

## 다양한 사이징제가 반응중합에 의해 제조된 나일론 6/탄소섬유 복합체의 물성에 미치는 영향

박하늘\* · 이학성\* · 허몽영\*<sup>†</sup>

### Effect of Various Sizing Agents on the Properties of Nylon6/ Carbon Fiber Composites Prepared by Reactive Process

Park Ha-Neul\*, Lee Hak Sung\*, Huh Mongyoung\*<sup>†</sup>

**ABSTRACT:** In order to improve the interfacial bonding force and reaction polymerization degree of the carbon fiber reinforced nylon 6 composite material, the surface of the existing epoxy-sizing carbon fiber was desized to remove the epoxy and treated with urethane, nylon and phenoxy sizing agent, was observed. The interfacial bond strength of the resized carbon fiber was confirmed by IFSS (Interfacial Shear Strength) and the fracture surface was observed by scanning electron microscope. The results showed that the interfacial bonding strength of the carbon fiber treated with nylon and phenoxy sizing agents was higher than that of urethane - based sizing. It has been found that the urethane - type resizing carbon fiber has lower interfacial bonding strength than the conventional epoxy - sizing carbon fiber. This result shows that the interfacial bonding between carbon fiber and nylon 6 is improved by removing low activity and smoothness of existing carbon fiber.

**초 록:** 탄소섬유 강화 PA6 복합재료의 탄소섬유-메트릭스간 계면결합력과 반응중합도 향상을 위해서 기존 탄소섬유의 에폭시 사이징제를 디사이징처리하여 에폭시를 제거한 후 우레탄계, 나일론계, 페녹시계 사이징제로 재처리해주었으며, 리사이징 처리된 탄소섬유의 표면을 관찰하였다. 리사이징 처리된 탄소섬유의 계면 결합력은 IFSS(Interfacial shear strength)를 통해서 확인하였으며, 계면 결합 강도 측정 후 파단면은 주사전자현미경을 통해서 관찰하였다. 나일론계와 페녹시계 사이징제로 처리된 탄소섬유가 우레탄계 사이징에 비해 계면 결합력이 상승한 것을 확인하였다. 우레탄계 리사이징 처리된 탄소섬유는 기존 에폭시 사이징 탄소섬유보다 계면 결합력이 감소한 것으로 확인되었다. 이 결과는 기존 탄소섬유의 저활성과 평활성을 제거하여 탄소섬유와 나일론6 사이의 계면 결합력이 향상된 것으로 판단된다.

**Key Words:** 탄소섬유(Carbon fiber), 나일론6(Nylon6), 계면결합강도(Interfacial shear strength), 리사이징처리(Resizing treatment)

## 1. 서 론

일반적으로 탄소섬유 강화 복합재료(carbon fibers-reinforced plastics, CFRP)는 높은 비강도, 경량성, 내피로성,

내약품성, 그리고 고탄성률 등을 가진 소재로 알려져 있어 고기능성을 필요로 하는 산업에 폭 넓게 이용되고 있다. 특히, 고강도 및 경량의 특성을 필요로 하는 우주항공, 스포츠레저분야 뿐만 아니라, 최근 화석연료 고갈로 인한 연비

Received 6 August 2018, received in revised form 10 December 2018, accepted 18 December 2018

\*Composites Processing Division, Korea Institute of Carbon Convergence Technology, Jeonju 54853, Korea

\*<sup>†</sup>Composites Processing Division, Korea Institute of Carbon Convergence Technology, Jeonju 54853, Korea, Corresponding author (E-mail: herpoly@gmail.com)

개선을 위한 자동차분야로의 사용이 크게 확대되고 있다[1-3].

