

탄소섬유 사이징에 따른 에폭시 수지 유동 특성에 관한 연구

임수현* · 온승윤* · 김성수*†

Study on the Flow Characteristics of the Epoxy Resin w.r.t. Sizing Materials of Carbon Fibers

Su-Hyun Lim*, Seung Yoon On*, Seong-Su Kim*†

ABSTRACT: This paper aims to study flow characteristics of epoxy resin w.r.t. the sizing agents treated on the carbon fibers which have the same surface morphologies before sizing treatment. Dynamic contact angle (DCA) was measured to evaluate wettability of a single carbon fiber. Wicking test and Vacuum Assisted Resin Transfer Molding (VARTM) were performed to find relation between DCA measurement results and impregnation characteristics. In addition, surface properties of the carbon fibers such as surface free energy and chemical compositions were measured and interfacial shear strength (IFSS) between the carbon fiber and the resin were experimentally characterized by using micro-droplet tests. According to these experimental results, the sizing agent for carbon fibers should have appropriate level of surface free energy and good chemical compatibility with the resin to reconcile resin flow characteristics and interfacial strength.

초 록: 본 연구에서는 동일한 표면 형태를 가지는 탄소섬유에 다양한 사이징제를 처리함에 따라 발생하는 에폭시 수지의 유동 특성 변화를 분석하였다. 동적 접촉각(DCA) 측정을 통해 단일 탄소섬유의 젖음성(Wettability)을 측정하였다. DCA 측정 결과와 함침 특성 간의 연관성을 살피기 위해 Wicking test와 VARTM test를 수행하였다. 추가적으로, 탄소섬유의 표면 에너지 등 다양한 표면 특성을 분석하였으며 Micro-droplet test를 통해 수지와 탄소섬유 계면의 계면전단강도를 측정하였다. 이러한 실험 결과를 기반으로, 함침 속도의 증대를 위해서는 탄소섬유의 사이징제가 적정 수준의 표면 에너지를 가져야 하며, 사이징제의 화학적 조성을 조정하여 에폭시 수지의 유동 특성과 계면전단강도가 모두 개선 가능함을 확인하였다.

Key Words: 탄소섬유의 사이징제(Sizing materials of carbon fiber), 수지 유동(Resin flow), 동적 접촉각(Dynamic contact angle), 표면 에너지(Surface free energy)

1. 서 론

최근 탄소섬유 강화 플라스틱(CFRP)은 뛰어난 강도, 탄성 및 내식성으로 인해 다양한 산업 분야에서 널리 사용되고 있다. CFRP의 기계적 성질은 탄소섬유와 수지 각각의 특성에 의해 영향을 받을 뿐만 아니라 섬유 표면의 사이징

제와 수지 간의 호환성, 즉 계면 특성에도 크게 의존한다. 특히 사이징제는 서로 다른 표면 에너지 때문에 복합 재료의 함침 특성에도 영향을 준다. 따라서 유동 특성 및 계면 강도의 측면에서 봤을 때 수지와와의 상용성이 좋은 사이징제를 사용하는 것이 매우 중요하다. 이전의 많은 연구에서 탄소섬유의 사이징제 도포를 비롯한 표면 처리 방법들이

Received 31 July 2018, received in revised form 25 October 2018, accepted 1 November 2018

*Department of Mechanical Engineering, KAIST

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

복합재료의 함침성과 기계적 특성에 미치는 영향을 평가하려고 시도했다. 그러나 탄소섬유 사이징에 따른 수지의 유동 특성에 관한 연구는 거의 진행되지 않았다.

