

## 論文

## 폴리프로필렌/유리섬유 복합재료의 유변물성에 미치는 상용화제의 영향

이승환\*, 윤재륜\*+

## The Effect of Compatibilizer on the Rheological Properties of Polypropylene/Glass-fiber Composites

Seung Hwan Lee\* and Jae Ryoun Youn\*+

## ABSTRACT

In this study, we prepared glass fiber reinforced polypropylene composites using Brabender twin-screw extruder. Compatibilizer, polypropylene-based maleic anhydride (PP-g-MAH), was used to increase the molecular interaction between polypropylene matrix and glass fiber and to enhance melt processability. We also measured the shear and uniaxial elongational behaviors of glass-fiber reinforced composites in the absence or presence of compatibilizer. The effects of compatibilizer and fiber loading on the viscoelastic behaviors were examined. It was found that the PP-g-MAH compatibilizer improved the fluidity and increased the molecular bonding of composite melts in shear flow. Transient elongational viscosity was increased with fiber loadings in uniaxial elongational flow. However, it was decreased with increasing elongational rates because of microscale shear flow between fibers.

## 초 록

유리섬유로 강화된 폴리프로필렌 복합재료를 이축압출장치를 이용하여 제조하였으며, 폴리프로필렌 수지와 유리섬유간의 결합성을 증대시키고 가공성을 향상시킬 목적으로 말레익 안하이드라이드(maleic anhydride) 결합기를 가지는 상용화제를 첨가하였다. 제조된 폴리프로필렌/유리섬유 복합재료에 대한 전단유동과 신장유동의 특성을 조사하였으며, 특히 상용화제 첨가와 유리섬유의 함량에 대한 영향을 주로 평가하였다. 전단유동에서 상용화제는 폴리프로필렌과 유리섬유간의 결합력을 증대시키고, 흐름성을 개선시키는 역할을 하였으며, 신장유동에서는 유리섬유의 함량이 증가됨에 따라서 신장점도를 더욱 증가시켜주는 역할을 하였다. 그러나 신장속도가 증가함에 따라서 유리섬유 사이에서 형성되는 미세한 전단유동의 영향으로 오히려 신장점도는 감소하였다.

**Key Words :** 상용화제(Compatibilizer), 유리섬유(glass fiber), 복합재료(composites), 점탄성 거동(Viscoelastic behavior), 유변물성(rheological properties), 전단변형(shear flow), 신장변형(elongational flow)

## 1. 서 론

폴리프로필렌은 입체규칙성을 가지는 선상의 고분자로 구성된 대표적인 폴리올레핀계 수지로써, 낮은 가격 대비 높은 인장강도와 인장탄성을, 높은 용점 등의 장점을 가지고 있기

때문에 성형중공이나 압출성형, 사출성형, 필름 블로잉 등의 다양한 공정으로 적용이 확대되고 있는 고분자 중의 하나이다. 그러나 폴리프로필렌 자체는 충격강도를 포함한 기계적 물성이 약한 문제점으로 인해서 최종적인 성형품의 사용에 있어서는 제약이 따르게 되며, 이러한 문제를 해결하기 위한 방

\* 서울대학교 재료공학부

\*+ 서울대학교 재료공학부 교신저자(E-mail:jaeryoun@snu.ac.kr)

안으로서 유리섬유나 탄소섬유 등으로 강화된 고분자 복합재료를 제조하는 것이 추진되고 있다. 그 중에서도 특히 유리섬유로 강화된 폴리프로필렌 복합재료는 금속이나 엔지니어링 플라스틱이 주로 사용되던 자동차나 건축내장재 등의 다양한 분야에서 많은 수요를 나타내고 있지만, 폴리프로필렌이 다른 성분들과 분자간 결합을 형성할 수 있는 극성의 결합기(polar group)를 가지고 있지 못 하기 때문에 무기입자를 첨가한 고분자 복합재료의 성형에서는 많은 문제점을 가진다[1-2].

그러나 이러한 문제점을 해결하기 위한 방안의 하나로써 상용화제(compatibilizer)를 사용하는 방법이 제안되었고, 이 때 사용된 상용화제는 폴리프로필렌과 유리섬유의 사이에서 계면접착성을 향상시키고, 재료의 용융가공성을 향상시킬 수 있으며, 최종적으로는 충격강도를 포함한 다양한 기계적 물성도 향상시킬 수 있다. 고분자 복합재료에 많이 사용되고 있는 상용화제로서는 일반적으로 maleic anhydride가 가교 결합된 고분자 수지가 많이 사용되고 있으며, 특히 폴리프로필렌에 maleic anhydride기를 가교 결합시킨 상용화제 (PP-g-MA)는 폴리프로필렌 matrix와의 사이에서 강력한 친화성을 부여할 수 있을 뿐만 아니라 유리섬유와의 사이에서도 강한 분자간 결합을 유지할 수 있다[3-4].

