

커버링 기법을 이용한 탄소섬유/나일론 열가소성 복합재료의 제조 및 특성

남상열, 이승구, 홍영기, 이재달, 배기서

충남대학교 공과대학 섬유공학과

1. 서론

복합재료에 사용되는 고분자 매트릭스 수지는 크게 열경화성 수지와 열가소성 수지로 구분된다. 열경화성 수지를 매트릭스로 사용한 복합재료의 경우 비강도, 비탄성률이 금속보다 우수하여 구조재료로서의 적용에 중점을 두고 개발되어 왔다. 그러나 내열성의 향상과 인성의 강화를 양립시키기 어렵고, 경화시 복잡한 물리/화학적 변화로 인하여 성형성의 해석이 난이하고, 사용후의 재활용 등이 어렵다는 문제점을 안고 있다. 따라서 최근에 파괴인성과 용제와 수분에 대한 저항력 등이 우수하고, 저장 수명이 무제한이며, 고유한 열가소성으로 후가공과 재보수, 재생형 등이 용이하여 생산비 절감의 가능성을 가지는 열가소성 복합재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나 열가소성 수지는 용융상태에서의 점도가 매우 높기 때문에 함침이 어려운 문제점을 가지고 있다.

이러한 문제점을 해결하기 위하여 개발된 방법으로 powder coating method, commingled yarn method 등이 있는데, 이들 방법은 열가소성 매트릭스가 용융되어 보강사 사이로 함침될 때 함침률을 높이기 위하여 각각 분말형태의 매트릭스를 보강사에 도포하거나, 섬유형태의 매트릭스를 보강사와 혼방시켜서 복합재료를 제조하는 방법으로서 현재까지 많은 연구가 진행되고 있다. 구체적으로는 J.P. Nunes 등[1~3]은 powder coating법을 이용하여 열가소성 복합재료를 제조하고 이들의 물성을 평가하였으며, S. Padaki 등[4~5]은 powder상의 매트릭스가 용융되어 보강사 사이로 함침될 때 매트릭스의 거동과 함침률 등에 관해서 연구하였고, V. Klinkmuller 등[6]은 유리섬유/PP commingled yarn을 이용한 열가소성 복합재료의 제조시 매트릭스사의 함침거동에 관한 모델을 제시하였다. 이외에도 고온 고전단 함침법(High temperature and high shear impregnation method), 섬유혼합법(Fiber intermingled method), 수지유화법(Resin emulsion system method) 등이 있다. 그러나 대부분은 경제성면에서 큰 취약성을 가지고 있으며, 이러한 연구의 대부분은 기존의 성형방법들에 기초한 공정조건 최적화에 중점을 두었을 뿐 좀 더 새로운 방향에서의 열가소성 복합재료 제조법에 대한 연구는 아직까지 미비한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 열가소성 복합재료를 제조하기 위한 새로운 제조방법으로 현재까지 섬유산업에만 이용되고 있던 방적공정의 커버링 연사법을 이용하여 보강사인 탄소섬유를 매트릭스사인 나일론 섬유로 커버링 한 후 제조된 탄소/나일론 커버드사를 고온가압 성형하여 열가소성 복합재료를 제조하여 그 특성을 분석고찰하였다. 특히, 커버링 조건에 따른 매트릭스 수지의 함침성과 그에 따른 복합재료의 물성 변화에 대하여 고찰하였으며 최적의 복합재료 제조조건을 정립하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료

보강재로 사용된 탄소섬유는 Toray사(일본)의 PAN base Torayca T300b로써 필라멘트수는 3,000개이고 섬도는 1,200denier이었다. 그 물성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Typical properties of carbon fiber used in this study(Torayca T 300b)

Tensile strength (GPa)	Tensile modulus (GPa)	Elongation	Specific gravity	Coefficient of thermal expansion ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	
				Longitudinal	Radial
3.65	231	1.4 %	1.76	-0.6	7~12

매트릭스로 사용된 섬유는 태광산업에서 제조한 나일론 6로 섬도는 150/48Denier였고, 용융점은 223℃였다.

