

論文

케블라/PVB 변성 페놀 복합재료의 경화 거동

이승구* · 박종규* · 윤영주* · 육종일*

Cure Study on the Kevlar/PVB Modified Phenol Composite

Seung-Goo Lee*, Jong-Kyoo Park*, Young-Ju Yun* and Jong-Il Yuck*

ABSTRACT

A cure behavior of Kevlar/PVB-Phenol Composite, which adopts PVB modified phenol as the matrix, was studied. During the cure, the volatiles of it were analyzed by thermogravimetical method. Most of the volatiles were produced before 140°C.

Rheometric and Dielectrometric analysis were applied to verify the flow behavior of PVB modified phenol during the cure process. It shows different cure behavior from pure phenolic resin in the presence of PVB in phenolic resin. Considering the volatiles and fluidity in the cure process, more than three times bumpings were needed for degassing in compression molding from 120°C with 10 minute time interval. Under the actual compression molding condition, a difference of heat transfer was appeared in the thickness direction of composite. The control of heating rate and time of cure step was performed to reduce the difference of heat transfer.

In this study, the optimal cure cycle was established and the final cured composites had good physical and mechanical properties.

초 록

PVB 변성 페놀을 매트릭스로 한 케블라/PVB 변성 페놀 복합재료의 경화 거동을 연구하였다. 경화과정 중의 휘발성분을 TGA로 분석하였으며 그 결과 대부분의 휘발성분은 140°C 이전에 발생되는 것을 알 수 있었다.

수지 경화 과정 중의 유동 거동을 Rheometer와 Dielectrometer를 사용하여 고찰하였는데 PVB가 페놀 수지에 혼입됨에 따라 순수페놀과 다른 경화거동을 나타내었다. 경화 과정 중에 발생하는 휘발

* 국방과학연구소

성분과 수지의 유동성을 고려하여 프레스 압축성형시 120°C부터 10분간격으로 3회 이상의 Bumping을 수행하므로써 경화반응중에 생성되는 휘발성분을 대부분 제거할 수 있음을 알 수 있었다.

케블라/PVB변성 페놀 복합재의 실제 압축 성형시에 두께방향으로 열전달 편차가 나타났으며 이것은 승온속도와 최종 경화 step의 시간을 조절하므로써 개선될 수 있었다. 분석결과를 토대로 결정된 경화 사이클로 복합재를 제조하였고 제조된 복합재는 양호한 물성을 나타내었다.

I. 서 론

고분자계 섬유강화 복합재료의 응용분야가 확대됨에 따라 복합재료의 구조적, 기능적 특성에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는데, 특히 내충격성 구조재료로서 많은 관심을 모으고 있다[1-3]. 최근에는 충격속도가 100m/sec 이상에서의 고속 충격에너지 흡수 및 분산성 재료에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 섬유강화 복합재료는 고속충격에 대한 투과저항성, 고 충격에너지 흡수성, 경량성 및 경제성 등의 장점으로 고속충격 방호용 재료로서 크게 주목을 받고 있다[4-5]. 복합재료의 고속충격에 대한 연구는 미국의 Natik Research Center, Owens Corning사와 Allied Signal사 등에서 활발히 진행되고 있고 일부는 실용화에 이르고 있는 것도 있으나[6-8] 국내에서는 거의 연구 발표되지 않고 있다.

고속충격에 대한 방호재료로서 응용되고 있는 고분자계 섬유강화 복합재료는 충격수준(Impact Level)에 따라 가장 적절한 섬유강화재와 매트릭스 수지를 조합하여 사용하게 된다. 케블라/페놀계 복합재료가 그중의 하나로서 연구되고 있는데 이때 매트릭스로 사용되는 페놀 수지는 내열, 내염성은 우수하나 매우 취성이 커서 내충격성 재료로 사용하기 위해서는 인성을 향상시킬 필요가 있다. 열경화성 고분자 수지의 인성을 증가시키기 위해서 수지내에 PVDF (Polyvinylidene fluoride) 나 PEEK (Polyetheretherketon)을 혼합시키거나 CTBN (Carboxyl terminated butadiene acrylonitrile) 등 탄성체로 개질시키는 방법이 보고되고 있는데 [9-11], 그 중의 한가지가 PVB (Polyvinylbutyral) 탄성체로 개질시키는 것이다. 페놀 수지를 PVB로 개질시킨 PVB변성 페놀수지는 순수 페놀 수지보다

내열성은 약간 감소하지만 인성이 크게 증가되어 내충격성 재료로 이용하기에 적합하다.

일반적으로 페놀 수지를 사용하여 복합재료를 제조할 경우 용매 및 반응부산물의 다량발생과 수지 유동성의 불균일 등으로 인하여 최종 제품의 기공 생성 등 성형공정상 많은 어려움이 있다. 특히 PVB 변성 페놀은 반응과정이나 경화거동이 매우 복잡하여 성형공정상 어려움이 많고 최종 제품에서도 기공이나 결함이 발생하는 경우가 많다.

