The Korean Journal of Rheology,
Vol. 11, No. 1, March 1999 pp. 9-17

<연구논문>

페놀수지/탄소섬유 열경화성 복합재료의 유리전이와 고온 분해과정에서 관찰되는 점탄성 특성 연구

남재도 · J.C. Seferis* · 윤성철**
성균관대학교 고분자공학과, *Department of Chemical Engineering, University of Washington,
**경상대학교 자연과학대학 생명과학부
(1999년 1월 16일 접수)

A Viscoelastic Study of Glass Transition and Degradation Processes of Phenolic Resin/Carbon Fiber Composites

Jae-Do Nam, James C. Seferis* and Sung Chul Yoon**
Department of Polymer Science and Engineering Sung Kyun Kwan University, Suwon, Korea
*Department of Chemical Engineering University of Washington, Seattle, WA, U.S.A.
**Division of Life Science Gyeongsang National University, Chinju, Korea
(Received January 16, 1999)

요 약

본 연구에서는 페놀 수지/탄소섬유 복합재료가 상온에서부터 400°C까지의 온도범위에서 유리 전이와 분해반응을 경험하면서 나타내는 점탄성 특징을 연구하였다. 가교 결합된 페놀메트릭스의 전형적인 유리전이에 따라 저장 탄성율(storage modulus)은 유리전이에 의하여 감소하였고 고무상태(*rubbery state*)에 도달함과 동시에 후경화 반응과 분해 반응 등을 포함하는 복합적인 고온반응에 의하여 증가하다가, 최대점을 보인 후 다시 감소하는 모습을 보였다. 유리전이 과정은 시간-온도 중첩원리에 따라 해석하였으나, 분해반응이 수반된 고온에서의 점탄성 특징은 저장 탄성율을 수직 및 수평 방향으로 이동시키어 마스터 커브를 완성할 수 있었다. 이러한 실험적 결과를 토대로 아레니우스식과 Havriliak-Negami식에서 유추된 점탄성 모델을 이용하여 유리전이와 분해반응이 연속적으로 진행되는 과정을 정량적을 해석할 수 있었다. 이때의 완화시간은 유전이 과정을 통하여 감소하다가 고무상태에 이르러 최소값을 보여주고 이후로는 고온반응에 의하여 증가하는 모습을 보여주었다. 본 연구에서 제안된 점탄성 해석 방법은 반응이 수반된 열경화성 복합재료가 보여주는 점탄성 계수의 복잡한 거동을 온도와 주파수(frequency)에 따라 정확하게 묘사함으로서 이 모델링의 유용성을 증명할 수 있었다.

Abstract—Viscoelastic characteristics of cured phenolic resin/carbon fiber composite materials were investigated through glass transition and degradation reaction processes in the high temperature region up to 400°C. A typical glass transition of the cross-linked thermoset polymer was followed by irreversible degradation reactions, which were exhibited by the increasing storage modulus and loss modulus peak. A degradation master curve was constructed by using the vertical and horizontal shift factors, both of which complied well with the Arrhenius equation in light of the kinetic expression of degradation rate constants. Using an analogy to the Havriliak-Negami equation in dielectric relaxation phenomena, a viscoelastic modeling methodology was developed to characterize the frequency- and temperature-dependent complex moduli of the degrading thermoset polymer composite systems. The temperature-dependent relaxation time of the degrading composites was determined in a continuous fashion and showed a minimum relaxation time between the glass transition and degradation reaction regions. The capability of the developed modeling methodology was demonstrated by describing the complex behavior of the viscoelastic complex moduli of reacting phenolic resin composite systems.
Keywords: Phenolic resin, Carbon fiber composite, Viscoelastic modulus, degradation, Glass transition, Viscoelastic modeling

1. 서 론

고분자와 복합재료의 점탄성을 분석할 때에는 일반적으로 재료는 불변인 것으로 가정한다. 그러나 점탄성적 특징이 나타나는 상황에서 재료에 대한 실험이 수행되고 있는 동안 또는 사용이 반복되는 동안 재료의 구조가 비가역적으로 변하기도 한다. 이러한 변화로는 밀도변화, 결정화, 가교반응, 온도와 시간에 따른 소재의 분해반응(degradation reaction)등이 있을 수 있다.

예를 들어, 탄소/탄소 복합재료의 탄화공정에서 페놀수지 매트릭스/탄소섬유 복합재료로 만들어진 예비 형성품(preform)은 비활성기체 속에서 열분해 되며, 유기물 매트릭스는 무기물 탄소 매트릭스 소재로 바뀐다[1-4]. 이러한 고온에서 페놀수지 고분자 복합재료 소재는 온도가 상승

함에 따라 유리 상태에서 고무 상태로, 그리고 비가역적인 분해반응에 의하여 궁극적으로는 완전 탄성체인 탄소 매트릭스로 변화한다. 공정온도가 유리전이온도 이상으로 증가하면 매트릭스의 고무 상태의 탄성계수(modulus)는 잔여 반응기의 추가적인 가교반응에 기인하여 증가하기 시작한다. 그러나 더 가열하면 사슬절단반응이 발생하고 탄성 계수는 감소한다. 이러한 탄화 공정에서 일반적으로 복합재료는 수축하게되고 기체가 발생하여 압력을 상승시키기 때문에, 페놀수지의 분해반응과 관련된 탄화공정은 탄소/탄소 복합재료(composite laminates)의 미세크랙과 층간균열의 발생과 관련이 있을 수 있으므로 탄소/탄소 복합재료의 생산에 매우 중요한 역할을 담당한다[4].

복합재료소재의 열산화 안정성은 초음속 수송 항공기 발달과 항공기 엔진 응용과 같은 분야에서 중요한 기술적 관심사가 되고 있다. 고온에서 하중을 지탱하도록 사용된 복합재료에 있어서, 점탄성 물성은 장기간 사용할 때 시간과 온도에 따라 변화한다. 따라서 이러한 고온용 복합재료 응용에 있어서 내구성을 보증하고 예측하기 위하여 분해반응에 따른 복합재료의 점탄성적 특성을 이해하는 것은 매우 중요한 일이다. 또한 분해과정에서 변화하는 탄성계수 혹은 순응율 (compliance)로 표현되어지는 점탄성 물성은 질량 감소와 같은 통상적인 열산화 안정성의 척도와 밀접한 상호 관련이 있다고 판단되는 것이다[5].

