

## 탄소섬유/에폭시 복합체의 경화과정 중 물성변화

류동조 · 황재영 · 김성철

한국과학기술원 화학공학과

(1993년 7월 2일 접수)

### Property Change during the Curing Process of Carbon Fiber/Epoxy Composite

Dong Jo Lyou, Jae Young Hwang and Sung Chul Kim

Dept. of Chemical Engineering, KAIST, Dae Joen, 305-701, Korea

(Received July 2, 1993)

#### 요 약

에폭시수지와 CFRP 복합체 구조물의 경화과정 중에 발생하는 잔류응력은 구조물의 기계적물성에 영향을 미친다. 따라서 잔류응력을 낮추기 위해 여러가지 방법들이 발표되고 있다. 이 연구에서는 잔류응력을 낮추는 방법으로 잔류응력의 발생 mechanism을 이해하고, 반응속도식과 여러가지 기초물성을 기초로 한 computer simulation program을 이용하여 에폭시수지와 복합체 구조물의 잔류응력을 최소화하는 경화공정을 찾는 연구를 진행하였다. 경화과정에서는 대부분의 경화온도가 구조물의 유리전이온도보다 높기 때문에 잔류응력이 발생하지 않고 대부분의 잔류응력은 냉각과정에서 발생하였다. 잔류응력을 정량화하는 방법으로 구조물의 표면이 유리전이온도에 도달하였을 때, 내부 비체적분포를 상대적인 잔류응력이라 간주하였다. 컴퓨터모사에 의해 최종경화온도와 냉각속도를 바꾸면서 잔류응력을 모사한 결과 최종경화온도가 낮을수록, 냉각속도가 작을수록 잔류응력이 작게 발생하였다.

**Abstract**—Residual stress, generated during the curing process of epoxy and CFRP composite structure, exerts significant influences upon their mechanical properties. In this paper, after understanding the generation of residual stress and measuring the reaction kinetics and physical properties, optimum curing process that can minimize the residual stress is investigated. No residual stress was generated during the curing step since the curing temperature was always higher than the  $T_g$ . Almost all the residual stress were generated during the cooling step. To quantify the residual stress, the area under the specific volume distribution function was considered as the relative residual stress when the surface temperature reached the  $T_g$  of the structure. The residual stress decreased with lower curing temperature and slower cooling rate.

**Keywords:** Residual stress, epoxy curing, epoxy reaction kinetics, epoxy curing process, thermal conductivity, heat capacity

#### 1. 서 론

섬유 강화 복합체는 고분자 수지를 매트릭스로 하고 보강재료로 섬유를 함침시킨 고분자 재료로서, 제 2차 세계대전 중 알루미늄보다 가볍고 철보다 강한 재료의 실현이라는 목적하에 개발되기 시작했던

유리섬유와 불포화 폴리에스터 수지의 복합체를 시작으로 하여 그 응용의 시대를 맞이하였다. 최근에는 탄소섬유, Kevlar, 보론섬유 등의 개발과 매트릭스로 사용되는 고분자 수지의 개발 및 물성 향상으로 복합체의 성능 또한 크게 발전하였으며, 스포츠 용품에서 우주항공 분야까지 응용 범위가 점차 넓어

지고 있다.

복합체의 물성은 함침된 섬유에 의해 크게 좌우되며 이러한 성질은 다음과 같이 설명할 수 있다. 즉, 매트릭스로 사용되는 고분자 수지의 열팽창계수가 강화제인 섬유의 열팽창계수보다 크기 때문에 복합체를 고온의 경화온도에서 상온으로 냉각하면 고분자 수지가 섬유에 압축력을 가하게 된다. 압축력은 수지와 섬유 사이의 마찰력을 증가시키고, 마찰력의 증가는 수지에서 섬유로의 응력전달(stress transfer)을 향상시키기 때문에, 만약 외부에서 응력이 가해지면 복합체 내부로 응력이 전달되면서 수지보다는 섬유가 대부분의 응력을 받게 된다. 이러한 특성이 섬유의 선택에 따라 고강도, 고탄성의 복합체를 만들 수 있게 한다[1-3].

그런데 실제로 복합체 구조물을 만들어 강도를 측정해 보면 예상했던 강도보다 작은 강도가 나타나며 순수한 에폭시 구조물의 경우에도 마찬가지 현상이 나타난다. 이는 에폭시수지와 복합체 구조물의 경화과정에서 구조물 내부에 잔류응력(residual stress)이 발생하여 구조물의 강도를 떨어뜨리기 때문이다. 따라서 이러한 잔류응력을 낮추기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[4-8].

잔류응력이 발생하는 mechanism은 다음과 같이 두 가지로 나눌 수 있다. 첫째는 경화반응 중에 구조물 내부의 위치에 따라 온도 변화과정과 전환율 변화과정이 다르기 때문에 위치에 따른 수축율이 다르게 되어 잔류응력이 발생한다. 그러나 만약 구조물 경화온도가 구조물의 유리전이온도보다 높게 되면 분자들의 운동성(mobility)이 활발하여 잔류응력이 발생하더라도 이를 제거할 수 있게 된다. 따라서 대부분의 에폭시수지와 복합체 구조물의 제조 공정 중 경화과정에서는 잔류응력이 발생하지 않는다.

둘째는 경화반응이 끝난 뒤에 최종경화온도에서 상온으로 냉각하는 과정에서 발생하는 수축율의 차이에 의한 것으로 경화과정과 마찬가지로 냉각과정에서도 구조물의 열전달 속도가 빠르지 않기 때문에 구조물 내부에 온도분포가 발생하고 이에 따른 수축율의 차이에 의해 잔류응력이 발생한다.

