

필라멘트 와인딩용 에폭시 수지

갈 영 순 · 정 발

서 론

필라멘트 와인딩(Filament Winding, F/W)이란 섬유 Strands 혹은 Filaments를 회전하는 일정형의 지지대(Mandrel)상에 감은 후 경화시켜 복합재 구조물을 제작하는 한 방법이다.^{1,2} F/W은 화학물질 저장 Tank, 파이프, Smokestacks 용 라이너, 골프 클럽 샤프트(Golf club shafts), 자동차용 Drive Shafts, 로켓 모터 케이스 등의 대칭 및 비대칭 구조물들에 다양하게 이용되고 있다. F/W 공정은 대부분 자동화되어 있으며 요구성능과 특성에 따라 다양한 종류의 보강섬유와 매트릭스(Matrix)를 사용할 수 있다. 보강섬유에는 Glass, Aramid, 및 Carbon Fiber가 있으며 저급품에는 Glass Fiber를 많이 사용하고 고급품에는 Aramid 및 Carbon Fiber가 주로 사용되는데 Carbon Fiber의 사용비율이 고 생산단가의 하락으로 점차 증가되고 있는 실정이다.³

기지체인 매트릭스로는 불포화 폴리에스테르, 비닐에스테르, 에폭시 수지등이 있는데 민수용 저급품에는 주로 불포화 폴리에스테르 및 비닐에스테르 수지를 많이 사용하고 있는데, 경화시 Shrinkage (부피수축)를 많이 수반하는 것이 단점이며 가격은 다소 비싸지만 경화시 Shrinkage가 작고, 열적특성이 우수함으로서 에폭시 수지계 매트릭스가 현재 많이 이용되고 있다.⁴ F/W용 에폭시 수지가 갖추어야 할 기본 조건은 작업성이 우수하고 경화온도가 적절해야 하며 최종 구조물에 안정성을 부여해야

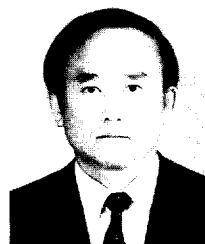
한다.⁵

수지의 점도와 가사시간(pot life) 즉 초기점도와 시간에 따른 점도 변화는 작업성에 매우 중요한 영향을 미치는 인자이다. Winding Tension, 경화시 Gel time, 수지 유동(resin flow)은 또 다른 유변학적 변수이다. 낮은 점도는 보강재를 완전히 함침시키고 포함될 수 있는 공기와 휘발성 용매를 제거하게 한다. 일반적으로 F/W시 적당한 점도는 25°C에서 350~1500 cps이다. 수지 System의 점도가 너무 낮으면 수지함량의 정확한 control을 할 수 없는 문제점이 있다. Graphite와 같은 보강섬유는 충분한



갈 영 순

1983 경북대학교 화학과(B.S)
1985 한국과학기술원 화학과(M.S)
1988 한국과학기술원 화학과(Ph.D)
1988~ 현재 국방과학연구소 선임 연구원



정 발

1967 해군사관학교(B.S)
1970 서울대학교 화학공학과(B.S)
1975 한국과학원 화학 및 화학공학과(B.S)
1982 충남대학교 화학과(Ph.D)
1975~ 현재 국방과학연구소 책임 연구원

Epoxy Resins for Filament Winding

국방과학연구소(Yeong-Soon Gal and Bal Jung, Agency for Defense Development, 4-4-5, P. O. Box 35, Yuseong 305-600, Taejon, Korea)

수지를 함침시키지 못할 수가 있으며 다른 예로는 수지가 외부층으로만 물려 내부에는 수지가 없는, 결과적으로 Premature composite failure가 되는 수도 있다. 반면 수지의 점도가 너무 높으면 Resin bath, Feed eye에서의 Fiber fuzzing을 야기시키고 불균일한 섬유코팅, 과잉장력, 기공함량 증가를 유발시킨다. 따라서 점도가 높거나 고상수지인 경우 작업성을 부여하기 위하여 반응성 희석제를 첨가한다. 와인딩이 완료되기 전에 겔(Gel)화되는 것을 방지하기 위하여 가사시간은 적어도 4시간 이상이어야 한다. 왜냐하면 겔화되었거나 부분적으로 겔화된 층위에 계속해서 와인딩하는 것은 불균일 수지 분포를 야기시키며 그 결과 구조강도가 떨어지기 때문이다. 이런 관점에서 본다면 수지와 경화제를 계속해서 혼합하여 공급(continuous metering of the resin/curing agent mixture)하거나 Controlled batch mixing을 하는 것이 먼저 겔화하는 문제를 해결할 수 있을 것이다. 여러가지 에폭시 수지 System에 대한 시간/온도/점도의 상관관계에 대하여 많은 연구가 진행되었다. 적용하고자 하는 수지 System에 대한 이와 같은 상관관계를 정확히 알고자 할때는 실제 사용하고자 하는 수지의 부피와 비슷한 양을 사용하여 실험적으로 결정할 수 있다.

본고에서는 F/W용 수지중 현재 고급품 복합재 구조물 제작에 많이 사용되고 있는 Epoxy 수지의 조성, 특성 및 그 응용등에 관한 내용을 소개하고자 한다.

에 폭 시

현재 F/W용 수지로 Bisphenol A계 에폭시가 대부분 사용되고 있으며 특수 용도나 그 사양에 따라 Bisphenol F 등의 다양한 종류의 에폭시 수지가 사용된다.

