

확산속도에 따라 한계경화도를 갖는 에폭시/탄소섬유 복합재료의 경화반응 속도 연구

박인경 · 금성우 · 이두성 · 김영준* · 남재도[†] · 최홍섭**
성균관대학교 고분자공학과, *섬유공학과, **대한항공 항공기술연구소
(1999년 9월 9일 접수)

Diffusion-controlled Cure Kinetics of High Performance Epoxy/Carbon Fiber Composite Systems

In-Kyung Park, Sung-Woo Keum, Doo-Sung Lee, Young-Jun Kim*,
Jae-Do Nam[†], and Heung-Sub Choi**

Department of Polymer Science & Engineering,

**Department of Textile Engineering, Sung Kyun Kwan University, Suwon, Korea*

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

[†]e-mail : jdnam@yurim.skku.ac.kr

(Received September 9, 1999)

요약: 본 연구에서는 항공기 구조용 재료로 쓰이는 탄소섬유/에폭시 복합재료 프리프레그 (DMS 2224)를 모델시스템으로 하여 등온환경과 등속도 가열환경에서 경화반응 속도를 연구하였다. 이 복합재료의 공정온도에서의 가공공정을 묘사할 수 있는 현상학적인 반응속도 모델을 differential scanning calorimetry (DSC)와 이론을 통하여 제안하였다. 등온환경에서의 실험으로부터 반응특성곡선을 관찰한 결과 경화반응이 1차 반응함수임을 확인하였고, 활성화 에너지는 78.43 kJ/mol을 얻었다. 이 프리프레그는 경화온도에 따라 한계경화도를 보여주어 유리화가 존재함을 확인하였고 이를 1차 반응속도 모델에 적용시킨 결과, 유리화 이후의 확산우세현상을 포함한 반응속도 모델을 제안하였다. 제안된 모델식을 이용하여 등온/등속도 가열환경을 포함한 실제 경화공정을 성공적으로 표현할 수 있었다.

ABSTRACT: Using a commercial epoxy/carbon fiber composite prepreg (DMS 2224) as a model system, the cure kinetics of vitrifying thermoset system were analyzed by isothermal and dynamic-heating experiments. Focusing on the processing condition of high performance composite systems, a phenomenological kinetic model was developed by using differential scanning calorimetry (DSC) and reaction kinetics theories. The model system exhibited a limited degree of cure as a function of isothermal temperature seemingly due to the diffusion-controlled reaction rates. The diffusion-controlled cure reaction was incorporated in the development of the kinetic model, and the model parameters were determined from isothermal experiments. The first order reaction was confirmed from the characteristic shape of isothermal cure thermograms, and the activation energy was 78.43 kJ/mol. Finally, the proposed model was used to predict a complex autoclave thermal condition, which was composed of several isothermal and dynamic-heating stages.

Keywords: epoxy/carbon fiber composite, diffusion control, cure kinetics.

서 론

고성능 섬유보강 복합재료는 무게, 부식, 강도, 탄성, 피로강도 등의 물성이 우수하고 디자인에 있어서 탁월한 유연성이 있기 때문에 다양한 용도의 재료로써 점차 그 사용범위가 넓어지고 있다. 특히 항공기 구조용 재료로서 많이 쓰이는 에폭시/탄소섬유 복합재료에 있어서 에폭시 수지는 대부분 diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA)와 tetraglycidyl diamino diphenyl methane-diamino diphenyl sulfone (TGDDM-DDS)를 기본수지로 하고 있으며 프리프레그의 흐름성, 안정성, 수분흡수성, tack, drape 등의 특성을 조절하게 된다. 이 열경화성 에폭시 프리프레그의 반응과정을 시간과 온도에 관한 함수로 나타내는 경화반응 속도는 복합재료의 제조와 응용에 대한 구조, 물성, 가공의 상관관계를 이해하는 데에 필수적인 것이다. 따라서 이러한 에폭시 수지에 관한 연구는 이미 많은 연구자들에 의해 진행되어 왔고,¹⁻⁸ 특히 열경화성 수지의 반응속도에 관한 총론이 Prime에 의해 정리된 바 있다.⁵

열경화성 수지의 경화반응은 액체, 고무상태에서 고체상태까지의 변형을 포함하고 있고, 수지 안의 반응기 사이의 화학반응은 가교를 진행시키며 네트워크 생성을 진행시킨다. 따라서 열경화성 수지의 반응속도는 경화과정의 다양한 단계를 특성짓는 물성에 크게 의존한다. 이 효과는 아직 반응이 끝나지 않더라도 화학반응이 멈추는 유리화 (vitrification) 주위에서 확연히 나타난다. 그리고 이러한 열경화성 수지의 반응에 있어서 유리화에 의한 각 온도에 따른 경화반응의 한계점이 존재한다는 점이 확인되어 왔다.⁹

