

환경조건에 따른 끌어당김 성형품의 성능 평가

이 상 백* · 이 재 식** · 이 재 욱**

Evaluation of Performance of Pultruded Products Exposed to Environmental Conditions

Sang-Baek Lee*, Jae-Shik Lee** and Jae-Wook Lee**

ABSTRACT

The effects of environmental conditions upon performance of composite materials, pultruded from a glass fiber reinforced isophthalic unsaturated polyester system. Water absorption curve of composite immersed into 50°C water was constructed to observe water uptake behavior. Changes in tensile modulus and strength, flexural modulus and strength, impact strength and dynamic mechanical properties of dry and wet composites exposed to water, NaCl and NaOH solutions were measured. The ultraviolet resistance of composites was also studied. The moist environments had a detrimental effect on impact strength. Other properties were not significantly affected by environments.

Key words : Pultrusion, Hygrothermal property, Water absorption.

1. 서 론

고분자 복합재료의 성형가공에는 사출성형, 압축성형, Filament Winding, Autoclaving 등과 같은 다양한 공정들이 제품의 특성에 따라 이용되고 있는데 이들은 대부분 회분식 공정이어서 성형 사이클이 긴 반면 끌어당김 성형(Pultrusion) 공정은 연속성형이 가능할 뿐만 아니라 보강재의 방향을 특정 방향으로 유지하면서 장력이 주어

진 상태로 함침 수지가 경화되므로 기계적 특성이 우수한 제품을 얻을 수가 있고, 공정 장치가 간단하여 자동화가 용이하기 때문에 복합재 공정의 단점중의 하나인 과도한 노동력 투입 문제를 해결할 수 있어 가장 빠르게 성장하고 있는 고분자 복합재 성형가공 공정중의 하나이다.⁽¹⁻⁴⁾

끌어당김 성형 공정이 공정상의 장점이 있고 제품의 성질이 우수하나 아직도 응용 분야는 매우 제한되어 있는 이유중의 하나는 장기간에 걸친 내구성의 예상을 위한 연구결과가 실제 응용되고 있는 수준보다 뒤떨어져 있어 응용 분야를 개척하는데 어려움이 있기 때문이다. 특히 산업

* 제주대학교 화학공학과
Dept. of Chemical Eng., Cheju Nat'l Univ.
** 서강대학교 화학공학과
Dept. of Chemical Eng., Sogang Univ.

구조용 고분자 복합제품은 주로 가혹한 환경에서 사용되는데, 이러한 환경 조건하에서는 물성의 저하와 미세균열, 수포(Blister)에 의한 형상변화를 일으키게 되므로 사용 가능한 수명을 정확히 예측하는 것은 대단히 중요하다.⁽⁵⁻⁷⁾ 그러나 성능 변화에 따른 제품의 수명을 예측할 수 있는 이론이 아직도 완전히 정립되지 않은 상태이므로 실험에 의해서만 예측이 가능하며, 여러 가지 가정을 도입한 간단한 성능 예측 방정식을 수립하기 위해서도 실험에 의한 상수결정이 필요하다. 따라서 실용화를 위한 복합구조재를 개발하기 위해서는 환경 조건에 따른 성능 변화에 관한 실험이 필수적으로 요구되고 있다. 이러한 수명 예측에 대한 기본 자료가 없는 경우 고분자 복합재의 설계시 요구하는 물성 이상으로 그 기준을 설정하는 등 과잉 설계로 인한 제조 원가의 상승이 초래되고, 재료선택과 품질보장에 어려움이 있어, 이를 방지하기 위해서 복합재가 사용되는 다양한 환경 조건하에서 실험을 수행하여 데이터베이스를 구축하여야 하는데 이에 관한 연구는 다른 분야에 비해 활발하지 못한 편이다.⁽⁸⁻⁹⁾

고분자 복합재가 고온 다습한 환경에 노출되면, 일반적으로 기지수지의 강인성, 잔류용력, 수지의 유리전이온도, 보강섬유의 화학적 작용, 보강섬유와 기지수지의 계면 등이 영향을 받게 되어 많은 물성 변화를 초래하게 된다. 이와 같은 성능 변화는 가역적 변화와 비가역적 변화로 구분될 수 있는데, 가역적 변화는 가혹한 환경이 제거되면 저하되었던 성능이 원상태로 회복되므로 장기적으로는 복합구조물의 성능에 영향을 주지 않아 제품의 사용에는 큰 문제가 되지 않지만 비가역적 변화는 환경이 바뀌어도 성질이 복원되지 않고 저하된 성능이 유지되거나 혹은 성능이 점점 저하하여 구조물 자체가 파괴되는 심각한 문제를 일으키게 된다.⁽¹⁰⁾

