

유리섬유의 특성이 열가소성 복합재료의 기계적 성질에 미치는 영향

이중희* · 이정권** · 이경엽***
(1999년 8월 27일 접수)

Effects of the Glass Fiber Characteristics on the Mechanical Properties of Thermoplastic Composite

Joong-Hee Lee, Jeong-Kwon Lee and Kyong-Yop Rhee

Key Words: Thermoplastic Composite(열가소성 복합재료), Bonding Strength(결합강도), Tensile Strength(인장강도), Flexural Strength(굽힘강도), Glass Fiber(유리섬유)

Abstract

This study has been performed to investigate the effects of glass fiber characteristics on the mechanical properties of thermoplastic composite. The surface of glass fiber was coated with the silane to enhance the bonding strength between fiber and matrix. A micro-droplet pull-off test was performed to investigate the influence of the silane concentration on the bonding strength. The maximum bonding strength was observed around 10.8% silane concentration. In order to examine the influence of the fiber length and fiber content on the properties of the composite, the composite materials involving the fiber lengths of 5mm, 10mm, 15mm, 20mm, and 25mm were tested. The composites used contain 20%, 30%, and 40% by weight of glass fibers. Tension and flexural tests were performed to investigate their mechanical properties of the composites. The tensile strength and tensile modulus of the composite increase with increasing the glass fiber content. The tensile modulus increases slightly with increasing the fiber length. The maximum tensile strength is observed around the fiber length of 15-20mm. The flexural modulus and strength also increase slightly with increasing the fiber length.

1. 서론

최근 기존의 금속재료를 대체할 수 있는 높은 강도와 강성을 가지면서도 가볍고 저렴한 재료의 개발에 많은 연구가 행하여지고 있다. 고분자 수지에 강화섬유가 보강된 복합재료는 이러한 재료 중 하나로 항공기, 조선, 자동차 산업 등에서 그

들의 활용 범위가 넓어지고 있다.^(1~5) 이러한 고분자 복합재료는 수지의 재료에 따라 크게 열가소성 복합재료와 열경화성 복합재료의 두 그룹으로 나뉘어진다. 열가소성 복합재료는 열경화성 복합재료에 비해 일반 상온에서 보관하기 쉽고 제조공정시간이 비교적 짧으며, 재료를 반복적으로 용융시킬 때 그들의 분자구조에 비교적 많은 변화를 주지 않기 때문에 재활용할 수 있다는 장점을 가진다.^(6~7) 이로 인해 이러한 열가소성 복합재료에 대한 연구에 많은 연구자들이 관심을 가지게 되었다. 그러나 연구의 대부분이 짧은 섬유강화 열가소성 복합재료나 섬유가 일정한 방향

* 회원, 전북대학교 고분자공학과
E-mail : jhlee1@chonbuk.ac.kr
TEL : (0652)270-2342 FAX : (0652)270-2341

** 전북대학교 고분자공학과 대학원

*** 회원, 경희대학교 기계공학부

으로 놓여진 복합재료에 대해 행해진 반면 임의의 방향으로 놓여진 긴 섬유가 강화된 복합재료에 대한 연구는 아주 미진한 상태이다⁽⁸⁻¹⁰⁾. 그러므로 본 연구에서는 긴 유리섬유가 임의의 방향으로 놓여진 열가소성 복합재료에서 유리섬유의 특성에 따른 복합재료의 기계적 특성에 미치는 영향에 대해 연구하였다.

복합재료의 기계적 성질은 크게 강화섬유 및 수지의 물리적, 화학적 성질과 강화섬유와 수지 사이의 상호작용 등과 같은 여러 요소에 의해 영향을 받게 된다.⁽¹¹⁻¹²⁾ 따라서 본 연구에서는 유리섬유와 수지와의 접착력을 향상시키기 위해 Silane으로 유리섬유 표면을 코팅(coating)하였고, 사용된 Silane의 농도가 수지와 유리섬유 사이의 접착력에 미치는 영향을 연구하였다. 또한 긴 유리섬유 강화 열가소성 복합재료에서 섬유의 함유량 및 섬유의 길이가 복합재료의 기계적 성질에 미치는 영향에 대해 연구하였다.

