

탄소/탄소 복합재료용 새로운 고분자 Matrix : Polyarylacetylene

조 동 환 · 윤 병 일

서 론

탄소섬유강화 탄소복합재료(탄소/탄소 복합재료)는 로케트의 노즐에 polycrystalline graphite의 대체용으로 우주항공분야에 처음 소개되었으며, U.S. Airforce와 NASA의 Space Shuttle Program이 집중화되면서, 1960년대 부터 본격적인 연구개발이 시작되어 왔다.¹ 탄소/탄소 복합재료는 경량성(저밀도)은 물론, 1000°C이상 고온에서의 내열성, 고강도, 불용성, 우수한 도전성과 열전도성, 낮은 열팽창성 및 우수한 마찰/마모 특성 때문에 초음속 항공기의 brake disk 및 미사일과 유도 발사체의 노즐 및 nose cone 등의 빈수 및 군사용 최첨단 항공우주 소재로서 각광을 받고 있다.^{2~5} 또한, 우수한 생체 적합성 및 내화학성 때문에 인공치아 및 인공뼈 등의 의료용 재료로서도 응용되고 있다.^{6,7} 탄소/탄소 복합재료는 다른 기존 복합재료와 비교하여 높은 생산단가와 재료의 특수성 때문에 현재 극히 제한된 분야에 만 이용되고 있지만, 이들의 우수한 열적, 물리적, 기계적 특성에 비추어 우주항공 및 군사용 소재로는 물론, 의료용, 산업용 등 여러 engineering 분야의 첨단 고온용 구조재료로서 이용이 점차 확대되고 있다.⁷

탄소/탄소 복합재료는 일반적으로 액상 함침법(Liquid Impregnation : LI)과 화학기상 증착법(Chemical Vapor Infiltration : CVI)의 두 가지 기

술을 이용하여 제조된다.^{8,9} 진자에서 복합재 혹은 섬유 프리폼은 진공하에서 유기 매트릭스 precursor로 함침된다. 함침된 프리폼은 autoclave에서 경화후, 분위기하의 800°C이상의 열처리 온도에서 탄화(carbonization), 혹은 열분해(pyrolysis)된다. 후자에서 그 프리폼은 1000°C이상의 고온에서 메탄, 프로판등의 탄화수소 개스로 부터 증착된 여러층의



조 동 환

- 1984 인하대 고분자공학과 (B.S)
- 1987 미국 Univ. of Akron, Dept. of Polymer Science(M.S)
- 1990 미국 Univ. of Akron, Dept. of Polymer Science(Ph.D)
- 1990~1991 미국 Univ. of Akron, Institute of Polymer Science (Post-doc.)
- 1991~ 현재 국방과학연구소 고분자/복합재료 연구실 선임연구원



윤 병 일

- 1973 인하대 화학공학과(B.S)
- 1975 인하대 고분자공학과(M.S)
- 1984 프랑스 Compiegne 공과대학 재료공학과(Ph.D)
- 1975~1981 국방과학연구소 근무
- 1984~ 현재 국방과학연구소 고분자/복합재료 연구실 선임연구원

A New Polymer Matrix for Carbon/Carbon Composites Materials : Polyarylacetylene

국방과학연구소 고분자/복합재료 연구실(Donghwan Cho and Byung-Il Yoon, Polymer and Composite Materials Research Team, Agency for Defense Development, P.O. Box 35, Taejon 305-600, Korea)

탄소 매트릭스를 형성한다. 이러한 함침/탄화 공정은 비워진 기공을 채워가며 원하는 상태의 밀도와 물성을 얻기 위해 수회에 걸쳐 반복되어 진다(densification cycle). 밀도화 공정의 횟수는 매트릭스의 탄화율과 선정된 함침재(수지, 혹은 냷치)의 효율 성과도 밀접한 관계가 있다. CVI 공정은 필요에 따라 단독으로, 혹은 LI 공정과 혼합하여 사용되기도 한다. 제조된 탄소/탄소 복합재는 고밀도화와 흑연에 가까운 질서정연한 결정구조를 갖게하기 위해 2200~2800C의 매우 높은 온도에서 흑연화(graphitization) 처리를 한다.

탄소/탄소 복합재료를 구성하는 강화섬유로는 rayon계, PAN(Polyacrylonitrile)계 및 pitch계 탄소 섬유가 사용된다. 초기에는 rayon계 탄소섬유가 사용되다가 현재는 PAN계 탄소섬유의 이용이 주류를 이루고 있다. 이는 PAN계 탄소섬유가 고강도부터 고탄성까지 대단히 넓은 범위의 물성을 포괄하고 있기 때문이다. 최근에는 중강도와 고탄성율을 갖는 pitch계 탄소섬유가 사용 목적에 따라 일부 응용되고 있다. 탄소섬유의 형태로는 불연속 단섬유, 연속섬유, 평면상(UD, 2-D fabric), 또는 입체상(3-D, n-D등)으로 필요에 따라 이용 가능하다.¹⁰

탄소/탄소 복합재료를 구성하는 다른 주요 구성 요소인 매트릭스를 충족시켜주는 가장 중요한 조건은 높은 탄화율과 고온에서의 우수한 열안정성이다. 그 이유로 높은 탄화율과 내열성은 복합재의 열분해에 의한 수축을 감소시키고 발생하는 열응력을 최소화하며 char강도의 감소를 막아주므로 요구되는 밀도를 얻기까지의 반복되는 공정수를 줄여 주기 때문이다. 탄소/탄소 복합재료의 개발 초기에는 열안정성과 취급이 용이하다는 특성 때문에 페놀,^{11~13} 에폭시 수지¹² 및 폴리이미드¹⁴ 등이 탄소 매트릭스로 사용되었으며, 그 이후에는 furfuryl 알콜^{15~17}과 furan수지⁸ 등이 탄소 매트릭스는 물론, 낮은 점도 때문에 함침재로써도 이용되었다. 또한 가압하에서 높은 탄화율을 보이는 coal tar pitch 및 petroleum pitch가 혼합해서 쓰이기도 한다.^{18,19} 이들 열경화성 및 열가소성 precursor는 탄화율을 높이기 위해 후

