



탄소섬유의 사이징처리가 탄소섬유/나일론6 복합재료의 기계적 계면 특성에 미치는 영향

최 웅 기* · 김 병 주* · 민 병 각** · 배 경 민*** · 박 수 진***,†

*전주기계탄소기술원, **충주대학교 고분자공학과

***인하대학교 화학과

(2010년 1월 6일 접수, 2010년 1월 15일 수정 및 채택)

Effects of Sizing Treatment of Carbon Fibers on Mechanical Interfacial Properties of Nylon 6 Matrix Composites

Woong-Ki Choi*, Byung-Joo Kim*, Byung-Gak Min**,
Kyong-Min Bae***, and Soo-Jin Park***,†

*Jeonju Institute of Machinery and Carbon Composites, Jeonju 561-844, Korea

**Department of Polymer Science and Engineering, Chungju National University, Chungju 380-702, Korea

***Department of Chemistry, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received January 6, 2010, Revised & Accepted January 15, 2010)

요약 : 탄소섬유/나일론 수지 복합재료의 계면결합력의 향상을 위해 폴리아크릴로니트릴(PAN)계 탄소섬유의 표면에 실란계, 실파이드계, 이미드계 계면결합제를 이용해서 사이징 처리를 수행하였으며, 사이징 처리된 탄소섬유의 젖음성과 표면자유에너지는 접촉각을 통해 확인하였다. 사이징 처리되어 제조된 복합재료의 기계적 계면물성은 임계응력세기인자를 통하여 확인하였으며, 파단실험 후 파단면은 주사전자현미경을 통해 관찰하였다. 실험결과 실란계로 사이징 처리된 탄소섬유가 다른 사이징 처리에 비해 표면자유에너지가 큰 것을 접촉각 측정을 통해 관찰하였다. 한편 사이징 처리된 탄소섬유 강화 나일론 복합재의 경우 미처리 탄소섬유를 이용한 복합재에 비해 높은 기계적 계면강도를 보였다. 이러한 결과는 섬유의 표면자유에너지가 탄소섬유와 나일론6 기지 사이의 계면결합력의 증대를 유도하여 복합재료의 기계적 계면강도가 증가된 것으로 판단된다.

ABSTRACT : The sizing treatments of PAN-based carbon fiber surfaces were carried out in order to improve the interfacial adhesion in the carbon fibers/nylon6 composite system. The parameter to characterize the wetting performance and surface free energy of the sized fibers were determined by a contact angle method. The mechanical interfacial properties of the composites were investigated using critical stress intensity factor (K_{IC}). The cross-section morphologies of sized CFs/nylon6 composites were observed by SEM. As the experimental results, it was observed that silane-based sizing treated carbon fibers showed higher surface free energies than other sizing treatments. In particular, the KIC of the sizing-treated carbon fibers reinforced composites showed higher values than those of untreated carbon fibers-reinforced composites. This result indicated that the increase in the surface free energy of the fibers leads to the improvement of the mechanical interfacial properties of carbon fibers/nylon6 composites.

Keywords : carbon fibers, nylon6, interfacial mechanical, properties, sizing treatment

I. 서 론

탄소섬유는 고강도, 고탄성, 높은 열적 특성, 그리고 높은 전도도를 보이는 첨단소재로서 군사용품, 항공, 건축자재 및 선박 등의 산업에 폭 넓게 이용되는 재료이다. 특히 탄소섬유를 이용하여 제조되는 탄소섬유 강화 복합재료(carbon fi-

bers-reinforced plastics, CFRPs)는 높은 비강도, 경량성, 내피로성, 내약품성, 그리고 고탄성률 등을 가진 소재로서 베어링, 기어 캠과 같은 고강도를 필요로 하는 곳이나, 자동차 동체와 같은 운송장비 분야 및 스포츠 용품 분야 등에서도 본격적으로 사용되는 유망한 신소재이다.^{1,3}

일반적으로 섬유강화 복합재의 물성은 강화재로 사용되는 섬유와 기지재료의 물성에 크게 의존하지만, 외부충격의 일차적인 확산 경로로서 작용되는 섬유와 매트릭스의 접촉 계면에

† 대표저자 E-mail: sjpark@inha.ac.kr

서의 결합력에 의해서도 크게 좌우된다고 알려져 있다. CFRP에서 계면은 외부에서 가해지는 응력이나 변형을 매트릭스에서 섬유로 전달하여 충격이 복합재료 전반에 걸쳐 균일하고 연속적으로 흡수되도록 하여주는 매개체 역할을 하기 때문에 계면에서의 결합 정도에 따라 제조된 CFRP의 최종 기계적 물성은 크게 달라진다.^{4,6}

