

論文

자동차 내장재 적용을 위한 PLA 복합재료의 물성개선에 관한 연구

정재원*, 김성호**, 김시환***, 박종규****, 이우일*****

Research on the development of the properties of PLA composites for automotive interior parts

Jaewon Jung*, Seongho Kim**, Sihwan Kim***, Jongkyoo Park**** and Wooil Lee*****

ABSTRACT

Since the environmental problems and new stricter regulations are forcing the industries to introduce more ecological materials for their products, biodegradable materials have attracted increasing attention. Among these materials, Polylactic acid(PLA) is a promising candidate for its modulus, strength, chemical resistance. However, PLA could not be used for automobile industries for its low heat resistance and impact strength. In this study natural fibers were (jute fiber was) introduced as reinforcements in order to improve heat resistance and impact strength of PLA. Especially for improving the adhesion between PLA and jute, various surface treatments were tried. With each treatment, we verified that the impact strength of composite was improved. With annealing treatment, we found a remarkable increase of heat resistance of PLA composite.

초 록

환경 문제가 대두 됨에 따라 세계 각국에서는 환경규제를 통해서 산업계에 친환경 제품의 개발을 독려하고 있어 생분해성 재료에 대한 산업계의 관심이 높아지고 있다. 생분해성 재료인 Polylactic acid(PLA)는 강성과 내화학성이 뛰어나지만 내열성과 내충격성이 낮아서 자동차용 재료로서 요구되는 성능을 만족시킬 수 없다. 이에 본 연구에서는 천연섬유(황마)를 강화재로 사용하여 PLA의 내열성과 내충격성을 향상 시키기 위한 실험을 수행하였다. 특히 PLA와 황마 계면 간의 결합력을 증가시키기 위해 다양한 표면처리를 수행하였고 내충격성이 향상됨을 확인하였다. 또, 어닐링 처리를 통해서 PLA의 내열성이 크게 증가함을 보였다.

Key Words : 바이오 복합재료(Bio composite), PLA(Polylactic acid), 황마(Jute), 표면처리(Surface treatment), 어닐링(Annealing)

1. 서 론

18세기의 산업혁명 이후로 사회발전은 화석연료의 대량소비를 기반으로 행해져 왔다. 하지만 최근 들어 자원의 오염에 따른 환경문제가 대두됨에 따라 세계 각국에서는 환경

규제 및 협약 등을 통하여 CO₂ 저감을 통한 지구 온난화 억제 혹은 환경오염을 최소화할 수 있는 방법을 다양하게 모색하고 있으며, 자동차 산업에서도 경량화와 함께 친환경 제품을 개발하는 것이 중요한 이슈가 되고 있다.

바이오 복합재료는 일반적으로 바이오섬유 혹은 천연섬유를

접수: 2011년 1월 21일, 수정: 2011년 5월 12일, 게재승인: 2011년 6월 4일

* 서울대학교 기계항공공학부 대학원

** 현대모비스 연구개발본부

*** 현대자동차 중앙연구소

**** 국방과학연구소

***** 서울대학교 기계항공공학부, 교신전자(E-mail:wilee@snu.ac.kr)

강화재로 사용하고 기지재로 생분해성 고분자 또는 비생분해성 고분자를 사용하는 재료로서 기존의 석유자원 대신 자연에서 얻을 수 있는 천연자원을 이용하여 만들 수 있다. 바이오 복합재료는 생분해 능력을 가지게 되며 CO₂ 발생을 저감시켜 지구 온난화를 줄이는 것에 기여할 수 있다. Fig. 1에 CO₂ 저감을 설명하는 카본 뉴트럴 (Carbon Neutral) 개념을 모식화하였다[1,2].

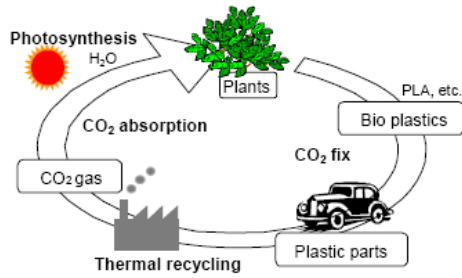


Fig. 1 Carbon Neutral cycle.

