Polymer(Korea) Vol. 18, No. 5, pp 775-782(1994)

아라미드 섬유 보강 페놀 복합재료의 물성 향상에 관한 연구

김 종 국† · 김 중 현* · 설 용 건*
건양대학교 화학공학과, *연세대학교 화학공학과
(1992. 4. 30 접수)

Study on Properties Improvement of Aramid Fiber Reinforced Phenol Plastics

Jong-Kuk Kim†, Jung-Hyun Kim,* and Yong-Gun Seoul*
Department of Chemical Engineering, Keonyang University
**Department of Chemical Engineering, Yonsei University*
(Received April 30, 1992)

요 약: 본 실험에서는 매트릭스로 페놀수지, 강화 섬유로서는 아라미드 펄프 및 섬유를 사용해 아라미드 섬유 강화 플라스틱의 물성 증진에 영향을 미치는 변수에 대해 실험을 행하였다. 아라미드 펄프의 경우 펄프 부피 혼입율에 따라서, 아라미드 섬유의 경우에는 섬유의 혼입율, 섬유의 직경과 길이의 비, 배열 방법에 따라 아라미드 섬유 강화 플라스틱을 제조하여 인장강도 및 초기 모듈러스를 측정 하였는 바 아라미드 펄프의 경우 높은 부피 혼입률인 30 vol% 이상에서, 연속장의 섬유를 일배향한 경우는 낮은 부피 혼입율인 5 vol% 이상에서 인장 강도 및 초기 모듈러스의 향상을 나타내었다. 또한 황산 수용액에서 아라미드 펄프 및 섬유의 표면처리 실험을 행하였는 바 산농도 및 함침 시간에 따라 결정화도가 증가 하였다.

Abstract: Properties of the aramid fiber reinforced phenol plastics(AFRP) were examined. The experimental variables for properties improvement of AFRP were volume fraction of pulp, volume fraction of fiber, ratio of diameter to length of fiber, orientation of fiber. Tensile strength and initial modulus of AFRP were investigated as properties of AFRP. The effect of properties improvement appeared above 30vol% in pulp, 5vol% in one directional fiber. The surface treatment of aramid pulp and fiber in sulfuric acid solution was done for the purpose of improving adhesive strength between phenol matrix and aramid. Crystallinity of pulp and fiber increased according to sulfuric acid concentration and impregnation time.

Keywords : aramid fiber, phenol, fiber reinforced plastic, surface treatment.

서 론

고분자 복합 재료중 섬유 강화 복합 재료는 섬유 강화제의 종류에 따라서 유리 섬유 강화 플라스틱(glass FRP), 보론 섬유 강화 플라스틱(boron FRP),탄소 섬유 강화 플라스틱(carbon FRP), 아라미드 섬유 강화 플라스틱(aramid FRP) 등이 있고 그 특성은 첫째, 구조재로서 요구되는 강도를 가지고 있으면서 가볍다는 것이고 둘째, 비교적 가공이 용이하고 다양한 성형법을 채택 할 수 있으며 세째, 재료 설계의 다변화에 의한 폭 넓은 물성 구현이 가능하다는 것이다.[1~5]

고분자 복합 재료의 대표적 강화 섬유 가운데 유리 섬유는 탄소 섬유나 아라미드 섬유에 비해 특성이 떨어지나 원가 대 성능 면에서 볼때 매우 우수한 재료로서 범용적으로 폭 넓게 이용되고 있다.

