

論文

케블라/에폭시 프리프레그의 경화특성에 관한 연구

제갈영순*, 이원철**, 권오혁**, 윤남균***, 임길수****, 안종기*****, 박경준*****

A Study on the Curing Properties of Kevlar/Epoxy Prepreg

Y. S. Gal*, W. C. Lee**, O. H. Kwon**, N. G. Yoon**, K. S. Lhim****, J. K. Ahn*****, and K. J. Park*****

ABSTRACT

The studies on the formulation and curing behaviors of Kevlar/Epoxy prepreg for NOSE CONE of aircraft were presented in this paper. Dielectrometer and differential scanning calorimeter were used in order to check the curing behaviors. This prepreg showed the lowest ionic viscosity around 120°C, and then the ionic viscosity was gradually increased up to 200°C. This indicated that the curing reaction of this prepreg started at 120°C and the molecular weight was increased by the accelerated thermal cross-linking reaction. The loss factor and tan δ values were also measured and discussed. The loss factor behaviors of Kevlar/Epoxy prepreg, which is related to the fluidity of matrix, were found to be similar with that of ionic viscosity. The thermal reaction properties of this prepreg were also studied by differential scanning calorimeter.

초 록

본 논문은 항공기 노스콘(nose cone) 제작에 사용되는 Kevlar/Epoxy 프리프레그의 조성과 경화거동을 연구한 것이다. 이 소재의 경화거동을 dielectrometer와 시차주사열분석기를 사용하여 연구하였다. 이 프리프레그는 120°C 부근에서 가장 낮은 이온점도를 보였으며, 이 이후 경화반응의 진행과 함께 점도가 200°C 까지는 상승하는 경향을 보여 주었다. 이것은 이 프리프레그의 경화반응이 120°C 부근에서 개시됨을 의미하며, 이 온도 이후부터 가속화된 분자간 가교화 반응을 통해서 분자량이 협저히 커짐을 의미한다. 본 프리프레그의 dynamic scan에 따른 loss factor 및 tan δ 값을 측정/연구하였는데, 매트릭스의 유동성과 매우 밀접한 관계에 있는 loss factor 거동은 이온점도 거동과 매우 유사하였다. 본 프리프레그의 열반응 특성을 시차주사열분석기를 사용해서 연구하였다.

1. 서 론

복합재료는 두 가지 이상의 서로 다른 특성을 갖는 물질을 가시적으로 조합시켜 원재료의 성질과는 다른 특성을 보이는 재료를 통칭하는 말이다. 특히 장섬유와 매트릭스 와의 조합으로 제조되는 섬유강화복합재료 (fiber-

reinforced plastics)는 기존의 금속재료에 비해 높은 비강성 (specific stiffness)과 비강도 (specific strength)를 가질 뿐만 아니라 이들이 갖는 내부식성, 내충격성, 내마모성, 열 및 음향차폐특성으로 구조물의 경량화 및 고강도가 요구되는 각종 구조물에 적용되어 왔다. 복합재료 응용기술의 발전으로 이차구조물 (secondary structures)뿐만 아니라 하중을

* 경일대학교 교양학부, 교신지자(E-mail:ysgal@bear.kyungil.ac.kr)

** 경일대학교 섬유폐선학과

*** 국방과학연구소

**** (주)한국화이바

***** 삼성테크원산업주식회사

주로 받는 주 구조물 (primary structures)에 까지도 복합재료를 응용하고자하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 아울러 복합재료는 위에서 언급한 고급 구조물뿐만 아니라, 라켓, 골프클럽 샤프트, 자전거 등과 같은 스포츠용품에서 소형선박, 내식성 화학반응조, 탱크로리와 같은 산업용 구조물에 이르기까지 광범위하게 이용되고 있다[1-3].

