

<연구논문>

## 반복되는 열주기(Thermal Cycling) 환경에 노출된 에폭시/탄소섬유 복합재료의 열산화 안정성 연구

이상호 · 남재도 · 정기모\* · 안규종\* · 김병선\*\*

성균관대학교 공과대학 고분자공학과

\*대한항공 항공기술연구원

\*\*한국기계연구원 복합재료 연구실

(1998년 5월 2일 접수)

## Thermo-Oxidative Stability of Epoxy/Carbon Fiber Composites under Thermal Cycling Conditions

Sang-Ho Lee, Jae-Do Nam, Ki-Mo Chang\* and Kyujong Ahn and Byung-sun Kim\*\*

Department of Polymer Science and Engineering, Sung Kyun Kwan University, Suwon, Korea

\*Korea Institute of Aerospace and Technology, Taejon, Korea

\*\*Korea Institute of Machinery and Materials, Changwon, Currently Suk Kwang Co. Korea

(Received May 2, 1998)

### 요 약

항공기용 소재로 개발된 에폭시/탄소섬유 복합재료가 매트릭스의 유리전이온도에 육박하는 온도주기를 경험할 때 발생하는 복합재료의 구조 및 물성변화를 실험과 모델링을 통하여 연구하였다. 복합재료의 표준 경화 온도인 177°C에서 2시간 체류(aging) 시킨 후 냉각시키는 반복 열주기(thermal cycle)는 복합재료를 취약(brittle)하게 하여 결국 표면에서부터 미세크랙(microcrack)이 발생한다는 것을 알 수 있었다. 이러한 열주기에 따른 미세크랙 현상은 매트릭스의 분해(degradation) 반응이 발생할 수 있는 유효 표면적(effective surface area)을 증가시키고, 크랙을 통하여 산소의 투과를 용이하게 함으로서 산화반응을 가속화하여 복합재료시편의 무게 감소를 가속화시키는 것으로 판단된다. 특히 본 연구에서는 등온(isothermal)과 동속도 승온(dynamic heating) 조건을 주기적으로 반복하는 열주기 조건을 해석하기 위하여, 열주기 조건을 특정온도에서의 등온시간(isothermal holding time)으로 전환할 수 있는 e-quivalent cycle time(ECT)를 제안하였고, 이를 이용하여 열주기에 의한 복합재료 손상의 가속/감속 현상을 규명할 수 있었다.

**Abstract**—Thermal cycling of carbon fiber/epoxy composite systems was investigated to understand the structure and property changes induced by the repeated heating/holding/cooling processes up to the glass temperature of the matrix. Collectively comparing two composite systems developed for structural applications and composite-tool applications, the toughened-epoxy composite system was more resistant to the cycle-induced surface cracking and weight loss. The microcracks propagating from the surface to the core accelerated the weight loss rate of composite laminates seemingly providing more oxidative surface area and enhancing oxygen transport. To compare the aging processes by thermal cycling and isothermal holding in the same axis, the equivalent cycle time (ECT) was developed by the kinetic theories and experimental results. Using the ECT, the cycling thermal history was converted to the equivalent time required for the equivalent property change at a specific temperature. According to the ECT analysis of the weight loss, the cycled specimens exhibited much lower weight loss than the isothermally-aged specimens.

**Keywords:** epoxy, carbon fiber, composite, thermal stability, thermal cycling, environment equivalent time, degradation kinetics, weight loss

### 1. 서 론

대부분의 복합재료는 그 응용분야에 따라 여러 조건의 열주기를 경험하게 된다. 특히 항공기용 재료를 살펴보면 사용 특성상 많은 반복 열주기를 경험하게 되며, 경우에 따라서는 고온에서의 안정성을 필요로 한다. 예를들어 항공기 엔진 구조물의 경우엔 항공기의 이륙/착륙시 복합재료 매트릭스의 유리전

이온도 이상의 높은 온도에서 열주기를 경험한다고 보고된 바 있다. 또한 항공기 복합재료부품의 제조에 사용되는 치공구(tool) 소재는 복합재료의 성형을 위하여 프리프레그의 경화 온도 즉 유리전이온도까지 가열되며, 이 온도에서 상당기간 체류되는 열주기를 경험하게 된다. 이렇게 복합재료가 열주기를 경험하는 환경은 단순히 등온에서 체류되는 상황과는 다를 것이라는 사실은 인정하고 있으나, 이에 대한 효과가 실험적으로

또는 이론적으로 보고된 경우는 혼치 않다[1-3]. 특히 대부분의 고분자 소재들이  $T_g$ 로부터 약  $100^\circ\text{C}$ 이하 부근에서 사용되는 반면, 본 연구에서 관심을 두고 있는  $T_g$  부근의 높은 온도를 경험하는 항공기용 복합재료의 열주기 안정성에 관한 연구는 매우 흥미로운 것임에 틀림없다[4-9].

복합재료는 고온에서 반복 열주기를 거듭함에 따라 소재의 수축과 팽창이 반복되므로 복합재료의 내재적 특성인 이질성(heterogeneity)와 이방성(anisotropy) 그리고 매트릭스와 섬유 사이의 열팽창계수의 차이에 의해서 내부응력(internal stress)의 발생과 소멸의 반복이 야기된다. 결국 이 반복되는 응력은 복합재료소재의 강도, 인성 등의 자체 물성 값에 영향을 준다고 알려져 있다. 이 중에서 대표적인 것으로는 미세 크랙 현상(microcracking)과 같은 손상효과가 있으며, 이로 인해 소재의 내구성 및 진공 안정성을 저하시켜 수명이 단축되는 것이다[4,10-12]. 이외에도 복합재료의  $T_g$  부근에서 이루어지는 열주기는 매트릭스의 분자구조에도 영향을 미친다고 알려져 있는데, 주사슬(main chain)의 단절을 비롯하여 강인성(toughness)을 유지시킬 수 있는 곁사슬(side chain)의 단절, 자유부피(free volume)의 감소 등의 복합적인 영향을 포함하고 있는 것으로 알려져 있다[13].

