

DGEBA/MDA/SN 계의 파괴 거동

조성우 · 심미자* · 김상욱

서울시립대학교 화학공학과, *교양과정부

Fracture behavior of DGEBA/MDA/SN System

Sung-Woo Cho, Mi-Ja Shim* and Sang-Wook Kim

Department of Chemical Engineering, *Division of Liberal Arts, Seoul City University

초 록 열경화성 에폭시 수지의 물성 중 담약성을 개선하기 위해 새로운 반응성첨가제 succinonitrile(SN)을 Diglycidyl ether of bisphenol A(DGEBA)-4,4'-methylene dianiline(MDA)계에 도입하여 현재 널리 사용되고 있는 유리섬유 복합재료에 매트릭스로 사용될 경우에 있어서 파괴되는 거동을 미시적으로 고찰하였다. 그 결과 post debond friction 에너지가 파괴 거동을 주도하고 있으며, 다음으로 pull-out 에너지 그리고 debonding 에너지 순으로 나타났다. 따라서 파괴 거동에 미치고 있는 중요한 요인은 섬유와 매트릭스 간의 경계면 전단 응력이 크게 좌우함을 알 수 있었으며, 이때 반응성 첨가제 SN은 전단응력을 떨어뜨리는 것으로 고찰되었다.

Abstract To modify brittleness among the properties of thermosetting epoxy resin, a reactive additive, succinonitrile(SN) was introduced to Diglycidyl ether of bisphenol A(DGEBA)-4,4'-methylene dianiline (MDA) system. Fracture behavior was microscopically studied during breaking of composite materials. As a result, post debond friction energy was the most significant for breaking the composite having glass fibres, pull-out energy was the next significant and debonding energy was the last. It was observed that shear stress between glass fibre and epoxy matrix was main factor for fracture behavior. Reactive additive, SN made shear stress deteriorated.

1. 서 론

에폭시 수지와 같은 열경화성 플라스틱에 glass fibre, carbon fibre, boron fibre 등으로 강화시킨 복합재료는 높은 강도와 강성이 요구되는 자동차, 선박, 항공기 등의 재료물질로 오늘날 각광을 받고 있다. 이러한 복합재료의 물성을 거시적인 관점에서 강도나 Young계수 같은 물성으로 해석하는 것보다 미시적인 관점에서 파괴 메카니즘으로 해석하는 것이 더 효과적이다.¹⁻⁴⁾ 하중을 받은 시편 내에 저장되었던 탄성에너지가 파괴에너지로 적용됨에 있어서는 주로 i)섬유가 수지 매트릭스와 debonding되어 방출된다는 이론^{5,6)} ii)섬유가 수지 매트릭스에서 끌릴때 경계면 마찰로 방출된다는 이론⁷⁾ iii)pull-out된 섬유의 끝이 수지 매트릭스에서 끌릴 때 소요된다는 이론^{8,9)} 등이 주류를 이루고 있다. 최근에는 앞서 언

급한 세가지 이론이 파괴 메카니즘 전 과정을 통하여 부분적으로 작용되는 것으로 밝혀졌다.^{10,11)} 따라서 위 세 이론을 결합해서 파괴 메카니즘을 고찰해 보고자 한다.

본 고에서는 에폭시 수지 매트릭스에 유리 섬유를 직선 배열시킴으로 섬유와 수지 매트릭스 간의 기계적 강도를 강화시켰으며 동시에 반응성 첨가제 SN을 첨가하여 결합강도의 변화를 파괴 메카니즘으로 파악했다. 이를 위해 시편을 제조하여 three point bending 실험¹²⁾으로 먼저 파괴 일을 구하였으며, 다음으로 파괴된 시편의 debonded length와 pull-out length를 Zeiss Projection Microscopy(ZPM)법¹³⁾으로 측정해서 debonding 에너지, pull-out 에너지, post debond friction 에너지 및 total 파괴 에너지를 각각 구하여 비교하였으며, 파괴 메카니즘에 관여하는 주요인자를 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료 및 기기