많은 복합재료 구조물 제조의 경우 섬유상에 수지가 먼저 도포되어 있는 프리프레그 (prepreg)를 제조한 후 이것을 부품의 형태에 맞게 자른 후 적층하고 가온/가입하여 성형하는 방법을 적용하게 된다. 보강소재의 원료 면에서 보면, 유기고분자재료로는 아라미드 섬유인 듀퐁사의 Kevlar, 초고분자량의 폴리에틸렌 섬유인 Spectra등이 있으며, 무기섬유재료로는 탄소, 세라믹, 금속, 유리등 다양한 종류의 소재가 알려져 있다[4-7]. 본 연구에서 연구할 프리프레그의 보강섬유로 이용된 Kevlar 섬유는 1971년에 처음으로 선보였는데 이 섬유는 고강도 및 강성을 가지며 넓은 온도범위에서 화학적 및 기계적으로 안정할 뿐만 아니라 내식성 (corrosion resistant)이 우수한 특성을 보인다. 고강도 급인 Kevlar 29 및 Kevlar 129는 강도가 23~29g/den.이고 고탄성률급인 Kevlar 49 및 Kevlar 149는 탄성률이 950~1100g/den.으로써 일반 나일론 섬유의 강도 10g/den.에 비해서 월등히 높은 장인성을 보여 주고 있다. 한편 케블라 섬유가 강도, 탄성을, 신도, 밀도 등 인장력을 받을 경우에는 고강도 경량소재로써 큰 장점을 가지고 있으나 압축력을 받을 경우에는 인장강도에 걸맞지 않는 약한 압축강도를 보이고 있어 그 사용에 제한을 받는 경우가 있다.

케블라 섬유는 현재 chop, mat, woven, yarn 및 tow 형태로 판매되고 있으며, 이 소재가 가지는 특성으로 항공우주 구조물, 압력용기, 타이어, 방탄부품, 브레이크 패드, 스포츠 용품 등 산업전반에 걸쳐 광범위하게 이용되고 있다 [5,10].

복합재료 제조시 보강소재와 함께 사용되는 매트릭스로는 폐놀수지, 에폭시수지, 폴리에스테르수지 등이 많이 사용되고 있으며 에폭시수지의 경우 가격은 다소 비싸지만 우수한 접착성, 적은 부피수축, 우수한 기계적 및 전기적 특성, 내화학성, 경화시 휘발분 방출최소 등의 특성으로 고급 복합재료 구조물 제작에 많이 사용되고 있다[8].

프리프레그를 사용한 복합재료 제조시 작업조건 뿐만 아니라 경화조건이 최종성형물의 물성에 큰 영향을 미칠 수 있는데 그동안 많은 연구자들이 프리프레그의 경화조건을 다양한 장비를 이용하여 그 경화거동을 연구해 왔다.

본 논문에서는 항공기 NOSE CONE제작에 사용되는 Kevlar/Epoxy 프리프레그의 조성과 경화공정 연구를 통한 최적 제작공정의 확립을 목적으로 여러 가지 분석장비를

사용한프리프레그의 조성분석과 최근에 복합재료의 성형공정 연구에 많이 이용되는 dielectrometer사용한 프리프레그의 경화특성에 관한 연구내용을 제시하고자 한다.

2. 이론적 배경

복합재료의 경화를 위한 많은 연구가 진행되어 오던 중 복합재료내부의 경화거동을 직접 관찰할 수 있는 방법의 개발은 실로 연구에 많은 진전을 가져올 수가 있었다. 특히 복합재료에 사용되는 수지중 열경화성 수지는 내부의 자체적인 발열로 인하여 복합재료의 경화 거동은 더욱 복잡하게 되고 이로 인하여 최종적인 물성을 예측하기는 더욱 어렵게 될 수밖에 없다. 이를 위한 연구중 dielectrometry는 복합재료내의 경화 거동을 직접 관찰할 수 있는 방법으로서 지금까지 많은 연구가 진행되어 왔다[9-13].

