

에폭시 배합비에 따른 내열성 복합재료 최적조건

신평수* · 왕작가* · 권동준* · 최진영* · 성 일** · 진달샘** · 강석원** · 김정철** · 박종만*†

Optimum Mixing Ratio of Epoxy for Glass Fiber Reinforced Composites with High Thermal Stability

Pyeong-Su Shin*, Zuo-Jia Wang*, Dong-Jun Kwon*, Jin-Yeong Choi*, Ill Sung*,
Dal-Saem Jin**, Suk-Won Kang**, Jeong-Cheol Kim**, Joung-Man Park*†

ABSTRACT: The optimum condition of glass fiber/epoxy composites was investigated according to mixing ratio of two epoxy matrices. Novolac type epoxy and isocyanate modified epoxy were used as composites matrix. Based on chemical composition of mixing matrix, optimum mixing ratio of epoxy resins was obtained through various experiments. In order to investigate thermal stability and interface of epoxy resin, glass transition temperature was observed by DSC instrument, and static contact angle was measured by reflecting microscope. Change of IR peak and T_g was conformed according to different epoxy mixing ratio. After fabrication of glass fiber/epoxy composites, tensile, compression, and flexural properties were tested by UTM by room and high temperature. The composites exhibited best mechanical properties when epoxy mixing ratio was 1:1.

초 록: 2개 이상의 에폭시 기지재의 배합비를 이용하여 최적의 에폭시 복합재료를 제조하였다. 이 실험에서 노볼락계 에폭시 및 아이소시아네이트계 에폭시를 기지재로 사용하였다. 그에 따라 화학적 조성의 변화를 이용하여 다양한 실험을 통한 최적의 에폭시 배합비를 유추하였고, 에폭시의 내열성 및 계면을 파악하기 위하여 열중량측정기를 이용하여 유리전이온도의 변화를 파악하였고 정적 접촉각을 측정하였다. 기계적 물성을 파악하기 위하여 에폭시 배합비에 따른 유리섬유/에폭시 복합재료의 인장, 압축, 굴곡강도를 상온에서 및 노화시간에 따라 파악하였다. 에폭시와 유리섬유간 계면을 개념도로 나타냈다. 시험 결과 에폭시 배합비에 따른 적외선 피크 및 유리전이온도 변화를 확인하였다. 서로 다른 에폭시의 배합비가 1:1일 때 기계적물성이 상대적으로 좋은 것을 확인하였다.

Key Words: 복합재료(Composites material), 배합비(Mixing ratio), 유리섬유(Glass fiber), 내열성(Thermal stability), 에폭시(Epoxy resin)

1. 서 론

기존 수지의 물성한계를 극복하고자 강도가 좋은 섬유를 이용한 복합재료 제조가 대두되고 있다[1]. 복합재료는 일반적으로 고강도, 고굴곡강도와 같은 기계적 물성 강화

를 목적으로 하거나, 내열성 강화의 목적으로 내열성 수지를 첨가하여 수지 및 섬유의 장점을 살리는데 목적으로 한다[2,3]. 응용분야로는 큰 하중에 버틸 수 있는 강도가 필요한 대형 선박, 철도 및 풍력발전 지지대 등에 사용되며, 건축재료 등에도 사용되고 있다[4,5]. 복합재료로 사용하는

Received 11 March 2014, received in revised form 9 July 2014, accepted 18 July 2014

*Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Gyeongsang National University

*†Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Engineering Research Institute, Gyeongsang National University,

**Corresponding author (E-mail: jmpark@gnu.ac.kr)

Advanced Composite Materials Institute, Hankuk Carbon

섬유 및 기지재에는 여러 가지 종류가 있다. 섬유의 경우 탄소섬유, 유리섬유, 보론섬유 등의 합성섬유뿐만 아니라[6,7], 최근에는 면, 마, 견 등의 천연섬유를 사용한다[8]. 기지재의 경우 에틸렌 수지, 에폭시 수지, 에폭시 수지 등이 있다. 같은 고분자임에도 불구하고, 물리적강도, 화학적 변화 등의 차이 등이 있는 것을 알 수 있다.