공정으로 CVI 처리하여 사용되기도 한다.^{20,21} 최근에는 열경화성 고분자 polyarylacetylene이 탄소/탄소 복합재료의 새로운 탄소 매트릭스 precursor로 개발되어 이 분야에 연구가 점차 증가하고 있다.^{22~28}

Polyarylacetylene(PAA)은 방향족성을 띤 acetylenic 탄화수소의 구조로 구성되어 있는 가교화가 상당히 높은 방향족 고분자 화합물이다. PAA는 용해하기 쉽고, 복합재에 응용시 가공성이 용이하며, 다른 기존의 precursor 보다 높은 탄화율과 열분해시 적은 수축을 보이는 등 여러 장점을 가지고 있다. 탄소/탄소 복합재 제조공정에 이러한 새로운 매트릭스 precursor로서 PAA의 사용은 복합재의 밀도 증진을 위한 공정 cycle수를 줄일 수 있고, 나아가서는 복합재 제조에 요구되는 cost를 낮추며, 복합재 특성의 신뢰도를 높여 공정개발 연구에 매우 중요하게 기여할 수 있으리라 사료된다. 그러므로, 본 보고에서는 아직 초기 연구 단계라 할 수 있는 PAA를 이용한 탄소/탄소 복합재료의 현 연구 방향과 복합재가 지니고 있는 여러 특성을 현재 가장 보편적으로 널리 쓰이고 있는 페놀을 이용한 복합재와 비교, 관찰해 가며 그 이용 가치의 중요성을 기술하고자 한다.

수지의 선정

매트릭스 precursor의 선정은 탄소/탄소 복합재료의 특성과 제조에 아주 중요한 영향을 미치므로 다음과 같은 요인들이 관심있게 고려되어야 한다.

1. 점도(viscosity)
2. 탄화율(char yield, 혹은 coke yield)
3. char, 혹은 coke의 미세구조(microstructure)
4. char, 혹은 coke의 결정구조(crystal structure)

새로운 탄소 매트릭스로서 고분자 precursor가 요구될 때 가능한 한 아래 조건들을 만족시키는 수지는 탄소/탄소 복합재료를 위한 우수하고도 유망한 precursor라 할 수 있다.

1. 방향족성 고분자: 선정된 고분자는 높은 방향족성을 띤 구조를 지녀야 한다. 이는 공정중 수지의 열적 및 화학적 안정성을 높인다.

2. 사용된 단량체는 헤테로워자가 적을 수록 좋으며, 이는 탄소/수소 비율을 높게 하여 결국 높은 이론적인 탄화율을 제공하기 때문이다.

3. 우수한 용해성: 일반적으로 공정상에 사용되는 여러 용매에 soluble하여야 한다. (예: 톨루엔, THF, MEK 등). 이는 우수한 용해성이 화학공정 및 정제를 단순화할 수 있으며, 프리프레그 공정조건 범위를 선정하는데 있어 유연성을 제공할 수 있다.

4. 우수한 열적 안정성: 열경화와 후경화 과정 동안 분해가 일어나지 않도록 열적 안정성이 우수하여야 한다. 열분해전에 수지의 분해는 탄화율과 강도를 감소시킬 수 있다.

5. 수지 흐름도: 수지는 공정상의 온도조건하에서 섬유 network를 통해서 용이하게 흘러들어갈 수 있을 정도로 점도가 충분히 낮아야 한다.

6. 높은 탄화율: 탄화율이 높으면 고온 열처리시 복합재의 수축과 응력을 감소시켜 밀도화 공정 횟수도 줄일 수 있다.

7. 고순도: 아주 작은 양의 불순물(예: 무기 ash, 황, 질소, heterocyclics 등)의 존재는 밀도화를 저해하므로 높은 순도는 공정상의 신뢰도를 높여준다.

8. 공정 원가: 원료의 가격과 이용도, 합성 yield와 용이도 및 scale-up 가능성을 고려하여야 하며, 생산시 적당한 가격을 유지하여야 한다.

PAA 매트릭스 Precursor 합성

Polyarylacetylene 수지는 고탄화율 고분자를 연구하기 위해 1950년대에 GE에서 처음 합성되었으나 경화과정 동안 수축이 심하고 매우 발열적이었다. 1970년대에 Hercules는 이 현상을 줄이는 공정에 대한 특허를 내었지만, 복합재 제조시 구조적으로 결함이 있었고 취약했다. 1980년대 초에 The Aerospace Corp.는 저온 prepolymerization과 고분자 사슬 개질 기술을 통하여 이러한 문제들을 극복하여

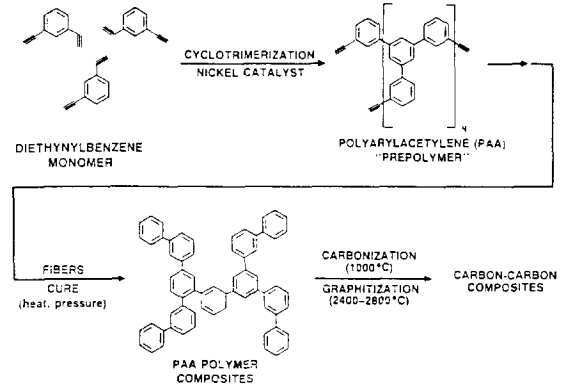


Fig. 1. Synthesis of cyclomerized PAA prepolymer and subsequent processing steps to produce carbon /carbon composites.

