

에폭시/유리섬유 프리프레그의 경화 공정에 관한 연구

김홍경·엄용성*·정기모*·안규종*·차국현†

서울대학교 공과대학 화학공학과, *한국 항공기술 연구원

(1994년 10월 31일 접수)

A Study on Curing Process of Epoxy/Glass Fiber Prepregs

Hongkyeong Kim, Yong Seong Eom*, Ki-Mo Chung*, Kyu Jong Ahn*, and Kookheon Char†

Department of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

*Korea Institute of Aeronautical Technology, Seoul 100-092, Korea

(Received October 31, 1994)

요약 : 본 연구에서는 항공기용 구조물로 많이 사용되는 에폭시/유리섬유 프리프레그의 경화 반응을 시차 주사 열량계 (differential scanning calorimetry (DSC)) 및 유전율 측정법 (dielectric analysis (DEA))을 사용하여 등온 및 가온 조건에서 살펴보았다. 프리프레그의 등온 경화 반응에 대한 실험 결과는 자촉매 (autocatalysis) 반응식으로 잘 표현됨을 알았다. 또한 실제 복합재료 가공 공정과 유사한 조건을 만들기 위하여 부분 경화 (fractional cure) 실험을 통하여 얻은 결과를 등온 실험에서 얻어진 경화 모델식의 예측과 비교하였다. 등온 조건에서 DEA 및 DSC 실험 결과로부터 정성적인 Time-Temperature-Transformation (TTT) 경화 곡선 (cure diagram)을 얻을 수 있었다. 등온 실험에서 얻어진 모델식의 가온 조건에서의 적용 가능성을 확인하기 위하여 초기 경화도 (α_0)와 가온 비율 (heating rate)에 따른 영향을 가온 DSC 및 DEA 실험을 통하여 분석하였다. 가온 DSC 실험 결과 초기 경화도 (α_0)가 0에서 0.46까지는 등온 실험에서 얻어진 경화식의 예측 결과보다 실제 경화 피크가 높은 온도에서 나타남을 확인하였으며, 초기 경화도가 0.46 이상인 경우는 등온 경화 모델식의 예측과 일치된 실험 결과를 얻었다. 가온 조건 하의 DEA 실험 결과 경화 반응 이전에 80°C 부근에서 물리적 전이 현상이 존재하는 것이 관찰되었고, 이러한 전이는 초기 경화도가 0.46 이상이 되면 사라짐을 관찰하였다. 따라서 고온에서 등온 DSC 실험을 하여 구한 모델식은 이러한 경화 온도 이전의 저온 영역에서의 전이를 고려할 수 없었기 때문에, 가온 실험 조건에서는 초기 경화도가 작을 때에 실험으로부터 구한 경화 곡선이 등온 모델식의 예측보다 느리게 나타나며, 초기 경화도가 약 0.4 이상이 되면 등온 모델식과 잘 맞는다는 것을 알 수 있었다.

Abstract : The curing behavior of epoxy/glass fiber prepregs, widely used for aeronautic structural materials, has been investigated under isothermal and dynamic conditions using a differential scanning calorimetry (DSC) and a dielectric analyzer (DEA). The isothermal curing reactions for the prepregs were found to be well-expressed by the autocatalytic kinetics. The fractional cure experiments, which are closely related to the practical composite processing, were also performed and compared with results from the isothermal cure reaction. The experimental results obtained from DEA and DSC under isothermal condition allowed us to construct a qualitative Time-Temperature-Transformation cure diagram (TTT cure diagram). In order to test the possibility that the kinetic expression for the isothermal cure reaction can be applied to dynamic cure condition, the effect of initial degree of cure (α_0) and heating rate on the dynamic curing behavior has been studied using DSC as well as DEA. Dynamic DSC experiments show that the experimentally determined temperature at cure peak

is higher than that for the cure peak predicted from the isothermal cure kinetics when α_0 ranges between zero and 0.46. When α_0 is larger than 0.46 the experimentally determined dynamic cure exotherm is in good agreement with that predicted from the isothermal cure kinetics. From the DEA experiments under dynamic cure condition we observed that there was a physical phase transition around 80°C before curing reaction and the physical transition at the low temperature was not considered in the isothermal kinetics obtained at high cure temperatures, causing the deviation from the model predictions. When α_0 was larger than about 0.4 the physical transition around 80°C disappeared which could, in turn, explain the good agreement between experiment and model predictions.

Keywords : prepreg(s), isothermal cure, fractional cure, dynamic cure, time-temperature-transformation (TTT) cure diagram, differential scanning calorimeter (DSC), dielectric analysis (DEA).

