

장유리섬유 보강 폴리프로필렌 복합재료의 수분 흡수 특성

이 상 백*

Water Absorption Characteristics of Long Glass Fiber Reinforced Polypropylene Composites

Sang-Baek Lee*

ABSTRACT

Water absorption characteristics and the effects of diffused water on mechanical properties of long glass fiber reinforced polypropylene were investigated. Long glass fiber pellets for the injection molding process were prepared by pultrusion method. Specimens with three different levels of fiber content and 2 wt% black carbon were immersed in distilled water at 45°C for 9980 h. The higher water uptake was shown as the fiber content increased. The addition of black carbon decreased weight gain percent. Immersion at 65°C after 8780 h at 45°C did not cause weight loss and showed higher weight gain. Specimens after immersion at 45°C for 8840h retained 87%-100% tensile strength of dry composites strengths.

Key Words : Long fiber reinforced, Polypropylene, Water absorption, Mechanical properties, Fiber content

1. 서론

단섬유 강화 열가소성수지 복합재료(Short Fiber Reinforced Thermoplastic Composites)는 연속 섬유를 절단하여 열가소성 수지와 압출기로 혼합하여 Pellet을 제작한 후 사출성형하는 공정으로 복잡한 형태의 제품 생산이 가능하고, 생산 주기에 경제성이 있어 현재 상업적으로 널리 응용되고 있다. 그러나 이 공정에서는 압출공정중 절단된 단섬유가 섬유끼리의 상호 작용, 용융 고분자나 고온의 압출기와

촉으로 마모되어 단섬유의 길이가 짧아져 보강섬유의 임계 길이 이하가 되어 성형된 복합 재료의 성능이 저하되는 단점이 있다. 장섬유 강화 열가소성 수지 복합재료 (Long Fiber Reinforced Thermoplastic Composites)는 섬유의 마모를 방지하기 위해 연속섬유를 열가소성 수지에 함침시킨 후 경화시켜 Pellet 형태로 절단하여 사출성형 한다. 수지로 둘러싸여 경화된 LFRTP 내의 보강 섬유의 길이는 SFRTP의 섬유보다 5 - 10배의 길이를 유지하고 있어 LFRTP는 보강 섬유길이 증가로 SFRTP에 비해 우수한 기계적, 물리적 성질을 보여 금속 재료를 대체할 수 있는 수준에 있다.¹⁾ LFRTP는 금속에 비해 다양한 모양의 성형이 가능하여, 부품 일체화에 의한 제조 공정 단계감소로 제조 경비의 감소가 가능하다. LFRTP가

* 제주대학교 청정화학공학과, 첨단기술연구소
Department of Chemical Engineering & Clean Technology, Research
Institute of Advanced Technology, Cheju Nat'l Univ.

이런 장점이 있음에도 불구하고 아직 널리 쓰이고 있지 않는 이유는 섬유를 접도가 높은 열가소성수지에 함침 시키는 방법에 제약이 있어서이다. 본 연구에 사용되는 장섬유 Pellet은 국내 연구진에 의해 개발된 인발성형(Pultrusion)공정에 의해 제조되어 사출성형되었다²⁾ 장섬유 강화 열가소성 복합재료의 개발 연구가 활발히 진행됨에 따라 사출성형된 LFRTP의 충격강도, 인성등의 물리적 성질과 성형 공정조건과의 관계에 관해 연구되어 지고있다^{3,4,5)}

복합재료의 기계적, 물리적 성질은 수환경에서 흡수된 수분에 의해서 변화되므로 최적 설계를 위해서는 흡수 후의 재료의 성질 변화에 대한 종합적인 자료가 필요하다. 열경화성 복합재료의 경우 흡수량도 많고 물리적, 기계적 성질의 변화도 크기 때문에 수분흡수와 수분에 의한 성능변화에 대해 많은 연구가 이루어지고 있지만,^{6,7,8)} 열가소성 수지의 경우 흡수량이 상대적으로 적고 수분에 의한 성질의 변화도 열경화성 복합재료에 비해 작아 열 경화성 복합재료에 비해서는 흡수 효과에 관한 연구가 활발하지 않다.^{9,10)}

본 연구에서는 기계적 성질이 떨어지지만 저가인 폴리프로필렌 기지수지에 장섬유를 보강하여 우수한 기계적 성질을 가지면서 경제성이 있어 앞으로 많은 사용이 예상되는 Long fiber reinforced polypropylene (LFRPP)을 시험재료로 선정하였다. 수분이 있는 곳에서의 사용시 최적 설계자료를 축적하기 위해 LFRPP의 흡수 특성과 흡수 후의 기계적 성질의 변화에 관해 조사하였다.

