Journal of Radiation Industry 13(2) : 127~132(2019)

전자빔 후경화를 이용한 유리섬유 강화 비닐 에스테르 복합재료의 기계적 물성

정 의 민[1] · 이 병 민[1] · 최 재 학[1,*]

[1]충남대학교 공과대학 고분자공학과

Mechanical Properties of Glass Fiber-reinforced Vinyl Ester Composites Post-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 vinyl ester (VER/GF) composites were prepared from VER/GF prepreg by vacuum bagging process. The post-curing of VER/GF composites were performed by electron beam irradiation with a variety of absorbed doses. The mechanical properties of VER/GF composites were dependent on the absorbed dose. The analytical results show that the post-curing by electron beam resulted in the enhancement of the flexural strength and modulus, tensile strength and modulus, and thermal stability. The mechanical properties of VER/GF composites post-cured by electron beam were superior than those of VER/GF composites post-cured by heat treatment. Therefore, post-curing by electron beam irradiation is an effective and powerful method to the mass production of VER/GF composites.

Key words : Vinyl ester, Electron beam irradiation, Post-curing, Glass fiber, Prepreg

서 론

섬유 강화 고분자 복합재료(fiber-reinforced polymer composites, FRPCs)는 금속보다 우수한 비강도와 비강성의 물성을 가지는 고기능성 재료로써 경량화가 가능하고 다양한 고분자 재료로 제작할 수 있고 가공성이 용이하여 자동차, 항공, 우주, 국방, 건축, 해양, 스포츠, 에너지 분야 등에서 널리 사용하고 있다(Sathishkumar *et al*. 2014). FRPCs의 기지(matrix)는 에폭시 수지(epoxy resin), 불포화 폴리에스테르 수지(unsaturated polyester resin, UPR), 비닐 에스테르 수지(vinyl ester resin, VER) 등의 열경화성(thermosetting) 수지와 폴리프로필렌(polypropylene), 폴리아마이드(polyamide), 폴리페닐렌 설파이드(poly(phenylene sulfide)), 폴리에테르에테르케톤(poly(ether ether ketone)) 등의 열가소성(thermoplastic) 수지가 있다. 이와 같은 여러 가지 기지와 함께 FRPCs를 제조하기 위하여 보강용 섬유로 유리섬유(glass fiber, GF)와 탄소섬유(carbon fiber, CF)가 많이 사용되고 있다(Liang 2012; Kim *et al*. 2014; Sathishkumar *et al*. 2014; Karsli *et al*. 2016; Park *et al*. 2017; Park *et al*. 2018; Ashori *et al*. 2019).

열경화성 수지를 기지로 사용하는 여러 가지 FRPCs 중에서 섬유 강화 에폭시 복합재료는 경화 후 수축률이 낮고 기계적, 열적, 화학적 물성이 우수하여 많이 사용되고 있으나 가격

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

이 비싸고 생산성이 낮은 단점이 있다. 이와 같은 단점을 해결하기 위하여 VER을 기지로 사용한 섬유 강화 복합재료 연구들이 진행되고 있다. VER은 방향족 에폭시와 불포화 관능기를 포함하는 구조로 되어 있고 에폭시 수지보다 가격이 저렴하고 내부식성(corrosion resistance)과 기계적, 열적 물성이 우수하다. 또한, 섬유 강화 VER 복합재료는 가공이 가능한 온도 범위가 넓으므로 핸드 레이업(hand lay-up), 인퓨젼(infusion), 필라멘트 와인딩(filament winding) 등의 다양한 가공 방법을 사용할 수 있는 장점들이 있기 때문에 화합물 저장 탱크, 파이프, 덕트(duct), 코팅, 자동차 등 다양한 분야에 사용하고 있다(Meyer 1987; Mousa and Karger-Kocsis 2000; Sultania *et al*. 2010; Mohaddespour *et al*. 2018).

