



## Surface Modified Glass-Fiber Effect on the Mechanical Properties of Glass-Fiber Reinforced Polypropylene Composites

Sanghoo Park\*, Su-Jong Kim\*, Eun Seob Shin\*\*, Seung Jun Lee\*\*, Beom Mo Kang\*\*,  
Kyu-Hwan Park\*\*, Seheum Hong\*, and Seok-Ho Hwang\*,†

\*Department of Polymer Science & Engineering, Dankook University, Yongin, Gyeonggi 16890, Republic of Korea

\*\*R&D Center, HDC Hyundai EP, Yongin, Gyeonggi 16890, Republic of Korea

(Received June 15, 2019, Revised June 27, 2019, Accepted July 2, 2019)

**Abstract:** To improve the mechanical properties of glass-fiber-reinforced polypropylene (PP) composites through interfacial adhesion control between the PP matrix and glass fiber, the surface of the glass fiber was modified with PP-graft-maleic anhydride (MAPP). Surface modification of the glass fiber was carried out through the well-known hydrolysis-condensation reaction using 3-aminopropyltriethoxy silane, and then subsequently treated with MAPP to produce the desired MAPP-anchored glass fiber (MAPP-a-GF). The glass-fiber-reinforced PP composites were prepared by typical melt-mixing technique. The effect of chemical modification of the glass fiber surface on the mechanical properties of composites was investigated. The resulting mechanical and morphological properties showed improved interfacial adhesion between the MAPP-a-GF and PP matrix in the composites.

**Keywords:** polypropylene, glass-fiber, composite, polypropylene-graft-maleic anhydride, surface modification

### Introduction

일반적으로 복합재료는 화학적 성분이나 형태가 다른 두 종류 이상의 재료가 보강재와 매트릭스(matrix)를 구성하고, 상호간에 구분되는 계면을 가지도록 조합되어 유효한 성능을 구현하는 재료를 의미한다.<sup>1</sup> 이러한 복합재료는 조합되는 각 구성 성분의 특성에 따라 다양한 물성을 가지는 새로운 재료로 개발될 수 있기 때문에 항공, 우주, 자동차, 산업기계 분야 등 다양한 산업에 응용되고 있다. 다양한 복합재료들 중에 섬유 강화 복합재료는 보강재로서 유리 섬유, 탄소 섬유, 아라미드 섬유, 실리콘 카바이드 섬유와 같은 섬유형태의 보강재를 사용하여 제조된 것으로서 무게대비 강도가 크고, 성형성이 우수한 장점 등으로 인해 복합재료들 중에서도 각광받고 있는 복합재료이다. 특히, 섬유형태의 보강재들 중 유리 섬유가 복합재료 제조에 폭넓게 사용되어지고 있으며 그 이유는 유리 섬유가 저비용이면서 인장강도, 내충격성, 치수 안정성, 내마모성, 내화학성 및 절연 특성이 우수하기 때문이다.<sup>1-3</sup>

열가소성 고분자인 폴리프로필렌(PP)은 저비용, 쉬운 가공성 및 우수한 내식성으로 인해 유리 섬유 강화 복합재료분야에 매트릭스 수지로 적용되어 오고 있다. 이러한 유리 섬유 강화 PP 복합재는 고강도를 요구하는 자동차 산업을 비롯한 다

양한 분야에 실제로 적용되어지고 있다.<sup>4-8</sup> 유리 섬유 강화 PP 복합재는 매트릭스로 사용되는 PP 수지와 유리 섬유 보강재를 혼합한 후 용융시켜 압출 등의 가공공정을 통해 제조된다. 이러한 공정에서 PP 수지의 미세구조 사이에 유리 섬유가 침투하여 매트릭스 내에 보강재로서 균일하게 분산되는데, 이때 유리 섬유 보강재와 PP 수지사이의 약한 계면 접착력으로 인해 희망하는 복합재료의 물성 향상을 기대하기 어려운 경우가 있다.

