

論文

유리섬유 강화 복합재료의 계면 접착강도가 충격강도 및 에너지 흡수 능력에 미치는 영향

김범준* · 추민지* · 강태진*

Effect of Interfacial Adhesion Strength on the Impact Strength and Energy Absorption Capability of Glass Fiber Reinforced Composites

Beom Joon Kim*, Min Ji Choo*, and Tae Jin Kang*

ABSTRACT

Surface treatments determine the strength of the interfacial between the resin and reinforcement. The effect of interfacial adhesion strength on the impact toughness and energy absorption capability of S2-glass fiber woven fabric reinforced polyester laminates has been studied.

The interfacial strength between fiber and matrix was altered by the surface treatment of the reinforced fibers with heat cleaning, starch treatment, starch-oil treatment and silane coupling agent at several levels. Interlaminar shear strength and flexural strength were measured to evaluate the mechanical properties of the laminate. An instrumented drop-weight impact test was performed on the specimens at the various energy levels and the internal damages of the specimen were examined using a ultrasonic C-Scan.

The laminates treated with silane coupling agent showed the best mechanical properties but showing the poorest impact properties. Starch and starch-oil treatment, which are incompatible with the matrix, afforded the best impact toughness while mechanical properties were inferior to the silane treatment. The specimens treated with starch, starch-oil and silane coupling agent showed only internal damages at the initially applied impact energy of 94 Joule while the silane coupling agent treated specimens were penetrated at the energy level of 24.30 Joule.

* 서울대학교 섬유공학과

초 록

S2-glass섬유직물의 표면을 열처리, 스타치, 스타치오일, 실란커플링제를 처리하여 폴리에스터수지와의 계면접착력을 조절한 적층복합재료를 성형하였다. 3점굴곡실험과 short beam shear test에 의해 계면접착력이 역학적 성질에 미치는 영향을 조사하였고, 낙하하중 충격시험법에 의해 충격강도와 에너지흡수능력을 조사하였으며, 전자주사현미경과 Ultrasonic C-scan을 이용하여 충격시험후의 시편의 손상을 관찰하였다. 유리섬유 직물표면에 실란커플링제를 처리후 성형한 복합재료는 굴곡강도와 층간전단강도가 가장 우수하였으며 충격시험에서는 낮은 충격에너지에서도 시료의 파단이 발생하였다. 스타치와 스타치오일로 처리 후 성형한 복합재료는 역학적성질은 떨어졌으나 94 Joule의 충격에너지에서도 층간분리에 의한 내부손상만이 발생하여 내 충격성이 우수함을 나타내었다.

1. 서 론

섬유강화 복합재료에서 보강섬유와 수지 사이에는 반응성이 없는 경우가 많으므로, 복합재료를 만들 때 이들의 결합이 가능하도록 보강섬유의 표면을 처리해 준다. 강화재의 표면을 처리해 줌으로써, 섬유와 수지간의 계면 접착력이 증가될 뿐만 아니라, 취급중 유리섬유를 손실로부터 보호할 수 있다. 그러나 섬유의 표면처리에 의하여 섬유와 수지간의 계면 접착력을 증진시킬 경우, 강도와 탄성률등 여러가지 역학적 성질의 증진을 가져오게되나 취성이 강해져서 저속 충격에서도 내부손상을 받게된다.

복합재료의 내충격성을 증진시키기 위한 연구는 많이 진행되어 왔는데, 이들 연구는 주로 섬유와 수지간의 결합력을 조절하거나, rubber toughening과 같은 수지의 개질, 적층 복합재료의 구조 변화, 변형율이 높은 섬유를 사용하거나 브레이딩이나 스티칭과 같은 보강재의 구조 변화 방법등이다. 복합재료가 충격을 받았을 때 에너지흡수는 보강섬유의 양, 섬유의 표면 처리 방법, 기지물질의 성질, 경화조건등에 영향을 받으며, 이중 중요한 인자중의 하나로 보강섬유의 표면처리 방법을 들 수 있다[1,2,3].

복합재료의 역학적 성질 증진을 위해서는 수지와 섬유의 결합력을 최대로 할 필요가 있으나, 이렇게 되면 재료가 충격을 받았을 때 에너지를 균일하게 분산시키지 못하고 심한 부분 손상을 받게 된다. 그러므로 복합재료의 충격저항을 증진시키기 위해서는,

어느정도의 에너지를 분산시킬 수 있는 적절한 결합력을 갖도록 표면처리를 할 경우, 충격을 받았을때 에너지를 효과적으로 흡수하고 분산시켜, 층간 분리나 보강섬유와 수지의 debonding을 일으키는데 쓰이게 되므로, 충격에너지를 효과적으로 흡수할 수 있게된다[3].

유리섬유의 표면은 대부분 실란계 커플링제로 처리한다[5]. 유기 실란 처리로 수지와의 접착력을 증진시킬 수 있을 뿐만 아니라, 소수성을 부여하여 물에 안정하게 만들 수도 있다. 처리되는 실란은 사용할 수지에 따라서 달라지며, 열경화성 수지의 경우 실란 커플링제의 말단기가 수지와 반응성이 큰 것을 선택해야 하며, 열가소성 수지로 복합재료를 만들 경우는 실란커플링제가 수지와 반응성을 가지고 있어서 경화 공정 중 고분자대로 확산될 수 있는 것을 선택한다[6]. 실란 커플링제의 처리농도와 처리방법 또한 역학적 성질에 영향을 미친다.

탄소섬유도 수지와의 반응성이 적으므로 표면처리를 하게 되는데 보통 고분자 또는 프리머(primer)를 도입하는 보호코팅법이 사용되고 있는데, 주로 에폭시수지나 폴리이미드수지를 100~500nm두께로 처리해서 물성 개선뿐만아니라 탄소섬유를 보호하는 역할을 한다. 이외에 강질산과 같은 산화제, 전기화학적처리, 플라즈마 처리와 같은 표면산화 처리기법도 사용된다[1].

또한 아라미드계 케블라 섬유는 유리섬유나 탄소섬유에 비해서 고분자와의 접착력이 상대적으로 좋

으며, 표면을 화학적으로 처리하여 계면접착력을 향상시키려는 시도가 이루어지고 있다. 주로 에폭시 수지와 접착력을 증진시키기 위해서 암모늄가스를 이용한 플라즈마 에칭방법 또는 섬유 표면에 아민기를 도입시켜 경화시에 에폭시와 화학적 결합을 일으키도록 하는 방법이 사용되고 있다[6].

