

자동차 전조등 광원 모듈용 유리섬유강화 PPS 복합재료 특성 연구

허광열* · 박성민* · 이은수* · 김명순* · 심지현* · 배진석**†

A Study on Properties of the Glass Fiber Reinforced PPS Composites for Automotive Headlight Source Module

Kwang-Yeol Heo*, Sung-Min Park*, Eun-Soo Lee*, Myung-Soon Kim*,
Ji-Hyun Sim*, Jin-Seok Bae**†

ABSTRACT: In this paper, Glass Fiber Reinforced Thermoplastic (GFRTTP) for automotive headlight source module was fabricated by compounding and injection molding using PPS (Poly Phenylene Sulfide) resin with glass fiber which has three cross section (round type, cocoon type, flat type). Tensile, flexural, impact properties were investigated on effect of cross section, glass fiber contents. And it was observed flatness, dimensional stability, fluidity depending on glass fiber cross section. As a result, flat glass fiber reinforced thermoplastic's mechanical properties were most excellent. Also, dimensional stability and flatness showed better results when using flat glass fiber.

초 록: 본 연구에서는 PPS(Polyphenylene sulfide) 수지와 단면이 원형(round type), 누에형(cocoon type), 플랫폼(flat type)인 3종류의 유리섬유를 사용하여 컴파운딩 및 사출을 통해 차량 전조등 광원 모듈용 유리섬유 강화 열가소성 플라스틱(glass fiber reinforced thermoplastic : GFRTTP)을 제조하였다. 섬유 단면형태 및 함유량에 따른 효과를 알아보기 위해 인장, 굴곡, 충격 특성을 평가하였고, 단면에 따른 유동성, 형태안정성 및 평탄성을 관찰하였다. 그 결과 플랫폼 단면의 유리섬유를 사용했을 때 기계적 특성이 가장 우수했고 섬유함유량이 증가할수록 강도가 향상되는 경향을 보였다. 또한, 형태안정성, 평탄성의 경우에도 플랫폼 단면 섬유 사용 시 더 좋은 결과를 나타내었다.

Key Words: PPS(Polyphenylene sulfide), 플랫폼 유리섬유(Flat glass fiber), GFRTTP(Glass fiber reinforced thermoplastics), 컴파운딩(Compounding), 사출성형(Injection molding)

1. 서 론

열가소성 복합재료는 가공성과 재활용성이 뛰어나기 때문에 범용 및 특수 분야에 사용되면서 지속적으로 발전되고 있다. 대표적으로 PPS(poly phenylene sulfide), PBT(poly butylene terephthalate), PEEK(polyether ether ketone) 등이 고성능 열가소성 복합재료에 사용되고 있다. 그 중 PPS는 결정성 고분자로 물리, 화학, 기계적 성질이 우수하고 높은 내열성을 지니고 있어 차량, 항공기, 절연 소재 등 다양한

분야에서 사용이 확대되고 있다[1,2].

PPS 수지를 단독으로 사용하는 것보다 유리섬유와 혼합하여 사용하면 적은 비용으로도 더 높은 기계적 물성을 얻을 수 있기 때문에 일반적으로 유리섬유와 컴파운딩하여 사출성형 한다. 이러한 열가소성 복합재료는 성형 시 강화재로 사용되는 섬유의 함유량 및 섬유 길이에 따라 기계적 특성이 변화하는 것으로 알려져 있다. 이에 더 우수한 물성을 얻기 위해 섬유함유량을 높이거나 장섬유를 사용하면 물성 향상에 효과적일 수 있으나, 컴파운딩 또는 사출 공정

Received 15 June 2016, received in revised form 14 October 2016, accepted 21 October 2016

*Korea Dyeing & Finishing Technology Institute, Daegu, Korea,

**†Department of Textile System Engineering, Kyungpook National University, Daegu, Korea, Corresponding author (E-mail: jbae@knu.ac.kr)

