

탄화복합재료 함침을 위한 퍼퓨릴알콜/흑연분말 혼합물의 열안정성

안 영 석 · 조 동 환*

금오공과대학교 고분자공학과

Thermal Stability of Furfuryl Alcohol/Graphite Powder Mixtures for Impregnation of Carbonaceous Composite

Young Seok Ahn and Donghwan Cho*

Dept. of Polymer Science and Engineering Kumoh National University of Technology, Kumi, 730-701

(1997년 10월 1일 받음, 1997년 12월 26일 최종수정본 받음)

초 록 탄소섬유강화 탄소복합재료를 구성하는 탄소매트릭스 프리커서로서 또는 함침제로서 사용되는 퍼퓨릴알콜의 열안정성과 탄소수율에 2000°C에서 열처리한 흑연분말과 함침 후 경화시 승온속도가 미치는 영향을 열분석방법을 이용하여 조사하였다. 퍼퓨릴알콜에 30wt%의 흑연분말을 첨가하였을 때와 동시에 승온속도가 분당 35°C일 때 퍼퓨릴알콜/흑연분말 혼합물은 가장 높은 열안정성을 보여 주었으며, 흑연분말을 사용하지 않은 경우보다 1000°C 이상에서의 탄소수율이 10% 이상 향상되었다. 이러한 결과는 탄화복합재료의 밀도화에 수반되는 탄화 → 함침 → 경화 → 재탄화 반복공정의 횟수를 줄이는데 다소 기여할 것으로 판단되었다.

Abstract We examined, using thermoanalytical methods, the effects of 2000°C heat-treated graphite powders and heating rate of cure after impregnation on the thermal stability and carbon yield of furfuryl alcohol, which is frequently used not only as an impregnant but also as a matrix precursor for carbon fiber-reinforced carbon composites. It was founded that the addition of 30wt% graphite powders to furfuryl alcohol and the heating rate of 35°C/min showed the highest thermal stability of furfuryl alcohol/graphite powder mixture. The carbon yield above 1000°C was enhanced more than 10% in comparison with the absence of graphite powders. It would be expected that this result can contribute to some extent to reduce the repeating number of processing cycle (carbonization → impregnation → cure → re-carbonization) required to densify a carbonaceous composite.

1. 서 론

항공·우주 분야 및 각종 초고온 내열재 분야에서 응용범위가 점차 확대되고 있는 탄소섬유강화 탄소매트릭스(탄소-탄소) 복합재료를 제조하는데 있어서 학제 뿐만 아니라, 산업현장에서 큰 관심을 갖는 것 중의 하나는 보다 빠른 공정시간 내에 고밀도화를 추구하는 것이다. 이는 공정비용의 저하와 최종 제품의 가격과 밀접한 관계가 있기 때문이다. 탄소섬유강화 탄소매트릭스 복합재료 제조시 반복되는 탄화공정으로 인하여 형성된 탄소섬유들 사이의 비워진 탄소매트릭스 틈새를 반복적으로 채워가며 탄화복합재료의 밀도를 증가시키기 위한 일반적인 방법으로는 공정의 용이성, 효율성 및 경제적인 이유때문에 전통적으로 기상함침법(vapor phase impregnation method)보다는 액상함침법(liquid phase impregnation method)에 의한 공정이 주로 사용되어 왔다.^{1,2)} 액상함침법은 액상의 열경화성수지 또는 용융 핏치와 탄소섬유로 구성된 판상이나 임의 형상의 프리폼(preform) 또는 green 복합재료를 탄화(carbonization)시킨 후, 얻어진 탄화복합재료에 점도가 매우 낮은 열경화성 수지나 열가소성 핏치 등의 함침제(Impregnant)를 적당한 온도와/또는 압력 하에서 함침하고 재탄화하는

과정을 통하여, 탄화시 발생한 재료의 질량손실과 수축으로부터 형성된 기공(pore) 및 보이드(void)를 여러 회 반복되는 탄화→함침→경화→재탄화 공정에 의해 채워나가면서 탄화복합재료의 밀도화를 꾀하는 방법이다.³⁾

