

단신

미세섬유상 셀룰로오스에 의해 보강된 불포화 폴리에스터 복합재의 파괴인성 특성: 셀룰로오스 표면개질 효과

여준석 · 김오영 · 이상원\* · 황석호†

단국대학교 고분자공학과, \*숭실대학교 화학공학과  
(2016년 10월 2일 접수, 2016년 11월 4일 수정,  
2016년 11월 7일 채택)

The Effect of Cellulose Surface Treatment on the Fracture Toughness of Microfibrillated Cellulose Reinforced Unsaturated Polyester Composites

Jun-Seok Yeo, Oh Young Kim, Sang-Won Lee\*, and Seok-Ho Hwang†

Department of Polymer Science & Engineering, Dankook University, Yongin, Gyeonggi 16890, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Soongsil University, Seoul 07027, Korea

(Received October 2, 2016; Revised November 4, 2016; Accepted November 7, 2016)

**초록:** 본 연구에서는 불포화 폴리에스터 수지(UPR) 복합재의 보강재로서, 미세섬유상 셀룰로오스(MFC)를 allyltrimethoxy silane(VPS)으로 표면개질을 통하여 보강재와 기재간 계면접착력을 향상시켰다. 개질된 미세섬유상 셀룰로오스(VPS-MFC)는 FTIR, XPS 그리고 SEM/EDX를 이용하여 표면 개질반응을 확인하였다. 개질 전 미세섬유상 셀룰로오스를 첨가한 UPR 복합재를 대조군으로 제조하고 미세섬유상 셀룰로오스 함량에 따른 불포화 폴리에스터 수지의 기계적 물성과 파괴인성 변화를 고찰하였다. VPS-MFC/UPR 복합재의 인장 및 충격특성은 개질 전 MFC/UPR 복합재보다 향상된 결과를 보여주었다. 또한 VPS-MFC/UPR 복합재의 임계응력 세기인자( $K_{IC}$ ) 및 임계변형 속도에너지( $G_{IC}$ ) 값은 복합재 내에서 보강재와 기재간의 향상된 계면접착력을 의미하며 높은 파괴인성 특성을 보여주었다.

**Abstract:** As a reinforcing filler of unsaturated polyester resin (UPR), the surface modification of microfibrillated celluloses (MFCs) was conducted with allyltrimethoxy silane (VPS) to increase interfacial adhesion between filler and UPR matrix. The surface modification reaction of the pristine MFCs was con-

firmed by FTIR, XPS and SEM/EDX. Two different UPR composites were prepared by the pristine MFCs and VPS-MFCs, respectively for comparing their fracture toughness and mechanical properties. The results of tensile and impact properties for the UPR composites showed the better performance of VPS-MFC/UPR composites than of the pristine MFC/UPR composites. Indeed, the results of the critical stress intensity factor ( $K_{IC}$ ) and the critical strain energy release rate ( $G_{IC}$ ) pointed out the improved interfacial adhesion between UPR matrix and cellulosic filler in the VPS-MFC/UPR composites, which induced their enhanced fracture toughness.

**Keywords:** cellulose, chemical modification, unsaturated polyester, composites, fracture toughness.

서론

에폭시 수지와 더불어 대표적인 열경화성 수지인 불포화 폴리에스터 수지(unsaturated polyester resin: UPR)는 1940년대 초에 개발된 이래로 저렴한 가격뿐만 아니라 우수한 내화학성, 기계적 물성 때문에 여러 산업 응용분야에서 다양하게 적용되어 왔다.<sup>1-3</sup> 또한 우수한 젖음성(wettability)을 가지고 있기 때문에 불포화 폴리에스터 수지의 기계적 물성을 강화시키는 방법으로서 연속적(filaments, fiber, wire, tape 등)이거나 불연속적(flake, particulate, whisker 등)인 형태를 가진 유리 또는 무기 보강재를 사용하는 고분자 복합재료(fiber reinforced plastics: FRPs)의 기재로서 많이 사용되어 왔다.<sup>4</sup> FRP는 일반적으로 무기입자, 유리섬유, 탄소섬유 등을 충전재로 사용하며, 충전재와 기재 사이의 물리적, 화학적 상호작용이 커질수록 복합재료의 성능 또한 향상되는 것으로 알려져 있다.<sup>5</sup> UPR를 기재로 사용한 FRP는 우수한 기계적 물성과 가벼우면서 내식성이 우수하기 때문에 항공 및 우주산업 등의 특수한 분야에서도 중요한 재료로서 조명되고 있다.<sup>6</sup>

