

論文

Jute fiber Green Composite의 커플링제에 의한 물리적 인자의 변화와 기계적 특성 향상

이정훈*, 황병선**+, 변준형*, 김병선*, 박종만**

Relations between Physical Parameters and Improvement of Mechanical Properties in Jute Fiber Green Composites by Maleic Anhydride Coupler

Jung H. Lee*, Byung S. Hwang**+, Joon H. Byun*, Byung S. Kim*, Joung M. Park**

ABSTRACT

In order to improve the mechanical properties of jute fiber/polypropylene(PP) composites, the property change with the addition of a coupling agent, maleic anhydride polypropylene(MAPP) was examined experimentally. The maleated coupler acts as an intermediate to chemically connect the polar nature of the fiber and non-polar nature of the polyolefin polymer resin. Furthermore, the decrease in viscosity of the resin which results from the melting point reduction by the MAPP, leads to an increase of contact area with the fiber interface. We discussed the improvement of the PP composite blend of the maleated coupler with the 80mm jute long fiber mat in conjunction with the change of physical parameters in the thermoplastic resin. We confirmed the extent of contribution to the mechanical physical enhancement by using the following parameters: melting flow index(MI) and viscosity, contact angle, thickness of the composite, interfacial shear strength and morphology observation etc. Especially it was observed that the MI and viscosity, MAPP mixture had a very strong relationship with the tensile and flexural strength and modulus, and interfacial shear strength(IFSS).

초 록

Jute fiber Green Composite의 기계적 향상을 위한 계면특성을 향상시키기 위하여 커플링제를 도입하여 첨가량에 따른 특성변화를 실험적으로 규명하였다. Maleic anhydride grafted polypropylene(MAPP)는 자연섬유와의 계면특성의 향상에서 물리화학적 역할을 하는 것으로 판단된다. MAPP에 의한 용융상태에서의 낮아진 수지의 점도는 흐름성이 향상되어 섬유의 계면과의 접촉 면적을 확대시킨다. 약 80mm의 jute 장섬유 mat에 maleated coupler가 혼합된 PP 복합재의 물성 향상과 열가소성 수지의 물리적 변화와의 관계를 고찰하였다. 이 물리적 현상을 유동지수(MI: Melting flow index) 및 점도, contact angle, 복합재료 두께, 계면전단강도, morphology 분석 등의 인자들을 이용하여 기계적 물성 향상에 기여하는 정도를 확인하였다. 특히 유동지수(MI)와 점도, MAPP의 혼합량은, 전단강도(IFSS), 인장 및 굴곡 강도와 인장탄성률의 향상과 매우 관계가 있음을 실험 결과를 통하여 확인하였다.

Key Words : 주트섬유(Jute Fiber), MAPP(Maleic Anhydride Grafted Polypropylene), 기계적특성(Mechanical Properties), 유동지수(Melting Flow Index), 접촉각(Contact Angle)

*+ 한국기계연구원 복합재료연구팀, 교신저자(E-mail:hbs@kmail.kimm.re.kr)

** 경상대학교 나노·신소재공학부 고분자공학전공

1. 서 론

자연섬유는 재료의 확보, 취급, 폐기의 전 과정에서 매우 친인간적이며, 친환경적인 재료로서 이미 우리 주위에서 많은 양이 사용되어 체계적인 접근방법을 적용하기 이전에도 많은 응용 예가 있다. 공학적인 접근을 통하여 체계적인 재료의 취급, 공정 도입 등을 통하여 재료가 가진 특성의 이용을 극대화하는 연구가 지난 십 수년간 이루어져 왔다. 비교의 대상이 되는 유리섬유에 비교하여도 비강성 및 비강도가 손색이 없어 유리섬유의 비강도 1.35에 비교하여 셀룰로오스 섬유는 1.6 ~ 2.95에 이른다[1-3]. 자연섬유의 단점으로는 계면에서의 수지와와의 접착력이 좋지 않고, 자연 상태에서의 섬유 형성으로 물성의 균질성이 떨어지며, 표면의 극성 때문에 흡습성이 높고, 고온 적용에 무리가 있다는 점 등이 있다.

계면 문제와 흡습 문제는 연구를 통하여 개선이 가능한 분야이므로 주요 기지재료인 폴리올레핀계 고분자 수지와 자연섬유의 계면 특성의 향상을 시키는 것이 주요 연구주제로 되어왔다. silane[4,5], NaOH 활용[4,6,7], plasma 처리[8] 등의 방법이 있어왔지만 80년 후반에서 90년 초반부터 자연섬유/폴리올레핀계 복합재료에서 섬유의 표면 개질을 위하여 maleated 폴리올레핀을 커플링제로 활용하면서 상당한 물성 향상을 가져왔다[9-12]. 초기 maleated 폴리올레핀은 유리섬유와의 접착향상을 위하여 개발되었지만 극성을 띤 자연섬유와의 우수한 화학적 결합, 공정 적용상의 용이성 등으로 인하여 다른 표면처리 방법보다는 많이 사용되고 있다.

커플링제의 적용이 가능한 자연섬유에는 목분, wood fibers, agrofibers 등이 있다. 이들은 셀룰로오스가 주요성분이므로 계면에 존재하는 -OH기와 maleated coupling agent와의 화학적 결합 메커니즘은 유사하여, 참고 문헌 [10,13] 등에 제시된 결합 메커니즘이 가장 좋은 설명으로 알려져 있다. maleic acid와 폴리올레핀의 반응으로 graft 공중합체가 되고 maleic anhydride(MA)링이 열려서 셀룰로오스의 표면에 있는 -OH기와 반응하여 에스테르화 과정을 거쳐 공유결합 및 2차 결합에서 오는 van der Waals forces 및 수소결합에 의한 접합성이 매우 높아진다.