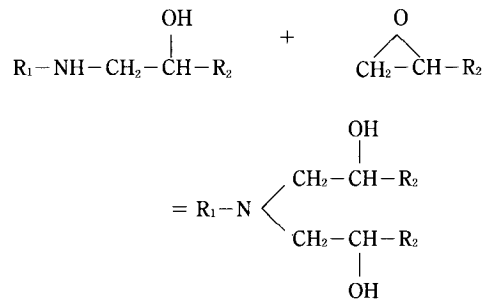
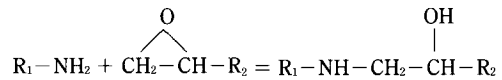
본 연구에서는 잔류응력을 낮추는 방법으로 주어진 계(system)를 변화시키지 않고 에폭시수지와 복합체의 경화공정을 조절하여 잔류응력을 최소로

하는 경화공정을 찾고자 한다. 구체적인 방법으로 에폭시수지와 복합체의 경화과정에서 발생하는 여러가지 현상을 조사한 다음, 이를 기초로 하여 경화공정을 모사할 수 있는 컴퓨터 프로그램을 만든다. 컴퓨터 프로그램의 타당성을 조사하기 위하여 실제로 에폭시수지와 복합체 구조물을 만들어 구조물 내부온도분포를 측정하고, 측정 결과를 컴퓨터 프로그램 모사 결과와 비교한다. 그리고 타당성이 확인된 컴퓨터 프로그램을 이용하여 여러가지 경화공정에 대해 프로그램을 실행시킴으로써 잔류응력을 최소로 할 수 있는 경화공정을 찾고자 한다.

## 2. 이 론

### 2.1. 경화반응속도론

에폭시수지의 경화반응 mechanism은 에폭시수지와 경화제의 종류에 따라 다르지만 경화제로 amine을 사용하는 경우 에폭시수지와 경화제의 반응 mechanism은 다음과 같다.



반응 중에 생성되는 히드록시기는 amine-에폭시 반응을 촉진시키는데, 이는 히드록시기와 에폭시 사이에 수소결합이 존재하여 에폭시의 반응을 쉽게 하기 때문이다[9-10]. 이러한 mechanism을 가지는 경화반응을 적절히 설명하는 반응속도식으로 식 (1)과 같은 자체촉매 반응속도식을 이용한다 [11-13].

$$\frac{dX}{dt} = (k_1 + k_2 X^n)(1-X)^{2-n}$$

X : conversion (1)

$$k_1 = k_{10} \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right)$$

$$k_2 = k_{20} \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right)$$

## 2.2. 컴퓨터 모사

수지의 경화공정에 관한 컴퓨터 모사를 위해서는 수지의 경화반응에 관한 물질수지식과 이에 따른 구조물 내부에서의 에너지수지식이 필요하다. 물질수지식은 외부와의 물질전달이 없으므로 단순히 수지의 반응속도식으로 이루어져 있으며 앞에서 언급한 식 (1)로 나타낼 수 있다. 따라서 식 (1)을 반응온도와 반응시간에 대해 적분하면 반응시간에 따른 전환율을 구할 수 있다.

에너지수지식은 구조물이 평판임을 이용하여 직교좌표를 사용하며 z 방향으로 구조 방정식(shell balance)을 세우면 식 (2)와 같다.

$$\rho C_p \frac{dT}{dt} = \kappa \frac{d^2T}{dz^2} + \rho H_{rxn} \frac{dX}{dt} \quad (2)$$

$\rho$  : density

$C_p$  : heat capacity

$\kappa$  : thermal conductivity

$H_{rxn}$  : heat of reaction

## 3. 실험

### 3.1. 사용물질 및 경화조건

실험에 사용한 에폭시수지, 경화제, 그리고 탄소섬유의 종류와 제조회사는 Table 1에 나타내었다. 에폭시수지와 경화제는 상온에서 액체상태이며 질량비로 100 : 37로 일정하게 혼합하였다. 혼합된 수지는 60°C 정도로 온도를 올린 후 진공펌프를 사용하여 수지 내에 함유된 기포를 제거하였다. 또한 복합체의 경우 탄소섬유와 에폭시수지는 질량비로 55 : 45로 혼합하였으며 역시 진공펌프를 사용하여 기포를 제거하였다. Table 2는 에폭시와 복합체의 경화조건으로 각각 복합체 제조에 실제 사용되고 있는 경화조건과 에폭시수지 제조사인 Shell Chemical Co.에서 권장하고 있는 경화조건이다.

### 3.2. 경화반응속도

유변학, 제 6 권 제 1 호, 1994

Table 1. Materials

	trade name	company
epoxy resin	EPON 9405	Shell Chemical Co.
curing agent	EPON 9470	Shell Chemical Co.
carbon fiber	Thornel T-300	Union Carbide

Table 2. Curing conditions

cure schedule	2°C/min	2°C/min
1	80°C, 1 hr → 120°C, 1 hr	→ 155°C, 4 hr
cure schedule	2°C/min	2°C/min
2	80°C, 1 hr → 120°C, 1 hr	→ 155°C, 1 hr
	2°C/min	→ 180°C, 3 hr

경화반응속도는 DSC를 이용하여 식 (1)의 반응식도식을 결정하였다. DSC 측정은 준비된 시료를 10 mg 정도 취해 승온속도를 2, 5, 10, 15, 20°C/min으로 변화시키면서 DSC를 측정하였다. DSC는 Du Pont Instrument 910을 사용하였고 DSC thermogram 해석은 Thermal Analyst 2000을 이용하여 DSC thermogram에 나타난 온도와 반응열의 변화를 측정하였다.