일반적으로 CFRP의 매트릭스로 사용되는 열경화성 수지에는 에폭시가 주종을 이루며 성형 방법으로는 탄소섬유의 매트릭스 유동성이 뛰어난 저분자 상태의 수지를 함침하게 하고 성형한 후 온도를 올리면 수지 내에서 가교결합을 형성하게 된다. 열가소성 수지에 있어서는 나일론 등이 이용되며 성형법은 가열시켜 용융된 수지에 탄소섬유를 함침하여 냉각시키는 방법과 단섬유(milled carbon fibers)를 수지 내에 분산시킨 후 pellet상으로 사출 성형하는 방법이 이용된다.

열가소성 수지인 나일론6은 산아미드결합(-CONH-)을 주축으로 가지는 것으로 내충격특성과 내마찰/마모특성, 내약품성, 내유성이 우수한 결정성 플라스틱으로 엔지니어링 플라스틱으로 많이 이용되고 있다.^{7,8}

강화재로 사용한 탄소섬유의 경우 섬유 표면의 저활성과 평활성 때문에 열가소성 수지인 나일론의 경우 탄소섬유와 수지와의 계면 결합력이 약하다는 문제점이 발생할 수 있다.^{9,10} 따라서 탄소섬유와 매트릭스간 계면 결합력을 향상시키기 위해 탄소섬유의 사이징 처리에 대한 연구의 필요성이 높다.

사이징 처리의 기본적인 개념은 탄소섬유를 계면결합제로 코팅처리하여 탄소섬유 표면과 수지를 화학적으로 결합시켜 보다 안정한 물리적 계면을 만드는 것으로 알려져 있다.^{6,11,12} 특정 사이징제를 탄소섬유와 매트릭스의 계면상으로 도입할 경우 일반적인 섬유 표면개질에서 얻을 수 있는 물성보다 더 뛰어난 성질을 얻을 수 있다. 즉 섬유-매트릭스 사이의 결합을 향상시킬 수 있으며 또한 계면 결합제가 충격흡수 매체로 작용 기계적 물성을 향상시킬 수 있다.

따라서, 본 연구에서는 다양한 계면 결합제로 탄소섬유 표면에 사이징처리 한 후 탄소섬유의 젖음성과 표면자유에너지의 변화를 관찰하였으며, 이를 이용하여 열가소성 수지인 나일론6를 매트릭스로 하는 CFRP의 기계적 물성의 변화를 조사하였다. 또한 사이징 처리된 탄소섬유의 표면자유에너지와 복합재료의 기계적 특성간의 상호관계도 고찰하였다.

2. 실험

2.1 재 료

본 연구에 사용된 기지수지는 열가소성 수지인 나일론 6 (Technyl[®])을 사용하였으며, 보강재로는 태광산업(주)의 표면 처리 및 사이징 처리가 되지 않은 12K 장섬유로 구성된 poly-acrylonitrile (PAN)계 고강도 탄소섬유 (TZ-307) 제품을

평균길이 6 mm로 분쇄하여 사용하였다.

나일론6과 탄소섬유의 계면결합력을 향상시키기 위하여 계면결합제를 사용하였으며, 70 °C의 진공오븐에서 24시간 건조시킨 후 수분을 완전히 제거한 후 실험에 사용하였다.

2.2 사이징처리

탄소섬유는 사이징 처리 전 10 wt.% HNO₃으로 30분 동안 전처리 하고 Soxhlet 장치를 이용하여 아세톤으로 10 분간 세척함으로써 불순물을 제거하였다. 탄소섬유의 사이징 처리는 실란계, 실파이드계, 이미드계의 계면결합제를 사용하였으며, 각각의 사이징용에 분쇄된 탄소섬유를 충분히 담가 사이징 처리한 후 처리된 사이징 제에 따라 silane, sulfide, imide로 명명하였다.

2.3 표면특성

고분자의 표면특성 중 표면자유에너지는 표면장력을 알고 있는 용매와 고분자간의 접촉각을 측정함으로써 얻을 수 있다. 본 연구에서는 표면 자유에너지를 알아보기 위해 K-100 processor tensionmeter (Krüss)를 사용하여 Wicking 방법¹³으로 20±1 °C의 온도조건에서 접촉각을 각각의 젖음액에 대해서 각 시편당 5회 측정하여 평균값을 취하였다. 접촉각 측정을 위하여 사용된 젖음액으로는 증류수와 diiodomethane의 2가지 사용하였으며, Table 1은 사용된 젖음액에 대한 표면장력과 각각의 성분들의 값을 나타내었다.

