

삼차원 유리직물 강화 비닐에스테르 복합재의 기계적 특성

박 원 배 · 박 수 진[†] · 이 재 락

한국화학연구소 화학소재연구단
(1998년 3월 30일 접수, 1998년 8월 24일 채택)

Mechanical Properties of Three-dimensional Glass Fabric-reinforced Vinyl Ester Matrix Composites

Won-Bae Park, Soo-Jin Park[†], and Jae-Rock Lee

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejon 305-600, Korea
(Received March 30, 1998; Accepted August 24, 1998)

요 약 본 연구에서는 수직섬유의 길이가 서로 다른 삼차원 유리직물을 보강재로 사용하고, 매트릭스 수지로 비스페놀 타입 비닐 에스테르 (bisphenol type vinyl ester)를 사용하여 hand lay-up을 이용해 복합재료 (3D composites)를 제조하였다. 삼차원 유리직물의 수직섬유의 길이가 복합재료의 기계적 물성에 미치는 영향을 three-point bending test, flatwise compression test를 통해 조사하였다. Short-beam test법 통하여 복합재료에서의 섬유와 매트릭스 수지간의 계면접착강도를 나타내는 층간 전단강도를 구하였다. 시험 결과를 통하여 수직섬유의 길이가 복합재료의 기계적 물성 및 층간 전단강도에 많은 영향을 미침을 알 수 있었다.

Abstract: In this work, bisphenol type vinyl ester was impregnated into the three-dimensional glass fabrics fabricated from different thickness changes. Their mechanical properties of the specimens have been investigated by three-point bending and flatwise compression tests. Also, interlaminar shear strength (ILSS) has been determined through short-beam test for the evaluation of interfacial adhesion at interfaces between fibers and matrix of the composites. The effect of thickness changes in three-dimensional glass fabric-reinforced composites have been described in this work.

Key words: Three-dimensional Glass Fabric Composites, Vinyl Ester, Mechanical Properties

1. 서 론

고분자 복합재료는 1960년대 항공·우주산업에 도입된 이후 꾸준히 그 응용분야를 넓혀왔다. 특히 허니컴과 같이 심재를 사용한 샌드위치 구조 복합재료들은 무게 비 강도와 무게 비 탄성률의 우수성을 인정받아 여러 산업분야에서 광범위하게 사용되고 있다 [1-3]. 하지만 이들은 근본적으로 표피재와 심재를 접착하는 형태를 지니게 되고, 이로 인하여 접착부위에서의 박리(delamination)가 쉽게 일어나고, 제조공정이 복잡하고 비용이 많이 든다는 단점을 가지고 있다. 근래에는 이러한 단점을 극복하기 위해 많은 연구가 행해지고 있으며, 특히 삼차원 유리직물(3D glass fabrics)이라는 새로운 소재에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이들의 직조방법에 관한 많은 연구·개발이 미국, 일본 및 유럽 등지에서는 이미 여러 각도에서 다양하게 이루어지고 있으며 상업화에 성공한 사례도 최근 보고되고 있으며 [4], 중공구조를 이루며 전체구조가 한번의 직조공정으로 완성되는 본 삼차원 복합재료에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다 [5-9].

삼차원 유리직물은 벨벳의 직조방법을 이용해 섬유로 상층 표피재(top skin layer)와 하층 표피재(bottom skin layer)를 짜면서 동시에 수직방향을 수직섬유(vertical fiber)로 연결시켜 preform을 만들며, 직조과정을 통해 preform을 한 번에 제조함으로써 접착공

정이 필요없게 되므로 공정이 단순해지고, 제조비용을 절감할 수 있게 되며, 심재와 표피재가 직조과정을 통해 동시에 직접 연결되므로 높은 층간 강도를 갖게 된다 [10]. 삼차원 유리직물은 Figure 1에 도시한 것과 같이 직조과정을 통해 이미 삼차원 중공구조를 형성하게 되며, 또한 서로 다른 날실(warp) 방향과 씨실(weft) 방향 갖게 된다. 이러한 구조로 인한 독특한 열 방출 특성 때문에 낮은 발열 경향을 보이는데 이를 이용하여 건축, 항공, 자동차, 저장시설 등의 분야에서 많이 사용되고 있으며, 특히 이들의 중공구조를 이용해 가열관, 냉각관으로 이용하거나, 저장시설의 가스 및 액체 누출탐지 시스템으로의 이용으로 그 범위를 넓혀가고 있는 새로운 소재이다 [11].

