

탈크 및 유리단섬유로 강화된 폴리프로필렌 복합재료의 기계적 물성 예측 모델 개발

김순* · 손동일** · 최동혁** · 정인찬** · 박영빈* · 김성엽*[†]

Development of a Prediction Model for the Mechanical Properties of Polypropylene Composites Reinforced by Talc and Short Glass Fibers

Soon Kim*, Dongil Son**, Donghyuk Choi**, Inchan Jeong**,
Young-Bin Park*, Sung Youb Kim*[†]

ABSTRACT: In this paper, we developed a theoretical model which is able to predict the tensile strength and elastic modulus of hybrid composites reinforced by two types of randomly distributed discontinuous reinforcements. For this, we considered two known models; One is a prediction model based on the assumption that the composite is reinforced by two types of well aligned continuous reinforcements. The other is a statistical model for the composite which is reinforced by only one type of randomly distributed discontinuous reinforcements. In order to evaluate the validity of accuracy of our prediction model, we measured the strength and elastic modulus of polypropylene hybrid composite reinforced by talc and short glass fiber. We found that the present model drastically enhances the accuracy of strength prediction compared to an existing model, and predicts the elastic modulus within the same order with experimentally measured values.

초 록: 본 연구에서는 입자형태인 두 가지 이상의 강화제가 기지 내에 무작위로 분포하여 하이브리드 복합재료를 이룰 때, 강화제의 함유량에 따른 복합재료의 인장강도 및 탄성계수를 예측할 수 있는 이론 모델을 제안하였다. 이를 위하여 연속적인 두 강화제가 기지 내에 평행하게 분포한 복합재료 모델에 입자형태의 한 가지 강화제가 무작위하게 분포한 복합재료 모델을 수정 적용하였다. 본 연구에서 제안한 모델의 정확성과 타당성을 논의하기 위해, 산업체에서 널리 쓰이고 있는 폴리프로필렌을 기지로 하고, 탈크와 유리단섬유를 서로 다른 강화제로 한 복합재료를 제작하여 인장강도 및 탄성계수를 측정하였다. 인장강도 값을 예측하는 경우, 이전의 이론 모델이 실험 측정값과 7배 이상의 오차를 보이는 반면 본 연구의 모델은 비슷한 값을 예측하였다. 탄성계수의 경우에도 본 연구의 모델은 비교적 정확하게 실험 측정 값을 예측할 수 있었다.

Key Words: 폴리프로필렌(polypropylene), 탈크(talc), 유리단섬유(short glass fiber), 강도(strength), 탄성계수(elastic constant), 하이브리드 복합재(hybrid composite)

접수: 2013년 5월 11일, 수정: 2013년 8월 15일, 게재승인: 2013년 8월 19일

*울산과학기술대학교 (UNIST) 기계 및 신소재공학부

*[†]울산과학기술대학교 (UNIST) 기계 및 신소재공학부, Corresponding author (E-mail: sykim@unist.ac.kr)

**동국실업 주식회사 기술연구소

1. 서 론

고분자 기지(Polymer matrix)에 충전제(Fillers) 또는 강화제(Reinforcements)를 섞음으로써 만든 복합재료는 기지의 기계적 강도 및 탄성을 강화하기 위한 목적으로 제작되고 있다. 특히 고강도, 경량화, 고성형성, 다기능성을 요구하는 최근 산업계의 특성에 따라 여러 가지 강화제를 첨가하는 복합재료에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다. 따라서 두 가지 이상의 강화제를 함께 첨가하여 제작된 하이브리드 복합재료의 기계적 특성에 대한 실험적 연구도 활발히 진행되고 있으나, 이론적 분석에 기반한 예측 모델 제시까지 이르지 못하고 있다.

본 연구에서는 고분자 기지에 두 가지 서로 다른 강화제가 함께 첨가되었을 때, 하이브리드 복합재료의 강도 및 탄성계수(Young 계수)를 예측하는 이론적 모델을 제안하고 이를 실험적 방법으로 검증하고자 한다. 이를 위해서 고분자 기지로는 좋은 성형성과 저렴한 가격으로 인해 실생활과 더불어 많은 산업분야에서 사용되고 있는 폴리프로필렌을 사용하였으며, 두 가지 강화제로는 낮은 단가와 높은 제작성으로 복합재료 제작에 널리 이용되고 있는 탈크(Talc)와 유리단섬유(Short glass fiber)를 사용하였다. 탈크와 유리단섬유의 중량비의 변화에 따른, 하이브리드 복합재료의 강성 및 탄성 값을 예측하는 모델을 제안하고 이를 실험 측정을 통해 검증하였다.

폴리프로필렌에 탈크만을 추가했을 때, 기계적 특성 변화에 대한 연구는 이미 많이 진행되었다. 예를 들어, Zhou와 Mallick는 탈크로 강화된 폴리프로필렌 복합재료의 항복강도 및 탄성계수의 시간에 따른 변형률 변화 및 온도변화에 따른 민감도를 분석하였으며, 이를 수식적으로 모델링하였다[1,2]. 또한 유리섬유만으로 강화된 폴리프로필렌 복합재료에 대한 연구도 많이 진행되어 왔다. Thomason과 Vlug는 폴리프로필렌 복합재료의 강성이 추가된 유리섬유의 중량비에 따라 선형 비례하여 증가함을 실험적으로 보였으며[3], Thomason 등은 유리섬유가 증가됨에 따라 인장강도는 증가하나, 파괴변형률(Failure strain)은 응력집중에 의해 오히려 감소함을 보고하였다[4]. 한편, Fu 등은 유리단섬유와 탄소단섬유(Short carbon fiber)로 강화된 폴리프로필렌 하이브리드 복합재료에 대한 연구에서, 탄소단섬유의 파괴비가 증가함에 따라 인장강도 및 탄성계수가 향상됨을 보고하였다[5]. 역시 같은 논문에서는 혼합비 법칙(Rule of hybrid mixture)을 제안하여 실험값과 비교 분석하였다. 한편, Zweben은 서로 다른 연속적인 장섬유(Long fiber)로 강화된 하이브리드 복합재료에 대한 모델링을 통해 파괴변형률을 예측하였으며[6] Fukuda는 이를 이론적으로 수정하여 하이브리드 복합재의 기계적 거동을 예측하였다[7]. 또한 Kim 등은 다섯 종류의 미세역학 모델을 적용하여 유리섬유로 강화된 필름 삽입 사출품의 강성을 예측하였다

[8]. 그러나 기계적 하중을 대부분 지지하는 연속적인 장섬유가 아니라, 입자형태로 분산된 탈크나 단섬유가 하이브리드 복합재료를 이룰 때, 기계적 특성을 예측하는 모델은 많이 연구되지 못하였다.

