

RTM 공정에 의한 탄소/페놀 복합재료의 제조 및 특성 분석

Preparation and Characterization of Carbon/Phenol Composite by RTM Process

***Corresponding author**

Seung Goo Lee
lsgoo@cnu.ac.kr

진다영¹, 이현재, 임성찬, 김연철², 윤남균², 이승구*

충남대학교 유기소재·섬유시스템공학과, ¹한국자카드섬유연구소, ²국방과학연구소

Da Young Jin¹, Hyun Jae Lee, Sung Chan Lim, Yun Chul Kim², Nam Gyun Yun² and Seung Goo Lee*

Department of Advanced Organic Materials and Textile System Engineering, Chungnam National University, Daejeon, Korea

¹*Korea Jacquard Textile Institute, Gongju, Korea*

²*Agency for Defense Development, Yuseong, Korea*

Received_May 30, 2016
Revised_June 20, 2016
Accepted_September 12, 2016

Textile Coloration and Finishing

TCF 28-4/2016-12/239-245

©2016 The Korean Society of

Dyers and Finishers

Abstract In this study, carbon/phenol composites were prepared from carbon fiber preform and phenol resin by RTM(resin transfer molding) process. And changes in the properties of the composite according to the pre-treatment of phenol resin was mainly studied. RTM process conditions were deduced from viscosity and thermal analysis of phenol resin which were rheometer and thermogravimetric analyzer(TGA). RTM process was performed under various injection and molding temperature. Characterization of the prepared C/P composites were evaluated by various analyses. Morphology of composites was analyzed by Micro-CT(MCT), Mechanical properties of composites were measured through the flexural properties. As results, volatile impurities of phenol resin were effectively removed at resin pre-treatment temperature of 100°C and composite was sufficiently cured at molding temperature of 180°C.

Keywords RTM, phenol, carbon, FRP, composite

1. 서 론

다양한 복합재료 제조공정 중 RTM(resin transfer molding) 공정은 일반적으로 항공우주분야 부품 산업에서 이용되는 방법으로 높은 강화섬유 분율을 가지면서도 복잡한 3차원 구조의 복합재료를 제조할 수 있는 성형방법이다^{1, 2)}.

RTM 공정은 열경화성 수지를 이용한 공정으로 일반적으로 에폭시 수지, 페놀 수지, 시아네이트 수지, 비스말레이미드 수지 등이 사용된다. 그 중 페놀 수지는 강화섬유와의 뛰어난 접착 특성을 가져 복합재료 제조시 기계적 특성이 우수하며, 높은 화학적, 열적 안정

성, 절연 강도와 넓은 온도 범위에서의 치수 안정성을 가질 뿐만 아니라 낮은 인화성 및 흡습성, 높은 크립 저항성 등의 특성으로 복합재료의 기지재료로서 매우 우수한 성능을 나타내는 소재이다. 또한 높은 탄화 수율을 나타내기 때문에 탄소/탄소 복합재료의 제조를 위한 전구체로 사용될 수 있어 항공우주분야에서 주목받는 소재이다³⁻⁶⁾.

그러나 페놀 수지는 성형단계에서 많은 휘발성 물질이 생성되는 결점을 나타낸다. 대부분이 증기로 이루어진 이러한 휘발성 물질의 생성은 고온 성형과정을 거치며 복합재료의 구조에 기공 형성을 유발하며, 형성된 기공은 결과적으로 복합재료의 물성을 저하시키게 된

