

論文

경화가 탄소섬유강화 폴리페닐렌 셀파이드 복합재료의 열적특성에 미치는 영향

박 민* · 이광희* · 최철림*

The Effect of Cure on Thermal Characteristics of Carbon Fiber Reinforced Poly(Phenylene Sulfide) Composites

Min Park*, Kwang Hee Lee* and Chul Rim Choe*

ABSTRACT

Poly(phenylene Sulfide)(PPS) is known to possess unique characteristic of being cured when heated at elevated temperatures under an oxygen environment. We have studied the effect of cure of PPS on the thermal characteristics of neat PPS and carbon fiber reinforced PPS composites using a differential scanning calorimetry(DSC) technique. Both solid-state cure and melt cure were performed in a DSC cell at 260°C and 350°C respectively, by passing air-flow with sample pan opened for a prescribed cure time up to 180 min. The crystallization behavior when the cured samples were cooled from the melt was monitored and found to be strongly dependent both on the nature of reinforcement and on the type of PPS, reflecting the difference of the change in molecular structure caused by cure process. From the measurements of glass transition temperature and intrinsic viscosity as a function of cure time, chain scission is confirmed to be dominant than crosslinking reaction at early stage of cure process.

초 록

폴리페닐렌셀파이드 수지는 산소 분위기 하에서 고온에 노출되면 경화반응이 발생하는 독특한 특성을 갖는 고성능 열가소성수지이다. 본 연구에서는 시차열주사계(DSC)를 이용하여 PPS 수지의 경화반응이 미충전 수지 및 여러가지 탄소섬유강화 PPS 복합재료의 열적특성에 미치는 영향에 대하여 살펴보았다. PPS의 경화반응은 DSC cell 내에서 고상경화의 경우의 260°C, 용융경화의 경우는 350°C에서 지정된 시간동안 공기를 일정속도로 흘려줌으로써 실시하였다. 상이한 온도 및 시간동안 경화된 시료의 용융물을 일정속도로 냉각시킬 때 발생하는 결정화 곡선을 관찰하였다. DSC 결정화 곡선은 강화재의 성질 및 PPS의 종류에 따라 매우 다른데 이는 각 시료마다 경화에 따른 분자구조 변화가 다르다는 사실을 반영한다. 경화된 시료에 대한 유리전이온도 및 고유점도 측정으로부터 경화반응의 초기에는 가교반응 보다는 분자쇄 절단이 지배적으로 발생한다는 사실을 알 수 있었다.

* 한국과학기술연구원 고분자복합재료연구실

1. 서 론

폴리페닐렌설파이드(PPS) 수지는 고도의 방향고리 구조로 인하여 내열성, 내화학성 및 고강도·고탄성율이 요구되는 분야에서 널리 이용되고 있는 특수 엔지니어링 플라스틱 중의 하나이다. 특히, 최근에 열가소성수지를 연속섬유에 함침시키는 혁신적인 기술이 개발됨으로써 우주·항공분야의 일차구조재로서도 응용영역을 넓혀가고 있다[1~3].

PPS의 가장 특징적인 성질은 고온에서 열산화반응을 통하여 분자량을 증가시킬 수 있다는 점이다. 즉, PPS 수지는 다른 열가소성수지와는 달리 고온에서 산소 분위기에 노출되면 가교반응이 일어나서 열경화성수지의 거동을 보이며 용융지수가 감소한다[4]. 통상 경화(cure)로 불리우는 이 반응은 PPS의 용융온도보다 약간 낮은 온도에서 열처리해주는 고상경화와 용융상태에서 행하는 용융경화로 나눌 수 있다. 전자는 필립 공정에 의하여 합성된 중합도 약 150의 비교적 낮은 분자량의 PPS 수지의 분자량을 증가시키기 위한 수단으로, 후자는 내화학성 및 내열성이 우수한 PPS 코팅을 제조하는데 유용하게 이용되고 있다[5]. 이러한 PPS 수지의 경화반응의 기구에 대한 연구는 원소분석, FT-IR, ^{13}C -NMR 등을 통하여 행해진 바 있는데 다음의 반응들이 관련된 것으로 추정되고 있다[6,7].