### 3.3. 기초물성 측정

컴퓨터 모사에 필요한 에폭시수지와 복합체의 기초물성으로

- ① DSC를 이용하여 전환율에 따른 유리전이온도의 변화측정
- ② DSC를 이용하여 온도에 따른 열전도도의 변화 측정[14]
- ③ DSC를 이용하여 온도와 전환율에 따른 열용량의 변화 측정[15]
- ④ dilatometry와 TMA를 이용하여 전환율에 따른 밀도의 변화를 각각 측정하였다[16].

### 3.4. 구조물 내부의 온도 변화 측정

컴퓨터 프로그램에 의한 에폭시와 복합체의 경화반응에 따른 구조물 내부에서의 온도분포를 검증하기 위하여 Fig. 1과 같이 알루미늄 판 사이에 테프론 스페이서를 넣은 금형을 이용하였다. 금형의 규격은 내부의 가로, 세로 길이가 7 cm, 높이가 1 cm인 금형이었다. 실험은 우선 금형 내부에 시료를

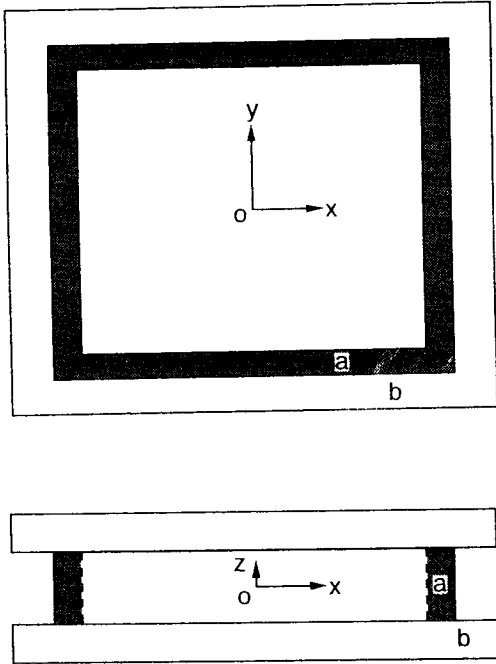


Fig. 1. Sample dimension and coordinate, size:  $70 \times 70 \times 10$  mm.  
a: teflon spacer, b: aluminum plate

채우고 윗면을 알루미늄 판으로 덮은 다음, 시료의 표면과 중심 부분에 열전쌍을 꽂았다. 그리고 금형을 press에 장치하고 경화조건에 따라 press의 온도를 조절하며 경화반응을 진행시켰다. 이때 경화반응 중 표면과 내부 온도변화는 열전쌍을 통해 recorder에 동시에 기록하도록 장치하였다. 또한 냉각과정에서의 온도변화를 측정하기 위하여 구조물의 온도를  $180^\circ\text{C}$ 에 평형을 이룬 다음 전원을 제거하여 서냉 ( $2^\circ\text{C}/\text{min}$ )을 시키면서 내부온도변화를 측정하였다. press는 FRED S. CARVER INC.의 Carver laboratory press를 사용하였다.

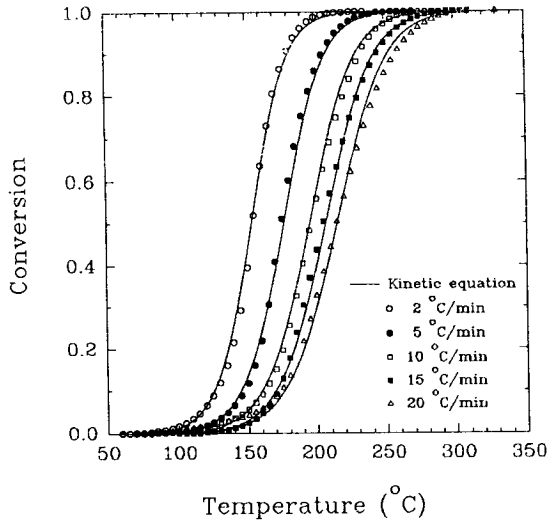
## 4. 실험결과 및 토론

### 4.1. 경화반응속도

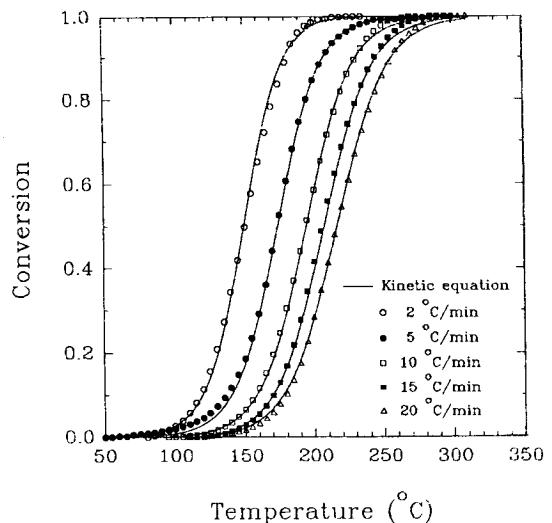
DSC를 이용하여 식 (1)의 반응속도식을 결정하였으며 Table 3에 반응상수들을 나타내었다. 이러한 반응속도식을 검증하기 위해 Fig. 2(a), Fig. 2(b)에 실제 전환율과 반응속도식에 의한 전환율을 비교하여 나타내었으며, 식 (1)과 같은 반응속도식이 에폭시수지의 경화반응을 잘 해석하고 있음을 보여

Table 3. Values of reaction kinetic constants

	epoxy resin	composite
$k_{10}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$1.899 \times 10^7$	$1.634 \times 10^7$
$E_1$ (cal/mol)	$1.744 \times 10^4$	$1.744 \times 10^4$
$k_{20}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$8.577 \times 10^4$	$9.944 \times 10^4$
$E_2$ (cal/mol)	$1.140 \times 10^4$	$1.140 \times 10^4$
n	0.64	0.64



(a) for neat epoxy curing reaction



(b) for CFRP composite curing reaction

Fig. 2. Comparison of conversion changes measured from DSC thermogram (points) and calculated from the kinetic model (lines).

