

論文

염수환경에 노출된 유리섬유직물/페놀 복합재의 내구성 평가

윤성호^{*+}Evaluation of Durability for Glass Fabric/Phenolic Composites
under Salt Water EnvironmentSung Ho Yoon^{*+}

ABSTRACT

Salt water spray and immersion tests were experimentally conducted for over 6 months to investigate the durability of glass fabric/phenolic composites under salt water environment. Mechanical properties such as tensile properties, flexural properties, and shear properties were evaluated and thermal analysis properties such as storage shear modulus, loss shear modulus, and $\tan \delta$ were obtained through a DMA. A change in chemical structures was analyzed through a FTIR. According to the results, mechanical properties and thermal analysis properties were sensitive to salt water environment and these properties began to degrade in increasing in exposure times. However, tensile and flexural moduli started to decrease and then slightly increase as increasing in exposure times due to plasticization and crosslinking in matrix as well as physical swelling in composites. Beyond a certain exposure times, these properties began to decrease as further increasing in exposure times. Also the shape and location of peaks in FTIR curves were insensitive to exposure times, but the intensity of peaks would be. Finally we found that the durability of glass fabric/phenolic composites were affected on salt water immersion environment rather than salt water spray environment.

초 록

염수시험기를 통해 6개월 동안 염수분무시험과 염수침수시험을 수행함으로써 염수환경에 노출된 유리섬유직물/페놀 복합재의 내구성을 실험적으로 조사하였다. 이때 염수환경에 노출된 시간에 따른 인장특성, 굽힘특성, 전단특성 등의 기계적 특성을 평가하고 동역학 측정장치를 적용하여 저장전단탄성계수, 손실전단탄성계수, $\tan \delta$ 등의 열분석 특성을 측정하였다. 또한 적외선 분광분석기를 적용하여 염수환경에 노출시간에 따른 화학구조의 변화를 분석하였다. 연구결과에 따르면 기계적 특성과 열분석 특성은 노출시간에 민감하게 변하며 노출시간이 길어짐에 따라 점차 감소되는 양상을 나타낸다. 그러나 강성의 경우에는 염수환경에 노출되면 복합재의 가스화로 인해 노출의 초기에는 감소하기 시작하고 노출시간이 길어짐에 따라 복합재의 팽창, 수지의 소성화, 가교 결합의 증가 등으로 인해 다소 증가하는 양상을 나타내지만 노출시간이 더욱 더 길어지면 점차 감소할 것으로 추측된다. 또한 FT-IR 선도에서의 피크 형상과 위치는 노출시간에 큰 영향을 받지 않으며 피크 세기는 노출시간에 따라 달라진다. 마지막으로 염수침수환경은 염수분무환경에 비해 유리섬유직물/복합재의 내구성에 더욱 심각한 영향을 미침을 알 수 있었다.

Key Words: 유리섬유직물/페놀 복합재(glass fabric/phenolic composites), 염수분무시험(salt water spray test), 염수침수시험(salt water immersion test), 기계적 특성(mechanical properties), 열분석 특성(thermal analysis properties), 화학구조(chemical structure)

1. 서론

비강성과 비강도가 높고 곡면형상의 제작이 용이한 직물형 섬유강화 복합재는 내식성이 우수하여 해수환경 하에서의 내구성이 요구되는 선박, 잔교, 각주, 항만시설 등의 해양구조물에 널리 적용되고 있다. 그러나 직물형 섬유강화 복합재가 온도, 수분, 자외선, 염분 등의 환경인자에 장시간 노출되면 강성과 강도 등의 기계적 특성, 유리전이온도 등의 열분해 특성, 치수와 질량 등의 물리적 특성이 변하게 된다. 이때 온도는 수지의 열분해를 촉진시키거나 강화섬유와 수지의 열팽창 차이로 인한 잔류응력을 유발시키고 자외선은 광분해로 인한 수지의 사슬절단을 유발시켜 분자량을 감소시키며 수분과 염분은 강화섬유와 수지 사이의 계면 특성을 감소시키는 가소제 역할을 한다. 이러한 직물형 섬유강화 복합재를 해양구조물에 성공적으로 적용하기 위해서는 해수환경 하에서의 내구성 평가가 요구되며 이를 위해서는 장기간 해수환경에 실시간으로 노출시키는 시험이 수행되어야 한다. 그러나 실시간 해수환경시험은 오랜 시간과 많은 비용이 소요될 뿐 아니라 해수환경인자도 매우 불규칙적으로 변하기 때문에 정량적인 시험결과 분석이 어렵다는 단점이 있다.

