

전기저항 평가법 및 접촉각을 이용한 CF/PP 복합재료 사출성형품 섬유 배열성 평가

권동준 · 신평수 · 김종현 · 박종만[†]

경상대학교 나노·신소재융합공학과, 공학연구원
(2016년 2월 19일 접수, 2016년 2월 29일 수정, 2016년 3월 4일 채택)

Evaluation of Fiber Arrangement Condition of CF/PP Composites Using Electrical Resistance Measurement and Wettability

Dong-Jun Kwon, Pyeong-Su Shin, Jong-Hyun Kim, and Jung-Man Park[†]

Department of Materials Engineering and Convergence Technology,
Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea, Engineering Research Institute
(Received February 19, 2016; Revised February 29, 2016; Accepted March 4, 2016)

요약: 열가소성 섬유강화 복합재료를 위해 사출성형법이 사용되며, 사출품 내부의 섬유 배열이 열가소성 복합재료의 기계적 물성에 영향을 미친다. 본 연구에서는 탄소섬유/폴리프로필렌(CF/PP, carbon fiber/polypropylene) 복합재료를 사출성형할 때, 금형에 구리선을 붙여 사출품의 상태에 따라 확인되는 전기저항 변화도를 감지하여 사출품 내부의 섬유 배열 상태를 분석하였다. 사출될 때 발생하는 전기저항 변화도를 3가지의 종류로 구분할 수 있었다. 사출될 때 발생하는 금형의 전기저항 변화도 크기가 클수록 인장강도가 높은 CF/PP 성형품을 제조할 수 있었다. 이러한 이유는 CF/PP 성형품 내부의 섬유 배열에 의한 영향입을 접촉각 평가 및 시편의 표면 분석, 인장시편의 파단면 관찰 결과로 확인하였다. 균일한 섬유 배열을 가질 경우 사출 용융액 내부의 섬유가 열을 고르게 가지고 있으며, 금형에 일정한 열을 사출기간 동안 전달하게 되어 금형의 전기저항 변화도가 증가됨을 감지할 수 있었다. 궁극적으로 전기저항 평가방법을 이용하여 CF/PP 복합재료 성형품의 상태를 예측할 수 있었다.

Abstract: Fiber arrangement was important for fiber reinforced thermoplastic composites using injection fabrication. In this work, fiber arrangement in CF/PP was investigated to use electrical resistance (ER) method during injection times. There were 3 types of injection products of CF/PP with different ER change ratio by fiber arrangement. High ER change ratio case of injection CF/PP products had better increased tensile strength. This reason was due to the fiber arrangement of CF/PP by injection. Fractured surface and contact angle of CF/PP products were used to evaluate for injection product quality. Uniform fiber arrangement of CF/PP by injection type exhibited the uniform heat condition of melted CF/PP. Steady thermal transfer effect occurred from melted CF/PP to steel injection mold. Steady thermal transfer effect of CF/PP was transmitted to high ER change ratio of mold. Ultimately, good condition CF/PP product by injection molding method could be predicted by using ER method.

Keywords: electrical resistance method, injection, CF/PP composites, fiber arrangement

1. 서 론

복합재료는 성형 속도와 기계적 물성을 동시에 만족하여야 다양한 산업분야에 이용될 수 있다. 일반적으로 복합재료는 열경화성 고분자가 대부분 사용된다 [1]. 열경화성 수지를 기지로 사용하는 복합재료는 높은 성형 온도와 장기간의 성형 시간이 필요하기 때문

에, 고강도를 요구하며 높은 내구성을 필요로 하는 외관분야용 복합재료로 사용된다[2,3]. 주로 우주항공분야에서는 prepreg를 이용한 가압 공법 또는 오토클레이브 공법을 사용하지만, 고속 성형을 요구하는 차량용 부품 시장에서는 열경화성 복합재료 부품을 제조하는데 한계가 존재한다[4,5]. 따라서 차량용 부품 또는 생활용 부품으로 복합재료가 사용되기 위해서는 사출성형을 통한 고속성형이 필요하다[6,7].

