

광 · 열경화형 수지를 이용한 탄소섬유 프리프레그의 물리적 특성

Mechanical Characteristics of CF Laminated Prepreg with UV-thermal Dual Curable Epoxy Resin

*Corresponding author

Ji-hyun Sim

(maxwell02@dyetec.or.kr)

심지현*, 김지혜, 박성민, 구광희¹, 장기욱², 배진석³

다이텍연구원, ¹(주)소포스, ²(주)티비카본, ³경북대학교 섬유시스템공학과

Ji-hyun Sim*, Ji-hye Kim, Sung-min Park, Kwang-hoe Koo¹, Key-wook Jang² and Jin-seok Bae³

Korea Dyeing and Finishing Technology Institute(DYETEC), Daegu, Korea

¹*Sofos Co. Ltd, Seongju, Korea*

²*TB Carbon Co. Ltd, Yangsan, Korea*

³*Department of Textile System Engineering, Kyungpook National University, Daegu, Korea*

Received_October 07, 2016

Revised_December 05, 2016

Accepted_December 14, 2016

Abstract An issue of major concern in the utilization of laminated composites based epoxy resin is associated with the occurrence of delaminations or interlaminar cracks, which may be related to manufacturing defects or are induced in service by low-velocity impacts. A strong interfacial filament/brittle epoxy resin bonding can, however, be combined with the high fracture toughness of weak interfacial bonding, when the filaments are arranged to have alternate sections of shear stress. To improve this drawback of the epoxy resin, UV-thermal dual curable resin were developed. This paper presents UV-thermal dual curable resin which were prepared using epoxy acrylate oligomer, photoinitiators, a thermal-curing agent and thermoset epoxy resin. The UV curing behaviors and characteristics of UV-thermal dual curable epoxy resin were investigated using Photo-DSC, DMA and FTIR-ATR spectroscopy. The mechanical properties of UV-thermal dual curable epoxy resin impregnated CF prepreg by UV curable resin content were measured with Tensile, Flexural, ILSS and Charpy impact test. The obtained results showed that UV curable resin content improves the epoxy toughness.

Textile Coloration and Finishing

TCF 29-1/2017-3/37-44

©2017 The Korean Society of Dyers and Finishers

Keywords UV-thermal dual, toughening, semi-interpenetrating network, prepreg, epoxy acrylate

1. 서 론

에폭시 수지는 매우 다양하게 사용될 수 있는 수지 시스템으로 경화제 또는 hardner의 사용하는 대표적인 열경화성 수지이며, 이들은 폭넓은 범위의 특성과 공정 처리 능력을 갖고 있어, 주로 접착제, 코팅제, 전기 절연체 그리고 복합재료의 matrix 등으로 광범위하게 사용되고 있다. 특히 복합재료 분야에 사용되는 에폭시 수지는 설계자의 다양한 요구 조건에 합당한 특성

을 갖도록 조성을 변경함으로써 에폭시의 특성이 변화될 수 있으며, 경화속도가 조절될 수 있고, 처리 온도 요건 및 경화 시간이 바뀔 수 있다. 그리고 drape 및 tack 특성이 변화될 수 있으며, 재료 인성을 바꾸고, 온도 저항 특성이 향상되는 등을 기대할 수 있다^{1,2)}. 복합재료 분야에서 에폭시 수지는 중요한 matrix이지만, 폭넓은 사용에도 불구하고 자동차, 항공기 같은 경량 구조 재료에 응용했을 때 수지의 취성(brittleness) 문제를 야기 시킨다. 최근 들어 취성을 개선하기 위한

연구가 진행 중이며, rigid한 thermoset resin과 ductile한 thermoplastic polymer의 binary system에서 구조와 물성을 조사하거나 복합체를 구성하는 고분자 간의 물리적 얽힘(semi-interpenetrating network)에 의한 blend 물질의 혼화성 변화가 연구되고 있다³⁾. 에폭시 수지의 낮은 강인성을 향상시키기 위해 고무 첨가제를 사용하거나, 열가소성 고분자를 첨가하여 강인성을 개선한 연구가 진행되어 왔다. 그러나 고무 첨가제의 경우, 낮은 유리전이온도, 낮은 열분해 온도 및 기계적 물성 저하로 고온에서 사용이 제한되며, 열가소성 고분자 사용은 높은 분자량으로 인하여 에폭시 수지에 용해가 어렵고, 수지와 반응성이 없어 에폭시 수지가 형성하는 망상구조의 일부분이 되지 못하기 때문에 내용매성이 저하되는 문제점이 있다^{4,6)}.