최근에는 해수환경인자의 정량적인 조절이 가능한 염수 시험기를 적용하여 해수환경인자에 대한 섬유강화 복합재의 내구성을 평가하려는 시도가 행해지고 있다. Jamond[1,2] 등은 해수환경인자에 노출된 복합재의 내구성을 평가하기 위한 방법을 소개하고 미국의 Naval Facilities Engineering Service Center에서 수행된 비닐에스터, 폴리에스터, 페놀, 에폭시 등의 수지에 유리섬유가 강화된 복합재의 시험결과를 제시하였다. 이들에 따르면 분위기 온도가 35℃인 염수분무환경에 12개월 노출되면 인장강도는 비닐에스터와 폴리에스터의 경우 10%, 페놀의 경우 26%, 에폭시의 경우 39% 감소하며 염수환경은 다른 환경인자에 비해 복합재의 내구성에 가장 큰 영향을 미친다고 하였다. Caceres[3] 등은 염수분무시험기를 이용하여 비닐에스터, 폴리에스터, 페놀, 에폭시 등의 수지에 유리섬유가 강화된 복합재의 분위기 온도에 따른 노화특성을 평가하였다. 이들에 따르면 분위기 온도가 높고 노출시간이 길수록 복합재의 굽힘강성과 굽힘강도는 가장 크게 감소하며 염수환경에 5년 노출되는 경우 굽힘강도는 노출 전에 비해 35% 감소한다고 하였다. Son[4] 등은 상온, 50℃, 80℃의 담수와 상온의 해수에 각각 침수된 탄소섬유강화 복합재의 인장강도와 굽힘강도를 평가하였다. 이들에 따르면 80℃의 담수와 상온의 해수에 1,080시간 침수된 복합재의 인장강도와 굽힘강도는 노출 전에 비해 각각 25%와 40% 감소한다고 하였다. Gellert[5] 등은 하중을 가하지 않은 상태 또는 최대 변형률의 20%에 해당하는 하중을 가한 상태로 유리섬유가 강화된 폴리에스터, 페놀, 비닐에스터 등의 복합재를 30℃

의 해수에 침수시킨 경우 기계적 특성을 평가하였다. 이들에 따르면 하중을 가하지 않은 상태에서 해수환경에 노출시키면 폴리에스터와 비닐에스터의 굽힘강도는 노출 전에 비해 15~21% 감소하고 페놀의 경우 25% 감소하며 하중을 가한 상태에서 해수환경에 노출시키면 페놀의 굽힘강도는 노출 전에 비해 25~36% 감소한다고 하였다.

본 연구에서는 염수환경에 노출된 유리섬유직물/페놀 복합재의 내구성을 평가하기 위해 염수시험기를 이용하여 6개월 동안 염수분무시험과 염수침수시험을 수행하였으며 노출시간에 따른 기계적 특성과 열분해 특성을 평가하고 화학구조 변화를 조사하였다.

2. 시편제작 및 시험조건

염수환경에 노출된 유리섬유직물/페놀 복합재의 기계적 특성을 평가하기 위해 인장시편, 굽힘시편, 전단시편 등을 제작하였다. 유리섬유직물/페놀 복합재는 고온 경화용 페놀(AP300)과 유리섬유직물(Glass fabric #650)로 구성되어 있으며 fill 방향과 warp 방향의 섬유밀도는 각각 8count/inch와 10count/inch이다. 인장시편, 굽힘시편, 전단시편 등은 유리섬유직물/페놀 프리프레그(두께: 0.5mm, Glass fabric #650/AP300, (주)한국화이버)를 6층 적층한 다음 오토클레이브 공법으로 적층판을 성형하였으며 다이아몬드 휠을 이용하여 fill 방향과 warp 방향을 따라 원하는 크기로 채취하였다. 염수시험이 진행되는 동안 시편의 절단면을 통해 염수가 침투되지 않도록 시편의 측면을 특수도장용 페인트로 코팅하였다.

Fig. 1에는 염수환경인자를 정량적으로 조절할 수 있는 염수시험기가 나타나 있다. 이때 염수시험기는 해수와 동일한 염수용액을 저장하는 저장탱크, 포화조와 분무실에서 온도와 분무압력을 조절할 수 있는 온도·압력 제어기, 분무실로 압축공기를 공급하는 압축기, 분무된 염수가 분무실 내에 고르게 분사되는지를 확인하는 분무량 측정계 등으로 구성되어 있다.

Fig. 2에는 염수시험기의 분무실 내부에 장착된 시편고정장치와 내구성 평가용 시편들이 나타나 있다. 이때 분무실 내부는 시편고정장치, 분사노즐, 분무염수 채취용 깔때기 등으로 구성되어 있으며 시편은 수직선에 대하여 25°의 경사를 갖도록 시편고정장치에 장착하여 포화조를 거치면서 뜨거워진 압축공기와 혼합된 염수용액이 노즐을 통해 간접적으로 시편에 균일하게 분사되도록 하였다. 염수분무시험을 위해서는 해수와 가장 유사하도록 순도 99.9%의 정제염을 증류수에 혼합시켜 만든 염수용액(비중 1.026~1.040)을 사용하였다[6]. 노즐에서의 분무압력은 103.4KPa, 분무실 온도는 35℃, 염수농도는 5±1%, 수소이온농도는 6.5~7.2, 분무량은 시간당 1~2ml로 설정하였다. 염수분무

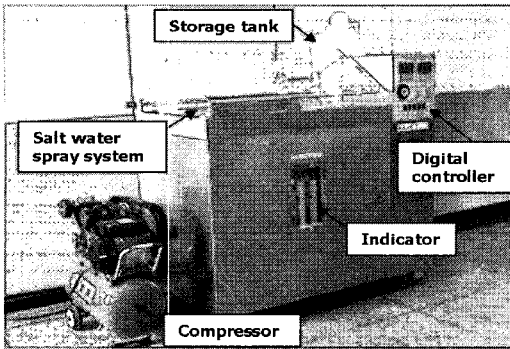


Fig. 1 Overview of salt water test system.