서 론

일반적으로 고성능 고분자 복합재료는 점성 또는 점탄성 성질을 갖는 고분자 수지와 이를 보강해 주기 위하여 일정한 방향성 또는 비방향성을 갖고 연속적으로 배열된 강도가 높은 고탄성 섬유로 이루어져 있다. 이러한 고성능 고분자 복합재료를 제조하기 위해서는 여러 가지 방법¹⁻⁴이 사용되고 있는데, 그중 많이 사용되는 것 중의 하나가 열경화성 고분자 수지가 함침된 프리프레그를 여러겹 적층하여 오븐 내에서 경화시키는 방법이다.

고분자 복합재료의 매트릭스 수지로 많이 사용되고 있는 열경화성 수지는 경화되기 전에는 점성 유체로 존재하여 섬유 보강재 직조사이의 유동 및 적심(wetting)이 좋아 다루기가 편하고, 열을 가하여 경화시키면 가교 구조를 형성하여 최종 복합재료 제품을 얻게 된다.

고분자 복합재료 제조공정에 있어서 제조된 복합재료의 평가를 위해서 요구되는 공정 변수는 외부 압력 및 내부 압력, 온도, 가열 및 냉각 속도 등으로 제한되어 있다. 따라서 이렇게 제한된 공정 변수에 의존하여 제품에 대한 평가를 내리기에 미흡한 실정이다. 이상적인 공정 평가 방법은 우선 얻어진 데이터가 여러번 실험해도 동일한 결과를 얻을 수 있도록 신뢰성이 있어야 하고, 실제 공정

이 일어나는 환경 하에서 수행하여야 하고, 더 나아가서는 실제 제품을 만드는 과정에서 제품의 변화를 관찰할 수 있어야 한다. 따라서 공정 과정을 실제로 평가하고 제품의 최종 물성을 제어하기 위해서 최근에 공정 중에 경화 과정을 측정하는 *in-situ* monitoring에 대한 연구가 수행되고 있다.¹⁻⁸

일반적으로 경화 과정 연구에 많이 쓰이는 방법으로는 열적으로 측정하는 열분석법(DSC), 점도를 측정하는 rheometrics mechanical spectrometry(RMS)와 모듈러스를 측정하는 dynamic mechanical thermal analysis(DMTA) 방법 등이 있다. 이러한 방법은 일반적으로 신뢰성이 좋다고 알려져 있으나 실제 제조공정과 별도로 수행되므로 공정 중에 발생하는 물리적 또는 화학적인 여러 가지 변화를 직접 관찰하기 어렵다.⁹⁻¹³ 반면에 초음파, 광섬유 센서 및 dielectric analysis(DEA) 방법은 센서를 구조물에 직접 부착하여 실험할 수 있다는 장점이 있어서 최근 이들을 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{1-8,14}

본 연구에서는 항공기용 복합재료 구조물 제작에 널리 쓰이는 유리섬유/에폭시 프리프레그의 경화 공정을 분석하기 위하여 DSC와 DEA를 사용하여 등온 및 가온 조건하에서 부분 경화된 프리프레그의 경화 과정에 대하여 연구하였다.

실 험

결과 및 고찰

본 연구에서 사용된 프리프레그는 항공기용 구조 물 성형에 사용되는 것으로 미국 Boeing사의 소재 인증 내역 (BMS 8-79)에 등재되어 있는 것으로 입수된 그대로 실험하였다. 이 프리프레그에는 약 60 wt%의 유리섬유가 직조의 형태로 포함되어 있으며, diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) 계열의 에폭시 수지 및 경화제 등이 함유되어 있으나 정확한 구성 비율 및 물질은 제작사의 노하우에 관련되어 알려져 있지 않다.

본 연구에서는 이 프리프레그의 경화 특성을 분석하기 위해서 열분석법으로 110, 120, 130, 140 및 150℃의 등온에서 DSC를 이용하여 경화과정을 측정하였다. 그러나 이 방법은 실제 프리프레그 가공 공정과는 별도로 수행되어 경화 환경이 공정과는 다르므로, 실제 오토클레이브 (autoclave) 공정과 유사하게 하기 위하여 60, 80, 100 및 120℃로 유지된 오븐 안에서 시료를 일정시간 미리 경화시킨 후 급랭하여 DSC를 사용하여 잔류 열량을 측정하는 부분 경화 실험을 병행하였다.

실제 오토클레이브 경화 공정은 등온 과정에서만 수행되는 것이 아니고 온도를 올리거나 낮추기도 하고 더우기 후경화 과정까지도 수반되므로, 등온 DSC로부터 얻어진 경화 과정에 관한 모델식을 적용하기에는 한계가 있다. 따라서 등온 모델식의 가온 조건에서의 적용 가능성을 살펴보기 위하여, 가온 DSC 실험을 5, 10, 15 및 20℃/min의 네 가지 가온 비율로 하여 그 영향을 살펴보고, 10℃/min의 가온 비율에 대하여 초기 경화도에 따른 변화를 살펴보았다.

