

고온경화용 산무수물계 에폭시 수지조성의 저온경화특성 연구

갈영순[†] · 박병열 · 김형근 · 정상기 · 정 발

국방과학연구소

(1994년 8월 29일 접수)

A Study on the Low-Temperature Cure Characteristics of Acid Anhydride-Based Epoxy Resin System for High-Temperature Cure

Yeong-Soon Gal[†], Byung-Yeol Park, Hyoung-Geun Kim, Sang-Kii Chung, and Bal Jung

Agency for Defense Development, 4-4-5, P.O.Box 35, Yuseong 305-600, Taejon, Korea

(Received August 29, 1994)

요 약 : 본 논문은 필라멘트 와인딩 공법에서 고온경화용으로 사용되는 DGEBA-산무수물계 에폭시 수지조성의 경화온도를 낮추고 시간을 줄일 경우 그 영향을 여러가지 물성 관점에서 비교, 검토한 것이다. 최종 경화 온도가 120~160℃ 범위인 5종의 경화조건을 설정하여 실험하였다. 경화 온도와 시간이 증가할 수록 기계적 및 열적특성은 약간 증가하는 경향을 보여주었다. 비교적 낮은 온도에서의 경화 조건(최종경화온도 : 120℃)을 제외한 나머지 경화 조건(최종경화온도 ≥ 140℃)은 필라멘트 와인딩용으로 사용되고 있는 현재의 산무수물계 에폭시 수지조성의 경화 조건으로 적합한 것으로 판명되었다. 에폭시 수지 시편의 파단면을 관찰한 결과 경화 온도와 시간이 증가할 수록 더 복잡한 파단면이 형성되는 것을 알 수 있었다.

Abstract : This paper deals with the study on the effects of lowering the curing temperature and also with the time of high temperature-curing anhydride-based DGEBA epoxy resin system for filament winding. Five curing conditions having different curing temperatures and times were selected and tested, where the final curing temperature was in the range of 120~160℃. As the curing temperature and time increased, the mechanical and thermal properties somewhat increased. Besides the relatively low temperature curing condition(final curing temperature : 120℃), the other curing conditions(final curing temperature ≥ 140℃) were found to be adequate for the curing cycle of the present anhydride-based epoxy resin system for filament winding. The examination of fracture surfaces revealed that the more complicated fracture surface formed as the curing temperature and time increased.

Keywords : epoxy resin, cure temperature, filament winding.

서 론

복합 재료(Fiber-Reinforced Plastics)는 기존의 금속 재료에 비해 비강도 및 비강성이 뛰어나므로 1950년대부터 항공·우주용 고성능 구조물에서 일반 민간용구조물에 이르기까지 광범위하게 사

용되어 왔다.^{1~3}

복합재료 제작공법으로는 hand lay-up, compression molding(SMC), pultrusion, resin transfer molding(RTM), filament winding(F/W) 등 다양한 공법이 적용되고 있는데⁴ 이중 F/W 공법은 섬유 strands 혹은 filaments를 회전하는 일정

형의 지지대(Mandrel)상에 감은 후 경화시켜 복합재 구조물을 제작하는 방법이다.^{2,5-7} F/W 공법은 화학물질 저장용 tank, 파이프, smokestacks 용 라이너, 골프클럽(golf club) shafts 및 자동차용 drive shafts, 로켓 모터 케이스 등의 대칭 및 비대칭 구조물 제작에 다양하게 이용되고 있다.⁵⁻⁷ 특히 로켓 모터 케이스 제작시 보강섬유(Glass, Kevlar, Carbon/Graphite)와 같이 사용되는 매트릭스로서는 다양한 유형의 에폭시 수지 조성이 사용되어 왔으며⁸⁻¹³ 이들은 경화제의 종류에 따라 크게 산 무수물계와 방향족 아민계로 나뉘어 진다. 각 수지 조성은 제작하는 복합재료 구조물의 성형 및 요구 조건에 따라 구별되는데, 산무수물계 에폭시 수지 조성은 방향성 아민계 에폭시 수지에 비해서 낮은 점도, 긴 가사시간, 높은 열 변형 온도(HDT), 우수한 전기적 성질 및 내산화성 등의 장점이 있는 반면에 물과 반응할 수 있으므로 수분 흡수시 물성 저하가 예측되고 높은 온도에서 장시간 경화해야 하는 등의 단점이 있다.¹⁴

대부분의 복합재료 구조물 제작시, 타 구조물과 연결부 등에 복합재료 만으로는 취약하므로 이를 보강하기 위하여 금속(Al, steel) 부품을 같이 사용하게 되는데 이들의 접착과정이 F/W 중 혹은

성형완료 후 적용되는 경우가 많다.¹⁵⁻¹⁸ 이 경우 금속과 FRP와의 계면에 있어서 경화(최종경화 온도 160℃) 및 냉각과정 중 각 재료의 열팽창계수 차이에 의한 기밀성(sealing) 유지 및 접착부 강도 저하가 예상되고 고온에서 장시간 노출에 따른 Al 부품의 물성저하가 예측되어 매트릭스의 기계적 물성을 거의 그대로 유지하면서 최종 경화 온도를 낮추어야 할 필요성이 대두되고 있다.