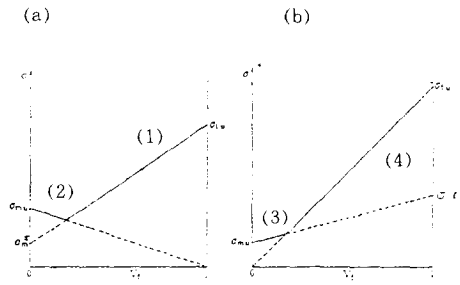
반면에 탄소 섬유나 아라미드 섬유는 선진 고분자 복합 재료의 대표적인 강화재로 현재 생산량은 유리 섬유와 비교 할 때 훨씬 적으나 특성상 그 전략적인 중요성은 매우 높다. 그 중에서도 아라미드 섬유는 무게가 가볍고 인장강도가 높으며 강인성, 내마모성, 내열성이 우수하여 강도와 경량성을 우선으로 생각하는 분야에 넓은 응용성을 갖고있다. 또한 최근에는 유리섬유 대체용으로 아라미드 섬유 보강 페놀 수지를 마찰용품으로서 브레이크 라이닝, 개스킷등에 이용하려는 연구가 진행중에 있다.[5~9]

본 실험에서는 매트릭스로 페놀 수지, 강화 섬유로서는 아라미드 섬유를 사용해 아라미드 섬유 강화 플라스틱의 물성 증진에 영향을 미치는 변수에 대해 실험을 행하였는 바 아라미드 펄프의 경우 부피 혼입율에 따라서 아라미드 섬유의 경우에는 부피 혼입율, 직경과 길이의 비(aspect ratio), 배열 방법에 따라 인장강도 및 초기 모듈러스를 측정 하였다. 또한 매트릭스로서 페놀 수지와 아라미드간의 부착력을 향상 시키기 위한 기본 실험으로서 아라미드 펄프 및 섬유의 결정화도의 변화를 관찰 하였다.

섬유 강화 플라스틱의 응력변형 거동. 연성 매트릭스에 연속상 섬유로 강화된 복합 재료를 섬유의 방향으로 인장 했을때 섬유 파괴에 의해 복합재료의 파괴가 일어날 경우 복합재료의 강도 σ_{cu} 는 Fig. 1에서 보듯 식(1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\sigma_{cu} = \sigma_{fu}' V_f + \sigma_m^* (1 - V_f) \quad (1)$$

여기서 σ_m^*, σ_{fu}, V_f 는 각각 섬유 파괴시 매트릭스가 나타내는 응력, 섬유의 인장 강도, 섬유의 부피혼입율이다. 식(1)에 의하면 인장강도는 복합재료 중의 섬유의 부피분율에 비례하여 증가 하지만 실제로는 성형상의 어려움으로 인해 V_f의 이론적 상한치 0.9069보다 훨씬 낮다. 그러나 섬유량이 대단히 작을 때는 섬유 첨가 효과가 복합재료의 단면적을 감소 시키는데 그치므로 이 경우 복합 재



(1) $\sigma_{cu} = \sigma_{fu} V_f + \sigma_m^* (1-V_f)$
(2) $\sigma_{cu} = \sigma_{mu} (1-V_f)$
(3) $\sigma_{cu} = \sigma_f' V_f + \sigma_{mu} (1-V_f)$
(4) $\sigma_{cu} = \sigma_{fu} V_f$

Fig. 1. Tensile strength according to volume ratio of ductile matrix (a) and brittle matrix (b).

료 강도는 식(2)와 같이 표시된다.

$$\sigma_{cu} = \sigma_{mu}(1 - V_f) \quad (2)$$

여기서 σ_{mu}는 매트릭스의 인장강도를 나타낸다. 한편 취성 매트릭스에 연속상 섬유를 강화한 복합재료에 수정된 혼합칙을 적용할 경우 인장강도는 매트릭스 파괴시 변형에서 섬유의 응력을 σ_f'라 하면 식(3)과 같이 표시된다.

$$\sigma_{cu} = \sigma_f' \cdot V_f + \sigma_{mu} (1 - V_f) \quad (3)$$

그러나 섬유량이 많아지면 파괴시 변형에 이른 매트릭스의 균열 진행에 따라 복합재료는 섬유의 파단에 의해 파괴에 이르는 것이므로 식(4)와 같이 나타 낼수 있다.

$$\sigma_{cu} = \sigma_{fu} \cdot V_f \quad (4)$$

원재료. 공업적으로 사용되는 페놀 수지 에는 두가지 형이 있으며 기본적 구조에서 페놀 알콜류와 디히드록시 디페닐 메탄 유도체로 구분 할수있다. 페놀에 대해 포름 알데히드를 과잉으로하고 알칼리 촉매로 반응 시키면 생성물은 페놀과 포름 알데히드가 부가한 여러가지 페놀알콜의 혼합물이 이루어

지고 이것을 보통 레졸 이라 부른다.

