

단면형상에 따른 GF/rPET 열가소성 복합재료의 물리적 특성 연구

Mechanical Characteristics of GF/recycled PET Thermoplastic Composites with Chopped Fiber According to Cross Section

*Corresponding author

Jee-hyun Sim
(wisdomk429@dyetec.or.kr)

김지혜, 이은수, 김명순, 심지현*

다이텍연구원 복합재료팀

Ji-hye Kim, Eun-soo Lee, Myung-soon Kim and Jee-hyun Sim*

Korea Dyeing and Finishing Technology Institute(DYETEC), Daegu, Korea

Received_November 06, 2017

Revised_December 04, 2017

Accepted_December 18, 2017

Abstract Recently fiber-reinforced thermoplastic composites have attracted great interest from industry and study because they offer unique properties such as high strength, modulus, impact resistance, corrosion resistance, and damping reduction which are difficult to obtain in single-component materials. The demand for plastics is steadily increasing not only in household goods, packaging materials, but also in high-performance engineering plastic and recycling. As a result, the technology of recycling plastic is also attracting attention. In particular, many paper have studied recycling systems based on recycled thermoplastics. In this paper, properties of Glass Fiber Reinforced Thermoplastic(GFRTP) materials were evaluated using recycled PET for injection molding bicycle frame. The effect on thermal and mechanical properties of recycled PET reinforced glass chop fiber according to fiber cross section and fiber content ratio were studied. And it was compared void volume and torque energy by glass fiber cross section, which is round section and flat section. Mechanical characteristics of resulting in GF/rPET has been increased by increasing fiber contents, than above a certain level did not longer increased. And mechanical properties of flat glass fiber reinforced rPET with low void volume were most excellent.

Textile Coloration and Finishing

TCF 29-4/2017-12/239-246

©2017 The Korean Society of

Dyers and Finishers

Keywords PET(recycled PET), thermoplastic composites, glass chopped fiber, compounding, flat chopped fiber

1. 서 론

전세계적으로 플라스틱의 제품 수요가 증가함에 따라 폐플라스틱의 발생량도 크게 증가하면서 폐플라스틱을 처리하는 기술이 화두가 되고 있다. 현재 플라스틱 제품이 폐기될 경우 저급 제품생산에 소량 이용될 뿐 대부분 소각 또는 매립처리하고 있다. 이렇게 매립된 플라스틱의 경우 자연적으로 분해되지 않기 때문에 환경오염을 유발시키는 주요 원인이 된다. 항공, 자동차 모바일 등 고부가 가치의 산업분야에서 열경화성 수지가 적용되어 복합재료 성능면에서는 우수한 성과를 이

루고 있으나 재활용이 어렵다는 단점이 있다. 열경화성 폐플라스틱의 경우 대부분 재활용되지 않고 쓰레기로 매립되며, 일부 기술을 이용하여 기계적인 방법이나 열적 공정 및 열분해를 거쳐 재활용되고 있다¹⁾. 반면 열가소성 수지의 경우 식품 포장재, 생활용품, 필름, 농업용 및 건축용 덮개 등 일회성 제품에 많이 사용되고 있다. 이러한 일회성 제품들은 회수가 용이하여 재활용의 주요 대상이 된다. 국내에서 발생하는 폐플라스틱의 80% 이상이 6대 범용 플라스틱으로 불리는 PE(Polyethylene), PP(Polypropylene), PVC(PolyVinylChloride), PS(Polystyrene), PET(Polyethylene terephthalate)가 차

지하며 이들은 모두 재활용이 가능한 열가소성 수지이다²⁾.

대표적인 열가소성 복합재료인 PET(Polyethylene terephthalate)는 폴리에스테르 계열의 열가소성 수지로 우수한 기계적 강도, 불화성 및 내열성이 크고 용도도 다양하게 사용되고 있다. 특히 투명도, 내용물 보존성이 우수하고 안전성 및 휨강성, 방습성을 특징으로 섬유, 포장재 및 생활용품 등 다양한 분야에서 그 활용도가 높고 재활용이 용이하다는 장점이 있다.