이러한 삼차원 유리직물이 삼차원 복합재료로 응용되기 위해서는 바인더(binder)로서 매트릭스 수지가 사용되는데 일반적으로 에폭시, 불포화 폴리에스테르 및 비닐 에스테르 수지가 주로 사용된다. 그중에서도 비닐 에스테르 수지는 에폭시 수지가 갖는 우수한 열적, 기계적, 그리고 내화학성 성질을 지녔으며, 또한 Figure 2에 나타난 바와 같이 비닐 에스테르 수지내에 존재하는 -OH 관능기로 인하여 불포화 폴리에스테르의 숙경화성과 작업의 용이성을 함께 갖추고 있어 이미 오래 전부터 여러 분야에서 사용되어 왔다. 특히 내식성과 내화학성을 필요로 하는 분야에서 섬유강화 복합재료의 매트릭스 수지로 많이 사용되고 있다 [10].

본 연구에서는 매트릭스 수지로 비닐 에스테르 수지를 사용하였으며, 섬유강화재료는 수직섬유의 길이가 각각 다른 삼차원 유리직물을 선정하여 삼차원 복합재료를 제작한 후 이들의 최종 두께변

[†] 주 저자 (e-mail: psjin@pado.kRICT.re.kr)

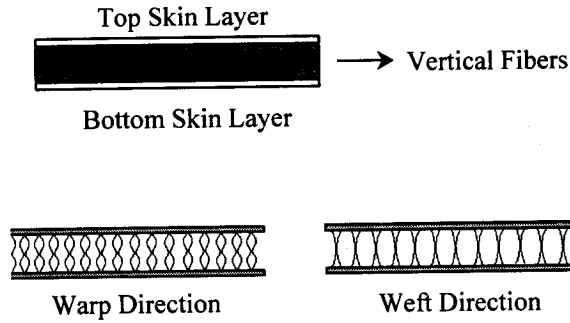


Figure 1. Cross-section of 3D fabrics.

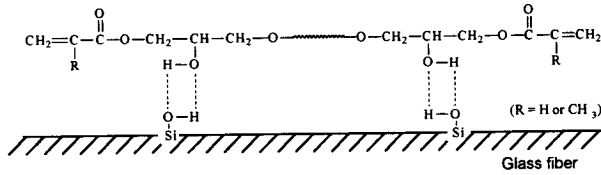


Figure 2. Hydrogen bonding between hydroxyl groups of VE and those of glass fiber surfaces.

화에 따른 기계적 물성에 대하여 조사하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 시편제조

본 연구에 쓰인 비닐 에스테르(VE) 수지는 현재 상용중인 세원 화성(주)의 저점도, 삼액형으로 제조된 비스페놀계 SR-825L(비중: 1.05, 점도: 150 cps (at 25 °C))을 사용하였으며, Figure 3에 그 화학적 구조를 나타내었다. VE의 개시제로는 상온개시제로 현재 널리 사용되고 있는 methyl ethyl ketone peroxide(MEKP)를 사용하였으며, 이때 라디칼 발생을 촉진시켜 주어 경화시간을 조절해 주는 촉진제로는 cobalt-octoate(Co-Oct)를 사용하였다.

섬유강화재로 쓰인 삼차원 유리직물은 네덜란드의 Parabeam B.V.사가 제조한 세 종류의 제품을 사용하였으며, 각각의 기본적인 제원을 Table 1에 정리하였다. 삼차원 유리직물에 VE에 MEKP와 Co-Oct를 각각 1 phr, 0.5 phr의 비율로 첨가한 매트릭스 수지를 자체 제작한 알루미늄 롤러를 사용하여 도포시켜 시편을 제조하였다. 경화된 삼차원 유리직물 강화 비닐 에스테르 복합재료를 다 이아몬드 톱날이 장착된 전기톱으로 절단하여 기계적 물성 측정을 위한 시편을 제작하였다. 본 실험에서 수행한 일련의 제조공정을 Figure 4에 나타내었다.

