

# 특수 CF 복합재 개발

연구기관

재단  
법인 한국화학연구소

과학기술처

# 제 출 문

과학기술처 장관 귀하

본 보고서를 “특수 CF 복합재 개발” 과제의 최종  
보고서로 제출합니다.

1988 . 3 .

주관연구기관명 : 한국화학연구소

총괄연구책임자 : 이재락

연구원 : 김준형

# 요 약 문

## I. 연구 제목

특수 CF 복합재 개발

## II. 연구개발 목적 및 중요성

전세계적인 추세로 볼때, 현재의 기존 구조재는 새로운 첨단소재로 급속히 대체되어 가고 있어, 혹자는 지금을 새로운 소재 혁명의 시대라 부를 정도로, 각종 첨단소재가 속속 개발되고 응용되고 있어서, 새로운 산업분야를 급속히 팽창시키고 있다.

고도 산업화 및 선진기술화를 지향하는 우리나라의 입장에서 볼때, 미래 지향적일 뿐만 아니라 현재에도, 그 수요가 급격히 팽창해 가고 있는 첨단 복합소재에 대한 연구는 앞으로의 선진국 대열에의 진입 및 기존의 여러 선진국들과의 국제적 경쟁력 제고에 있어서 필수적인 것이라 하겠다.

이러한 첨단 복합재료에 대한 후발 중진국들의 추격을 뿌리치기 위하여, 여러 선진국들은 이에 대한 기술 공여를 제한하고, 매우 높은 기술료를 책정함으로써, 각종 기술적 장벽을 구축하고 있다. 따라서, 이에 대한 장기적인 대비책으로 아주 기초적인 재료에서 부터 출발하여, 최종제품까지 성형하여 실험하는 일관적인 분야에 대한 자체 기술축적이 매우 중요한 과제로 등장하고 있다.

첨단 복합재료의 종류와 특성은 매우 다양하여, 모든 종류의 복합 재료를 동시에 취급하는 데에는 장구한 세월과 방대한 조직이 요구

되므로 그 중에서 가장 중요한 부분을 차지하고 있으며 앞으로 가장 그 수요가 증대될 것으로 전망되는 특수 탄소섬유 복합재료에 대한 연구에 주안점을 두어야 할 것이다.

탄소섬유 복합재료는 그 동안 각종 스포츠용품, 산업용품 및 각종 군수용품에 효과적으로 적용되어 왔으며, 또한 우주 항공용으로도 매우 적합함이 밝혀졌다. 따라서, 앞으로는 우주 항공용으로서의 응용도 및 각종 산업용품으로서의 응용도가 더욱 증대될 전망을 보이고 있다.

본 연구에서는 1차적으로 항공기용 및 고도산업용품을 제작하는데 필요한 고온 경화형 에폭시 수지를 사용하여, 내충격성·내열성 등을 향상시킨 수지배합을 개발하고, 이를 이용하여 복합재료의 중간제품인 프리프레그를 제작하여, 이에 필요한 기술을 축적하였으며, 자체 개발된 성형장비인 **Autoclave** 를 사용하여 최종제품을 성형하고, 각종 물성을 측정 평가하는 일관적인 공정에 관한 전반적인 기반기술을 확립하였다.

### Ⅲ. 연구개발 내용 및 방법

본 연구기간 중 행해진 연구내용은 다음과 같다.

1. 고온 경화형 (177 C) 에폭시 수지 배합을 선정·개발하고, **thermoplastic nodule** 과 **rubber compounds** 를 사용하여 **toughening** 시켰다.

2. 프리프레그를 제작하여 중간제품인 균일한 두께의 프리프레그를 제조하였다.

3 . 자체 개발된 성형장비인 **Autoclave** 를 사용하여 최적 성형조건을 추구하였다.

4 . 탄소섬유 복합재료의 가공을 위해, **Diamond-Cutter** 를 자체 제작하여, 시편을 절단하고, 절단된 면은 자체 제작한 **polishing machine** 으로서 **polishing** 하여, **surface flaw** 에 의한 영향을 극소화하였다.

5 . 제작된 각종 시편은 충격강도, 굴곡강도, 굴곡탄성치를 구하였고, 200℃, 250℃, 300℃ 에서 1 시간, 2 시간, 4 시간, 8 시간, 16 시간, 32 시간을 경과시켜, 굴곡특성의 변화를 추구하였다.

6 . 150℃ , 5 기압, 95 % 습도하에서의 흡습성 및 시간경과에 따른 물성저하를 측정하여, 외제 시편과 비교하였다.

7 . 끓는 물속에 제작된 시편을 담구어 시간 경과에 따른 흡수량과 그에 대한 수지 배합의 영향을 관찰하였다.

8 . 수분을 다량 함유시킨 시편을 300℃ 에서 일정시간 유지시킨 후, 수분 함량에 따른 물성저하를 살펴보았다.

9 . 탄소섬유와 유리섬유 그리고 아라미드 섬유를 조합하여, **hybrid** 를 제작하여, 그에 대한 물성을 평가하여 설계 자료를 얻었다.

10 . 응용구조물로서 **Carbon/Epoxy, Aramid/Epoxy** 를 사용하여 **orthotropic** 구조를 가지는 탄두를 성형하였다. 또한, 32 ply, 64 ply, 100 ply 등의 매우 두꺼운 적층판을 성형하였다.

## IV. 연구개발 결과 및 건의

1. 각종 toughened 에폭시를 사용한 프리프레그 제조기술을 습득하였다.
2. 수지배합에 따른 최적 성형조건을 얻었다.
3. 탄소섬유 복합재료의 흡습성은 수지배합 섬유 보강구조에 따라 많은 변화가 있다.
4. 탄소섬유 복합재료의 고온에서의 물성증진 및 저하는 수지배합, 섬유보강 구조에 따라 많은 변화가 있다.
5. 탄소섬유 복합재료의 내열성, 내충격성은 thermoplastic nodule 보다는 특수 rubber 개질제에 의해 더욱 증진될 수 있다.
6. Hybrid 에 있어서 Carbon/Epoxy 층이 외벽쪽으로 존재하는 경우 굴곡특성이 더욱 우수하다.
7. 복잡한 응용구조물 및 후판을 제조하기 위한 지속적인 연구가 필요하다.
8. 첨단 복합재료에 대한 연구는 많은 장비와 고가재료를 사용하게 됨으로, 이에 대한 인식의 제고가 요망된다.
9. 첨단복합재료에 대한 연구는 갈수록 그 중요성이 커지며, 많은 경험과 꾸준한 반복실험이 요구되므로, 부단한 지원이 필요하다.
10. 고강도용 특수복합재료는 그 특성상 많은 연구인력과 재원을 필요로 한다. 따라서, 동 분야의 연구 및 개발은 상호보완성을 가져야 할 것으로 사려된다. 현재 항공조합등을 중심으로 항공기 부품의 제작 등이 추진되고 있는데, 그러한 사업은 국내 업계의 수준으로 볼

때 독자적인 개발에는 많은 무리가 따를 것으로 추정된다. 따라서, 업계와 연구소와의 긴밀한 유대관계 구축이 동 분야의 장기적인 발전에 매우 유익하리라 사려된다.

# SUMMARY

## I. Project Title

Development of Carbon Fiber Composite

## II. Objectives and Importance

In world-wide trend, the conventional structural materials are being replaced by the new materials. Someone called this period as a new revolution epoque of materials. In these days there are many new materials which have been recently developed and which have widened their application fields. It encourages the establishment of new engineering field.

In our view point the research for the advanced composite materials becomes inevitable to compete with the developed countries and to promote our international status. Because the advanced composite industry will grow very fastly in near future and their importance for the future is very great.

The developed countries have been constructed the technical barriers for the developing countries. They restrict the technical donation and rise the royalty fees. To over



come these conditions the establishment of the technical bases which run from the basic raw materials through the final products would be critical.

The advanced composites materials show their variety in their characteristics. To treat all kinds of composite materials requires long times and large systems. So we should concentrate in the research for the carbon fiber composites. Because it has a most important status in the various advanced composite materials and it has also a possibility for the sharp increase of the consumption.

The carbon fiber composites have been effectively used as the sporting goods, industrial materials and military systems. They can be also applied for the aero-spacial systems. In the future, they will find more opportunities in the aero-spacial constructions.

In this work, we have used at the first step the high temperature curing type epoxy. We have developed the formulations to improve the thermal stability and the toughening effect. The prepreg has been made in KRICT. We have prepared testing specimens by using our own prepreg and Autoclaves. The mechanical behavior and their characteristics were defined by various testing techniques. With these procedures we have established the consistent basic technology for the advanced composite Materials.

### III. Scope and Method

The following items are done in this period.

1. We have chosen the adequate high temperature curing epoxy formulation and have toughened them with thermoplastic nodule and rubber compounds.
2. The prepreg with even thickness is prepared in KRICT by self-made prepregger.
3. The optimum curing condition is pursued by using self made Autoclave.
4. The self-made diamond cutter is used to prepare the specimens. The cutting edges are polished with the polishing machine.
5. The impact properties and the flexural properties are studied as a time function at 200°C, 250°C and 300°C. The endurance time is 1,2,4,8,16,32 hours.
6. The degradation of mechanical properties in pressure cooker test, 150°C, 5 atm, 95% RH., is tested by using self-made specimens and foreign specimens.
7. The water absorption in boiling water is studied. The effect of formulation is also checked.
8. The effect of water content in thermal spike is also observed.
9. The multi-component hybrids, with Carbon/Epoxy, Glass/Epoxy and Aramid/Epoxy are studied to obtain the design data.
10. The thick laminates of 24 ply, 32 ply, 64 ply and 100 ply are

fabricated. The shell head with orthotropic structure is constructed by using tape laying method.

#### IV. Results and Recommendations.

1. The prppreg fabrication technics with toughened epoxy are established.
2. The optimum curing condition with formulation is obtained.
3. The structural effect on water absorption in Carbon/Epoxy is very important.
4. The formulation and the structure greatly influence on the property changes in high temperatures for Carbon/Epoxy composites.
5. The rubber modifiers are more effective for the thermal stability and for the impact than thermoplastic modifier.
6. The hybrids which has an outer ply of Carbon/Epoxy show improved flexural properties.
7. The extended works is required to fabricate the complex shape systems and the thick laminates.
8. The research for the advanced composite materials requires many testing and preparing tools and the expensive materials.
9. The importance for the advanced composite materials continuously increases. The consistent funding for research in necessary. Because it wants many experiences and the many repeating tests.

10. The research for the advanced composite materials requires many research man power and funding. The researches in this field should have the connections and should be complementary. The construction of the well connected research systems between the research institute and the industries will give the fruitful results.

# CONTENTS

<b>Chapter 1. Introduction</b> .....	1
Part 1. Objective and Boundary of Research .....	1
Part 2. Procedure and Method .....	2
1. Procedure .....	2
2. Research Team .....	3
<b>Chapter 2. Materials and Testing</b> .....	4
Part 1. Introduction .....	4
Part 2. Reinforcing Fibers .....	4
Part 3. Matrix .....	5
Part 4. Prepreg .....	6
Part 5. Curing and Preparation of Specimens .....	7
Part 6. Application of Hot -Wet Environment .....	7
Part 7. Thermal Spike .....	11
Part 8. Mechanical Testing .....	11
<b>Chapter 3. Research of Thermal Water Absorption and Impact Properties of Carbon / Epoxy</b> .....	14
Part 1. Introduction .....	14
Part 2. Hot -Wet degradation of foreign specimens and of self -developed specimens .....	14
Part 3. Structural Effect on Thermal Degradation .....	25
Part 4. Rubber Toughening Effect on Thermal stability...	30

Part 5. Thermoplastic Toughening Effect on Thermal Stability .....	53
Part 6. Results of Impact Test .....	61
<b>Chapter 4. Research for Applied Structures .....</b>	<b>62</b>
Part 1. Hybrid .....	62
Part 2. Thick Laminates and Shell Head .....	69
<b>Chapter 5. Conclusions and Recommendations .....</b>	<b>71</b>
Part 1. Conclusions .....	71
Part 2. Recommendations .....	72
<b>Chapter 6. References .....</b>	<b>74</b>

# LIST OF FIGURES

Figure 1.	Epoxy and Hardener .....	5
Figure 2.	DSC of Epoxy Matrix .....	8
Figure 3.	TGA of Epoxy Matrix .....	9
Figure 4.	Alignments for Autoclave Curing .....	10
Figure 5.	Three Point Flexural Test .....	12
Figure 6.	Structural Effect on the Water Absorption With T300/5208 in Pressure Cooker Test .....	16
Figure 7.	Structural Effect on the With unmodified Carbon/ Epoxy in Pressure Cooker Test .....	17
Figure 8.	Structural Effect on the Flexural Modulus With T300/5208 in Pressure Cooker Test .....	20
Figure 9.	Structural Effect on the Flexural Modulus With unmodified Carbon/Epoxy in Pressure Cooker Test .....	21
Figure 10.	Structural Effect on the Flexural Strength With T300/5208 in Pressure Cooker Test .....	23
Figure 11.	Structural Effect on the Flexural Strength with unmodified Carbon/Epoxy in Pressure Cooker Test .....	24
Figure 12.	Structural Effect on the Weight Change with unmodified Carbon / Epoxy in Thermal Spike at 300 °C .....	27

Figure 13.	Structural Effect on the Flexural Modulus Change with unmodified Carbon/Epoxy in Thermal Spike at 300 °C .....	28
Figure 14.	Structural Effect on the Flexural Strength Change with unmodified Carbon/Epoxy in Thermal Spike at 300 °C .....	29
Figure 15.	Weight Loss of unmodified Carbon / Epoxy with 5 % in Thermal Spike .....	32
Figure 16.	Weight Loss of Carbon/Epoxy with 5% CTBN in Thermal Spike .....	33
Figure 17.	Weight Loss of Carbon/ Epoxy with 10% CTBN in Thermal Spike .....	34
Figure 18.	Weight Loss of Carbon /Epoxy with 15% CTBN in Thermal Spike .....	35
Figure 19.	Rubber Effect on Weight Loss of Carbon/Epoxy in Thermal Spike at 300 °C .....	37
Figure 20.	Flexural Modulus Change of Rubber Modified Carbon/Epoxy in Thermal Spike at 200 °C .....	38
Figure 21.	Flexural Modulus Change of Rubber Modified Carbon /Epoxy in Thermal Spike at 250 °C .....	39
Figure 22.	Flexural Modulus Change of Rubber Modified Carbon /Epoxy in Thermal Spike at 300 °C .....	41
Figure 23.	Rubber Effect on Flexural Modulus of Carbon/Epoxy in Thermal Spike at 300 °C .....	42



# 여 백

Figure 34.	Thermoplastic Toughening Effect on Water Absorption of Carbon/Epoxy in Boiling Water .....	58
Figure 35.	Effect of Boiling and Thermal Spike on Flexural Modulus of Toughened Carbon/Epoxy .....	59
Figure 36.	Effect of Boiling and Thermal Spike on Flexural Strength of Toughened Carbon/Epoxy .....	60
Figure 37.	Flexural Behavior of $(0^\circ)_8$ .....	64
Figure 38.	Flexural Behavior of Carbon/Aramid Hybrid $(0^\circ/90^\circ)_{2S}$ .....	66
Figure 39.	Flexural Behavior of Carbon/Glass/Aramid Hybrid $(0^\circ/90^\circ)_{2S} - I$ .....	67
Figure 40.	Flexural Behavior of Carbon/Glass/Aramid Hybrid $(0^\circ/90^\circ)_{2S} - II$ .....	68
Figure 41.	Thick Laminates and Shell Head .....	70

# LIST OF TABLES

Table 1. Characteristics of Reinforcing Fibers .....	5
Table 2. Results of Impact Test .....	61
Table 3. Flexural Characteristics of $(0^\circ)_8$ ply .....	63
Table 4. Flexural Characteristics of $(0^\circ/90^\circ)_2S$ .....	63
Table 5. Flexural Characteristics of Multi-Component Hybrid $(0^\circ/90^\circ)_2S$ .....	69

# 목 차

<b>제 1 장</b>	<b>서 론</b> .....	1
제 1 절	연구개발의 목적과 범위 .....	1
제 2 절	연구의 진행 및 방법 .....	2
1 .	연구의 진행방법 .....	2
2 .	연구팀의 구성 .....	3
<b>제 2 장</b>	<b>실험 및 재료</b> .....	4
제 1 절	서 설 .....	4
제 2 절	보강섬유 .....	4
제 3 절	매트릭스 .....	5
제 4 절	프리프레그 .....	6
제 5 절	시편의 성형 및 가공 .....	7
제 6 절	고온·습윤 조건 부여 .....	7
제 7 절	고온 조건 부여 .....	11
제 8 절	기계적 특성의 평가 .....	11
<b>제 3 장</b>	<b>Carbon/Epoxy 복합재료의 내열성, 내습윤성, 내충격성에 대한 연구</b> .....	14
제 1 절	서 설 .....	14
제 2 절	고온·습윤 상태하에서의 외제 시편과 자체 개발 시편의 흡습성 및 물성저하에 관한 연구 .....	14
제 3 절	Thermal Degradation 에 있어서의 구조의 영향 .....	25
제 4 절	Rubber Toughening 의 내열성에 대한 영향 .....	30

제 5 절	Thermoplastic Toughening 의 내열성에 대한 영향 ...	53
제 6 절	Impact Test 에 의한 결과 .....	61
<b>제 4 장</b>	<b>응용구조에 대한 연구 .....</b>	<b>62</b>
제 1 절	Hybrid 에 대한 연구 .....	62
제 2 절	후판 및 곡면구조의 성형 .....	69
<b>제 5 장</b>	<b>결론 및 건의사항 .....</b>	<b>71</b>
제 1 절	결 론 .....	71
제 2 절	건의사항 .....	72
<b>제 6 장</b>	<b>참고문헌 .....</b>	<b>74</b>

# 그림 목 차

그림 1 . 에폭시 수지와 경화제 .....	5
그림 2 . 매트릭스 수지의 DSC결과 .....	8
그림 3 . 매트릭스 수지의 TGA결과 .....	9
그림 4 . 성형용 적층구조 .....	10
그림 5 . Three point 굴곡시험 .....	12
그림 6 . T300/5208의 pressure cooker test 에 있어서의 흡습 성에 대한 구조의 영향 .....	16
그림 7 . 개질되지 않은 에폭시 매트릭스를 사용한 경우의 pressure cooker test 에 있어서의 흡습성에 대한 구조 의 영향 .....	17
그림 8 . T300/5208의 pressure cooker test 에 있어서의 굴곡 탄성률에 대한 구조의 영향 .....	20
그림 9 . 개질되지 않은 매트릭스를 사용한 경우의 pressure cooker test 에 있어서의 굴곡 탄성률에 대한 구조의 영향 .....	21
그림 10 . T300/5208의 pressure cooker test 에 있어서의 굴곡 강도에 대한 구조의 영향 .....	23
그림 11 . 개질되지 않은 매트릭스를 사용한 경우의 pressure cooker test 에 있어서의 굴곡강도에 대한 구조의 영 향 .....	24
그림 12 . 개질되지 않은 매트릭스를 사용한 경우의 300℃ 에 있 어서의 무게변화에 대한 구조의 영향 .....	27

그림 13 .	개질되지 않은 매트릭스를 사용한 경우의 300 °C에 있어서의 굴곡탄성률 변화에 대한 구조의 영향 .....	28
그림 14 .	개질되지 않은 매트릭스를 사용한 경우의 300 °C에 있어서의 굴곡강도 변화에 대한 구조의 영향 .....	29
그림 15 .	개질되지 않은 매트릭스를 사용한 경우 thermal spike에 있어서의 무게감량 .....	32
그림 16 .	5 % CTBN을 첨가한 경우 thermal spike에 있어서의 무게감량 .....	33
그림 17 .	10 % CTBN을 첨가한 경우 thermal spike에 있어서의 무게감량 .....	34
그림 18 .	15 % CTBN을 첨가한 경우 thermal spike에 있어서의 무게감량 .....	35
그림 19 .	300 °C에 있어서의 무게감량에 대한 고무의 영향 .....	37
그림 20 .	200 °C에 있어서의 고무로 개질된 매트릭스를 사용한 경우의 굴곡탄성률 변화 .....	38
그림 21 .	250 °C에 있어서의 고무로 개질된 매트릭스를 사용한 경우의 굴곡 탄성률 변화 .....	29
그림 22 .	300 °C에 있어서의 고무로 개질된 매트릭스를 사용한 경우의 굴곡탄성률 변화 .....	41
그림 23 .	300 °C에 있어서 굴곡 탄성률 변화에 대한 고무의 영향 .....	42
그림 24 .	고무로 개질된 매트릭스를 사용한 경우의 200 °C에 있어서의 굴곡강도 변화 .....	44

그림 25 . 고무로 개질된 매트릭스를 사용한 경우의 250 ℃에 있어서의 굴곡강도 변화 .....	45
그림 26 . 고무로 개질된 매트릭스를 사용한 경우의 300 ℃에 있어서의 굴곡강도 변화 .....	46
그림 27 . 300 ℃에 있어서 굴곡강도 변화에 대한 고무의 영향	49
그림 28 . 끓는 물 속에서의 흡수량에 대한 고무의 영향 .....	50
그림 29 . 끓는 물속에 담근 것과 thermal spike 의 고무로 개질된 매트릭스를 사용한 경우의 굴곡 탄성률에 대한 영향 .....	51
그림 30 . 끓는 물속에 담근 것과 thermal spike 의 고무로 개질된 매트릭스를 사용한 경우의 굴곡강도에 대한 영향 .....	52
그림 31 . 300 ℃에 있어서의 무게감량에 대한 첨가된 열가소성 수지의 영향 .....	54
그림 32 . 300 ℃에 있어서의 굴곡 탄성률에 대한 첨가된 열가소성 수지의 영향 .....	56
그림 33 . 300 ℃에 있어서의 굴곡강도에 대한 첨가된 열가소성 수지의 영향 .....	57
그림 34 . 끓는 물 속에서의 흡습량에 대한 첨가된 열가소성 수지의 영향 .....	58
그림 35 . 끓는 물속에 담근 것과 thermal spike 의 열가소성 수지가 첨가된 경우의 굴곡 탄성률에 대한 영향 .....	59
그림 36 . 끓는 물속에 담근 것과 thermal spike 의 열가소성 수지가 첨가된 경우의 굴곡강도에 대한 영향 .....	60
그림 37 . (0°) <sub>8</sub> 의 굴곡행태 .....	64



그림 38 . Carbon/Aramid Hybrid ( $0^\circ/90^\circ$ ) <sub>2S</sub> 의 굴곡형태	.....	66
그림 39 . Carbon/Glars/Aramid Hybrid( $0^\circ/90^\circ$ ) <sub>2S</sub> - I의 굴곡 형태	.....	67
그림 40 . Carbon/Glars/Aramid Hybrid( $0^\circ/90^\circ$ ) <sub>2S</sub> - II의 굴곡 형태	.....	68
그림 41 . 후판과 곡면 성형구조물	.....	70

# 표 목 차

표 1 . 보강섬유의 특성 .....	5
표 2 . 충격강도에 대한 결과 .....	61
표 3 . $(0^\circ)_8$ ply 의 굴곡특성 .....	63
표 4 . $(0^\circ/90^\circ)_{25}$ 의 굴곡특성 .....	63
표 5 . Multi-Component Hybrid 의 굴곡특성 $(0^\circ/90^\circ)_{25}$ .....	69

# 제 1 장 서 론

## 제 1 절 연구개발의 목적과 범위

경량, 고강도·고탄성률·내마모성·내식성 등을 가장 큰 특징으로 하는 ACM(Advanced Composites Materials)은, 1950년대 이후 항공·우주산업의 발달과 더불어 급속히 개발되기 시작하여, 1970년대의 오일 쇼크로 인하여 더욱 개발이 촉진되고, 1980년대에 이르러서는 항공·우주산업 분야에서의 응용이 점차적으로 확대되어 가고 있고, 여러 산업분야·스포츠용품 분야 및 군사장비 분야 등에서 본격적으로 사용되고 있는 유망한 신소재이다.

국내에서는 지난 수년동안 이를 활용하여, 낚싯대, 테니스라켓 등의 스포츠용품을 생산 판매하여 왔으며, 근자에는 항공기 등의 부품제작에 수공업체가 참여하기 시작하고 있다.

그러나, 이에 대한 연구·개발은 매우 미진한 실정이어서, 각종 원자재는 물론 중간제품, 제조기술 등을 거의 전부 외국에 의존하고 있어서, 동 분야의 산업발전에 많은 문제점을 제기하고 있다. 따라서, 앞으로의 고부가 가치를 가지며, 우수한 물성을 가지는 ACM을 제조하기 위한 기반기술의 확립이 매우 시급하다.

본 연구의 목적은 현재 ACM의 매트릭스 수지로 활용도가 가장 큰 고온 경화형 에폭시수지를 사용하여, 탄소섬유로 강화된 에폭시를 중심으로한 첨단 복합재료를 제작하고, 그에 대한 물성평가를 거치는 일관적인 공정에 대한 기반기술의 확립에 있다.

본 연구의 범위는 고온 경화형 특수에폭시 수지배합, 내충격성 및

내열성을 증진하는 수지배합, 각종 수지배합에 따른 프리프레그의 제조 및 그에 따른 최적 성형조건의 추구, 성형된 침단 복합재료의 고온·습윤하에서의 물성저하, 고온하에서의 물성저하 등을 추구하고 있었으며 또한, 응용연구로서 특수유리섬유, 아라미드 섬유로 보강된 프리프레그를 제조하여, 탄소섬유로 된것과의 hybrid 등의 물성을 평가하였으며, 32층, 64층, 100층 등의 두꺼운 적층판과 orthotropic structure를 가지는 탄두의 성형 등을 통한 응용구조물의 제작기술 습득 등에 걸쳐있다.

## 제 2 절 연구의 진행 및 방법

### 1. 연구의 진행 방법

침단 복합재료를 제작하는 데에는 많은 장비가 소요된다. 외국에서 장비를 들여오는 경우에 그 가격이 매우 고가이므로 필요한 장비를 모두 구입하는 데에는 예산상의 문제점이 있으며, 또 그 구입기간이 너무 길어서, 연구에 많은 지장을 초래할 우려가 있다. 따라서, 필요한 핵심장비의 국산화를 모색하였다. 물론, 그 사이에 여러가지 난제들이 있었으나, 프리프레그를 제조할 수 있는 prepregger, 성형장비인 Autoclave, post curing 및 고온실험을 할 수 있는 400℃까지 작동되는 대형 chamber 및 시편가공을 위한 Diamond Cutter 등을 국내에서 제작하였다. 제작하는 과정에서 많은 경험을 축적하였으며, 외산장비에 비하여 매우 저렴한 가격으로 필요한 장비를 제작하여, 연구수행을 원활히 할 수 있었다.

연구에 관련된 자료들을 국내외에 걸쳐 광범위하게 수집하였으며,

국내 관계자들과도 수시로 접촉하여, 폭넓은 의견교환을 함으로써 연구의 진척을 촉진하였다.

## 2. 연구팀의 구성

본 연구팀의 구성도는 다음과 같다.

연 구 책 임 자
이 재 락

연 구 원
김 준 형

선임 연구원	1명
연구원	1명
<hr/>	
계	2명

## 제 2 장 실험 및 재료

### 제 1 절 서 설

본 연구는 탄소섬유 등 보강섬유와 에폭시 수지 등의 가장 기본적인 소재에서 출발하여, 중간제품인 프리프레그를 자체적으로 제작하고, 이를 Autoclave 에서 성형하여, Diamond Cutter 로 적절한 크기의 시편으로 절단하여, 각종 실험을 통하여, 그 최종물성을 평가하는 일관적인 공정에 걸쳐있다. 따라서, 각 단계에 따른 소재의 특성 및 가공·성형 조건 시편의 dimension 및 실험조건 등을 간결하게 소개하고자 한다. 기계적인 물성은 주로 flexural test 에 의하여 측정하였다. 이러한 결과에 대한 engineering data 는 매우 필수적인 것이나 문헌에서 참고로 찾기가 어렵고, 또한, 수지배합에 의한 영향이 가장 명확하게 나타날 수 있기 때문이다.

### 제 2 절 보 강 섬 유

보강섬유로서는 주로 탄소섬유를 사용하였는데, 이는 일본 Toray 사의 T300이고, 그 외에 사용한 섬유로서는 일본 데이진사의 Aramid 섬유인 HM 50 및 일본 니또보사의 특수 유리섬유를 사용하였다. 이들에 대한 제원은 다음과 같다.

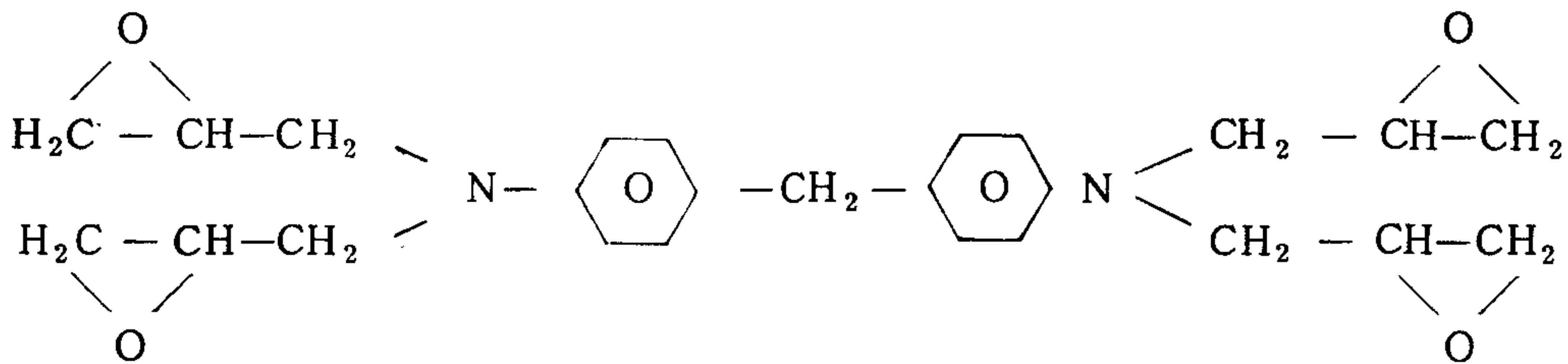
표 1. 보강섬유의 특성

형 태	인장강도 (MPa)	인장탄성율(MPa)	최대신장율 (%)	비중 ( $g/cm^3$ )
탄 소 섬 유	3,430	230	1.4	1.77
유 리 섬 유	4,750	86	5.5	2.49
아라미드섬유	3,100	71	4.4	1.39

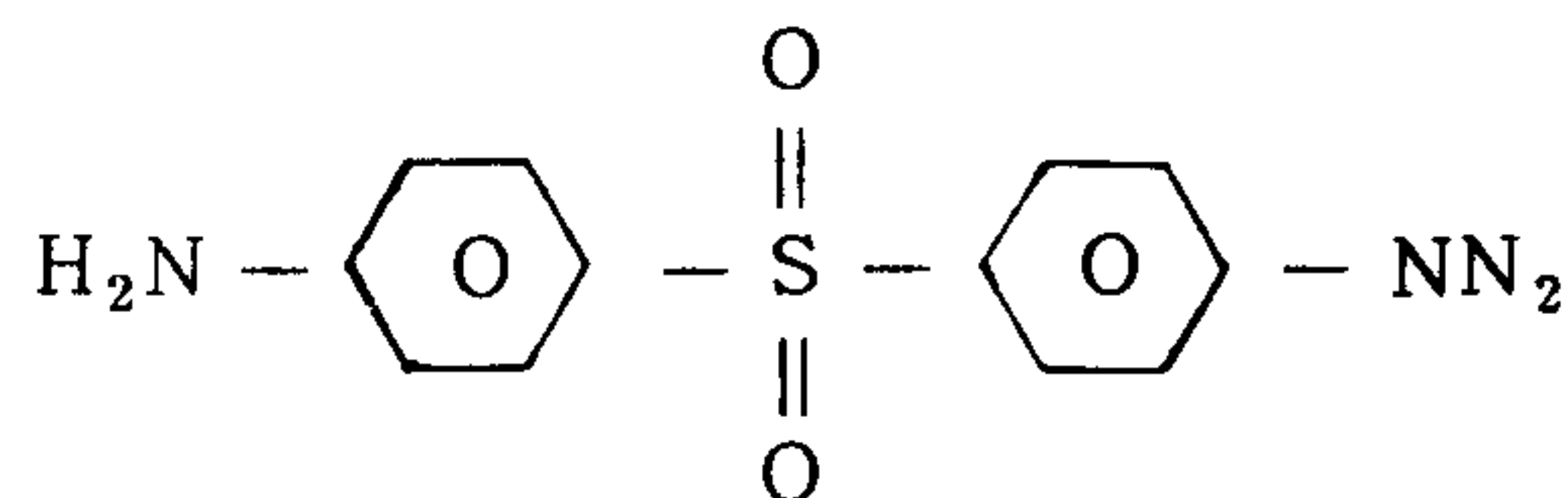
### 제 3 절 매트릭스

에폭시 수지는 177 °C 경화형인 Ciba-Geigy 사의 MY 720 을 사용 하였으며 경화제로서는 역시 고온 경화형인 4 - 4' - Diaminodiphenyl sulfone (DDS) 을 사용하였다.