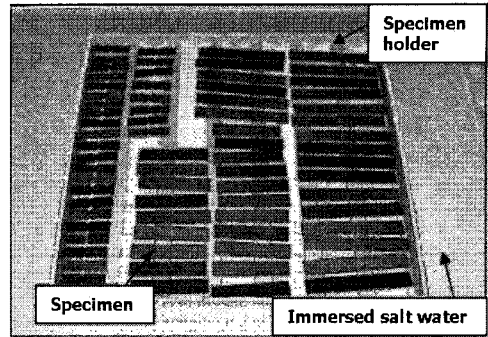


Fig. 3 Inside view for salt water immersion test.

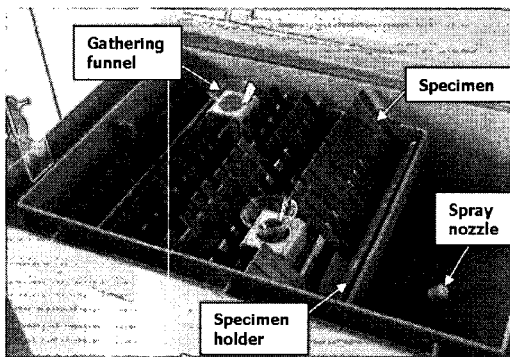


Fig. 2 Inside view for salt water spray test.

시험이 진행되는 동안에는 분무실과 포화조에서의 온도, 분무압력, 염수농도, 수소이온농도 등을 주기적으로 점검하였다. 염수분무환경에서의 노출시간은 fill 방향과 warp 방향의 시편에 대해 각각 1개월, 2개월, 4개월, 6개월 주기로 내구성을 평가하였다.

Fig. 3에는 염수침수시험을 위한 시편고정장치와 유리섬유직물/페놀 복합재 시편이 나타나 있다. 염수침수시험을 위해서는 염수분무시험의 경우에서와 마찬가지로 해수와 가장 유사한 염수용액을 사용하였다. 염수침수환경에의 노출시간은 fill 방향과 warp 방향의 각 시편에 대해 1개월, 2개월, 4개월, 6개월을 적용하였다.

3. 실험방법

3.1 기계적 특성 평가

염수환경에 노출된 유리섬유직물/페놀 복합재의 기계적 특성은 하중시험기(Zwick/Z100, Zwick), 신호증폭기(2300

Amplifier & Signal Conditioner, Measurements Group), A/D 변환장치(PCI-MIO-16E, National Instruments), 자료수집장치 등으로 구성된 실험장치를 적용하여 평가하였다. 이때 기계적 특성은 fill 방향과 warp 방향의 인장특성, 굽힘특성, 전단특성을 고려하였다. 시편은 각 시험조건에 대해 6~7개를 적용하였으며 작용하중, 변위, 변형률은 A/D 변환장치가 장착된 개인용 컴퓨터를 통해 초당 10개씩 수집하였다. 특히 작용하중에 의한 변형률은 스트레인게이지와 같은 접촉식 변형률 센서 그리고 LVDT와 Extensometer와 같은 비접촉식 변형률 센서를 적용하여 측정하였다.

3.2 열분석 특성 평가

Fig. 4에는 유리섬유직물/페놀 복합재의 열분석 특성을 평가하기 위한 동역학 측정장치(DMA 983, DuPont)가 나타나 있다. 동역학 측정장치를 통해서서는 시편 자체의 저장전단탄성계수 G' , 시편이 변형될 때 내부마찰로 인한 방출에너지의 척도인 손실전단탄성계수 G'' , 시편이 갖는 감쇠능의 척도인 $\tan \delta$ 를 얻을 수 있다. 염수환경에 노출된 유리섬유직물/페놀 복합재의 열분석 특성을 평가하기 위해서는 길이가 60mm, 폭이 10mm, 두께가 3mm인 시편을 스펠이 32mm가 되도록 질소가스가 충전되어 있는 챔버 내의 시편고정장치에 장착하고 30℃에서 2℃/min의 온도상승률로 300℃까지 진폭 0.2mm, 주기 1.0Hz로 가진을 시켰다.

3.3 화학구조 분석

Fig. 5에는 염수환경에 노출된 유리섬유직물/페놀 복합재의 화학구조 변화를 관찰하기 위한 적외선 분광분석기(FT/IR-460PLUS, Jasco)가 나타나 있다. 이는 특정한 화합물이 나타내는 적외선 스펙트럼의 피크를 측정하여 화학구조 및 기능기(Functional group)의 정보를 제공해 준다. 본 연구에서는 유리섬유직물/페놀 복합재를 미세분말로 만든 다음 KBr(Potassium bromide) 분말과 1:50의 혼합비로 섞어 만든 펠렛 형태의 시료를 이용하였다.