**Table 4.** Basic conditions for the computer simulation

• Mass balance	
$\frac{dX}{dt} = (k_1 + k_2 X^n)(1 - X)^{2-n}$	
I.C.	$X=0$ at $t=0$
• Energy balance	
$\rho C_p \frac{dT}{dt} = \kappa \frac{d^2T}{dz^2} + \rho H_{rxn} \frac{dX}{dt}$	
I.C.	$T=80^\circ\text{C}$ at $t=0$
B. C.	$\frac{\partial T}{\partial z} = 0$ at center
T=cure schedule 1 at surface	
• Properties of epoxy structure	
Thermal conductivity	$-0.0048 + 2.29 \times 10^{-5} T - 2.9 \times 10^{-8} T^2$ [cal/sec/cm/K]
Heat capacity	$0.507 + 5.5 \times 10^{-4} T + (0.0854 - 4.0 \times 10^{-4} T)X$ [cal/g/K]
Specific volume	$0.728 + 5.78 \times 10^{-4} T + (-0.0368 - 8.55 \times 10^{-5} T)X$ [cm <sup>3</sup> /g]
Heat of reaction	90.3 [cal/g]
• Properties of composite structure	
Thermal conductivity	$8.94 \times 10^{-6} T - 1.12 \times 10^{-8} T^2$ [cal/sec/cm/K]
Heat capacity	$0.23 + 4.4 \times 10^{-4} T + (0.0817 - 2.576 \times 10^{-4} T)X$ [cal/g/K]
Specific volume	$0.647 + 2.89 \times 10^{-4} T + (-0.0156 - 4.274 \times 10^{-5} T)X$ [cm <sup>3</sup> /g]
Heat of reaction	40.6 [cal/g]
• Mold dimension	
Length, Width:	7 cm, Height: 1 cm
• Molding condition	
Feed temperature	80°C
Wall temperature	cure schedule 1

준다.

#### 4.2. 컴퓨터 모사(computer simulation)

컴퓨터 프로그램에 이용된 복합체의 기초 물성을 Table 4에 나타내었으며, 구조물의 dimension, 프로그램에 사용된 식과 초기조건 등을 같이 정리하였다. Fig. 3은 컴퓨터 프로그램의 흐름도(flow chart)이며, FDM을 이용하여 물질수지식과 에너지수지식을 동시에 풀어나가는 컴퓨터 프로그램을 작성하였다. 구조물은 평판이며 두께방향으로 대칭임을 이용하여 대칭축을 중심으로 한쪽방향에 대해서만 모사를 진행하였다. 이때 두께방향의 길이(0.5 cm)를 11개의 구간으로 나누었으며 시간간격은 0.01초로 하였다.

Fig. 4, 5, 6은 경화조건 1인 경우, 컴퓨터 프로그램을 이용하여 경화반응에 따른 에폭시수지와 복합

체 구조물의 전환율, 온도, 밀도의 변화를 나타내었다. 경화조건 2인 경우는 경화조건 1과 비슷하며 마지막 단계인 180°C, 3 hr의 과정은 이미 경화반응이 거의 진행된 상태이므로 postcure의 효과를 발휘하고 있을 뿐이다. Fig. 5에서 에폭시수지의 경우 내부발열에 의한 온도상승이 10°C 정도로 EPON 이외의 다른 에폭시수지의 온도상승보다 비교적 작게 나타나는데, 이는 EPON 9405/EPON 9470의 발열량이 90.3 cal/g으로 비교적 작은 양의 발열을 하기 때문이다. 또한 복합체의 경우도 내부 온도상승이 2°C 정도로 작은 값을 가지는데, 이는 낮은 발열량 이외에도 복합체의 열전도도가 에폭시수지에 비해 4배 가량 큰 값을 가지고 있기 때문이다.

Fig. 7(a)와 Fig. 7(b)는 경화조건 1의 경화과정에서, 에폭시수지와 복합체 구조물에 대하여 실험에서 측정된 구조물 중앙의 온도변화 결과와 컴퓨터 프