실란 커플링제는 열경화성 또는 열가소성 수지와 유리섬유 또는 다른 무기물질을 서로 결합시키는데 사용되어지며, 일반적인 구조는 $R'-Si(OR)_3$ 로 나타낼 수 있다. 여기서 R' 는 실리콘과 공유 결합된 유기 관능기로서 주어진 매트릭스 수지와 상용성이 있으며, $(-OR)$ 은 무기물 표면의 하이드록실기와 직접 반응해서 실란올(silanol group)을 형성하거나 또는 축중합에 의해 실록산을 형성하게 된다.

실란 커플링제를 물에서 가수분해시키면 $R'-Si(OH)_3$ 를 형성하며 유리섬유와는 실록산 결합과 수소결합을 형성한다[4].



따라서 실란 커플링제를 선택할 때 주어진 수지의 유기관능기와 반응성이 최대인 것을 선택해야 한다[5].

실제로는 고분자와 유리섬유와의 결합을 증진시키기 위해서는 단층 이상의 실란 커플링제가 필요하다. 또 고분자와 R' group 사이의 반응성이 없어도 물리적 결합이 일어나기도 한다. 이러한 경우에는 상호확산과 Interpenetrating Polymer Network(IPN) 형성에 의해 계면결합이 일어난다. 실란 처리한 유리섬유직물/폴리스티렌 복합재료에서 사용된 실란 커플링제와 고분자와의 solubility parameter가 적절히 조화될 때 최대의 결합력을 보였으며 이는 실록산 올리고머 층(siloxane oligomer layer)이 폴리스티렌으로 확산됨에 기인한다[5].

복합재료의 경화온도가 낮은 경우는 실록산 층이 고분자로 확산이 많이 일어나지만, 가교형성의 정도가 적게되어 물에 아주 약하며, 반면에 아주 높은 온도에서는 확산이 적게 일어나고 가교형성이 많아진다. 따라서 적당한 온도에서 경화할 경우 실록산 층은 초기에 soluble, fusible layer가 고분자로 확산이 일어난 후 가교결합으로 IPN을 형성하여 최대의 접착

력을 얻을 수 있는 것으로 알려져 있다[6].

또한 보통의 실란 커플링제에 가교를 형성할 수 있는 폴리알콕시 실란(polyalkoxysilane)을 첨가함으로써 실란 커플링제를 단독으로 사용할 때보다 우수한 결합력을 얻을 수 있다[7].

실란 커플링제를 강화재에 처리하는 방법에는 Integral addition법과 Pretreatment방법이 있다. Integral addition방법은 커플링제를 매트릭스 수지에 분산시켜 사용하는 것으로 입자상 충전재의 경우에 적합하다. Pretreatment 방법은 커플링제를 수용액에서 먼저 가수분해 시키거나 용제에 녹여서 강화재 표면에 처리하거나 dry blending으로 처리한다. 폴리에스터수지와 무기물질을 충전재로 사용한 복합재료에서는 γ -MPS농도를 변화시켜 Integral additive로 처리한 것과 메탄올에 녹인 후 처리한 것을 굽힘강력을 측정해서 비교한 결과 Pretreatment 방법이 적은 양의 실란으로도 훨씬 큰 증가를 가져왔음을 알 수 있다[8]. 따라서 섬유 강화 복합재료의 역학적 성질 증가를 최대로 하기 위해서는 실란 커플링제의 부가 방법과 농도의 최적치가 규명되어야 한다.

섬유와 수지의 계면 접착력 또는 충격에너지에 영향을 주게 되는데 섬유표면을 수지와 강한 접착력을 갖도록 처리할 경우 충격에너지가 감소한다고 알려져 있다. Yeung과 Broutman[3]은 E-glass woven fabric과 에폭시수지 또는 폴리에스터수지와 계면접착력이 충격에 미치는 영향을 실험한 결과 층간전단 정도 증가에 따라 충격시 파괴개시 에너지는 점차 증가하나 충격 흡수에너지나 전파에너지는 감소하며 어느 임계점 이후에 다시 증가함을 관찰했다. 사용되어지는 수지 또는 충격에너지에 영향을 주게 되는데 에폭시수지가 폴리에스터수지보다 E-glass섬유와의 접착력이 좋으며, E-glass/에폭시 복합재료가 섬유 파단과 층간 분리의 혼합된 파단기구에 의해 충격에너지가 높다고 보고하였다.

본 연구는 유리섬유와 수지의 계면 접착력이 복합재료의 역학적 성질과 충격특성에 미치는 영향을 알아보기 위한 것으로 유리섬유직물을 표면처리하여서 폴리에스터로 복합재료를 성형하였으며 각각의 경우 굴곡강도(Flexural strength)와 층간전단강도(Interlaminar shear strength)를 측정해서 표면처리가

역학적 성질에 미치는 영향과 최대의 역학적 성질을 얻기 위한 실란 커플링제의 농도를 규명했다. 또한 낙하충격 시험에 의해 표면처리가 충격특성에 미치는 영향과 함께 역학적 성질에 미치는 영향과의 관련성을 살펴보았으며, 충격후의 파단면을 관찰함으로써 계면처리가 복합재료의 파단현상에 주는 영향을 연구하였다.

2. 실험

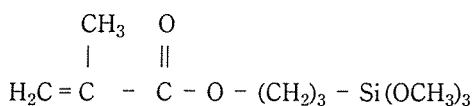
2-1. 재료

본 연구를 위한 적층 복합재료의 보강재로는 미국 Owens-Corning Fiber Glas사의 S2-glass 섬유직물을 사용하였으며, 기지물질은 불포화 폴리에스터수지(iso-type)를 사용하였다. Table 1에는 보강섬유와 기지물질의 물성을 보인다.

Table 1. Physical properties of S2-glass fiber and polyester resin.

물 성	S2-glass fiber	Polyester resin
밀도(g/cm ³)	2.46	1.25
인장탄성계수(GPa)	86.81	4.5
인장 강력(GPa)	4.58	0.02
최대변형률(%)	5.40	1~5
Fabric system	평직	-
Count/inch	5 x 5	-
Type	449AA, 250type	-

유리섬유와 폴리에스터수지의 계면접착력을 증가시키기 위하여 이들을 화학적으로 결합시키는 커플링제로 γ -Methacryloxypropyltrimethoxy silane (γ -MPS)를 사용하였고 이의 화학구조는 다음과 같다.



2-2. 유리섬유직물의 표면처리

유리섬유 직물은 제조과정중 이미 여러가지 물질로 표면처리가 되어있는 상태이므로 다음과 같은 방법을 행하여 수지와의 결합력을 조절하였다.

