

## 에폭시 열경화 복합재료의 성질 : 등온물리시효의 효과

이종근<sup>†</sup> · 윤성호<sup>\*</sup>

금오공과대학교 고분자공학과, \*금오공과대학교 기계공학부  
(2000년 12월 5일 접수)

### Properties of a Thermosetting Epoxy Composite: Effect of Isothermal Physical Aging

Jong Keun Lee<sup>†</sup> and Sung Ho Yoon<sup>\*</sup>

Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National University of Technology,  
Kumi, Kyungbuk 730-701, Korea

\*School of Mechanical Engineering, Kumoh National University of Technology,  
Kumi, Kyungbuk 730-701, Korea

<sup>†</sup>e-mail : jklee@knut.kumoh.ac.kr

(Received December 5, 2000)

요약: 본 연구에서는 유리섬유/에폭시수지 복합재료의 등온물리시효 거동을 torsional braid analysis (TBA)-torsion pendulum을 이용하여 다양한 경화도 (유리전이온도로 모니터링)와 등온시효온도 ( $T_a$ )에 대하여 조사하였다. 이때 시효온도는 10 °C에서 130 °C로, 경화도는  $T_g=76$  °C에서 완전 경화물의  $T_g=177$  °C로 변화시켰다. 모든 경화도에서 등온물리시효 효과가  $T_a$  부근의 일정 온도 영역에서 탄성율과 대수감소율의 변화로 나타났다. 일정 시효온도에서 시효시간에 따른 탄성율의 변화로부터 결정된 등온물리시효속도는  $T_a=90$  °C 아래에서 경화도가 증가함에 따라 감소하다가 증가하는 양상을 보였다. 시효속도와 ( $T_g-T_a$ )의 그림에서 평행과 수직 이동에 의해 중첩이 됨을 확인할 수 있었으며, 이는 물리시효과정이 경화반응에 의한 화학구조의 변화에 영향을 받지 않는다는 것을 의미한다. 본 연구에서는 약 70 °C 아래의 시효온도에서는 등온시효동안 수분이 흡수되며 그것으로 인해 시효속도가 감소한다는 것을 알 수 있었다. 이는 물분자와 사슬의 히드록실기와의 강력한 극성결합으로 사슬의 운동성감소에 기인하는 것으로 생각된다.

**ABSTRACT:** Isothermal physical aging of a glass fiber/epoxy composite was examined at different aging temperatures ( $T_a$ ) and degrees of conversion (monitored by the glass transition temperature,  $T_g$ ) by means of the TBA torsion pendulum technique. The range of aging temperature was from 10 to 130 °C; the conversion was systematically changed from  $T_g=76$  °C to  $T_g=177$  °C (fully crosslinked). The effect of isothermal physical aging was manifested as perturbations of the modulus and mechanical loss vs. temperature in the vicinity of  $T_a$  for all conversions. The rate of isothermal physical aging determined from the change of modulus with aging time at fixed aging temperature decreased and then increased with increasing conversion below  $T_a=90$  °C. There exists a superposition in aging rate vs. ( $T_g-T_a$ ) by shifting horizontally and vertically. This implies that the physical aging process is independent of the change of chemical structure as conversion proceeds. It has been found that water absorbed at the aging temperature below 70 °C during isothermal physical aging lowers the apparent aging rate. It is due to the absorbed water molecules forming strong polar interactions with hydroxyl group on network chain and reducing the segmental mobility during the physical aging.

**Keywords:** epoxy, composite, physical aging, TBA.

서 론

열경화성 수지를 이용한 복합재료의 경화 후 물성에 영향을 미치는 요소는 여러 가지가 있으나, 그 중 수지 자체의 경화도에 따른 탄성율,<sup>1,2</sup> 밀도,<sup>1,3</sup> 수분 흡수율<sup>1</sup> 등의 변화에 대한 연구가 진행되어 왔다. 이 연구에서 흥미로운 것은 이러한 물리적 성질이 “변칙적 (anomalous)”으로 변화한다는 것이다. 예를 들면 탄성율과 밀도의 경우 경화도가 증가하면서 증가하다가 어느 정도의 경화가 진행된 후 (겔화점 이상)에는 오히려 감소한다. 그리고 수분의 흡수는 경화도가 증가하면서 감소한 후 다시 증가하는 양상을 보인다. 일반적으로 복합재료를 제작할 때 최적 물성은 반드시 완전 경화를 시킬 필요는 없으며, 복합재료의 사용 목적에 적합하도록 조절한다. 따라서 경화도에 따른 성질 변화에 대한 이해는 복합재료의 제조시 고려해야 할 중요한 요소 중의 하나이다.

