

論文

J. of The Korean Society for Aeronautical and Space Sciences 44(9), 769-774(2016)

DOI: <http://dx.doi.org/10.5139/JKSAS.2016.44.9.769>

ISSN 1225-1348(print), 2287-6871(online)

에폭시 폴리머의 물성에 미치는 태양광 복사 노화의 영향

이동건*, 이상봉*, 김명준*, 박정선**, 이수용**, 강태엽***

Effect of Solar Radiation Aging on the Properties of Epoxy Polymers

Dong-Geon Lee*, Sang-Bong Lee**, Myung-June Kim**, Jung-Sun Park**,
Soo-Yong Lee** and Tae-Yeob Kang***Department of Aerospace and Mechanical Engineering, Korea Aerospace University* · **
Defence Systems Test Center, Agency for Defence Development***

ABSTRACT

Epoxy polymer exposed to solar radiation on long-term is required to a long-term environmental test in order to ensure the reliability of operation performance. In this paper, the solar aging experiment is performed for 7, 14, 28, 56, and 84 cycles, using solar simulator designed according to MIL-STD-810. After the aging experiment, measuring RGB values and using the CIE1976 color space, each RGB decreasing rates and total color shift are calculated. In addition, using a universal testing machine, mechanical properties according to ASTM-D638 are measured. As a result, by increasing solar aging period, total color shift is increased, and the tensile strength and elongation are decreased, but the elastic modulus and the poisson's ratio are slightly changed.

초 록

장기간 태양광 복사환경에 노출되는 폴리머는 성능의 신뢰성을 확보하기 위해 장기간 환경시험을 필요로 한다. 본 논문에서는 MIL-STD-810을 따라 설계된 태양광 복사 시험기를 이용하여, 7, 14, 28, 56, 그리고 84 주기 동안 태양광 노화 시험을 하였다. 노화 시험 후에 RGB 값을 측정하고 CIE 1976 색공간을 이용하여, 각각의 RGB 감소율과 총 색 변화량을 계산하였다. 또한 만능재료시험기를 이용하여, ASTM-D638 시험 규격을 따라, 기계적 물성이 측정되었다. 결과적으로 태양광 노화 주기가 길어질수록, 총 색 변화량이 증가하였으며, 인장 강도, 연신율이 감소하였으나 탄성계수와 포아송 비는 변화가 적었다.

Key Words : Mechanical Property(기계적 물성), Solar Radiation(태양광 복사), Polymer(폴리머), Solar Simulator(태양광 시험기)

I. 서 론

무기체계, 항공, 우주, 자동차, 건설 등 다양한 공학 분야에서 폴리머는 복합재료의 기질 혹은 그 자체로써 사용되고 있다. 장기간 운용 하는데 있어서 자외선, 염수, 고/저온 등과 같은 환경적 조건들은 폴리머의 본질적인 취성 파괴를 증진시킨다. 또한 복합재료의 기질로서 사용될 때 층간 분리에 의한 섬유와 기질 분리는 좌굴, 과도한 수분침투, 강성 저하를 야기한다[1].

다양한 환경 하에 폴리머의 기계적, 화학적 물성 저하 시험을 통한 연구가 진행되었다. 특히 저궤도 우주환경에서 우주 복사와 AO Flux (Atomic Oxygen Flux) 환경모사 장비를 개발하고 폴리머의 성능 저하를 확인하였다[2]. 또한 탄소 복합재료, 그래파이트 복합재료, 유리섬유 복합재료 등의 복합재료 기질로서 사용될 때 환경에 의한 기계적 물성 저하가 연구되었다[3][4]. 화학적으로 다양한 폴리머들이 가장 큰 민감도를 가지는 복사 파장별 연구도 수행되었다[5]. 대부분의 복사에 의한 성능 저하 연구는 실제 태양광 환경에 비해 광량, 온도가 적으며, 노출 기간이 짧은 조건에서 진행 되었다.