본 논문에서는 두 가지 강화제가 서로 다른 중량비로 첨가되었을 때, 하이브리드 복합재료의 인장강도 및 탄성계수의 값을 예측하는 모델을 기존 모델에 대한 수정을 통해 제안하였으며, 이를 실험적 측정을 통해 검증하였다. 이를 위해 먼저, 탈크 또는 유리단섬유만을 추가했을 때의 인장강도 및 탄성계수의 변화를 측정하여, 기존 이론과 비교하였으며, 탈크와 유리단섬유를 모두 추가했을 때의 인장강도 및 탄성계수의 변화를 측정하여, 본 논문에서 제안한 모델과 비교 분석하였다.

2장에서는 실험에 사용한 재료 및 제작 방법을 설명하였으며, 3장에서는 하이브리드 복합재료의 강도 및 탄성 계수 값을 예측하는 이론 모델식을 유도하였다. 4장에서는 하나의 강화제가 첨가된 경우와 두 가지 강화제가 모두 첨가된 경우에 대한 실험 결과를 제시하였으며, 이를 3장의 이론 모델과 비교하였다

2. 실험 방법

2.1 시편 제작 및 실험장비

본 실험에서는 현대에서 제조된 B320으로 배합된 폴리프로필렌과, 롯데케미칼에서 제조된 탈크와 유리단섬유를 사용하였으며, 인장 시편은 ASTM D638 규격으로 제작하였다. 본 실험에서는 EXTRUSION SYSTEMS, INC사에서 만든 RANDCASTLE 압출성형장비를 사용하여 펠릿(Pellet) 형태로 제공된 원재료를 필름(Film) 형태로 뽑아냈으며, 가열 압착기(Hot press)로 직사각형 몰드에 쌓은 필름을 섭씨 225도, 7 MPa 압력조건에서 녹인 다음, 같은 압력조건에서 섭씨 120도 이하의 온도조건에서 약 40분간 천천히 냉각하였다. 마지막으로 CNC 가공을 통해 ASTM D638 규격의 시편을 제작하였으며, 가공된 시편은 INSTRON 5982 장비를 통해 상온에서 5 mm/min의 시간에 따른 변형률을 인가하여 인장물성치를 측정하였다.

2.2 복합재료 및 하이브리드 복합재료 제조방법

본 연구에서 사용한 복합재료 및 하이브리드 복합재료의 구성비를 Table 1에 나타내었다. 탈크 및 유리단섬유의 질량비의 차이에 따라 총 11가지 구성비를 고려하였으며, 각 구성비에 대해 최소 5개의 시편을 제작하여 인장 실험을 진행하였다. Table 1에서 보는 바와 같이 강화제가 첨가되지 않은 순수 폴리프로필렌을 0번, 탈크만을 추가한 복합재료를 1~3번, 유리단섬유만을 추가한 복합재료는 4~6번, 탈크 및 유리단섬유를 모두 추가한 하이브리드 복합재료는 7~10번의 번호를 부여하였다.

Table 1. Categorized materials used in the experiments

Specimens	Components	Category
0	PP	Pure matrix
1	PP+talc(5 wt%)	Composite
2	PP+talc(7 wt%)	Composite
3	PP+talc(10 wt%)	Composite
4	PP+GF(5 wt%)	Composite
5	PP+GF(7 wt%)	Composite
6	PP+GF(10 wt%)	Composite
7	PP+talc(1.5 wt%)+GF(1.5 wt%)	Hybrid composite
8	PP+talc(1.5 wt%)+GF(3 wt%)	Hybrid composite
9	PP+talc(3 wt%)+GF(1.5 wt%)	Hybrid composite
10	PP+talc(3 wt%)+GF(3 wt%)	Hybrid composite

3. 이론적 접근

3.1 복합재료 모델링 방정식

하나의 강화제가 포함된 복합재료의 인장강도와 탄성계수를 예측하기 위한 모델은 여러 가지가 제안되어 왔는데, Maiti와 Sharma는 탈크를 강화제로 사용한 복합재료에 대해서, 인장강도의 경우는 Kerner의 모델을, 탄성계수의 경우는 Nielson의 모델을 사용하여, 0~15 vol% 범위내의 실험값이 모델에 의한 예측값과 잘 일치함을 보였다[9]. 두 모델은 각각 실험적으로 유도된 식으로써 아래 식 (1)과 식 (2)에 각각 나타내었으며, 본 연구의 실험값과의 비교에 사용하였다.

$$\frac{\sigma_c}{\sigma_p} = (1 - \phi_f^{2/3})S \quad (1)$$

$$\frac{E_c}{E_p} = 1 + \left(\frac{15(1 - \nu_p)}{8 - 10\nu_p} \right) \left(\frac{\phi_f}{1 - \phi_f} \right) \quad (2)$$

여기서 $\sigma_c, \sigma_p, E_c, E_p$ 는 각각 최종 복합재료와 폴리프로필렌의 인장강도와 탄성계수를 나타내고, ϕ_f 는 복합재료에 첨가된 강화제의 부피비를 나타낸다. S 는 응력집중계수를 뜻하는데, $S = 1$ 일 때 응력 집중이 없음을 의미하고 S 가 작을수록 응력 집중이 커짐을 의미한다. S 가 1보다 클 때, 강화제에 의한 응력집중 효과보다 강화제와 기지 간의 표면상 호작용(Surface interaction)의 효과가 더 크음을 의미한다. ν_p 는 폴리프로필렌의 프와송비(Poisson ratio)이다. 본 연구에선, 5 wt%, 7 wt%, 10 wt%의 중량비로 강화제를 추가했으므로 이를 부피비로 환산하면, 탈크로 강화된 복합재료의 경우 각각 1.8 vol%, 2.5 vol%, 3.75 vol%에 대응하며 유리섬유로 강화된 복합재료의 경우 각각 1.88 vol%, 2.67 vol%, 3.89 vol%에 대응한다.

