

<연구논문>

촉매와 반응성 내충격성 증진제의 Carbon/BMI, ($\pm 45^\circ$)_{2s} 매트릭스의 파단특성에 영향

이재락 · 김준형

한국화학연구소 고분자 제4연구실
(1991년 3월 30일 접수)

Effect of Catalyst and Reactive Toughening Aid on the Fractography of Carbon/BMI ($\pm 45^\circ$)_{2s} Matrix

Jae-Rock, Lee and Joon-Hyung, Kim

Korea Reserach Institute of Chemical Technology, P.O. Box 9, Daedeog-Danji, Korea, 305-606
(Received March 30, 1991)

요 약

제 2세대 bismaleimide의 일종인 Boots Technochemie사의 Compimide 800을 매트릭스 수지로 선정하여 여기에 촉매(DABCO 0.2 wt%) 및 반응성 내충격성 증진제(TM 120; 15, 30, 60 part)를 첨가하여 Carbon/BMI 적층판($\pm 45^\circ$)_{2s}를 만들어 인장 시험을 하여 in-plane shear하에서의 파단특성을 조사하였다. 이 경우에 전단 탄성율은 망목상 구조의 특성에 의해 좌우되고, 전단강도는 파단면의 형태와 밀접한 관계가 있다. TM 120을 30 part 첨가한 경우의 전단강도가 가장 우수하였다.

Abstract—One kind of the second generation bismaleimide, Compimide 800 developed by Boots Technochemie Co., was used as matrix resin of carbon fiber reinforced ($\pm 45^\circ$)_{2s} laminates. Effects of the added catalyst (DABCO, 0.2 wt%) and reactive toughening aid (TM 120; 15, 30, 60 parts) on the in-plane shear properties in the case of tensile test were studied. The shear modulus depends on the characteristics of the cured network structures and the shear strength has a close relationship with the fracture surface pattern. The shear strength shows its maximum with the addition of 30 part of TM 120.

1. 서 론

우주·항공 구조재에 대한 첨단 복합재료의 응용도가 날로 커짐에 따라 첨단 복합재료의 고내열화, 내충격성 증진 및 가공성 증진 등이 크게 대두되고, 동시에 이에 따른 파단형태에 대한 연구의 필요성이 크게 증대되고 있다[1-6]. 첨단 복합재료의 파단면에 대한 연구는 어떠한 인자가 파단형태를

좌우하는가 하는 것을 결정하고, 이러한 인자를 제거함으로써 인하여 첨단 복합재료의 강도를 증진할 수 있으므로 그 중요성이 날로 높아지고 있다.

Fractography란 파단된 면을 현미경으로 관찰함으로써 파단의 원인과 재료의 미세구조의 관계를 규명하는 것이다. 고분자 복합재료에 있어서는 응력방향과 보강섬유의 배열 방향에 따라 다른 파단 유형과 형태를 보임으로 최근에는 몇가지 파단형태

에 대한 fractography적인 입증이 이루어졌으나, 아직까지도 초기적인 연구단계이다[7]. 첨단 고분자 복합재료에 있어서 파단형태에 대한 매트릭스의 영향이 가장 잘 나타나는 응력방향 및 구조는 인장 시험하의 ($\pm 45^\circ$)_s 구조이다[4, 8]. 그동안 에폭시 수지를 매트릭스로 하는 경우에 대해서는 일부 연구가 이루어진 바 있으나, bismaleimide 수지를 매트릭스로 하는 경우에 대한 연구는 매우 적으며, 특히 경화를 촉진하는 축매 및 반응성 희석제를 사용한 개량된 매트릭스 수지의 fractography에 대한 연구는 매우 희소하다.

