

Environment Deterioration Characteristics of Polypropylene / Glass Fiber Composites under Moisture Absorption Environment

Yun-Hae Kim*, Chang-Wook Park*, Gyung-Seok Jung* and Seok-Jin Shin*

*Division of Mechanical Engineering, College of Engineering, Korea Maritime and Ocean University, Busan, Korea

흡습 환경 하의 폴리프로필렌/유리 섬유 강화 복합재료의 환경 열화 특성

김윤해* · 박창욱* · 정경석* · 신석진*

*한국해양대학교 공과대학 기계공학부

KEY WORDS: Fiber reinforced composite 섬유강화 복합재료, Marine environment 해양환경, Moisture absorption 수분흡습, Polypropylene fiber 폴리프로필렌 섬유, Glass fiber 유리 섬유

ABSTRACT: In this study, a mixture of polypropylene fibers and glass fibers were used to weave polypropylene/glass fiber-reinforced composite panels with characteristics such as highly elongated short fibers, high ductility, anti-fouling, and hydrophobicity as a result of a directional property. Mechanical and environmental tests were carried out with specimens fabricated with this composite panel, and its applicability to shipbuilding and ocean leisure industries was evaluated through a comparison with existing glass fiber-reinforced composite materials. The results of this experiment verified the excellence of the polypropylene/glass-mixed woven fiber-reinforced composite material compared to the existing glass fiber-reinforced composite material. However, the forming process needs to be changed to improve the weak interfacial bonding, and the properties of the composite material itself could be improved through mixed weaving with other fibers after development. Maximizing of the advantages of the polypropylene fibers and overcoming their shortcomings will improve their applicability to the shipbuilding, ocean leisure, and other industries, and increase the value of polypropylene fibers in the composite material market.

1. 서 론

최근 해양 레저 시장의 연평균 증가율이 조선 시장의 침체에도 불구하고 계속해서 늘어남에 따라 해양레저의 전 세계 시장이 활성화 될 것으로 예상된다. 현재 해양 레저 산업에는 가격 대비 기계적 특성이 우수한 유리 섬유가 활발하게 이용되고 있으나 작업 환경적인 문제 등의 이유로 대체 할 섬유의 연구가 계속 되고 있다. 그 중 하나인 폴리프로필렌 섬유는 나프타의 부산물 혹은 에틸렌의 부산물을 통해 얻어지는 프로필렌을 Ziegler-Natta 촉매와 접촉시켜 구조성을 가진 폴리프로필렌으로 중합하고, 이를 용융, 방사하여 제작하며, 비중이 낮고 방오, 방수 특성을 가져 각종 위생 소재, 여과제, 레저 의류 등 다방면에 산업에서 사용되고 있다. 마이크로 스케일의 폴리프로필렌 섬유를 특정 방식으로 방적할 경우 방적 방식에 따라 단섬유

폴리프로필렌과 비교하여 인장강도, 충격저항 등의 물성이 대폭 강화된 폴리프로필렌 섬유를 얻을 수 있다(Alhozaimy et al., 1996; Joseph et al., 1999). 최근에는 특정 물성에 대한 향상을 목표로 공정방식을 변경하여 제작된 폴리프로필렌 섬유를 시트 형태로써 제조 시 삽입하여 물성의 향상을 꾀하는 연구가 증가하고 항공, 의료, 해양 산업 등의 적용에도 관심이 높아지고 있다. 해양 산업에서 다습한 해양 환경은 섬유강화 복합재료가 기지재를 통한 확산에 의하여 수분 함유율이 증가하기 유리한 조건이다. 수분의 노출은 섬유강화 복합재료의 물리적, 화학적 특성의 변화를 야기한다(Kim et al, 2008).