섬유 강화 VER 복합재료의 경화는 VER의 구조 내 불포화 관능기에서 생성된 자유 라디칼에 의하여 일어나며 일반적으로 상온 또는 열 경화 방식을 이용한다. 이러한 상온 또는 열 경화를 한 후 수축에 의한 잔류 응력의 완화와 반응에 참여하지 않고 남아있는 불포화 관능기를 줄여서 경화도를 높이기 위해 80~120°C의 온도 범위에서 수 시간 동안의 후경화(post-curing) 공정이 요구된다. 이와 같이 열을 이용한 후경화 공정은 시간과 에너지가 많이 소비되므로 전자빔 조사를 이용한 후경화 공정에 대한 연구들이 진행되고 있다. 전자빔 조사를 이용한 후경화는 상온에서 최소 수 초 정도의 짧은 시간 내에 가능하여 에너지와 시간을 획기적으로 줄일 수 있어 생산성이 향상되며 친환경적인 장점을 가지고 있다(Sui *et al*. 2002; Alessi *et al*. 2007; Cheon and Cho 2016; Park *et al*. 2017). 이러한 장점을 가지는 전자빔 조사를 이용한 에폭시, VER의 후경화에 대한 연구에 의하면 에폭시, VER은 전자빔 조사에 의해 잔존 이중결합의 가교도가 증가하여 열에 의한 후경화와 비교하여 볼 때 기계적 물성이 향상되거나 비슷한 수준의 결과를 얻으므로 효과적임을 알 수 있다(Rath *et al*. 2004; Park *et al*. 2017; Park *et al*. 2018).

본 연구에서는 glass fiber-reinforced VER (VER/GF) prepreg를 사용하여 진공백 성형으로 VER/GF 복합재료를 제조하고 전자빔 조사를 이용한 후경화의 영향을 알아보기 위하여 다양한 전자빔 흡수선량에 따른 굴곡 강도, 굴곡 탄성률, 인장 강도, 인장 탄성률, 특정 온도에서의 치수 변형량을 측정하였다. 또한, 전자빔 조사를 이용하여 후경화한 VER/GF 복합재료의 물성 변화를 80°C에서 열에 의한 후경화 방법과 비교 및 분석을 진행하여 전자빔 조사 후경화의 효과를 알아보았다.

재료 및 방법

1. 시약 및 재료

본 실험에 사용한 vinyl ester resin/glass fibers (VER/GF) prepreg는 애경화학(주)의 AKAPREG를 사용하였고 기본 물성은 Table 1에 나타내었다. 성형품의 탈형을 위해 몰드의 표면에 Frekote 700NC 이형제를 사용하였으며, 진공백(vacuum bagging) 성형을 위해서 bagging 필름(Airtech: Dahlar® Release Bag 125), peel ply (Airtech: Econostitch)과 실란트(Airtech: AT-200Y)를 사용하였다.

Table 1. Physical properties of VER/GF prepreg

	VER/GF prepreg
Glass fibers	G218 (Hankuk Fiber)
Type	Satin
Resin content	38%
Fiber areal weight	218 g m^{-2}
Density	~1.93 g cm^{-3}

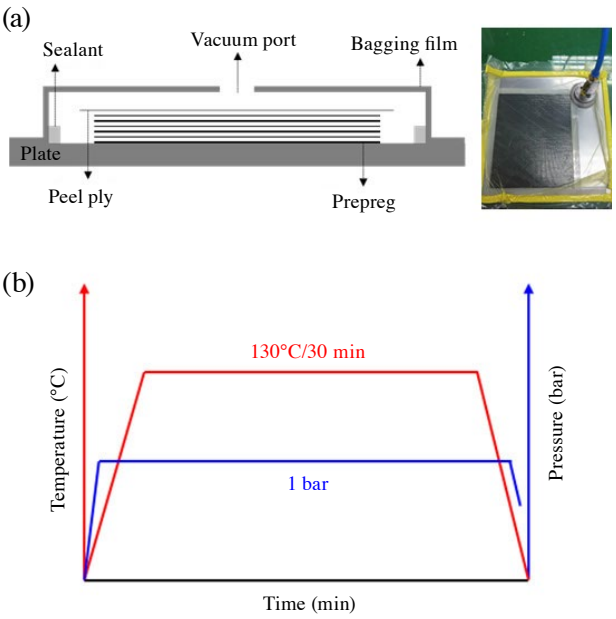

Fig. 1. Schematic of lay-up (a) and processing cycle (b) for preparation of prepreg specimens by vacuum-bagging process.