셀룰로오스(cellulose)는 자연계에서 쉽게 얻을 수 있는 천연 고분자로서 매우 풍부하게 존재하고 있으며 다양한 산업 분야에서 적용되어지고 있다.<sup>7-12</sup> 셀룰로오스는 글루코오스(glucose)가 연속적으로 결합되어 있는 형태로서, 식물이나 목재의 세포벽이나 박테리아를 통해서 생성되며 미세섬유상 구조체를 이루고 있다. 목재에서 유래한 경우, 약 300-700개의 글루코오스가 연속적으로 연결되어 있으며 식물이나 박테리아에서 유래한 것은 800-10000개의 단위로 구성되어 있다. 미세섬유상 사슬을 구성하고 있는 글루코오스 단위체는 수 많은 hydroxyl group을 포함하여 강력한 수소결합을 할 수 있다. 따라서 미세섬유상 사슬간에 접점이 없고, 결점이 매우 적다. 이는 셀룰로오스 결정으로 볼 수 있으며, 이러한 형태적 특징은 셀룰로오스의 역학적 특성을 결정짓는 중요한 요소이다.<sup>13,14</sup> 최근 석유 자원의 무분별한 사용에서 비롯한 다

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: bach@dankook.ac.kr

©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

양한 환경문제가 사회적 문제로 대두됨에 따라 환경규제와 협약 등이 강화되면서 친환경적인 소재의 개발의 필요성이 강조되고 있다. 따라서 이를 바탕으로 셀룰로오스를 FRP의 보강재로 이용하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다.<sup>15,16</sup> 하지만, 셀룰로오스는 강한 친수성을 가지고 있기 때문에, 일반적으로 사용되는 고분자 기체와 결합이 용이하지 않고, 기계적 물성을 저하시키는 요인으로 작용하게 된다. 따라서 이를 극복하기 위하여 다양한 방법을 통해서 셀룰로오스의 표면과 기체의 결합력을 극대화 시키는 많은 연구가 진행 중이다.<sup>17-21</sup>

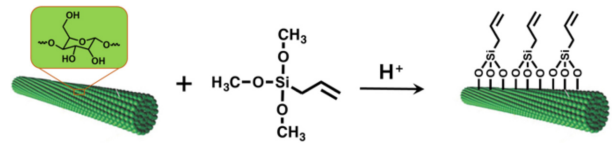
본 연구에서는 미세섬유상 셀룰로오스의 표면에 반응성인 vinyl 관능기의 도입 여부에 따라서, 불포화 폴리에스터 수지 내 상호 혼화성 증대효과에 따른 불포화 폴리에스터 복합재의 파괴인성 특성을 고찰하였다. 특히, 개질된 미세섬유상 셀룰로오스에 의해 보강된 불포화 폴리에스터 복합재의 파괴인성 거동을 임계 응력세기 인자( $K_{IC}$ )와 임계 변형속도 에너지 ( $G_{IC}$ ) 값을 이용하여 고찰하였다.

## 실 험

**시약 및 재료.** 실험에 사용된 불포화 폴리에스터 수지는 ortho phthalic anhydride 계열의 UPR(PC-ND, 비중 1.219, acid value 16-24 KOH mL/g)을 애경화학에서 제공받아 사용하였다. 경화제는 methyl ethyl ketone peroxide based radical catalyst(Butanox M-60)를 AkzoNobe사에서 구매하여 별도의 정제과정 없이 사용하였다. 미세섬유상 셀룰로오스(CF11; 50-350 mm in length, about 20 mm in diameter, I type cellulose with a crystallinity of 93%, MFC)는 대정화금의 제품을 구매하여 사용하였으며 진공 건조 오븐에 50 °C에서 2일간 건조시켜서 수분을 제거한 뒤에 사용하였다. Allyltrimethoxy silane(VPS)은 시약등급으로 TCI의 제품을 구매하였다. Acetic acid와 ethanol은 Samchun Chemicals에서 구매하였으며 기타 시약등급의 물질과 용매는 별도의 정제과정 없이 그대로 사용하였다.

**미세섬유상 셀룰로오스 표면개질.** 증류수 500 mL에 VPS를 분산시킨다. 이때 acetic acid를 적가하여 용액 전체의 pH 값을 2.0으로 조절한다. 1시간 동안 교반을 한 뒤, 반응기에 MFC를 첨가하였다. MFC의 양은 반응기 내 VPS 대비 35 wt%를 사용하였다. 45 °C에서 4시간 교반한 뒤, 과량의 증류수를 첨가하여 반응을 종결하였다. 반응 종결 후, 결과물은 여과과정을 진행하고, 증류수에탄올(7:3, v/v) 혼합용매로 수차례 수세하여 불순물이 제거된 결과물을 얻었다. 최종적으로 50 °C에서 하루 동안 감압 건조하여 흰색을 띠고 있는 가루 형태의 개질된 MFC(VPS-MFCs)를 얻었다(Scheme 1).

**복합재 제조.** UPR에 VPS-MFC를 일정량 첨가하고, 기계식 교반기를 이용하여 20분간 교반한 뒤, 탈포 과정을 통해



**Scheme 1.** Preparation of allyltrimethoxy silane modified microfibrillated cellulose (VPS-MFC) via hydrolysis condensation.