이러한 문제를 극복하고자 thermoplastic polymer를 이용한 연구 중에 최근 자외선 경화 수지가 대두되고 있다^{5,7)}. 자외선 경화 수지는 자외선 반응기를 가진 올리고머와 단량체가 자외선 조사에 의해 고밀도 망상조직의 중합체를 형성함으로써 내열성과 화학적 안정성을 가지면서도 우수한 광학적·기계적 특성을 보여주는 불용해성의 물질로 정보통신, 반도체, 전기·전자 분야와 고해상력의 마이크로 패턴 인쇄, 그리고 목재도장 등에 광범위하게 응용되고 있다³⁻⁵⁾. 이러한 이유로는 자외선에 의한 경화반응이 단시간 경화에 따른 에너지 절약과 생산성 증가, 그리고 무용제에 의한 친환경성, 이 밖에도 제조공정이 작은 공간 내에서 이루어지면서 편리하다는 등 많은 장점을 가지고 있기 때문이다⁶⁾.

복합재료 제작에 사용되는 중간성형물인 프리프레그(prepreg)는 기지재가 미 경화상태(B-stage)로 보강섬유에 함침(pre-impregnated)되어 있는 재료로서 복합재료를 제조함에 있어서 설계자의 의도에 따라 쉽게 적층 설계를 할 수 있기 때문에 복합재료 제조에 많이 활용된다⁶⁾. 이러한 프리프레그에 요구되는 주요 특성중 하나는 tack성으로서, 성형 과정에서 프리프레그를 여러 장 적층할 때 적층된 layer간의 기공 형성 및 제조설비에 프리프레그가 붙는 등의 단점이 있어 자동화 생산 시스템에 어려움이 있다⁷⁾.

Figure 1은 광·열경화형 수지의 dual-curing 메카니즘을 도식화한 그림으로 광·열경화형 혼합수지를 UV 조사장치를 이용하여 1차 경화 후, 열경화를 거쳐

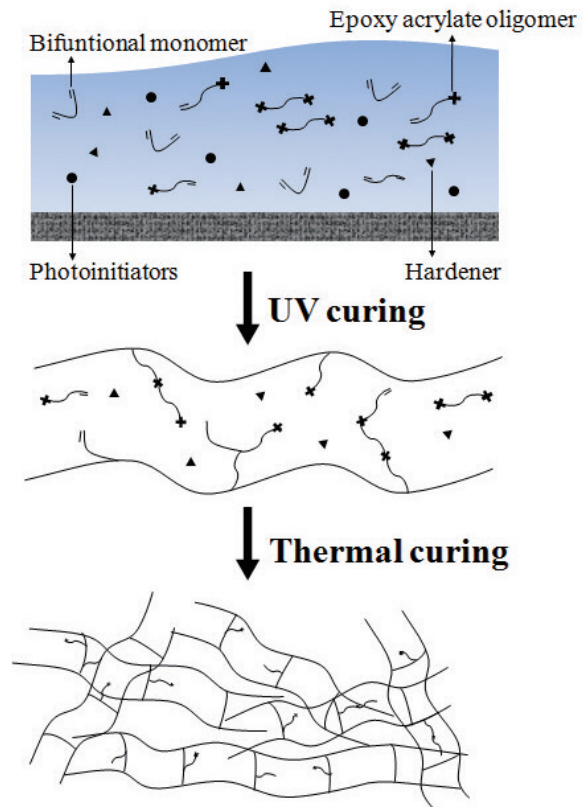


Figure 1. Schematic diagram of dual-curing mechanism of UV-thermal dual curable resin.

최종적으로 semi-interpenetrating network과 유사한 cross-linked된 구조를 얻을 수 있다.

따라서 본 연구에서는 중간성형물인 프리프레그의 물성을 저하시키지 않는 범위 안에서 생산시스템 효율을 높이고자, 열경화성 에폭시 수지에 광경화 수지를 첨가함으로써 열경화성의 인성을 추가한 일종의 강화 에폭시(toughening epoxy)를 개발하고자 하였다.

