

## 자동차용 고강도 폴리머 복합재료의 변형과 강도에 관한 연구

임재규<sup>†</sup> · 신재훈<sup>\*</sup> · 박한주<sup>\*</sup> · T. Shoji<sup>\*\*</sup> · H. Takeda<sup>\*\*</sup>  
(2000년 10월 30일 접수, 2001년 4월 19일 심사완료)

### A Study on Deformation and Strength of High-Strength Polymer Composites Using Automobiles

Jae-Kyoo Lim, Je-Hoon Shin, Han-Ju Park, T. Shoji and H. Takeda

**Key Words:** PP/Rubber Composite(PP/고무 복합재료), Load Duration Section(하중지속구간), Notch

#### Abstract

Nowadays study on recycling disused plastics for automobiles was lively progressed. Rubber and talcum powder was added to retrieve degradation of physical properties caused by recycling disused polypropylene. The effect of the temperature, the fatigue load and the loading speed on DEN(double edged notch) specimen which was made by the pp-rubber composites during fracture was studied by. DEN specimen was made on PP-rubber composites through the injection molding. With increasing temperature the fracture strength was linearly decreased and the fracture energy was increased by 0°C and after that decreased. In the same temperature the fracture strength during increasing the notch radius was hardly increased. The fracture behaviour at low and high loading speed was different entirely. At high loading speed plastic region was small and fracture behaviour was seen to brittle fracture tendency. With increasing fatigue load fracture energy was first rapidly decreased and subsequently steady when radius of notch tip was 2mm, but Maximum load during fracture scarcely varied. The deformation mechanism of polypropylene-rubber composites during fracture was studied by SEM fractography. A strong plastic deformation of the matrix material ahead of the notch/crack occurred. The deformation seem to be enhanced by a thermal blunting of the notch/crack.

#### 1. 서론

고분자 재료의 대표적인 변형기구로서 전단파괴(shear yielding)와 크레이징(crazing)이 있다. 전단변형과 크레이즈(craze) 변형은 서로 경쟁적으로 일어나며, 실험 온도, 변형률 속도, 실험 방법, 시편의 형상 등의 많은 변수에 의해 영향을 받는다. 순수한 유리질 고분자 재료(glassy polymer)에 있어서 취성이 있는 경우에 크레이징이 발생하고,

<sup>†</sup> 책임저자, 회원, 전북대학교 기계공학부, 자동차 신기술연구소

E-mail : jklim@moak.chonbuk.ac.kr

TEL : (063)270-2321 FAX : (063)270-2460

<sup>\*</sup> 전북대학교 대학원

<sup>\*\*</sup> 일본동북대학교

연성이 강할 때 전단 파괴가 일어나는 것으로 알려져 있다.<sup>(1)</sup> 그러나 어떤 고분자 물질에서 전단 파괴 또는 크레이징이 일어나는지 잘 규명되지 않고 있다.

유리질의 고분자에 고무를 상분리된 형태로 첨가하여 강인화된 고분자 복합재료를 제조하는 연구가 많이 수행되고 있다.<sup>(1~4)</sup> 고무입자는 응력 집중에 의한 기지재의 변형을 유발하여 복합 크레이즈(multiple craze)의 생성에 기여함으로써 파괴에너지를 흡수하여 복합재의 강인화가 일어나게 된다.<sup>(1,2)</sup> Pavan 등<sup>(3)</sup>은 한 개의 고무 입자가 들어 있는 PMMA(polymethacrylate)의 항복지수를 계산하여 고무 입자가 들어가면 크레이즈가 더 쉽게 일어난다는 보고를 한 바 있다. 전단변형에 의한 강인화가 일어나기 위해서는 어느 정도의 응력에서 고무입자 주위에 동공(cavitation)이

발생하여 응력 상태가 평면변형을 상태에서 평면 응력 상태로 전환되며, 동공이 발생하면 고무는 강인화재로서의 효과가 떨어지게 된다. 이 때 고무입자의 크기가 클수록 동공을 일으키기 쉽다.<sup>(4)</sup> 고분자 재료의 강인화에서 최대의 강인화 효과를 나타내는 강인화재 입자의 크기는 기지 고분자의 기계적 성질에 큰 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 이와 같이 고무/고분자 복합재료에 있어서 최적 입자 크기를 결정하는 문제의 중요성이 부각되고 있으며 크기 변화에 따른 특성 변화에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다.