이와 같은 특성때문에 치공구 및 구조용 소재의 복합재료에서는 제작공정과 사용 조건에서의 열이력을 건디는 물성이 요구됨을 알 수 있으며, 이러한 목적을 달성하기 위해서는 열이력에 의한 복합소재의 손상메커니즘의 규명, 손상 평가 방법, screening test 방법 등을 체계적으로 연구하여 소재의 수명(service life)를 예측할 수 있는 방법이 필요하다는 것을 알 수 있다. 그 동안 이와 같은 문제를 해결하기 위하여 제안된 많은 연구 가운데에는 온도에 대한 복합재료의 무게 감소 속도론(weight loss kinetics)을 이용하는 방법이 잘 알려져 있다. 복합재료의 무게는 측정하기가 간편하고 정확할 뿐만 아니라 비파괴검사(non-destructive test)로서 복합재료의 여러 기계적 물성들과 상관관계를 찾을 수 있고, 이를 이용한 손상의 예측이 가능하다는 이점을 가지고 있다. 따라서 이를 적절히 이용하면 소재가 심각하게 손상 되기 전에 보수 및 교체 시기를 예측할 수 있고, 소재의 개발과 성능 및 시험, 평가에 응용될 수 있는 좋은 방법이라 할 수 있다[14,15].

이 무게 감소 속도론을 이용하여 고분자 복합재료의 분해반응(degradation)을 해석하는 방법에는 등온(isothermal) 환경과 등속도 가열(dynamic heating) 환경에서 실험을 수행하는 방법이 있다. 등온 실험은 고전적이고 이상적인 해석방법으로 이미 다양한 분야에서 잘 알려져 있지만, 이 접근법은 복합재료의 손상반응 등과 같이 다양한 반응이 동시에 발생하는 복잡한 반응에서는 적용하기 불편한 점이 없지 않다[16]. 반면에 등속도 가열 실험에서는 시편의 온도를 일정한 속도로 상승시키어, 반응 초기단계에서부터 넓은 온도영역에 대해 실험을 수행함으로써, 일련의 중첩된 반응을 간편하게 해석할 수 있다는 장점이 있다. 특히 느린 승온 조건에서 얻어진 결과는 등온조건의 실험결과에 근사하게 접근하는 등의 장점이 있다[14]. 그러

나 이 방법에서도 실험을 통해 얻어진 값들이 대기상태, 시편의 크기, 모양, 기체유속, 승온속도, 이론적 해석하는 방법 등의 여러 변수들에 의해 영향을 받는다고 알려져 있다[17-22].

본 연구에서는 항공기 부품제작에 사용되고 있는 치공구 및 구조용 복합재료 소재를 이용하여 고온 환경에서 반복되는 열주기 조건이 복합재료에 미치는 영향을 연구하였다.

## 2. 이론적 배경

### 2.1. 등온 및 등속도 승온 (Isothermal and dynamic-heating) 반응 속도론

특정한 화학반응 속도는 온도와 시간의 함수로 반응도( $\alpha$ )를 표현하는 것을 의미하는데 반응의 종류에 따라 반응도는 농도, 열량, 압력 등을 이용하여 정의할 수 있다. 예를 들어 무게의 감소를 기준으로 반응도를 정의하는 경우 초기무게와 최종무게를 이용하여 아래와 같이 정의할 수 있다[23,24].

$$\alpha = \frac{M_0 - M(t)}{M_0 - M_f} \quad (1)$$

이때  $M(t)$ ,  $M_0$ ,  $M_f$ 는 각각 특정시간, 초기, 그리고 최종 무게를 나타낸다. 반응속도는 일반적으로 다음과 같이 온도의 함수부분과 반응도의 함수 부분으로 분리하여 표현하는 것이 보통이다[25,26].

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) \quad (2)$$

이때  $t$ 는 시간이며,  $k(T)$ 는 반응속도상수, 그리고  $f(\alpha)$ 는 반응도 의존 함수 (conversion dependence function)이다. 반응속도의 온도에 대한 의존도를 결정하는  $k(T)$ 는 일반적으로 Arrhenius식에 의하여 표현되어 왔다[24].

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

여기서  $A$ 는 pre-exponential factor,  $E$ 는 활성화 에너지, 그리고  $R$ 은 기체상수이다. 등온조건(isothermal condition)의 경우에서 위 식을 변수 분리하여 시간과 반응도에 따라 적분하고, 다음과 같이  $g(\alpha)$ 를 정의함으로써, 반응도를 시간의 함수로 표현할 수 있다[24,27,28].

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k(T)t \quad (4)$$

위 식을 이용하려면 반응의 특성에 따라 기초반응(elementary reaction)과 이에 따른 적절한 반응도 의존 함수(conversion-dependence function)를 가정하고, 이를 실험 데이터와 비교하여 모델식을 결정하게 된다.

등온조건의 경우엔 식 (2)와 (4)가 모두 쓰일 수가 있는데 무게 감소와 같은 실험에서는 반응 속도보다는 반응도가 실험으로부터 직접 얻어지는 것이 보통이므로 적분된 식인 식 (4)가

이용된다. 즉 적절한 반응도 의존함수,  $f(\alpha)$  또는  $g(\alpha)$ 를 가정하여 식 (4)에 따라  $g(\alpha)$ 를 시간의 함수로 그려서 그 관계가 선형인지를 확인하는 것이다[29]. 전술한 바와 같이 등온조건에서 모델을 결정하는 고전적인 방법은 그 결과가 이론의 여지가 없이 정확한 반면에 많은 실험을 수행하여야 하며 시간이 오래 걸리고 넓은 온도범위에서 일어나는 반응을 전체적으로 분석할 수 없다는 단점이 있다.

