

Toughened 에폭시 수지를 사용한 탄소 섬유강화 복합재료의 충격파괴 거동

이정훈*, 황승철*, 김민영*, 김원호*, 황병선**

Impact Fracture Behavior of Toughened Epoxy Resin Applied Carbon Fiber Reinforced Composites

JungHoon Lee*, Seungchul Hwang*, Minyoung Kim*, Wonho Kim* and Byungsun Hwang**

Key Words: Drop weight impact test, Epoxy resin, Fracture

Abstract

Thermosets are highly cross-linked polymers with a three-dimensional molecular structure. The network structure gives rise to mechanical properties, however, one major drawback of thermosets, which also results from their network structure, is their poor resistance to impact and to crack initiation. In this study, to solve this problem, the reactive thermoplastics such as amine terminated polyetherimide (ATPEI), ATPEI-CTBN-ATPEI(ABA) triblock copolymer, CTBN-ATPEI(AB) diblock copolymer, and carboxyl group modified ATPEI was synthesized, after that blended with epoxy resin, and the carbon fiber reinforced composites were fabricated. The impact load, energy, and delamination were investigated by using drop weight impact test and C-scan test. As a results, the ABA/epoxy blend system showed good impact properties.

1. 서론

복합재료가 여러 분야에 사용되기 위해서는 기본적인 물성 이외에도 우수한 강인성 및 내열성이 요구되어지며, 이러한 물성은 기지재료로 사용되어지는 수지에 의해 크게 좌우되기 때문에 기능성이 부가된 수지의 개발이 필수적이다. 일반적으로 에폭시 수지는 저렴한 가격, 우수한 기계적 성능·열적 특성 및 우수한 접착 특성을 지니고 있어 고분자 복합재료에 널리 사용되고 있으나, 보다 우수한 물성이 요구되는 복합재료에 사용되기 위해서는 에폭시 수지의 단점인 낮은 강인성을 해결해야 한다. 열가소성 수지의 첨가를 이용한 에폭시 수지의 강인화로 에폭시 수지의 물성 저하 없이 강인성을 향상시킬 수 있다는 사실이 많이 보고 되어지고 있다. 또한, 계면상을 도입하여 복합재료 자체의 강인성을 증대시키는 연구도 수행되어 왔다.¹⁻⁴

본 연구에서 PEI 수지의 합성 기구를 분석, 기존의 PEI를 개질한 개질 PEI를 합성하고, 에폭시 수지와 블렌드하여 복합재료화 함으로써 강인성이 뛰어난 고성능 복합재료를 제조 하고자 하였다. 그리고 낙하 충격 시험기를 이용하여 낙하 충격과정에서의 충격저항과 시간관계에 대해서 알아보았다.

2. 실험방법

2.1 재료

본 연구에서 사용한 탄소섬유는 Toray사의 T700SC 12K 일방향 탄소섬유를 사용하였다. 에폭시 수지는 이관능성 액상수지인 국도화학의 DGEBA계의 YD-128을 사용하였으며, 경화제는 고온경화형 재료인 국도화학의 NMA로써 KBH-1085를 사용하였다. 그리고 촉진제로 국도화학의 2,4,6 tris (dimethylaminomethyl) phenol로써 KH-30을 사용하였다. 에폭시 수지의 내충격성 향상을

위한 열가소성 수지는 polyetherimide (PEI)는 GE Plastics의 ULTEM 1000을 사용하였고, amine terminated polyetherimide (ATPEI), ATPEI-CTBN-ATPEI(ABA) triblock copolymer 및 CTBN-ATPEI diblock copolymer, 그리고 carboxyl group modified terminated ATPEI (COOH) 들은 본 연구실에서 합성, 정제하여 사용하였다.

2.2 에폭시 수지 / 변성 PEI 블렌드 시스템

ULTEM 1000과 합성된 반응성 열가소성 수지(ATPEI, ABA, AB, COOH) 5phr을 에폭시 수지와 블렌드 하였다. 강인화제는 오븐에서 건조시켜 수분을 제거하였고 methylene chloride로 완전 용해시킨 뒤 에폭시 수지를 첨가하여 2시간 정도 교반시켜서 시각적으로 균일한 물질을 제조하였다. 이것을 자석교반기로 80°C에서 24시간 교반하여 대부분의 용매를 제거시킨 후, 다시 진공 오븐에서 80°C, 24시간 방치하여 잔여 용매를 제거하였다. 그리고 경화제와 일정량의 촉매를 첨가하여 상온에서 2시간 정도 충분히 교반시켰다.

