

# 고성능 열경화성 복합재료

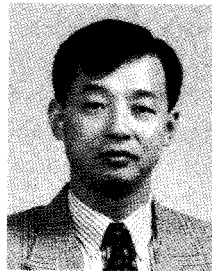
남 재 도 · 안 규 중

## 1. 서 론

1960년대에 이르러 보론, 카본, 케블라 피이버와 같이 강도와 탄성이 우수하면서 직경이 6-10  $\mu\text{m}$  정도로 가는 섬유가 개발됨에 따라 고성능 복합재료 (advanced high performance composites) 즉 금속에 견줄만한 강도와 탄성을 가진 고분자 소재가 등장할 수 있게 되었다. 이러한 섬유는 고분자물질과 함께 복합재료를 구성하게 되는데 현재 고성능 복합재료에 사용되는 대부분의 매트릭스는 열경화성 고분자 수지이다. 복합재료의 커다란 시장은 자동차, 선박, 건축, 스포츠, 전기전자, 항공기 등이라 할 수 있겠는데 각 분야마다 복합재료를 생산하기 위한 제조공정이나 물성의 관심대상 등이 모두 다를 뿐만 아니라 사용되는 수지가 역시 다르다.<sup>1~3</sup> 다만 열경화성 수지가 사용될 때에는 소재의 물성을 평가하는 일반적인 방법이 같고 제조공정 상에서 액상인 단량체로부터 경화반응을 거쳐 고체상태의 고분자 복합재료가 된다는 공통점을 가지고 있다. 본고에서는 열경화성 복합재료의 공통적인 특성을 수지의 입장에서 기술하였으며 복합재료의 공정과 응용 등에 관한 부분은 항공용 복합재료를 예로 들어 기술하였음을 이해하여 주시기 바란다.

먼저 본고에서는 현재 범용 또는 고성능 복합재료의 매트릭스로 사용되는 대부분의 열경화성 수지를 정리하고 비교하였다. 물론 여기에 소개된 수지는 복합재료의 용도 이외의 다른 용도로도 다양하게 사용되고 있으나 본고의 저자는 이들 수지가 복합재료의 매트릭스로 사용되는 한정된 경우를 가정한 상태에서 다른 수지와 비교하거나 이들의 장단점 등을 기술하였다. 열경화성 수지를 이용한 복합재료의 제조에서는 완전히 경화반응을 시키

기 전에 일반적으로 섬유와 prepolymer상태의 수지가 혼합된 중간단계를 거치게 된다.<sup>3,4</sup> 이 단계 역시 수지의 종류나 섬유의 형태에 따라 그리고 제조 공정에 따라 매우 다양한 형태가 존재하게 된다. 다만 본고에서는 장섬유를 이용한 고성능 복합재료에 가장 많이 사용되는 프리프레그에 논점을 맞추어 이를 기술하였고 현재 사용되고 있는 프리프레그의 종류와 특성 등을 소개하였다. 다양한 복합재료 제조공정 중에서 프리프레그를 이용한 autoclave 공정은 상당기간 동안 경험과 데이터베이스가 구축된 공정이며 항공용 구조물의 제작에 있어서 가장 중요



남재도

1984 서울대 화학공학과(학사)  
1986 서울대 화학공학과(석사)  
1987~1991 미국 University of Washington(박사)  
1991~1993 미국 University of Washington, Polymeric Composites Laboratory 연구원  
1993~현재 성균관대학교 고분자공학과 조교수



안규중

1982 서울대학교 화학공학과(학사)  
1985 KAIST 화학공학과(석사)  
1986~1990 미국 Univ. of Washington, 화학공학과(박사)  
1990~1991 미국 Univ. of Washington, Polymeric Composites Laboratory(Research Associate)  
1991~현재 (주)대한항공, 한국항공기술연구원(소재공정팀장)  
1995~현재 미국 Univ. of Washington, Dept. of Chem. Eng.(Affiliate Professor)

### High Performance Thermoset Composites

성균관대학교 고분자공학과(Jae-Do Nam, Sung Kyun Kwan University, Department of Polymer Science and Engineering, 300 Chunchun-Dong, Jangnam-Ku, Suwon 440-746, Korea)

(주)대한항공, 한국항공기술연구원(Kyujong Ahn, Korea Institute of Aeronautical Technology, Korean Air (KAL), 118, 2-ka, Namdaemun-Ro, Chung-ku, Seoul, Korea)

한 공정이라 사료되어 이에 대한 bagging system과 forming 과정 등을 비교적 상세히 기술하였다. 마지막으로 항공용으로 사용되는 고성능 복합재료의 전망 등을 간단히 살펴보고 이들이 안고 있는 한계 및 개선 방안 등을 논하였다.

## 2. 열경화성 수지

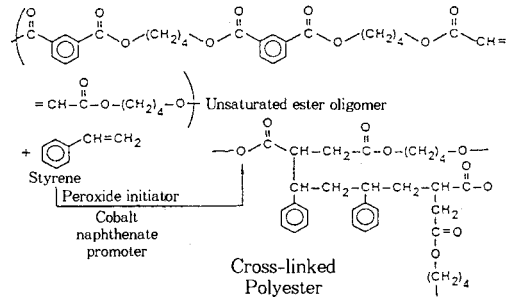
수지는 기계적 물성, 사용환경에 적합한 내구성(durability)를 먼저 고려하여야 하며 가격, 공정성, 열특성, 전기적 특성, 그리고 화학적 안정성 등을 복합적으로 고려하여 선택하게 된다. 범용 복합재료로 사용되는 수지의 경우에는 일반적으로 가격과 공정성이 가장 주요한 고려 사항이 될 것이며 고성능으로 갈수록 사용 온도나 연성, hot/wet 성질 등이 고려될 것이다. 물론 특수한 환경이나 특수한 전기적 또는 화학적 물성을 요구하는 경우도 있을 것이며 이러한 경우에는 이에 적합한 수지를 선택하거나 하이브리드 형태의 복합재료도 고려의 대상이 될 것이다. 본고에서는 범용 복합재료 수지로 많이 사용되고 있는 불포화 폴리에스터, 비닐 에스터, 페놀릭 수지를 비롯하여 에폭시, 사이아네이트, 비스말레이미드, 폴리이미드 수지와 같은 고성능 복합재료용 수지를 설명하고 이들의 화학구조와 응용범위 등을 기술하고자 한다.

### 2.1 불포화 폴리에스터 수지(Unsaturated Polyester)

불포화 폴리에스터 수지는 가격이 저렴하고 경화공정 조건을 조절하기가 매우 용이하며 물성 또한 우수한 수지이다. 이는 hand lay-up, SMC, spray-up, pultrusion 등의 공정으로 가공되며 자동차, 선박, 건축 등 범용 복합재료로 가장 많이 사용되는 수지이다. 불포화 폴리에스터 수지(prepolymer)에는 크게 세 가지 종류가 있는데 첫째는 orthophthalic 폴리에스터수지로서 이는 maleic anhydride와 phthalic anhydride를 glycol과 반응시켜 얻어지는 수지로서 이는 다른 두 종류에 비하여 저렴하다. Phthalic anhydride를 isophthalic acid로 대체한 수지가 isophthalic 폴리에스터인데 이는 orthophthalic 폴리에스터 수지보다 가격이 비싸지만 향상된 기계적 물성을 가지고 있으며 수분 및 부식에 대하여 우수한 저항력을 보여주기 때문에 고성능을 요구하는 구조물 또는 젤 코트용으로 사용된다. 마지막으로 phthalic acid 또는 anhydride를 부분적으로 또는 전부 bisphenol A로 대체한 bisphenol 폴리에스터가 있는데 이는 가격이 매우 비싸지만 더욱 향상된 수분저항력과 산에 대한 안정성을 보여준다. 제품의 연성을 조절하기 위하여 적정량의 adipic acid를 첨가하기도 하는데 이때에는 일반적으로 열변형 온도가 동시에 감소한다.