일반적으로 F/W에 사용되는 에폭시 수지는 각 수지 제조사에서 판매하고 있는 기본형 에폭시 수지 [예 AD 6005(Ciba-Geigy), Epon 826, 828(Shell), YD 128 (국도화학)]를 저점도의 경화제와 함께 사용하여 F/W 작업에 필요한 낮은 점도를 맞추고 있

지만 필요에 따라서 더 낮은 점도를 갖는 수지조성을 만들기 위하여 에폭시 수지 자체를 개질(Modification)하여 2,000~3,000cps의 점도를 갖는 에폭시 수지를 제조하여 사용하는데 그예는 Epon 9405, IPCO 2434, XR 100 등이다.

Table 1 은 미국 Shell 사의 기본형 에폭시 수지 종류와 기본 특성을 표시한 것이다.⁶

현재 시판되고 있는 액상의 기본형 수지(에폭시 당량 180~196)는 보관하는 동안 쉽게 결정화하는 경향이 있다. 이는 수지 자체의 높은 순도에 기인하는데 대부분의 기본형 수지는 녹는점 44.5~46C 및 에폭시 당량 170(분자량 340)을 갖는 부색의 결정성 화합물인 bisphenol A의 diglycidyl ether의 순수한 형태를 90% 이상 포함하고 있다. 이러한 수지는 Supercooled liquids로 생각되어진다. 이러한 결정화를 방지하기 위하여 각 수지 제조사는 어느정도 높은 분자량을 갖는 수지를 소량 첨가하기도 하는데 (수지 제조시 처음부터 당량비를 조절하여 분자량 차이를 둠) 이 경우 점도의 증가가 수반된다.

결정화를 방지하는 다른 방법으로 Bisphenol F 수지를 Bisphenol A수지와 70/30(A/F) 비로 섞어서 사용할 수 있다. 이렇게 생성된 Blend는 더 낮은

Table 1. Shell 사의 기본형 에폭시⁶

에폭시	점도 (Poises)	Color (Gardner, Max)	EEW	무게 (lbs/gal)
Epon Resin				
813	5~7	5	180~195	0.5
815	5~7	5	175~195	9.5
820	40~100	5	180~195	9.7
825	40~60	1	172~178	9.7
826	65~95	2	178~186	9.7
828	110~150	3	185~196	9.7
829	30~70	3	193~103	9.6
830	170~225	4	190~198	9.7
834	—	5	130~280	9.7
8132	5~7	4	195~215	9.2
8201	45~60	4	180~195	9.7
8280	110~150	3	185~195	9.7

점도를 가지며 저의 결정화 현상이 일어나지 않는다.

Fig. 1은 대표적인 Bisphenol A와 Bisphenol A/Bisphenol F계 에폭시 blend의 온도에 따른 점도 변화를 표시한 것이다.⁴

에폭시 수지의 특성을 알 수 있는 대표적인 특성 인자로 수지 점도, 에폭시 당량, 히드록시 당량, 분자량 및 분자량 분포, 고상수지인 경우 녹는점, 경화물의 열변형온도 등이 있는데 필라멘트 와인딩 시에 가장 중요하게 여기는 것이 점도이다. 수지의 점도는 분자량 및 분자량 분포, 수지의 화학조성, 개질제나 희석제의 종류와 그 양에 의존한다.

경 화 제

에폭시기와 반응하여 3차원 망상구조를 형성하게 하는 경화제의 선택에는 경화온도, 경화속도, 성형물의 물리적 및 전기적 특성등을 고려하여야 한다.

일반적으로 F/W에 에폭시와 같이 사용되는 경화제의 점도는 매우 낮다. Table 2는 현재 시판되고 있는 F/W용 수지 조성에서 대표적인 경화제의 점도를 표시한 것이다.

경화제도 그 반응기 형태에 따라 10여종 이상이 있으나 F/W에 많이 사용되는 것은 방향성 아민계 화합물과 산무수물계(Acid anhydride)화합물이다.^{4,5} Wet 와인딩시 충분한 가사시간(Pot life, 통상

8시간 이상)을 갖기 위하여 방향성 아민을 많이 사용하는데 이 경우 점도가 증가하기 때문에 다른 화합물(희석제)을 첨가하거나 방향성 고리에 알킬기를 치환시키기도 한다.

산무수물계 경화제는 이를 사용하여 경화시킨 경화물이 아민계 경화제를 사용했을 경우보다 열적으로 안정하며 내화학적 및 내후성등이 뛰어나므로 많이 사용되고는 있으나 에폭시 화합물에 대한 용해성이 떨어지므로 다루기가 다소 어려우며 경화시 CO₂등의 기체가 발생하여 제품내에 기공이 포함될 소지가 있는 단점이 있다.

Table 3은 대표적인 산무수물계 경화제의 종류와 그 구조를 표시하였다. 이 중에서 범용 및 일부 특수용으로 nadic methyl anhydride[NMA, HY 906 (Ciba-Geigy), KBH-1085(국도화학)]가 많이 사용되어 왔으며 최근 점도를 더 낮추고 경화물의 파괴인성을 증가시킨 Methyltetrahydrophthalic anhydride[METHPA, HY917(Ciba-Geigy), KBH-1085S(국도화학), H-3326(Hitachi Chemicals)]의 수요가 점차 확대되고 있다.

희석제 및 첨가제

희석제란 복합재 구조물 제작의 작업성을 높이기 위하여 점도를 낮추고 가격을 낮출 목적으로 수지에 부가하는 액상의 저점도 화합물이다. 희석제는 경화시 반응에 참여하여 3차원 망상구조의 일부가 되는 반응성 희석제(reactive diluent)와 경화시 휘발되어 날아가는 비반응성 희석제(non-reactive diluent)로 나뉘어진다.⁴ Table 4은 대표적인 반응성 희석제인

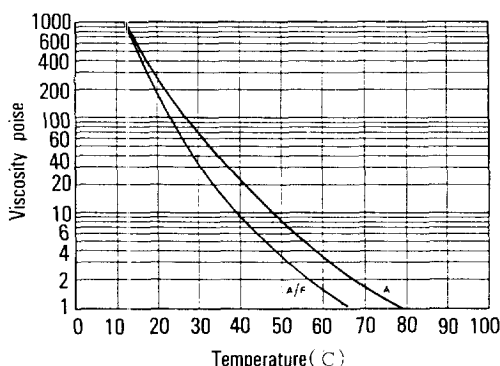


Fig. 1. Viscosity/temperature characteristics of bisphenol A and A/F based epoxide resins. A resin=Epikote 828; A/F resin=Epikote DX 235.

