

# 열가소성 복합재료의 압축성형조건에 따른 기계적 특성 변화

이 중 희\* · 이 호 언\*

(2001년 1월 31일 접수, 2001년 6월 30일 심사완료)

## The Change of Mechanical Properties with Forming Conditions of Thermoplastic Composite in Compression Molding

Joong-Hee Lee and Ho-Ern Lee

**Key Words:** Thermoplastic Composite(열가소성 복합재료), Compression Molding(압축성형), Crystallinity(결정화도), Mechanical Properties(기계적 특성), Glass Fiber(유리섬유)

### Abstract

The objective of this work was to characterize mechanical properties of thermoplastic composites with various forming conditions in compression molding. Randomly oriented long glass fiber reinforced polypropylene(PP) was used in this work. The composite materials contained 20%, 30%, and 40% glass fiber by weight. Compression molding was conducted at various mold temperatures and charge sizes. The temperatures on the mold surface and at the material in the mid-plane were monitored during the molding. Differential Scanning Calorimeter was used to measure crystallinity at both in-side and out-side of the sheet material. Crystallinity at each temperature was also measured by X-ray diffractometer. Dimensional stability was studied at various conditions with the spring forward angle. Among the processing parameters, the crystallization time at the temperature above 130°C, was found to be the most effective. Spring-forward angle was reduced and the tensile modulus was increased as the mold temperature increased.

### 1. 서 론

열가소성 복합재료는 가공이 쉽고 환경에 대한 저항성이 좋으며 재활용이 용이하다. 이로 인해 최근 들어 이를 활용하기 위한 광범위한 연구가 행해지고 있다.<sup>(1~7)</sup> 특히 가공 기술을 향상시키고 가공 조건과 복합재료의 성능을 이해하기 위한 많은 연구가 행하여 졌으며, 이러한 연구의 대부

분은 짧은 유리섬유가 보강된 복합재료나 유리섬유가 일정한 방향으로 놓여진 복합재료에 대해 행해졌다. 그러나 긴 유리섬유가 임의의 방향으로 보강된 복합재료에 대한 연구는 아직 미흡한 실정이다.<sup>(8,9)</sup> 긴 유리섬유로 보강된 복합재료는 짧은 유리섬유로 보강된 복합재료에 비하여 보다 우수한 인장 및 충격 강도를 가진다.<sup>(10)</sup> 열가소성 고분자 복합재료를 성형하는 방법으로 사출성형, 압축성형 등의 방법이 일반적으로 사용되고 있는데, 긴 유리섬유로 보강된 복합재료에 대해선 재료의 점도가 높아지게 되어 사출성형이 어렵게 된다. 이로 인해 현재 가장 많이 사용되고 있는 제조기술은 복합재료를 용융온도 이상으로 가열한 후 압축 성형하는 압축성형법(compression

† 책임저자, 회원, 전북대학교 신소재공학부

E-mail : jhlee1@moak.chonbuk.ac.kr

TEL : (063)270-2342 FAX : (063)270-2341

\* 전북대학교 고분자공학과 대학원

molding)이다. 하지만 압축성형법은 성형변수의 영향에 따라 성형품의 성능 및 치수가 크게 좌우된다. 그러나 성형변수에 대한 변화가 제품의 성능에 어떤 영향을 미치는지에 대한 연구가 미흡한 상태이다.<sup>(6,11)</sup> 특히, 성형 후 제품의 치수변화를 일으키는 주 요인에 대해서는 열팽창계수의 차이와 계면성질의 차이, 유리 섬유 배향과 분포의 차이에 대한 연구가 Youssef와 Denault<sup>(11)</sup>에 의해 행해졌지만 아직 명확하게 규명되지 않은 상태이다.