2. 실험

2.1 접착력 측정 시험

긴 유리섬유 강화 열가소성 복합재료 제조시 Silane의 농도가 변할 때 유리섬유와 수지 사이의 접착력에 미치는 영향을 연구하기 위해 Micro-droplet pull-off 시험을 행하였다. 본 실험에 사용된 수지는 호남석유화학(주)에서 제공한 J-370으로 고강성, 고유동 특성을 가지는 Powder 형태의 PP(polypropylene)이다. 또한 실험에 사용된 유리섬유는 한국 Vetrotex(주)에서 제공한 유리섬유를 사용하였다. 현재 상용되고 있는 유리섬유는 섬유의 직경이 매우 작기 때문에 접착력 측정을 위한 Single fiber pull-out 시험이나 Micro-droplet pull-off 시험에 사용될 경우 쉽게 끊어져 시험에 사용되기가 어렵기 때문에 본 연구에서는 상용되는 유리섬유보다 직경이 큰 유리섬유(약 70 μm)를 표면처리하지 않은 상태로 제조하여 사용하였다. 수지와의 접착력 향상을 위한 유리섬유의 표면처리를 위해 한국 Vetrotex(주)에서 제공한 PP수지용 Coupling agent를 사용하여 섬유 표면을 처리하였다. 이때 다른 첨가제의 농도는 균일하게 하고 Silane의 농도만을 변화시켜 이의 영향에 대해 조사하였다. Coupling agent로 유리섬유 표면을 처리한 후 미세한 PP수지의 Droplet을 형성시키기 위해 Haake의 Twin screw extruder를 사용하

여 일정한 직경을 가지는 섬유 형태로 PP수지를 만들었다. 섬유형태의 PP수지를 일정하게 접어서 유리섬유 위에 올려놓은 후 200°C의 오븐(oven)에 약 8분간 유지함으로써 수지가 녹아 미세한 Droplet이 형성되도록 하였다. Droplet이 형성된 유리섬유의 한쪽을 인장시험기(UTM)에 연결하여 일정속도로 잡아당기도록 하였고, 다른 쪽에는 Microvise를 설치하여 Droplet이 위로 이동할 때 Vise에 걸리도록 하였다. 한편 Droplet이 Microvise에 걸리면서 유리섬유와 수지 사이에서 전단이 일어나게 되고, 이때 작용한 정확한 하중을 측정하기 위해 Microvise의 밑에 1/1000그램까지 측정할 수 있는 전자저울을 부착하였다. 전자저울의 Signal로부터 작용한 하중과 시간 곡선을 얻었으며 또한 Droplet이 유리섬유에서 떨어질 때의 최대하중을 측정하였다. 측정된 최대하중으로부터 유리섬유와 수지 사이의 계면전단강도(inter-facial shear strength)(τ)는 다음 식으로 계산하였다.

$$\tau = \frac{F_d}{\pi d_f L} \quad (1)$$

여기에서 F_d 는 측정된 최대하중이며, d_f 와 L 은 측정된 유리섬유의 직경과 Droplet의 접촉길이(embedded length)를 나타낸다. Silane의 농도에 따른 접착력의 영향을 살피기 위해 농도를 0%, 2.7%, 5.4%, 8.1%, 10.8%, 13.5%, 16.2% 등으로 변화시키면서 계면전단강도를 측정하였다. 또한 실험을 행하기 전에 유리섬유의 직경과 Droplet의 접촉길이를 Digital camera가 부착된 실체현미경과 이미지 분석 프로그램(Image pro)을 사용하여 측정하였다.

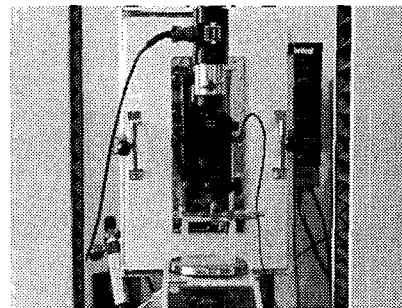


Fig. 1 The test equipment used for micro-droplet pull-off test

Fig. 1은 본 실험에 사용된 장치를 보여주며, 접착력 측정시 인장시험기의 Cross-head의 이송속도는 0.001mm/sec로 하였다.