Table 2. F/W용 에폭시 수지 경화제의 점도

상 품 명	점도(cps)	비 고
Epon 9470	120~160(25°C)	방향성 아민
IPCO 2347	20~35(25°C)	지방족을 포함한 방향성 아민
HY 906	175~275(25°C)	산무수물
HY 917, H-3326	50~100(25°C)	산무수물

Table 3. Commercial Anhydride Curing Agents

Name	Structure
phthalic anhydride	
tetrahydrophthalic anhydride	
methyltetrahydrophthalic anhydride	
hexahydrophthalic anhydride	
nadic methyl anhydride	
chloroendic anhydride	

글리시딜 에테르 화합물의 종류와 기본 특성을 표시한 것이다. Fig. 2는 몇가지 대표적인 희석제의 부가에 따른 DGEBA 수지의 점도변화를 나타낸 것이다. 희석제는 점도를 낮추는 역할 외에도 실온 경화시 경화제가 유발되는 것을 막아주며 Filler와의 함침성을 증가시켜 준다. 대부분의 희석제는 수지 System의 반응성을 떨어뜨리므로 가사시간을 길게 해주고, 경화시 발열을 감소시켜주는 역할을 한다.

일반적으로 희석제는 에폭시 경화물 자체의 물성을 저하시키는 것으로 알려져 있으며 특히 Reactive monofunctional diluent들은 Chain stoppers 혹은 Reaction inhibitor로 작용한다. 따라서 Matrix가 교차(cross-linking)의 결과로 반응성 희석제를 포함하고 있지 않은 수지와는 달리 긴 고분자 사슬이 형성되기 어려울 수 있다. 그러나 어떤 반응성 희석제는 그 농도에 따라서 경화물의 물성에 거의 영

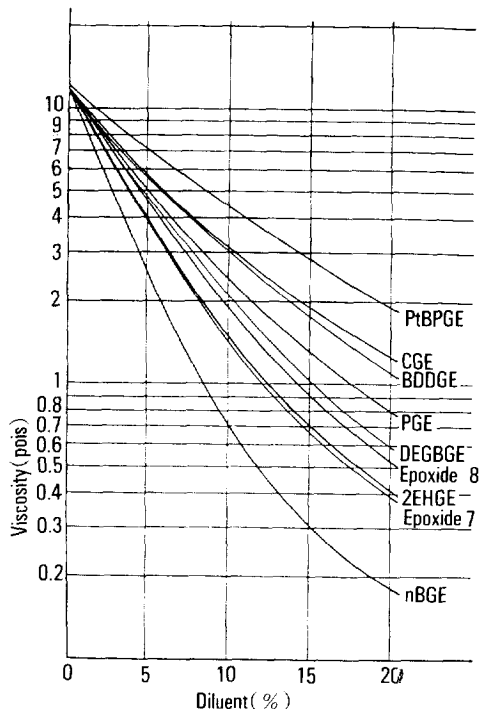


Fig. 2. The effect of various reactive diluents on the viscosity of a standard DGEBA resin.

향을 미치지 않거나 Polyfunctional aromatic types 등에서와 같이 오히려 증가된 물성을 보이는 경우도 있다.

비반응성 희석제 역시 수지 System의 점도와 가격을 낮추고 경화시 발열정도를 감소시킬 수 있으며 경화물에서는 가소제 역할을 할 수 있으나 경화물의 물성저하와 기공등의 결함이 포함될 소지가 많으므로 고급 복합재 구조물 제작에는 거의 사용되지 않는다.

첨가제 역시 작업성을 높이거나 요구물성에 따라 다양하게 사용되고 있다. Table 5는 에폭시 수지 조성에 사용되는 대표적인 첨가제의 종류를 표시한 것이다.^{7,8}

F/W용 에폭시 수지 특성 및 조성에

F/W용 에폭시 수지는 대부분의 수지제조사에서

Table 4. Reactive Diluents

Diluent	Mole- cular weight (EMM)	EMM of resin - 15 % diluent ^a	Comments
Butane-1,4-diol diglycidyl ether	101 ^b	168	
<i>n</i> -Butyl glycidyl ether (nBGE)	130	178	High odour
Glycidyl methacrylate	142	181	High odour
Phenyl glycidyl ether (PGE)	150	183	
2-Ethylhexyl glycidyl ether (2EHGE)	156	184	High odour
Iso-octyl glycidyl ether (IOGE)	156	184	High odour
Diethylene glycol monobutyl glycidyl ether	162	185	
Cresyl glycidyl ether (CGE)	165	186	Low odour
<i>p</i> -t-Butylphenyl glycidyl ether	206	192	
Epoxide 7(C ₈ -C ₁₄ glycidyl ether) ^c	229	195	High odour
Epoxide 8(C ₁₂ -C ₁₄ glycidyl ether) ^c	286	200	Low odour
Dibromocresyl glycidyl ether(BROC)	360	204	Fire retardant
Dibromocresyl glycidyl ether(D.E.R 599)	308	201	Fire retardant

^a Standard DGEBA liquid resin of EMM 190-resin/diluent ratio 85/15. EMM calculated on a reciprocal basis, thus :

$$\frac{85}{\text{resin EMM}} + \frac{15}{\text{diluent EMM}} = \frac{100}{\text{blend EMM}}$$

^b Since this is a diglycidyl ether the equivalent weight has been quoted.