본 연구에서는 Boots Technochemie사에서 근자에 개발된 bismaleimide와 amino acid hydrazide가 Michael addition 반응을 통해서 공중합을 함으로써 얻어지는 수지를 근간으로 하는 Compimide 800을 매트릭스의 주된 수지로 하고 이에 성형온도를 저하시키는 촉매인 1,4-Diazabicyclo-2,2,2-octane(DABCO)와 일종의 반응 희석제이면서 내충격성 강화제인 bis-allylphenyl compound인 Boots Technochemie사의 TM 120을 첨가했을 때, 인장시험에 의한 ($\pm 45^\circ$)_{2s} 구조에 있어서 첨가제들이 기계적 형태와 파단 in-plane shear에 의한 양상에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 재료

Boots Technochemie사에서 구입한 제2세대 비스말레이미드 수지인 Compimide 800과 반응 희석제인 TM 120을 주된 기지재료로 하였고, Aldrich사에서 구매한 시약급 DABCO를 반응촉매로 사용하였다. 보강섬유로는 Toray사의 T300 탄소섬유를 사용하였다. DABCO 및 TM 120의 농도가 경화 및 열적특성에 미치는 영향은 DSC, TGA, FTIR 및 Rheometer를 측정하였다[9]. 그 결과로부터 DABCO의 농도는 매트릭스 수지에 대해서 0.2 wt%가 적절하고, DABCO를 0.2 wt%로 고정하였을 때 TM 120을 매트릭스 100 part에 대해서 15 part, 30 part, 60 part를 넣었을 때 적절한 표면상태를 가진 적층판을 얻을 수 있음을 알았다. Fig. 1에 compimide 800의 주성분과 DABCO의 구조식을 도시하였으며, Fig. 2에 TM 120의 IR spectrum을 제시하였다.

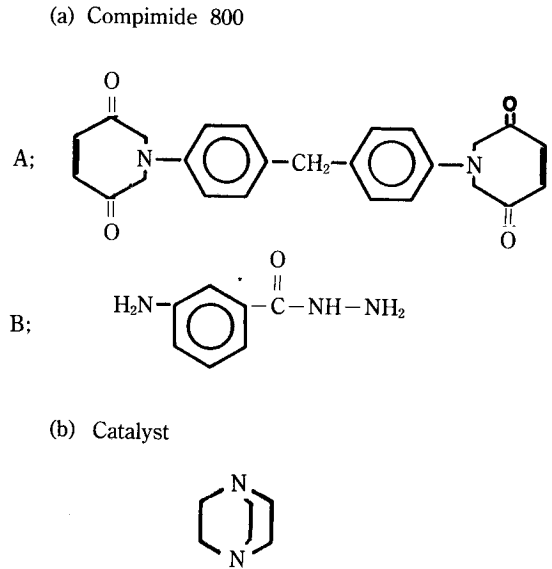


Fig. 1. Compimide 800의 주성분과 DABCO의 화학 구조식.

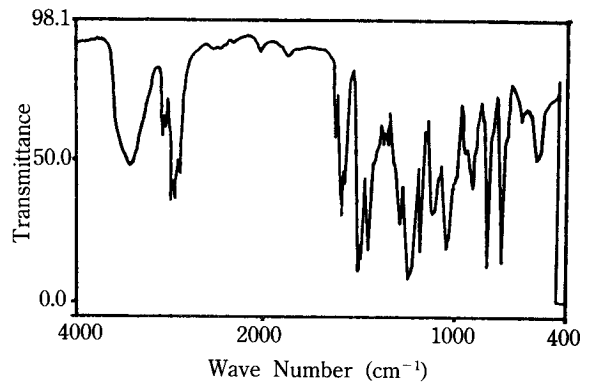


Fig. 2. TM 120(bis-allyl phenyl compound)의 IR Spectrum.

프리프레그 제조를 위해서 매트릭스 수지 조성물들을 Methyl Ethyl Ketone(MEK)에 55 wt%의 고형량을 가지도록 용해시킨 뒤, 탄소섬유 다발이 이 용액을 통과하여 drum winder에 감기도록 하여, 적절한 양의 매트릭스 수지가 함침된 프리프레그가 제조되도록 하였다. 제조된 프리프레그는 잔류 용제의 양과 tackiness를 조절하기 위하여 일정시간 전처리조에 보관한 뒤 재단하여 프리프레그를 ($0^\circ/90^\circ$)_{2s}로 겹쳐서 autoclave 경화용 원·부자재를 mold 위에 적층하여 vacuum bag을 씌우고 auto-