따라서, 본 연구에서는 기본적으로 폴리프로필렌 섬유와 섬유의 직조과정에 폴리프로필렌 섬유에 유리섬유를 방향성을 주어 삽입/혼합 직조한 폴리프로필렌/유리 혼합직조 섬유를 사용하여 섬유강화 복합재료를 제작하여 대표적인 강화재인 유리섬유

Received 27 October 2016, revised 19 December 2016, accepted 19 December 2016

Corresponding author Soek-Jin Shin: +81-51-410-4355, tjrwlsz@naver.com

© 2016, The Korean Society of Ocean Engineers

This is an open access article distributed under the terms of the creative commons attribution non-commercial license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

와 비교 분석하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1 재료 및 시험편제작

폴리프로필렌 섬유 강화 복합재료의 기계적 강도를 측정하기 위하여 본 실험에서 필요한 실험재료를 준비하였다. 최적의 폴리프로필렌 보강재와 기지재 확인을 위하여 보강재로 사용되는 폴리프로필렌 섬유는 INEGRA Technologies사의 Polypropylene 단섬유 패브릭과 Polypropylene/Glass hybrid 평직으로 제작된 패브릭을 사용하였고, 물성 비교를 위해 동일한 제작 상태의 유리섬유 패브릭을 선택하였다. 또한, 기지재로는 Hand Lay-up과 VaRTM 공정에 사용하기 위해 Resoltech 사의 열경화성수지인 에폭시 Resoltech 1050/1053과 국도화학의 KFR 120/KFH548, 폴리에스테르 수지인 CCP composites사의 LSP-8020B를 사용하였다. 본 연구에서는 가장 보편적인 섬유강화복합재료 제조법인 Hand lay-up과 VaRTM으로 시험편을 제작하였다. Hand-lay up 시험편의 경우 섬유에 수지를 함침 시킨 후 이물질이 묻지 않도록 이형 필름을 붙이고, 완전 경화와 안정적인 물성을 위해 진공 상태로 80°C 오븐에서 24시간 동안 경화 시켰으며, VaRTM 시험편 또한 공정 후 80°C 오븐에서 24시간 동안 경화 시켰다.

2.2 실험방법

2.2.1 기계적 특성 실험

폴리프로필렌 섬유 강화 복합재료와, 폴리프로필렌/유리섬유 강화복합재료, 유리섬유강화복합재료의 기계적 특성을 평가하기 위하여, 인장시험, 3점 굽힘시험, 충격시험을 실시하였다. 인장시험, 3점 굽힘시험에는 Kyung-Do사의 Universal Test Machine을 이용하였고 수식을 통해 각각의 물성을 계산하였다. 인장시험은 ASTM D 5766, 3점 굽힘시험은 ASTM D 2344에 따라 케이스 별로 7개의 시험편에 대해 시험을 실시하였다. 충격시험은 Tinius Olsen사의 샤르피 충격시험기를 사용하여 ASTM D 6110에 따라 진행 했으며, 파괴 시 발생하는 에너지 흡수량을 측정하였다 (Yun, 2011; Kim et al., 2011; Shin et al., 2011).

2.2.2 환경 특성 실험

본 연구에서는 폴리프로필렌/유리 섬유강화 복합재료의 수분/습기에 대한 환경 열화를 분석하기 위해 흡습시험을 진행하였고, 쿠폰시험편을 사용하여 재료의 확산계수와 일정시점에서의 흡습률을 구하였다. 쿠폰시험편은 신뢰성 확보를 위해 7개를 준비 하였고, 초기 무게가 일정한 값이 될 때까지 50±2°C 오븐에서 미리 건조 후 상온에서 냉각 한 후 초기 무게를 측정하였다. 무게 측정 후 80±2°C 항온수조에 침지하여 60일 동안 변화를 통해 확산계수와 흡습률의 변화를 관찰 하였다. 흡습에 의한 기계적인 물성 열화를 분석하기 위해 인장시험편을 사용하여 흡습에 따른 인장강도의 변화를 분석 하였다. 인장시험편은 각 일차별로(1/2/3/5/7/10/15/20/25/30/40/50/60/80/100일) 14개 씩 총 210개를 준비 하였다. 섬유강화 복합재료의 수분 흡수로 인한 기계적인 물성 열화는 건조를 통해 일정 수준 회복이

가능하기 때문에 열화와 회복에 대해 분석하기 위해 인장시험편을 2배수로 준비 하였다. 쿠폰시험편과 같이 80±2°C 항온수조에 10일 침지 중 일차별로 14개의 시험편을 꺼내어 7개의 시험편은 건조 없이, 나머지 시험편은 80±2°C 오븐에서 24시간 건조한 후 ASTM D 5229에 따라 인장시험을 진행 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 기계적 특성 분석 결과

각 성형법에 따른 시험편의 기계적 특성을 분석해보면 인장강도와 3점 굽힘강도의 경우 폴리프로필렌/유리 혼합직조 섬유와 Resoltech 에폭시 수지로 제작된 시험편의 강도가 우수하고, 충격 에너지의 경우 미세하게 폴리프로필렌/유리섬유 혼합직조 섬유와 Resoltech 에폭시 수지로 제작된 시험편이 높았으나 단일 유리섬유 제작된 시험편과 큰 차이가 없음을 알 수 있었다.

