

유리섬유/폴리프로필렌수지 복합재료의 계면조직 및 기계적성질

문 창 권
부산수산대학교 재료공학과
(1992년 3월 5일 접수)

Interfacial Microstructure and Mechanical Properties of Glass Fiber/Polypropylene Resin Composites

Chang-Kwon Moon

Dept. of Materials Sci. and Eng., Pusan National Fisheries Univ., Pusan 608-737, Korea

(Received March 5, 1992)

요약 : 본 연구에서는 유리섬유를 틀에 배열 고정시켜 그 위에 polymer 실을 걸쳐 용융시켜 표면 장력으로 섬유상에 resin droplet를 형성시키는 새로운 방법을 개발하고, 이 방법으로 단섬유 pull-out 시험편을 제작하여 유리섬유와 PP수지의 계면과 PP수지의 조직상태가 계면강도에 미치는 영향을 검토했으며, 나아가 계면조직이 유리섬유/PP수지 복합재료의 기계적 성질에 미치는 영향을 비교 검토했다.

단섬유 pull-out 시험에서는 PP matrix 수지내에 구멍의 발달없이 섬유와 수지의 계면에 형성된 transcrystallinity는 계면강도를 향상시킬 수가 있으나, matrix 수지내에서 구멍이 크게 발달된 상태에서 계면에 transcrystallinity의 형성은 오히려 계면강도를 저하시켰다. 그리고 유리섬유/PP수지 복합재료에서도 계면에 transcrystallinity를 형성시킨 것은 계면강도를 저하시켰다.

Abstract : In the present study, a new method forming resin droplets on the fibers has been developed, and samples for the single fiber pull-out test were prepared using this method. The effects of microstructure of the PP resin matrix and the interface between the glass fiber and the PP resin on the interfacial strength have been investigated. The influences of microstructure of the interface on the mechanical properties of glass fiber reinforced PP composites have also been investigated.

It has been found that, in the pull-out test, the transcrystallinity formed at the interface improved the interfacial strength when no spherulites developed in the PP resin matrix. In contrast, in the case where the spherulites were well developed in the PP resin matrix, the transcrystallinity formed at the interface were found to reduce the interfacial strength. It has also been shown that, for the glass fiber reinforced PP composites, the formation of transcrystallinity at the interface reduced the interfacial strength.

서 론

장섬유 이용 섬유강화 복합재료에서의 matrix수지로서는 지금까지 에폭시, 불포화에스테르 등의 열경화성수지를 주로 사용하고 있으나 성형의 어려움과 취성에 약한 결점을 보완하기 위해서 점차 열가소성수지가 사용될 전망이다, 열가소성수지는 성형속도, cost, 저장성 및 재생산성 등의 큰 장점과 비록 내열성이 조금 부족한 결점도 있지만 상온에서 사용될 구조물에 대한 수요는 급증할 것이다.

최근 PC, PEEK 등의 내열성이 큰 열가소성 수지를 이용한 복합재료의 연구가 활발히 진행되고 있으며 또한 복합재료의 성능에 큰 영향을 미치는 섬유-matrix수지의 계면의 성질에 대해서도 많은 연구^{1~5}가 진행되고 있다. 계면강도가 크면 matrix로부터 섬유로 하중전달이 잘 되며, 재료의 환경에 대한 수명이 길어지는 반면, 크랙전파에 대한 저항력이 떨어질 우려가 있다. 그러나 계면강도가 너무 낮으면 섬유의 강화효율이 낮아져 복합재의 인장강도와 탄성율이 떨어진다. 이와같이 복합재료에서의 계면강도는 설계에 요구되는 재료의 성능에 따라 적절히 제어될 필요성이 있다.

복합재료에서 계면강도의 제어는 섬유와 matrix의 선택에 의해서도 가능하지만, 고성능을 요구하는 구조물에서는 섬유와 matrix의 선택에 제한이 따른다.

그래서 동일 섬유와 matrix를 사용하는 경우에는 섬유를 표면처리하므로써 계면강도의 제어가 가능하다. 섬유의 표면처리는 간단히 산화처리하므로 섬유에 극성기를 부여하여 계면을 강화시키는 방법과 섬유와 matrix에 친화력이 있는 polymer를 섬유에 coating하는 방법 및 특별한 coupling agent를 사용해서 계면강도를 강하게 혹은 약하게 하는 방법 등이 있다.

전술한 바와 같이 섬유에 표면처리를 하므로써 설계 요구되는 성능을 갖게 할 적당한 계면강도의 제어가 가능하게 되며, 섬유강화 복합재료에서 계면의 성질은 복합재의 기계적 성질⁶ 및 파괴인성^{7,8}에 큰 영향을 미치는 아주 중요한 인자이므로 섬유와 mat-

rix수지의 계면강도를 정확하게 측정하여 계면강도가 복합재료의 최종물성에 미치는 영향을 평가하는 것도 중요하다.

복합재료의 matrix수지가 결정성 열가소성수지인 경우에는 transcrystallinity^{9~12}라고 하는 섬유주위에 관상모양의 분자쇄의 배향이 생겨 섬유와 matrix수지의 계면강도에 큰 영향을 미친다는 보고도 있다.

