

유리분말 및 고무 충전 페놀수지의 열안정성 및 Glass Braid/페놀수지 복합재료의 동역학적 열특성

윤성봉¹ · 조동환^{1,†} · 이건웅²

¹금오공과대학교 고분자공학과, ²한국전기연구원
(2007년 12월 5일 접수, 2007년 12월 12일 채택)

Thermal Stability of Glass Powder and Rubber-Filled Phenolic Resins and Dynamic Mechanical Properties of Glass Braid/Phenolic Composites

Sung Bong Yoon¹, Donghwan Cho^{1,†}, and Geon-Woong Lee²

¹Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi, Gyungbuk 730-701, Korea

²Korea Electrotechnology Research Institute, Changwon 641-120, Korea

(Received December 5, 2007; Accepted December 12, 2007)

요약: 본 연구에서는 페놀수지의 열안정성 그리고 glass braid/페놀수지 복합재료의 동역학적 열특성에 미치는 유리분말 및 액상 니트릴고무(NBR)의 영향을 열중량분석기와 동역학적 열분석기를 이용하여 조사하였다. 수용성 페놀수지에 충전된 유리분말과 NBR은 페놀수지의 열안정성과 복합재료의 저장탄성률 그리고 $\tan \delta$ 변화에 중요한 영향을 미쳤다. 유리분말의 충전은 페놀수지의 열안정성을 향상시키는 반면, NBR의 존재는 특정 온도영역에서 페놀수지의 중량감소를 초래하였다. 충전제의 유·무에 따른 페놀수지의 열안정성은 경화온도뿐만 아니라 경화시간에도 의존하였다. 스트립 형태의 glass braid/페놀수지 복합재료의 저장탄성률과 $\tan \delta$ 의 변화는 유리분말과 NBR이 혼합된 매트릭스의 도입과 경화조건에 의해 크게 영향을 받았다.

Abstract: In the present study, the effect of milled glass powder and liquid-type nitrile rubber (NBR) on the thermal stability of phenolic resin and the dynamic mechanical properties of glass braid/phenolic composites has been investigated by means of thermogravimetric analysis and dynamical mechanical analysis. It was found that both milled glass powder and NBR filled in the waterborne phenolic resin significantly influenced the thermal stability of phenolic resins and the storage modulus and $\tan \delta$ of the composites. The presence of glass powder increased the thermal stability of the phenolic resin, whereas the presence of NBR resulted in the weight loss in the specific temperature range. The thermal stability of the phenolic resins without and with the fillers was dependent not only on the cure temperature but also on the cure time. The variation of the storage modulus and $\tan \delta$ of strip-type glass braid/phenolic composites was also influenced with the introduction of glass powder and NBR to the phenolic matrix as well as by the cure conditions given.

Keywords: glass braid/phenolic composites, fillers, thermal stability, dynamic mechanical properties

1. 서 론

페놀수지는 약 100년 전에 최초로 상업화된 고분자수지로서 지금까지 범용 및 특수 목적으로서 오래 동안 널리 사용되어 왔다. 페놀수지는 열경화성이며, 절연성, 난연성이 우수하며, 탄화율이 매우 높고, 연소

시 유독가스 배출이 다른 고분자수지에 비하여 낮으며, 섬유와 접착성이 우수하다[1]. 경화된 페놀수지는 열분해 시 char를 형성하고 char의 기계적 물성이 높으며, 우수한 내열성과 열흡수 및 열차폐 능력을 지니고 있는 대표적인 고분자수지이다[2,3]. 또한, 분해 후에도 화학적으로도 안정하다. 또한, 섬유강화 복합재료에서 페놀수지 매트릭스(matrix)는 보강섬유들을 지탱하고 외부로부터 하중이 가해질 때 각 섬유로 하중

[†]Corresponding author: e-mail: dcho@kumoh.ac.kr

을 분산시키는 역할을 한다. 섬유강화 페놀수지 복합재료 성형 시 매트릭스를 구성하는 페놀수지의 경화거동은 온도, 시간, 압력 및 성형방법에 따라 영향을 받을 수 있으며, 이는 얻어지는 복합재료의 물성에 영향을 줄 수 있다[4]. 또한 페놀수지 및 그 복합재료의 경화거동뿐만 아니라 열안정성 및 기계적 특성은 수지와 보강섬유는 물론 충전재의 종류 및 함량 등에도 의존하므로 최적의 물성을 얻기 위해서는 이에 대한 충분한 연구가 필요하다.

섬유강화 복합재료의 물성 특히 기계적 특성은 주로 보강섬유에 의해 지배를 받는다. 이는 일반적으로 섬유의 기계적 특성이 매트릭스 수지보다 우수하기 때문이며, 보강섬유를 사용하는 목적과도 직접적인 관계가 있다[5]. 일반적으로 유리는 고분자 매트릭스보다 훨씬 높은 용융온도를 가지며 화염에 노출될 시 유독가스도 거의 없다. 유리섬유강화 페놀수지 복합재료가 삭마(ablation)[6]와 같은 극심한 열화학적, 열물리적 그리고 기계적 환경에 노출될 경우 매트릭스를 보호하고, 2,000°C 이상의 높은 온도에 의해 열분해되고 삭마환경에 노출된 char의 손실을 최소화하여 복합재료 내에서 보강섬유와 함께 유지될 수 있도록 유리분말을 첨가할 수 있다. 또한, 단시간 동안 가해지는 삭마 충격으로부터 복합재료가 구조적으로 안정할 수 있도록 고무상(rubber phase)을 도입하기도 한다.

유리분말(glass powder)은 구조재료에 사용되는 접착제에 발생할 수 있는 크레이징(crazing) 현상을 방지해주는 보강필러로 유용하게 사용되며 가격도 매우 저렴하다[7]. 유리분말은 특히 페놀수지 SMC (sheet molding compound) 공정에서 tack, 점도 및 경화속도를 조절하는데 사용되기도 한다[8]. 이들은 유리섬유를 미세하게 분쇄한 형태이기 때문에 종횡비(aspect ratio)가 상대적으로 낮으므로 복합재료의 보강효과는 연속성 유리섬유나 짧은 유리섬유보다는 떨어진다. 유리분말은 주로 페놀수지, 우레탄수지, 플루오로카본 등에 첨가되며, 플라스틱이나 복합재료의 기계적 특성과 치수안정성을 증가시키기 위해 사용되기도 한다.