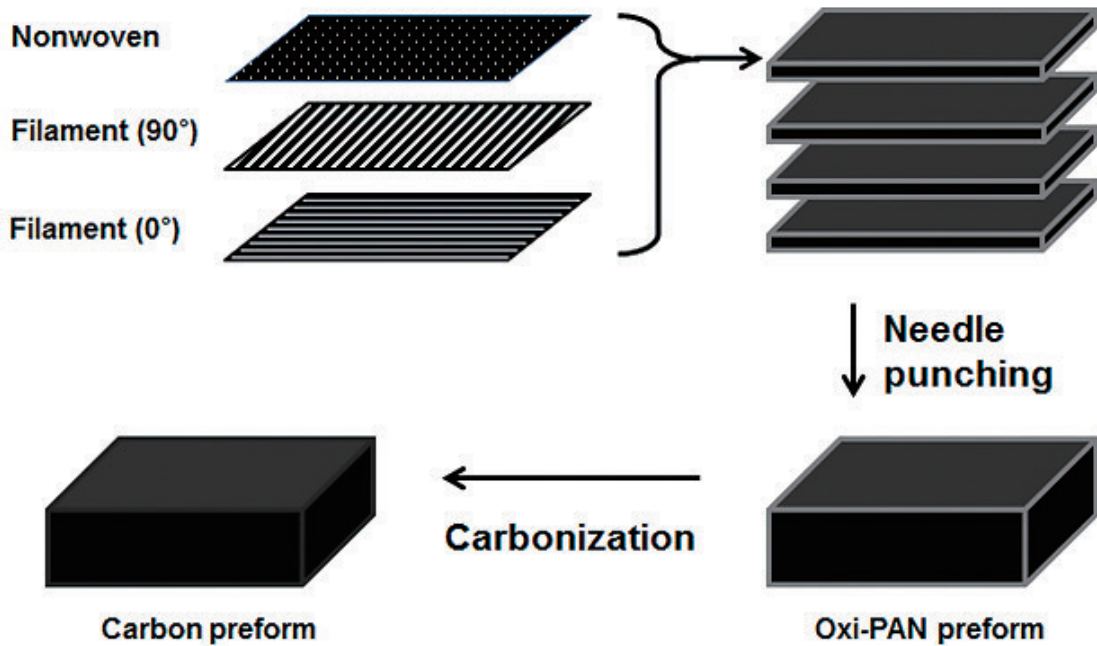


Figure 1. Schematics of carbon preform design.

다. 특히 RTM 공정의 경우 폐성형(closed molding)이라는 특징을 가지기 때문에 이러한 휘발성 물질의 영향이 매우 현저하게 나타나므로 페놀 수지를 이용한 복합재료 제조시 안정적인 물성을 구현하는데 큰 어려움을 갖고 있다⁷⁻¹⁰⁾.

따라서 본 논문에서는 다양한 분석을 통해 페놀 수지의 경화거동 및 기본적인 특성 연구를 진행하였으며, RTM 공정을 통해 탄소섬유/페놀 복합재료를 제조하고, 각 공정 조건에 따른 복합재료의 특성 변화를 관찰하였다.

2. 실험

2.1 실험재료

2.1.1 페놀수지

탄소/페놀 복합재료의 제조를 위한 페놀 수지로는 Hexion사의 레졸형 페놀 수지인 DURITE SC-1008이 사용되었다.

2.1.2 탄소섬유 프리폼

탄소/페놀 복합재료의 제조를 위한 프리폼은 PAN(polyacrylonitrile)계 탄소섬유를 이용하여 제조되었으며 탄소섬유 프리폼 제조과정 모식도를 Figure 1에 나타냈다. 탄소섬유의 경우 기본적으로 취성을 가지

므로, 니들펀칭에는 적합하지 않은 소재이다.

따라서 프리폼의 제조는 니들펀칭에 의한 손상을 방지하기 위해 Oxi-PAN 상태로 진행되었으며, Oxi-PAN 부직포 상에 Oxi-PAN 연속섬유를 0°, 90° 방향으로 적층한 다층구조의 니들펀칭을 통해 직육면체 형태로 제조되었다. 이후 니들펀칭을 통해 제조된 Oxi-PAN 프리폼의 탄화과정을 통해 탄소섬유 프리폼을 제조하였다.

2.2 페놀 수지 분석

2.2.1 유변학적 특성 분석

RTM 공정 조건 설정을 위해 SC-1008 페놀 수지의 분석을 실시하였다. 페놀 수지의 경화에 따른 복소점도 분석을 위해 회전형 rheometer(TA Instrument Ltd., DHR-1)를 사용하였으며 25~300°C의 온도범위에서 5°C/min의 승온속도, 1Hz의 주파수, 변형률 5%로 진행하였다.