그리고 저자는 Hot stage와 편광현미경을 이용하여 섬유직경이 다른 유리섬유와 분자량이 다른 polypropylene(isotactic)을 사용하여 분자량과 섬유직경 및 열처리 조건이 섬유와 matrix의 계면조직에 미치는 영향을 검토한 결과, 계면의 morphology에 분자량과 섬유직경 및 열처리조건 등이 영향을 미친다는 것을 보고한 바 있다.¹³

그래서 본 연구에서는 섬유에 resin droplet를 형성시키는 새로운 방법을 개발하고, 그 방법으로 단 섬유 pull-out시험편을 제작하여 유리섬유와 PP수지의 계면조직상태와 계면강도의 상관관계를 비교하고, PP수지의 조직변화에 의한 기계적성질을 검토한 후, 최종적으로 유리섬유와 PP수지의 계면조직과 PP수지의 조직상태가 유리섬유/PP수지 복합재료에서의 기계적 성질에 미치는 영향을 비교 검토하였다.

실험 및 방법

시 료

본 연구에서 사용된 섬유는 한국 화이바(주)에서 생산되는 E-glass fiber로 섬유밀도는 2.54cm^3 , 직경은 $19.5\mu\text{m}$, 인장강도는 $169.1 \pm 41.6\text{Kg/mm}^2$ 이었다. 섬유직경은 섬유밀도와 선밀도로부터 계산한 평균섬유직경을 나타내며, 섬유의 인장강도는 gage length를 20mm, 인장속도를 2mm/min로 하여 100개 정도의 시험편을 사용하여 측정된 값이다.

그리고 사용된 모든 섬유의 표면상태는 한국화이바로부터 받은 제품(silane계 표면처리가 된 섬유)을 섬유표면의 먼지나 유기물질을 제거하기 위하여 아세톤으로 상온에서 1hr세척 후 80°C에서 3hr동안 진공건조로에서 건조시킨 것이다.

matrix수지는 대한유화(주)에서 생산되는 isotatic polypropylene(MFI=15)으로 밀도가 0.90cm^3 , melting point가 163°C 인 것을 사용하였다.

Resin Droplet의 새로운 성형방법

섬유와 matrix수지간의 계면강도의 측정에 현재 가장 많이 이용되고 있는 방법 중에는 섬유상에 resin droplet을 성형시켜서 행하는 단섬유(single fiber) pull-out시험법^{14, 15}이 있다.

그리고 섬유상에 resin droplet를 성형시키는 방법에는 열경화성수지에 이용 가능한 microbond법¹⁴과 열가소성수지에 이용 가능한 저자등이 보고한 solution microbond법¹⁵ 등이 있다.

본 연구에서는 열가소성수지를 사용하기 때문에 후자의 방법이 적당하다. 그러나 후자의 방법은 용매에 polymer를 용해시켜 섬유상에 resin droplet를 형성시키므로 섬유상에 droplet의 크기와 간격을 조절하기가 어려운 결점이 있다.

그래서 저자는 Fig. 1과 같이 직경 3mm 정도의 철사로 만든 틀에 섬유를 나란히 배열·고정시켜 그 위에 matrix수지로 사용할 polymer 실($20\sim 30\mu\text{m}$)을 걸쳐 열처리로서 polymer 실을 용융시켜, 표면장력을 이용하여 섬유상에 resin droplet를 형성시키는 방법을 고안하여 본 연구의 단섬유 pull-out시험에 사용했다.

계면강도의 측정

계면강도의 측정은 전술한 방법으로 섬유상에 형성시킨 resin droplet를 microvis에 고정시키고 섬유축 방향으로 하중을 가하여 섬유-수지계면에 전단응력을 발생시켜 계면을 파괴하여 계면강도를 측정하는 단섬유 pull-out시험법¹⁶을 사용했다. pull-out시험에서 시험편의 수는 40-50개를 사용했다.

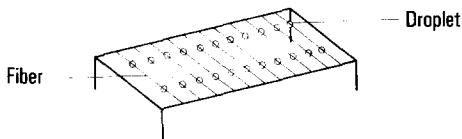


Fig. 1. Schematic representation for formation of resin droplets on fibers for pull-out test.

전보¹³에서 섬유와 matrix수지 계면의 조직상태는 PP수지의 melting 상태에서 냉각속도에 의해 다르게 나타난 것을 참고로 하여, 본 연구에서는 섬유와 수지계면의 조직상태가 계면강도에 미치는 영향을 검토하기 위해서 섬유상의 PP resin droplet를 220°C 에서 1hr 유지 후에 상온으로 냉각하였다. 냉각속도는 노냉, 공냉 및 수냉으로 다르게 하여 계면강도를 측정하였다. 노냉은 노의 문을 약간 열어, 공냉은 분위기 온도가 13°C 인 실내에서, 수냉은 iced water에서 행하였다.

