

마닐라 삼/비닐에스터 복합재료의 내화성 연구

이동우* · 박병진* · 송정일*†

A Study on Fire Resistance of Abaca/Vinyl-ester Composites

Dong-Woo Lee*, Byung-Jin Park*, Jung-Il Song*†

ABSTRACT: Eco-conivial composites with improved properties are essential to present polymer scenario and can be made easily by replacing partially/completely renewable materials either matrix or reinforcement along with few % of additives. In these investigations, Abaca fabric have been used as reinforcement for manufacturing of Vinyl ester composites through VARTM technique and study the effect of alkali surface treatment of abaca fabric and flame retardant additives i.e., ammonium polyphosphate (APP) with halloysite nano-clay (HNT) on mechanical and flame retardant properties. The results concluded that, surface treatment deceased the hydrophilic nature of fabric and enhanced the interfacial bonding with hydrophobic matrix and eventually increased mechanical properties slightly of developed composites. Similarly, the flame retardancy of the composites improved significantly and increases the burning time by varying the wt% of filler concentration.

초 록: 향상된 특성을 갖는 환경친화적인 복합재료의 개발은 고분자재료의 미래에 있어 필수적이며, 부분적으로 또는 완전히 재생가능한 기지재 또는 보강재에 단지 몇 %의 첨가제를 첨가함으로써 쉽게 제작할 수 있다. 본 연구에서는 마닐라삼 섬유를 보강재료, 비닐에스터를 기지재료로 사용하였으며, VARTM 공정을 이용하여 복합재료를 제조하였다. 또한 마닐라삼 섬유의 알칼리표면처리를 수행하고, APP, HNT를 난연제를 첨가함으로써 기계적 물성과 난연 물성을 향상시키고자 하였다. 실험을 통하여 표면처리가 천연섬유의 친수성을 감소시키고 소수성인 기지재와의 계면접착력을 향상시켰으며, 이는 개발된 복합재료의 기계적 물성 향상을 이끌었다. 유사하게, 복합재료의 난연성도 난연제의 함량이 증가함에 따라 크게 향상되는 결과를 얻을 수 있었다.

Key Words: 내화성(Fire resistance), 천연섬유 복합재료(Natural fiber composites), 마닐라삼 섬유(Abaca fiber), 난연제(Flame retardant), 수평연소시험(Horizontal burning test)

1. 서 론

천연섬유복합재료(Natural fiber composites)는 친환경 특성, 경량성, 낮은 탄소배출량, 저렴한 생산비용 등 다양한 장점으로 인하여 건축용 및 차량용 내·외장재, 차량 도어패널 등 다양한 분야에서 사용되어 왔으며, 관련 분야에서의 응용연구 또한 꾸준히 이루어져왔다[1-3]. Table 1은 천연섬유 복합재료의 개발에 널리 사용되는 몇 가지 천연섬유의

특징을 나타낸 것으로, 천연섬유의 상대적으로 낮은 밀도와 우수한 기계적 물성으로 인하여 친환경 복합재료의 개발을 위한 보강재료 사용될 수 있음을 알 수 있다[4-9]. 그러나 마른 상태의 천연섬유는 불에 잘 타기 때문에 천연섬유의 응용을 저해하며 이는 천연섬유의 복합재료에 대한 응용을 저해하는 요소중의 하나이다.

천연섬유의 특성을 변화시킴으로써 천연섬유 복합재료의 특성을 향상시키기 위한 다양한 연구가 수행되어 왔다.