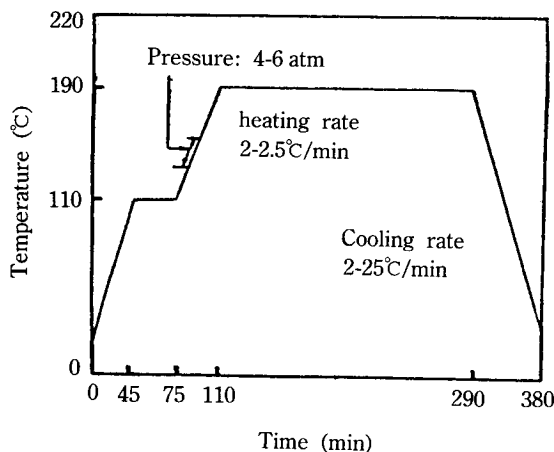


Fig. 3. Autoclave Curing Schedule of Carbon/BMI Composites.

clave에 장입하여 성형한다. 이때의 경화공정은 Fig. 3에 도시하였다.

Autoclave 성형이 끝난 적층판은 post-curing chamber에 옮겨져서 240°C에서 14시간 동안 유지하여 완전히 경화되도록 한 뒤 이상 유무를 검사하였다.

2.2. 시편제조 및 실험

Post-curing이 끝난 적층판은 보강섬유 방향에 45°되게 다이아몬드 회전톱으로 절단하여 $(\pm 45^\circ)_{2s}$ 의 구조를 가지는 시편을 만든다. 시편의 크기는 250×25×1 mm이고, 보강섬유의 volume fraction은 약 0.6이다. 상기한 시편에 glass/epoxy tab을 부착하였다. 이에 대한 형태는 Fig. 4에 도시하였다.

Tab이 부착된 시편의 가운데 양면에 strain gage를 부착하여 bridge 및 recorder에 연결하고 이 상태에서 Instron 1125를 사용하여 grip에 물리고 cross-head speed를 1 mm/min로 고정하여 인장시험을 시행하였다. 파단된 시편을 적절한 크기로 잘라서 SEM을 이용하여 매트릭스와 파단면을 고찰하였다[10].

3. 결과 토론

In-plane shear 특성을 측정하는데 있어서 일반적으로 인정되는 방법으로는 (1) $(\pm 45^\circ)_{ns}$ coupon test, (2) 10° off-axis test, (3) rail-shear test, and

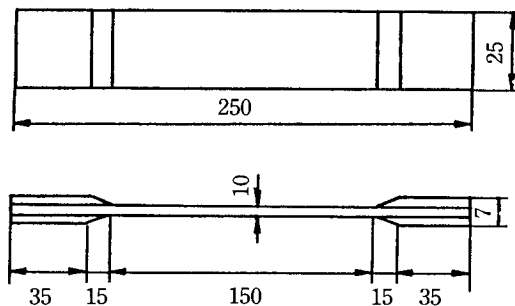


Fig. 4. Dimension of Carbon/BMI Tensile Specimen $(\pm 45^\circ)_{2s}$ in mm.

(4) torsion test가 있다[11]. 이 중에서 $(\pm 45^\circ)_{ns}$ coupon test는 1972년 Rosen[12]에 의해 제시된 뒤 시편제작 및 실험방법의 간편성에 의해 많이 애용되고 있으며, 특히 매트릭스 수지의 파단면에 대한 연구를 위해서 일반적으로 채택되는 방법이다[8, 11].

본 연구에 사용된 탄소섬유는 표면이 미반응된 에폭시 수지로 사이징 처리된 것으로 알려져 있다[9]. 이러한 보강섬유를 사용하여 Carbon/BMI 복합재로 시편을 성형하게 되면, 보강섬유 표면의 에폭시 수지와 비스말레이미드 기지재료와의 접착 문제가 대두되고 또한, 비스말레이미드 기지재료에 혼재된 첨가물과의 접착문제도 대두될 수 있다. 본 연구에서는 이를 고려하여 비스아릴페닐 컴파운드인 TM 120을 선택하였다. TM 120은 Compimide 800 내의 비스말레이미드가 아민에 의해 경화될 때 그 사이에 공중합되어 들어가고 에폭시 수지와는 반응을 하지 않는다[13]. 그 반면 Compimide 800 내의 비스말레이미드는 에폭시와 일부 반응하고, Compimide 800 내의 아민과 에폭시가 반응함으로써 해서 탄소섬유 계면과의 부착력은 Compimide 800에 의해 주로 부여되고, TM 120은 관여하지 않게 된다. 따라서, TM 120을 첨가할수록 매트릭스의 전반적인 탄소섬유와의 접착력은 일부 저하될 것으로 추측되므로, TM 120의 첨가에 다른 전단강도 증대가 이루어진다면 이는 주로 매트릭스 자신의 파단특성의 증대에 의한 것임을 추론할 수 있다.