이러한 바이오 복합재료를 자동차용 소재로 사용하고자 하는 노력이 다양하게 있어왔다. 실제로 1990년대 후반부터 유럽의 Mercedes-Benz 사를 중심으로 천연섬유 강화 폴리프로필렌 (Polypropylene, PP) 복합재료를 내장용 흡음재로 채택하여 사용하였고 일본의 Toyota 사는 세계최초로 Polylactic acid(PLA)를 이용한 100% 바이오 복합재료를 압축성형 공법을 적용하여 스페어 타이어 커버에 양산화하기도 하였다. Fig. 2와 Fig. 3에 그 사례를 나타내었다 [3].



Fig. 2 Example of bio composites of Benz C-Class.



Fig. 3 Example of bio composites of Toyota Raum.

하지만 바이오 복합재료는 균일하지 못한 물성을 보이고 있으며 상대적으로 성형공법이 압축성형 등으로 제한되어 있다. 특히 옥수수에서 추출한 젖산 (Lactic acid)을 중합하여 제조하는 PLA의 경우 강성은 우수하지만 내열성과 충격특성이 낮아 자동차용 재료로서 요구되는 성능을 만족시킬 수 없는 수준이며, 주로 친환경 특성이 강조되는 낮은 물성의 1회용 생필품 등에 제한적으로 사용되고 있다. 이에 본 연구에서는 PLA를 기지로 이용하여 물성을 개선하고 또한 생산효율이 가장 우수한 사출성형법을 이용하여 시제품 성형까지 시도하여 그 양산 가능성을 검토하고자 하였다.

2. 복합재료 기본물성 검토

2.1 실험방법 선정

자동차용 내장재료로서의 성능 확인을 위하여 국내 완성차 업체인 H사의 재질규격인 MS213-57 에 준하여 평가를 실시하였다. Table 1에 각 시험항목의 시험방법을 요약하였다. 모든 물성평가는 실험의 정확성을 위해서 같은 압출조건과 사출조건으로 각 시험 당 5개의 시편을 준비하여 물성테스트를 하였고 평균물성값과 표준편차를 Table에 나타내었다.

Table 1 Test methods for the mechanical properties of the material

Test Methods	Spec. No	Detailed Conditions
Tensile Strength	ASTM D 638	Shape : Type 1 Speed: 50mm/min
Elongation		
Flexural Strength	ASTM D 790	Thickness : 6.4mmT Span : 100mm Speed: 30mm/min
Flexural Modulus		
Specific Gravity	ASTM D 792	Precipitation Method
Heat Deflection Temperature	ASTM D 648	Thickness: 6.4mmT Load : 0.45MPa
Izod Impact Strength	ASTM D 256	Thickness: 6.4mmT Pendulum : 3J

2.2 소재 및 공법 선정

복합재료의 기지 역할을 하는 베이스 소재는 사전조사를 통하여 압출 및 사출성형에 적합하고 소재 공급이 용이한 미국 Nature Works사의 4032D 수지를 선정하였다. 또한 자동차 내장재용으로 많이 사용되고 있는 Polypropylene(PP, GS Caltex, Melt Index 45g/10min)와 Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS, LG화학 ER461)의 물성을 비교하고자 하였다.

시편성형을 위하여 압출성형기는 독일 W&P사의 트윈 스크류 압출기인 ZSK-25(스크류내경 Φ25, L/D 39, 30kg/hr)였고 사출기는 LS전선의 LGH-100N(스크류내경 Φ36, 100톤)을 이용하였다.

물성평가를 위한 장비의 경우 만능시험기는 MTS사의 Alliance RT10을 이용하였고 비중은 Ueshima사의 MS-2150을

이용하여 측정하였으며, 열변형온도 및 Izod 충격강도는 Toyoseiki 사의 주문제작 모델로 측정하였다. Table 2에 그 평가결과를 정리하였다.