환경 노화에 대한 시험 규격으로는 ASTM D1435, ISO 877.2, MIL-STD-810(Department of Defense Handbook, Environmental engineering considerations and laboratory tests) 등이 있으며, 이에 따라 국내에서 태양광에 의한 자연 노화 연구가 수행되었다[6][7]. 태양광 시험 장치 개발 연구로는 램프뱅크(Lamp bank) 방식을 이용하여 할로젠램프(Halogen lamp)와 메탈할라이드램프(Metal halide lamp) 구성된 태양광 복사 시험 장치 개발 연구와 메탈할라이드 램프를 이용하여 단일 집중 방식의 태양광 복사 현상을 가속화하여 복사에너지 밀도가 약 $2,000\text{W}/\text{m}^2$ 이상 나오는 시험 장치 개발이 있다[8][9].

태양광 복사 환경은 다음과 같다. Fig. 1은 실제 대기권 통과 전, 후의 태양광 스펙트럼을 나타낸다. 태양광선은 파동 형태로 지구에 도달하며, 단위 파장별로 다양한 값의 복사 에너지를 가진다. 지구에 도달하는 총 복사 에너지양은 국제 도량형협회에서 정한 기준으로는 $1367\text{W}/\text{m}^2$ 이고 NASA에서 정한 기준으로는 $1353\text{W}/\text{m}^2$ 이다. 이러한 태양광선은 대기를 통과하면서 복사 에너지와 스펙트럼의 변화가 발생한다. MIL-STD-810에서는 대기권 가장 바깥쪽에서 측정된 복사량을 태양광 복사량의 표준 값으로 정의하며, $1350\text{W}/\text{m}^2$ 이다. 이러한 복사량은 대기를 통과하면서

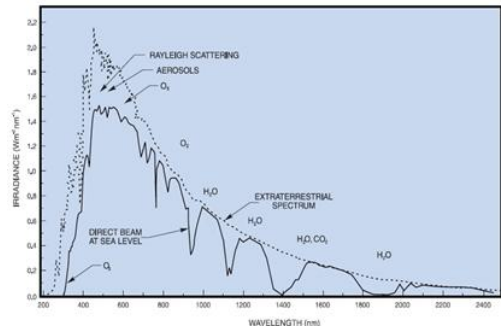


Fig. 1. Irradiance of solar spectrum

지표면에 도달하기까지 태양 복사된 에너지가 감소하며, $1120\text{W}/\text{m}^2$ 이다.

태양광에 의한 폴리머의 저하는 열 효과(Thermal effect test)와 화학선 효과(Actinic effect test)로 나눌 수 있다. 열 효과에는 강성, 탄성 변화가 있으며 화학선 효과로는 색 변화, 광화학 반응으로 인한 저하가 있다[10][11].

본 연구에서는 MIL-STD-810을 따라 설계된 태양광 복사 시험기를 이용하여 $1120\text{W}/\text{m}^2$ 복사량으로 7주기, 14주기, 28주기, 56주기, 84주기 동안 에폭시 폴리머 시편에 시험을 하였다. RGB 값을 추출하여 색변화를 관찰하였으며, 만능재료 시험기를 이용하여 기계적 물성 변화를 측정하여 태양광 복사 노화에 의한 에폭시 폴리머의 물성에 미치는 영향을 연구 하였다.

II. 에폭시 폴리머 시편

본 연구에서 사용된 에폭시 폴리머는 현재 항공 분야에서 사용되는 복합재료용 경화 시스템 수지를 선택하였다. 에폭시 폴리머의 레진은 Bis phenol-A type의 XFR-17053(Kukdo Chemical, Korea), dicyandiamide type의 경화제는 Dyhard-100s, 촉매제는 Dyhard-500ur(AlzChem, Germany)를 사용하였다. 레진과 경화제, 촉매제를 100:6.5:3의 무게 비율로 섞고, 오븐을 이용하여 표준 경화조건(MRCC, Manufacture Recommended

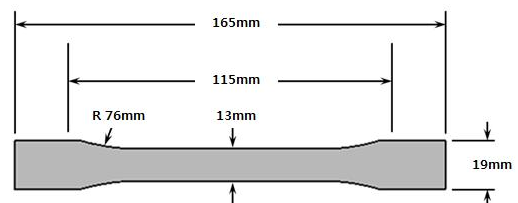


Fig. 2. Epoxy polymer specimen

Cure Cycle)에 따라 시편을 성형하였다. 폴리머 인장 시험 시편의 형상은 ASTM D638 Type 1에 따라 제작되었으며 치수와 형상은 Fig. 2와 같다 [12]. 비노출 시편과 각각 주기별로 시편의 수는 6개씩 제작 및 시험을 하였다.

