*Journal of Radiation Industry* 13(3) : 249~255(2019)

# 전자빔 조사에 의하여 경화된 유리섬유 강화 불포화 폴리에스테르 복합재료의 물성

정 의 민[1] · 이 병 민[1] · 최 재 학[1,*]

[1]충남대학교 공과대학 고분자공학과

# Properties of Glass Fiber-Reinforced Unsaturated Polyester Composites Cured by Electron Beam Irradiation

Eui-Min Jeong[1], Byoung-Min Lee[1] and Jae-Hak Choi[1,*]

[1]*Department of Polymer Science and Engineering, Chungnam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Republic of Korea*

**Abstract - In this study, glass fiber-reinforced unsaturated polyester (GFRUP) composites were cured by electron beam irradiation (EBI). The properties of the EBI-cured GFRUP composites were dependent on the absorbed dose. The analytical results revealed that the properties of the EBI-cured GFRUP composites were comparable to those of those of GFRUP composites cured by the conventional sheet molding compound method. Therefore, the curing by EBI can be an effective and eco-friendly method for the mass production of GFRUP composites.**

**Key words : Unsaturated polyester, Glass fiber, Sheet molding compound, Electron beam irradiation, Thermal property, Mechanical property**

## 서 론

최근 자동차 산업에서 편리성, 경제성, 안정성 등에 대한 수요자들의 요구 사항이 증가함에 따라 부대장비가 늘어남으로써 차체의 무게가 계속 증가하고 있는 경향이 있다. 또한 세계적으로 지구 온난화 등 환경 보호에 대한 이슈가 대두되면서 연비 향상과 더불어 배출 가스에 대한 규제가 필요한 실정이다. 자동차의 연비 향상을 위하여 다양한 방법들이 있으나 엔진과 구동 분야는 기술적으로 한계에 도달해 있기 때문에 차체를 이루는 재료의 경량화를 통하여 연비를 향상하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 차체의 경량화를 위한 대표적인 재료로서 섬유강화 고분자 복합재료(fiber-reinforced polymer composites, FRPCs)가 있으며 이는 자동차뿐만 아니라 다른 수송기기에 적용될 수 있다(Fuchs *et al*. 2008; Koronis *et al*. 2013).

FRPCs는 낮은 밀도로 인하여 자동차의 경량화에 적합하고 금속 재료와 비교해 비강도와 비강성 등의 물성이 우수한 고기능성 재료이다. 또한, FRPCs의 제조를 위하여 여러 가지 고분자 재료를 기지재(matrix)로 사용할 수 있고 가공이 쉽고 간단하여 자동차, 항공 우주, 건축, 국가방위산업 등에서 널리 사용하고 있다(Jeong *et al*. 2019). FRPCs는 기지재로 사용되는 대표적인 열경화성 수지로는 에폭시, 불포화 폴리에스테르, 비닐에스테르 등이 있다. 이러한 열경화성 수지와 함께 사용되는 섬유 보강재로는 유리 섬유, 탄소 섬유, 케블라 섬유 등이 있다(Imielińska *et al*. 2004; Saba *et al*. 2015; Jeong *et al*. 2019).

열경화성 수지를 기지재료 사용한 FRPCs의 성형 방법으

* Corresponding author: Jae-Hak Choi , Tel. +82-42-821-6664, Fax. +82-42-821-8910, E-mail. jaehakchoi@cnu.ac.kr