본 연구에서는 고온(통상 150℃ 이상) 경화용 산무수물계 에폭시 수지 조성(AD6005/HN3326/DY062)의 경화온도를 낮추고 시간을 줄이면서 경화시켰을 경우 에폭시 수지 경화물의 기계적, 열적 특성 변화 및 파단면 변화등을 종합적으로 연구/분석하였다.

실 험

재 료. 본 연구에서 사용한 수지조성은 F/W용으로 사용되고 있는 CIBA-GEIGY사의 에폭시 수지 AD6005, 경화촉진제 DY062 및 HITACHI사의 산무수물계 경화제 H-3326인데 그 기본특성을 Table 1에 표시하였다.

AD6005는 DGEBA (diglycidyl ether of bisphenol A)계 기본형 에폭시 수지로 25℃에서의 점도가 6,500~10,000cps이며 에폭시 당량은 175이상이며 접착, 주형, 코팅, 적층, F/W용 등으로 다양하게 사용되고 있다. 경화제인 H-3326은 METHPA (3/4-methyl-1,2,3,6-tetrahydrophthalic anhydride)로 시판되는 범용 산무수물계 경화제 중에서 가장 낮은 점도(25℃, 50~80cps)를 보이므로 다량의 충전제를 함유할 수 있으며 함침성이 우수하고 수지 유동성이 양호하다.

경화반응을 촉진시키기 위해서 사용하는 경화촉진제 DY062는 3차 아민인 N,N-dimethylbenzylamine (BDMA)으로서 주제인 에폭시 화합물 대비 1~2 part를 사용한다. Steel 금형의 이형처리에 Chem-Trend사의 Mono-Coat[®] E43을 사용하였다.

Table 1. Properties of Epoxy Resin(AD6005) and Hardener(H-3326)

Properties	AD6005	H-3326
Epoxy Equivalent Weight (g/eq)	175~195	-
Anhydride Equivalent Weight(g/eq)	-	166
Viscosity(cps at 25℃)	6,500~10,000	50~80
Color(Gardner)	3max.	1max.
Specific Gravity(g/cc)	1.16	1.206
Flash Point	390°F	-
Specification	DGEBA-type Epoxy Resin	Low-viscosity, Acid Anhydride-type Hardener

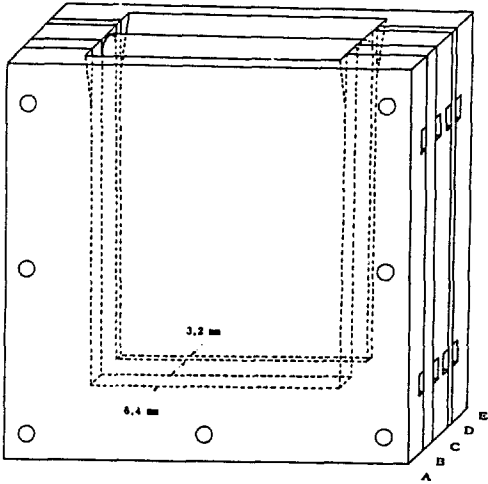


Fig. 1. Schematic diagram of resin mold.

금형. 수지 시편을 평판 형태로 제작하기 위한 평판형 금형을 제작하였다. ASTM D638 규격의 시편을 바로 금형에서 제작하는 경우 수지 혼합 및 경화시 발생하는 기포가 round 부분에서 빠져나가기 어려우므로 평판형 금형을 사용하여 수지 경화물 평판을 만들어 가공하는 방법을 적용하였다. 금형의 개략형상을 Fig. 1에 표시하였다. 서로 분리할 수 있는 5개의 판으로 구성하여 수지를 위에서 투입할 수 있도록 하였다. A, C, E 판은 경화된 수지평판의 탈형시 변형을 방지하기 위하여 10mm 두께를 가지도록 하였으며, 수지가 투입되는 면의 좌, 우, 하단에 깊이 15mm, 두께 3.2mm의 홈을 내어 탈형이 용이하도록 하였다. 상단은 수지 투입을 용이하게 하기 위하여 A, E판은 Tape로, C판은 round를 주어 입구를 넓게 가공하였다. B, D판은 수지가 들어가는 부분을 파내고 U자 모양으로 만들었는데 B판은 인장시편의 두께인 6.4mm, D판은 굴곡시편의 두께인 3.2mm로 가공하였다. 금형의 재질은 SCM 4 steel이며 열처리로 경도를 증가시켰다. 금형의 모든 구성품의 조립면과 수지가 들어가는 부분을 연삭 가공하여 경화된 수지의 표면이 매끄럽도록 하였고 둘레를 따라 지름 10mm의 Hole을 7개 내어 볼트로 조립하도록 하였다.