현재 연구중인 새로운 고분자 매트릭스를 이용한 탄소/탄소 복합재료 개발에 이르고 있는 실정이다.

PAA는 Fig. 1에 보여지는 바와같이 diethynylbenzene(DEB) 단량체로부터 고리 삼량체화반응(cyclotrimerization)과 선형중합의 두 형태의 부가반응에 의해 합성되어진다. 프리폴리머는 먼저 DEB의 고리삼량체화반응에 의해 형성되고, 이 반응은 100~200°C에서 니켈 촉매를 사용하여 행하며, 세 개의 ethynyl 그룹이 방향족 고리를 형성하면서 연결되어진다. 이 과정은 발열 반응으로 제어가능하고, 안전한 경화를 하도록 해준다. 수지중 약간은 이 과정에서 수축하게 된다. 또한 meta-와 para-DEB의 양을 변화시키면서 여러 조성의 PAA를 제조할 수 있다. 또한 phenylacetylene(PA)은 가교밀도를 줄이고, 가공성과 수지흐름을 향상시키기 위한 목적으로 연쇄정지제(chain terminator)로서 첨가되곤 한다. DEB/PA 블랜드는 혼합비를 변화시키면서 고리삼량체화시킬 수 있으며, 기본적으로 DEB계 PAA와 같은 특성을 갖는다. 이러한 과정을 거쳐 주어진 조건하에서 경화된 PAA 복합재(Fig. 1)는 Fig. 2에 보여진 페닐수지 복합재의 매트릭스 화학 구조와 잘 비교되어진다.

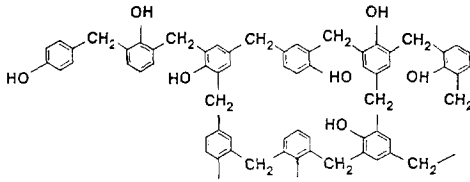


Fig. 2. Chemical structure of phenol-formaldehyde-based matrices.

Table 1. Char Yields of Monoethynylated and Diethynylated Aromatic Hydrocarbons

Mono-ethynylated	Char Yield, %	Diethynylated	Char Yield, %
Ethynylpyrene	55	1,3-Diethynylbenzene	90~96
Ethynylphenanthrene	47	1,4-Diethynylbenzene	81
Ethynylnaphthalene	24	4,4'-Diethynylbenzene	88~90
Ethynylbenzene	5	4,4'-Diethynyl-diphenylmethane	91

탄 화 율

Table 1은 monoethynylated와 diethynylated 방향족 탄화수소에 대한 800°C에서의 탄화율을 나타낸다.³² 고탄화율을 갖는 새로운 탄소 매트릭스용 고분자로서 PAA를 구성하는 DEB는 매우 높은 탄화율을 보이며, 1,4보다는 1,3-DEB가 높은 수치를 나타낸다. Diethynylated 탄화수소가 monoethynylated 보다 탄화율이 훨씬 높으며, monoethynylated 탄화수소 경우에 붙은고리(fused ring)의 수가 많을수록 탄화율은 증가한다. 또한 DEB와 PA의 혼합시 PA 함량이 증가할수록 탄화율은 점점 감소한다. 아직 연구초기 단계라 할 수 있는 탄소 매트릭스 precursor로서 PAA의 탄화율 및 물리적 특성은 이미 널리 사용되고 있는 페놀 수지와의 비교를 통해서 그 중요성을 인지할 수 있겠다. Fig. 3은 순수 PAA와 페놀수지를 같은 조건하에서 측정된 TGA 결과이다. 페놀수지 경우 탄화율을 반영해 주는 질

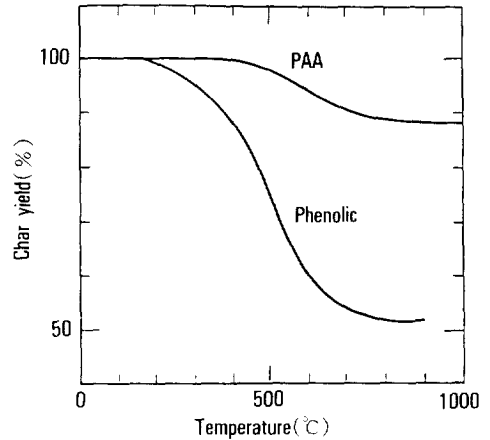


Fig. 3. Practical char yields observed by TGA for PAA and phenolic resins.

량감소는 약 200°C부터 시작되나, PAA는 약 425°C부터 감소되기 시작하는 것으로 보아 PAA가 더 우수한 열적 안정성을 갖음을 알 수 있다. 약 700°C 이상의 온도에서 PAA 탄화율은 페놀수지 보다 약 1.8배 가량 높았다. PAA, $(C_{10}H_6)_n$, 의 탄화율은 95%의 이론치와 90%의 실제치를 나타내며, 페놀수지, $(C_7H_6O)_n$, 는 79%의 이론치와 50%의 실제치를 나타낸다. PAA는 이론치와 실제치 사이에 큰 변화가 없으나 페놀수지 경우는 심각한 차이를 보여준다. 열분해시 수지의 질량감소는 부피감소와도 직접적인 관계가 있으므로 PAA 경우 치수 안정성 또한 우수하다고 할 수 있다. Fig. 4에 보여주듯이 페놀수지 경우 약 750°C에서 전체적인 부피감소가 PAA보다 2.5배 정도 큼을 알 수 있다. 이는 750°C에서 남아 있는 char의 밀도가 페놀수지 경우 PAA보다 월등히 낮기 때문이다.