(1) 열처리

S2-glass섬유는 semi-compatible한 표면처리가 되어 있으므로, 이를 제거하기 위하여 550°C에서 4시간 동안 열처리함으로써 이미 부가된 물질을 완전히 제거하여 유리섬유외에 다른 물질이 없도록 하였다.

(2) 스타치 처리

제조과정 중에 계면제가 처리되어 있는 유리섬유 직물을 폴리에스터수지와의 접착력을 변화시키기 위해서 유리섬유 직물 표면에 스타치를 직물무게의 1.5 wt%와 3.0 wt%로 되도록 처리한 후 24시간 건조시켰다.

(3) 스타치오일 처리

스타치오일을 유리섬유직물에 얇게 도포한 후 24시간동안 건조하여 오일 함량이 직물의 5 wt%가 되도록 처리했다.

(4) 실란 커플링제 처리

열처리에 의해 이미 존재하는 표면의 기처리 물질을 완전히 제거한 후, γ -MPS를 직물의 0.5 wt%, 1.0 wt% 및 1.5 wt%로 농도를 변화시켜서 가해주게 되는데, 처리방법으로는 경화제(Diallyl Phthalate)와 개시제(Benzoyl Peroxide)를 γ -MPS와 혼합하여 10분간 교반한 후, 폴리에스터수지와 아세톤을 혼합하여 약 20분동안 교반하여 γ -MPS가 수지내에 균일하게 분산되도록 하였다.

2-3. 유리섬유직물/폴리에스터 적층 복합재료의 성형

위에서 각각 표면처리한 직물을 기지물질로 도포했다. 기지물질은 불포화 폴리에스터수지(iso-type)

를 base resin으로 하여 93 wt %, 경화제인 Diallyl phthalate(DAP) 7.0 wt %, 개시제로 Benzoyl peroxide(BPO) 1.0 wt % 를 사용하였다.

충격시험용 시편은 4장, 3점 굽힘시험용 시편은 5장을 적층했고, Short beam shear용 시편은 10장을 적층해서 성형하였다.

2-4. 3점 굽힘실험

5장으로 적층하여 성형한 복합재료 시편을 길이 13cm, 폭 20 ± 2 mm로 자른 후 ASTM D790-84a 방법에 의하여 3점 굽힘실험을 하였다. 굽힘실험은 INSTRON 6022를 사용하였으며 crosshead speed는 10mm/min, 지지길이는 10cm로 고정하였다. 측정에 사용된 load cell은 200kgf이었으며, 시편두께비 (L/t)는 40이었다.

2-5. Short Beam Shear Test

적층복합재료의 층간전단 강도를 ASTM D2344-76의 short beam shear test방법에 의해 측정했다. 10 장으로 적층하여 성형한 재료를 두께와 길이의 비가 1:7이 되도록 하고 폭은 6.4 ± 0.1 mm가 되도록 잘라서 3점 굽힘실험을 하였다. Crosshead speed는 2mm/min, 지지길이는 시편 두께의 5배가 되도록 하여 층간분리현상이 우세하도록 했다.

2-6. 충격시험

충격시험은 낙하하중 충격시험기를 사용하였는데 충격시험기의 tup의 직경은 0.5인치이며 시험편의 크기는 10cm x 10cm이었다. 낙하되는 추의 질량을 변화시킴으로써 가해지는 충격에너지를 조절하였다.

충격시험기가 받은 하중은 10 μ sec 단위로 컴퓨터로 전송되어 시간에 따른 하중분포와 에너지 곡선을 얻을 수 있다. 충격후 관통된 시편의 파단섬유를 Scanning Electron Microscopy으로 관찰하였으며 또한 충격 후 시험편의 내부 손상을 Ultrasonic C-Scan을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 굽힘강력과 굽힘계수

3점 굽힘실험에 의해 측정한 굴곡강도와 굴곡탄성율은 Table 2와 같다. 표에서와 같이 스타치오일로 표면처리한 시편이 약 58%의 굽힘강력 감소로 가장 낮은 값을 나타냈고 스타치 처리에 의해서도 약 26%의 굴곡강도가 저하되었다.

γ -MPS로 직물의 표면을 처리하여 수지와 compatible하게 만든 시편은 열처리 시편과 비교해서 2.4배의 굴곡강도 증가를 가져왔고 상업적으로 semi-compatible하게 표면처리되어 있는 유리섬유직물 복

Table 2. Flexural modulus and strength measured by 3-point flexural test of S2-glass/Polyester laminates.

Surface Treatment	Thickness (mm)	Flexural Modulus (GPa)	Flexural Strength (MPa)	Compatibility with matrix
Heat-cleaned	2.56	22.15	175.42	Incompatible
As-received	2.82	20.92	213.25	Semi-compatible
Starch (1.5 wt %)	2.91	20.11	156.31	Incompatible
Starch-oil	2.55	16.21	90.06	Incompatible
γ -MPS(0.5 wt %)	2.67	25.87	427.28	Compatible
γ -MPS(0.75 wt %)	2.60	26.30	441.98	Compatible
γ -MPS(1.0 wt %)	2.60	26.28	438.84	Compatible
γ -MPS(1.5 wt %)	2.60	26.42	411.89	Compatible

Table 3. Interlaminar shear strength of S2-glass/Polyester laminates.

Surface Treatment	Thickness (mm)	Shear Strength (MPa)	Compatibility with matrix
Heat-cleaned	4.9	9.80	Incompatible
As-received	5.0	11.86	Semi-compatible
Starch (1.5 wt %)	5.0	10.29	Incompatible
Starch-oil	4.8	5.88	Incompatible
γ -MPS(0.5 wt %)	4.9	28.91	Compatible
γ -MPS(0.75 wt %)	4.9	26.85	Compatible
γ -MPS(1.0 wt %)	5.0	29.56	Compatible
γ -MPS(1.5 wt %)	5.0	30.67	Compatible

합재료 시편 (as-received)보다 2배 이상의 강도 증가를 나타냈다. 또한 γ -MPS의 농도증가에 따라서는 강도가 크게 증가하지 않고 0.5 wt % 이후 거의 일정한 경향을 보이는 데 이로부터 적은 양의 커플링제라도 충분한 물성의 증가를 얻을 수 있다는 것을 알 수 있다.

굽힘계수는 γ -MPS를 처리한 시편이 가장 큰 값을 나타내며 스타치 오일로 처리된 시편이 가장 낮은 값을 나타내었다.

3-2. 층간 전단강도 (Interlaminar shear strength)

10장으로 적층하여 성형한 각 시편의 층간 전단강도 측정 결과는 Table 3과 같다. 굴곡강도와 마찬가지로 스타치-오일 처리 시료의 층간전단강도가 약 50 % 감소해서 가장 낮은 값을 보인다.