2.2.2 열적 특성 분석

수지 전처리 공정에 따른 SC-1008 페놀 수지의 특성 변화를 분석하기 위해 열중량분석(Thermogravimetric analyzer, TGA)(Mettler-Toledo, TGA/DSC 1)을 실시하였으며 분석은 질소분위기 하에 상온~1200°C의 온도범위에서 10°C/min의 승온속도로 진행되었다.

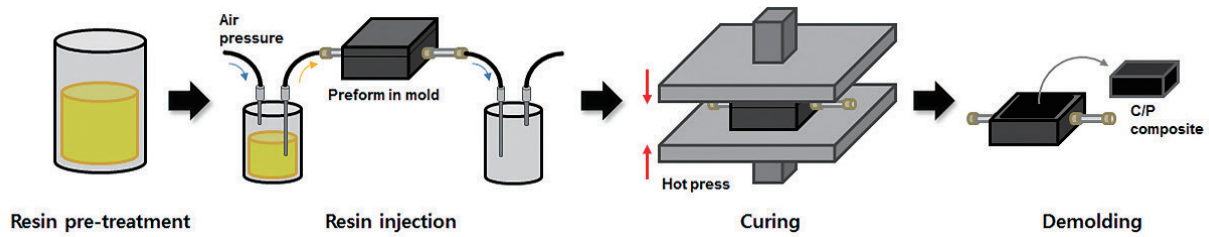


Figure 2. Schematics of RTM process.

2.3 탄소/페놀 복합재료 제조

RTM 공정에 의한 탄소/페놀 복합재료의 제조는 수지 전처리, 수지 주입, 복합재료 경화, 탈형의 순서로 진행되었다.

Figure 2에 탄소/페놀 복합재료의 RTM 공정을 도식화하여 나타냈으며 수지 전처리는 수지의 가열 및 진공 감압에 의하여 실시되었다.

공정은 페놀 수지 분석결과를 바탕으로 도출된 공정 조건을 통해 진행되었으며 Table 1에 탄소/페놀 복합재료의 RTM 공정 조건을 나타냈다. 수지 전처리와 수지 주입은 연속적으로 행해지므로 주입 온도와 전처리 온도를 동일하게 설정하였으며 전처리 시간, 주입압력 및 복합재료 경화 시간은 모두 동일하게 고정, 수지 전처리 온도와 복합재료 경화 온도에 차이를 두어 공정을 진행하였다.

2.4 형태학적 분석

각 공정 조건에 따라 제조된 탄소/페놀 복합재료의 형태·구조적 특성을 분석하기 위해 X선 컴퓨터 단층촬영기(Micro-CT)(Bruker AXS, SkyScan 1272, Germany)를 통해 모폴로지 및 기공률 분석을 실시하였다. 또한 밀도 측정을 실시하였으며, 각 조건별로 제조된 복합재료를 주사위 형태로 가공하여 겉보기 밀도

를 측정하였다.

2.5 기계적 특성 분석

각 공정 조건에 따라 제조된 탄소/페놀 복합재료의 기계적 특성 분석을 위해 만능재료시험기(Universal testing machine, Instron, Model 4467, USA)를 사용하여 굴곡 특성 시험을 진행하였다. 굴곡시험 및 시편 제조는 ASTM D 7264에 의거하여 진행되었으며, 각 조건별로 30개의 시편이 측정에 사용되었다. 시험을 통해 얻은 응력-변형률 곡선을 토대로 각각 식(1)과 식(2)를 통해 굴곡강도 및 굴곡탄성률을 계산하였다.

$$a = 3PL/2bh^2 \dots\dots\dots (1)$$

- a : flexural stress
- P : maximum load
- L : support span
- b : width
- h : thickness

$$a = L^3m/4bh^3 \dots\dots\dots (2)$$

- a : flexural modulus of elasticity

Table 1. Manufacturing conditions of carbon/phenol composite by RTM process

| | | Sample-1 | Sample-2 | Sample-3 | Sample-4 |
|---------------------|--------------|----------|----------|----------|----------|
| Resin pre-treatment | Temp. (°C) | 80 | 100 | 120 | 100 |
| | Time (min) | | | 30 | |
| Resin injection | Temp. (°C) | 80 | 100 | 120 | 100 |
| | Press. (MPa) | | | 0.3 | |
| Curing | Temp. (°C) | 180 | 180 | 180 | 160 |
| | Time (min) | | | 90 | |