한편, 복합재료의 경우 에폭시 수지 자체만으로 사용되는 경우는 드물다. 상업적으로 사용되는 에폭시 B-stage 수지는 경화반응 속도와 최종 제품의 물성에 영향을 주는 다양한 반응기, 분자량분포, 첨가제, 촉매 등이 함유되어 있고 섬유안에 함침된 프리프레그 형태로 사용되고 있는 것이 보통이다. 또한 복합재료의 경화공정은 오토클레이브 안에서 고온/고압-승온/등온 조건을 거치며 이루어진다. 따라서 수지만의 경화반응 속도로는 이러한 복잡한 경화공정을 이해하는 데에 한계가 있으므로, 프리프레그 자체의 경화속도를 구하는 일은 매우 중요한 일이며, 경화반응

모델은 승온, 등온 조건을 모두 정량적으로 만족시킬 수 있어야 할 것이다.

이에 본 연구에서는 항공기 구조용 재료로 쓰이는 에폭시/탄소섬유 복합재료 프리프레그를 모델수지계로 하고, DSC를 이용하여 등온환경과 등속도 가열환경에서 경화반응 속도를 연구하였다. 이 복합재료의 온도에 따른 최대반응양과 공정온도에서의 가공공정을 묘사할 수 있는 현상학적인 반응속도 모델을 제시하였다.

이론적 배경

Differential scanning calorimetry (DSC)는 실험이 간단하고 데이터의 신뢰도가 우수하여 열경화성 수지계의 경화반응 속도를 연구하는 데에 많이 사용되어 왔다.⁵ 여기에는 등온환경과 등속도 가열환경에서 실험을 수행하는 두 가지 실험조건이 있는데, 등온경화 조건에서의 연구방법은 복잡하고 다양한 반응 메커니즘을 가장 잘 분별할 수 있어 완전한 반응분석과 경화공정의 모델링을 하는 데에 최상의 방법이다.

특정한 화학반응 속도는 온도와 시간의 함수로 반응도를 표현하는 것을 의미하는데 반응을 측정하는 방법에 따라 다르게 정의할 수 있다. 흡열 또는 발열량을 측정하는 경우에는 총열량을 이용하여 아래와 같이 표현할 수 있다.^{10,11}

$$\alpha = \frac{H(t)}{H_T} \tag{1}$$

이 때 $H(t)$, H_T 는 특정시간까지의 열량 그리고 총 열량을 각각 나타낸다. 반응도를 시간에 대해 미분한 것이 반응속도이며 이는 일반적으로 다음과 같이 온도와 반응도의 함수 부분으로 분리하여 표현한다.^{12,13}

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

이때 t 는 시간, $k(T)$ 는 속도상수 그리고 $f(\alpha)$ 는 반응함수이다. 식 (2)를 적분하면 식 (3)과 같이 정리된다.

$$g(a) = \int_0^a \frac{da}{f(a)} = k(T)t \quad (3)$$

이때 $k(T)$ 는 Arrhenius 식에 의해 표현된다.⁵

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (4)$$

여기서 A 는 지수앞인자, E 는 활성화 에너지, R 은 기체상수이다.

반응의 특성에 따라 식 (3)에서 적당한 반응함수 $f(a)$ 를 가정하고 이를 실험값과 비교하여 반응속도 모델을 결정하게 된다. 이때 실험은 등온과 등속도 가열실험 둘 다 이용하여 대부분 수행되며 두 가지 경우에 따라 기본 모델식의 변형이 필요하다.

등온조건에서는 미분방식인 식 (2)와 적분방식인 식 (3) 모두 사용 가능한데 일반적으로 식 (3)이 이용된다. 즉, 적당한 반응함수 $f(a)$ 를 가정하여 식 (3)에 따라 $g(a)$ 를 시간의 함수로 도시하고 그 관계가 선형인지를 확인한다.¹⁴ 만약 $g(a)$ 가 선형관계를 보이면 그 직선의 기울기로부터 속도상수 $k(T)$ 를 구할 수 있다. 여러 온도에서 실험을 반복하여 얻어진 $k(T)$ 를 식 (4)에 따라 도시하면 기울기와 절편으로부터 활성화 에너지 (E)와 지수앞인자 (A)가 구해지게 된다.