Received 12 December 2016, received in revised form 21 January 2017, accepted 21 January 2017

*Department of Mechanical Engineering, Changwon National University, Changwon, Korea

*†Department of Mechanical Engineering, Changwon National University, Changwon, Korea (E-mail: jsong@changwon.ac.kr)

Table 1. Mechanical and physical properties of natural fiber

Property	Flax	Hemp	Jute	Abaca
Density [g/cm ³]	1.4	1.48	1.46	1.3-1.5
Tensile strength [N/mm ²]	800-1500	550-900	400-800	850-1400
Stiffness [kN/mm ²]	60-80	70	10-30	-
Elongation at break [%]	1.2-1.6	1.6	1.8	8-12
Price of raw fiber [\$/kg]	0.5-1.5	0.6-1.8	0.35	1.5-2.5

천연섬유와 기지재간의 계면접착력을 향상시키기 위하여 수산화나트륨(Sodium hydroxide)을 이용하여 천연섬유의 구성성분중 친수성을 띤 리그닌(lignin) 및 기타 불순물을 제거하는 알칼리 표면처리 방법이 사용되고 있으며[10-13], 커플링제(coupling agent)를 첨가함으로써 기지재와 천연섬유간의 화학적 결합을 유도하여 계면접착강도를 향상시키는 연구도 수행되어왔다. 고분자 복합재료의 난연성을 높이기 위한 방법으로는 Nanoclay, APP 등의 유·무기계 난연제(Flame retardant)를 복합재료의 제조 과정에서 충전제로 첨가하는 방법이 사용되어왔으며, 최근에는 친환경 재료인 키토산(chitosan)을 이용하여 친환경 난연 복합재료를 개발하기 위한 연구도 일부 보고되고 있다[14-19].

본 연구에서는 마닐라삼 섬유의 알칼리 처리를 수행하여 천연섬유와 기지재간의 계면접착력을 향상시키고, APP, HNT 등의 난연제를 충전제로 사용함으로써 기계적 물성과 난연성이 향상된 천연섬유 복합재료를 개발하고자 하였다.

2. 시험방법

2.1 사용재료

본 논문에서는 천연섬유 복합재료를 제조하기 위하여 기지재(matrix)로는 비닐에스터(vinyl-ester)를, 보강재(reinforcement)로는 마닐라삼 섬유(Abaca fabric)를 사용하였다. 비닐에스터는 호제화학(주) 제품을 사용하였으며, 마닐라삼 섬유는 필리핀 제품을 구매하여 사용하였다.

난연성을 향상시키기 위한 충전제로는 세 종류를 사용하였으며 각각 Halloysite Nanotubes, Ammonium Polyphosphate이다. 약어는 각각 HNT 및 APP를 사용하였다. HNT는 SIGMA-ALDRICH(USA) 제품을 사용하였으

**Fig. 1.** Matrix and reinforcement

며, APP는 이영씨라캠(Korea) 제품을 사용하였다. 그 외 경화제로는 Methyl ethyl ketone peroxide를, 촉진제로는 KVE를 사용하였으며, 비닐에스터에 각각 1 wt.%씩 혼합하여 사용하였다.

2.2 알칼리 표면처리

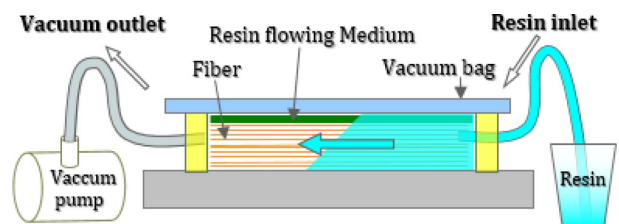
마닐라삼 섬유는 상온의 2 wt.% 수산화나트륨 수용액 속에서 30분간 유지시켜 알칼리 표면처리를 수행하였으며, 그 후 산도가 중성(pH 7)이 될 때까지 충분히 세척하였다. 그 후 대기중에 3일간 건조시켰으며 복합재료를 제조하기 직전 건조오븐을 이용하여 충분히 건조시킨 뒤 복합재료의 제조에 사용하였다. 알칼리처리 농도는 예비실험을 통하여 선정하였으며, 최적의 조건으로 알려져 있다.