자연섬유와 폴리올레핀계 수지의 접착력 향상에 의한 기계적 특성 향상을 확인하기 위하여 대개의 연구자들은 섬유와 수지의 혼합을 mixer나 스크루 extruder를 이용하여 실험하였다. 최근까지의 예를 보면, Keener T. J. [14]는 flax와 jute 섬유를 PP와 maleated coupler와 함께 extruder에서 혼합하여 시편을 제작하였다. 이 과정에서 6.25mm 엷던 섬유는 1~2mm로 분쇄된다. 균일한 혼합은 이뤄지고, 커플링제의 첨가에 의한 상대적인 물성 향상 값을 얻을 수 있었다. Snijder M. H.[9]는 flax 섬유를, Carmani R. [15]는 Kenaf 섬유를 extruder에 의하여 커플링제 영향을 제시하였다. Chun I. [16]은 mica를 PP와

Dalvag H.[17]는 wood flour를 extruder를 이용하여 압출하여 시편을 제작하여 비교하였다. 압출장치를 사용하는 것은 실험상의 신속성, 균일한 혼합 등의 장점은 있으나, 비교적 장섬유를 활용해야하는 실질적인 구조물의 재료의 특성을 제시하기에는 부족하다.

다른 커플링제의 적용방법은 MAPP 용액에 섬유를 담가서 처리한 다음 복합재료를 만드는 방법이다. Lu J. Z.[11]는 목재의 표면에 용액을 적용하여 커플링제의 역할을 비교하였고, Gatenholm P.[18]은 cotton 섬유에 커플링제 용액 처리를 한 다음 PP film을 적층하여 시편을 제작하였다. 이와 같은 방법도 물성의 증가는 가져오지만 실제적 제품 제작에서 공정이 늘어나는 문제가 있어 비경제적이다. 올레핀계의 고분자재료에 maleic anhydride 커플링제를 혼합하여 사용하는 것은 silane 처리나 NaOH 등과 같은 섬유의 전처리를 이용하는 것보다는 공정상에서 단계를 줄일 수 있는 큰 장점이다.

Snijder M. H.[9]는 복합재료의 기계적 물성은 MAPP의 양에 따라서 증가하였지만 양이 많아짐에 따라서 그 영향은 급격히 줄어들어 일정한 물성을 유지하였다고 보고하고 있다. 9가지의 다양한 MAPP를 첨가량에 따라서 굽힘 강도를 측정하였다. 대개 3~5%의 정도에서 최대 물성을 보인 후에 감소하였고, 동일한 MA 함량에서도 분자량이 높은 MAPP가 우수한 강도를 보여 주었다.

Felix J. M.[10]은 10%와 40%의 셀룰로오스 섬유와 MAPP-PP 복합재료의 경우에 계면 접착성의 향상으로 인장강도 및 인장탄성율이 크게 증가함을 보여주고 있다. 이상과 같이 maleated coupler를 이용하여 셀룰로오스 섬유의 표면과 올레핀계 수지의 화학적 결합을 활성화시켜 물성을 향상시킨 연구자들의 결과를 검토하였다.

Keener T. J.[14]는 maleic acid number와 분자량이 다른 MAPP 커플링제로써 시험한 결과 medium acid number 및 분자량을 가진 MAPP가 3% 정도의 함량일 때 가장 좋은 물성을 나타냄을 보여주었다. 이 논문도 역시 coupler의 영향을 보기 위하여 screw extruder를 사용하여 절단된 시편의 물성을 측정해야만 했다.

MA의 함량에 따른 자연섬유 복합재료의 기계적 물성의 변화와 적정량의 MA에 대한 연구와, 유사한 연구 결과가 비교적 많이 제시되고 있으나 장섬유 형태의 자연섬유를 보강재로 하는 폴리올레핀계 열가소성 수지 복합재료의 기계적 특성 향상에 대한 결과는 많지 않다. 따라서 본 논문에서는 80 mm 내외의 장섬유 복합재의 maleated coupler에 의한 물성 변화를 시험하고자 하였고, MA의 경제적 첨가량 등을 고려할 때 적정 혼합량에 대한 물성의 변화를 알아보았다. 특히 MAPP-PP 블랜드가 mat형태의 자연섬유 복합재의 물성 향상에 기여하는 과정 및 결과를 화학적 분석 보다는 여러 가지 물리적 인자를 고려한 시험을 통하여 확인하는 방법을 제시한 것이 본 논문의 특징이다.

2. 시편 제작 및 시험

2.1 재료

본 연구에 사용된 재료는 열가소성 기지재료써 Polypropylene (Polymirae), MAPP coupling agent로써 E-43 (Eastman)이었다. 자연섬유는 방글라데시 jute fiber이었고 Table 1에 사용된 재료를 자세히 설명하였다. 각 섬유단위 시험에서는 섬유를 섬유 장치에서 비교적 일정한 직경과 길이를 가진 부분을 채취하여 사용하였다. PP-MAPP 블랜드는 순수 PP 대비 MAPP의 무게비로서 1, 3, 5%의 비율을 선택하였다. 개별 섬유의 시험에 사용된 PP는 twin screw extruder에서 가운 및 혼합을 거쳐서 만들어진 것을 사용하였고, 복합재료 시편의 제작은 100kg 단위의 섬유방사, 타면 공정을 통하여 이루어진 섬유를 사용하였다. jute 섬유도 타면 및 정면 과정을 거친 섬유를 복합재료 패넬시편의 제조에 사용하였다.