2.4 시편제조

나일론 6 수지와 탄소섬유의 혼합은 260 °C에서 internal mixer를 이용하여 60 rpm으로 20분간 혼합하였으며, 물성측정을 위한 시편은 열압착기를 이용하여 압력은 7.35 MPa, 온도는 240 °C로 하여 30분간 가압하여 제조하였고, 탈형하여 성형된 경화물을 다이아몬드 톱으로 잘라 기계적 계면강도를 측정하기 위한 시편을 준비하였다.

2.5 기계적 계면 물성

복합재료의 기계적 계면 특성을 알아보기 위해 평면 파괴인성을 의미하는 K_{IC}는 3점 굽힘 시험을 이용한 single edge notched (SEN) bending 66 실험으로 ASTM E399에 준하여 만능시험기 (universal testing machine, Lloyd LR5K)를 사용하여

Table 1. London Dispersive(γ_L^L) and Specific (γ_L^{SP}) Components of Surface Tension (γ_L) in Wetting Liquids (Subscript: L), Measured at 20 °C

Wetting liquids	γ_L^L/mJm^{-2}	γ_L^{SP}/mJm^{-2}	γ_L/mJm^{-2}
Water	21.8	51.0	72.8
Diiodomethane	49.5	1.3	50.8

측정하였으며, 시편 종류마다 10회씩 실시하여 평균값을 취하였다. 시편의 파단면은 주사 전자 현미경 (JSM-840A, JEOL Ltd.)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 젖음성

고체상에서 표면 및 계면특성은 서로 다른 조성 사이에서 발생하는 분자간의 인력성으로 이는 표면자유에너지라 정의된다. 이러한 계면에서의 결합은 분자간의 인력과 표면자유에너지의 관점에서 기술될 수 있으며 고체의 표면자유에너지를 측정하는데 이용하는 방법 가운데 접촉각 측정방법은 여러 공정 중에 일어나는 고체의 흡착, 젖음, 및 접착 현상 등을 예측 가능하게 한다. 접촉각은 주로 젖음성을 측정하는데 이용되며, 이러한 젖음성을 이용하여 재료의 표면자유에너지 및 산-염기도 또는 친수성, 소수성 등의 특성을 측정할 수 있다.

Wicking 방법은 고체의 충전층 내의 빈 공간을 통하여 상승하는 액체의 오름 속도를 결정함으로써 섬유와 액체의 접촉각을 측정하는 방법이다. 이에 대한 가정은 섬유의 크기는 일정하고, 액체가 충전관 내 섬유를 통과할 때 야기되는 응집이나 분산에 의해 변하지 않는다. 그리고 섬유의 채움 정도는 일정하며 충전관을 통과하는 액체의 흐름은 층류이며, 중력에 의한 영향은 무시한다. 이때 아래의 Washburn 식(1)을 적용할 수 있다.¹⁴

$$\frac{m^2}{t} = \frac{c \cdot \rho^2 \gamma_L \cdot \cos\theta}{\eta} \quad (1)$$

여기에서 m 은 상승한 액체의 무게, ρ 는 액체의 밀도, 그리고 c 는 packing factor이다.

Wicking 방법에 따라 사이징 처리한 탄소섬유의 젖음성을 측정하여 그 결과를 Table 2에 나타내었다. sulfide계와 imide계로 사이징 처리한 탄소섬유의 경우 미처리 탄소섬유에 비해 표면에너지가 약간 증가하였으나 silane계의 경우 상당히 증가함이 관찰되었다. 이러한 표면에너지의 변화는 각각의 계면 결합체의 화학적 구조와 물리적 부피의 결과로 설명될 수 있으며, 표면에너지의 비극성요소는 아래의 Lorentz-Lorenz-Debye 식(2)으로 추정될 수 있다.

$$\left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \frac{M}{\rho} = \frac{N_A \alpha_0}{3\epsilon_0} \quad (2)$$

여기에서 α_0 은 비극성요소, n 은 굴절율, M 은 분자량, ρ 은 밀도, ϵ_0 은 상대압이며, 식 2에서 M/ρ 은 계면결합체의 분자부피로 설명될 수 있다.