시료 내 기포를 제거하였다. 탈포가 완료된 시료는 경화제를 첨가하여 준비된 몰드에 투입하고, 60 °C로 예열된 오븐을 이용하여 40분간 경화를 진행하였다. 수지와 경화제의 비율은 100:1(wt/wt)로 혼합하여 사용하였다. 전체 혼합물 대비 100:5, 100:10, 100:15, 100:20의 중량비(wt%)로 VPS-MFC를 첨가하였으며, 셀룰로오스 표면개질의 효과를 비교하기 위하여 개질되지 않은 셀룰로오스를 VPS-MFC와 동일한 조건으로 첨가하여 동일한 시편을 제작하였다. 측정용 시편은 각각 ASTM D638-91, ISO 180, ASTM D5045 규격에 따라 제작되었다.

**분석.** 미세섬유상 셀룰로오스의 개질반응을 확인하기 위하여 Thermo-scientific사의 Nicolet iS10을 사용하여 적외선 분광법 분석을 하였으며, 개질된 미세섬유상 셀룰로오스의 표면 성분분석과 시편의 모폴로지 분석은 X-ray spectrometer (Oxford instruments; EDX)가 부착된 주사전자현미경(JSM-7100F, Jeol)을 이용하여 10 kV의 구동전압으로 분석하였다. XPS 스펙트럼은 Al K $\alpha$  X-ray source를 가진 K-Alpha (Thermo Scientific Co.)를 이용하여 72 W 조건 하에서 수행하였다. 복합재의 기계적 물성은 Shimadzu사 AGS-5kNG 만능시험기를 이용하여 인장강도와 굴곡강도를 ASTM D638-91, ASTM D5045 방법에 따라 측정하였다. 충격강도는 258-D 타입의 model을 이용하여 ISO 180의 방법으로 측정하였다.

**파괴인성 측정.** 파괴인성 실험은 ASTM D5045-99의 방법에 따라 측정하였다. 실험 규격에 맞게 제조한 시편의 단면에 균일한 크기의 single edge notch(SEN)를 생성하고, 실온에서 3점 굴곡 시험을 수행하여 형성된 파괴의 결과로 시편에 생성된 notch의 길이를 현미경을 이용하여 측정하였다. 임계응력세기인자(critical stress intensity factor;  $K_{IC}$ )는 식 (1)을 이용하여 계산하였다.

$$K_{IC} = Y\sigma\sqrt{a} \quad (1)$$

$\sigma$ 는 3점 굴곡 시험에 의한 외부 응력이며,  $Y$ 는 compliance calibration factor로서 파괴된 시편에 생성된 notch의 길이와 인용된 참고문헌에서 값을 찾을 수 있다.<sup>22</sup> 이와 관련하여, 연산의 결과로서 알 수 있는 값인 임계 변형속도 에너지(critical strain energy release rate;  $G_{IC}$ )는  $K_{IC}$  값과 식 (2)를 이용하여 계산하였다.

$$G_{IC} = \frac{U}{BW\phi} \quad (2)$$

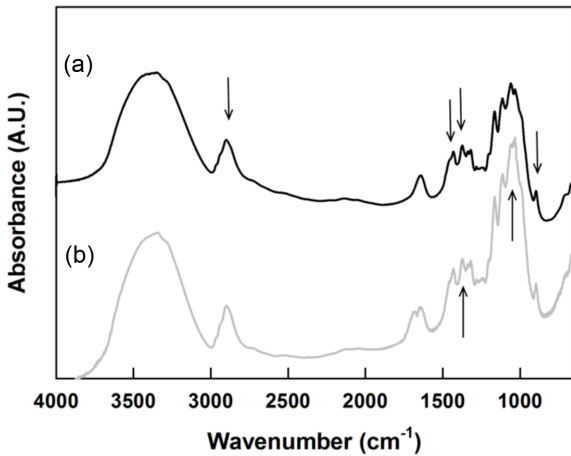


Figure 1. FTIR spectra of pristine MFC (a); the VPS-MFC (b).

$U$ 는 시편이 파괴가 시작될 때의 에너지이고,  $B$ 와  $W$ 는 각각 시편의 두께와 폭을 나타낸다. 또한  $\phi$ 는 crack의 길이와 위치, 하중에 의존하는 geometry factor로서 식 (3)과 참고문헌을 통해 그 값을 구하였다.<sup>23</sup>

$$\phi = C \left[ \frac{dC}{c(a/W)} \right]^{-1} \quad (3)$$

### 결과 및 토론

일반적으로 셀룰로오스는 강한 극성기인 hydroxyl group을 가지고 있기 때문에, 소수성인 고분자 매트릭스와 상용성이 좋지 못한 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 MFC 표면을 잘 알려진 hydrolysis-condensation 반응을 사용하여 VPS로 개질한 MFC와 고분자 매트릭스간의 상용화도를 증가시키려고 하였다(Scheme 1).