재료가 화학적/물리적 변화를 겪는 경우에는 시간과 온도에 따른 비가역적인 변화를 보정하기 위해서 시간-온도 중첩의 원리 즉 마스터커브를 만드는 과정에 추가 수정이 필요할 수 있다[6]. 예를들어 반응하는 열경화성 고분자계에서 완화시간(relaxation time)은 경화반응 동안 마찰계수(friction factor)의 급격한 증가에 기인하여 급격히 증가된다고 보고되고 있으며, 마찰계수의 급격한 증가는 경화도(cure conversion)와 상호관련이 있다고 보고 있다[7]. 따라서 WLF식으로 표현될 수 있는 완화시간을 자유부피 관점에서 유리전이온도(glass transition temperature)와 반응도의 함수로 표현함으로서 보정한 바 있다[8]. 이밖에 경화하는 에폭시의 쌍극 완화 현상(dipole relaxation)을 분석하여 완화시간을 Kolrausch-Williams-Watts(KWW) 모델 등을 이용하여 결정하고 이를 등온 경화시간의 함수로 결정함으로서 액체에서 유리상태의 고체로 전이하는 현상을 연구하기도 하였다[9,10]. 또한 경화되는 에폭시의 dynamic mechanical 결과로부터 완화시간(relaxation time)을 결정하고, 에폭시의 경화반응 속도와 완화시간과의 상호관계를 찾기도 하였다[11].

본 연구에서는 페놀 수지/탄소 섬유 복합재료의 유리전이 과정과 초기 분해공정을 연구하는 데 dynamic mechanical 실험결과와 시간-온도 중첩원리를 활용하였다. 유리전이 과정에서의 점탄성 계수를 수평으로 이동함으로써 마스터커브를 완성하였으며, 분해과정에서의 점탄성 계수는 수평이동과 수직이동을 동시에 수행함으로서 마스터커브를 얻을 수 있었다. 분해 반응하는 열경화 체계의 복소 점탄성 계수(complex moduli)는 Havriliak-Negami식과 유사한 generalized standard linear solid 모델식에 의하여 성공적으로 묘사될 수 있었으며, 이때에 얻어진 완화시간은 유리전이에 의하여 온도에 따라 감소하다가 반응에 의하여 반전하게 되어 온도에 따라 증가하는 모습을 보여주었다.

2. 이론적 배경

반응하는 열경화 고분자는 유전 특성(dielectric property)을 측정하여 액체에서 고체로의 연속적인 물성변화를 효율적으로 분석할 수 있었다. 이에 제안된 다양한 현상론적 모델로는 Cole-Cole, Cole-Davidson, Havriliak-Negami, Kohlrausch-Williams-Watts 등이 있다[12-17]. 이들 중에 Havriliak-Negami 모델식은 유전특성의 완화현상을 묘사하는 데에 성공적으로 사용된 바 있으며 더 나아가서, Seferis등에 의하여 복소 순응율(complex compliance) 또는 복소 탄성율(complex modulus)의 묘사에 성공적으로 적용된 바 있다[11,15,18-21].

$$G^* = G' + G'' = G_u - (G_u - G_r)[1 + (i\tau\omega)^{\beta}]^{\alpha} \quad (1)$$

이때 Gu와 Gr은 각각 비완화 탄성계수(unrelaxed modulus)와 완화 탄성계수(relaxed modulus)이다. 매개 변수 α와 β는 대칭적 완화시간 분포와 비대칭적 완화시간 분포를 나타내는 형상 매개변수(shape parameter)이다. 따라서 Gu는 높은 주파수나 저온에서의 유리상태 소재의 탄성계수를 나타내며, Gr은 낮은 주파수나 고온에서의 고무상태 소재의 탄성계수를 나타내는 것이 보통이다. 식 (1)의 실수부와 허수부를 정리하면 다음과 같다.

$$G' = G_u + (G_u - G_r)\cos(\alpha\theta)/ [1 + 2(\tau\omega)^{\beta}\cos(\beta\pi/2) + (\tau\omega)^{2\beta}]^{\alpha/2} \quad (2)$$

그리고

$$G'' = (G_u - G_r)\sin(\alpha\theta)/ [1 + 2(\tau\omega)^{\beta}\cos(\beta\pi/2) + (\tau\omega)^{2\beta}]^{\alpha/2} \quad (3)$$

여기서

$$\tan\theta = (\tau\omega)^{\beta}\sin(\beta\pi/2)/[1 + (\tau\omega)^{\beta}\cos(\beta\pi/2)] \quad (4)$$

위 식에 포함된 완화시간의 표현에 있어서, 유리 전이온도 이하 상태(subglass)의 완화현상에서는 그를 표현하는 완화시간을 아레니우스식에 의하여 정량적을 표현할 수 있다고 알려져 있다[22].

$$\tau = \tau_o \exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o}\right)\right] \quad (5)$$

여기에서 E는 활성화 에너지, R은 기체상수, τ_o는 특정온

도 T_0에서의 완화시간이다. 아레니우스식에 따르면, 완화속도 τ^{-1}은 두 상태(conformational states) 사이에서 발생하는 전이현상이 일어나는 전이속도에 해당하며, log τ와 T^{-1} 사이에 선형(linear) 관계가 성립한다는 것은 이러한 활성화 개념이 성립한다는 것을 말한다. 따라서 활성화 에너지는 전이가 진행되는 동안 넘어야 하는 에너지 장벽의 높이에 해당하는 것이다. 아레니우스식은 주파수에 대한 손실 탄성계수(loss modulus)의 관계로부터 얻어질 수 있는데, 손실 탄성계수의 최대 꼭지점에서는 다음과 같은 관계가 성립한다고 보는 것이다. 즉 $\tau\omega_{max}=1$인데, 이때 $\omega_{max}=2\pi f_{max}$. 손실 탄성계수의 최대 꼭지점에서는 완화시간이 그 분포의 중심에 위치한다고 보고 있으며, 따라서 활성화 에너지는 각 온도의 최대 꼭지점에서의 주파수를 취하여 1/T에 대한 logω_{max}를 그리고 이의 기울기로부터 얻어진다.

3. 실 험

본 연구에서는 T-300 8HS 탄소섬유와 페놀 수지(SC-1008, Borden Chemical Inc.)로 이루어진 상용화된 프리프레그를 사용하였다. 프리프레그는 적절한 승온 속도를 사용하여 135°C까지 승온시켜 1차 경화되었고, 250°C에서 5시간 동안 후경화되었다. 프리프레그는 경화가 진행되는 동안 진공상태의 오토클레이브에서 250 psi에서 압축되었다. 적층공정(layup process) 동안 debulking시키어 기포를 제거하였으며, 섬유함유율은 65-70 vol%로 준비하였으며, 경화된 최종 laminate는 기포가 전혀 없는 것을 확인하였다[23].

점탄성 특성을 측정하기 위하여 TA Instruments DMA 983와 TA Instruments 2000 Thermal analyzer를 이용하였으며 dynamic mechanical 실험을 수행하였다. 톱니모양 집게(serated clamp)와 용수철 집게(spring clamp)를 사용하여 시편의 미끄러짐을 방지하였다. 직사각형 모양의 복합재료 표본은 23.93×11.83×1.58 mm로 제작되었고, 진동 진폭은 0.2 mm이었다. 산화반응을 방지하기 위하여 300 ml/min의 유속을 가진 질소환경 하에서 실험을 수행하였으며, 다음의 9개의 주파수가 사용되었다: f=0.01, 0.03, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 1.0, 3.0, 5.0 Hz. 온도는 1.0°C/min의 승온 속도로 50°C에서 450°C 사이에서 약 2.5°C씩 상승시켰다. 온도가 상승함에 따라 저장 탄성계수가 빠르게 증가하여 약 4-5분 후에 평형상태치에 도달하였다.

