

## 高分子複合材料의 接着強度에 關한 研究 (1 報)

金 源 澤 · 金 商 郁

漢陽大學校 高分子工學科

(1977년 1월 17일 접수)

### A Study on Adhesive Strength of Polymer Composites (Part 1)

Won Taik Kim and Sang Wook Kim

*Department of Polymer Engineering, College of Engineering  
Hanyang University, Seoul 133, Korea*

(Received January 17, 1977)

**요 약 :** 二成分系 複合材料로써 high density polyethylene-fiberglass 의 複合素材를 使用하고 長 및 短纖維狀 fiberglass를 一方向으로 配列하여 成形시켰다. Hollister의 二相理論을 實驗的으로 밝히고 理論値와 比較했다.

그결과 連續纖維의 경우는 그 強度가 理論値와 잘 一致함을 보여주었고 短纖維때는 理論値의 大略  $\frac{1}{3} \sim \frac{1}{2}$  程度이나 잘 선택된 coupling agents를 使用한 後에는 15%이하의 容積範圍에서 理論値보다 상회함을 알았다.

**Abstract :** The role of glassfiber in reinforced plastics composite has been experimentally investigated.

High density polyethylene composites filled with glassfiber of two forms were used for the studies. Continuous filaments and short fiber were experimented. The results indicated that the tensile strength of high density polyethylene composite filled with continuous glassfiber was in agreement with Hollister's theory, but those filled with short parallel glassfiber showed only from one third to one half of the theoretically predicated strength values.

When the surface of short glassfiber was pretreated by coupling agents, in the plotted range of volume fraction up to 15%, the strength was higher than the theoretical value.

### 1. 緒 論

複合材料은 그 構成要素의 形態에 따라서 一般의 纖維狀, 板狀 및 粒狀의 3가지로 分類할 수가 있다. 이들 構成要素에 따라 複合材料의 力學의 特性은 接着力의 效果는 물론 여러가지 면에서 현저한 差異를 보여준다.

Hollister<sup>1</sup>, Goodier<sup>2,3</sup>, Nielsen<sup>4,5</sup> 등은 이들 各各에 해당하는 複合材料의 強度理論을 提案하여 거의 定說化시켰다. 특히 Hollister는 纖維狀 複合素材가 樹脂 等의 base polymer 와의 複合材料인 경우 그 複合材料의 強度理論에 對한 式을 두가지로 나누어 考察했다. 하나는 纖維를 複合시킬 때 連續纖維를 使用하는 경우이고 다른 하나는 短纖維를 使用하는 경우이다.

即 連續纖維의 경우

$$\sigma_c = \sigma_f V_f + \sigma_m (1 - V_f) \quad (1)$$

이다.

그러나 短纖維로 強化시킨 複合材料의 強度는

$$\sigma_c = V_f \left\{ \sigma_f + \sigma'_m - \frac{\sigma_f^2}{2\sigma_f} \left( \frac{1}{l/d} \right) \right\} + \sigma'_m \quad (2)$$

을 提案했다. (여기서  $c$ 는 composite,  $f$ 는 fiberglass,  $m$ 은 matrix,  $\sigma$ 는 引張強度,  $V$ 는 容積含有率,  $\tau$ 는 전단강도,  $l$ 은 纖維의 길이,  $\sigma'$ 은 纖維破斷 strain 때 matrix의 stress,  $d$ 는 fiberglass의 직경) 그래서 本研究은 이 二成分系 複合材料의 強度理論을 實驗의 으로 밝히고 理論値와 比較를 한다 다음 coupling agent로 fiberglass를 一定한 條件으로 處理하여<sup>6,7,8</sup> 複合시켰을 때의 強度를 理論値와 比較를 하여 fiberglass reinforced high density polyethylene의 接着力 向上에 關係 考察하고자 한다.

### 2. 實 驗

#### 2.1 試料 및 試藥

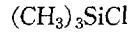
本實驗에서 使用한 試料의 試藥은 다음과 같다.

