

섬유강화 복합재료의 물성향상을 위한 몰비가 다른 매트릭스 수지에 관한 연구

이상호[†] · 이장우^{*}

건설화학(주) 기술연구소, *부산대학교 응용화학공학부
(1999년 12월 7일 접수)

Matrix Resin Systems with Different Molar Ratios to Improve the Properties of Fiber-reinforced Composites

Sang Hyo Lee[†] and Jang Oo Lee^{*}

Technical Research Center, Kunsul Chemical Co., Ltd., Pusan 614-010, Korea

^{*}Division of Chemical Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

[†]e-mail : hyohun1@kornet.net

(Received December 7, 1999)

요약: 유리 또는 아라미드 섬유를 보강제로 사용한 섬유강화 복합재료의 기계적 물성을 증진시키기 위하여 복합재료 적층판을 서로 다른 매트릭스 수지와 섬유를 선정하여 이들의 인장, 굴곡 특성을 조사하였다. 불포화 폴리에스테르와 개질된 표면의 아라미드 섬유 복합재료의 경우, 굴곡 물성의 최대값은 실란 농도가 0.5 wt%일 때 관찰되었다. 불포화 폴리에스테르 수지와 유리섬유 복합재료의 인장 물성은 vinylster계가 가장 높게 나타났으며, 굴곡물성은 isophthalic계가 가장 높은 물성을 나타내었다. 유리섬유와 불포화 폴리에스테르 수지 복합재료의 기계적 물성을 증진시키기 위해 겹침 적층판과 기계적 물성과의 상관 관계에 대해서도 연구가 병행되었다.

ABSTRACT: To improve the mechanical properties of fiber-reinforced polymer matrix composites, laminated composites plates were fabricated using different matrix resins and glass or aramid fibers. The effect of matrix resin system were evaluated by tensile, flexural strength measurements. In the case of surface treated aramid fiber and unsaturated polyester resin composite, maximum flexural properties were observed in the composite prepared from the glass fiber treated with 0.5 wt% silane coupling agents. Vinylester resin composites show the highest tensile properties and isophthalic polyester composites have the highest flexural properties among the unsaturated polyester resin composites studied. The relationship between overlap laminated composites plates and mechanical properties of polymer composites is also investigated in order to improve mechanical properties of glass fiber and unsaturated polyester resin composites.

Keywords: unsaturated polyester (UPE), mechanical properties, fiber-reinforced composites.

서론

섬유강화 복합재료는 항공, 우주 산업 분야로의 응용이 더욱 확대되었고 취급과 수리 및 성형이 용이하며 경제성이 있어 현재에는 건축, 자동차, 선박, 군사

장비, 스포츠용품 등의 다양한 분야에서 사용되고 있는 소재이다.¹⁻⁴ 또한, 섬유강화 복합재료는 높은 비강도 및 비강성 등 우수한 기계적 성질을 갖고 있어 최근 산업 구조물에 점차 많이 응용되고 있다. 특히 설계자의 다양한 요구 조건에 합당한 특성을 갖도록 각

층의 두께와 섬유방향을 결정할 수 있는 이방성 재료의 특성 때문에 무게의 중요한 요소인 항공기 등의 부구조물뿐만 아니라 일차구조물(primary structure)에 까지 널리 이용됨에 따라 복합재료를 이용한 최적 설계 연구개발이 활발하게 전개되어 오고 있다.⁵⁻⁷

Kam과 Chang⁸ 두꺼운 적층판에 대해서 최대의 강성을 지니는 최적 적층각도를 계산하였다. 일반적으로 설계에서 강성과 더불어 강도는 반드시 고려되어야 할 특성 임에도⁹ 불구하고 대부분의 복합재료 최적설계 연구에서 강도기준은 구속조건으로만 취급되었을 뿐 강도를 고려한 효과적인 연구결과는 미비한 실정이다. Kim 등은¹⁰ 구조물의 모든 층을 고려하면서 설계자가 필수적으로 계산하는 일반적인 응력 해석 과정을 이용하여 강도 측면에서 효과적인 최적 설계를 시도하였다. 제품의 성형방법은 여러 가지가 있으나 그중 hand lay up method와 spray up method가 가장 널리 사용되고 소형선의 성형이나 완성품의 수지 및 보수시에는 수직면이나 경사면의 적층 또는 spray 작업을 수행해야 되는데 이때의 유리 섬유인^{11,12} mat나 roving 등의 보강재는 각도가 여러 가지로 변환될 수 있다. 그리고 최근까지 사용되고 있는 섬유강화 복합재료중에서 가장 많이 사용되고 있는 복합재료는 매트릭스가 열경화성 고분자 수지로 이루어져 있는 복합재료이다. 열경화성 수지를 모재로 하는 섬유강화 복합재료는 경화시에 수지의 복잡한 화학적 및 기계적 변화과정을 수반하게 되며,¹³⁻¹⁶ 따라서 복합재료의 품질이 가공공정에 따라 많이 좌우되게 한다.

따라서 본 연구에서 연구 대상으로 설정한 복합재료는 임의의 방향으로 적층된 복합재료 적층판의 경우를 해석하여, 섬유강화 플라스틱 적층판 복합재료의 기계적 물성을 서로 물비가 다른 매트릭스 수지의 종류와 섬유 종류에 따른 고찰을 통해 이들의 물성을 연구하였다. 그리고 우수한 불포화 폴리에스테르 수지와 유리섬유를 사용할 때 섬유강화 복합재료의 기계적 물성 향상에 따른 최적처리 조건을 추적하고자 연구를 행하였다.

