

탄소섬유 강화 플라스틱의 압축성형에 관한 분석

염 충 균* · 김 성 철

한국과학기술원 화학공학과, *선경합섬주식회사

(1986년 3월 27일 접수)

Analysis of the Compression Molding Process of Carbon Fiber Reinforced Plastics

Choong Kyun Yeom* and Sung Chul Kim

Dept. of Chem. Eng., Korea Adv. Inst. of Sci. & Tech., P.O. Box 131 Cheongryang, Seoul, Korea

*Sun Kyong Fiber Limited, Seoul, Korea

(Received March 27, 1986)

Abstract: Carbon fiber reinforced plastics are prepared by compression molding technique, using epoxy resin impregnated preregs. The most critical factor of the process is the pressing time, i.e., the time between placing the loaded mold onto a heating plate and applying pressure to close the mold. A systematic analysis on the compression molding process was done by evaluating the curing reaction processes and the viscosity change during the compression molding operation. The epoxy curing reaction kinetics were determined by a dynamic Differential Scanning Calorimetry (DSC) method on a epoxy resin-nadic methyl anhydride (NMA)-benzyl dimethyl amine (BDMA) system. The viscosity change at dynamic curing condition was measured by Rheometrics Mechanical Spectrometer (RMS) and Dynamic Mechanical Analyzer (DMA). The correlation between the degree of curing and the viscosity was obtained from the kinetics and empirical viscosity data through a multivariable non-linear regression. A simulation model was established so that one can predict the optimum pressing time at a given optimum viscosity point for the compression molding.

서 론

고성능을 발휘할 수 있는 CFRP는 연속상의 섬유와 열경화성수지가 사용되며 용도에 따라 압축성형 (compression molding), 필라멘트 와인딩 (filament winding), 압출성형 (pultrusion), 등으로 제조할 수 있다⁴. 이 중에서 압축성형은 금형속에 수지가 함침된 sheet상의 탄소섬유 배열, 즉 프리프레그 (prepreg)를 차곡차곡 쌓은 후 열과 압력을 가해 CFRP를 제조하는 성형법이다. 압축성형에서 중요한 요점은 성형시 수지의 흐름과 CFRP의 기공함량의 관리인데 이들 요소들은 CFRP의 기계적 물성에 큰 영향을 끼치게 된다^{5,6}.

그런데 성형시 수지의 흐름과 CFRP의 기공함량은 성형조건에 따라 달라지므로 압축성형시 우수한 물성의 CFRP를 제조하기 위해서는 최적 성형조건을 결정해 주어야 한다. 최적 성형조건은 다음과 같은 인자들에 의해 결정된다.

- 1) 가열속도
- 2) 수지의 촉매농도
- 3) 압력을 가하는 시기, t_p

이들 인자중에서 t_p 가 가장 결정적인 인자인데 이는 t_p 에서의 프리프레그의 수지 점도가 CFRP의 기공함량과 수지흐름에 영향을 끼치기 때문이다.

본 연구에서는 결합제로 사용된 에폭시 수지에 대한 경화반응속도와 온도에 따른 점도변화를 실

험적으로 측정하여 점도모델식을 얻었으며 이 모델식으로 부터 점도크기를 기준으로 한 여러개의 t_p 를 정하여 압축성형으로 CFRP를 제조하고 t_p 에서의 수지점도와 제조된 CFRP의 기공함량과 수지흐름과의 관계를 관찰하였으며 이러한 것들이 물성에 주는 영향을 살펴보고 이로 부터 가장 적당한 점도에서의 최적 압축시기, t_p 를 결정하였다.

실 험

재료 및 시약

탄소섬유는 표면처리와 에폭시 수지로 sizing 처리가 되어 있는 6천개의 고강도 탄소섬유 (Courtaulds제)를 사용했으며 에폭시 수지는 에폭시 당량이 184g/eq.인 bisphenol-A type(국도화학 YD-128)을 사용하였고 경화제로 nadic methyl anhydride(NMA), 촉매로 benzyl dimethyl amine(BDMA)을 사용하였다. 프리프레그 제조시 수지의 함침성을 부여하기 위해 acetone을 용매로 사용하였으며 밀도구배관의 충전 물질로는 stannic chloride를 사용하였다.