폴리프로필렌/유리섬유 복합재료의 제조에 있어서 상용화제에 대한 연구를 살펴보면, Rijdsdijk 등[5]과 Liang 등[6]은 폴리프로필렌과 유리섬유간의 계면접착력에 대한 농도나 화학적인 개질방법, 용융흐름지수(MFI)의 영향에 대해서 보고하였으며, Laun [7]과 Silvia 등[8]은 재료의 유변학적 특성에 미치는 유리섬유의 배향(orientation)이나 분포(distribution), 가공조건(processing condition)의 영향에 대해서 보고하였다. 또한 폴리프로필렌과 다른 고분자와의 blending 가공에 있어서 무기입자와 상용화제의 첨가가 이들 복합재료의 유변학적인 특성이나 가공조건, 그리고 최종적인 물성들에 어떠한 영향을 미치는지에 대해서도 많은 연구가 보고되었다[2, 9-11].

한편 재료의 유변학적인 특성을 조사하는 것은 용융 가공공정의 품질관리를 위한 수단으로서 혹은 최종 제품의 성능을 예측함에 있어서 유용한 정보를 제공할 수 있다. 특히 무기입자가 첨가된 복합재료의 유변학적인 특성은 첨가제의 형태나 크기, 분포, 첨가량 등에 의해서 복잡한 영향을 받는다. 그 중에서도 복합재료의 압출(extrusion)이나 사출성형(injection molding) 공정에 중요한 영향을 미치는 전단유동(shear flow)의 특성에 대하여는 많은 연구가 보고되어 왔지만, 수축다이(converging die)나 다이출구(diverging die entrance), 섬유방사나 blow molding 등의 가공공정에서 주로 일어나는 신장유동(elongational flow)에 대한 연구는 실험상의 어려움으로 인해서 지금까지 거의 보고되어 있지 않은 상황이다. 이에 본 연구에서는 유리섬유로 강화된 폴리프로필렌 복합재료를 이축압출장치를 사용하여 제조하고, 이들 복합재료의 제조과정에서 첨가된 상용화제와 유리섬유가 신장유동을 포함한 유변학적인 특성에 어떤 영향을 미치는지에 대해서 알아보았다.

## 2. 실험

### 2.1 실험 재료

복합재료를 제조하기 위해서 먼저 고분자 수지(resin)로서는 선상의 분자사슬을 가지면서 입체규칙성이 우수한 isotactic polypropylene (HP550K, MFI 3.5, Polymirae사)을 사용하였다. 첨가된 무기입자는 Owens Corning사에서 제조된 유리섬유 (CRATEC Plus™)를 사용하였으며, 섬유의 길이는 2~3 mm, 지름은 약 13 $\mu$ m 수준으로써 aspect 비는 약 150~230 정도였다. 본 연구에서는 유리섬유의 양을 각각 5, 15, 25wt%씩 첨가하여 복합재료를 제조하였으며, 5wt%를 첨가한 경우에는 상용화제의 유무에 따른 영향을 비교 평가하였다. 폴리프로필렌과 유리섬유의 계면친화력을 향상시키고, 가공성을 향상시킬 목적으로 미국 Crompton사에서 제조된 Polybond-3150을 상용화제로 사용하였으며, Polybond-3150은 폴리프로필렌을 기본 matrix로 하고 있으며, 용융흐름지수(MFI)는 50, 포함된 maleic anhydride (g-MAH) 함량은 0.5wt%였다. 이들 재료를 이용하여 다양한 폴리프로필렌/유리섬유 복합재료를 제조하였으며 제조된 시료의 내역은 Table 1에 자세하게 나타내었다.

Table 1 Compositions of the prepared PP/glass fiber composites (wt%)

	PP matrix (HP550K)	Compatibilizer (polybond-3150)	Glass fiber (CRATEC Plus™)
iPP	100	0	0
iPP/05/00	95	5	0
iPP/00/05	95	0	5
iPP/05/15	80	5	15
iPP/05/25	70	5	25

### 2.2 폴리프로필렌/유리섬유 복합재료의 제조

Brabender사의 이축압출장치(Plasticoder PLE-651)를 이용하여 폴리프로필렌/유리섬유 복합재료를 제조하였으며, 적용된 이축압출장치의 배럴온도는 230, 210, 200℃, 최종적인 다이부분은 190℃로 설정하였다. 이때 압출기의 속도는 100 rpm으로 고정하였으며, 다이에서 압출되어진 용융 strand는 바로 수조(water bath)에 투입하여 급냉시켰다. 수조에서 나온 strand에 대해서 1~2 mm 길이로 절단하여 chip을 제조하였으며, 절단된 strand에 대해서는 열풍건조기를 이용하여 80℃에서 5시간 동안 건조시켰다. 전단유동 특성을 측정하기 위해서 압축기(compression molding machine)를 이용하여 지름 25 mm, 두께 1.5 mm의 원형 pellet을 제조하였으며, 일축신장변형을 측정하기 위해서 57 × 7.0 × 1.5 mm<sup>3</sup>의 크기로 시료를 제조하여 유변물성을 분석하였다.

## 2.3 물성측정

유변학적 특성은 전단유동과 신장유동 특성을 모두 평가하였다. 먼저 전단유동은 선형 점탄성 특성을 평가하기 위하여 동적전단(dynamic oscillatory shear) 실험을 수행하였으며, 비선형 점탄성 특성을 평가하기 위해서는 다양한 크기의 변형을 부가한 후에 나타나는 응력완화(stress relaxation after step strain) 거동을 측정하였다. 또한 신장유동 특성은 일정한 신장속도를 시료들에 부가하여 신장점도에 미치는 상용화제와 유리섬유의 영향에 대해서 평가를 실시하였다.

