

하이브리드 열가소성 복합재료의 압축성형에서 공정특성에 관한 연구

허석봉* · 이종희† · 신귀수** · 이경엽***
(2002년 3월 6일 접수, 2002년 10월 9일 심사완료)

A Study on the Processing Characteristic in the Compression Molding of Hybrid Thermoplastic Composites

Seok-Bong Heo, Joong-Hee Lee, Gwi-Su Shin and Kyong-Yop Rhee

Key Words: Hybrid Thermoplastic Composite(하이브리드 열가소성 복합재료), Compression Molding(압축성형), Crystallinity(결정화도), Mechanical Property(기계적 특성), Carbon Fiber(탄소섬유), Carbon Black(카본블랙)

Abstract

Hybrid composites usually are defined as composites having different types of reinforcements such as fibers and particles. The major advantage of hybrid composites is able to control the material properties such as optical, electrical, and mechanical properties. For this reason, hybrid composites are widely used in automotive, marine, household, and electrical industries. The objective of this work was to investigate processing characteristics in the compression molding of hybrid thermoplastic composites. The mechanical properties of composites manufactured in various forming conditions were monitored. The composites contained randomly oriented long carbon fiber and carbon black in polypropylene(PP) matrix were used. The carbon fiber contents of composites were 5%, 10%, 15%, and 20%, and carbon black contents were 5%, 10%, 15%, 20%, and 25% by weight. Compression molding was conducted at various mold temperatures. Crystallinity was also measured by using X-RD. The tensile modulus of the composites increased with increasing the mold temperature. However, the impact strength of the composites decreased as the mold temperature increased.

1. 서 론

여러 종류의 섬유 또는 입자가 강화된 hybrid 고분자 복합재료는 가볍고, 높은 강도와 강성을 가지고 있어 항공기, 조선 및 자동차 산업에서

기존의 금속성 재료를 대체할 수 있는 가장 유망한 재료 중 하나로 등장하게 되었다.⁽¹⁻⁴⁾ 특히 열가소성 복합재료는 일반 상온에서 보관하기 쉽고 제조 공정 시간이 비교적 짧으며, 재료를 반복적으로 녹일 때 비교적 그들의 분자구조에 많은 변화를 주지 않기 때문에 재활용 할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 긴 탄소섬유에 기능성 입자가 강화된 복합재료는 섬유 강화 복합재료가 가지는 우수한 인장, 굽힘 및 충격강도를 가지면서 기능성 입자강화가 발휘할 수 있는 전기 전도성 또는 내화성 등과 같은 다양한 기능들을 가질 수 있는 특징이 있다.⁽⁴⁻¹⁰⁾ 이러한 장점에도 불구하고 아

† 책임저자, 회원, 전북대학교 신소재공학부
E-mail : jhl@mail.chonbuk.ac.kr
TEL : (063)270-2342 FAX : (063)270-2341

* 전북대학교 대학원 고분자공학과

** 전북대학교 기계공학부

*** 경희대학교 기계공학부

직 이러한 재료의 제품 제조에 가장 널리 사용될 수 있는 압축성형의 공정 조건에 대한 연구는 미미한 실정이다.⁽¹¹⁻¹³⁾ 본 실험에서는 탄소섬유에 카본블랙 입자가 강화된 열가소성 복합재료의 제품 제조에 가장 적합한 공정기술인 압축성형에서의 여러 성형 조건이 재료의 내부 변화 및 성형품의 물성에 미치는 영향을 관찰하였다. 본 연구에서 실제 제품 성형의 결정적인 영향을 미칠 것으로 여겨지는 금형 온도, 탄소섬유 함유량, 카본블랙 함유량이 물성에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