이를 보완할 수 있는 실험조건이 등속도 승온 조건이다. 등속도로 온도가 승온하는 경우에 적용할 수 있는 반응 속도식은 식 (2)를 온도의 미분형태로 변형시킨 다음과 같은 관계로부터 유도될 수 있다[30,31].

$$\frac{d\alpha}{dT} = k(T) f(\alpha)/q \tag{5}$$

여기서  $q$ 는 승온속도이다. 등속도 승온 조건의 경우에 위 식을 온도와 반응도에 따라 변수 분리하여 적분하면 다음과 같이 반응도와 온도와의 관계를  $g(\alpha)$ 와  $p(x)$ 의 관계로부터 얻을 수 있다[26,27].

$$g(\alpha) = \frac{AE}{qR} p(x) \tag{6}$$

이때  $p(x) = - \int_{\infty}^x \frac{\exp(-x)}{x^2} dx$  그리고  $x = E/RT$ 이다.

온도의 함수인  $p(x)$ 는 분석적인 해 (analytic solution)를 구할 수 없기 때문에 여러 가지 근사식이 제안된 바 있는데 이중 4th order 정확도를 갖는 식은 다음과 같다[31,32].

$$p(x) = \frac{\exp(-x)}{x} \frac{(x^3 + 18x^2 + 88x + 96)}{(x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120)} \tag{7}$$

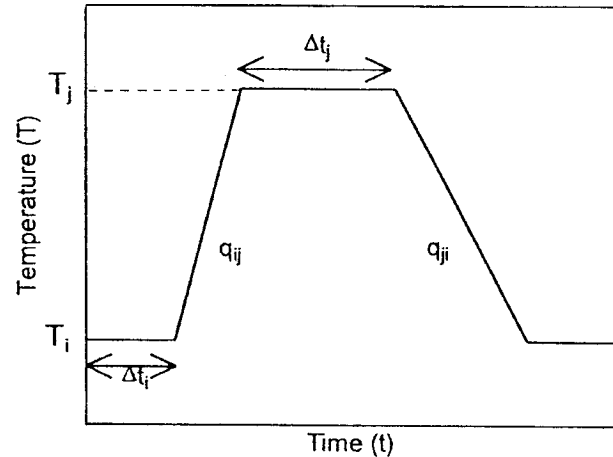
따라서 식 (5)-(7)은 등속도 승온 조건에서의 반응도를 승온속도와 온도의 함수로 구할 수 있는 식이다.

### 3. 실험

본 연구에 사용된 시편은 항공기 구조용 복합재료 소재로서 McDonnell Douglas사의 소재규정에 등재된 소재인 Hexcel사의 350°F(177°C) 경화용 woven fabric carbon fiber/epoxy prepreg (W4G282-F584-102; 규격명 : DMS 2224 ty.2 cl.w gr.4)와, 치공구 소재는 Airtech사의 woven fabric carbon fiber/epoxy prepreg(상품명 : TMGP 4000)를 사용하였다. 구조용 복합재료는 탄소섬유에 TGDDM(Tetraglycidyl Diamino Diphenyl Methane) 4 관능기 에폭시를 근간으로하며 경화제(curing agent)로서 DDS(Diamino Diphenyl Sulfone)가 사용되었고, 오토클레이브를 이용하여 177°C(2시간)에서 경화하여 제작하였다[33]. 치공구 복합재료는 탄소섬유에 Bisphenol-F Epoxy Resin과 4-glycidyl-oxo-n,n-diglydylaniline 그리고 DDS로 구성된 매트릭스로, 94°C(2시간)와 121°C(2시간)에서 1차 경화한 후 177°C(2시간)에서 후경화하여 제작하였다[4,10]. 두

**Table 1.** Material properties of TMGP4000 and F584 prepreg systems

	TMGP4000	F584
Tensile strength(MPSI)	0.889	2.877
Tensile modulus(MPSI)	8.14	21.4
Short beam shear(MPSI)		
Room temperature	0.094	1.713
350°F (200°F in F584)	0.042	1.603
Flexural strength at RT(350°F)	1.152(0.489)	-
Flexural modulus at RT(350°F)	7.187(5.756)	-
Compressive strength at RT	-	2.677
Compressive strength at 200°F(MPSI)	-	2.309



**Fig. 1.** Typical standard cure cycle exhibiting two isothermal holding and dynamic heating/cooling stages. Specific conditions used in this study are.  $T_i=25^\circ\text{C}$ ,  $T_j=177^\circ\text{C}$ ,  $\Delta t_i \geq 10$  hr,  $\Delta t_j=2$  hr,  $q_{ij}=1.67^\circ\text{C}/\text{min}$  and  $q_{ji}=-0.45^\circ\text{C}/\text{min}$ .

소재의 기타 물성은 Table 1에 요약되어 있다.

Fig. 1은 본 연구에 사용된 열주기를 보여주고 있는데 평균 1.67°C/min으로 가열하고 177°C에서 2시간 머무른 후 0.45°C/min으로 냉각하는 온도환경을 보여주고 있다. 이는 350°F 경화 항공기용 복합재료의 표준 경화조건을 모사한 것이다. 두 종류의 시편에 대하여 Fig. 1의 표준 경화조건에 따른 0회, 60회, 150회, 200회, 360회, 500회의 열주기를 수행하였고, 이와 더불어 170, 177, 185°C에서 등온 체류 실험을 수행하면서 무게변화, ASTM D-2344(short beam shear test)를 통한 층간전단강도 실험 등을 수행하였다.

