

〈論 文〉

열경화성수지 복합재료의 경화정도의 측정에 관한 연구

김진수* · 이대길**

(1995년 2월 23일 접수)

Measurement of the Degree of Cure of Thermosetting Resin Matrix Composite Materials

Jin-Soo Kim and Dai-Gil Lee

Key Words: Composite Material(복합재료), DSC(Differential Scanning Calorimetry), Degree of Cure(경화정도), Dielectrometry, Dissipation Factor(D)

Abstract

In this study, a dielectric cure monitoring system which consists of an electric circuit, a sensor and a personal computer was developed to on-line monitor the dielectric properties of carbon fiber epoxy composite materials. Also, the kinetic model of carbon fiber epoxy composite materials was developed by curve fitting of differential scanning calorimetry data. The start and end points of cure and the relationship between the dissipation factor and the degree of cure were obtained by comparing the dissipation factor from the dielectric properties with the degree of cure from the DSC data. The relationship between the dissipation factor and the degree of cure was tested under various temperature profiles.

I. 서 론

열경화성수지 복합재료(thermosetting resin matrix composite material)는 기존의 재료에 비해 높은 비강도(S/ρ), 비강성(E/ρ) 특성을 가지고 있기 때문에 우주항공산업 뿐만 아니라 최근에는 스포츠 및 레저용품에도 널리 사용되고 있다. 복합재료의 제조시 제품의 품질은 경화(cure)과정에 따라 좌우되기 때문에 경화과정에 대한 정확한 이해와 측정은 매우 중요하다. 따라서 복합재료의 품질관리(quality control)를 위해 경화에 대한 모니터링을 해야 할 필요성이 있으며, 온라인 경화모니터링(on-line cure monitoring)을 통해 주변의 온도와 압력을 정확히 제어하면 가장 짧은 시간안에 신뢰성

있는 제품의 생산이 가능하다.

복합재료의 경화과정을 모니터하는 방법에는 DSC(differential scanning calorimetry), DMA(dynamic mechanical analysis), IRS(infrared spectroscopy), optical technique 및 dielectrometry 등이 있다. 이러한 방법들 중에서 dielectrometry는 제품성형시에 경화를 모니터할 수 있는 가장 유망한 방법으로 알려져 있다.⁽¹⁾ 이 방법은 수지(resin)가 monomeric 액체로부터 가교(crosslink)된 고온의 불용성고체로 변하는 전 과정의 cure chemistry 및 점도를 연속적으로 모니터할 수 있기 때문이다.

현재까지 dielectrometry를 이용한 측정방법^(2~5)은 측정값으로부터 경화정도(degree of cure)를 직접 구해내지 못하는 어려움이 있으며, 이에 대한 연구⁽⁶⁾도 거의 이루어지지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 경화정도와 직접적인 관련이 있는 DSC 데이터로부터 경화정도에 대한 정보를 얻고,

*한국과학기술원 기계공학과

**정회원, 한국과학기술원 기계공학과

이것과 dielectrometry에 의한 측정값과의 비교를 통해 경화시점, 경화완료점 그리고 서로간의 상관관계식을 구하고자 한다. 또한 Micromet사⁽⁷⁾와 Dek Dyne사 등⁽⁸⁾에서 개발한 상용화된 dielectrometry 장치들이 이미 나와 있지만, 직접 간단한 회로를 구성하여 손쉽게 유전특성을 측정할 수 있는 방법을 개발하여 사용하였다.

2. DSC에 의한 복합재료의 경화실험

DSC(differential scanning calorimetry)는 복합재료의 경화시 발생하는 열량으로 경화정도(degree of cure)를 구해 낼 수 있는 경화모니터링 방법이다. 본 실험에서는 DuPont사의 General V4.1C DuPont 2200의 DSC장치를 사용하였다. Sample은 선경 Industry사의 carbon/epoxy unidirectional prepreg인 USN 150을 사용하였으며, sample의 무게는 5.2~5.6 mg이었다. 실험방법은 prepreg에서 발생하는 heat rate를 시간에 대해 측정하는데, 온도를 일정하게 유지시켜 heat rate를 측정하는 isothermal scanning과 온도를 일정속도로 올리면서 측정하는 dynamic scanning의 두 가지 실험을 하였다. 실험에 사용한 isothermal scanning은 383 K, 393 K, 403 K, 413 K의 4가지 경우를 사용하였으며, dynamic scanning은 5 K/min를 사용하였다.

DSC장치를 사용하여 경화정도를 구해내는 방법은 다음과 같다. 먼저 경화율(rate of cure) $d\alpha/dt$ 는 다음과 같이 표시된다.⁽⁹⁾

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{H_u} \left(\frac{dQ}{dt} \right)_T \quad (1)$$

여기서,

$(dQ/dt)_T$: isothermal scanning시 발생하는 heat rate

H_u : dynamic scanning시 발생하는 전체 발열량(ultimate heat of reaction)

식(1)은 등온경화율(isothermal rate of cure) $d\beta/dt$ 의 항을 도입하여 다음 식과 같이 표현할 수 있다.⁽¹⁰⁾

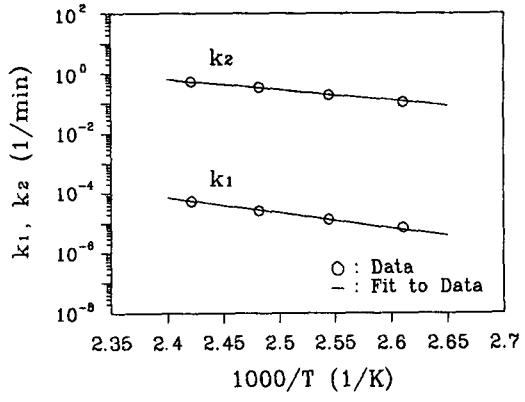
$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{H_r}{H_u} \frac{d\beta}{dt} \quad (2)$$