2.3 시편 제작

2.3.1 Prepreg 제작

금속 평판에 제조된 prepreg의 이형을 용이하게 하기 위해서 테프론 코팅된 종이를 부착시키고, 그 위에 섬유를 감는다. 평판에 섬유를 감은 상태에서 120°C의 오븐에 10분간 넣어두어 온도가 올라간 섬유를 오븐에서 꺼내어 수지를 함침시킨 후 롤러를 이용하여 수지를 고루 분산시켰다. 수지를 섬유에 함침시킨 후 120°C 오븐에 넣어 30분 동안 precure를 실시하여 프리프레그를 제작하였다.

2.3.2 복합재료 제작

제작된 prepreg의 적층은 섬유의 방향을 [0°/90°/45°/-45°]_{2s}로 두 번 반복하여 16 ply로 적층하였다. 낙하 충격 시험용 복합재료를 만들기 위해 hot press 몰딩법을 사용하였고, 경화 사이클은 80°C(1hr, precure)를 시작으로 120°C(1hr), 150°C(2hr), 180°C(1hr, postcure)를 끝으로 step curing을 하였다. 온도 설정의 기준은 DEA (dielectrometry)와 DSC (differential Scanning Calorimetry), RDA (rheological Dynamic Analysis)를 이용해서 결정하였다. 일정한 두께의 시편과 섬유 배열을 유지시

키기 위해서 수지의 겔 타임 근처인 120°C에서 30분 경과했을 때 적층된 prepreg에 50kg/cm²의 압력을 가하였다.

2.4. 실험 방법

2.4.1 하중 낙하 충격 시험기

낙하 충격 시험기(미국 Instron사, Dynatup 8250 model)를 이용하여 얇은 판상의 성형품에 대하여 tup을 위에서 낙하시켜 시험편을 파괴할 때, 충격과정에서의 시간에 따른 충격 저항 및 충격 흡수 에너지를 평가하였다. 낙하 충격 시험기에서 tup의 낙하높이 및 하중을 변경하여 두 가지 실험 조건을 설정하였다. 실험은 ASTM D 5628-96에 따른 FA mode를 사용하였고, 규격에 맞는 시편을 만들기 위해 시편크기 90×90mm의 정사각형이고, 시편두께 3±0.1mm로 일정하게 제작하였다. shot test의 낙하 조건은 유압방식의 강제 낙하방식을 사용하였으며, hammer mass는 12.15 kg로 하였고, impact velocity는 약 4.5m/sec, impact energy는 117~120J이었다.

Rebound test의 낙하 조건은 자유낙하로 하였으며, hammer mass는 2.73kg로 하였고, 낙하 높이는 68cm, impact velocity는 약 3.4~3.6m/sec, impact energy는 21~23J이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Shot test

모든 시편은 tup에 의해서 완전히 관통되었으며, Fig. 1에서 열가소성 수지가 첨가되지 않은 에폭시/경화제/촉매인 NEAT 수지로 제조된 복합재료 시편과 열가소성 수지인 PEI, ATPEI, ATPEI-CTBN-ATPEI terpolymer, ATPEI-CTBN copolymer, COOH-ATPEI가 각각 5phr 첨가된 에폭시 수지로 제조된 복합재료 시편의 하중-시간 곡선을 나타내었다. 기준 NEAT 시편과 열가소성 수지의 첨가 종류에 따라 하중의 차이는 있으나, 그래프의 경향성은 서로 일치하였다. 여기서, ATPEI-CTBN-ATPEI terpolymer가 첨가된 에폭시 수지 복합재료의 load가 약간 높게 나타났다.

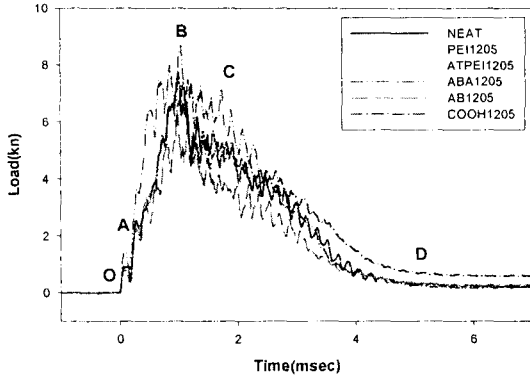


Fig 1. Impact fracture behavior of CFRCs
: Load-Time curve

파괴 메커니즘을 살펴보면 O → A 영역에서 시편은 크래징과 계면 박리를 보이지만 강도는 충격에 영향을 받지 않는다. A → B 영역에서 크랙과 분열 및 층간분리가 시작되며, B → C 영역에서 큰 규모의 크랙이 성장한다. C → D 영역에서 섬유와 풀아웃이 발생하고, 최종적으로 D 영역에서 시편은 최종적으로 관통되거나 파괴가 완료된다.⁵⁻⁷

