



## 시아네이트 에스터 수지의 화학유변학적 거동 및 탄소섬유강화 고분자 복합재료의 물성

나효열 · 윤병철\* · 김승환\*\* · 이성재†

수원대학교 신소재공학과, \*무한컴퍼지트, \*\*케미다스 테크놀로지

접수일(2013년 1월 9일), 수정일(1차: 2013년 2월 7일, 2차: 2월 15일), 게재확정일(2013년 2월 28일)

### Chemorheological Behavior of Cyanate Ester Resin and Properties of Carbon Fiber Reinforced Polymer Composites

Hyo Yeol Na, Byung Chul Yoon\*, Seung Hwan Kim\*\*, and Seong Jae Lee†

Department of Polymer Engineering, The University of Suwon, 17, Wauan-gil, Bongdam-eup, Hwaseong,  
Gyeonggi 445-743, Korea

\*Muhan Composite Co. LTD., 27-8, Samgye-ri, Pogok-eup, Cheoin-gu, Yongin, Gyeonggi 449-814, Korea

\*\*Kemidas Technologies INC., Business Incubation Center, The University of Suwon, 17, Wauan-gil,  
Bongdam-eup, Hwaseong, Gyeonggi 445-743, Korea

(Received January 9, 2013, Revised February 7, 2013, February 15, Accepted February 28, 2013)

**요약** : 탄소섬유강화 고분자(CFRP) 복합재료는 고분자 매트릭스 내에 탄소섬유를 강화제로 사용한 복합재료이다. 최근 고온 및 고진공 조건이 요구되는 항공우주 및 전자산업용 고성능 재료로 사용하기 위해 높은 열안정성과 낮은 기체방출 특성을 갖는 CFRP 복합재료가 활용되고 있다. 이러한 용도에 시아네이트 에스터 수지는 가장 적합한 매트릭스 수지로 꼽히고 있다. 본 연구에서는 시아네이트 에스터 수지와 촉매의 조합, 경화 거동 및 경화 사이클을 최적화하기 위해 화학유변학적 거동을 분석하였다. 최적 조건은 촉매 100 ppm을 첨가한 수지 조성물을 150 °C에서 경화한 경우로 나타났다. 열안정성과 기체방출 특성을 분석한 결과 경화된 수지 조성물은 열분해 온도 385 °C 및 전체질량손실 0.29%를 나타내었다. 설정한 수지 조성 및 경화 조건을 사용하여 CFRP 프리프레그 및 이를 적층한 복합재료를 제조하였다. 복합재료의 인장 탄성률을 이론적 모델과 비교한 결과 매우 일관성이 있었다.

**ABSTRACT** : Carbon fiber reinforced polymer (CFRP) composites consist of carbon fibers in a polymer matrix. Recently, CFRP composites having high thermal stability and low outgassing are finding their use in high performance materials for aerospace and electronics applications under high temperature and high vacuum conditions. Cyanate ester resin is one of the most suitable matrix resins for this purpose. In this study, proper combination of cyanate ester and catalyst, curing behavior, and cure cycle were determined by chemorheology. Optimum condition was found to be catalyst content of 100 ppm and curing temperature of 150 °C. Thermal stability and outgassing of cured resin composition were analyzed and the results showed thermal decomposition temperature of 385 °C and total mass loss of 0.29%. The CFRP prepregs and subsequent composites were fabricated by predetermined resin composition and the cure condition. Tensile moduli of the composites were compared with theoretical models and the results were very consistent.

**Keywords** : CFRP composites, cyanate ester resin, chemorheology, thermal stability, tensile modulus

## I. 서 론

탄소섬유와 고분자 매트릭스로 구성된 복합재료는 가벼우면서 우수한 탄성률과 강도를 나타내며 열팽창률이 작은 특징으로 인해 낚시대, 골프채, 스키, 스노보드, 서핑보드 등의 스포츠레저 분야와 토목건축 구조물의 보강재, 풍력 블레이드, 압력용기 등 산업 분야 전반에 걸쳐 폭넓게 사용되어 왔다.

최근에는 항공기 동체, 주날개, 꼬리날개 및 인공위성의 플랫폼과 탑재체, 태양전지 집열판, 안테나, 광학 플랫폼, 초저온 탱크(cryogenic tank) 등 항공우주용 첨단 신소재 영역까지 활용범위를 넓혀 가고 있다.<sup>1</sup> 탄소섬유 복합재료에 사용되는 대표적인 경화성 고분자인 에폭시 수지(epoxy resin)는 고분자 매트릭스 수지 중에서 대략 80%에 이를 정도로 광범위하게 사용되고 있다. 하지만, 에폭시 수지는 고기능성을 요구하는 몇몇 분야에서 사용이 어려운데 이는 내수성 및 저온 저항성이 나빠며 고온에서의 사용온도도 그다지 높지 않기 때문이

† Corresponding Author. E-mail: [sjlee@suwon.ac.kr](mailto:sjlee@suwon.ac.kr)

다.<sup>2,3</sup> 따라서 보다 내수성 및 내열성이 높은 매트릭스 수지 개발의 필요성이 대두되고 있다.

