

실란커플링제에 의한 유리섬유/폴리프로필렌 복합재료의 충격강도 증가에 관한 연구

정 광 보

한서대학교 화학공학과
(2000. 9. 1. 접수 / 2001. 1. 15. 채택)

Improvements of Impact strength in Glass Fiber/Polypropylene Composite by Silane Coupling Agents

Kwang-Bo Chung

Department of Chemical Engineering, Hanseo University
(Received September 1, 2000 / Accepted January 15, 2001)

Abstract : Effect of coupling agent on the mechanical properties of PP/GF blend was investigated. The flexural modulus, Izod impact strength, elongation at yield and tensile strength were improved with using coupling agent. Morphological studies revealed that PP and GF were incompatible and addition of coupling agent was very effective to enhance the compatibility, result in mechanical properties.

Key Words : coupling agent, PP/GF blend, compatibility, mechanical properties

1. 서 론

생활용품에서부터 산업분야까지 엔지니어링 플라스틱의 수요가 증가하고 있으나 고가로 인하여 PP, PE 등 열가소성수지를 이용하여 엔지니어링 플라스틱 대용으로 사용하기 위해 많은 연구가 진행 중이다^{1,2)}. 이들 중에서 엔지니어링 플라스틱과 가장 가까운 물성을 얻기 위하여 섬유상 filler를 많이 사용하고 있으며, 섬유상 filler는 강도, 내열강성 등을 향상시키는 효과가 가장 뛰어나 강도부품이나 내열성을 필요로 하는 제품 등을 중심으로 사용되고 있다^{3,4)}. 그 중에서도 특히 유리섬유(GF: glass fiber)가 일반적이다.

GF 강화 PP의 경우 PP가 무극성 수지라서 GF와의 접착성이 부족하고 그 때문에 일반적으로는 GF의 표면처리제와 반응성이 있는 산변성 PP(PP-g-MAH)를 혼합하여 계면 접착을 개량하는 방법이 행하여지고 있다^{5,6)}. GF 강화 PP의 역학 특성에 영향을 주는 인자로는 PP의 강도, GF의 강도, GF의 형태(섬

유길이, 섬유의 직경 크기), 계면강도, GF의 배향 등이다^{7,8)}. 특히 충격강도에 있어서는 계면 개질을 실시함과 실시하지 않았을 때를 비교하면 계면 개질을 실시함에 따라 인장강도가 대폭 향상되고 있음을 알 수 있다⁹⁾. 또한, 일반적으로 단섬유 GF/PP의 경우 컴파운딩 실시 후 GF의 평균 섬유 길이는 0.3~0.5mm 정도이며 어떻게 해도 GF의 섬유길이가 대폭 부족하기 때문에 섬유능력을 충분히 발휘시키는데 까지 이르지 못하고 있는 실정이다. 그래서 최근에 등장한 것이 사출성형용 장섬유 GF 강화수지가 개발되어져 단섬유 GF 강화수지보다 현저히 뛰어난 물성을 나타내고 있지만 성형가공상의 어려움으로 인하여 적용대상이 극히 제한되어 있어 아직은 상용화 단계까지는 많은 시간이 소요될 것으로 판단된다.

본 연구의 최종목표는 용점 및 연화점이 높고 내열성이 양호함과 동시에 내약품성이 우수하며, 사출 유동성이 좋아 많은 용도에 사용되고 있는 PP를 이용하여 일정한 강도를 갖는 복합재료를 생산하는데 있다. 본 연구에서는 그 기초 단계로서 PP매트릭스에 GF를 함유시킨 GF 강화 PP계 복합재료를 제조

하여, 역학특성에 영향을 주는 계면 접착 개량 및 GF의 배향변화에 따른 물성 변화를 연구하여 섬유상 filler의 능력을 충분히 발휘할 수 있는 방법을 찾고자 한다. 즉, 표면처리제를 변화시켜 충격강도 등 기계적 물성이 어떻게 변하는지를 중점적으로 검토하고자 하였다.

2. 실험방법

PP는 호남석유화학(주)의 제품(상품명:M-1400)과 GF는 한국 베드로텍스사(길이:3mm, 직경:12 μ m)제품을, silane계 표면처리제로서 3-methacryloxypropyltrimethoxy silane(MPS)과 3-aminopropyltriethoxy silane (APS), organosilicone(OS)계 화합물은 Union Carbide 사, titanate계 표면처리제로서 isopropyltriisostearoil titanate(IST)는 Ajinomoto사 제품을 사용하였다. Maleic anhydride(MAH)는 대농유화 제품을 사용하였다.

