

論文

불용성 폴리머가 탄소섬유 보강 Polymer-MDF 시멘트 복합재료의 기계적 특성에 미치는 영향

김태진* · 박춘근*

The Effects of Insoluble Polymers on Water Stability of Carbon Fiber Reinforced Polymer-MDF Cementitious Composites

T.J. Kim*, and C.K. Park*

ABSTRACT

High alumina cement(HAC) and polyvinyl alcohol(PVA) based macro-defect-free(MDF) cement composites were reinforced using short carbon fibers, 3mm in length, 1-4% in weight fraction and insoluble polymers such as polyurethane, epoxy, phenol resin, in order to increase mechanical properties and water stability. The specimens were manufactured by the low heat-press(warmpress) method. In addition, the interface and the cross-linking reaction of cement and polymers was also studied by the SEM and TEM.

Flexural strength of HAC/PVA based MDF cementitious composites was proportionally decreased with increasing fiber contents due to the undensified structure around fibers. The flexural strength of insoluble polymer added specimen was decreased with increasing fiber contents, while water stability was dramatically improved. Epoxy resin added specimen showed the highest strength with increasing fiber contents, compared with other specimens. The water stability of fiber content 4% added specimen immersed in water presented about 95%, 87% at 3 and 7 days immersed in water, respectively. The interfacial adhesive strength of fiber-matrix was very much improved due to cross linking reaction of polymer and metal ions of cement.

Tensile strength of insoluble polymers added composites as linearly increased with increasing the fiber contents. The epoxy resin added specimen also showed highest tensile strength. The 4% fiber added specimen presented 30~80% higher strength than controlled specimen.

초 록

HAC/PVA계 MDF시멘트 복합재료의 수분안정성 및 기계적 강도향상을 위하여 불용성 폴리머류(폴리우레탄, 페놀, 에폭시수지)와 탄소섬유(길이3mm)를 1-4wt% 보강하였다. 그리고 가압성형법으로 제조한 복합체의 수분침적 기간별 강도특성(수분안정성)과 계면 및 기계적 특성에 영향을 미치는 폴리머와 시멘트의 가교반응에 대하여 SEM 및 TEM 분석을 통하여 관찰하였다.

* 쌍용중앙연구소

HAC/PVA계 MDF 시멘트 복합체의 섬유함량에 따른 건조 굽힘강도는 섬유함량이 증가할수록 치밀화 구조가 저하되어 비례적으로 감소되었다. 또한 불용성 폴리머류를 사용한 경우에 건조 굽힘강도는 섬유함량이 증가될수록 저하되는 반면, 수분안정성은 크게 향상되었다. 에폭시 수지를 첨가한 경우에 수분안정성이 가장 우수하였으며, 섬유함량 4% 첨가의 경우에 3일 침적강도가 95%, 7일침적시 87%강도를 유지하였다. 이 점은 폴리머와 시멘트의 금속이온이 가교반응을 일으켜 섬유-매트릭스간 계면 부착강도를 크게 개선되었기 때문으로 추정된다.

반면 인장강도 특성은 모든 불용성 폴리머류 첨가 수준에서 섬유 함량이 증가할수록 비례적으로 증가되었으며, 역시 에폭시 수지 첨가의 경우에 강도특성이 가장 우수하였다. 그리고 섬유함량 4% 첨가된 경우에 있어서 인장강도는 섬유함량 0% 대비 약 30~80% 높게 나타났다.

1. 서 론

탄소섬유는 가볍고 비강도, 비탄성율이 크기 때문에 고성능 복합재료의 보강재로써 우주, 항공분야와 군사, 스포츠 레저용품 분야에서 주로 사용되어 왔으나, 최근에는 액화가스 저장용기, 해양구조물, 원자력, 경량 내외장재, 내진용 토목·건축 재료분야에서 보강재료로서 빠르게 적용되고 있다[1]. 토목 건축분야에서 탄소섬유 적용의 장점은 시멘트 수용액인 고알칼리 용액에서 화학적으로 안정하고, 비강도가 크기 때문에 시멘트 콘크리트의 최대 단점인 취성 개선에 효과적이기 때문이다 [2].