2. VER/GF 복합재료 제조

VER/GF prepreg는 유리섬유(218 g·m^{-2})에 VER을 함침시켜 제조하고 200×300×0.2 mm의 크기로 재단한 후 총 15장을 적층하고 순환오븐을 이용하여 130°C에서 30분 동안 진공백 성형을 하여 2.5 mm의 두께를 가지는 VER/GF 복합재료(밀도: 약 1.93 g·cm^{-3})를 제작하였다(Fig. 1).

2.2 전자빔 조사

제조한 VER/GF 복합재료는 2.5 MeV 전자빔 가속기(EB-Tech, Daejeon, Korea)를 이용하여 전자빔을 조사하였다. 전자빔의 최적 깊이 범위(optimal range of depth, Ropt)는 아

래 식으로 계산하였다(Makuuchi and Cheng 2012).

$$Ropt\,(cm) = (0.404 \times E - 0.161)/\rho$$

여기서 E는 전자빔 에너지(MeV), ρ는 재료의 밀도(density, $g \cdot cm^{-3}$)이며, 계산된 Ropt는 약 0.44 cm이다. 전자빔 조사는 17.7 mA의 전류 밀도와 25 $kGy \cdot scan^{-1}$의 조사 선량률로 진행하였고, 전자빔의 총 흡수선량은 50, 100, 150, 200, 300, 500 kGy이었다. 전자빔 흡수선량에 따른 조사시간은 각각 6, 12, 18, 24, 36, 60초가 소요되었다. 전자빔 후경화와 비교하기 위하여 VER/GF 복합재료의 열 후경화는 80°C에서 2시간 동안 실시하였다.

3. 분석

VER/GF 복합재료의 기계적 물성은 ASTM D3039 (인장 시험)와 ASTM D790 (굴곡 시험)에 따라 만능 시험기 (Shimadzu AG-1, 50 kN)를 사용하여 분석하였다. VER/GF 복합재료의 열적 특성은 ASTM D648에 따라 QMESYS-QM950H 측정기를 사용하여 2°C · min^{-1}의 열매체의 온도 상승 조건으로 열매체인 실리콘 오일의 온도가 200°C일 때의 변형량을 측정하여 분석하였다.

결과 및 고찰

열과 전자빔 조사로 후경화한 VER/GF 복합재료의 굴곡 강도와 굴곡 탄성률을 비교하기 위하여 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 열에 의해 후경화된 시험편은 thermally cured로 표기하였으며, 열과 전자빔에 의해 후경화 처리되지 않은 시편은 blank로 표시하였다. Fig. 2(a)에서 VER/GF 복합재료의 초기 굴곡 강도는 155.7 MPa 값을 가지고 이를 열 후경화 시 187.3 MPa 값을 나타내었다. 전자빔 후경화의 경우에는 전자빔 흡수선량이 50 kGy까지는 굴곡 강도의 값은 158.2 MPa로 후경화하기 위한 전자빔 흡수선량이 낮으므로 변화가 없다고 볼 수 있으나 전자빔 흡수선량이 증가할수록 굴곡 강도 값은 100 kGy일 때 178.6 MPa, 150 kGy일 때 183.7 MPa로 증가하였으며 전자빔 흡수선량이 200 kGy에서 최대 192.5 MPa 값을 나타내었다. 그러나 200 kGy 이상의 전자빔 흡수선량에서 굴곡 강도 값은 300 kGy일 때 190.1 MPa, 500 kGy일 때 184.3 MPa 값을 보인다. 또한 열 후경화한 시편과 비교하여 전자빔 조사 후경화한 시편이 보다 5.2 MPa 높은 굴곡 강도를 보임으로써 전자빔 경화가 VER/GF 복합재료의 기계적 물성이 향상되었음을 확인하였다. Fig. 2(b)에서 전자빔 조사로 후경화한 VER/GF 복합재료의 굴곡 탄성률 결과를 열 후경화와 비교하여 나타내었다. VER/GF 복합재료의 초기 굴곡 탄성률은 10.72 GPa