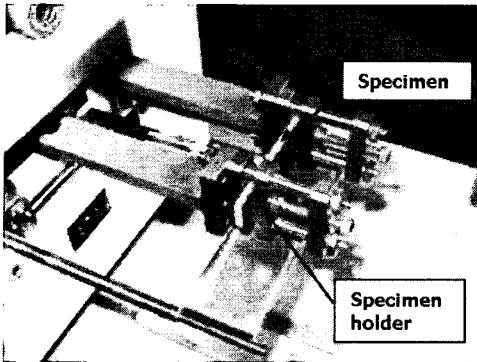


Fig. 4 Clamping device with specimen in DMA.

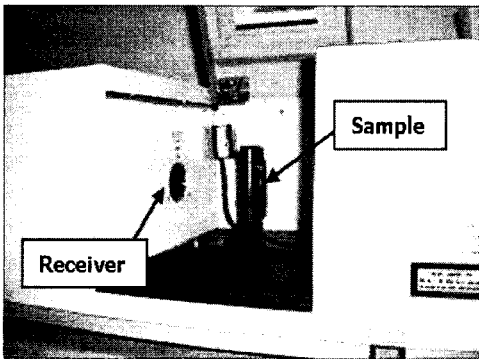


Fig. 5 Specimen holder with specimen in FT/IR.

4 결과 및 고찰

4.1 기계적 특성 평가

4.1.1 염수분무환경의 경우

Table 1과 Table 2에는 염수분무환경에 노출된 유리섬유직물/페놀 복합체에 대한 fill 방향과 warp 방향의 기계적 특성이 각각 나타나 있다. 여기에서 보면 유리섬유직물/페놀 복합체가 염수분무환경에 노출되면 fill 방향의 경우 인장강성과 굽힘강성은 감소하기 시작하여 1개월 후의 인장강성은 노출 전에 비해 7.7% 감소하고 2개월 후의 굽힘강성은 노출 전에 비해 22.7% 감소한다. 그러나 노출시간이 더욱 길어지면 이들 강성은 다소 증가하는 양상을 나타낸다. 인장강도, 굽힘강도, 전단강도도 염수분무환경에 노출되면 감소하기 시작하여 4개월 후에는 노출 전에 비해 각각 12.9%, 16.2%, 11.7% 감소한다. 인장강도와 전단강도는 노출시간이 더욱 길어지면 점차 감소하지만 굽힘강도는 굽힘강성과 마찬가지로 다소 증가하는 양상을 나타낸다. 그

러나 노출시간을 더욱 증가시키면 굽힘강성과 굽힘강도도 인장강도나 전단강도와 마찬가지로 다시 감소할 것으로 추정된다. Warp 방향의 경우 인장강성과 굽힘강성은 fill 방향의 경우와 마찬가지로 염수분무환경에 노출되면 감소하기 시작하여 2개월 후에는 노출 전에 비해 각각 19.1%와 14.9% 감소하지만 노출시간이 길어지면 다소 증가하고 노출시간이 더욱 길어지면 다시 감소한다. 인장강도, 굽힘강도, 전단강도도 염수분무환경에 노출되면 감소하기 시작하여 노출시간이 길어짐에 따라 점차 감소한다. 이때 염수분무환경에 6개월 노출된 후의 인장강도, 굽힘강도, 전단강도는 노출 전에 비해 각각 17.5%, 18.2%, 14.4% 감소한다.

유리섬유직물/페놀 복합체가 염수분무환경에 노출되면 초기에는 복합체가 수분을 흡수하고 이로 인해 복합체에 가소화가 유발되어 강성이 저하된다. 노출시간이 점차 길어지면 복합체에는 연화작용으로 인해 물리적 팽창이 발생하고 염수와의 화학반응으로 인해 수지 소성화가 발생할 뿐 아니라 가교결합이 증가하여 강성이 다소 높아지는 양상이 나타난다. 그러나 노출시간을 더욱 증가시키면 복합체의 가소화가 지배적으로 발생하여 강성은 다시 감소하는 양상을 나타낸다[7,8].