2.2. 실험방법

삼차원 복합재료의 굴곡강도 및 굴곡탄성률을 측정하기 위해 Instron #1125 시험기를 사용하여 ASTM D790에 준하여 3점 굴곡 실험을 실시하였다. 이때 cross-head speed는 2 mm/min, 지지대

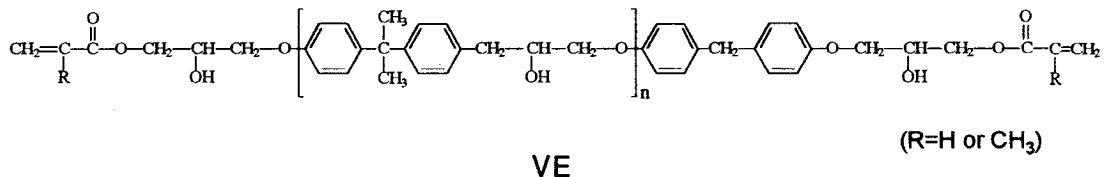


Figure 3. Chemical structure of vinyl ester.

Table 1. Standards of 3D Fabrics

Fabric Type	A	B	C
Thickness (mm)	3	4.5	8
Weight (g/m ²)	815	860	910

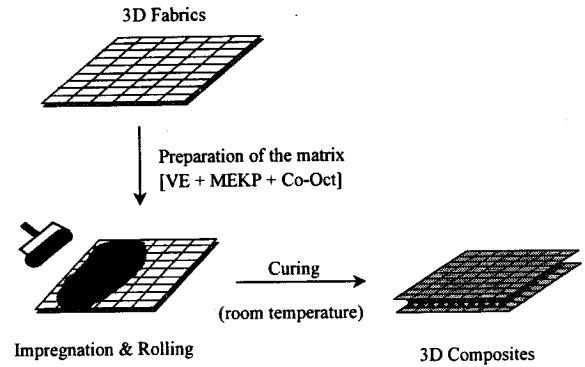


Figure 4. Preparation of 3D composites.

간의 거리와 시편의 두께와의 비는 16:1로 고정하였으며 식 (1), (2)를 사용하여 굴곡강도(σ_f) 및 굴곡탄성률(E_b)을 구하였다.

$$\sigma_f = \frac{3}{2} \cdot \frac{PL}{b d^2} \quad (1)$$

$$E_b = \frac{L^3}{4b d^3} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta m} \quad (2)$$

where, P : the applied fracture force (N), L : the distance between the supports (m), b : the width of the specimen (m), d : the thickness of the specimen (m), ΔP : the change in fracture force in the linear portion of the load-deflection curve (N), Δm : the change in deflection corresponding to ΔP (m)

압축강도($\sigma_{c,1}$) 및 압축탄성률($E_{c,1}$)은 Instron #1125 시험기를 사용하여 ASTM C365에 준하여 측정하였는데, 이때 cross-head speed는 0.5 mm/min으로 고정하였으며 식 (3), (4)를 이용하여 구하였다.

$$\sigma_{c,1} = \frac{P_{max}}{A} \quad (3)$$

$$E_{c,1} = \frac{d}{A} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta m} \quad (4)$$

where, P_{max} : the applied fracture force (N), A : the cross-sectional area of the specimen (m²), d : the thickness of the specimen (m), ΔP : the change in fracture force in the linear portion of the load-deflection curve (N), Δm : the change in deflection corresponding to ΔP (m).

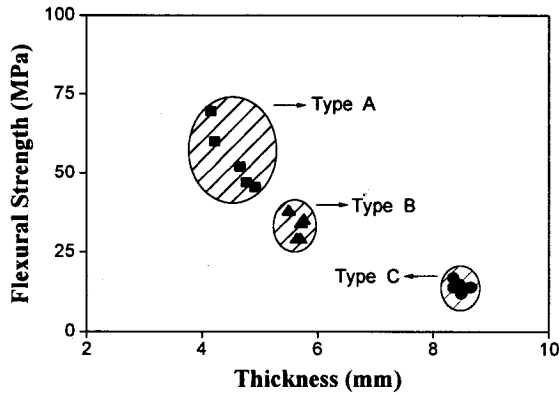


Figure 5. Flexural strength as a function of thickness in 3D composites.