Table 2 Mechanical properties of PLA, PP, and ABS

Test Methods	Unit	PLA	PP	ABS
Tensile Strength	MPa	59	30	47
Elongation	%	3	22	30
Flexural Strength	MPa	85	47	78
Flexural Modulus	GPa	2.9	1.6	2.6
Specific Gravity	-	1.2	0.9	1.1
Heat Deflection Temperature	℃	56	137	92
Izod Impact Strength	J/m	33.32	61.74	264.6

위에서 보는 바와 같이 PLA는 열변형온도와 Izod 충격강도가 다른 소재에 비해 상당히 낮은 수준이다. 이의 개선을 위하여 천연섬유를 강화재로 사용하였다. 강화재로서의 섬유의 성능을 극대화하기 위하여 장섬유 성형공법(Long Fiber Thermo -plastic, LFT)을 적용하였다. 장섬유 공법을 적용하기 위하여 천연섬유의 형태를 실타래 형태(Thread Type)으로 별도 주문 제작하였다. 또한 섬유의 재질은 가격이 저렴하고 소재 수급이 용이한 황마(Jute)를 선정하였다. Table 3에 많이 사용되고 있는 천연섬유의 물성을 정리하였다[4].

Table 3 Mecanical properties of natural fibers

Fiber	Specific Gravity	Diameter	Tensile Strength	Elongation
	-	μm	MPa	%
Cotton	1.5~1.6	-	300~800	7~8
Jute	1.3~1.5	25~200	400~800	1.2~1.5
Flax	1.5	-	350~1100	2.7~3.2
Hemp	-	-	690	1.6
Ramie	1.5	-	400~950	1.2~3.8
Sisal	1.45	50~200	470~640	3~7
Coir	1.15	100~450	130~180	15~40

보강재로서의 천연섬유 함량의 최적화를 확인하기 위하여 대표적인 상용성 플라스틱인 PP에 황마의 함량에 따른 물성변화를 먼저 확인해보았다. 성형공법은 PP 기지에 약 60%의 황마가 혼합되는 조건으로 1회 압출로 12mm길이의 압출 펠렛을 만든 다음 비중에 따라 황마의 성분비가 조절되도록 하였다. 이것에 의하여 황마의 성분비를 10%, 20%, 30%로 조절하여

물성시편을 제작하였다. 압출성형과 사출성형 시에 천연섬유의 갈변현상을 방지하기 위해서 성형온도는 200℃로 유지하였다. Table 4는 황마의 성분비에 따른 물성변화를 나타낸 것이다.

Table 4 The mechanical properties of PP compounds

Test Methods	Unit	PP	PP + Jute		
			10%	20%	30%
Tensile Strength	MPa	30 ±0.19	42 ±0.7	52 ±2.0	60 ±2.3
Elongation	%	22 ±5.6	3 ±0.06	2 ±0.01	1 ±0.09
Flexural Strength	MPa	47 ±1	59 ±0.8	74 ±2.4	84 ±2.5
Flexural Modulus	GPa	1.6 ±0.25	3.1 ±0.20	5.3 ±0.21	7.4 ±0.23
Specific Gravity	-	0.9 ±0.01	1.0 ±0.01	1.0 ±0.01	1.1 ±0.01
Heat Deflection Temperature	℃	137 ±2.7	161 ±3.1	164 ±3.2	164 ±3.2
Izod Impact Strength	J/m	61.74 ±3.2	43.12 ±2.1	44.1 ±2.2	40.18 ±1.9

위에서 보는 것과 같이 인장강도 및 탄성율과 같은 강성은 천연섬유의 함량에 따라서 증가하지만 자동차 내장재용 복합재로서 개선이 필요한 항목인 열변형온도 및 Izod 충격강도는 섬유 함량이 10% 일 때가 더 유리하고 함량 증가에 따라 포화곡선을 그리는 것을 확인 할 수 있었다. 섬유함량이 10% 일 때 최적의 성능을 발휘 할 것으로 판단하여 PLA 복합재료에서의 천연섬유 함량을 10%로 고정하여 평가하였다. 또한 고함량의 천연섬유 비율을 가지는 PLA 복합재료를 제작하는 경우 사출금형의 스프루(Sprue)에서 막힘 현상이 쉽게 발생하였다. 따라서 향후 실험에서는 강화재의 성분비를 10% 수준으로 고정한 상태에서 실험을 실시하였다. 그 결과를 Table 5에 나타내었다. 하지만 앞서 PP 복합재료의 경우와 마찬가지로 경향을 나타내었으며 열변형온도의 향상은 10% 수준에 머물렀고 충격특성은 50% 가량 저하되었다. 그 원인은 PLA 기지와 섬유 계면 간의 결합력 약화에 따른 것으로 판단하여 계면 활성화를 위한 천연섬유의 표면처리법을 적용하여 보았다.