그러므로 본 연구에서는 실제 제품 성형시 결정적 영향을 미칠 것으로 생각되는 금형 온도, 성형재료(charge)의 표면적 비, 유리섬유 함유량에 따른 성형품의 기계적 특성 및 치수에 미치는 영향을 연구하였다. 이러한 성형 변수의 영향을 연구하기 위해 압축성형시험을 행하였고, 성형조건에 따른성형품의 치수안정성, 성형품의 기계적 특성 및 결정화도를 측정하여 분석하였다.

## 2. 실험

### 2.1 실험 재료

본 실험에 사용된 복합재료는 유리섬유를 중량비로 20%, 30%, 40%를 함유하고 있는 (주)한화종합화학에서 생산하는 폴리프로필렌(polypropylene) 복합재료 판재 GMT RD20, RD30, RD40을 사용하였다. 이 판재에는 평균 길이가 약 50mm인 유리섬유가 임의의 방향으로 배열되어 있다. 사용된 폴리프로필렌의 유리전이 온도(glass transition temperature)는  $-10^{\circ}\text{C}$ , 용융온도(melting temperature)는  $165^{\circ}\text{C}$ 이며, 사용된 유리섬유는 E-glass이다. 또한 사용된 복합재료 판재의 두께는 3.8mm이다.

### 2.2 압축성형 시험

복합재료에 대한 압축성형 시험을 위해 유압식 프레스를 사용하였다. 속도와 압력은 리니어 엔코더(linear encoder)와 서보밸브(servo valve) 및 로드 셀(load cell), 그리고 컴퓨터를 사용하여 제어하였다. 또한 성형재료(charge)의 표면적 비를 다르게 하기 위해 시편의 길이, 폭을 67mm×67mm, 95mm×95mm, 135mm×135mm의 3가지 크기로 제작하였다. 그리고, 재료를 압축 성형하기 전에  $220^{\circ}\text{C}$ 의 oven 안에서 10분 동안 유지시켜 완전 용융시켰다. 압축성형 몰드 안에서 일정한 부피로

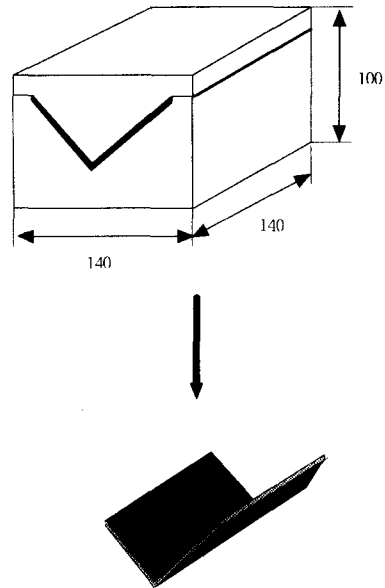


Fig. 1 Schematic diagram of the mold geometry and a molded part

Table 1 Conditions for the compression molding

Pressure ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	200
Speed (mm/sec)	20
Mold temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	30, 70, 110
Pressing time (sec)	240
Glass contents (%)	20, 30, 40
Charge size (mm)	67×67, 95×95, 135×135
Charge Weight (g)	70

성형되도록 하기 위해 성형재료(charge) 무게를 70g으로 일정하게 유지하였다.

Fig. 1은 압축성형에 사용된 몰드의 모양 및 성형 시편의 모양을 보인다. 금형온도와 성형재료(charge)의 크기는 성형에 큰 영향을 주는 중요한 요소로써 이들에 대한 영향을 연구하기 위해 금형의 온도를  $30^{\circ}\text{C}$ ,  $70^{\circ}\text{C}$ ,  $110^{\circ}\text{C}$ 로 증가시켰고, 각각의 온도에 대해 성형재료(charge)의 크기는 67mm×67mm, 95mm×95mm, 135mm×135mm로 하여 각각 몰드 표면적의 21%, 42%, 86%가 되도록 하였다. 성형동안의 재료표면의 온도는 금형 표면에 열전대를 설치하여 성형동안의 온도를 측정하였고 재료 내부온도는 복합재료 판재를 적층할 때 중앙부위에 열전대를 삽입하여 측정하였

다. 성형속도는 일반적으로 압축성형에서 많이 사용되고 있는 20mm/sec의 일정한 속도로 성형하였고, 압력은 200kg/cm<sup>2</sup>로 일정하게 유지하였다. 성형품의 금형 안에서 유지시간은 240초로 일정하게 하였다. Table 1에서는 압축성형 조건을 보여주고 있다.

