

열경화성 수지의 기공 생성 원인

강길호[†] · 박상윤

한국항공대학교 항공재료공학과

(2003년 8월 29일 접수, 2003년 12월 19일 채택)

Void Formation Mechanism of Thermoset

Gil-Ho Kang[†] and Sang-Yoon Park

Department of Materials Engineering, Hankuk aviation university,

200-1, Hwajon-dong, Deokyang-gu, Koyang-city, Kyonggi-do 412-791, Korea

[†]e-mail : kgh2222@mail.hankong.ac.kr

(Received August 29, 2003; accepted December 19, 2003)

초록 : 복합재료의 물성에 가장 큰 영향을 미치는 기공 결함의 원인에는 각 공정에 따라 다양하게 나타난다. 본 실험을 통해서 폴리에스터 수지 및 에폭시 수지가 경화될 때 결함으로 작용하여 복합재료의 물성을 저하시키는 기공의 생성원인을 분석하였다. 압력에 의한 영향을 알아보기 위하여 진공 챔버를 제작하였고, 작업 및 환경 상 수지가 노출될 수 있는 분위기에 따른 수지의 열분석을 통하여 경화 시 휘발 특성을 분석하였다. 휘발가스 성분분석을 위한 GC/MS 분석 결과 폴리에스터 수지 경화 시 반응성 희석제의 스티렌이 80% 이상 차지하였으며 그밖에 소량의 톨루엔이 검출되었다. 에폭시 수지 경화 시에도 저점도 반응성 희석제인 부틸 글리시딜 에테르가 휘발성분의 90% 이상을 차지하였다. 실험 결과 혼합공정에 의하여 수지 자체적으로 기공 생성 자리를 가지고 있으며 수지에 진공을 가하거나 가열하여 이를 효과적으로 제거할 수 있었다. 여러 공정 중 수지에 함유될 수 있는 수분의 경우 초기 휘발특성이 아세톤보다 컸으며 이밖에 반응성 희석제, 첨가제, 반응가스 등이 수지 경화 시 쉽게 휘발되어 기공 성장의 원인이 됨을 알 수 있었다.

ABSTRACT : The formation mechanism of void defect which deteriorate composite's property is various according to each composite process. In this paper, void formation and growth mechanism is analyzed by thermal analysis and GC/MS. We made a vacuum chamber for observing pressure effect. Thermal analysis has been done in various condition. Elements of volatiles during resin curing were turned out by GC/MS. The most of volatiles of polyester were composed of styrene (over 80%) and a small quantity of toluene. In case epoxy resin, butyl glycidyl ether was the main element of volatiles (over 90%). We concluded that the original sites of void growth existed in resin and they were eliminated by vacuum and heating process. And the growth of void was influenced by water, diluents, solvent, and reactants in resin.

Keywords : thermoset, composite process, void, thermal analysis.

1. 서론

물리적 화학적으로 다른 두 가지 이상 물질을 혼합하여 비강도 등 원하는 물성을 가진 제품을 만들 수 있다는 장점으로 인하여 항공우주, 해양, 건설, 스포츠, 전기, 전자 등의 거의 모든 분야에 복합재료가 사용되고 있다¹. 복합재료의 응용 범위가 넓어지고 그 사용량이 증가됨에 따라 제조 방법 또한 다양화되고, 고품질의 복합재료를 성형하기 위한 방법이 각 공정별로 꾸준히

연구 발전되고 있다.

복합재료 제품의 공정조건에서 고려되어야 할 공통적인 사항으로는 수지와 강화제의 선택, 각종 첨가제의 종류와 양, 모재의 경화도, 수지유동, 파트의 균일성, 공정 간 파트의 온도와 압력 등이 있다. 이러한 공정조건들이 잘 조절될 때 경화도가 좋고, 결함이 없는 균일한 제품의 복합재료 제품을 얻을 수 있다. 어떠한 복합재료 공정이든 반드시 고려해야 할 사항이 결함의 최소화이다. 복합재료의 결함은 강도와 내구성에 치명적일 수 있으

며, 이러한 결함의 가장 큰 원인 중의 하나는 공정 중에 발생하는 기공이며, 반드시 이를 고려하여 공정설계를 해야 한다. 일반적으로 기공 결함은 복합재료의 층간 전단강도, 탄성계수, 인장강도, 압축강도, 굽힘강도, 충격 강도를 떨어뜨리며 내습성, 내후성 등의 내 환경성에 좋지 않은 영향을 주고 피로강도를 현저히 떨어뜨리는 원인으로 작용한다.²