4. 결과 및 고찰

Fig. 1은 0.01, 0.03, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 1.0, 3.0, and 5.0 Hz에서 측정한 페놀 수지/탄소섬유 복합재료의 저장 탄성계수(storage modulus)를 보여준다. 경화 복합재료 시편의 유리전이가 약 280°C 근방에서 관찰된다. 일반적으로 가교되거나(crosslinked) 선형 고분자계(linear polymer systems)에서는 저장 탄성계수가 유리전이를 보여준 후에 일정한 고무 탄성 계수(rubbery plateau)를 보여주는 것이 보통이다[24,25]. 그러나, 고무상태에서 온도를 더 증가시키면 열에너지는 페놀 수지 매트릭스와 같은 열경화 수지계에 내재되어 있는 미반응기의 반응 에너지 수위를 능가하게 되고 따라서 새로운 반응을 유도할 수 있다. Fig. 1에서 보는 바와 같이, 저장 탄성계수는 약 320°C에서 최소 고무상태에 이르고, 계속적으로 승온함에 따라 320°C와 345°C사이의 온도증가와 함께 증가한다. 저장계수의 증가는 미반응 페놀 수지계의 고온 가교결합(혹은 후경화)에 기인될 수 있다고 사료된다. 345°C에서 저장계수가 정점을 나타낸 후에, 마침내 계수는 약 345°C이상에서 감소하기 시작하는데 이는 페놀 수지의 사슬절단 분해 반응 때문이라 추측된다.

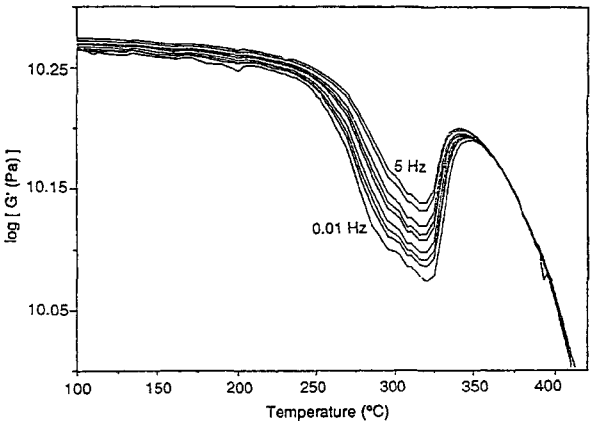

Fig. 1. Measured DMA storage modulus of phenolic resin/carbon fiber composite as a function of temperature at nine different frequencies : 0.01, 0.03, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5, 1.0, 3.0, and 5.0 Hz.

페놀수지 복합재료가 고온에 노출되는 경우 몇 가지 중요한 반응이 발생한다고 밝혀진 바 있는데, 이들 중 무작위 사슬 절단 반응(random chain scission)과 추가 가교결합 반응이 350°C와 400°C사이에서 발생한다[23]. 온도가 더욱 상승하면 위의 반응과 더불어 탈수소반응이 일어나면서 숯(char)이 만들어지고 유기물 고분자 매트릭스는 결국 무기물 탄소 구조로 바뀐다. 이 같은 반응기구에 근거해 볼 때 저장 탄성 계수와 손실 탄성 계수의 상승과 감소 현상은 위에서 언급한 다수의 분해반응에 의해 나타나는 복잡한 구조적 변화에 기인하는 것으로 보인다. 예를 들어 첫 번째 추측으로 추가적 가교 반응 혹은 후 경화 반응은 저장계수가 온도에 비례하여 증가하도록 유도하는 것으로 보인다. 이와 동시에 혹은 근소하게 상승된 온도 영역에서는 사슬 절단 혹은 탈수 반응 같은 분해 반응이 더 왕성하게 발생하며 이로 인하여 저장계수는 감소하는 것으로 사료되는 것이다.

4.1. 시간-온도 중첩에 의한 마스터 커브 및 이동인자

측정 도중 반응 등이 수반되지 않는 일반적인 고분자

소재와는 달리 페놀 수지 복합재료를 계속적으로 가열하는 경우에는 일정한 고무 상태 탄성계수가 관찰되지 않고 유리전이에 바로 이어서 300°C이상에서의 분해반응이 일어난다. 따라서 300°C 이하 유리전이 과정에서의 점탄성 계수의 경우에는, 기준온도를 선정하고 점탄성 계수를 시간에 대하여 수평으로 이동함으로서, 다른 온도에서 얻어진 점탄성 계수 곡선이 기준 온도에서의 곡선에 연속적으로 연결되도록 하여 결국 마스터 커브를 얻게되는 것이다. 동시에 유리전이 ($a_{T,GL}$)에서의 이동인자(shift factor)는 기준온도 TGL,에 대하여 얻어질 수 있는데, 다음과 같이 아레니우스식에 의하여 표현될 수 있다[26]:

$$a_{T,GL} = \tau(T)/\tau(T_{GL}) = \exp\left[\frac{E_{GL}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{GL}}\right)\right] \quad (6)$$

본 연구에서는 Fig. 1의 유리전이 과정의 실험결과, 즉 230°C에서 295°C 사이의 점탄성 계수에 대하여 수평이동을 수행하여 마스터 커브를 제작하였으며, 이 과정에서 얻어지는 이동인자를 Fig. 3에서와 같이 얻을 수 있었다. 이 결과에 대하여 위 식을 적용시킨 결과 기준온도 T_{GL}=277.5°C에서 E_{GL}=766.2 KJ/mole을 얻을 수 있었다.

이와는 반대로 320°C에서 370°C사이에서의 분해과정에는 온도와 주파수에 대하여 점탄성 계수가 매우 복잡하게 변화한다. 320°C에서 345°C사이의 온도 영역에서 점탄성 계수는 주파수에 대하여 매우 급격한 변화를 보여 주고 있으며 온도가 증가함에 따라 점탄성 계수는 증가하지만, 약 345°C 이상에서는 주파수에 대하여는 일정한 값을 나타내며 온도에 따라 감소하게 된다. 이러한 경향을 단순히 평가해 보더라도 유리전이 과정에서 사용한 단순한 수평이동만으로는 마스터 커브를 얻을 수 없다는 것을 쉽게 짐작할 수 있다.

그러나 점탄성 계수를 수평 방향과 동시에 수직 방향으로 동시에 이동 시켜 마스터 커브를 얻는다는 것은, 특히 급격한 변화가 수반되는 전이 구역에서는, 상당히 주관적일 수밖에 없다는 사실이 지적된 바 있다[6]. 실지 본 연구에서 얻은 320°C와 370°C사이의 실험 결과에 대해서도 사실상 수평이동과 수직이동을 동시에 수행하여 마스터 커브를 구축하려는 시도는 성공적이지 못했다.