등속도 가열조건은 앞의 등온실험 방법의 현실적인 한계를 극복하며 비교적 단시간에 넓은 온도범위에서의 반응특성을 분석할 수 있는 방법이다. 이를 위하여 식 (2)를 온도의 미분형태로 변형시킨 다음과 같은 관계로 유도될 수 있다.^{15,16}

$$\frac{da}{dT} = k(T) f(a)/q \quad (5)$$

여기서 q 는 승온속도이다. 등속도 가열조건인 경우에 위 식을 온도와 반응도에 따라 변수 분리하여 적분하면 다음과 같은 반응도와 온도와의 관계를 $g(a)$ 와 $p(x)$ 의 관계로부터 얻을 수 있다.^{13,17}

$$g(a) = \frac{AE}{qR} p(x) \quad (6)$$

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

온도의 함수인 $p(x)$ 는 분석적인 해 (analytical solution)을 구할 수 없기 때문에 여러 가지 근사식이 제안된 바 있는데 이중 4차의 정확도를 갖는 식은 다음과 같다.^{16,18}

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

따라서 식 (5)~식 (7)은 등속도 가열조건에서의 반응도를 승온속도와 온도의 함수로 구할 수 있는 식이다.

실 험

본 연구에 사용된 시편은 항공기 구조용 복합재료 소재로서 Hexel사의 W3L282/F584, 350 °F (177 °C) 경화용 epoxy/woven fabric carbon fiber 복합재료로, McDonnell Douglas사의 소재규정에 등재되었다 (규격명 : DMS2224 ty.2 cl.W gr.4). 이 소재는 woven fabric 형태의 탄소섬유에 고분자 수지를 함침시킨 것으로서 그 수지는 에폭시 수지를 근간으로 하여 여러 가지 첨가물의 혼합물질로 구성된 프리프레그의 형태이다.¹⁹

등온/등속도가열 환경에서 경화반응을 관찰하기 위하여 TA Instruments사의 differential scanning calorimetry (DSC 910)을 이용하였다. 시편의 양은 약 6-7 mg이 사용되었다. 등온경화 실험은 질소 환경 (80 mL/min) 하에서 실험온도 (경화온도)까지 올린 후에 시편을 재빨리 DSC cell 안에 집어넣었다. 경화온도는 155, 160, 170, 180, 190, 200 °C로 하였다. 각 온도에서 경화는 열용량이 거의 변하지 않을 때까지 진행되었고 약 90분 전후 정도였다. 각 온도에서의 흡열량을 적분하여 경화열 $H(t)$ 를 얻었다. 총경화열 (H_T)은 10 °C/min으로 상온에서 350 °C까지 승온실험을 세 번 반복하여 평균한 경화열이 150.6 J/g이었다. 이 $H(t)$ 와 H_T 의 비율로 경화도 (α)를 결정하였다(식 (1)).

등속도 가열실험은 상온으로부터 약 350 °C까지 1, 2, 5, 10, 20 °C/min의 승온 조건으로 질소환경 아

래에서 진행되었고, 경화열량은 세 번씩 반복 실험을 수행하여 평균값으로 정하였다.

이러한 두 가지 조건의 열이력을 가진 열경화성 재료는 다시 5 °C/min으로 등속도 가열실험을 하여 잔류경화열 (H_R)과 유리전이온도 (T_g)를 측정할 수 있었다. 하지만 경화도가 높은 경우에는 경화 곡선안에 T_g 가 겹치는 현상이 벌어졌다. 이러한 경우 modulated DSC (MDSC, DSC 2910의 option)로 T_g 를 측정할 수 있었다. MDSC는 DSC 장치의 선택사항으로 한 번의 실험으로 얻을 수 있는 정보의 양을 증가시키는 특별한 기능을 가진 것이다.²⁰ 이 기능은 직접 열용량을 측정할 수 있고, 근접하게 일어나거나 겹치는 전이현상에 대한 분해능이 증가되고, 미묘한 전이현상에 민감성이 증가하고, 가역적/비가역적인 현상의 분리가 가능한 것이다. 그러므로 한 번의 실험으로 유리전이 현상의 가역적인 현상과 경화의 비가역적인 현상의 정보를 따로 분리할 수 있어서 높은 경화도의 시편에서 T_g 를 측정할 수 있었다.