III. 태양광 복사 시험

태양광 복사 시험은 점광원조도이론을 설계 기본으로 적용한 할로겐램프와 메탈할라이드램프를 이용하여 램프뱅크방식의 태양광 복사 묘사 시험 장치를 이용하였다[8]. Fig. 3은 본 연구에서 이용한 태양광 복사 시험 장치의 개념도이다. 가열기(Heater)에서 공조된 공기는 시험조의 팬과 시험대로 흘러 시험 온도를 조절하였다. 또한 열전대와 전천일사계(Pyranometer)를 이용하여 온도 및 복사 에너지를 측정하였다. Table 1은 태양광 복사 시험 장치에 요구되는 파장영역별 복사조도이다. MIL-STD-810에 명시된 태양열 복사 시험은 열 효과 시험과 화학선 효과 시험이다. 본 연

구에선 복사량이 일정하게 유지되어 정적 상태인 화학선 효과 시험을 진행하였다. 복사 에너지는 1120W/m²으로 하였다. Table 2는 MIL-STD-810 지침서에 나온 태양열 복사시험 요구사항이다. 본 연구에선 6시간을 1주기로 하여 7주기, 14주기, 28주기, 56주기, 그리고 84주기 시험을 진행하였다. Fig. 4는 태양광 복사를 위한 시편 배치도이다. 태양광 복사 시험 후 시편은 Fig. 5에 나타내었다. 위에서부터 태양광에 노출되지 않은 시편과 7주기, 14주기, 28주기, 56주기, 84주기 동안 노출된 시편의 사진이다. 태양광 복사 시험이 증가함에 따라 황변화의 정도가 증가 하였으며, 색 변화 특성을 측정 하였다.

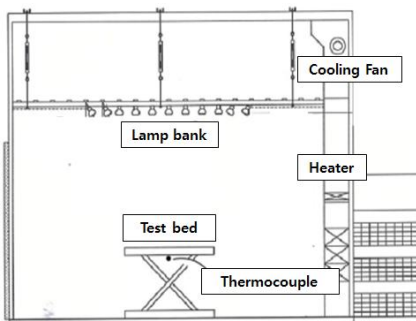


Fig. 3. Schematic view of solar simulator



Fig. 4. Specimen arrangement for solar radiation test



Fig. 5. Photograph result of solar radiation test

Table 1. Spectral energy distribution and permitted tolerances of solar simulator[8]

Sector	Spectral regions			
	UV-B	UV-A	Visible	Infrared
Wave-length (μm)	0.28~0.32	0.32~0.40	0.40~0.78	0.78~3.00
Irradiance (W/m ²)	5	63	517~604	492
Tolerance (%)	±35	±35	±10	±20

Table 2. Solar radiation test conditions

	Actinic effect test
Test duration	10 or 56 cycle
Test type	Steady state
Irradiance	1,120W/m ²
Uniformity of irradiance	±10%
Temperature in chamber	49°C
Air velocity in chamber	1.5m/s

IV. 색 변화 특성

색 변화 특성 측정은 국제위원회(International Commission on Illumination)에서 정한 CIE 1976 색공간을 이용하였다[13]. 모든 시편은 동일한 Daylight65(색 온도 6500K)조건 상에서 촬영되었다. 상용 프로그램인 Matlab을 이용하여 시편의 Gage Length 부분의 RGB 값을 추출하였다[14]. Fairman의 색 공간 변형 행렬과 상수는 식 (1)과 같으며 색 공간 X, Y, Z 값을 구한다[13].

$$\begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \frac{1}{0.17697} \begin{bmatrix} 0.49 & 0.31 & 0.20 \\ 0.17697 & 0.81240 & 0.01063 \\ 0.00 & 0.01 & 0.99 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R \\ G \\ B \end{bmatrix} \quad (1)$$

식 (2)의 X_a , Y_a , Z_a 은 CIE XYZ를 표준 흰색에 대해 정규화한 값이다. 식 (3)을 이용하여 Lab 색 공간으로 변형하기 위한 f 값을 구할 수 있다.