본 연구에서는 세 종류의 실험을 통해 사이징에 따른 수지의 유동 특성을 분석하였다. 첫 번째로, Dynamic Contact Angle (DCA) measurement는 Single filament 단위의 탄소섬유를 사용하여 탄소섬유 표면과 액체가 이루는 DCA를 측정하는 실험이다[1]. 비교군에 해당하는 여러 종의 탄소섬유에 대하여 단일 섬유의 기하적 구조가 동일하다고 가정하면 탄소섬유의 표면 특성만이 DCA 측정에 영향을 줄 수 있다. 그러므로 동일한 기하적 형태를 가지며 서로 다른 사이징제가 처리된 3종의 탄소섬유에 대하여 그 표면 특성을 비교하기 위해서 DCA measurement를 수행하였다.

두 번째 실험인 Wicking test에서는 탄소섬유의 표면 특성과 더불어, Tow 및 Fabric 단위에서 발생하는 Capillary effect의 영향을 보고자 하였다. 실제 복합재료 제조 공정에서 함침은 Fabric 단위로 진행되며, Fabric 단위의 함침 실험인 VARTM test의 수행 이전에 Wicking test를 진행하는 이유는 VARTM의 경우 수지와 금형사이의 마찰이 함침 특성에 영향을 주기 때문이다. 또한 Fabric을 이용한 Wicking test의 경우 직조 패턴 및 적층 순서가 함침 특성에 영향을 주기 때문에 본 연구에서는 함침에 영향을 주는 인자들을 순차적으로 배제하였을 때 함침 특성이 어떻게 달라지는지를 파악하였다. Wicking test에 사용되는 Fabric은 같은 규격을 가지며 탄소섬유의 방향성도 동일하도록 재단하여 Fabric 자체의 기하학적 구조는 최대한 일치시켰다. 따라서 Wicking test에 실제로 사용되는 시편은 Fabric 단위이지만, Wicking test의 수행을 통해 Tow 단위의 함침 특성을 파악할 수 있다. 본 실험에 사용한 Wicking test 모듈은 유동 속도를 빠르게 함으로써 실험 시간을 줄이기 위해 Fabric 또는 Tow의 함침 방향과 중력이 작용하는 방향이 동일하도록 설계되었다. 중력은 Fabric, Tow, 함침액에 대해 외력으로 작용하기는 하나, 모든 Wicking test 수행 시에 동일하게 작용하는 외력이므로 Wicking 특성을 비교하는 데에는 영향을 주지 않는다. 결론적으로, Wicking test를 통해 탄소섬유의 표면 특성에 따른 Tow 단위의 Capillary effect에 주목하고자 한다.

세 번째 실험인 VARTM test는 복합재료의 실제 제조 공정에 많이 사용되는 방법이며, Fabric의 함침도를 관찰하기 위한 실험으로도 자주 사용된다. Fabric 전체가 함침되는 과정을 관찰하기 때문에 단일 섬유 단위로 진행되는 DCA measurement, Tow 단위의 Wicking test에서 고려했던 탄소섬유의 표면 특성과 Tow에서 발생하는 Capillary effect 이외에도 고려해야 할 요소가 존재한다. 따라서 VARTM test를 통해 Fabric 단위에서 나타나는 Extra factor를 추가적으로 고려한 상태에서 Fabric의 함침도 평가를 진행하고자 한다. Fabric 단위에서 새롭게 발생하며 함침에 영향을 끼칠 수 있는 기타 요소에는 불균일한 압력 분포로 인해 Fabric의 가

장자리에서 함침이 더디게 진행되는 Edge effect와 VARTM test의 수행 중에 Fabric에 대한 외력으로 작용하는 Vacuum pressure 등이 포함된다.

이와 같이 본 연구는 DCA measurement, Wicking test, VARTM test의 순차적인 진행을 통해 각 실험에서 함침 및 유동 특성에 영향을 주는 인자들을 추가하였다. 실험 결과를 바탕으로 탄소섬유의 표면 특성에 따른 에폭시 수지의 유동 특성을 파악하며, 함침성을 증대시키기 위해 어떠한 탄소섬유 표면 처리가 필요한지에 대한 방향성을 제시하였다.