에폭시 수지의 경화반응열 측정

Differential Scanning Calorimeter(DSC, Du Pont Model 910)를 사용하여 dynamic DSC법에 의해 수지의 반응열을 측정하였으며 사용된 수지배합은 무게비로 에폭시 수지 100 part, NMA 80 part, BDMA 3.6 part이었으며 BDMA는 2.5, 1.5 part로 바꾸어 가며 측정하였다. 가열속도는 0.5 °C/min에서 50°C/min사이의 7개의 속도로 하였다.

에폭시 수지의 점도 변화 측정

수지의 점도변화는 두가지 방법으로 측정하였다. 첫번째 방법은 Rheometric Mechanical Spectrometer(RMS)를 사용하여 parallel plate 방식으로 수지의 점도를 직접 측정하였으며 plate 간의 간격은 1mm, frequency는 2rad./sec.이었다. 두번째 방법은 Dynamic Mechanical Analyzer(DMA, Du Pont Model 981)를 사용하여 에폭시 수지의 modulus를 측정하였으며 다음과 같은 판

계식으로 부터 수지의 점도를 계산하였다.

$$E=2G(1-\nu)$$

$$\eta=\frac{\sqrt{(G')^2+(G'')^2}}{2\pi f}$$

여기서 E는 Young's modulus, G는 shear modulus, ν 는 Poisson ratio, G' 는 storage shear modulus, G'' 는 loss shear modulus, η 는 점도이다. 여기서 사용한 시편은 Fig.1에 표시되어 있는데 A부분은 측정하고자 하는 에폭시 수지이며 B부분은 A부분의 에폭시 수지와 똑같은 수지배합으로 완전히 경화시킨 고체 상태의 에폭시 지지대이다. 시편 크기는 $L'=8\text{mm}$, $L=14\text{mm}$, $T'=0.8\text{mm}$, $T=1.7\text{mm}$, $W=9\text{mm}$ 이다.

프리프레그 제조

에폭시 수지 100 part, NMA 80 part, BDMA 3.6 part을 균일하게 혼합시킨 후 용매인 아세톤을 수지배합의 30wt% 넣어 다시 혼합시켰다. 직경 16cm, 길이 50cm인 나일론 파이프위에 테프론이형지를 감고 그 위에 탄소섬유를 일정한 장력을 주면서 균일하게 감은 뒤 탄소섬유 함량이 60 wt%, 수지함량이 40wt%가 되도록 혼합한 에폭시 수지를 정확히 정량하여 감긴 탄소섬유위에 붓으로 칠하여 함침시킨 후 진공오븐에 넣고 25°C에서 30분간 건조, 85°C에서 B-stage까지 경화시켜 최종 반응전화율이 40%인 프리프레그를 제조하였다.

CFRP 제조

압축성형 장치 Fig. 2는 본 실험에서 사용한 압축성형 장치인데 금형은 길이 10cm, 폭 12cm, 두

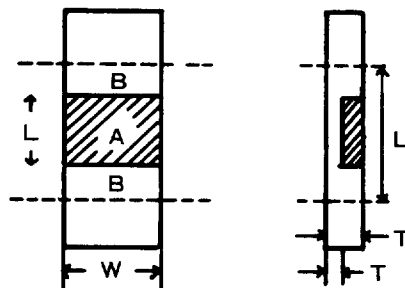


Fig. 1. DMA specimen.

께 1mm의 CFRP를 제조할 수 있도록 연강으로 만들었으며 금형의 아래 판, 윗판에 중앙까지 구멍을 뚫어 thermocouple을 끼워 시간에 따른 온도변화를 측정할 수 있도록 하였다. 프레스는 열판이 부착된 수압 프레스 (Carver Inc. Model C)를 사용했다.

압축성형 공정 10장의 프리프레그를 동일한 방향으로 금형안에 차곡차곡 쌓은 후 금형을 프레스의 열판위에 올려놓고 상온에서 170℃까지 일정한 속도로 가열하였다. 이때 transformer에 의해 공급되는 전압을 조절함으로써 가열속도를 조절하였으며 가열과정중에 압력을 가하는 시기는 점도모델식에 의해 계산된 수지의 점도크기를 기준으로 하여 결정하였다 (Table 1). 이때 가해진 압력은 7.2MN/m²이었다. 170℃에 도달한 후 이 온도에서 2시간동안 경화시켜 CFRP를 제조하였다.