본 연구에 사용한 에폭시 수지로는 diglycidyl ether of bisphenol A(DGEBA)로 Shell사의 Epon 828이고 점도는 11,000-14,000cp(25℃), 당량과 분자량은 각각 184과 368이다. 경화제는 Fluka Chemie AG사의 4,4'-methylene dianiline(MDA)으로 분자량은 198, mp는 89℃이고 DGEBA와 양론비는 26phr이다. 또 반응성 첨가제는 mp가 57℃인 Fluka Chemie사의 succinonitrile을 사용하였다. 이형제는 Shin Etsu Chemie사의 특급시약으로 model number KF96인 silicon oil을 사용하였다. 또 유리 섬유는 하나의 로빙당 1,600개의 monofilament를 포함하는 럭키사의 유리 섬유 로빙을 사용 했으며 비중은 2.54이고 인장강도와 탄성 모듈러스는 각각 150kg/mm²과 7,400 kg/mm²이고 최대 연신율은 4%이다.

2-2. 시편의 제조

정교하게 설계된 몰드에 유리 섬유를 아세톤으로 표면처리하여 시편에 한가닥에서 다섯 가닥의 로빙을 포함하도록 직선 배열시키고 각 조성의 시료에 대해 DGEBA(100g), MDA, SN에 탈포제 약 0.5mg을 첨가하여 잘 혼합한 후 이형제를 처리하여 80℃에서 충분히 예열된 청동 몰드에 담고 진공 데시케이터에서 탈포 작업을 한다. 탈포가 끝난 후 80℃에서 1.5시간 동안 경화시킨 후 150℃에서 1시간 후경화시킨다.

2-3. Three Point Bending

시험성형된 시편은 10×30×4(mm)의 크기로 절단하고 균열이 일어나게 하기 위해 시편의 중앙에 폭 1mm, 깊이 1.5mm되게 notch를 가했으며, ASTM D-790에 의해 Instron에서 하중 1,000kg하에서 crosshead 속도를 2mm/min으로 행하였다. 이 때의 온도와 상대습도는 각각 23(±2℃)와 50(±5%)이었다.

2-4. Zeiss projection microscopy시험

일본의 Olympus사의 현미경을 40배 배율로 ZPM법에 의해 pull-out length(l_{max})와 debonded length(y)를 측정하였다.

섬유의 pull-out length는 섬유의 pull-out된 넓이를 폭으로 나누어 구했고 평균 pull-out length와 l_{max} 는 각 섬유의 최대값의 산술 평

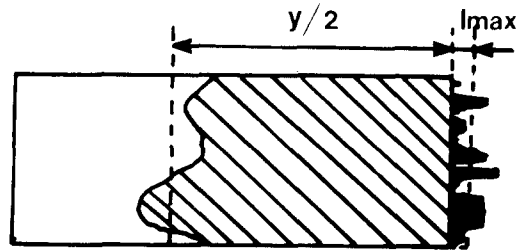


Fig. 1. Measurement of the fibre debonded length and pull-out length.

균치이다. 평균 debonded length, y 도 같은 방법으로 구했다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Debonding에너지

하중을 받는 시편 내에 균열이 일어남에 따라 시편 양 끝에서의 측면 인장력은 섬유를 절단시키고 수지 매트릭스로부터 debonded length에 걸쳐 복합재료의 시편을 파괴시키는 데 이 에너지를 debonding 에너지라 한다. debonding되는 과정에서 debonded length를 걸쳐서 시편이 완전히 파괴될 때까지 하중을 받게 된다면 수식은 다음과 같이 유도한다.^{5,6)}

