

## 경화도에 따른 고분자 기지 복합재의 경화 수축률 거동

권 혁\* · 황성순\* · 최원종\*<sup>†</sup> · 이재환\*\* · 김재학\*\*

### Cure Shrinkage Behavior of Polymer Matrix Composite according to Degree of Cure

Hyuk Kwon\*, Seong-Soon Hwang\*, Won-Jong Choi\*<sup>†</sup>, Jae-Hwan Lee\*\*, Jae-Hak Kim\*\*

**ABSTRACT:** Cure shrinkage during cure process of polymer matrix composites develop residual stress that cause some structural deformation, such as spring-in, spring-out and warpage. The carbon/epoxy prepreg used in this study is Hexply M21EV/34%/UD268NFS/IMA-12K supplied by Hexcel corp. Cure shrinkage and degree of cure measured by TMA(thermomechanical analyzer) and DSC(differential scanning calorimetry). Cure shrinkages are measured by TMA within a temperature range of 140~240°C in a nitrogen atmosphere, and degree of cure determined by the heat of reaction using dynamic and isothermal DSC runs in argon atmosphere. As a result, the cure shrinkage is increased dramatically in a degree of cure range between 27~80%. the higher the cure temperature, the lower the degree of cure occurring to begin cure shrinkage.

**초 록:** 복합재료의 경화 시 발생하는 수축 변형률은 복합재료 구조물 내에 잔류응력을 발생시키며 이러한 잔류응력은 spring-in, spring-out, warpage와 같은 구조물 변형의 원인이 된다. 본 연구에서는 Hexcel사의 “Hexply M21EV/34%/UD268NFS/IMA-12K” prepreg를 사용하였다. 시험편의 경화에 따른 cure shrinkage 변화를 DSC(differential scanning calorimetry)와 TMA(thermomechanical analyzer)를 이용하여 측정하였다. 수지의 수축률은 140~240°C 구간에서 20°C 간격으로 질소 분위기에서 측정하였다. 경화도는 dynamic과 isothermal DSC scanning을 통하여 측정된 반응열을 이용하여 산출하였으며, DSC 시험은 Argon 분위기에서 수행하였다. 시험결과, 열경화성 수지는 27~80% 경화도에서 급격한 수축이 일어났으며, 경화온도가 높을수록 더 낮은 경화도에서 수축이 시작되는 것을 알 수 있었다.

**Key Words:** 고분자 기지 복합재(Polymer matrix composite), 경화 수축률(Cure shrinkage), 경화도(Degree of cure), 열기계분석기(Thermomechanical analyzer, TMA), 시차주사열량계(Differential scanning calorimeter, DSC)

## 1. 서 론

열경화성 수지(Thermosetting resin)의 경화 중 발생하는 수축률(Shrinkage)은 복합재료 구조물 내의 잔류응력(Residual stress)을 발생시켜 변형을 야기하는 요인으로 작용하며, 복합재료 구조물 설계 시 고려되어야 할 중요한 요소 중 하나이다. 특히, 두꺼운 복합재 구조물 성형 시 복합재 내·외부

의 극심한 온도차는 경화속도에 영향을 미치며, 복합재 구조물 내부와 외부의 수축률 차이를 발생시킨다. 이로 인해 복합재 구조물 내의 잔류응력이 발생하며, 이는 spring-in, spring-out, warpage와 같은 열변형을 야기한다. 따라서 복합재료 구조물의 성형 시 열변형을 최소화하기 위해서는 수지의 경화 수축률(Cure shrinkage)이 고려되어야 한다.

본 논문에서는 고굴곡 복합재 구조물의 해석에 적용하

Received 4 December 2013, received in revised form 9 June 2014, accepted 19 June 2014

\*한국항공대학교 항공재료공학과

<sup>†</sup>한국항공대학교 항공재료공학과, Corresponding author (E-mail: wjchoi@kau.ac.kr)

\*\* (주) 대한항공 항공우주사업본부

기 위하여 고굴곡 복합재 구조물에 사용되는 Hexcel 사의 “Hexply M21EV/34%/UD268NFS/IMA-12K” Prepreg의 경화 수축율을 측정 및 수식화하였다. 본 연구의 결과를 바탕으로 고굴곡 복합재 구조물의 열변형 해석에 활용할 수 있다.