$$t = \frac{X}{X_a}, \frac{Y}{Y_a}, \frac{Z}{Z_a} \quad (2)$$

$$f(t) = \begin{cases} t^{1/3} & \text{if } t > \left(\frac{6}{29}\right)^3 \\ \frac{1}{3} \left(\frac{29}{6}\right)^2 t + \frac{4}{29} & \text{otherwise} \end{cases} \quad (3)$$

Leon. K.의 Lab 색 공간 변형 이론을 이용하여 디지털 RGB 값을 Lab 색 공간으로 변형하였다[15]. 식 (4)의 L 은 명도 지수이며, a 는 빨강과 초록의 정도를 나타내며, b 는 노랑과 파랑의 정도를 나타낸다.

$$\begin{aligned} L &= 116f\left(\frac{Y}{Y_a}\right) - 16 \\ a &= 500\left[f\left(\frac{X}{X_a}\right) - f\left(\frac{Y}{Y_a}\right)\right] \\ b &= 200\left[f\left(\frac{Y}{Y_a}\right) - f\left(\frac{Z}{Z_a}\right)\right] \end{aligned} \quad (4)$$

식 (5)를 이용하여 색 변화량(Total Color Shift, ΔE)를 계산하였다.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (5)$$

태양광에 노출되지 않은 시편과 7주기, 14주기, 28주기, 56주기, 84주기 동안 노출된 시편의 색 변화를 시험 분석하였다. Fig. 6과 Table 3은 시험주기에 따른 R, G, B 값을 나타내었다. 태양광에 노화가 될수록 Red와 Green 값의 경우 14주기까지는 변화가 없으나 이후 감소하였으며, Blue의 값은 노화 시간이 길어질수록 크게 감소

Table 3. RGB values for irradiation periods

	Red value	Green value	Blue value
Unexposed	196.30±6.03	214.20±6.06	206.83±6.62
7 cycles	211.39±2.51	201.14±3.42	95.28±8.14
14 cycles	213.49±0.28	205.33±1.03	115.44±0.87
28 cycles	202.08±3.99	175.96±5.95	68.50±9.01
56 cycles	189.06±2.97	159.24±4.35	56.92±6.74
84 cycles	143.61±4.81	102.33±6.58	21.84±5.43

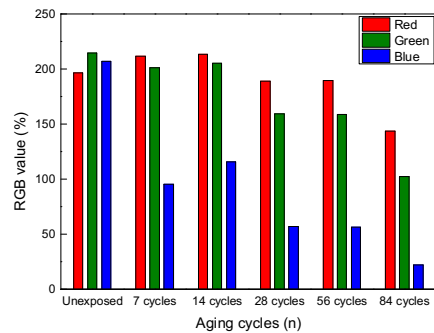


Fig. 6. RGB values for irradiation periods

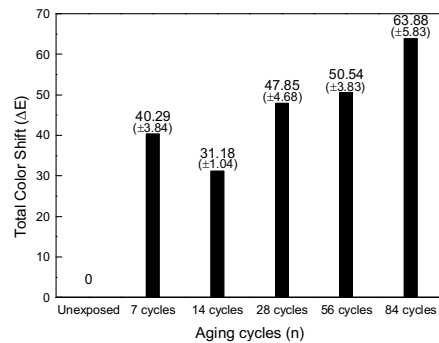


Fig. 7. Total color shift for irradiation periods

함을 확인 하였다. Fig. 7은 시험주기에 따른 총 색 변화량을 나타내었다. 노출되기 전과 7주기 사이에서의 색 변화량 차이가 가장 컸으며, 이러한 결과는 Blue 값의 큰 감소로 인해 나타났다.

V. 기계적 물성 변화

기계적 물성은 만능재료시험기 MTS-810를 이용하여 인장 시험을 통해 측정하였다. 인장강도, 인장계수, 포아송 비, 연신율을 시편의 가운데에 스트레인 게이지 CEA-00-125UT-350를 부착하여

최대 5% 연신율까지 측정하였다. ASTM D638를 따라 시험을 진행하였다. 시험 조건은 크로스 헤드 스피드(Cross-head speed) 5mm/min의 속도로 하였으며, 온도 23℃, 상대습도 R.H. 60%가 유지되는 환경에서 진행하였다. 태양광에 노출되지 않은 시편과 7주기, 14주기, 28주기, 56주기, 84주기 동안 노출된 시편을 시험 분석 하였다.

