

## 연속 유리섬유 강화 폴리유산 복합재료의 제조 및 물성

노정우\* · 이우일\*†

# Manufacture of Continuous Glass Fiber Reinforced Polylactic Acid (PLA) Composite and Its Properties

Jeong U Roh\*, Woo Il Lee\*†

**ABSTRACT:** The continuous glass fiber reinforced poly-lactic acid (PLA) composite was manufactured by direct melt impregnation. The mechanical and thermal properties of continuous glass fiber reinforced PLA composite were observed. Measured properties were compared with the reference values of neat PLA and the injection molded glass fiber/ PLA composite. The continuous glass fiber reinforced PLA composite having a fiber volume fraction of 27.7% shows enhanced tensile strength of 331.1 MPa, flexural strength of 528.6 MPa, and flexural modulus of 24.0 GPa. The enhanced heat deflection temperature (HDT) and the increased crystallinity were also observed. The degree of impregnation as a function of pulling speed was also assessed. The degree of impregnation at the pulling speed of 5 m/min was over 90% in this research.

**초 록:** 본 연구에서는 연속 유리섬유 강화 폴리유산 복합재료를 직접함침방법을 이용하여 제조하였고, 이의 기계적 열적 물성이 고찰되었다. 프리프레그의 물성은 기존의 알려진 폴리유산의 물성과 사출 성형으로 제조된 유리섬유 강화 폴리유산 복합소재와 비교 평가되었으며, 섬유체적분율 27.7% 를 갖는 연속 유리섬유 강화 폴리유산 복합재료의 인장응력, 굽힘응력, 굴곡탄성율은 각각 331.1 MPa, 528.6 MPa, 24.0 GPa 의 향상된 값을 보였다. 또한 향상된 열변형 온도와 결정화도가 확인되었다. 생산속도에 따른 함침도가 고찰되었고, 그 결과 본 연구에 사용된 공정조건에서는 분당 5 m의 섬유당김속도에서 함침도 90% 이상의 연속 유리섬유 강화 폴리유산 복합재료를 제조가능하였다.

**Key Words:** 연속 유리섬유 강화 폴리유산 복합재료(continuous glass fiber reinforced poly-lactic acid composite), 기계적 물성(mechanical properties), 열적 물성(thermal properties)

## 1. 서 론

폴리유산은 포장재부터 의료용 재료에 이르기 까지 그 활용범위가 넓어지고 있다[1,2]. 오늘날 폴리유산은 교통수단 내장소재로 응용 가능성을 검토받고 있으며, 산업계의 높은 관심을 받고 있다. 그러나 차량용 내장소재로 사용되기에 폴리유산은 낮은 결정화도와 낮은 열 안정성이 단점

으로 작용하고 있다. 예를 들어, NatureWorks LLC 사의 모델 4032D 폴리유산의 열변형 온도는 50.4°C로 알려져 있으며, 이는 108°C인 폴리프로필렌의 열변형 온도와 비교할 때, 상대적으로 매우 낮은 열변형 온도특성을 보여주고 있다[3,4]. 그러므로 폴리유산을 차량용 소재로 검토될 수 있도록 하기 위해서는 폴리프로필렌과 비슷한 수준의 열적 물성을 갖도록 재료 물성을 향상시켜야 할 필요가 있다. 고

접수: 2013년 5월 11일, 수정: 2013년 8월 15일, 게재승인: 2013년 8월 16일

\*서울대학교 기계항공공학부 기계전공

\*†서울대학교 기계항공공학부 기계전공, Corresponding author (E-mail: wilee@snu.ac.kr)

분자 재료의 열변형 온도를 향상시키기 위해서는 유리전 이온도향상, 강화재 첨가 또는 결정화도 향상 등과 같은 방법이 있는데, 일반적으로 강화재로 사용된 섬유가 높은 섬유 중형비를 갖는 경우 좋은 강화효과를 얻을 수 있다. 그러므로 본 연구에서는 연속 유리섬유를 강화재로 하여 폴리유산 수지를 유리섬유에 직접함침법을 사용하여 연속적으로 함침시켜 프리프레그를 제조하고, 이를 이용해 시편을 제작하여 기계적 물성 및 열적 물성을 측정하여 보았다.