로는 오토클레이브(autoclave), 필라멘트 와인딩(filament winding) 등이 있지만, 자동차 부품 업계에서 가장 많이 사용되는 성형 방법은 sheet molding compound(SMC) 방법이다. 오토클레이브는 고압의 조건에서 성형하기 때문에 높은 섬유함유율과 기계적 물성을 구현할 수 있고, 조직 내 기공과 같은 결함을 최소화할 수 있는 장점이 있으나, 성형에 사용되는 부자재의 높은 가격과 낮은 생산성으로 인해 우주항공 분야, 방산 분야 등 특수한 분야에만 적용되고 있다. 필라멘트 와인딩은 대형 파이프와 압력용기 등의 제작에 널리 사용되고 있으나 형상의 제약과 생산성 등의 문제로 자동차 분야에 적용하기에는 문제점을 가지고 있다. SMC 방법의 장점은 비용이 저렴하고 짧은 성형 시간으로 양산할 수 있고 표면 마감이 우수하며 기계적 물성 또한 우수하여, 오래전부터 자동차 분야 등 다양한 분야에 적용되고 있으며, 최근에는 SMC용 열경화성 수지와 자외선 경화, 저온 신속 경화, 전자빔 경화 등 다양한 경화시스템 개발을 통해 생산성 향상을 위한 연구들이 진행되고 있다(Lee *et al*. 2019; Palmer *et al*. 2010). 이러한 여러 가지 경화 시스템 중 최근에 연구자들은 자외선 경화와 전자빔 경화에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 자외선 경화는 수년 전부터 특히, 필름 코팅, 치과재료, 도료 산업분야에 많이 응용되고 있다. 그러나, 자외선 경화의 경우 대부분의 광자의 흡수가 표면에서 일어나기 때문에 얇은 두께의 코팅 경화에는 효율적이지만, 두께가 있는 성형물이나 코팅의 경우 적용하기 어려운 단점이 있다. 반면, 전자빔의 경우 낮은 에너지에서도 반응 시발점이 재료의 전체 부분에서 균일하게 일어난다는 장점이 있다(Drobny 2010). 이러한 전자빔 경화 방법은 빠르고 균일한 경화, 우수한 열적 및 기계적 물성, 상대적으로 친환경적인 성형 방법 등의 장점이 있어, 많은 연구들이 진행되고 있다. 이러한 전자빔 경화 방법이 가지는 짧은 경화 시간은 생산성의 향상을 의미하므로 원가절감에 크게 기여할 수 있다. 그러나 아직 전자빔 경화 방법을 적용하기에는 높은 초기 투자비, 전자빔 경화에 적합한 수지 및 경화 공정에 관한 보다 깊은 연구가 필요한 실정이다(Sim *et al*. 2011).

본 연구에서는 유리섬유 강화 불포화폴리에스테르(glass fiber-reinforced unsaturated polyester, GFRUP) 복합재료를 제조하고 전자빔 조사에 의한 경화 특성을 확인하기 위하여 다양한 흡수선량에서 경화도, 인장물성, 굴곡물성 등의 변화를 측정하였다. 또한 기존 SMC 방법으로 제조된 복합재료와의 물성을 비교 평가하여 전자빔 경화 방법의 실제 적용 가능성을 평가하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 시약 및 재료

GFRUP 복합재료의 제조를 위하여 수지는 액상 불포화폴리에스테르(UP, SC-920S, 애경화학(주)), 희석제로 스티렌 단량체(LP-40S, 000), 저수축제 및 내부이형제로 저밀도 폴리에틸렌 분말(LDPE powder, 1965P9, SABIC), 강화재로 SMC용 roving 유리섬유(GF, E-glass, SMC440, Jushi, China), 충진재로 탄산칼슘 분말(입도: 8 μm), 내부이형제로 zinc stearate(덕산약품), 경화제로 t-butyl perbenzoate(Luperox-P, 세기아케마), 증점제(thickener)로 MgO paste(45%, 켐베이스), UP 수지와 GF의 젖음성(wettability) 향상을 위한 습윤분산제(BYK-W9010, BYK-Chemie, Germany)를 사용하여 제조하였다.

### 2. UP/GF 복합재료 제조

GFRUP 복합재료 제조를 위하여 Table 1에 나타낸 바와 같은 비율로 액상 UP 수지, 스티렌, t-butyl perbenzoate를 혼합한 후 탄산칼슘 분말, LDPE 분말, MgO paste, zinc tearate, BYK W-9010을 첨가하고 고속교반기를 이용하여 분산하여 수지 혼합물(resin compound)을 준비하였다. Fig. 1에 나타낸 GFRUP 복합재료의 공정은 (1) 수지 혼합물을 캐리어 필름(carrier film)에 2~3 mm의 두께로 도포, (2) 유리섬유(1 inch, chopped fiber)의 도포, (3) 수지 혼합물의 재도포, (4) 보호필름(protecting film)을 덮고 압착롤러(compaction roller)를 이용하여 유리섬유를 함침(impregnation)하는 단

**Table 1.** Composition of GFRUP composites

| Component | | Mass (wt%) |
|---|---|---|
| UP | Resin | 20 |
| Styrene monomer | Diluent | 6 |
| Calcium carbonate | Filler | 38 |
| LDPE powder | Lowprofile agent | 3 |
| MgO paste | thickening agent | 0.5 |
| Chopped glass fiber (1 inch) | Reinforcement | 30 |
| t-butyl perbenzoate | Curing agent | 1 |
| Zinc-stearate | Internal release agent | 1 |
| BYK W-9010 | Wetting agent | 0.5 |
| Total | – | 100 |