페놀수지는 NBR (acrylonitrile-butadiene rubber: nitrile rubber)과 유사한 용해성 파라미터를 가지므로 상호간의 상용성도 좋으며, NBR을 포함하여 diene 고무들과 균일한 블렌드를 형성한다. 페놀수지/NBR 혼합물에서 페놀수지는 적절한 조건에서 고무가 가황(vulcanization)될 때 함께 가교될 수 있다[9].

본 연구의 궁극적인 목적은 유리섬유/페놀수지 복합재료의 열적 특성 및 삭마특성에 미치는 페놀수지에 충전된 유리분말 및 고무의 영향을 조사하는 것이다. 이를 위한 선행연구로서 페놀수지 및 충전재를 포함하는 혼합 페놀수지의 열안정성을 관찰하였다. 또한

여러 다발의 유리섬유로 짜여진 glass braid를 보강재로 사용하고 페놀수지 및 유리분말과 고무가 충전된 혼합 페놀수지를 매트릭스로 구성된 복합재료를 제조하여 그들의 동역학적 열특성을 여러 경화조건에서 조사하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 제조

본 연구에는 KPI(주)에서 제조된 수용성 페놀수지(phenolic resin)가 사용되었다. 실험에 사용된 수용성 페놀수지의 조성 및 기본 특성에 대한 정보는 Table 1에 소개되어 있다. 페놀수지에 사용된 충전재료는 유리분말(milled glass powder, Nippobo사, 일본)과 액상 NBR (Zeon Chemistry사, 미국)이 사용되었다.

동역학적인 열특성 분석을 위한 스트립(strip) 형태의 glass braid/페놀수지 복합재료는 리본 형태의 glass braid에 액상의 레졸계 페놀수지를 함침시켜 제조하였다. 여기서 복합재료 스트립이란 유리섬유로 얇게 braiding된 띠 모양의 보강섬유를 나타낸다. Glass braid는 스트립 또는 시트(sheet) 형태의 시편에 대한 동역학적 열특성을 측정하는데 사용하기 위해 DMA 기기 제조업체로부터 제공된 것을 사용하였다. 각 시편은 경화온도와 경화시간을 달리하여 건조오븐에서 경화시킨 후에 각 측정방법에 적합한 크기에 맞게 잘라서 준비하였다.

스트립 형태의 glass braid/페놀수지 복합재료 시편은 다음과 같은 방법으로 제조하였다. 먼저 롤러를 이용해 페놀수지가 glass braid에 균일하게 함침이 되도록 가볍게 눌러주면서 glass braid와 페놀수지 또는 혼합된 페놀수지의 무게비가 균일하게 1 : 1 (50 : 50% by weight)이 되도록 조절하면서 준비하였다. 얇은 직사각형 모양의 30 × 10 × 0.5 mm³ 크기로 준비된 각 복합재료는 건조오븐 내에서 다음과 같은 세 경화조건에 따라 경화되었다.

Table 1. Typical characteristics of phenolic resin used in this work

Characteristics	Phenol-formaldehyde
Resin Type	Resol
Non-Volatiles, %	74~78
Viscosity, cps	800-1600
pH	7.0~8.0
Water, %	12~14
Flash Point, °C	> 93
Storage Life at 25°C	30 days

1) Glass braid/페놀수지 복합재료: 경화온도 90, 120 및 150°C; 경화시간 30분 일정

2) Glass braid/(페놀수지 + 유리분말) 복합재료: 경화온도 90, 100, 110, 120 및 150°C; 경화시간 30분 및 60분

3) Glass braid/(페놀수지 + 유리분말 + NBR) 복합재료: 경화온도 90, 100, 110, 120 및 150°C; 경화시간 30분 및 60분

2.2. 분석

수용성 페놀수지 및 충전제가 들어 있는 혼합 페놀수지의 열안정성을 측정하기 위해 열중량분석기(Thermogravimetric Analyzer, TGA 951, Du Pont)를 사용하였다. 시편 준비과정은 다음과 같다. DSC용 알루미늄 pan에 피펫을 사용하여 페놀수지를 한 방울 떨어뜨린 후, 주어진 실험계획에 따라 건조오븐에서 경화온도와 경화시간을 달리하여 부분 또는 완전 경화시켰다. 경화 후 알루미늄 pan을 벗겨내어 경화된 수지를 얻었다. 이를 저속 다이아몬드 톱(low-speed diamond saw: Buehler Co.)을 사용하여 약 20 mg 정도의 직육면체 모양이 되도록 균일한 형태로 절단한 후에 TGA 분석을 위한 시편으로 사용하였다. 분당 10°C의 승온속도로 상온부터 800°C까지 분당 80 cc의 질소가스를 공급해 주면서 TGA를 측정하였다.

페놀수지 및 충전제에 따른 여러 가지 조성의 glass braid/페놀수지 복합재료 스트립의 저장탄성률, 손실탄성률 그리고 $\tan \delta$ 같은 동역학적 열특성 거동을 조사하기 위하여 동역학적 분석기(Dynamic Mechanical Analyzer, DMA 938, TA Instruments)를 이용하여 상온에서 500°C까지 분당 50 cc의 질소분위기 하에서 실험을 수행하였다. DMA 측정에 사용한 승온속도는 분당 2°C로 각각의 복합재료 시편이 장치 내 가열로에서 열적으로 충분히 평행상태에 도달할 수 있도록 하였다. 측정은 single cantilever mode에서 진동이 동역학적으로 가해지는 조건 하에서 진행되었다. 사용된 진동수는 1 Hz로 고정시켰고, oscillation amplitude는 0.2 mm로 일정하게 해주었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 페놀수지의 열안정성에 미치는 첨가제의 영향

Figure 1은 본 연구에 사용된 페놀수지의 열안정성을 공급받은 상태 그대로 경화하지 않은(uncured) 페놀수지와 이를 150°C에서 각각 1시간, 2시간, 3시간 동안 경화시킨 페놀수지에 대한 결과를 보여준다. 경화되지 않은 페놀수지에서 약 150°C 이전의 초기단계에서 수분의 휘발에 의한 중량감소가 약 20% 정도 발

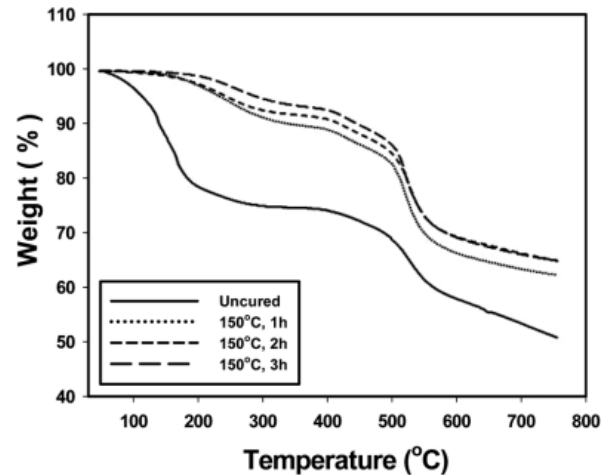


Figure 1. A comparison of the thermal stabilities measured for uncured and cured phenolic resins showing cure time effect.