복합재료의 대표적인 유리섬유/에폭시 복합재료의 경우, 가공하는데 용이하다. 에폭시의 함침성을 이용하여, 유리섬유에 함침 시킨 뒤, 고온으로 반 경화상태인 프리프레그를 만들고, 시간의 제약을 받지 않고, 보관 및 복합재료 제조가 용이하다. 유리섬유/에폭시 복합재료의 절연성을 이용하여 전기전자제품 등의 절연 구조물 등에 많이 쓰이고 있다. 또한, 에폭시의 장점이 에폭시 및 경화제간의 배합비율에 따라 물성을 조절할 수 있다는 점이다. 당량에 따른 에폭시 배합비율에 따른 배합 식이 있다. 위 식을 이용하여 적절한 에폭시수지의 물성을 만든다. 이러한 식은 현재 산업체에서도 널리 사용되어 좀 더 좋은 물성을 가진 재료를 만드는 데 이용되고 있다. 최근에는 좀 더 거친 환경에서 쓸 수 있는 구조재를 이용하기 위한 연구가 진행중이다. 이에 따라, 저온 및 고온에서 저항성, 수분 및 염수 등에서의 변형, 그리고, 자외선 등에서도 얼마나 버틸 수 있는지에 대한 실험이 활발하다. 특히 고열에서 버틸 수 있는 복합재료를 만드는 연구가 진행되고 있다[9].

본 연구에서는 복합재료의 기지재간 배율에 따른 에폭시 배합비를 이용하여 최적의 에폭시 복합재료를 제조할 수 있다. 그에 따라 에폭시 배합비에 따른 화학적 조성변화를 파악하기 위해 적외선 분광기를 이용하여 촬영하였다. 기계적 물성을 파악하기 위하여 인장, 압축, 굴곡강도를 파악하였다. 추가적으로 복합재료의 내열성을 파악하기 위하여 시간에 따른 노화 후 중간전단강도를 측정하였고, 열 중량분석을 통하여 각 비율에 따른 유리전이온도변화를 측정하였다. 배합비에 따른 적외선 피크변화가 있는 것을 확인하였고, 유리전이온도 변화 및 기계적 물성이 변화되는 것을 확인하였다.

2. 실험

2.1 시편 제작

본 논문에서 사용한 복합재료는 노블라계 에폭시(YDPN-638, (주)국도화학, 한국), 아민계 경화제(KH-100, (주)국도화학, 한국), 아이소시아네이트계 에폭시(SEY-5310, 신아T&C, 한국)와 능직형태의 직물유리섬유(HM-345R, 한국화이버, 한국)를 사용하였다.

복합재료 시험편은 수적법으로 유리섬유에 아세톤으로 무게 만든 에폭시를 30 wt% 도포하고, 고온용 오븐에 150°C에 7분간 두어 아세톤증발 및 프리프레그인 반 경화상태로 만들었다. 유리섬유/에폭시 프리프레그를 여러장 쌓아 핫

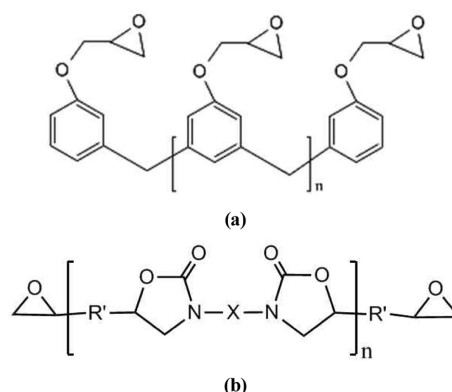


Fig. 1. Chemical structure of epoxy resins: (a) novolac type[10] epoxy, (b) isocyanate modified epoxy[11]

프레스(1401, 테트라헤드론, 미국)에 150°C에 220 kg의 힘으로 1시간, 170°C에 450 kg 힘으로 3시간 총 4시간 동안 경화시켰다.

