

## 속경화 · 저비중 SMC 제조에 관한 연구

김은경 · 이영철 · 황석호

생산기술연구원 화학공정기술연구팀  
(1996년 2월 8일 접수, 1996년 5월 6일 채택)

### A Study on Preparation of Fast Cure and Low Density SMC

Eun Kyoung Kim, Youngchul Lee, and Seok-Ho Hwang

Korea Academy of Industrial Technology, Chemical Process Technology Team  
371-36, Kasan-Dong, Kumchon-Gu, Seoul 153-020, Korea  
(Received February 8, 1996, Accepted May 6, 1996)

**요약:** 본 논문에서는 속경화 SMC와 저비중 SMC를 제조하기 위한 경화시스템과 배합시스템을 연구하였다. 속경화 SMC를 제조하기 위한 경화시스템으로는 혼합개시제를 사용한 시스템과 촉진제를 사용한 시스템으로 나누어 실험하였고, 저비중용 SMC는 glass micro-balloon(GMB)을 충전제로 사용하여 실험하였다. 본실험에서는 두시스템으로 제조된 시편으로 경화 거동, 기계적 성질, 물리적 성질 등을 측정하였다. 속경화용 SMC 시편의 경우는 혼합개시제의 양 및 촉진제의 양이 증가할수록 경화 속도는 증가하였으나 SMC 성형 시편의 물성은 큰 변화를 보이지 않았다. 저비중용 SMC에서는 GMB의 양이 증가함에 따라 비중이 감소하였으며, 물성치에서도 약간의 감소를 보였다.

**Abstract:** In this research, we studied curing and filler systems for preparation of fast cure SMC and low-density SMC, respectively. Two curing systems were evaluated for fast cure SMC formulation. One is a mixed initiator system and the other is an activator system. For low-density SMC, glass micro-balloon(GMB) was used as a filler. Various SMC formulations were cured in an appropriate way, and their curing behavior and physical/mechanical properties were characterized. Curing rates were increased with increasing quantity of mixed initiator and activator, but mechanical properties were not affected. As the quantities of GMB increased, density and mechanical properties were decreased.

#### 1. 서론

최근 오존층 파괴, 지구 온난화 현상과 같은 환경 오염 문제가 심각하게 대두됨에 따라 환경에 대한 관심이 높아지면서 대기오염의 주범이 되는 자동차 배기가스에 대한 규제가 강화되고 있다. 이러한 자동차 배기가스에 대한 대표적인 규제가 CAFE(corporative average fuel economy) 규제인데 기업별 연비 효율 향상을 의무화하고 있다. 자동차의 고성능화 ·

고기능화에 따른 차량의 무게 증가는 연비의 악화를 초래하며, 또한 배기가스를 대량 발생시키고 있다.

이러한 문제점에 대처하기 위한 근본적 치유책으로 자동차의 경량화에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 경량화를 이루기 위한 방법으로는 크게 차체를 소형화하여 기능과 장비들을 줄이는 방법과 경량 소재를 채택하는 방법으로 나눌 수 있다. 이중 차체를 소형화하는 방법은 자동차 사용자들의 성숙된 욕구를 만족시킬 수 없으므로 획기적인 구조의 신소재 개발

을 통한 경량화 달성이 시급한 상황이다. 현재까지 이러한 차체 경량화를 위해 등장한 소재로는 경금속, 경합금 등을 들 수 있으나 고분자 재료, 특히 고분자 복합재료가 의장·기능부품으로서 주목되고 있다. 현재 자동차 분야에서 가장 폭넓게, 가장 많이 채택되고 있는 복합 재료 성형 방식으로 SMC(sheet molding compound)를 이용한 성형법을 들 수 있다.

SMC는 열경화성 수지에 유리 섬유와 무기충진재를 혼합시킨, 점도가 높고 점착성이 없으며 성형성이 뛰어난 sheet상 성형재료로써 밀도에 비해 성형 후의 기계적 강도가 우수하며 가격도 저렴하여 그 수요가 점차 증가하고 있다[1]. SMC는 내부식성, 성형성이 뛰어나고 가벼운데 반하여, 대량생산의 경우 강판에 비하여 값이 비싸고 강도가 떨어지며, 온도에 민감한 편이다. 또한 강판과 같은 정도의 강성을 얻기 위하여는 강판에 비해 4배정도의 두께를 필요로 하며[2] 이는 후의 폐기물 처리에 많은 문제가 발생하게 된다. 그러므로 SMC가 강판에 대처할 만한 경쟁성 있는 재료가 되기 위해서는 성형 시간의 단축으로 인한 코스트 다운과 획기적인 경량화를 통한 고강성을 갖는 저비중 SMC의 개발이 필요하다[3-6].