전기, 전자, 반도체산업 및 항공우주산업용 소재에서 고려되어야 할 중요한 요소 중의 하나는 기체방출(outgassing) 특성이다.<sup>4,5</sup> 소재 및 부품에서 발생하는 기체방출은 고진공 조건 및 일정한 진공상태 유지가 중요한 공정조건에서 문제가 되는데 이는 제품의 성능에 중요한 영향을 미치기도 하며, 공정 시스템에서 예측하지 못하는 문제를 초래하기도 한다. 예를 들어, 디스플레이 패널의 경우 제조공정에서 장비 또는 제품의 부품재료에서 기체방출이 많이 발생하여 진공도 저하를 초래하게 되면 디스플레이 패널의 선명도뿐 아니라 패널이 구현하는 색상에도 영향을 미치게 된다. 또한, 기체방출 특성은 우주공간에서 사용될 항공우주용 소재에서도 중요한 이슈가 된다. 인공위성 재료의 경우 우주 공간은 고진공 상태이므로 지상에서와는 다르게 기체방출이 항상 존재하며 특히 태양이 비치는 면이 가열되어 방출된 기체가 그늘진 곳의 차가운 면에 흡착되면 내부의 미세한 회로 부품 등에 영향을 미칠 수 있다.

내열성이 우수하고 기체방출이 적은 매트릭스 수지로는 폴리이미드(polyimide) 수지 및 시아네이트 에스터(cyanate ester) 수지가 대표적이는데 그 중에서도 기체방출이 적은 특성은 시아네이트 에스터가 보다 우수한 것으로 알려져 있다. 시아네이트 에스터 수지의 대표적인 특징은 높은 유리전이온도( $T_g$ ), 우수한 난연성, 낮은 열팽창률, 우수한 유전특성(dielectric properties), 에폭시 수지에 상응하는 가공 편의성 등을 들 수 있다.<sup>6,7</sup> 또한 고온 안정성, 낮은 기체방출 특성, 내수성 및 방사선에 대한 저항성이 우수하여 항공우주 및 전자산업용 고성능 재료 개발에 적합한 열경화성 고분자 수지로 알려져 있다.<sup>8-10</sup> 이에 본 연구에서는 화학유변학(chemorheology)을 활용하여 시아네이트 에스터 수지와 촉매의 최적 배합 및 경화조건을 선정하였고 경화된 수지 조성물의 열안정성 및 기체방출 특성을 파악하였다. 제안된 수지 조성물은 탄소섬유 프리프레그(prepreg)를 제조하기 위한 매트릭스 수지로 사용되었다. 탄소섬유 강화 복합재료는 프리프레그를 적층한 다음 선정된 경화 조건에 의거하여 제조되었고 인장 시험을 통해 복합재료의 강도 및 탄성률을 분석하였다.

## II. 실험

### 1. 시약 및 재료

본 연구에서는 내열성이 높은 phenol-novolac 계열의 시아네이트 에스터(Primaset PT-30, Lonza)를<sup>11,12</sup> 매트릭스 수지로 사용하였다. Figure 1은 사용한 PT-30 수지의 화학구조식을 나타낸 것이다. 시아네이트 에스터 수지는 자체적으로 경화가 가능하지만 acetylacetonate 또는 octoate 리간드가 결합된 금속

촉매를 첨가하면 경화시간을 줄일 수 있다. 여기서는 고체 분말상으로 존재하는 cobalt (III) acetylacetonate (Aldrich)를 사용하였다. 탄소섬유는 일방향 형태와 직조 형태를 사용하였는데 직조물의 weaving 방법 및 섬유 필라멘트 가닥의 수에 따라 다양한 종류가 있다. 탄소섬유 필라멘트는 Mitsubishi Rayon사에서 제조한 TR50과 TR30을 사용하여, TR50을 일방향으로 배열한 탄소섬유 직물(UD fabric)과 TR30을 직조 형태로 엮은 탄소섬유 직물(woven fabric)을 대상으로 실험하였다. Mitsubishi Rayon의 제품 카탈로그에서 제시하는 주요 물성을 Table 1에 나타내었다. 두 가지 모두 인장물성은 거의 비슷한 것으로 볼 수 있다.

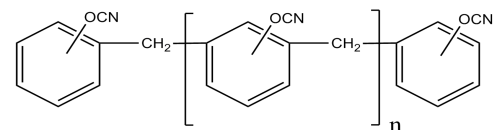


Figure 1. Chemical structure of phenol-novolac cyanate ester.

Table 1. Mechanical properties of carbon fiber filaments (TR50 and TR30)

Carbon fiber	Tensile modulus (GPa)	Tensile strength (GPa)	Density (g/cm <sup>3</sup> )
TR50	234	4.8	1.82
TR30	234	4.4	1.77

### 2. 프리프레그 및 복합재료 제조

탄소섬유에 시아네이트 에스터를 함침시킨 프리프레그는 다음의 방법으로 제조하였다. 스테인리스 판재에 이형지를 놓고 질량을 측정된 탄소섬유 직물을 고정시킨 뒤 수지 조성물을 탄소섬유 직물에 도포하였다. 직물에 수지가 충분히 스며들게 하기 위해 sealant 테이프와 bagging 필름을 활용한 수지 주입용 진공흡입 장비를 이용하였다. 판재를 들어내고 이형지를 제거한 후 수지 함량을 측정하였고 시험용 프리프레그는 가능한 곧바로 복합재료 제조에 사용하였다. 탄소섬유/시아네이트 복합재료는 다음과 같이 제조하였다. 제조한 프리프레그를 필요한 크기로 재단한 다음, 스테인리스 하판에 이형지를 놓고 성형품의 두께만큼 적층하였다. 성형품 상부에 다시 이형지를 놓고 스테인리스 상판을 얹었다. 적층한 프리프레그는 압축 프레스나 오토클레이브에서 본 연구에서 제안하는 경화 사이클에 의거하여 경화한 후 복합재료 제품을 얻었다.