Table 2. Cure Schedule of AD6005/H-3326/DY062 Epoxy Resin

Experiment Code	Resin Formulation	Cure Schedule
1A	AD6005/H-3326 /DY062 (100/80/1)	80 °C (2hr) + 120 °C (8hr)
1B	"	80 °C (2hr) + 120 °C (2hr) + 140 °C (4hr)
1C	"	80 °C (2hr) + 120 °C (2hr) + 140 °C (8hr)
1D	"	80 °C (2hr) + 120 °C (2hr) + 160 °C (4hr)
1E	"	80 °C (2hr) + 120 °C (2hr) + 160 °C (8hr)
2A	AD6005/H-3326 /DY062 (100/80/2)	80 °C (2hr) + 120 °C (2hr) + 140 °C (8hr)

이렇게 제작된 금형을 사용함으로써 1회의 수지 혼합 및 경화로 200mm×200mm 넓이의 평판 2개가 제조되며 이를 가공하여 각 시편을 만들게 된다.

시편제작/가공. 주재, 경화제, 경화 촉진제를 차례대로 투입한 후 충분히 혼합하고 60°C 이하의 전기 Oven에서 1시간 정도 방치하여 대부분의 기포가 제거된 후, 80°C로 예열된 금형 조립체내에 수지 혼합물을 투입하고 주어진 경화주기에 준하여 경화시켰다. 세부 경화내역을 Table 2에 표시하였다. 금형판 (총 5 plate) 조립체에 수지 혼합물을 투입하고 오븐에서 승온시킬 경우 승온에 따른 점도 하강으로 금형판 틈새로 수지가 소량 흘러내려 탈형을 어렵게 하는 문제가 제기되어 금형 조립시 판과 판사이에 얇은 테프론 테잎 1 ply를 끼워넣어 수지가 흘러내리는 현상을 방지하였다. 이렇게 제작한 수지 시편은 탈형이 용이하고 외관이 양호하였다.

제작한 평판은 매끄러운 가공면을 얻기위해 diamond wheel을 이용하여 시편 규격에 맞는 크기로 절단하여 가공하였다. 6.4mm 두께의 평판은 길이

165mm, 폭 20mm 이상으로 절단하고 옆면의 round 부분은 치구의 형상을 따라 연삭 가공하는데 연삭기의 회전속도는 2300rpm이므로 마찰열에 의한 수지의 손상을 방지하기 위해 냉각액[물과 절삭유(ATF2D)의 혼합물]으로 냉각하였다. 가공된 인장 시편의 형상 및 치수는 ASTM D638의 시험방법 I에 해당한다. 3.2mm 두께의 평판은 길이 127mm, 폭 12.7mm로 절단하여 ASTM D790의 molding material 시편 규격에 맞도록 하였다.

물성시험.

인장시험 : Instron 4510 시험기를 이용하여 ASTM D638에 준하여 시험하였다. 인장속도는 1.27mm/min, grip 사이의 거리는 115mm이고, extensometer로 변형을 측정하였는데 gauge length는 50mm였다.

파단 하중을 시편의 단면적으로 나누어 인장 강도를, 용력-변형을 곡선의 초기 기울기로부터 인장 탄성률을 그리고 파단시의 gauge length로부터 최대 변형을 구하였다. 시험에서 얻어지는 물성값의 계산 방법은 다음과 같다.

- 인장강도, $\sigma = \frac{W}{A_0}$

- 인장탄성률, $E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\epsilon}$

- 최대변형률, $\% EI = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100(\%)$

W : 최대하중

A_0 : 초기 단면적

$\Delta\sigma$: stress 증가분

$\Delta\epsilon$: strain 증가분

L : 파단시의 gauge length

L_0 : 초기 gauge length

시편 파단시의 변형률이 작으므로 인장강도 계산 시 초기 단면적으로 나눈 공칭용력값을 사용하였다. 각 경화조건마다 5회의 시험을 하였으며 얻어진 물성값을 평균하였다.

굴곡시험 : 인장시험에 사용한 Instron으로 ASTM D790의 시험방법 I의 3점 굴곡 시험을 하였다. 지점거리는 50.2mm이며 지지점의 직경은 3.7mm, 하중점의 직경은 6.25mm로서 하중 속도 1.27mm/min로 시험하였다. 지점 거리 대 시편 두께의 비는 16:1이었다.

파괴시 하중으로부터 표면 최대 용력을, 파괴시 처짐량으로부터 표면 최대 변형을, 그리고 하중 대 처짐량의 기울기로부터 굴곡 강성률을 구하였으며 이의 계산방법은 다음과 같다.

- 표면 최대용력, $S = \frac{3PL}{2bd^2}$

- 표면 최대변형, $r = \frac{6Dd}{L^2}$

- 굴곡 강성률, $E_B = \frac{L^3m}{4bd^3}$

P : 파괴시 하중

L : 지점거리

D : 파괴시 처짐량

b : 시편의 폭

d : 시편의 두께

m : 하중 대 처짐량의 초기 기울기

각 경화 조건의 시편에 대해 5회의 시험을 하여 얻어진 물성값을 평균하였다.

열분석 : 에폭시수지 경화물의 유리전이온도(T_g)를 측정하기 위하여 DuPont 910 differential scanning calorimeter를 사용하여 250℃까지 dynamic scanning하였다. 시료의 내열특성을 알아보기 위하여 DuPont 951 thermogravimetric analyzer를 사용하여 700℃까지 측정하였다. 이때 승온속도는 10℃/min이었다. 시료의 동력학적 특성은 DuPont DMA 982 dynamic mechanical analyzer를 사용하여 측정하였으며 DuPont 9900 thermal analysis system을 이용하여 분석하였다. 이때 승온속도는 5℃/min이었다.