탄소섬유 강화 복합재의 물성은 강화재로 사용되는 탄소섬유의 길이 및 배향 특성과 더불어 강화섬유와 매트릭스의 접촉 계면 결합력에 의해서 크게 좌우된다. 탄소섬유 강화 복합재의 매트릭스와의 접촉 계면은 외부에서 가해지는 응력이나 변형이 매트릭스에서 섬유로 전달되어 충격이 복합재료에 균일하게 흡수되도록 해주는 매개체 역할을 하므로 계면 결합이 얼마나 좋은지에 따라 CFRP의 기계적 물성은 달라진다[4-6].

일반적으로 CFRP의 매트릭스로 열경화성과 열가소성 수지가 사용된다. 열경화성 수지복합재는 에폭시가 주로 사용되며, 탄소섬유 매트에 유동성이 있는 저분자 수지를 함침시키고 성형한 후 온도를 올려 수지가 가교결합이 되는 방식으로 성형을 한다. 열가소성수지복합재의 경우, 단섬유 형태의 탄소섬유를 수지 내에 분산/혼합한 pellet을 만든 후 사출성형하는 방법과 열경화성수지와 유사한 방법으로, 열가소성수지를 용융하여 미리 만들어진 탄소섬유 매트를 함침하여 Prepreg 형태로 제조 성형하는 방법이 있다.

매트 형태의 탄소섬유복합재용 열가소성 수지로는 내충격특성과 내마찰/마모특성, 내약품성, 내유성이 우수한 엔지니어링 플라스틱으로 많이 이용되고 있으며, 특히 나일론이 많이 사용되고 있다[7,8]. 열가소성수지와 탄소섬유의 표면은 저활성과 평활성 때문에 수지와 결합력이 약하다는 문제점이 있다. 나일론6를 매트릭스로 제조한 복합재료의 경우 접촉 계면이 좋지 못하다고 평가된다[9,10].

적절한 사이징제가 처리된 탄소섬유는 매트릭스와 계면 결합력이 상승하여 일반적인 탄소섬유 복합재료보다 더 뛰어난 물성을 얻을 수 있다[6,11,12].

탄소섬유가 보강된 나일론6 탄소섬유 복합재료는 음이온 카프로락탐 단량체의 고리 열림 중합을 통해서 만들어진다. 하지만 탄소섬유의 표면에 처리된 에폭시 사이징-OH, -COOH 관능기의 존재로 고리 열림 반응이 종결되어 나일론6로의 합성이 어렵다[13]. 그러므로 탄소 섬유 표면에 -OH와 -COOH의 관능기를 컨트롤할 수 있으면 중합 반응이 더 원활하게 이루어질 것으로 기대하고 있다.

따라서, 본 연구에서는 에폭시 사이징제가 아닌 다른 사이징제로 탄소섬유 표면을 처리하고 탄소섬유-매트릭스간 접촉 계면특성을 개선하여 탄소섬유와 나일론6의 계면 결합력이 어떻게 변하며, 반응중합에 어떠한 영향을 미치는지 평가하였다.

## 2. 다양한 사이징제를 통한 탄소섬유 리사이징 처리

### 2.1 탄소섬유 리사이징 처리방법

본 연구에서 사용된 탄소섬유는 에폭시 사이징된 Toray 사 T700 grade을 사용하였다. 리사이징에 사용한 사이징제

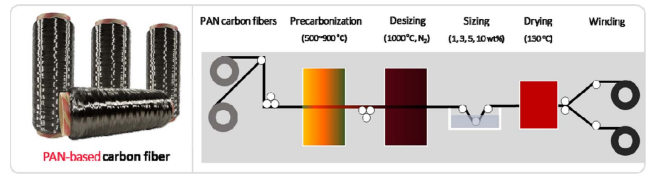


Fig. 1. Process of treating carbon fiber to sizing agents

는 페녹시계(Hydrosize HP3-02), 우레탄계 Hydrosize® Link U480), 나일론계(Hydrosize® Carbon 280)를 사용하였으며, 모두 MICHELMAN사로부터 구입하였다.