중에 발생하는 섬유-수지, 섬유-섬유, 섬유-압출기 벽면의 상호작용으로 인한 섬유 손상을 고려하지 않을 수 없다. 이러한 결함을 줄이기 위해 최근 들어 새로운 형태의 단면을 가지는 유리섬유의 사용이 거론되고 있다[3,4]. KAZUTO TANAKA의 유리섬유 단면 형태에 따른 poly propylene 복합재료의 특성에 대한 선행 연구에서 flat 단면을 사용하면 기존 원형 단면의 유리섬유 보다 우수한 물성을 가지는 것으로 조사된 사례가 있으나, 또 다른 형태의 단면 및 고내열성 열가소성 고분자 복합재료에 관한 연구에 대한 고찰은 아직 희박한 상태이다. 이에 본 연구에서는 원형(round type), 누에형(cocoon type), 플랫형(flat type)의 단면 형태가 다른 3종류의 유리섬유를 강화재로 사용하여 섬유 함유량 별 PPS 복합재료를 제조하고 기계적 특성을 확인하였다. 또한 단면에 따른 유동성, 형태안정성 및 평탄성을 관찰하였다.

2. 실험

2.1 실험재료 및 시험편 제작

본 연구에서는 Fig. 1과 같이 길이가 3 mm이고, 섬유 단면이 원형, 누에형, 플랫형의 glass fiber chop strand(CS 3J-953S, CSH 3PA-860S, CSG 3PA-830, Nittobo, Japan)를 사용하였다. 각 유리섬유 단면의 스펙은 Nittobo사에서 제공받았으며, 이들 유리섬유의 단면 형상은 다르나 단면의 면적은 거의 동일하여 밀도가 서로 동일하다고 할 수 있다. 또한 유리섬유의 인장 특성을 Nittobo사에서 제공받아 Table 1에 나타내었다. 단면에 따른 인장특성은 일반 원형 단면보다 누에, 플랫 단면의 유리섬유의 인장특성이 비교적 우수하였고, 이로 인해 성형품의 기계적 특성에 영향을 미칠 수 있을 것으로 보인다. 기지재료는 PPS 수지(Initz, Korea)를 사용하여 섬유 함유량 30, 40, 50, 60, 70 wt%의 compound pellet을 각각 제조하였고, 이를 이용하여 인장, 굴곡, 충격 시험편을 사출성형기(HAAKE RheomaxOS PTW24, Thermo Scientific)를 통해 성형하였다. Compounding 시 각 barrel의 평균 온도는 290°C이고, 사출 시 금형 온도 및 압력은 각각 70°C, 300 bar 조건으로 성형하였다.

2.2 수지 유동성 및 평탄도

단면 형태 및 섬유 함유량 별로 제조된 compound pellet의 사출 공정 시 유동성을 알아보기 위해 회전형 점도측정기(DHR-1, Rotational rheometer)를 이용하여 twin rotor rpm 30, 290~310°C의 온도를 가하여 10분간 compound pellet의 torque를 측정하여 수지 유동 특성에 대해 알아보았다. 그리고 단면 특성에 따른 평탄도(flatness)를 측정하기 위해 wet volume을 측정하였다.

2.3 섬유함유량 및 길이 측정

Compounding 전, 후 섬유 함유량 및 이에 따른 섬유 길이

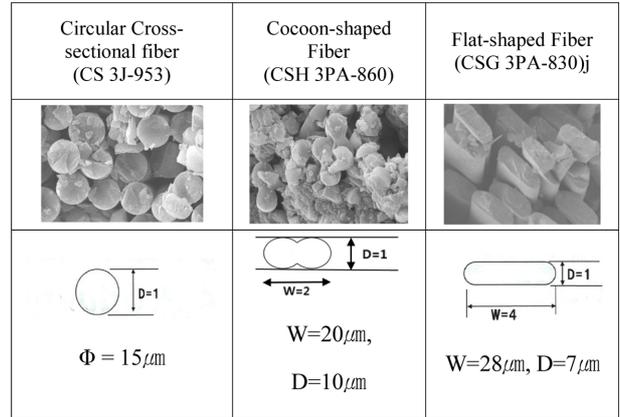


Fig. 1. SEM image of glass fiber showing cross sections

Table 1. Properties of glass fiber on the cross sections

Properties	Circular type	Cocoon type	Flat type
Tensile Strength (GPa)	3.3	4.0	4.1
Tensile Modulus (GPa)	75	86	86