그리고 냉각속도에 의한 계면조직상태의 변화는 섬유상에 resin droplet를 형성한 pull-out시험편으로는 현미경에서 확인이 불가능하므로, cover glass를 이용하여 pull-out의 시험편을 냉각속도별로 20개 정도씩을 만들고 편광현미경으로 계면조직을 확인한 후에 pull-out시험으로 계면강도를 측정했다.

cover glass를 이용한 pull-out시험편의 제작방법은 Fig. 2와 같이 cover glass 2장에 이형제를 칠하여, 그 중 1장 위에 직경이 $200\sim 300\mu\text{m}$ 의 PP 섬유를 걸치고, PP섬유와 직각으로 유리섬유를 한가닥 걸친 후, 다른 한장의 cover glass를 그 위에 덮어서 적당한 압력하에서 220°C 에서 1hr 유지 후, 냉각속도를 resin droplet의 성형과 동일조건으로 했다. 그리고 pull-out시험은 cover glass를 제거 후 행하였다.

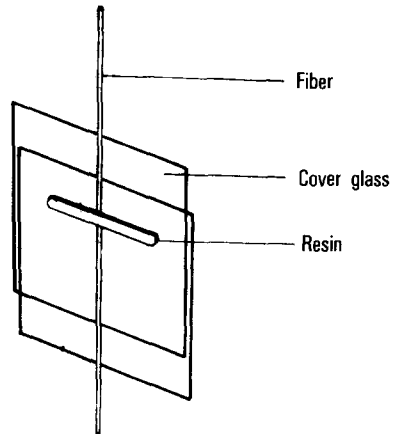


Fig. 2. Schematic diagram for embedding of fiber in resin strip between two cover glasses for microscopic observation and pull-out test.

섬유상에 resin droplet를 성형한 것과 cover glass를 이용한 pull-out시험편은 free length를 5 mm로 했으며, pull-out시험은 Load cell이 200g인 소형 인장시험기에서 인장속도를 2mm/min로 행하였다.

인장시험

계면과 matrix수지의 조직상태가 수지의 melting 상태에서 냉각속도에 의해서 변하고, 이 조직상태가 계면강도와 matrix수지의 기계적성질에 영향을 미친다면, 결국 섬유와 수지로 구성된 복합재료의 최종 물성에도 영향이 미칠 것이다. 그래서 PP sheet와 유리섬유/PP수지의 복합재료를 pull-out시험편과 동일조건으로 성형하여 노냉과 수냉을 시켜, 계면과 matrix수지의 조직을 변화시킨 시험편으로 인장시험을 행하였다.

PP수지의 인장시험은 회사로부터 공급받은 Pellet를 금형에서 두께가 0.5mmsheet로 성형하여 폭 10mm, 길이 100mm인 dumbbell형의 시험편으로 제작한 후, Instron에서 25mm의 extensometer를 부착시켜 cross head speed를 10mm/min으로 인장시험을 행했다.

그리고 유리섬유/PP수지의 복합재료는 0.1mm의 PP sheet를 제작하여 sheet 사이에 일방향으로 섬유를 배열시켜 금형에 넣어서 void를 없애기 위해서 진공 oven에서 성형했으며, 인장속도는 2mm/min로 하였다.

그리고 복합재료의 인장시험은 유리섬유와 직각방향인 횡방향으로 행하였으며, 섬유함유율은 실험 후, 파단면 부분을 절단하여 450°C에서 12시간 열처리하여 PP수지를 모두 열분해시킨 후에 유리섬유의 무게를 측정하여 구했다.

현미경 관찰

cover glass를 이용한 pull-out시험에서 시험전에 계면조직을 관찰하기 위해서 편광현미경을 사용했으며, 노냉과 수냉으로 제작한 0.1mm 두께의 PP sheet에 initial crack를 주어 mode 1의 외력을 가하면서 크랙의 전파형상을 편광현미경으로 관찰 하였다.

그리고 전자현미경으로 전술한 새로운 방법으로 섬유상에 성형한 resin droplet의 형상의 이상유무를, 노냉과 수냉으로 제작한 복합재료의 인장시험후 파단면을 관찰했다.

결과 및 고찰

Resin Droplet의 새로운 성형방법

Fig. 3은 새로운 성형방법으로 유리섬유상에 성형한 PP resin droplet의 전자현미경 사진이다. 섬유축을 중심으로 좌우대칭으로 잘 형성된 것을 알 수 있다. 섬유를 틀에 배열, 고정시켜 그 위에 polymer실을 걸쳐 용융시켜 표면장력으로 섬유상에 resin droplet를 형성시키는 방법은, polymer실의 직경과 배열한 섬유의 간격을 조절하므로써 resin droplet의 크기도 조절 가능하며, 또한 섬유상에 일정한 간격으로도 resin droplet를 형성시킬 수 있으므로, 단섬유 pull-out시험에 이용하기가 아주 편리한 방법이다.

Table 1은 전술한 방법으로 섬유상에 resin drop-

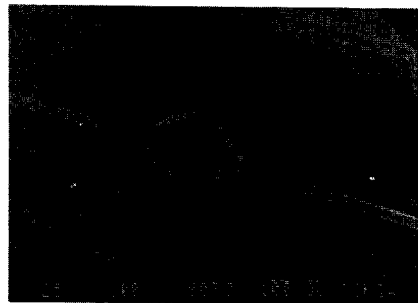


Fig. 3. Typical PP resin droplet on a glass fiber.

