

다구치 기법을 사용한 나노클레이가 첨가된 아마섬유 강화 복합재료의 충격 거동 및 연소 특성

원 천* · 김진우* · 이동우* · 김병선** · 송정일*†

Impact and Fire Retardant Properties of Flax Fiber Reinforced Nanoclay Composites by Taguchi Method

Cheon Won*, Jin-woo Kim*, Dong-woo Lee*, Byung-sun Kim**, Jung-il Song*†

ABSTRACT: This paper deals with the study of mechanical properties and impact energy absorbed by composites, made by using thermoplastic and thermoset as matrix, flax fiber and nanoclay as reinforcements. The nanoclay was sprayed on the fiber laminate directly after mixing with ethanol. This experiment designed by Taguchi method and have variable factors, i.e three types of fiber direction(F), three different nanoclay wt%(N) and three spray gun hole shapes(S). According to these conditions, composites were made and the optimum conditions were found to be F1N3S1, F1N2S1, F1N2S1 and F3N2S1 for thermoplastic, and F1N3S2, F1N3S2, F1N2S2 and F3N2S1 for thermoset which were matched with tensile strength, modulus, total impact absorbed energy and heat release rate respectively.

초 록: 본 연구에서는 단방향, 직교방향, 임의의 방향 총 세 방향성을 가진 아마섬유에 첨가형 난연제로 널리 쓰이는 나노클레이를 분산한 뒤, 이 섬유를 복합재료의 제조에 사용하였다. 나노클레이는 분산성이 다른 세가지 분사방법을 사용하였으며, 제조에 사용한 기지재는 열가소성 수지인 폴리프로필렌과 열경화성 수지인 에폭시이다. 다구찌 실험계획법을 이용해서 실험을 단순화 하였으며, 실험결과 인장강도, 탄성계수, 총 충격흡수에너지, 열 방출율에 대한 최적의 복합재료 제조 조건을 얻을 수 있었다.

Key Words: 아마 섬유강화 복합재료(flax fiber reinforced composites), 나노클레이(nanoclay), 충격 흡수 에너지(impact absorption energy), 다구찌 기법(Taguchi method)

1. 서 론

기존의 복합재료는 자연환경 내에서 쉽게 분해되지 않고, 재활용도 어려운 일반 보강재 및 충전재를 포함하고 있으며, 환경에 대한 사회적 인식의 변화 및 이에 따른 규제 강화에 따라 이러한 소재의 활용이 점점 제한을 받기 시작했다. 이를 극복하기 위해 개발된 것이 아마(flax), 대마

(hemp) 등의 천연섬유를 보강재로 사용한 바이오 복합재료(bio composites)이다. 기존의 유리섬유강화 고분자 복합재료를 대체할 수 있는 가장 적합한 친환경 소재는 바이오 복합재료라고 할 수 있으며 이는 유리섬유 복합재료에 필적할 만한 물성을 가질 뿐만 아니라 경량성, 응용성과 가격 경쟁력을 갖춘 대체소재이다. 따라서 천연섬유를 활용한 친환경 바이오복합재료에 대한 연구 개발의 중요성이 강

접수: 2013년 5월 10일, 수정: 2013년 6월 3일, 게재승인: 2013년 6월 7일

*창원대학교 기계공학과 대학원

*†창원대학교 기계공학과, Corresponding author(E-mail: jisong@changwon.ac.kr)

**한국 기계연구원 부설 재료연구소

조되고 있다.

한편, 고분자 물질이 산업 분야와 일상생활 속에 도입된 이후 고분자 재료의 용도 확장과 성능 향상을 위해 새로운 고분자의 합성, 고분자 블렌딩, 그리고 유/무기 충전재를 고분자에 충전시키는 복합재료에 이르기까지 많은 노력이 이루어져 왔다. 최근 복합재료 분야에서는 나노 기술을 이용하여 무기물의 일종인 클레이를 고분자에 충전시키는 연구가 진행되고 있다.

첨가형 난연제로 쓰이는 나노클레이는 어느정도 분산성이 있을경우, 가소화 역할을 하게 되며 그렇지 못한 경우는 충전제로만 사용하게 된다. 따라서, 이번 연구에서는 다구 쪼 실험계획법에 따라서 나노클레이를 분산성이 다른 세 가지 방법으로 아마섬유에 분산한 뒤, 아마섬유를 이용해서 복합재료를 제조하였으며 인장, 충격 및 연소시험을 통해서 그 특성을 평가하는 연구를 진행하였다.