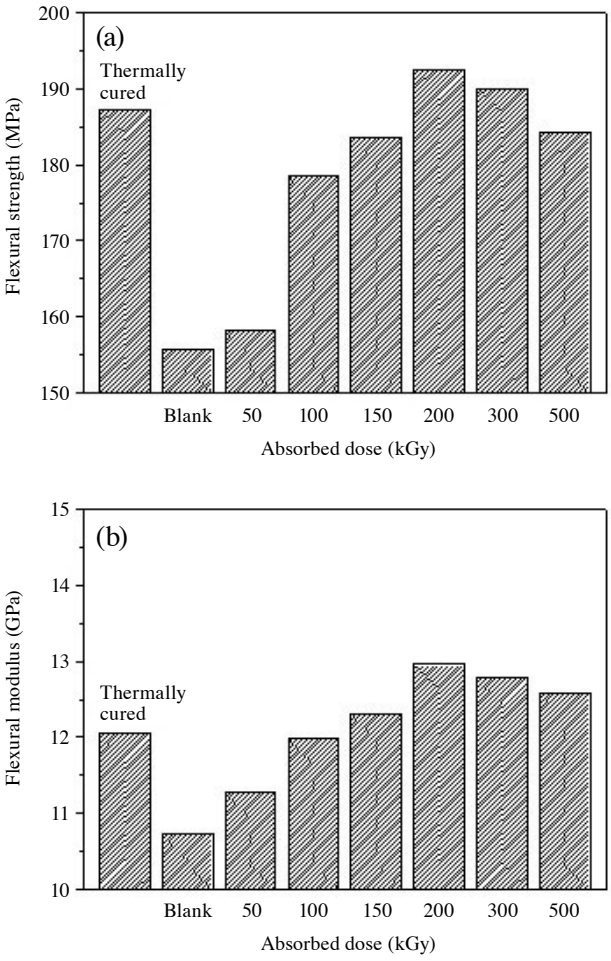

Fig. 2. Flexural strength (a) and modulus (b) of VER/GF composites post-cured by thermal and electron beam irradiation.

값을 보이며 전자빔 흡수선량이 증가함에 따라 굴곡 탄성률은 증가하여 200 kGy의 전자빔 흡수선량에서 최대 12.96 GPa 값을 보인다. 그러나 전자빔 흡수선량이 300 kGy일 때 12.78 GPa, 500 kGy일 때 12.58 GPa 값으로 감소하였다. 200 kGy의 전자빔 흡수선량으로 후경화한 VER/GF 복합재료는 열 후경화와 비교하여 굴곡 강도와 굴곡 탄성률이 각각 2.7%와 7.6%가 향상된 기계적 물성을 보였다.

Fig. 3에서 VER/GF 복합재료를 열과 전자빔 후경화를 실시하여 인장 강도와 인장 탄성률의 분석 결과를 나타내었다. Fig. 3(a)에서 후경화를 하지 않은 VER/GF 복합재료는 376 MPa의 인장 강도 값을 가지는데 열 후경화 후 410 MPa 값을 가진다. 이 때, 열 후경화한 VER/GF 복합재료의 인장 강도 값은 100 kGy의 전자빔 흡수선량으로 후경화한 시편의 인장 강도 값보다 작음을 확인하였는데 이는 80°C에서 2시간의 열 후경화 방법 대신에 전자빔 후경화를 사용하면 상온에서 단 12초를 소요해서 열 후경화한 시편에 준하는 인장 강도 값을 얻을 수 있다는 것을 의미한다. 결과적으