계면결합체 중에서 silane계가 가장 큰 분자부피를 갖는 것으로 관찰되며, 이러한 결과로 silane계는 높은 표면에너지와 높은 비극성 값을 갖는 것으로 예상된다.¹⁵ silane계로 사이징 처리한 탄소섬유의 극성요소 (γ_s^{SP})의 값은 13.1 mJm^{-2} 로 다른 섬유에 비해 가장 높은 값을 보였으며 비극성요소(γ_s^L) 또한 37 mJm^{-2} 로 가장 높은 값을 관찰할 수 있었다. 미처리 탄소섬유의 경우 비극성 요소의 값은 34 mJm^{-2} 로 가장 낮은 값이 관찰되었으며, 반면에 sulfide계로 사이징 처리한 탄소섬유의 경우 극성 값이 미처리 섬유에 비해 감소함이 관찰되었다. 비극성요소의 경우 앞서 설명한 Lorentz-Lorenz-Debye식에서 판단한 결과와 같이 분자부피에 의해 큰 비극성요소 값을 갖는 것으로 판단되며, 가장 높은 극성 값을 갖는 silane계의 경우에는 분자 내 아민기(NH_2)와 메톡시기(OCH_3)에 의해 높은 극성을 갖는 것으로 판단된다.

이러한 결과는 사이징 표면처리를 통해 원하는 수준의 극성 또는 비극성요소를 탄소섬유 표면에 임의로 부여하는 게 가능하다는 것을 의미하며, 탄소섬유의 비극성 값을 증가시킬 경우 비극성 값이 높은 나일론 수지와와의 높은 접착력을 통해 복합재료에서 우수한 기계적 강도를 보일 것으로 판단된다.

Table 3은 sizing처리된 탄소섬유와 나일론6의 접착일(work of adhesion) 측정 한 결과로서 접착일은 다음의 식 (3)(4)(5)에 의해 계산하였다.⁶

$$W_A = W_A^L + W_A^{SP} \quad (3)$$

$$W_A^L = \sqrt{\gamma_s^L \cdot \gamma_L^L} \quad (4)$$

$$W_A^{SP} = \sqrt{\gamma_s^{SP} \cdot \gamma_L^{SP}} \quad (5)$$

접착일의 값은 silane계로 탄소섬유 표면에 사이징 처리 했을 경우 81.7 mJm^{-2} 로 가장 큰 값을 나타내었으며 imide, sulfide

Table 2. Surface Free Energy of the Carbon Fibers Studied

Sizing agents	γ_s/mJm^{-2}	$\gamma_s^L/\text{mJm}^{-2}$	$\gamma_s^{SP}/\text{mJm}^{-2}$
As-received	43.0	34.0	9.0
Silane	50.1	37.0	13.1
Sulfide	43.2	34.5	8.7
Imide	46.2	34.8	11.4

Table 3. Work of Adhesion of the Carbon Fibers Studied

Matrix	Sizing agents	Work of adhesion	Disperse	Polar
Nylon-6	As-received	77.2	70.4	6.80
	Silane	81.7	73.4	8.3
	Sulfide	77.6	70.9	6.7
	Imide	78.9	71.2	7.7

순으로 나타났다 이러한 결과를 이론적으로 판단하였을 경우 silane계를 이용하여 탄소섬유에 사이징 처리 하였을 경우 기계적 계면 물성이 가장 높을 것으로 예측된다.

3.2 기계적 계면 특성

Figure 1은 사이징 처리된 탄소섬유/나일론 복합재료의 임계응력 세기인자 (critical stress intensity factor, K_{IC}) 측정결과 값이다. 사이징 처리된 탄소섬유/나일론6 복합재료의 K_{IC} 값은 크랙의 방향을 수직으로 하여 수직크랙의 전파에 대한 저항의 정도를 알아보기 위해 아래의 식 (6)을 이용하여 계산하였다.¹⁶⁻¹⁷

$$K_{IC} = \frac{PS}{BW^{\frac{3}{2}}} f\left(\frac{a}{W}\right), \text{Ma} \cdot \text{m}^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

여기에서 P는 파괴강도, S는 span, 그리고 W와 B는 각각 시편의 폭과 두께를 의미한다.