3.2 하이브리드 복합재료 모델링 방정식

본 연구에선, 기존에 존재하는 두 종류의 연속적인 장섬유와 고분자기지로 이루어진 하이브리드 시스템에서 통계적으로 유도되는 모델링 방정식[6,7]과, 한 종류의 비연속적인 단섬유가 무작위로 배열된 복합재료 모델링 방정식[10,11]을 융합시켜, 입자형태를 갖는 두 종류의 강화제가 첨가된 하이브리드 복합재료의 인장강도 및 탄성계수를 예측하는 모델링 방정식을 유도하였다.

Zweben은 두 종류의 연속적인 장섬유로 강화된 하이브리드 복합재료의 파괴변형률을 통계적인 방법을 통해 예측하였으며[6], Fukuda는 이를 이론적으로 수정하였다[7]. 두 연구자 공히 장섬유 및 복합재가 완전탄성의 거동을 보인다는 것을 가정하는 것으로부터 이론식을 전개하였다. 이들 이론에서는 장섬유를 낮은 연신율을 갖는 장섬유(Low-elongation fiber; LEF)와 높은 연신율을 갖는 장섬유(High-elongation fiber; HEF)로 구분하여 인장강도 및 탄성계수를 전개하였으나, 본 논문에서는 고강도 강화제(High-strength reinforcement; HSR)과 저강도 강화제(Low-strength reinforcement; LSR)로 구분하였다. 자세한 이론식 유도는 참고 문헌 6, 7에 기술되어 있으므로, 본 논문에서는 결과값을 위주로 서술하였다.

$$\sigma_{hL} = E_h [2\phi_L N L \delta_H p^2 (k_{hL}^q - 1)]^{-1/2q} \quad (3)$$

여기서 σ_{hL} 은 두 가지 강화제로 강화된 하이브리드 복합재료의 최소(Lower bound) 인장강도이며, E_h 는 탄성계수, ϕ_L 은 LSR의 부피비(%), N 은 하이브리드 복합재 내의 총 강화제의 개수, δ_H 는 하이브리드 복합재료의 유효길이(Ineffective length), p, q 는 LSR의 Weibull 분포의 계수(Parameters), k_{hL} 은 Zweben 이론에서 정의된 응력 집중계수를 의미한다. 이때 강화된 하이브리드 복합재료의 최대(Upper bound) 인장강도는 아래의 식으로 주어지는데, 식 (4)는 Zweben에 의해 제안된 초기 식이며, 식 (5)는 Fukuda에 의해 수정 제안된 식이다. Fukuda는 응력집중계수를 다르게 정의함으로써 식 (4)를 수정하였으며, 본 연구에서는 Fukuda의 제안식을 사용하였다.

$$\sigma_{hH} = E_h [2\phi_L N L \delta_H p r (k_{hL}^q - 1)]^{-1/q+s} \quad (4)$$

$$\sigma_{hH} = E_h [2\phi_L N L \delta_H p r (k_{hH}^q - 1)]^{-1/q+s} \quad (5)$$

$$\sigma_{cL} = E_{cL} [2N L \delta p^2 (k^q - 1)]^{-1/2q} \quad (6)$$

식 (6)의 σ_{cL} 은 N 개의 LSR만 구성된 복합재료의 인장강도, E_{cL} 은 한 가지 LSR로만 구성된 복합재료의 탄성계수, δ 는 유효길이, k 는 복합재료의 응력집중계수를 의미한다. 이들 식으로부터 하이브리드 복합재료의 인장강도와 복합재료의 인장강도간의 비를 다음 식과 같이 유도할 수 있다.

$$\frac{\sigma_{hH}}{\sigma_{cL}} = \frac{E_h}{E_{cL}} \left(\frac{1}{\bar{\sigma}_L} \right)^{1/2q} \left(\frac{\bar{\sigma}_H}{\bar{\sigma}_L} \right)^{1/2} \left(\frac{k}{k_{hH}} \right)^{1/2} \quad (7)$$

$$\frac{\bar{\sigma}_H}{\bar{\sigma}_L} = \frac{\bar{\sigma}_H E_L}{\bar{\sigma}_L E_H} \quad (8)$$

여기서 $\bar{\sigma}_L, \bar{\sigma}_H, \bar{\sigma}_L, \bar{\sigma}_H, E_L, E_H$ 는 각각 LSR과 HSR의 강도, 파괴 변형률, 탄성계수를 의미하며, 식 (8)는 완전탄성체 가정으로부터 Hooke의 법칙에 의해 얻어진 관계식이다. 일반적으로 q 는 매우 큰 정수이므로 식 (7) 우변의 $(1/\bar{\sigma}_L)^{1/2q}$ 항을 무시하고, 식 (8)를 식 (7)에 대입하면 아래의 식 (9)을 얻는다.

$$\frac{\sigma_{hH}}{\sigma_{cL}} = \frac{E_h}{E_{cL}} \left(\frac{E_L}{E_H} \right)^{1/2} \left(\frac{\bar{\sigma}_H}{\bar{\sigma}_L} \right)^{1/2} \left(\frac{k}{k_{hH}} \right)^{1/2} \quad (9)$$

여기서,

$$k = 1.08, k_{hH} = 1 + \frac{E_L}{E_H}$$

여기서 E_h/E_{cL} 은 혼합법칙(Rule of hybrid mixture)로부터 구할 수 있다. 앞서 언급한 Fu 등의 연구에 따르면 하이브리드 복합재의 탄성계수는 아래 식 (10)으로 주어진 혼합법칙으로부터 구한 이론값과 일치함을 실험적으로 보였다[5].

$$E_h = E_{cL} \bar{\sigma}_{cL} + E_{cH} (1 - \bar{\sigma}_{cL}) \quad (10)$$

따라서 식 (10)을 식 (9)에 대입하여 식 (11)을 얻을 수 있다.

$$\frac{\sigma_{hH}}{\sigma_{cL}} = \left[\bar{\sigma}_{cL} + \frac{E_{cH}}{E_{cL}} (1 - \bar{\sigma}_{cL}) \right] \left(\frac{E_L}{E_H} \right)^{1/2} \left(\frac{\bar{\sigma}_H}{\bar{\sigma}_L} \right)^{1/2} \left(\frac{1.08}{1 + E_L/E_H} \right)^{1/2} \quad (11)$$

여기서 $\bar{\sigma}_{cL}$ 은 하이브리드 복합재에서 LSR 복합재가 차지하는 부피비이며, E_{cL}, E_{cH} 는 각각 LSR 복합재와 HSR 복합재의 탄성계수이다. 식 (11)을 통해, 각기 한 가지 강화제로 강화된 복합재료의 물성치로부터, 두 가지 강화제로 강화된 복합재료의 인장강도를 이론적으로 계산할 수 있으며, 이 때, σ_{cL} 역시 혼합법칙으로부터 구할 수 있다.