일반적인 탄소섬유는 에폭시 사이징 처리가 되어있어 디사이징 과정이 필요하다. 따라서 탄소섬유를 질소 분위기의 900°C 탄화로에 분당 1미터의 속도로 통과시켜 에폭시 사이징제를 제거했다. 리사이징된 탄소섬유는 디사이징된 탄소섬유를 사이징제(우레탄계, 나일론계, 페녹시계) 농도가 1, 3, 5, 10 wt%로 맞춘 수용액을 통과시켜 함침한 후, 130°C에서 건조하여 얻었다. 이 모든 과정은 연속식으로 이루어지며 1 m/min 속도로 진행되었다.

### 2.2 리사이징된 탄소 섬유의 표면분석

사이징 여부를 알아보기 위하여 리사이징한 탄소섬유의 표면을 SEM을 이용하여 분석하였다. 기존 에폭시 사이징제, 나일론계 및 우레탄계 리사이징 처리된 탄소섬유의 표면은 사이징제가 잘 분산되어 매끄러운 모습을 보였다.

반면 페녹시계 리사이징 탄소섬유의 표면은 섬유 사이에 사이징제가 묻쳐있는 모습을 보인다. 가지적으로 보았을 때, 페녹시계 리사이징제가 가장 고르게 분산되지 않았다. 이는 페녹시계 리사이징제가 분자량이 높아서 분산도가 낮은 것으로 판단된다.

### 2.3 리사이징 탄소 섬유와 나일론6의 계면 결합 강도

본 연구에서는 리사이징 탄소섬유와 나일론6의 적합성을 알아보기 위해서 계면 결합력을 평가하였다.

먼저 탄소섬유를 ASTM C 1239-07을 기반으로 폴리이미드 인장틀에 탄소섬유 한 가닥씩 위치시켜 주고, 양 끝을 에

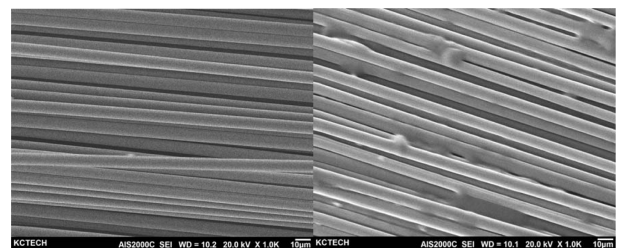
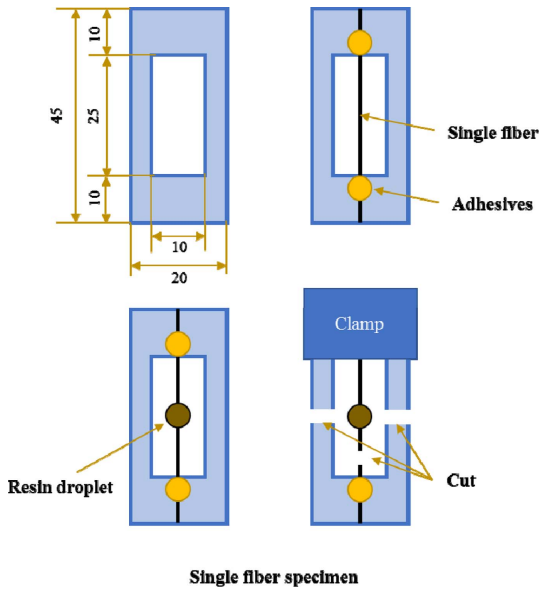
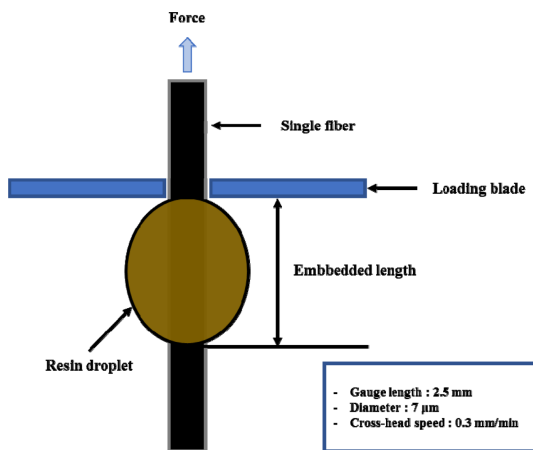