를 확인하기 위해 전기로를 이용하여 560°C, 6 hr 동안 유지해 matrix 제거 후 섬유의 무게를 측정하여 compounding 시 투입된 섬유 무게와 비교하였고, ASTM D3171-09에 따라 아래 식에 의해 기공체적률(V_v)을 식 (1)에 의해 계산하였다.

$$\begin{aligned}
 V_f (\%) &= (M_f/M_i) \times \rho_c/\rho_f \times 100 \\
 V_m (\%) &= (M_i - M_f)/M_i \times \rho_c/\rho_f \times 100 \\
 V_v (\%) &= 100 - (V_f + V_m)
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

여기에서 V_f 는 섬유의 체적(%)이고, V_m 은 matrix의 체적(%), V_v 는 기공의 체적(%), M_f 는 섬유 중량(g), M_i 는 초기 시험편의 중량(g), ρ_c 는 시험편의 밀도(g/cc), ρ_f 는 섬유의 밀도(g/cc)이다.

또한 섬유함유량에 따른 섬유 길이 변화를 알아보기 위해 image 4를 이용하여 각 시험편당 약 100개의 섬유 길이를 측정하였다.

2.4 기계적 특성 평가

유리섬유의 단면형태 및 섬유함유량에 따른 기계적 물성을 평가하기 위해 인장, 굴곡, 충격 시험을 진행하였다. 인장시험은 ASTM D638에 따라 cross head speed 1 mm/min의 속도로 측정하였고, 인장시험 후 파단면의 미소파괴를 관찰하기 위하여 파면을 주사현미경(Scanning Electron Microscopy, SU3500)을 이용하여 관찰하였다. 굴곡시험은 ASTM D790에 따라 2 mm/min의 속도로 측정하였으며, 충격시험은 ASTM D 256의 Izod 시험법으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 복합재료 내 섬유 함유량 및 길이

30, 70 wt%로 compounding 시 단면 형태별 섬유함유량 측정 결과를 Table 2에 나타내었고, 사출성형 후 단면과 함유량에 따른 섬유 길이를 Fig. 2에 나타내었다. 모든 유리섬유가 함유량이 증가함에 따라 섬유의 길이는 감소하였는데, 함유량이 증가함에 따라 섬유에 가해지는 데미지가 높다고 할 수 있으며 더 높은 섬유-섬유 간 상호작용에 기인했다고 볼 수 있다[5]. 또한 원형단면 유리섬유의 길이가 누에나 플랫폼단면에 비해 짧아진 것을 관찰하였다. 플랫폼단면과 누에단면 유리섬유는 원형단면보다 압출기 스크류의 흐름 방향에 따라 배향하기 쉬운데, 더 나은 배향성으로 인해 유동성이 우수해 섬유에 가해지는 응력이 더 낮아 이로 인해 섬유의 파단이 억제되었다고 판단할 수 있다[6].

3.2 평탄도

Fig. 3에 단면에 따라 동일한 밀도와 무게의 유리섬유 chop fiber를 같은 부피의 물에 분산시켰을 때 wet volume 측정결과를 나타내었다. 그 결과 원형단면 유리섬유의 경우 Wet volume이 160 mL로 가장 크게 나타났고, 플랫폼단면 유리섬유의 적층 부피가 110 mL로 가장 작은 것을 관찰하였다. 이는 플랫폼단면의 유리섬유가 단면 특성상 단위 부피당 적층이 가장 잘 이루어지기 때문이라 판단되며 플랫폼단면의 경우 평탄도가 가장 우수하다고 볼 수 있다.

Table 2. Fiber content in matrix on the cross sections

Compounding Conditions (wt%)	Circular type (wt%)	Cocoon type (wt%)	Flat type (wt%)
30	28.6	29.4	27.7
70	67.9	68.4	67.5