이들에 대한 구조는 다음과 같다.



(a) MY 720 의 주성분인 TGDDM의 구조



(b) 4-4'-Diaminodiphenyl Sulfone (DDS)

그림 1. 에폭시 수지와 경화제

매트릭스의 brittleness 를 조절하고, 내충격성을 높이기 위하여, Acrylonitrile content 가 26 %인 Good-rich 사의 Hycar CTBN 을 사용하였고, thermoplastic nodule 을 형성하기 위하여, ICI 사의 Polyetheretherketone (PEEK) 150P 를 사용하였으며, 또한, formulated silicon rubber compound 를 사용하였다. 경화속도를 조절하기 위하여, Boron Trifluoride-Monoethylene Amine 을 필요에 따라 소량 첨가하기도 하였다. 다음 그림 2 와 3 에 기본적인 수지배합을 가지는 경우의 DSC 결과와 TGA 결과를 소개하였다.

#### 제 4 절 프리프레그

본 연구에서는 solution type 프리프레그와 hot melt type 프리프레그를 제조하였는데, solution type 프리프레그는 yarn 을 사용하여 제조하였고, hot melt type 프리프레그는 fabric 을 사용하여 제조하였다. 주재와 경화제 및 첨가제를 완전히 혼합시킨 연후에 보강섬유로 함침시켜 프리프레그를 만들었다. Solvent 로서는 Methyl -Ethyl -Ketone (MEK) 을 사용하였다.

제작된 각종 프리프레그는 건·냉소에 보관하여 적절한 tack 를 가질때 까지 방치한 후 설계에 따라 재단하여, 냉동고에서 영하  $-20^{\circ}\text{C}$  에서 필요시까지 보관하여, 물성의 저하와 반응 진행으로 인한 조성의 변화를 억제하였다. 재단된 프리프레그의 구조는  $(0^{\circ})_8$ ,  $(0^{\circ}/90^{\circ})_{2S}$ ,  $(\pm 45^{\circ})_{2S}$ ,  $(0^{\circ}/90^{\circ})_{6S}$ ,  $(0^{\circ}/90^{\circ})_{16S}$ ,  $(0^{\circ}/90^{\circ})_{25S}$ ,  $(0^{\circ}/90^{\circ}/\pm 45^{\circ})_{2S}$  등이다.



## 제 5 절 시편의 성형 및 가공

냉동고에 보관하였던 프리프레그는 응축수를 제거한 연후에 이형지를 제거하고, Autoclave 에 장입하고, 그 위에 특수이형천과 테프론 필름으로 덮은 뒤 Airbleeder 를 엮고난 연후에 전체를 bagging filme 로 씌우고, 특수 sealant 로서 완전히 밀폐한다. 여기에 vacuum line 을 연결한다. 이에 대한 것을 그림 4 에 도시하였다.

진공펌프를 작동시켜 밀폐상태를 점검하고 나서, Autoclave 를 밀폐하고, 계속 진공을 가하면서, 서서히 온도를 올리는데, 대략  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  가 가장 적절하다. 온도가  $110^{\circ}\text{C}$  에 도달하면, 약 45 분정도 유지시키며, 적절한 압력을 가하고, 다시  $177^{\circ}\text{C}$  까지  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  로 가열하면서, 계속 압력을 유지한다.  $177^{\circ}\text{C}$  에서 두시간 동안 체류시킨 다음 서서히 온도를 낮추어, 상온으로 내린 다음 bagging film 및 성형 부자재를 제거하여, 성형품을 얻게 되는데, 이 경우의 fiber volume fraction 은 58 % ~ 68 % 정도를 보이게 된다.

표면이 고르고 광택이 나는 성형된 적층판은 Diamond cutter 로 절단한 연후에 Polishing machine 을 이용하여, 절단면을 polishing 하여 surface flaw 를 제거하였다. 시편의 규격은 대개  $80\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 1\text{ mm}$  를 기본으로 하였다.

## 제 6 절 고온·습윤 조건 부여

첫번째 실험으로써는 Pressure Cooker Test 를 들 수 있다. 이는 고온·습윤한 상태하에서의 매트릭스 시스템의 물성저하를 측정하기 위한 것이다. 매우 가혹한 실험조건으로서  $150^{\circ}\text{C}$ , 95 % 상대습도를

# DSC

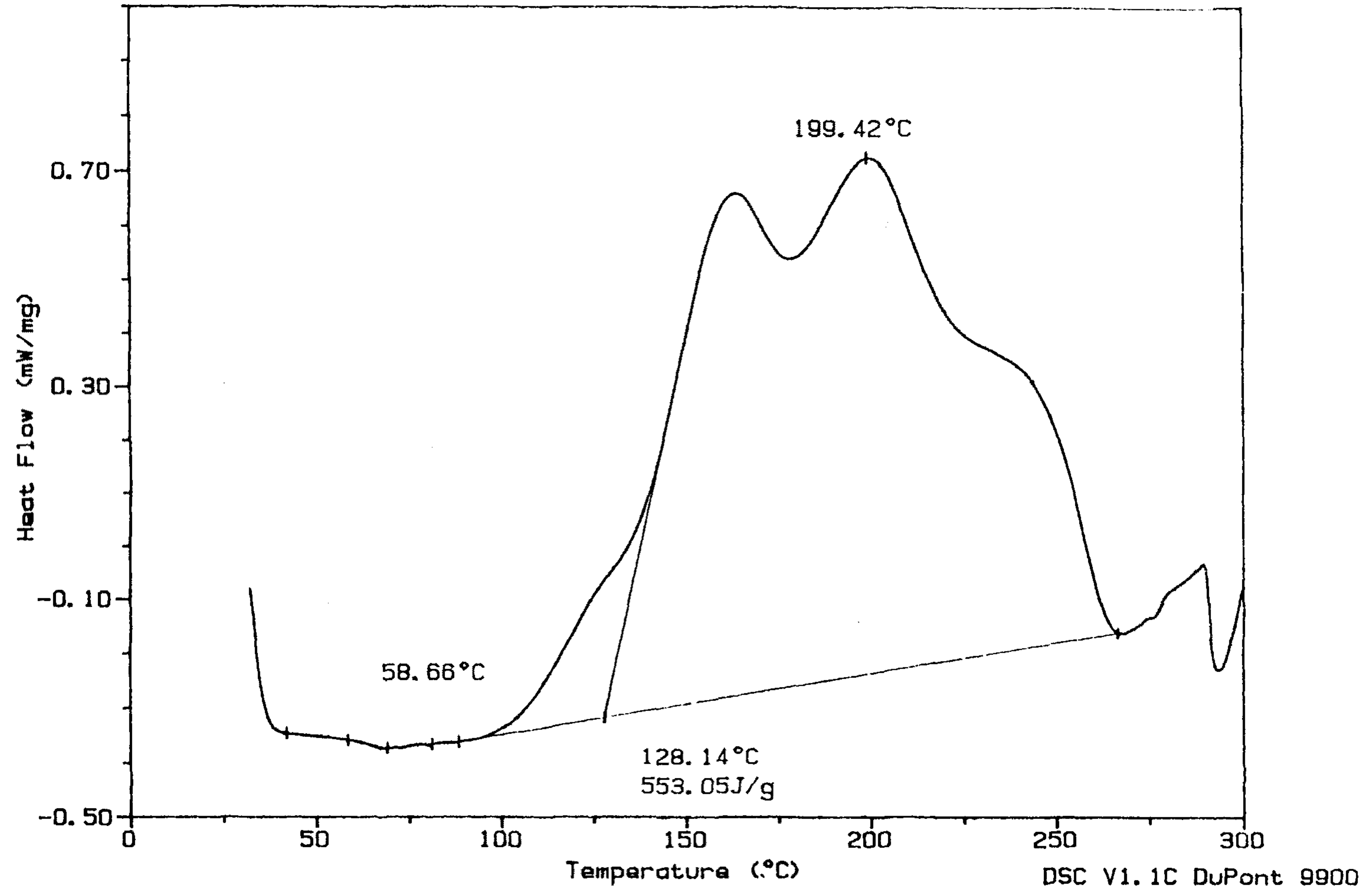


Figure 2. DSC of Epoxy Matrix .....

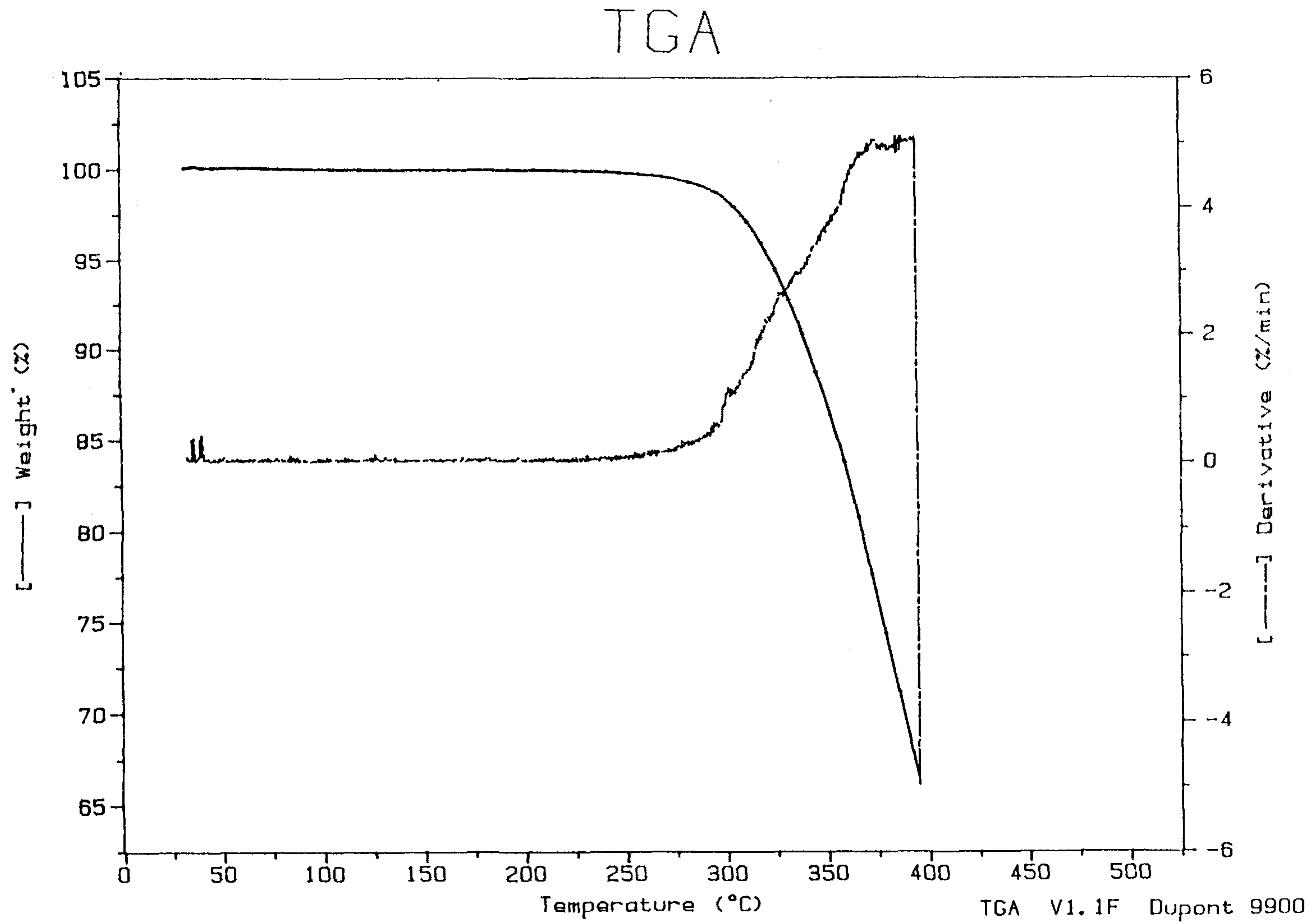


Figure 3. TGA of Epoxy Matrix....

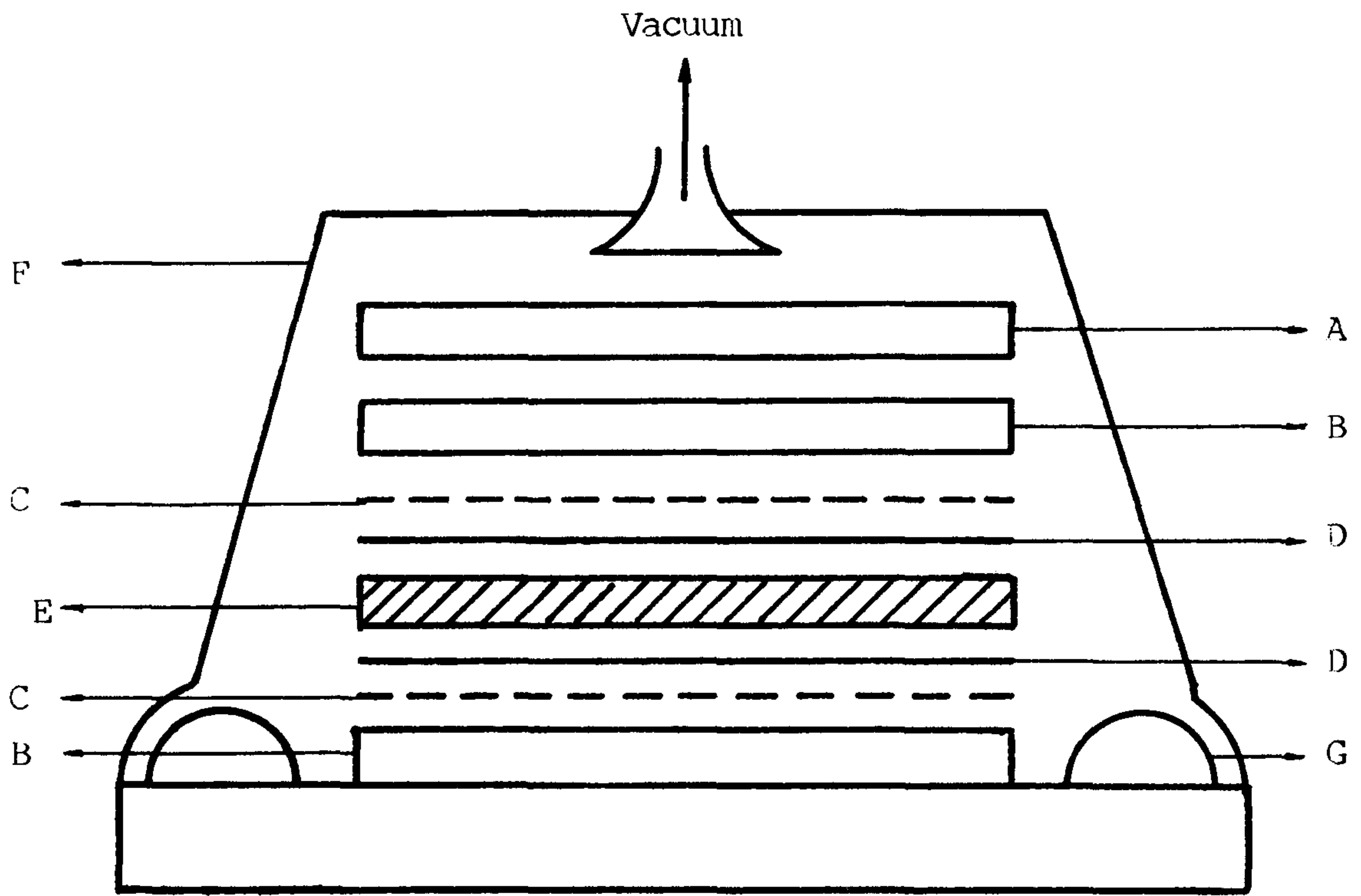


Figure 4. Alngrements for Autoclave Curing

- A : Upper Mold Plate
- B : Sacrificial Ply
- C : Breather Ply
- D : Releasing Fabrics
- E : Sample
- F : Vacuum Bay
- G : Sealant

선택하였다. 그때 가해지는 압력은 약 5기압으로서 고열·고압에 의해서, 습도가 시편내부에 신속히 침투되도록 하고자 하는데 그 목적이 있다. 실험 장치를 150 ℃까지 가열한 후에 1시간, 2시간, 4시간, 8시간, 16시간씩을 경과시킨후 제거하여, 흡습량을 측정하고, 물성의 변화를 측정하였는데, 각 조건에 다섯개의 시편을 사용하였다.

두번째 실험으로는 boiling water test 를 들 수 있다. 끓는 물속에 시편을 집어넣어 1시간, 2시간, 4시간, 8시간, 16시간, 32시간을 경과시키면서 흡습량을 측정하고, 300 ℃에서 1시간 경과시켜서, 이에 따른 물성저하를 측정하였는데, 각 조건에 다섯개의 시편을 사용하였다.

## 제 7 절 고온 조건 부여

에폭시 수지의 사용온도가 200 ℃ 미만으로 알려져 있는데, 실제 제작 및 응용에 200 ℃ ~ 300 ℃ 사이의 물성변화가 매우 중요하게 대두된다. 이를 알아보기 위하여 200 ℃, 250 ℃, 300 ℃에서 1시간, 2시간, 4시간, 8시간, 16시간, 32시간을 유지시켜, 그에 따른 물성저하를 살펴보았다.

## 제 8 절 기계적 특성의 평가

각종 실험조건에 따른 물성평가는 주로 Instron 을 이용한 three point flexural test 를 통하여 시행하였는데, 그 개념을 그림 5에 도시하였다.

Flexural test 에 있어서, Cross head speed 는  $2 \text{ mm} / \text{min}$  로 하였  
 다. Three point flexion 에 있어서 굴곡강도와 굴곡 탄성율은 하기  
 식으로 부터 계산하였으며, 두께와 span 의 비는 항상  $1 : 40$  을 유  
 지하였다.

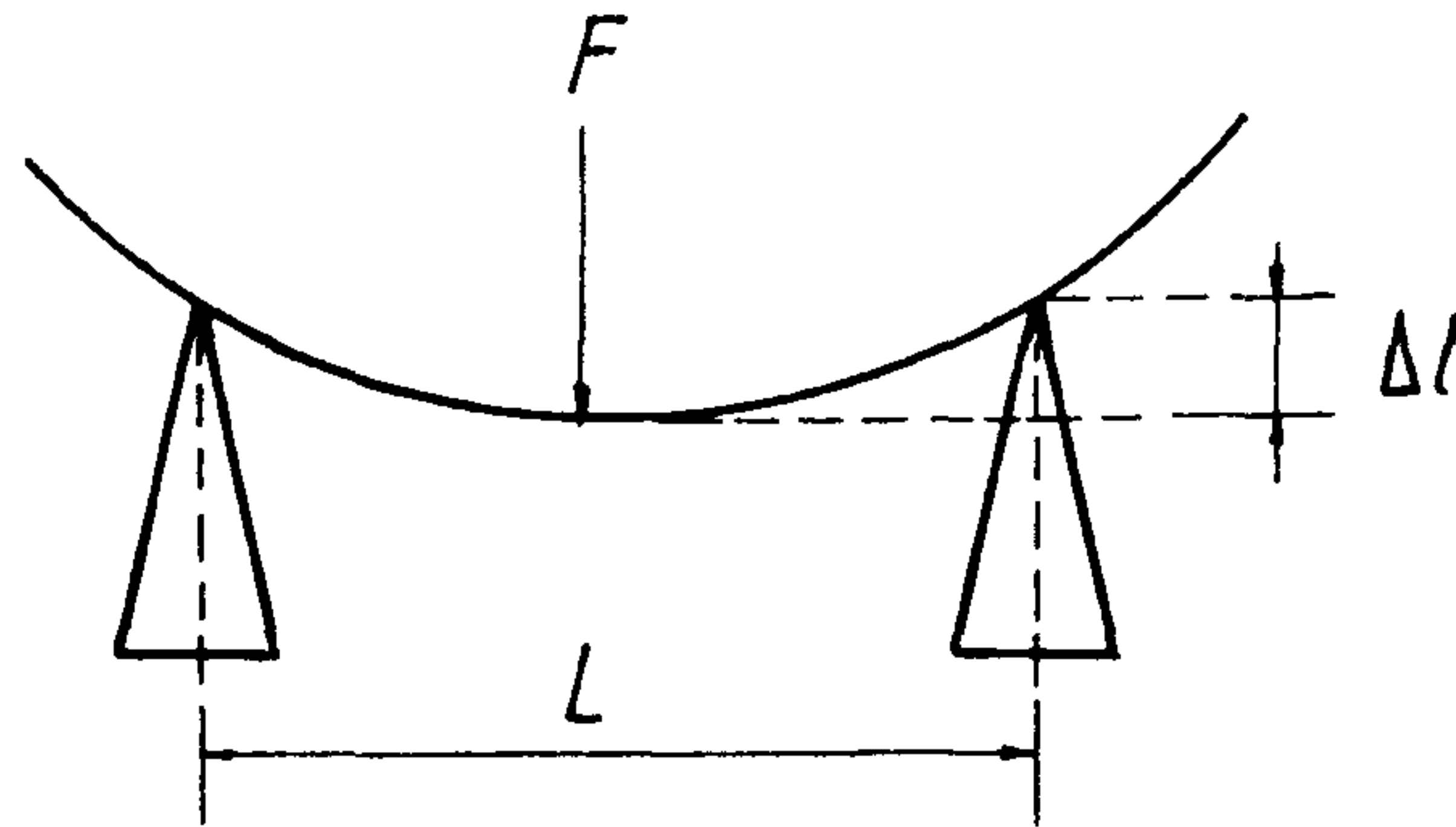
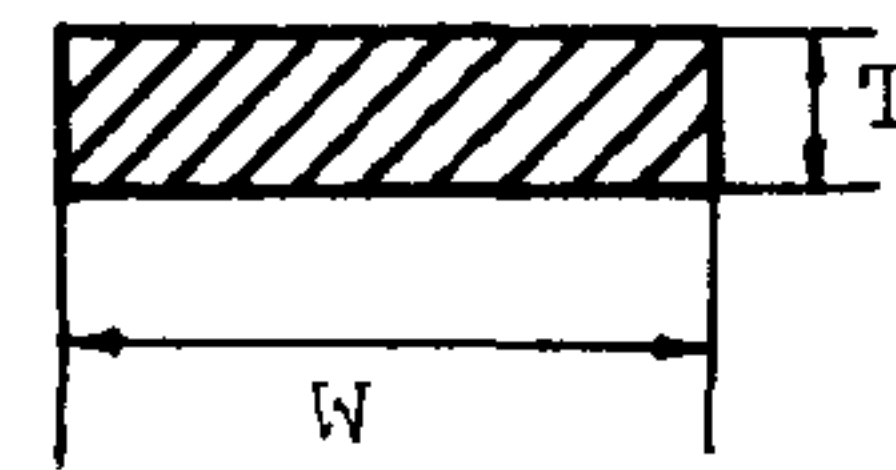


Figure 5. Three Point Flexural Test

$$\text{Flexural Modulus} : \frac{L^3}{48I} \cdot \frac{F}{\Delta l}$$

$$\text{Flexural Strength} : \frac{3}{2} \cdot \frac{LF}{WT^2}$$

Flat plate



where :

$$Z : \frac{WT^2}{6} \quad I = \frac{WT^3}{12}$$

F : Load

$\Delta l$  : Deflection in bending

L : Span Length

T : Thickness

W : Width

Impact test 는 치공구를 개량하여 3 Point flexural impact 가 되  
 도록 하였다. 추는  $5^\circ \text{ kg}$  2 자리를 사용하여, Charpy impact Test

방법으로 행하였으며 시편의 dimension 은  $60 \times 10 \times 1 \text{ mm}$  이었고, span 은  $40 \text{ mm}$  가 되도록 하였다. 그 계산식은 다음과 같다.

$$S' = E/T \dots\dots\dots (3)$$

where :  $S'$  : stress (  $\text{kg} - \text{cm} / \text{cm}$  )

$E$  : impact value (  $\text{kg} - \text{cm}$  )

$T$  : thickness (  $\text{cm}$  )

이는 charpy impact 의 경우 파단면이 시편의 축방향에 수직하게 깨어지는 경우에 유효하다.

본 연구에 있어서 impact test 의 경우 파단면은 시편의 축방향에 수직하게 되는 구조를 선택하였다.

# 제 3 장 Carbon/Epoxy 복합재료의 내열성, 내습윤성 충격성에 대한 연구

## 제 1 절 서 설

에폭시 수지는 기계적 물성이 우수하고, 비교적 높은 온도에서도 그 강도를 유지하며, 내식성 등의 화학적 특성이 우수하고, 강력한 접착력을 가지므로, 항공기의 날개 등을 위시한 항공부품, 잠수함 및 미사일의 동체 부품 등 각종 군사장비 및 산업용품으로서의 활용도가 매우 크다. 스포츠용품 등에서는 내후성·내충격성 등의 문제가 별로 심각하지 않으나, 항공용 등 특수용도로 사용되는 경우에는, 항상 고온·습윤한 조건에서의 물성저하가 심각한 안전사고를 초래할 수 있으며 또한, 에폭시 수지는 매우 brittle하기 때문에 내충격성을 향상시킬 필요가 있다.

이에 대한 연구는 그 동안 꾸준히 진척되어 왔으나, 대부분의 연구결과가 노출되고 있지 않다. 따라서, 실제로 사용가능한 첨단 복합 소재를 제작하려면, 이에 대한 데이터가 매우 필요하다. 또한, 각종 toughening mechanism 및 그와 관련되는 내후성의 저하 개량 문제는 현재도 활발히 연구가 진행되고 있는 매우 중요한 분야이다.

## 제 2 절 고온·습윤 상태하에서의 외제시편과 자체개발 시편의 흡습성 및 물성저하에 관한 연구

고온하에서의 흡수성 및 그에 따른 물성저하 및 damage의 발생 등에 대한 연구는 지난 10여년간 꾸준히 진행되어 왔다. 그 이유



는 에폭시수지 등의 흡습성이 기타의 열가소성 수지에 비하여 크기 때문이기도 하지만, 수지와 보강섬유의 접촉면이 이에 따라서 크게 영향을 받지 않나 하는 이유에서이다. 우선 유리섬유와 에폭시수지로 이루어진 시스템에서는 유리섬유의 표면을 타고 수분이 침투되어 들어가기 때문에, 이에 따른 물성저하가 탄소섬유의 경우보다 크게 될 수가 있다. 탄소섬유의 경우 그 표면이 친수성을 띄우지 않기 때문에 매트릭스수지를 통하여 침투되는 것으로 추측된다. 따라서, 본 실험에서는 150 ℃, 5기압, 95 % 상대습도의 경우에 조성이 다른 두 가지 매트릭스 물질 및 서로 두가지의 다른 구조를 가지는 경우에 대하여 흡습량을 측정하였다. 흡습량의 경우 시편에 따라 그 오차가 적지 않았으나, 다섯개의 시편에 의해 측정된 값을 평균하여, 그림 6 과 7 을 작성하였다.

그림 6에서는 외제 프레프레그인 T 300/5208 로 만들어진 두가지 구조 즉  $(0^\circ/90^\circ)_{2s}$  와  $(\pm 45^\circ)_{2s}$  의 결과를 도시하였다. 그림에서 보는 바와같이 흡습곡선은 초기에 서서히 증가하다가, 1 시간에서 2 시간 사이에 급격히 증가하고, 그 이후에 8 시간까지는 큰 변화가 없다가, 약 9 ~ 10 시간후 부터는 급격히 증대됨을 알 수가 있다. 여기에서  $(0^\circ/90^\circ)_{2s}$  의 경우가  $(\pm 45^\circ)_{2s}$  의 경우보다 흡습량이 항상 조금씩 큼을 알 수가 있다. 이에 대한 원인은  $(0^\circ/90^\circ)_{2s}$  의 경우 보강섬유가 수분의 확산 방향에 대해 평행으로 배열되어 있기 때문에,  $(\pm 45^\circ)_{2s}$  의 보강섬유가 수분의 확산을 방해하는 배열로 된 것에 비하여 수분의 침투가 용이함을 보여주는 것이라 하겠다. 또한, 차이가 매우 크지 않은 것은 시편의 두께가 매우 얇기 때문에, 전체 두께를 관통하여 침투될 수 있는 수분의 양이 많기 때문이다.