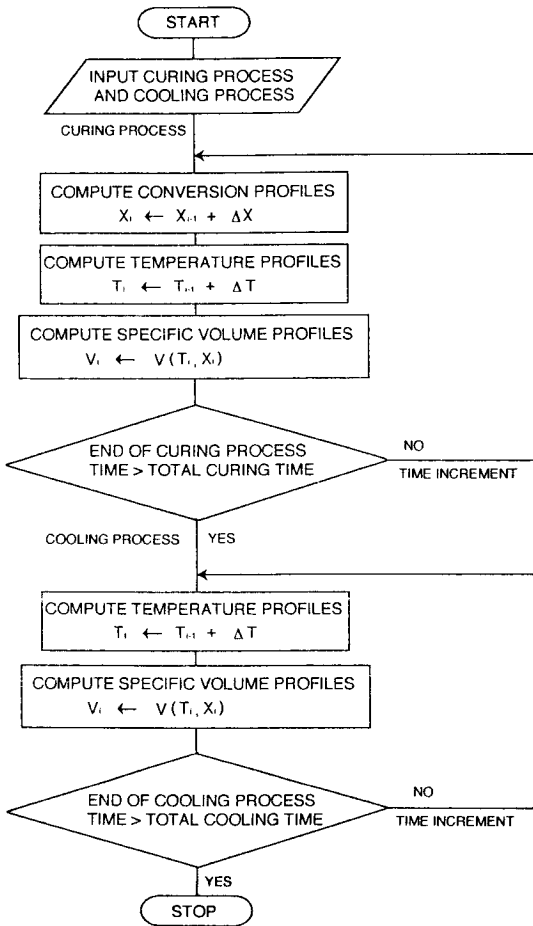
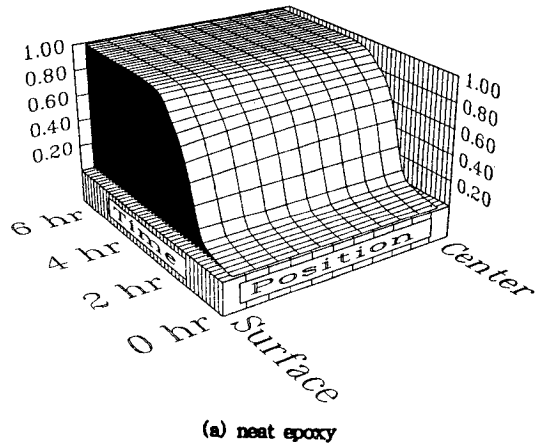


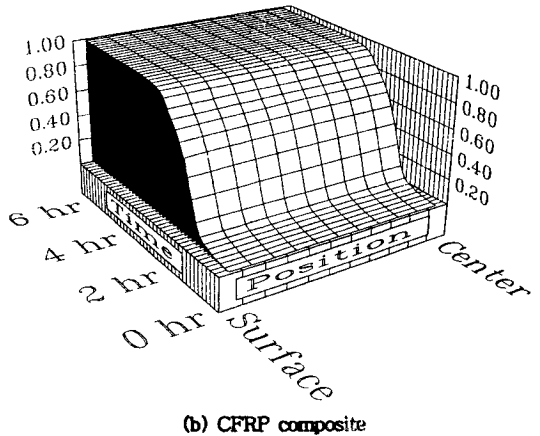
Fig. 3. Flow chart for the computer program.

로그래밍의 모사결과를 비교하여 나타낸 그림이다. 모사에 의하면 내부온도상승이 실험에서 측정된 온도상승보다 빨리 일어나고 있다. 이러한 이유로는 열전도도 실험에서 전환율에 따른 열전도도값의 변화를 측정하지 못하고, 전환율이 1인 경우에 구한 열전도도값을 전환율이 0인 경우에도 사용하고 있기 때문이다. 즉 프로그램에 의한 결과는 전환율이 1보다 낮은 경우에도 전환율이 1인 경우의 열전도도를 사용함으로써 실제 상황보다 구조물 외부의 온도상승에 따른 영향을 빨리 받기 때문이다. 이러한 현상은 복합체의 경우에도 마찬가지이며 그 차이는 다소 작게 나타나고 있다.

Fig. 8(a)와 Fig. 8(b)는 경화반응이 완전히 끝난 후 구조물의 온도를 180°C로 올린 다음 냉각과정에서의 온도변화를 컴퓨터 프로그램의 모사결과와 실험결



(a) neat epoxy



(b) CFRP composite

Fig. 4. Conversion change with reaction time during cure schedule 1.

과를 비교하여 나타낸 그림이다. 에폭시수지와 복합체 모두 전환율이 1일 때의 열전도도, 열용량, 밀도의 값을 사용하기 때문에 모사결과와 실험결과가 거의 일치하고 있다. Fig. 8에서 시간이 지남에 따라 실험에 의한 온도감소가 점점 작아지는 현상은 프로그램이 언제나 2°C/min의 냉각속도를 유지하는 반면, 실제 실험에서는 구조물의 냉각방법이 oven 내에서의 서냉이므로 초기에는 2°C/min의 속도를 유지하지만 시간이 지남에 따라 구조물의 냉각속도가 점점 작아지기 때문이다.

