

열 성형 온도 및 시간에 따른 탄소섬유 강화 재활용 PET 복합재료의 계면 및 기계적 물성 비교

백영민* · 신평수* · 김종현* · 박하승* · 권동준* · 박종만*†

Comparison of Mechanical and Interfacial Properties of Carbon Fiber Reinforced Recycled PET Composites with Thermoforming Temperature and Time

Yeong-Min Baek*, Pyeong-Su Shin*, Jong-Hyun Kim*, Ha-Seung Park*, Dong-Jun Kwon*,
Joung-Man Park*†

ABSTRACT: Currently, since carbon fiber reinforced plastics (CFRPs) are lightweight and have excellent physical properties, their demand has increased dramatically. Many works have studied the CFRPs based on recycled thermoplastics. In this study, the applicability of recycled composite was evaluated using recycled polyethylene terephthalate (PET). PET was collected from waste materials used in beverage bottles and processed to produce PET films. Optimal thermoforming temperature and time were analyzed by comparing the mechanical properties with forming temperature and time difference for producing PET films. CF mat and PET film were used to determine the suitable parameters for the optimum thermoforming of CF/PET composites. The mechanical properties of each thermoforming condition were verified by bending test. The degree of impregnation of the PET film into the CF mat was evaluated by cross-sectional photographs, whereas the interfacial properties were evaluated by interlaminar shear strength (ILSS). Ultimately, it was confirmed that the thermoforming condition for forming the CF/recycled PET composites yielding the optimal mechanical and interfacial properties was at 270°C for 5 minutes.

초 록: 탄소섬유 강화 복합재료는 가볍고, 우수한 물성을 가지고 있기 때문에 그 수요는 급격하게 증가되고 있다. 그에 따라, 탄소섬유 강화 복합재료의 기지로 재활용이 가능한 열가소성 수지를 사용한 복합재료 연구를 많이 진행하고 있다. 본 연구에서는 재활용 PET를 이용하여 재활용 복합재료에 대한 활용성 평가를 하였다. PET는 음료수 병으로 활용되는 폐기물을 수집하여 PET 필름을 제조하는 과정을 거쳤으며, PET 필름을 제조하기 위한 성형 온도와 시간의 차이에 따른 기계적 물성을 비교하여 최적의 성형온도와 시간을 분석하였다. 이를 바탕으로 재활용 PET 필름과 탄소섬유 매트리를 이용하여 CF/PET 복합재료를 최적으로 성형하기 위한 변수를 관찰하였다. 성형 조건에 따른 기계적 물성을 굴곡시험으로 확인하였고, PET 필름이 탄소섬유 매트 내에 함침 되는 정도를 단면 사진으로, 그리고 계면 성질을 층간전단강도로 평가하였다. 궁극적으로 최적의 기계적 물성을 가지는 CF/PET 복합재료를 성형하기 위한 성형 조건이 270°C와 5분임을 확인했다.

Key Words: 재활용(Recycle), 탄소섬유(Carbon fiber), 열가소성 복합재료(Thermoplastic composites), 폴리에틸렌테레프탈레이트(Polyethylene terephthalate)

Received 5 May 2017, received in revised form 29 June 2017, accepted 30 June 2017

*Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Research Institute for Green Energy Convergence Technology, Center for Creative Human Resource & Convergence Materials, Gyeongsang National University

*†Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Research Institute for Green Energy Convergence Technology, Center for Creative Human Resource & Convergence Materials, Gyeongsang National University, Corresponding author (E-mail: jmpark@gnu.ac.kr)

1. 서 론

항공, 자동차 및 기타 산업 분야의 구조 부품에 금속 합금을 대체하기 위해 복합재료를 많이 사용하게 되었고, 이의 기지재료로 열경화성 수지가 대부분 사용되어 왔다. 열경화성 기지 복합재료는 우수한 물성을 가지고 있지만 제조 원가가 높고, 제품 생산을 위한 시간이 길어 대량생산이 어려우며 가공 후에는 재가공이 불가능하므로 재활용이 불가능한 단점이 있다[1].

