

## 에폭시/탄소섬유 복합재료의 온도변화가 수반된 수분흡수 거동에 관한 연구

서대원·구미경·남재도<sup>†</sup>·최홍섭\*·정기모\*·안규종\*\*

성균관대학교 고분자공학과, \*대한항공 항공기술연구원, \*\* (주)석광  
(1997년 8월 11일 접수)

### Hygrothermal Cycling Studies of Epoxy/Carbon Fiber Composite Laminate

Dae-Won Suh, Mi-Kyung Ku, Jae-Do Nam<sup>†</sup>, HeungSoap Choi\*, Ki-Mo Chung\*, and KyuJong Ahn\*\*

Department of Polymer Science and Engineering, Sung Kyun Kwan University, Suwon, Korea

\*Korea Institute of Aerospace, Technology, Taejon, Korea

\*\*Suk Kwang Co., Korea

(Received August 11, 1997)

요약: 본 연구에서는 에폭시/탄소섬유 복합재료의 온도변화가 수반된 수분흡수 현상을 연구하였다. 등온조건하에서는 일반적으로 알려진 바와 같이 시편이 높은 온도 조건에서 더 많은 양의 물을 더 빨리 흡수하였으며 이는 Fick's second law를 따른다는 것을 확인하였다. 그러나 온도주기를 경험한 시편의 수분흡수량은 복잡한 거동을 보였는데 이는 흡수된 수분을 자유수분과 억제수분으로 나누어 정의함으로써 설명할 수 있었다. 특히 자유수분은 온도이력과 관계가 있는 것으로 확인되었다. 수분을 흡수한 시편의  $T_g$ 는 흡수된 수분의 총량과 선형적인 관계가 있는 것으로 관찰되었는데, 예를 들어 복합재료는 흡수에 의하여  $T_g$ 가 50 °C 이상 감소될 수 있다는 것을 알 수 있었다.

ABSTRACT: Water uptake in sorption experiments made on epoxy/carbon fiber composites have been investigated in various temperature conditions. Equilibrium moisture uptake and diffusion rate in hygrothermal cycling were viewed and analyzed as thermodynamic and kinetic processes, respectively. According to Fick's law, the diffusion coefficients of water in sorption/desorption processes were measured and exhibited a linear relationship with the inverse temperature. Equilibrium water uptake was quantitatively analyzed by bound water and free water. The amount of each water were experimentally determined by hygrothermal cycling. Wet  $T_g$  decreased by the absorbed moisture and was linearly correlated with the total equilibrium moisture contents.

*Keywords: water uptake, bound water, free water, hygrothermal cycling epoxy/carbon fiber composite, diffusion rate.*

### 서 론

고성능 섬유보강 복합재료 (high performance fiber reinforced composites)는 무게, 부식, 강도, 탄성, 피로강도 등의 물성이 우수하고 디자인에 있어서 탁월한 유연성이 있기 때문에 다양한 용도의 구조 재료로서 금속 재료와 경쟁하면서 점차 그 사용 범위를 넓혀가고 있다. 특히 민항기를 포함하는 항공기에

있어서도 복합재료가 하중을 직접 받는 1차 구조물로 사용되기 시작하는 등 복합재료의 중요성이 더욱 강조되고 있다. 이러한 추세에 있어서 자주 부각되는 문제는 복합재료가 사용되는 외부 환경이 매우 열악한 경우이다. 즉 열악한 온도 및 수분의 조건하에서 하중을 견디는 복합재료 구조물이 장기간 사용될 때에 발생할 수 있는 문제점을 미리 예측하고 이를 준비하는 것은 소재의 응용에 있어서 매우 중요한 일이

다. 예를 들어 항공기는 운항 중에 넓은 온도와 습도의 영역에 노출되는데 이때 복합재료는 온도의 변화를 수반하는 수분의 흡수와 탈수를 반복적으로 거치면서 이에 기인하는 물리·화학적 변화 및 기계적 피로환경을 수반하게 된다.<sup>1-7</sup>

복합재료 또는 고분자 물질에 흡수된 물은 고분자 고유의 자유부피 (free volume) 그리고 수분의 흡/탈수 과정에서 비가역적으로 생성되는 미세기공 (microvoid) 등에 침투하면서 매우 다양한 변화를 야기시키는데, 이들은 수분의 탈수에 의하여 원상복귀가 되는 가역적인 변화 또는 탈수가 되더라도 원래의 물성으로 복귀하지 않는 크레이징 현상과 같은 비가역적인 변화가 관찰된다.<sup>4-8</sup> 일반적으로 수분의 흡수에 의하여 섬유방향의 인장물성은 큰 변화가 관찰되지는 않으나 압축강도와 층간/층내 전단강도 (intralaminar/interlaminar shear strength) 등은 큰 영향을 받으며 특히 고온에서의 값이 급격히 감소한다. 또한 가스계의 역할을 하는 수분은 경화된 복합재료의 유리전이온도 (glass transition temperature)를 현저히 저하시킨다고 알려져 있으며, 수지의 팽창으로 인하여 응력의 불균일한 분포가 형성되고 따라서 잔류응력이 형성되는 것이다.<sup>5,8,9</sup> 이밖에 흡수된 수분은 섬유와 매트릭스 사이를 공격하여 수소결합력 등을 감소시키며 크랙의 핵으로 작용하고 크랙의 진행을 증진시키는 것으로 알려져 있다.<sup>10</sup>

이러한 고분자의 수분흡수 현상은 일반적으로 일정한 온도에서 수분이 침투한다고 하는 등온환경을 가정하여 연구되어 왔다. 그러나 수분의 침투가 온도의 변화를 동시에 수반할 때에는 예상 밖의 복잡한 현상이 발생한다고 알려져 왔다.<sup>11</sup> 일정한 온도에서 수분환경에 노출된 시편은 수분을 흡수하다가 특정한 평형 ( $t \rightarrow \infty$ ) 상태에 이르게 되는데 그 평형에 이르는 수분 평형흡수량 ( $M_{\infty}$ )은 온도에 의존한다. 일반적으로 온도가 높을수록 고분자 물질은 더 큰  $M_{\infty}$ 를 가지며 확산계수가 크기 때문에 평형에 이르는 시간도 더 짧다.<sup>1,9,11-13</sup> 그러나 이러한 1차 평형에 도달한 후에 1차 평형 온도와 다른 온도 환경이 되면 새로운 평형을 갖게 되는데, 이러한 2차 또는 3차 이상의 평형 흡수량은  $M_{\infty}$ 가 단순히 온도에 비례한다는 일반적인 상식으로는 설명할 수 없는 것이다.<sup>1,9,11,14</sup> 예를 들어 어떤 온도  $T_1$ 에서 평형에 도달한 시편을  $T_1$ 보다 낮은 다른 온도  $T_2$