## 2. 실험

### 2.1 재료

모재로는 폴리유산(NatureWorks LLC, 4032D)가 사용되었으며, 이를 압출하기 위해 단축 압출기(Uenoyama Kiko)가 사용되었다. 유리섬유는 오웬스 코닝 사의 2400 텍스, 섬유 지름이 22.4 μm, 섬유 폭이 6 mm, 그리고 폴리프로필렌 사이징 처리된 섬유가 강화재로 사용되었다.

### 2.2 연속 유리섬유 강화 폴리유산 복합재료의 연속 제조 공정

Fig. 1에서 보듯이 연속제조공정에 필요한 장치로는 아래와 같이 크게 5개로 구분될 수 있다: 1) 섬유풀림장치, 2) 함침다이, 3) 냉각장치, 4) 당김장치, 5) 감는장치

#### 2.2.1 섬유풀림장치

유리섬유는 섬유풀림장치에 의해 일정한 장력으로 풀어질 수 있다. Fig. 2에서 보듯이 섬유풀림장치와 함께 프리텐셔너를 사용하여 섬유에 일정한 장력을 보다 안정적으로 부여할 수 있다. 프리텐셔너를 이용하여 실험 시, 약 5 N의 장력을 부여하였다.

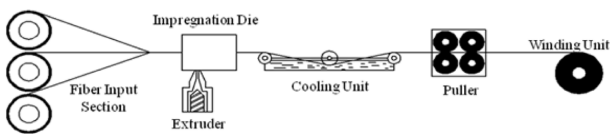


Fig. 1. Illustration of setup for manufacturing of PLA prepreg.

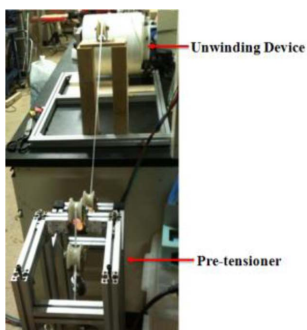


Fig. 2. Setup of unwinding device with pre-tensioner.

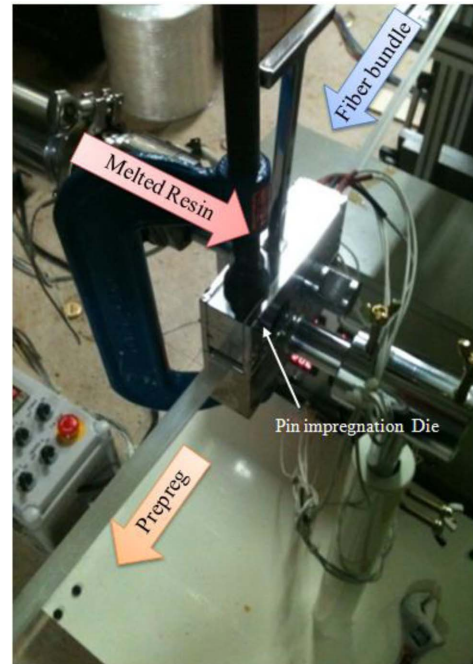


Fig. 3. Setup of pin impregnation die with extruder.

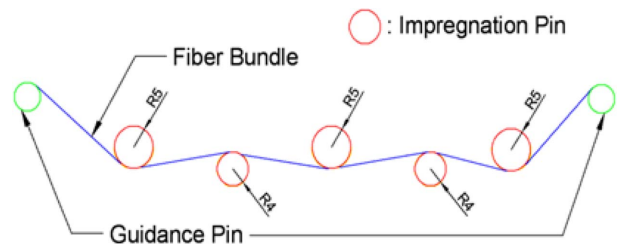


Fig. 4. Schematic of pin impregnation die.