등온 및 가온 DSC 실험의 결과를 해석하기 위하여 같은 조건에서의 DEA 실험을 병행하였다. DEA 실험은 프리프레그를 5겹 적층하여 두께 약 0.6 mm의 시편으로 만들어 사용하였고, 이때 하중압력은 최대 200 N/m²으로 설정하였다. DSC는 TA instrument사의 DSC 910을 이용하였고, DEA는 TA instrument사의 DEA 2970을 이용하여 평판형 전극을 사용하여 측정하였다.

Fig. 1은 온도를 110, 120, 130, 140 및 150℃로 유지했을 때 BMS 8-79 프리프레그의 시간에 따른 등온 경화 반응 속도의 변화를 DSC로 측정 한 것이다. 그림에서 보듯이 사용된 프리프레그는 반응 초기에는 반응 속도가 느리지만 시간이 지남에 따라 반응 속도가 급격히 증가하여 최대의 반응 속도에 이른 후에 다시 감소하는 전형적인 자촉매 (autocatalysis) 반응의 형태를 나타내었다.^{11,12,15,16} 또한 높은 온도에서 경화시킬 수록 최대 경화점에 도달하는 시간이 짧아지고, 경화 피크의 폭이 좁아지는 것을 알 수 있다. 이 결과로부터 경화 모델식을 세우는데 있어서 온도의 의존성이 잘 나타나도록 하고, 실제 복합재료 가공공정에 적용할 때의 편리성을 추구하기 위하여 아래 식 (1)과 같이 가온 실험에도 사용할 수 있는 시간에 대한 자촉매 반응식의 형태로 경화 모델을 제시하였다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = K\alpha^m(1-\alpha)^n \quad (1a)$$

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1b)$$

여기서 α 는 경화도, t 는 반응 시간, K 는 반응 속도 상수, m 과 n 은 반응 차수, E 는 반응 활성화에

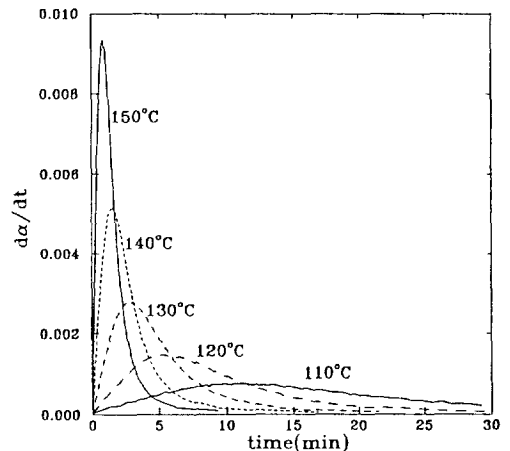


Fig. 1. DSC curing isotherm of the BMS 8-79 prepregs.¹⁵

너지, R 은 기체상수, 그리고 T 는 절대온도를 나타낸다. 경화도 α 는 DSC로 측정되는 반응열과 선형적으로 비례한다는 가정 하에 각 시간에서의 반응열을 전체 반응열로 나눈 값으로 계산하였다. 이때 전체 반응열은 가온 조건에서 DSC를 사용하여 완전히 경화될 때까지 측정된 열량을 사용하였다. 사용한 프리프레그에 대한 등온 경화 실험으로부터 $m=0.625$, $n=1.375$, $K_0=1.29 \times 10^9 \text{ sec}^{-1}$ 및 $E=85.9 \text{ kJ/mol}$ 의 값을 얻었다.¹⁵ 대부분의 에폭시 수지에 대하여 경화 반응 차수는 $m+n=2$ 의 값이 된다는 것이 알려져 있으며,¹⁶ 본 실험에서 사용한 프리프레그에 대해서도 같은 경향이 나타났다.

Fig. 2는 등온 DSC 실험으로부터 구한 자체매 반응 모델식과 부분 경화 실험의 결과를 비교한 것

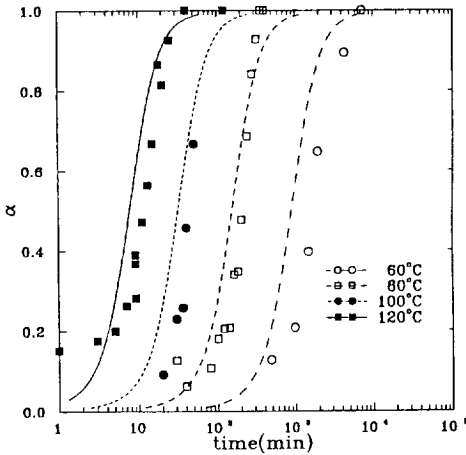


Fig. 2. Comparison between degree of cure (α) predicted from the isothermal kinetic model and measured for fractionally cured samples cured at different temperatures.