### 4. 결과 및 고찰

#### 4.1. 열주기에 의한 미세 크랙(Microcrack) 및 층간전단강도(ILSS)

열주기에 따른 무게감소 경향을 보면 Fig. 2에서 보듯이 두 종류의 시편 모두 열주기가 진행됨에 따라 무게가 점차 감소하였음을 알 수 있었고 658회의 열주기를 통한 무게감소율에서는 치공구 소재가 1.58%, 구조용 소재가 3.17%의 감소율을 나타내었다. 복합재료의 무게감소는 그 측정이 용이하고 정확

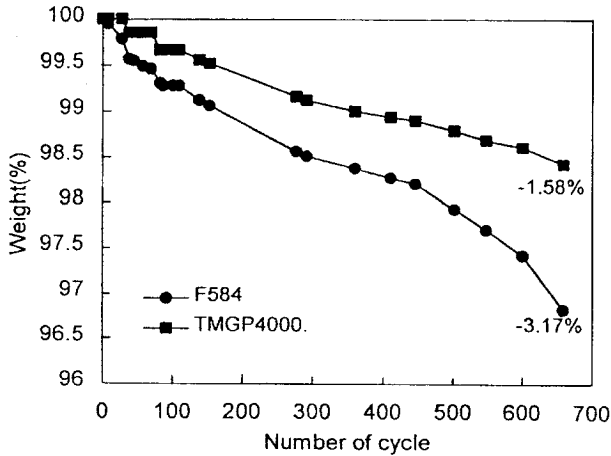


Fig. 2. Composite weight loss plotted as a function of number of cycles for TMGP4000 and F584.

할 뿐만 아니라 시간에 따른 무게감소 커브의 특성은 열산화 분해메커니즘과 밀접한 관계를 가지고 있다고 밝혀진 바 있다 [34]. 두 소재 모두 체류가 진행됨에 따라 초기에는 무게감소 속도가 점차 감소하는 감속(decelerating rate) 특성을 보여주고 있음을 알 수 있다. 이는 에폭시 수지의 경화 반응 또는 PEEK (polyetheretherketone) 등과 같은 고온용 고분자의 분해반응에서 흔히 관찰되는 자촉매 반응 메커니즘(autocatalytic reaction mechanism)과 대비되는 특성으로써, 분해 반응이 복합재료시편의 표면에서 산소와의 접촉에 의하여 발생하고 반응경계면이 점차 시편의 내부(unreacted core)로 진행되는 반응 메커니즘을 보이는 경우에 관찰된 바 있다[34-36]. 본 연구에 사용된 치공구 소재는 전체적으로 감속(decelerating rate) 특성을 유지하고 있으나 구조용 소재는 그림에서 보듯 약 450회의 열주기 이후 가속(accelerating rate)특성으로 전이되는 것을 볼 수 있다. 이는 반응 초기에 진행되던 감속 특성을 보여주는 반응 메커니즘이 열주기가 진행됨에 따라 새로운 반응으로 전이되거나 또는 새로운 반응이 첨가되어 외형적 반응형태가 전이되는 것으로 추론할 수 있겠다. 이에 따라 온도주기를 경험한 시편의 내부를 광학현미경으로 관찰한 결과 약 450-500회에 이르러 미세크랙이 관찰되는 것으로 보아, 본 연구에서 관찰된 반응의 전이는 복합재료의 표면에서부터 발생하는 미세크랙에 의한 손상의 가속화 현상으로 보인다.

이점은 열주기를 경험한 두 소재의 미세크랙 현상을 통해서도 확인할 수 있었는데 Fig. 3은 이러한 미세크랙을 정량화하기 위하여 단위 길이당 크랙 수로 미세크랙 밀도를 정의하여 나타낸 것이다[37]. 여기서 치공구 소재는 500회의 열주기까지 크랙의 수와 길이에서 뚜렷한 성장이 없었지만 구조용 소재의 경우는 450회의 열주기 이후 크랙의 수와 길이가 급격히 증가하는 모습을 보여주고 있음을 알 수 있다. 이러한 복합재료 내부의 미세크랙은 분해반응이 발생하는 복합재료의 산소 접촉 표면적을 증가시키고 산소의 확산속도를 증가시켜 가속화된 무게감소를 초래할 수 있다고 밝혀진 바 있으며[34], 따라서

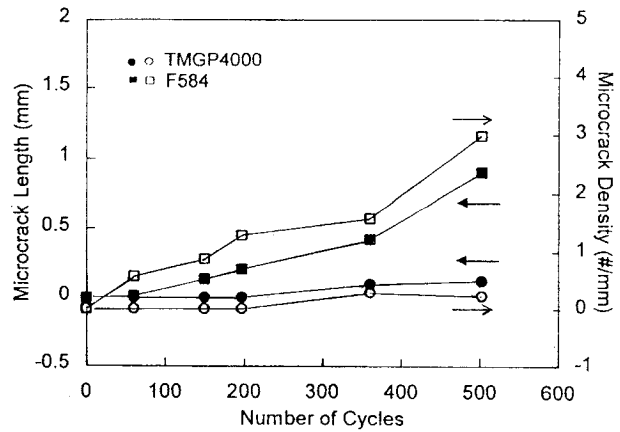


Fig. 3. Microcrack length and density variation with number of thermal cycles.

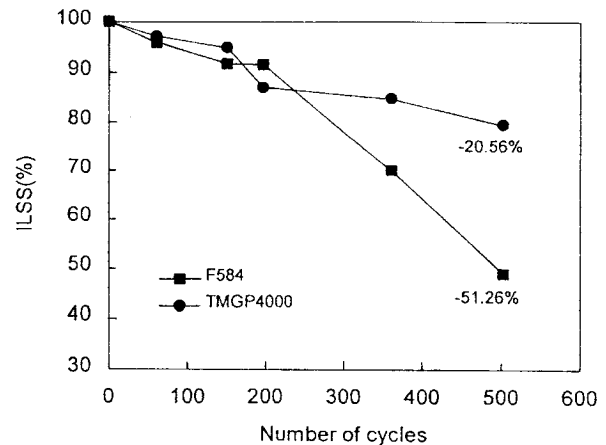


Fig. 4. Variation of interlaminar shear strength(ILSS) as a function of number of cycles.