Table 1 Specification of ingredient materials

Materials	Jute	Polypropylene (PP)	Maleic anhydride grafted polypropylene (MAPP)
Vendors	KSTECH	PolyMirae	EASTMAN
Type	Fiber	Fiber	Fiber
Model	Short	Moplen HP652P	E-43
Diameter	40~120 μ m	6~15 Denier (1 D =0.05g/450m)	6~15 Denier (1 D =0.05g/450m)
Length	80 \pm 10 mm/Continuous	80 \pm 10 mm	80 \pm 10 mm
Density	1.35 g/cm ³	0.9 g/cm ³	0.934 g/cm ³
Mn	-	-	3.900 g/mol

2.2 시편제작

IFSS(interfacial shear strength) 측정을 위한 시편은 섬유다발에서 개별 섬유를 채취한 다음, 190℃ 용융상태의 열가소성 PP 수지를 정렬된 섬유위에 부어 넣어서 제작한다. 기본 수지 및 블랜드 수지 자체의 특성 값을 얻기 위해서는 사출기를 활용하여 사출 시편을 제작하였다. 섬유의 제조 공정에서 얻어진 mat형태의 jute와 PP 섬유로써 복합재료 패넬을 제조하였다. 패넬은 50톤 및 150톤 유압프레스를 이용하여 200℃에서 2분간 34 kg/cm²으로 가운 가압한 후 50톤의 냉각된 프레스에서 압력을 가한 상태에서 냉각시켜 패넬을 제작하였다. 패넬의 크기는 200 x 190 mm 이었고, 굳어진 시편은 템플릿에 의하여 펀칭 작업을 통해 최종 시험 규격인 ASTM D-638 및 D-790에 따라 만들어졌다. 전체 실험을 통하여 각 파라미터별 실험용 시편은 각 데이터 당 5개씩 제조하였다.

2.3 장치 및 실험

구성 수지의 각종 시험을 위한 MAPP-PP 블렌딩을 HAAKE Torque rheometer를 사용하였고 시편 사출에 사용된 기계는 SPF-100

(현대정공) 사출성형기였다. IFSS측정을 위한 수지 embedded fiber시험에서는 Son T. Q[19]에 제시된 장치를 사용하였다. 섬유의 불규칙성 때문에 각 MAPP의 농도에서의 강도 데이터를 얻기 위해서 10개의 시편을 채취하여 시험하였다. MI(melting flow index) 측정을 위하여 사용된 장치는 사출기(DKS-0125G)이었다. 용융점도를 측정하기 위한 장치는 Bohlin Instruments사의 Rheometer system model Gemini 150/200이었다. 또한 contact angle측정에 사용된 방법은 Son T. Q[19]에 제시되어 있다. 복합재료 시편을 제작하기 위해서 압축성형 프레스 50톤 및 150톤 형을 사용하였다. 기계적 특성 시험을 위해서 Instron 5567, 3-ton load cell, 스트레인게이지(Tokyou Sokki Kenkyuio사 FCA-5-11-1L) 및 데이터 수집 장치(명진테크, MDS-4P) 등을 사용하였다. 기계적 특성 시험을 거친 후 파단면에서의 모폴로지를 얻기 위해서 Jeol JSM 5900 기계를 활용하였다. 흡습 시험은 환경 chamber에서 분위기 온도 70℃, 상대습도 90%, 400 시간의 조건에서 이루어졌다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Melt Flow Index와 용융 점도

Melt flow index(MFI 혹은 MI, 유동지수)는 재료의 유동성을 나타내는 수치로서 시료를 일정온도에서 일정한 하중을 주어 일정한 형틀을 통과시켜 나온 시료의 무게를 g/10min으로 표현하여, 상대적인 유동성을 비교할 수 있다. 수지와 섬유간의 흐름 용이성을 비교하기 위한 인자로서 사용하고자 하였다. MI는 분자량 및 가공성과 상관관계가 있으며 일반적으로 MI가 증가되면 유동성이 증가하며 이는 공중합 고분자 수지의 평균 분자량이 낮아진다는 것을 의미한다. 순수 PP 수지와 MAPP의 블랜드 양에 따른 유동지수의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 유동지수가 증가함에 따라서 섬유간의 유동이 용이하여 섬유와의 접촉 면적이 증가한다. 증가된 접촉 면적이 화학적 결합 기회를 증대시키고, 섬유표면과 수지간의 물리적 결합력을 증대시켜 복합재료의 물성향상에 기여하게 된다. 열가소성 고분자 기지재의 MI의 측정 결과는 복합재 내부에서 섬유사이에 얼마나 잘 침투하여 복합재의 치밀성을 향상시키느냐에 따라서 기계적 물성의 향상 정도를 결정한다. 그리고 계면간의 화학적 결합 뿐 아니라, 물리적 연결(interlocking) 역할이 매우 중요하다. Fig. 1에서는 MAPP의 함유량이 5%의 경우 가장 분자량이 적고 graft화된 연결사슬이 길어진 상태의 고분자로서 가장 높은 유동지수를 나타내고 있다. 유사한 개념으로 MAPP의 함유량에 따른 점도의 측정 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 측정시 shear rate에 따라서 MAPP 함유량 대비 점도의 하강률이 다소 다르기는 하지만 압축성형이 일어나는 성형조건은 압축속도가 매우 낮기 때문에 가장 낮은 shear rate라고 가정해도 무리가 없을 듯하며, 따라서 shear rate 0.5 ~ 20의 경우 1, 3, 5%의 순으로 점도의 하강이 발생하여 MI의 해석을 적용할 수 있을 것으로