PET의 재활용에는 크게 기계적 리사이클링과 화학적 리사이클링으로 구분된다. 기계적 방법은 기술이 단순하고 저비용인 것이 특징으로 PET 폐기물을 세척한 후 분쇄기를 이용하여 절단 후, 건조한 분체는 펠릿으로 주조하여 신규 플라스틱으로 제조한다. 화학적 방법은 화학반응을 통해 단량체로 분해하여 이를 PET제조에서 원료 물질로 재사용하는 방법이다. 하지만 일반적으로 재활용 플라스틱의 경우 원재료보다 강도 등에 문제가 있어 단독으로 상용화 제품에 사용하기에는 문제점이 많다³⁾.

섬유강화 복합재료에서 강도는 섬유 함량에 많은 영향을 받는다고 보고되고 있다⁶⁾. 특히, 최근에는 다양한 단면 형태의 유리섬유를 사용하여 복합재료 컴파운드 또는 사출 공정 중에 발생하는 섬유-수지, 섬유-섬유, 섬유-압출기벽면의 상호작용으로 발생하는 섬유의 손상을 줄이는 연구가 많이 진행되고 있다^{4,5)}.

이에 본 연구에서는 rPET 수지에 보강재로 유리섬유를 충전하여 컴파운드 사출성형을 통해 시편을 제조하여 기계적 특성을 개선하고자 하였다. 폐 PET를 수집하여 리사이클 공정을 거쳐 rPET를 제조하고 원형(round type), 플랫형(flat type) 두 타입의 단면형태의 유리섬유를 함유량에 따라 컴파운드하여 보강재 조건이 rPET 물성에 미치는 영향을 열적, 기계적 특성을 평가하여 알아보았다.

2. 실험

2.1 실험재료 및 시편제작

본 연구에서 사용한 rPET는 PET copolymer(TB-380, Lottechemical, Co., Korea)를 이용한 필름성형 후 남은 waste를 필터링-Mixing-압출 과정을 통하여 (주)모아에서 제조하였으며, 유리섬유는 단면이 원형, 플랫형의 glass fiber chop strand(CS 3J-

953S, CSG 3PA-830, Nittobo, Japan) 사용하였으며, 단면 형상 및 크기를 Table 1에 나타내었다. Twin screw extruder(HAAKE PolyLab QC, Thermo scientific, Germany)를 이용하여 250℃에서 GF 함량을 10, 30, 45 wt%로 조절하여 compound pellet을 제조하였다. GF/rPET compound pellet의 물리적 특성을 관찰하기 위하여 screw rpm 300~700 bar의 사출압력으로 인장, 굴곡, 충격 시편을 제조하였다.

Figure 1은 PET 재활용 성형 공정을 모식도로 나타낸 그림이다.

2.2 열적 특성 및 유동성 관찰

GF/rPET 컴파운드 pellet의 열적 특성을 알아보기 위해 시차주사열분석기(Differential scanning calorimetry, 2010DSC, TA instruments, USA)로 측정하였다. 유리섬유의 함량은 원형, 플랫 단면을 각 30wt%로 측정하였으며, 열분석은 10℃/min의 속도로 승온하면서 30℃-400℃, 400℃-30℃ heat flow를 관찰하였다. 3회 반복 실험을 통해 결정화도를 식(1)에 의해 계산하였다¹³⁾.

