

기지재의 가교밀도에 따른 유리섬유 복합재료의 염수노화 후 계면 및 기계적 물성

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

Interfacial and Mechanical Properties of Glass Fiber Reinforced Epoxy Composites with Different Crosslinking Density after Saline Water Aging

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

ABSTRACT: Condition and properties of composites with different chemical structure of epoxy matrix were observed after saline solution treatment. Epoxy was used as matrix and the flexibility was controlled by using 2 typed-epoxies and 3 types hardeners (amine, acid anhydride and amide). Saline water treatment was conducted with 6 wt% NaCl solution at 60°C for 0, 15, and 30 days. Cross section was observed and interfacial and mechanical and properties was evaluated. Amine type exhibited the highest crosslinking density and mechanical and interfacial properties whereas water absorbance was lowest. It is because that the water molecules can be hardly penetrate into the epoxy matrix or the interface between epoxy and glass fiber and it leads to saline water resistance of composites.

초 록: 복합재료 기지재의 화학적 조성을 다르게 했을 때 염수처리 후 복합재료의 상태 및 물성을 파악하였다. 기지재는 2가지 종류의 에폭시 기지재와 3가지 종류의 경화제(아민계, 산 무수물계, 그리고 아마이드계) 이용하여 기지재의 유연성을 조절하였다. 각 복합재료에 염수 가속화 실험을 위해 염화나트륨 6 wt% 조건에 60°C 가하여 0, 15, 30일 처리하였다. 처리 후에 복합재료의 단면적을 관찰하였고, 기계 및 계면 평가를 실시하였다. 아민계를 이용한 복합재료의 가교밀도, 기계 및 계면 물성이 가장 좋은데 반해, 수분흡수율은 가장 작은 것을 확인하였다. 이는 물분자가 유리섬유와 다른 가교밀도의 에폭시 기지재간의 계면으로 침투가 어렵기 때문이다. 이는 복합재료가 염수에 잘 견딜 수 있는 요인으로 작용할 수 있다.

Key Words: 계면(Interface), 내염수성(Saline water resistance), 유리섬유(Glass fiber), 에폭시(Epoxy), 복합재료(Composites)

1. 서 론

기존 수지의 물성한계를 극복하고자 강도가 좋은 섬유

를 이용한 복합재료 제조가 대두되고 있다[1]. 응용분야로는 큰 하중에 버틸 수 있는 강도가 필요한 대형 선박, 철도 및 풍력발전 지지대등에 사용되며[2,3], 건축재료 등에도

Received 16 July 2018, received in revised form 23 September 2018, accepted 27 September 2018

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

*†Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Research Institute for Green Energy Convergence Technology, Gyeongsang National University, Corresponding author (E-mail: jmpark@gnu.ac.kr)

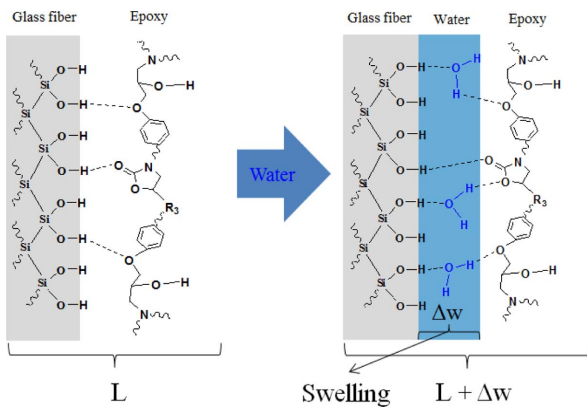


Fig. 1. Schematic diagram of water swelling in composites

사용되고 있다[4,5].

최근에는 더 거친 환경에서 쓸 수 있는 구조재를 이용하기 위한 연구가 진행 중이다. 이에 따라, 저온 및 고온에서 저항성, 수분 및 염수에서의 변형, 그리고, 자외선 등에서도 얼마나 버틸 수 있는지에 대한 실험이 활발하다[6].