3.1.1 인장 강도

케이스별 시험편의 인장강도 시험 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 단독 섬유의 인장 강도의 경우 유리섬유를 기지재로 사용한 시험편이 폴리프로필렌을 사용한 시험편보다 높은 값을 나타내었다. 폴리프로필렌/유리 혼합직조 시험편의 경우 유리섬유를 사용한 시험편보다 높은, 약 200MPa의 평균 강도를 가지며 3종의 시험편 중 가장 높은 값을 나타내었다. 이는 폴리프로필렌 섬유의 미세 구조가 결합의 이동을 억제하며 유리섬유에 가해지는 하중을 균일하게 분산 시켜 발생 된 현상으로 사료 된다. 폴리프로필렌 섬유가 함유된 시험편의 경우 1차 파단 후 하중이 지속적으로 가해져 2차 파단이 발생하는 현상이 발견되었는데, 이는 폴리프로필렌 섬유가 가지는 높은 연성이 1차 파단 후 완전 파단을 지연시켜 추가 하중에 의해 파단이 되어 발생하는 현상으로 사료 된다.

폴리프로필렌 섬유가 함유 되지 않은 단일 유리섬유 시험편의 경우 제조공정에 관계없이 거의 비슷한 인장강도를 보이고 있는데, 이는 유리섬유가 수지와의 계면 결합력이 우수하여 서로 다른 제조공정에 따른 수지 함유율의 차이를 줄여주며, Hand lay up으로 제작 된 시험편 역시 VaRTM 시험편과 똑같이 진공 상태로 최종 경화를 진행 하여 최종 물성의 큰 차이가 없이 비슷한 인장강도를 보이는 것으로 사료된다.

3.1.2 3점 굽힘강도

3종의 강화재 및 공정에 대한 3점 굽힘강도 시험 결과를 Fig. 2에 나타내었고, 폴리프로필렌/유리 섬유강화 복합재료의 3점 굽힘 강도가 37.2MPa로 가장 높은 값을 나타내었다. 폴리프로필렌 섬유를 단독으로 사용하여 제작된 시험편의 경우 시험 장비에서 측정 가능한 파단 변위를 초과하는 값을 가져 추가적인 측정이 불가능 하였다. 폴리프로필렌/유리 혼합직조 섬유강화 복합재료 시험편의 경우 역시 1차적으로 유리섬유부에서의 파단이 발생한 후 한계거리 이상으로 변형이 진행되었으며, 폴리프로필렌이 함유된 섬유강화 복합재료 시험편 모두 가해지는 하중을 제거하자 초기형상으로 회복되는 현상이 발생하였다. 이는 폴리프로필렌 섬유의 높은 연신율에 의한 결과로 사료된다.

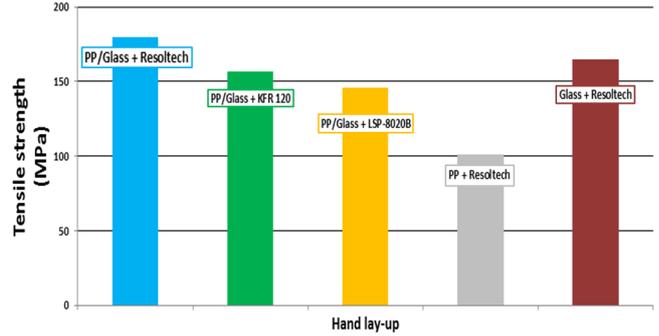
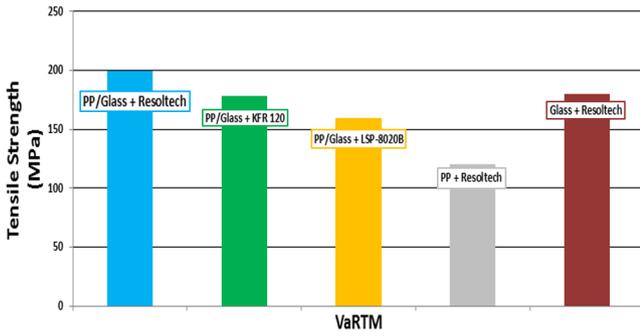