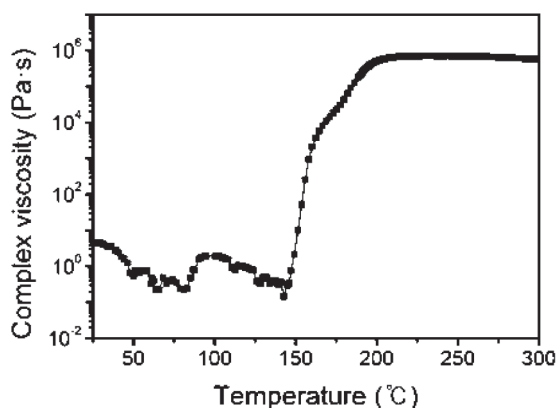


Figure 3. Complex viscosity of phenolic resin.

b : width

h : thickness

L : support span

m : slope of the force-deflection curve

3. 결과

3.1 페놀 수지 분석

3.1.1 유변학적 특성

페놀 수지의 점도 거동을 관찰하는 것은 복합재료 제조 시 수지의 최적 흐름성을 파악하기 위해 기본적으로 필요하다.

Figure 3에 rheometer 분석을 통해 얻은 온도에 따른 페놀수지의 복소 점도를 나타냈다. 분석 결과 경화 전 초기 점도는 약 80°C 부근까지 점도가 감소하였다가 120°C까지 다시 증가, 이후 150°C까지 다시 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 불순물의 제거에 의해 발생한 것이다. 대부분 수분으로 이루어진 휘발성분이 약 80°C 부근에서 서서히 제거되기 시작하며 점도의 상승이 나타나고 휘발성분이 완전히 제거되는 120°C 부근부터 다시 점도의 감소가 나타난다. 또한 150°C 부터 급격한 경화반응이 발생하여 점도가 급상승 하는 것으로 관찰되었으며, 경화반응은 160°C 까지 빠른 속도로 진행되다가 속도가 감소하여 약 180°C 부근에서 경화반응이 완료되고 점도가 더 이상 증가하지 않는 것으로 나타났다.

본 결과를 통해 RTM 공정을 위한 수지 전처리 온도 및 주입온도를 80°C, 100°C, 120°C로 설정하였으며, 복합재료 성형온도를 점도의 급상승이 종료되는 온도

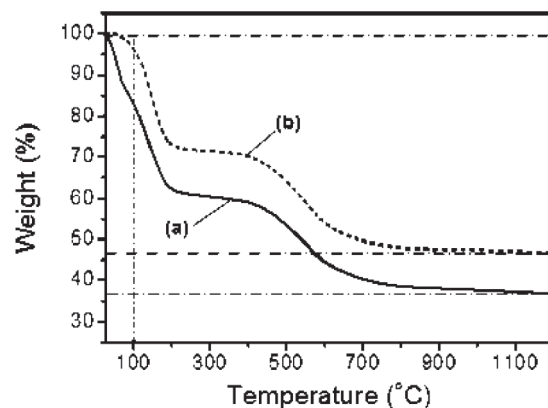


Figure 4. TGA thermograms of (a) raw and (b) treated phenolic resin.

인 160°C와 점도의 증가가 급감하는 180°C로 설정하여 RTM 공정을 진행하였다.

3.1.2 열적 특성 분석

전처리에 따른 휘발성분 제거효과와 기본적인 페놀 수지의 열특성을 알아보기 위해 TGA 분석을 진행하였다. 페놀 수지를 이용한 RTM 공정에서 이러한 휘발성분의 유무는 제조된 복합재료의 최종 물성에 중대한 영향을 미친다. 일반적으로 페놀수지의 휘발성분은 대부분 수분으로 이루어져 있다. 따라서 수분이 휘발되는 온도인 100°C에서 전처리된 수지와 미처리 수지를 비교하였다.