Fig. 2. The Surface of resined carbon fiber observed through a scanning electron microscope (SEM). (Left : Urethane resining carbon fiber/Right : Phenoxy resining carbon fiber)



**Fig. 3.** Fabrication of single fiber IFSS(Interfacial shear strength) specimen



**Fig. 4.** Single fiber IFSS(Interfacial shear strength) test (ASTM C 1239-07)

폭시 접착제로 고정시켜 인장시편을 만들어준다. 샘플링된 인장시편의 탄소섬유의 중앙에 나일론6 수지 방울을 맺히게 해준다(Fig. 3). 다음으로 50  $\mu\text{m}$  간격의 loading blade에 탄소섬유를 통과시키고 수지 방울을 위치시킨 후, 하중을 주어 수지 방울이 파단될 때까지 인장시험을 진행한다(Fig. 4).

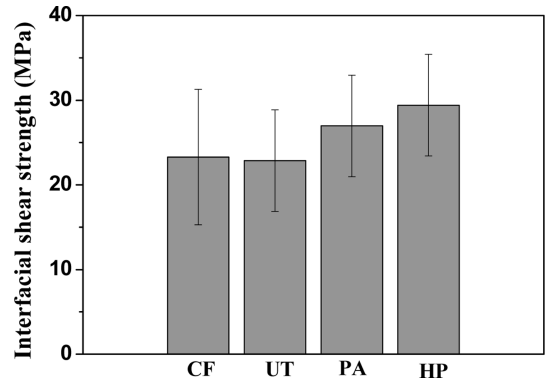
측정된 하중 값은 다음과 같은 식 (1)에 대입하여 계면 결합 강도(MPa)를 산출한다.

$$\tau_{IFSS} = \frac{F_{max}}{\pi DL_e} \quad (1)$$

$L$  = Embedded length

$D$  = Diameter of the fiber

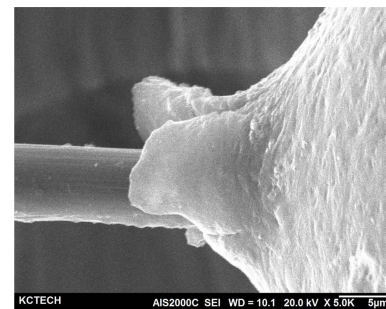
$F_{max}$  = Maximum load



**Fig. 5.** Interfacial shear strength(IFSS) graph of carbon fiber treated sizing agents

**Table 1.** Data table of Interfacial shear strength(IFSS)

|                                     | CF<br>(Carbonfiber) | Urethane<br>(UT) | Nylon<br>(PA) | Phenoxy<br>(HP) |
|-------------------------------------|---------------------|------------------|---------------|-----------------|
| Average drop size ( $\mu\text{m}$ ) | 199.32              | 184.06           | 178.44        | 181.57          |
| Interfacial shear strength (MPa)    | 23.28               | 22.86            | 27            | 29.41           |



**Fig. 6.** Scanning electromicroscope(SEM) image of phenoxy resizing carbon fiber attached droplet after interfacial shear strength (IFSS)

계면 결합 강도 측정 결과 페녹시계 리사이징 탄소섬유의 계면 결합 강도는 29.41 MPa로 가장 높은 강도를 나타내었다. 두번째로 나일론계 리사이징 탄소섬유의 계면 결합 강도는 27 MPa로 나타났다. 도출된 결과를 보았을 때, 나일론계나 페녹시계 리사이징 탄소 섬유가 반응중합 시 나일론과 가장 높은 결합력을 가지며, 나일론계 혹은 페녹시계 리사이징 탄소 섬유를 사용하여 카프로락탐 음이온 반응중합으로 제조된 복합재의 강도가 높을 것으로 판단된다.