Table 1. Interfacial Strengths of Glass Fiber/PP Resin Droplet with Various Holding Time at 220°C, Cooled in Air from the Melt to Room Temperature

holding time at 220°C	0.5 hr.	1 hr.	2 hr.	4 hr.
τ_0 (kgf/mm ²) (std.dev.)	1.07± 0.23	1.15± 0.21	1.14± 0.22	1.15± 0.23

let를 성형하여 220°C에서 유지시간을 달리하여 공냉한 시험편을 pull-out시험한 결과로, melting 상태에서의 유지시간과 계면강도의 관계를 나타낸 것이다. 30분 유지한 것은 계면강도가 조금 작으나 1hr 이상 유지한 것은 거의 일정하게 나타났다. 그래서 본 연구에서는 모든 시험편(pull-out시험편, PP sheet, 복합재료등)의 성형조건은 220°C에서 1hr 유지하여 열이력을 제거하고, 상온까지 냉각속도를 다르게 하였다.

계면강도

Table 2는 유리섬유상에 resin droplet를 성형시켜 220°C에서 1hr유지 후, 냉각속도에 따른 계면강도를 나타낸 것으로, 수냉과 공냉 및 노냉의 순으로 냉각속도가 빠를수록 계면강도는 크게 나타났다.

Table 3은 Table 2와 동일한 조건으로, cover glass를 사용한 것의 계면강도를 나타낸 것이다. 경향은 Table 2와 같으나, 전체적인 값은 Table 2보다 작게 나타났다. 이것은 시험편의 형상이 다르기 때문이라고 생각된다. 즉 Table 2의 시험편은 섬유에 resin droplet를 형성시킨 것이지만, Table 3의 시험편은 계면조직을 관찰하기 위해서 cover glass를 부착하여 시험편을 0.1mm 정도의 두께로 평평하게 하였기 때문에 cover glass가 부착된 부분에는 수지가 부족한 형상이다. Fig. 4는 cover glass를 이용하여 만든 pull-out시험편의 성형시 냉각속도에 의한 조직의 변화를 나타낸 것으로, pull-out시험전의 편광현미경사진이다. 노냉과 공냉시킨 시험편에는 계

면에 transcrystallinity가 잘 발달되어 있으며, matrix수지내의 구정은 공냉보다도 노냉한 것이 더 크게 나타나 있고, 수냉한 것은 거의 비정질 상태인 것을 알 수 있다. 그리고 pull-out시험 후에도 수지부분의 시험편 형상과 계면의 조직상태는 변하지 않았다.

Table 2, 3과 Fig. 4를 비교하면 섬유와 수지 계면의 조직상태는 계면강도에 크게 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 그리고 저자등이 보고한 carbon fiber/HDPE에서는 계면에 형성된 transcrystallinity는 계면강도를 향상시키는 결과¹⁶를 얻었으나, 본 연구에서는 오히려 transcrystallinity를 크게 형성시킬수록 계면강도가 낮아지는 결과를 얻었다. 이것은 탄소섬유/HDPE의 결과와 비교해 볼 때 matrix수지내

Table 2. Interfacial Strengths of Glass Fiber/PP Resin Droplet with Various Cooling Procedures from the Melt Held at 220°C for 1hr

cooling procedures	furnace cooling	air cooling	iced water cooling
τ_i (kgf/mm ²) (std. dev.)	0.66±0.14	1.15±0.22	1.41±0.31

Table 3. Interfacial Strengths of Glass Fiber/PP Resin Strip with Various Cooling Procedures from the Melt Held at 220°C for 1hr

cooling procedures	furnace cooling	air cooling	iced water cooling
τ_i (kgf/mm ²) (std. dev.)	0.42±0.12	0.61±0.15	0.98±0.21

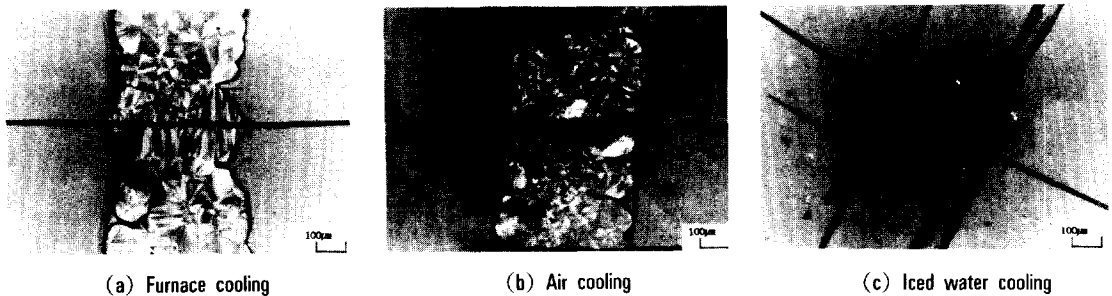


Fig. 4. Interfacial microstructures of PP embedding the glass fiber, crystallized with various cooling procedures (the melt was held at 220°C for 1hr.) (a) furnace cooling (b) air cooling (c) iced water cooling.