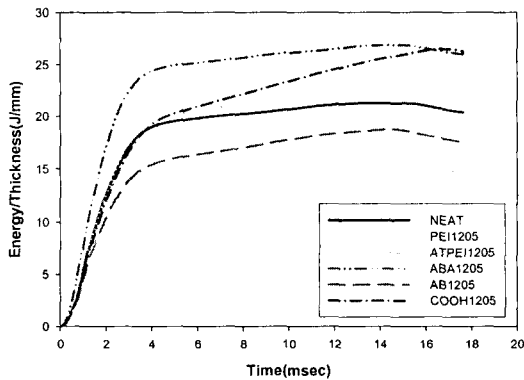


Fig 2. Impact energy absorption of CFRCs
: Energy-Time curve

Fig. 2는 충격 시 시편이 흡수할 수 있는 에너지를 나타낸 그래프이다. 그래프에서 보면 모든 시편의 에너지 곡선이 시간에 따라 기울기가 급격히 증가하는 구간이 있는데 이는 시편이 파괴되기까지의 거동이며, 충격에 사용된 에너지가 시편의 파괴에 모두 이용되었으며 탄성에 의한 tup으로의 에너지 이동이 없음을 알 수 있다. 그

리고 곡선이 완만해지는 지점은 시편이 완전히 관통된 이후의 에너지 곡선이다. 그래프에서 ATPEI-CTBN-ATPEI terpolymer가 첨가된 에폭시 수지 복합재료의 충격 흡수 에너지가 가장 높게 나타났다.

3.2. Rebound Test

실험 후 시편의 형상은 tup에 의해서 완전히 관통된 형태가 아닌 윗면은 움푹 파인 형태였고, 아랫면은 섬유가 약간 뜰어져 나간 형태였다.

Fig. 3은 충격 시 시편이 흡수할 수 있는 에너지를 나타낸 그래프이다. 그래프에서 보면 모든 시편의 에너지 곡선이 시간에 따라 기울기가 급격해지는 구간이 있는데 이는 tup이 시편에 impact 한 순간의 거동이며, 일정하게 유지되는 구간은 impact 후의 에너지 곡선이다. 그래프에서 ATPEI-CTBN-ATPEI terpolymer가 첨가된 에폭시 수지 복합재료의 충격 흡수 에너지가 가장 높게 나타났다.

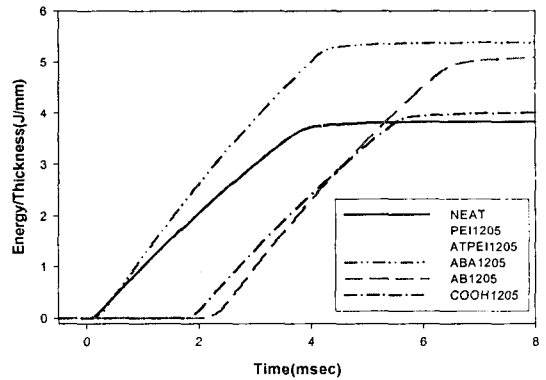
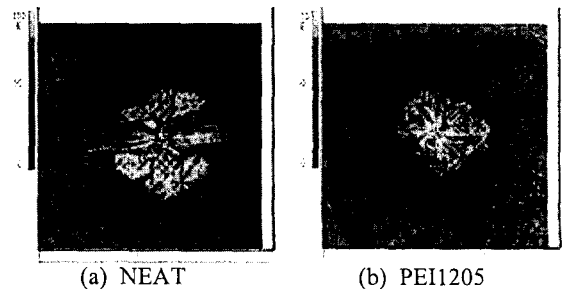


Fig 3. Impact energy absorption of CFRCs
: Energy-Time curve

Rebound test 한 시편으로 C-scan을 하였다. Frequency는 10MHz, scan area는 3inch×3inch로 설정 하였다.