여기서,

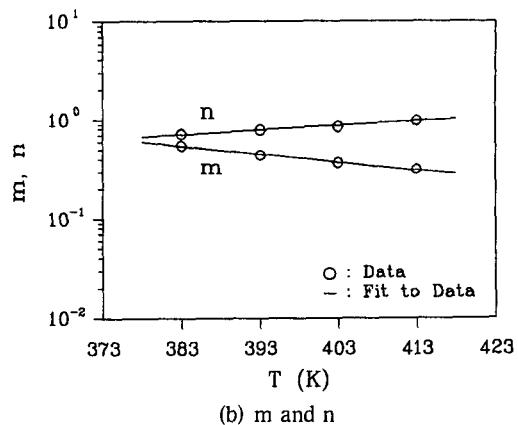
$d\beta/dt$: isothermal 경화율($= (dQ/dt)_T/H_r$)

β : isothermal 경화정도

H_r : isothermal scanning시 발생하는 전체 발열량(isothermal heat of reaction)



(a) k_1 and k_2



(b) m and n

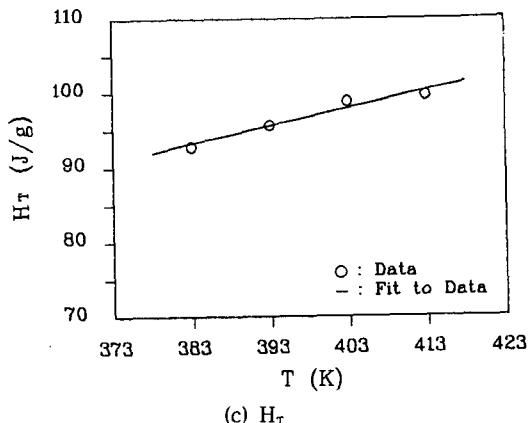


Fig. 1 Kinetic parameters of the carbon fiber epoxy composite material obtained from the DSC data as a function of absolute temperature

따라서 경화정도 α 는 식(2)를 적분하면 구할 수 있다.

$$\alpha = \frac{H_T}{H_U} \int_0^t \left(\frac{d\beta}{dt} \right) dt \quad (3)$$

$d\beta/dt$ 는 열경화성 복합재료인 경우에는 다음과 같은 경험식을 많이 사용하고 있다.⁽¹¹⁾

$$\frac{d\beta}{dt} = (k_1 + k_2 \beta^m) (1 - \beta)^n \quad (4)$$

식(4)에서 k_1, k_2, m 그리고 n 은 $d\beta/dt$ 와 β 의 관계식으로부터 nonlinear least square fitting을 함으로써 결정할 수 있으며, 결정된 상수들은 다시 각각의 온도에 대해 fitting을 함으로써 온도의 함수로 표시한다. k_1, k_2 는 일반적으로 다음과 같이 Arrhenius 형태로 나타낸다.

$$k_1 = A_1 \exp(-E_1/RT) \quad (5)$$

$$k_2 = A_2 \exp(-E_2/RT) \quad (6)$$

식(5), (6)에서 A_1, A_2 는 Arrhenius preexponential factor이며, E_1, E_2 는 activation energy, R 은 기체상수, T 는 절대온도이다. A_1, A_2, E_1, E_2 의 값은 Fig. 1(a)로부터 절대온도(K)에 대한 curve fitting을 함으로써 결정하였다. 식(4)의 m 은 Fig. 1(b)로부터 다음 식과 같이 절대온도(K)에 대한 지수함수(exponential function)의 형태로 나타내었다.⁽¹²⁾

$$m = C_1 \exp(-C_2 T) \quad (7)$$

Table 1 Values of kinetic parameters of the carbon fibercomposite material

$k_1(\text{min}^{-1})$	$A^1(\text{min}^{-1})$	1.060×10^8
	$E_1(\text{J}/\text{mole})$	9.710×10^4
$k_2(\text{min}^{-1})$	$A^2(\text{min}^{-1})$	1.670×10^8
	$E_2(\text{J}/\text{mole})$	6.713×10^4
m	C_1	7.70×10^2
	C_2	1.896×10^{-2}
n	$1.25 - m$	
$H_T(\text{J}/\text{g})$	$C_0(\text{J}/\text{g})$	1.368×10^{-3}
	$C_1(\text{J}/\text{gK})$	2.524×10^{-1}
	$C_2(\text{J}/\text{gK}^2)$	-2.348×10^{-5}
$H_U(\text{J}/\text{g})$	100.57	

또한, Fig. 1(b)에서 m 과 n 은 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있었다.

$$m + n = 1.25 \quad (8)$$

Isothermal scanning으로부터 구해진 전체 발열량 H_T 는 Fig. 1(c)로부터 다음과 같이 온도에 대한 2차 polynomial 함수로 표시하였다.⁽¹³⁾

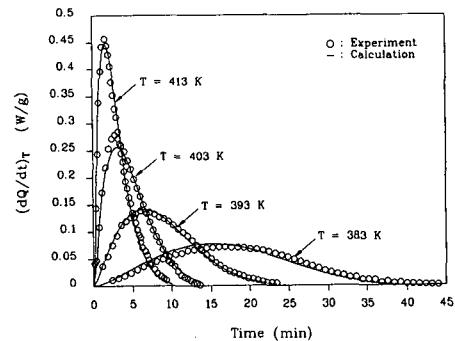
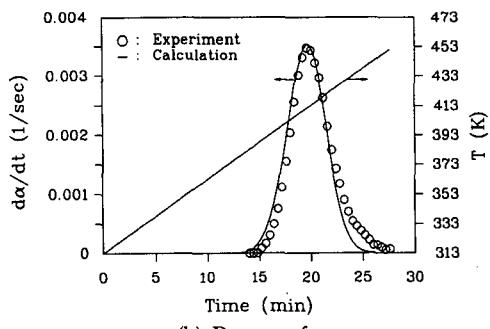
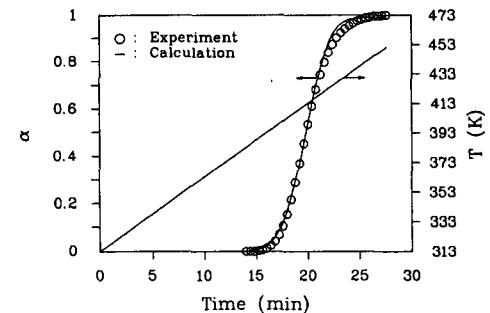