2.3 VARTM 공정을 이용한 복합재료의 제조

Vacuum Assisted Resin Transfer Molding(VARTM)은 진공압을 이용하여 보강재에 수지를 침투시킨 뒤 경화시키는 성형법으로, 본 연구에서는 Fig. 2와 같이 마닐라삼 섬유를 적층한 뒤 진공백과 실란트를 이용하여 밀봉하고, 진공 펌프를 이용하여 보강재에 수지를 침투시키는 방법을 사용하였다. 구체적인 제조공정은 아래와 같다.

- 1) 금형 표면의 연마 및 이형제 처리
- 2) 보강재의 적층
- 3) 플로우미디어의 적층
- 4) 이형천의 적층
- 5) 실란트와 진공백을 이용한 보강재의 밀봉
- 6) 수지라인 및 진공라인의 설치
- 7) 경화제, 촉진제가 혼합된 수지의 주입
- 8) 복합재료의 경화
- 9) 탈형

본 연구에서는 또한 난연제인 APP와 HNT를 조합하여 복합재료를 제조하였으며, 먼저 240 × 200 mm 크기의 두 장의 마닐라삼 직조섬유 사이에 난연제를 분산시킨 뒤, 비닐에스터를 보강재에 주입하는 방식을 사용하였으며 제조한 복합재료의 종류는 Table 2와 같다. 완성된 복합재료는 시험규격에 따라 시험편 절단기를 이용하여 커팅 후 인장, 굽힘 및 난연시험을 수행하였다.

**Fig. 2.** Schematic diagram of VARTM

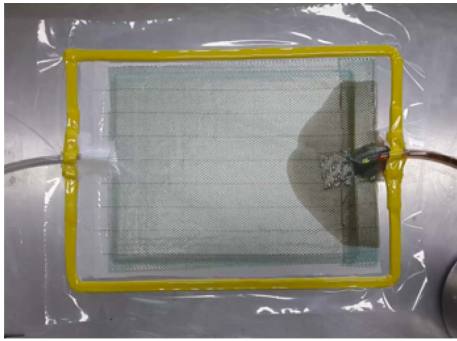


Fig. 3. Fabrication of natural fiber composites

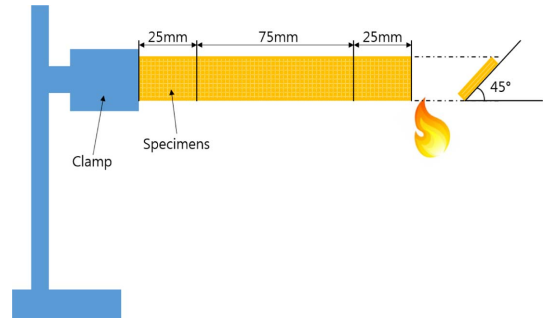


Fig. 4. Schematic diagram of horizontal burning test

Table 2. Compositions of resin, reinforcement and filler

No.	Composition
1	Vinyl-ester + Abaca fabric(untreated)
2	Vinyl-ester + Abaca fabric(alkali treated)
3	Vinyl-ester + Abaca fabric(untreated) + 2 wt%APP + 2 wt%HNT
4	Vinyl-ester + Abaca fabric(untreated) + 4 wt%APP + 4 wt%HNT

2.4 인장 및 굽힘시험

인장시험은 97 kN의 load cell 용량을 지닌 MTS 810(MTS, USA) 재료시험기를 이용하여 상온 25°C에서, ASTM D3039 표준규격에 따라 수행하였으며, cross head speed는 3 mm/min를 사용하였다.

굽힘시험은 5 ton의 load cell 용량을 지닌 UTM(R&B Korea, Korea) 만능시험기를 이용하여 수행하였으며, 시험편은 ASTM D790 표준규격에 따라 62.08 × 12.7 × 3 mm의 크기로 준비하였으며, Span length는 시험편 두께의 16배인 48 mm로 셋팅하여 사용하였다. cross head speed는 인장시험과 마찬가지로 3 mm/min를 사용하였다.