복합재 제조

PAA를 이용한 탄소/탄소 복합재료의 제조에 대한 정보는 페놀수지와는 달리 매우 적으며, 현재에도 소수 연구기관에서 진행중이므로 아직 명확한 제조 방법은 알려져 있지 않은 실정이다. 그러나 전반적인 성형방법은 페놀수지 경우와 유사하리라 사료된다.

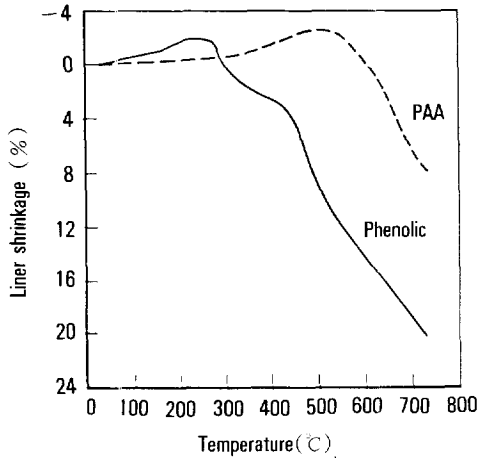


Fig. 4. Pyrolysis shrinkage change of PAA and phenolic resins against heat treatment temperature.

PAA를 매트릭스 precursor로 이용한 탄소/탄소 복합재료에 대한 연구는 미국의 The Aerospace Corp.의 Zaldivar와 Rellick등^{23, 25~27}에 의해 주로 3000 filaments tow의 PAN계 탄소섬유를 일방향(UD) 형태로 제조 사용하였다. 그 대표적인 제조공정을 소개하면, 1) 알루미늄 rack에 MEK에 용해시킨 PAA수지(30 wt% 용액)가 함침된 tow를 winding한 후 용매는 공기중에서 하루 정도 건조한다. 2) 건조된 섬유 bundle은 오븐에서 B-stage를 거친 후 일정한 길이로 잘라 남형내에 적층 경화 및 후경화 한다. 3) 준비된 green body를 분위기의 원하는 온도에서 각각 열처리(탄화)한다. 이때 최적의 승온속도는 선정되어야 하며, 최종 열처리 온도에서 1시간 정도 holding이 요구된다. 4) 필요에 따라 함침/탄화 과정을 수회 반복한다. 5) 흑연화 처리한다. 6) 연구 목적에 따라 각 단계, 혹은 일련의 단계가 완료된 후 시편을 가공하여 준비한다.

앞에서 언급한 복합재의 경화, 탄화 그리고 흑연화에 대한 온도 profile은 Fig. 5에 나타나 있다. 자연냉각에 소요되는 시간을 포함하여 green body 제조에 요구되는 시간은 약 25시간 정도이다. 사용된 금형의 크기는 150×15×5 mm이다. 이렇게 얻어진 UD형상의 PAN계탄소섬유/PAA 복합재는 기공이 매우 적으며, 섬유와 수지의 분포도 균일하게 유지될

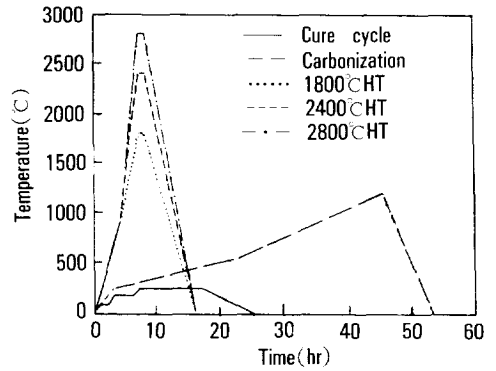


Fig. 5. Temperature profiles of cure, carbonization, and graphitization for PAA-derived C/C composites.

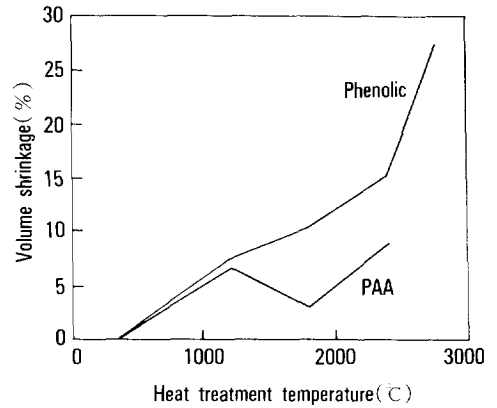


Fig. 6. Variation of shrinkage occurred in PAA-based and phenolic-based C/C composites as a function of heat treatment temperature.

수 있다. 이때 사용된 섬유체적은 약 50~55%이다.

물리적 특성

수축률: PAA수지를 이용한 탄소/탄소 복합재의 열처리 전·후에 발생한 부피변화를 페놀수지 경우와 비교하면 Fig. 6과 같다. 두 경우 모두 섬유배향에 transverse한 방향에서 주로 일어난다. 페놀수지 경우에 열처리 온도가 증가함에 따라 수축률도 연속적으로 증가한다. PAA수지 경우 역시 1200°C까지는 약 7%의 다소 낮은 수축을 보이면서 유사한 탄화거동을 나타내나, 그 이상의 온도에서는 약 18

00°C까지 오히려 수축률이 감소하다가 증가하는 경향을 보인다. 이는 온도가 1800°C로 증가하면서 매트릭스의 배향성이 향상되며, 그 이상의 온도에서는 등방성 매트릭스 구조로 부터 점점 질서정연한 흑연에 가까운 이방성 구조로 변화되기 때문이라 사료된다.