유리섬유 표면에 스타치를 코팅한 결과 약 13%의 전단강도 감소를 나타내었다. 열처리후 γ -MPS를 처리함으로써 수지와 compatible한 상태로 만든 시편은 열처리 시편과 비교하여 층간전단강도가 약 2.7 ~ 3.0배 증가하였으며 semi-compatible한 시편의 약 2배의 층간 전단강도의 향상을 나타냈다. 또한 3점 굽힘실험 결과와 마찬가지로 γ -MPS의 농도증가에 따라 0.5 wt %에서 1.5 wt %까지 증가함에 따라 층간전단강도 향상은 큰 변화가 나타나지 않고 거의 일정한 경향을 보였다.

Fig. 1은 short beam shear test후의 시편의 형상이다. 상업적으로 Semi-compatible하게 처리된 시편 (A)과 스타치로 처리한 시편(AS)은 여러층에서 전단파괴가 일어나면서 재료가 저항하는 연성 파괴가 일어나나, γ -MPS로 처리한 시편(M)은 재료 전체가 저항하면서 응력을 전디다 중립층에서 전단응력에 의한 층간 분리가 일어나는 취성 파괴가 발생하였음을 보여준다.

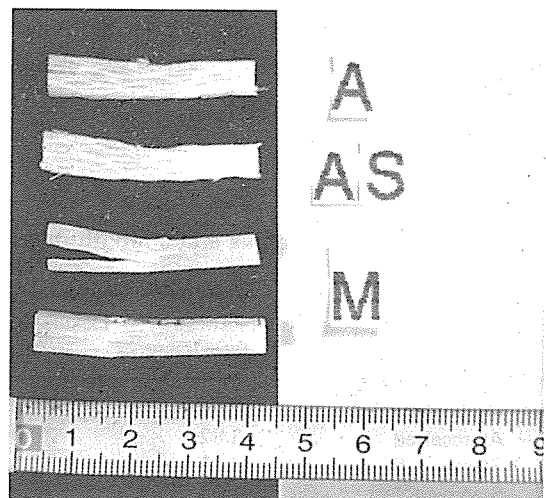


Fig. 1. Specimens showing different shear failure modes after short beam shear test. A: As-Received, AS: Starch 1.5 wt %, M: γ -MPS 0.5 wt % treated S2 - glass / Polyester Laminates

스타치처리 시편과 γ -MPS처리 시편을 short beam shear test하였을 때의 하중-변형 곡선을 관찰하면 스타치처리 시편은 전단파괴가 발생하여 하중이 최대에 도달한 이후 급격히 떨어지지 않고 계속해서 여러 층에서 층간 분리가 일어나며, γ -MPS 처리시편에서는 층간전단강도가 스타치처리 재료보다 2배이상의 증가를 나타내며 하중이 증가함에 따라 재료전체가 저항을 하다가 중립층에서 층간 분리가 일어난 후 이 층을 따라 파단이 전개되어 최대하중 이후 급격한 하중의 저하를 나타낸다.

3-3. 충격시험

유리섬유직물의 표면을 수지와 incompatible, semi-compatible 및 compatible하게 처리해서 4장으로 적층한 복합재료의 충격거동을 관찰했다.

유리섬유의 표면이 수지와 semi-compatible하게 처리된 재료와 스타치처리로 수지와의 계면결합력이 약해진 재료의 충격특성은 Table 4와 같다. 3점 굽힘실험과 층간전단강도 측정에서 γ -MPS처리 시편보다 낮은 물성을 나타냈던 A(As-received), AS(스타치 처리)시편들은 초기 충격에너지 94.18J까지도 파단이 일어나지 않아 외부손상은 보이지 않고 부분적인 손상만이 발생했으며 표면의 매트릭스 크랙과 indentation만을 관찰할 수 있었다.

Fig.2에서와 같이 스타치를 표면에 처리한 재료들은 층간전단강도는 낮았으나 충격을 받았을 때 재료가 흡수하는 충격에너지는 대체로 비슷한 경향을 보이며

최대하중은 스타치를 처리하지 않은 시편보다 낮은 값을 보인다. 즉 비슷한 정도의 에너지 흡수를 보이면서 최대 하중은 낮게 되는데 이 이유는 스타치 처리에 의해 수지와 섬유의 계면 접착력이 약화되어 층간 분리가 더 쉽게 일어났으며 이 과정에서 많은 에너지를 흡수분산했기 때문이다. 또한 재료가 받는 최대하중은 스타치 처리(AS)가 As-received(A)에 비해 낮은데, 이는 AS가 가해진 하중을 분산시키는 효과가 더 크기 때문이라고 보인다.

Fig.3은 흡수한 에너지를 각 재료가 최대하중에 도달하였을 때까지 흡수한 에너지와 그 이후 재료가 견디는 에너지로 나누어 본 경우의 그림으로써 스타치 처리 시편이 전파에너지가 더 큼으로써 스타치 처리

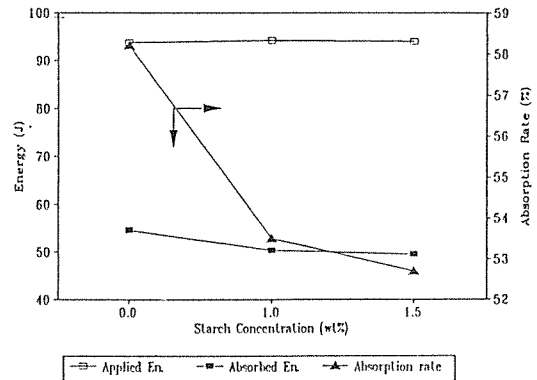


Fig.2. Energy absorption ability after impact with different treatment

Table 4. Impact properties of S2-glass / polyester laminates.

Surface Treatment	Applied Energy(J)	Absorption Rate(%)	Velocity (m/sec)	L_{max} (kN)	Deflection (mm)	Ductility Index
As received	93.79	58.2	3.93	2.50	20.90	0.58
Starch /1.5wt% treated	94.18	53.5	3.94	1.90	18.34	1.35
Starch /3.0wt% treated	93.98	52.7	3.93	1.94	18.68	1.22

(Ductility Index = Propagation En./Initiation En.)