생하였다. 그 이후의 온도에 따른 중량변화는 경화된 페놀수지와 거의 유사한 거동을 보여주었다. 경화된 수지의 경우에는 경화시간이 길수록 페놀수지의 열안정성도 향상되었다. 경화시간에 따른 중량변화 곡선의 모양은 크게 달라지지 않았다.

경화된 페놀수지는 세 단계의 중량감소 변화를 보여주었다. 먼저 1차 중량감소는 약 200°C 부근에서 발생하였다. 이것은 페놀수지의 축합반응으로 인하여 화학구조가 변화되면서 H₂O가 부가적으로 발생하였기 때문인 것으로 판단된다[10]. 약 400°C 부근에서 발생한 2차 중량감소는 2차적인 화학구조의 변환 때문이다[4]. 즉, 이 온도영역에서 경화된 수지의 분해가 발생하면서 고리화반응이 진행된다. 그리고 약 500°C 이상에서 발생하는 두드러진 3차 중량감소는 수지의 분해가 계속되면서 화학적 변화가 두드러지게 발생하면서 망상구조가 붕괴되고, 지방족 결합들이 끊어지고, 탄화수소 잔여물들의 제거반응이 일어나기 때문이다[11]. 경화되지 않은 페놀수지는 800°C 부근에서 약 49%의 잔여중량을 보여주었다. 이는 페놀수지의 탄소수율(carbon yield)이 약 49%라는 것을 나타낸다. 경화된 수지의 경우 이 온도에서 탄소수율은 약 62~65%이었다. 이러한 증가는 150°C에서 경화 시 페놀수지에 존재하고 있는 용매들이 완전히 제거되었기 때문이다. 경화시간이 증가할수록 페놀수지의 열안정성은 모든 온도 구간에서 증가하였으며, 2시간 이상 경화시킨 페놀수지의 500°C 이상에서 열안정성과 750°C에서의 탄소수율은 거의 동일하였다.

Figure 2는 페놀수지에 유리분말을 충전시켜 혼합한 후 여러 가지 경화 조건에서 준비한 시료에 대하여 질소분위기에서 관찰한 TGA 결과를 보여준다. 이 실

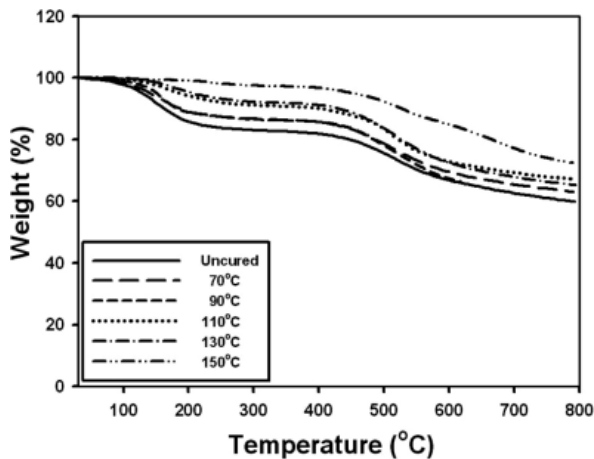


Figure 2. A comparison of the thermal stabilities measured for phenolic resin filled with milled glass powder resins uncured and cured for 30 min at various temperatures.

험에 사용한 시료의 조성은 다음과 같다. 페놀수지 84%, 유리분말 15%, 카본블랙(carbon black) 0.3% 그리고 zinc stearate 0.7%이다. 편의상 이 시료에 대한 표기는 페놀수지 + 유리분말로 한다. 결과는 경화되지 않은 페놀수지와 70°C부터 130°C까지 20°C 간격으로 각각 30분 동안 경화된 페놀수지 + 유리분말에 대한 온도 변화에 따른 중량감소의 변화를 나타낸다. 전체적인 열안정성 거동을 보면, Figure 1에서 순수한 페놀수지의 경우와 흡사하나, 유리분말이 포함된 경우에는 중량감소가 주로 두 온도영역에서 발생한 것을 확인할 수 있다. 특히, 약 400°C 부근에서 중량감소 변화가 뚜렷하게 나타나지 않았고, 중량감소율도 다소 줄어들어 열안정성이 전반적으로 향상되었다고 판단할 수 있다. 그 이유는 이 온도 영역에서 열적으로 안정한 유리분말이 15% 첨가되었기 때문이다. 경화하지 않은 페놀수지 + 유리분말 시편의 열안정성이 가장 낮았으며, 경화온도가 증가함에 따라 열안정성도 두드러지게 증가하였다. 특히 150°C에서 경화된 혼합 페놀수지의 경우에는 200°C 영역에서 나타나는 초기 중량감소도 없이 약 400°C까지 상대적으로 안정한 거동을 보여주었다. 또한, 탄소수율도 경화온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보여주었으며, 150°C에서 경화된 경우에는 첨가된 유리분말과 카본블랙 함량이 반영되어 탄소수율이 거의 75%에 이르렀다.

Figure 3은 페놀수지 + 유리분말에 NBR을 혼합한 후 경화된 혼합수지에 대한 열안정성을 경화된 페놀수지 + 유리분말 혼합수지와 비교한 결과이다. 그 조성은 다음과 같다. 페놀수지 76%, 유리분말 15%, 액상 NBR 8%, 카본블랙 0.3% 그리고 zinc stearate 0.7%이다. 앞의 페놀수지 + 유리분말 매트릭스와 차이는 NBR 함량만큼 페놀수지 함량이 적다는 것이다. 이

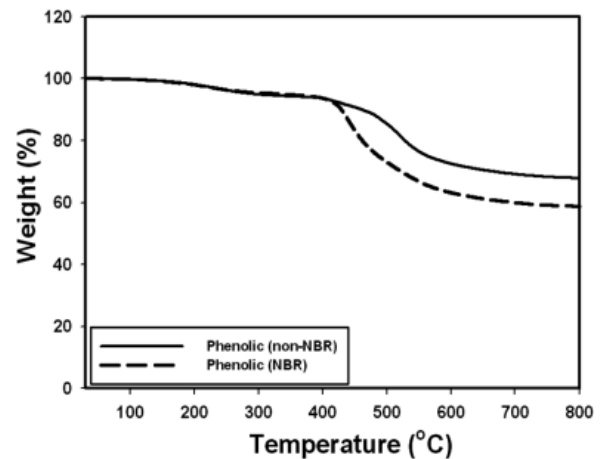


Figure 3. TGA thermograms of (phenolic + glass powder) resins without and with NBR.