기초물성을 측정하기 위한 인장시험편, 압축시험, 굴곡시험편은 다이아몬드 커터로 절단하여 ASTM D-638, ASTM D-695, ASTM D-790 규격으로 절단하여 시험편을 제작하였다. 한편, 적외선분광시험, 시차주사 열량측정시험, 정적 접촉각 시험을 위한 에폭시 필름을 제작하였다. 폴리아미드 필름에 에폭시를 각 100:0, 75:25, 50:50, 25:75, 0:100 총 5종류의 배합비에 따라 0.5 mm 두께로 도포한 후에, 고온용 오븐 150°C에 1시간, 170°C에 3시간 경화 후에 에폭시 필름을 제작하였다. 복합재료 제조 후 유리섬유 대비 에폭시의 체적율은 35%임을 확인하였다.

2.2 시험 방법

제작된 시험편의 기계적 특성을 조사하기 위하여 각 조건에 해당하는 인장시험, 압축시험 및 굴곡시험을 실온, 노화 후 조건으로 시험하였다. 인장시험 압축시험 및 굴곡시험은 만능재료시험기(H1KS, 로이드, 미국)를 사용하여 시험하였다. 시험의 조건은 변위속도 1 mm/분으로 실시하였다.

내열성을 파악하기 위한 노화시험은 고온용 오븐(FO-600M, 제이오테크, 한국)을 이용하여 200°C에서 일일단위로 1일에서부터 4일까지 대기조건으로 노화를 시킨 후에 만능재료시험기로 중간전단강도를 파악하였다. 중간전단강도의 식은 다음과 같다.

$$ILSS = \frac{3P_{max}}{4Bd} \left[\frac{N}{mm^2} \right] = MPa \quad (1)$$

식 (1)에서 P 는 압력이고, B 및 d 는 시험편의 두께와 너비를 나타낸다[12]. 굴곡실험과 동일하게 3점 굽힘 실험 후 중간전단강도를 계산하였다.

에폭시의 배합비에 따른 화학적 조성을 보기 위하여 적외선분광기(IS5, 피셔 사이언티픽, 미국) 기기를 이용하여

실험하였다. 에폭시의 배합비에 따른 유리전이온도변화를 알기 위하여 시차주사열량측정기(Q20, 티에이인스트루먼트, 미국)를 측정하였다. 측정온도범위는 상온 25°C에서 250°C 까지 측정하였으며 승온온도는 10°C/분이다. 에폭시의 정적 접촉각을 파악하기 위하여 에폭시 필름 표면에 물방울을 직경 1 mm 크기로 떨어뜨린 후에 반사현미경을 이용하여 물방울을 촬영 및 정적 접촉각을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 에폭시 배합비에 따른 화학적 변화