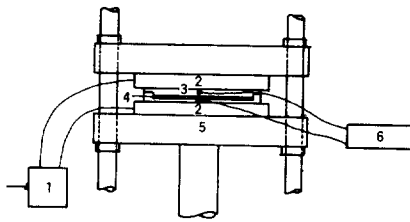


Fig. 2. Compression molding equipment.

1. Transformer 4. Prepreg plys
2. Heating plate 5. Press
3. Mold 6. Thermorecorder

CFRP의 물성측정

밀도 측정 제조된 CFRP의 밀도를 측정하기 위해서 밀도구배관을 사용했으며 충전물질은 stannic chloride 수용액이었으며 밀도구배관의 sensitivity는 0.000112 g/cc/mm, 측정온도는 20℃이었다.

탄소섬유 함량 측정 CFRP의 탄소섬유 함량 측정은 질산용해법 (ASTM D 3171-76)에 의해 측정하였다.

기계적 물성 측정 Instron Tensile Tester (Model 1128)을 사용하여 인장시험과 굴곡시험을 하였다. 인장시험의 시편길이 (gauge length)는 5 cm, 폭은 0.8cm, 두께 1mm로 하였으며 cross head speed는 2mm/min으로 하였다. 굴곡시험의 시편길이는 6 cm, 폭은 1 cm, 두께 1mm, loading nose 직경은 6.5mm, 지지대의 간격과 시편의 두께의 비는 16으로 하였다.

결과 및 고찰

에폭시 수지경화속도식

경화속도식은 다음과 같은 Arrhenius식으로 표시될 수 있는데^{7,8} C는 반응전화

$$\frac{dC}{dt} = A(I)^m \exp(-E/RT) (1-C)^n$$

을 I는 촉매 농도이다. dynamic DSC⁹ 법에 의해 parameter A, E, m 및 n을 다음과 같이 구하였다.

Table 1. Pressing Time at Different Heating Rate

Catalyst concentration: 3.6phr						2.5phr	
Heating rate: 5.5 deg. C/min		8.43 deg. C/min		10.15 deg. C/min		8.1 deg. C/min	
pressing time, min	viscosity, poise	pressing time, min	viscosity, poise	pressing time, min	viscosity, poise	pressing time, min	viscosity, poise
11.7	5	10.25	10	9.4	20	11.8	10
14.6	10	11.15	30	9.9	70	12.38	25
15.7	25.7	11.48	60	10.15	150	12.79	50
16.3	56	11.71	110	—	—	12.95	70
16.5	78	11.80	200	—	—	13.19	150
16.7	112	—	—	—	—	13.39	220
17.2	300	—	—	—	—	—	—

$$E = 18.07 \text{ Kcal/mol}$$

$$A = 1.63 \times 10^8 \text{ min}^{-1}$$

$$n = 1$$

$$m = 1.71$$

에폭시 수지의 점도 모델식

점도식은 Arrhenius 형태의 온도 의존항과 반응 전화율 의존항으로 이루어져 있는^{10,11} 다음과 같은 함수를 가정했으며¹²

$$\eta = \eta_0 \exp(E\eta/RT) \left(\frac{C_g}{C_g - C} \right)^{a+bC}$$

여기서 반응 전화율은 앞에서 얻은 반응 속도식으로 부터 얻었으며 온도변화식은 다음식을 이용하였다. 여기서 T_0 는

$$T = T_0 + HR \times \text{time}$$

초기온도이며 HR은 승온속도이다. RMS에서 측정한 에폭시 수지의 점도치를 윗식들에 대입하여 multivariable nonlinear regression 방법으로 각 parameter 값들을 다음과 같이 얻었다.

$$\eta_0 = 4.276 \times 10^{-8} \text{ poise}$$

$$E\eta = 11.802 \text{ Kcal/mol}$$

$$C_g = 0.805$$

$$a = -1.340$$

$$b = 9.816$$

Fig.3은 온도에 따른 수지의 점도 및 반응 전화율을 나타낸 것으로서 실선은 점도 모델식으로 얻어진 값이고 점들은 RMS에서 측정한 점도치인데 이는 점도 모델식이 실험치와 잘, 일치하다는 것을 보여준다.

