

〈연구논문〉

장섬유강화 Nylon6/PPS 복합재료에 관한 연구

박호용 · 윤병선 · 서문호 · 이석현* · 이명웅**

아주대학교 화학공학과, *아주대학교 공업화학과, **국립공업기술원
(1996년 2월 26일 접수)

A study on the Long Fiber Reinforced Nylon6/PPS Composites

Ho Yong Park, Byung Seon Yoon, Moon Ho Suh,
Suck Hyun Lee* and Myoung Woong Lee**

Department of Chemical Engineering,

*Department of Applied Chemistry, Ajou University, Suwon 442-749, Korea

**National Industrial Technology Institute, Kwachun 427-010, Korea

(Received February 26, 1996)

요 약

장섬유강화 열가소성 고분자 복합재료 (FRTP)의 난연성과 내약품성 개선을 위하여 polyphenylene sulfide (PPS)를 첨가한 polyamide 6 (PA6)/glass fiber (GF)의 FRTP를 제조하였다. 고집성 수지내에 보강섬유를 균일하게 분산시키고, 함침성을 높임과 동시에 보강섬유의 손상을 방지하기 위하여 섬유상 수지와 보강섬유를 분섬비동장치에서 직접 혼합시키고, 이를 압축성형하는 독특한 공정을 도입하였다. 제조된 복합재료의 유변학적 특성, 형태학적 특성, 인장 및 충격 특성, 열적특성, 난연성, 내약품성에 관한 연구를 수행한 결과 복합재료의 기계적 특성을 약화시키지 않으면서도 난연성과 내약품성을 현격히 향상시킬 수 있는 FRTP의 제조가 가능함을 확인하였다.

Abstract— Investigation was carried out for the processing methods and relevant properties of FRTP prepared from Nylon 6 and glass fiber, with or without addition of polyphenylene sulfide (PPS) to improve the flammability and chemical resistance. FRTP sheets have been fabricated using a special equipment so called "Fiber Cutting, Flying and Mixing Apparatus", which directly mixes Nylon 6 fibers with reinforcing glass fibers. This specially designed apparatus gives rise to improved impregnation of highly viscous Nylon 6 resin into reinforcing glass fibers, resulting in high dispersion of the fibers without damage in the matrix. Specimens were fabricated according to the prescribed experimental design, in order to examine their mechanical, rheological, thermal properties as well as morphology, flammability and chemical resistance.

Keywords: Fiber commingling, PA6/GF composite, PA6/PPS blend, morphology, rheology.

1. 서 론

섬유강화 고분자 복합재료는 고분자 기지재에 고강도와 고탄성률을 갖는 섬유강화재가 혼합되어 있는 형태로서 기지재, 강화재 그리고 기지재-강화재 사이의 계면으로 구성되어 있다.

열가소성 수지를 기지재로 하는 복합재료는 열경화성 수지계 복합재료에 비하여 충격 및 피로강도가 우수할 뿐만 아니라 성형용 기지재로서의 보관 수명이 길고, 가공성이 우수하며, 특히 재성형이 가능하므로 최근 환경문제와 관련하여 fiber reinforced thermoplastic (FRTP)에 관한 연구가 주목을 받고 있다[1,2].

섬유강화 열가소성 고분자 복합재료의 기계적 물성에 영향을 미치는 인자는 복합재료 각 성분의 고유한 성질 뿐만 아니라 강화섬유와 수지의 배향, 강화섬유의 길이 [3~5], 그리고 섬유-수지 계면에서의 접착력[6,7] 등이 있다. 강화섬유와 수지의 배향분포는 가공시 복합재료의 점도와 유동특성에 의해 결정되어지고, 강화섬유의 길이가 어느 한계치보다 길어지면 일정 응력하에서 응력 전달이 효과적으로 이루어져 보강효과가 커지는 것으로 알려져 있다[8~10].

강화재와 열가소성 기지재를 혼합하는 일반적인 방법은 혼련압출인데, 열가소성 수지는 용융시 고점성이므로 섬유-수지간의 접착성이나 수지함침성 등이 좋지 않으며, 혼합과정 중 섬유가 파괴되어 강화섬유가 지니고 있는 탄성률이나 강도를 최대한으로 이용할 수 없다는 단점을 가지고 있다. 그 외에 지금까지 보고된 복합화 방법으로는 열경화성 수지에서 잘 이용되는 pultrusion [11,12], filament winding[13,14], braiding[15] 등이 있으며, 이를 열가소성 수지에 응용하기 위한 방법으로 on-line consolidation 메커니즘을 이용한 thermoplastic filament winding[16], 나일론6 RIM[17], 유동함침[18], 적층법[19], slurry 법[20,21], 그리고 보강섬유와 섬유상태의 기지재를 혼방, 혼직 후 기지재 섬유를 용융시킴으로써 복합재료화하는 분섬비동법[22, 23] 등이 알려져 있다.

본 연구에서는 고점성 수지와 보강섬유의 함침성과 분산성을 향상시키고 보강섬유의 파손을 방지하기 위하여 섬유상의 기지재 수지와 보강섬유를 직접 혼방시키는 분섬비동 공정을 이용하여 복합재료를 제조하는 연구를 수행하였다. 또한, PA6 수지와 PPS 수지를 혼련압출에 의한 용융 혼합시, 높은 용융 온도차 때문에 두 수지의 점도차가 커서 용융 혼합이 어렵기 때문에 이러한 문제를 극복하기 위하여 먼저 PA6 섬유와 보강섬유를 분섬비동법에 의하여 섬유 매트로 제조한 후, 섬유 매트 층 사이에 PPS 수지를 일정량 첨가하여 복합재료를 제조하는 방법을 시도하였다.