### 2.3 결정화도 측정시험

성형시 성형조건에 따른 재료 내부의 결정화도의 차이를 확인하기 위해 열분석기(Differential Scanning Calorimeter, DSC)를 이용 분석 실험을 행하였다. 분석 장비는 TA instrument사의 모델 2010을 사용하였다. 시료의 승온 속도는 10°C/min로 30°C에서 200°C까지 질소를 주입시키며 가열하였다. 시료는 유리섬유가 포함된 것을 감안하여 10mg을 기준으로 사용하였다. 금형 온도와 성형재료(charge) 표면적 비의 변화에 따른 복합재료의 결정화도의 차이를 X-선 회절 분석기(X-ray diffractometer, XRD, Rigaku III/A type)를 이용하여 X-선 회절 패턴(X-ray diffraction pattern)들로부터 얻었다. 결정화도는 전체산란(total scattering)에 대한 결정산란(crystalline scattering)을 적분한 비율로써 구해졌다. 주사속도는 3°/min이었고 2θ = 5°~50°범위에서 측정되었으며, Cu-Kα선이 사용되었다. 전압과 전류는 40kV, 30mA로 하여 측정하였다.

### 2.4 치수안정성 측정시험

성형 변수가 성형품의 치수 안정성에 미치는 영향을 연구하기 위해 압축성형 시 90° 각도를 갖던 성형품의 치수가 성형 후 각이 줄어드는 현상인 스프링수축각(spring-forward angle)을 측정하여 조사하였다. 스프링수축각(spring-forward angle)의 변화는 성형 후 6시간 동안 상온에서 유지한 후 곡면 측정 각도계를 사용하여 각의 변화를 측정하였다. 섬유함유량이 변화할 때와 금형 온도가 30°C, 70°C, 110°C로 변할 때, 성형재료(charge) 표면적 비가 21%, 42%, 86%로 변할 때 각도변화를 관찰하였다.

### 2.5 인장시험

성형 조건의 변화에 따른 내부의 결정화도와 성형동안의 유리섬유와 수지의 이동이 성형품의 기계적 성질에 어떤 영향을 주는지 알아보기 위

하여 성형품의 여러 부위에서 인장시험을 채취하여 인장시험을 행하였다. 인장시험은 ASTM D3039에 따라 UTM(Universal Testing Machine)을 사용해 실시하였다. 사용되어진 시험편은 직사각형 형태로, 크기는 120mm×25mm이다. 복합재료 특성상 재료 자체가 가지는 불균일성으로 인해 각 시험마다 오차가 발생할 수 있으므로 각 조건마다 5번의 반복 실험을 통하여 인장 강도와 탄성계수를 측정하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3.1 압축성형 시험

Fig. 2는 유리섬유가 30%첨가된 재료를 성형재료(charge)의 표면적비가 42%이고 금형온도가 30°C, 70°C, 110°C일 때 용융된 재료를 금형 안에 넣고 성형할 때 금형 표면에서의 온도 변화를 보여준다. 그래프에 나타난 바와 같이 높은 온도의 재료에 의해 금형 표면온도가 초기에 3°C~6°C 정도 약간 상승했다가 100초 이내에 맞춰진 온도로 되돌아감을 보인다. 복합재료 내부에서 일어나는 결정화 현상은 성형시 재료가 결정화온도 이상의 온도에서 유지되는 시간에 많은 영향을 받는다.<sup>(1, 2, 13)</sup> Fig. 3은 유리섬유가 30%함유된 복합 재료 내부에서 측정된 온도 변화를 보여주는 곡선이다. 성형재료(charge)의 표면적 비가 적어짐에 따라 두께가 두꺼워져서 높은 내부 온도가 지속되는 것을 알 수 있다. 한편, 폴리프로필렌의 분자 사슬이 일정하게 배향되어 결정화를 일으키는 온도인 130°C 이상의 온도에서 유지되는 시간이 결