2. 실험

2.1 실험재료

본 연구에서 광·열 경화형(UV-thermal dual curing system) 프리프레그 제조를 위하여 탄소섬유 직물은 TORAYCA® 3327 직물 (FAW 200g/m², Plain, Toray, Japan)을 사용하였으며, 자외선 경화형 수지는 2관능기 에폭시 아크릴레이트와 점도조절을 위한 반응성 희석제로 다관능기 모노머 pentaerithrytol triacrylate에 광개시제 Irgacure® 184를 혼합한

Table 1. Formulation used to prepreg UV-curing resin

Component		Parts by weight
Oligomer	Epoxy acrylate oligomer	62
Monomer	Pentaerithrytol triacrylate	35
Photoinitiator	1-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ketone(Irgacure® 184)	3

수지를 (주)소포스에서 제공받아 사용하였으며, 수지 조성은 Table 1과 같다.

사용된 에폭시 수지는 비스페놀 A계 수지(Diglycidylether of bisphenol A(DGEBA, KUKDO Chemical Co., LTD, Korea, YD-128, EEW=184~190g/mol, 밀도 1.16g/cm³)를 사용하였고 경화제는 Dicyanidamide(DICY, 분자량 84.08g/mol), 경화촉진제로 3-phenyl-1,1-dimethylurea, 3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea(DCMU, 분자량 233.09g/mol)를 사용하였다.

광·열 경화형 수지는 에폭시 수지 100에 대하여 0, 5, 10, 20 phr까지 자외선 경화 수지 첨가량을 변화시켰고, 수지가 완전히 혼합될 때까지 80℃에서 6시간동안 충분히 교반하여 사용하였다.

2.2 광·열경화형 프리프레그의 제조

먼저 프리프레그 제조 시 수지함침방법은 resin bath를 사용하는 방법이 일반적이거나 수지 함침률을 정확히 조절하기가 힘들기 때문에 (주)티카본에서 보유하고 있는 Hot-melt 타입의 프리프레그 함침설비를 사용하여 제작되었으며, 수지 함침률(Resin content) 40±1 wt%로 일정하게 코팅되도록 설정하였다.

광·열경화형 수지가 코팅된 섬유직물을 2kW lamp power의 UV 조사장치(UVACUBE2000 ACM, HONLE UV tech, USA)를 사용하여 자외선 조사를 실시하였으며, 광량측정기(UV Power puck II, EIT instrument markets, USA)를 이용하여 처리 광량을 50kJ/cm²로 조절하여 사용하였다.

2.3 광·열경화형 수지의 특성 평가

광·열경화형 수지의 배합비율에 따른 광경화 정도를 분석하기 위해, photo-DSC 분석(Differential scanning calorimeter, DSC-Q1000, TA Instrument)을 하였으며, 실험조건은 상온 온도 범위 하에서

High-pressure mercury lamp 250nm~650nm 조사 범위에서 측정하였다. 수지의 배합비율에 따른 점탄성 및 유리전이온도 변화를 관찰하기 위해 DMA 분석(PerkinElmer, USA)을 실시하였으며, 온도범위는 RT~300℃, 승온속도 5℃/min, 주파수 1 Hz, 시편크기 50mm×15mm×1mm로 진행하였다. 자외선 조사에 의한 photo-induced cross-linking 관능기의 변화를 관찰하기 위해 FTIR-ATR spectroscopy(Perkin Elmer system 2000, USA)분석을 하였다.

2.4 광·열경화형 프리프레그의 물성 평가

수지 함침률 40±1 wt%로 일정하게 코팅된 광·열경화형 프리프레그 시편의 tack성을 분석하기 위해 Probe tack test(TXATM®, YEONJIN, Korea)를 실시하였으며, 실험조건은 Contact time 60, 120, 180, 160sec, Contact force는 100gf, Plate temperature은 150℃, Debonding rate는 1 mm/min으로 하여 시험을 진행하였다. 150℃에서 10분 동안 성형한 복합재료의 기본적인 물성 값 중 면적당 섬유 중량(Fiber areal weight), 수지 함유량(Resin content)은 ASTM D3171에 따라 측정하였으며, 밀도는 ASTM D792, Volatile Content는 ASTM D3530에 따라 측정하였다.