이러한 경화도에 따른 성질의 변화를 조사하기 위하여 등온물리시효의 영향에 대해 이미 연구된 바 있다.<sup>4</sup> 물리시효는 유리상의 고분자 물질에서는 항상 일어나는 것으로 비평형의 과냉각 상태에서 평형상태로의 점차적인 접근을 말하며 이때 자유부피의 감소를 수반한다. 유리상의 물질에서 이와같은 물리시효가 진행된다면 그 물질은 밀도가 증가하고 취성이 발생하여 물성에 직접적으로 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 이 물리시효는 열가소성 수지에서부터 열경화성 수지에 걸쳐 creep, stress relaxation, dielectric 방법 등을 이용하여 광범위하게 연구되어 왔다.<sup>5</sup> TBA (Torsional Braid Analysis)의 torsion pendulum을 이용하여 PMMA와 같은 열가소성 수지와<sup>6</sup> 에폭시, 폴리이미드 등과 같은 열경화성 수지에<sup>7,8</sup> 대하여 물리시효의 연구도 수행된 바 있다.

본 연구에서는 TBA를 이용하여 에폭시 열경화수지의 경화도와 경화온도를 변화시키면서 등온물리시효의 효과를 연구하고자 하였다. 여기서 경화도는 (유리전이온도와 1 : 1의 관계가 있으므로) 유리전이온도로부터 모니터된 것으로, 본 연구에서는 70 °C에서 177 °C까지 변화시켰다(참고로 미경화시효는 유리전이온도가 0 °C이며 완전 경화되었을 때 177 °C임). 그리고 등온물리시효온도는 10 °C에서 130 °C의 범위로 하였다.

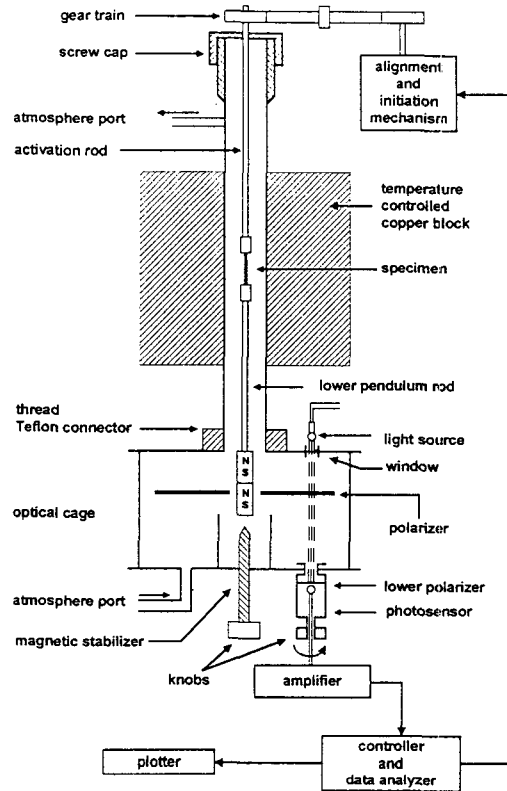


Figure 1. Schematic diagram of the TBA-torsion pendulum instrument.

실 험

Figure 1은 자유진동 동역학분석기 중의 하나인 TBA-torsion pendulum의 도식도이다.<sup>9</sup> 본 연구에서는 액상의 시료로 함침된 유리섬유를 이 기기에 장착하여 상대강성도 (relative rigidity)와 대수감소율 (logarithmic decrement)의 변화를 측정하였다. 여기서 상대강성율은 전단탄성율 ( $G'$ )에 비례하며 이는 아래의 식에서 나타낸 바와 같이 진동수 ( $f$ , cycles/second)의 제곱에 비례한다.

$$G' \approx k f^2 \tag{1}$$

그리고 손실탄성율 ( $G''$ )은

$$G'' \approx k \Delta/\pi \tag{2}$$

로 나타나며, 여기서  $k$ 는 상수로서 시료의 형상에 의  
존하며,  $\Delta$ 는 대수감소율로서

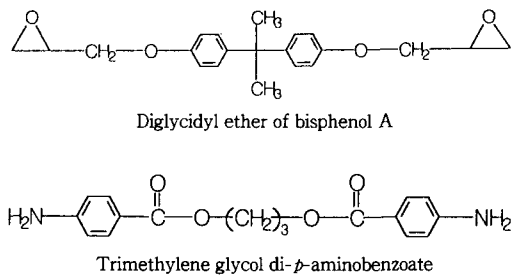
$$\Delta = \frac{1}{n} \ln(A_i/A_{i+n}) \quad (3)$$

이며, 여기서  $A_i$ 와  $A_{i+n}$ 은 TBA의 pendulum 자유  
진동으로부터 얻어지는 감쇄파(damped wave)의  $i$   
번째와  $(i+n)$ 번째 진동의 진폭에 해당한다.

사용한 시료의 길이는 약 5 cm, 반경은 약 0.13  
cm이며, 미경화 액상시료로 함침된 유리섬유 복합시  
편을 torsion pendulum내의 가열로에 장착하여 실  
험을 진행하였다. 본 실험의 모든 가열과 냉각속도는  
건조 헬륨분위기에서 2 °C/min로 하였다.