고속 사출성형을 통해 열가소성 고분자를 기지로

[†]Corresponding author: Jung-Man Park (jmpark@gnu.ac.kr)

사용한 복합재료가 제조될 수 있다. 사출성형을 시도할 때 가장 중요한 부분은 복합재료 내부에 존재하는 섬유 배열이다[8,9]. 기지 재료 내부의 섬유 배열을 안정화시켜야 복합재료 전체의 물성이 향상되기 때문에 섬유 배열을 안정화하기 위한 최적 농도 조절과 사출 시간 등 다양한 사출에 대한 변수 최적화가 연구되고 있다[10,11]. 소재적인 부분으로 개선을 위해서는 섬유와 기지 간의 계면 친화도를 높이고 섬유와 섬유 간의 응집을 최소화할 수 있는 표면처리 연구가 진행되고 있다[12,13]. 섬유의 배열이 열가소성 복합재료에서 중요하기 때문에 일부분의 연구자들은 PP를 개질하여 prepreg화 할 수 있도록 수지를 개질하기도 하지만[14,15], 산업에서 많이 사용되는 기존 사출 방법에서 안정적인 성형품을 개선하기 위한 연구가 필요한 실정이다[16,17]. 또한 섬유의 배열을 평가하기 위한 방법이 필요하다. 1.2 cm의 길이를 가지는 섬유에 대해서 분포 정도를 X-ray방법으로 확인하는 연구결과도 있지만[18], 고가의 장비를 이용한 분석법 이외에 쉽게 강화재의 분포를 평가할 수 있는 방법이 필요하며, 전기저항 측정법을 이용하여 기지 내 섬유의 배열 정도를 평가하는 간단한 평가방법도 연구되고 있다[19,20].

본 연구에서는 섬유 배열에 대한 기지 내 상태를 확인하기 위한 평가방법으로 전기저항 측정법을 사용하였다. 사출 단계에서 CF/PP 용융액이 금형 몰드에 유입될 때 발생하는 전기저항 변화도를 관측하고 전기저항 신호에 따라 CF/PP와 인장 강도 간의 상관관계를 비교하였다. 궁극적으로 섬유 배열을 사출 단계에서 전기저항 평가방법으로 검증이 가능한지 확인하는 연구를 실시하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 시편

CF 30 wt%/PP 팔렛(CF30, 현대EP, 한국)을 사출성형(80 ton, Dongyang Co., Ltd, 한국)을 통해 CF/PP 복합재료 인장 시편을 제조하였다. ASTM 638 기준의 인장시편 30개에 대해서, 사출될 때 확인되는 금형의 전기저항 변화도와 인장강도 간의 상관관계를 확인하였다. 사출 단계에서 금형의 전기저항 평가를 위해 2 probe 방법을 이용하여 데이터로고(34972A, Agilent Co., Ltd, 미국)를 통해 시간에 따른 전기저항 신호를 수집하였다. 제조한 30개의 CF/PP 복합재료는 UTM (5K, Lloyd Co., Ltd, 미국)을 이용하여 인장실험을 진행하고 강도를 확인하였다.