기계적 물성은 SHIMADZU사의 AG250KN을 사용하였으며, 인장강도 시험은 ASTM D3039에 따라 측정하였으며, 굽힘강도는 ASTM D790, 면내 전단강도(ILSS: Inter-laminar shear strength)는 ASTM D2344를 측정하였다. 샤르피 충격시험은 Tinius Olesen, IT504 장비를 사용하였으며, ASTM D256 시험법에 의거하여 측정하였다.

기계적 물성 측정에 필요한 시편의 형상은 습식 표면 가공절단기(Hydro-Abrasive Water-jet cutting system)을 이용하여 준비하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 자외선 경화거동 분석

Figure 2은 자외선 경화 수지가 광반응에 의한 경화 여부를 알아보기 위하여 FTIR-ATR 분석한 결과이다.

자외선 조사에 따른 photo-induced cross-linking이 분자 내 원자 간의 결합 구조에 따른 고유한 진동에너지 영역의 파장(2.5-25 μm=4000-400 cm⁻¹의 범위)을 흡수 후 방출하게 되는데 이러한 변화를 측정하여 monomer의 C=O stretching vibration (1730cm⁻¹)과 자외선 조사 후의 epoxy acrylate oligomer의 C=C 결합의 상대적인 농도 변화를 평가하여 경화도를 식(1)에 산출하였다⁸⁾.

Relative concentratng of UV cured group (%) =

$$\left(\frac{[A]_{1635}^{UV} / [A]_{1730}^{UV}}{[A]_{1635}^0 / [A]_{1730}^0} \right) \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

where,

[A]⁰₁₆₃₅ : IR absorbance at 1635cm⁻¹
before UV irradiation

[A]⁰₁₇₃₀ : IR absorbance at 1730cm⁻¹
before UV irradiation

[A]^{UV}₁₆₃₅ : IR absorbance at 1635cm⁻¹
after UV irradiation

[A]^{UV}₁₇₃₀ : IR absorbance at 1730cm⁻¹
after UV irradiation

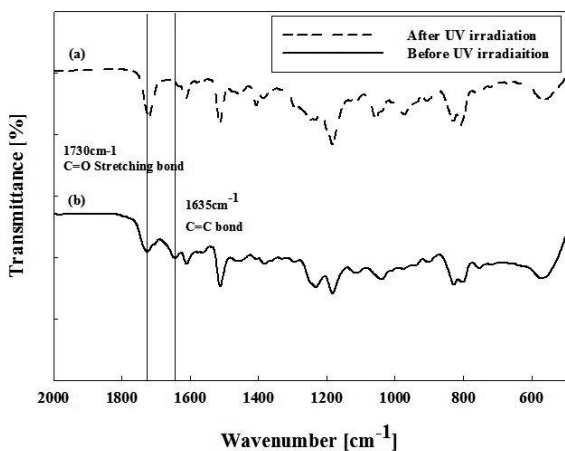


Figure 2. FTIR-ATR spectra of UV curing resin ; (a) After UV irradiation, (b) Before UV irradiation.

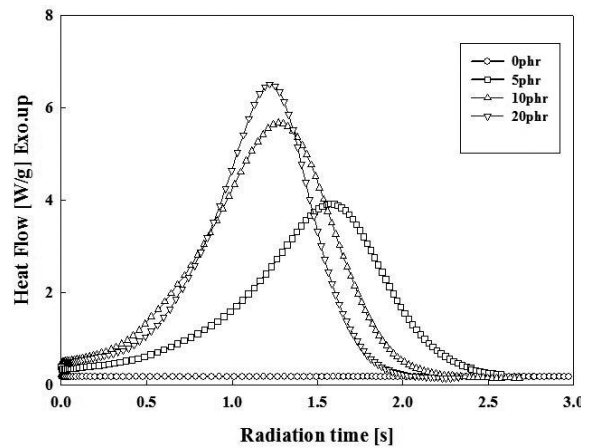


Figure 3. Photo-DSC curve of various UV curing resin content.

자외선 조사에 의해 epoxy acrylate의 C=C bond peak가 감소하였으며, 이를 통해 자외선 조사에 의한 에폭시 아크릴레이트가 성공적으로 합성된 것을 확인하였으며, 위의 식을 이용하여 광중합 전, 후 경화도를 계산한 결과, 자외선 조사에 의한 상대적인 전환율은 약 22.5%로 나타났다^{9,14)}.