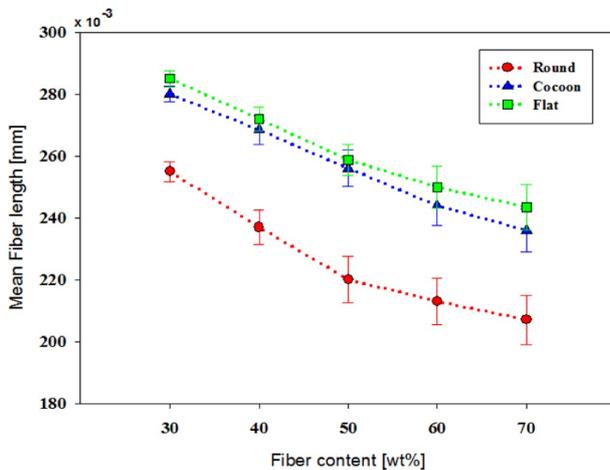


Fig. 2. Comparison of the fiber length after injection molding depending on the cross section

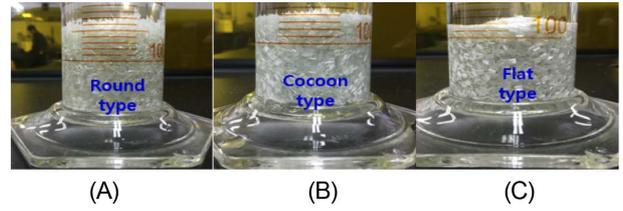


Fig. 3. Wet Volume of GF cross section (A : Round, B : Cocoon, C : Flat)

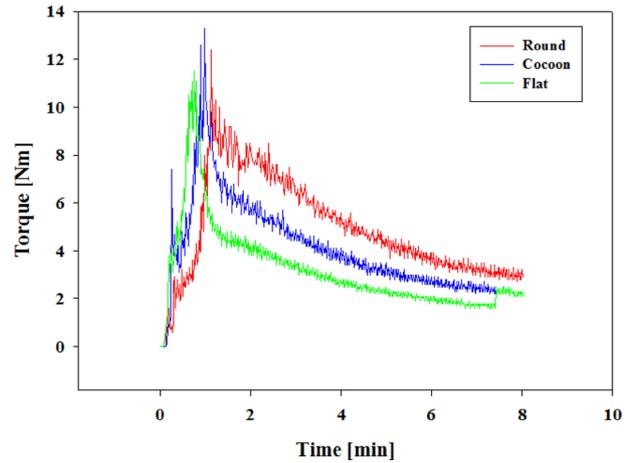


Fig. 4. Torque rheometer depending on GF cross section

3.3 Compound pellet의 수지 유동성

단면 별로 compound pellet의 torque 측정 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 분석 결과 원형 단면의 경우 그래프의 면적이 가장 높아 평균 torque 수치가 가장 높았으며, 반대로 플랫폼 단면의 경우 torque 수치가 가장 낮았다. 이는 식 (2)을 통해 torque 수치가 높을수록 섬유가 받는 응력이 높아지는 의가소성 유체학적(pseudo-plastic) 거동을 보임을 알 수 있다 [7]. 그러므로 응력을 많이 받게 되는 원형단면 compound pellet의 유동성이 가장 낮고, 플랫폼 단면 compound pellet의 유동성이 가장 우수한 것으로 판단된다.

$$\tau = \frac{\text{Torque(Nm)}}{2\pi r^2 \cdot L} \quad (2)$$

3.4 Void content

GF/PPS 복합재료의 기공체적률을 식 (1)에 의해 계산한 결과를 Table 3에 나타내었다. 관찰 결과 플랫폼단면 유리섬

Table 3. Void Content of GF/PPS

Compounding Conditions (wt%)	Circular type (wt%)	Cocoon type (wt%)	Flat type (wt%)
30	2.77	2.48	2.20
50	3.27	2.93	2.79
70	3.74	3.44	3.28

유를 혼입한 시험편이 가장 낮은 기공 면적을 가졌으며, 유리섬유의 무게분율이 증가함에 따라 복합재료 내부의 기공면적은 더 커지는 것을 관찰할 수 있다.