다음은 DMA를 사용하여 수지의 modulus를 측정함으로써 점도를 간접적으로 얻는 방법으로 본 실험에서 사용한 DMA시편에 대한 역학적 모델은 Fig.4와 같이 가정하였다¹⁴. 여기서 part1은 x 와 y 와의 병행연결이고 part1과 part2는 직렬연결이므로 part1의 modulus, E_1 과 전체 시편의 modulus E_T 는

$$E_1 = E_y(1-\lambda) + E_x\lambda, \quad \lambda = \frac{T'}{T}$$

$$E_T = \left[\frac{\phi}{E_1} + \frac{1-\phi}{E_y} \right]^{-1}, \quad \phi = \frac{L'}{L}$$

$$E_j = E'_j + i E''_j, \quad j = x, y, T$$

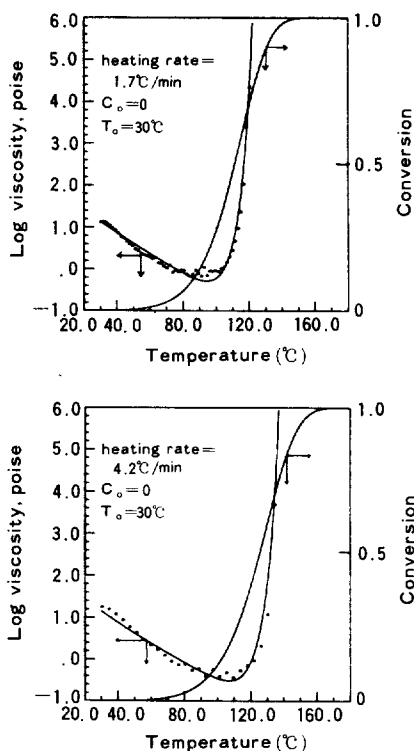


Fig. 3. Viscosity and conversion vs. temperature.

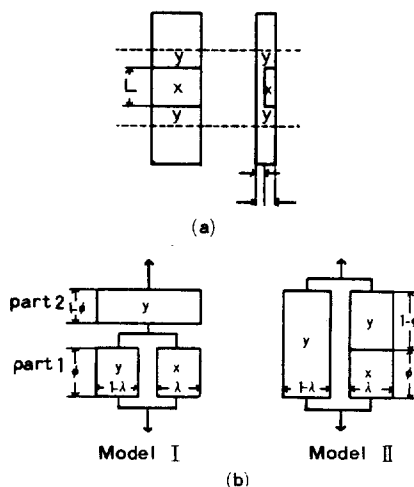


Fig. 4. DMA specimen and mechanical model.

그러므로 측정하고자 하는 에폭시 수지의 modulus E_x 는 다음과 같다.

$$E_x = \frac{E_T(\phi + (1-\phi)(1-\lambda)) - E_y(1-\lambda)}{\lambda - (1-\phi)\lambda E_T/E_y}$$

DMA로 E_y , E_T 값을 구하여 유도된 식으로부터 E_x 값을 얻었으며 앞에서 언급된 modulus-점도 관계식으로부터 점도값을 계산하였다. Fig.5는 온도에 따른 DMA시편의 modulus변화곡선인데 A곡선은 흠파진 형태의 지지대에 대한 곡선이고 B곡선은 DMA시편이 완전히 경화된 상태의 곡선이며 a, b, c는 각각 다른 가열속도에서의 시편에 대한 곡선이다. 낮은 온도범위에서는 에폭시 수지의 반응전화율과 점도가 매우 낮기 때문에 $E_x \ll E_y$ 이므로 a, b 및 c곡선은 A곡선과 일치하고 있으며 온도가 높아짐에 따라 수지의 반응전화율과 점도가 높아져 E_x 가 증가하게 되고 따라서 E_T 가 증가하게 된다. 이때 가열속도가 커짐에 따라 곡선이 고온쪽으로 shift하는 것은 DSC발열곡선

