

## 우레탄 수지에 의한 헤라크론/페놀수지 복합재료의 방탄특성 향상연구

윤태호<sup>1†</sup> · 육종일<sup>2</sup> · 백종규<sup>2</sup> · 오영준<sup>3</sup>

<sup>1</sup>광주과학기술원 신소재공학과, <sup>2</sup>국방과학연구소, <sup>3</sup>삼양컴텍  
(2011년 7월 11일 접수, 2011년 8월 31일 수정, 2011년 9월 22일 채택)

### Enhanced Ballistic Property of Heracron/phenol Composites via Polyurethane Modification

T. H. Yoon<sup>1†</sup>, J. I. Yuck<sup>2</sup>, J. G. Paik<sup>2</sup>, and Y. J. Oh<sup>3</sup>

<sup>1</sup>School of Materials Science and Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology, Gwangju 500-712, Korea

<sup>2</sup>Agency for Defense Development, Daejeon 305-152, Korea

<sup>3</sup>Samyang Composite Technology, Anseong, Gyeonggi-do 456-370, Korea

(Received July 11, 2011; Revised August 31, 2009; Accepted September 22, 2011)

**요약:** 열경화성 및 열가소성 우레탄 수지 첨가에 따른 헤라크론/페놀수지 복합재료의 방탄성능 변화를 고찰하였다. 먼저 페놀 또는 우레탄 수지를 헤라크론 직조섬유에 스프레이 코팅하여 프리프레그를 제조하고, 이들의(페놀/우레탄) 비율을 변화시켜 16층의 복합재료를 150°C에서 150 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 25 min간 성형하여 제조하였다. 방탄성능은 1.1 g 모의파편탄(22 cal)으로 분석하였으며, 우레탄 수지의 종류 및 페놀/우레탄 프리프레그의 비율에 따른 V50 변화를 고찰하였다.

**Abstract:** Ballistic property of Heracron/phenol composites was evaluated as a function of polyurethane (PU) type and their loadings. First, prepregs of phenol and polyurethane were prepared by spray coating on Heracron fabric and then they were utilized to prepare composite by varying their ratio. Next, they were consolidated at 150°C for 25 min at 150 kg/cm<sup>2</sup> pressure and then ballistic property was measured with 1.1 g FSP (22 cal). V50 was evaluated in terms of polyurethane type and ratio of phenol/PU prepreg.

**Keywords:** ballistic property, polyurethane (PU), Heracron, composites

## 1. 서 론

현재 시판되고 있는 방탄복 및 방탄헬멧과 같은 개인용 방탄장비는 고강도 섬유와 고분자 수지로 제조되고 있으며[1], 지난 수 십 년간 이들의 방탄성능 향상을 위하여 많은 연구가 있었다. 현재 널리 사용되는 고강도 섬유로는 아라미드 또는 UHMWPE계 섬유가 있으며, 전자는 우수한 물성 및 열적특성을 가지는 반면에 비중이 1.44 g/cc로 후자의 0.97 g/cc에 비하여 높아 경량화가 요구되는 방탄복합재료에 선호도가 떨어지고 있다[2]. 하지만 UHMWPE계 섬유는 용점이 낮아(~140°C) 페놀 수지처럼 높은 경화 온도가 요구되는 방탄 복합재료에 사용되지 못하고, 경화 온도가 비교적

낮은(~130°C) 비닐에스터 수지에 사용되고 있다. 방탄 복합재료의 성능은 이들 섬유의 직조형태와 밀접한 관련이 있는 것으로 보고되고 있다. 물론 직조되지 않은 섬유(unidirectional, UD)가 가장 우수한 방탄효과를 보여주는 것으로 알려져 있으나[3], 곡면 성형시 섬유가 밀리면서 방탄효과가 저하되는 문제가 있어, 직조된 형태의 평직, 능직, 주자직이 널리 사용되고 있다[4].