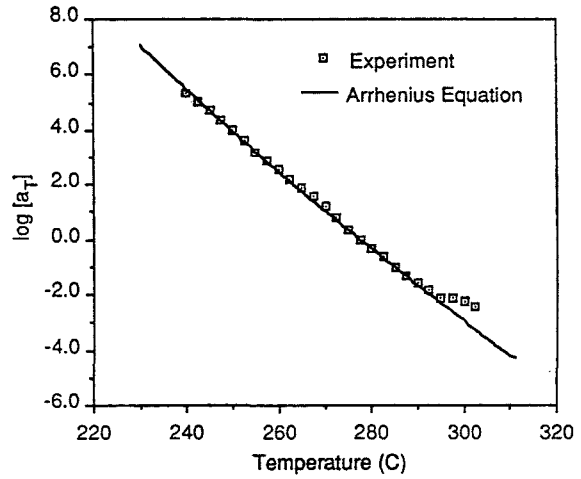

Fig. 2. Horizontal shift factor for glass transition compared with Arrhenius equation using E=790.4 KJ/mol and T_o=277.5°C.

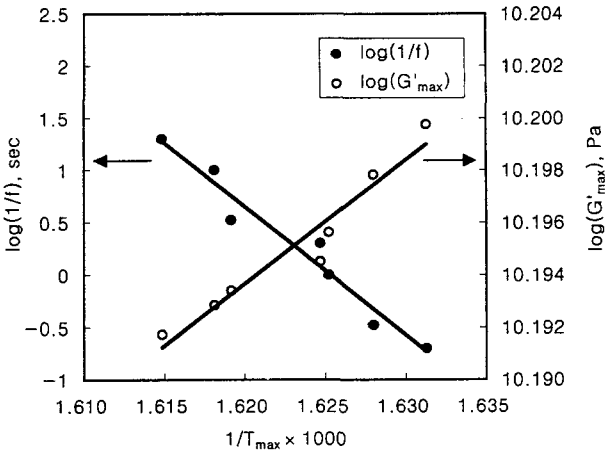

Fig. 3. Horizontal and vertical shift factor for degradation process obtained form storage maxima plotting log G'_{max} and log(1/f) versus inverse temperature.

그러므로 본 연구에서는 저장 점탄성 계수가 최대 꼭지점을 나타내는 곳을 페놀수지/탄소섬유 복합재료의 고온 반응의 특성점(T_{max}, and G'_{max})이라 간주하게 되었다. 예를 들어 Fig. 1에서 f_{max}=0.1 Hz일 때 T_{max}=347°C이고 G'_{max}= 15.5 GPa이다. 이러한 특성점에 초점을 맞추어 $\log(1/f_{max})$과 $\log G'_{max}$를 각각 $1/T_{max}$에 대하여 그려보면 Fig. 3과 같다. 살펴 본 바와 같이 두 결과는 선형관계를 나타낸다. 이 두 결과는 매우 흥미로운 것으로서 만약 이 두 관계를 적절히 이용하면 분해반응에 대하여 마스터커브를 얻을 수 있다는 것을 시사하고 있다. 즉 이를 이용하여 수평 및 수직 이동을 동시에 수행하였을 경우에 점탄성 계수는 다음과 같은 관계로 표현될 수 있다.

$$\frac{G'(T_1, \omega a_{T_1,DG})}{b_{T_1}} = \frac{G'(T_2, \omega a_{T_2,DG})}{b_{T_2}} \quad (7)$$

여기에서 수평 및 수직 이동 계수가 아레니우스식을 따른다면 다음과 같이 표현될 수 있을 것이다.

$$a_{T,DG} = \exp\left[\frac{E_H}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{DG}}\right)\right] \quad (8)$$

그리고

$$b_T = \exp\left[\frac{E_V}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{DG}}\right)\right] \quad (9)$$

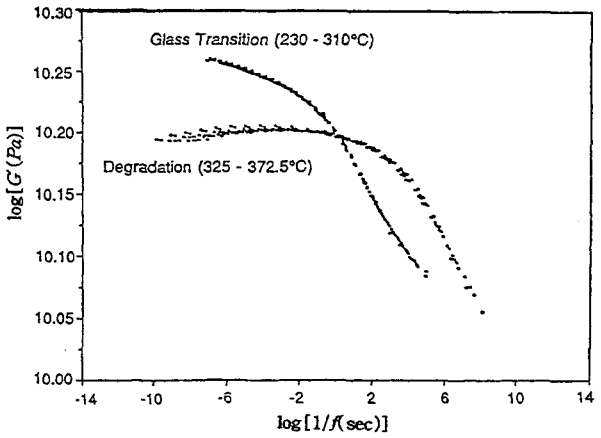

Fig. 4. Storage modulus master curves for glass transition at 277.5°C and degradation process at 342.5°C.

위 식에서 표현된 아레니우스 이동인자는 Fig. 3에서 수행된 과정을 그대로 표현하고 있다는 것을 알 수 있는데, 즉 Fig. 3에서 얻어진 직선의 기울기가 바로 활성화 에너지를 나타내고 있으며 이는 T_{DG}=342.5°C일 때 각각 수평 및 수직 이동인자의 활성화 에너지 E_H=-2461.3 KJ/mole, E_V=8.782 KJ/mole 라는 것을 알 수 있다.

시간-온도 중첩 원리에 의하며 활성화 에너지는 양수로서 유리전이나 결정의 용융과 같은 전이에서 온도에 반비례하는 저장 탄성 계수를 나타낸다. 그러나 이와는 반대로 본 연구에서 사용된 페놀수지 복합재료의 분해과정 과정은 저장계수가 온도에 비례하여 증가하므로 일반적인 경우와는 달리 활성화 에너지 E_H는 음수를 갖게 된다는 것을 이해할 수 있다.

Fig. 2와 3에서 얻어진 이동인자를 이용하여 유리전이와 분해과정의 저장 탄성 계수를 이동시켜 얻어진 마스터커브는 Fig. 4와 같다. 두 마스터 커브는 유도시간(reduced time)에 대하여 감소하는 특징을 보여준다. 이때 유도시간은 이동인자를 이용하여 온도로 바꿔줄 수 있는데, 유리전이 마스터 커브에서는 유도시간이 증가(혹은 주파수가 감소) 하는 것이 아레니우스 이동인자의 양수 활성화 에너지에 의하여 온도가 증가하는 것에 상응한다. 그러나 분해 과정에서의 활성화 에너지는 음의 값이므로 이와는 반대로 유도시간이 증가(혹은 주파수가 감소) 하는 것이 아레니우스 이동인자의 음수 활성화 에너지에 의하여 온도가 감소하는 것에 상응한다는 사실에 주목하여야 한다.

4.2. 점탄성 모델의 파라미터 특성 분석

식 (3), (4), (5)는 비선형 점탄성 특성을 나타내는 고분자의 저장 탄성계수와 손실 탄성계수를 온도 또는 주파수의 함수로 표현할 수 있는 모델을 보여주고 있다. 등온조건(isothermal condition)에서는 G'과 G"이 주파수의 함수로 표현될 수 있으며 이때에는 식 (5)의 완화시간(relaxation time)이 상수로 작용한다. 이와는 달리 등시간(isochronal) 조건에서는 식 (5)의 완화시간이 온도의 함수로 작용한다는 것을 알 수 있다. 본 연구에서는 등시간 조건에 위 식이 적용될 때 모델 파라미터의 역할 및 영향을 조사해 보았다.