혼합 페놀수지의 이름은 편의상 페놀수지 + 유리분말 + NBR로 일컫는다. 결과에서 보는 바와 같이, NBR의 존재가 400°C 이상에서 수지의 열안정성을 크게 저하시켰다. 첨가된 8 wt% NBR 성분만큼 중량감소가 일어났으며, 탄소수율은 페놀수지 + 유리분말 시편이 약 66%인 반면, 페놀수지 + 유리분말 + NBR은 약 58% 정도인 것으로 조사되었다. 이는 400°C 이전에서 발생하는 중량감소는 NBR의 열분해 때문이다. 400°C 이전에서의 혼합수지의 열안정성은 NBR의 유·무에 관계없이 거의 동일한 거동을 보여주었다.

Figure 4는 경화되지 않은 페놀수지 + 유리분말 + NBR 혼합수지와 70°C부터 150°C까지 20°C씩 경화온도를 상승시키면서 30분 동안 경화시킨 페놀수지 + 유리분말 + NBR 수지에 대하여 질소분위기에서 측정된 TGA 결과이다. 경화된 혼합 페놀수지의 열안정성은 경화되지 않은 것보다 전체 온도 구간에서 더 높았다. 경화온도가 높을수록 열안정성은 향상되었다. 특히, 150°C에서 경화된 경우 열안정성이 가장 크게 향상되었으며, 130°C 이하의 경화온도에서는 경화온도가 높을수록 열안정성은 다소 증가하였으나, 그 향상 정도는 두드러지지 않았다. 서로 다른 조건에서 경화된 페놀수지 + 유리분말 + NBR 시편의 800°C에서의 잔여중량은 Figure 2에서 보여준 페놀수지 + 유리분말 시편에 대한 것보다 더 낮았다. 또한, Figure 3에서 나타났듯이, 페놀수지 내에 NBR의 존재 때문에 400°C 부근에서의 중량감소 폭이 더욱 크게 발생하였다.

3.2. Glass Braid/페놀수지 복합재료의 동역학적 열특성

스트립 형태의 glass braid/페놀수지 복합재료에 대하여 온도변화에 따른 동역학적 열특성을 조사하였다. Glass braid에 액상의 열경화성 고분자 수지를 함침시

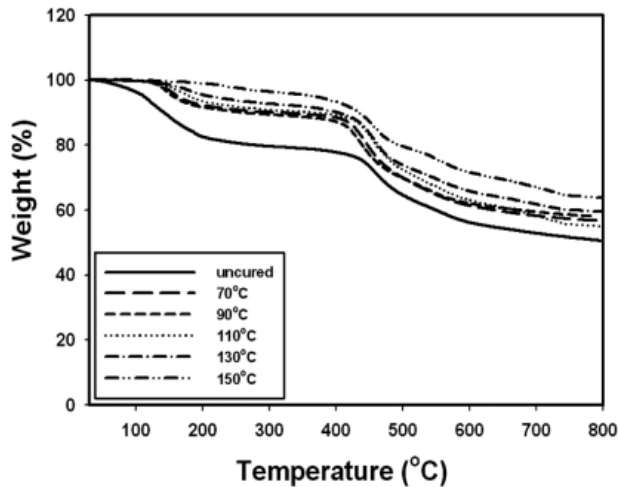


Figure 4. A comparison of the thermal stabilities of (phenolic + glass powder + NBR) resins uncured and cured for 30 min at various temperatures.

켜 경화온도 별로 수지의 경화 정도를 다르게 하여 시편을 준비하면, 보강섬유 내에 분포되어 있는 매트릭스 수지의 경화거동을 이해하는데 도움이 된다[12]. 아울러 매트릭스 수지의 경화 정도에 따른 유리섬유/페놀수지 복합재료의 특성 변화에 대한 유용한 정보를 제공하여 준다.

Figure 5에 묘사된 ‘uncured’ 시편은 공급받은 상태로 전혀 경화되지 않은 순수 페놀수지가 glass braid에 함침되어 있는 복합재료 시편을 의미하며, 나머지 세 결과는 90, 120, 그리고 150°C에서 각각 30분 동안 경화된 glass braid/페놀수지 복합재료에 대한 것이다. 먼저 경화되지 않은 것과 90°C에서 부분경화된 시편에서 100°C 이후의 저장탄성률(E') 값의 변화는 거의 비슷하였다. 100°C 이전에서 보여주는 90°C에서 경화된 시편의 초기 저장탄성률 값이 높은 이유는 부분경화된 상태에서 스트립 형태의 복합재료 시편은 비교적 유연성이 적은 상태를 유지하고 있었기 때문이다. 온도가 상승함에 따라 페놀수지의 점도가 낮아지면서 저장탄성률 값도 급격하게 떨어진다. 약 110°C 이후에서 페놀수지는 다시 초기에 경험한 온도보다 높은 온도를 경험하면서 겔화(gelation)되고 점도가 높아지면서 저장탄성률은 급격하게 상승한다. 이러한 탄성률 값의 상승은 경화가 거의 완료되는 약 160°C까지 진행된다. 이때 glass braid 내에 함침되어 있는 페놀수지 매트릭스는 전형적인 열경화성 수지의 거동과 같이, 분자간 사슬이 서로 가교된 구조를 이루고 있다. 약 160°C까지 온도가 상승함에 따라 수지의 경화도는 상승하며 유리화(vitrification)가 이루어진다. 경화가 완료된 상태에서 예상되는 수지의 분자량은 거의 무한대

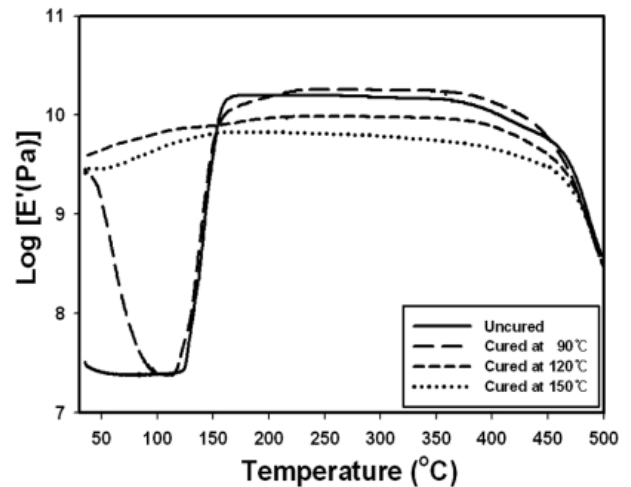


Figure 5. Variation of the storage modulus of glass braid/phenolic composites uncured and cured for 30 min at various temperatures. The ratio of glass braid to phenolic resin is 1 (50 : 50% by weight).