2.2. 전기저항 측정법을 이용하 사출 상태 분석 방법

Figure 1은 사출 단계에 금형의 전기저항 변화도변화를 관찰하기 위한 모식도와 금형에 전극을 형성시

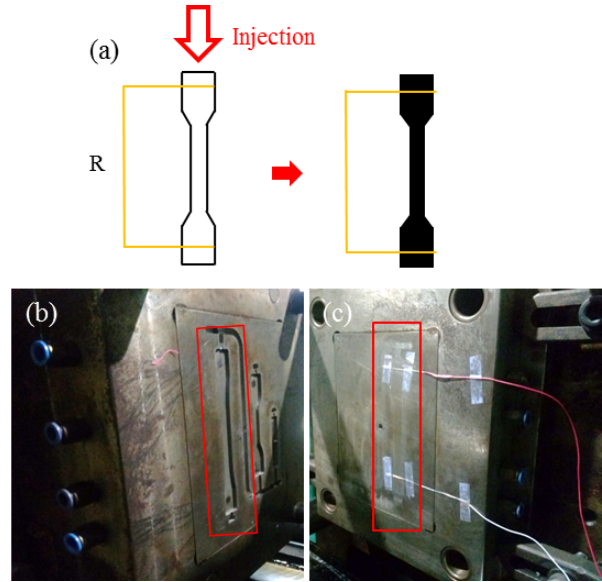


Figure 1. Test system and photograph of fiber arrangement detection of CF/PP composites using ER method : (a) test system; (b) Injection mold and (c) attached ER 2 probe on mold.

킨 사진을 나타낸 결과이다.

Figure 1(a)는 금형 몰드에 CF/PP 용융액이 삽입될 때 전기저항을 측정하게 되는 모식도를 나타낸 것이다. Figure 1(b)와 (c)는 금형의 모습을 나타낸 결과이다. ASTM 638 인장 모형의 끝부분에 전극이 형성되도록 2 probe 전극을 형성시켜, 사출 단계에서 확인되는 전기저항 변화도를 관찰하였다. 사출성형을 위한 구간별 온도 설정은 160/180/200/200/220°C으로 설정하였다. 사출성형을 위해 소요된 시간은 3 s이며 17 s 이후 시편을 탈형하였다.

2.3. 접촉각 측정 및 표면 상태 분석

접촉각 측정을 하기 위해서 반사현미경(SV-32, Sometech Co., Ltd., 한국)을 이용하여 1 mm 직경의 물방울에 대한 CF/PP의 표면 접촉각을 확인하였다. 또한 표면의 상태를 반사현미경으로 관찰하여 CF/PP 사출품의 표면 접촉각에 대한 차이를 분석하였다. 사출될 때 관측된 전기저항 변화도의 결과와 비교 분석하였다. 정적 접촉각은 Young 식 (1)으로 표시된다[21,22].

$$\gamma_s - \gamma_{sl} = \gamma_L \cos\theta \quad (1)$$

여기서, γ_L 는 액체의 표면장력, γ_{sl} 는 고체/액체 간의 계면에너지, 그리고 γ_s 는 고체의 표면에너지이다. 접촉각, 표면상태 결과를 바탕으로 사출될 때 확인한 금형의 전기저항 변화도 결과와 개연성을 분석하였다.

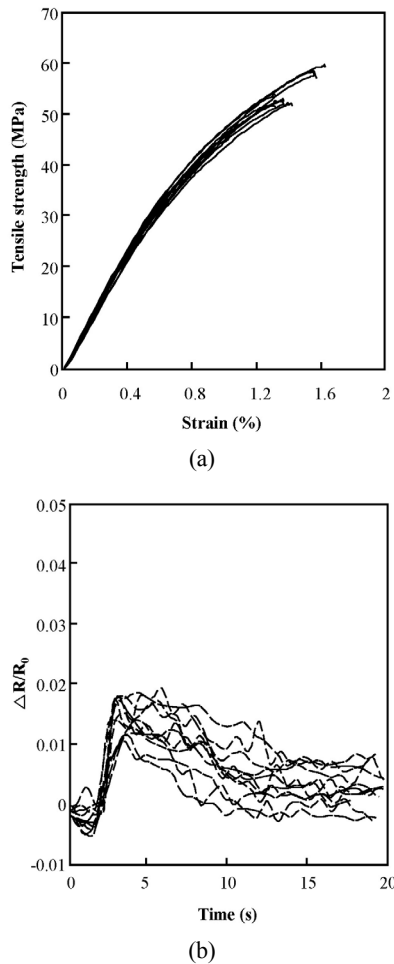


Figure 2. ER of melted CF/PP during injection time and tensile results of CF/PP composites (type 1) : (a) tensile results; (b) changed ER ratio of CF/PP during injection time.