Fig. 1 Result of tensile test

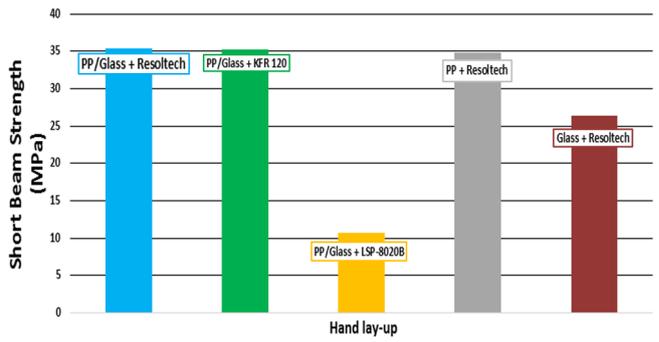
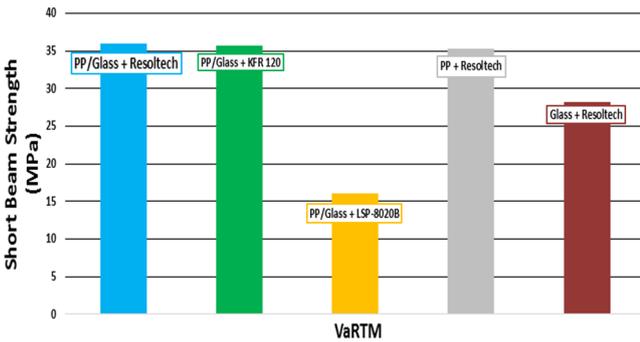


Fig. 2 Result of short beam test

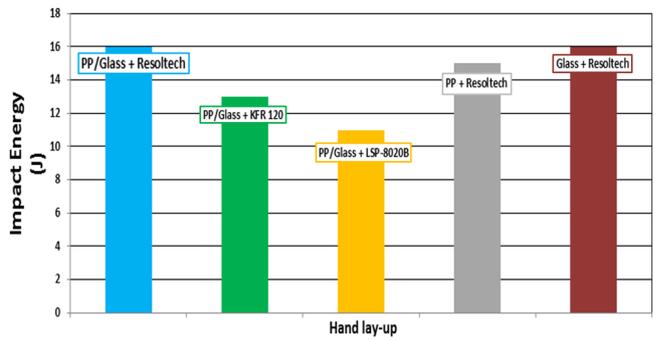
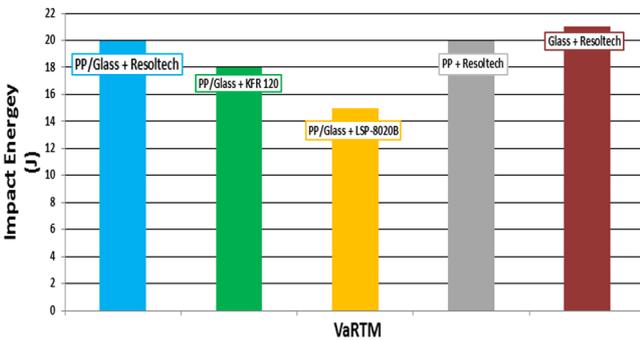


Fig. 3 Result of the charpy impact test

3점 굽힘강도는 제조 공정에 관계없이 각각의 시험편들이 거의 비슷한 결과 값을 나타내고 있는데, 서로 다른 제조 공정이지만 똑같은 진공 상태로 최종 경화를 진행하였기 때문에 공정에 따른 수지의 함유율의 차이가 크게 없었으며, 수함유율에 크게 영향을 받는 3점 굽힘 강도가 거의 비슷한 결과 값을 나타내는 이유로 사료된다.