그러므로 새로이 개발된 복합재를 실용화하기 위해서는 환경 조건에서 기계적 성질의 변화를 시간의 함수로 측정하여 지속적인 성능 변화가 어떤 양상으로 일어나는지 규명이 필요하다. 따

라서 본 연구에서는 끌어당김 성형공정으로 개발된 전선 수송용 cable tray의 최종성형품의 흡수 거동을 관찰하고 흡수량이 기계적 물성에 미치는 영향과 성능 변화가 가역적 또는 비가역적으로 일어나는지를 조사하였다. Cable tray는 화학공장이나 석유시추선을 포함한 선박 등에서 주로 사용되므로, 이 경우 염분과 화학물질 및 자외선에 노출되는 경우가 많아 이들의 영향도 함께 조사하였다.

II. 실험

2.1 재료

합침수지는 (주)미원의 iso형 불포화 폴리에스터를 사용함으로 써 메틸기의 차단효과로 부식 저항성을 향상시키고, 자외선으로 부터의 물성 저하 방지를 위하여 벤질 살리실레이트 계통의 UV 방지제를 첨가하였다. 난연제로는 경제성, 기계적 특성, 난연효과와 열적 특성을 함께 고려하여 삼산화 안티몬과 고상의 염화 파라핀, 트리 페닐포스페이트, 트리 베타클로로에틸포스페이트를 혼합하여 사용하였다. 경화제로는 저온용과 고온용을 혼합하였고, 충전제는 연소시 분해가스의 발생을 억제하며 난연성 및 전기적 아크 특성 등을 동시에 갖고 있는 삼산화 알루미늄과 비교적 가격이 저렴한 칼슘카보네이트를 사용하였다. 이외에도 수축방지제, 불소계 이형제, 조색제를 첨가하였다. 보강섬유로는 한국 베타텍스사의 Silane으로 표면 처리된 로빙형 E-유리섬유가 시편의 가운데에 매트형 E-유리섬유가 양쪽 가장자리에 사용되었다. 유리섬유의 성질은 표1에 나타내었다. 실험실용 Pultruder에서 제작되어진 cable tray의 크기는 폭 50 mm, 날개 17 mm, 두께 3 mm 이다. 공정조건은 다 이벽면온도분포가 상온/120/155/175/175/153℃이고 끌어당김속도는 40 cm/min 이었다.

2.2 실험

인장, 굴곡과 충격시험용 시편들은 ASTM D3039, ASTM D790과 ASTM D256의 규격에 의거하여 디근자형의 Cable tray의 여러 부위에

서 끌어당김 방향(보강섬유의 배향방향)으로 절편 하였다. 동적 기계적 특성 실험 시편은 보강섬유의 배향방향과 같은 방향으로 3.5 x 1.2 x 0.3 cm의 크기로 제작하였다.

Table 1 Physical properties of E-glass fiber

| | |
|---------------------------------------|------|
| Specific gravity | 2.54 |
| Tensile strength(Kg/mm ²) | 150 |
| Young's modulus(Kg/mm) | 7400 |
| Max. Elongation(%) | 4 |
| Softening point(℃) | 845 |
| Heat conductivity(Kcal/m hr ℃) | 0.89 |
| Specific heat(kcal/Kg ℃) | 0.19 |

준비된 시편을 50℃ 데시케이트에 넣어 무게 변화가 일어나지 않을 때까지 건조시킨 후, 50 ± 1℃로 유지되고 있는 항온조속에 담근 후 주기적으로 꺼내어 표면의 물기를 제거한 후 무게를 측정하여 흡수율을 조사하여 흡수 곡선을 도출하였다. 흡수율을

$$\text{흡수율} = \frac{\text{흡수된 물의 양}}{\text{초기 건조시킨 시편의 무게}} \times 100$$

로 계산하였으며, 최대 흡수량은 흡수곡선이 변화없이 일정하게 유지되는 값을 취하여 얻었다.