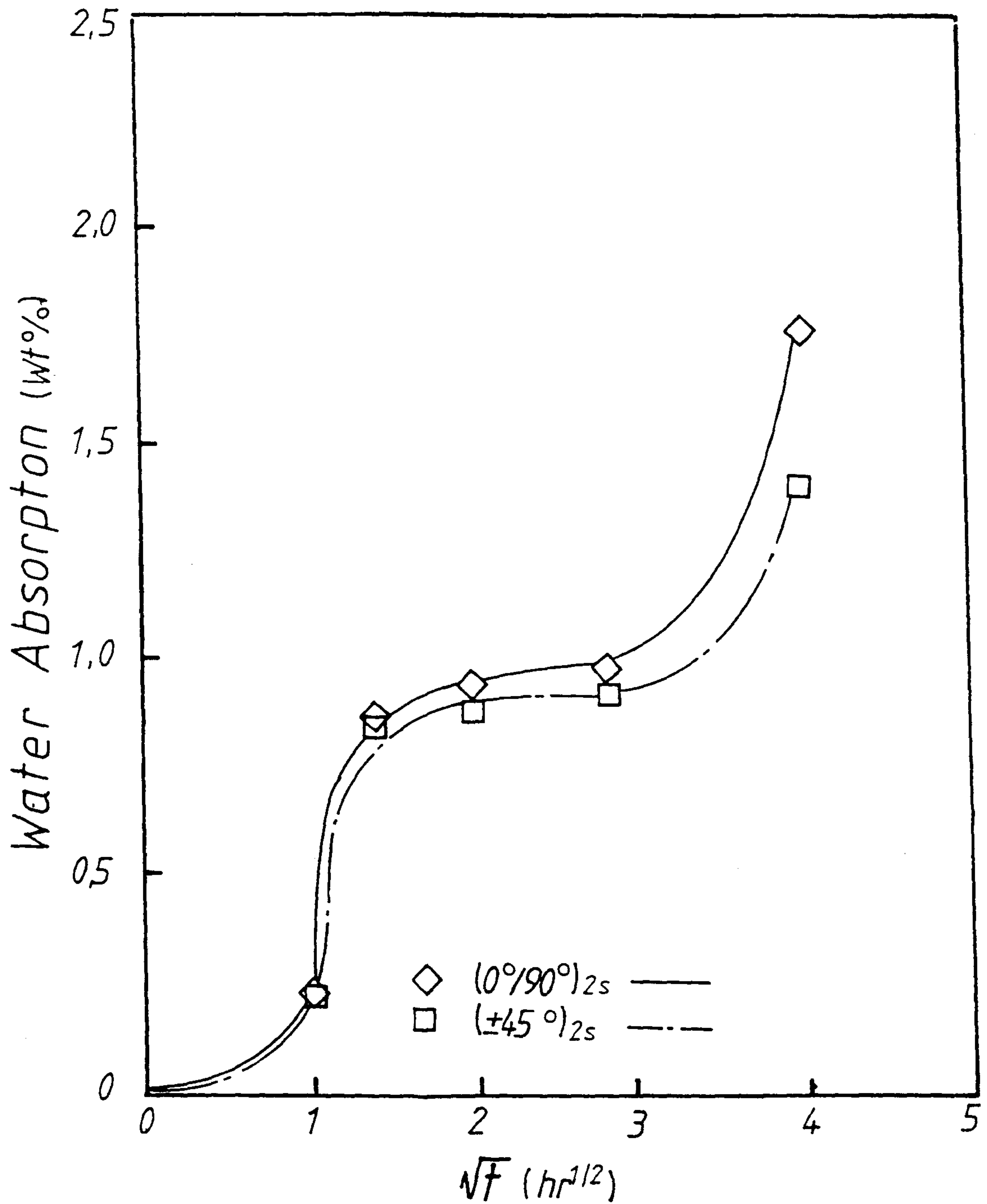


Figure 6. Structural Effect on the Water Absorption with T300/5208 in Pressure Cooker Test

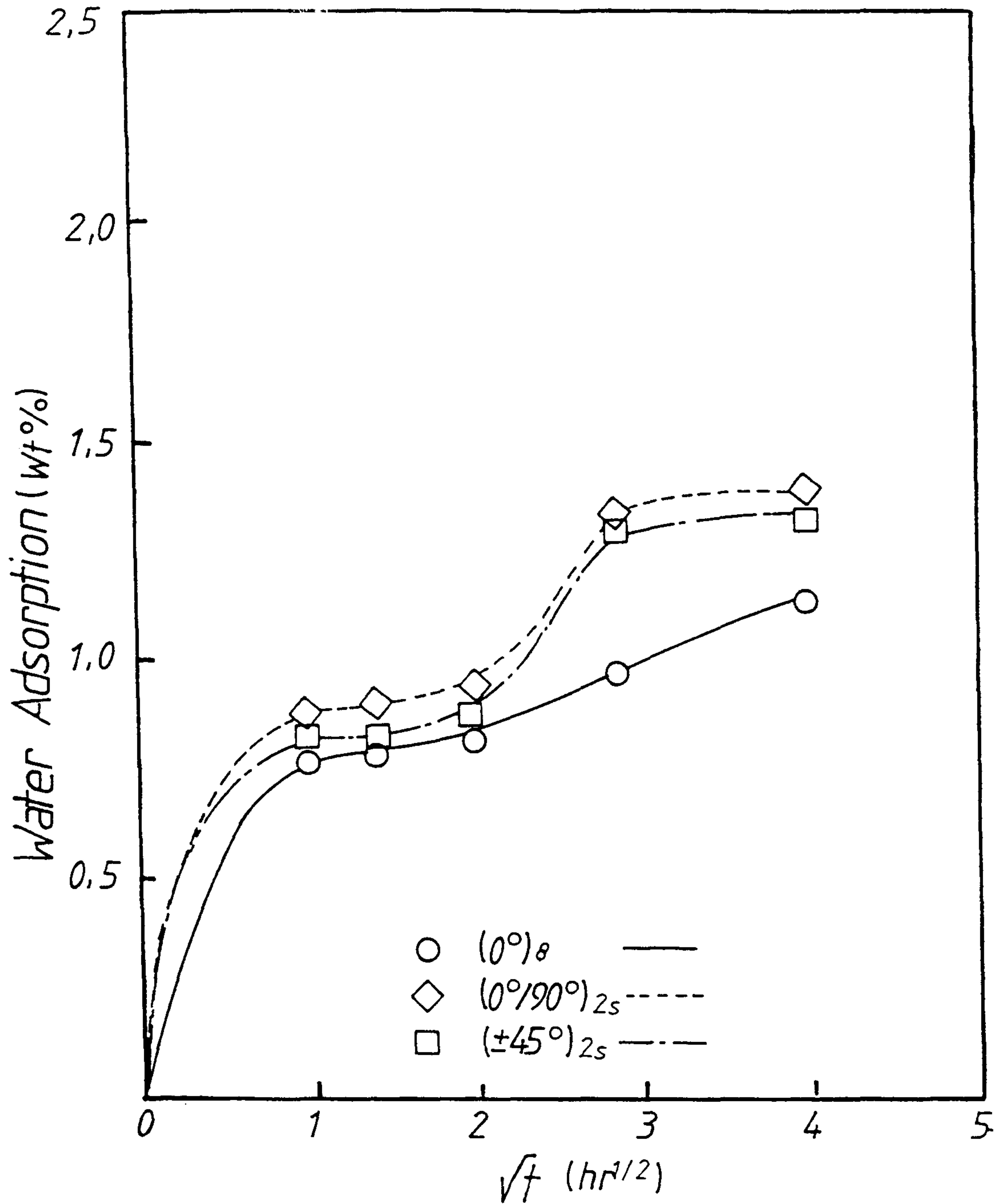


Figure 7. Structural Effect on the Water Absorption with Unmodified Carbon/Epoxy in Pressure Cooker Test

따라서, 시편의 두께가 더욱 두꺼워지는 경우 그 차이는 커지게 되고, 선박 등 특수용도에 쓰이는 10 mm이상의 후판이 되면, 이러한 문제는 매우 심각하게 제기될 수 있다.

그림 7에는 본 연구에서 선택한 매트릭스 시스템으로 제작된 시편에 대한 결과를 수록하였다. 여기에서는  $(0^\circ)_8$ ,  $(0^\circ/90^\circ)_{2S}$ ,  $(\pm 45^\circ)_{2S}$ 의 세가지 구조를 만들어서 실험을 하였다. 먼저  $(0^\circ/90^\circ)_{2S}$ 와  $(\pm 45^\circ)_{2S}$ 의 경우를 앞의 T 300 / 5208 과 비교하면, 최종적인 함수량이 본 연구에서 선택한 매트릭스 시스템의 경우가 적음을 알 수가 있다. 최종적인 이러한 stabilisation은 물성저하의 극대화를 막을 수 있으므로 매우 좋은 장점이라 할 수 있다. 최대함수량의 경우도 T 300 / 5208 은 1.7% 정도임에 반하여, 본 연구의 매트릭스 시스템은 1.3% 정도에 불과하다. 여기에서도 앞서와 마찬가지로  $(\pm 45^\circ)_{2S}$ 에서의 흡습량이  $(0^\circ/90^\circ)_{2S}$  보다 약간 적다. 이는 앞에서 설명한 것과 마찬가지로 현상이다. 두개의 cross-ply와 비교하기 위하여  $(0^\circ)_8$ 을 시험하였는데,  $(0^\circ)_8$ 의 경우 그 흡습량이  $(\pm 45^\circ)_{2S}$  및  $(0^\circ/90^\circ)_{2S}$ 와 비교하여 초기에는 크게 차이가 없는데, 나중에는 차이가 크다가 점차적으로 접근해 들어감을 알 수가 있다.  $(0^\circ)_8$ 의 흡습량이 적은것은 수분이 침투되어야 할 길이가 가장 길기 때문이고 또한, 차이가 일시적으로 커지는 것은  $(\pm 45^\circ)_{2S}$ 와  $(0^\circ/90^\circ)_{2S}$ 에서와 같은 resin-rich area가 존재하지 않기 때문이라 할 수가 있다. 이와같은 결과를 놓고 볼 때, 초기에는 매트릭스의 결면과 접합계면에서의 수분침투가 활발하고, 나중에는 점차로 매트릭스의 심층부로 수분이 침투되는 양상을 보여주는 것이라 하겠다.

그림 8 과 9 에는 Pressure Cooker Test 에 의한 고온 흡습의 영향으로 인한, 매트릭스 수지 및 접합계면에 damage 및 변화를 초래한 결과를 Three Point Flexion Test 에 의한 modulus 변화로서 표시하였다.

그림 8 에서 보는 바와같이 T 300 / 5208 에서의 modulus 는 ( $\pm 45^\circ$ )<sub>2S</sub> 와 ( $0^\circ/90^\circ$ )<sub>2S</sub> 가 비슷한 경향을 보이면서 감소한다. 즉, 처음에는 빠르게 감소하나, 나중에는 감소속도가 느려진다. ( $0^\circ/90^\circ$ )<sub>2S</sub> 는 계속적으로 감소하나, ( $\pm 45^\circ$ )<sub>2S</sub> 는  $90^\circ$  ply 의 matrix 가 연화되고 또한, resin rich area 가 고온과 습기에 의한 damage 에 민감하기 때문이기 때문에, 이러한 현상을 나타내는 것으로 추정된다. ( $\pm 45^\circ$ )<sub>2S</sub> 의 경우에는 비교적 초기에 매트릭스와 접합계면이 쉽게 damage 에 의한 영향을 받아서, 일정시간이 지나면 매트릭스 및 접합계면에 의한 물성저하분이 완전히 소진되어, 보강섬유에 의해 주로 지탱되는 물성분만이 나타나기 때문이다. ( $\pm 45^\circ$ )<sub>2S</sub> 의 경우 매트릭스수지 및 접합계면에 의한 굴곡특성은 약 20% 정도라고 추정된다.

그림 9 에는 본 연구에서 선택한 매트릭스 시스템을 이용한 굴곡탄성률의 변화를 나타내었다. T 300 / 5208 의 경우와는 약간 다른 형태를 보여주고 있다. 즉, ( $0^\circ/90^\circ$ )<sub>2S</sub> 의 경우 일정시간 동안에는 굴곡탄성률의 저하가 나타나지 않았다. 이는 수분을 흡수했을 때의 물성저하를 막아주는 것을 의미한다. 이 경우에 앞서의 5208 수지보다 수분 친화력을 가지는 촉매의 함량이 많기 때문이라 할 수 있다. 따라서, 최대저하율도 5208 의 경우보다 낮음으로서, 앞서의 결론을 입증할 수 있다. ( $0^\circ$ )<sub>8</sub> 의 경우 그림에서 보는 바와같이 물성저하는 거의 발생하지 않았다. 이는 굴곡특성을 나타내는 경우에 주로 탄소

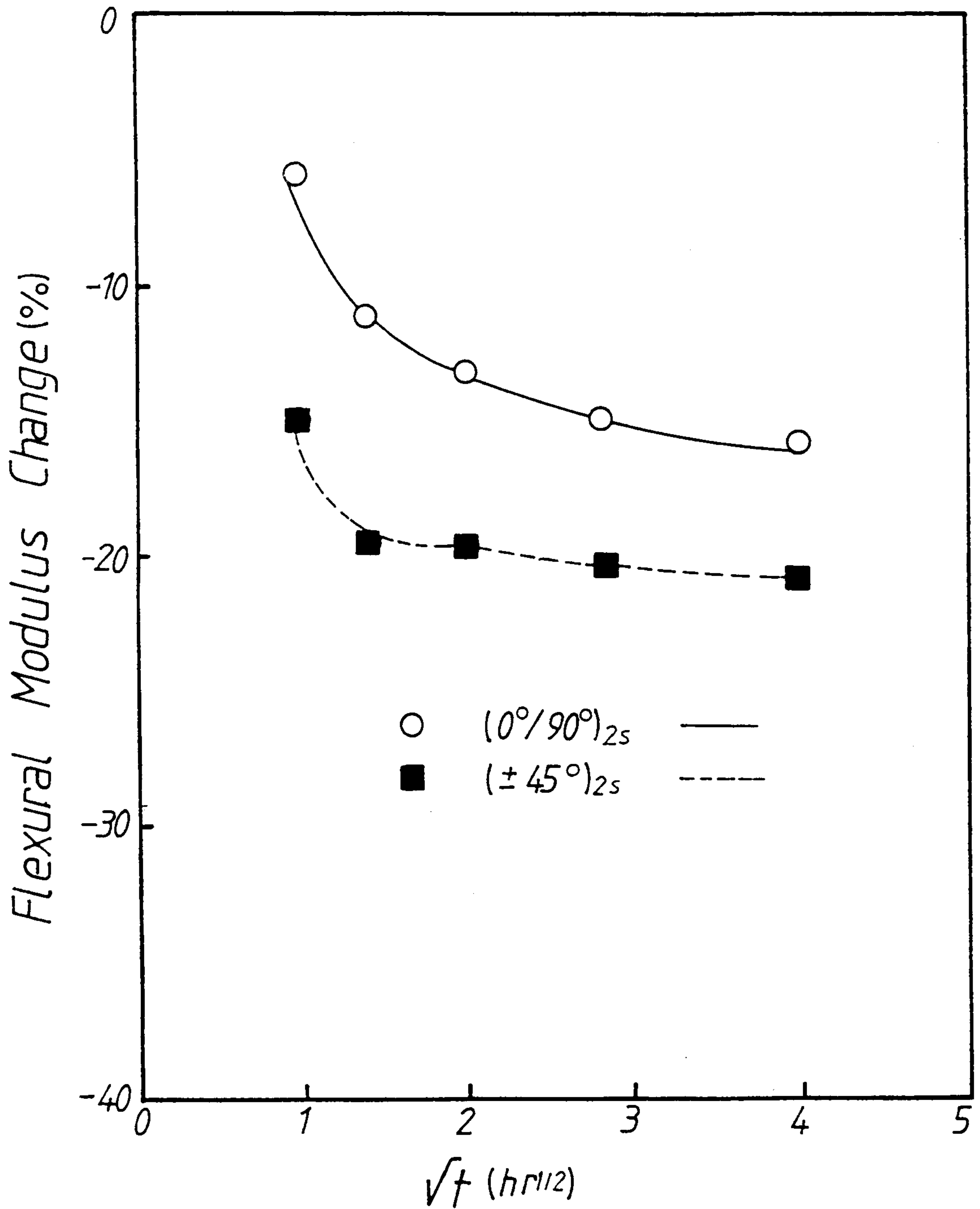


Figure 8. Structural Effect on the Flexural Modulus with T300/5208 in Pressure Cooker Test

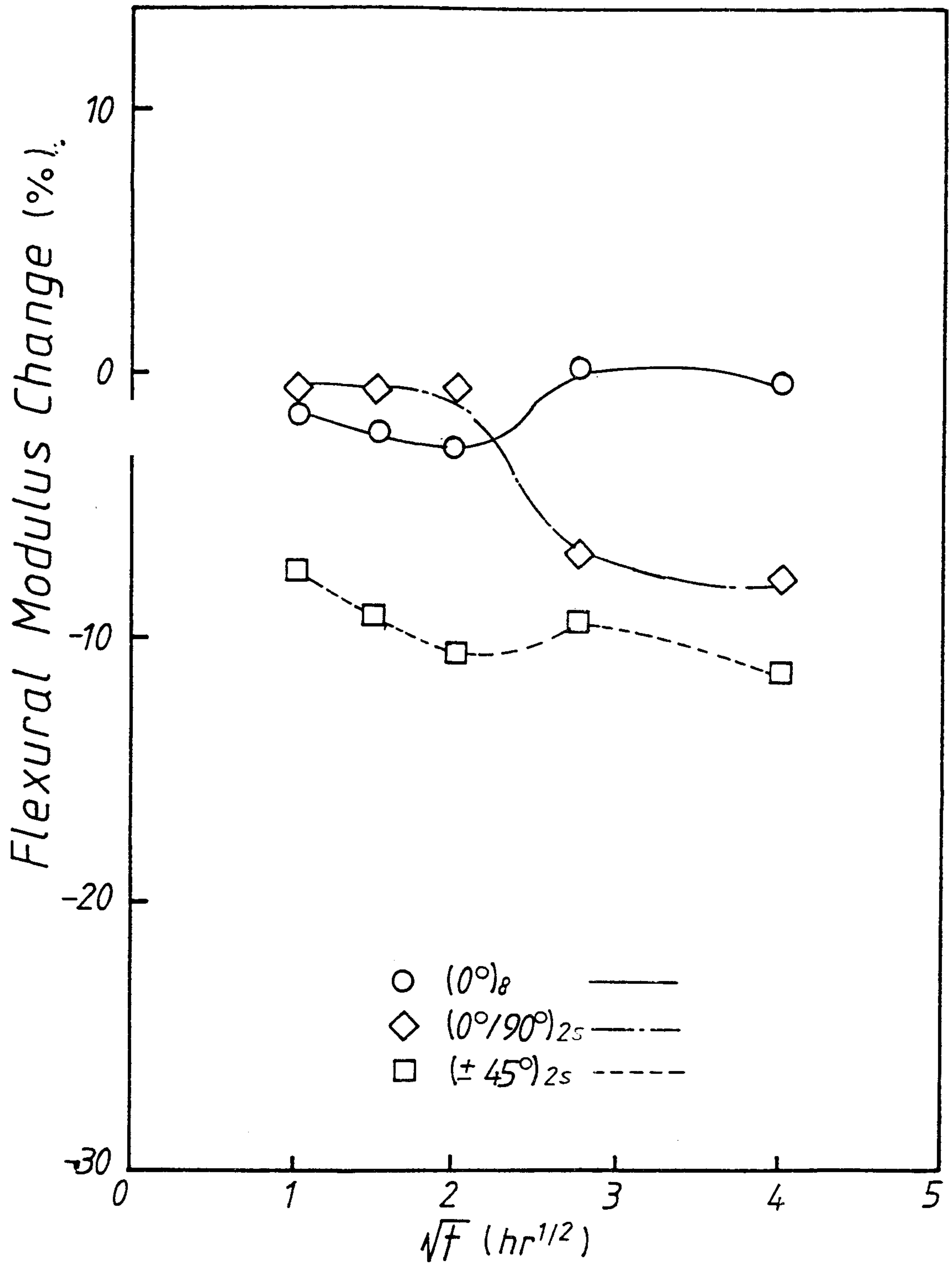


Figure 9. Structural Effect on the Flexural Modulus with Unmodified Carbon/Epoxy in Pressure Cooker Test

섬유의 물성이 반영되고, 접합계면이 매우 brittle 함을 나타내는 것이라 할 수 있다. 결과적으로 본 연구에서 선택한 매트릭스 시스템은 외제 Narmco 5208 매트릭스 시스템과 비교하여, 고온·내습성에 있어서 더욱 우수한 것으로 판명된다.

그림 10 과 11 에는 굴곡강도의 저하에 따른 결과를 도시하였다. 그림 10 에는 T 300 / 5208 의  $(\pm 45^\circ)_{2S}$  와  $(0^\circ/90^\circ)_{2S}$  의 경우를 표시하였는데,  $(0^\circ/90^\circ)_{2S}$  의 경우에 비하여,  $(\pm 45^\circ)_{2S}$  의 경우는 굴곡강도의 저하가 급격하고 많이 일어났다. 이러한 결과는 T 300 / 5208 의 경우에 있어서, 흡습량의 증가에 따른 영향이 shear 에 의한 즉, 흡습량이 큰 경우에 영향을 미침을 알 수가 있다. 이 흡습량이 큰 경우에 접합계면을 팽윤시키면서 보강섬유와의 접촉력을 저하시키게 된다. 따라서, 약해진 접합면에서 집중된 응력에 의하여, plastic flow 가 촉진되어, 굴곡강도가 급격히 저하된다.  $(\pm 45^\circ)_{2S}$  의 경우에는 무려 35 % 이상에 이르나,  $(0^\circ/90^\circ)_{2S}$  의 경우에는 15 % 정도에 머무는 것으로 보아서, 상기한 plastic flow 의 중요도를 알 수가 있고, 구조에 따른 특성이 매우 중요함도 알 수 있다.

그림 11 에는 본 연구에서 채택한 매트릭스 시스템을 사용하여 만든 시편들  $(0^\circ)_8$ ,  $(0^\circ/90^\circ)_{2S}$  및  $(\pm 45^\circ)_{2S}$  에 대한 결과를 나타내었다.  $(0^\circ)_8$  의 경우에는 시간에 따른 변화가 거의 없는 것을 알 수 있다. 이는 본 매트릭스 시스템의 plastic flow 가 별로 중요하게 일어나지 않는 것과 관련이 있다. 여기에서는 앞서의 경우와는 반대로  $(\pm 45^\circ)_{2S}$  의 경우에 약 10 % 정도의 물성저하를 보인 반면  $(0^\circ/90^\circ)_{2S}$  의 경우에 약 30 % 가까운 물성저하를 보였다. 본 매트릭스 시스템은 흡습성이 적고, 매우 brittle 하기 때문



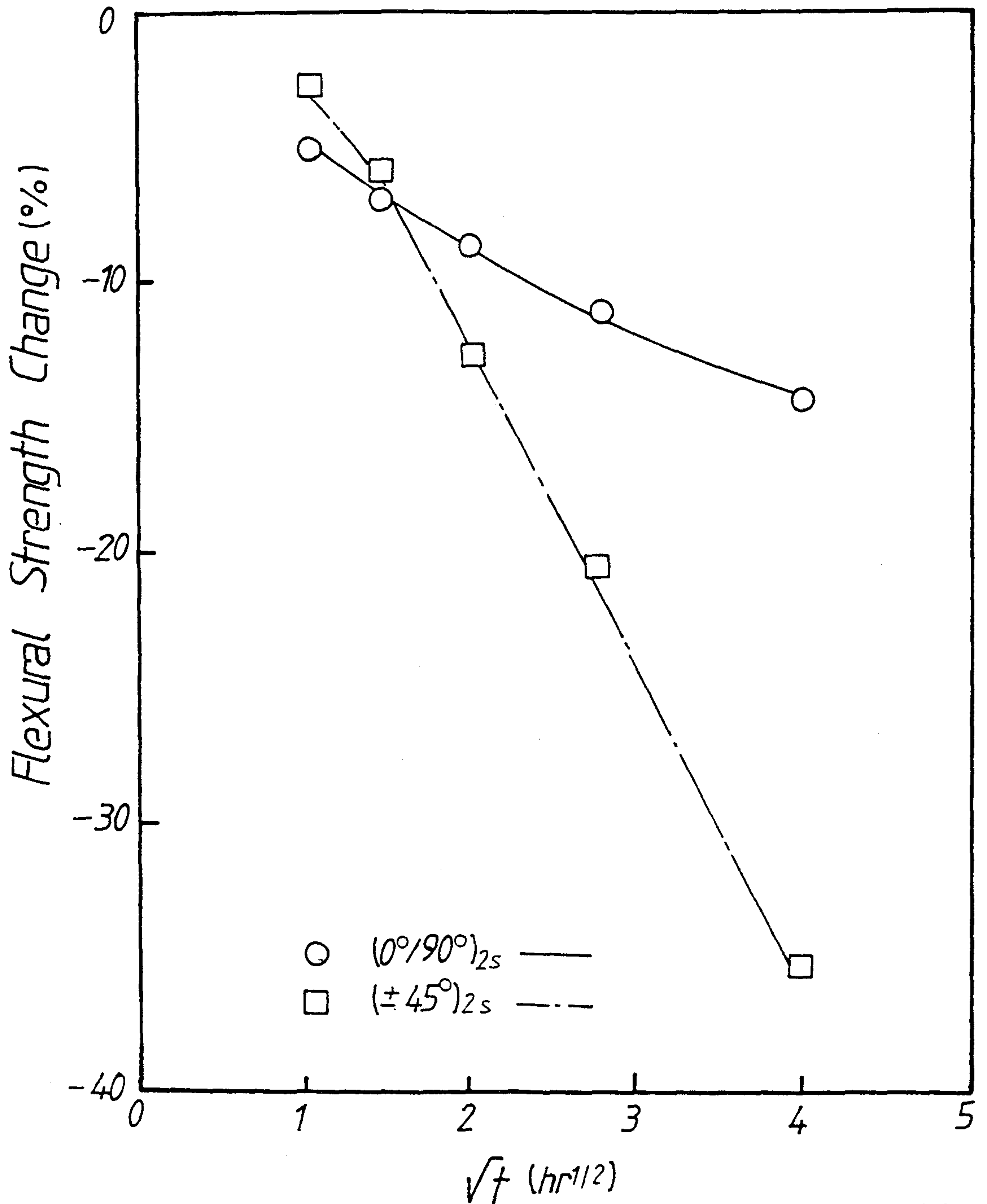


Figure 10. Structural Effect on the Flexural Strength with T300/5208 in Pressure Cooker Test

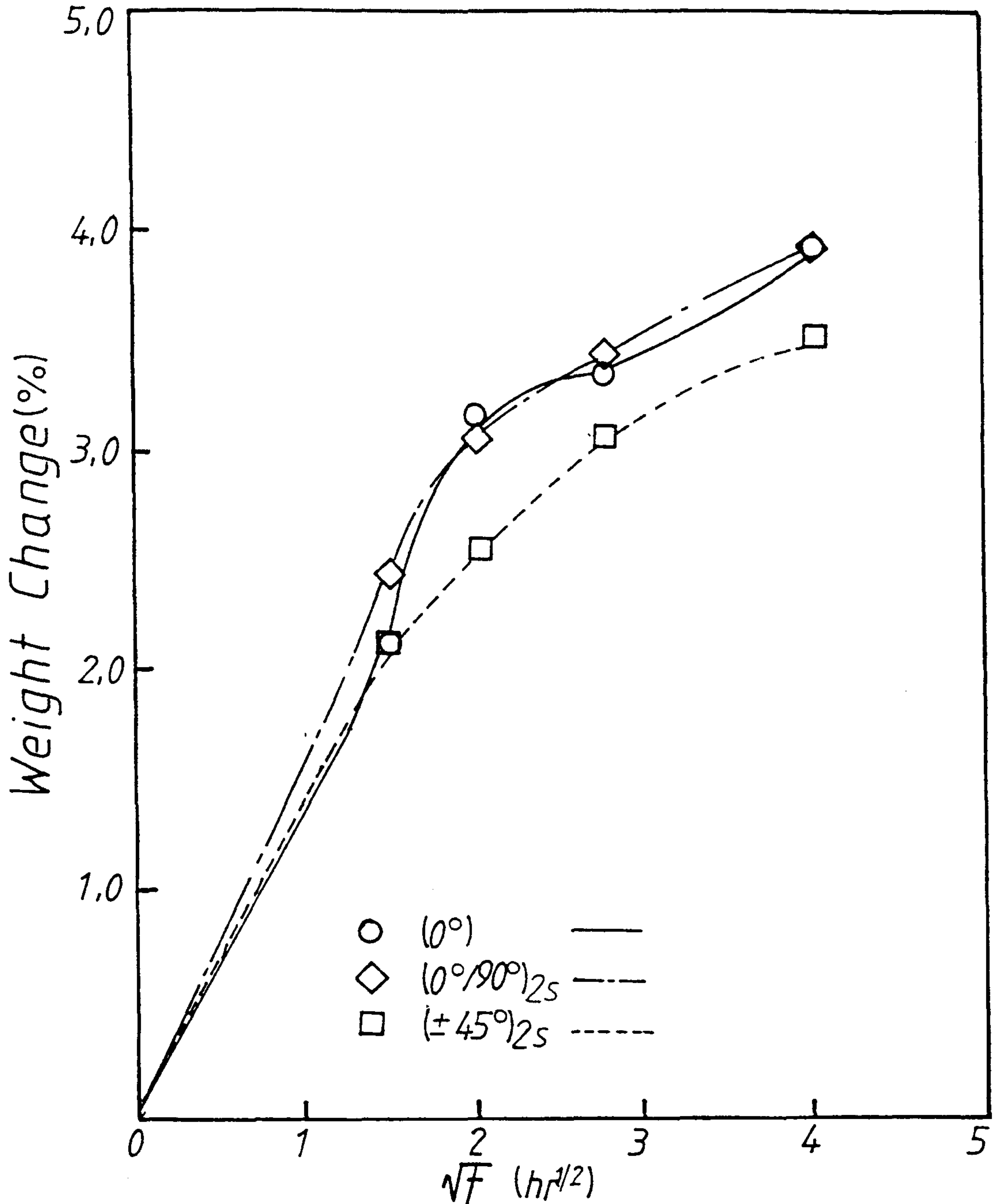


Figure 11. Structural Effect on the Flexural Strength with Unmodified Carbon/Epoxy in Pressure Cooker Test

에  $(0^\circ/90^\circ)_{2S}$ 의 경우의 resin rich area에 있어서, 수분의 불균일 팽윤현상을 초래하는 것이  $(0^\circ/90^\circ)_{2S}$ 에 있어서의 커다란 물성저하의 원인으로 사료된다. 그 반면 접합계면의 낮은 팽윤성으로 인하여 plastic flow는 제한되게 된다. 따라서,  $(\pm 45^\circ)_{2S}$ 의 경우에 있어서 물성저하가 방지됨을 알 수 있다.

