

(준)불연성 복합재료의 성능 평가 연구

조 정미*·장 기욱·김 규직

Study of the Performance Estimation for (Semi)Incombustible Composite

Jeongmi Cho, Key-Wook Jang, Gyu-Jick Kim

Key Words: (준)불연성 복합재료, 접착강도, 내화염성

Abstract

Composite materials have been applied widely in interior panels of buildings and transport vehicles. Recently good fire performance and weight reduction are key issues in the fields.

In the present study we investigated effects of processing parameters on the performance of honeycomb sandwich panels, especially peel strength of the panel and fire performance. The processing parameters considered were types of matrix resin, resin contents, panel cure conditions, and surface painting process conditions.

The results showed that the higher resin content provides the better peel strength. Controled cure steps are also needed to obtain good peel strength. Paint processing parameters including base putty thickness and paint drying conditions and paint thickness are important to obtain good paint adhesion and good fire performance.

1. 서 론

본 연구는 운송차량 및 건축용 내장재로서 최근 응용 범위가 확대되고 있는 (준)불연성 복합판넬의 소재 및 Finishing 작업 조건에 따른 화염 시험과 페인트의 접착력 시험을 실시하고, 각 조건에 따른 내화염 특성 및 페인트 접착력 결과를 토대로 제품 제작시 작업 기준을 확립하는데 시험의 목적이 있다. 또한 복합 판넬에 있어 구조적 안정성과 직접적인 관련이 있는 불연성 Glass/Phenol 소재와 노맥스 하니콤 코아와의 접

착강도를 다양한 제작 Factor의 시험을 통하여 최적의 소재사양 및 성형조건을 확립코저 하였다.

접착강도 검토에 있어서는 수지 함유량, 건조 조건에 따른 소재 반응성 및 휘발분 함유량, 성형 조건 등에 따른 물성 시험을 시행하였으며, 또한 Rheometer 분석을 통하여 수지의 반응성과 접착강도와의 연관성을 예측하였다.

내화염 특성 및 마감재와의 접착력 시험에 있어서는 Putty용인 Acrylic Stopper와 마감용인 수용성 폴리우레탄 수지의 적용 조건에 따른 제품의 화염특성과 접착력을 검토하였다.

표 1, 표 2 및 그림 1에 페놀과 폴리에스터 성형물의 화염특성을 비교하여 나타내었다.

* (주)한국화이버 복합재료연구소

표 1. 열분해 온도 발생 가스 성분

열 분해 온도	페놀 복합재	폴리에스터 복합재
공기중 열분해	300 ~ 350 °C	150 ~ 200 °C
1 step 300 °C <	H ₂ O, CH ₂ O, C ₆ H ₅ OH	-
2 step 300 ~ 600	H ₂ O, CO, CO ₂ , CH ₄ , C ₆ H ₅ OH	-
3 step 600 °C >	CH ₄ , C ₆ H ₅ OH	-
인화점	520 ~ 540 °C	346 ~ 399 °C
발화점	571 ~ 580 °C	483 ~ 488 °C

표 2. 연소치

항 목	페놀 복합재	폴리에스터 복합재
산소저수(LOI) 수지 GFRP	29.4% Filler 無:56.0% Filler 有:70.2%	17.5% 범용:20.0% 난연성:29.7%
실경온도, °C	750	750
착화시간, 초	22	12
연소시간, 초	15	10
CO (mg/g)	220	210
CO ₂ (mg/g)	2,100	2,400
HCl (mg/g)	-	-
HCN, NH ₃ , SO ₂ (mg/g)	-	-

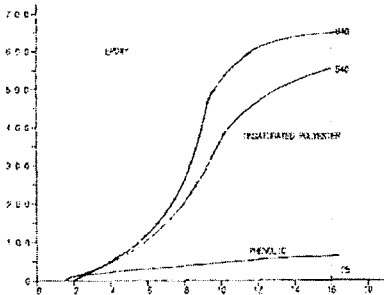


그림 1. 수지의 종류에 따른 연기밀도

2. 실험 방법

2.1 시편 제작

본 연구에 있어 사용되는 시편은 유리섬유에 페놀수지를 주재료로 하는 수지시스템을 함침시킨 프리프레그와 노맥스 하니콤코아로 제작된 복합판넬로서 접착강도 및 화염시편 제작공정은 그림 2와 같다.