삼차원 복합재료의 층간 전단강도 (interlaminar shear strength; ILSS)를 측정하기 위해 ASTM D2344에 준하여 Instron #1125 시험기를 사용하여 short-beam test법에 의해 실험하였고, 이때 cross-head speed는 2mm/min, 지지대간의 거리와 시편의 두께와의 비 (span-to-depth ratio)는 4:1로 고정하였으며, 식 (5)를 이용하여 구하였다.

$$ILSS = \frac{3}{4} \cdot \frac{F}{bd} \quad (\text{at } L/d \text{ being a constant}) \quad (5)$$

where, F : the rupture force (N), b : the width of the specimen (m), d : the thickness of the specimen (m)

본 실험에서 사용된 시편들의 유리직물 부피분율은 $60 \pm 2\%$ 이었고, 증공을 포함한 삼차원 복합재료에서는 $20 \pm 2\%$ 로 고정하였다. 또한 기계적 물성 측정시 시험결과의 신뢰도를 높이기 위하여 각각의 시험당 5개 이상의 시편을 준비하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 굴곡특성

섬유강화 복합재료의 기계적 특성은 여러 가지 방법으로 평가할 수 있다. 그중 굴곡특성 평가는 가장 기초적이며 중요한 평가 방법 중 하나이다. 본 연구에서는 삼차원 복합재료의 수직섬유의 길이변화에 따른 굴곡특성을 연구하기 위하여 three-point bending test를 통하여 굴곡강도(σ_f) 및 굴곡탄성률(E_b)을 구하였다.

Figure 5와 Figure 6는 시편 종류에 따른 삼차원 복합재료의 σ_f 및 E_b 를 각각 나타낸 것이며, 이때 두께(thickness)는 수직섬유의 일어섬 정도에 따라 얻어지는 삼차원 복합재료의 최종 두께를 의미한다. Figure 5와 Figure 6을 통하여 Type A의 경우 굴곡강도 및 굴곡탄성률이 가장 우수한 물성을 나타내고 있음을 알 수 있다. 샌드위치 구조 복합재에서의 굴곡 및 전단 특성은 표피재와 심재의 강성(stiffness)에 의존한다고 일반적으로 알려져 있다[12]. 삼차원 복합재료에서는 일반적인 샌드위치 구조재에서 심재의 역할을 수직섬유가 수행하게 되며, 이때 수직섬유는 상·하 표피재와 직접 연결되어 있으므로 높은 강성을 나타낸다. 또한, Figure 1에서 나타낸 것처럼 독특한 형태의 수직섬유를 지니고 있으며, 이와 같은 형태는 굴곡특성 실험시 받게되는 하중에 대하여 낮은 신장도와 높은 강성을 나타내며, 이들은 길이에 대한 의존성이 크다고 Verpoest[13] 등이 보고하였다. 본 실험 Figure 5와 Figure 6에서

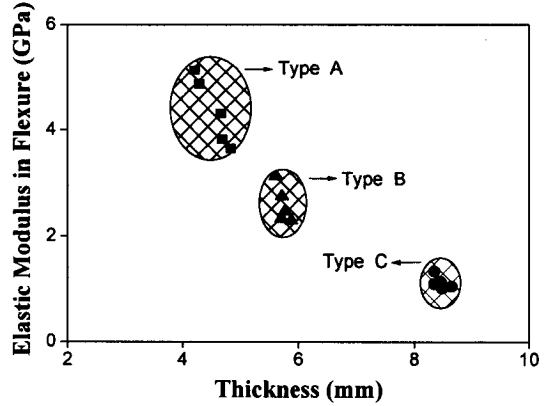


Figure 6. Elastic modulus in flexure as a function of thickness in 3D composites.