Highdensity polyethylene은 日本旭化成製品 (Lot No. 136F5, Melt index 1)을 使用했고 fib-

erglass는 國內製品으로써 직경이 10  $\mu$ 이고 alkali 含量이 7.5%인 것을 使用했다<sup>9</sup>. 그리고 離型劑인 silicone oil은 350 cs.의 Dow Corning 社製品(特級)을 利用했고 Coupling agent는 Dow Corning 社製品(特級)인 아래의 4種을 使用했다.

*N*- $\beta$ -aminoethyl- $\gamma$ -aminopropyl trimethoxysilane (I)  $(CH_3O)_3Si(CH_2)_3NHCH_2CH_2NH_2$

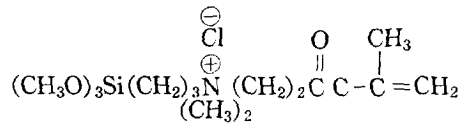
Trimethyl chlorosilane (II)



Hexamethyl disilazane (III)



Methacrylate functional silane (IV)



#### 2.2 器具

本實驗에서 使用한 器具는 4 ton press (Shimadzu Seisakusho Co., 가열판부착)와 Cutter (Shimadzu Seisakusho Co., No. 51539), 그리고 Tensile Strength Tester (Shimadzu seisakusho Co., 700 kg/cm<sup>2</sup>)을 使用했다.

#### 2.3 實驗

(1) HDPE plate

pellet 狀態의 HDPE를 143°C에서 100 kg/cm<sup>2</sup>로 3分間 加壓하여 두께가 1.9~2.1mm되게 成形했다.

(2) Coupling Agent

*N*- $\beta$ -aminoethyl- $\gamma$ -aminopropyl trimethoxysilane과 methacrylate functional silane은 各各 1% 水溶液으로 만들어 使用했고 trimethyl chlorosilane과 hexamethyl disilazane은 acetone을 溶媒로 하여 1% 溶液으로 各各 만들어 使用했다.

(3) Fiberglass의 表面處理

Fiberglass를 各各의 coupling agent 溶液에 一夜間 침지시켰다가 꺼내어 105°C에서 10~15分間 건조시킨다음 使用했다.

(4) Fiberglass reinforced HDPE의 製造

virgin fiberglass와 4種의 coupling agent로 表面處理한 fiberglass들을 HDPE plate 사이에 적

흥시켜 173°C에서 10分間 100 kg/cm<sup>2</sup>로 加壓하여 成形을 시켜 얻었다. 이때 加壓하기 前에 base polymer인 HDPE가 용융되어 fiberglass 사이로 고루 침투하게끔 3分間 豫熱을 해주었다. 接着이 끝난후 냉수로 급냉을 시켜 얻었다.

(5) 強度測定

試驗片은 各各 5個씩 만들어 1週間 恒溫室에 放置시킨 後에 使用했고 引張強度는 試驗片을 引張 strain 速度 50 mm/min로 引張하며 測定했다. (ASTM D 638-64T)

3. 結果 및 考察

3.1 容積含有率

成形한 HDPE와 fiberglass의 引張強度, 彈性係數, 比重은 Table I에 나타냈고 計算에서 含有量은 容積含有量이고, 重量含有量과의 關係는 Figure 1과 같다.

3.2 連續長纖維

Hollister의 連續長纖維 理論式 (1)式에 그 값들을 대입하면

$$\sigma_c = 200V_f + 2.5(1 - V_f)$$

Table I. Properties of HDPE and Glassfiber

Property	Material	
	HDPE	Glassfiber
Tensile strength	2.5kg/mm <sup>2</sup>	200kg/mm <sup>2</sup>
Density	0.95	2.53
Young's Modulus	110kg/mm <sup>2</sup>	7,400kg/mm <sup>2</sup>

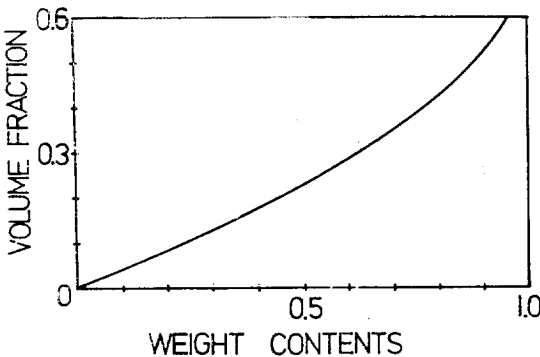


Figure 1. The relation of volume fraction and weight content in fiberglass.