2.1. PP-g-MAH(GPP) 제조

PP 10kg, MAH 140g, MgO 8g, 반응개시제(PX-14) 10g, 0.3wt%의 산화방지제를 tumbler mixer를 이용하여 10분간 충분히 혼련한 후 이를 feeder를 이용하여 압출기에 투입하였다. 압출기는 co-rotating(inter-meshing) twin-screw extruder (L/D=32, SM플라텍사 Model TEX30)를 이용하였다. 압출기 배럴의 온도 분포는 주입부(feed zone), 압축부(compression zone), 이송부(metering zone), die의 온도가 190 $^{\circ}$ C-200 $^{\circ}$ C-205 $^{\circ}$ C-210 $^{\circ}$ C를 이루었으며, 스크류 회전속도는 250rpm, 압출량은 50kg/hr이었다. Die를 통하여 나오는 strand는 수조를 통과하여 pelletizer에 의해 펠렛형태로 가공하였다.

2.2. PP/GF 블렌딩

PP와 GF 블렌드는 PP-g-MAH 제조시와 같은 압출기를 사용하여 각 Zone의 온도 200 $^{\circ}$ C-230 $^{\circ}$ C-245 $^{\circ}$ C-250 $^{\circ}$ C에서(축회전수 70rpm) 제조하였다. PP/GF(7/3)의 일정조성에서 표면처리제의 양을 0.3, 0.5, 0.7phr 까지 변화시켜가며 블렌드를 제조하였다.

2.3. FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) 관찰

PP에 그래프트된 MAH양을 알기 위하여 PP-g-MAH에 대해 FT-IR 실험을 시행하였다. 스펙트럼을 얻기 위한 시편은 240 $^{\circ}$ C정도의 온도에서 필름 사이

에 시료를 소량 넣은 후 100psi에서 압축성형(compression molding)한 후 대기중에 냉각시켜서 100 μ m 이하의 얇은 필름으로 만들었다. 기기는 Nicolet Instrument FT-IR spectrophotometer를 사용하였다.

2.4. SEM (Scanning Electron Microscopy)을 통한 상구조 관찰

블렌드의 상구조를 관찰하기 위해 주사전자 현미경 (SEM)을 사용하였다. 블렌드된 시료를 액체질소 (-180 $^{\circ}$ C)에서 약 10분정도 냉각한 후, 부러뜨려서 단면의 물폴로지(morphology)를 관찰하였다. 이때 시료는 gold sputtering 하였고, 기기의 가속전압은 20Kv로 하였고, 사용한 기기는 JSM-35 DDS SEM이었다.

2.5. 블렌드의 기계적 물성 측정

2.5.1. 사출성형

PP/GF 블렌드의 인장강도(tensile strength), 파단신율(elongation at yield), 굴곡탄성도(flexural modulus), 충격강도 (notched Izod impact strength) 등의 기계적 물성을 측정하기 위한 규정된 시편은 사출을 통하여 얻었다. 압출하여 제립한 블렌드를 80 $^{\circ}$ C에서 12시간 이상 진공 건조한 후 사출기(모델명:금성사출기 IDE-140 EN)를 사용하여 인장시험, 굴곡탄성도 시험용 시편과 충격강도 시험용 시편을 얻었다. 사출조건은 온도 profile이 210 $^{\circ}$ C-230 $^{\circ}$ C-245 $^{\circ}$ C-245 $^{\circ}$ C이며, 주형 온도는 60 $^{\circ}$ C, injection time은 10sec로 하였다.

2.5.2. Mechanical test

굴곡탄성도, 인장강도, 파단신율을 구하기 위하여 Instron을 사용한 인장시험을 하였다. 인장강도시험은 Instron 사제 Universal Testing Machine(Model 4466)을 사용하여 측정하였으며, 하중범위는 최대 인장하중이 기록계 눈금범위의 15~85% 이내에 들어오도록 택하였다. 시험기의 하중 보정은 시험 때마다 하였으며, 인장속도는 5mm/min, grip간의 거리는 70mm, 시험온도는 23 \pm 1 $^{\circ}$ C에서 실시하고 파단시의 인장강도 값을 구하였다. 이때 crosshead speed는 50mm/min로 유지하였다(ASTM D638). 굴곡탄성도(ASTM D790)는 사출된 시편을 50%의 습도, 23 $^{\circ}$ C의 항온실에서 1주일간 보관한 후 Instron사의 만능시험기를 이용하여 10mm/min의 crosshead speed로 측정하였다.