한편 고함량 알루미늄 시멘트(high alumina cement, HAC)와 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol, PVA)이 조합된 HAC/PVA계 macrodefect-free(MDF) 시멘트 복합체의 굽힘강도특성은 매우 우수하지만, 취성이 세라믹스와 동등수준이기 때문에, 취성 개선을 위해서는 비강도가 큰 섬유의 사용이 요구되고 있다. 따라서 Birchall[3]은 나일론섬유(인장강도 400MPa, 직경0.2mm, 섬유길이 6mm)를 보강재로 사용한 결과 임계섬유 부피가 보통 포틀랜드 시멘트 매트릭스에서 1.9%수준이었지만, MDF시멘트에서는 30%로 매우 높아졌는데 그 이유를 나일론 섬유의 탄성계수가 MDF 시멘트 매트릭스 보다 낮기 때문으로 설명하였다. 그러나 Kevlar섬유(인장강도 2,900MPa)를 사용하면, 보통 포틀랜드 시멘트에서 0.26%, MDF시멘트에서 4.1%로 나일론 섬유에 비하여 임계섬유 함량이 크게 감소하는 것으로 나타났다.

한편 Wei[4]에 의하면 섬유보강 시멘트 복합재료에서 섬유와 매트릭스간 계면 접착강도 향상을 위하여 사용한 커플링제는 유기계, 무기계 관능기를 모두 가지고 있기 때문에, 계면을 화학적으로 연결하는 교량적 역할을 하여 섬유표면 개질, 접착력 향상 및 기공감소

등 복합체 물성을 크게 개선시키는데 효과적임을 관찰한바있다.

따라서 본 연구에서는 HAC/PVA계 MDF시멘트 복합재료의 수분안정성 및 기계적 강도향상을 위하여 불용성 폴리머류(폴리우레탄, 페놀, 에폭시수지)와 고강도 탄소섬유(길이3mm)를 1-4wt% 보강하였다. 그리고 저온가압 성형법으로 제조한 복합체의 수분침적 기간별 강도특성(수분안정성)과 계면구조 및 기계적 특성에 미치는 폴리머의 영향을 검토하고자 폴리머와 시멘트간 가교반응 흔적을 SEM 및 TEM으로 관찰하였다.

2. 실험재료 및 방법

고함량 알루미늄 시멘트(HAC) 복합체에 거대기공을 제거하기 위해 Table 1의 배합비에서와 같이 수용성 폴리머인 PVA를 넣고, 재료분리 방지를 위한 증점제(HPMC), 가소제(Glycerin), 작업성 개선을 위한 시멘트 응결 지연제(Citric acid)를 첨가 하였다. 또한 수분안정성 확보를 위하여 폴리우레탄(보광화학, R-S형), 페놀(코오롱 유화 KSP5010), 에폭시 수지(국도화학 EM25-60, 경화제 H23), 실란 커플링제(다우코닝 Z6020)를 첨가하였다. 한편 페놀수지 사용 수준에서는 페놀수지의 경화 반응시 축합반응에 의한 수축현상을 방지하기 위하여 개질제(modifier)로 Toresin MF-30을 페놀수지 함량의 10%를 첨가하였으며, 에폭시 수지의 경우에는 디아민계 경화제를 에폭시 수지 함량의 20%로 첨가하였다. 더욱이 복합체의 물성 향상을 위하여 짧게 절단된 탄소섬유(Toray 800HB, 인장강도 5,530MPa, 인장 탄성을 300MPa, 밀도 1.8g/cm³) 길이 3mm를 첨가하였다.