### 3. 분석

시아네이트 에스터 수지 조성물의 최적 흐름성을 확보하고 경화에 따른 복소 점도(complex viscosity), 저장 탄성률(storage

modulus), 손실 탄성률(loss modulus) 등의 화학유변물성(chemorheological properties)을 분석하기 위해 회전형 유변물성측정기(MCR300, Paar Physica)를 사용하였다. 시아네이트 에스터 수지 경화물의 열 안정성은 열중량 분석법인 TGA (STA 409, Netzsch)로 분석하였는데 질소 분위기 하에서 600 °C까지 10 °C/min의 승온속도를 부과하였다. 경화 수지의 기체방출 특성은 전체질량손실 (TML) 측정장치를 이용하여 질량변화를 측정하는 것으로 한국표준과학연구원(KRISS)에서 제작한 장치로 ASTM E595에 의거하여 분석하였다. 탄소섬유 복합재료의 기계적 물성은 만능시험기(UTM, 5585H, Instron)로 분석하였는데 ASTM D3039에 의거하여 인장강도와 탄성률을 측정하였다. 인장시험은 상대 습도 50%, 측정 온도 23 °C 조건에서 3 mm/min의 인장속도를 부과하여 측정하였다. 인장시험의 결과는 각 복합재료 당 7장의 시편을 측정하여 평균값과 표준편차로 나타내었다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 시아네이트 에스터 수지의 경화거동

시아네이트 에스터 수지(PT-30)의 점도 거동을 확보하는 것은 복합재료 제조시 수지의 최적 흐름성을 파악하기 위해 기본적으로 필요하다. 먼저 시아네이트 에스터 수지의 온도에 따른 점도 변화를 고찰하기 위하여 정상 전단유동(steady shear flow) 조건에서 승온 실험으로 분석하였다. Figure 2는 시아네이트 에스터 수지의 온도에 따른 점도를 나타낸 것이다. 실험에서 부과한 조건은 전단속도(shear rate) 1 s<sup>-1</sup>, 승온속도 2 °C/min이다. 프리프레그 제조시의 수지의 적정 점도는 0.1~1

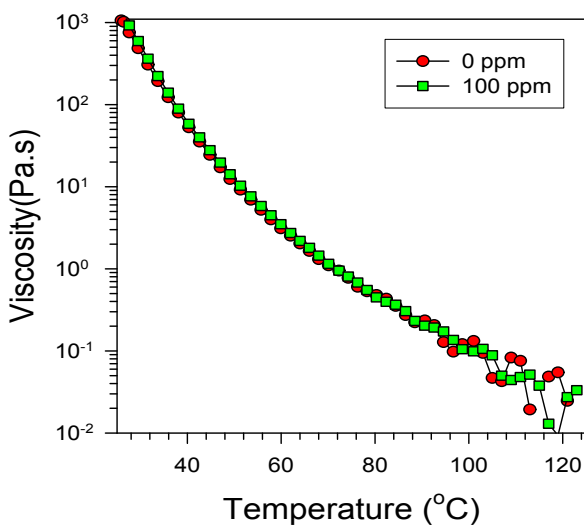


Figure 2. Steady shear viscosity of cyanate ester resin depending on catalyst content (heating rate: 2 °C/min; shear rate: 1 s<sup>-1</sup>).

Pa.s 정도이다. 이에 본 연구에서는 이 범위 내의 점도(0.45 Pa.s)를 나타내는 80 °C를 작업성이 가장 좋은 온도로 설정하였다. 100 °C 이하에서는 촉매 첨가에 의한 영향은 크지 않았으며, 이 보다 높은 온도에서는 점도 변화의 편차가 크게 나타났는데 이는 온도 상승에 따라 수지의 점도가 낮아져 장비의 측정 가능 응력 범위를 벗어났기 때문이다.

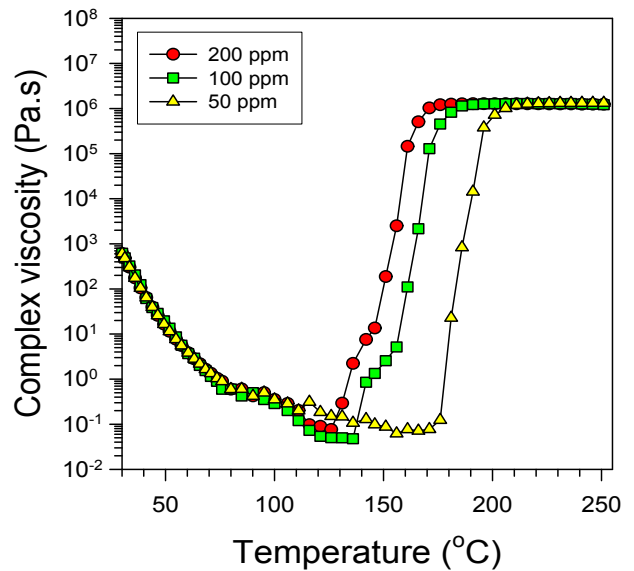


Figure 3. Effect of catalyst content on complex viscosity of cyanate ester resin during curing (heating rate: 2.5 °C/min; strain: 3% at 30-150 °C and 0.3% at 150-250 °C; frequency: 20 s<sup>-1</sup>).