VPS-MFC의 개질 반응을 확인하기 위하여 FTIR을 이용하였으며 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. Figure 1에서 보는 바와 같이 4000-2995  $\text{cm}^{-1}$  영역에서 MFC가 가지고 있는 -OH stretching 피크가 관찰되고 있으며, -CH stretching, -CH<sub>2</sub> bending 피크가 2900, 1430  $\text{cm}^{-1}$  영역에서 관찰되었다. 또한 -CH bending 피크는 1380  $\text{cm}^{-1}$  영역에서, amorphous 구조의 -CH bending 혹은 -CH<sub>2</sub> stretching 피크는 900  $\text{cm}^{-1}$ 에서 확인되었다. 1050  $\text{cm}^{-1}$  영역과 1376  $\text{cm}^{-1}$  영역에서 각각 -Si-O-C-의 결합과 C=C stretching에 대한 특징적인 피크를 확인할 수 있으며, 이는 미세섬유상 셀룰로오스의 표면에 결합한 VPS의 발달을 나타내는 것으로서, 개질반응이 성공적으로 진행되었음을 나타내고 있다.

주사현미경을 이용하여 미세섬유상 셀룰로오스 표면의 개질 여부를 실리콘 원소분석 결과로부터 유추할 수 있으며, 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2(b)에서 미세섬유상 셀룰로오스 형태의 실리콘 원소 분포를 추적하여 그 위치를

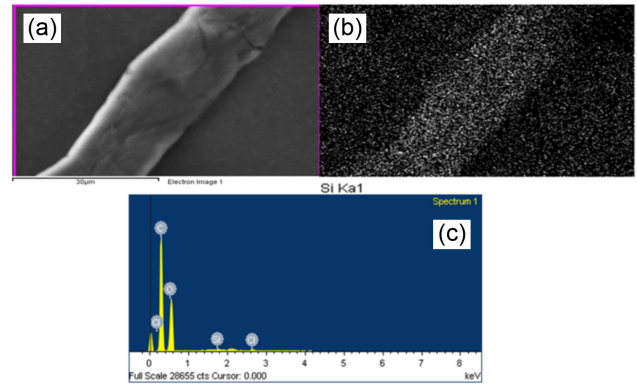


Figure 2. (a) SEM micrograph; (b) silicon element mapping image; (c) EDX spectrum of the VPSMFC.

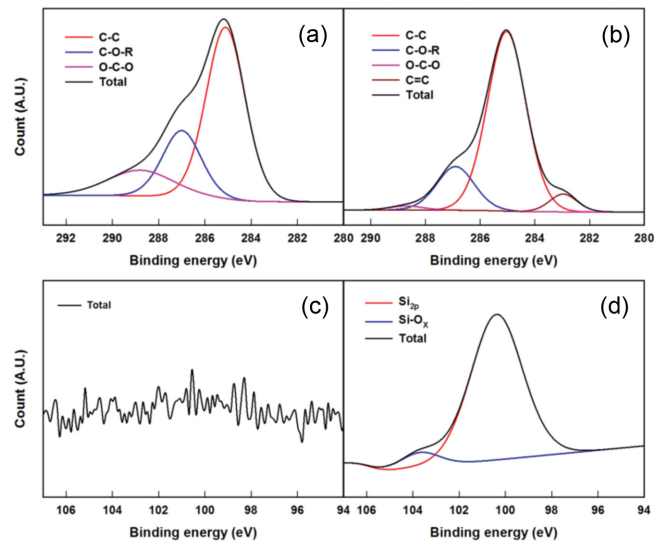


Figure 3. Detailed XPS deconvoluted scans: (a) C1s of pristine MFC; (b) C1s of VPS-MFC; (c) Si2p of pristine MFC; (d) Si2p of VPS-MFC.

나타내었으며 이를 통해서 미세섬유상 셀룰로오스 표면에 실리콘 원소가 고르게 분포되어 있음을 확인하였다. Figure 2(c)는 EDX 스펙트럼 결과에서 1.75 keV 근처에 나타나는 실리콘 원소 확인을 통하여 개질반응에 사용한 VPS가 미세섬유상 셀룰로오스 표면에 존재하고 있음을 확인할 수 있다.

마지막으로 XPS를 이용하여 미세섬유상 셀룰로오스 표면 조성을 C<sub>1s</sub>와 Si<sub>2p</sub> 피크를 통해 확인하였다. C<sub>1s</sub> 분석은 4가지 피크(C-C, C-O-R, O-C-O, C=C)로 분리하였고 Si<sub>2p</sub> 분석은 2가지 피크(organic siloxane, Si-O)로 분석하였다. Figure 3에서 보는 바와 같이 C<sub>1s</sub> 분석에서 개질전 미세섬유상 셀룰로오스에서 나타나지 않던 -C=C- 피크(282 eV)의 출현과 Si<sub>2p</sub> 피크의 출현은 미세섬유상 셀룰로오스 표면에 VPS가 존재하고 있음을 보여주고 있다.

