

장시간의 수분흡수가 유리섬유/에폭시 수지 복합재료의 계면특성에 미치는 영향

김제현 · 문창권[†]

부경대학교 공과대학 재료공학과
(1998년 2월 9일 접수)

Effect of Long-term Water Absorption on the Interfacial Properties of E-glass Fiber/Epoxy Resin

Jea-Hyun Kim and Chang-Kwon Moon[†]

Department of Materials Science and Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-737, Korea

[†]e-mail : moonck@dolphin.pknu.ac.kr

(Received February 9, 1998)

요약: 본 연구에서는 two fiber fragmentation 시험법을 이용하여 섬유직경과 섬유표면처리가 다른 유리섬유와 에폭시 수지의 fragmentation 시험편을 제조하여 수분흡수 및 건조에 의한 계면 특성의 변화를 관찰하였다. 그 결과 흡습시간이 증가될수록 계면전단강도는 감소하였으며 섬유직경이 작은 것이 그리고 표면처리가 된 것이 더욱 큰 계면전단강도 값을 나타내었다. 그리고 수분흡수에 의해 감소된 계면전단강도는 단순한 건조에 의해 어느 정도 회복하였다.

ABSTRACT: The interfacial properties of E-glass fiber/epoxy resin have been investigated in terms of moisture absorption, fiber diameter, and fiber surface condition by using the two-fiber fragmentation technique. The interfacial shear strength decreased with increasing moisture absorption and fiber diameter, and the interfacial shear strength of sized fiber was higher than that of desized fiber in the two fiber fragmentation test. The interfacial shear strength which decreased by moisture absorption was recovered up to some extent by drying the specimen.

Keywords: fragmentation test, moisture absorption, interfacial shear strength.

서 론

섬유강화 플라스틱 복합재료 (fiber reinforced plastic composites)는 기존의 공업용 재료에 비해 비강도, 비탄성과 같은 기계적 성질이 우수하여 각종 공업분야에 널리 사용되고 있다. 또한 환경의 영향이 많이 받는 해양구조물 등의 분야에서도 금속재료가 갖는 취약성을 보완 대체할 목적으로 FRP재의 이용이 증가되는 추세에 있다. 그래서 실제로 구조용 재료로 사용되는 복합재료는 여러 가지 환경에 대한 내구성 시험에 의해 정확한 물성 파악이 요구되며, 그

중에서 특히 강화재와 수지간의 계면의 열화를 정확하게 평가하는 것은 아주 중요한 일이다.

섬유강화 복합재료에서 계면의 열화현상은 정량적으로 계면전단강도의 크기로 나타내며 지금까지 계면전단강도를 평가하는 방법에 대한 연구가 많이 보고되어 왔다. 그 방법에는 microbond test,¹⁻⁴ pull-out test,⁵⁻⁸ debonding test,⁹ fragmentation test¹⁰⁻¹⁶ 등이 있지만 섬유 직경의 미세함 때문에 시험편의 제작 및 계면전단강도의 측정에 많은 어려움이 있다.

그러나 전술한 방법 중에서 가장 널리 사용되어 온 방법으로 single fiber fragmentation test가 있으나

이 방법 역시 하나의 시험편에 대한 시험시간이 매우 많이 필요하다는 단점을 가지고 있다. 이러한 결점을 개선하기 위하여 two fiber fragmentation test가^{17,18} 제안되었으며, 이 방법의 사용에 의해 같은 수지에 다른 두 종류 섬유간의 계면특성 뿐만 아니라 섬유 표면처리 효과 등을 동시에 비교 관찰할 수 있으며, single fiber fragmentation test의 결점인 많은 시간소요도 반으로 줄일 수 있다.

계면전단강도를 직접 평가하는 pull-out test와 달리 fragmentation test에서는 시험이 끝난 후에 섬유의 파단길이의 분포를 통계적 처리에 의해 임계섬유장 (L_c)을 평가한 후 다음 식에 의해서 계면전단강도 (τ)를¹⁹ 계산한다.

$$\tau = \frac{\sigma_f}{2} \cdot \frac{D_f}{L_c} \quad (1)$$

(1)식에서 σ_f 는 섬유의 인장강도, D_f 는 섬유직경을 나타낸다.

그리고 임계섬유장 (L_c)을 평가하는 방법에도 여러 가지가 있다. Osawa 등은²⁰ 파단된 섬유의 평균 길이를 $L_c/2$ 와 L_c 의 평균인 $3L_c/4$ 라 생각하고 임계섬유장을 섬유의 파단길이의 평균을 4/3배하여 구하였다. 또 Drzal은 섬유 파단길이 분포를 2모수 Weibull 분포함수에 적용시켜 임계섬유장을 계산하였다.¹⁰

실제로 (1)식에서 계면전단강도를 구하는 경우 섬유 인장강도는 gauge length가 임계섬유장인 섬유 인장강도 값을 취해야 한다는 연구보고가²¹ 있지만, 실제로 gauge length가 임계섬유장 정도의 수 백 μm 에서는 실험적으로 직접 구할 수 없으므로 보통은 단섬유 인장시험 (single fiber tensile test)에서 얻은 인장강도 값을 사용한다.

섬유강화 복합재료에서 계면이란 매트릭스 수지에 서 강화섬유로 하중을 전달하는 부분으로 복합재료의 최종 물성을 결정하는 매우 중요한 부분이다. 일반적으로 복합재료는 수분, 자외선 등의 여러 가지 환경

조건에 의해 섬유, 매트릭스, 계면 등이 열화되어 기계적 물성이 떨어진다는 것은 예상 가능한 일이지만 현재까지 정량적인 자료가 부족한 실정이다. 그리고 수분환경에 대한 내구성 시험 특히 장기간에 걸친 내구성 시험자료는 매우 부족하다.