이들 prepolymer는 분자량이 수천 단위이며 약 5개의

불포화 단위를 포함하도록 조절되고 있는 것이 보통이며 약 35wt%의 styrene용매에 용해되어 있다가 free radical을 제공하는 peroxide 계통의 initiator와 이에 적합한 촉매(accelerator)에 의하여 경화반응이 촉발된다. 불포화 폴리에스터 수지의 경화반응은 다음과 같다.

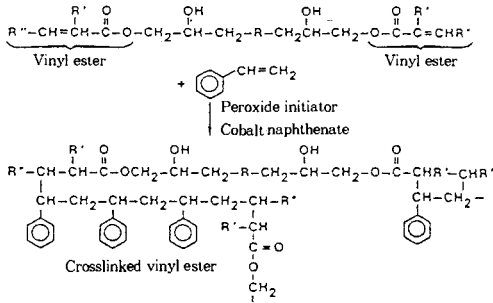


일반적으로 사용되는 상온경화용 initiator와 accelerator는 각각 methyl ethyl keton peroxide(MEKP)와 cobalt naphthenate이며, 고온경화용 initiator와 accelerator는 각각 benzoyl peroxide(BzP)와 tertiary amine이다. BzP는 accelerator가 없이 사용되기도 하며, BzP와 MEKP에 대한 accelerator는 서로 바꿀 수 없다. 이외에도 많은 accelerator와 initiator가 개발되어 경화속도와 경화온도를 매우 용이하게 조절할 수 있다. 경화반응은 수지의 불포화단위와 styrene 단량체가 결합하는 반응으로써 3차원 망상구조를 형성하게 된다. 이 반응은 일반적으로 매우 급격한 발열반응이기 때문에 제품의 두께가 너무 두꺼운 경우에는 물성의 감소 또는 제품의 손상을 초래하기도 한다. 따라서 수지와 accelerator를 미리 혼합한 혼합물에 촉매를 경화 직전에 첨가하여 반응속도의 조절을 용이하게 하는 것이 보통이며 filler 등을 첨가하기도 한다.<sup>5-7</sup>

폴리에스터 수지는 점도가 낮아 다양한 복합재료 공정을 용이하게 사용할 수 있으며 가격이 저렴하다는 것이 커다란 장점이다. 또한 경화온도와 시간을 첨가제의 종류와 양에 따라 손쉽게 변화시킬 수 있고 수지의 종류나 첨가제를 적절히 선택하여 복합재료의 최종물성을 선택할 수 있다. 그러나 폴리에스터 수지는 경화과정에서 수지의 부피가 보통 5-8% 정도 감소하는 것이 큰 단점으로 지적되어 왔다. 이러한 shrinkage는 internal stress를 야기시키고 이는 결국 섬유와 수지의 접착력을 감소시키게 되는 것이다. 이를 극복하기 위하여 filler를 첨가하거나 열가소성 수지 예를 들어 polyvinylacetate (PVAc)등을 첨가하여 shrinkage를 최소화시키지만 이러한 첨가물은 결국 제품의 최종 물성에 영향을 미치게 된다. 일반적으로 폴리에스터 수지는 brittle하며 알칼리 성분에 매우 약하다는 결점을 보여주고 있다.

## 2.2 비닐에스터 수지(Vinyl Ester)

비닐에스터는 불포화 vinyl alcohol을 폴리에스터 수지에서 glycol 대신 부분적으로 사용하여 얻어지는데 styrene용제와 peroxide와 cobalt 염을 각각 initiator와 accelerator로 사용한다는 점이 불포화 폴리에스터 수지와 매우 유사한 반면에 다음에서 볼 수 있듯이 화학적 구조에서는 에폭시 수지와 유사한 점을 보이고 있다.



비닐에스터 수지는 isophthalic 폴리에스터 수지보다 약 두 배 이상 가격이 비싼 반면 수분과 화학물질에 대한 저항력이 우수하고 고온에서 보다 안정하다는 장점이 있다. 불포화 폴리에스터의 최대 연성이 2-3%인 반면에 비닐에스터 수지는 약 6%에 달하기 때문에 toughness가 월등히 우수하며 섬유와 수지의 접착력이 향상된 수지이다. 이 수지에 대한 자세한 내용은 다음의 참고문헌들을 참조하기 바란다.<sup>5,8,9</sup>

## 2.3 페놀 수지(Phenolic)

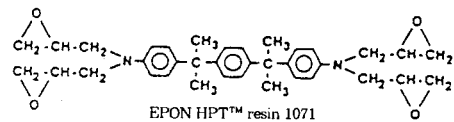
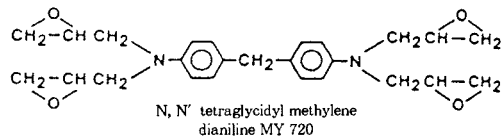
페놀 수지는 일반적으로 고온물성이 탁월한 독특한 수지로서 고온에서 기계적 물성이 우수할 뿐만 아니라 thermo-oxidative stability가 우수한 수지이다.<sup>10~12</sup> 불꽃에 접화된 후 연소하는 속도 즉 ablation 특성이 우수하다고 알려져 있다. 페놀 수지는 산화되면서 수지의 표면에 탄소 막을 만들어 산소가 침투하는 것을 막아주는 역할을 수행하기 때문에 연소 속도를 지연시키며 따라서 유독성 가스의 발생을 억제하게 되는 것이다. 이러한 특성 때문에 진축물의 내장이나 항공기 내부 부품에 사용되는 접착제 또는 복합재료로서 페놀 수지가 많이 사용되고 있다. 그러나 페놀 수지의 경화반응 도중에는 수분이 생성되고 용제가 기화하여 기체가 발생하기 때문에 이를 억제하기 위한 높은 압력이 생산공정에서 필요하며 이 기체는 복합재료 내부에 기공을 형성하기도 한다. 그리고 수

지가 경화하면서 상당히 수축하므로 microcrack이 복합재료에서 종종 발견된다. 이러한 기공과 microcrack은 복합재료의 기계적 물성을 감소시키는 주 원인이 되고 있다.

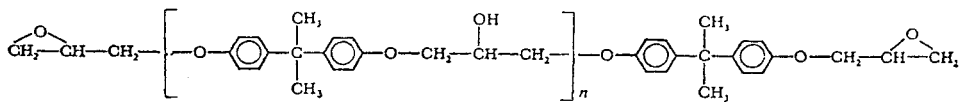
## 2.4 에폭시 수지(Epoxy)

에폭시 수지는 접착제, 코팅, 고성능 구조용 복합재료 등 매우 다양한 용도로 사용되는 수지로서 기계적 물성과 수분 및 화학물질에 대한 저항력 등이 탁월한 수지이다.<sup>1,3,13</sup> 특히 항공용 구조물을 비롯한 고성능 복합재료에 사용되는 수지의 90% 이상을 차지하는 매우 중요한 수지라 할 수 있다. 에폭시 수지는 epoxide 그룹을 2개 이상 포함한 다양한 화합물을 포괄적으로 지칭하는데 상업적으로 널리 사용되는 diglycidyl ether of bis-phenol A (DGEBA)는 bis-phenol A와 epichlorohydrin을 NaOH 촉매에서 반응시켜 얻게 되는데 DGEBA의 화학구조는 다음과 같으며 상업용 DGEBA의 경우엔 분자량이 4000을 넘지 않도록 조절하고 있다<sup>11</sup>(Scheme 1).