Fig. 2 Rate of heat generation of carbon fiber epoxy composite materialversus time



(b) Degree of cure



(a) Rate of cure

Fig. 3 Rate of cure $d\alpha/dt$ and degree of cure α versus time measured duringdynamic scanning at 5 K/min

$$H_T = C_0 + C_1 T + C_2 T^2 \quad (9)$$

Dynamic scanning으로부터 구해진 전체 발열량 H_V 는 100.57 J/g 이었다. 본 실험에서 사용한 sample의 kinetic parameter들인 k_1, k_2, m, n, H_T, H_V 의 값은 Table 1에 표시하였다. Fig. 2는 isothermal scanning에서의 heat rate ($dQ/dt)_T$ 를 측정한 실험값과 식(4)의 kinetic model 식으로 계산한 값을 서로 비교한 그래프로서 kinetic model 식이 잘 구성되었다고 볼 수 있다. 또한 구성된 kinetic model 식이 isothermal scanning이 아닌 다른 온도사이클에도 맞는지의 여부를 알아보기 위하여 dynamic scanning에서의 실험값과도 비교하였다. Fig. 3(a), (b)는 각각 dynamic scanning에서 경화율 da/dt 와 경화정도 a 의 실험값과 kinetic model식으로 계산한 값을 비교한 그래프로서, 주어진 온도 사이클에도 kinetic model식은 실험값과 잘 일치하는 것을 알 수 있었다.

3. Dielectrometry에 의한 Dissipation Factor 측정

Dielectrometry는 경화가 이루어지는 전 과정을 연속적으로 모니터할 수 있는 측정방법으로 알려져 있다. 원리는 두개의 전극(electrode)을 사용하는데, 복합재료내에 두개의 전극을 삽입한 후 여기에 교류 전기장을 가하면 복합재료내의 수지는 유전(dielectric)재료이므로 이러한 전극과 수지의 배열은 축전기를 형성한다. 축전기에 축적된 전하량은 수지(resin)내의 쌍극자(dipole)와 이온(ion)들이 교류전기장에 응답하여 배열하는 양에 의존하며, 경화의 단계에 따라 변화하게 된다. 인가전기장의 방향에 따라 쌍극자들이 정렬할 때 지닌 에너지에 대한 쌍극자들이 정렬하고 이온들이 이동하는데 소비되는 에너지의 비를 dissipation factor라고 하는데, 본 연구에서는 이러한 손실계수인 dissipation factor를 측정하여 경화상태를 구하는데 사용하였다.

Fig. 4는 복합재료의 dissipation factor를 측정하기 위한 회로로서, 복합재료에 저항 R_1 을 직렬로 연결시킨 후 교류전압 V 를 인가한 구조이다. 복합재료는 유전특성을 지니고 있으므로 저항 R_m 과 콘덴서 C_m 이 병렬로 연결된 등가회로로 표시하였다. 인가전압 V 와 복합재료에 걸리는 전압 V_m 의 비 $|V_m/V|$ 와 위상차 ϕ 를 회로이론식에 대입하면 구하고자 하는 dissipation factor를 계산해 낼 수

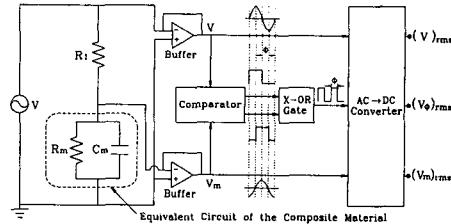


Fig. 4 Electric circuit for measuring the dissipation factor of the compositematerial

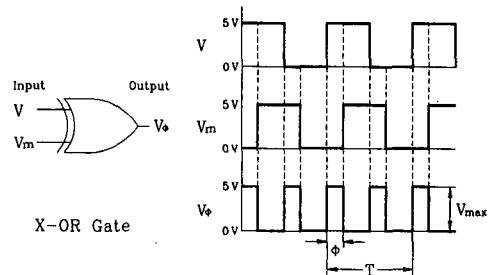


Fig. 5 Exclusive-or gate for measuring the phase difference φ

있다.

위상차 측정부분은 두개의 comparator와 exclusive or gate(X-or gate)로 구성되어 있으며, comparator는 입력 교류신호가 양의 전압일 때 $+5 \text{ V}$ 로, 음의 전압일 때 0 V 로 출력시켜 사각파형을 만들어 주는 역할을 한다. 두개의 comparator를 거쳐서 나온 V 와 V_m 의 사각파형은 X-or gate를 통과하면 위상차 φ 부분만의 사각파형이 나오므로, 이 파형을 다시 교류를 직류로 바꾸는 변환기에 넣어 직류값, 즉 rms 값으로 변환시키면 rms 의 정의식에 의해 위상차를 계산할 수 있다. rms 의 정의식은 다음과 같다.

$$V_{rms} = \sqrt{\frac{1}{T} \int_t^{t+T} \{V(t)\}^2 dt} \quad (10)$$

Fig. 5에서 X-or gate를 통과한 사각파형의 값은 위상차 φ 가 존재하는 시간에만 $V(t)$ 가 V_{max} 의 값이 되고 그외의 시간에는 0이 됨을 알 수 있다. 이러한 $V(t)$ 의 값을 식(10)에 대입하면 다음과 같다.

$$V_{rms} = \sqrt{\frac{1}{T} V_{max}^2 2\varphi} = V_{max} \sqrt{\frac{2\varphi}{T}} \quad (11)$$

식(11)에서 위상차 φ 의 식을 유도해 보면

$$\varphi(\text{rad}) = \frac{T}{2} \left\{ \frac{V_{\text{rms}}}{V_{\text{max}}} \right\}^2 = \pi \left\{ \frac{V_{\text{rms}}}{5} \right\}^2 \quad (12)$$

가 된다.