밀도 : Fig. 7은 여러 열처리 온도에서 PAA수지와 PAN계 탄소섬유의 밀도변화를 측정된 결과를 보여주고 있다. 경화상태에서 탄소화중요(1200°C)까지 1.1부터 1.55g/cm³까지 밀도증가를 보여준다. 1800°C까지는 약간의 감소를 보이지만 2500°C에서 약 1.65g/cm³로의 밀도 증가를 보이고, 그 이상의 온도에서도 일정하게 유지되는 것으로 보아 bulk 형태로 PAA 탄소가 비흑연화성을 나타냄을 알 수 있다. Fig. 8은 각각 PAA와 페놀수지를 사용한 탄소/탄소 복합체의 열처리 온도에 따른 밀도변화를 보여주고 있다. 그림에서 bulk density는 무게변화와 치수변화등 겉보기 현상에 의해 얻어진 것이다. 약 2000°C전까지 PAA의 밀도 변화는 페놀수지에 비해 다소 높지만, 그 이상의 온도에서 PAA의 밀도가 급격히 상승한다는 것은 주목할만 한 현상이다. 이는 PAA 수지를 사용한 탄소/탄소 복합체의 밀도가 1차 탄소화후 고온 열처리를 하면 한번에 상당히 높은 밀도투 얻을 수 있다는 의미를 갖는다.

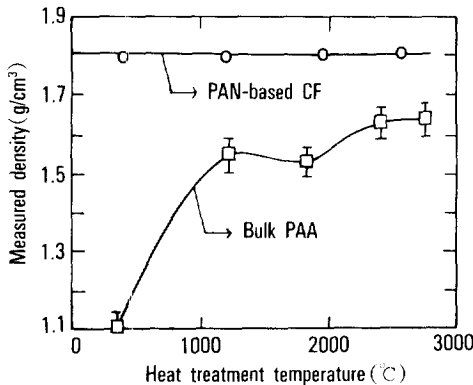


Fig. 7. Density changes in PAN-based carbon fiber and PAA-derived carbon with increasing heat treatment temperature.

기공률 : PAA의 경우 경화된 green body의 기공률은 약 1%, 1200°C에서 열처리후 약 6%까지 증가하였다. 1800°C에서는 큰 변화가 없으며, 2400°C와 2800°C에서는 각각 15%와 19%까지 기공률이 증가하였다. 페놀수지 경우 green body의 기공률은 약 6%이었고, 1200, 1800, 2400, 2800°C까지 열처리 온도가 증가함에 따라 기공률이 각각 13, 13, 15, 27%로 증가하였다. 이는 PAA수지로 구성된 복합체가 페놀수지 경우보다 고온에서의 고밀도화 측면에서 더욱 우수한 물리적 성질을 나타냄을 가르킨다.

열팽창계수(CTE) : 고온열처리시 탄소/탄소 복합체의 흑연화와 preferred orientation 현상을 Fig. 9에서와 같이 PAN계 탄소섬유와 PAA로 구성된 UD 복합체의 열팽창계수 데이터로 부터도 예견할 수 있다. 1200°C와 1600°C 구간에서 CTE의 증가는 섬유제분율의 증가 때문이며, 1600°C와 2100°C 사이에서 CTE는 일정하게 유지된다. 2100°C이상에서 CTE의 상당한 증가가 나타나는데, 이는 섬유표면에 평행한 매트릭스의 preferred orientation의 증가와도 일치하는 현상이다. 2100°C와 2300°C 사이의 CTE의 갑작스런 transition은 수지가 흑연화되기 시작하는 임계온도에서의 민감한 현상 때문인 것으로 해석된다.

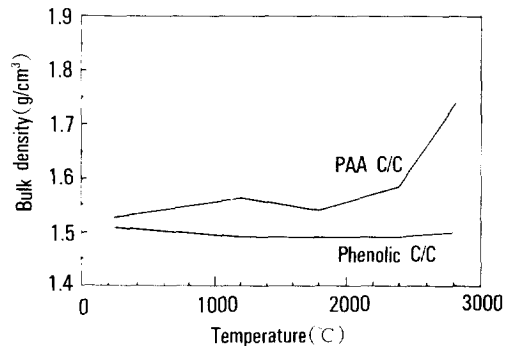


Fig. 8. Density changes in PAA-based and phenolic-based C/C composites as a function of heat treatment temperature.

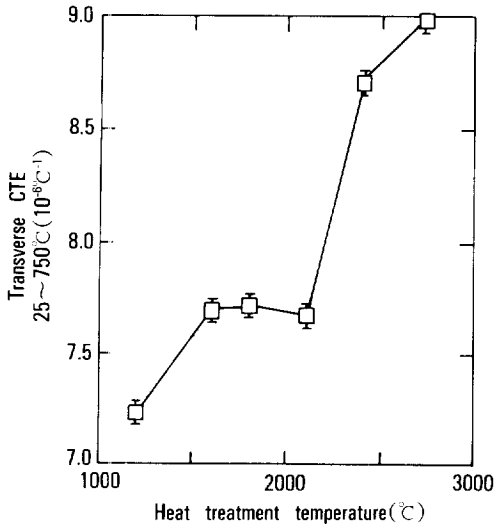


Fig. 9. Transverse coefficient of thermal expansion (CTE) for PAA-derived C/C composites as a function of heat treatment temperature. Each CTE point is the average of 5 cycles from 25 to 750°C.