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

where,

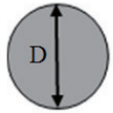
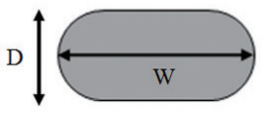
X_c : Degree of crystallinity

X_p : Weight fraction of polymer

ΔH_m : Enthalpy of melting enthalpy

ΔH_{cc} : Enthalpy of cold crystallization enthalpy

Table 1. Cross section of glass fiber

Type	section, size
Round type	D=15μm 
Flat type	D=7μm, W=14μm 

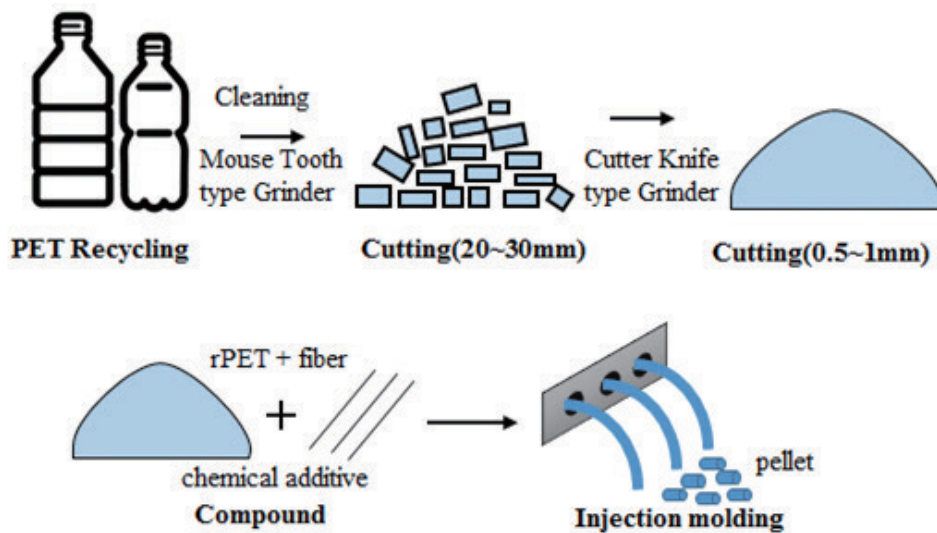


Figure 1. Manufacturing process for recycled PET composites.

ΔH_{f100} : Heat of fusion of 100% PET crystallization=140J/g

또한, Compound pellet의 사출 공정 시 유동성을 알아보기 위해 유리섬유 단면 형태에 따른 일정온도에서의 torque 경향을 분석하였다. 유리섬유의 함량은 원형, 플랫 단면을 각 30wt%로 실시하였으며 Torque rheometer(HAAKE PolyLab QC, twin-rotor)를 이용하여 250℃의 일정온도에서 10분간 compound pellet의 torque를 측정하여 pellet 유동 특성에 대해 알아보았다.

2.3 복합재료의 섬유함유량

GF/rPET 컴파운드 pellet내에 유리섬유 함유량을 측정하기 위하여 ASTM D3171 규격을 준용하여 매트릭스 연소를 통해 복합재료 내 매트릭스를 제거, 섬유 무게를 측정하였다⁷⁾. 시료를 전기로에서 600℃, 6시간동안 유지하여 매트릭스를 제거 후, 남은 잔여 섬유를 증류수로 수세 후, 100℃에서 1.5시간동안 방치하여 남은 수분을 제거하였다. 얻어낸 최종 결과물의 무게를 측정하여 초기 시료의 무게와 비교하였으며, 식(2), 식(3), 식(4)을 통해 복합재료 내 섬유체적과 기공체적을 계산하였다.

$$V_r = \left(\frac{m_f}{m_i}\right) \times \left(\frac{\rho_c}{\rho_r}\right) \times 100 \dots\dots\dots (2)$$

$$Vm = \left(\frac{m_i - m_f}{m_i}\right) \times \left(\frac{\rho_c}{\rho_m}\right) \times 100 \dots\dots (3)$$