Fig. 4의 회로에 주파수 ω , 전압 V 의 교류신호를 가했을 때의 회로이론식은 다음과 같다. 먼저 R_1 의 임피던스 Z_1 과 복합재료의 임피던스 Z_m 을 구하면

$$Z_1 = R_1, Z_m = \frac{R_m}{1 + j\omega C_m R_m}$$

복합재료에 걸리는 전압 V_m 은

$$\begin{aligned} V_m &= \frac{Z_m}{Z_1 + Z_m} V \\ &= \frac{R_m(R_1 + R_m - j\omega C_m R_m R_1)}{(R_1 + R_m)^2 + (\omega C_m R_m R_1)^2} V \end{aligned} \quad (13)$$

식(13)에서 V 와 V_m 의 전압비 $|V_m/V|$ 와 위상차 φ 를 구하면

$$|V_m/V| = \frac{R_m}{[(R_1 + R_m)^2 + (\omega C_m R_m R_1)^2]^{1/2}} \quad (14)$$

$$\tan \varphi = -\frac{\omega C_m R_m R_1}{R_1 + R_m} \quad (15)$$

식(14)과 식(15)으로부터 복합재료의 등가저항 R_m 과 등가 콘덴서 C_m 은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} R_m &= \frac{|V_m/V|}{\cos \varphi - |V_m/V|} R_1 \\ C_m &= -\frac{\sin \varphi}{\omega \cdot R_1 |V_m/V|} \end{aligned} \quad (16)$$

복합재료의 dissipation factor D 는 정의에 의해⁽¹⁴⁾

$$\begin{aligned} D &= \tan \delta = 1 \frac{I_{R_m}}{I_{C_m}} \\ &= 1 \frac{V_m/Z_{R_m}}{V_m/Z_{C_m}} = \frac{1}{\omega R_m C_m} \end{aligned} \quad (17)$$

이므로 식(16)을 대입하면 다음과 같다.

$$D = \tan \delta = \frac{|V_m/V| - \cos \varphi}{\sin \varphi} \quad (18)$$

Fig. 6은 dissipation factor D 를 구하기 위한 측정장치를 보여준다. 시험편은 선경 Industry사의 carbon/epoxy unidirectional prepreg(USN 150)를 5 cm × 5 cm의 크기로 8 ply를 적층하여 autoclave vacuum bag degassing 방법으로 제작하였다. 센서(sensor)는 복합재료의 표면에 부착하였는데, peel ply를 복합재료와 센서사이에 삽입하여 전도성인 탄소섬유가 직접 센서에 닿지 못하게 하였다.

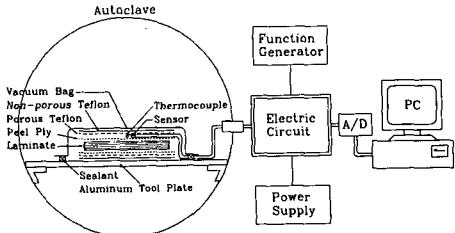


Fig. 6 Schematic diagram of the device for on-line monitoring of the temperature and dissipation factor of composite materials

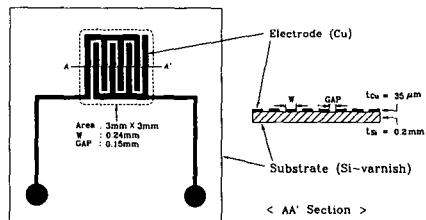


Fig. 7 Structure of the planar interdigital capacitor(IDC)

따라서 peel ply를 통과한 수지의 경화상태를 측정하게 된다. Fig. 6에서 주파수 발생기(function generator)의 입력신호와 센서에서 나온 신호는 전기회로(electric circuit)로 들어가서 $(V)_{\text{rms}}$, $(V_m)_{\text{rms}}$, $(V_\varphi)_{\text{rms}}$ 로 변환된 후, A/D converter를 통해 PC로 전달되면, 회로이론식에 의하여 dissipation factor D 가 계산된다. 또한 복합재료의 표면온도는 열전대(thermocouple)를 이용하여 측정하였다. 실험시, 측정회로의 R_1 은 2 MΩ, 주파수는 1 kHz의 사인파를 사용하였다.

센서(sensor)는 축전기(capacitor)의 원리를 이용한 것으로 Fig. 7과 같은 두 전극이 한 평면에 놓여져 있는 planar interdigital capacitor(IDC)를 제작하여 사용하였다. 전극은 두께 35 μm의 구리판을 에칭하여 제작하였으며 기질(substrate)은 실리콘 와니스(silicon varnish)를 구리판에 0.2 mm의 두께로 코팅하였다. Fig. 7의 IDC는 센서면적이 3 mm × 3 mm, 전극의 폭 W 가 0.24 mm, 전극사이의 간격 GAP이 0.15 mm이다.

4. 경화정도와 Dissipation Factor와의 상관관계

현재까지 dielectrometry를 이용한 경화모니터링

에 대한 연구는 측정값으로부터 점도(viscosity)에 관한 정보를 얻는데 제한되어 왔으며, 경화정도를 직접 구하는 사례는 거의 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 dielectrometry의 측정값 중의 하나인 dissipation factor로부터 경화정도를 구하기 위해 DSC 데이터로부터 구한 경화정도와 비교하였다. 경화정도 α 와 dissipation factor D 와의 상관관계를 구하기 위하여 먼저 dissipation factor D 를 변형시켜 다음 식과 같이 값이 0에서 1이 되는 D^* 를 정의하고 modified dissipation factor라고 명명하였다.

$$D^* = \frac{D_{\max} - D}{D_{\max} - D_{\min}} \quad (19)$$

여기서,

D_{\max} : dissipation factor가 최대일 때의 값

D_{\min} : 경화가 완료된 후의 dissipation factor의 값

또한 경화정도 α 도 D^* 의 경우와 마찬가지로 0에서 1이 되는 isothermal degree of cure β 를 사용하였다. β 는 등온의 조건에서 현 시점까지의 발열량을 전체 발열량(H_f)으로 나눈 값이므로 항상 0에

서 1까지 나온다. 그러나 경화정도 α 는 그 재료가
낼 수 있는 최대 발열량인 H_v 를 기준으로 하기 때
문에 주어진 온도사이클에서 항상 1이 나올 수가
없다. 따라서 isothermal 경화정도 β 를 사용하는
것이 D^* 와의 관계를 구하는데 편리하며, 구하고자
하는 경화정도 α 는 식(3)을 이용하면 β 로부터 바
로 계산할 수 있다.