그래서 본 연구에서는 유리섬유/에폭시 수지의 dogbone형의 two fiber fragmentation 시험편을 제작하여 해수와 담수보다 열악한 증류수 환경, 그 중에서 고온의 증류수 환경에서 장기간에 걸친 흡수에 의한 강화섬유와 매트릭스 수지간의 계면전단강도의 열화현상을 파악하고, 흡수 후 건조에 의한 계면강도의 회복현상을 검토하고자 하였다. 이러한 열화 및 회복현상에 미치는 섬유직경 및 섬유 표면처리의 영향 역시 검토하였다.

실 험

재 료. 본 연구에서 사용된 강화 섬유는 E-glass fiber (한국 화이바(주))를 사용하였다. 이때 평균 섬유직경은 13 μm , 18 μm 으로 sized (silane계)와 desized (실온의 아세톤에서 72시간 세척) glass fiber를 사용하였다. 섬유직경은 0.1 μm 까지 측정 가능한 만능 project에서 측정하였고, 이렇게 직경이 측정된 섬유는 단섬유 인장시험법에 의해 인장강도를 측정하였다. Table 1에서는 각각의 섬유 인장강도값을 나타내었다.

매트릭스 수지로는 에폭시 수지를 사용하였고 주제는 diglycidyl ether of bisphenol A형 (DGEBA, YD-128, 국도화학(주)), 경화제는 방향족 amine계의 meta-phenylene diamine (mPDA, Fluka Co.)를 사용하였으며 경화제의 양은 14PHR로 하였다.

Fragmentation 시험편 성형. Two fiber fragmentation 시험편은 다음과 같은 방법에 의해 제작되었다. 8개 dogbone형의 시험편 모양이 있는 양각의 알루미늄 금형을 이용하여 실리콘 고무 (KE-1402, CAT-1402, 한국 Shinetsu)로써 음각의 mold를 상온에서 성형한다. 이렇게 성형된 실리콘

Table 1. The Tensile Strength of Single Fiber

fiber	18 μm sized GF	18 μm desized GF	13 μm sized GF	13 μm desized GF
tensile strength	1.56 (Gpa)	1.46 (Gpa)	1.68 (Gpa)	1.66 (Gpa)

mold는 고온에서 사용할 수 있도록 160 °C에서 1시간동안 열처리하였다. 여기에 각각의 섬유를 bundle에서 한 가닥씩 분리하여 mold의 cavity양단에 있는 sprue slots를 기준으로 양면테이프에 임시 고정시킨다. 이때 두 섬유 사이의 간격은 섬유의 파괴시 발생하는 탄성파에 의한 서로간의 간섭현상을 배제하기 위하여 500 μm 이상으로 하였다. 그 후 섬유를 완전히 고정시키기 위하여 에폭시 5분경화제 (Devcon (주))를 사용하여 고정시켰다. 이와 같이 섬유를 mold의 8개 cavity에 모두 붙인 후, 에폭시 주재인 YD-128과 경화제 mPDA를 철저히 배합한 후에 기포의 제거와 시험편 성형시 작업성을 고려하여 70 °C에서 15분간 진공상태를 유지하여 탈포하였다. 탈포된 에폭시 수지는 두 가닥 섬유가 고정된 각 mold의 cavity에 조심스럽게 주입시키고, 이렇게 수지가 주입된 mold는 전기오븐에서 85 °C에서 2시간 경화시키고 150 °C에서 2시간동안 다시 후경화시킨 후에 오븐안에서 상온까지 서냉시켰다. 만들어진 시험편은 제작과정에서 생긴 결함, 즉 수지내부 혹은 섬유표면에 기포가 존재하는 것, 섬유의 배열상태가 고르지 못한 것 등을 현미경으로 관찰하여 골라내고 양호한 것만을 선택하여 시험하였다.

단섬유 인장시험. 단섬유 인장시험편은 먼저 모눈종이에 가로 세로 각각 10 mm의 홈을 파고 여기에 유리섬유를 고정시켜 제작하였다. 이렇게 제작된 시험편은 load cell의 용량이 2 Kg인 소형 인장시험기에서 인장시험을 행하였고, gauge length는 10 mm로 하였으며 각 조건당 100개 정도 측정하였으며 이때 cross head speed는 2 mm/min이었다.

Hydrothermal Exposure. 제작된 dogbone형의 fragmentation 시험편은 1000 cc pyrex 삼각플라스크 속의 증류수에 침지시키고 난 후, 수분의 증발을 막기 위해 알루미늄 호일로 봉하여 75 °C로 고정된 오븐에 넣어 250일까지 유지하면서 0, 30, 60, 90, 120, 180, 250일 간격으로 각각 5개의 시험편을 꺼내어 fragmentation 시험을 행하였다. 그리고 수분 흡수량은 각 조건별로 2개씩 기준의 시험편을 정하여 침지전 및 침지후 시험편표면의 수분을 제거한 후 정밀 balance를 이용하여 측정하였다.

건조시험. 60, 250일동안 증류수에서 흡습실험을 한 시험편들 중에서 일부를 따로 준비하여 10일간 약

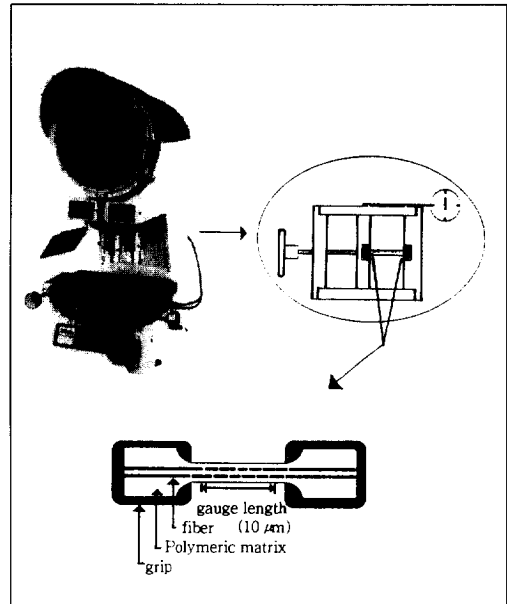


Figure 1. Schematic of experimental set-up for fragmentation test.