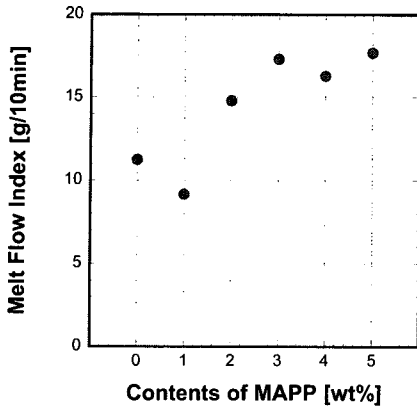


Fig. 1 Change of MI against contents of MAPP.

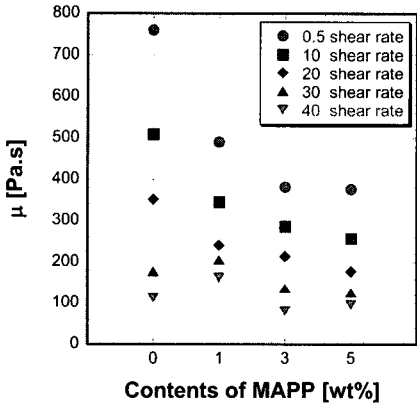


Fig. 2 Viscosity vs contents of MAPP at various shear rate.

판단한다. 낮은 shear rate에서는 MAPP 함량이 증가함에 따라 viscosity 감소가 뚜렷하고 높은 shear rate에서는 viscosity 감소 효과가 크지 않은 것을 볼 수 있다. 이는 extrusion이나 injection 같은 높은 shear가 가해지는 가공에서는 MAPP 함량이 증가 되어도 viscosity 감소를 효과적으로 얻을 수 없지만 press 가공법과 같은 낮은 shear에서는 viscosity 감소 효과를 확실히 나타낼 수 있음을 의미한다. 1% MAPP 함량의 경우 MI 값이 매우 낮아지는 현상은 점도의 측정시 shear rate를 증가시키면 같은 현상이 발생하였다. 두 실험인자인 MI와 점도의 경우에 1% 첨가 이후에 3%와 5%에서 급격히 값이 수렴하는 것으로 볼 때 3%의 첨가로써도 충분한 젖음성 향상 효과를 가져 올 수 있는 것으로 판단된다.

3.2 접촉각(Contact angle)의 변화

Contact angle은 섬유와 폴리머 사이의 적합성(compatibility)을 평가하기 위하여 많이 사용되어왔다. 비극성의 olefin계 고분자수지(nonpolar polymer)는 일반적으로 극성을 가진 자연섬유(polar natural fiber)보다는 대표적 용매에서 큰 contact angle을 가진다.

Natural fiber의 coupling 처리는 접촉각을 감소시켜 계면에서 적합성을 향상시킨다. Felix J. M.[1]는 셀룰로오즈 섬유를 MAPP로 처리하여 130~140°의 접촉각을 가진다고 보고하였는데, 이는 natural fiber의 coupling 처리를 통해 접촉각이 증가되어 수지와 계면에서 적합성이 향상됨을 나타낸다. 본 연구에서는 coupling 처리된 섬유 표면의 접촉각을 측정하지 않고 coupling agent를 함량 별로 투입한 수지의 접촉각을 용매에 따라 관찰함으로써 간접적으로 섬유 계면과의 젖음성을 추론하였다.

Table 2 Contact angles of jute fibers and matrices

Materials	Conditions	Contact angle (θ)			
		Formamide	Ethylene glycol	Diodomethane	Water
Jute fiber	Untreated	68.18	62.80	63.90	78.46
	Silane	76.11	63.70	64.10	79.74
	NaOH	63.34	49.50	52.70	71.10
MAPP (%)	0	81.10	71.46	74.10	85.60
	1	76.70	71.03	73.74	84.78
	3	76.70	68.72	73.50	84.31
	5	74.39	65.79	66.67	83.68

* Probe liquids for the contact angle measurements
 - FM: formamide
 - EG: ethylene - glycol
 - DO: diodomethane

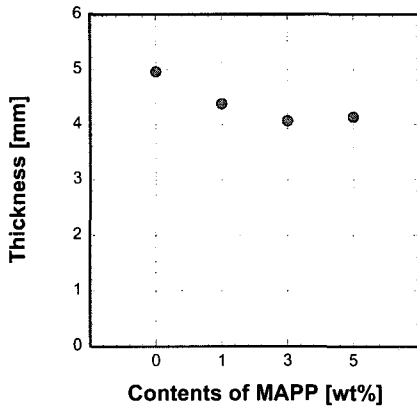


Fig. 3 Thickness change of specimens vs. contents of MAPP.

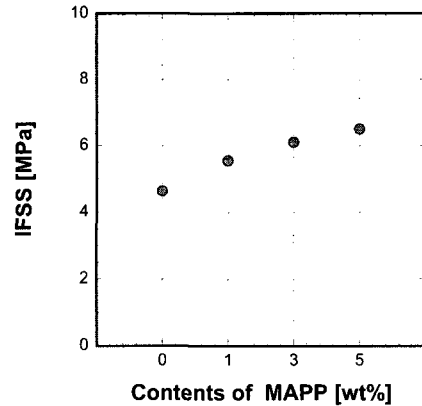


Fig. 4 Increase of IFSS vs. contents of MAPP.