2.5 파단면 관찰

인장시험 후 제조한 복합재료 시험편의 파면을 관찰하기 위하여 FESEM 이미지를 촬영하였다. JSM-5610을 사용하였으며, 100× 및 1000×의 배율로 파면을 촬영 후 각각의 파면을 비교함으로써 섬유 표면처리 및 난연제가 복합재료의 강도 및 난연성에 미치는 영향을 분석하였다.

2.6 난연시험

제조한 복합재료의 난연성을 확인하기 위하여, 수평연소 시험을 통하여 시험편의 연소시간 및 연소율을 측정하였으며, 시험편의 세팅방법은 Fig. 4와 같다. 시험규격인 UL94에 따라 시험편을 지면과 수평하게 45° 각도로 기울여 클램프에 고정하였으며, 구체적인 연소시험 방법으로는 시험편이 초기 25 mm만큼 타 들어간 뒤부터 75 mm가 연소되

는 시간을 시험편 종류별로 각각 측정하였다. 복합재료의 종류에 따라 각각 5개씩 수평연소시험을 수행하였으며, 시험결과를 이용하여 평균 및 표준차를 계산하고 비교함으로써 난연제 APP와 HNT가 천연섬유 복합재료의 난연성에 미치는 영향을 확인하였다.

3. 실험결과

3.1 인장거동

Fig. 5는 VARTM을 이용하여 제조한 네 종류의 복합재료에 대한 인장시험 결과로, 하단에 표시되어 있는 No 1~No 4는 각각 Table 2에 나와 있는 재료의 조합으로 제조된 복

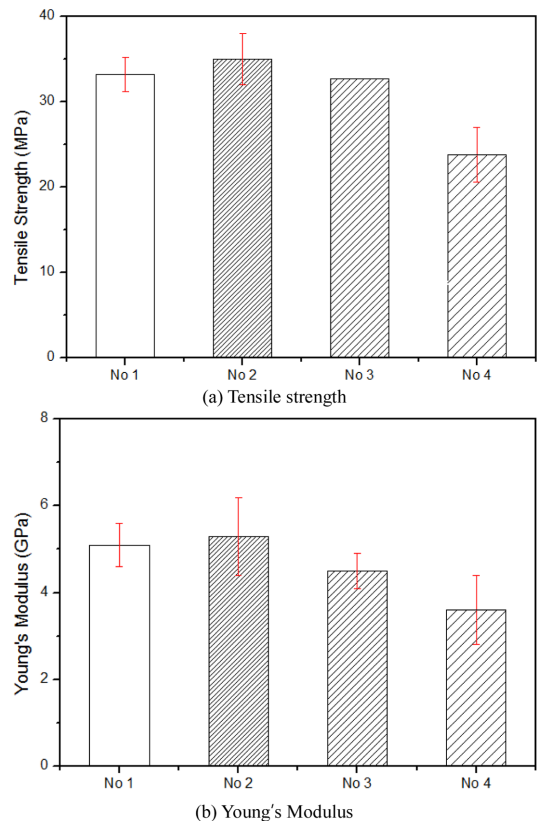


Fig. 5. Tensile properties of fabricated composites

합재료이다. 1번과 2번 시험결과의 비교를 통하여 천연섬유의 알칼리 표면처리가 복합재료의 강도향상에 미치는 영향을 알 수 있으며 1, 3, 4번 시험결과의 비교를 통하여 APP와 HNT가 난연성에 미치는 영향 및 난연제의 함량에 따른 인장물성 및 난연성의 변화를 확인할 수 있다.

인장시험 결과를 통하여, 마닐라삼 섬유의 표면에 알칼리 처리를 수행하고 난연제는 첨가하지 않은 No 2 시험편이 가장 우수한 인장강도 및 탄성계수를 보였음을 알 수 있으며, 섬유의 표면처리를 하지않고, 2 wt.% APP와 2 wt.%의 HNT를 첨가하여 제조한 난연 천연섬유 복합재료(No 3)의 경우, 표면처리를 하지않은 마닐라삼 섬유로만 제조한 복합재료(No 1)와 거의 동등한 인장물성을 보였다. 그러나 4 wt.% APP와 4wt.%의 HNT를 첨가하여 제조한 난연 천연섬유 복합재료(No 4)의 경우 인장물성이 크게 감소하는 경향을 보였다.

