

경화제의 분자량에 의한 가교밀도 차이에 따른 복합재료의 계면 물성 및 RTM 성형성에 미치는 영향

박하승* · 신평수* · 김종현* · 백영민* · 권동준* · 박종만*[†]

The Effect of Interfacial Properties and RTM Process of Composites with Different Cross-linking Density by Molecular Weight of Hardener

Ha-Seung Park*, Pyeong-Su Shin*, Jong-Hyun Kim*, Yeong-Min Baek*,
Dong-Jun Kwon*, Joung-Man Park*[†]

ABSTRACT: Demand of glass fiber reinforced composites (GFRC) increased with developing aircraft and defense industries using resin transfer molding (RTM) process to produce complex product. In this research, wetting, interfacial, and mechanical properties were evaluated with different Cross-linking Density by Molecular Weight of Hardener. Epoxy resin as matrices was used bisphenol-A type and amine-type hardeners with different molecular weight. Specimens were manufactured via RTM and wetting property of resin and glass fiber (GF) mat was evaluated to viscosity of epoxy and injection time of epoxy matrix. Mechanical property of GFRC was determined via flexural strength whereas interfacial properties were determined by interlaminar shear strength (ILSS) and interfacial shear strength (IFSS). The difference in mechanical property depends upon the fiber weight fraction (wt %) of GFRC by RTM as well as the different Molecular Weight of Hardener.

초 록: 유리섬유(GF) 강화 복합재료는 금속에 비해 경량화의 장점으로 인해 기체 부품 산업의 높은 성장률과 방산 산업의 발전으로 수요는 증가되고 있으며 제품의 형태를 다양하게 제작할 수 있는 RTM 공정으로 산업적으로 이용되고 있다. 본 연구에서는 경화제의 분자량에 의한 가교 밀도 차이에 따라 변화되는 RTM의 성형성과 복합재료의 기계적 물성 및 계면 물성의 차이를 관찰하고자 하였다. 이를 위해 동일한 에폭시를 사용하였으며 유사한 화학 구조의 경화제를 이용하였다. 시편은 RTM 공법으로 제작하였으며 기지의 특성을 알아보기 위해 점도 측정 및 기지 주입시간을 측정하였다. 유리 섬유/에폭시 복합재료의 기계적 물성을 실험하여 굴곡 강도를 측정하였으며 계면 물성을 평가하기 위해 층간전단강도(ILSS)와 계면전단강도(IFSS)를 측정하였다. RTM 공정 시 기지의 점도에 의해 섬유의 함침정도에 따라 복합재료의 섬유 무게 분율(wt %)은 변화되고 이에 따라 유리섬유/에폭시 복합재료의 기계적 물성의 차이가 확인되었다.

Key Words: 복합재료(Composite materials), 에폭시(Epoxy resin), 유리섬유(Glass fiber), RTM(Resin Transfer Molding)

Received 5 May 2017, received in revised form 29 June 2017, accepted 30 June 2017

*Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Research Institute for Green Energy Convergence Technology, Center for Creative Human Resource & Convergence Materials, Gyeongsang National University

[†]Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Research Institute for Green Energy Convergence Technology, Center for Creative Human Resource & Convergence Materials, Gyeongsang National University, Corresponding author (E-mail: jmpark@gnu.ac.kr)

1. 서 론

유리섬유강화 복합재료(GFRP)는 기계적 강도가 우수하고, 제품을 경량화 할 수 있고 부식성이 낮다는 강점으로 금속의 합리적인 대체재로 주목을 받고 있다[1]. 유리섬유강화 복합재료의 주요 소비 분야로는 연간 생산량의 35%를 소비하는 토목을 비롯하여 건설 분야, 우주항공 분야 및 자동차 분야, 해양 및 건설 산업에서 일반적으로 사용되며 약 294억 달러의 시장규모가 예측된다[2,3].

이러한 유리섬유강화 복합재료를 제작하기 위한 방법으로 몰드에 기지를 몰리나 붓으로 바르면서 섬유를 적층하여 경화시킨 뒤 탈형하는 핸드 레이-업, 스프레이로 섬유에 기지를 뿌리는 스프레이 레이-업, 몰드 내에서 경화가 진행되는 반응 사출 성형 등이 있다[4,5].