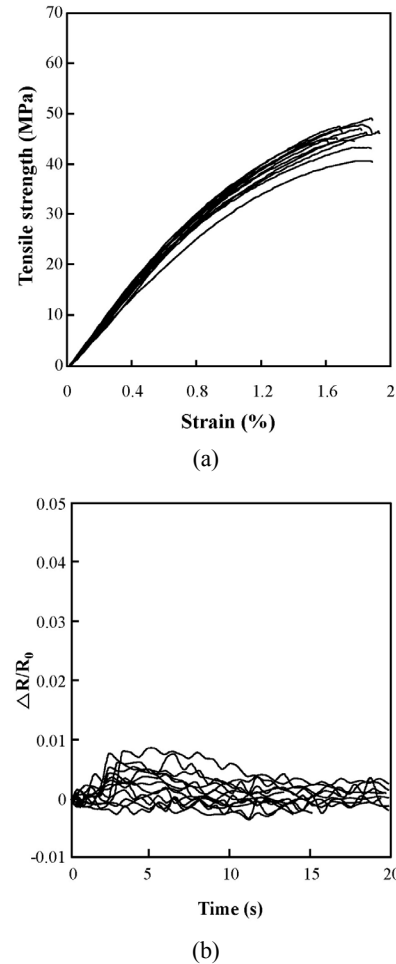


Figure 3. ER of melted CF/PP during injection time and tensile results of CF/PP composites (type 2) : (a) tensile results; (b) changed ER ratio of CF/PP during injection time.

3. 결과 및 토의

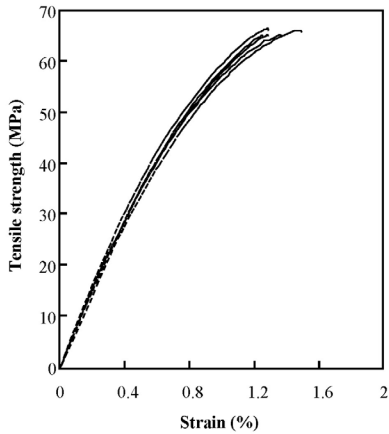
3.1. CF/PP 사출품에 대한 인장강도와 전기저항 변화도 간의 상관관계 분석

일반 호모 PP 기지는 25~30 MPa의 인장강도를 가진다. 위 결과와 같이 CF가 30 wt% 함유된 CF/PP 복합재료의 인장 물성이 향상된 것을 확인하였다. Figure 2, 3, 4는 30개의 ASTM 638 인장 시험 기준에 맞춰 실험하여 인장강도 결과와 전기저항 측정법을 이용하여 사출 단계에서 확인한 금형의 전기저항 변화도 결과를 type별로 정리한 결과이다. 인장강도 결과와 사출 단계에서 확인한 금형의 전기저항 변화도 결과를 정리해보면 3가지 type으로 정리할 수 있었다.

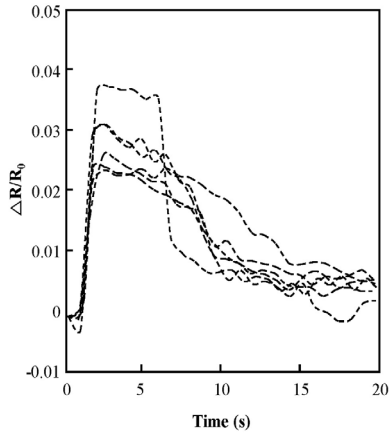
Figure 2의 결과는 50 MPa 이하의 인장강도를 가지며, 최대 전기저항 변화도 결과가 0.01보다 낮은 경우에 대해서 정리해 볼 수 있었다. 30개 중 12개의 결과

가 type 1으로 정리되었다. 인장강도 분포도가 비교적 큰 상태인 점을 바탕으로 기지 내 섬유의 배열이 불안정한 상태임을 예측해 볼 수 있었다. Type 1의 인장강도 결과가 다른 type과는 다르게 낮다는 점도 섬유의 불안정한 배열 상태에 의한 영향이라 예측할 수 있다. 또한 PP기지의 영향으로 신율이 높은 CF/PP 복합재료가 성형되었다고 설명할 수 있다.