Fig. 2는 아이소시아네이트계 에폭시와 노볼락계 에폭시의 배합비에 따른 적외선 피크 변화 변화를 나타낸 그림이

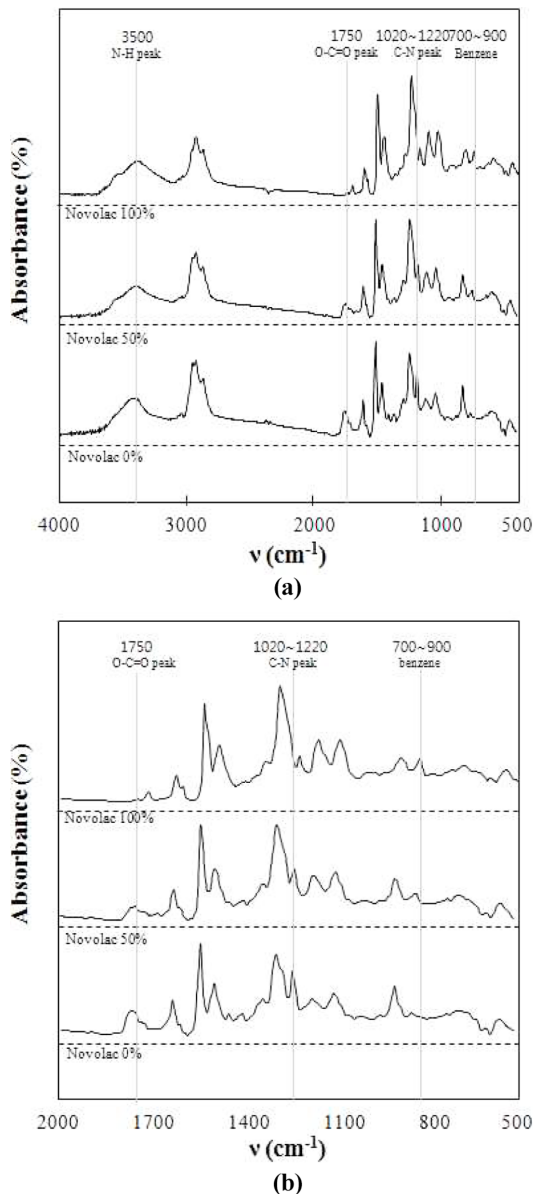


Fig. 2. FT-IR test of epoxy resins with different mixing ratio: (a) range (4000~500 cm⁻¹), (b) range (2000~500 cm⁻¹).

다[13]. 배합비에 따른 적외선 그래프 변화를 보면, 노볼락계 에폭시에서는 에스테르 피크인 1750 cm⁻¹의 피크 및 C-N 피크인 1150 cm⁻¹에서 아이소시아네이트계 에폭시의 비율이 증가할수록 피크가 증가하는 경향을 알 수 있다. 그러나, 1치환 방향족 탄화수소 피크인 800 cm⁻¹에서는 감소하는 경향을 알 수 있다. 위의 피크를 이용하여 노볼락계 에

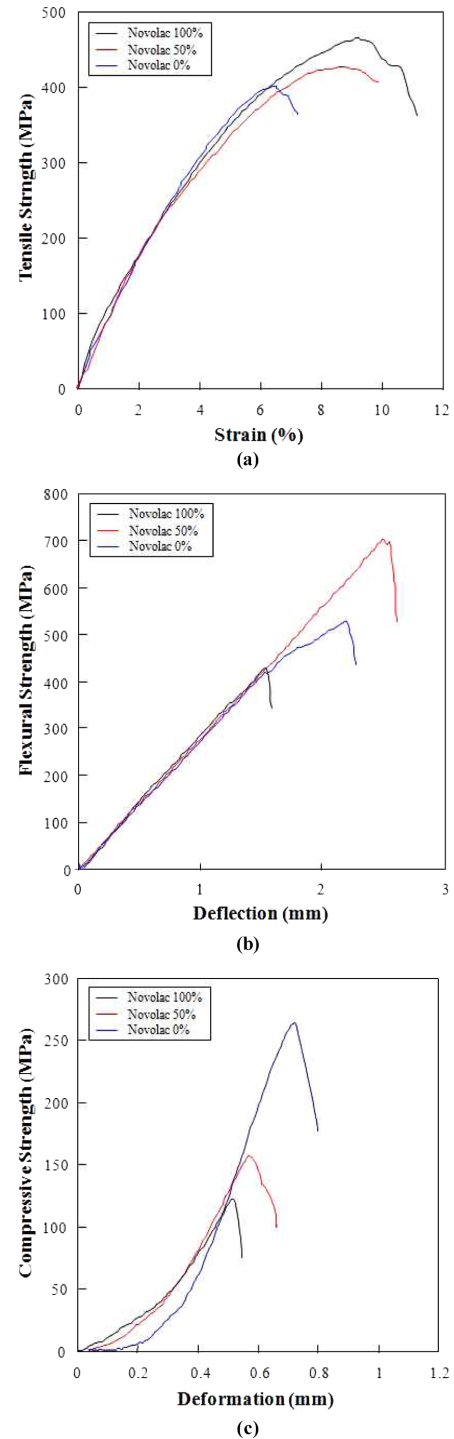


Fig. 3. Mechanical properties of glass fiber/epoxy composites: (a) tensile test, (b) flexural test, (c) compression test