- (1) Chain scission and extension
- (2) Oxidative crosslinking
- (3) Thermal crosslinking
- (4) Oxygen uptake followed by loss of SO_2

이러한 경화반응에 의하여 분자 구조가 변하므로 PPS 수지의 가공특성 및 최종 물성은 경화 정도에 상당한 영향을 받을 것이다. Brady[8]가 고상경화가 PPS의 결정화도에 미치는 영향에 대하여 연구한 이래 고상경화 및 용융경화가 PPS 수지의 모폴로지에 미치는 영향 혹은 유연학적 성질에 미치는 영향등에 관한 연구결과들이 발표되었다[9,10]. 한편 PPS 수지와 같은 결정성 고분자는 가공시에 주어진 열적, 기계적 이력에 따라 최종 물성이 좌우된다[11]. PPS의 경우는 이같은 공정변수 이외에 경화를 통한 분자구조의 변화라는 물질변수로 인하여 결정화거동이 복잡해진다. 따라서, 다른 결

정성 고분자에 비하여 전결정화 조건(precrySTALLIZATION condition)이 결정화 속도에 미치는 영향이 크다[12,13].

본 연구에서는 DSC를 사용하여 미충전 PPS와 상이한 종류 및 함량의 탄소섬유 강화재로 충전된 PPS 수지들에 대하여 고상경화 및 용융경화에 따른 PPS 수지의 용융결정화거동 및 경화에 따른 유리전이온도의 변화에 대하여 살펴보고 결과를 비교하였다. 또한, 고상경화된 PPS 시료의 고유점도 측정을 시도하여 고상경화에 따른 분자량의 변화를 추정하였다.

2. 실험

2-1. 재 료

본 연구에서 사용된 미충전 PPS 수지는 미국 필립석유의 Ryton PPS V-1으로 코팅 용도의 미경화처리된 선형 고분자이다. Stacy[14]가 구한 Mark-Hovink식의 상수값을 사용하여 점도법으로 구한 분자량은 20,000이었고 전자현미경으로 구한 분말의 직경은 약 $8\mu\text{m}$ 이었다. 단섬유강화 PPS 복합재료로는 일본 도레이사 T-300 탄소섬유를 Ryton PPS V-1와 Brabender 이축 압출기로 용융압출하여 제조하였다. 연속섬유강화 PPS 복합재료로는 미국 필립석유의 Ryton AS 40-66 프리프레그를 사용하였다. 이는 PPS Ryton V-1 수지보다 고분자량의 PPS 수지를 매트릭스로하여 특허상의 기술로 미국 허큘스사의 AS-4연속 탄소섬유를 66 wt% 함침시켜 일방향 테이프 제조한 것이다.

2-2. 실험기기

단섬유강화 복합재료의 제조에는 독일의 Brabender 이축 압출기를 사용하였다. 시료의 경화 및 열적특성의 측정에는 일본 Rigaku사의 DSC-8230B를 사용하였으며 얻어진 DSC thermogram은 동사의 TAS-100 system을 이용하여 분석하였다. DSC의 calibration에는 용융온도가 156.4°C , 용융열이 6.79 cal/g 인 고순도의 Indium을 사용하였다.

2-3. 실험방법

2-3-1. 단섬유 복합재료의 제조

도레이 T-300 연속 탄소섬유를 길이 3 mm로 만든 뒤, Ryton PPS V-1 분말과 예비혼합시켰으며 탄소섬유의 함량은 25 wt%로 하였다. 이 단탄소 섬유/PPS 분말 혼합물을 Brabender 이축압출기를 사용하여 용융혼합시켰다. 이 때 die와 extruder middle 및 hopper의 온도는 각각 305, 310, 300°C로 하였고 혼합물이 압출기 내에서 머무는 시간(residence time)은 2분 이하로 하여 압출혼합하는 동안의 열산화반응의 가능성을 최소화하였다. 압출 혼합물은 분쇄와 체치기 과정을 거쳐 100~150 μ m 크기의 입자로 만들었다.