이러한 단점으로 인해 최근 열가소성을 기지로 하는 복합재료에 대한 관심이 증가하고 있다. 열가소성 기지 복합재료는 재활용이 가능하며, 비용 효율성, 제품 설계의 유용성 등의 측면에서의 장점을 가지고 있고, 그에 따라 많은 열가소성 기지를 접목한 복합재료의 연구가 진행되고 있다[2,3].

이에 이번 연구에서 사용된 열가소성 기지인 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)는 폴리에스테르 계열의 열가소성 수지이다. PET는 우수한 기계적 강도, 많은 화학 반응에 대한 불활성 및 내열성으로 인해 다양한 용도로 사용된다[4]. 결정성 고분자로서 PET의 특성은 가공 조건에 크게 의존한다. PET의 물리적, 화학적 성질은 조성, 결정성, 배향 등의 다양한 변수에 의하여 결정되고, 요즘 이 PET는 주로 포장산업에서 사용되고 있다[5].

하지만 이 PET의 폐기물은 현재 환경적으로 많은 문제가 되고 있다. 최근 수년 간 PET의 원재료로 삼는 석유의 유가가 급락하여 폐 PET의 가격이 급락하였고, 그에 따라 폐 PET를 재활용 하는 것보다는 새로 만드는 것이 오히려 나은 상황이 된 것이다. 그리하여 현재 PET의 폐기물은 계속 쌓여만 가고 있는 실정이다. PET의 폐기물을 처리하는 방법으로 소각, 매장, 재활용의 방법이 있다. 소각의 경우 유독가스를 생성하여 문제가 되고, 매장의 경우 고분자의 경우 분해가 되는 시간은 수 백년이 걸리므로 이는 환경적으로 또한 문제가 된다. 그리하여 경제적, 환경적으로 처리하는 방법으로 재활용이 최선의 방법이다[6]. 그에 따라 폐 PET에 대한 재활용 연구가 필요한 시점이고, 현재 다방면으로 재활용 연구가 지속적으로 진행되고 있다[7,8]. 기존의 폐 PET 병을 재활용에 대한 연구는 건축소재 분야에서 시멘트와 함께 사용하거나 다른 소재와 블렌드하여 사용하는 등의 연구가 많이 진행되고 있다[9,10].

본 연구에서는 열가소성 고분자인 PET를 PET 병 폐기물에서 재활용 하여 PET 기지 섬유강화 복합재료를 제조하여 그 특성을 조사하여 보았다. 우선, 각각의 열 성형 조건에 따른 PET의 특성을 조사하기 위하여 DSC 측정을 진행하였고, 그 결정화도 변화를 확인하였다. 그리고 물성을 평가하기 위하여 인장시험을 진행하여 비교하여 보았으며, 이 재활용 PET를 기지로 하는 탄소섬유 강화 복합재료를 열 성형 조건을 달리하여 프레스 성형으로 제조하였다. 이 재활용 열가소성 섬유강화 복합재료의 물성을 비교하기 위

해서 굴곡시험을 진행하였으며, 추가적으로 계면의 상태를 평가하기 위해서 층간전단강도 시험을 진행하였고, 함침정도를 육안으로 비교해보기 위해서 그 단면 사진을 촬영하여 비교하여 보고 최적의 물성을 가지는 재활용 PET 기지 섬유강화 복합재료의 열 성형 조건을 확인하였다.

2. 실 험

2.1 재료

본 실험을 진행하기 위해 기지 재료로 PET 물병(롯데칠성, 한국)의 폐기물을 수집하여 세척하고 건조시킨 후에 10 cm × 10 cm 크기로 병의 몸체에서 PET를 분리한 뒤 핫프레스를 이용하여 최적 온도를 확인하기 위하여 17.5 kgf/cm²의 동일한 압력, 3분의 성형 시간을 두고, 온도를 250°C, 260°C, 270°C, 280°C로 하여 PET 필름을 제조하였고, 다음으로 최적 시간을 확인하기 위하여 17.5 kgf/cm², 270°C로 고정하고 1분, 3분, 5분, 10분의 조건으로 PET 필름을 제조 한 뒤, 두 조건 모두 상온으로 빠르게 냉각시켰다. 그리고 탄소섬유(T-700, 도레이, 일본) 매트를 PET 필름과 동일한 사이즈로 자른 뒤 탄소섬유 매트 한층, PET 필름을 한 층씩 적층하여 핫프레스를 이용한 프레스 성형으로 복합재료를 제조하였다[11].