속경화용 SMC의 제조를 위한 경화 시스템으로는 저온 개시제와 고온 개시제를 함께 사용하는 혼합개시제 시스템과 고온 개시제에 촉진제를 첨가하여 성형 온도와 성형 시간을 단축시키는 촉진제 시스템, 그리고 새로운 개시제의 합성 및 응용 등을 들 수 있다[7-10]. 또한 저비중 SMC의 제조를 위한 방법으로는 새로운 불포화 수지의 합성과 glass micro-baloon(GMB)의 사용등을 들 수 있다[11-14]. 본

실험에서는 이중 혼합개시제 시스템과 촉진제 시스템을 사용한 속경화용 SMC와 GMB를 사용한 저비중 SMC 성형 재료로 시편을 제조하여 각각의 경화 속도, 기계적 물성 등을 비교해 보았다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험재료

불포화폴리에스터는 고형분 65.9 wt%인 SMC용 불포화폴리에스터를 사용하였고, Poly(vinyl acetate, PVAc)는 스티렌에 약 44% 용액 상태로 녹아 있는 것을 사용하였다. 스티렌 모노머는 공업용을 사용하였고, 탄산칼슘(홍익교역), t-butyl perbenzoate(Aldrich Co., TBPB), t-butyl peroctoate(Aldrich Co., TBPO), Co-naphthenate, p-benzoquinone(Fluka, 이하 PBQ), MgO(Wako Co.), Zn-stearate(송원산업), Glass Micro-Baloon(GMB, 3M Co.) 등을 사용하였다. 실험에 사용한 모든 재료는 정제 없이 사용하였다.

### 2.2. 속경화 SMC 성형 시편의 제조와 분석

SMC 페이스트는 다음과 같은 방법으로 제조하였다. 불포화폴리에스터와 저수축제(poly(vinyl acetate))를 기본 레진으로 하여 스티렌 모노머, 촉진제(CaCO<sub>3</sub>), 이형제(Zn-stearate), 개시제, 중합금지제(p-benzoquinone)를 Table 1에 나타낸 바와 같이 잘 혼합한 후, 이 용액에 증점제(MgO)을 함께 넣고 교반기를 이용하여 20~30분간 교반하였다. 교반된 혼합물은 40℃ 열풍 오븐에서 24시간 동안 증점시킨

Table 1. The Formulation of Fast Cure SMC

		(unit : g)											
		1		2		3		4		5			
Unsaturated polyester		70		70		70		70		70			
Low profile agent		30		30		30		30		30			
Styrene Monomer		1.89		1.89		1.89		1.89		1.89			
CaCO <sub>3</sub>		150		150		150		150		150			
Zn-stearate		5		5		5		5		5			
MgO		1.5		1.5		1.5		1.5		1.5			
TBPB/TBPO		1/0		0.7/0.3		0.5/0.5		0.3/0.7		0/1			
Co-naphthenate	0	0.05	0.1	0.15	0.2	-	-	-	0	0.05	0.1	0.15	0.2
PBQ		500PPM		500PPM		500PPM		500PPM		500PPM			

Table 2. The Formulation of low-density SMC

(unit : g)

	0 PHR	10 PHR	30 PHR	50 PHR		100 PHR	150 PHR	200 PHR
Unsaturated polyester	160	147	126	110	110	87	68	55
Low profile agent	69	63	54	47	47	37	29	25
styrene monomer	4.3	4.0	3.4	3.0	3.0	2.4	1.8	1.6
CaCO <sub>3</sub>	0	0	0	0	78	125	145	167
Glass micro-baloon	0	21	54	78	0	0	0	0
Zn-stearate	11.4	10.5	9.0	7.8	7.8	6.2	4.8	4.2
MgO	3.4	3.1	2.7	2.4	2.4	1.9	1.5	1.3
TBPB	2.3	2.1	1.8	1.6	1.6	1.3	1.0	0.8
PBQ	500PPM	500PPM	500PPM	500PPM	500PPM	500PPM	500PPM	500PPM

후, 적당량을 Carver hot press를 이용하여 압축 성형하였다. 이때 사용된 온도는 150℃, 압력은 4.6MPa이었으며, 경화 시간을 1분, 2분, 3분으로 변화시키면서 성형하여 제조하였다.