에서 2차 평형을 시켰을 때 ( $T_1 > T_2$ ),  $T_2$ 에서의 1차 평형 흡수량은  $T_1$ 에서 보다 작지만 ( $M_{\infty,1} > M_{\infty,2}$ ), 2차 평형에서는  $T_1$ 에서 보다 더 많은 수분을 흡수하게 되며 ( $M_{\infty,1} < M_{\infty,1-2}$ )  $T_2$ 의 온도가 낮을수록 흡수하는 수분의 양도 많아진다.<sup>9,14</sup> 그리고 이를 다시 처음의 온도  $T_1$ 에서 평형상태에 이르게 하면 온도가  $T_2$ 에서  $T_1$ 으로 상승했음에도 불구하고 수분이 시편으로부터 탈수되어  $T_1$ 에서의와 같은 평형 흡수량을 갖게 되는 등 ( $M_{\infty,1} = M_{\infty,1-2-1}$ ), 온도변화가 수반된 고분자 복합재료는 매우 예측하기 어려운 흡/탈수 현상을 보이는 것이다. 또한 온도변화가  $T_1$ 과  $T_2$ 를 계속하여 반복하는 열 주기의 경우엔 분자 구조 내에 비가역적인 손상이 야기되기 때문에 결국 점진적인 평형 흡수량의 증가를 나타내기도 한다.<sup>11</sup> 뿐만 아니라 고분자 물질의 경우엔 온도의 변화에 따라 유리전이온도 이하에서 물리적 이완 (physical relaxation)이 발생하기 때문에 일단 평형에 도달한 시편이라도 장기간 수분에 노출되어 있으면 새로운 평형에 도달한다.<sup>15</sup>

이러한 온도이력 (thermal history)에 따라 관찰되는 복잡한 형태의 수분흡수 거동은 자유수분 (free water)과 억제수분 (bound water)의 개념으로 설명되어 왔다.<sup>1-3,16,17</sup> 즉 가교된 고분자 안에서 물은 두 가지 다른 물리적 상태로 존재한다고 가정하는 것이다. 팽윤된 상태 또는 구속되지 않은 상태의 물은 자유로운 상태로 존재하며 일반적인 0 °C의 빙점을 갖게 되지만 가교된 고분자 사슬과 수소결합 등으로 결합한 물분자는 빙점에서 얼지 않는 특성을 갖게 되는데 이러한 물을 억제수분이라고 구별한다.<sup>17</sup> Apicella 등은 에폭시 수지의 경우 높은 온도에서 더 많은 수분을 흡수한 시편의 물성이 흡수된 물의 가스계 역할로 인해 총량에 비례하여 감소할 것으로 예상했으나, 실제 물성의 감소현상은 그러한 경향을 따르지 않았다.<sup>9</sup> 그래서 수분의 총량을 겉보기 흡수 (apparent absorption)라 하였고, 실제 물성에 영향을 주는 수분 흡수량 (true absorption)을 따로 구분하였다. 즉 수분의 총량은 유리전이온도나 물성의 변화에 비례하는 것이 아니라 고분자 안에 가상적으로 존재하는 미세동공 (microcavity)에 흡수되는 양과 일반적인 수지의 함량에 비례하는 수지 수분흡수량의 합이라 해석하였는데, 전자의 경우가 자유수분이고 후자의 경우가 억제수분에 해당하는 것으로 보인다.<sup>16</sup> 이때 억

제수분에 해당하는 것으로 보이는 수분은 온도가 증가함에 따라 감소하며 유리전이온도가 이에 비례한다고 주장된 바 있다.<sup>9,16</sup>

수분의 용해도를 정량적으로 표현할 수 있는 Henry의 법칙을 사용할 때에 관찰되는 한계를 극복하기 위하여 매질의 표면에 형성된 구멍 (active site)에서 발생하는 수분의 흡착 및 탈착 속도를 Langmuir식으로 표현하고 이를 Henry의 법칙과 결합한 Dual-Sorption 모델이 Smith와 Van Ness에 의해서 제안된 바 있다.<sup>16</sup> 이는 수분흡수 현상의 온도의존성을 설명하고자 제안된 식은 아니지만 매질과 수분과의 친화성에 기인하는 수분과, 매질 안에 존재하는 공간과 관련이 있는 수분을 구별하였다는 점에서 억제수분과 자유수분의 개념을 간접적으로 이용하고 있다고 보인다.

본 연구에서는 온도의 변화가 수반된 수분의 흡수 현상을 정량적으로 규명하기 위하여 에폭시/탄소섬유 복합재료를 대상으로 다양한 온도에서 수분흡수 실험을 수행하였다. 실험결과를 자유수분과 억제수분의 개념을 이용하여 온도에 따른 자유수분과 억제수분을 정량적으로 계산하였고 이를 이론식과 비교하였다. 즉 억제수분은 온도가 증가함에 따라 감소하는데 이는 온도의 이력과 무관하고 현재의 온도에 영향을 받는 수분이며, 자유수분은 온도가 증가함에 따라 증가하며 온도이력의 영향을 받는 수분이라는 것을 규명하였다. 이를 통하여 복잡한 온도이력에 대하여 수분의 평형 흡수량을 예측하는 것이 가능하였다.

## 실 험

본 연구에 사용된 복합재료는 항공기 소재용 장섬유 에폭시/탄소섬유 복합재료로서 Hercules 3501-6/AS4와 Hexel사의 T7G145/F584-4이며 이는 미국 MacDonnell Douglas사의 소재인증 DMS 2224를 받은 소재이다.<sup>18</sup> 매트릭스로 사용된 에폭시 수지는 TGDDM (tetraglycidyl diamino diphenyl methane)이 주요 성분이며 DDS (diamino diphenyl sulfon)를 경화제로 사용한다. 프리프레그는 오토클레이브에서 진공과 85 psi 압력하에 컨설리데이션되었으며, 경화는 5 °F/min으로 가열하여 350 °F에서 2시간 등은 경화시키는 일반적인 항공용 350 °F

표준경화 조건을 사용하였다.