탄화복합재료의 액상함침에 사용되는 열경화성 함침제로는 주로 퍼퓨릴알콜(furfuryl alcohol)^{4,5)}과 페놀수지(phenolic resin)⁶⁾가 쓰이고 있다. 페놀수지와 달리 퍼퓨릴알콜은 용제를 포함하고 있지 않으므로, 경화시 용제 휘발에 의한 중량감소를 배제할 수 있으며, 점도가 물과 유사한 정도로 낮으므로, 함침시 복합재료 내부 깊숙이 위치하고 있는 개기공(open pore)까지 침투가 가능하다. 퍼퓨릴알콜은 열을 가하면 폴리퍼퓨릴알콜 또는 퓨란수지로 전환되며, 경화된 상태에서 약 50~55%의 비교적 높은 탄소수율(carbon yield)을 갖는다.⁷⁾ 또한, 탄화된 퓨란수지는 탄소매트릭스의 미세구조와 유사하기 때문에 탄소섬유와의 계면특성이 우수하다. 퍼퓨릴알콜이 퓨란수지로 전환되면서 손실되는 중량감소는 150°C 이하에서 경화조건에 크게 의존하며, 이는 탄화가 행하여지는 불활성 분위기에서의 최종 탄소수율에 직접적인 영향을 미친다.⁸⁾ 최종 탄화온도에서 탄화복합재료를 구성하고 있는 탄소매트릭스 뿐만 아니라 그 내부에 존재하는 기공을 채우고 있는 함침수지가 탄화되면

서 남게되는 잔유량은 탄소-탄소 복합재료의 밀도와 물성에 중요하게 기여한다. 함침된 수지가 탄화 후 더욱 많은 탄소로 존재한다면, 즉 함침효율성 (impregnation efficiency) 이 향상된다면, 탄소-탄소 복합재료의 제조공정 및 고밀도화에도 바람직할 것이다. 따라서, 본 연구에서는 퍼퓨릴알콜에 흑연분말 (graphite powder) 을 첨가하여 함침제로 사용할 경우, 탄화체의 개기공에 함침된 액상의 수지가 경화와 탄화 과정을 거치는 동안 열안정성과 탄소수율에 미치는 흑연분말의 영향에 대하여 조사하고자 한다.

2. 실험

퍼퓨릴알콜과 흑연분말은 Aldrich Chemical Co.에서 구입하여 사용하였다. 흑연분말은 약 $1\sim 2\mu\text{m}$ 의 입자크기를 가지며, $0\sim 40\text{wt}\%$ 까지 양을 변화시키면서 퍼퓨릴알콜에 첨가한 후, 균일하게 분산시켜 사용하였다. 퍼퓨릴알콜의 경화반응 촉매제로 $0.05\text{wt}\%$ *p*-toluene sulfonic acid (*p*-TSA)를 약 1:2비율로 소량의 에탄올에 녹여 사용하였다. 구입한 흑연분말은 열안정성을 더욱 향상시키기 위하여 흑연화로를 이용하여 아르곤 분위기에서 2000°C 까지 고온 열처리를 행한 후 사용하였다.

본 연구에 사용된 퍼퓨릴알콜과 흑연분말의 열안정성 시험은 열중량분석기 (Thermogravimetric Analyzer : Du Pont 951 TGA)를 사용하여 필요에 따라 질소와 공기 분위기에서 최고 1100°C 까지 행하였다. 특히, 퍼퓨릴알콜수지의 열안정성은 탄소-탄소 복합재료에서 탄소매트릭스로 많이 사용되는 페놀수지의 열안정성과 비교하였으며, 흑연분말의 고온열처리 유·무가 열안정성에 미치는 영향도 살펴보았다. 또한, 승온속도 및 흑연분말 첨가량의 변화가 퍼퓨릴알콜/흑연분말 함침제의 열안정성에 미치는 영향도 조사되었다. 열분석시 불활성 분위기는 질소가스를 $80\text{cc}/\text{min}$ 의 속도로 주입하면서 유지하였다. 함침제의 경화반응 온도는 시차주사열량계 (Differential Scanning Calorimetry : Du Pont 910 DSC)를 사용하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