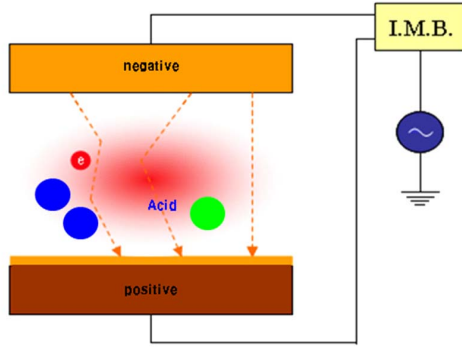
3. 표면처리 및 어닐링 효과

3.1 표면처리

천연섬유의 표면처리법 개발을 위하여 NaOH 수용액에 침전시켜 불순물을 제거하는 알칼리 처리법과 최근 새로운 건식법으로서 기화된 모노머를 섬유표면에 전사하는 플라즈마 공법을 적용하였다. Fig. 4는 각각의 표면처리법에 대한 흐름도 혹은 특징을 나타낸 것이다.



(a) Flow diagram of alkali treatment



(b) Schematic of plasma coating

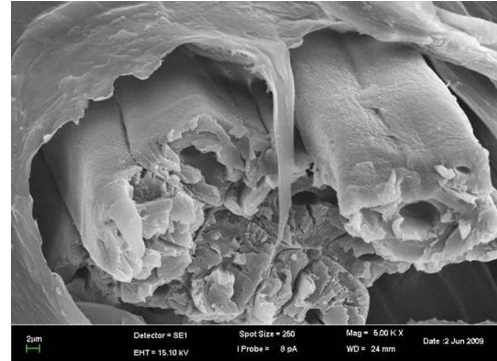
Fig. 4 The surface treatments of natural fiber.

상기의 표면처리법을 압출공정 전의 천연섬유 실타래에 적용한 후 시편화하여 그 물성을 비교하여 보았다. 그 결과를 Table 5에 나타내었다. 또한 계면 활성화의 여부를 확인하기 위하여 복합재료 파단면의 계면을 주사전자현미경(Scanning Electronic Microscope, SEM)을 통하여 확인하였다. 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

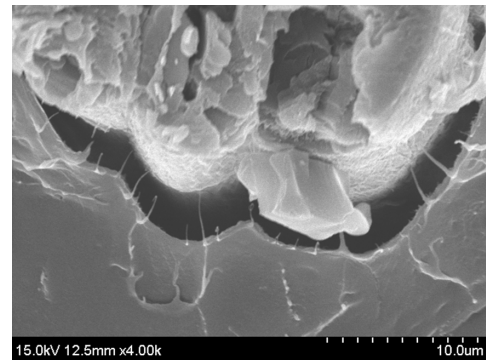
Table 5 The results of PLA composites with surface treatments

Test Methods	Unit	PLA + Jute 10%		
		No Treatment	Alkali Treatment	Plasma Treatment
Tensile Strength	MPa	60 ±2	77 ±0.68	74 ±2.97
Elongation	%	2 ±0.24	1.8 ±0.076	1.6 ±0.14
Flexural Strength	MPa	90 ±0.5	108 ±1.4	99 ±1.3
Flexural Modulus	GPa	5.8 ±0.16	5.6 ±0.24	5.3 ±0.23
Specific Gravity	-	1.27 ±0.01	1.28 ±0.01	1.28 ±0.01
Heat Deflection Temperature	℃	61 ±1.2	60 ±1.1	59 ±1.1
Izod Impact Strength	J/m	15.68 ±1.0	23.32 ±1.5	33.32 ±1.6