본 연구에서는 자동차 소재의 재사용을 위해 반복적인 외부 충격변형 후의 강도 평가를 실시하므로 재사용재의 신뢰도를 확보할 수 있도록 비중, 기계적 강도, 굽힘 피로성, 내열성, 전기적 특성, 내약품성이 유사 플라스틱과 비교하여 우수한 편인 PP(polypropylene)를 기지재로 사용하였다. PP는 자동차에서 20% 이상이라는 가장 큰 비중을 차지하는데 열이나 빛에 의해 물성이 많이 저하된 상태로 회수되기 때문에 재사용에 어려움이 많다.<sup>(5)</sup> 또한 재질별로 다양한 종류의 첨가제들을 함유하고 있기 때문에 재생된 재료의 물성이 균일하지 못하다. 물성저하에 따른 특성을 보상해줄 방법은 이종재료를 혼합하여 저하된 성질을 보상해 주는 것이다. 따라서 PP의 최대 결점인 저온에서의 내충격성을 향상시키기 위해 고무와 강화제로 활석을 첨가하였고, 사용중이나 재생과정에서 생길 수 있는 결함을 노치로 가정하여 노치의 크기에 따른 파괴강도와 피로 특성을 평가하고 그에 따른 파괴 메커니즘을 밝히고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1 재료 및 시험편

본 실험에 사용된 재료는 기지재로 블록 PP(프로필렌-에틸렌 공중합체), 강인화재로 에틸렌- $\alpha$ -올레핀 공중합고무, 강화재로 활석분말을 혼합하였다. 시험편은 노치 선단에 반경(R)을 0, 0.2, 0.5, 0.7, 1, 2, 10mm로 라운드를 주어 가공된 물드를 제작한 다음 PP/고무 혼합물을 사출성형하여 Fig. 1과 같은 시험편을 만들었다. 중심부의 단

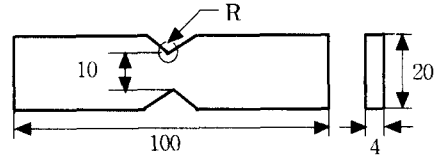


Fig. 1 Dimensions of specimen(in mm)

Table 1 Mechanical properties and chemical compositions

Mechanical Properties				
specific gravity	Elasticity	Yielding stress (MPa)	Elongation	Izod(-30℃)
0.968	1240	20.4	260	6.5
Chemical compositions (wt%)				
Block PP	Rubber	Talcum powder		
60	30	10		

면은 10×4mm로 일정하며 노치각은 노치 선단의 반경이 커짐에 따라 증가하게 된다. 시험편의 물성치와 화학적 조성은 Table 1에 나타내었다.

### 2.2 실험조건

본 실험은 시험편에 인장하중과 반복하중을 가하여 이에 따른 강도 특성과 파면 양상을 관찰한다.

#### 2.2.1 인장실험

온도에 따른 노치 특성을 평가하기 위해서 온도와 하중속도를 변화시켰다.

온도는 -30, 0, 20, 50, 80℃의 다섯 가지 조건으로 나누어 실험을 하였다. 각각의 온도범위에서 노치 선단의 반경(R)이 0, 0.5, 1, 2mm인 시험편에 대해서만 최대하중과 파괴에너지를 구하고 나머지 시험편들에 대해서는 비슷한 경향을 보이므로 제외했다. 여기서 파괴에너지는 P- $\delta$  선도에서 항복점을 지나 완전 파괴에 도달할 때까지의 면적으로 구한다. PP-고무 혼합물로 제작된 시험편은 온도에 따른 강도의 변화가 민감하므로 실내 온도를 일정하게 유지시켜 준다.