개인용 방탄 복합재료에서 또 다른 중요한 인자는 복합재료에 사용되는 수지이다. 현재 아라미드섬유 복합재료에는 페놀계 수지가 널리 사용되고 있으며[5], UHMWPE계 섬유에는 이들의 낮은 용점으로 인하여 경화 온도가 비교적 낮은 비닐에스터 수지가 사용되고 있다. 하지만 이들 수지는 모두 열경화성 수지로 취성이 강하여 낮은 방탄성능을 보여주고 있기 때문에 polyvinylbutyral (PVB) 또는 CTBN 등으로 강인화되어 사

<sup>†</sup>Corresponding author: T. H. Yoon (thyoon@gist.ac.kr)

용되고 있다. 현재 이들 수지/섬유로 제조된 방탄헬멧은 655 m/sec (미군용) 및 610 m/sec (국군용)의 방탄성능을 보고하고 있는데[6,7], 이는 현재 널리 사용되고 있는 탄자의(5.56 mm) 총구속도(940 m/sec)보다 낮은 수치이다. 따라서 방탄복합재료의 성능 향상이 요구되고 있으며, 이를 위하여 섬유의 강도 향상[2] 및 수지의 강인화에 많은 연구가 진행되고 있다[5]. 수지의 경우 styrene-isoprene-styrene block copolymer[8,9], 고무[10,11], 열가소성 우레탄[12,13] 등이 첨가제로 연구되고 있다.

방탄복합재료의 성능에서 수지의 종류와 함께 수지의 함량도 매우 중요하며, 수지의 함량이 낮을수록 방탄성능이 향상되는 것으로 보고되고 있다[14]. 하지만 수지는 복합재료의 성형이 가능하도록 20% 정도로 조절하고 있는데, 이는 일반적인 복합재료의 수지함량 30~40%에 비하여 매우 낮은 수치이다[15]. 따라서 방탄복합재료에서 수지 함량을 20% 내외로 유지하면서 우수한 성형성을 가지도록 하기 위해서는 수지가 섬유속으로 침투하지 않고 표면에만 존재할 수 있도록 프리프레그를 만드는 방법이 요구되는데, 현재 알려진 가장 좋은 방법은 얇은 필름을 제조하고 이를 직조섬유에 라미네이션 시키는 방법이다[16,17]. 하지만 이 방법은 열가소성 수지에만 적용이 가능하고, 제조단가가 매우 높다는 문제가 있다.

따라서 본 연구에서는 아라미드/페놀 복합재료의 방탄성능 향상을 위하여, 첫째 강인성이 우수한 우레탄 수지를 사용하고, 우레탄 수지의 분자량 및 첨가량에 따른 방탄 효과 변화를 고찰하였으며, 둘째, 수지의 함침이 낮아 낮은 수지 함량에서 성형이 가능하도록 스프레이 코팅방법을 도입하여 프리프레그를 제조하였다. 제조된 프리프레그는 적층방법을 달리하여 16층 복합재료를 제조하고, 사용된 우레탄 수지의 종류, 수지 함량 및 적층방법에 따른 방탄특성을 분석하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료

방탄복합재료 제조를 위하여 현재 국내에서 생산되는 아라미드계 섬유인 헤라크론(1500d, 2 × 2 basket)을 코오롱으로부터 제공받아 사용하였으며, 페놀수지는 태양합성의 HR-00 (40% 메탄올)을, 강인화제로는 SK Cytec의 아크릴 말단기를 가지는 열경화성 우레탄 수지 (polyurethane oligomer-PUO; Ua8297 (3K), Eb8200 (8k, 50% butylacetate)) 및 열가소성 우레탄 수지(thermoplastic polyurethane-TPU, A5075)를 사용하였다.

### 2.2. 프리프레그의 제조

먼저 헤라크론 섬유를 20 × 24 cm로 자른 다음 1% (wt) BPO가 함유된 PUO 또는 페놀 수지를 스프레이 코팅하였으며, 이들의 높은 점도로 인하여 PUO수지에는 40 phr의 아세톤을, 그리고 페놀수지에는 10 phr의 메탄올을 첨가하여 사용하였다. 복합재료의 방탄성능 및 성형성을 고려하여 프리프레그의 수지 함량은 21 ± 1% (부피대비)로 맞추었으며, 일부 실험에서는 23 ± 1%도 사용하였다.