3.5 GF/PPS composite의 기계적 특성

PPS 수지와 유리섬유를 혼합하여 유리섬유의 함유량과 각각의 단면이 인장시험이 행해졌다. Fig. 5는 각 단면에 따라 유리섬유를 50%의 무게분율로 혼입한 시험편의 Stress-strain 그래프이고, Fig. 6과 Fig. 7은 PPS 수지와 함께 혼입한 유리섬유의 무게분율에 따른 인장강도와 인장탄성률의 평균치를 error bar로 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 일반적인 플랫폼형 단면, 누에형 단면, 원형 단면 순으로 인장강도가 높게 나타났다. 유리섬유 혼합물의 인장거동 특성은 섬유의 체적비, 형상비, 계면접착강도 및 분포도 등에 의해 영향을 받을 수 있고, 이 경우 플랫폼 단면은 단면의 특성상 원형이나 누에형 단면보다 복합재료 시험편의 단위부피당 유리섬유의 체적이 높아 더 우수한 강도를 나타내는 것으로 보인다. 또한, 섬유의 함유량이 증가함에 따라 composite의

인장강도가 증가하는 경향을 보이다가 70% 혼입 시 기율이 감소하는 것으로 보아, 과도한 섬유가 첨가될 경우 배합 시 섬유 간의 뭉침 현상(aggregation)으로 분산성이 저하되어 증가 폭이 감소하거나 오히려 저하되는 경우도 있는