현미경 관찰 : 인장 및 굴곡시험편의 파단면을

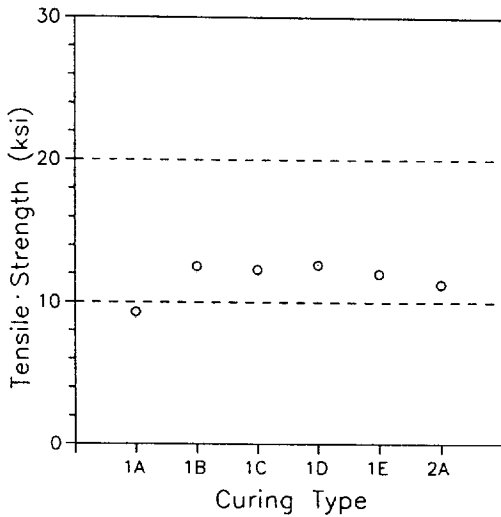


Fig. 2. Tensile strength of cured epoxy resins as functions of curing conditions.

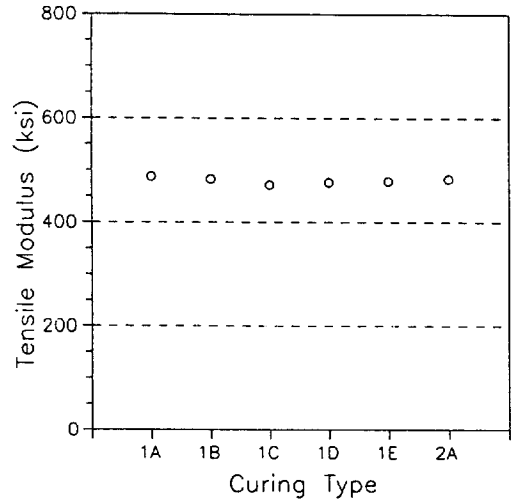


Fig. 4. Tensile modulus of cured epoxy resins as functions of curing conditions.

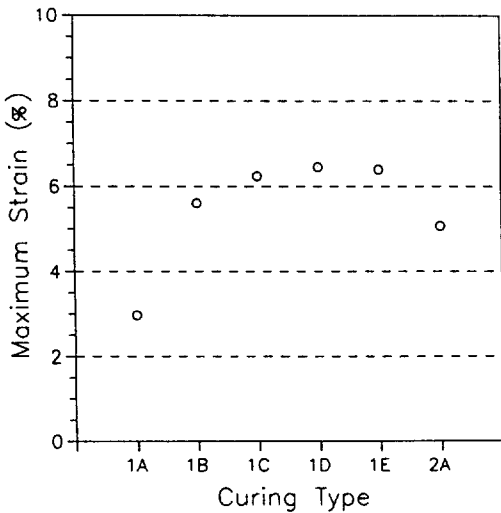


Fig. 3. Maximum tensile strain of cured epoxy resins as functions of curing conditions.

gold coating하여 주사전자현미경(scanning electron microscope, JEOL JXA-840A)를 사용하여 촬영하였다.

결과 및 고찰

기계적 특성.

인장 특성 : 5종의 경화 조건에 대한 인장 시험 결과를 Fig. 2~Fig. 4에 나타내었다. 인장 강도는 120°C에서 8시간 경화시킨 1A의 경우 9.3ksi로 가장 낮았고, 나머지 경우는 11.3~12.6ksi로 거의 비슷한 수준을 보여주었다. 최대 변형도 역시 1A의 3.0%를 제외하고는 경화온도가 높아지고 시간이 길어질수록 약간씩 증가하는 경향은 보이나 4.9~6.5%로 전체적으로 비슷한 결과를 보였다. 인장 탄성률은 모두 480ksi 정도로 거의 일정한 값을 나타내었다.

인장 시험에서 얻어진 용력-변형률 곡선을 분석하였는데 인성의 관점에서 볼 때 탄성률이 같으므로 최대 변형률이 6.0%인 수지의 에너지 함유량은 최대 변형률이 3.0%인 경우의 4배에 이르는 것을 알 수 있으며, 따라서 필라멘트 와인딩 구조물의 층간분리에 견디는 힘도 이에 관계함을 미루어 알 수 있다.¹⁹ 그리고 탄소 섬유 보강 복합 재료의 제작시 탄소 섬유의 최대 변형이 1.9% 수준이므로, 1A의 경우는 최대하중을 받기 이전에 매트릭스 수지인 에폭시 수지로부터 균열이 시작될 수 있으나 나머지 경우는 최대하중까지 매트릭스가 그 역할을 충분히 할 것으로 판단된다. 경화반응을 촉

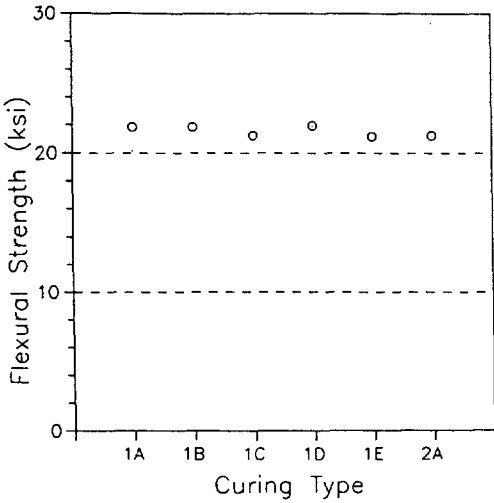


Fig. 5. Flexural strength of cured epoxy resins as functions of curing conditions.