$$\tau_d = \frac{1}{2AE_f} \int_0^y \left(\int_{A^*} \sigma^2 dA \right) dy$$

τ_d : 섬유 debonding 에너지

E_f : 유리 섬유의 Young's Modulus

y : 섬유 debonded length

σ : 수지의 인장강도

A^* : stress 면적

지름 d 인 N 개의 섬유가 평균 debonded length($y=y_{max}/2$)에 걸쳐 debonding되고 섬유의 부피분율이 $V_f=(N\pi d^2/4A)$ 이므로

$$\begin{aligned} \tau_d &= \frac{1}{2} \frac{\sigma^2}{E_f} \frac{N\pi d^2}{4A} y \\ &= \frac{\sigma^2 V_f y_{max}}{4E_f} \end{aligned}$$

3-2. Post Debond Friction 에너지

debonding 후에도 계속적인 하중의 증가로 섬유는 수지 매트릭스에 대하여 섬유의 전체 debonded region을 미끄러지게 된다. 이때의 섬유와 수지 매트릭스의 경계면 마찰력의 작용에 의해 미소변위가 생기게 된다. A. Kelly¹⁴⁾

는 이 거리를 debonded length와 미소 변위의 곱한 값 즉 $y\Delta\epsilon$ 라 제안 했다. 따라서 마찰력 $\tau\pi d(y_{\max}/2)$ 가 거리 $\epsilon_f(y_{\max}/2)$ 에 걸쳐 균열 표면으로부터 각 방향으로 작용한다면 수식은 다음과 같이 전개된다.

$$\tau_{pdf} = \frac{N2\tau\pi dy_{\max}}{2A} \frac{\epsilon_f y_{\max}}{2}$$

섬유의 로빙수 N과 $V_f = N\pi d^2/4A$ 이므로

$$\tau_{pdf} = \frac{V_f \tau y_{\max}^2 \epsilon_f}{d}$$

B. Harris¹⁵⁾에 의하면 $l_{ave} = l_c/4$ 이고 섬유와 수지 매트릭스의 경계면 마찰 전단 응력 τ 와 섬유의 인장강도 σ 와의 관계식은 $\tau/d = \sigma/2l_c$ 이므로

$$\tau_{pdf} = \frac{V_f \sigma y_{\max}^2 \epsilon_f}{8l_{ave}}$$

3-3. Pull-out 에너지

파괴 후에 수지 매트릭스로 부터 끊어진 섬유를 끌어 내는데 소요되는 마찰일을 pull-out 에너지라 한다¹⁴⁾. 섬유와 수지 매트릭스의 결합에 있어서 초기의 전단강도가 pull-out 동안 유지되고 pull-out length x가 0에서 l_{\max} 사이에서 일정하게 변한다고 가정하면, N개의 섬유에 의해 행해지는 평균 pull-out에너지는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \tau_{po} &= \frac{1}{2A} \frac{N\pi d\tau}{2} \frac{\int_0^{l_{\max}} x^2 dx}{\int_0^{l_{\max}} x dx} \\ &= \frac{N\pi d\tau l_{\max}^2}{12A} \end{aligned}$$

섬유의 부피분을 $V_f = N\pi d^2/4A$ 를 대입하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \tau_{po} &= \frac{V_f \sigma}{3} \frac{l_{\max}^2}{8l_{ave}} \\ &= \frac{V_f \sigma l_{ave}}{6} \end{aligned}$$

Three point bending 실험으로 얻은 파괴 일을 figure 2에 나타내었다. 파괴일이 섬유 로빙 수의 함수로 그려진 것으로 반응성 첨가제 SN이 첨가되지 않은 전형적인 에폭시 계보다 첨가된 에폭시 계의 파괴 일이 다소 감소하고

