

탄소섬유/폴리아마이드 6,6 복합재료의 기계적 물성 향상

송승아* · 온승윤* · 박고은* · 김성수**†

Improvement of Physical Properties for Carbon Fiber/PA 6,6 Composites

Seung A Song*, Seung Yoon On*, Go Eun Park*, Seong Su Kim**†

ABSTRACT: Mechanical properties of carbon fiber reinforced thermoplastic composites (CFRTPs) are affected by various factors. One of them are poor compatibility of the epoxy sizing layer on the carbon fiber surface with thermoplastic matrix, which causes the inferior interfacial strength between fibers and matrix. In addition, the high molten-viscosity of thermoplastics attributes to the poor impregnation state. Consequently, many voids in the composite materials were generated, which leads to poor mechanical properties of the thermoplastic composites. In this study, the epoxy sizing on the carbon fiber surface was removed and the polyamide 6,6 solution was coated on the de-sized carbon fiber surface to improve the impregnation state and mechanical properties. Interlaminar shear strength (ILSS) of CFRTPs was estimated by implementing short beam shear tests. In addition, flexural strength was measured and the impregnation state of the composites was evaluated by calculating void content.

초 록: 탄소섬유 강화 열가소성 수지 복합재료(Carbon fiber reinforced thermoplastic composites; CFRTPs)의 물성은 다양한 요인들에 영향을 받는다. 그 중에서도 탄소섬유 표면에 Sizing되어 있는 에폭시(Epoxy) 층은 열가소성 수지와 상호 작용(Interaction)이 없어 매우 취약한 계면을 형성하며, 열가소성 수지의 높은 용융 점도(Melting viscosity)는 탄소섬유 다발(Bundle) 사이로 함침(Impregnation)이 어려워 탄소섬유 강화 복합재료 내부에 기공(Void)을 형성한다. 이와 같이 탄소섬유와 열가소성 수지 간의 낮은 계면전단강도(Interfacial shear strength)은 탄소섬유 강화 열가소성 복합재료(Carbon fiber reinforced thermoplastic composites; CFRTPs)의 기계적 물성을 저하시키는 가장 중요한 요인 중 하나이다. 따라서, 본 연구에서는 열가소성 수지와 상호작용이 없는 탄소섬유 표면의 에폭시 층을 열풍을 통해 제거하고, 열가소성 수지의 점도를 낮춰 함침도를 향상시키기 위해서 용액형 열가소성 수지를 제조하여 탄소섬유 표면에 Sizing 처리 함으로써 CFRTPs의 물성을 향상시켰다. CFRTPs의 층간전단강도(Interlaminar shear strength; ILSS) 및 굽힘 강도(Flexural strength)를 통해 이를 검증하였으며, 수지의 함침도는 기공률(Void content)의 계산을 통해 분석하였다.

Key Words: 탄소섬유(Carbon fiber), 열가소성 수지(Thermoplastic resin), 층간전단강도(Interlaminar shear strength), 굽힘강도(Flexural strength), 기공률(Void content)

1. 서 론

탄소섬유 강화 복합재료(CFRP)는 고강도(High strength),

고강성(High stiffness), 내마모성(Wear resistance) 및 낮은 밀도(Low density)로 인해 다양한 첨단기술 산업에 적용이 가능하며, 특히 고하중을 지지하는 구조체 또는 극한 환경에

Received 31 August 2017, received in revised form 27 December 2017, accepted 28 December 2017

*Department of Organic Materials and Fiber Engineering, Chonbuk National University, Jeonju, Korea

**†Department of Mechanical Engineering, KAIST, Daejeon, Korea, Corresponding author (E-mail: seongsukim@kaist.ac.kr)

서의 구조체로서 각광받는 소재이다[1]. 열경화성수지(Thermo-setting resin)를 이용한 탄소복합재료는 열가소성수지(Thermoplastic resin) 복합재료 대비 높은 물성을 나타내지만, 탄소섬유의 재활용(Recycle)이 어렵고 수지의 경화시간(Curing time)으로 인해 생산성이 떨어진다는 문제점이 있다[2]. 따라서, 최근 열가소성 수지를 이용한 탄소복합재료에 관한 연구가 집중적으로 이루어지고 있다. 열가소성 수지(Thermoplastic resin)를 이용한 탄소복합재료는 재활용이 가능하고 성형 시간이 매우 짧아 생산성이 좋다. 그러나 수지의 높은 용융 점도(Melting viscosity) 및 탄소섬유와의 낮은 계면 결합력(Interfacial interaction)은 복합재료의 물성 저하를 가져오며, 복합재료의 위치에 따른 큰 물성 차이로 높은 신뢰성을 요구하는 구조를 제작하기 어렵기 때문에 적용 분야가 제한적이었다. 따라서 응용 분야의 확대를 위해서는 계면 강도 및 함침도 향상이 선결되어야 한다.