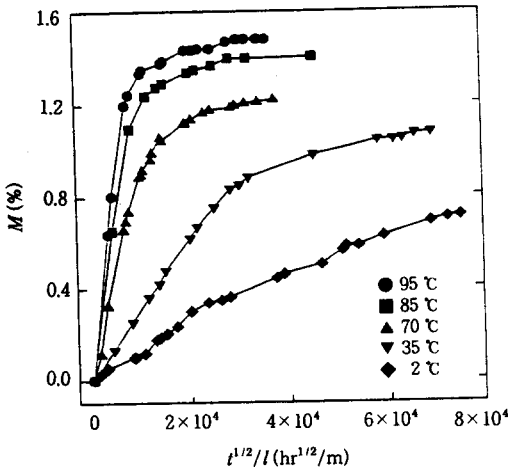
수분흡수 실험용 시편은 [0]<sub>4</sub>의 등방향 시편 (unidirectional laminate)을 사용하였으며, 크기는 두께에 비하여 표면적이 충분히 큰 3 inch×3 inch의 정사각형 형태를 이용하였다. 이때 시편의 두께는 0.56 mm이었다. 준비된 시편은 수분흡수 실험 전에 80 °C의 진공오븐에서 약 2일 동안 건조된 후 사용되었다. 수분흡수 실험은 95, 85, 70, 60, 35 °C 수조에 시편을 담근 후 일정한 시간이 경과하였을 때에 꺼내어 표면의 수분을 제거하고 무게를 측정하였다.

각 온도에서 최대 수분 흡수량에 도달한 시편에 대하여 탄성계수 및 유리전이온도 등을 측정하였는데 TA Instrument사의 DMA 983을 사용하였다. 이때 상온에서 300 °C까지 10 °C/min의 승온속도를 사용하여 측정하였으며 resonance frequency mode를 사용하였다. 승온 중에 수분증발을 억제하고자 시편의 표면을 실리콘으로 코팅하였다.

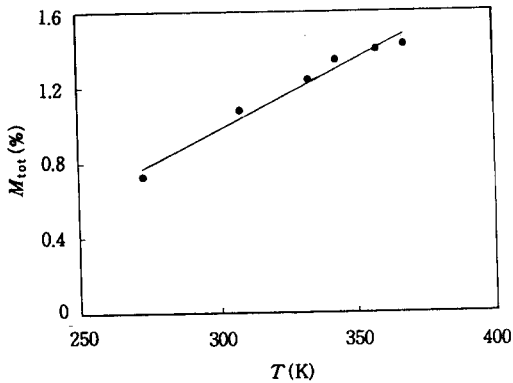
## 결과 및 고찰

**확산속도와 수분의 평형흡수.** 복합재료의 수분흡수에 미치는 온도의 영향을 알아보기로 95, 85, 70, 60, 35, 2 °C의 온도 환경에서 시간에 따른 시편의 무게 증가를 측정하였다. Fig. 1은 시편의 무게를 시편의 두께로 정량화시킨 시간 즉 ( $\sqrt{t/l}$ )으로 나타낸 결과이다. 수분흡수의 초기 거동을 살펴보면 수분 흡수량  $M$ 이 60% 이하에서 ( $\sqrt{t/l}$ )에 비례하였고 시편의 시간에 따른 초기 수분 흡수량은 기울기가 0.5인 Fickian확산 메커니즘을 따른다는 것을 확인할 수 있었다. 본 연구에서 얻어진 등온조건에서의 평형 흡수량을 흡수온도에 살펴본 결과가 Fig. 2인데 결과에서 볼 수 있는 바와 같이 평형 흡수량이 온도에 대하여 비교적 선형적으로 증가하였다.

이 관계에서 얻어지는 기울기로부터 확산계수를 얻을 수 있다. 본 연구에서는 Fick's second law로부터 얻어지는 1차원 확산속도식을 사용하여 curve fitting 방법을 통해 확산계수를 결정하였는데, 이는 초기 60%의 범위 하에서 시간 ( $\sqrt{t/l}$ )에 대하여 얻어진 기울기로부터 확산계수를 결정하는 방법과 유사한 결과를 얻을 수 있었다.<sup>7</sup> 복합재료 내부로의 수분의 확산속도는 기본적으로 에너지 활성화 과정 (energy-activated



**Figure 1.** Transient water uptake for unidirectional laminate at various temperatures plotted as a function of  $\sqrt{t}/l$ .



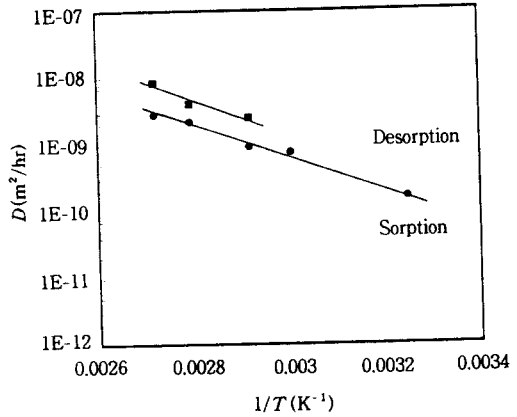
**Figure 2.** Equilibrium water uptake exhibiting linear relation with isothermal temperature.

process)으로 해석하며 따라서 온도에 따른 수분확산 계수는 Arrhenius 관계식으로 표현되고 있다.<sup>19</sup>

$$D = D_0 e^{-E/RT} \quad (1)$$

이때  $D_0$ 는 상수,  $E$ 는 확산 활성화 에너지,  $R$ 는 가스상수를 나타낸다. 이때 활성화 에너지는 흡수된 수분이 일종의 다른 동공 (hole)으로 이동하는데 필요한 에너지로 해석될 수 있다.

위의 관계를 이용하여 본 연구에서 얻어진 확산계수를 도해한 것이 Fig. 3이다. 다양한 온도에서 최초



**Figure 3.** Diffusion coefficients in sorption/desorption processes complying with Arrhenius equation.

로 수분을 흡수시킬 때에 얻어진 수분확산계수와, 첫 번째 흡수에 의하여 평형에 이른 복합재료를 동일한 온도에서 탈수시킬 때에 얻어진 수분확산계수를 보여 주고 있다. 두 경우 모두 Arrhenius 관계식에 따라 확산계수는 온도의 역수에 비례한다는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 수분의 흡수보다 수분의 탈수과정에서 얻어진 확산계수가 모든 온도의 영역에서 큰 값을 보였다. 여기서 흥미로운 것은 흡수와 탈수의 결과가 매우 근접한 활성화 에너지를 갖는다는 사실인데, 실험 결과로부터 얻어진 활성화 에너지는 흡수와 탈수의 경우 각각 12.6, 13.8 KJ/mol을 얻었다. 이러한 근사한 확산계수는 흡수와 탈수 과정이 에너지 활성화 메커니즘의 측면에서 볼 때 동일한 과정임을 보여주는 것으로 보인다.

