

論文

경사형 구조 CTBN 변성 epoxy/glass 적층복합재료의 기계적 성질

허태영* · 정이운* · 강태진*

Mechanical properties of CTBN-modified epoxy/glass composite with gradient structure

Tae Young Huh*, Yi Woon Jeong* and Tae Jin Kang*

ABSTRACT

To study the effect of carboxyl-terminated butadiene acrylonitrile copolymer(CTBN) inclusion and its gradient structure on the mechanical properties of the CTBN-modified epoxy/glass laminate composite, 5-ply laminate composites each having CTBN content levels of 0, 5, 10, 15 and 20 phr(parts per hundred by weight) were fabricated. Also, 5-ply CTBN-modified epoxy/glass laminates were prepared in which each layer was impregnated with 0, 5, 10, 15 and 20 phr of CTBN to give gradient in CTBN content.

For the case of laminate composites with uniform CTBN content levels, interlaminar shear strengths decreased with increase of CTBN content. The flexural properties have shown to decrease with increasing CTBN content level, which can be explained by the decrease in interlaminar shear strength and the degrading of the CTBN-modified epoxy resin itself with increasing CTBN content level. Tensile properties did not show a steady decrease as the flexural properties did, but the properties were degraded in all cases of CTBN inclusion. Impact property studies have shown that up to 15 phr of CTBN content, impact energy showed an increase and 15 phr of CTBN content has proven to be the optimum content level for best performance in impact properties.

The gradient composite showed 50~70% increase in impact energy compared with the laminate composite prepared with unmodified epoxy while only 30% increase was achieved by the conventional laminate composite with uniform 10 phr CTBN content.

It was concluded that even for the laminate composites having equal content level of CTBN, giving gradient in CTBN content through the layers also plays an important role in improving the impact properties, without much degradation of other mechanical properties such as flexural and tensile properties.

초 록

본 연구는 carboxyl-terminated butadiene acrylonitrile copolymer (CTBN)의 함유량의 변화에 따른 glass 적층복합재료의 물리적 성질 변화와 경사형 구조에 따른 역학적 성질 변화를 알아보기 위해서 CTBN 함유량이 각각 0, 5, 10, 15, 20 phr (parts per hundred resin by weight)인 적층복합재료와 다섯

*서울대학교 섬유고분자공학과

층의 laminar에 각각 0, 5, 10, 15, 20 phr의 CTBN 함유량을 달리한 epoxy 수지로 도포하여 적층한 CTBN 경사형 변성 epoxy/glass 적층복합재료를 제조하여 이의 기계적·물리적 성질을 알아보았다.

균일한 CTBN 함유량으로 도포한 적층복합재료의 경우 CTBN의 함유량이 증가할수록 적층복합재료의 층간전단력은 일정하게 감소하였다. 굽힘성질의 경우 epoxy 자체의 성질 저하 및 층간전단력의 저하로 인하여 CTBN의 함유량의 증가에 따라 일정하게 감소하는 경향을 보였다. 인장 성질의 경우에도 CTBN이 첨가된 경우에는 성질이 다소 저하되었다. 충격 실험을 한 결과 CTBN의 함유량이 증가함에 따라서 충격 성질이 향상되었고 특히 15 phr의 CTBN 함유량을 가진 적층복합재료의 경우가 가장 향상된 성질을 나타내었다. 충격 실험에서 10 phr CTBN 함유 복합재료는 unmodified epoxy 적층복합재료에 비교하여 약 30%의 충격 성질 향상이 있었으나 CTBN 경사형 epoxy/glass 복합재료는 같은 CTBN 함유량에서 약 50~70%의 충격 성질 향상을 보였다. 즉, 같은 CTBN 함유량을 가지는 적층복합재료라도 각 층을 따라 CTBN 함유량에 gradient를 줌으로써 충격성질을 향상시킬 수 있을 뿐 아니라 굽힘이나 인장 성질과 같은 다른 물성의 큰 저하없이 요구되는 고 내충격성의 경사형 복합재료를 제작할 수 있다.

1. 서 론

열경화성 수지의 낮은 인성을 보강하기 위하여 고무 입자를 첨가하는 방법에 관한 연구가 많이 이루어져왔다[1, 2]. 일반적으로 약 0.5 ~ 5 μm 의 지름을 갖는 고무 입자를 첨가함으로써 two phase의 물질을 형성하게 된다. 특히 epoxy 수지는 고성능 접착제뿐만 아니라 섬유강화 복합재료의 기지재로서도 많이 사용되어져왔다. Epoxy는 또한 열적 안정성, 고강력, 뛰어난 접착력으로 인해 항공우주 구조재 및 전자 재료로서도 널리 사용되고 있다. 그러나 brittle한 성질로 인해 그 적용 분야에 제한을 받는 경우가 있다. 따라서 이러한 단점을 극복하고 인성을 증가시키기 위한 가장 일반적인 방법으로서 curing시에 phase가 분리되는 제2의 물질을 첨가하는 방법이 있다. 제2의 물질로서 가장 많이 이용되는 것은 carboxyl-terminated butadiene acrylonitrile copolymer (CTBN)로서 epoxy 수지에 첨가하였을 때 0.1 ~ 5 μm 의 작은 고무 입자가 분산되어 있는 two phase morphology를 형성하게 되고 이러한 elastomer 성격의 CTBN을 첨가하였을 때 인성이 증가하게 된다. 그 동안의 연구에 의하면 고무 입자 첨가로 인한 epoxy 강인화의 기구는 localized shear yielding, cavitation 등의 기구가 지배적인 것으로 보고되었다[3, 4]. 반면에 낮은 유리전이온도를 갖는 고무의 첨가로 인해 변성 epoxy수지의 열적 성질과 modulus는 감소하게 된다.