따라서 본 연구에서는 케블라/PVB변성 페놀 복합재료의 경화거동을 열분석과 Rheometer 및 Dielectrometer를 이용하여 분석 고찰하므로써 케블라/PVB 변성 페놀 복합재료의 최적경화조건을 설정하고자 하였다.

II. 실험

본 연구에서 사용된 케블라-29는 DuPont사 제품으로 3000 Denier, 4×4 Basket, Count 20×20/inch²로 제조된 것을 사용하였고 매트릭스는 강남 화성(주)에서 고내충격성용으로 개발된 KC-4600P PVB 변성 페놀을 사용하였다. 이때 페놀 수지내의 PVB 함량은 47wt% 이었고 PVB의 분자량은 35,000이며 Hydroxyl기의 농도는 18~20%이었다. 프리프레그 제조는 메탄올을 용매로, 점도를 5,000cps로 조절하여 프리프레그 Tower장치를 사용하여 제조하였다. 이때 프리프레그의 수지 함유량 (Resin Content)과 면적당 섬유함량(Fiber Areal Weight)은 각각 22wt%와 459g/m²이었다. 복합재료의 성형은 Hot 프레스를 이용하여 압축성형을 하였는데 경화중 주위로의 열발산을 막기 위해 단열재로 주위를 단열하여 주었다. 경화과정에서 발생하는 휘발성분과

반응 부산물의 양을 DuPont사의 2100 Thermal analyzer-TGA로 분석하였다. 또한 경화거동의 관찰은 Micromet Instrument사의 Eumetric System III Microdielectrometer와 Rheometrics사의 RDS-III를 사용하여 행하였다. 실제 프레스에서의 200 mm×200mm 시편의 압축 성형에 대한 Dielectrometer 측정시에는 여러개의 Dielectric 센서를 동시에 측정할 수 있도록 Multiplexer를 함께 사용하였고, Dielectric 센서는 Thermocouple이 내장되어 있는 낮은 전도도 영역의 마이크로 칩 형태의 것을 사용하였다. Rheometer분석은 직경 25mm의 평형판 사이에 수지 및 프리프레그를 삽입하여 2%~5% Strain 범위에서 온도변화에 따른 동적 점도변화를 측정하였다. 경화거동 관찰로부터 얻은 경화조건을 이용하여 복합재료 시편을 제조하였고 제조된 복합재료에 대하여 밀도 및 압축을 측정과 인장, 굴곡, 압축시험을 행하였다. 이때 인장시험은 ASTM D-3039, 굴곡시험은 ASTM D-790, 압축시험은 D-3410을 기준으로 하여 시험하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1은 PVB 변성 페놀 수지를 2°C/min로 온도를 상승시키면서 TGA 측정을 한 결과를 무게감량 적분곡선과 함께 나타낸 것으로서 50°C 부근에서부터 140°C까지 하나의 큰 피크를 볼 수 있다. 이것은 초기에 용매로 사용된 메탄올의 휘발과 경화반응에서 생성되는 물의 휘발에 의한 것으로 생각된다. 즉 50°C 부근부터 용매인 메탄올의 휘발과 함께 페놀과 Formaldehyde가 Hydroxy Benzyl Alcohol을 생성하고 이것이 다시 축합하여 1차적인 경화를 이루는 과정에서 생성되는 물이 휘발하는 것으로 볼 수 있다. 물론 그 이후 160°C~170°C 사이에서 PVB와 페놀의 Hydroxy 기간의 축합반응에 의한 물의 발생이 계속되지만 140°C 이전의 경화반응 보다는 비교적 적은 양이 발생하는 것으로 보여진다.

Fig. 2는 케블라/PVB 변성 페놀 프리프레그를 5°C/min로 승온시키면서 TGA 측정을 한 결과이다. 프리프레그 중의 수지함량은 약 22wt%로서 140°C 이하에서 수지중의 30% 이상이 휘발되는 것을 볼

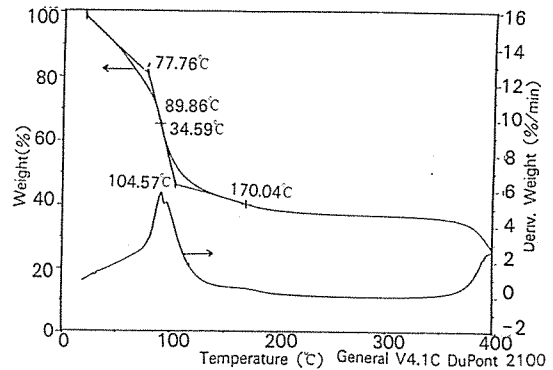


Fig. 1. TGA Thermogravimetric Analysis (TGA) of PVB Modified Phenol Resin with 2°C/min Heating Rate.