시편제조는 Table 1의 건조원료만 배합하여 Fig. 1에서 설명되는 바와 같이 Planetary mixer에서 5분씩

Table 1. The composition of MDF cement composites(to cement weight %)

High alumina cement (HAC)	Polyvinyl alcohol (PVA)	High prophy methyl cellulose (HPMC)	Glycerin	Citric acid	Insoluble polymers			Carbon fiber (3mm)	Silane coupling agent	Water
					Polyurethane resin	Phenol resin	Epoxy resin			
100	5~12	0.5	1.0	1.5	5~11	5~11	5~11	1~4	2	15

건식 혼합하고, 2차로 고유동화제 및 폴리머 수지를 적정물량으로 분산 첨가하고 5분간 습식 혼합을 하였다. 그리고 전단 혼합기(Twin roll mill)에서 고전단 혼합(high shear mixing)과 캐린더링(Calendering)을 한 후 굳지 않은 성형시편을 200×200mm 크기로 절단하여, 저온가압성형(100℃, 8MPa, 5Hr)하고, 70℃ 건조기에서 2일간 건식 양생하여 시편을 제조 하였다.

양생된 시편은 저속 다이아몬드 절단기를 이용하여 시편크기 10×5×70mm로 수준별 총 35개씩을 절단하여 건조상태의 굽힘강도와 실온의 물 속에 3, 7, 14일간 침적후 표면을 젖은 천으로 닦고 즉시 굽힘강도(수분안정성)를 측정하였다. 실험조건은 크로스헤드속도 0.5mm/min, 스팬 30mm의 3점 굽힘 실험으로 각 수준별 7개씩 실험하여 중앙값 5개의 평균값을 취하였다. 인장강도시험은 동일조건에서 건조상태의 인장강도만 측정하였다. 시험후 파단면을 SEM으로 관찰하고 수화물과 계면구조를 연구하였으며, 폴리머의 가교반응 흔적에 대해서는 EF-TEM(독일 Carl Zeiss사 EM 912

Omega)을 통하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 휨강도 특성

Fig.2는 난용성 폴리머가 첨가되지 않은 HAC/PVA계 탄소섬유 보강 MDF 시멘트 복합체의 수분침적 기간에 따른 굽힘강도 특성으로 섬유함량이 증가될수록 섬유 미첨가 경우에 비하여 초기 수분침적 굽힘강도가 저하되었다. 그 이유는 섬유 미첨가의 경우 수용성 폴리머 첨가에 의한 거대공극 제거로 치밀화된 복합체 구조를 형성하여 복합체 자체강도가 높고, 수분 침적 초기에는 시멘트 입자를 둘러싸고 있는 수용성 폴리머 피막을 통한 입자 내부로 수분 확산속도가 느리게 일어나 강도 유지성이 양호하지만, 장시간 수분침

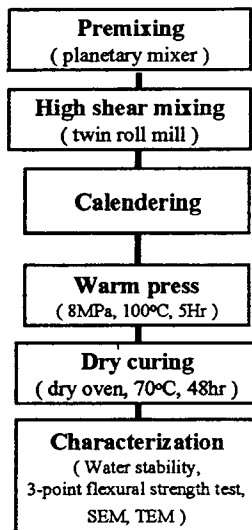


Fig. 1. The experimental procedure

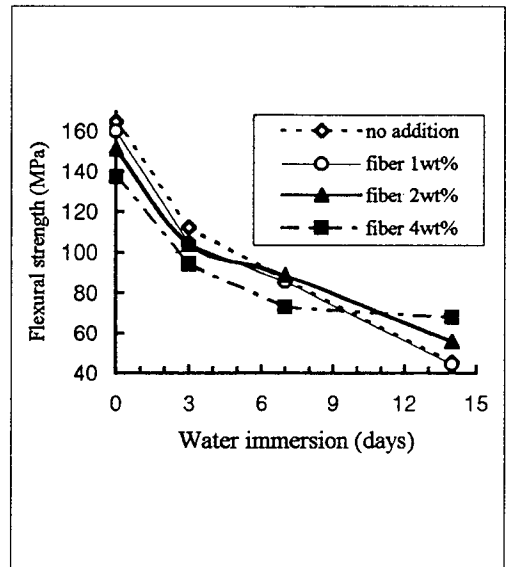


Fig. 2. Flexural strength vs water immersion days of MDF cement with PVA 7% and silane coupling agent 2% for fiber content