미세구조 현상

열처리 온도가 PAA계 탄소/탄소 복합재의 미세 구조에 미치는 영향은 페놀계 복합재와 어느 정도 다른 양상을 보여주며, 앞에 언급한 물리적 특성과도 밀접한 관계가 있다고 하겠다.

1. Green body : 섬유 tow 사이에 매트릭스 밀집 부분(pocket)이 아주 적거나 보이지 않을 정도로 균일하게 분포되어 있다. 섬유와 수지 사이에 불균일한 분포는 탄화시 crack을 유발시키면서 10~50 μm 크기로까지 성장할 수도 있다. 예상되는 void volume은 PAA 경우 약 1%, 페놀 경우 약 9% 정도이다.

2. 1100°C 열처리후 : 역시 페놀수지에 비해서도 아주 좋은 섬유와 수지 간의 결합상태와 비교적 낮은 기공률을 보여준다. 전체적으로 등방성 매트릭스를 나타낸다.

3. 1800°C 열처리후 : 1100°C에서 열처리때와 크게 변동은 없으나, 이 온도에서 매트릭스 배향의 향상에 의한 다소 높은 광학활성 현상을 나타낸다.

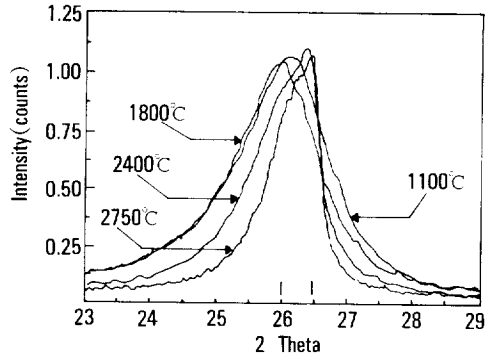


Fig. 10. (002) diffraction peaks of PAA-derived C/C composites heat treated to 1100°C, 1800°C, 2400°C, and 2750°C.

4. 2400°C 열처리후 : 섬유, 국부적으로 배향된 매트릭스, 그리고 등방성(isotropic) 매트릭스의 세 상(phase)으로 구분할 수 있으며, 섬유와 수지 사이의 결합상태는 양호하나, 매트릭스 부분에서 계속되는 수축에 의해 기공들이 다소 늘어나는 현상이 있다. 페놀수지 복합재 경우와 유사하게 15%의 void volume을 갖는다. 페놀수지 보다는 더욱 이방성(anisotropic) 매트릭스가 발달함을 관찰할 수 있다.

5. 2750°C 열처리후 : 배향 정도는 상당히 향상되어 계면 바깥쪽까지 확대되고 광학활성 현상도 두드러지지만 등방성 부분이 상당히 남아 있다. 2400°C 때보다 더 fine한 구조를 나타내나, 기공률은 19%(페놀은 27%)까지 증가한다. 수지와 필라멘트와의 결합상태도 양호하게 유지된다.

Fig. 10은 열처리 온도에 따른 XRD에 의해 측정된 회절 peak를 보여준다. 온도 증가에 따라 peak가 점점 좁아짐을 알 수 있는데, 이는 복합재의 구조가 배향성이 좋아지면서 turbostratic 탄소구조로 부터 점점 흑연화 구조에 가까워지기 때문이다. 특히 2750°C에서 결정성(crystallinity)은 크게 증가하여 d-spacing도 좁아지는 현상(1100°C : 3.43 Å, 1800°C : 3.48 Å, 2750°C : 3.37 Å)을 나타낸다.²⁷ 탄소섬유는 2400°C까지 결정성이 변화하지 않기 때문에 Fig. 9에서의 변화는 매트릭스의 국부적인 흑연화 때문이라 할 수 있다.

기계적 특성

인장강도 : Fig. 11은 열처리 온도에 따른 탄소/탄소 복합체의 인장강도 변화를 PAA와 페놀수지에 대하여 비교하고 있다. PAA 수지의 파단신율은 사용된 탄소섬유 보다 더 크기 때문에 경화된 복합체의 인장강도는 섬유강도와 거의 같다고 할 수 있다. PAA와 페놀 두 경우 모두 유사한 경향을 따르나, PAA의 섬유강도가 페놀 보다 전반적으로 높음을 알 수 있다. 그 이유는 페놀수지계 탄소/탄소 복합체가 더 많은 휘발기체에 의한 확산 경로가 생기어 매트릭스 crack과 기공상태가 더 크게 형성되어 강도에서의 변화도 더 크게 작용하기 때문이라 예상된다.

굴곡강도 : 굴곡강도는 인장강도와 유사한 경향으로 1100°C에서 2400°C로 열처리함에 따라 증가한다 (Table 2). 2750°C에서는 강도가 감소하는데 이는 열처리로 인한 탄소섬유의 분해 때문이다. 1100°C에서 열처리된 시편 보다 2400°C의 시편은 굴곡점에서의 심각한 파단현상이 적다. 이러한 현상은 섬유-수지 계면상태를 해석하는데도 도움이 될 수 있다.

충간전단강도 : Table 2에서 보여주듯이 1100°C에서의 충간전단강도는 가장 높았고 1800°C 이상의 온도에서 열처리시 거의 일정한 수치로 감소하였다. 이 결과는 보다 높은 온도에서 열처리된 시편에서 섬유의 pull-out 현상이 더 두드러지는 것과 일치하며, 또한 열처리 온도에 따라 섬유-수지간 결합이

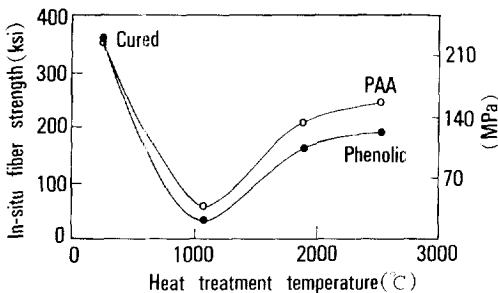


Fig. 11. Comparison of the room temperature tensile strength between PAA-derived and phenolic-derived C/C composites with heat treatment temperature.