2. 실험

2.1. 수지와 보강 섬유의 물성

본 연구에서는 섬유상태의 polyamide(PA6) 섬유 (1150 TEX, 일본 판초자사)를 기지재로 사용하였으며,

Table 1. Physical properties of PA fiber and glass fiber.

Property	PA6 fiber	E-Glass fiber
Density (kg/m ³)	1140	2540
Tensile Strength (MPa)	68	1360
Tensile Modulus (MPa)	427	29200
Elongation (%)	25	-
Diameter (denier)	3	-
Filament Count	-	2400
Filament Diameter (μm)	-	10
Binder Content (%)	-	1.1

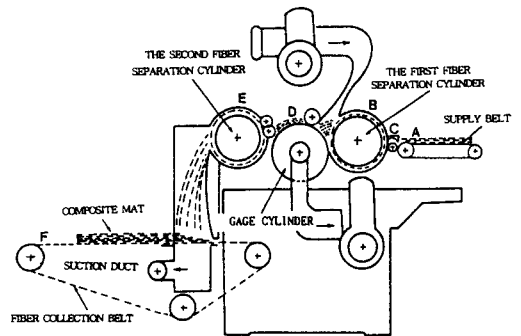


Fig. 1. Preparation process of composite fiber mat.

강화용 섬유는 실란 0.6 wt%로 표면처리한 유리섬유 (492, 렉키오엔즈코닝)를 사용하였고, 분말 상태의 PPS(P4, Philips Co.)를 난연성 및 내약품성 첨가제로 이용하였다. PA6 섬유와 유리 섬유의 기본 물성들을 Table 1에 수록하였다.

2.2. 복합재료 시편의 제조

PA6 섬유와 유리섬유로 구성되는 복합재료 시편의 제조를 위하여 분섬비동장치를 사용하였으며, 장치의 개략도는 Fig. 1과 같다. 먼저 분섬비동장치의 실린더 회전수를 조정하여 로빙 상태의 유리섬유를 30 mm의 길이로 절단 및 분섬시킨 다음 PA6 섬유와 혼방하여 GF/PA6 복합매트를 제조한 후, 복합매트 층 사이에 120 mesh의 sieve를 이용 분말 상태의 PPS 수지를 일정량 첨가하여 GF/PA6/PPS 복합매트를 제조하였다. 이 복합매트를 일정 크기로 절단한 후, 적층하여 90°C로 유지된 진공 건조기에서 24시간 이상 건조시킨 다음, 단면이 150 mm×150 mm인 금형에 넣고, 온도 260°C와 298°C(PPS첨가시), 초기압력 100 kg/cm², 성형시간 3~6 min, 냉각시간 20 min으로 압축성형하여 두께 3

mm의 복합재료 시편을 제조하였다.

2.3. 유변학적 특성

PA6, PPS, PA6/PPS 혼합물의 유변학적 특성 연구에는 capillary rheometer(L/D=33, Instron Co.)를 이용하였다. PA6/PPS 혼합물의 제조는 분섬비동장치를 사용하여 PA6 섬유를 매트릭스로 제조한 다음 분말 상태의 PPS 수지를 일정량 첨가하고 295°C에서 압축성형하여 sheet로 제작하여 분쇄기로 분쇄한 후, 120 mesh의 sieve를 이용 일정 크기의 PA6/PPS 혼합물을 얻어 유변학적 특성을 조사하였다. 전단속도의 변화에 따른 용융 점도를 PA6 수지는 230°C, 240°C 및 250°C에서, PPS 수지는 290°C에서 315°C까지 5°C간격으로, PA6/PPS 혼합물은 295°C에서 각각 측정하였다. 점도 측정은 동일한 실험 조건에서 각각 3회 이상 시행하여 평균치를 구하였으며, Rabinowitsch 보정식을 이용하여 비뉴턴 유체에 대한 보정을 하였다.

2.4. 열적 특성

미분주사열량계(differential scanning calorimeter, model 7 series thermal analysis system, Perkin-Elmer Co.)를 이용하여 섬유상태의 PA6 수지, 분말상태의 PPS 수지 및 capillary rheometer를 통과한 PA6/PPS 혼합물의 열적특성을 측정하였다. 열분석은 표준 시료인 인듐으로 온도와 열량을 보정한 다음 질소기체 상태하에서 10°C/min으로 가열하면서 수행하였다.

2.5. 형태학적 특성

형태학적 특성으로 capillary rheometer를 통과한 PA6/PPS 혼합물과 분섬비동 및 압축성형을 통하여 제작된 PA6/GF/PPS 복합재료를 관찰하였다. PA6 수지와 PPS 수지 상간의 명확한 구분을 위해 개미산(formic acid)으로 PA6 수지를 먼저 녹인 다음 액체 질소로 급냉시킨 후, 그 파단면을 금으로 코팅하여 주사전자현미경(SEM, model XL-30, Philips Co.)으로 관찰하였다.

2.6. 인장 특성

만능재료시험기(universal testing machine, model SFM-20, United Calibration Co.)를 이용하여 분섬비동과 압축성형을 통하여 제작된 복합재료 시편

의 인장강도를 측정하였다. 인장강도 측정시 cross head speed는 10 mm/min로 하였다.