Table 1. Mean Square of the Difference between Degree of Cure (α) Measured and α Predicted by the Isothermal Cure Kinetics for Samples Fractionally Cured at Different Temperatures

Temperature(°C)	60	80	100	120
Mean Square Difference	0.015	0.007	0.007	0.006

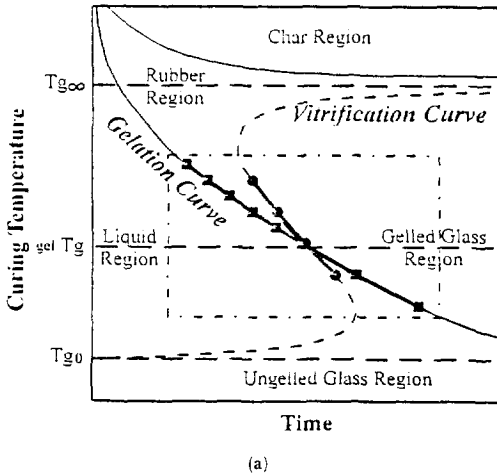
으로 그림에 있는 선들은 모델식으로부터 계산한 것이고, 각 점들은 부분 경화 실험의 결과이다. Table 1은 네 가지 다른 경화 온도에서의 부분 경화 실험 결과와 등온 실험에서 얻은 모델식으로 예측한 값과의 차이를 계산한 것이다. 이 차이는 주어진 경화시간에서 부분 경화 실험에서 얻은 경화도와 등온 실험으로 얻은 모델식으로부터 예측된 경화도의 차이를 제공하여 모든 실험 결과에 대해 평균한 값이다. 표에서 보듯이 모델식과 부분 경화 실험의 결과가 80, 100 및 120°C인 경우는 부분 경화 실험을 할 때 정확한 경화 시간의 설정 등의 오차를 고려하면 비교적 잘 맞으나, 60°C에서의 부분 경화의 경우는 모델식과의 오차가 커짐을 알 수 있다. 이것은 사용한 모델식이 110°C에서 150°C 사이의 등온 실험으로부터 얻어진 것으로 그 아래의 저온 영역은 고려하지 않았기 때문으로 생각되고, 이러한 저온 경화에는 다른 현상이 존재한다고 생각된다.

이를 확인하기 위하여 등온 DSC 및 DEA 실험¹⁵으로부터 사용한 프리프레그의 정성적인 Time-Temperature-Transformation (TTT) 경화 곡선을 구하였다. 일반적으로 에폭시 수지는 Fig. 3(a)와 같이 경화 온도 및 경화 시간에 따라 여러 가지 상태로 존재하는데 그림에서 T_{g0} 는 대개 상온 이하이고, 일반적으로 경화 공정은 $_{gel}T_g$ 와 $T_{g\infty}$ 사이에서 진행하게 된다. 등온 경화 공정시 수지는 처음의 점도가 낮은 액상에서 화학 반응이 진행됨에 따라 겔화를 거치면서 고무상으로 변하고, 시간이 더 지나면 유리화가 진행되는데 이 유리화는 물리적인 상변화 과정이다. $_{gel}T_g$ 이하의 온도에서는 유리화 과정이 겔화에 앞서 진행되기 때문에 $_{gel}T_g$ 이상의 온도에서와는 다른 경화 과정을 거치게 된다.¹⁷ Fig. 3(b)는 본 실험에서 사용된 프리프레그(BMS 8-79)에 대한 TTT 경화 곡선을 DSC 및 DEA 실험을 통하여 구한 것이다. 이 그림에서 겔화 곡선은 DSC로 가온 조건에서 실험을 했을 때 나타나는 경화 피크의 꼭지점 즉 최대 경화반응 속도를 나타내는 지점에서의 경화도가 가온 비율에

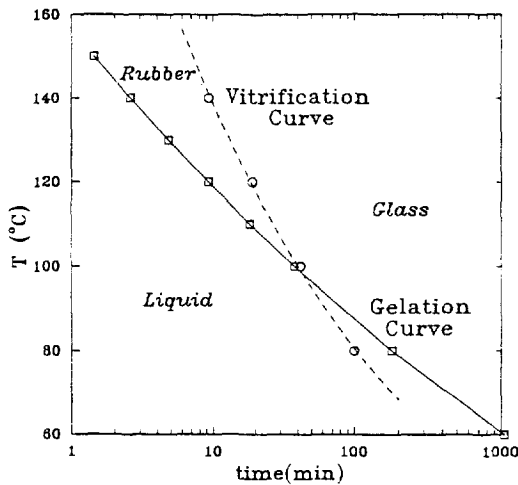
무관하게 약 0.6으로 나타나는 점을 주목하여, 각 온도에서 등은 DSC 실험으로 경화도가 0.6이 되는 점을 연결한 것이다.¹⁷ 등은 DEA 실험에서 온도에 따라 dielectric loss tangent ($\tan \delta$)는 Fig. 4와 같이 두개의 피이크를 나타내는데, DEA의 주파수 변화에 따른 피이크의 이동으로부터 첫번째 피이크는 경화를 나타내고 두번째 피이크는 유리화