제조된 프리프레그는 폼후드 안에서 2 h 정도 건조한 다음, 130°C 오븐에서 일정시간(10, 20, 30 min) 건조시킨 후 시험용 복합재료(4층, 5 × 4 cm)를 제조하여 수지의 흘러나옴 정도 및 성형정도를 분석하여 건조조건을 최적화 하였다. 이는 수지에 섞여있는 아세톤 등 모든 용매를 제거함과 동시에 수지(페놀 또는 PUO)가 젤이 될 정도로 경화되어, 복합재료 제조시 수지가 흘러나오는 것을 방지하고자 함이다. 성형 후 시편을 아세톤, DMF, NMP 등에 24 h 동안 담가 내용매성 분석으로 경화 정도를 유추하였다.

### 2.3. 복합재료 성형 및 방탄성능 분석

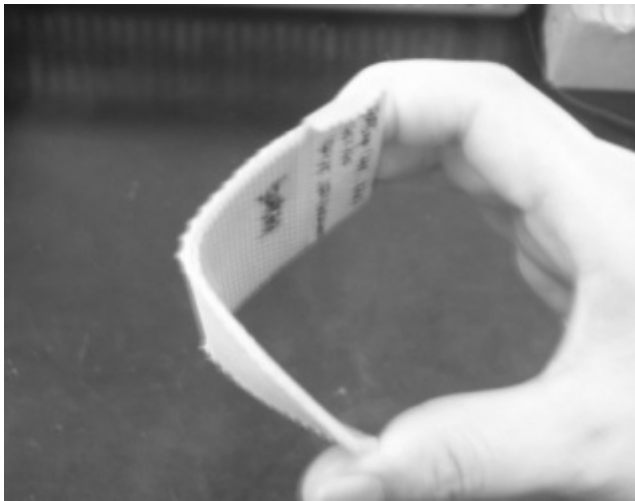
최적화된 건조 조건에서 페놀 프리프레그 및 우레탄 프리프레그를 제조하고, 이들의 비율을 변화시키면서 (8/0/8, 4/8/4, 2/12/2, 0/16/0 : 페놀/PUO/페놀) 16층으로 적층하고 기 최적화된 조건(150°C에서 5 min간 접촉 압력에서 기다린 후, 150 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 25 min간 성형)에서 복합재료를 제조하였다. 이들의 방탄특성은 삼양컴텍 방탄시험장에서 MIL-STD-662F에 따라 1.1 g 모의과편탄(0.22 cal)으로 최대 9발을 발사하여 V50 측정으로 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 프리프레그의 제조 및 복합재료 성형

방탄복합재료 제조를 위한 프리프레그는 스프레이 코팅으로 제조되었으며, 수지 함량(21 ± 1%) 또한 스프레이 코팅 횟수로 조절되었다. 제조된 프리프레그 (페놀, Ua8297, Eb8200 및 A5075)는 먼저 용매 제거를 위하여 상온에서 2 h 정도 건조시킨 다음, 150°C, 150 kg/cm<sup>2</sup>의 조건에서 시험용 복합재료(4층, 5 × 4 cm)를 제조하여 경화 정도를 분석하였다. 페놀수지의 경우 잘 경화되었으나, Ua8297 및 Eb8200은 수지가 흘러 나와 경화되지 않았다.