2. 실험

2.1 재료

Table 1에 나타난 바와 같이 각 실험에는 세 종류의 Neat Carbon Fiber (CF)인 A-CF, B-CF, C-CF를 사용하였다. 세 종류의 섬유는 모두 T700 grade의 탄소섬유이며, 사이징제 처리 이전에는 표면의 기하적인 형상이 동일하다. DCA 측정 시험에는 플라즈마 처리를 통해 사이징제 제거 후 극성 작용기를 부여한 시편이 추가되었으며, Wicking 및 VARTM 시험에서는 세 종류의 탄소섬유를 $\pm 45^\circ$ Bi-axial 400 g/m² Non-Crimp Fabric (NCF) 형태로 직조하여 사용하였다.

함침액으로는 증류수, 에폭시 수지(YD114, Kukdo, Korea), 경화제(D230, Kukdo, Korea)를 사용하였다. 에폭시 수지와 경화제를 경화 비율인 3:1 wt%로 혼합한 용액 또한 함침액으로 사용하였다.

2.2 DCA 측정

Fig. 1에 단일 탄소섬유(Single filament carbon fiber)의 표면 특성 분석을 위한 DCA 측정 시험 Set-up을 간략하게 나타내었다. DCA 측정에서는 단일 탄소섬유가 부착된 시편이 액체와 직접 맞닿기 때문에 구조 강성을 견고히 하기 위해 유리섬유 복합재료로 제작한 프레임에 사용하였다. 시편의 Gauge length는 110 mm로 일정하게 유지하였으며, 단일 섬유의 양 끝단을 에폭시 접착제를 사용하여 복합재료 프레임에 고정하였다. 단일 탄소섬유가 부착된 프레임을 일정한 속도로 이동시키기 위해 Universal testing machine (5960 series testing machine, Instron Inc., USA)을 사용하였으며, 시편의 이동속도인 Fiber velocity는 참고 문헌에서 제시한 속도 중 촬영 가능한 범위에 한하여 3개의 속도(0.5 mm/sec, 10 mm/sec, 50 mm/sec)를 선정하였다[2]. 일정 속도로

Table 1. Carbon fiber and fabric

Neat carbon fiber	Plasma treated carbon fiber	Non-crimp fabric
A-CF	A-PCF	A-NCF
B-CF	B-PCF	B-NCF
C-CF	C-PCF	C-NCF

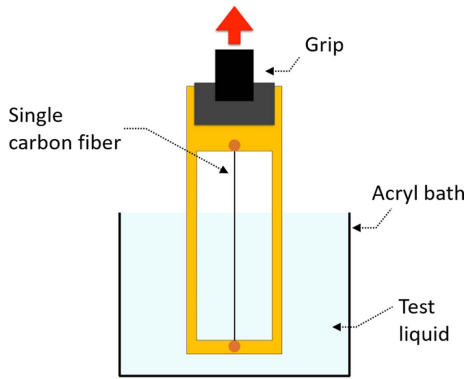


Fig. 1. DCA measurement setup

Table 2. Plasma treatment condition

Power	100 W
Gas	O2
Treatment time	20 sec.

움직이는 탄소섬유와 용액 사이에 형성되는 Meniscus를 관찰하기 위해 20배율의 Long-distance 현미경 렌즈가 부착된 DSLR 카메라를 이용하였다.

Experimental case 1에서 플라즈마 표면처리를 이용해 탄소섬유 표면에 인위적으로 극성 작용기를 형성시키고, 작용기의 존재 유무에 따라 탄소섬유와 용액 사이의 Interface에서 형성되는 Meniscus의 각도 변화가 DSLR 카메라를 이용해 이미지화 가능한지 확인하였다. 플라즈마 처리 조건은 Table 2와 같다. Experimental case 2에서는 Neat CF가 세 종류의 액체(증류수, 에폭시 수지, 에폭시 수지와 경화제 혼합액) 상에서 보이는 DCA를 측정하고, Fiber velocity와 액체 종류에 따른 DCA 경향성의 변화를 관찰하였다.