기존 CFRTPs는 필름 함침 공정(Film impregnation process), 압축 필름 함침 공정(Compression film impregnation process) 및 수지 함침 공정(Resin impregnation process) 등의 방법을 사용하여 제조하였다[3]. 필름을 사용한 경우, 열가소성 수지를 이용하여 필름을 제조한 후, 탄소섬유 직물의 위아래에 제조된 필름을 위치시킨 다음 Double bent press를 이용하거나 Roll to roll 연속공정을 통해 고온, 고압 조건에서 용융된 열가소성 고분자 필름을 탄소섬유 직물에 함침 시켜 CFRTPs를 제조하는 방식이다. 이러한 방법은 고분자 수지의 용융 점도가 매우 높아 탄소섬유 직물에 함침이 용이하지 않다. 따라서 고온 고압을 요구하는 공정 특성상 경제적이지 않고 직물 내부로의 완벽한 함침이 힘들며, 고분자의 열화에 의한 물성 저하가 일어날 수 있다. 수지 함침 공정은 수지의 점도를 낮추기 위해 올리고머(Oligomer)를 사용하기 때문에 분자량이 낮아 물성이 떨어지게 된다.

탄소섬유의 표면 자유에너지(Surface free energy)를 높여 함침도를 향상시키기 위한 다양한 표면처리 방법들이 연구되어 왔다. 탄소섬유의 표면처리는 함침도 뿐만 아니라 탄소섬유와 열가소성 수지 사이의 계면 강도를 향상시킬 수 있기 때문에 이에 관한 많은 연구들이 수행되어 왔다. 이러한 표면처리 방법은 크게 화학적 방법과 물리적 방법으로 분류된다[4-9]. 그 중에서 화학적 처리 방법은 대표적으로 산 처리(Acid treatment), 플라즈마(Plasma) 그리고 감마선 조사(Gamma irradiation)와 같은 방법들이 있다. 이와 같은 화학적 처리는 처리 효과는 높으나 최적의 처리 조건을 설정하는 것이 매우 어려우며, 섬유 표면을 식각 시켜서 섬유 물성을 저하시킬 수 있다. 이에 반해 물리적인 방법은 섬유 물성 저하는 크지 않으나 표면처리 효과가 상대적으로 낮다. 따라서 탄소섬유의 표면처리만으로 복합재료의 물성을 향상시키는 것은 한계가 있다.

본 연구에서는 섬유의 물성 감소를 가져올 수 있는 별도의 표면처리 과정없이 수지의 함침도를 향상시킴으로써 기

계적 물성을 향상시키기 위해서 저점도 열가소성 수지의 Sizing 처리를 수행하였다. 우선, 열처리를 통해 탄소 섬유 표면의 Bisphenol A type의 에폭시 Sizing 층을 제거한 후 포름산을 이용하여 제조한 저점도 용액형 폴리아마이드 6,6(Polyamide 6,6)를 탄소섬유 표면에 Sizing 처리하여 복합재료를 제조하였다. 폴리아마이드 6,6는 엔지니어링 플라스틱(Engineering plastic)의 일종으로 기계적 성질, 특히 내충격성이 우수한 결정성 플라스틱이며, 내마찰성(Rub resistance), 내마모성(Wear resistance), 내약품성(Chemical resistance), 내유성(Oil resistance)이 우수하고, 녹는점(Melting point)이 높은 특징을 가지고 있다. 또한 저온환경에서 약산에 용해되기 때문에 높은 온도 및 유독 용매(Solvent)가 필요한 열가소성 수지와 비교하였을 때, 용액을 제조하기 위해 더 유용한 플라스틱이다. 제조된 복합재료의 Sizing 조건에 따라 층간계면전단강도 및 굴곡 강도 등의 기계적 물성을 측정하였으며, 열중량 분석기(Thermogravimetric analysis, TGA)를 통해 복합 재료 제조 후 잔존 용매를 확인하였다. 또한 복합재료 내의 기공률을 계산함으로써 수지의 함침도를 평가하였다.