Fig. 8은 제작한 회로와 센서를 사용하여 dissipation factor를 측정한 그래프이다. 온도사이클은 초기에 3 K/min의 온도상승률을 주고 각각 383 K, 393 K, 403 K, 413 K에서 온도를 일정하게 유지시켰다. Fig. 8의 측정결과에서 경화가 완료된 후의 dissipation factor의 값 D_{min} 은 경화가 완료된 때의 온도에 따라 변하는 것을 알 수 있는데, 이것은 경화 후에도 수지내에 존재하는 쌍극자들의 움직임이 온도에 비례적으로 일어나는 현상이다. 이 D_{min} 값들은 Fig. 9에서와 같이 온도에 대한 일차함수 형태로 나타낼 수 있었으며, 식(19)에서 D^* 를 계산할 때 D_{min} 은 다음 식을 사용하였다.

$$D_{\min} = D_1 T + D_0 \quad (20)$$

여기서, D_0, D_1 은 재료의 종류에 따라 결정되는 상

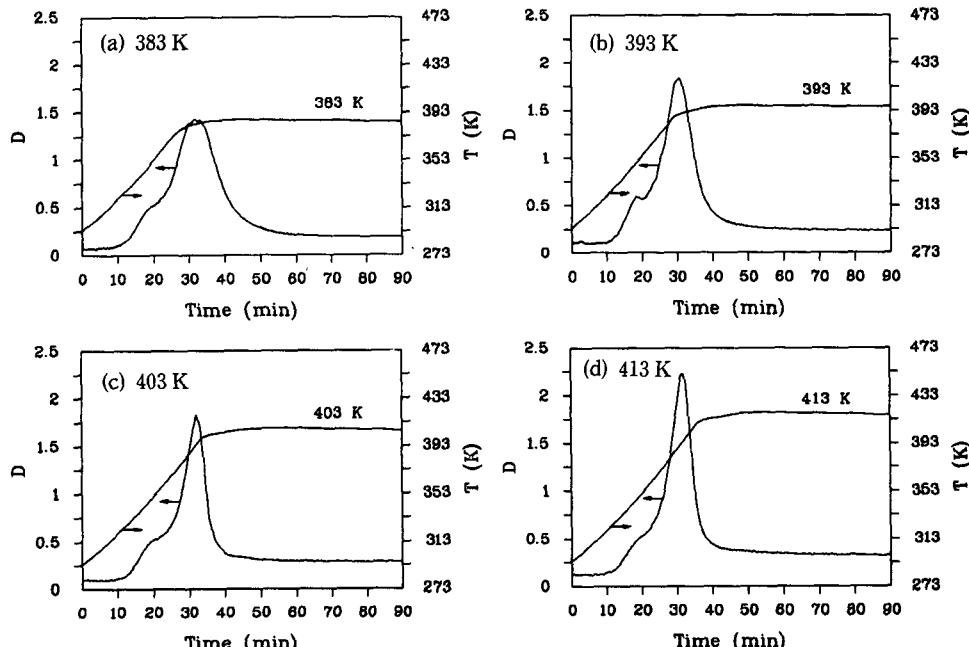


Fig. 8 Dissipation factor versus time at different temperature profiles. All the temperature profiles have same initial ramp 3 K/min and different holding temperatures

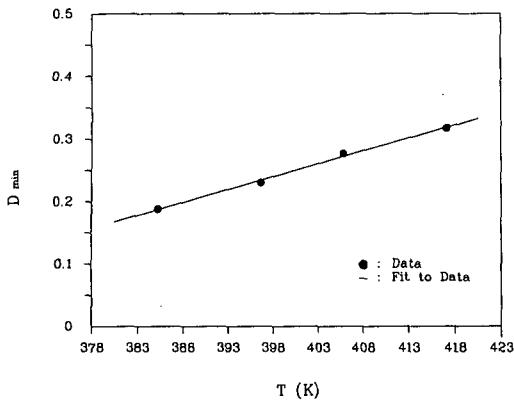


Fig. 9 D_{\min} as a function of absolute temperature after cure

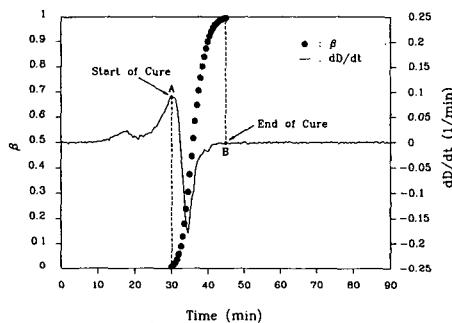


Fig. 10 Isothermal degree of cure β and the derivative of the dissipation factor dD/dt versus time

수이고 T 는 절대온도(K)이다.

다음으로 경화시점과 경화완료점을 알아보기 위하여 kinetic model 식으로 계산한 β 값과 측정된 dissipation factor D 를 비교하였다. D 로부터는 직접 경화시점을 찾아내기가 곤란하여 D 의 시간에 대한 미분값 dD/dt 을 사용하여 비교하였다. Fig. 10은 Fig. 8(c)의 측정결과로부터 나온 β 와 dD/dt 를 비교해 본 그래프이다. 경화시점은 발열반응이 일어나기 시작하는 점이므로 경화정도 α 가 0에서 상승하는 시점이라고 할 수 있다. 여기서는 β 를 비교의 대상으로 사용했지만 식(2)에서 β 가 0이면 α 도 역시 0이기 때문에, Fig. 10에서 경화시점을 β 가 0에서 증가하는 점으로 볼 수 있으며 이점은 바로 dissipation factor의 시간에 대한 미분값 (dD/dt)이 최대인 점(A점)을 나타내었다. 또한 발열이 더이상 되지 않는 경화완료점은 D 의 변화가 없이 일정하게 유지되는 점(B점)이었다. 따라서 β 와