2.3 Wicking test

Fig. 2는 Wicking test의 간략한 Set-up를 나타낸 것이다. 실험에는 3종의 NCF, Wicking test 모듈, 그리고 경화제가 사

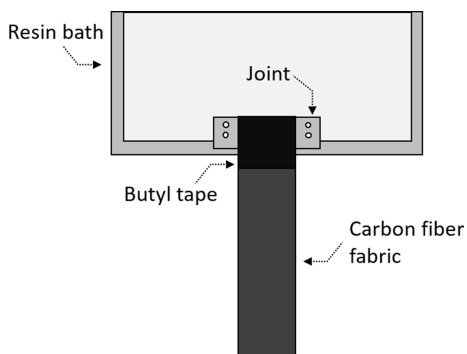


Fig. 2. Wicking test setup

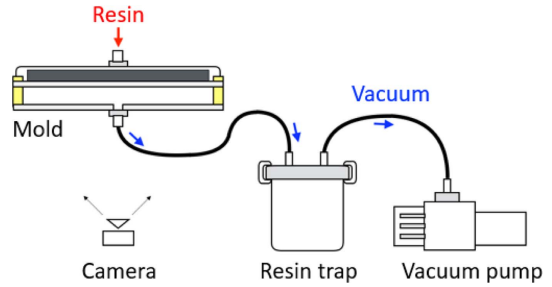


Fig. 3. VARTM test setup

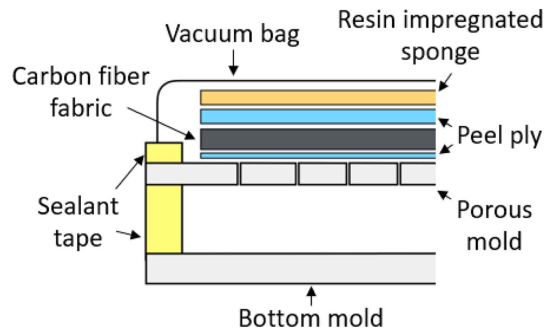


Fig. 4. Mold configuration

용되었다. Tow의 길이 방향으로 함침을 진행하기 위해 0°/90° 방향을 가지며 폭 40 mm, 길이 250 mm의 규격을 가지도록 NCF를 재단하였다. Wicking test 모듈은 Resin bath와 Joint로 구성되어 있으며, Fabric을 Joint에 고정된 후에 Joint를 Resin bath에 조립하는 형태이다. Tow의 Capillary effect에 의한 함침만 진행시키기 위하여 Butyl tape로 Sealing하였으며, Resin bath에 2L의 경화제를 공급하여 실험을 진행하였다.

2.4 VARTM test

VARTM 몰드와 실험 구성은 고속 RTM 공정 개발에 관한 참고문헌을 바탕으로 하였다[3]. Fig. 3과 Fig. 4에서 실험의 구성을 간략하게 나타내고 있다. 몰드의 상부에 호스를 부착하여 함침액의 공급이 지속적으로 이루어지도록 하였다. 몰드의 하부에 부착한 호스는 Resin trap으로 연결되고, Resin trap은 진공펌프와 연결하였다. 따라서 진공펌프에 의해 발생하는 진공압이 VARTM 몰드에 가해지면서 빠르게 함침이 이루어진다.

VARTM test에는 3종의 NCF와 에폭시 수지, 경화제, 에폭시 수지와 경화제의 혼합액이 사용되었다. 각 Fabric의 초기 함침 패턴과 함침 완료 시간을 관찰하여 상호 비교하였다.

2.5 Surface characterization

탄소섬유의 표면 에너지가 함침성에 미치는 영향을 파악하기 위해 Tensiometer(K100, KRUSS, Germany)를 사용하여 3종의 Neat CF에 대해 Surface free energy를 측정하였다.