있음을 알 수 있다. 이것은 SN이 첨가되어 개질된 매트릭스가 강도에 있어서 다소 떨어지기 때문에 나타나는 것으로 고찰되었다.¹⁶⁾

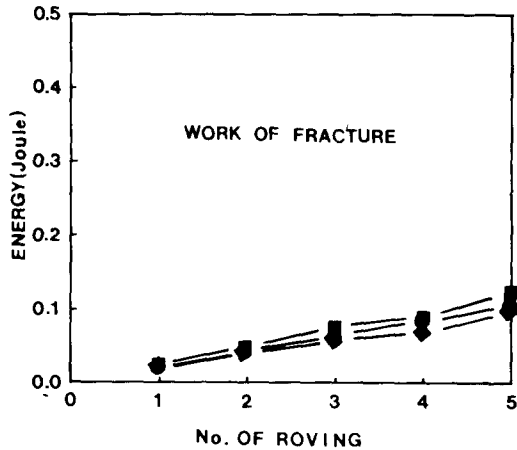


Fig. 2. Work of fracture of epoxy composite with SN content ■ ; Ophr, ● ; 5phr, ◆ ; 10phr

하중을 받은 시편 내에 저장되었던 탄성 에너지를 위에서 논한 바와같이 파괴 메카니즘을 통해서 연속적으로 debonding, post debond friction, pull-out에 의해 방출된다. 따라서 이론적 총괄 파괴 에너지는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\begin{aligned} \tau_T &= \tau_d + \tau_{pdf} + \tau_p \\ &= \frac{V_f \sigma^2 y_{\max}}{4E_f} + \frac{0.040V_f \sigma y_{\max}^2}{8l_{ave}} \\ &\quad + \frac{V_f \sigma l_{ave}}{6} \end{aligned}$$

윗 식 및 각 파괴 모델의 이론식에 상수 σ 와 E_f 그리고 실험에서 구한 y 및 l_{ave} 값은 table 1에 나타내었다. 그리고 이 값들과 V_f 를 대입해 계산하여 파괴 일을 구하면 table 2와 같다. SN을 전혀 첨가하지 않았을 경우 figure 3을 보면 세가지 이론의 파괴에너지에 대한 각 이론의 상대적인 기여도는 그 크기가 post debond friction 에너지, pull-out 에너지, debonding 에너지의 순서임을 알 수 있다.

post debond friction에너지가 위의 두 에너지보다 현저하게 크다는 사실은 전 파괴 메카니즘을 통해서 파괴 일이 주로 post debond sliding하는 과정에서 방출됨을 의미한다. SN을 10phr첨가한 에폭시 매트릭스에서는 fig-

Table 1. Fibre debonded length and maximum pull-out length

(unit : $10^{-3}m$)

SN content (phr)	No. of roving	y	l_{max}
0	1	2.25	0.38
	2	1.60	0.45
	3	2.25	0.47
	4	2.63	0.53
	5	2.92	0.54
5	1	1.43	0.33
	2	2.14	0.35
	3	1.73	0.39
	4	1.77	0.58
	5	2.20	0.64
10	1	1.05	0.29
	2	1.65	0.41
	3	1.29	0.41
	4	1.78	0.50
	5	1.98	0.58

Table 2. Theoretical fracture energies of epoxy composite

(unit ; $10^{-3}J$)

SN content (phr)	No. of roving	debonding energy	post debond friction energy	pull-out energy
0	1	4.54	53.05	12.61
	2	6.46	80.00	29.86
	3	13.62	128.67	46.79
	4	21.23	207.87	70.35
	5	29.46	217.64	129.41
5	1	2.89	24.67	10.95
	2	8.64	53.00	23.23
	3	10.47	91.67	38.82
	4	14.29	100.00	76.98
	5	22.20	150.57	106.19
10	1	2.12	15.14	9.62
	2	6.70	52.88	27.21
	3	7.81	70.00	40.82
	4	14.37	100.93	66.37
	5	19.98	134.58	96.23

Figure 4에서 볼 수 있듯이 이러한 현상이 동일하게 나타난다. 즉 총괄 이론 파괴 에너지에 기여하는 각 파괴 에너지의 크기 순서는 전형적인 에폭시계를 매트릭스로 사용했을 경우와 마찬가지로 post debond friction 에너지가 상대적으로 크게 작용되었으며, 전형적인 에폭