특히 LNG 선과 같은 거대 구조물의 경우 극저온 환경에서 장기간 보관 및 장거리 운송 등을 요구하는 경우가 많다[7]. 해수에 노출되는 운영환경 하에서의 선체 구조물로 부식에 취약한 금속재료보다는 내 부식성이 강한 복합재료를 사용하는 것이 안정성을 증대시킬 수 있을 것이다. 하지만 복합재료를 바로 적용하기 보다는 염수환경에 의한 복합재료의 물성 변화에 관한 연구가 우선적으로 필요하다[8].

Fig. 1은 복합재료가 수분에 노출되었을 때 수분 침투에 대한 모식도이다. 복합재료가 수분에 노출하게 되면 복합재료 중 가장 약한 부분인 계면을 타고 물을 흡수하게 된다. 이는 섬유와 기지재의 접착을 방해하게 되고 계면간 미세크랙 유발 및 복합재료 최종 파단에 일어나게 된다[9,10]. 이에 복합재의 고강성을 얻기 위하여 매트릭스 및 섬유 각각의 물성도 중요하지만, 매트릭스와 섬유 간 계면접착력이 가장 중요하다[11-13].

본 연구에서는, 유리섬유 에폭시 복합재료에서 기지재인

에폭시를 이용하여 에폭시의 가교밀도가 다를 때 염수 변화가 어떻게 달라지는지 확인하였다. 각기 다른 복합재료에 대하여 밀도 및 수분흡수율을 측정하여 수분흡수정도를 파악하였다. 또한, 염수처리일수에 따라 각기 다른 에폭시를 이용한 복합재료를 염수처리 후 표면상태를 확인하였고, 각 복합재료에 대해 인장실험 및 굴곡실험 등을 통하여 기계적 강도 변화를 확인하였다.

2. 실험

2.1 시편 제작

본 논문에서 사용한 복합재료는 4관능기 에폭시(MY720, 헌츠맨, 미국), 비스페놀 A계 에폭시(YD-128, (주)국도화학, 한국), 산 무수물계 경화제(KBH-1089, (주)국도화학, 한국), 아민계 경화제(Aradur® 9664-1, 헌츠맨, 미국), 아마이드계 경화제(G-0331, (주)국도화학, 한국), 0°/90° type의 유리섬유(SE-1500, 오웬스코닝, 미국)를 사용하였다.

Table 1은 유리섬유 에폭시 복합재료에서, 기지재를 구성하는 주제 및 경화제의 화학적 구조를 나타낸 표이다. 첫번째 타입은 4관능기 에폭시에 아민계 경화제를 이용하였고, 두번째 타입은 2관능기 에폭시에 산 무수물계 경화제, 그리고 세번째 타입은 2관능기 에폭시에 아마이드 경화제를 사용하여 포물레이션을 계획했다. 각 포물레이션을 통하여 가교밀도를 조절할 수 있었다. 또한, 각 에폭시의 물성을 파악하기 위하여 ASTM D-638을 축소한 규격으로 인장시편을 제조하였다.

복합재료 시험편은 수적법으로 유리섬유에 아세톤으로 물게 만든 에폭시를 30 wt% 도포하고, 고온용 오븐에 120°C에 7분간 두어 아세톤증발 및 프리프레그인 반 경화상태로 만들었다. 유리섬유/에폭시 프리프레그를 쌓아 핫프레스(1401, 테트라헤드론, 미국)에 120°C에 54 kPa의 압력으로 4시간 경화시켰다. 최종 제작된 복합재료의 두께는 3 mm 임을 확인하였다. 기초물성을 측정하기 위한 시편은 다이아몬드 커터로 절단하여 ASTM D-638, ASTM D-790, ASTM

Table 1. Chemical structures of two epoxies and three hardeners

Model (Epoxy/Hardener)	Chemical structure		Density of GFRP (g/cm)	Fiber Volume Fraction (vol%)	Manufacturing Company
	Epoxy	Hardener			
MY-720/ Aradur® 9664-1			1.94	55.2	Huntsman Co., U.S.A.
YD-128/ KBH-1089			1.92	54.1	Kukdo Co., Korea
YD-128/ G-0331			1.87	51.1	Kukdo Co., Korea

D-2344 규격으로 절단하여 시편을 제작하였다. 염수 처리 일수에 따른 유리섬유의 기계적 및 계면 물성변화를 보기 위하여 염수 3, 6 wt% 제작 후, 건조오븐(FO-600M, 제이오테크, 한국)에 30, 60°C 조건하에 0, 15, 30일 처리하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 복합재료 밀도 및 수분 흡수율

각각의 유리섬유 에폭시 복합재료의 제조 후 밀도를 밀도측정기(GP-300S, Matsuhaku, 대만) 측정하였다. 또한, 염수 처리조건 및 일수에 따른 복합재료 초기무게 대비 수분 흡수율을 측정하였다.