탄소섬유강화 탄소복합재료를 구성하는 출발물질 즉, 매트릭스 프리커서 (precursor), 함침제, 탄소섬유 보강재의 열안정성 및 탄소수율은 최종 복합재료의 제조공정 및 물성에 결정적인 역할을 한다. 본 연구를 통하여 탄소매트릭스 프리커서로 주로 사용되는 페놀수지나 퍼퓨릴알콜 함침제의 열안정성을 비교하였으며, 함침제의 열안정성에 미치는 흑연분말과 승온속도 영향을 조사하여, 차후 탄화복합재료 제조시 함침과 경화조건의 선정에 적용하고자 하였다. 그림 1은 경화촉진제 *p*-TSA가 $0.05\text{wt}\%$ 함유된 퍼퓨릴알콜이 경화되지 않은 상태 (a)와 경화된 상태 (b), 그리고 코오롱유화 (주)에서 생산 공급된 레졸계 페놀수지가 경화되었을 때 (c)의 열안정성과 탄화 후 잔여량을 보여주는 결과이다. 먼저, 경화되지 않은 퍼퓨릴알콜 (a)은 온도가 상승하자마자 초기부터 심각한 중량감소를 보이며, 약 150°C 이전에서 전체 중량의 대부분이 손실되었다. 그 이후에는 퍼퓨릴

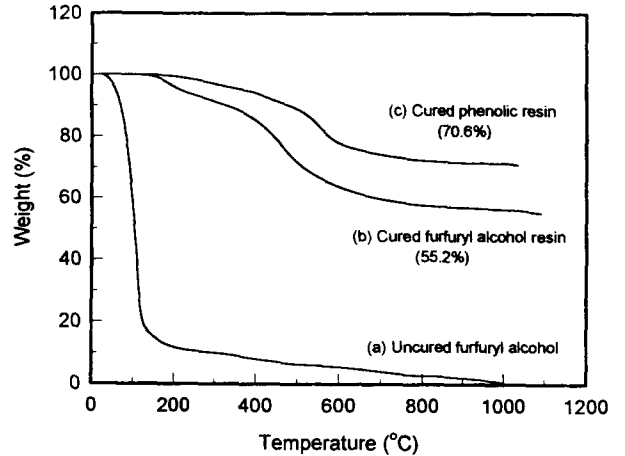


Fig. 1. Thermal stability of uncured(a), cured(b) furfuryl alcohol resins and cured phenolic(c) as a function of temperature in N_2 .

알콜은 촉진제의 도움으로 경화되면서 비교적 낮은 중량감소를 보였으며, 1000°C 에서 모든 수지는 burn-off되었다. 특히, $50\sim 150^\circ\text{C}$ 사이에서 중량감소의 조절이 경화 후 전체 수지의 중량에 결정적으로 기여할 것으로 판단되었다. 따라서, 퍼퓨릴알콜의 경화반응이 가장 활발히 진행되는 $50\sim 150^\circ\text{C}$ 영역에서 수지의 열안정성 향상과 잔여량의 증가에 초점을 맞추어서 실험을 진행하였다. 경화제의 사용없이 오븐에서 열경화된 페놀수지 (c)는 1000°C 이상에서 약 70%의 비교적 높은 탄소수율을 나타내었으며, 경화된 상태 (b)의 퍼퓨릴알콜수지는 1100°C 에서 약 55%의 탄소수율을 보였다. 이것은 green 복합재료를 불활성 분위기에서 탄화하면 페놀수지 매트릭스 성분의 약 70%, 그리고 함침 → 경화 → 재탄화를 거친 후 기공 속을 채웠던 퍼퓨릴알콜 수지 양의 약 55%가 각각 탄소매트릭스로 전환된다는 것을 의미한다. 퍼퓨릴알콜수지의 탄소수율은 페놀수지보다 약 15% 정도가 낮으며, 약 600°C 까지의 중량감소가 전체적인 중량감소에 매우 중요하게 작용하였음을 알 수 있다.

페놀수지에 대한 열분해온도에 따른 화학변화 메커니즘은 이전의 보고에서 언급되었다.⁹⁾ 경화된 퍼퓨릴알콜수지가 탄화공정을 거치는 동안 열분해에 의한 중량감소의 변화는 다음과 같이 해석된다.^{10,11)} 약 130°C 부근에서 수지 내에 포함되어 있는 자유 히드록실기로부터 형성된 H_2O 에 의해서 1차 중량감소를 보인다. 이어서 메틸렌 bridge는 부생생물로 CH_4 을 형성하면서 깨지고 퓨란고리는 열린다. 이 과정에서 CH_4 가 방출되면서 약 200°C 부근에서 2차 중량감소를 보인다. 온도가 상승함에 따라 이어서 CO , CO_2 와 다시 H_2O 가 방출되며, $300\sim 400^\circ\text{C}$ 사이에서 퓨란고리의 C-O-C결합은 고리가 깨지면서 사라진다. 이 온도에서 CO 의 방출이 가장 활발하게 진행되며, 다시 중량감소가 크게 일어나는 것은 그 이유에 기인한다. 450°C 이상에서는 열분해 중 생성된 H_2O 와 남아 있는 메틸렌 bridge 사이에 반응이 일어나면서 메탄의 형성은 중지되고 수소가 방출된다. 또한, 가교화된 방향족 체계를 형성할 수 있는 잔여물