특히 기지가 진공 하에서 섬유 성형체에 주입되는 액상 복합 성형 공정인 RTM은 복잡한 형태 및 대면적의 제품도 성형이 가능하기 때문에 산업적으로 자동차, 우주 항공 등 다양한 상업용 및 군수용 대형 복합재료를 생산하기 위한 가장 경제적인 방법으로 많이 이용되고 있다[6-8].

이 공정을 통해 저렴한 비용으로 진행 할 수 있을 뿐만 아니라 현재와 미래의 해군 군함의 상갑판 구조(선체, 갑판)에 선호되는 기술로 고품질의 복합 부품을 생산할 수 있다. 이 공정은 단단한 금형 판 위에 보강재인 섬유를 적층시킨 뒤 공기가 투과되지 않는 필름이나 몰드의 상판으로 덮어 진공을 이용하여 기지가 침투하는 방식으로 이루어진다. 부품 크기의 증가와 구조의 복잡함 및 낮은 침투성으로 인해 진공 압력 하에서 몰드에 기지 주입이 어려워지면 보이드가 생성되게 되고 이로 인해 복합재료의 품질과 기계적 성질은 보이드에 의해 크게 영향을 받게 된다[9-11].

본 연구는 에폭시 기지의 점도가 복합재료의 계면 물성 및 RTM 성형성에 미치는 영향을 알아보기 위해 진행되었

다. 에폭시 기지의 점도를 측정하고 RTM 방법으로 복합재료를 제작하여 실험하였으며 섬유 중량 분율을 측정하여 점도가 기지의 함침성에 미치는 영향을 파악하였다. 기계적 물성을 파악하기 위해 굴곡강도를 측정하여 비교하였다. 추가적으로 계면 물성을 알아보기 위해 층간전단강도 및 계면전단강도 실험을 진행하였다. 섬유와 에폭시 기지 간의 함침성을 정적 접촉각의 변화로 파악하였다.

2. 실 험

2.1 재료

본 실험에 쓰이는 복합재료의 기지재료 Table 1에 나타난 비스페놀-A계 에폭시 KFR-123와 폴리이서아민계 D-230, D-400, D-2000을 이용하였으며 강화재인 단일 방향 유리섬유(SE-1500, 오웬스 코닝, 미국)를 사용하였다.

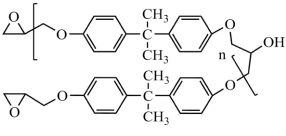
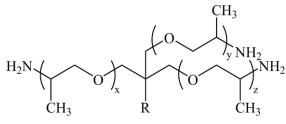
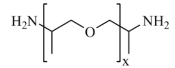
2.2 실험방법

경화제의 점도에 따른 복합재료의 기계적 물성 차이를 확인하기 위해 굴곡실험을 진행하였다. 만능재료시험기(LR 10K, 로이드 사, 영국)를 사용하였으며 시편은 ASTM D790을 기준에 맞춰 제작하였다[12]. 기지와 섬유간의 계면 물성을 평가하기 위해 쇼트 빔 실험으로 층간전단강도와 마이크로드롭렛 폴-아웃 실험으로 계면전단강도를 측정하였다. 층간전단강도 시편은 ASTM D2344를 참조하여 제작하였다. 층간전단강도를 평가하는 식은 다음과 같다[13].

$$ILSS = \frac{3P_{max}}{4Bd} \quad (1)$$

P_{max} 는 압력을 의미하고 B 는 시편의 너비를, d 는 시편의 두께를 의미한다. 마이크로드롭렛 폴-아웃 실험을 통한 계면전단강도를 평가하는 식은 다음과 같다[14].

Table 1. Chemical structures of epoxy matrices with three different hardeners

Types	Trade Name	Chemical Structure		Company, Country
Bisphenol A type epoxy	KFR-123 ¹⁾			Kukdo Co., Korea
	KFH-163		$x, y, z : 5$	
Polyetheramine type	D-230 D-400 D-2000		D-230 : 2.5 D-400 : 6.1 D-2000 : 33.1	Huntsman, U.S.A.

