

## 충전재의 종류에 따른 유리/노볼락 복합재료의 기계적 및 열적 성질 연구

이 수<sup>†</sup> · 이인규 · 박상희

창원대학교 화공시스템공학과  
(2007년 11월 23일 접수 ; 2008년 2월 27일 채택)

### Effect of Fillers on the Mechanical and Thermal Properties of Glass/Novolac Composites

Soo Lee<sup>†</sup> · In-Kyu Lee · Sang-Hee Park

*Department of Chemical Engineering, Changwon National University,  
Sarimdong, Changwon, 641-773, Korea  
(Received November 23, 2007 ; Accepted February 27, 2008)*

**Abstract:** The effects of fillers on the mechanical and thermal properties of glass/novolac composites have been studied. The matrix polymer and reinforcement were novolac type phenolic resin and milled glass fiber, respectively. Three different fillers, such as calcium carbonate, aluminum oxide, and wood powder were used for glass fiber reinforced plastic(GFRP) manufacture. Gravity, moisture content, tensile and flexural strength were measured to analyze the mechanical properties of GFRP and the final composites was burned in the electronic furnace at 1000°C to confirm thermal properties

GFRP containing aluminium oxide shows the highest thermal stability with 32% of weight loss at 1000°C for one hour. GFRP containing calcium carbonate shows the maximum flexural strength (146 MPa), but that containing wood powder dose the highest tensile strength (65 MPa). Conclusively, we found that the characteristics of final composites strongly depend on several factors, such as types of materials, contents and chemical affinity of fillers. Therefore, it is very important to set up the combination of fillers for GFRP manufacturing to improve both mechanical and thermal properties at the same time.

**Keywords:** Glass, Novolac, GFRP, Filler, Wood, Aluminum oxide, Calcium carbonate

#### 1. 서 론

고분자 복합재료 중 GFRP는 낮은 밀도에 비해 금속과 비슷한 높은 강도를 갖기 때문에

노즐을 보호하는 내열 및 내 삭마용 복합재료 이외에도 무게를 줄여야 하는 우주항공분야, 선박, 차량부품 분야로부터 스포츠용품과 일상용품에 이르기까지 광범위하게 사용되고 있다 [1,2]. GFRP의 구성요소는 크게 매트릭스(matrix)와 보강재(reinforcement)로 나눌 수 있

<sup>†</sup>주저자 (E-mail: slee@changwon.ac.kr)

으며, GFRP의 물성은 보강재로 사용된 유리섬유의 물성과 매트릭스로 사용되는 고분자 수지의 물성, 보강재의 조직 및 서로간의 계면조건, 기능성을 위해 첨가되는 충전재의 종류 및 특성 등 많은 요소에 의해 영향을 받는다[1,3-4].

내열 및 내 삭마용 GFRP는 성능 보장을 위해 열전도율이 낮아야 하고, GFRP 구성 요소간의 층 분리 현상이 없어야 하며 열 충격에 대해서 기계적 강도를 유지해야 한다. 또한 연소 시 유해성가스 발생을 최소화 하여야 한다[3,5-6]. 복합재료의 기계적 성질은 주로 보강섬유에 의해 지배되는데 이 중 유리섬유는 기계적 및 열적 물성이 우수하며 치수안정성이 높아 고온에서 유독가스가 발생하지 않기 때문에 삭마환경에 노출 시 매트릭스를 보호한다[3]. 복합재료 성형 시 첨가되는 충전재는 매트릭스나 보강재에 배합하여 매트릭스의 기계적 특성을 크게 저하시키지 않으며 원가절감을 목적으로 기타 첨가제에 비해 대량으로 배합되는 것이 일반적이며, 매트릭스에 배합될 때 화학 조성이나 형상에 따라 그 효과가 현저하게 달라진다[4,7].