2.7. 충격 특성

분섬비동과 압축성형을 통하여 제작된 복합재료의 내충격 특성은 고속충격시험기(high rate impact tester, model RIT-8000, Rheometrics Co.)를 이용하여 측정하였다. Sample holder에 고정시킨 시편(65 mm × 65 mm × 3 mm)에 직경 15.9 mm의 반구형 testing probe를 2 m/s의 속도로 충격을 주어 완전히 침투해 들어가도록 한후 파괴가 일어날 때의 총에너지를 측정하였다.

2.8. 난연성

PA6, PPS 및 PA6/PPS 혼합물의 난연성 측정은 KSM 3030(플라스틱 필름의 가연성 및 연소속도 시험 방법)을 참고하여 수행하였다. 압축성형을 통해 제작한 필름을 1.5 cm × 11.0 cm로 절단한 다음 알칼리프를 사용하여 불꽃의 전체 길이를 25 mm되게 조정한 후 가연성과 연소속도를 측정하였다.

2.9. 내약품성

복합재료의 내약품성 특성에 관한 연구는 KSM 3007(플라스틱의 내약품성 측정 방법)에 따라 수행하였으며, 분섬비동과 압축성형을 통해 만든 복합재료를 30 wt%의 황산에 1시간 담근 후 꺼내어 황산에 의해 부식된 표면을 사진으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유변학적 특성

Fig. 2는 capillary rheometer로 측정된 PA6 수지의 용융점도 거동을 보여준다. 용융점도는 온도와 전단속도가 증가할수록 감소하고, 온도에 관계없이 power law model이 잘 적용되고 있음을 볼 수 있다. Fig. 3은 PPS 수지의 점도 변화를 전단속도와 온도에 따라 도시한 것으로 PA6 수지와 같이 power law model을 따르나 두 수지가 비슷한 정도의 점도 크기가 되기에는 온도 차이가 50°C 이상 되어야 함을 알 수 있었다.

Fig. 4는 295°C에서 PA6/PPS 혼합물의 점도를 전단속도와 PPS 수지의 함량에 따라 도시한 것이다. Fig.

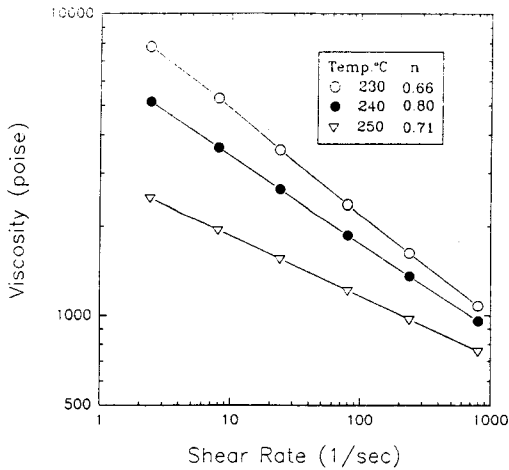


Fig. 2. Viscosity of PA as a function of shear rate and temperature (n: power law index).

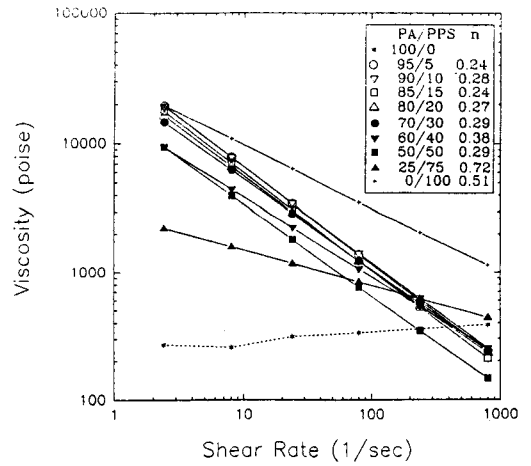


Fig. 4. Viscosity of PA/PPS blends at 295°C as a function of shear rate and PPS content (n: power law index).

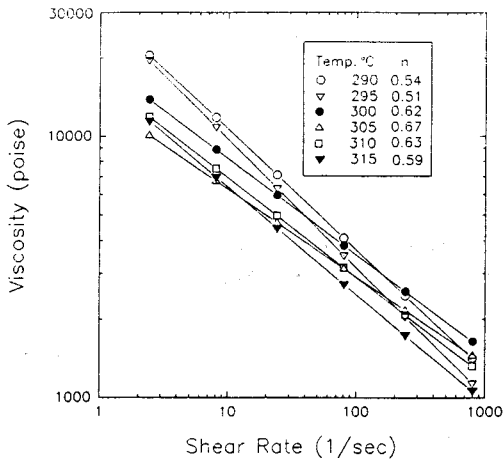


Fig. 3. Viscosity of PPS as a function of shear rate and temperature (n: power law index).

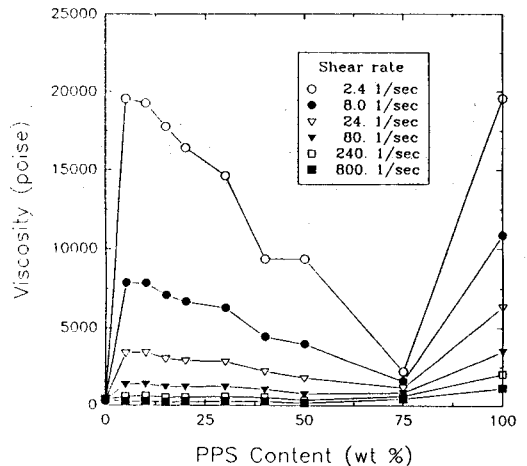


Fig. 5. Viscosity of PA/PPS blends at 295°C as a function of PPS content and shear rate.