계면 결합 강도 측정 후에 탄소 섬유와 수지 방울의 파단면을 관찰해보았다. 파단된 부분을 확대하였을 때 탄소섬유 표면이 깔끔하고 수지 방울에서 파열이 발생되었다. 이는 나일론6 수지 방울과 탄소섬유의 계면 결합력이 나일론6의 파단 강도보다 높기 때문에 발생한 현상이라 판단된다.

### 3. 리사이징 탄소섬유를 이용한 반응중합

#### 3.1 리사이징 탄소섬유를 이용한 나일론6 반응중합 시편 제조

나일론6 반응중합 시 리사이징 탄소섬유가 중합반응도에 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위해 우레탄계, 나일론계, 페녹시계 사이징제로 리사이징한 탄소섬유를 이용하여 나일론6 반응중합 실험을 진행하였다. 음이온 카프로락탐은 Brüggemann 사의 제품을 사용하였고, 개시제(C10)와 촉매제(C20)도 Brüggemann 사의 제품을 사용하였다. 카프로락탐은 80~100°C에서 용융시키고, 금형 내 온도는 150~160°C로 유지하여 반응중합을 진행하였다.

#### 3.2 리사이징 탄소섬유를 이용한 나일론6 반응중합 시편의 중합도

리사이징 탄소섬유를 이용하여 나일론6 반응중합을 진행한 후, 나일론6의 중합이 얼마나 이루어졌는지 중합 전환율을 측정하였다. 중합 전환율 측정 과정은 아래에 모식도로 나타내었다(Fig. 8). 중합 전환율은 시편을 일정한 크기로 절단한 다음 무게를 측정한다. 시편은 24시간 동안 증류수에 침지시키면 미중합된 카프로락탐이 녹아 나온다. 증류수에 충분히 침지시킨 후, 하루(24시간)동안 건조시킨다. 건조 후 시편의 무게를 측정하여 중합 전환율 계산식에 대입하면 값을 도출할 수 있다. 중합 전환율은 나일론계 리사이징 탄소섬유를 사용한 반응중합 시편이 98.26%로 가

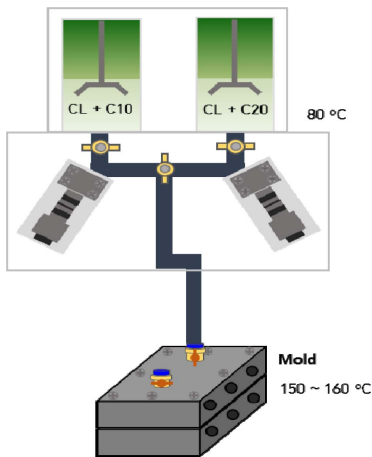


Fig. 7. Schematic diagram of the reaction polymerization process using a resized fabric

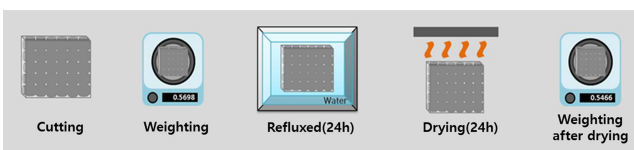


Fig. 8. Measurement method of polymerization conversion of nylon6 reaction polymerization specimen

Table 2. Polymerization conversion of nylon 6 composites using resizing carbon fiber

|                          | CF<br>(Carbonfiber) | Urethane<br>(UT) | Nylon<br>(PA) | Phenoxy<br>(HP) |
|--------------------------|---------------------|------------------|---------------|-----------------|
| Degree of conversion (%) | 94.33               | 98.77            | 98.26         | 95              |

장 높은 값을 나타내었다(Table 2).

중합 전환율 결과값을 보았을 때, 반응중합 시 사용되는 수지인 나일론6와 성분이 동일하며, 나일론계 리사이징 처리가 탄소섬유 표면의 -OH, -COOH 관능기를 감소시켜 중합반응이 원활하게 이루어진 것으로 판단된다.