한편 포름 알데히드에 대해 페놀을 과잉으로 하고 산을 촉매로 하면 생성물은 페놀알콜에 다시금 페놀이 축합된 디 히드록시 디 페닐 메탄 계의 여러종의 유도체가 되며 이것을 보통 노볼락이라 부른다.

이들중 레졸은 도료, 접착제, 적층품용의 와니스로, 노볼락은 주로 성형재료나 접착제등에 사용되고있다.[11] 본 실험에서는 코오롱 유화 주식회사의 품명 KNB-100PL 의 노볼락 페놀 수지를 섬유강화 복합재료의 매트릭스로 사용하였다.

poly(p-phenylene terephthalamide) 즉 케브라로 대표되는 아라미드 섬유는 파라배향된 방향족 아라미드 섬유의 총칭이다. 시판되고 있는 케블라의 등급은 29와 49가 있는데 케블라 49가 탄성율이 우수 하므로 구조재용 복합재료에는 주로 이것이 사용된다. 본 실험에서는 (주)코오롱에서 제조한 케블라 펄프 및 섬유를 보강섬유로 사용 하였으며 Fig. 2에 SEM 사진을 실었으며 Table 1에 제반 특성을 나타 내었다.

실 험

실험 장치. 아라미드 섬유 보강 플라스틱을 제조하기 위한 프레스 및 금형의 상세도를 각각 Fig. 3, 4에 나타내었다. Fig. 3에서 나타난 바와 같이 압력을 가할 수 있는 프레스 및 복합재료 시편 재료용 금형을 설치 하였다. 금형 상, 하부에는 열전대를 3개씩 6개를 설치 하였고 금형의 중앙부에 온도 센

Table 1. Kevlar Aramid Fiber Properties

	Kevlar	Kevlar 29	Kevlar 49
Density. lb./in.^{3}	0.52	0.52	0.52
Tensile strength. 10^3 psi	400	400	525
Tensile modulus. 10^6 psi	9	9	18
Tensile elongation. %	3 to 4	3 to 4	2 to 8
Coefficient of thermal expansion. in./in./°F			
Longitudinal Direction			
32 to 212°F		-1.1×10^{-6}	
212 to 392°F		-2.2×10^{-6}	
392 to 500°F		-2.8×10^{-6}	
Radial Direction			
32 to 212°F		33×10^{-6}	

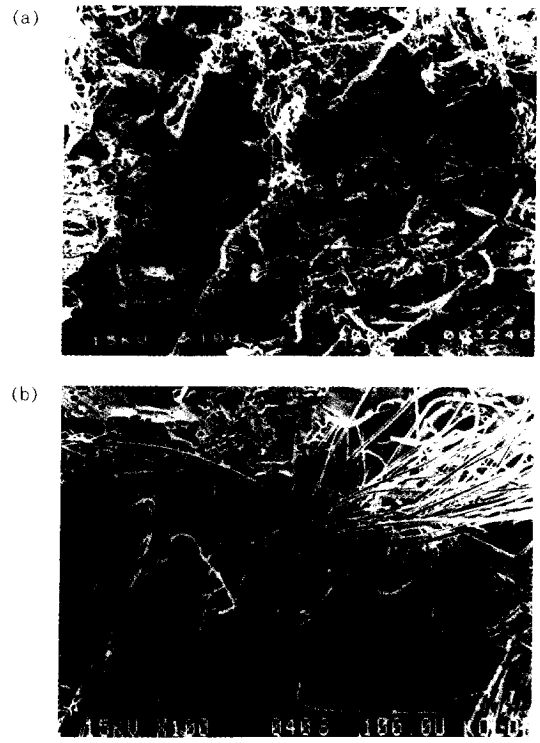


Fig. 2. Photograph of aramid pulp (a) and aramid fiber (b).