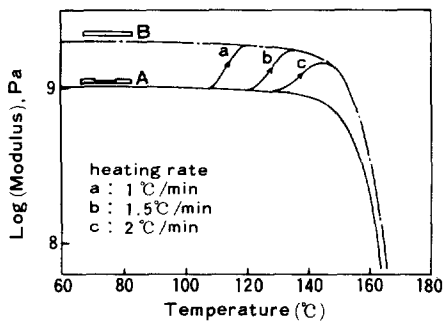


Fig. 5. Modulus change of liquid epoxy-cured epoxy bar system with temperature for the different heating rates.

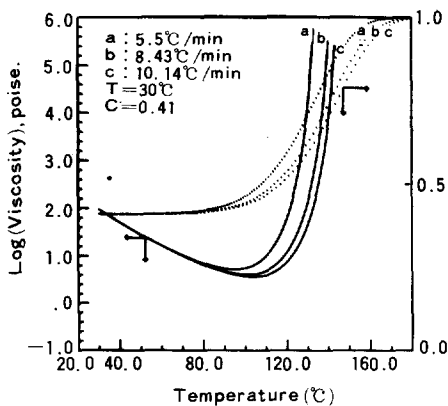


Fig. 6. Viscosity and conversion of epoxy resin from simulation model vs. temperature for $C=0.41$, $(I)=3.6\text{phr}$.

이 shift하는 것과 동일한 이유 때문이다. 온도가 더 높아져서 수지가 완전 경화상태에 도달하면 시편은 완전 경화된 에폭시만으로 이루어지기 때문에 a, b, c곡선이 B곡선과 일치하게 된다.

Fig.6은 RMS에서 측정한 값과 DMA에서 측정한 점도값이 잘 일치하는 것을 보여주고 있으나 낮은 점도치는 $E_x \ll E_y$ 이기 때문에 DMA에 의해서는 얻을 수가 없다.

Fig.7, 8은 점도모델로부터 압축성형시 프리프레그의 수지에 대한 점도 및 반응전화율을 예측한

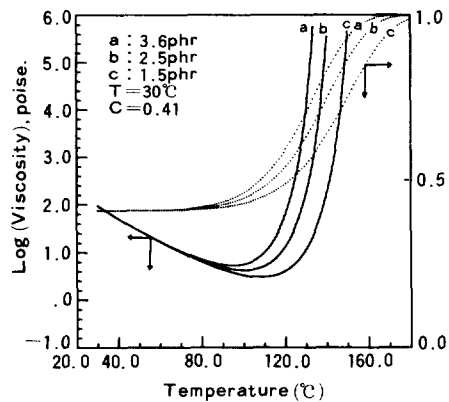


Fig. 7. Viscosity and conversion of epoxy resin from simulation model for different catalyst conversion: $r=8.1\text{ }^{\circ}\text{C/min}$.

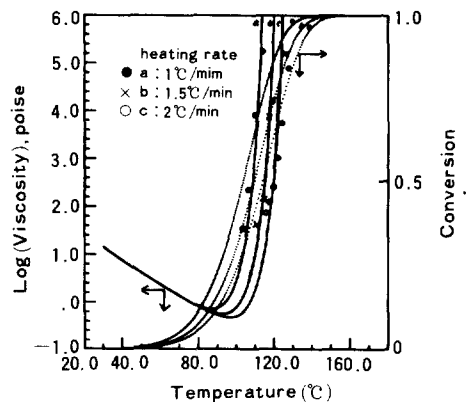


Fig. 8. Viscosity and conversion obtained from simulation model and DMA vs. temperature. — : viscosity obtained from model
× ● ○ : viscosity measured with DMA

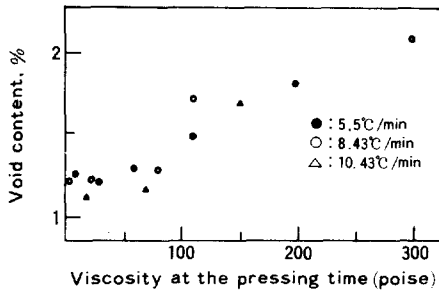


Fig. 9. Void content in the composite vs. viscosity at the pressing time for (I)=3.6phr.