그러나, 본 연구에서 사용한 강화제는 연속적이지 않으며 또한 일정한 방향성을 가지고 배열되어 있지 않기 때문에, 강화제로서 불연속적인 단섬유(혹은 탈크)를 고려할 수 있도록 식 (11)을 수정하여야 한다. 이를 위해, Chen[10]과 Lees[11]가 불연속적인 한 가지 단섬유에 대해서 각각 독립적으로 제안한 모델링 방정식에, 두 가지 강화제가 서로 독립적으로 거동한다는 가정을 추가 함으로써, 두 가지 강화제가 포함된 하이브리드 복합재에 적용되도록 수정하였다. 이들의 모델링 방정식은 Jackson과 Cratchley가 언급한 불연속적인 강화제로 강화된 복합재는 강화제가 배열된 방향에 따라 복합재가 부서지는 메커니즘을 3가지로 분류할 수 있다는 것에 이론적 배경을 두고 있으며 식 (12)가 이를 나타낸다[14].

$$\sigma_\theta = \begin{cases} \frac{K_{\sigma H} \sigma'_c}{\cos^2 \theta} & (0 \leq \theta \leq \theta_1) \\ \frac{\tau_m}{\sin \theta \cos \theta} & (\theta_1 \leq \theta \leq \theta_2) \\ \frac{\sigma_m}{\sin^2 \theta} & (\theta_2 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}) \end{cases} \quad (12)$$

여기서 σ_θ 는 강화제의 배열방향에 따른 복합재의 인장강도를 의미하며, σ'_c 는 연속적인 장섬유(Continuous long fibers)가 단일 방향으로 배열되어 있을 때의 복합재의 인장강도, τ_m 은 기지(Matrix)의 전단강도(Shear strength), $K_{\sigma H}$ 는 강화제의 강도유효인자를 의미한다. 따라서 식 (12)를 방향에 대해 0부터 $\pi/2$ 까지 적분한 다음 $\pi/2$ 로 나누어 평균값을 구함으로써 불연속적인 강화제가 무작위로 배열되어 있을 때의 복합재의 인장강도를 구하는 Chen의 모델링 방정식 (13)을 유도할 수 있다. 한편, 본 논문에서는 두 종류의 강화제가 독립적으로 거동한다는 가정하에 식 (13)에서 τ_m 을 LSR 복합재의 전단강도 τ_{cL} 로, σ_m 을 혼합법칙으로 유도된 σ'_{cL} 로, σ'_c 대신 하이브리드 복합재의 인장강도 σ_{hH} 로 각각 대체하였다.

$$\langle \sigma_\theta \rangle = \frac{2\tau_m}{\pi} \left[2 + \ln \frac{K_{\sigma H} \sigma'_c \sigma_m}{\tau_m^2} \right] \quad (13)$$

$$\begin{aligned} \langle \sigma_{h\theta} \rangle &= \frac{2\tau_{cL}}{\pi} \left[2 + \ln \frac{K_{\sigma H} \sigma_{hH} \sigma'_{cL}}{\tau_{cL}^2} \right] \\ &= \frac{\sigma_{cL}}{\pi} \left[2 + \ln \frac{K_{\sigma H} \sigma_{hH} \sigma'_{cL}}{(\sigma_{cL}/2)^2} \right] \end{aligned} \quad (14)$$

여기서 $\tau_{cL} = \sigma_{cL}/2$

한편, σ_{cL} 은 하이브리드 복합재에 들어있는 강화제의 총 부피 비와 동일한 LSR이 기지에 들어 있을 때 복합재의 인장강도를 의미하며 σ'_{cL} 은 하이브리드 복합재에 들어있는 LSR의 부피 비만큼의 LSR이 기지에 들어 있을 때 복합재의 인장강도를 나타낸다. 여기서 $\langle \sigma_{h\theta} \rangle$ 는 불규칙적으로 강화제가 분포되어 있을 때, 평균인장강도를 의미한다. $K_{\sigma H}$ 는 Blumentritt 등이 제안한 HSR의 강도유효인자로서, 복합재에 이용된 기지의 종류와 강화제의 부피비에 따라 다른 값을 갖는다[12]. 본 논문에서는 유리단섬유에 대한 평균값 $K_{\sigma H} = 0.2$ 를 사용하였다. 식 (11)으로부터 얻은 σ_{hH} 와 $K_{\sigma H} = 0.2$ 를 식 (14)에 대입하고 σ'_{cL} 을 탈크로 강화된 복합재에 대하여 식 (1)에서 구한 σ'_c 로 대체함으로써 불규칙하게 배열되어 있는 두 가지 강화제로 강화된 하이브리드 복합재의 인장강도를 이론적으로 구할 수 있다. 본 연구에서는 실험값을 식 (14)로 주어진 이론값과 비교하였다.

한편, 두 가지 이상의 강화제가 불규칙적으로 배열되어

있는 하이브리드 복합재의 탄성계수를 구하기 위해서, 식 (10)으로 주어진 종축탄성계수와 Hashin과 Rosen의 법칙으로부터 주어진 횡축탄성계수를 융합하였다[3,12]. Hashin과 Rosen의 법칙으로부터 식 (15)와 같이 구할 수 있다.

$$E_{hT} = \frac{4K_h G_h}{K_h + G_h \left(1 + \frac{4K_h v_h^2}{E_h} \right)} \quad (15)$$

여기서,

$$K_h = \frac{K_H(1+2v_{cl}\phi_H) + K_{cl}(1-\phi_H)2v_{cl}}{K_H(1-\phi_H) + K_{cl}(\phi_H + 2v_{cl})} K_{cl}$$

$$K_{cl} = \frac{K_L(1+2v_m\phi_L) + K_m(1-\phi_L)2v_m}{K_L(1-\phi_L) + K_m(\phi_L + 2v_L)} K_m$$

여기서 G_h , v_h 는 각각 하이브리드 복합재의 전단계수(Shear modulus), 프와송비를 뜻한다. K_{cl} 은 식 (15)을 기지와 LSR에 대해서 한번 더 적용함으로써 계산할 수 있다. 따라서 식 (10)과 식 (15)로부터 얻어지는 종축 및 횡축 탄성계수를 식 (16)에 대입함으로써, 두 가지 서로 다른 강화제가 불연속적이고 불규칙적으로 분포되어 있는 하이브리드 복합재의 탄성계수를 구할 수 있다.

$$\langle E_{h\theta} \rangle = \frac{2E_{hT}}{\pi} \int_0^{\pi/2} \left[1 + \frac{E_{hT} - E_h}{E_h} \cos^4 \theta \right]^{-1} d\theta \quad (16)$$

여기서 $\langle E_{h\theta} \rangle$ 는 하이브리드 복합재료 내의 불연속적인 강화제가 불규칙적으로 배열되어 있을 때, 평균인장 탄성계수를 의미한다. 본 연구에서 식 (16)의 값은 고차 Newton-Cotes 공식을 사용하여 수치적분 하였다.