적층판 해석 이론

본 연구에서 연구의 대상으로 임의의 방향으로 적

층된 복합재료 적층판의 경우 Figure 1과 같은 적층판 축(laminate axis)을 기준으로 다음과 같은 해석 과정을 수행한다. 변환하기 전의 좌표축과 변환된 후의 좌표축이 이루는 방향 코사인을 이용하여 변환된 강성(transformed stiffness) $\bar{Q}$ 을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned}\bar{Q}_{11} &= Q_{11}\cos^4\theta + 2(Q_{12} + 2Q_{66})\sin^2\theta\cos^2\theta + Q_{22}\sin^4\theta \\ \bar{Q}_{22} &= Q_{11}\sin^4\theta + 2(Q_{12} + 2Q_{66})\sin^2\theta\cos^2\theta + Q_{22}\cos^4\theta \\ \bar{Q}_{12} &= (Q_{11} + Q_{22} - 4Q_{66})\sin^2\theta\cos^2\theta + Q_{12}(\cos^4\theta + \sin^4\theta) \\ \bar{Q}_{16} &= (Q_{11} - Q_{12} - 2Q_{66})\cos^3\theta\sin\theta - (Q_{22} - Q_{12} - 2Q_{66})\cos\theta\sin^3\theta \\ \bar{Q}_{26} &= (Q_{11} - Q_{12} - 2Q_{66})\cos\theta\sin^3\theta - (Q_{22} - Q_{12} - 2Q_{66})\cos^3\theta\sin\theta \\ \bar{Q}_{66} &= (Q_{11} + Q_{22} - 2Q_{12} - 2Q_{66})\sin^2\theta\cos^2\theta + Q_{66}(\cos^4\theta + \sin^4\theta)\end{aligned}\quad (1)$$

식 (1)을 구성방정식인 후크의 법칙에 적용하여 다음과 같이 임의의 (k)층에 대한 응력을 구할 수 있다.

$$\begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_{xy} \end{bmatrix}^{(k)} = \begin{bmatrix} \bar{Q}_{11} & \bar{Q}_{12} & \bar{Q}_{16} \\ \bar{Q}_{12} & \bar{Q}_{22} & \bar{Q}_{26} \\ \bar{Q}_{16} & \bar{Q}_{26} & \bar{Q}_{66} \end{bmatrix}^{(k)} \begin{bmatrix} \epsilon_x \\ \epsilon_y \\ \epsilon_{xy} \end{bmatrix} \quad (2)$$

위 식 (2)에서 구한 응력을 두께 방향으로 적분한 응력합력(stress resultant), 모멘트합(moment resultant)의 정의를 이용함으로써 적층판에 대한 구성 방정식을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{bmatrix} N_x \\ N_y \\ N_{xy} \\ M_x \\ M_y \\ M_{xy} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{16} & B_{11} & B_{12} & B_{16} \\ A_{12} & A_{22} & A_{26} & B_{12} & B_{22} & B_{26} \\ A_{16} & A_{26} & A_{66} & B_{16} & B_{26} & B_{66} \\ B_{11} & B_{12} & B_{16} & D_{11} & D_{12} & D_{16} \\ B_{12} & B_{22} & B_{26} & D_{12} & D_{22} & D_{26} \\ B_{16} & B_{26} & B_{66} & D_{16} & D_{26} & D_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \epsilon_x^0 \\ \epsilon_y^0 \\ \nu_{xy}^0 \\ \kappa_x \\ \kappa_y \\ \kappa_{xy} \end{bmatrix} \quad (3)$$

여기서 인장강성(extensional stiffness) A , 커플링 강성(coupling stiffness) B , 굽힘강성(bending stiffness) D 는 다음과 같이 정의된다.

$$A_{ij} = \int_{-\frac{t}{2}}^{\frac{t}{2}} \bar{Q}_{ij}^{(k)} dz, \quad B_{ij} = \int_{-\frac{t}{2}}^{\frac{t}{2}} \bar{Q}_{ij}^{(k)} z dz$$

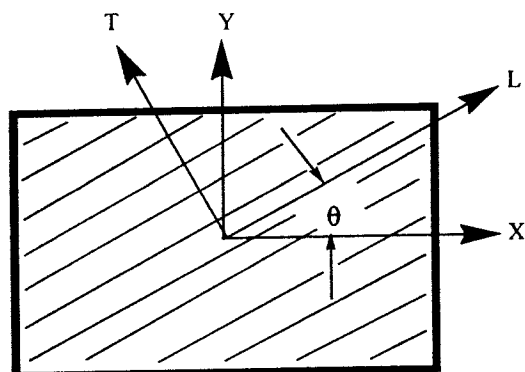


Figure 1. Principal materials axes oriented at angle θ with reference coordinates axes.

$$D_{ij} = \int_{-\frac{t}{2}}^{\frac{t}{2}} \bar{Q}_{ij}^{(k)} z^2 dz \quad (4)$$

실 험

실험 재료.

매트릭스 수지: 섬유강화 복합재료용 수지로 가장 많이 사용되는 불포화 폴리에스테르 수지중에서 그 용도에 따라 세 종류를 선정하였으며, 본 연구에서는 orthophthalic, isophthalic계 수지의 propylene glycol (PG)은 SK chemical사의 제품을 사용하였고, 포화산 phthalic anhydride (PA)는 삼경화성사의 제품과 isophthalic acid (IPA)로 SHELL사의 제품을 사용하였다. 그리고 불포화산 maleic anhydride (MA)는 대농유화의 제품을 사용하였다. Vinylester계 수지는 국도 에폭시의 YD-128, YDB-406 제품을 사용하였으며, methacrylic acid (MAA)는 영서물산의 제품을 이용하여 불포화 폴리에스테르 수지를 Table 1에 나타낸 조성 물비로 직접 중합하였다.

섬유: 본 연구를 위한 적층판 복합재료용으로 사용되는 보강재료는 미국 Owens-Corning Fiber Glass사의 mat (300, 600 g/m²) 섬유직물을 사용하였으며, (주) 강남정공의 roving으로 KNR #860 (860 g/m²), cloth는 KNR #2100 (195 g/m²)을 사용하였다. Hexcel Fabrics사의 biaxial fabrics (60 g/m²) 제품을 사용하였고, Kevlar 49는 DuPont사의 제품을 사용하였다.