### 제 3 절 Thermal degradation에 있어서의 구조의 영향

일반적으로 에폭시수지는  $200^\circ\text{C}$ 에서 부터 무게의 감량이 일어나서, 약  $400^\circ\text{C}$ 에서는 거의 분해되게 된다. 그러나, 항공기용 에폭시수지의 경우는 post curing temperature가  $200^\circ\text{C} \sim 220^\circ\text{C}$  정도이다. 물론 고온경화형 에폭시수지의 경우  $200^\circ\text{C}$ 까지는 거의 물성저하가 일어나지 않으나, 이에 대한 연구가 시간의 함수로서 필요하다. 왜냐하면 실제로 post-curing을 요구하는 경우가 많은데, 그에 따른 물성의 개량 및 저하는 꼭 얻어야 할 데이터중에 한가지이다. 또 한가지로는 초음속 항공기의 경우 표면온도가 약  $316^\circ\text{C}$ 까지 상승하게 되고, 그 경우 carbon/epoxy 등으로 만들어진 secondary part의 경우  $150^\circ\text{C}$  정도가 된다. 이로 미루어 볼 때 약  $200^\circ\text{C}$ 에서  $300^\circ\text{C}$ 사이에서의 물성저하를 살펴 볼 필요가 있다.  $150^\circ\text{C}$ 에서  $200^\circ\text{C}$ 의 사이에서는 물성저하가 극히 미미하여, 연구실적 규모로는 측정하기가 힘이 든다. 이에 대한 본격적인 연구에 앞서서 예비적으로  $300^\circ\text{C}$ 에서 1시간, 2시간, 4시간, 8시간, 16시간을 유지시켜서, 시간에 따른 무게의 감소, 굴곡탄성률의 저하 및 굴곡강도의 저하 등을 측정하였는데, 사용된 구조로는  $(0^\circ)_8$ ,  $(0^\circ/90^\circ)_{2S}$ ,  $(\pm 45^\circ)_{2S}$ 의 세

가지가 있고 각 조건, 각 구조에 대하여 최소한 세개의 시편을 사용하여 얻어진 결과를 평균하여 data point 를 얻었다.

그림 12 에는 시간에 따른 무게 감소를 나타내었다. 초기에는 매우 빠르게 감소하다가 약 4시간 이후 부터는 감소량이 점진적으로 줄어듬을 알 수 있다. 이 경우에 상기한 세가지 구조에 있어서의 무게감소가 동일하나,  $(\pm 45^\circ)_{2S}$  의 경우가 다른 것보다 근소하게 적은것을 알 수 있다. 이는 대체로 표면에 가까운 쪽에서 부터 열에 의한 에폭시수지의 분해가 일어나서, 점차 안쪽으로 전파되어 들어가는데, 초기에는 열분해에 대한 잔류물이 적어서 계속적으로 감량이 일어나나, 차차 잔류물의 양이 많아짐에 따라서 탄소층을 형성하게 되어, 일종의 얇은 내열피막을 형성하게 된다. 또한, 내부에서의 분해된 에폭시수지가 밖으로 전파되는데에는 보강섬유의 방향이 이들의 조절변수가 됨을 알 수 있다.  $(\pm 45^\circ)_{2S}$  의 경우에는 앞서의 경우보다 확산길이가 약간 길게 되기 때문에 그 감량이 다른 경우보다 줄어드는 것으로 사려된다.

그림 13 에는 시간에 따른 굴곡탄성률의 저하를 도시하였다. 상기 경우에는  $(0^\circ)_8$ ,  $(0^\circ/90^\circ)_{2S}$  및  $(\pm 45^\circ)_{2S}$  가 공히 일정시간이 경과한 후에는 물성저하가 극히 줄어들음을 볼 수 있다. 위의 현상은 초기에 높은 온도에 의한 thermal damage가 주로 보강섬유와 매트릭스수지 사이의 상이한 열팽창 계수 때문에 접합계면에 축적되기 때문이다. 이러한 thermal damage는 점차적으로 매트릭스 내부로 확산되어  $(0^\circ/90^\circ)_{2S}$  와  $(\pm 45^\circ)_{2S}$  에 있어서의 지속적인 물성저하를 가져온다.  $(0^\circ/90^\circ)_{2S}$  가  $(\pm 45^\circ)_{2S}$  보다 약간 높은 굴곡탄성률을 가지는 것은  $(0^\circ)$  ply에 의한 영향임을 알 수 있다.

그림 14 에는 시간에 따른 굴곡강도를 표시하였다. 그림에서 보는 바와같이 굴곡강도는 계속적으로 저하함을 보이고 있다.  $(0^\circ/90^\circ)_{2S}$  와  $(\pm 45^\circ)_{2S}$  에 있어서의 굴곡강도의 저하가  $(0^\circ)_8$  의 경우보다 큰 것은 층 사이에 있는 inherent resin rich area에 의한 것이라 할 수 있다. 전반적으로 접합계면이 보강섬유와 매트릭스수지의 서로 다른 열팽창계수에 의해 많이 손상되어서, 일종의 pseudo-plastic flow가 생성되는 것으로 추정된다. 따라서, 본 재료는  $300^\circ\text{C}$  에서 여러시간 노출되면 본래의 강도를 유지하기가 힘이든다. 그러나,  $300^\circ\text{C}$  에서 16시간 노출이 되었다 할지라도 원래 상태의 50% 이상의 강도를 유지하고 있으므로, 충분한 safety factor를 주는 경우 불의의 사고를 방지 할 수 있다.

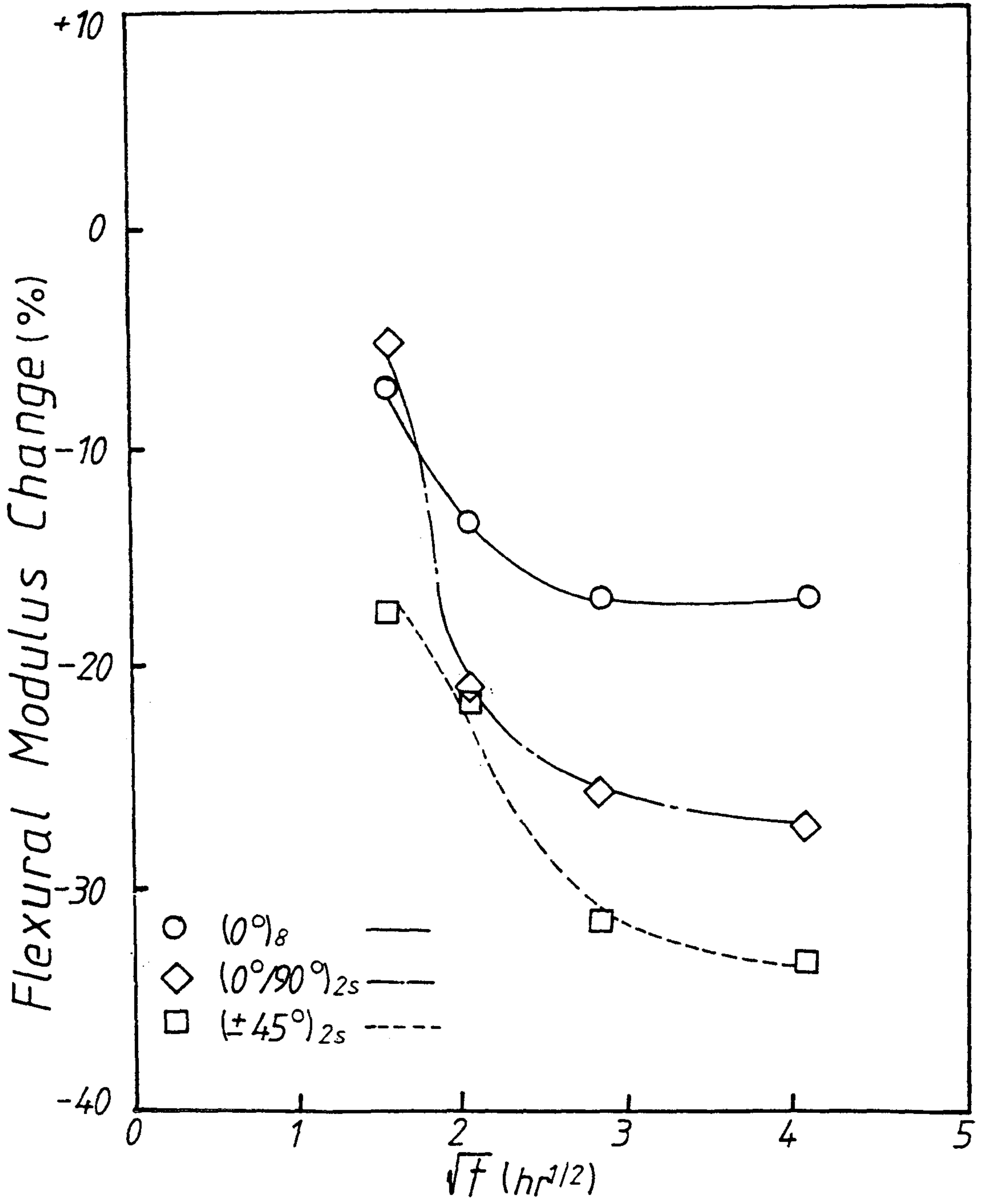


Figure 12. Structural Effect on the Weight Change with Unmodified Carbon/Epoxy in Thermal Spike at 300°C

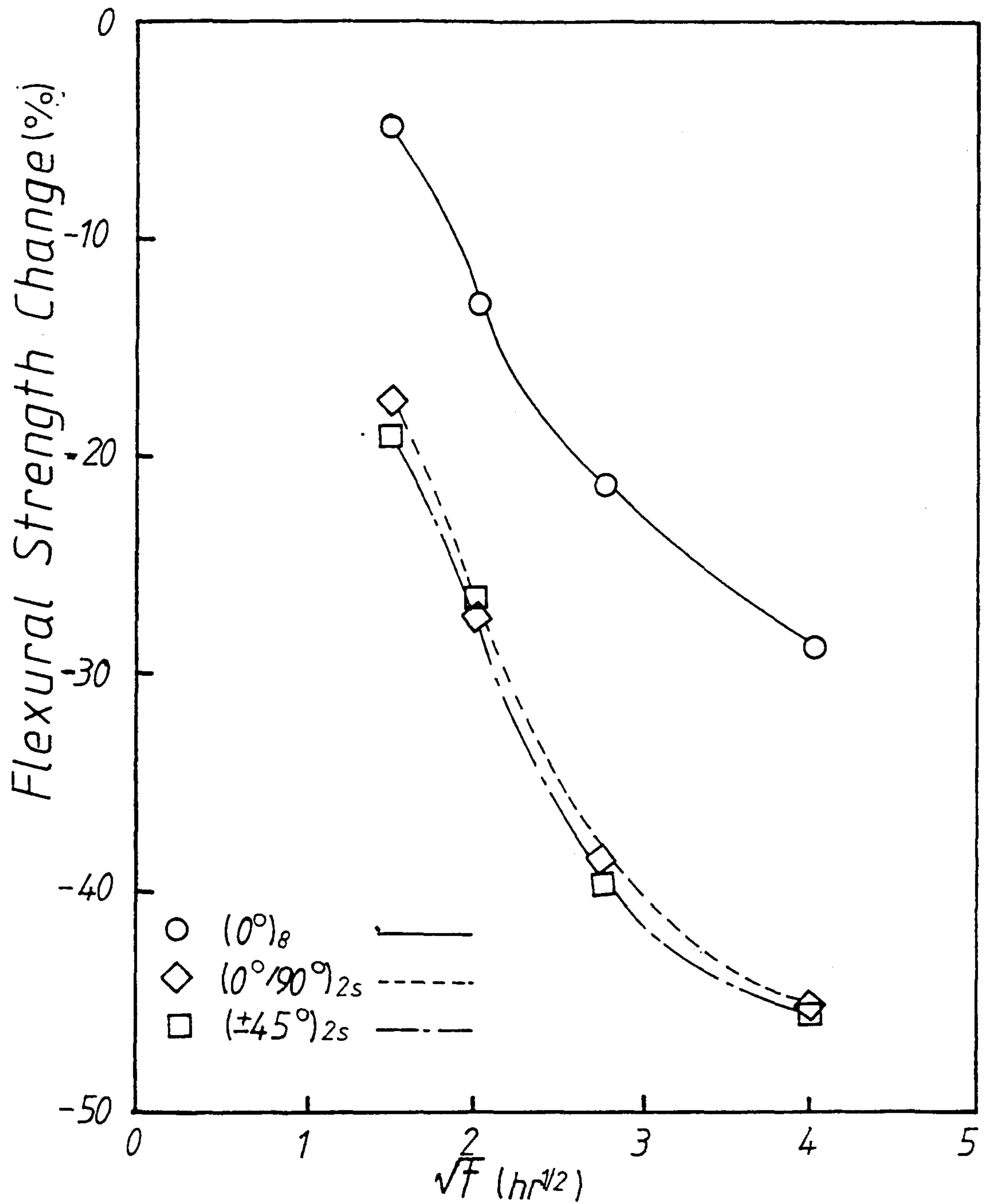


Figure 13. Structural Effect on the Flexural Modulus Change with Unmodified Carbon/Epoxy in Thermal Spike at 300 °C

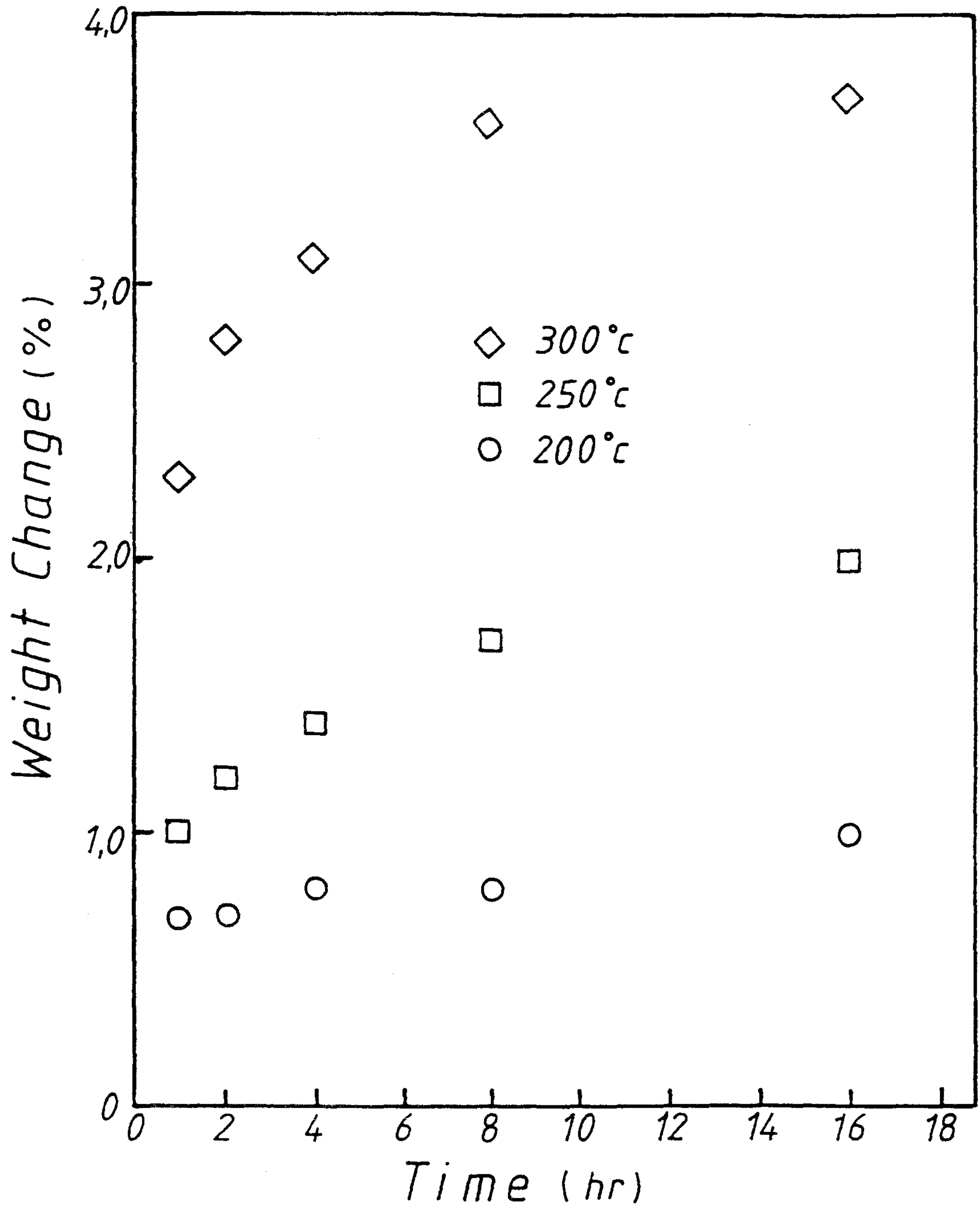


Figure 14. Structural Effect on the Flexural Strength Change with Unmodified Carbon/Epoxy in Thermal Spike at 300°C

## 제 4 절 Rubber toughening 의 내열성에 대한 영향

Rubber toughening에 있어서 rubber particle의 균일한 분산은 매우 어려운 문제일 수 있다. 1차적으로 우선 매트릭스 수지용 에폭시와 경화제 및 CTBN를 MEK에 녹여서, 프리프레그를 만든 다음 Autoclave에서 성형하는 방법을 써서, CTBN으로 Toughening된 (O°)<sub>8</sub> ply를 제작하였다. 이들 시편은 매우 분량이 많아서 60mm × 10mm × 1mm의 dimension을 채택하였다. 이들 시편을 200℃, 250℃, 300℃에서 1시간, 2시간, 4시간, 8시간, 16시간을 유지시킨 다음, 유지된 시간에 따른 무게 감소를 측정하였으며 또한, 굴곡 시험에 의하여 물성저하를 측정하였다. 무게감량은 heating chamber에서 꺼낸 즉시 측정하였으며, 물성측정을 위하여 밀봉된 상자에 시편을 보관하여, 될 수 있는대로 수분의 흡수를 방지하였다.

우선 CTBN를 첨가하지 않은 경우의 (O°)<sub>8</sub> ply의 200℃, 250℃, 300℃에서의 무게감량 곡선을 다음 그림 15에 표시하였다. 200℃에서는 무게감소가 시간에 따라 크게 변화하지 않음을 볼 수 있다. 이 경우 무게감소의 원인은 주로 상온하에서 침투된 수분이나 미량인 잔여용제의 영향이라 할 수 있을 것 같다. 250℃에서는 서서히 무게감소가 증가하고, 300℃에서는 매우 큰 무게감소를 볼 수 있다. 따라서 250℃이상에서는 매트릭스 자체가 불안정하여 붕괴됨을 알 수 있다. 그러나, 시간에 따라 saturation의 형태를 보이고 있는데, 이는 표면에서의 분해는 매우 빠르나, 내부로의 전파가 매우 어려움을 알 수 있다. 따라서, 탄소섬유 에폭시 복합재료의 열에 의한 분해는 그 깊이에 따라, 구조물의 형상에 따라, 그 rate가 변



화합을 보여준다 하겠다.

그림 16, 17, 18 에는 CTBN을 5%, 10%, 15% 첨가한  $(0^\circ)_3$  ply 의 200°C, 250°C, 300°C하에서의 무게감량을 표시하였다. 이때도 위의 경우와 마찬가지로 1시간, 2시간, 4시간, 8시간, 16시간을 유지시킨 후에 heating chamber에서 꺼낸 직후에 그 무게를 측정하였다.

200°C에 대한 결과는 CTBN의 농도에 크게 영향을 받지 않고 있으며, CTBN을 첨가하지 않은 경우와 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 따라서, 이 경우의 무게변화의 원인도 주로 흡수된 수분이나 잔여용제의 영향임을 알 수 있다. 그러나, 250°C, 300°C등의 상대적으로 높은 온도일 때 5% CTBN을 첨가한 경우에는 0%의 경우와 큰 차이가 없으나, 10%, 15% CTBN을 첨가한 경우에는 무게감소가 오히려 줄어들음을 알 수 있다. 이는 CTBN에 의해서 미반응에 폭시의 반응이 촉진되거나, 열안정성이 증대됨을 의미한다. 일반적으로 rubber modification을 하는 경우에는 고온하에서의 물성이 저하되는 것으로 알려져 왔는데, 금번 연구에서는 이와는 약간 상치되는 결과를 얻었다. 각 조건에 대하여 항상 5개의 시편을 사용하였다.

상기한 결과를 확인해 보기 위해서 용제를 사용하지 않고 hot melt type의 수지배합을 사용하여,  $(0^\circ/90^\circ)_3$ 에 해당하는 fabric을 함침시켜서 프리프레그를 만들고, 이를 Autoclave에서 유사한 조건으로 경화시켜서 시편을 제작하여, 300°C에서 1시간, 2시간, 4시간, 8시간, 16시간, 32시간을 유지한 후 heating chamber에서 꺼낸 후 무게감량을 측정하였다. 이때의 CTBN의 농도는 30%, 60%이다. silicon rubber compound를 사용한 경우의 무게감소가 CTBN의 경우보다 더욱 크다. 일반적으로 silicon rubber compound가