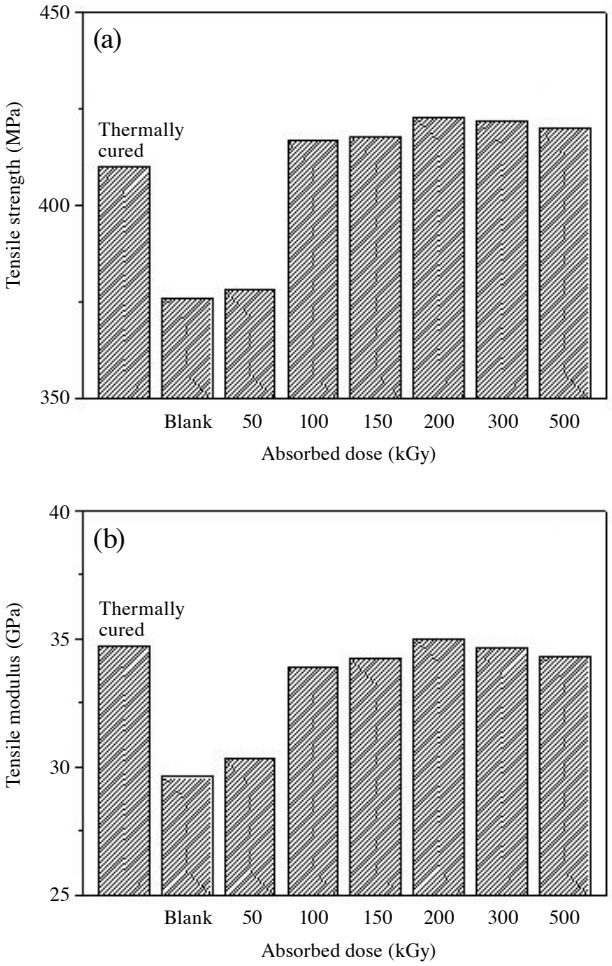

Fig. 3. Tensile strength (a) and modulus (b) of VER/GF composites post-cured by thermal and electron beam irradiation.

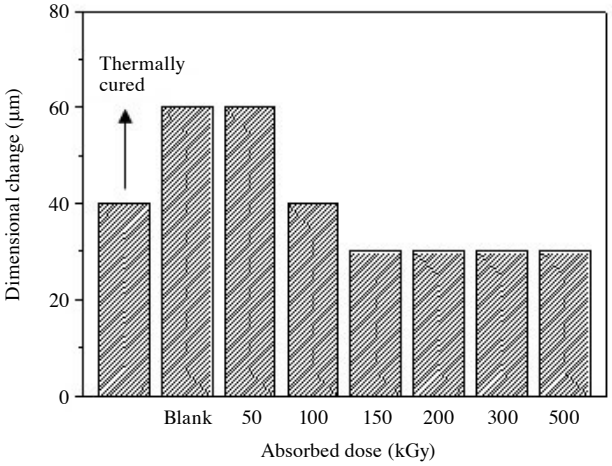

Fig. 4. Dimensional change of VER/GF composites post-cured by thermal and electron beam irradiation.

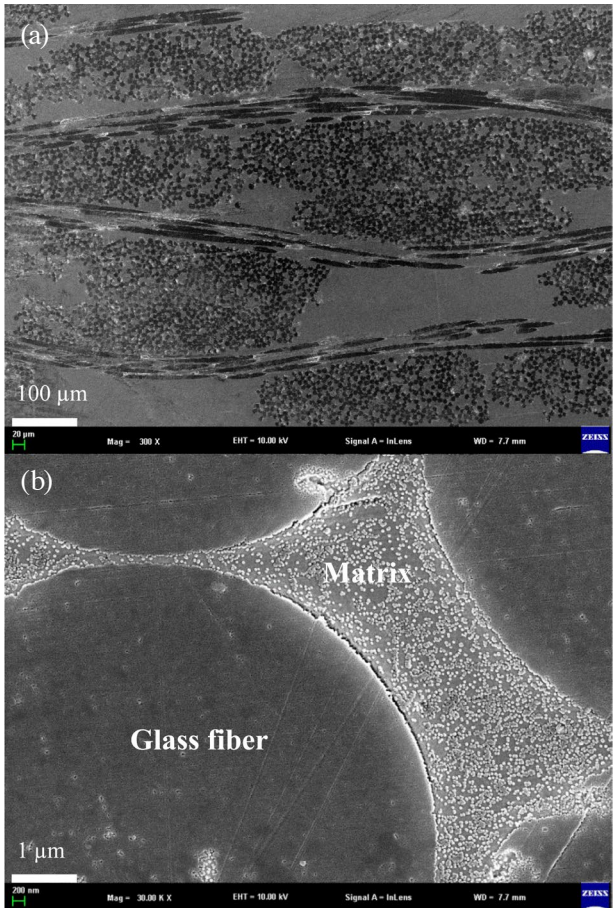

Fig. 5. Cross-sectional images of VER/GF composites irradiated at a dose of 200 kGy.