2. 실험

2.1 복합재료 제작

열가소성 hybrid 복합재료 제조를 위하여 폴리프로필렌 수지에 탄소섬유의 함유량이 중량비로 5%, 10%, 15%, 20%를 카본블랙은 중량비로 5%, 10%, 15%, 20%, 25%를 각각 첨가하여 복합재료를 제조하였다. 수지는 호남석유화학에서 제공한 폴리프로필렌(J-370)의 분말형태의 수지를 사용하였다. 탄소섬유는 태광산업(주)의 TZ-507 (12K)가 사용되었고 사용된 탄소섬유의 직경은 6.872 μ m이고 길이는 12mm이다. 카본블랙은 (주)코리아카본블랙의 HIBLACK 40B2가 사용되었고 사용된 카본블랙의 직경은 23nm이다. 복합재료 제작 순서는 수지와 카본블랙을 트윈 스크류(twin screw) 컴파운딩(compounding) 기계를 이용하여 컴파운딩하고 면이 고른 금형에 컴파운딩한 카본블랙을 함유한 수지를 분산하여 얇은 층을 만들고 그 위에 바인더(binder)를 제거한 탄소섬유를 적층하였다. 이와 같은 방법으로 각각의 재료를 모두 3층으로 적층한 후 가열, 가압하여 300mm \times 220mm의 하이브리드(hybrid) 복합재료 판재를 제작하였다.

2.2 실험방법

탄소섬유와 카본블랙의 함량이 변함에 따른 공정변수와의 관계를 연구하기 위하여 각 함량별로 제작된 복합재료를 95mm \times 170mm의 크기로 잘라 220 $^{\circ}$ C의 오븐 안에서 30분 동안 유지시켜 완전 용융시켰다. 금형 온도는 성형에 큰 영향을 주는 중요한 요소로써 이들에 대한 영향을 연구하기 위해 금형의 온도를 30 $^{\circ}$ C, 70 $^{\circ}$ C, 110 $^{\circ}$ C로 증가시키면서 실험을 행하였다. 성형속도는 2mm/sec로

하였으며, 성형압력은 50MPa로 하였고, 시간은 600초 동안 동일 압력으로 하였다.

성형 조건의 변화와 강화재의 함유량이 재료 내부의 결정화도와 성형품의 기계적 성질에 어떤 영향을 주는지 알아보기 위하여 각각의 성형품에서 인장시편과 충격시편을 채취하여 인장시험과 충격시험을 행하였다. 각각의 시험조건에서 5번의 반복시험을 통하여 그 결과를 얻었다. 인장시편은 150mm \times 25mm인 직사각형 형태로 밀링을 이용하여 기계 가공하였다. 인장시험은 ASTM D3039에 따라 UTM (United Testing Machine)을 사용해 실시하였다. 충격시편은 63mm \times 12.5mm인 직사각형 형태로 가공하여, ASTM D4812-93에 제시한 방법중 임의 방향으로 배향된 섬유강화 복합재료에 많이 사용되는 노치(notch)가 없는 시편을 이용하여 Izod 충격시험을 행하였다. 충격시험은 Zwick회사의 충격시험기를 사용하였다. 성형시 금형 온도와 카본블랙의 함량에 따른 재료 내부의 결정화도의 차이를 확인하기 위해 X-선 회절 분석기(X-RD, Rigaku D/MAX 2500)로 X-선 회절 패턴들을 얻어 결정화도를 측정하였다. 주사속도는 3 $^{\circ}$ /min이었고, 2 θ = 5 $^{\circ}$ ~50 $^{\circ}$ 범위에서 측정하였으며, Cu-K α 선이 사용되었다. 전압과 전류는 각각 40kV, 30mA로 하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

성형된 복합재료 물성은 강화재 뿐만 아니라 수지의 물성에 많은 영향을 받으며 수지의 물성에 영향을 주는 결정화도는 성형시 재료가 결정화온도 이상의 온도에서 유지되는 시간에 많은 영향을 받는다. 그러므로 본 연구에서는 성형동안의 복합재료 내부에서의 온도변화를 관찰하였다. 내부온도는 복합재료 판재를 적층할 때 중앙 부위에 열전대를 삽입하여 측정하였다.

Fig. 1은 금형 온도가 110 $^{\circ}$ C일 때 카본블랙과 탄소섬유의 함유량에 따른 복합재료 내부에서의 온도변화를 보여준다. 카본블랙과 탄소섬유의 함유량이 많아질수록 재료의 열전달 계수가 높아져 복합재료가 빨리 냉각되는 것을 알 수 있다. 폴리프로필렌의 결정화(crystallization)가 멈추는 온도는 130 $^{\circ}$ C이기 때문에 복합재료의 결정화도(crystallinity)에 결정적인 역할을 할 것으로 사려되는 130 $^{\circ}$ C 이상으로 유지되는 시간을 관찰하였다.