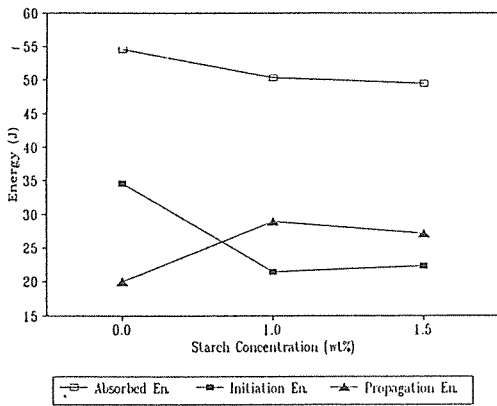


Fig. 3. Total absorbed energy with initiation energy until max. load and propagation energy after max. load

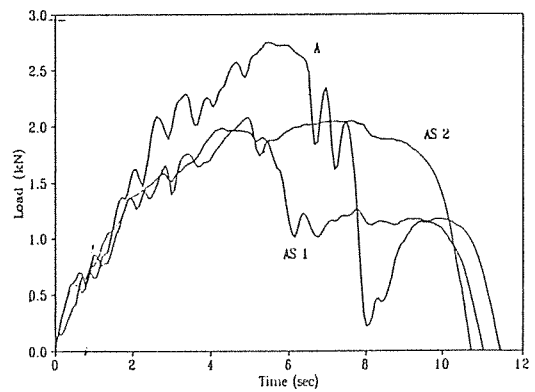


Fig. 4. Time us. Load curves of as-received and starch treated S2-glass/polyester laminates

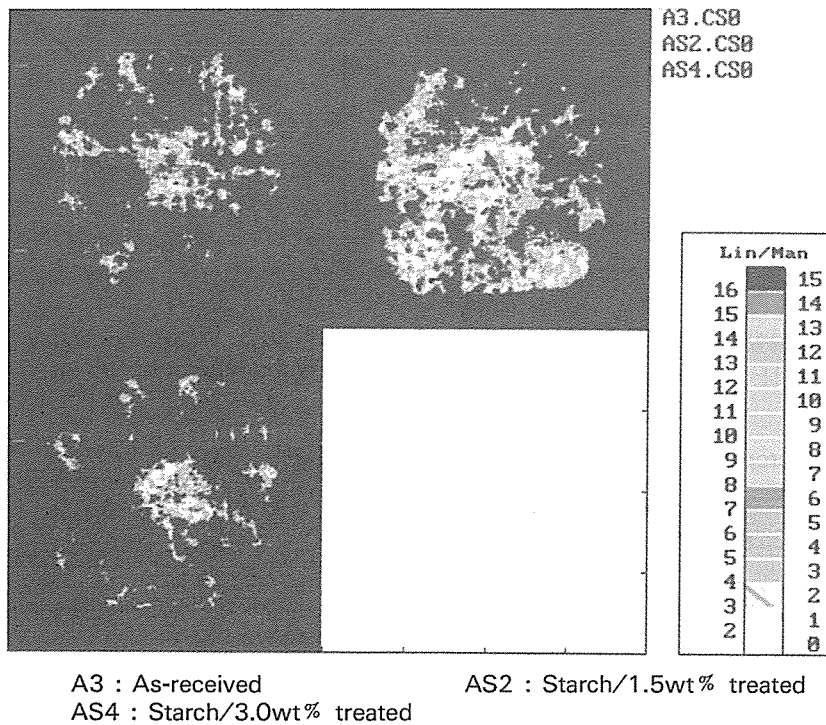


Fig. 5. C-Scanning photographs of impacted specimen of as-received and starch treated S2-glass/Polyester laminates at the applied energy of 94J

시편이 좀더 연성파괴가 된다는 것을 알 수 있다. 그러므로 Ductility Index가 스타치처리시편이 더 크다.

Fig. 4는 충격시험에서 각 재료의 시간에 따른 하중분포곡선을 나타낸다. 스타치(AS)처리 시편은 처리하지 않은 시편(A)보다 충격후 최대하중에 도달하는 시간이 길다. 즉 충격하중을 재료전체에 분산시킴으로써 충격부분에 집중적인 하중을 받지않고 서서히 하중을 받게되며 초기 충격에너지가 높을수록 이 경향이 뚜렷하다.

Fig. 5는 충격시험후의 재료를 Ultrasonic C-Scan으로 내부손상을 관찰한 것이다. 94J의 초기 충격 에너지를 가했을 때 스타치 처리 후 성형한 재료와 처리하지 않은 재료의 내부손상 영역을 나타낸다. 충격시험기의 tup이 닿은 중심에서 손상영역이 전

파되어 갔으며 스타치 처리 시편이 층간분리 현상이 더 많이 일어났음을 알 수 있다.

열처리 시편과 열처리 후 실란 커플링제를 농도 별로 계면 처리한 시편은 재료가 충격에너지를 분산시켜 충격기 tup을 잡아낼 수 있는 정도의 에너지를 부여하였다. 열처리 시편과 계면제처리 시편의 충격 시험 결과는 Table 5와 같다. 이들 시편들이 파괴가 일어날때 흡수한 에너지는 1.0 wt % γ -MPS 시편의 경우가 가장 크며, 열처리 시편이 가장 낮음을 알 수 있다. Ductility Index도 열처리 시편이 가장 낮아서 취성파괴가 일어났음을 알 수 있다.

γ -MPS의 농도증가에 따른 충격거동에서 0.5 wt % 처리 시편이 최대하중이 가장 낮고 1.0 wt % 처리가 가장 큰 결과를 얻었다.

Table 5. Impact properties of S-2 glass / polyester laminates.

Surface Treatment	Applied Energy(J)	Absorption Rate(%)	Velocity (m/sec)	L_{max} (kN)	Deflection (mm)	Ductility Index
Heat-cleaned	12.74	8.5	2.17	0.50	2.10	0.83
γ -MPS /0.5 wt % treated	16.66	7.6	2.48	0.60	1.70	1.17
γ -MPS /1.0 wt % treated	18.33	32.6	2.60	1.60	2.78	1.35
γ -MPS /1.5 wt % treated	17.05	14.4	2.51	0.93	2.34	1.00

열처리 시편과 계면제 처리후 시편의 에너지 흡수율을 보면 γ -MPS를 1.0 wt %로 처리한 시편의 경우가 가장 큰 흡수율을 보인다. 기계적 물성시험에서 알 수 있듯이 γ -MPS를 1.0 wt %로 처리한 시편의 물성이 가장 크며 나머지의 것들은 비슷한 결과를 보였다. 즉 계면제처리 시편중 기계적 물성이 좋은 것이 충격특성도 향상되는 결과를 보인다. 그러나 계면결합력이 As-received시편(A)보다는 월등히 높기 때문에 충격시 층간분리 보다는 섬유의 절단이 선행되어

시편 A보다는 훨씬 낮은 충격특성을 보인다.