를 나타낸다.^{3,15} 따라서 이 두번째 피이크로부터 각 온도에서 등은 DEA 실험을 하여 유리화 곡선을 구했다. 본 실험에서 구한 TTT 경화 곡선은 Fig. 3(a)의 $_{gel}T_g$ 부근 (박스 안쪽)의 온도에 해당된다. 그림에서 살펴보면 $_{gel}T_g$ 가 약 100°C 부근으로 이 온도 이하에서는 유리화의 영향으로 경화 반응식이 앞서 구한 자축매 반응 형태의 모델식과는 달라진다는 것을 예상할 수 있다.¹⁷ 따라서 $_{gel}T_g$ 보다 낮은 온도인 Fig. 2의 60°C의 부분 경화 실험의 결과는 앞서 110°C에서 150°C 사이에서 구한 등은 모델식과는 차이가 크게 나타난다. 그러나 Fig. 2의 60°C에서 부분 경화 실험 결과가 모델식보다 모두 일정한 시간만큼 늦게 나타난 것에서 $_{gel}T_g$ 이하에서의 경화는 유리화 현상에 의한 반응물의 확산이 중요하게 되어 경화 반응식에 첨가되어야 하는 것을 알 수 있고,^{18,19} 시간에 따른 경화도 곡선의 기울기가 일정한 것으로 보아 경화 반응 차수 등에는 영향을 미치지 않을 것으로 예상할 수 있다.

앞서 사용한 프리프레그에 대하여 가온 조건에서 실험을 수행하였다. Fig. 5는 초기 경화도 (α_0)가 각각 0, 0.08, 0.22, 0.46 및 0.66일 때의 경화도 곡선을 비교한 것으로 (a)는 앞서 구한 등은 모델식을 이용하여 예측한 결과이고, (b)는 DSC를 이



(a)



(b)

Fig. 3. Time-Temperature-Transformation (TTT) cure diagram : (a) for general epoxy resin system and (b) for BMS 8-79 prepreg employed in this study (the boxed area in Fig. 3 (a) is enlarged here).

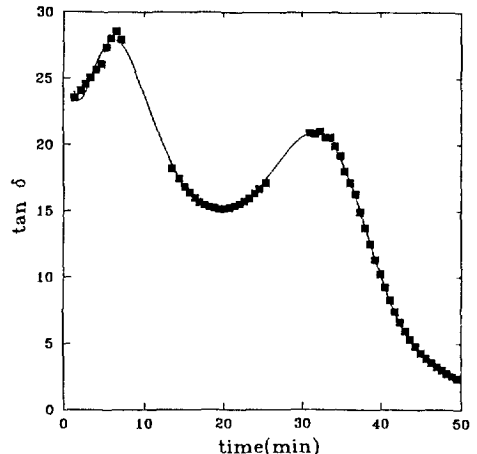


Fig. 4. The dielectric loss tangent ($\tan \delta$) as a function of time for BMS 8-79 prepreg cured at 100°C.¹⁵

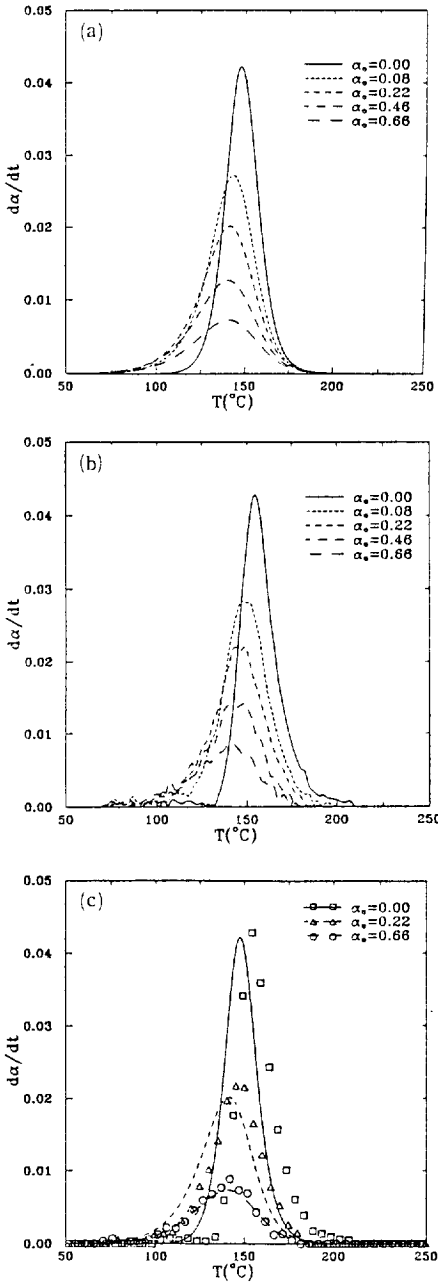


Fig. 5. The effect of initial degree of cure (α_0) on the curing exotherm at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$: (a) predictions from the autocatalytic kinetic model based on the isothermal cure test, (b) experimental data for different initial degrees of cure, and (c) comparison between experimental data and model predictions for $\alpha_0 = 0, 0.22, \text{ and } 0.66$.