4의 점선은 295°C에서 PA6 수지의 점도를 나타내고 있는데, 이 온도에서는 PA6 수지의 점도가 너무 낮아 실험이 불가능하였기 때문에 Fig. 2의 실험치들을 이용하여 Arrhenius 식으로 추정한 값들이다. PA6 수지는 문헌 [24]에 보고된 바와 같이 고온에서 뉴튼성을 보임을 알 수 있었고, PA6/PPS의 혼합물은 power law model을 잘 따르는 것으로 나타났다. Fig. 5는 295°C에서 PA6/PPS 혼합물의 점도를 PPS 수지 함량에 따라 도시한 것으로서 PPS 수지를 소량 첨가하면 점도는 급격히 상승하다가 PPS 수지 함량이 계속 증가할수록 감소하기 시

작하여 PPS 수지의 함량이 75 wt%에서 최저 점도를 보인 후 다시 증가하는 유형을 보여 주었다. 이는 PA6 수지와 PPS 수지 사이의 계면에서 미끄럼 현상이 농도에 따라 증가되어 점도가 감소하는 것으로 생각되며 [25], 이러한 복잡한 점도 변화는 많은 혼합계에서 이미 관찰되고 있다 [26~31]. 혼합물의 조성과 점도에 관련하여 낮은 전단속도 영역에서 최대와 최소점을 보이고, 높은 전단속도 영역에서 단조로운 변화를 나타낸 실험 결과들을 해석하는데 있어서, Han과 Tsebrenko 등은 혼합물이 ca-

pillary 내를 통과할 때, 두 상간의 계면에 강한 상호 작용이 발생하여 각각의 입자는 구형이나 섬유 형태로 존재할 수 있고, 낮은 전단속도 영역에서 각 성분의 조성비에 따라 입자의 형태가 변화될 수 있기 때문에 점도는 최대와 최소의 값을 가질 수 있다고 보고하였다[29,30]. 또한, Min 등은 분산상을 희석 현탁액(dilute suspension) 상태로 간주한 Taylor의 모델을 적용하여 적은 함량의 분산상이 존재하는 영역에서 점도는 증가되지만, 분산상의 함량이 증가하면서 연속상과 분산상이 서로 뚜렷한 구분없이 연속적인 평행한 층으로 형성되어 점도가 감소한다고 보고하였다[31].

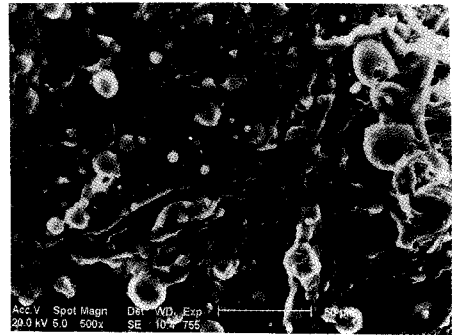
3.2. 열적 특성

Table 2에는 미분주사열량계(DSC)를 이용한 PA6 수지, PPS 수지 및 PA/PPS 혼합물의 열분석 결과를 나타낸 것으로서 순수한 PA6 수지는 221.8°C에서, 순수한 PPS 수지는 285.6°C에서 용융 피크를 관찰할 수 있었다. 그리고 순수한 PA6 수지 및 PPS 수지에 비하여 PA6/PPS 혼합물내 각각의 수지들은 작은 범위에서 PA6 수지는 용점 증가가 관찰되었고, PPS 수지는 용점 강하가 나타났으나, 일반적으로 혼합물내에서 각각의 수지들은 불순물에 의한 용융온도의 증가 및 감소가 수반될 수 있기 때문에 PA6 수지와 PPS 수지 사이에 상용성이 있는 것으로 판단하는 데는 신중을 요한다.

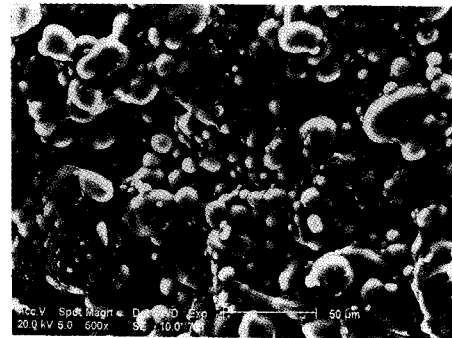
3.3. 형태학적 특성

Fig. 6은 PA6/PPS 혼합물에 대해 관찰한 사진인데 (a) 및 (b)에서는 균일하지 않은 약 5~30 μm 크기의 지름을 갖는 미세한 구형 PPS 분말이 연속상 기지체인 PA6 수지에 불연속상으로 분산되어 있음을 볼 수 있었