Table 1. Model parameters investigated in Figures 5 through 8 with fixed parameters of f=1 Hz and T_o=277.5°C

Figure		α	β	logτ$_o$(sec)	E(KJ/mole)
Figure 5	a	1.0	0.2	1.7	760
	b	0.5			
	c	0.3			
	d	0.2			
Figure 6	a	1.0	0.3	1.7	760
	b		0.2		
	c		0.1		
	d		0.05		
Figure 7	a	1.0	0.2	1.7	760
	b			-3.0	
	c			-10.0	
Figure 8	a	1.0	0.2	1.7	300
	b				500
	c				700

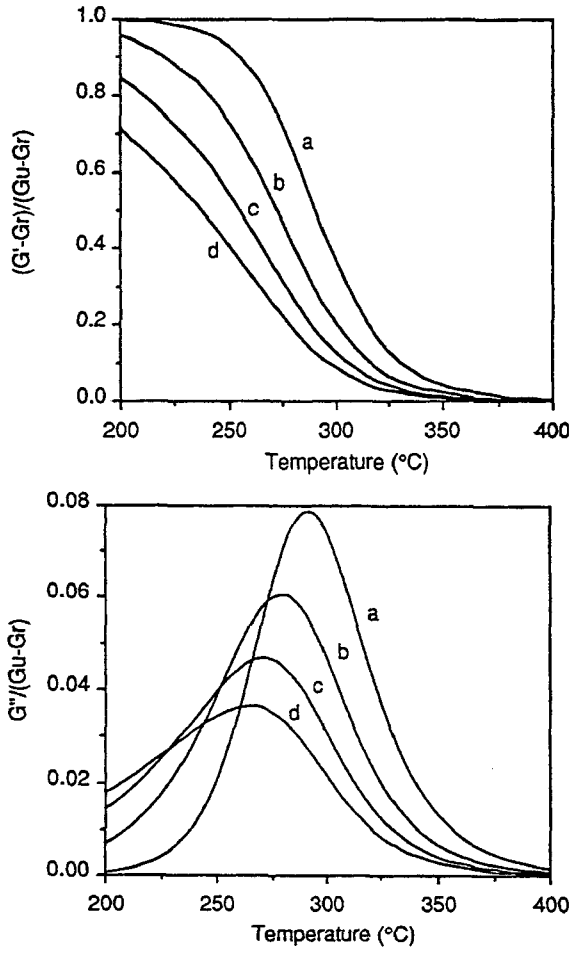

Fig. 5. Effect of α on the characteristic feature of G' and G" as a function of temperature for model parameters in Table 1.

완화강도(relaxation strength)를 나타내는 G_u와 G_r이 G'과 G"에 미치는 영향은 매우 명백하므로 이들에 대한 영향은 생략하기로 하고, 본 α, β, τ_o, E의 특성을 조사하기로 한다. 이를 위하여 G'은 (G'-Gr)/(G_u-G_r)로 G"은 G"/(G_u-G_r)로 각각 무차원화 하였으며, 주파수는 1.0 Hz, 그리고 기준온도는 T_o=277.5°C로 고정하였다. Figs. 5, 6, 7, 8은 각각 α, β, τ_o, E의 효과를 보여주고 있으며, 이들에 사용된 모델 파라미터 값은 Table 1에 정리되어 있다.

먼저 Fig. 5에서 볼 수 있는 바와 같이 α가 증가할 수록 G'은 고온 부분으로 이동하게되고, G"은 폭이 좁아지고 동시에 최대 꼭지점 값이 증가하는 경향을 볼 수 있다. 이는 Fig. 6에서 볼 수 있는 β의 영향과 구별되는데, β가 증가할수록 G'은 변곡점이 변화하지 않고 단지 감소 기울기만이 증가하여 급격한 감소 경향을 나타내고 있으며, 동시에 G"의 경우에는 최대 꼭지점의 위치(온도)는 변화하지 않으면서 단지 최대값이 증가하고 분포가 좁아진다는 것을 알 수 있다. Fig. 7에서는 τ_o의 영향을 볼 수 있는데, 이는 G'과 G"을 온도 영역에서 좌우로 평행이동을 시키는

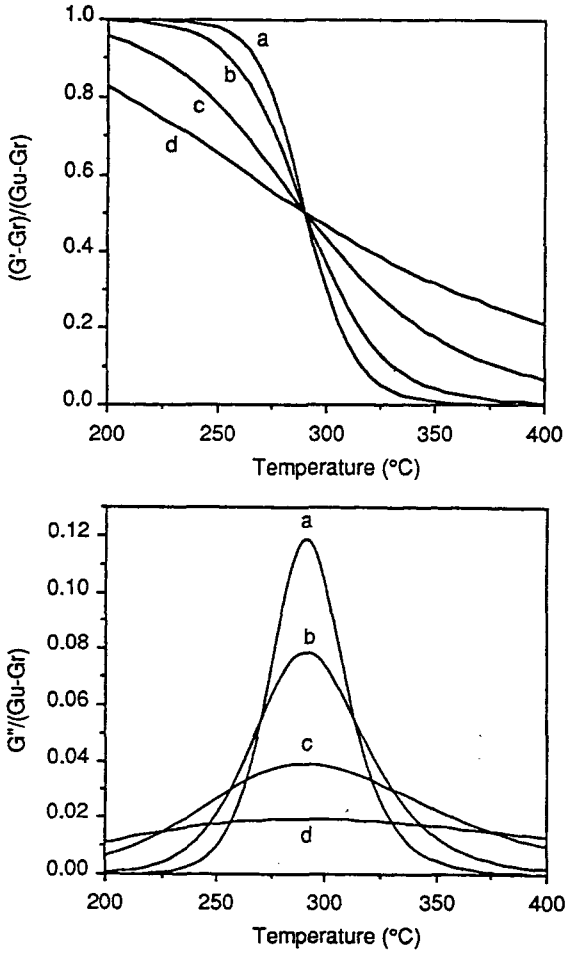

Fig. 6. Effect of β on the characteristic feature of G' and G" as a function of temperature for model parameters in Table 1.

