

## 論文

## 복합적인 환경인자의 영향에 따른 탄소섬유/에폭시 복합재의 열화 특성

황영은\*, 이길형\*, 윤성호\*\*+

## Effect of Combined Environmental Factors on Degradation Behavior of Carbon Fiber/Epoxy Composites

Young Eun Hwang\*, Gil Hyung Lee\*, Sung Ho Yoon\*\*+

## ABSTRACT

Thermal analysis properties and chemical structure of carbon fiber/epoxy composites under environmental exposure were examined using an accelerated aging tester which can simulate real weather conditions such as temperature, moisture and ultraviolet. The composite specimens were exposed to combined environmental factors up to 3000 hours. Thermal analysis properties and chemical structure of the composites were evaluated with various exposure times through Modulated DSC and FTIR. According to the results of Modulated DSC, the glass transition temperature increased as exposure time increased due to the formation of network structures in the composites. Also endotherm peaks of enthalpy relaxation related to physical aging that can affect the properties of the composites were observed as exposure time increased. From the results of FTIR, it was found that the location of the peaks was little affected by exposure time, but the intensity of the peaks slightly decreased as exposure time increased due to the curing reaction in the epoxy group.

## 초 록

온도, 수분 및 자외선과 같은 자연환경을 모사할 수 있는 가속노화시험장치를 적용하여 복합적인 환경인자에 노출된 탄소섬유/에폭시 복합재의 열분석 특성과 화학구조분석을 수행하였다. 복합적인 환경인자의 최대 노출시간은 3000시간으로 노출시간에 따른 복합재의 열분석 특성과 화학구조는 Modulated DSC와 FTIR을 통해 조사하였다. Modulated DSC 시험을 통한 연구결과에 따르면 노출시간이 증가할수록 복합재 내에 치밀한 망사 구조가 형성되어 유리전이온도는 증가함을 알 수 있었다. 또한 노출시간이 증가할수록 복합재의 특성에 영향을 미치는 물리시효가 발생하여 엔탈피 완화 현상을 나타내는 흡열 피크가 관찰되었다. 아울러 FTIR 시험을 통해 관찰된 피크의 위치는 노출시간에 큰 영향을 받지 않지만 피크의 세기는 노출시간이 증가할수록 에폭시기에 발생하는 경화 반응으로 인해 점차 감소함을 알 수 있었다.

**Key Words :** 탄소섬유/에폭시 복합재(carbon fiber/epoxy composites), 복합적인 환경인자(combined environmental factors), 열화 특성(degradation behavior), 가속노화시험기(accelerated aging tester), 열분석 특성(thermal analysis properties), 화학 구조(chemical structure)

## 1. 서 론

탄소섬유가 강화된 복합재는 기존의 금속재에 비해 높은

비강성과 비강도, 우수한 내식성과 내마모성 등의 특성으로 인해 산업 전반에 걸쳐 적용되고 있다. 지금까지 이러한 복합재에 대해 많은 연구가 진행되어 설계기법, 해석기법, 제작

\* 금오공과대학교 기계공학과 대학원

\*\*+ 금오공과대학교 기계공학부, 교신저자(E-mail:shyoon@kumoh.ac.kr)