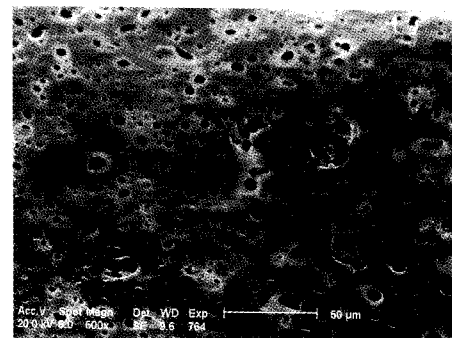
다. 그러나 PPS 수지가 75 wt%인 (c)에서는 크기가 균일하지 않은 약 1~25 μm 크기의 지름을 갖는 작은 기공들을 볼 수 있는데 이는 연속상인 PPS 수지 사이에 분산되어 있는 PA6 수지가 개미산으로 인해 녹아 나간 자리로 보여지며, 그 기공들이 매끄러운 상태로 존재하는 것으로 보아 두 상간의 계면 접착력이 거의 없는 것으로 생각되고, 이 사실은 Akhtar와 White가 보고한 내용과 일



(a) PA/PPS = 80/20



(b) PA/PPS = 50/50



(c) PA/PPS = 25/75

Fig. 6. Scanning electron micrographs for the fractured surfaces of PA6/PPS blends.

Table 2. Melting temperatures of PA6/PPS blends.

Composition: PA6/PPS	PA Melting Temperature (°C)	PPS Melting Temperature (°C)
100/0	221.8	-
95/5	223.0	-
90/10	223.3	278.8
80/20	223.5	279.6
70/30	222.4	279.6
60/40	222.7	279.6
50/50	221.6	279.9
25/75	218.6	279.2
0/100	-	285.6

치한다[24]. 또한, 혼합물의 연속상 내에 분산상이 1~30 μm 정도의 미세한 크기로 존재하는 것으로 보아, 불연속한 분산상의 입자 크기를 혼합물의 표면장력과 연속상의 점도와 관련하여 두 상간의 표면장력이 작아질수록 분산상의 크기는 더욱 미세해진다고 보고한 Liang 등의 결과와도 잘 일치하는 것으로 생각된다[32].

Fig. 7은 유리섬유의 함량을 25 wt%로 고정하고 PA6/GF와 PA6/GF/PPS 복합재료에 대하여 고속 충격시 파괴된 파단면에 관한 사진을 관찰한 것인데, (a)와 (b)에서 보는 바와 같이 보강섬유는 손상없이 고르게 잘 분포되어 있음을 알 수 있었다. 그리고 (a)에서 보면 파괴 후 유리섬유 표면에 PA6 수지가 붙어 있지 않은 것과 PA6 수지 사이에 파단시 유리섬유가 빠져나가 균테균테 기공들이 나타난 것으로 보아 상간의 계면 접착력은 거의 없는 것으로 보여진다. PA6 수지와 PPS 수지 상간에 대비를 위하여 개미산으로 표면을 처리하여 PA6 수지를 제거한 그림 (b)의 경우에는 첨가제로 사용한

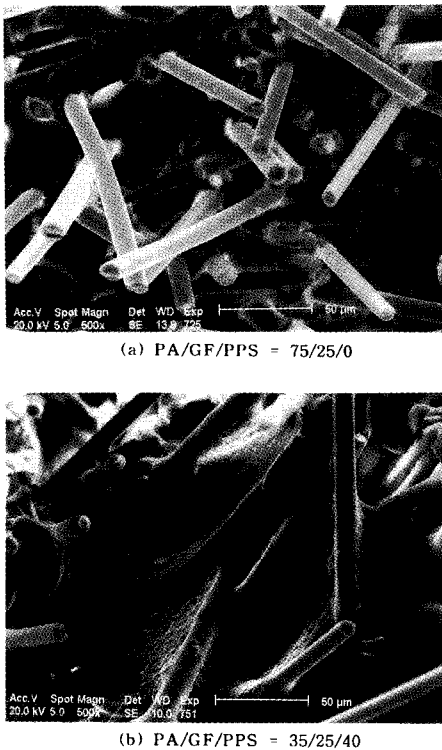


Fig. 7. Scanning electron micrographs for the fractured surfaces of PA6/GF/PPS composites.

PPS 수지가 유리섬유 표면에 붙어 있는 것으로 보아 이들 사이에 계면 접착력이 향상됨을 볼 수 있는데, 이는 유리섬유와 PPS 수지간의 계면에 좋은 젖음성과 접착력 때문에 상용성이 있다는 Charrier의 보고 내용과 일치하다[33]. 또한, Fig. 7의 결과로부터 유리 섬유와 수지들간의 계면 접착력은 PA6 수지에 비해서 PPS 수지가 더 우수한 것으로 생각된다.

3.4. 인장 특성

Fig. 8은 PA6/GF계와 PA6/GF/PPS계의 복합재료내에 PPS 수지의 함량을 10 wt%로 고정하고 보강섬유의 함량에 따라 인장강도를 도시한 그림이다. 보강섬유가 함유되지 않은 순수한 PA6 수지와 PA6/PPS (90/10 wt%) 혼합물을 비교하면 순수한 PA6 수지의 인장강도가 3배 정도 큼을 알 수 있었다. 이는 Fig. 6에서 관찰된 바와 같이 PA6/PPS 혼합물은 연속상인 PA6 수지내에 분산상인 PPS 수지가 불균일한 크기의 구형 형태로 존재하는 것으로 보아 두 상간에 계면 접착력이 약한 비상용계로 생각된다. 따라서, PA6/PPS 혼합물내 각각의 분자간에 상호 작용이 없으므로 인장시험시, 결합력이 약한 두 수지 상간의 계면에서 파괴가 진행되어 순수한 PA6 수지의 인장강도보다도 크게 감소한 것으로 생각된다. 그러나 유리섬유의 함량에 따