건조상태, 건조상태에서 최대 흡수량에 도달한 상태, 최대 수분 흡수이후, 최대흡수 후 재건조상태에 있는 시편들의 기계적 물성을 측정하여 수분함량의 따른 기계적 물성 변화를 관찰하였다.

성형품의 기계적 성질은 10톤 용량의 만능시험기(Shimadzu AG-10TE)와 11J 용량의 충격시험기(Ceast 3645)를 사용하여 인장, 굴곡, 충격시험을 수행하였으며, 수지/유리섬유의 계면 특성과 열적특성을 조사하기 위해 Dynamic Mechanical Analyzer(Dupont DMA 983)를 사용하였다. 시험속도는 인장시험시에는 40 mm/min., 굴곡 시험 시에는 1.3 mm/min.로 하였으며, 굴곡시험시는 굴곡 거리를 50 mm로 하여 3

점 하중방식을 채택하였고, 충격시험은 ASTM D256에 의거하여 시험하였다. 동적 기계적 특성 시험은 2℃/min.의 승온속도로 수지의 열분해 온도 이하인 250℃까지 가열하면서 주파수를 1 Hz, 굴곡변형진폭을 0.2 mm로 하여 저장 굴곡 모듈러스값과 tan δ 값을 조사하였다. 기계적 물성 시험결과는 최소한 다섯 개 이상의 시편을 시험하여 최소치, 최대치 및 평균값으로 도시하여 해석하였다.

내화화성을 조사하기 위해 25℃에서 10%의 염화 나트륨 및 수산화 나트륨 수용액에 5일 동안 담근 후, 이들 시편을 꺼내어 기계적 물성을 측정하고 얻은 결과를 25℃에서 5일 동안 물에 담근 시편의 물성과 비교하였다. 자외선 저항성을 조사하기 위해 Weatherometer를 이용하여 60℃에서 4시간 동안 자외선에 노출시킨 뒤 다시 이를 40℃까지 냉각시켜 4시간을 유지하는 주기를 30일 동안 유지하며 다양한 시간에 시편을 꺼내어 성능을 조사하였다.

III. 결과 및 고찰

3.1 수분 흡수

50℃의 물속에서의 수분 흡수율을 Fig. 1에 시간의 제곱근에 대한 함수로 도시하였는데, 시편들은 전형적인 Fickian 흡수의 거동을 보였다. 흡수율은 선형으로 증가하다, 170시간 정도 지난 후 최대(평형) 흡수상태에 도달한 다음, 2397 시간이 될 때까지 더 이상 무게 감소없이 평형을 유지하였다. 평형 후 계속적인 무게의 감소는 복합재내의 경화수지나 저분자량 물질이 수분과의 작용 후 미세균열 등을 통하여 지속적인 침출이 이루어지고 있음을 보여주는 현상으로 급격한 성능 저하에 큰 영향을 끼쳐 복합재의 내구성을 단축하게된다. 시험된 끌어당김 성형에 의한 cable tray는 흡수현상은 일어나지만 복합재의 장기간 내구성 저하를 일으키는 수분과의 상호작용에 의한 고분자 구조 열화에 따른 침출 현상은 일어나지 않는 안정된 성질을 보이고 있다. 최대 흡수율은 평균 2.5 wt%를 나타

내었는데 cable tray의 설치 환경 조건이 계속 적으로 물과 접촉하는 곳이 아니라 흡수와 건조가 반복되어 일어나는 곳이므로 설치 후 수분 흡수에 의한 무게 변화는 2.5 wt%를 넘지 않을 조건으로 설계하여도 안전할 것이다.

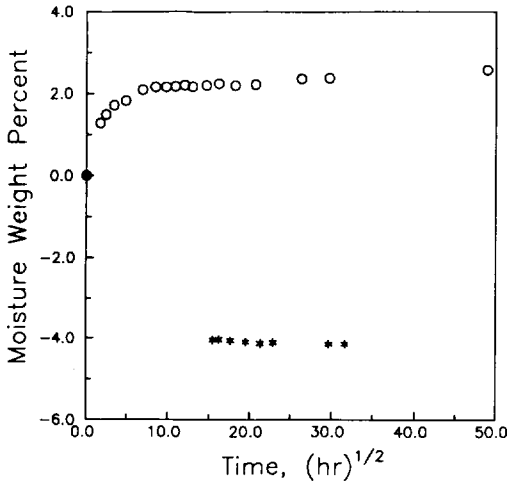


Fig. 1 Water absorption change of the pultruded composites All samples are initially dried at 50°C