Dielectrometry는 수지내에 있는 쌍극자 (dipole)의 배향과 이온의 이동을 경화 과정중의 점성거동과 관련지어 해석할 수 있는 방법이다. 이 방법은 경화시의 수지상태의 변화에 따른 이온 전도도와 loss factor의 변화를 측정함으로써 수지의 경화 상태를 알 수 있게 된다. dielectrometry는 물질의 상변화나 전이에 대하여 민감한 응답을 얻을 수 있고, 또한 경화반응 종료시까지 분석이 가능하여 열경화성 고분자 복합재료의 경화연구에 매우 유용하게 이용되고 있다. 특히 dielectrometry에서는 microsensor를 사용할 수 있기 때문에 autoclave나 Press 성형공정을 거치는 대형 구조물내에 직접 Sensor를 삽입하여 실제 성형과정을 관찰하고 제어할 수 있어서 고급 복합재료 구조물을 제조하는데 매우 유용한 분석법이다. dielectrometry를 이용한 분석법을 통하여 기초적인 경화 주기가 결정된 후, 이 경화 주기를 토대로 실제 제조공정중의 경화조건에 대한 추가연구가 요구된다. 물질내에는 유전 특성 즉, 전기를 저항하려는 성질 (capacitance)과 전기를 흘려 보내려는 성질 (conductance)을 갖고 있는데 이 두가지 성질을 측정하여 물질의 변화과정과 연관시키는 것이 microdielectrometer의 기본 원리이다. 연구하고자 하는 재료에 교류 전기장을 인가하면 그 재료의 dielectric 특성에 따라 응답이 나타나게 된다. 이러한 재료의 dielectric 특성은 재료내의 dipole과 이온이 인가 전기장에 따라 나타나는 것이다.

Dipole은 원래부터 화합물 조성 내에 포함되어 있는 극성기에 의한 static dipole과 전기장 인가에 의해 극성이 야기된 induced dipole이 있다. 또한 고분자물질 내에서의 이온은 대부분의 경우 중합시의 잔류물이나 용매 및 불순물에 의한 것으로서 극히 소량만 존재하지만 dielectric 특성

에 큰 영향을 미치게 된다. 이 dipole과 이온의 인가 전기장에 따른 운동 및 이동성의 변화를 수지의 경화 상태 변화 즉, rheological한 변화와 연관시키는 것이 바로 microdielectrometer를 이용한 경화 추적법이다.

재료의 dielectric 특성은 Debye식과 같이 ϵ' 과 ϵ'' 로 표현된다[14].

$$\epsilon' = \epsilon_u + (\epsilon_r - \epsilon_u) / (1 + (\omega\tau)^2) \quad (1)$$

$$\epsilon'' = \sigma/\omega\epsilon_0 + (\epsilon_r - \epsilon_u)\omega\tau / (1 + (\omega\tau)^2) \quad (2)$$

여기서

ϵ_u : unrelaxed permittivity

ϵ_r : relaxed permittivity

ω : angular frequency

τ : dielectric relaxation time

σ : ionic conductivity

ϵ_0 : permittivity of free space

이때 ϵ' 는 permittivity 혹은 dielectric constant라고 하여 dipole이 인가 전기장에 따라 정렬하는 양을 나타내며 capacitor의 성질과 연관된다. 또한 ϵ'' 는 loss factor라고 하며 dipole이 인가 전기장에 따라 정렬하거나 이온이 이동하는데 소비된 에너지를 의미하며 conductor의 성분과 연관된다.

즉 (1)식은 dipole의 정렬에 의한 것만을 나타내고 있으며, (2)식은 이온과 dipole의 복합적인 것을 나타내는데 이식의 오른쪽 첫째 항은 이온에 의한 요소이고, 둘째 항은 dipole에 의한 것이다. (2)식에서 물질의 상태가 액체 또는 줄이거나 T_g 이상의 온도에서는 이온에 의한 요소가 ϵ'' 를 지배하게 되고 고체이거나 T_g 이하의 온도에서는 dipole에 의한 요소가 ϵ'' 에 어느 정도 영향을 미치게 된다.