CTBN의 함유량 변화에 따른 유리 섬유 적층복합재료의 여러 가지 성질 변화를 알아보기 위해서 CTBN 함유량이 각각 0, 5, 10, 15, 20 phr (parts per

hundred resin by weight)인 적층복합재료를 제조하여 물성변화를 알아보았다. 계면결합력의 변화를 알아보기 위한 short beam shear test에 의한 층간전단력의 측정, 굽힘실험, 인장 실험 및 충격 실험을 행하여 CTBN 함유량 증가에 따른 변화를 알아보았다.

또한 다섯 층을 각각 0, 5, 10, 15, 20 phr의 CTBN을 함유한 epoxy 수지로 도포하여 적층한 경사형 CTBN 변성 epoxy/glass 적층복합재료를 제조하고 이의 기계적·물리적 성질을 short beam shear test, 굽힘실험, 인장 실험 그리고 충격 실험을 행하여 알아보았다. 위의 실험을 통해 얻어진 CTBN 함유량에 따른 적층복합재료의 충격거동을 바탕으로 경사형 CTBN 변성 epoxy/glass 적층복합재료의 충격거동을 분석하였다.

2. 실험

2.1 재 료

2.1.1 기지재

본 실험에 사용된 기지재는 diglycidyl ether of bisphenol-A(DGEBA) 종류의 epoxy로서 국도화학의 YD-128을 사용하였다. Epoxy 기지재의 경화제로는 4,4-diamino diphenyl methane(DDM)(국도화학의 TH-432)을 사용하였다.

2.1.2 강인화재

Epoxy 기지재의 강인화(toughening)를 위한 강인

화재(toughening agent)로는 carboxyl-terminated butadiene acrylonitrile copolymer(CTBN)를 사용하였는데 B.F. Goodlich Company의 Hycar CTBN 1300×13을 사용하였다.

2.1.3 보강재

본 실험에서 보강재로 사용된 유리 섬유 직물은 Owens Corning Fiberglass Corporation에서 제조된 S-2 glass fiber fabric을 사용하였다.

2.2 실험

2.2.1 CTBN 변성 epoxy/glass 적층복합재료의 제조

5, 10, 15, 20 phr(parts per hundred resin by weight)의 CTBN을 에폭시수지에 첨가하여 150℃에서 약 2시간 동안 mechanical stirrer로 교반한 후, 대기 중에서 80℃까지 냉각하였다. 그 후 계산된 양의 경화제를 80℃에서 첨가하여 교반한 후 이를 glass fiber fabric에 균일하게 도포하여 하루 정도 상온에서 건조하였다. 적당한 건조한 후에 다섯 층을 hand lay-up 공정에 의해 적층하고 160℃, 100psi에서 경화시켰다. Fig. 1은 적층구조를 나타내는데 “G”는 경사형 CTBN 변성 epoxy/glass 적층복합재료를 나타내고 “U”는 다섯 층을 모두 동일한 CTBN 함유량으로 한 시료를 나타낸다. 또한 “G-0”은 하중이나 충격을 경사형 적층복합재료의 0 phr CTBN 함유층 방향으로 가한 경우를 나타내며, “G-20”은 경사형 적층복합재료의 20 phr

CTBN 함유층 방향으로 가한 경우를 나타낸다.

2.2.2 Short beam shear 실험

충간전단력의 경우 ASTM D2344-76법에 의하여 Span-to-depth ratio는 충간전단력만이 지배적으로 작용하도록 5의 값을 권장하고 있으나 loading nose와 시료가 두 지지대 사이에서 jamming되는 것으로 관측되어 span-to-depth ratio를 다시 7로 조정하여 충간 전단이 발생하는 것을 육안으로 확인한 후에 실험을 행하였고, short beam shear test에 의한 interlaminar shear strength값의 계산식은 다음과 같다.

$$\text{Interlaminar Shear Strength} = \frac{3P}{4bt} \dots\dots\dots(1)$$

여기에서 P 는 최대 하중(N), b 는 시편의 폭(m), 그리고 t 는 시편의 두께(m)이다.

2.2.3 굽힘실험

굽힘실험은 Shimadzu AGS-1000A tester에서 3점 굽힘실험을 실행하였고 ASTM 790-84a법에 따라 폭 20 mm, 길이 100 mm의 시편을 준비하여 실험하였다. Cross head 속도는 2 mm/min로 하였고 span length는 80 mm로 고정하였다. 굽힘강도는 다음 식을 통해 계산하였다.

$$S_F = \frac{3PL}{2bt^2} \dots\dots\dots(2)$$

여기에서 S_F 는 굽힘강도(N/m²)이고 P 는 최대 하중(N), L 은 span 길이(m), b 는 시편의 폭(m), 그리고 t 는 시편의 두께(m)이다.

또한 굽힘 계수의 경우는 하중-변형 곡선에서 초기 직선부분의 기울기를 구해 다음 식에 대입하여 계산하였다.

$$E_F = \frac{L^3 m}{4bt^3} \dots\dots\dots(3)$$

여기에서 E_F 는 굽힘 계수(N/m²), L 은 span 길이(m), m 은 하중-변형 곡선에서의 초기 직선부분의 기울기(N/m), b 는 시편의 폭(m), 그리고 t 는 시편의 두께(m)이다.

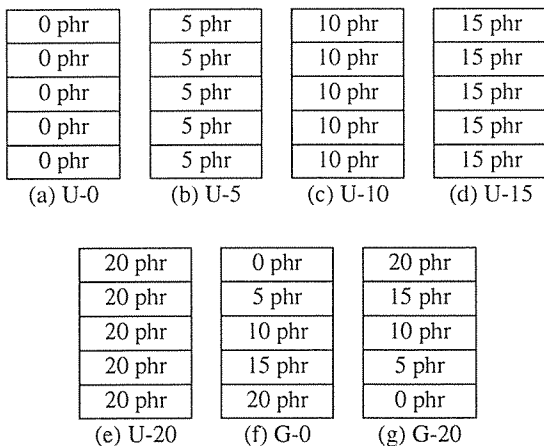


Fig. 1. Stacking sequences of the S-2 glass / modified epoxy laminate composite.