기법, 성능평가기법 등이 비교적 잘 정립되어 실제 구조물의 개발에 성공적으로 적용되고 있다. 최근에는 복합재가 실제 자연환경에 장기간 운용될 경우 온도, 수분, 자외선 등의 환경 요인에 의해 특성이 저하될 수 있기 때문에 환경인자의 영향을 고려한 복합재의 내구성 평가에 대해 연구가 행해지고 있다. Ellyin 등[1]은 온도 20℃와 50℃의 증류수에 최대 4개월 동안 침수된 유리섬유/에폭시 복합재의 특성을 조사하였다. 연구결과에 따르면 복합재에 침투된 수분은 유리전이 온도를 낮추고 강성 저하를 초래하며 섬유와 수지 사이의 계면결합력을 감소시킨다고 하였다. 또한 온도가 증가하면 복합재의 특성은 더 크게 저하된다고 하였다. Lee 등[2]은 물과 알칼리 용액에 60일 동안 침수시킨 후의 유리섬유/비닐에스터 복합재의 내구성을 조사하였다. 연구결과에 따르면 수분 환경 하에서는 수지 열화 및 수지와 섬유 사이의 계면 열화로 인해 복합재의 기계적 특성이 감소한다고 하였다. 또한 알칼리 환경 하에서는 수지 열화 및 계면 열화 뿐만 아니라 섬유 자체의 손상으로 인해 복합재의 기계적 특성이 감소한다고 하였다. Kumar 등[3]은 탄소섬유/에폭시 복합재에 대해 자외선 방사 환경과 온도 50℃에서 수증기로 인한 응결 환경을 주기적으로 적용시켜 복합재의 특성을 조사하였다. 연구결과에 따르면 복합재가 자외선 및 응결 환경에 최대 1000시간 노출되는 경우 수지의 미소균열, 섬유 분리 및 손실 등이 발생하며 섬유가 횡방향으로 배열된 인장시편의 강도는 노출 전에 비해 최대 29% 정도 감소한다고 하였다. Yoon[4]은 유리섬유직물/페놀 복합재에 대해 6개월 동안 염수분무 및 염수침수 시험을 수행하여 염수환경에 노출된 복합재의 내구성을 조사하였다. 연구결과에 따르면 복합재의 강도는 노출시간이 길어질수록 점차 감소되는 양상을 나타내지만 복합재의 강성은 노출 초기에 다소 증가하다가 노출시간이 더욱 길어지면 복합재의 팽창, 수지의 소성화 등으로 인해 감소하는 양상을 나타낸다고 하였다.

자연환경에 노출된 복합재의 특성을 조사하기 위해서는 실제 옥외 노출시험이 수행되어야 하지만 장시간의 시험기간

이 소요되고 환경인자 자체도 정량화하기 어렵기 때문에 환경인자의 영향을 고려한 복합재의 내구성 평가에 대해서는 제한적인 형태의 연구가 진행되어 왔다. 또한 자연환경은 온도, 수분, 자외선 등의 복합적인 환경인자로 구성되어 있기 때문에 환경인자의 영향을 고려한 복합재의 내구성 평가를 위해서는 복합적인 환경인자의 영향이 고려되어야 한다.

본 연구에서는 자연환경에 해당하는 복합적인 환경인자를 주기적으로 가해 줄 수 있는 가속노화시험장치를 사용하여 환경인자의 노출시간에 따른 복합재의 특성을 조사하였다. 이를 위해 필라멘트 와인딩 공법으로 제작된 탄소섬유/에폭시 복합재를 제작하였으며 Modulated DSC를 통해 열분석 특성을 평가하고 FTIR을 통해 화학구조분석을 수행하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시편제작

본 연구에서는 필라멘트 와인딩 공법으로 제작된 탄소섬유/에폭시 복합재를 사용하였다. 이때 탄소섬유는 T700-12K (Toray, Japan)이며 에폭시 수지는 주재료 EPON826 (Hexion Specialty Chemicals, Inc., USA), 경화제로 HN2200 (Hitachi Chemical, Japan), 촉진제로 DMP30 (Kukdo Chemical Co., Korea)을 무게비 53.90:45.83:0.27로 배합하였다. 주재인 EPON826은 DGEBA (Diglycidylether of bisphenol-A, EEW=180g/mol, d=1.16g/ml), 경화제인 HN2200은 산무수물체인 MTPHPA (3 or 4-methyl-1,2,3,6-tetrahydrophthalic anhydride), 촉진제는 3차 아민계인 DMP30 (2,4,6-tris(dimethyl-aminomethyl)-phenol)으로 Fig. 1에 이들의 화학구조식이 나타나 있다.