2.2.2 표면관찰

에폭시 케미컬 구조에 따른 유리섬유 복합재료의 염수 처리 후 복합재료의 계면 상태를 보고자 반사현미경(SV32, Sometch, 한국)으로 관찰하였다.

2.2.3 인장강도 및 굴곡강도 측정

제작된 시편의 기계적 특성을 조사하기 위하여 인장시험을 하였다. 인장시험 및 굴곡시험, 그리고 층간전단시험은 만능재료시험기(H1KS, 로이드, 미국)를 사용하여 시험하였다. 기계적 시험의 조건은 변위속도 1 mm/분으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 밀도 및 수분흡수율

Fig. 2는 각 복합재료에 따른 밀도차이를 측정한 그래프이다. 각 복합재료는 염수처리 전 상태에 대한 밀도를 측정하였다. 4관능기 에폭시 및 아미드계 경화제를 사용한 복합재료의 경우 1.94 g/cm³으로 가장 밀도가 큰 데 반해, 2관능기 에폭시 및 아미드계 경화제를 사용한 복합재료의 경

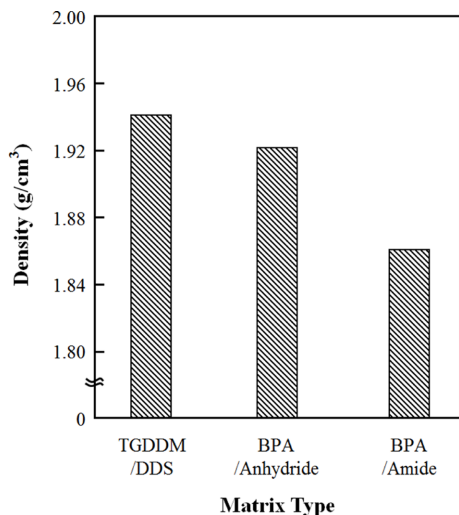


Fig. 2. Density of different type of composites

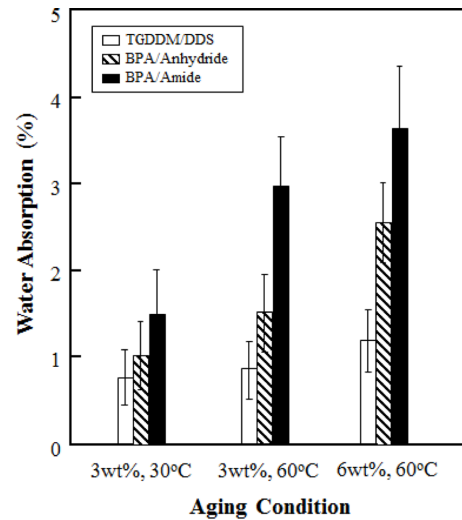


Fig. 3. Degree of water absorption of each composites after saline water treatment

우 1.87 g/cm³으로 가장 밀도가 작은 것을 확인하였다. 에폭시 및 경화제의 관능기 개수로 가지 정도를 조절하였고, 이에 따라 밀도가 달라지는 것을 확인하였다.

Fig. 3은 각 염수조건에 따른 각 복합재료에 대한 수분 흡수율을 나타낸 그래프이다. 각 복합재료에 대하여 각기 다른 염수 및 열 조건을 주었고 30일 처리 후에 대하여 측정하였다. 높은 염도 및 높은 온도와 같이 가혹한 조건일 때 수분 흡수율의 정도가 커지는 것을 확인하였다. 그러나 복합재료의 기지재에 따라 흡수정도가 다른 것을 확인하였다. 4관능기 에폭시를 사용한 복합재료의 경우 수분흡수정도가 1% 내외인데 반해 2관능기 에폭시 및 아미드계 경화제를 사용한 복합재료의 경우 3 wt%, 30°C 조건에서는 1.5% 흡수한데 반해, 6 wt%, 60°C 조건에서는 3.5% 흡수하여 수분 흡수정도가 더 큰 것을 확인하였다.