2. 실험

2.1 탄소섬유 강화 열가소성 수지 복합재료 제조

2.1.1 De-sizing

상용 탄소섬유의 경우 직조 공정 및 제조 공정 동안 마찰로 인한 섬유의 손상을 방지하기 위하여 열경화성 수지인 Bisphenol A type의 에폭시(Epoxy)로 Sizing 처리되어 있다. 그러나 열가소성 수지가 기지재로 사용될 경우 열경화성 수지와 결합력이 좋지 못하기 때문에 탄소섬유와 열가소성 수지 사이의 계면이 매우 취약하고, 이는 복합재료의 기계적 물성에 큰 영향을 미친다. 따라서 본 연구에서는 열가소성 복합재료의 기계적 물성 향상을 위해 질소 환경의 고온로(Furnace)에서 탄소섬유 표면의 에폭시 Sizing 층을 제거하였으며, 고온로 내부 온도 사이클을 Fig. 1과 같이 나타내었다.

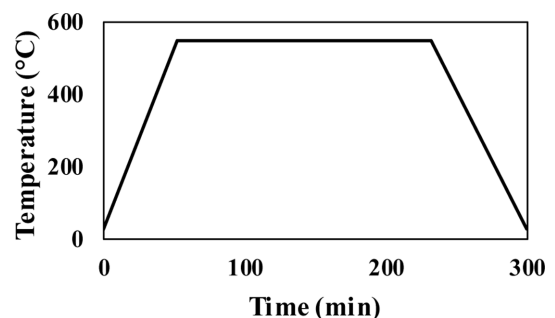


Fig. 1. Temperature cycle for de-sizing of carbon fiber surface

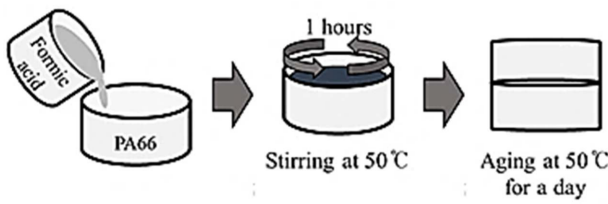


Fig. 2. Fabricating method of PA6,6 solution

2.1.2 용액형 열가소성 수지 제조

폴리아마이드 6,6(Polyamid 6,6; PA6,6)의 높은 용융점도 문제를 해결하기 위해 포름산(Formic acid)에 용해(Dissolving)시켜 저점도 폴리아마이드 6,6 용액을 제조하였다. 폴리아마이드 6,6 용액의 농도는 20 wt%로 설정하였으며, 50°C에서 2 h 동안 용해한 후, 50°C 가열로에서 24 h 동안 안정화시켰다.

2.1.3 용액형 열가소성 수지 Sizing

폴리아마이드 6,6 복합재료의 함침성 및 계면 결합력 향상을 위해 De-sizing 된 탄소섬유 직물에 용액형 폴리아마이드 6,6 용액을 이용해 Sizing 처리를 진행하였다. De-sizing 된 탄소섬유 직물을 용액형 폴리아마이드 6,6 용액에 3 min 동안 침지시킨 뒤, 90°C에서 2 h 동안 포름산을 증발시켰으며, 그 결과 Fig. 3과 같이 거시적으로 균일한 Sizing 상태를 갖는다.

2.1.4 복합재료 제조

복합재료의 물성은 표면처리 하지 않은 탄소섬유 직물과 폴리아마이드 6,6 용액이 Sizing된 탄소섬유 직물을 각각 제조하여 비교 분석하였다.

복합재료 시편은 Film stacking 방법을 이용하여 제조하였으며, 폴리아마이드 6,6 펠렛(Pellet)을 280°C에서 3 min 동안 용융(Melting)시킨 후 10 bar에서 2 min 동안 가압하여 필름을 제조하였다. 이 때 필름의 두께를 0.1 mm로 균일하게 유지하기 위해 0.1 mm 두께 게이지를 사용하였다. 성형된 필름과 탄소섬유 평직 직물(12K Carbon fiber fabric, SAENAL TECH-TEX Co., Ltd.)을 180×135 mm로 재단 후