2-2. 실험 장치

본 연구에 사용한 커버링 기계는 (주)대원기계에서 제작한 DWC-1으로써 스피들 회전수 6,000~15,000rpm, 권취속도 40m/min, 연사 범위 350 ~ 3,939의 의류제조용 단일 커버링 기계였다. Fig.1은 커버링 기계의 개략적인 구조를 보여주고 있다. 심사 A는 회전하는 중공 스피들 B를 통과해 권취보빈 C에 권취되는데, 이때 스피들상에 설치된 커버링사가 원심력에 의해서 D점에서 심사에 커버링된다. E는 트래버스로서 좌우운동을 하여 제조된 커버드사의 권취를 도우며, F는 드라이빙 벨트로서 스피들에 동력을 전달한다. 커버링은 1회 실험시에 허용되는 최대 회전수인 1,000TPM(turn per meter)을 넘지 않도록 여러번 나누어 실시 하였으며, 그 조건은 각각 1000, 1250, 1500, 1750, 2000 TPM이었다.

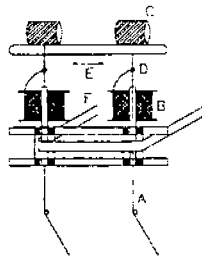


Fig. 1 Schematic diagram of manufacturing principles of covered yarn.
A: core yarn, B: spindle, C: bobbin, D: snail wire, E: traverse, F: driving belt

2-3. 복합재료 제조

본 실험의 프리프레그 제조는 탄소/나일론 커버드사를 $3\text{mm} \times 130\text{mm} \times 130\text{mm}$ 크기의 알루미늄판에 일방향으로 조밀하게 감아 프레스에서 260℃, 200psi, 2초의 조건으로 처리하여 제조하였다. 복합재료의 제조는 가열과 냉각이 자동조절되는 프레스에서 압축성형법으로 제조하였다. 프리프레그를 금형에 적층한 후 성형온도는 나일론의 용점보다 30℃ 높은 253℃로 하였고 성형시간과 압력은 각각 30분, 400psi로 조절하였다. 냉각조건에 따른 복합재료의 물성변화를 고찰하기 위하여 복합재료 성형시 각각 1, 5, 20℃/min의 냉각속도 조절과 성형온도에서 0℃로 급속냉각(quenching)하는 방법을 시행하였다.

제조된 복합재료에 대하여 두께 및 밀도를 측정하였고 보강섬유 사이의 수지 함침성을 평가하기 위하여 각각의 압력, 성형시간, TPM(Turns per meter)별로 제조된 복합재료의 단면을 주사전자현미경으로 관찰하였다. 또한 복합재료의 역학적 특성을 평가하기 위하여 Instron 4467-Standard 기종을 사용하여 ASTM D-790법으로 굽곡특성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 단면 관찰

Fig. 2는 각각의 커버링 조건에 의해 제조된 커버드사를 이용하여 성형압력 400psi, 냉각조건 5°C/min으로 제조된 복합재료의 단면사진으로 (A)는 매트릭스 수지의 양이 적어서 보강사 사이로 충분히 침투하지 못하였고, (C), (D)와 (E)의 경우는 매트릭스 수지의 양이 과도하게 많아 수지만 존재하는 영역(resin-rich region)이 나타나고 있는 것을 관찰할 수 있다. 그러므로 본 연구에서 최적의 커버링 조건은 매트릭스 수지의 양이 적당하게 공급되는 (B)의 경우로, 이때의 커버링 조건은 1,250TPM임을 알 수 있다. (F)는 최적 매트릭스사 커버링 조건인 1,250TPM으로 제조된 복합재료의 섬유다발 사진으로서 매트릭스인 나일론이 보강사를 균일하게 함침시키게 된다.

3-2. 밀도

Fig. 3은 각각의 커버링 조건(1000, 1250, 1500, 1750, 2000TPM)에 따라 제조된 커버드사를 성형압력 400psi, 냉각조건 5°C/min에서 복합재료로 성형했을때의 밀도를 나타낸 것으로, TPM이 증가할수록 최종복합재료의 밀도는 감소하였다. 이는 TPM이 증가할수록 단위 체적당 밀도가 작은 나일론 매트릭스의 분율이 증가하기 때문인 것으로 생각된다. 또한 이론적인 밀도와 실제 측정된 밀도값과의 차이는 복합재료 제조시 발생한 기공의 영향인 것으로 생각된다.