따라서 이들 프리프레그는 130°C에서 10, 20 또는 30 min 더 건조 시킨 후에 경화를 시도한 결과, 10 및 20 min 건조 시편에서는 경화 초기에 수지가 흘러나와 제대로 성형되지 않았으나, 30 min 건조된 시편에서는 이러한 현상이 없이 성형이 잘 되었다. 후자의 경우 30



**Figure 1.** Flexibility of Heracron/phenol composites (4-layer) with A5075 TPU.

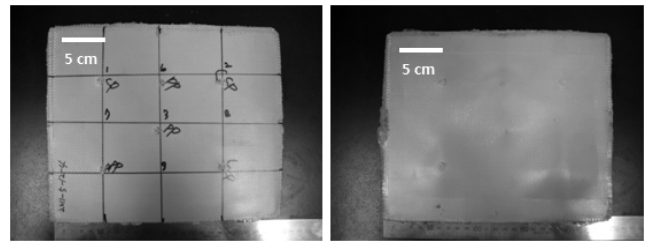
min 건조에서 수지가 경화되면서 젤이 되어 점도가 높아졌기 때문에 150 kg/cm<sup>2</sup>의 압력에서도 흘러나오지 않고 성형되었기 때문으로 사료된다. 이 시편을 아세트론, DMF, NMP 등에 24 h 동안 담가 내용매성을 분석한 결과, 모두 녹지 않는 것으로 보아 잘 경화된 것으로 판단하였다. 따라서 모든 우레탄 프리프레그는 상온에서 2 h 건조 후에 130°C에서 30 min 더 건조시킨 후 방탄시험용 복합재료 제조에 사용하였다.

이에 반하여 A5075는 열가소성 수지로 경화는 필요 없으나, 극성용매인 dimethylsulfoxide (DMF, bp : 153°C)를 사용하였기 때문에 150°C 이상의 온도에서 건조시켜야하나, 헤라크론의 열안정성을 고려하여 다른 프리프레그와 같이 상온 건조 후 130°C에서 30 min간 건조시켜 사용하였다. 이들 또한 시험용 복합재료(4층, 5 × 4 cm)를 제조(150°C, 150 kg/cm<sup>2</sup>)의 성형성을 고찰하였으며, Figure 1에서 보듯이 수지의 흘러나옴 없이 잘 성형되었으며, 열가소성 우레탄 특유의 유연성을 보였다.

### 3.2. 복합재료의 방탄성능 분석

#### 3.2.1. 사용된 PU의 영향

제조된 복합재료의 방탄성능은 1.1 g 모의파편탄(0.22 cal)을 최대 9발 사격하여 V50을 측정하였으며 (Figure 2), 그 결과를 Table 1에 정리하였다. PU가 사용되지 않은 헤라크론/페놀 복합재료(16층)는 565 m/sec의 V50 값을 보였는데, 이는 층당 35.3 m/sec로 미군용 헬멧(Kevlar-29/페놀-PVB, 29층)의 층당 22.5 m/sec에 비하여 매우 높은 수치이다. 이러한 결과는 스프레이 코팅으로 수지 함량을 21%로 잘 조절하였기 때문으로 사료된다. 하지만 Ua8297 프리프레그가 사용된 복합재료의 V50은 이들 Ua8297 프리프레그의 숫자가 증가함



**Figure 2.** Heracron/phenol composites after bullet-proof testing (left : front, right : back side).

**Table 1.** V50 of Heracron/phenol composites modified with PUO and TPU at 21% resin content

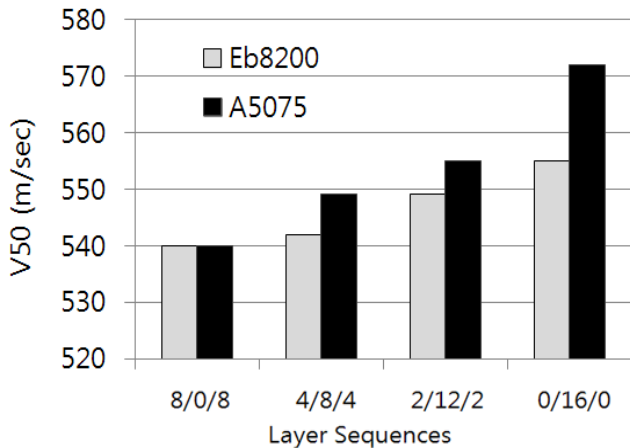
		8/0/8 (100% phenol)	4/8/4	2/12/2	0/16/0 (100% PU)
Ua8297	V50 (m/sec)	565	534	526	515
(3k)	면밀도(kg/m <sup>2</sup> )	7.85	7.89	8.04	8.12
Eb8200	V50 (m/sec)	-	568	628	575
(8k)	면밀도(kg/m <sup>2</sup> )	-	8.03	8.17	8.22
A5075	V50 (m/sec)	-	591	648	587
(TPU)	면밀도(kg/m <sup>2</sup> )	-	8.10	8.18	8.27