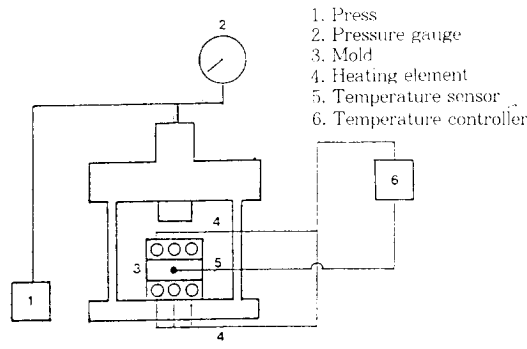


Fig. 3. Experimental apparatus for manufacturing FRP.

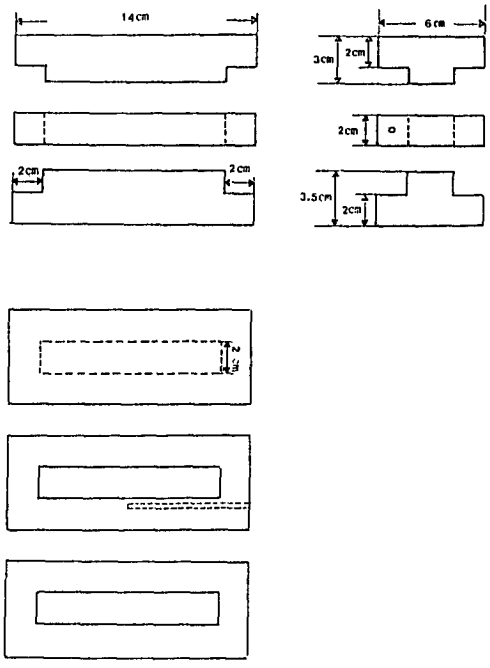


Fig. 4. Detail diagram of mold.

서를 설치하여 온도 조절기를 이용해 일정온도를 온도를 유지 하였다. Fig. 4에는 금형의 정면도, 입면도, 측면도 및 각각의 칫수를 나타내었다.

실험 방법. 아라미드 펄프 및 섬유를 매트릭스에 강화 하는 방법 과 시편을 제조하는 방법은 다음과 같다.

섬유의 배열 방법 :

1) 아라미드 펄프를 페놀 수지와 3000 rpm 이상에서 완전 혼합 함으로서 무작위 배향시킨다.

2) 연속장 아라미드 섬유를 매트릭스 상에 두 층으로 일 배향으로 시킨다.

3) 아라미드 섬유를 1-2 mm 로 잘라 페놀 수지와 3000 rpm 이상에서 완전 혼합함으로서 무작위 배향 시킨다.

4) 아라미드 섬유를 2 cm 및 3 cm 로 잘라 페놀 매트릭스 상에 두 층으로 일 배향시킨다.

시편 제조 방법 :

1) 아라미드 펄프 및 섬유를 페놀 매트릭스에 Vol% 를 변화 시켜 가면서 정량한다.

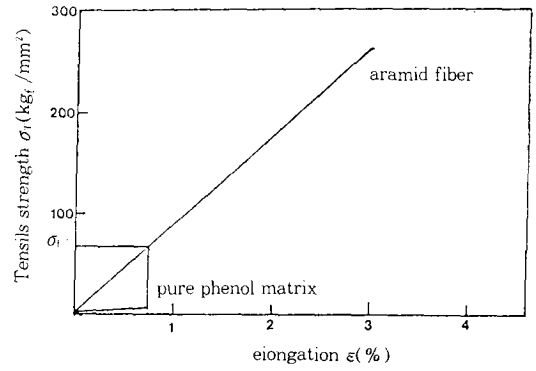


Fig. 5. Stree-strain curve of phenol matrix and aramid fiber.