Figure 4에 미처리 페놀 수지와 100°C에서 전처리된 수지의 열증량곡선을 나타냈다. 분석 결과 미처리 수지의 경우 약 64% 수준의 중량감소율을 나타낸 반면, 전처리를 거친 수지의 경우 54% 수준의 중량감소율을 나타낸 것을 알 수 있다. 이를 통해 전처리 과정을 거치며 수지 총 중량의 10%에 가까운 휘발성분이 제거됨을 알 수 있다. 또한 열증량곡선을 통해 휘발성분의 제거가 약 100°C 이후까지 지속적으로 나타남을 알 수 있다.

3.2 복합재료 분석

3.2.1 형태학적 분석

Figure 5에 탄소섬유 프리폼과 각 공정 변수에 따라 제조된 복합재료의 Micro-CT 이미지를 나타냈다. 이미지를 통해 프리폼의 형태와 복합재료의 함침 정도를 알 수 있다.

Figure 5(a)는 탄소섬유 프리폼 단층의 Micro-CT

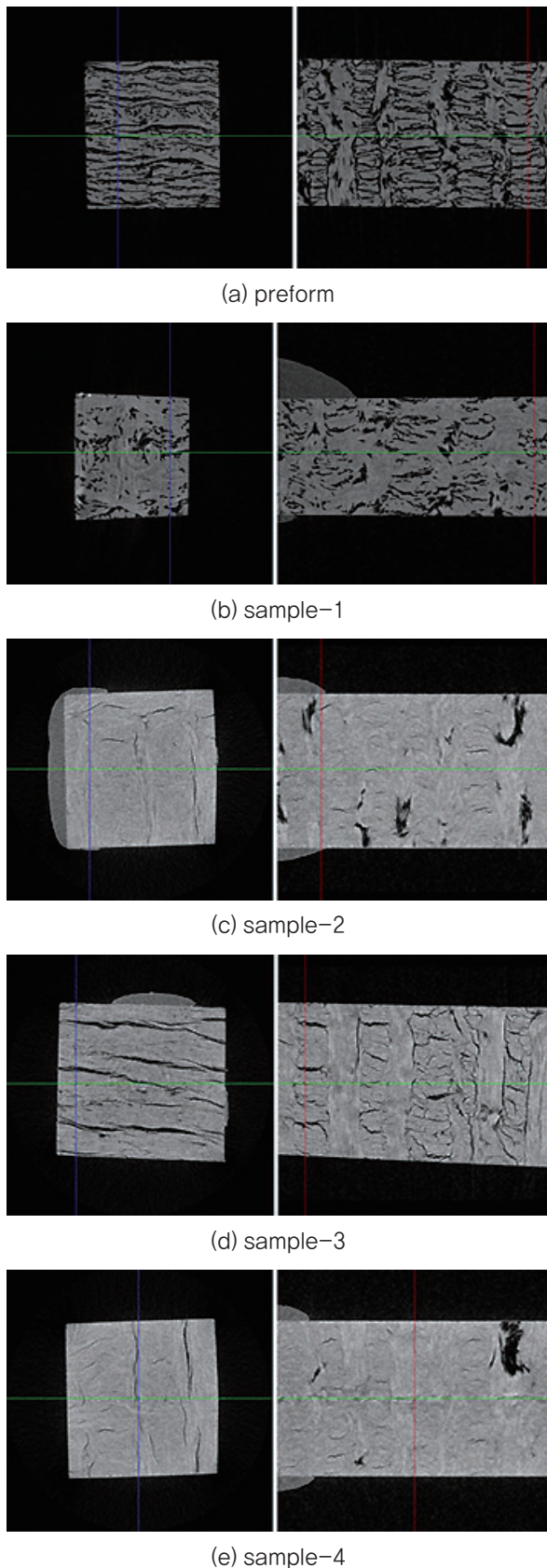


Figure 5. Micro-CT images of preform and carbon/phenol composites by RTM.