기공 생성 원인은 각 공정조건별로 다양하게 나타나고 있다. 적층 공정에서는 주로 적층시 기공의 기계적인 간섭에 의해서 발생되기 쉬우며, RTM (resin transfer molding) 공정에서는 수지의 유동과정에서 발생되므로 파트의 형상에 따른 수지 주입구와 진공포트 위치 설계 및 수지와 섬유의 젖음성이 중요한 사항이 된다.³ 그 밖의 공정에서도 수지 경화 시 가해지는 온도와 압력은 기공성장에 중요한 공정변수로 작용한다.^{4,5} 이러한 기공 결함을 완전히 제거하는 것은 힘들지만 그 크기와 양을 사용범위에 따라 제어하지 않으면 안 된다.

복합재료 제조시 발생하는 기공에 대한 연구는 다양한 방면에서 꾸준히 계속되어 왔다. 폐석분-페타이어 분말 충전 혼성 복합재료 제조시 유기충전제의 증기는 복합재의 기공도를 증가시키지만 표면처리를 통해 이를 감소시킬 수 있었으며, 충전제 함량에 따라 기공의 분포도 달라졌다.⁶ 에폭시-페라이트 복합재료의 전자기적 특성과 전자기적 특성에서 기공율은 복합재료의 복소투자율의 주파수 분산 거동에 영향을 미치고 기공이 증가함에 따라 복소투자율의 이완곡선이 완만하게 된다고 보고되었다.⁷ 페놀수지를 경화제로 한 활성탄소섬유 복합재료의 제조에 있어서 표면에 발달된 기공 구조는 활성화 온도에 의하여 조절될 수 있음이 보고되었다.⁸

고분자 복합재료 제조공정에서 공통적인 사항으로는 경화과정 시 수지 자체에서 발생하는 기공이다. 복합재료에 사용되는 수지로는 에폭시 수지, 폴리에스터 수지 등이 있으며 상온에서 보통 수십~수백 cps의 점도를 가진 액체상태이다. 수지 공정간에 기계적인 혼합 과정에서 기체들이 수지 안에 용해 또는 갇힐 수 있고, 고온 경화형 수지의 경우 수지 안에 용해되어 있는 수분 및 저분자량의 휘발성 물질, 반응생성물들이 공정간 온도와 압력 조건에 따라 기화되면서 기공성장의 원인으로 작용할 수 있다.

따라서 본 실험에서는 열분석 방법과 가스크로마토그래피 분석을 통해서 수지 자체의 기공 성장 원인을 분석하고 모든 복합재료 공정에 영향을 끼치는 수지 자체에서 발생되고 있는 기공 결함을 최소화하는 방안을 연구하였다.

2. 실험

진공 시험. 수지 안에 기공 성장의 원인이 있는지 분석하기 위해서 수지를 진공 챔버에 넣고 진공을 가할 때 일어나는 현상을 관찰할 수 있도록 투명 아크릴판으로 진공 챔버를 제작하였다 (Figure 1).

모재는 강화플라스틱용 폴리에스터 (세원화성, R235) 수지 및 에폭시 수지 (국도화학, YD115J)를 사용하였다. 폴리에스터 수지의 비중은 1.12, 점도는 2.3 poise, 젤화 시간은 7~17분으로 항공기 적층, 각종 카바, 용기, 회로판, 레이돔 등 다양하게 적용되고 있는 상온경화형 수지이다. 에폭시 수지는 에폭시 당량 175~195 g/eq, 상온에서 점도가 150~200 poise인 BGA 변성 저점도 에폭시 수지이다. 에폭시 수지의 경화제로는 국도화학의 G-A0432를 사용하였으며 경화시 수지와 경화제의 비율을 3:1로 혼합하였다.

진공 펌프는 일반적으로 복합재료 제조공정에 사용되는 Rotary식 펌프를 사용하였으며 진공 게이지를 통하여 진공 압력을 확인하였다. 우선 기계적으로 혼합한 수지를 1시간 정도 안정화시킨 후 진공 챔버에 넣고 진공을 가하여 성장하는 기공이 있는지 검사하였다. 시간의 영향을 고려하여 혼합한 수지를 1시간, 10시간, 10일, 60일 유지 후 각각 진공을 가해보았다. 수지가 경화되는 동안에 진공상태가 수지의 경화특성에 미치는 영향을 알아보기 위해서 폴리에스터 수지에 경화제를 첨가한 후 대기상태와 진공상태에서 각각 경화 후 Micro Hardness Vickers 경도시험을 실시하였다.