3.2 기계적 성질의 변화

Fig. 2와 3은 계속된 수환경 속에서의 성질 변화를 보기 위해 초기의 건조상태, 170시간 수분 흡수 후, 555시간 수분흡수 후, 수분제거 후 성질회복을 보기 위해 2397시간 수분흡수 후 건조시킨 시편들의 인장과 굴곡 탄성율의 변화를 도 시하였다. 인장 탄성율은 170시간, 2.2 wt% 수 분 흡수 후 건조상태보다 15%의 감소가 있었지 만, 그로부터 385시간, 0.2 wt%의 추가 수분 흡 수 후에는 변화가 없었다. 2397시간 흡수 후 건 조된 시편은 10%의 탄성률 감소를 보여, 장기간 수분 흡수 후에도 건조하면 탄성률을 회복하 는 경향을 보였다. 굴곡 탄성률은 세 상태에서 6%, 8%, 6%의 감소를 보여 수분의 영향이 매 우 적었고 인장 탄성률과 같은 경향을 보였다. 복합재의 물성의 편차와 실험의 오차를 고려할 때 탄성률은 수환경의 큰 영향을 받지 않았다.

이러한 결과는 복합재의 탄성율은 유리섬유에 의해 주로 좌우되는데, 흡수된 수분이 유리섬유 탄성율에 큰 영향을 주지 않은 때문인 것으로 판단된다..

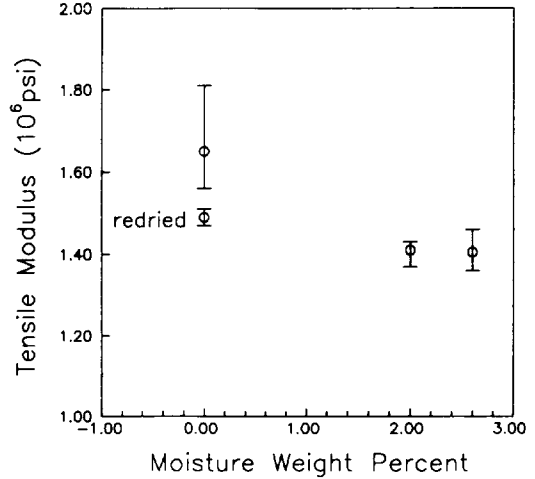


Fig. 2 Tensile modulus versus absorption for the pultruded composites All samples are initially dried at 50°C

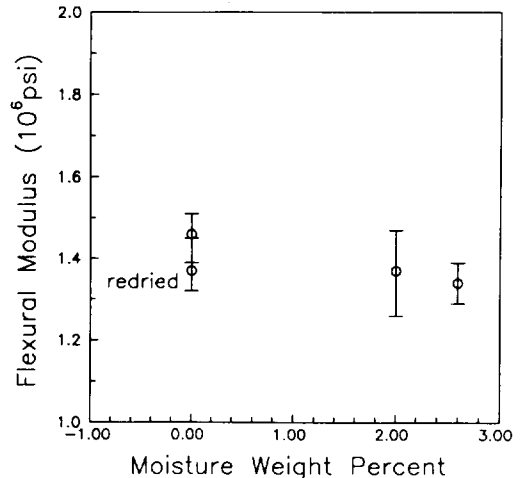


Fig. 3 Flexural modulus versus water absorption for the pultruded composites All samples are initially dried at 50°C

Fig. 4와 5에는 인장과 굴곡 강도에 대한 수

환경의 영향이 도시되었다. 인장강도는 170시간 흡수 후 25%, 555시간 흡수 후 30%의 강도 저하를 보이고 2397시간 흡수 후 건조된 시편은 22%의 감소로 역시 건조후 강도의 회복 경향을 보였다. 이 경향으로 볼 때 복합재가 수환경 속

