

論文

Microdielectrometry 에 의한 두꺼운
복합재료의 경화연구(I)

이승구* · 윤영주* · 윤병일*

Study on the Thick Composite Cure Monitoring
with Microdielectrometry

Seung Goo Lee*, Young Joo Yoon* and Byung Il Yoon*

ABSTRACT

Dielectric cure monitoring was conducted for investigating thick composite cure behavior with Microdielectrometer. Actual cure phenomena of thick composite were observed under the given cure cycle. As the occurrence of heat transfer problem in the direction of thickness, the cure behavior of thick composite was very different from that of thin neat resin and composite. In the around of center layer of thick composite, cure phenomena were divided into two stage. Initial stage of cure process, the great part of cure was accomplished rapidly. On the other hand, the rest of cure was completed gradually in the end of cure process. To obtain the good compaction between the surface and center layer of thick composite, enough intermediate dwell time in the cure cycle was necessary for overlapping the viscosity windows of surface and center layer.

초 록

두꺼운 복합재료의 경화거동을 Microdielectrometry 를 사용하여 추적하므로써 주어진 경화조건에 대하여 실제 복합재가 겪는 경화과정을 고찰하였다. 75mm 정도의 두께를 갖는 두꺼운 복합재료의 경화거동은 두께방향의 열전달 차에 따라 5mm 정도의 두께를 갖는 순수 수지나 얇은 복합재와는 매우 다른 양상을 나타내었다. 두꺼운 복합재료 내부층에서의 경화과정은 초기에 대부분의 경화가 급속도로 일어나고, 후기에는 서서히 진행되는 것을 볼수 있었다. 두꺼운 복합재료의 표면과 내부층의 균일한 압착을 위해서는 경화 사이클 중에 충분한 중간 dwell 시간을 두어 표면과 내부층의 가압 점도영역이 중첩되도록 하는 것이 필요함을 알수 있었다.

* 정회원, 국방과학연구소 복합재료 연구실

1. 서 론

오늘날 열경화성 수지를 매트릭스로 하는 섬유강화 복합재료가 여러 분야에서 많이 이용되고 있으나 주 사용분야는 항공기의 2차 구조재나 내장재 등으로 큰 힘을 받지 않는 곳에 그 용도가 제한되고, 대부분의 경우 얇은 복합재가 쓰이고 있다. 그러나 최근에는 성형기술이 점차 개발됨에 따라 이 복합재료의 경량성과 우수한 비강도 및 비강성 등의 특성을 이용하여 큰 힘과 압력이 요구되는 1차 구조재나 특수 구조물에 사용하려는 연구가 많이 시도되고 있고, 일부는 실제 응용단계에 있는 것도 있다[1-4].

이렇게 복합재료를 1차 구조재나 특수구조물에 이용하려면 자연히 그 두께가 두꺼워지게 되는데 특히 군사적 응용에서 그 경향이 두드러져서 100mm 이상에 이르는 두꺼운 복합재료가 요구되는 응용분야도 있다[4].

그런데 복합재료가 두꺼워지게 되면 그에 따라 성형상의 여러가지 문제가 발생하게 된다. 즉, 두께방향의 열전달차에 의한 온도구배 발생과 함께 내부에서는 휘발물질의 제거가 어려워지고 수지의 과도한 발열반응 및 유동이 제한받게 되는 등의 문제가 생기게 된다. 이에 따라 최종 제품에는 내부응력과 미세 crack 발생, 불균일한 섬유배열 및 분포, 수지의 불균일한 분포와 내부 기공이 생기는 등 물성이 크게 저하되는 결과를 초래하게 된다. 현재까지 복합재료의 경화과정에 대한 많은 연구가 진행되어 왔는데 주로 프리프레그나 얇은 적층판에 대한 경화연구가 기존의 열분석기를 이용한 실험과 경화모델에 의하여 이루어져 왔다[5-9]. 그러나 이들 결과를 두꺼운 복합재의 성형에 그대로 적용하는 것은 용이하지 않다. 그러므로 최근에는 두꺼운 복합재료의 제조시의 문제점을 해결하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다[10-13].

본 연구에서는 두꺼운 복합재료에 대한 경화과정을 최근 개발된 Micro dielectrometer 를 사용하여 추적하므로써 주어진 경화조건에 대하여 두꺼운 복합재료가 성형시 실제로 겪는 경화과정을 비교 검토하여 두꺼운 복합재 성형에 대한 최적 경화조건을 설정을 목적으로 하였다. 매트릭스와 얇은 적층판에

대한 실험과 함께 적층판의 두께를 변화시켜 가며 경화과정을 추적하였고, 이들 결과로부터 두꺼운 복합재료 성형시의 경화조건을 중간 step에서의 dwell 시간을 중점으로 하여 고찰하여 보았다.

2. Microdielectrometry 의 원리

물질내에는 dielectric 특성 즉, 전기를 저장하려는 성질(capacitance)와 전기를 흘려보내려는(conductance) 성질을 갖고 있는데 Microdielectrometer 로 이 두가지 성질을 측정하여 물질의 변화과정과 연관시키는 것이 기본 원리이다.

물질은 Fig. 1과 같은 회로로 표시할 수 있는데 여기에 교류 전기장을 인가하면 그 재료의 dielectric 특성에 따라 응답이 나타나게 된다. 이러한 재료의 dielectric 특성은 재료내의 dipole 과 이온이 인가 전기장에 응답함에 따라 나타나는 것이다.