결과적으로 에폭시수지와 복합체 구조물의 경화과정, 냉각과정에 대한 컴퓨터 모사 결과는 실제 실험결과와 거의 일치하며 특히 잔류응력과 밀접한

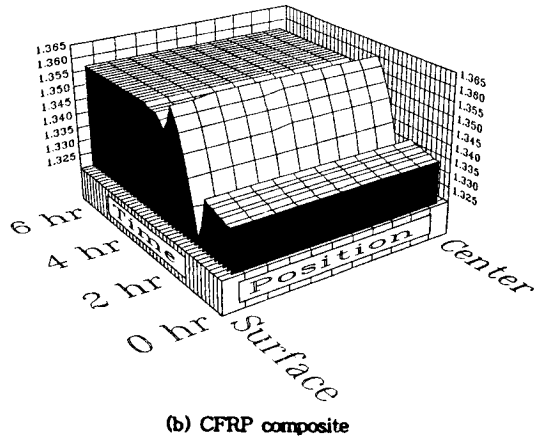
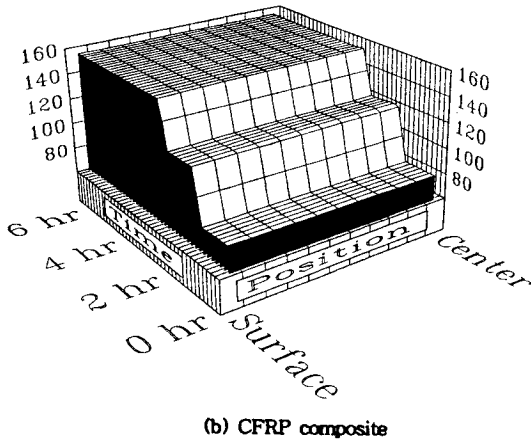
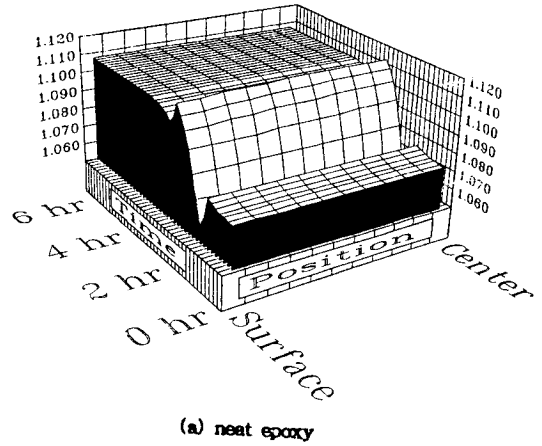
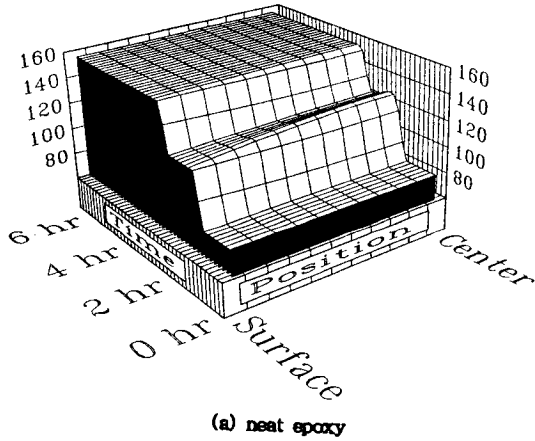


Fig. 5. Temperature change with reaction time during cure schedule 1.

Fig. 6. Density change with reaction time during cure schedule 1.

관계가 있는 냉각과정에서의 컴퓨터 모사에 의한 온도변화는 실제 구조물의 온도변화를 잘 예측하고 있다.

4.3. 잔류응력 예측

에폭시수지에 존재하는 잔류응력을 해석하는 방법에는 photoelastic method, strain gauge method, layer removal method 등이 있으며 이러한 방법들은 잔류응력의 절대적인 값을 구할 수 있다. 그러나 본 연구에서는 잔류응력의 절대적인 값보다 잔류응력을 최소화 하는 경화공정을 찾는 것이 목적이므로 잔류응력의 발생 mechanism을 연구하여 각 경화공정에 따른 상대적인 잔류응력의 값을 계산함으로

써 잔류응력을 최소화 하는 경화공정을 찾을 수 있다.

경화공정 중 경화과정에서는 고화현상이 일어나는 경우에만 잔류응력이 발생하므로, 경화반응온도가 유리전이온도보다 높은 온도를 유지하면 잔류응력이 발생하더라도 분자들의 운동성(mobility)이 활발하기 때문에 분자들이 이동하여 잔류응력을 제거할 수 있다. 따라서 경화과정에서 잔류응력을 최소화 하는 방법은 경화온도를 유리전이온도보다 높게 유지하는 방법이다. 본 연구에서 사용한 경화조건 1과 경화조건 2는 반응온도가 유리전이온도보다 높기 때문에 경화과정에서는 잔류응력이 발생하지 않는다.

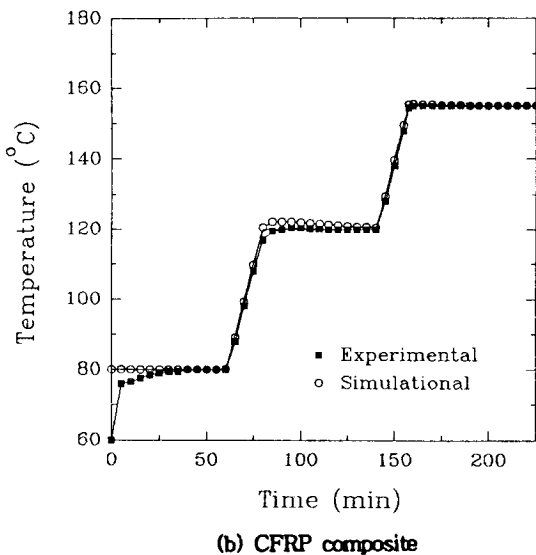
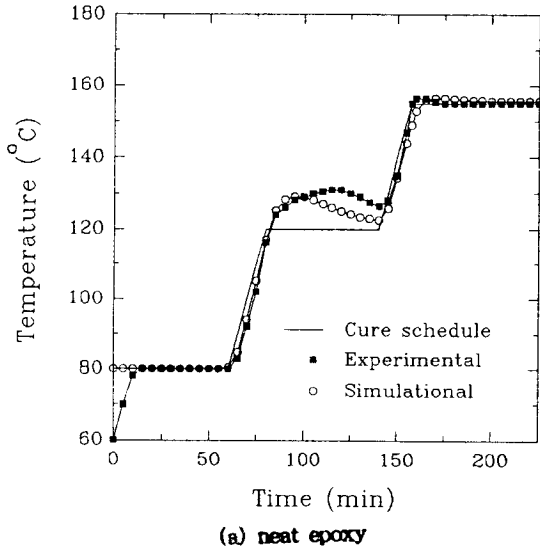


Fig. 7. Temperature change at the center of the structure during cure schedule 1.