많은 연구 그룹들이 매트릭스 수지와 보강재용 유리 섬유간의 계면특성을 안정시키기 위해 연구를 진행하고 있으며, 압출 가공시 상용화제를 사용하는 방법이 가장 일반화되어 있다. 상용화제로 폴리프로필렌 수지와 무수말레인산을 그래프트(graft)시켜 제조된 변성 폴리올레핀(MAPP: Polypropylene-graft-maleic anhydride)이 가장 일반적으로 사용되고 있으며 계면 접착력을 향상시키는데 매우 효과적으로 사용되어지고 있다.<sup>9-12</sup> 최근에는 유리 섬유/PP/MAPP 복합재의 성능을 더 향상시키기 위해 유리 섬유의 표면을 개질하여 계면 접착력을 개선하려는 연구가 진행되고 있으며 열처리, 산성 또는 알칼리성 에칭방법 및 커플링제를 이용한 유리 섬유 표면개질 연구 등이 진행되고 있다. 그러나 -Si-O-Si-의 가수분해에 의한 표면개질은 오히려 계면강도를 감소시키는 경향이 있다는 보고가 있다.<sup>13</sup>

본 연구에서는 MAPP를 hydroxyl 그룹을 가지는 표면에 화

†Corresponding author E-mail: [bach@dankook.ac.kr](mailto:bach@dankook.ac.kr)

학적으로 연결시킨 기존 연구결과들을<sup>14,15</sup> 이용하여 silanol 그룹을 가진 유리 섬유 표면에 화학적 결합을 통한 유리 섬유의 표면개질을 유도한 후 유리 섬유 보강재와 PP 매트릭스 간 계면 접착력을 향상시키고자 하였다. 유리 섬유 표면과 MAPP간 화학적 결합을 위해 아민 그룹이 존재하는 커플링제를 가수분해-축합 반응으로 먼저 유리 섬유 표면을 개질한 후, MAPP의 무수말레인산과 개질된 유리 섬유 표면상의 아민 관능기 간 친핵성 치환반응을 진행시켜 유리 섬유 표면에 MAPP가 화학적으로 결합된 유리 섬유를 제조하였다. 이러한 개질된 유리 섬유가 PP 복합재의 물성에 미치는 효과를 고찰하였다.

## Experimental

### 1. 시약 및 재료

본 실험에 사용한 유리 섬유는 Owens Corning사로부터 열가소성 복합재료용 유리 섬유(CS04-144A; 길이 4 mm, 필라멘트 14  $\mu\text{m}$ )를 제공받아 사용하였다. 폴리프로필렌은 SK 중합화학 제품(YUPLENE H730F; MFI = 3.5 g/10 min)을 사용하였다. MAPP는 롯데케미칼 제품인 PH-200 (MFI > 100 g/10 min, 밀도 = 0.36 g/cm<sup>3</sup>, MA content > 1 wt.%)를 제공받아 사용하였다. 표면개질용 실란 커플링제는 Gelest사의 3-aminopropyltriethoxy silane을 구입하여 정제과정 없이 사용하였다. 그 외 일반적인 용매는 정제과정 없이 바로 사용하였다.