3-3. 굽힘 특성

Fig. 4는 각각의 커버링 조건에 따라 성형압력 400psi, 냉각조건 5°C/min에 의해 제조된 복합재료의 굽힘강도를 나타낸 것이다. 1,250TPM일 때 굽힘강도가 최대값을 나타내다가 더 증가하면 굽힘강도가 감소하는 경향을 나타냈는데, 이는 TPM이 증가할수록 복합재료의 단위면적당의 탄소섬유의 분율이 감소하기 때문이라고 생각된다. 1,000TPM에서 낮은 값을 나타내는 것은 매트릭스의 양이 너무 적어서 보강사를 충분히 함침시키지 못했기 때문으로 생각된다.

Fig. 5는 각각 1250, 1500TPM으로 제조된 커버드사를 이용하여 냉각조건 5°C/min에서 성형압력을 각각(200, 400, 600, 800psi)로 변화했을때의 제조된 복합재료의 굽힘강도를 나타낸 것이다. 굽힘강도는 400psi 부근에서 최고값을 나타내며 성형압력이 더 증가하면 감소하는 경향을 보이며, 800psi 부근에서는 현저하게 낮은 값을 나타낸다. 그 이유는 성형압력이 적을(200psi)때는 매트릭스 수지가 조밀한 보강사들 사이로 충분히 함침되지 못하고, 압력이 600psi, 800psi로 커질 때는 과도한 압력이 작용하여 용융된 매트릭스 수지가 금형 밖으로 유출되면서 보강사 배열을 교란시키고 기공을 형성시켜서 굽힘강도가 감소했다고 생각되어진다.

Fig. 6은 각각 1250, 1500TPM으로 제조된 커버드사를 이용하여 성형압력 400psi에서 각각의 냉각조건으로 제조된 복합재료의 굽힘강도를 나타내었다. 냉각속도가 1°C/min.에서 20°C/min.으로 증가할수록 굽힘강도가 서서히 감소하다가 극단적인 냉각조건인 급냉에서는 굽힘강도값이 현저하게 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 냉각속도가 증가할수록 매트릭스 섬유인 나일론의 결정형성이 적어지게 되고 극단적인 상황인 급냉에서는 결정이 거의 생성되지 않아 매트릭스의 물성이 저하되기 때문으로 생각된다.

4. 결론

섬유 방적공정의 커버링 연사법을 이용하여 탄소/나일론 커버드사를 제조하고, 이를 성형하여 열가소성 복합재료를 제조하여 분석고찰함으로써 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 새로운 커버링 방법에 의해서 탄소섬유/나일론 열가소성 복합재료의 제조가 가능하였다.
2. 제조된 복합재료의 단면관찰과 밀도측정 결과, 강화재 함침성과 섬유분율을 고려하여 매트릭스 수지를 부여하기 위한 최적 커버링 조건은 1,250TPM이었다.
3. 탄소섬유/나일론 복합재료의 굽힘특성은 매트릭스 수지의 함침성에 직접적으로 연관되었으며 커버링 조건 1,250TPM에서 최대값을 나타내었다.
4. 복합재료 제조의 최적 압력조건은 400psi였고, 냉각조건은 1~5°C/min.이었으며 이는 매트릭스의 함침성과 냉각조건에 따른 결정형성의 용이성과 관련된 것으로 판단된다.

5. 참고문헌

1. Nunes, J. P., Bernardo, C. A., and Pouzada, A. S. 1997. "Formation and Characterization of Carbon/Polycarbonate Towpregs and Composites", *Journal of Composite Materials*, Vol. 31, pp. 1758-1777
2. Gantt, B.W., Edie, D.D., Lickfield, G.C., Drews, M.J., and Ellison.M.S. 1989. "Thermoplastic Coating of Carbon Fibers", in *Thermoplastic Matrix Composite Materials*, ASTM STP 1004, pp.50-61
3. Ramani, K., Tryfonidis, M., Hoyle, C. and Gentry, J. 1992. "Processing of Thermoplastic Composites Using a Powder Slurry Technique," in *Processing, Fabrication and Manufacturing of Composite Materials*. ASME MD, Vol. 46, pp. 633-657.
4. Padaki, S. and Krzal, L. T. 1997. "A Consolidation Model for Polymer Powder Impregnated Tapes," *Journal of Composite Materials*, Vol. 31, pp. 2202-2227
5. Connor, M., Gibson, A., Toll, S. and Manson, J. A. 1993. "Consolidation Model for Powder Impregnated Composites," in *Composites Modeling and Processing Science*, Woodhead Publishing Ltd., ICCM/9, Madrid, Vol III, pp. 297-301
6. Klinkmuller, V. 1995 "A New Model for Impregnation Mechanisms in Different GF/PP Commingled Yarn," *Applied Composite Materials*. 1, 351