3.2 염수처리일수에 따른 복합재료 기계적 강도

Fig. 4는 30°C, 3 wt% 염수 처리 후 에폭시 및 유리섬유에 대한 인장강도 결과를 나타낸 그래프이다. 축소된 ASTM D-638 인장물성이 전반적으로 증가한 것을 확인하였다. 유리섬유의 경우 에폭시보다 물성감소정도가 큰 것을 확인하였다. 유리를 구성하는 에테르기가 염수에 노출되었을 때, 하이드록시기를 만들게 되고, 인접해있는 하이드록시기들끼리 가수분해를 일으켜 물성저하를 일으키는 요인이 된다[14]. 에폭시의 경우, 2관능기 및 아미드계 경화제를 사용한 에폭시의 경우 다른 에폭시들과 비교할 때 상대적으로 물성 저하를 관찰하였지만, 전반적인 에폭시의 염수 처리일수에 따른 인장강도 저하 정도가 유리섬유와 비교하여 낮은 것을 확인하였다. Fig. 5는 30°C, 3 wt% 염수 처리 후 각 복합재료에 대하여 염수처리 일수에 따른 인장강도 및 굴곡강도 변화를 나타낸 그래프이다. 인장강도의 경우, 각

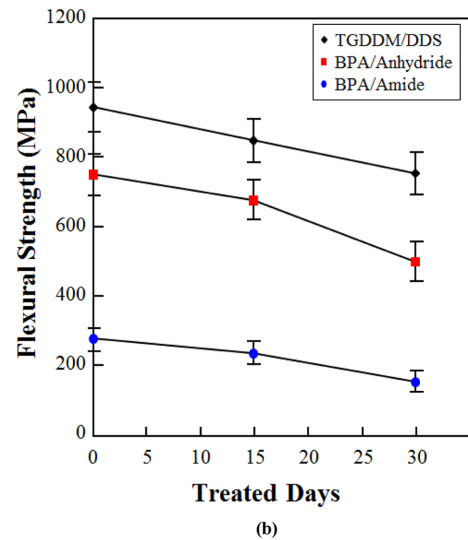
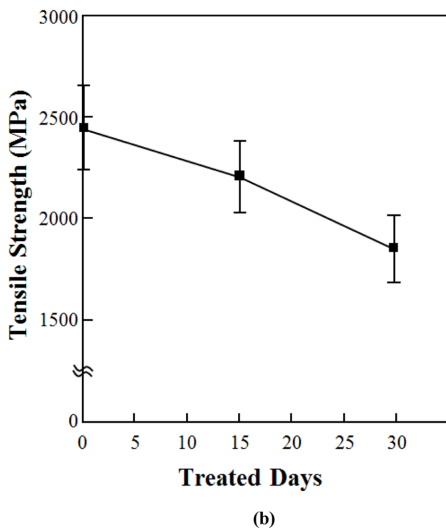
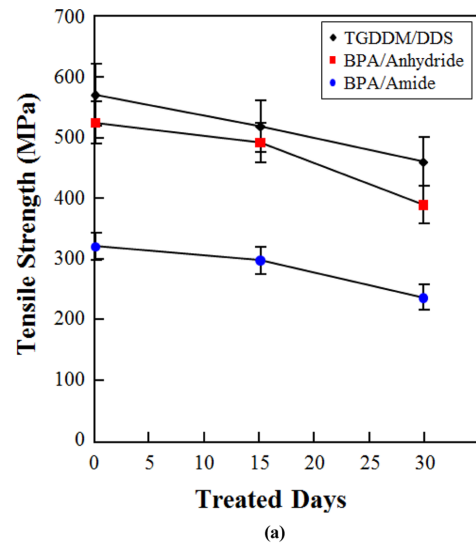
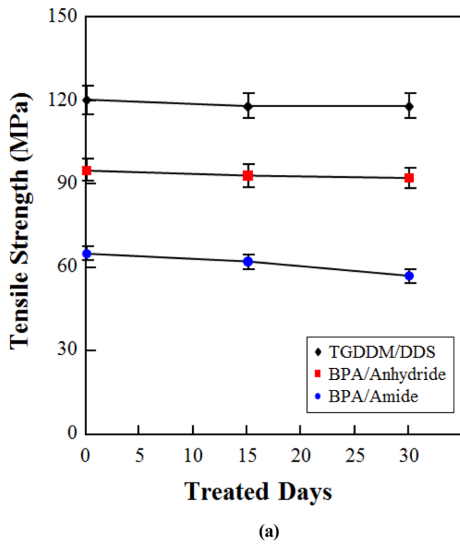