로 존재한다. 보다 높은 온도에서는 화학적 변화가 두드러지게 발생하여 망상구조가 붕괴되고, 지방족 결합들이 끊어지며, 탄화수소(C-H) 잔여물들의 제거반응이 일어난다. 이때 가교화된 방향족 구조가 형성되며, 점차 3차원적으로 확장되는 탄화 과정을 거치면서 고분자수지 매트릭스는 탄소매트릭스로 전환된다.

그림 2는 2000℃에서 열처리한 것과 하지 않은 흑연분말을 공기와 질소분위기에서 1100℃까지 노출시켰을 때 열안정성을 보여주는 dynamic TGA 결과이다. 두 분위기 모두에서 열처리하지 않은 것보다 한 것의 열안정성이 더욱 높은 것을 알 수 있다. 이는 공급받은 흑연분말의 탄소수율이 고온열처리에 의해서 보다 향상되었음을 보여주는 결과이다. 또한, 1000℃에서 2시간 동안 체류되는 탄화 공정과 유사한 조건 하에서 흑연분말의 열안정성을 조사하기 위해서 그림 3에서 보여주는 바와 같이 등은 TGA 실험을 한 결과, 역시 열처리한 것이 하지 않은 것보다 약 17~18% 낮은 중량 감소율을 나타내었다. 따라서, 탄화복합재료의

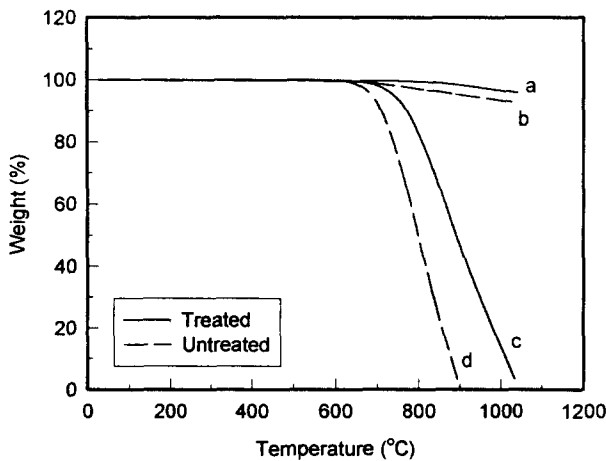


Fig. 2. A comparison of the thermal stability by dynamic heating between the untreated and 2000℃ heat-treated graphite powders in N₂ (a & b) and air (c & d).

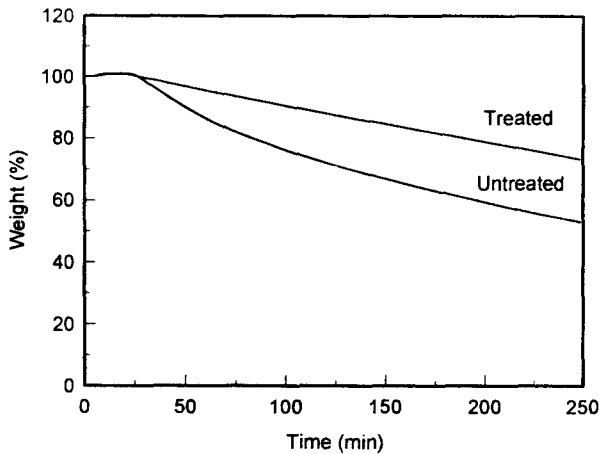


Fig. 3. A comparison of the thermal stability by isothermal heating between the untreated and 2000℃ heat-treated graphite powders in N₂.

함침에 자주 이용되는 퍼퓨릴알콜 함침제에 고온열처리한 흑연분말을 적정량 첨가하여 함침공정이 효율적으로 이루어진다면, 불활성 분위기의 1000℃ 이상에서 탄화하여 제조하는 탄소-탄소 복합재료의 탄소수율과 밀도 향상에 다소 기여할 것으로 판단되었다.