Epoxide 그룹이 세 개 또는 네 개 포함된 triglycidyl ether 또는 tetraglycidyl ether 계통의 여러 가지 고기능성 복합재료용 에폭시 수지가 개발되어 상업화되어 있는데 그중 많이 알려진 Ciba Geigy사의 MY 720, 그리고 Shell사의 HPT 1071 에폭시 수지의 화학구조는 다음과 같다.



이렇게 다양한 에폭시 수지가 개발되는 것은 사용 온도, modulus, toughness, 그리고 hot/wet 성질 등을 향상시키고 특성화시킨 결과라 할 수 있다. 특히 toughness를 증가시킨 에폭시 수지에 대한 요구는 매우 절실하여 다양한 연구가 수행되어 왔다. 표 1은 이러한 수지 중에서 이미 상용화되어 고성능 복합재료용으로 사용되고 있는 에폭시 수지와 toughness를 증가시킨 에폭시 수지의 상표명과 vendor를 보여주고 있다.



Scheme 1.

표 1. Thermoset Prepreg Resin Choices (Epoxy and Polyimide)

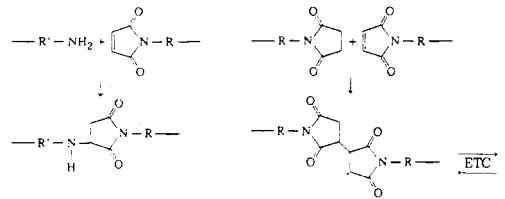
Matrix Resin (Vendor)	Resin Type	Available Material Forms	Thermal Stability	Remarks
934(Fiberite) 5208(Narmco) 3501-6(Hercules)	Epoxy	Unitape Various fabrics Prepreg tow(Carbon, glass, Kevlar, boron & ceramic fibers)	250°F Dry 180°F Wet	• Best overall structural characteristics
3502(Hercules) 8551-7A(Hercules) 8552(Hercules) R6376(Ciba Geigy) 977-2(Fiberite) HPT 1071/1062 (Shell)	Toughened Epoxy	Unitape Various Fabrics (Carbon & glass fibers)	>200°F Dry 180°F Wet	• Improved toughness • Lower hot/wet performance than standard epoxy
F650(Hexel) 5250-2 (BASF/Narmco) 5245C (BASF/Narmco)	Bismaleimide (BMI)	Unitape Various Fabrics (Carbon & glass fibers)	250-450°F Dry 250-300°F Wet	• More brittle than epoxy • Microcrack on thermal cycles
V398(U.S.Poly) F655(Hexel) 5250-4 (BASF/Narmco)	Toughened BMI	Unitape Various fabrics Prepreg tow (Carbon, glass, quartz & ceramic fibers)	250-450°F Dry 250-350°F Wet	• Better damage tolerance
RMR-15 (Various)	Polyimide	Unitape Fabric Powder impregnated tow & tape	400-500°F	• Difficult to process

사용 용도에 따라 에폭시 수지는 상온에서 경화를 시키는 상온경화용과 고온에서 경화를 진행시키는 고온경화용 수지로 나눌 수 있는데, aliphatic amine 계통이 상온경화용 경화제로 사용되며 aromatic amine과 polyanhydride 계통이 고온경화용 경화제로 사용된다. 경화반응은 발열반응이지만 불포화 폴리에스터처럼 매우 급격한 반응은 아니다. 에폭시 수지의 최고 사용 온도는 그 수지의 유리전이온도(glass transition temperature)에 의하여 결정되는데 이 유리전이온도는 수지의 경화반응 온도에 따라 결정된다. 상온경화용 에폭시수지의 경우에는 유리전이온도가 40~50°C이므로 사용온도 역시 상온부근에 국한되며, tetraglycidyl ether계통의 에폭시 수지는 경화반응이 170°C~180°C에서 수행되므로 이들의 유리전이온도를 고려하건대 최고 사용온도가 150°C에 육박하게 된다는 것을 알 수 있다. 경우에 따라서는 경화된 복합재료를 경화온도보다 더 높은 온도에서 aging을 시키는 후경화 과정을 거쳐서 그 사용 온도를 높일 수도 있다. 그러나 이러한 후경화는 에폭시 수지의 toughness를 감소시키기도 한다. 에폭시 수지가 물을 흡수하면 기계적 물성이 감소한다는 사실이 이미 밝혀진 바 있으며 유리전이온도 역시 수분 흡수에 의하여 감소하게

된다. 따라서 에폭시 수지의 최고 사용온도는 건조한 상태에서 측정된 유리전이온도가 아니라 수분을 흡수한 상태에서 측정된 유리전이온도에 의하여 결정되어야 한다는 것을 알 수 있다.

### 2.5 비스말레이미드 (Bismaleimide) 수지

비스말레이미드(BMI) 수지는 에폭시가 가지고 있는 공정상의 장점을 포함하고 있으면서 사용 온도가 에폭시에 비하여 월등히 높은 폴리이미드 계통의 수지이다. 즉 에폭시 복합재료를 생산하기 위하여 주로 사용되는 autoclave공정을 그대로 이용하여도 되는 커다란 장점이 있으면서 최고 사용온도가 230°C에 육박하는 열적으로 안정한 수지이다. BMI 단량체는 aromatic 또는 aliphatic diamine과 maleic anhydride를 반응시켜서 얻게 되는데 이 diamine의 종류에 따라 수지의 특성이 달라진다. BMI의 경화반응은 아래에서 볼 수 있듯이 diamine이 BMI 단량체의 이중결합 사이에 들어가는 Michael addition 반응과 BMI 단량체의 이중결합끼리 결합하는 free radical polymerization이 연속적으로 일어난다고 알려져 있다.<sup>1,13</sup>

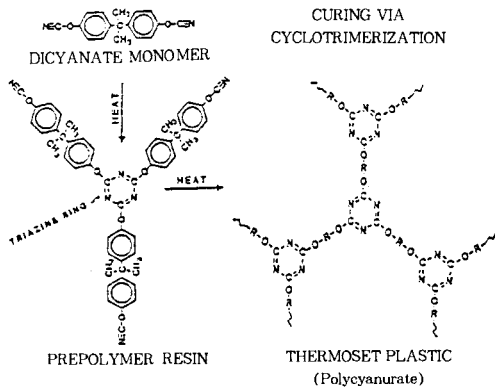


이 경화반응은 에폭시 수지와 같은 온도인 350°F에서 시키며 약 100 psi의 압력을 사용한다. 경화 후 일반적으로 425~475°F에서 후경화 시킨다. 그 동안 많은 연구가 진행되어 크게 개선되었기는 하나 여전히 fracture toughness가 좋지 않다는 점이 지적되고 있으며 이 수지의 chemorheological 특성상 반드시 prepreg를 통하여 복합재료가 제조되어야 하는 한계를 지니고 있기도 하다. 복합재료의 fracture toughness를 증가시키기 위하여 여러 첨가제를 포함시키기도 하지만 cross-ply 복합재료의 경우에는 internal stress에 의하여 microcrack이 관찰되곤 한다.