2.2.4 인장 실험

적층복합재료의 기계적 성질을 알아보기 위해 인장 실험을 Instron 4204에서 실행하였다.

ASTM D3039-76법에 따라 시편의 길이는 210 mm, 폭은 15 mm로 하였고 40 mm의 glass/epoxy 탭을 시편의 양끝에 접착시켰다. Cross head의 속도는 2 mm/min으로 하였고 gauge length는 130 mm로 하였다.

2.2.5 충격 실험

충격실험은 10 cm×10 cm의 시료를 만들어 낙하 하중 충격 시험기에서 실험하였다. 자유 낙하 하중 충격 시험기는 지름 12.7 mm의 반구형 impactor와 지름 76 mm의 원형 구멍이 뚫린 시편 지지대로 구성되어 있고 상하판 지지대가 공기압에 의해 시료를 고정 시키도록 되어있다. 여러 번의 예비 충격실험을 통해 시료가 관통되는 적절한 하중과 높이를 찾아서 모든 실험에 공통적인 188.3 J의 충격을 가하여 실험을 행하였다. 총 에너지는 실험에서 얻어지는 하중-시간 곡선에서 최대 하중까지 흡수된 에너지인 초기 에너지와 그 나머진 전파 에너지의 합으로 계산되어졌다. 또한 관통을 위해 필요한 188.3 J의 절반인 94.15 J를 가하여 반복 충격 실험을 2~3회에 걸쳐 실행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 경사형 CTBN epoxy/glass 적층복합재료의 비교

경사형 CTBN epoxy/glass 적층복합재료의 경우, CTBN 함유량에 따른 레진색깔의 변화를 통해서 elastomer함유량의 경사가 주어져 있음을 육안으로 확인할 수 있었다. 경사형 CTBN 변성 epoxy/glass 적층복합재료의 모든 층이 동일한 epoxy 수지 함유량을 갖고 있다고 가정하였을 때, 이들을 평균하여 얻은 CTBN 함유량은 10 phr이라고 할 수 있다. 즉 10phr의 기존 적층복합재료에 함유한 CTBN의 총량과 경사형 구조 적층복합재료에 함유한 CTBN의 전체 양이 같다고 할 수 있다. 따라서 본 실험에서는 경사형 CTBN 변성 epoxy/glass 적층복합재료 G-0 및 G-20과 10 phr CTBN으로 동일하게 적층한 U-10 시료를 상호 비교하여 CTBN 경사의 영향을 분석하였다.

3.2 Short beam shear test

short beam shear test 방법에 의한 층간전단력의 실험결과를 Fig. 2에 보였다. CTBN의 함유량이 증가할수록 interlaminar shear strength의 값이 일정하게 감소하고 있는 현상을 관찰할 수가 있다. U-20의 경우 U-0에 비해 interlaminar shear strength값이 약 14% 감소한 것으로 나타났다. 즉, CTBN이 첨가됨으로써 laminar간의 계면결합력은 소폭으로 감소하나 그 변화량은 그다지 크지 않음을 보여주고 있다.

Fig. 3에서 G-0, G-20 및 U-10 시료의 interlaminar shear strength값을 서로 비교하였다. G-0은 경사형 CTBN 변성 epoxy/glass 적층복합재료를 0 phr 방향으로 하중을 가한 경우이고 G-20은 20 phr 방향으로 하중을 가한 경우를 나타낸다. Fig. 3에서 G-0과 U-10은 거의 동일한 값을 갖는다는 것을 알 수 있다.

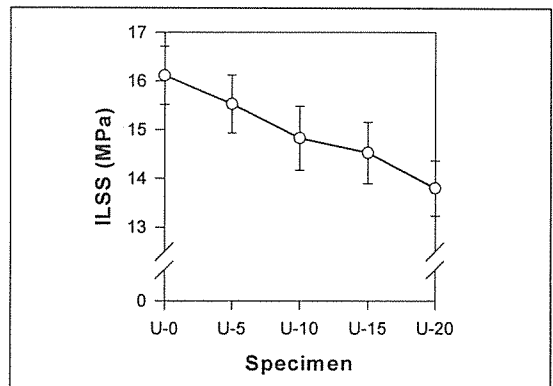


Fig. 2. Interlaminar shear strengths of epoxy/glass laminate specimens with increasing CTBN content level.

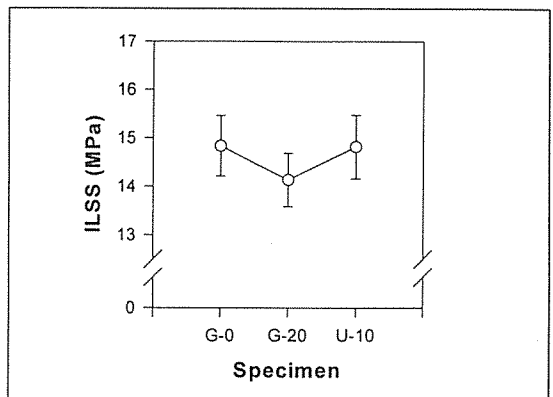


Fig. 3. Comparison of interlaminar shear strengths of conventional laminate(U-10) with gradient laminates(G-0, G-20)