다음은 자외선 경화형 수지의 함량에 따라 경화속도에 어떤 영향을 미치는지 알아보기 위하여 Photo-DSC로 수지의 광경화 특성을 조사하였다.

Figure 3은 자외선 경화형 수지의 첨가량에 따라 photo-DSC의 발열 곡선을 나타낸 것인데, 자외선 경화형 수지 첨가량에 따라 최대 발열량이 증가하고 그 반응속도가 향상되었음을 알 수 있었다. 이는 자외선 경화 수지의 올리고머의 이동성이 향상되었고 그로 인해 라디칼의 확산이 보다 원활하게 진행됨으로서 반응속도가 증가된 것으로 생각된다^{14,16)}.

동역학적 열분석(DMA)은 온도의 함수로서 저장탄성률과 손실탄성률을 측정하고, 광·열경화형 수지의 온도에 대한 tan δ와 저장탄성률의 관계를 Figure 4 (a), (b)에 각각 나타내었다. Figure 4의 tan δ 및 저장탄성률 vs. 온도 곡선에서 알 수 있듯이 자외선 경화 수지와 열경화 수지의 혼합 시스템의 유리전이온도는 5 phr에서 가장 높은 147.4℃을 나타내었고, 이는 두 혼합수지의 우수한 상용성과 함께 분자간의 물리적 얽힘 현상에 기인하는 것으로 판단된다^{7,8)}. 재료의 변형 시 열로서 방출되는 에너지의 양인 손실 탄성율과 재료의 강직성을 나타내는 저장 탄성율의 비로 계산되는

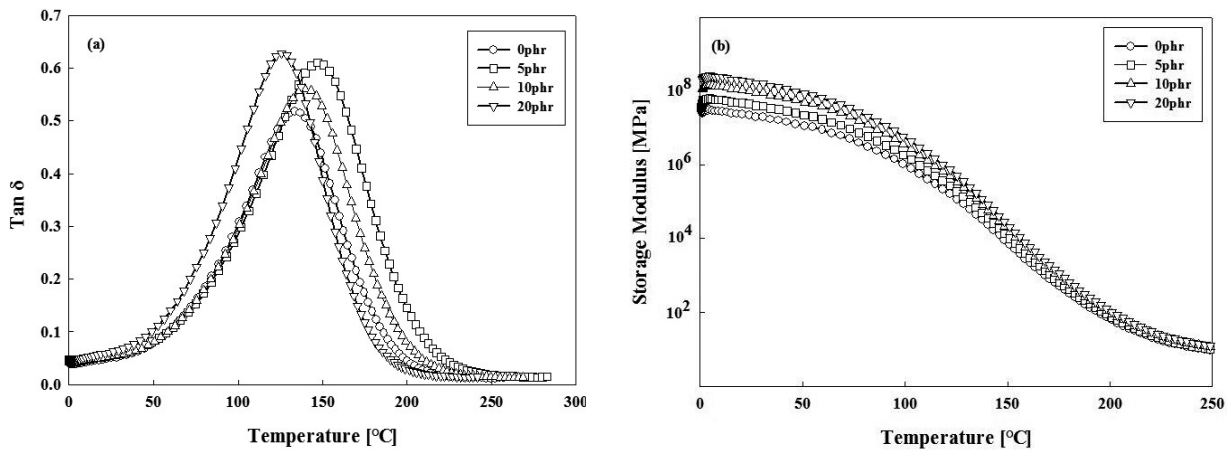


Figure 4. DMA curves of various UV-thermal dual curable resin (a) tan delta curves, (b) storage modulus curves.

tan δ 값으로 본 연구에서는 UV경화 수지의 함량이 증가할수록 저장 탄성률 값은 감소하였다. 모노머의 함량이 증가하면서 반응성이 증가하고 경화속도가 촉진되었음을 의미하며, 이에 따라 5 phr 함량을 첨가하였을 경우에는 tan δ 값이 증가하였다. 하지만 상대적으로 고함량인 10, 20 phr의 자외선 경화수지가 첨가되는 경우 tan δ 는 감소하는 것을 확인할 수 있었는데, 이는 두 혼합 수지 시스템에서의 두 수지간의 상용성 저하에 의한 것으로 판단된다.