Fig. 1은 재활용 복합재료 성형 공정을 도식도로 나타낸 그림이다.

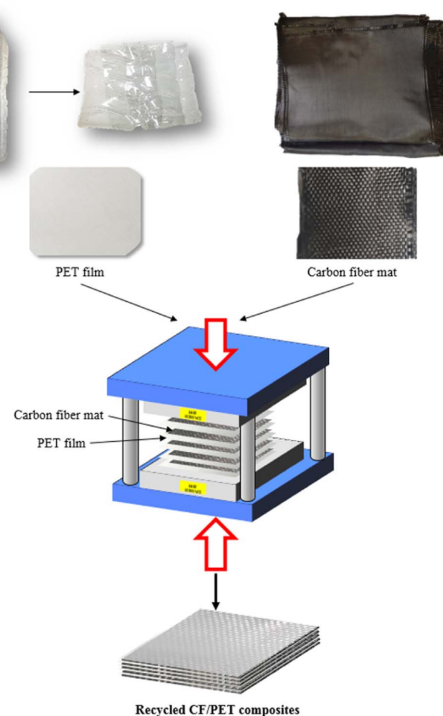


Fig. 1. Schematic arrangement of manufacturing process for recycled PET composites

2.2 시험 방법

2.2.1 PET 기지의 특성 조사

제작한 PET 필름의 기계적 특성을 평가, 최적 조건 찾기 위하여 각 조건에 해당하는 시편으로 인장시험을 만능재료시험기(H1KS, 로이드, 영국)를 이용하여 진행하였다. ASTM D882의 시험 기준으로 PET 필름을 인장 시험하였고[12], 그 시편을 이용하여 열가소성 고분자 기지의 특성 영향을 주는 결정성 변화를 관찰하고자 DSC(Q200, TA Instrument, 미국)를 이용하여 10°C/분의 속도로 승온시켜 온도 범위 50-300°C에서 2회 반복하여 PET를 열 분석하였다. DSC의 측정 결과를 이용하여 엔탈피를 분석하여 결정성 평가를 시도하였다. 결정성을 평가하는 식은 다음과 같다.

$$X_c(\%) = \frac{(\Delta H_m - \Delta H_{cc}) \times 100}{\Delta H_{f100} W_p} \quad (1)$$

식 (1)에서 X_c 는 PET의 결정화도를 의미한다. ΔH_m 는 용융 엔탈피를, ΔH_{cc} 는 냉각 결정화 엔탈피, ΔH_{f100} 는 100% 결정화의 용해열(140 J/g), W_p 는 고분자의 무게분율을 의미한다[13].

2.2.2 재활용 CF/PET 복합재료 특성조사

재활용 PET를 이용하여 만든 재활용 CF/PET 복합재료의 특성을 평가, 최적 조건을 찾기 위하여 만능재료시험기를 이용하여 ASTM D790 규격을 바탕으로 굴곡시험을 진행하였고[14], 계면 특성을 비교하기 위하여 층간전단강도 시험을 진행하여 파악하였다. 층간전단강도의 식은 다음과 같다.

$$ILSS = \frac{3P_{max}}{4Bd} \quad (2)$$

식 (2)에서 P 는 압력이고, B 및 d 는 시편의 두께와 너비를 나타낸다. 굴곡실험과 동일하게 3점 굽힘 실험 후 층간 전단 강도를 계산했다[15].

모든 시험 결과는 3개의 시편을 통한 시험 결과의 평균으로 확인하였다. 그리고 현미경을 이용하여 복합재의 수지 함침정도를 육안으로 확인하기 위하여 복합재료의 단면을 촬영하여 분석했다.