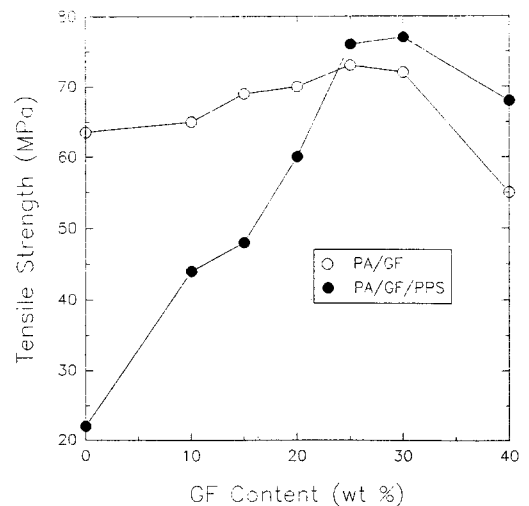


Fig. 8. Tensile strength of FRTPs as a function of GF content. The PPS content in the PA/GF/PPS composite is fixed at 10 wt%.

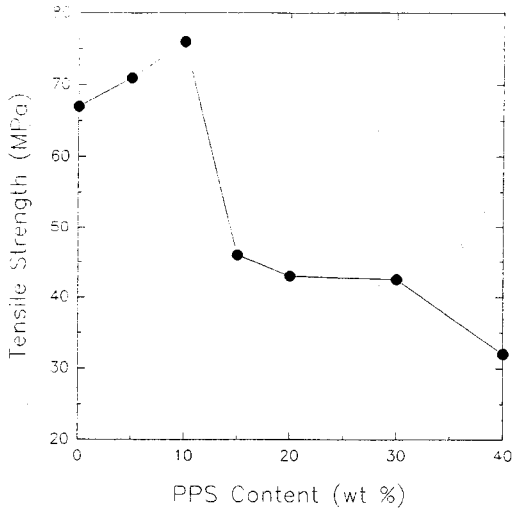


Fig. 9. Tensile strength of FRTPs as a function of PPS content. The GF content in the PA/GF/PPS composite is fixed at 25 wt%.

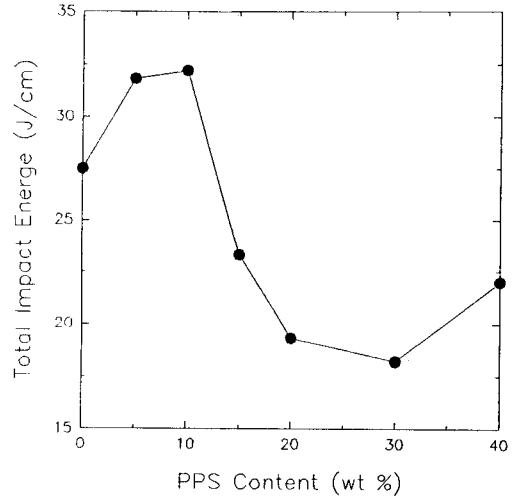


Fig. 10. Total impact energy of FRTPs as a function of PPS content. The GF content in the PA/GF/PPS composite is fixed at 25 wt%.

라 PA6/GF계의 인장강도는 조금씩 증가하다가 유리섬유의 함량이 30 wt% 이상이 되면 감소함을 알 수 있었으며, PA6/GF/PPS계는 PPS 수지가 없는 계와는 달리 유리섬유의 함량에 따라 인장강도가 큰 폭으로 증가해 갈 수 있는데, 이 사실은 유리섬유와 PPS 수지 사이에 젖음성과 계면 접착력이 증가하여 인장강도가 향상된 것으로 생각된다. 그리고 유리섬유의 함량이 25 wt% 이하에서는 PPS 수지가 함유되지 않은 복합재료의 인장강도가 우수하지만 유리섬유의 함량이 25 wt% 이상인 곳에서는 PPS 수지가 함유된 복합재료의 인장강도가 약간 증가되어 있음을 알 수 있었는데, 이는 난연성과 내약품성을 증가시키기 위해서 첨가한 PPS 수지가 유리섬유와 혼화성이 나쁘지 않음을 의미하며 Charrier의 보고 내용과도 일치한다[33]. 유리섬유의 함량이 40 wt%로 증가하면 PA6/GF계와 PA6/GF/PPS계의 복합재료는 인장강도가 떨어지는데 이는 많은 보강섬유 때문에 수지가 섬유사이로 충분히 함침이 되지 못해 보강섬유-수지간 계면 접착력이 나쁜 결과로 생각된다.

Fig. 9는 Fig. 8에서 나타난 결과를 토대로 유리섬유의 함량을 25 wt%로 고정하고, PPS 수지의 함량 변화에 따른 경향성을 알아보기 위하여 동일한 가공 조건에서 PA6/GF계와 PA6/GF/PPS계의 시편을 제조하여

인장강도를 측정된 결과이다. PA6/GF/PPS계의 조성 중 PPS 수지가 5 및 10 wt% 함유된 복합재료가 PPS 수지를 함유하지 않은 복합재료보다 인장강도가 더 높게 나타남을 알 수 있었고, PPS 수지의 함량이 15 wt% 이상일 때는 PPS의 함량에 따라 인장강도가 감소함을 관찰할 수 있었는데, 이는 PPS 수지의 함량이 10 wt% 이하인 곳에서는 유리섬유와 PPS 수지 사이의 향상된 계면 결합력이 크게 영향을 미치나, PPS 수지의 함량 증가에 따라 유리섬유의 보강 효과보다 PA6 수지와 PPS 수지 상간의 약한 계면 결합력이 더 지배적으로 작용하기 때문으로 생각된다.