¹⁾Depending on the molecular chain length difference

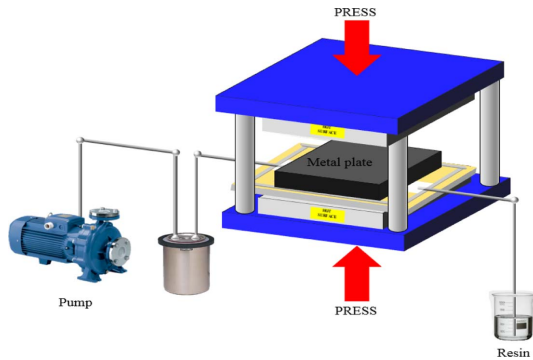


Fig. 1. Schematic of specimens manufacturing using RTM process

$$IFSS = \frac{F}{\pi D_f l} \quad (2)$$

F 는 힘을 의미하고 D_f 는 섬유 직경을 l 은 기지의 드롭이 섬유에 묻힌 길이를 나타낸다. 복합재료는 다이아몬드 커터를 이용하여 절단하였으며 에폭시 KFR-123에 경화제인 D-230, D-400, D-2000, KFH-163를 배합하여 기지재로 이용하였다.

Fig. 1은 RTM 공법을 이용하여 시편을 제조하는 공정을 간단한 도식으로 나타낸 것이다. 단일방향매트 0도 방향으로 4장을 적층 후 진공펌프를 이용하여 수지를 주입하였다. 수지의 주입이 완료된 후, 진공을 유지하면서 핫프레스(1401, 테트라헤드론, 미국)를 이용하여 경화를 진행하였다. 이 때 시편과 크기가 일치하는 금속누름판을 이용하여 20 MPa의 압력을 시편에 직접적으로 가하였다. 또한 복합재료의 시편 5곳을 추출하여 로를 이용하여 450°에서 4시간 가량 수지를 태우는 과정을 거쳐 섬유 중량 분율을 측정하였다.

점도 측정계(DV-ii+pro, 브룩필드, 미국)를 이용하여 21°의 온도를 유지하면서 측정하였다. 에폭시 기지의 함침성을 평가를 하기 위해 SE-1500 섬유 다발에 에폭시 기지를 주사기로 떨어뜨려 정적 접촉각의 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 에폭시 점도에 따른 유리섬유/에폭시 복합재료의 물성 평가

Fig. 2는 에폭시 기지의 점도 측정 실험을 진행한 결과를 정리한 결과이다. 에폭시 기지에 따른 점도 그래프의 변화를 살펴보면 KFR-123/D-230이 210 cP로 가장 낮았고 KFR-123/D-2000가 530 cP로 점도 차이가 나는 것 확인하였다. 복합재료 제작 시 70%의 섬유 중량 분율을 목표하였는데 실제 로를 이용하여 수지를 태운 후 남은 섬유 무게로 확인해보니 기지의 점도가 증가 할수록 섬유 중량 분율도 증가했다. 점도가 높게 되면 수지 주입속도가 늦어진다. 수지 주입속도가 늦어지게 되면 발생한 복합재료 내의 미세한 보