내열 및 내 삭마용 복합재료의 고분자 수지로 주로 이용되는 페놀수지는 대표적인 고온용 열경화성 수지로서 난연성, 절연성이 우수하여 탄화 시 탄소수율이 50~60%에 이르는 등 우수한 내열성을 가지고 있다. 또한 가공성, 치수안정성, 경제성도 우수하여 다양한 산업용 소재로 응용할 수 있는 장점이 있어 내화물, 접착제, 성형재료, 전자재료, 도료, 잉크 등의 넓은 분야에 까지 응용되고 있다[8-11]. 복합재료 성형 시 페놀수지는 보강섬유들을 지탱하고 외부로부터 압력이 가해질 시 압력을 전체적으로 분산하는 기능을 한다. 페놀수지의 경화거동은 성형방법 및 성형 시의 온도, 시간, 압력 등에 따라 영향을 받을 수 있으며 또한 이러한 열 경

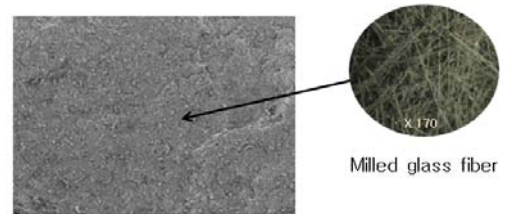
화 거동은 매트릭스로 사용되는 고분자 수지와 보강재로 사용되는 섬유의 종류와 함량, 첨가되는 충전재의 종류 및 함량 등에 따라 영향을 받을 수 있다[3,9-12].

따라서 본 연구에서는 매트릭스로 사용된 페놀수지와, 보강재로 사용된 유리섬유의 함량과 첨가되는 충전재의 종류 및 함량에 따른 GFRP의 열적 기계적 성질에 대해 연구하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험 재료

본 실험에서 매트릭스는 국내 강남화성에서 제조된 노볼락(novolac) 형태의 페놀수지(Phenolite 1364)를 사용하였으며 기본 특성을 Table 1에 나타내었다. 보강재로 사용된 유리섬유는 (주)부양소재에서 제조된 milled 유리섬유(080-H)였으며 충전재로는 (주)동호물산의 탄산칼슘(TPT), (주)KG케미칼의 산화알루미늄(41EO-0001), (주)도일의 목분(120F)을 사용하였고 착색제로 (주)한국카본의 카본블랙(HIBLACK)을 사용하였다.



Surface of glass/novolac composite

Fig. 1. Photograph of milled glass fiber.

### 2.2. 시편 성형

시편의 균일한 분산을 위해서 ball mill을 사용하여 1시간 동안 혼합한 뒤 2차적으로 mixer를

Table 1. Specification of phenolic resin

Resin	Appearance	MP(°C)	Flow(mm)	Gel Time(sec)
Phenolite 1364	Light Yellow Powder	81	33	52 (155°C)
	Moisture(%)	Hexamine(%)	60(+)-Mesh	200(-)-Mesh
	0.44	9	0	98.6

통해 10분간 혼합하였다. 시료의 혼합단계 후 tablet 형태로 1차 성형하여 고주파 예열을 실시하여 내부 성형이 균일하게 되도록 하였다. 그리고 성형시간을 단축하고 기계적 강도 실험 시 용이하도록 하기 위해 금형 크기는 400×400

mm<sup>2</sup>, 두께는 3 mm로 설정하여 압축성형법으로 성형하였다. 여러 성형 배합조건은 Table 2~4에 나타내었으며, 개략적 성형공정은 Fig. 2에 나타내었다.