Dipole 에는 원래부터 화학적 구조내에 가지고 있는 극성기에 의한 static dipole 과 전기장 인가에 의해 극성이 야기되는 induced dipole 이 있다. 또한 고분자 물질내에서의 이온은 대부분의 경우 중합시의 잔류물이나 용매 및 불순물에 의한 것으로서 극히 소량만 존재하여도 dielectric 특성에 큰 영향을 미치게 된다. 이 dipole 과 이온의 인가 전기장에 따른 운동 및 이동성의 변화를 수지의 경화 상태변화 즉, rheological 한 변화와 연관시키는 것이 바로 Microdielectrometer 를 이용한 경화추적법이다[14-17].

재료의 dielectric 특성은 아래의 Debye 식과 같이 ϵ' 과 ϵ'' 으로 표시할 수 있다[18].

$$\epsilon' = \epsilon_u + \frac{(\epsilon_r - \epsilon_u)}{1 + (\omega\tau)^2} \dots\dots\dots (1)$$

$$\epsilon'' = \frac{\sigma}{\omega\epsilon_0} + \frac{(\epsilon_r - \epsilon_u)\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \dots\dots\dots (2)$$

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

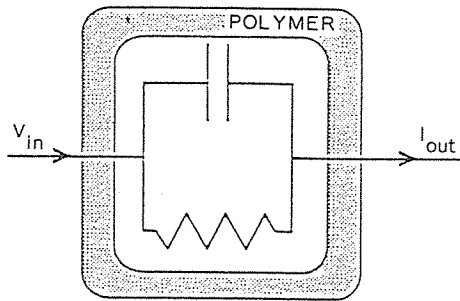


Fig. 1 Schematic diagram of dielectric properties of material.

이때 ϵ' 은 permittivity 혹은 dielectric constant 라고 하여 dipole 이 인가 전기장에 따라 정렬하는 양을 나타내며, capacitor 의 성질과 연관된다. 또한 ϵ'' 은 loss factor 라고 하여 dipole 이 인가 전기장에 따라 정렬하거나 이온이 이동하는데 소비된 에너지를 의미하며 conductor 의 성분과 연관된다.

즉, (1)식은 dipole 의 정렬에 의한 것만을 나타내고 있으며, (2)식은 이온과 dipole 의 복합적인 것을 나타내는데 (2)식의 우변 첫째항은 이온에 의한 요소이고, 둘째항은 dipole 에 의한 것이다.

(2)식에서 물질의 상태가 액체 또는 졸이거나 Tg 이상의 온도에서는 이온에 의한 요소가 ϵ'' 을 지배하게 되고, 고체이거나 Tg 이하의 온도에서는 dipole 에 의한 요소가 ϵ'' 에 어느정도 영향을 미치게 된다. 이러한 dielectric 특성을 수지의 경화상태와 관련지어 보면 Fig. 2와 같이 나타낼 수 있다.

수지의 점도가 낮은 상태에서는 dipole 이나 이온이 인가 전기장에 응답하여 운동하는 것이 용이하지만 점차로 점도가 높아지고 경화가 진행됨에 따라 dipole 과 이온의 운동이 억제되어 그 반응 응답이 작아지거나 변화된다. 그러므로 결과적인 ϵ' 과 ϵ'' 값, 특히 이온 전도도의 변화가 나타나며, 이 데이터로부터 그때 그때의 물질의 상태 및 경화양상을 알 수 있는 것이다[15-17].

이 Microdielectrometry 는 초소형 sensor 를 이용하기 때문에 실제 제품에 집어 넣어 경화양상이나 상전이 등을 알 수 있고, 경화 진행에 따라 응답이

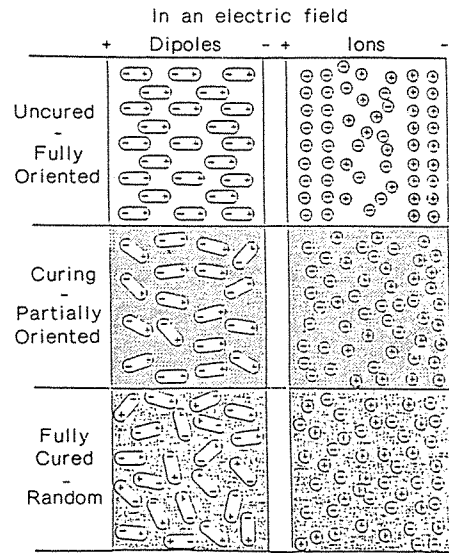


Fig. 2 Schematic diagram for the behavior of dipoles and ions with changes in material state.

민감하게 나타나므로 실제적인 복합재료의 경화추적과 경화조건에 많이 이용되며, 실험적으로는 경화조건 설정에 유용한 데이터를 얻을 수 있다[19-22].

3. 실험

3-1. 실험재료

수지로는 Fiberite 사 제품의 Iso-type polyester 를 사용하였고, 경화제로 Diallyl phthalate(DAP)와 개시제로 Benzoyl peroxide(BPO)를 첨가하였다.

강화재는 Owens Corning Fiberglass 사의 S-2 glass fabric(5×5/in plain weave)을 사용하였다.

수지함량을 20±2wt%로 조절하여 fabric 에 도포하여 프리프레그를 제조하였다.

3-2. 실험기기

경화추적은 Micromet Instrument 사의 Eumetric System III Microdielectrometer 를 사용하였

고, Multiplexer를 함께 사용하여 동시에 여러층에 dielectric sensor를 삽입하여 측정하였다.

Dielectric sensor는 low conductivity 영역의 micro chip 형태의 것을 사용하였는데, sensor 안에는 초소형 thermocouple이 들어 있어서 해당 부위의 온도를 측정하였다.

3-3. 실험방법

순수 수지는 두께가 5mm, 크기가 10cm×10cm 되도록 성형하였는데 중앙에 dielectric sensor를 집어 넣어서 측정하였다.