**수분흡수에서의 팽윤과 물리적 이완 현상.** 에폭시와 같은 딱딱한 고분자가 수분을 흡수하는 경우 여러 가지 복잡한 물리적 변화를 동반하는 것으로 알려져 있다. 즉 고분자 사슬과 물분자의 미세한 물리적 상호작용에 의하여 거시적으로 관찰되는 팽윤현상 (swelling)과 이완현상 (relaxation) 등이 대표적인 것이다. 이러한 현상은 일반적으로 고분자 사슬의 재배열을 수반하게 되며 고분자의 구조변화가 없는 상태에서 발생하는 확산속도에 직접 또는 간접적으로 영향을 미치게 된다. 일반적으로 Fick's law에 따르는 순수한 수분확산 현상은 Fickian diffusion (Case I)이라 하며, 위에서 언급된 물리적인 간섭현상 등에 의하여 나타나는 다양하고 복잡한 양상을 non-

Fickian diffusion으로 분류하게 된다.<sup>19-21</sup>

Astarita와 Nicolais는 수분의 침투로 인해 미세동공의 형성과 함께 1차와 2차 상 전이가 일어난다고 주장한 바 있다.<sup>15</sup> Flory의 'Two Stage Theory'에 따르면 첫 번째 평형에 도달하면 팽윤된 고분자 사슬 구조에 탄성력을 증가시키고 이는 chemical potential을 증가시켜서 더 이상의 수분흡수를 억제시킨다. 하지만 시간이 경과할수록 탄성력은 서서히 이완하게 되고 chemical potential이 감소함에 따라 추가수분의 흡수를 가져와 새로운 평형에 도달하게 되며 이 두 번째 단계는 탄성력이 완전히 감소한 최종 평형이라 한다.<sup>19,20</sup> 이러한 이완에 의하여 발생하는 추가 수분흡수 속도와 전형적인 Fickian diffusion속도는 고분자의 경화상태, 유리전이온도, 수분흡수 온도 등에 따라 상대적인 속도가 다르기 때문에 경우에 따라서는 실험적으로 관찰되지 않기도 하며 명확히 두 메카니즘을 구별하기가 어려운 것이 보통이다. 이들의 상대적인 속도를 정량화하기 위하여 characteristic diffusion time ( $l^2/D$ )과 mean relaxation time의 비로 정의할 수 있는 diffusion Deborah number  $(De)_d$ 를 이용하기도 한다.<sup>15</sup>  $(De)_d$ 가 1보다 매우 큰 경우 relaxation시간이 diffusion시간보다 훨씬 커서 순수한 Fickian mechanism에 의한 확산이 일어난 다음에 느린 relaxation확산에 의해서 열역학적인 평형에 도달하게 된다는 것이다. 반대로  $(De)_d$ 가 1보다 매우 작은 경우에는 두 가지 과정이 동시에 일어나게 되며 유리전이온도보다 높은 온도에서 실험할 경우에는 "Case II"가 관찰된다고 하였다. 시간이 짧은 경우에는  $(De)_d$ 값에 상관없이 Fickian mechanism에 의한 수분흡수 현상이 나타난다고 하였다.

본 연구에 사용된 에폭시/탄소섬유 복합재료의 수분흡수 거동을 장기간에 걸쳐 관찰하면 이 two stage theory에 따르는 것으로 보이는 거동을 관찰할 수 있는데 Fig. 4에서 이를 확인할 수 있다. 이는 70 °C에서의 수분흡수 거동으로서 2만 여분이 경과하여  $M_\infty=1.22\%$ 에서 1차 평형에 도달하며 약 4만 분이 경과한 후에 시편은 다시 수분을 흡수하기 시작하여 1.44%에서 2차 평형에 도달한다. 이러한 복합재료의 2차 평형현상은 70 °C에서 명확히 관찰되었고 기타 실험 온도에서는 명확히 관찰되지 않았는데, 온도가 높은 경우는 팽윤시간 혹은 이완시간이 온도

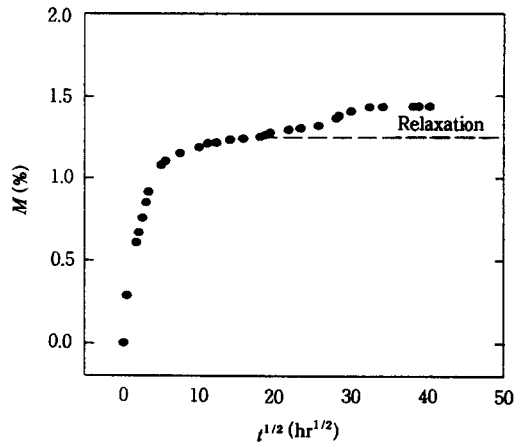


Figure 4. Additional water uptake of unidirectional laminate by swelling and physical relaxation at 70 °C.

증가에 따라 작아지기 때문에 (즉  $De \ll 1$ ) 순수한 확산현상과 중첩되어 구별하기 어려워진 것으로 보인다. 이에 반하여 온도가 낮은 경우에는 이완현상이 너무 느리게 발생하여 ( $De \gg 1$ ) 명백하게 이를 구별할 수 없었던 것으로 보인다.

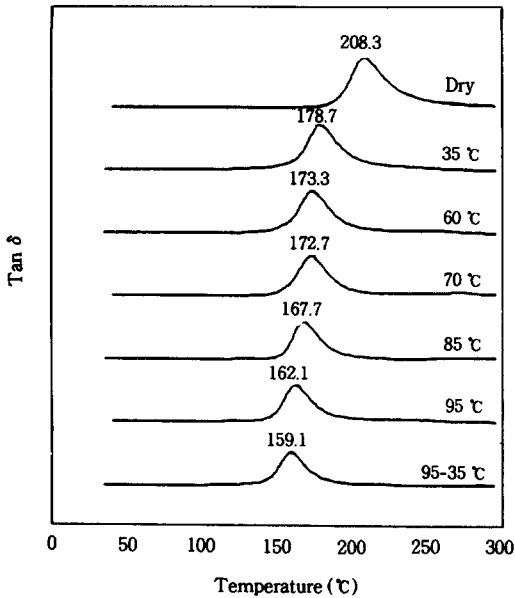
이러한 two-stage theory에 따르면 glassy한 복합재료의 장시간에 걸친 수분흡수 현상은 Fickian 확산과 first-order-relaxation의 중첩에 의하여 나타내어진 바 있다.<sup>15</sup>

