에 고르게 분산되어 파단면으로부터 뿜혀 나와 있고, 유리섬유 표면에는 상용화제의 유무에 관계없이 모두 수지가 붙어 있음을 관찰할 수 있었다. 또한, 복합재료의 파단면으로부터 뿜혀 나온 유리섬유의 표면과 끝 부분이 수지에 의해서 둘러싸여 있는 것으로 보아 유리섬유는 복합재료가 파괴될 때 절단된 것이 아니고 유리섬유와 수지의 계면



(a) GF/PA+PP(I)



(b) GF/PA+PP+PP-MAH(I)

Figure 7. SEM for the izod impact fractured surface of the composites at the fiber content 26 wt%: (a) GF/PA+PP(I) and (b) GF/PA+PP+PP-MAH(I).

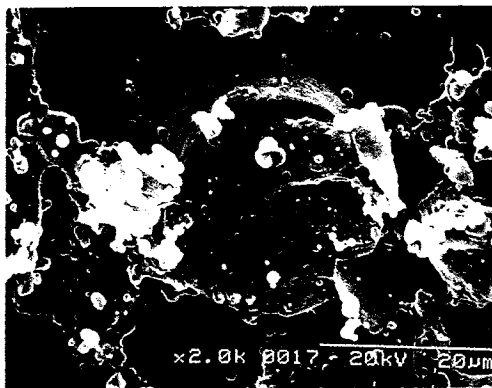
에서 섬유와의 이탈(debonding)이나 섬유의 뿔린 현상이 발생한 것으로 사료된다. 특히, 상용화제가 첨가된 복합재료의 (Figure 6(b)와 7(b)) 경우, 파단면에 큰 기공들이 존재하는 것으로 보아 각 상들 사이의 계면 결합력이 크게 증대되어 강화재인 유리섬유가 뿔히면서 주변의 수지가 동시에 빠져나간 것으로 생각된다.

유리섬유 표면에 붙어 있는 수지의 종류를 확인하기 위하여 개미산으로 GF/PA/PP 복합재료내의 PA 수지를 제거한 후에 유리섬유 주변을 관찰한 모폴로지를 Figure 8에 나타내었다. Figure 8(a)와 (b)는 상용화제가 첨가되지 않은 GF/PA+PP(EI)와 GF/PA+PP(I) 복합재료를 나타내었는데, 유리섬유 주변에 큰 기공이 형성되어 있음을 관찰할 수

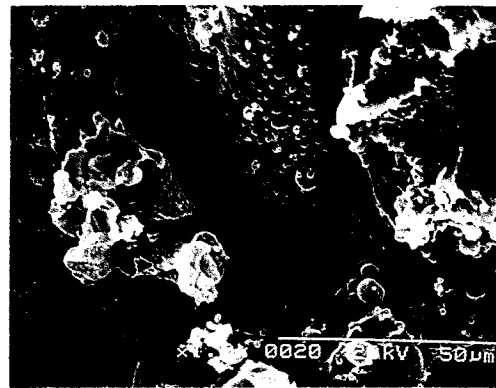
있었다. 이는 유리섬유를 둘러싸고 있는 PA 수지가 개미산에 의하여 빠져나간 자리로 생각되고, 이들 강화재 표면이 특정 성분에 의해 둘러싸이는 캡슐화 구조는 수지함침 장치를 이용하여 유리섬유와 계면 특성이 좋고 PP 수지보다 낮은 점도를 갖는 PA 수지를 먼저 유리섬유내로 함침시킨 후에 PP 수지를 부가하였기 때문에 생긴 것으로써 가공과정 중에 유리섬유 주변의 모폴로지가 변화되지 않았음을 의미한다.