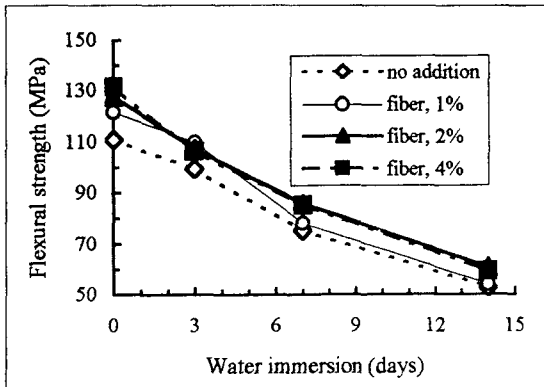


Fig. 3. Flexural strength vs water immersion days of MDF cement composite with PVA 7%, silane coupling agent 2% and polyurethane resin 7% for various fiber fractions.

적(7일이상)시에는 폴리머 피막의 많은 부분이 손상을 받기 때문에, 노출된 미수화 시멘트 입자주변으로 수분 확산속도가 빠르게 진행되어 수화반응이 일어나고 이로 인한 부피팽창으로 급격하게 강도가 저하되는 것으로 추정되고 있다[5].

반면, 섬유보강 시멘트 복합재료에 있어서 섬유함량이 증가되면 혼합과정에서 섬유주변에 연행 공기량이 증가되고, 또한 섬유의 랜덤 배향성이 저하되어 초기 수분침적 기간에서는 섬유주변의 공극으로 수분확산이 쉬워지나 장기 침적시에 재 수화반응 영향으로 발생하는 부피팽창등의 현상을 보강된 섬유에 의하여 강도의 급저하를 제어하는 것으로 고려할수 있다[3]. 즉 순수 MDF 시멘트 복합체에 섬유보강시 섬유-매트릭스간 계면구조의 치밀성이 저하되기 때문에 강도개선을 위한 섬유보강 효과가 크지 못하였다.

이결과는 Muhua[6]등이 탄소섬유 혼입량 2-6wt% 첨가한 실험에서 섬유함량이 증가함에 따라 충격에너지는 대폭 개선되었지만 굽힘강도는 개선되지 않았던 결과와 유사하였다. 한편 笠井哲郎[7]등은 섬유-매트릭스간 계면구조를 관찰한 결과 전이대가 존재하며, 시멘트 수화물의 핵등이 생성되는 취약한 계면에서 파괴가 일어남을 관찰한 바 있다.

Fig. 3 및 Fig. 4는 PVA 7%, 실란 커플링제 2% 첨가 조건에서 각각 우레탄 수지와 에폭시 수지를 첨가한 복합체 경우에 탄소섬유함량 증가에 의한 기간별 수분 침적 강도를 나타낸 것이다.

Fig. 3은 폴리우레탄 수지 7% 첨가 조건에서 탄소 섬유길이 3mm를 1~4wt%첨가한 경우에 수분침적 기간별 굽힘강도 특성으로 탄소섬유의 함량에 관계없이

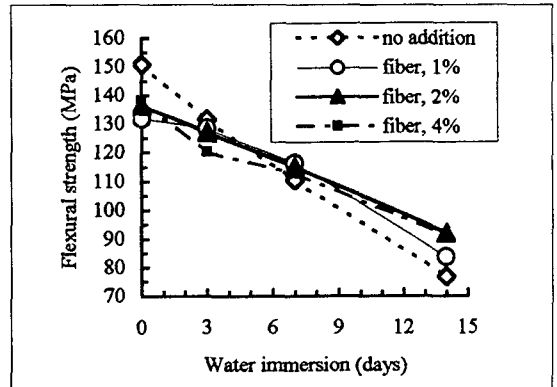


Fig. 4. Flexural strength vs water immersion days of MDF cement composite with PVA 7%, silane coupling agent 2% and epoxy resin 7% for various fiber fractions