프리프레그는 10cm×10cm로 절단하였고, 측정하고자 하는 층의 중앙부위에 sensor를 집어넣고 적층을 하였다. Fig. 3은 프레스에서의 dielectric 측정과정을 나타낸 것이다.

Dielectric 측정은 1Hz, 10Hz, 100Hz, 1,000Hz로 주파수를 변화시켜 가면서 온도와 함께 시간에 따른 이온 전도도의 변화를 측정하였다. 두꺼운 복합재의 경우에는 sensor를 여러개 사용하였는데 표면과 측정하고자 하는 각층에 sensor를 집어넣어 동시에 표면과 내부층의 경화거동을 관찰하였다. 성형은 프레스에서 두가지로 경화 cycle을 변화시켜 가며 진행하였는데 하나는 실온에서 200℃까지 온도를 직선적으로 올리는 Dynamic cure 방법이고, 다른 하나는 Dynamic cure의 결과를 토대로 경화 싸이클을 결정하여 이를 이용한 Step cure 방법을 실시하였다. 두꺼운 복합재의 경우에는 중간 step에서의 dwell 시간을 변화시켜 그 영향을 조사하였다.

4. 결과 및 토론

4-1. Dynamic Cure

Fig. 4는 Polyester 수지만의 경화에 대한 dielectric 측정결과로서, 이때 수지의 두께는 5mm 정도이고 판넬 형태로 성형되었다.

온도가 상승함에 따라 수지가 점차 녹으면서 점도가 낮아지므로 이온의 이동성이 커져서 이온 전도도(Log σ)가 높아지다가 약 80℃(30분)에서 최대 이온 전도도(점도 최소치)를 보였다. 그 이후에는 gellation이 시작되어 점도가 점차 증가하여 이온 전도도가 감소하였다. 계속하여 gellation이 진행되어 경화에 도달하는 것은 130℃(55분) 부근으로 그 이후에는 다시 온도상승에 따른 분자의 열운동에 따라 이온 전도도가 증가하는 것이 관찰되었다.

Fig. 5는 두께가 5mm 되는 6ply 적층재 경화시의 dielectric 측정결과로서 sensor는 3번째와 4번째 ply 사이에 삽입하였다. 전체적인 양상은 순수 수지와 유사하지만 dielectric 응답이 순수 수지보다 조금 작게 나타나고 있다. 역시 수지가 녹음에 따라 점도가 낮아져서 이온 전도도가 증가하지만 최대 이온 전도도(점도 최소치)가 순수 수지에서 보다 10분 정도 늦은 약 100℃에서 나타나며, 경화 도달도 약 140℃(60분)로 약 5분 정도 늦게 나타나고 있다. 이것은 강화재에 의한 수지 유동의 방해와 수지함량 및 열전달 문제가 복합되어 나타나는 현상으로 생각된다.

6ply에서부터 120ply까지 점차 두께를 증가시켜

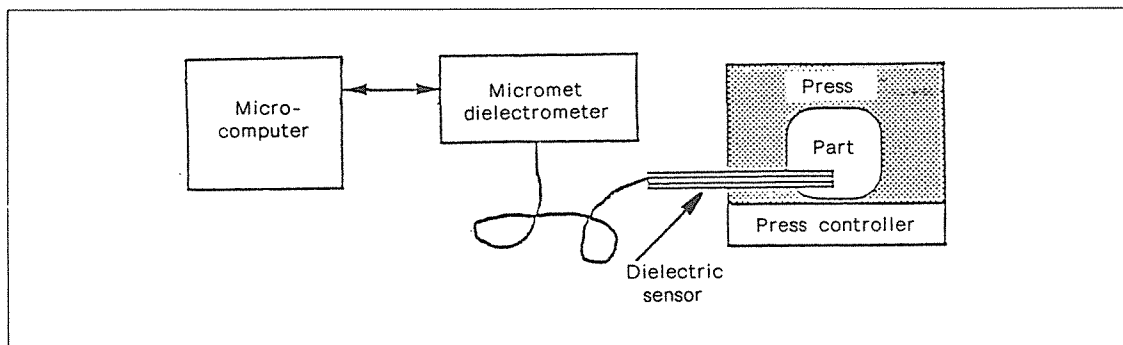


Fig. 3 Process of dielectric measurement.

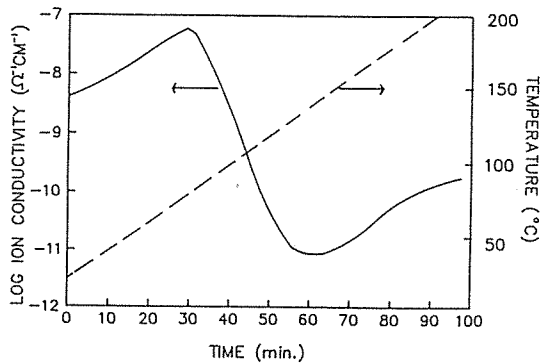


Fig. 4 Dielectric data from the dynamic cure of polyester neat resin.

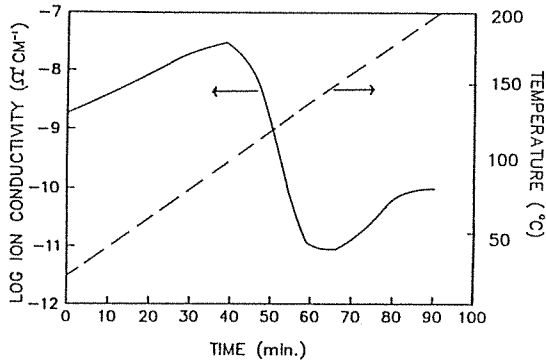


Fig. 5 Dielectric data from the dynamic cure of S-2 glass/polyester 6 ply laminate.