### 2.6 사아네이트 수지(Cyanate Ester or Triazine)

Cyanate ester 수지는 다음에서 볼 수 있는 바와 같이 -O-C≡N 그룹을 포함하는 bisphenol 계통의 cyanate 단량체로부터 얻어진다. 이를 가열하여 cyclotrimerization 반응을 유도하면 부분적으로 triazine ring이 형성된 prepolymer를 얻게 되며, 이를 더욱 가열하면 bisphenol 그룹과 triazine ring이 산소로 연결되는 polycyanurate 3차원 망상구조를 얻게 되는 것이다.<sup>14~16</sup>

이 수지는 단일원자로 이루어진 ring을 형성하고 있어



서  $T_g$ 가 250-290°C에 달하는 반면에, 67%에 해당하는 -O- 결합과 상대적으로 낮은 crosslinking density 때문에 toughness가 epoxy에 비하여 높은 것으로 알려져 있다. 또한 dipole이 균형을 이루며 수소결합이 강하지 않은 관계로 cyanate 수지는 매우 낮은 dielectric loss값을 보여준다. 이러한 특성으로 인하여 printed circuit board, 항공용 구조물, RF/microwave telecommunication switch, radar and military IC package 등 점차 그 응용범위를 넓혀가고 있는 매우 매력적인 수지이다.

### 2.7 폴리이미드 수지(Polyimide)

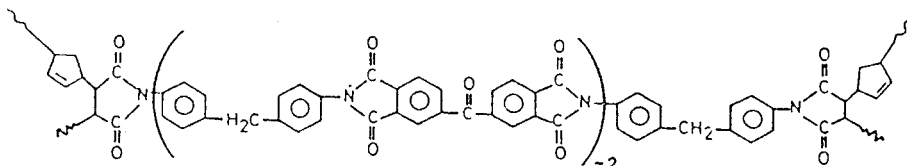
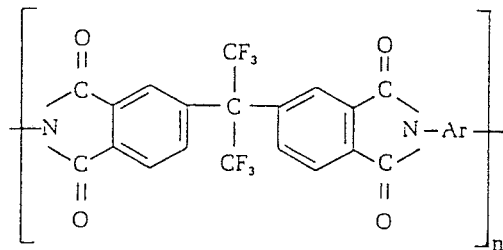
폴리이미드수지는 aromatic heterocyclic imide그룹을 갖는 수지로서 현재 사용되는 수지 중 가장 고온에서 이용될 수 있는 수지이다. 이 수지는 크게 세 가지로 분류될 수 있는데 이미 언급한 addition-type의 경화반응을 갖는 BMI가 그중 하나이며 NASA에서 개발된 polymerization of monomeric reactants (PMR) 폴리이미드인 PMR이라는 독특한 수지가 있으며 마지막으로 condensation-type 폴리이미드가 있다. BMI 수지는 이미 기술한 바와 같고, 폴리이미드의 공정상 어려운 점을 극복하고자 개발된 수지가 소위 PMR으로 알려진 수지이다.<sup>17,18</sup> 이는 NASA Lewis Research Center에서 1976년 개발되어 소개된 수지로서 이름에서 알 수 있듯이 이는 monomeric reactants를 직접 반응시켜 경화시키게 된다. PMR수지 중 가장 보편적으로 사용되는 PMR-15을 구성하는 monomer는 monomethyl ester of 5-norbornene-2,3-dicarboxylic acid, dimethyl ester of 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic acid 그리고 4,4'-methylene dianiline이며 이들을 methanol이나

ethanol에 용해시킨 용액을 섬유에 함침시키고 이를 세 단계의 열경화 과정을 통하여 경화시킨다. 약 50~120°C에서 용제를 제거하고, 205°C에서 norbornene 그룹을 말단기로 만드는 imidization반응을 시키게 되며, 275~350°C 근방에서 addition-type 반응인 reverse Diels-Alder 반응을 유도하여 최종경화를 시키게 된다. 경화된 PMR-15의 화학구조는 Scheme 2와 같다.

PMR-15은 260°C까지 기계적 물성이 감소하지 않으며 320°C까지 사용이 가능하다고 알려져 있다. 특히 PMR-15은 고온에서도 수분에 의하여 기계적 물성이 크게 감소하지 않는 특성과 condensation-type 폴리이미드에 비하여 복합재료 공정이 크게 개선되었다는 장점 때문에 넓은 응용범위를 유지하고 있다.

마지막으로 condensation-type의 경우를 살펴보면 현재 매우 다양한 종류가 개발되어 있으나 일반적으로 aromatic tetracarboxylic dianhydride와 aromatic diamine을 서로 반응시켜 polyamic acid를 만들게 되고 이를 N-methylpyrrolidone (NMP)과 같은 aprotic 용매에 용해시킨다. 보통 이 용액을 섬유층에 함침시키고 이를 열경화 시키면 amic acid가 cyclization되면서 우리가 원하는 imide ring이 형성되는 것이다. Condensation-type 폴리이미드 복합재료는 제조 공정이 매우 어려운 것으로 유명한데 이는 경화반응이 일어날 때 용제와 물이 기화하게 되기 때문이며 이 기체를 경화과정 동안에 적절한 방법으로 제거해주지 못하면 복합재료의 내부에 허공치를 넘는 기공을 만들게 된다.

현재 복합재료에 적합한 공정성과, 열안정성, toughness 등을 잘 갖추고 있는 것은 Du Pont사에서 개발한 상표명 AVIMID N이라고 사료되어 여기서 소개하고자 한다.<sup>19~21</sup> 이는 실지 NR 150B2라는 수지로 먼저 알려져 왔는데 2,2-bis(3',4'-dicarboxyphenyl) hexafluoropropane (6FTA)를 기초로 하고 있으며 경화된



Scheme 2. PMR-15

후의 구조식은 다음과 같다.

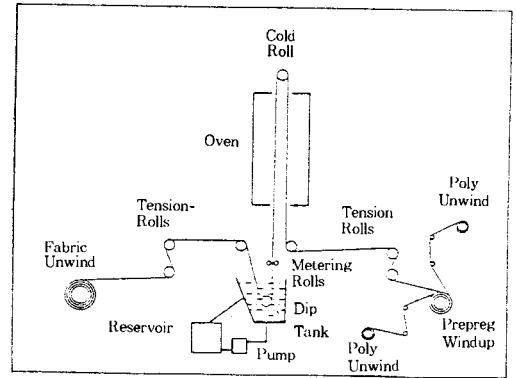
AVIMID N은 열적으로 매우 안정한 aromatic ring으로만 연결되어 있고 branching이나 crosslinking이 없을 뿐만 아니라 말단기에 반응성이 전혀 없기 때문에 그 열적인 안정성이 매우 뛰어나다 하겠다. 또한 AVIMID N은 다른 폴리이미드 수지가 안고 있는 단점인 toughness를 크게 증가시킨 수지이기도 하다. Condensation-type 수지는 그 공정이 까다롭고 가격이 비싸지만 thermo-oxidative 안정성이 BMI나 PMR 수지에 비하여 월등히 우수하기 때문에 이 수지만이 사용될 수 있는 독특한 영역이 있는 것이다.