2) 시편이 금형에 달라 붙지 않도록 이형제를 사용한다.

3) 정량한 복합 재료를 금형 위에 놓고 프레스로 완전히 밀착 시킨다.

4) 열 전대를 이용, 금형을 135℃로 가열 시킨다.

5) 60 초 간 75 kg f/s 로 압착 시킨다.

6) 30 초간 가스 제거

7) 200 초 간 125 kg f/s로 압착[11]

시편의 크기는 22 mm × 100 mm × 4 mm 직육면체 형태로 제조 하였다. 이상과 같이 제조한 시편의 물성은 만능 재료 시험기(INSTRON)을 이용하여 측정하였고 그 측정방법은 ASTM D882에 따라 행하였다.[12] 본 실험에서 제조한 페놀 공시편 및 아라미드 섬유의 응력 변형 거동을 Fig. 5에 나타내었다.

결과 및 고찰

아라미드 펄프 강화수지의 응력변형거동. 무작위 배향의 아라미드 펄프로 강화한 페놀 복합 재료의 인장강도 및 초기 모듈러스를 Fig. 6에 나타내었다.

인장 강도 및 초기 모듈러스 모두 아라미드 펄프의 부피 혼입율에 따라 증가하는 경향을 나타내었

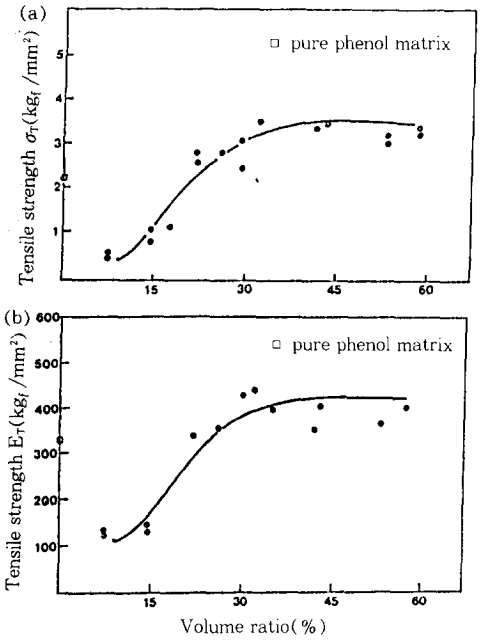


Fig. 6. Tensile strength(a) and modulus(b) according to aramid pulp volume ratio.

다. 그러나 부피 혼입율이 15% 이하인 경우 인장강도 및 초기 모듈러스 모두 감소하였는 바, 이는 섬유첨가 효과가 복합재료의 표면적을 감소시키는 결과를 야기하기 때문으로 사료된다.[15] 또한 아라미드 펄프의 많은 혼입율에 비해 큰 물성증진 효과가 나타나지 않았는 바, 이는 아라미드 펄프 보강시 pre-opening을 행하지 않은 관계로 그 보강형태에 문제점이 있는 것으로 사료된다.

Fig. 7에는 각각 페놀수지 공시편 및 아라미드 펄프 부피 혼입율에 따른 SEM 사진을 실었다. 페놀 수지 공시편의 파단면은 매끄럽게 나타난 반면 아라미드 펄프가 혼합된 복합재료의 파단면은 crack의 굴곡이 나타나는 것을 볼 수가 있다.

아라미드 섬유강화수지 응력 변형 거동. 일방향의 연속상 아라미드 섬유로 강화된 페놀 복합재료를 섬유방향으로 인장한 경우의 인장강도 및 초기 모듈러스를 Fig. 8에 나타내었다.