결론적으로 두 가지의 서로 다른 불연속적인 강화제가 기지 내에 무작위(Random)하게 분포되어 형성된 하이브리드 복합재료의 인장강도 및 탄성계수는 각각 식 (14)와 식 (16)로부터 예측될 수 있다.

4. 결과 및 토론

한 가지 강화제에 의해 강화된 복합재료의 특성 및 두 가지 강화제에 의해 강화된 하이브리드 복합재의 특성을 각각 논의하기에 앞서 서로 다른 중량비를 갖는 강화제로 제작된 모든 복합재료에 대한 인장강도 및 탄성계수의 평균 측정값을 Table 2에 나타내었다.

4.1 복합재료의 인장특성

먼저, 한 가지 강화제에 의해 강화된 복합재료의 인장 실험의 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 실선 및 점선은 각각 5 wt%의 유리단섬유로 강화된 폴리프로필렌 복합재료 및 순수 폴리프로필렌 재료의 응력 및 변형률 곡선을 의미한다. Fig. 1에서 보는 바와 같이, 폴리프로필렌에 유리단섬유를 첨가

Table 2. Averaged tensile strength and elastic modulus of pure polymer, composites and hybrid composites

Specimens	σ_{ave} (MPa)	E_{ave} (GPa)
0	25.77	1.36
1	23.49	1.40
2	22.55	1.53
3	21.65	1.59
4	23.51	1.54
5	25.23	1.56
6	28.02	1.74
7	26.96	1.59
8	34.47	1.75
9	24.90	1.61
10	31.22	1.80

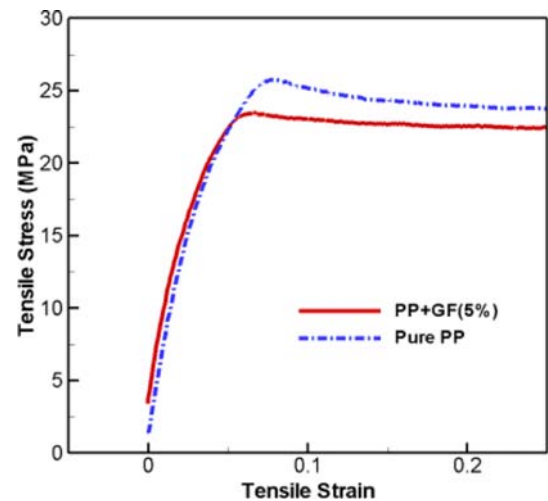


Fig. 1. Stress-strain curves for composites reinforced by 5 wt% of short glass fibers and pure polypropylene.

하였을 때, 인장강도는 오히려 감소하는 것을 알 수 있다. 보다 분명한 비교 분석을 위하여, Fig. 2에 한 가지 강화제에 의해 강화된 복합재료의 인장강도 값을 나타내었다. Fig. 2(a)는 탈크로, Fig. 2(b)는 유리단섬유로 각각 강화된 복합재료의 인장강도 값이며, 측정값의 최대 및 최소값을 함께 나타내었다. Fig. 2와 Table 2에서 보는 바와 같이 탈크의 경우(시편 1-3)에는, 탈크의 중량비가 증가함에 따라 인장강도는 감소하는 반면 탄성계수는 증가하였다. 반면, 유리단섬유로 강화한 경우(시편 4-6)에는, 소량의 유리단섬유가 첨가되었을 때 인장강도가 약간 감소하였으나, 첨가 중량비가 증가함에 따라 인장강도가 증가하였으며, 탄성계수의 경우는 인장강도와 달리 초기값의 감소 없이 강화제의 중량비가 증가함에 따라 함께 증가하였다.

탈크를 추가함에 따라 복합재의 강도가 감소하는 이유는 추가된 탈크가 폴리프로필렌의 결정도(Degree of crystallinity)를 감소시키기 때문이며 이는 Maiti와 Sharma

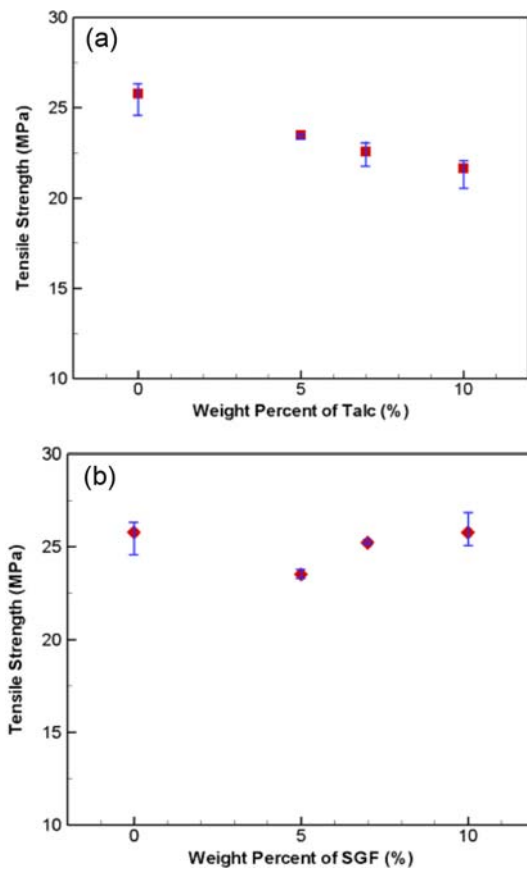


Fig. 2. Tensile strength of (a) talc reinforced and (b) glass fiber reinforced composites, respectively, with increasing filler weight percent.