Figure 4(b)의 온도와 저장탄성률의 관계를 보면 tan δ 값과 같은 경향을 갖는 것을 볼 수 있었는데, 이 역시 두 혼합 시스템에서 자외선 경화 수지의 급격한 경화반응이 두 분자간의 상용성 저하시킴으로 인한 것으로 생각된다.

3.2 광·열경화형 프리프레그의 tack성 분석

Figure 5은 접촉시간에 따른 광·열경화형 프리프레그의 tack성을 분석한 결과를 나타낸 것이다. 초기 probe가 프리프레그의 표면에 접촉하고 나서, 일정 시간이 흐른 후 tack성을 측정할 수 있었으며, 프리프레그의 tack성은 자외선 경화 수지 함량이 5 phr만 되어도 tack성은 감소한다. 또한 자외선 경화 수지 함량이 10 phr 이상으로 높아질수록 프리프레그의 tack성은 촉감적으로 느낄 수 없을 정도로 감소하는 경향을 보였으며, 이는 자외선에 의한 광경화 반응이 급격하게 일어남에 프리프레그의 표면이 부분 경화된 결과로 생각된다¹¹⁾.

3.3 광·열경화형 프리프레그의 기계적 물성평가

광·열경화형 프리프레그의 기계적 물성을 평가하기 위한 라미네이트 패널은 heating press로 제작하였으

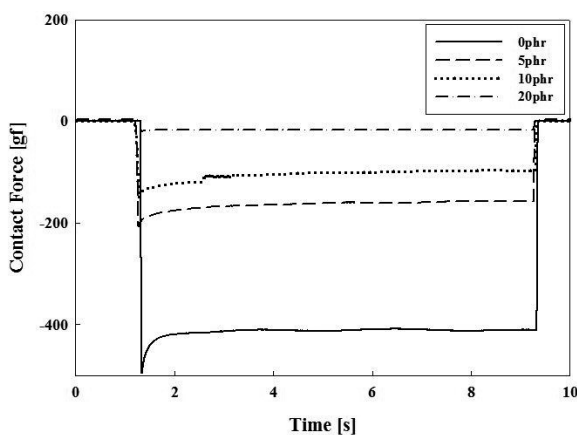


Figure 5. Probe tack test results of UV-thermal dual curable prepreg after UV irradiation.

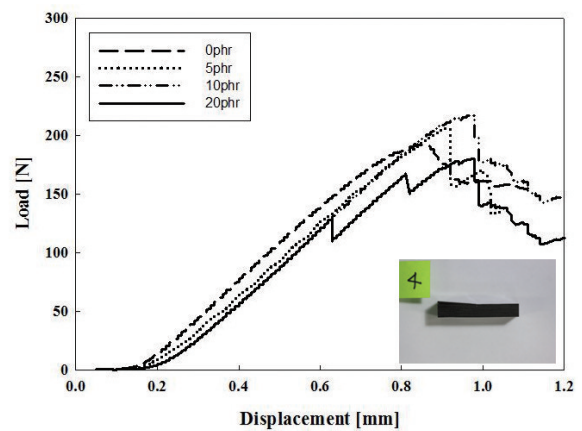


Figure 6. ILSS curve of laminated composite with various UV curing resin content.

Table 2. Physical properties of manufactured UV-thermal dual curing prepreg sample

Property	Sample code			
	0 phr	5 phr	10 phr	20 phr
Total areal weight (g/m ²)	367.0	365.6	374.1	366.5
Fiber areal weight (g/m ²)	201.8	205.4	203.5	204.2
Resin content (wt%)	45.0	43.8	45.6	44.6
Neat resin density (g/cm ³)	1.16	1.11	1.11	1.14
Laminate density (g/cm ³)	1.49	1.51	1.49	1.48
Volatile content (wt%)	0.91	0.87	0.90	0.90

며, 100 bar압력으로 150℃에서 10분간 성형하였다. 인장 및 굽곡강도 시편은 9장을 적층하였고, 면내 전단 강도 시편은 15장을 적층하여 제작하였다.

Table 2는 성형이 끝난 시편들의 자외선 경화 수지 함량에 따른 일반적인 성질을 나타낸 것이다.