가며, 경화거동을 추적하였을때 Fig. 6과 같은 결과를 얻었다.

(A)는 두께가 두꺼워짐에 따라 층별로 나타나는 실제의 온도변화이고, (B)는 해당층의 이온 전도도 변화를 나타낸 것이다. (A)의 온도변화에서 볼수 있듯이 얇은 복합재나 두꺼운 복합재의 표면에 가까운 층에서는 주어진 온도와 실제의 온도가 큰 차이가 없음을 알수 있다. 그러나 두께가 두꺼워질수록 표면의 온도와 내부층에서의 실제 온도는 많은 차이가 나타나고 있다. 이와 같은 결과는 (B)에서도 잘 나타나고 있는데 수지가 녹기 시작하는 시간이 표면과 중심부쪽에서 많은 차이가 나타나고 있고, 점도 최소치에 도달하는 시간과 경화에 도달하는 시간 역시 내부쪽이 많이 지연되고 있다. 이것은 두께가 두꺼

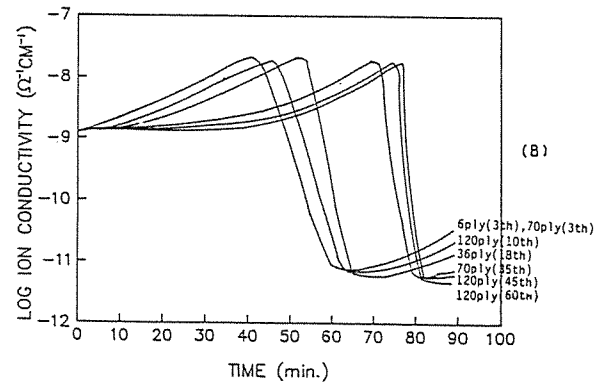
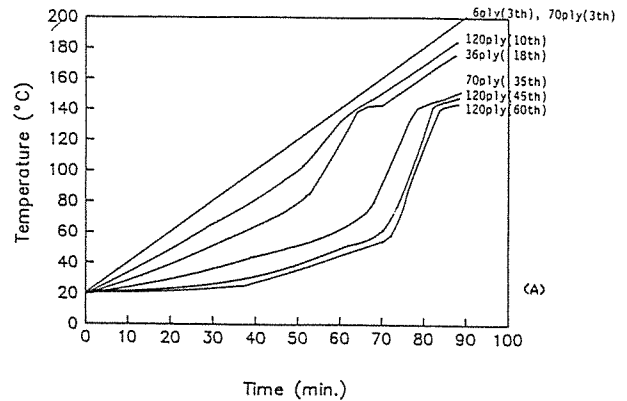


Fig. 6 Dielectric data from the dynamic cure of S-2 glass/polyester composite as the variation of laminated ply number.
(A) Temperature vs. time
(B) Log Ionic conductivity vs. time

워짐에 따라 표면에서 받은 열이 내부로 전달되는 시간이 차이가 나는 것에 기인한다. 이 시간 지연은 ply 수에 따라 직선적인 관계가 되는 것은 아니고, 어느정도 두께(70ply) 이상에서는 완만해지는 경향을 나타내었다. 그리고 복합재의 두께가 두꺼워짐에 따라 내부로 갈수록 점도 최소치나 안정 경화에 도달하는 시간은 지연되지만 점도 최소온도(100°C)나 경화도달 온도(140°C)는 실제적으로 표면이나 내부가 같음을 볼수 있다.

또한 Fig. 6에서 특이한 점은 (A)와 (B)를 연관 지어 볼때, 점도 최소치에 도달할 때까지 표면과 달리 내부의 온도증가(A)는 열전달 문제로 인하여 완만하게 일어나지만 gelation이 시작되어 경화에 도달할 때까지는 급격한 온도증가를 나타내는 것이

다. 그러나 과도한 경화발열에 의해 내부층의 온도가 경화온도 보다 급격하게 높아지는 overshoot 현상은 보이지 않았다.

두꺼운 복합재 내부에서 이러한 급격한 온도변화는 경화반응에 의한 발열과 함께 주위로부터의 전도열에 의해 온도상승이 일어나고, 또한 발생한 열이 시편 내부에서 외부로 쉽게 빠져나가지 못하기 때문으로 생각된다. 이때의 이온 전도도 변화(B)에서 경화 진행속도를 어느정도 반영하는 곡선의 기울기, 즉 시간에 따른 이온 전도도 변화($d\sigma/dt$) 거동[23]을 보면, 표면에서는 점도 최소치 이후 곡선의 기울기가 완만한 것으로 미루어 보아 경화가 완만하게 일어나지만 내부로 갈수록 점도 최소치 도달 이후 온도상승과 함께 곡선의 기울기가 급격하게 증가하는 것에서 급격한 경화가 일어난다고 할수 있다.

Fig. 7은 Fig. 6의 결과로부터 순수 수지의 점도 최소치 도달시간(t_{vr})과 경화 도달시간(t_{cr})에 대하여 두꺼운 복합재의 측정 위치에 따른 점도 최소치 도달시간(t_{vl})과 경화 도달시간(t_{cl})이 지연되는 것, 즉 $\Delta t_v = t_{vl} - t_{vr}$ 과 $\Delta t_c = t_{cl} - t_{cr}$ 을 나타낸 것이다. 순수 수지에 비하여 120ply 적층재의 중간층(60번째층)에서는 점도 최소치 도달시간이 약 50분 정도 지연되고, 경화 도달은 약 30분 정도 지연되었다.