^c From Procter & Gamble Ltd.

경화제와 같이 생산하거나 단독으로 생산하여 조합해서 판매하고 있다. 여기서는 대표적인 수지제조사의 F/W용 에폭시 수지 조성예와 그 기본 특성에 대해서 언급하도록 한다.

Table 6는 미국 Shell 사에서 판매중인 대표적인 기본형 수지인 Epon 828 및 826에 여러가지 경화

Table 5. 첨가제의 기능과 종류^{7,8}

Modification of Attribute	Typical product or type of additive
Air release	Silicones, oils, resins Modified acrylic and resins
Flow control	Silicones, oil resins Urea-formaldehyde resins Butanol or alcohols
Thickening	Castor oil waxes Bentonite clays Aerated silicas
Flexibilizers	Flexible curing agents Flexible resins Flexible diluents
Extenders	Coal tar derivatives Petroleum oils
Acid resistance	Furfural Resins
Improved peel strength	Vinyl Resins Elastomers Resins
Improved filler wetting	Titanates Silanes esters Silanes

제를 바꿔가면서 실험할 경우의 점도, 가사시간, HDT 및 기계적 물성치를 표시한 것이다.⁷

여기서 경화제로 Jeffamine D-230, D-400, EMI-24등은 내열 특성이 낮으며 MPDA, Epon Curing agent Y, EPON Curing Agent Z는 점도가 너무 높아 F/W용 수지로 적합치 못하다. 반면에 산부수물계 경화제인 NMA(Nadic methyl anhydride), HHPA(Hexahydrophthalic anhydride), METHPA(Methyltetrahydrophthalic Anhydride)는 점도가 비교적 낮고 가사시간이 길며 복합재 구조물 제작에 필요한 물성치를 만족하는 것으로 생각된다.

Table 7을 지금까지 많이 연구되고 사용된 F/W용 에폭시 수지 조성예와 경화물의 특성을 표시한 것이다.⁵

Table 8은 Shell사에서 개발한 F/W 및 Resin Transfer Molding 용 에폭시 수지 조성인 Epon 9405/9470에서 각 성분의 기본특성을 표시한 것이다.^{9~11} 에폭시인 Epon 9405는 기본형 에폭시 수지보다 점

Table 6. Shell 사의 F/W용 에폭시 수지의 기본 물성

Resin System	Mixing Ratio(Phr)	RT Vis(cps)	Pot life (hr)	HDT (°C)	Tensile Strength (Ksi)	Tensile Modulus (Ksi)	Tensile Elongation (%)
Epon 828/ Jeffamine D-230	35	800	5.5	74	9.7	450	4.0
Epon 828/ Jeffamine D-400	57	500	20	31	4.0	406	3.3
Epon 828/ MPDA	14	5500	16	150	12.4	480	5.1
Epon 828/ Epon Curing Agent Y	25	4000	22	161	12.1	400	6.3
Epon 828/ Epon Curing Agent Z	20	8000	16	145	13.0	360	4.8
Epon 828/ EMI-24	4	500	48	85	8.5	540	1.8
Epon 828/ NMA	90 ^a	1800	96	112	11.6	500	3.0
Epon 828/ HHPA	70 ^a	200	72	128	11.2	400	7.0
Epon 828/ MTHPA	80 ^b	700	72	124	10.7	400	4.5

^a Contains 1 Phr BDMA as accelerator

Table 7. Properties of Cured Epoxy Resins

Type	DGEBA	DGEBA	Novolac	DGEBA	DGEBA	DGEBA	DGEBA
Porperty	DGEBA	DGEBA	Novolac	DGEBA	DGEBA	DGEBA	DGEBA
Resin	ERLA 2256	Epon 826	DEN 438	AD 6005	DER 332	DER 383	DER 331
Curing agent (Phr)	Tonox 60-40 29.5	Tonox 60-40 28.3	BF ₃ · MEA ^b 3.0	NMA 90	NMA 87.5	MDA 27	MDA 27
Diluent (Phr)	ERLA 0400 ^a	RD-2 (25)					
Initial Viscosity, cps	1590	1200					
Cure, hr/°C	16/49, 2/93 3/167	3/60, 2/121	4/100, 16/150	2/100, 2-4/150-200	2/90.4/165, 16/200	2/80, 2/160	2/80, 2/160
Tensile strength(Ksi)	14.8-15.6	10.9-13.0	6.1	9.0	6.3	10.3	10.2
Tensile modulus(Ksi)	490-500	370-390	480	300-450		360	320
Maximum strain(%)	7.1-7.3	7.6-7.8			1.6		
Water absorption(%)	1.45	0.93		0.4-1.0			
Heat deflection temperature(°C)	133	121	170	170	135	163	160

^a bis(2,3-epoxycyclopentyl) ether, 37 Phr

^b Subject to moisture degradation

Table 8. Epon 9405/9470에서 각 조성의 특성

조 성	항 목	특 성
Epon 9405	점도(25°C, cps) ^a	1250~1500
	에폭시 당량 ^b	200~208
	밀도(g/cc)	1.15
	Flash Point ^d	68°C
Epon 9470	점도(25°C, cps) ^a	120~160
	아민 질소 함량 ^c , wt %	11.5~13.5
	밀도, g/cm ³	1.03
	Flash Point ^d	>110°C
Accelerator 537	점도(25°C, cps) ^a	520
	밀도(g/cm ³)	1.30
	Flash Point ^e	>110°C

^a Ubbelohde

^b Grams resin per epoxy equivalent

^c ASTM D 2986

^d Setaflash

도가 현저히 낮은 것으로 봐서 반응성 희석제가 포함되어 있음을 알 수 있다. 경화제인 Epon 9470은 발암물질로 알려진 Methylenedianiline(MDA)을 포함하지 않은 저점도의 방향성 아민으로 알려져 있다.