Table 3은 3K 탄소직물 복합재료의 기계적 물성 값을 정리한 것이며, 인장 및 굽곡 시험결과 5 phr의 자외선 경화 수지가 혼합된 시편의 경우에는 강도 및 탄성률이 향상되는 경향이 나타났지만 그 이상의 함량에서는 오히려 기계적 물성이 저하하는 경향을 나타내었는데, 이것은 다음 Figure 6 ILSS 시험의 Load-displacement 곡선을 살펴보면 이러한 이유를 이해할 수 있다¹⁵⁾. 복합재료 파괴 메카니즘은 매트릭스 균열(계면 박리) - 균열 성장 - 층간분리 - 섬유파괴의 현상이 순차적으로 관찰되는 반면에, 광경화형 수지의 함량이 높아질수록 층간분리 현상이 주로 관찰되었다. 이와 같이 섬유강화 복합재료의 파괴거동 중의 하나인 층간파괴 (interlaminar fracture)는 층간분리이며, 복합재료

의 가장 취약한 층 사이의 면에서 발생하는 모드 I 파괴현상이 광·경화 수지의 첨가에 의해 지배적으로 나타났다. 이것은 앞에서 설명한 프리프레그의 tack 실험 결과에서 보는 바와 같이 자외선 경화 수지 함량이 높아질수록 자외선 조사에 따라 자외선 경화 수지가 급격하게 반응하여 프리프레그의 표면을 부분 경화하게 되었다.

이렇게 부분적으로 자외선에 의해 경화된 프리프레그를 여러 장 적층하여 시편을 만들 경우 프리프레그 층과 층 사이가 벌어지는 delamination이 발생하여 기계적 물성을 저하시키는 것으로 판단된다^{12,13)}. 하지만 상용성이 우수한 5 phr의 경우에는 강인화제 역할로써 외부 힘에 의해 발생하는 matric crazing 현상을 보완할 수 있도록 균열을 분산하여 층간전단강도 및 충격강도가 향상되는 결과를 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 열경화성 에폭시의 단점인 취성을 보

Table 3. Mechanical properties of UV-thermal dual cured composite

Mechanical properties		Sample code			
		0 phr	5 phr	10 phr	20 phr
Flexural	Strength (MPa)	784.5(±11.2)	807.0(±12.4)	811.0(±16.2)	800.8(±12.5)
	Modulus (GPa)	51.9(±13.8)	55.9(±13.8)	56.1(±14.8)	54.8(±13.2)
Tensile	Strength (MPa)	628.3(±10.0)	629.3(±10.7)	611.8(±11.2)	573.2(±13.6)
	Modulus (GPa)	49.2(±9.8)	55.1(±11.2)	49.5(±10.4)	48.8(±12.8)
ILSS	Strength (MPa)	75.3(±11.9)	77.6(±10.4)	68.7(±18.2)	62.1(±18.7)

완하기 위한 방법으로 일종의 강인화제의 역할을 하는 자외선 경화 수지 혼합한 수지를 개발하였으며, 이를 이용한 3K 평직물 프리프레그를 개발하고 이를 여러장 적층한 복합재료의 기계적 물성을 확인한 결과로써 다음과 같은 결론을 얻게 되었다.

1. 에폭시 아크릴레이트 올리고머, 모노머, 자유 라디칼 광개시제의 첨가한 자외선 경화 수지의 첨가량에 따른 광경화 거동을 분석 결과, photo-DSC의 발열 곡선에 변화가 나타났으며, 자외선 경화 수지 첨가량에 따라 최대 발열량이 증가하고 그 반응속도가 향상되었음을 알 수 있었다.
2. 광 · 열 경화형 수지의 상용성을 분석을 위한 동역학적 열분석(DMA)분석 결과, 자외선 경화 수지 5 phr 함량에서 가장 높은 유리전이온도를 나타내었고, 이는 두 혼합수지의 우수한 상용성과 함께 분자간의 물리적 얽힘 현상에 기인하는 것으로 판단된다.
3. 광 · 열 경화형 수지를 함침한 프리프레그 직물의 tack 특성 분석 결과, 자외선 조사에 의한 광경화 반응이 급격하게 일어나기 때문에 과량의 자외선 경화 수지를 함유할 경우에는 프리프레그의 표면이 부분 경화되어 물성을 저하시킨다.
4. 성형이 완료된 복합재료의 기계적 물성평가 결과, 자외선 경화 수지 10 phr이상을 함유한 복합재료는 프리프레그 표면의 부분 경화로 인해 층과 층 사이가 벌어지는 delamination이 발생하여 기계적 물성을 저하시키지만 상용성이 우수한 5 phr의 경우에는 강인화제로서의 역할을 하여 층간전단강도 및 충격강도가 향상되는 결과를 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 광역경제권거점기관지원 탄소밸리구축사업(R0003400)의 연구비 지원으로 수행되었음.