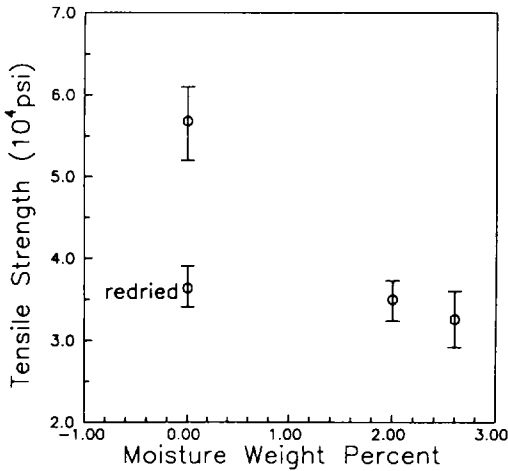


Fig. 4 Tensile strength versus water absorption for the pultruded composites All samples are initially dried at 50°C

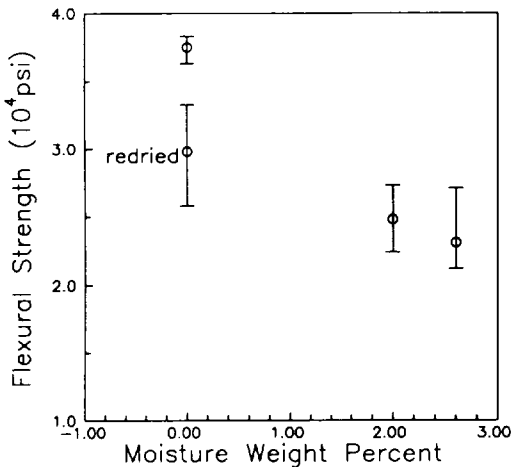


Fig. 5 Flexural strength versus water absorption for the pultruded composites All samples are initially dried at 50°C

에서 비가역적인 성능저하를 보인다고 보기는

어렵다. 강도는 수분흡수 후 20% 정도 저하되지만 장기간 함침 후에도 흡수된 수분이 제거되면 건조상태에 이르지 못하는 못하지만 최초에 저하된 수준은 유지하였다. 굴곡강도도 수분 흡수 후 인장강도보다 강도 저하가 10%정도 더 일어났지만 건조후는 22% 감소로 인장강도와 거의 같은 경향을 보였다.

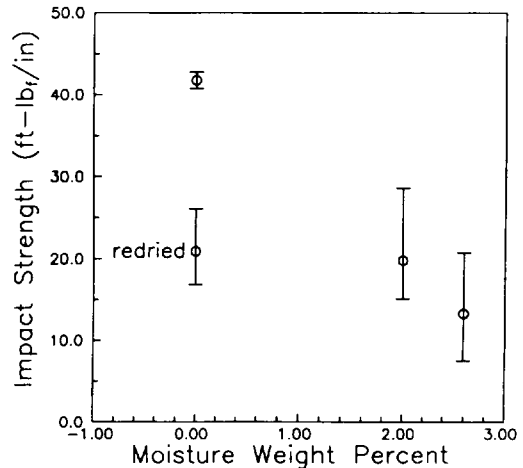


Fig. 6 Impact strength versus water absorption for the pultruded composites All samples are initially dried at 50°C

수환경이 충격 강도에 미치는 영향은 1차 수분 흡수 시 53%의 높은 강도 저하를 보여주고 385시간의 추가 함침 후에는 68%의 강도 저하로 계속적이고 높은 물성 저하를 나타내고 있어 수환경이 충격 강도에는 매우 큰 영향을 끼치고 있음을 알 수 있다. Fig. 6에서 보여주듯 2397시간 흡수 후 재건조 시에는 다른 강도와 같이 170시간 흡수후 강도 저하수준으로 회복되었으나 여전히 50%의 높은 물성 저하를 유지하였다. 끌어당김 성형품내의 충전물과 보강섬유와 주위의 기지 고분자 수지에 접촉되어 있던 계면 사이로 수분이 침투되어 그 접착력을 현저하게 감소시켜 무기물들이 일종의 hole로 작용하게 되고, 이 hole은 외부에서 충격이 주어질 때 파괴의 시작점으로 작용하여 다른 강도에 비해 더

욱 큰 영향을 보이고 있는 것으로 판단된다.

Fig. 7은 50℃에서 120일 동안 수분을 흡수시킨 시편과 건조 시편의 동적 기계적 특성을 도시하였는데, 수분을 흡수시킨 시편의 유리 전이 온도가 건조한 시편보다 약 10℃ 감소하고 있음을 알 수 있으며 굴곡 저장 탄성률은 10% 정도 감소하였으나 거동에 있어서는 별 차이가 없음을 알 수 있었다.