3. 결과 및 고찰

3.1 열 성형 온도, 시간에 따른 재활용 PET의 결정화도와 기계적 물성 분석

Fig. 2는 열 성형 온도를 달리하여 재활용한 PET의 결정화도 변화 및 인장시험을 진행한 결과이다. 기지인 PET 필름의 결정화도와 인장시험 결과를 보면, 270°C까지 그 값이 증가하다가 270°C 이상의 온도에서 열 성형하였을 시 다시 감소하는 경향을 확인했다. 고분자 특징으로 고분자에

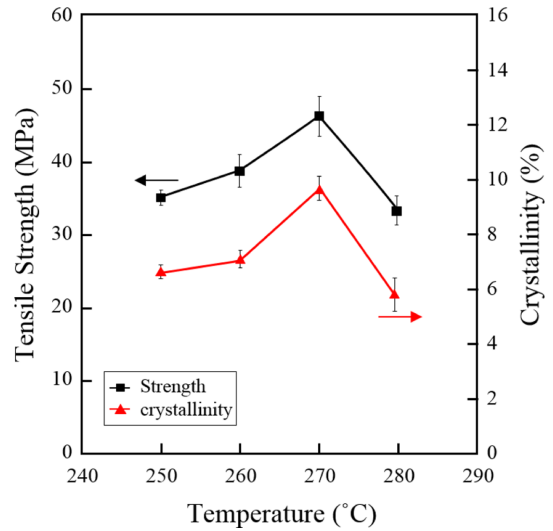


Fig. 2. Tensile test and crystallinity with each temperature of recycled PET

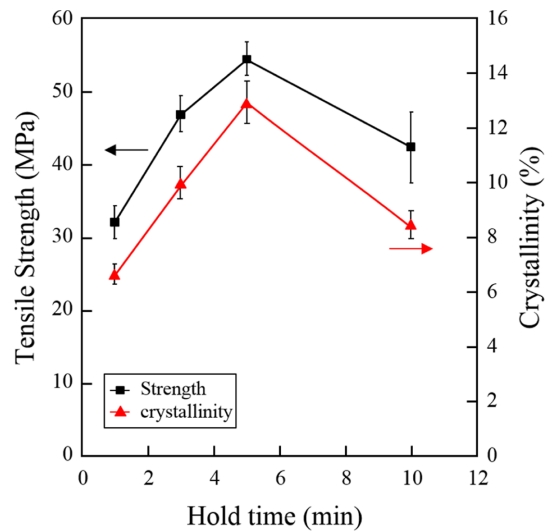


Fig. 3. Tensile test and crystallinity with each hold time of recycled PET

열이 충분히 가해지게 되면 유동성이 생겨 고분자 사슬이 자유롭게 되고, 그 후 냉각하였을 때 사슬의 배열 정도가 증가하여 결정성이 증가하게 된다. 그에 따라 고분자의 물성에 영향을 주는 결정화도가 증가하기 때문에 PET의 인장강도 또한 증가하는 것을 확인하였다. 하지만 270°C 이상의 고온으로 열 성형하게 되면 고분자의 주쇄 결합이 많이 분해되어 그에 대한 영향으로 물성이 다시 감소하였을 것으로 예상할 수 있다.

Fig. 3은 열 성형 시간을 달리하여 재활용 PET의 결정화도와 인장 강도를 측정한 결과이다. 1분 동안 열 성형하여 재활용한 PET의 경우 가장 낮은 인장강도와 결정화도를 나타냈고, 5분 동안 가압할 경우 특성이 증가하였다. 하지만 그 이후의 시간에서는 다시 인장강도와 결정화도가 감소

하는 것을 확인하였다. 이는 열 성형 시간이 적을 때에는 충분한 열이 고분자에 전달되지 못하여 용융이 다 일어나지 않아 사슬의 재배열이 잘 일어나지 못하여 그 값이 작고, 5분 이상의 열 성형 시간은 용점 이상의 온도에서 너무 오랜 시간 열 성형을 하여 고분자에 손상이 간 것으로 예상된다.