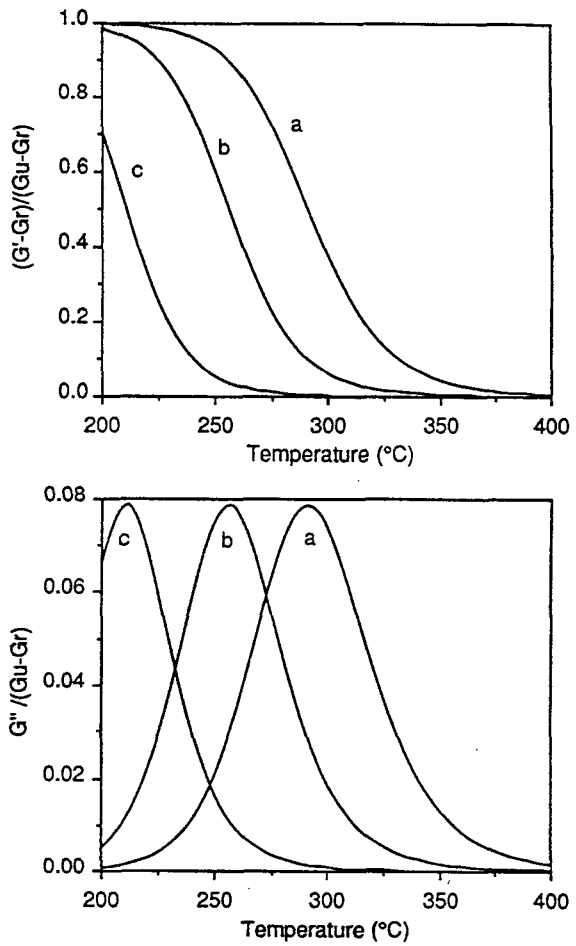

Fig. 7. Effect of τ_o on the characteristic feature of G' and G" as a function of temperature for model parameters in Table 1.

역할을 하는 것을 알 수 있다. 특히 G"의 폭이나 최대 꼭지점의 크기는 변화시키지 않으면서 전이가 일어나는 온도를 변화시킬 수 있는 파라미터가 τ_o라는 것을 알 수 있다. 이들의 결과로부터 파라미터 β와 τ_o는 그 영향이 매우 독립적이라는 것을 알 수 있으며, α는 이 두 파라미터 특성이 결합된 효과를 보여주고 있다는 것을 알 수 있다. 마지막으로 Fig. 8은 특정 고분자의 점탄성 특성을 규정하는 활성화에너지 E가 온도의 좌표에서 나타내는 특성을 보여주고 있는데, G'과 G"의 비대칭적 완화현상은 결국 고분자 고유의 특성이며 이는 활성화 에너지에 의하여 결정된다는 것을 알 수 있다.

4.3. 유리전이 및 분해반응의 점탄성 모델링

모델 방정식 (2), (3), (4)에 포함된 완화시간은 온도가 변화하는 조건에서는 당연히 온도의 함수로 표현되어야 하며 이는 이미 마스터커브를 만드는 과정에서 결정된 이동인자와 밀접한 관계가 있다는 것을 알 수 있다. 식(7)에서 볼 수 있는 바와 같이 완화시간은 다음과 같이 표현될 수 있다.

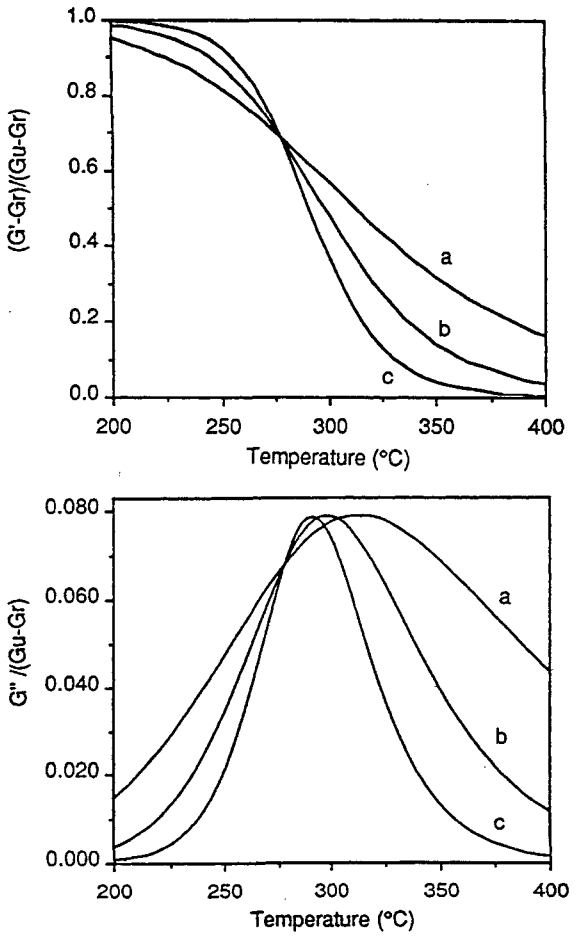

Fig. 8 Effect of E on the characteristic feature of G' and G" as a function of temperature for model parameters in Table 1.

$$\tau = \tau_o a_T \tag{10}$$

여기에서 τ_o는 완화시간의 pre-exponential 인자이고, a_T는 이동 계수이며, 이 이동계수는 유리전이 ($a_{T,GL}$)와 분해 ($a_{T,DG}$)를 각각 나타내는 방정식 (7)과 (9)에 의하여 아레니우스식으로 표현되었다. 본 연구의 모델링 방법론에 따르면 모델식 (2)부터 (4)까지에 포함된 τ의 온도 의존성은 마스터 커브로부터 결정된다. 즉 모델링 관점에서 볼 때 pre-exponential 인자 τ_o는 $\log(\tau\omega)$축에서의 마스터커브 곡선을 평행으로 이동하는 특징이 있다. 따라서 모델식이 마스터커브를 가장 잘 묘사하기 위해서는 $\tau\omega=1$에 G'의 변곡점과 G"의 정점을 위치시키기 위한 τ_o를 결정하는 것이 타당하다고 판단된다. 이러한 방식으로 τ_o가 유리전이에서는 9.1812 sec, 분해 과정에서는 4.9408×10^5 sec로 결정되었다.

본 연구에서는 파라미터 α는 파라미터 β와 τ_o의 적절한 조화의 의하여 표현될 수 있는 파라미터라고 판단하여 1.0로 고정시키었다. β는 G'의 변곡위치 그리고 또는 G"의 최대 꼭지점의 위치를 결정하는 파라미터이므로 이점에 착안하여 결정해 주어야 한다. 본 연구에서는 실행오차법에 의하여 G_u, G_r 그리고 β를 결정하여 주었는데, 유리전이와 분해반응 두 과정 모두 β=0.21의 값을 얻었으며, 유리전이와 분해반응에 대하여 각각 G_u는 17.88 GPa와 16.02 GPa, G_r은 10.78 GPa와 9.313 GPa을 얻었다.