3.2 굽힘거동

Fig. 6은 네 종류의 천연섬유 복합재료의 굽힘강도를 나타낸 것이다. 굽힘강도는 각각의 시험편에서 3점굽힘시험 중 발생한 최대 하중을 이용하여 계산한 값이다.

굽힘거동의 경우 인장거동과 유사하게, 섬유의 표면처리를 수행하고 난연제를 첨가하지 않고 제조한 천연섬유 복합재료가 가장 우수한 강도를 보였다. 또한 4 wt.% APP와 4 wt.%의 HNT를 첨가하여 제조한 난연 천연섬유 복합재료의 경우 No 1 시험편의 절반정도의 가장 낮은 굽힘강도를 보였다. 난연제를 첨가할 경우, 첨가하지 않은 경우에 비하여 작은 처짐량에서 최대하중을 보였으며, 이는 난연제를 첨가하였을 때 제조한 복합재료의 취성이 증가하였음을 의미한다. 또한 난연제를 첨가할 경우 난연성의 향상에는 효과가 있지만 난연제가 기지재 내부에서 불순물의 역할을 하여 인장 및 굽힘물성을 저하시킨 것으로 생각된다.

천연섬유의 알칼리 처리에 의한 기계적 물성의 향상과, 난연제의 첨가에 따른 물성저하 거동을 확인하기 위하여 SEM 이미지를 촬영하고 비교분석을 수행하였다.

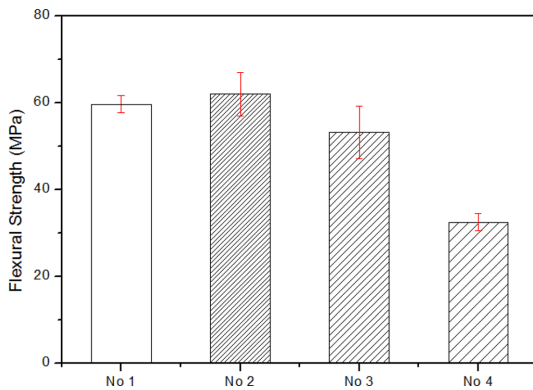
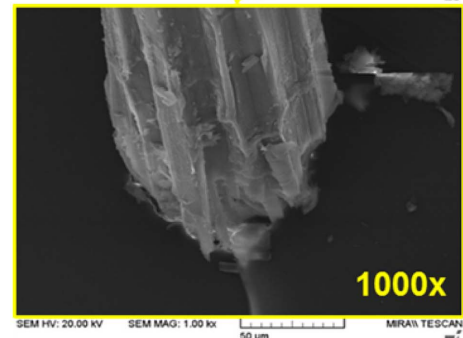
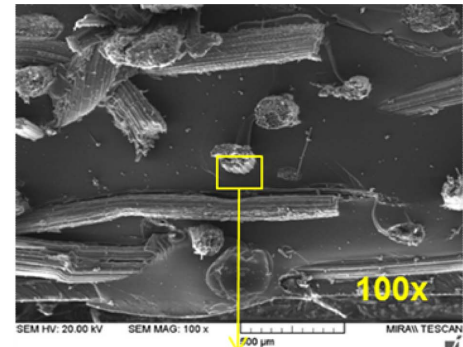