냉각과정에서도 같은 방법으로 잔류응력을 예측할 수 있다. 즉, 유리전이온도 이상의 온도에서 구조물이 냉각되기 시작하면 구조물 표면온도가 내부보다 빨리 냉각되면서 유리전이온도에 빨리 다다른다. 표면온도가 유리전이온도와 같게 되면, 표면에 있는 분자들의 운동성이 크게 감소하여 잔류응력이 발생하더라도 이를 제거할 능력을 잃게 된다. 그러나 표면온도가 유리전이온도와 같은 경우, 구조물 내

Table 5. Simulated specific volume distribution function for some cooling rate when cooled from 180°C

	specific volume distribution function (cm <sup>3</sup> /g·mm)				
	cooling rate (°C/min)	2	5	10	20
epoxy resin	47.3	112.8	193.3	273.6	350.6
composite	8.3	20.2	40.9	80.9	172.6

Table 6. Simulated specific volume distribution function for different curing temperature with 2°C/min cooling rate

	specific volume distribution function (cm <sup>3</sup> /g·mm)		
	final curing temperature (°C)	180	155
epoxy resin	47.3	43.4	35.7
composite	8.3	7.6	7.6

부온도는 아직 유리전이온도보다 높은 상태에 존재한다. 이때 내부온도가 유리전이온도와 같아질 때까지 예상되는 구조물의 부피수축은, 표면이 유리상태이므로 평형상태로 수축하지 못하고 잔류응력을 발생시키는 구동력(driving force)으로 작용하게 된다. 따라서 표면온도가 유리전이온도에 도달했을 때, 내부 비체적분포를 구조물의 두께 방향으로 적분한 면적은 비체적분포 함수(specific volume distribution function)라 할 수 있으며 그 값은 잔류응력에 비례한다.

Fig. 9(a), Fig. 9(b)는 에폭시수지와 복합체를 180°C에서 냉각시킬 경우, 표면이 유리전이온도가 되었을 때의 내부 비체적분포를 여러가지 냉각속도에 대하여 나타낸 그림으로, 냉각속도가 작을수록 비체적분포의 차이가 작음을 알 수 있다. 또한 Table 5는 Fig. 9의 내부 비체적분포를 두께방향으로 적분한 비체적분포 함수의 값으로 각각의 냉각속도에 따른 상대적인 잔류응력을 나타내고 있다(Table 5의 절대적인 값은 특별한 의미가 없다. 단지 상대적인 잔류응력을 비교하기 위한 값으로 어떤 조건의 잔류응력이 더 클 것인지를 예측하기 위한 값이다). 상대적인 잔류응력 역시 냉각속도가 작을수록 작게



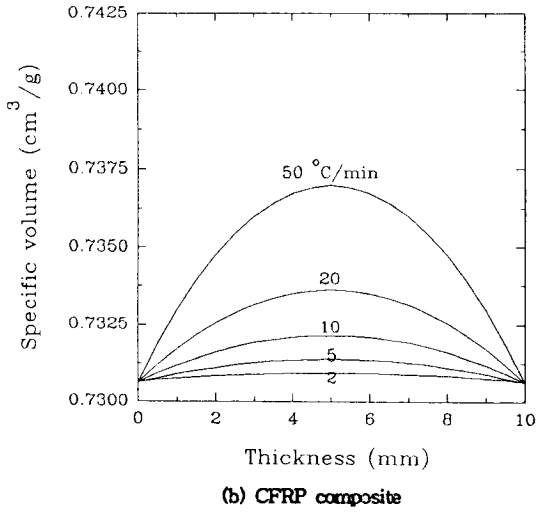
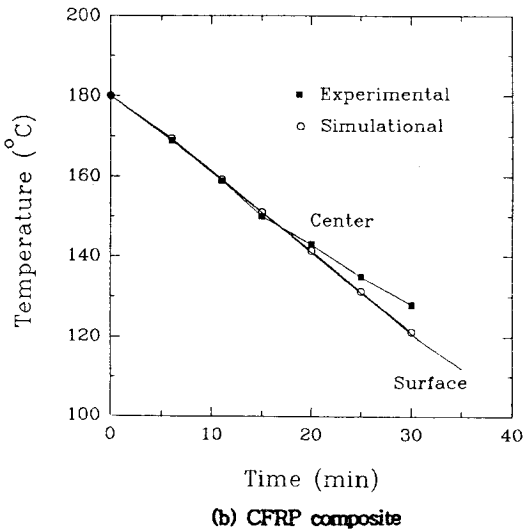
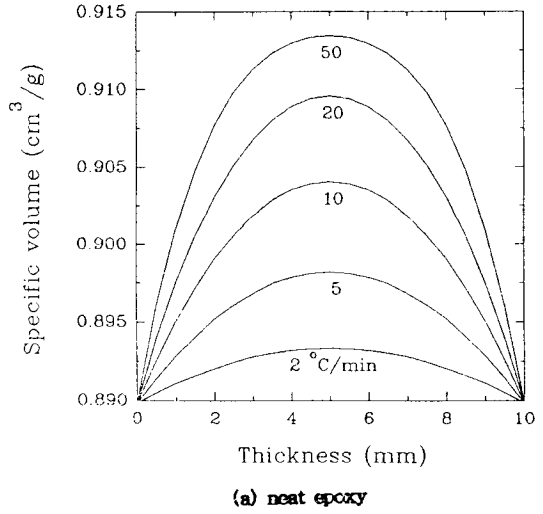
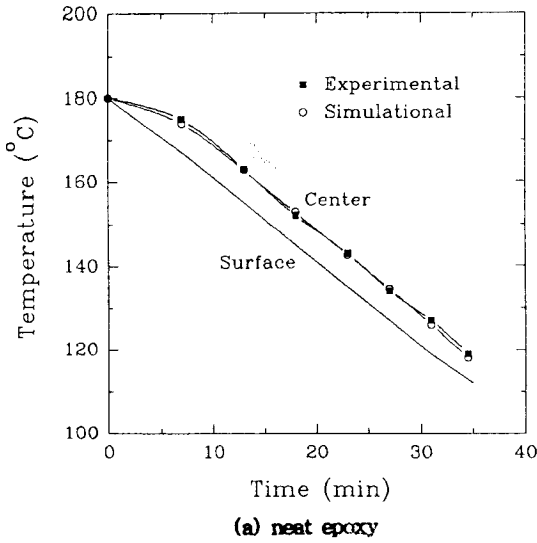