25 °C정도 실온의 통풍이 잘 되는 곳에서 건조시켜 건조에 의한 계면특성의 변화를 검토하기 위해 fragmentation 시험을 행하였다. 이때 수분 증발량은 정밀 balance에서 측정하였다.

Fragmentation 시험. Fig. 1과 같이 시험편에 외력을 가하여 인장하면 섬유와 수지간의 기계적 물성 차이로 인해 계면에서는 전단응력이 발생하게 되므로 섬유는 인장응력을 받게 되며, 결국 인장응력이 섬유의 인장강도보다 커지면 섬유는 파괴된다.

표점거리 (10 mm)를 표시한 시험편을 소형 인장시험기에 설치하여 연신을 시키면 섬유의 파괴가 먼저 일어나고 결국 섬유의 파단 연신율의 3배정도 연신을 시키면 더이상 fragment의 발생이 생기지 않게 되는데 이때를 포화 (saturation)되었다고 하며, 그때의 fragment들의 길이분포를 만능project의 1 μm 정도의 scale을 이용하여 측정하였다. 이 때 증가시키는 연신의 정도는 소형 인장시험기에 부착되어 있는 (Fig. 1참조) dial gauge를 기준으로 하여 0.5% 정도씩 증가시켜 각 연신율에 따른 섬유의 파괴수를 측정하였고 에폭시 수지의 점탄성 및 섬유 파괴시에 발생하는 crack의 전파에 따른 시험편 자체의 파괴

를 고려하여 한번 연신을 시키고 10분정도 기다린 후 다시 연신을 시키는 방법을 반복하였다.

계면전단강도의 계산. Fragmentation 시험에서 섬유의 파괴수가 포화되었을 때 그 파괴수와 측정된 섬유 파단길이 분포를 이용하여 다음 (2)식을 사용하여 파괴확률을 구한다.

$$F = \frac{L_i - 0.5}{N} \quad (2)$$

N은 파괴된 섬유의 총수, L_i 는 파단길이를 작은 것부터 나열했을 때 i번째를 나타낸다. 그리고 (2)식으로 구한 파괴확률을 섬유길이 (x)에 대하여 plot하여 two parameter Weibull 분포함수 (3)식에 적용시켜 shape parameter (α)와 scale parameter (β)를 구한다.

$$F = 1 - \exp \left[- \left(\frac{x}{\beta} \right)^\alpha \right] \quad (3)$$

(3)식에서 구한 α , β 의 값을 아래의 Drzal의²² 수 정식 (4)에 대입하여 계면전단강도 (τ)를 구한다.

$$\tau = \frac{\sigma_f}{2\beta} \cdot \Gamma \left(1 - \frac{1}{\alpha} \right) \quad (4)$$

여기서 Γ 는 Gamma 함수이며 σ_f 는 전술한 바와 같이 gauge length가 임계섬유장인 섬유 인장강도 값을 사용해야 한다는 연구보고도 있지만, 현실적으로 측정이 불가능하므로 본 연구에서는 gauge length가 10mm의 단섬유 인장강도 값인 Table 1의 값들을 사용하였다.

매트릭스 수지의 인장시험편 제조. 음각의 실리콘 mold에 fragmentation 시험편에 사용된 것과 같은 에폭시 수지를 탈포시킨 후 주입하여 fragmentation 시험편 제조과정과 같은 방법으로 열처리시킨 후 Fig. 2와 같은 인장시험편을 제조하였다. 이 중에서 기포와 같은 결함부가 있는 것은 제외하고 양호한 것만을 골라 시험하였다.

매트릭스 수지의 인장시험 및 수분흡수. 수분함율의 측정 및 수분처리 시간은 fragmentation 시험에서와 동일하게 하였으며 인장시험은 5 ton 용량의 인

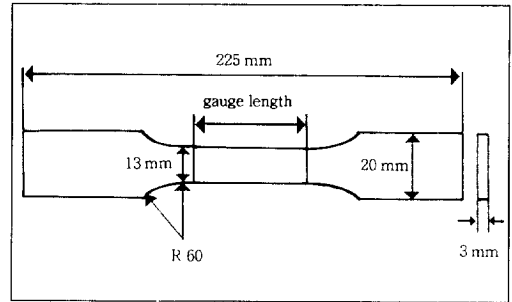


Figure 2. Specimen of epoxy resin tensile test.

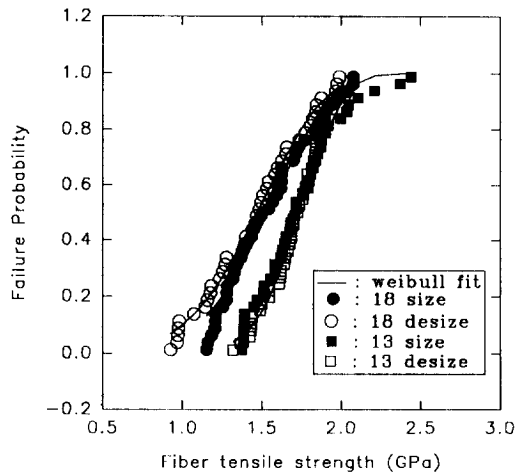


Figure 3. Failure probability vs. fiber tensile strength.

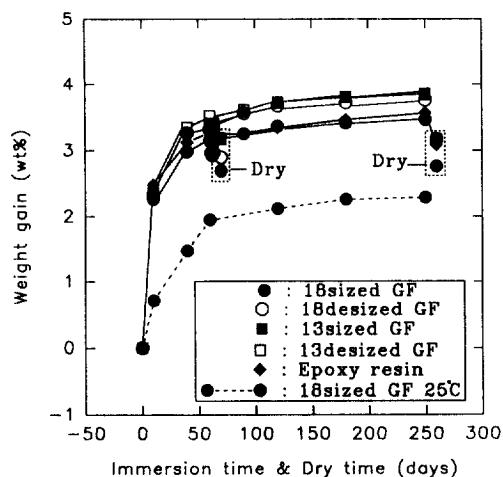
장시험기 (Instron 1350)에서 500 Kgf 범위로, cross head speed는 2 mm/min로 실온에서 실시하였다.