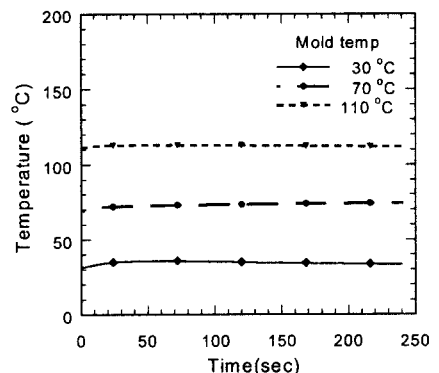
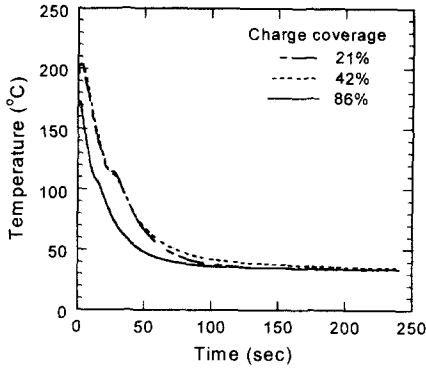
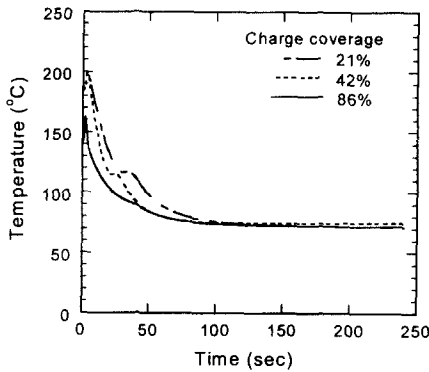


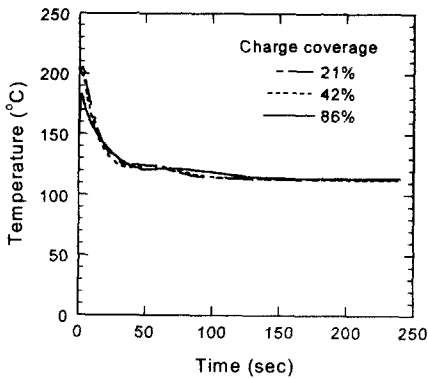
Fig. 2 Temperature profiles on the mold surface during the compression molding



(a)



(b)



(c)

Fig. 3 Temperature profile in the mid-plane of the composite for the mold temperatures of (a)30°C, (b)70°C, and (c)110°C