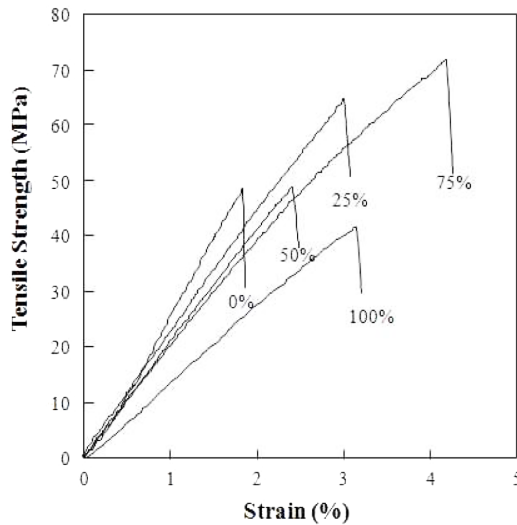


Fig. 4. Tensile test according to epoxy mixing ratio (standard of novolac epoxy)

폭시 및 아이소시아네이트계 에폭시 배합이 잘 되었는지 파악할 수 있다.

3.2 유리섬유/에폭시 복합재료를 이용한 에폭시 배합비에 따른 기계적 강도 변화

Fig. 3은 아이소시아네이트계 에폭시와 노블락계 에폭시 배합비에 따른 만능재료시험기를 이용한 인장강도, 굴곡강도, 압축강도 등의 기계적 물성검사결과를 나타낸 그래프이다[14]. 인장강도의 경우는 노블락계 에폭시를 사용하였을 때가 560 MPa로써 가장 좋았고, 압축강도의 경우는 아이소시아네이트계 에폭시를 사용하였을 때가 260 MPa로써 가장 좋았으며, 굴곡강도의 경우는 노블락계 에폭시와 아이소시아네이트계 에폭시를 1:1 비율로 섞었을 때의 강도 700 MPa로써 가장 좋은 것을 확인할 수 있다. 각 에폭시 성질에 따라, 기계적 강도의 장/단점을 확인하였지만, 노블락계 에폭시와 아이소시아네이트계 에폭시를 1:1 비율로 섞었을 때 대체적으로 기계적 강도가 안정적인 것을 확인하였다.

Fig. 4는 에폭시 배합비에 따른 에폭시 수지의 인장강도를 나타낸 그래프이다. 노블락계 에폭시를 사용하면 모듈러스가 낮는데 반해, 아이소시아네이트계 에폭시를 사용하면 모듈러스가 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 성질이 복합재료의 물성에 영향을 미칠 것으로 본다. 아이소시아네이트계 에폭시는 모듈러스가 크기 때문에, 복합재료에서 압축강도가 증가하는 효과를 보았고, 노블락계 에폭시는 모듈러스가 작기 때문에, 복합재료에서 인장강도가 증가하는 효과를 보았을 것으로 예상된다.