실험결과 sizing 처리한 탄소섬유/나일론 복합재는 수직 크랙에서 처리하지 않는 복합재 보다 큰 크랙저항 특성을 보였으

며, silane계로 사이징 처리한 복합재가 가장 큰 값을 보였다. 이러한 현상은 sizing 처리가 탄소섬유와 나일론6 수지간의 계면결합력을 증가시켜 복합재의 크랙에 대한 저항특성을 증

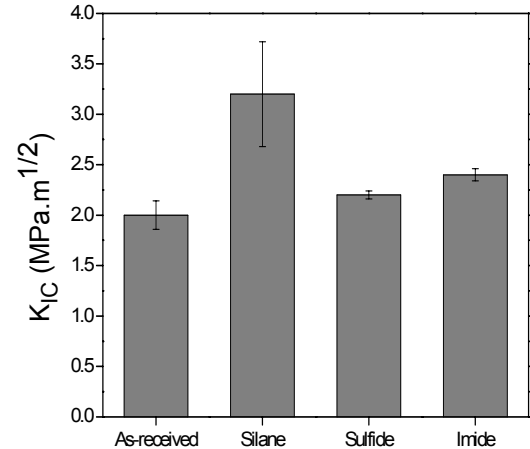
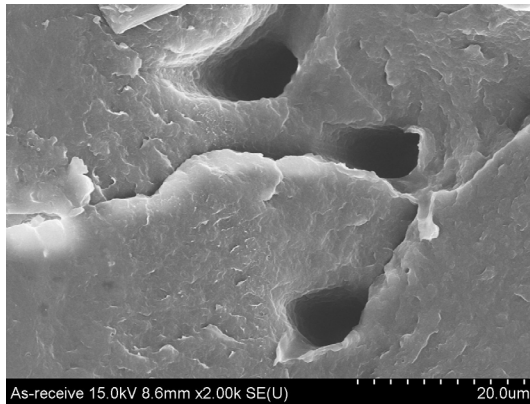
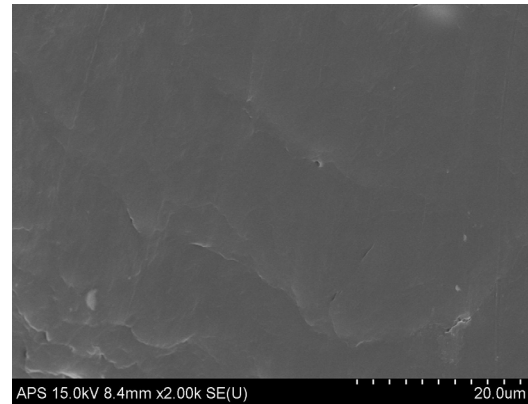


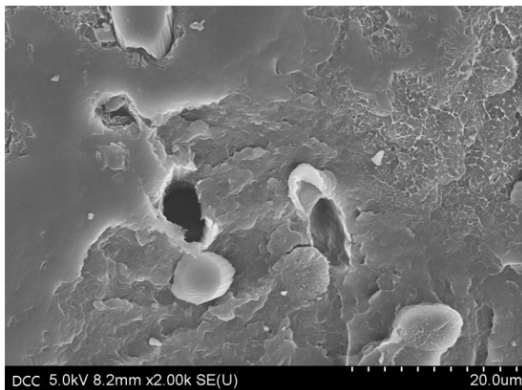
Figure 1. K_{IC} of carbon fiber/nylon 6 composites with different sizing agents.



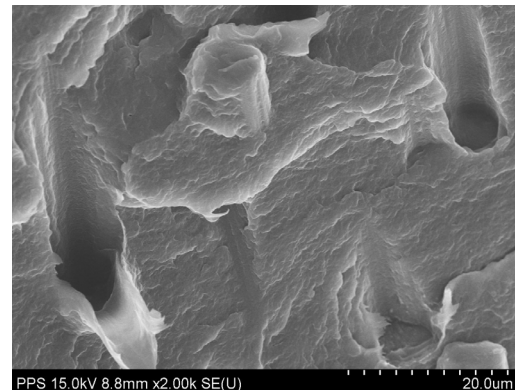
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 2. SEM micrographs of the carbon fiber/nylon 6 composites (a) as-received, (b) silane, (c) imide, and (d) sulfide.

가시킨 것으로 판단된다.