2.2 인장 및 굽힘 시험

유리섬유의 길이가 복합재료의 기계적 성질에 미치는 영향을 연구하기 위하여 PP수지에 유리섬유의 길이를 각각 5mm, 10mm, 15mm, 20mm, 25mm로 변화시키면서 복합재료를 제조하였다. 또한 유리섬유의 함유량이 미치는 영향을 연구하기 위해 유리섬유를 중량비로 20%, 30%, 40% 함유한 복합재료를 제조하여 기계적 특성을 파악하였다. 제조된 복합재료의 기계적 특성을 파악하기 위하여 본 연구에서는 인장시험을 통하여 복합재료의 탄성계수(elastic modulus)와 인장강도(tensile strength)를 측정하였고, 굽힘시험을 통하여 굽힘탄성계수(flexural modulus)와 굽힘강도(flexural strength)를 측정하였다. 복합재료 제조에 사용된 유리섬유는 한국 Vetrotex(주)에서 제공한 PP수지용 유리섬유(5213)이고, 수지는 호남석유화학(주)에서 제공한 분말형태의 PP수지(J-370)를 사용하였다. 복합재료의 제작은 mold 위에 산화방지제 등의 첨가물이 혼합된 분말형태의 PP를 분산하여 얇은 층을 만들고, 그 위에 일정 길이로 잘려진(chopped) 유리섬유를 임의의 방향으로 놓았다. 이와 같은 방식으로 20%는 5층으로 30%와 40%는 6층으로 적층한 후 200℃의 오븐에서 일정시간 가열하여 녹인 후 유압프레스에 넣고 압축하여 제작하였다. 제작된 복합재료 판재의 두께는 3mm가 되도록 mold의 간격을 유지하였다. Fig. 2에 사용된 복합재료의 제조 공정을 나타내었다.

복합재료의 탄성계수와 인장강도를 측정하기 위하여 ASTM D3039에 제시한 방법에 따라 상온에서 단순 인장시험을 실시하였다. 이 실험을 위하여 UTM(United Testing Machine)을 사용하였으며 이때 Cross-head 속도는 2mm/min로 하였다. 인장시험편은 복합재료 판재를 직사각형의 150mm×25mm로 밀링 가공하여 제작하였다. 긴 유리섬유가 임의의 방향으로 강화된 복합재료는 복합재료 자체가 가지는 불 균일성으로 인해 각 시험마다 측정된 값이 약간의 편차를 보일 수 있으며, 본 연구에서는 각 조건마다 5번의 반복실험을 통하여 값을 측정하였다.

복합재료의 굽힘탄성계수 및 굽힘강도의 측정

을 위해, ASTM D790-97의 방법에 따라 굽힘 시험을 행하였으며, 이때 Cross-head 속도는 규정속도인 1.28mm/min으로 하였다. 시험편은 복합재료 판재를 직사각형의 75mm×25mm로 기계 가공하여 사용하였다. 다이 스팬(span)의 길이는 48mm로 하였으며, 다이와 펀치의 반경은 5mm로 하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 접착력 측정 시험

Silane의 농도가 수지와 유리섬유 사이의 접착력에 미치는 영향을 연구하기 위하여 Micro-droplet pull-off 시험을 실시하였다. Micro-droplet pull-off 시험에서 모든 시험편이 수지와 유리섬유의 경계면에서 전단이 일어나지 않고 수지 내에서 전단이 발생하는 경우도 생긴다. 이런 경우에 측정된 힘은 정확한 계면전단강도라 할 수 없다. 그러므로 본 연구에서는 여러 번의 반복실험을 행하였고,

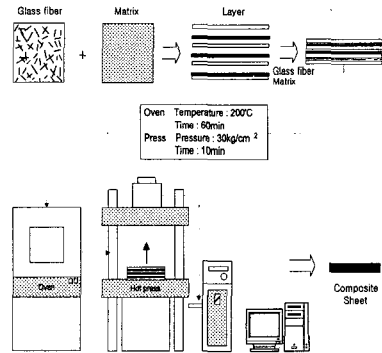


Fig. 2 Schematics of manufacturing process of the composite

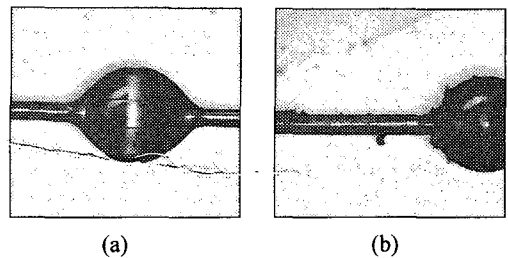


Fig. 3 A test specimen (a) before the test and (b) after the test

실험 후 시편의 현미경을 이용한 파단면 검사를 통하여 수지와 유리섬유의 Interface에서 전단이 일어난 5개의 시편으로부터 계면전단강도를 구했다.