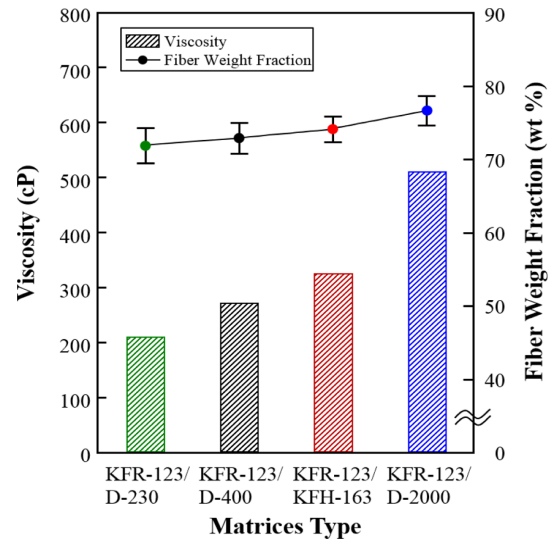


Fig. 2. Viscosity and fiber weight fraction measurement of Epoxy matrices

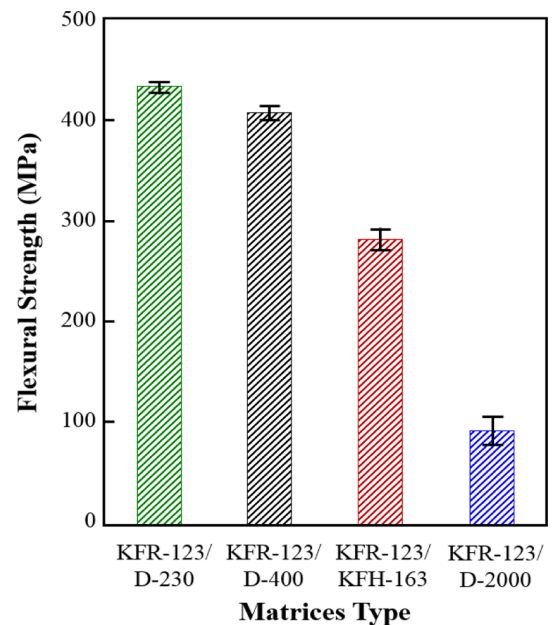


Fig. 3. Flexural strength of glass fiber/epoxy composites via 3 point bending test

이드가 생성된다[15]. 이 때문에 섬유 중량 분율이 증가하게 되었다.

Fig. 3은 각 경화제를 이용하여 복합재료의 굴곡 강도 실험을 진행한 결과를 나타낸 것이다. 각 경화제의 점도 차이에 따라 굴곡 강도가 달라지는 것 볼 수 있었는데 KFR-123/D-230의 경우가 426 MPa로 가장 높은 것 볼 수 있었고, KFR-123/D-2000의 경우는 94 MPa로 가장 굴곡 강도가 감소하는 것을 알 수 있었다. 점도가 높으면 수지 주입속도가 느리고 이로 인해 복합재료 내의 미세한 보이드가 생성되게 된다. 외력이 작용하였을 때 이 보이드에서 시편에 균열이

시작되어 굴곡 강도가 감소하였다.

3.2 유리섬유/에폭시 계면 물성 평가

Fig. 4는 층간전단강도 실험 후 시편에 걸리는 전단력에 의해 각 층에서 기지와 섬유가 박리되는 것을 도식한 것이다. RTM 공정으로 제작된 복합재료는 기지재로 이용되는 기지의 주입속도가 복합재료의 물성에 큰 영향을 미친다.

(a)는 경화제의 분자량이 크기 때문에 점도가 낮아 기지와 섬유 간의 함침이 잘되어 계면 강도가 강한 시편을 나타내었다. 계면 강도가 강하게 되면 층간전단강도 실험 후에도 박리가 일어나지 않고 시편에 미세한 균열이 일어나는데 이때 압력으로 인해 받은 힘은 시편에 미세하게 균열이 발생하는 것에 이용되기 때문에 층간 박리현상이 진행되는 것을 막아준다. 이러한 이유로 박리되는 범위는 작아진다.