이다.

Figure 2로 부터 알 수 있듯이 實驗値가 大體로 좋은 값을 보여주고 있다. 이와같이 理論値와 거의 비슷한 값을 나타내는 까닭은 HDPE가 fiberglass에 對해 힘을 고루 傳達하는 役割을 하고 fiberglass 相互間의 應力分布를 均質化하는 作用을 할 수 있기 때문이라고 생각된다. 이것은 fiberglass의 配列의 無方向일 때는 많은 差異가 있는 것으로 보아 이를 뒷받침해 주고 있다.

3.3 短纖維

連續長纖維에 使用하는 fiberglass를 5, 15, 및 30mm로 切斷하여 一方向으로 配列하여 各各 成形했다. fiberglass의 引張強度는  $\sigma_f = 200\text{kg/mm}^2$ ,  $d_f = 10\mu$ 이고 이것과 HDPE와의 測定된 接着剪斷強度<sup>10</sup>는  $\tau_f = 1.205\text{ kg/mm}^2$ 인바  $l_c = \frac{\sigma_f}{2\tau_f} d_f$ 에 依해 fiberglass를 有效하게 作用하게 하기 위해 必要한 限界纖維길이  $l_c = 830\mu$ 이 된

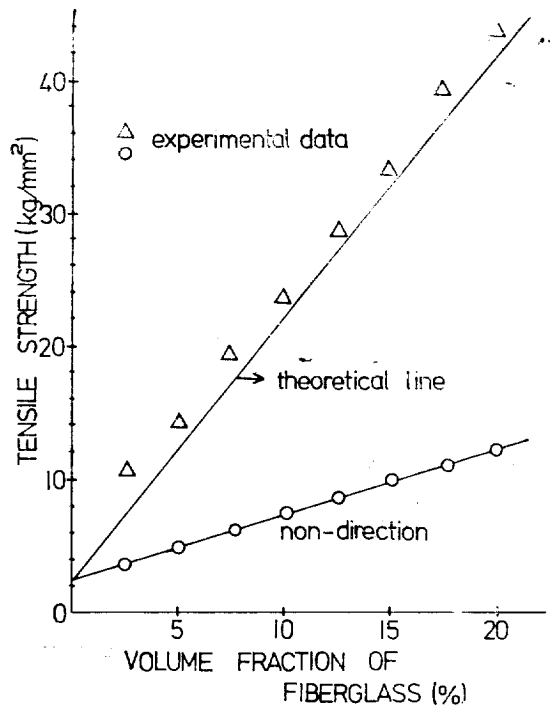


Figure 2. Theoretical and experimental data for the tensile strength of continuous fiberglass reinforced HDPE.

다. 다시말해서 fiberglass를 充分히 引張強度까지 作用시킨다는 것은 fiberglass의 길이  $l$ 을 이것의  $l_c$ 보다 크게 할 必要가 있기때문에, 이에 의해 本研究에 利用한 fiberglass는 充分히

이에 作用하는 것이라고 생각된다.

이것에 대한 여러가지 結果를 Figure 3, 4, 5에 表示했다. 여기에서 보는 바와 같이 5, 15, 및 30 mm의 경우 모두 各各의 理論値와는 다소 많은 差異가 있음을 나타내고 있다.