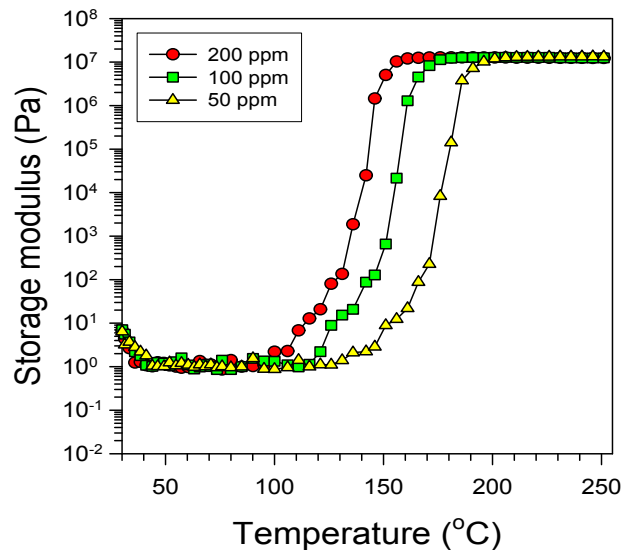
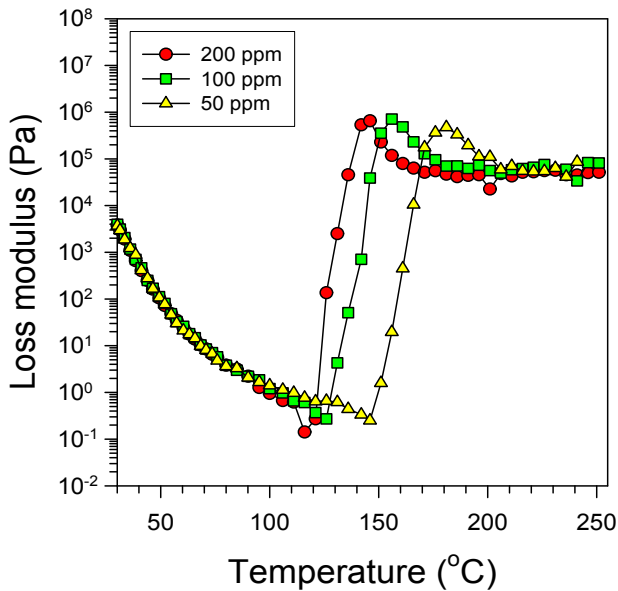
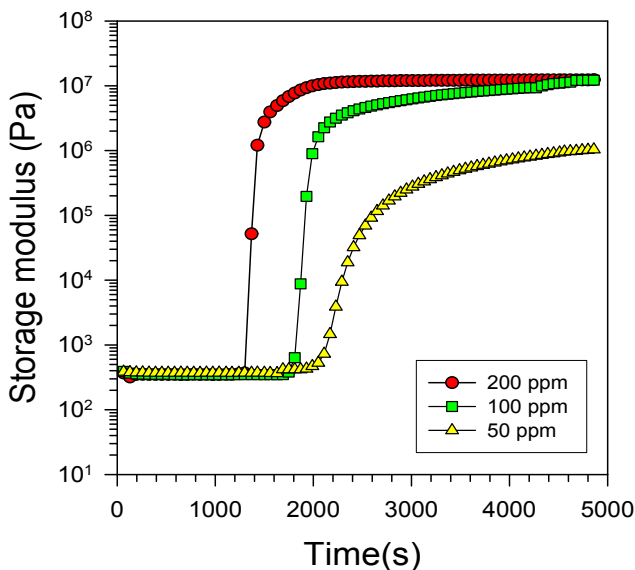


Figure 4. Effect of catalyst content on storage modulus of cyanate ester resin during curing (heating rate: 2.5 °C/min; strain: 3% at 30-150 °C and 0.3% at 150-250 °C; frequency: 20 s<sup>-1</sup>).



**Figure 5.** Effect of catalyst content on loss modulus of cyanate ester resin during curing (heating rate: 2.5 °C/min; strain: 3% at 30-150 °C and 0.3% at 150-250 °C; frequency: 20 s<sup>-1</sup>).



**Figure 6.** Effect of catalyst content on storage modulus of cyanate ester resin during curing at temperature of 150 °C (heating rate: 5 °C/min from 30 to 150 °C; frequency: 40 s<sup>-1</sup>).

시아네이트 에스터 수지의 촉매 첨가에 따른 경화거동은 화학유변학에 의해 분석하였다. 수지 조성물은 분석 중에 경화과정을 거치므로 분석 도중 경화재료의 물성에 영향을 끼치지 않도록 소진폭 진동전단(small amplitude oscillatory shear) 시험을 택해 가능한 한 선형점탄성 영역 범위 내에서 분석하였다. 일반적으로 경화반응이 느리고 단일 단계 경화로 완료

되는 경화성 수지의 경우에는 경화온도는 겔화온도보다 높게 설정하여 가교결합이 충분하게 이루어지도록 하지만, 급격한 경화반응을 나타내는 수지의 경우 곧바로 겔화온도로 설정하면 급격한 발열로 인해 경화된 수지의 망상구조(network structure)가 치밀하지 않게 된다. 이를 방지하기 위해 다단계 경화반응을 거치게 되며 1단계에서는 겔화온도보다 낮게 설정하고 2단계 또는 그 이상 단계에서 겔화온도보다 높은 온도로 설정하여 가교 밀도를 극대화시킨다. 경화성 수지의 온도 의존성 거동(temperature sweep)을 화학유변학적으로 평가할 때 저장 탄성률 및 손실 탄성률 그래프가 최소를 보이는 지점에서 경화반응이 시작되는 온도(onset temperature)로 간주할 수 있다.<sup>13</sup> 또한 겔화점(gel point)은 경화반응시 점탄성 액체가 탄성 고체로 변화하는 지점으로 해석하는데, 이는 반응 도중에 극히 다양한 분자형태를 갖기 때문에 망상구조가 형성되는 순간 혹은 액체로부터 고체로의 상전이가 일어나는 순간을 이 지점으로 보기 때문이다.<sup>14</sup> 유변학적으로는 저장 탄성률과 손실 탄성률이 만나는 교차점(crossover point)을 겔화점으로 해석하는 경향이 있는데 이 지점 이후에는 저장 탄성률이 손실 탄성률보다 커져 고체적 특성이 지배적인 물질로 존재하기 때문이다. Figures 3-5는 촉매 함량에 따른 경화거동의 차이를 비교하기 위해 복소 점도, 저장 탄성률, 손실 탄성률을 나타낸 것으로 경화전후의 수지 상태가 완전히 다르므로 변형률을 다르게 정한 다음 유변물성을 측정하였다. 측정 온도범위는 30~250 °C (승온속도: 2.5 °C/min)인데 30~150 °C까지는 변형률을 3%로 150~250 °C에서는 0.3%로 부과하였고 주파수는 전 영역에 걸쳐 20 s<sup>-1</sup>로 부과하였다. 촉매 함량이 증가할수록 경화거동이 빠르게 진행되고 있음을 알 수 있다.