Table 1. Properties of Unsaturated Polyester Resin Used in This Study

components ratio (molar ratios)	monomer	degree of acid	density (25 °C) [g/cm ³]	non-volatility (25 °C) (%)	viscosity (25 °C) (cps)
PG(1.0)/PA(0.55)/MA(0.45)	styrene	25	1.10	62(%)	400-600
PG(1.0)/IPA(0.5)/MA(0.5)	styrene	25	1.10	60(%)	350-650
YD011(0.4)/YDB406 (0.6)/MAA(1.0)	styrene	60	1.12	60(%)	350-650

촉진제 및 경화제: 본 연구에서 사용된 촉진제는 5% cobalt naphthenate로 진양화성의 제품을 이용하였으며, 경화제는 methyl ethyl ketone peroxide (MEKPO, Seiki Chemical Ind. Co., Korea; peroxide contents : 55% in dioctyl phthalate)를 사용하였다. 촉진제 및 경화제의 사용된 함량은 불포화 폴리에스테르 수지에 대해 촉진제 0.5 wt%와 경화제 1.0 wt%를 사용하였으며, 25 °C에서 7일동안 경화시켰다.

실란 커플링제. 섬유의 표면을 개질화시키기 위하여 실란 커플링제를 이용하였는데 본 연구에서 사용된 실란 커플링제는 Union Carbide사의 γ -methacryoxypropyl trimethoxy silane (γ -MPS)와 불포화 폴리에스테르 수지를 사용하였으며 이의 구조식은 Table 2에 나타내었다.

실험 방법.

기기 분석: Table 1에 나타낸 조성 물비로 중합된 불포화 폴리에스테르 수지를 KSM-3331 방법으로 액상 수지의 물성을 측정하여 그 결과를 알아보고, 합성한 orthophthalic, isophthalic, vinylester계 수지의 구조를 알아보기 위해 FT-IR로 분석하였다. 적외선 분광분석은 일본 Japan Spectroscopic사의 FT-IR (JASCO FT/IR-700)을 사용하여 합성한 불포화 폴리에스테르 수지 시료를 tetrahydrofuran (THF)에 12 wt%로 희석하여 NaCl disc에 얹게 도포한 다음 진공건조기에서 30분간 건조시킨 후 분석하였다.

적층판 제조방법: Figure 2에 적층판의 제조공정과 조건을 도식적으로 나타내었다. 다양한 섬유에 불포화 폴리에스테르 수지, 촉진제, 그리고 경화제를 일정한 함량으로 도입한 후, 교반기로 잘 혼합시켜 경

Table 2. The Structure of γ -Methacryloxypropyltrimethoxy and UPE Resin of Silane

silane	chemical formula
γ -MPS	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
UPE resin	$\left[\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O} \right]_n$

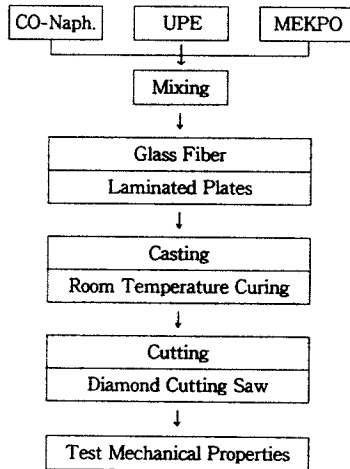


Figure 2. Schematic block diagram for sample preparation.

화용 몰드에 주입하여 25 °C에서 hand lay-up으로 적층하여 경화시켰다. 본 연구에서 사용한 시험편 제작용 몰드는 평편하고 매끄러운 크기 (약 400 × 400 mm)의 적당한 재질로 된 유리판 위에 약 350 × 350 mm 정도 이형제 (wax)를 코팅한다. 수지, 촉진제, 경화제를 교반기로 잘 혼합하여 조제한 수지액을⁸ 약 300 × 300 mm의 면적으로 이형제 wax로 코팅한 위에 바른다. 이 위에 섬유 방향이 흐트러지지 않도록 주의하여 유리 또는 아라미드 직물을 1 ply 놓는다. 적층 롤러를 사용하여 직물의 폭이 흐트러지거나, 직물이 상하지 않도록 주의하여 육안으로 보이는 기포를 없애고, 완전히 직물에 수지액을 함침시킨다. 이 조작을 반복하여 원하는 ply의 직물을 적층한다. 이 때 직물의 세로 실 방향을 가지런히 맞추어 적층하고, 서로 평행이 되도록 한다. 적층판의 경화시 실내온도와 습도 및 수지 결합의 관계에

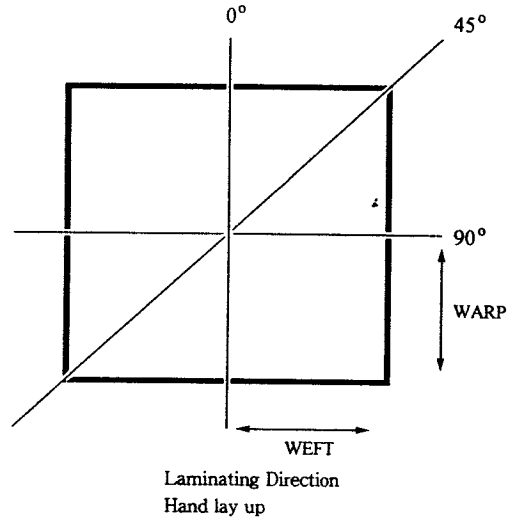


Figure 3. Schematic of laminated composites plates with the variation of laminating angle direction.

영향을 미칠 수 있으므로 습도계는 Sato Keir Yok 사 제품을 사용하여 수지 주입부터 경화 완료 때까지 습도를 계속 기록하여 그 평균치를 구했다.

기계적 물성 평가: 제조된 적층판의 물성평가를 위해 인장강도 및 굴곡강도를 Instron 4201을 이용하여 측정하였다. 인장강도를 측정하기 위해 사용된 시편의 크기는 KS-F 2241 방법으로 하였으며, 사용된 Load cell은 50 kg이었다. 적층 시편의 굴곡강도는 KS-F 2242에 따라 three point bending test에 의해 측정하였다.

복합재료 물성 또한 laminating direction에 따라 물성이 다를 것으로 보고 Figure 3과 같은 각도에 의해 적층판 물성에도 영향을 줄 것으로 예상되어 적층판을 제조하고, 적층 횟수에 따라 인장강도, 굴곡강도의 변화를 측정하였다. 유리섬유의 겹침폭 및 겹침위치에 따른 굴곡강도 및 인장강도에 영향을 줄 것으로 생각되어 Figure 4와 같은 유리섬유의 겹침폭 및 겹침위치에 따른 굴곡강도와 인장강도를 측정하였다.