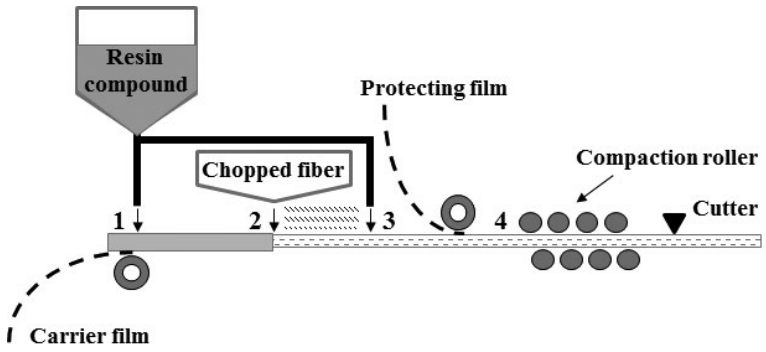


**Fig. 1.** Schematic of SMC process.

계로 이루어진다. 최종 일정한 크기(25 cm×25 cm)로 재단한 후 40°C의 항온오븐에서 24시간 동안 증점 및 숙성하여 GFRUP 복합재료를 제조하였다.

### 3. 전자빔 조사

제조된 GFRUP 복합재료에 전자빔 가속기(2.5 MeV, EB-Tech, Daejeon, Korea)를 이용하여 17.5 mA의 전류 밀도와 스캔(scan) 당 25 kGy의 선량률로 50, 100, 150, 200, 300, 500 kGy의 전자빔 흡수선량을 조사하여 전자빔 경화된 GFRUP(EB-GFRUP-X)를 제조하였다. 여기서 X는 전자빔의 흡수선량(kGy)을 나타내며, 전자빔 흡수선량에 따른 조사시간은 각각 6, 12, 18, 24, 36, 60초가 소요되었다. EB-GFRUP 복합재료와 비교를 위하여 기존 SMC 방법인 핫프레스(hot-press) 성형으로 4 bar의 압력과 150°C의 온도 조건에서 150초 동안 가열하여 열경화된 GFRUP 복합재료(GFRUP-T)를 제조하였다.

### 4. 분석

GFRUP 복합재료의 경화 특성을 알아보기 위한 열적 특성은 시차주사열량계(differential scanning calorimeter, DSC, Q-10, TA Instruments, USA)와 열중량분석기(thermo-gravimetric analyzer, TGA, Mettler-Toledo TGA2, USA)로 분석하였다. GFRUP 복합재료의 기계적 물성은 만능 시험기(Shimadzu AG-1, 50 kN, Japan)를 사용하여 인장 강도와 인장 탄성율은 ASTM D3039, 굴곡 강도와 굴곡 탄성율은 ASTM D790으로 각각 분석하였다. GFRUP 복합재료의 경화도(degree of cure, %)는 다음 식으로 계산하였다(Misumi *et al*. 2016).

$$\text{Degree of cure}\,(\%) = (H_o - H_x) / H_o \times 100 \quad (1)$$

여기서, $H_o$는 미경화 샘플의 총발열량이며 $H_x$는 경화된 시편의 발열량이다.

## 결과 및 고찰

열경화성 수지 복합재료의 성형 방법에서 가장 짧은 성형 시간을 가지는 SMC 방법에 가장 많이 사용하는 UP 수지의 경화반응의 원리는 다음과 같다(Fig. 2). 과산화 메틸에틸케톤과 같은 촉매 또는 자외선, 전자빔 등의 강한 외부 에너지에 의하여 생성된 자유라디칼이 C=C 결합과 반응하는 것으로 경화가 시작한다. 자유라디칼이 C=C 결합 내 한 개의 C와 결합하여 C-C 결합으로 만들고 스티렌에 있는 C=C 결합과 반응하는 자유라디칼과 단일결합을 남기는 방식으로 경화가 진행된다. 이러한 과정을 통하여 스티렌은 UP 수지 사슬의 가교 역할을 하며 UP 수지는 3차원 가교구조를 형성하며 경화가 된다(Nam *et al*. 1995; Park *et al*. 2018).