복합재 시편을 제작하기 위해 6엔드의 탄소섬유 다발을 에폭시 수지에 함침시킨 후 회전하는 원통 형상의 금속재 맨드렐 (외경: 146mm)주위에 원주 방향을 따라 두께 1.75mm로 일정하게 감아 규정된 경화조건을 적용하여 성형시켰다. 이때 경화

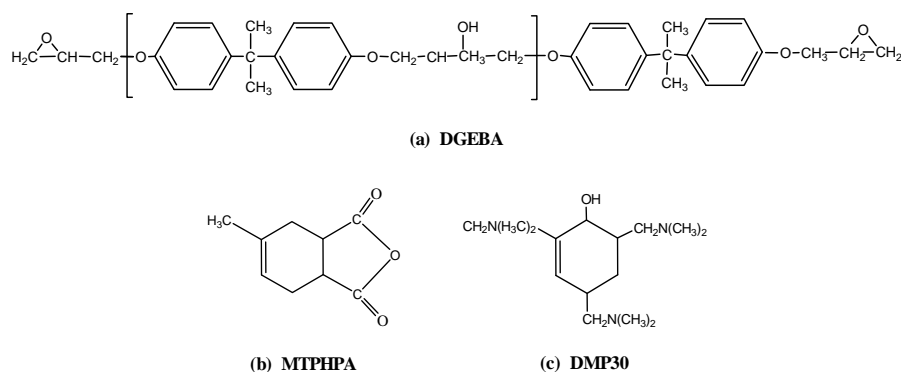


Fig. 1 Chemical structures of the resin in this study.

를 위해 80℃에서 5시간, 150℃에서 7시간 유지시켰으며 승온 속도는 2℃/min을 적용하였다. 경화가 완료된 원통 형상의 복합재는 폭 6.5mm로 절단하여 링 형상의 시편으로 만들었으며 본 연구에 필요한 시료들은 링 형상의 시편에서 채취하였다.

## 2.2 가속환경시험

Fig. 2에는 복합적인 환경인자를 연속적으로 가할 수 있는 가속노화장치가 나타나 있다. 가속노화장치는 기온을 모사하는 온도장치, 비와 눈 등의 수분을 모사하는 물분사장치, 일광을 모사하는 2.5KW의 제논-아크 램프 등으로 구성되어 있다. 본 연구에서는 챔버온도를 60℃, 습도를 80%RH, 램프가 켜진 상태에서 2시간마다 18분씩 물분사하는 조건을 적용하였다[5]. 복합재 시편은 복합적인 환경인자가 균일하게 가해지도록 회전축을 가진 시편고정장치에 장착하여 1.0rpm으로 회전시켰다. 노출시간은 250시간, 500시간, 1000시간, 2000시간, 3000시간을 고려하였다.

복합재 시편은 원통형 복합재에서 채취된 링 형상으로 되어 있기 때문에 제논-아크 램프에서 발생하는 자외선에 노출되는 정도가 위치에 따라 달라질 수 있다. 본 연구에서는 환경인자의 노출시간에 따른 복합재의 열분석 및 화학구조 분석을 수행하기 위해 노출 정도가 가장 심한 부위를 적용하였다.

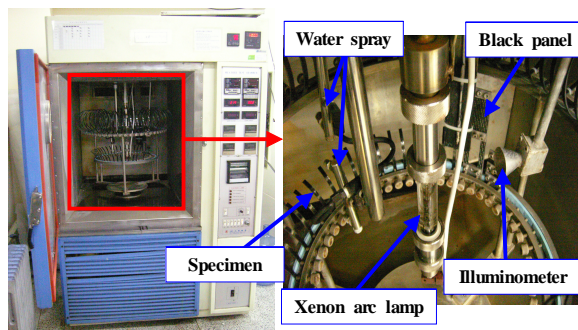


Fig. 2 Accelerating aging test equipment.