결과 및 고찰

일반적으로 불포화 폴리에스테르 수지 복합재료는 매트릭스의 수지 종류와 섬유 종류에 따라 제조된 복합재료의 기계적 물성이 크게 좌우될 것이다.

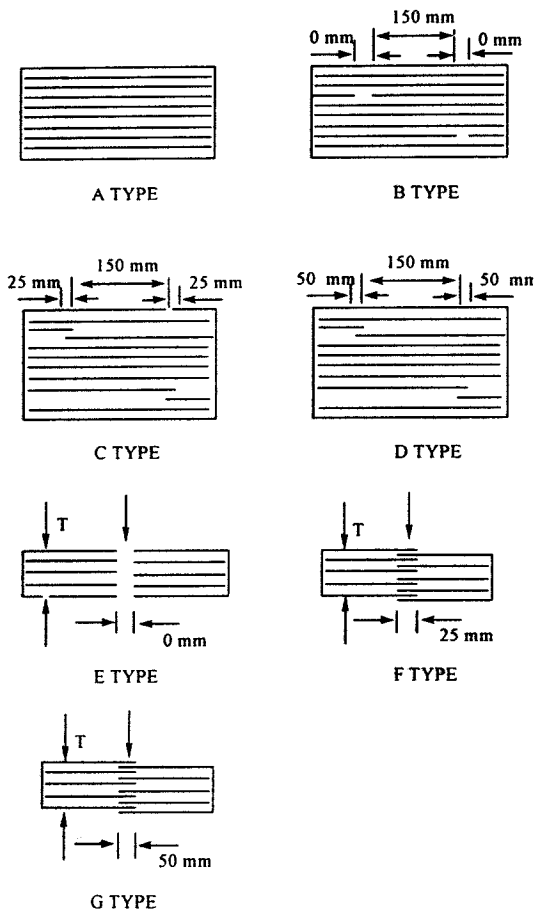


Figure 4. Form of laminated composites plates with the variation of overlapped position and width.

Figure 5에서는 orthophthalic, isophthalic, vinyl-ester계 수지가 정확한 중합이 이루어져 있는가를 알아보기 위해 FT-IR 스펙트럼으로 분석하였다. 여기에서 CH_3 신축진동 흡수가 2960 cm^{-1} 에서 보이고 $-\text{CH}_2-$ 굽힘진동 흡수로 메틸기 및 메틸렌기를 1470 cm^{-1} 에서 확인하였다. $-\text{OH}$ 기 흡수는 3440 cm^{-1} 에서, 제1급 알코올의 신축진동 흡수가 1250 cm^{-1} 와 1060 cm^{-1} 에서 나타나 히드록시기가 존재함을 알 수 있었다. $\text{C}=\text{O}$ 신축진동은 1730 cm^{-1} 과 $\text{C}-\text{H}$ stretching band가 2950 cm^{-1} 에서 vinyl-ester 수지가 증가되었으며, $\text{C}-\text{O}$ 신축진동으로 1160 cm^{-1} 에서 에스테르기가 도입되었음을 알 수 있었다. 방향환 $\text{C}=\text{C}$ 는 1610 cm^{-1} 에서 isophthalic acid 사용을 나타내었고,

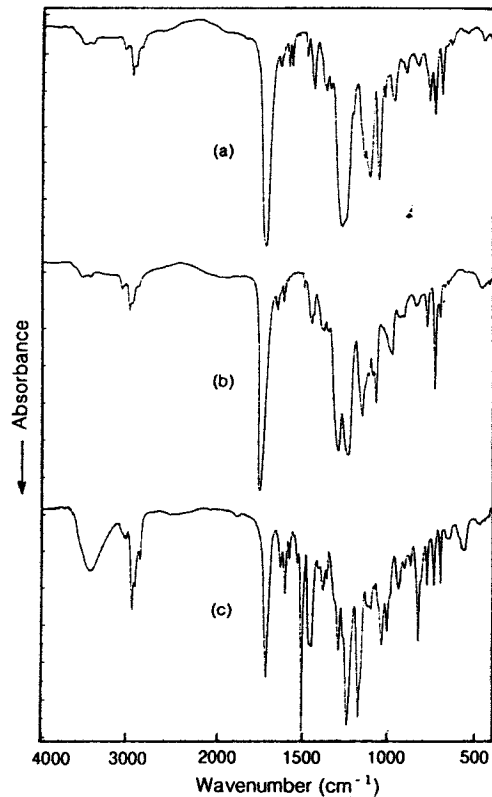


Figure 5. FT-IR absorption spectra of unsaturated polyester resins of varying molar ratios: (a) orthophthalic, (b) isophthalic, and (c) vinyl-ester.

olefinic $\text{C}=\text{C}$ 에 의한 흡수가 1645 cm^{-1} 에 나타낸 불포화산 MA의 이용이 확인되었다. IR의 특성흡수로서 orthophthalic acid계 불포화 폴리에스테르 수지에서는 $3600\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 에 $\text{O}-\text{H}$, 3020 cm^{-1} 에 지방산의 불포화 $\text{C}-\text{H}$, $2950\sim 2850\text{ cm}^{-1}$ 에 지방족 $\text{C}-\text{H}$, 1730 cm^{-1} 에 에스테르의 $\text{C}=\text{O}$, $1600\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ 에 벤젠고리 (orthophthalic acid계의 특성흡수. isophthalic acid은 1580 cm^{-1} 의 흡수가 약함.), $1280\sim 1130$, 1080 cm^{-1} 에 에스테르의 $\text{C}-\text{O}$, $740\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 에 벤젠 치환체 (orthophthalic acid의 경우는 740 , 700 cm^{-1} , isophthalic acid의 경우는 730 cm^{-1})의 흡수를 각각 볼 수 있다.