Fig. 6(a)는 열처리 후 적층한 재료의 충격 시험 후에 관통된 시편의 형상을 나타낸 것이고 Fig. 6(b)는 관통된 시편의 뒷면에서 파단면을 Scanning Electron Microscopy로 관찰한 결과이다. Fig. 6(b)에서와 같이 뿔쳐진 섬유표면에 수지가 거의 존재하지 않고 유리섬유가 수지에서 쉽게 뿔쳐져 나왔음을 볼 수 있다. 따라서 유리섬유를 열처리함으로써 폴리에스터수지와 계면 접착력이 약해졌음을 알 수 있다.

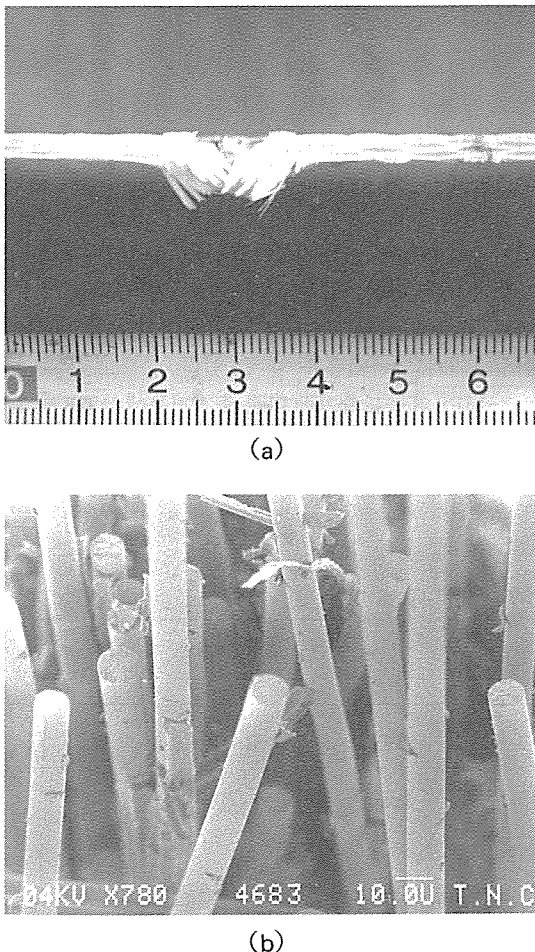


Fig. 6. Photographs of side view of penetrated specimen (a) and Scanning Electron Microscopy of failed surface (b) after impact test fabricated with heat-cleaned S2-glass/Polyester laminates(x 780)

실란 커플링제로 계면처리를 한 시편들은 완전히 관통되지는 않았으나 충격을 받은 시편의 뒷면에 섬유의 파단이 일어나 심한 손상을 받았다. 내부 손상도 관통 부위를 중심으로 좁은 영역에서 심하게 일어나 육안으로도 관찰이 가능하였다. 이는 충격에너지를 시편 전체가 균일하게 지탱하지 못하고 충격시험기 tup이 접촉한 부위에서만 심한 층간 분리와 섬유파단

이 발생했기 때문이다. 충격 후 관통된 시편의 형상은 Fig. 7(a), (b)와 같다. Fig. 7(c)는 파단면을 Scanning Electron Microscopy으로 관찰한 것으로 파단된 섬유에 수지가 많이 묻어있으며 섬유가 집단으로 한꺼번에 파단되었다. 즉 섬유와 수지의 강한 접착력으로 인해 이들 사이의 분리나 층간 분리가 일어나지 못하고 가해진 충격하중이 기지물질에서 섬유로 빠르게 전달되어 수지와 섬유의 다발이 한꺼번에 파단되었음을 알 수 있다.

열처리 시편과 계면제를 농도별로 처리한 시편의 충격에너지 흡수능력을 보면 기계적 성질이 뛰어났던 MB(1.0 wt% treated)가 다른 시료보다 큰 흡수력은 보이지만 스타치처리 시료보다는 훨씬 낮은 값을 보인다. 또한 각 시편의 건디는 최대하중을 보면 MB가 가장 큰 하중을 견디면서 관통이 된 것을 알 수 있다. 그러나 하중이 보강섬유로 전파되면서 층간 분리현상을 유발시켜 에너지를 흡수하지 못하고 보강섬유가 절단되는 현상을 보이게 된다.

Fig. 8은 Fig. 3과 마찬가지로의 경우로 나누어 본 그림으로 개시에너지와 전파에너지가 거의 비슷하여 취성 파괴가 일어났음을 알 수 있다. Fig. 9는 각 시편의 하중-시간곡선으로 MB의 경우 가장 오랜 시간 동안 충격에너지를 전달을 알 수 있다.

Fig. 10은 유리섬유표면을 열처리해서 만든 시편과 γ -MPS 0.5 wt%로 처리한 시편을 충격시험을 한 후 Ultrasonic C-Scan을 이용하여 내부손상을 관찰한 것이다. 유리섬유 표면을 열처리한 후 적층한 재료는 관통과 함께 내부의 층간 분리영역이 상당히 나타나는 반면 γ -MPS 처리 후 적층한 재료는 중앙의 관통부분을 중심으로 둘레의 좁은 영역에서만 손상영역이 관찰되며 전체적인 손상영역이 열처리 시편 보다는 상당히 적다. 즉 열처리 시편은 계면접착력이 너무나 빠기 때문에 충격에너지가 가해졌을 때 쉽게 보강섬유로의 응력전파가 되면서 층간분리가 일어나나 충격부위가 빠른 속도로 관통되므로 재료가 충격에 약하게 되는 것이다.