### 2.3.1 전단유동

선형 점탄성 특성을 평가하기 위한 동적전단 실험은 부가된 응력(stress)의 크기를 자유롭게 조정할 수 있는 AR-2000(Rheometric Scientific) rheometer를 이용하여 측정하였으며, 일정한 변형을 부가한 후에 나타나는 응력의 완화거동은 변형(strain)의 크기를 자유롭게 부가할 수 있는 ARES(Rheometrics Scientific)를 이용하여 측정하였다. 사용된 레오메타의 fixture는 평형판(parallel plate) 모드를 사용하였으며, 평형판의 크기는 지름 25 mm, 두 평형판 사이의 거리는 1 mm로 설정한 후 190℃에서 측정하였다. 선형 점탄성 거동이 유지될 수 있도록 10%의 변형을 시료에 부가한 후, 주파수 변화에 따른 영향을 평가하였으며 여기서 사용된 주파수는 0.1에서 200 rad/sec 범위였다.

또한 비선형 점탄성 거동은 다양한 크기의 순간변형을 부여한 후 시간 경과에 따른 응력의 완화거동을 측정하여 평가하였다. 이 때 부여한 변형은 최대 500%까지였으며, 완화탄성율( $G(t)$ )은 측정된 응력에 대해서 다음의 수식을 적용하여 구하였다.

$$G(\gamma, t) = \frac{\sigma(\gamma, t)}{\gamma} \quad (1)$$

### 2.3.2 신장유동

신장유동은 RME (Rheometric Scientific) 장치를 이용하여 측정하였으며, 이 측정기는 Fig. 1에서 보여지는 바와 같이 두 개의 회전하는 clamp 사이에서 용융된 재료를 일축방향으로 신장시키면서 점도를 측정하는 장치이다. 두 개의 clamp를 이용하여 시료에 일정한 변형속도를 부여할 수가 있으며, 질소가스를 이용하여 용융된 시료를 공중에 부유시킨 상태에서 실험을 수행하였다. 본 실험에서 사용된 신장 변형속도는 0.05에서 1.0 s<sup>-1</sup>의 범위였으며, 시간에 따른 신장점도의 변화는 다음의 식으로 구하였다.

$$\eta(t) = \frac{\sigma(t)}{\epsilon_0} = \frac{F(t)}{H_0 W_0 \exp[-\epsilon_0 t] \epsilon_0} \quad (2)$$

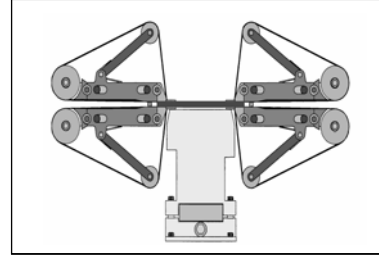


Fig. 1 RME (polymer melt elongational rheometer) apparatus for measuring the uniaxial elongational flow.

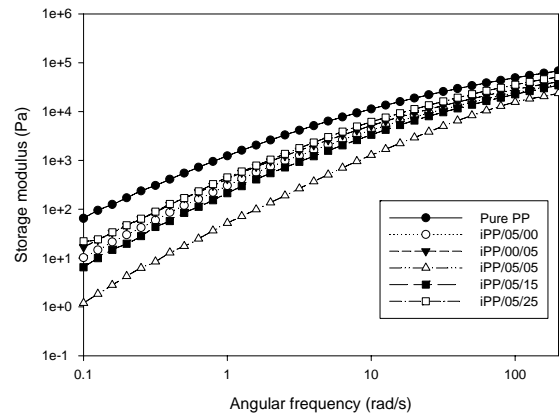


Fig. 2 Storage modulus ( $G'$ ) curves for the PP/glass-fiber composites ( $T=190^\circ\text{C}$ ).

$H_0$ 와  $W_0$ 는 변형이 일어나기 이전의 시료에 대한 두께와 폭을 나타내고 있으며,  $\epsilon_0$ 는 주어진 신장 변형속도를 나타낸다. 여기서  $H_0 W_0$ 는 변형이 일어나기 전 시료의 단면적을 나타내며, 시료에 변형이 시작되면서 측정된 신장력  $F(t)$ 은 오른쪽 clamp에 연결된 transducer를 통해서 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 전단변형

#### 3.1.1 동적전단유동(Dynamic Oscillatory shear)

시료에 주기적인 진동변형을 부여한 후 주파수의 변화에 따른 선형 점탄성 특성을 평가함으로써 재료의 내부구조를 보다 정확하게 파악할 수 있다. 먼저 Fig. 2에서는 저장탄성율(storage modulus, ( $G'$ ))의 주파수 변화에 따른 결과를 보여주고 있으며, 상용화제의 첨가없이 유리섬유만 5wt% 첨가된 경우에 저장탄성율이 현저하게 감소하였음을 알 수 있다. 유리섬유가 저장탄성율을 감소시키는 원인은 유리섬유와 폴리프로필렌 수지 사이에서 계면에너지의 감소에 의한 미세한 slip이