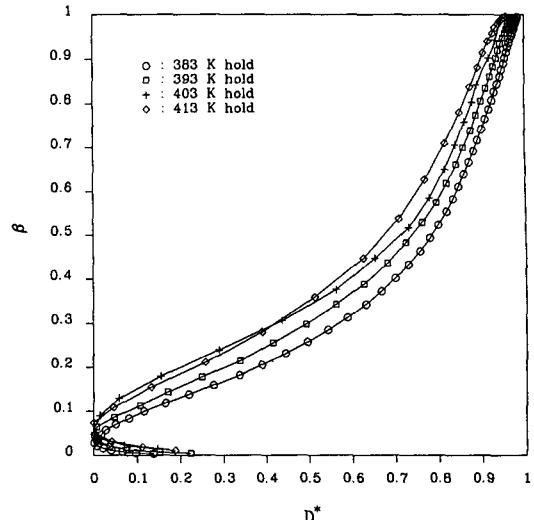


Fig. 11 β versus D^* calculated from experimental results of Fig. 8

Table 2 Values of D_{\min} and β

D_{\min}	D_0	-1.403	
	$D_1(1/K)$	4.128×10^{-3}	
β	C_{11}	-4.852×10^{-1}	
	$C_{12}(1/K)$	1.337×10^{-3}	
C_2	C_{21}	-1.695×10^2	
	$C_{22}(1/K)$	3.935×10^{-1}	
C_3	C_{31}	-6.158×10^{-1}	
	$C_{32}(1/K)$	1.751×10^{-3}	
C_4	C_{41}	1.045×10^1	
	$C_{42}(1/K)$	-1.967×10^{-2}	

D^* 와의 상관관계를 구할 때에 경화시점과 경화완료점 사이의 구간을 이용하여 구하였다.

Fig. 11은 Fig. 8의 측정결과로부터 계산한 β 와 D^* 와의 관계를 나타낸 그래프이다. Fig. 11로부터 β 와 D^* 의 패턴은 유사하게 나타나므로 상관관계식을 유도할 수 있음을 보여준다. 본 연구에서는 dissipation factor D 가 최대인 점 D_{\max} 를 기준으로 두개의 함수식을 구성하는데, 간단한 지수함수의 형태로 curve fitting을 하였다. 또한 온도에 따라 변함을 알 수 있으므로, β 의 계수들인 C_1 , C_2 , C_3 , C_4 는 온도에 대해 1차 함수식으로 표시하였다.

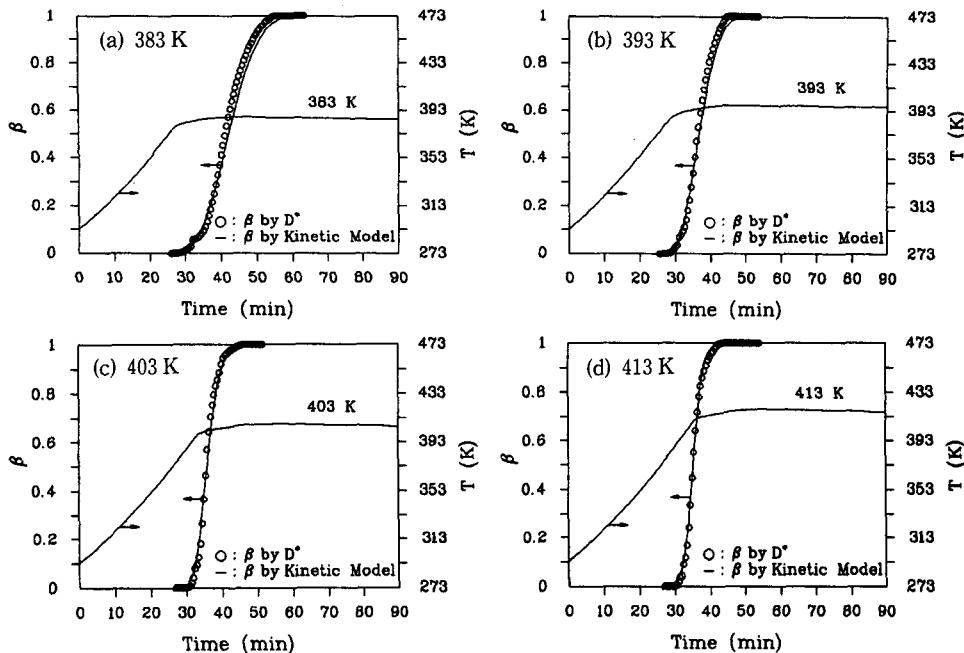


Fig. 12 Comparisons between the isothermal degrees of cure β calculated by the kinetic model and by the modified dissipation factor D^* at temperature profiles with a single ramp(3 K/min) and hold at different temperatures