Figure 6은 불포화 폴리에스테르 수지의 종류에 따른 수지 적층판의 기계적 물성을 나타내고 있다. 보강재로 사용된 유리섬유 roving은 실란으로 일장

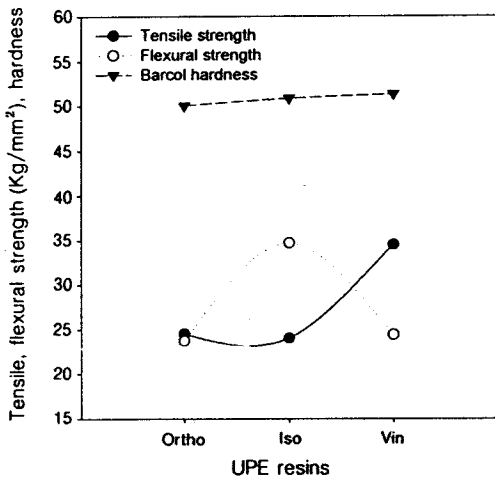


Figure 6. Mechanical properties of unsaturated polyester resins/glass fibers laminated composites plates (room temperature curing).

량 표면처리된 상태를 사용하였으며, 제조된 orthophthalic, isophthalic, vinylster계 수지들에 의해 나타나는 적층판의 물성이 다를 것으로 보고 적층판을 제조한 후 인장강도, 굴곡강도, 표면경도를 측정하였다. 일반적으로 orthophthalic계 수지는 PA와 MA로 합성되며 가장 광범위하게 사용되는 범용 불포화 폴리에스테르 수지이나, isophthalic계 수지가 orthophthalic계 수지보다는 높은 굴곡물성을 나타내었다. 이는 isophthalic계 수지가 orthophthalic계 수지보다 분자량이 크고, IPA와 MA로 중합한 불포화 폴리에스테르 수지로 linear성이 높고, isophthalic계 불포화 폴리에스테르 수지를 사용한 경우 orthophthalic계 수지보다는 유리섬유에 의해 공유결합을 용이하게 생성시킬 수 있으며, 복합재료의 계면 물성을 증가시켰기 때문이라고 생각된다. 그리고 vinylster계 수지는 인장강도와 표면경도가 가장 높게 나타났다. 이는 orthophthalic, isophthalic계 수지보다 rigid한 aromatic bisphenol A 구조를 가지고 있으므로 인장강도가 가장 높고, 또한 vinylster계 수지는 수지의 주쇄에 방향족기를 가지고 있어 표면경도가 가장 높은 것으로 사료되어진다.

Figure 7은 섬유의 종류에 따른 물성의 변화를 알아보기 위해 isophthalic계의 불포화 폴리에스테르 수지를 이용하여 적층판의 인장강도 및 굴곡강도를

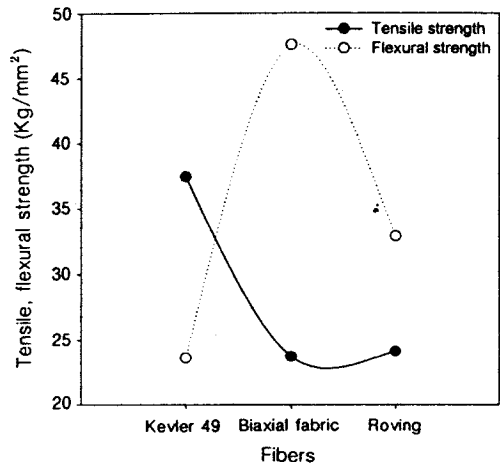


Figure 7. Mechanical properties of isophthalic polyester resin/different fiber laminated composites plates (room temperature curing).

측정하여 나타내었다. 유리 또는 아라미드 섬유는 화학구조가 서로 다르므로 실제 사용되는 불포화 폴리에스테르 수지를 적층할 때 나타나는 반응정도가 다를 것으로 추정된다. 우선 Kevlar 49인 아라미드 섬유의 경우는 다른 유리섬유의 적층판에 비해 인장강도가 높은 증가율을 나타내고 있다. 이는 섬유 표면을 처리한 상태에 따른 영향도 있으나 아라미드 섬유가 보다 용이하게 isophthalic계 불포화 폴리에스테르 수지와 잘 반응하여 계면 접착력이 증가하여 나타나는 현상으로 생각된다. 여기서 보는 것과 같이 biaxial fabric이 다른 섬유보다도 굴곡강도가 아주 높게 나타내고 있다. 이는 Kevlar 49와 roving인 섬유에 비해 biaxial fabric 자체의 고유물성이 우수하며, 또한 isophthalic계 불포화 폴리에스테르 수지와 biaxial fabric인 유리섬유가 잘 반응하여 계면 접착력이 향상되기 때문인 것으로 설명된다.

Figure 8, 9에서는 섬유의 표면 개질에 따라 복합재료의 인장 및 굴곡물성이 다를 것으로 보고 vinylster계 불포화 폴리에스테르 수지를 이용하여 실란 커플링제와 불포화 폴리에스테르 수지로 표면처리된 아라미드 섬유 복합재료를 제조하여 인장강도 및 굴곡강도와 인장탄성율 및 굴곡탄성율을 나타내었다. 사용된 실란 커플링제의 농도는 0.5 wt%이며, 섬유 표면에 도입하기 전에 PH 3.5인 수용액하에서

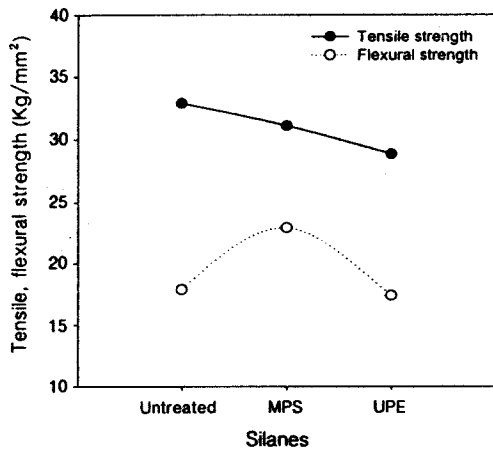


Figure 8. Mechanical properties of vinylester resin/silane laminated composites plates (room temperature curing).