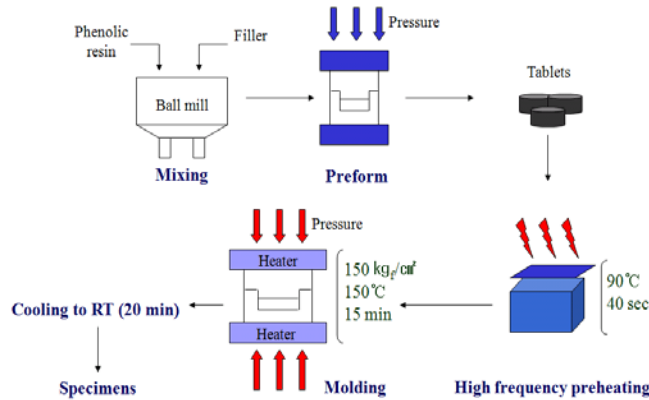


Fig. 2. Schematic diagram of molding process.

Table 2. Molding conditions of glass/novolac composites prepared with various compositions of phenolic resin and milled glass fiber

Sample No.	Phenolic resin	Glass fiber	Calcium carbonate	Carbon black
PM-1	830.3 g (41%)	303.8 g (15%)	870.8 g (43%)	20.3 g (1%)
PM-2	931.5 g (46%)	202.5 g (10%)		
PM-3	1032.8 g (51%)	101.3 g (5%)		

Table 3. Molding conditions of glass/novolac composites with various types of fillers.

Sample No.	Calcium carbonate	Wood powder	Aluminum oxide
FI-1	425.3 g (21%)	-	-
FI-2	-	425.3 g (21%)	-
FI-3	-	-	425.3 g (21%)

Phenolic resin : glass fiber = 587.3 g(29%) : 992.3 g (49%)  
(added 1% carbon black)

Table 4. Molding conditions of glass/novolac composites prepared with various compositions of wood powder and calcium carbonate

Sample No.	Phenolic resin	Glass fiber	Calcium carbonate	Wood powder
CW-1	587.3 g (29%)	992.3 g (49%)	324 g (16%)	101.3 g (5%)
CW-2			222.8 g (11%)	202.5 g (10%)
CW-3			121.5 g (6%)	202.5 g (15%)
CW-4			20.3 g (1%)	303.8 g (20%)

(added 1% carbon black)

### 2.3. 물성실험

#### 1) 비중 및 흡수율 측정

GFRP의 비중변화를 알기 위해 각 조건 당 시편 3개를 Mirage사의 ED-120T 전자 비중 측정기로 측정하여 평균을 내었다. 흡수율은 ASTM D570 분석법으로 시험 전 시편의 중량을 측정하고 항온 수조에 물의 온도를 23°C로 유지시킨 후 시편을 물에 담그고 24시간 후에 물기를 완전히 닦은 후 중량의 변화를 측정하여 백분율로 표시하였다.

#### 2) 인장 및 굴곡강도

굴곡 및 인장강도는 United사의 만능시험기(UTM)인 STM-10을 이용하여 측정하였다. 굴곡강도는 ASTM D790에 따라 3점 굽힘에 의한 방법으로 측정 속도는 5 mm/min으로 설정하여 시편의 폭과 두께, 길이를 측정하였고 측정된 하중 값을 이용하여 굴곡강도를 계산하였다. 인장강도는 ASTM D638에 따라 시행했으며 측정 속도는 5 mm/min로 시편 좁은 부분의 두께와 폭을 측정 한 다음 시편의 항복점에서의 하중을 기록한 후 인장강도를 계산하였다.

#### 3) 열중량분석 (Thermogravimetric Analysis)

GFRP 시편의 열적 안정성을 평가하기 위하여 열중량분석기(TA 5000/SDT 2960 DSC Q10)를 이용하여, N<sub>2</sub> 100 cc/min의 질소 기류 하에서 분당 20°C씩 온도를 상승하며 측정하였다.

#### 4) 연소실험

GFRP 시편의 공기 분위기에서의 내열특성을 알기 위해 각각의 시편 3개를 Barnstead사의

전기로에 넣고 200°C, 400°C, 600°C, 800°C, 1000°C에서 1시간 동안 태운 후 중량 변화를 측정하여 평균치를 백분율로 표시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 기계적 성질

#### 1) 페놀수지와 보강재의 함량 비에 따른 기계적 성질

페놀수지와 보강재인 유리섬유의 함량 비에 따라 성형된 복합재료의 기계적 성질을 Table 5에 나타내었다.