#### 2.2.2 함침다이

Fig. 3에서 보듯이 일정 초기장력이 부여된 유리섬유는 220°C로 유지된 핀 함침다이를 투입되어 직접함침법을 이용해 함침되었다. 직접함침법은 보편화된 함침법으로 함침을 위해 고정 핀, 다공성 롤, 등이 사용될 수 있으며[5], 본 연구에서는 고정 핀을 적용한 수지 함침 방식을 적용하여 폴리유산 수지를 유리섬유에 함침시켰다. 이러한 경우, 섬유를 당길 때, 섬유와 고정 핀 사이의 수지에 높은 전단변형률을 발생시킬 수 있으며, 섬유의 장력에 의해 핀을 지나게 되면서 발생하는 면압으로 수지를 섬유에 높은 압력으로 함침시킬 수 있다.

용융수지는 함침다이 좌측으로 압출기를 통해 연속적으로 공급되었으며, 함침다이의 개략적 구조는 Fig. 4와 같이 앞 뒤로 가이드 핀 2개와 지름 10 mm 핀 3개, 지름 8 mm 핀 2개로 구성되었다.

#### 2.2.3 냉각장치

함침다이에서 함침이 완료된 프리프레그는 Fig. 5에 보

듯이 수냉 방식의 냉각장치를 이용하여 냉각되었다. 본 냉각장치의 롤러 2개는 후방에 위치한 무한궤도식 당김장치의 섬유당김속도와 맞추어 회전될 수 있으며, 이를 통해 섬유에 발생하는 불필요한 장력을 줄일 수 있도록 설계되었다.

#### 2.2.4 당김장치

냉각된 프리프레그는 무한궤도식 당김장치에 의해 일정 속도로 생산되었으며, 1.5 kW 모터와 인버터를 사용하여 속도를 제어하였다. 생산속도는 1 m/min에서 5 m/min 사이 범위에서 제어하였으며, 시편을 제작하기 위한 프리프레그는 1 m/min의 속도로 생산하였다. Fig. 6은 실험에 사용된 무한궤도식 당김장치를 보여주고 있다.



Fig. 5. Cooling unit.



Fig. 6. Caterpillar type puller.



Fig. 7. Winding device.

#### 2.2.5 감는장치

일정속도로 당겨진 프리프레그는 Fig. 7에 보듯이 일정 속도로 감겨질 수 있도록 설계된 장치에 감겨 연속적으로 생산될 수 있다.

### 2.3 물성분석방법

Fig. 8에서 보듯이 함침도가 높은 프리프레그를 사용하여 제작한 연속 유리섬유 강화 폴리유산 복합재료 시편의 기계적 물성을 알아보기 위해 ASTM 규격을 따라 시험하였다. 인장강도 시험을 위해 ASTM D 3039/D 3039M을 따라 만능시험기의 당김속도를 2 mm/min로 하여 시험하였으며, 굽힘강도와 굴곡탄성율은 ASTM D 790을 따라 만능시험기의 누름속도를 2 mm/min로 하여 시험하였다. 또한 계면전단강도는 ASTM D 5379/D 5379M 를 따라 만능시험기의 누름속도를 2 mm/min로 하여 시험하였다. 본 시험에 사용된 만능시험기는 Lloyd Instruments 사의 모델 LR 50K 를 사용하였다. 인장시험 후, 파손된 인장시편의 파단면을 전계방사형 전자현미경(JSM-6700F, JEOL) 을 이용해 관찰하였다.

제조된 프리프레그의 섬유체적분율과 함침도 분석은 CCD 카메라(Nikon, Coolpix 950) 가 장착된 현미경(Leica, Type 020-520.008 DM/LM) 을 이용하였다. 에폭시에 수직으로 고정 연마된 프리프레그의 단면을 세견하여 이를 확인하였으며, 공정조건 별, 5개의 결과를 평균하여 분석하였다. 단면을 연마하기 위해서 400, 800, 1200, 2400 과 4000 grains/in의 사포를 단계적으로 이용해 연마하였다. 함침도는 총 섬유의 개수 중 함침된 섬유의 개수의 비로 정의하였다.