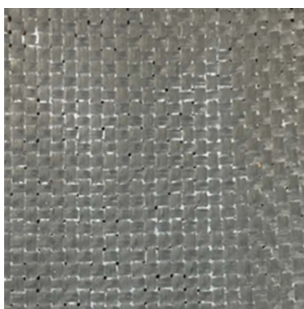


Fig. 3. PA6,6 solution sized carbon fabric

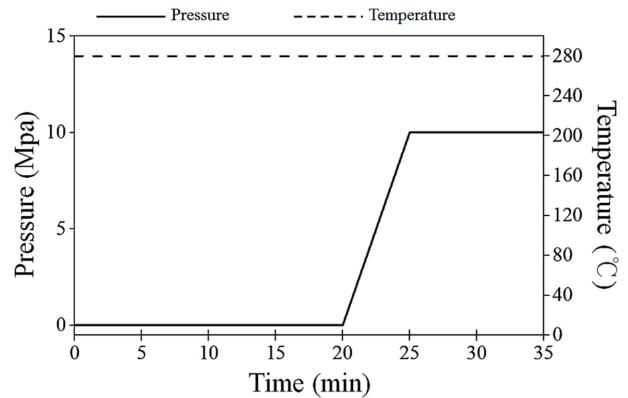


Fig. 4. Temperature and pressure cycle for fabrication of carbon fiber reinforced PA6,6 composite

금속 몰드(Mould)에 15장의 탄소섬유 직물과 16장의 폴리아마이드 6,6 필름을 교대로 적층하였다. 적층된 재료들을 Hot press에 위치시킨 후 Fig. 4와 같은 온도 및 압력 사이클을 적용하여 복합재료 시편을 제조하였으며, 이 때 적층된 시편 내부까지 열 전달이 이루어질 수 있도록 20 min 동안 압력 없이 예열 단계를 도입하였다. 그 후 최종 압력(10 MPa)까지 2 MPa/min의 속도로 상승시키고 10 min 동안 압력을 유지하였다.

폴리아마이드 6,6 용액이 Sizing 처리된 탄소섬유를 이용한 복합재료 시편 또한 앞서 언급한 Film stacking 방법과 동일한 과정을 통하여 제조하였다.

2.2 물성 평가

2.2.1 잔존 용매 측정

복합재료 성형 시 내부에 잔존하고 있는 용매는 고분자 재료의 물성 저하의 주된 원인이 된다. 따라서 폴리아마이드 6,6의 Sizing 과정에서 용매를 제거하기 위한 온도 및 시간을 설정하기 위하여 용매 증발 온도별 시편에 존재하는 잔존 용매의 유무를 확인할 필요가 있다. 온도별 잔존 용매의 측정은 Thermogravimetric analysis(TGA)를 통해 시편 내부의 잔존 용매의 중량을 측정하였다.

2.2.2 층간계면전단강도(ILSS)

제작된 시편의 층간계면전단강도를 평가하기 위해 Short beam shear test를 수행하였다. ASTM 2344에 근거하여 시편을 규격에 맞게 직육면체로 가공하여 건조하였으며, 만능재료시험기(Instron 582, MA, USA)을 사용하여 1 mm/min의 하중 속도로 시험하였다.

2.2.3 굽힘 강도(Flexural strength)

용액형 열가소성 수지를 이용해 향상된 기계적 물성 향상을 확인하기 위해 복합재료의 굽힘 강도 평가를 ASTM D7264에 근거하여 진행하였다. 굽힘 강도 평가는 1 mm/min

의 속도로 조건별로 5개의 시편을 이용해 진행하였다.

2.2.4 기공률(Void contents)

폴리아마이드 6,6의 함침도는 제조된 탄소섬유/폴리아마이드 6,6 복합재료 내에 기공률을 통해 간접적으로 평가 하였다. 기공률을 확인하기 위해 다음과 같은 수식을 이용해 복합재료 내부의 Void contents를 계산하였다. 섬유 무게의 경우 ASTM D3529 규격에 따라 복합재료를 고온에서 열분해하여 측정하였다.

$$\rho_c = \frac{w_{air}}{w_{air} - w_{liquid}} \rho_{liquid}$$

$$W_f = \frac{w_f}{w_c}, \quad W_m = \frac{w_m}{w_c}$$

$$V_f = \frac{\rho_c}{\rho_f} W_f, \quad V_m = \frac{\rho_c}{\rho_m} W_m$$

$$V_v = 1 - (V_m + V_f)$$

- w_{air} : 공기중에서 무게(g)
- w_{liquid} : 액체속에서 무게(g)
- ρ_{liquid} : 액체밀도
- w_f : 섬유 무게분율
- w_m : 수지 무게분율
- V_f : 섬유 부피분율
- V_m : 수지 부피분율
- V_v : 기공 부피분율