## 2.3 Modulated DSC 시험

환경인자에 노출된 복합재 시편의 열분석 특성을 평가하기 위해 Modulated DSC (Q2000, TA instruments, USA)를 이용하였다. 이를 통해서 열용량 (Heat capacity)과 관련된 Reversing heat flow와 속도론적 (Kinetic) 요소와 관련된 Non-reversing heat flow에 대한 정보를 얻을 수 있다. 이들 두 신호의 합은 일반적인 DSC를 통해 얻어지는 Total heat flow이다. Total heat flow, Reversing heat flow, Non-reversing heat flow 사이의 관계는 식 (1)에 나타난다.

$$\frac{dH}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(T; t) \quad (1)$$

여기에서  $dH/dt$ 는 Total heat flow,  $C_p$ 는 시료의 열용량,  $dT/dt$ 는 승온속도,  $C_p(dT/dt)$ 는 Reversing heat flow,  $f(T; t)$ 는 온도와 시간의 함수로 나타난 Non-reversing heat flow이다. 일반적으로 Reversing heat flow에서는 유리전이와 용융 등의 정보, Non-reversing heat flow에서는 엔탈피 완화와 결정화 등의 정보를 얻을 수 있다. 일반적인 DSC에서는 Total heat flow만을 얻을 수 있지만 Modulated DSC에서는 Total heat flow 뿐 아니라 Reversing heat flow와 Non-reversing heat flow를 동시에 얻을 수 있기 때문에 정확한 열분석 특성의 조사가 가능하다.

Modulated DSC의 시험을 수행하기 위해서는 Modulation period, Modulation amplitude, 승온속도 등을 결정하여야 한다. Modulation period는 센서와 시편 사이에 열이 잘 흐를 수 있도록 충분히 길어야 하며 Modulation amplitude는 신호의 분해능을 감소시키지 않으면서 민감도를 높일 수 있게 크게 설정해 주어야 한다. 본 연구에서는 TA Instruments에서 제공하는 시험조건[6]과 전체 시험시간을 고려하여 Modulation period를 40sec, Modulation amplitude를  $\pm 0.318^\circ\text{C}$ , 승온속도를 25~200℃의 온도 범위에 대해 3℃/min로 설정하였다. 또한 시험 중에 시료가 산화되는 것을 방지하기 위해 질소 분위기에서 시험하였으며 시료의 양은 8~10mg을 적용하였다.

## 2.4 화학구조분석 시험

환경인자에 노출된 복합재 시편의 표면에 발생된 화학구조 변화를 조사하기 위해 FTIR (VERTEX-70, Bruker Optics, Germany)을 통해 ATR 적외선 분광분석을 수행하였다. 이때 4000~700 $\text{cm}^{-1}$  영역에서 4회 스캔하여 얻은 평균 스펙트럼을 수집하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3.1 Modulated DSC 시험

Fig. 3에는 환경인자에 500시간 노출된 경우의 Modulated DSC 선도가 나타나 있다. 여기에서 보면 Total heat flow 선도의 경우 100℃ 부근에서 Heat flow가 변화하는 영역이 나타난다. Total heat flow에서는 유리전이 현상과 엔탈피 완화 현상이 겹쳐 나타나기 때문에 정확한 열분석을 위해 Total heat flow 선도를 Reversing heat flow 선도와 Non-reversing heat flow 선도로 분리하였다. 유리전이 현상은 Reversing heat flow 선도에서, 엔탈피 완화 현상은 Non-reversing heat flow 선도에서 명확하게 관찰된다.

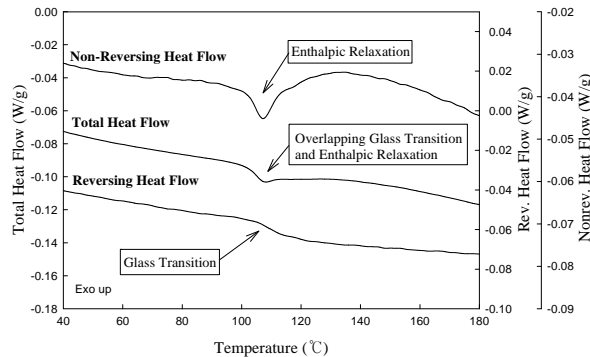


Fig. 3 Thermograms of Modulated DSC for the 500 hr exposure.