#### 3.3 리사이징 탄소섬유를 이용한 나일론6 반응중합 시편의 기계적 강도 관찰

리사이징 탄소섬유를 섬유보강재로 나일론6 반응중합을 진행한 후 나일론6 복합재료를 제조한 후 굴곡강도를 관찰하였다. 강도측정 결과 나일론계 리사이징 탄소섬유로 반응중합한 복합재 시편의 강도가 약 159 MPa로 가장 높은 굴곡강도를 나타내었다(Table 3).

나일론계 리사이징 탄소섬유를 사용한 나일론6 복합재의 굴곡강도가 가장 높은 것은 기지재와 같은 성분으로 접착 계면이 높아 분리될 위험이 적으며, -OH와 -COOH 관능기를 제어해주어 높은 반응중합율을 이루어 기계적 강도가 높은 복합재료 시편을 제조할 수 있었던 것으로 판단된다.

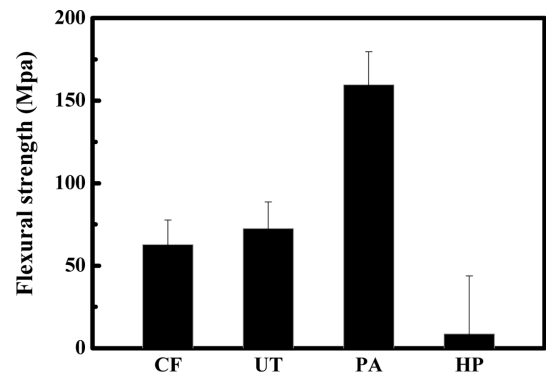


Fig. 9. Flexural strength graph of reactive polymerized specimens using resizing carbon fiber

Table 3. Flexural strength data of reaction polymerization specimens using resizing carbon fibers

|                         | CF<br>(Carbonfiber) | Urethane<br>(UT) | Nylon<br>(PA) | Phenoxy<br>(HP) |
|-------------------------|---------------------|------------------|---------------|-----------------|
| Flexural strength (MPa) | 62.71               | 72.53            | 159.65        | 8.72            |

IFSS 계면 강도값이 가장 높았던 페녹시계 사이징제 처리 시편의 경우 굴곡강도가 8 MPa 정도로 가장 낮은 값을 나타내었다. 이는 사이징제가 고루 분산되지 못하여 표면 roughness가 높아 계면 강도값이 높았고 반응 중합시 반응 전환율은 95%로 높았지만 분자량이 낮아 굴곡강도 값이 낮게 나타났다. 이는 페녹시 사이징제가 반응중합시 분자량 증가를 저해했기 때문이다[14].

#### 4. 결 론

탄소섬유 강화 나일론6 복합재의 매트릭스와 탄소섬유의 계면 결합력을 향상시키기 위해서 탄소섬유에 우레탄계, 나일론계, 페녹시계 사이징제로 기존의 에폭시 사이징을 제거하고 리사이징을 진행하였다.

페녹시계로 리사이징된 탄소섬유의 표면은 대체적으로 균일하지 않았고 사이징제의 분자량이 높아 탄소섬유 표면에 분산도가 낮은 것으로 판단된다. 반면에 우레탄계와 나일론계로 리사이징된 탄소섬유의 표면은 기존의 에폭시 사이징 탄소섬유와 차이가 없었다. 리사이징 탄소섬유로 반응중합 시 나일론6와의 계면 결합력을 보기 위해서 IFSS를 측정된 결과 나일론계와 페녹시계 리사이징 탄소섬유의 계면 결합 강도가 높았다. 우레탄계 리사이징 탄소섬유의 계면 결합 강도는 기존의 에폭시 사이징 탄소섬유에 비해서 낮았다. 또한 파단 후 리사이징 탄소섬유와 나일론6 수지 방울의 파단면을 관찰해본 결과, 나일론계와 페녹시계 리사이징 탄소섬유에 맺힌 나일론6 수지 방울에서 파단된 것으로 보아 계면 결합력이 향상된 것으로 판단된다. 또한 리사이징 탄소섬유로 반응중합 시 나일론계 리사이징 탄소섬유를 사용했을 때 중합 전환율과 굴곡강도가 가장 높은 값을 가진다.