경화 실험은 Table 1의 배합에서 경화 반응에 직접 참여하는 성분인 불포화폴리에스터와 스티렌 모노머, 개시제, 촉진제, 금지제만을 사용하여 Perkin-Elmer사의 DSC-7 기종을 사용하여 관찰하였으며, 등은 경화 온도는 혼합개시제를 사용한 경우와 TBPB에 촉진제를 넣은 경우는 110℃에서, TBPO에 촉진제를 넣은 경우는 100℃에서 실험하였다.

압축성형된 시편의 경화 시간에 따른 기계적 성질을 고찰하기 위하여 충격 실험과 굴곡 강도 실험을 하였다. 충격 강도는 Testing Machine Inc.사의 Izod Impact Tester를 사용하여 실온에서 측정하였다. 측정 방법은 JIS, K6911-1976 방법을 따랐으며, 사용된 시편의 크기는 약 63.5mm×12.7mm×3.2mm로 unnotched type을 사용하였다.

Three-point bending 실험으로 굴곡 강도와 굴곡 탄성률을 구하였으며, 기기는 Instron사의 4204 시리즈를 사용하여 실온에서 측정하였다. 측정 방법은 ASTM D-790의 방법을 따라 시편 크기 800mm×25mm×3.2mm, cross head speed 1.3mm/min, span 50mm로 측정하였다.

### 2.3. 저비중 SMC 성형 시편의 제조와 분석

불포화폴리에스터와 저수축제를 기본 레진으로 하여 스티렌 모노머, 충전제, 이형제, 개시제(t-butyl perbenzoate), 중합금지제, 증점제를 Table 2에 나타

낸 바와 같이 잘 혼합한 후 속경화용 SMC 성형 시편 제조와 동일한 방법으로 증점시켰다. 증점된 SMC 적당량을 150℃, 4.6MPa의 Carver hot press에서 3분간 성형하였다.

저비중 SMC 성형 시편과의 비교 실험을 위하여 탄산칼슘을 충전제로 첨가량을 변화시키면서 동일한 방법으로 시편을 제작하였으며, 배합 비율은 Table 2에 함께 나타내었다. 제작된 시편의 비중은 Mirage사의 electronic densimeter를 사용하여 측정하였다.

충진제의 양에 따른 기계적 물성을 비교하기 위하여 위에서 설명한 방법으로 충격 강도, 굴곡 강도, 굴곡 탄성률을 측정하였다. 충격 실험으로 파괴된 시편의 파단면을 SEM으로 관찰하였다. 기종은 JEOL사의 JSM-5410D를 사용하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. 속경화 SMC 성형 시스템

각 개시제 시스템의 경화 거동을 비교하기 위하여 DSC를 사용하여 등온경화 실험을 수행하였다. 이때 전화율은 등온에서 경화가 100% 진행된다는 가정하에 시간에 따른 전화율을 계산하였다. Fig. 1과 Fig. 2는 전화율이 50% 진행되기까지 걸리는 시간을 보여주고 있다. Fig. 2는 고온개시제인 TBPB(분해온도 105℃)와 상대적으로 저온개시제인 TBPO를 혼합하여 혼합비율에 대한 50% 경화전화율을 보여주고 있다. Fig. 1에 나타난 바와 같이 TBPB/TBPO 혼합개시제를 사용한 경우, TBPO의 양이 증가할수록, 50% 전화율에 도달하는 시간이 거의 비례적으로

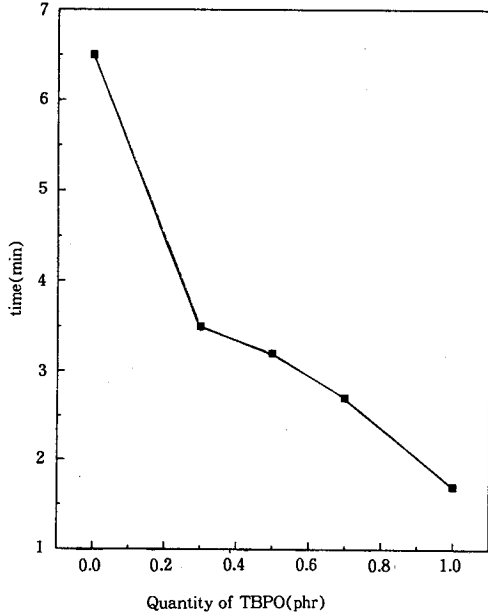


Fig. 1. 50% Conversion time of SMC as a function of mixed initiator ratios at 110 deg. C.