$$M(t) = M_F(t) + M_r(t) \quad (2)$$

첫 항은 Fickian 확산현상을 나타내고 두 번째 항은 relaxation에 의한 확산현상을 나타내고 있다.  $M_r(t)$ 는 결국 실험식에 의존하여 표현되고 있는데 예를 들어 relaxation rate constant  $k$ 를 이용하여 다음과 같은 식이 사용된 바 있다.<sup>16</sup>

$$\frac{M_r(t)}{M_{r,\infty}} = 1 - e^{-kt} \quad (3)$$

이에 반하여 낮은 온도 (20 °C) 조건 하에서 느린 흡수로 2년 이상 수분을 흡수시킨 시편의 최종 흡수량은 몇 주 동안의 가속화된 실험에서와 같은 최종 수분 흡수량을 나타내었다. 즉 낮은 온도에서는 (low activity에서는) 이러한 두 가지 메카니즘이 구별되

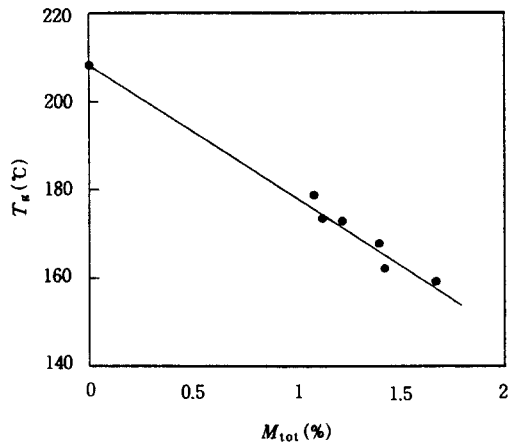


**Figure 5.** Glass transition temperatures measured by DMA  $\tan \delta$  for specimens with different equilibrium water uptake.

어 관찰되지 않았는데 이러한 조건에서의 침투는 용매에 의한 relaxation 현상이 실험 경과시간 동안에 관찰하기에는 너무 느리기 때문이다.<sup>15</sup>

고분자는 이러한 수분에 의한 팽윤 현상뿐만 아니라 수분이 없더라도 유리전이온도 이하에서 장기간에 걸쳐 부피의 이완현상을 경험하게 되는데 이를 physical relaxation이라 한다.<sup>22</sup> 에폭시 수지의 경우에 관찰되는 physical relaxation에 있어서도 이완시간이 유리전이온도에 가까울수록 짧고 온도변화의 차이가 클수록 이완시간이 긴 일반적인 현상이 관찰된 바 있으며 이를 시간-온도 중첩원리를 이용하여 마스터커브로 표현한 바 있다.<sup>22</sup> 본 연구에서와 같이 시편이 수분에 노출된 상태에서 온도의 변화를 수반하는 경우에는 수분에 의한 팽윤현상과 에폭시 수지 고유의 physical relaxation 현상이 동시에 발생한다고 사료된다.

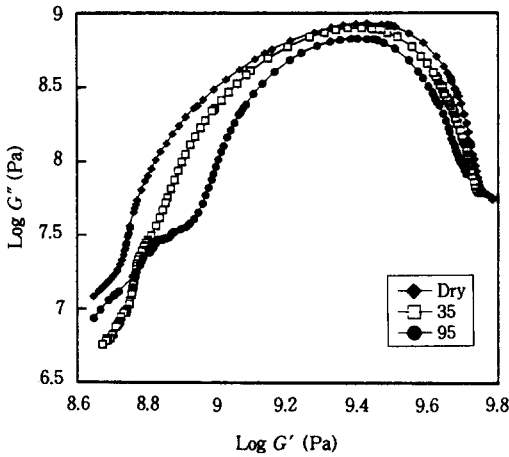
수분 흡수량이 유리전이온도에 미치는 영향. Fig. 5는 다양한 온도에서 평형상태에 도달한 시편의  $\tan \delta$ 를 보여주고 있다. 복합재료에 흡수된 수분은 가소제의 역할을 하여 유리전이온도를 감소시키는 역할을 수행하는 것을 확인할 수 있으며 최대 수분 흡수량이 증가함에 따라  $\tan \delta$ 의 최대 점으로 나타나는 유리전



**Figure 6.** Wet  $T_g$  depression exhibiting linear relation with equilibrium water uptake.

이온도가 감소함을 알 수 있다. 일반적으로 수분의 흡수에 따른 유리전이온도의 감소는 가소제의 역할을 하는 억제수분의 양에 주로 영향을 받는다고 주장된 바 있다.<sup>9,15</sup> 그러나 본 연구 결과에서는 억제수분의 양보다는 Fig. 6에서와 같이 흡수된 수분의 총량에 영향을 받음을 알 수 있다. DMA에서 승온조건 하에 측정된 결과이므로 비록 표면을 실리콘으로 코팅하였으나 코팅 층을 통한 수분의 증발을 완전히 배제하지는 못하였을 것으로 추론하고 있다. 95-35 °C에서 가장 많은 수분흡수로 평형을 이룬 시편의 경우에 유리전이온도가 약 50 °C 하락하는 것을 알 수 있다.

수분이 흡수된 시편은 복합 탄성물에서 미세한 변화를 보여주기도 한다. Seferis 등은 polymer network 상에서 분자의 움직임을 나타내는  $\tan \delta$ 의 측정으로 수분흡수에 따른  $\omega$ -transition의 변화를 관찰하였다.<sup>20</sup> 이것으로 가소제의 효과와 수분이 비가역적인 사슬구조의 변화를 야기시킨다는 것을  $\tan \delta$ 로부터 확인하였다. 본 연구에서는 저장 탄성률을 손실 탄성률에 대하여 도식한 관계로부터 수분흡수의 영향을 관찰하였다. Fig. 7에서 볼 수 있는 바와 같이 수분을 흡수한 시편은 저장 탄성률과 손실 탄성률이 작은 고온 부근에서 새로운 이완현상을 보여주고 있으며 수분의 흡수가 많을수록 강조되고 있는 것을 확인할 수 있었다. 복합 탄성물의 측정 중에 시편이 가열되어 유리전이온도를 지나면 시편의 탄성이 감소하기 때문에 흡수된 수분이 왕성하게 증발하거나 반응할



**Figure 7.**  $G''$  plotted as a function of  $G'$  for specimens with different equilibrium water uptake.

수 있는 요건이 만들어지는데, 본 연구에서 관찰된 수분에 의한 이완현상은 흡수된 수분이 왕성하게 증발하는 현상이거나 잔류 수분이 hydrolysis 반응을 일으키는 것으로 추측된다.