본 연구에서는 탄소섬유에 리사이징 처리를 하여 표면 특성을 관찰하였고, 리사이징 탄소섬유로 반응중합 시 접촉 계면 결합을 관찰해보았다. 실험결과 나일론계 리사이징 처리로 인해 탄소섬유 표면의 반응중합을 방해하는 기능을 제어해주고 저활성과 평활성을 완화해준다고 판단된다. 또한 높아진 계면 결합력으로 기계적 강도가 향상된 것을 확인할 수 있었다. 결과적으로 나일론6 반응중합 시 탄소섬유에 사용되는 리사이징제는 기존의 에폭시 탄소섬유보다 계면 결합을 개선시키며, 반응중합도를 향상시켜 결정성이 높은 복합재를 제조할 수 있고, 기계적 강도까지 높여주는 나일론계 사이징제가 가장 적합하다고 판단된다.

#### 후 기

본 연구는 산업소재핵심기술개발사업에서 지원하는 10052724 연구과제로 수행된 것이며, 지원에 대해 진심으로 감사드립니다.

#### REFERENCES

- Schwartz, M.M., *Composite Materials Handbook*, 2nd ed., McGraw-Hill, New-York, 1992.
- Smith, W.S., *Engineered Materials Handbook*, vol. 1, ASM International, Ohio, 1987.
- Donnet, J.B., and Bansal, R.C., *Carbon Fibers*, 2<sup>nd</sup> ed., pp. 95-121, Marcel Dekker, New-York, 1990.
- Morgan, P., *Carbon Fibers and Their Composites*. CRC Press, 2005.
- Bauer, R.S., *Epoxy Resin Chemistry ACS Advances in Chemistry Series No. 114*, American Chemical Society, Washington DC, 1979.
- Park, S.J., in "Interfacial Forces and Fields: Theory and Applications", ed. By J.P. Hsu, chap. 9, Marcel Dekker, New-York, 1999.
- Fried, J.R., *Polymer Science and Technology*, pp. 276-287, Prentice Hall, 1995.
- Mallick, P.K., *Fiber-Reinforced Composites; Materials, Manufacturing, and Design*, pp. 23-29, Marcel Dekker, New York and Basel, 1988.
- Chuang, S.L., Chu, N.J., and Whang, W.T., "Effect of Polyamic Acids on Interracial Shear Strength in Carbon Fiber/aramide Thermoplastics", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 41, 1990, pp. 373.
- Subramanian, R.V., *et al.*, "Electrodeposition of a Polymer Interphase in Carbon-Fiber Composites", *Polymer Composites*, Vol. 7, 1986, pp. 201.
- Johannson, O.K., Stark, F.O., Vogel, G.E., and Flesichmann, R.M., "Evidence for Chemical Bond Formation at Silane Coupling Agent Interfaces", *Journal of Composite Materials*, Vol. 1, 1967, pp. 278.
- Koenig, J.L., and Shih, P.T.K., "Raman Studies of the Glass Fiber-Silane-Resin", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 36, 1971, pp. 247-253.
- Chung, D.W., Oh, Y.T., and Park, Y.T., "Effect of the Amount of Catalyst and Chain-Initiator on the Anionic Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactam", *Polymer Korea*, Vol. 25, No. 1, 2001, pp. 1-5.
- Huh, M.Y., Jung, M.H., Park Y.S., Kim, B.J., Kang, M.S., Holden, P.J., and Yun, S.I., "Effect of Carbon Nanotube Functionalization on the Structure and Properties of Poly(3-hydroxybutyrate)/MWCNTs Biocomposites", *Macromolecular Research*, Vol. 22, No. 7, 2014, pp. 765-722.