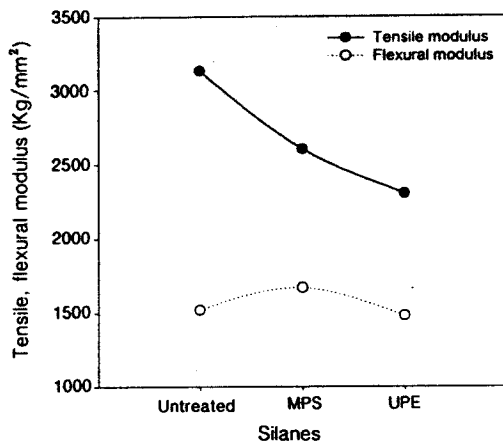


Figure 9. Tensile and flexural modulus properties of vinylester resin/silane laminated composites plates (room temperature curing).

일정농도의 실란 커플링제를 넣고, 25 °C에서 1시간 동안 가수분해한 후 사용하였다. 불포화 폴리에스테르 수지도 실란으로 바로 섬유의 표면에 커플링제 형태로 도입하여 사용하였다. Figure 8, 9에서 보는 바와 같이 vinylester계의 불포화 폴리에스테르 수지와 섬유 Kevlar 49에 실란 커플링제를 처리한 상태가 미처리한 상태보다 인장강도 및 인장탄성율이 떨어지고, 또한 불포화 폴리에스테르 수지를 실란으로 처리한 섬유 Kevlar 49에 대해서는 가장 낮게 나타

났다. 이는 불포화 폴리에스테르 수지를 사용하여 복합재료를 제작하기 전 섬유 표면을 개질화하기 위해 실란 커플링제를 처리하여도 인장물성에 영향을 주지 않은 것은 vinylester계 불포화 폴리에스테르 수지와 섬유 Kevlar 49의 복합재료에서 계면 관계가 서로 상호보완적으로 작용하여 aromatic성이 높은 vinylester계 수지가 인장물성에는 영향을 미치지 못하고 있는 것으로 사료된다. 그러나 실란 커플링제는 불포화 폴리에스테르와 반응할 수 있는 이중결합을 가지고 있는 γ -methacryloxy propyl trimethoxy silane과 불포화 폴리에스테르 수지를 실란으로 사용할 때 굴곡강도 및 굴곡탄성율에 영향을 줄 것이다. 우선 미처리 Kevlar 49 섬유로 적층한 복합재료와 불포화 폴리에스테르 수지를 처리한 Kevlar 49 섬유의 복합재료에 비해 실란 커플링제를 Kevlar 49 섬유 표면에 처리해 준 경우 복합재료의 굴곡강도가 높게 나타났다. 여기서 섬유 Kevlar 49의 굴곡강도의 증가는 실란으로 사용되는 커플링제에 따르면 섬유 표면을 γ -MPS로 처리하였을 때 가장 좋은 물성을 나타내고 있다. 이 경우 섬유와 불포화 폴리에스테르 수지 계면에는 실란 커플링제의 화학적 흡착층이 주로 존재하고 물리적 흡착층이 적게 존재하는 계면 영역에서 일반적으로 적층판의 우수한 기계적 물성을 나타낸다고 알려져 있다. 일반적으로 적층판의 기계적 물성은 강화재와 매트릭스의 계면이 물리적인 결합에 의한 것보다는 화학적 결합인 상태가 보다 더 높은 값을 나타낸다. 이와 같은 측면에서 볼 때 강화재 표면을 개질함은 섬유 복합재료의 굴곡강도 및 굴곡탄성율을 향상시키는데 중요한 요인으로 작용될 수 있을 것이다.

Figure 10, 11은 적층판 제작시 소형 및 대형 구조물의 물성에 미치는 효과를 알아보기 위해 적층횟수를 증가시키에 따른 복합재료의 물성을 나타낸 것이다. Figure 10은 isophthalic계 불포화 폴리에스테르 수지에 Kevlar 49 섬유로 적층두께를 증가시켜 제조한 복합재료의 굴곡강도와 인장강도를 알아본 것이다. 복합재료 제작시 적층횟수는 4~14 ply로 제조된 복합재료이며, 이를 이용하여 강화재인 Kevlar 49 섬유로 적층횟수를 증가시켜도 인장강도 33.45~35.8 kg/mm²으로 나타나고 굴곡강도는 불포화 폴리에스테르 수지와 Kevlar 49 섬유로 적층횟수를 증가

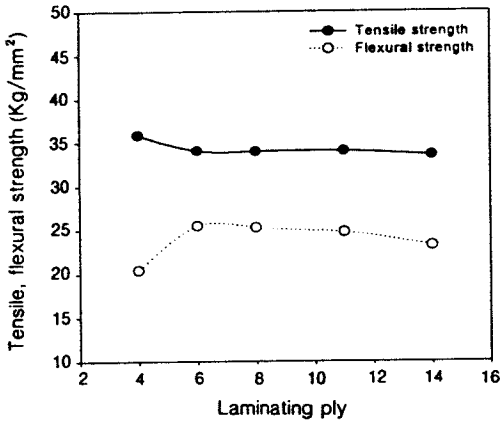


Figure 10. Mechanical properties of laminated composites plates with the variation of isophthalic polyester resin and aramid fiber (Kevlar) at laminating (room temperature curing).

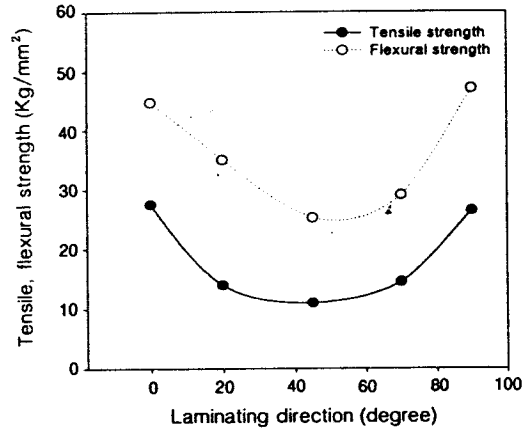


Figure 12. Mechanical properties of laminated composites plates with different angle laminate. Laminating condition: room temperature curing, isophthalic polyester resin and glass fiber (roving).