결과 및 고찰

Fig. 3은 단섬유 인장시험에서 측정된 각각의 섬유 인장강도를 파괴확률로 나타낸 것이다. 그림에서 각각의 표지들은 18 μ m, 13 μ m의 sized 및 desized 섬유의 측정된 값이며, 실선은 Weibull 분포함수에 측정된 값을 적용시켜 Table 2와 같이 shape parameter (α)와 scale parameter (β)를 구하여 fitting한 이론곡선을 나타낸 것이다. 그림에서 최약 링크 모델을 기초로 한 2모수 Weibull 분포함수가 유리섬유 인장강도의 분포에 섬유직경의 대소 및 섬유

Table 2. The Parameters of Shape (α) and Scale (β)

fiber	α	β
18 μm sized	5.48	1.65
18 μm desized	4.92	1.59
13 μm sized	7.84	1.81
13 μm desized	10.48	1.79

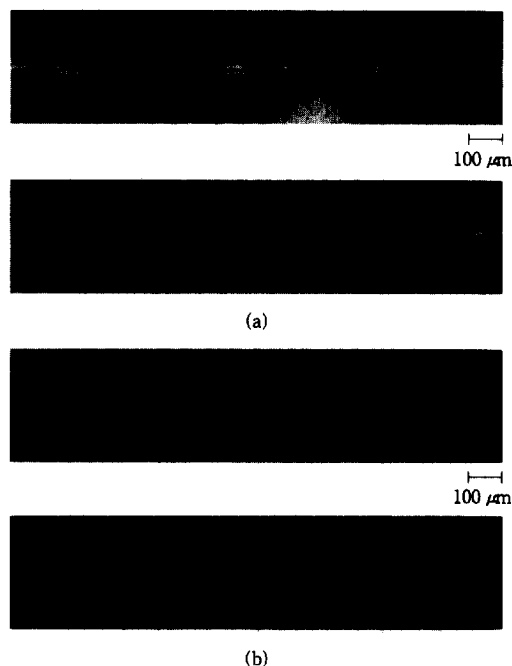
**Figure 4.** Weight gain (wt%) of fragmentation specimen as a function of immersion time in distilled water at 75 °C.

의 표면상태와 관계없이 잘 일치됨을 알 수 있다.

Fig. 4는 75 °C 증류수 속에서 침지시간에 따른 각 종류 dogbone형의 fragmentation 시험편과 25 °C 증류수 속에 18 μm sized 유리섬유를 사용한 fragmentation 시험편의 수분 흡수율을 나타낸 것이다. 그림에서 시간이 경과함에 따라 흡수량이 증가하고 있으며, 250일까지 수분 흡수율이 포화상태에 이르지 않고 있는 것을 알 수 있다. 또 같은 조건의 fragmentation 시험편의 경우 증류수의 온도가 높은 쪽이 보다 높은 흡수율을 나타내고 있다.

그리고 흡수 60일 후 10일동안 상온에서 건조시험을 실시한 것은 약 20일 전후와 비슷한 수분 흡수량을 나타내고 있으며 흡수 250일 후 10일동안 건조시험한 것은 약 30일 전후와 비슷한 수분 흡수량을 나타내고 있는 것으로 볼 때 fragmentation 시험편 내부에 잔류수분이 남아 있음을 알 수 있다.

에폭시 수지에서 수분의 swelling 메카니즘은 크게

**Figure 5.** Photographs of fragment under polarized light (a) 18 μm sized (upper) and desized (down) glass fiber/epoxy resin specimen and (b) 18 μm sized (upper) and desized (down) glass fiber/epoxy resin specimen that were immersed for 120 days in distilled water at 75 °C.

macro, micro voids와 같은 결함으로 인한 모세관 현상에 의한 침투 및 분자쇄 사이의 free volume 등에서의 확산으로 나눌 수 있다. Swelling된 수분은 단순히 macro-micro void 및 free volume 등에 존재하거나 -OH기와 화학적 결합을 하여 존재하며, 이때 화학적 결합에 의한 것이 아닌 swelling만에 의한 흡수된 수분은 건조에 의해 상당한 회복이 가능하다고 생각되어진다.

Fig. 5는 sized, desized 18 μm 유리섬유/에폭시 system의 수분처리 이전(a) 및 120일동안 수분처리(b) 후에 fragmentation 시험을 하여 포화된 fragment들의 편광 현미경 사진이다. Sized된 쪽의 응력 전달이 desized 쪽보다 잘 일어나고 있음을 보여주고 있으며, 발생한 섬유 fragment 길이 역시 sized 쪽이 desized 쪽보다 더 짧음을 보여주고 있다.

그리고 120일동안 수분처리 후의 sized, desized 시험편은 둘다 수분에 의한 계면의 열화로 인해 응력

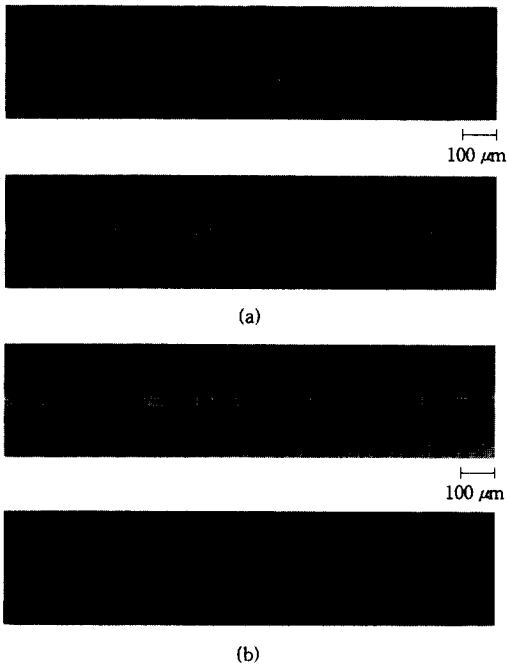


Figure 6. Photographs of fragment under polarized light (a) 13 μm sized (upper) and desized (down) glass fiber/epoxy resin specimen and (b) 13 μm sized (upper) and desized (down) glass fiber/epoxy resin specimen that were immersed for 120 days in distilled water at 75 $^{\circ}\text{C}$.