2-3-2. DSC 실험

미충진 분말, 단섬유강화 복합재료, 연속섬유강화 프리프레그등 세가지의 상이한 시료들을 DSC sample pan의 뚜껑을 씌우지 않고 질소분위기 하에서 고상경화의 경우 260°C, 용융경화의 경우 350°C로 가열한 후, 이들 온도에서 40 ml/min의 속도의 공기 분위기로 바뀌어 지정된 시간(10~180분)동안 경화시켰다. 경화후에 다시 분위기를 질소 분위기로 바꿔주고 350°C에서 5분간 유지시킨 후 5°C/min의 속도로 냉각시킬 때 얻어지는 결정화 발열곡선을 분석하였다. Fig.1에 DSC 실험시에 열이력 및 분위기, 각 단계에서의 열적사건(thermal event)을 나타내었다. 또한 DSC에서 용융시킨 후 신속히 꺼

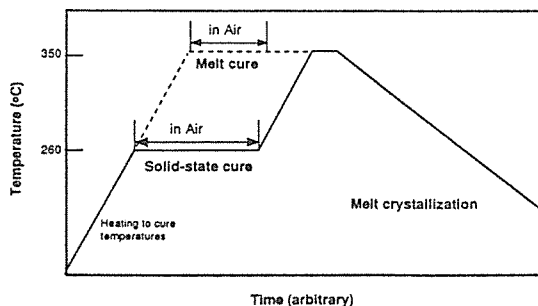


Fig. 1. Temperature profiles and relevant thermal events: solid line, melt cure; dotted line, solid-state cure

내어 드라이아이스/아세톤 혼합냉매에 담겨 급냉시킨 시료를 10°C/min으로 가열하여 시료의 유리전이 온도를 구하였다.

2-3-3. 고유점도 측정

260°C의 건풍 오븐에서 상이한 시간 노출시킨 Ryton PPS V-1 분말을 1-chloronaphthalene을 용매로 하여 0.4 g/dl의 용액을 만든 후, Ubbelohde 점도계로 특수제작한 고온용 bath를 사용하여 207°C에서 점도를 측정하였다. 고유점도로부터 분자량을 환산할 때는 Stacy가 보고한 Mark-Howink식을 사용하였다.

3. 결과 및 토론

3-1. 고상경화의 영향

시료를 PPS의 용융온도인 285°C보다 약간 낮은 260°C의 공기에 노출한 지 20~30분이 경과하면 DSC trace상에 경화반응으로 인한 발열곡선이 나타나기 시작한다. Fig.2에 고상경화 시간에 따른 세 가지 종류의 시료에 대한 용융결정화 곡선의

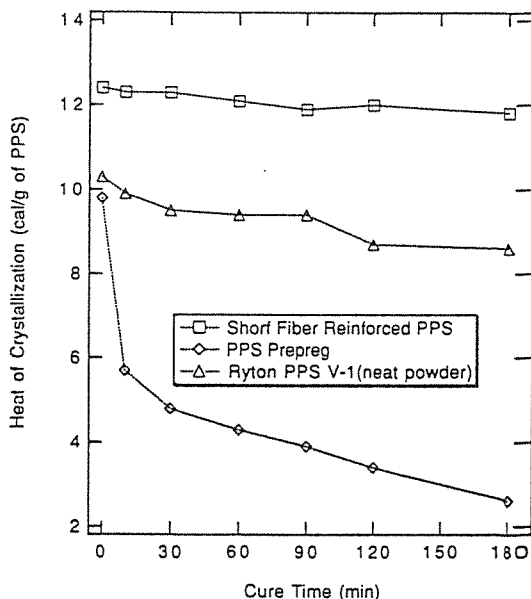


Fig. 2. Heat of crystallization with cure time in solid-state cure at 260°C : cooling rate, 5°C/min