일반적으로 섬유형태의 보강재는 기재의 기계적 물성을 향

상시키는데, 이것은 기재에 가해지는 응력이 첨가된 보강재에 배분되어 보강재의 형태 변화를 유발하지만, 이는 변형에 한계가 있기 때문에 파괴에 대한 내성이 생기게 된다. 따라서 이를 바탕으로 복합재의 강도와 stiffness, toughness의 기계적 물성이 향상되는 것을 확인할 수 있다. Figure 4와 Figure 5는 제조된 UPR 복합재 시편의 인장실험을 수행한 결과를 나타내었다. Figure 4에서 보는 바와 같이 불포화 폴리에스터 매트릭스에 미세섬유상 셀룰로오스가 첨가될수록 인장강도가 점진적으로 증가하는 것을 보여주고 있다. 또한 개질 전 미세섬유상 셀룰로오스에 비해 VPS-MFC를 첨가한 경우에 인장강도가 확연하게 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이런 결과는 불포화 폴리에스터 매트릭스 내 미세섬유상 셀룰로오스의 분산성과 계면접착력의 차이에 의해 발생된 것으로 판단된다. 즉, 미세섬유상 셀룰로오스의 표면개질로 인해 불포화 폴리

에스터와 미세섬유상 셀룰로오스의 계면접착력이 증대되고, 매트릭스 내 VPS-MFC의 분산성이 증대된 결과로 판단된다.

미세섬유상 셀룰로오스 함량에 따른 UPR 복합재의 인장탄성률(tensile modulus) 측정값을 Figure 5에 나타내었다. 개질 전 미세섬유상 셀룰로오스로 보강된 UPR 복합재의 인장탄성률은 보강재의 함량이 증가함에 따라 미미한 증가효과를 보이나, VPS-MFC로 보강된 UPR 복합재는 상대적으로 높은 증가효과를 보여주고 있다. 이 결과는 불포화 폴리에스터 매트릭스와 미세섬유상 셀룰로오스간 계면 접착력에 의한 것으로 판단된다. 개질된 VPS-MFC 표면에 분포되어 있는 반응성 관능기인 vinyl 그룹이 UPR 복합재 경화과정 중에 참여하여 계면에서 화학적 결합이 형성되어 계면 접착력을 향상시킨 것으로 판단된다. 또한 UPR 복합재의 보강재 함량에 따른 충격강도 결과를 Figure 6에 나타내었다. 개질 전 미세섬유상 셀룰로오스와 VPS-MFC로 보강된 UPR 복합재는 미세섬유상 셀룰로오스의 함량이 10 phr까지 비슷한 경향으로 충격강도가 서서히 증가하다가 그 이후부터는 VPS-MFC로 보강된 UPR 복합재의 충격강도가 급격히 증가하여 20 phr 함량에서 2.5배 증가하였다. 보강재의 함량이 클수록 매트릭스와 보강재 사이의 접착력이 복합재의 충격강도에 좀 더 예민하게 반영되고 있음을 확인하였다.

미세섬유상 셀룰로오스로 보강된 UPR 복합재의 파괴인성 특성은 three-point bending test 결과를 이용하여 복합재에 대한 임계응력 세기인자를 계산하였다. 임계응력 세기인자( $K_{IC}$ )는 1920년 Griffith에 의해서 처음 제기된 것으로, 원자간 결합이 끊어지면서 기재에 작용하는 힘이 점점 줄어드는 것을 상정한 모델이다.<sup>24,25</sup> 이는 기재에 생긴 작은 결함을 통해서 응력이 기재 내부로 전달될 때, 기재 내부에서 응력을 해소할 수 있는 방법은 결합이 끊어지는 방법밖에 없음을 나타내는 것이다. 유기물로 구성된 기재는 원자 간에 긴밀한 결합

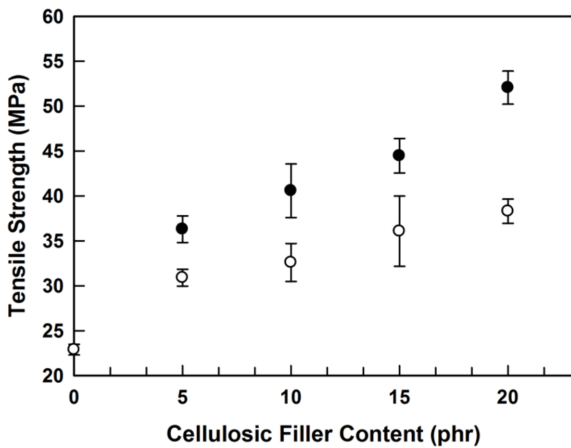


Figure 4. Tensile strength of the pristine MFC/UPR composites (○) and VPS-MFC/UPR composites (●), with different loading of cellulosic filler content.