전달의 상태가 수분처리 이전 것과 비교하면 나쁜 상태인 것을 보여주고 있으며, 섬유상의 fragment 길이도 수분처리 이전과 비교하여 길어진 것을 알 수 있다. Fig. 6은 sized, desized 13 μm 유리섬유/에폭시 system의 수분처리 이전(a) 및 120일동안 수분처리(b) 후에 fragmentation 시험을 한 편광 현미경 사진이다. Fig. 5와 같은 경향을 나타내고 있는 것을 알 수 있으며 Fig. 5와 비교해 보면 응력전달이 더욱 잘 일어났으며, 섬유파괴시 발생한 크랙이 더 예리한 모양을 하고 있는 것을 알 수 있다. 섬유의 fragment 길이 역시 같은 조건의 18 μm 에 비하여 더 작은 것을 보여주고 있다. Fragmentation 시험에서 fragment의 길이가 작은 것은 계면전단강도가 크다는 것을 의미하므로 섬유직경이 작은 것이 계면전단강도가 큰 것을 알 수 있다. 그리고 Fig. 6에서 120일 수분처리한 것은 18 μm 유리섬유/에폭시 system과 마찬가지로 수분에 의해 계면이 상당히 열화되어

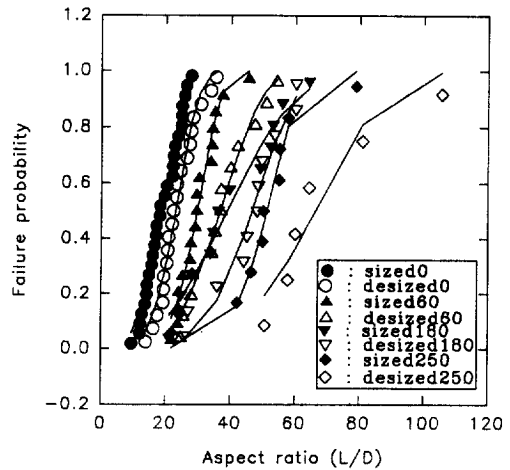


Figure 7. Plot of a failure probability as a function of aspect ratio of fiber fragment in the 18 μm sized and desized glass fiber/epoxy specimen that were immersed for 250 days in distilled water at 75 $^{\circ}\text{C}$.

fragment 길이가 수분처리 전보다 길어진 것을 알 수 있다. 그리고 같은 조건인 섬유직경이 큰 Fig. 5 보다는 응력전달 상태가 양호한 것 및 sized효과도 잘 나타나 있는 것을 알 수 있다.

Figs. 5~6의 fragmentation 시험결과에서 보면 섬유직경이 큰 것보다 작은 것, 표면처리가 desized된 것보다 sized된 것, 수분처리를 120일 한 것보다 안한 것이 fragment 길이가 작게 나타나고 있음을 알 수 있다.

Fig. 7은 수분처리 이전과 각각 60, 180, 250일 수분처리한 18 μm sized, desized 유리섬유/에폭시 수지의 fragmentation 시험의 결과로 섬유 fragment 길이의 aspect 비를 파괴확률로 나타낸 그림이다. 각 표시들(●, ○ 등)은 실제 data를 (2)식으로 계산한 값이며, 실선은 실제의 측정된 data를 2모수 Weibull 분포함수에 적용시켜 Table 3과 같이 shape parameter (α)와 scale parameter (β)를 구하여 fitting한 이론곡선이다. 그림에서 desized한 것이 sized한 것보다 aspect 비가 크며 보다 넓은 범위에 걸쳐 파괴가 일어나고 있음을 보여주고 있으며, sized, desized 모두 Weibull 분포함수에 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 수분처리한 것은 침지시간, 즉 수분 흡수량의 증가에 따라 aspect 비가 증가했으며 수분처리 전과 마찬가지로 Weibull 분포함수와

Table 3. The Parameters of Shape (α) and Scale (β)

specimen	α	β
sized 0	3.61	20.87
desized 0	4.65	25.06
sized 60	5.78	31.78
desized 60	4.12	40.03
sized 180	2.76	44.42
desized 180	4.88	50.29
sized 250	7.14	53.97
desized 250	4.37	72.01

Table 4. The Parameters of Shape (α) and Scale (β)

specimen	α	β
sized 0	5.47	15.37
desized 0	4.37	19.85
sized 60	3.64	20.02
desized 60	3.90	28.31
sized 180	3.51	32.04
desized 180	3.43	36.73
sized 250	2.73	36.61
desized 250	1.79	48.84

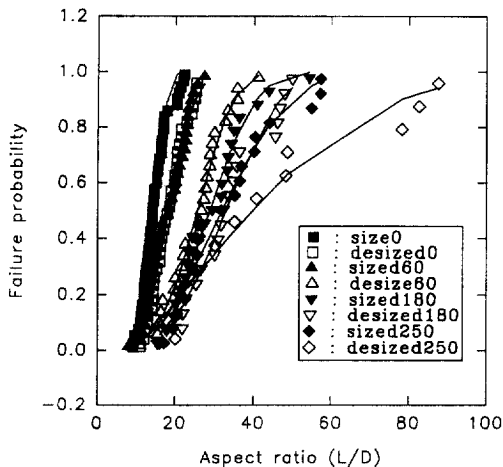


Figure 8. Plot of a failure probability as a function of aspect ratio of fiber fragment in the 13 μm sized and desized glass fiber/epoxy specimen that were immersed for 250 days in distilled water at 75 $^{\circ}\text{C}$.