에 따라 534 (8층), 526 (12층), 515 m/sec (16층)로 감소하는 경향을 보였는데(Table 1), 이는 Ua8297의 낮은 분자량으로 인하여, 이들이 경화 후에 낮은 인성을 보여주기 때문으로 풀이된다.

이에 반하여 Eb8200 프리프레그와 페놀 프리프레그가 혼용된 복합재료(4/8/4, 2/12/2)에서는 일관성이 없는 V50 값을 보였는데, 이는 페놀/Eb8200 계면에서 층간 파괴가 일어났기 때문으로 사료된다. 하지만 100% Eb8200 프리프레그가 사용된 복합재료는 575 m/sec의 V50을 보이는데, 이는 페놀/헤라크론 복합재료의 556 m/sec에 비하여 약 10 m/sec (1.8%) 향상된 수치이다(Table 1). 이러한 경향은 A5075 프리프레그가 사용된 복합재료에서도 관찰되었으며, 원인은 프리프레그 내의 수지 함량이 21%로 낮기 때문으로 판단되었다.

#### 3.2.2. 수지 함량의 영향

앞의 연구에서 PU의 수지 함량이 21% 경우, 일관성 있는 결과를 얻지 못하였으며, 이는 21%의 낮은 수지 함량 때문으로 판단하였기에, 수지 함량을 23%로 증가시켜 프리프레그를 제조한 후 복합재료를 만들어 V50을 측정하였다. 23% 헤라크론/페놀 복합재료 (16층)는 Figure 3에서 보는 바와 같이 540 m/sec의 V50 값을 보였는데, 이는 21%의 565 m/sec에 비하여 약 4.4% 낮은 수치로, 수지 함량이 증가하면 방탄성능이 감소한다는 문헌발표와 일치하는 것이다[14]. 이들 복합재료에서

