

GLASS FIBER의 함유량에 따른 초미세 발포 플라스틱의 강도 변화

김보흥*(연세대학교 기계공학과),
차성운(연세대학교 기계전자공학부), 황운동(연세대학교 대학원 기계공학과)

A Change of Strength at Microcellular Foamed Plastics as Content of Glass Fiber

Bo Hung Kim (Mech. Eng., Yonsei University),
Sung Woon Cha (Mech. Eng., Yonsei University), Yun Dong Hwang (Mech. Eng., Yonsei University)

ABSTRACT

We use so many plastic products in everyday. Because polymer materials have a lot of merits including low cost and easiness of forming, they are widely used in many manufacturing industries. Microcellular foaming process was developed at MIT in 1980's to save a quantity of materials and increase mechanical properties. The improvement of strength is very important factor in relation with the reduction of mass. So the first purpose of this research is to improve the strength of the microcellular foamed plastics as variation of glass-fiber's volume fraction. Also the characteristic of filler such as glass-fiber was presented in a microcellular foaming process.

Key Words : Microcellular Foaming Process(초미세 발포 공정), Impact Strength(충격강도), Glass Fiber(유리섬유), Polymer Materials(고분자 재료)

1. 서론

우리의 일상 생활에서 플라스틱이 차지하는 부분은 아주 거대하다. 그러나 그 원료가 되는 석유의 매장량의 한정성과 나날이 높아가는 플라스틱 사용량의 증가로 인해 플라스틱의 사용에 있어서 좀더 효율적인 방법이 다양하게 개발되고 있다.

플라스틱은 가볍고 성형하기 쉬운 장점이 있지만 재료비에 대한 충격강도의 한계를 가지고 있기 때문에 더 많은 곳에 사용되지는 못하고 있다. 재료 연구자들은 지금보다 높은 충격강도를 갖는 저렴한 플라스틱을 개발하기 위한 연구를 수행하고 있다. 기존의 플라스틱에 탄소나 유리섬유 등의 불순물을 첨가하여 강도를 향상시키는 실험은 많이 이루어지고 있으며 그 성능향상 또한 증명되었다. 특히 가벼우면서도 비교적 높은 강도와 강성을 가지는 유리섬유가 보강된 고분자 복합재료가 많은 기대를 모으고 있다. 이미 이러한 재료를 이용한 성형 방법과 재료거동, 성형성능에 관한 많은 연구가 행해졌다.

또한 이러한 강도향상의 문제뿐만 아니라 플라스

틱 제품은 전체비용의 대부분을 원자재의 비용이 차지하므로 플라스틱의 사용량을 줄이는 것은 대단히 중요한 일이다. 플라스틱의 성질은 유지하면서 사용량을 줄이는 방법으로 1980년 MIT에서 Suh와 Martini에 의해 초미세 발포 성형이란 방법이 개발되었다. 초미세 발포 성형법을 사용하면 기존의 플라스틱 제품의 기계적 성질은 그대로 유지하면서 일부 성질(충격강도)은 향상시킬 수 있고, 재료도 30-40% 정도 감량시킬 수 있다. 초미세 발포 공법은 단열성능 향상, 방음성능 향상, 재료비 절감, 대표적인 기계물성인 충격강도, 인성 등을 좋아지게 만드는 공법이다. 특히 충격강도가 좋아지기 때문에 현재 사용되고 있는 일반적인 플라스틱 재료의 한계를 극복할 수 있는 것으로 간주되고 있다. 또한 실험의 조건에 따라 기포의 크기와 개수를 조절할 수 있어서 충격강도를 변화시킬 수 있다.

이러한 장점을 가지고 있는 초미세 발포 성형 방법을 복합재료의 성형에 응용하는 것이 어떤 효과를 가져 올 것인가에 대한 의문은 상당히 흥미롭다. 따라서 본 연구에서는 첨가제가 플라스틱의 물성 향상

에 미치는 효과가 발포 성형시에는 어느 정도인지에 대해 실험을 통해 알아보았다

2. 이론

2.1 초미세 발포 플라스틱

Fig. 1에서 초미세 발포 플라스틱의 구조변화를 보여주는 개략도를 나타내었다.