열처리된 흑연분말을 p-TSA가 함유된 퍼퓨릴알콜에 첨가하였을 때, 첨가량이 퍼퓨릴알콜 함침제의 열안정성에 미치는 영향을 조사하였다. 그 결과는 그림 4에 보여준다. 먼저, 흑연분말을 전혀 첨가하지 않은 함침제보다 첨가한 것 모두가 실제 함침 후 거치게 되는 약 50~150℃의 경화온도 범위에서 보다 향상된 열안정성을 나타내었다. 특히, 초기 10wt% 첨가하였을 때 그 증가 정도는 더욱 컸다. 퍼퓨릴알콜에 흑연분말의 첨가는 점도를 다소 증가시키나, 약 30wt%까지는 레졸상태의 페놀수지 점도보다도 낮아 함침공정을 수행하기에 큰 어려움이 없을 것으로 판단되었다. 그러나, 약 35wt% 이상부터는 점도가 크게 증가하면서 함침제로서의 역할에도 문제가 될 정도로 수지흐름이 좋지 않았다. 흑연분말이 알콜수지와 균일하게 혼합되지 않고 응집(aggregation)된 상태로 존재하는 것이 육안으로 관찰될 수 있을 정도이었다.

그림 4에서 보여준 열안정성과 함침 후 경화온도 범위 및 함침제의 점도등 함침공정 조건을 고려해 볼 때, 흑연분말 30wt%가 퍼퓨릴알콜에 첨가하였을 때가 사용 가능한 적정량이라고 판단되었으므로, 이 함유량에서 경화를 수행할 경우, 승온속도가 수지의 열안정성에 미치는 영향을 아울러 조사하였다. 그림 5는 그 결과를 보여주고 있다. 퍼퓨릴알콜/흑연분말 혼합물의 중량감소는 승온속도가 감소함에 따라 더욱 크게 발생하였다. 이는 낮은 승온속도에서 시료가 한 온도에 머무르는 시간이 길어지기 때문에, 즉 국부온도에서의 등온효과 때문인 것이라 설명할 수 있다. 그리고 그림 6에서 보는 바와 같이, 시차주사열량계로부터 조사된 발열반응의 peak로부터 경화반응은 110℃ 부근에서 가장 격렬하게 발생한다는 것을 알 수 있다. 결과적으로, 경화반

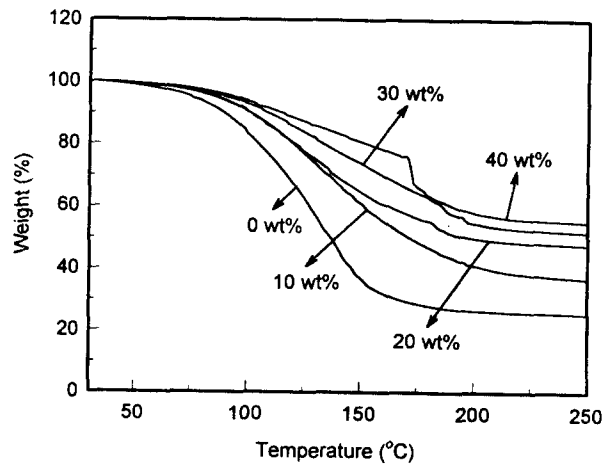


Fig. 4. Variations of the thermal stability of uncured furfuryl alcohol in the presence of heat-treated graphite powders with different amounts as a function of temperature in N₂. (heating rate : 35℃/min)

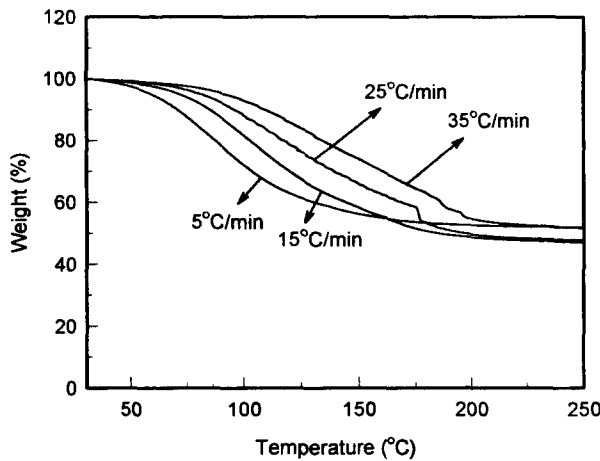


Fig. 5. Variations of the thermal stability of uncured furfuryl alcohol added by 30wt% graphite powders with different heating rates as a function of temperature in N_2 .