의 조직상태가 다르기 때문이라고 생각된다. 즉 탄소섬유/HDPE의 경우는 계면에는 transcrystallinity가 잘 형성되었지만 matrix수지내에서는 구멍이 별로 형성되지 않았다. 그러나 본 연구에서는 matrix수지내에서도 구멍이 크게 발달되어 있는 것을 알 수 있다. (Fig. 4참조) 그리고 pull-out시험에서 측정되는 계면강도는 섬유와 matrix수지의 물리화학적 결합력과 마찰력에 기인한다고 볼 수 있다^{17,18}. 물리화학적 결합력은 섬유의 표면상태와 matrix수지가 같으면 일정할 것이므로, 계면강도의 변화는 마찰력의 크기와 관계가 있다. 또 마찰력은 수축력과 마찰계수와의 곱으로, 두 물질이 같다면 마찰계수는 일정하므로 계면에 작용하는 수축력의 크기에 따라 계면강도는 변화됨을 알 수 있다. 그러므로 transcrystallinity가 형성된 계면에서 섬유가 받는 수축력은 matrix수지내의 구멍의 발달상태와 깊은 관계가 있음을 예측할 수 있다.

결정성 polymer가 melting 상태에서 냉각할 때 결정부분이 비정부분보다 체적수축이 크게 일어나므로 matrix수지내에 구멍의 발달이 별로 없이 섬유-수지계면에 잘 발달된 transcrystallinity를 형성시키는 것은 섬유에 큰 수축력이 작용하여 계면강도를 향상시키지만,¹⁷ Fig. 4의 (a), (b)와 같이 matrix수지내에 구멍이 잘 발달된 상태에서 계면에 transcrystallinity를 형성할 경우는, matrix수지내의 구멍에서도 체적수축이 일어나므로 transcrystallinity와 구멍의 경계면에서는 체적수축에 의한 반대 방향의 힘이 작용하여, 서로 상쇄되므로 오히려 섬유에 작용하는 수축력이 약하게 되어 계면강도를 저하시킨다고 사료된다. 결국 Table 2.3에서 수냉한 경우의 비정질보다도 계면에 transcrystallinity가 잘 형성된 노냉과 공냉의 경우가 계면강도가 작은 이유는, 전술한 바와 같으며, 또 노냉한 경우가 공냉한 경우보다 계면강도가 작은 것은 노냉이 공냉한 것보다 구멍이 커서 경계면에서 서로 상쇄되는 힘이 크므로 섬유에 작용하는 수축력이 공냉보다 작기 때문인 것이다.

결과적으로 계면의 transcrystallinity의 형성이 계면강도를 향상시키는 것만은 아니며, 계면강도는

matrix수지내의 구멍의 발달상황과도 깊은 관계가 있음을 알 수 있다. 그리고 섬유가 기체재 역할을 하여 matrix수지내에서 구멍이 많이 생성되기 전에 계면에 transcrystallinity를 형성시킨 것은 계면강도를 향상시킬 수가 있지만, 결정화가 대단히 빠른 polymer를 matrix수지로 사용할 경우에는 계면과 matrix수지내에서 결정화가 전체적으로 동시에 진행되어 반대의 결과가 나올 수도 있다.

인장시험

Table 4는 PP sheet를 성형시, 노냉과 수냉한 것의 인장시험 결과를 나타낸 것이다. 수냉한 것이 노냉한 것보다 인장강도는 조금 작지만, 연신율은 아주 크게 나타나 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 5에서 (a)는 Table 4와 동일한 조건의 시험편으로 노냉한 것의 편광현미경의 조직사진으로, 구멍이 잘 발달되어 있는 것을 알 수가 있다. (b)는 initial crack을 주어 mode 1의 외력을 가했을 때 구멍의 경계면으로 crack이 전파된 것을 나타낸 사진이다. 이것이 노냉한 경우 연신율이 작은 이유일 것이다.

Fig. 6은 PP sheet를 성형시, 수냉하여 거의 비정질 상태로 만들어, 그 시험편에 initial crack을 주어 mode 1의 외력을 가했을 때 crack 선단에서의 변형상태를 편광현미경으로 관찰한 사진이다. (b)는 (a) 보다 더 큰 외력을 가했을 경우의 편광현미경 사진이다. 수냉한 경우에는 crack 선단에서 crack이 전파되지 않고 소성변형이 크게 일어나 crack의 전파를 둔하게 하고 있는 것을 알 수 있으며, crack 선단에 소성변형의 영역에서는 crack 방향과 수직방

Table 4. Mechanical Properties of PP Resin Sheet with Different Cooling Procedures from the Melt Held at 220°C for 1hr

cooling procedures	furnace cooling	iced water cooling
σ_m (kgf/mm ²) (std. dev.)	3.12± 0.15	2.68± 0.27
ϵ (%) (std. dev.)	18.1± 5.3	408± 117

향으로 분자쇄의 배향과 microcracks의 형성, 즉 crack 선단에 crazing 현상이 나타나고 있는 것을 알 수 있다. 전술한 것이 수냉한 경우 연신율이 큰 이

유일 것이다.