2.5.3. Notched Izod Impact Test

블랜드의 Izod 충격강도(ASTM D256)는 시편을 75°C에서 72시간동안 건조하고 notch cutter를 사용하여 notch를 만든 후 Yasuda사의 Izod Impact Tester (Model-258)를 이용하여 23±1°C에서 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. PP-g-MAH의 Graft율 측정

MAH의 graft율 측정 방법은 chemical에 의한 정량분석, FT-IR 분석, DSC에 의한 분석 등이 있으나 상기 분석 방법 중 오차가 가장 적은 FT-IR 분석을 실시하였다. 즉, homo-PP와 PP-g-MAH의 IR 그림은 1700cm⁻¹~1900cm⁻¹ 구간을 제외하고는 심하게 겹쳐 나타나는데 1785cm⁻¹에서 MAH의 carbonyl 피크를 확인할 수 있었다. Graft율이 알려져 있는 seed polymer를 적당한 비율로 희석시켜 IR을 얻고, film두께 등에 의한 오차의 보정을 위해 1785cm⁻¹의 C=O 피크와 PP의 특성 피크인 840cm⁻¹의 흡광도 비로부터 Fig. 1의 standard curve를 얻었다. 이로부터 미지 PP에 그라프트된 MAH 함량을 구하였다.

3.2. 표면처리제 종류별 물성

GPP를 사용하여 PP와 GF compounding시의 굴곡탄성도, Izod 충격강도, 파단신율, 인장강도를 조사하여 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

GPP를 사용하였을 때는 사용하지 않았을 때에 비해 각각의 물성은 증가하였다. 10phr을 사용하였을 때 Izod 충격강도 값이 최대를 나타내고 다른 함량에 비해 가장 좋은 물성을 나타내었다.

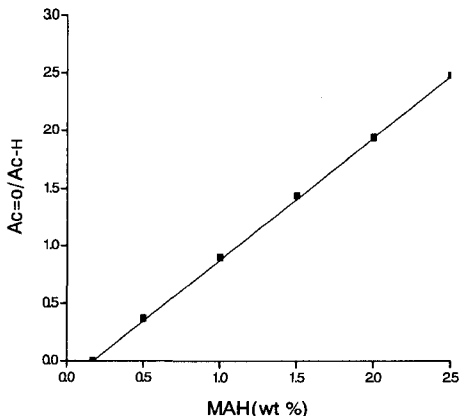


Fig. 1. Standard curve of PP-g-MAH

Table 1. Mechanical properties of GPP treated GF/PP composite

GPP (wt%)	FM (Kgf/cm ²)	IZOD (Kgf · cm/cm)	Elongation at Yield (%)	Tensile Strength (Kgf/cm ²)
0	35,500	7.7	2.5	628
5	41,800	11.5	3.4	618
10	43,200	11.6	3.6	635
20	43,900	9.8	3.9	648

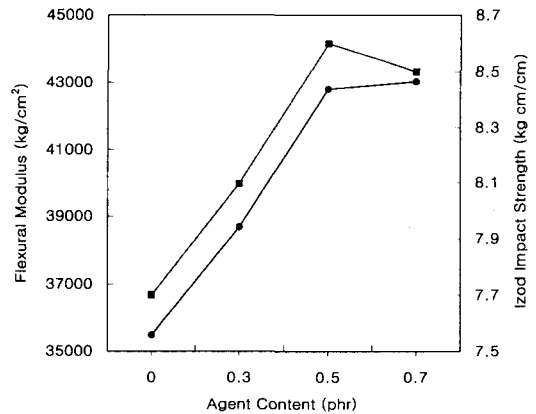


Fig. 2. Flexural modulus and Izod impact strength of untreated or MPS treated GF/PP composite(●:FM, ■:Izod)

복합재료에서 가장 중요한 물성은 굴곡탄성도와 충격강도로서 이를 중심으로 표면처리제로서 MPS를 사용하였을 때의 각각의 물성을 Fig. 2에 나타내었다. GPP의 경우와 같이 MPS를 사용하였을 때 물성이 향상되었으며, 0.5phr을 사용하였을 때가 가장 좋은 물성을 나타내었다. 표면처리제로서 APS를

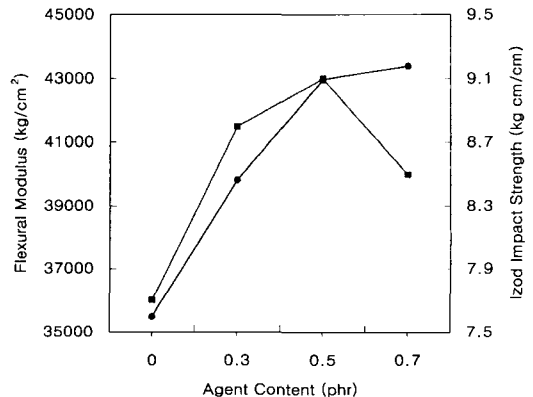


Fig. 3. Flexural modulus and Izod impact strength of untreated or APS treated GF/PP composite(●:FM, ■:Izod)