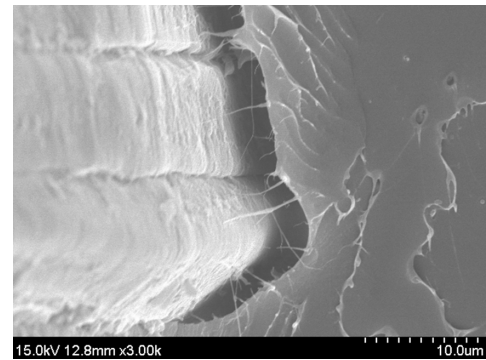
Table 5에서 보는 것과 같이 표면처리에 의해 열변형온도는 동등수준을 유지하면서 충격특성은 약 100% 상승하는 것을 확인하였다. 열변형온도는 표면처리방법에 따른 차이가 발견되지 않았다. 또한 표면처리를 함으로써 기지와 강화섬유 간에 미세한 다리결합(Crosslinkage)이 생성되는 것을 확인하였다.



(a) No treatment



(b) Alkali treatment



(c) Plasma treatment

Fig. 5 SEM images of surface of PLA composites.

3.2 어닐링 처리

PLA는 열변형온도가 PP나 ABS에 비해 상당히 낮은 수준이어서 자동차 내장재에 바로 적용하기에는 적합하지 않다. 그래서 PLA 복합재료의 열특성을 개선하기 위하여 어닐링 처리를 실시하여 그 물성의 변화를 평가하였다. 어닐링 조건은 PLA의 재결정화온도인 105℃에서 6시간 실시하는

것으로 하였고 어닐링 오븐은 일본 Advantec사의 FV-1500 자연순환 건조기를 이용하였다. 그 결과를 Table 6에 나타내었다. 충격특성은 일정하게 유지되는 반면에 열변형온도는 약 250% 가량 증가하였다. 이는 어닐링 처리 후에는 PLA의 재결정화도가 올라가기 때문이다.

Table 6 The results of PLA composites with annealing treatment

Test Methods	Unit	PLA + Jute 10%		
		No Treatment	Alkali Treatment	Plasma Treatment
Tensile Strength	MPa	54 ±5.0	63 ±1.2	64 ±1.0
Elongation	%	1 ±0.16	1 ±0.055	1 ±0.074
Heat Deflection Temperature	℃	150 ±4.3	154 ±4.2	154 ±4.4
Izod Impact Strength	J/m	37.24 ±2.2	34.3 ±1.6	32.34 ±1.4

4. 결론

자동차 내장재에 적용 가능한 바이오 복합재료를 개발하기 위하여 기지 수지로서 PLA를, 강화재로서 천연섬유인 황마를 이용하여 자동차 요구물성에 준하여 평가를 진행하였다. 단순히 복합화하여 평가한 결과 열특성과 충격특성의 저하로 인하여 실제 적용을 기대하기 어려운 수준이었다. 이의 개선을 위하여 천연섬유 표면 활성화를 위한 표면처리법을 적용하여 충격특성의 저하를 막을 수 있음을 확인하였다. 또한 어닐링 처리를 통하여 복합재료의 대폭적인 열특성 향상을 유도할 수 있었다.

후 기

본 연구는 주) 현대모비스와 국방과학연구소(ADD)의 지원(계약번호 UD 080051GD)으로 수행되었습니다.

참고문헌

- 1) Jing Zhong, Liye Zhang, Jianliang Yu, Tianwei Tan, Xu Zhang, "Studies of different kinds of fiber pretreating on the properties of PLA/sweet sorghum fiber composites," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 117, Issue 3, 2010, pp. 1385-1393.
- 2) Morsyleide F. Rosa, Bor-sen Chiou, Eliton S. Medeiros, Delilah F. Wood, Tina G. Williams, Luiz H.C. Mattoso,

William J. Orts, Syed H. Imam, "Effect of fiber treatments on tensile and thermal properties of starch/ethylenevinyl alcohol copolymers/coir biocomposites," *Bioresource Technology*, Vol. 100, Issue 21, 2009, pp. 5196-5202.

- 3) 조동환, 이승구, 박원호, 한성옥, "바이오 섬유를 이용한 환경친화성 바이오 복합재료," *고분자과학과 기술* 제13권 제4호, 2002, pp. 460-476.
- 4) 심재훈, 조동환, 윤진산, "천연섬유와 바이오복합재료," *고분자과학과 기술* 제19권 제4호, 2008, pp. 299-306.