Fig. 3은 Micro-droplet pull-off 시험 전후에 현미경을 통하여 관찰한 시편들의 모습을 보여주고 있다. 여러 Silane 농도로 코팅된 시편에서 측정된 계면전단강도를 Fig. 4에 나타내었다. Silane이 코팅되지 않은 (a)의 경우에는 단지 수지와 유리섬유 사이의 Mechanical interlocking에 의해서 나타나는 기계적 결합(Mechanical bonding)이 주로 일어날 것이며,⁽¹²⁾ 유리섬유에 Silane을 코팅하면 기계적 결합과 더불어 유리섬유와 Silane 사이에서 그리고 PP수지와 Silane 사이에서 화학적 결합(Chemical bonding)이 일어날 것이다.⁽¹¹⁾ 화학적 결합의 강도는 단위면적당의 결합되는 Bond 수에 의해서 달라질 것이므로 Silane의 농도가 증가하면 결합된 Bond 수가 증가하여 강도가 커질 것이다. 그러나 측정된 결과에 나타난 것처럼 Silane 농도가 어느 일정 농도에 도달하면 이러한 결합의 Bond 수가 최대가 되고, 그 이상의 농도에서는 유리섬유와 수지 사이에 반응하고 남은 Silane이 존재하게 되며 오히려 계면전단강도를 약화시키는 기능을 하는 것으로 사려된다.⁽¹¹⁾ Fig. 5는 전체적인 경향을 파악하기 위하여 5번의 반복실험 결과의 평균치를 나타내는 것으로 Silane의 농도가 증가할수록 계면전단강도는 증가하다가 Silane 농도가 10.8%에서 최고치를 나타내고 그 이후에는 급격히 감소함을 보인다.

3.2 인장 및 굽힘시험

Fig. 6~Fig. 9는 유리섬유의 길이와 함유량에 따른 복합재료의 기계적 성질에 미치는 영향을 살펴 본 것이다. Fig. 6은 유리섬유 길이가 변할 때 인장강도의 변화를 나타낸 것으로 유리섬유의 길이가 15mm까지는 증가하다가 20mm와 25mm에서는 그 값이 약간 감소하는 경향을 보인다. Fig. 7은 유리섬유의 길이 변화에 따라 측정된 탄성계수의 값을 나타낸 것이다. 탄성계수의 값은 유리섬유의 길이가 증가할수록 증가함을 보이며 유리섬유의 함유량이 증가할수록 증가폭이 커짐을 나타낸다. 또한 전 섬유길이 범위에서 대체적으로 인장강도 및 탄성계수의 값은 유리섬유의 함유량이 증가할수록 증가하는 경향을 보인다.

굽힘강도는 복합재료를 굽힐 때 판재의 바깥쪽

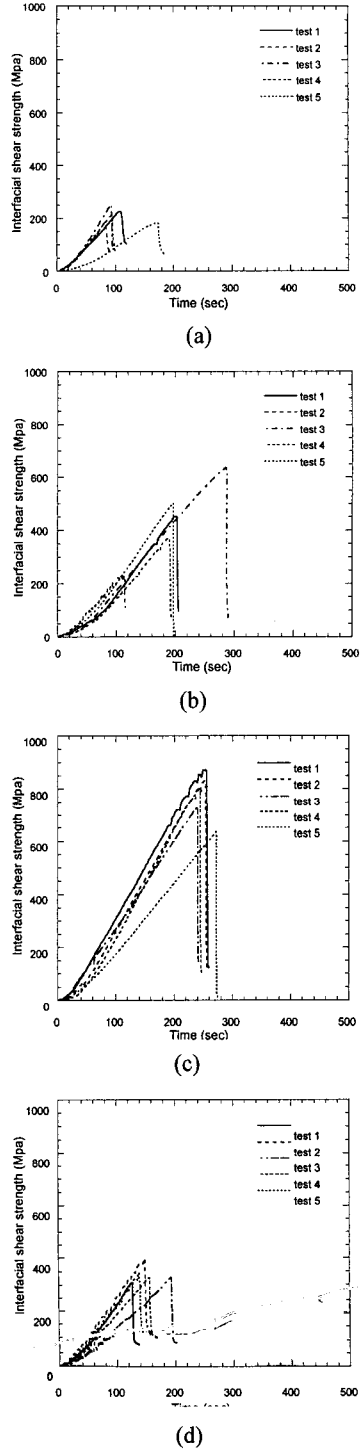


Fig. 4 Measured interfacial shear strength for the coated fiber with (a) 0%, (b) 5.4%, (c) 10.8%, and (d) 16.1% silane concentrations