Figure 8는 태양광 노출 시험주기에 따른 인장 강도 변화를 보여주고 있다. 이후 노화될수록 인장 강도가 노출되지 않은 시편에 비해 저하 하는 경향이 보였다. 그러나 28주기와 56주기의 인장 강도 차이는 큰 차이가 없음을 관찰하였다.

Figure 9는 태양광 노출 시험주기에 따른 연신율 변화를 보여주고 있다. 강도와 마찬가지로 7주기까지는 노출되지 않은 시편에 대해 감소량이 표준편차 안에 있으므로 거의 없으나 이후로 노출되지 않은 시편에 비해 감소함을 관찰 하였다. 또한 28주기와 56주기의 연신율 차이는 큰 차이가 없음을 관찰하였다.

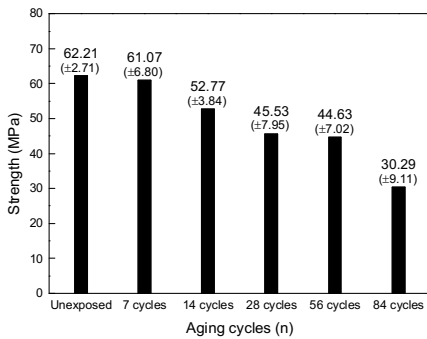


Fig. 8. Tensile strength of the unexposed and exposed epoxy polymer to solar radiation test

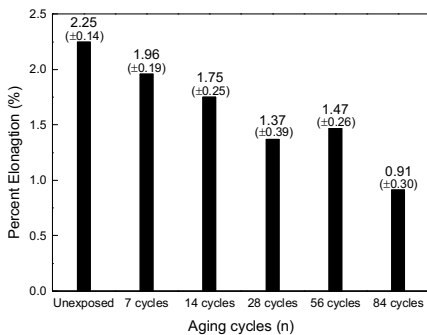


Fig. 9. Elongation of the unexposed and exposed epoxy polymer to solar radiation test

Figure 10는 인장 계수의 시험주기에 따른 변화를 보여주고 있다. Fig. 11는 포아송 비의 시험주기에 따른 변화를 보여주고 있다. 인장 강도와 연신율과는 달리 노화가 진행되어도 인장계수 및 포아송 비의 변화량이 10% 미만으로 측정되었다.

VI. 결 론

본 연구에서는 MIL-STD-810을 따라 설계된 태양광 복사 시험기를 이용하여 1120 W/m² 복사량으로 7주기, 14주기, 28주기, 56주기, 84주기 동안 에폭시 폴리머 시편에 시험을 하였다. RGB 값을 추출하여 LAB 색 공간을 이용해 색변화를 관찰하였다. 또한 만능재료시험기를 이용하여 기계적 물성 변화를 연구 하였다.

태양광 노화가 진행됨에 따라 시편의 RGB 값이 노란색에 가까워져 황변 현상 및 탈색 (Decolorization)현상이 나타났다. Red, Green,

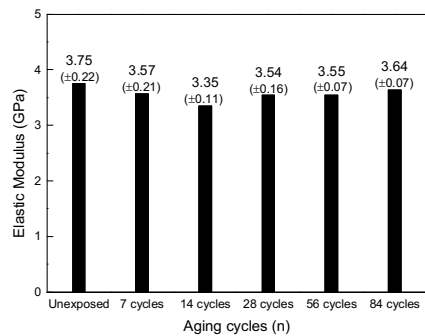


Fig. 10. Elastic modulus of the unexposed and exposed epoxy polymer to solar radiation test

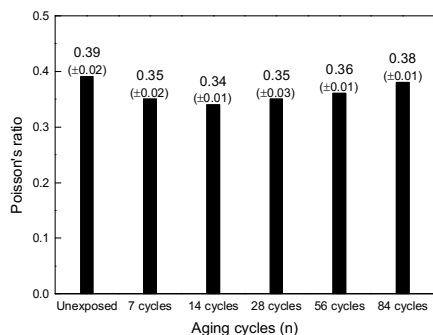


Fig. 11. Poisson's ratio of the unexposed and exposed epoxy polymer to solar radiation test

Blue 중 Blue 값의 감소율이 가장 컸다. 총 색 변화량은 노출 시간이 증가함에 따라 증가하였다.