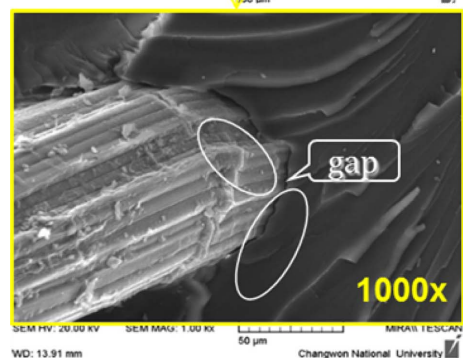
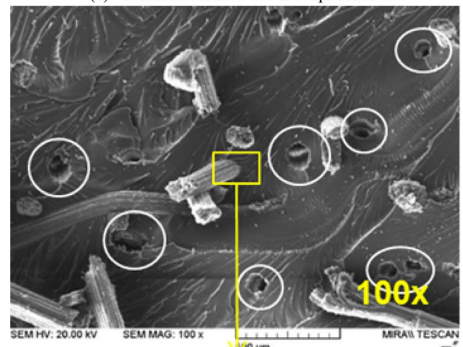
Fig. 6. Flexural properties of fabricated composites

3.3 파단면의 미세구조분석

Fig. 7은 가장 기계적물성 차이가 큰 No 2 시험편과 No 4 시험편의 파단면을 비교한 것이다. 먼저 No 2 시험편의 100x 배율의 이미지를 보면, 기공이 거의 없으며, 섬유도 거의 뿔혀 나오지 않고 파단된 것을 알 수 있다. 또한 1000x 배율의 이미지를 통하여 천연섬유 표면과 기지재 사이에 간극이 거의 없음을 알 수 있으며 이는 천연섬유 표면의 알칼리처



(a) Fracture surface of No 2 specimens



(b) Fracture surface of No 4 specimens

Fig. 7. FESEM micrographs of fractured surface after tensile test

리가 섬유와 기지재간의 계면접착력을 크게 향상시켰기 때문에 섬유와 기지재가 접착이 되어 있는 것으로 보인다.

반면에 APP와 HNT를 다량 첨가하여 제조한 No 4 시험편의 경우, 100× 배율 이미지로부터 많은 기공이 발생하였으며 난연제의 첨가량이 많을수록 기공이 많이 형성되었음을 확인할 수 있었으며, 섬유 또한 뿔혀져 있는 것을 확인할 수 있다. 또한 1000× 배율의 이미지를 통하여 섬유와 기지재 사이에서 간극을 확인할 수 있다. 이는 난연제의 첨가가 기지재 내의 기공 형성에 관여하여 기지재 자체의 기계적 물성을 크게 감소시켰으며, 친수성인 천연섬유와 소수성인 기지재간의 계면접착력이 크게 떨어지기 때문에 섬유와 기지재간의 접착력이 약하여 섬유가 뿔혀졌음을 의미한다. 계면접착강도의 저하에 의한 섬유의 뿔힘 현상은 기계적 물성의 저하를 야기한다.

이러한 관찰결과를 종합하면 천연섬유 표면의 알칼리처리는 섬유와 기지재간의 계면접착력을 향상시킴으로써 완성된 복합재료의 기계적 물성을 향상시키는 효과가 있었으며, 난연제를 충전제로 첨가하는 경우에는 기지재에 다량의 기공이 발생하여 복합재료의 기계적 물성을 저하시키는 역할을 한다. 이는 우수한 강도와 난연성을 동시에 지닌 천연섬유 복합재료를 제조하기 위해서는 천연섬유 표면의 알칼리처리를 수행하고, 기계적 물성에 영향을 최대한 적게 주는 범위에서 기지재에 난연제를 첨가한 뒤에 복합재료를 제조해야 함을 의미한다.

3.4 난연거동

Fig. 8은 수평연소시험 결과를 나타낸 것으로, 연소시간은 준비된 시험편이 75 mm가 타 들어가는데 걸린 시간을 나타낸 것이다. 이는 연소시간이 길수록 난연성이 높음을 의미한다.