면적에 미치는 영향을 나타내었다. 이 면적을 비교함으로써 용융물 상에 존재하는 결정화가능한 물질(recrystallizable material)의 상대적 양을 비교할 수 있다. 그림으로부터 세 가지 종류의 PPS 수지들의 경화에 따른 결정화 곡선의 변화의 양상이 상이함을 알 수 있다. 즉, 단섬유강화 PPS의 경우 120분까지의 고상경화에 대하여 면적의 변화가 거의 없다. 반면, 미충전 PPS는 경화시간에 따라 면적이 점진적으로 감소하여 2시간 노출시 미경화된 시료에 비하여 17%의 감소를 보인다. 프리프레그의 경우는 특히 20분 정도의 고상경화에 의하여 면적이 50% 정도나 감소하고 90분 이상의 경화시에는 뚜렷한 결정화곡선이 관찰되지 않았다. 이 결과로부터, 물론 각 시료에 사용된 PPS의 종류가 달라서 이로 인한 경화정도의 차이가 있겠지만, 강화재의 존재가 PPS의 경화거동에 상당한 영향을 미치고 그 정도는 강화재의 종류에 따라 크게 다르다는 사실을 간접적으로 알 수 있다.

Fig.3은 고상경화가 각 시료들의 결정화 peak 온도에 미치는 영향을 나타내고 있다. 강화재의 상이한 기핵효과로 인하여 시료 간의 비교는 불가

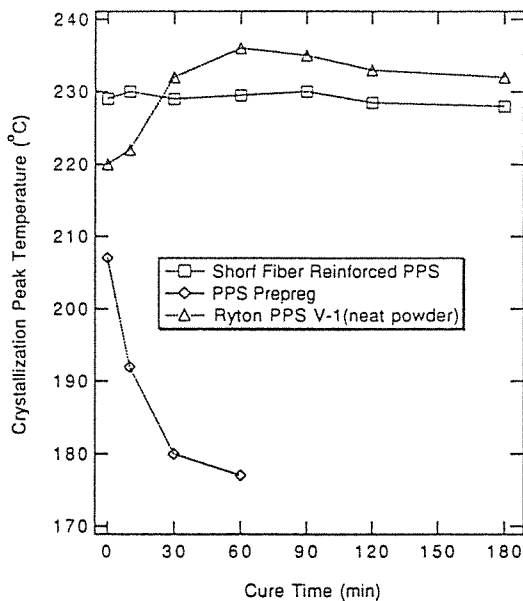


Fig.3. Crystallization peak temperature with cure time in solid-state cure at 260°C : cooling rate, 5°C/min