각 수준에서 모두 크게 저하되었는데, 이것은 폴리우레탄수지의 점탄성 성질에 의하여 MDF 시멘트와 혼합시 계면조직의 치밀화에 나쁜 영향을 주기 때문으로 추정되었다. 한편 Fig. 4는 에폭시수지 7% 첨가조건에서의 섬유함량에 따른 수분침적 강도 변화를 측정한 결과 7일 이후 침적시 섬유함량 2%에서 최대강도를 나타내었다. 이때 3일 침적강도는 건조강도의 95%, 7일 및 14일 침적강도는 각각 87%, 70%수준이었다.

그리고 난용성 폴리머를 함께 첨가한 경우에 건조 굽힘강도는 Fig. 2의 순수 MDF 시멘트 대비 전 수준에서 저하되었으나 수분침적 강도는 오히려 매우크게 향상되는 것을 알수있다. 이때 에폭시수지 첨가시 수분 침적강도(수분 안정성)는 우레탄수지 사용에 비하여 우수한데, 이점은 에폭시수지가 경화후에 시멘트입자 및 섬유와의 부착특성이 향상되어 수분침적시 Topochemical 반응에 의한 미수화 시멘트 입자의 반응성을 크게 지연시키기 때문이며, 첨가하는 폴리머에 의하여 섬유-매트릭스간 계면구조 특성을 변화시켜 복합체의 물성을 제어할수 있는 것으로 기대된다.

한편 Fig. 5는 페놀수지가 첨가된 MDF 복합체에서 섬유함량 증가에 따른 건조상태의 굽힘강도 특성으로 섬유함량이 2%에서 최대값을 보였다. 이것은 섬유함량이 증가될수록 계면구조의 치밀화에 악영향을 미치기 때문이며, 페놀수지가 열경화시 수축크랙과 3차원 가교 반응에 의한 물분자의 휘발과 미세한 밀도변화등 복합적인 영향으로 추정된다. 그리고 사용된 불용성 폴리머 중 가장 낮은 물성치를 발현한 근본적 이유는 수용성 PVA의 전이온도를 고려하여 페놀수지의 충분한 경화 온도(200℃)이하에서 양생 시켰기 때문에 페놀수지의

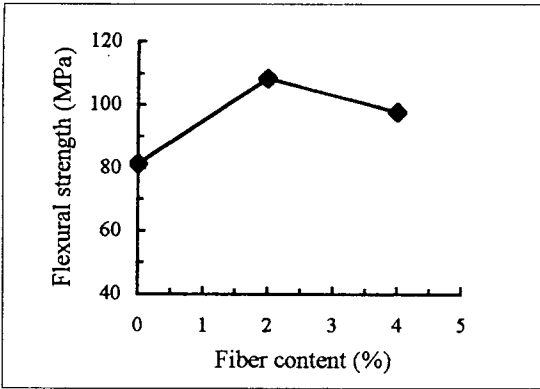


Fig. 5. Flexural strength vs fiber content of MDF cement composite with PVA 7%, silane coupling agent 2% and phenol resin 7% for various fiber fractions

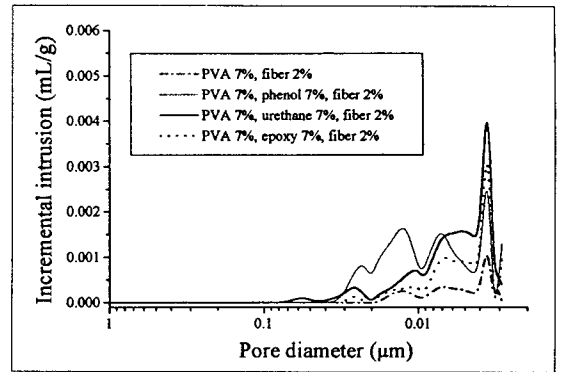


Fig. 6. Total pore volume vs pore size distribution of MDF cement composite added with PVA 7%, fiber content 2% and silane coupling agent 2% for various insoluble polymers.