따라서 유리섬유를 열처리한 후 폴리에스터수지와 성형한 재료는 이들 사이의 계면접착력이 적으므로 충격하중이 수지에서 보강섬유로 전달될 때 층간 분리가 쉽게 일어나며 섬유가 수지에서 뽑혀져 나와 섬

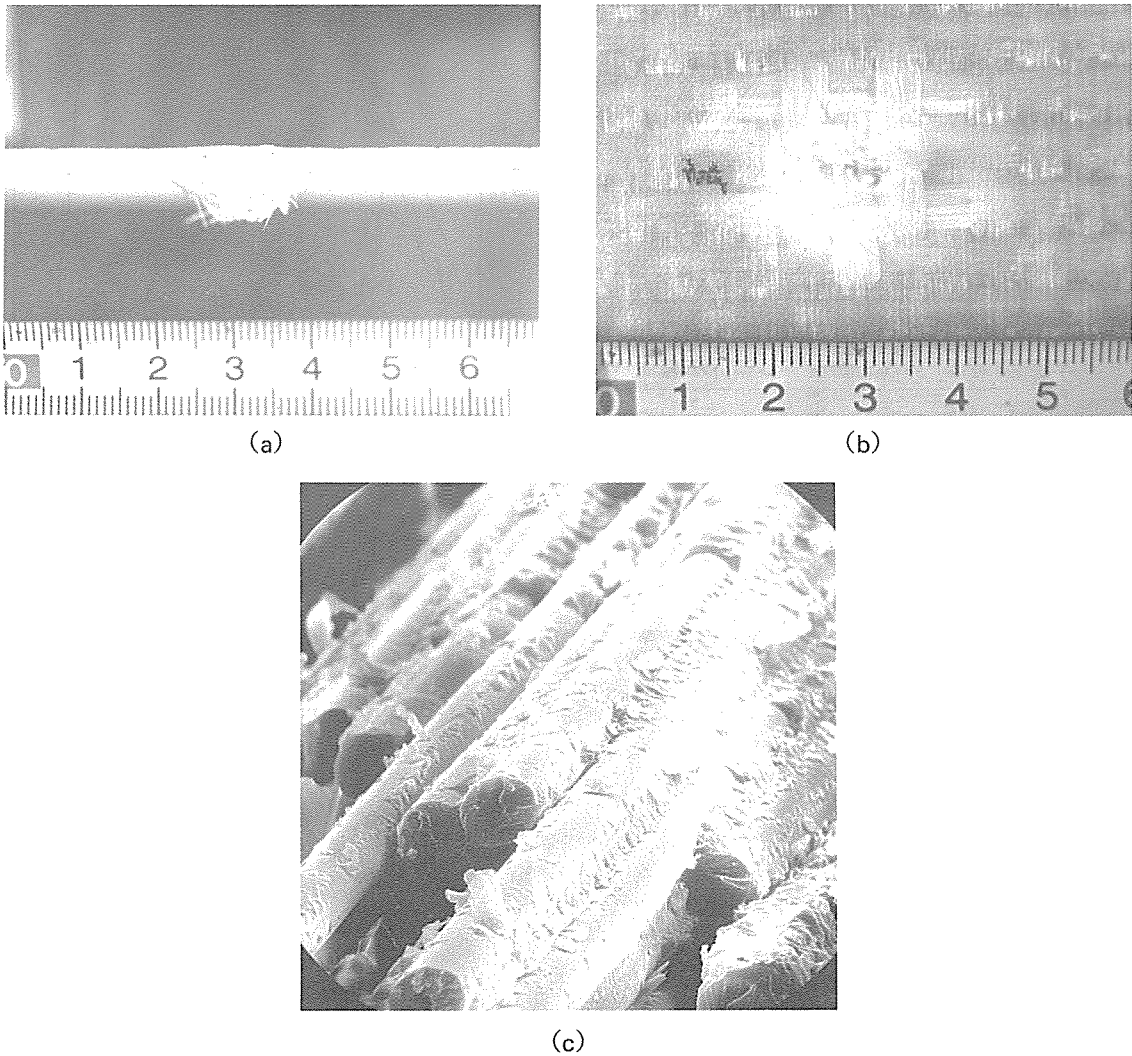


Fig. 7. Photographs of side(a) and front(b) view of penetrated specimen and Scanning Electron Microscopy(c) of failed surface after impact test fabricated with 0.5 wt% γ -MPS treated S2-glass/Polyester laminates (x 1100)

유의 파단이 일어났다. 반면 γ -MPS를 표면처리한 재료는 섬유와 수지의 계면접착력이 우수하여 층간 전단강도가 크고 하중을 받았을 때 수지에서 섬유로의 하중 전달이 빠르므로 층간 분리가 일어나지 못하여 응력 집중현상이 일어났음을 알 수 있다.

4. 결 론

유리섬유직물을 여러가지 조건으로 표면처리를 하여 폴리에스터수지와 적층복합재료를 만든 후 역학적 성질시험과 충격시험을 한 결과를 다음과 같이 요약할

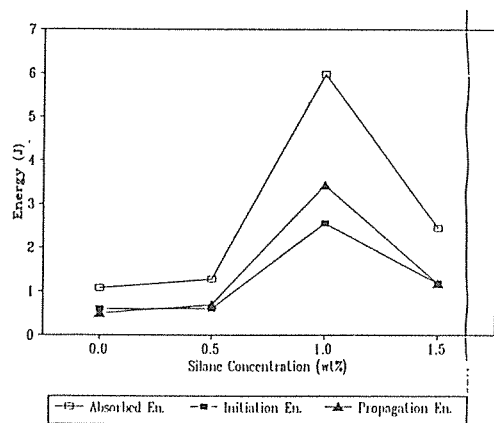


Fig. 8. Total absorbed energy with initiation energy until max. load and propagation energy after max. load

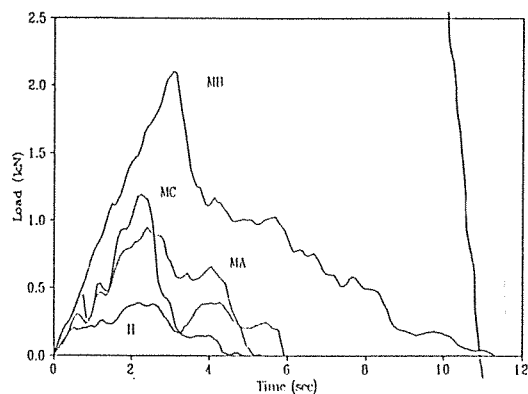


Fig. 9. Time vs. Load curves of different surface treatment S2-glass/Polyester laminates