GFRUP 복합재료의 전자빔 조사 및 열에 의한 경화 반응 정도를 DSC를 이용하여 분석하였으며 그 결과를 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. 경화하지 않은 GFRUP 복합재료는 경화 온도 영역인 90~150°C 영역에서의 발열량은 37.86 $J \cdot g^{-1}$으로 나타났으며 전자빔 흡수선량이 증가할수록 발열량은 감소하여 EB-GFRUP-300과 EB-GFRUP-500은 각각 0.42과 0 $J \cdot g^{-1}$의 발열량을 나타내었다. 발열량 측정 결과로부터 계산된 경화도(degree of cure)는 GFRUP의 발열량을 100%로 하였을 때 EB-GFRUP-300은 98.8%의 경화도를 가지고 EB-GFRUP-500은 100%에 가까운 경화도를 가지는 것을 알 수 있다. 기존 SMC 방법에 의한 GFRUP-T의 경우 경화도는 거의 100%에 가까운 것을 확인할 수 있으며 이는 GFRUP 복합재료의 경화 반응 온도 영역인 150°C의 고온에서 열경화반응이 진행되었기 때문이다(Um *et al*. 2002).

GFRUP, EB-GFRUP-100, EB-GFRUP-300, GFRUP-T의 미반응 휘발 성분량과 최종 잔류량을 비교하기 위하여 5°C $\cdot$ $min^{-1}$의 온도 상승 속도로 800°C까지 TGA 분석을 진행하고 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 경화 전후 모든 GFRUP 복합재료는 300°C까지 온도 상승 시 희석제와 가교제로 사용한 스티렌 제거, dehydration으로 인한 물 분자의 제거, 휘발 성분의 제거 등으로 무게가 감소하고, 300°C