그러나, 상용화제로 PP-MAH가 첨가된 GF/PA+PP+PP-MAH(EI)와 GF/PA+PP+PP-MAH(I) 복합재료 (Figure 8(c)와 (d))는 개미산으로 PA 수지를 제거했음에도 불구하고 유리섬유 주변에 부분적으로 작은 기공만이 형성되어 있고, 수지들에 의해서 유리섬유가 둘러싸여 있음을 볼 수 있다. 이는 GF/PA/PP 복합재료에 상용화제로 PP-MAH를 첨가할 경우 PA 수지와 PP 수지 사이에 이미드화 반응이 형성되고 비극성인 PP 수지에 극성기가 도입되어 유리섬유 표면의 하이드록실기와 PP-MAH의 카르복실기 사이에 수소결합이 형성되어 계면 결합력이 증가되었기 때문에 유리섬유 주변에 많은 양의 순수한 PA 수지가 존재하지 못하게 된 결과로 생각된다.³¹ 또한, 점도차에 의한 동역학적 요인이 크지 않으면 계면 혼화성에 의한 열역학적 요인에 의해 미리 함침시킨 경우라도 후 가공 중에 수지가 유리섬유 주위에서 혼합되거나 교체되어 그 효과가 없을 수 있음을 의미한다.

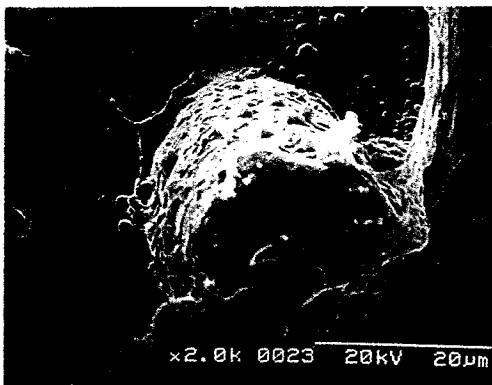
기계적 특성. Figure 9~11에는 섬유함량에 따른 GF/PA/PP 삼성분계 복합재료의 기계적 특성을 나타내었다. Figure 9의 인장강도 결과를 살펴보면 유리섬유가 부가되지 않은 PA/PP 블렌드의 경우는 순수한 PP 수지보다도 인장강도가 작음을 볼 수 있으나, 상용화제가 도입된 PA/PP/PP-MAH 블렌드는 앞의 형태학적 특성에서 살펴본 바와 같이 상용화제인 PP-MAH에 의해 PA 수지와 PP 수지 상간의 계면 결합력 증대와 분산성 향상으로 PA/PP 블렌드나 순수한 PP 수지보다 인장강도가 증가하였음을 볼 수 있다. 또한, 유리섬유가 첨가된 복합재료의 경우는 예상한 대로 가공 방법이나 상용화제의 첨가 유무에 관계없이 유리섬유의 함량 증가에 따라 인장강도가 향상됨을 볼 수 있었으며, 상용화제가 부가된



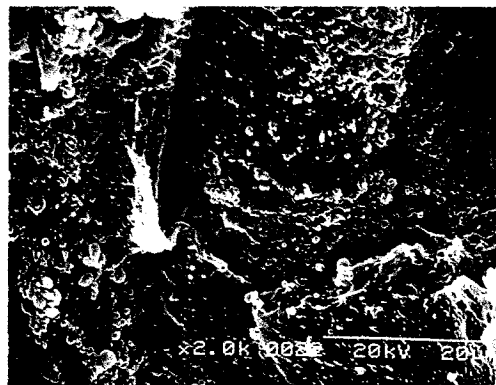
(a) GF/PA+PP(EI)



(b) GF/PA+PP(I)



(c) GF/PA+PP+PP-MAH(EI)



(d) GF/PA+PP+PP-MAH(I)

Figure 8. SEM for the izod impact fractured surface of the composites after etching at the fiber content 26 wt%; (a) GF/PA+PP(EI), (b) GF/PA+PP(I), (c) GF/PA+PP+PP-MAH(EI), and (d) GF/PA+PP+PP-MAH(I).

경우 상용화제를 도입하지 않은 복합재료보다 인장강도가 크게 나타났다.

그러나, 압출가공 후에 사출 공정을 통해 제조된 GF/PA/PP(EI) 복합재료가 사출 공정만으로 제조한 GF/PA/PP(I) 복합재료보다 기지재내에 섬유 분산성이 향상되어 인장강도가 증가될 것으로 기대했으나, 시험 전 범위에 걸쳐 GF/PA/PP(I) 복합재료가 GF/PA/PP(EI) 복합재료보다 인장강도가 높게 나타났다. 이는 앞에서 살펴본 바와 같이 GF/PA/PP(I) 복합재료가 GF/PA/PP(EI) 복합재료보다 복합재료내 강화섬유의 평균 길이가 더 길어짐으로 인해 기지재와 섬유 사이의 접촉 면적이 증가함으로써 두 상의 계면 전단력이 증대되어 섬유길이에 의한 보강 효과가 향상된 결과로 사료된다. 또한, 상용화제