3.3 에폭시 및 복합재료의 배합비에 따른 내열성 결과

Fig. 5는 에폭시의 배합비에 따른 유리전이온도를 나타

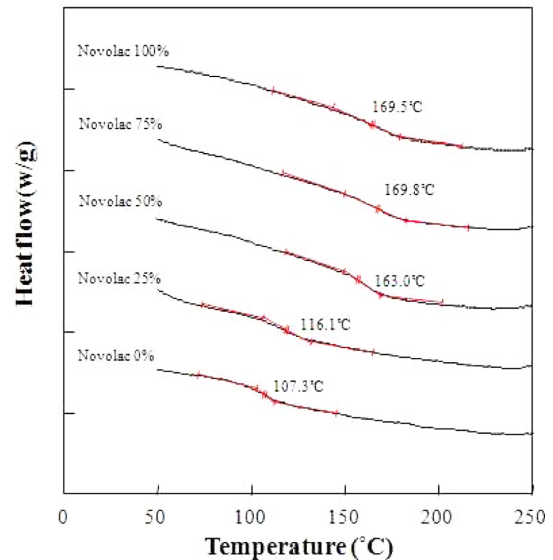


Fig. 5. DSC test of epoxy resins with different mixing ratio

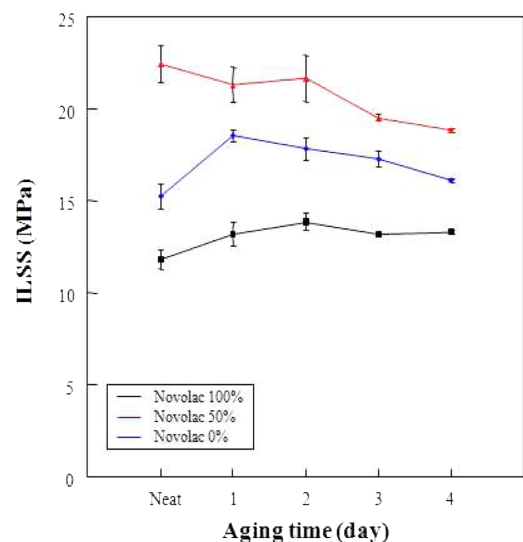


Fig. 6. ILSS test of glass fiber/epoxy composites after aging test

낸 그래프이다. 유리전이온도의 변화 값은 노블락계 에폭시를 첨가하였을 때 169°C로써 최대 유리전이온도값을 얻는데 반해, 아이소시아네이트계 에폭시를 첨가하면서 유리전이온도값이 낮아지는 경향으로 노블락계 에폭시의 유리전이온도가 높은 것을 알 수 있다. 그러나, 노블락계 에폭시의 첨가량이 50%일 때까지는 유리전이온도값이 163°C로써 노블락계 에폭시의 첨가량이 100%부터 50%까지는 유리전이온도 변화가 작은 것을 알 수 있다.

Fig. 6은 에폭시 배합비에 따라 노화시간에 따른 층간전단강도 변화를 나타낸 것이다[15]. 노블락계 에폭시를 이용하였을 때 전체적으로 안정적인 것을 알 수 있다. 아이소시아네이트계 에폭시를 첨가하였을 때 노화시 물성 값이 감소하는 경향을 볼 수 있다. 그러나, 1:1 비율로 첨가하였

을 때에도 비교적 안정한 것을 볼 수 있고, 배합비를 비교하였을 때 층간전단강도가 가장 좋은 것을 알 수 있다. 노화가 진행되면서 가장 약한 부분부터 균열이 일어나게 되는데, 복합재료에서 가장 약한 부분인 섬유와 기지재 사이에서 균열이 가장 먼저 일어나게 되는데, 이러한 계면사이 접착력이 층간전단강도의 영향을 미친다. Fig. 6의 데이터를 보았을 때 노볼락계 에폭시를 사용한 복합재료의 물성 감소가 적은 것으로 보아 계면사이 접착력이 좋은 것을 알 수 있다. 그러나, 전반적인 층간전단강도가 낮기 때문에 아이소시아네이트계 에폭시를 첨가하였을 때 층간전단강도가 큰 것을 볼 수 있다. 노볼락계 에폭시와 아이소시아네이트계 에폭시를 1:1 비율로 배합한 복합재료의 열안정성이 비교적 좋으며, 층간전단강도는 가장 좋은 것을 볼 수 있다.

3.4 에폭시 및 복합재료 계면간의 거동 분석

복합재료의 내구성 향상을 위해서는 기지재와 섬유간의 계면물성이 중요하다. Fig. 7의 그림은 에폭시 배합비에 따른 정적 접촉각의 그림이다[16-19]. 접촉각의 크기가 아이소시아네이트계 에폭시일 때 70° 이고, 노볼락계 에폭시일 때 69° 인데 반해, 1:1로 섞은 경우 63° 로 접촉각이 더 낮게 나왔다. 물에 있는 산소와, 에폭시에 있는 수소 간에 수소결합을 하게 되는데, 에폭시 비율을 1:1로 한 경우에 수소결합을 많이 하게 되어 접촉각이 낮아지게 될 것이다.

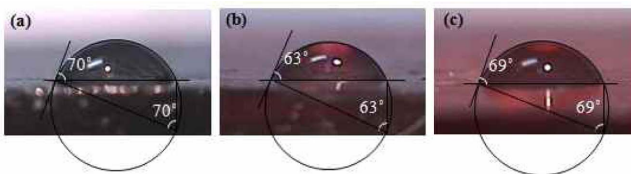


Fig. 7. Static contact angle measurement of epoxy resins: (a) novolac 0%, (b) novolac 50%, (c) novolac 100%