## 2. 이론적 배경

### 2.1 경화 시 일반적 수축률 거동

Schubel[1], Darshil[2], Bogetti와 Gillespie[3]는 열경화성 수지의 경화거동을 Fig. 1과 같이 세 가지 단계로 설명하였다. 1단계는 수지 내의 고분자 단량체가 개별적으로 거동하며, 수지의 경화가 급격히 진행됨에 따라 이 단량체들은 공유결합을 가지는 가교를 형성한다(2단계). 3단계에서는 수지의 경화가 완료되어 수축이 일어나지 않으며, 온도에 따른 부피변화는 열팽창에 의해서만 발생한다.

### 2.2 경화 체적수축률

수지가 경화할 때 발생하는 수축률을 측정하기 위한 방법은 지속적으로 연구되고 있으며, 본 논문에서는 TMA (thermomechanical analyzer)를 이용하여 수지의 선형 수축률을 측정하여 이를 체적 변화로 산출하였다.

복합재료 적층판의 방향을 Fig. 2와 같이 정의할 때, 선형 수축률을 이용한 체적 변화를 산출하는 방법은 복합재료 경화 시 수축은 섬유에 수직인 방향(3(Z))으로만 발생한다고 가정한다. Haider[4]는 이러한 가정 하에 다음 관계를 이용하여 선형 수축률을 이용한 체적 변화를 산출하였으며, 수지의 선형 수축률을 식 (1)로 표현하였다.

$$\varepsilon_L = \left[ (1+\nu) \left( \frac{\nu}{1-\nu} + 1 \right) \right]^{-1} \left( \frac{h-h_0}{h_0} \right) \quad (1)$$

여기서  $\varepsilon_L$ 은 선형 수축률,  $\nu$ 는 Poisson's ratio,  $h$ 는 시험편의 두께를 나타낸다. 수지는 압축되지 않는다고 가정하면  $\nu =$

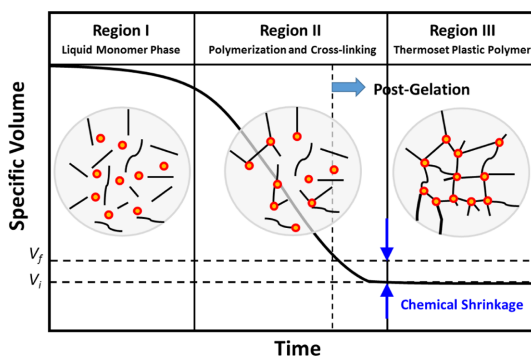


Fig. 1. Three distinct regions of resin change throughout the cure process of thermosetting resin.  $V_g$  and  $V_c$  are the specific volume of the system at gelation and 100% cure, respectively [2]

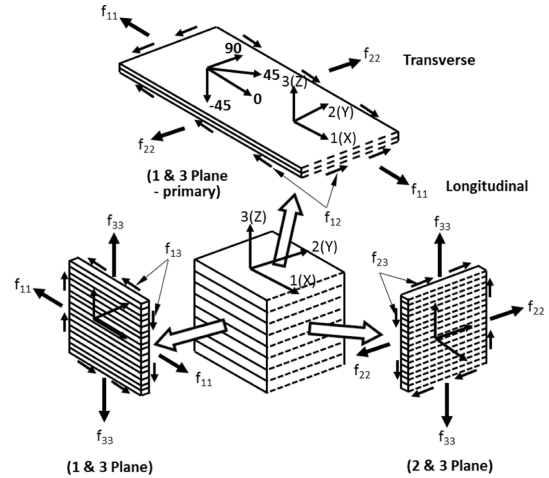


Fig. 2. Typical laminate composite notation [5]

0.5이고, 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\varepsilon_L = \frac{1}{3} \left( \frac{h-h_0}{h_0} \right) \quad (2)$$