2. 연구 방법

2.1 사용 재료

아마섬유는 천연섬유로서 기계적 물성이 뛰어나고 열전도성이 우수하여 세계 각지에서 복합재료의 소재로 적용시키는 연구가 활발히 이루어지고 있으며, 본 연구에서는 복합재료 제조에 강화제로서 Fig. 1에서와 같이 단방향, 직교, 임의의 방향, 세 방향성을 가진 아마섬유를 사용해서 복합재료를 제조했다. 제조 시 사용한 섬유는 모두 75°C에서 24시간 동안 건조시켜 사용했다.

또한 시트(Sheet) 형태의 폴리프로필렌(Poly propylene, Moplen RP241G, LyondellBasell Industries)과 에폭시수지(epoxy resin)를 각각 기지재로 하여 복합재료를 제조했다.

아마섬유 강화 복합재료에 첨가할 나노클레이(Nanoclay)의 경우 nanoclay particles(SiO₂ Nanolin DK1 series from the Zhejiang FH nanoclay Chemical Technology Company)를 사용했다. 이 나노클레이의 평균 직경과 밀도는 각각 25 nm, 0.45 g/cm³이고, SiO₂ 함유량이 95% 이상이다.

나노클레이의 경우, 섬유 질량의 5 wt%, 10 wt%, 15 wt%를 첨가하였고, 그에 따른 나노클레이와 섬유의 혼합 밀도를 계산하여 섬유 부피율을 0.25로 고정시켜 아마섬유와 기지재의 양을 결정했다. 또한 나노클레이의 경우 스프레이건의 노즐에 남아있는 양과 분사 시 섬유 외부로 버려지는

양을 고려하여 최초 계산된 나노클레이의 양에 10%를 더해 혼합시켰다. 나노클레이 및 기지재의 양을 결정하기 위하여 사용한 식은 아래와 같다.

$$\rho_f + \rho_n = \frac{(\rho_f \times m_f) + (\rho_n \times m_n)}{m_f + m_n} \quad (1)$$

$$v_f = \frac{m_f}{\rho_f} \div \left(\frac{m_f}{\rho_f} + \frac{m_r}{\rho_r} \right) \quad (2)$$

여기서, 하첨자 *c*는 복합재료, *r*은 기지재, *f*는 섬유, *n*은 나노클레이를 말한다.

2.2 복합재료 제조

섬유에 나노클레이를 분사하는 방법으로 나노클레이를 에탄올과 혼합시켜 혼합액을 만든 후 스프레이건을 사용해 섬유에 직접 분사하는 방법을 사용했다. 스프레이를 사용해 분사 할 때 분사구의 형상을 변경시켜 분사했다. Fig. 2는 각각 (a) single hole, (b) line, (c) three holes를 갖는 세 종류의 분사구의 사진이다.

분사에 사용된 스프레이건은 알루미늄으로 되어 있어 내부를 확인 할 수 없어 실제로 분사된 양을 확인하여 나노클레이 혼합액을 분사했다. Fig. 3의 (a), (b)와 같이 200 mL의 에탄올에 분사할 나노클레이와 같은 비율로 계산된 나노클레이를 혼합시켜 혼합액을 만들어 스프레이건의 통에 담고 혼합액이 더 이상 나오지 않을 때까지 분사한 후 혼합액의 질량을 측정한다. 그런 다음 Fig. 3(c)와 같이 섬유에 분사 할 나노클레이 혼합액을 통에 부어 섬유에 분사한다. 이때도 앞서와 같이 더이상 혼합액이 나오지 않을 때까지 분사한다. 그렇게 되면 Fig. 3(d)와 같이 잔존량이 생기는데 이 양은 Fig. 3(b)의 양과 같다. 이를 이용하여 각각의 wt%의 나



Fig. 2. Three different types of the spray nozzle hole shape.



Fig. 1. Three different types of the flax fabric.