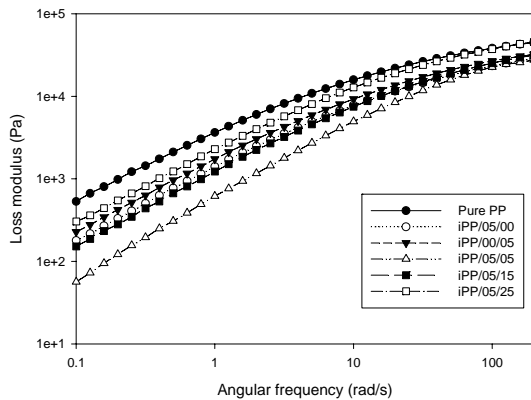


Fig. 3 Loss modulus ( $G''$ ) curves for the PP/glass-fiber composites ( $T=190^{\circ}\text{C}$ ).

발생하는 현상으로 판단된다[1]. 유리섬유와 상용화제를 각각 5wt%씩 첨가한 경우(iPP/05/05)에는 낮은 주파수 영역에서의 저장탄성율이 더욱 급격히 감소하였으며 이는 상용화제가 저장탄성율을 감소시키는 역할을 함을 보여준다. 이것은 상용화제가 유리섬유와 폴리프로필렌 수지간에 약간의 결합력을 부여하는 역할을 하고 있으나[4,5], 폴리프로필렌 matrix 내에서 상용화제가 유리섬유의 분산성을 크게 향상시켜 주고 있기 때문에 유리섬유와 폴리프로필렌 계면의 미세한 slip 현상을 끌고루 분산시켜 저장탄성율의 감소를 초래하는 것으로 예상된다[6,7,13]. 또한 상용화제를 유리섬유와 함께 첨가할 경우에는 첨가된 유리섬유의 양이 증가함에 따라서 저장탄성율도 동시에 증가하였다. 그러나 높은 주파수 영역에서는 상용화제나 유리섬유가 전혀 투입되지 않은 순수한 폴리프로필렌(iPP)과 거의 유사한 값을 보여주고 있으며, 이것은 빠른 주기적인 변형을 받게 될 경우에 복합재료 내에 존재하는 유리섬유의 영향이 무시되고 순수한 폴리프로필렌의 탄성력에 의해서 물성이 지배되고 있다는 것을 알 수 있다[12,13].

Fig. 3은 손실탄성율( $G''$ )의 주파수 의존성을 나타낸 그래프이며, 앞서 Fig. 2에서 살펴본 저장탄성율의 변화경향과 유사한 거동을 보여주고 있다. 유리섬유의 함량이 적을 경우에는 상용화제가 재료의 손실탄성율을 낮춰주고 있으나, 유리섬유의 첨가량을 증가시킬수록 점성적인 손실(viscous dissipation)이 더욱 증가되었음을 알 수 있다.

Fig. 4는 폴리프로필렌/유리섬유 복합재료의 복소점도( $\eta^*$ )의 주파수 의존성에 대한 결과를 보여주고 있다. 상용화제의 투입으로 점도가 오히려 크게 감소되고 있음을 알 수 있으며, 첨가된 상용화제가 높은 용융흐름지수(MFI)를 가지고 있기 때문에 제조된 복합재료의 흐름성(fluidity)을 더욱 개선시켜 주는 효과가 있는 것으로 분석된다. 먼저, 상용화제와 유리섬유가 각각 5wt%씩 첨가된 경우(PP/05/05)에는 0.1 rad/s에

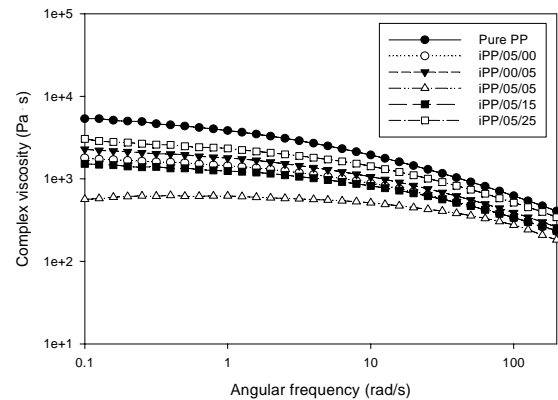


Fig. 4 Complex viscosity( $\eta^*$ ) curves for the polypropylene/glass-fiber composites( $T=190^{\circ}\text{C}$ ).

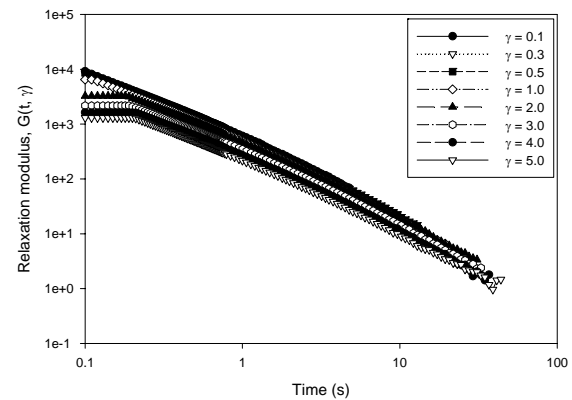


Fig. 5 The effect of applied strain on relaxation behavior of PP/glass-fiber composite(iPP/05/05).