### 3. 수지와 섬유의 결합(Prepreg)

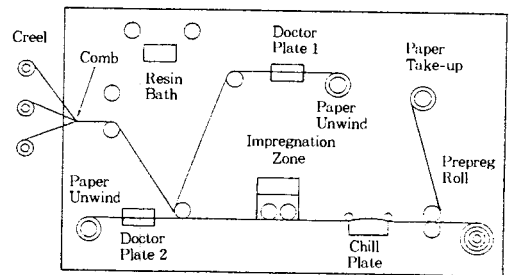
위에서 언급된 다양한 열경화성 수지들은 복합재료의 성형공정에 들어가기 전에 적절한 강화섬유와 결합되어 성형에 적합한 중간단계의 형태를 갖게 된다. 이 중간 단계는 복합재료 구조물의 설계에서 필요로 하는 일관성 있는 소재의 물성값을 제공하고, 대량생산 단계에서 공정을 단순화시키고 일관성을 유지하기 위하여 필요한 것이다. 이때 강화섬유의 종류와 섬유의 형태 등에 따라 다양한 중간단계가 만들어지게 되는데 이는 내용이 방대하기 때문에 본고에서는 고성능 복합재료의 성형에서 가장 많이 사용되는 프리프레그에 관하여 중점적으로 언급하고자 한다.<sup>1~4</sup>

프리프레그를 제조하는 방법에는 섬유와 수지의 특성에 따라 solvent impregnation 방법과 hot-melt impregnation 방법이 있는데 그림 1에서 이 공정들을 개략적으로 볼 수 있다. 두 공정의 구분은 수지가 melt 상태에서 섬유에 함침되느냐 아니면 용제에 용해된 상태에서 함침되느냐의 차이에서 기인한다. Hot-melt 공정에서는 nip roller 사이에서 용융된 수지를 섬유층에 밀어 넣으며, solvent 공정에서는 섬유를 용해조에 담가 수지가 함침되도록 한다. 수지가 함침된 프리프레그는 적당한 온도에서 적당한 시간동안 가열되어 뒤에서 언급될 B-stage의 상태까지 경화가 진행된다. 이 공정은 수지의 함침속도와 아울러 온도, 시간, 섬유장력, 수지의 chemorheological 특성 등 매우 많은 변수가 복합적으로 관여하는 공정이다.

프리프레그에 포함된 섬유와 수지의 함량이 정확히 조절되어야만 구조물의 설계에 있어서 강도와 무게 그리고 탄성을 정확히 예측할 수 있다. 또한 프리프레그에 함침된 수지는 경화가 적당히 진행되어 있어야 한다. 적당히 경화된 프리프레그만이 섬유를 정렬된 상태로 유지할 수 있으며 이러한 프리프레그를 사용할 때 lay-up 과정에서 용이하게 수작업을 할 수 있으며 절단하거나 떼어낼 때 프리프레그에 손상을 줄일 수 있는 것이다. 따라서 프리



(a)



(b)

그림 1. Schematic diagrams of (a) solution-impregnation prepreg and (b) hot-melt prepreg.

프레그는 복합재료의 설계에 필요한 최소 단위 소재이기 때문에 일관성 있는 물성을 유지하는 것이 중요하며, 수작업 등을 통한 생산공정에서 요구되는 tag 성질과 drapability 성질을 적절하게 지니고 있어야 한다. 프리프레그 경화정도는 크게 다음과 같은 세 단계로 표현한다.

(1) A-stage: 수지가 녹아서 흐르거나 특정한 용제와 접촉하면 쉽게 용해될 수 있는 경화 초기 상태를 지칭하며 resitol이라고 불리기도 한다.

(2) B-stage: 온도가 올라가면 수지가 soft해지거나 용매와 접촉하면 부풀어오르는 상태로써 A-stage와는 달리 흐르거나 쉽게 용해되지는 않는 중간 경화 단계라 할 수 있다. 경우에 따라서는 상온에서 수지가 vitrify되어 있어서 더 이상 경화가 진행되지 않는 상태라고 정의하기도 하지만 이러한 정의는 현장에서 의미하는 B-stage와는 거리가 있을 수도 있다. 일반적으로 시판되는 열경화성 프리프레그 또는 접착제 등이 보통 이 상태이며 resitol이라 불리기도 한다.

(3) C-stage: 경화가 완전히 진행되어 온도에 의하여 녹거나 용제에 녹지 않는 상태를 지칭하며 resite라 불리기도 한다.

결국 프리프레그의 B-stage는 A-와 C-stage 사이에

존재하게 되는데 이미 언급된 바와 같이 적당한 tag과 drapability를 가질 수 있도록 경화도를 조절하여야 한다. 다만 이 성질은 수지의 특성에 따라 다를 뿐만 아니라 온도나 shelf time 등에 따라 변화하기 때문에 매우 정량적으로 표현하기 어렵다고 알려져 있다.

표 2는 강화섬유의 대표적인 형태에 따라 프리프레그를 분류하여 이를 비교한 것이다. Unidirection tape은 일반적으로 경화 후 5-10 mils(0.127-0.254 mm)의 두께를 갖도록 제작되는데 우주항공용의 경우엔 2.5 mils(0.06 mm)의 프리프레그도 사용된다. 이러한 unidirectional tape은 primary structure에 최대의 강도와 탄성을 부여하기 위하여 사용된다. 2-D bidirectional woven fabric은 두께가 10-20 mils (0.254-0.508 mm)이며 공정성과 drapability가 좋은 반면에 강도와 탄성이 unidirectional tape보다 떨어진다. 가격이 unidirectional tape보다 저렴하기 때문에 특히 항공기의 secondary structure에 대단히 많이 사용되는 프리프레그이다.

#### 4. 제조공정 (Autoclave Process)

열경화성 복합재료의 제조공정은 구조물의 생산량, 섬유 형태, 사용용도, 부품의 형태 등에 따라 매우 다양하며 공정의 자동화를 통한 공정의 개선이 현재에도 끊임 없이 진행되고 있다. 한정된 지면 관계상 본고에서 이 모든 복합재료공정을 언급할 수 없기에 항공용 구조물의 제조에 가장 많이 사용되고 있으며 어떤 복합재료 제조공정보다 우수한 복합재료를 안정적으로 생산할 수 있다고 알려져 있는 autoclave공정에 관하여 기술하고자 한다.<sup>1~4</sup>

##### 4.1 Bagging System

Autoclave 공정을 수행하기 위하여 이미 기술한 바 있는 프리프레그를 진공과 압력 하에서 정확한 위치에 고정시키고 이를 경화시키기 위한 bagging이 필요하다. 그림 2는 전형적인 autoclave bagging system을 보여주고 있는데 laminate를 덮고 있는 여러 겹의 필름 형태의 재료가 필요하다는 것을 알 수 있다. Bagging에 필요한 재료는 bagging film, bag sealant, breather plies, bleeder plies, release film, peel ply, dam, caul plate 등인데 이들은 prepreg가 압력과 진공 하에서 경화하는 동안 각각 독특한 역할을 수행하면서 laminate를 제조할 수 있게 해준다.