시료. 본 연구에서 사용한 시료는 Figure 2에 나  
타낸 바와 같이 diglycidyl ether of bisphenol-A  
에폭시 수지(DER 332, Dow Chemical Corp., 당량  
= 174 g/eq.)와 trimethylene glycol di-*p*-amino-  
benzoate 경화제(Polaroid Corp., 당량=78.5 g/  
eq.)를 사용하여 화학당량비로(epoxy/NH=1/1)로  
혼합하여 사용하였다.<sup>2</sup> 이때 혼합은 100 °C에서 15분  
동안 기계적으로 교반하였다.

온도-시간 순서도. 미경화시료로 함침된 유리섬유  
복합시편을 pendulum의 가열로에 장착시켜 온도사  
이클을 30→-30→140→30→140→30→140→30 °C  
로 하여  $T_g$ 가 70 °C 이상 되도록 경화시켰다. 이때  
30→-30 °C의 첫 번째 온도냉각구간에서 얻어진 미  
경화시료의 유리전이온도 즉  $T_{g0}=0$  °C였으며, 위의  
온도사이클을 반복한 후 마지막 온도냉각구간인 140  
→30 °C에서 얻어진  $T_g=72$  °C였다. 여기서  $T_g$ 를  
70 °C이상으로 상승시킨 이유는 이전의 연구에<sup>11</sup> 의



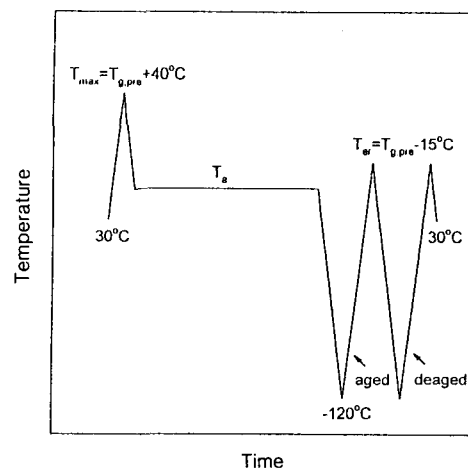
**Figure 2.** Chemical structures of epoxy resin and hardener investigated.

하면  $T_g$ 가 70 °C이하에서는 아직 젤이 생성되지 못  
한 상태이므로 등온몰리시효 동안에 미세크랙(micro-  
crack)이 발생되어 탄성율의 저하를 초래하기 때문  
이다.

위의 온도사이클 후  $T_g$ 가 72 °C로 부분경화된 시  
료를 이용하여 Figure 3의 시간-온도 순서도에 따라  
다음과 같이 실험을 수행하였다. 시편을 우선 Figure  
3의  $T_{max}$ ( $T_g$  위의)로 가열한 후  $T_a$ ( $T_g$ 이하의)로  
냉각시키고 이 온도에서 600분 동안 등온몰리시효를  
시킨다. 등온시효가 완료된 후 -120 °C로 냉각시켜  
 $T_{er}$ ( $T_g$ 이하의)로 가열하고, 재차 -120 °C로 냉각시  
킨 후 다시  $T_{er}$ 로 두 번의 연속적인 가열을 실시하였  
다. 이때 -120 °C→ $T_{er}$ 로의 첫 번째 가열구간에서는  
600분 동안의 등온시효 효과를 관찰하기 위한 것이  
며, 두 번째 가열구간에서는 첫 번째 가열구간에서  
 $T_{er}$ 로 가열되면서 시효가 제거되어, 이 두 구간에서  
얻어진 스펙트럼을 비교하여 시효효과를 조사할 수  
있다. 이러한 방법은 다른 연구에서도 많이 사용되었  
다.<sup>4,6,8,11</sup>

본 연구에서 각 시효온도에 대하여 한 개의 시편으  
로 경화도를 변화시키면서 실험을 수행하였다. 이는  
각 경화도에서 다른 시편을 사용함으로써 인한 실험상  
오차를 최소화하기 위한 것으로 이와 같이 실험이 진  
행되기 위해서는 다음의 온도들을 주의깊게 결정해야  
한다.

$T_{max}$ : 이 온도의 주된 목적은 유리전이온도이상으



**Figure 3.** Temperature-time sequence used.

로 가열하여 원하는 경화도(더 높은)를 얻기 위한 것이며, 또한 이전의 모든 열처리에 의한 시효효과를 제거하여 본 연구에서 관찰하고자 하는 시효효과에 영향을 미치지 않게 하는 것이다. 일련의 예비실험 결과, 가장 적당한  $T_{max}$ 는 이 온도로 가열하기 이전의 유리전이온도( $T_{g, pre}$ )보다 40 °C 더 높은 온도로 결정하였다. 여기서  $T_{g, pre}$ 는 온도사이클의 마지막 구간인 온도 하강시(140→30 °C) 측정된  $T_g=72$  °C이며, 이는 본 실험에서 가장 낮은 경화도에 해당하는 시편에 대한  $T_{max}$ 의 첫 번째  $T_{g, pre}$ 가 된다. 그리고 순서도의 등온물리시효를 관찰할 시편의 경화도는 등온시효 직전의  $T_{max} \rightarrow T_a$ 로의 냉각시 측정된  $T_g$ 로 간주하였다(이때의  $T_g$ 는 다음으로 더 높은 경화도의  $T_{g, pre}$ 로 사용된다). 따라서 가장 낮은 경화도의 시편에서  $T_{max}$ 는 112 °C (즉 72+40 °C)가 되며 이때  $T_{max} \rightarrow T_a$ 로의 냉각시 유리전이온도는 76 °C였다. 이와 같은 과정으로 결정된  $T_{g, pre}=76, 91, 99, 110, 123, 137, 150, 160, 167$  °C였다. 그리고 220 °C에서 20시간 동안 가열하여 완전경화 시편을 제작하였으며 그 때의 유리전이온도는  $T_{g\infty}=177$  °C였다.