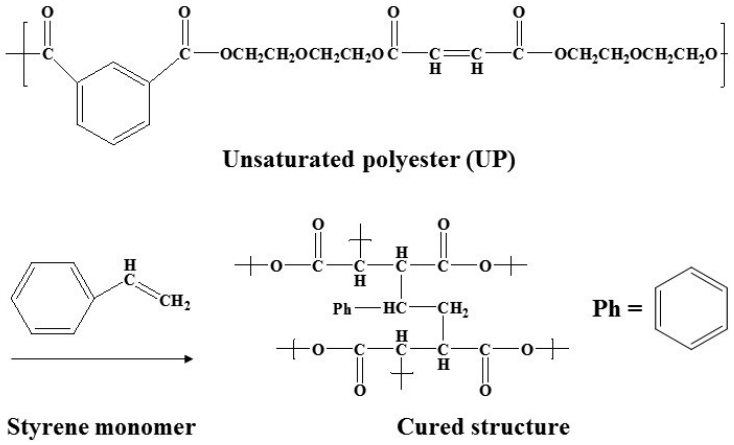


**Fig. 2.** Curing mechanism of UP resin.

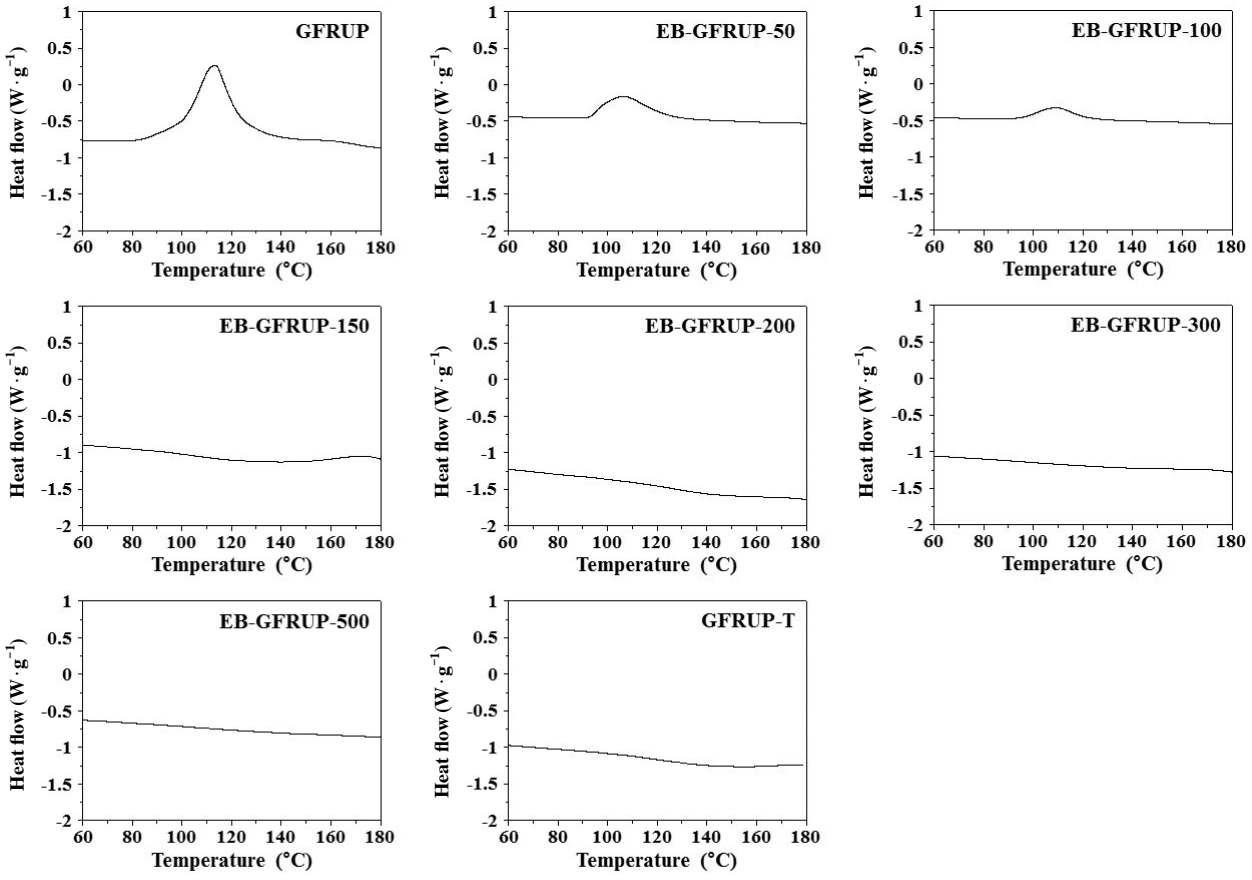


**Fig. 3.** DSC curves of GFRUP, EB-GFRUP-X and GFRUP-T.

이상에서는 LDPE와 UP가 열분해되기 때문에 무게가 감소하였다(Pan *et al*. 2012). 그리고 600°C 이상에서는 무기물의 분해가 일어나는데 충진재로 사용한 탄산칼슘($CaCO_3$)은 열에 의하여 $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$로 분해가 되므로 발생한 $CO_2$로 인하여 무게가 감소하였다. 또한 열분해된 수지의 탄화가 진행되어 무게가 감소한다(Halikia *et al*. 2001). 경화하지 않은 GFRUP는 800°C에서 최종 잔류량은 54.77%이었고 전자빔 흡수선량에 따른 최종 잔류량은 EB-GFRUP-100, EB-GFRUP-300, EB-GFRUP-500의 경우 각각 56.7, 64.0, 72.5%로 증가하였다. 이러한 결과는 앞서 언급한 DSC 분석 결과 중 발열량과 연관하여 볼 때 전자빔 흡수선량이 증가함에 따라 GFRUP 복합재료의 경화도가 증가하였기 때문에