Fig. 4. Tensile stress in each materials after saline water: (a) epoxy matrix; and (b) glass fiber

Fig. 5. Mechanical properties about composites after saline water treatment: (a) tensile test; and (b) flexural test

복합재료가 30일 처리 후 물성 감소정도가 약 20% 정도 발생하는 것을 확인하였다. 그러나 굴곡강도의 경우, 4관능기 에폭시를 사용한 복합재료를 사용하였을 때 30일 처리 후 물성 감소정도가 약 20%인데 반해, 2관능기 에폭시 및 아마이드 경화제를 사용한 복합재료의 경우 물성 감소정도가 약 42%임을 확인하였다.

Fig. 6 및 Table 2는 각 복합재료에 대하여 염수처리 조건에 따른 층간전단강도 변화를 나타낸 그래프이다. 각 복합재료에 대하여 각기 다른 염수 및 열 조건을 주었고 30일 처리 후에 대하여 측정하였다. 높은 염도 및 높은 온도에 따라 층간전단강도가 감소한 것을 확인하였다. 그러나 4관능기 에폭시를 사용한 복합재료의 층간전단강도 변화가 2관능기 에폭시 및 아마이드계 경화제를 사용한 복합재료의 변화보다 더 낮은 것을 확인하였다. 층간전단강도 실험을 할 때 가장 먼저 층간에서 파단이 일어나게 되는데, 염수처

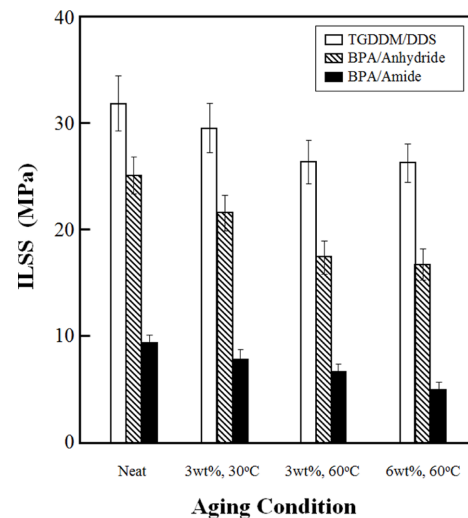


Fig. 6. Interlaminar shear strength (ILSS) of each composites after saline water treatment

Table 2. Change of ILSS after saline water treatment

Condition Matrix Type	Neat		30wt%, 30 °C		30wt%, 60 °C		60wt%, 60 °C	
	ILSS (MPa)	COS1 (%)	ILSS (MPa)	COS (%)	ILSS (MPa)	COS (%)	ILSS (MPa)	COS (%)
TGDDM/DDS	32	100	30	93	26	83	26	82
BPA/Anhydride	25	100	22	86	17	69	17	66
BPA/Amide	9	100	8	86	7	71	5	54

리 함으로 복합재료의 층간 계면에 영향을 주었다. 그러나 기지재의 가지정도에 따라 층간 계면 접착력 정도가 다르고 이는 염수노화처리 할 때에도 영향을 미친다는 것을 확인하였다.