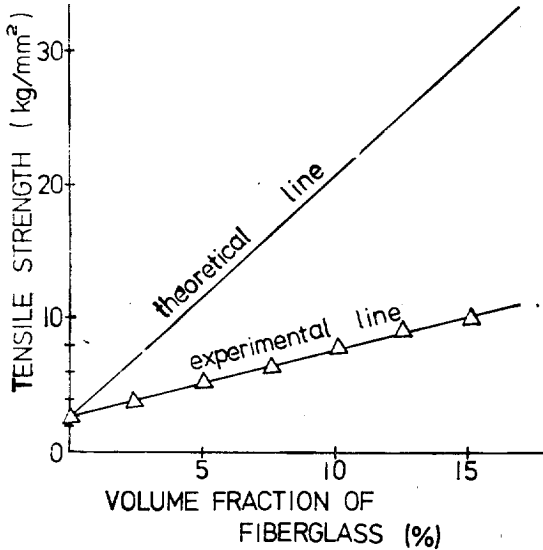


Figure 3. Theoretical and experimental data for the tensile strength of short fiberglass(5mm) reinforced HDPE.

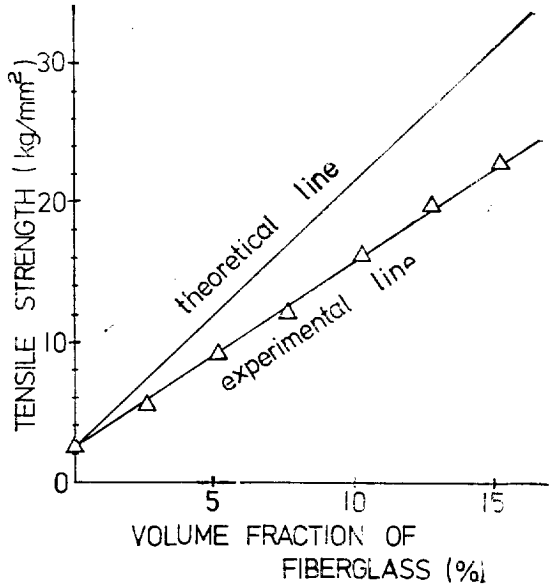


Figure 5. Theoretical and experimental data for the tensile strength of short fiberglass (30mm) reinforced HDPE.

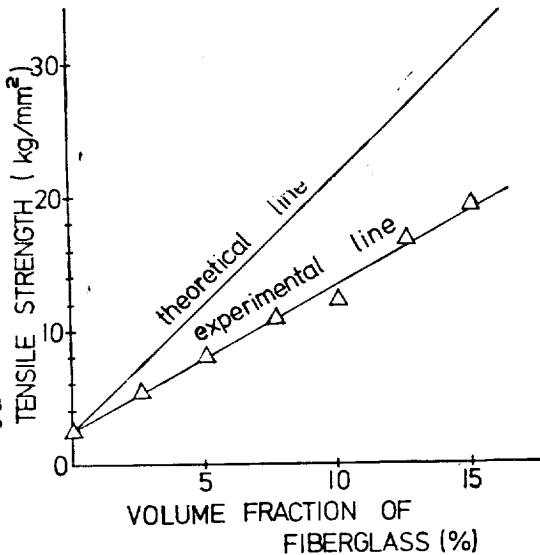


Figure 4. Theoretical and experimental data for the tensile strength of short fiberglass (15mm) reinforced HDPE.

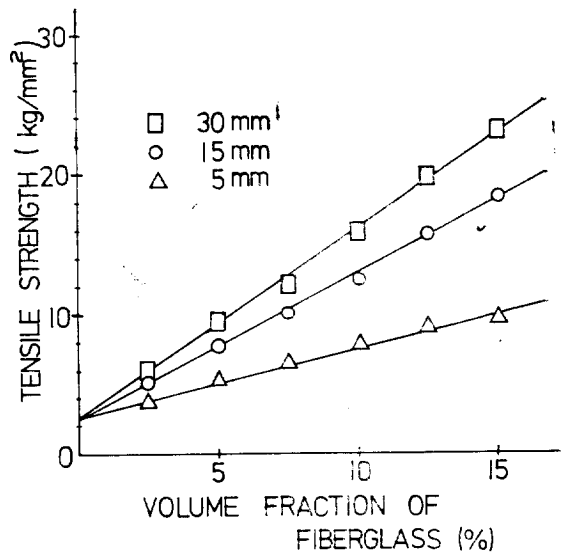


Figure 6. Comparison of tensile strength of experimental data.