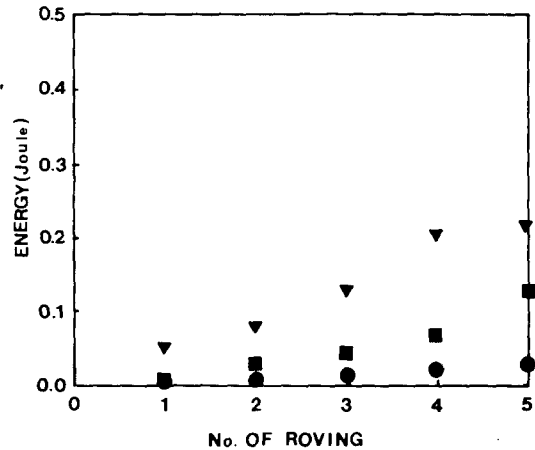


Fig. 3. Theoretical fracture energies of epoxy composite ∇ ; post debond friction energy, \blacksquare ; pull-out energy, \bullet ; debonding energy.

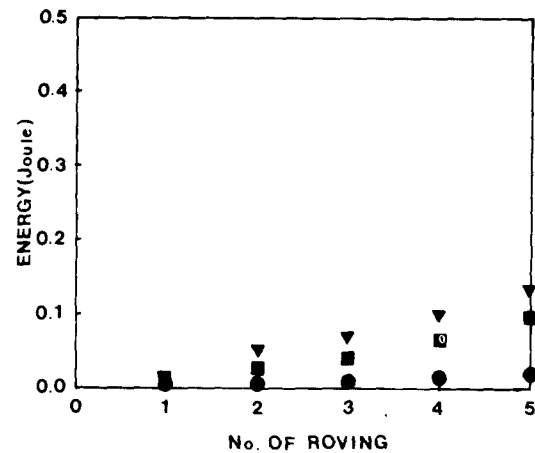


Fig. 4. Theoretical fracture energies of epoxy composite with SN content 10phr ∇ ; post debond friction energy, \blacksquare ; pull-out energy, \bullet ; debonding energy.

시 수지를 매트릭스로 한 것과 비교할 때 섬유 로빙수 3을 전후해서 post debond friction 에너지는 감소하였다. 이와 같은 결과는 대부분 섬유와 수지 매트릭스의 사이의 경계면 마찰응력이 감소하고 있음을 보이고 있다.

Figure 5에 나타내고 있는 총괄에너지를 볼 때에도 전형적인 에폭시 수지를 매트릭스로 한 총괄 파괴 에너지가 SN으로 개질된 에폭시 매트릭스보다 크게 나타나고 있는 경향은 Figure 3의 실험치에서 얻은 파괴 에너지와 일치하고 있지만 다소 차이를 나타내고 있음은 이론치의 계산에 있어서 fibre의 debonded

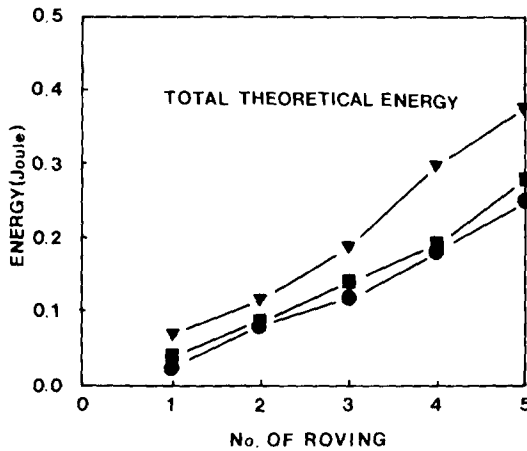


Fig. 5. Theoretical total fracture energies of epoxy composite with SN content ▼ ; 0phr ■ ; 5phr ● ; 10phr.