탄소섬유의 함침 특성과 최종 복합재료의 물성은 탄소 섬유 표면 및 수지 간의 Physical compatibility와 Chemical compatibility의 영향을 모두 받는다. 이 중에서 DCA measurement를 통해 파악하기 어려운 Chemical compatibility를 분석 및 비교하기 위하여 Micro-droplet test를 수행하였다. 결과적으로 Interfacial Shear Strength (IFSS) 값을 계산하였다.

3. 실험결과 및 분석

3종의 Neat CF에 대하여 Surface free energy를 측정된 결

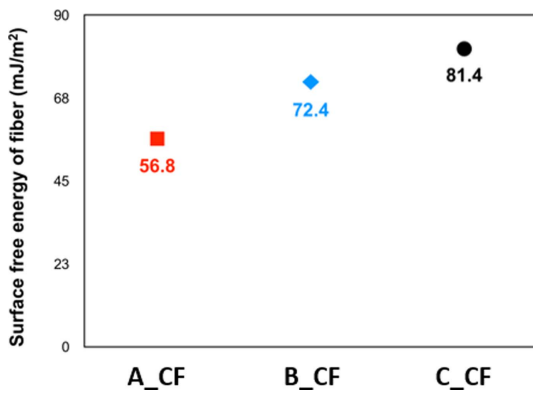


Fig. 5. Surface free energy of Neat CF

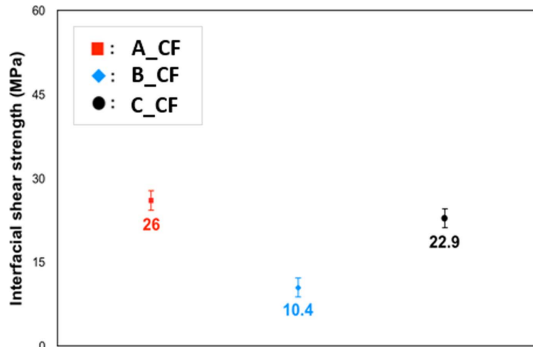


Fig. 6. Interfacial shear strength of Neat CF

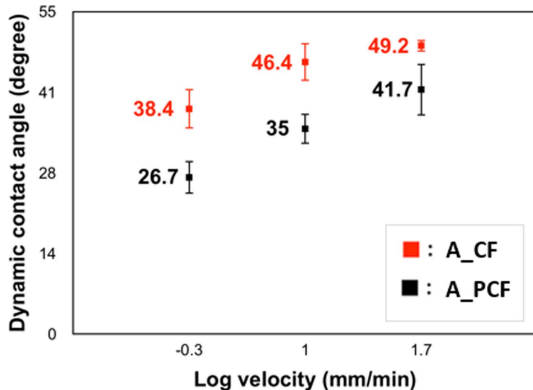


Fig. 7. DCA measurement Experimental case 1

과는 Fig. 5와 같으며, B-CF와 C-CF는 A-CF에 비해 높은 Surface free energy를 보인다. Fig. 6은 3종의 Neat CF에 대한 IFSS 측정 결과를 나타낸다. A-CF는 B-CF와 C-CF에 비하여 높은 IFSS를 보인다.

DCA 측정에서 Experimental case 1의 결과는 Fig. 7과 같다. 플라즈마 처리를 한 탄소섬유의 DCA가 표면 처리를 하지 않은 탄소섬유의 DCA에 비해 작은 값을 가지는 것을 알 수 있다. 이는 O₂ 플라즈마 처리를 통해 탄소섬유의 사이징층 및 표면이 식각되고 산소를 포함하는 친수성 작용기 (-C-OH, -C-O-C-, -C=O 등)가 증가하기 때문이다[4]. 따라서 A-PCF의 표면에 형성된 작용기가 극성을 띠는 액체와 더 좋은 Physical compatibility를 가지게 되어 A-CF의 DCA에 비해 A-PCF의 DCA가 작게 나타난다. 이 결과를 통해 탄소 섬유 표면 특성에 따라 DCA의 값이 다르게 나타남을 확인하였으며, 섬유의 표면 특성과 Wettability 간의 상관 관계를 분석할 수 있다는 가능성을 확인하였다.