전반적으로 약해짐을 가르키고 있다.

Carborane 촉매를 이용한 흑연화

Carborane 화합물($C_2B_{10}H_{12}$)에서 boron은 bulk 또는 탄소/탄소 복합체에서 전형적인 비흑연화 탄소인 PAA수지를 흑연화하는데 촉매로 사용된다. Carborane은 PAA/MEK 프리프레그 용액에 용해성이 우수하여 복합체에 균일하게 분포되어지기 때문에 효과적으로 쓰여질 수 있다. Fig. 12는 bulk PAA에 5%의 carborane이 doping된 것과 doping되지 않은 시편을 1200°C, 1800°C, 2400°C에서 열처리했을 때 XRD를 비교한 결과이다. 2400°C 이하의 온도에서 점차적인 흑연화를 통해 이 온도 이상에서는 거의 완전한 흑연화를 얻게된다. 고온에서의 boron의 상대적인 효과가 더욱 커지며 층간거리, $d(002)$, 도 좁아짐을 알 수 있다. Carborane의 탄소/탄소 복합체의 기계적 성질에 미치는 영향으로는 인장강도는 1000°C 이후에서 carborane 농도가 증가할 수록 크게 증가하며, 1800°C 이후의 열처리 온도에서 carborane은 복합체의 강도를 다소 낮추나, 상대적으로 modulus는 크게 증가한다.

흑연화 정도는 사용된 촉매의 양과 열처리 온도에 의해 제어될 수 있으며, 촉매를 이용한 흑연화(catalytic graphitization) 처리는 일반적으로 탄소/탄소 공정에서 사용되는 온도 보다 훨씬 낮은 온도에서도 가능하다 하겠다. 그러므로, 이는 PAA를 이용한 탄소/탄소 복합체의 전체 공정상의 열처리 온도를 낮추며 가공성을 향상시킬 수 있다. 또한, 촉매를 이용한 흑연화 공정의 제어성이 좋아, 균일한 매트

Table 2. Flexural(FS) and Interlaminar Shear Strengths(ILSS) Obtained Using Three-Point Bending Test for PAA-Derived C/C Composites

HTT(°C)	FS(MPa)	ILSS(MPa)
1100	50	8.3
1800	69	4.1
2400	80	4.1
2750	69	3.8

결론

본문에서 언급한 바와같이, 탄소/탄소 복합재료용 새로운 고분자 매트릭스로서 PAA는 현재 이용되고 있는 열경화성 탄소 매트릭스 precursor와 비교할 때 여러가지 장점을 지니고 있다.

1. 페놀수지의 경화는 약 17 wt%의 물을 방출하는 축합반응이나, PAA경화는 부가반응이므로 섬유수지간 결합에 방해가 될 수 있는 어떤 부산물도 생성하지 않는다.

2. 경화된 페놀수지의 화학구조가 15 wt%의 산소와 7 wt%의 수소를 포함하는 반면, PAA는 약 5 wt%의 수소를 포함하며 산소는 존재하지 않으므로 열분해시산화영향을 감소시켜 고온에서 섬유의 보강재 역할을 향상시킨다.

3. 페놀수지의 탄화율에 대한 이론치와 실제치가 약 78%와 50%인 반면, PAA경우는 각각 약 95%와 90%이다. 따라서, PAA의 고탄화율은 복합체의 수축률과 기공률을 낮추어 densification 효율을 높임으로 요구되는 공정수를 단축시킬 수 있다.

4. PAA는 가공이 용이하며 앞에서 소개한 수지의 선정조건을 대부분 만족시키는 매트릭스 precursor이다.

5. 탄화 및 흑연화 과정을 거쳐 제조된 PAA계 탄소/탄소 복합재료는 페놀수지계와 비교하여 우수한 물리적, 기계적 특성을 나타내며 미세구조적인 측면에서도 이를 뒷받침해주고 있다. 특히, 흑연화시에 이러한 우수성은 두드러지게 나타나며, 또한 carborane 사용시 흑연화를 촉진시켜 제반공정을 향상시킬 수 있다.

이상에서 기술한 바와 같이, 새로운 고분자 매트릭스로서 PAA를 이용한 탄소/탄소 복합재료로서의 잠재력과 유망성에 비추어 볼때 아직 초기 연구단계라 할 수 있는 본 첨단복합재료(advanced composites materials)에 대한 더 많은 이해와 연구의 필요성이 절실히 요구되고 있다.