인장강도 및 초기 모듈러스는 증가하는 경향을

Fig. 7. SEM photomicrograph of phenol matrix(a) and FRP with 15% aramid pulp volume ratio(b) and FRP with 30% aramid pulp volume ratio(c).

나타내었다. Fig. 2에서 보듯 페놀수지는 취성 매트릭스이기 때문에 이는 비교적 작은 변형(ε_{mu})에서 균열이 발생하고 그 후의 복합재료의 거동은 섬유와 매트릭스 사이의 부착강도에 의해 좌우된다.

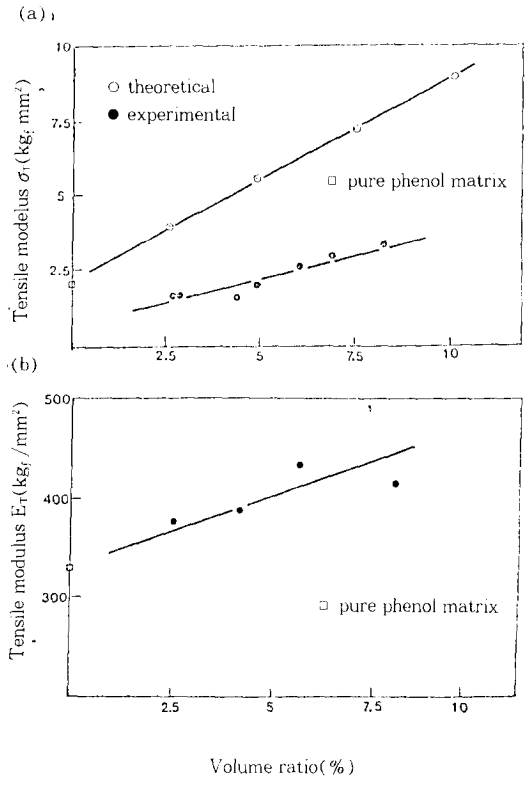


Fig. 8. Tensile strength(a) and modulus(b) according to unidirectional continuous aramid fiber volume ratio.

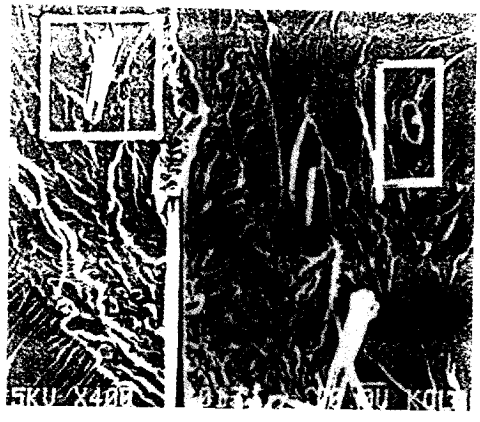


Fig. 9. SEM photomicrograph of showing adhesive strength between matrix and fiber.

저함량의 연속상 섬유로 강화한 취성 매트릭스 복합재료에 혼합칙(Rule of mixture) 즉 식 (3)을 적용하여 실험 자료와 비교하여 보았다. 그러나 실제강도는 이론적 강도에 비해 많이 떨어지며 이는 섬유와 매트릭스 사이의 부착강도가 연속상 섬유의 강도보다 작아 미끄러지는 현상과 섬유를 mono filament로 pre-opening을 행하지 않고 보강하여 섬유간격이 불균일 하기 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 9에 섬유가 매트릭스에서 미끄러져 나와 생긴 다공 및 섬유와 매트릭스 사이에 부착강도가 좋아 섬유가 절단된 경우를 보여주는 SEM 사진을 실었다.