3. 결과 및 고찰

3-1. 단면 관찰

Fig. 2는 각각의 커버링 조건에 의해 제조된 커버드사를 이용하여 성형압력 400psi, 냉각조건 5°C/min으로 제조된 복합재료의 단면사진으로 (A)는 매트릭스 수지의 양이 적어서 보강사 사이로 충분히 침투하지 못하였고, (C), (D)와 (E)의 경우는 매트릭스 수지의 양이 과도하게 많아 수지만 존재하는 영역(resin-rich region)이 나타나고 있는 것을 관찰할 수 있다. 그러므로 본 연구에서 최적의 커버링 조건은 매트릭스 수지의 양이 적당하게 공급되는 (B)의 경우로, 이때의 커버링 조건은 1,250TPM임을 알 수 있다. (F)는 최적 매트릭스사 커버링 조건인 1,250TPM으로 제조된 복합재료의 섬유다발 사진으로서 매트릭스인 나일론이 보강사를 균일하게 함침시키게 된다.

3-2. 밀도

Fig. 3은 각각의 커버링 조건(1000, 1250, 1500, 1750, 2000TPM)에 따라 제조된 커버드사를 성형압력 400psi, 냉각조건 5°C/min에서 복합재료로 성형했을때의 밀도를 나타낸 것으로, TPM이 증가할수록 최종복합재료의 밀도는 감소하였다. 이는 TPM이 증가할수록 단위 체적당 밀도가 작은 나일론 매트릭스의 분율이 증가하기 때문인 것으로 생각된다. 또한 이론적인 밀도와 실제 측정된 밀도값과의 차이는 복합재료 제조시 발생한 기공의 영향인 것으로 생각된다.

3-3. 굽힘 특성

Fig. 4는 각각의 커버링 조건에 따라 성형압력 400psi, 냉각조건 5°C/min에 의해 제조된 복합재료의 굽힘강도를 나타낸 것이다. 1,250TPM일 때 굽힘강도가 최대값을 나타내다가 더 증가하면 굽힘강도가 감소하는 경향을 나타냈는데, 이는 TPM이 증가할수록 복합재료의 단위면적당의 탄소섬유의 분율이 감소하기 때문이라고 생각된다. 1,000TPM에서 낮은 값을 나타내는 것은 매트릭스의 양이 너무 적어서 보강사를 충분히 함침시키지 못했기 때문으로 생각된다.

Fig. 5는 각각 1250, 1500TPM으로 제조된 커버드사를 이용하여 냉각조건 5°C/min에서 성형압력을 각각(200, 400, 600, 800psi)로 변화했을때의 제조된 복합재료의 굽힘강도를 나타낸 것이다. 굽힘강도는 400psi 부근에서 최고값을 나타내며 성형압력이 더 증가하면 감소하는 경향을 보이며, 800psi 부근에서는 현저하게 낮은 값을 나타낸다. 그 이유는 성형압력이 적을(200psi)때는 매트릭스 수지가 조밀한 보강사들 사이로 충분히 함침되지 못하고, 압력이 600psi, 800psi로 커질 때는 과도한 압력이 작용하여 용융된 매트릭스 수지가 금형 밖으로 유출되면서 보강사 배열을 교란시키고 기공을 형성시켜서 굽힘강도가 감소했다고 생각되어진다.

Fig. 6은 각각 1250, 1500TPM으로 제조된 커버드사를 이용하여 성형압력 400psi에서 각각의 냉각조건으로 제조된 복합재료의 굽힘강도를 나타내었다. 냉각속도가 1°C/min.에서 20°C/min.으로 증가할수록 굽힘강도가 서서히 감소하다가 극단적인 냉각조건인 급냉에서는 굽힘강도값이 현저하게 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 냉각속도가 증가할수록 매트릭스 섬유인 나일론의 결정형성이 적어지게 되고 극단적인 상황인 급냉에서는 결정이 거의 생성되지 않아 매트릭스의 물성이 저하되기 때문으로 생각된다.