또한 표면에서 내부로 갈수록 점차 점도 최소치 도달 및 경화 도달시간이 더 많이 지연되지만 어느정도 두께(120ply의 45번째층) 이상의 내부에서는 그 경향이 완만해지는 경향을 볼수 있다. 이것은 두꺼운 복합재 내부의 온도구배가 표면에서 가까운 층에서는 어느 정도 직선적이지만 내부로 갈수록 완만한 곡선을 이루고 있음을 나타낸다.

Fig. 8은 측정두께에 따른 점도 최소치 도달이후 경화 도달까지의 시간차[$t_c - t_v$]를 나타낸 것이다.

그림에서 순수 수지의 경우(0번째층)에는 점도 최소치 도달후 경화도달까지 25분이 걸리지만 120ply 적층재의 60번째 층에서는 약 7분 정도가 소요되고 있다. 즉, 두꺼운 복합재의 내부로 갈수록 점도 최소치 도달이후 경화반응이 급격하게 일어나서 빠르게 경화상태에 도달한다는 것이다. 이것은 역시 앞에서와 마찬가지로 경화반응에 의해서 발생된 발열에너

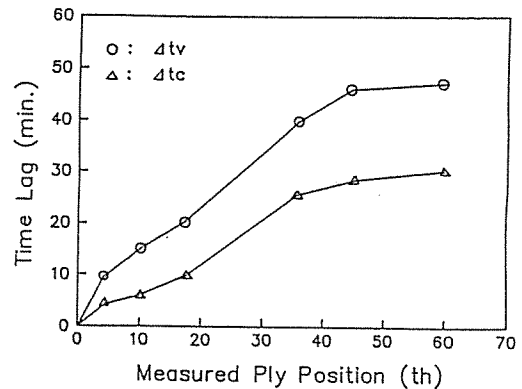


Fig. 7 Time lag of viscosity minimum time (tv) and stable cure time (tc) compare to neat resin data as the variation of measured ply position in dynamic cure.

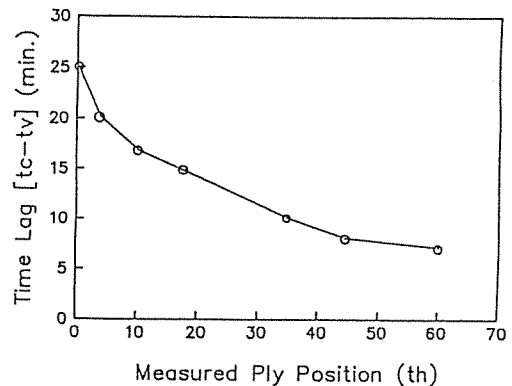


Fig. 8 Time lag difference [tc-tv] between viscosity minimum time (tv) and stable cure time (tc) as the variation of measured ply position in dynamic cure.

지가 열전도에 의해서 내부에서 외부로 발산되지 못하여 내부의 급격한 온도상승을 유발하기 때문으로 생각된다. 이렇게 두꺼운 복합재료 내부에서 발생되어 축적되는 열이 주위의 경화반응을 일으키는데 도움을 주고, 다시 이렇게 발생된 열이 다른 부위의 경화반응을 일으키게 하는 일련의 상승작용에 의하여 내부에서 급격한 경화가 이루어지는 것으로 생각할 수 있다.

Fig. 8에서는 두꺼운 복합재료의 내부로 갈수록

은 부적합 할수 있다는 것과, 그 반대인 경우도 역시 좋은 결과를 얻기 어렵다는 것을 알수 있다.

Fig. 11은 중간 dwell 시간을 90°C에서 30분간 주고, 경화를 140°C에서 진행시킨 경우의 120ply 적층재의 경화에 대한 측정결과인데 (A)는 해당 부위의 온도변화를 나타낸 것이고, (B)는 해당 부위의 이온 전도도 변화를 나타낸 것이다.

(A)에서 보면 표면에서 가까운 층은 설정된 사이클을 따라 온도가 변화하는데 비하여 내부층으로 갈수록 거의 설정된 사이클과 관계없이 온도가 변화하는 것을 볼수 있다. 이러한 경향은 (B)에서도 잘 나타나고 있는데 120ply 적층재의 30번째 층까지는 어느정도 중간 dwell 시간에 의한 가압 점도영역이 넓어지는 결과가 나타나고 있는데 비하여 그 이상의 내부층에서는 그러한 현상을 찾아 볼수 없다. 이것은 30분 정도의 중간 dwell 시간으로는 내부층의 가압 점도영역에 별로 영향을 줄수 없다는 것을 의미한다. 또한 두꺼운 복합재 내부의 경화는 앞의 Dynamic cure 결과에서와 마찬가지로 곡선의 기울기($d\sigma/dt$), 즉 시간에 따른 이온 전도도 변화거동에서 경화 시작후 초기에 이온 전도도 변화가 급격하다가 후기에 완만해지는 것으로 보아서 경화시작후 초기에 급격한 경화가 이루어지다가 후기의 경화완료 직전에는 그 진행이 느려지고 있음을 알수 있다 [23]. 이것은 내부의 경화반응이 대부분은 초기에 연쇄적인 발열반응에 의해 쉽게 일어나지만 그 이상의 경화는 서서히 일어난다는 것을 나타낸다.

본 연구에서 매트릭스로서 사용된 Iso type polyester는 경화 반응기구면에서 불때 발열반응을 하게 된다[24]. 일반적으로 발열반응인 계에서는 반응시간에 따라 발생되는 발열에너지를 적절하게 반응계 밖으로 방출시켜야 정반응(경화반응 유리) 쪽으로 진행된다[25]. 만일 발생된 발열에너지를 반응계 밖으로 방출시키지 않을 경우에는 정반응에 필요한 potential energy 이상으로 온도상승이 유발되어 정반응이 억제되거나 부반응이 일어나는 것(경화반응 불리)으로 알려져 있다[24].