먼저 알칼리처리가 난연성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 No 1과 No 2의 결과를 비교해 보면, 알칼리처리를 수행할 경우 난연성이 감소함을 알 수 있다. 이는 알칼리처리로 인해 천연섬유의 리그닌 및 다양한 성분이 제거되면서

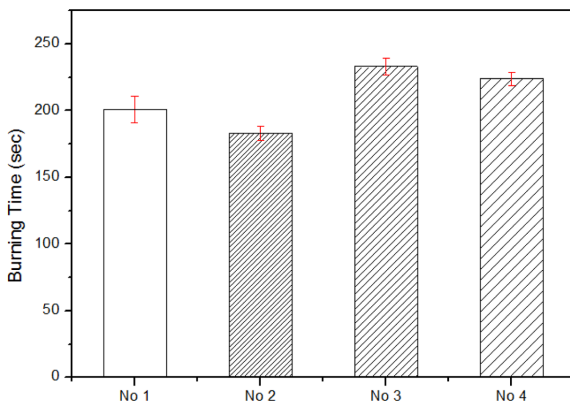


Fig. 8. The results of horizontal burning test

난연성에 영향을 주는 성분도 함께 제거되었기 때문인 것으로 생각된다.

난연제 양의 영향을 알아보기 위하여 No 1, No 3, No 4 시험편을 비교하면, APP와 HNT를 혼합하여 첨가할 경우 천연섬유 복합재료의 난연성이 향상되는 것을 확인할 수 있다. 그러나 No 3에 비하여 두 배의 난연제를 첨가한 No 4의 경우 난연성의 향상은 있었지만 No 3 보다는 낮은 난연성을 보였다. 이는 우수한 난연성을 지닌 복합재료를 제조하기 위하여 최적 함량의 난연제를 첨가해야 함을 의미한다.

4. 결 론

본 연구에서는 VARTM 공정을 이용하여 난연제를 첨가한 천연섬유 복합재료를 제조하였으며, 인장시험, 굽힘시험 및 난연시험을 통하여 기계적 물성 및 난연성을 평가하였다. 그 결론은 다음과 같다.

천연섬유인 마닐라삼 섬유를 이용하여 복합재료를 제조할 경우, 알칼리처리를 이용하여 천연섬유 표면의 불순물을 제거함으로써 복합재료의 기계적 물성을 크게 향상시킬 수 있다. 그러나 복합재료의 난연성은 소폭 감소하는 결과를 보였다.

난연제를 APP와 HNT를 혼합하여 충전제로 사용할 경우 천연섬유 복합재료의 난연성 향상에 효과가 있으나 너무 많은 양을 첨가할 경우 난연성이 감소하는 결과를 보였다. 또한 난연제의 첨가는 기계적 물성 저하를 야기하기 때문에 최적 함량의 난연제를 첨가한다면 천연섬유 복합재료의 기계적 물성저하를 최소화함과 동시에 난연성을 최대한 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

후 기

이 논문은 2015~2016년도 창원대학교 자율연구과제 연구비 지원으로 수행된 연구결과임.

REFERENCES

1. Graupner, N., Herrmann, A.S., and Mussig, J., "Natural and Man-Made Cellulose Fibre-Reinforced Poly(lactic acid) (PLA) Composites: An Overview about Mechanical Characteristics and Application Areas," *Composites: Part A*, Vol. 40, 2009, pp. 810-821.
2. Monteiro, S.N., Lopes, F.P.D., Ferreira, A.S., and Nascimento, D.C.O., "Natural-Fiber Polymer-Matrix Composites: Cheaper, Tougher, and Environmentally Friendly," *JOM*, Vol. 61, No. 1, 2009.
3. Cheung, H.-Y., Ho, M.-P., Lau, K.-T., Cardona, F., and Hui, D., "Natural Fibre-Reinforced Composites for Bioengineering and Environmental Engineering Applications," *Composites: Part B*, Vol. 40, 2009, pp. 655-663.