서 약 10 rad/s까지의 낮은주파수 영역에서의 주파수 증가에 대한 의존성이 거의 없는 강한 Newtonian 거동을 보여주고 있다. 그러나 상용화제를 투입하고 동시에 유리섬유의 함량을 증가시킬 경우에는 복소점도가 함께 증가하고 있으며, 이 경우에는 특히 낮은 주파수 영역에서부터 박화거동(frequency thinning)이 일어나는 것을 확인할 수가 있다. 하지만 높은 주파수 영역에서는 거의 모든 재료들에서 순수한 폴리프로필렌에서와 같은 점도를 가지고 있으며, 이러한 현상은 복합재료 내에 존재하는 무기입자나 섬유들이 형성하였던 network 구조가 높은 주파수 변형에 의하여 서서히 파괴되면서 고분자 사슬 방향으로 배향을 형성하고 있음을 암시한다[6-8].

### 3.1.2 용력완화 거동

Fig. 5는 상용화제와 유리섬유를 각각 5wt%씩 첨가시킨 복합재료(iPP/05/05)에 대해서 각기 다른 크기의 순간초기변형을

부여한 후에 구한 완화탄성율( $G(t, \gamma)$ )의 변화를 나타낸 그래프이다.

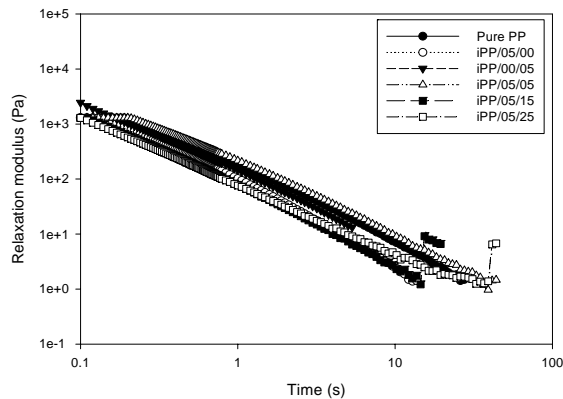


Fig. 6 The effect of compatibilizer and glass-fiber on the relaxation modulus ( $\gamma = 5$ ).

매우 빠른 시간에 완화가 완료되고 있음을 알 수 있으며, 변형이 1이하의 경우에는 초기시간에 대해서 선형성을 유지하면서 감소되고 있다. 또한 시료에 부가된 초기변형이 증가할수록 완화탄성율은 점차 감소하고 있음을 알 수 있는데, 이것은 순수한 폴리프로필렌에서 나타나는 거동과 유사한 현상으로서, 서로 얽혀있는 고분자 사슬들(entanglement)이 순간적으로 높은 초기변형을 받게 됨에 따라서 얽힘이 풀어지면서 응력이 점차로 감소하고 있기 때문이다[14]. 한편 완화과정에서 시간에 대해서는 의존성을 가지지만, 초기변형에 대해서는 독립적으로 완화가 일어나는 것을 알 수가 있으며, 이를 통해서 폴리프로필렌/유리섬유 복합재료도 time-strain separability ( $G(\gamma, t) = G(t)h(\gamma)$ )가 가능하다는 사실을 확인할 수가 있다. 그러나 초기변형이 커질 경우에는 약 0.2초 이하의 시간대에서 완화탄성율의 시간-변형의 분리가 성공적으로 나타나지 못하고 있으며, 이것은 초기변형의 증가에 따라서 관성력에 의하여 응력을 측정하는 rheometer의 응답시간이 점차로 길어지기 때문에 나타나는 현상이다[15].

Fig. 6은 동일한 크기의 초기변형을 받을 경우에 첨가된 상용화제와 유리섬유가 완화탄성율에 미치는 영향을 보여주는 그래프이다. 먼저 각각 동일한 수준의 유리섬유 5 wt%가 첨가되어진 경우에 상용화제의 영향을 살펴보면, 상용화제가 첨가될 경우에 약간 더 높은 완화탄성율을 보여주고 있지만 그 차이는 미미한 수준이다. 이것은 상용화제가 유리섬유와 폴리프로필렌 matrix 간에 큰 결합력을 주고 있지 못하기 때문으로 판단되며, 섬유의 함량을 더욱 증가시킬수록 오히려 완화탄성율이 감소하고 있는 것으로 보아 첨가된 유리섬유들이 오히려

폴리프로필렌의 분자간 얽힘을 감소시키고 있는 것으로 추정된다. 이러한 경향에 대해서 Koyama 등[16]과 Watanabe 등[17]이 연구한 예가 있으며, ABS 수지내에서 형성되는 butadiene 입자들의 구조에 의하여 재료의 완화거동이 달라지고 있음을 보고한 바 있다. 본 연구에서도 첨가된 입자들의 함량이 증가될수록 고분자 사슬들 간의 얽힘을 감소시키고 있기 때문에 상기에서와 같은 현상들이 나타나고 있다고 판단된다.