Table 2 Total pore area and median pore diameter. (from Fig. 6 data)

Polymers	PVA	Phenol resin	Polyurethane resin	Epoxy resin
Total pore area(m ² /g)	3.248	10.926	13.730	9.397
Median pore dia.(area)	0.0036	0.0040	0.0038	0.0037

충분한 경화반응이 진행되지 못한 점으로 판단된다.

아울러 Fig. 6 및 Table 2는 폴리머 종류별 첨가 복합체의 총기공 면적 및 평균기공크기 측정값으로 에폭시 수지 첨가의 경우 순수 PVA/HAC계 MDF 시멘트 복합체에 비하여는 큰값이나 다른 불용성 폴리머에 비하여 작게 나타나고있다. 그러나 우레탄과 페놀수지를 첨가한 경우에 평균기공은 0.01~0.05μm 범위로 복합체 강도에 치명적 영향을 주는 0.1μm이상의 거대기공은 검출되지 않았다.

힘강도 측정후 파단면의 미세구조는 SEM으로 관찰한 결과 Fig. 7에 나타내었다. 이때 (c)의 에폭시 첨가 경우에는 섬유표면이 다른 수지에 비하여 코팅된 흔적이 많이 보이며, 섬유의 파단 형상도 pull-out 보다는 대부분 섬유파단을 일으켰는데 이 현상은 섬유-매트릭스의 계면 접착강도가 크기 때문으로 추정 할 수 있다. 반면 (a)의 PVA만 첨가된 경우와 (b)의 폴리우레탄이나 (d)의 페놀수지의 첨가 경우에는 인발(Pull-out)에 의한 복합체 파단이 크며, 인발된 섬유표면도 깨끗하게 관찰되는 점으로 보아 계면접착강도가 에폭시에 비하여 낮은것을 간접적으로 추정할 수 있다.

Fig. 8은 에폭시 수지가 첨가된 MDF 복합체의 계면영역에서 폴리머의 가교 반응성을 조사하기 위하여

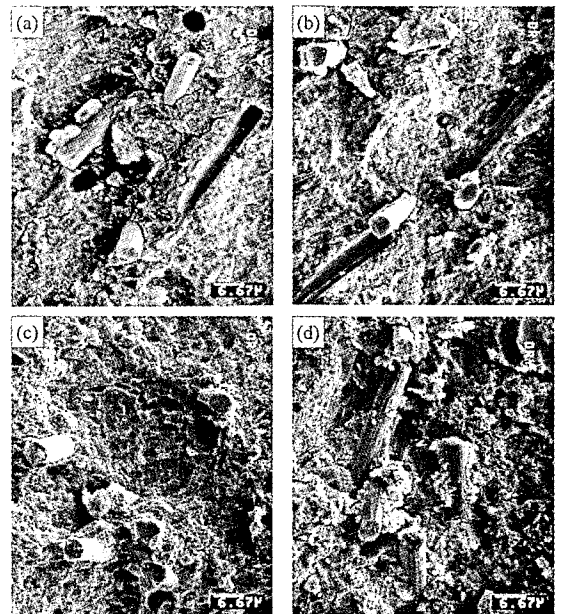


Fig. 7. SEM analysis of carbon fiber reinforced MDF cement composite
 a) only PVA added MDF cement
 b) PVA and polyurethane resin added MDF cement
 c) PVA and epoxy resin added MDF cement
 d) PVA and phenol resin added MDF cement

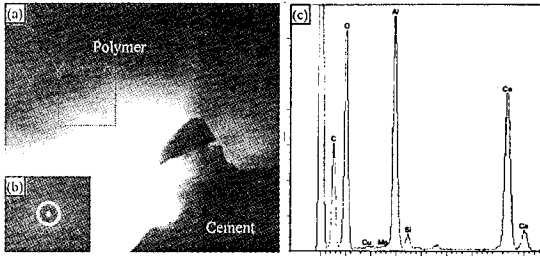


Fig. 8. Interfacial microstructure of epoxy resin added MDF cement by energy filtering transmission electron microscope(EF-TEM)
 (a) interface region between the cement and the polymer
 (b) diffraction patterns of polymer region
 (c) EDS spectrum from the polymer region