Table 9는 Epon 9405와 Epon 9470을 100/27(by weight)로 혼합한 수지 용액의 기본 특성을 표시한 것이다.

Ciba-Geigy사에서 생산하고 있는 F/W용 에폭시 수지는 산무수물계 경화제를 사용한 경우가 주종을 이루고 있다. 지금까지 주로 많이 사용된 것은 기계적 물성이 비교적 우수하고 가격이 저렴한 AD 6005/HY 906/DY 062 조성이다. Table 10은 기본형 에폭시 수지인 AD 6005의 기본 특성을 표시한 것이다.¹² 이것은 Shell사의 Epon 828, 국도화학의 YD 128 등과 유사하다.

경화제인 HY 906은 분자량(molecular weight) 178인 Nadic methyl anhydride(NMA)이며 점도는 25°C에서 175~275 cps이다. 경화촉진제로 사용되는 Benzyldimethylamine(BDMA)은 3차 아민으로 경화반응을 촉진시키기 위해서 사용되며 0.5~3.0 part 정도 사용한다.

AD 6005/HY 906/DY 062 조성의 단점은 초기

Table 9. Epon 9405/9470(100/28) 혼합액의 기본 특성

항 목	특 성
Epon 9405/9470 혼합비(by weight)	100/28
점도(25°C, cps)	850
Pot life ^a (25°C, hr)	34
Gel time(hr) ^b	
149°C	44
177°C	20

^a Time to double initial room temperature viscosity (Brookfield viscometer)

^b Gel time determined using hot plate technique

Table 10 에폭시 AD 6005의 기본 물성

항 목	물 성
점도(25°C, cps)	6,500~10,000
에폭시 당량(Eq/100gm)	최고 0.57
한 에폭시기당 무게 (weight per epoxide)	최저 175
색(Gardner)	최고 3
인화점(Flash point, closed cup)	390°F
Gallon 당 무게	9.6~9.81b

점도가 25°C에서 1600~1700 cps로 너무 높으며 경화물의 파괴 신율이 1.5~2%로 낮은 것이다.

Table 11은 AD 6005/HY 906/DY 062(100/80/2) 조성의 경화물 물성치를 표시한 것이다. 이와 유사한 조성으로서 AD 6005 대신 Epon 828을 사용한 Epon 828/NMA/BDMA(100/90/1) 조성이 연구되었는데 그 물성은 전자와 비슷하다.

최근에 이와 유사한 수지 조성으로서 Ciba-Geigy사에서 개발한 LY 556/HY 917/DY 070 조성이 있다. 이 조성에서 LY 556은 AD 6005와 기본 특성은 비슷하나 순도가 더 높은 것으로 알려져 있다.

HY 917은 주성분이 Methyltetrahydrophthalic anhydride(METHPA)로서 25°C에서 자체점도가 50~100 cps로 매우 낮다. 경화촉진제로 사용하는 DY 070은 Heterocyclic amine으로 알려져 있다.

이 수지 조성을 사용할 경우 Resin bath의 온도는

Table 11. AD 6005/HY 906/DY 062 경화물의 특성^a

항 목	특 성
Heat deflection temperature(°C)	145
Tensile strength at 25°C	12,250
Ultimate strength, Psi	
Modulus of elasticity at 25°C, Msi	4.1
Flexural Strength at 25°C	
Ultimate Strength, Psi	18,100
Modulus of elasticity, Msi	4.0

^a 혼합비 : AD 6005/HY 906/DY 062(100/80/2)

Cure Cycle : 100°C(2hr) + 125°C(2hr) + 150°C(8hr)

섬유의 최적 함침과 고품질의 복합재 구조물을 얻기 위해서 35~45°C여야 하며 맨드릴 역시 와인딩시 60~120°C로 가열하는 것이 좋다.

Table 12는 LY556/HY917/DY070 수지조성의 온도에 따른 초기 점도, pot life 및 gel time을 표시한 것이다. 이 수지조성을 비교적 낮은 온도인 120°C에서 6시간~24시간 경화시 Tg는 140~150°C이며 140°C에서 4~24시간 경화시 Tg는 145~155°C이다. LY 556/HY 917/DY 070 수지 경화물의 기계적 물성을 Table 13에 표시하였다.¹²

프리프레그용 에폭시 수지

프리프레그(prepreg)란 매트릭스가 미경화 상태로(통상 B-Stage) 보강섬유에 함침(Preimpregnated)되어 있는 상을 말한다. 에폭시 수지가 프리프레그용으로 사용되기 위해서는 잠재성 경화계(latent curative system)이어야 하는데, 실온에서 Tack, Drape, Out time을 떨어뜨리는 반응을 막기 위하여 실온에서의 경화반응이 느려야 하는 반면 비교적 높은 경화온도에서는 경화반응이 빨리 진행되어야 한다. 현재 사용되고 있는 대부분의 잠재성 경화계는 실온에서의 반응을 완전히 배제하지 못한다.

따라서 프리프레그는 저온에서 운송되고 보관되어야 하는 단점이 있으며 사용전에는 밀봉된 프리프레그를 실온까지 상승시켜 사용해야 한다. 통상

Table 12. LY556/HY917/DY070 수지조성의 초기점도, Pot life 및 Gel time

항 목	단위	물 성	
Initial mix viscosity (Hoeppler)			
at 25℃	mPas	700~900	
40℃	mPas	200~300	
60℃	mPas	<75	
80℃	mPas	<75	
Pot life ^a , isothermal, 15g		System 1 ^b	System 2 ^b
at 25℃,	h	11~12	4.5~5
at 40℃,	h	20~21	10~10.5
at 60℃,	min	420~460	290~330
at 80℃,	min	95~105	75~85
Gel time			
at 40℃	h	45~50	30~32
60℃	min	1,100~1,200	420~480
80℃	min	270~290	140~160
100℃	min	60~70	35~45
120℃	min	14~16	10~12
140℃	min	6~8	3~5
160℃	min	2~4	1~2
180℃	min	1	1

^a Time to 1500 cps, isothermal, 15g

^b System 1 : LY556/HY917/DY070(100/90/0.5)

System 2 : LY556/HY917/DY070(100/90/1)

프리프레그의 보관수명은 사용된 수지 종류 및 성질등에 따라 다소 차이는 있으나 -20°C에서 1년을 기준으로 한다.