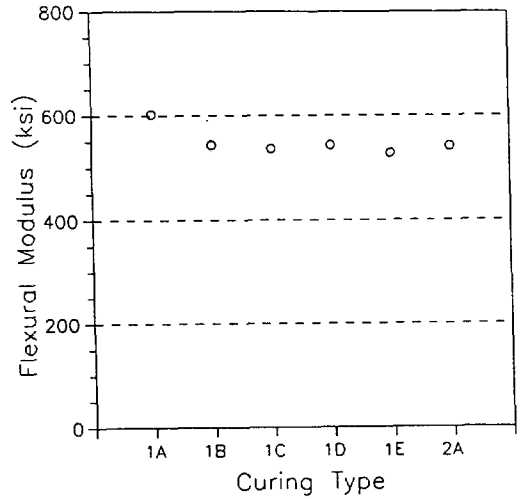


Fig. 7. Flexural modulus of cured epoxy resins as functions of curing conditions.

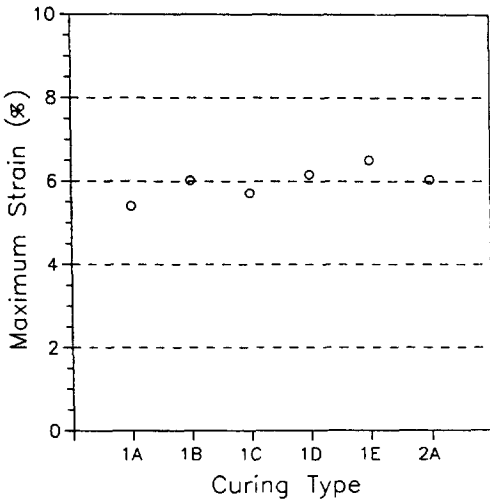


Fig. 6. Maximum flexural strain of cured epoxy resins as functions of curing conditions.

진시킴으로서 경화 온도를 낮추고 반응시간을 단축시킬 수 있는 경화 촉진제 (DY062)의 함량을 본 수지와 유사한 산 무수물계 에폭시 수지 system에서 1 part 사용을 권장하나, 본 연구에서는 2 part의 경화촉진제 사용시(2A)의 시편물성을 동일한 경화 조건의 시편(1C)의 물성과 비교해 보았다. 그 결과 초기 탄성률은 거의 같았으나 최대 변형률

은 20%, 인장강도는 10% 정도 1C가 높은 결과를 보였다. 응력-변형률 곡선에서는 후기 변형 구간에서 1C의 경우가 비선형성이 더 높은 것으로 나타났다. 이는 2A의 경우가 1C보다 취성이 비교적 높는데 기인하는 것으로 판단된다.

인장 시험 결과를 종합하여 볼 때 1A의 경화 주기로는 본 산무수물계 에폭시 수지조성을 이용하여 필라멘트 와인딩 공법에 의한 고성능 복합재 구조물 제작의 성형조건으로 충분치 못하며, 140°C 이상에서 경화시키는 나머지의 경우는 그 물성에 있어서 약간의 차이를 보이지만 본 수지 조성의 경화 조건으로 적합한 것으로 판단된다.

굴곡 특성 : 인장시험과 같이 5종의 경화조건에 대한 굴곡특성을 시험한 결과를 Fig. 5~Fig. 7에 나타내었다.

본 수지시편의 굴곡 강도는 모두 22ksi를 전후한 결과를 보였고(Fig. 5), 최대 변형은 1A가 5.4%, 1C가 5.7%, 나머지는 6.0~6.5%의 순서로 증가하며 전체적으로 5.0% 이상으로 큰 차이가 없음을 알 수 있다(Fig. 6). 굴곡 탄성률은 1A의 경우 600ksi로 가장 높았고 나머지는 530~540ksi로서 비슷한 수준을 보였다(Fig. 7). 인성의 관점에서 보면 굴곡강도가 같으므로 굴곡 탄성률과

에너지 흡수량의 관계는 대체적으로 반비례 함을 알 수 있다.

따라서 1A의 경우는 나머지 경우에 비해 굴곡에 의한 최대 에너지 흡수량이 10% 정도 작게 된다. 이상의 결과로 보아 최종 경화 온도가 120℃인 1A의 경우를 제외하고는 140℃ 이상에서 경화시킬 때 기계적 특성에 큰 변화없이 고른 물성을 보인다는 것을 알 수 있었다.