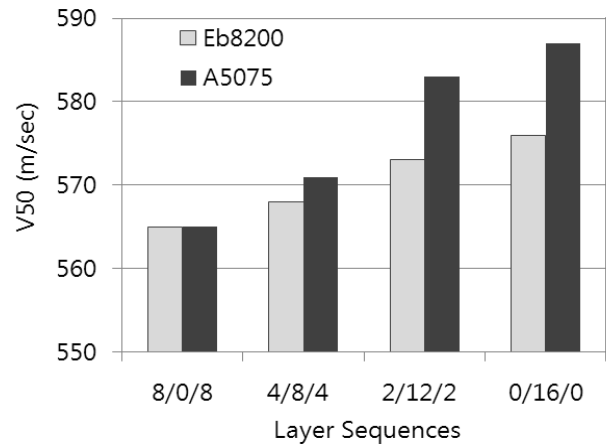


**Figure 3.** V50 of Heracron/phenol composites modified with Eb8200 and A5075 at 23% resin content.

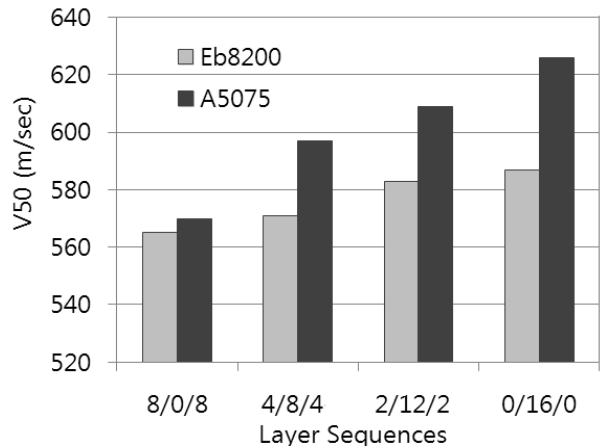
Eb8200 프리프레그가 증가함에 따라 V50값이 542 (4/8/4), 549 (2/12/2), 555 m/sec (0/16/0)로 일관성 있게 증가하는 경향을 보였지만, 그 증가 폭은 매우 적었다. 그 이유는 경화된 Eb8200이 페놀수지에 비하여 다소 우수한 강인성을 가지나, 그 차이가 별로 크지 않기 때문으로 풀이된다. 100% Eb8200/헤라크론 복합재료(23%)는 21% 복합재료에 비하여 약 20 m/sec 낮은 V50을 보였는데, 이는 앞에서 설명된 바와 같이 높은 수지함량 때문으로 풀이된다. 아울러 23% A5075를 사용한 복합재료에서도 V50이 다소 증가하는 경향을 보였으나(549, 555, 572 m/sec), 21% 복합재료에 비하여 낮은 V50을 보여 주고 있다(Figure 3).

### 3.2.3. 프리프레그 양면 코팅의 영향

문헌에 발표된 바와 같이[16] 수지함량이 21%에서 23% 증가함에 따라 V50값이 감소하는 경향을 보였기에, 21% 복합재료에서 계면파괴를 억제 할 수 있는 방법으로 헤라크론의 양면 코팅을 시도하였다. 헤라크론의 한 면에는 페놀수지를 다른 면에는 Eb8200 (또는 A5075)을 코팅하여 복합재료 제조 시 계면에 사용하였다. 이렇게 제조된 복합재료는 계면파괴를 보이지 않았고, Eb8200 프리프레그가 증가함에 따라 V50값이 565에서 568, 573, 576 m/sec로 일관성 있게 증가하는 경향을 보였다(Figure 4). 최대 2% 정도 향상된 수치를 보였는데, 이는 앞에서 설명된 바와 같이 경화된 Eb8200은 매우 취성이 높기 때문에 사료된다(물론 페놀수지 보다는 좋지만). 이와 비교하여 100% A5075가 첨가된 복합재료의 V50은 565에서 571, 583, 587 m/sec로 증가하였다(최대 3.9% 향상) (Figure 4). 이는 Eb8200의 2%에 비하여 높은 증가로 A5075는 높은 강인성 때문으로 사료되나, 열가소성 A5075의 특성을 고려할 때 만족할 만한 증가는 아니어서 2차 시험을 실시하였다.



**Figure 4.** V50 of Heracron/phenol composites with the both-side coated prepreps from the first attempt.



**Figure 5.** V50 of Heracron/phenol composites with the both-side coated prepreps from the second attempt.

제1차 시험과 동일하게 복합재료를 제조하였으나, 사용된 헤라크론은 새로 제공받아 사용하였다. 제2차 시험에서 헤라크론/페놀 복합재료는 570 m/sec V50값을 보였으며, 이는 제1차 시험에 비하여 약간 높은 수치이다(Figure 5). 하지만 Eb8200 프리프레그가 증가함에 따라 575, 596, 611 m/sec로 증가하였다. 제1차 시험 결과와 비교하여 최소 5에서 최대 35 m/sec가 증가하였는데(7.2% 증가), 이는 생산시기가 다른 헤라크론의 사용과(제2차에 사용된 헤라크론이 좀 더 조밀하였음), 숙련된 스프레이 코팅 때문으로 풀이된다. 이와 비교하여 열가소성 수지인 A5075가 사용된 복합재료의 V50값도 크게 증가하는 경향을 보였으며(597, 609, 626 m/sec), 최대 9.8% 정도의 증가를 보여주고 있다. 이는 Eb8200이 사용된 복합재료의 7.2%에 비하여 더 높은 값으로, A5075이 열가소성 고분자로 분자량이 높아 (150,000~200,000 g/mole) 더 우수한 인성을 보여주기

때문으로 풀이된다. 하지만, A5075의 용해를 위해서는 고가의 DMF 용매가 필요하며, 또한 DMF의 높은 비점 (153°C)로 인하여 프리프레그 제조 후 용매를 제거 하는데 어려움이 있다는 것이 걸림돌이 되고 있다.