Fig. 8. Temperature change at the center of the structure during cooling condition.

Fig. 9. Specific volume distribution under different cooling rates along the thickness direction predicted by computer simulation when  $T_{surface} = T_g$  and cooled from 180°C.

발생하고 있다. Table 6은 냉각속도를 2°C/min으로 일정하게 유지한 상태에서 최종경화온도, 즉 냉각 시작온도를 변화시켰을 때의 비체적분포 함수의 값으로 최종경화온도가 낮을수록 잔류응력이 작게 발생하고 있다. 따라서 본 연구에서 사용한 경화조건 중 경화조건 1이 경화조건 2에 비해 잔류응력을 작게 하는 경화조건이다.

이러한 결과는 만약 최종경화온도가 유리전이온도보다 작게 되면 냉각과정에서 잔류응력이 전혀

발생하지 않게 되므로 잔류응력을 최소화 할 수 있는 경화공정이 된다. 그러나 이러한 경우에는 냉각과정에서 잔류응력이 발생하지 않지만 경화과정에서 고화현상이 발생하여 경화반응이 완전히 진행하지 못하고, 이로 인한 구조물 자체의 강도와 탄성율의 약화가 잔류응력에 의한 약화보다 더 크게 될 수도 있다. 따라서 결론적으로 에폭시수지와 복합체 구조물의 경화과정 중 경화과정에서는 경화온도가 유

리전이온도보다 높고, 냉각과정에서는 최종경화온도가 낮을수록(유리전이온도보다는 높은 온도) 그리고 냉각속도가 작을수록 잔류응력이 작게 발생함을 알 수 있었다.

## 5. 결 론

EPON 9405/EPON 9470 에폭시수지와 탄소섬유를 함침시킨 복합체 구조물의 경화반응을 연구하여 구조물 내부 잔류응력을 최소로 하는 경화공정을 찾고자 하는 연구를 진행하였다. 에폭시수지와 복합체의 경화반응속도는 총반응차수가 2차의 자체 촉매 반응속도식이 잘 예측하고 있으며, 에폭시수지와 복합체 구조물의 유리전이온도, 열전도도, 열용량, 밀도를 측정하였다. 에폭시수지와 복합체 구조물의 경화반응을 모사할 수 있는 컴퓨터 프로그램을 제작하였으며 프로그램 모사에 의한 결과는 실제 실험결과와 일치성을 보여주었다.

본 연구에서 사용한 경화과정 중, 경화온도가 구조물의 유리전이온도보다 높은 경화과정에서는 잔류응력이 발생하지 않았으며 냉각과정에서 대부분의 잔류응력이 발생하였다. 냉각과정에서는 구조물 표면의 온도가 유리전이온도와 같게 되었을 때, 내부 비체적 분포가 잔류응력의 구동력으로 작용하며, 내부 비체적 분포를 두께 방향으로 적분한 면적은 잔류응력에 비례하여 나타났다. 그리고 컴퓨터 모사에 의하면 냉각과정에서의 최종경화온도가 낮을수록 그리고 냉각속도가 작을수록 잔류응력이 작게 발생하였다.

## 참고문헌

1. M. Shimbo, M. Ochi, and Y. Shigeta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 2265 (1981).
2. M. Shimbo, T. Yoshida, M. Nimamoto, and Kobunshi Ronbunshi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**(1), 1 (1983).
3. C.F. Fan and S.L. Hsu, *Macromolecules*, **22**, 3 (1989).
4. T. Nishino and X. Airu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1239 (1992).
5. C.E. Maneschy, Y. Miyano, and M. Shimbo, *Exp. Mech.*, 306 (1986).
6. A.J. Kinloch and M.L. Yuen, *J. of Material Sci.*, **24**, 2183 (1989).
7. S. Hasheuni and A.J. Kinloch, *J. of Material Sci.*, **8**, 125 (1989).
8. A.J. Kinloch and J.G. Williams, *J. of Material Sci.*, **26**, 6260 (1991).
9. M. Ochi, K. Yamashita, and M. Shimbo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 2013 (1991).
10. Y. Miyano, M. Shimbo, and T. Kunio, *Exp. Mech.*, 310 (1982).
11. S. Sugimori, Y. Miyano, and T. Kunio, "Proceedings of the international symposium on photoelasticity", Springer-Verlag, 1986, p. 23.
12. Y. Miyano, S. Nakamura, S. Sugimori, T. Kunio, and T.C. Woo, *Exp. Mech.*, 185 (1986).
13. S. Sgimori, Y. Miyano, and T. Kunio, *Exp. Mech.*, 150 (1984).
14. J. Chiu and R.J. Williams, *Thermochim. Acta*, **34**, 267 (1979).
15. Du Pont instruments DSC operator's manual, 1985.
16. D.J. Lyou, M.S. Thesis, KAIST, 1993.