$T_r$ : 이 온도는 등온시효 후 그 효과를 관찰하기 위한 스펙트럼을 얻기 위하여 -120 °C에서 일정속도로 가열할 때의 최고 온도에 해당한다. 시효효과를 관찰과 더불어  $T_{er}$ 로 가열할 때  $T_a$ 에서의 시효효과가 제거되어지도록  $T_a$ 이상으로 가열해야 하며 동시에 경화반응이 진행되지 않아야 한다. 일반적으로 유리상에서의 물리시효 효과는  $T_g$ 이상으로 가열하면 그 효과가 완전히 사라지는 것으로 알려져 있다. 그러나  $T_g$  이상으로 가열하면 경화가 진행되어 시료의 성질이 변화한다. Lee와 Gillham에<sup>12</sup> 의하면  $T_g$  아래 유리상에서  $T_a$  이상으로 가열하면 등온물리시효의 효과가 제거되어 진다고 하였다. 이를 근거로 본 실험에서는  $T_{g, pre}$ 보다 15 °C 낮게  $T_{er}$ 을 선택하였다.

$T_a$ : 이는 등온시효온도로서 유리전이영역 내의 일정온도에서 물리시효가 일어나게 하기 위함이다. 이때 시효동안은 반응이 일어나지 않도록 해야 하며 이를 위하여 연구에서는  $T_a$ 를 최대  $T_{g, pre}-30$  °C 이상으로 상승시키지 않았다. 그리고 이전의 연구결과에 의하면  $T_a$ 를 10 °C 이하로 하였을 때 건조된 헬륨가스를 사용한 경우도 등온시효시 시료 내로 수분이 흡수된다고 하였다.<sup>6,11</sup> 따라서 이를 최소화하기 위하여

**Table 1. Conversions (measured by  $T_g$ ) and Aging Temperatures ( $T_a$ ) for All Specimens**

$T_{g, pre}$ (°C)		$T_a$ (°C)					
76	10	30	-	-	-	-	-
91	10	30	50	-	-	-	-
99	10	30	50	70	-	-	-
110	10	30	50	70	-	-	-
123	10	30	50	70	90	-	-
137	10	30	50	70	90	110	-
150	10	30	50	70	90	110	-
160	10	30	50	70	90	110	130
167	10	30	50	70	90	110	130
177	10	30	50	70	90	110	130

$T_a$ 를 10 °C 이상으로 결정하였다. 본 실험에서 사용한  $T_a$ 와  $T_{g, pre}$ 를 Table 1에 정리하였다.

### 결과 및 고찰

**등온물리시효속도.** 유리상 물질에서 등온물리시효가 진행되는 동안 밀도의 변화가 대수를 취한 시간에 대하여 직선적으로 변화하며 직선적 변화의 기울기를 이용하여 여러 가지 물질에서 물리시효의 특성을 조사한 바 있다.<sup>5</sup> TBA를 이용한 물리시효에 대한 연구에서도 상대강성을 혹은 대수감소율이 대수를 취한 시간에 대하여 직선적으로 변화함을 보고한 바 있다.<sup>6,8,11</sup> Figure 4에는  $T_a=30$  °C에서  $T_g=99$  °C 시료의 시간에 따른 상대강성율의 변화를 나타내었다. 이 그림에서도 대수를 취한 시간에 대해 직선적으로 증가함을 알 수 있다. 따라서 다음의 식으로 등온물리시효속도 ( $R_a$ )를 정의하였다.

$$R_a = \frac{d(G' - G'_0)}{d(\log t_a)} \quad (4)$$

여기서  $G'$ 은 상대강성율로서 일정한  $T_a$ 에서 시간에 따라 변화하는 값이며,  $G'_0$ 은 온도가 원하는  $T_a$ 에 도달한 후 안정화된 후의 값으로 이 값을 이용하여 normalize하였다. 그리고 직선적 변화가 유지되는 시효시간 100-600분까지의 데이터로부터  $R_a$ 를 결정하였다.