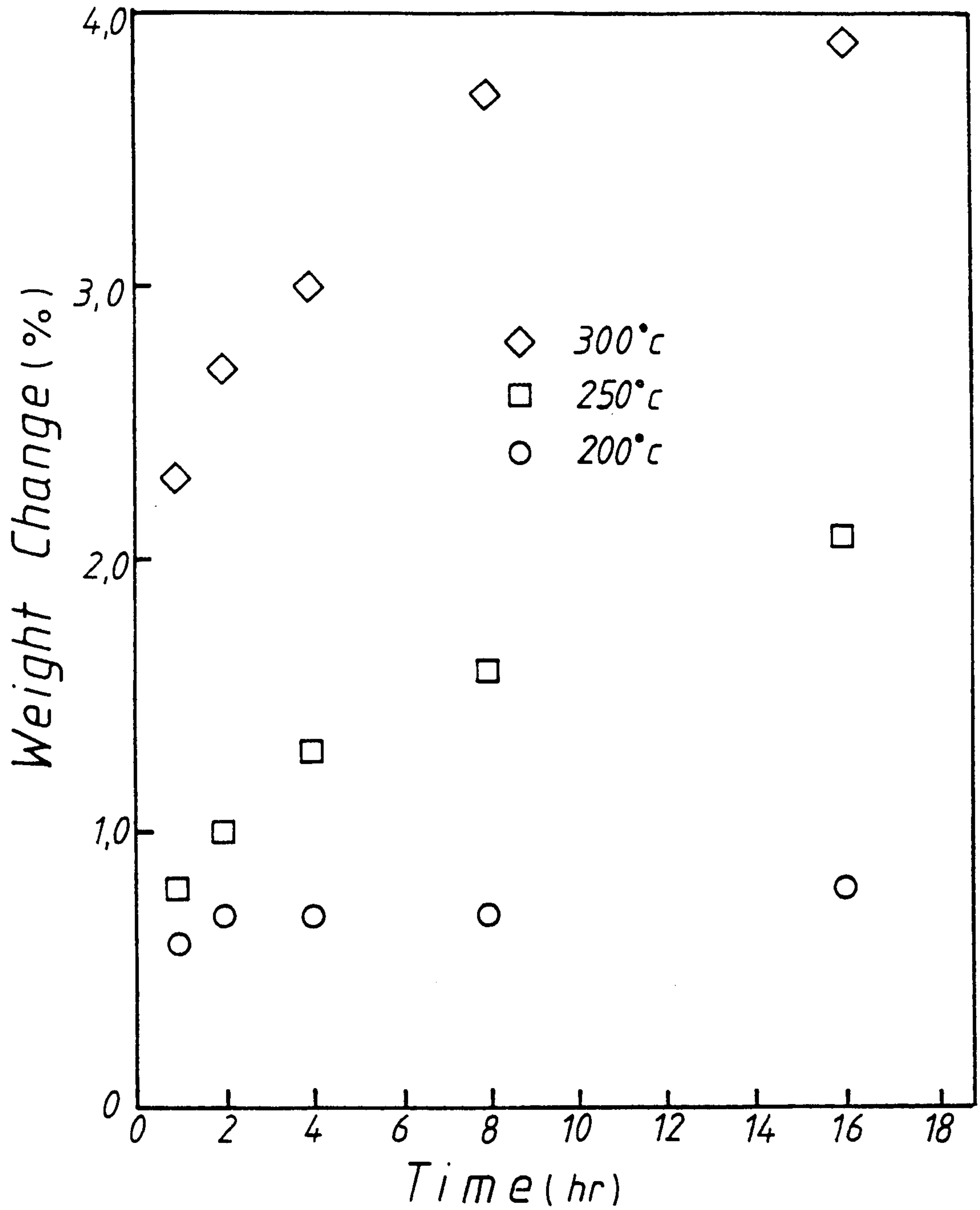


Figure 15. Weight Loss of Carbon/Epoxy with 5% CTBN in Thermal Spike

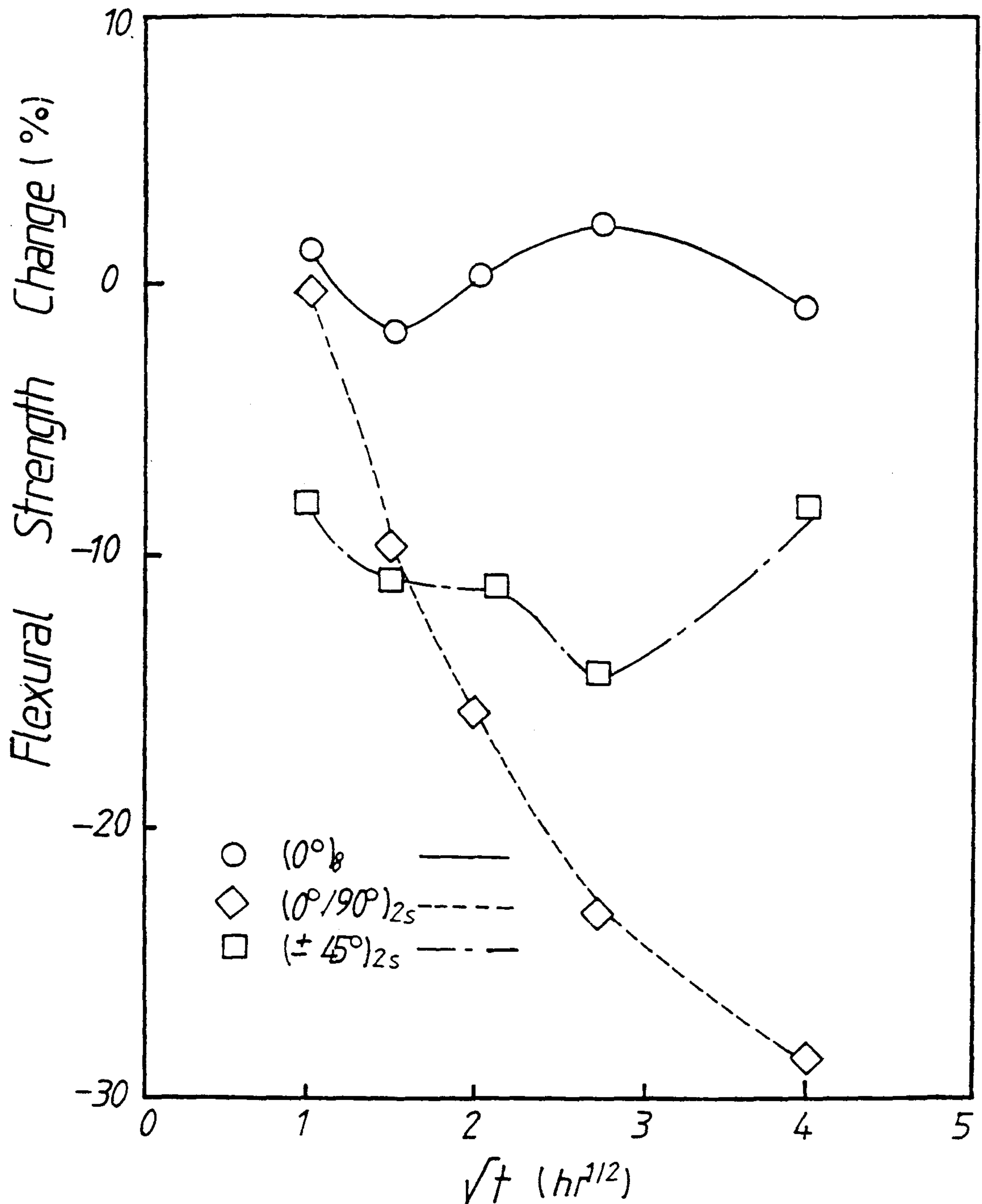


Figure 16. Weight Loss of Carbon/Epoxy with 5% CTBN in Thermal Spike

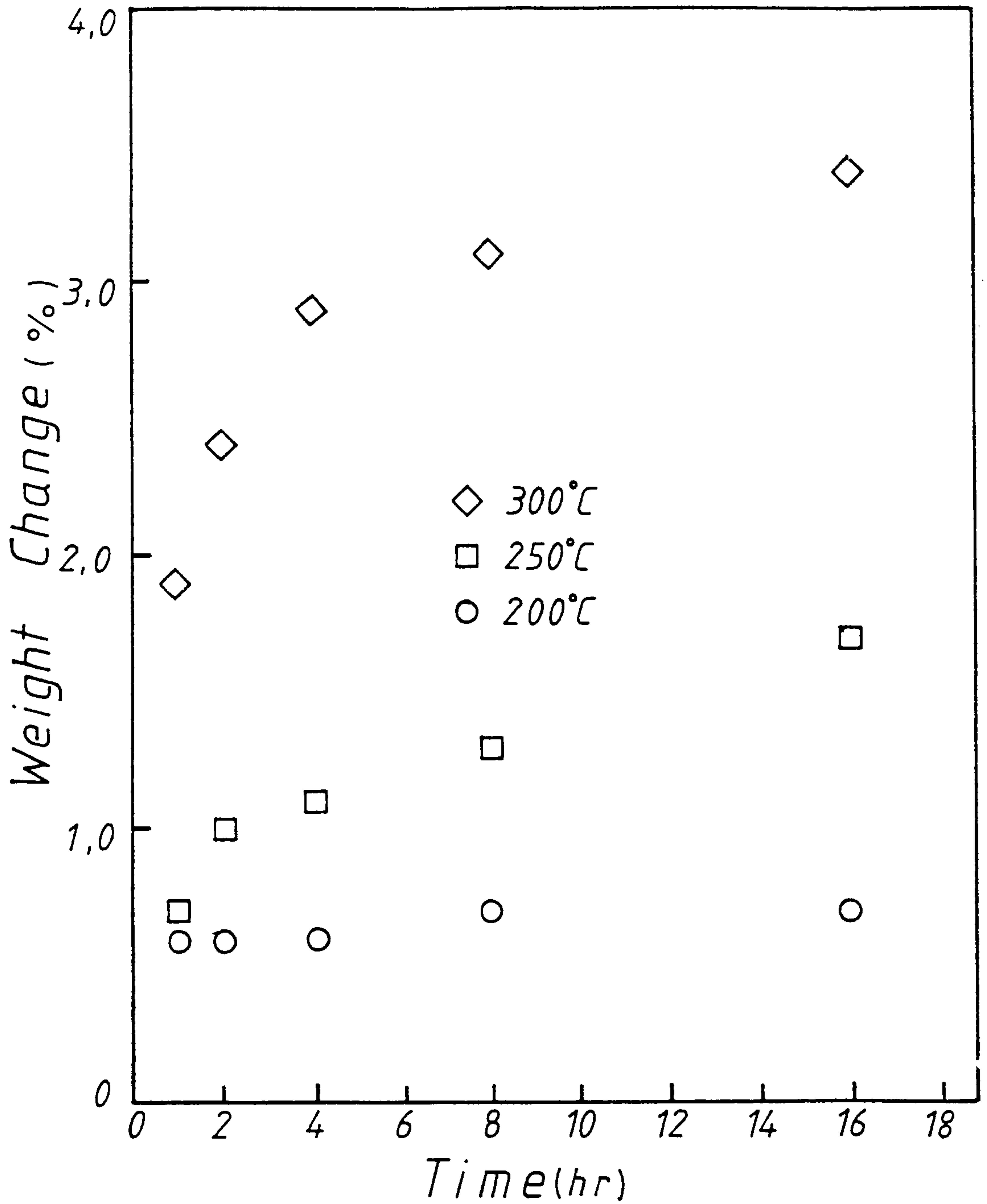


Figure 17. Weight Loss of Carbon/Epoxy with 10% CTBN in Thermal Spike

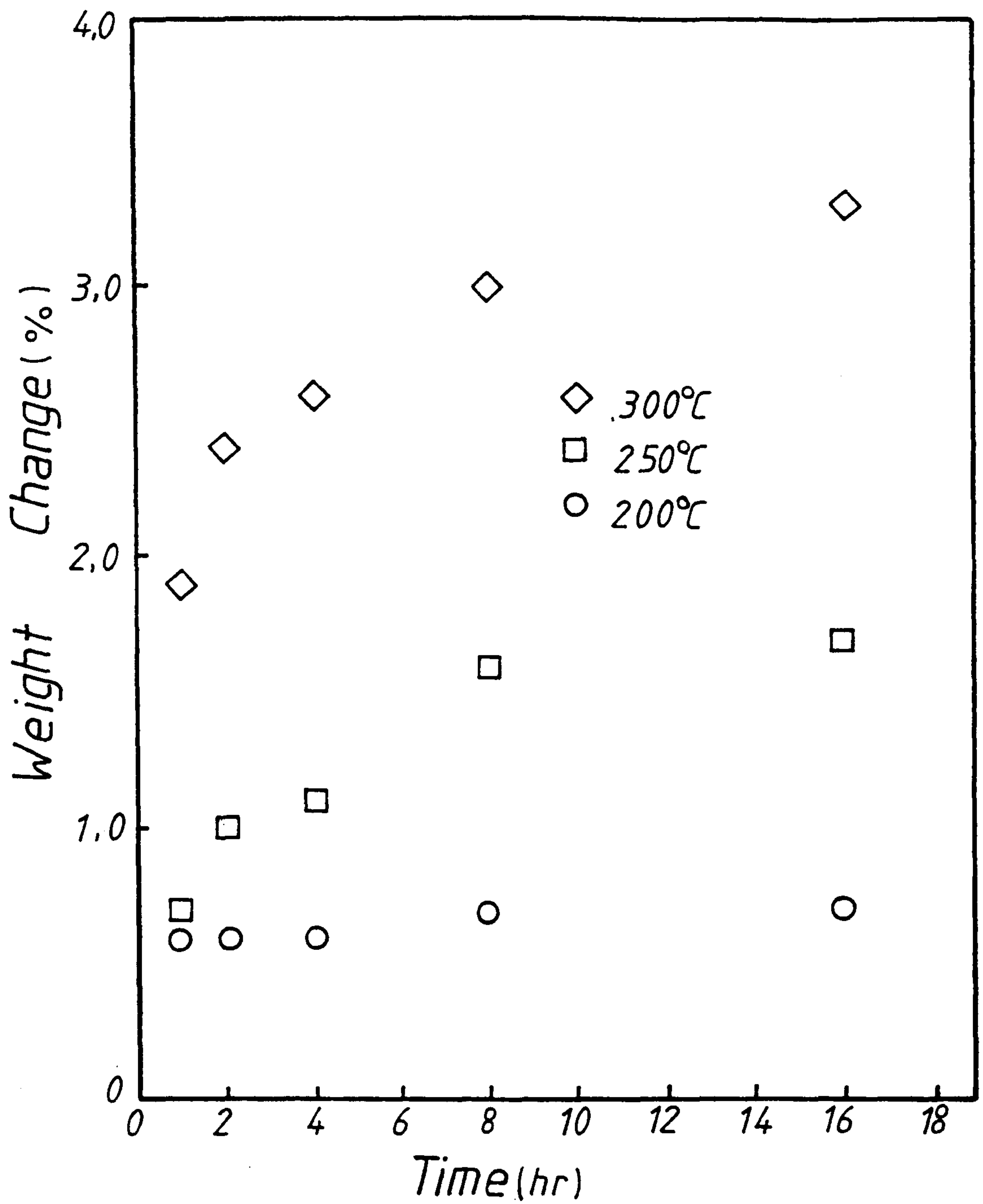


Figure 18. Weight Loss of Carbon/Epoxy with 15% CTBN in Thermal Spike

CTBN보다 열안정성이 더욱 뛰어난 것으로 알려져 있는 것으로 보아, CTBN이 고온하에서 미반응 에폭시와 반응하여, 강화효과를 주는 것으로 추론될 수 있다. 이 경우의 시편의 규격은 80mm × 20mm × 1mm였으며, 각 조건에 대하여 역시 5개씩의 시편을 사용하였다. 이에 대한 결과는 그림 19에 도시하였다.

다음, 그림 20에는 200℃에서 유지된 시간과 CTBN의 농도에 따라 굴곡탄성률이 변화하는 것을 도시하였다. 대개 200℃에서 post curing을 하는 것으로 알려져 있는데, 이에 대한 명확한 설명과 최적 post curing time에 대한 데이터는 완전히 결여되어 있는 상태이다. 이를 타개하기 위하여 200℃에서의 굴곡탄성률을 측정하였다. 그림에서 보는 바와 같이 각각의 수지배합에 따른 최적 post curing time이 다름을 알 수 있다. 0% CTBN의 경우 최대 물성치는 16시간이 경과된 후에 얻어지고, 5% CTBN의 경우는 8시간이 경과된 후에, 10% CTBN의 경우에는 4시간이 경과된 후에, 15% CTBN의 경우에도 역시 4시간이 경과된 후에 얻어짐을 알 수 있다.

250℃에 있어서 유지된 시간과 CTBN의 농도가 굴곡탄성률에 미치는 영향을 그림 21에 도시하였다. 일반적으로 생각할 때, Tg이상의 온도에서는 각종 플라스틱 재료의 물성이 저하되는 것으로 여겨지고 있으나, 이는 항상 적용된다고 볼 수는 없다. 열경화성 수지를 매트릭스로 사용하는 첨단 복합소재의 경우, 매우 복잡한 양태를 나타내면서, 온도에 따른 물성이 변화한다. 그림에서 보는 바와 같이, 0% CTBN의 경우 계속적으로 물성이 저하되는 것이 아니라, 처음에는 약간의 물성저하가 일어나다가, 오히려 물성이 증진됨을 볼 수 있다.

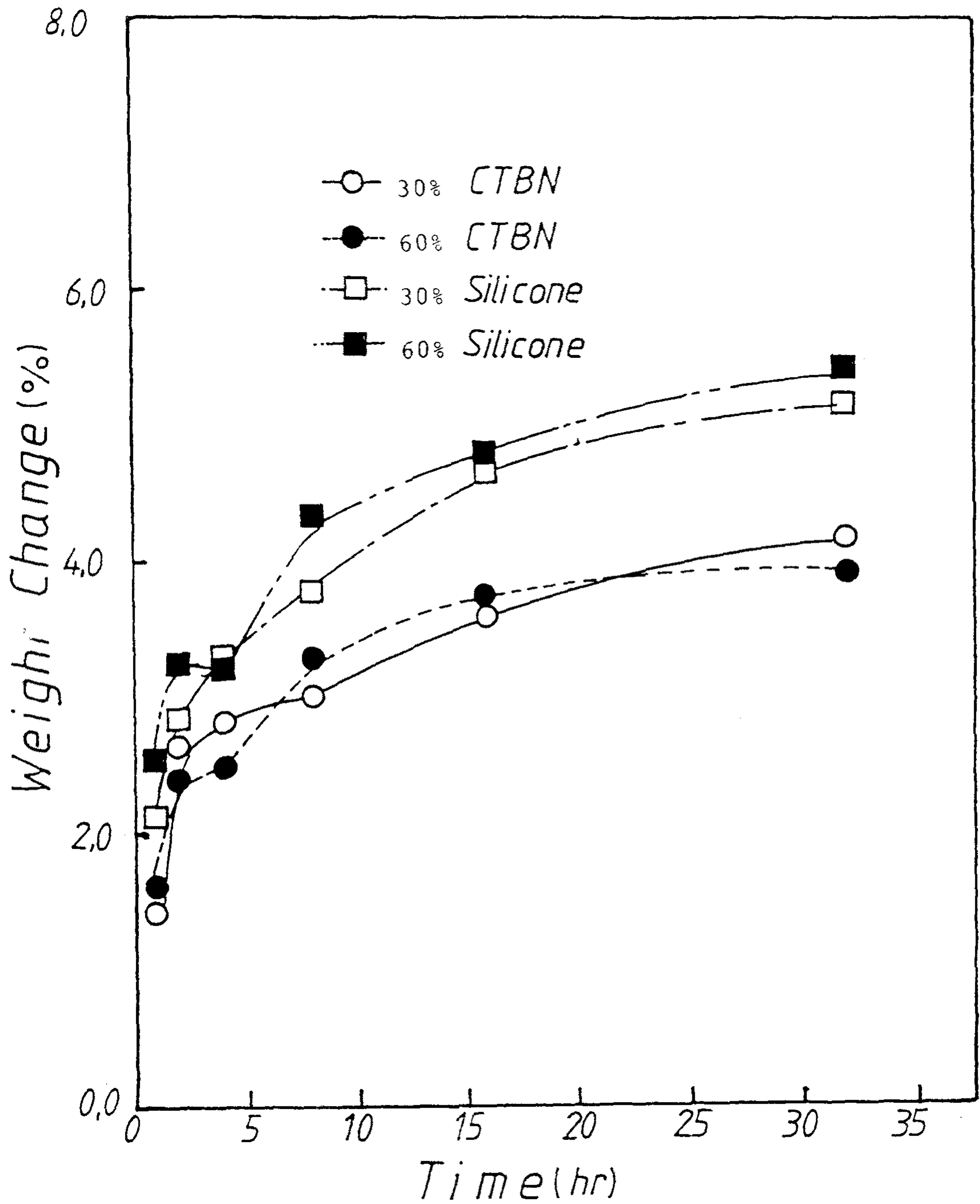


Figure 19. Rubber Effect on Weight Loss of Carbon/Epoxy in Thermal Spike at 300°C

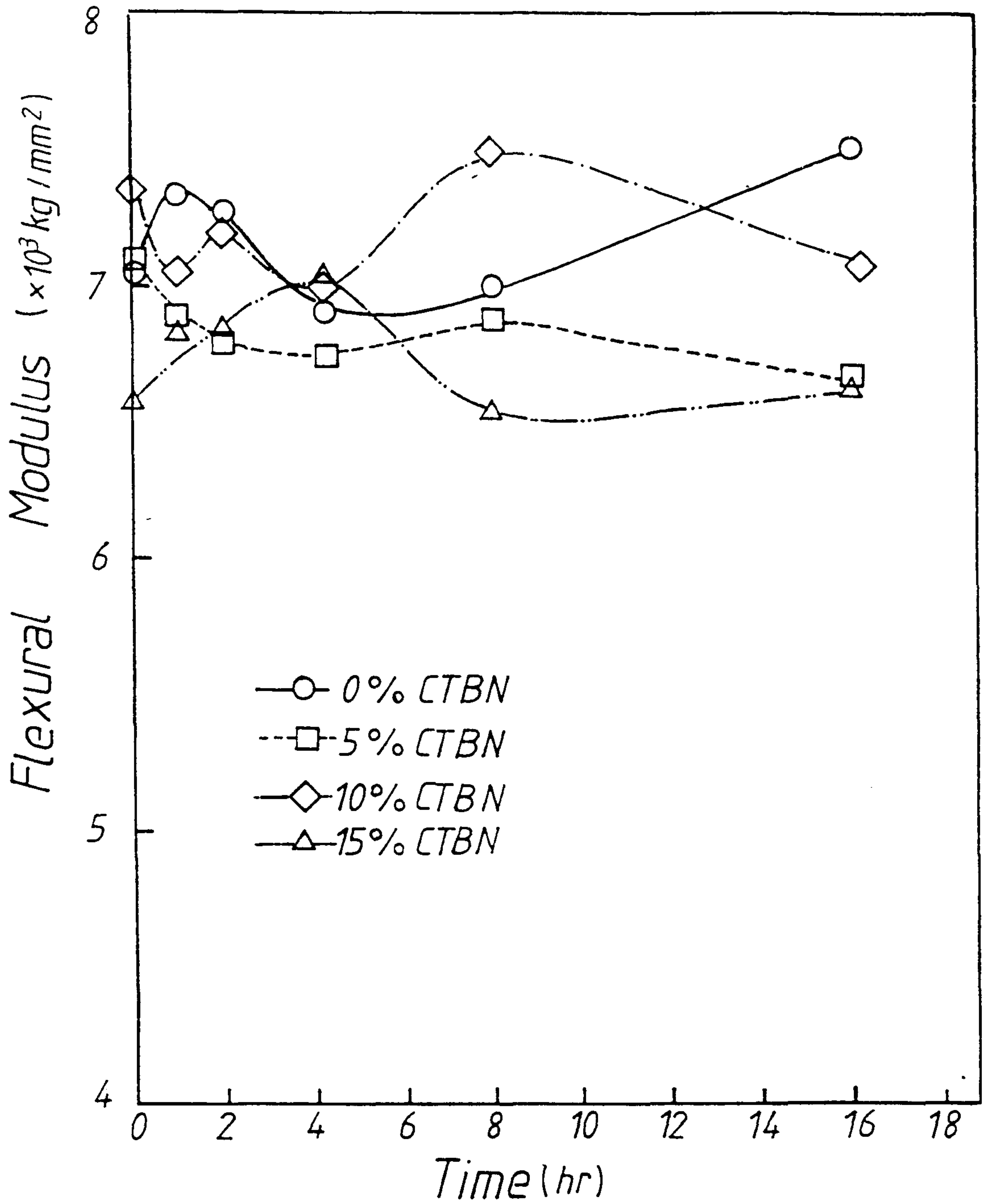


Figure 20. Flexural Modulus Change of Ruuber-modified Carbon/Epoxy in Thermal Spike at 200°C



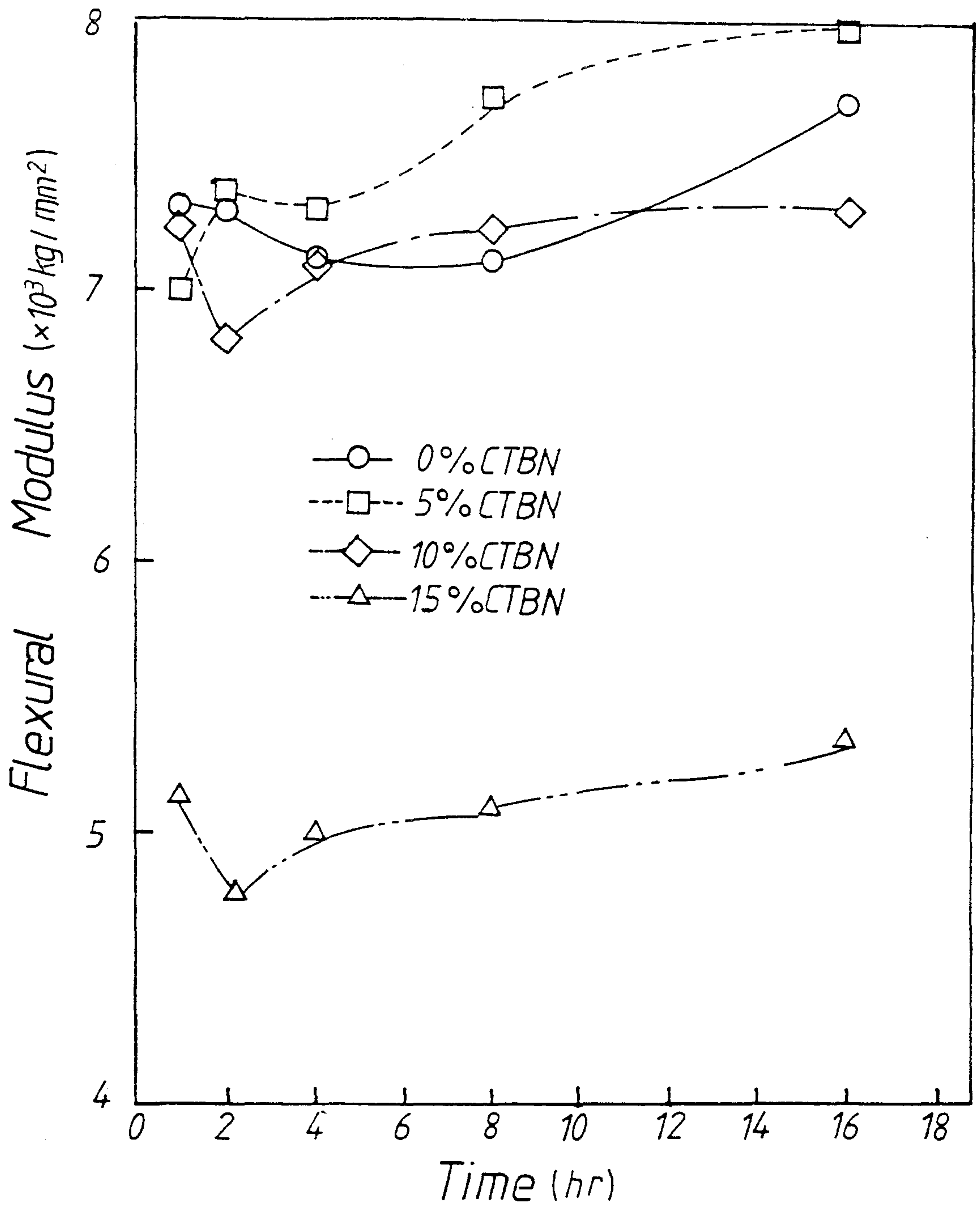


Figure 21. Flexural Modulus Change of Rubber-modified Carbon/Epoxy in Thermal Spike at  $250^\circ \text{C}$

이는 10%, 15% CTBN의 경우에서도 관찰되는데, 5% CTBN의 경우에는 특이하게도 계속적으로 굴곡탄성률이 증진되고 있다.

5% CTBN과 10% CTBN의 경우는 0% CTBN에 비하여, 물성 저하가 거의 없거나, 오히려 우수한 반면 15% CTBN의 경우, 상당히 낮은 물성치를 보인다. 이는 15% CTBN의 경우에는 250 °C에 있어서, 활발한 softening 현상을 보여주는 결과라 하겠다.

300 °C에 있어서의 결과를 그림 22에 표시하였다. 첫째로 300 °C에 있어서는 250 °C의 경우와 같은 CTBN %에 따른 커다란 물성 차이는 보이지 않았다. 또한, 250 °C에 있어서는 5%, 10% CTBN의 경우, 0% CTBN에 비해 물성이 증진되었거나, 300 °C의 경우에는 전부 0% CTBN에 비해 물성이 저하되었다. 0% CTBN의 경우, 굴곡탄성률이 점차적으로 증가하였으나, 그 외에는 5% CTBN이 일시적으로 굴곡탄성률이 증가되는 것을 제외하고는, 굴곡탄성률이 크게 증가하지는 않는다. 이는 CTBN에 의해 미반응 에폭시기가 반응을 일으켜서, 좀 더 flexible한 network를 형성하기 때문이라고 여겨지고 있으나, 앞으로 더욱 많은 연구가 필요하다.

다음으로는 30%와 60%의 CTBN과 silicon rubber compound를 hot melt mixing으로 첨가한, woven fabric에 대한 경우를 그림 23에 도시하였다. CTBN의 함량을 증진시킨 경우에 오히려, 굴곡탄성률의 저하를 막는 것을 보여주고 있으며, silicon rubber compound를 넣는 경우, 굴곡탄성률이 오히려 증진됨을 볼 수 있다. 그림에서 보는 바와 같이, 조성비에 따라, 물성변화의 기복이 매우 심함을 알 수 있다.

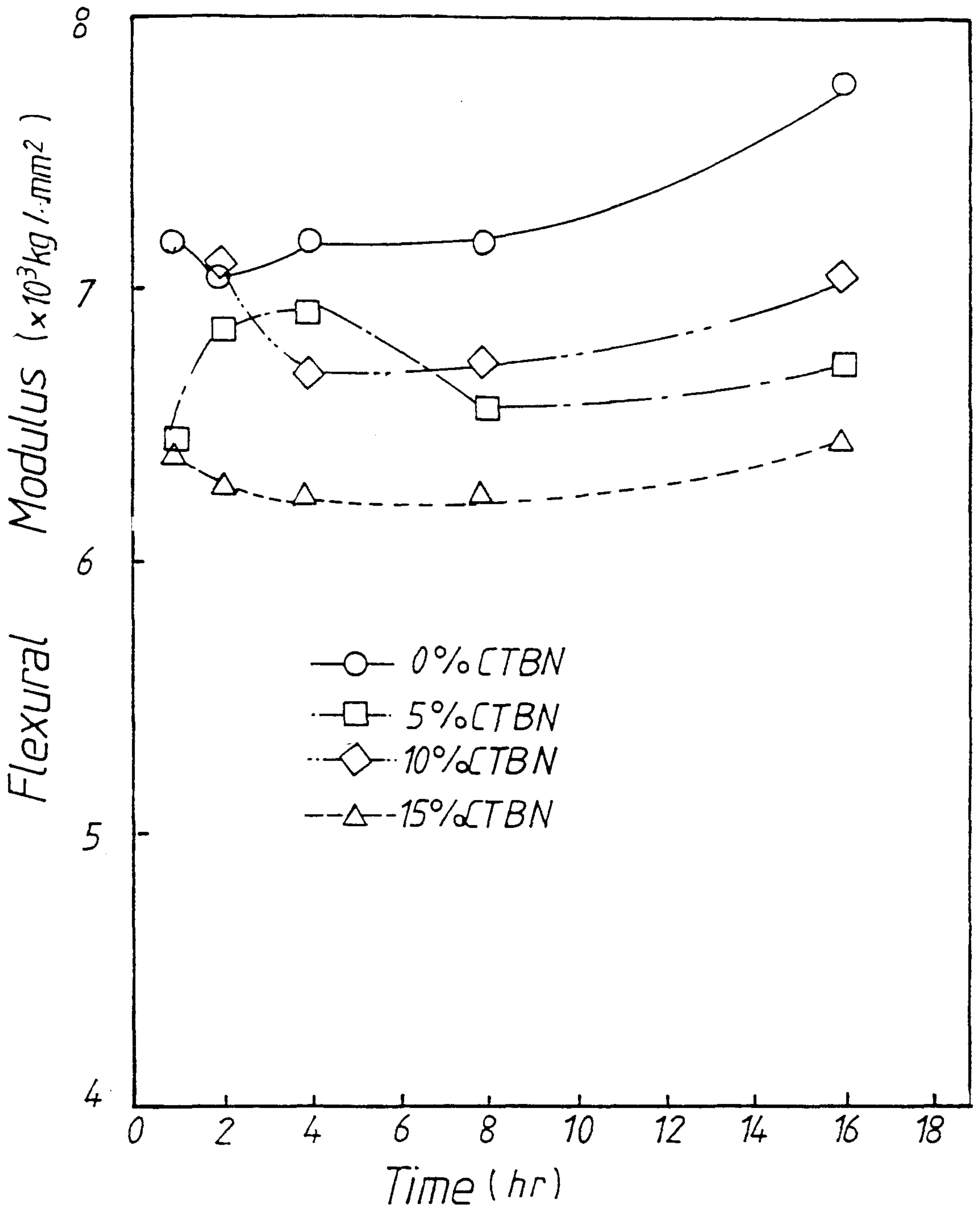


Figure 22. Flexural Modulus Change of Ruuber-modified Carbon/Epoxy in Thermal Spike at 300°C

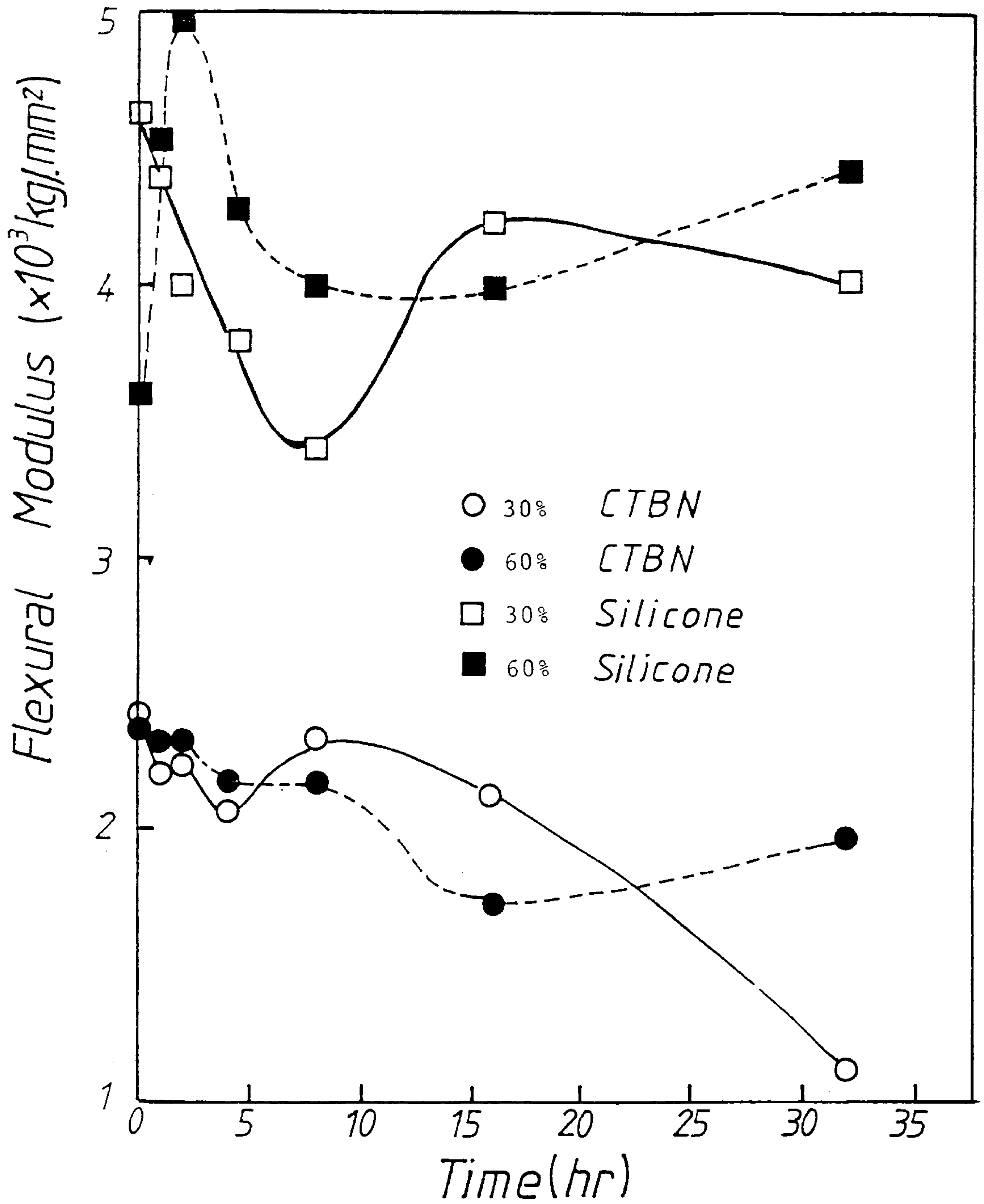


Figure 23. Rubber Effect on Flexural Modulus of Carbon/Epoxy in Thermal Spike at  $300^\circ\text{C}$

다음으로는 200℃, 250℃, 300℃ 하에서 시간의 경과에 따른 굴곡강도의 변화에 대하여 살펴보기로 하자. 일반적으로 첨단 복합재료에 있어서 탄성률과 강도는 상반되는 경향을 보이곤 한다. 첫번째로 200℃에 있어서 1시간, 2시간, 4시간, 8시간, 16시간, 32시간을 경과하면서 (0°)<sub>8</sub>의 경우에 있어서 CTBN 농도에 따른 굴곡강도의 변화를 그림 24에 도시하였다. 0% CTBN의 경우에는 급격히 감소한 뒤 서서히 증가하고, 5%, 10% CTBN을 첨가한 경우에는 증가한 뒤 약간 감소하는 경향을 보이고, 15% CTBN의 경우에는 커다란 변화를 보이지 않는다. 이러한 것도 결과적으로는 reactivity를 가지는 CTBN의 영향임을 알 수 있다. CTBN의 첨가가 예상했던 대로는 물성을 증진시키지 못함을 보여준다. 즉 network의 flexibility가 증진되거나 inclusion particle이 있으면, 그 부근에서 파괴가 일어나므로 전체적인 강도의 증진은 가져오지 못한다 하겠다.

그림 25에 250℃에서의 결과를 표시하였다. 이 경우 초기에 일반적으로 굴곡강도가 올라감을 볼 수 있는데, CTBN이 첨가된 경우에 그 폭이 더욱 크다. 이는 CTBN이 미반응 에폭시기의 반응에 참여함을 보여주는 것이라 하겠다. CTBN의 첨가량이 10%를 초과하는 경우에는 물성저하가 뚜렷하다.

다음 그림 26에는 300℃에서의 굴곡강도의 변화를 도시하였다. 0% CTBN의 경우보다 CTBN이 첨가된 경우가 굴곡강도의 저하가 훨씬 완만함을 보여준다. 여기에서도 250℃의 경우와 마찬가지로 일시적으로는 강도가 전부 증가하였다. 따라서 CTBN을 사용한 경우에 있어서 post curing 온도와 time의 선택 여하에 따라 물성증진을 꾀할 수 있음을 보여주는 것이라 하겠다.