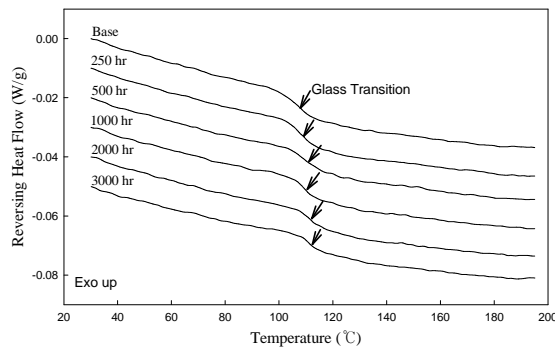


Fig. 4 Glass transition of the composites in the reversing thermograms.

Fig. 4에는 환경인자의 노출시간에 따른 Reversing heat flow 선도가 나타나 있다. 일반적으로 유리전이온도는 Reversing heat flow가 변화하기 시작하는 온도와 변화가 끝나는 온도의 중간값으로 결정할 수 있다. 이러한 경우 설정하는 온도 범위에 따라 얻어지는 결과가 달라질 수 있기 때문에 본 연구에서는 Reversing heat flow를 온도로 미분하여 얻은 Derivative reversing heat flow 선도의 최대 피크에 해당하는 온도를 유리전이온도로 정의하였다. 환경인자의 노출시간에 따른 유리전이온도는 환경인자에 노출되기 전의 경우 107.9°C, 250시간 노출된 경우 109.6°C, 500시간 노출된 경우 109.2°C, 1000시간 노출된 경우 109.3°C, 2000시간 노출된 경우 111.9°C, 3000시간 노출된 경우 111.3°C로 나타났다. 이로 미루어 보면 유리전이온도는 노출 초기 다소 증가되다가 노출 중반 이후에는 거의 일정한 값을 가지는데 이는 지속적인 온도 영향으로 수지에 치밀한 망사 구조를 형성하였기 때문으로 판단된다[7].

Fig. 5에는 환경인자의 노출시간에 따른 Non-reversing heat flow 선도가 나타나 있다. 여기에서 보면 A 영역은 엔탈피 완화를 나타내는 흡열 피크로서 복합재가 유리전이온도보다 낮은 온도 환경에 지속적으로 노출되면 초기 비평형 상

태에 있는 유리상의 복합재가 서서히 평형 상태로 진행되는 물리시효 (Physical aging)가 나타난다[8]. 이러한 물리시효가 진행되면 자유부피가 감소되어 밀도가 증가하고 강성과 강도가 증가하며 취성을 띠게 되어 파단변형율이 감소되는 현상이 나타난다[9-12]. 또한 지속적으로 가해진 온도로 인해 구조적 평형 상태에 서서히 도달하기 때문에 노출시간이 길어짐에 따라 엔탈피 완화 피크의 면적은 서서히 증가한다. 반면에 노출시간이 길어지면 가해진 온도로 인해 미반응된 수지에 경화반응이 서서히 발생함에 따라 고분자 사슬의 움직임이 둔화되어 엔탈피 완화 피크의 면적은 점차 감소한다. 이러한 엔탈피 완화 피크의 면적은 물리시효와 경화반응의 정도에 따라 달라진다. 본 연구에서 조사된 엔탈피 완화 피크의 면적은 노출 전의 경우 0.776J/g, 250시간 노출된 경우 1.522J/g, 500시간 노출된 경우 1.110J/g, 1000시간 노출된 경우 1.093J/g, 2000시간 노출된 경우 1.026J/g, 3000시간 노출된 경우 0.869J/g이다. 이와 같이 엔탈피 완화 피크의 면적은 노출 초기에는 크게 증가하였다가 노출시간이 길어지면 크게 감소하며 노출시간이 더욱 길어지면 서서히 감소하는 양상이 나타난다. Lee 등[13]은 유리전이온도 이상의 온도를 적용하면 물리시효는 완전히 제거되며 유리전이온도 이하의 시효온도 ( $T_g-30^\circ\text{C}$ )에서는 엔탈피 완화 피크의 면적은 어느 정도 감소한다고 하였다. Croll 등[14]은 간헐적인 온도와 수분에 노출되면 노출시간에 따른 엔탈피 완화 피크의 면적은 노출 전에 비해 점차적으로 커지지만 노출시간이 더욱 길어지면 엔탈피 완화 피크의 면적은 다소 낮아짐을 보였다. 본 연구에서 얻어진 엔탈피 완화 피크의 면적에 대한 경향도 이들 연구결과들과 비교적 잘 일치함을 알 수 있다. 따라서 얻어진 연구결과들로 미루어 보면 노출 초기에는 물리시효가 경화반응에 비해 지배적으로 발생하여 엔탈피 완화 피크의 면적이 증가하지만 노출시간이 증가함에 따라 경화반응이 물리시효에 비해 지배적으로 발생하여 엔탈피 완화 피크의 면적이 서서히 감소하는 것으로 판단된다.