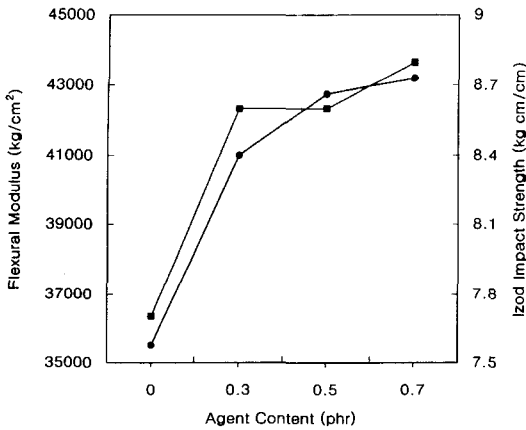


Fig. 4. Flexural modulus and Izod impact strength of untreated or IST treated GF/PP composite(●:FM, ■:Izod)

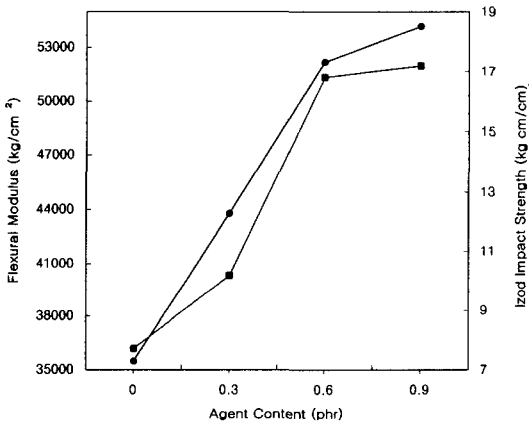


Fig. 5. Flexural modulus and Izod impact strength of untreated or OS treated GF/PP composite(●:FM, ■:Izod)

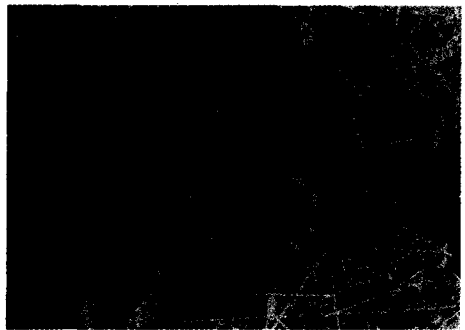
사용하였을 때의 각각의 물성을 Fig. 3에 나타내었다. MPS의 경우와 같이 APS를 사용하였을 때 물성이 향상되었으며, 0.5phr을 사용하였을 때가 가장 좋은 물성을 나타내었다. IST를 표면처리제로 사용하였을 때의 각각의 물성을 Fig. 4에 나타내었다. 이 경우도 표면처리제를 사용하지 않았을 때에 비해 물성이 향상되었으며, 0.6phr을 사용하였을 때가 가장 좋은 물성을 나타내었다. 표면처리제로서 OS를 사용하였을 때의 각각의 물성을 Fig. 5에 나타내었다. 이 경우도 표면 처리제를 사용하지 않았을 때에 비해 물성이 향상되었으며, 0.9phr을 사용하였을 때가 가장 좋은 물성을 나타내었다. 최종 제품의 가격 대 성능 비로서는 0.6phr을 사용하는 것이 가장 효과적일 것으로 사료되며 여타 표면 처리제보다 우수한 물성을 나타내었다.