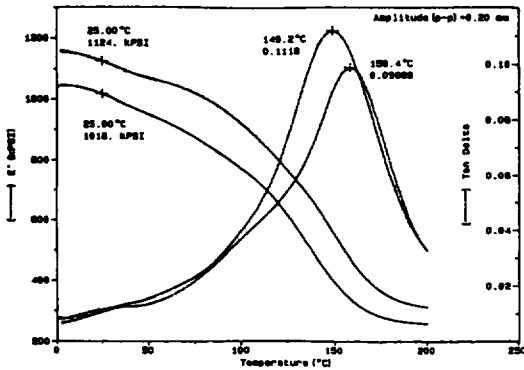


Fig. 7 DMA thermograms of pultruded composites for the analysis of hygrothermal effects. The frequency is 1 Hz, the amplitude, 0.2 mm and the heating rate is 2°C/min

수 환경조건 변화에 따른 기계적 물성 변화 결과로부터, 끌어당김 성형품의 기계적 및 열적 물성을 향상하고, 비용 감소의 효과를 기하기 위해 많은 양의 충전제 및 보강 섬유를 투입하고자 할 때는 이들 무기물과 기지 고분자 사이의 계면 결합을 최대한 높일 수 있도록 사용한 무기물에는 적절한 표면 처리를 하여야 하며, 계면 향상을 최대한 기할 수 있는 최적 공정조건을 수립하는 것이 절대적으로 필요하다.

화학적 조건에 노출되었던 시편의 인장과 굴곡 시험 결과를 Fig. 8과 9에 비교 도시하였는데, 탄성율은 화학적 환경 변화에 큰 차이를 발견할 수 없으나, 강도에 있어서는 가장 높은 수증기압을 가져 평형 흡수량이 커지는 물이 가장 큰 물성 저하를 일으켰다. 수산화나트륨용액의

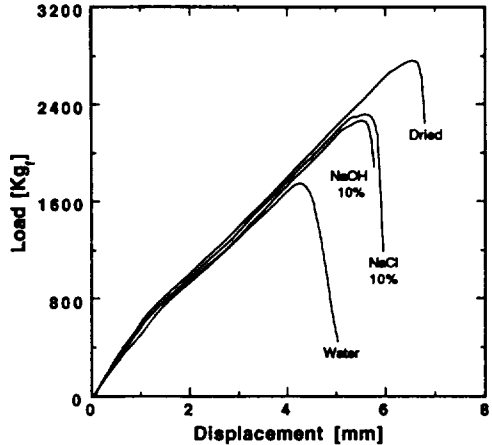


Fig. 8 Tensile load versus displacement for the pultruded composites after 5 days impregnation in the various liquids at 50°C

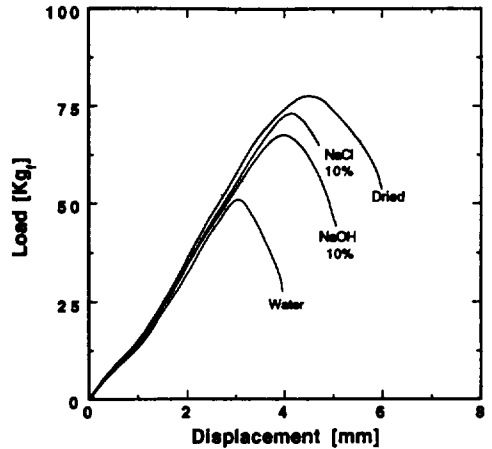


Fig. 9 Flexural load versus displacement for the pultruded composites after 5 days impregnation in the various liquids at 50°C

수증기압이 염화나트륨보다 낮아 일반적으로 평형 흡수량이 낮지만 Fig. 8과 9에서 보여주듯 수산화나트륨 용액에서 더 많은 물성 저하가 일어난 것은 수산기의 영향으로 보여져 이에 대한 자세한 연구가 필요하다.