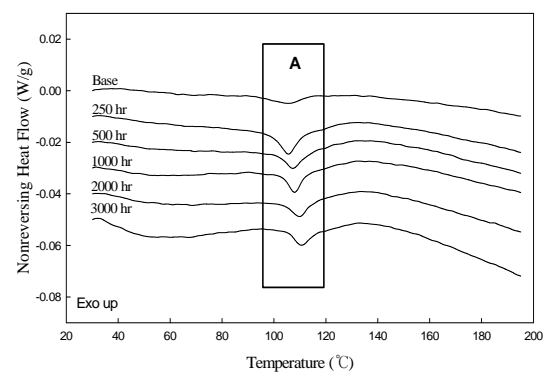


Fig. 5 Enthalpic relaxation and curing exotherm of the composites in non-reversing thermograms.

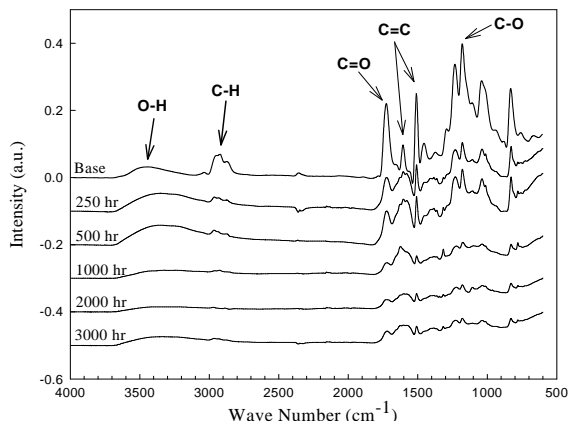


Fig. 6 FTIR spectra of the composites with various exposure time.

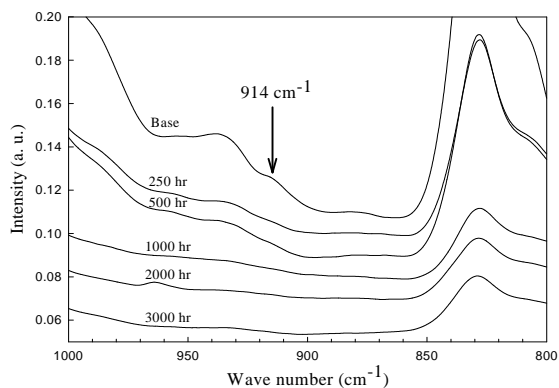


Fig. 7 FTIR spectra of the composites in the range 800-1000  $\text{cm}^{-1}$  with various exposure time.