앞서 살펴본 무게감소의 가속화 현상과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다.

본 연구에서는 ASTM D-2344(short beam shear test)를 통해 열주기별로 소재의 ILSS(층간전단강도)의 변화를 측정하였다 [38]. Fig. 4에서 보듯이 두 시편 모두 절대값이 감소하는 모습을 보이고, 감소율에서는 500회의 열주기를 겪은 시편의 경우 치공구 소재가 20.56%의 감소율을 보인 반면 구조용 소재는 51.26%의 감소율을 보여 치공구 소재가 열주기에 대해 보다 안정함을 확인할 수 있었다. 그러나 두 소재 모두 층간전단강도의 감소로 매트릭스가 취약(brittle)해지는 경향을 뚜렷이 보여주고 있는데, 구조용 소재의 경우는 급격한 강도감소가 계속 진행되고 있음을 볼 수 있으나 치공구 소재의 강도는 완만하게 감소하여 일정한 값을 보여주고 있다.

#### 4.2. ECT(equivalent cycle time)의 유도

무게감소 거동 및 미세크랙 현상을 통해 알아본 바와같이 반복 열주기는 복합재료에 독특한 손상효과를 일으킴을 알 수 있다. 그런데 이러한 열주기는 소재의 응용분야에 따라 각기

다른 조건의 체류 시간, 온도 그리고 승온/강하 속도(heating/cooling rate)를 가지므로 여러 다른 조건의 열주기 실험 결과를 상대적으로 비교하는 것이 불가능하다. 그렇다고 하여 모든 경우에 대하여 각각 다른 열주기 실험을 수행한다는 것은 그 비용과 시간을 감당할 수 없는 것이다. 따라서 다른 열주기 조건을 특정온도 또는 특정 열주기 조건의 반응으로 전환하여 정량화 시킬 수 있다면 다양한 열주기 조건에서 얻어진 결과를 상대적으로 비교할 수 있을 뿐만 아니라, 수행하지 않은 열주기 조건에서의 결과를 미리 수행한 결과로부터 예측할 수도 있을 것으로 사료되는 것이다. 이 밖에 열주기 과정의 승온과 냉각과정이 등온조건에 비하여 분해반응에 미치는 가속적/감속적 손상효과를 확인할 수 있음은 물론 미세크랙과 같은 물성변화를 각각의 열주기 조건에 대해 부가적인 실험 없이도 예측할 수 있는 장점이 있다 하겠다. 동시에 이를 이용하면 이미 많은 연구가 진행되어온 등온조건 실험결과와 해석 결과를 이용하여 제한된 영역에서는 열주기 조건의 영향 등을 유추할 수도 있을 것이다[8,9].

이를 위하여 본 연구에서는 열주기 과정의 등온조건( $T_i, T_j$ )과 등속도 승온/냉각 조건( $T_i \rightarrow T_j$ )에서 반응한 시편이 특정한 온도(reference temperature)에서, 이와동일한 반응량을 얻기 위해 필요한 조건을 반응속도 이론(kinetic theory)으로부터 유도하였다. 즉 복잡한 온도조건을 어느 특정한 등온 온도( $T_r$ )에서의 반응 시간으로 변환할 수 있는 ECT(equivalent cycle time)를 제안하고자 하는 것이다. 이는 결국 여러 온도와 시간으로 이루어진 복합적인 환경하에서 일어나는 반응을 특정온도에서의 등온 반응시간으로 변환시킬 수 있는 방법이라 할 수 있다.

ECT는 앞서 언급한 반응속도식을 통하여 유도할 수 있는데, 등온조건에서 유도된 식 (4)와 등속도 승온/냉각에서 반응도를 계산할 수 있는 식 (6)를 결합하여 유도된다[8,9]. 등온조건( $T_i$ )에서  $\Delta t_i$  동안 체류된 시편과 동일한 반응도를 얻기 위하여 필요한 등온시간  $\Delta t_{iso}(T_i)$ 와, 등속도로  $T_i$ 에서  $T_j$ 로 온도가 상승한 경우와 동일한 반응도를 얻기 위한 등온시간  $\Delta t_{dyn}(T_i \rightarrow T_j)$ 은 각각 다음과 같이 유도될 수 있다

$$\Delta t_{iso}(T_i) = \Delta t_i \exp \left\{ \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_r} - \frac{1}{T_i} \right) \right\} \quad (8)$$

$$\Delta t_{dyn} (T_i \rightarrow T_j, q_{ij}) = \frac{E}{q_{ij}R} \exp \left( \frac{E}{RT_r} \right) \{p(x_j) - p(x_i)\} \quad (9)$$

여기서 가열과 냉각은  $q_{ij}$ 의 부호의 차이를 제외하면 동일한 것으로 생각할 수 있으므로 위 식은 가열과 냉각 모든 경우에 적용될 수 있는 식이다.

결국 Fig. 1에서 볼 수 있는 독립된 한 개의 열주기에 해당하는 시간은 각각의 등속도 승온 및 냉각 그리고 등온 체류에 요구되는 시간을 모두 합한 값을 알 수 있고 여기에 cycle수 N을 곱한 것이 반복 열주기에 대한 ECT로 아래와 같이 정의되어짐을 알 수 있다.

$$ECT = \sum_k^N \{ \Delta t_{iso}(T_i) + \Delta t_{dyn}(T_i \rightarrow T_j, q_{ij}) + \Delta t_{iso}(T_j) + \Delta t_{dyn}(T_j \rightarrow T_i, q_{ji}) \} \quad (10)$$

이때 아래첨자 k는 단위 cycle number, 그리고 N은 전체 cycle 수를 의미한다.