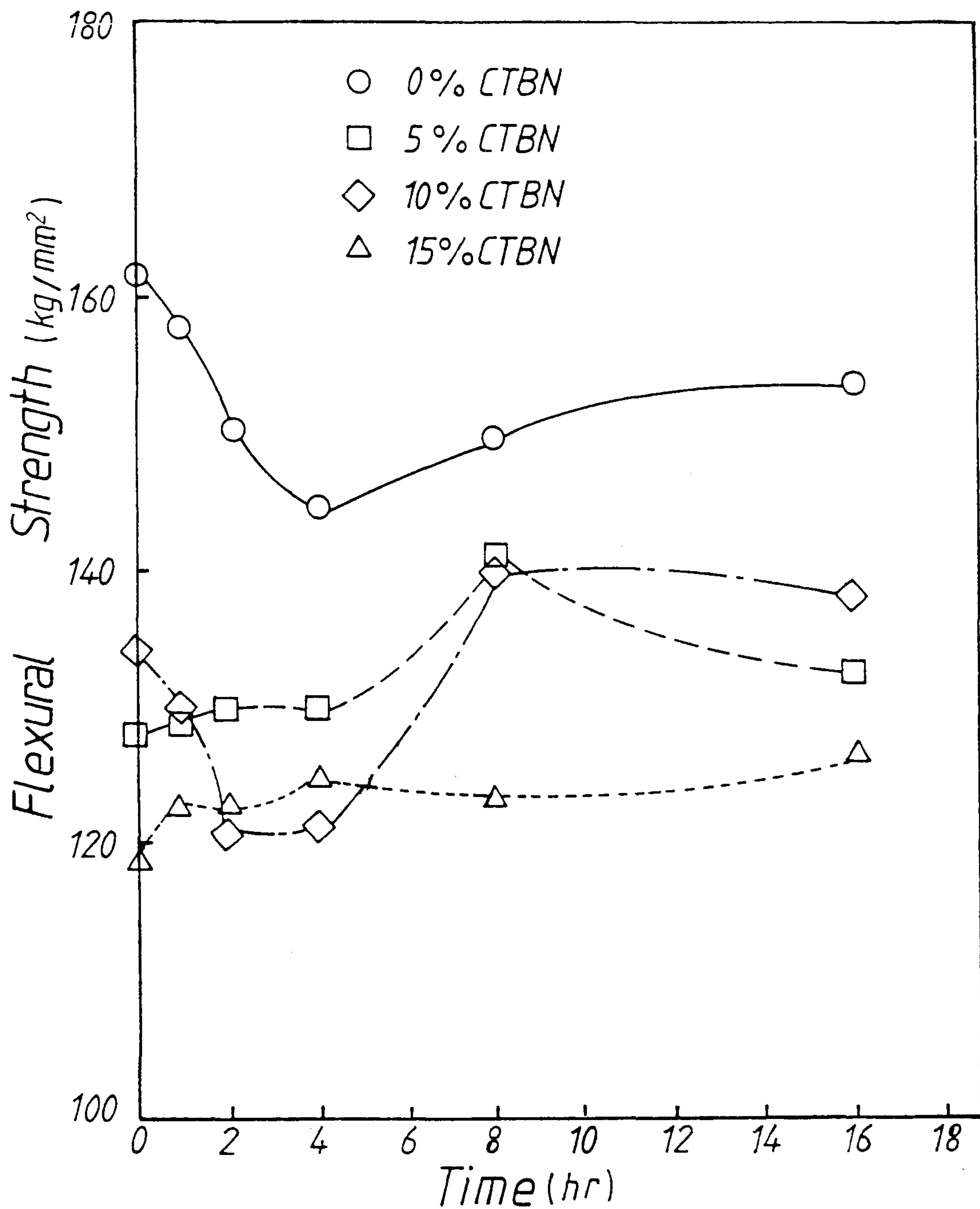


Figure 24. Flexural Strength Change of Rubber-modified Carbon/Epoxy in Thermal Spike at 200°C

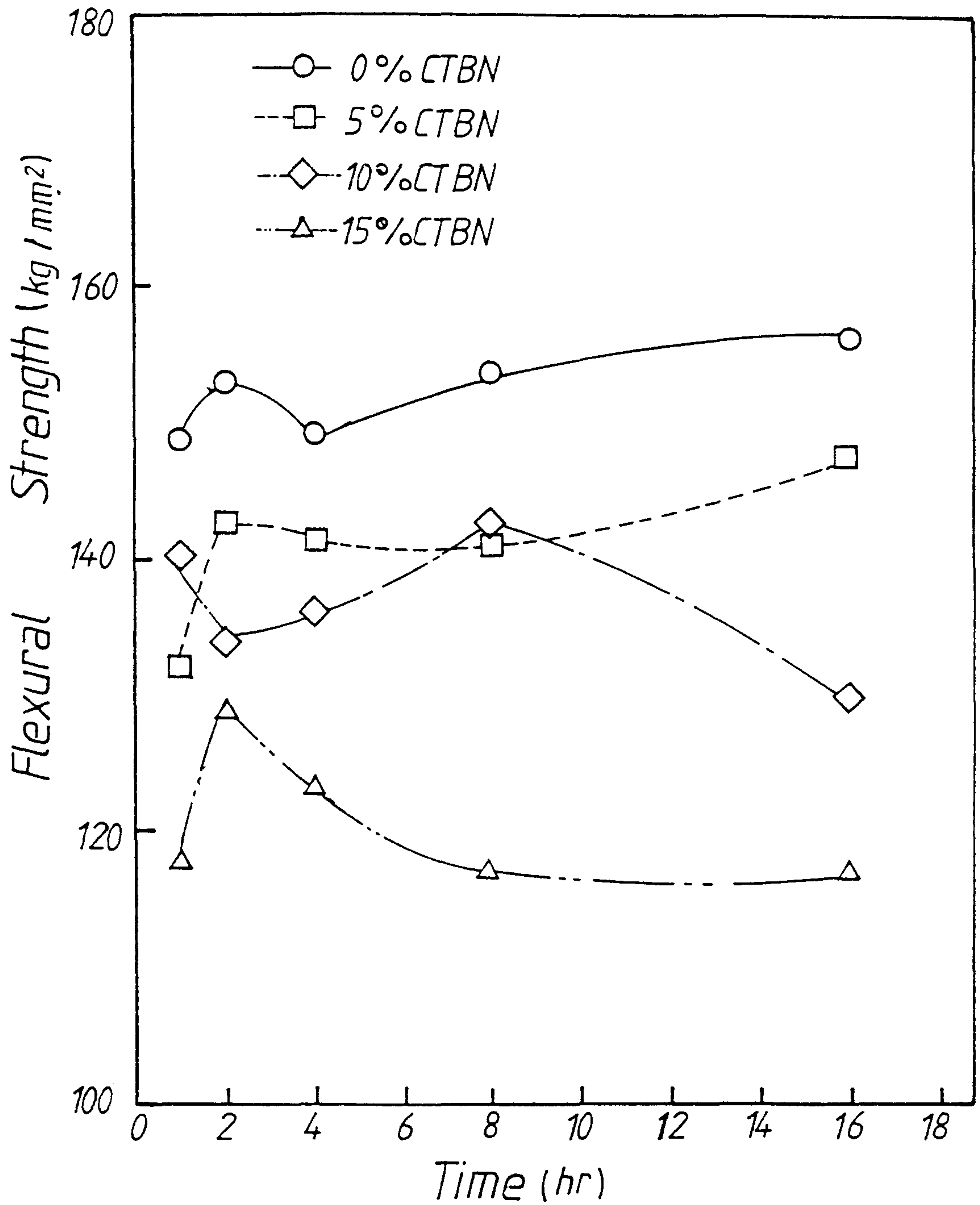


Figure 25. Flexural Strength Change of Ruuber-modified Carbon/Epoxy in Thermal Spike at 250°C

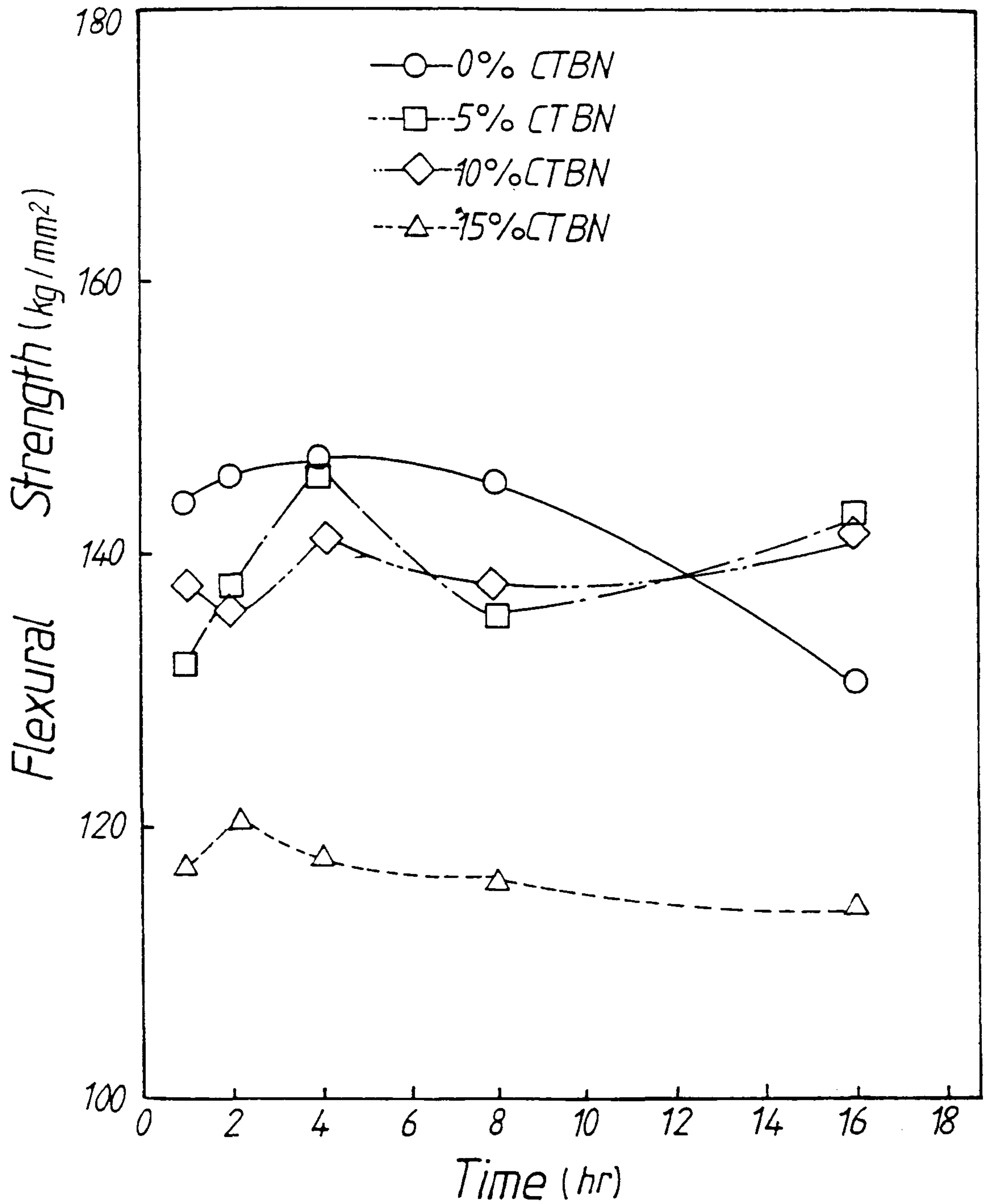


Figure 26. Flexural Strength Change of Rubber-modified Carbon/Epoxy in Thermal Spike at 300°C



CTBN을 다량 첨가한 경우와 silicon rubber compound를 첨가한 매트릭스 수지를 가지는, woven fabric의 경우에 대한 300℃에 있어서의 굴곡강도 변화를 그림 27에 표현하였다. 처음에는 매우 빠르게 감소하였다가 일시적으로 증가한 뒤, 서서히 감소하는 형태를 보여주고 있다. 전반적인 경향으로 볼 때, silicon rubber compound를 사용한 것이 CTBN을 사용한 것보다, 열안정성이 높다고 할 수 있다

CTBN과 silicone rubber compound로 보강된 woven fabric에 있어서의 흡습성을 조사하기 위하여, 100℃ boiling water에 1시간, 2시간, 4시간, 8시간, 16시간, 32시간을 유지시킨 후, 무게의 증가량을 측정하여 흡습성을 측정하였다. 이에 대한 결과를 그림 28에 도시하였다. 그림 28에서 보는 바와 같이 silicone rubber compound를 사용하는 경우 saturation이 쉽게 일어나고, CTBN을 사용하는 경우 계속적으로 증가됨을 알 수 있다. 원래 silicon rubber 계열의 수지가 흡습성이 낮은 점으로 미루어, 이는 silicon rubber와 에폭시 사이의 계면점합이 불량하여, 계면에서의 흡습성이 커지기 때문인 것으로 추정된다.

그림 29에는 100℃ boiling water에서 1시간, 2시간, 4시간, 8시간, 16시간, 32시간을 경과시킨 후 바로 300℃로 가열된 heating chamber에 장입하여, 1시간을 유지시킨 후 꺼내어, 굴곡탄성률을 측정한 결과를 표시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 CTBN에 비하여 silicon rubber compound의 내열성이 뛰어난에도 불구하고 매우 낮은 굴곡탄성률을 나타냄을 알 수 있다. 이는 silicon rubber compound와 에폭시 수지의 계면이 boiling water에 의해서 쉽게 침투되어 팽윤되어 있다가, 뜨거운 heating chamber속에서 hygro-ther-

mal expansion에 의한 damage를 발생시켜서 그 물성을 저하시킨다고 할 수 있다.

앞서의 결과를 더욱 명료하게 하기 위하여, 그림 30에 위의 경우에 있어서의 굴곡강도 변화를 표시하였다. 그림에서 도시된 바와 같이 굴곡 탄성률의 변화보다는 훨씬 적은 변화를 보여준다. 이는 결국 hygro-thermal damage가 included silicon rubber compound와 에폭시 수지와와의 계면에 큰 영향을 미치는 것을 나타내는 것이다.

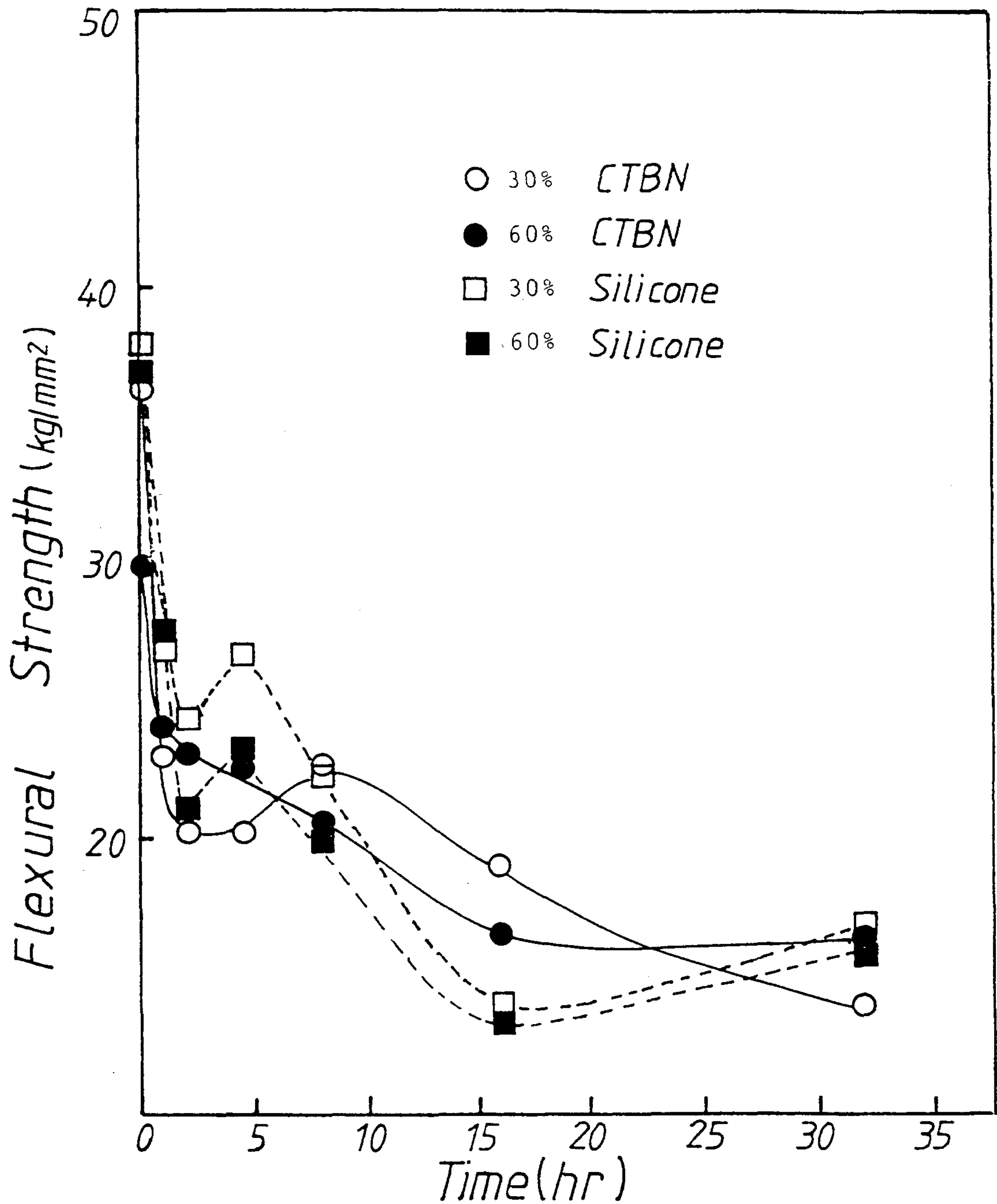


Figure 27. Rubber Effect on Flexural Strength of Carbon/Epoxy in Thermal Spike at 300°C

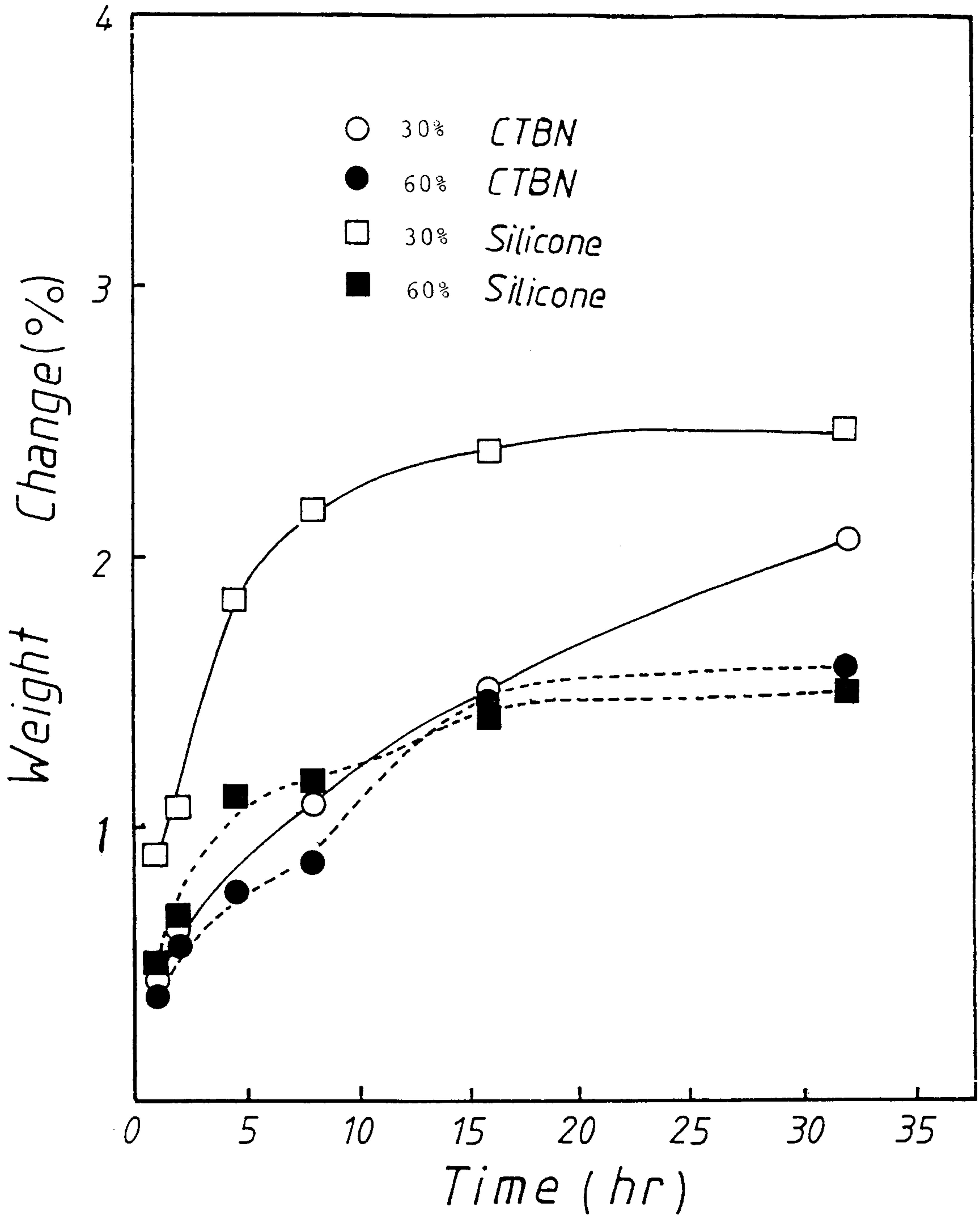


Figure 28. Rubber Effect on Water Absorption of Carbon/Epoxy in Boiling Water

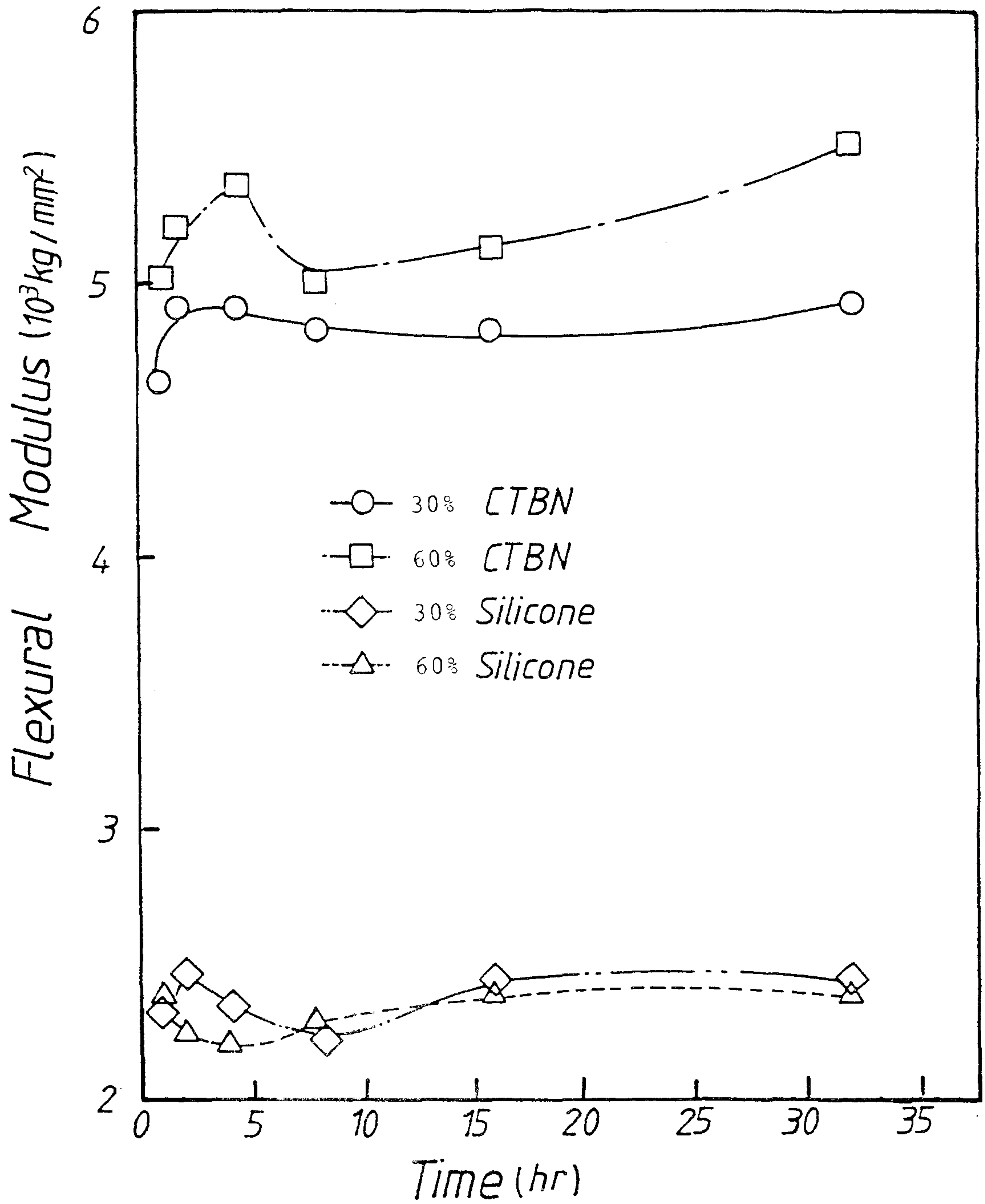


Figure 29. Effect of Boiling and Thermal Spike on Flexural Modulus of Rubber-modified Carbon/Epoxy

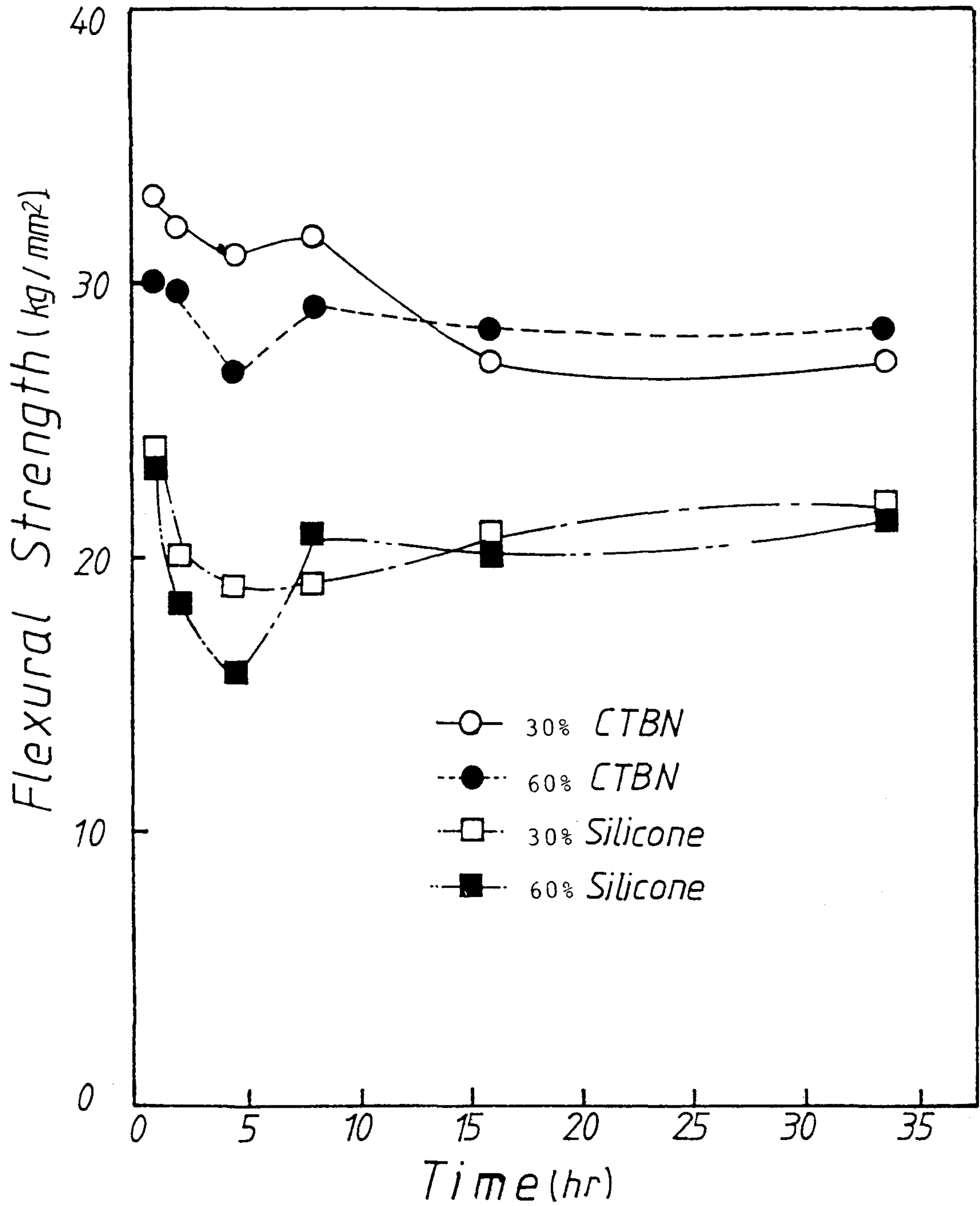


Figure 30. Effect of Boiling and Thermal Spike on Flexural Strength of Rubber-modified Carbon/Epoxy

## 제 5 절 Thermoplastic toughening 의 내열성에 대한 영향

Thermoplastic 플라스틱을 분쇄하여, 작은 nodule 의 형태로서 에폭시 수지내에 분산시켜서, 내충격성을 높인 것으로서는 polyether sulfone(PES) powder 를 고온 경화형 에폭시와 중온 경화형 에폭시 수지의 혼합물에 섞어서 DICY 를 경화제로 쓴 Ciba BSL 914 시스템이 상업적으로 생산된 적이 있다. 그동안 일반적으로 많이 쓰여오던 Narmco 5208 시스템이 매우 brittle 한 반면, 위의 경우는 그 ductility 가 매우 증대되었으나, 내후성이 매우 취약하여, 실제로는 널리 사용되지 못하였다.

따라서, 본 연구에서는 PES 보다 물성이 우수하고 친수성이 낮은 PEEK 를 사용하여, 고온 경화형 에폭시 수지의 내충격성 및 내후성을 향상시키는 시도를 하였다. 시편은 woven fabric 를 사용하여 ( $0^{\circ}/90^{\circ}$ )<sub>3</sub> 에 해당하는 구조를 만들었으며 매트릭스는 hot melt mixing 방법으로 제조하고, 프리프레그를 만들어서 Autoclave 에서 성형하였다. 시편의 규격은  $80\text{mm} \times 20\text{mm} \times 1\text{mm}$  이고 각각의 시험조건에 대하여 다섯개의 시편을 사용하였다.

다음 그림 31 에는  $300^{\circ}\text{C}$  에서 1 시간, 2 시간, 4 시간, 8 시간, 16 시간, 32 시간을 경과시킨 후 그 무게변화를 측정하여, 그 결과를 도시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 PEEK 가 첨가되지 않은 경우보다 PEEK 가 첨가된 경우에 무게감량이 더욱 크고, PEEK 의 농도가 높을 수록 무게감량이 더욱 증대된다. 이는 PEEK 가 고온 경화형 에폭시 수지보다 오히려 내열성이 뒤떨어지고 쉽게 분해됨을 보여준다.