Wilhemly plate법으로 측정된 MAPP-PP matrix의 dynamic contact angle의 결과를 Table 2에서 보면 MAPP의 첨가는 각각의 용매에서 순수한 PP보다 낮은 접촉각을 나타내었다. 셀룰로오즈 표면의 -OH기와 같은 극성을 가진 용매에 수지섬유를 접촉할 때 보다 많은 maleic anhydride 고리를 지닌 섬유가 -OH기와 반응성이 좋아져 접촉각이 감소되어 자연섬유와의 젖음성을 향상시키는 결과를 가져올 수 있다는 것을 의미한다. 실험의 결과는 3% 농도의 MAPP를 함유한 섬유에서 급격히 접촉각이 낮아지는 것을 관찰할 수 있었다.

3.3 복합재 두께의 변화

Jute/PP 프리폼을 적층하여 200℃에서 예열을 3분간 거친 후에 34kg/cm²의 압력을 가해서 220 x 190 mm 패널을 만들었다. 복합재의 압축성형을 한 후에 패널의 두께를 측정하였는데 패널의 두께는 Fig. 3과 같이 MAPP함량에 따라서 감소하였다. 이 경향은 유동지수나 점도의 변화와 밀접한 관계가 있음을 알려주는 척도로 해석할 수 있다. 성형 시 1 mm/sec 정도의 압축속도를 비교할 때 측정된 최소 shear rate를 적용하여 보면 3%에서 이미 5%의 경우와 비슷한 흐름성을 보유함을 시편의 두께 변화에서도 알 수 있다.

3.4 계면전단강도(Interfacial shear strength, IFSS)의 증가

섬유와의 계면에서의 접착성을 평가하기 위한 물리적인 방법 중의 한가지로써 IFSS 시험을 선택하였다. IFSS 시험의 특성은 개별 섬유에 수지를 함침 시켜서 두 계면간의 전단 응력을 시험하는 것으로 정밀한 물리적 측정치를 구할 수 있었다. Fig. 4에서 나타난 바와 같이 MAPP의 증가에 따라서 IFSS 값이 증가하였는데 1%, 3%, 5% 증가함에 따라서 20%, 32%, 40%의 증가 값을 보여 주었다. 용융된 상태의 수지의 점도에

따라 섬유 간 공간 및 fibrill 사이에 흘러들어가는 정도가 다르기 때문에 MFI가 높을수록, 수지의 용융 점도가 낮을수록 IFSS의 값이 높게 나타났다. MAPP 농도에 따른 MFI의 변화 비율은 3% 농도에서 54%, 5% 농도에서 57% 만큼 변화하였고, 용융점도의 변화량은 10과 20 shear rate의 시험조건에서 3% 및 5% MAPP 농도 대비 44%와 50% 이었다.

정성적으로 판단해 볼 때 MFI의 증가 및 점도의 감소 비율과 IFSS의 증가 비율이 유사한 것을 볼 수 있다. 다시 말해서 MAPP량의 증가에 따라서 전단 강도의 증가율이 둔화되는 것은 수지의 MFI 및 점도의 변화 영향에 매우 민감하다는 것을 알려준다. IFSS의 증가는 화학적 결합과 물리적 결합의 조건이 향상된 결과이지만 수지의 물리적 변화가 더 큰 영향을 미친다는 것을 추론할 수 있다.

3.5 복합재료의 인장 및 굴곡 물성의 증가

방향성이 없는 장섬유 mat를 이용하여 복합재료화 하였을 때의 기계적 물성의 변화도 인장강도의 경우에 1, 3, 5%의 경우, 31, 94, 63%의 강도 증가가 있었다. 이는 구성 섬유의 방향과 섬유계면에서의 젖음 정도가 단일섬유의 실험에서와는 달리 완벽하게 수지에 의하여 함침 되어 있지 않지만 실제 응용시의 패널의 강도를 구현하는 실험이므로 그 결과는 의미를 가진다. 달리 말해서, 실제 복합재에서 기공 및 간극의 존재, 섬유 방향성의 차이 등으로 MAPP를 첨가하였을 때 단일 섬유의 IFSS와 동일한 비율로 자연섬유 mat 복합재의 인장강도가 증가를 기대할 수는 없다.

선택된 세 가지 MAPP농도의 경우에서 3%가 첨가된 경우가 가장 높은 강도 증가를 보였다. 단지 복합재료화된 다른 경우를 볼 때 Wollastonite 보강 PP의 경우[20]에도 1, 3, 5%의 세 가지 농도를 시험하였는데 3과 5%경우에 가장 우수한 물성을 보였다. 또 다른 실험결과[21]에서 목분을 PP에 섞어서 강도실험을 수행한 결과 0%의 경우 36.2 MPa 이었고, 1%

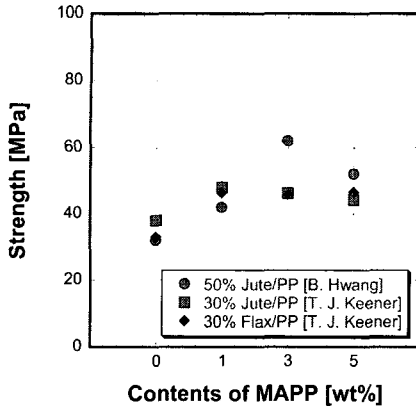


Fig. 5 Comparison of tensile strength of natural fibers composites.