3. 결과 및 고찰

Fig. 5는 각 용매 증발 온도에 따라 2 h 동안 건조 시켰을 경우 시편 내부에 남아있는 잔존 용매의 변화를 TGA를 통해 확인한 결과이다. 용액형 폴리아마이드 6,6 시편의 경우, 70°C 온도에서 2 h 건조시켰을 경우 잔존 용매의 양은 3% 미만으로 크게 감소하였으며, 이는 그래프 내에 수지의 열분해 온도 보다 낮은 온도이면서 용매의 끓는점 이상의 온도인 250-300°C 사이에서 그래프가 일정해지는 구간의 Weight loss를 통해 확인하였다.

Fig. 6은 탄소섬유/폴리아마이드 6,6 복합재료의 Short beam shear test 결과 Stress-Strain 그래프를 나타내며 Fig. 6(a)는 탄소섬유 직물의 에폭시 Sizing층을 제거하지 않은 시편, Fig. 6(b)는 탄소섬유 직물의 에폭시 Sizing 층을 제거한 시편, 그리고 Fig. 6(c)는 탄소섬유 직물의 에폭시 Sizing 층을 제거하고 용액형 폴리아마이드 6,6를 이용해 Sizing한 시편의 결과를 나타낸다. 실험 결과, Sizing 층을 제거하고 용액형 수지를 적용하였을 경우 최대 하중의 증가와 함께 그 편차가 크게 줄어들음을 알 수 있다. 이 결과로부터 시험편의 높은 함

침도를 간접적으로 확인할 수 있다.

실험으로부터 구한 최대 하중을 이용하여 층간계면전단 강도(Interlaminar shear strength, ILSS)를 계산하였으며 그 결과를 Fig. 7에 정리하였다. Desizing된 섬유를 사용한 복합재료의 ILSS는 Sizing 처리된 섬유 강화 복합재료에 비해 약 4% 증가했는데 이는 열가소성 수지인 폴리아마이드 6,6와 결합력이 존재하지 않는 Sizing층을 제거 했기 때문으로 판단된다.

또한, 용액형 폴리아마이드 6,6를 Sizing 처리한 시편의 경우 탄소섬유 직물의 Sizing 층을 제거하지 않은 시편 대비 약 38%의 물성 향상 효과가 있음을 알 수 있었다. 이는 기지재와 동일한 폴리아마이드 6,6 Sizing을 사용하여 계면호환성이 향상되었고 저점도 용액형 수지가 탄소섬유 번들