3.1.3 충격강도

케이스별 시험편의 충격시험 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 인장 시험, 3점 굽힘시험과 같이 Hand lay-up보다 VaRTM 공정으로 제작한 시험편이 모든 케이스에서 충격 에너지가 높게 나오는 것을 확인 할 수 있었다. 또한, 단일 유리섬유 시험편이 혼합직조 시험편에 비해 높은 충격 에너지를 가지지만 그 차이가 크게 나지 않았다. 이는 폴리프로필렌 섬유를 기지재와 혼합하여 복합재료로 제작하면 섬유 자체의 특성인 충격저항과 뎀핑 특성이 충격에너지 흡수에 큰 영향을 주지 못하기 때문이며, 복합재료의 충격 에너지는 기지재의 특성에 의해 좌우되기 때문이라고 사료된다.

3.1.4 파단면 분석

기계적 특성 실험을 진행한 케이스별 섬유강화 복합재료의 결과와 현상을 자세하게 규명하기 위해 각 케이스별 시험편의 파단면을 관찰하였다. Fig. 4는 각 케이스별 시험편의 파단면을 주사 전자 현미경(Scanning electron microscope, SEM)으로 관찰한 사진이다. 사진을 보면 유리섬유와 수지의 계면 결합력이 우수해 파단된 섬유 표면에 수지가 다량 묻어 있는 것을 확인할 수 있었다. 폴리프로필렌 섬유가 포함된 나머지 4개의 시험편에도 풀 아웃 현상은 없었으나, 유리섬유에 비해 수지의 분포가 적은 것으로 보아 계면 결합력은 유리섬유만 사용된 시험편이 더 우수한 것으로 사료된다.

3.2 환경특성 실험 결과

3.2.1 수분 흡수 거동

흡수 실험 시작 후 10일 동안은 유리섬유강화 복합재료와 폴리프로필렌/유리 혼합직조 섬유강화 복합재료가 급격하게 수분 흡수율이 증가하였고, 10일 이후 수분 흡수율이 감소하는 것을