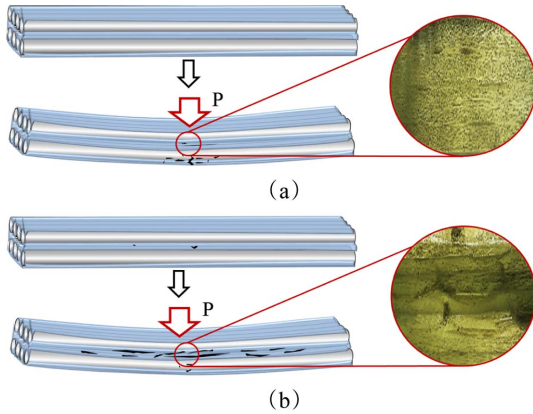


Fig. 4. Schematic of delamination after ILSS test: (a) strong; (b) weak

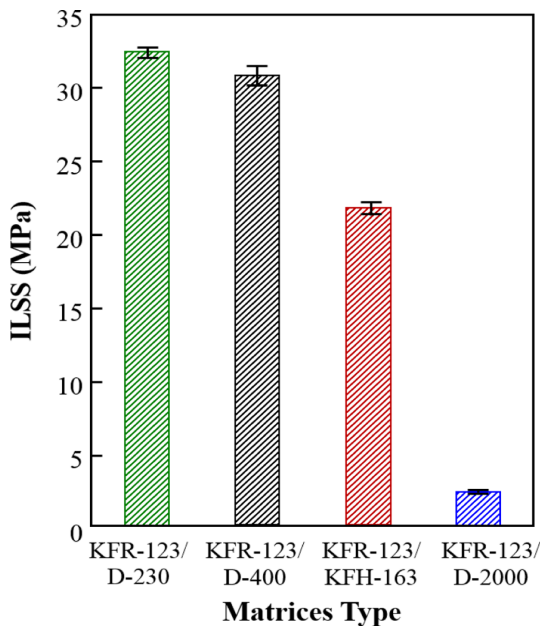


Fig. 5. ILSS of glass fiber/epoxy composites via short beam test

(b)는 점도가 높아 함침이 잘 되지 않은 계면 강도가 약한 경우이며 높은 점도로 인해 수지의 주입 속도가 느리다. 수입 속도가 느려지게 되면 시편에 미세한 보이드가 생성되게 된다. 실험을 진행하면서 외력이 작용하면 이 보이드 부분에서 층간 박리가 진행되어 범위가 넓어지게 되며 (a)에 비해 낮은 계면 강도를 가지게 된다.

이러한 모습은 실제 실험을 한 후 시편을 반사현미경을 통해 관찰한 사진으로도 볼 수 있는데 (a)의 시편에서는 박리가 진행된 범위가 좁은데 반해 (b)는 넓은 범위에서 박리가 진행된 것 볼 수 있었다.

Fig. 5는 유리섬유/에폭시 복합재료의 층간전단강도(ILSS)에 대한 결과를 정리한 결과이다. 앞서 점도 측정 실험에서 보았듯이 KFR-123/D-230, KFR-123/D-400, KFR-123/KFH-163, KFR-123/D-2000의 순서로 기지의 점도가 증가하는데 반해 복합재료의 층간전단강도는 감소하였다. 이 역시 에폭시 기지가 점도에 차이로 섬유에 함침되는 정도가 다르기 때문에 층간전단강도가 차이가 나는 것 확인하였다.

Fig. 6은 마이크로드롭렛 풀-아웃 실험의 결과를 IFSS로 정리한 데이터다. KFR-123/D-230이 41 MPa로 가장 계면전단강도가 높았으며 KFR-123/D-2000은 2.4 MPa로 가장 낮았다. 이는 경화제의 분자량 즉, 사슬의 길이에 따라 가교 밀도가 달라지고 결과적으로 계면전단강도의 차이를 야기한다.

Fig. 7은 실제 마이크로드롭렛 실험 결과이다. 마이크로드롭렛 풀-아웃 실험에서 섬유에 드롭이 함침된 길이가 길고 계면전단강도가 강하게 되면 섬유의 파단이 일어나게 되고 함침된 길이가 작고 약하면 드롭이 미끄러지는 슬립이 발생하게 되어 섬유가 끊어지지 않게 된다. 이러한 특징을 이용하여 계면전단강도를 비교해볼 수 있다. KFR-123/