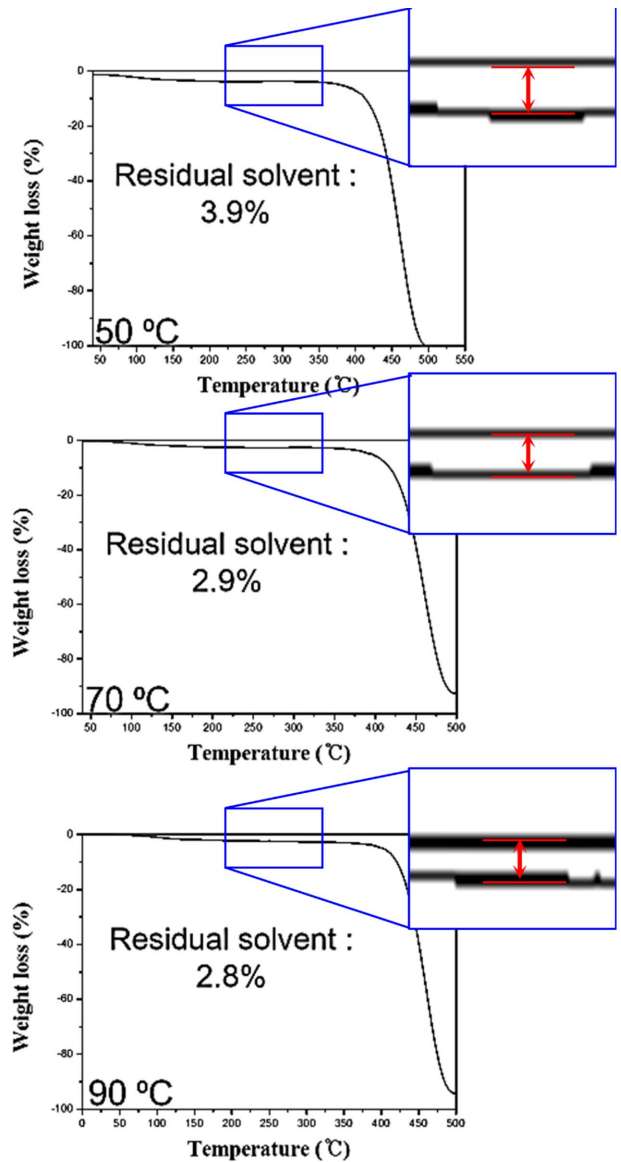


Fig. 5. TGA result to confirm the residual solvent after sizing treatment of PA 6,6 into the carbon fabric

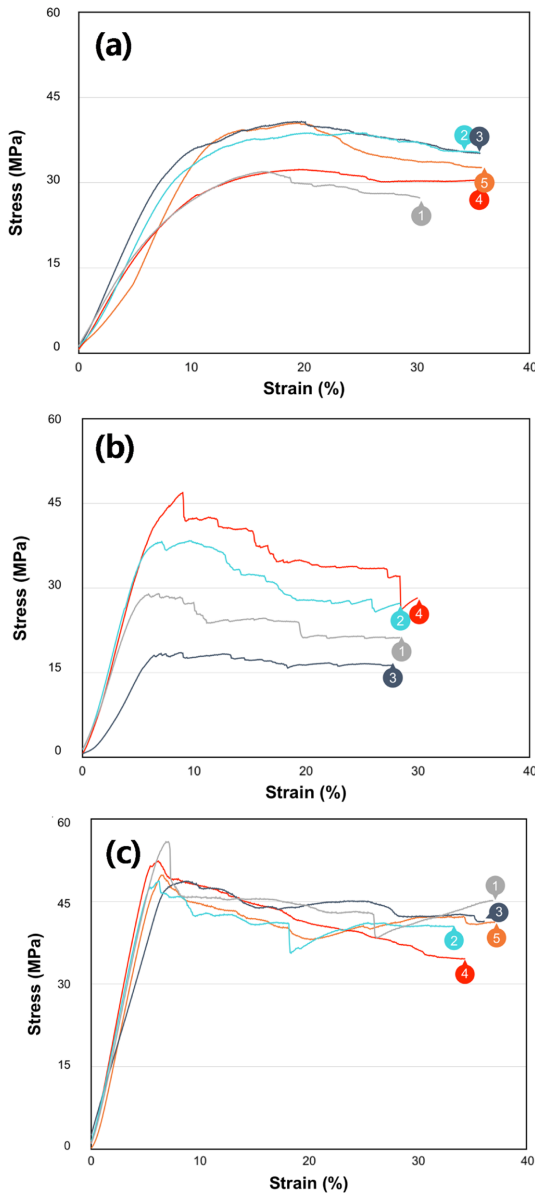


Fig. 6. Load-displacement graphs of ILSS result; (a) Epoxy sized CFRTPs, (b) De-sized CFRTPs, (c) PA6,6 sized CFRTPs