### 2. 유리 섬유 1차 표면개질(APS-GF)

상품으로 제공되는 유리 섬유는 일반적으로 섬유 마찰 특

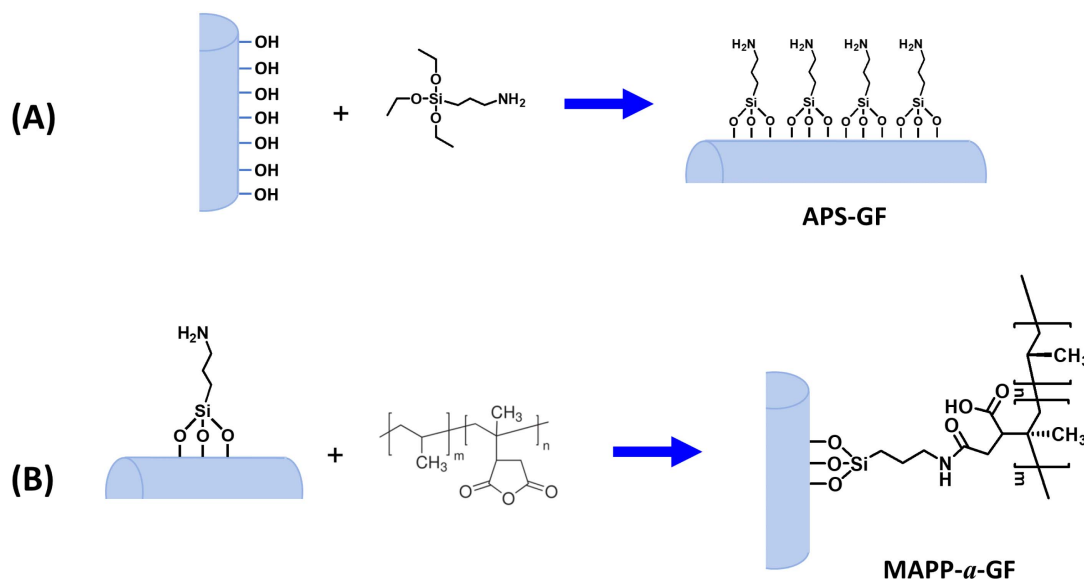
성이나 계면 접착력 향상을 위해 방사 후 유기물로 사이징(sizing)하는 후처리 공정을 거친다. 따라서 순수한 유리 섬유를 얻기 위해 끓는 xylene 용매하에서 유기물을 제거한 유리 섬유를 사용하였다. MAPP내 무수말레인산과의 친핵성 치환반응을 위해 유리 섬유 표면에 실란 커플링제로 1차 표면개질을 수행하였다. 실란 커플링제(2 wt.%)를 메탄올과 증류수의 공용매(95:5 w/w)에 희석하고 아세트산을 사용하여 pH를 약 4.0~5.0에 고정시킨 후 30분간 가수분해하였다. 준비된 용액에 유리 섬유를 약 30분간 침지시킨 후 필터링한 유리 섬유를 대류오븐 80°C에서 30분간 건조한 다음, 30°C에서 24시간 동안 건조하였다[Scheme 1(A)].

### 3. 유리 섬유 2차 표면개질(MAPP-a-GF)

유리 섬유 표면에 MAPP를 화학적으로 결합시키기 위해 1차 개질된 유리 섬유와 MAPP를 끓는 xylene용매에 분산시킨 후 2시간 동안 교반하였다. 교반 후 끓는 상태로 여과과정을 진행한 후 미리 온도를 높인 xylene 용매로 수차례 세척한 다음 60°C의 진공오븐에서 48시간 건조하였다[Scheme 1(B)].

### 4. 유리 섬유 강화 PP 복합재 제조

복합재의 용융 혼합은 HAAKE Rheomix 600p 용융혼합기를 사용하여 180°C에서 40 rpm 속도로 10분 동안 수행하였으며, 시편성형은 Carver hydraulic hot press (Model 3912)를 사용하여 180°C, 5톤 압력에서 제조된 후 기계적 강도를 측정하기 위해 재단하여 사용하였다. 복합재내 유리 섬유의 함량은 각각 10, 20 wt.%로 고정하여 유리 섬유 강화 PP 복합재를 제조하였다.



**Scheme 1.** Preparation of MAPP-a-GF via a hydrolysis-condensation reaction (A) and nucleophilic substitution reaction (B).

## 5. 특성분석

복합재의 열분석은 TA Instruments사 DSC Q2000을 사용하였으며, 질소분위기하에서 20°C/min 속도로 승온 및 강온하여 용융점과 강온 결정화온도를 측정하였다. 기계적 물성을 측정하기 위해, LR30K-Plus universal testing machine (AMETEK Ltd.)을 이용하였다. 복합재 샘플을 100(L) × 5(W) × 1(T) mm로 절단한 후 5 mm/min의 테스트 속도로 기계적 물성을 측정하였다. 5개의 시편을 제작하여 반복 측정한 후 평균값을 사용하였다. 복합재의 형태학적 고찰을 위하여, 액체 질소 분위기에서 복합재 시편을 파단하여 파단면을 금으로 코팅한 후 X-ray spectrometer (Noran Instruments: EDX)가 부착된 주사전자현미경(SEM, Hitachi S-4700)을 사용하였다.