Figure 3의 결과는 0.01보다는 크고 0.02보다 작은 전기저항 변화도를 나타낸 결과들을 type 2로 정리한 전기저항 측정 결과와 인장강도에 대한 결과이다. Type 1에 비해 비교적 높은 인장강도와 낮아진 신율 변화를 관찰할 수 있었다. 30개의 시편 중 12개의 시편이 type 2로 정리되었으며, 인장강도는 50 MPa 이상 60 MPa 이하의 결과가 나타남을 확인하였다. 비교적 Type 1에 비해 인장강도에 대한 분포가 안정적으로 나타낸 점에 대해서, 비교적 균일한 상태의 CF 배열



(a)



(b)

Figure 4. ER of melted CF/PP during injection time and tensile results of CF/PP composites (type 2) : (a) tensile results; (b) changed ER ratio of CF/PP during injection time.

이 형성된 CF/PP 성형품이 도출되었다고 예상해 볼 수 있었다.

Figure 4의 결과는 금형의 전기저항 변화도가 0.02보다 크게 변화된 조건에 대해 type 3로 설정하고 인장강도와 전기저항 변화도 결과를 정리한 것이다. 인장강도가 60 MPa를 넘었으며, 물성에 대한 균일한 분포 상태를 관찰해 볼 수 있었다. 30개 중 6개의 시편이 성형되어 낮은 성형률이지만, 가장 높은 인장강도와 안정적인 인장강도 분포를 바탕으로 최적의 CF/PP 복합재료 사출품이 제조되는 조건임을 확인할 수 있었다.

궁극적으로 위 Figures 2, 3, 4의 결과를 바탕으로 정리해보면 전기저항 신호가 증가될수록 CF/PP의 인장강도가 증가되고 인장에 대한 분포가 안정적으로 나타나는 경향을 확인할 수 있었다. 또한 30 wt% CF/PP 복합재료의 경우, 섬유의 배열 문제로 인해

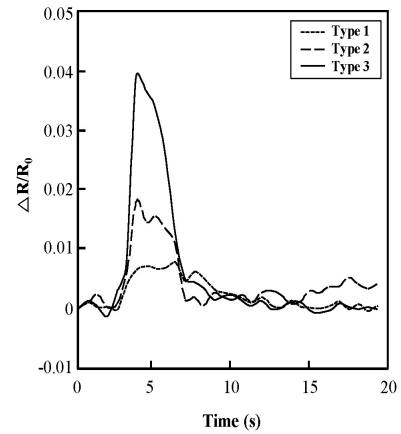


Figure 5. ER detection of CF/PP during injection time with different type.

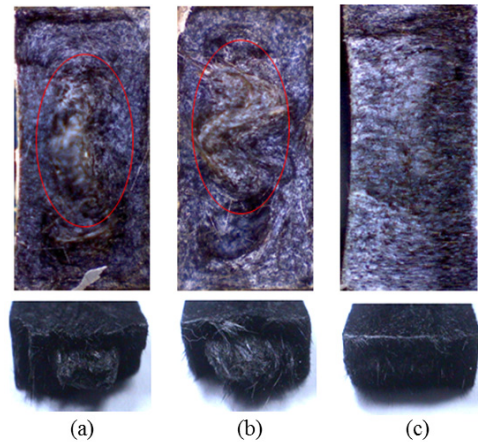


Figure 6. Fracture surface of CF/PP with different type : (a) type 1; (b) type 2 and (c) type 3.

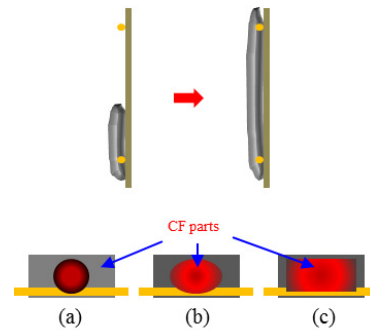


Figure 7. Model of injection condition with different CF/PP type : (a) type 1; (b) type 2; (c) type 3.