열분석 시험. 수지 자체적으로 온도가 상승할 때 발생하는 휘발성분의 양을 알아보기 위해 폴리에스터 수지를 2 °C/min의 승온속도로 120 °C까지 가열하면서 무게 변화량을 관찰하였다. 에폭시 수지가 자체적으로 흡수할 수 있는 수분의 양을 알아보기 위하여 수지 위에 수분층을 형성시키고 일주일간 유지한 후 수지를 열분석하여 에폭시 수지의 포화 흡수량을 알아보았다. 폴

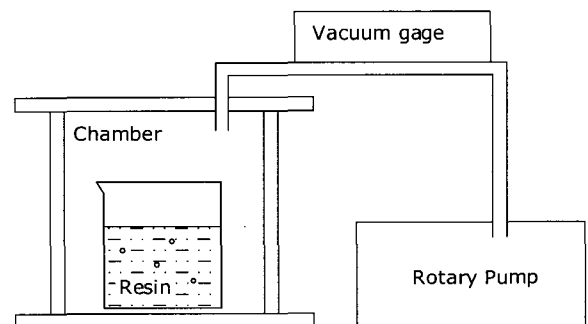


Figure 1. Vacuum chamber.

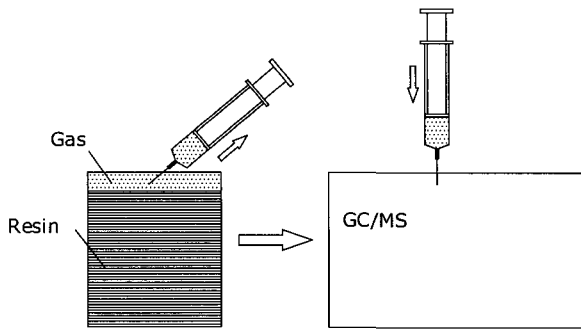


Figure 2. GC/MS analysis method.

리에스터 수지와 에폭시 수지에 수분과 아세톤을 각각 2 wt% 혼합한 후 열분석을 실시하여 온도에 따른 수분과 아세톤의 휘발특성을 분석하였다.

GC/MS 분석. 폴리에스터 수지 경화시 발생하는 휘발성 가스의 성분을 분석하기 위하여 GC/MS 분석을 실시하였다. 이를 위해 수지와 경화제를 섞은 후 Teflon bag에 수지를 넣고 경화시키면서 발생하는 기체를 주사기로 포집하였다. 경화시에는 수지의 온도가 100 °C 이상 올라가므로 고온상태에서 가스를 포집하게 된다. 따라서 GC 분석 전에 주사기를 가스 포집할 때의 온도와 동일한 조건으로 가열한 후 분석을 실시하였다 (Figure 2).

3. 결과 및 토론

진공 시험 결과. 수지를 혼합하는 과정에서 수많은 기포들이 수지 안에 생성된다. 하지만 시간이 지나면서 기포들은 부력에 의하여 위로 떠오르게 되며 눈에 보이는 거의 모든 기포들은 사라지게 된다. 이런 상태의 수지를 진공 챔버에 넣은 후 진공을 가하면서 수지에서 일어나는 변화를 관찰하였다. 진공을 가함에 따라 기포들이 생성되었으며 점점 성장하면서 위로 떠오르는 것을 관찰할 수 있었다.

일반적으로 수지 혼련시에 수많은 미세기포들이 발생하고 경화 시 결합으로 복합재료 내부에 존재하게 된다. 이러한 기공은 하중이 가해질 때 균열 발생 및 전파지점으로 작용하여 정적 강도를 떨어뜨리고, 피로수명을 단축시키며, 수분침투 등 환경조건에 민감하게 작용하여 복합재료의 물성에 큰 영향을 끼치게 된다. 경화된 복합재료에 생성되는 기공의 형상과 크기는 혼련공정 및 경화공정시의 수지의 특성에 따라 달라지게 된다. 가장 큰 영향을 미치는 요소는 수지의 점도이다. 수지는 점성이라는 성질을 가지며, 점성은 유체 흐름에 저항하는 값의 크기로 단위 면적 당 힘의 크기로 표현된다. 기체의 점성은 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향이 있

지만 액체의 경우에는 온도가 상승하면 점도는 감소한다. 이는 액체의 경우 분자간의 응집력이 점성에 큰 영향을 미치기 때문이다.