이미지로 함침이 되지 않은 상태이기 때문에 연속섬유와 단섬유 각 층이 니들펀칭을 통해 결합되어 있는 모습이 관찰된다.

Figure 5(b)~(e)는 제조된 복합재료의 Micro-CT 이미지로 프리폼과 달리 검은색으로 나타나는 빈 공간이 수지로 채워져 있음을 알 수 있으며 각 공정 변수에 따라 함침 정도 및 기공 구조에 차이가 나타남을 알 수 있다.

Figure 5(b)는 수지 전처리온도 및 수지 주입온도를 80°C로 적용하여 제조된 복합재료로 수지의 함침이 조밀하게 이뤄지지 않고 매우 많은 기공이 형성되었음을 알 수 있다. 이는 낮은 전처리온도로 인해 휘발성분의 제거가 충분히 이뤄지지 못해 고온 성형 시 휘발성분이 휘발하며 기공을 형성한 것으로 사료된다.

Figure 5(d)와 (e)는 전처리 및 주입 온도를 100°C로 적용하여 제조된 복합재료로 함침이 잘 이루어져 프리폼의 구조가 드러나지 않으며 매끄러운 단면을 나타낸다. 이를 통해 100°C의 전처리 온도에서 휘발성분의 제거가 충분히 이뤄짐을 알 수 있다.

반면 Figure 5(d)는 120°C의 전처리 온도 및 주입 온도에서 제조된 복합재료로 휘발성분의 제거가 충분히 이뤄졌음에도 불구하고 기공이 형성된 것이 관찰되며, Figure 5(b)의 기공과 구조 또한 다름을 알 수 있다. 이러한 기공은 휘발성분이 아니라 다른 원인에 기인한 것으로 사료된다. 이러한 현상은 전처리 과정 중 120°C의 등은 가열에 의해 수지의 경화가 일부 발생되고 이로 인해 프리폼 내 수지의 침투성이 저하되어 발생한 것으로 사료된다.

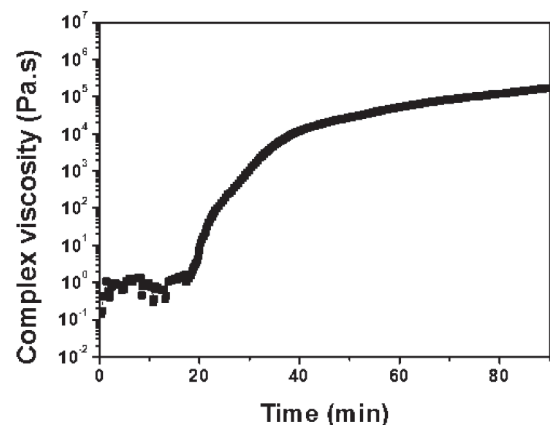


Figure 6. Complex viscosity of phenolic resin during isothermal curing at temperature of 120°C.

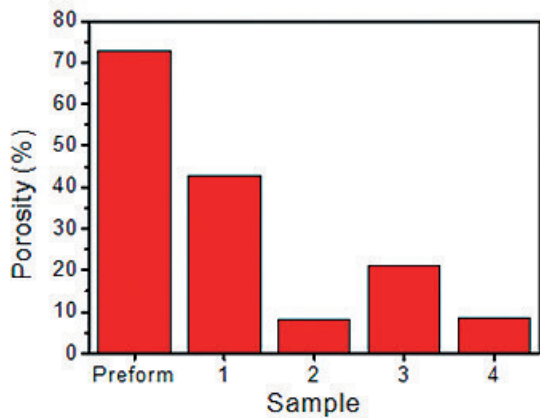


Figure 7. Porosity of preform and carbon/phenol composites by RTM.