3.2 열 성형 온도, 시간에 따른 재활용 PET/CF의 기계적 물성 분석

Fig. 4는 기지인 재활용 PET 필름 결과를 바탕으로 열 성형 온도를 달리하여 제조한 재활용 PET/CF 복합재료의 굴곡강도이다. 열 성형 온도가 250°C에서 270°C까지 증가함에 따라 물성이 소폭으로 증가하다가 270°C 이상에서 그 물성이 감소하는 경향을 확인했다. 이는 270°C에서 고분자가 완전히 용융되어 유동성이 증가하여 섬유 강화재에 상대적으로 함침 정도가 높아 이와 같은 결과가 나온 것으로 예상된다. 하지만 그 이상의 온도에서는 너무 과한 열로 인하여 기지에 과한 데미지를 주었기 때문에 그 물성이 다시 감소한 것으로 예상된다. 기지인 재활용 PET의 물성과 그 경향이 비슷하나 소폭으로 그 값의 차이가 나는 이유는 강화재인 탄소섬유가 재활용 복합재료의 물성을 보강해주었기 때문이다.

Fig. 5는 열 성형 시간을 달리하여 제조한 재활용 PET/CF 복합재료의 굴곡강도이다. 열 성형 시간에 따라서 물성의 차이가 많이 나는 것을 확인할 수 있다. 이는 열 성형 시간의 조건이 열 성형 온도의 조건에 비하여 복합재료의 특성에 많은 영향을 주는 것을 알 수 있다. 그래프를 보면 5분의 열 성형 시간이 가장 우수한 물성을 가지는 것을 확인할 수 있고, 그보다 짧거나 긴 시간으로 성형하였을 경우 물성이 감소했다.

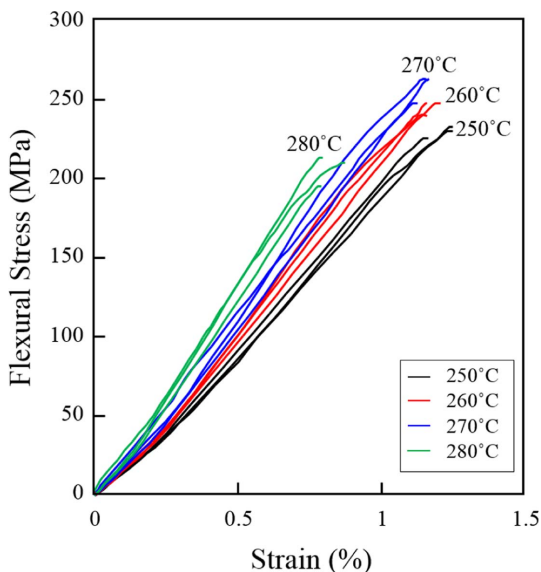


Fig. 4. 3-Point bending test with each temperature of recycled CF/PET composites

이는 적은 열 성형 시간을 가졌을 경우 복합재료 내부의 기지에 충분한 열전달이 이루어지지 않아 함침이 잘되지 않았고, 너무 과한 열 성형 시간을 가졌을 경우에는 너무 많은 열로 인하여 기지 자체의 손상에 의하여 물성이 저하되었다고 예상된다.

Fig. 6은 열 성형 온도를 달리하여 성형한 재활용 PET/CF 복합재료의 단면 사진과 그리고 층간 전단 강도이다. 층간 전단 강도(ILSS)를 이용하여 기지와 강화재의 계면 상태를 비교할 수 있다. 그래프를 보면 270°C에서 ILSS 값이 가장 크게 나왔고 나머지 온도에서는 상대적으로 적은 값을 나