프리프레그용 에폭시 수지 역시 wet winding용 에폭시와 유사하게 주로 DGEBA 계 기본형 에폭시 화합물이 많이 이용되나 수지의 점도, 내충격성 향상, 내열성 증진 등의 물성 개선을 위하여 다관능성 에폭시 화합물이 사용되고 있다. 항공우주용 복합재 구조물 제작에 사용되는 가장 중요한 에폭시 화합물이 4관능성 N, N, N', N'-tetraglycidyl-4, 4'-methylenebisbenzeneamine(상품명 MY 720, Ciba-Geigy)인데 이것을 적절한 경화제로 경화시키면 비교적 높은 190~205°C의 온도에서 사용할 수 있는 플라스틱이 된다.²

프리프레그용 에폭시 수지의 경화제로는 경화촉진제가 사용되기 어렵고 Pot life 등의 관계로 방향족 아민계 화합물이 주로 사용된다. 경화제 4,4'-diaminodiphenylsulfone(DDS)은 용해성이 나빠 에폭시 수지에 완전히 녹지 않을 수도 있는데 이러한 나쁜 용해성에 의해서 잠재성 경화 특성이 나타난다. 경화제는 에폭시기와 반응하도록 설계되며 실제 사용

시 최적 물성을 얻도록 혼합비를 조절할 수도 있다.

Dicyandiamide(DICY)는 145~154°C에서 분해하여 질소를 포함한 다른 반응성 화합물로 변하는데 이 화합물이 경화제 역할을 한다.

짧은 시간내에 경화를 완결시키기 위하여 반응활성을 높힐(acceleration)목적으로 촉매(catalysts)가 사용된다. BF₃는 monoethylamine과 착체(complex)를 형성하여 잠재성 경화제가 된다. 그 밖의 여러가지 아민화합물이 사용될 수 있다. 실제로 End use의 특성, Prepreg 제조, 작업성, 보관등의 요구사항을 만족하도록 에폭시 수지, 경화제, 및 촉매를 선택하고 조합한다.

Table 14는 프리프레그용 에폭시 수지 조성의 대표적인 예를 표시한 것이다. 최근 항공산업용 구조물 제작에 필요한 250°F급 prepreg 에 대한 연구로 고온경화용 (350°F급)을 비교적 낮은 온도인 250°F에서 경화시키기 위하여 Urea 치환체인 Monuron[3-(4-chlorophenyl)-1,1-dimethylurea]나 DIURON [3-(3,4-dichlorophenyl)derivative]를 사용한다.^{13, 14}

Table 15는 현재 Prepreg 를 생산하고 있는 회사를 표시한 것이다. 각 프리프레그 제조사에서 수요자의 요구에 맞춰 수많은 종류의 프리프레그가 생산되고 있는데 여기에서는 몇예를 대표적으로 설명하도록 한다. HERCULUS 사에서 생산하고 있는 탄소섬유용 매트릭스인 HBRF 309 조성은 MDA(발암물질로 추정)를 포함하고 있지 않으며 가사시간이 길고, 그 조성이 간단하며 경화시 진공 및 가압이

Table 13. LY556/HY917/DY070 수지조성 경화물의 물성^a

항 목	단 위	물 성
Tensile strength test(ISO 178)		
As-made value ^a		
Flexural strength	N/mm ²	125~135
Deflection	mm	10~18
After 4 days in H ₂ O/23°C		
Flexural strength	N/mm ²	125~135
Deflection	mm	12~20
After 10 days in H ₂ O/23°C		
Flexural strength	N/mm ²	110~120
Deflection	mm	8~18
After 60 days in H ₂ O/100°C		
Flexural strength	N/mm ²	125~135
Deflection	mm	10~18
Tensile strength test(ISO/R 527)		
Tensile strength	N/mm ²	80~90
Elongation at break	%	4~7
Elastic modulus	N/mm ²	3,200~3,600
Water absorption(ISO/R 62 ; DIN 53495)		
1 day/23°C	%	0.10~0.15
4 days/23°C	%	0.15~0.20
10 days/23°C	%	0.30~0.40
(ISO/R 117 ; DIN 53471)		
30min/100°C	%	0.10~0.15
60min/100°C	%	0.15~0.20
Coefficient of linear thermal expansion (VDE 0304 Part1)		
Valid up to T _G		
α	10 ⁻⁶ /K	68~70
Poisson's ratio		
μ		0.35

^a Cure Cycle : 80°C(4hr) + 140°C(8hr)

Table 14. Prepreg Resin Formulation^a

Component, Parts by wt	
DGEBA epoxy	100
DDS curative	36
BF ₃ -MEA accelerator	0.5
Cure cycle	120°C(24h) or 175°C(4h)
Gel time for 30g mass, h	
at 100°C	3
at 120°C	1.93
Heat deflection temperature, °C	190