모사곡선이며 이 곡선으로부터 점도크기를 기준으로 한 압력을 가하는 시기를 결정하였다(Table1).

CFRP의 물성

밀도 측정, 수지 함량 측정으로 부터 CFRP이론 밀도 ρ_{theo} , 기공함량, 수지흐름 등을 다음식으로 부터 구하였다.

$$\rho_{theo} = \frac{100}{x_e/\rho_e + x_c/\rho_c}$$

$$\text{기공함량} = 100 \times \frac{\rho_{theo} - \rho_{exp}}{\rho_{theo}} (\%)$$

$$\text{수지 흐름} = \frac{1 - x_p - (1 - x_c) x_c / x_p}{1 - x_p}$$

여기서 x_e , x_c 는 CFRP내의 수지 및 탄소섬유함량(wt%), ρ_e , ρ_c 는 수지 및 탄소섬유밀도, x_p 는 프리프레그의 탄소섬유 함량이다.

Fig.9, 10, 11에서 기공함량, 수지흐름은 촉매농도, 가열속도에 관계없이 오직 압력을 가하는 시기에서의 점도에서만 관계있다는 것을 알 수 있다. 압력을 가하는 시기의 점도가 60~70poise 이상이면 수지의 점도가 너무 높고 흐름이 적어 프리프레그 적층시 내포된 기공을 금형밖으로 제거시키지 못하기 때문에 기공함량은 증가하게 된다. 반면 수지의 점도가 60poise이하이면 수지의 점도 및 반응전화율이 낮아 수지의 흐름이 매우 잘 일어나기 때문에 과잉의 수지가 금형밖으로 유출되며 경화반응이 진행됨에 따라 부피수축이 일어나 금형에 가해진 압력이 CFRP에 제대로 전달되지 않기 때문에 CFRP의 기공함량이 증가하는 것으로 사료된다. 결과적으로 압력을 가하는 시점의 수지점도가 60~70poise일때 기공함량이 가장 작

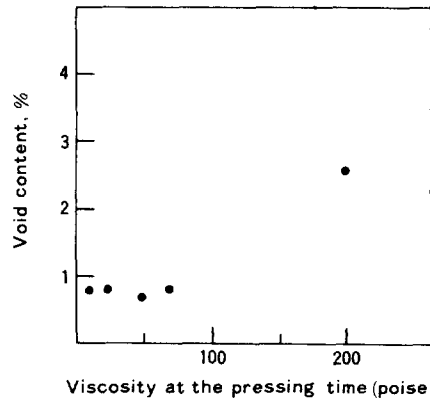


Fig. 10. Void content in composite vs. viscosity at the pressing time for (I)=2.5phr, r=8.1°C/min.

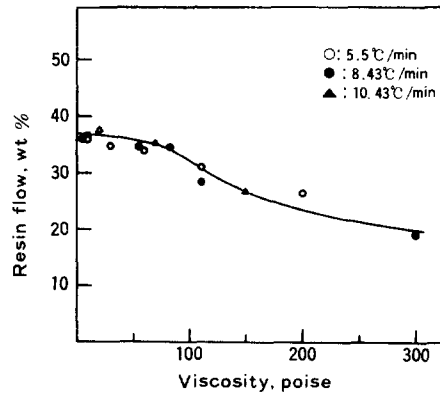


Fig. 11. Resin flow vs. viscosity at the pressing time for catalyst concentration;3.6phr.

은 CFRP가 제조되기 때문에 이 범위가 가장 적절한 점도 범위라는 것을 알 수 있다.