### 3.2 화학구조분석 시험

Fig. 6에는 노출시간에 따른 FTIR 결과가 나타나 있다. 이때  $3500\text{cm}^{-1}$  근처의 피크는 O-H 결합,  $2920\text{cm}^{-1}$  근처의 피크는 C-H 신축띠,  $1720\text{cm}^{-1}$  근처의 피크는 C=O 결합,  $1600\text{cm}^{-1}$ 와  $1500\text{cm}^{-1}$  근처의 피크는 벤젠고리의 C=C 결합,  $1150\text{cm}^{-1}$  근처의 피크는 C-O 결합을 나타낸다[15]. 여기에서 보면 환경인자에 250시간 이상 노출되면  $1600\text{cm}^{-1}$ 와  $1500\text{cm}^{-1}$  부근의 피크에 해당하는 벤젠고리의 C=C 결합 피크의 형태가 변하고  $1720\text{cm}^{-1}$  근처의 피크에 해당하는 C=O 결합의 피크 세기는 노출시간에 따라 노출 전에 비해 점점 낮아진다. 또한 환경인자에 1000시간 이상 노출되면 모든 영역에서 피크의 세기는 급격하게 낮아진다. 그러나 주요 피크의 위치는 크게 변하지 않음으로 미루어 볼 때 환경인자의 노출에 의한 화학구조 변화는 발생하지 않는 것으로 판단된다.

Fig. 7에는  $800\text{-}1000\text{cm}^{-1}$  영역에서 환경인자의 노출시간에 따른 FTIR 결과가 나타나 있다. 이때  $914\text{cm}^{-1}$ 은 에폭시기의

존재를 나타내는 파수 (Wave number)이다[16]. 여기에서 보면 환경인자에 노출되기 전에는 에폭시기를 나타내는  $914\text{cm}^{-1}$ 에서 다소 약한 피크가 관찰되지만 노출시간이 길어지면 에폭시기의 피크 세기는 점차적으로 작아지고 노출시간이 더욱 길어지면 피크는 거의 사라진다. 이는 환경인자에 노출되면 노출 전의 미반응된 에폭시기가 경화반응에 관여하였음을 간접적으로 나타내는 현상으로 유리전이온도의 증가와도 밀접한 관계가 있을 것으로 판단된다[17].

## 4. 결 론

환경인자에 노출된 탄소섬유/에폭시 복합재의 열분석 특성 및 화학구조분석 조사를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 환경인자에 노출된 탄소섬유/에폭시 복합재는 유리전이 온도보다 낮은 온도에 지속적으로 노출되면 미반응된 에폭시기에 경화반응이 진행되고 수지에 더욱 치밀한 망사구조가 형성되어 유리전이온도는 증가한다.
- (2) 탄소섬유/에폭시 복합재가 환경인자에 노출되면 노출 초기에는 비평형 상태에 있는 고분자 사슬이 서서히 평형 상태로 진행되는 물리시효가 나타나 엔탈피 완화 피크의 면적은 크게 증가하지만 노출시간이 길어지면 미경화된 에폭시기의 경화반응으로 인해 엔탈피 완화 피크의 면적이 크게 감소하고 노출시간이 더욱 길어지면 서서히 감소하는 양상이 나타난다.
- (3) FTIR 스펙트럼 피크는 노출시간에 따라 소멸되거나 생성되지는 않았지만 주요 피크의 세기는 노출시간에 따라 변한다. 특히 에폭시기에 해당하는  $914\text{cm}^{-1}$  파수에서의 피크 세기는 노출시간에 따라 점차적으로 작아지다가 사라진다. 이는 초기의 미반응된 에폭시기가 노출시간이 길어짐에 따라 서서히 경화반응에 관여하였기 때문으로 판단된다.

## 후 기

본 연구는 금오공과대학교 학술연구비에 의해 연구된 논문임.

## 참고문헌

- 1) Ellyin, F. and Maser, R., "Environmental Effects on the Mechanical Properties of Glass-fiber Epoxy Composite Tubular Specimens," *Composites Science and Technology*, Vol. 64, 2004, pp. 1863-1874.