**온도와 수분의 사이클링.** Dual sorption model에 의하면 수분 흡수량이 Henry's law와 Langmuir isotherm식으로 표현되고 있다. 즉 분자 내에 'Dissolved'된 수분의 몰농도를  $C_D$ , 자유부피나 microvoid로 'adsorbed'된 수분의 몰농도를  $C_H$ 라 하면 수분흡수 총량은 이들의 합으로 나타내는 것이다.<sup>11,23-26</sup> 앞에서 언급된 바와 같이 억제수분은 고분자에 존재하는 친수성기와 수분이 수소결합 등의 결합에 의하여 흡수되는 수분이다. 이 수분은 일반적으로 용해도가 낮은 경우 기체/액체의 평형상태에서 기체의 용해도는 기체 상에서의 부분압력으로 나타낼 수 있다는 Henry의 법칙에 의하여 정량적으로 표현되어 왔다.  $k_D$ 를 Henry's 용해상수라 할 때 부분압력 ( $P$ )에 따르는 수분의 몰농도는 다음과 같다.<sup>11,24,25</sup>

$$C_D = k_D(T)P \quad (4)$$

Henry의 법칙에 의한 흡수량은 일반적으로 온도에 대하여 감소한다고 알려져 있으나 반드시 그런 것은 아니다.<sup>26,27</sup> 일반적인 용액이론은 용제와 용매사이의 cohesive energy 차이가 클수록 혼합 엔탈피 값이 커진다. 만약 hydrogen과 benzene과 같이 이 차

이가 매우 커지면 혼합 엔탈피 값이 양수가 되어 온도증가에 따라 solubility가 증가한다. 반면에 cohesive energy 차이가 작은 경우 혼합 엔탈피 값은 음수가 되고 따라서 온도증가에 따라 solubility는 감소한다. 본 연구에서 사용된 에폭시와 같은 극성이 강한 경우는 혼합 엔탈피가 음수가 되어 온도가 증가함에 따라 수분의 흡수량이 감소한다고 알려져 있다.<sup>26</sup> 일반적으로 Henry 상수의 온도에 대한 의존성은 다음과 같이 표현된다.<sup>22</sup>

$$k_D = k_{D_0} \exp(-\Delta H/RT) \quad (5)$$

이때  $k$ 는 용해상수이며  $\Delta H$ 는 heat of sorption이다.

본 연구에 사용된 자유수분은 고분자에 존재하는 미세기공에 수분이 침투하여 흡수되는 가상적인 수분으로 표현되고 있는데, 이는 일반적인 매질에 존재하는 미세기공에 특정 물질이 흡착하는 속도와 탈착하는 속도가 평형에 도달하여 흡수량이 결정된다는 것이다. 이를 표현한 식이 일반적으로 알려진 Langmuir식으로서 다양한 물질계에 매우 유용하게 사용되고 있다.<sup>19,23,25,26</sup>

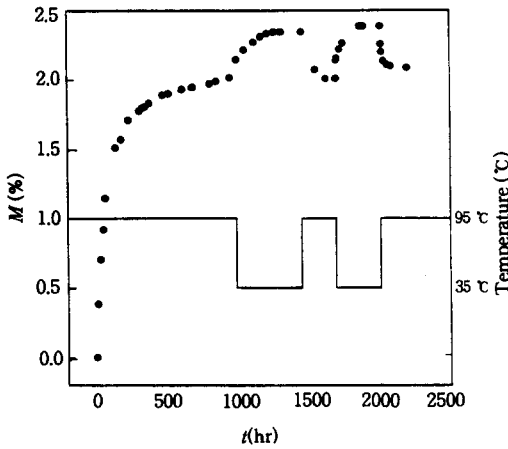
$$C_H = \frac{C_H' b(T)P}{1 + b(T)P} \quad (6)$$

이때  $C_H'$ 는 hole로 흡수된 수분의 농도이고  $b$ 는 polymer-diluent affinity constant를 나타낸다.

일반적으로 본 연구에서와 같이 압력이 낮은 경우에 위 식은  $C_H = C_H' P b(T)$ 로 표현되므로 Langmuir식에서 온도의 효과는 일반적으로 온도가 증가함에 따라  $b$ 가 증가하여 결국  $C_H$ 를 증가시킴으로 일종의 hole (microvoid)에 의한 수분흡수는 온도의 증가에 따라 일정하게 증가함을 나타낸다. 이때 온도의 함수  $b(T)$ 는 다음과 같이 표현되곤 한다.<sup>26</sup>

$$b(T) = \exp\left(\frac{-\Delta G_r}{RT}\right) \quad (7)$$

여기서  $\Delta G_r$ 은 remaining site의 자유에너지이다. 온도변화에 따른 수분의 평형흡수 현상을 해석하기



**Figure 8.** Typical hygrothermal behavior under hot/cold recursive cycle for Hercules 3501-6/AS4: Plot specifically exhibits 95/35/95/35/95 °C hygrothermal cycle.

위하여 본 연구에서는 평형상태에서의 수분이 억제 수분과 자유 수분 두 가지의 상이한 수분으로 이루어져 있다고 가정하였고 따라서 평형상태의 흡수된 수분의 총량을 무게로부터 정의하여 다음과 같이 표현하였다.<sup>11,15</sup>

$$M_{\infty} = M_b + M_f \quad (8)$$

이때  $M_{\infty}$ ,  $M_b$ ,  $M_f$ 는 각각 총평형 흡수량, 억제 수분량, 자유 수분량을 나타낸다.

Fig. 8은 95 °C에서 평형에 도달한 시편에 대하여 35-95 °C 온도주기를 반복한 실험이다. Fig. 1에서 확인한 바와 같이 초기 평형에서는 온도가 높은 95 °C에서 더 빨리 더 많은 수분을 흡수하는 사실을 확인하였다. 그러나 95 °C에서 평형이 된 시편을 35 °C로 강하시키면 35 °C에서의 평형 흡수량으로 접근하기 위하여 수분 흡수량이 감소하지 않고 오히려 0.25%의 수분이 추가로 흡수되는 것을 관찰할 수 있다. 이렇게 2차 평형에 도달한 시편의 온도를 다시 95 °C로 상승시킨 경우 수분은 2차 평형에서 추가로 흡수된 수분이 빠져나가서 1차 평형 흡수량으로 되돌아가는 현상을 관찰할 수 있다.