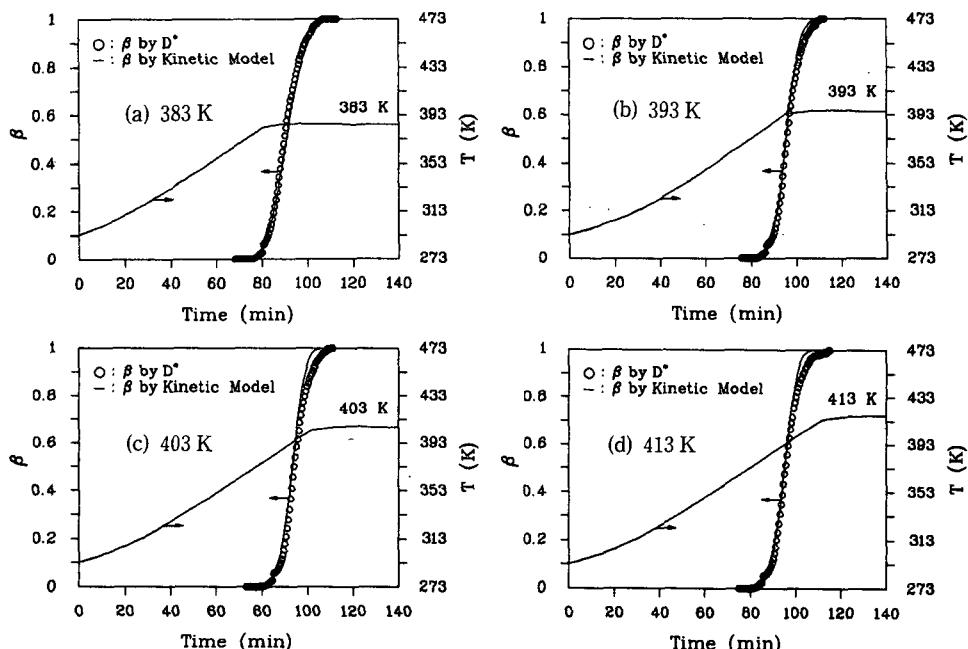


Fig. 13 Comparisons between the isothermal degrees of cure β calculated by the kinetic model and by the modified dissipation factor D^* at temperature profiles with a single ramp(1 K/min) and hold at different temperatures

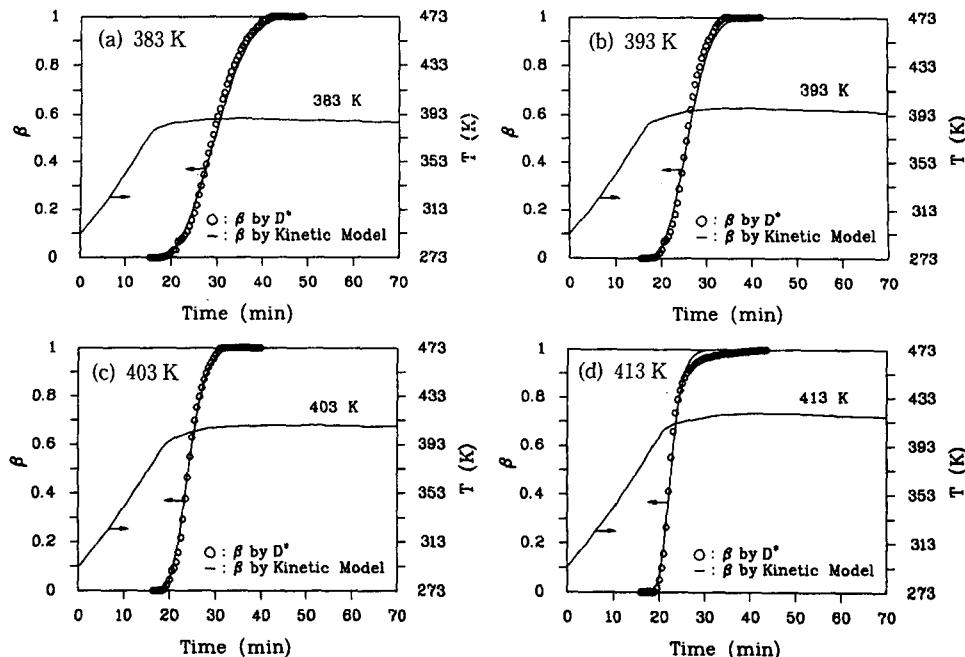


Fig. 14 Comparisons between the isothermal degrees of cure β calculated by the kinetic model and by the modified dissipation factor D^* at temperature profiles with a single ramp(5 K/min) and hold at different temperatures

$$D \text{ 가 } D_{\max} \text{에 도달하기 전 : } \beta = C_1 \exp(C_2 D^*) \quad (21)$$

$$D \text{ 가 } D_{\max} \text{에 도달한 후 : } \beta = C_3 \exp(C_4 D^*) \quad (22)$$

여기서,

$$C_1 = C_{12} T + C_{11}$$

$$C_2 = C_{22} T + C_{21}$$

$$C_3 = C_{32} T + C_{31}$$

$$C_4 = C_{42} T + C_{41}$$

D_{\min} 과 β 의 계수들의 값은 Table 2에 나타내었다.

Fig. 12는 Fig. 8의 측정데이터를 사용하여, kinetic model 식으로 계산한 β 값과 식(21), 식(22)의 D^* 로부터 구한 β 값을 비교한 그래프이다. D^* 로부터 구한 β 는 β 가 약 0.1 부근에서 불연속인 점을 나타내는데, 이 점은 바로 dissipation factor D 가 최대인 점을 나타내며 curve fitting 식을 D 가 최대인 점을 기준으로 두개로 나누었기 때문에 발생하는 현상이다. Fig. 12에서 식(21)과 식(22)로 계산한 β 값이 kinetic model 식으로 계산한 β 값에 잘 일치하므로 관계식의 구성이 제대로 되었다고 볼 수 있다.

이번에는 식(21)과 식(22)가 Fig. 8 외의 온도

사이클에서도 적용가능한지의 여부를 살펴보기 위해, 온도상승률이 다른 경우와 두단계의 step을 준 경우에 대해서 적용시켜 보았다. 온도상승률에 대한 영향을 알아보기 위하여 초기의 온도상승률을 변화시켜 실험하였다. Fig. 13은 초기에 1 K/min의 온도상승률을 주고 각각 383 K, 393 K, 403 K, 413 K에서 온도를 일정하게 유지시켰을 때 β 의 값을 비교한 그래프이다. 또한 Fig. 14는 초기의 온도 상승률을 5 K/min을 주었다. Figs. 13, 14로부터 온도상승률에 의한 영향은 비교적 적다는 것을 알 수 있었다. Fig. 15는 온도사이클을 두단계의 step을 사용하여 측정한 결과이다. Fig. 15(a)는 온도 T 와 dissipation factor D 의 측정그래프로서, 온도 상승률은 3 K/min을 사용하였으며 373 K(100°C)에서 30분을 유지시킨 후 393 K(120°C)에서 다시 1시간을 유지시켰다. 373 K에서 393 K로 상승하는 부분에서 D 가 다시 증가하는 현상은 아직 경화가 완전히 이루어지지 않았기 때문에 온도의 상승으로 점도가 약간 떨어지는 현상이라고 볼 수 있다. Fig. 15(b)는 kinetic model 식으로 계산한 β 값과 D^* 로부터 구한 β 값을 비교한 그래프인