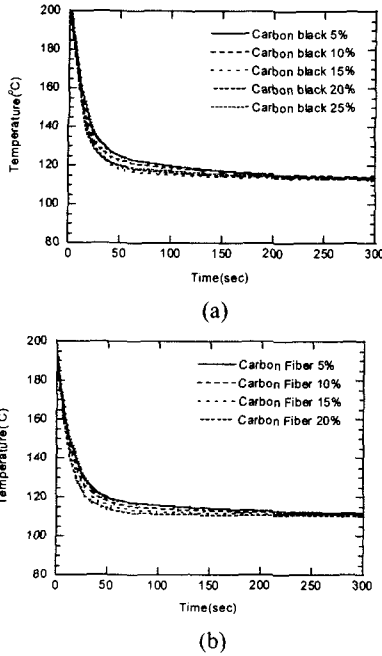


Fig. 1 Temperature profiles in the mid-plane of composites for (a) various carbon black content and (b) various carbon fiber content

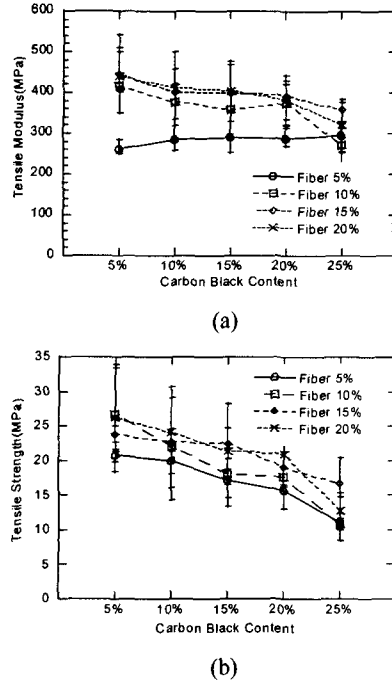


Fig. 3 Measured (a) tensile modulus and (b) tensile strength

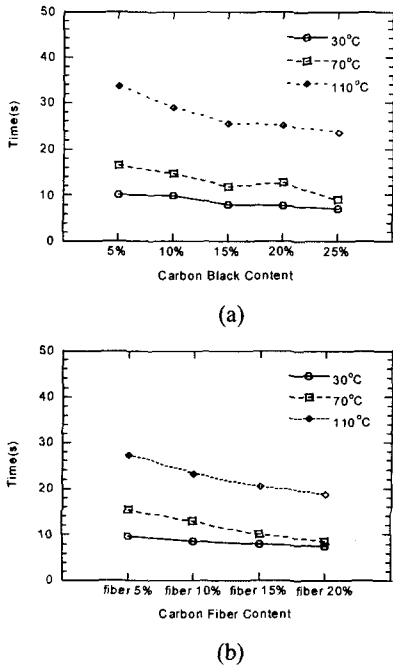
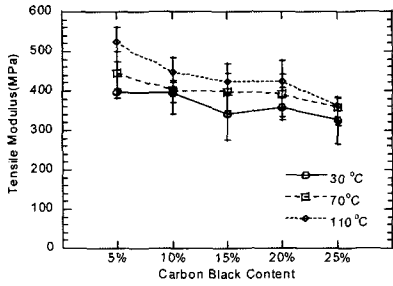


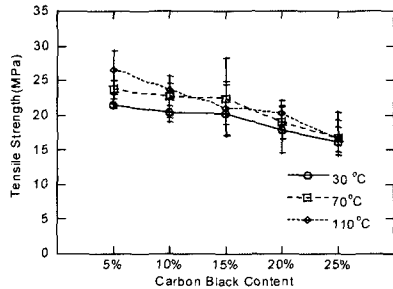
Fig. 2 The time kept above 130°C in the mid-plane for (a) various carbon black content and (b) various fiber content

Fig. 2는 급형 온도가 30°C, 70°C, 110°C일 때 카본블랙의 함량에 따른 재료 내부에서 130°C 이상으로 유지되는 시간을 나타낸 것이다. 카본블랙과 탄소섬유의 함유량이 많아질수록 그리고 급형 온도가 낮을수록 130°C 이상으로 유지되는 시간이 짧아짐을 알 수 있다. Fig. 1과 Fig. 2에서 알 수 있는 바와 같이 탄소섬유가 카본블랙보다 냉각효과가 크다. 이는 탄소섬유가 보다 우수한 열전달 특성을 지니며 또한 카본블랙에 비해 탄소섬유는 섬유들 사이에 망상구조를 지니고 있어 열전달이 효과적으로 일어나기 때문이라고 여겨진다.