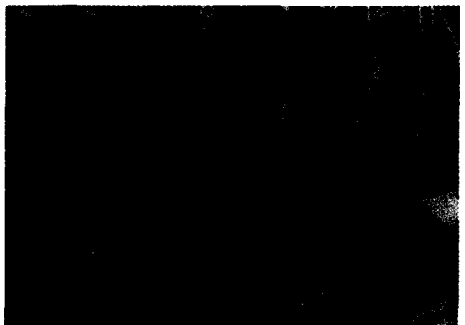
Untreated



MPS



IST



APS

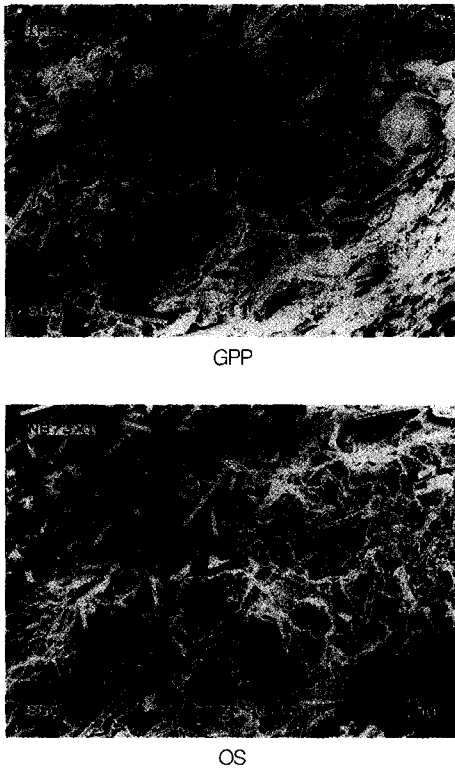


Fig. 6. SEM of the fracture surface of various composite

3.3. SEM 분석

각각의 표면처리제를 사용하여 PP와 GF를 컴파운딩 하였을 경우의 SEM 사진을 Fig. 6에 나타내었다. 표면처리제를 사용하지 않았을 때는 PP와 GF 간의 결합력이 약하여 GF가 깨끗하게 나타나고 있는 반면, 표면처리제를 사용하였을 경우는 이의 작용으로 GF가 PP에 강하게 붙어 있는 것을 볼 수 있다. 특히 OS를 표면 처리제로 사용하였을 경우는 월등한 접착 상태를 보여주고 있는데 이는 기계적 물성 값의 경향과 잘 일치하고 있다.

4. 결론

PP/GF의 비상용화 블렌드가 표면처리제에 의해 물폴로지 및 물성에 어떠한 영향을 받는지를 실험하여 다음의 결론을 얻었다.

1) 표면처리제 첨가 유무에 따른 굴곡탄성도, IzOD 충격강도, 파단신율, 인장강도 값은 상용화 블렌드

의 경우가 비상용화 블렌드에 비해 그 값이 증가하였고, 각 표면처리제 함량비에 따른 물성변화는 다음의 함량에서 최대물성을 나타내었다.

GPP:10phr, MPS:0.5phr, APS:0.5phr, IST:0.7phr, OS:0.9phr

2) 표면처리제가 도입되지 않은 비상용화 PP/GF 블렌드의 경우는 GF 분산상의 분산이 완전하지 못한 상형태를 보인 반면, 표면처리제가 도입되었을 경우는 PP/GF 사이의 상용성이 증가되었고, 분산정도와 물성 값은 잘 일치하는 경향을 나타내었다.

3) 기계적 물성과 GF의 분산정도 분석결과 OS 표면처리제를 사용하였을 때가 여타 표면처리제를 사용하였을 때보다 우수한 물성을 나타내었다.

참고문헌

- 1) Carlsson, L. A., "Thermoplastic Composite Materials", Elsevier Science Publishers, 1991.
- 2) Cogswell, F. N., "Thermoplastic Aromatic Polymer Composite", Butterworth-Heinemann, 1992.
- 3) Brydson, J. A., "Plastics Materials", Butterworth Scientific, 1989.
- 4) Evance, A. G., "Mechanical Properties of Reinforced Ceramic, Metal and Intermetallic Matrix Composites", Material Science and Engineering A : Structural Materials : Properties, Microstructure and Processing, Vol. A143, pp. 63~76, 1991.
- 5) Ide, F. and Hasegawa, A., "Studies on Polymer Blend of Nylon 6 and Polypropylene or Nylon 6 and Polystyrene Using the Reaction of Polymer", J. Appl. Polym. Sci., Vol. 18, pp. 963~974, 1974.
- 6) Holsti-Mietlinen, R. Seppala, J. and Ikkala, O. T., "Effects of Compatibilizers on the Properties of Polyamide / Polypropylene Blends", Polym. Eng. Sci., Vol. 32, pp. 868~885, 1992.
- 7) 장정식, 김학성, "실란 커플링제에 의한 유리섬유 / 폴리부틸렌테레프탈레이트 복합 재료의 물성향상", Polymer(Korea), Vol. 19, pp. 593~605, 1995.
- 8) 박종만, "Amino-Silane Coupling Agent를 이용한 Basalt / Fiber / Epoxy의 Single Fiber Composites (SFC) 시험법을 통한 계면 전단강도의 증가에 관한 연구", Polymer(Korea), Vol. 19, pp. 104~116, 1995.
- 9) Vaughan, D. J., Peek, Jr., R. C., and Creech, Jr., M. H., 39th Ann. Conf. Reinforced Plastics/Composites Institute, SPI, Inc., January 16-19, 1984.