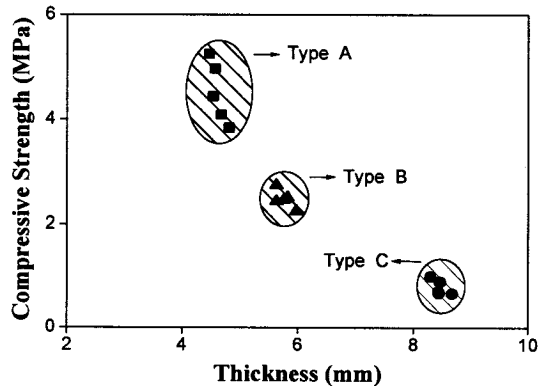


Figure 7. Compressive strength as a function of thickness in 3D composites.

나타난 결과도 이와 같은 사실을 잘 나타내고 있다.

3.2. 압축특성

샌드위치형 복합재료에서의 압축하중에 대한 buckling 문제는 이들의 실제적인 적용시 가장 먼저 고려해야할 요인중 하나로써 이에 대한 많은 연구, 개발이 이루어지고 있다[14].

본 실험으로 구한 압축강도($\sigma_{c,\perp}$) 및 압축탄성률($E_{c,\perp}$)을 Figure 7과 Figure 8에 나타내었다. 일반적으로 이차원 복합재료와의 압축특성을 비교할 경우 삼차원 복합재료에서의 수직섬유는 압축특성에 큰 영향을 주지 않는다고 알려져 왔지만[15], 본 실험결과를 살펴보면, 삼차원 복합재료에서 수직섬유의 길이가 증가할수록 $\sigma_{c,\perp}$ 및 $E_{c,\perp}$ 가 감소함을 알 수 있으며, 삼차원 복합재료의 수직섬유의 길이 변화가 압축특성에 많은 영향을 미치는 것을 나타낸다. 이러한 결과는 압축하중이 전달되는 과정에서 먼저 수직섬유의 buckling이 일어나게 되며, 수직섬유의 길이가 증가할수록 하중에 대한 buckling 저항력이 현저히 약해짐으로 일어나는 것으로 사료된다.

3.3. 층간 전단강도

섬유강화 복합재료에서 기계적 특성 및 내구성은 섬유와 매트릭스 수직간의 계면접착력에 큰 영향을 받는다. 우수한 기계적 특성 및 내구성을 얻기 위해서는 복합재료를 이루는 각 재료의 강한 화학적 결합력보다는 구성요소들 사이의 물리적 계면접착력이 더욱 요구되어진다[2]. 본 연구에서 삼차원 복합재료에서의 층간 전단강

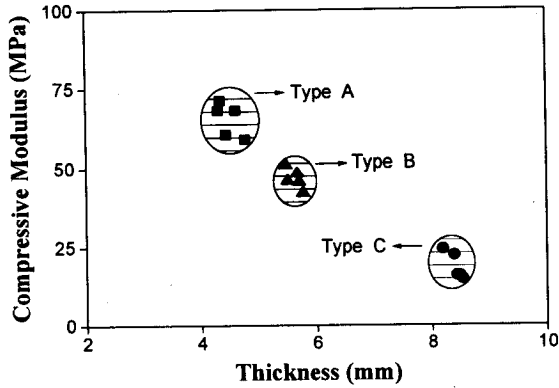


Figure 8. Compressive modulus as a function of thickness in 3D composites.

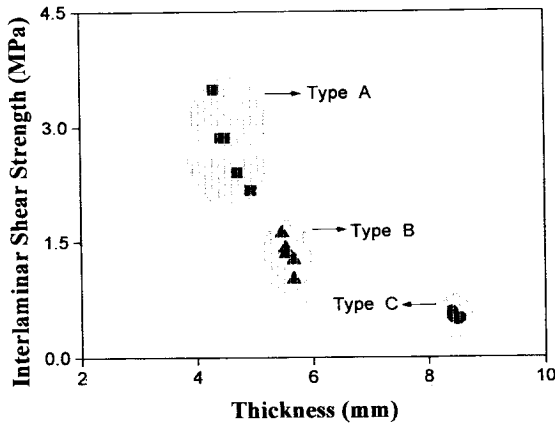


Figure 9. Interlaminar shear strength as a function of thickness in 3D composites.

도를 구하기 위하여 short-beam test법을 실행하여 층간 전단강도 값들을 구하였다.