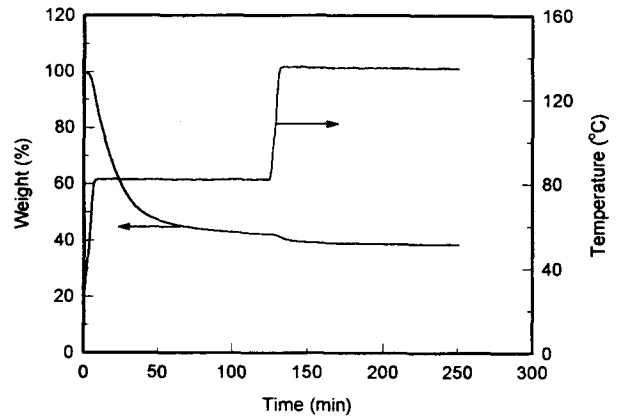


Fig. 7. Percent weight loss during cure of furfuryl alcohol with 0.05wt% *p*-TSA and 30wt% graphite powders as functions of time and temperature in N_2 .

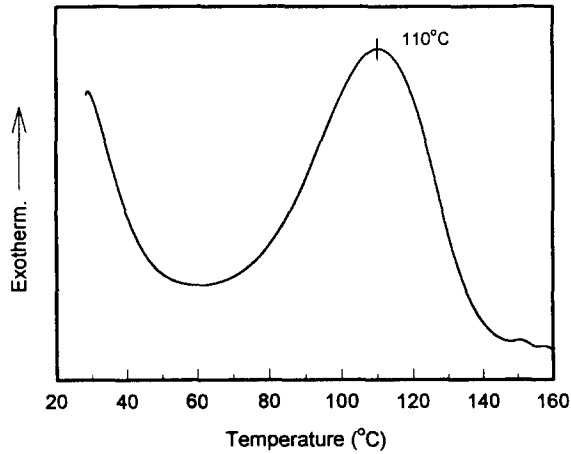


Fig. 6. DSC thermogram of furfuryl alcohol with 0.05wt% *p*-TSA and 30wt% graphite powders.

음이 활발하게 진행되는 100°C 이상의 온도에서 승온속도가 35°C/min인 경우는 5°C/min인 경우보다 중량감소가 약 20~25% 가량 적게 발생하였다. 열분석 결과를 바탕으로, 가장 높은 열안정성을 보이는 퍼퓨릴알콜에 흑연분말이 30wt% 첨가되었을 때와 승온속도가 35°C/min일 때를 기준으로 하여 발열반응이 일어나기 시작하는 50°C와 반응이 가장 활발한 100~110°C 부근으로부터 함침제의 경화반응 조건을 설정할 수 있었다. 이상에서 결정된 경화조건을 바탕으로, 실제로 불활성 분위기의 탄화로에서 경화를 행하는 조건과 유사하게, 흑연분말이 30wt% 함유된 함침제가 35°C/min의 승온속도로 50°C에서 120분, 100°C에서 60분 동안 노출된 후, 그 수지의 잔유량을 조사하기 위해서 등온 TGA 실험을 하여 그림 7과 같은 결과를 얻었다. 경화후 수지의 잔여량은 약 48%이었다. 그림 8은 그림 7에서 사용된 퍼퓨릴알콜/흑연분말 함침제가 함침→경화 공정을 거친 후 복합재료의 재탄화 과정에서 야기될 수 있는 중량감소를 미리 예측하기 위하여 탄화조건과 유사한 질소분위기와 약 1000°C에서의 열안정성과 탄소수율을 관찰한

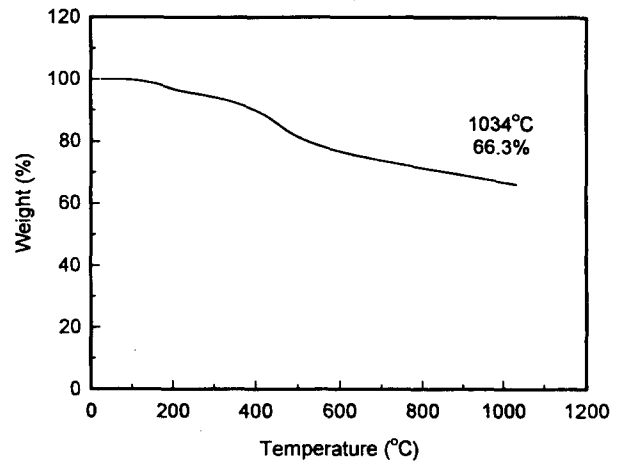


Fig. 8. Percent weight loss during carbonization of the cured furfuryl alcohol/graphite powder mixture seen in Fig. 7.