열적 특성. 에폭시 수지 시편의 열특성을 알아보기 위하여 동력학적 분석(DMA) 및 시차주사열분석(DSC)을 수행하였다. 본 연구에서 제작한 6종의 수지시편의 경화조건에 따른 동력학적 특성을 파악하기 위하여 DMA를 이용하여 20℃~250℃ 범위에서 측정하였다. 대부분의 시료의 탄성률(E')이 유리상태에서 선형적으로 감소하며 전이온도까지 대부분 유사한 값을 보였다. 최대 피이크 온도(transition temperature)가 최종경화 조건을 120℃에서 8시간 했을 경우 142.2℃에서, 140℃(4hr), 140℃(8hr), 160℃(4hr), 160℃(8hr)로 최종 경화온도와 경화시간을 증가시킴에 따라 144.4, 144.8, 147.2, 148.6℃로 점차 증가함을 알 수 있다. 최대 tanδ 피이크 온도 역시 최종경화온도와 경화시간이 증가함에 따라 137.7℃ (120℃, 8시간)에서 144.4℃(160℃, 8시간)까지 증가하는데 이는 최종경화온도나 경화시간이 증가함에 따라 열적특성은 좋아진다는 것을 의미한다. 경화촉진제 DY062를 2 Part 사용한 수지 조성 경화물(2A)의 DMA thermogram을 경화촉진제를 정상적으로 1 part 사용한 수지 조성 경화물의 DMA thermogram과 비교해보면 열전이온도가 1 part 사용했을 경우보다 약 1℃ 정도 낮아짐을 알 수 있었다. 이 결과는 경화반응을 촉진시키기 위해서 경화촉진제를 2 part 사용하더라도 경화물의 열적 특성에는 큰 차이가 없음을 의미 한다. Fig. 8은 1C 경화조건으로 경화시킨 수지시편의 DMA thermogram을 대표적으로 표시한 것이다.

본 수지 system에 대한 대표적인 3가지 경화조건 [최종경화온도 기준 : 80℃ (14hr), 140℃

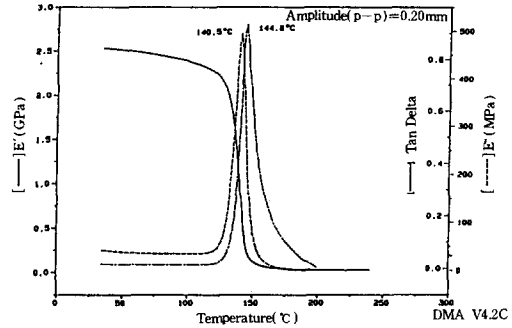


Fig. 8. DMA thermogram of cured epoxy resin (1C).

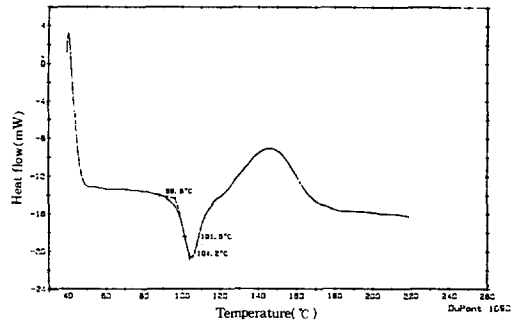


Fig. 9. DSC thermogram of epoxy resin cured at 80℃ for 14 hours.

(8hr), 160℃(8hr)]에 따라 경화시킨 수지 시편의 열특성을 시차주사열분석 장치로 측정하였다. Fig. 9는 비교적 저온인 80℃에서 14시간 경화시킨 시료의 DSC thermogram이다. 101.5℃에서 유리전이온도(T_g)가 관찰되나, 120~180℃ 사이의 발열 peak로 보아 80℃에서 14시간 경화시켰을 때 매트릭스내에 미반응 반응기를 많이 포함하고 있으며, 이들이 온도상승에 따라 추가반응하는 것으로 판단된다. 따라서 고온경화용 수지 조성으로 알려진 본 수지 system을 경화시킬때 극한적으로 낮은 온도에서는 반응시간을 증가시키더라도 경화도가 크게 증가하지 않으며 T_g 가 약 100℃로 낮음을 알 수 있다.

Fig. 10과 Fig. 11은 최종 경화온도를 본 연구에서 목표로 한 140℃로 한 경우와 기존의 경화온도 160℃로 한 수지시편의 DSC thermogram을 각각

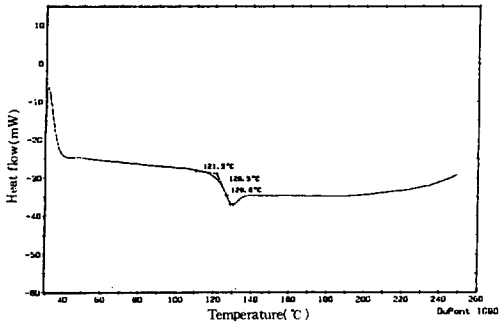


Fig. 10. DSC thermogram of epoxy resin cured at 140°C for 8 hours.