촉매 함량에 따른 손실 탄성률이 최소인 지점으로 설정한 경화반응 시작온도(onset T), 겔화온도(gelation T), 두 온도 사이의 값으로 결정한 경화온도(curing T)를 Table 2에 나타내었다. 화학유변물성 분석을 통해 촉매 함량이 증가할수록 경화온도가 낮아지고 있음을 정량적으로 파악할 수 있었다. 경화온도, 경화시간, 경화재료의 저장 탄성률 및 경화물의 외관 등을 전반적으로 고려해 볼 때 촉매 함량 100 ppm인 경우가 최적인 것으로 결정하였다. 시아네이트 에스터 수지의 촉매 첨가에 따른 등온 경화거동을 파악하기 위하여 촉매 함량 100 ppm에서 결정된 경화온도 150 °C를 등온 경화조건으로 정하여 시간에 따른 저장 탄성률 변화를 고찰하였다. Figure 6는 150 °C 등온 경화조건에서 촉매 함량에 따른 저장 탄성률의 변화를 보여주는 것으로 30 °C의 수지 조성물이 150 °C에 도달할 때까지는 5 °C/min의 승온속도를 부과한 후 150 °C를 유지하였다. 본 실험에서는 측정시 데이터의 변동(fluctuation)을 줄이기 위하여 주파수를 40 s<sup>-1</sup>로 부과하였다. Table 2에 주어진 경화온도와 비슷하게 촉매 함량이 100 ppm인 경우는 150 °C 근방에서, 200 ppm인 경우는 그 이하에서, 50 ppm인 경우는 그 이상에서 경화가 시작되고 있음을 알 수 있다.

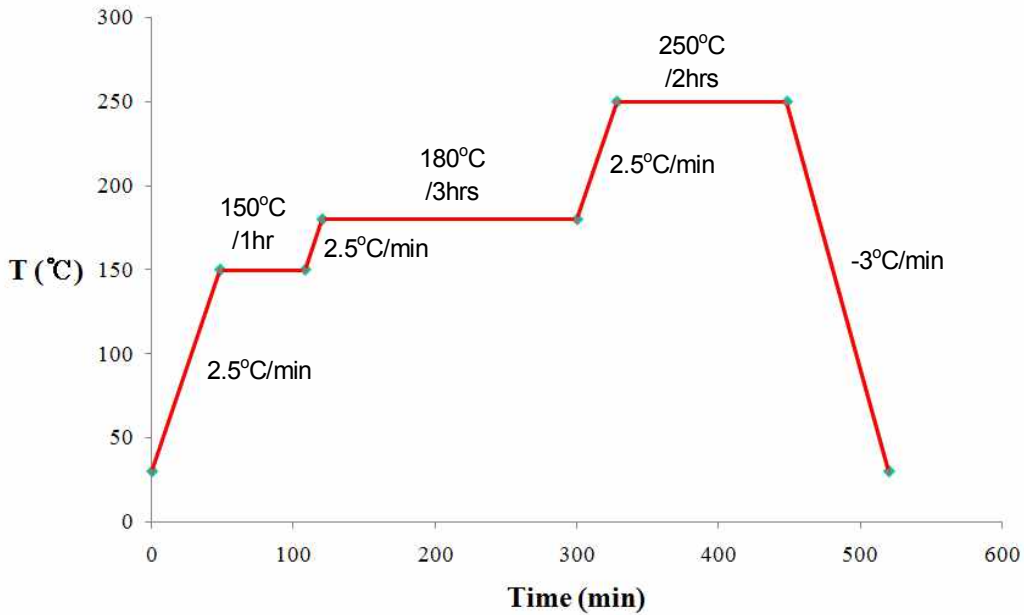


Figure 7. Proposed cure cycle of cyanate ester resin with catalyst content of 100 ppm.