감소함을 알 수 있었다. 이는 TBPO의 분해개시온도가 TBPB에 비해 상대적으로 낮기 때문에 고온에서 성형하는 SMC 공정조건하에서 TBPO 첨가량에 따라 50% 경화전환율이 비례적으로 감소하는 것으로 사료된다. Fig. 1에서 보면 각각의 개시체에 대하여 촉진제의 양이 증가할수록 촉진제량이 0.05phr까지 급격한 경화시간의 감소를 보이다가 그 이후는 경화시간감소가 완만함을 보여주고 있다. 이는 TBPB에 촉진제의 양을 소량 첨가하여도 경화시간을 줄일 수 있음을 보여주고 있다. 위의 두 그림에서, 개시체에 소량의 촉진제를 첨가하는 것이 저온개시체와 혼합한 시스템보다 경화시간의 단축적인면에서 좀 더 효과적이라고 생각된다.

각각의 SMC 페이스트에 대해 경화시간을 1분, 2분, 3분으로 변화시켜가면서 각 시편의 기계적 강도를 측정하였다. Table 3~5에 각 경화시간에 따른 각 시편의 물성값을 나타내었다. 개시체로 TBPB만을 사용했을 때, 성형시간을 1분 주었을때 성형이 안 되었으며, 표에 나타난 바와 같이 일단 성형이 된 후에는 성형시간이나 개시체의 종류에 관계없이 비슷한

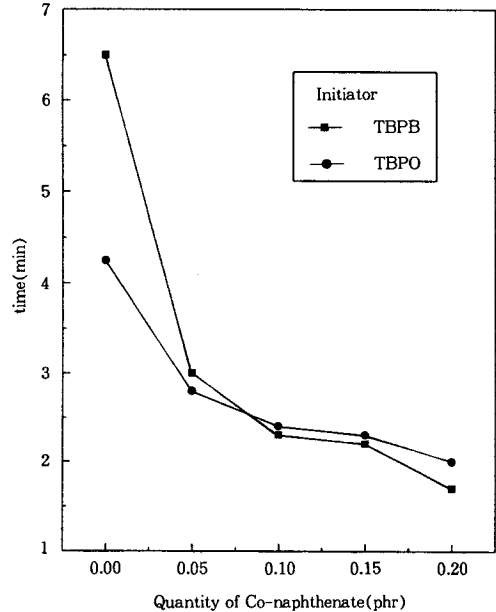


Fig. 2. 50% Conversion time of SMC as a function of Co-naphthenate concentration for initiator (In TBPB=100deg. C, in TBPO=110 deg. C).

물성값을 나타내고 있다. 충격강도의 경우 각 경화시스템에서의 강도값이 약 3.0~4.0Kg/cm<sup>2</sup>의 범위를 나타내며, 굴곡강도는 70~100MPa의 분포를 보이고 있다. 또한 굴곡탄성률은 대개 13,000~16,500MPa의 값을 나타내었다. 이와 같은 결과로 볼때 경화시스템의 변화는 경화시간의 변화에만 관여할 뿐 물성에는 큰영향을 주지 않음을 알 수 있었다.

### 3.2. 저비중 SMC 성형 시스템

Table 6에서 보면 GMB의 양이 증가함에 따라 최종성형물의 비중이 감소하며, 탄산칼슘의 양이 증가함에 따라 최종성형물의 비중이 증가함을 알 수 있었다. 이러한 결과는 GMB자체의 비중이 Matrix수지보다 작기 때문에 GMB 양이 증가할수록 성형품의 비중이 감소하는 것으로 생각되며, 탄산칼슘인 경우는 GMB 경우와 반대로 Matrix수지의 비중보다 커서 양이 증가할수록 비중이 증가하는 것으로 사료된다.