3.5. 충격특성

Fig. 10은 고속충격시험시 유리섬유의 함량을 25 wt%로 고정하고 PPS 수지의 함량을 변화시키면서 FRTP의 총에너지를 도시한 그림이며 PPS 수지의 함량이 10 wt%까지는 총에너지가 증가하였으나, PPS의 함량이 그 이상 증가할수록 총에너지는 감소하였다. 그러나 PA6/GF/PPS계의 조성에서 PA6 수지의 함량이 35 wt% 이고, PPS 수지의 함량이 40 wt% 일때는 총에너지가 증가하였다. 이는 형태학적 특성을 관찰한 Fig. 7의 (b)에서와 같이 기지재가 PA6 수지에서 PPS 수지로 전환되면서 PA6/GF/PPS계 내에 유리섬유와 PPS 수지간의 계면 결합력의 증가로 FRTP의 총

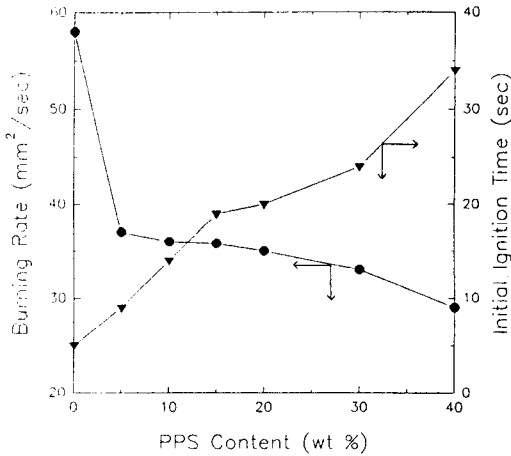
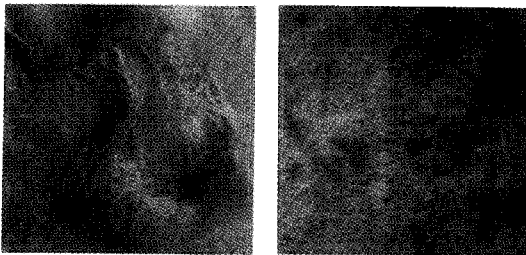
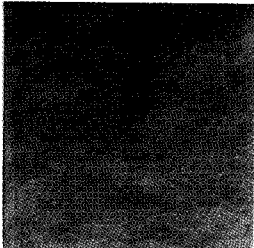


Fig. 11. Burning rate and initial ignition time of PA/PPS blends as a function of PPS content.



(a) PA/GF/PPS = 75/25/0 (b) PA/GF/PPS = 70/25/5



(c) PA/GF/PPS = 65/25/10

Fig. 12. Photographs for the chemical resistance of PA/GF/PPS composites.

에너지가 상승하는 것으로 이해되고, 충격 특성은 혼합물의 조성에 영향을 받는다고 보고한 Asar 등의 내용과도 일치한다[34]. 또한, 이 결과는 PPS 수지의 함량에 따라 최대와 최소값을 보이는 Fig. 5의 점도 특성과의 일치하는 경향을 보이고 있으며, PPS 수지를 소량 첨가하면 기계적 특성을 손상시키지 않으면서도 난연성과 내약품성을 향상시킬 수 있는 가능성을 보여준 중요한 결

과로 생각된다.

3.6. 난연성

Fig. 11은 PA6/PPS 혼합물의 PPS 수지 함량에 따른 연소속도 및 초기연소시간을 나타낸 그림이다. 연소속도는 각 시편의 단위시간당 연소 면적을 나타낸 것이며, 초기 연소시간은 각 시편이 연소되기 시작하는 시간을 의미한다. PPS 수지의 함량이 증가할수록 연소속도는 감소하였는데, 특히 PPS 수지의 함량이 5 wt%만 함유되어 있어도 순수한 PA6 수지에 비해 연소속도가 현저히 떨어짐을 알 수 있었다. PPS 수지의 함량이 증가할수록 초기 연소시간은 지연되었으며 PPS 수지의 함량이 50 wt% 이상일때는 시험편이 전혀 연소되지 않았다. 이와 같은 결과들은 소량의 PPS 수지를 첨가하여도 난연성을 급격히 향상시킬 수 있음을 의미한다.

3.7. 내약품성

Fig. 12는 유리섬유의 함량이 25 wt%인 복합재료의 PPS 수지 함량에 따른 내약품성 실험 결과를 사진으로 관찰한 것이다. PPS 수지가 함유되지 않은 복합재료의 표면은 황산에 의해 심하게 부식되어 있음을 관찰할 수 있었으나, PPS 수지의 함량이 5~10 wt%만 되어도 황산에 의한 내약품성은 현저히 증가함을 볼 수 있었다. 이처럼 PPS 수지를 첨가하면 황산을 비롯한 일반적인 화학약품의 내약품성은 향상될 수 있을 것으로 생각된다.