Release film : 이 필름은 laminate가 tool의 표면에 달라붙는 것을 방지하기 위하여 사용하며 bleeder와 breather 사이를 분리시키기 위하여 사용하기도 한다. 즉 breather를 통하여 진공이 유지되어야 하는데 수지가 bleeder를 통과하여 breather로 함침되는 경우 효율적으로 진공이 전달이 되지못하기 때문에 이를 방지하기 위하

표 2. Various Forms of Thermoset-Resin Prepreg

Forms	Advantages	Disadvantages
Uni-Tape	Maximum structural property Design flexibility	Poor drapability Possible fiber misalignment Highly anisotropic
Woven Fabrics	Good drapability Reduced lay-up cost	Property loss due to fiber crimp Width limitation Less design flexibility
Pre-plied fabrics	Reduced lay-up costs	Loss of design flexibility
Stitched fabrics	Exceptional fiber stability	Weight penalty
Pre-forms	Z-directional reinforcement	Increased cost

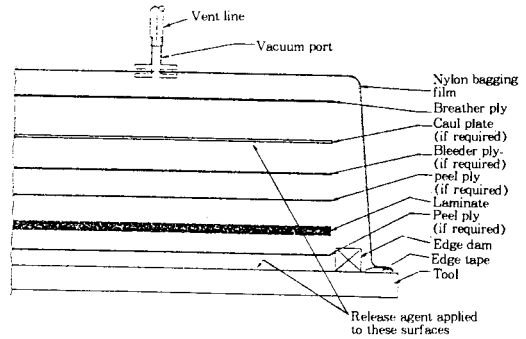


그림 2. Schematic showing sequence of a typical bagging system.

여 release film을 사용하는 것이다. 이 release film에는 기공을 가진 것과 기공이 없는 것이 있는데 수지의 경화도중 가스가 발생하는 경우에는 기공이 있는 release film을 사용하는 것이 가스를 제거하는 데에 유리하다.

Peel ply : 이는 일반적으로 Teflon을 fabric에 코팅한 필름이다. Peel ply는 프리프레그의 표면에 직접 붙이는 필름인데 수지의 흐름을 막지는 않으나 흐르는 양을 적당히 억제하는 역할을 수행하기도 하며 동시에 laminate의 표면 거칠기 정도를 결정한다. Peel ply에 형성된 기공의 크기와 분포 등을 조절하여 프리프레그로부터 빠져 나오는 수지의 양을 조절할 수 있고 결국 laminate의 섬유함량을 조절한다.

Bleeder Ply : 보통 직조된 유리섬유를 사용하는데 이는 가열 및 가압공정 도중 과량으로 포함된 수지를 흡수하고 동시에 가스를 통과시키는 역할을 한다. 수지를 bleeding 시키는 방법은 edge bleed와 vertical bleed의 두 가지 방법을 사용한다. Edge bleed에서는 프리프레그의 가장자리 (edge)에 bleeder ply를 위치시켜 수지를 bleeding 시키게 되는데 이는 bleeding 효율이 낮으나 경제적이고 표면에 wrinkle이 발생할 염려가 없다. 다만 수지의 흐름 때문에 수지의 함량이 불 균일해 질 수 있기 때문에 보통 laminate 폭이 12 inches(30.5 cm) 이하인

경우에 사용한다. Vertical bleed 방법은 현재 보편적으로 사용되는 방법으로 프리프레그에 포함된 기체를 더욱 효율적으로 제거할 수 있으며 수지의 흐름거리가 짧기 때문에 이를 조절하기가 용이하다. 그러나 현재는 프리프레그의 제조 기술이 발달하여 수지함량이 정확히 조절된 프리프레그를 생산하여 bleeding을 시키지 않는 non-bleeding 방향으로 나아가고 있다.

Caul plate (optional): 이는 금속이나 rubber로 만들어진 단단한 판으로써 bag side의 표면을 매끄럽게 만들어 주면서 압력을 균일하게 전달하는 역할을 한다. 특히 표면에 발생하기도 하는 wrinkle을 방지시켜 주며 과도한 수지가 흘러나가는 것을 미연에 방지한다.

Breather ply : 일반적으로 유리섬유 또는 합성섬유로 만들어진 성긴 천으로써 release film이나 caul plate의 위에 위치하게 되고 진공을 전달하는 통로 역할을 하여 진공을 프리프레그까지 전달(bridging) 시킨다. 또한 경화과정에서 발생하는 가스를 진공에 연결시켜 이를 제거시키기도 한다. 그러나 압력이 가해졌을 때 breather 소재의 기공이 막혀버려서 프리프레그까지 진공이 전달되지 않는 경우가 간혹 발생하게 되므로 breather ply의 종류와 특성 그리고 양 등에 대한 정확한 정보를 가지고 이를 사용하여야 할 것이다.

Dam : 댐은 layup 프리프레그 보다 약간 높게 프리프레그의 주위로 둘러싸며 쌓게 되는데 진공에 의하여 laminate 가장자리가 둥그렇게 되는 현상을 방지해 주고 edge bleeding을 방지시켜 주는 역할을 한다.

Vacuum bag : 이는 위에서 기술된 모든 bagging 재료와 프리프레그를 최종적으로 둘러싸서 진공을 유지시키고 수지의 이동을 가능하게 하며 autoclave 압력을 프리프레그에 전달하게 하는 매우 중요한 기능을 수행하게 된다. Bag이 너무 팽팽하면 경화과정 도중에 찢어지기도 하고 laminate에 변형을 주기도 하므로 주의하여야 한다. 가장 보편적으로 사용되는 소재는 두께가 1~3 mil 정도인 nylon film이며 경우에 따라서는 silicon, Mylar, Kapton, Upilex-R 등이 사용되기도 한다. 이와 대조적으로 사용되는 것으로는 reusable bag이 있는데 이는 silicon rubber diaphragm을 금속 프레임에 고정시킨 bag으로써 반복적으로 사용할 수 있는 장점이 있으나 복합재료 생산과정에서 손상이 많아 특별한 경우가 아니면 고분자필름을 이용한 bag을 주로 사용하고 있다.

#### 4.2 Autoclave Forming

현재 항공용 부품의 제작에 가장 보편적으로 사용되는 공정으로써 진공 상태에서 압력과 온도를 조절하여 열경화성 수지를 경화시켜 복합재료를 제조하는 것이다. 이 공정은 오랜 기간 동안 현장에서 사용되어 왔기 때문에 많은 경험과 데이터베이스가 축적되어 있다. Autoclave의 개략적인 구조는 그림 3에서 볼 수 있는데 결국 진

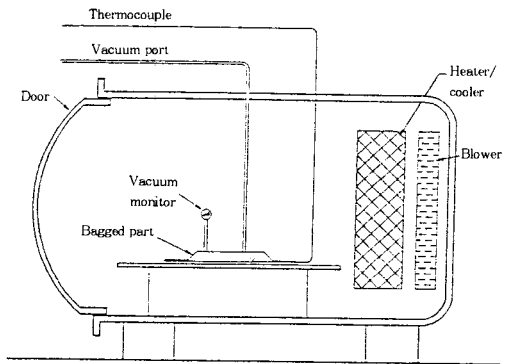


그림 3. Autoclave and curing part arrangement.