$$V_v = 100 - (V_r + V_m) \dots\dots\dots (4)$$

where,

V_r : reinforced fiber volume

V_v : void volume

V_m : matrix volume

m_f : mass final

m_i : mass initial

ρ_m : matrix density

ρ_r : reinforced fiber density

2.4 기계적 특성 분석

GF(Glass fiber)/rPET 컴파운드 pellet 기계적 특성을 평가하기 위해 만능재료시험기(AG-250kNX, Shimadzu Co., Japan)를 사용하여 인장, 굴곡, 충격 시험을 각 5회 이상의 시험을 반복 수행하였다. 인장시험은 ASTM D 638 규격을 준용하여 cross head speed 50mm/min로 유지하면서 최대 하중시의 결과 값을 측정하였다. 굴곡강도 및 굴곡탄성율은 ASTM D 790 규격에 따라 속도 1.3mm/min, SPAN거리 50mm를 유지하며 측정하였다. 충격시험은 ASTM D 256-10 규격 Method A(노치있음)시험법으로 해머용량 3J, 조건 23±2℃로 평가하였다.

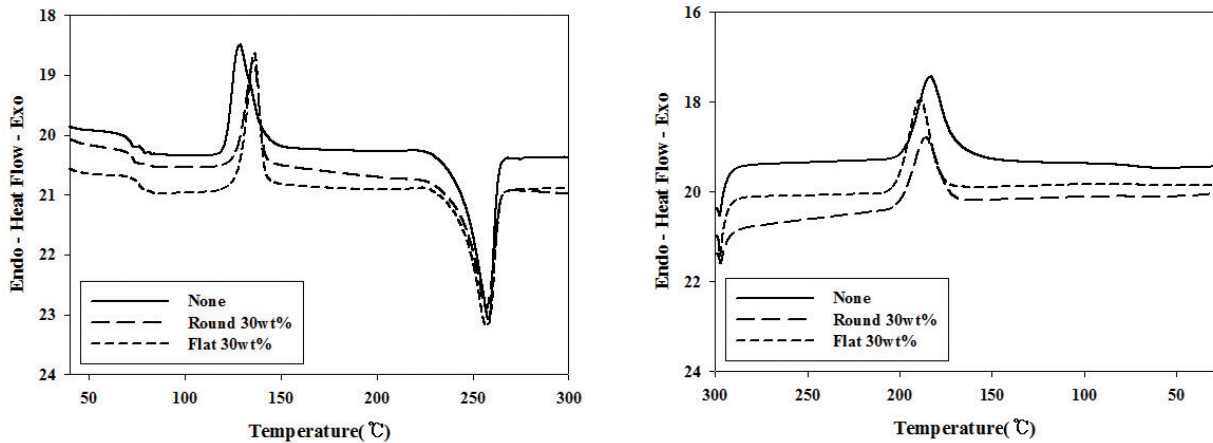


Figure 2. DSC curve (a) heating curve, (b) cooling curve of recycled GF/PET composites according to GF cross section.

충격시험 후 파단면을 관찰하기 위해서 주사현미경 (Scanning Electron Microscopy, SU3500, HITACHI, Co., Japan)을 사용하여 섬유 단면형상에 따른 섬유-매트릭스 간 파괴 형상을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 GF/rPET 복합재의 열적 특성

Figure 2는 GF/rPET 열가소성 복합재료를 400℃까지 가열하면서 측정된 유리섬유 단면형태 별 DSC곡선이다. rPET pellet과 GF/rPET pellet 모두 약 253℃에서 용융현상을 보이며, 발열 peak는 rPET 189.46℃, 원형 단면 189.46℃, 플랫형 단면 192.66℃로 유리섬유 첨가에 따라 냉결정화 발열 peak의 모양이 sharp하게 나타났으며, 결정화 온도가 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 냉결정화 거동의 변화와 용융열 증가하는 현상은 rPET에 유리섬유를 첨가하면 rPET의 결정화 속도가 증가하고, 생성된 결정의 양도 증가함에 따라 관찰된 것으로 판단된다.

식(1)에 의해 계산한 rPET pellet, GF/rPET pel-

Table 2. The Crystallinity of recycled GF/PET according to GF cross section

Sample	Crystallinity(%)
rPET	59.92
rPET/Round type GF 30wt%	60.27
rPET/Flat type GF 30wt%	68.36

let의 결정화도 결과를 Table 2에 각각 나타내었다.