결과 및 고찰

DSC의 여러 온도에서의 등온경화 실험으로 얻은 것이 Figure 1이다. Figure 1에서 보면 반응속도의 최대가 반응의 시작점인 것을 알 수 있다. 또한 처음의 최대값에서 빠른 감소를 보이는 감속반응으로 보아, 이 프리프레그의 경화반응은 n차 반응을 따른다는 것과 온도가 높아질수록 초기의 최대값이 증가하고 있음을 알 수 있다. 이들의 경화열 ($H(t)$)을 측

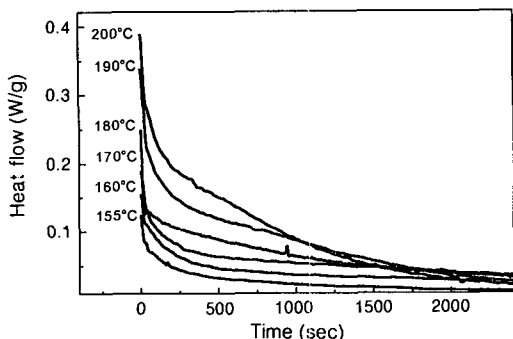


Figure 1. Isothermal DSC thermograms of DMS2224 prepregs at different cure temperatures.

Table 1. Heat of Reaction and Maximum Degree of Cure Obtained in Isothermal Cure Conditions

| temp.(°C) | $H(t)$ (J/g) | maximum degree of cure (α_m) ^a |
|-----------|--------------|----------------------------------------------------|
| 155 | 78.08 | 0.5185 |
| 160 | 98.51 | 0.6541 |
| 170 | 123.2 | 0.8183 |
| 180 | 126.3 | 0.8765 |
| 190 | 138.8 | 0.9220 |
| 200 | 148.4 | 0.9858 |

^a Based on $H_T = 150.6$ J/g obtained by dynamic-heating at 10 °C/min.

정하여 경화도를 계산한 결과가 Table 1이다. 각 경화온도에서의 경화도를 최대 경화도로 언급하였는데, 낮은 경화온도에서의 등온실험 동안 경화반응이 완전히 이루어지기 전에 반응이 정지됐다는 것을 말해준다. 이 불완전한 경화반응은 화학반응이 진행되고 가교되어 감에 따른 네트워크가 성장하는데 있어서 반응분자들의 운동성 감소로 나타나는 유리화 이후의 확산우세현상 때문이라고 설명할 수 있다.

이러한 확산우세현상에 의한 물성의 변화는 T_g 와 맞물려진다. 등온경화 실험에서 T_g 의 증가가 관찰된 분자의 이동성이 감소되고, 반응이 확산의 지배를 받으며 결과적으로 멈춤을 나타낸다. 이러한 현상을 경화도의 증가에 따른 T_g 의 증가 곡선으로 나타낸 것이 Figure 2이다.²¹⁻²⁵ T_g 의 측정은 DSC로 등온 실험 후에 다시 등속도 가열환경에서 실험하여 수행하였다. 그러나 DSC로는 경화도 0.8 이상에서는 경화 곡선안에 T_g 가 겹쳐서 측정이 쉽지 않았다. DSC

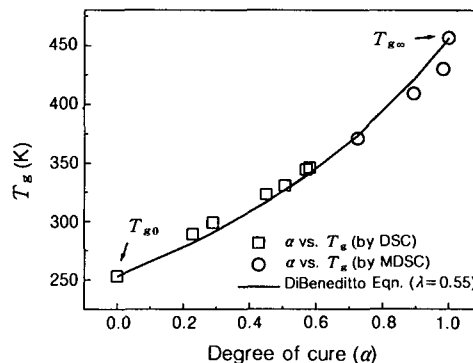


Figure 2. T_g as a function of degree of cure compared with modified DiBeneditto equation ($\lambda=0.55$).

의 확장기능인 MDSC를 이용하면 경화의 비가역적 현상과 유리전이의 가역적 현상을 분리된 곡선으로 얻을 수 있어서 각각의 측정이 가능하여 높은 경화도에서의 T_g 측정이 가능하였다. 그런데 등온경화 실험 중에서 T_g 가 나타나는 점이 확산현상의 지배를 받는 시작점이라고 할 수 있을 것이다. 이러한 T_g 와 경화도의 일대일 대응 곡선은 많은 연구자들에 의해서 재현되어 왔고, 이 관계식이 DiBeneditto에²⁶ 의해 언급된 이래로 많은 연구자들에 의해 변형되어 왔다. 본 연구에서는 Enns와 Gillham에²⁵ 의해 제안된 변형된 DiBeneditto식을 사용하였는데 이는 다음과 같다.