의 연구에서 지적된 바와 일치한다[9]. 대체적으로, 고분자 기지에 강화제를 추가하면 표면상호작용의 증가로 재료의 강도가 증가하지만 탈크의 경우 강도를 감소시키는 데, 이는 DSC 분석을 통해 찾을 수 있다.

이에 반해, 앞서 언급한 유리섬유에 관한 논문들에선 유리섬유의 중량비가 클수록 복합재의 인장강도는 증가한다고 언급되었지만 Table 2와 Fig. 2(b)로부터, 유리단섬유의 중량비가 매우 작을 때에는, 오히려 인장강도가 감소하는 결과를 얻었다. 이 또한 강화제로 쓰인 유리단섬유의 중량비가 작을 때, 기지의 결정도를 감소시켜 응력집중을 야기하지만, 유리단섬유의 중량비가 증가 할 수록 이러한 응력 집중 효과 보다 기지와 강화제간의 표면상호작용의 효과가 더 크게 나타나기 때문이다. 이러한 결과는 식(1)과 실험값으로부터 유리단섬유의 중량비가 7 wt% 이하일 때 $S = 0.98$ 이 (<1) 나왔지만, 10wt% 이상 일 때 $S = 1.23$ (>1)이 나온다는 사실로부터 설명할 수 있다.

다음으로, 한 가지 강화제에 의해 강화된 복합재료의 탄성계수 측정 결과를 Table 3과 Fig. 3에 나타내었다. 측정 값과 함께 비교한 이론 값은 앞서 식 (2)로 주어진 Nielson의 모델 값이다. Fig. 3에서 탈크와 유리단섬유의 중량비에 따

Table 3. Tensile moduli reinforced by talc and glass fiber

	Talc reinforced composites		GF reinforced composites	
	Experimental	Theoretical	Experimental	Theoretical
Weight percent	E_{ave} (GPa)	E (GPa)	E_{ave} (GPa)	E (GPa)
0 wt%	1.36	1.36	1.36	1.36
5 wt%	1.40	1.42	1.54	1.42
7 wt%	1.53	1.44	1.56	1.44
10 wt%	1.59	1.49	1.74	1.49

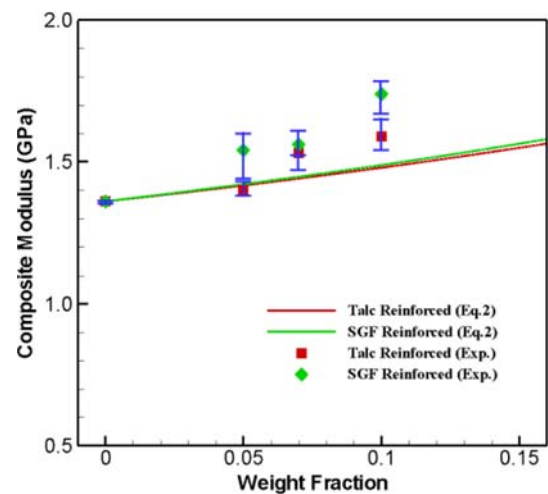


Fig. 3. Changes in the elastic moduli of composites reinforced by talc and glass fiber, respectively. Curves represent theoretical value suggested by Nielson (equation (2)).

른 탄성계수의 변화를 최대 및 최소값을 포함하여 각각 적색과 녹색으로 나타내었다.

Table 3과 Fig. 3에서 보는 바와 같이, 강화제의 종류와 상관 없이, 강화제의 중량비가 증가하면 탄성계수 또한 증가하였다. 탄성계수의 증가 정도는 측정된 모든 중량비에 대해서 유리단섬유를 강화제로 사용한 경우가 탈크를 강화제로 사용한 경우에 비해서 더 컸다. 이는 유리단섬유가 탈크보다 크기가 더 크기 때문에 복합재 내에서 기지의 강성(Rigidity)을 더 크게 증가시켜 기지분자의 변형성(Deformability)을 감소시키기 때문이라 해석된다. 10 wt%의 강화제를 추가하였을 때, 유리단섬유의 경우 약 28% 정도의 탄성계수 증가의 효과를 나타낸 반면, 탈크의 경우는 약 17% 증가에 그쳤다. 이러한 사실과 달리 Nielson의 이론적 모델은 두 강화제에 의한 탄성계수의 변화의 차이를 거의 나타내지 못하고 있는데, 이는 식 (3)에서 보는 바와 같이 탄성계수의 변화를 오직 첨가된 강화제의 부피비와 기지의 프와송비만의 함수로 표현했기 때문이다. 식 (3)에 의한 예측 값이 강화제의 탄성계수를 비롯한 물성값을 필요로 하지 않는다는 점을 감안하면, 오히려 식 (3)은 탄성계수의 증가 경향을 비교적 잘 표현하고 있다.

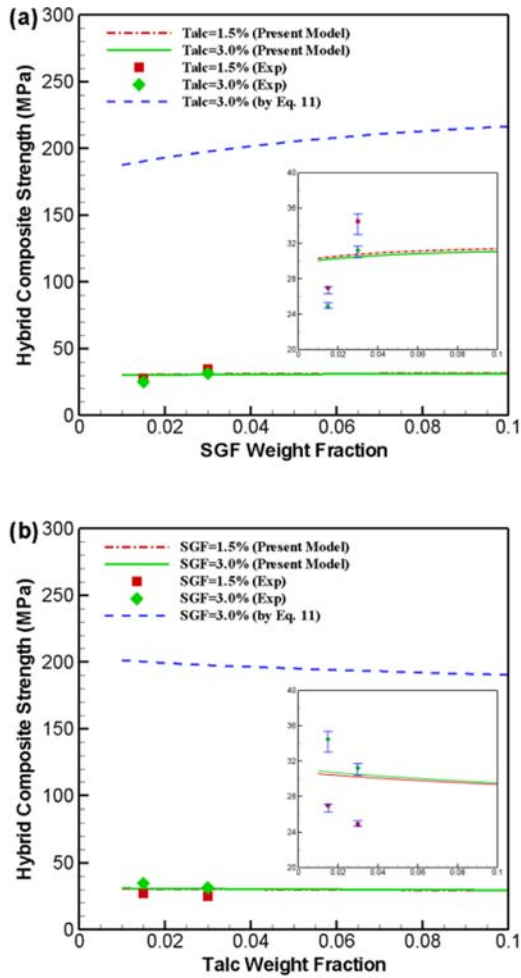


Fig. 4. Tensile strength of hybrid composites reinforced by talc and glass fiber simultaneously. (a) Strength at constant weight fractions of talc (b) Strength at constant weight fractions of glass fiber. Blue dashed curves represent theoretical values proposed by Nielson, i.e. Eq. (11) (c) Strength predicted by the present model, i.e. Eq. (14).