4. Mohanty, A.K., Khan, M.A., Sahoo, S., and Hinrichsen, G., "Effect of Chemical Modification on the Performance of Biodegradable Jute Yarn-Biopol (R) Composites," *Journal of Materials Science*, Vol. 35, No. 10, 2000, pp. 2589–2595.
5. Cao, Y., and Wu, Y., "Evaluation of Statistical Strength of Bamboo Fiber and Mechanical Properties of Fiber Reinforced Green Composites," *Journal of Central South University of Technology*, Vol. 15, 2008, pp. 564–567.
6. Lee, B.H., Kim, H.J., and Yu, W.R., "Fabrication of Long and Discontinuous Natural Fiber Reinforced Polypropylene Biocomposites and Their Mechanical Properties," *Fibers and Polymer*, Vol. 10, No. 1, 2009, pp. 83–90.
7. Li, X., Tabil, L.G., and Panigrahi, S., "Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-reinforced Composites: A Review," *Journal of Polymers and the Environment*, Vol. 15, No. 1, 2007, pp. 25–33.
8. Mehta, G., Mohanty, A.K., Thayer, K., Misra, M., and Drzal, L.T., "Novel Biocomposites Sheet Molding Compounds for Low Cost Housing Panel Applications," *Journal of Polymers and the Environment*, Vol. 13, No. 2, 2005, pp. 169–175.
9. Shah, D.U., Porter, D., and Vollrath, F., "Can Silk Become an Effective Reinforcing Fibre? A Property Comparison with Flax and Glass Reinforced Composites," *Composites Science and Technology*, Vol. 101, 2014, pp. 173–183.
10. Boopathi, L., Sampath, P., and Mysamy, K., "Investigation of Physical, Chemical and Mechanical Properties of Raw and Alkali Treated Borassus Fruit Fiber," *Composites Part B: Engineering*, Vol. 43, No. 8, 2012, pp. 3044–3052.
11. Rawal, A., and Sayeed, M.M.A., "Tailoring the Structure and Properties of Jute Blended Nonwoven Geotextiles via Alkali Treatment of Jute Fibers," *Materials & Design*, Vol. 53, 2014, pp. 701–705.
12. Uma Maheswari, C., Obi Reddy, K., Muzenda, E., Guduri, B.R., and Varada Rajulu, A., "Extraction and Characterization of Cellulose Microfibrils from Agricultural Residue – *Cocos nucifera* L.," *Biomass Bioenergy*, Vol. 46, 2012, pp. 555–563.
13. Kabir, M., Wang, H., Lau, K., and Cardona, F., "Chemical Treatments on Plant-based Natural Fibre Reinforced Polymer Composites: An Overview," *Composites Part B: Engineering*, Vol. 43, No. 7, 2012, pp. 2883–2892.
14. Xia, Y., Jian, X., Li, J., Wang, X., and Xu, Y., "Synergistic Effect of Montmorillonite and Intumescent Flame Retardant on Flame Retardancy Enhancement of ABS," *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Vol. 46, 2007, pp. 227–232.
15. Ismail, H., Pasbakhsh, P., Ahmad Fauzi, M.N., and Abu Bakar, A., "Morphological, Thermal and Tensile Properties of Halloysite Nanotubes Filled Ethylene Propylene Diene Monomer (EPDM) Nanocomposites," *Polymer Testing*, Vol. 27, 2008, pp. 841–850.
16. Rooj, S., Das, A., Thakur, V., Mahaling, R.N., Bhowmick, A.K., and Heinrich, G., "Preparation and Properties of Natural Nanocomposites Based on Natural Rubber and Naturally Occurring Halloysite Nanotubes," *Materials & Design*, Vol. 31, 2010, pp. 2151–2156.
17. Liu, M., Jia, Z., Jia, D., and Zhou, C., "Recent Advance in Research on Halloysite Nanotubes-polymer Nanocomposites," *Progress in Polymer Science*, Vol. 39, No. 8, 2014, pp. 1498–1525.
18. Du, M., and Demin Jiab, B.G., "Newly Emerging Applications of Halloysite Nanotubes: A Review," *Polymer International*, Vol. 59, 2010, pp. 574–582.
19. Deng, S., Zhang, J., and Ye, L., "Halloysite-epoxy Nanocomposite with Improved Particle Dispersion Through Ball Mill Homogenisation and Chemical Treatments," *Composites Science and Technology*, Vol. 69, 2009, pp. 2497–2505.