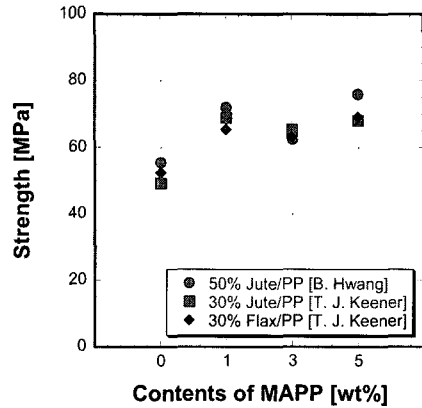


Fig. 6 Comparison of flexural strength of natural fibers composites.

MAPP의 경우 42.5 MPa, 3%의 경우 41.9 MPa, 5%에서는 40.7 MPa를 나타내었다. 1%의 MAPP가 첨가되어도 17% 정도의 강도 증가를 보이고 있으며, 3과 5%의 경우에는 오히려 증가율이 줄어들었다.

Fig. 5와 6은 참고 문헌의 인장 및 굴곡강도 결과와 본 논문의 인장 및 굴곡강도의 실험치와 비교하였다. 참고문헌[14]의 경우 섬유 종류와 첨가된 무게비는 다르지만 MAPP첨가에 따른 강도의 변화추이를 관찰할 수 있다. 초기의 첨가량 이후에는 첨가량을 늘려도 강도의 증대에는 크게 기여하지 않는 경향을 보여주고 있다. 본 연구의 실험에서도 보는 바와 같이 3% 첨가량의 경우에 최대치를 보인 후에 오히려 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이것에 대한 설명으로써 섬유표면에 있는 여분의 커플링제는 접착을 향상시키기 보다는 화학적 반응의 inhibitor 역할을 할 수 있다는 결과가 Lu J. Z.[11]와 Maldas D.[22]에 의하여 보고되었는데 본 실험은 이를 뒷받침하는 연구 결과인 것으로 판단된다.

앞에서 IFSS나 점도시험 등의 결과에서 MA의 양에 따라서 각 물성치가 초기 증가보다는 차츰 증가율이 둔화되는 것을 볼 수 있는데, 실제적으로 장섬유로서 복합재료 패널을 제조하여 물성을 측정하여 본 결과 유사한 경향을 보여주었다. 단지 3%에서의 급격한 인장강도 및 강성의 증가는 시편 제작시 주의를 기울였지만 불균일한 섬유의 부분적인 몰림 현상 때문이 아닌가 판단된다.

3.6 흡습효과 비교

시편의 흡습 시험 후 강도의 저하를 평가하여 본 결과를 Fig. 7(a)와 (b)에 나타내었다. 본 실험에서는 흡습실험 후에 굴곡강도를 측정하였다. 현 시편의 경우 기지재인 수지가 보강재를 완벽하게 코팅을 하지 못하는 것을 간접적으로 보여주는 시험 결과이다. 섬유간의 간극을 통하여 수분의 침투가 이루어져서 섬유의 수분팽창 등이 발생하여 섬유의 강도 및 강성이

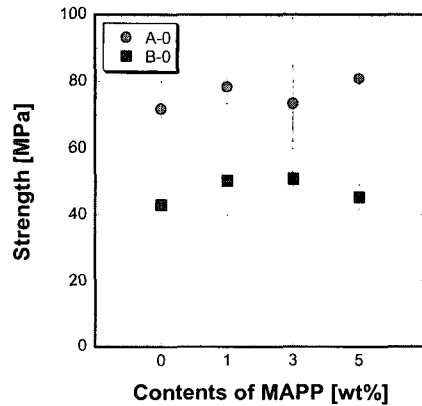


Fig. 7 (a) Flexural strength changes after humidity conditioning. A: before conditioning, B: after conditioning.

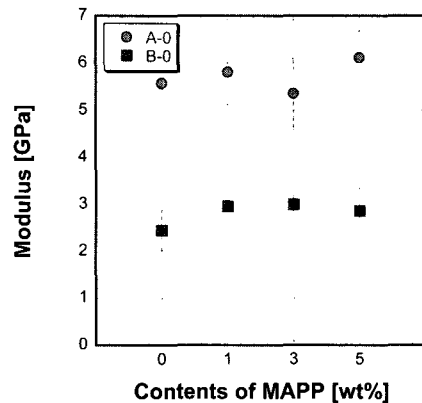
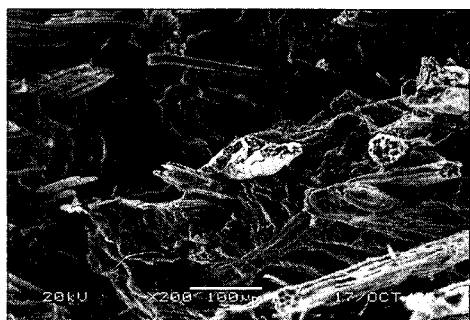


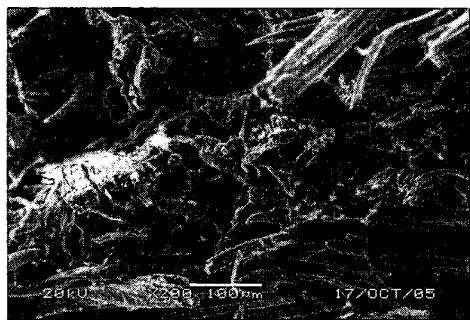
Fig. 7 (b) Flexural moduli changes after humidity conditioning. A: before conditioning, B: after conditioning.