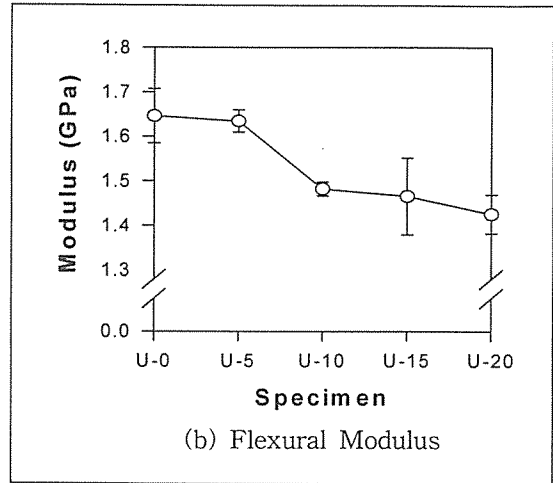
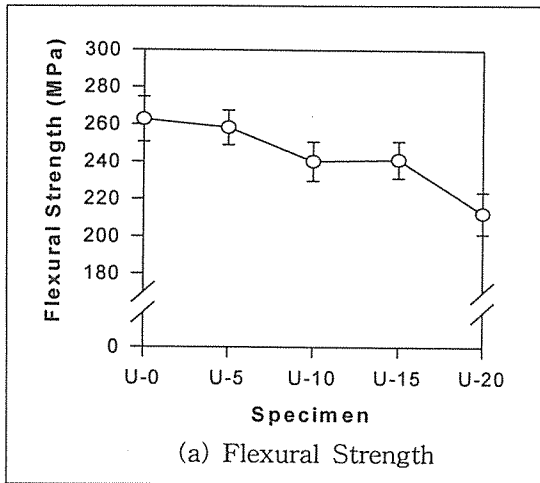


Fig. 4. Flexural properties of epoxy/glass conventional composites with increasing CTBN content level.

또한 G-20의 경우 G-0에 비해 interlaminar shear strength의 값이 다소 작은 편이지만 U-10과 비교하였을 때 그 차이가 약 5%로서 CTBN이 첨가되지 않은 시편(U-10)과 비교하여 경사형 시편(G-0, G-20)은 큰 차이를 보이지 않는다고 말할 수 있다.

3.3 굽힘실험

3점 굽힘실험에 의해 굽힘성질의 변화를 측정하였다. Fig. 4에서 보이는 바와 같이 CTBN 함유량이 증가함에 따라 굽힘 강력과 굽힘 계수가 유사한 경향으로 감소하고 있는 것을 볼 수 있다. 굽힘 강력의 경우, U-20은 U-0에 비해 약 20% 감소하였고, 굽힘 계수의 경우 약 13% 감소하였다. 이러한 현상은 CTBN 변성 epoxy 수지의 물성에 관한 연구에서도 보고된 바로서, CTBN 변성 epoxy 수지를 유리 섬유 적층복합재료의 기지재로 사용했을 때에도 rule of mixture에 의해 복합재료의 굽힘성질 저하로 나타나게 됨을 확인할 수 있다.

또한 이러한 감소는 interlaminar shear strength의 감소와도 연관시켜 생각해 볼 수 있다.

즉, CTBN 함유량의 증가에 따라 층간의 계면결합력이 감소하게 되고 이에 따라 굽힘 실험시 delamination의 영향이 더 커지게 되어 굽힘성질의 저하로 이어지게 된다고 볼 수 있다.

Fig. 5에 G-0, G-20 및 U-10의 굽힘성질을 비교하였다. 굽힘 강력의 경우, 경사형 복합재료 G-0은 기존의 적층복합재료 U-10과 거의 같은 값을 보이고, G-

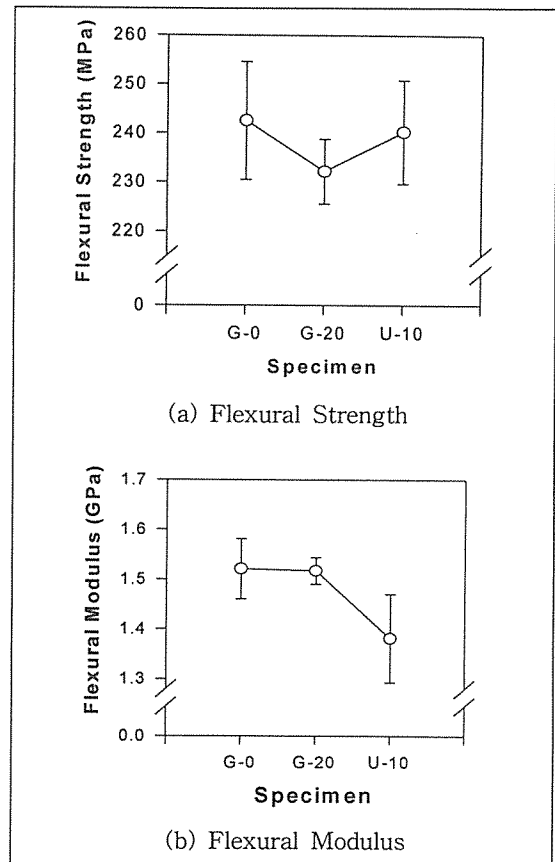


Fig. 5. Comparison of flexural properties of gradient(G-10, G-20) composites with conventional laminate composite

20의 경우 G-0에 비해서 그 값이 다소 적지만 U-10과의 차이는 약 3%로서 그 차이는 거의 무시할 수 있다.

굽힘 계수의 경우, G-0과 G-20 모두 U-10보다 약 2.5% 더 크다. 그러나 이 경우도 역시 큰 차이가 없다고 볼 수 있다. 다시 말해 경사형 CTBN 변성 epoxy/glass 적층복합재료의 굽힘성질은 U-10의 굽힘성질과 거의 같음을 볼 수 있다.

3.4 인장 실험

CTBN으로 변성된 기지물질로 성형한 복합재료의 인장성질은 굽힘성질의 경우와는 달리 CTBN 함유량의 증가에 따라 일정한 기울기로 저하되는 현상을 보이지 않고 다소 불규칙적인 변화를 보였다. Fig. 6에 CTBN함량에 따른 복합재료의 인장 강력 및 인장 계수의 결과를 보였다. Fig. 6에서 보듯이 인장 강력의 경우 U-10을 제외하고는 CTBN의 함유량이 증가함에 따라 인장 강력이 조금씩 감소하는 경향을 알 수 있다. 또한 굽힘 계수에 있어서도 U-20의 경우를 제외하고는 CTBN 함유량의 증가와 더불어 굽힘 계수도 함께 감소하고 있는 모습을 보이고 있다. 특히 인장 강력과 인장 계수 모두 CTBN이 첨가된 시료의 인장 강력 및 인장 계수의 값이 unmodified의 경우보다 모두 더 낮게 나타나고 있음을 알 수 있다.