Carbon/BMI $(\pm 45^\circ)_{2s}$ 의 경우에 대해 매트릭스 수지의 조성을 변화시켰을 때의 전단강도, 파괴시의 전단연신율과 탄성영역에서의 Poisson's ratio을 Ta-

Table 1. Shear Properties of the Carbon/BMI ($\pm 45^\circ$)_{2s}

Formulation	Shear Strength (kg f/cm ²)	Shear Strain (%)	ν_{xy}
Compimide 800	632	2.0	0.72
Compimide 800+DABCO (0.2%)	553	2.07	0.71
Compimide 800+DABCO (0.2%) + TM 120 (15 part)	511	2.47	0.75
Compimide 800+DABCO (0.2%) + TM 120 (30 part)	763	3.97	0.74
Compimide 800+DABCO (0.2%) + TM 120 (60 part)	698	3.99	0.76

ble 1에 요약하였다. Table 1에서 보는 바와 같이 DABCO를 0.2 wt% 첨가하면 전단강도는 12.5% 감소하고 전단연신율은 3.5% 증가하였다. 그리고 Poisson's ratio가 1.4% 감소하였다. 이는 촉매인 DABCO가 첨가되어 경화속도를 촉진하게 됨으로써 network formation에 있어서 일부 cross-linking unit가 제대로 cross-linking되지 못하게 되어 defect와 같은 형태로 작용하게 됨에 따라 전단강도는 감소하고 전단연신율이 약간 증대되게 되는 것으로 추론되고, 그 결과 defect 주위에 상대적으로 약간 부드러운 구조를 갖게 되므로 응력집중이 그곳에 발생하여 Poisson's ratio가 감소하는 것임을 추론할 수 있다.

DABCO를 0.2 wt% 첨가한 연후에 TM 120를 첨가한 경우를 살펴보면 TM 120를 15 part 첨가한 것은 전단강도가 Compimide 800에 비하여 19.2%, DABCO만 첨가한 것에 비해서 7.6% 감소하고 전단연신율은 Compimide 800에 비해서는 23.5%, DABCO만 첨가한 것에 비해서는 19.3% 증대되고, Poisson's ratio는 Compimide 800에 비해서는 4.2%, DABCO만 첨가한 것에 비해서는 5.6% 증대되었다. 이는 TM 120이 Compimide 800 속에 들어가서 공중합을 함으로써 망목상 구조에 있어서 경화사슬의 단위길이를 증대시키므로 경화사슬 단위가 변형시 좀 더 유연하게 작용하게 되어 Poisson's ratio와 전단연신율이 증대되는 반면, 매트릭스 수지 자체의 강도는 부분적으로 형성된 비교적 덜 강인한 유연한 구조에 응력이 집중되어 전체적인 전단강도는 저하되는 것으로 추론할 수 있다.