완화 탄성계수 G_r은 저주파수 혹은 고온에서의 탄성계수이며, 비완화 탄성계수 G_u는 고주파수 혹은 저온에서의 탄성계수이다. 유리전이와 같은 가역 과정(reversible)에서의 완화 과정 동안에는 일반적으로 불변인 것으로 간주되고 있다. 그러나, 본 연구에서와 같이 분해반응 등이 수반되는 과정에서는 이들 완화 탄성계수와 비완화 탄성계수는 항상 불변인 것이 아니며 비가역적인 사슬 절단 반응 또는 후경화 반응 등에 의하여 계속적으로 변화한다고 보는 것이 타당하다. 이미 이러한 변화는 마스터커브를 만드는 과정에서 경험한 바 있는데, 이는 수직 이동과정을 의미하는 것이다. 따라서 식 (9)에서 b_T에 의해 표현된 바와 같이, 계수 G_u와 G_r은 아레니우스식을 따라 온도의 함수로 나타낼 수 있다고 가정하였으며, 이에 의하여 본 연구에서 사용된 모델식은 다음과 같다.

$$\log G_u = \log G_u^o + \frac{E_V}{2.3026R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_{DG}}\right) \tag{11}$$

$$\log G_r = \log G_r^o + \frac{E_V}{2.3026R}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_{DG}}\right) \tag{12}$$

이때 E_V=8.782 KJ/mole, T_{DG}=342.5°C, G_u^o=16.02 GPa, G_r^o=9.313 GPa 이었다. 위와 유사한 형태의 식이 선형 폴리에틸렌의 결정화 점탄성 연구에 성공적으로 사용된 바 있다[19].

4.4. 전이과정에서의 완화시간

페놀/탄소섬유 복합재료는 유리전이와 분해과정의 분명하고 상반된 전이과정을 경험하게 되는데 이는 (1) 유리상태에서 고무상태로의 점탄성적 전이 (2) 후경화 및 사슬절단 반응에 의한 비가역적인 경화반응(irreversible molecular stiffening)이 바로 그것이다. 유리전이 과정에서의 완화시간의 온도 의존성은 아레니우스식을 따라 온도에 따라 감소하며 동시에 $\tau\omega$가 증가함에 따라 증가한다. 다른 한편으로 분해 과정에서는 완화시간은 온도에 따라 증가하고 $\tau\omega$가 증가함에 따라 감소한다. 이 두 현상은 295°C와 325°C사이의 전이 영역에서 서로 상반된 역할을 함으로써 결과적으로 완화 시간이 최소점을 나타내게 될 것이라는 것을 유추할 수 있다.

이미 언급한 바와 같이 온도가 T<295°C와 T>325°C의 영역에서, 완화 시간은 유리전이와 분해과정의 각각에 대하여 식 (10)의 형태로 결정되었으며 이에 대한 모델 파라미터는 Table 2에 정리되어 있다. 그러나 295°C와 325°C

Table 2. Model parameters used for the description of glass transition and degradation processes

Model Parameter	Glass Transition	Degradation
G_u (or G_u° for degradation)	17.88 GPa	16.02 GPa
G_r (or G_r° for degradation)	10.78 GPa	9.313 GPa
α	1.0	1.0
β	0.21	0.21
E_{GL}	766.2 KJ/mole	–
E_V	–	8.782 KJ/mole
E_H	–	-2461.3 KJ/mole
τ_o	9.1812 sec	4.9408×10^5 sec
T_{GL} (or T_{DG} for degradation)	277.5°C	342.5°C

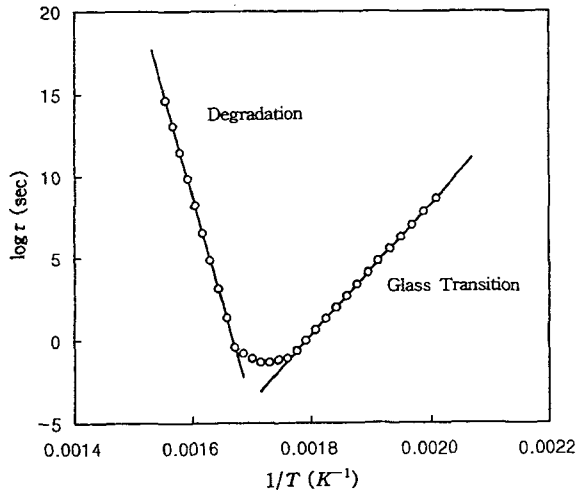

Fig. 9. Relaxation time of degrading phenolic resin/carbon fiber composite plotted against inverse temperature, compared with Arrhenius equation for glass transition and degradation processes.

사이의 전이 영역에서의 완화 시간은 실험적으로 결정할 수 없으므로, 본 연구에서는 실행오차법에 의하여 G' 실험값을 가장 근사하게 만족시키는 완화시간을 선택하였다. Fig. 9는 본 연구의 실험결과를 묘사하는 데 사용된 완화시간을 보여주고 있는데 T<295°C와 T>325°C의 영역에서는 식 (10)을 사용하였으므로 모델에 사용된 값과 정확히 일치하며, 식으로 예측이 되지 않는 영역은 실행착오법에 의하여 결정된 값이다. 보는 바와 같이 페놀수지/탄소섬유 복합재료의 완화시간은 유리전이 영역에서 온도에 따라 감소하여 고무상태에 이르지만 이와 동시에 후경화반응 등에 의하여 증가하게 된다는 것을 알 수 있으며, 이에 따라 완화시간은 최소치를 보이게 된다는 것을 알 수 있다.

이렇게 결정된 완화시간과 식 (2), (3), (4), 그리고 Table 2에 정리된 파라미터를 이용하여 페놀수지 복합재료의 점탄성 계수의 변화를 실험결과와 비교해 보았다. 이때 완화 탄성계수와 비완화 탄성계수는 유리전이동안 G_u =17.88 GPa와 G_r=10.78 GPa로 불변인 것으로 간주하였고 온도가 증가하면 식 (13)과 (14)에 따라 연속적으로 감소한다고 가정하였다. Fig. 10은 0.01, 0.1, 1.0 Hz에서 측

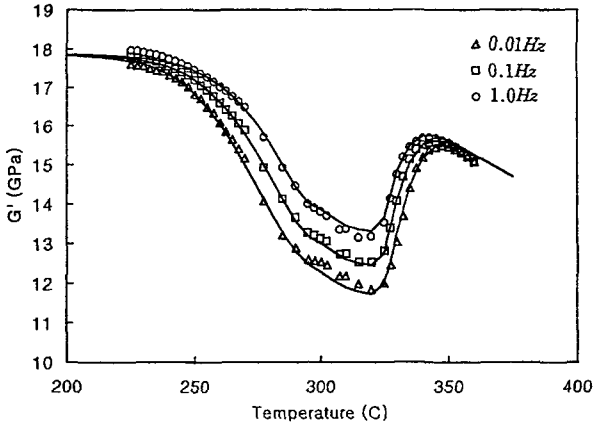

Fig. 10. Storage modulus of degrading phenolic resin/carbon fiber composite compared with model, plotted against temperature at three different frequencies : 0.01, 0.1, and 1.0 Hz.