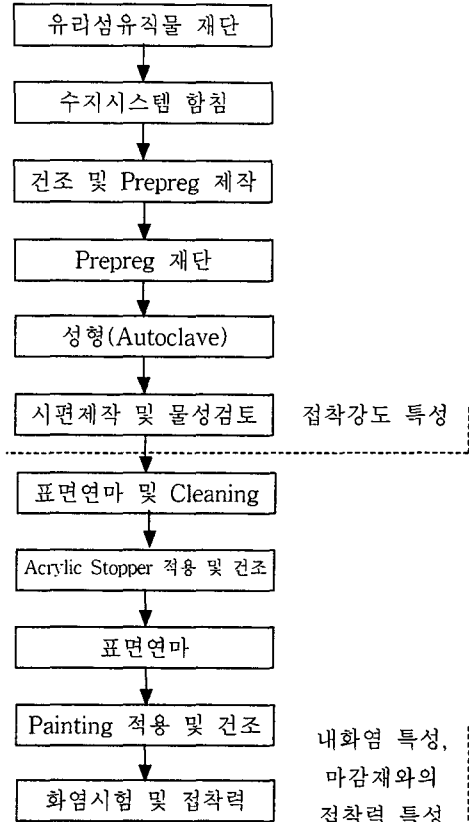


그림 2. 시편 제작 공정도

접착강도에 있어서는 제작된 프리프레그를 노맥스 코아와의 접착면적을 고려하여, 코아방향으로 적층, 성형시켜 ASTM D 1781에 따라 Drum Peel용 시편을 제작하였다. 화염시험은 일본철도 기술협회에서 지정한 규정에 따라 화염치구를 제작하여 실시하였으며, 마감재와의 접착력 시험은 BS 3900 Part E6를 준수하였다.

2.2 시험 방법

2.2.1 접착 강도

노맥스 하니콤 코아와 표면재인 Glass/Phenol 성형물과의 접착력은 실제 운송차량용 내장재의 구조적인 안정성과 관련하여 대단히 중요한 Factor로서, 폭 3inch, 길이 12inch로 Drum Peel용 복합판넬 시편을 제작하였으며, INSTRON 4510 장비로 ASTM D 1781에 따라 측정하였다.

이때 프리프레그 제작 조건(수지함량, 건조온도, 휘발분함량) 및 성형 Cycle에 따른 접착강도의 변화를 시험하였으며, Rheometer 분석을 통하

여 최적의 성형 조건을 확립하였다

2.2.2 내화염 특성

화염시험은 일본철도차량 기술협회의 규정에 의거하였으며, 그림 3에 화염시험장치 및 시편을 나타내었다. 시편은 수지함유량, 성형온도 및 Paint 작업 조건에 따라 제작하여, 각 조건에 따른 착화, 착염, 연기밀도 및 변형정도를 검사함으로써 내화염 등급을 조사하였다.

2.2.3 마감재와의 접착력 시험

최종 Finishing 공정조건에 따른 페인트의 접착력 시험은 일정 간격으로 유지하여 6개씩 Cutting한 후 테잎을 부착하고, 5분 뒤에 테잎을 제거한 후 페인트 컷팅부 및 테잎을 조사하여 접착력 등급을 조사하였으며, 그림 4에 시편을 나타내었다.