## Results and Discussion

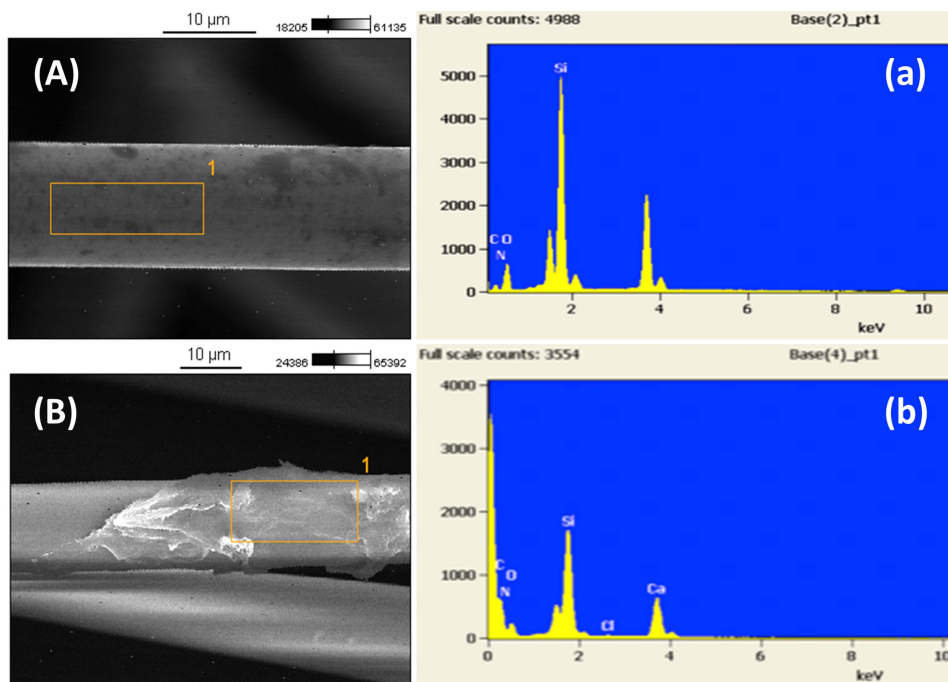
유리 섬유 표면개질을 위한 전처리 반응으로 유리 섬유의 표면에 분포하고 있는 많은 silanol 관능기와 실란 커플링제(APS; 3-aminopropyltriethoxy silane)를 silylation 반응을 통해 1차 유리 섬유 표면 개질을 수행하였다. Silylation 반응은 가수분해-축합 반응으로 잘 알려져 있는 반응으로 가수분해될 수 있는 alkoxy 관능기가 물분자 존재하에서 silanol이 되고, 가수분해된 silanol이 다시 유리 섬유 표면에 있는 silanol 관능기와 축합반응을 통하여 유리 섬유 표면에 안정한 '-O-Si-O-' 공유결합을 형성하게 된다.<sup>16</sup> 개질된 유리 섬유의 표면에는 실란 커플링제에서 유래한 실리콘 원소뿐만 아니라 탄소와 질

소 원소가 분포해야 하기 때문에 SEM/EDX를 이용하여 유리 섬유 표면의 탄소와 질소 원소의 유무를 확인하였다. Figure 1에 APS 실란 커플링제를 사용하여 1차 개질된 유리 섬유(A)와 MAPP를 사용하여 2차 개질된 유리 섬유(B)의 SEM 사진을 나타내고 있으며 각각의 EDX 에너지 스펙트럼(a, b)도 함께 보여주고 있다. Table 1은 1차 및 2차 개질된 유리 섬유의 표면에 분포하는 원소와 각 원소 함유량을 나타내었다. APS 실란 커플링제로 개질된 유리 섬유 표면의 에너지 스펙트럼 상 1.75 eV에서<sup>17</sup> 실리콘 원소의 고유 에너지 피크뿐만 아니라 실란 커플링제에 의한 탄소 및 질소 원소의 에너지 피크가 발견되는 것을 확인하였다. 이는 유리 섬유 표면에 실란 커플링제가 성공적으로 개질되었음을 간접적으로 의미한다. 2차 개질된 유리 섬유의 표면 에너지 스펙트럼에서 MAPP에 의한 탄소 원소의 에너지피크가 크게 발견되는 것으로 유리 섬유 표면에 MAPP가 화학적으로 결합되어 있음을 확인할 수 있다. 이러한 결과로부터 1차 및 2차 유리 섬유 표면개질 반응이 성공적으로 진행되었음을 확인할 수 있었다.