region의 profile이 fibre 로빙 두께에 따라 일정하게 나타남을 가정한 것과 fibre의 pull-out length가 정상분포이기 때문에 평균 pull-out length를 $l_{max}/2$ 로 한 사실과 각 섬유 로빙의 monofilament들의 표면에 있는 resin들과의 마찰이 없다고 가정하였기 때문에 나타나는 것으로 위 사항들을 고려한다면 실험으로 얻은 파괴 일과 근접한 이론값을 구할 수 있을 것으로 사료된다. 그러나 위 결과로부터 알 수 있는 것은 반응성 첨가제 SN을 전형적인 에폭시 수지에 첨가하여 매트릭스로 사용할 경우 fibre와 매트릭스 사이의 경계면 마찰 응력을 감소시켜 파괴 일이 감소하는 것으로 고찰되었다

4. 결 론

열경화성 에폭시 수지의 담약성을 개질하기 위해 전형적인 에폭시 수지에 새로운 반응성 첨가제 SN을 도입하여 충격강도를 향상 시켰다. 이러한 거시적인 관점보다 현재 널리 사용되고 있는 복합재료에 매트릭스로 사용될 경우 파괴되는 거동을 미시적으로 고찰하는 것은 의미있는 일이다. 그 결과 debonding 에너지, post debond friction 에너지, pull-out 에너지의 세가지 이론 중에서 post debond friction 에너지가 본 계의 파괴 거동을 주도하고 다음으로 pull-out 에너지 그리고 debonding

에너지 순으로 나타남을 알았다. 따라서 파괴 거동에 주요 요인으로 작용되는 것은 fibre와 매트릭스 간의 경계면 마찰 응력이 주요 요인임을 알 수 있었으며, SN으로 개질된 에폭시 수지를 매트릭스로 사용할 경우 파괴 일이 감소하는 것은 파괴 거동에 있어서 중요한 요소인 섬유와의 경계면 마찰 응력이 감소하기 때문임을 알았다.

참 고 문 헌

1. G.A. Cooper, *J. Mater. Sci.*, 5, 646(1972)
2. P.W. R. Beaumont and D.C. Philips, *ibid.*, 7, 682(1972)
3. M. Fira, C. Bredin and M.R. Piiggott, *ibid.*, 7, 983(1972)
4. C.D. Ellis and B. Harris, *J. Composite Mater.*, 7, 76(1972)
5. M.C. Murphy and J.O. Outwater, 28th Annual Technical Conference Reinforced Plastics/Composite Institute of SPI, 17-A (1973) ; also 24th Annual Technical Conference, 11C(1969)
6. J. Cook and J.E. Gordon, *proc. Roy. Soc.*, A282, 95(1964)
7. B. Harris, J. Morley and D.C. Philips, *J. Mater. Sci.*, 10, 2050(1975)
8. L.J. Broutman, "Modern Composite Materials" edited by L.J. Broutman and R.H. Kroot(Addison-Wesley, Reading, Mass. 1967), 337(1976)
9. P.W.R. Beaumont and B. Harris, *J. Mater. Sci.*, 7, 1265(1972)
10. T.U. Marston, A.G. Atkins and D.K. Felbeck, *ibid.*, 447(1973)
11. P.W. R. Beaumont, P.D. Anstic, *ibid.*, 15, 2619(1980)
12. G.A. Cooper, *ibid.*, 5, 645(1970)
13. J.N. Kirk, M. Munro and P.W.R. Beaumont, *ibid.*, 13, 2197(1978)
14. A. Kelly, "strong solids", Oxford Univ. Press(1966)
15. B. Harris, P.W.R. Beaumont and E. Hovcunnill, *J. Mater. Sci.*, 20, 238(1975)
16. S.W. Cho, M.J. Shim and S.W. Kim, *Korean J. Mater. Sci.*, 2, 191(1992)