Table 15. Prepreg Suppliers

Company	Prepreg Products
American Cyanamid Co.	
Engineered Materials Dept.	thermoset
Amoco Performance Products Inc.	thermoplastic
Ciba-Geigy Corp.	
Composite Materials Dept.	thermoset
Ferro Corp.	
Composites Div.	thermoset
Fiberite Corp.	thermoset/ thermoplastic.
Hercules Corp.	thermoset
Dexter Corp.	
Hysol Div.	thermoset
Phillips Chemical Co.	
Engineering Plastics	thermoplastic
U. S. Polymeric Inc.	
Hitco Materials Div.	thermoset

Table 16. HBRF-309의 기본 특성

항 목	특 성
점도	온도 점도(cps)
	45°C (113°F) 987,000
	60°C (140°F) 45,000
	70°C (158°F) 18,000
	80°C (176°F) 7,000
가사시간	3일 실온
겔시간	온도 겔시간
(Gel Time)	70°F 20days
	77°F 14days
	122°F 25hrs
	140°F 20hrs
	200°F 8hrs
	350°F 19min
	400°F 91/2min

Table 17. HBRF 309/IM7G 및 HBRF 55A/IM7G 복합재의 물성

항 목	물 성	
	HBRF-309	HBRF 55A
Tow Tensile Strength, Ksi	755	799
Modulus, Msi	43	43
Elongation, %	1.8	1.8

불필요하며 작업성이 우수한 등의 특징을 가지고 있다. Table 16은 HBRF-309의 기본특성을 표시한 것이다.¹⁵

Table 17은 HBRF-309/IM7G 복합재와 HBRF-309 대신 HBRF 55A(Wet Winding)을 사용 복합재 시편의 물성을 표시한 것이다.¹⁵ Fiberite 사의 934 에폭시 수지는 높은 유동(high flow)성을 가지고 있으며 350°F(175°C) 경화용이다. 이 수지는 Epon 828, AC-methyl, BDMA로 이루어져 있다. 이 수지를 사용한 프리프레그의 보관 수명(Shelf life)는 -18°C에서 6개월, 실온에서 약 10일이다. 관심을 끄는 다른 한 수지예가 로켓모타, 항공구조물, 스포츠 용품등에 사용되고 있는, 비교적 낮은 온도(121°C)에서 경화가능한 Fiberite 982 및 982A이다. 이 수지는 저온(약 90°C)에서도 경화가 가능하므로 복합재 보수용으로도 사용되고 있다.¹⁶

복합재 구조물 적용예

본 장에서는 지금까지 설명한 F/W용 에폭시 수지의 복합재 구조물 적용예를 위주로 특히 복합재 구조물 제작사에서 보유하고 있는 자체수지조성 및 그 특성에 대해서 설명하고자 한다. 대표적인 복합재 구조물 제조사들이 보유하고 있는 수지 조성을 Table 18에 표시하였다. Table 19는 Morton Thiokol 사의 대표적인 에폭시 수지 조성의 기본 물성을 표시한 것이다.¹⁷

Thiokol의 UF 3205는 기본형 에폭시 수지에 산부수물계 경화제인 NMA 및 경화촉진제인 BDMA를 사용한 것으로서 대부분의 수지제조사에서 판매하고 있다. 중,대형 복합재 압력용기 제작을 목적으로 Thiokol에서 개발한 UF-3283 조성의 주성분은 기본형 에폭시 수지인 Epon 828, Epoxized trimer acid인 Epon 871, 산부수물계 경화제인 Ciba-Geigy사의 HY 906(NMA), 및 2-Ethyl-4-methylimidazole(EMI-24) 등으로 알려져 있으나 그 조성비는 알려져 있지 않다.^{18~20} 이 수지의 특징은 낮은

Table 18. 각 회사별 Epoxy 수지 Formulation 보유 예

회 사	Formulation
Thiokol	UF-3205 : AD 6005/HY 906/DY 062 Brunswick LRF-092급
	UF-3283 : Epon 828/Epon 871/HY 906/ EMI-24 조성비는 알려져 있지 않음
	UF-3298 : HBRF 55A 와 동급
Herculus	HBRF-30 : Cly-Col-A-100(100)/MDA(31. 5)
	HBRF-55A : Epon 826/RD-2/Tonox 60- 40(100/25/30)(UF-3283급)
	HBRF 84 : EA 953 A(100)/EA 953 B (15)
	HBRF 241 : Blend of Various Resin MX 16 : 경화제 DDS 3501 A : MX 16과 유사
Brunswick	LRF-092 : AD 6005/HY 906/DY 062,UF- 3205급

Table 19. Merton Thiokol 사의 대표적인 에폭시 수지 물성

특 성	조 성에		
	UF-3205	UF-3283	UF-3298
General description	Rigid anhydride BIS-A epoxy	Rigid(semi) anhydride BIS-A epoxy	Rigid amine BIS-A epoxy
Modulus(ksi)	470	400	449
Tensile Strength (psi)	8,000	9,700	12,300
Elongation(%)	2.0	5.0	6.7
Density(gm/cc)	1.206	1.176	1.218
Glass Transition Temperature(°F)	280	260	280
Cure Temperature (°F)	312	312	250

경화온도와 낮은 점도, 그리고 긴 가사시간(10일)을 보인다. 이 수지 적용시에는 wet 와인딩 보다 프리프레그 와인딩기법을 사용했을 것으로 생각된다.

UF-3298은 기본형 에폭시 수지(Epon 826등)에

Table 20. Hercules 사의 대표적인 에폭시 수지 물성

특성	조성에		
	HBRF-84	HBRF-55A	HBRF-30
Density(1b/in ³)	0.0384	0.0437	0.0477
Ultimate Strength (ksi)	1.2	13.5	16.4
Ultimate elongation(%)	61.0	7.0	4.3
Initial modulus, Proportional limit, (10 ⁶ psi)	0.02~0.06	0.45	0.61
Stress(ksi)	N/A	8.0	7.0
Toughness (10 ³ cm.lb/in ³)	1.03	0.63	0.33
Water absorption, 28 days(%)	2.16	3.30	3.52
Heat deflection temperature(°F)	77	246	N/A

반응성 희석제로 1,4-butandiol diglycidyl ether (RD-2)를, 경화제로 방향성 아민을 사용한 것으로 알려져 있다.