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g\infty} - T_{g0}} = \frac{\lambda\alpha}{1 - (1-\lambda)\alpha} \quad (8)$$

이때 T_{g0} 는 경화 전의 프리프레그의 T_g , $T_{g\infty}$ 는 완전히 경화됐을 때의 최대 T_g , λ 는 0과 1사이의 값을 갖는 근접파라미터이다. 위 식을 본 연구에서 사용된 프리프레그에 적용시킨 결과가 Figure 2에 보여진다. 즉 T_g 는 경화도에 따라 증가하며 -20 °C에서부터 최종 경화 후 177 °C에 이른다. 이는 식 (8)을 매우 정확하게 묘사하고 있으며 이에 사용된 λ 값은 0.55였다.

경화반응 속도의 가장 평범한 모델이 에폭시 수지의 실험에 의해 n차 반응이라고 가정하는 것인데 이는 다음과 같이 표현된다.²⁴

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) (1 - \alpha)^n \quad (9)$$

이 때 k 는 온도의존 함수인 속도상수이고 n 은 반응차수이다. 이외에 다양한 에폭시 수지계에서 복잡한 반응속도 모델도 제안되어 왔다.¹⁻⁸ 앞에서 언급했듯이 수지의 경화에 따라 유리화 현상이 나타나면서 화학반응보다 확산에 의해 반응이 진행된다고 추측한다. 이때 중합반응이 실제 멈추지는 않지만 반응속도는 최소값으로 감소한다는 것이 관찰되었다.^{25,27} 하지만 이 수지의 공정조건과 시간을 고려할 때 유리화 상태에서의 반응속도가 매우 느려져서 유리화시에 반응이 멈춘다고도 가정할 수 있을 것이다. 식 (9)는 완전경화시에 경화도가 1이 된다고 가정하고 있다.

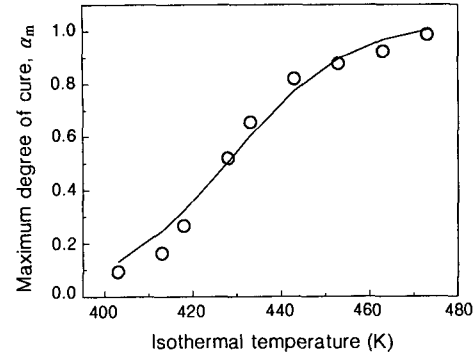


Figure 3. Maximum degree of cure plotted as a function of isothermal temperature.

그러나 실제로 유리화시의 확산우세효과를 고려하면 실험결과와 같이 경화도가 1로 접근하여 반응속도가 0이 될 수 없음은 사실이다. 이러한 한계를 극복하기 위해서 각 경화온도에서의 최대경화도 (α_m)를 각 경화온도에서의 한계경화도로 정의하여, 식 (9)를 변형하여 유리화시의 반응속도를 0으로 접근하도록 수정한 모델식은 다음과 같다.⁹

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \left(1 - \frac{\alpha}{\alpha_m(T)}\right)^n \quad (10)$$

이 때 한계경화도 α_m 은 온도의 함수로 나타날 것이다. 각 경화온도에 대한 한계경화도를 표현한 것이 Figure 3이다. 이를 정량적으로 표현하기 위하여 다음과 같은 rational function을 이용하였다.

$$\alpha_m(T) = \frac{a}{1 + b \exp(-k_m T)} \quad (11)$$

본 연구에 사용된 프리프레그가 보여주는 한계경화도는 Figure 3과 같다. 온도에 따라 완만한 증가세를 보이지만 변곡점을 갖는 모습을 확인할 수 있다. 이를 식 (11)을 이용하여 fitting 하였으며, 이때 결과의 묘사에 사용된 파라미터 값은 $a=1.04$, $b=9.26 \times 10^{13}$, $k_m=0.075$ 이다.