한편 낮은 함유량(1.5-6 Vol%)의 단섬유 아라미드 섬유로 강화된 복합재료를 섬유방향으로 인장한 경우의 인장강도 및 초기 모듈러스를 Table 2에 나타내었다. 아라미드 섬유를 2 cm와 3 cm(Aspect ratio 1667 and 2500)로 일배향 보강한 경우와 2-3 mm(Aspect ratio 167-250)로 절단된 섬유를 무작위 배향한 경우 인장강도 및 초기 모듈러스 모두 낮은 부피 혼입율의 복합재료가 페놀 공시편보다 낮은값을 나타내고 있다. 이 결과 두 경우 모두 낮은 부피 혼입율 및 섬유를 mono filament로 나누지 않고 보강하여 불균일한 섬유 간격으로 인해 보강효과가 제대로 발휘되지 못하고 오히려 외부 응력에 대한 단면적이 감소되었기 때문으로 사료된다.

Table 2. Tensile Strength and Modulus According to Volume Ratio

Type of reinforcement	Volume ratio(%)	Tensile strength (kg$_f$/mm)	Tensile strength modulus(kg$_f$/mm)
Unidirectional	0.75	0.95	204
2cm short fiber	2.70	1.68	244
	5.65	2.05	288
Unidirectional 3cm short fiber	1.50	0.97	292
Ramdom orientation 2-3mm chopped fiber	2.75	0.08	280
Pure phenol matrix	-	2.21	328

X-ray diffraction에 의한 아라미드 펄프 및 섬유의 결정화도 측정. 아라미드 펄프 및 섬유와 페놀 매트릭스 사이의 부착강도를 증진 시키기 위한 기본 실험으로서 아라미드 펄프 및 섬유의 표면처리 실험을 행하였다. 표면 처리 실험 후 아라미드 펄프 및 섬유의 결정화도를 X-ray diffraction에 의해 구하였다. X-ray diffraction에 있어 결정성 부분과 무정형 부분의 scattering이 분리될 수 있다면 식(5)에 의해서 아라미드 펄프 및 섬유의 결정화도를 측정할 수 있다.[13,14]

$$X_C = \frac{I_c}{I_a} \qquad (5)$$

I_a = scatter intensity from an amorphous region

I_c = scatter intensity from a crystalline region

Fig. 10에는 아라미드 펄프를 1N ($H_2SO_4+K_2Cr_2O_7$) 용액에서 3시간 동안 함침 시킨 경우의 X-ray diffraction을 나타내었는 바 각각의 실험조건에 따른 X-ray diffraction으로 부터 결정화도를 구하였다. 아라미드 펄프의 경우 1N 황산 용액 ($H_2SO_4+K_2Cr_2O_7$)하에서 함침 시간에 따른 결정

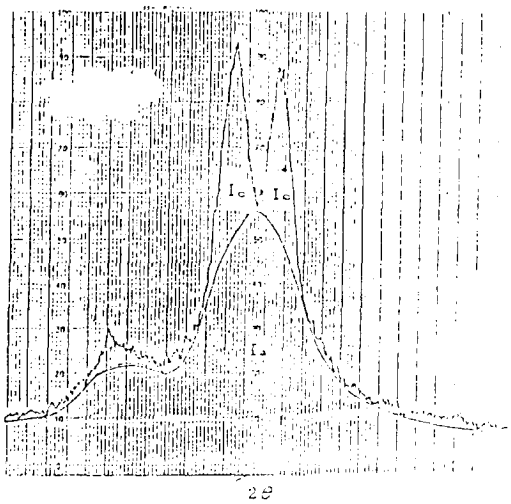


Fig. 10. XRD pattern of aramid pulp which treated by 1N ($H_2SO_4+K_2Cr_2O_7$) solution.