3.2 GF/rPET 복합재의 유동 특성

260℃의 일정 온도에서의 보강재에 따른 torque rheometer를 분석한 결과를 Figure 3에 나타내었다. rPET에 플랫형 단면의 GF를 첨가한 compound pellet이 가장 높은 torque 값을 나타냈다⁸⁾. 이는 플랫형

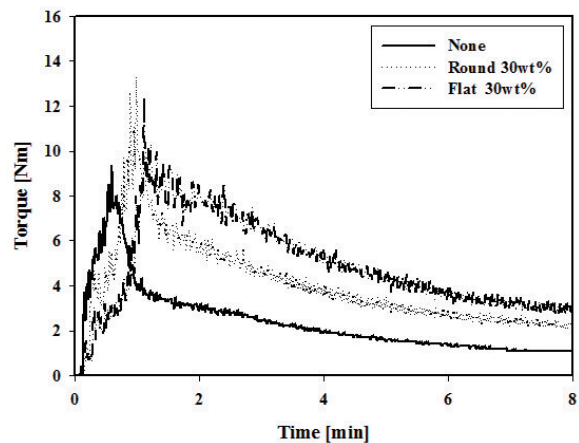


Figure 3. Torque rheometer test results of recycled GF/PET composites according to GF cross section.

Table 3. The void volume of recycled GF/PET composites according to GF cross section and contents

Type	Fiber contents	15 wt(%)	30 wt(%)	45 wt(%)
		Round type	2.02	2.42
Flat type		1.98	2.21	3.86

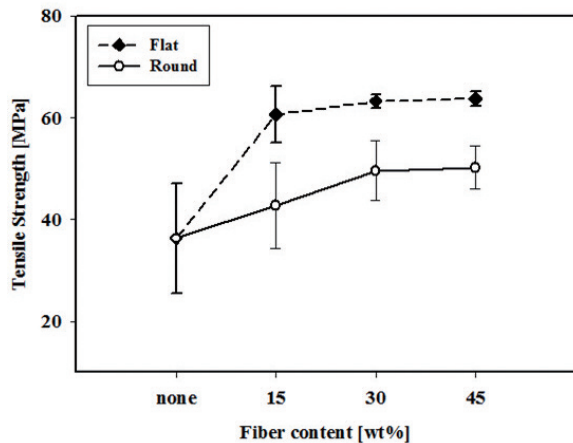


Figure 4. Tensile strength of recycled GF/PET composites according to GF cross section and contents.

단면이 원형단면보다 단면형상의 특성상 매트릭스 내에 충전제로 사용되는 유리섬유의 일정 부피 안에서 층층이 쌓여서 결과적으로 체적률이 향상되었기 때문에 pellet 내 섬유로 인해 순간적인 응력을 많이 받게 되어 나타나는 유동 특성으로 관찰되었다.

3.3 GF/rPET 복합재의 섬유 함유량 분석

GF/rPET 열가소성 복합재료의 섬유함유량을 측정하여 compound pellet 내 기공체적을 Table 3에 나타내었다. 원형 단면, 플랫형 단면 모두 섬유의 함유량이 증가함에 따라 복합재료 내부의 기공체적이 증가하는 현상이 관찰되었다. 이는 섬유함량이 증가할수록 이 종소재 컴파운드 시에 충전제로 사용되는 섬유의 무질서한 배열이 증가하면서 기공체적도 함께 증가하였다

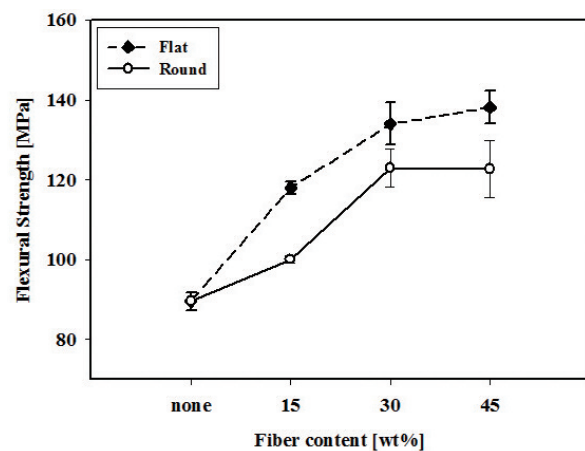


Figure 5. Flexural strength of recycled GF/PET composites according to GF cross section and contents.