인장시험기의 하중속도는 2mm/min(저속), 20mm/min(중속), 40mm/min(고속)의 세 가지 조건

으로 나누어서 실험을 했고, 중속과 고속의 경우에는 상온에서만 평가했다.

2.2.2 피로실험

노치에 따른 피로특성을 평가하기 위해서 노치 선단의 반경(R)을 0, 0.5, 1, 2mm 네 가지로 나누어서 실험을 하였다. 응력비(stress ratio)는 0(0-tension), 주파수 10Hz로 피로실험을 하였다. 피로하중은 최대하중의 70%와 50% 범위에서 피로하중을 주었다. 이때 70%는 R0인 시편의 탄성 한도에 해당하는 값이다. 피로하중의 변화로 인한 파괴 에너지와 피로강도의 변화를 측정하였다. 여기서 피로강도는  $10^4$ 사이클까지 반복하중을 가한 후 인장시험을 했을 때의 최대하중을 말한다.

2.2.3 파면관찰

파면 형태와 균열진전 양상을 관찰하기 위해서 인장하중과 피로하중을 가하여 파단된 시편을 마운팅(mounting)한 다음 표면조도의 순서대로 연마하고 폴리싱(polishing)하여 시편을 제작하였다.

피로하중, 온도, 시험속도와 노치 선단의 반경(R) 크기와의 관계를 알아보기 위해서 편광현미경(Nikon Microphoto-SA/60H4)과 전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 온도에 따른 노치의 영향

PP-고무 복합재료의 인장특성에 미치는 노치의 영향을 알아보기 위해서 노치 선단의 반경(R)이 0, 0.2, 0.5, 0.7, 1, 2, 10mm인 시편을 다섯 가지 온도조건에서 인장실험을 하였다. 상온에서 인장 실험 한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 파괴에너지는 노치 선단 반경이 1mm일 때까지 급격한 증가를 보여주며 이후 거의 변화를 보이지 않는다. 이것은 노치 선단의 반경 증가로 인한 노치효과의 감소로 기인한다. 그러나 노치 선단 반경에 따른 인장실험 결과 최대하중은 R2 이상에서 거의 변화가 없다. Fig. 3은 R0인 시편의 온도에 따른 P-δ 선도를 나타낸다. 최대하중점 이후 나타나는 첫 번째 변곡점까지를 하중지속구간(load duration section)이라고 명하고 이 구간에서 necking

현상이 일어나는 것으로 관찰되었다. 이 구간에서 고무입자들로 인한 응력집중 완화로 변형구간이 길어지게 되고, 중심부에서 미소크랙이 발생하여 크랙이 진전되다가 크랙길이가 시편 두께의

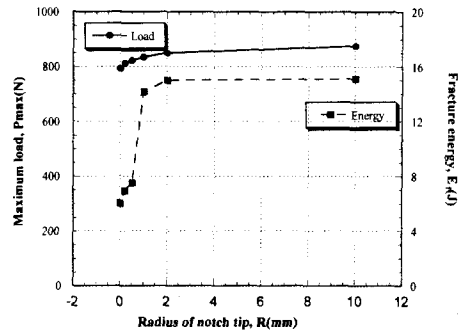


Fig. 2 Relation between maximum load and fracture energy for the radius of notch tip at room temperature