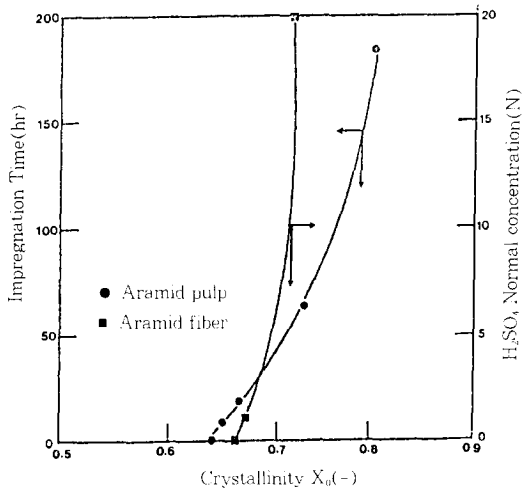


Fig. 11. Crystallinity of aramid pulp which treated surface with ($H_2SO_4+K_2Cr_2O_7$) and aramid fiber which treated surface with H_2SO_4.

화도를 Fig. 11에 나타내었는 바 시간이 경과함에 따라 0.64에서 0.80으로 결정화도가 증가 하였다. 이는 아라미드 펄프의 무정형 부분이 녹아 나온 결과로 사료된다. 한편 섬유의 경우는 일정 함침시간(24시간)동안 H_2SO_4농도에 따른 결정화도를 측정 하였는 바 대체로 결정화도가 H_2SO_4농도에 따라 증가하는 경향을 보였다. 이는 아라미드 펄프의 경우와 같이 무정형 부분이 녹아나온 결과로 사료되나 너무 높은 황산농도는 표면특성의 향상보다는 아라미드 펄프 및 섬유의 물성을 현저히 떨어 뜨리는 결과를 초래하므로 적절한 함침시간 및 농도가 필요할 것으로 생각된다.

결 론

아라미드 펄프 및 섬유로 강화된 페놀 복합 재료 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 아라미드 펄프로 강화한 페놀 복합 재료의 인장 강도 및 초기 모듈러스는 아라미드 펄프의 함량이 20 Vol% 이하일 경우 에는 페놀 공시편 보다 낮게 나타 났으며, 30 Vol% 이상일 경우는 페놀 공시편에 비해 1.5배의 증진 효과를 나타 내었다.

2) 연속상의 아라미드 섬유로 보강한 복합 재료의 인장강도 및 초기 모듈러스는 아라미드 섬유의 함량에 따라 증가 하였으나 이론적 혼합칙에 의한 예측강도 보다는 현저히 작게 나타 났는 바, 이는 섬유와 매트릭스 사이의 부착 강도가 섬유 자체의 강도 보다 작고 또한 monofilament로 나누어 보강하지않아 불균일한 섬유간격으로 인해 섬유 강화 효과가 제대로 발휘 되지 못 했기 때문으로 사료된다.

3) 아라미드 펄프 및 섬유의 X-ray diffraction으로 부터 구한 결정화도는 각각 0.64와 0.67로 나타났으며 황산 용액에서 표면 처리후 결정화도는 황산($H_2SO_4+K_2Cr_2O_7$) 수용액의 농도 및 함침 시간에 따라 증가 하였다.

참 고 문 헌

1. 권숙인, "복합재료", 민음사, 서울, 1989.
2. D. Hull, "An Introduction to Composite Materials", Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1981.
3. J.G. Morley, "High-Performence Fiber Composites", Academic Press (1987).
4. B.A. Proctor and B. Yale, *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond.*, **A294**, 427 (1980).
5. N.J. Parratt and K.D. Potter, *Chem. Eng. Pro.*, **62(3)**, 61 (1966).
6. J.C. Norman, *Ind. Reas. & Develop.*, **105** (1981).
7. F.J. Washabangh, *Automo. Eng.*, **94**, 51 (1986).
8. Gailagher, *U.S. patent* 4,374,211 (1983).
9. A.Mitchell, *U.S. patent* 3,845,008 (1974).
10. 신희덕, 문영호, "기술정보 시리즈" 18호, 산업 연구원 (1988).
11. 김홍재, "폐놀 수지", 대광서림, 서울, 1986.
12. Annual Book of ASTM Standards, Vol. 08.01.
13. W.Ruland, *Acta. Crystallogr.*, **14**, 1180 (1961).
14. W.Ruland, *Polymer*, **5**, 89 (1964).