Fig. 3은 카본블랙과 탄소섬유의 조성에 따른 하이브리드(hybrid) 복합재료의 탄성계수와 인장강도를 측정된 결과이다. 대체적으로 카본블랙의 함유량이 증가함에 따라 카본섬유가 5% 함유된 복합재료를 제외하고는 복합재료의 탄성계수와 인장강도는 감소하고 있다. 반면에 탄소섬유의 함유량이 증가함에 따라 탄성계수와 인장강도는 증가함을 보인다.

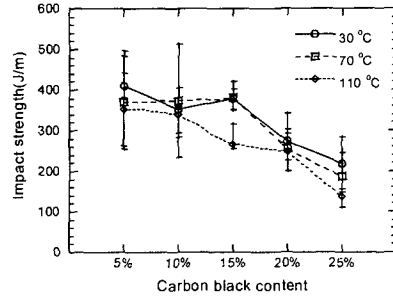


(a)

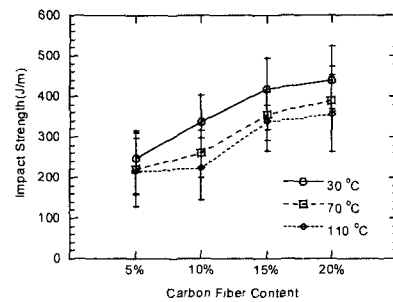


(b)

Fig. 4 Measured (a) tensile modulus and (b) tensile strength for various mold temperatures

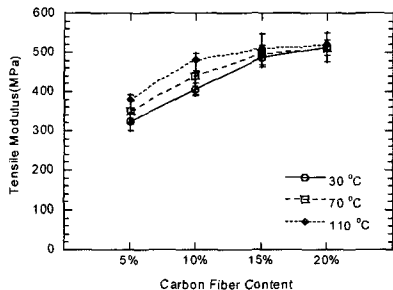


(a)

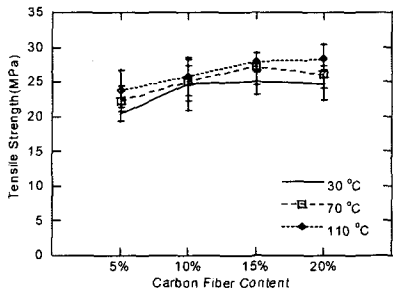


(b)

Fig. 6 Measured impact strength for (a) carbon black contents and (b) various carbon fiber contents



(a)



(b)

Fig. 5 Measured (a) tensile modulus and (b) tensile strength for various mold temperatures

Fig. 4는 탄소섬유의 함유량을 15%로 일정하게 하고 카본블랙의 함유량과 금형 온도의 변화에 따른 하이브리드(hybrid) 복합재료의 탄성계수와 인장강도의 변화를 나타낸 것이다. 앞에서와 마찬가지로 카본블랙의 함유량이 증가할수록 탄성계수와 인장강도는 감소하며, 금형 온도를 높일수록 탄성계수와 인장강도는 증가하고 있다. Fig. 5는 카본블랙의 함유량을 15%로 일정하게 하고 탄소섬유의 함유량과 금형 온도의 변화에 따른 하이브리드(hybrid) 복합재료의 탄성계수와 인장강도의 변화를 나타낸 것이다. 탄소섬유의 함유량이 증가할수록, 금형 온도가 높을수록 탄성계수와 인장강도는 증가하고 있음을 보인다. Fig. 4와 Fig. 5에서 알 수 있듯이 금형 온도가 높아지면 탄성계수는 증가하는데 이는 금형 온도가 높아질수록 폴리프로필렌 수지의 결정화온도인 130°C 이상으로 유지되는 시간이 길어져 결정이 충분히 성장되어 수지의 결정화도(crystallinity)가 높아지고, 고분자 수지의 유동성이 좋아져 섬유와 수지 사이의 결합력이 증진하기 때문이라고 여겨진다.