수 있는데 이것은 Fig. 1에서와 같이 용매인 메탄올의 휘발과 경화반응의 부산물인 물의 휘발에 의한 것으로 생각된다

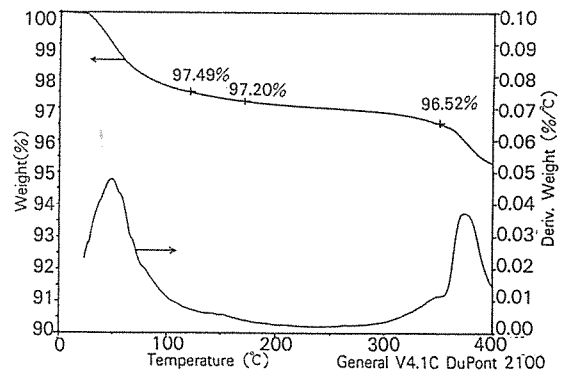


Fig. 2. TGA Thermogravimetric Analysis (TGA) of Kevlar/PVB Modified Phenol Prepreg with 5°C/min Heating Rate.

이러한 TGA의 결과로부터 고려할 사항은 복합재료 제조시에 발생하는 용매 및 부산물에 의한 휘발성분을 제조과정중에 효과적으로 제거시키는 것이다. 만일 휘발성분의 제거가 충분치 못하면 최종 성형된 복합재료내에서 기공이 생성되어 물성이 떨어지게 되므로 페놀 수지의 경화 과정에서 휘발성분의 제거는 매우 중요한 인자가 된다. 열경화성 수지를 사용하는 복합재료 제조시에 휘발성분 제거를 위하여 진공 백(Vacuum Bag) 성형을 하는 방법이

있는데, 이는 고품질의 복합재료를 얻을 수 있지만 공정시간이 길어지고 작업성이나 경제성 면에서 큰 단점이 있다. 따라서 일반적으로는 비교적 간편한 프레스에서의 압축 성형법을 이용하게 되는데, 압축성형에서는 발생하는 휘발성분의 제거를 위하여 Bumping 공정을 이용하는 것으로 알려져 있다. Bumping은 경화 사이클 중에 휘발성분의 발생이 많은 시점에서 금형을 급속히 한번씩 여닫는 것을 수회 반복하는 것으로 복합재료 시편 내부에서 발생하는 휘발성분을 가압과 상압을 반복하여 성형공정 중에 능동적으로 제거할 수 있는 것으로 알려져 있다[12].

본 연구에서도 이런 관점에서 경화 과정중의 휘발성분제거(Degasing)를 위한 Bumping공정을 고려하게 되었다. 이 Bumping 공정의 적절한 시간 및 횟수를 확정하기 위해서는 휘발성분이 발생되는 온도 및 시간 등을 관찰하여야 하고 또한 수지의 유동성도 함께 고려하는 것이 필요한데 본 연구에서는 PVB 변성 페놀 수지의 경화중의 유동특성을 관찰하기 위하여 Rheometer와 Dielectrometer를 사용하였다. Fig.3은 Rheometer로 PVB변성 페놀 수지를 5°C/min로 승온시키면서 점도변화를 측정된 결과이다. Fig.3에서 보면 90°C까지는 점도가 감소하다가 그 이후 계속 증가하게 되며 120~150°C 사이에서 하나의 턱을 이루고 이후 다시 점도가 증가하게 된다. 점도가 상온에서 90°C까지 감소하는 것은 수지가 승온에 따라 용융되므로서 나타나는 현상이고 90°C 이후의 영역에서는 용매인 메탄올의 휘발과 Hydroxy Benzyl Alcohol간의 축합반응에 따라 경화가 진행되어 점도가 증가되었기 때문에 나타나는 현상이다. 그리고 120~150°C 사이의 턱이 생기는 것은 페놀 수지에 혼입되어 있는 열가소성인 PVB 탄성체의 용융에 따라 일시적으로 전체적인 수지의 점도상승이 정지 또는 늦추어지는 것으로 생각되며 그 이후에서는 PVB와 페놀의 Hydroxyl기간의 축합반응이 진행됨에 따라 경화가 진행되므로써 점도가 상승하는 것으로 보여진다. 150°C 이후 점도가 급격히 증가하여 170°C 부근까지 증가하게 되어 측정이 불가능한 상태가 되는데 이것은 170°C 이후 대부분의 경화가 완료되기 때문으로 생각된다.

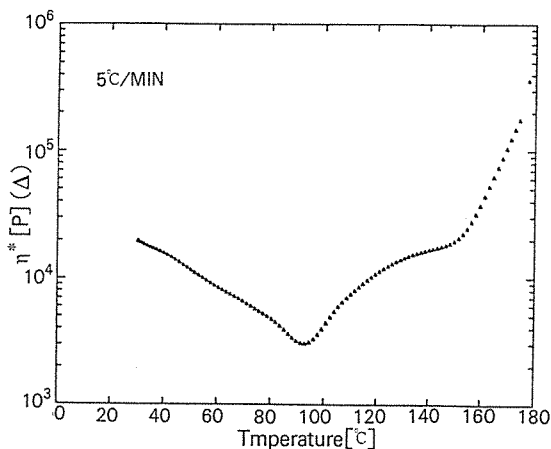


Fig.3. Rheometric Data from PVB Modified Phenol Resin with 5°C/min Heating Rate.