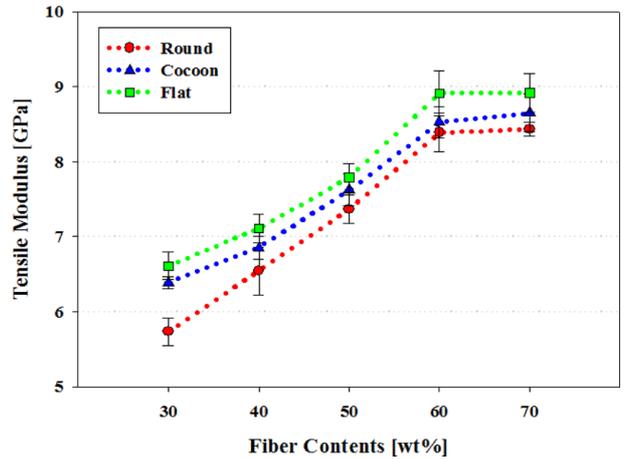


Fig. 7. Tensile modulus of GF/PPS composite

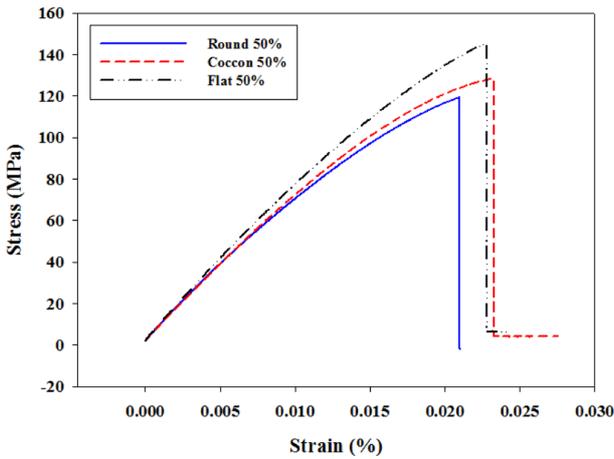


Fig. 5. Strain-stress curve of GF/PPS composite

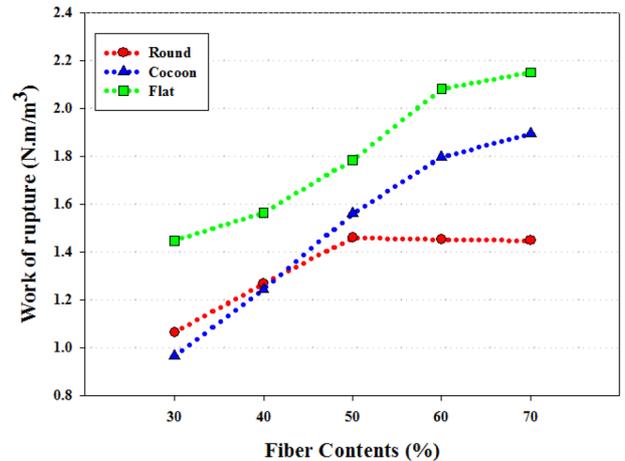


Fig. 8. Work of rupture of GF/PPS composite

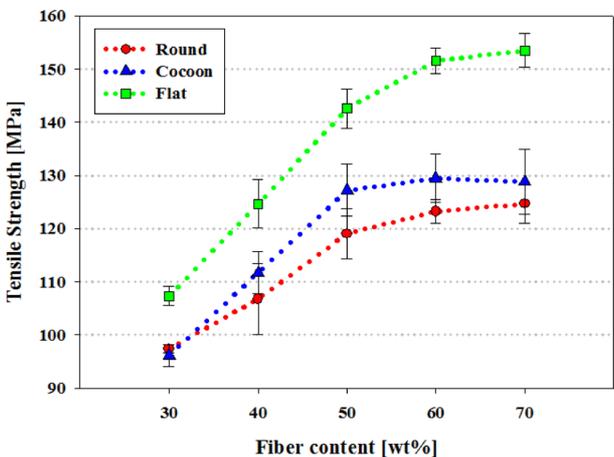


Fig. 6. Tensile strength of GF/PPS composite

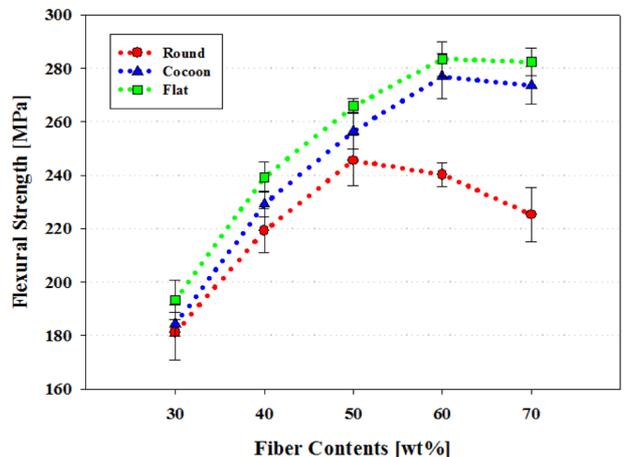


Fig. 9. Flexural strength of GF/PPS composite

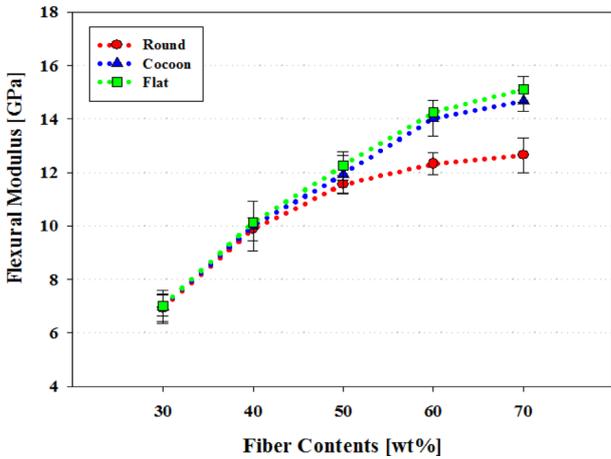


Fig. 10. Flexural Modulus of GF/PPS composite

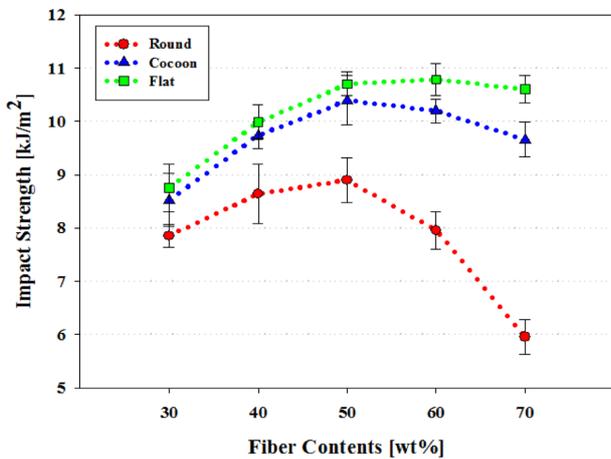


Fig. 11. Impact strength of GF/PPS composite

것으로 판단된다[8].

Fig. 8에서는 인장강도 그래프에서의 면적을 구해 시료가 절단될 때까지 받는 힘인 파단일(Work of Rupture)을 측정 한 결과를 나타내었고, 인장강도의 결과와 같은 이유로 플랫 단면의 경우 가장 높게 나타났음을 확인하였고 마찬가지로 70%로 혼입하였을 때 증가하는 폭이 감소함을 확인 하였다.