- 2) Lee, S. Y., Park, C. H., Seo, S. H., Kim, Y. U., Kim, Y. H., Park, Y. H., Choi, H. L., and Moon, K. C., "Durability Test of E-Glass Fiber/Vinylester Resin Composites for Specific Environments," *Textile Science and Engineering*, Vol. 42, No. 6, 2005, pp. 405-411.
- 3) Kumar, B. G., Singh, R. P., and Nakamura, T., "Degradation of Carbon Fiber-reinforced Epoxy Composites by Ultraviolet Radiation and Condensation," *Journal of Composite Materials*, Vol. 36, No. 24, 2002, pp. 2713-2733.
- 4) Yoon, S. H., "Evaluation of Durability for Glass Fabric/Phenolic Composites under Salt Water Environment," *Journal of The Korean Society for Composite Materials*, Vol. 18, No. 4, 2005, pp. 27-33.
- 5) Yoon, S. H., Lee, S. J., and Lee, J. K., "Effects of Combined Environmental Factors on Mechanical and Thermal Analysis Properties of Graphite/Epoxy Composites," *Transactions of The Korean Society of Mechanical Engineers*, Vol. 13, No. 5, 2002, pp. 1416-1425.
- 6) Thomas, L. C., "Modulated DSC<sup>®</sup> Basics; Optimization of MDSC Experimental Conditions," *TA Instruments Technical Paper TP 008*, 2005.
- 7) Kim, J. H., Choi, K. Y., Joo, H. J., Jin, F. L., and Park, S. J., "A Study on the Water Resistance and Thermo-mechanical Behaviors of Epoxy Adhesives," *Elastomer*, Vol. 40, No. 3, 2005, pp. 166-173.
- 8) Fraga, F., Castro-Diaz, C., Rodriguez-Núñez, E., and Martinez-Ageitos, J. M., "Physical Aging for an Epoxy Network Diglycidyl Ether of Bisphenol A/*m*-xylylenediamine," *Polymer*, Vol. 44, No. 19, 2003, pp. 5779-5784.
- 9) Kong, E. S.-W., "Physical Aging in Epoxy Matrices and Composites," *Advances in Polymer Science*, Vol. 80, 1980, pp. 125-171.
- 10) Nichols, M. E., Wang, S. S., and Geil, P. H., "Creep and Physical Aging in Polyamideimide Carbon Fiber Composite," *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, Vol. 29, No. 4, 1990, pp. 303-336.
- 11) Cook, W. D., Mehrabi, M., and Edward, G. H., "Aging and Yielding in Model Epoxy Thermosets," *Polymer*, Vol. 40, No. 5, 1999, pp. 1209-1218.
- 12) Frigione, M., Lettieri, M., and Mecchi, A. M., "Environmental Effects on Epoxy Adhesives Employed for Restoration of Historical Buildings," *J. of Materials in Civil Engineering*, Vol. 18, No. 5, 2006, pp. 715-722.
- 13) Lee, J. K., Hwang, J. Y., and Gillham, J. K., "Erasure Below Glass-Transition Temperature of Effect of Isothermal Physical Aging in Fully Cured Epoxy/Amine Thermosetting System," *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 81, 2001, pp. 396-404.
- 14) Croll, S. G., Shi, X., and Fernando, B. M. D., "The Interplay of Physical Aging and Degradation during Weathering for Two Crosslinked Coatings," *Progress in Organic Coatings*, Vol. 61, 2008, pp. 136-144.
- 15) Deo, B., Hodgkin, J., Krstina, J., Mardel, J., and Tian, W., "Accelerated Aging Versus Realistic Aging in Aerospace Composite Materials. I. The Chemistry of Thermal Aging in a Low-Temperature-Cure Epoxy Composite," *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 102, 2006, pp. 4291-4303.
- 16) Bockenheimer C., Fata, D., and Possart, W., "New Aspects of Aging in Epoxy Networks. I. Thermal Aging," *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 91, 2004, pp. 361-368.
- 17) Bockenheimer C., Fata, D., and Possart, W., "New Aspects of Aging in Epoxy Networks. II. Hydrothermal Aging," *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 91, 2004, pp. 369-377.