이며, 분자사슬들은 3차원적인 망상구조를 이루고 있어 분자의 움직임과 유연성이 크게 둔화되는 반면, 강성 또는 강직성은 크게 증가한다[12].

이러한 상태에 도달된 이후에는 온도가 상승하여도 복합재료의 저장탄성률 및 다른 물성 변화에 두드러진 변화가 나타나지 않았다. Figure 5에서 160°C 이후의 비교적 일정한 $\log E'$ 값은 이러한 설명을 뒷받침해 주는 결과이다. 약 380°C 부근에서 저장탄성률 값의 감소는 앞서 언급한 glass braid와 함께 존재하고 있는 페놀수지 매트릭스의 2차 화학구조 변화를 동반한 열분해 때문이다. 앞의 TGA 결과에서 언급한 바와 같이, 페놀수지는 약 380°C 부근에서 가장 두드러진 중량감소를 나타내었으며, 이는 Figure 5의 380°C 이후 온도에서 일어나는 저장탄성률 값의 감소와 일치한다.

경화되지 않은 페놀수지의 경우에는 100°C 이전에서 초기 저장탄성률 값이 매우 낮다. 이는 액체상태의 수지가 glass braid에 그대로 함침되어 있는 상태로 측정되었기 때문이다. 겔화와 유리화가 이어서 진행되는 110°C 이후에서의 온도변화에 따른 $\log E'$ 값의 변화는 90°C에서 경화된 시편에서 언급된 동역학적 열특성 거동을 거의 그대로 따르고 있다. 120°C와 150°C에서 경화된 시편의 경우 100°C 이전에서의 저장탄성률 값이 경화되지 않았거나 90°C에서 경화된 경우보다 훨씬 높다. 그 이유는 DMA 측정 전에 시편들이 이미 부분 또는 대부분 경화된 조건에 노출된 상태로 수지는 이미 부분적으로나 3차원 구조를 형성하고 강성도 높으며, 보강 glass braid와 함께 상대적으로 높은 강직성을 지니고 있기 때문이다[12]. 120°C에서 경화된 시

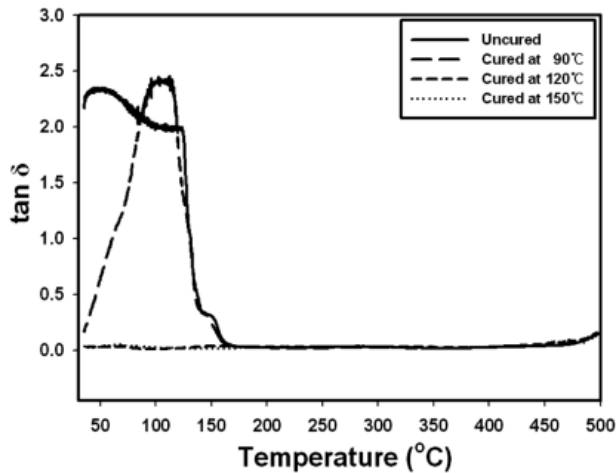


Figure 6. Variation of the $\tan \delta$ of glass braid/phenolic composites uncured and cured for 30 min at various temperatures.

편의 경우에는 온도가 상승함에 따라 저장탄성률 값이 서서히 상승하다가 역시 경화가 완료된 이후에는 그 상승 정도가 둔화되었다. 그러나 150°C에서 경화된 경우에는 이미 측정 전에 수지의 대부분이 경화되었기 때문에 160°C 이후에도 저장탄성률 값은 거의 일정하게 유지되다가 페놀수지의 분해온도 가까이에서 크게 감소되었다.

경화된 상태에서 최종 저장탄성률 값은 경화온도가 낮을수록 오히려 더 높은 값을 나타내었다. 즉, 90°C에서 경화된 것이 가장 크고 120°C 그리고 150°C 순으로 낮다. 그 이유는 부분 경화된 페놀수지는 화학적으로 경화가 완료되지 않은 상태에 있으므로 후속 열처리 과정 동안 부가적으로 열경화될 수 있기 때문이다. 따라서, DMA 측정에서 적용된 2°C/min의 낮은 승온속도에서 부분경화된 페놀수지는 로(furnace) 내부에서 서서히 부가적인 열경화 반응을 진행하며, 3차원 망상구조와 더 높은 경화도를 가질 수 있는 환경에 놓이게 된다. 그러므로 90°C에서 경화된 복합재료 시편이 가장 높은 저장탄성률 값을 갖고, 측정 전에 150°C에서 이미 대부분의 경화가 이루어진 시편의 경우, 후속 경화반응에 참여할 분자사슬들이 상대적으로 적기 때문에 저장탄성률 값은 오히려 가장 낮은 것으로 설명할 수 있다.

Figure 6은 Figure 5에 사용된 시편에 대한 온도변화에 따른 $\tan \delta$ 의 변화를 보여준다. $\tan \delta$ 는 DMA 측정에서 손실탄성률/저장탄성률 비로부터 얻어지며, 이 값의 세기는 그 재료의 damping 특성과도 밀접한 관계가 있다. 결과에서 보는 바와 같이, 120°C와 150°C에서 경화된 glass braid/페놀수지 복합재료의 $\tan \delta$ 값

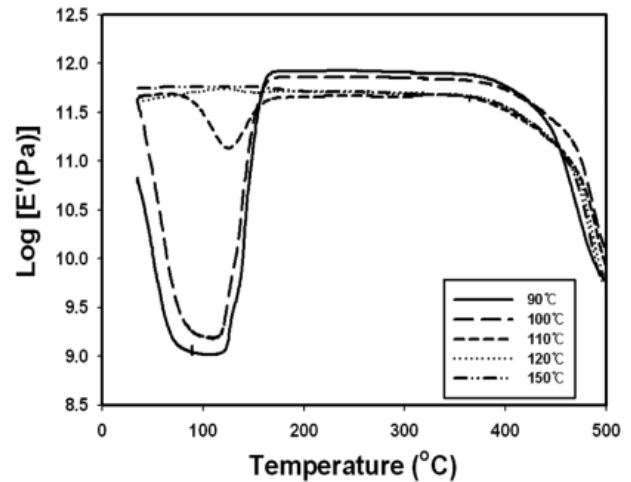


Figure 7. Variation of the storage modulus of glass braid/(phenolic + glass powder) composites cured for 30 min at various temperatures. The ratio of glass braid to mixed phenolic resin is 1 (50 : 50% by weight).