결과이다. 전체적인 중량감소 경향은 그림 1(b)의 결과와 유사하였으나, 탄화체의 탄소수율은 약 66%로 흑연분말이 첨가되지 않은 함침제의 탄소수율인 55%와 비교하면 11% 증가되었다. 이 결과는 경화되지 않은 상태의 퍼퓨릴알콜/흑연분말 함침제가 액상수지 함침방법에 의해 탄화된 복합재료의 개기공에 채워진 후, 함침→경화→재탄화를 거치면서 최종적으로 탄소매트릭스로 전환된 양을 11% 정도 향상시킬 수 있다는 것을 의미하고 있다.

4. 결 론

탄소섬유강화 탄소복합재료를 구성하는 탄소매트릭스를 형성할 수 있는 프리커서로 주로 사용되는 페놀수지의 열안정성 뿐만 아니라 함침제로 이용되는 퍼퓨릴알콜수지에 흑연분말의 유·무가 열안정성과 중량감소 변화에 미치는 영향을 관찰하였다. 흑연분말의 열안정성은 2000°C에서 행한 고온열처리 에 의해서 더욱 향상되었다. 이는 고온열처리에 의해서 합성 흑연분말의 주성분인 흑연성 탄소가 전환되었기 때문으로 사료될 수 있다.¹²⁾ 열처리된 흑연분말의 첨가량과 함침 후 경화공정에서 승온속도가 퍼퓨릴알콜/흑연

분말 혼합물의 열안정성과 탄화 후 탄소수율에 미치는 영향을 열분석방법을 이용하여 조사하였으며, 합침 후 재탄화 전에 행하게 되는 경화반응 조건에 고려하였다. 퍼퓨릴알콜에 30wt%의 흑연분말을 첨가함과 동시에 승온속도가 분당 35℃일 때 혼합물은 가장 높은 열안정성을 보여 주었으며, 흑연분말을 사용하지 않은 경우보다 1000℃ 이상에서의 탄소수율이 11% 이상 향상되었다. 이 결과는 경화되지 않은 액상의 퍼퓨릴알콜/흑연분말 혼합물이 서론에서 언급한 액상수지 합침방법에 의해 탄화된 복합재료의 개기공에 채워진 후 경화와 재탄화 과정을 거치면서 최종적으로 탄소 매트릭스로 전환되는 양을 10% 이상 증가시킬 수 있다는 의미를 함축하고 있다. 따라서, 탄소섬유강화 탄소복합재료를 제조하는데 있어서 많은 관심의 대상이 되고 있는 탄화 → 합침 → 경화 → 재탄화의 공정횟수를 줄이는 것과 동시에 보다 빠른 밀도 상승을 추구하려는 목적에 다소 기여할 것으로 기대되는 바이다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 한국과학재단 핵심전문연구(과제번호 : 961-0805-037-1) 지원에 의해 이루어졌기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. G. Savage, *Metals and Materials*, Sept., 544 (1988).
2. E. Fitzer, *Carbon*, **25**, 163 (1987).
3. H.S. Ha, D.G. Kim, D. Cho, and B.I. Yoon, *J. Korean Soc. Compo. Mater.*, **6**, 1 (1993).
4. A. Shindo and K. Izumino, *Carbon*, **32**, 1233 (1994).
5. D. Cho, Y.S. Ahn and Y.S. Lim, *Proc. 23rd Biennial Conf. on Carbon*, 18-23 July, Penn. State Univ. (1997) p 484.
6. W.C. Chang, C.C.M. Ma, N.H. Tai and C.B. Chen, *J. Mater. Sci.*, **29**, 5859 (1994).
7. C.R. Thomas (ed.) "Essentials of Carbon-Carbon Composites", The Royal Society of Chemistry, Cambridge, Chapter 1 (1993).
8. D. Cho, Y.S. Ahn, J.-H. Chang and W. H. Park, *J. Adv. Mater. (KNUT)*, **3**, 21 (1996).
9. D. Cho, H.S. Kang, H.C. Park, H.S. Ha, B.I. Yoon and K.S. Kim. *Polymer (Korea)*, **20**, 650 (1996).