Table 2는 유리 섬유 강화 PP 복합재내 유리 섬유의 함량에 따른 폴리프로필렌의 용융온도와 강온 결정화온도를 나타내고 있다. 유리 섬유 강화 PP 복합재의 용융온도는 유리 섬

**Table 1.** Atomic Concentrations (Atom %) of APS-GF and MAPP-a-GF

|           | C    | N   | O    | Si   |
|-----------|------|-----|------|------|
| APS-GF    | 33.4 | 6.6 | 40.7 | 19.3 |
| MAPP-a-GF | 65.8 | 0.3 | 24.1 | 9.8  |

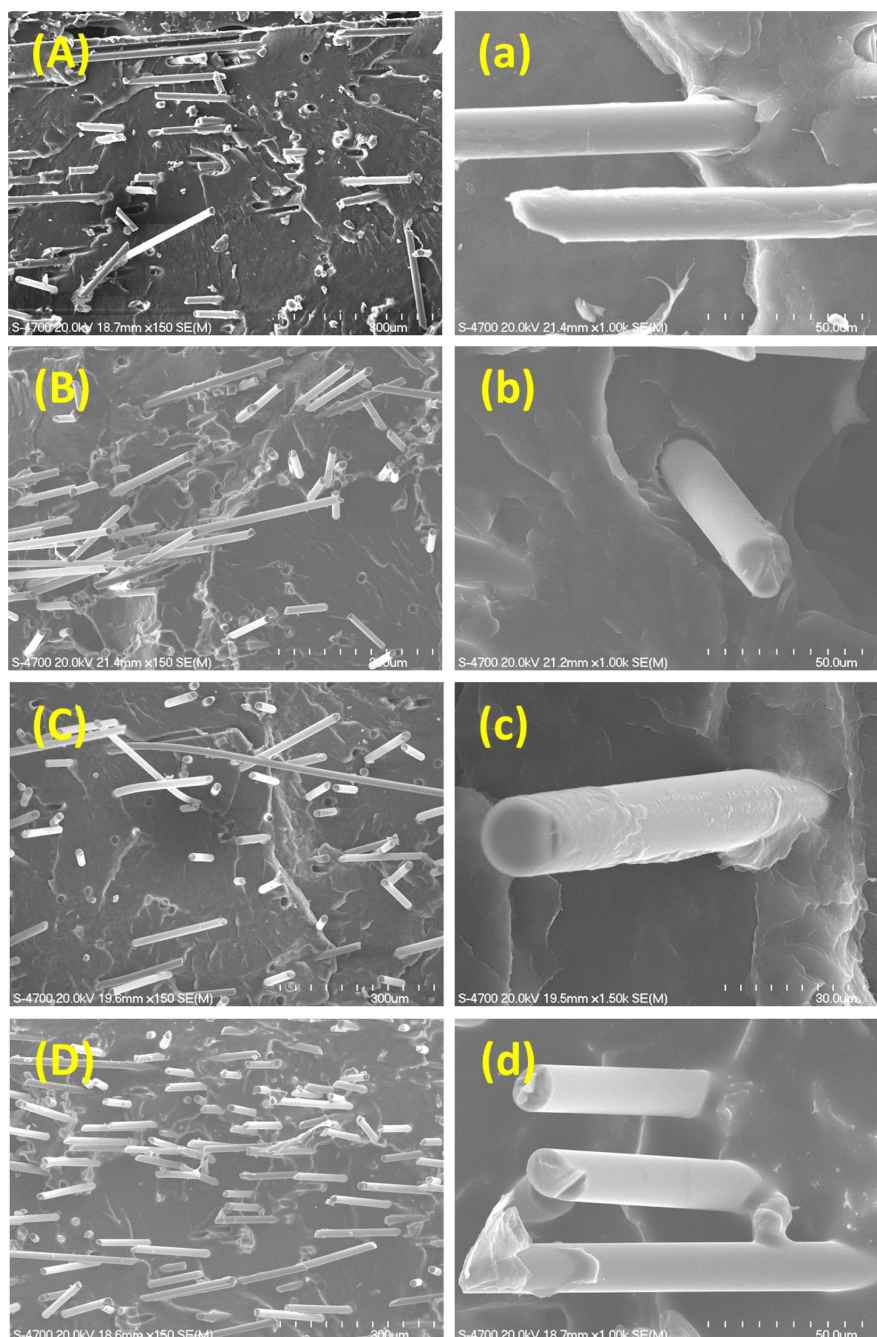


**Figure 1.** SEM micrograph and EDX spectrum of the APS-GF (A, a) and MAPP-a-GF (B, b), respectively.



**Table 2.** Melting Temperature and Recrystallization Temperature of pure PP and Glass-Fiber Reinforced Polypropylene Composites