80%의 CF/PP 성형품이 type 1, 2로 성형되며, 최적의 섬유 배열이 된 상태의 성형품이 20%로 성형됨을 확인할 수 있었다.

Figure 5는 Figures 2, 3, 4의 결과를 바탕으로 정리한 CF/PP 사출품의 종류별로 발생하는 전기저항 변화

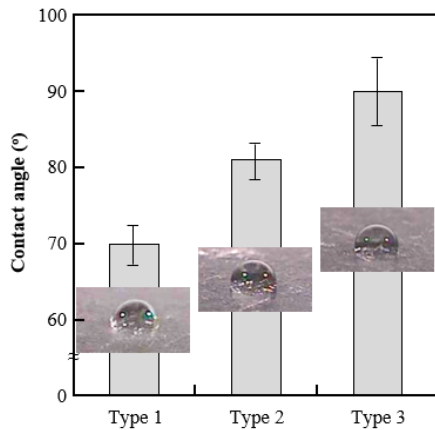


Figure 8. Contact angle and surface of CF/PP specimens.

도 결과를 정리한 그래프이다. Type 3이 가장 높은 전기저항 변화도를 나타내며, type 2의 경우 0.02 이하, type 1의 경우 0.01 이하의 전기저항 변화도를 나타낼 수 있다.

Figure 6의 결과는 CF/PP 사출품의 인장 파단면을 관찰한 결과이다. 인장시편의 파단면 사진에서 확인할 수 있는 것은 사출품의 type별로 CF/PP 내부의 섬유의 배열이 다르다는 점이다. 내부에 존재하는 섬유의 배열이 type 1, 2의 경우, 시편의 중앙부분에 응집된 상태였으며, type 3의 경우 섬유의 배열이 고르게 이루어진 상태이었다. 전체적인 인장강도 결과와 전기저항 변화도에 대한 결과를 바탕으로 type별 전기저항 변화도의 차이가 발생하는 이유에 대해 생각해보면 Figure 7과 같은 모델을 생각해볼 수 있다.

Figure 7(a) 모식도와 같이 type 1의 경우, 인장강도에서 신율이 높고, 인장강도의 분포가 크게 나타난 결과들이 CF/PP 사출품의 중앙에 섬유 응집 구간이 발생되었기 때문이라 설명할 수 있었다. 사출성형에서 재료가 받은 열을 보존하는 구간이 PP보다 탄소섬유일 가능성이 높다. 높은 열전도도를 가진 탄소섬유의 영향으로 금형의 전기저항 변화도 측정에 큰 영향을 미치는 주된 원인이라고 생각해볼 수 있다. 따라서 사출 상태에 금형의 전기저항 변화도를 분석하는 본 실험에서는 구리선에 접촉하는 CF/PP 사출 용융액에 의한 열과 CF의 분포 여부가 전기저항 신호에 영향을 준다고 설명할 수 있다. Type 1의 경우 낮은 전기저항 분포가 나타난 이유는 CF/PP 사출 용융액의 표면에 CF 보다 PP가 더 많이 존재하기 때문이라 설명할 수 있다. Figure 7(a), (b)의 모식도와 같이, Type 1과 Type 2의 경우 섬유 응집이 발생되어 CF의 분포가 사출품의 중앙에 집중되기 때문에 사출 용융액의 낮은 열 전달 효과와 PP 기지에 의한 낮은 전단력으로 낮은 금형의 전기저항 변화도를 나타낸다고 설명할 수 있

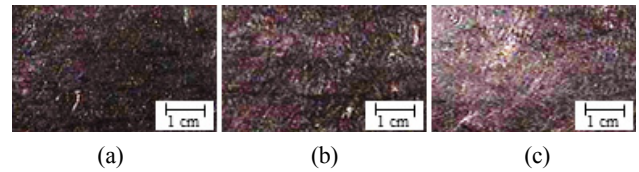


Figure 9. Surface of CF/PP with different type : (a) type 1; (b) type 2 and (c) type 3.

