

고전기장을 이용한 고도전성 폴리에틸렌/탄소섬유 복합필름의 제조 및 특성 연구

박민*, 고현협**, 김준경*, 임순호*, 최철림*, S.V. Mironov***

Fabrication and Characterization of Conductive Polyethylene/Carbon Fiber Composite Films Using High Intensity Electric Fields

Min Park*, Hyun Hyub Ko**, Junkyung Kim*, Soon Ho Lim*,
Chul Rim Choe*, and S.V. Mironov***

KEY WORDS : electroflocking, conductive composite films, high intensity electric field, mechanical property

1. 서론

최근, 고전기장 하에서의 섬유 혹은 입자의 대전, 운동 및 배향 제어를 바탕으로 하는 분산배향 기술이 기존 일방향성 프리프레그에 근접한 기계 물성을 지니면서 가공성이 우수한 유연 프리프레그의 고속-저가 제조 프로세스로서 활발히 개발되고 있다[1]. 한편, 러시아에서는 이러한 고전기장 이용 기능성 기술은 Electron Ion Tecnology(EIT)라 불리며 기능성 복합재료의 제조 및 기존 적층 복합재료의 성능 향상 등에 적용되며 21 세기형 환경친화적 재료제조공정으로 발전하고 있다[2-4].

한편, 21 세기 고도정보화사회에 있어 각종 전자 기기의 유해 전자파로 인한 오동작 방지를 위한 전자파적합성(EMC, Electromagnetic Compatibility) 대응 기술로서 유기계 전자파 차폐재료에 대한 기대가 점점 커져 가고 있다. 이들 재료에 요구되는 차폐효과, 양산성, 형상대응성, 환경친화성 등의 제반 요구 특성에 있어서 필름 형상의 재료의 중요성이 부각되고 있는데 기존의 고분자와 도전성 섬유의 압출-혼련공정을 통한 필름제조는 공정 중 섬유의 파괴가 심하여 원하는 도전성 및 기계강도

를 얻을 수 없으므로 새로운 기술적 돌파가 요구되고 있다.

본 연구에서는 고분자 분말기술, 고전기장을 이용한 플록킹(flocking)기술 및 열성형기술을 결합한 소위 EIT 를 적용하여 고도전성 폴리에틸렌/탄소 섬유 복합필름을 제조하였으며 필름의 도전성과 기계 강도에 미치는 재료 및 공정 변수의 영향에 대하여 연구하였다.

2. 실험

2.1 재료

직경 8 μm 의 모노필라멘트가 3000 개 집속된 고강도 탄소섬유 토우(태광산업, TZ-307)를 1 mm 길이로 균일하게 절단한 단탄소섬유(CF)를 섬유 강화제로 사용하였다. 고분자 매트릭스로는 입경 0.2 mm 이하의 고밀도 폴리에틸렌(유화, Grade M850, MI : 4.7 g/10 min) 분말을 사용하였다.

2.2 제조 공정

테프론 코팅된 강판(200 mm x 200 mm x 3 mm) 기계 상에 자체 제작한 분말 공급기(동성 엔지니어링)를 사용하여 30 ~ 350 μm 의 범위에서 일정한 두께로 분말코팅한 뒤 180 $^{\circ}\text{C}$ 의 송풍 오븐에서 10 분간 방치하여 점착하층을 형성시켰다. 자체

* 한국과학기술연구원, 고분자하이브리드센터

** 연세대학교, 화학공학과

*** Metal-Polymer Institute of Belarus

제작한 브러쉬 롤러가 장착된 섬유공급기(동성엔지니어링)를 이용하여 개별화된 단탄소섬유를 3 ~ 4.2 kV/cm 범위의 직류 고전기장 하에서 점착하층에 정전식모하였다. 이 때 수직 식모된 CF 층 밀도는 정전식모 시간을 조절하여 10 ~ 40 g/m² 가 되도록 하였다. 이렇게 형성된 점착하층/CF 층 상에 분말 공급기를 이용하여 일정량의 고분자 분말을 전체 필름 내의 탄소섬유 함량이 5 ~ 30 wt% 가 되도록 균일하게 가해주었다. 얻어진 점착하층/탄소섬유층/폴리에틸렌 분말층으로 이루어진 조성물을 압축성형법(Tetrahedron press, USA)으로 180 °C 에서 3 분간 0.3 MPa 의 압력을 가하여서 70 ~ 470 μm 두께의 필름을 제조하였다.