TM 120를 30 part 첨가한 경우에는 전단강도가

Compimide 800에 비해 20.7%, DABCO만 가한 것에 비해 38.0% 증대되었고, 전단연신율은 Compimide 800에 비해 98.5% 증대되었다. Poisson's ratio는 Compimide 800에 비해 2.8%, DABCO만 첨가한 것에 비해서는 4.2% 증대되었다. TM 120를 15 part 첨가한 것보다 전단강도 및 전단연신율이 크게 증대되었다. 이는 결과적으로 TM 120를 30 part 정도 충분히 첨가함으로써 매트릭스 수지의 구조가 유연하면서도 질겨진 결과임을 추론할 수 있다. 그 반면 10.4%, DABCO만 가한 것에 비해 26.2%만 증대되고, 전단연신율이 Compimide 800에 비해 99.5%, DABCO만 첨가한 것에 비해 92.8% 증가된 것은 경화사슬 단위가 과도하게 유연해짐으로 인해 망목상 구조의 단위 체적당 cross-linking unit의 수가 과도하게 감소된 결과임을 추론할 수 있다. 이 경우 가장 큰 Poisson's ratio를 보이는 것은 가장 고무상에 가까운 것을 보여주는 것과 밀접한 관계가 있다고 할 수 있다.

위에서 살펴본 다섯가지 경우에 대한 전단응력-

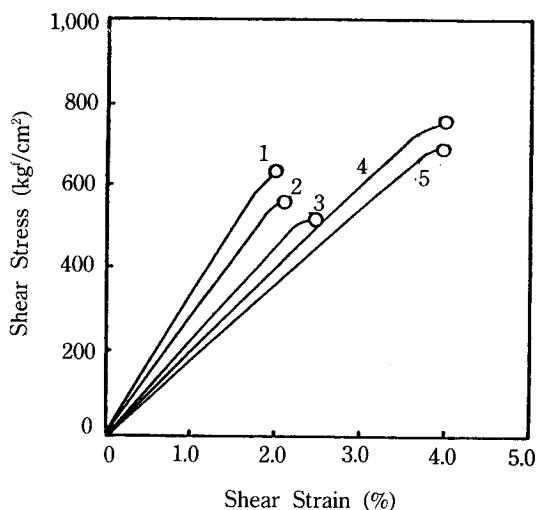
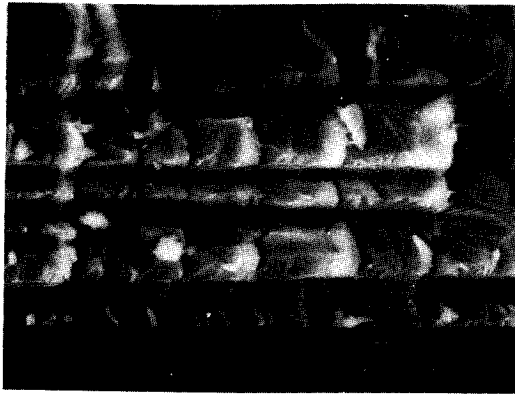
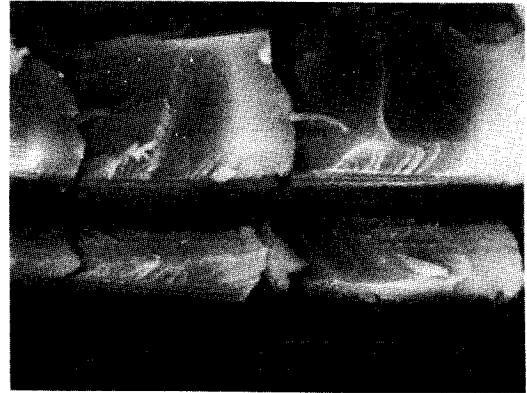


Fig. 5. Shear Stress-Strain Curves of Carbon/BMI ($\pm 45^\circ$)_{2s}.

1. Compimide 800
2. Compimide 800+DABCO (0.2%)
3. Compimide 800+DABCO (0.2%)+ TM 120 (15 part)
4. Compimide 800+DABCO (0.2%)+ TM 120 (30 part)
5. Compimide 800+DABCO (0.2%)+ TM 120 (60 part)

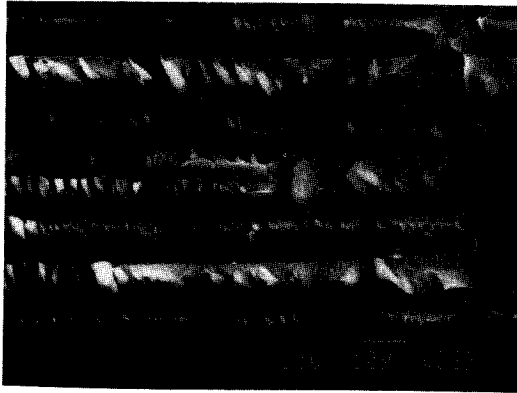


(×1,000)



(×3,000)

Fig. 6. Matrix Fracture Surface of Carbon/BMI ($\pm 45^\circ$)_{2s} at Tensile Test. Compimide 800.