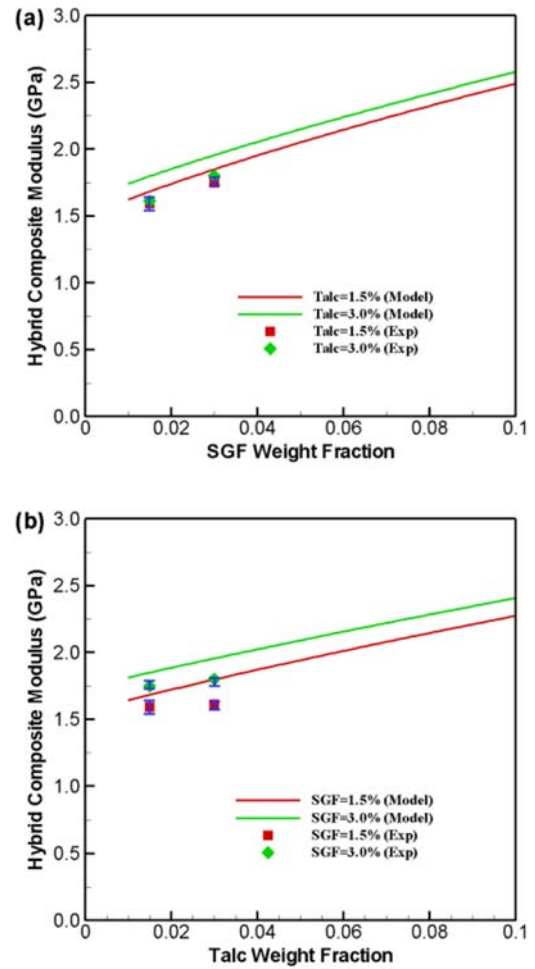


Fig. 5. Elastic moduli of hybrid composites reinforced by talc and glass fiber simultaneously. (a) Elastic moduli at constant weight fractions of talc (b) Elastic moduli at constant weight fractions of glass fiber (c) Elastic moduli predicted by the present model, i.e. Eq. (16).

4.2 하이브리드 복합재료의 인장특성

탈크와 유리단섬유를 강화제로 함께 사용하여 강화된 하이브리드 복합재료의 인장강도 및 탄성계수의 변화를 Fig. 4와 Fig. 5에 각각 나타내었다. 여기서 탈크와 유리단섬유의 경우는 공히 입자형태로 불연속적이며, 폴리프로필렌 기지 내에 무작위(Random)하게 분포되어 있다. Fig. 4(a)에는 탈크의 함유량이 각각 1.5 wt%(적색), 3.0 wt%(녹색)일 때, 본 연구에서 제안한 모델, 즉 식 (14)로 예측한, 유리단섬유의 중량비 변화에 따른 인장강도 값의 변화를 실험값과 함께 나타내었다. 여기에서 청색 점선은 식 (11)로 주어진 이전 연구의 예측 값이다. Fig. 4(b)에는 유리단섬유의 함유량이 각각 1.5 wt%(적색), 3.0 wt%(녹색)일 때, 본 연구에서 제안한 모델로 예측한, 탈크의 함유량 변화에 따른 인장강도 값의 변화를 나타내었다. 역시 청색 점선은 식 (11)로부터 구한 예측 값이다. Fig. 4(c)에는 본 연구에서 제안한 모델, 즉 식 (14)로 예측한 하이브리드 복합재료의 인장강도 값을 탈크와 유리단섬유의 중량비 변화에 따라 3차원으로 나타내었다. Fig. 4(a) 또는 Fig. 4(b)에서 보는 바와 같이, 식 (11)로 예측된 인장강도는 탈크(유리섬유)의 함유량이 일정할 때, 유리섬유(탈크)의 함유량이 증가함에 따라 인장강도가 증가(감소)하는 경향을 보여주고 있다. 그러나, 식 (11)로 예측된 하이브리드 복합재료의 인장강도 값은 ~ 200 MPa에 이르러, 실제 값 30 ± 5 MPa와 큰 차이를 보이고 있다. 식 (11)은 두 가지 이상의 강화제가 함께 쓰였을 때, 강화제의 함유량에 따른 인장강도 변화의 경향성은 예측할 수 있으나 실제 인장강도 값을 어림할 수는 없는 한계를 분명히 보이고 있다.

반면, 본 연구에서 제안한 모델, 즉 식 (14)는 인장강도 변화의 경향 뿐 아니라, 측정 값과 비교적 비슷한 값을 예측하고 있다. 이는 식 (11)의 결과와 비교했을 때 더욱 분명해진다. 특히 식 (14)를 전개함에 있어서 강화제의 탄성계수나 인장강도와 같은 물성치를 전혀 사용하지 않았다는 점에서 본 연구에서 제안한 모델의 정확도와 유효성이 있다. 그러나 Fig. 4(a), (b)의 안쪽 그래프로부터 식 (14)로부터 얻은 이론값의 질량비에 따른 증가(감소) 정도가 실험값에 비해 크게 작다는 점에서 경향성을 완벽하게 대변하는 데에는 한계가 있다. 이러한 차이는 압출성형을 통해 하이브리드 복합재 필름을 만드는 과정에서 강화제의 배열이 완전한 무작위가 아니라는 데에서 기인한다. 즉, 하중을 가해주는 방향으로 강화제가 무작위로 배열되어 있다는 본 가정보다 실제로는 더 많은 양의 강화제가 하중방향으로 배열되어 있기 때문에 인장강도 증가량이 실험값에서 더 크게 나타난다.