시효 후와 제거 후 스펙트럼 ( $T_a=30$  °C). Figure 5와 6는 Figure 3의 온도-시간 순서도에서 -120 °C

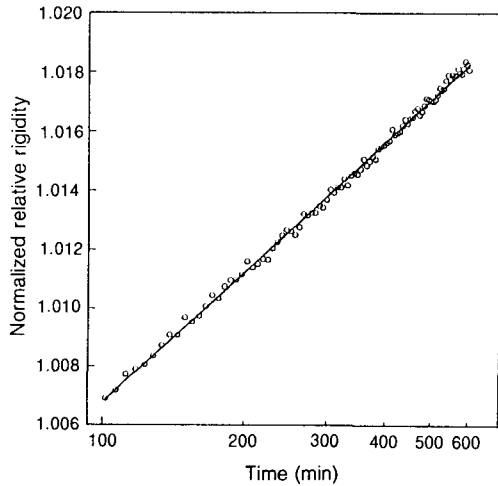


Figure 4. Linear increase of relative rigidity with log (time).

→  $T_g$ 의 온도가열구간에서 상대강성율과 대수감소율의 온도에 따른 변화를 각각 나타내었다. 이 그림에는 서로 다른 경화도 ( $T_g$ 로 76 °C에서 177 °C까지 변화)에 대하여  $T_a=30$  °C에서 600분간 시효된 시편의 온도에 따른 변화(심벌로 표시, 첫번째 가열구간)와 함께, 각각에 대해 시효제거 후의 변화(선으로 표시, 두번째 가열구간)를 동시에 나타내었다. 각  $T_g$ 에서 시효된 것과 시효가 제거된 것을 비교해 보면  $T_a$  근처에서 탄성율과 대수감소율이 차이가 남을 알 수 있으며, 이는 등온물리시효에 의한 효과이다. 이 효과를 자세히 관찰하기 위하여 탄성율의 차이로부터 얻어진 결과 (Figure 9)를 분석할 예정이다.

Figure 5의 상대강성율 스펙트럼을 보면 일정온도에서 여러  $T_g$ 에서의 탄성율 변화(등온탄성율)를 보면 그 변화 양상이 온도에 따라 다르게 나타난다. 즉 약 -70 °C이하에서는 경화도가 증가함에 따라 탄성율이 증가하지만, 약 0 °C이상에서는 오히려 감소한다. 그리고 -70 °C에서 0 °C까지의 범위에서는 그 탄성율 변화가 역전되는 온도구간이다. 0 °C이상에서의 경화도 증가에 따른 탄성율의 감소는 앞서 언급한 변칙(anomaly)현상으로서 실제 복합재료를 설계할 때 고려해야 할 중요한 요소 중의 하나이다.

Figure 6의 대수감소율 스펙트럼을 보면  $T_g=76$  °C 시편에서 약 -75 °C에서 나타나는  $\beta$ -전이 피크가 경화도가 증가함에 따라 피크온도와 최고치가 동시에

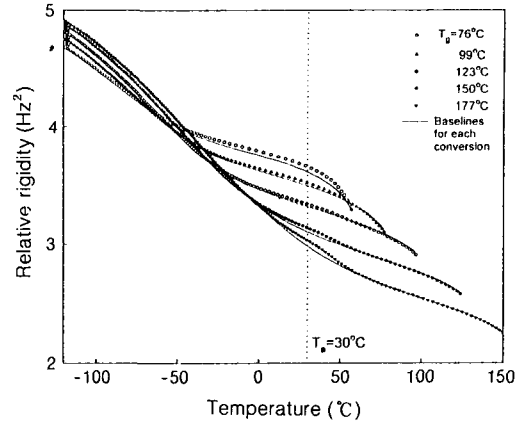


Figure 5. Relative rigidity spectra of aged and deaged specimen for different conversions ( $T_a=30$  °C).

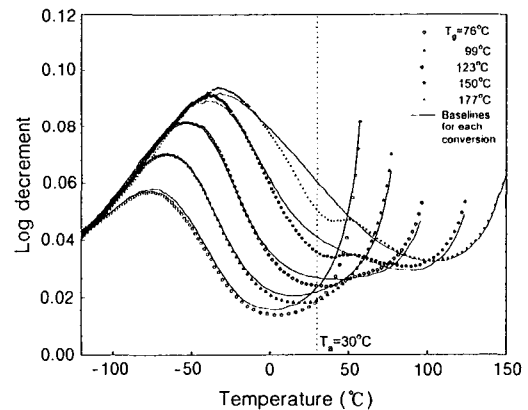


Figure 6. Log decrement spectra of aged and deaged specimen for different conversions ( $T_a=30$  °C).

증가하는 양상을 보이며 완전경화 후에는 약 -30 °C까지 상승한다. 그리고  $\beta$ -전이와 유리전이(이 그림에는 나타나 있지 않음)사이에는 최저치가 존재하는데, 이 최저치가 경화도가 증가함에 따라 높은 쪽으로 이동함과 동시에 그 최저치가 증가한다. 경화도에 따른 최저치의 변화가 시효속도의 변화와 밀접한 관계가 있을 것으로 생각된다.<sup>12</sup>

경화도 ( $T_g$ )와 시효속도 ( $R_a$ ). Figure 7에는  $T_a=10, 30, 50, 70, 90, 110, 130$  °C에서 시효된 시편의 경화도 ( $T_g$ )에 따른 시효속도 ( $R_a$ )의 변화를 나타내었다. 이 그림을 보면 시효온도 10, 30, 50, 70,