4.1.2 염수침수환경의 경우

Table 3과 Table 4에는 염수침수환경에 노출된 유리섬유직물/페놀 복합체에 대한 fill 방향과 warp 방향의 기계적 특성이 각각 나타나 있다. 여기에서 보면 fill 방향의 경우 인장강성과 굽힘강성은 염수침수환경에 2개월 노출되면 노출 전에 비해 각각 8.4%와 27.6% 감소하지만 노출시간이 점차 길어지면 다소 증가하고 노출시간이 더욱 길어지면 다시 감소하는 양상을 나타낸다. 인장강도, 굽힘강도, 전단강도도 염수침수환경에 2개월 노출되면 노출 전에 비해 각각 11.3%, 18.0%, 14.0% 감소한다. Warp 방향의 경우 인장강성과 굽힘강성은 fill 방향의 경우와 유사한 양상을 나타내며 염수침수환경에 2개월 노출되면 노출 전에 비해 각각 25.1%와 22.0% 감소한다. 인장강도는 염수침수환경에 노출해 16.0% 감소한다. 굽힘강도와 전단강도도 노출시간이 길어지면 감소하기 시작하며 2개월 노출 후의 굽힘강도는 노출 전에 비해 14.8% 감소하고 1개월 노출 후의 전단강도는 노출 전에 비해 6.8% 감소한다. 그러나 굽힘강도와 전단강도는 노출시간이 점차 길어지면 다소 증가하다가 노출시간이 더욱 길어지면 다시 감소하는 양상을 나타낸다. 6개월 노출 후의 굽힘강도와 전단강도는 노출 전에 비해 각각 11.8%와 7.0% 감소한다. 이로 미루어 볼 때 유리섬유직물/페놀 복합체의 기계적 특성은 염수분무환경에 비해 염수침수환경에 더 민감한 영향을 받으며 염수침수환경에 노출되면 염수분무환경에 노출된 경우에 비해 염수를 더 많이 흡수하여 기계적 특성의 감소 정도는 더 커진다.

Table 1 Variation of mechanical properties along the fill direction with exposed time for salt water spray test

	Base	1 month	2 month	4 month	6 month
	Avg. S.D./C.V.	Avg. S.D./C.V.	Avg. S.D./C.V.	Avg. S.D./C.V.	Avg. S.D./C.V.
Tensile modulus (GPa)	14.30 0.597/4.174	13.19 0.977/7.410	13.68 1.410/10.306	14.51 0.772/5.320	14.63 0.370/2.528
Tensile strength (MPa)	175.8 3.37/1.92	162.1 11.11/6.86	162.4 5.81/3.58	153.2 3.99/2.60	153.3 4.71/3.07
Flexural modulus (GPa)	16.28 0.820/5.037	14.02 0.375/2.674	12.62 1.290/10.218	13.38 0.663/4.952	14.17 0.819/5.778
Flexural strength (MPa)	280.4 9.97/3.56	275.2 9.35/3.40	238.3 33.81/14.19	235.1 28.10/11.95	258.2 11.59/4.49
Shear strength (MPa)	73.6 0.90/1.22	67.3 3.16/4.69	66.9 0.94/1.41	65.0 2.28/3.51	61.3 1.49/2.42

Table 2 Variation of mechanical properties along the warp direction with exposed time for salt water spray test

	Base	1 month	2 month	4 month	6 month
	Avg. S.D./C.V.	Avg. S.D./C.V.	Avg. S.D./C.V.	Avg. S.D./C.V.	Avg. S.D./C.V.
Tensile modulus (GPa)	22.34 1.705/7.630	18.66 0.864/4.628	18.07 0.454/2.511	19.47 1.131/5.807	18.59 0.531/2.856
Tensile strength (MPa)	258.2 8.68/3.36	240.2 15.33/6.38	231.7 9.22/3.98	232.5 12.43/5.35	213.0 7.71/3.62
Flexural modulus (GPa)	20.10 1.171/5.824	18.65 0.343/1.839	17.12 0.284/1.658	17.65 0.499/2.826	16.39 0.636/3.879
Flexural strength (MPa)	382.1 23.37/6.12	363.9 20.47/5.63	356.0 14.42/4.11	341.9 17.67/5.17	312.6 15.15/4.85
Shear strength (MPa)	77.02 3.121/4.052	72.38 2.553/3.527	66.92 0.942/1.408	70.39 2.901/4.121	65.91 2.323/3.524

Table 3 Variation of mechanical properties along the fill direction with exposed time for salt water immersion test

	Base	1 month	2 month	4 month	6 month
	Avg. S.D./C.V.	Avg. S.D./C.V.	Avg. S.D./C.V.	Avg. S.D./C.V.	Avg. S.D./C.V.
Tensile modulus (GPa)	14.30 0.597/4.174	12.93 0.829/6.411	13.09 1.111/8.485	13.30 0.945/7.102	14.53 0.968/6.662
Tensile strength (MPa)	175.8 3.37/1.92	164.6 11.87/7.21	156.0 12.47/7.99	161.0 6.21/3.86	151.9 9.40/6.19
Flexural modulus (GPa)	16.28 0.820/5.037	13.04 0.935/7.165	11.78 0.970/8.230	13.11 1.696/12.937	12.59 1.006/7.989
Flexural strength (MPa)	280.4 9.97/3.56	240.8 27.64/11.48	230.2 29.46/12.80	247.4 25.13/10.16	239.9 21.67/9.03
Shear strength (MPa)	73.64 0.895/1.215	65.91 5.033/7.636	63.34 2.808/4.433	65.51 4.362/6.658	61.74 2.068/3.349

Table 4 Variation of mechanical properties along the warp direction with exposed time for salt water immersion test