Fig. 9와 10에는 유리섬유의 단면 형태와 함유량에 따른 굴곡강도, 굴곡탄성률의 그래프를 나타내었다. 일반적으로 함유량이 증가할수록 굴곡강도와 탄성률이 증가하는 것을 볼 수 있으나, 원형단면 시험편의 경우 함유량이 50 wt% 이상일 경우 다른 단면의 시험편보다 굴곡강도가 크게 감소 하였다. 이는 인장강도와 마찬가지로, 플랫 단면의 유리섬유의 경우 같은 부피에 적층이 더 잘 이루어짐으로 인해 높은 강도를 보이는 것으로 판단된다.

Fig. 11에서는 시험편의 단면과 함유량에 따른 충격강도 값을 나타내었다. 원형단면의 경우 함유량이 50 wt%일 때 가장 높은 값을 가지고 그 이후에는 오히려 감소하였고 플

랫단면은 60 wt%까지는 증가하였다. 이는 원형단면의 경우 사출성형을 거치면서 다른 단면의 유리섬유보다 섬유 길이가 더 감소함으로 인해 풀 아웃 에너지가 감소하여 충격강도가 감소하는 것으로 판단된다[5]. 반면 섬유 길이가 덜 감소한 플랫단면이나 누에단면의 유리섬유의 경우 높은 섬유함량에도 충격강도가 크게 감소하지 않은 것으로 나타났다. 이는 또한 앞서 분석한 파단일(Work of rupture)의 분석결과와도 유사한데, 시료가 절단될 때까지 받는 힘인 파단일이 플랫단면의 경우 가장 크기 때문에 충격강도 역시 우수한 것으로 판단된다.

3.6 SEM

인장시험 후 주사현미경으로 섬유의 단면 형태(round, cocoon, flat)와 함유량(30, 70 wt%)에 따른 파괴양상을 Table 4에 나타내었다. 섬유의 배향형태로 보아 플랫 단면의 시험편이 다른 단면의 시험편보다 비교적 고르게 배향된 것을 관찰할 수 있다. 함유량이 70 wt%일 경우에는 섬유가 과다하게 혼입되어 특정 부분이 섬유로 뭉쳐있는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 섬유의 뭉침 현상(aggregation)으로 인해 섬유가 과다하게 혼입되었 때 인장강도가 감소하였음을 확인할 수 있었다. 그리고 모든 단면에서 함유량이 70 wt% 일 때 30 wt%의 경우보다 파단하면서 섬유가 뽑히는 풀 아웃이 더 많이 일어난 것을 관찰할 수 있었고, 원형단면 시험편의 경우 풀 아웃이 가장 많이 일어났으며, 플랫 단면의 시험편이 가장 적게 일어난 것으로 관찰된다. 이는 일반단면에 비해 플랫 단면이 사출성형 시 섬유 길이가 가장 적게

Table 4. SEM photographs of tensile fracture surfaces of GF/PPS

	30 wt%	70 wt%
Round Type		
Cocoon Type		
Flat Type		

감소한다는 것을 나타낸다.

4. 결 론

본 연구에서는 PPS 수지와 세 가지 원형, 누에, 플랫폼 단면의 유리섬유를 각각 사출 성형하여 이 과정에서 섬유 길이의 변화, 섬유의 배향이 어떻게 일어나는지, 그리고 이에 따른 인장강도를 비롯한 여러 기계적 특성의 변화를 살펴 보았으며 다음과 같은 연구 결과를 얻었다.

유리섬유의 세 가지 단면과 함유량에 따라 사출성형 시 섬유 길이의 변화를 관찰하기 위해 각 시험편을 전기로에서 소결하였다. 그 결과, 함유량이 증가할수록 섬유의 길이가 짧아지는 것으로 나타났으며 또한 원형 단면의 경우 다른 누에 단면이나 플랫폼 단면 보다 섬유 길이가 더욱 감소하는 것으로 나타났다.