유체는 점도에 따른 운동특성에 따라 Newton의 점성 법칙을 따르는 유체와 점성법칙을 적용할 수 없는 non-newtonian 유체로 나눌 수 있다. Newtonian 유체의 경우 전단응력이 전단속도에 비례하며 전단속도의 변화에 무관하고 일정한 특성을 가지지만, 실제 대부분의 수지와 같은 유체는 Newton의 점성법칙을 따르지 않는다. 기공은 크기에 따라 부력에 의해서 위로 떠오르는 속도가 다르다. 이러한 bubble-rise velocity는 부력, 점성도, 관성력, 표면장력에 의하여 결정된다. 점성도가 높아질수록 bubble-rise velocity는 낮아지며, 대부분의 수지가 non-newtonian liquid이므로 점성도가 증가할수록 수지 안에 갇히는 기포의 크기는 커지게 된다.

기포가 부력에 의해서 상승하려면 기포 위 부분의 수지가 유동하여 기포 아래로 흘러가야 한다. 하지만 기포의 크기가 임계크기보다 작아 부력이 작을 경우 유체의 항복점 값에 못 미쳐 기포가 상승하지 못하고 갇힐 수 있다. 즉 혼련 공정시 bubble-rise velocity 값이 매우 작거나 기포가 정지해 있는 경우 수지의 경화공정을 거치면서 기공의 성장으로 이어져 결합으로 작용할 수 있다. 또한 수지에는 여러 가지 목적을 위하여 각종 강화재와 충전제가 혼합되는데 이 때 수지의 점성도가 증가하여 결합 발생률은 높아지게 된다.

혼합한 수지에서 발생된 일시적인 기포의 영향을 고려하여 각각 1시간, 10시간, 10일, 60일 후에 진공을 가했는데 혼합 후 초기에 진공을 걸어줄 때 가장 많은 기포들이 생성 및 성장되었으나 10시간 이후부터는 거의 일정한 양의 기포가 생성 및 성장되었다. 즉, 대기압 상태에서 혼합 과정에서 생성된 기포는 완전히 제거되지 않음을 알 수 있었다. 또한 진공을 가한 수지를 일정시간 (10시간, 10일, 60일) 유지 후 다시 진공을 가할 경우에는 기포들이 생성되지 않았다. 이 실험을 통하여 수지 제조 시 수지의 혼련과정에서 기공 결합으로 성장할 수 있는 site 들이 생성되며 진공을 통하여 이를 제거할 수 있었다.

수지는 온도에 따라 점성이 낮아지므로 온도에 따른 영향을 알아보기 위하여 수지 자체를 100 °C까지 가열한 후 진공을 가하였다. 이 경우에도 역시 기포가 생성 및 성장하지 않았으며, 이는 수지의 온도가 상승할 경우 수지의 점성이 낮아져 유체의 유동이 일어나기 쉬워지고 갇혀있던 미세 기포의 내부압력이 증가하여 위로 떠올라 기공 성장 자리가 제거된 것으로 판단된다. 열을 가한 수지를 마찬가지로 10시간, 10일, 60일 유지

후 진공을 가하였으나 더 이상 발생하는 기포는 발견되지 않았다.

보통 진공을 걸어줄 경우 수지에 포함되어 있는 저분자량의 물질들이 밖으로 빠져 나올 수 있으므로 수지의 경화특성에 영향을 줄 것으로 판단되어 진공상태에서 경화된 수지와 대기상태에서 경화된 수지의 경도시험을 실시하였다. 실험 결과 진공상태에서 경화된 시편의 경도값이 약간 높게 나타나는 경향을 보이는데 이는 수지에 간혀 있던 미세한 기포들이 진공에 의하여 제거되기 때문으로 판단된다 (Table1).