용하여 실험한 값, (c)는 이 두 가지를 초기 경화도가 각각 0, 0.22 및 0.66인 경우에 대하여 비교하여 같이 나타낸 것이다. Fig. 5(a)를 보면 초기 경화도가 증가할수록 피이크의 시작점이 점차 낮은 온도로 이동하는 반면 피이크가 끝나는 지점은 제자리를 유지하여 전체적으로 초기 경화도가 증가함에 따라 피이크의 폭이 넓어지고, 피이크의 최대점의 위치가 초기 경화도 (α_0)의 값이 증가함에 따라 점차 낮은 온도로 이동해 가는 것을 알 수 있었다. 또한 초기 경화도가 증가함에 따라 경화 곡선의 적분 값인 잔류 열량이 적어진다는 것을 알 수 있었다. Fig. 5(b)에서도 등은 모델식의 예측과 마찬가지로 피이크의 폭이 넓어지는 것을 관찰할 수 있으나, 피이크의 최대점의 위치는 Fig. 5(a)와 차이가 나는 것을 알 수 있었다. Fig. 5(c)에서 보듯이 등은 모델식에 의한 예측 값과 실험결과를 비교하면, 초기 경화도가 작은 경우에는 피이크의 위치는 실험치가 등은 모델식의 경우보다 약 7°C 정도 높은 온도에서 나타나지만 초기 경화도가 커짐에 따라 두 값이 점차로 일치해 가는 것을 살펴볼 수 있다.

이러한 현상이 가온 조건에 의한 것인지를 확인하기 위하여 초기 경화도가 0인 프리프로그를 사

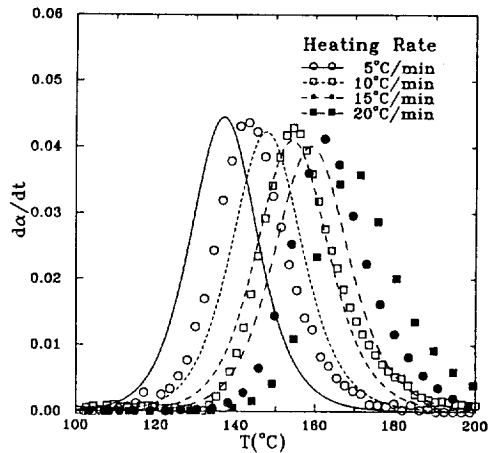
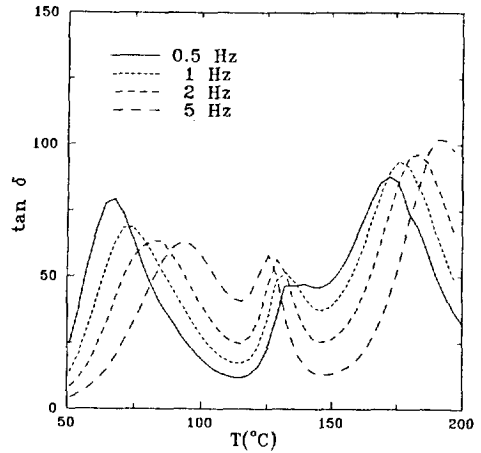


Fig. 6. The effect of heating rate on the curing exotherm for $\alpha_0 = 0$. Comparison between experimental data and model predictions.

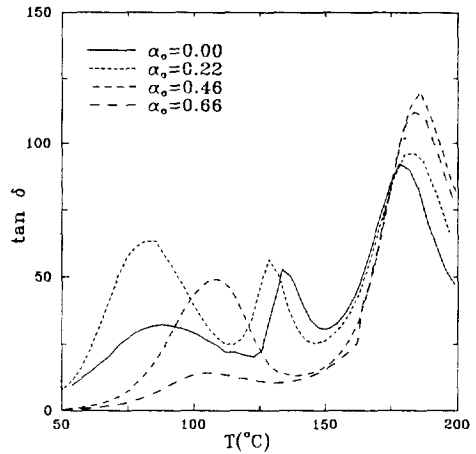
용하여 가온 비율을 바꾸어 가면서 등은 모델식의 예측과 DSC 실험 결과를 비교하여 Fig. 6에 나타내었다. 가온 비율을 바꾸어도 경화반응은 더 높은 온도에서 시작하고 끝난다는 것과 가온 비율이 증가할수록 피이크의 높이는 다소 줄어들지만 전체 경화열에는 변함이 없다는 것을 알 수 있었다. 또한 초기 경화도를 변화시켜도 가온 비율에 무관함을 알 수 있었다. 이 결과로부터 Fig. 5(c)에서 초기 경화도 값에 따라 피이크의 위치가 차이 나는 것은 가온 조건에는 무관하다고 볼 수 있다.