이 경화되지 않은 것과 90°C에서 경화된 것보다 현저하게 낮음을 확인할 수 있다. 이는 페놀수지가 경화된 상태에서 동역학적 하중을 흡수할 수 있는 능력이 크게 줄어들었기 때문이다. 즉, damping 효과가 크게 감소하였음을 의미한다[13]. 반면, 90°C에서 경화된 시편은 경화가 완료되기 전인 160°C 이하 온도에서 높은 $\tan \delta$ 피크를 보여주었다. 경화되지 않은 것과 90°C에서 경화된 경우 모두 약 160°C 이후에는 $\tan \delta$ 값이 거의 0에 이르렀다. 이는 DMA 측정 중에 glass braid에 함침되어 있는 페놀수지가 로 내부에서 완전히 경화되면서 섬유보강 효과와 함께 damping 특성을 상실했기 때문이다. Figure 5에서 보여주는 거동과 비교해 볼 때, 수지가 경화된 후 증가된 저장탄성률이 거의 일정하게 유지되는 온도영역에서 $\tan \delta$ 값은 거의 0에 가까웠다. 즉, 이 온도영역에서 저장탄성률은 그대로 유지되면서 손실된 탄성률은 거의 없음을 의미한다.

3.3. Glass Braid/페놀수지 복합재료의 동역학적 열특성에 미치는 유리분말의 영향

Figure 7과 Figure 8은 여러 가지 경화온도에서 각각 30분과 60분 동안 경화시킨 후 얻어진 glass braid/(페놀수지 + 유리분말) 복합재료에 대하여 측정온도에 따른 저장탄성률의 변화를 조사한 결과이다. 이 복합재료 매트릭스로 사용된 혼합 페놀수지의 조성은 앞에 언급한 바와 같이, 84%에 유리분말 15%, carbon black 0.3% 그리고 zinc stearate 0.7%가 포함되어 있다. 결과는 전반적으로 Figure 5에서 묘사된 저장탄성률 거동과 매우 유사하였다. 이러한 거동 변화는 크게 네

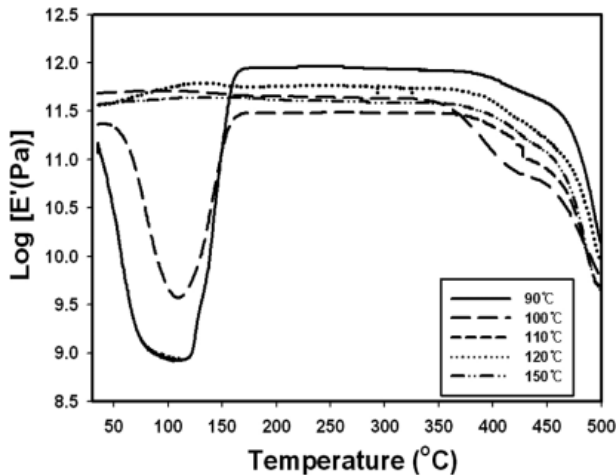


Figure 8. Variation of the storage modulus of glass braid/phenolic + glass powder) composites cured for 60 min at various temperatures.

온도구간으로 구분할 수 있다. 첫째, 110°C 이전, 둘째, 110~160°C, 셋째, 160~380°C, 넷째, 380°C 이후이다. 각 온도구간에서 관찰된 저장탄성률 값의 변화에 대한 분자운동 관점에서의 설명은 Figure 5에 언급한 바와 유사하다.

먼저 Figure 7에서 보는 바와 같이, 90°C와 100°C에서 30분 동안 경화된 복합재료의 경우, 측정온도 110°C 이전과 이후에서 저장탄성률 값의 변화는 순수한 페놀수지를 사용한 복합재료 시편의 경우(Figure 5)와 비슷하였다. 그러나 경화된 상태에서 즉 측정온도 160°C 이후에서 얻어진 $\log E'$ 값은 Figure 5에서 얻어진 결과보다도 높았다. 이는 페놀수지에 첨가된 15%의 유리분말의 존재가 스트립 형태의 복합재료의 저장탄성률을 크게 향상시켜 주었기 때문이다. 즉, glass braid 사이에 함침된 페놀수지와 함께 분포되어 있는 유리분말이 복합재료의 보강효과에 크게 기여하였음을 나타낸다.

100°C에서 부분경화된 경우 측정온도 160°C 이전에 저장탄성률 값이 90°C에서 부분경화된 것보다 다소 높은 반면, 160°C 이후의 저장탄성률 값은 다소 낮았다. 이런 이유도 앞의 Figure 5에서 언급된 후속 경화반응 관점에서 설명될 수 있다. 110°C에서 부분경화된 경우에는 70~160°C 사이에서 상대적으로 작은 피크를 보여주었다. 즉, 90°C와 100°C에서 경화된 시편과 120°C와 150°C에서 경화된 시편으로부터 얻은 결과의 중간적 거동을 나타내었다. 이러한 결과는 이 온도조건에서 혼합 페놀수지의 경화가 어느 정도 이루어졌음을 의미한다. Figure 7에서 주어진 경화조건에서 얻어진 측정온도 160°C와 380°C 사이의 $\log E'$ 값은 Figure 5에서 얻어진 것보다 더 높았다. 또한 이 온도

영역에서 $\log E'$ 값은 낮은 온도(90, 100°C)에서 경화된 것이 더 높은 온도에서 경화된 것보다 더 높았다. 이것에 대한 이유는 Figure 5에서 제시한 설명과 유사하다.