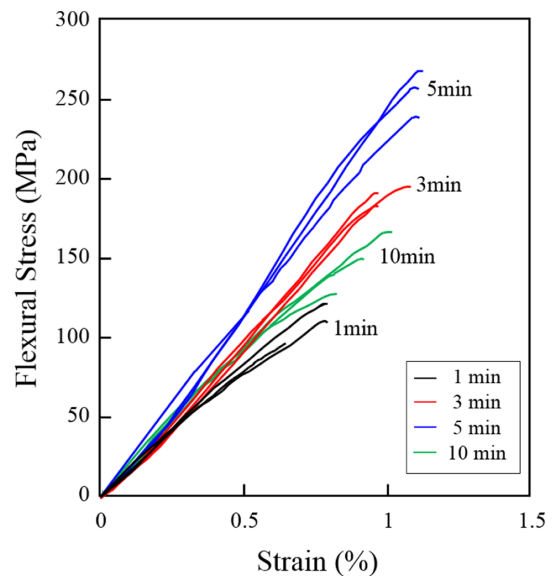


Fig. 5. 3-Point bending test with each hold time of recycled CF/PET composites

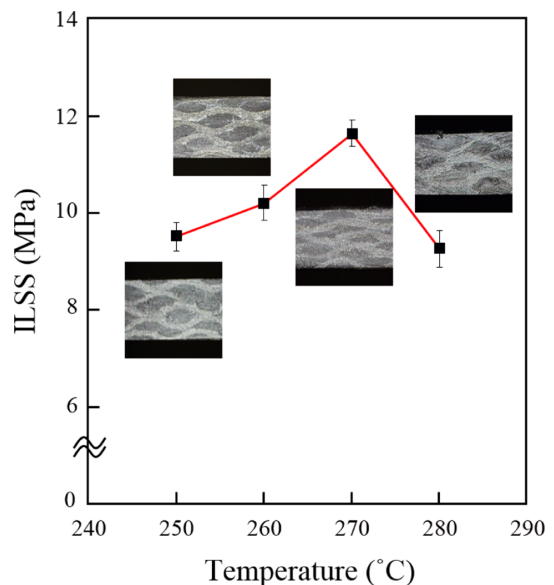
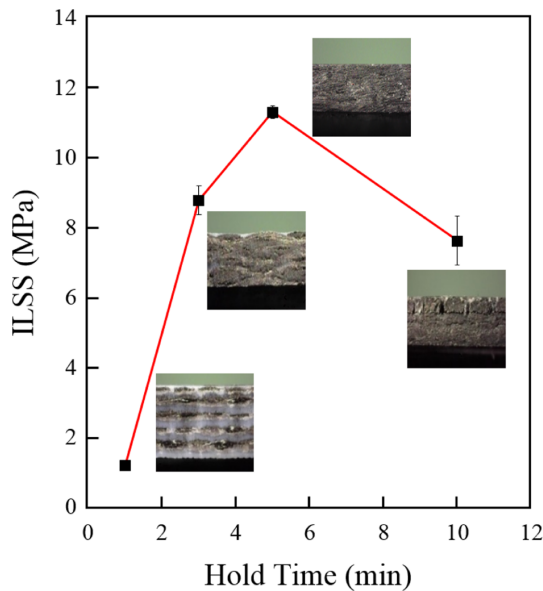


Fig. 6. ILSS test with each temperature of recycled CF/PET composites

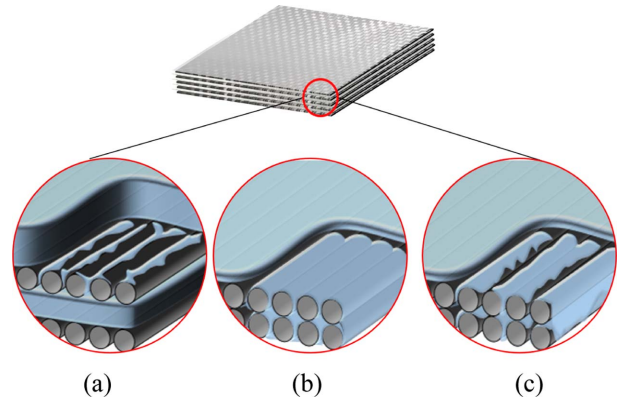
Table 1. Mechanical properties and crystallinity with each condition of recycled PET