(a)



(b)



(c)



(d)

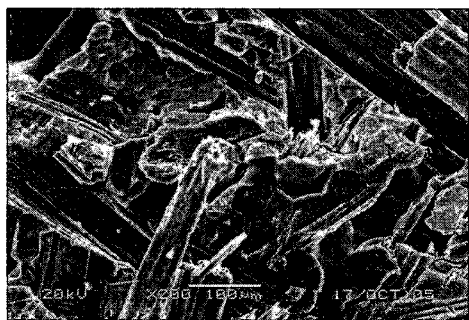
Fig. 8 Scanning electron micrograph of composite cross section, x200, (a) 0% (b) 1% (c) 3% (d) 5% of MAPP contents. Numbers indicate contents of MAPP.



(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 9 SEM photos of interlayers: (a) 0% (b) 1% (c) 3% (d) 5% MAPP.

저하된 것으로 판단된다. 흡습 후의 강도 및 강성의 저하를 비교해 볼 때, 수분의 흡수에도 불구하고 maleated coupler가 계면에서의 접착방습의 효과를 나타내며, 섬유 계면에서의 접착이 유효함을 알 수 있다. 5%에서 흡습 후의 강도와 강성의 변화량이 다른 시편에 비교하여 매우 큰 이유는 설명하기에는 어려운 점이 있지만 커플링제의 역할은 1%와 3%의 함유량에서 물성 저하율이 낮아진 것을 알 수 있다.

3.7 복합재 단면 Morphology

복합재의 SEM 사진은 전체적인 섬유의 접착 정도를 비교하고, 수지가 섬유간 공간에 얼마나 더 스며들어 계면간의 접착 면적이 더 많아지는가를 보여주는 예가 된다. Fig. 8에서 섬유사이의 공극과 계면에 수지가 채워져 있는 것을 볼 수 있다. 0% 시편의 단면을 보면 많은 공극과 섬유간의 치밀함이 1, 3, 5%의 경우보다 훨씬 못한 것이 관찰되었다. 이것은 MAPP의 영향으로 graft 공중합체로 변하면서 용융상태 수지의 점도가 매우 낮아져서 섬유간의 수지의 흐름성이 좋아졌기 때문이다. MAPP 함량에 따라서 점도가 낮아져서 5%의 경우에 공극이 매우 적어진 것을 알 수 있다. 그림으로는 3%와 5%간의 차이는 정량적으로 알기는 어렵다. 이와 함께 섬유와 수지의 계면에서의 화학적 반응 및 냉각 후에 냉각 시 수지의 수축으로 인한 섬유주변에서의 수축현상이 0% 경우에서 보이는 반면 5%의 경우에 섬유와 수지의 접착성이 우수해져서 복합재료의 파괴 시 섬유의 길이를 따라서 섬유가 찢어진 단면을 볼 수 있다. 복합재의 층간 접착정도를 관찰한 Fig. 9는 수지면의 매끈함과 섬유의 잔량이 남아 있는 정도를 보여줌으로써 수지와 접착 및 흐름성의 차이점을 알려주었다.

4. 결론

복합재료는 보강섬유와 이를 둘러싼 기지재로 이루어지고, 성형의 과정에서 기지재가 액상으로 변화되면서 섬유간의 공극을 채워서 만들어진다. 비교적 장섬유로 이루어진 jute mat와 polypropylene 수지 복합재를 만드는 과정에서 maleated coupler인 MAPP (maleic anhydride grafted polypropylene)를 혼합하여 제조함으로써 가공성(processability)에 어떤 영향을 미쳐서, 최종 기계적 특성의 향상을 초래하는지를 물리적 인자인 유동지수(melt flow index), 점도(viscosity), 접촉각(contact angle) 등을 실험적으로 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 수지의 유동지수와 점도는 5%에서 가장 높은 값이 나타났다. 이것의 영향에 따라서 IFSS(interfacial shear strength)의 값이 1, 3, 5% 순으로 증가하였고, 증가율은 유동지수와 점도의 변화율과 유사하였다. 시편의 압축가공 과정을 거친 후 두께의 변화율도 MAPP의 량 1%에서 5%에 이르는

값이 유사하였다. 특히 3% 이후에 값이 수렴하는 경향으로 나타나서 경제성 및 블랜딩의 취급의 용이성 등을 고려할 때, 3%의 MAPP량이 적절한 것으로 나타났다. 유동지수, 점도, 시편두께의 변화 변화율의 관찰은 화학적 정성 분석을 거치지 않고 MAPP의 적정 첨가량의 결정에 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

- 2) 단섬유의 실험을 통하여 MAPP의 유용성을 제시하였던 다른 연구자의 결과와는 달리 80 mm 내외의 장섬유가 함유된 시편을 제조하여 시험한 결과 상기 물리적인 인자의 변화에 상응하게 실제품에 사용 중인 장섬유 복합재에도 MAPP에 의한 인장강도 및 굴곡강도의 증가가 있음을 확인하였다.
- 3) Maleic anhydride 첨가에 따른 접촉각의 감소는 자연섬유의 표면과 화학적 결합의 가능성을 높여 줄 수 있음을 보여주는 증거가 되었으며, 복합재의 흡습 전후의 굴곡 시험 결과 MAPP의 계면에서의 화학적 결합 역할이 유효함을 알 수 있었다.