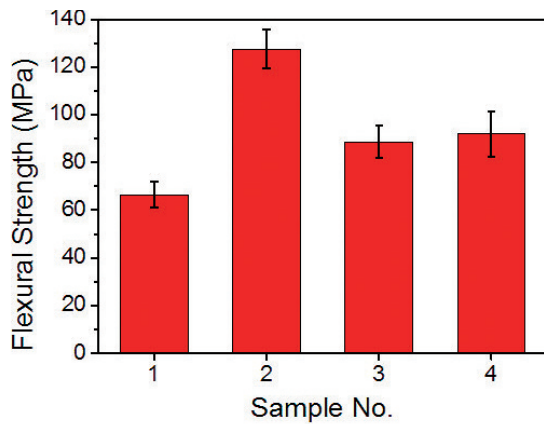


Figure 8. Flexural strength of carbon/phenol composites by RTM.

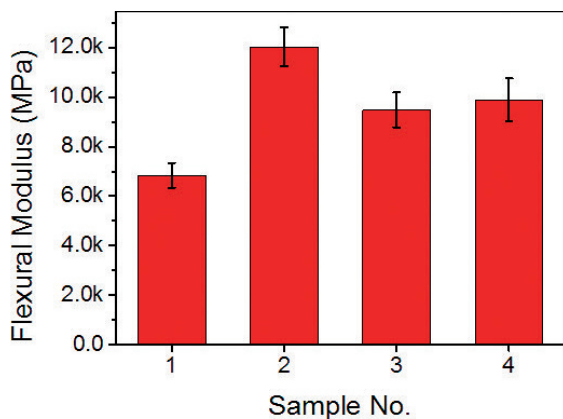


Figure 9. Flexural modulus of carbon/phenol composites by RTM.

Table 2. Density of preform and carbon/phenol composites by RTM

| | Preform | Sample -1 | Sample -2 | Sample -3 | Sample -4 |
|------------------------------|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Density (g/cm ³) | 0.53 | 1.2084 | 1.4814 | 1.311 | 1.453 |

Figure 6는 120℃로 등온 경화시킨 페놀 수지의 시간에 따른 점도 변화를 나타낸다. 전처리 시간인 30분에서 경화가 꽤 진행되었음을 알 수 있다.

Figure 7는 탄소섬유 프리폼과 각 공정에 따라 제조된 복합재료의 기공률을 나타낸 도표로 M-CT 이미지와 일치하는 경향성을 나타낸다.

Table 2는 탄소섬유 프리폼과 각 공정에 따라 제조된 복합재료의 밀도를 나타낸 도표로 밀도 또한 M-CT 이미지 및 기공률과 일치하는 경향성을 나타낸다.

3.2.2 기계적 특성 분석

Figure 8에 각 공정 조건에 따라 제조된 복합재료의 굴곡강도를 나타냈으며, Figure 9에 굴곡 탄성률을 나타냈다. Sample 1~3의 경우 기공의 형성 정도에 따라 굴곡강도와 굴곡탄성률이 결정되었음을 알 수 있으며 이러한 결과는 앞서 M-CT 분석 결과와 일치함을 알 수 있다. 기공률이 높게 나타난 Sample-1과 3의 경우 Sample-2에 비해 기계적 특성이 매우 떨어지는 것으로 측정되었으며, 특히 기공률이 약 40%에 달하는 Sample-1의 경우 Sample-2의 절반 수준 밖에 미치

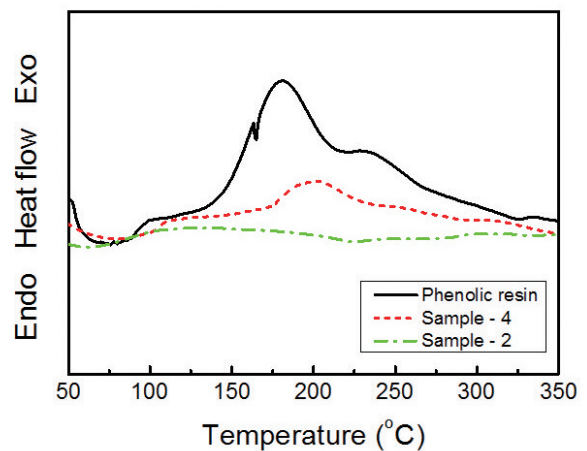


Figure 10. DSC curve of phenolic resin and carbon/phenol composites.