새롭게 변형된 식 (10)은 각 경화온도에서 경화도가 α_m 이 되면 반응속도가 0으로 접근한다는 것을 알 수 있다. 이 식의 상수들을 결정하기 위해서 앞에서 언급한 방법으로 진행하였다. $f(\alpha)$ 를 식 (3)에 따라 $g(\alpha)$ 를 시간의 함수로 도시하여 선형관계를 보일 때

Table 2. Estimated Parameters of Modified Kinetic Model Using Isothermal DSC Data

| | cure temperature (°C) | | | | | |
|------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | 155 | 160 | 170 | 180 | 190 | 200 |
| k (s ⁻¹) | 1.99×10^{-4} | 3.60×10^{-4} | 4.90×10^{-4} | 6.87×10^{-4} | 1.42×10^{-3} | 1.70×10^{-3} |
| A (s ⁻¹) | 8.733×10^{-5} | | | | | |
| E (kJ/mol) | 78.434 | | | | | |
| n | 1 | | | | | |
| a | 1.04 | | | | | |
| b | 9.26×10^{-13} | | | | | |
| k_m | 0.075 | | | | | |

차수 n 을 결정하였다. 본 연구에 사용된 에폭시/탄소섬유 복합재료 프리프레그의 경우엔 $n=1$ 일 때 가장 선형에 접근함을 확인하였다. 이 때의 $g(\alpha)$ 와 시간 t 의 관계에서 기울기는 $k(T)$ 를 나타내므로 각 경화온도에 따른 속도상수 $k(T)$ 를 결정하였다.

이렇게 얻어진 $k(T)$ 를 식 (4)에 의해 $\ln(k)$ 와 $1/T$ 로 도시하여 그 기울기와 절편으로부터 활성화 에너지 (E)와 지수앞인자 (A)를 Figure 4에서처럼 구하였는데, 활성화 에너지는 78.43 kJ/mol이었다. 이렇게 결정된 결과를 요약한 것이 Table 2이다. 여기서 얻어진 모든 결과를 종합하여 반응 속도식을 완성할 수 있었다. 식 (10)을 변수 분리하여 적절한 결과 다음과 같은 일반식을 얻었다.

$n \neq 1$ 인 경우,

$$a = a_m(T) [1 - (a_m(T)k(T)/(n-1))]^{\frac{1}{1-n}} \quad (12)$$

$n=1$ 인 경우,

$$a = a_m(T) [1 - \exp(-a_m(T)k(T)t)] \quad (13)$$

이 완성된 식을 이용하여 각 경화온도에서의 실험 값과 모델식(식 (13))을 비교한 것이 Figure 5이다. 확산우세효과로 인한 한계경화도를 고려한 덕분에 일반 n 차 식을 사용한 것보다 반응 끝부분이 a_m 에 접근하는 것을 잘 나타냄을 알 수 있었다.

또한 제안된 모델식이 등속도 가열환경에서의 경화 반응을 잘 나타낼 수 있는지 알아보기 위해 등속도 가열실험을 수행하였다. 이 실험은 승온속도 1, 2, 5,

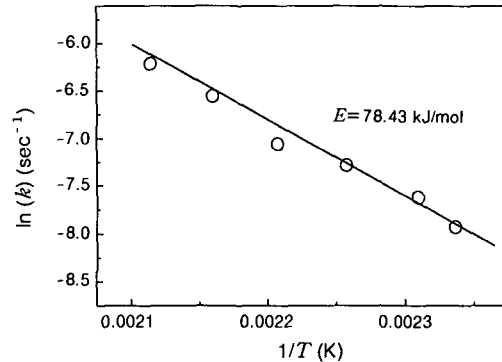


Figure 4. Activation energy of DMS2224 prepreg cure obtained from slope of logarithmic of rate constant versus inverse temperature T_g relation.

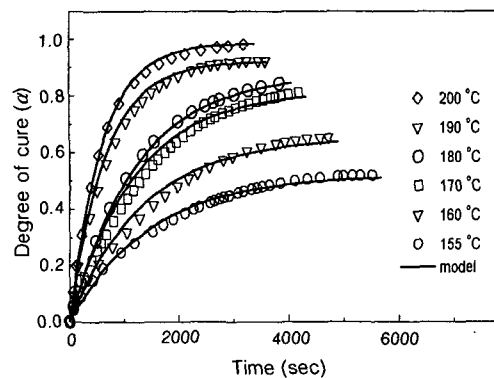


Figure 5. Model comparison of isothermal degree of cure at different cure temperatures.