2.3 측정 및 평가

제조된 도전성 복합 필름의 체적비저항은 접촉 저항의 효과를 없애기 위하여 ASTM D991-89 에 따른 4 단자법을 이용하여 측정하였다.

복합 필름의 인장강도는 ASTM D638-89 에서 규정하는 표준시편 및 시험법에 따라 측정하였다. 폭 3 mm 의 시편을 게이지 길이 10 mm 로 하여 MTS 45/G 만능시험기(MTS, USA)를 이용하여 10 mm/min 의 crosshead 속도로 시행하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 CF 함량에 대한 영향

Fig. 1 과 Fig. 2 는 상이한 CF 층 밀도에 있어서 CF 함량에 대한 필름의 체적비저항과 인장강도의 관계를 나타낸다. CF 함량 증가에 따른 필름의 체적비저항의 감소는 탄소 섬유들 간의 전도성 네트워크 연결성이 증가와 관계 있는데 층 밀도에 관계 없이 CF 함량이 20 wt% 이상인 경우 최소차폐효과에 요구되는 체적비저항인 1 Ω·cm 에 이르고 있다. CF 함량에 따른 필름 인장강도는 층 밀도에 따라 복잡한 양상을 보이는데 비교적 CF 함량이 적은 경우에서의 탄소섬유강화 효과로 인하여 인장강도가 증가하다가 CF 함량이 어느 이상 커지면 복합재료 필름의 미세구조에 있어 불충분한 수지함침으로 인한 ‘느슨한’ 구조 및 기공 형성으로 인하여 오히려 저하하는 경향을 보인다.

3.2 CF 층 밀도에 대한 영향

거의 일정한 고분자 점착하층 두께의 필름에 대해서 CF 층 밀도와 인장강도는 CF 에 따라 대조적인 관계를 나타낸다(Fig. 3). CF 함량 10 wt%인 필름은 최소값을, CF 함량 20 wt%인 필름은 최대값을 갖는 포물선으로 fitting 할 수 있다. 인장강도 변화에 영향을 주는 요인은 다음과 같이 세 가지로 생각할 수 있다. 1) CF 강화 효과, 2) 필름 두께

와 결합의 영향, 3) 고분자 바인더와 테프론 코팅된 강판 기재간의 경계층 영향. 첫번째 효과는 복합재료 필름의 인장강도를 증가시키고, 두번째 효과는 인장강도를 감소시킨다. 반면에 세 번째 효과는 상황에 따라 인장강도를 증가시킬 수도 있고 감소시킬 수도 있다. 첫 번째와 두 번째가 잘 알려진 사실인데 반하여[5], 세 번째는 CFRPE 의 제조하는 EIT 에 특징적이다.

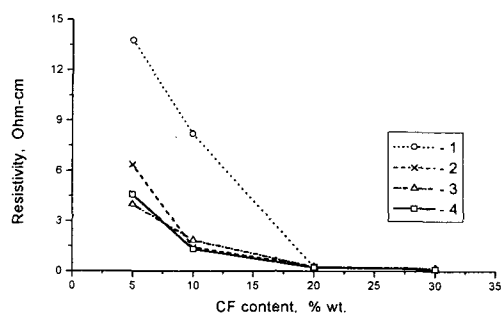


Fig. 1 Dependence of volumetric resistivity on CF content for films fabricated at CF layer density of 10 (1), 20 (2), 30 (3) and 40 g/m² (4) and at sublayer thickness of 100 - 115 μm.

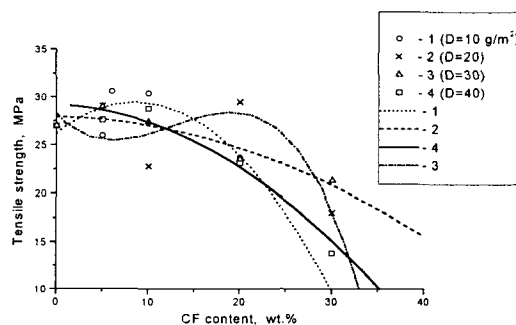


Fig. 2 Dependence of tensile strength on CF filler content for films fabricated at CF layer density of 10 (1), 20 (2), 30 (3) and 40 g/m² (4) and at sublayer thickness of 100 - 115 μm.