Temperature (°C)	Hold Time (min)	ILSS (MPa)	Flexural strength (MPa)
250	3	9.5(0.6) ¹⁾	235(9)
260		10.2(0.7)	246(11)
270		11.6(0.5)	263(11)
280		9.2(0.7)	193(20)
270	1	1.25(0.05)	110(13)
	3	8.8(0.8)	181(10)
	5	11.3(0.3)	251(13)
	10	7.65(1.3)	147(20)

¹⁾Standard deviation (SD)**Fig. 7.** ILSS test with each hold time of recycled CF/PET composites

타내는 것을 확인하였다. 이와 관련하여 270°C 이전의 온도에서 성형한 복합재료의 단면 사진을 보면 강화재인 탄소섬유가 두께가 크게 나타나 있는 것을 확인할 수 있고, 280°C의 단면사진에서는 내부에 손상이 있는 모습을 확인했다.

Fig. 7은 열 성형 시간을 다르게 하여 성형한 재활용 복합재료의 층간 전단 강도의 결과와 그 단면 사진이다. 열 성형 시간에 따라 ILSS 값이 차이가 많이 나는 것을 확인할 수 있다. 1분과 3분 동안 열 성형하여 제조한 복합재료의 단면을 보면 내부에 기지가 섬유 강화재에 함침 되지 않고 두껍게 남아있는 것을 확인할 수 있다. 이는 짧은 성형 시간으로 인해 내부에 충분한 열전달이 되지 않아 함침이 되지 않은 모습을 확인할 수 있다. 그리고 5분 이상의 시간동안 열성형하여 제조하였을 경우 기지가 과한 유동성으로 인해 함침이 되는 것이 아닌 퍼져서 복합재 내부에 빈공간이 있는 것을 확인하였고, 이러한 이유로 ILSS 값이 상대적으로

**Fig. 8.** Schema with each thermoform conditions of recycled CF/PET composites: (a) lack of conditions, (b) optimum condition and (c) excessive condition

로 작게 측정되었고, 계면이 좋지 않다는 것을 확인했다.

Fig. 8은 열 성형 시간, 온도를 달리하여 복합재료를 성형하였을 때 나타나는 함침 상태를 나타낸다. 재활용 복합재료를 제조하는 과정에서 열 성형 시간, 온도가 부족할 경우 기지가 다 용융되지 않아 함침이 거의 되지 않았고, 너무 과한 열 성형 조건에서는 기지에 손상이 가고 그리고 수지의 수지 흐름성이 증가되어 복합재료 내외로 수지가 이동하게 되며, 이 경우 복합재료 내 빈공간이 증가하게 되어 문제점은 확인했다.

4. 결 론

본 연구는 최적의 물성을 가지는 재활용 CF/PET 복합재료를 성형하기 위한 성형 조건을 찾는 연구를 진행하였다. PET 병을 공정을 거쳐 재활용 PET 필름을 만들었고, 그리고 이 PET 필름을 이용하여 재활용 복합재료를 프레스 성형으로 간단하게 제조했다. 우선 기지재로 사용한 재활용 PET의 열 성형 온도와 시간에 따른 특성 변화의 분석을 위하여 DSC를 이용한 결정성 분석과 기계적 물성의 변화를 평가하기 위하여 인장시험을 진행하였다. 또한, 이를 바탕으로 재활용 CF/PET 복합재료를 열 성형에 대한 최적 성형 조건을 적용하여 보았고, 재활용 복합재료의 굴곡강도와 층간전단강도를 비교하여 분석했다. 그리고 그 함침정도를 육안으로 비교 해보기 위해 단면 사진을 촬영하고 분석을 시도하여 보았다. 이에 대하여 열 성형을 위한 적정 시간과 온도가 필요하며, 너무 과한 열 성형 시간과 온도는 오히려 물성을 감소시키는 것을 확인하였다. 궁극적으로 재활용 복합재료 성형에 최적 시간, 온도를 확인하였다. 하지만 PET의 특성에 영향을 미치는 요인이 많고, 그에 따라 조금 더 효율적으로 재활용하기 위해서 그러한 조건들의 더 연구하고, 최적조건을 찾는 것에 대하여 더 많은 연구가 필요하다는 것을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 후원으로 수행하였습니다(No. 2016R1D1A1B01012620) (2016-2017). 그리고 BK-21 플러스 지원에 감사드립니다.