References

1. D. K. Seo, N. R. Ha, J. H. Lee, H. G. Park, and J. S. Bae, Property Evaluation of Epoxy Resin based Aramid and Carbon Fiber Composite Materials, *Textile Coloration*

and Finishing, **27**(1), 11(2015).

2. J. M. Park, Y. G. Park, Y. H. Lee, D. J. Seo, J. H. Lee, and H. D. Kim, Properties of Randomly Oriented Chopped E-glass Reinforced Unsaturated Polyester based Resin Composite, *Textile Coloration and Finishing*, **27**(3), 165(2015).
3. Y. J. Park, D. H. Lim, H. J. Kim, D. S. Park, and I. K. Sung, UV- and Thermal-curing Behaviors of Dual-curable Adhesives based on Epoxy Acrylate Oligomers, *Adhesion and Adhesives*, **29**, 710(2009).
4. K. Dietliker, P. K. T. Oldring, J. Griffith, and J. Guthrie, Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings Inks and Paints, *SITA Technology*, **3**(3), 113(1991).
5. M. Sangermano, S. Pegel, P. Potschke, and B. Voit, Antistatic Epoxy Coatings with Carbon Nanotubes Obtained by Cationic Photopolymerization, *Macromolecular Rapid Communication*, **29**, 396(2008).
6. D. Kunwong, N. Sumanochitraporn, and S. Kaewpirom, Curing Behavior of a UV-curable Coating based on Urethane Acrylate Oligomer: the Influence of Reactive Monomers, *SJST*, **33**(2), 201(2011).
7. F. Chen and D. Cook, Curing Kinetics and Morphology of IPNs from a Flexible Dimethacrylate and a Rigid Epoxy via Sequential Photo and Thermal Polymerization, *European Polymer J.*, **44**, 1796(2008).
8. S. Garoushi, P. K. Vallittu, and V. J. Lassila, Short Glass Fiber Reinforced Restorative Composite Resin with Semi-inter Penetrating Polymer Network Matrix, *Dental Materials*, **23**, 1356(2007).
9. D. Abraham and R. McIlhagger, Glass Fibre Epoxy Composite Cure Monitoring using Parallel Plate Dielectric Analysis in Comparison with Thermal and Mechanical Testing Techniques, *Composites Part A*, **29A**, 811(1998).
10. Y. C. Kim and B. H. Lee, Synthesis and Characterization of UV-curable Aliphatic Epoxy Acrylate, *J. of Adhesion and Interface*, **10**(4), 191(2009).
11. G. H. Koo and J. H. Kang, Breathable Waterproof Finish of PET Fabrics via Microporous UV Coating of Polyurethane Diacrylate, *Textile Coloration and Finishing*

- ing, **22**(3), 239(2010).
12. J. Y. Choi, D. J. Lee, and H. D. Kim, Preparation and Properties of UV-Curable Polyurethane Acrylates(I), *J. of the Korean Society of Dyers and Finishers*, **11**(4), 1(1999).
 13. S. M. Krishnan, Studies on Corrosion Resistant Properties of Sacrificial Primed IPN Coating Systems in Comparison with Epoxy-PU Systems, *Progress in Organic Coatings*, **57**, 383(2006).
 14. S. Ebnesajjad, "Handbook of Adhesives and Surface Preparation", Elsevier, Nederland, pp.221-243, 2011.
 15. S. Fawzia, R. Al-Mahaidi, and X. Zhao, Experimental and Finite Element Analysis of a Double Strap Joint between Steel Plates and Normal Modulus CFRP, *Composite Structures*, **75**, 156(2006).
 16. S. H. Kim, H. S. Chang, S. H. Park, and K. G. Song, Study on the Curing Properties of Photo-curable Acrylate Resins, *Polymer(Korea)*, **34**(5), 469(2010).