능하지만 각 시료에 있어서 경화반응에 의한 결정화속도의 상대적인 비교가 가능하다. 세 가지 종류의 시료에 대하여 서로 다른 변화의 양상을 보임을 알 수 있다. 미충전 PPS의 경우 미경화시 220°C이던 결정화 peak가 30분 고상경화에 의하여 231°C로 11°C나 증가하고 60분간의 고상경화에 의하여 236°C까지 증가한다. 이는 분자량이 증가하면 용융결정화속도는 느려진다고 보고된 상이한 분자량을 갖는 PPS 수지의 등온결정화 연구결과[15]와는 상반되는 결과라고 할 수 있다. 이로부터 PPS의 고상경화는 단순한 선형적인 분자량 증가라기 보다는 분자량 분포의 변화를 수반하는 복잡한 현상임이 추정된다. Lopez[16]등은 상이한 분자량의 PPS 수지에 대한 등온결정화 연구에서 편광현미경으로 관찰한 구정의 성장속도와 DSC로 구한 전결정화속도(overall crystallization rate)로 부터 단위부피당 핵수를 구하였다. 분자량이 2배 커지면 기핵밀도가 약 30배 증가함에도 전결정화속도는 오히려 느리다는 사실로부터 저분자량 PPS 분자의 빠른 결정 성장속도가 빠른 전결정화속도의 원인이라고 설명하였다. 이에 의한다면 고상경화로 인하여 분자량의 분포가 넓어지고 고분자량종의 생성으로 강화된 기핵능력과 분자쇄절단 등을 생성된 저분자량종의 빠른 결정 성장의 결과 전결정화속도가 크게 증가했다는 잠정적 설명이 가능할 것이다. 또한 일정냉각속도로 냉각하기 전에 각 시료가 용융상태로 머무는 온도 및 시간에 따라 살아남는 핵의 수가 다르고 이는 용융결정화속도에 영향을 준다는 사실은 잘 알려져 있다[17]. 따라서, Ryton PPS V-1의 경우 고상경화는 결정화 이전의 용융과정에서 살아남는 잔존 핵을 증가시켜서 결정화속도를 증가시킨다고 할 수 있다. 이러한 설명을 따르면 60분 이상의 고상경화는 용융과정에서 살아남을 수 있는 핵의 수를 늘리기는 하지만 과도한 분지 발생등으로 인하여 분자쇄 운동에 제한을 주기 때문에 결정화속도를 오히려 느리게 한다.

3-2. 용융경화의 영향

350°C의 공기에서 시료를 경화시키면 10~15분이

경과하면 DSC trace상에 용융경화로 인한 발열곡선이 관찰된다. 주로 무정형 영역에서 분자쇄절단, 분자쇄길이 증가, 분지발생 등의 반응이 관련되리라 예상되는 고상경화와는 달리 용융경화는 전 고분자 용융물에 걸쳐 발생하는 가교반응을 통하여 시료를 불용융, 불용성 고체로 만든다. Fig. 4에 용융경화

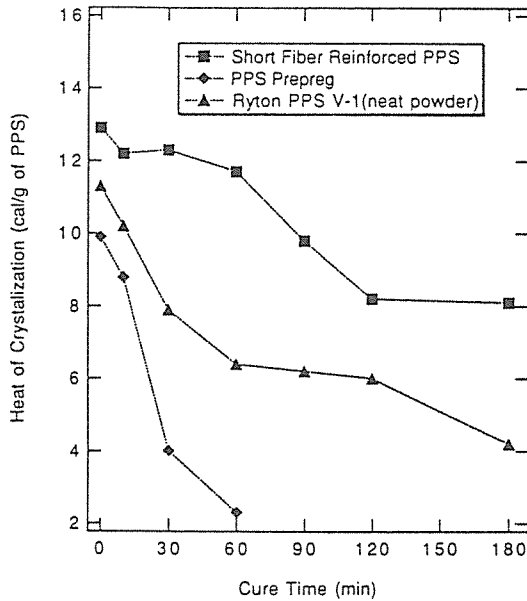


Fig. 4. Heat of crystallization with cure time in melt cure at 350°C : cooling rate, 5°C/min

시간에 따른 시료들의 결정화열의 변화를 나타내었다. 예상했던 바와 같이 고상경화 때보다 경화 시간에 따른 결정화 열의 감소 정도가 심함을 알 수 있다. 특히, 프리프레그의 경우 다른 시료에 비하여 경화로 인한 발열곡선이 가장 현저했는데 30분 이상의 용융경화에 대해 결정화곡선이 관찰되지 않았다. 이에 반하여 단섬유강화 PPS는 3시간 동안 용융경화된 후에도 미경화 시의 결정화열의 66%에 달하는 결정화곡선을 보인다는 사실과 대조적이다. 미충전 PPS는 단섬유강화 PPS와 프리프레그의 중간적인 거동을 하는데 이로부터 강화섬유의 용융경화에서의 상이한 역할을 알 수 있다. Fig. 5에 용융경화 시간에 따른 각 시료들의 결정화 peak 온도를 나타내었다. 프리프레그는 고상경화 때와 마찬가지로 경화시간에 따라 결정화 peak 온