결정화도 분석을 위해서는 시차주사 열량법을 이용하였다. Perkin Elmer 사의 모델 DSC7을 이용하여 질소분위기에서 시험하였으며, 폴리유산과 제조된 프리프레그 샘플은 먼저 200°C까지 10°C/min의 속도로 승온되어 충분히 용융시킨 후, 30°C까지 10°C/min의 속도로 냉각되었다. 냉각된 후, 다시 200°C까지 10°C/min의 속도로 승온하여 각 샘플의 결정화도를 분석할 수 있었다. 폴리유산과 제조된 프리프레그의 결정화도는 아래 식을 이용하여 분석되었다.

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{W_p \Delta H_m^0} \quad (1)$$

$W_p$ 는 폴리유산 수지의 중량비,  $\Delta H_m$ 는 측정된 샘플의 용융 엔탈피를 의미하며,  $\Delta H_m^0$ 는 100% 결정화된 폴리유산의 용융 엔탈피로 93.7 J/g의 문헌 값[6]을 갖는다.

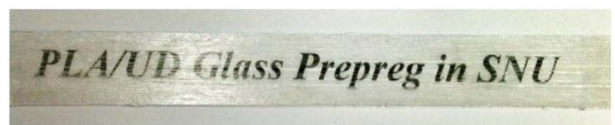


Fig. 8. Continuous glass fiber reinforced PLA.

열변형 온도는 열변형 시험기(Toyoseiki, M-2)를 이용하여 ASTM D648를 따라 측정하였으며, 200°C까지 2°C/min의 속도로 승온하면서 0.46 MPa의 일정 힘을 적용하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 분석

#### 3.1 속도에 따른 함침도 분석

섬유당김속도에 따른 프리프레그의 함침도는 Fig. 9에서 보듯이 5 m/min의 섬유당김속도에서 92.5%의 함침도를 확인하였다. 섬유당김속도가 증가할수록 함침시간이 감소하기 때문에 이에 따른 함침도 감소를 확인할 수 있었다. 물성시험을 위한 시편제작은 함침도 96.5%를 갖는 1 m/min의 섬유당김속도 조건으로 연속 제조되었다.

#### 3.2 기계적 물성

연속 섬유강화 폴리유산 복합소재는 폴리유산과 장섬유 강화 폴리유산 복합소재와 비교하였을 때, Fig. 10에서 보듯이 매우 우수한 기계적 물성을 보여주었다. 연속섬유강화 폴리유산 복합소재의 평균 인장강도는 331.1 MPa, 평균 굽힘강도는 528.6 MPa 그리고 평균 굴곡탄성율은 24.0 GPa을 보였다. 이는 기존의 폴리유산(인장강도: 62.9 MPa, 굽힘강도: 98.8 MPa, 굴곡탄성율: 3.3 GPa)과 사출 성형된 장섬유 강화 폴리유산 복합소재(인장강도: 80.2 MPa, 굽힘강도: 108.9 MPa, 굴곡탄성율: 8.2 GPa)의 기계적 물성[7]과 비교할 때, 효과적으로 향상되었음을 알 수 있다. 본 연구를 통해 제조된 연속 섬유강화 폴리유산 복합소재의 섬유체적분율은 27.7%이었으며, 문헌[7]에 기재된 사출 성형된 장섬유 강화 폴리유산 복합소재의 섬유체적분율은 17.0%이다.