10, 20 K/min 다섯 가지 경우로 진행하였다. 등속도 가열환경에서의 분석 방법 중에서 다중 승온속도를 이용한 것으로 Flynn-Wall과²⁸ Kissinger방법이²⁹ 있다. Kissinger 방법에 의하면, 일정한 승온속도의 조건이면 반응속도가 최대인 점 ($\frac{d}{dt} \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = 0$)에서 활성화 에너지가 얻어진다고 하였다. 이러한 반응속도의 최대점을 T_m 이라 하고, Kissinger에 의해 다음과 같은 식이 제안되었다.

$$\frac{d[\ln(q/T_m^2)]}{d(1/T_m)} = -\frac{E}{R} \quad (14)$$

여기에서 q 는 승온속도, R 은 기체상수, E 는 활성화

Table 3. Heat of Reaction and Activation Energy Calculation of Dynamic Thermograms

| heating rate (K/min) | T_m (°C) | $\ln(q/T_m^2)$ | $\log(q)$ | H_T (J/g) |
|-------------------------|---------------|----------------|-----------|-------------|
| 1 | 178.1 | -12.223 | 0 | 132.9 |
| 2 | 192.5 | -11.593 | 0.301 | 132.1 |
| 5 | 214.6 | -10.770 | 0.699 | 144.2 |
| 10 | 230.1 | -10.139 | 1.000 | 150.6 |
| 20 | 248.9 | - 9.519 | 1.301 | 133.5 |

화 에너지를 나타낸다. 식 (14)에 의해 $\ln(q/T_m^2)$ 과 $1/T_m$ 을 도시하여 그 기울기로 활성화 에너지를 74.79 kJ/mol로 얻을 수 있었다. 한편 Doyle's approximation에²⁸ 의해 개선된 Flynn-Wall 방법으로 도 다음과 같은 관계식을 얻을 수 있다.

$$\log[g(\alpha)] = \log\left(\frac{AE}{R}\right) - \log q - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT_m} \quad (15)$$

식 (15)에 의하여 $\log(q)$ 와 $1/T_m$ 을 도시하면 역시 그 기울기로 활성화 에너지를 75.37 kJ/mol로 얻을 수 있었다.²⁸ 이 과정에서 사용한 결과를 요약한 것이 Table 3이고 그래프를 도시한 것이 Figure 6이다.

앞에서 언급했듯이 등온실험을 통하여 얻은 $k(T)$ 와 $f(\alpha)$ 를 적용시킨 식 (10)을 온도의 미분형태로 변형시킨 식 (5)와 같이 변형시키고, 등온실험에서의 한계경화도를 도입하여 등속도 승온환경에서의 모델식을 완성하였다.

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{q} \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \left(1 - \frac{\alpha}{\alpha_m(T)}\right) \quad (16)$$

식 (16)을 Runge-Kutta 4th-order 방법을 이용하여 미분방정식을 풀어, 각 승온속도별로 반응도 값을 얻을 수 있었다. 따라서 각 승온속도별로 DSC로 얻은 실험값과 모델식에서 얻은 결과를 비교하여 본 것이 Figure 7이다.

마지막으로 제안된 모델을 상용되는 복합재료의 실제 경화공정으로 시험하여 보았다.³⁰ 즉 등온조건으로 5 °F/min (2.7 °C/min)로 승온하여 등속도 가열조건

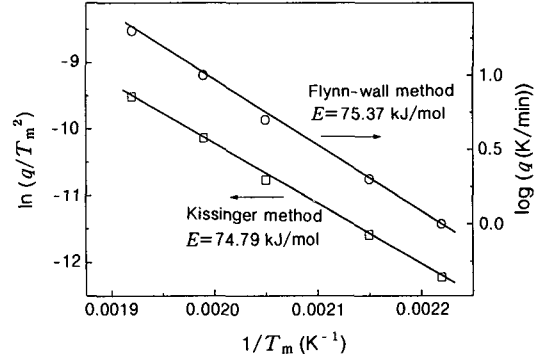


Figure 6. Activation energies obtained by Flynn-Wall and Kissinger methods in dynamic-heating conditions.

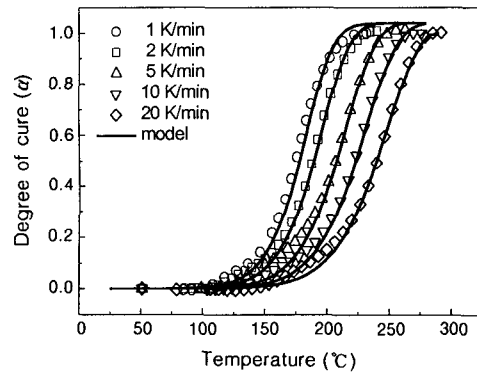


Figure 7. Model comparison of dynamic-heating degree of cure for dynamic-heating cure at different heating rates.