잘 일치하고 있다. Aspect 비가 sized보다 desized, 수분처리 이전보다 이후가 크다는 것은 계면전단강도가 작다는 것을 의미한다.

Fig. 8은 수분처리 이전과 수분처리 후의 13 μm sized, desized 유리섬유/에폭시 수지의 fragmentation 시험의 결과로 fragment 길이의 aspect 비와 파괴확률과의 관계를 나타낸 그림이다. 각 표시들 (●, ○ 등)은 실제 data를 식 (2)로 계산한 값이며, 실선은 실제의 측정된 data를 2모수 Weibull 분포함수에 적용시켜 Table 4와 같이 shape parameter (α)와 scale parameter (β)를 구하여 fitting한 이론곡선이다. 그림에서 전체적인 경향은 18 μm 의 경우와 비슷하며 2모수 Weibull 분포함수와 잘 일치하고 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 3에서 유리섬유의 강도분포는 Weibull 분포 함수에 잘 일치됨을 알 수 있었으며, Figs. 7~8에서 fragmentation 시험 후의 fragment 길이분포 역시 Weibull 분포함수에 잘 일치되고 있는 것으로부터 Weibull 분포함수를 이용한 계면전단강도의 해석은 타당성이 있다고 생각된다. 그리고 fragment 길이 분포를 파괴확률로 나타낼 수 있는 것은 계면전단강도가 일정하다고 가정하면 (1)식에서 섬유의 fragment 길이를 섬유 인장강도로 환산 가능하기 때문이다.

Figs. 9~10은 시험편의 연신을 증가에 따른 섬유 파괴 (fragment) 수를 18 μm sized, desized 유리섬유/에폭시 수지 및 13 μm sized, desized 유리섬유/에폭시 수지의 시험편에서 fragment 발생이 포화되었을 때의 총 섬유 파괴수로 normalize시킨 그림이다. 그림에서 최초 섬유파괴 시의 연신율은 수분처리 전의 것은 2.5% 정도인데 비해 흡습시간이 증가함에 따라 많이 감소하고 있는 것을 나타내며, 섬유파괴수가 포화되는 연신을 역시 수분처리 이전의 것과 비교하면 많이 감소된 것을 보여주고 있다. 이는 시험편 내부의 유리섬유 자체가 수분에 의한 손상 및 수분의 swelling에 의한 매트릭스 수지의 체적 팽창으로 fragmentation 시험전에 섬유에 인장응력이 가해져 있기 때문이라고 생각된다. 18 μm sized, desized 시험편에서는 침지시간이 180일 이상에서 시험편에 전혀 연신을 가하지 않았는데 initial fiber fragment가 발생했으며, 13 μm sized, desized 시험편에서는 60일 이상 침지시킨 시험편에서 initial fiber fragment가 발생했음을 보여주고 있다. 이것은 전술한 바와 같이 swelling에 의해 에폭시 수지의 체적팽창으로 시험편에 가해진 인장응력이 섬유의 인장강도보다 크게 발생한 결과라고 사료되며, 섬유직경에 따라

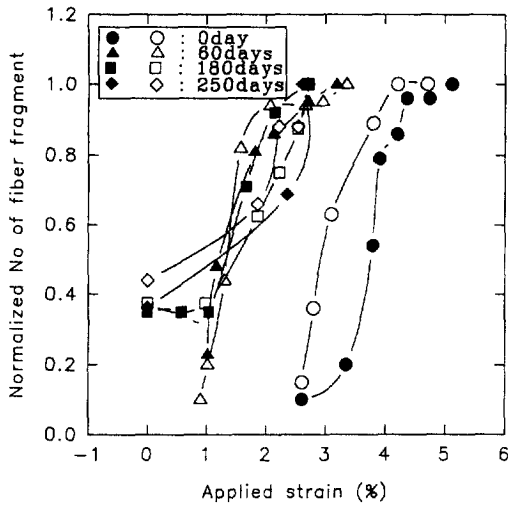


Figure 9. Plot of normalized number of fiber fragment as a function of applied strain in the fragmentation test (a) 18 μm sized (filled) and (b) 18 μm desized (hollow).

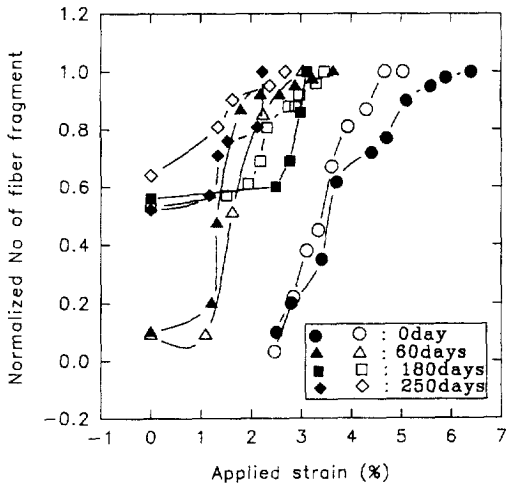


Figure 10. Plot of normalized number of fiber fragment as a function of applied strain in the fragmentation test (a) 13 μm sized (filled) and (b) 13 μm desized (hollow).

차이가 있는 것은 계면전단강도의 크기가 다르기 때문이라고 생각된다.