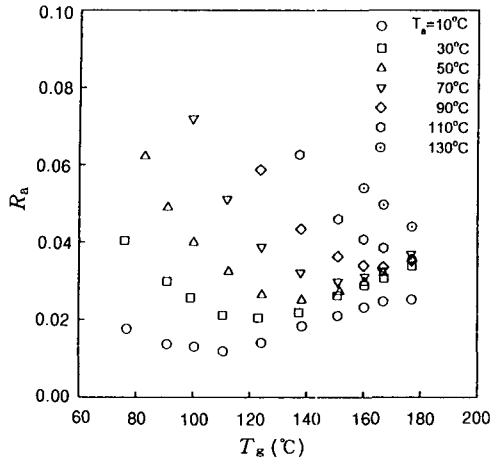
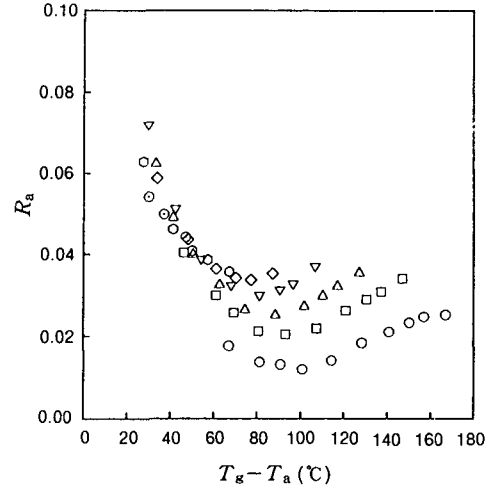


Figure 7. Aging rate ( $R_a$ ) vs. conversion ( $T_g$ ) for different aging temperatures.

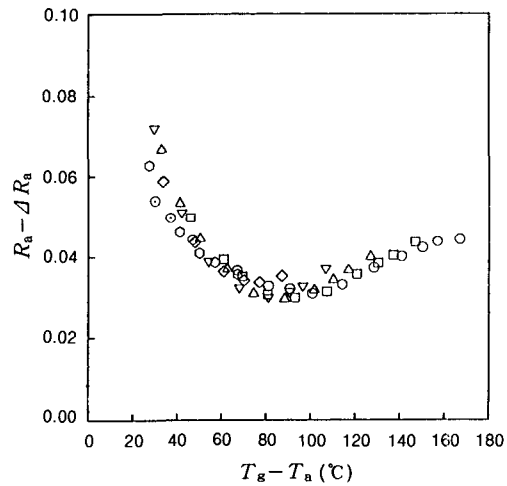
90 °C에서는 시효속도가  $T_g$ 가 증가함에 따라 초기에는 감소하다가 증가하여 최소치가 나타난다. 그런데 이 최소치는 시효온도가 증가함에 따라 높은  $T_g$ 쪽으로 이동한다(앞서 언급한 대수감소율의  $\beta$ -전이와 유리 전이 사이의 최저치 변화와 유사한 점이 있다). 그러나  $T_a=110, 130$  °C와 같이 시효온도가 높은 경우 경화도가 증가함에 따라  $R_a$ 는 계속 감소한다.

Figure 8(a)는 Figure 7의  $R_a$ 를  $(T_g-T_a)$ 의 변화에 따라 다시 그린 것으로 수평으로 이동한 것에 해당한다. 여기서  $(T_g-T_a)$ 는 평형상태의 고무상에서 비평형상태의 유리상까지 떨어진 정도에 해당한다. 이 그림을 보면 수평이동 후  $T_a=70, 90, 110, 130$  °C의 높은 시효온도에서는  $R_a$  값이 한 개의 곡선 위에 놓여지나, 낮은 온도인  $T_a=10, 30, 50$  °C에서는 전체적으로  $R_a$  값이  $T_a$ 가 감소할수록 낮은 값을 가진다. 수평이동의 결과 데이터가 한 곡선 상에 위치한다는 것은 열경화성 수지에서 물리시효는 경화도의 변화 즉 단량체에서 고밀도 가교구조로의 화학구조의 변화에 영향을 받지 않음을 의미하는 것이다.

$T_a=10, 30, 50$  °C에서 수평이동 후 시효속도가 낮은 것은 등온물리시효 동안 시편에 미량의 수분이 흡수되었기 때문으로 생각된다. 이는 TBA를 이용한 완전경화 에폭시/아민계에서나 혹은 다른 열경화성 수지에서 관찰된 결과와 일치하는 것으로 등온시효 후 -70 °C 근처에서 수분 흡수에 의한 스펙트럼 변화



(a) Horizontal shift



(b) Vertical shift

Figure 8. Shifting of aging rate data in Figure 7. (a)  $R_a$  vs.  $(T_g-T_a)$  [horizontal shift] and (b)  $(R_a-\Delta R_a)$  vs.  $(T_g-T_a)$  [horizontal+vertical shift].