최종적으로 선형 변화는 식 (3)과 같이 체적 변화율( $\varepsilon_V$ )로 나타낼 수 있다.

$$\varepsilon_V = \left[ 1 + \frac{1}{3} \left( \frac{h-h_0}{h_0} \right) \right]^3 - 1 \quad (3)$$

### 2.3 경화도

Berglund와 Kenny[6]는 수지의 경화를 낮은 분자량의 단량체가 고밀도의 가교를 가지는 분자구조로 변화하는 연쇄 화학반응이라고 설명하였으며, 이러한 반응이 진행됨에 따라 열경화성 수지는 물리적·기계적 물성의 변화를 수반하게 된다. 고분자 수지의 경화반응은 경화온도의 영향을 받으며, 일반적으로 경화도(Degree of cure)는 고분자 수지의 화학적 변화를 나타내는 지표로서 사용된다. Johnston[7]은 DSC를 이용하여 경화반응 시 발생하는 열흐름(Heat flow)을 측정하여 식 (4)와 같이 경화도를 산출하였다.

$$\alpha = \frac{1}{H_R} \int_0^t \left( \frac{dq}{dt} \right) dt \quad (4)$$

여기서  $dq/dt$ 는 열 생성 속도,  $H_R$ 은 반응이 완료될 때까지 발생하는 총열량을 나타낸다. 본 실험에서는 dynamic DSC scanning과 isothermal DSC scanning을 수행하여 고분자 복합재료의 반응열을 측정하고 경화도를 계산하였다.

## 3. 실험

### 3.1 TMA를 이용한 경화수축 측정

복합재료의 경화온도에 따른 치수변화 측정을 위하여 Hexcel

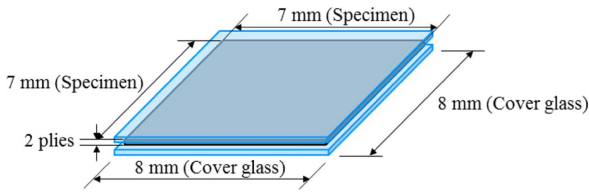


Fig. 3. TMA specimen with cover glass

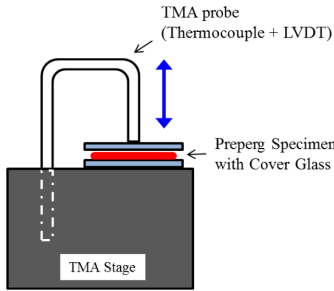


Fig. 4. Schematic view of TMA specimen on stage

사의 “Hexply M21EV/34%/UD268NFS/IMA-12K” Carbon/epoxy prepreg를 사용하여, Yu[8]가 제안한 방법에 따라 시험편을 제작하였다. TMA 시험편은 Fig. 3과 같이, 7 × 7 mm 크기의 두 장의 prepreg를 적층하여 사용하였으며, TMA 시험 중 수지가 TMA의 stage와 probe에 용착되는 것을 방지하기 위하여 cover glass(L 8 mm × W 8 mm × T 0.56 mm) 사용하였다. 또한 시험편의 충분한 압착을 위해 진공압을 이용한 debulking을 수행하였다.

복합재료의 치수변화는 TA instrument사의 TMA Q 400을 사용하였으며, 안정적인 측정을 위하여 expansion type의 Quartz probe를 사용하였다. TMA 시험은 ASTM E831[10]에 따라 Fig. 4와 같이 시험편을 장입하고 정해진 온도까지 20°C/min 속도로 승온하였다. probe의 가압하중은 0.02 N의 하중이 가해졌으며 purge gas로는 N<sub>2</sub> gas를 50 ml/min으로 주입하였다.

3.2 DSC를 이용한 경화도 측정

DSC 시험편은 AITM 3-0002[9]에 따라 20 mg의 prepreg를 사용하여, 수지의 양이 7~10 mg이 되도록 시험편을 제작하였다. 본 시험에서는 Netzsch사의 Aluminum pan을 사용하였으며, reference 물질로는 empty pan을 사용하였다. 시험 전 pan과 시험편의 무게를 analytical balance를 사용하여 0.1 mg 단위로 측정하여 시험을 수행하였다.