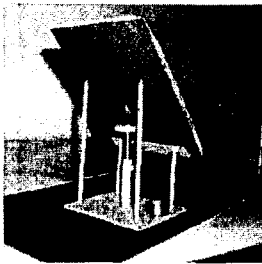


그림 3. 화염특성 시편 및 장치

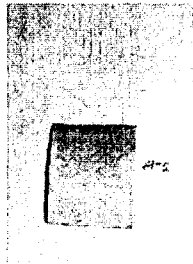


그림 4. Paint 접착력시편

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 Rheometer 분석

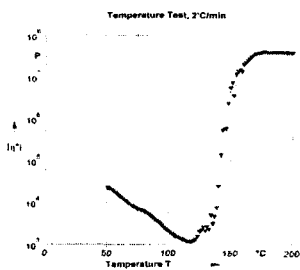


그림 5. Rheometer 점도 변화 Graph.

본 연구에 적용되는 수지시스템의 온도에 따른 수지 흐름성 즉, 점도 변화를 조사한 결과 110~

120°C 구간에서 최저 점도를 나타내어 성형시 이 온도구간에서 가장 활발한 수지흐름성을 나타낼 수 있다. 이후 약 120°C부터 축중합 반응이 시작되어 점도의 급격한 증가를 나타내며, 150°C에서 경화반응이 완료됨을 알 수 있다.

3.2 접착 강도

3.2.1 Prepregging 건조 온도에 따른 특성

그림 6은 Prepreg 제조시 Chamber의 건조시간을 일정하게 유지한 후 건조온도를 달리하였을 때 접착강도 변화를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 건조온도가 높아짐에 따라 접착강도는 낮게 나타나는 경향을 보여주고 있으며, 특히 100°C의 낮은 온도에서 11.45 lbs-in/3in의 가장 높은 결과치를 나타내었다.

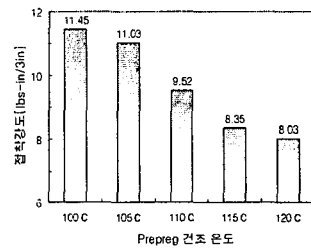


그림 6. 건조 온도에 따른 접착강도

3.2.2 Prepregging 수지 함량에 따른 특성

그림 7은 동일한 건조조건에서 직물에 함침되는 수지량을 달리하였을 경우의 접착강도를 살펴본 것이다. 수지함량이 증가함에 따라 접착강도가 증가하는 경향을 나타내었다.

3.2.3 Prepreg의 휘발분 함량에 따른 특성

그림 8은 건조온도 및 수지함량을 동일하게 유지하고, 휘발분 함량이 변화함에 따른 접착강도를 나타낸 것이다. Prepreg에 존재하는 휘발분 함량이 낮을 경우 접착강도는 약간 높은 결과를 나타내었으나, 특별한 경향을 나타내진 않았다.

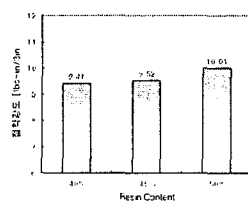


그림 7. 수지 함량에 따른 접착강도

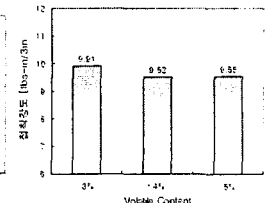


그림 8. 휘발분 함량에 따른 접착강도

3.2.4 성형 Cycle에 따른 특성

Holding 온도와 경화온도에 따른 접착강도를 그림 9와 10에 나타내었다. 그림에서와 같이 Holding 온도가 높을수록 접착강도는 증가 하였으며, 경화온도의 경우에는 140℃와 150℃는 비슷한 접착강도를 나타내었으나 160℃는 8.19 lbs-in/3in의 낮은 값을 나타내었다.

이와 같은 결과는 Rheometer 분석을 통해 살펴본 결과와 부합되는 내용으로서, 수지시스템의 수지 흐름성이 가장 우수한(최저 점도) 110~120℃ 구간에서 성형 Cycle에 있어 유지시간을 두는 것이 접착강도가 가장 높은 것으로 나타났다.