Fig. 12, 13은 압력을 가하는 시기에 따라 제조된 CFRP의 기계적물성변화를 나타낸 것으로써 여기에서도 역시 촉매농도, 가열속도에 관계없이 60~70poise일때 가장 최대치의 물성을 나타내고 있다. 이는 60~70poise 이상 혹은 이하에서는 기공함량이 크기 때문에 기계적 물성에 악영향을 끼치기 때문이며 특히 60poise이하에서는 높은 점도때 보다도 기공함량이 훨씬 적음에도 불구하고 기계적 물성의 현저한 저하의 원인은 과량의 수지유출로 인해 수지가 결합제 역할을 제

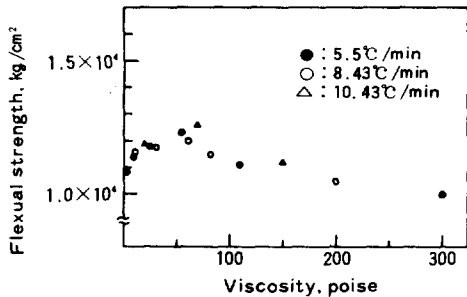


Fig. 12. Flexural strength vs. viscosity at the pre-
singing time for catalyst concentration;
3.6phr.

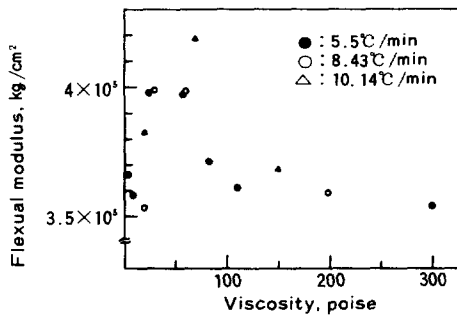


Fig. 13. Flexural modulus vs. viscosity at the pre-
singing time for catalyst concentration;
3.6phr.

대로 하지 못하기 때문인 것으로 생각된다.

이상의 결과에서 압력을 가하는 시점의 수지의 점도는 60~70poise가 가장 적당한 점도 범위라는 것을 실험을 통해 알 수가 있었으며 기공함량이 CFRP의 기계적 강도의 저하원인이 된다는 것을 알 수가 있었다.

결 론

이상과 같은 실험에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

가. 에폭시-NMA-BDMA의 경화속도식은 DSC method에 의해 다음과 같이 구하였다.

$$\frac{dC}{dt} = 1.6 \times 10^8 \text{ min}^{-1} (I)^{1.71} \exp \left(\frac{-18.07 \text{ Kcal/mol}}{RT} \right) (1-C)$$

나. DMA, RMS를 사용한 점도 측정치와 경

화 반응식으로부터 다음과 같은 점도모델식을 얻었다.

$$\eta = 4.276 \times 10^{-8} \exp \left(\frac{11.802 \text{ Kcal/mol}}{RT} \right) \left(\frac{0.805}{0.805 - C} \right) - 1.34 + 9.816C$$

다. 압축성형시 수지의 흐름과 기공함량은 가열속도, 촉매농도에 관계없이 압력을 가하는 시기의 수지점도에 의해서만 결정되며 이때 최적 수지 점도범위는 60~70poise이었다. 제조된 CFRP는 최소의 기공함량과 최대의 기계적 물성을 얻을 수가 있었다.

참 고 문 헌

1. E. Scala, "Composite Materials for Combined Functions", Hayden Book Company Inc., (1973).
2. R. M. Gill, "Carbon Fiber in Composite Materials", London Iliffe Books, (1972).
3. M. E. Ryan and A. Dutta, *Polymer*, **20**, 203 (1979).
4. D. Heikens and W. Hoen, *J. Polym. Sci.*, **62**, 309 (1978).
5. S. C. Thompson and H. C. Kim, *Composite, Mar.*, 86 (1973).
6. N.C.W. Judd, *British Polym. J.*, **9**, 271 (1977).
7. R. A. Fava, *Polymer*, **9**, 137 (1968).
8. J. C. Halpin, *Pure and Appl. Chem.*, **55**, 893 (1983).
9. D. H. Kim and S. C. Kim, *Polymer (Korea)*, **8**, 44 (1984).
10. M. R. Kamal and M. Ryan, *SPE, Tech. Paper*, **19**, 187 (1973).
11. M. R. Kamal and M. Ryan, VIIth International Congress, Aug., 290 (1976).
12. M. B. Roller, *Polym. Eng. Sci.*, **15**, 406 (1975).
13. J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymer", Jolm Wiley & Sons Inc. 3rd. Ed., 40-47 (1980).
14. M. Takayanagi, *Memoirs of the Faculty of Eng.*, **23**, 1 (1963).