Table 4와 Fig. 5, 6에서 matrix수지의 경우에도 성형시의 냉각속도에 따라 조직상태가 변화하며, 조직상태가 변화하므로해서 기계적 성질이 매우 다르게 나타남을 알 수 있다.

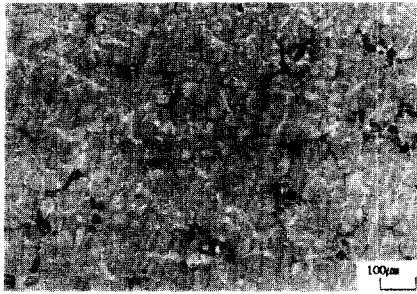
Fig. 7은 PP sheet를 이용해서 제작한 유리섬유/PP복합재료의 성형시 노냉과 수냉한 것의 횡방향 인장강도와 섬유함유율의 관계를 나타낸 것이다. 노냉과 수냉한 것 모두 섬유함유율이 증가할수록 강도는 감소하고 있으며, matrix 수지보다 낮은 값을 알 수가 있다. 실선은 이론곡선으로 위의 실선은 노냉한 것, 아래의 실선은 수냉한 것을 나타내고 있다.

섬유강화복합재료에서 횡방향 인장강도를 예측할 수 있는 간단한 공식은 없으며, 특히 matrix수지와 계면특성 및 void의 존재 등에 지배되어진다. 만약 void가 없거나 영향을 무시할 수 있다면, 횡방향 인장강도는 matrix수지의 기여분과 계면에서의 기여분으로 예측되어질 수가 있으며, 다음 식과 같다.

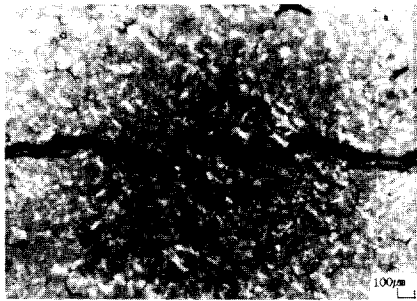
$$\sigma_{\perp} = \sigma_m V_m + \sigma_i V_i \quad (1)$$

여기서 σ_{\perp} 는 복합재료의 횡방향 인장강도, σ_m 은 matrix수지의 인장강도, σ_i 는 계면의 기여강도, V_m 은 matrix수지의 기여분율, V_i 는 계면의 기여분율을 나타내며, $V_m + V_i = 1$ 이다.

Fig. 8에서 섬유의 체적함유율은 $V_f = \frac{\pi d^2}{4} (b^2)^{-1}$ 로 나타내어지므로 $b = \frac{d}{2} \sqrt{\pi/V_f}$ 이다. 그리고 계면

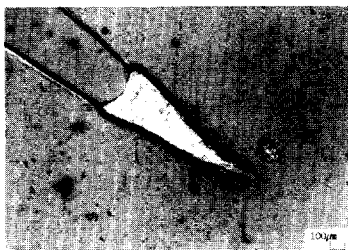


(a) Spherulitic morphology

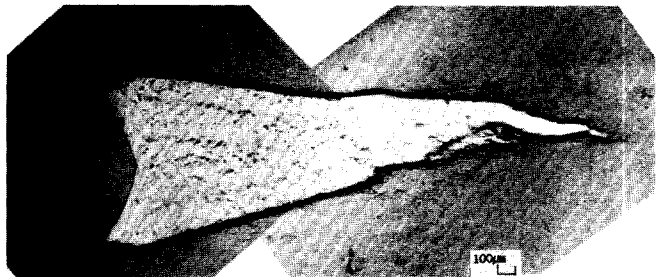


(b) Crack propagating along spherulitic boundaries

Fig. 5. Microstructure of PP resin, crystallized upon furnace cooling from the melt held at 220°C for 1hr. (a) spherulitic morphology (b) crack propagating along spherulitic boundaries.



(a) Under low tensile load



(b) Under high tensile load

Fig. 6. Cross-polar optical microphotographs showing the plastic zone near the tip of the crack under tensile load for PP resin sheet (the melt was held at 220°C for 1hr. quenched in iced water) (a) under low tensile load (b) under high tensile load.

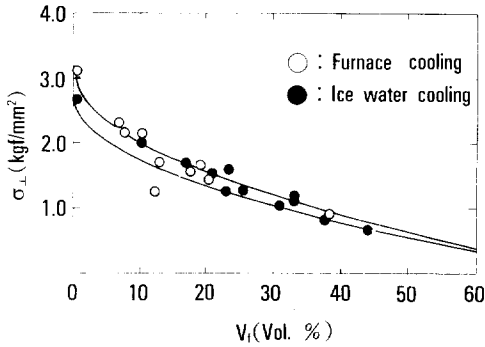


Fig. 7. Transverse tensile strength vs. fiber volume fraction in glass fiber/PP composites.