REFERENCES

- Luigi, S., Davi, S.V., Marco, D., Fabrizio S., and Jacopo, T., "Effect of Temperature on Static and Low Velocity Impact Properties of Thermoplastic Composites," *Composites : Part B*, Vol. 113, 2017, pp. 110-110.
- Vaidya, U.K., and Chawla, K.K., "Processing of Fibre Reinforced Thermoplastic Composites," *International Materials Reviews*, Vol. 53, 2008, pp. 185-218.
- Bo, X., Sha, Y., Yang, W., Hongfu, L., Boming, Z., and Robert, O. R., "Long-fiber Reinforced Thermoplastic Composite Lattice Structures: Fabrication and Properties," *Composites : Part A*, Vol. 97, 2017, pp. 41-50.
- Cristina, C., Mihaela C., and Anca D., "Effect of PET Functionalization in Composites of Rubber-PET-HDPE Type," *Arabian Journal of Chemistry*, Vol. 10, 2017, pp. 300-312.
- Mancini, S.D., and Zanin, M., "Recyclability of PET from Virgin Resin," *Materials Research*, Vol. 2, 1999, No. 1, 33-38.
- Rahmani, E., Dehestani, M., Beygi, M.H.A., Allahyari, H., and Nikbin, I.M., "On the Mechanical Properties of Concrete Containing Waste PET Particles," *Construction and Building Materials*, Vol. 47, 2013, pp. 1302-1308.
- Nino, D., Ljerka, K.K., Anita, P.S., and Zlata, H.M., "Analysis of Recycled PET Bottles Products by Pyrolysis-gas Chromatography," *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 98, 2013, pp. 972-979.
- Dora, F., "Use of Recycled Waste Pet Bottles Fibers for the Reinforcement of Concrete," *Composite Structures*, Vol. 96, 2013, pp. 396-404.
- Foti, D., "Use of Recycled Waste PET Bottles Fibers for the Reinforcement of Concrete," *Composite Structures*, Vol. 96, 2013, pp. 396-404.
- Nonato, R.C., and Bonse, B.C., "A Study of PP/PET Composites: Factorial Design, Mechanical and Thermal Properties," *Polymer Testing*, Vol. 56, 2016, pp. 167-173.
- Kim, S.H., and Park, C.H., "Direct Impregnation of Thermoplastic Melt into Flax Textile Reinforcement for Semi-structural Composite Parts," *Industrial Crops and Products*, Vol. 95, 2017, pp. 651-669.
- Zailuddin, N.L.I., and Husseinsyah, S., "Tensile Properties and Morphology of Oil Palm Empty Fruit Bunch Regenerated Cellulose Biocomposite Films," *Procedia Chemistry*, Vol. 19, 2016, pp. 366-372.
- Negoro, T., Thodsaratpreeyakul, W., Takada, Y., Thumsorn, S., Inoya, H., and Hamada, H., "Role of Crystallinity on Moisture Absorption and Mechanical Performance of Recycled PET Compounds," *Energy Procedia*, Vol. 89, 2016, pp. 323-327.
- Dong, C., and Davies, I.J., "Flexural and Tensile Strengths of Unidirectional Hybrid Epoxy Composites Reinforced by S-2 Glass and T700S Carbon Fibres," *Materials and Design*, Vol. 54, 2014 pp. 955-966.
- Baqar, M., Agag, T., Ishida, H., and Qutubuddin, S., "Poly(benzoxazine-co-urethane)s: A New Concept for Phenolic/urethane Copolymers via One-pot Method," *Polymer*, Vol. 52, 2011, pp. 307-317.