Table 2. Onset temperature of curing reaction, gelation temperature and curing temperature of cyanate ester resin depending on catalyst content

	Onset T (°C)	Gelation T (°C)	Curing T (°C)
50 ppm	145	180	160
100 ppm	130	165	150
200 ppm	115	145	130

2. 시아네이트 에스터 수지 조성물의 경화 사이클 설정

경화성 수지를 경화시킬 경우 경화온도는 1단계 설정(전경화, precure)으로 종료되는 게 아니라 2단계, 3단계 등 후경화(post cure)를 거쳐 완료된다. 후경화를 거치게 되면 수지의 경화반응을 충분하게 완료시켜 T<sub>g</sub> 등의 내열성이 더욱 향상된다. PT-30의 제조회사인 Lonza에서 추천하고 있는 경화 사이클은 150 °C에서 1시간, 200 °C에서 3시간, 250 °C에서 3시간으로 되어 있다. 하지만 제시된 경화 사이클을 적용할 수 있는 수지 조성물에 대한 정보도 없으며 각 단계별 등온 경화 전후에 요구되는 승온 조건이 명시되어 있지 않아 본 연구에서 제시하는 수지 조성물에 대한 경화 사이클을 구성하여 최적 조건을 도출하고자 하였다. 우선 Lonza에서 제시하는 경화 사이클을 따르면서 승온 조건을 임의로 부과해 보았다. 이 조건으로는 200 °C 후경화시 표면에 주름이 진 현상을 보였는데 급격한 발열에 의한 표면 손상으로 여겨진다. 이를 보완하기

위해 2단계 시의 경화온도를 180 °C로 낮추고 승온속도도 조절하여 경화 사이클을 수정한 결과 본 연구에서 대상으로 하는 수지 조성물의 경우에는 Figure 7에 주어진 경화 사이클이 최적 경화공정 조건인 것으로 결정하였다.

3. 시아네이트 에스터 수지 경화물의 내열성 및 기체방출 특성

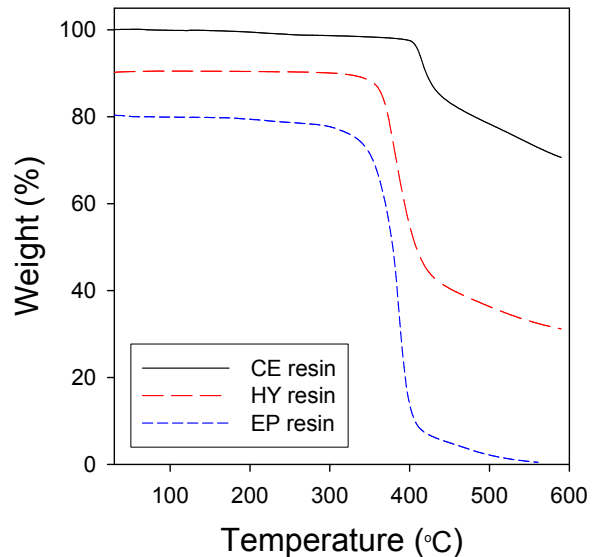


Figure 8. Thermogravimetric analysis of cyanate ester (CE) resin, hybrid (HY) resin and epoxy (EP) resin. For clarity, the starting weights were shifted to 10% and 20% downward for HY and EP resins, respectively.



시아네이트 에스터 수지 경화물의 열 안정성은 TGA를 사용한 열중량 분석법으로 확인하였다. Figure 8은 본 연구에서 대상으로 하는 시아네이트 에스터 (CE) 수지의 TGA 결과를 보여주는데, 에폭시(EP) 수지와 에폭시와 시아네이트 에스터를 중량비 50:50으로 혼합한 하이브리드(HY) 수지의 TGA 결과를 함께 제시하였다. (본 논문에서는 EP 수지에 대한 제조방법을 생략함.) 개별 그래프를 명확하게 구별하기 위해 HY 수지는 10%, EP 수지는 20% 감량시켜 표시하였다. Table 3은 각 수지의 중량 감소가 2, 5, 10, 20% 일어날 때의 열분해 온도를 정리한 것이다. 에폭시 수지에 비하여 시아네이트 에스터 수지는 열분해 온도가 거의 100 °C 가량 높으며 에폭시와 시아네이트 에스터 수지를 중량비 50:50으로 섞은 hybrid 수지의 경우에도 에폭시에 비해 열분해 온도가 상당히 향상된 것을 알 수 있다. Hybrid 수지의 경우에는 고가인 시아네이트 에스터 수지의 사용량을 줄이므로 경제적인 측면에서 고려해 볼 수 있겠다.

경화 수지의 기계방출 특성을 평가하기 위해 TML 측정장치를 이용하여 질량변화를 측정하였다. ASTM E595에 규정된 방법은 부품표면에 흡착 또는 함유된 용제, 수분, 미 반응물질, 낮은 기화온도를 가지는 물질 등의 탈 가스 성분 함량을 결정하여 항공우주 분야에 사용 적합성을 판단하기 위한 분석항목이다. 시험조건인 125 °C의 진공상태는 우주공간의 진공환경에 대한 모사조건으로 사용되고 있으며 미국의 NASA에서는 1% 미만의 총질량 손실 백분율(%TML)를 요구한다. %TML은 다음의 식 (1)로 계산된다.