이것을 fiberglass 相互間의 應力分布가 連結이 안 되고 fiberglass 短纖維 일부가 成形時에 밀려 fiberglass와 HDPE의 末端部에서 接着이 充分히 일어나지 않은 結果라고 생각된다.

그러나 補強의 影響은 fiberglass의 길이  $30 > 15 > 5$  mm의 順으로 커지고 있다(Figure 6).

### 3.4 Coupling Agent의 處理效果

複合材料에 있어 서로 다른 두材料를 複合시키는 경우 各各 두材料와 結合할 수 있는 構造를 가진 coupling agent를 使用할 수 있는바, 이는 보다 強한 結合力을 주어 좋은 強度效果를 보여준다.

Figure 7과 8 및 9에 나타낸 結果를 보면 5 mm의 경우는 coupling agent를 使用해도 理論值보다 작은 값을 나타냈으며 15 mm, 와 30 mm 때는 methacrylate functional silane을 coupling agent로 使用했을 때를 제외하고는 훨씬 좋은 값을 나타내고 있음을 알 수가 있다. 대체로 容積含有率이 零에서 10~15%이하까지는 理論值를 상회하고 있고 15%이상에서는 理論值보다는 強度가 저하되고 있음을 알았다. 그리고 virgin fiberglass를 複合시켰을 때와 마찬가지로  $30 > 15 > 5$  mm의 順으로 높은 強度를 나타내고 있음을 알 수 있다.

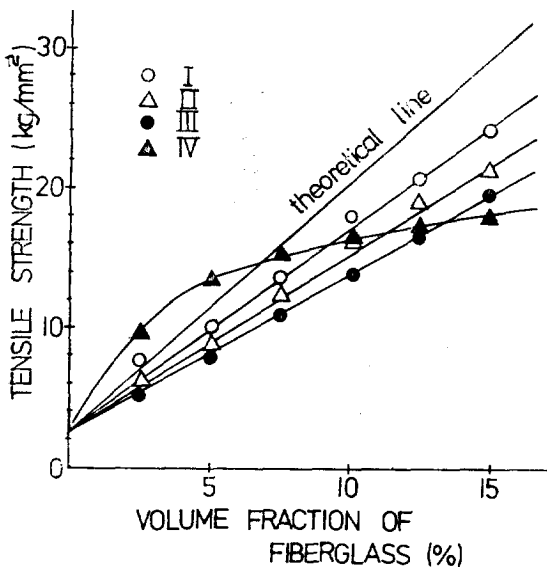


Figure 7. Theoretical and experimental data for the tensile strength with treated short fiberglass (5mm).

또한 coupling agent는 5 mm의 경우때 methacrylate functional silane (iv)을 제외하고는 (Figure 7) amino functional silane (I), ch-

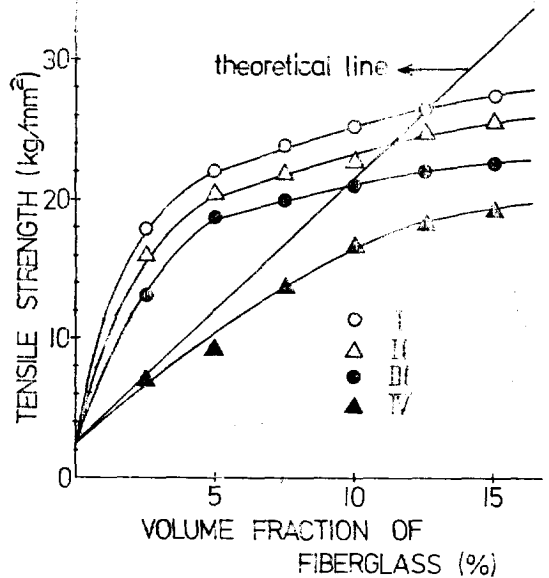


Figure 8. Theoretical and experimental data for the tensile strength with treated short fiberglass (15mm).