II. 실험

2.1. 재료

기지 수지로는 MI 50, 밀도 0.9 g/cm³. 인 폴리미래사의 polypropylene 247 H가 사용되었다.

보강섬유로는 평균지름 17 μ m이고 밀도가 2.54 g/cm³인 Vetrotex사의 유리섬유가 사용되었다. E-glass의 표면은 기지수지와 접착력을 높이기 위해 Aminosilane으로 표면처리 되었다.

2.2. 공정조건과 시편

유리섬유는 10m/min의 인발속도, 270°C의 die온도로 운전되는 인발성형기에 의해 PP에 함침, 경화되었다. 폴리프로필렌 수지로 경화된 연속 유리섬유는 12 mm의 Pellet으로 절단되어 사출기로 보내어졌다. 금성 90 ton 사출기는 190 -200-210°C로 Barrel 온도가 유지되었고, 45 ton의 사출압, Mold 온도 20°C로 운전되었다.

인장강도를 위한 시편은 두께 3mm인 ASTM D638 Type I에 따른 크기로 사출성형 되었다.

2.3. 수분흡수와 기계적 성질 조사

인장강도와 DMA 실험을 위해 준비된 시편들을 45°C의 증류수 수조에 넣은 후 일정 시간 경과 후 물기를 제거한 후 정확도 ± 0.0001 g인 화학저울을 이용하여 무게를 측정하였다. 무게증가 퍼센트, Mg는 다음의 식으로 계산되었다.

$$Mg = (M - M_i) \times 100 / M_i$$

M은 일정 시간 경과 후의 시편무게, M_i는 건조 상태의 최초 시편 무게, 무게증가 퍼센트는 6 - 12 개의 시편 결과의 평균으로 계산하였다.

인장강도 실험은 Zwick 1445 만능시험기를 이용하여 ASTM D638에 따라 10 mm/min로 하중을 가하였다. 탄성률은 만능시험기에 부착된 신장계를 이용하여 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

3.1. 흡수 특성

Fig 1은 20%와 40%의 유리 섬유 중량 퍼센트를 갖는 LFRPP의 45°C 증류수에서의 무게 증가 퍼센트를 시간의 제곱근의 함수로 보여준다. 무게 증가 퍼센트 결과는 8 - 12개의 시편 결과를 평균하여 나타내어졌는데 대부분의 점에서 1% 이내의 표준편차로 각 시편에서 좋은 재현성을 보였다. 이번 실험에서의

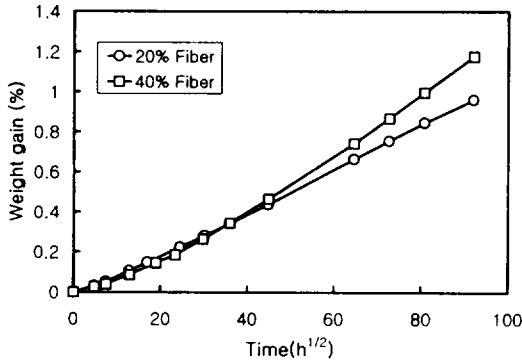


Fig. 1. Water absorption curves of LFRPP immersed in distilled water at 45°C.

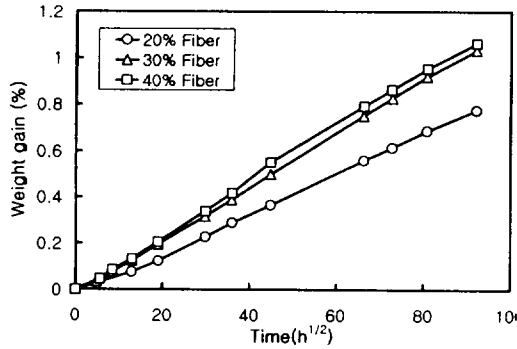


Fig. 2. Water absorption curves of LFRPP with 2 wt% black carbon immersed in distilled water at 45°C.