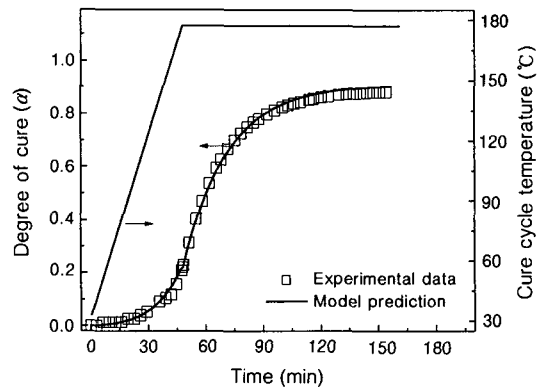


Figure 8. Model comparison of degree of cure for standard cure cycle composed of dynamic-heating and isothermal heating segments.

을 경험한 후 350 °F (177 °C)로 2시간 경화하는 등온조건의 실험과정을 거치는 것이다. 이 정형화된 경화공정을 DSC로 재현한 실험값과 앞에서 제안된 모델식을 등온조건과 등속도 가열조건 두 부분으로 나누어 도시한 후에 하나의 곡선으로 만들어 비교하였다. 이것이 Figure 8이다. 따라서 제안된 모델식은 추가의 다른 과정 없이 상용하는 열경화성 복합재료의 등온조건과 등속도 가열조건을 모두 포함한 실제 경화공정을 예측할 수 있었다.

결 론

상용화된 복합재료 프리프레그 시스템의 반응속도는 유리화 이후의 분자확산 지배효과로 인해 등온실험시간의 함수의 한계경화도를 나타내었다. 이 분자확산효과를 표현하기 위해 한계경화도 개념을 도입한 1차반응 속도함수를 제안하였다. 이 모델식은 프리프레그의 등온실험과 등속도 가열실험을 재현하였다. 또한 실제 경화공정을 성공적으로 예측할 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 1997년도 교육부 학술연구 조성비(997-017-E0010)에 의하여 연구되었습니다.

참 고 문 헌

1. R. J. Morgan, *Adv. Polym. Sci.*, **72**, 1 (1985).
2. J. M. Barton, *Adv. Polym. Sci.* **72**, 111 (1985).
3. N. S. Schneider, J. F. Sprouse, G. L. Hangnouer, and J. H. Gillam, *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 304 (1979).
4. L. Banks and B. Ellis, *Polym. Bull.*, **1**, 377 (1979).
5. R. B. Prime, "Thermal Characterization of Polymeric Materials", ed. by E. A. Turi, Academic Press, New York, 1983.
6. J. Mijovic, J. Kim, and J. Slaby, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 1449 (1984).
7. C. S. Chern and G. W. Poehlein, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 788 (1987).
8. M. E. Ryan and A. Dutta, *Polymer*, **20**, 203 (1979).
9. J. M. Kenny and A. Trivisano, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 1426 (1991).
10. G. Wisanrakkit, J. K. Gillham, and J. B. Enns, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 1895 (1990).
11. J. Zsako, *J. Thermal Analysis*, **5**, 239 (1973).
12. J.-D. Nam and J. C. Seferis, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.*, **29**, 601 (1991).
13. J.-D. Nam and J. C. Seferis, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.*, **30**, 455 (1992).
14. J. S. Roman, E. L. Macdruga, and L. Pargada, *Polym. Degra. Stab.*, **19**, 161 (1987).
15. J. H. Flynn, "Aspects of Degradation and Stabilization of Polymer", ed. by H. G. Jellinek, Elsevier Scientific, New York, 1978.
16. C. D. Doyle, *J. Appl. Polym. Sci.*, **5**, 285 (1961).
17. C. Rozycki and M. Maciejewski, *Thermochimica Acta*, **122**, 339 (1987).
18. G. I. Seum and R. T. Yang, *J. Thermal Anal.*, **11**, 455 (1977).
19. Douglas Aircraft Company, Carbon Epoxy Prepreg- Impact Resistant, DMS2224, DAC (1989).
20. T. Hatakeyama, "Thermal Analysis", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994.
21. S. L. Simon and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 709 (1994).
22. S. Montserrat, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 545 (1992).
23. A. Hale and C. W. Macosko, *Macromolecules*, **24**, 2610 (1991).
24. R. B. Prime, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 365 (1973).
25. J. B. Enns and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2567 (1983).
26. A. T. DiBeneditto, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.*, **25**, 1949 (1992).
27. K. P. Pang and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 909 (1990).
28. J. H. Flynn and L. A. Wall, *Polymer Letters*, **B4**, 323 (1966).
29. H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, **29**, 1702 (1957).
30. J.-D. Nam and J. C. Seferis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1555 (1993).