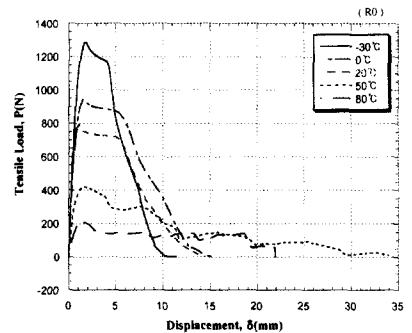


Fig. 3 Tensile load versus displacement for various temperature at R0

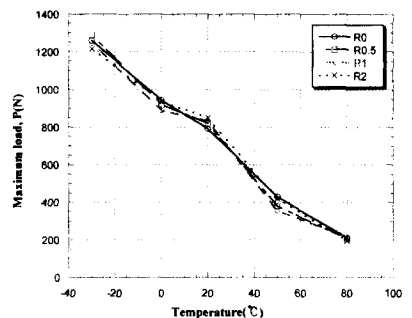


Fig. 4 Maximum load versus temperature for the radius of notch tip

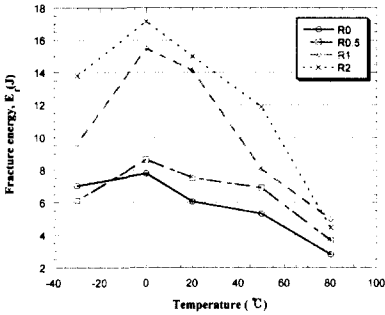


Fig. 5 Fracture energy versus temperature for the radius of notch tip at various temperature

33%(R0의 경우) 정도 됐을 때 하중이 급격하게 감소한다. 온도가 증가할수록 강도는 줄어드는 반면 하중지속구간 이후 변형구간이 길어진다. Fig. 4에서는 온도가 증가함에 따라 최대 하중이 선형적으로 감소한다. 온도가 -30°C에서 80°C까지 110° 증가하는데 강도는 1200N에서 200N까지 1000N 정도의 감소를 보인다. 노치 선단반경(R)의 변화보다는 온도에 상당히 민감하게 반응하는 재료임을 알 수 있다. Fig. 5는 온도의 증가에 따른 파괴에너지 변화를 나타낸다. 저온부에서는 온도가 증가할수록 파괴에너지가 증가하다가 0°C에서 최대값을 나타내고 이후 고온부로 갈수록 파괴에너지가 감소한다. 0°C 부근에서 노치 영향의 증가로 R0과 R2 사이에 파괴에너지 차이가 2배를 넘는다. 고온부로 갈수록 그 차이가 줄어드는데 이는 온도상승으로 인해 노치효과가 둔화되었기 때문이다.

3.2 하중속도에 따른 노치의 영향

하중속도를 증가시키기에 따라 재료는 연성 파괴에서 취성파괴로 천이가 일어난다. R0의 경우 상온에서 2mm/min에서 40mm/min으로 하중속도를 높였을 때 변이가 약 10mm에서 4.5mm로 현저하게 줄어든다. 하중속도 증가로 인해 하중지속구간 이후 소성구간이 없어지는데 이는 갑작스런 크랙 진전 때문으로 풀이된다. Fig. 6은 고속하중(40mm/min)을 가했을 때 나타나는 P-δ 선도이다. R0.2에서는 노치효과로 인해 노치 선단에서 중심부로 크랙이 발생하여 파단에 이르게 되고, R0.7 이상에서는 중심부와 노치 선단 부위로 응력이 분산되는 현상을 보인다. Fig. 7은 하중속도의 변

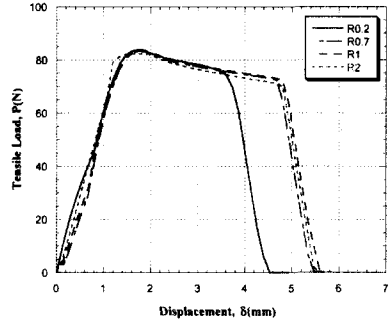


Fig. 6 Tensile load versus displacement for various radius of notch tip at 40mm/min

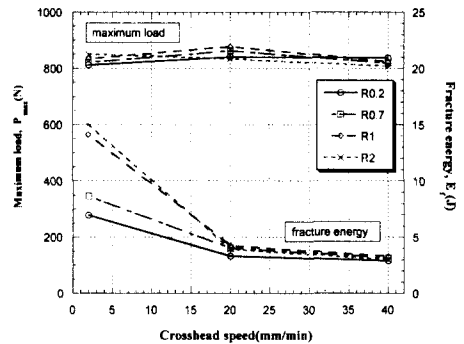


Fig. 7 Relation between maximum load and fracture energy as function of crosshead speed for various radius of notch tip

화에 따른 파괴에너지와 최대하중의 변화를 나타낸다. 하중속도가 증가할 때 최대하중은 약간 증가하였다가 20mm/min 이후 감소하나 그 변화폭이 적다. 파괴에너지는 하중속도 증가로 급격히 감소하다가 20mm/min 이후부터는 변화가 거의 없다. R0.2와 0.7의 경우 약 75%의 파괴에너지 감소를 보이는 반면 R1과 2의 경우 약 53%의 감소를 보인다. 하중속도 증가로 노치효과가 둔화되는 것을 볼 수 있다.