Table 4. The work of rupture of recycled GF/PET composites according to GF cross section and contents

Type	Fiber contents	15 wt(%)	30 wt(%)	45 wt(%)
Round type		427.8	588.2	667.5
Flat type		604.2	902.5	944.3

고 판단된다.

3.4 GF/rPET 복합재의 기계적 특성

Figure 4는 rPET pellet와 단면형태에 따른 2종의 유리섬유 함량에 따른 인장강도의 평균값과 stress-strain 곡선의 면적을 이용하여 파단일(Work of Rupture)을 Table 4에 나타내었다. 유리섬유의 함량이 증가할수록 인장강도가 증가하는 경향을 보였으며, 45wt% 함유할 경우 강도 증가폭이 매우 낮게 나타났다. 이는 일정 기준 이상의 섬유가 첨가될 경우, 섬유간의 particle aggregation에 의해 분산성이 낮아지게 되고 동시에 pellet와 유리섬유의 계면이 불규칙적으로 많아지게 되면서 그 결과 수지와 유리섬유 사이의 낮은 계면결합력으로 인해 강도의 증가폭이 감소한 것으로 판단된다^{9,10}.

섬유 단면 형태에 따른 결과를 보면, 플랫단면의 경우가 더 우수한 인장강도를 가진다. 이는 복합재료의 파단면에서 원인을 찾을 수 있다. 원형단면은 플랫단면에 비해 섬유의 풀아웃(pull-out) 현상이 더욱 많이 관찰되어 보강제로서 플랫단면 유리섬유가 강도 보강에

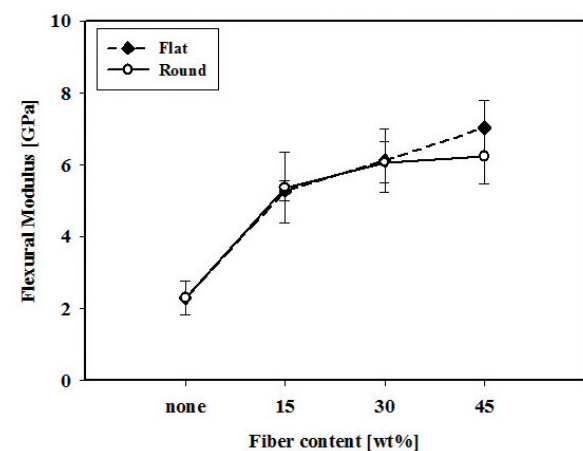


Figure 6. Flexural modulus of recycled GF/PET composites according to GF cross section and contents.

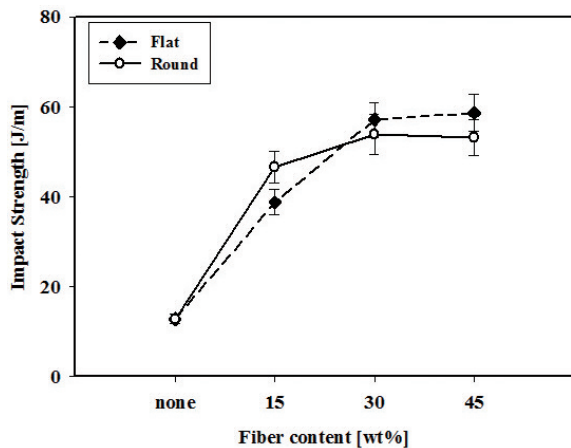


Figure 7. Impact strength of recycled GF/PET composites according to GF cross section and contents.

더욱 효과적임을 예상할 수 있다^{9,11)}.