따라서 본 연구에서의 얇은 복합재인 경우에는 내부의 경화 발열에너지를 쉽게 방출할 수 있지만, 두꺼울수록 외부로 열을 방출하기 힘들어져서 오히려 복합재 내부에서는 경화반응이 불리한 쪽으로 되어

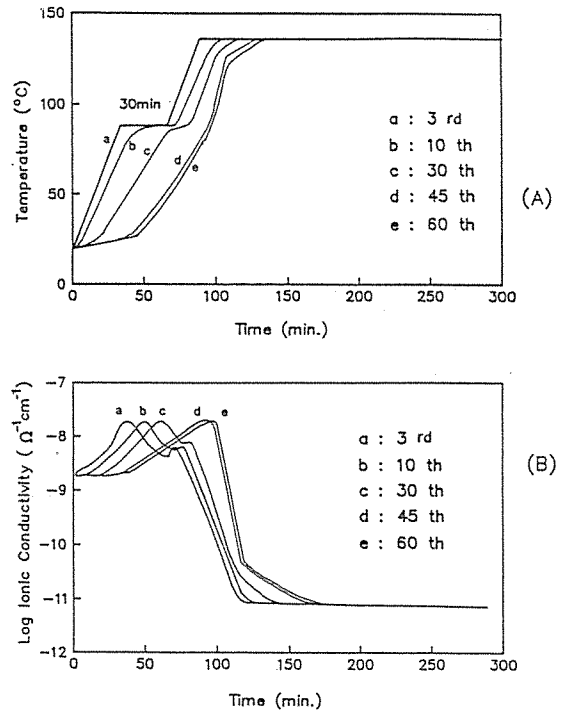


Fig. 11 Dielectric data from the step cure of S-2 glass/polyester 120 ply laminate (Dwell time=30min.).
(A) Temperature vs. time
(B) Log.ionic conductivity vs. time

경화가 방해될 수도 있다. 그러므로 Fig. 11의 현상은 경화 초기에는 발열반응에 의해 연쇄적인 경화반응이 지배적으로 일어나지만 어느정도 경화가 진행된 이후는 외부로 발산되지 못한 경화 발열에너지에 의하여 중체적인 주변온도가 모두 올라가게 되므로 후기에는 열평형적으로 발열적인 경화반응을 억제하려는 경향이 나타나고 있기 때문으로 생각할 수 있다. 따라서 두꺼운 복합재를 경화시킬 때에 반응 후기에는 외부에서 반응에 필요한 열을 공급시키지 않고, 복합재 내부에서 방출되지 못한 발열에너지를 이용하여 정반응에 필요한 potential energy를 공급함으로써 경화반응을 촉진시키고자 외부로부터의 열공급(프레스에서 공급되는 열)을 차단해 주는 것도 경우에 따라 필요하다고 생각된다.

Fig. 12는 중간 dwell 시간을 40분간 준 경우의 120ply 시편의 경화거동으로 (A)의 해당 부위의 온

점점 경화 진행속도가 빨라지지만 어느정도 두께 (120ply 의 45번채층) 이상에서는 완만해지는 것을 볼수 있다. 즉, 두꺼운 복합재료에서 표면부근에서는 경화진행의 시간차가 직선적으로 심하지만 내부로 갈수록 그 경향이 완만해지고 있음을 알수 있다.

Dynamic cure 실험결과로부터 두꺼운 복합재료에서는 순수 수지나 얇은 복합재와 달리 두께방향의 온도구배에 의하여 점도 최소치 도달시간이 표면과 내부층에서 많은 차이가 나므로, 이 차이를 줄이기 위한 중간 step 설정을 고려하는 것이 필요함을 알수 있었다. 또한 두꺼운 복합재료의 내부에서는 경화가 일단 시작되면 경화 진행속도가 표면보다 훨씬 빠르므로 이러한 결과들을 종합하여 경화조건이 설정되어야 한다는 것을 알수 있었다.

4-2. Step Cure

열경화성 수지를 매트릭스로 하는 복합재의 경화 모델[19]에서는 점도 최소치 부근의 일정 영역을 가압 점도영역(viscosity window)이라 하고, 그 이후는 gellation 과 cure 가 일어나는 영역인데 일반적으로 경화라고 하기도 한다.

가압 점도영역은 적층재의 적절한 압착과 여분의 수지 배출 및 내부의 기공을 제거시키기 위하여 압력을 인가하는 영역이 된다[18]. 이 가압 점도영역이 적절하게 넓으면서 점도도 낮게 되어야 압력이 잘 가해져서 충분한 적층재의 압착과 여분의 수지 배출이 원활하게 이루어질 수 있다. 특히 두꺼운 복합재 성형에서는 표면과 내부의 균일한 압착을 이루기 위해서는 표면과 내부가 어느정도 같은 범위의 점성 거동을 보일때 압력을 인가하는 것이 필요하므로 표면과 내부의 가압 점도영역을 중첩되도록 하여야 한다고 생각된다.

가압 점도영역을 중첩시키기 위해서는 중간 dwell 시간설정 및 승온속도 조절등이 필요한데, 본 연구에서는 일차적으로 중간 dwell 시간설정만을 대상으로 하여 Step cure를 결정하였다. 4-1의 Dynamic cure 결과로부터 점도 최소치를 나타내는 온도인 약 100°C에서 10°C 이전인 90°C를 가압 점도영역을 기준으로 하여 중간 dwell 시간을 설정하였고, 경화는 140°C에서 진행되도록 Step cure의 경

화 사이클을 결정하였다.