4. 결론

섬유 방적공정의 커버링 연사법을 이용하여 탄소/나일론 커버드사를 제조하고, 이를 성형하여 열가소성 복합재료를 제조하여 분석고찰함으로써 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 새로운 커버링 방법에 의해서 탄소섬유/나일론 열가소성 복합재료의 제조가 가능하였다.
2. 제조된 복합재료의 단면관찰과 밀도측정 결과, 강화재 함침성과 섬유분율을 고려하여 매트릭스 수지를 부여하기 위한 최적 커버링 조건은 1,250TPM이었다.
3. 탄소섬유/나일론 복합재료의 굽힘특성은 매트릭스 수지의 함침성에 직접적으로 연관되었으며 커버링 조건 1,250TPM에서 최대값을 나타내었다.
4. 복합재료 제조의 최적 압력조건은 400psi였고, 냉각조건은 1~5°C/min.이었으며 이는 매트릭스의 함침성과 냉각조건에 따른 결정형성의 용이성과 관련된 것으로 판단된다.

5. 참고문헌

1. Nunes, J. P., Bernardo, C. A., and Pouzada, A. S. 1997. "Formation and Characterization of Carbon/Polycarbonate Towpregs and Composites", *Journal of Composite Materials*, Vol. 31, pp. 1758-1777
2. Gantt, B.W., Edie, D.D., Lickfield, G.C., Drews, M.J., and Ellison.M.S. 1989. "Thermoplastic Coating of Carbon Fibers", in *Thermoplastic Matrix Composite Materials*, ASTM STP 1004, pp.50-61
3. Ramani, K., Tryfonidis, M., Hoyle, C. and Gentry, J. 1992. "Processing of Thermoplastic Composites Using a Powder Slurry Technique," in *Processing, Fabrication and Manufacturing of Composite Materials*. ASME MD, Vol. 46, pp. 633-657.
4. Padaki, S. and Krzal, L. T. 1997. "A Consolidation Model for Polymer Powder Impregnated Tapes," *Journal of Composite Materials*, Vol. 31, pp. 2202-2227
5. Connor, M., Gibson, A., Toll, S. and Manson, J. A. 1993. "Consolidation Model for Powder Impregnated Composites," in *Composites Modeling and Processing Science*, Woodhead Publishing Ltd., ICCM/9, Madrid, Vol III, pp. 297-301
6. Klinkmuller, V. 1995 "A New Model for Impregnation Mechanisms in Different GF/PP Commingled Yarn," *Applied Composite Materials*. 1, 351