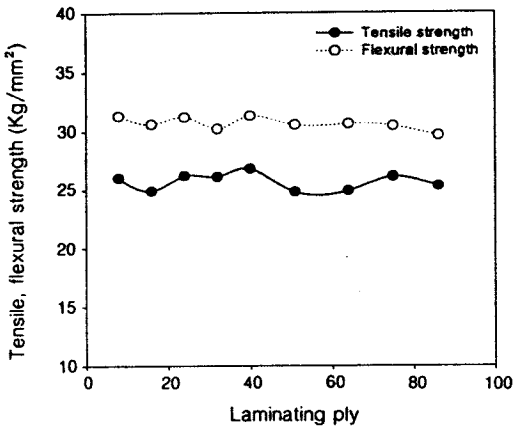


Figure 11. Mechanical properties of laminated composites plates with the variation of isophthalic polyester resin and glass fiber (roving) at laminating (room temperature curing).

시켜도 20.38~23.14 kg/mm²로 일정한 영역을 나타내었다. 또한 Figure 11은 복합재료의 적층횟수를 8~86 ply로 적층하여 제조된 복합재료도 거의 유사한 인장강도와 굴곡강도를 나타내고 있다. 이는 일정량의 불포화 폴리에스테르 수지와 유리섬유를 사용하여 계속 적층횟수를 증가시켜도 인장강도는 24.80~26.80 kg/mm²이고 굴곡강도는 29.60~31.30 kg/mm²로 일정한 영역을 나타내는 것을 알 수 있었다.

Figure 10, 11에서 보는 것과 같이 매트릭스 수지인 불포화 폴리에스테르와 강화재인 아라미드 또는 유리섬유의 적층횟수를 증가시켜도 기계적 물성이 일정하게 나타나고 있으므로 불포화 폴리에스테르와 강화제의 함량 증가로 수지 함침성이 용이하지 못하기 때문에 물성이 약해질 것으로 생각할 수 있으나 강화제와 매트릭스 수지의 계면의 화학적 결합으로 적층 두께와는 관계없이 일정한 계면 접착강도를 보여 주고 있다. 따라서 대형구조물의 섬유강화 플라스틱 제조에 적용해도 소형구조물의 물성과 같은 물성을 얻을 수가 있을 것이다.

Figure 12는 복합재료 적층시 여러 방향으로 적층하여 복합재료를 제작함으로써 적층 섬유 방향에 따른 물성의 변화를 알아 보기 위한 것이다. 여기서 기계적 물성이 유리섬유 강화제와 매트릭스 수지에 따라 다르게 나타나겠지만 유리섬유인 roving과 isophthalic계 수지를 이용하여 적층된 성형품의 각도에 의한 인장강도와 굴곡강도도 차이가 있을 것이다. Figure 3과 같이 복합재료의 방향에 따른 물성의 변화를 Figure 12에서 이 복합재료의 각도가 0°, 90°일 때 인장강도와 굴곡강도가 가장 높게 나타났으며, 그리고 복합재료의 각도가 45°일 때 인장강도이나 굴곡강도가 가장 낮게 나타났다. 여기서 주목해야 할 것은 평직으로 제작된 유리섬유의 방향이 경사와 위사가 직각으로 힘을 받게 되면 계면의 접착강도가 증

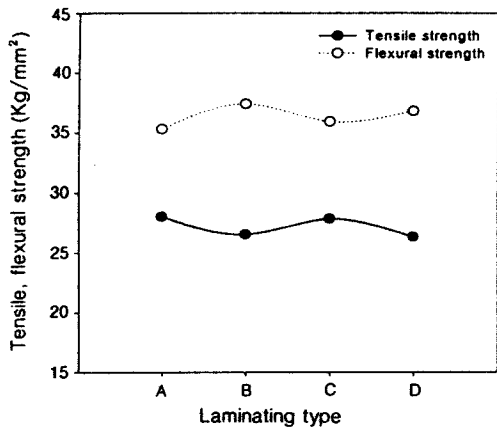


Figure 13. Mechanical properties of laminated composites plates with the variation of overlapped position. Laminating condition: room temperature curing, isophthalic polyester resin and glass fiber (roving).

가하는 반면에 직각이 되지 못하는 부분에서는 오히려 계면의 접착강도가 떨어지고 있는 현상이 나타나고 있다. 이는 유리섬유의 제작 형태에 따라서도 복합재료의 기계적 물성 뿐만 아니라 유리섬유의 방향이 복합재료의 계면 물성에도 영향을 주는 것으로 추정할 수가 있을 것이다.

Figure 13, 14에서는 복합재료 제작할 때 유리섬유의 겹침폭과 겹침 위치에 따라서 구조물 자체의 물성에 영향을 줄 것으로 예상되어 이에 따른 인장강도와 굴곡강도를 나타낸 것이다. Figure 13은 유리섬유 roving을 사용하여 Figure 4에 나타낸 것과 같은 형태로 적층하여 제작한 복합재료의 인장강도와 굴곡강도를 보여 주고 있다. A 형태의 겹침 형태가 가장 이상적이지만 구조물에 따라서 유리섬유의 겹침이 B, C, 그리고 D 형태로 제조될 수가 있다. 여기에서 B 형태는 겹침폭이 0 mm이며, C 형태는 25 mm, D 형태는 50 mm로 제작하였다. 여기에서 보는 인장강도가 26.30~28.00 kg/mm² 영역으로 나타났는데, 특히 유리섬유의 겹침폭이 없는 A 형태가 가장 높았다. 이는 유리섬유의 연속성이 인장강도에 영향을 주고 있는 것을 알 수 있었다. 또한 상대적으로 굴곡강도는 35.30~37.40 kg/mm² 영역에서 A 형태보다는 겹침이 발생하는 형태의 굴곡강도가 증가하고 있다. 이는 적층시 겹침이 발생 할 때 C, D 형태로 하는 것이 보다 복합재료의 적층판 물성을 증가시킬 수 있

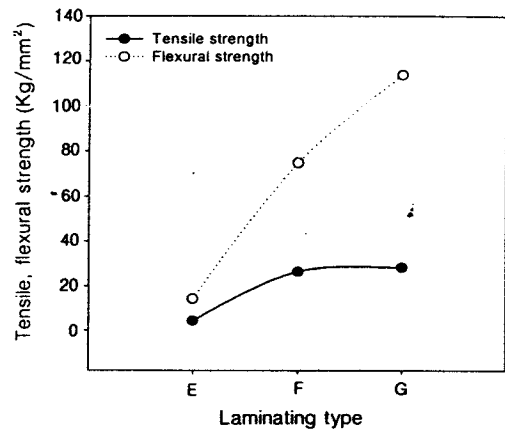


Figure 14. Mechanical properties of laminated composites plates with the variation of overlapped width. Laminating condition: room temperature curing, isophthalic polyester resin and glass fiber (roving).