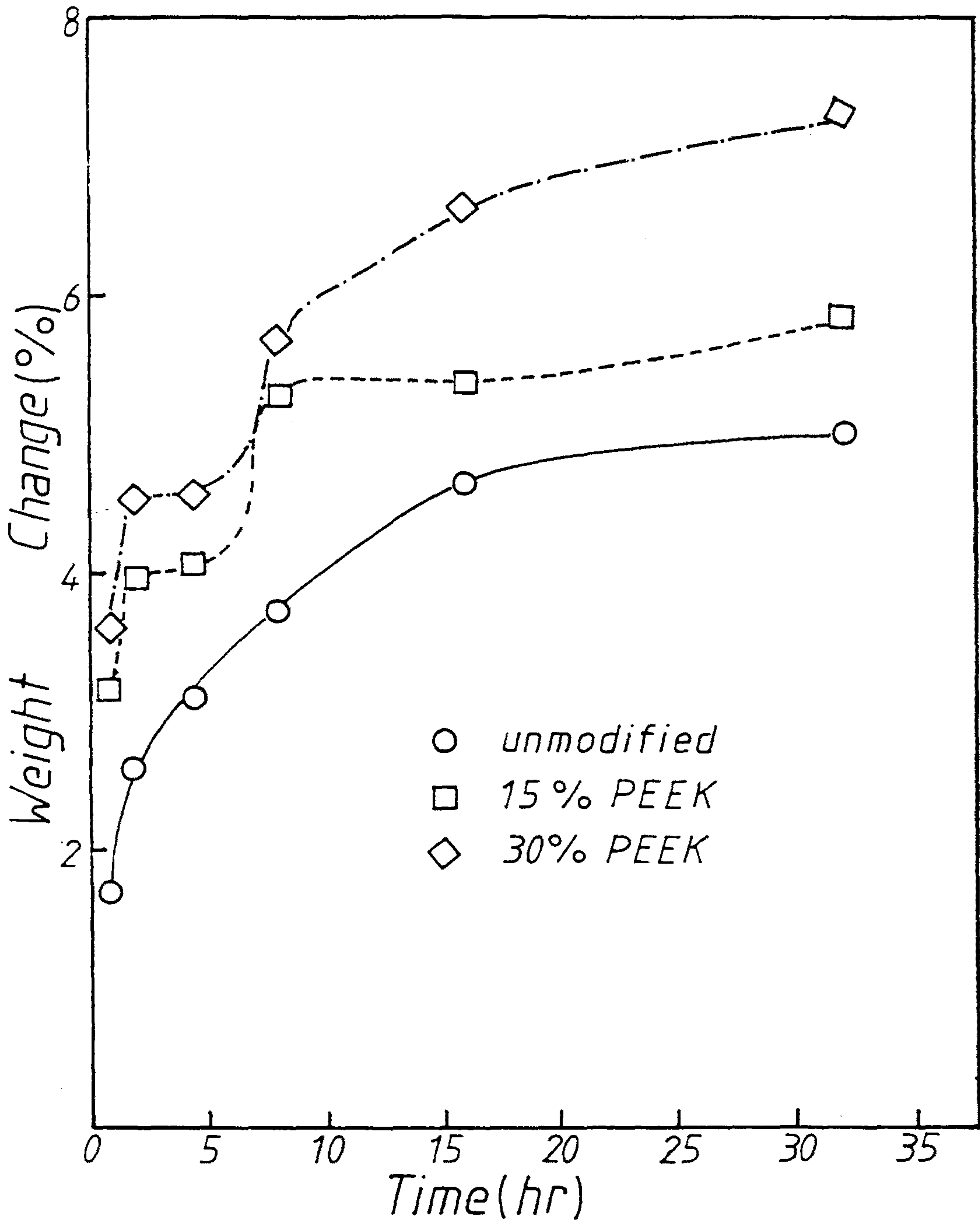


Figure 31. Thermoplastic Toughening Effect on Weight Loss of Carbon/Epoxy in Thermal Spike at 300°C



이 경우에 있어서 굴곡 탄성률의 변화를 추적하여, 그 결과를 그림 32에 표시하였다. 앞서와 마찬가지로 300℃에서 PEEK를 포함한 것이 PEEK를 포함하지 않은 경우보다 낮은 굴곡탄성률을 보인다. 이의 원인으로서는 PEEK의 thermoplasticity에 의한 plastification과 thermal degradation에 의한 것을 고려할 수 있다.

굴곡강도의 변화를 그림 33에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 PEEK를 섞은 경우가 그렇지 아니한 경우보다, 대체로 물성이 낮음을 볼 수 있다. 따라서, 이는 PEEK의 300℃하에서의 분해에 의한 결과이다.

그림 34에는 100℃ boiling water에서 1시간, 2시간, 4시간, 8시간, 16시간, 32시간 유지시키면서, 그에 따른 무게증량을 표시하였다. 그림에서 보는 바와 같이, PEEK를 첨가함에 따라, 오히려 그 흡습성이 커짐을 알 수 있다. 이는 PEEK 입자와 에폭시 사이의 접착력이 별로 좋지 않아서, 그 계면에 micro-void가 존재하는 것을 나타내주고 있다. 하겠다.

그림 35와 36에는 100℃ boiling water에서 1시간, 2시간, 4시간, 8시간, 16시간, 32시간을 유지시킨 후, 300℃로 가열된 heating chamber에 장입하여, 1시간 방치한 후, 물성저하를 측정된 결과를 도시하였다. PEEK를 첨가한 경우의 굴곡 탄성률 · 굴곡강도가 PEEK를 첨가하지 않은 경우보다 항상 낮은 값을 나타낸다. 이는 상기한 바와 같이, PEEK Powder와 에폭시수지 사이의 계면의 접착이 제대로 되지 아니하여, hygro-thermal damage가 쉽게 발생하며, 약간의 stress가 가해 질때에 쉽게 micro damage가 발생함을 나타낸다 하겠다.

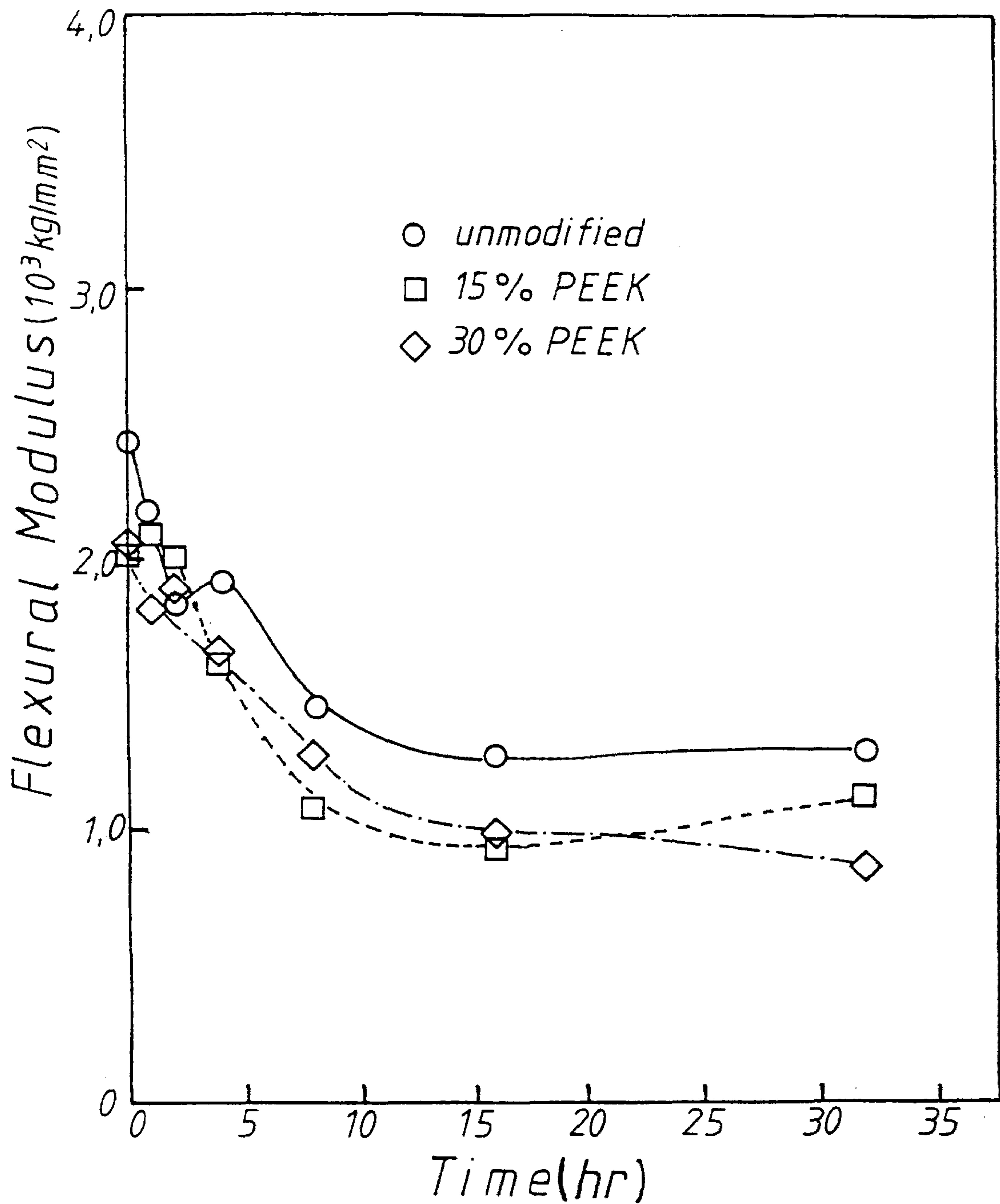


Figure 32. Thermoplastic Toughening Effect on Flexural Modulus of Carbon/Epoxy in Thermal Spike at 300°C

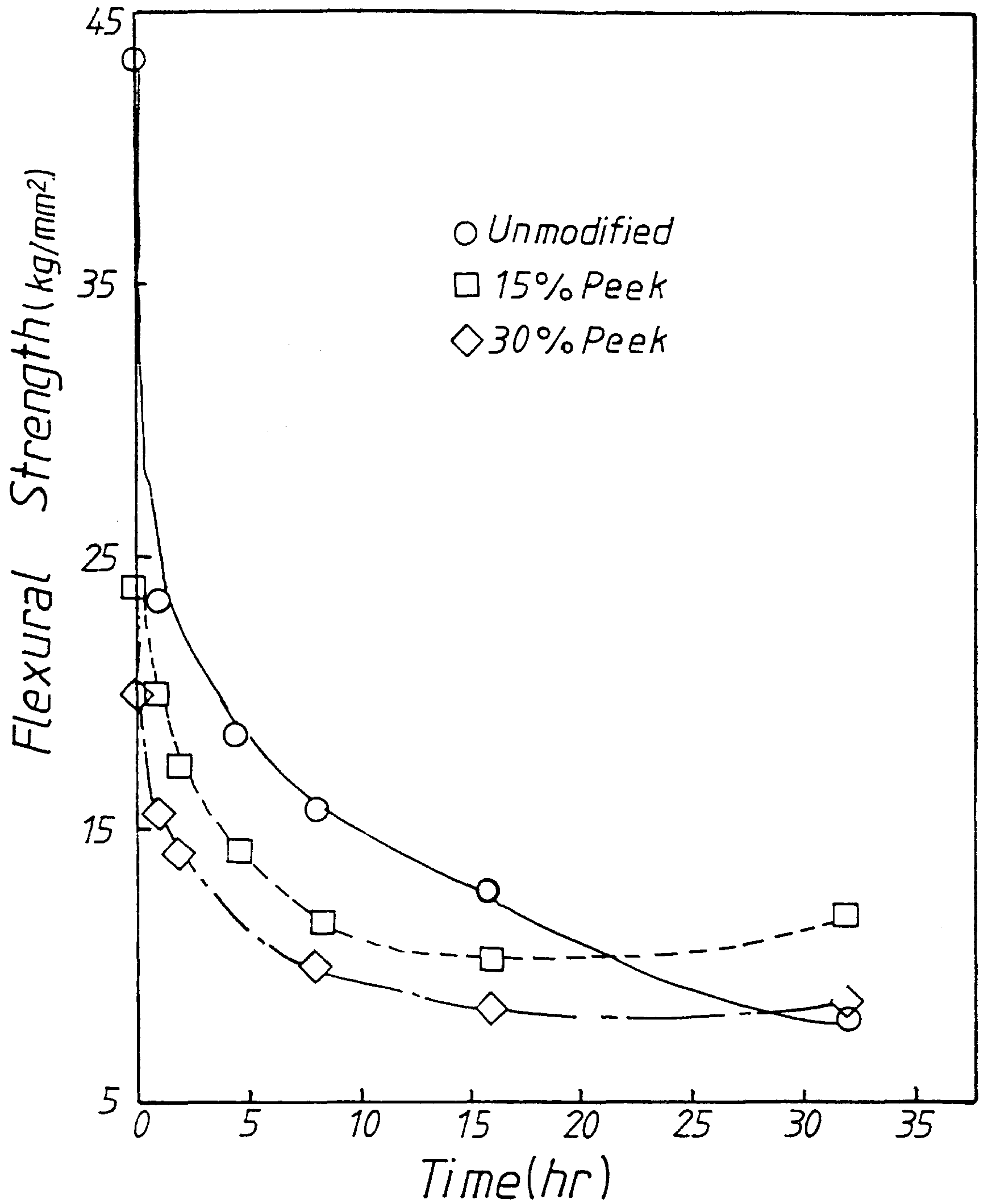


Figure 33. Thermoplastic Toughening Effect on Flexural Strength of Carbon/Epoxy in Thermal Spike at 300°C

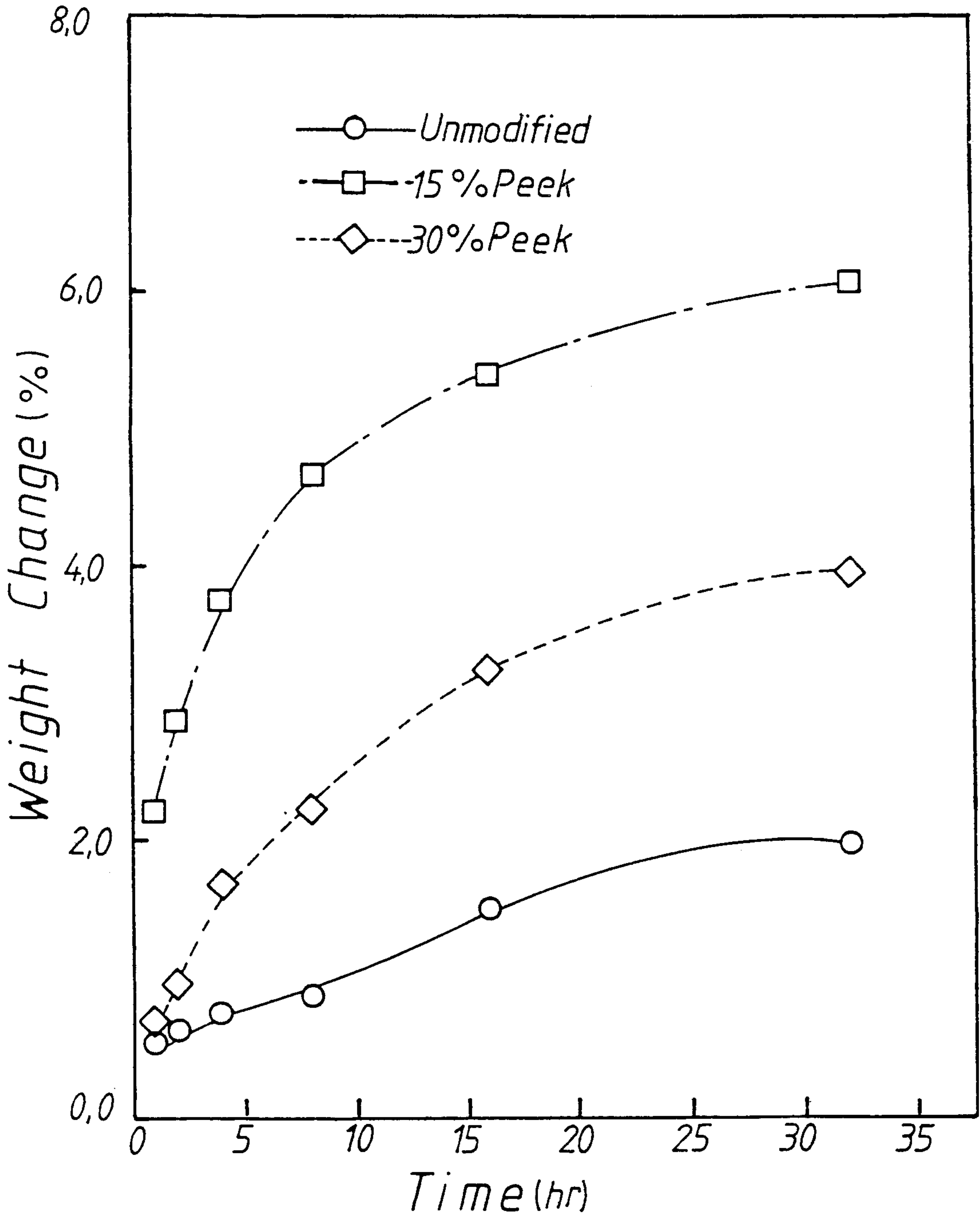


Figure 34. Thermoplastic Toughening Effect on Water Absorption of Carbon/Epoxy in Boiling Water

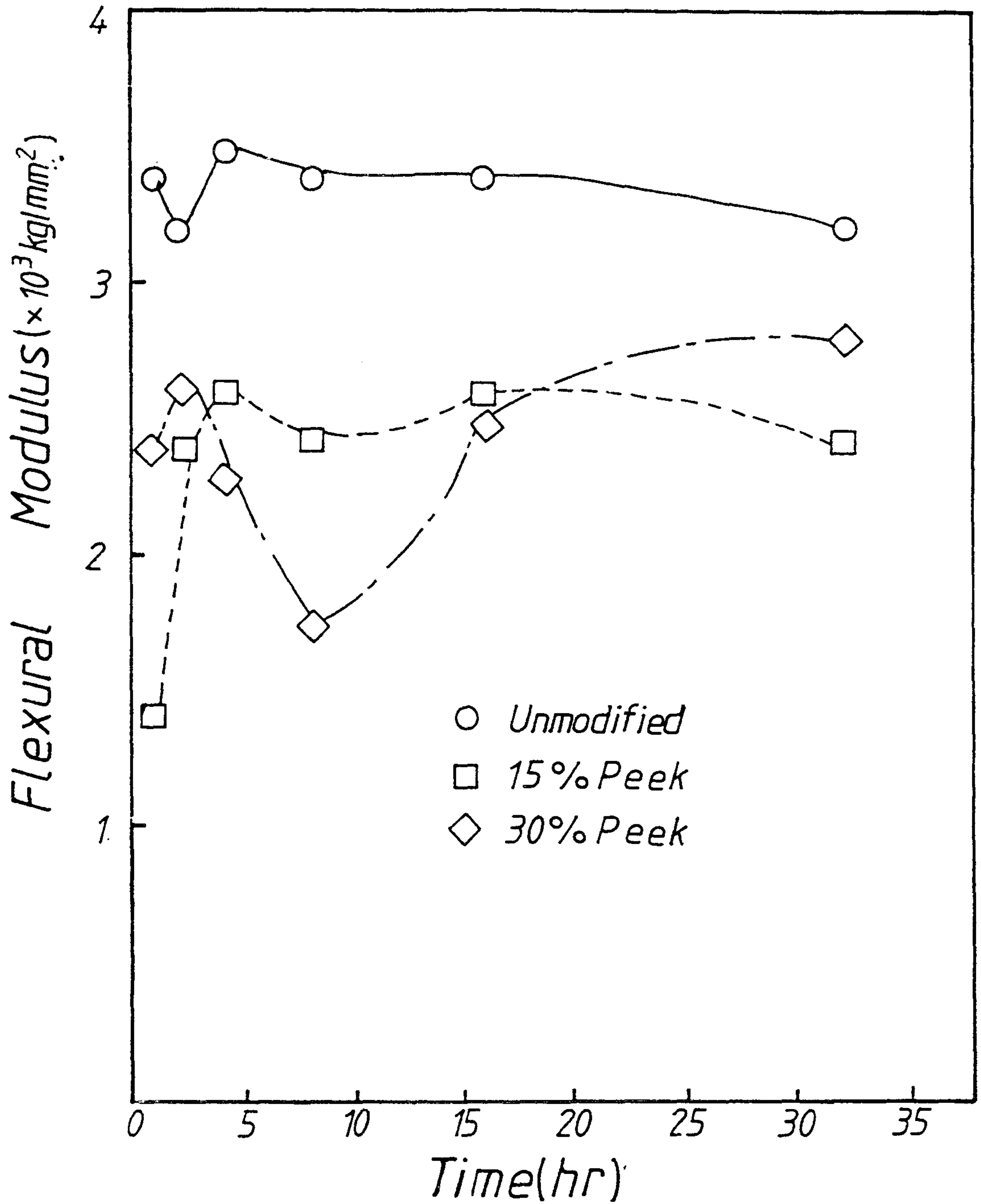


Figure 35. Effect of Boiling and Thermal Spike on Flexural Modulus of Toughened Carbon/Epoxy

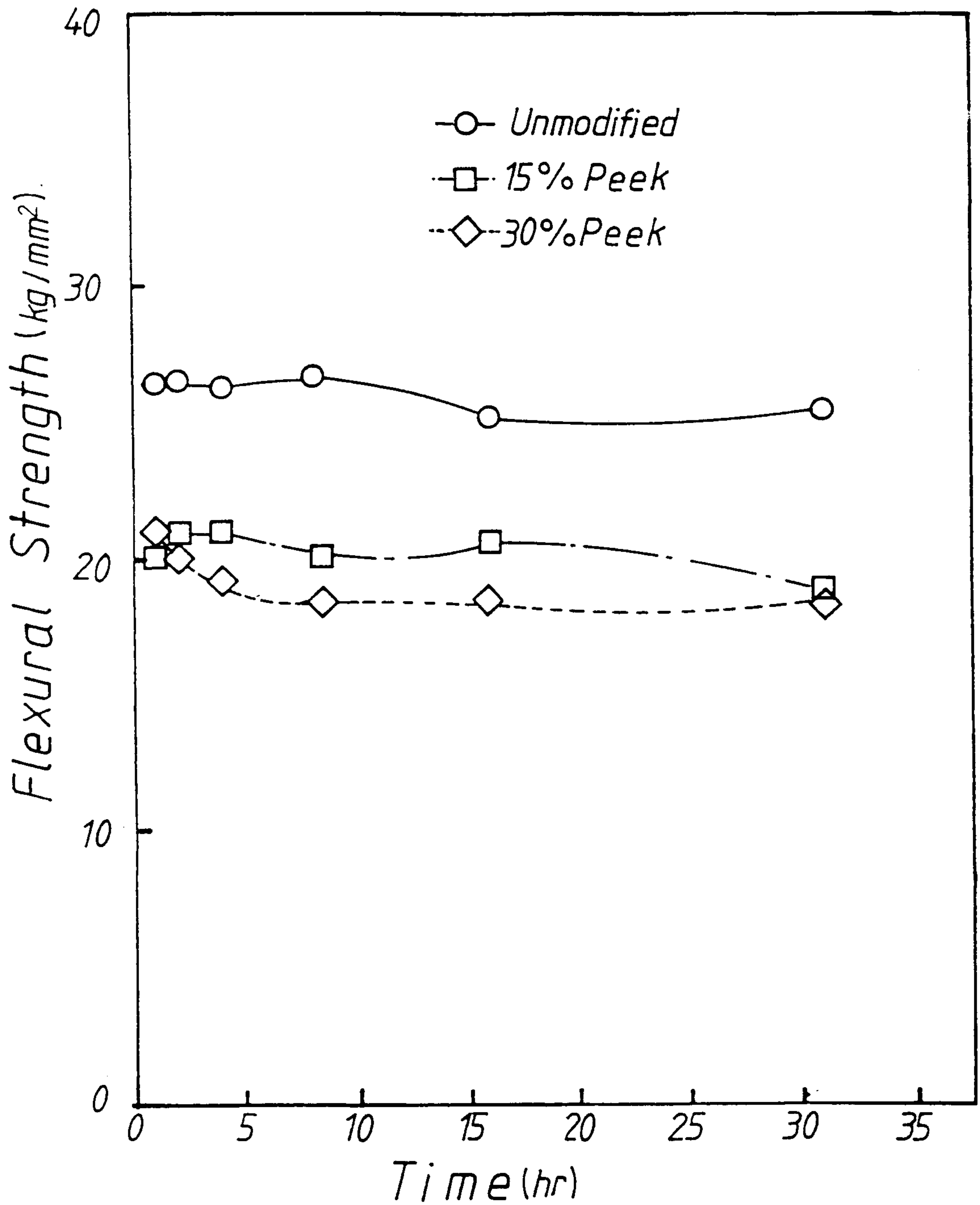


Figure 36. Effect of Boiling and Thermal Spike on Flexural Strength of Toughened Carbon/Epoxy

## 제 6 절 Impact test 에 의한 결과

Charpy impact 실험을 각 조성에 대해서 다섯개씩의 시편에 대하여 시행하였다. Pendulum에 의해 가해진 충격은 5 kgf/sec에 해당하였다. 다음 표 2에 그 결과를 요약하였다. 이때의 구조는 woven fabric으로 만든  $(0^\circ/90^\circ)_3$ 이며, 시편의 규격은 60mm × 10mm × 1mm이며 bending span은 40mm이었다.

표 2 . 충격강도에 대한 결과

조                  성	충격 강도 (kg-cm/cm)
un modified	37.7
30 % CTBN	28.3
60 % CTBN	32.3
15 % PEEK	31.8
30 % PEEK	27.0
30 % Silicone	39.6
60 % Silicone	32.5

표에서 살펴본 바와 같이 CTBN, PEEK 등은 충격강도를 증진시키지 못했으나, silicon rubber compound의 일부 조성에서는 충격강도를 6% 증진시켰다. 이에 대한 지속적인 연구가 필요하다.

## 제 4 장 응용구조에 대한 연구

### 제 1 절 Hybrid 에 대한 연구

본 연구에의 결과를 좀 더 실제적인 데에 응용할 수 있도록 하기 위하여, 현재 스포츠용품에 주로 사용되고 있으나, 앞으로 각종 고가장비 및 항공용품에 사용이 추진되고 있는 hybrid system에 대한 연구를 추가하였다. hybrid는 주로 두가지로 대별할 수 있는데, interlaminar hybrid와 intralaminar hybrid이다. 이중에서 interlaminar hybrid가 실제로 활용되는 예가 많으므로 이번에는 주로 상기 시스템에 대해 살펴보기로 한다.

위의 연구를 진척시키기 위하여, 탄소섬유에 의한 프레프레그, 유리섬유에 의한 프레프레그 및 아라미드 섬유에 의한 프레프레그를 동일한 조성의 매트릭스 시스템을 사용하고, 동일한 경화조건으로 성형 가공하여서 시편을 제작하였다.

일차적으로는 탄소섬유에 의한 프레프레그만으로  $(0^\circ)_8$ ,  $(0^\circ/90^\circ)_{2s}$ 를 만들고, 다른 한가지의 프레프레그들로 마찬가지로 구조를 만들어 실험을 하고, 2차적으로는 두가지의 프레프레그 시스템을 사용하여  $(0^\circ/90^\circ)_{2s}$ 를 제작하였고, 최종적으로는 세가지의 프레프레그를 전부 동시에 사용하여, 대칭형의  $(0^\circ/90^\circ)_{2s}$ 를 만들어 물성을 조사함으로써 hybrid system의 조합에 대한 설계자료를 확보하였다.

첫번째로 다음 표 3에  $(0^\circ)_8$  ply의 굴곡특성에 대해 표시하였다. 각 구조에 대해 다섯개의 시편으로 시험하였다.



표 3 .  $(0^\circ)_8$  ply 의 굴곡특성

형 태	Wide (cm)	Thickness (mm)	F.S. (kg/mm <sup>2</sup> )	F.M. (kg/mm <sup>2</sup> )
Carbon/Epoxy	2.0	0.8	139	8,390
Aramid/Epoxy	2.0	0.7	29	2,720
Glass/Epoxy	2.0	1.2	113	3,590

Where F.S. = Flexural Strength

F.M. = Flexural Modulus

다음 그림 37 에  $(0^\circ)_8$  ply 의 load-deflection curve 를 도시하였다. 이때의 cross-head speed 는 2mm/min 이며, span to depth 는 40:1 을 유지하였다. 그림에서 보는 바와 같이 Aramid/Epoxy 의 굴곡탄성률이 가장 낮고, Carbon/Epoxy 의 굴곡탄성률이 가장 크며, 굴곡강도도 마찬가지이다.

표 4 에는  $(0^\circ/90^\circ)_{2S}$  의 굴곡특성을 요약하였다. 5 개의 평균치를 표시하였다.

표 4 .  $(0^\circ/90^\circ)_{2S}$  의 굴곡특성

형 태	Wide (cm)	Thickness (mm)	F.S. (kg/mm <sup>2</sup> )	F.M. (kg/mm <sup>2</sup> )
Carbon/Epoxy	2.0	0.7	77	4,750
Aramid/Epoxy	2.0	0.7	17	2,170
Glass/Epoxy	2.0	1.3	71	3,590

표에서 보는 바와 같이 Carbon/Epoxy 의 경우가 가장 물성이 우수함을 알 수 있다.

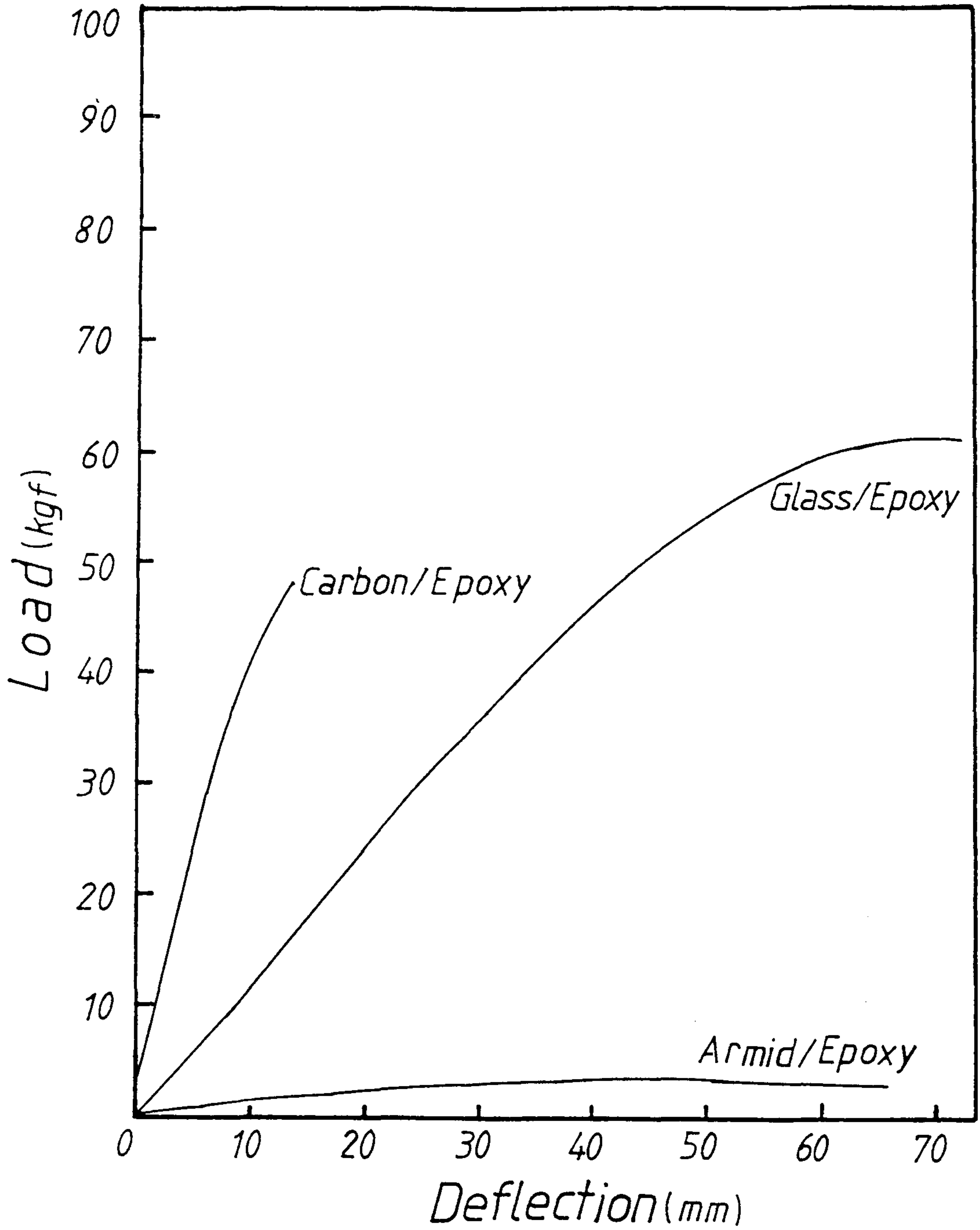


Figure 37. Flexural Behavior of  $(0^\circ)_8$

다음 그림 38 에 Carbon/Aramid/Epoxy 의 two-component hybrid 로 된  $(0^\circ/90^\circ)_{2S}$  의 경우에 대한 load-deflection curve 를 도시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 Carbon/Epoxy 층이 바깥으로 존재할 수록 굴곡탄성률이 증대되고, Aramid/Epoxy 층이 바깥쪽으로 갈수록 또 그 수가 증대될수록, 굴곡탄성률이 저하되고 굴곡강도도 저하된다. 또한, Aramid/Epoxy 층과 Carbon/Epoxy 층이 적절히 배열되면, Carbon/Epoxy 만으로 된 것보다 그 굴곡탄성률이 놀랄만큼 증진되는 것을 보여준다.