DSC 시험은 Bruker사의 DSC 3100SA를 사용하였으며, Argon gas를 50 ml/min으로 주입하였다. dynamic DSC scanning의 경우 승온속도를 1, 5, 10°C/min으로 상온에서 350°C까지 열량 변화를 측정하였으며, isothermal scanning의 경우 140~240°C까지 20°C 간격으로 시험편의 반응열을 측정하였다. isothermal DSC scanning은 20°C/min의 승온속

Table 1. Test conditions of TMA test

TMA test conditions	
Fixture type	expansion
Test load	0.02 N
Purge gas	N <sub>2</sub> , 50 ml/min
Heat-up rate to specific temperature	20°C/min.
Test temperature	140, 160, 180, 200, 240°C

Table 2. Test conditions of DSC test

	Heat-up rate (°C/min)	Test temperature (°C)
Dynamic DSC scan	1, 5, 10	R.T. ~350
Isothermal DSC scan	20	140, 160, 180, 200, 220, 240

도로 정해진 온도까지 가열하여 온도가 안정되는 시점부터 열량 변화를 기록하였다. 각 시험조건을 Table 1과 Table 2에 정리하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 실험 결과

각 등온조건에서 시험편의 치수변화의 예를 Fig. 5에 도시하였으며, 치수변화 측정 결과를 Table 3에 나타내었다. 시험편의 치수변화는 챔버 내부의 온도가 등온온도에 도달하여 안정화된 시점부터 고려하였으며, 측정된 시험편의 치수 변화와 식 (1)을 이용하여 산출된 선형 수축률을 Table 3에 정리하였다.

승온속도를 달리하여 측정한 dynamic DSC scanning 결과 Fig. 6과 Table 4에서 보는 바와 같이, 시험에 사용된 에폭시 수지는 승온속도에 따라 총발열량의 차이는 관찰되지 않았으며, 반응을 시작하는 on-set temperature와 최대 발열량을 나타내는 peak temperature는 승온속도가 높을수록 증가하는 것으로 나타났다.

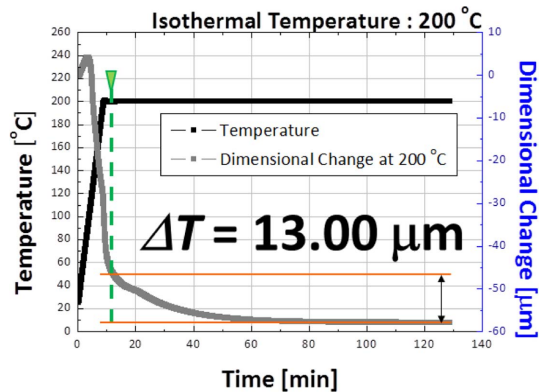
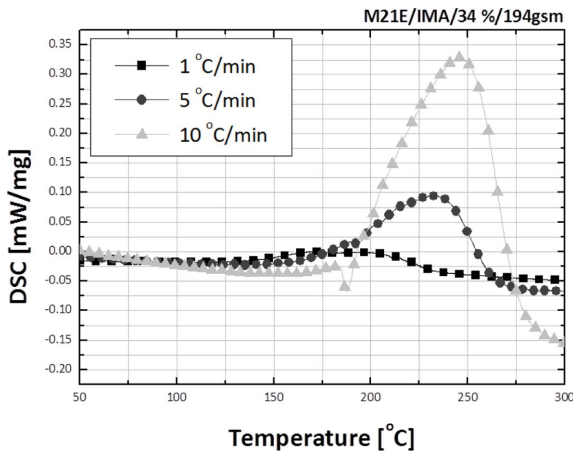