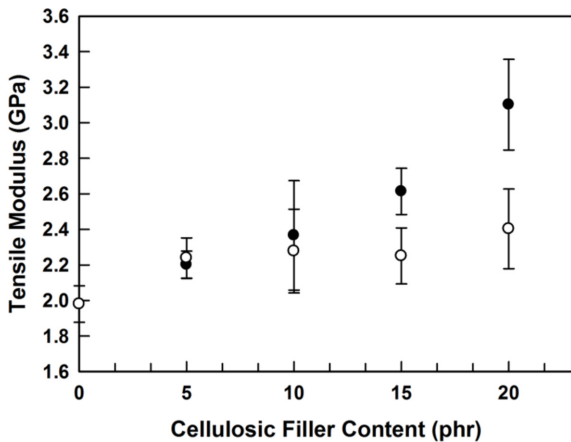


Figure 5. Tensile modulus of the pristine MFC/UPR composites (○) and VPS-MFC/UPR composites (●), with different loading of cellulosic filler content.

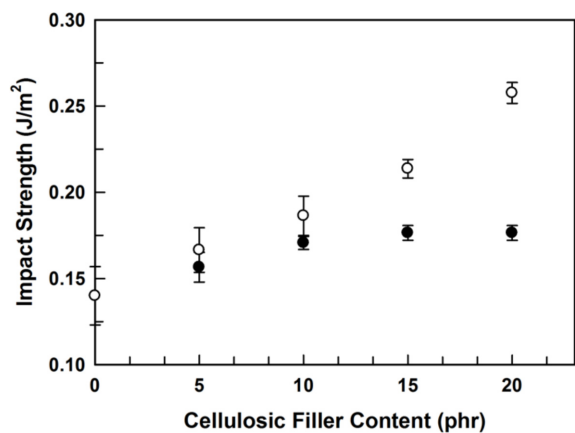


Figure 6. Impact strength of the pristine MFC/UPR composites (○) and VPS-MFC/UPR composites (●), with different loading of cellulosic filler content.

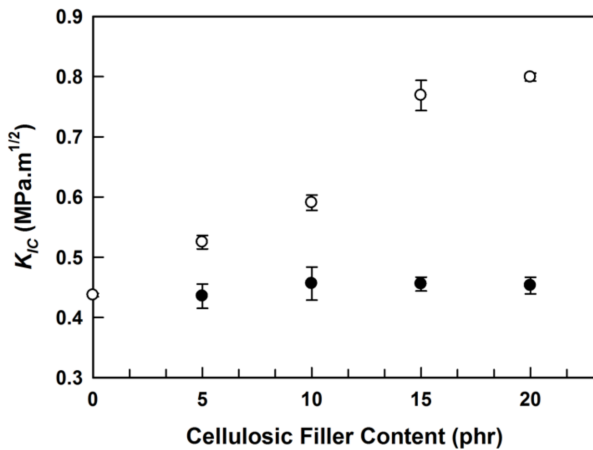


Figure 7. Critical stress intensity factor ( $K_{IC}$ ) of the pristine MFC/UPR composites (●) and VPS-MFC/UPR composites (○), with different loading of cellulosic filler content.

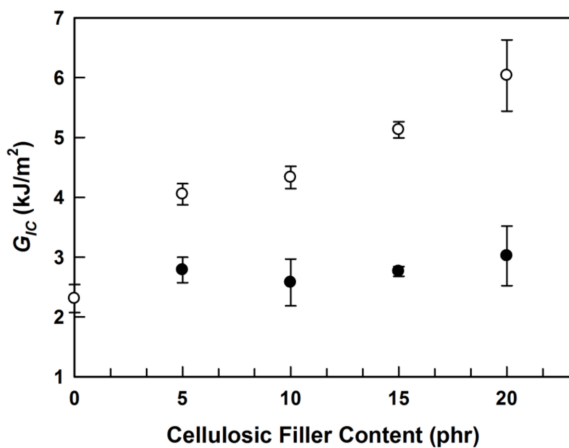


Figure 8. Critical strain energy release rate ( $G_{IC}$ ) of the pristine MFC/UPR composites (●) and VPS-MFC/UPR composites (○), with different loading of cellulosic filler content.