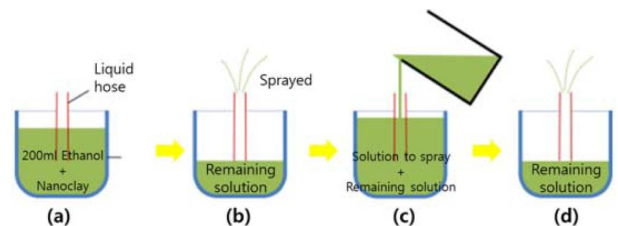


Fig. 3. Diagram of the spray progress.

노클레이를 섬유에 분사할 수 있다.

폴리프로필렌 기지재를 사용한 복합재료 제조에는 오븐(Oven)과 진공백(Vacuum bag)을 사용했으며, 개략도는 Fig. 4와 같이 나타낼 수 있다. 섬유와 폴리프로필렌 시트(Sheet)를 청소된 알루미늄 판 위에 겹쳐서 올려두고 테플론 시트(Teflon sheet)와 브리더(Breather) fabric을 덮고, 진공백(Vacuum bag)과 진공펌프를 사용하여 진공백 내부의 공기를 제거한 후 오븐을 사용해 성형을 했다. 이 때의 진공백 내부의 게이지 압력은 5 kPa이다. 오븐의 사용 온도는 Fig. 5에 나타나 있다. 아마섬유가 기지재 속에 임의의 방향으로 배열된 복합재료의 경우 진공의 압력이 낮아 폴리프로필렌이 침습을 하지 못하여 핫 프레스 장비를 사용해 제조했다. 핫프레스를 사용 할 경우에는 185°C로 5 bar의 압력을 가하여 제조하였다.

에폭시 기지재를 사용한 복합재료 제조에는 진공 인퓨전 공정(VIP, Vacuum Infusion process)을 사용해서 제조했다. 각 시편의 제조 조건은 Table 1과 같다.

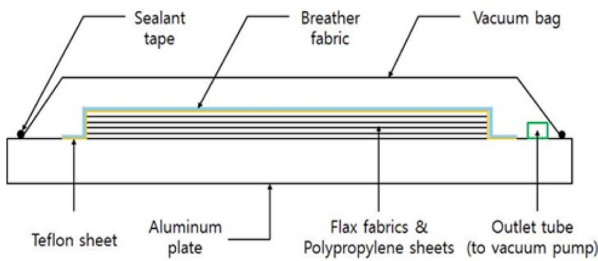


Fig. 4. Diagram of the manufacturing with PP.

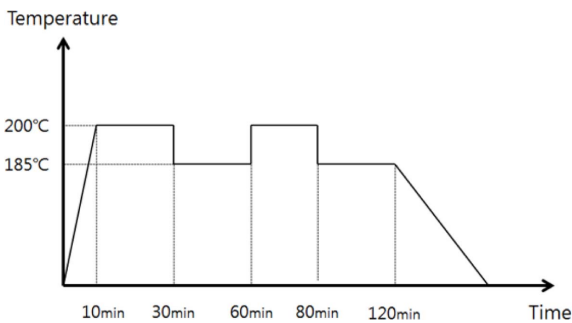


Fig. 5. Hitting condition of the hot press process.

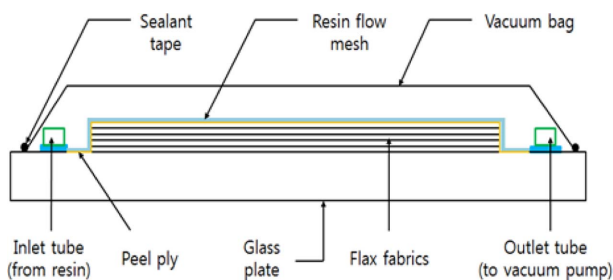


Fig. 6. Diagram of the manufacturing with Epoxy.

Table 1. Design of experiments by the Taguchi method

No	F (fiber type)	N (nanoclay)	S (prayer hole shape)
1	Uni-directional	5 wt%	1 hole
2	Uni-directional	10 wt%	line
3	Uni-directional	15 wt%	3 hole
4	Bi-directional	5 wt%	3 hole
5	Bi-directional	10 wt%	1 hole
6	Bi-directional	15 wt%	line
7	Random-directional	5 wt%	line
8	Random-directional	10 wt%	3 hole
9	Random-directional	15 wt%	1 hole

위 조건은 다구찌 실험계획법에 따라서 실험횟수를 최소화 하기 위하여 선정되었다.