Fig. 5(a)에는 탈크의 함유량이 각각 1.5 wt%(적색), 3.0 wt%(녹색)일 때, 유리단섬유의 중량비 변화에 따른 탄성계수 값의 변화를 실험값과 함께 나타내었으며, Fig. 5(b)에는 유

리단섬유의 함유량이 각각 1.5 wt%(적색), 3.0 wt%(녹색)일 때, 탈크의 함유량 변화에 따른 탄성계수 값의 변화를 나타내었다. Fig. 5(a) 또는 Fig. 5(b)에서 보는 바와 같이, 탈크의 함유량이 증가할수록 탄성계수도 증가하며, 동일한 탈크의 함유량에서 유리섬유의 함유량이 증가함에 따라 탄성계수도 증가한다. 강화제의 함유량의 증가에 따라 탄성계수가 증가하는 것은 유리섬유의 경우에서도 동일하게 관찰된다. Fig. 5(a)와 Fig. 5(b)의 그래프를 함께 비교해봄으로써, 유리섬유에 의한 탄성계수의 증가량이 동일한 중량비를 갖는 탈크에 의한 탄성계수의 증가량에 비해 약간 큰 것을 알 수 있다. Fig. 5(c)에는 본 연구에서 제안한 모델, 즉 식 (16)으로 예측한 하이브리드 복합재료의 탄성계수 값을 탈크와 유리단섬유의 중량비 변화에 따라 나타내었다. Fig. 5(c)을 통해, 탄성계수는 강화제 함유량의 증가에 따라 단조롭게 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이는 인장강도가 일정 함유량의 강화제에서 최대값을 갖는 것과 좋은 대조를 이룬다.

5. 결 론

본 연구에서는 입자형태인 두 가지 이상의 강화제가 기지 내에 무작위로 분포하여 하이브리드 복합재료를 이룰 때, 강화제의 함유량에 따른 복합재료의 인장강도 및 탄성계수를 예측할 수 있는 이론 모델을 제안하였다. 이를 위하여 연속적인 두 강화제가 기지 내에 평행하게 분포한 복합재료 모델에 입자형태의 한 가지 강화제가 무작위하게 분포한 복합재료 모델을 수정 적용하였다. 이 과정에서 인장강도 등의 강화제 자체의 물성치는 사용되지 않았다. 본 연구에서 제안한 모델의 정확성과 타당성을 논의하기 위해, 산업체에서 널리 쓰이고 있는 폴리프로필렌을 기지로 하고, 탈크와 유리단섬유를 서로 다른 강화제로 한 복합재료를 제작하여 인장강도 및 탄성계수를 측정하였다. 인장강도 값을 예측하는 경우, 이전의 이론 모델이 실험 측정값과 7배 이상의 오차를 보이는 반면 본 연구의 모델은 비슷한 값을 예측하였다. 그러나 실험값의 경향성을 완벽하게 묘사하는 데에는 한계가 있었다. 탄성계수를 예측한 경우에도 본 연구의 모델은 비교적 정확하게 실험 측정값을 예측할 수 있었다. 보다 많은 강화제의 특성을 고려해서 본 연구에서 제안한 이론 모델의 가정을 정교화함으로써, 보다 정확한 인장강도 및 탄성계수의 예측이 가능할 것이다.

후 기

본 연구는 교육과학기술부와 울산테크노파크가 지원하는 2012년 울산과학연구단지 기초원천 R&D 과제로 수행된 것이며, 지원에 대해 진심으로 감사 드립니다.

참고문헌

1. Zhou, Y., and Mallick, P.K., "Effects of Temperature and Strain Rate on the Tensile Behavior of Unfilled and Talc-filled Polypropylene, Part1," *Polymer Engineering and Science*, Vol. 42, No. 12, 2002, pp. 2449-2460.
2. Zhou, Y., and Mallick, P.K., "Effects of Temperature and Strain Rate on the Tensile Behavior of Unfilled and Talc-filled Polypropylene, Part2," *Polymer Engineering and Science*, Vol. 42, No. 12, 2002, pp. 2461-2470.
3. Thomason, J.L., and Vlug, M.A., "Influence of Fibre Length and Concentration on the Properties of Glass Fibre-reinforced Polypropylene, 1. Tensile and Flexural Modulus," *Composites: Part A*, Vol. 27A, 1996, pp. 477-484.
4. Thomason, J.L., Vlug, M.A., Schipper, G., and Krikor, H.G.L.T., "Influence of Fibre Length and Concentration on the Properties of Glass Fibre-reinforced Polypropylene, Part3: Strength and Strain at Failure," *Composites: Part A*, Vol. 27A, 1996, pp. 1075-1084.
5. Fu, S., Lauke, B., Mader, E., Yue, C., Hu, X., and Mai, Y., "Hybrid Effects on Tensile Properties of Hybrid Short-glass-fiber-and Short-carbon-fiber-reinforced Polypropylene Composites," *Journal of Material Science*, Vol. 36, 2001, pp. 1243-1251.
6. Zweben, C., "Tensile Strength of Hybrid Composites," *Journal of Material Science*, Vol. 12, 1977, pp. 1325-1337.
7. Fukuda, H., "An Advanced Theory of the Strength of Hybrid Composites," *Journal of Material Science*, Vol. 19, 1983, pp. 974-982.
8. Kim, S.Y., Kim, H.M., Lee, D.J., Youn, J.R., and Lee, S.H., "Fiber Orientation and Warpage of Film Insert Molded Parts with Glass Fiber Reinforced Substrate," *Journal of Korea Society for Composite Materials*, Vol. 25, No. 4, 2012, pp. 117-125.
9. Maiti, S.N., and Sharma, K.K., "Studies on Polypropylene Composites Filled with Talc Particles, Part 1: Mechanical Properties," *Journal of Material Science*, Vol. 27, 1992, pp. 4605-4613.
10. Chen, P.E., "Strength Properties of Discontinuous Fiber Composites," *Polymer Engineering and Science*, Vol. 11, No. 1, 1971, pp. 51-56.
11. Lees, J.K., "A Study of the Tensile Modulus of Short Fiber Reinforced Plastics," *Polymer Engineering and Science*, Vol. 8, No. 3, 1968, pp. 186-194.
12. Blumentritt, B.F., Vu, B.T., and Cooper, S.L., "Mechanical Properties of Discontinuous Fiber Reinforced Thermoplastics, Part2: Random-in-plane Fiber Orientation," *Polymer Engineering and Science*, Vol. 15, No. 6, 1975, pp. 428-436.
13. Jahani, Y., and Ehsani, M., "The Rheological Modification of Talc-filled Polypropylene by Epoxy-polyester Hybrid Resin and its Effect on Morphology, Crystallinity, and Mechanical Properties," *Polymer Engineering and Science*, Vol. 49, 2009, pp. 619-629.
14. Jackson, P.W., and Cratchley, D., "The Effect of Fibre Orientation on the Tensile Strength of Fibre Reinforced Metals," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol. 14, 1966, pp. 49-64.