(×1,000)



(×3,000)

Fig. 7. Matrix Fracture Surface of Carbon/BMI ($\pm 45^\circ$)_{2s} at Tensile Test. Compimide 800 + DABCO (0.2%).

전단변형을 곡선들을 Fig.5에 도시하였다. Table 1의 결과에서 추론한 바에 의하면 cross-linking unit에 defect가 생기거나 경화사슬의 평균 단위길이가 길어져서 유연해질수록 전단탄성율은 감소하고, 전단연신율은 증대됨을 볼 수 있다. 그러나, 이러한 결과만으로는 전단강도의 변화를 설명하는 데는 미흡하다. 따라서, In-plane shear 실험이 끝난 ($\pm 45^\circ$)_{2s} 시편의 파단면을 SEM을 이용하여 1000배, 3000배 확대하여 관찰함으로써 본 현상의 원인규명을 시도하였다.

우선 Compimide 800만을 매트릭스로 사용한 경우의 파단면을 Fig.6에 제시하였다. 이때의 파단면은 예폭시 수치보다 더욱 brittle한 파단상태를 보여준

다[6,8] 이는 3000배로 확대한 경우에서 볼 수 있는 바와 같이 유리상의 물질을 깨뜨렸을 때 나타나는 파단각이 날카로운 형태와 불규칙한 형태의 작은 파편들의 존재로서 입증된다. 그리고 일정한 간격으로 골이 파임을 볼 수 있다. 이는 ($\pm 45^\circ$)_{2s} 시편의 in-plane shear 실험에 의한 파단상태의 특징 중 하나이다[8].

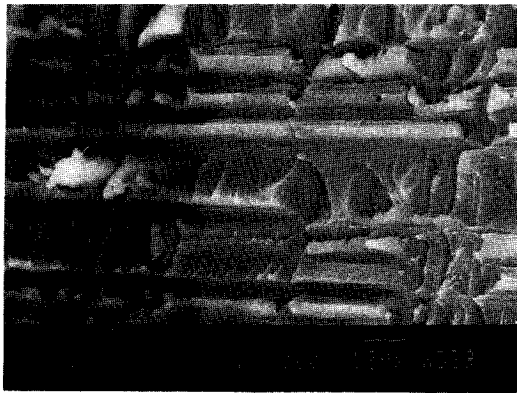
Compimide 800에 DABCO를 0.2 wt% 첨가한 것을 매트릭스로 사용한 경우의 파단면을 Fig.7에 도시하였다. Fig.6에 도시된 것과 비교해 보면 일정한 간격으로 파이는 골이 덜 두드러지고 비교적 작은 헛바닥같은 languet가 일부 형성되고 곳에 따라서는 대패로 민듯한 평평한 부분도 발생하게 된다. 3000

배로 확대한 경우를 살펴보면 약간의 돌기상의 점성이 있는 물체를 잡아 뜯는 것과 같은 형태를 보임과 동시에 찢어진 일부 매트릭스와 비교적 유선형을 보이는 일부 파편들이 보인다. 이는 앞에서 살펴본 바와 같이 DABCO를 0.2 wt% 첨가하면서 발생한 cross-linking unit에서의 defect에 의해서 생긴 약간 부드러운 부분에서의 crack 전파가 가속화된 결과로 볼 수 있으며, 따라서 전단강도가 저하되게 된다.

Compimide 800에 DABCO를 0.2 wt% 첨가하고 여기에 다시 TM 120을 15 part 첨가한 것을 매트

릭스로 사용한 경우의 파단면을 Fig. 8에 도시하였다. 사진에서 보는 바와 같이 골이 패이는 현상은 매우 약화되고 Fig. 7에서와 같이 languette도 거의 발생치 않는 것은 경화사슬의 단위길이를 부분적으로 증대 시킴으로 인해서 cross-linking unit에서의 defect와 경화사슬의 유연한 구조가 crack 전파의 가속화에 있어서 상승작용을 한 결과로 볼 수 있다. 따라서, 전단강도는 DABCO 0.2 wt%만을 첨가한 것에 비해 더욱 저하되게 된다.