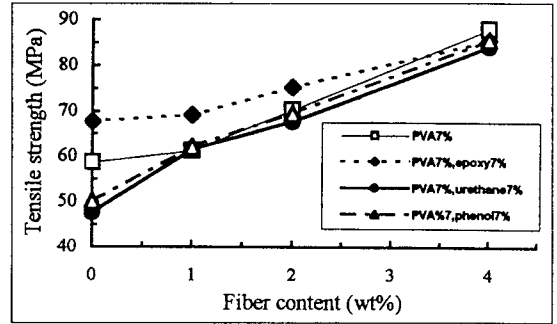


Fig. 9. Tensile strength vs fiber content of MDF cement composite with PVA 7% and silane coupling agent 2%

TEM으로 분석한 결과이다, (a)는 시멘트 입자와 입자 주변의 폴리머 계면영역으로 시멘트 입자와 폴리머 계면이며, (b)는 (a)의 폴리머 영역의 회절형태로 전형적인 폴리머 회절형상인 약하고 넓은 띠 모양을 나타내고 있으며, (c)는 폴리머-시멘트 계면의 폴리머 영역을 EDS 분석한 것으로 Ca 이온 및 Al 이온이 폴리머 영역에서 많이 검출되고 있는 점으로 보아 시멘트 수화 시 용출된 금속이온(Al^{3+} , Ca^{2+})이 폴리머(PVA, epoxy, silan coupling agent)와 가교반응을 일으킨것을 의미하며, 또한 C 및 O원자 검출은 폴리머를 구성하고 있는 원소들로 추정된다. 이 결과는 Popoola[8], Chu[9]의 관찰결과와 FT-IR을 통한 가교반응확인 연구결과와 유사하였다[10].

3.2 인장강도 특성

Fig. 9는 PVA 7%, 실란 커플링제 2% 첨가된 MDF 시멘트 복합체에서 불용성 폴리머 종류별 섬유 함량 증가에 의한 건조상태의 인장강도 특성을 나타내었는데, 그결과 섬유 함량이 증가될수록 폴리머 종류에 관계없이 인장강도 증가폭이 비례적으로 증가되었다. 그리고 본 실험 범위에서 최대 섬유함량인 4%수준에서 최대인장강도를 나타내었으며, 이때 섬유 무 첨가 대비 강도가 약 30- 80%향상되는 것으로 나타났다. 아울러 에폭시수지 첨가의 경우에 인장강도 특성이 가장 크게 발현하였으며, 이때 복합체 파괴시 섬유파괴형상은 대부분 섬유의 관통크랙에 의해 파괴를 일으키는 것으로 Fig.6의 SEM 분석에서 확인된 바 있다. 이 점은 역시 실란 가교제 첨가에 의한 시멘트-섬유-폴리머간의 가교반응성 증대로 복합체 계면접착강도가 크게 개선 되기 때문으로 추정할수 있다. 그리고 본 실험

수준에서 수분침적 기간별 인장강도 특성은 수분침적 후 강도저하가 큰 폭으로 될 것으로 추정되었기 때문에 실험계획시 제외 시켰었다.