$$\%TML = \frac{M - M_f}{M} \times 100 \quad (1)$$

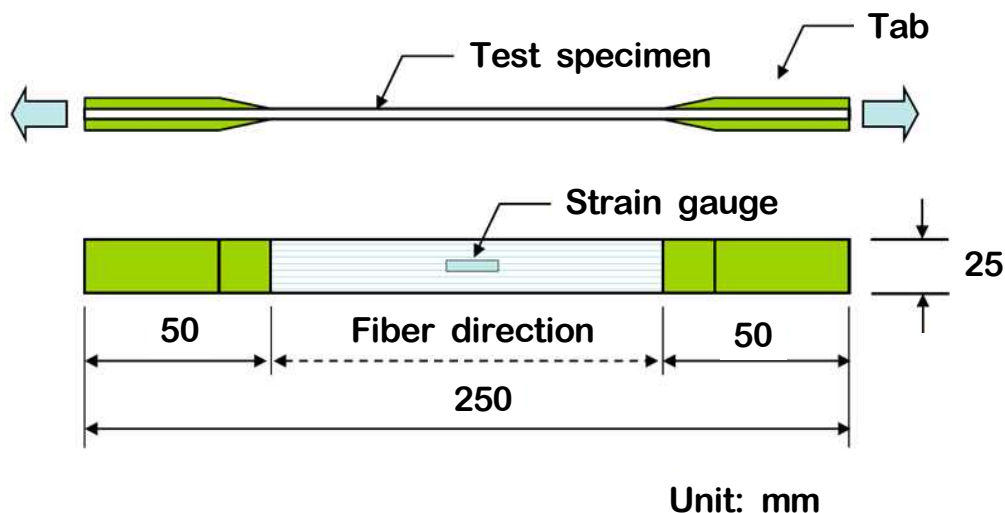
여기서 M은 시험전 시료 질량, M<sub>f</sub>는 시험후 시료 질량을 의미한다. 시험 결과로 M과 M<sub>f</sub>를 각각 0.28378 g과 0.28296 g을 얻어 %TML은 0.289%인 것으로 나타났다. 이는 1% 미만을 충분히 만족하는 결과이다.

**Table 3. Weight loss temperatures of epoxy, hybrid and cyanate ester resins**

Weight loss	Wt. loss T (°C) of EP resin	Wt. loss T (°C) of HY resin	Wt. loss T (°C) of CE resin
2%	291	353	385
5%	334	365	411
10%	354	373	422
20%	369	383	481

#### 4. 탄소섬유/시아네이트 에스터 복합재료의 기계적 물성

수지 조성물에 탄소섬유를 함침시켜 프리프레그를 제조하고 이를 적층하여 판상형 복합재료를 제작하였다. 제조한 세 가지 종류의 프리프레그는 첫째, 일방향(UD) 탄소섬유에 시아네이트 에스터 수지를 함침시킨 UD 프리프레그(수지 함량 36 wt%), 둘째, 직조 탄소섬유에 시아네이트 에스터 수지를 함침시킨 woven 프리프레그 A(수지 함량 40 wt%), 셋째, 직조 탄소섬유에 시아네이트 에스터 수지를 함침시킨 woven 프리프레그 B(수지함량 65 wt%)이다. 판상형 복합재료는 제조한 세 종류의 프리프레그를 각각 8장씩 적층한 후 경화시켜 제조하였다. 각 판상형 재료의 크기는 300 mm x 300 mm으로 인장 시험 규격에 맞게 절단하여 측정용 시편으로 사용하였다. Figure 9은 본 실험에서 사용한 복합재료의 인장시편 규격을



**Figure 9.** Standard tensile specimen of carbon fiber-reinforced polymer composites.

**Table 4. Mechanical properties of UD, Woven A and Woven B specimens**

	Width (mm)	Thickness (mm)	Tensile strength (MPa)	Tensile modulus (GPa)
UD	25.18 ± 0.05	1.98 ± 0.01	2205.20 ± 188.41	140.52 ± 15.49
Woven A	25.00 ± 0.04	1.83 ± 0.05	688.18 ± 178.44	70.12 ± 14.55
Woven B	25.21 ± 0.05	2.86 ± 0.12	319.50 ± 8.82	39.99 ± 2.07

나타낸다. 인장시편의 두께는 UD 판상의 경우 평균 1.98 mm 이고, woven 판상 A 및 판상 B의 경우에는 각각 1.83 및 2.86 mm이다.

제조한 세 가지 형태의 복합재료 시편(UD 시편, Woven A 시편, Woven B 시편) 각각에 대한 인장시험의 결과를 Table 4에 정리하여 나타내었다. Table 1에 나타낸 탄소섬유 필라멘트의 물성과 비교해 보면 정성적으로 섬유 배열 및 수지 함량에 따라 물성이 결정됨을 알 수 있다. 측정된 인장 탄성률( $E$ )을 이론적 모델을 이용한 결과와 비교해 보았다. 모델로는 섬유가 길이 방향으로 배향된 복합재료를 대상으로 하여 길이 방향과 폭 방향에서 각각의 탄성률 예측식을 사용하였다.<sup>15</sup>

섬유의 길이 방향을 따른 탄성률:

$$E_L = \phi_m E_m + \phi_f E_f \quad (2)$$

섬유의 폭 방향을 따른 탄성률:

$$E_T = \frac{E_m E_f}{\phi_m E_f + \phi_f E_m} \quad (3)$$

여기서 시아네이트 에스터 수지 경화물의 밀도( $\rho_m$ )는 1.25 g/cm<sup>3</sup>를 탄성률( $E_m$ )은 3.2 GPa를 사용하였다.<sup>16</sup> 질량분율  $w$ 는 식 (4)를 이용하여 부피분율  $\phi$ 로 환산하였다.

$$\phi_f = \frac{w_f/\rho_f}{w_f/\rho_f + w_m/\rho_m}, \quad \phi_m = 1 - \phi_f \quad (4)$$

UD 시편의 경우  $\phi_f = 0.55$ ,  $\phi_m = 0.45$ ,  $E_f = 234$  GPa,  $E_m = 3.2$  GPa을 식 (2)를 대입하면  $E_L = 130.14$  GPa을 얻게 된다. Woven A 시편의 경우  $\phi_f = 0.51$ ,  $\phi_m = 0.49$ ,  $E_f = 234$  GPa,  $E_m = 3.2$  GPa을 식 (2) 대입하면  $E_L = 120.91$  GPa, 식 (3)에 대입하면  $E_T = 6.44$  GPa을 얻게 되는데 이 시편은  $E_L$ 과  $E_T$ 가 혼합된 경우이므로 평균하면  $E_c = 63.68$  GPa을 얻게 된다. Woven B 시편의 경우에는  $\phi_f = 0.28$ ,  $\phi_m = 0.72$ ,  $E_f = 234$  GPa,  $E_m = 3.2$  GPa을 식 (2)에 대입하면  $E_L = 67.82$  GPa, 식 (3)에 대입하면  $E_T = 4.42$  GPa을 얻을 수 있고 마찬가지로  $E_L$ 과  $E_T$ 가 혼합된 경우이므로 평균하면  $E_c = 36.12$  GPa을 얻게 된다.