Fig.4에는 PVB 변성 페놀의 경화거동과 비교하기 위하여 변성되지 않은 순수한 Base 페놀 수지에 대하여 5°C/min로 승온하면서 수지의 점도변화를 Rheometer로 측정된 결과를 나타내었다. Base 페놀 수지의 승온에 따른 점도변화를 보면 90°C까지 수지의 용융에 따라 점도가 감소하다가 그 이후 175°C까지 급격한 증가를 보이게 된다. 앞의 PVB로 변성된 페놀수지와는 달리 120~150°C 사이의 턱이 나타나지 않고 있는데, 이로써 PVB 변성 페놀에서 나타나는 120~150°C 사이의 턱이 페놀에 PVB가 혼입(Inclusion) 됨에 따라 나타나는 현상임을 확인할 수 있다. 즉 용융이 100~110°C에서 일어나는 PVB가 페놀 수지에 혼입되므로써 경화 거동상의 점도 변화에 영향을 주게 되는 것으로 생각된다. 이때 PVB의 용융점보다 20°C~40°C 높은 120~150°C 사이에서 점도증가가 완만해져서 턱이 생기는 것은 PVB가 페놀에 혼입되므로써 PVB의 용융이 일어나기 어렵게 되기 때문에 나타나는 현상으로 생각된다. 이 현상은 PVB와 페놀의 Hydroxyl기간에 일부 반응에 의한 결합이 형성되어 있을 경우 PVB domain이 페놀 수지안에서 어느 정도 구속되므로 용융이 더 높은 온도에서 완만하게 일어나기 때문으로 생각할 수 있다.

Fig.3과 Fig.4의 결과 비교에서 90°C 이후의 점

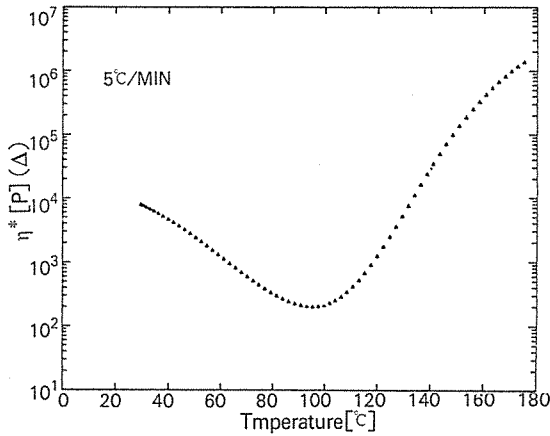


Fig. 4. Rheometric Data from Pure Phenol Resin with 5°C/min Heating Rate.

도증가 경향이 Base 페놀 수지에서 더 급격한 것을 볼 수 있는데 이 차이도 PVB의 혼입에 따른 것으로 생각된다. Fig. 5는 케블라/PVB 변성 페놀 프리프레그 1 Ply에 대하여 5°C/min로 승온하면서 점도 변화를 측정된 것인데 앞의 Fig. 3의 점성거동과 거의 비슷한 결과를 보여주고 있다.

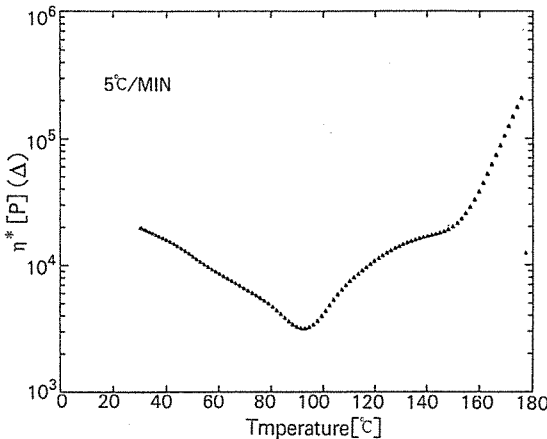


Fig. 5. Rheometric Data from Kevlar/PVB Modified Phenol Prepreg with 5°C/min Heating Rate.

Fig. 6은 Dielectrometer로 PVB 변성 페놀 수지에 대하여 5°C/min로 승온시키면서 이온점도를 측정하

결과인데 이때 이온점도는 이온 전도도의 역수를 나타낸 것으로서 정성적으로 점도변화와 대응되는 함수이다[13-14]. 이 측정결과에서도 앞의 Rheometer 측정결과와 마찬가지로 이온점도가 90°C 까지 감소하다가 그 이후부터 증가하여 120°C~150°C 사이에서 턱을 이루고 이후 다시 170°C까지 증가하다가 완만하게 되는 것을 볼 수 있다. 170°C 이후 점도증가 추세가 완만하여지는 것은 170°C까지 대부분의 경화가 이루어지고 그 이후 나머지 경화반응이 미소하게 진행되기 때문으로 생각할 수 있다.

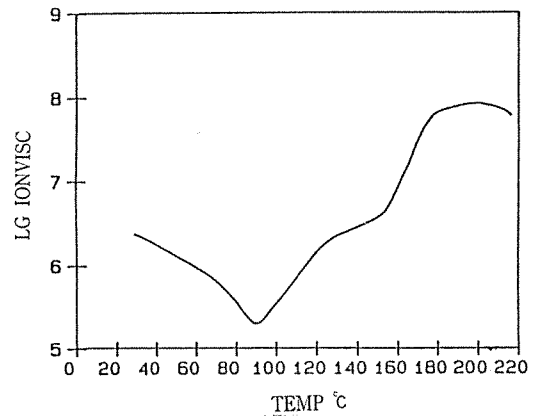


Fig. 6. Dielectrometric Data from PVB Modified Phenol Prepreg with 5°C/min Heating Rate.