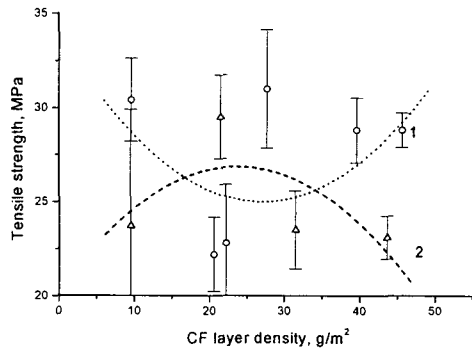


Fig. 3 Dependence of tensile strength on CF layer density for films fabricated at CF content of 10 (1) and 20 wt% (2) (sub layer thickness 90 - 105 μm for (1) and 100 - 115 μm for (2)).

3.3 고분자 점착하층 두께에 대한 영향

일반적으로 '점착하층/CF 층/고분자분말층 조성물의 열성형 단계에서 점착하층의 두께(혹은 점착하층의 매트릭스 무게 백분율)의 증가에 따라 다음 두 가지 상반되는 효과가 작용하게 된다. 첫째 효과는 점착하층의 두께 증가에 따라서 중심부나 위쪽에 비하여 CF 농도가 낮은 고분자층의 두께가 증가하고 필름 상층면 근처에서는 고분자 매트릭스의 양이 적어져 매트릭스 함침이 불충분하거나 기공이 포함된 느슨한 구조가 형성되며 이는 결과적으로 체적비저항을 증가시킨다. 한편 점착하층의 두께가 증가함에 따라 나타나는 또 다른 효과는 정전식모 시 CF와 점착하층의 상호 침투 거리가 증가하고 용융 점착하층의 증진된 유동성으로 인하여 성형시 CF의 움직임이 보다 활발해질 가능성이 커진다는 것이다. 특히 이러한 향상된 점착하층의 유동성 효과는 낮은 CF 함량 및 CF 층 밀도의 필름에서 더욱 현저하며 이로 인하여 CF의 필름 내에서의 분산이 향상되고 보다 치밀한 구조의 필름이 얻어진다. 결국 이 효과는 CF의 도전성 망상구조의 형성에 도움을 주어 체적비저항을 감소시킨다. 이러한 상반된 두 효과의 영향을 통하여 Fig. 4에서 체적비저항의 점착하층에 대한 포물선적인 의존성을 설명할 수 있다. Fig. 5에서 CF 함량이 20 wt%인 경우, 점착하층 두께의 증가에 따라 필름의 체적비저항이 선형적으로 증가하는 것은 첫번째 효과가 보다 우세하기 때문이다.

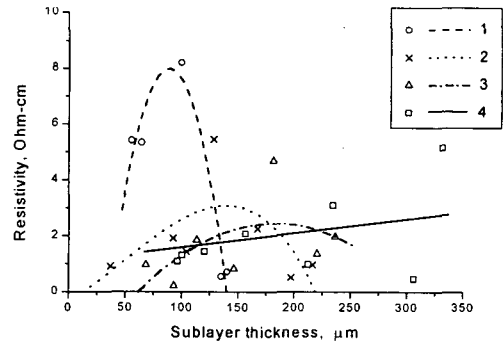


Fig. 4 Dependence of volumetric resistivity on sublayer thickness for films with CF content of 10 wt% and CF layer density of 10 (1), 20 (2), 30 (3) and 40 g/m^2 (4).

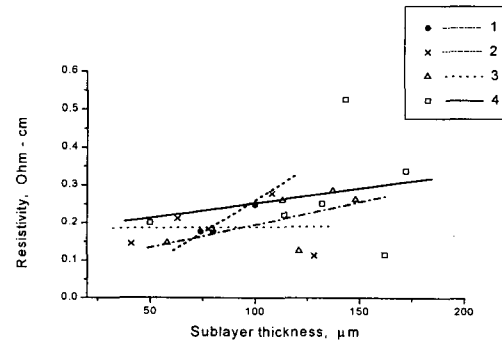


Fig. 5 Dependence of volumetric resistivity on sublayer thickness for films with CF content of 20 wt% and CF layer density of 10 (1), 20 (2), 30 (3) and 40 g/m^2 (4).

Fig. 6과 Fig. 7은 각각 CF 함량 10 wt%와 20 wt%일 때 상이한 CF 층 밀도에 대하여 점착하층의 두께가 인장강도에 미치는 효과를 나타내고 있다. CF 함량이 10 wt%, CF 층 밀도가 10 g/m^2 인 경우 33 ~ 39 MPa의 최대 인장강도를 보인다.