Experimental case 2를 수행한 결과는 Fig. 8부터 Fig. 10에 나타난 바와 같다. 증류수, 에폭시 수지, 에폭시 수지와 경화제의 혼합액 상에서 3종의 Neat CF를 사용해 DCA를 측

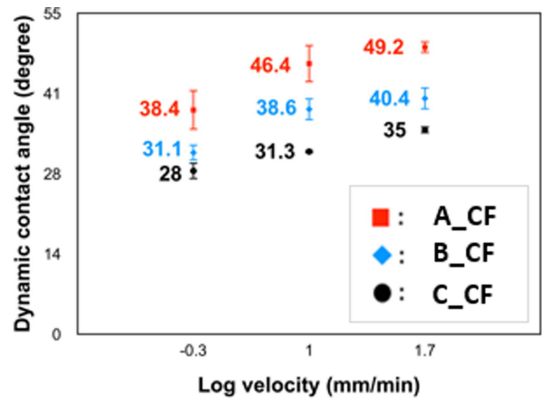


Fig. 8. DCA measurement Experimental case 2 (Test liquid : Distilled water)

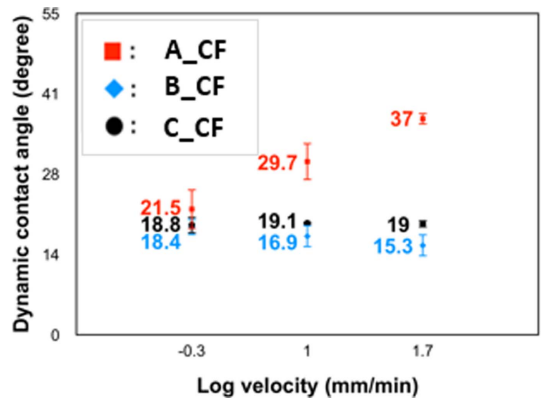


Fig. 9. DCA measurement Experimental case 2 (Test liquid : Epoxy resin)

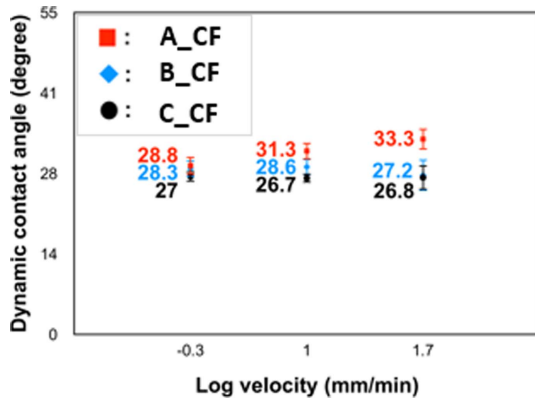


Fig. 10. DCA measurement Experimental case 2 (Test liquid : Epoxy resin & Hardener solution)

정한 결과, 모든 용액 상에서 A-CF가 가장 큰 DCA 값을 보였다. 이는 A-CF가 B-CF와 C-CF에 비해 낮은 Wettability를 가진다는 것을 의미한다. DCA 측정은 액체와 탄소섬유 표면 간의 물리적인 호환성에 의해 결정되므로 앞서 Case 1의 결과에서 언급한 바와 같이 Physical compatibility의 영향을 받는다고 할 수 있다. 따라서 B-CF와 C-CF는 에폭시 수지와 Physical compatibility가 우수하다고 판단된다.