|                     | PP    | PP/bare GF<br>(10 wt.%) | PP/bare GF<br>(20 wt.%) | PP/MAPP-a-GF<br>(10 wt.%) | PP/MAPP-a-GF<br>(20 wt.%) |
|---------------------|-------|-------------------------|-------------------------|---------------------------|---------------------------|
| T <sub>c</sub> (°C) | 108.9 | 110.5                   | 110.7                   | 111.1                     | 111.9                     |
| T <sub>m</sub> (°C) | 165.2 | 162.9                   | 160.7                   | 161.9                     | 161.2                     |

**Figure 2.** SEM micrographs of the impact fracture area of polypropylene composites reinforced with (A, a) 10 wt.% of bare GF, (B, b) 20 wt.% of bare GF, (C, c) 10 wt.% of MAPP-a-GF and (D, d) 20 wt.% of MAPP-a-GF.

유 유무와 개질 여부에 따라 일정한 경향성이 없었다. 그러나 강온 결정화온도는 순수한 PP 보다 유리 섬유가 포함된 복합재에서 높은 강온 결정화온도를 보여주고 있다. 또한 MAPP-

a-GF 유리 섬유를 포함한 복합재가 미세하게 개질 하지 않은 유리 섬유를 포함한 복합재보다 높은 강온 결정화온도를 보여주고 있다. 이러한 결과들은 유리 섬유 보강재를 사용한 폴

리프로필렌 매트릭스내 분산된 유리 섬유들이 폴리프로필렌의 재결정시 기핵제 역할로 작용하여 강한 결정화온도가 증가하는 것으로 판단되며, 이런 결과는 보고된 결과와 매우 유사하다.<sup>18,19</sup>

일반적으로 마이크로 크기의 보강재를 함유한 고분자 복합재료들은 두 물질 계면사이 접촉력에 따라 복합재의 파단면 모폴로지가 달라지게 된다. 폴리프로필렌 매트릭스에 유리 섬유의 분산 상태를 확인하기 위하여 SEM 모폴로지 분석을 통하여 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에서 보는 바와 같이 개질전 유리 섬유와 MAPP-a-GF 유리 섬유를 사용한 PP 복합재에서 유리 섬유의 분산도와 계면접착 정도의 차이를 확인할 수 있었다. MAPP-a-GF를 사용한 PP 복합재에서 유리 섬유와 PP 매트릭스 계면간 간극이 거의 사라져 계면 접촉력이 향상되었음을 확인할 수 있다. 하지만 개질전 유리 섬유를 함께 사용한 경우, PP 매트릭스와 유리 섬유 사이 간극이 뚜렷하게 보이는 것이 확인되었다. 이러한 결과로부터 MAPP-a-GF가 PP 매트릭스 간 상용성이 크게 향상되어 유리 섬유와 매트릭스 계면간 간극을 최소화 하는데 개질전 유

리 섬유보다 훨씬 효과적임을 보여주고 있다.

Figure 3는 개질전 유리 섬유(bare GF)와 MAPP-a-GF로 보강된 PP 복합재내 유리 섬유 함량에 따른 유리 섬유 강화 PP 복합재의 인장강도(tensile strength)와 인장탄성율(tensile modulus)을 나타내고 있다. PP 복합재내에 유리 섬유의 함량이 증가할수록 인장강도는 약 30 MPa에서 약 35 MPa로 증가하였고, 인장탄성율은 약 1.25 GPa에서 약 1.5 GPa로 증가하였다. MAPP-a-GF를 사용할 경우, Figure 3에서 보는 바와 같이 개질전 유리 섬유를 사용한 경우보다 증가된 인장강도와 인장탄성율을 보여주고 있다. 이러한 결과는 MAPP-a-GF와 폴리프로필렌 매트릭스 사이의 계면접착력을 개질전 유리 섬유보다 더욱 효과적으로 증가시킨 결과로 판단된다.