비중은 페놀수지가 유리섬유보다 작기 때문에 페놀수지의 함량이 증가할수록 시편의 전체 비중은 감소하였고 페놀수지와 유리섬유의 흡수율은 큰 변화가 없었다. PM-1이 인장강도(28 MPa)가 가장 높았고, PM-2의 굴곡강도(77 MPa)가 가장 높았다. PM-3에서 인장강도와 굴곡강도는 PM-2에 비해 약간의 변화를 보이는 데 그쳤다. 이는 페놀수지의 함량이 41%에서 46% 까지의 경우에 굴곡강도는 페놀수지가 복합재료에 가해지는 압력을 끌고루 분산할 수 있어 강도가 상승하였으나, 인장강도의 경우 반대로 보강섬유의 함량이 줄어들어 유리섬유의 보강효과에 더 영향을 많이 받아 강도가 떨어진 것으로 판단된다.

#### 2) 충전재 종류에 따른 기계적 성질

충전재(산화알루미늄, 목분, 탄산칼슘)를 종류별로 21% 첨가한 후 성형한 GFRP의 기계적 성질을 Table 6에 나타내었다.

Table 5. Characteristics of glass/novolac composites prepared with various compositions of phenolic resin and milled glass fiber

Sample No.	Specific gravity	Moisture content(%)	Flexural Strength(MPa)	Tensile Strength (MPa)
PM-1	1.891	0.32	69.511	28.292
PM-2	1.707	0.32	77.294	12.840
PM-3	1.648	0.30	75.371	16.293

Table. 6. Characteristics of glass/novolac composites with various types of fillers

Sample No.	Specific gravity	Moisture content(%)	Flexural Strength(MPa)	Tensile Strength(MPa)
FI-1	1.964	0.8	146.102	66.803
FI-2	1.670	0.78	119.113	65.442
FI-3	2.023	0	135.216	49.620

비중은 산화알루미늄을 첨가한 경우에 가장 높았고 차례로 탄산칼슘, 목분을 첨가한 순으로 감소했다. 흡수율은 일반적으로 흡수율이 가장 높은 목분을 첨가한 조건보다 탄산칼슘을 첨가한 경우 더 높게 나왔는데 이는 충전재를 21% 첨가하였기 때문에 시편 내부에 머물러 흡수율에 큰 영향을 미치지 못한 것으로 판단된다. 굴곡 및 인장강도는 탄산칼슘을 첨가한 경우 각각 146 MPa, 67 MPa로 가장 높으며, 굴곡강도는 차례로 산화알루미늄, 목분 순이며 반대로 인장강도는 목분, 산화알루미늄 순으로 감소했다. 이는 탄산칼슘의 비중이 가장 높기 때문에 판단되며 목분은 입자의 가로 세로비가 작아 굴곡강도가 약하지만 페놀수지와 친화력이 좋아 인장강도는 높게 나오는 것으로 판단된다.

### 3) 목분과 탄산칼슘 함량 비에 따른 GFRP의 기계적 성질

우수한 인장강도와 페놀수지와 친화력을 나타내는 GFRP를 제조하기 위하여 목분과 탄산칼슘의 상호 함량 비를 변화시켜 시편을 성형하였다. 이에 따른 GFRP의 기계적 성질을 Table 7에 나타내었다.