Herculus 사 역시 다양한 종류의 수지 조성을 보유하고 있다. UF-3283급인 HBRF-55A를 비롯하여 HBRF-30, HBRF-84, HBRF-241 등이 많이 사용되었다. Table 20은 Hercules 사의 대표적인 F/W용 에폭시 수지의 기본 물성을 표시한것이다.²¹

HBRF-55A 수지 조성의 경우 이 수지의 경화 거동에 관한 기초실험에서부터^{21~24} 환경특성 시험까지^{25~26} 비교적 많은 자료가 발표되었다.

그 밖에도 연구용 로켓 모터에 사용된 에폭시 수지 조성으로서 Ballistic Missile Defense Advanced Tech.에서 사용한 조성이 있다.²⁷ 이 조성은 UF-3283 을 모방한 것으로서 산부수물계 경화제인 HY 906(NMA) 대신 방향성 아민계 경화제인 Tonox 60-40을 사용하였다.

로켓모터용 압력용기 제작에 사용된 예로는 Trident (C4, 3 Stage)에 UF-3205 및 HBRF-55A급 수지가 사용되었으며²⁸ IUS-1, 2에는 UF-3205 및 Epon 828/ERL 4206/MDA 조성이다,¹⁷ PERSHING II,¹⁷ ADATS에는 HBRF-55A가, PEACEKEEPER,

HOPSN, FWC FEASIBILITY에는 UF-3283 조성이

¹⁷ VT-1에는 ERL 1908 조성이 사용되었다.³⁰

결 론

지금까지 에폭시 수지중 필라멘트 와인딩용 에폭시 수지의 개요, WET 및 프리프레그 와인딩용 수지의 조성 및 특성, 끝으로 그 응용실예 등에 관하여 설명하였다. 복합재 구조물용 에폭시 수지의 경우 미국, 일본, 스위스등의 선진국에서는 50년대 후반부터 개발되어 광범위하게 사용되고 있으며 계속 그 성능을 향상시키고 있다. 그리고 대부분의 항공우주용 복합재 구조물 제조사에서는 자체 수지조성을 확보하고 있는 실정이다. 따라서 각 수요자의 요구 특성에 맞는 고성능 에폭시 수지의 조성 개발이 절실하다고 하겠다. 국내에서는 이들 필라멘트 와인딩용 에폭시 수지 뿐만 아니라 다양한 용도의 에폭시 수지개발과 이들에 대한 기초 및 응용연구가 요망된다.

참 고 문 헌

1. D. V. Rosato and C. S. Grove, JR, "Filament Winding : Its development, manufacture, applications, and design" Interscience Publishers, N. Y. 1964.
2. S. T. Peters, "Composites", (ed by T. J. Reinhart) ASM International, p503, OHIO. 1987.
3. A. K. Munjal, SAMPE Quarterly, Jan. P.1, 1986.
4. R. G. Weatherhead, "FRP Technology", Applied Science Publishers LTD, London, Chapter 11, 1980.
5. A. M. Shibley, "Handbook of Composites", Van Nostrand Reinhold Company Inc., NY, Chapter 16, 1982.
6. Shell Technical Bull., SC : 21-80.
7. L. M. Schlaudt, "McClean-Anderson F/W workshop VI" Oct. 4-5, 1988.
8. J. Kaszyk, "The Epoxy Resin Formulators Training Manual" The Soc. of Plastic Industry, Inc.

- 1984.
9. Shell Technical Bull., SC : 358-86, SC : 856-88.
10. R. W. Hewitt, L. M. Schlaudt, and D. C. Bonner, 31st Int. SAMPE Symposium, April 7-10, p141, 1986.
11. L. M. Schlaudt, E. B. Stark, W. V. Breitigam, and R. A. Tait, 33rd Int. SAMPE Symposium, March 7-10, p1394, 1988.
12. Ciba-Geigy Data Sheet.
13. P. Son and C. D. Weber, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 1305 (1973).
14. J. M. Barton, *Thermochim. Acta*, **71**, 337 (1983).
15. HERCULUS Prepreg Tow, An Overview, March 1990.
16. FIBERITE Data Sheet, March 15, 1989.
17. N. Christensen and E. Wolcott, 29th Int. SAMPE Symposium, April 3-5, p1335, 1984.
18. A. K. Munjal, S. B. Kulkarni, and H. S. Starrett, 29th SAMPE Symposium, April 3-5, p324, 1984.
19. E. W. Tackett, G. A. Merrell, and S. B. Kulkarni, AIAA-81-1417.
20. C. Vogt, W. O. Munson, and F. E. Wolcott, AIAA-81-1417.
21. R. F. Lark, STAR Category 24.
22. T. T. Chiao, E. S. Jessop, and H. A. Newey, SAMPE Quarterly, October, p28, 1974.
23. D. A. Macnab and S. T. Peters, SAMPE J., December, p12, 1983.
24. M. A. Golub, N. R. Lerner, and M. S. Hsu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 5215 (1986).
25. S. W. Beckwith and B. D. Wallace, SAMPE Quarterly, July, p38, 1983.
26. H. Bau and S. W. Beckwith, AIAA-82-1070.
27. D. C. Sayles, 26th Int. SAMPE Symposium, April 28-30, p 325, 1981.
28. O. C. Wright Jr, AIAA 73-1259.
29. H. Readey, A. Marshall, S. Haas, and M. Duncan, AIAA-90-1862.
30. R. W. Magness and J. W. Gasaway, AIAA-88-3325.