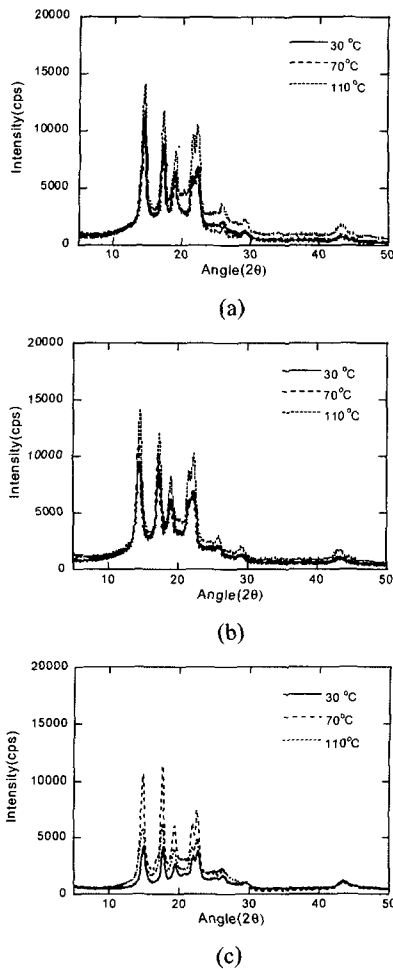


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of composites for (a) 5%, (b) 15% and (c) 25% carbon black contents

Fig. 6의 (a)는 탄소섬유의 함유량을 15%로 일정하게 하였을 때 각각의 카본블랙의 함유량과 금형 온도의 변화에 따른 하이브리드(hybrid) 복합재료의 충격강도 변화를 나타낸 것이다. 카본블랙의 함유량이 증가할수록, 금형 온도를 높일수록 충격강도가 감소하고 있다. Fig. 6의 (b)는 카본블랙을 15%로 일정하게 하였을 때 각각의 탄소섬유의 함유량과 금형 온도의 변화에 따른 hybrid 복합재료의 충격강도의 변화를 나타낸 것이다. 탄소섬유의 함유량이 증가할수록 충격강도는 증가하며, 금형 온도를 높일수록 충격강도는 감소하고 있음을 보이고 있다. Fig. 6에서 보듯이 금형 온도가 높아지면 충격강도는 감소하고 있는

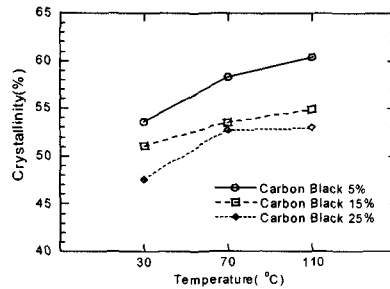


Fig. 8 Measured crystallinity for various carbon black contents

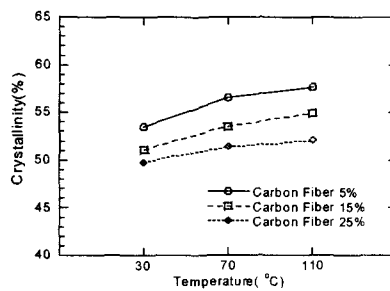


Fig. 9 Measured crystallinity for various carbon fiber contents

데, 이는 하이브리드(hybrid) 복합재료 내부의 결정화도(crystallinity)가 높아져 복합재료의 취성을 증가시키기 때문인 것으로 여겨진다.

Fig. 7은 탄소섬유의 함유량이 15%인 재료를 금형 온도가 30°C, 70°C, 110°C일 때와 카본블랙의 함유량이 5%, 15%, 25%일 때 성형된 시편에서 얻어진 X-RD 패턴이다. 결과로부터 금형 온도가 30°C, 70°C, 110°C로 증가할수록 최고점(peak)의 강도(intensity)가 증가하는 것을 알 수 있으며, 카본블랙의 함유량이 증가할수록 최고점(peak)의 강도(intensity)는 감소하는 것을 알 수 있다.

Fig. 8과 Fig 9는 카본블랙과 탄소섬유의 함유량의 변화와 금형 온도가 변할 때 복합재료 내부에서 측정된 결정화도를 나타낸 그림이다.

카본블랙과 탄소섬유의 함유량이 증가할수록 결정화도는 감소하며 금형 온도가 높아질수록 결정화도는 증가한다. Fig. 8과 Fig. 9를 비교해보면 카본블랙의 함유량 변화보다 탄소섬유의 함유량 변화가 복합재료의 결정화도에 더 많은 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 이것은 Fig. 1과 Fig. 2에서 알아본 것처럼 탄소섬유가 카본블랙보다 복

합재료의 냉각에 더 큰 효과를 주기 때문에 결과적으로 복합재료 내부의 결정화도에 더 큰 영향을 주는 것으로 사료된다.