수지의 점도가 낮은 상태에서는 dipole이나 이온이 인가 전기장에 응답하여 운동하는 것이 용이하지만 점차로 점도가 높아지고 경화가 진행됨에 따라 dipole과 이온의 운동이 억제되어 그 반응 응답이 작아지거나 변화된다. 그러므로 결과적인 ϵ' 과 ϵ'' 값, 특히 이온점도도의 변화가 나타나며 이 data로부터 그때의 물질의 상태 및 경화 양상을 알 수 있게 된다[15,16]. 이 microdielectrometry는 초소형 sensor를 이용하기 때문에 실제 제품에 삽입시켜 경화 양상이나 상전이 등을 알 수 있고, 경화진행에 따라 응답이 민감하게 나타나므로 복합재료의 실시간 경화 추적과 경화 조절에 많이 이용되며, 실험적으로는 경화조건 설정에 매우 유용한 정보를 얻을 수 있다[17-20].

3. 실험

3.1 실험재료

본 연구에서 사용한 프리프레그는 PWA 459-2로서 에폭시수지가 함침된 aromatic polyamide fabric으로 이루어져 있다. 이 소재의 수지함량(resin content)은 45±3%이며 휘발분 함량(volatle content)은 최대 2.0%이다. 이 프리프레그는 보통 300°F 온도까지 (단시간 노출시 350°F까지 사용가능) 운용되는 복잡한 곡면형상의 부품제작에 적합하도록 개발된 것이다.

3.2 Dielectrometer

Micromet Instrument사의 Eumetric 100A Dielectrometer를 사용하였으며 Dielectric sensor는 mid-conductivity 영역의 IDEX sensor를 사용하였다. mid-conductivity 영역의 sensor는 내부에 thermocouple이 내장되어 있지 않기 때문에 외부의 온도선을 사용하여 측정하였다. Dielectric 측정은 10Hz, 100Hz, 1kHz, 10kHz, 50kHz, 100kHz로 주파수를 변화시켜 가면서 온도(30-200°C 까지 2°C/min)와 함께 시간에 따른 이온 전도도, loss factor, tan δ 변화를 측정하였다. 상기의 소재를 dielectrometer와 연결된 소형 press에 2장을 적층한 후 중심에 IDEX sensor와 J-type thermocouple을 위치한 후 실험하였다.

3.3 시차주사열분석

TA Instruments사의 DSC 2910 Modulated DSC를 사용하였으며 온도조건은 상온에서 300°C 까지 승온속도 10°C/min로 측정하였다. 또한 질소를 50ml/min의 흐름 속도로 주입하면서 실험하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 프리프레그의 특성

본 Kevlar/Epoxy 프리프레그의 resin content (R/C)를 용매 추출법으로 시험한 결과 44.3%였다. 또한 이 수지 system의 성형특성을 개략적으로 파악하기 위하여 Resin flow(173°C에서 3분 방치후 수지 흐름량 측정)를 측정한 결과 그 값이 30.47%로 나타났는데 이 값은 PCB기판용 프리프레그의 resin flow값이 16-18%인 것과 비교하면 매우 높은 값임을 알 수 있다. 본 Kevlar/Epoxy 프리프레그가 이와 같

이 높은 resin flow값을 갖도록 설계된 것은 이 소재를 구조가 복잡한 곡면 형상을 갖는 부품에 쉽게 적용할 수 있도록 제조한 것으로 보인다.

추가분석을 통해서 본 Kevlar/Epoxy 프리프레그의 매트릭스인 에폭시수지조성은 기본형인 DGEBA계이며 경화제는 방향족성 아민계 화합물로 조합되어 있는 것으로 판단되었으며, 그 조성내에 소량의 SiO_2 와 같은 무기물을 충진물로 포함하고 있음을 알 수 있었다. 또한 Kevlar/Epoxy 프리프레그에서 여러 가지 방법으로 sampling 한 시료의 원소분석 및 XRF분석 결과 Kevlar 섬유 내에 0.59%-1.03%의 황 원소를 함유하고 있었다.