지 못하는 것으로 나타났다. 반면 Sample-4의 경우 함침 정도가 Sample-2와 비슷한 수준으로 이루어졌음에도 불구하고 강도와 탄성률이 부족하게 나타났다. 이러한 경향은 복합재료 성형 시 경화온도에 기인한 것으로 사료된다. 즉 비교적 낮은 경화온도에서 성형을 진행한 Sample-4의 경우 다른 시료에 비해 미경화영역이 다수 존재하며, 이러한 미경화영역이 결합으로 작용하여 기계적 특성의 저하를 초래한 것이다.

Figure 10에 페놀 수지와 Sample-2 및 4의 DSC 분석결과이다. 완전 경화된 Sample-2의 분석결과와 달리 Sample-4의 분석결과에서 미처 경화되지 못한 페놀 수지의 발열 peak가 나타나는 것을 확인 할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 페놀 수지 분석과 복합재료의 제조 및 특성 분석을 통해 RTM 공정을 이용한 탄소섬유/페놀 복합재료의 제조에 대해 고찰하였다. 실험 결과 수지 전처리 공정에 의해 다량의 휘발성분이 제거됨을 알 수 있었으며 전처리 온도를 달리하여 제조된 복합재료를 분석한 결과, 전처리 온도 100℃ 이상에서 휘발성분의 제거가 충분히 이뤄지는 것으로 나타났다. 그러나 120℃에서 전처리가 이뤄질 경우 수지 경화가 일부 발생하게 되고 이로 인해 함침성이 떨어져 기공이 형성되는 것으로 나타났다. 제조된 복합재료의 기계적 특성 분석 결과, 복합재료의 기공률이 기계적 특성에 크게 기인한다는 것을 알 수 있었으며, 기공률이 낮을수록 복합재료의 기계적 강도가 향상되는 것으로 나타났다. 또한 일정 경화 온도 이하에서는 복합재료의 기계적 특성이 다소 저하됨을 알 수 있었으며 이는 경화완료가 이뤄지지 않은 영역에 의해 발생한 결과로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 국방과학연구소 일반용역과제의 지원 및 관리로 수행되었습니다.

References

1. K. D. Potter, The Early History Of The Resin Transfer Moulding Process For Aerospace Applications, *Com-*

posites Part A: Applied Science and Manufacturing, **30**(5), 619(1999).

2. S. T. Lim and W. I. Lee, An Analysis of The Three-Dimensional Resin-Transfer Mold Filling Process, *Composites Science and Technology*, **60**(7), 961(2000).
3. A. Shojaei, S. R. Ghaffarian, and S. M. H. Karimian, Modeling and Simulation Approaches In The Resin Transfer Molding Process, *A Review Polymer Composites*, **24**(4), 525(2003).
4. B. Chen, E. J. Lang, and T. W. Chou, Experimental and Theoretical Studies of Fabric Compaction Behavior in Resin Transfer Molding, *Materials Science and Engineering A*, **317**(1), 188(2001).
5. Y. Yan, X. Shi, J. Liu, T. Zhao, and Y. Yu, Thermosetting Resin System Based on Novolak and Bismaleimide for Resin-Transfer Molding, *J. of Applied Polymer Science*, **83**(8), 1651(2002).
6. J. O. Park and S. H. Jang, Synthesis and Characterization of Bismaleimides from Epoxy Resins, *J. of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **30**(5), 723(1992).
7. T. Kruckenberg and R. Paton, "Resin Transfer Moulding for Aerospace Structures", Springer Science and Business Media, New York, pp.197-226, 2012.
8. M. K. Kang, W. I. Lee, and H. T. Hahn, Formation of Microvoids During Resin-Transfer Molding Process, *Composites Science and Technology*, **60**(12), 2427(2000).
9. J. S. Leclerc and E. R. Leclerc, Porosity Reduction using Optimized Flow Velocity in Resin Transfer Molding, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **39**(12), 1859(2008).
10. S. S. Kim and D. C. Park, Characteristics of Carbon Fiber Phenolic Composite for Journal Bearing Materials, *Composite Structures*, **66**(1), 359(2004).