Figure 9에 본 실험에 사용된 세 가지 종류의 삼차원 복합재료에서의 층간 전단강도를 나타내었으며 결과로는 Type A, B, 그리고 C에 따라서 각각 2.7 ± 0.8 MPa, 1.3 ± 0.3 MPa, 0.5 ± 0.1 MPa으로 Type A의 경우 가장 높은 층간 전단강도를 나타내었으며, 수직섬유의 길이가 증가할수록 층간 전단강도가 감소하는 경향을 보여준다. 일반적인 삼차원 복합재료에서 층간 전단강도는 수직섬유의 길이보다는 매트릭스 수지의 특성 및 구성요소의 계면상태(예를 들어 관능기 분포도, 표면에너지 및 비표면적 등)에 더욱 밀접한 관계를 가지고 있다고 알려져 있다[15]. 하지만 본 연구에 사용된 삼차원 복합재료의 경우 수직섬유의 독특한 구조로 인하여 수직섬유의 길이가 층간 전단강도에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다. Short-beam test시 삼차원 복합재료의 수직섬유들은 전단하중을 받게 되며, 이때 이들의 연결구조에 따른 독특한 휨 (curva-

ture) 특성을 나타내게 되는데 수직섬유의 길이가 증가할수록 매트릭스 수지에서 섬유로의 전단하중 전달시 파손(fracture)이 더욱 용이하게 일어나게 된다. 이로 인해 Type A의 층간 전단강도가 Type B 및 Type C에 비해 높은 값을 나타낸다고 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 매트릭스 수지로 비닐에스테르 수지를 사용하였으며, 섬유강화재로는 수직섬유의 길이가 각각 다른 삼차원 유리직물을 선정하여 hand lay-up법을 이용하여 삼차원 복합재료를 제작한 후 수직섬유의 길이 변화에 따른 굴곡, 압축특성 및 층간 전단강도를 조사하였다.

Three-point bending test를 통하여 수직섬유의 길이가 증가함에 따라서 이들의 굴곡강도 및 굴곡탄성률이 감소하는 것을 알 수 있었으며, flatwise compression test를 통하여 압축강도 및 압축탄성률이 수직섬유의 길이 증가와 반비례 관계를 가짐을 알 수 있었다. 또한, short-beam test법 통하여 삼차원 복합재료에서의 섬유와 매트릭스 수지간의 계면접착강도를 나타내는 층간 전단강도를 구하였으며, 본 층간 전단강도가 일반적인 허니컴 샌드위치 구조 복합재료와는 상이하게 수직섬유의 길이에 영향을 크게 받는다는 사실을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. J. Delmonte, "Reference Book for Composites Technology", ed. by S. M. Lee, I, 1, A Technomic Pub., Lancaster(1989).
2. S. J. Park and J. R. Lee, *J. Mater. Sci.*, **33**, 647(1998).
3. T. Okumura and A. Yokoyama, *Compo. Struc.*, **32**, 417 (1995).
4. K. Nagai, *Adv. Perf. Mater.*, **2**, 161(1995).
5. S. Chou and H. E. Chen, *Compo. Struc.*, **33**, 159(1995).
6. B. Gommers, I. Verpoest and P. V. Houtte, *Compo. Sci. Technol.*, **56**, 685(1996).
7. Y. A. Gowayed and C. M. Pastore, *Mech. Compo. Mater.*, **28**, 579(1992).
8. R. J. Young and P. A. Lovell, "Introduction to Polymers", Chapman & Hall, London, (1981).
9. I. Shimoyama, "Handbook of Thermoset Plastics", ed. by S. H. Goodman, 5, 183, Noyes Pub., New Jersey, (1986).
10. J. J. Alba and A. Miravete, *Adv. Mater.*, **7**, 194(1995).
11. F. H. Ulm, *Kunststoffe German Plastics*, **80**, 9, 23(1990).
12. D. Philips, I. Verpoest and J. Van Raemdonck, 40th. Int. SAMPE Symp., (1995).
13. A. W. van Vuure, J. Ignaas and I. Verpoest, 40th Int. SAMPE Symp., (1995).
14. P. K. Mallick, "Fiber-reinforced Composites", Marcel Dekker, New York, (1988).
15. J. Brandts, K. Drechsler and F. J. Arendts, *Compo. Sci. Technol.*, **56**, 381(1996).