Figure 8은 각 경화온도에서 60분 동안 경화시킨 glass braid(페놀수지 + 유리분말) 복합재료에 대하여 얻은 DMA 결과이다. 30분에서 60분으로 경화시간이 2배로 증가하였음에도 불구하고 90°C에서 경화된 복합재료의 저장탄성률 거동에는 큰 차이가 관찰되지 않았다. 다만 측정온도 160~380°C 영역에서의 저장탄성률 값이 다소 증가하였음을 알 수 있다. 그러나, 100°C의 경우에는 60분 동안의 경화가 시편의 저장탄성률을 변화시켰다. 측정온도 160°C 이전에 $\log E'$ 값의 변화 폭이 크게 줄었으며, 160°C 이후의 $\log E'$ 값도 오히려 가장 낮게 나타났다. 이는 60분의 경화가 페놀수지 + 유리분말의 경화반응을 더욱 많이 진행시켰으며, 결과적으로 내부에서 진행되는 후속 경화반응을 크게 줄어든 것을 함축하고 있다. 또한, 60분의 경화가 110°C에서 30분간 부분경화된 시편에서 관찰된 160°C 이전의 피크를 사라지게 하였다. 120°C 이상에서 30분 동안 경화된 복합재료의 저장탄성률 변화는 Figure 7에서 30분 동안 경화한 것과 유사한 결과를 보여주었다. 즉 이 온도 이상에서 경화된 복합재료의 동역학적 열특성에 경화시간은 크게 영향을 주지 않는 것으로 사료되었다.

3.4. Glass Braid/페놀수지 복합재료의 동역학적 열특성에 미치는 유리분말 및 NBR 고무의 영향

Figure 9부터 Figure 12까지는 90, 100, 110°C에서 각각 30분(Figures 9와 10)과 60분(Figures 11과 12) 동안 경화시킨 후 얻어진 glass braid(페놀수지 + 유리분말 + NBR) 복합재료에 대하여 측정온도에 따른 저장탄성률과 $\tan \delta$ 변화를 관찰한 결과이다. 이 복합재료 제조에 사용된 혼합 페놀수지 매트릭스는 페놀수지 76%에 유리섬유 분말 15%, 액상 NBR고무 8%, carbon black 0.3% 그리고 zinc stearate 0.7%가 혼합된 것이다.

Figure 9와 Figure 11에서 볼 수 있듯이, 앞에 소개된 DMA 결과와 차이는 약 360°C 부근에서 저장탄성률이 급격하게 감소하다가 약 400°C 이후에서 다시 증가한다는 것이다. 이는 페놀수지가 분해되는 온도와 비슷한 영역에서 수지에 분산되어 있는 NBR이 함께 분해되면서 400°C 부근에서 딱딱해지며 페놀수지를 결속시켜 혼합 페놀수지의 stiffness를 다소 향상시키기 때문인 것으로 판단된다.

앞에서 언급한 온도에 따른 DMA 거동들이 NBR 고무가 존재하는 경우에도 유사하게 관찰되었다. 90°C에서 경화된 복합재료 경우, 저장탄성률 값이 100°C와

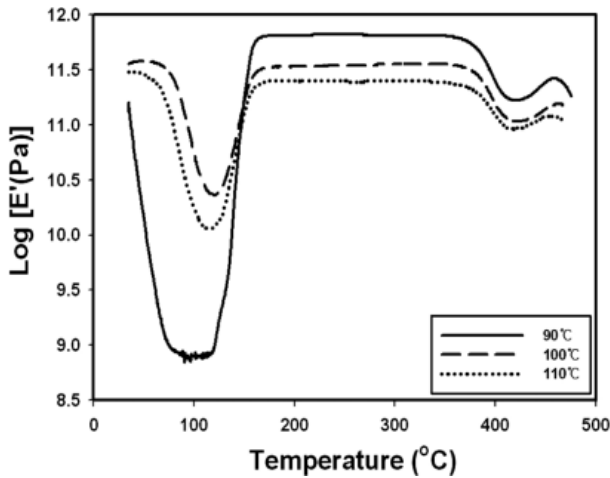


Figure 9. Variation of the storage modulus of glass braid/ (phenolic + glass powder + NBR) composites cured for 30 min at various temperatures. The ratio of glass braid to mixed phenolic resin is 1 (50 : 50% by weight).

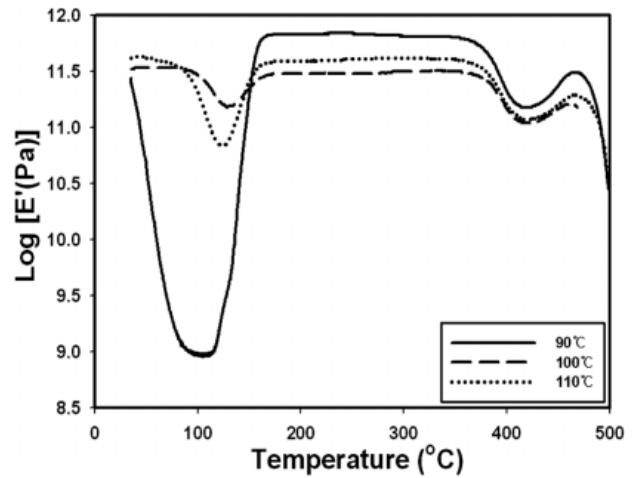


Figure 11. Variation of the storage modulus of glass braid/ (phenolic + glass powder + NBR) composites cured for 60 min at various temperatures.

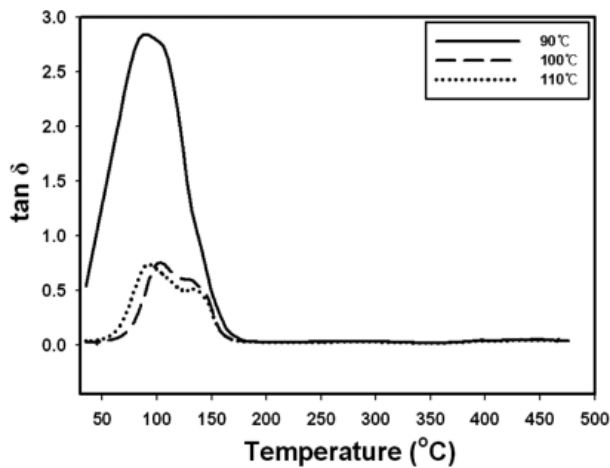


Figure 10. Variations of the $\tan \delta$ of glass braid/ (phenolic + glass powder + NBR) composites cured for 30 min at various temperatures.