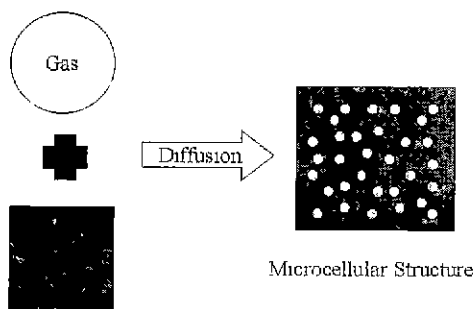


Fig. 1 Schematic of the morphology change of polymer/gas systems in overall microcellular foaming process

고분자 재료의 발포기술은 고분자 제품의 비용 중에서 재료비가 차지하는 비율을 줄이기 위해서 개발되었다 발포기술은 현재에도 산업계에서 널리 사용되고 있는 기술이며 그 중에서도 화학발포가 대표적이다. 화학발포에 의해 만들어지는 발포 제품은 내부에 기포를 가지고 있기 때문에 단열, 방음성능 등이 향상되며 재료비 절감효과를 얻을 수 있다 그러나 화학물질을 균일하게 분포시킬 수 없기 때문에 곳곳에 커다란 빈 공간이 생기게 되어 제품의 강도를 크게 약화시키는 단점이 있다.

또한 충격강도 및 인성 등과 같은 기계적 물성의 저하가 제품 전체적으로 일어난다 그리고 발포를 할 때에 사용하는 물질이 환경에 유해한 프레온, 부탄과 같은 것들이기 때문에 현재 발포 물질의 사용이 제한되고 있다 이러한 단점들을 극복하여 발포의 장점을 널리 활용하기 위한 연구가 수행되어 초미세 발포라는 기술이 개발되었다.

초미세 발포 공법에 의해 만들어지는 기포의 크기가 마이크로미터 정도이기 때문에 초미세라고 명명되었다. 초미세 발포 공법은 기존의 발포와는 달리 발포 물질로 질소, 이산화탄소와 같은 비활성가스를 사용하고 압력과 온도에 의해 영향을 받는 용해도 차이를 이용하여 열역학적 불안정 상태를 유발시켜 발포시키는 것이므로 전체에 균일한 크기의 수많은 기포를 갖는 제품을 생산할 수 있다 압력과 온

도차이에 의해 수반되는 열역학적 불안정 상태를 안정 상태로 만들기 위해서 내부적으로 기포가 생성되며, 생성된 기포들은 외력에 의한 충격을 흡수하는 역할을 하는 것으로 알려져 있다

초미세 발포 공법은 다양하고 개선된 성질을 가지고 있으며 기계적인 성질의 제약 없이 재료의 원가를 줄일 수 있는 장점을 가지고 있다. 초미세 발포 공법은 단열성능 향상, 방음성능 향상, 재료비 절감 등의 장점을 충분히 살리면서 충격강도와 같은 기계적 물성을 향상시킬 수 있다

2.2 Polymer Matrix 복합재료

자동차와 조선 및 항공기 산업 등 여러 산업 분야에서 기존의 금속성 재료를 대체할 만한 재료로서, 가벼우면서도 비교적 높은 강도와 강성을 가지는 유리섬유가 보강된 고분자 복합재료가 많은 기대를 모으고 있다 이미 이러한 재료를 이용한 성형방법과 재료거동, 성형 성능에 관한 연구가 많이 행해졌으나, 초미세 발포 성형에서 이러한 재료를 이용한 경우에 대해서는 연구가 미비한 실정이다.

2.3 폴리머 첨가제

폴리머의 특성 중 일부는 분자구조에 관련되어 있거나 이것에 의하여 제어된다. 많은 경우에 기계적, 화학적, 물리적인 성질은 이러한 기본적인 분자구조를 단순히 변경시킴으로써 조절하는 것이 가능하다 그러나 폴리머의 성질을 좀더 용도에 적합하도록 변경하기 위하여 첨가제와 같이 외부 물질을 의도적으로 첨가하는 경우가 있다. 전형적인 첨가제는 충전제, 가소제, 안정화제, 색소제 및 방염제 등이 있다

그 중 충전제는 대개 폴리머의 인장 및 압축강도, 내마모 저항, 인성, 치수, 및 열적 안정성, 또는 다른 성질들을 향상시키기 위해 첨가한다 입자형의 충전제로서 사용되는 재료로는 나무톱밥, 실리카 분말 및 모래, 유리, 점토, 활석, 석회석 및 다른 인조 폴리머 재료 등이다. 입자의 크기는 10 nm로부터 상당한 치수까지 사용된다.