이것은 보강섬유와 기지재간의 계면결합력과 층간전단력이 CTBN의 첨가와 함께 감소하기 때문인 것으로 해석할 수 있다.

경사형 CTBN 변성 epoxy/glass 적층복합재료의

인장 성질과 U-10의 성질을 비교해 보면 인장 강력의 경우 경사형 CTBN 변성 epoxy/glass 적층복합재료와 그의 평균이라고 할 수 있는 U-10의 차이는 약 2.5%로서 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 인장 실험의 경우 초기에는 기지재가 하중을 받으나 그 이후 최대 하중에서는 기지재가 파괴되고 보강 섬유가 대부분의 하중을 받기 때문에 시료간에 큰 차이가 없는 것으로 보인다. 그러나 인장 계수의 경우에는 경사형 CTBN 변성 epoxy/glass 적층복합재료가 U-0의 값에 가까운 것으로 나타났다.

3.5 충격 실험

CTBN 함유량의 증가에 따른 적층복합재료의 충격 실험 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

CTBN의 함유량이 증가함에 따라 적층복합재료의 충격시 흡수되는 총 흡수에너지가 15 phr CTBN 함유량까지는 일정하게 증가하고 있음을 알 수 있다. 특히 U-15 시편의 경우 변성되지 않은 epoxy를 기지재로 사용하여 적층한 복합재료(U-0)보다 총 흡수에너지가 약 43%증가하는 것을 관찰할 수 있었다.

총 흡수에너지를 초기 에너지와 전파 에너지로 나누어 분석해 보면, 초기 에너지의 경우보다 전파 에너지의 경우가 CTBN 함유량 증가에 따른 에너지 증가폭, 즉 기울기가 더 크기 때문에 결과적으로 총 흡수에너지 증가에 더 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 일반적으로 전파 에너지는 기지재의 toughness와 층간전단력의 영향을 크게 받는다. 특히 Yeung과 Broutman은 충격 에너지와 층간전단력 사이에 상관 관계가

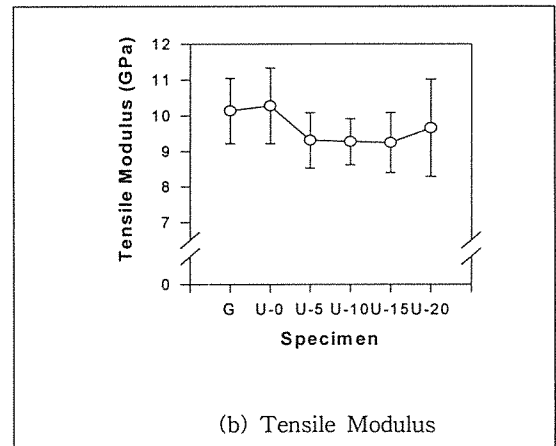
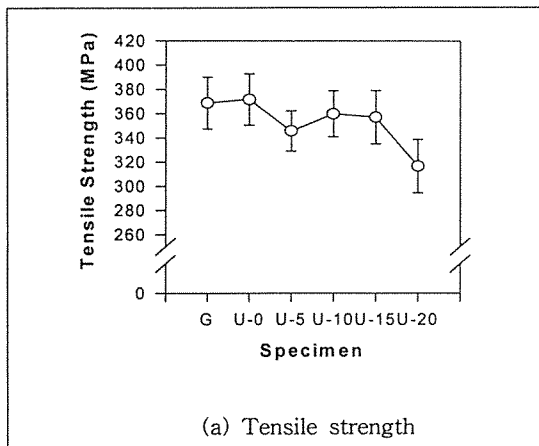


Fig. 6. Tensile properties of the epoxy/glass laminate composites of gradient and conventional laminate with different CTBN content level.

있음을 발견하였는데, 여러 종류의 coupling agent를 사용하여 polyester/E-glass 적층복합재료의 interlaminar shear strength를 변화시켰을 때, interlaminar shear strength가 감소함에 따라 전파 에너지가 증가하는 것을 확인하였다[5].

Short beam shear 시험법에 의한 interlaminar shear strength의 고찰에서도 보았듯이 본 실험에서 CTBN의 함유량이 증가할 수록 interlaminar shear strength 값이 소폭 감소하는 것이 관찰된 바 있다. 또한 앞서 적정량까지의 CTBN 함유량의 증가는 epoxy 기지재의 toughness를 증가시킨다고 언급한 바 있다. 따라서 본 충격실험에서 관찰된 CTBN 함유량의 증가에 따른 적층복합재료의 총 흡수에너지 및 전파 에너지의 증가는 CTBN의 첨가에 따른 층간전단력의 감소 및 epoxy 기지재 자체의 toughness 향상에 기인한 것으로 볼 수 있다.

Fig. 7에서 충격시 총 흡수에너지가 CTBN 함유량 15 phr까지는 증가를 보이다가 20 phr에서 다시 감소하는 것을 볼 수 있는데 이는 DGEBA epoxy 수지의 경우 CTBN 함유량 20 phr 근처에서 phase-inversion이 일어나 수지의 toughness가 감소하기 때문인

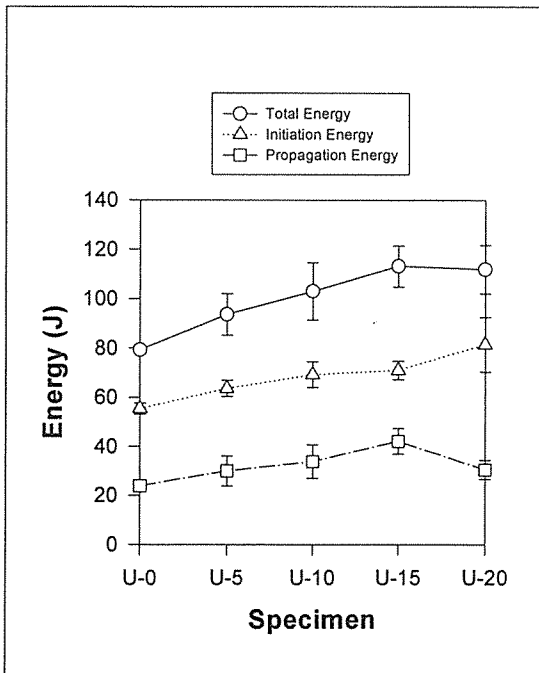


Fig. 7. Impact properties of epoxy/glass conventional laminate composites with increasing CTBN content level.