Fig. 5. Dimensional change according to isothermal temperature

**Table 3.** Linear cure shrinkage by TMA results

Isothermal temperature (°C)	Specimen thickness with cover glass (mm)	Initial specimen thickness (mm)	Dimensional change, $\Delta T$ ( $\mu\text{m}$ )	Cure shrinkage (%)
140	1.71	0.60	3.37	0.26
160	1.73	0.62	5.60	0.42
180	1.71	0.60	8.70	0.66
200	1.71	0.60	13.00	1.00
220	1.68	0.57	10.41	0.84
240	1.69	0.57	5.57	0.45

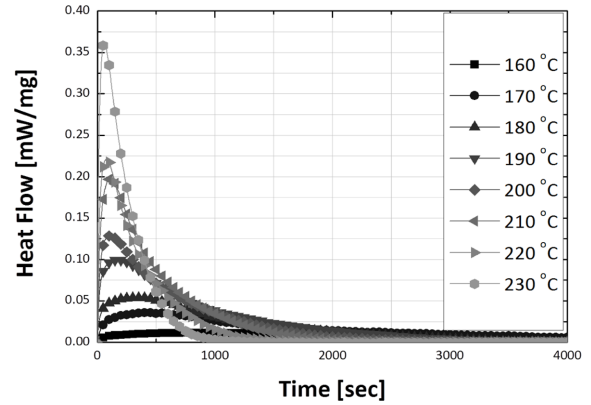
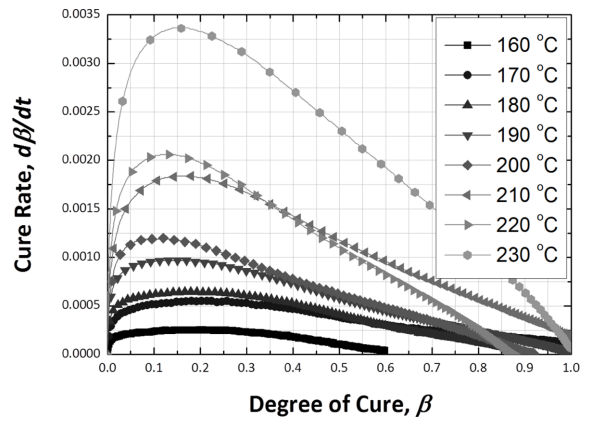
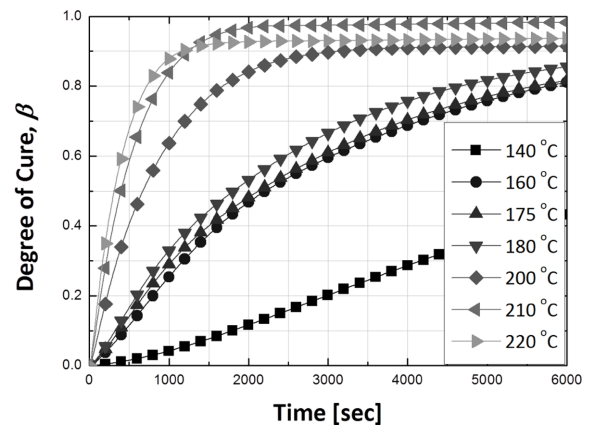
**Fig. 6.** Thermogram of dynamic DSC scanning**Table 4.** Test results of dynamic DSC scanning

Heat-up rate (°C/min)	On-set temperature (°C)	Max. peak temperature (°C)	Heat of reaction (J/g)	Remark
1	135.2	200.0	95.83	recommended cure cycle
5	163.0	232.2	95.16	-
10	167.0	248.9	96.25	ASTM standard

또한, 열경화성 수지의 반응속도를 고찰하기 위하여 등온조건에서의 발열반응 시 생성되는 열량을 측정하였다. Johnston[7] 등은 식 (5)와 같이 반응열과 경화속도의 관계를 규명하였으며, 이를 위해 ASTM E2070[11]에 따라 측정된 isothermal DSC scanning 결과를 Fig. 7에 도시하였다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{(q_{baseline} - q_{in})/m_{sample}}{H_u/(1-\alpha_0)} \quad (5)$$

여기서  $\alpha_0$ 는 초기 경화도,  $q_{baseline}$ 은 baseline으로부터의 발열량,  $q_{in}$ 은 전체 발열량,  $H_u$ 는 dynamic DSC scanning에 의

**Fig. 7.** Thermogram of isothermal DSC scanning**Fig. 8.** Curves of degree of cure vs. cure rate**Fig. 9.** Curves of time vs. degree of cure

한 발열량을 나타낸다.  $\alpha_0$ 는 0.05로 가정한다.