결론적으로 본 Kevlar/Epoxy 프리프레그는 tack성이 매우 크고, 수지의 유동성이 매우 큰 특이한 것으로써 주로 굴곡형상이 많은 복잡한 부위의 제작공정의 효율성증진을 위해서 개발하여 시판하고 있는 것으로 판단된다.

4.2 반응온도 및 반응열

Fig. 1에 dynamic DSC thermogram 측정결과를 나타내었는데, Kevlar/Epoxy 프리프레그는 100°C에서 발열 peak를 보이기 시작하는 것으로 보아, 최소한 이 온도 이상에서 가교화 반응이 개시되어 약 300°C에 반응이 완료되는 전형적인 발열반응임을 알 수가 있다. 특히 이 DSC thermogram을 자세히 살펴보면 크게 3개의 peak가 나타나는데, 일반적으로 에폭시계 프리프레그의 DSC thermogram에서 한 개의 특징없는 peak가 관찰되는 것과 비교하면 특이한 것으로 볼 수 있다. 비교적 낮은 온도 (124.75°C)에서의 peak는 본 프리프레그의 유동성을 부여하기 위하여 저분자량의 oligomeric compound에 기인한 것으로 판단된다. 즉 이 온도 부근에서 일종의 분자량이 증가하는 1차 가교화 반응내지는 고분자량화 반응이 진행되는 것으로 판단되며, 이 단계 이후, 즉 150°C 부근에서 본격적인 가교화 반응이 진행되는 것으로 판단된다 (peak temperature: 200.99°C). 230°C 이후의 peak는 본 프리프레그가 350°F 경화용으로 개발되었는데, 비교적 높은 온도에서 반응이 되는 조성물의 최종 추가반응에 기인된 것으로 추정된다. 124.75°C에서 peak temperature를 보이는 peak의 발열량은 6.110J/g이였으며, 150°C 이후에서 관찰되는 peak의 총 발열량은 165.9J/g이였다.

4.3 이온 점도도(Ionic Viscosity)

Fig. 2에 dielectrometer를 사용한 Kevlar/ Epoxy 프리프레그의 이온점도 측정 결과를 나타내었다. 이온 점도도는

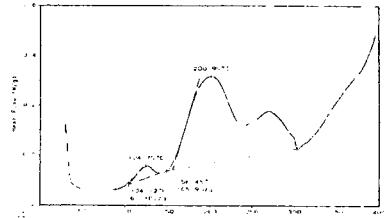


Fig. 1 DSC thermogram of Kevlar/Epoxy prepreg at a heating rate of 100°C/min under N_2 atmosphere.

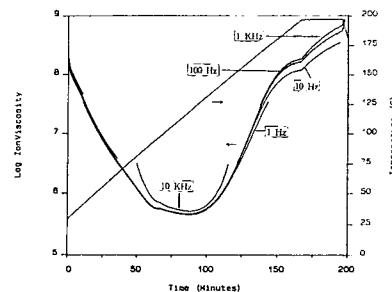


Fig. 2 Ion Viscosity of Kevlar/epoxy prepreg as a function of temperature.

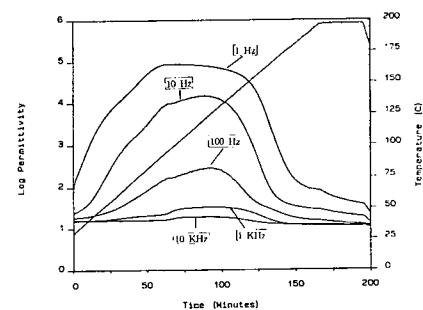


Fig. 3 Loss factor of Kevlar/epoxy prepreg as a function of temperature.