3.3 염수처리일수에 따른 복합재료 시편 상태 및 분석

Fig. 7은 30°C, 3 wt% 염수 처리 후 유리섬유 에폭시 복합재료의 염수처리에 따른 측면을 나타낸 사진이다. 염수처리를 하였을 때 수분 등이 침투한 것을 볼 수가 있다. 4관능기를 사용한 복합재료의 경우 염수처리에 따른 수분 침투

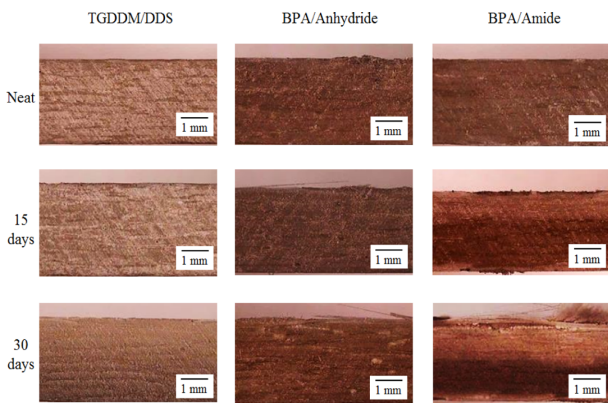


Fig. 7. Side of composites after NaCl treatment

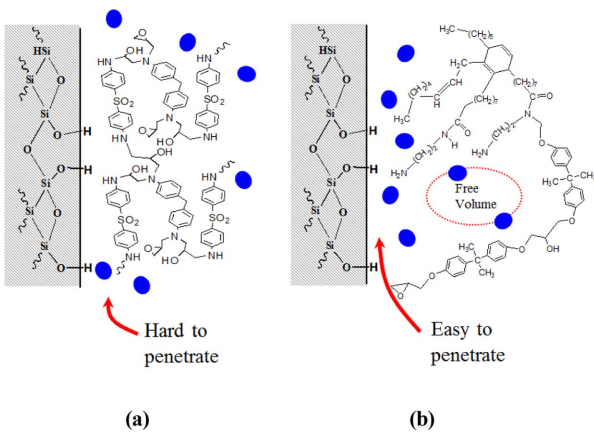


Fig. 8. Conceptual diagram about water penetration in different composites: (a) high branch; and (b) low branch

정도가 미미한 것을 확인하였다. 2관능기 에폭시 및 산 무수물계 복합재료의 경우 염수처리를 할 때 표면에서부터 파단이 일어나기 시작한 것을 관찰하였다. 2관능기 에폭시 및 아마이드 복합재료의 경우 표면 파단 및 수분 흡수가 절반정도 일어나는 것을 확인하였다.

Fig. 8은 기지재 화학적 구조에 따른 기지재 섬유간 계면에서의 수분 침투 정도를 개념도로 나타내었다. 가지가 적은 기지재를 사용한 복합재료의 경우 기지재 사이에 빈 공간이 많게 된다. 각 빈공간이 섬유 간의 계면에서도 만들어 지게 되고 수분이 쉽게 침투되는 것을 볼 수 있다. 그러나 가지 정도가 큰 기지재를 사용한 복합재료의 경우 각 가지 및 가지가 수분 침투를 방해하는 장벽 역할을 하게 되고 이는 염수 등이 유리섬유 에폭시 계면 사이로 침투하고자 하는 정도가 낮아진다.

4. 결 론

본 연구에는 복합재료 중 에폭시 기지재의 화학적 구조에 따른 염수처리 후 복합재료의 형태 변화 및 기계적 강도 변화를 확인하였다. 각 복합재료에 NaCl₃, 6 wt% 수용액, 60°C 조건하에 0, 15, 30일 각각 처리하였다. 기계적 물성으로 인장실험 및 굴곡실험을 진행하였다. 각 복합재료에 대한 밀도와 수분흡수율 정도를 비교했을 때, 반비례 한 것을 확인하였다. 복합재료의 기계적 강도에서 인장강도의 경우는 물성감소 정도가 각기 다 비슷한데 반해, 굴곡강도의 경우는 2관능기 에폭시 및 아마이드계 경화제를 사용한 복합재료의 강도저하가 급격하게 감소한 것을 확인하였다. 복합재료가 수분에 노출하게 되면 복합재료 중 가장 약한 부분인 계면을 타고 물을 흡수하게 되고, 이는 마이크로 크랙 및 최종 복합재료의 파단이 일어나기 때문에 이러한 현상을 복합재료 단면 및 기계적인 강도변화를 통하여 확인할 수 있었다.