목분이 탄산칼슘보다 비중이 작기 때문에 목분의 함량이 증가할수록 시편 전체의 비중은 감소하는 것을 알 수 있다. 흡수율은 목분이 탄산칼슘보다 높은 흡수율을 가지고 있기 때문에 목분의 함량이 증가할수록 높아졌다. 굴곡강도는 목분 함량이 증가할수록 높아 졌고 CW-4의 경우 최대강도(119 MPa)를 나타냈다. 인장강도는 높아지다가 CW-3의 경우 최대강도(68 MPa)를 나타내고 이후 감소하였다. 이는 목분이 탄산칼슘보다 페놀수지와 친화력이 좋아 보강효과를 나타내지만 15% 이상 많이 첨가할 시에는 보강효과 보다는 단순 증량재로서 작용하기 때문으로 판단된다.

## 3.2. 열적 성질

### 1) 페놀수지와 보강재의 함량에 따른 복합재료의 열적 성질

페놀수지와 유리섬유의 함량 비에 따라 성형한 복합재료의 내열 특성을 알아보기 위해 연소실험 결과를 Fig. 3에 나타내었으며, 열중량 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Table. 7. Characteristics of glass/novolac composites prepared with various compositions of wood powder and calcium carbonate

Sample No.	Specific gravity	Moisture content(%)	Flexural Strength(MPa)	Tensile Strength(MPa)
CW-1	1.851	0.36	94.118	37.724
CW-2	1.891	0.38	112.018	66.655
CW-3	1.796	0.40	108.049	68.307
CW-4	1.750	0.64	119.113	65.442

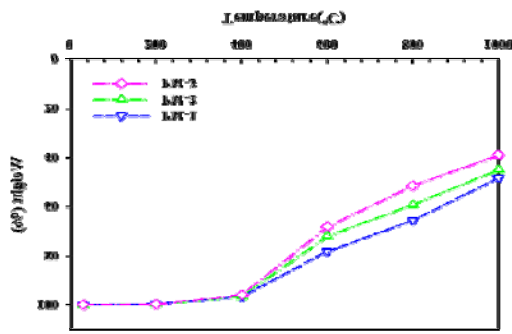


Fig. 3. Combustion results for glass/novolac composites prepared with various compositions of phenolic resin and milled glass fiber.

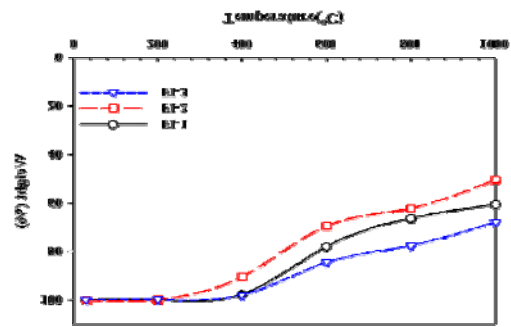


Fig. 5. Combustion results of phenolic composites with various types of fillers.

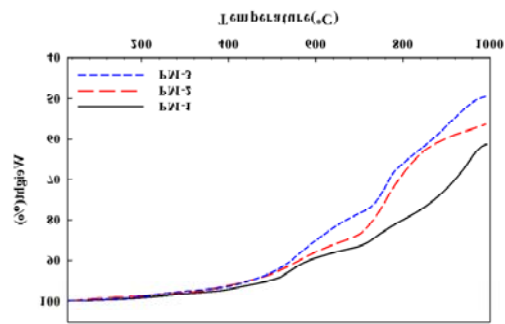


Fig. 4. TGA thermogram of glass/novolac composites prepared with various compositions of phenolic resin and milled glass fiber.

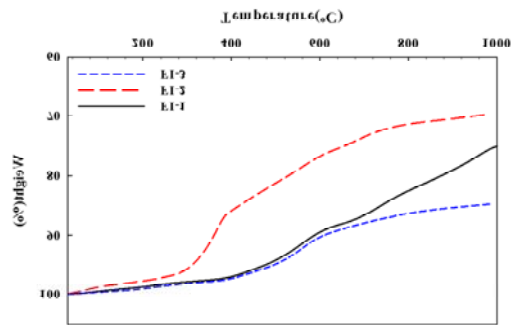


Fig. 6. TGA thermograms of phenolic composites with various types of fillers.