2.3 인장 시험(tensile test)

인장시험은 Instron 1185와 5567 만능시험기를 사용했고, 신율계를 장착하여 탄성계수도 측정했다. 시험에 사용한 시편은 ASTM standard D638-00에 의거하여 CNC 밀링을 이용해 제작했다. 단방향 직조섬유 복합재료의 경우 섬유의 방향대로 인장할 수 있도록 시편을 제작했다. 시험 속도는 5 mm/min으로 설정했다. Fig. 7은 제작된 인장시편사진이다.

2.4 낙추 충격 시험(Drop weight impact test)

낙추 충격시험은 ASTM standard D7136/D7136M-12를 참고하여 실시했다. 시험장비는 Imatek drop weight impact tester IM10-20을 사용했고, 시편 중 가장 충격에 약한 단방향 직조섬유 복합재료에 대한 시험을 미리 실시하여 최대한 견딜 수 있는 낙하에너지 7.5 J를 찾아낸 뒤, 모든 시편에 대해 같은 에너지를 적용해서 시험했다. 시험에 사용한 Impact mass는 9.745 kg이고, Striker mass는 1.22 kg이다.

2.5 연소 시험(Fire test)

나노클레이의 첨가량 및 아마섬유에서 나노클레이의 분산성에 따른 연소특성을 확인하기 위해서 큰 모양 히터의 열원 하에서 시험편에서 발생하는 열방출율, 연기발생률, 착화시간, 산소 소모량, 일산화 및 이산화탄소의 생성량, 질



Fig. 7. Tensile test specimens.

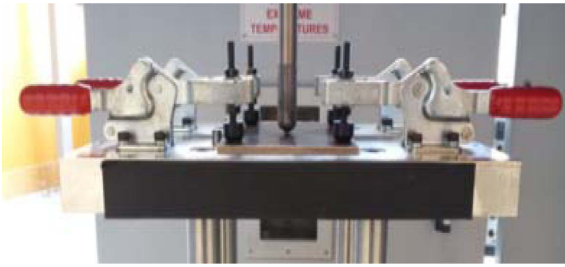


Fig. 8. Drop weight impact test.



Fig. 9. Cone calorimeter test.

량감소율 등을 측정하는 콘칼로리미터 시험(Cone calorimeter test)을 실시했다. ASTM standard E1354에 의거하여 제작된 콘칼로리미터 시험기를 사용했고, 90 mm×90 mm으로 절단하여 시편을 제작했다.

3. 결과 및 고찰

각각의 제조 조건에 따른 인장 시험 및 충격시험의 결과는 Table 2과 Table 3에 나타나 있다[1,3]. 다구찌 기법에서 개선을 위한 정도를 나타내는 측정치로 신호대비 잡음비율(Signal-to-noise)인 S/N비를 사용한다. 신호 입력의 힘과 잡음이 주는 영향이 힘의 비율로서 나타내어진다. 이 S/N비는 시험 결과를 이용하여 계산되어지고, 각 시험의 목적에 맞는 특성을 이용하여야 한다. 인장 특성 및 에너지 흡수에

대해서는 망대특성, 연소시험결과는 망소특성을 이용했다. 신호 대 잡음비에 대한 주효과도는 제작공정변수 별 인장강도 및 탄성계수, 충격흡수에너지에 미치는 영향의 크기를 Table 4와 Table 5에 각각 폴리프로필렌과 에폭시 수지에 대한 인장강도, 탄성계수, 충격 흡수에너지에 대한 잡음비를 나타내었다[2]. Fig. 10은 S/N 비를 그래프로 나타낸 그

Table 3. Results of the tests of the Flax/Epoxy with nanoclay

No	Tensile strength [MPa]	Young's modulus [GPa]	Absorbed energy [J]	Heat release ratio peak [kW/m ²]
1	201	13.8	4.66	970
2	192	16.0	5.27	902
3	190	17.1	4.19	918
4	98.3	8.28	4.61	776
5	63.2	6.16	4.37	797
6	83.5	7.50	4.28	824
7	30.2	4.99	4.15	720
8	40.1	5.16	3.39	655
9	39.8	5.54	3.37	8501