이와 같은 현상은 Henry의 법칙과 Langmuir식에서 표현된 바와 같이 온도에 대하여 서로 상반된 반응을 보이는 억제수분과 자유수분에 의하여 나타내는

결과로 보인다. Henry의 법칙에 따르는 억제수분은 시편이 경험한 온도의 역사에 관계없이 최종 온도에 의하여 열역학적으로 결정되는 것으로 보는 것이 타당하다고 보인다. 본 연구에서 사용된 에폭시 수지의 경우 이 억제수분은 식 (4)에서 표현된 바와 같이 온도가 증가함에 따라 감소하는 특성을 가진 수분으로 보인다. 이에 반하여 자유수분은 시편이 경험한 온도의 이력에 관계하는 수분으로서 고분자 내에 존재하는 자유부피 또는 미세기공이 온도에 따라 점진적으로 증가함에 따라 시간의 함수로 변화하는 수분으로 보이는 것이다. 즉 온도의 변화가 일어날 때에 고분자 내의 자유부피는 시간에 따라 점진적인 변화에 의하여 평형에 이르며 이에 필요한 시간은 온도와 밀접한 관계가 있다고 사료된다. 이와 더불어 온도의 변화가 수반된 수분의 흡수에서는 몇 가지 추가적인 가정이 요구되는데, 본 연구에서 관찰된 결과에 따르면 일단 자유부피에 수분이 침투하여 흡수되면 온도가 감소하여도 자유부피에 흡수된 수분이 빠져나가지 못한다는 것이다. 즉 확장된 자유부피가 수분에 의하여 침투되면 이는 더 이상 온도에 의하여 자유롭게 확장 및 팽창할 수 있는 자유부피가 아니며 수분에 의하여 고정된 부피로 보아야 한다는 것이다.<sup>28-30</sup>

이러한 가정을 이용하면 Fig. 8에서 관찰된 수분의 흡수현상을 해석할 수 있다. 즉 95 °C에서 평형에 이른 시편은 95 °C에 해당하는 억제수분과 자유수분을 흡수하게 되었다. 이 시편이 35 °C에 노출되면 35 °C에 해당하는 억제 수분량이 Henry의 법칙에 따라 결정되어 억제수분 흡수량이 증가할 것이라는 것을 알 수 있다. 이와 동시에 자유 부피는 감소할 것이기 때문에 자유 수분량이 감소하여야 하나 위에서 기술한 바와 같이 자유부피는 이미 95 °C에서 확장된 후 수분에 의하여 침투된 후이기 때문에 자유수분은 감소하지 않고 95 °C에서의 자유수분을 유지하는 것으로 간주될 수 있다. 이러한 결과로 인하여 95 °C에서 35 °C로 온도가 감소하여도 수분의 흡수량은 증가하는 것으로 관찰되는 것이다. 이를 다시 95 °C에 노출시키게 되면 억제수분의 감소에 의해 수분이 침투하려 하나 이미 언급한 바와 같이 자유부피는 이미 수분에 의하여 충전되어 있기 때문에 수분이 탈수(squeeze out) 된다고 사료되는 것이다.<sup>23</sup>

이와 더불어 이러한 온도주기가 반복될수록 수분이

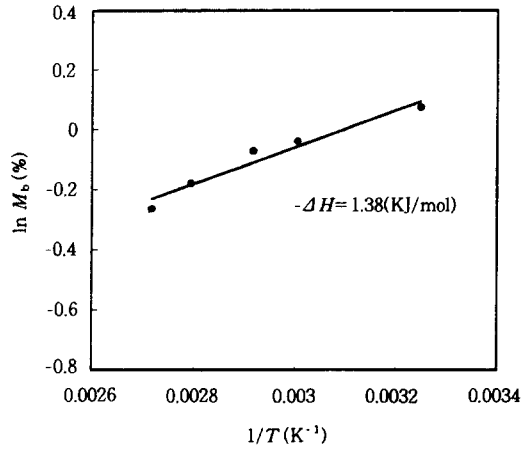


**Table 1. Bound and Free Water of Hexel T7G145/F584-4 Calculated Form Various Hygrothermal Cycling History**

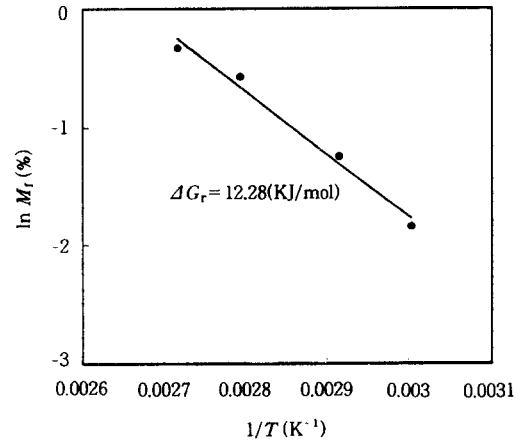
step	temperature (°C)	$M_{\infty}$ (%)	$M_b$ (%)	$M_f$ (%)
0	35	1.0728	1.0728	
0	60	1.1180	0.9598	0.1582
1	60-35	1.2310	1.0728	0.1582
0	70	1.2170	0.9290	0.2880
1	70-35	1.3608	1.0728	0.2880
0	85	1.3960	0.8338	0.5622
1	85-35	1.6350	1.0728	0.5622
0	95	1.4210	0.8228	0.5982
1	95-35	1.6710	1.0728	0.5982

흡수/탈수하며 (squeezing-in/out) 그리고 이에 따라 내부응력 (internal stress)이 반복적으로 가해지기 때문에 고분자 내부에 존재하는 미세기공이 증가하는 것으로 보여진다. 이는 고분자 구조에 비가역적으로 가해지는 손상의 개념으로 설명될 수 있는 것으로서 Fig. 8에서 관찰되는 바와 같이 35 °C와 95 °C에서 도달하는 평형수분 흡수량이 온도주기가 반복될수록 점차로 증가하는 현상으로부터 확인할 수 있다. 즉 이는 온도에 의한 물리적 자극에 의하여 고분자 내에 존재하는 미세기공이 비가역적으로 증가하기 때문에 발생하는 현상으로 추론된다.