Fig. 11은 fragmentation 시험의 결과로 75 $^{\circ}\text{C}$ 증류수 속에서의 흡수 및 흡수 후의 건조시간에 따른 계면전단강도 값의 변화를 나타낸 것이다. 계면전단

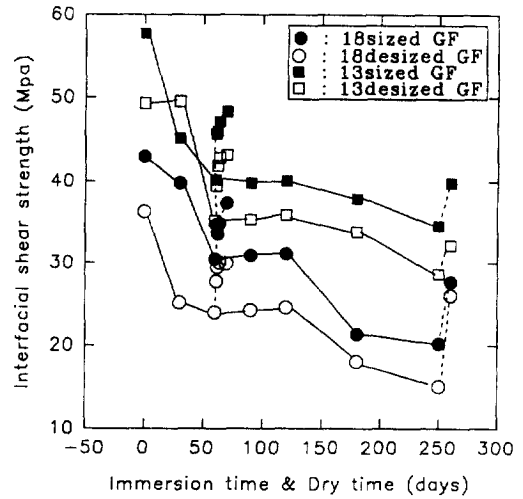


Figure 11. Plot of interfacial shear strength as a function of immersion time in distilled water at 75 $^{\circ}\text{C}$.

강도는 fragmentation 시험 후에 Figs. 7, 8과 같이 (2)식으로 fragment의 aspect 비와 파괴확률과의 관계를 나타낸 후, (3)식을 이용하여 Tables 3, 4와 같이 형상계수 (α)와 척도계수 (β)를 구하여 (4)식으로 계산한 값이다. 그림에서 18, 13 μm sized, desized의 모든 시험편에서 계면전단강도는 수분처리 시간의 증가에 따라 감소하고 있는 것을 보여주고 있다. 그리고 수분 흡수량이 가장 급격히 증가했던 30일까지의 (Fig. 4참조) 계면전단강도의 감소량이 가장 크게 나타나고 있으며, 그 이후 수분 흡수량이 완만해짐에 따라 계면전단강도의 감소도 완만해 짐을 볼 수 있다. 이것으로부터 수분 흡수량의 정도가 계면전단강도의 크기에 매우 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 그리고 섬유 표면처리가 된 것이 안 된 것보다, 직경이 작은 것이 큰 것보다 계면전단강도가 크게 나타났다. 특히 섬유직경이 작은 시험편이 섬유 직경이 큰 시험편에 비해 높은 계면전단강도 값을 나타내고 있는데, 이는 거의 모든 열경화성 수지는 경화과정에서 체적수축을 동반하며, 섬유직경이 작을수록 액체 속에 있는 기포가 받는 압력은 기포의 반경에 반비례한다는 laplace의 식에서 알 수 있듯이, 경화과정에서 더 큰 압력을 받으면서 경화하기 때문이라고 사료된다.³ 또 흡수 60일 이후 10일간의 상온에서 건조시험 결과 약 46~56% 정도의 계면전단강도

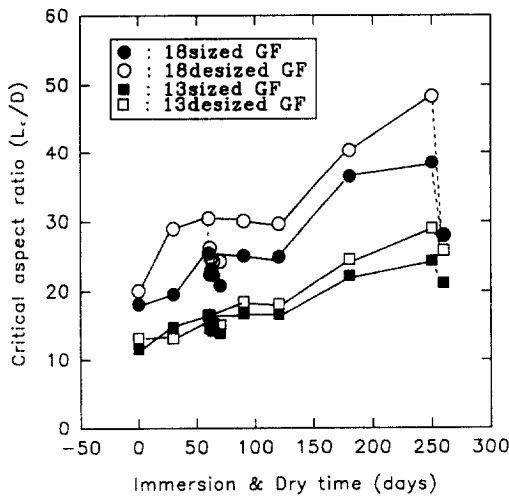


Figure 12. Critical aspect ratio vs. immersion time in distilled water at 75 °C.

의 회복이 일어났음을 보여주고 있는데 이것은 흡수된 수분을 제거하면 어느 정도 계면상태를 회복한다는 것을 나타내며, 회복이 100% 일어나지 않는 이유로는 Fig. 4에서 알 수 있듯이 잔류된 수분이 많이 남아있기 때문이라고 생각되며, 계면의 debonding과 같은 영구적인 손상의 발생 또한 한 요인이라고 생각된다. 또한 250일 이후 10일간 같은 조건으로 건조시험 결과 약 17~33% 정도 계면전단강도의 회복이 일어났다. 이는 흡수시간이 길어지면 영구적인 손상 또한 더 많이 일어나는 것을 보여주는 것이라 생각된다.

Fig. 12는 fragmentation 시험의 결과로 흡수시간 및 흡수 후 건조시간에 따른 임계 aspect 비와의 관계를 나타낸 것이다. 임계 aspect 비는 Fig. 15의 계면전단강도를 (1)식에 대입하여 계산한 임계섬유장의 직경에 대한 비이다. 수분처리 시간이 증가할수록 L_c/D_f 값은 증가하고 있음을 보여주고 있으며 특히 섬유직경이 작은 것, 표면처리가 된 시험편이 보다 낮은 L_c/D_f 값을 나타내고 있는 것은 계면에서 응력 전달이 잘 일어나고 있음을 나타낸다. 또 60일, 250일 흡수 이후 2차례의 건조시험에 의해 L_c/D_f 값은 감소하고 있다. 이것은 전술한 바와 같이 단순히 수분을 제거함으로써 계면의 성질을 어느 정도 회복시킬 수 있다는 것을 나타낸다. 또 식 (1)에서 알 수 있듯이 그림에서 L_c/D_f 값이 증가한다는 것은 frag-

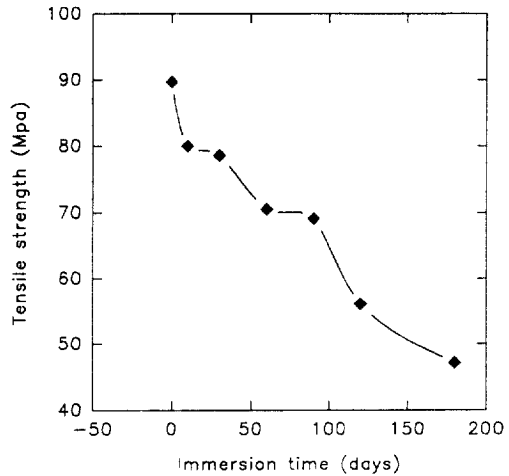


Figure 13. Tensile strength vs. immersion time for epoxy resin.

mentation 시험에서 섬유의 인장강도 역시 증류수의 침지 시간의 증가에 따라 조금씩 열화될 것이 예상되지만 섬유인장강도의 수분에 의한 열화보다는 계면전단강도의 수분에 의한 열화가 더욱 크다는 것을 의미한다.