TGA에 의한 경화 부생성물의 측정과 Rheometer 및 Dielectrometer에 의한 경화에 따른 점성거동 측정의 결과를 토대로 프레스에서의 압축 성형시 압력을 주는 시점과 경화 step을 결정할 수 있었다. 1차적으로 결정된 경화 싸이클은 5°C/min로 승온하여 170°C에서 유지시키는 경화 step을 두는 것으로 이때 승온중에 경화반응에서 발생되는 휘발성분을 제거 하기 위하여 대부분의 휘발성분 발생이 끝나는 120°C에서부터 압력을 주는 것으로 하였다. 이 120°C에서부터의 가압은 점성거동과도 관련되는 것으로 120°C~150°C 사이의 점성거동중 턱이 되는 부분에서 압력을 가하므로써 프리프레그 사이의 압착을 적절히 해줄 수 있을 것으로 생각된다. 물론 점성거동만으로

판단하기에는 점도가 가장 낮은 부분인 80°C~100°C 사이에서 압력을 주는 것이 압착에는 더 유리하지만 이 온도 영역에서는 휘발성분이 다량 발생하기 때문에 이때 압착을 하게 되면 미처 빠져나오지 못한 휘발성분이 복합재 내부에서 기공을 형성할 가능성이 높으며, 또한 점도가 가장 낮은 상태에서 압력을 가하므로써 다량의 휘발성분과 함께 수지가 과도하게 유출되어 복합재 내부에 수지가 부족하게 되는 현상을 일으킬 수도 있다. 그러므로 휘발성분의 발생이 비교적 적으면서 점성거동이 압착에 적당한 120°C 부서의 온도영역에서 압력을 주는 것이 적절할 것으로 생각된다[15].

한편 앞에서 결정된 120°C에서 부서의 가압시에 효과적인 휘발성분 제거를 위한 적절한 Bumping 공정의 횟수를 조사하였다. 이때 프레스의 압력은 200psi로 하였고 Bumping 간격은 10분으로 하였으며 1회의 Bumping은 10초안에 완료하였다. Fig. 7은 Bumping 횟수에 따른 케블라/PVB 변성 페놀 복합재의 밀도변화를 나타낸 것이다. Fig. 7에서 Bumping 3회까지는 점차 밀도가 증가하다가 그 이후부터는 거의 일정함을 볼 수 있다. 즉 3회 이상의 Bumping에서는 밀도가 1.27g/cm³ 정도로 일정하게 되는데 이는 3회 이상의 Bumping에 의하여 경화 사이클 중에 생성되는 용매 및 부생성물 등 휘발성분이 거의 제거되어 시편내부에서 기공발생이 방지될 수 있었기 때문으로 생각된다. 또한 Bumping 공정이 없었던 경우에 비하여 1회의 Bumping에서도 밀도가 크게 향상되는 것을 볼 수 있는데, 이로 미루어보아 페놀계 복합재의 경화 공정에서 휘발성분 제거를 위한 Bumping 공정이 필수적인 것을 알 수 있다.

Fig. 7의 결과에서 3회 이상의 Bumping에 의해 경화 step까지의 모든 영역에서 휘발성분의 제거가 가능해져서 최종 시편의 밀도가 이론 밀도인 1.3g/cm³에 가까운 수준이 될 수 있었으므로 본 연구에서는 경화 사이클중에 Bumping을 120°C에서부터 10분 간격으로 3회 실시하는 것을 결정할 수 있었다. Fig. 8은 Rheometer를 이용하여 케블라/PVB 변성 페놀 프리프레그 1 Ply를 5°C/min로 승온하여 170°C에서 유지시킨 결과이다. 앞의 결과들과 거의 동일한

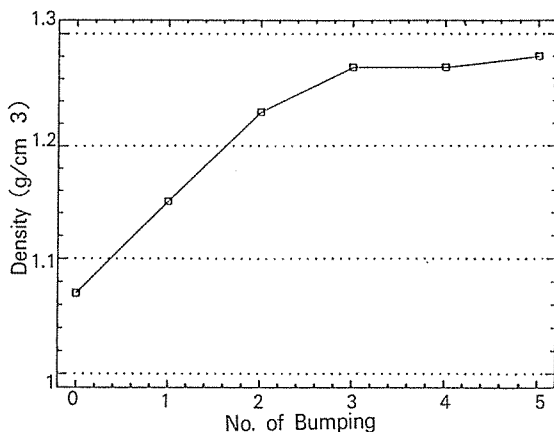


Fig. 7. Density Variation in Kevlar/PVB Modified Phenol Composite as the Number of Bumping Varied.