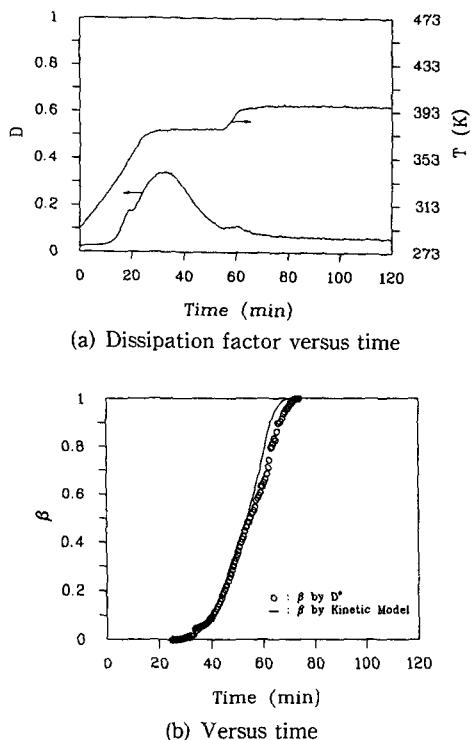


Fig. 15 Comparisons between the isothermal degrees of cure β calculated by the kinetic model and by the modified dissipation factor D^* at temperature profiles with double ramps of 3 K/min and double holds at 373 K and 393 K

데, D 가 다시 증가하는 부분에서는 약간의 오차가 발생하였다. Fig. 15의 두단계의 step을 준 온도사이클에서도 식(21)과 식(22)는 비교적 잘 적용이 된다고 볼 수 있었다.

5. 결 론

본 연구에서는 dielectrometry에 의한 유전특성치(dielectric property)로부터 경화정도(degree of cure)를 구하기 위한 연구를 수행하였는데, 먼저 간단한 회로와 센서 및 PC를 이용하여 복합재료의 유전특성치를 온-라인으로 구할 수 있는 dielectrometry 장치를 제작하였다. 또한 DSC 측정결과로부터 복합재료의 경화정도를 구할 수 있는 kinetic model식을 구성하여 경화정도의 기준으로 삼았다. DSC 측정결과로부터 구성한 kinetic model식은 실험값과 잘 일치하는 것을 나타내었다.

유전특성치중의 dissipation factor D 와 kinetic

model식의 비교를 통해서, D 의 데이터로부터 직접 경화시점과 경화완료점을 찾아낼 수 있었으며 경화정도에 대한 함수식을 구성할 수 있었다. 여러 가지 온도사이클에 대해 조사한 결과 dielectrometry에 의한 경화정도는 kinetic model식의 경화정도와 비교적 잘 일치함을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 한국과학재단의 목적기초연구의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

- (1) Mallick, P. K., 1988, *Fiber Reinforced Composites*, Marcel Dekker, Inc., Chapter 5.
- (2) Ungarish, M., Joseph, R., Vittoser, J. and Kenig, S., 1990, "Cure Cycle Optimization of Composites by Dielectric Measurements," *Composites*, Vol. 21, No. 6, pp. 481~486.
- (3) Yalof, S. A. and Brisbin, D. C., 1972, "The Relationship between Dielectric and Mechanical Properties of Polymers," *Proceedings of the 4th International SAMPE Symposium*, pp. 391~397.
- (4) Bromberg, M. L., Day, D. R., Lee, H. L. and Russell, K. A., 1986, "New Applications for Dielectric Monitoring and Control," *Proceedings of the 2nd Conference of Advanced Composites*, pp. 307~311.
- (5) Kranbuehl, D., Hoff, M., Haverty, P., Loos, A. and Freeman, T., 1988, "In situ Measurement and Control of Processing Properties of Composite Resins in a Production Tool," *Proceedings of the 33rd International SAMPE Symposium*, pp. 1276~1284.
- (6) Day, D. R. and Shepard, D. D., 1989, "Correlation of Dielectric Cure Index to Degree of Cure for 3501-6 Graphite Epoxy," *Proceedings of the 5th Annual ASM/ESD Advanced Composites Conference*, pp. 147~151.
- (7) Micromet Company Catalog(Micromet Instruments, Inc., 26 Landsdowne St., #150 Cambridge, MA 02139-9751, U.S.A.).
- (8) Dek Dyne Company Catalog(Dek Dyne, Inc.,

- 201 Harrison Avenue, Williamsburg, VA 23185,
U.S.A.).
- (9) Lee, W. I., Loos, A. C. and Springer, G. S., 1982,
"Heat of Reaction, Degree of Cure, and Viscosity
of Hercules 3501-6 Resin," *Journal of Composite
Materials*, Vol. 16, pp. 510~520.
- (10) Dusi, M. R., Lee, W. I., Ciriscioli, P. R. and
Springer, G. S., 1987, "Cure Kinetics and Viscosity
of Fiberite 976 Resin," *Journal of Composite
Materials*, Vol. 21, pp. 243~261.
- (11) Chiao, L. and Lyon, R. E., 1990, "A Funda-
mental Approach to Resin Cure Kinetics," *Jour-
nal of Composite Materials*, Vol. 24, pp. 739~752.
- (12) Dutta, A. and Ryan, M. E., 1979, "Effect of
Fillers on Kinetics of Epoxy Cure," *Journal of
Applied Polymer Science*, Vol. 24, pp. 635~649.
- (13) Kamal, M. R., 1974, "Thermoset Characteri-
zation for Moldability Analysis," *Polymer Engi-
neering and Science*, Vol. 14, No. 3, pp. 231~239.
- (14) Buchanan, R. C., 1986, *Ceramic Materials for
Electronics*, Marcel Dekker, Inc., Chapter 1.