을 통해서 연결되어 있으며, 일종의 평형 상태를 유지하고 있는 것으로 생각할 수 있다. 이때, 평형상태를 이루고 있는 기재에 외력이 가해진다면 기재는 가해진 에너지 만큼 변형이 일어나게 되고, 상기의 변형은 가해진 외력이 모두 소모될 때까지 진행된다. 이때, 기재에 보강재로서 미세섬유상 셀룰로오스를 첨가하는 경우, 소수성의 기재와 친수성의 미세섬유상 셀룰로오스 사이의 결합력이 기재를 구성하는 분자간의 결합력보다 약하기 때문에, 복합재 내부의 평형 상태를 결정하는 요인으로 볼 수 있다. 미세섬유상 셀룰로오스의 첨가는 기재를 구성하는 성분의 결합을 방해하는 결합으로 작용될 수 있고, 기재 내부로 진행되는 응력에 대해서 균열(crack)이 생성되는 원인을 제공할 수 있다. 따라서 기재와 보강재의 혼화성은 파괴인성에 주요한 인자로 작용되며, three-point

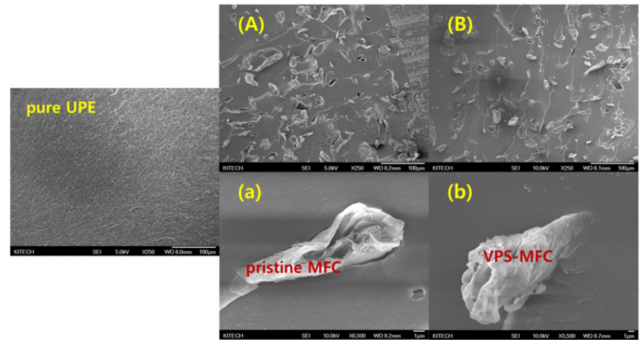


Figure 9. SEM micrographs of cryogenically fractured surfaces for the pristine MFC/UPR composites and VPS-MFC/UPR composites: (A) pristine MFC 20 phr; (B) VPS-MFC 20 phr in the UPE composites; (a) magnified image of (A); (b) magnified image of (B).

bending test의 결과에서 확인할 수 있는 균열길이를 측정함으로써 연산이 가능한  $K_{IC}$  값을 통해서 간접적으로 확인할 수 있다. 이를 바탕으로 탄성에너지에 의해 균열로부터 새로운 파단면이 형성될 때, 균열의 가장자리로부터 전달되는 단위 길이에 따른 에너지를 연산할 수 있으며, 이 에너지를 임계 변형속도 에너지( $G_{IC}$ ; critical strain energy release rate)라고 한다.  $G_{IC}$ 는 균열이 진행되면서 새로운 표면이 생성되면서 기재에 가해지는 에너지를 의미하며, 이는 기재에 새로운 두 개의 표면이 생성되는 균열에 저항하는 기재의 인성(toughness)이라고 할 수 있고,  $K_{IC}$ 와 밀접한 관련이 있다. 따라서 파괴인성에 대한 저항성이 강할수록 높은 값을 나타내게 된다.

이를 토대로 연산하여 얻어진  $K_{IC}$ 와  $G_{IC}$  값을 Figure 7과 Figure 8에 각각 나타내었다. VPS-MFC로 보강된 UPR 복합재의  $K_{IC}$ 와  $G_{IC}$ 의 결과는 앞에서 언급된 다른 기계적 물성과 유사한 경향을 보여주고 있다. 하지만, 이와는 대조적으로 개질 전 미세섬유상 셀룰로오스를 첨가한 경우, 균열의 성장에 저항하는 정도가 보강재가 첨가되지 않은 UPR 수지와 비교하여 큰 차이를 보이지 않는 것을 알 수 있다. 미세섬유상 셀룰로오스는 중형비가 큰 재료로서, 다양한 부분에서 보강재 역할을 할 수 있는 재료이다. 따라서 혼화성이 크지 않은 상태로 존재하는 경우에도 일정 수준의 보강 역할을 할 수 있다는 것을 확인할 수 있다. 하지만, 기재와의 혼화성이 좋지 못할 경우에는 균열의 성장에 저항하는 인자는 기재의 수준을 유지하거나 혹은 기재면과 보강재 사이의 계면이 결점으로 작용하여, 오히려 균열의 성장을 유발하는 결과로 나타날 수 있다. 따라서 간접적으로 확인할 수 있는 기재와 보강재의 혼화성을 직접적으로 확인하기 위하여, 파괴시험이 진행된 시편의 파단면을 FE-SEM을 이용하여 관찰하였다(Figure 9). 저배율 SEM 사진에서 보는 바와 같이, 기재에 생성되어 있는 결점을 확인할 수 있으며, 이것은 개질 전 미세섬유상 셀룰로오스가 기재와 혼화성이 좋지 못하기 때문에 파단 시 떨어져 나가면서 생겨난 결과로 판단된다. 개질 전 미세섬유

상 셀룰로오스의 경우, 기재의 소수성과 보강재의 친수성이 서로 극복되지 못하고 서로 물리적으로 어긋나 있음을 확인할 수 있다. 반면에, VPS-MFC의 경우에는 기재와 VPS-MFC의 표면이 서로 화학적으로 결합되어 있는 형태로서, 계면간 결점을 보이지 않으며 기재와 보강재 사이의 상용성이 확보된 것을 확인할 수 있다. 따라서 VPS-MFC의 혼화성이 증가함에 따라 기재에 가해지는 힘에 의해 균열이 생성되는 것을 방지하는 것이 가능하며, 그 결과로 VPS-MFC의 형태에서 기인한 기계적 물성의 보강효과를 극대화시킬 수 있음을 알 수 있다.