3.3 피로하중에 따른 노치의 영향

Fig. 8은 10<sup>4</sup>cycles의 피로를 가했을 때 피로하중값에 따른 파괴에너지와 최대하중값의 변화를

나타낸다. 노치 선단의 반경이 0.5mm에서 1mm로 될 때 파괴에너지가 급격하게 증가하는 것을 볼 수 있고, 최대하중은 완만한 증가를 보인다. 피로를 가하지 않은 값을 나타내는 실선과 비교할 때 최대하중은 변화가 적는데 반해 파괴에너지의 변화가 크다. 최대하중의 70%와 50% 범위에서 피로하중을 가했을 때와 피로하중을 가하지 않았을 때의 파괴에너지 차이값을 파괴에너지 감소율(decrease ratio)로 정의한다. 70% 피로하중을 가했을 때 파괴에너지 감소율이 R1의 경우 대략 57%로 최대값을 나타내고 R2에서는 피로의 영향이 거의 없다. 이것은 노치 선단 반경의 증가로 노치부에서 응력집중이 완화됐음을 알 수 있다.

3.4 피로수명과 노치 반경 관계

노치에 따른 피로특성을 평가하기 위해서 하중(P)과 피로 사이클 수와의 관계로 나타냈다. Fig. 9에서 보면 R0, R0.5와 R1, R2가 서로 비슷한 경향을 보이고 있다. 노치 선단 반경(R)이 1mm 이하에서 노치효과로 인한 피로강도의 감소율이 상당히 크다. 피도한도(107cycles)에 도달했을 때 피로강도 감소율이 R1의 경우 50%, R0의 경우 75%로 대략 25%의 차이를 보인다. 노치효과는 R1 이후에서 상당히 둔화됐다는 것을 볼 수 있다.

3.5 파면관찰에 의한 파괴기구

상온에서 인장하중에 의한 파괴는 크랙이 중심부에서 발생하여 외부로 확산되어 가는 형태의 파괴를 보이며, 피로하중으로 인한 파괴는 노치 선단에서 크랙이 발생한다. 하중속도를 변화시켰을 때 고속하중에서는 피로와 같은 파괴 양상을 보이고, 저속하중에서는 상온에서 인장하중을 가한 시편과 동일한 파괴를 보인다. Fig. 10은 20℃ 이하에서 파괴되는 파면 형태를 개략적으로 나타낸 그림이다. 시편을 지그에 고정하는 방향에 관계없이 게이트에 가까운 쪽의 파단된 시편 형상이다. 20℃ 이하에서 노치선단 반경이 1mm 이상에서는 노치효과가 거의 없는 것으로 관찰됐다. Fig. 11은 온도에 따른 파괴 형태를 관찰하기 위해서 노치 반경 R2의 파단부를 대표적으로 나타낸 사진이다. (a), (b), (c) 사진은 중심부의 크랙

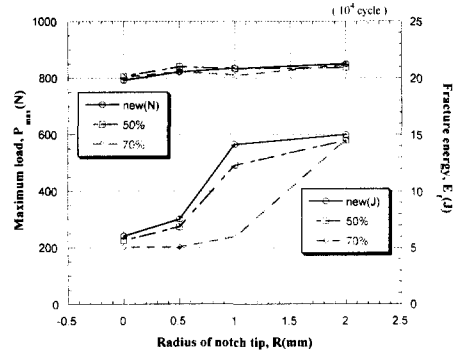


Fig. 8 Relation between maximum load versus fracture energy as function of radius of notch tip at 104cycles