광산화(Photo-Oxidation)로 인한 에폭시 폴리머 내의 가교 결합 밀도가 감소하고 잔류 수분 및 에폭시 폴리머 내 기체 방출로 인해 강도와 연신율이 감소하는 경향을 보였다. 인장 강도와 연신율과는 달리 탄성계수와 포아송 비는 태양광 복사에 의한 영향이 없는 경향을 살펴볼 수 있다.

향후에는 태양광 가속화 시험 장치를 이용하여 가속화 시험을 하고 기계적 물성과 색 특성 변화량을 이용하여 가속화 모형을 산출하고자 한다.

후 기

본 연구는 국방과학연구소 연구비 지원(계약번호 201405048)을 받아 수행하였으며, 국방과학연구소 관계자에게 감사사를 표합니다.

References

- 1) Sethi, Sanghamitra, and Bankim Chandra Ray., "Environmental effects on fibre reinforced polymeric composites: Evolving reasons and remarks on interfacial strength and stability." *Advances in colloid and interface science* Vol.217, 2015, pp.43-67.
- 2) Jin, S. B., "Enhanced durability of silanized multi-walled carbon nanotube/epoxy nanocomposites under simulated low earth orbit space environment." *Composites Science and Technology* Vol.87, 2013, pp.224-231.
- 3) Pillay, Selvum, Uday K. Vaidya, and Gregg M. Janowski., "Effects of moisture and UV exposure on liquid molded carbon fabric reinforced nylon 6 composite laminates." *Composites Science and Technology* Vol.69.6, 2009, pp.839-846.
- 4) Shokrieh, Mahmood M., and Alireza Bayat., "Effects of ultraviolet radiation on mechanical properties of glass/polyester composites." *Journal of Composite materials* Vol. 41.20, 2007, pp.2443-2455.
- 5) T.Kelen., "Polymer Degradation." Van Nostrand Reinhold Co, 1983.
- 6) ASTM D1435-13, "Standard Practice for outdoor weathering of plastics." ASTM, 2013.
- 7) Shin, K. B., Kim, C. G., and Hong, C. S., "Correlation of accelerated aging test to natural aging test on graphite-epoxy composite materials." *Journal of reinforced plastics and composites*, Vol. 22(9), 2003, pp.849-861.
- 8) Baek, S. H., "A Study on lamp bank design." *Journal of Korean Society for Computational Fluids Engineering*, Vol. 17(3), 2012, pp.45-52
- 9) Lee, S.B., Kim, M.J., Kim, H.D., Kang, T.Y., Baek, S.H., and Park, J.S., "The developing an accelerated solar radiation simulator using a metal halide lamp." *The Korean Society for Aeronautical and Space Sciences Conference on Spring 2015*, Gangwon, April. 2015
- 10) MIL-STD-810, "Environmental Engineering Considerations and Laboratory Test." US Department of Defense, 2000.
- 11) Lee, D. G., Lee, S. B., Kim, M. J., Kang, T. Y., Baek, S. H., Park, J. S. and Lee, S. Y., "Degradation of Mechanical Properties of Epoxy Polymer by Solar Radiation." *The Korean Society for Aeronautical and Space Sciences Conference on Fall 2015*, Jeju, Nov. 2015.
- 12) ASTM D638-10, "Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics." ASTM, 2010.
- 13) Fairman, Hugh S., Michael H. Brill, and Henry Hemmendinger. "How the CIE 1931 color-matching functions were derived from Wright-Guild data." Vol. 22.1, 1997, pp.11-23.
- 14) Lee, S. B., Kim, M. J., Lee, D. G., Kang, T. Y., Baek, S. H., Lee, S. Y., Park, J. S., "The Measurement and Evaluation of Total Color Shift of Epoxy Polymer After the solar radiation test." *The Society for Aerospace System Engineering on Fall 2015*, Muju, Nov. 2015
- 15) Leon, K., Mery, D., Pedrechi, F., and Leon, J., "Color Measurement in Lab Units from RGB Digital Images." *Food Research International*, Vol. 39, Mar. 2006, pp.1084~1091