실험 결과, 페놀수지의 함량이 증가할수록 열적 안정성이 떨어졌으며, 약 400°C 이상에서 중량 감소가 일어나기 시작하여 PM-3의 경우 1000°C에서의 1시간 연소 후 61%의 질량 감소를 보였고 열중량분석에서는 52%의 질량이 감소하였다. 이는 매트릭스인 페놀수지보다 비중과 열적안정성이 높은 보강재인 유리섬유의 함량이 줄어들기 때문으로 판단된다.

2) 충전재 종류에 따른 GFRP의 열적 성질

세 종류의 충전재인 산화알루미늄, 목분, 탄산칼슘을 각각 21% 첨가한 후 성형한 GFRP의 내열 특성을 알아보기 위해 실시한 연소실험 결과를 Fig. 5에 나타내었고 열중량분석 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

산화알루미늄을 첨가한 경우 1000°C에서의 연소실험 결과 32%의 질량 감소를 나타냈고, 열중량분석 결과는 15%의 질량이 감소하여 열적 안정성이 가장 우수하였다. 다음으로 탄산칼슘을 첨가한 경우, 연소실험 및 열중량분석 결과는 각각 39%와 24%의 질량 감소를 나타냈고, 목분을 첨가한 경우, 각각 49%와 29%의 질량이 감소하여 열적 안정성이 가장 낮았다. 이는 첨가된 충전재 자체의 열적 안정성이 산화알루미늄, 탄산칼슘, 목분 순으로 감소하기 때문이다.

3) 목분과 탄산칼슘 함량 비에 따른 GFRP의 열적 성질

목분과 탄산칼슘의 함량 비에 따라 성형한 GFRP의 내열 특성을 알아보기 위해 실시한 연소실험 결과를 Fig. 7에 나타내었고 열중량분석

결과를 Fig. 8에 나타내었다.

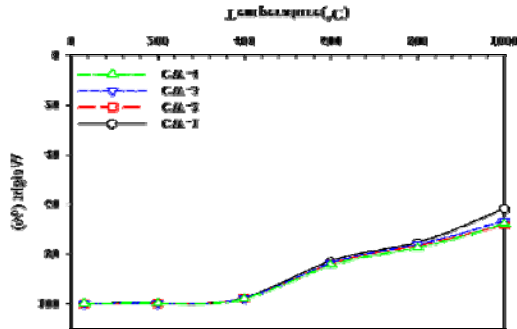


Fig. 7. Combustion results of glass/novolac composites prepared with various compositions of wood powder and calcium carbonate.

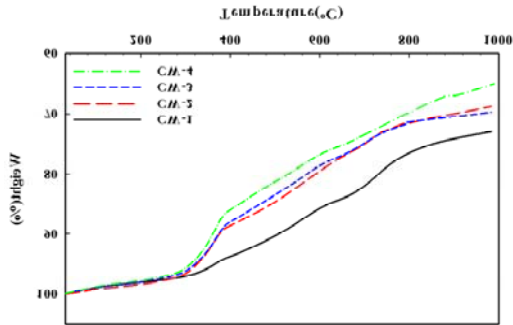


Fig. 8. TGA thermograms of glass/novolac composites prepared with various compositions of wood powder and calcium carbonate.

복합 충전재의 경우 목분 함량이 증가할수록 열적 안정성이 낮아졌으며, 약 250°C 이후에 중량감소가 일어나기 시작하여 1000°C에서의 연소실험 결과 CW-4는 39%의 질량 감소를 나타내었다. 이는 목분의 열적안정성이 탄산칼슘보다 낮기 때문이다.

#### 4. 결론

충전재의 종류와 함량을 달리한 유리/노블락 복합재료를 제조하여 기계적 열적성질을 평가하기 위해 실험을 한 결과 다음과 같은 결론을

얻었다.