충진제(filler)가 첨가된 폴리머 복합재료는 과립 복합재료의 대표적인 예이다. 충전제는 재료의 특성을 변화시키거나 향상시키며, 가격이 저렴한 충전제가 폴리머의 일부분을 대체하기도 한다. 유리섬유강화 폴리머기지 복합재료는 플라스틱 기지를 연속 또는 단섬유 유리 파이버로 강화된 복합재료인데 이 복합 재료가 가장 많이 생산되고 있다.

입자는 여러 형상을 가질 수 있지만, 각 방향으로 거의 같은 크기를 가진다. 강화가 효율적으로 이루어지기 위해서는 입자 크기가 미세하여야 하고, 기지 내에 균일하게 분포되어야 한다 각 상의 부피

분율은 재료의 특성에 영향을 미치는데, 기계적인 특성은 입자의 부피 분율이 증가함에 따라 향상된다

2.4 GLASS FIBER에 의한 강도 향상

2.4.1 FAST FRACTURE의 억제

재료의 파단은 크랙에서의 응력 집중으로 인하여 발생한다. 크랙의 끝단에 응력이 집중되면 파단에 의한 fracture가 연속적으로 발생하여 재료의 파단이 일어난다 이것을 fast fracture라고 한다. 그러나 복합재료는 Fig. 2에서 보는 것과 같이 내부의 혼합물이 crack stopper로서 작용하기 때문에 응력 집중에 의한 fast fracture를 방해하므로 전체적인 인장강도의 증가를 가져오게 된다 또한 발포 성형된 폴리머에서 내부의 기포 역시 날카로운 crack의 끝단을 무디게 해서 crack stopper로서 작용하게 된다.

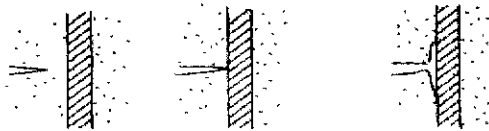


Fig. 2 Crack stopping in composites

2.4.2 RULE OF MIXTURE

2상 복합재료에서 복합재료 탄성률의 강화상 부피 분율에 따른 변화는 다음 두 종류의 식으로 제기되는데 이를 혼합법칙이라고 한다

그리고 복합재료의 탄성계수는 다음과 같은 관계에 의해 순수 폴리머보다 높은 값을 가지게 된다.

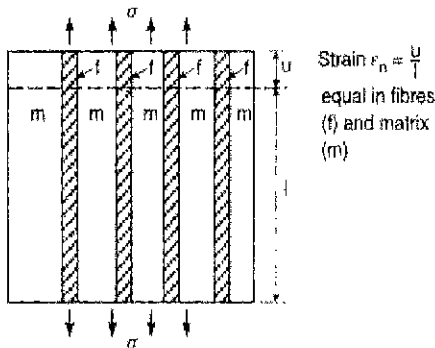


Fig. 3 A fiber-reinforced composite located in which the modulus is maximum

먼저 섬유가 나열된 방향으로 응력이 작용하는 경우에는 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$E_{composite} = V_f E_f + (1 - V_f) E_m \quad (1)$$

---> Upper Limit

섬유가 나열된 방향을 가로질러 응력이 작용하는 경우에는 식(2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$E_{composite} = 1 / \left(\frac{V_f}{E_f} + \frac{(1 - V_f)}{E_m} \right) \quad (2)$$

---> Lower limit

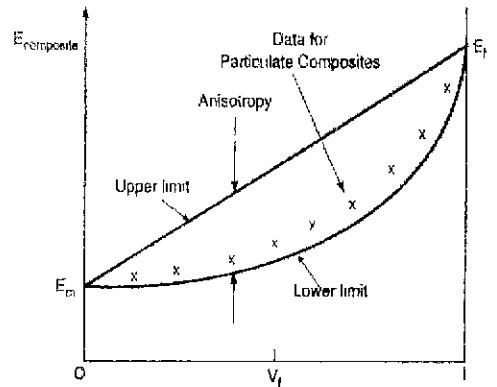


Fig. 4 Composite modulus for various volume fractions of stiffener, showing the upper and lower limits of the each eqns

따라서 정렬되지 않은 단섬유 강화 복합재료의 경우 섬유는 matrix내에 불규칙하게 배열되므로 탄성율은 입자의 부피 분율에 따라 Upper Limit와 Lower Limit사이의 값을 가지게 된다

2.5 충격 강도

초미세 발포 시형체의 충격강도는 Waldman (1982)에 의해 실험되어 졌다 그 결과 초미세 발포된 재료는 발포되지 않은 재료에 비해 높은 충격강도를 갖는 것을 보였다 그리고 셀의 크기가 10 마이크론 이하에서는 충격강도가 발포되지 않은 재료에 비해 4배나 증가한다. 그리고 충격강도에 영향을 미치는 것은 셀의 크기가 주요한 변수라고 제안했다.