그림 39 와 40 에 Carbon/Aramid/Glass/Epoxy 로 된 three component hybrid 로 된  $(0^\circ/90^\circ)_{2S}$  의 load-deflection curve 를 도시하였다. 그림에서 보는 바와 같이, 그 배열순서에 따라 똑같은 비율이라도 전혀 다른 특성을 보임을 알 수 있다.

따라서, 이와 같은 설계 및 실험을 연결하는 작업이 성공적으로 수행되면 더욱 우수한 구조를 제작할 수 있다.

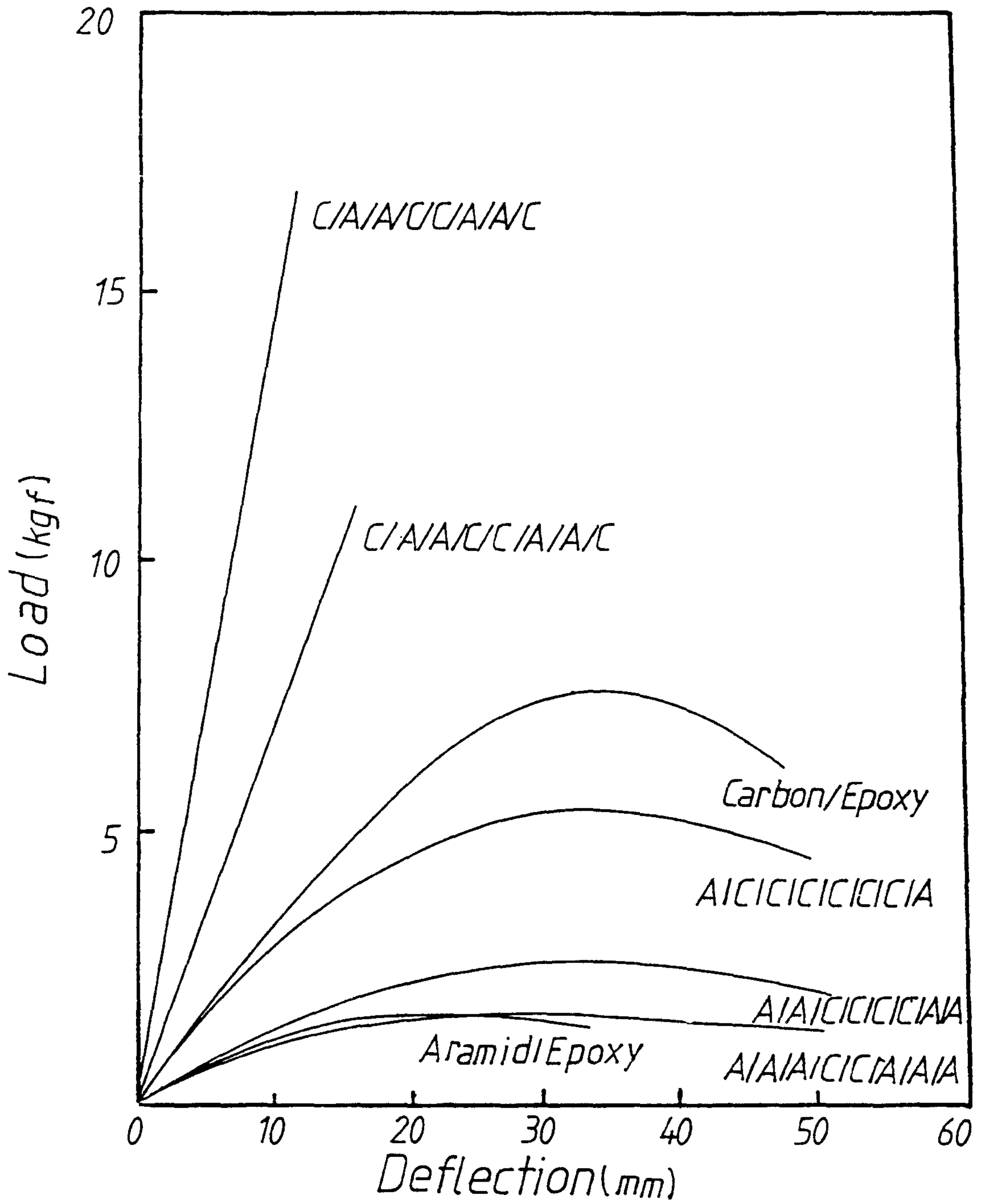


Figure 38. Flexural Behavior of Carbon/Aramid Hybrid  $(0^\circ/90^\circ)_{2S}$

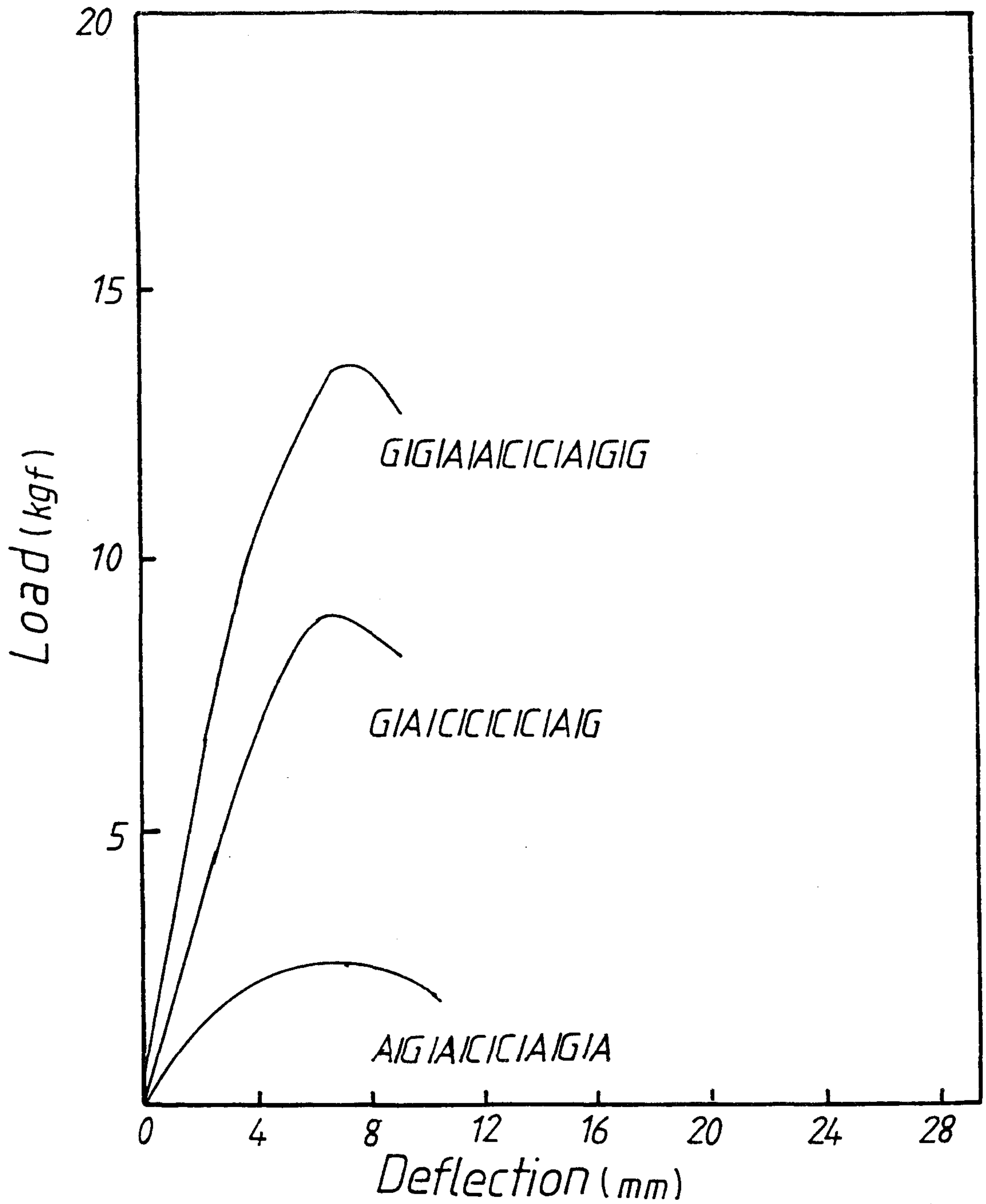


Figure 39. Flexural Behavior of Carbon/Glass/Aramid Hybrid  
 $(0^{\circ}/90^{\circ})_{2S} - I$

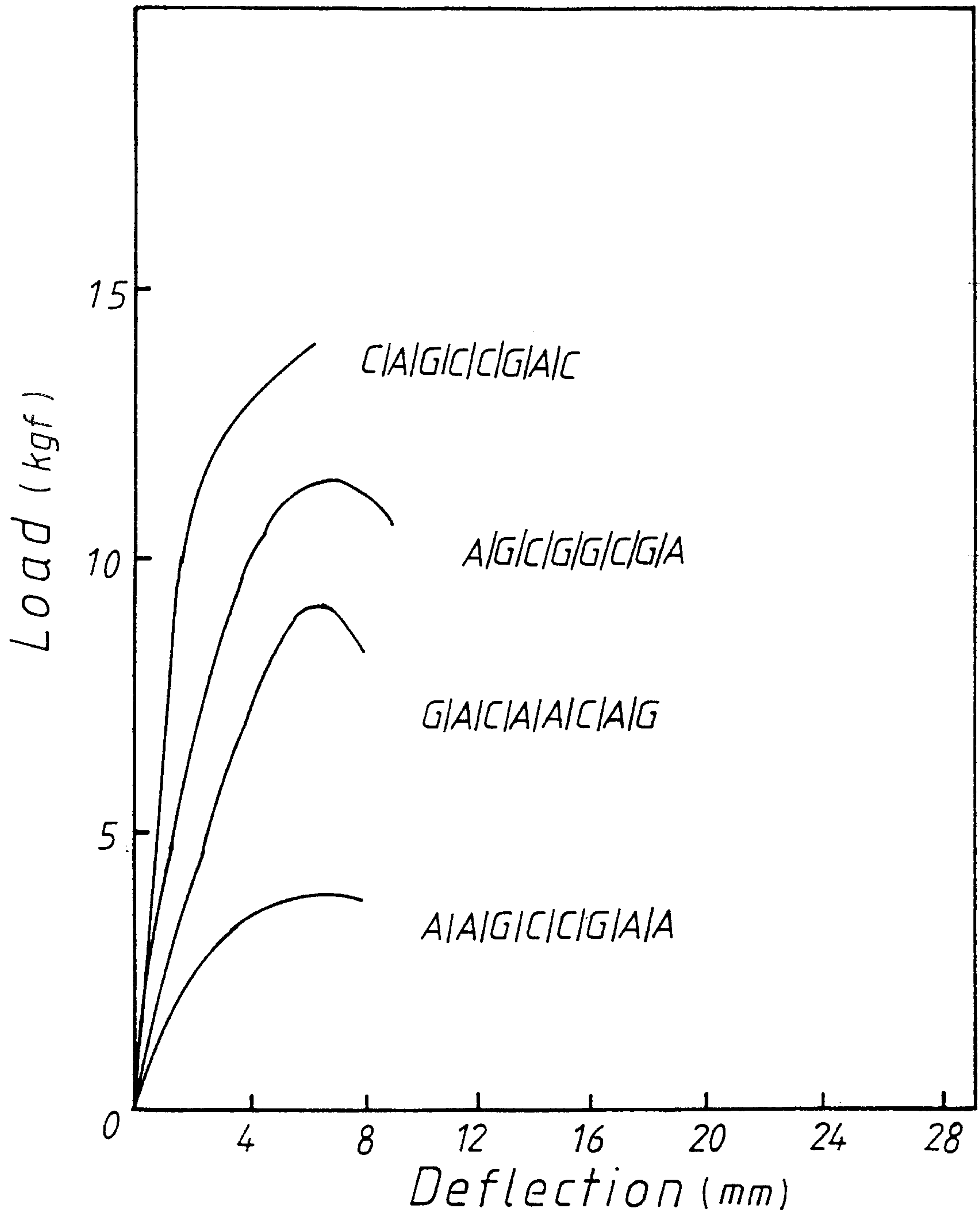


Figure 40. Flexural Behavior of Carbon/Glass/Aramid Hybrid  
 $(0^\circ/90^\circ)_{2s}$  - II

다음 표 5에서 multi-component hybrid의 결과중 일부를 요약하여 수록하였다. 모든 조건에 대해 최소 다섯개의 시편으로 실험을 행하였으며, 편의상 Carbon/Epoxy ply는 C로 Aramid/Epoxy ply는 A로 Glass/Epoxy ply는 G로 하였다.

표 5 . Multi-component Hybrid의 굴곡특성 ;  $(0^\circ/90^\circ)_{2s}$

형 태	굴 곡 강 도 (kg/mm <sup>2</sup> )	굴 곡 탄 성 률 (kg/mm <sup>2</sup> )
C/G/G/C/C/G/G/C	87.5	5,730
G/C/C/C/C/C/C/G	66.0	3,170
A/A/A/C/C/A/A/A	15.9	1,870
C/A/A/C/C/A/A/A	67.7	5,600
A/G/A/C/C/A/G/A	22.8	2,280
G/G/A/C/C/A/G/A	63.8	3,410
C/A/G/C/C/G/A/C	59.2	5,240
A/A/G/C/C/G/A/A	30.2	3,310

## 제 2 절 후판 및 곡면구조의 성형

앞서의 연구결과는 주로 8 ply에 대해서 이루어졌다. 실제로 사용되는 것들은 매우 두꺼운 것들도 존재하므로 이에 대한 기초연구를 위하여, 24 ply, 64 ply, 100 ply 등을 Autoclave에서 성형하였다. 이들의 구조는 항상  $(0^\circ/90^\circ)_{ns}$ 였다. ply 수가 증가할수록 resin flow가 증대되어서, 최적 성형조건을 추구하는데 많은 어려움이 따른다.

또한, 곡면 성형을 위하여 탄두모양의 mold를 제작하여, 그 위에 tape laying technic을 사용하여,  $(0^\circ/90^\circ/\pm 45^\circ)_s$  형태로 프리프레그를 적층하여, Autoclave에서 177°C에서 성형하였다. 이들에 대한 사진을 아래 그림 41에 표시하였다.

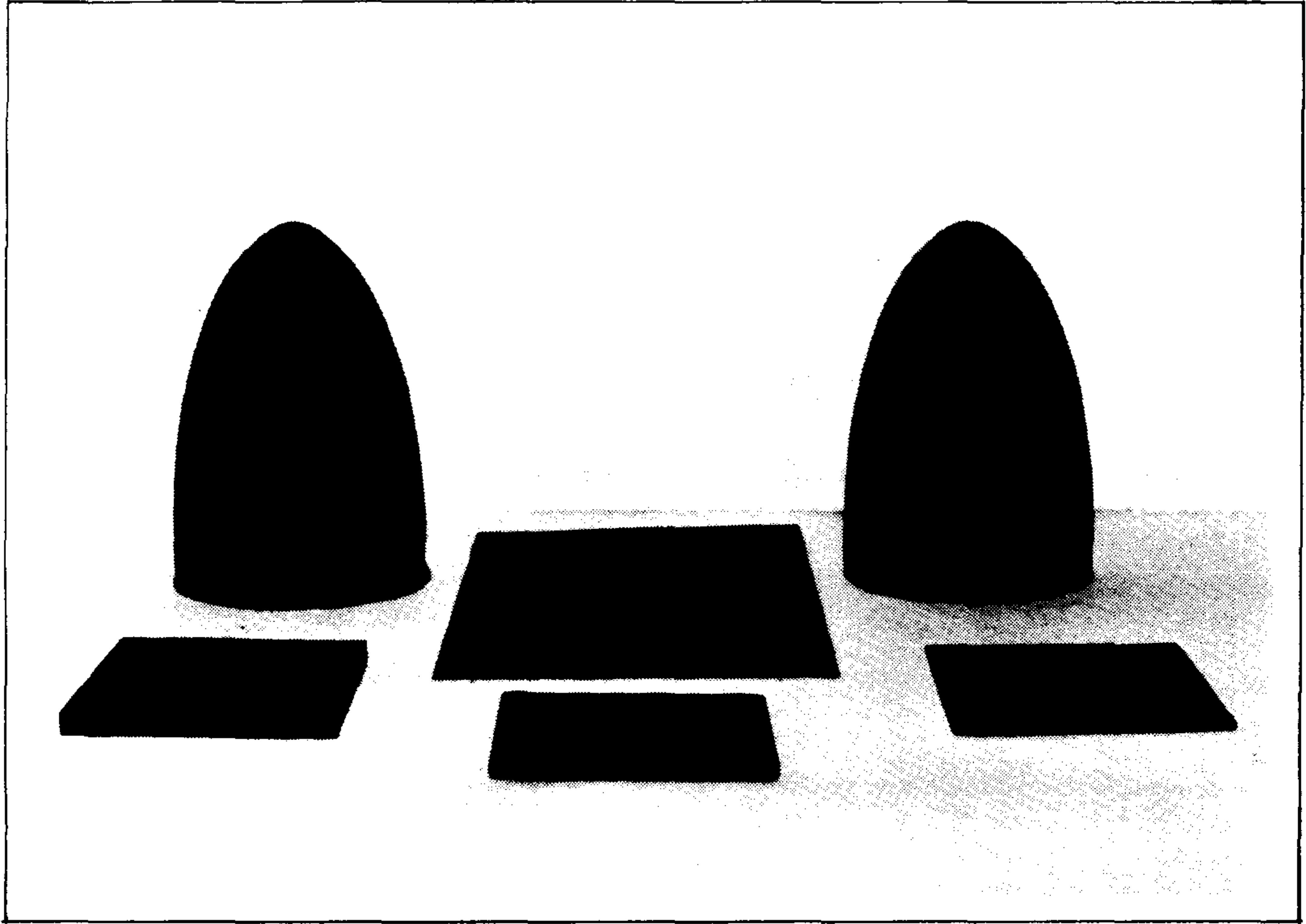


Figure 41. 후판 및 곡면성형 구조물



## 제 5 장 결론 및 건의사항

### 제 1 절 결 론

1. 본 연구에서 채택한 기본 에폭시 수지배합이 외제의 경우보다 흡습성이 적다.
2. 고온·습윤하에서의 물성저하는 섬유보강구조에 따라 크게 영향을 받는다.
3. 고온경화형 에폭시수지인 MY 720 과 DDS 를 경화제로 사용한 경우, 200 °C에서는 거의 물성저하가 일어나지 않는다. 250 °C, 300 °C에서는 일부 표면에 있는 매트릭스가 열분해가 일어나나, 그 양이 계속적으로 증가하는 것이 아니라, 시간이 경과함에 따라 완만하게 증가하는 포화형태를 나타낸다.
4. CTBN 을 고온용 에폭시수지에 첨가하면 내열성이 증진됨을 보여주는데, 이는 CTBN 이 미반응 에폭시기와 고온하에서 반응을 일으켜서 network 를 보장시키는 효과때문이나, CTBN 의 농도가 너무 높으면 보강 효과보다는 network 를 flexible 하게 하는 효과가 더 커서 고온 물성을 저하시킨다. 내충격성은 크게 향상시키지 못하는 것으로 밝혀졌다.
5. PEEK 를 toughening modifier 로 사용한 경우 거의 내충격성 강화가 없었으며, 250 °C 이상에서는 매우 불안정하며, 열분해를 촉진시켜 물성의 저하를 초래하였다.
6. 본 연구에서 개발한 silicon rubber compound 를 사용하여, toughening 을 시킨 결과 내충격성을 일부 향상시켰으며, 내열성도 증진

- 시켰다. 그러나, 아직도 개선해야 될 점이 많은 것으로 밝혀졌다.
- 7 .. 각종 프리프레그를 제작하는 공정과 성형공정에 있어서 최적 조건은 수지배합에 따라 많은 영향을 받는다.
  - 8 . 200 °C ~ 300 °C에 걸친 온도 범위에서의 물성변화는 예견한 바 보다 더욱 복잡한 양태를 나타내고, 참고문헌에 보고된 바와 상치되는 경향을 나타내기도 하였다. 이는 자체적인 연구와 데이터의 축적이 매우 중요하다는 것을 나타내는 바이다.
  - 9 . 실제 응용에서 요구되는 응용분야로서 Carbon/Epoxy, Glass / Epoxy, Aramid/Epoxy 의 hybrid에 대한 연구를 수행한 결과, 보강재료의 배열구조에 따라 매우 우수한 물성을 가지는 구조를 얻을 수 있음이 밝혀졌다. 대체로 Carbon/Epoxy가 바깥쪽 ply에 존재하는 경우 우수한 굴곡강도 및 굴곡탄성률을 나타내며, Carbon/Epoxy와 Aramid/Epoxy hybrid가 가장 뛰어난 굴곡특성을 나타낸다.
  - 10 . 24 ply, 64 ply, 100 ply 등의 후판을 제조할 때는 resin flow가 큰 문제점으로 등장하였으나, Air bleeder의 두께 및 압력을 조절하여 해결하였다. 탄두형태의 곡면 성형을 통하여서도 역시 resin flow 문제가 발생하는데, 이는 mold system의 개량으로 해결할 수 있을 것으로 사료된다.

## 제 2 절 전 의 사 항

- 1 . 본 연구에서 살펴본 바와 같이, 첨단 복합소재의 고온하에서의 안정성 및 post curing 등의 문제는 매우 복잡한 형태를 가지고

- 있다. 따라서, 이러한 물성변화에 대한 지속적인 연구가 요망된다
2. 본 연구에서는 무려 2,000여개의 시편을 제작하여, 기계적인 물성을 측정하였다. 그 외에도 많은 기자재를 필요로 하는 실험들이 장기적인 service life를 보증하기 위해 필수적이다. 이에 대한 제고가 요청된다.
  3. 장기적인 개발전략의 일환으로서 국가적인 목표를 설정하고 각 기업체, 대학교 및 연구소가 공동으로 참여하여, 포괄적인 연구를 추진하여야 할 것으로 사료된다.

## 제 6 장 참 고 문 헌

- 1 . G.Lubin, "Handbook of Composites", Van Nostrand Co., 1982
- 2 . K.Dusek, "Epoxy Resins and Composites", Springer-Verlag.1986
- 3 . J. Mijovic and K.F. Lin, J. of Appl. Poly. Sci. 30, 2527(1985)
- 4 . T.A. Collings and D.E.W. Stone, Composites, 16, 4, 307(1985)
- 5 . N. Nakano and S. Hasegawa, Zairyo, 35, 389, 203(1986)
- 6 . E. Demuts and D. Shyprykevich, Composites, 15, 1, 25(1984)
- 7 . M.G. Phillips, Composites, 12, 113 (1981)
- 8 . R.S.Raghava and S.T. Peters, SAMPE Q, 18, 2, 7 (1987)
- 9 . G. Marom et al, J. of Mater. Sci., 13, 1419 (1978)
- 10 . H. Fukuda and T.W. Chou, J. of Appl. Mech. 50, 845 (1983)
- 11 . D. Short and J. Summerscales, Composites, 10, 215 (1979)
- 12 . D. Short and J. Summerscales, Composites, 11, 33 (1980)
- 13 . C. Zweben, J. of Mater. Sci., 12, 1325 (1977)
- 14 . P.W. Manders and M.G. Bader, J. Mater. Sci., 16, 2233(1981)
- 15 . R.K.Bansal and R. Agarwal, Die Ange. Makro. Chemie., 127, 43 (1984)
- 16 . H.T. Hahn, J. of Eng. Mater. and Tech., 109, 3 (1987)
- 17 . R. Delasi and J.B. Whiteside, ASTM STP 658, 2 (1978)
- 18 . S.S. Wang and I. Choi, J. Comp. Mater., 16, 244 (1982)
- 19 . G.S. Springer, ASTM STP 674, 291 (1979)
- 20 . N. Oshima and S. Nomura, J. Comp. Mater, 19, 287 (1985)
- 21 . J. Mijovic, J. Comp. Mater., 19, 178 (1985)

- 22 . J.K. Chen et al., J. Comp. Mater., 18, 32 (1984)
- 23 . M. Blikstad et al., J. Comp. Mater., 18,32 (1984)
- 24 . E.C. Edge, J. Comp. Mater., 16, 285 (1982)
- 25 . R.E. Allred, J. Comp. Mater., 15, 100 (1981)
- 26 . R.E. Allred, J. Comp. Mater., 15, 117 (1981)
- 27 . R.K. Miller, J. Comp. Mater., 15, 142 (1981)
- 28 . A.C. Loos and G.S. Springer, J. Comp. Mater., 13, 17 (1979)
- 29 . A.C. Loos and G.S. Springer, J. Comp. Mater., 13, 131 (1979)
- 30 . C.H. Shen and G.S. Springer, J. Comp. Mater., 11, 2 (1977)
- 31 . C.H. Shen and G.S. Springer, J. Comp. Mater., 11, 250 (1977)
- 32 . C.Y. Lundemo and S.E. Thor, J. Comp. Mater., 11, 276 (1977)
- 33 . M.M. Schwartz, "Composite Materials Handbook", McGraw -  
Hill, 1984
- 34 . JP 58 01, 709
- 35 . JP 59 217, 720
- 36 . JP 52 94, 524
- 37 . JP 54 65, 759
- 38 . JP 59 207, 919
- 39 . JP 58 206, 624
- 40 . JP 60 79, 030
- 41 . US 4, 554, 341
- 42 . US 4, 533, 719
- 43 . European P. EP 169, 066
- 44 . US. 2, 906, 717

- 45 . Ger(East) DD 223, 719
- 46 . P.L. Wiggins, SAMPE Q, 18, 1, 15 (1986)
- 47 . J.T. Gotro et al, Poly. Composites, 8, 1, 39 (1987)
- 48 . N.L. Hancox, SAMPE Q 18, 21 (1987)
- 49 . J.L. Hedrick et al., Polym. Bull., 13, 3, 201 (1985)
- 50 . JP 60, 231, 755
- 51 . JP 60, 231, 724
- 52 . Eur. Pat. EP 149, 357
- 53 . J. Daly et al., J. Appl. Poly. Sci. 29, 1403 (1984)
- 54 . A. Takemura et al., J. Appl. Poly. Sci., 30, 4031 (1985)
- 55 . B. Hartmann and G.F. Lee, J. Appl. Phys., 51, 10, 5140 (1980)
- 56 . D. Feldman, J. Appl. Poly. Sci., 29, 515 (1984)
- 57 . S.M. Aharoni and D.C. Prevorsek, J. Appl. Poly. Sci., 22, 3511 (1978)
- 58 . T.J. Dearlove, J. Appl. Poly. Sci., 22, 2509 (1978)
- 59 . C. Straley, Powder Tech., 35, 259 (1983)
- 60 . JP 60, 214, 454
- 61 . C.S. Chen et al., J. Appl. Poly. Sci., 27, 3289 (1982)
- 62 . L.G. Bunton et al., J. Appl. Poly. Sci., 27, 4283 (1982)
- 63 . K. Fisch and T. Hoffman, Plastic Tech., 28 (1961)
- 64 . A. Apicella et al, Comp. Sci. and Tech., 24, 101 (1985)
- 65 . D. Hudson, Composites, 247 (1974)
- 66 . J.W. Lane, Poly. Eng. Sci., 26, 5, 346 (1986)
- 67 . J.S. Mijovic and J.A. Koutsky, J. of Appl. Poly. Sci., 23, 1037

- (1979)
- 68 . Y.G. Lin, H. Sauterean and J. P. Pascault, J. of Appl. Poly. Sci., 32, 4595 (1986)
- 69 . A. Garton, P.D. Mclean, W. Wiebe and R.J. Densley, J. of Appl Poly. Sci, 32, 3941 (1986)
- 70 . K. Mizutani and T. Iwatsu, J. of Appl. Poly. Sci., 26, 3447 (1981)
- 71 . G.A. Luoma and R.D. Rowland, J. of Appl. Poly. Sci, 32, 5777 (1986)
- 72 . V.B. Gupta, L.T. Dral and Y.C. Lee, Poly. Eng. and Sci. 25, 181 (1985)
- 73 . H.K. Hemann, Sci. Tech. Aerosp. Rep., 22, 1184 (1984)
- 74 . T.T. Wang and H. M. Eupko, J. of Appl. Poly. Sci, 26, 2391 (1981)
- 75 . A. Toussaint, P. Cuyper and L.D. Hoist, J. Coat. Tech. 157, 71 (1985)
- 76 . G. Spathis, E. Kontou. and P.S. Theocaris, Rheol Acta, 24, 63 (1985)
- 77 . R.E. Smith and C.H. Shim, J. of Appl. Poly. Sci, 31, 929 (1986)
- 78 . T. Sychai, J. A. Soroka and A. Bfedzki, J. Therm. Anal., 29, 965 (1984)
- 79 . L.T. Man Zione. and J.K. Gillham, J. of Poly. Sci. 26, 909 (1981)

80 . X. Peng, J.K. Gillham, Poly. Mater. Sci. Eng, 54, 223  
(1986)