Table 4. S/N ratios of design factors of Flax/PP composites

	Tensile strength [MPa]		Modulus [GPa]		Absorbed energy [J]	
	Stress	delta	Stress	delta	Stress	delta
F1	<u>38.33</u>	12.88	<u>21.41</u>	14.46	<u>14.12</u>	0.55
F2	29.50		8.53		13.54	
F3	25.45		6.96		13.91	
N1	30.87	0.58	12.50	0.93	13.73	0.16
N2	<u>31.45</u>		<u>12.66</u>		13.83	
N3	30.96		11.73		<u>14.02</u>	
S1	<u>31.40</u>	0.90	<u>12.76</u>	1.01	<u>13.96</u>	0.14
S2	30.50		11.75		13.87	
S3	31.38		12.38		13.75	

Table 2. Results of the tests of the Flax/PP with nanoclay

No	Tensile strength [MPa]	Young's modulus [GPa]	Absorbed energy [J]	Heat release ratio peak [kW/m ²]
1	79.9	11.8	5.04	816
2	86.0	12.0	5.11	782
3	81.8	11.5	5.10	743
4	26.5	2.65	4.68	848
5	30.8	2.61	4.65	747
6	32.6	2.75	4.94	770
7	20.2	2.48	4.87	758
8	19.7	2.53	4.99	639
9	16.5	1.82	5.03	760

Table 5. S/N ratios of design factors of flax/epoxy composites

	Tensile strength		Young's modulus		Absorbed energy	
	S/N ratio	delta	S/N ratio	delta	S/N ratio	delta
F1	<u>45.77</u>	14.55	<u>23.85</u>	9.48	<u>13.42</u>	2.24
F2	38.10		17.22		12.90	
F3	31.22		14.36		11.17	
N1	38.51	0.75	18.37	0.97	<u>13.00</u>	1.13
N2	37.91		18.04		12.62	
N3	<u>38.67</u>		<u>19.01</u>		11.88	
S1	38.85	2.11	18.18	0.97	12.20	0.55
S2	<u>39.17</u>		<u>19.10</u>		<u>12.75</u>	
S3	37.06		18.14		12.54	

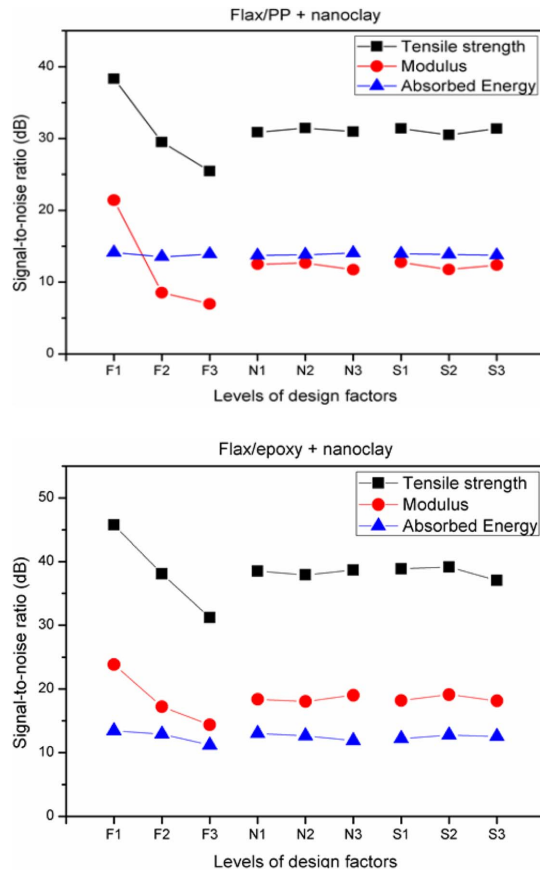


Fig. 10. S/N ratio graph for design factors with respect to each level of the tensile strength, modulus and absorbed energy.

림이다. 잡음비가 클수록 결과에 좋은 영향을 나타내는 것이다. Table 5는 각각의 최적 조건에 따른 신호잡음 비와 예측 평균을 보여준다.