Fig. 9는 6ply 적층재의 Step cure시의 경화기동인데 이 경우는 중간 dwell 시간을 90°C에서 10분간 준 것으로 경화는 140°C에서 진행되도록 하였다. 그림에서 중간 dwell time을 10분간 주는 것에 의해 Dynamic cure 때보다 가압 점도영역이 넓어져 있음을 알수 있고, 75분 경과후 140°C에서 경화에 도달하고 있는 것을 볼수 있다.

반면에 Fig. 10은 순수 수지에 대하여 6ply 적층재 경화시의 경화 사이클을 적용한 결과인데, 수지는 80°C에서 점도 최소치를 보이고 그이후 중간 dwell 시간 중에는 벌써 gellation이 많이 진행되고 있음을 알수 있다. 그러므로 앞의 Dynamic cure 결과에서와 마찬가지로 이 결과로부터도 순수 수지만의 데이터를 복합재료 성형에 그대로 적용하는 것

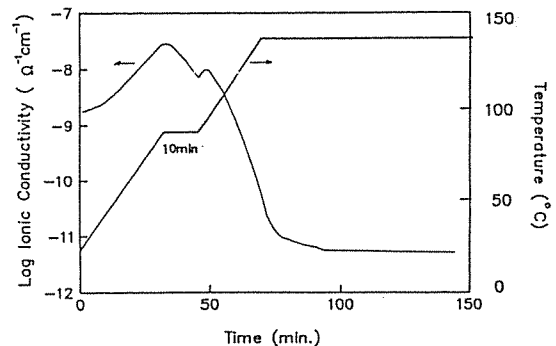


Fig. 9 Dielectric data from the step cure of S-2 glass/polyester 6 ply laminate.

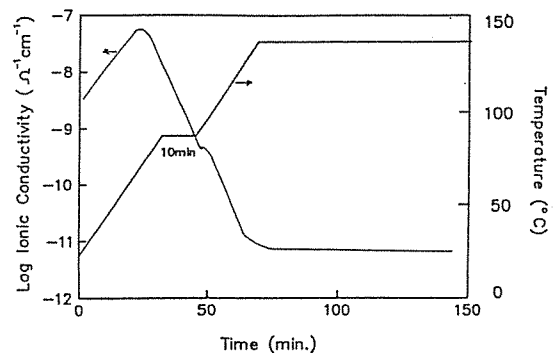


Fig. 10 Dielectric data from the step cure of polyester neat resin.

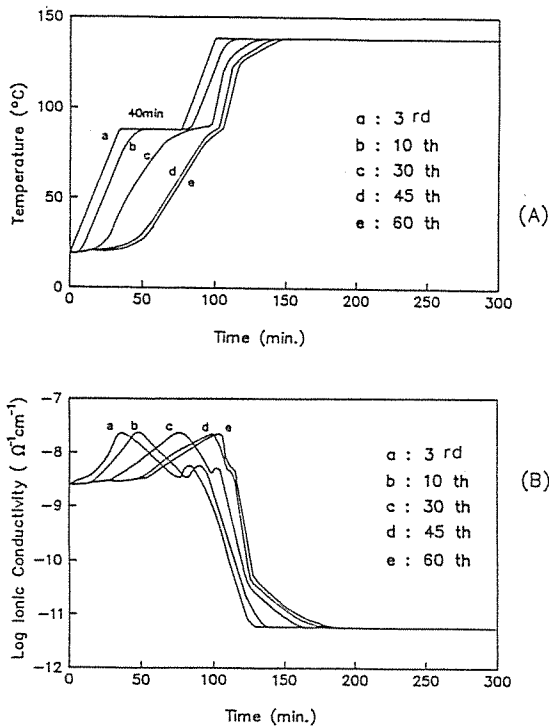


Fig. 12 Dielectric data from the step cure of S-2 glass/polyester 120 ply laminate (Dwell time=40min.).
(A) Temperature vs. time
(B) Log ionic conductivity vs. time

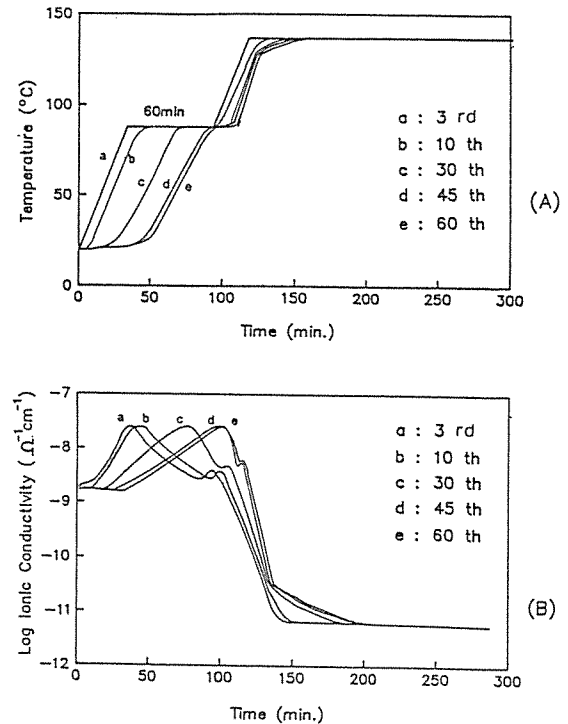


Fig. 13 Dielectric data from the step cure of S-2 glass/polyester 120 ply laminate (Dwell time=60min.).
(A) Temperature vs. time
(B) Log ionic conductivity vs. time

도변화 및 (B)의 해당 부위의 이온 전도도 변화이다. 내부의 점도 최소영역에 대한 중간 dwell 시간의 영향이 30분간 준 경우보다 더 잘 나타나서 전체적으로 가압 점도영역이 약간 넓어져 있으나 내부의 가압 점도영역까지 충분히 넓혀주기에는 미흡한 결과를 보여주고 있다.