Figure 5, Figure 6는 rPET 수지와 유리섬유의 단면형태 및 함량에 따른 굴곡강도와 굴곡 탄성률의 평균값을 타나낸 것이다. 유리섬유 함유량이 증가할수록 굴곡강도도 증가하였으며 인장강도와 마찬가지로 45wt% 함유할 경우 더 이상 강도가 증가하지 않는 경향을 보였다.

Figure 7에서는 rPET 수지와 유리섬유의 단면형태 및 함량에 따른 충격강도를 나타내었다. 단면의 형태에

따라 다른 경향성을 보였다. 먼저 플랫폼단면의 경우 함유량이 증가할수록 계속적으로 충격강도가 증가하였지만 원형단면은 45wt%일 경우 충격강도 53.2J/m로 오히려 0.7J/m 감소하였다. 플랫폼 단면의 경우 시료가 절단될 때까지 받는 파단일이 가장 크기 때문에 충격강도 역시 우수한 것으로 판단된다. 원형단면의 경우 과도한 섬유의 첨가시 충격강도가 낮아졌는데 이는 원형 단면의 경우 사출성형을 거치면서 다른 단면의 유리섬유보다 섬유장이 감소함으로 인해 풀 아웃 에너지가 감소하여 충격강도가 감소하는 것으로 판단된다¹²⁾.

3.5 파괴단면 형상분석

전자현미경을 사용하여 tensile test를 진행한 시험편의 파단면을 관찰하였다.

Table 5는 유리섬유 단면에 따른 30wt%, 45wt% 함유량 파괴양상을 나타내었다. 섬유의 함유량이 45wt%의 경우 섬유가 다소 뭉쳐져 있는 현상을 보인다. 이로 인해 과도하게 섬유가 혼합되었을 때 분산성이 저하되어 기계적 특성의 증가폭이 감소하였음을 예상할 수 있다. 플랫폼단면이 원형단면 보다 풀아웃 현상이 적게 관찰되었으며, 섬유 층에서도 파단이 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 이는 플랫폼단면의 유리섬유와 rPET pellet의 계면 접착력이 원형단면보다 상대적으

Table 5. SEM images of the tensile fracture surface of the GF/PET composites.

Type	30wt%	45wt%
Round type		
Flat type		

로 높다는 것을 예상할 수 있다¹³⁾.

4. 결 론

본 연구에서는 PET를 수집, 분쇄, mixing 과정을 통해 물리적 리사이클 과정을 거쳐 rPET pellet를 생산, 이를 시제품에 적용하기 위해 물성 개선 연구를 실시하였다. rPET에 원형, 플랫폼 단면의 유리섬유를 보강하여 각 사출성형 실시, 유리섬유 단면 형태에 따른 열적 특성 및 유동성 변화와 섬유 함유량을 점차 증가시켜 그에 따른 기계적 특성을 평가하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. GF/rPET컴파운드 pellet의 열적 특성 분석 결과, rPET에 원형단면 유리섬유 보다 플랫폼 단면을 첨가할 경우 rPET의 결정화 속도가 증가하고, 생성된 결정의 양도 향상되었다.
2. GF/rPET컴파운드 pellet의 기공 체적 분석 결과 섬유의 함유량이 증가함에 따라 복합재료 내부의 기공체적 또한 증가하였으며 플랫폼 단면이 더 낮은 기공체적값을 나타내었다.
3. 일정 온도에서, torque rheometer를 분석한 결과 유리섬유를 첨가한 경우 최대 토크값이 증가하였으며, 토크에너지 또한 증가하였다. 특히 플랫폼 단면의 경우 토크에너지가 가장 높에 나타났는데 이는 플랫폼의 경우 단면 특성상 체적률이 좋기 때문에 pellet 내 섬유로 인한 순간적인 응력 증가로 토크 에너지가 크게 나타났다.
4. 리사이클 PET의 물성을 개선하기 위해 단면형태에 따른 유리섬유 함유량을 증가시켜 기계적 특성을 분석하였다. 유리섬유를 첨가한 경우, 순수 rPET 보다 높은 인장강도, 굴곡강도 및 굴곡탄성율이 나타났다. 하지만 유리섬유의 함유량이 일정 수준 이상일 경우 그 증가폭이 크게 나타나지 않았다. 이는 과도한 섬유의 첨가로 섬유 간 aggregation에 인한 것으로 예상된다. 섬유 단면에 따른 비교 결과, 플랫폼 단면이 원형 단면보다 높은 인장강도, 굴곡강도, 굴곡 탄성율을 가졌는데 이는 원형단면보다 복합재료 내 물성저하를 유발하는 기공이 상대적으로 적고 섬유의 효율적인 보강효과로 인해 강도가 증가