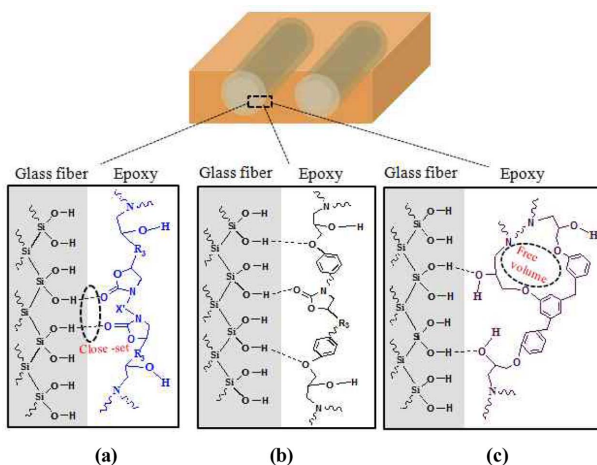


Fig. 8. Conceptual diagram of interface of glass fiber/epoxy composites: (a) novolac 0%, (b) novolac 50%, (c) novolac 100%

Fig. 8은 에폭시와 유리섬유 간에 계면상태를 개념도로 나타냈다[20]. 노볼락계 에폭시의 경우 유리섬유와 수소결합할 수 있는 산소가 많지만, 가교결합으로 인한 자유부피도가 크기 때문에 수소결합을 상대적으로 못할 것으로 예상된다. 아이소시아네이트계 에폭시의 경우 산기가 한 쪽으로 밀집되어 있어서, 유리섬유간에 골고루 수소결합을 할 수 없을 것으로 예상된다. 노볼락 에폭시와 아이소시아네이트계 에폭시의 계면 단점을 보완하기 위하여 1:1 비율로 섞었을 때 자유부피도를 줄여주면서 골고루 수소결합을 이루게 되어 계면결합이 향상될 것으로 예상된다.

4. 결 론

본 연구는 에폭시 기지재들의 배합비에 따른 변화를 화학적으로 분석하였고, 유리섬유/에폭시 복합재료에 대한 물성을 확인하였다. 그리고, 에폭시와 유리섬유간의 계면상태를 개념도로 나타냈다. 적외선 분광기를 이용한 화학적 변화를 확인할 때, 노볼락계 에폭시와 아이소시아네이트계 에폭시를 일정비율 섞었을 때 관능기의 활성이 특히 아민기 및 히드록시기의 활성이 가장 큰 것을 확인하였다. 이러한 경향을 정적 접촉각으로 확인하였을 때도 일정비율 섞었을 때 접촉각이 가장 작은 것을 확인할 수 있었다. 이러한 관능기는 에폭시 서로간의 결합뿐만 아니라, 유리섬유와의 복합재료 제조시 영향을 미치는 것을 확인하였다. 물성검사를 실시하였을 때, 노볼락계 에폭시와 아이소시아네이트계 에폭시를 일정비율 섞었을 때 인장, 압축, 굴곡강도가 평균적으로 좋은 것을 확인하였다. 특히, 굴곡강도의 경우 일정비율 섞지 않은 복합재료보다 뛰어난 강도를 보여주었다. 내열성을 파악하기 위한 유리전이온도는 노볼락계 에폭시가 좋았지만, 고온에서 층간전단강도는 일정비율 섞은 복합재료의 값이 가장 큰 것을 확인하였다. 유리섬유의 수소와, 에폭시 수지의 산소간에 수소결합으로 계면접착력이 향상되었을 것이다.

후 기

본 연구는 산학연협회 주관으로 진행된 산학연협력 기술개발사업 첫걸음 과제(C0097101)의 후원을 받아 진행하였습니다. 중소기업청과 경남도청 후원에 대하여 감사드립니다.