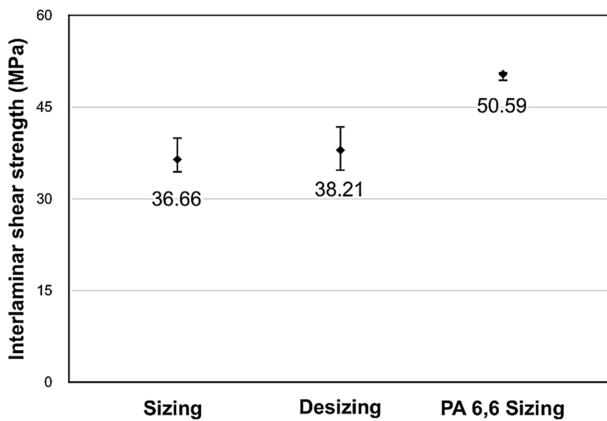


Fig. 7. ILSS results of CFRTPs with respect to sizing method

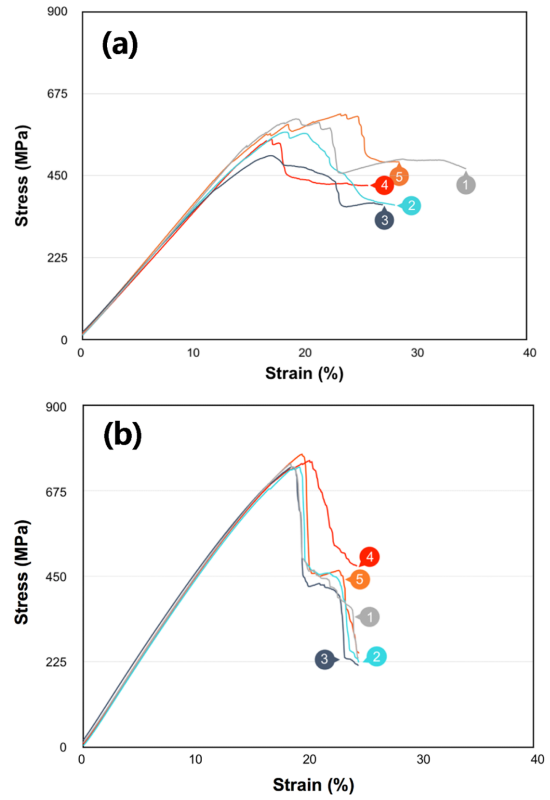


Fig. 8. Load-displacement graphs of flexural strength result; (a) Epoxy sized CFRTPs, (b) PA6,6 sized CFRTPs

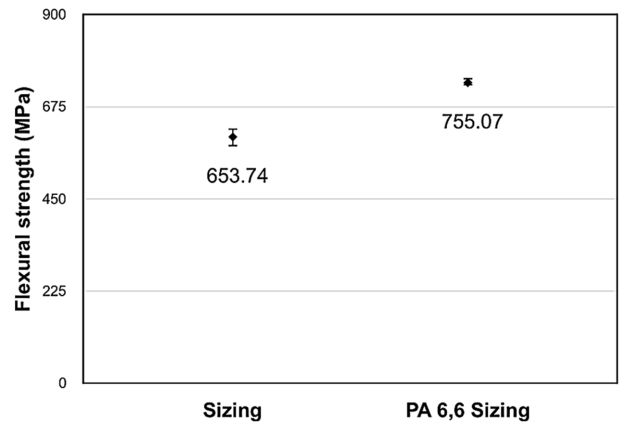


Fig. 9. Flexural strength results of CFRTPs with respect to sizing method

내부로 효과적으로 함침이 이루어졌기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 8은 탄소섬유/폴리아마이드 6,6 복합재료의 굽힘 강도 측정 결과 Stress-Strain 그래프를 나타내며 Fig. 8(a)는 탄소섬유 직물의 에폭시 Sizing 층을 제거하지 않은 시편, Fig. 8(b)는 탄소섬유 직물의 에폭시 Sizing 층을 제거하고 용액형 폴리아마이드 6,6를 이용해 Sizing 처리한 시편이다.

그래프에서도 확인할 수 있듯이 Sizing 층을 제거하고 용

Table 1. Void contents of CFRTPs

	Specimen fabricated by 10 MPa	Specimen fabricated by 20 MPa
V_f	45%	51%
Mass	1.558	1.559
Void content	1.9	1.6

V_f : Volume fraction of carbon fiber in CFRTPs.

액형 수지로 Sizing 층을 형성하였을 경우 ILSS 결과와 마찬가지로 최대 하중이 증가하였으며, 계산된 굽힘 강도 값을 Fig. 9에 나타내었다. 용액형 폴리아마이드 6,6를 적용한 PA 6,6 Sizing 시편의 경우 탄소섬유 직물의 Sizing 층을 제거하지 않은 시편 대비 약 16%의 굽힘 강도 향상 효과가 나타났다.

탄소섬유 내의 폴리아마이드 6,6의 함침도는 복합재료의 기공률 계산을 통해 간접적으로 확인하였다. 탄소섬유의 De-sizing 처리 후 폴리아마이드 용액을 탄소섬유 내에 다시 Sizing 하여 복합재료를 제조한 경우, Table 1과 같이 성형 압력에 따라 약간의 기공률 차이를 보였으나 2% 이내로 나타났다. 또한, 압력을 높인 경우 섬유체적비는 약 6% 높아 졌지만, 상대적으로 밀도가 높은 잉여 수지가 Squeeze out 되어 질량 차이가 거의 없는 것을 알 수 있다. 본 연구에서 물성 시험을 위해 제조된 복합재료 시편은 10 MPa의 압력으로 제조되었으나 압력을 증가시킨다면 기공률이 감소하고 수지의 함침도가 향상될 것으로 기대된다.