실제 수지의 점도와 의미는 다르나 많은 실험에 의하면 이온 점도도는 실제 수지의 점도와 온도에 따라 거의 일치하는 경향성이 있음을 확인되었다. 따라서 이온 점도도의 정량값은 의미가 없으나 온도에 따른 거동은 실제 수지의 점도로서 해석할 수가 있다. 따라서 실험에 사용된 수지는 상온에서부터 온도가 상승함에 따라 이온점도가 계속 감소하다가 120°C 근처에서 최소치를 나타내고 이후 계속 증가

하여 200°C에서는 점도 상승이 둔화되는 것을 관찰할 수 있었다. 이상의 관찰 결과로부터 이 소재의 경화거동을 알 수가 있는데, 이 소재는 상온에서부터 온도가 상승함에 따라 점도가 서서히 감소하다가 120°C 근처에서 경화반응(가교화 반응)이 시작되어 분자량이 증가하기 시작하여 200°C까지 점도가 상승하는 경화반응을 진행하게 된다. 따라서 이 소재의 경화주기 결정은 위와 같은 경화 거동을 기초로 해서 상온에서 승온을 시작하여 120°C에서 반응이

된 체류시간의 2~3배를 적용하는 것이 좋다. 175°C에서의 정확한 체류시간은 현재 수행중인 두꺼운 복합재 (≥ 150 plies)의 경화반응 실험과 그 결과 해석을 통하여 결정할 것이다.

4.4 유전특성(Dielectric Properties)

Fig. 3에 프리프레그의 loss factor를 나타내었다. Dielectrometer에 의한 loss factor는 실제 수지의 유동성과 상관 관계가 있는데, loss factor의 상승은 수지의 유동성 상승을 의미한다. 따라서 이 결과에 의하면 실험에 사용된 Kevlar/Epoxy 프리프레그는 상온에서 약 120°C까지는 온도에 따라 유동성이 점차 증가하여 120°C에서 유동성이 최고점에 도달함을 알 수가 있다. 이때 유동성이 증가하는 곡선의 기울기는 유동성 변화의 급격성을 나타내는데 이 소재는 분당 2°C의 온도 상승에 의해서는 매우 급격한 유동성 변화를 보이고 있다. 120°C의 최고점을 지난 이후에는 점차 유동성이 감소하는 것을 알 수가 있는데, 이는 120°C부터 수지의 경화 반응이 진행되어 분자량이 상승하게 되고 이 결과로 수지의 유동성이 점차 감소하는 것으로 판단된다. 이때 유동성이 감소하는 기울기는 분자량 증가 변화를 나타내는데 기울기가 급격할수록 반응이 격렬하게 일어나 고분자의 분자량이 급격하게 상승하는 것을 의미하며 기울기가 완만한 것은 분자량 증가가 서서히 진행됨을 의미한다. 195°C까지 유동성이 감소하며 이 온도에서 체류 시간을 줄 경우 loss factor가 약간 감소함을 알 수 있다. 이는 여기서 측정한 방법이 분당 2°C의 승온속도로 측정한 결과이므로 175°C를 초과하는 온도에서도 미반응기의 경화 반응이 계속 진행될 수 있음을 보여주고 있으며, 175°C에서 체류시간을 준 경우, 이 온도에서 일정시간 후 유동성이 최저가 될 것으로 판단된다. 유동성이 최저가 되었다는 의미는 분자량이 최고점에 도달되었음을 의미하며 수지의 최고 경화온도에 도달하였음을 알 수가 있다.

Fig. 4는 재료내의 dipole이 인가 전기장에 따라 정렬되는 양을 나타내며 capacitor의 성질되 연관되는 유전상수인 permittivity의 변화를 관찰한 것이다. 이 경우 역시 점도가 가장 낮아지는 125°C 부근에서 유전상수 값이 최대가 됨을 나타내고 있다.