는 것은 계면의 화학적인 결합 뿐만 아니라 계면의 물리적인 결합으로 인해 나타나는 현상으로 생각된다. 따라서 적층시 유리섬유의 겹침폭에 의해 복합재료의 물성이 영향을 받고 있는 것을 알 수 있었고 유리섬유 자체가 끊어짐이 없이 연속으로 적층된 복합재료의 물성으로 인장강도가 다소 높게 나타나는 것은 접착 계면 물성이 유리섬유에 의해 영향을 미치고 있는 것으로 사료된다.

Figure 14에서는 복합재료에 사용되는 유리섬유가 전체적으로 계속 연속성이 없이 끊어져 연결되는 구조물에 따라 기계적 물성이 다를 것으로 추정되어 Figure 4에 나타낸 E, F, 그리고 G 형태의 복합재료의 적층판을 제조하여 인장강도 및 굴곡강도를 측정하였다. 여기에서 볼 수 있는 것과 같이 겹침폭이 0 mm인 E 형태보다는 겹침폭이 25 mm에서 50 mm로 증가시킴으로써 굴곡강도 또한 급격히 증가되고 있는 것을 알 수 있었다. 이것은 겹침폭의 크기에 따라 계면 장력이 상대적으로 증가하여 굴곡강도가 증가하는 것으로 보여진다. 반면에 인장강도는 겹침폭이 0 mm인 것보다는 25 mm이나 50 mm가 거의 일정하게 나타나므로 겹침폭을 어느정도 유지만 시켜준다면 복합재료의 물성 변화는 크게 영향을 미치지 않은 것으로 사료되며 이것 또한 유리섬유의 겹침형태에 따라서 계면 접착력 효과에 의해서 기계적 물성이 변화됨을 알 수가 있었다. 따라서 유리섬유의

구조적인 조건과 복합재료의 구조물 형태에 따라 적어도 겹침폭이 25 mm 이상으로 하면 불포화 폴리에스테르 수지와 유리 또는 아라미드 섬유로 제조된 복합재료의 적층판 물성이 다소간 높게 나타나고 있으므로 이 영역에서 알 수 있는 것처럼 용도에 따라 복합재료를 제조하는 것이 좋을 것으로 생각된다.

결 론

열경화성 매트릭스인 orthophthalic, isophthalic, vinylester계 수지와 유리 또는 아라미드 섬유를 이용하여 이들을 섬유강화 복합재료를 적층하여 제작하였다. 불포화 폴리에스테르 수지중 isophthalic계 수지의 굴곡강도가 가장 높게 나타났으며, 반면에 인장강도는 vinylester계 수지가 높게 나타났다. 또한 동일한 isophthalic계 수지를 이용하여 아라미드 섬유 표면을 개질화하기 위해서 실란 γ -MPS 농도를 0.5 wt%로 했을 때 굴곡강도가 상당히 증가하는 것은 섬유 표면을 γ -MPS로 처리함으로써 화학적인 흡착층이 존재하여 계면 접착력이 향상된 것으로 보여진다. 그리고 복합재료의 인장강도는 orthophthalic, isophthalic계 보다는 vinylester 수지가 aromatic bisphenol A 구조를 가지고 있어 인장강도 뿐만 아니라 표면경도도 높은 것으로 나타났다. 유리섬유의 방향이 0°, 90°인 직각에서 복합재료의 인장 및 굴곡물성이 높게 나타나고, 또한 유리섬유의 겹침폭 간격을 25 mm 이상으로 했을 때 복합재료의 물성이 우수하게 나타났다. 따라서 복합재료의 물성이 구조물의 조건과 섬유의 방향에 의해서 매트릭스 수지를 적절히 선정하는 것이 섬유강화 복합재료의 물성을 향상시킬 수가 있을 것이다.

참 고 문 헌

1. R. Burns, "Polyester Molding Compounds", Marcel Dekker Inc., New York, 1982.
2. J. Delmonte, "Reference Book for Composites Technology", ed. by S. M. Lee, vol. I, p. 1, A Technomic Pub., Lancaster, 1989.
3. T. Okumura and A. Yokoyama, *Composite Structure*, **32**, 417 (1995).
4. B. N. Cox and M. S. Dadkhah, *J. Compo. Mater.*, **29**, 785 (1995).
5. N. Kumar and T. R. Tauchert, *Journal of Mechanical Design, Transactions of the ASME*, vol. 114, p. 620-625, 1992.
6. H. Hu and S. S. Wang, *Composite Structure*, **22**, 3 (1992).
7. N. K. Naik and V. K. Ganesh, *Composite Structure*, **24**, 59 (1993).
8. T. Y. Kam and R. R. Chang, *Engineering Optimization*, **19**, 237 (1992).
9. V. K. Gunesh and N. K. Naik, *Composite Structure*, **24**, 51 (1993).
10. C. W. Kim, W. Hwang, H. C. Park, and K. S. Han, "An Optimal Stacking Sequence Design of Laminated Composite Cylinders", *9th International Conference on Composite Materials (ICCM/9)*, Madrid, Spain, 1993.
11. S. J. Park and J. R. Lee, *J. Mater. Sci.*, **33**, 647 (1998).
12. M. S. Aslanova, "Strong Fibres", eds. by W. Watt and B. V. Perov, p. 61, Elsevier Sci. Pub., New York, 1985.
13. L. Chiao and R. E. Lyon, *Journal of Composite Materials*, **24**, 739, (1990).
14. C. Y. M. Tung and P. J. Dynes, *Journal of Applied Polymer Science*, **27**, 569 (1982).
15. J. B. Enns and J. K. Gillham, *Journal of Applied Polymer Science*, **28**, 2567 (1983).
16. M. R. Dusi, W. I. Lee, P. R. Ciriscioli, and G. S. Springer, *Journal of Composite Materials*, **21**, 243 (1987).