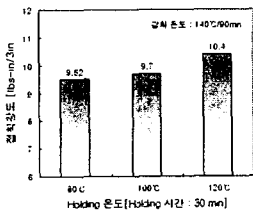


그림 9. Holding 온도에 따른 접착강도

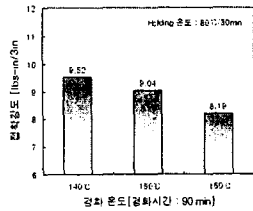


그림 10. 경화온도에 따른 접착강도

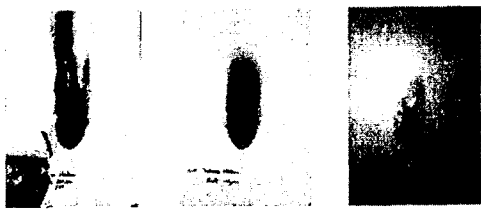
3.3 내화염 특성

3.3.1 Paint 두께에 따른 특성

Paint 적용시 두께에 따른 화염 시험 결과를 그림 11에 나타내었다.

Paint가 약 250 μm 이상으로 두껍게 도포된 경우 착화 및 상단부까지 화염전파가 되는 등, 난연 등급 이하의 결과를 나타내었으며, 100 μm의 경우 준불연 등급 결과를 나타내었다.

Painting이 안된 시편의 경우 거의 불연성에 가까운 결과를 나타내었으며, 탄화 및 변형 범위에 있어서는 각각 85 mm 및 60 mm로 나타내어, 100 mm 이하로 규정된 일본 불연 등급 규정을 만족 시켰다.



(A) 250μm (B) 100μm (C) Un-painted

그림 11. Painting 두께에 따른 화염시험

3.3.2 화염시험 특성비교

표 3. 화염시험 규격(일본 철도차량 기술협회)

구 분	불연성	준불연성	난연성	완연성	가연성	
앞코울	착화	無	無	有	有	有
	착염	無	無	有	有	有
	연기	미세	소량	소량	보통	다량
	불의 세기	-	-	弱	상당부 화염	상당부 화염
앞코울	잔염	-	無	無	30초이하	30초이상
	잔진	-	無	無	無	60초이하
	탄화	100mm 이하	테두리 이전	30mm 이하	테두리에 달하다.	1/2 이상의 면적
	변형	100mm 내 표면변형	150mm내 표면변형	테두리 변형	1/2이상의 변형소실	대부분 소실

표4. Painting 두께에 따른 화염시험

구 분	Painted (250 μm)	Painted (100 μm)	Un-painted
앞코울	착화	1초 동안	없음
	착염	없음	없음
	연기	소량	소량
	불의 세기	-	-
앞코울	잔염	-	-
	잔진	-	-
	탄화	120 mm	113 mm
	변형	120 mm	93 mm

3.4 접착력 특성

3.4.1 Acrylic Stopper 조절에 따른 특성

본 실험은 Acrylic Stopper의 두께 조건에 따른 Paint 접착력과의 상관관계를 살펴보기 위하여 작업공정을 Type I, Type II와 같은 방법으로 하여 시험을 수행하였다.

Type I : Acrylic Stopper 얇게 적용,

60℃/60min 건조, Sanding, Painting

Type II : Acrylic Stopper 두껍게 적용,

60℃/60min 건조, Sanding, Painting

그림 12 (A)의 Type I 경우에는 컷팅된 부분의 교차지점에서 도막이 극히 일부분 떨어져 나갔으며, 따라서 판넬과 Paint와의 접착력이 우수한 결과를 나타내었다. 그림 12 (B)의 Type II 경우는 격자의 사각형상이 리본형태나 부분적으로 Paint가 벗겨지는 현상을 나타내었다.

그림 12에서와 같이 Putty용인 Acrylic Stopper 작업 시 최대한 얇게 적용하는 것이 중

요하며, 두꺼울 경우 Acrylic Stopper의 미건조로 인한 휘발분의 영향으로 인하여 Paint의 접착력이 저하됨을 알 수 있었고, 적용 두께와 연관시켜 건조시간의 증가가 Paint의 접착력 향상에 기여함을 알 수 있었다.