	Base	1 month	2 month	4 month	6 month
	Avg. S.D./C.V.	Avg. S.D./C.V.	Avg. S.D./C.V.	Avg. S.D./C.V.	Avg. S.D./C.V.
Tensile modulus (GPa)	22.34 1.705/7.630	17.44 0.680/3.886	16.73 0.501/2.993	18.79 0.653/3.474	19.00 0.703/3.698
Tensile strength (MPa)	258.2 8.68/3.36	239.1 12.49/5.22	234.6 6.47/2.76	212.6 9.63/5.32	216.8 11.53/5.32
Flexural modulus (GPa)	20.10 1.171/5.824	17.83 0.348/1.952	15.67 0.340/2.169	16.44 0.573/3.485	16.47 0.853/5.179
Flexural strength (MPa)	382.1 23.37/6.12	365.3 17.57/4.81	325.5 25.09/7.71	340.7 4.87/1.43	337.0 20.33/6.03
Shear strength (MPa)	77.02 3.121/4.052	71.75 3.410/4.752	74.92 2.932/3.913	71.08 3.993/5.617	71.62 3.112/4.345

4.2 열분석 특성 평가

4.2.1 염수분무환경의 경우

Fig. 6에는 염수분무환경에 노출된 유리섬유직물/페놀 복합재에 대한 노출시간에 따른 fill 방향의 저장전단탄성계수 G' , 손실전단탄성계수 G'' , $\tan \delta$ 선도가 나타나 있다. 상온에서 유리상태인 페놀은 분위기 온도가 높아짐에 따라 저장전단탄성계수는 서서히 감소하고 일정 온도에 도달하면 급격히 감소하여 고무상태로 변하게 된다. 통상적으로 유리상태에서 고무상태로 변하는 온도를 유리전이온도로 정의하며 손실전단탄성계수 또는 $\tan \delta$ 선도의 정점온도로 결정된다. 그러나 페놀의 경우에는 에폭시와는 달리 손실

전단탄성계수 또는 $\tan \delta$ 선도에서 유리전이온도를 정확하게 결정하기가 쉽지 않다.

Fig. 7에는 염수분무환경에 노출된 경우 노출시간에 따른 fill 방향의 저장전단탄성계수 선도가 나타나 있다. 상온에서의 저장전단탄성계수는 노출 전의 경우 3.79GPa, 2개월 노출된 경우 3.11GPa, 6개월 노출된 경우 3.45GPa로서 염수분무환경에 2개월 노출되면 노출 전에 비해 18.1%, 6개월 노출되면 9.0% 감소한다.

4.2.2 염수침수환경의 경우

Fig. 8에는 염수침수환경에 노출된 유리섬유직물/페놀

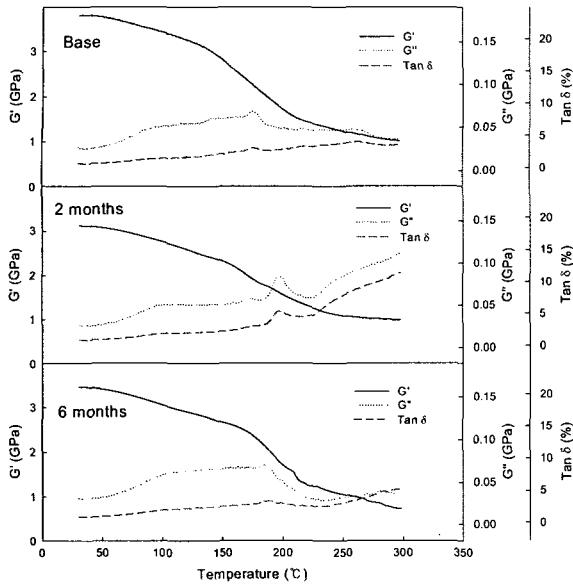


Fig. 6 DMA results with exposed time for salt water spray test.

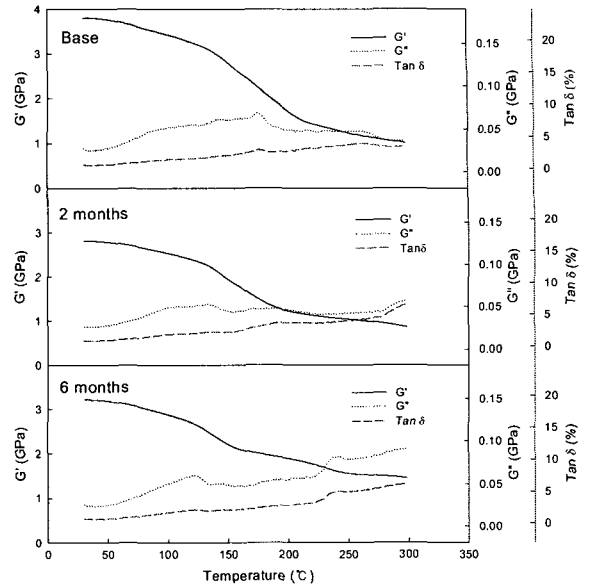


Fig. 8 DMA results with exposed time for salt water immersion test.

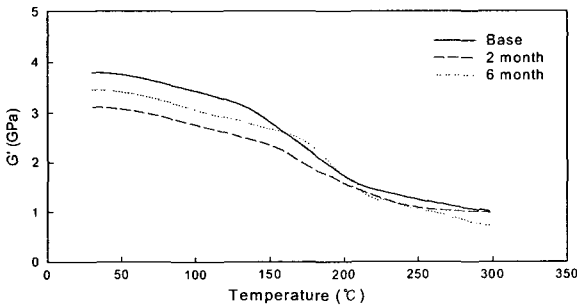


Fig. 7 Variation of storage shear modulus along the fill direction with exposed time for salt water spray test.