가 발생하는 것으로 알려져 있다.<sup>8,11,13</sup> 이와 같은 수분의 흡수로 인하여 물분자와 에폭시 사슬의 히드록시기와 강력한 극성 결합을 형성하여<sup>13-17</sup> 사슬의 운동성이 감소하여 물리시효의 속도가 감소하게 되는 것으로 생각된다.

그러나 Figure 8(b)를 보면 Figure 8(a)의 곡선 상에서 벗어나 있는  $T_a=10, 30, 50$  °C의 데이터를

수직으로 이동하면 결국은 모든 데이터가 하나의 곡선 상에 위치하게 된다. 이는 모든 범위의 시효온도에서 물리시효 과정이 경화도와 무관하다는 것을 의미한다.

Figure 9에는 온도-시간 순서도의 등온시효 후 -120 °C에서  $T_g$ 까지의 2회 연속 시행한 두 scan으로부터 다음의 식을 이용하여 얻어진 탄성율차이 ( $\Delta G'$ )의 결과이다.

$$\Delta G' (\%) = \frac{G'_{aged} - G'_{deaged}}{G'_{deaged}} \times 100 \quad (5)$$

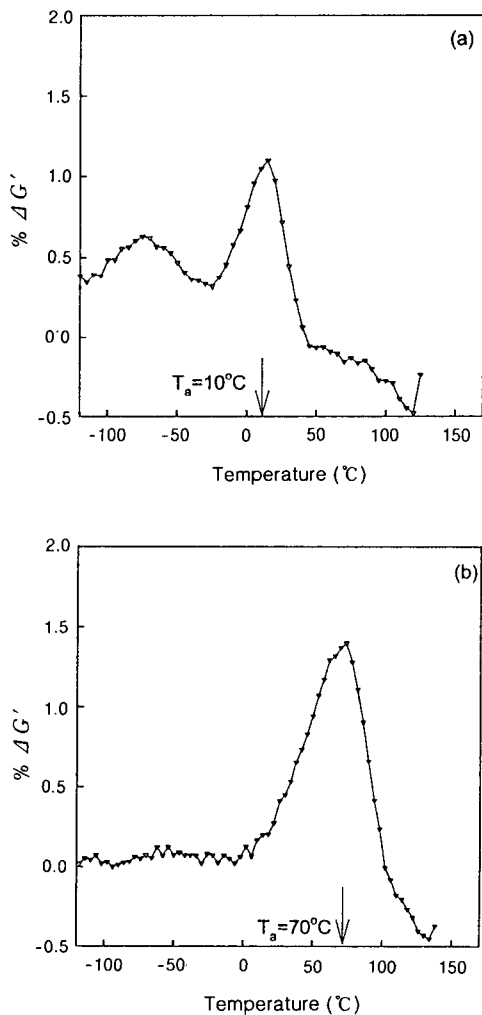


Figure 9. Modulus difference between aged and deaged specimen vs. temperature ( $T_a = 10^\circ\text{C}$  and  $70^\circ\text{C}$ ).

여기서  $G'_{aged}$ 와  $G'_{deaged}$ 는 각각 시효 후와 시효 제거 후의 탄성율이다. 이 결과는  $T_g$ 가  $150^\circ\text{C}$ 인 시료를  $T_a = 10^\circ\text{C}$ 와  $70^\circ\text{C}$ 에서 시효한 것에 대한 탄성율 차이 값이다. 이 그림에서 관찰할 수 있는 것은 각 시효온도에서 피크가 나타나는데 등온물리시효에 의해 탄성율의 증가가 국부적으로 일어남을 보여 주는 것이다.<sup>6,8,11</sup> 그리고  $T_a = 70^\circ\text{C}$ 에서는 없지만  $T_a = 10^\circ\text{C}$ 에서는 수분에 의한 피크가 약  $-70^\circ\text{C}$ 에서 나타난다.

시효온도 ( $T_a$ )와 시효속도 ( $R_a$ ). Figure 10은  $T_a = 10^\circ\text{C}$ 에서  $130^\circ\text{C}$ 까지의 변화에 따른 시효속도의 변화를 Figure 7에서  $T_g$ 를  $80^\circ\text{C}$ 에서  $170^\circ\text{C}$ 까지  $10^\circ\text{C}$  증가시키면서 각  $T_a$ 에 대한  $R_a$  값을 읽은 것과 완전경화 시편에 대한 것을 그린 것이다. 이 그림에서 알 수 있는 것은 대부분의  $T_g$ 에서  $T_a$ 가 증가함에 따라 증가하는 양상을 보이며,  $T_g = 170, 177^\circ\text{C}$ 에서 점차 증가하여 넓은 범위에 걸쳐 약  $50^\circ\text{C}$ 에서 최고치를 나타낸다. 여기서  $70^\circ\text{C}$ 보다 낮은  $T_a$ 에서는 수분의 흡수에 의한  $R_a$ 의 감소가 있음을 고려하여 수분의 효과를 제거하면 그 시효속도가 증가하므로 현재 나타나는 최고치는 오히려 최저치가 되고 최고치는 더 낮은 온도에서 나타날 것이다. Maddox와 Gillham에<sup>11</sup> 의하면 완전 경화된 에폭시수지에서 Figure 10과 같이  $R_a$ 와  $T_a$  곡선에서  $40^\circ\text{C}$  부근에 나타나는 최고치는 대수감소를 스펙트럼상에서 관찰되