Dusi[12]에 의해  $d\alpha/dt$ 는 isothermal cure rate,  $d\beta/dt$ 로 변환될 수 있다.  $d\alpha/dt$ 와  $d\beta/dt$ 의 관계는 식 (6)과 같이 나타낼 수 있으며, 경화도는 경화속도를 시간에 대하여 적분하여 구할 수 있다. Fig. 8에 경화도와 경화속도의 관계를 나타내었다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{H_T d\beta}{H_U dt} \tag{6}$$

여기서  $H_T$ 는 등온조건에서 발열량을 나타낸다.

이를 바탕으로 각 등온조건에서 시험에 사용된 열경화성 수지의 경화도를 시간에 대하여 나타낸 결과를 Fig. 9에 도시하였다.

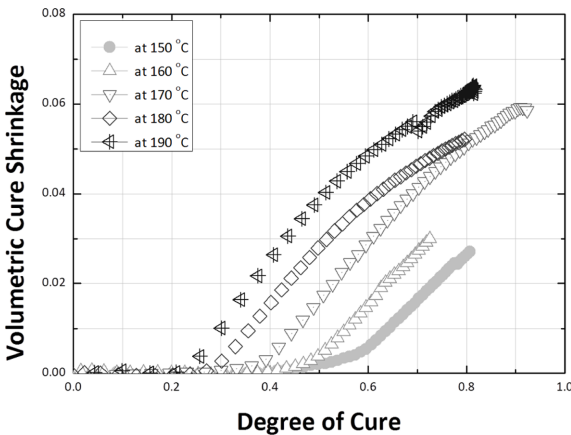
**4.2 경화도에 따른 경화 체적수축률 변화**

Johnston은 TMA를 통해 측정된 선형 수축률과 식 (7)을 이용하여 산출된 체적 수축률과 경화도의 관계를 Fig. 10에 나타내었다.

$$\epsilon_v = \left( \frac{\epsilon_L}{(1-V_f)(1+\nu_r)} + 1 \right)^3 - 1 \tag{7}$$

여기서  $V_f$ 는 섬유 체적률,  $\nu_r$ 은 수지의 Poisson's ratio를 나타낸다.

위의 결과를 바탕으로 시험에 사용된 열경화성 수지는 경화온도가 높을수록 더 낮은 경화도에서 수지의 수축이 시작되며, Fig. 10의 그래프 기울기에서 보는 바와 같이 수지가 급격히 수축하는 단계에서의 경화도에 따른 수축률 변화( $d\epsilon_v/d\alpha$ )는 경화온도와 무관한 것을 알 수 있었다. 또한, Bogetti와 Gillespie[3]에 의해 경화도에 따른 수지의 체적 수축률 변화를 수식화 할 수 있으며, 이를 바탕으로 본 연구에 사용된 자재의 manufacturer recommended cure cycle(MRCC)의 dwell temperature인 180°C에서의 경화도에 따른 cure shrinkage는 Table 5에 나타내었다.



**Fig. 10.** Curves of degree of cure vs. volumetric cure shrinkage

**Table 5.** Volumetric cure shrinkage at 180°C cure temperature; manufacturer recommended cure cycle, MRCC

Degree of cure ( $\alpha$ )	Volumetric cure shrinkage ( $\epsilon_v$ )
$\alpha < 0.272$	$\epsilon_v = 0.0$
$0.272 \leq \alpha < 0.798$	$\epsilon_v = 0.127\alpha_s - 0.048\alpha_s^2$
$\alpha \geq 0.798$	$\epsilon_v = 0.058$

**5. 결 론**

본 연구에서는 항공기용 복합재료로 널리 쓰이는 Carbon/epoxy prepreg의 경화온도 따른 선형 경화 수축률을 측정하여 경화도에 따른 체적 경화 수축률을 산출하였다. 이를 위하여 ASTM 및 AITM standard에 따라 TMA, DSC 시험을 수행하였으며 산출된 경화도에 따른 수축률을 수식화 하여 경화도와 수축률의 관계를 예측하였으며, 다음과 같은 결론을 도출할 수 있다.