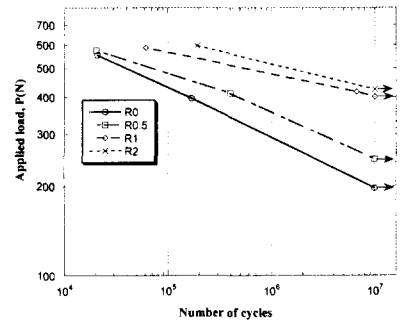


Fig. 9 Applied load versus number of cycles for various radius of notch tip

으로 파단된 이후에도 표면층의 영향으로 상당히 늘어진 형상을 볼 수 있다. 이는 사출 성형시 생기는 중심과 표층과의 유동 속도와 배향성의 차이 때문에 겉과 속이 특성이 서로 다르기 때문일 것으로 추측된다. (d)와 (e)는 하중이 가해질 경우 공공(void)의 발생으로 인한 내부와 표층의 분리와 온도로 인한 결합이 계속적으로 반복되는 것으로 예상된다. Fig. 12는 하중 속도를 증가시켰을 때의 파면 형태를 보여준다. (a)의 경우 R0.7이상과 (b)의 경우 R2이상에서는 노치효과의 감소로 파괴가 중심부에서 발생하여 외부로 확산된다. 고속하중(40mm/min)을 가한 R0.2의 경우 피로파괴와 같은 파면형태를 나타내고 노치방향과 평행한 줄무늬(striation)가 생긴다. Fig. 13은 피로하중의 변화에 따른 노치 선단에서의 파면



Fig. 10 Schematic diagram of failure plane for the radius of notch tip at -30°C, 0°C, 20°C

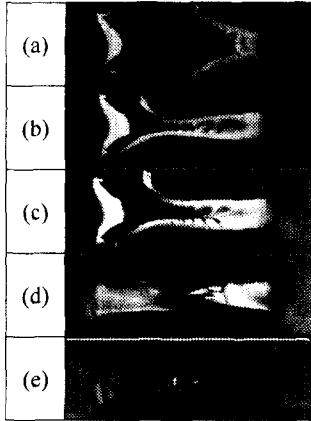


Fig. 11 Fracture photograph for R2 at (a)-30°C, (b)0°C, (c)20°C, (d)50°C, (e)80°C

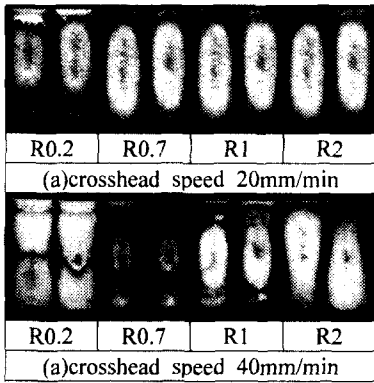


Fig. 12 Photographs of fracture surface for different crosshead speeds at R0.2, R0.7, R1, R2

형태인데 인장시험에 의한 연성파괴의 형태인 덤플(dimple)형태를 보인다. 50% 피로하중을 가했을 때 강화재로 사용된 활석분말의 이탈현상(pull out)을 볼 수 있고, 70% 피로하중을 가했을 때 강화재 입자가 많이 손상된 것을 볼 수 있다. 이는 피로하중에 대한 노치 선단에서의 응력 집중도 차이 때문이다

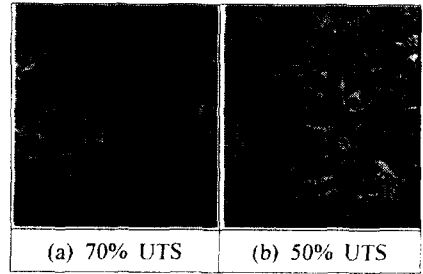


Fig. 13 SEM Photographs of fracture surface in front of the notched region for different fatigue loads at R0

#### 4. 결론

본 연구는 노치로 인한 영향을 평가하기 위해서 온도와 피로하중 그리고 하중 속도에 대해서 연구한 결과 노치 선단 반경이 1mm이상일 때 모든 특성값이 우수하였으며 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 온도 증가로 최대하중은 선형적으로 감소하고 파괴에너지는 0°C 부근에서 최대값을 가지며 이후부터 감소한다. 노치 선단의 반경(R)이 0.5mm에서 1mm로 증가할 때 파괴에너지가 급격히 증가하며 저온이나 고온영역에서는 노치효과가 둔화된다. 최대하중은 노치의 크기에 상관없이 비슷한 값을 가진다.