점성거동을 나타내고 있는데 170°C에서 30분 정도 유지함에 의하여 경화가 완료단계에 이르고 있는 것을 볼 수 있다. 즉 90°C이후 170°C까지 대부분의 경화반응이 진행되고 그 이후 170°C에서의 step에서 나머지 경화가 완료되는 것으로 생각된다.

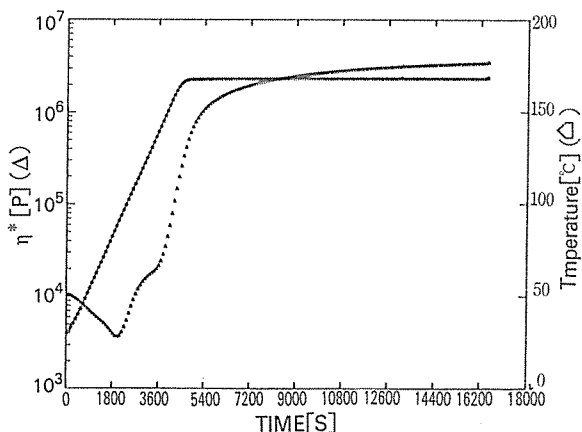


Fig. 8. Rheometric Data from the Cure of Kevlar/PVB Modified Phenol Prepreg with the Obtained Cure Cycle.

Fig. 9는 Dielectrometer를 이용하여 6 Ply 프리프레그에 대하여 5°C/min로 승온하여 170°C에서 유지시키면서 이온점도를 측정된 것이다. 이때 Dielectric 센서는 프리프레그의 3번째와 4번째층

사이에 삽입하였고 측정부위의 온도도 함께 측정하였다. 실제 프레스 판에서와 시편내부에서의 승온 상태가 약간 다른 것을 볼 수 있는데 이것은 프레스판에서 시편으로의 열전달에 의한 문제로 생각된다. Fig.9에서 나타난 결과로는 실제 시편 내부의 온도가 170°C에 도달하려면 약 10분이 더 걸리게 된다. 이러한 현상은 미소시편(직경 25mm, 두께 0.5mm)을 이용한 Rheometer 분석기에서의 측정결과와 실제 큰 시편(200mm×200mm, 두께 3mm)에 대한 공정 상황의 차이에 의한 것으로서 실제 복합재료 성형 과정에서는 이러한 차이를 조절해 주어야만 하는 것을 알 수 있다.

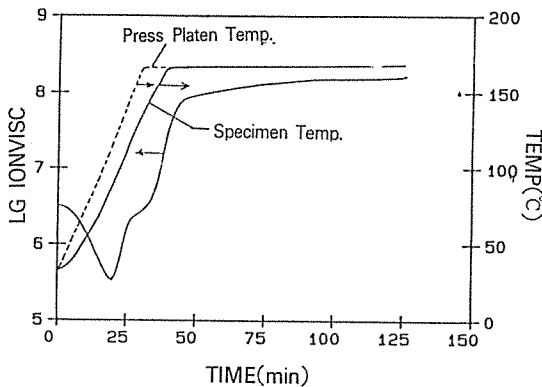


Fig. 9. Dielectrometric Data from the Cure of Kevlar/PVB Modified Phenol 6 Ply Prepreg with the Obtained Cure Cycle.

본 연구에서 생겨난 승온속도 및 시간지연의 문제는 시편내부를 기준으로하여 조절하여 줄 필요가 있다[16-17]. 이 경우 승온속도를 느리게하여 시편 내부와 프레스판이 같은 승온이 될 수 있게 하던가, 혹은 최종 경화 step의 시간을 더 길게하여 실제 시편이 경화 완료될 여건을 마련해 주는 것을 생각할 수 있다. 본 연구에서는 열전달 문제를 고려하여 6 Ply 프리프레그의 경우 승온속도를 3°C/min, 170°C에서 35분간의 step을 두는 경화 싸이클을 결정하였다. Fig.10은 이러한 경화싸이클에 의한 결과로서 어느정도 승온속도의 차이를 줄일 수 있었고 최종 경화 step에서 경화 완료 단계까지 도달할 수 있었다.

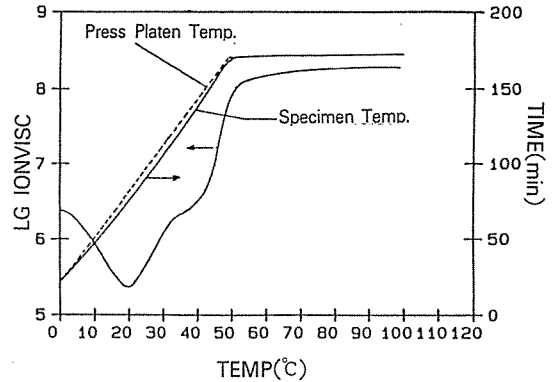


Fig. 10. Dielectrometric Data from the Cure of Kevlar/PVB Modified Phenol 6 Ply Prepreg with the Improved Cure Cycle.