### 3.2 신장변형

신장유동 실험에서는 정상상태에서의 물성을 측정하기가 어렵고, 신장유동이 중요한 역할을 하는 필름 블로잉(film blowing)이나 섬유 방사(fiber spinning) 등의 공정에서는 무기입자가 첨가된 고분자 복합재료들이 많이 사용되지 않는 관계로 그동안 연구가 미진했었다. 일반적으로 신장유동의 특징은 작은 변형영역에서는 신장점도가 변형속도에 대해서 독립적으로 증가하는 선형 점탄성 영역이 존재하지만, 변형이 커지는 영역에서는 신장점도가 선형 점탄성 영역에서 크게 벗어나는 신장경화(extension thickening) 거동이 일어난다. 하지만 무기입자가 첨가된 복합재료의 신장유동에 대한 연구[18-20, 23]에 따르면, 낮은 변형영역에서도 선형성에서 벗어나는 거동들이 일부 일어난다고 알려져 있다. Nakajima 등[22]은 카본블랙(carbon black)이 첨가된 탄성체에 신장유동을 가할 경우에 유동과정에서 내부구조의 변화에 의한 신장경화 거동이 일어난다고 보고하였으며, White 등[21]은 신장점도에 영향을 미치는 입자들의 형태에 대해서 조사하여 신장점도의 증가에 3차원의 구형입자보다는 섬유상의 첨가제가 가장 큰 영향을 미치고 있음을 보고하였다. 본 연구에서는 폴리프로필렌/유리섬유 복합재료의 신장점도에 미치는 상용화제와 유리섬유의 함량, 그리고 변형속도의 영향에 대해서 조사하였다.

#### 3.2.1 상용화제와 유리섬유의 영향

Fig. 7은 동일한 변형속도에서 신장점도에 대한 상용화제와 유리섬유의 함량의 영향을 보여주고 있다. 상용화제가 첨가될수록, 그리고 유리섬유의 함량이 증가할수록 신장점도가 크게 증가되고 있으며, 일정한 점도수준에도 보다 빨리 도달하고 있음을 보여주고 있다. 이것은 일반적인 전단유동에서 나타나는 결과와는 상반되는 현상으로서, White 등[20-21]은 다양한 형태의 무기입자들에 대한 평가를 수행하여 그 결과를 보고하였다. 그들에 따르면 rigid한 성질을 가지는 무기입자가 20wt% 이상 첨가될 경우에는 신장점도가 빠른 시간 내에 정상상태에 도달하게 되며, 이러한 거동은 신장흐름을 받고 있는 유리섬유나 칼슘카보네이트( $\text{CaCO}_3$ ) 등의 고체입자들이 유동방향으로 변형을 하지 않고 저항성을 가지기 때문에 나타나는 현상으로 보고하였다. 이때 첨가량이 증가될수록 더욱 강한 저항성을 가지게 되고, 이들 입자들에 의해서 점도가 더욱 증가하게 된다고 보고하였다.

### 3.2.2 신장속도의 영향

Fig. 8은 순수한 폴리프로필렌(iPP)에 대해서, Fig. 9는 유리섬유가 5wt%씩 첨가된 경우에 상용화제의 투입여부에 따른 신장점도의 변화를 나타낸 그래프이다.

필렌과 유리섬유의 사이에 약한 분자간 결합력을 부여하고 있음을 알 수 있다. 일반적으로 유리섬유가 약 20 wt% 이상 첨가된 복합재료의 경우에는 신장유동의 방향으로 섬유의 배향이 이루어짐으로써 Fig. 7에서 볼 수 있는 바와 같이 신장점도가

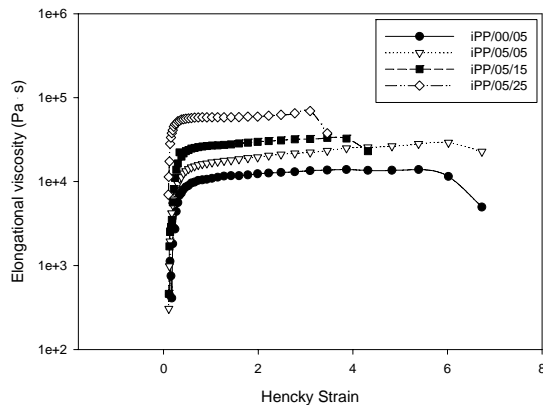
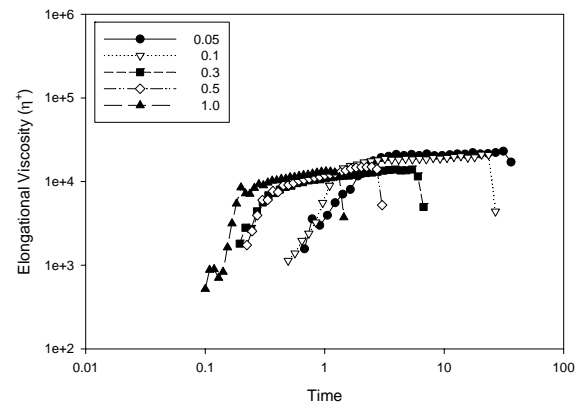


Fig. 7 The effect of compatibilizer and glass-fiber loadings on transient elongational viscosity(strain rate =  $0.5 \text{ s}^{-1}$ ).