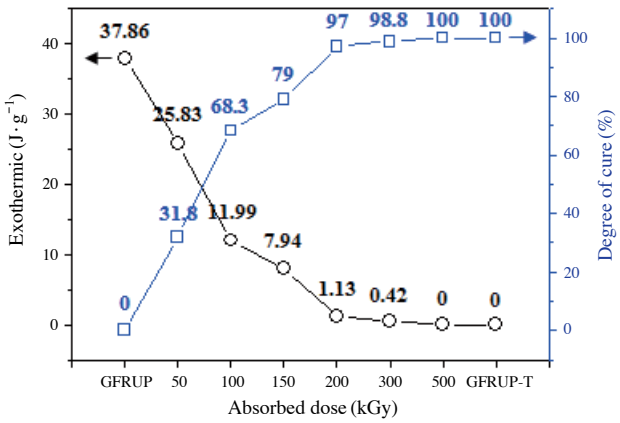


**Fig. 4.** Degree of cure (%) of GFRUP, EB-GFRUP-X, and GFRUP-T.

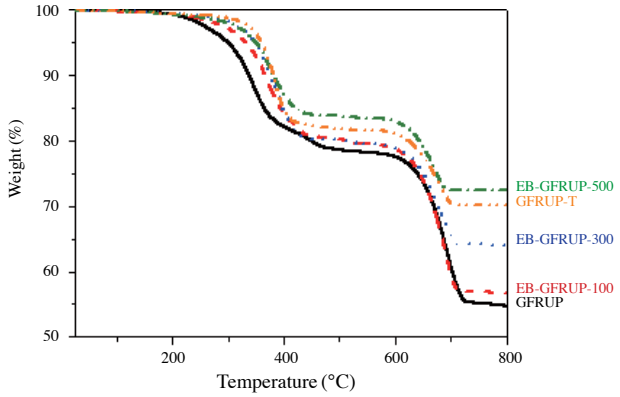


**Fig. 5.** TGA curves of GFRUP, EB-GFRUP-100, EB-GFRUP-300, EB-GFRUP-500 and GFRUP-T.

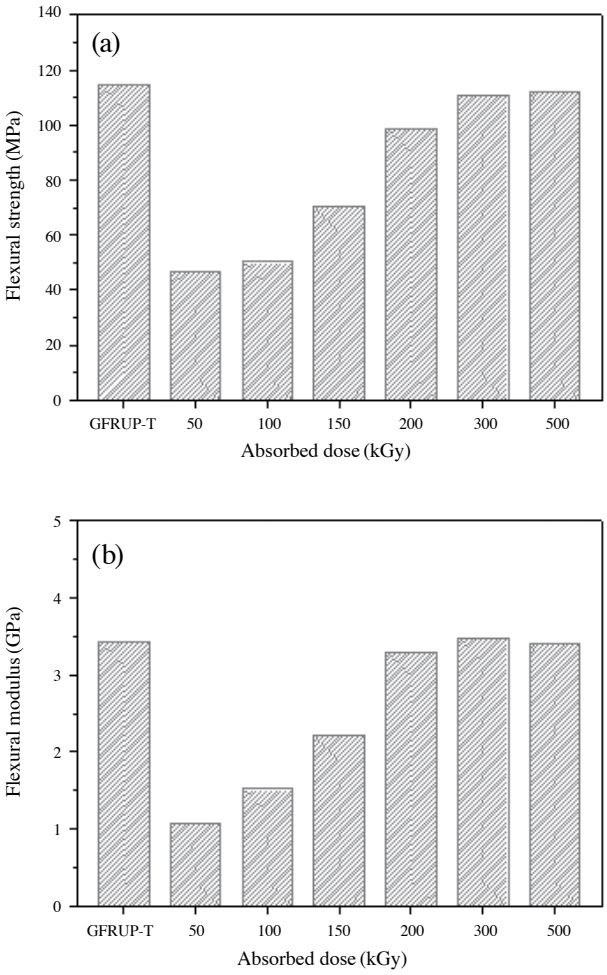


**Fig. 6.** Flexural strength (a) and modulus (b) of GFRUP composites prepared by thermal- and electron beam-curing.

저분자량의 유기물질 분해 정도가 감소한 것으로 해석할 수 있다.