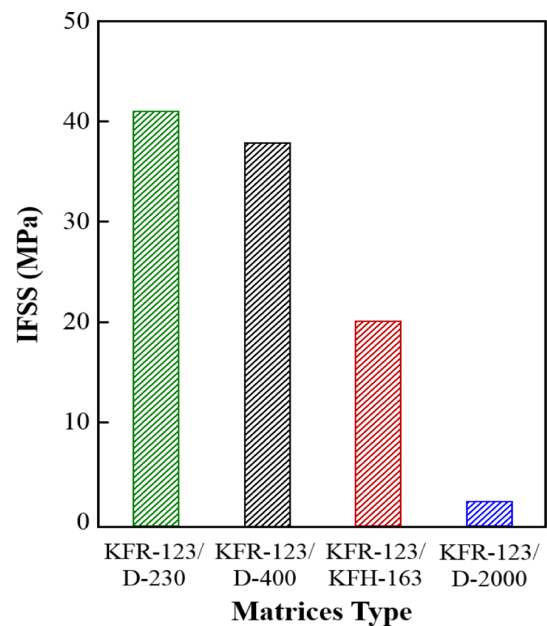
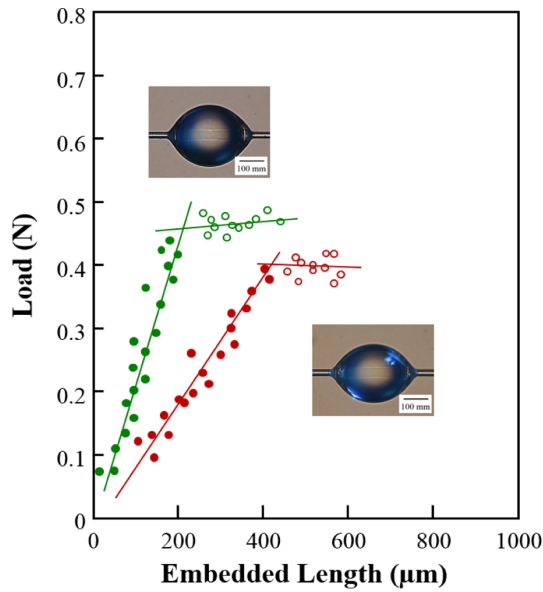
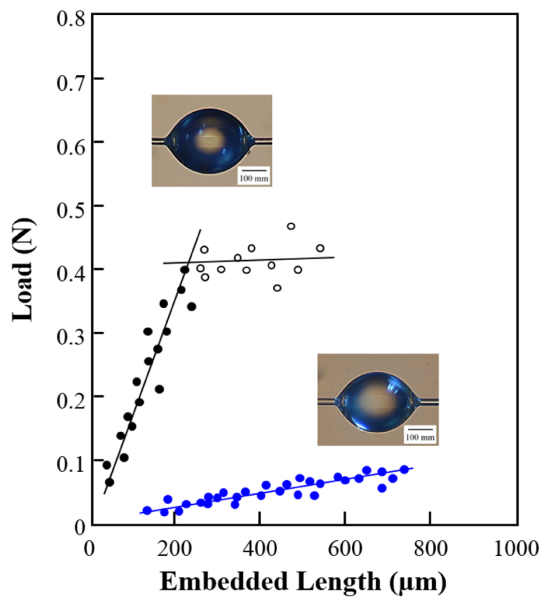


Fig. 6. IFSS between glass fiber/epoxy via microdroplet pull-out test



(a)



(b)

Fig. 7. IFSS test between glass fiber and epoxy: (a) KFR-123/D-230 and KFR-123/KFH-163; (b) KFR-123/D-400 and KFR-123/D-2000

D-230, D-400 기지는 함침된 길이가 대략 300 μm 가 되었을 때 섬유 파단이 일어난 것에 비해 KFR-123/KFH-163은 약 500 μm 가 되었을 때 파단이 일어났고, KFR-123/D-2000은 실험을 진행 하였을 때 섬유의 파단이 일어나지 않았다. 이것으로 KFR-123/D-2000은 섬유와 기지간의 계면전단강도가 다른 기지들 보다 매우 낮다는 것을 알 수 있다.