충격강도를 측정할 경우에는 아이조드(Izod) 또는 샤르피(Charpy) 충격시험이 사용된다 본 실험에서

사용한 아이조드 방식은 다음과 같다. 아이조드는 시편을 깨뜨리는 스윙 진자 방식의 해머를 갖고 있다. 시편을 파단하는데 필요한 충격강도는 시편의 단위 두께당 흡수되는 에너지로 한다. 스윙진자의 해머를 일정한 위치로 이동시킨 다음 해머를 놓아 진자가 운동을 하도록 만들어 준다. 진자운동을 하는 해머가 시편에 부딪히면 해머의 초기 위치에너지가 시편에 흡수된다. 초기 위치에너지가 충격 흡수에너지보다 크면 해머가 시편을 파단시키고 어느 위치까지 다시 올라가게 되고 충격 흡수에너지보다 작으면 시편을 파단시키지 못하고 그곳에 정지하게 된다. 이때의 충격 흡수에너지를 충격강도라고 하며 이 값을 측정한다.

3. 실험

3.1 유리섬유 강화 펠릿의 초미세 발포 성형

큰 연구에서 제작한 시편은 인장시편과 충격시편으로 충격강도의 측정은 아이조드의 충격시험 방법을 택하였다. 그리고 ABS수지는 아크릴로니트릴, 부타디엔, 스티렌을 혼성 중합시켜 만든다. 3가지 수지를 혼성 중합하여 이들의 성분비에 따라서 성질이 달라진다. 아크릴로니트릴이 증가하면 경도, 인장강도, 탄성율, 경도가 감소해서 내충격성, 내마모성, 신장이 증가하여 부드러운 성질이 된다. 스티렌이 증가하면 용융 유동성이 증가하여 단단해지기 때문에 부서지기 쉬운 성질이 된다.

펠릿은 유리섬유가 10%, 20%, 30%가 들어간 LG의 (GP-2100, GP-2200, GP-2300) 강화 ABS를 이용하였으며 비교기준을 위하여 순수 ABS 펠릿을 사용하였으며 각 시편은 성분의 함량에 따라 발포성형을 한 것과 일반 사출을 한 것으로 나누었다. 실험에 사용한 가스공급장치는 제어기에 의해 일정하게 유지되며 다른 실험조건은 일정하게 유지한 후 시편을 제작하였다.

3.2 초미세 발포 사출 성형기

기존의 사출 성형기에 몇 가지 장치를 추가하여서 MCPs를 만드는 사출 성형기를 구성하였다. 여기서 몇 가지 장치라고 하는 것은 가스 주입 밸브, 가스 주입 노즐 등을 포함하는 가스공급장치와 개량된 스크류, 금형, 노즐 등을 말한다. 이들은 기존의 사출 성형기에 추가되어 초미세 발포 사출 성형품을 만들어 낸다.

3.3 실험 조건

실험에 사용된 사출 성형기(75톤)의 실험 조건을 Table 1에 나타내었다.

Table 1 Experimental conditions of injection molding machine

Injection Pressure (Mpa)	Fill Time (s)	Melt Temp (°C)	Cooling Time (s)	Mold Temp (°C)
12	10	180	30	50

가스공급장치에 공급되는 이산화탄소의 실험 조건을 Table 2에 나타내었다.