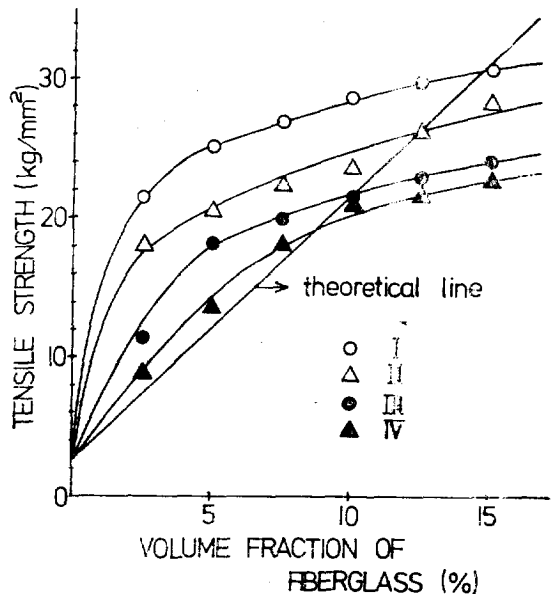


Figure 9. Theoretical and experimental data for the tensile strength with treated short fiberglass (30mm).

loro silane(Ⅱ), silazane(Ⅲ), Methacrylate functional silane (Ⅳ)의 順으로 fiberglass reinforced HDPE의 強度를 높여주고 있음을 알 수가 있다.

#### 4. 結 論

HDPE-fiberglass, 二成分系 composite 強度에 대해 Hollister의 理論과 比較하여 다음의 결과를 얻었다.

(1) 連續長纖維를 複合시켰을 때는 理論値와 잘 一致한다.

(2) 5~30mm의 短纖維를 複合시켰을 때는 fiberglass의 길이가 짧을 때는 理論値의 大略  $\frac{1}{3} \sim \frac{1}{2}$  程度이고 纖維의 길이가 길어 갈수록 거의 비슷해감을 알 수 있다.

(3) 連續長纖維의 配列을 無方向으로 했을 때는 理論値보다 현저하게 떨어짐을 알 수 있다. coupling agent를 사용했을 경우

(4) 5 mm의 纖維를 複合시켰을 때 virgin fiberglass를 사용했을 경우보다도 約 2 倍쯤의 값을 나타내고 있으나 理論値에는 약간 못미친다.

(5) 15 mm와 30 mm 때는 그 容積含有率이 零에서 10~15 %이하에서는 理論値를 훨씬 능가함을 보여준다. 그러나 15%이상에서는 理論

値보다 다시 떨어진다.

(6) Fiberglass의 길이에 따라 좋은 값을 나타내고 있고 이는 virgin fiberglass 때와도 잘 一致한다.

(7) Coupling agent에 依한 HDPE 強度效果는 amino functional silane (Ⅰ), chloro silane (Ⅱ), silazane (Ⅲ), methacrylate functional silane (Ⅳ)의 順으로 좋은 값을 나타낸다.

#### 引 用 文 獻

1. G. S. Hollister, "Fibre Reinforced Materials", 67~93, (1966).
2. 山口章三郎, 複合材料, 8, 201 (1975).
3. 山口章三郎, 工業材料, 23, (12), 87 (1975).
4. L. E. Nielsen, *J. Appl. polymer Sci.*, 10, 97 (1966).
5. T. B. Lewis and L. E. Nielsen, *ibid.*, 14, 1449 (1970).
6. 瀬川淨一郎, 強化, プラスチックス, 13, 3 (1967).
7. 椎原庸, 高分子, 24, 517 (1975).
8. 井上凱夫, 工業材料, 23, 49 (1975).
9. 金源澤, 金商郁, 化學工學, 14, 77 (1976).
10. 山口章三郎, 天野晋武, "高分子討論會要旨集", 1-385, 1973-11