Flax/PP 복합재료의 경우 인장강도와 탄성계수에서 섬유방향성 변화에 따른 S/N 비의 차이가 나머지 두 제어인자의 조건이 변화하였을 때보다 매우 크게 나타났다. Table 4의 delta값을 살펴보면 수치적으로 비교 할 수 있다. 이러한 경향은 Flax/Epoxy 복합재료에서도 볼 수 있다. 인장강도와 탄성계수에서 섬유방향성이 가장 큰 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다.

섬유 방향에 대한 변수를 제외하면 Flax/PP 복합재료의 경우 인장강도에서는 스프레이 분사구 형상이 나노클레이에 비해 더 큰 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었지만 그 영향은 매우 미비하다고 할 수 있을만한 수치다. 최적 조건은 각 제어인자의 변화에 따라 가장 높은 S/N 비를 조합하여 구할 수 있다. Flax/PP 복합재료의 경우 인장강도와 탄성계수에서의 최적 조건은 F1N2S1(Uni, 10 wt%, single hole)이다.

Flax/Epoxy 복합재료의 경우에도 인장강도와 탄성계수에서 섬유방향성이 가장 큰 S/N 비의 차이를 나타냈고, 나노클레이 함유량이나 스프레이 분사구 형상에 대해서는 그 영향이 매우 작게 나타남을 확인할 수 있었다. Flax/Epoxy 복합재료의 최적 제조조건은 F1N3S2(Uni, 15 wt%, line)이다.

충격 흡수에너지의 경우 Flax/PP 복합재료의 경우 S/N 비의 변화가 거의 나타나지 않았고, Flax/PP 복합재료에서는

Table 6. S/N ratio and predicted value of the optimum conditions of the tensile strength, modulus and total absorbed energy

Matrix	Tensile strength [MPa]		Modulus [GPa]		Absorbed energy [J]	
	S/N ratio [dB]	Predicted value	S/N ratio	Predicted value	S/N ratio	Predicted value
Flax/PP	39.00	84.58	22.24	12.05	14.38	5.23
	(F1N3S1)		(F1N2S1)		(F1N3S2)	
Flax/Epoxy	47.06	201	24.60	16.58	17.60	7.58
	(F1N3S2)		(F1N3S2)		(F1N2S2)	

Table 7. Results of the fire tests of the flax/PP with nanoclay

	Heat release		Ratio Peak		Optimum values	
	Flax/PP		Flax/Epoxy		Flax/PP	Flax/Epoxy
	S/N Ratio	delta	S/N Ratio	delta	F3N2S1	
F1	-57.84	0.81	-59.73	2.01	S/N ratio	
F2	-57.92		-58.05		-56.37	-56.79
F3	-57.11		-57.35		Predicted value	
N1	-58.13	0.98	-58.23	0.90	658	696
N2	-57.15		-57.82			
N3	-57.59		-58.72			
S1	-57.36	0.66	-58.13	0.37		
S2	-58.02		-58.50			
S3	-57.49		-58.14			

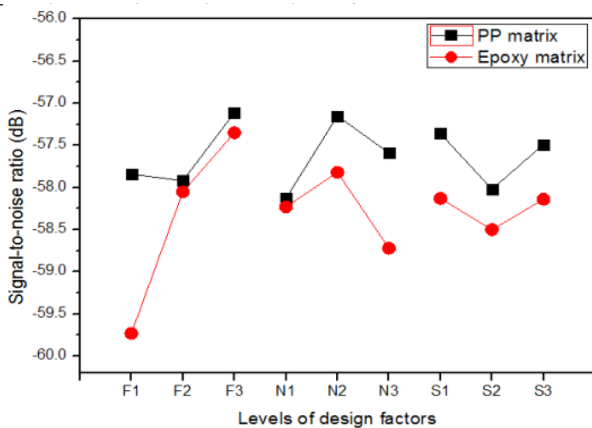


Fig. 11. S/N ratio graph for design factors with respect to each level of the Heat Release Ratio (HRR).

섬유 방향성과 5-15 wt%의 나노클레이의 영향, 그리고 스프레이 분사구 형상의 변화에 대한 영향은 확인되지 않았다. Flax/Epoxy 복합재료의 경우에는 Flax/PP 복합재료보다는 세 제어인자의 조건이 변하였을 때 S/N 비의 변화를 나타내긴 했으나 그 값이 인장거동과 비교하여 매우 작아 그에 대한 영향도 없다고 할 수 있다. 또한 제조 시 섬유방향성에 따라 시편의 두께가 다르게 제조되었고, 그에 따라 각각의 시편의 섬유 부피율이 다르게 나타나 이 같은 결과를 나타냈다고 판단된다.