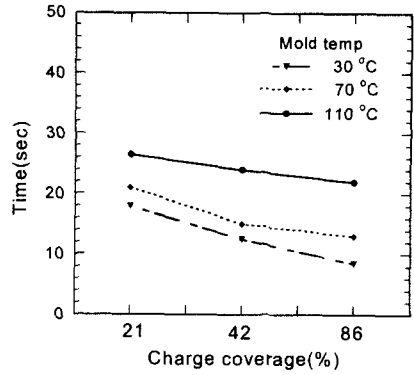


Fig. 4 The time kept above 130°C in the mid-plane material

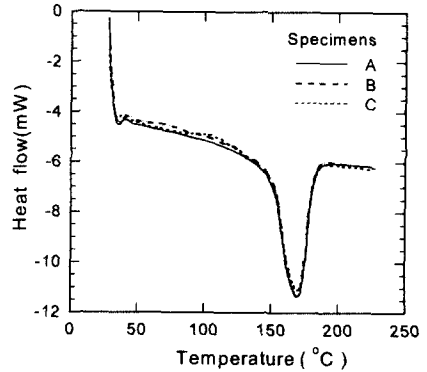


Fig. 5 DSC thermograms of the mid-plane material

정확도에 많은 영향을 미칠 것이다. Fig. 4에서는 각 금형 온도에서의 재료 내부의 온도가 결정을 일으키는 130°C 이상으로 유지되는 시간을 나타낸 것이다. 금형 온도가 30°C, 70°C, 110°C로 증가할수록 130°C 이상으로 유지되는 시간이 길어지며, 성형재료(charge)의 표면적비가 증가할수록 유지 시간이 짧아짐을 보인다.

### 3.2 결정화도

Fig. 5는 DSC를 이용하여 분석한 판재 내부에서 채취한 시편의 흡열 피크(peak)이고 Fig. 6은 판재 표면에서 얻은 시편의 흡열 피크(peak)이다. Fig. 5와 Fig. 6은 동일조건에서 반복 실험한 3개 시편(A,B,C)의 결과를 보이며, 유리점유 40%가 함유된 복합재료를 70°C에서 성형한 시편을 30°C

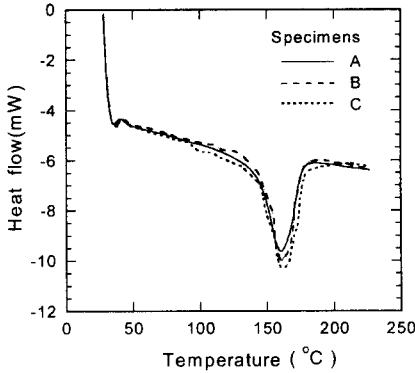


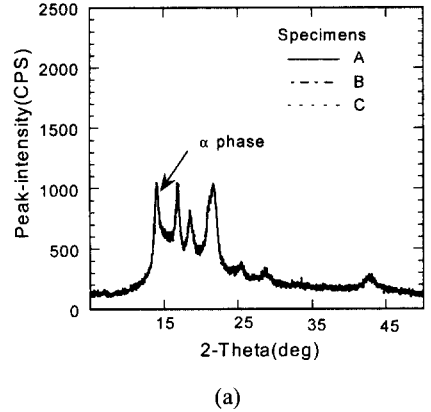
Fig. 6 DSC thermograms of the surface material

에서 200°C까지 3°C/min으로 온도를 상승시키며 측정된 그래프이다. DSC 분석을 행하였을 때 판재 내부에서 측정된 흡열량(흡열곡선과 밀면사이의 면적)과 피크점의 절대값이 판재 표면에서 측정된 것에 비해 모두 높게 나타났다. 이는 외부보다 내부에서 130°C이상의 유지시간이 길어 결정이 많이 생성되었음을 나타낸다.

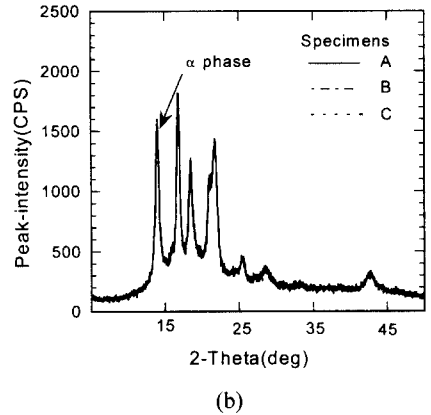
Fig. 7은 유리섬유의 함유량이 20%인 재료를 금형 온도가 30°C, 70°C, 110°C일 때 반복 실험한 3개의 시편(A,B,C)에서 얻어진 XRD 패턴이다. 3개 시편의 반복실험 결과 그래프가 거의 일치하는 것을 보이며, 금형 온도가 30°C, 70°C, 110°C로 증가할수록 피크의 강도(intensity)도 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 30°C와 70°C와는 달리 110°C에서는 α구조 외에 β구조의 결정형태도 관찰되어졌다. Fig. 8은 이러한 XRD결과로부터 얻은 무정형부분과 결정성부분의 비율을 직접 측정 한 결정화도를 보인다. 금형 온도가 증가할수록 결정화도가 증가하는 것을 알 수 있다.