것으로 해석할 수 있다[6]. 따라서 충격에 대한 CTBN 함유량의 최적량은 약 15 phr 이라고 할 수 있다. 특히 반복 충격 실험을 통해 이를 확인할 수 있었는데 충격 에너지를 앞서 실험한 에너지의 반인 94.15 J로 줄여 반복 충격 실험을 행하였을 때 U-15 시료의 경우 두 번째 충격에서 관통이 일어난 나머지 시료와는 달리 세 번째 충격에서 관통이 일어났다. 이 실험을 통해서도 CTBN 함유량 15 phr이 충격 성질에 있어서 최적량을 확인할 수 있었다.

U-0과 U-15 시편의 충격실험에서 얻어지는 대표적인 하중-변형 곡선이 Fig. 8에 보였다. 먼저 U-0의 경우를 보면 충격을 가했을 때 초기에는 직선적인 거동을 하다가 최대 하중 이후에 곡선이 급격히 감소하는 모습을 보이고 있다. U-15의 경우 U-0보다 최대 하중 및 최대 변형이 더 클 뿐 아니라 그 거동은 U-0과 마찬가지로 초기에는 직선적인 거동을 하나 최대 하중 이후에 곡선이 U-0과 비교하여 보다 완만하게 감소하는 것을 알 수 있다.

이것은 최대 하중까지의 에너지를 계산한 초기 에너지와 그 이후의 에너지를 계산한 전파 에너지 값을 통해서도 확인할 수 있는데 U-0 시편에 비해 U-15 시편의 경우가 초기 에너지에 대한 전파 에너지 값의 비율, 즉 ductility index(Propagation energy/Initiation energy) 값이 더 크다는 것을 통해서도 확인할 수 있다.

Ductility index의 CTBN 함유량에 따른 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 여기에서 CTBN 함유량이 증가

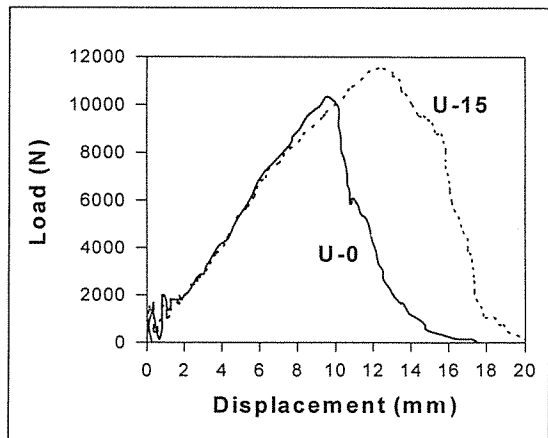


Fig. 8. Change in impact load-displacement curves of conventional laminate composites fabricated with CTBN modified epoxy resin

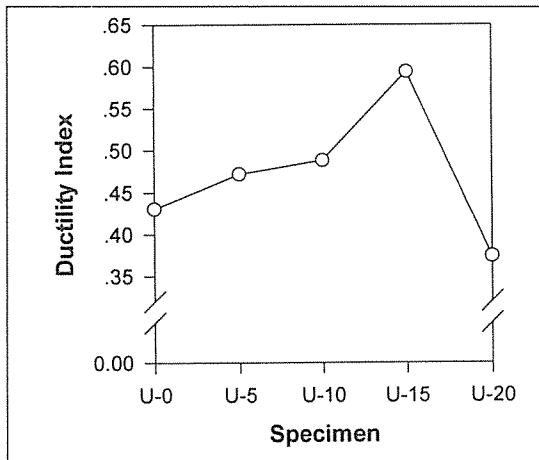


Fig. 9. Ductility indices of epoxy/glass laminate specimens with increasing CTBN content level

할수록 ductility index 값이 일정하게 증가하고 있음을 보여주고 있다. 즉, 이러한 곡선의 모양과 초기 에너지 및 전파 에너지의 비교에서 ductility index 값이 작은 U-0 시편은 상대적으로 brittle한 충격거동을 보이고 ductility index 값이 큰 U-20 시편은 상대적으로 ductile한 충격거동을 보였다.

경사형 CTBN 변성 epoxy/glass 적층복합재료 충격시의 에너지가 Fig. 10에 나타나 있다. G-0과 G-20은 경사형 CTBN 적층복합재료의 0 phr 방향과 20 phr 방향으로 충격을 준 것을 각각 나타내고 있다. 총 에너지를 비교해보면 G-0의 경우 U-0에 비해 67.61%, 그리고 G-20의 경우 51.51%가 증가하였음을 알 수 있다. 또한 U-10과 비교하였을 때에도 G-0의 경우에는 28.88%, G-20의 경우에는 16.5%가 증가되었음을 발견하였다. 관통이 일어나는 모양에 있어서도 다른 시료들은 비교적 쉽게 관통이 일어나는 반면 G-0 시료의 경우 관통이 가까스로 일어나는 모습을 보였다. 즉, 이 결과는 같은 CTBN 함유량을 가진 적층복합재료일지라도 어떠한 구조로 적층을 하느냐에 따라서 즉, gradient의 방향에 따라서 충격 성질이 달라질 수 있음을 보여주는 것이다.