한편 Larson등[11]은 탄소 단섬유 보강 시멘트 복합체에서 인장강도를 통한 섬유-매트릭스 계면접착력 향상연구 결과 라텍스와 같은 폴리머를 첨가하면 계면 접착강도개선에 큰 효과가 있으며, 접착강도 수준에 따라 복합체 파단형상이 달라지고 최적강도와 취성 개선을 위해서는 계면접착강도가 적정수준을 유지해야 됨을 언급한바 있다. 그리고 Fig. 9의 섬유함량 0%에서 폴리우레탄이나 페놀수지가 첨가된 경우에 PVA만 첨가한 수준에 비하여 인장강도가 낮은 이유는 불용성 폴리머 첨가로 복합체 제조공정시 폴리머별 자체특성에 의하여 복합체의 미세구조가 변화되기 때문이며, PVA 7%만 첨가하여도 인장강도 특성이 크게 개선되고 있음을 알 수 있다. 또한 섬유함량이 증가할수록 기울기가 크게 증가되었으며, 특히 불용성 폴리머가 첨가된 MDF 시멘트 복합체에서 인장강도 증가율은 폴리머 특성별 계면구조변화와 섬유의 첨가량 사이에 임의의 상관관계가 있는 것으로 추정되고 있다.

4. 결 론

불용성 폴리머류와 고강도 탄소섬유길이 3mm를 1-4wt% 보강, 가압 성형법으로 제조한 HAC/PVA계 MDF 시멘트 복합체의 기계적 특성과 수분안정성에 미치는 폴리머의 영향은 다음과 같다.

1. 순수 HAC/PVA계 MDF 시멘트 복합체에서 섬유

유함량에 따른 건조 굽힘강도 및 수분안정성은 섬유 함량이 증가할수록 섬유주변 구조의 치밀화가 저하되어 비례적으로 감소되었다.

2. 불용성 폴리머중 에폭시수지 첨가 경우에는 건조 굽힘강도 및 수분안정성이 가장 우수하였으며, 섬유 함량 4% 수준에서 3일, 7일 침적강도가 건조강도 대비 각각 95%, 87%수준이었다.

3. 복합체의 계면에서 시멘트의 금속이온과 폴리머 간의 가교반응이 관찰되었다.

4. 인장강도 특성은 모든 폴리머류 첨가 수준에서 섬유 함량이 증가할수록 비례적으로 증가되었고, 섬유 함량 4% 수준에서 무첨가 대비 약 30~80% 향상되었으며, 특히 에폭시 수지가 첨가된 경우에 가장 우수하였다.

후 기

본 연구는 통상산업부 공업기반기술 개발사업과제 지원에 의해 이루어졌으며 또한 기초과학 지원연구소 중앙분석 기기부의 분석협조에 감사드립니다.

참고문헌

1. Ohama, Y., "Carbon-Cement Composites", Carbon, Vol. 27, No. 5, 1989, pp.729-737.
2. Ohama, Y. and Endo, M., "Properties of Car-

bon Fiber Reinforced Cement with Silica Fume", Concrete International, March, 1985, pp58-62.

3. Birchall, J.D., "Fiber Toughening of MDF Cement", Journal of Mat. Sci. 20, 1985, pp37-45.

4. Wei, S. and Dongtong, C., "The Effect of Hybrid Fibers and Coupling Agents on Fiber Reinforced Cement Matrix". 9th ICCI, Vol. 2, 1993, pp949-954.

5. Nho, J.S. et.al. "The Study of Water Stability of MDF Cement Composite by addition of Silane Coupling Agent". J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 35, No. 5, 1988, pp421-428.

6. Muhua, T., Jinping, L. and Keru, W., "The Toughness of Nylon Fiber Mats Laminated MDF Cement Composites", Cement & Concrete Research, Vol. 24, No. 6, 1994, pp1185-1190.

7. 笠井哲郎, 菊本幸雄, "Double Mixingで 製造した短纖維補強 Mortar의 曲げ 特性", Concrete 年次報告集 Vol. 18, No. 1, 1996, pp1137-1142.

8. Popoola, O.O., Kriven, W.M., Young, J.F., "Microstructural and Microchemical Characterization of a Calcium Aluminate-Polymer Composite(MDF Cement)", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 74, No. 8, 1991, pp 1928-1933.

9. Chu, T.J., Robertson, R.E., "Effects of Poly(Vinyl Alcohol) on Fiber Cement Interfaces. Part II : Microstructures", Advn Cem Bas Mat, No1, 1994, pp 122-130.