GMB와 탄산칼슘의 양에 따른 충격강도를 비교해보면 GMB를 충전재로 사용한 경우, Matrix 수지만의 충격강도와 비슷한 값을 가지나 50phr을 첨가한

**Table 3.** Physical Properties of SMC as a Function of Initiator's and Activator's Concentrations  
(molding time : 1min)

TBPB/TBPO (phr)	1/0					0.7/0.3	0.5/0.5	0.3/0.7	0/1				
Co-naphthenate (phr)	0	0.05	0.1	0.15	0.2	0	0	0	0	0.05	0.1	0.15	0.2
Flexural Strength (MPa)	—	81	91	87	97	81	70	97	83	78	78	91	87
Flexural Modulus (MPa)	—	16100	14900	17900	15400	13400	13900	15000	14900	14400	14500	13300	13600
Impact Strength (kgfcm/cm)	—	4.0	4.9	3.6	3.6	2.6	3.5	3.4	3.6	3.6	3.6	4.0	3.9

**Table 4.** Physical Properties of SMC as a Function of Initiator's and Activator's Concentrations  
(molding time : 2min)

TBPB/TBPO (phr)	1/0					0.7/0.3	0.5/0.5	0.3/0.7	0/1				
Co-naphthenate (phr)	0	0.05	0.1	0.15	0.2	0	0	0	0	0.05	0.1	0.15	0.2
Flexural Strength (MPa)	96	92	89	88	93	89	86	91	92	90	86	82	93
Flexural Modulus (MPa)	16300	14900	16200	16500	16500	14500	15100	16100	15700	15100	14900	14200	15800
Impact Strength (kgfcm/cm)	3.6	3.9	4.1	4.2	4.2	3.8	4.0	3.6	3.6	3.9	4.1	4.1	4.2

**Table 5.** Physical Properties of SMC as a Function of Initiator's and Activator's Concentrations  
(molding time : 3min)

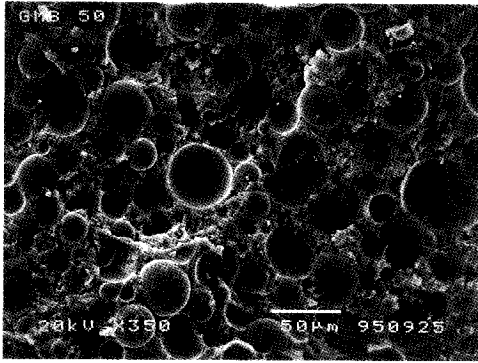
TBPB/TBPO (phr)	1/0					0.7/0.3	0.5/0.5	0.3/0.7	0/1				
Co-naphthenate (phr)	0	0.05	0.1	0.15	0.2				0	0.05	0.1	0.15	0.2
Flexural Strength (MPa)	74	92	101	81	94	75	84	83	80	72	79	81	77
Flexural Modulus (MPa)	14200	17000	16500	16700	16000	13900	15000	15200	16200	15400	14900	15300	15600
Impact Strength (kgfcm/cm)	3.1	3.5	3.4	3.5	3.5	3.3	3.2	3.0	3.0	3.7	3.6	3.9	3.6

경우 약간의 감소를 확인할 수 있었다. 탄산칼슘을 첨가한 경우는 대체로 수지만의 물성치보다 약간 높게 나타나고 있다. 각 충전제의 양에 따른 굴곡실험도 충격강도에서의 결과와 마찬가지로 GMB를 첨가한 경우 대체로 수지와 비슷한 물성을 보이거나 50phr을 첨가한 경우 굴곡강도가 약간 저하됨을 알 수 있으며 탄산칼슘을 첨가한 경

우는 약간 향상된 물성치를 나타냄을 알 수 있었다. 이 결과는 GMB구조에 의한 것으로 사료된다. 즉 GMB 내부에는 충전되지 않은 공간이 존재하여 일정량 이상을 충전제로 첨가했을 경우 GMB 내부빈공간이 물성감소를 초래하는 것으로 사료되며, 반면에 탄산칼슘은 SMC 내에 빈공간이 존재하지 않기 때문에 GMB보다 물성면에서 좋은

**Table 6.** Physical Properties of SMC as a Function of Fillers Contents.

	GMB				CaCO <sub>3</sub>			
	0	10	30	50	100	150	200	
density(g/cm <sup>3</sup> )	1.22	0.96	0.78	0.69	1.14	1.71	1.75	1.85
Flexural Strength (MPa)	23	29	20	15	38	33	35	39
Flexural Modulus (MPa)	26	27	23	26	43	58	67	79
Impact Strength (kgfcm/cm)	2.6	2.2	2.3	1.5	3.4	4.5	3.7	3.7