다. 하지만 type 3과 같은 조건에서는 Figure 7(c)의 모식도와 같이 CF의 기지 내 배열이 비교적 안정적이기 때문에 사출 단계에서 구리선에 탄소섬유의 접촉량이 많고, 높은 탄소섬유의 열 전달 효과와 CF/PP의 거친 사출 용융액이 높은 금형의 전기저항 변화도 결과를 유도한다고 설명할 수 있다.

3.2. 접촉각 및 표면 분석을 통한 CF/PP 사출품의 특성 분석

Figure 8은 정적 접촉각 측정방법을 통해 동일하게 사출하였지만 3가지 type으로 나눈 CF/PP 복합재료의 표면에 접촉각을 관찰한 결과이다. 전기저항 측정법으로 구별한 type별로 접촉각의 차이도 크게 나타났다. Type 1의 CF/PP 복합재료는 비교적 70°C의 상태를 나타내었지만, Type 2의 경우 80°C, type 3의 경우 90°C 부근으로 확인되었다. Type의 넘버가 증가될수록 별로 10°C씩 접촉각이 증가되는 결과를 관찰할 수 있었고, 이러한 이유에 대해서 확인하기 위해 Figure 8과 같이 시편의 표면상태를 확인해 볼 수 있었다.

Figure 9의 표면 관찰 결과와 같이 type별로 시편의 표면 상태가 다른 점을 확인할 수 있었다. 반사현미경으로 관찰할 때 type 3의 경우 빛에 의해 반사되는 탄소섬유의 구간이 type 1이나 2에 비해 많았다. 즉 type 3의 경우와 같이 타 조건에 비해 비교적 섬유 배열이 균일하게 사출되어졌음을 의미한다. Type 3의 경우, CF가 CF/PP사출품의 표면까지 균일하게 분포되어지기 때문에 사출될 때, CF/PP사출 용융액의 표면 탄소섬유에 의한 높은 열 전도와 표면 거칠기 증가에 의한 높은 금형의 전기저항 변화도 결과가 확인될 수 있었다. 그에 비해 type 1이나 2의 경우, PP가 CF/PP 사출품 표면에 대부분 존재하기 때문에 낮은 열 전도 및 표면 거칠기의 영향으로 낮은 전기저항 변화도가 발생되었다고 예측할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 열가소성 복합재료인 CF/PP를 사출성형으로 제조할 때 발생하는 금형의 전기저항 변화도를 관찰하여 사출품의 상태를 평가하는 방법을 연

구하였다. CF/PP 사출품의 인장강도와 사출될 때에 발생하는 금형의 전기저항 변화도 간의 상관관계를 분석하였다. 사출 단계에서 발생하는 금형의 전기저항 변화도는 0.01 이하, 0.01 이상 0.02 이하, 0.02 이상으로 3가지 type으로 구분할 수 있었다. Type 1의 경우 50 MPa 이하, type 2의 경우 60 MPa 이하, 마지막으로 type 3의 경우 60 MPa 이상의 인장강도를 나타냈으며, 금형의 전기저항 변화도가 인장강도와 비례관계가 존재하였다. 비교적 섬유 함량이 높은 30 wt% CF 조건이기 때문에 섬유 응집이 발생된 경우가 80%의 확률로 사출품이 제조됨을 확인할 수 있었다. 사출될 때의 금형의 전기저항 변화도가 높을 경우 인장강도가 높은 이유는 CF/PP 내 섬유의 배열에 영향이었다. CF/PP 사출 용융액이 금형에 삽입될 때, 탄소섬유의 배열과 사출 열이 탄소섬유에 전달되어 발생하는 전기저항 변화도임을 예상해 볼 수 있었다. Type 1, 2의 경우 비교적 섬유가 사출품의 중심부에 섬유가 응집되어 있었기 때문에 사출 용융액 표면에 CF보다 PP가 많이 존재하여 낮은 열량 및 거칠기에 의한 낮은 전기저항 변화도 결과를 나타냈다. Type 3의 경우 섬유의 배열이 균일하게 형성된 경우이며, 사출품의 표면에 PP보다 CF의 분포구간이 많아 높은 전기저항 변화도 결과와 사출품 표면 접촉각 결과가 높게 관찰되었다. 궁극적으로 전기저항 측정법을 이용하여 CF/PP 사출품에 대한 배열 조건을 예측해 볼 수 있었다.