Fig. 11은 케블라/PVB 변성 페놀 25 Ply 복합재의 경화과정을 Dielectrometer로 관찰한 결과이다. 이때 Dielectric 센서는 2번째층과 13번째층에 삽입되어 복합재 표면층과 중간층 사이의 경화거동의 차이를 고찰하였다. Fig.11에서 표면층은 3°C/min의 승온 속도에 거의 가깝게 온도가 올라가지만 중간층에서는 10분 정도 지연되어 승온되는 것을 볼 수 있다. 이것은 시편 표면에서부터 내부로의 열전달이 지연되므로써 일어나는 현상으로서 특히 열전달이 무기섬유에 비하여 좋지 못한 유기섬유 강화재를 사용하는 복합재에서 고려되어야 할 인자이다. 또한, 매트릭스 수지와외의 복합 및 강화재의 방향성과 직조형태에 따른 차이 그리고 공정시의 주위와의 단열문제와 시편의 압착상태 등이 이와 관련되는데 이러한 여러 가지 요인들이 복합되어 프리프레그의 열전달 상태가 결정된다[18-19]. 본 연구에서 25 Ply 적층 복합재의 표면층과 내부층의 열전달 차이를 해결하기 위해서는 중간층이 경화완료단계에 도달할 수 있도록 경화 step의 시간을 연장시켜주는 공정을 생각할 수 있다. 즉 복합재의 두께가 두꺼워짐에따라 경화 step의 시간을 늘려주는 것으로 Fig. 11의 결과로부터 25 Ply 적층 복합재의 경우 3°C/min의 승온속도에서 50분간의 경화 step을 결정할 수 있다. 보고에 의하면 두꺼운 복합재의 경우에는 경화중 복합재 내부에서 급격한 경화반응에 의하여 큰 반응열이 발생되어

이것이 경화과정상의 중요한 변수로서 고려되는데 [20-21] 본 연구에서의 케블라/PVB 변성 페놀 25 Ply 적층재에서는 이러한 현상을 발견할 수 없었다.

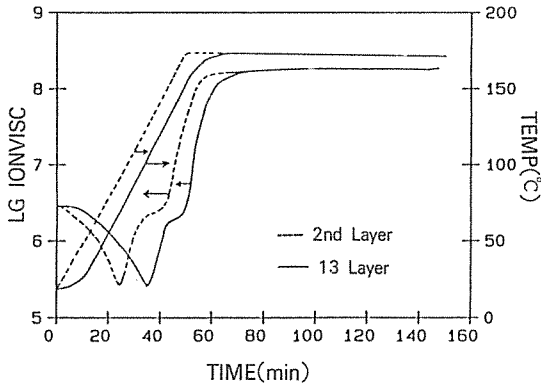


Fig. 11. Dielectrometric Data from the Cure of Kevlar/PVB Modified Phenol 25 Ply Prepreg.

TGA, Rheometer 및 Dielectrometer의 결과들을 토대로 케블라/PVB 변성 페놀 복합재의 압축 성형에 대하여 Fig. 12와 같은 경화싸이클을 결정할 수 있었다. 즉, 3°C/min의 승온속도로 170°C까지 승온하여서 복합재 두께에 따라 170°C에서의 경화 step의

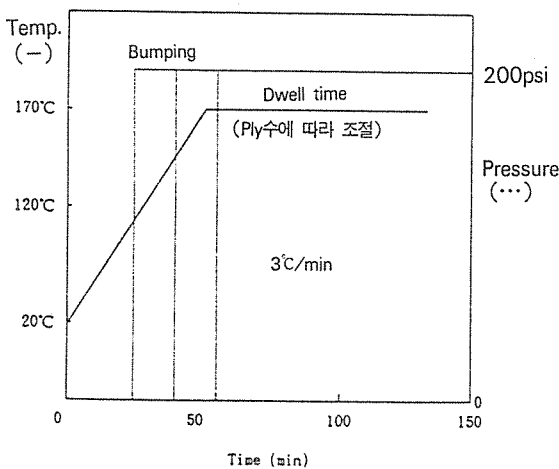


Fig. 12. The Cure of Cycle for Kevlar/PVB Modified Phenol Composites.

시간을 조절하게 되는데 6 Ply 경우 35분, 25 Ply 경우 50분을 설정하였다. 이때 압력은 120°C에서 200psi를 주면서 Bumping을 120°C에서부터 10분 간격으로 3번 행하는 것이다.

Table 1에는 Fig. 12의 경화싸이클을 적용하여 압축성형한 케블라/PVB 변성 페놀 복합재의 밀도와 섬유함유량, Ply당 두께 및 열분해 온도를 측정하여 나타낸 것이다. 제조된 복합재는 밀도가 1.27g/cm³ 이었고 섬유함유량은 80wt% 이었다.

Table 1. Physical Properties of Kevlar-29/PVB-Phenol Composite.

밀도	1.27 g/cm ³
섬유함유량	80 wt%
1 Ply 두께	0.44 mm
열분해 온도	405 °C

Table 2는 Fig. 12의 경화조건으로 제조된 케블라/PVB 변성 페놀에 대하여 인장, 굴곡, 압축시험을 행한 결과를 나타낸 것이다.

Table 2. Mechanical Properties of Kevlar-29/PVB-Phenol Composite.