(2) 하중속도를 20mm/min으로 했을 때 2mm/min과 비교해 대략 70%의 파괴에너지가 감소했으며 속도가 증가할수록 감소폭은 줄어든다. 최대하중은 R1에서 최대값을 가지고 20mm/min 이상의 속도에서는 거의 변화가 없다.

(3) 최대하중의 50%와 70% 범위에서 피로하중을 가했을 때 파괴에너지 감소율이 R0.5와 R1에서 급격히 증가하였으며 R2에서는 거의 차이가 없다. 노치효과는 70% 피로하중의 경우 R0.5까지, 50% 피로하중의 경우 R1까지 영향을 준다. 최대하중의 변화는 거의 없다.

(4) P-N 곡선의 경우 피로한도에서 피로강도 감소율이 R1에서 50%, R0에서 약 75%로 약 25%의 차이를 보인다.

## 후 기

이 논문은 1999년도 전북대학교의 지원 연구비에 의하여 연구되었음

## 참고문헌

- (1) Kinloch, A. J. and Young, R. J., 1983, "Fracture Behavior of Polymers," Applied Science.
- (2) Kaush, H. H., 1990, "Advances in Polymer Science 52/52," *Crazing in Polymers*, Springer-Verlag.
- (3) Pavan, A. and Mercante, L., 1991, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, Vol. 48/49, p. 221.
- (4) Lazzeri, A. and Bucknall, C. B., 1993, *J. Mater. Sci.*, Vol. 28, p. 679.
- (5) 김상욱, 1997, "자동차 재활용의 현황과 전망," *자동차공학회지*, Vol. 19, No. 6.
- (6) van der Wal A., Mulder J. J., Oderkerk J. and Gaymans R. J., 1998, "Polypropylene-Rubber Blends: 1. The Effect of the Matrix Properties on the Impact Behavior," *Polymer*, Vol. 39 No. 26, pp. 6781~6787.
- (7) van der Wal A., Gaymans R. J., 1999, "Polypropylene - Rubber Blends: 5.Deformation Mechanism During Fracture," *Polymer*, Vol. 40, pp. 6067~6075.
- (8) Wildes G., Keskkula H., Raul D. R., 1999, "Fracture Characterization of PC/ABS Blends: Effect of Reactive Compatibilization, ABS Type and Rubber Concentration," *Polymer*, Vol. 40, pp. 7087~7107.
- (9) Yon-Jig Kim and Jae-Kyoo Lim, 1997, "A Study on Properties of Corrosion Fracture Surfaces of GFRP in Synthetic Sea Water," *KSME Int'l Journal*, Vol. 11, No. 3, pp. 249~254.
- (10) Gensler R., Plummer C.J.G, Grein C. and Kausch H.H, 2000, "Influence of the Loading Rate on the Fracture Resistance of Isotactic Polypropylene and Impact modified Isotactic Polypropylene," *Polymer*, Vol. 41, pp. 3809~3819.
- (11) Bartczak Z., Argon A.S., Cohen R.E., Weinberg M., 1999, "Toughness Mechanism in Semi-Crystalline Polymer Blends: I.High-Density Polyethylene Toughed with Rubbers," *Polymer*, Vol. 40, pp. 2331~2346.
- (12) 임재규, 박한주, 김연직, 1999, "단섬유강화 PP복합재료의 강도특성에 미치는 환경영향 평가," *대한기계학회논문집 A권*, 제23권, 제5호, pp. 772~779.