Fig. 13은 중간 dwell 시간을 60분간 준 경우의 120ply 시편의 경화거동으로 (A)의 해당 부위 온도 변화 및 (B)의 이온 전도도 변화에서 중간 dwell 시간의 영향이 뚜렷하게 잘 나타나고 있다. 이 경우 각 층의 가압 점도영역이 충분히 넓어져서 표면과 내부의 가압 점도영역이 중첩될 수 있음을 알 수 있다. 결과적으로 120ply 적층재의 경화에서는 60분 이상의 중간 dwell 시간을 주어야만 표면과 내부의 점도가 어느정도 같은 가압 점도영역이 존재하여 이 범위내

에서 압력을 인가해야 표면과 내부의 균일한 압착을 이루는데 도움이 된다고 생각할 수 있다. 그 이후의 경화반응에서는 중간 dwell 시간에 관계없이 초기에 급격한 경화가 일어나고, 그 다음 경화도달 직전에서는 역시 천천히 경화에 도달하는 것을 볼 수 있었다.

이것은 앞에서 서술한 바와 같이 적층재 내부의 온도가 전체적으로 올라감으로써 반대로 발열을 억제하는 경향이 조금씩 나타난 것으로 생각된다. 이제까지의 결과와 함께 두꺼운 복합재료에 대한 최적 경화조건을 찾으려면 중간 dwell 시간의 변화 뿐 아니라 경화 발열량의 계산과 승온속도 및 압력변화에 의한 영향 등 실제 복합재료 성형시의 조건들을 차례로 실험하는 것이 필요하다. 그리고 이러한 여러 실험 데이터를 종합하여 두꺼운 복합재료의 경화에

대한 모델링을 하므로써 최적 경화조건을 설정할 수 있을 것이다.

5. 결 론

열경화성 수지를 매트릭스로 한 두꺼운 복합재료에 대한 경화거동을 Microdielectrometry를 사용하여 추적한 결과 다음과 같은 결론을 얻을수 있었다.

(1) 얇은 순수 수지와 두꺼운 복합재료간의 경화거동은 온도와 시간 등에서 많은 차이가 나므로, 기존의 수지에 대한 데이터만을 가지고 두꺼운 복합재료를 성형하는 것은 부적합하다.

(2) 두꺼운 복합재의 표면과 내부층의 경화거동은 두께방향의 온도구배와 경화시 발열 및 열 발산의 차이로 인하여 매우 다르게 나타난다.

(3) 두꺼운 복합재의 표면과 내부층의 양호한 압착과 내부의 기공제거를 위해서는 경화 사이클중 가압점도 구간을 중첩되게 할수 있는 적절한 중간 dwell 시간의 설정이 필요하다.

참고문헌

1. A.K. Roy, 34th Int. SAMPE Symp., May 8-11, 549(1989)
2. J.L. Koury, 34th Int. SAMPE Symp., May 8-11, 1814(1989)
3. E.A. Rasmussen, 34th Int. SAMPE Symp., May 8-11, 2459(1989)
4. R. Garvey, "Composites under Pressure", Oak Ridge National Lab., July, 1988.
5. M.R. Keenan, 18th Int. SAMPE Tech. Conf., October 7-9, 841(1986)
6. G.S. Springer and W.I. Lee, 18th Int. SAMPE Tech. Conf., October 7-9, 661(1986)
7. S.D. Dahlgren, 18th Int. SAMPE Tech. Conf., October 7-9, 13(1986)

8. R.D. Sudduth, 30th Nat. SAMPE Symp., March 19-21, 649(1985)
9. C.E. Morrison and M.G. Bader, Composites, Vol. 20(1), 9(1989)
10. D. Kranbuehl, M. Hoff, P. Haverty, A. Loss and T. Freeman, 33rd Int. SAMPE Symp., March 7-10, 1276(1988)
11. R.J. Kuhbänder and S.J. Caldwell, 30th Nat. SAMPE Symp., March 19-21, 240(1985)
12. S.M. Walsh, 34th Int. SAMPE Symp., May 8-11, 20(1989)
13. H.T. Kau and L.A. Petrusha, 34th Int. SAMPE Symps., May 8-11, 436(1989)
14. Z.N. Sanjana, Polym. Eng. & Sci., Vol. 26(5), 373(1986)
15. S.D. Senturia and N.F. Sheppard Jr., Technical Report NR 039-260, October 7, 1985
16. D.R. Day, 31st Int. SAMPE Symp., April 7-10, 1095(1986)
17. D.R. Day, "Dielectric Properties of Polymeric Materials", Micromet Instruments, 1988
18. Vera V. Daniel, "Dielectric Relaxation", Academic Press, London and New York, pp.18, 1967.
19. S.A. Johnson, and N.K. Roberts, 34th Int. SAMPE Symp., May 8-11, 373(1989)
20. D.D. Shepard, H.L. Lee and D.R. Day, 34th Int. SAMPE Symp., May 8-11, 407(1989)
21. D.R. Day, 33rd Int. SAMPE Symp., March 7-10, 594(1988)
22. D.R. Day, D.D. Shepard and Amy S. Wall, 33rd Int. SAMPE Symp., March 7-10, 603(1988)
23. P.R. Ciriscioli and G.S. Springer, SAMPE J., Vol. 25(3), 35(1989)
24. "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol. 11, pp.133, 1969.
25. Stanely, H. Pine etc., "Organic Chemistry", McGraw-Hill, pp.204, 1980.