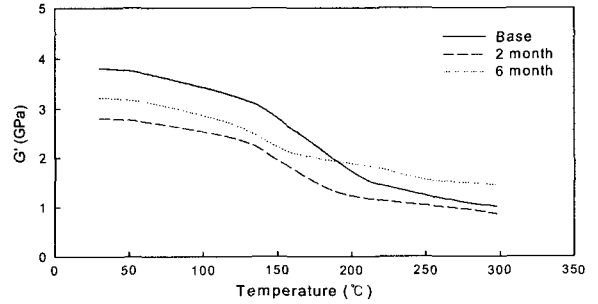


Fig. 9 Variation of storage shear modulus along the fill direction with exposed time for salt water immersion test.

복합재에 대한 노출시간에 따른 fill 방향의 저장전단탄성계수 G' , 손실전단탄성계수 G'' , $\tan \delta$ 선도가 나타나 있다. 저장전단탄성계수는 온도가 점차 증가하면 서서히 감소하다가 일정 온도에 도달하면 급격히 감소하여 고무상태로 변한다. 유리전이온도도 염수분무환경과 마찬가지로 손실전단탄성계수 또는 $\tan \delta$ 선도에서 정확하게 결정하기가 쉽지 않다.

Fig. 9에는 염수침수환경에 노출된 경우 노출시간에 따른 fill 방향의 저장전단탄성계수 선도가 나타나 있다. 상온에서의 저장전단탄성계수는 노출 전의 경우 3.79GPa, 2개월 노출된 경우 2.80GPa, 6개월 노출된 경우 3.21GPa로서 염수침수환경에 2개월 노출되면 노출 전에 비해 26.2%, 6개월 노출되면 15.4% 감소한다.

4.3 화학구조 분석

4.3.1 염수분무환경의 경우

Fig. 10에는 염수분무환경에 노출된 유리섬유직물/페놀복합재의 화학구조 변화를 조사하기 위해 적외선 분광분석기로 측정된 FT-IR 선도가 나타나 있다. 이때 적용한 페놀은 염기 촉매 하에서 페놀과 과량의 포름알데히드를 반응시켜 여러 개의 $-CH_2OH$ 기를 갖는 레졸 계열로서 $3500cm^{-1}$ 근처의 피크는 O-H기, $3000cm^{-1}$ 근처의 피크는 방향족 내의 sp^2 C-H, $2900cm^{-1}$ 근처의 피크는 sp^3 C-H, $1600cm^{-1}$ 근처의 피크는 C=C 이중결합을 나타낸다. 여기에서 보면 노출시간에 따른 피크의 형상과 위치는 노출시간에 무관하며 피크의 세기는 노출시간에 따라 달라진다. 특히 O-H기를

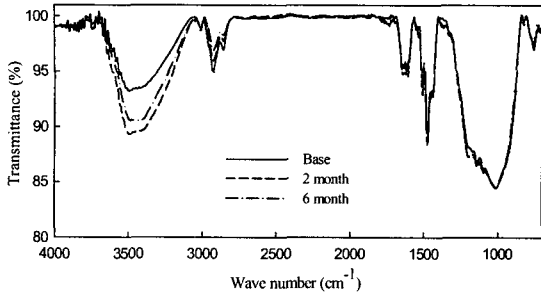


Fig. 10 FT/IR results with exposed time for salt water spray test.

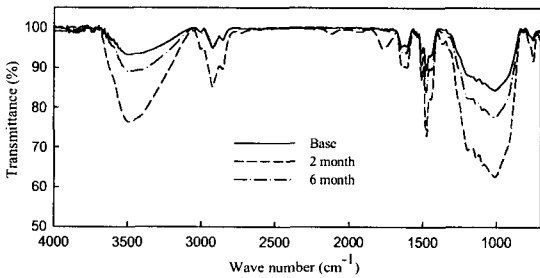


Fig. 11 FT/IR results with exposed time for salt water immersion test.

나타내는 3500cm^{-1} 근처의 피크 세기는 염수분무환경에 2개월 노출된 경우가 가장 크게 나타나며 6개월 노출된 경우는 2개월 노출된 경우에 비해 감소함을 알 수 있다. 이로 미루어 볼 때 유리섬유직물/페놀 복합재가 염수분무환경에 노출되면 O-H기가 유리섬유와 화학적으로 반응하여 유리섬유와 페놀의 계면에 SiOH(Silicon hydroxide)를 형성하고 식각(Leaching)과 에칭(Etching)을 유발하여 기계적 특성 및 열분석 특성의 저하 현상과 밀접한 관계가 있을 것으로 추정된다[9,10].