하였다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 차세대디자인핵심기술개발 디자인혁신역량강화사업(10077819)의 연구비 지원으로 수행되었음.

References

1. S. Luigi, S. Davi, V. Marco, S. Fabrizio, and T. Jacopo, Effect of Temperature on Static and Low Velocity Impact Properties of Thermoplastic Composites, *Composites: Part B*, **113**(15), 110(2017).
2. S. J. Pickering, Recycling Technologies for Thermoset Composite Materials Current Status, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **37**(8), 1206(2006).
3. K. Y. Lee and D. H. Cho, Mechanical and Impact Properties and Heat Deflection Temperature of Wood Flour-reinforced Recycled Polyethylene Green Composites, *Elastomers and Composites*, **46**(3), 223(2011).
4. Y. Yamamoto and H. Hashimoto, Friction and Wear of Water Lubricated PEEK and PPS Sliding Contacts: Part 2, Composites with Carbon or Glass Fibre, *Wear*, **257**(1-2), 181(2004).
5. B. P. Jang and W. Kowbel, Impact Behavior and Impact-fatigue Testing of Polymer Composites, *Composites Science and Technology*, **44**(2), 107(1992).
6. J. M. Park, Y. G. Park, Y. H. Lee, D. K. Seo, J. H. Lee, and H. D. Kim, Properties of Randomly Oriented Chopped E-glass Reinforced Unsaturated Polyester Based Resin Composite-Effect of Length/Contents of E-glass Fiver and Number of Stacking-, *Textile Coloration and Finishing*, **27**(3), 165(2015).
7. S. R. Montoro, M. Y. Shiino, T. G. da Cruz, M. O. H. Cioffi, and H. J. C. Woowald, Influence of Voids on the Flexural Resistance of the NCF/RTM6 Composites, *Procedia Engineering*, **10**, 3220(2011).
8. Y. S. Cho and D. Cho, Effect of Kenaf Fiber Loading on the Properties of Natural Fiber/Natural Rubber Compos-

- ites, *Elastomers and Composites*, **46**(3), 186(2011).
9. H. Takagi and Y. Ichihara, Effect of Fiber Length on Mechanical Properties of “Green” Composites Using a Starch-Based Resin and Short Bamboo Fibers, *JSME International J. Series A, Solid Mechanics and Material Engineering*, **47**(4), 551(2004).
 10. P. K. Mallick, “Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing, and Design, Third Edition”, CRC Press, United States, 2007.
 11. H. Jo, J. W. Yang, H. S. Lim, W. J. Oh, and S. G. Lee, Effect of Silane Coupling Agent on the Interfacial Adhesion and Mechanical Properties of Polyketone Fiber Reinforced Epoxy Composites, *Textile Coloration and Finishing*, **29**(2), 77(2017).
 12. K. Tanaka and T. Katayama, Injection Molding of Flat Glass Fiber Reinforced Thermoplastics, *Modern Physics B*, **24**(15), 2555(2010).
 13. T. Negoro, W. Thodsaratpreeyakul, Y. Takada, S. Thumsorn, H. Inoya, and H. Hamada, Role of Crystallinity on Moisture Absorption and Mechanical Performance of Recycled PET Compounds, *Energy Procedia*, **89**, 323(2016).