위 식에서 볼 수 있는 바와 같이 ECT를 계산하기 위해서는 분해반응을 지배하는 활성화 에너지(activation energy)가 필요하다. 따라서 본 연구에서는 170°C, 177°C, 185°C 등온에서 무게감소 실험을 수행하여 활성화 에너지를 직접 구하였다. 이 온도는 열주기 실험이 수행된 최고 온도 177°C 주위의 온도를 선정하여 분해반응이 가장 왕성한 온도 주위에서 활성화 에너지를 얻고자 하였다. 본 연구에서는 식 (2)와 (4)에 포함된 반응도 의존함수로서 n차 반응식을 사용하였고 이때의 반응 속도식은  $da/dt = k(T)(1-a)^n$ 을 사용하였다[39]. 본 연구에서는 n=4에 해당하는  $f(a)$ 를 가정하였고 이에 해당하는  $g(a)$ 를 다음과 같이 얻었다.

$$g(a) = \int_0^a \frac{da}{f(a)} = \frac{1}{3} (1-a)^{-3} \quad (11)$$

여기에 식 (4)를 이용하여  $g(a)$ 를 시간 t에 대해 그려서 직선의 관계를 확인하면 4th-order라는 가정이 맞는 것을 의미하는 것이다. 이에 대한 결과가 Fig. 5에 보여지고 있다. 이때의 기울

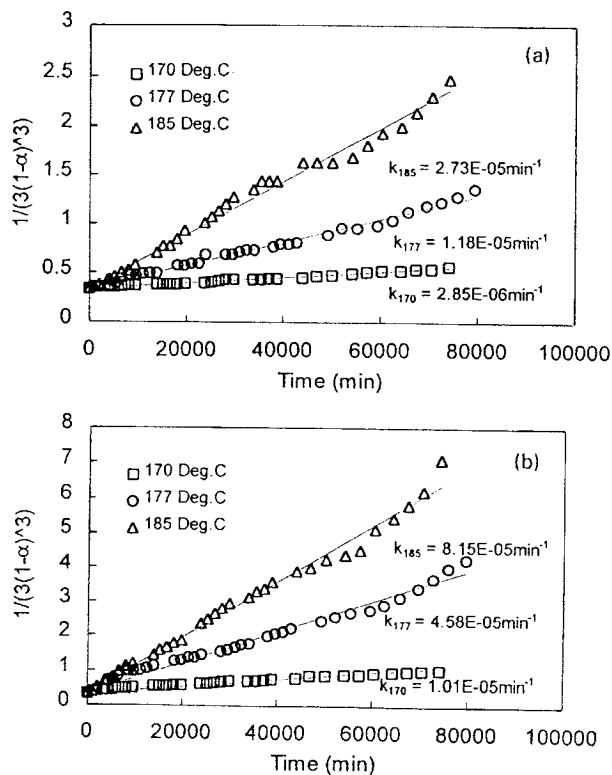


Fig. 5. Reaction constants from isothermal experiments for (a) TMGP 4000 and (b) F584 system using fourth-order kinetic model equation.

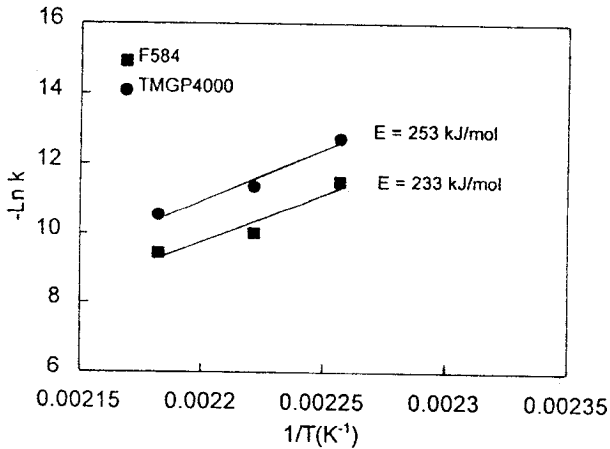


Fig. 6. Activation energies obtained from isothermal experiments.

Table 2. Equivalent cycle time of TMGP 4000 and F584 calculated at  $T_r=177^\circ\text{C}$  for standard cure cycle in Fig. 1

E(kJ/mol)	TMGP4000	F584
	253	233
$\Delta t_{iso}$ ( $177^\circ\text{C}$ )	120.0 min	120. min
$\Delta t_{iso}$ ( $20^\circ\text{C}$ )	0 min	0 min
$\Delta t_{dyn}$ ( $20^\circ\text{C} \rightarrow 177^\circ\text{C}$ , $1.67^\circ\text{C}/\text{min}$ )	3.87 min	4.20 min
$\Delta t_{dyn}$ ( $177^\circ\text{C} \rightarrow 20^\circ\text{C}$ , $0.45^\circ\text{C}/\text{min}$ )	14.38 min	15.57 min
ECT for 1 cycle	138.25 min	139.77 min

기는 반응속도상수  $k$ 를 의미하며 이는 아래와 같은 Arrhenius 식으로부터 활성화화를 계산할 수 있게 해준다.

$$\ln(k) = \ln A - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad (12)$$

위 식을 DMS 2224와 TMGP 2000 시편의 무게감소 데이터에 적용시킨 결과를 Fig. 6에서 볼 수 있다. 보는 바와 같이  $\ln k$  값은 온도의 역수에 대하여 선형적인 관계를 보여주고 있으므로 Arrhenius 관계를 만족시키고 있다는 것을 알 수 있으며, 이 기울기로부터 활성화에너지를 구한 결과 치공구 소재와 구조용 소재의 활성화에너지는 각각 253 kJ/mol과 233 kJ/mol이었다.