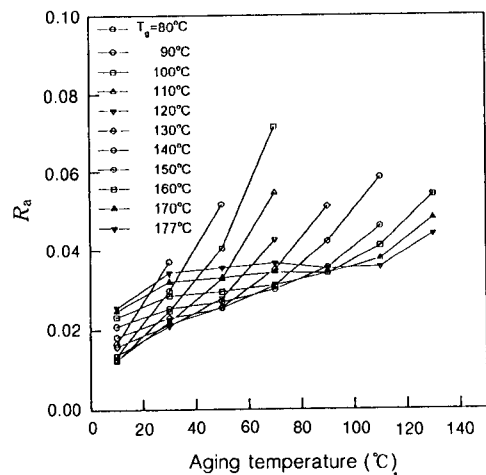


Figure 10. Aging rate ( $R_a$ ) vs. aging temperature ( $T_a$ ) for different conversions.

는  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  정도에서 나타나는  $\beta$ -전이와 관련이 있는 것으로 보고한 바 있다. 그러나 두 최고치 사이에는 온도차이가 너무 크므로 그 연관성을 확신하기가 어려웠으나, 본 실험에서 수분에 의한  $R_a$ 의 감소를 고려하면  $T_g$ 변화에 따른  $R_a$ 와 최고치는 그들이 예측한 대로  $\beta$ -전이 쪽으로 많이 이동할 것으로 생각된다. 따라서  $R_a$ 와  $T_g$  곡선은 결국 대수감소를 곡선과 유사한 모양으로 될 것이다.

### 결 론

다양한 온도와 경화도에서 등온으로 물리시효된 시편의 동역학 스펙트럼으로부터 유리섬유와 에폭시 복합재료에 대한 등온물리시효 효과를 조사하였다. 경화도에 관계없이 시효온도 부근에서 등온물리시효 효과가 탄성율의 경우는 시효되지 않은 경우보다 높게 그리고 대수감소율은 낮게 나타났다. 그리고 시효가 진행되는 동안 직선적으로 변화하는 탄성율로부터 등온물리시효속도를 계산하였으며 이를 각 시효온도와 경화도에 대하여 분석해 본 결과  $T_g=90\text{ }^{\circ}\text{C}$  아래에서는 경화도가 증가함에 따라 감소하다가 증가하는 양상을 보였으며 이상에서는 계속 감소하였다. 그리고 시효속도를 ( $T_g-T_a$ )에 대하여 다시 그려본 결과 평행이동에 의해 테이타가 증첩되고 수직 이동에 의해서도 모든 값이 증첩이 됨을 확인할 수 있었다. 이 증첩이 의미하는 것은 물리시효 과정이 경화반응에 의한 화학구조의 변화와는 무관하다는 것을 의미한다. 그리고 흥미로운 것은 약  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  아래의 시효온도에서 등온시효 동안 수분이 흡수되며, 그로 인해 시효속도가 감소한다는 것이다. 이는 물분자와 사슬의 히드록시기와의 강력한 극성결합으로 사슬의 운동성 감소에 기인하는 것으로 실제 수분에 의한 시효속도의 감소를 고려하면 대수감소율과 시효속도가 밀접한 관계가 있을 것으로 생각된다.

감사의 글: 본 연구는 1999년도 금오공과대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구된 논문으로 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. J. B. Enns and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2831 (1983).
2. X. Wang and J. K. Gillham, *J. Coat. Tech.*, **64**, 37 (1992).
3. K. P. Pang and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 1969 (1989).
4. X. Wang and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 447 (1993).
5. J. M. Hutchingson, *Prog. Polym. Sci.*, **20**, 703 (1995).
6. R. A. Venditti and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 501 (1992).
7. K. P. Pang and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 2115 (1989).
8. R. A. Venditti and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1501 (1992).
9. J. K. Gillham, *Polym. Inter.*, **44**, 262 (1997).
10. A. S. Vallely and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 39 (1997).
11. S. L. Maddox and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 55 (1997).
12. J. K. Lee and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, Accepted (2000).
13. Y. Ozari, R. H. Chow, and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 1189 (1979).
14. S. L. Simon and J. K. Gillham, "Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins", ed. by I. Hamerton, ch. 4, p. 87, Chapman and Hall, London, 1994.
15. J. Klotz, W. Brostow, M. Hess, and W. Veeman, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 1129 (1996).
16. R. A. Pethrick, E. A. Hollins, I. McEwan, E. A. Pollock, D. Hayward, and P. Johncock, *Polym. Inter.*, **39**, 275 (1996).
17. R. A. Pethrick, E. A. Hollins, I. McEwan, A. J. MacKinnin, D. Hayward, L. A. Cannon, S. D. Jenkins, and P. T. McGrail, *Macromolecules*, **29**, 5208 (1996).