Fig. 13은 에폭시 수지를 75 °C 증류수에 함침시켜 수분흡수 시간에 따른 인장강도 변화를 나타낸 그림이다. 흡수시간이 증가함에 따라 에폭시 수지의 인장강도는 감소하며 180일 후에는 처음의 값보다 50% 정도 감소한 것을 알 수 있다. 이는 에폭시 수지 내부의 -OH기가 침투한 수분에 의해 탈수 혹은 탈수소 반응을 일으켜 불안정한 2중결합부를 만들게 되며 이로 인한 망목구조의 파괴가 발생하여 인장강도는 감소한다고 생각된다. 그리고 fragmentation 시험결과에서 수분흡수에 의해 계면이 열화되어 계면전단강도가 감소한 것으로 나타났는데 Fig. 13에서 알 수 있듯이 수분흡수에 의해 에폭시 수지의 인장강도 감소 또한 계면전단강도의 감소에 기여하는 하나의 요인이라고 생각된다.

결 론

이상과 같이 18, 13 μm 의 sized, desized 유리섬유와 에폭시 수지를 사용하여 two fiber fragmentation 시험편을 제작하여 수분 흡수에 따른 계면특성

을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 증류수에 침지된 dogbone형의 fragmentation 시험편은 시간이 지남에 따라 수분 흡수량은 계속적으로 증가함을 보이고 250일까지도 포화상태에 이르지 않았으며 특히 30일 전후에 급속한 증가를 보였다.

2. Size, desize 및 수분처리 시간과 관계없이 섬유 직경이 작은 것이 큰 것보다 계면전단강도는 전반적으로 크게 나타났다.

3. 13 μ m에서 60일이상, 18 μ m에서는 180일이상 증류수에 처리한 것은 연신을 가하지 않은 상태에서 수분의 swelling stress에 의하여 initial fiber fragment가 발생되었다.

4. 수분에 250일동안 침지한 모든 fragmentation 시험편은 수분에 침지하지 않은 시험편에 비하여 initial fiber fragment 발생시의 연신율과 섬유파괴수의 포화시의 연신율은 작아졌다.

5. 증류수에서 침지한 모든 fragmentation 시험편의 계면전단강도는 sized, desized 모두 침지시간이 길어지면 감소하였으며 L_c/D (critical aspect ratio)는 증가하였다. L_c/D 가 증가한다는 것은 섬유 자체의 인장강도 감소도 영향은 있겠으나 계면의 열화에 의한 계면전단강도의 감소에 의한 것임을 알 수가 있었다.

6. Fragmentation 시험에서 수분흡수에 의하여 감소한 계면전단강도는 상온에서 단순한 건조에 의하여 60일 후에는 46~56%, 2차에는 17~33%의 회복을 보였다.

7. Fragmentation 시험에서 수분처리에 의한 계면의 열화로 계면전단강도의 감소가 일어나지만 수분흡수에 의해 에폭시 수지의 인장강도 값의 감소 또한 계면전단강도를 감소시키는 한 요인임을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. B. Miller, P. Muri, and L. Rebenfeld, *Comp. Sci., Tech.*, **28**, 17 (1987).
2. U. Gaur and B. Miller, *Comp. Sci., Tech.*, **34**, 35 (1989).
3. C. K. Moon, J. O. Lee, and H. H. Cho, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 443 (1992).
4. C. K. Moon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 73 (1994).
5. A. Takaku and R. G. C. Arridge, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **6**, 2038 (1973).
6. J. Bowling and G. W. Groves, *J. Mater. Sci.*, **14**, 431 (1979).
7. J. Favre and M. C. Merienne, *INT. J. Adhesion and Adhesives*, **1**, 311 (1981).
8. L. S. Penn and S. M. Lee, *Fiber Science and Technology*, **17**, 91 (1982).
9. J. O. Outwater and M. C. Murphy, *Mordon Plastics*, **47**, 16 (1970).
10. L. T. Drzal and M. J. Rich, *J. Adhesion*, **16**, 1 (1982).
11. L. T. Drzal, *SAMPE Journal* Sept/Oct, 7 (1983).
12. W. D. Bascom and R. M. Jensen, *J. Adhesion*, **19**, 219 (1986).
13. W. A. Curtin, *J. Mater. Sci.*, **26**, 5239 (1991).
14. M. C. Waterbury and L. T. Drzal, *J. Comp. Tech., Res.*, **13**, 22 (1991).
15. C. Baxevanakis, D. Jeulin, and D. Valentin, *Comp. Sci., Tech.*, **48**, 47 (1993).
16. A. N. Netravali and R. B. Henstenburg, *Polymer Composites*, **10**, 4 (1989).
17. C. K. Moon and W. G. McDonough, *Polymer(Korea)*, **19** (6), 835 (1995).
18. C. K. Moon and W. G. McDonough, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 1701 (1998).
19. A. Kelly and W. R. Tyson, *J. Mech. Phys. Solids*, **13**, 329 (1965).
20. M. Miwa and T. Osawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 795 (1980).
21. E. V. Pisanova, S. F. Zhandarov, and V. A. Dovgyalo, *Polymer Composites*, **15**, 147 (1994).
22. L. T. Drzal and M. J. Rich, *J. Adhesion*, **16**, 1 (1982).
23. K. Tsuda and M. Kubouchi, *J. Zairyo-to-Kankyo*, **44**, 104 (1995).
24. C. L. Schutte, W. McDonough, and M. Shioya, *J. Composites*, **25**, 617 (1995).
25. S. P. Sonawala and R. J. Spontak, *J. Mater. Sci.*, **31**, 4745 (1996).