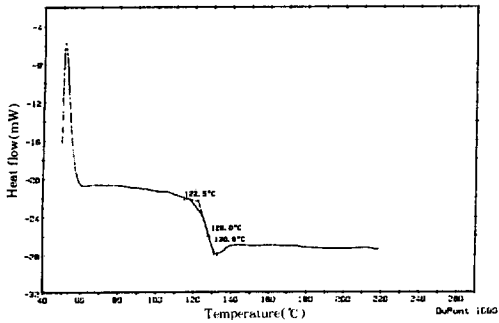


Fig. 11. DSC thermogram of epoxy resin cured at 160°C for 8 hours.

표시한 것이다. 이 경우 T_g 가 126.5°C, 128°C였으며 저온에서 경화시킨 시료의 DSC thermogram (Fig. 9)에서 관찰되던 추가반응에 의한 발열 Peak가 관찰되지 않음을 알 수 있다. 이로서 140°C 이상의 온도에서 일정시간 경화시킬 경우 대부분의 관능기가 반응하는 것으로 판단된다. 또한 140°C에서 8시간 경화시킨 시료의 T_g 가 126.5°C로 160°C에서 8시간 경화시킨 시료의 T_g 128°C에 비해 1.5°C 밖에 낮지 않음으로서 140°C 이상에서 경화시킬 경우 열적특성은 거의 유사한 것으로 판단된다. Fig. 12는 경화된 AD6005/H-3326/DY062(100/80/1, 경화조건 : 1E)의 TGA thermogram을 표시한 것이다. 유사한 예폭시 수지 경화물의 TGA thermogram와 마찬가지로 350°C까지는 거의 무게 감소를 보이지 않다가 이

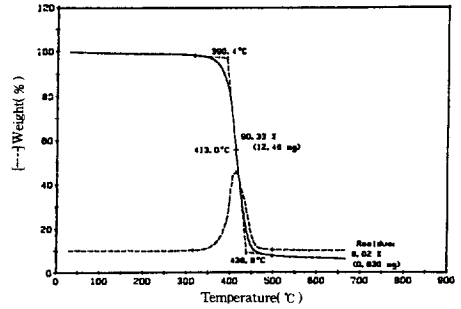


Fig. 12. TGA thermogram of cured epoxy resin (1E).

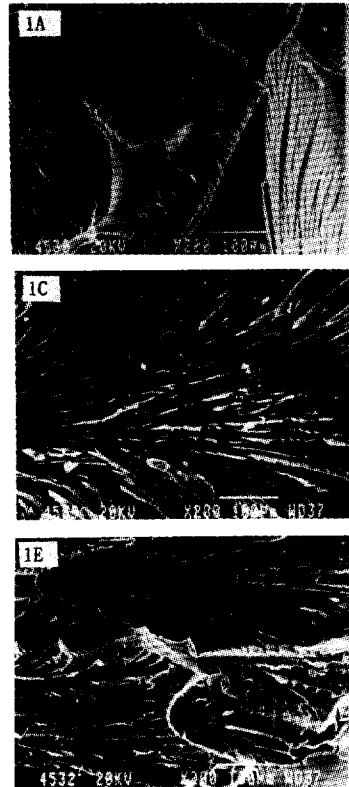


Fig. 13. SEM photographs of cured epoxy resins (1A, 1C, 1E) after flexural test ($\times 200$).

온도 이후부터 470°C 사이에서 매트릭스의 분해에 의한 급격한 무게 감소를 보이며 670°C 이후의 잔사량 (residual weight)은 약 6%였다. TGA

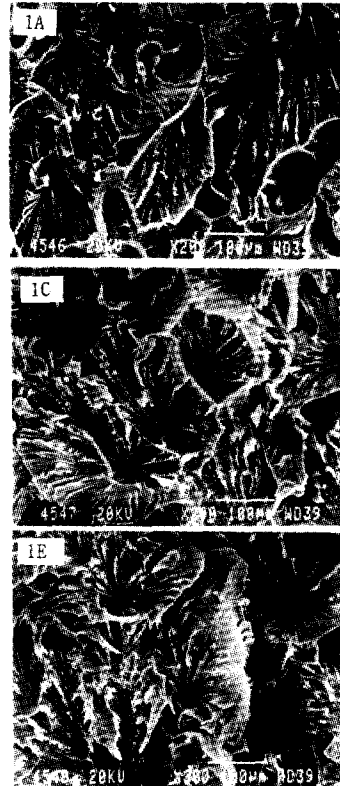
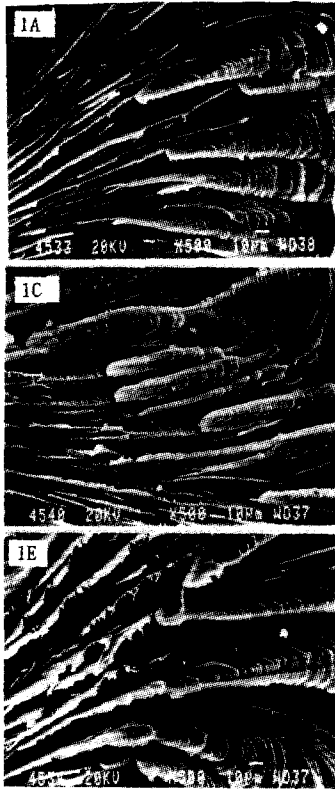


Fig. 14. SEM photographs of cured epoxy resins (1A, 1C, 1E) after flexural test ($\times 500$). thermogram 상으로는 경화주기 변화에 따른 영향이 거의 없이 무게 감소정도가 유사하였다.