GFRUP 복합재료의 전자빔 흡수선량에 따른 기계적 물성을 굽힘 시험과 인장 시험을 각각 ASTM의 D3039와 D790 규격에 따라 진행하였으며 그 결과를 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. GFRUP 복합재료의 기계적 물성은 전자빔 흡수선량이 증가함에 따라 증가함을 알 수 있다. Fig. 6(a)의 굴곡강도는 50~500 kGy까지 전자빔 흡수선량이 증가할수록 46.7, 50.2, 70.2, 98.8, 110.7, 112.1 MPa로 증가하였으며 Fig. 6(b)의 굴곡탄성율은 1.07, 1.52, 2.2, 3.3, 3.48, 3.41 GPa로 증가하였다. 또한, Fig. 7(a)의 굴곡강도는 50~500 kGy까지 전자빔 흡수선량이 증가할수록 10.3, 37.9, 56.5, 61.5, 73.9, 72.7 MPa로 증가하였으며 Fig. 7(b)의 인장탄성율은 0.97, 1.05, 1.54, 1.91, 2.08, 2.11 GPa로 증가하였다. 이는 앞서 DSC 분석 결과에서 알 수 있듯이 전자빔 조사로 GFRUP 복합재료가 경화되어 기계적 물성이 증가한 것이다. 그러나 50, 100 kGy의 낮은 전자빔 흡수선량에서는 경화 반응이 충분히 진행되지 못하여 약한 하중에도 시험시편이 파손되었다. 전자빔 흡수선량이 증가할수록 기계적 물성은 향상되었으나 hot-press를 이용하여 열성형으로 제조한 GFRUP-T의 물성과 비교하여 볼 때 최소 300 kGy 이상의 전자빔 흡수선량이 필요한 것을 알 수 있다. 최근의 연구결과에 의하면 비닐에스테르와 불포화폴리에스테르와 같은 열경화성 수지의 전자빔 경화에 의한 기계적 물성 향상에 필요한 최소한의 전자빔 흡수선량은 150~200 kGy라고 보고된 바 있다(Park *et al*. 2017; Park *et al*. 2018). 또한, 유리섬유 강화 비닐에스테르 복합재료의 전자빔 조사 결과도 마찬가지로 200 kGy의 전자빔 흡수선량이 경화에 필요한 최적 조건이라는 것을 보여준다(Jeong *et al*. 2019). 그러나 본 연구에서 GFRUP 복합재료를 제조하기 위하여 150~200 kGy보다 높은 300 kGy 이상의 전자빔 흡수선량이 필요한데 GFRUP 복합재료의 전체 면적에 열과 압력을 가해줌으로써 균일한 에너지를 공급하는 hot-press 성형과는 달리 전자빔 조사를 이용한 경화는 GFRUP 복합재료의 전체 무게 중 약 68%에 해당하는 유리섬유와 탄산칼슘에 의하여 전자빔이 흡수, 굴절, 표면반사 등으로 인하여 에너지 손실이 있는 것

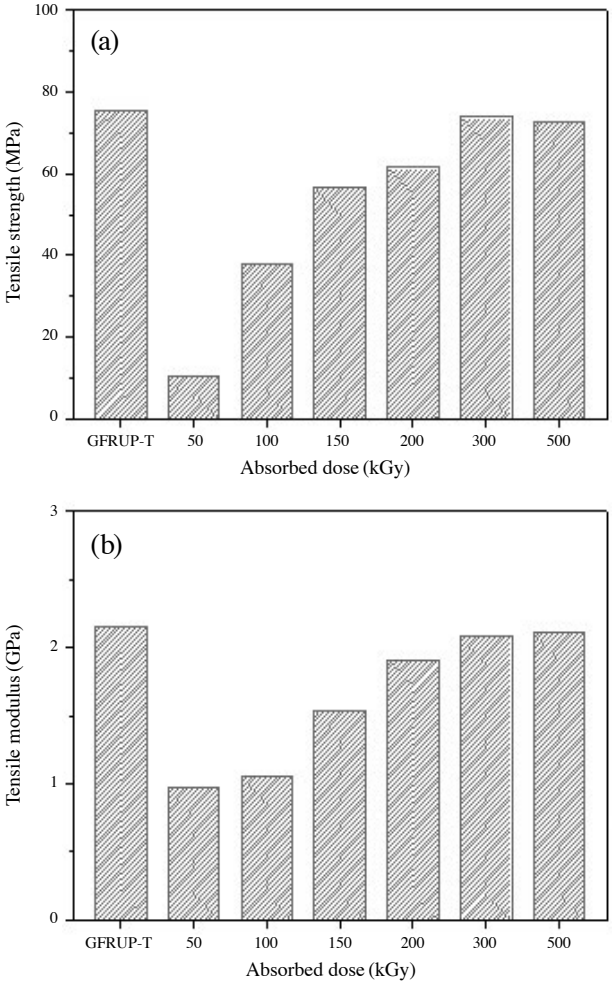


**Fig. 7.** Tensile strength (a) and modulus (b) of GFRUP composites prepared by thermal- and electron beam-curing.

으로 판단된다. 결과적으로 충진재의 함유량이 많을수록 복합재료의 경화를 위하여 더 높은 전자빔 조사선량이 필요한 것을 예상할 수 있다.