가 첨가되어 각 상간의 계면 결합력이 향상된 GF/PA+PP+PP-MAH(EI) 복합재료보다 GF/PA+PP(I) 복합재료의 인장강도가 큼을 볼 수 있는데, 이는 섬유길이 증가에 따른 보강 효과와 형태학적 특성에서 살펴본 바와 같이 특정 성분으로 인한 유리섬유의 캡슐화된 모폴로지 때문으로 생각된다.

Figure 10에는 만능재료 시험기를 이용한 굴곡시험의 결과를 유리섬유 함량과 가공 방법에 따라 도시하였는데, 앞의 인장특성과 유사하게 복합재료의 굴곡강도는 섬유함량이 증가할수록 상용화제의 유무에 관계없이 향상됨을 알 수 있었다. 또한, 유리섬유에 의한 보강 효과는 인장강도보다 굴곡강도가 더 큼을 볼 수 있는데, 이는 굴곡 시험시 복합재료의 파괴가 시편의 두께를 따라 인장 하중 면에서 압축 하중 면

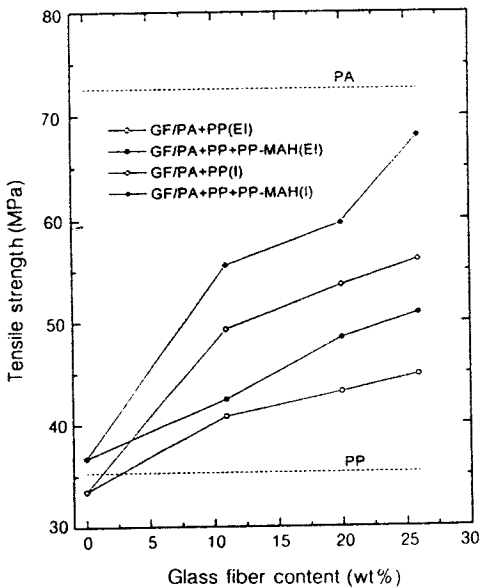


Figure 9. Tensile strength of GF/PA/PP composites with the content of glass fiber.

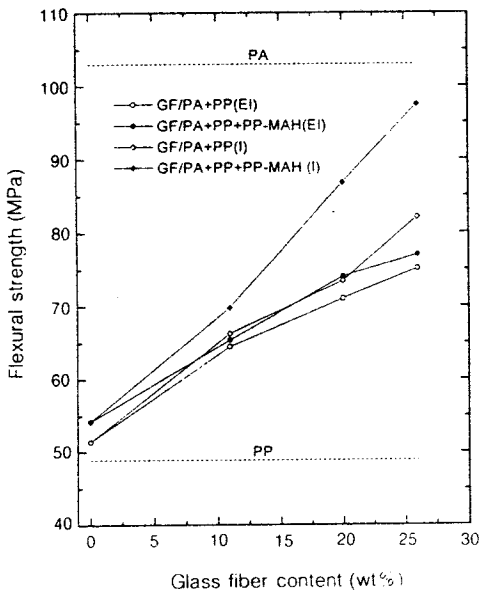


Figure 10. Flexural strength of GF/PA/PP composites with the content of glass fiber

으로 전파될 때, 유리섬유가 기지재내 균열의 전파를 방해하기 때문으로 생각된다.

가공방법에 따른 복합재료의 굴곡강도는 GF/PA/

PP(I) 복합재료가 GF/PA/PP(EI) 복합재료보다 높음을 알 수 있다. 가공방법과 섬유와 수지간의 계면 특성에 관련하여 GF/PA+PP+PP-MAH(EI) 복합재료와 GF/PA+PP(I) 복합재료를 비교한 결과, 섬유함량이 낮은 곳에서는 GF/PA+PP(I) 복합재료와 GF/PA+PP+PP-MAH(EI) 복합재료가 유사한 값을 가지나, 섬유함량이 높은 곳에서는 GF/PA+PP(I) 복합재료가 GF/PA+PP+PP-MAH(EI) 복합재료보다 큰 굴곡강도를 나타내고 있다. 이 결과는 위에서 언급한 바와 같이 굴곡특성은 시편의 두께를 따라 인장 및 압축 하중을 동시에 받기 때문에 복합재료내의 계면 특성이나 섬유의 함량과 길이 및 이들의 분포에 더 민감함을 의미한다.