열분석 시험 결과. 폴리에스터 수지의 온도에 따른 무게 감소량을 측정하기 위하여 열분석을 실시하였다. 일반적으로 수지에는 작업성 향상을 위하여 반응성 및 비반응성 희석제가 첨가되어 있으며 경화시 기화될 수 있다. 120 °C 정도까지 승온시킨 후 상온으로 냉각시키는 사이클을 반복하면서 수지의 휘발특성을 알아보았다. 첫 번째 승온시 대부분의 휘발성 기체가 빠져 나오며 60 °C에서 100 °C 사이에서 급격한 무게감소가 일어남을 알 수 있었다. 승온 초기부터 무게감소가 일어나는 것으로 보아 상온에서도 저분자량 물질들이 빠져나감을 알 수 있다. 첫 번째 승온 시 30 wt%의 무게감소가 일어났으며 이를 다시 승온한 결과 6 wt%의 무게감소량이 발생하였다. 이는 일반적으로 경화할 때 수지 안에 포함된 휘발성분의 양이 모두 제거될 수 없음을 말해준다 (Figure 3). Figure 4는 폴리에스터 수지 상온경화시의 TGA 곡선과 DSC 곡선을 보여주고 있다. 상온 경화시에도 많은 양의 휘발성분 (15 wt% 정도)이 빠져나감을 알 수 있다.

Table 1. Micro Hardness Vickers Test (Unit: Hv)

	min.	max.	ave.	no. of specimen
atmosphere	12.3	14.4	13.3	10
vacuum	13.9	15.9	14.8	10

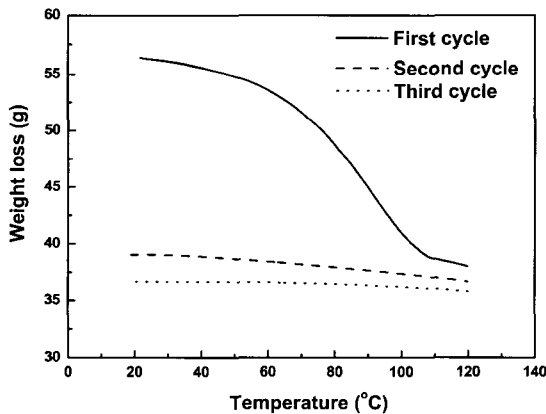


Figure 3. TGA analysis curve of polyester resin.

상온경화 시 경화 피크 시간까지 5시간 정도 걸리며 완전히 경화되는데 많은 시간이 요구됨을 보여주고 있다. Figure 5는 수분을 포화시킨 에폭시 수지의 열분석 곡선이다. 원래 수지에 비해 초기부터 급격한 무게감소가 일어나는 것으로 보아 수지 안에 있는 수분의 휘발성은 비교적 크다는 것을 알 수 있다. TGA 곡선을 통해서 볼 때 수분은 수지에 3 wt% 정도 흡수될 수 있음을 알 수 있었다.

Figure 6은 폴리에스터 수지에 2 wt%의 물과 아세톤을 각각 혼합하여 경화시킬 때 열분석 곡선을 보여주고 있다. 물의 경우 초기부터 기화되어 빠져나감을 보여주고 있다. 아세톤의 끓는점이 78.9 °C로 휘발성이 강한 용매이지만 수지와의 높은 혼합성으로 휘발성이 물보다 적음을 알 수 있었다.

Figure 7은 에폭시 수지에 2 wt% 물과 아세톤을 각각 섞어 경화시킬 때의 열분석 곡선을 보여주고 있다. 수분은 초기에 휘발성이 크지만 일정 온도 이상에서는 아세톤의 휘발성도 크다는 것을 보여주고 있다. 열분석 실험을 통하여 수지가 경화될 때 비교적 많은 양의 휘

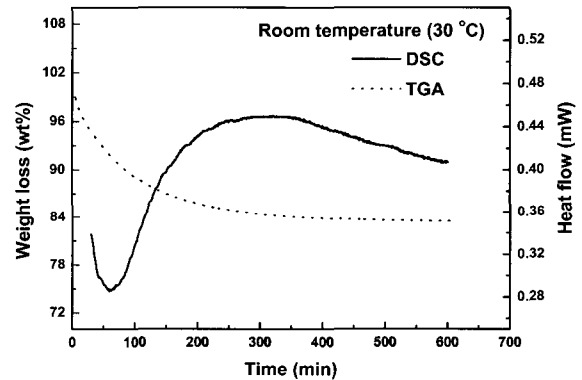


Figure 4. DSC & TGA analysis curve during resin curing.