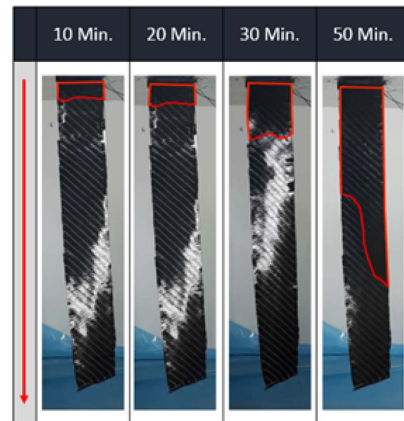
일반적으로 고체의 Surface free energy가 높을수록 Wettability가 좋기 때문에 A-CF에 비해 B-CF와 C-CF의 DCA가 작아야 한다. 이는 DCA 측정 결과와 Fig. 5의 Surface free energy 결과를 비교를 통해 확인할 수 있다. 즉, A-CF는 낮은 Surface free energy를 가지므로 Wettability가 좋지 않아 큰 DCA 값을 보인 것이다[5]. 이러한 DCA 측정 결과와 IFSS의 연관성을 유추해봤을 때, A-CF의 DCA가 가장 큰 값을 보였고 이는 Wettability가 좋지 않음을 의미하기 때문에 A-CF가 가장 낮은 IFSS를 가질 것으로 예상되었다. 그러나 Fig. 6에 나타난 바와 같이 A-CF가 가장 높은 IFSS를 보였다. IFSS는 경화가 진행되는 동안 탄소섬유 표면과 에폭시 수지 간에 형성된 화학결합의 세기에 영향을 받는다. 따라서 이러한 결과는 A-CF와 에폭시 수지 간의 Chemical compatibility가 다른 탄소섬유에 비해 우수함을 의미한다. 결론적으로 A-CF는 에폭시 수지와 Chemical compatibility가 우수하며, B-CF와 C-CF는 에폭시 수지와 Physical compatibility가 우수함을 알 수 있었다.

Fig. 11은 3종의 NCF에 대한 Wicking test 결과를 각각 나타내며, Fig. 12은 VARTM test의 결과이다. Wicking test와 VARTM test의 결과를 살펴보면, A-NCF, C-NCF, B-NCF 순으로 빠른 함침 양상을 나타냄을 확인할 수 있다. 앞서 DCA 측정 결과에서 Wettability가 가장 낮았던 A-NCF가 가장 빠른 함침 특성을 나타낸 것은 A-NCF의 낮은 Surface free energy가 에폭시 수지의 유동에 대하여 비교적 작은 유동저항을 발생시키기 때문인 것으로 판단된다.

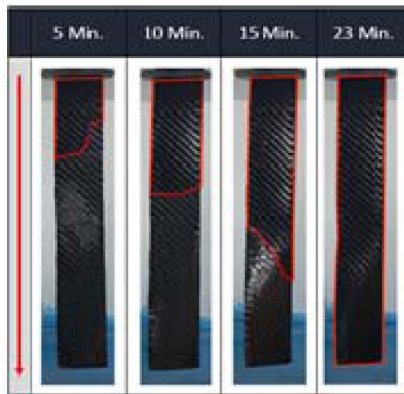
각각 친수성 표면과 소수성 표면을 가진 Microchannel에



(a)



(b)



(c)

Fig. 11. Wicking test results; (a) A-NCF, (b) B-NCF, (c) C-NCF

일정한 압력을 가하여 물의 흐름을 형성하였을 때 유동 특성을 살펴보면, 표면 특성에 따라 Flow front의 형태 및 전체 유량에 변화가 발생하게 된다. 소수성을 가지는 Microchannel 표면에서는 표면과 액체 간의 Adhesion force가 작으므로 유동저항이 작게 발생하며, 친수성 표면에서는 반대로 표면과 액체 간 Interaction이 강하므로 유동저항이 크게 발생한다[6]. 이는 복합재료 함침 특성에 있어서도 섬유 표면과 수지의 물리적인 Compatibility가 좋을수록 함