## Conclusion

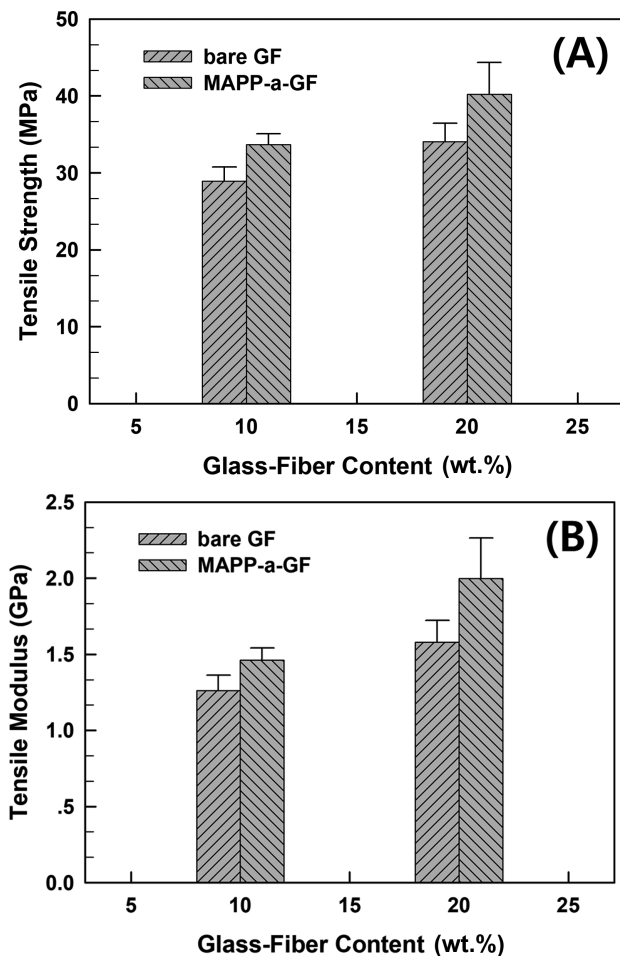
본 연구에서는 유리 섬유와 PP 매트릭스 수지와와의 계면 결합력 향상을 위해 MAPP를 이용하여 유리 섬유 표면에 2단계 개질반응을 통해 MAPP-a-GF를 제조하였다. 유리 섬유 표면개질 효과를 비교하기 위해 개질전 유리 섬유를 이용한 유리 섬유 강화 PP 복합재를 대조군으로 함께 비교하였다. MAPP-a-GF 강화 PP 복합재의 열적 특성은 강한 결정화온도를 상승시키지만, 용융온도 변화는 미미하였다. MAPP-a-GF에 의한 PP 복합재의 인장강도와 인장탄성율은 개질전 유리 섬유를 사용하였을 때 비해 증가하였다. 이러한 결과들을 바탕으로 MAPP-a-GF는 PP 복합재에 계면 결합력이 우수한 보강재 역할을 하여 복합재의 기계적 물성이 향상되어 고기능성을 요구하는 유리 섬유 강화 고분자 복합재 분야에서 유용하게 사용될 수 있을 것으로 기대한다.

## Acknowledgments

본 연구는 경기도 지역협력 연구사업(GRRC 단국 2016-B01)에 의해 지원되었으며 이에 감사드립니다.

## References

1. P. K. Mallick, "Fiber Reinforced Composites. Materials, Manufacturing and Design", Marcel Dekker, New York, 1997.
2. W. D. Callister, "Materials Science and Engineering. An Introduction", 6<sup>th</sup> Ed., John Wiley & Sons, Hoboken, 2003.
3. D. Hull and T. W. Clyne, "An Introduction to Composite Materials", 2<sup>nd</sup> Ed., Cambridge University Press, Cambridge, 1996.
4. M. Jawaid and H. Abdul Khalil, "Cellulose/Synthetic Fiber Reinforced Polymer Hybrid Composite: A Review", *Carbo-*