로 전자빔 후경화한 VER/GF 복합재료는 200 kGy의 흡수선량에서 최대 423 MPa의 인장 강도 값을 가짐으로써 열 후경화와 비교하여 인장 강도는 약 3% 증가하였다. Fig. 3(b)의 인장 탄성률은 인장 강도의 결과와 비슷하게 전자빔 흡수선량 50~100 kGy 부근에서 값이 증가하여 200 kGy에서 최대 35 GPa 값을 보이지만 열과 전자빔 후경화한 시편의 비슷한 인장 탄성률 값은 경화한 고분자 복합재료 사이에 차이를 보이지 않음을 나타낸다. VER/GF 복합재료는 200 kGy의 전자빔 흡수선량으로 후경화할 때 기계적 물성이 가장 우수함을 보여주고 이는 VER/GF 복합재료의 후경화 시 VER 구조 내에 반응하지 않고 남아있는 이중 결합이 가교됨으로 인하여 가교밀도가 증가한 것이 원인이다(Xiancong *et al*. 2008; Razavi *et al*. 2015). 일반적으로 금속이나 열가소성 수지는 강도가 향상되더라도 변형률(strain)의 변화가 크지 않아 탄성률에는 큰 영향을 미치지 못하지만, 열경화성 수지의 경우 경화도(가교밀도)가 높아지면, 사슬 구조 변형에 제한을 받게 되어 변형률이 낮아지게 된다. 이런 이유로 강도와 탄성률이 같이 상승한 것으로 판단된다. 이와 함께 높은 전자빔 흡수선량(300, 500 kGy)에서 굴곡 강도, 인장 강도 등의 기계적 물성이 저하하는 결과의 원인은 높은

전자빔 흡수선량 조사 시 VER 구조 내 산화와 사슬 절단(chain scission)으로 인한 VER 구조가 분해(degradation)되기 때문으로 판단된다.

열경화성 수지를 기지로 하여 제조한 섬유 강화 복합재료는 가교밀도가 증가함에 따라 열적 물성이 향상되는 것으로 잘 알려져 있다(Scott *et al*. 2008). 열매체인 실리콘 오일의 온도가 200°C일 때의 변형량을 나타낸 Fig. 4에서 알 수 있듯이 후경화를 진행하지 않은 시편과 열 후경화한 시편은은 각각 60, 40 μm의 변형량을 보였으나 전자빔 후경화한 시편은 150 kGy 이상의 전자빔 흡수선량에서 30 μm의 변형량을 보이므로 변형 정도가 많이 낮은 것을 확인하였다. 이 결과는 후경화를 진행하지 않은 시편과 열 후경화한 시편에 비하여 전자빔 후경화한 경우 가교밀도의 증가로 인하여 열적 특성이 향상한 것으로 해석할 수 있다. 또한, Fig. 5에서 SEM 분석 결과에서 전자빔 조사가 유리섬유의 형태와 기지와 유리섬유의 계면에 물리적 영향이 없이 후경화가 효과적으로 이루어져 VER/GF 복합재료의 내부 형태가 잘 유지하고 있는 것을 확인하였다.

결 론

본 연구에서는 VER/GF prepreg를 사용하여 진공백 성형으로 VER/GF 복합재료를 제조하고 전자빔 조사와 열로 후경화하여 기계적 물성의 변화를 분석하였다. 굽힘과 인장강도 및 탄성률의 결과들을 바탕으로 VER/GF 복합재료의 후경화를 위한 최적의 전자빔 흡수선량은 200 kGy임을 알 수 있었다. 또한 80°C의 온도에서 2시간 동안 진행한 열 후경화에 비교하여 볼 때 상온에서 24초의 짧은 시간으로 진행한 전자빔 후경화는 VER/GF 복합재료의 기계적 물성의 향상에 매우 효과적인 방법임을 확인하였다. 이러한 결과로부터 VER/GF 복합재료 제조에 있어 시간 및 에너지 소모가 많은 열 후경화 방법을 상온에서 단순 전자빔 조사에 의한 후경화 방법으로 대체할 수 있으므로 VER/GF 복합재료 제조의 생산성 향상과 새로운 공정의 원천 기술 개발에 기여할 것으로 판단된다.