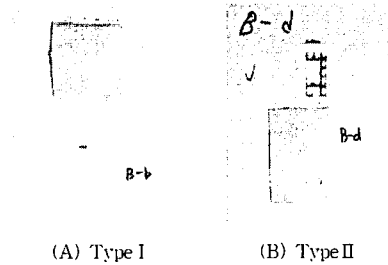


그림 12. Acrylic Stopper의 두께에 따른 Paint 접착력

3.4.2 Paint 조절에 따른 특성

본 실험은 Paint의 두께조건에 따른 Paint 접착력을 살펴보기 위하여 작업공정을 Type III, Type VI와 같은 방법으로 하여 시험을 수행하였으며, 이때 건조조건은 60°C/2hr으로 하였다.

Type III : Acrylic Stopper 정상 적용,
정상 두께의 Paint 공정(80~120 μ m)

Type VI : Acrylic Stopper 정상 적용,
두껍게 Paint 적용(200 μ m 이상)

그림 13의 (A)는 격자의 사각형상이 극히 일부 분 벗겨진 현상을 볼 수 있으며, (B)의 경우는 Acrylic Stopper는 패널 표면에 그대로 부착되어 있지만 격자의 사각형상대로 Paint 대부분이 벗겨짐을 알 수 있다.

따라서 Paint가 두껍게 도포될 경우 접착력이 얼마나 심각하게 저하되는지를 나타내 주었으며, 전체 Paint 두께는 120 μ m 이하로 적용되어야 함을 본 실험을 통해 알 수 있었다.

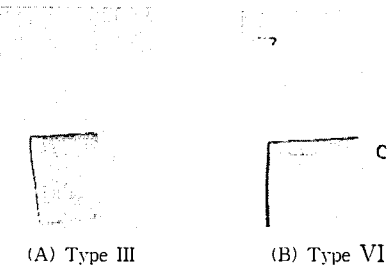


그림 13. Paint의 두께에 따른 Paint 접착력

4. 결 론

(준)불연성 복합판넬의 제작공정에 따른 접착 강도를 조사한 결과 프리프레그 제작조건은 수지 함유량을 높게, 건조온도를 낮게 할수록 우수한 결과치를 나타내었으며, 성형 공정에 있어서는 수지 흐름성이 가장 활발한 110~120°C 구간에서 Holding한 결과와 140°C에서 최종 성형한 시편의 경우 가장 높은 결과치를 나타내었다. 휘발분 함량 변화에 따른 접착강도의 변화는 별 차이를 보이지 않았다.

Finishing 작업공정에 따른 내화염성 및 Paint 접착력에 있어서는 Putty용인 Acrylic Stopper는 얇게 적용시키고, Paint 경우에 있어서도 120 μ m 이하의 두께로 최대한 얇게 도포하는 것이 중요하였다. 건조 시간의 경우 60°C에서 각각 1시간, 2시간을 유지하였을 경우 내화염성 및 Paint 접착력에 문제가 없었다.

결론적으로 본 시험 결과 마감재가 적용되지 않은 복합판넬의 경우 불연등급을 만족하였으며, Finishing 원료가 적정 두께로 적용될 경우에는 준불연의 특성을 나타내었다.

참고문헌

1. 일본 철도 차량 기술협회 내화염성 규정서.
2. 美, COPON 社 마감공정 규정서
3. Paint 접착력 시험 규정서, BS 3900 Part E6 - Cross Cut Test(Adhesion Test)
4. Drum Peel Test : ASTM D 1781
5. Nanocomposites: A Revolutionary New Flame Retardant Approach, SAMPE Journal, Vol. 33, No.44, July/August 1997.
6. baum, H.R., and R.G. Rehm 1982a. Competition of fire induced flow and smoke coagulation. Pp. 921-931 in Nineteenth Symposium (International) of Combustion. Pittsburgh, Pa : The Combustion Institute.
7. Bukowski, R. W., R.D. Peacock, W. W. Jones, and C.L. Forney. 1991. Technical Reference Guide for HAZARD 1 Fire Assessment Method, Version 1.1. Vol. 2. National Institute of Standards and Technology Handbook 146/II. Gaithersburg, Md : National Institute of Standards and Technology.