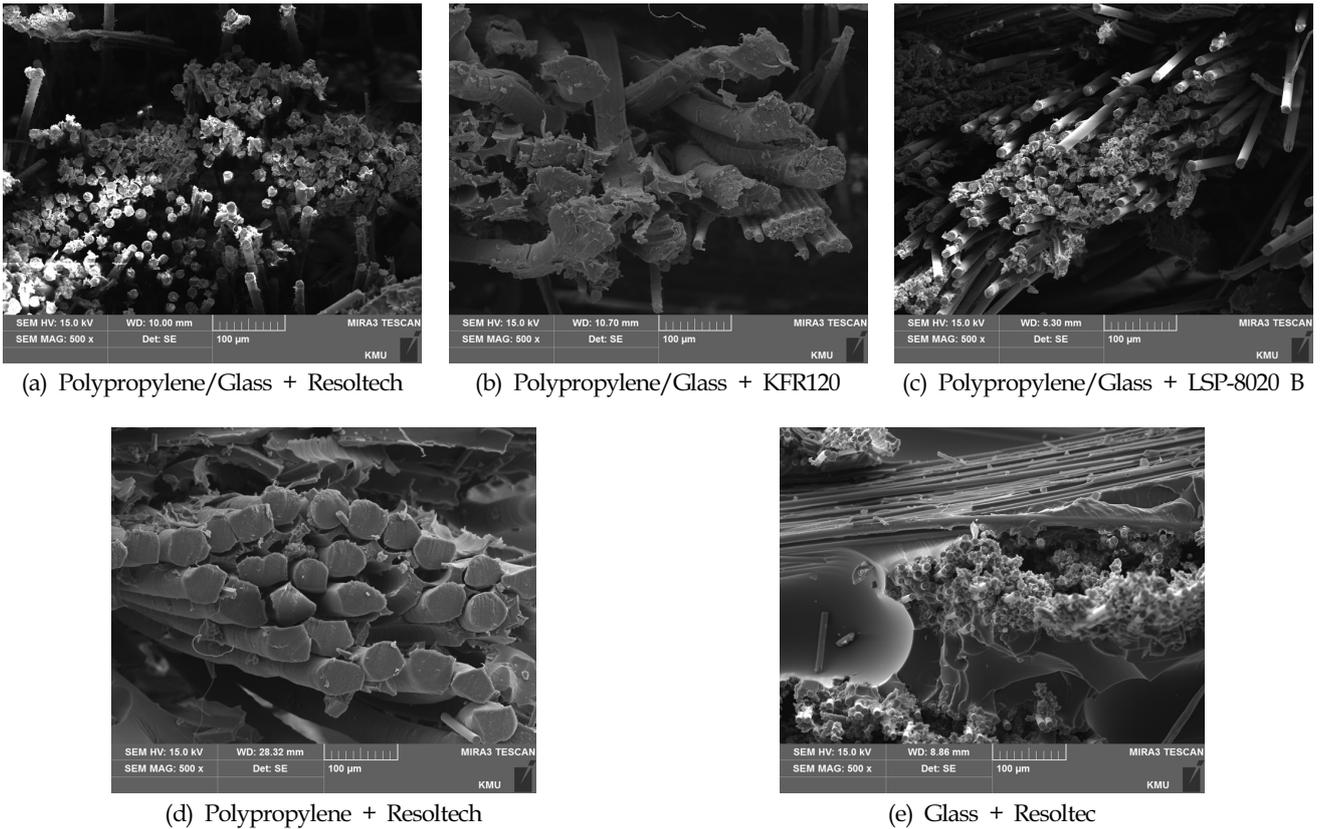


Fig. 4 Micrographs of tested specimens

확인할 수 있었다. 또한, 모두 80일 이후 흡수율이 증가와 감소를 반복하게 되는데 이는 수분 흡수 포화상태로 인해 더 이상 수분을 흡수할 수 없는 상태인 것으로 사료된다. 분석 결과, 유리섬유 복합재료의 수분 흡수율이 0.95% 낮은 것을 확인할 수 있었다. 유리섬유강화 복합재료의 수분 흡수율이 낮은 이유는 수지와 섬유간의 계면 결합력이 폴리프로필렌/유리 혼합직조 섬유강화 복합재료보다 우수하기 때문으로 사료된다.

3.2.2 흡습에 의한 기계적 물성 열화와 회복
 폴리프로필렌/유리 혼합직조 섬유강화 복합재료와 유리섬유

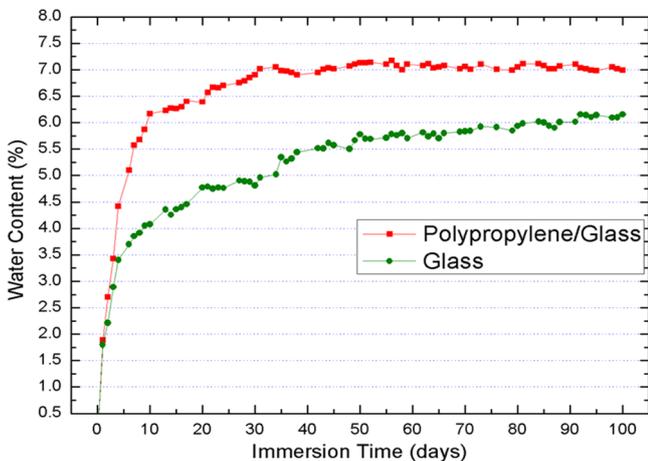


Fig. 5 Relationship between water content and immersion time

강화 복합재료 두 케이스 모두 침지 시간의 경과에 따라 인장강도는 감소하였고, 흡수 거동과 유사하게 침지 후 10일 동안 급격하게 감소하였다. 두 케이스 시험편의 침지 100일 경과 후 인장강도 감소는 폴리프로필렌/유리 혼합직조 섬유강화 복합재료가 0.40%, 유리섬유 강화 복합재료는 0.60%였다. 인장강도의 회복은 침지 시간이 경과함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 폴리프로필렌/유리 혼합직조섬유강화 복합재료는 80일 후, 단일 유리섬유강화 복합재료는 60일 후 건조에 의한 회복 현상이 나타나지 않는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 6은 폴리프로필렌/유리 혼합직조 섬유강화 복합재료와 단일 유리섬유강화 복합재료 시험편의 수분 흡수와 회복에 따른 인장강도 변화를 나타내었고, Fig. 7은 두 종류의 섬유강화 복합재료 시험편의 흡수와 회복에 따른 인장강도 감소율을 나타내고 있다.