LFRPP의 수분 확산 현상은 현재까지 발표된 LFRPP 들의 결과들과 다른 경향을 보여주고 있다.^{9,10)} Fickian 확산 거동의 경우 선형으로 무게증가가 이루어지다. 확산속도가 줄어들어 평형 수분 흡수량(M_{∞})에 도달 하는데 본 실험에 사용된 LFRPP는 45°C에서 9980시간 경과 후에도 계속 선형으로 증가하고 무게증가는 1%를 넘고 있다. 현재까지 보고된 유리섬유강화PP의 경우 약 0.3% 이내의 무게증가 퍼센트 증가를 보였으나 이러한 높은 무게 증가가 수지와 보강섬유 계면의 미세 기공(microvoid)이나 수지내의 미세 기공에 수분이 계속 확산되는 현상이라면 일반적으로 확산 커브가 선형으로 증가하지 않고 오목한 형태로 증가하는데¹¹⁾ 선형증가를 보이는 것은 아직도 수분이 Fickian 확산 거동으로 고분자 사슬 내로 확산되고

있는 것으로 보인다. 유리 섬유는 일반적으로 수분을 흡수하지 않는 것으로 보고되고 있기 때문에, 유리 섬유 함량이 증가하면 수분 흡수가 감소할 것으로 예상되는데 실험결과는 40% 유리섬유 함유 시편이 20% 시편보다 0.27% 높은 수분 흡수 보였다. 이 현상은 유리 섬유량이 증가함에 따라 섬유-수지 계면의 증가함에 따라 수분 확산량이 증가한 것을 추측된다.

Fig 2 는 20, 30, 40 wt% 유리 섬유 함유 LFRPP 에 ultraviolet에 대한 저항력을 높이기 위해 2 wt%의 Black carbon이 첨가된 시편에서의 수분 확산 현상을 보여준다. 수분을 흡수하지 않는 Black carbon 이 2 wt% 들어 있기 때문에 수분 흡수량이 2% 정도 감소할 것으로 예측되었지만, 실제로는 Black carbon이 함유되지 않은 시편에 비해 약 20%의 수분 흡수량 감소를 보였다. 첨가된 Black carbon이 수지-섬유, 수지-Black carbon 계면의 미세 기공 형성이나 사출성형시 냉각시에 시편내의 온도 차이로 생성되는 미세기공의 생성에 영향을 주어 미세기공의 밀도가 작아져 수분확산이 줄어든 것으로 가정할 수 있지만 Black carbon과 유리섬유 함유시 확산 거동 변화에 대한 종합적인 연구가 필요하다.

Fig 3 과 Fig 4에서는 유리함유 시편의 수분 흡수 퍼센트와 유리섬유를 제외한 순수 수지무게에 대한 수분흡수 퍼센트를 비교하였다. 40% 섬유함유 시편은 수지가 60%이므로, 수지가 80%인 20% 시편보다 수분을 흡수하는 수지가 적으므로 흡수하는 수분의

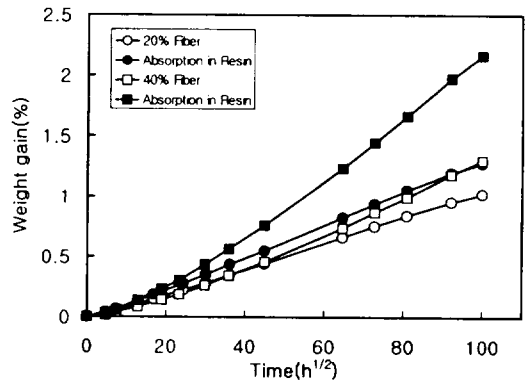


Fig. 3. Water absorption curves of LFRPP and its matrix resin immersed in distilled water at 45°C.