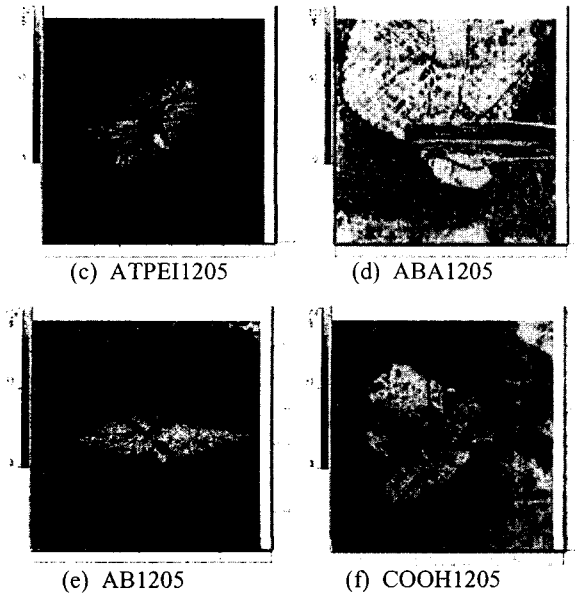


Fig 4. Ultrasonic C-scan Images

Fig. 4는 초음파를 시편에 주사하여 음파의 amplitude를 이미지화한 것이다. (a)그림을 보면 섬유 0°,90°,45°,-45° 방향 모두에서 delamination이 상당히 일어난 것이 선명하게 보인다. (b)를 보면 delamination 면적이 (a)에 비해서 적은 것을 알 수 있으며 섬유의 파괴 방향도 뚜렷하지 않다. (c)를 보면 (a)대비 delamination 면적이 비슷한 것을 알 수 있으며, 0°,45° 방향에서 delamination이 일어났다. (d)를 보면 시편의 첫 번째 층이 0°방향으로의 delamination이 많이 일어났지만 그 이후의 다른 층에서의 delamination은 적음을 알 수 있다. (e)의 경우도 (d)에서와 같이 0°방향에서의 delamination만이 일어난 것을 알 수 있다. (f)의 경우는 delamination의 면적은 (a)에 비해서 넓지만 층간 delamination은 적은 것을 알 수 있다. Fig 3과 비교했을 때 충격 흡수 에너지가 높을수록 복합재료의 delamination 면적 및 섬유의 방향에 따른 delamination이 적게 일어났음을 알 수 있다.

4. 결 론

shot test와 rebound test에서 기준 복합재료 시편인 NEAT에 비해서 toughened 에폭시 수지인 ABA1205(ATPEI-CTBN-ATPEI triblock copolymer)로 제조된 복합재료의 load 및 충격 흡수 에너지를

가 높게 나왔다. 이는 열가소성수지의 첨가로 인해 충격 시 최대 하중을 높이면서, 충격 하중을 분산 또는 완화시켰다고 볼 수 있다. 그리고, rebound test한 시편으로 C-scan에 의해 delamination의 면적과 층간 delamination 정도를 알아본 결과 ABA1205(ATPEI-CTBN-ATPEI triblock copolymer)로 제조된 복합재료가 NEAT에 비해서 delamination이 적게 일어났음을 알 수 있었다.

후 기

이 논문은 2003년도 두뇌한국 21 사업에 의하여 지원되었음.

참고문헌

- (1) Rosato, D. v., DiMattia, D. P., and Rosato, D. V., *Designing with Plastics and Composites A Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1991.
- (2) Hollaway, l., *Polymer Composites for Civil and Structural Engineering*, BLACKIE ACADEMIC & PROFESSIONAL, Cambridge, 1993.
- (3) Munjal, A. k., "Use of Fiber-Reinforced Composites in Rocket Motor Industry," *SAMPLE Quarterly* Vol. 17, No. 2., 1983, pp. 1-11.
- (4) Kaszyk, J., (Ed), *The Epoxy Resin Formulators Traing Manual*, The Society of the Plastics Industry, Inc., New York, 1984.
- (5) C. C. Ma, N. H. Tai, G. Y. Wu, S. H. Lin, j. M. Lin, C. L. Ong, Y. C. Chang, and M. F. Sheu, *ANTEC '96 Preceeding*, 917(1996)
- (6) H. Maikuma, J. W. Gillespie, and D. J. Wilkins, *J. Composite Materials*, 24, 124(1990)
- (7) G. Zhou, *Composite Structures*, 31, 185(1995).