4. 결 론

하이브리드(hybrid) 열가소성 복합재료의 압축성형동안의 금형 온도 및 강화제의 함유량이 성형품에 미치는 영향을 파악하기 위한 본 연구를 통하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 압축성형동안의 금형 온도가 증가할수록 재료 내부의 결정화도가 증가하여 재료의 탄성계수와 인장강도는 증가하고, 충격강도는 감소한다.

(2) 탄소섬유와 카본블랙의 함유량이 증가할수록 냉각속도가 빨라지며, 이로 인하여 복합재료 내부의 결정화도는 감소한다.

(3) 카본블랙의 함유량이 증가할수록 복합재료의 탄성계수, 인장강도, 충격강도는 감소함을 보이며, 탄소섬유의 함유량이 증가할수록 복합재료의 탄성계수, 인장강도, 충격강도는 증가함을 보인다.

(4) 강화제의 함유량에 따른 금형 온도를 적절하게 조절함으로써 요구되는 물성치에 적합한 하이브리드(hybrid) 열가소성 복합재료의 최적 공정조건을 선정할 수 있을 것이다.

후 기

본 연구는 학술진흥재단 신진교수연구지원(과제번호: 2000-03-E00046)에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

- (1) Bigg, D. M., and Preston, J. R., 1989, "Stamping of Thermoplastic Matrix Composites," *Polymer Composites*, Vol. 10, No. 4. pp. 261~268.
- (2) Kim, D. H., 1999, "The Future Direction of Composites Application in the 21 Century," *Polymer Science and Technology*, Vol. 10, No. 1, pp. 4~19.
- (3) Lee, Y. K., Lee, H. S., and Nam B. U., 1998, "Advanced Polyolefin Materials for Automotive Applications," *Polymer Science and Technology*, Vol. 9, No. 1, pp. 4~11.
- (4) Park, J. K., and Lee, H. K., 1998, "Trend in the Research and Development of the Polymer Electrolyte," *Polymer Science and Technology*, Vol. 9, No. 2, pp. 125~130.
- (5) Kaynak, A., Polat, A., and Yilmazer, U., 1996, "Some Microwave and Mechanical Properties of Carbon Fiber-Polypropylene and Carbon Black-Polypropylene Composites," *Materials Research Bulletin*, Vol. 31, No. 10, pp. 1195~1206.
- (6) Cho, J. W. and Sul, K. I., 2001, "Characterization and Properties of Hybrid Composites Prepared from Poly(Vinylidene Fluoride- Tetrafluoroethylene) and SiO₂," *Polymer*, Vol. 42, pp. 727~736.
- (7) Luo, X. C. and Chung, D. D. L., 1999, "Electromagnetic Interference Shielding Using Continuous Carbon-Fiber Carbon-Matrix and Polymer-Matrix Composites," *Composites, Part B*, 30, pp. 227~231.
- (8) Das, N. C., Khastigir, D., Chaki, T. K., and Chakraborty, A., 2000, "Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of Carbon Black and Carbon Fibre Filled EVA and NR Based Composites," *Composites, Part A*, 31, pp. 1069~1081.
- (9) Youssef, Y. and Denault, J., 1998, "Thermoformed Fiber Reinforced Polypropylene: Microstructure, Mechanical Properties and Residual Stresses," *Polymer Composites*, Vol. 19, No. 3, pp. 301~309.
- (10) Yang, S. W. and Chin, W. K., 1999, "Mechanical Properties of Aligned Long Glass Fiber Reinforced Polypropylene. I: Tensile Strength," *Polymer Composites*, Vol. 20, No. 2. pp. 207~215.
- (11) Lee, J. H. and Vogel, J. H., 1996, "An Investigation of the Necking Instability in Fiber Reinforced Polypropylene," *ASME Transactions, Journal of Engineering Materials and Technology*, Vol. 118, No. 1, pp. 80~87.
- (12) Lee, J. H. and Vogel, J. H., 1995, "An Investigation of the Formability of Long Fiber Thermoplastic Composite Sheet," *ASME Transactions, Journal of Engineering Materials and Technology*, Vol. 117, No. 1, pp. 127~132.
- (13) Lee, J. H. and Lee, H. E., 2001, "The Change of Mechanical Properties with Forming Conditions of Thermoplastic Composite in Compression Molding," *Transactions of the Korean Society of Mechanical Engineers A*, Vol. 25, No. 9, pp. 1416~1422.