Figure 2은 KIC측정 후 단면을 SEM으로 측정된 것으로 미처리 복합재료 (a)의 경우 다수의 기공이 형성되는 것이 관찰되었으며, 반면에 silane계로 사이징 처리한 복합재 (b)는 표면이 매끈하며 거의 기공을 관찰할 수 없었다. 결과적으로 미처리에 비해 사이징 처리시 기공이 감소함을 관찰할 수 있었으며 이러한 기공은 파괴 실험 시 탄소섬유와 나일론간 계면 결합력이 낮아 나일론수지에서 탄소섬유가 이탈된 것으로 판단된다. 이러한 결과는 앞서 설명한 표면자유에너지의 결과와도 연계하는 결과 중에 하나라고 판단되며, 바로 이러한 이유에서 사이징 처리하여 제조한 복합재가 미처리 복합재에 비해 높은 표면에너지 및 기계적 물성을 갖는 것으로 판단된다.

본 연구에서는 탄소섬유에 사이징 처리를 실시하여 표면특성을 관찰하였고, 처리한 탄소섬유를 이용하여 탄소섬유/나일론6 복합재료를 제작하였으며, K_{IC} 의 측정을 통해 섬유의 기계적 특성을 관찰하였다. 실험결과 탄소섬유의 사이징 처리가 탄소섬유와 매트릭스간의 계면 결합력을 향상시키는 한 인자로 작용되었음을 확인할 수 있었다.

Acknowledgement

This work supported by Honam great-sphere economy Program.

참 고 문 헌

1. M. M. Schwartz, "Composite Materials Handbook", 2nd ed., McGraw-Hill, New-York, 1992.
2. W. S. Smith, "Engineered Materials Handbook", vol. 1, ASM International, Ohio, 1987.
3. J. B. Donnet and R. C. Bansal, "Carbon Fibers", 2nd ed., p. 95-121, Marcel Dekker, New-York, 1990.
4. E. Fitzer, "Carbon Fibers and Their Composites", Springer-Verlag, New-York, 1992.
5. R. S. Bauer, "Epoxy Resin Chemistry", ACS Advances in Chemistry Series No. 114, American Chemical Society, Washington DC, 1979.
6. S. J. Park, in "Interfacial Forces and Fields: Theory and Applications", ed. By J. P. Hsu, chap. 9, Marcel Dekker, New-York, 1999.
7. J. R. Fried, "Polymer Science and Technology", p. 276-287, Prentice Hall, 1995.
8. P. K. Mallick, "Fiber-Reinforced Composites; Materials, Manufacturing, and Design", p. 23-29, Marcel Dekker, New York and Basel, 1988.
9. S. L. Chuang, N. J. Chu, and W. T. Whang, "Effect of polyamic acids on interracial shear strength in carbon fiber/aromatic thermoplastics", *J. Appl. Polymer Sci.*, **41**, 373 (1990).
10. R. V. Subramanian et al., "Electrodeposition of a Polymer Interphase in Carbon-Fiber Composites", *Polym. Compos.*, **7**, 201 (1986).
11. O. K. Johansson, F. O. Stark, G.E. Vogel, and R. M. Flesichmann, "Evidence for chemical bond formation at silane coupling agent interfaces", *J. Comp. Mater.*, **1**, 278 (1967).
12. J. L. Koenig and P. T. K. Shih, "Raman Studies of the Glass Fiber-Silane-Resin", *J. Colloid. Interface Sci.*, **36**, 247 (1971).
13. S. J. Park and Y. S. Jang, "Interfacial Characteristics and Fracture Toughness of Electrolytically Ni-Plated Carbon Fiber-Reinforced Phenolic Resin Matrix Composites", *J. Colloid Interface Sci.*, **237**, 91 (2001).
14. S. J. Park, M. H. Kim, J. R. Lee, and S. W. Choi, "Effect of Fiber-Polymer Interactions on Fracture Toughness Behavior of Carbon Fiber-Reinforced Epoxy Matrix Composites", *J. Colloid Interface Sci.*, **228**, 287 (2000).
15. S. J. Park, B. J. Kim, D. I. Seo, K. Y. Rhee, and Y. Y. Lyu, "Effects of a silane treatment on the mechanical interfacial properties of montmorillonite/epoxy nanocomposites", *Mater. Sci. Eng. A.*, **526**, 74 (2009).
16. F. L. Jin, and S. J. Park, "Impact-strength improvement of epoxy resins reinforced with a biodegradable polymer", *Mater. Sci. Eng. A.*, **478**, 402 (2008).
17. S. J. Park, M. K. Seo, and J. R. Lee, "Roles of interfaces between carbon fibers and epoxy matrix on interlaminar fracture toughness of composites", *Compos. Interfaces*, **13**, 249 (2006).