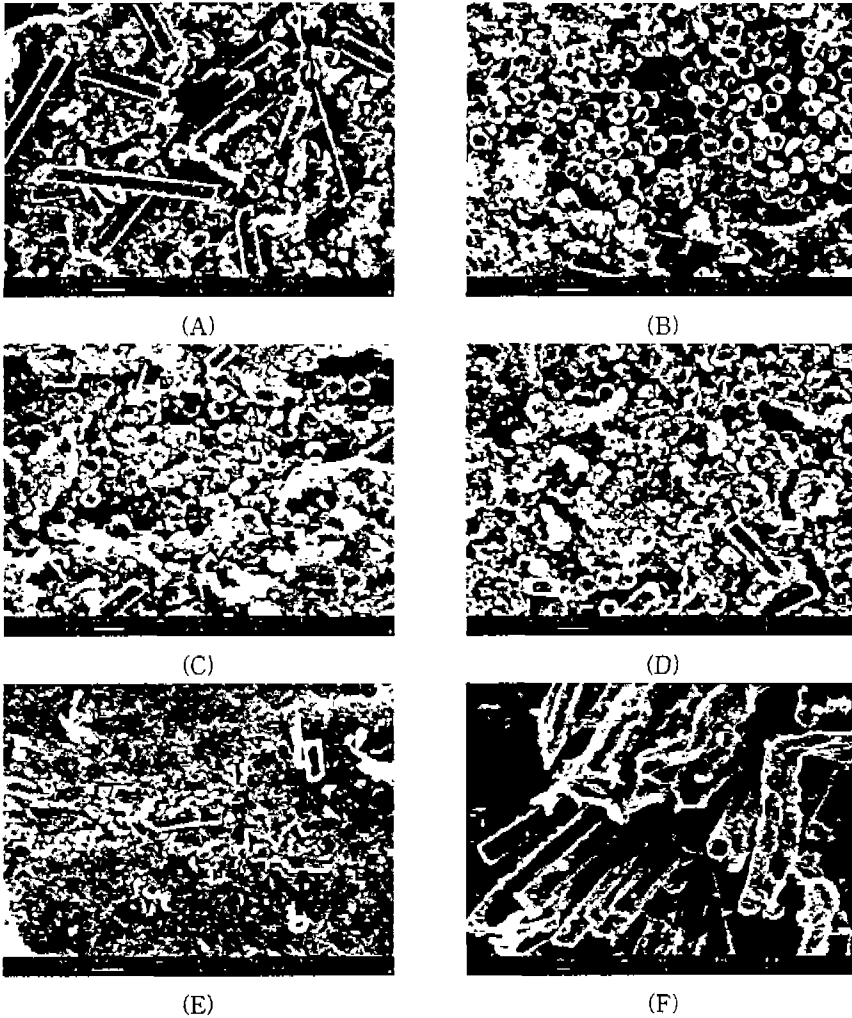


Fig. 2 SEM photographs of cross-section of carbon/nylon covered yarn composites.
 (A) 1,000 TPM, (B) 1,250 TPM, (C) 1,500 TPM, (D) 1,750 TPM, (E) 2,000TPM
 and (F) bundle state of 1,250TPM specimen(B).

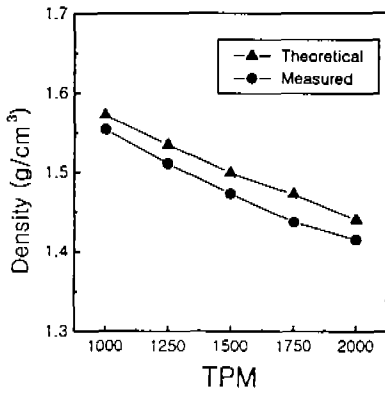


Fig.3 Theoretical and measured densities of carbon/nylon covered yarn composites with different covering conditions. (cooling rate : 5°C/min, 400psi)

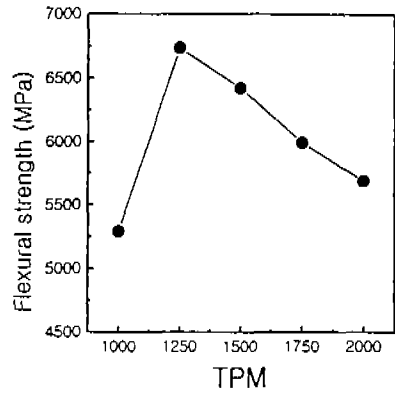


Fig.4 Flexural strengths of carbon/nylon covered yarn composites with different covering conditions. (cooling rate : 5°C/min, 400psi)

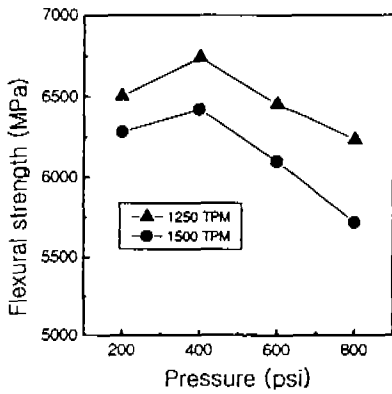


Fig.5 Flexural strengths of carbon/nylon covered yarn composites with different pressures. (cooling rate : 5°C/min)

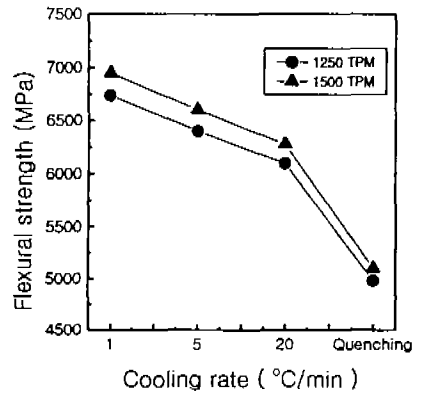


Fig.6 Flexural strengths of carbon/nylon covered yarn composites with different cooling rates. (pressure : 400psi)