1. 페놀수지와 유리섬유를 사용하여 성형된 복합재료는 페놀수지의 함량이 증가하고 유리섬유의 함량이 감소할수록 열적 안정성이 낮아졌다. 페놀수지의 함량이 46% 경우 굴곡강도는 페놀수지가 복합재료에 가해지는 압력을 골고루 분산해주어 강도가 가장 높아졌으나 인장강도는 반대로 보강재인 유리섬유의 함량이 적어져 낮아졌다.
2. 충전재로 탄산칼슘을 첨가한 경우, 인장강도(67 MPa) 및 굴곡강도(146 MPa)가 가장 높아 기계적으로 우수한 반면, 산화알루미늄을 첨가한 경우가 1000°C의 연소 조건에서 32%의 질량 감소를 보여 열 안정성이 가장 우수하였다.
3. CW-3가 최대 인장강도(68 MPa)를, CW-4가 최대 굴곡강도(119 MPa)를 나타내었다. 1000°C에서 CW-4는 31%의 질량 감소를 나타냈고 열중량분석 결과 35%의 질량 감소를 보였다. 따라서 탄산칼슘의 함량이 감소하고 목분의 함량이 증가할수록 기계적인 물성은 증가하지만 열 안정성이 낮아졌다.
4. GFRP 제조 시 기계적 성질과 열적 성질을 동시에 높이는 것은 매우 힘들며, 적절한 유기 및 무기충전재의 선정 및 함량 조절이 매우 중요한 요소임을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 지역산업공통기술개발사업(경남) 연구 결과로 연구비 지원에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. P. W. Kim, "Analysis of Mechanical Properties of Carbon/Phenolic Ablative Composites", Department of Material Science & Engineering, KAIST (2000).
2. A. P. Mourize and Z. Mathys, Mechanical Properties of Fire-Damaged Glass-Reinforced Phenolic Composites, *Fire*.

- Mater.*, **24**, 67 (2000).
3. S. B. Yoon, "Thermal, Mechanical and Ablative Properties of Glass Mat/Phenolic Composites", Department of Polymer Science & Engineering, Graduate School Kumoh National Institute of Technology (2005).
  4. D. K. Lee, "Composite materials", Hongreung Science Publishing (2007).
  5. P. J. Herrera-Franco and L. T. Drzal, Comparison of Methods for The Measurement of Fiber/Matrix Adhesion on Composites, *Composites*, **23(1)**, 2 (1992).
  6. P. J. Herrera-Franco, L. T. Drzal, and H. Ho, "Fiber-Matrix Interface Tests: Comprehensive Composite materials", Vol. 5, Elsevier, Amsterdam, pp. 71-93 (2000).
  7. H. Ku, D. Rogers, R. Davey, F. Cadona, and M. Trada, Fracture Toughness of Phenol Formaldehyde Composites: Pilot Study, *Mater. Eng. and Perform.*, **17(1)**, 85 (2008).
  8. C. C. M. Ma, H. D. Wu, Y. F. Su, M. S. Lee, and Y. D. Wu, Pultruded Fiber Reinforced Novolac Type Phenolic Composite-Processability, Mechanical Properties and Flame Resistance, *Composite Part A*, **28A**, 895 (1997).
  9. R. D. Patton, C. U. Pittman Jr, L. Wang, J. R. Hill, and A. day, Ablation, Mechanical and Thermal Conductivity Properties of Vapor Grown Carbon Fiber/Phenolic Matrix Composites, *Composite Part A*, **33**, 243 (2002).
  10. P. K. Mallick, "Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing and Design", Marcel Dekker, New York, Chap. 5, pp. 351-361 (1988).
  11. P. K. Mallick and S. Newman, "Composite Materials Technology, Process and Properties", Hanser Publishers, Chap. 3, pp. 179-210(1990).
  12. L. K. English, Fabricating the Future with Composite Materials. Part I: The Basics, *Mater. Eng.*, **4**, 15 (1987).