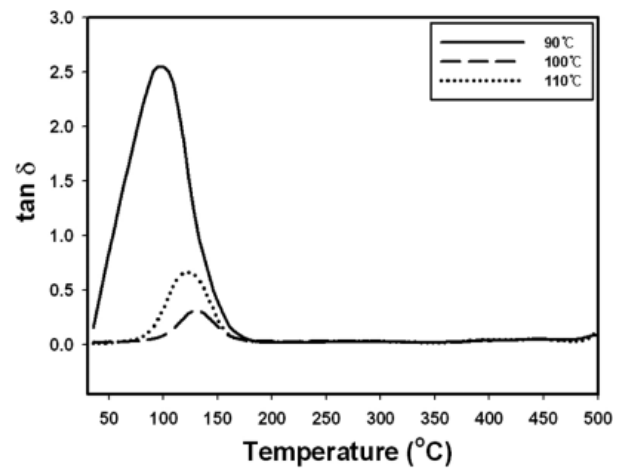


Figure 12. Variation of the $\tan \delta$ of glass braid/ (phenolic + glass powder + NBR) composites cured for 60 min at various temperatures.

110°C에서 경화된 복합재료보다 높았으며, 경화온도가 높을수록 160°C 이전의 저장탄성률의 변화 폭이 상대적으로 작았다. 60분 경화된 결과를 30분에 대한 것과 비교할 때, 160°C 이전에서 log E' 값의 변화 폭은 크게 줄어들면서 측정온도 110~130°C 사이에서 최저점을 갖는 피크를 보여주었다. 측정온도 160~380°C 사이의 온도영역에서의 저장탄성률 값도 60분 동안 경화한 경우가 30분의 경화한 경우보다 다소 크게 나타났다. 그러나 90°C에서 경화된 경우에서 glass braid/ (페놀수지 + 유리분말 + NBR) 복합재료의 저장탄성률 값이 glass braid/ (페놀수지 + 유리분말) 복합재료보다 약간 낮은 것으로 확인되었다. 이는 수지 내에 포함된 NBR이 스트립 형태의 복합재료의 유연성 향

상에 기여했기 때문인 것으로 판단된다. $\tan \delta$ 값의 변화에서도 90°C에서 30분 동안 경화된 복합재료가 60분 동안 경화된 경우보다 다소 높은 $\tan \delta$ 값을 보여 주었다. 이는 90°C에서 30분 동안 경화된 glass braid/페놀수지 복합재료의 경우(Figure 6)에서 얻어진 $\tan \delta$ 값보다도 다소 높다. 이러한 높은 $\tan \delta$ 값, 즉 damping 특성도 페놀수지 내에 존재하고 있는 NBR 때문인 것으로 사료된다.

100°C에서 30분 동안 경화된 복합재료가 60분보다 다소 높은 $\tan \delta$ 값을 보여주었다. 그러나, 110°C에서 경화된 경우에는 $\tan \delta$ 값의 큰 차이는 관찰되지 않았다. 지금까지 얻어진 모든 DMA 결과에서 경화되지 않은 또는 부분경화된 시편의 최대 $\tan \delta$ 값은 약

100°C 부근에서 관찰되었다. 이 온도는 페놀수지가 겔화되기 전 가장 낮은 점도를 유지하고 있는 온도와 일치하는 결과다.

4. 결 론

본 연구에서는 페놀수지의 열안정성 그리고 glass braid/페놀수지 복합재료의 동역학적 열특성에 미치는 유리분말 및 액상 NBR의 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론은 얻었다.

유리분말의 충전은 페놀수지의 열안정성을 향상시키는 반면, NBR의 충전은 400°C 부근에서 혼합 페놀수지의 두드러진 중량감소를 초래하였다. 페놀수지 및 혼합 페놀수지는 경화시간이 길어질수록 열적으로 안정하였고, 동일한 경화시간에서는 경화온도가 높을수록 열안정성이 크게 향상되었다.

스트립 형태의 glass braid/페놀수지 복합재료의 동역학적 열특성을 조사한 결과, 복합재료의 저장탄성률은 페놀수지 매트릭스에 유리분말 충전에 의해서 크게 증가하였다. 그러나 페놀수지 + 유리분말 혼합 매트릭스에 NBR 충전은 저장탄성률을 다소 감소시켰으나, $\tan \delta$ 값은 크게 향상되었다. 또한, 경화된 상태에서의 최종 저장탄성률 값은 경화온도가 낮을수록 더 높은 값을 나타내었다.

페놀수지와 유리분말이 혼합된 수지에 액상 NBR를 충전시킨 경우, 300°C 근처에서 페놀수지 사이에 존재하는 고무 성분의 가교에 의해 복합재료의 저장탄성률이 다시 증가하는 현상을 나타내었다. 또한 NBR이 포함되지 않은 glass braid/페놀수지 복합재료보다 $\tan \delta$ 값이 크게 향상되었다.

감사의 글

본 연구는 금오공과대학교의 학술연구비지원사업에 의해서 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. A. Knop and L. A. Pilato, Phenolic Resins: Chemistry, Applications and Performance, Berlin, Springer-Verlag (1985).
2. K. Sutton, An Experimental Study of A Carbon-Phenolic Ablation Material, NASA Technical Note, NASA TN D-5930 (1970).
3. A. B Strong, Fundamentals of Composites Manufacturing: Materials, Methods, and Applications, Society of Manufacturing Engineers, Dearborn, Chapter 9 (1989).
4. D. Cho, H. S. Kang, H. C. Park, H. S. Ha, B. I. Yoon, and K. S. Kim, *Polymer (Korea)*, **20**, 650 (1996).
5. D. Hull, An introduction to composite materials, Cambridge University Press, Cambridge, Chapter 2 (1981).
6. D. Cho, J. Y. Lee, and B. I. Yoon, *Polymer (Korea)*, **17**, 521 (1993).
7. S. B. Yoon, Thermal, Mechanical and Ablative Properties of Glass Mat/Phenolic Composites, M.S. Thesis, Kumoh National Institute of Technology, Gumi, Korea (2006).
8. M. Gupta and D. W. Hoch, 31st, International SAMPE Symposium, Society for the Advancement of Material and Process Engineering, 1486 (1986).
9. J. A. Brydson, Rubbery Materials and Their Compounds, Elsevier Applied Science, London, Chapter 9 (1988).
10. Y. Yamashita and K. Ouchi, *Carbon*, **19**, 89 (1981).
11. Y. Yamashita and K. Ouchi, *J. Fuel Soc. Jap.*, **53**, 1064 (1974).
12. D. Cho, Y. Choi, and L. T. Drzal, *Polymer*, **42**, 4611 (2001).
13. M. Labronici and H. Ishida, *Compo. Interfaces*, **5**, 257 (1998).