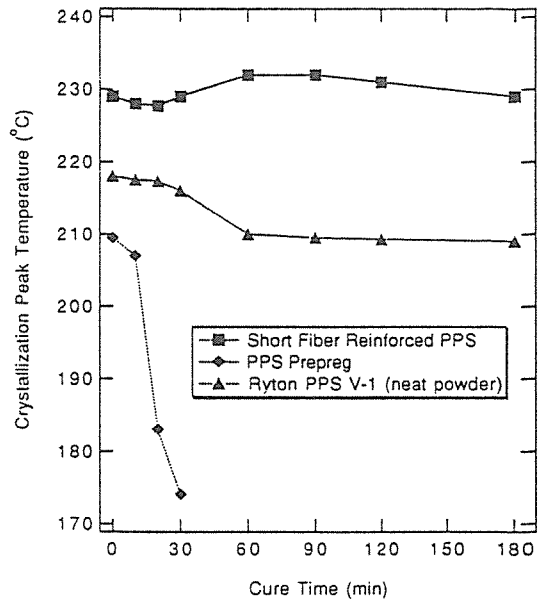


Fig. 5. Crystallization peak temperature with cure time in melt cure at 350°C : cooling rate, 5°C/min

도가 급격히 떨어지는 데 반하여 단섬유강화 PPS의 경우는 경화시간에 따른 결정화 peak 온도의 변화가 거의 없다. 프리프레그 및 단섬유강화 PPS에 사용된 강화섬유의 함량이 다르고 기핵능력의 차이는 있겠지만 이것만으로 이러한 상반된 결과를 설명하기에는 충분하지 못하고 각섬유의 존재로 인한 PPS의 고상경화거동의 차이가 반드시 고려되어야 할 것이다. 미충전 PPS의 경우는 고상경화 때와는 다르게 경화에 따라 결정화 peak 온도가 증가하지 않고 오히려 점차 감소하는 경향을 보인다. 이는 고상경화시 60분 이상의 경화시에 나타났던 현상으로 이로부터 용융경화가 고상경화에 비하여 경화속도가 빠르고 그 정도가 심하다는 사실을 추정할 수 있다.

3-3. 유리전이온도 및 고유점도 측정

고상경화 및 용융경화에 따른 분자구조의 변화로 인하여 PPS 수지의 유리전이온도에 변화가 있으리라 예상할 수 있는데 Fig. 6에 각 시료에 대한 경화에 따른 유리전이 온도의 변화를 나타내었다. 수지의

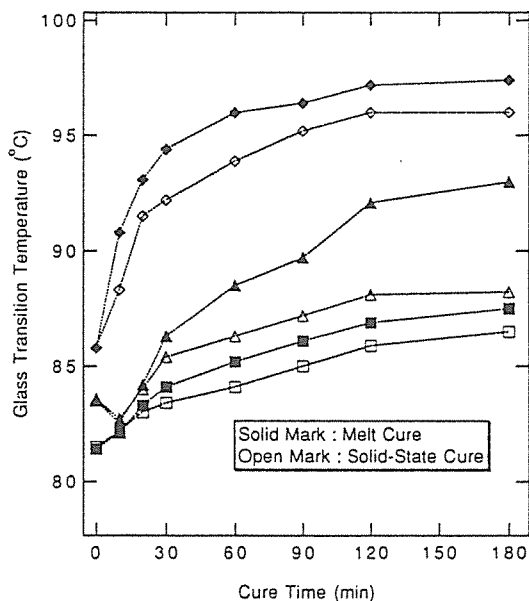


Fig. 6. Glass transition temperature with cure time in solid-state and melt cure : marks for the samples are the same as those used in Fig. 2 and Fig. 4