폴리프로필렌/유리 혼합직조섬유강화 복합재료의 흡수율이 유리섬유강화 복합재료 보다 높았음에도 흡습에 의한 인장강도 감소가 작고, 회복 일수가 길었던 이유는 수분 환경 내에서의 열화 매커니즘에 따라 수분의 침투가 진행될 때 강화재 내부까지 수분의 침투가 진행되는 다른 소재와 달리 폴리프로필렌 섬유 표면층의 방수 특성과 소수성으로 인해 강화재 내부로 침입되는 물 분자가 적어 기지재와 강화재의 계면상에서만 수분으로 인한 열화가 진행된 것으로 사료된다.

4. 결 론

(1) 인장시험은 폴리프로필렌/유리 혼합직조 섬유강화 복합

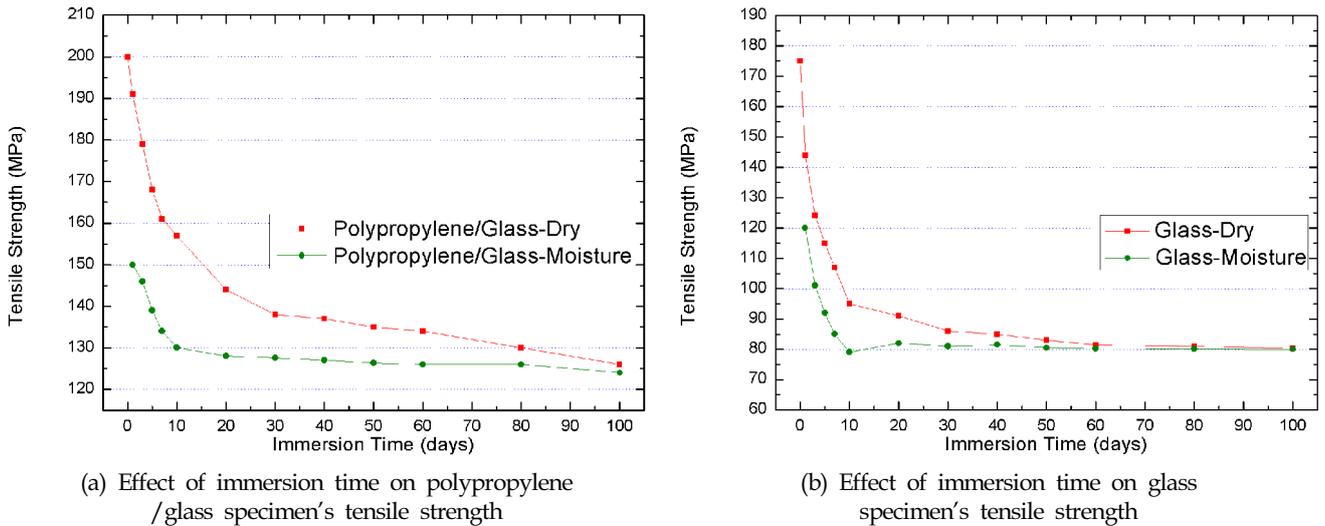


Fig. 6 The tensile strength behavior by the moisture-absorption and recovery

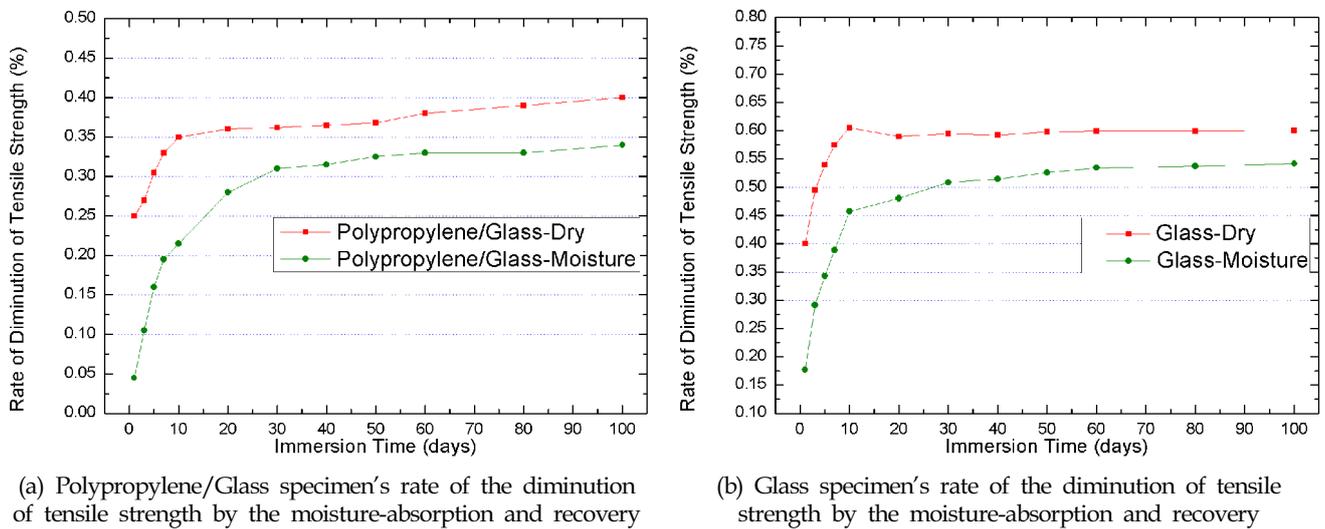


Fig. 7 The rate of the diminution of tensile strength by the moisture-absorption and recovery

재료 시험편이 가장 높은 값을 나타내었다. 이와 같은 현상은 함유된 폴리프로필렌 섬유가 2차적인 지지재의 역할을 하여 에너지를 저장하고 유리섬유에 균일한 하중을 부과하여 발생한 것으로 사료된다.

(2) 3점 굽힘시험 역시 폴리프로필렌/유리 혼합직조 섬유강화 복합재료가 가장 높은 값을 나타내었다.

(3) 충격시험의 경우 폴리프로필렌/유리 혼합직조 섬유를 사용한 시험편이 단일 유리섬유 시험편에 비해 높은 충격 에너지를 나타내었으나 그 차이 값이 크지 않았다. 이는 지지재가 폴리프로필렌 섬유와 원활한 접촉을 이루지 못하여 각각의 층들이 단독으로 파단되어 발생한 것으로 사료된다.

(4) 흡습시험 결과 폴리프로필렌/유리 혼합직조 섬유강화 복합재료 시험편이 단일 유리섬유강화 복합재료에 비해 시간에 따른 수분 흡수율은 높았지만, 인장강도의 감소와 건조에 의한 회복률이 더 높음을 확인할 수 있었다.

본 연구에서는 폴리프로필렌/유리 혼합직조 섬유강화 복합재료의 물성 검증을 통해 해양플랜트, 해양레저 스포츠 산업 적용

가능성을 확인할 수 있었다. 섬유와 기지재간의 계면 접합력을 향상시키는 연구를 지속 한다면, 복합재료 시장에서 폴리프로필렌 섬유의 가치를 더 높여 줄 것으로 사료된다.

후 기

본 연구는 중소기업청에서 지원하는 2016년도 중소기업기술 개발지원사업(No. S2328725)의 연구수행된 것이며, 지원에 대해 진심으로 감사드립니다.