4.3.2 염수침수환경의 경우

Fig. 11에는 염수침수환경에 노출된 경우의 적외선 분광 분석기로 측정된 FT-IR 선도가 나타나 있다. 여기에서 보면 피크의 형상과 위치는 염수분무환경과 마찬가지로 노출 전과 유사하지만 피크의 세기는 2개월 노출된 경우가 노출 전 또는 6개월 노출된 경우에 비해 높게 나타난다. 이로 미루어 볼 때 유리섬유직물/페놀 복합재가 염수침수환경에 노출되는 경우 O-H기의 함유량은 노출시간이 길어짐에 따라 점차 증가하여 2개월 후에는 최대로 되지만 노출시간이 점차 길어지면 감소하기 시작하여 6개월 노출 후에는 2개월 노출된 경우에 비해 낮게 나타난다. 또한 염수침수환경에 노출된 경우의 O-H기의 피크 세기는 염수분무환경에

노출된 경우에 비해 크게 나타남으로 미루어 볼 때 유리섬유직물/페놀 복합재는 염수침수환경에 더 큰 영향을 받을 수 있다.

5. 결론

염수환경에 노출된 유리섬유직물/페놀 복합재의 내구성을 평가하기 위해 염수분무시험과 염수침수시험을 수행하였으며 다음의 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 염수환경에 노출되면 초기에는 흡수된 수분으로 인해 가수화가 유발되어 강성은 저하되지만 노출시간이 점차 길어지면 물리적 팽창, 수지의 소성화 및 가교 결합 등으로 다소 높게 나타난다. 그러나 노출시간을 더욱 증가시키면 가수화가 지배적으로 발생하여 강성은 점차 감소될 것으로 판단된다. 반면에 강도는 강성과는 달리 노출시간이 길어짐에 따라 점차 감소하는 양상을 나타낸다.
- (2) 염수환경에 노출되면 저장전단탄성계수는 기계적 특성의 변화와 마찬가지로 초기에는 점차 감소하다가 노출시간이 길어지면 다소 높아지는 양상을 나타낸다.
- (3) 염수환경에 노출되면 FT-IR 선도에서의 피크의 형상과 위치는 노출시간에 무관하지만 피크의 세기는 기계적 특성 및 열분석 특성의 변화와 마찬가지로 노출시간이 길어지면 다소 높아지다가 노출시간이 더욱 길어지면 점차 감소하는 양상을 나타낸다.
- (4) 염수침수환경에 노출된 경우가 염수분무환경에 노출된 경우에 비해 기계적 특성과 열분석 특성의 감소가 크고 화학구조의 변화도 심하다. 이로 미루어 볼 때 염수침수환경이 염수분무환경에 비해 유리섬유직물/페놀 복합재에 심각한 영향을 미치는 것으로 판단된다.

후기

본 연구는 금오공과대학교학술연구비에 의해 연구된 논문임.

참고문헌

1) Jamond, R. M., Caceres, A., Hoffard, T. A., and Malvar, L. J., "Accelerated Testing of Fiber Reinforced Polymer Matrix Composites - Test Plan," *NFESC Special*

Publication SP- 2091-SHR, 2000.

- 2) Jamond, R. M., Hoffard, T. A., Novinson, T., and Malvar, L. J., "Composites in Simulated Marine Environments," *NFESC Special Publication SP-2083-SHR, 2000.*
- 3) Caceres, A., Jamond, R. M., Hoffard, T. A., and Malvar, L. J., "Salt-Fog Accelerated Testing of Glass Fiber Reinforced Polymer Composites," *NFESC Technical Report TR-2215-SHR, 2002.*
- 4) Son, S. Y., Kim, J. D., and Koh, S. W., "Effect of Water Environment on the Mechanical Properties of Unidirectional CFRP," *Journal of the Korean Society of Ocean Engineers*, Vol. 11, No. 4, 1997, pp. 23-30.
- 5) Gellert, E. P. and Turley, D. M., "Seawater Immersion Ageing of Glass-Fibre Reinforced Polymer Laminates for Marine Applications," *Composites, Part A*, Vol. 30, 1999, pp. 1259-1265.
- 6) ASTM B117-97, *Annual Book of ASTM Standards*, Vol. 03.02, American Society for Testing and Materials, 1997.
- 7) Wicks, Z. W., Jones, F. N., Pappas, S. P., "Organic Coatings Science and Technology," *John Wiley & Sons*, New York, 1999.
- 8) Komai, K., Minoshima, K., and Shibutani, T., "The Influence of Water on the Mechanical and Fatigue Strength of Unidirectionally Reinforced Carbon/Epoxy Composites," *Trans. JSME(A)*, Vol. 56, 1990, pp. 1021-1028.
- 9) Metcalfe, A. G. and Schmitz, G. Z., "Mechanism of Stress Corrosion in E-Glass Filaments," *Glass Technology*, Vol. 13, No. 1, 1972, pp. 5-16.
- 10) Nkurunziza, G., Masmoudi, R., and Benmokrane, B., "Effect of Sustained Tensile Stress and Temperature on Residual Strength of GFRP Composite Bars," *Proceedings of 2nd International Conference on Durability of Fibre Reinforced Polymer (FRP) Composites for Construction, CDCC'02, University of Sherbrooke, Montreal, Canada, 2002*, pp. 347-358.