Fig. 9에는 Compimide 800에 DABCO를 0.2 wt% 첨가하고 여기에 다시 TM 120을 30 part 첨가한

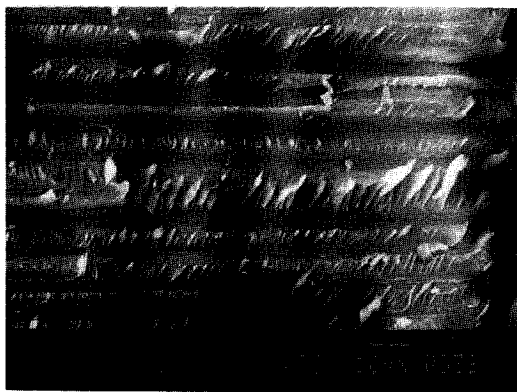


($\times 1,000$)

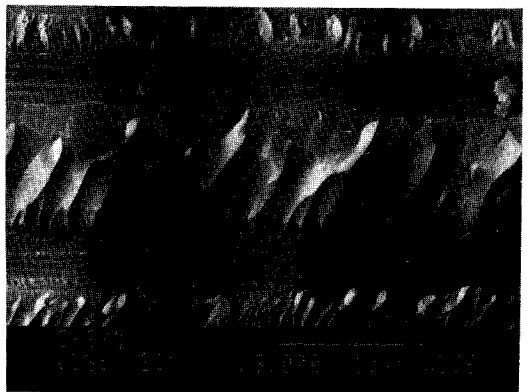


($\times 3,000$)

Fig. 8. Matrix Fracture Surface of Carbon/BMI ($\pm 45^\circ$)_{2s} at Tensile Test. Compimide 800+DABCO (0.2%)+TM 120 (15 part).

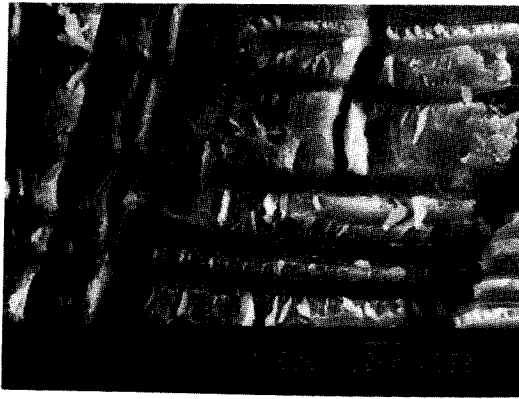


($\times 1,000$)



($\times 3,000$)

Fig. 9. Matrix Fracture Surface of Carbon/BMI ($\pm 45^\circ$)_{2s} at Tensile Test. Compimide 800+DABCO (0.2%)+TM 120 (30 part).



(×1,000)



(×3,000)

Fig. 10. Matrix Fracture Surface of Carbon/BMI ($\pm 45^\circ$)_{2s} at Tensile Test. Compimide 800+DABCO (0.2%)+TM 120 (60 part).

것의 파단면을 제시하였다. 사진에서 보는 바와 같이 이 경우에는 거의 골이 패이지 않고 비교적 두드러진 형태의 languette가 다수 발생하였다. 이는 crack이 보강섬유 사이에 끼인 매트릭스 사이를 매우 굴곡진 형태로 전파되었을 볼 수 있다. 이러한 굴곡진 형태로 전파됨에 따라 파단면이 넓어지고 많은 crack 전파에너지를 흡수함으로써 전반적인 전단강도 증진이 이루어진다. 이 경우에는 Compimide 800, Compimide 800에 DABCO를 0.2 wt% 첨가한 것, 그 위에 다시 TM 120을 15 part 첨가한 것보다 월등한 전단강도를 나타내었다. 이는 TM 120이 충분히 첨가되어 cross-linking unit의 사슬길이가 균일하게 길어진 결과로 DABCO를 0.2 wt% 첨가함에 따라 생긴 cross-linking unit의 결합들을 상쇄시킨 결과라 하겠다.