- (1) 수지의 수축은 반응초기에서는 발생하지 않다가 경화도( $\alpha$ )가 일정 수준 이상에 도달하면 급격하게 증가하기 시작한다. 또한, 일정 수준 이상의 경화가 진행되면 수지의 수축은 더 이상 진행되지 않는다. 본 연구에 사용된 자재의 MRCC temperature인 180°C에서는 경화가 27.2% 진행된 이후부터 수축이 급격하게 일어났으며, 경화가 80% 이상 진행된 이후부터는 수지의 수축이 발생하지 않았다.
- (2) 열경화성 수지는 경화온도가 높을수록 더 낮은 경화도에서 수지의 수축이 시작되며, 수지가 급격히 수축하는 단계에서의 수축률은 경화온도와 무관한 것을 알 수 있었다. 또한 경화도와 체적 수축률의 관계를 수식화 하였다.

**후 기**

본 연구는 지식경제부의 2011년 항공우주부품기술개발 사업으로 수행된 연구 결과의 일부이며, 이에 감사드립니다.

**참고문헌**

- Schubel, P.J., Warrior, N.A., and Rudd, C.D., "Surface Quality Prediction of Thermoset Composite Structures Using Geometric Simulation Tools," *Plastics, Rubber and Composites*, Vol. 36, No. 10, 2007, pp. 428-437.
- Shah, D.U., and Peter, J.S., "Evaluation of Cure Shrinkage Measurement Techniques for Thermosetting Resins," *Polymer Testing*, Vol. 29, No. 6, 2010, pp. 629-639.
- Bogetti, T.A., and Gillespie, J.W., "Process-induced Stress and Deformation in Thick-section Thermoset Composite Laminates," *Journal of Composite Materials*, Vol. 26, No. 5, 1992, pp. 626-660.
- Haider, M., Hubert, P., and Lessard, L., "Resin Containing Low Profile Additives," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 38, No. 3, 2007, pp. 994-1009.
- Niu, M.C.Y., "Composite Airframe Structures: Practical Design Information and Data", Conmilit Press Ltd., Hong Kong, 1992.
- Berglund, Larsa, and Josem Kenny, "Processing Science for High Performance Thermoset Composites," *SAMPE Journal*, Vol. 27, 1991, pp. 27-37.
- Johnston, Andrew A. "An Integrated Model of the Development of Process-induced Deformation in Autoclave Processing of Composite Structures", Diss. University of British Columbia,

- 1997.
8. Yu, H., Mhaisalkar, S.G., and Wong, E.H., "Cure Shrinkage Measurement of Nonconductive Adhesives by Means of a Thermomechanical Analyzer," *Journal of Electronic Materials*, Vol. 34, No. 8, 2005, pp. 1177-1182.
  9. AITM 3-0002, "Analysis of Non Metallic Materials (Uncured) by Differential Scanning Calorimetry," Airbus Industries Test Method, 1995.
  10. ASTM Standard E831, 2012, "Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials by Thermomechanical Analysis," ASTM International, West Conshohoken, PA, 2012, DOI:10.1520/E0831-12, www.astm.org.
  11. ASTM Standard E2070, 2002, "Standard Test Method for Kinetic Parameters by Differential Scanning Calorimetry Using Isothermal Methods," ASTM International, West Conshohoken, PA, 2012, DOI:10.1520/E2070-08, www.astm.org.
  12. Dusi, M.R., Lee, W.I., Ciriscioli, P.R., and Springer, G.S., "Cure Kinetics and Viscosity of Fiberite 976 Resin," *Journal of Composite Materials* Vol. 21, No. 3, 1987, pp. 243-261.