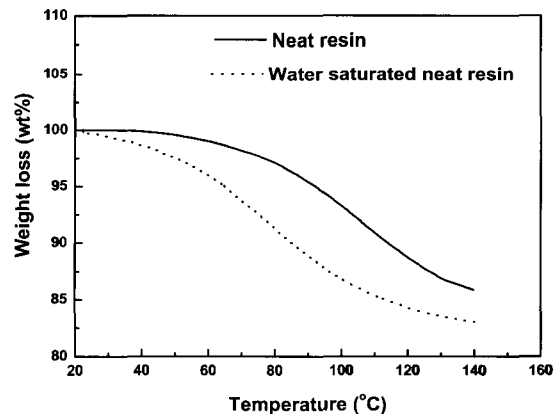


Figure 5. TGA analysis curve of water saturated resin.

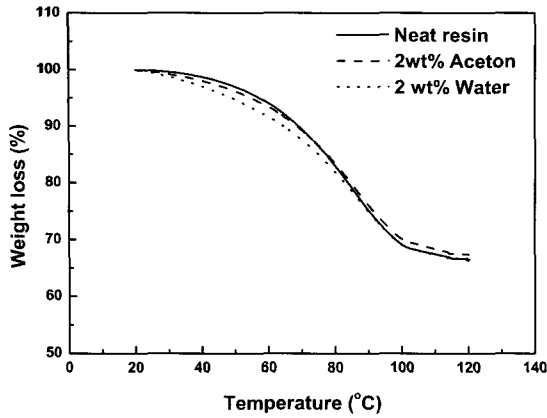


Figure 6. TGA curve of polyester resin containing 2 wt% water or acetone.

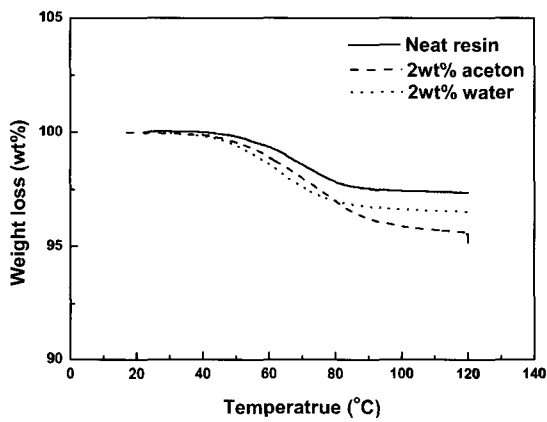


Figure 7. TGA curve of epoxy resin containing 2 wt% water or acetone.

발성분이 발생함을 알 수 있었으며 이러한 휘발특성은 수지의 종류에 따라 차이가 있으며 각종 용매 특히 수분의 영향이 크게 작용함을 알 수 있었다.

GC/MS 분석 결과. 휘발가스 성분분석을 위해 수지가 경화될 때 발생하는 가스를 포집하여 GC 분석한 결과를 Figure 8에 나타내었다. 폴리에스터 수지 경화 시 휘발성 가스 중 80%를 차지하는 기체는 분석한 mass spectrum과 NIST library를 비교해 볼 때 스티렌임을 알 수 있었다 (Figure 9). 즉 수지에 작업성 향상 및 경화반응을 위해 첨가되는 반응성 희석제인 스티렌 단량체가 휘발특성이 컸으며 용매로 사용되는 톨루엔도 극소량 검출되었다 (Figure 10). 에폭시 수지의 경우 점도를 낮추기 위해 첨가된 부틸 글리시딜 에테르가 휘발성분의 90% 이상 차지하였으며 역시 소량의 톨루엔이 검출되었다. 보통 수지의 작업성 향상을 위하여 첨가하는 저분자량의 희석제가 경화시 발생하는 대부분의 휘발성

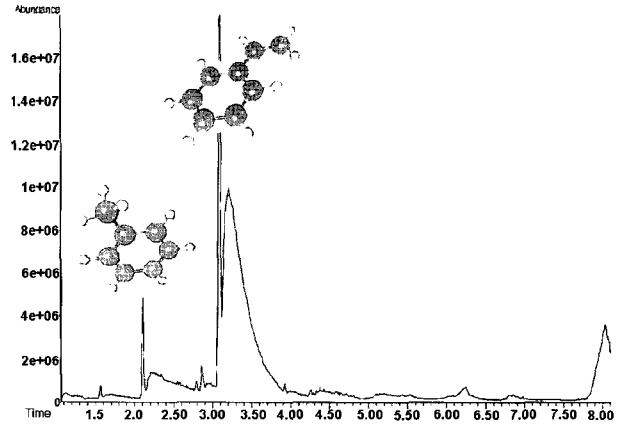


Figure 8. GC result of volatiles.