**Figure 3.** The tensile strength (A) and tensile modulus (B) of the glass-fiber reinforced PP composites.

- hyd. Polym.*, **1**, 1 (2011).
5. H. Takashima, K. Miyagaia, T. Hashida, and V. Li, "A Design Approach for the Mechanical Properties of Polypropylene Discontinuous Fibre Reinforced Cementitious Composites by Extrusion Moulding", *Eng. Fract. Mech.*, **70**, 853 (2003).
  6. J. Almeida, R. Almeida, and W. Limab, "Effect of Water Absorption of the Mechanical Behaviour of Fiberglass Pipes Used for Offshore Service Waters", *Compos Struct.*, **83**, 221 (2008).
  7. J. B. Shao, T. Liu, and S. J. Zhang, "Effect of PP Grafting Maleic Anhydride on Property of Glass Fiber Reinforced Polypropylene Materials", *China Synthetic Resin Plast.*, **23**, 50 (2006).
  8. V. Tesrki, N. E. Zafeiropoulos, and F. Simon, "A Study of the Effect of Acetylation and Propionylation Surface Treatment on Natural Fibers", *Compos. Part A*, **36**, 1110 (2005).
  9. S. M. R. Khalili, R. F. Eslami, and S. Rafiezadeh, "An Experimental Study on the Behavior of PP/EPDM/JUTE Composites in Impact, Tensile and Bending Loadings", *J. Reinf. Plast. Compos.*, **30**, 1341 (2011).
  10. R. Xu, F. Xing, and H. Z. Lin, "Study on the Interfacial Modifications of PP/GF Composite System (II)", *Guangzhou Chem. Ind.*, **28**, 13 (2000).
  11. J. Li, Y. Huang, Z. Xu, and Z. Wang, "High-energy Radiation Technique Treat on the Surface of Carbon Fiber", *Mater. Chem. Phys.*, **94**, 315 (2005).
  12. J. M. Park, S. T. Quang, B. S. Hwang, and K. L. DeVries, "Interfacial Evaluation of Modified Jute and Hemp Fiber/Polypropylene (PP)-Maleic Anhydride Polypropylene Copolymers (PPMAPP) Composites using Micromechanical Technique and Nondestructive Acoustic Emission", *Compos. Sci. Technol.*, **66**, 2686 (2006).
  13. J. G. Lglesias, B. J. Gonzalez, and A. J. Aznar, "Effect of Glass Fiber Surface Treatments on Mechanicals", *J. Colloid Interface Sci.*, **250**, 251 (2002).
  14. J.-S. Yeo and S.-H. Hwang, "Preparation and Characteristics of Polypropylene-graft-maleic anhydride Anchored Microfibriled Cellulose: Its Composites with Polypropylene", *J. Adhes. Sci. Technol.*, **29**, 185 (2015).
  15. J.-S. Yeo, D.-W. Seong, and S.-H. Hwang, "Chemical Surface Modification of Lignin Particles and Its Application as Filler in the Polypropylene Composites", *J. Ind. Eng. Chem.*, **31**, 80 (2015).
  16. R. Agrawal, N. S. Saxena, K. B. Sharma, S. Thomas, and M. S. Sreekala, "Activation Energy and Crystallization Kinetics of Untreated and Treated Oil Palm Fiber Reinforced Phenol Formaldehyde Composites", *Mater. Sci. Eng. A.*, **277**, 77 (2000).
  17. G. H. D. Tonoli, U. P. Rodrigues Filho, H. Savastano, J. Bras, M. N. Belgacem, and F. A. Lahr, "Impact of Bleaching Pine Fiber on the Fiber/cement Interface", *Compos. Part A.*, **40**, 2046 (2009).
  18. N. Rasana, K. Jayanarayanan, and A. Pegoretti, "Non-isothermal Crystallization Kinetics of Polypropylene/Shor Glass Fiber/Multiwalled Carbon Nanotube Composites", *RSC Adv.*, **8**, 39127 (2018).
  19. S. Jacob, K. K. Suma, J. M. Mendaz, A. George, and K. E. George, "Modification of Polypropylene/Glass Fiber Composites with Nanosilica", *Macromol. Symp.*, **277**, 138 (2009).
  20. L. H. Zhu, J. F. Sheng, Z. F. Guo, X. S. Ju, S. Li, Y. F. Chem, and J. Luo, "Properties of Polypropylene and Surface Modified Glass-fibre Composites", *Polym. Polym. Compos.*, **22**, 381 (2014).