이를 이용하여 ECT를 본 실험에 적용하면 기준온도(reference temperature)를  $177^\circ\text{C}$ 로 하였을 때, 상온에서  $177^\circ\text{C}$ 까지 승온속도  $1.67^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 가열하는 동안의 ECT는 치공구 소재와 구조용소재가 각각 3.87 min과 4.20 min에 해당하였으며,  $177^\circ\text{C}$ 로부터 상온까지  $0.45^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 냉각하는 동안의 ECT는 각각 14.38 min와 15.57 min이었다. 여기서 가열 또는 냉각 속도가 낮을수록 상응하는 ECT가 크다는 것을 알 수 있으며, 치공구 소재의 ECT가 같은 승온/냉각 조건에 대하여 짧다는 것을 알 수 있으며 열적으로 안정하다는 것을 간접적으로 확인할 수 있다. 이 결과를 정리한 것이 Table 2인데 단일 열주기에 해당하는 ECT는 각 단계의 ECT의 합을 통해 치공구 소재와 구조용 소재가 각각 138.3 min과 139.8 min에 해당하였다.

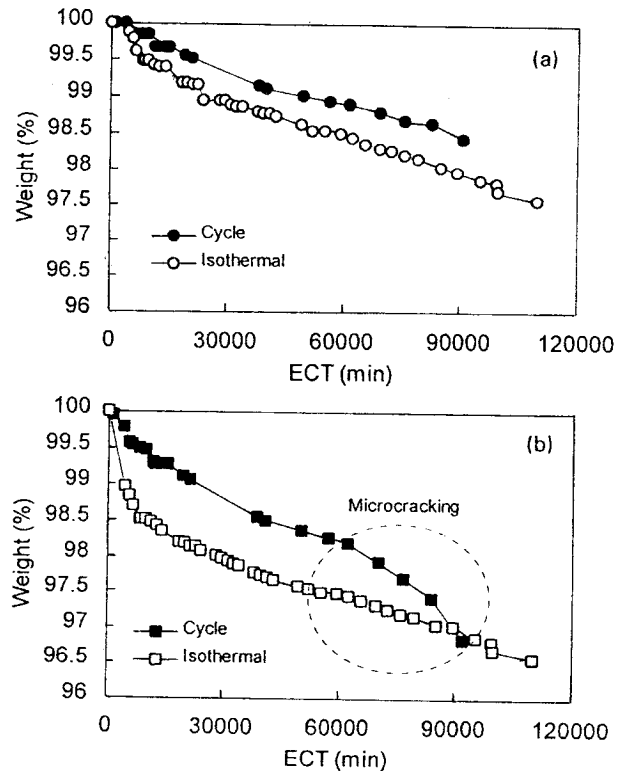


Fig. 7. Comparison of composite weight loss aged under isothermal and cycled conditions plotted as a function of ECT for (a) TMGP4000 and (b)F584.

#### 4.3. Thermal cycling에 따른 가속/감속적 손상 효과

본 연구에서는 위에서 유도된 ECT를 이용하여 열이력의 횟수를  $177^\circ\text{C}$ 의 ECT로 환산하였다. Fig. 7은 시편의 열이력에 의한 무게감소와 실제  $177^\circ\text{C}$  등온에서 측정된 무게감소를 ECT의 좌표에서 비교한 결과이다. 주지하다시피  $177^\circ\text{C}$  등온에서의 결과는 ECT가 실제 등온 시간과 동일한 시간이라는 것을 알 수 있으며, 열이력에서의 결과는 위에서 유도한 식으로부터 계산한 결과이다. 여기서 흥미로운 것은 치공구 소재와 구조용 소재 두 경우에 있어서 모든 시간의 영역을 통하여 열이력에 의한 무게감소가 등온에서 측정된 무게감소보다 적은 값을 나타낸다는 것이다. 이러한 결과는 반복 열주기가 소재의 손상을 가속화시킬 것이라는 일반적인 예상과 반대가 된다고 할 수 있다.

열주기에 의한 시편이 등온에서의 시편보다 분해반응이 지연되는 현상은 고분자의 완화현상(relaxation)과 밀접한 연관을 가지고 있다. Bero와 Plazek에 의한 에폭시 수지의 이완 실험에 따르면,  $2.5^\circ\text{C}$ 의 온도 변화를 주었을 때, 에폭시 고분자의 파괴(또는 자유부피)가 평형상태에 도달하기 위하여서는 10시간 이상이 소요된다고 보고하였다[40]. 이 결과를 토대로 본 연구에서 사용한 가열 및 냉각속도를 고려해 보면 복합재료시편은 가열, 냉각,  $177^\circ\text{C}$  등온 과정 동안 결코 평형상태에 도달하지 못한다는 것을 쉽게 유추할 수 있다. 즉 가열과정에서 복합재료는 자유부피가 평형에 이룬 상태에서 가열이 되는 것이

아니라 실제 온도보다 낮은 온도에서의 자유부피를 가지고 가열되고 있으리라는 것을 알 수 있고, 시편이 177°C 등온에 도달했다 해도 고분자의 자유부피는 이에 미치지 못한 상태에 있는 것이다. 이는 냉각 상태에도 마찬가지로 해당하는 현상으로서, 결국 본 연구에 사용한 열이력을 통하여 복합재료 시편들은 실제의 자유부피에 못 미치는 상태에서 온도변화를 경험한 것이다. 이에 반하여 177°C에서 등온으로 체류된 시편은 당연히 평형 상태에 도달한 상태에서 분해반응이 일어난 것이다. 결국 에폭시 고분자의 자유부피는 복합재료를 통한 산소의 확산계수와 직접적인 관련이 있으며, 따라서 열이력에 의한 복합재료의 무게감소는 산소의 투과속도가 지연된 상태에서 발생한 것이며 따라서 등온에서의 무게감소보다 지연된다는 것을 설명하고 있다.