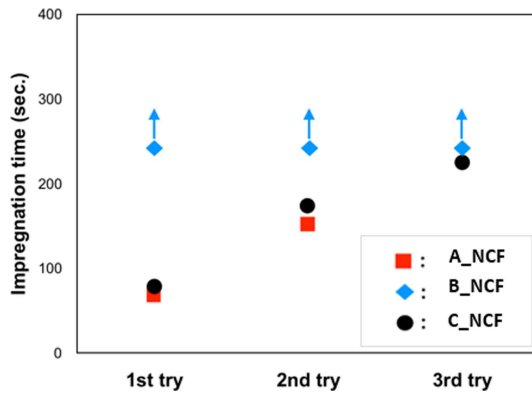


Fig. 12. VARTM test results

침이 어렵다는 것을 의미한다.

4. 결 론

본 연구에서는 탄소섬유의 사이징에 따른 에폭시 수지의 유동 및 함침 특성을 파악하였다. 실험 결과의 해석을 위해 Surface free energy 및 IFSS 측정을 수행하여 탄소섬유의 Surface free energy, Wettability, 물리-화학적인 Compatibility, 그리고 함침 특성 간의 상관 관계에 대한 아래와 같은 결과를 얻었다.

1) A-CF는 B-CF 및 C-CF보다 낮은 Surface free energy를 나타내었으며, 이에 따라 가장 큰 DCA를 보였다.

2) A-CF는 B-CF 및 C-CF보다 높은 IFSS 값을 보였다.

3) Wicking test와 VARTM test에서 A-NCF는 가장 빠른 함침 속도를 보였으며 이는 B-CF 및 C-CF의 높은 Surface free energy가 수지 흐름에 대한 유동 저항으로 작용하여 함침이 저해되고, A-CF는 낮은 Surface free energy로 인해 작은 유동 저항을 발생시키기 때문으로 사료된다.

위 결과를 통해 사이징제의 화학적 조성을 조절함으로써 양호한 IFSS를 유지하되 유동 저항을 감소시키고 함침성을 증대시킬 수 있는 적정 수준의 Surface free energy를 형성시키는 것이 중요하다는 결론을 얻었다.

후 기

본 연구는 2018년도 국방과학연구소 민군협력진흥원 민군기술협력사업(17-CM-MA-24)과 한국과학기술원 기후변화허브사업(N11160012)의 지원으로 수행되었으며, 지원에 대해 진심으로 감사드립니다.

REFERENCES

- Vega, M.J., *et al.*, "Dynamics of the Rise Around a Fiber: Experimental Evidence of the Existence of Several Time Scales," *Langmuir*, Vol. 21, No. 21, 2005, pp. 9584-9590.
- Qiu, S., *et al.*, "Wettability of a Single Carbon Fiber," *Langmuir*, Vol. 32, No. 38, 2016, pp. 9697-9705.
- Han, S.H., *et al.*, "Study on High-speed RTM to Reduce the Impregnation Time of Carbon/epoxy Composites," *Composite Structures*, Vol. 119, 2015, pp. 50-58.
- Bismarck, A., Kumru, M.E., and Springer, J., "Influence of Oxygen Plasma Treatment of PAN-based Carbon Fibers on Their Electrokinetic and Wetting Properties," *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 210, No. 1, 1999, pp. 60-72.
- Luo, Y., Zhao, Y., Duan, Y., and Du, S., "Surface and Wettability Property Analysis of CCF300 Carbon Fibers with Different Sizing or Without Sizing," *Materials & Design*, Vol. 32, No. 2, 2011, pp. 941-946.
- Nagayama, G., and Cheng, P., "Effect of Interface Wettability on Microscale Flow by Molecular Dynamics Simulation," *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 47, No. 3, 2004, pp. 501-513.