사 사

이 논문은 충남대학교 학술연구비로 연구 지원한 결과물입니다.

참 고 문 헌

Alessi S, Dispenza C, Fuochi PG, Corda U, Lavalle M and Spadaro G. 2007. E-beam curing of epoxy-based blends in order to produce high-performance composites. *Radiat. Phys. Chem*. **76**:1308-1311.

Ashori A, Ghiyasi M and Fallah A. 2019. Glass fiber-reinforced epoxy composite with surface-modified graphene oxide: enhancement of interlaminar fracture toughness and thermo-mechanical performance. *Polym. Bull*. **76**:259-270.

Cheon J and Cho D. 2016. Tensile, dynamic mechanical, and abrasion properties of glass fiber reinforced diepoxidized polycardanol composites cured by electron beam. *Text. Sci. Eng*. **53**(3):213-219.

Karsli NG, Demirkol S and Yilmaz T. 2016. Thermal aging and reinforcement type effects on the tribological, thermal, thermomechanical, physical and morphological properties of poly (ether ether ketone) composites. *Compos. Pt. B-Eng*. **88**:253-263.

Kim N, Kim DY, Kim YJ and Jeong KU. 2014. Enhanced thermomechanical properties of long and short glass fiber-reinforced polyamide 6,6/polypropylene mixtures by tuning the processing procedures. *J. Mater. Sci*. **49**:6333-6342.

Liang JZ. 2012. Crystallization of glass fiber-reinforced poly (p-phenylene sulfide) nanocomposites. *Polym. Int*. **61**:511-515.

Makuuchi K and Cheng S. 2012. Chap 1. Basic concepts of radiation processing. pp. 1-25. In: Radiation processing of polymer materials and its industrial applications. Wiley, USA.

Meyer RW. 1987. Handbook of polyester molding compounds and molding technology. Chapman and Hall, New York, USA.

Mohaddespour A, Ahmadi SJ, Abolghassemi H, Mahjoub SM and Atashrouz S. 2018. Irradiation of poly (vinyl ester)/clay nanocomposites. *J. Compos Mater*. **52**(1):17-25.

Mousa A and Karger-Kocsis J. 2000. Cure characteristics of a vinyl ester resin as assessed by FTIR and DSC techniques. *Polym. Polym. Compos*. **8**(7):455-460.

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.

Rath SK, Boey FYC and Abadie MJM. 2004. Cationic electron-beam curing of a high-functionality epoxy: effect of post-curing on glass transition and conversion. *Polym. Int*. **53**:857-862.

Razavi SM, Dehghanpour N, Ahmadi SJ and Hamaneh MR. 2015. Thermal, mechanical, and corrosion resistance properties of vinyl ester/clay nanocomposites for the matrix of carbon fiber-reinforced composites exposed to electron beam. *J. Appl. Polym. Sci*. **132**(33):42393.

Sathishkumar TP, Satheeshkumar S and Naveen J. 2014. Glass fiber-reinforced polymer composites - a review. *J. Reinf. Plast. Compos.* **33**(13):1258-1275.

Scott TF, Cook WD and Forsythe JS. 2008. Effect of the degree of cure on the viscoelastic properties of vinyl ester resins. *Eur. Polym. J.* **44**:3200-3212.

Sui G, Zhang ZG, Chen CQ and Zhong WH. 2002. Analyses on curing process of electron beam radiation in epoxy resins. *Mater. Chem. Phys.* **78**:349-357.

Sultania M, Yadaw SB, Rai JSP and Srivastava D. 2010. Laminates based on vinyl ester resin and glass fabric: A study on the thermal, mechanical and morphological characteristics. *Mater. Sci. Eng. A-Struct. Mater. Prop. Microstruct. Process.* **527**:4560-4570.

Xiancong H, Meiwu S, Guotai Z, Hong Z, Xiaopeng H and Chunlan Z. 2008. Investigation on the electron-beam curing of vinylester resin. *Radiat. Phys. Chem.* **77**:643-655.

Received: 23 May 2019
Revised: 12 June 2019
Revision accepted: 20 June 2019