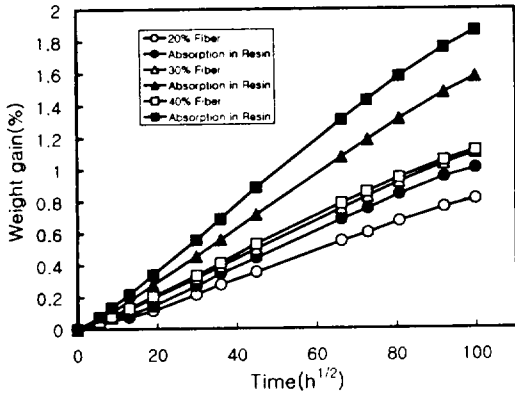


Fig. 4. Water absorption curves of LFRPP with 2 wt% black carbon and its matrix resin immersed in distilled water at 45°C.

양이 적어야 하나, 높은 섬유 농도 때문에 섬유-기지 계면이 많아져 수분 흡수량이 많아진 것으로 추측된다. Fig. 3.에서 20% 시편의 순수 수지의 무게 증가는 선형인데 비해 40% 시편은 오목하게 증가하는 것은 수분이 수지 고분자내 뿐만 아니라, 높은 섬유 농도 때문에 형성된 미세기공이나 크랙으로 확산하여 Non-Fickian 거동을 보이는 것으로 생각된다.

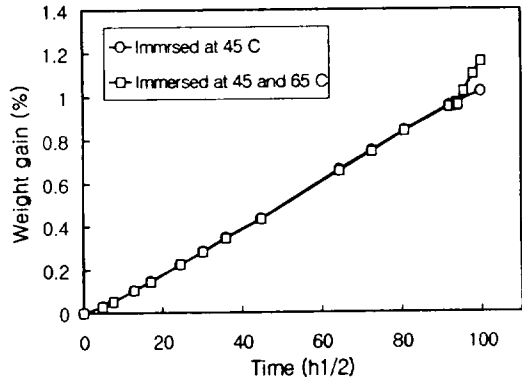


Fig. 5. Water absorption curves of LFRPP immersed in distilled water at 45°C and 65°C.

LFRPP나 연속섬유 또는 Mat 보강 PP가 60°C 이상의 물에 노출되었을 때 무게감소가 일어나는 것이 보고되었다.^{9,10)} 무게감소는 유리섬유가 수분과 접촉하여 열화되거나, 표면처리 성분이 추출되어 일어나는 것으로 추측된다. 45°C 물에 8800시간 담근 후 65°C의 물에 넣은 결과, 일반적으로 무게감소가 일어나는 온도임에도 45°C 시편보다 큰 수분증가율을 보이고 있음을 Fig. 5에서 보여준다.

Table 1. Tensile strength, retained tensile strength after water immersion, strain at fracture, E-modulus and retained modulus of glass fiber reinforced PP and glass fiber reinforced PP with black carbon

	Tensile Strength (MPa)	Retained Strength (%)	Strain at Fracture (%)	E-Modulus (MPa)	Retained E-Modulus (%)
20% G.F Dry	82.37		2.68	4517	
20% G.F Wet	74.25	90.1	2.31	4480	99.2
40% G.F Dry	111.83		1.82	8010	
40% G.F Wet	97.04	86.8	1.64	7643	95.4
20% G.F + 2% B.C Dry	65.08		2.50	4005	
20% G.F + 2% B.C Wet	65.08	100	2.44	4061	100
30% G.F + 2% B.C Dry	68.87		1.58	5799	
30% G.F + 2% B.C Wet	61.75	89.7	1.51	5512	95.1
40% G.F + 2% B.C Dry	74.89		1.36	7416	
40% G.F + 2% B.C Wet	72.68	97.0	1.35	7613	100

이 실험에서 준비된 시편의 섬유-수지 계면의 접촉 상태가 매우 양호하여 수분이 유리 섬유까지 침투하지 않아 65°C에서도 무게 감소가 일어나지 않는 것으로 보인다.