가온 조건에서 DEA 실험을 하여 Fig. 7(a)와 같은 결과를 얻었다. Fig. 7(a)에서 보듯이 약 80, 130 및 180°C 근처에서 세 개의 $\tan \delta$ 피이크를 얻을 수 있었다. 이 피이크들은 각각 주파수를 증가시키기에 따라 80°C 부근의 피이크는 고온 쪽으로, 130°C의 피이크는 저온 쪽으로, 그리고 180°C 부근의 피이크는 고온 쪽으로 이동해 가는 것을 알 수 있다. 이러한 주파수 변화에 따른 $\tan \delta$ 피이크의 이동은 가해진 주파수(ω)와 영구 쌍극자의 완화 시간(τ)의 곱이 일정한 지점에서 나타나게 된다.^{3,5,15} 따라서 물리적인 상변화를 나타내는 피이크는 주파수를 증가시킬수록 완화시간이 짧아지는 고온쪽으로 이동하고, 경화와 같은 화학적인 변화를 나타내는 피이크는 고온쪽에서 완화시간이 길어지므로 주파수를 증가시켰을 때 짧은 완화시간을 얻기 위하여 저온 쪽으로 이동한다.^{3,5} 이러한 $\tan \delta$ 피이크의 이동 경향으로부터 130°C 부근에서 화학반응인 경화, 180°C 부근에서 물리적인 상변화인 유리화, 그리고 80°C 부근에서 물리적 전이 단계가 존재하는 것을 알 수 있다. 이 때 80°C 근방의 물리적 전이 단계는 DEA 실험에서만 측정할 수 있는 것으로 수지 내의 이온의 전기전도도에 의한 경화 이전의 어떠한 물리적인 변화 과정으로 생각할 수 있다.¹⁷⁻¹⁹

Fig. 7(b)는 초기 경화도에 따라 DEA의 주파수를 2 Hz로 고정했을 때의 DEA 피이크를 비교한 것이다. 그림에서 보듯이 초기 경화도가 0 및 0.22일 때는 경화 반응 이전의 물리적 변화 단계인 피



(a)



(b)

Fig. 7. Experimental results from dynamic DEA test for prepregs at a heating rate of 2.5°C/min : (a) the dependency of dielectric loss tangent on DEA frequency for a prepreg with $\alpha_0=0.22$ and (b) the effect of initial degree of cure (α_0) on loss tangent curve obtained at 2Hz.

크가 존재하여 세 개의 $\tan \delta$ 피이크가 나타나지만, 초기 경화도가 0.46 및 0.66일 때는 경화 반응 이전의 피이크가 사라지는 것을 알 수 있다. 이러한 저온에서의 $\tan \delta$ 피이크는 주로 수지내에 존재하는 이온의 전기전도도에 의한 것으로 초기 경화도가 작을 경우에는 수지의 이동이 활발하여 80°C

부근의 피이크가 존재하는 것을 볼 수 있지만, 초기 경화도가 커지면 수지 내에 존재하는 가교 사슬의 비율이 커져 수지내의 이동이 제한을 받게 된다. 따라서 경화 이전의 $\tan \delta$ 피이크가 사라지는 것으로부터 Fig. 5(c)의 가온 조건하의 DSC 경화 실험에서 초기 경화도가 작을 때 모델식에 의한 예측값과 실험 결과가 차이가 나는 것을 다시 확인할 수 있었다.

따라서 초기 경화도 값에 따라 피이크의 위치가 등온 모델식에서 구한 예측값과 DSC로부터 구한 실험값이 차이나는 것은 앞서 구한 등온 모델식이 110°C에서 150°C 사이의 비교적 고온인 영역에서 구한 것으로 실험 방법의 한계로 인해 처음의 약 1분 정도의 경화 과정을 측정할 수 없었고, 그 이후의 결과만으로 모델식의 파라미터를 구할 수밖에 없었던 것에서 그 이유를 생각해 볼 수 있다. 가온 DEA 실험 결과로 알 수 있듯이 약 80°C 부근의 저온에서 물리적인 전이 단계를 거치는데, 높은 온도에서 등온 실험을 할 경우에는 아주 짧은 시간 동안에 이러한 저온 부분의 전이를 거치고, 이 부분의 경화 과정은 일반적인 경화 실험으로는 측정할 수 없으므로 그 이후에 측정된 경화 과정만으로 구한 등온 모델식은 가온 조건에서 실험할 때는 이러한 저온 부분의 전이 현상 때문에 실험 결과가 등온 모델식으로 예측한 것보다 늦게 나타남을 알 수 있다. 그러나 초기 경화도를 증가시켜 약 0.4 이상이 되면 가온 DEA 실험 결과에서 보듯이 이러한 저온 부분의 전이가 사라지므로 가온 실험에서도 등온 실험으로 구한 모델식이 잘 맞게 되며 이러한 경향이 Fig. 5(c)에 잘 나타나 있다.