후 기

본 논문은 산업자원부의 연구 사업비 지원을 받아 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 1) O'Dell, J. L., "Natural fibers in resin transfer molded composites," Proceedings of the Fourth International Conference on Woodfiber-Plastic Composites, May 12-14, 1997, pp. 280-285 Madison, WI. U.S.A.
- 2) Bolton, A. J., "Natural fibers for plastic reinforcement," *Mat. Tech.*, Vol. 9, No. 1/2, 1994, pp. 12-20.
- 3) Jian, J., Okubo, K., and Fujii, T., "Fabrication of biodegradable composites using natural fibers and their strength properties," *Proceedings of the 31st International SAMPE Technical Conference*, Oct. 26-30, 1999, pp. 355-366, Long Beach, CA. U.S.A.
- 4) Van de Weyenberg, I., Ivens, J., De Coster, A., Kino, B., Baetens, E., and Verpoest, I., "Influence of processing and chemical treatment of flax fibers on their composites," *Composite Sci. and Tech.*, Vol. 63, 2003, pp. 1241-1246.
- 5) Valadez-Gonzalez, A., Cervantes-Uc, J. M., Playo, R., and Herreta-Franco, P. J., "Effect of fiber surface treatment on the fiber-matrix bond strength of natural fiber reinforced composites," *Composites: Part B*, Vol. 30, 1999, pp. 309-320.

- 6) Augustine, P., Kuruvilla, J., and Sabu, T., "Effect of surface treatments on the electrical Properties of low-density polyethylene composites reinforced with short sial fibers," *Composite Sci. and Tech.*, Vol. 57, 1997, pp. 67-79.
- 7) Kuruvilla, J., Sabu, T., and Pavithran, C., "Effect of chemical treatment on the tensile properties of short sisal fiber-reinforced polyethylene composites," *Polymer*, Vol. 37, No. 23, 1996, pp. 5139-5149.
- 8) Belgacem, M. N., Batille, P., and Sapieha, S., "Effect of corona modification on the mechanical properties of polypropylene/cellulose composites," *J. Appl. Ploym. Sci.*, Vol. 53, 1994, pp. 379-385.
- 9) Snijder, M. H. and Bos, H., "Reinforcement of polypropylene by annual pant fibers: optimization of the coupling agent efficiency," *Composite Interfaces*, Vol. 7, No. 2, 2000, pp. 69-75.
- 10) Felix J. M. and Gatenholm, P., "The Nature of adhesion in composites of modified cellulose fibers and polypropylene," *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 42, 1991, pp. 609-620.
- 11) Lu, J. Z., Wu, Q., and Negulescu, I. I., "The Influence of maleation on polymer absorption and fixation, wood surface wettability, and interfacial bonding strength in wood-PVC composites," *Wood and Fiber Science*, Vol. 34, No. 3, 2001, pp. 434-459.
- 12) Godavarti, S., "Optimization of coupling agent characteristics for maximizing performance of wood fiber thermoplastic composites," *ANTEC 2003-Proceedings of the 61st Annual Technical Conference and Exhibition*, Vol. XLIX, Nashville, TN, May 4-8, 2003, Society of Plastics Engineers, p. 2047.
- 13) Maldas D. and Kokta, B. V., "Interfacial adhesion of lignocellulosic material in polymer composites: An overview," *Composite Interfaces*, Vol. 1, No. 1, 1993, pp. 87-108.
- 14) Keener, T. J., Stuart, R. K., and Brown, T. K., "Maleated coupling agents for natural fiber composites," *Composites: Part A* No. 25, 2004, pp. 357-362.
- 15) Carnani, R., Krishnan, M., and Narayan, R., "Biofiber-reinforced polypropylene composites," *Polymer Engineering and Science*, Vol. 37, No. 2., 1997, pp. 476-483.
- 16) Chun, I. and Woodhams, R. T., "Use of Processing Aids and Coupling Agents in Mica-Reinforced Polypropylene," *Polym. Comp.*, Vol. 5, No. 4, 1984, pp. 250-257.
- 17) Dalvag, H., Klason, C., and Stronvall, H. E., "The Efficiency of cellulosic fillers in common thermoplastics. Part II. Filling with processing aids and coupling agents," *Int. J. Polym. Mater.*, Vol. 11, 1985, pp. 9-38.
- 18) Gatenholm, P. and Felix, J. M., "Interphase design in cellulose fiber/polypropylene composite," pp. 237-244, T. C. Chung, ed. *New Advances in Polyolefins*, Plenum Press, New York, NY, 1993.
- 19) Son T. Q., Park, J. M., and Hwang, B. S., "Interfacial evaluation of modified jute and hemp fibers/polypropylene-maleic anhydride polypropylene copolymers (MAPP) composites using micromechanical test and nondestructive acoustic emission," *The Korea Society for Composite Materials, Proceedings on Fall National Conference*, Kyungpook National University, November 18, 2005, pp. 157-160.
- 20) Eastman Publication APG-6A - EPOLENE maleated polyolefins - Superior coupling additives for mica reinforcement, Eastman Chemical Co., March. 2003.
- 21) Technical data sheet publication APG-7, Eastman Chemical Co., Sep. 1997.
- 22) Maldas D. and Kokta B. V., "Improving adhesion of wood fiber with polystyrene by the chemical treatment of fiber with a coupling agent and the influence on the mechanical properties of composites," *Adhesion Sci. Technol.*, Vol. 3, No. 7, 1989, pp. 529-539.