## 결 론

본 연구에서는 UP와 GF를 사용하여 GFRUP 복합재료를 제조하고 전자빔 조사로 경화하여 물성의 변화를 분석하였다. 열분석과 기계적 물성의 분석 결과들을 바탕으로 GFRUP 복합재료는 전자빔 흡수선량이 증가할수록 경화도와 기계적 물성이 향상되는 것을 확인하였다. 또한, 경화도와 기계적 물성의 향상을 위한 최적의 전자빔 흡수선량은 300 kGy임을 알 수 있었다. 전자빔 조사는 상온에서 36 초의 짧은 시간에 GFRUP 복합재료의 경화도와 기계적 물성을 향상할 수 있는 매우 효과적인 방법임을 확인하였다. 그러므로 생산성 향상 측면에서 GFRUP 복합재료의 전자빔 경화는 산업현장에 적용 가능할 것으로 판단된다.

## 사 사

이 논문은 충남대학교 학술연구비로 연구 지원한 결과물입니다.

## 참 고 문 헌

Drobny JG. 2010. Radiation technology beam for polymers. 2nd ed. 18pp. CRC Press, Taylor & Francis Group.

Fuchs ERH, Frank R. Field, Richard Roth and Randolph E. Kirchain. 2008. Strategic materials selection in the automobile body: Economic opportunities for polymer composite design. *Compos. Sci. Technol.* **68**:1989-2002.

Imielińska K, Castaings M, Wojtyra R, Haras J, Clezio EL and Hosten B. 2004. Air-coupledultrasonic C-scan technique in impact response testing of carbon fibre and hybrid: glass, carbon and Kevlar/epoxy composites. *J. Mater. Process. Technol.* **157-158**:513-522.

Jeong EM, Lee BM and Choi JH. 2019. Mechanical properties of glass fiber-reinforced vinyl ester composites post-cured by electron beam irradiation. *J. Radiat. Ind.* **13**(2):127-132.

Koronis G, Silva A and Fontul M. 2013. Green composites: A review of adequate materials for automotive applications. *Compos. A* **44**:120-127.

Kwon H, Hwang SS, Choi WJ, Lee JH and Kim JH. 2014. Cure shrinkage behavior of polymer matrix composite according to degree of Cure. *Compos. Res.* **27**(3):90-95.

Lee PC, Ko YK, Ha JU, Lee SR, Lee JY, Kim KS, Song KS, Kim YM, Yun SH and Kim DH. 2019. Effect of sheet molding compound on structural analysis of automotive tailgate. *Trans. KSAE.* **27**(7):537-541.

Li XG, Lv Y, Ma BG, Wang WQ and Jian SW. 2017. Decomposition kinetic characteristics of calcium carbonate containing organic acids by TGA. *Arab. J. Chem.* **10**:S2534-S2538.

Misumi J, Ganesh R, Sockalingam S and Gillespie Jr JW. 2016. Experimental characterization of tensile properties of epoxy resin by using micro-fiber specimens. *J. Reinf. Plast. Compos.* **35**:1792-1801.

Nam JD and Ahn K. 1995. High performance thermoset composites. *Polym. Sci. Technol.* **6**:459-469.

Palmer J, Savage L, Ghita OR and Evans KE. 2010. Sheet moulding compound (SMC) from carbon fibre recyclate. *Compos. A* **41**:1232-1237.

Pan LL, Li GY, Su YC and Lian JS. 2012. Fire retardant mech-

anism analysis between ammonium polyphosphate and triphenyl phosphate in unsaturated polyester resin. *Polym. Degrad. Stabil.* **97**:1801-1806.

Park S, Jung JM and Choi JH. 2017. Mechanical properties of room temperature-cured vinyl ester resins post-cured by electron beam irradiation. *Polym.-Korea* **41**(2):1-4.

Park S, Lee BM, Kwon DS and Choi JH. 2018. Post-curing of room temperature-cured unsaturated polyester resin by electron beam irradiation. *Polym.-Korea* **42**(5):784-787.

Saba N, Paridah MT and Jawaid M. 2015. Mechanical properties of kenaf fibre reinforced polymer composite: A review. *Constr. Build. Mater.* **76**:87-96.

Sim HS, Yun DW, Kim GS, Lee KH and Lee BC. 2011. Electron Beam Curing of Hard Coating Resin for In-mold Decoration Foils. *Polym.-Korea* **35**(2):141-145.

Um MK, Daniel IM and Hwang BS. 2002. A study of cure kinetics by the use of dynamic differential scanning calorimetry. *Compos. Sci. Technol.* **62**:29-40.

Received: 4 July 2019
Revised: 3 August 2019
Revision accepted: 21 August 2019