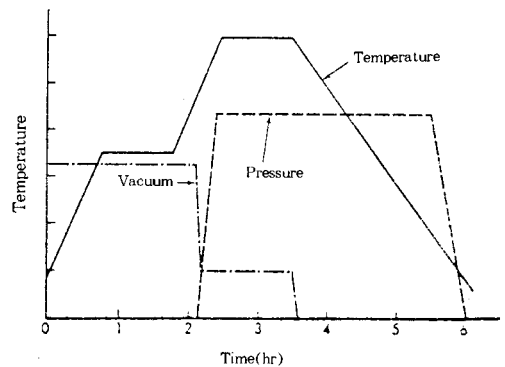


그림 4. Typical autoclave cure cycle of thermoset composites.

공, 압력, 온도를 컨트롤할 수 있도록 제작된 것이다. 복합재료 제조에 사용되는 전형적인 진공, 압력, 온도 조건을 그림 4에서 볼 수 있다. 온도는 1단계 또는 2단계의 등온 단계를 사용하여 경화를 시키게 되는데 그림 4에서는 2단계 경화조건을 보여주고 있다. 이에 포함된 온도와 시간은 수지의 흐름성, 경화반응의 속도, 부품의 크기 등에 따라 적절하게 결정해 주어야 한다. 진공은 공정의 시작 전부터 가하여 프리프레그 안에 존재하는 기체를 최대한 제거하며 온도가 상승하여 수지가 유동성을 가질 때까지 계속 유지한다. 온도가 적정 수준까지 상승하였을 때 consolidation을 시키기 위하여 압력을 가하기 시작하는데 압력이 상압 이상이 되었을 때 보통 진공을 멈추게 된다. 경화가 끝나고 온도를 냉각시키는 중에도 냉각에 의한 변형을 방지하기 위하여 압력을 유지하여야 한다.

Autoclave 공정은 압력이 매우 균일하게 경화 도중의 프리프레그에 전달되기 때문에 생산부품의 치수 안정성이 우수하고, 두께가 일정하지 않거나 모양이 복잡한 부품까지도 적절한 layup을 통하여 안정되게 생산할 수 있다는 장점이 있다. 이 공정은 honeycomb 구조물의 bonding이나 co-curing 공정에도 사용될 수 있다. 그러나 이 공정은 많은 소모품이 사용되고 autoclave의 운전



등에 많은 비용이 들뿐만 아니라 대부분의 공정이 사람의 손을 통하기 때문에 노동력이 많이 필요한 공정이다. 그리고 현재 이 공정에서 기술적으로 개선되어야 할 점으로 지적되고 있는 것은 치공구 즉 tool의 문제라 할 수 있다. 치공구와 복합재료의 열 팽창계수의 차이에 따른 변형 및 internal stress의 문제, 치공구의 기체투과 능력, 치공구의 scale-up 문제, 그리고 치공구의 내구성 평가 등 여러 가지 개선되어야 할 점이 지적되고 있다. 이러한 문제에도 불구하고 autoclave 공정은 현재 존재하는 복합재료공정 중 가장 안정된 공정이며 최상의 복합재료를 생산할 수 있는 공정임에 틀림없다.

### 5. 열경화성 복합재료의 응용과 전망

보론 파이버가 등장한 이후 카본, Kevlar 등의 파이버의 등장 그리고 우수한 열경화성 수지의 개발로 인하여 고성능 고분자 복합재료는 구조용 소재로 주목받기 시작하였고 금속재료에 비하여 커다란 무게 감소 효과를 얻을 수 있기 때문에 항공기를 비롯한 소재로 각광을 받고 있다. 비록 소재의 가격이 비싸고 공정비용 및 quality assurance에 드는 비용 등이 높으나 소재의 비강도(specific strength) 및 비탄성(specific modulus)이 우수하고 구조물을 단순화시킬 수 있다는 커다란 장점 때문에 복합재료의 응용이 갈수록 확대되고 있는 것이다. 표 3은 L-1011 항공기의 aileron과 fin을 금속과 복합재료로 제작하였을 때를 예를 들어 비교한 것이다. 복합재료를 사용하는 경우에 중량은 약 30% 이상, 그리고 부품의 수는

표 3. Comparison of Composite Aileron and Vertical Fin to Aluminum Counterparts(L-1011)

	Inboard Aileron		Vertical Fin Box	
	Aluminum	Composite	Aluminum	Composite
Weight(lb)	141	104	858	623
No. of ribs	18	10	21	15
No. of parts	398	205	714	229
No. of fasteners	5253	2574	40800	10150

약 30-75% 감소하는 것을 알 수 있다. 즉 금속을 사용할 때는 접합시키고자 하는 부품에 구멍을 뚫어 fastener를 이용하여야 하지만 복합재료의 경우에는 부품을 적당히 배열하여 co-curing 시킬 수 있기 때문에 fastener의 수를 줄일 수 있다. 이에 부수적으로 물리적 손상이 가장 발생하기 쉬운 구멍의 수를 줄일 수 있기 때문에 품질의 향상을 얻을 수 있다.

이러한 고분자 복합재료는 상당기간 동안 여러 가지 검증의 필요성과 경험의 부족으로 인하여 구조물의 secondary structure에 국한되어 사용되어 왔다. 그러나 항공기의 주요 primary structure 즉 wing, fuselage, empennage 등에 복합재료를 사용하기 위하여 기술 선진국을 중심으로 많은 연구가 수행되어 왔고 현재 군사용 비행기, 민항기, advanced tactical fighter, 그리고 supersonic/hypersonic transport 등의 주요 소재로 복합재료가 자리를 잡아가고 있다. 그림 5는 Boeing 767에 사용된 복합재료 부품을 잘 보여주고 있는데 민항기에 사용되는 복합재료 부품의 비중이 점차 확대되고 있으며 복합재료가 primary structure에 사용되는 경향이 두드러지고 있다. 예를 들어 최근에 개발된 Boeing 777 이나

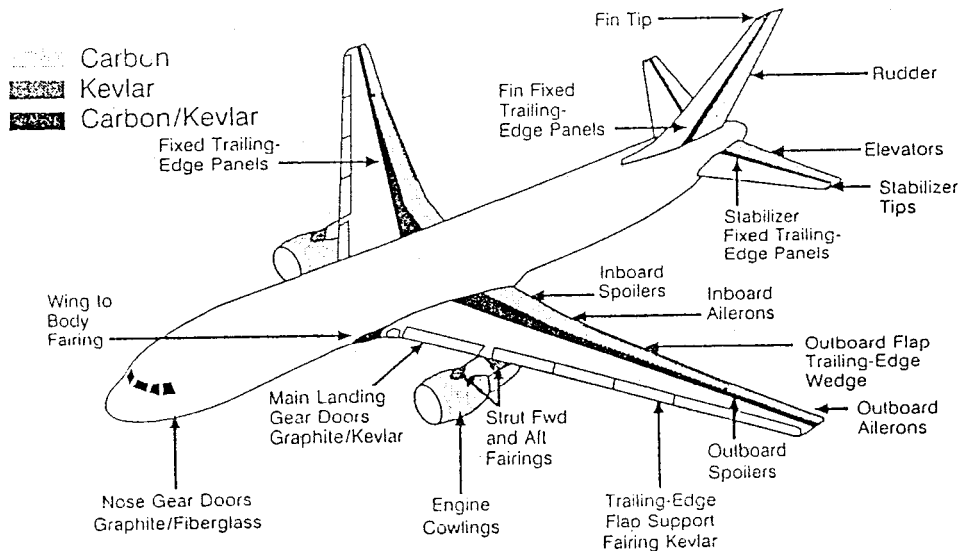


그림 5. Thermoset composite parts used in Boeing 767 airplane.