References

Alhozaimy, A.M., Soroushian, P., Mirza, M., 1996. Mechanical Properties of Polypropylene Fiber Reinforced Concrete and the Effects of Pozzolanic Materials. Cement & Concrete Composites, 18, 85-92.

- Joseph, P.V., Joseph, K., Thomas, S., 1999. Effect of processing variables on the mechanical properties of sisal-fiber-reinforced polypropylene composites. *Composites Science and Technology*, 59(11), 1625-1640.
- Kim, Y.H., Kim, K.J., Han, J.W., Jo, Y.D., Bae, S.Y., Moon, K.M., 2008. A study on degradation and recovery mechanisms of composites under the moisture environment. *Composites research*, 21(2), 8-14.
- Shin, H.S., Kim, J.H., Oh, S.H., 2011. Development of Experimental Setup for Impact Punching in Brittle Materials. *Journal of Mechanical Science and Technology*. 25(4), 629-636.
- Kim, Y.H., Park, J.M., Yoon, S.W., Lee, J.W., Jung, M.K., Murakami, Ri-Ichi., 2011. The Effect of Moistures Absorption and Gel-coating Process on the Mechanical Properties of the Basalt Fiber Reinforced Composite. *International Journal of Ocean System Engineering*, 9-15.
- Yun, S.W., 2011. A study on the Mechanical Properties of Basalt Fiber Composites for Application to Ballast Pipe. Korea Maritime and Ocean University.