Table 2 Processing parameters for CO₂ gas

Main Pressure (Mpa)	Sub Pressure (Mpa)	Working Pressure (Mpa)	Gas Temp (°C)
24.13	17.24	10.34	50

4. 실험 결과 및 고찰

Table 3 Foaming magnitude of MCPs

Unit (g)	0%	10%	20%	30%	
인장시편	무발포	6.442	6.604	6.482	6.947
	발포	5.928 ± 0.119	5.592 ± 0.069	5.913 ± 0.123	6.845 ± 0.031
발포율	7.98 %	15.32 %	8.7 %	1.47 %	
충격시편	무발포	2.904	2.709	2.881	3.12
	발포	2.448 ± 0.047	2.085 ± 0.038	2.324 ± 0.098	2.793 ± 0.0002
발포율	15.7 %	23.03 %	19.4 %	10.48 %	

먼저 가스를 주입하지 않은 상태에서 각각의 시편을 종류별로 제작하였다. 그리고 그 후에 가스를 주입한 시편을 종류별로 제작하였으며 이들 중 균일한 발포율을 가지는 시편 10 개를 선택하였다. 제작된 각 시편들의 발포율과 질량을 Table 3에 나타내었다.

인장시편이나 충격시편에서는 Glass-Fiber가 10

% 함유된 시편에서 최대의 발포율을 보였다 30 % Glass-Fiber 시편의 발포율은 그다지 높지 않았으며 기포가 뭉쳐져서 내부에 공간이 형성되는 현상이 다소 발생하였다

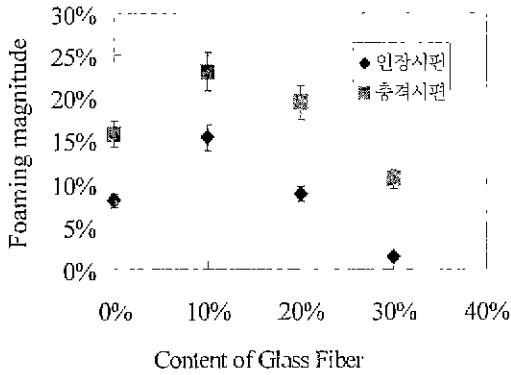


Fig. 5 Foaming magnitude of specimens as content of Glass Fiber

각 시편은 Glass-Fiber의 함유량에 따라 발포율이 모두 다르다 따라서 강도 비교에서 특정 발포율을 기준으로 두는 것은 의미가 없으므로 각 시편에 따라 평균 발포율을 기준으로 두었다 그리고 각 시편은 한국화학시험연구원에 의뢰를 하여 인장강도 및 충격강도를 측정하였다. (인장시편 : KS M 3006-98, 시험속도 : 5mm/min, 시험편 2호형 , 충격시편 : KS M 3055-98, 시험편 2호 A)

Table 4 Tensile & Impact strength of specimens

		0%	10%	20%	30%
인장강도 (kgf/cm ²)	무발포	402	658	947	925
	발포	310	578	731	888
충격강도 (Notched) (kgfcm/cm ²)	무발포	17.8	8.6	8.6	5.5
	발포	10.1	6.8	7.3	4.6
충격강도 (Unnotched) (kgfcm/cm ²)	무발포	27.0	22.0	26.6	17.8
	발포	16.8	15.4	20	13.7

인장강도는 Glass-Fiber의 함유량이 증가함에 따라 증가하지만 충격강도는 20% Unnotched Test를 제외하고는 Glass-Fiber의 함유량이 증가함에 따라 오히려 감소하는 경향을 보인다. 이는 Glass-Fiber의 함유량이 증가함에 따라 탄성계수와 경도가 증가하는

반면 연성이 감소하여 이러한 현상이 일어난다고 말할 수 있다. Glass-Fiber가 함유되지 않은 일반 시편에서도 기대했던 충격강도의 향상은 나타나지 않았다

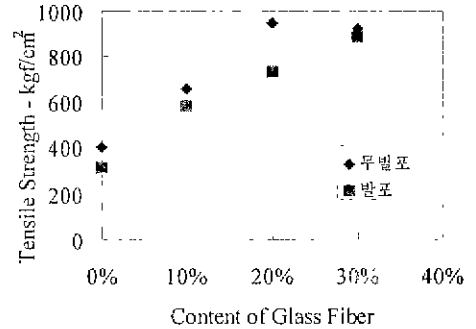


Fig. 6 Tensile strength of each specimen

발포 시편의 인장강도의 증가는 Glass-Fiber의 증가에 따라 꾸준히 감소하는 경향을 보인다. 무발포 시편은 함유량이 20 %일 때 가장 큰 값을 보이며 30%에서는 오히려 인장강도가 감소하였다

또한 충격강도에서는 Notched Test에서 전체적으로 충격강도가 감소하는 경향을 보인다 그리고 Fig. 7과 Fig 8에서 보는 것과 같이 Glass-Fiber의 함유량이 10 %에서 20 %사이에서는 별로 차이가 없음을 알 수 있다. Glass-Fiber의 함유량이 10 %에서 20 % 사이에서 또한 가장 나은 발포율을 보이는 것을 감안할 때 이 정도의 Glass-Fiber의 사용이 효율적이라는 것을 알 수 있다.