3.3 치수안정성

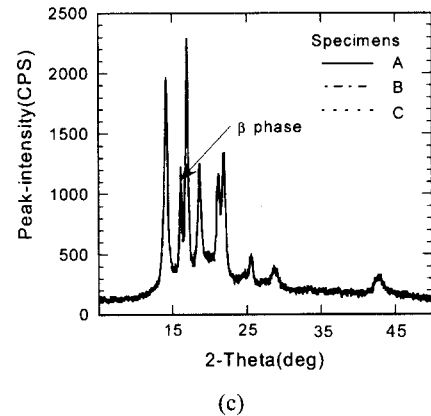
성형조건에 따른 치수안정성을 파악하기 위해 스프링수축각(spring-forward angle)을 측정하였으며, Fig. 9에서는 유리섬유가 20%, 30%, 40%로 증가했을 때 측정된 스프링수축각(spring-forward angle)을 나타낸다. 유리섬유 함유량이 증가함에 따라 스프링수축각(spring-forward angle)이 감소하는 것을 볼 수 있다. 또한 금형 온도가 증가함에 따라 스프링수축각(spring-forward angle)은 감소함을 보인다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 7 X-ray diffraction patterns of the composite formed at mold temperatures of (a) 30°C, (b) 70°C and (c)110°C (A, B, C: different samples)

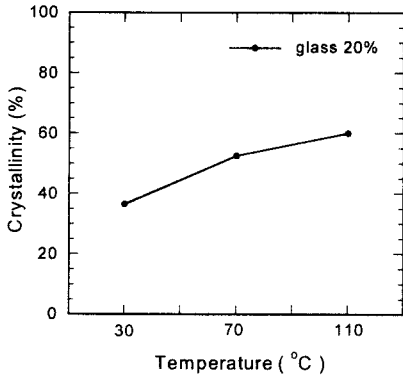


Fig. 8 Measured crystallinity at various mold temperatures

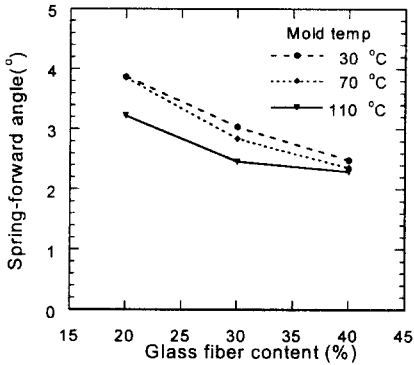
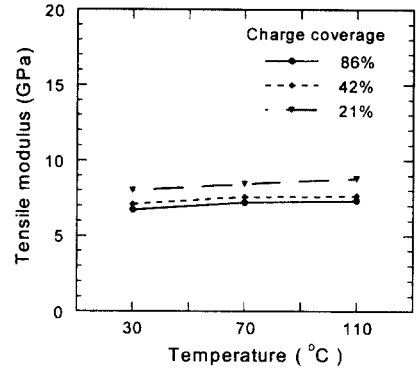
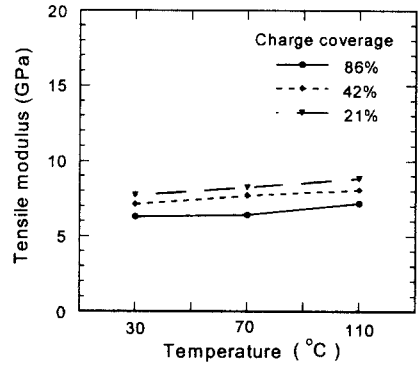