결 론

에폭시/유리섬유로 조합된 프리프레그의 경화 반응을 DSC 및 DEA를 이용하여 등온 및 가온 조건 하에서 실험하였다. 등온 경화 실험으로부터 경화 과정은 자축매 반응 모델식으로 잘 표현됨을 알았다. 실제 복합재료 제조공정과 유사한 조건을

만들기 위하여 부분 경화 방법을 이용하여 등온에서 실험을 하였으며 등온 경화 모델식과 비교하였다. 부분 경화 실험 결과 높은 온도에서의 경화는 등온 경화 실험에서 구한 자축매 반응 모델식과 비교적 잘 일치하였으며, 등온 DSC 및 DEA 실험으로부터 구한 정성적인 TTT 경화 곡선에서 예측하는 바와 같이 경화 온도가 낮으면 경화에 앞서 유리화 현상이 먼저 나타나므로 실제 실험으로 측정된 경화 곡선이 전체적으로 시간에 따라 뒤로 이동하지만, 경화 곡선의 모양이 변하지 않음으로써 유리화 과정이 지난 후에는 다시 자축매 반응 모델의 형태를 보이는 것을 알 수 있었다.

등온 조건으로 구한 모델식이 가온 경화 실험에 응용될 수 있는지 살펴보았다. DEA 실험 결과에서 알 수 있듯이 가온 조건의 실험에서는 경화에 앞서 80°C 부근에서 물리적 전이 현상을 나타내는데, 비교적 높은 온도에서 DSC를 사용하여 등온 경화 실험을 할 경우 이러한 저온에서의 전이 단계가 지난 이후의 경화 과정만을 측정하게 되므로 실제 경화 반응 곡선이 등온 모델식을 가온 조건에 적용하여 구한 경화 피이크보다 높은 온도에서 나타나는 것을 정성적으로 설명할 수 있다. 초기 경화도를 약 0.4 이상으로 하여 급냉시킨 시편의 경우에는 가온 DEA 결과에서 보듯이 이러한 저온 부분의 전이 현상이 사라지게 되어 등온 모델식의 예측과 가온 조건 하의 경화 실험 결과가 잘 맞는다는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. D. Kranbuehl, D. Eichinger, T. Hamilton, and R. Clark, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 56 (1991).
2. D. Kranbuehl, S. Delos, E. Yi, J. Mayer, T. Jarvie, W. Winfree, and T. Hou, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 338 (1986).
3. S. D. Senturia and N. F. Sheppard, *Adv. Polym. Sci.*, **80**, 1 (1986).
4. S. Radhakrishnan and D. R. Saini, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 125 (1993).

5. A. M. Maffezzoli, L. Peterson, and J. C. Seferis, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 75 (1993).
6. N. F. Sheppard, Jr., and S. D. Senturia, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 354 (1986).
7. Z. N. Sanjana, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 373 (1986).
8. A. J. Mackinnon, S. D. Jenkins, P. T. McGrail, and R. A. Pethrick, *Macromolecules*, **25**, 3492 (1992).
9. J. M. Barton, *Adv. Polym. Sci.*, **72**, 111 (1986).
10. C. A. May, "Epoxy Resins", Marcel Dekker Inc., New York, 1988.
11. B. Ellis, "Chemistry and Technology of Epoxy Resin", Blackie Academic & Professional, Glasgow, 1993.
12. T. Kamon and H. Furukawa, *Adv. Polym. Sci.*, **80**, 173 (1986).
13. K. Dusěk, *Adv. Polym. Sci.*, **78**, 1 (1986).
14. I. Alig, D. Lellinger, K. Nancke, A. Rizos, and G. Fytas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 829 (1992).
15. K. J. Ahn, K. M. Chung, Y. S. Eom, H. Kim, and K. Char, *J. Korean Soc. Composite Mat.*, **7**, 87 (1994).
16. V. M. Gonzalez-Romero and N. Casillas, *Antec '87*, 1119 (1987).
17. M. T. Aronhime and J. K. Gillham, *Adv. Polym. Sci.*, **78**, 84 (1986).
18. Y. Deng and G. C. Martin, *Macromolecules*, **27**, 5141 (1994).
19. Y. Deng and G. C. Martin, *Macromolecules*, **27**, 5147 (1994).
20. P. Hedvig, "Dielectric Spectroscopy of Polymers", John Wiley & Sons, New York, 1977.
21. B. S. Kim, T. Chiba, and T. Inoue, *Polymer*, **34**, 2809 (1993).