인장강도(MPa)	498.2
인장강성(GPa)	10.5
굴곡강도(MPa)	99.3
굴곡강성(GPa)	7.2
압축강도(MPa)	35.6

Table 1과 2의 결과는 동일조건의 케블라계 복합재료에서 알려져 있는 물성 데이터와 비교하여 동등하거나 우수한 것으로 나타났다[22].

결론적으로 케블라/PVB 변성 페놀에 대한 경화 거동연구를 토대로 결정된 경화싸이클이 경화반응시 생성되는 많은 휘발성분의 제거 및 수지의 유동거동을 고려하여 적절하게 설정되었다고 판단되며 이 경화 싸이클에 의하여 제조된 최종 복합재는 비교적 우수한 물성을 나타내었다.

IV. 결 론

고인성 PVB 변성 페놀을 매트릭스로 사용한 케블라/PVB 변성 페놀 복합재에 대하여 경화과정중 발생하는 휘발성분과 수지 유동상의 점성 변화를 중점으로 경화거동을 분석하였다. TGA 및 Rheometer와 Dielectrometer를 사용하여 경화거동을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 케블라/PVB 변성 페놀 복합재의 경화과정중 발생하는 다량의 휘발성분은 경화사이클 중에 Bumping 공정을 도입하므로써 제거될 수 있다. 경화과정중 Bumping은 120°C부터 10분 간격으로 3회 이상 실시하는 것이 적절하다.

2. PVB가 도입된 변성 페놀은 경화과정중 순수 페놀과 다른 점성 거동을 나타내는데 PVB 혼입에 따라 120°C~150°C 온도 영역에서 경화 과정중의 점도 상승 경향이 지연되는 영역이 나타난다.

3. 경화 사이클중의 최종 경화 step에서 시편의 두께에 따른 열전달차를 고려하여 경화 step의 시간을 결정해야 한다: 6 Ply(35분), 25 Ply(50분)

4. 최종적으로 결정된 경화사이클은 다음과 같다: 3°C/min로 170°C까지 승온 후 170°C에서 두께에 따라 경화 step 시간조절 필요, 경화 중에 120°C 부터 압력 200 psi를 가하면서 10분 간격으로 3회 Bumping 실시.

참 고 문 헌

1. K. Srinivasan, W.C. Jackson and J.A. Hinkley, 36th Int. SAMPE Symp., April 15-18, 1991, pp.850
2. J. Prandy, J. Boyd and H. Recker, 36th Int. SAMPE Symp., April 15-18, 1991, pp.901
3. J.K. Kim and Y.W. Mai, Composite Sci. & Tech., Vol. 41, 1991, pp.333
4. E.A. Merriman and L.H. Miner, 10th Int. Symp. on Ballistics, Vol.2, 1987, pp.VIII-8
5. A. Vasudev and M.J. Mehlman, SAMPE Quaterly, July, 1987, pp.43

6. R.A. Prosser, Textile Res. Inst., Feb., 1988, pp.61
7. A. Bhatnagar, L.C. Lin, D.C. Lang and H.W. Chang, 34th Int. SAMPE Symp., May 8-11, 1989, pp.1529
8. D.C. Prevorsek, Y.D. Kwon, G.A. Harpell and H.L. Li, 34th Int. SAMPE Symp., May 8-11, 1989, pp.1780
9. J.Y. Liao et al "Toughening Composites by Matrix Modification", Plastic Engineering, November 1988, pp.33
10. J.C. Seferis and P.S. Theocaris, "Interrelations between Processing, Structure and Properties of Polymeric Materials", Elsevier Science Pub., 1984, pp.81
11. S.M. Moschiar, C.C. Riccardi, R.J.J. Williams, D. Verchere, H. Sautereau and J.P. Pascault, J. Appl. Polym. Sci., Vol.42, 1991, pp.717
12. H.E. Pebly, "Engineered Materials Handbook: Composites", ASM International, Vol.1, 1987, pp.5
13. D.D. Shepard, H.L. Lee and D.R. Day, 34th Int. SAMPE Symp., May 8-11, 1989. pp.407.
14. D.R. Day, 31th Int. SAMPE Symp., April 7-10, 1986, pp.1095
15. S.A. Johnson and N.K. Roberts, 34th Int. SAMPE Symp., May 8-11, 1989. pp.373
16. 이승구, 윤영주, 윤병일, 한국복합재료학회지, 2권 2호, 1989, pp.10
17. H.H. Gibbs, 30th Nat. SAMPE Symp., March 19-21, 1985. pp.1585
18. A.C. Loos and G.S. Springer, J. of Composite Materials, Vol.17, 1983, pp.135
19. C.E. Morrison and M.G. Bader, Composites, Vol.20(1), 1989, pp.9
20. A. Vasudev and T.W. Lee, 35th Int. SAMPE Symp., April 2-5, 1990. pp.1265
21. S.W. Tsai, Proceedings of Composite

Conference(두꺼운 복합재료), 국방과학연구소,
Vol. 1, 1989, pp. 49

22. B. Harmon, Ballistic Products Bulletin and
Data Sheets, ICI Fiberite Co., March, 1988, pp. 2