Fig. 9 Measured spring-forward angle for various mold temperatures

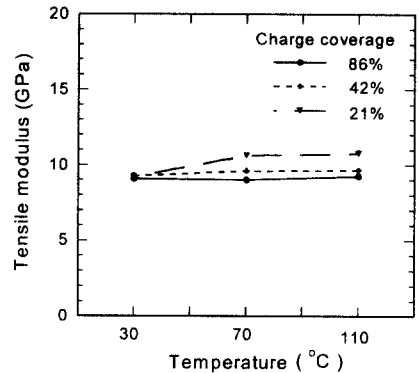
3.4 인장 특성

Fig. 10에서는 인장실험을 통해 얻은 성형재료 (charge)의 표면적비가 증가할 때 복합재료의 탄성계수가 감소하고 있는 것을 나타내고 있다. 성형재료(charge)의 표면적비가 증가할수록 성형시 재료의 적은 유동으로 인해 발생하는 재료 내부의 섬유와 수지사이의 충전(packng)이 나빠지고, 재료 내부에서의 결정화를 일으킬 수 있는 결정화시간이 줄어들어 결정화도가 떨어짐에 따라서 재료의 탄성계수가 감소하는 것으로 사려된다. 또한 유리섬유의 함량이 20%, 30%, 40%로 증가할 때 탄성계수는 증가함을 보이며, 각 급형은도 별로 위의 거동은 거의 유사하였다.

(a)



(b)



(c)

Fig. 10 Measured tensile modulus for (a)20%, (b)30%, and (c)40% glass fiber contents

#### 4. 결 론

본 연구에서는 열가소성 복합재료의 압축성형 동안의 금형 온도 및 성형재료(charge) 크기가 성형품에 미치는 영향을 파악하였다. 다음은 본 연구를 통해 얻은 결론이다.

(1) 금형 온도가 증가할수록 재료 내부의 결정화도가 증가하여 재료의 탄성계수는 증가하고, 성형품의 스프링수축각(spring-forward angle)은 감소함을 보인다.

(2) 동일 부피를 가지는 성형품의 경우 성형재료(charge)의 크기가 증가할수록 재료 내부의 온도가 비교적 빠르게 냉각되어 결정화도가 감소함을 보이며, 이로 인해 성형품의 탄성계수는 감소한다.

(3) 성형된 시편의 DSC 및 XRD 분석을 통해 금형 온도 및 성형재료(charge)의 크기가 재료 내부의 결정화에 미치는 영향을 정량적으로 분석할 수 있다.

#### 후 기

본 연구는 학술진흥재단 신진교수연구지원(과제번호: 2000-03-E00046)에 의해 수행되었습니다.

#### 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 *ANTE '89*, 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) 이중회, 이정권, 이경엽, 2000, "유리섬유의 특성이 열가소성 복합재료의 기계적 성질에 미치는 영향," *대한기계학회논문집 A권*, 제24권, 제7호, pp. 1697~1702.
- (11) Youssef, Y. and Denault, J., 1998, "Thermoformed Fiber Reinforced Polypropylene: Microstructure, Mechanical Properties and Residual Stresses," *Polymer Composites*, Vol. 19, No. 3.
- (12) Arroyo, M, Avalos, F, and Lopez-Manchado, M. A., 1997, "Crystallization Kinetics of Polypropylene: II. Effect of the Addition of Short Glass Fibres," *Polymer* Vol. 38, No. 22, pp. 5587~5593.
- (13) Perez-Cardnas, Fernando C., Del Castillo, L. Felipe, and Vera-Graziano, Ricardo, 1991, "Modified Avrami Expression for Polymer Crystallization Kinetics," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 43, pp. 779~782.