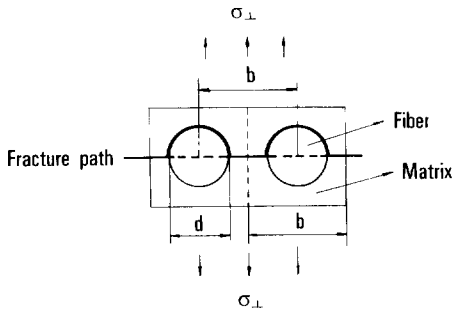


Fig. 8. Ideal transverse tensile fracture path in composites.

의 기여분은 $V_i = d/b$ 이므로 $2\sqrt{V_i/\pi}$ 로 나타낼 수 있어 (1) 식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

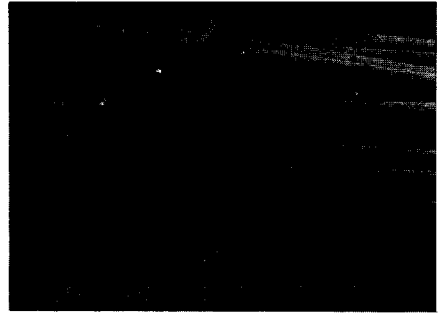
$$\sigma_{\perp} = \sigma_m(1 - 2\sqrt{V_i/\pi}) + 2\sigma_i\sqrt{V_i/\pi} \quad (2)$$

윗식에서 횡방향 인장강도를 실험에서 측정하면 σ_{\perp} 를 구할 수가 있으며, σ_i 의 크기로서 계면접착 정도의 대소를 비교할 수 있을 것이다. (2) 식에서 계면이 거의 접착되어 있지 않으면 $\sigma_i = 0$ 이 되므로 다음 식과 같이 된다.

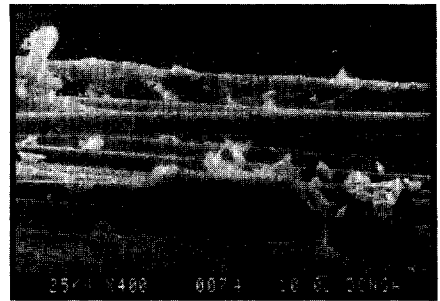
$$\sigma_{\perp} = \sigma_m(1 - 2\sqrt{V_i/\pi}) \quad (3)$$

(3) 식은 계면에서 섬유와 matrix 수지가 거의 접촉이 되어 있지 않은 상태 및 matrix수지가 crack에 대해 민감하지 않을 경우에 성립되는 식이다.

Fig. 7에서 이론곡선은 (3) 식으로 plot한 것이다. 노냉한 것은 실험치와 이론치가 잘 일치하고 있지만,



(a) Furnace cooling



(b) Iced water cooling

Fig. 9. SEM microphotographs showing the fracture surface of glass fiber/PP composites (a) furnace cooling (b) iced water cooling.

수냉한 것은 실험치가 이론치보다 크게 나타나 있다. 이것으로부터 복합재료에서도 pull-out시험 결과와 마찬가지로 수냉한 것이 노냉한 것보다 계면강도가 크게 나타난 것을 알 수가 있으며, 노냉과 수냉한 것의 섬유함유율에 따른 전체적인 횡방향 인장강도는 별 차이가 없다.

Fig. 9는 유리섬유/PP수지 복합재료의 성형시 노냉과 수냉한 것으로 인장 파단면 전자현미경 사진으로, 섬유함유율은 각각 20.1Vol.%, 20.8Vol.%인 것이다. 노냉한 것은 섬유표면이 깨끗하게 보이지만 수냉한 것은 섬유표면에 수지가 붙어 있는 곳이 보인다. 사실 노냉과 수냉한 것의 matrix수지의 기계적 성질이 다르기 때문에 Fig. 9의 사진으로는 계면강도의 대소는 비교하기가 어렵지만, 수냉이 노냉한 것보다 계면강도가 큰 것을 나타낸다.

단섬유 pull-out시험에서는 계면의 transcrystalli-

nity와 matrix수지내의 구정의 발달상태가 계면강도에 크게 영향을 미치지않지만, 실제의 섬유함유율이 높은 복합재료의 경우에는 섬유사이의 간격이 아주 작아, 비록 성형시의 냉각속도가 늦어도 섬유가 기핵제 역할을 하여 계면에 우선적으로 transcrystallinity가 생성되므로 섬유사이에는 구정이 생성되지 않을 것이다¹³. 그러므로 복합재료에서는 구정의 발달에 의한 계면강도의 저하는 일어나지 않을 것이다.

그러나 실제의 복합재료(Fig. 7 참조)에서는 수냉한 것이 노냉한 것보다 계면강도가 크게 나타나 있다. 이것은 수냉한 것은 거의 비정상상태이므로 matrix수지가 전체적으로 수축하여 섬유에 수축력이 균등히 작용한 것으로 예상되지만, 노냉한 것은 섬유가 기핵제가 되어서 하나 또는 몇 개의 섬유주위에 각각의 transcrystallinity를 형성한다면 transcrystallinity상호간에 경계면이 생성될 것이며, 경계면에서는 체적수축에 의한 반대방향의 힘이 작용하여 서로 상쇄되므로 섬유에 작용하는 수축력은 오히려 수냉한 경우보다 약하게 작용한 결과라고 사료된다. 이것은 전술한 단섬유 pull-out시험 결과에서, matrix수지내에 구정이 잘 발달된 상태에서 계면에 transcrystallinity를 형성시킨 것이 계면강도가 약하게 된 것과 같은 원리이며, 또한 Fig. 9의 복합재료에서 파단면을 보고 수냉이 노냉보다 계면강도가 크다고 한 이유의 설명도 될 것이다.