#### 4. 결 론

헤라크론/페놀 방탄복합재료의 방탄성능 향상을 위하여 PUO (Ua8297, Eb8200) 및 TPU (A5075)를 사용하였다. 복합재료 제조를 위한 프리프레그는 스프레이 코팅으로 제조하였으며, 수지 함량은 방탄성능을 고려하여  $21 \pm 1\%$ 로 하였다. 각각의 수지로부터 제조된 프리프레그는 적층방법을 달리하여(8/0/8, 4/8/4, 2/12/2, 0/16/0 : 페놀/PUO/페놀) 복합재료를 제조하였으며, 성형은 150°C에서 5 min간 접촉 압력에서 기다린 후, 150 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 25 min간 실시하였다. 제조된 복합재료의 방탄성능은 1.1 g 모의 파편탄(0.22 cal)을 사용하여 측정하였으며, Ua8297이 사용된 복합재료는 이들이 첨가됨에 따라 V50 값이 감소하는 경향을 보였으나, Eb8200 및 A5075가 사용된 복합재료는 최대 7.2% 및 9.8% 정도의 V50 향상 효과가 있었으며, 이는 이들 PUO 또는 PTU의 우수한 인성 때문으로 풀이된다.

#### 감사의 글

본 과제는 국방과학연구소의 미래병사체계 최적기능 구현기술과제에 의하여 지원되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. J. M. García, F. C. García, F. Serna, and J. L. de la Peña, *Progress in Polymer Science*, **35**, 623 (2010).
2. 김희재, 방탄공학, 청문각 (2004).
3. 하현승, 이태상, 육종일, 다공성/고강도 특수기능 경량소재개발(TEDC-411-051087), 국방과학연구소 (2005).
4. [http://www.dyneemamatters.com/about\\_dyneema\\_ud?category\\_id=28](http://www.dyneemamatters.com/about_dyneema_ud?category_id=28).
5. 이승구, 박종규, 윤영주, 육종일, *한국복합재료학회지*, **5**, 476 (1992).
6. 한국군 국방규격 (KDS) 8470-4001-1 (2003).
7. [http://www.colt.com/mil/M16\\_2.asp](http://www.colt.com/mil/M16_2.asp).
8. A. Bhatnagar, B. D. Arvidson, D. A. Hurst, D. F. Powers, and D. A. Steenkamer, U. S. Patent, 7,919,418 (2011).
9. G. A. Harpell, I. Palley, S. Kavesh, and D. C. Prevorsek, U. S. Patent 4,748,064 (1988).
10. G. C. Citterio and Multiaxial, U. S. Patent 6,000,055 (1999).
11. G. A. Harpell, I. Palley, and D. C. Prevorsek, U. S. Patent 4,613,535 (1986).
12. C. T. L. Lin and L. G. Wilson, U. S. Patent 5,690,526 (1997).
13. H. L. Li, L. C. Lin, D. C. Prevorsek, and H. B. Chin, U. S. Patent 5,330,820 (1994).
14. B. A. Cheeseman and T. A. Bogetti, *Composite Structures*, **61**, 161 (2003).
15. A. B. Strong, *Fundamentals of Composites Manufacturing*, Society of Manufacturing Engineers, Dearborn, MI, p143 (1989).
16. H. B. Eleazer and H. J. Hayes, U. S. Patent 7,892,379 (2011).
17. A. D. Park, U. S. Patent 5,935,678 (1999).