Fig. 5는 본 프리프레그의 승온에 따른 conductivity의 측정결과를 도식적으로 나타낸 것이다. Conductivity 역시 승온에 따라 수지의 유동성이 증가함으로써 conductivity가 증가하는 일반적인 경향을 보였으며 최소 점도점에 이르는 125°C 부근에서 최대 값을 보였다. 이후 에폭시 수지의 가교화반응의 진행에 따라 유동성의 감소로 conductivity가

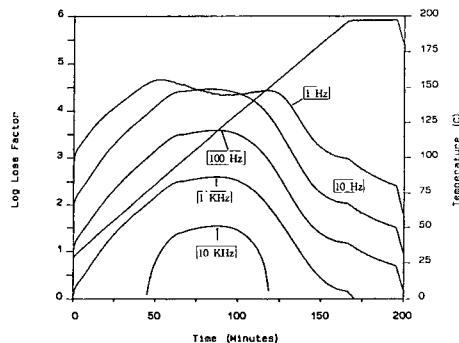


Fig. 4 Permittivity of Kevlar/epoxy prepreg as a function of temperature.

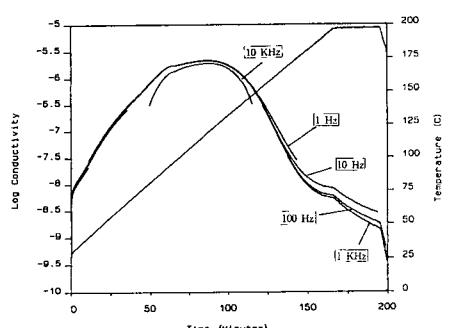


Fig. 5 Conductivity of Kevlar/epoxy prepreg as a function of temperature.

시작되므로 열이 유입되는 외부와 부품의 중심까지 열이 평형을 이루는 일정시간의 체류시간(dwell time)을 준 후, 내부까지 충분히 온도가 평형이 된 후 다시 승온을 시작하여 최종 고형화기 진행되는 200°C까지 가열한 후 다시 외부와 부품의 중심까지 열이 평형을 이루는 일정시간 체류시간을 주어서 경화반응을 완결하여야 할 것으로 판단된다. 이때 최종 경화는 부품의 충분한 경화를 위하여 계산

점차 떨어지는 것을 알 수 있다.

현재보다 두꺼운 복합재료의 경화거동 파악을 위하여 150ply 이상의 프리프레그 경화시의 성형조건을 파악하기 위하여 dielectrometer를 사용하여 실험하였으나 15mm 이상의 두께인 경우도 경화공정상의 특이성은 보이지 않았다.

5. 결 론

여러 가지 분석장비를 사용하여 Kevlar/Epoxy 프리프레그의 조성과 특성을 분석하였다. 본 Kevlar/Epoxy 프리프레그는 tack성이 매우 크고, 수지의 유동성이 매우 큰 특이한 것으로써 주로 굴곡형상이 많은 복잡한 구조물의 제작공정의 효율성증진을 위해서 개발하여 시판하고 있는 것으로 판단된다.

Kevlar/Epoxy 프리프레그의 경화 거동을 dielectrometer를 사용하여 온도상승에 따른 경화 거동을 관찰한 결과, 실험에 사용된 Kevlar/Epoxy 프리프레그는 온도 상승에 따라 점도가 떨어지고 유동성이 급격히 증가하다가 120°C에서부터 경화에 의한 분자량 증가가 시작되었다. 이 온도 이후 점도는 상승하고 유동성은 감소하는 경화반응이 진행되고 200°C까지 진행되어 200°C에서 최고의 점도에 도달하고 경화 반응이 종료된다. 이 실험 결과로부터 실험에 사용된 소재의 최적 경화 주기를 결정할 수가 있는데 상온에서부터 120°C까지 온도를 상승시켜주고 이 온도에서는 경화 발열반응이 진행되므로 부품의 중심까지 온도가 도달되도록 체류시간을 적절히 주고 다시 온도를 상승시켜 175°C까지 도달한 후 이 온도에서 다시 체류시간을 주어 복합재료의 완전경화(full cure)가 가능하도록 하는 것이 적절한 것으로 판단되었다.

후 기

본 연구는 산업자원부의 산업기반기술개발사업의 지원으로 이루어진 것입니다. 이에 관계자 여러분께 감사드립니다.