Mallick과 Broutman은 낮은 충격 에너지와 brittle한 failure mode를 보이는 탄소섬유 적층복합재료와 상대적으로 높은 충격 에너지와 ductile한 failure mode를 보이는 E-glass 섬유 복합재료를 함께 이용하여 탄소 섬유 층이 바깥 면에 위치하고 glass 섬유 층이 안쪽에 위치한 샌드위치구조의 새로운 hybrid 적층

복합재료를 제조하여 실험한 결과 새로운 hybrid 적층복합재료는 기존의 GY-70 탄소 섬유 적층복합재료보다 약 35배로 충격 성질이 향상되는 것을 보고하였다. 이것은 GY-70 탄소 섬유가 낮은 strain-to-failure를 갖는 반면 E-glass 섬유가 상대적으로 높은 strain-to-failure를 가져, 충격시 GY-70은 낮은 strain-to-failure로 인해 높은 인장력에 의한 failure가 곧바로 일어나 delamination이 진행되는 반면 높은 strain-to-failure를 갖는 E-glass fiber가 나머지의 stress를 지탱해주어 복합재료 전체의 brittle한 failure를 방지하고 progressive failure를 유도하기 때문인 것으로 해석하고 있다[7].

본 연구에서 경사형 CTBN 변성 epoxy/glass 적층복합재료 G-0 및 G-20 시료가 같은 평균 CTBN 함유량에도 불구하고 U-10 시료보다 향상된 충격 성질을 갖는 것은 이와 유사한 mechanism에 따라 설명할 수 있다. Fig. 11은 displacement at max. load를 보여주고 있는데 여기에서 보듯이 CTBN 함유량이 증가할수록 복합재료의 displacement at max. load가 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 다시 말해 U-0 시료가 U-20 시료보다 displacement at max. load가 작다. 따라서 충격이 가해졌을 때 0 phr CTBN을 갖는 층에서 인장력이 작용을 하다가 곧 관통이 일어나게 되고 그 이후에는 displacement at max. load가 더 큰 CTBN 함유층들이 나머지 stress를 분산시키게 된다.

또한 이때 CTBN 함유에 따른 stress 분산 및 crack 전파 방해가 0 phr의 경우보다 더 클 것이므로 전체적으로 U-10 보다 향상된 충격성질을 갖는 것으로 설명할 수 있다. 또한 G-0의 경우와 G-20의 경우를 비교하였을 때도 충격시 에너지에 있어 서로 차이가 있음을 알 수가 있는데 이러한 차이도 이와 같은 mechanism에 의해 설명이 가능하다. 앞서 ductility index의 비교를 통해서 CTBN의 함유량이 증가할수록 초기 에너지에 대한 전파 에너지의 비중이 더 커져 CTBN 함유량이 클수록 상대적으로 더 ductile한 failure를 보임을 알아보았다. 따라서 상대적으로 brittle한 failure를 보이는 0 phr CTBN 함유층 방향으로 충격을 가했을 때 위의 설명된 mechanism에 의해 failure가 일어나 충격 성질이 향상되고, ductile한 failure를 보이는 20 phr CTBN 함유층 방향으로 충격을 가했을 때에는 brittle failure와 ductile failure의 혼합으로 인해 충격 성질의 향상이 있으나 그 크기는 G-0의 경우보다 작다고 설명할 수 있다. Fig. 10을

보면 G-0의 경우 초기 에너지가 매우 크고 전파 에너지도 큰 반면 G-20의 경우 초기 에너지가 G-0과 비교해 큰 폭으로 감소한 반면 전파 에너지는 소폭으로 증가하여 총 에너지에 있어 G-0의 경우가 G-20보다 크다. 이러한 결과는 위의 설명한 mechanism에 따른 G-0과 G-20간의 차이를 다시 한 번 확인해 주고 있다.

Fig. 12에서 G-0 및 G-20 과 U-10의 ductility index를 비교하였다. 여기에서 G-0의 ductility index 값이 작은 것은 초기 에너지가 매우 크기 때문이고, G-20의 ductility index 값이 매우 큰 것은 G-0과 비교, 초기 에너지가 급격히 감소하는데 비해 전파 에너지는 소폭 증가하기 때문이다.

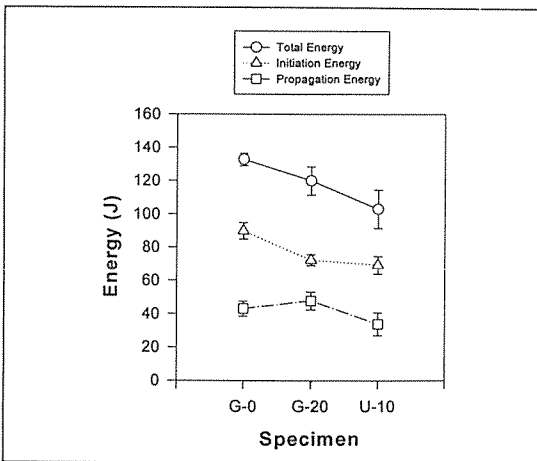


Fig. 10. Comparison of impact properties of gradient(G-10, G-20) and conventional laminate composites

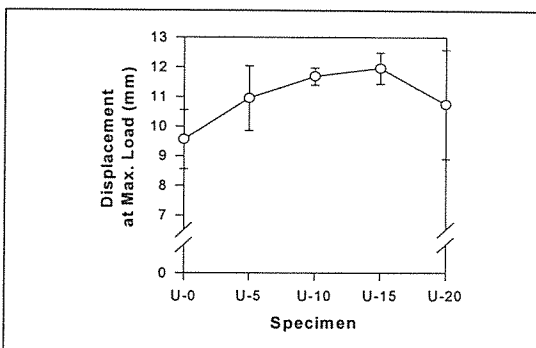


Fig. 11. Displacement at max. load of laminate composites fabricated with modified epoxy resin at different CTBN levels