분자량이 크다고 알려져 있고 경화에 따른 결정화 열의 감소정도가 가장 컸던 프리프레그의 경우가 고상경화 및 용융경화에 따른 유리전이온도의 증

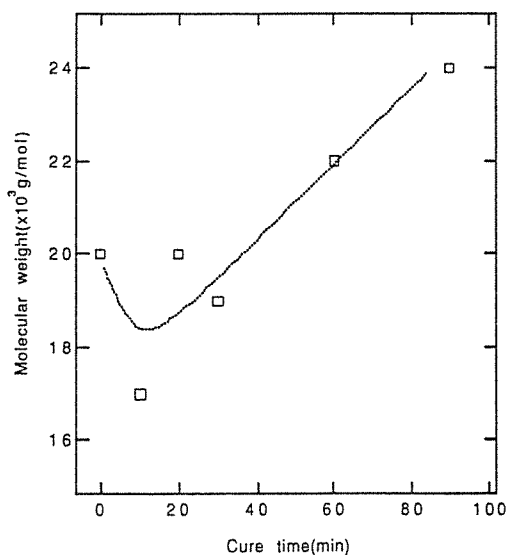


Fig. 7. Molecular weight change with cure time in solid-state cure at 260°C for neat PPS.

가폭이 가장 크게 나타났다. 이로부터 프리프레그에 사용된 PPS가 경화반응에 가장 민감하다는 사실을 알 수 있다. 미충전 PPS의 경우 경화초기(10분)에는 오히려 유리전이온도가 약간 감소하는데 이것이 분자쇄절단에 의한 분자량 감소의 결과임을 확인하기 위하여 고상경화된 미충전 PPS 시료의 점도를 직접 구해보았다. Fig. 7은 고상경화시간에 따른 미충전 PPS의 분자량의 변화를 보여주고 있다. 고유점도로부터 분자량의 환산에는 Stacy가 구한 Mark-Houwink 상수값을 사용하였다. PPS 분자의 분지, 가교반응으로 선형고분자에 비하여 다소 낮은 분자량으로 환산되었다고 추정되지만 경화에 따라 분자량이 증가하는 경향을 보인다. 특히 경화초기의 유리전이온도의 감소가 분자량 감소의 결과임을 직접 확인할 수 있었다. 이로부터 PPS의 경화반응의 초기에는 분자쇄절단이 가교 및 분지등의 반응보다 지배적임을 알 수 있다.

4. 결 론

여러가지 PPS 수지에 대한 고상경화 및 용융경화 시간에 따른 결정화거동의 변화로부터 강화재의 존재가 PPS의 경화거동에 큰 영향을 준다는 사실을 알 수 있었다. 보다 고분자량으로 알려진 프리프레그의 매트릭스로 사용된 PPS가 고상 및 용융경화시간에 따른 결정화거동의 변화가 가장 심하였고 단섬유강화 PPS가 경화시간에 따른 변화가 가장 덜하였다. 미충전 수지인 Ryton PPS V-1는 특징적으로 60분 까지의 고상경화에 대하여 결정화속도가 빨라진다. 이로부터 이 정도의 고상경화가 용융결정화시 용융온도에서 살아남는 핵의 수를 증가시키는데 기여하고 이 이상의 경화는 분자쇄의 운동성을 떨어뜨려 결정화속도를 감소시킴을 알 수 있다. 경화된 시료에 대한 유리전이온도 측정 결과는 각 시료의 경화에 따른 결정화거동의 변화가 경화반응으로 인한 분자구조의 변화에 기인한다는 사실을 뒷받침하는데 결정화거동의 변동폭이 가장 컸던 프리프레그가 유리전이온도의 증가 폭이 가장 컸다. 세 가지 시료에 대하여 모두 경화에 따른 유리전이온도의 증가폭은 경화시간에 따라 둔화되

는 경향을 보이는데 이로부터 경화현상이 산소분자의 수지내로의 확산과 관계된 반응이라는 사실을 간접적으로 추정할 수 있다.