Figure 11은 GF/PA/PP 삼성분계 복합재료에 notch를 준 시편의 Izod 충격특성을 섬유함량에 따라 도시한 그림으로 섬유함량의 증가에 따라 충격강도가 크게 향상됨을 볼 수 있다.

복합재료의 충격특성을 가공방법에 따라 비교해 보면 한번 가공한 GF/PA/PP(I) 복합재료가 두 번 가공한 GF/PA/PP(EI) 복합재료보다 더 좋은 충격특성을 나타내었는데, 이는 GF/PA+PP(I) 복합재료내의 섬유길이가 GF/PA+PP(EI) 복합재료보다 길어 이에 대한 보강 효과가 크게 향상되었기 때문으로 생각된다.

상용화제의 유무에 따라서는 상용화제가 도입된 GF/PA+PP+PP-MAH(I) 복합재료가 상용화제가 첨가되지 않는 GF/PA+PP(I) 복합재료보다 예측한대로 충격강도가 크게 향상되었으나, 두 번 가공한 GF/PA+PP(EI) 복합재료는 상용화제의 도입 유무에 관계없이 충격강도가 크게 차이가 나지 않았다. 이 사실은 복합재료내 섬유길이가 짧은 경우에는 상용화제의 보강 효과가 장섬유에 비해 크게 나타나지 않았기 때문으로 생각된다. 또한, GF/PA+PP+PP-MAH(EI) 복합재료보다 GF/PA+PP(I) 복합재료의 경우가 더 좋은 충격특성을 나타내었는데, 이는 섬유길이에 의한 보강 효과와 유리섬유와 계면 결합력이 좋고 탄성률이 높은 PA 수지가 유리섬유 주변을 둘러싸고 있어, 외부에서 충격 하중이 전달되었을 때 유리섬유와 수지간의 강도 결사가 각 상의 계면을 따라 점진적으로 일어나 충격 하중을 완화시킴으로써 나타난 결과로 사료된다.

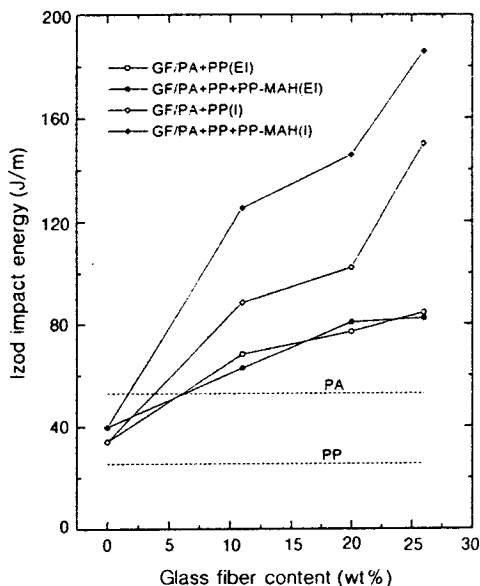


Figure 11. Izod impact energy of GF/PA/PP composites with the content of glass fiber.

결론

계면 결합력이 좋은 PA 수지를 먼저 유리섬유 내에 함침시킨 후, 이에 PP 수지를 부가하는 새로운 방법으로 GF/PA/PP 삼성분계 복합재료를 제조하여 그 성능을 검토하였다. 복합재료의 형태학적 특성을 관찰한 결과, GF/PA 강화형 섬유에 PA 수지나 유리섬유와 상용성이 적은 PP 수지만을 부가하였을 때는 당초 의도한 바대로 유리섬유 주변에 PA 수지가 위치하는 형태학적 구조가 유지되었으나, PP 수지와 각 상간의 계면 결합력을 향상시키기 위하여 상용화제로 PP-MAH를 첨가하였을 때는 유리섬유 주위에 PA 수지뿐만 아니라 PP 수지도 존재하는 복잡한 형태의 모폴로지가 형성되었다. 기계적 물성은 전반적으로 유리섬유를 먼저 수지로 함침시킨 다음 가공하였기 때문에 복합재료 내 섬유길이가 길게 유지되어 우수한 결과를 보였으나, 그밖에 가공 방법이나 상용화제의 유무에 따른 효과는 종래의 복합재료에서 관찰된 내용과 유사하게 나타났다. 따라서, 앞으로 점도차가 큰 두 수지를 이용하여 삼성분계 복합재료를 제조할 시에도 함침 순서를 달리한 효과가 유지될 수 있는가를 검토하여야 할 것으로 생각된다.