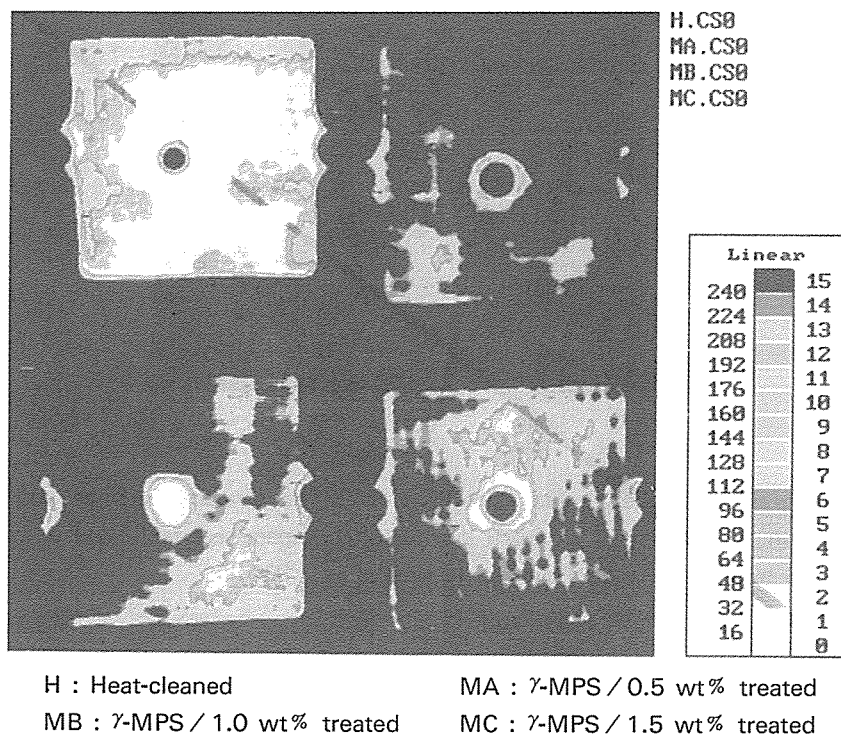


Fig. 10. C-Scanning photographs of impacted specimen of heat-cleaned and γ -MPS treated S2-glass/Polyester laminates

수 있다.

1. 스타치를 유리섬유 표면에 처리한 재료는 굽힘 강력이 각각 27%와 58% 감소했으며 층간전단강도는 13%와 50% 감소했다.

2. 열처리에 의해 표면의 계면제를 제거한 재료는 굽힘강력이 18%, 층간전단강도는 17.4% 감소했다.

3. 7-MPS를 표면에 처리한 재료는 제조 공정중 계면제가 처리되었던 재료보다 약 2배의 굽힘강력 증가를 나타냈고 1.0 wt%의 농도에서 최대강력을 나타낸 이후 처리 농도 증가에 따라 증가하지 않고 일정한 경향을 보였다.

4. 충격 시험에서는 열처리와 7-MPS 처리 시편이 충격저항이 가장 낮으며 초기 충격에너지 24.30J에서 모두 파단이 일어났다.

5. 스타치 처리한 재료는 역학적 성질이 낮았으나 충격시험에서는 94J의 초기 충격에너지에서도 표면에 약간의 매트릭스 크랙만이 관찰되며 넓은 내부 손상이 발생하여 관통파단이 일어나지 않았다.

수지와 섬유의 강한 계면 접착력을 갖는 적층복합 재료는 역학적 성질은 우수하나 취성이 강하여 충격 하중을 받았을 때 층간 분리에 앞서서 섬유파단이 선행되며 좁은 영역에서 심한 손상을 받는다. 그러나 스타치처리로 계면 접착력이 낮아진 적층복합재료는 역학적 성질은 떨어지나 충격하중을 받았을 때 층간 분리를 일으키는데 많은 에너지가 분산되므로 내부 손상영역은 넓으나 재료자체가 많은 에너지를 흡수할 수 있었다.

따라서 복합재료의 충격저항을 높이기 위해서는 보강섬유와 수지사이의 계면접착력이 적절하도록 계면처리를 해줌으로써 충격에너지를 받았을때 보강섬유로의 에너지 분산을 적절히 시켜주어 점진적인 층간 분리에 의해 많은 에너지를 흡수 분산할 수 있도록 조절해야 한다고 여겨진다.

스타치를 처리해서 만든 복합재료와 처리하지 않은 재료의 충격특성을 비교해보면 처리하지 않은 재료는 충격하중을 받았을 때 충격시험기의 tup이 반발 속도가 더 크면 재료가 흡수하는 에너지는 작다. 반면 스타치를 표면처리해서 만든 적층복합재료는 충격시험기의 tup이 충돌후 반발 속도가 상대적으로 낮으며 재료 자체가 많은 에너지를 흡수하므로 잔여강력이

요구되는 구조물에는 적합하지 않으나 충격을 받았을 때 strain wave가 퍼져나가는 범위가 넓으므로 내충격재료나 방탄용 재료에는 적합하다고 볼 수 있다.

감사의 글

이 연구는 한국과학재단의 목적기초 연구비(1991년도)의 지원에 의해서 수행되었으며 한국과학재단에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. L. Ying, "Role of Fiber/Matrix Interphase in Carbon Fiber Epoxy Composites Impact Toughness", SPI 38th Annual Conference, (1983)
2. L. J. Broutman, A. Rotem, "Impact Strength and Toughness of Fiber Composites Materials", Foreign Object Impact Damage to Composites, ASTM STP 568, (1975)
3. P. Yeung, L. J. Broutman, "The Effect of Glass-Resin Interface Strength on the Impact Strength of Fiber Reinforced Plastics", Polymer Engineering and Science, 18, 62 (1978)
4. P. K. Mallick, "Fiber Reinforced Composites" (1988)
5. E. P. Pleuddemann, "Silane Coupling Agents", Plenum Press, New York (1982)
6. E. P. Pleuddemann, "Study of Adhesion Through Interdiffusion and IPN formation in the Interphase Region of Composites", SPI 42nd Annual Conference (1987)
7. E. P. Pleuddemann, Peter G. Page, "Adhesion Enhancing Additives for Silane Coupling Agents", SPI 42nd Annual Conference (1987)
8. S. A. Canova, C. Stafford, A.D. Ulrick, "Effect of Filler Treatment Method on Properties of Polyester Composites", SPI 42nd Annual Conference (1987)

9. R.L. Ramkumar, "Effect of Low-velocity Impact Damage on the Fatigue Behavior of Graphite/Epoxy Laminates", Long-Term Behavior of Composites, ASTM STP 813:116 (1983)
 10. M. D. Rhodes, J. G. Williams and J. H. Starnes, Jr., "Low-velocity Impact Damage in Graphite-fiber Reinforced Epoxy Laminates", Proceedings 34th Annual Technical Conference, Society of Plastic Industry (1979)
 11. P. O. Sjöblom, J. T. Hartness, "On Low-velocity Impact Testing of Composite Materials", J. of Composite materials, 22, 30 (1988)
 12. P. K. Mallick, L.J. Broutman, "Impact Properties of Laminated Angle Ply Composite", Eng. Fracture Mechanics, 8:631 (1976)
 13. J. L. Perry, D. F. Adams, "Charpy Impact Experiments on Graphite Epoxy Hybrid Composites", Composite, 7:166 (1975)
-