**Fig. 3.** The SEM photograph of species with glass bubble(10phr) as a filler.

것으로 사료된다. 따라서 GMB는 SMC에 대한 충진효과와 비중 저하 효과를 보이나 물성 보강효과가 크지 않으며 첨가량이 많아지면 오히려 물성의 감소를 초래할 수 있다. 이에 비해 탄산칼슘은 약간의 물성 보강효과를 나타냄을 알 수 있었다.

Fig. 3은 충진제로 GMB를 사용한 SMC의 파단면을 보여주고 있다. GMB의 양이 변화하여도 파단면의 형태는 서로 비슷한 양상을 보였으며, 그림에 나타난 바와 같이 혼합이나 성형도중 부서진 GMB의 양은 매우 적음을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 속경화용 SMC와 저비중용 SMC를 제조하기 위한 경화시스템과 배합시스템을 확립하기 위한 실험을 하였다. 속경화 시스템에서는 혼합개시제를 사용한 경우는 TBPB 0.7/TBPO 0.3phr의 배합으로 2분간 성형한 경우 물성의 저하가 없는 재료를 제조할 수 있었고, 충진제를 사용한 경우는 개시제의 종류에 상관없이 0.2phr의 Co-naphthenate를 첨가하여 2분간 성형한 경우

가장 높은 물성치의 시편을 제조할 수 있었다. 또한 혼합개시제보다는 충진제를 첨가하는 경우가 물성면에서 우수하였으며, 개시제로 TBPB를 사용하는 경우 충진제와의 상승작용이 크게 나타남을 알 수 있었다. 이와같은 결과를 토대로 이상적인 속경화 시스템은 TBPB를 개시제로 0.2phr의 충진제를 혼합한 경우라고 생각된다.

저비중용 SMC를 제조하기 위하여 GMB를 충진제로 첨가하는 경우는 50phr 이상의 GMB의 첨가는 물성의 감소를 초래할 것으로 보인다. 물성의 저하나 제조상의 어려움이 없는 시편을 만들기 위한 배합으로는 30~40phr 정도의 GMB를 첨가한 경우가 이상적일 것으로 보이며 이 경우 1.3의 비중을 갖는 재료의 제조가 가능하리라 본다.

#### 참고문헌

1. Gum, Rises, Ulrich, "Reaction Polymers", Hanser Publishers, Oxford University Press, N.Y.(1991).
2. Stuart M. Lee ed., "International Encyclopedia of Composites", 5, VCH publisher, N.Y.(1991).
3. P. K. Mallick and S. Newman, "Composite Materials Technology", Hanser Publisher Oxford University Press, N. Y.(1990).
4. "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed., John Wiley & Sons(1987).
5. G. Farrington and J. Dimino, 44th SPI Annual Conference, Reinforced Plastics/Composite Institute, SESSION 12-C.(1989).
6. R. A. Anderkanc, J. Dimino, and S. Sobotkowski, 44th SPI Annual Conference, Reinforced Plastics/Composite Institute, SESSION 12-D.(1989).
7. D. T. J. Mali, *Plastics Technology*, July, 101-102, Bill Communications, Inc.(1982).
8. A. Thomas, L. Roskott, A. A. H. Groenendaal, and

- J. R. Kolczynski, 33rd SPI Annual Technical Conference, Reinforced Plastics/Composite Institute, SESSION 5-E.(1978).
9. D. A. Babbington, J. H. Enos, 44th SPI Annual Conference, Reinforced Plastics/Composite Institute, SESSION 5-A.(1989).
10. C. S. Sheppard, and V. R. Kamath, *Polymer Engineering and Science*, July, **19**, 597-606(1979).
11. F. J. Ratarin, and W. C. Howes, 41th SPI Annual Conference, Reinforced Plastics/Composite Institute, SESSION 5-C.(1986).
12. Y. Mishida, H. Hiraiwa, *トヨタ 기술*, **39**, 143-148.
13. 三島康博, *工業材料*, 4월호, **39**, 18-21(1991).
14. 紫田孝司, 西野建一, *工業材料*, 4월호, **39**, 40-43 (1991).