UV weatherometer를 사용하여 UV 저항성과 내후성을 조사하고 Fig. 10에 노출시간에 따른 끌어당김 성형품의 굴곡 저장 탄성률의 변화를 도시하였다. 가속 실험을 30일 동안 부가하여 실제 환경에서는 약 6년에 해당되는 기간동안 노출실험을 수행하였으나, UV와 외부환경에의 장기적인 노출에 의한 성능 변화를 거의 발견할 수 없을 뿐만 아니라 설계 목표치를 상회하는 물성치를 계속 유지하고 있는 것으로 미루어 본 연구에서 선정, 사용한 UV 방지제가 매우 효과적임을 알 수 있었다.

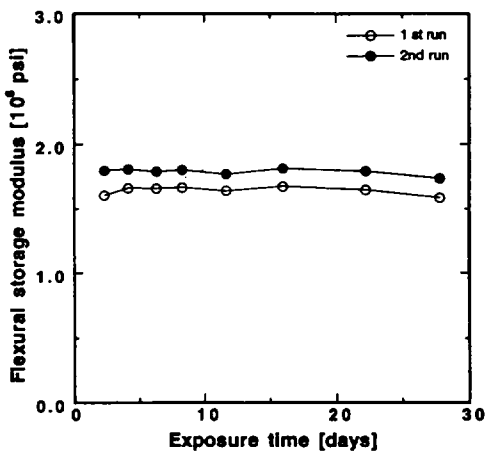


Fig. 10 Flexural storage modulus versus exposure time for the pultruded composites after UV weathering test. The frequency is 1 Hz, the amplitude, 0.2 mm, and the heating rate is 2°C/min

IV. 결 론

환경시험 결과에 의하면 끌어당김 성형품은 물에 의해 영향을 가장 많이 받고 있으며, 흡수된 수분이 무기물과 기지 수지사이의 계면에 공간을 형성하여 충격 강도가 수환경에 가장 큰 영향을 받았다. 충격 강도외의 성질은 수환경의 영향에도 목표치 이상의 물성을 보였다. UV 저

항성, 내후성과 내화화성을 조사한 결과 성능 변화를 거의 발견할 수 없었으므로 사용된 수지와 UV방지제가 매우 효과적임을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 통산산업부에서 시행한 공업기반기술개발사업의 기술개발 결과의 일부입니다. 지원에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

- Whitaker, W.A. III and Johnson, A., 1993, Pultruded Cable Tray in the Channel Tunnel and other Enclosed Situations, *48th Annual Conference, Composites Institute, The Society of the Plastic Industry, Inc.*, Session 13-C.
- Albert Rolston, J., 1978, Process and Economic Factors for Pultrusion, *33rd Annual Technical Conference, Reinforced Plastics/Composites Institute, The Society of the Plastics Industry, Inc.*, Session 8-G.
- Clapper, M., 1992, Class A Substrate Finish of Pultruded Components: Market Relevancy, Past, Present and Future, *47th Annual Conference, Composites Institute, The Society of Plastics Industry, Inc.*, Session 5-B.
- Strong, A.B., 1989, *Fundamentals of Composites Manufacturing : Materials, Methods, and Applications*, Society of Manufacturing Engineers, pp. 107-160.
- Ellis, B., and Found, M.S., 1983, The Effects of Water Absorption on a Polyester/Chopped Strand mat Laminate, *Composites*, Vol. 14, No. 3, pp. 237-243.
- Ghorbel, I., and Valentin, D., 1993, Hydrothermal Effects on the Physico-Chemical Properties on Pure and Glass Fiber Reinforced Polyester and Vinylester

- Resins, *Polymer Composites*, Vol. 14, No. 4, pp. 324-334.
7. Kellas, S., Morton, J., and Curtis, P.T., 1990, The Effect of Hygrothermal Environments upon the Tensile and Compressive Strengths of Notched CFRP Laminates: Part1: Static Loading, *Composites*, Vol. 21, No. 1, pp. 41-51
8. Springer, G.S., 1989, Environmental Effects, in *Reference Book for Composites Technology*, Ed. by Lee, S.M., Technomic Publishing Co., pp. 17-36.
9. Adams, D.F., 1989, Properties Characterization -Mechanical/Physical/Hygrothermal Properties Test Methods, in *Reference Book for Composites Technology*, Ed. by Lee, S.M., Technomic Publishing Co., pp. 49-80.
10. Hull, D., *An Introduction to Composite Materials*, 1981, Cambridge University Press, pp. 231-235.