## 결 론

본 연구에서는 불포화 폴리에스터 수지의 기계적 물성 향상을 위하여 미세섬유상 셀룰로오스 표면을 vinyl group을 포함하는 silane coupling agent를 이용하여 표면개질된 VPS-MFC를 제조하여 UPR 복합재의 보강재로 사용하였다. 개질된 미세섬유상 셀룰로오스보다 개질된 VPS-MFC를 사용할 경우, UPР 기재와 계면접착력이 증가되어 UPР 복합재의 인장강도, 충격강도가 크게 개선되었으며 특히, 이러한 UPР 기재와 미세섬유상 셀룰로오스의 계면접착력의 증가는 UPР 복합재의 파괴인성 특성도 상승시키는 것을 확인하였다. 증가된 기계적 물성뿐만 아니라 높은 파괴인성을 가진 UPР 복합재는 보다 다양한 용도에 적용 가능할 수 있으며, 향후 친환경 소재 시장의 확대에 따라 고분자 복합재에 일반적으로 사용되는 유리섬유 보강재를 대체할 수 있을 것으로 기대된다.

## 참 고 문 헌

1. D. L. Nelson, *Reaction Polymers: Chemistry, Technology, Application, Markets*, Hanser Publication, Munich, p 153 (1992).
2. K. Rot, M. Huskic, M. Markarovic, T. L. Mlakar, and M. Zigon, *Compos. Part A*, **32**, 511 (2001).
3. H. G. Kia, *Sheet Molding Compound: Science and Technology*, Hanser Publication, New York, 1993.
4. J. C. Salamone, Editor, "Unsaturated Polymer Resins", in *Polymeric Materials Encyclopedia*, CRC Press, Boca Raton, FL, p 8476 (1996).
5. C. J. Chirayil, J. Joy, L. Mathew, J. Koetz, and S. Thomas, *Ind. Crop. Prod.*, **56**, 246 (2014).
6. C. J. Chirayil, L. Mathew, P. A. Hassan, M. Mozetic, and S. Thomas, *Int. J. Biol. Macromol.*, **69**, 274 (2014).
7. K. Oksman, M. Skrifvars, and J. F. Selin, *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 1317 (2003).
8. A. K. Bledzki and J. Gassan, *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 221 (1999).
9. S. Shibata, Y. Cao, and I. Fukumoto, *Polym. Test.*, **25**, 142 (2006).
10. A. Kljun, T. A. S. Benians, F. Goubet, F. Meulewaeter, H. P. Knox, and R. S. Blackburn, *Biomacromolecules*, **12**, 4121 (2011).
11. J.-K. Kang, S.-S. Im, Y.-M. Lee, and J.-R. Haw, *Polym. Korea*, **19**, 292 (1995).
12. S. Iwamoto, A. Isogai, and T. Iwata, *Biomacromolecules*, **12**, 831 (2011).
13. G. Siqueira, J. Bras, and A. Dufresne, *Polymer*, **2**, 728 (2010).
14. T. Zimmermann, E. Pohler, and T. Geiger, *Adv. Eng. Mater.*, **6**, 754 (2004).
15. T. Nishino, I. Matsuda, and K. Hirao, *Macromolecules*, **37**, 7683 (2004).
16. W. Gindl and J. Keckes, *Polymer*, **46**, 10221 (2005).
17. J.-S. Yeo, D.-W. Seong, and S.-H. Hwang, *Elast. Compos.*, **50**, 62 (2015).
18. J.-S. Yeo and S.-H. Hwang, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **29**, 185 (2015).
19. J.-S. Yeo, D.-W. Seong, and S.-H. Hwang, *J. Ind. Eng. Chem.*, **31**, 80 (2015).
20. J.-S. Yeo, S.-W. Lee, and S.-H. Hwang, *Polym. Korea*, **39**, 1 (2015).
21. S. Sangthong, T. Pongprayoon, and N. Yanumet, *Compos. Part A*, **40**, 687 (2009).
22. B. F. Srawley, *J. ASTM Spec. Tech. Publ.*, **13**, 510 (1966).
23. E. Plati and J. G. Williams, *Polym. Eng. Sci.*, **470**, 15 (1975).
24. A. A. Griffith, *Philos. Trans. Roy. Soc. A*, **221**, 163 (1921).
25. C. C. Inglis, *Trans. I. N. A.*, **55**, 219 (1913).