인장 탄성률의 경우 Table 3에 주어진 실험값과 단순한 모델식으로 구한 예측값이 잘 일치함을 알 수 있는데, 이는 화학유변학적 해석으로 설정한 수지 조성물의 경화조건과 이를 이용한 프리프레그 제조 및 복합재료 제조 방법이 타당하게 제시되었음을 의미한다.

#### IV. 결 론

기체방출이 적고 내열성이 우수한 수지로 알려진 시아네이트 에스터 수지와 코발트 촉매의 적정 비율을 선정하여 탄소 섬유강화 고분자(CFRP) 복합재료용 매트릭스 수지로 설정하였다. 수지와 촉매의 배합비, 경화 조건 및 경화 사이클은 수지 조성물의 화학유변학적 거동을 분석하여 결정하였다. 제시된 경화 사이클에 의거하여 경화시킨 매트릭스 수지 경화물의 열 물성을 열중량 분석법으로 측정된 결과 수지 경화물이 2 wt% 감량이 일어나는 열분해 온도는 385 °C로 우수한 열안정성을 나타내었다. 또한 기체방출 특성을 분석한 결과 총질량 손실(TML) 0.29%를 얻었는데 이는 우주공간에서 사용하기 위한 재료의 조건을 충족시키는 결과이다. 수지 조성물을 탄소섬유에 함침시켜 프리프레그를 제조하고 이를 적층시켜 탄소섬유/시아네이트 에스터 복합재료를 제조하였다. 이 복합재료의 기계적 물성을 측정된 결과 인장 탄성률은 탄소섬유의 배열 및 시아네이트 에스터의 함량에 따른 모델식의 예측값에 상응하는 일관성이 있는 결과를 보여주었다.

#### 감사의 글

본 연구는 중소기업청에서 지원하는 2012년도 산학연공동 기술개발사업(No. C0032861)의 연구수행 결과의 일부로서 연구비 지원에 감사드립니다.

#### Reference

1. P. Ren, G. Liang, and Z. Zhang, "Epoxy-modified cyanate ester resin and its high modulus carbon-fiber composites", *Polym. Compos.*, **27**, 402 (2006).
2. J. K. Kim, C. Hu, R. S. C. Woo, and M. L. Sham, "Moisture barrier characteristics of organoclay-epoxy nanocomposites", *Compos. Sci. Tech.*, **65**, 805 (2004).

3. B. C. Ray, "Temperature effect during humid ageing on interfaces of glass and carbon fibers reinforced epoxy composites," *J. Colloid Interface Sci.*, **298**, 111 (2006).
4. S. Ganguli, D. Dean, K. Jordan, G. Price, and R. Vaia, "Mechanical properties of intercalated cyanate ester-layered silicate nanocomposites", *Polymer*, **44**, 1315 (2003).
5. S. L. Simon and J. K. Gillham, "Cure kinetics of a thermosetting liquid dicyanate ester monomer/high-Tg polycyanurate material", *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 461 (1993).
6. A. J. Kinloch and A. C. Taylor, "The toughening of cyanate ester polymers, Part I. Physical modification using particles, fibres and woven-mats", *J. Mater. Sci.*, **37**, 433 (2002).
7. K. Liang, G. Li, H. Toghiani, J. H. Koo, and C. U. Pittman, "Cyanate ester/polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites: synthesis and characterization", *Chem. Mater.*, **18**, 301 (2006).
8. B. J. Frame, "Characterization and process development of cyanate ester resin composites", *44th International SAMPE Symposium*, 2081 (1999).
9. W. K. Goertzen and M. R. Kessler, "Thermal and mechanical evaluation of cyanate ester composites with low-temperature processability", *Composites: Part A.*, **38**, 779 (2007).
10. P. Badrinarayanan, M. K. Rogalski, and M. R. Kessler, "Carbon fiber-reinforced cyanate ester/nano-ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub> composites with tailored thermal expansion", *Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 510 (2011).
11. F. Abali, K. Shivakumar, N. Hamidi, and R. Sadler, "An RTM densification method of manufacturing carbon-carbon composites using Primaset PT-30 resin", *Carbon*, **41**, 893 (2003).
12. K. Shivakumar, H. Chen, and G. Holloway, "Gas turbine environment effect on morphology and mechanical properties of pultruded composite", *J. Appl. Polym. Sci.*, **108**, 189 (2008).
13. T. G. Mezger, "The Rheology Handbook", 2nd ed., p. 161, Vincentz, Hannover, 2009.
14. C. Michon, G. Cuvelier, and B. Launay, "Concentration dependence of the critical viscoelastic properties of gelatin at the gel point", *Rheol. Acta*, **32**, 94 (1993).
15. W. D. Callister and D. G. Rethwisch, "Fundamentals of Materials Science and Engineering", 4th ed., p. 660, Wiley, Singapore, 2013.
16. M. R. Kessler, "Cyanate Ester Resins" in *Encyclopedia of Composites*, ed. by L. Nicolais, A. Borzacchiello, and S. M. Lee, 2nd ed., p. 658, Wiley, New Jersey, 2012.