4. 결 론

분선티동과 압축성형을 통하여 제작된 PA6/GF/PPS 복합재료의 형태학적 특성을 주사전자현미경으로 관찰한 결과 PPS 수지가 기지체인 PA6 수지에 잘 분포되어 있었으며, 유리섬유와 수지의 함침성이 좋음을 관찰할 수 있었다. 따라서, 본 연구에서 시도한 분선티동 공정이 고점도의 열가소성 수지를 장섬유로 강화시킨 복합재료의 제조와 용융온도가 서로 크게 달라 압출성형 공정으로는 혼합이 어려운 고분자 alloy의 제조 등에 유용하게 사용될 수 있음을 알 수 있었다. 또한 복합재료의 제반 기계적 및 열적특성, 난연성 및 내약품성 연구 결과들을 종합적으로 분석한 결과 PPS 수지의 함량이 증가함에 따라 난연성은 현저하게 향상되었으나, 내충격성이 약한 PPS 수지로 인하여 복합재료의 내충격 특성

은 전반적으로 떨어짐을 알 수 있었다. 그러나 PPS의 함량이 5~10 wt% 범위에서는 유리섬유와 PPS 수지 사이의 젖음성과 계면 결합력의 향상에 의하여 인장강도 및 충격 에너지가 증가하였고, 최대와 최소값을 보이는 용융점도 측정 결과와도 유사한 경향을 보여주고 있다. 따라서 PPS 수지를 5~10 wt% 범위로 첨가하면 복합재료의 기계적특성을 악화시키지 않으면서도 난연성과 내약품성을 현저히 향상시킬 수 있는 FRTP의 제조가 가능함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 서울대학교 고분자 신소재 공정연구센터 (과학재단 특성장려연구센터)의 지원에 의해 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. D. M. Bigg and J. R. Preston, *Polym. Compos.*, **10**, 261 (1989).
2. H. Yang and J. S. Colton, *Polym. Compos.*, **15**, 34 (1994).
3. Z. Yu, J. Brisson and A. Ait-kadi, *Polym. Compos.*, **15**, 64 (1994).
4. A. Vaxman and M. Narkis, *Polym. Compos.*, **10**, 78 (1989).
5. F. Ulnych, M. Sova, J. Vokronhecky and B. Turcic, *Polym. Compos.*, **14**, 229 (1993).
6. J. L. Thomason, *Polym. Compos.*, **11**, 105 (1990).
7. D. M. James and I. Hatsuo, *Polym. Compos.*, **9**, 209 (1988).
8. J. E. Travis, D. A. Cianelli and C. R. Gore, *Appl. Tech.*, **12**, 193 (1987).
9. A. Sternfield, *Mod. Plast., Inter.*, January, 36 (1987).
10. D. A. Cianelli, J. E. Travis and R. S. Bailey, *Plast. Tech.*, April, 83 (1988).
11. R. W. Meyer, "Handbook of Pultrusion", Chapman and Hall, 1985, p.94.
12. P. K. Mallic and S. Newman, "Composites Materials Technology", Hanser, 1990, p.211.
13. S. M. Lee, "International Encyclopedia of Composites", VCH, vol. 2, 1990, p.167.
14. Dr. A. Brent Strong, "Fundamentals of Composites Manufacturing: Materials, Methods and Applications", SME, 1989, p.139.
15. F. K. Kom, "Engineered Materials Handbook", ASM International, vol. 1, 1987, p.519.
16. C. E. Carpenter and J. S. Colton, *Polym. Compos.*, **15**, 55 (1994).
17. J. S. Hwang, S. N. Tong et al, *SPI 43rd Ann. Conf.*, 6-E (1988).
18. S. M. Lee, "International Encyclopedia of Composites", VCH, vol. 6, 1990, p.25.
19. E. M. Silverman, *Polym. Compos.*, **8**, 8 (1987).
20. D. F. Hiscock and D. M. Bigg, *Polym. Compos.*, **10**, 145 (1989).
21. L. Yats and M. Edens, *SPI 42nd Ann. Conf.*, 19-F (1987).
22. 日本特 89917 (日本特公昭 52-26893).
23. 日本特願平 3-94801.
24. S. Akhtar and J. L. White, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 690 (1992).
25. R. C. Kanu and M. T. Shaw, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 507 (1987).
26. E. B. Vadas, H. L. Goldsmith and S. G. Mason, *Trans. Soc. Rheol.*, **20**, 373 (1976).
27. M. V. Chapman and T. S. Lee, *SPE J.*, **26**, 37 (1970).
28. C. D. Han and R. G. King, *J. Rheol.*, **24**, 213 (1980).
29. C. D. Han, K. U. Kim, J. Parker, N. Siskovic and C. R. Huang, *Appl. Polym. Symp.*, **21**, 191 (1973).
30. M. V. Tsebrenko, A. V. Yudin, T. I. Ablazova and G. Vinogadov, *Polymer*, **17**, 831 (1976).
31. K. S. Min, J. L. White and J. F. Fellers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2117 (1984).
32. B. Liang, J. L. White, J. E. Spruiell and B. C. Goswami, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2011 (1983).
33. J. M. Charrier, "Polymeric Materials and Processing", Hanser Publishers, 1990, p.161.
34. H. K. Asar, M. B. Rhodes and R. Salovey, "Multiphase Polymers", *Am. Chem. Soc.*, **142**, 76 (1975).