4. 결 론

본 논문에서는 폴리아마이드 6,6를 녹여 용액형 수지를 제조하였다. 또한 탄소섬유 표면의 에폭시 Sizing 층을 제거하고 폴리아마이드 6,6 용액을 사용하여 다시 Sizing 처리함으로써 탄소섬유 내에 수지의 함침도를 향상시켜 물성 분석을 수행하였다. 그 결과는 다음과 같다.

1. 탄소섬유 표면의 에폭시 층을 제거하는 과정만으로도 탄소섬유 강화 폴리아마이드 6,6 복합재료의 물성(층간계면전단강도, 굽힘 강도)이 향상되었다.

2. De-sizing 된 탄소섬유에 용액형 폴리아마이드 6,6로 다시 Sizing 처리한 결과, 섬유 내에 수지의 함침도는 향상되었으며, 그 결과 각각 층간계면전단강도는 38%, 굽힘 강도는 16% 향상되었다.

3. 탄소섬유 내에 폴리아마이드 6,6의 함침도는 기공률을 통해 평가하였으며, 1.9로 매우 낮은 값을 나타내었다. 따라서, 용액형 열가소성 수지로 Sizing 처리를 할 경우 수지의 함침도를 향상시킬 수 있으며, 이에 따른 물성 향상을 보였다.

후 기

이 연구는 2016년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 지역신산업선도인력 양성사업(NRF-2016H1D5A1910603)과 2016년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원(10074278)에 의한 연구임. 또한 글로벌박사펠로우십(2015034561) 프로그램을 통해 지원받음.

REFERENCES

1. Wong, K.H., Mohammed, D.S., Pickering, S.J., and Brooks, R., 2012, "Effect of Coupling Agents on Reinforcing Potential of Recycled Carbon Fibre for Polypropylene Composite," *Composites Science and Technology*, Vol. 72, No. 7, pp. 835-844.
2. Gauthier, M.M., *Engineered Materials Handbook*, Asm International Handbook Committee, 1995.
3. Kim, S.T., "Development Trend of Thermoplastic Polymer Composite," *Polymer Science and Technology*, Vol. 24, 2013, pp. 25-29.
4. Song, S.A., Lee, C.K., Bang, Y.H., and Kim, S.S., "A Novel Coating Method Using Zinc Oxide Nanorods to Improve the Interfacial Shear Strength between Carbon Fiber and a Thermoplastic Matrix," *Composites Science and Technology*, Vol. 134, 2016, pp. 106-114.
5. Jordi, G., Jose, A.M., Sami, B., Fabiola, V., and Pere, M., "Effect of Silane Coupling Agents on the Properties of Pine Fibers/Polypropylene Composites," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 103, No. 6, 2007, pp. 3706-3717.
6. Pittman, C.U. Jr., Jiang, W., He, G.R., and Gardener, S.D., "Oxygen Plasma and Isobutylene Plasma Treatments of Carbon Fibers: Determination of Surface Functionality and Effects on Composite Properties," *Carbon*, Vol. 36, No. 1-2, 1998, pp. 25-37.
7. Jang, J.S., and Yang, H.J., "The Effect on Surface Treatment on the Performance Improvement of Carbon Fiber/polybenzoxazine Composites," *Journal of Materials Science*, Vol. 35, No. 9, 2000, pp. 2297-2303.
8. Liu, Y., Zhang, X., Song, C., Zhang, Y., Fang, Y., Yang, B., and Wang, X., "An Effective Surface Modification of Carbon Fiber for Improving the Interfacial Adhesion of Polypropylene Composites," *Materials & Design*, Vol. 88, 2015, pp. 810-819.
9. Zhang, Q., Liu, J., Sager, R., Dai, L., and Baur, J., "Hierarchical Composites of Carbon Nanotubes on Carbon Fiber: Influence of Growth Condition on Fiber Tensile Properties," *Composites Science and Technology*, Vol. 69, 2009, pp. 594-601.