## 5. 결 론

본 연구에서는 가열/냉각/등온 조건을 포함하는 열주기 환경 하에서의 복합재료의 분해 반응을 특정 온도에서의 등온 체류 시간으로 전환할 수 있는 ECT(equivalent cycle time)를 제안하였다. 본 연구에서 사용한 열이력 조건은 복합재료 에폭시 고분자의 자유부피가 평형상태에 도달하기에는 너무 짧은 것을 유추할 수 있었으며, 이로 인하여 열이력에 의한 복합재료의 분해반응은 등온조건에서의 분해반응에 비하여 느리다는 것을 확인할 수 있었다. 또한 열주기 과정 중 반복되는 내부응력은 복합재료의 표면에서부터 미세크랙을 유발하여 소재의 열산화 분해과정을 가속화시킴을 확인할 수 있었다. 결국 반복 열주기는 매트릭스를 취약(brittle)하게 하는 것으로 보이며 interlaminar shear strength (ILSS)의 변화로부터 이를 확인할 수 있었다.

## 감 사

본 연구는 한국과학재단 핵심전문 연구비 (951-1101-023-2) 지원으로 수행되었으며 지원에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. J. J. Morena, *Advanced Composite Mold Making*, Society of Plastics Engineers, New York, 1988.
2. D. L. McLarty, *34th SAMPE Symp.*, 1294 (1989).
3. H. N. Chau, *38th SAMPE Symp.*, 243 (1993).
4. 정기모, 안규종, 남재도, 김준경, 송기국, 한국복합재료학회 추계 학술발표회 논문집, 83 (1994).
5. A. M. Trayer, *Chemical Engineering News*, July, 37 (1990).
6. 정기모, 안규종, 이상호, 서대원, 남재도, 한국복합재료학회 춘계 학술발표회 논문집, 61 (1995).
7. 이상호, 서대원, 남재도, 정기모, 안규종, 한국화학공학회 추계 학

8. 이상호, 서대원, 남재도, 정기모, 안규종, 한국고분자학회 추계 학술발표회 논문집, 133 (1996).
9. J. D. Nam, D.W. Suh, S.H. Lee, K.M. Jung and K. J. Ahn, *12th Annual Meeting in Polymer Processing Society*, 533 (1996).
10. 정정화, 최홍섭, 엄용성, 안규종, 남재도, 한국복합재료학회 추계 학술발표회 논문집, 95 (1994).
11. K.J. Ahn, C. M. Chung, Y. S. Eom, H. S. Choi, J. M. Ha, and J.-D. Nam, *11th Annual Meeting in Polymer Processing Society*, 277 (1995).
12. G. Bowen, "Composites Tooling II Proceedings", ed., by P. J. Hogg and D. H. Woolstencroft, Elsevier, Oxford, 1992, p. 11.
13. V. Krevelen, "Properties of Polymers", 3rd Ed., Elsevier Amsterdam (1990).
14. J. H. Flynn, *Polym. Eng. Sci.*, **20**(10), 675 (1980).
15. J. H. Flynn, *Thermochimica Acta*, **134**, 115 (1988).
16. C.H. Bamford and C. F. H. Tiffer, "Comprehensive Chemical Kinetics", 22, Elsevier, New York, 1980.
17. P. D. Garn, *J. Thermal. Anal.*, **13**, 581 (1987).
18. J. R. MacCallum, *Br. Polym. J.*, **11**, 120 (1979).
19. G.G. Cameron and A. Rudin, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **19**, 1799 (1981).
20. J. R. MacCallum, and J. Tanner, *Eur. Polym. J.*, **6**, 907 (1970).
21. J.D. Cooney, M. Day, and D. M. Wiles, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2887 (1983).
22. J. H. Flynn, *Thermochimica Acta*, **37**, 225 (1980).
23. J. H. Flynn and L. A. Wall, *J. of Polym. Sci., Polym. Lett.*, **5**, 192 (1967).
24. J. Zsako, *J. of Thermal Analysis*, **5**, 239 (1973).
25. J.-D. Nam and J. C. Seferis, *J. Polym. Sci. : Polym. Phys.*, **29**, 601 (1991).
26. J.-D. Nam and J. C. Seferis, *J. Polym. Sci. : Polym. Phys.*, **30**, 455 (1992).
27. C. Rozycki and M. Maciejewski, *Thermochimica Acta*, **122**, 339 (1987).
28. T.P. Bagchi and P. K. Sen, *Thermochimica Acta*, **51**, 175 (1981).
29. J.S. Roman, E. L. Macdruga, and L. Pargada, *Polymer Degradation and Stability*, **19**, 161 (1987).
30. J.H. Flynn, "Aspects of Degradation and Stabilization of Polymer", ed., by H.G. Jellinek, Elsevier Scientific, New York, 1978, p. 573.
31. C. D. Doyle, *J. of Appl. Polymer Sci.*, **5**, 285 (1961).
32. G. I. Seum, and R. T. Yang, *J. Thermal Anal.*, **11**, 455 (1977).
33. Douglass Aircraft Company, Carbon Epoxy Prepreg-Impact Resistant, DMS 2224, DAC (1989).
34. J.-D. Nam and J. C. Seferis, *SAMPE Quarterly*, **24**(1), 10 (1992).
35. K. J. Bowles, D. Jayne, T.A. Leonhardt, and D. Bors, *J. of Advanced Materials*, **26**(1) 23 (1994).
36. K. J. Bowles and G. Nowak, *J. of Composite Materials*, **22**, 966 (1988).
37. B. D. Potteer, F.G. Yuan, and R.H. Pater, *J. of Advanced Materials*, **25**(1), 30 (1993).
38. ASTM D2344-84 (1989).
39. T. Ozawa, *J. of Thermal Anal.*, **2**, 30 (1970).
40. C.A. Bero and D.J. Plazek, *J. Polym. Phys.*, **29**, 39 (1991).