(a) without compatibilizer(iPP/00/05)

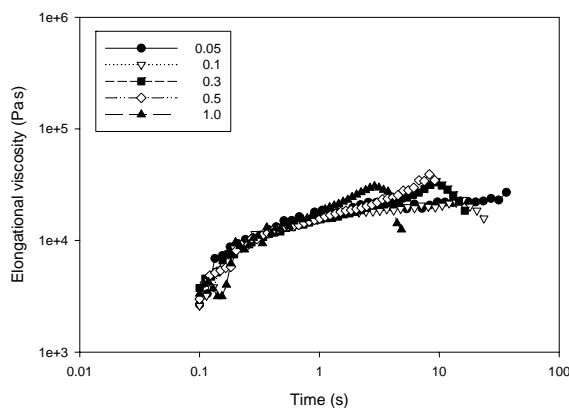
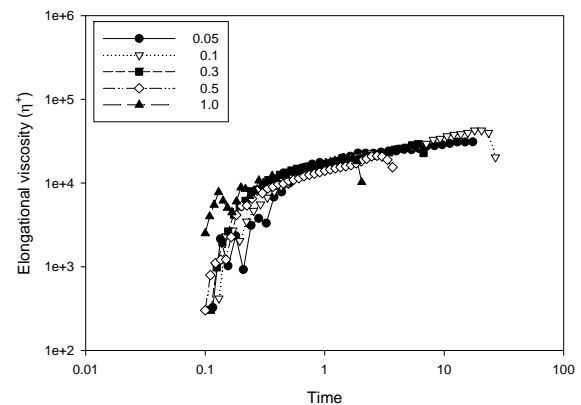


Fig. 8 Transient elongational viscosity of pure PP melts at different elongational rates.



(b) with compatibilizer(iPP/05/05)

Fig. 9 Transient elongational viscosity of glass fiber reinforced composites (a) without and (b) with compatibilizer.

순수한 폴리프로필렌의 경우에는 신장속도가 증가할수록 아주 약한 신장경화(extension-hardening) 거동을 보이고 있지만, 유리섬유가 첨가된 복합재료의 경우에는 상용화제의 첨가에 관계없이 신장속도가 증가할수록 오히려 신장점도가 조금씩 감소하는 경향을 보여주고 있다. 또한 변형이 커져도 순수한 폴리프로필렌(Fig. 8)에서와 달리 신장점도가 그대로 선형성을 유지하면서 변화하는 경향을 보였다.

그러나 상용화제가 첨가된 경우[Fig. 9(b)]에는 첨가되지 않은 경우[Fig. 9(a)]에 비해서 신장점도가 약간 증가되는 경향을 보이고 있으며, 신장변형을 받을 경우에 상용화제가 폴리프로

필렌과 유리섬유의 사이에 약한 분자간 결합력을 부여하고 있음을 알 수 있다. 일반적으로 유리섬유가 약 20 wt% 이상 첨가된 복합재료의 경우에는 신장유동의 방향으로 섬유의 배향이 이루어짐으로써 Fig. 7에서 볼 수 있는 바와 같이 신장점도가 약 10배 이상으로 증가하게 되며, 순수한 폴리프로필렌의 신장점도가 부가된 변형속도에 독립적인 것에 비해서 유리섬유가 첨가된 복합재료에서는 신장속도가 증가함에 따라서 신장점도는 감소하게 된다. 이것에 대해서 Utracki 등[18]은 복합재료내에서 섬유들 간의 사이에서 일어나는 미세한 전단유동의 결과로 인해서 변형속도가 증가할수록 오히려 점도가 떨어지게 되고, 보다 빠른 시간에 절단이 일어나게 된다고 보고하였다. 본 연구에서도 신장속도가 증가할수록 신장점도가 떨어지는 유사한 거동을 보였으며, 보다 빨리 시료의 절단이 일어남을 관찰하였다.

#### 4. 결 론

유리섬유로 강화된 폴리프로필렌 복합재료를 이축압출장치를 이용하여 제조하였으며, 이 때 폴리프로필렌 수지와 유리섬유간의 결합성을 증대시킬 목적으로 상용화제를 첨가하였다. 그리고 제조된 복합재료에 대해서 다양한 전단유동과 신장유동 특성에 대해서 평가를 실시하여 다음과 같은 결과를 확인하였다.

- 1) 폴리프로필렌/유리섬유 복합재료에서 상용화제의 첨가로 접도가 낮아지면서 흐름성이 개선되었으며, 유리섬유와 상용화제가 각각 5wt%씩 첨가된 경우에는 0.1 rad/s에서 10 rad/s의 주파수 영역에서 Newtonian 거동을 보이고 있다. 또한 상용화제 5wt%의 첨가조건에서 유리섬유의 첨가량이 증가할수록 접도가 크게 증가하였으며, 낮은 주파수 영역에서부터 박화거동(frequency thinning)이 발생하였다.
- 2) 폴리프로필렌/유리섬유 복합재료의 신장점도는 상용화제의 첨가와 유리섬유의 함량이 증가함에 따라서 증가되었으며, 신장속도가 증가함에 따라서 시료의 절단이 보다 빠르게 발생하여 신장점도가 다소 떨어지고 있음을 확인하였다.

#### 후기

본 연구는 한국과학재단 (Korea Science and Engineering Foundation)에 의하여 설립된 우수연구센터인 ARC (Applied Rheology Center)의 연구비 지원으로 수행되었다.