표 1은 수분 흡수전의 건조 시편과 45°C 수조에서 9000시간 경과되어 수분이 흡수된 시편의 인장강도, 탄성률, 파괴시 신장율을 보여주고 있다. 20% 유리섬유 보강시편은 82MPa, 40%는 112MPa로 보고된 LFRPP의 인장강도의 거의 같은 강도를 보이고 있다.¹⁰⁾ 수분흡수 후에는 40% 시편은 87%, 20% 시편은 90%의 인장강도를 유지하여 열경화성 수지 복합재료의 경우보다 우수한 수분에 대한 저항력을 보였다. 보고된 80°C 노출의 경우 65%의 강도유지를 보였다. Black Carbon이 첨가된 시편은 첨가되지 않은 시편보다 20-30% 낮은 강도를 보였는데 이는 Black Carbon 첨가에 따라 증가된 계면이 강도 저하를 유발한 것으로 생각된다. Black Carbon 첨가시 수분 흡수량이 미첨가 시편보다 15-20% 감소되었는데, 수분 흡수 후 강도시험에서도 90-100% 강도를 유지하여 Black Carbon이 수분 흡수에 따른 강도저하를 방지하는 것으로 나타났다. 탄성률은 수분흡수 후에도 95% 이상이 유지되어 수분의 영향을 거의 받지 않는 것으로 보인다.

IV. 결 론

인발 성형으로 제조된 장섬유 pellet으로 사출 성형된 LFRPP의 흡수 특성과 수분 흡수 후의 기계적 성질의 변화가 조사되었다. 45°C 증류수에서 9900시간 노출 후 장섬유 보강 열가소성 복합재료로는 상당히 높은 0.81-1.3 wt%의 무게 증가 퍼센트를 보였다.

보강 섬유의 농도가 증가함에 따라 수분 흡수량이 많아졌고, black carbon의 첨가는 수분 확산을 감소시켰다. 45°C에서 9400 시간 후 65°C에 넣어도 무게 감소는 발생하지 않고 계속 수분 흡수가 일어났다.

LFRPP는 45°C에서 9000시간 후 0-13% 인장강도 감소를 보였으며 탄성률은 수분의 영향을 거의 받지 않았다. 파괴시 신장률은 10% 감소했으나, black carbon 첨가 시에는 수분에 따른 영향이 없었다.

참고문헌

- 1) L. A. Carlsson. 1991. Thermoplastic composite materials. Elsevier. Amsterdam. pp.139-165.
- 2) J. S. Lee and J. W. Lee. 1996. Melt impregnation behavior and mechanical properties of long fiber thermoplastic composites through pultrusion process. ANTEC'96. pp.2536-2540.
- 3) Y. Nishitani, I. Sekiguchi, P. Saha, Y. Nagatsuka, and T. Kitano. 1999. Long glass fibre reinforced polypropylenes: fabrication and mechanical properties. Vol.50, No.9, pp.6077-6081.
- 4) J. L. Thomason and M. A. Vluc. 1996. Influence of fiber length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene: 1. Tensile and flexural modulus. Composite: Part A. Vol.27A. pp.477-484.
- 5) F. Gonzalez. 1999. Experimental investigation of fracture toughness in injection molded long fiber reinforced thermoplastics. ANTEC'99. pp.2171-2175.
- 6) C. L. Schutte and M. McAuliffe. 1994. Durability of glass fiber/polymer composites. ANTEC'94. pp.2394-2397.
- 7) F. Belan, V. Bellenger and B. Mortaigne. 1997. Hydrolytic stability of unsaturated polyester network with controlled chain ends. Polymer degradation and stability. Vol.56. pp.93-102.
- 8) I. Ghorbel and D. Valentin. 1993. Hydrothermal effects on the physico-chemical properties of pure and glass fiber reinforced polyester and vinylester resins. Polymer composites. Vol.14, No.4. pp.324-334.
- 9) P. Davies, F. Pomes and L. A. Carlsson. 1996. Influence of water absorption on transverse tensile properties and shear fracture toughness of glass/polypropylene. J. Composite Materials. Vol.30, No.9. pp.1004-1019.
- 10) K. Tokaji, H. Shiota, T. Ogawa, and S. Yumitori. 1998. Tensile and fatigue properties of

long glass fibre-reinforced polypropylene immersed in hot water. J. Materials Science. Vol.12, pp. 3063-3066.

11) J. C. Sefris, K. Chung, F. U. Buehler, and T.

Takatoya. 2000. Heat and water mass transfer modeling in polyimide based advanced composites. Polymer Degradation and stability Vol.68, pp.43-51.