GF/PPS compound pellet의 유동성을 알아보기 위해 단면별 compound pellet의 사출 성형 시 torque를 측정된 결과 원형 단면의 경우 유동성이 가장 낮고, 플랫폼 단면 유리섬유를 이용했을 때 유동성이 가장 우수했다. 또한 wet volume을 측정된 결과 플랫폼 단면 유리섬유가 평탄도가 가장 우수한 것으로 나타났다.

제조한 GF/PPS 복합재료 시편의 기공체적률을 분석한 결과 플랫폼 단면을 이용해 만든 시편이 기공체적률이 가장 낮았으며, 섬유 함유량이 증가할수록 기공 체적이 높아짐을 확인하였다.

GF/PPS 복합재료의 기계적 특성을 관찰하기 위해 단면과 함유량에 따라 인장강도, 굴곡강도, 충격강도 거동을 살펴 보았다. 플랫폼 단면 유리섬유를 혼입하였을 때 가장 우수했는데, 기공의 체적이 가장 적고, 사출성형 시 섬유 길이의 감소가 가장 적어 풀 아웃(pull-out) 현상이 덜 일어나 강도가 우수한 것으로 판단된다. 또한 함유량이 증가할수록 강도가 증가하였는데, 과도한 섬유가 혼입되었을 경우(70%) 섬유간 뭉침 현상(aggregation)으로 인해 오히려 강도가 감소함을 보였다.

후 기

본 연구는 한국산업기술평가관리원의 전략적핵심소재기술개발사업이 지원하는 연구과제(10050481)로 수행되었으며, 지원에 대해 진심으로 감사드립니다.

REFERENCES

- (International Journal) Kim, Y.J., and Lim, J.K., "A Study on Fatigue Properties of GFRP in Synthetic Sea Water", *Journal of The Korean Society of Mechanical Engineers*, Vol. 17, No. 6, 1993, pp. 1351-1360.
- (International Journal) Jang, J., and Kim, H.S., "Performance Improvement of Glass Fiber-poly(phenylene sulfide) Composite" *Journal of Applied Polymer*, Vol. 60, No. 12, 1996, pp. 2297-2306.
- (International Journal) Yamamoto, Y., and Hashimoto, M., "Friction and Wear of Water Lubricated PEEK and PPS Sliding Contacts : Part 2. Composites with Carbon or Glass Fibre", *Journal of Wear*, Vol. 257, No. 1-2, 2004, pp. 181-189.
- (International Journal) Jang, B.P., and Kowbel, W., "Impact Behavior and Impact-fatigue Testing of Polymer Composites", *Journal of Composites Science and Technology*, Vol. 44, No. 2, 1992, pp. 107-118.
- (International Journal) Tanaka, K., and Katayama, T., "Injection Molding of Flat Glass Fiber Reinforced Thermoplastics", *Journal of Modern Physics B*, Vol. 24, No. 15, 2010, pp. 2555-2560.
- (International Journal) Nomura, M., and Kanno, S., "Influence of Shape of Cross Section on Properties of GF Reinforced Thermo-Plastics", *Journal of Japan Society for composite Materials*, Vol. 36, No. 6, 2010, pp. 230-236.
- (International Journal) Coussot, P., and Tocquer, L., "Macroscopic vs. Local Rheology of Yield Stress Fluids", *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, Vol. 158, No. 1 2009, pp. 85-90.
- (Book) Mallick, P.K., *Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing, and Design*, Third Edition, CRC Press, United States, 2007.
- (International Journal) Lou, A.Y., and Murtha, T.P., "Environmental Effects on Glass Fiber Reinforced PPS Stampable Composites", *Journal of Composite Materials*, Vol. 21, No. 10, 1987, pp. 910-924.
- (International Journal) Lhymn, C., and Wapner, P., "Slurry Erosion of Polyphenylene Sulfide-glass Fiber Composites", *Journal of Wear*, Vol. 119, No. 1, 1987, pp. 1-11.
- (International Journal) Lee, H.-K., and Song, S.-Y., "Effect of Volume Fraction of Fibers on the Mechanical Properties of a Lightweight Aggregate Concrete Reinforced with Polypropylene Fibers", *Journal of the Korea Concrete Institute*, Vol. 18, No. 6, 2006, pp. 743-748.