#### 참고문헌

- 1) Karian, H.G., *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*, 2nd ed., Marcel Dekker, Michigan, 2003, pp. 311-381.
- 2) Utracki, L.A., *Two-Phase Polymer Systems*, 2nd ed., *Progress in Polymer Processing Series*, 1990, pp. 305-331.
- 3) Dave, P., Chundury, D., Baumer, G., and Overley, L., "Performance-Property of Novel Glass Fiber Reinforced Polypropylene Compounds and Their Applications," *J. Vinyl and Add. Tech.*, Vol. 2, No. 3, 1996, pp. 253-257.
- 4) Xie, H.Q., Zhang, S., and Xie, D., "An Efficient Way to Improve the Mechanical Properties of Polypropylene/Short Glass Fiber Composites," *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 96, 2005, pp. 1414-1420.
- 5) Rijdsdijk, H.A., Contant, M., and Peijs, A.A.J.M., "Continuous-glass-fiber-reinforced polypropylene composites: I. Influence of maleic-anhydride- modified polypropylene on mechanical properties," *Compos. Sci. Technol.*, Vol. 48, 1993, pp. 161-172.
- 6) Liang, Z., and Williams, H.L., "Dynamic mechanical properties of polypropylene-polyamide blends: Effect of compatibilization," *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 44, 1992, pp. 699-717.
- 7) Laun, H.M., "Orientation effects and rheology of short glass fiber-reinforced thermoplastics," *Colloid & Polymer Sci.*, Vol. 262, 1984, pp. 257-269.
- 8) Silvia, E.B., and Kenny, J.M., "Rheology of thermoplastic matrix short glass fiber composites," *J. Vinyl and Add. Tech.*, Vol. 1(4), 1995, pp. 269-272.
- 9) Kalaprasad, G., Mathew, G., Pavithran, G., and Thomas, S., "Melt Rheological Behavior of Intimately Mixed Short Sisal-Glass Hybrid Fiber-Reinforced LDPE Composite," *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 89, 2003, pp. 432-442.
- 10) Tselios, C.H., Bikiaris, D., Savidis, D., Panayiotou, D., and Larena, A., "Glass-fiber reinforced of in-situ compatibilized polypropylene/polyethylene blends," *J. Mater. Sci.*, Vol. 34, 1999, pp. 385-394.
- 11) Tjong, S.C., Xu, S.A., Li, R.K.Y., and Mai, Y.W., "Mechanical behavior and fracture toughness evaluation of maleic anhydride compatibilized short glass fiber/SEBS/polypropylene hybrid composites," *Compos. Sci. Technol.*, Vol. 62, 2002, pp. 831-840.
- 12) Gupta, A.K., Kumar, P.K., and Ratnam, B.K., "Glass-Fiber Reinforced Polypropylene/EPDM Blend," *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 42, 1991, pp. 2595-2611.
- 13) Shenoy, A.V., *Rheology of Filled Polymer Systems*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1999, pp. 243-311.
- 14) Dealy, J.M., Wissbrun, K.F., *Melt rheology and its role in plastics processing: theory and application*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1990, pp. 103-152.
- 15) Liang, R.F. and Mackley, M.R., "Rheological characterization of the time and strain dependence for polyisobutylene solutions," *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, Vol. 52, 1994, pp. 387-405.
- 16) Takahashi, T., Takimoto, J., and Koyama, K., "Elongational Viscosities of Random and Block Copolymer Melts," *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 69, 1998, pp. 1765-1774.
- 17) Aoki, Y., Hatano, A., Tanaka, T., and Watanabe, H., "Chain Relaxation Time in ABS Polymer Melts," *Macromolecules*, Vol. 34, 2001, pp. 3100-3107.
- 18) Kamal, M.R., Mutel, A.T., and Utracki, L.A., "Elongational behavior of short glass fiber reinforced

- polypropylene melts,” *Polym. Compos.*, Vol. 5(4), 1984, pp. 289-298.
- 19) Haworth, B. and Astarita, G., “Extensional flow characterisation and extrusion blow molding of high density polyethylene modified by calcium carbonate,” *Plastics, Rubber and Composites*, Vol. 28, No. 8, 1999, pp. 363-378.
- 20) Tanaka, H. and White, J.L., “Experimental investigation of shear and elongational flow properties of polystyrene melts reinforced with calcium carbonate, titanium dioxide, and carbon black,” *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 20, No. 14, 1980, pp. 949-956.
- 21) White, J.L., Czarnecki, I. and Tanaka, H., “Experimental studies of the influence of particle and fiber reinforcement on the rheological properties of polymer melts,” *Rubber Chem. Tech.*, Vol. 53, 1980, pp. 823-835.
- 22) Nakajima, N., and Collins, E.A., “Nonlinear viscoelastic behavior of butadiene- acrylonitrile copolymers filled with carbon black,” *Rubber Chem. Tech.*, Vol. 51, 1978, pp. 322-334.
- 23) Takahashi, T., Takimoto, J. and Koyama, K., “Uniaxial elongational viscosity of various molten polymer composites,” *Polym. Comps.*, Vol. 20, No. 3, 1999, pp. 357-366.