이들 결과로부터 PPS를 매트릭스로 한 복합재료의 제조시 고온의 산소분위기에 노출시켜 경화반응을 통하여 분자량 및 유리전이온도의 증가를 도모할 수 있지만 분자구조의 불규칙성이 증가되어 기계적 성질 내화학성등의 최종물성 및 가공성에 밀접한 관계가 있는 결정화도, 결정화 속도등에 영향을 주기 때문에 경화반응에 따른 물성의 변화에 대한 보다 자세한 연구가 필요할 것이다.

참 고 문 헌

1. Davis, O.N., Falcone, A., Goose, J.H., Monroe, V.M., and Mori, P.B.Y., "Thermoplastic Composite Processing for Enhanced Performance", *34th Int. SAMPE Symp.*, May, 1989, pp.1964-1976.
2. Brady, D.G., "Poly(phenylene Sulfide)-How, When, Where, and Where Now", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol.36, 1981, pp.231-239.
3. O'Connor, J.E., Beever, W.H., and Lou, A.Y., "Kevlar Fiber Reinforced Polyphenylene Sulfide High Performance Composites", *34th Nat. SAMPE Symp.*, March, 1985, pp.532-542.
4. Hill, H.W., and Brady, D.G., "Properties, Environmental Stability, and Molding Characteristics of Polyphenylene Sulfide", *Polym. Eng. Sci.*, Vol.16, 1976, pp.831-835.
5. Hill, Jr., H.W., and Brady, D.G., *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd Ed., Vol. 18, John Wiley & Sons, New York, 1982, pp. 793-814.
6. Hawkins, R.T., "Chemistry of Cure of Poly(*p*-phenylene sulfide)", *Macromolecules*, Vol. 9, March, 1976, pp.189-194.
7. Ma, C.M., and Hsiue, L., "Rheological and Morphological Properties of Thermal-Aged Poly(phenylene Sulfide) Resin", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol.39, 1990, pp.1399-1415.
8. Brady, D.G., "The Crystallinity of Poly(phenylene Sulfide) and Its Effect on Polymer Properties", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol.20, 1976, pp.2541-2551.
9. Zeng, H., and Ho, G., "Investigation on the Crystalline Morphologies of Polyphenylene Sulfide and Interfacial Effect in its Fiber Composites", *Die Ang. Makromol. Chem.*, Vol.127, 1984, pp.103-114.
10. Scobbor, Jr., J.J., "Effect of Solid-State Curing on the Viscoelastic Properties of Poly(phenylene Sulfide)", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 47, 1993, pp.2169-2175.
11. Day, M., Suprunchuk, T., Cooney, J. D., and Wiles, D.M., "Thermal degradation of Poly(aryl-Ether-Ether-Ketone)(PEEK): A Differential Scanning Calorimetry Study", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol.36, 1988, pp.1097-1106.
12. Mehl, N.A., and Rebenfeld, L., "Effect of Melt History on the Crystallization Kinetics of Poly(phenylene Sulfide)", *Polym. Eng. Sci.*, Vol.32, 1992, pp.1451-1457.
13. Budgell, D.R., and Day, Michael., "Crystallization Behavior of Polyphenylene Sulfide", *Polym. Eng. Sci.*, Vol.31, 1991, pp.1271-1278.
14. Stacy, C.J., "Molecular Weight Distribution of Polyphenylene Sulfide by High Temperature Gel Permeation Chromatography", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol.32, 1986, pp.3959-3969.
15. Lovinger, A.J., Davis, D.D., and Pad-den, Jr., F.J., "Kinetic Analysis of the Crystallization of Poly(*p*-phenylene Sulphide)", *Polymer*, Vol.26, October, 1985, pp.1595-1604.
16. Lopez, L.C., and Wilkes, G.L., "Crystallization Kinetics of Poly(*p*-phenylene Sulphide): Effect of Molecular Weight", *Polymer*, Vol.29, January, 1988, pp.106-113.
17. Wunderlich, B., *Macromolecular Physics*, Vol.2, Academic Press, London, 1976, pp.35-53.