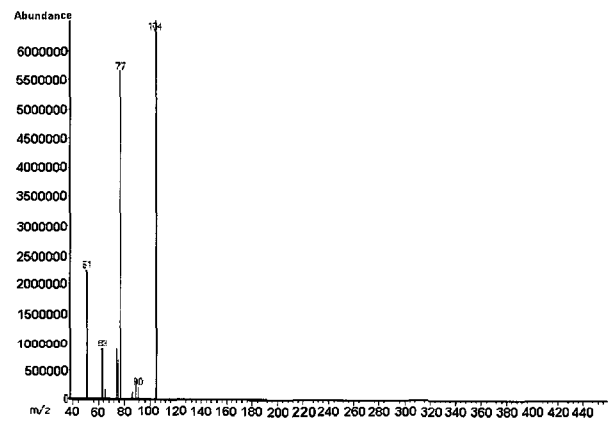


Figure 9. Mass spectrum of styrene.

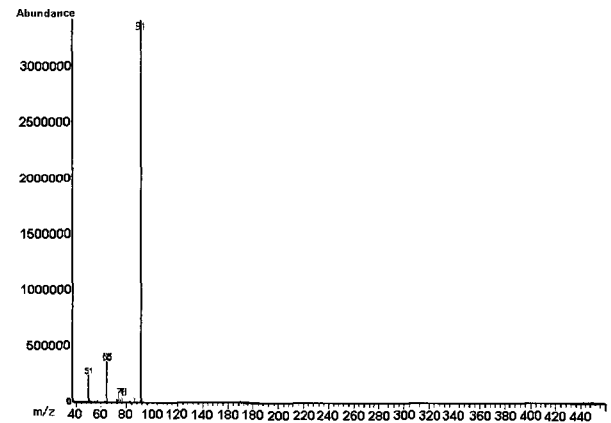


Figure 10. Mass spectrum of toluene.

분이며 그 밖의 반응가스 등의 양은 극히 미세하다는 것을 알 수 있었다.

4. 결론

복합재료에 사용되는 수지의 기공 생성원인 분석 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 복합재료 제조과정 시 기공 결함으로 작용할 수 있는 기공 성장자리는 수지의 혼합과정시 발생하며, 이는 진공이나 가열을 통해서 제거할 수 있었다.

(2) 진공을 가하면서 경화된 폴리에스터 수지의 경우 미세한 기포가 빠져나가 대기압에서 경화된 시편보다 약간 높은 경도값을 보였다.

(3) 수지 열분석 결과 수지에 첨가되는 저분자량인 희석제, 용매 등이 경화 시 휘발되어 기공 성장에 영향을 미칠 수 있음을 확인하였으며 휘발성 물질은 승온 도중에 완전히 제거되지 않았다.

(4) 수분의 경우 초기 휘발특성이 아세톤보다 뛰어나 경화시 기공의 성장에 중요한 변수임을 알 수 있었다.

(5) GC/MS 분석 결과 폴리에스터 수지 경화 시 반응성 희석제인 스티렌이 80%이며 그밖에 톨루엔과 같은 용매가 검출되었다.

References

1. Dr. A. Brent Strong, *Fundamentals of Composites Manufacturing: Materials, Methods, and Applications*, Society of Manufacturing Engineers Publications De, Dearborn Mich, p 219, 1989.
2. Zabulon dos Santos Nogueira Neto, *Composite Structures*, **28**, 139 (1994).
3. P. Neil, G. Felicity, and S. John, *Composites Part A*, **29A**, 141 (1997).
4. J. L. Kardos, M. P. Dudkovic, and R. Dave, *Adv. Polym. Sci.*, **80**, 101 (1986).
5. B. S. Hayes, E. N. Gilbert, and J. C. Seferis, *Composites Part A*, **31**, 717 (2000).
6. T. S. Hwang, S. G. Lee, and K. S. Cha, *Polymer(Korea)*, **25**, 774 (2001).
7. H. D. Choi, W. S. Kim, I. S. Jeon, H. G. Yoon, and T. J. Moon, *Polymer(Korea)*, **21**, 112 (1997).
8. S. J. Park, K. D. Kim, and J. R. Lee, *Polymer(Korea)*, **24**, 97 (2000).