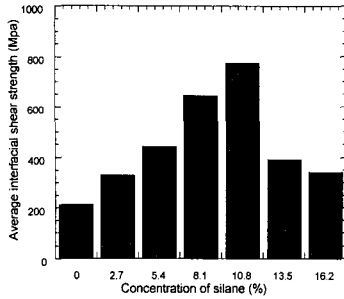


Fig. 5 Averaged interfacial shear strength at various silane concentrations

에서 항복이 일어날 때 발생하는 최대 응력과 같다. 본 연구에서는 굽힘강도와 굽힘탄성계수는 측정된 하중과 변위(load-deflection) 곡선으로부터 다음과 같이 구하였다.

$$S = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (2)$$

$$E_H = \frac{L^3 m}{4bd^3} \quad (3)$$

여기에서 S는 굽힘강도(MPa), E_H는 굽힘탄성계수(GPa), P는 재료의 최대 하중(N), L은 스패의 길이(mm), b는 시편의 폭(mm), d는 시편의 두께(mm), m은 하중과 변위 곡선의 초기직선라인의 기울기를 나타낸다.

Fig. 8은 유리섬유의 길이의 변화에 따른 굽힘강도의 측정치를 평균값과 함께 Error-bar로 나타낸 것이다. 유리섬유 함유량이 20%인 복합재료에서는 길이의 변화에 따라서 굽힘강도는 거의 영향을 받지 않음을 보이고 있으며, 30%와 40% 경우에는 유리섬유의 길이가 증가할수록 굽힘강도는 약간 증가하는 경향을 보이고 있다.

Fig. 9는 각각의 유리섬유의 길이의 변화에 따라 측정된 굽힘탄성계수의 값을 나타내었다. 유리섬유 함유량이 20%인 복합재료에서는 굽힘탄성계수는 굽힘강도와 마찬가지로 유리섬유 길이의 변화에 대한 영향을 거의 받지 않음을 보이고 있으며, 30%와 40% 재료에서는 유리섬유의 길이가 증가할수록 굽힘탄성계수의 값이 약간 증가하는 경향을 보이고 또한 굽힘강도와 굽힘탄성계수는 유리섬유의 함유량이 증가할수록 증가하는 경향을 보인다. 사용된 복합재료를 이용하여 제품

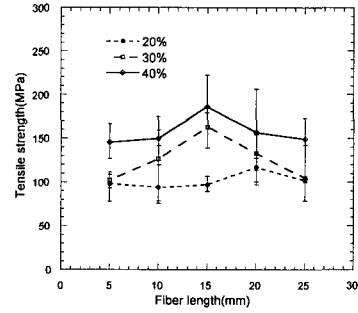


Fig. 6 Measured tensile strength at various glass fiber length

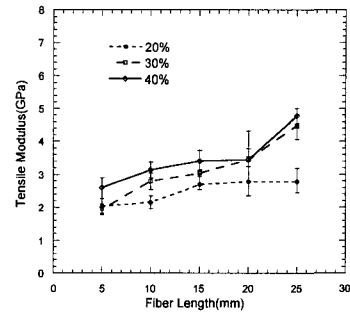


Fig. 7 Measured tensile modulus at various glass fiber length

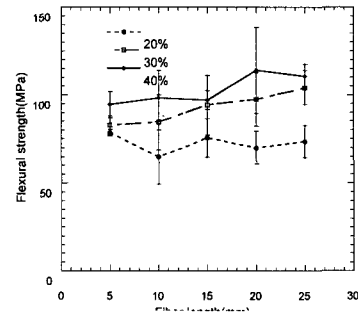


Fig. 8 Measured flexural strength at various glass fiber length

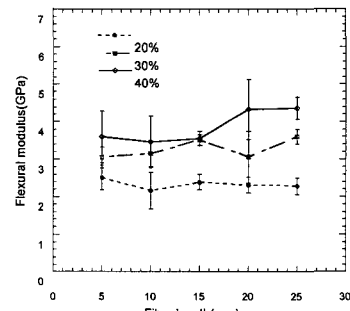


Fig. 9 Measured flexural modulus at various glass fiber length

을 성형할 때 유리섬유의 길이는 성형성에 아주 많은 영향을 미칠 것으로 사려되며 이러한 재료의 기계적 특성과 성형성을 고려한 최적의 섬유 길이를 선택해야 할 것으로 사려된다.