Fig. 8의 그래프는 시간에 따른 정적 접촉각의 변화를 의미하고 사진은 초기접촉각을 나타내었다. 이러한 접촉각의 변화를 통한 함침성 평가는 기지의 점도가 큰 영향을 미친

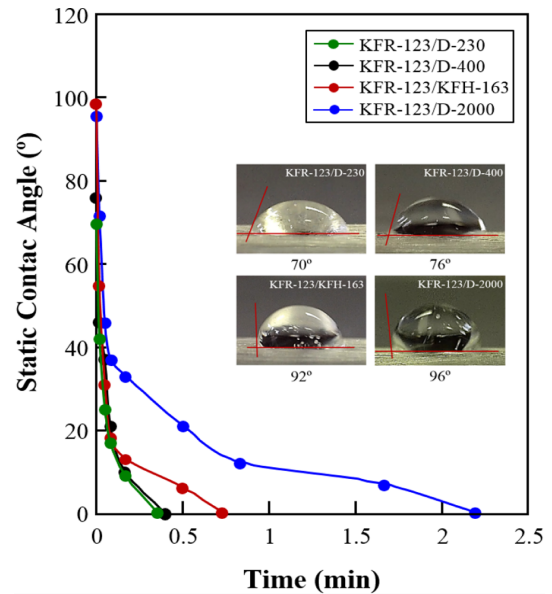


Fig. 8. Variation measurement of static contact angle

다. Fig. 2의 결과를 살펴보면 KFR-123/D-230이 가장 점도가 낮아 섬유 중량 분율도 가장 작았고 KFR-123/D-2000의 경우는 점도가 가장 컸고 섬유 중량 분율도 가장 높은 것 확인하였다. 이 경향은 젖음성 평가에서도 동일하게 나타나는데 KFR-123/D-230은 섬유와의 초기 접촉각이 70°로 가장 작았으며 스며드는 속도도 21초로 다른 기지와 비교하여 가장 빨랐다. 또한, KFR-123/D-2000은 96°의 초기 접촉각이 측정되었고 함침 속도도 2분 12초였다.

점도는 경화제의 분자량에 의존하게 되는데 D-230의 반복 단위가 가장 짧아 분자량이 작고 D-2000은 분자량이 크기 때문에 함침 속도의 차이를 야기한다. 초기 접촉각은 섬유와 기지의 친화도를 의미하는데 이 역시 반복단위의 길이로 결정되기 때문에 이러한 특성으로 인해 함침성이 달라진다.

4. 결 론

본 연구는 에폭시의 점도 차이에 의한 RTM 성형성 및 복합재료의 계면에 미치는 영향을 평가하기 위해 진행되었다. 기지재료는 비스페놀-A계 에폭시에 4종류의 아민계 경화제를 사용하였고 보강재료는 유리섬유를 이용하였다. 점도 측정에 따른 결과로 KFR-123/D-230이 가장 점도가 낮았으며 각 기지로 RTM의 공정을 통해 복합재료를 제작하여 섬유 중량 분율을 측정된 결과 가장 분율이 작은 것을 확인하였다. 또한, 정적 접촉각의 변화를 측정한 실험에서도 다른 에폭시 기지보다 함침 속도가 빠르고 초기 접촉각이 가장 작았다. RTM 공정에서 경화제의 분자량 차이로 인해 점도 차이가 발생하고 이것이 기지 주입 시간에 영향을 미쳐 함침점도의 차이가 발생한 것을 함침 실험을 통해 확인하였

다. 이러한 경향은 기계적 물성 및 계면 물성 실험에도 나타난 것을 알 수 있었는데 점도가 낮은 기지의 시편일수록 박리 범위가 작은 것 확인하였다. 이는 유사성이 높은 화학 구조를 가진 경화제이기 때문에 경화반응 메커니즘도 동일하여 경화제의 알리파틱 구조의 분자 크기에 대한 영향에 의한 차이로 기지의 점도가 달라지는 영향이 크기 때문에 RTM의 성형으로 복합재료를 제작할 때 기지의 점도가 제작되는 복합재료의 기계적 물성 및 계면 물성에도 영향을 미친다는 것을 확인하였다.