감 사

본 연구는 한국연구재단, 교육부, 미래부가 지원하는 일반연구자지원사업(2013R1A1A2058093)의 후원으로 수행되었으며, 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D. J. Kwon, Z. J. Wang, J. J. Kim, K. W. Jang, and J. M. Park, *Journal of Adhesion and Interface*, **14**, 75 (2013).
2. D. J. Kwon, Z. J. Wang, G. Y. Gu, and J. M. Park, *Journal of Adhesion and Interface*, **13**, 58 (2001).
3. Z. J. Wang, D. J. Kwon, G. Y. Gu, J. K. Park, W. I. Lee, and J. M. Park, *Journal of Adhesion and Interface*, **12**, 88 (2011).
4. S. R. Kim, *Journal of Adhesion and Interface*, **15**,

- 169 (2014).
5. J. C. Lee and C. S. Ha, *Journal of Adhesion and Interface*, **15**, 9 (2014).
6. J. C. Lee and C. S. Ha, *Journal of Adhesion and Interface*, **14**, 175 (2013).
7. G. S. Shin, Y. W. Chang, and S. W. Kim, *Journal of Adhesion and Interface*, **13**, 156 (2012).
8. T. H. Yoon, J. I. Yuck, J. G. Paik, and Y. J. Oh, *Journal of Adhesion and Interface*, **12**, 94 (2011).
9. K. H. Wong, D. S. Mohammed, S. J. Pickering, and R. Brooks, *Composites Science and Technology*, **72**, 835 (2012).
10. N. G. Karsli, A. Aytac, M. Akbulut, V. Deniz, and O. Guven, *Radiation Physics and Chemistry*, **84**, 74 (2013).
11. X. Sun, H. Kharbas, J. Peng, and L. S. Turng, *Polymer*, **56**, 102 (2015).
12. S. P. Ju, C. C. Chen, T. J. Huang, C. H. Liao, H. L. Chen, Y. C. Chuang, Y. C. Wu, and H. T. Chen, *Computational Materials Science*, **115**, 1 (2016).
13. Z. O. Pehlivanli, I. Uzun, and I. Demir, *Construction and Building Materials*, **96**, 428 (2015).
14. Y. Liu, X. Zhang, C. Song, Y. Zhang, Y. Fang, B. Yang, and X. Wang, *Materials and Design*, **88**, 810 (2015).
15. E. K. Wujcik, S. E. Duirk, G. G. Chase, and C. N. Monty, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **223**, 1 (2016).
16. G. Gurierrez, F. Fayolle, G. Regnier, and J. Medina, *Polymer Degradation and Stability*, **95**, 1708 (2010).
17. D. Cho, H. Zhou, Y. Cho, D. Audus, and Y. L. Joo, *Polymer*, **51**, 6005 (2010).
18. W. J. Na, J. H. Byun, M. G. Lee, and W. R. Yu, *Composites: Part A*, **77**, 229 (2015).
19. A. Mirmohseni and S. Zavareh, *Materials and Design*, **31**, 2699 (2010).
20. Z. J. Wang, D. J. Kwon, G. Y. Gu, H. S. Kim, D. S. Kim, C. S. Lee, and J. M. Park, *Composites Research*, **26**, 1 (2013).
21. J. Y. Choi, D. J. Kwon, Z. J. Wang, P. S. Shin, and J. M. Park, *Journal of Adhesion and Interface*, **15**, 9 (2014).
22. Z. Xu, *Measurement*, **55**, 97 (2014).