위에서 서술된 억제수분과 자유수분의 개념을 이용하여 본 연구에서는 다양한 온도사이에서 복합재료의 수분흡수를 측정하였다. 실험결과를 정량적으로 해석하기 위하여 35 °C에서의 수분 흡수량을 자유수분의 기준상태 (reference state)로 가정하였다. Table 1은 다양한 온도의 조건에서 얻어진 실험결과와 위에서 기술한 개념을 이용하여 억제수분과 자유수분의 양을 계산한 것이다. 이렇게 얻어진 억제수분의 양은 온도에 따라 감소하는 것을 확인할 수 있었으며 반면에 자유수분은 온도에 따라 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 억제수분을 Henry의 식 (4)와 비교한 것이 Fig. 9인데 온도의 역수에 비례하여 증가하는 경향을 나타내었으며 직선의 기울기로부터 식 (5)에서 정의된 몰분율 엔탈피 변화량 (partial molar enthalpy change) 1.38 KJ/mol을 얻을 수 있었다. 그리고 자유 수분량을 Langmuir식에 따라 온도의 역수에 대하여 도식한 것이 Fig. 10이며 선형적인 관계를 보여주는 것을 확인할 수 있었다. 이 결과에서 얻어지



**Figure 9.** Temperature dependence of equilibrium bound water exhibiting exothermic enthalpy change of mixing by Henry's law.



**Figure 10.** Temperature dependence of equilibrium free water exhibiting  $\Delta G_r$  from polymer-dilute constant of Langmuir isotherm equation.

는 기울기로부터 식 (7)에서 정의된  $\Delta G_r$ 를 구할 수 있었는데 이는 12.28 KJ/mol이었다.

따라서 온도의 변화가 수반되는 수분의 흡수량은 억제수분과 자유수분으로 구별하여 해석할 수 있으며, 본 연구에서는 이들을 각각 Henry의 법칙과 Langmuir식을 이용하여 온도의 함수로 표현하였다. 고분자 복합재료에 흡수된 수분은 유리전이온도를 급격히 감소시키고 이에 따라 기계적 물성을 감소시키는 등 소재의 성능에 직접적인 영향을 미친다. 그러

나 본 연구에서 규명된 바와 같이 특정한 등온조건에서 얻어지는 평형 흡수량은 복합재료의 수분흡수 상태를 표현하기엔 미흡하다는 것을 확인할 수 있었다. 즉 소재가 경험한 온도 및 습도의 이력을 반드시 고려하여야만 시편이 함유하고 있는 수분의 함량을 예측할 수 있는 것이다.

## 결 론

본 연구에서는 다양한 온도환경에서 에폭시/탄소섬유의 수분흡수 현상을 연구한 결과 등온조건에서 관찰된 1차 평형 흡수량과 확산계수는 온도에 따라 증가하였다. 그러나 70 °C 온도환경에서 수분을 흡수한 에폭시/탄소섬유 복합재료 시편은 다른 시편과 다르게 1차적인 평형 뒤에도 수분을 더 흡수하는 physical relaxation 현상을 관찰할 수 있었으며 수분을 흡수한 시편의  $T_g$ 는 흡수된 수분의 총량과 선형적인 관계가 있는 것으로 나타났다. 1차 평형이 된 시편을 다시 다른 온도의 수분흡수 환경에 노출시켰을 때에는 매우 복잡한 수분흡수 경향을 관찰할 수 있었으며 이는 흡수된 수분의 총량을 억제수분과 자유수분으로 나누어 정의함으로써 설명할 수 있었다. 실험을 통하여 자유수분과 억제수분을 온도에 따라 정량화 하였으며 이에 따라 다양한 열이력에 따른 복합재료의 수분 흡수량을 예측할 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 한국과학기술원의 핵심 전문 연구지원 (951-1101-023-2)에 의하여 수행되었으며 이로 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. A. Apicella and L. Nicolais, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **20**, 138 (1981).
2. F. N. Kelly and F. Bueche, *J. Polym. Sci.*, **16**, 75 (1981).
3. P. Moy and F. E. Karasz, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 315 (1980).
4. L. Banks and B. Ellis, *Polym. Bull.*, **1**, 377 (1979).
5. C. E. Browing, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 16 (1978).
6. R. J. Morgan and J. O'Neal, *J. Mater. Sci.*, **12**, 1966 (1977).
7. A. C. Loos and G. S. Springer, *J. Compos. Mater.*, **13**, 17 (1979).
8. D. Hull, "Introduction fo Composite Materials", Cam-

- bridge University Press, Cambridge, 1992.
9. A. Apicella, L. Nicolais, G. Astarita, and E. Drioli, *Polymer*, **20**, 1143 (1979).
10. K. H. G. Ashbee and R. C. Wyatt, *Proc. R. Soc. Lond.*, **A 312**, 553 (1969).
11. W. J. Milkos, A. Seferis, A. Apicella, and L. Nicolas, *Polym. Compos.*, **3**, 118 (1982).
12. A. Apicella and L. Nicolais, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **23**, 288 (1984).
13. A. Apicella, L. Nicolais, G. Astarita, and E. Drioli, *Polymer*, **22**, 1064 (1981).
14. P. Mears, *124th Meeting of ACS*, Chicago, Sept., 1953.
15. I. Lee and M. Sturt, "International Encyclopedia of Composites", VCH Publisher, New York, USA, 1991.
16. J. M. Smith and M. C. Van Ness, "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", 3th Ed., McGraw-Hill, USA, 1975.
17. A. K. Lele, M. M. Hirve, M. V. Badiger, and R. A. Mashelkar, *Macromolecules*, **30**, 157(1997).
18. S. S. Jordan and W. J. Koros, *Macromolecules*, **28**, 2228 (1995).
19. J. Crank and G. S. Park, "Diffusion in Polymer", Academic Press, London, UK, 1945.
20. J. Crank, "The Mathematics of Diffusion", 2nd Ed., Oxford University Press, Oxford, UK, 1975.
21. P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
22. C. A. Bero and D. J. Plazek, *J. Polym. Sci., Part B*, **29**, 39 (1991)
23. A. S. Michaels, R. V. Vieth, and J. A. Barrie, *J. Appl. Phys.*, **34**, 13 (1963).
24. A. Apicella, R. Tessiery, and C. Cataldis, *J. Memb. Sci.*, **18**, 211 (1984).
25. A. Apicella, L. Nicolais, G. Astarita, and E. Drioli, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 18 (1981).
26. J. M. Prausniz, "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", Prentice-Hall, New Jersey, USA, 1986.
27. G. H. Fredrickson and E. Helfand, *Macromolecules*, **18**, 2201 (1985).
28. W. R. Vieth and K. J. Sladek, *Colloid Sci.*, **20**, 1014 (1965).
29. J. H. Petropoulos, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **8**, 1797 (1970).
30. D. R. Paul and W. J. Koros, *Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **14**, 675 (1973).