참고문현

- 1) Rosato, D. V., DiMattia, D. P., and Rosato, D. V., *Designing with Plastics and Composites*, A Handbook, Van Nostrand Reinhold, New York. 1991.
- 2) Hollaway, I., *Polymer Composites for Civil and Structural Engineering*, BLACKIE ACADEMIC & PROFESSIONAL, Cambridge, 1993.
- 3) Munjal, A. K., "Use of Fiber-Reinforced Composites in Rocket Motor Industry," *SAMPE Quarterly*, Vol. 17, No. 2., 1983, pp. 1-11.
- 4) Lubin, G., (Ed), *Handbook of Composites*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1982.
- 5) Cho, D. H., Choi, Y. S., Park, J. K., and Lee, J. Y., "Quasi-Carbon Fiber," *Polymer Science and Technology (Korea)*, Vol. 11, No. 6, 2000, pp. 717-727.
- 6) Fitzer, E., (Ed), *Carbon Fibres and Their Composites*, Springer-Verlag, Berlin, 1985.
- 7) Nam, J. D. and Ahn, K. J., "High Performance Thermoset Composites," *Polymer Science and Technology (Korea)*, Vol. 6, No. 5, 1995, pp. 459-469.
- 8) Kaszyk, J., (Ed), *The Epoxy Resin Formulators Training Manual*, The Society of the Plastics Industry, Inc., New York, 1984.
- 9) Yun, N. G., Kim, Y. C., Chung, S. K., and Jung, B. Jung, "The Effect of Pressurization Points During Cure of Carbon/Phenolic Composites," *Polymer(Korea)*, Vol. 19, No. 4, 1995, pp. 438-444.
- 10) Day, D. R., Shepard, D. D., and Wall, A. S., "Real Time Tg Determination During Cure Through Combined WLF Modeling and Dielectric Measurements," *33th Int. SAMPE Symp.*, March 7-10, 1988, pp. 603-613.
- 11) Wetton, R. E., Foster, G. M., and Smith, V. R., "Dielectric Monitoring of Epoxy Cure: Detailed Analysis," *33th Int. SAMPE Symp.*, March 7-10, 1988, pp. 1285-1294.
- 12) Wai, M. P., and Parker, D. J., "Utilization of Rheological and Microdielectrometry Techniques to Develop Optimum Cure Cycle for Primary Composite Structure," *33th Int. SAMPE Symp.*, March 7-10, 1988, pp. 725-735.
- 13) Kranbuehl, D., Hoff, M., and Haverty, P., "Insitu Measurement and Control of Processing Properties of Composite Resins in a Production Tool," *33th Int. SAMPE Symp.*, March 7-10, 1988, pp. 1276-1284.
- 14) Daniel, V. V., *Dielectric Relaxation*. Academic Press, London and New York, 1967.
- 15) Day, D. R., *Dielectric Properties of Polymeric Materials*, Micromet Instruments. New York. 1988.

- 16) Senturia, S. D., "Methods and Apparatus for Microdielectrometry," U. S. Patents, No. 4, 423, 371, 1983.
- 17) Day, D. R., Lewis, T. J., Lee, H. L., and Senturia, S. D., "The Role of Boundary Layer Capacitance at Blocking Electrode in the Interpretation of Dielectric Cure Data in Adhesives," *J. Adhesion*, Vol. 18, 1985, pp. 73-90.
- 18) Senturia, S. D., Sheppard, N. F., Lee, H. L., and Day, D. R., "In-situ Measurement of the Properties Curing Systems with Microdielectrometry," *J. Adhesion*, Vol. 15, 1982, pp. 69-90.
- 19) Senturia, S. D. and Sheppard, N. F., "Dielectric Analysis of Thermoset Cure," *Adv. Polym. Sci.*, 1986, pp. 1-47.
- 20) Bonnet, A., Pascault, J. P., Sautereau, H., Rogozinski, J., and Kranbuehl, D., "Epoxy-Diamine Thermoset/Thermoplastic Blends: Dielectric Properties before, during, and after Phase Separation," *Macromolecules*, Vol. 33, 2000, pp. 3833-3843.