파단면 관찰. AD6005/H-3326/DY062 (100/80/1)의 경화온도 및 시간변화에 따른 굴곡 및 인장시험편의 파단면을 주사전자현미경으로 관찰하였다. Fig. 13은 3종의 굴곡시험편(1A, 1C, 1E)의 파단면을 200배로 확대하여 촬영한 사진이다. A에서 E로 감에 따라 파단면이 더 복잡해지고 수지결을 따라 틈날형상의 비율이 점차 많아지는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 사실은 각 시료의 유사부위를 500배로 확대한 SEM 사진 (Fig. 14)에서 더욱 확실히 나타나고 있다. 이러한 사실로부터 본 수지 System에 있어서 최종 경화온도를 높이고 시간을 증가시킬수록 더 복잡한 파단형태를 보이며 대부분의 물성치는 증가하는 것으로 판단된다.

Fig. 15. SEM photographs of cured epoxy resins (1A, 1C, 1E) after tensile test ($\times 200$).

Fig. 15는 3종의 인장시험편(1A, 1C, 1E)의 파단면을 200배로 확대하여 촬영한 SEM 사진이다. 경화온도를 높이고 시간을 증가시킬수록 굴곡시험편의 파단면에서와 같이 형상이 복잡해지고 끝단에 틈날형태가 증가하고 있음을 알 수 있었다.

결 론

본 연구에서는 현재 고성능 복합재 구조물 제작용 매트릭스로 사용하고 있는 고온 경화용 산무수물계 에폭시 수지 조성(AD 6005/H-3326/DY 062)의 최종경화온도(160 $^{\circ}$ C)를 낮출 목적으로 경화조건을 바꿔가면서 수지 시험편을 제작하여 그 기계적, 열적, 형태학적 특성을 종합 분석한 것이다. 경화온도가 비교적 낮은 120 $^{\circ}$ C에서 8시간 경화시

킨 경우(1A)를 제외하고는 140°C 이상의 온도에서 경화시킬 경우 기계적 특성에 큰 변화없이 고른 물성을 보여주었다. 수지시편의 유리전이온도(T_g)는 최종 경화온도가 각각 140°C(1C), 160°C(1E)일 때 126.5°C, 128°C로서 거의 유사함을 알 수 있었다. 시편 파단면의 형태는 최종 경화온도가 높아지고 경화시간이 길어질수록 파단면 형태가 톱날 형상으로 점차 복잡해짐을 알 수 있다. 이상의 연구결과로부터 본 수지 system의 최종 경화온도를 140°C까지 낮추더라도 F/W 공법에 의한 고성능 복합재 구조물 제작용 매트릭스로서의 물성요구조건을 만족시키는 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. G. Lubin(Ed), "Handbook of Composites", Van Nostrand Reinhold Company, N. Y., 1982.
2. S. T. Peters, W. D. Humphrey, and R. F. Foral, "Filament Winding Composite Structure Fabrication", SAMPE, 1991.
3. T. J. Reinhart(Ed), Engineered Materials Handbook vol.1, "Composites", ASM International, OHIO, 1987.
4. R. G. Weatherhead, "FRP Technology", Applied Science, 1980.
5. D. V. Rosato and C. S. Grove, JR., "Filament Winding : Its Development, Manufacture, Applications, and Design", Interscience Publishers, N. Y., 1964.
6. L. M. Sheppard, *Advanced Materials Processes*, 132, 31 (1987).
7. G. Moquet and J. Lamalles, AIAA-81-1462.
8. A. K. Munjal, *SAMPE Quarterly*, Jan., 1 (1986).
9. W. A. Sigur, *SAMPE Quarterly*, Jan., 25 (1986).
10. A. K. Munjal, ASM/ESD Advanced Composites Conference, 309 (1985).
11. E. W. Tackett, G. A. Merrell, and S. B. Kulkarni, AIAA-84-1351.
12. C. Vogt, W. O. Munson, and F. E. Wolcost, AIAA-81-1417.
13. D. C. Sayles, 26th SAMPE Symposium, April 28-30, 325 (1981).
14. J. Kaszyk(Ed), "The Epoxy Resin Formulations Training Manual", SPI, N. Y., 1984.
15. D. M. Mazenko, G. A. Jexsen, and P. J. McCormick, *SAMPE J.*, May/June, 28 (1987).
16. L. Hollaway, A. Romhi, and M. Gunn, *Composites Structures*, 16, 125 (1990).
17. R. D. Adams and N. A. Peppiatt, *J. Adhesion*, 9, 1 (1977).
18. R. J. Chester and J. D. Roberts, *Int. J. Adhesion and Adhesives*, 9(3), 129 (1989).
19. W. L. Bradley, in "Application of Fracture Mechanics to Composite Materials", Ed. by K. Friedrich, pp.159-187, Elsevier, 1989.