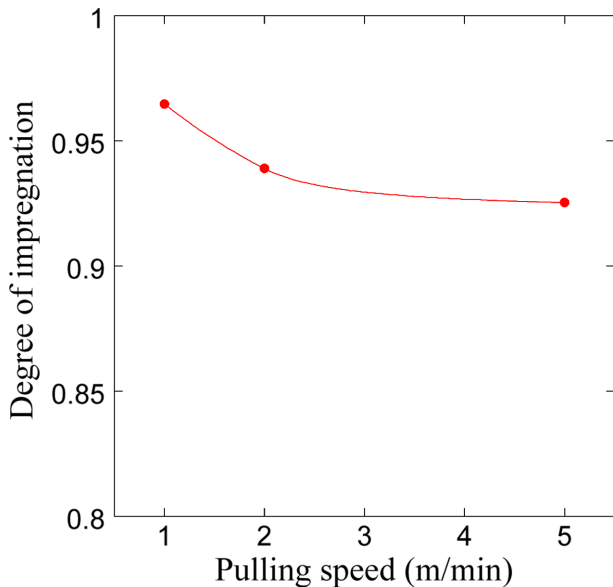


Fig. 9. Degree of impregnation as a function of pulling speed.

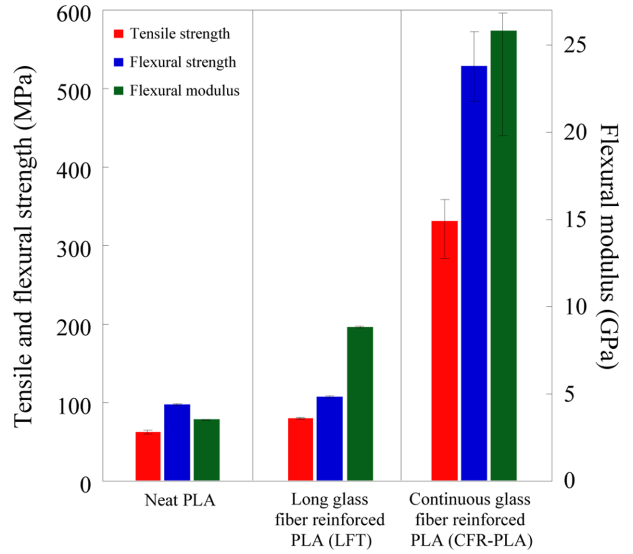


Fig. 10. Mechanical properties of PLA and PLA composite.

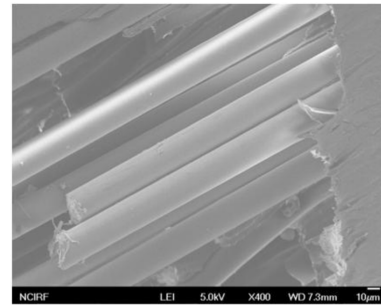


Fig. 11. Fracture interface of tensile strength specimen of the continuous glass fiber reinforced PLA.

혼합물 법칙(Rule of mixture)를 통해 계산한 바, 앞서 소개한 바와 같이 폴리유산의 인장강도가 62.9 MPa이고, 유리섬유의 인장강도가 3445 MPa[8]일 때, 연속 섬유강화 폴리유산 복합소재의 이론 인장강도 값은 999.7 MPa이다. 하지만, 시험결과와 비교할 때, 이론치의 33.1%에 해당하는 인장강도 값을 확인할 수 있었다. 연속섬유강화 폴리유산 복합소재의 계면전단강도를 시험한 결과, 33.2 MPa의 강도를 확인할 수 있었으며, 인장시험 시편의 파단면을 전계방사형 전자현미경을 이용하여 확인해 본 결과, Fig. 11에서 보듯이 파단된 유리섬유의 표면이 매끈하게 보여지는 바, 유리섬유와 폴리유산의 계면접착이 충분치 못한 것으로 확인되었다.

#### 3.3 결정화도

결정화도 측정결과, 폴리유산의 용융엔탈피는 17.10 J/g, 연속 섬유강화 폴리유산 복합소재의 용융엔탈피는 16.85 J/g로 확인되었다. 이를 위에 소개된 식 (1)에 반영하여 계산한 폴리유산의 결정화도는 18.2%, 연속섬유강화 폴리유산 복합소재의 결정화도는 32.4%로 폴리유산에 비해 14.2%

상승한 결과를 확인할 수 있었다. 이는 강화제로 사용된 연속섬유가 결정핵으로 작용하여 결정화도가 증가된 것으로 보여진다.