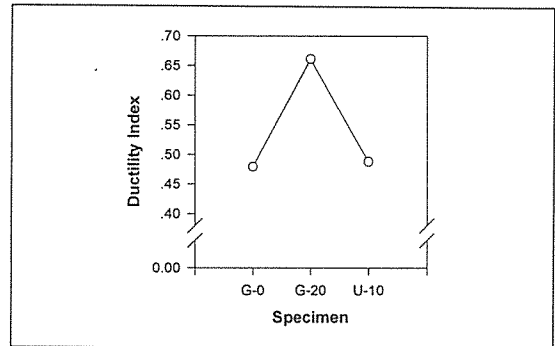


Fig. 12. Comparison of ductility indices of gradient(G-0, G-20) and conventional(U-10) composites

Mallick의 실험에서처럼 2종의 섬유를 hybrid 하였을 때보다 물성의 변화 폭이 작은 것은 섬유 강화 복합재료의 경우 섬유가 강인화에 미치는 영향이 기지재의 경우보다 더 지배적이기 때문이다. 그러나 같은 CTBN 함유량을 가지는 기지재라고 해도 그 적층 순서에 따라 충격 성질이 약 30%나 향상된다는 사실은 주목할만하다.

4. 결 론

본 실험에서는 carboxyl-terminated butadiene acrylonitrile copolymer (CTBN) 변성 diglycidyl ether of bisphenol A(DGEBA)-type epoxy/DDM 을 기지재로 사용하여 5 ply glass fiber fabric 적층복합재료를 제조하였다. CTBN 함유량에 따른 glass 복합재료의 물성변화를 알아보기 위해 0, 5, 10, 15, 20 phr의 CTBN 함유량을 갖는 5가지 적층복합재료를 경사형 및 비경사형으로 제조하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

CTBN의 함유량이 증가할수록 적층복합재료의 층간전단력은 일정하게 감소하였다. 굽힘성질의 경우 CTBN 변성 epoxy 자체의 성질 저하 및 층간전단력의 저하로 인하여 CTBN의 함유량의 증가에 따라 일정하게 감소하는 경향을 보였다. 인장 성질의 경우 굽힘성질의 경우처럼 일정한 기울기로 감소하지는 않았으나 CTBN이 첨가된 경우에는 성질이 다소 저하되었다. 충격 실험 결과에 의하면 CTBN 함유량이 증가함에 따라서 충격 성질이 향상되었고 15 phr의 CTBN 함유량을 가질 때 가장 향상된 충격성질을 보였다.

또한 각 층별로 0, 5, 10, 15, 20 phr의 CTBN 함유량의 epoxy를 도포·적층한 경사형 CTBN 변성 epoxy/glass 적층복합재료를 제조·실험하여 그 물성을 실험한 결과 다음과 같은 사실을 확인하였다.

경사형 CTBN epoxy/glass 복합재료의 굽힘 및 인장 성질을 알아본 결과 unmodified epoxy를 기지재로 한 복합재료의 경우에 비해 약 1~12% 정도 소폭의 물성저하가 있었고 이는 평균 CTBN 함유량인 10 phr을 가지는 복합재료의 물성과 비슷함을 확인할 수 있었다. 충격실험을 한 결과 10 phr CTBN 함유 복합재료는 unmodified epoxy laminate에 비교하여 약 30%의 충격성질 향상이 있었으나 경사형 CTBN epoxy/glass 복합재료는 unmodified epoxy의 경우에 비교하여 약 50~70%의 충격 성질 향상이 있음을 보였다. 이러한 큰 충격 성질 향상은 상대적으로 brittle한 failure와 ductile한 failure를 보이는 여러 층의 혼합으로 인해 개시에너지 및 전파 에너지를 효과적으로 분산하여 복합재료 전체의 brittle한 failure를 방지하기 때문인 것으로 해석할 수 있다. 특히 0 phr CTBN 함유층의 방향으로 충격을 가했을 경우가 20 phr CTBN 함유층의 방향으로 충격을 가한 경우보다 충격 성질 향상 폭이 더 크게 나타남을 보였다.

즉, 같은 CTBN 함유량을 가지는 적층복합재료라도 각 층에 따라 CTBN 함유량에 gradient를 줌으로써 충격 성질을 향상시킬 수 있을 뿐 아니라 기존적층복합재료에서 나타난 기지재의 toughening에 의한 굽힘이나 인장 성질과 같은 다른 물성의 큰 저하를 방지할 수 있어 경사형 CTBN epoxy/glass 적층복합재료는 여러 첨단구조분야에 응용될 수 있을 것으로 여겨진다.

후 기

본 연구는 1997년도 교육부 학술 연구 조성비(신소

재 N-97)에 의하여 연구되었으며 이에 관계자 여러분께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. C. K. Riew, "Rubber-toughened plastics", American Chemical Society, Washington D.C. 1989.
2. C. B. Bucknall, "Toughened plastics", Applied Science Publisher, London, 1977.
3. A. F. Yee and R. A. Pearson, "Toughening mechanisms in elastomer-modified epoxies : Part I. Mechanical studies," J. Mater. Sci., Vol.21, 1986, p.2462.
4. R. A. Pearson and A. F. Yee, "Toughening mechanisms in elastomer-modified epoxies : Part II. Microscopy studies," J. Mater. Sci., Vol.21, 1986, p.2475.
5. P. Yeung and L. J. Broutman, "The effect of fiber-matrix interface strength on the impact and fracture properties of carbon-fiber-reinforced epoxy resin composites," J. Phys. D:Appl. Phys., Vol.6, 1973, p.572.
6. S. D. Hwang and T. J. Kang, "Effect of matrix toughening on the mechanical properties of glass fiber reinforced composite," 박사학위논문, 서울대학교, 1996, p.78.
7. P. K. Mallick and L. J. Broutman, "Static and impact properties of laminated hybrid composites," J. Testing Evaluation, Vol.5, 1977, p.190.