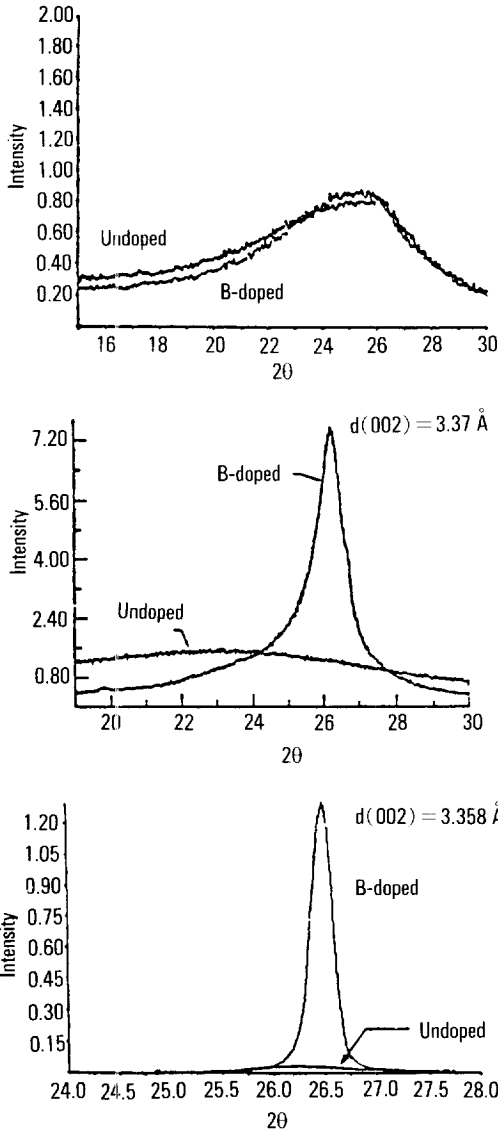


Fig. 12. X-ray diffraction of undoped and 5% B-doped PAA-derived carbon heat treated to 1100°C, 1800°C, and 2400°C.

릭스의 형성을 가능하게 하므로 일반 핏치 공정 보다도 여러가지 주요한 잠재적인 장점을 지니고 있다고 할 수 있다.

참 고 문 헌

1. J. D. Buckley, *Ceramic Bulletin*, **67**(2), 364 (1988).
2. E. A. Zadorozny, *Am. Inst. Aero. Astro*, **A1AA 83-0913**, 359 (1983).
3. H. N. Kelly, D. R. Rummier, and L. R. Jackson, *J. Spacecraft & Rockets*, **20**, 89 (1983).
4. D. R. Tenney, W. B. Lisagor, and S. C. Dixon, *J. Aircraft*, **26**, 953 (1989).
5. E. Fitzer and A. G. Kogkidis, in "Petroleum-Derived Carbons", ACS Symp. Ser. 303, Ed. by J. D. Bacha, J. W. Newman, and J. L. White, p.303. ACS, Washington D. C., 1986.
6. J. C. Bokros, *Carbon*, **15**, 355 (1977).
7. E. Fitzer, *Carbon*, **25**, 163 (1987).
8. A. Moet and H. Aglan, in "High Performance Polymers", Ed. by E. Baer and A. Moet, p.135, Oxford University Press, N. Y., 1990.
9. S. M. Lee(Ed), "International Encyclopedia of Composites", VCH Publishers Inc., N. Y., 1990.
10. E. Fitzer and W. Huttner, *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **14**, 347 (1981).
11. D. O. Newling and E. J. Walker, in "Carbon Fibers : Their Composites and Applications", p.142. The Plastics Inst., London (1971).
12. M. A. Mackay and R. L. Courtney, *SAMPE Quart.*, **1**(1), 38 (1969).
13. E. Fitzer and B. Terwiesch, *Carbon*, **10**, 383 (1972).
14. A. Burger, E. Fitzer, M. Heym, and B. Terwiesch, *Carbon*, **13**, 149 (1975).
15. E. Fitzer, W. Schaefer, and S. Yamada, *Carbon*, **7**, 643 (1969).
16. E. Fitzer and W. Schafer, *Carbon*, **8**, 353 (1970).
17. E. Yasuda, Y. Tanabe, R. Chikugo, and S. Kimura, *High Temp.-High Press.*, **22**, 329 (1990).
18. L. M. Manocha and O. P. Bahl, *Carbon*, **26**, 13 (1988).
19. E. Fitzer, W. Huttner, and L. M. Manocha, *Carbon*, **18**, 291 (1980).
20. J. W. Warren and C. D. Coulber, unpublished results.
21. N. Murdie, C. P. Ju, J. Don, and F. A. Fortunato, *Carbon*, **29**, 335 (1991).
22. G. S. Rellick et al., The Aerospace Corporation Technical Report, AD-A214 985 (1989).
23. R. J. Zaldivar, R. W. Kobayashi, G. S. Rellick, and J. M. Yang, in "Proceedings of the 14th Conference on Metal Matrix, Carbon, and Ceramic Matrix Composites", Jan. 17-19, Cocoa Beach, Florida, p. 379 (1990).
24. G. A. Sheaffer and H. Katzman, in "Extended Abstracts," 20th Biennial Conference on Carbon, University of California, Santa Barbara, CA, June 23-28 p.360 (1991).
25. R. J. Zaldivar, G. S. Rellick, and J. M. Yang, *SAMPE J.*, **27**, 29 (1991).
26. R. J. Zaldivar, R. W. Kobayashi, G. S. Rellick, and J. M. Yang, *Carbon*, **29**, 1145 (1991).
27. R. J. Zaldivar and G. S. Rellick, *Carbon*, **29**, 1155 (1991).
28. J. Economy, H. Jung, and T. Gogeva, *Carbon*, **30**, 81 (1992).
29. A. S. Hay, *J. Org. Chem.*, **25**, 637 (1959).
30. S. S. Grazhulene, V. I. Chaplygin, and L. A. Musikhin, *Zhurnal Prikladnoi Khimii(translated)*, **48**, 1121 (1975).
31. C. I. Simionescu and V. Percec, *J. Polym. Sci. : Polym. Symp.*, **67**, 43 (1980).
32. N. Bilow, A. L. Landis, W. B. Austin, and D. D. Woolley, *SAMPE J.*, **18**, 19 (1982).
33. R. J. Zaldivar, G. S. Rellick, and J. M. Yang, in "Extracted Abstracts", 20th Biennial Conference on Carbon, University of California, Santa Barbara, CA, June 23-28, p.400 (1991).