Unnotched Test에서는 20% Glass-Fiber 함유시의 충격강도는 Glass-Fiber가 함유되지 않은 ABS와 거의 비슷한 충격강도를 지닌다. 그리고 Notched Test에서도 역시 20%부근에서 충격강도는 10%보다 더 좋은 값을 가지는 것을 볼 수 있다.

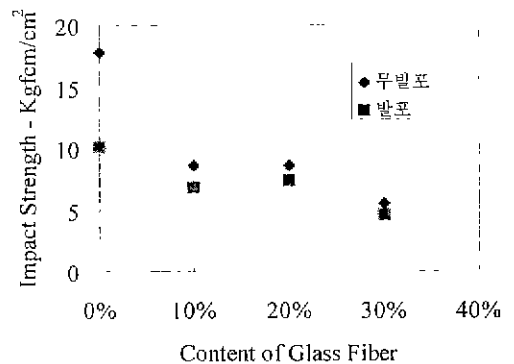


Fig. 7 Impact strength of each specimen (Notched)

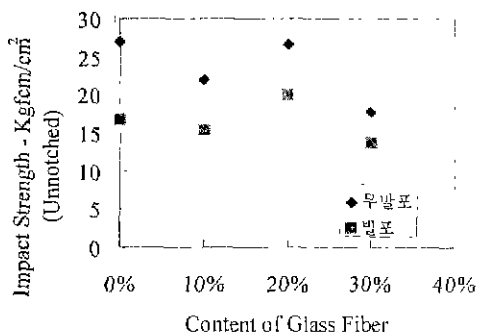


Fig. 8 Impact strength of each specimen (Unnotched)

4. 결론

본 연구를 통해서 초미세 발포 플라스틱은 Glass-Fiber의 함유량이 약 10~20 % 일 때 가장 적당한 것으로 나타났다. Glass-Fiber가 30 % 함유시에는 기포 뭉침 현상이 일어났으며 순수 ABS에서도 가끔 기포 뭉침 현상을 볼 수 있었다 Glass-Fiber가 10~20 % 정도 함유된 경우에 있어서 발포율이 가장 높았으며 기포 뭉침 현상도 거의 일어나지 않았다.

이것은 적당한 충전제가 발포 성형시 기포끼리 서로 뭉치는 것을 막아주는 벽의 작용을 하기 때문이라고 판단되며 아울러 기계적인 강도의 향상까지 가져다준다. 초미세 발포 성형에서 Glass-Fiber가 약 10~20 % 정도 첨가된 재료를 이용한다면 더욱 가볍고 단단한 제품의 성형이 가능하며 플라스틱 제품의 응용범위를 더욱 더 넓히게 될 것이다.

참고문헌

1. Michael F Ashby, David R H Jones, "Engineering Materials 1," Butterworth-Heinemann, pp. 58-145, 1996
2. William D. Callister J. "Material Science and Engineering an Introduction," Wiley, 5th ed. 2000
3. W. E Soll, "Behavior of Advanced Thermoplastic Composite in Forming," M. S. Thesis, MIT, 1987
4. S. W. Cha, "A Microcellular Foaming/Forming Process at Ambient Temperature and a Super Microcellular Foaming Process." Ph.d Thesis in Mechanical Engineering, MIT, 1994
5. Jonathan Stuart Colton, "The Nucleation of Microcellular Thermoplastic Foam," Ph.d Thesis in Mechanical Engineering, MIT, 1985.

6. 윤제동, "가스의 용해량에 따른 고분자의 유리전이온도 및 점도." 연세대학교 대학원 기계공학과 1998.
7. 송경수, "최신 초점밀 사출성형 기술," 코플레드, 바우에이전시, 2000
8. "플라스틱 사이언스," 한국 플라스틱 기술 정보 센터, 통권151호, 제8호, pp 104-128, 1997
9. 황윤동, 차성운, 윤제동, 김지현, "금형 시스템의 살두께에 대한 발포 비율의 변화," 한국정밀공학회지, 제17권, 제10호, pp 186-191, 2000.