CF 층 밀도가 낮은 경우(10 g/m^2), 저 CF 함량(10 wt%)에서는 점착하층의 두께에 따라 필름의 인장강도는 증가하는데 반하여, 고 CF 함량(20 wt%)에서는 약간 감소한다. 반면, CF 층 밀도가 높은 경우(40 g/m^2)에는 낮은 CF 함량(10 wt%)에서는 오히려 감소하고, 고 CF 함량(20 wt%)에서는 증가하는 반대의 경향을 보인다.

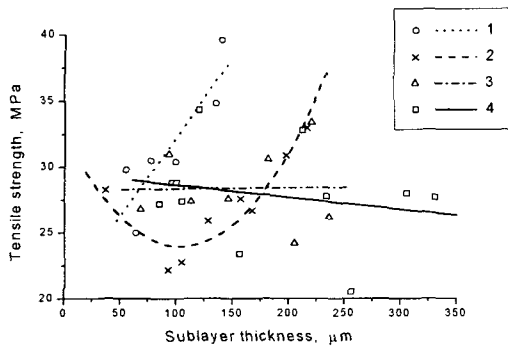


Fig. 6 Dependence of tensile strength on polymer sublayer thickness for films with CF content of 10 wt% and CF layer density of 10 (1), 20 (2), 30 (3) and 40 g/m² (4).

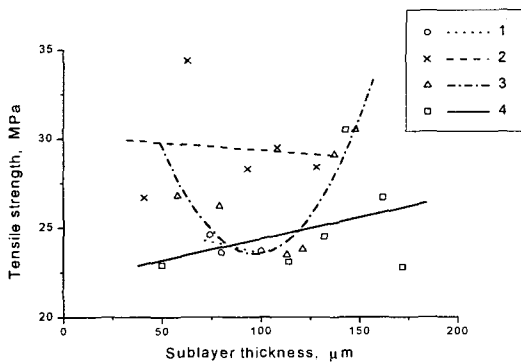


Fig. 7 Dependence of tensile strength on polymer sublayer thickness for films with CF content of 20 wt% and CF layer density of 10 (1), 20 (2), 30 (3) and 40 g/m² (4).

4. 결론

본 연구의 결과 다음과 같은 결론을 내릴 수 있다.

1. 일반적으로 CF/HDPE 필름의 전기적, 기계적 성질은 CF 층밀도에 따라 포물선적인 의존성을 보인다. CF 층밀도의 변화가 이들 필름 성질에 미치는 영향은 여러 가지 요소의 복합 작용, 즉 CF 함량 증가에 따른 강화 효과, 높은 CF 함량에서의 불충분한 함침으로 인한 느슨하고 결함이 있는 구조, 그리고 점착하층 두께의 변화에 따른 용융 점착하층의 유동성 변화 등을 함께 고려해야 한다.

2. EIT 로 제조한 HDPE 필름에서 가장 적절한 CF 층밀도는 25 - 35 g/m²의 값을 갖는다(탄소섬유 길이가 1mm 인 경우).
3. HDPE/CF 필름에 대해서 가장 적절한 점착하층 두께는 70 에서 120 μm 범위의 값을 갖는다.

참고문헌

1. L.T. Drzal et als., US Pat 5,310,582(1994); US Pat 5,888,340(1999)
2. V.S.Mironov, O.B.Skryabin and O.R.Yurkevich. Technology and properties of composite films based on powder polymers and discrete carbon fiber, *Proc. of Int. Conf. Advances in Materials and Processing Technologies*, 24-27 August,1993, Ed. M.S.J.Hashmi, Dublin City Univ., 1993, Vol 1. p435-441.
3. M. Park, J. Kim, S. H. Lim, M. B. Ko, C. H. Choe, and V. S. Mironov, Charging behavior of chopped carbon fibers under high intensity electric fields, *Korea Polymer Journal*, 8(1), 6(2000)
4. V.S. Mironov and M. Park, Electrofloccing technique in the fabrication and performance enhancement of fiber-reinforced polymer composites, *Composites Science and Technology* (in press)
5. H. Ishida and P. Bussi. Morphology Control in Polymer Composites. in. *Materials Science and Technology: Vol.13: Structure and Properties of Composites*, Ed. T. W. Chou, Chapter 8.-VCA Publishes Inc., Weinhein-N-Y-Basel-Cambridge-Tokyo, 1993. P.339-379.