Fig. 10에는 Compimide 800에 DABCO를 0.2 wt% 첨가하고, 여기에 TM 120을 60 part 첨가한 것의 파단면을 제시하였다. Fig. 9의 결과와 비교해 보면 languette의 형상이 일부 뭉그러진 듯이 보인다. 이는 TM 120을 60 part 과량의 첨가한 결과로 cross-linking unit의 사슬길이가 과도하게 길어진 탓으로 매트릭스 수지가 relaxation에 좀 더 민감하게 작용하게 되어 crack 전파시 쉽게 변형되어, crack 전파에너지의 흡수 정도가 Fig. 9의 결과보다 저하되기 때문에 전단강도가 Fig. 9의 경우보다 저하하게 되고 파단시의 전단변형률만 미소하게 증대되는 결과를 나타낸다.

4. 결 론

Compimide 800을 매트릭스 수지로 한 경우의 Carbon/BMI($\pm 45^\circ$)_{2s}의 in-plane shear에 의한 파단면은 촉매의 첨가유무 및 내충격성 증진에의 첨가량에 따라 매우 심하게 변화되는데, 이는 경화시 형성되는 망목상 구조와 crack 전파시 발생하는 응력의 복합작용에 의한 결과이다. Compimide 800에 DABCO 0.2 wt%를 첨가하고, 그 위에 TM 120을 15, 30, 60 part 첨가함에 따라 전단탄성율은 저하되고 전단강도는 DABCO를 첨가한 것보다 그 위에 TM 120을 15 part 첨가하면 점차로 감소되다가 TM 120을 30 part 첨가한 경우에 최대치를 보이고 TM 120을 60 part 첨가한 것에서 약간 감소하게 된다. 이러한 전단탄성율은 경화시 형성되는 망목상 단위 구조의 형태에 의해 좌우되고 전단강도는 파단면적과 깊은 관계가 있다.

감 사

본 연구결과는 과학기술처의 연구비 지원으로 KRICT N-0113에 의해 수행된 연구 내용의 일부이다.

참고문헌

1. T. Johannesson, P. Sjoblom and R. Seldon, *J. Mater. Sci.* **19**, 1171 (1984).

2. R.A. Kline and F.H. Chang, *J. Compos. Mater.* **14**, 315 (1980).
3. A.G. Miller and A.L. Wingert, "Fracture Surface Characterization of Commercial Graphite/Epoxy System", ASTM STP 696, 223 (1979).
4. G.E. Morries, "Determining Fracture origins on Failed Graphite/Epoxy Surface", ASTM STP 696, 294 (1979).
5. R.J. Morgan, "Structure-Property Relations of Epoxies Used as Composite Matrices", in *Epoxy Resins and Composites Vol. I* by K. Dusek, Springer-Verlag, Berlin, 1986. p. 1.
6. 日本高分子學會, "目でみる高分子", Vol. 1, 培風館, 東京, 1986, pp. 116-146.
7. ASM International Handbook Committee, "Composites", *Engineered Materials Handbook Vol. 1*, ASM International Metals Park, 1987, p. 765.
8. J.R. Lee, Thesis of Doc. Univ. of Technology Compiègne, 1985.
9. 이재락, 김준형, "특수 CF 복합재 개발(II)", 과학기술처 국책과제 보고서 1989. 3.
10. B.L. Gabriel, "SEM: A User's Manual for Materials Science", American Society for Metals, 1985. p. 95.
11. G.C. Shi and A.M. Skudra, "Failure Mechanics of Composites", *Handbook of Composites Vol. 2*, Elsevier Science Publishers B.V., 1985, p. 327.
12. B.W. Rosen, *J. Comp. Mat.*, **6**, 552 (1972).
13. H.D. Stenzenberger, M. Herzog, P. König, W. Brietigam and W. Römer, "Bismaleimide Resins: PAST, PRESENT, FUTURE", 34th SAMPE Symposium, Reno, U.S.A. May 8-11, 1989.