Property	Minimum	Desired	Typical Epoxy
Tensile strength(MPa)	70	>100	—
Tensile modulus(GPa)	2	>3	3.8
Ultimate strain (%)	5	>10	1-2
Ultimate straing (%)	3	>3.0-5.0	0.1
Glass Transition Temperature(°C)	121	>177	121
Solvent resistance	—	Equivalent to Epoxy	Excellent

A320과 같은 민항기에서는 뒷날개의 horizontal 그리고 vertical stabilizer 모두가 복합재료로 제작되고 있다.

현재 항공용으로 사용되는 수지는 거의 열경화성 수지인데 특히 수지 중 에폭시는 그중 85~90%를 차지하고 있다. 즉 에폭시 수지가 항공용으로 응용될 수 있는 적당한 공정성과 물성을 지니고 있다고 판단되어 왔던 것이다. 표 4에서는 현재 사용되는 복합재료가 항공용으로 더욱 확대되어 사용되기 위하여 요구되는 물성을 정리한 것이다. 여기서 볼 수 있는 바와 같이 복합재료의 강도와 탄성은 이미 이 기준을 만족시키고 있다는 것을 알 수 있으나 아직도 ultimate strain 5% 이상 그리고 fracture toughness 3 KJ/m<sup>2</sup> 이상을 만족시키기는 쉽지 않다는 것을 알 수 있다. 이 인성을 향상시키기 위한 연구가 여러 분야에서 진행되고 있는 바, lightly crosslinked (LXT) 수지의 개발, 고무나 열가소성 수지와의 혼합을 통한 개선, 또는 interleaving 구조를 갖는 프리프레그의 개발 등이 여기에 해당한다. 문제는 수지 또는 복합재료를 toughening을 시켰을 때 다른 물성이 우리가 원하지 않는 방향으로 악화되는 것을 얼마나 최소화시키느냐가 그 관건이라 할 수 있다.

이와 더불어 최근 항공용 복합재료의 검증에 주요한 부분으로 등장하는 물에 대한 영향을 언급하지 않을 수 없다. 즉 에폭시 수지 등 많은 고분자 물질이 물을 흡수하였을 때에는 유리전이 온도가 감소할 뿐만 아니라 기계적 물성이 동시에 감소한다는 사실이 입증되었다. 따라서 복합재료 역시 이에 대한 검증을 위하여 hot/wet 물성, 즉 물을 흡수한 상태에서 복합재료의 기계적 물성을 측정하도록 요구하고 있으며 최고 사용 온도 역시 이를 고려한 온도로 낮추어야 할 필요성이 있는 것이다. 특히 복합재료가 물이 흡수한 상태에서 과도한 에너지가 부과되었을 때 즉 온도가 급격히 상승하는 등의 경우에는 복합재료에 손상이 발생하거나 손상의 진행속도를 가속화시킬 수 있다고 추측하고 있는 것이다. 이러한 문제는 차세대 민항기로 지목되어 현재 연구개발 단계에 있는 초음속 민항기의 경우에는 더욱 중요한 점으로 지적되고 있다.

## 6. 맺 음 말

본고에서는 복합재료에 사용되는 열경화성 수지를 소개하고 이들의 장단점과 한계 등을 비교적 상세히 정리하였다. 이들 수지가 prepolymer 상태에서 섬유와 결합되는 프리프레그의 종류와 이들의 특성을 살펴보고 autoclave를 이용한 고성능 복합재료의 제조 공정을 전반적으로 기술하였다. 마지막으로 열경화성 복합재료는 그 응용범위가 계속 넓어지고 있으며 더욱 응용범위를 확대하기 위해서는 연성과 hot/wet property의 향상이 요구된다는 점을 지적하였다.

복합재료는 다른 소재에 비하여 그 역사가 대단히 짧은 소재임에 틀림이 없다. 저자는 아직도 이 소재에 대한 기본적인 이해가 전반적으로 부족하여 현재 이를 검증하고 있으며 기본적인 경험과 데이터베이스를 구축하는 단계라고 믿고 있다. 특히 복합재료가 갖는 heterogeneous하고 anisotropic한 특성은 설계단계부터 최종 물성의 평가에 이르기까지 예측하지 못한 많은 결과들을 보여주고 있으며, 고분자 복합재료의 viscoelastic한 특성은 그 동안 구축된 고체역학 이론과 경험을 무색케 하기도 한다. 그렇기에 기술선진국을 비롯한 많은 국가에서 이에 대한 기초적인 연구가 활발히 진행되고 있는 것이며 국내의 학계와 산업계에서도 국내실정에 적합한 실용기술의 개발과 연구가 강력히 요구되고 있다. 앞으로 열경화성 복합재료에 관한 연구가 활발히 수행되고 이의 응용이 확대되어 국내 소재산업과 이의 연관산업의 발전에 소중한 기여를 할 수 있게 되기를 바란다.

## 참 고 문 헌

1. M. M. Schwartz, Composite Materials Handbook, McGraw-Hill, New York (1992).
2. S. V. Rosato, D. P. DiMattia, and D. V. Rosato, Designing with Plastics and Composites, Van Nostrand Reinhold, New York (1991).
3. Engineered Materials Handbook : Composites, vol. 1, ASM International (1987).
4. G. D. Mayoraga, in International Encyclopedia of Composites, vol. 4, S. M. Lee, Eds., VCH, New York (1991).
5. P. F. Bruins, Unsaturated Polyester Technology, Gordon and Breach, New York (1976).
6. I. H. Updegraff, Unsaturated polyester resins, in Handbook of Composites, G. Lubin, Eds., Van Nostrand Reinhold, New York (1982).
7. T. Hunt, in Development in Reinforced Plastics, Vol. 1, G. Pritchard, Eds., Applied Science Publishers, London (1980).
8. M. B. Launikitis, Vinyl Ester Resins, in Handbook of Composites, G. Lubin, Eds., Van Nostrand Reinhold, New York (1982).
9. T. F. Anderson and V.B. Messick, Vinyl Ester Resins, in

- Development in Reinforced Plastics, Vol. 1, G. Pritchard, Eds., Applied Science Publishers, London (1980).
10. A. Knop and L. A. Pilato, Phenolic Resins, Springer-Verlag, New York (1985).
  11. J. A. Brydson, Plastics Materials, 5th ed., Butterworths, Boston (1989).
  12. N. J. L. Megson, Phenolic Resin Chemistry, Butterworths, London (1975).
  13. C. E. Browning, Advanced Thermoset Composites, J.M. Margolis, Eds., Van Nostrand Reinhold, New York (1986).
  14. D. A. Shimp, SAMPE J., 32, 1063 (1987).
  15. D. A. Jarvie, SAMPE J., 33, 1405 (1988).
  16. D. A. Shimp, U. S. Patent 4, 740, 584 (1988).
  17. T. T. Serafini, U. S. Patent 3,745,149 (1973).
  18. T.T. Serafini, ACS Organic Coating and Plastics Chemistry, 40, 469 (1979).
  19. Manufacturer's Literature, E. I. du Pont de Nemours & Composite Center, Wilmington, Delaware, 1988, USA.
  20. H.H. Gibbs and D.E. Myrick, 33rd Intl. SAMPE Symposium, 1473 (1988).
  21. T.T. Serafini, High Temperature Polymer Matrix Composites, Eds., Noyes Data, Park Ridge, New Jersey (1987).