결국 유리섬유/PP수지의 복합재료에서는 계면에 transcrystallinity의 형성은 계면강도를 향상시키는 것이 아니라 오히려 감소시키는 결과를 나타냈다. 단섬유 pull-out시험에서는 계면에 transcrystallinity의 형성이 계면강도를 향상시킬 수도 있지만, 섬유함유율이 높은 복합재료에서는 계면에 transcrystallinity의 형성이 오히려 계면강도를 약하게 하고, 또한 단섬유 강화 복합재료에서와 같이 섬유함유율이 낮을 경우에도 섬유사이에 구정의 발달에 의해 계면강도가 약하게 될 우려가 있으므로, 결정성 polymer를 matrix수지로 사용할 복합재료에서 계면강도를 향상시키기 위해서는 성형시에 급냉을 해야한다.

결 론

본 연구에서는 단섬유 pull-out시험용의 resin droplet의 새로운 성형방법, 유리섬유와 PP수지의 계면조직상태와 계면강도의 상관관계, PP수지의 조직변화에 의한 기계적 성질 및 계면과 PP수지의 조직상태가 유리섬유/PP수지의 복합재료에서의 기계적 성질에 미치는 영향 등을 검토한 결과 다음과 같다.

1. 섬유에 polymer실을 걸쳐 용융시켜 표면장력으로 resin droplet를 섬유에 형성시킨 pull-out 시험편의 제작방법은, 이후로 강화용 섬유와 열가소성수지간의 계면강도를 평가하는데 유용하게 이용될 것이다.

2. 섬유와 결정성 열가소성수지의 계면조직상태는 계면강도에 크게 영향을 미친다.

3. 섬유와 결정성 열가소성수지와의 계면에 형성된 transcrystallinity가 계면강도에 미치는 영향은 matrix수지내의 구정의 발달 상황에 의해 다르다.

4. 섬유-matrix수지간의 계면과 matrix수지내의 조직상태가 계면강도에 영향을 미치는데, 이는 섬유에 작용하는 수축력의 크기가 계면과 matrix내의 조직상태에 따라 다르기 때문이다.

5. isotactic polypropylene 수지는 용융상태에서 냉각속도에 의해 조직이 변화했으며, 조직의 변화에 따라 기계적성질도 변화했다.

6. 복합재료에서 결정성 polymer를 matrix수지로 사용할 경우, 성형시의 냉각속도가 matrix수지의 기계적 성질과 섬유-matrix 수지간의 계면강도에 크게 영향을 미치며, 이들은 복합재료의 기계적성질에 영향을 미치는 중요한 인자이므로, 최종물성을 향상시키기 위해서는 성형시의 냉각속도를 특별히 중요시하여 조절하여야 한다.

이 논문은 1991년도 교육부지원 한국학술진흥재단의 지방대학 육성과제 학술연구 조성비에 의하여 연구되었음

참 고 문 헌

1. A. Kell and W. R. Tyson, *J. Mech. Phys. Solids*, **13**, 329 (1969).
2. A. Takaku and R. G. C. Arridge, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **6**, 2038 (1973).
3. M. R. Piggott, Proc. ICCM4, 193 (1982).
4. Idem., *Polym. Composites*, **3**, 179 (1982).
5. J. K. Wells and P. W. R. Beaumont, *J. Mater. Sci.*, **20**, 1275 (1985).
6. P. Hancock and R. C. Cuthbertson, *J. Mater. Sci.*, **5**, 762 (1970).
7. J. Spandoukis and R. J. Young, *J. Mater. Sci.*, **19**, 487 (1984).
8. L. Dilandro et al, *J. Mater. Sci.*, **22**, 1980 (1987).
9. T. Bessell and J. B. Shortal, *J. Mater. Sci.*, **10**, 2035 (1975).
10. K. Kumamaru et al, *Polymer Composites*, **4**, 325 (1983).
11. M. J. Folkes and S. T. Hardwich, *J. Mater. Sci., Lett.*, **3**, 1071 (1984).
12. Y. C. Lee and R. S. Porter, *Polymer Eng., Sci.*, **26**, 633 (1986).
13. C. K. Moon et al, *Polymer(Korea)*, **15**, 592 (1991).
14. B. Miller et al, *Comp. Sci., Tech.*, **28**, 17 (1987).
15. C. K. Moon et al, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 561 (1992).
16. C. K. Moon et al, *Polymer(Korea)*, **14**, 630 (1990).
17. C. K. Moon and Y. S. Um, *Polymer(Korea)*, **15**, 289 (1991).
18. C. K. Moon et al, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 443 (1992).