Table 7은 콘 칼로리미터 시험결과로 얻어진 최대 열방출율에 대한 각 변수의 신호잡음비와 최적 조건에서의 신호잡음비와 예측 평균을 보여준다. 신호 잡음비에 대한 그래프는 Fig. 11에 나타내었다. 최대 열방출율에 대해 가장 크게 영향을 주는 요인은 Flax/PP 복합재료의 경우 나노클레이의 첨가량이다. 반면 에폭시 기지재 복합재료의 경우에는 섬유의 방향에 따른 변수가 최대 열방출율에 가장 큰 영향을 주었다. 이는 제조 시 섬유 방향성에 따라 시편의 두께가 다르게 제조되었기 때문이라고 판단되고, 나노클레이의 첨가량에 따른 변수의 영향은 섬유방향성보다 작게 나타났다. 또한 Flax/PP와 Flax/Epoxy 복합재료 모두 분사구 형상에 대한 영향이 가장 낮게 나타났다. 한편, 두 기지재에 대한 최적 조건은 F3N2S1(Random, 10 wt%, single hole)로 동일하게 나타났고, 각각 658, 696 kW/m²으로 최대 열방출율 예측평균을 얻을 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 다구찌 기법을 사용해서 아마섬유 강화

복합재료에 대해 나노클레이의 양과 분사방법을 다르게 하여 첨가한 뒤, 충격 거동과 연소특성에 영향을 주는 인자와 그 영향의 크기를 수치적으로 해석했다. 또한 각각의 제조 조건에 대해 최적조건을 제시하였다.

인장강도와 탄성계수, 총 충격흡수에너지와 같은 기계적 물성에 가장 큰 영향을 준 요인은 섬유의 방향성에 대한 요인으로 세 수치 모두 일방향 섬유 복합재료를 사용하였을 때 최적의 조건임을 나타냈다. 다른 두 요인은 섬유 방향성에 비해 그 영향이 매우 낮은 것을 확인할 수 있었다.

충격 흡수에너지의 경우, 섬유의 방향성, 나노클레이의 첨가량, 분사구의 형태와 관계없이 Flax/PP와 Flax/Epoxy 복합재료의 충격 흡수에너지는 비슷하게 나타났으며, 이를 통해 세 인자가 충격 흡수에너지에 영향을 주지 않음을 알 수 있다. S/N비의 경우, Flax/Epoxy 복합재료에서 가장 높게 나타났는데, 그 이유는 제조과정에서, 섬유의 방향성에 따른 시편의 두께차이에 의한 영향으로 보인다.

연소 특성에서 폴리프로필렌 기지재 복합재료와 에폭시 기지재 복합재료의 최적조건은 동일하게 나타났고, 가장 큰 영향을 미치는 요인으로서는 폴리프로필렌 기지재 복합재료의 경우 나노클레이의 첨가량이고, 에폭시 기지재 복합재료의 경우에는 섬유의 방향성임을 확인할 수 있었다.

후 기

이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임 (No.2012-008302).

참고문헌

1. Im, K.H., Park, N.S., Kim, Y.N., Kim, S.K., Sim, J.K., and Yang, I.Y., "Fracture Mechanism and Characterization of Falling Weight Impact in CF/Epoxy Composite Plates under Low-velocity Impact," *Korea Society for Composites Materials*, Vol. 17, No. 4, 2007, pp 53-61
2. Yoo, S.Y., Kim, J.H., and Jeon, J.Y., "Evaluation of Impact sound Reduction in Floor Structure Using Taguchi Method," *Conference of the Korean Society for Noise and Vibration Engineering*, 2010, pp. 535-536.
3. Cung, Y.-J., "Combustion Properties of Ethylene - Propylene Dienemonomer/polypropylene/clay Nanocomposites Based on EDPM/PP," *Journal of the Korean Oil Chemists' Society*, Vol. 28, No. 4, 2011, pp. 410-417.