참고문헌

1. Kwon, D.-J., Wang, Z.-J., Kim, J.-J., 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. Pihtili, H., "An Experimental Investigation of Wear of Glass Fibre-epoxy Resin and Glass Fibre-polyester Resin Composite Materials," *European Polymer Journal*, Vol. 45, 2009, pp. 149-154.
3. Park, J.-M., Wanga, Z.-J., Jang, J.-H., Gnidakoung, J.R.N., Lee, W.-I., Park, J.-K., and DeVries, K.L., "Interfacial and Hydrophobic Evaluation of Glass Fiber/CNT-epoxy Nanocomposites Using Electro-micromechanical Technique and Wettability Test," *Composites: Part A*, Vol. 40, 2009, pp. 1722-1731.
4. 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.
5. 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.
6. Hesterberg, T.W., Anderson, R., Bernstein, D.M., Bunn, W.B., Chase, G.A., Jankousky, A.L., Marsh, G.M., and McClellan, R.O., "Product Stewardship and Science: Safe Manufacture and Use of Fiber Glass," *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, Vol. 62, 2012, pp. 257-277.
7. Jiang, Z.-H., and Zhang, Q.-Y., "The Structure of Glass: A Phase Equilibrium Diagram Approach," *Progress in Materials Science*, Vol. 61, 2014, pp. 144-215.
8. Mirza, F.A., Afsar, A.M., Kim, B.S., and Song, J.I., "Recent Developments in Natural Fiber Reinforced Composites," *Journal of Composite Science and Technology*, Vol. 22, No. 4, 2009, pp. 41-49.
9. 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.
10. Pan, G., Du, Z., Zhang, C., Li, C., Yang, X., and Li, H., "Synthesis, Characterization, and Properties of Novel Novolac Epoxy Resin Containing Naphthalene Moiety," *Polymer*, Vol. 48, 2007, pp. 3686-3693.
11. Flores, M., Fernandez-Francos, X., Morancho, J.M., Serra, A., and Ramis, X., "Ytterbium Triflate as a New Catalyst on the Curing of Epoxy-isocyanate Based Thermosets," *Thermochimica Acta*, Vol. 543, 2012, pp. 188-196.
12. Rahmana, M.M., Zainuddinb, S., Hosur, M.V., Robertsona, C.J., Kumar, A., Trovillion, J., and Jeelani, S., "Effect of NH_2 -MWCNTs on Crosslink Density of Epoxy Matrix and ILSS Properties of e-glass/epoxy Composites," *Composite Structures*, Vol. 95, 2013, pp. 213-221.
13. Liu, Y.L., "Flame-retardant Epoxy Resins from Novel Phosphorus-containing Novolac," *Polymer*, Vol. 42, 2001, pp. 3445-3454.
14. Dong, C., and Davies, I.J., "Flexural and Tensile Strengths of Unidirectional Hybrid Epoxy Composites Reinforced by S-2 Glass and T700S Carbon Fibres," *Materials and Design*, Vol. 54, 2014, pp. 955-966.
15. Baqar, M., Agag, T., Ishida, H., and Qutubuddin, S., "Poly(benzoxazine-co-urethane)s: A New Concept for Phenolic/urethane Copolymers via One-pot Method," *Polymer*, Vol. 52, 2011, pp. 307-317.
16. Fu, Y., Liu, H., and Zhong, W.H., "Wetting Characteristics of Epoxy Resins Modified by Graphitic Nanofibers with Different Functional Groups," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 369, 2010, pp. 196-202.
17. Goddard, J.M., and Hotchkiss, H.H., "Polymer Surface Modification for the Attachment of Bioactive Compounds," *Progress in Polymer Science*, Vol. 32, 2007, pp. 698-725.
18. Han, S.-W., Choi, N.-S., Lee, M.-S., and Ahn, H.K., "Wettability Evaluation of Resin on the Glass Fabric," *Journal of the Korean Society for Composite Materials*, Vol. 24, No. 2, 2011, pp. 30-37.
19. Park, J.-M., Gu, G.-Y., Wang, Z.-J., Kwon, D.-J., and Lawrence DeVries, K., "Interfacial Durability and Acoustical Properties of Transparent Graphene Nanoplatelets/poly (vinylidene fluoride) Composite Actuators," *Thin Solid Films*, Vol. 539, 2013, pp. 350-355.
20. Mansura, A.A.P., Nascimento, O.L., Vasconcelos, W.L., and Mansura, H.S., "Chemical Functionalization of Ceramic Tile Surfaces by Silane Coupling Agents: Polymer Modified Mortar Adhesion Mechanism Implications," *Materials Research*, Vol. 11, 2008, pp. 293-302.