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

참고문헌

1. C. C. Chem, E. Fontan, K. Min, and J. L. White, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 69 (1998).
2. B. R. Liang, J. L. White, J. E. Spruiell, and B. C. Goswami, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2011 (1983).
3. R. Holsti-Miettinen, J. Seppala, and O. T. Ikkala, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 868 (1992).
4. A. K. Gupta, P. K. Kumar, and B. K. Ratnam, *J. Appl. Polym.*, **42**, 2595 (1991).
5. J. E. Stamhuis, *Polym. Compos.*, **9**, 280 (1988).
6. D. Benderly, A. Siegmman, and M. Narkis, *Polym. Compos.*, **17**, 86 (1996).
7. T. Harmia and K. Friedrich, *Compos. Sci. Tech.*, **53**, 423 (1995).
8. T. Harmia and K. Friedrich, *Plast. Rubb. Compos. Pre. Appl.*, **23**, 63 (1995).
9. T. J. Pecorini and R. W. Hertzberg, *Polym. Compos.*, **15**, 174 (1994).
10. M. Joshi, S. N. Maiti, A. Misra, and R. K. Mittal, *Polym. Compos.*, **15**, 349 (1994).
11. D. Benderly, A. Siegmman, and M. Narkis, *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**, 132 (1995).
12. J. E. Stamhuis, *Polym. Compos.*, **9**, 72 (1988).
13. G. Marosi, G. Bertalan, P. Anna, and I. Rusznak, *J. Polym. Eng.*, **12**, 33 (1993).
14. C. Scott, H. Ishida, and F. H. J. Maurer, *Polym. Compos.*, **13**, 237 (1992).
15. B. Pukanszky, F. Tudos, J. Kolarik, and F. Lendnický, *Compos. Polym.*, **2**, 1 (1989).
16. B. Pukanszky, F. Tudos, J. Kolarik, and F. Lendnický, *Polym. Compos.*, **11**, 98 (1990).
17. W. Y. Chiang, W. D. Yang, and B. Pukanszky, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 641 (1992).
18. J. Kolarik and J. Jancar, *Polym.*, **33**, 4961 (1992).
19. J. Kolarik, F. Lendnický, J. Jancar, and B. Pukanszky, *Polym. Comm.*, **31**, 201 (1990).
20. B. S. Yoon, J. Y. Joang, M. H. Suh, Y. M. Lee, and S. H. Lee, *Polym. Compos.*, **18**, 757 (1997).
21. B. S. Yoon, S. H. Lee, and M. H. Suh, *Polym. Compos.*, **18**, 656 (1997).

22. J. Denault, T. Vn-Khanh, and B. Foster, *Polym. Compos.*, **10**, 313 (1989).
23. R. V. Turkovich and L. Erwin, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 743 (1983).
24. H. Bijsterbosch and R. J. Gaymans, *Polym. Compos.*, **16**, 363 (1995).
25. P. J. Carreau, D. C. R. De Kee, and R. P. Chhabra, "Rheology of Polymeric Systems", chap. 8, Hanser Publishers, New York, 1997.
26. M. Xanthos, J. Greci, S. H. Patel, A. Patel, C. Jacob, S. Dey, and S. S. Dagli, *Polym. Compos.*, **16**, 204 (1995).
27. A. T. Mutel and M. R. Kamal, *Polym. Compos.*, **12**, 137 (1991).
28. A. Vaxman and M. Narkis, *Polym. Compos.*, **10**, 78 (1989).
29. L. A. Utracki, M. M. Dumoulin, and P. Toma, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 34 (1986).
30. J. M. Willis and B. D. Favis, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 1416 (1988).
31. G. Serpe, J. Jarrin, and F. Dawans, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 553 (1990).