후 기

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술연구원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다. (No. 20163030024550) 연구에 대한 후원으로 수행했습니다. 그리고 BK-21 플러스 지원에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Zhang, L., Bai, Y., Chen, W., Ding, F., and Fang, H., "Thermal Performance of Modular GFRP Multicellular Structures Assembled with Fire Resistant Panels," *Composite Structures*, Vol. 172, 2017, pp. 22-33.
2. Ascione, F., Lamberti, M., Razaqpur, A.G., and Spadea, S., "Strength and Stiffness of Adhesively Bonded GFRP Beam-column Moment Resisting Connections," *Composite Structures*, Vol. 160, 2017, pp. 1248-1257.
3. Yun, Y.M., Seo, M.W., Koo, G.H., Ra, H.W., Yoon, S.J., and Kim, Y.K., "Pyrolysis Characteristics of GFRP (Glass Fiber Reinforced Plastic) under Non-isothermal Conditions," *Fuel*, vol. 137, 2014, pp. 321-327.
4. Davima, J.P., Reisa, P., and Antonio, C.C., "Experimental Study of Drilling Glass Fiber Reinforced Plastics (GFRP) Manufactured by Hand Lay-up," *Composites Science and Technology*, Vol. 64, 2004, pp. 289-297.
5. Chang, W., and Kikuchi, N., "Analysis of Non-isothermal Mold Filling Molding (RTM) and Structural Reaction," *Computational Mechanics*, Vol. 16, 1995, pp. 22-35.
6. Bayldon, J.M., and Daniel, I.M., "Flow Modeling of the VARTM Process Including Progressive Saturation Effects," *Composites: Part A*, Vol. 40, 2009, pp. 1044-1052.
7. Naik, N.K., Sirisha, M., and Inani, A., "Permeability Characterization of Polymer Matrices Composites by RTM/VARTM," *Progress in Aerospace Sciences*, Vol. 65, 2014, pp. 22-40.
8. Poodts, E., Minak, G., Mazzocchi, L., and Giorgini, L., "Fabrication, Process Simulation and Testing of a Thick CFRP Component using the RTM Process," *Composites: Part B*, Vol. 56, 2014, pp. 673-680.
9. Grujicic, M., Chittajallu, K.M., and Walsh, S., "Non-isothermal Preform Infiltration during the Vacuum-assisted Resin Transfer Molding (VARTM) Process," *Applied Surface Science*, Vol. 245, 2005, pp. 51-64.
10. Bender, D., Schuster, J., and Heider, D., "Flow Rate Control during Vacuum-assisted Resin Transfer Molding (VARTM) Processing," *Composites Science and Technology*, Vol. 66, 2006, pp. 2265-2271.
11. Kim, P.J., and Lee, D.G., "Surface Quality and Shrinkage of the Composite Bus Housing Panel Manufactured by RTM," *Composite Structures*, Vol. 57, 2002, pp. 211-220.
12. Kwon, D.-J., Shin, P.-S., Kim, J.-H., Wang, Z.-J., DeVries, K.L., and Park, J.-M., "Detection of Damage in Cylindrical Parts of Carbon Fiber/epoxy Composites Using Electrical Resistance (ER) Measurements," *Composites Part B*, Vol. 99, 2016, pp. 528-532.
13. Shin, P.-S., Wang, Z.-J., Kwon, D.-J., Choi, J.-Y., Sung, I., Jin, D.-S., Kang, S.-W., Kim, J.-C., DeVries, K.L., and Park, J.-M., "Optimum Mixing Ratio of Epoxy for Glass Fiber Reinforced Composites with High Thermal Stability," *Composites Part B*, Vol. 79, 2015, pp. 132-137.
14. Wang, Z.-J., Kwon, D.-J., Choi, J.-Y., Shin, P.-S., Yi, J.-W., Byun, J.-H., Lee, H.-I., Park, J.-K., DeVries, K.L., and Park, J.-M., "Inherent and Interfacial Evaluations of Carbon Nanotubes/epoxy Composites and Single Carbon Fiber at Different Temperatures," *Composites Part B*, Vol. 91, 2016, pp. 111-118.
15. Ravey, C., Ruiz, E., and Trochu, F., "Determination of the Optimal Impregnation Velocity in Resin Transfer Molding by Capillary Rise Experiments and Infrared Thermography," *Composites Science and Technology*, Vol. 99, 2014, pp. 96-102.