후 기

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다. (No.20163030024550) 연구에 대한 후원으로 수행했습니다.

REFERENCES

1. Kwon, D.J., Wang, Z.J., Kim, J.J., Jang, K.W., Jang, K.W., and Park, J.M., "Prediction Method of Dispersion Condition for Reinforced Epoxy in Nano SiC Particles Using Capacitance Measurement," *Journal of the Korean Society for Composite Materials*, Vol. 26, No. 6, 2013, pp. 337-342.
2. Gellert, E.P., and Turley, D.M., "Seawater Immersion Ageing of Glass-Fibre Reinforced Polymer Laminates for Marine Applications," *Composites: Part B*, Vol. 30, 1999, pp. 1259-1265.
3. Kootsookos, A., and Mouritz, A.P., "Seawater Durability of Glass and Carbon-Polymer Composites," *Composites Science and Technology*, Vol. 64, 2004, pp. 1503-1511.
4. Yang, H.J., Jeong, M.G., Kweon, J.H., and Choi, J.H., "Strength of Composite Single-lap Bonded Joints with Different Saltwater Moisture Contents," *Journal of the Korean Society for Composite Materials*, Vol. 23, No. 4, 2011, pp. 48-54.
5. Jeon, K.W., Shin, K.B., and Kim, J.S., "A Study on the Evaluation of Tension - Compression Fatigue Characteristics of Glass Fiber / Epoxy 4-Harness Satin Woven Laminate Composite for the Railway Bogie Application," *Journal of Composite Science and Technology*, Vol. 23, No. 5, 2010, pp. 22-29.
6. Sikarwar, R.S., Velmurugan, R., and Gupta, N.K., "Influence of Fiber Orientation and Thickness on the Response of Glass/Epoxy Composites Subjected to Impact Loading," *Composites: Part B*, Vol. 60, 2014, pp. 627-636.
7. Attah, E.E., and Bucknall, R., "An Analysis of the Energy Efficiency LNG Ships Powering Options using the EEDI," *Ocean Engineering*, Vol. 110, 2015, pp. 62-74.
8. Moon, J.B., Kim, S.H., and Kim, C.G., "Effects of Salt Water Environment on the Mechanical Behavior of Composites," *Journal of the Korean Society for Composite Materials*, Vol. 23, No. 1, 2010, pp. 44-50.
9. Haameen, M.J.A., Abdul Majid, M.S., Afendi, M., Marzuki, H.F.A., Ahmad Hilmi, E., Fahmi, I., and Gibson, A.G., "Effects of Water Absorption on Napier Grass Fiber/Polyester Composites," *Composite Structures*, Vol. 144, 2016, pp. 138-146.
10. Akil, H.M., Cheng, L.W., Mohd Ishak, Z.A., Abu Bakar, A., and Abd Rahman, M.A., "Water Absorption Study on Pultruded Jute Fibre Reinforced Unsaturated Polyester Composites," *Composites Science and Technology*, Vol. 69, 2009, pp. 1942-1948.
11. Carra, G., and Carvelli, V., "Ageing of Pultruded Glass Fibre Reinforced Polymer Composites Exposed to Combined Environmental Agents," *Composite Structures*, Vol. 108, 2014, pp. 1019-1026.
12. Karbhari, V.M., and Zhang, S., "E-Glass/Vinylester Composites in Aqueous Environments - I: Experimental Results," *Applied Composite Materials*, Vol. 10, 2003, pp. 19-48.
13. Carra, G., and Carvelli, V., "Ageing of Pultruded Glass Fibre Reinforced Polymer Composites Exposed to Combined Environmental Agents," *Composite Structures*, Vol. 108, 2014, pp. 1019-1026.
14. Park, J.M., Shin, P.S., Wang, Z.J., Kwon, D.J., Choi, J.Y., Lee, S.I., and DeVries, K.L., "The Change in Mechanical and Interfacial Properties of GF and CF Reinforced Epoxy Composites after Aging in NaCl Solution," *Composites Science and Technology*, Vol. 122, 2016, pp. 59-66.