### 3.4 열변형온도

연속섬유강화 폴리유산 복합소재의 열변형 온도는 100°C로 측정되었다. 50.4°C인 폴리유산의 열변형 온도[3]와 비교할 때, 49.6°C 향상된 결과를 확인할 수 있었다. 열변형 온도가 증가하는 원인에는 유리전이온도의 상승, 보강, 결정화도 상승 등이 있는데, 연속 섬유강화 폴리유산 복합소재의 경우에는 유리 섬유의 높은 중량비와 결정화도의 상승이 열변형 온도를 상승시키는 주요한 역할을 한 것을 보여진다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 연속섬유강화 폴리유산 복합소재의 연속공정을 통한 제조와 평가가 주요하게 다루어졌다. 1 m/min에서 5 m/min 사이로 생산속도를 달리하여 제품을 생산하였고, 5 m/min까지 90% 이상의 함침도를 확보할 수 있었다. 연속섬유강화 폴리유산 복합소재의 기계적 물성은 높은 중량비를 갖는 연속섬유의 보강으로 매우 효과적으로 재료의 기계적 물성을 향상시킬 수 있었다. 연속섬유강화 폴리유산 복합소재의 결정화도와 열변형 온도는 모두 크게 향상되었으며, 이는 폴리유산의 단점으로 부각되는 낮은 결정화도와 열변형 온도를 크게 향상시킨 점을 미루어 의의가 크다. 하지만, 향후 유리섬유와 폴리유산의 계면 접착력 향상을 위해 보다 연구가 필요하다고 사료된다.

## 후 기

본 연구는 한국연구재단과 기초기술연구회(KRCF)을 통

해 교육과학기술부의 세계수준의 연구중심대학육성사업(WCU) (R31-2008-000-10083-0)과 Seed 형 협동연구사업의 지원을 받아 수행되었습니다.

## 참고문헌

1. Drumright, R.E., Gruber, P.R., and Henton, D.E., "Polylactic Acid Technology," *Adv. Mater.*, Vol. 12, No. 23, 2000, pp. 1841-1846.
2. Athanasiou, K.A., Niederauer, G.G., and Agrawal, C.M., "Sterilization, toxicity, biocompatibility and clinical applications of polylactic acid/polyglycolic acid copolymers," *Biomaterials*, Vol. 17, 1996, pp. 93-102.
3. Shi, Q. F., Mou, H.Y., Li, Q.Y., Wang, J.K., and Guo, W.H., "Influence of Heat Treatment on the Heat Distortion Temperature of Poly(lactic acid)/Bamboo Fiber/Talc Hybrid Biocomposites," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 123, 2012, pp. 2828-2836.
4. Jarus, D., Scheibelhoffer, A., Hiltner, A., and Baer, E., "The Effect of "Skin-Core" Morphology on the Heat-Deflection Temperature of Polypropylene," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 60, 1996, pp. 209-219.
5. Weustink, A.P.D., Development of a Rapid Thermoplastic Impregnation Device, Ph.D Thesis, Delft University of Technology, Netherlands, 2007.
6. Nam, J.Y., Ray, S., and Okamoto, M., "Crystallization Behavior and Morphology of Biodegradable Polylactide/Layered Silicate Nanocomposite," *Macromolecules*, Vol. 36, 2003, pp. 7126-7131.
7. Huda, M.S., Drzal, L.T., Mohanty, A.K., and ManjusriMisra., "Chopped Glass and Recycled Newspaper as Reinforcement Fibers in Injection Molded Poly(lactic acid) (PLA) Composite: A Comparative Study," *Composites Science and Technology*, Vol. 66, 2006, pp. 1813-1824.
8. Wallenberger, F.T., and Bingham, P.A., *Fiberglass and Glass Technology: Energy-Friendly Compositions and Applications*, Springer, New York, USA, 2010.