4. 결 론

본 연구를 통하여 유리섬유 강화 열가소성 복합재료 제조시 Silane의 농도 변화에 따른 수지와 유리섬유 사이에 접착력에 미치는 영향과 유리섬유의 길이와 함유량의 변화가 복합재료의 기계적 성질에 미치는 영향을 파악하기 위한 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 유리섬유의 표면처리를 위한 Silane의 농도는 계면전단강도에 커다란 영향을 미치며, Silane의 농도가 증가할 수록 계면전단강도는 증가하여 10.8%에서 최고 값을 나타내고 그 이상에서는 급격히 감소함을 보였다.

(2) 인장강도는 유리섬유의 함유량이 증가함에 따라 약간의 증가함을 보이며 섬유의 길이가 15mm~20mm까지는 섬유길이가 증가할 수록 증가하고 그 이상에서는 감소함을 보인다.

(3) 탄성계수는 유리섬유의 함유량이 증가할수록 증가하고, 유리섬유 길이가 길어질수록 그 값이 증가하며, 유리섬유의 함유량이 클수록 그 증가폭은 더욱 커진다.

(4) 굽힘강도와 굽힘탄성계수는 섬유의 함유량이 증가할수록 증가하며, 20%에서는 유리섬유의 길이의 영향은 거의 받지 않으나, 30%와 40%에서는 유리섬유의 길이가 길수록 약간의 증가함을 보였다.

후 기

본 연구는 1997년도 전북대학교 자동차신기술연구소 학술연구조성비에 의하여 연구되었습니다.

참고문헌

(1) Bigg, D. M., and Preston, J. R., 1989, "Stamping of Thermoplastic Matrix Composites,"

Polymer Composites, Vol. 10, No. 4, pp. 261~268.

(2) Crosby, Jane M., 1988, "Recent Advances in Thermoplastic Composites," *In Advanced Material and Processes Inc*, pp. 56~59.

(3) Fallon, Michael R., 1989, "Thermoplastic Sheet Stamping: Ready for the Big time," *Plastic Technology*, pp. 95~103.

(4) Maass, D. and Bertolet, J., 1986, "Forming Thermoplastic Composites," Technical Report EM86-714, S.M.E, Technical Paper.

(5) Muzzy, J. D. and Kays, Aucil C., 1984, "Thermoplastic vs Thermosetting Structural Composites," *Polymer Composites*, Vol. 15, No. 13, pp. 169~172.

(6) Muzzy, J. D., Wu, X. and Colton, J. S., 1989, "Thermoforming of High Performance Thermoplastic Composites," *In ANTEC*, pp. 1465~1470.

(7) N. S., 1987, "Thermoplastic Stamping Press Serves Automotive," *Modern Plastics*, pp. 16~21.

(8) Lee, J. H., Rhee, J. M. and Namgung, C., 1998, "Spring-Back Phenomena of Chopped Fiber Reinforced Polypropylene in Solid-Phase Forming," *ICCE/5*, pp. 761~762.

(9) Lee, J. H. and Choi, C. C., 1999, "Mechanical Properties Solid-Phase Formed Glass Fiber Reinforced Polypropylene," *ICCE/6*, pp. 457~458.

(10) 김이곤, 1992, "열가소성 고분자 복합재료의 성형에 있어서 섬유의 분리 및 배향," *대한기계학회*, Vol. 32, No. 1, pp. 39~45.

(11) Koenig, Jack I., 1985, "Mechanical Characterization of the Interfacial Strength of Glass Reinforced Composite," *Polymer Composite*, Vol. 6, No. 3.

(12) Biro, David A., McLean, Paul. and Deslandes, Yves., 1991, "Application of the Microbond Technique: Characterization of Carbon Fiber-Epoxy interface," *Polymer Engineering and Science*, Vol. 37, No. 17.

(13) 이경엽, 이중희, 1998, "탄성일인자방법을 적용한 단일방향 탄소섬유/에폭시 DCB 시편의 파괴인성 결정," *대한기계학회*, Vol. 22, No. 3, pp. 540~544.