정된 G'을 온도의 함수로 묘사한 모델 계산값을 실험치와 비교한 것이다. 모델은 유리전이과정과 분해과정을 매우 정확하게 묘사하고 있으며, 특히 두 과정이 전이되는

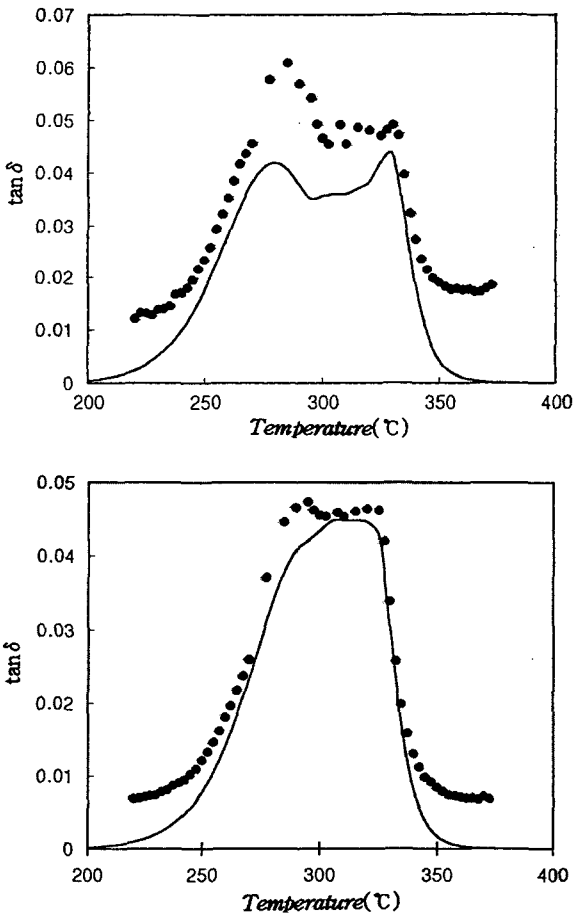

Fig. 11. Tan δ of degrading phenolic resin/carbon fiber composite compared with model, plotted against temperature at (a) 0.01 Hz and (b) 1.0 Hz.

295℃와 325℃사이에서도 연속적인 점탄성 계수의 변화를 잘 묘사하고 있다. Fig. 11에서는 0.01 Hz와 1.0 Hz에서의 tan δ의 실험결과와 모델을 서로 비교하고 있다. 0.01 Hz에서는 tan δ가 두 개의 최대 꼭지점을 보여주고 있는데 모델 역시 두 개의 꼭지점을 묘사하고 있는 것을 확인할 수 있으며, 1.0 Hz에서는 두개의 최대점이 서로 겹쳐서 한 개의 뭉뚝한 최대점을 보이고 있는데 모델 역시 이를 정확하게 예측하고 있다는 것을 확인할 수 있다. 이는 Fig. 9에서 결정한 완화시간이 페놀수지 복합재료의 점탄성 변화를 대표하는 타당한 것이라는 것을 입증하는 것이라 할 수 있으며, 반응이 수반된 복잡한 점탄성 특성을 분석하는데 본 연구에서 제안한 방법론이 타당하며 동시에 유용하다 것을 보여주는 것이다.

5. 결 론

본 연구에서는 페놀 수지/탄소섬유 복합재료가 유리전이와 고온 분해과정을 경험하면서 보여주는 dynamic mechanical 점탄성 계수의 변화 양상을 실험과 모델링을 통하여 해석하였다. 두 과정에서의 저장 탄성계수를 이용하여 마스터커브를 완성하였고 이 과정에서 얻어진 이동인자로부터 활성화에너지 766.2 KJ/mole과 -2461.3 KJ/mole를 유리전이와 분해반응에 대하여 각각 얻을 수 있었다. 이러한 실험적 결과를 토대로 아레니우스식과 Havriliak-Negami식에서 유추된 점탄성 모델을 이용하여 유리전이와 분해반응이 연속적으로 진행되는 과정을 정량적으로 해석할 수 있었으며, 이때에 얻어진 완화시간은 유리전이 과정과 분해과정의 중간에서 최소값을 보여주었다. 본 연구에서 제안된 점탄성 해석 방법은 반응이 수반된 열경화성 복합재료가 보여주는 점탄성 계수의 복잡한 거동을 매우 정확하게 묘사할 수 있는 유용한 것이었다.

감 사

본 연구는 1997년도 교육부 학술연구조성비(신소재분야)에 의하여 연구되었습니다.

참고문헌

1. J.D. Buckley and D.D. Edie (Ed.), "Carbon-Carbon Materials and Composites", Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, 1993.
2. C.R. Thomas (Ed.), "Essentials of Carbon-Carbon Composites", Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1993.
3. J.-D. Nam, J.C. Seferis, and P. Fair, AIChE Proc. 2nd Topical Conf., 289 (1989).
4. J.-D. Nam and J.C. Seferis, *Carbon,* **30**(5), 751 (1992).
5. J.-D. Nam and J.C. Seferis, *SAMPE Quarterly,* **24**(1), 10 (1992).
6. J.D. Ferry, Viscoelastic Properties of Polymers, Wiley, New York, 1961.
7. D. Alpersterin, M. Narkis, A. Siegmann, and B. Binder, *Polym. Eng. Sci.,* **35**(9), 754 (1995).
8. D. Alpersterin, M. Narkis, and A. Siegmann, *Polym. Eng. Sci.,* **35**(3), 284 (1995).
9. M.B.M. Mangion and G.P. Johari, *J. Polym Sci.: Part B: Polym. Phys.,* **29**, 1127 (1991).
10. Y. Deng and G.C. Matrin, *Macromolecules,* **27**, 5147 (1994).
11. S. H. Dillman and J.C. Seferis, *J. Macromol. Sci.-Chem.,* **A26**(1), 227 (1989).
12. K.S. Cole and R.H. Cole, *J. Chem. Phys.,* **9**, 341 (1941).
13. D.W. Davidson and R.H. Cole, *J. Chem. Phys.,* **18**, 1417 (1950); 19, 1484 (1951).
14. S. Havriliak and S. Negami, *J. Polym. Sci.: Part C,* **14**, 99 (1966).
15. S. Havriliak and S. Negami, *Polymer,* **8**, 161 (1967).
16. R. Kohlrausch, *Ann Phys.(Leipzig),* **91**, 19 (1854).
17. G. Williams and D.C. Watts, *Trans. Faraday Soc.,* **66**, 80 (1970).
18. R. H. Boyd, *Polymer,* **26**, 323 (1985).
19. R. H. Boyd, *Macromolecules,* **17**, 903 (1984).
20. J.W. Lane and J.C. Seferis, *Polym. Eng. Sci.,* **26**, 346 (1986).
21. K.A. Nass and J.C. Seferis, *Polym. Eng. Sci.,* **29**, 315 (1989).
22. G.R. Strobl, The Physics of Polymers, Springer, New York, 1996.
23. J.-D. Nam and J.C. Seferis, *Sci. and Eng. of Comp. Mat.,* **2**(3), 211 (1993).
24. J.J. Aklonis and W.J. MacKnight, "Introduction to Polymer Viscoelasticity", John Wiley & Sons, New York, 1983.
25. L.E. Nielsen and R.F. Landel, "Mechanical Properties of Polymers and Composites", 2nd Ed., Mercel Dekker, New York, 1994.
26. U.W. Gedde, Polymer Physics, Chapman & Hall, New York, 1995.