

고무 치공구와 필름 함침공정을 이용한 열가소성 장섬유 복합재료 성형공정 연구

김동욱***·안영선·이영관*·김성우**·남재도†

성균관대학교 고분자공학과, *성균관대학교 화학공학과, **경기대학교 화학공학과, *** (주)오리엔탈 공업
(2000년 7월 3일 접수)

Thermoplastic Film Infusion Process for Long Fiber Reinforced Composites Using Rubber Expandable Tools

Dong-wook Kim***, Young sun An, Young-kwan Lee*, Seong-woo Kim**, and Jae-do Nam†

Department of Polymer Science and Engineering, Sungkyunkwan University

*Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University

**Department of Chemical Engineering, Kyunggi University

***Oriental Industry Co, Ltd.

†e-mail: jdnam@skku.ac.kr

(Received July 3, 2000)

요약: 본 연구에서는 온도의 상승에 의하여 팽창하는 열팽창 기능을 가지고 있으면서 부피의 감소에 의하여 발생하는 압력의 손실을 상쇄시킬 수 있는 고무 치공구를 열가소성 고분자의 필름 함침공정에 적용하였다. 일반적인 압축성형공정에서는 온도의 상승에 의하여 수지가 용융되고 이에 수지가 함침됨에 따라 압력이 감소하지만, 고무 치공구를 사용한 경우에는 수지의 함침을 보상한 고무 치공구가 팽창하여 감소된 압력을 보상하기 때문에 급격한 압력의 강하를 억제할 수 있었다. 이 령계 수지의 함침에 따른 고무 치공구의 부피 팽창 그리고 이에 따른 수지 함침속도의 변화를 고려하여 고무 치공구를 이용한 필름 함침공정 모델을 제안하였다. 또한 고무 치공구를 사용하지 않는 일반적인 압축공정에 있어서 수지의 함침에 따른 섬유층 탄성력의 변화를 실험적으로 측정하여 단계적인 압축공정에 있어서 수지의 함침속도를 예측할 수 있는 모델을 제안하였다.

ABSTRACT: Thermoplastic film infusion process was investigated by using a rubber tool, which intrinsically contains a thermally-expandable characteristic and effectively compensates for the pressure loss caused by thermoplastic polymer infusion. Increasing temperature up to the melting temperature of matrix, the polymer melt subsequently infused into the dry fabric, but the pressure was successfully sustained by the rubber tool. Even with the decreased resin volume, the rubber tool produced sufficiently high elastic force for continuous resin infusion. Combining D'Arcy's law with the compressibility of rubber tool and elastic fiber bed, a film infusion model was developed to predict the resin infusion rate and pressure change as a function of time. In addition, the film infusion process without the rubber tool was viewed and analyzed by a compression process of the elastic fiber bed and viscous resin melt. The compressibility of fiber bed was experimentally measured and the multiple-step resin infusion was well described by the developed model equations.

Keywords: thermoplastic composite, film infusion, rubber expandable tool, long fiber reinforced composite.

서 론

열가소성 복합재료 또는 유리섬유강화 열가소성 복합재료 (GMT)는 생산 비용이 낮고 가벼우며, 높은 강도와 충격 강도 등이 뛰어나다. 또한 유지 및 보수가 비교적 손쉬우며, 수지의 재활용이 가능하다는 다양한 장점 때문에 건축, 토목 자재, 선박, 자동차 산업에 광범위하게 사용되고 있다.^{1,2}

그러나 열가소성 복합재료를 가공하는 것은 일반적으로 어렵다고 알려져 있는데, 이는 수지의 점도가 높고 이로 인한 큰 전단 응력이 생겨서 섬유층을 통과하는데 많은 시간이 걸리기 때문이다. 가공이 용이한 일정 수준으로 점도를 낮추기 위해 온도를 너무 올리면 수지의 분해가 일어날 수 있다는 점도 지적되어 왔다. 특히 장섬유 강화 복합재료는 긴 섬유를 끊어지지 않은 상태로 가공하여야 하기 때문에 특수한 기술과 장비가 요구되기도 한다.^{1,2} 이러한 공정상의 어려움을 극복하기 위한 다양한 방법이 시도된 바 있다. 여기에는 합침시에 완전히 중합이 진행되지 않은, 낮은 점도를 갖는 의사소성 수지 (pseudo-thermoplastic)를 사용하는 방법이나, 용제에 용해시킨 고분자를 사용하는 용해합침법 등이 사용되었지만, 남아 있는 용매를 제거하기에 어려움이 있었고, 용매가 빠져나간 자리에 기공이 생기는 문제가 지적되곤 한다.³ 이밖에 유동층 합침법,⁴ co-mingling and co-weaving^{5,6} 등이 있고, 이외에 실제 응용이 아닌 실험실 규모의 공정으로 필름 적층법과^{7,8} fiber surface polymerization 기법들이 시도되었다.²

이들 중에서, FIT process (fiber impregnated by thermoplastics)라는 이름으로도 알려진 유동층 합침법은 프랑스의 ATOCHEM에서 개발한 것으로 섬유 다발을 펼쳐놓고 10 μ m 정도 크기 (5~25 μ m in diameter)의 매우 작은 수지 분말을 통과시키는 것이다.⁴ 이때 열가소성 수지는 매우 작은 파우더 형태가 되어야 하는데, 이는 가공하는 비용이 비싸고, 섬유-수지의 고른 분포를 얻기 힘들 뿐 아니라 압출 등의 가공 공정을 거치면서 수지가 분해되지 않기 위한 열적 안정성이 있어야 하는 등 조건이 까다롭다.^{9,10}

Co-mingling과 co-weaving은 Commingled Yarn Technology로도 불리는데 “hybrid yarn” 개념

으로 미국NASA에서 처음 개발되었다 (celion carbon fiber+PBT, PET).¹¹⁻¹³ 이 방법은 고분자 수지를 방사하여 섬유상의 필라멘트 형태로 만든 후 이를 연속상의 섬유 보강재와 섞거나 (co-mingling) 직조하는 (co-weaving) 기법을 말한다. 일반적으로 저분자량의 낮은 점도를 가지는 수지는 co-weaving 공정을, 높은 분자량을 가지는 수지는 co-mingling 공정을 통해서 가공하는 것이 보통이다.⁵ 이 공정은 생산 비용이 비싸기 때문에 고성능 복합재료에 사용할 수 있으나 범용 복합재료에는 사용하는 것은 적합하지 않다고 알려져 있다.^{1,2}

규모가 작으나 손쉽게 적은 비용으로 열경화성 또는 열가소성수지 복합재료를 제조할 수 있는 필름적층법은 섬유층과 수지층을 번갈아서 적층한 후에 열과 압력을 가하여 수지가 섬유층으로 침투할 수 있도록 유도하여 컨설리데이션을 얻는 방법이다.^{7,8,14,15,17} 특히 수지층과 섬유층을 적절히 배치함으로써 가공시간과 interlaminar weld line을 조절할 수 있는 공법이다. 이때 기공 양을 줄이기 위해 진공을 걸기도 한다.^{16,22,23} 수지가 준결정성 수지인 경우 원하는 물성이 나타나는 결정화도를 조절하기 위해서 냉각 속도 (10 $^{\circ}$ C/min)를 조절하는 것이 필요하기도 하다.

이와 동시에 사용될 수 있는 고무 치공구 열팽창몰드 방법 (thermal expansion molding method)은 열팽창계수의 차이가 큰 고무 치공구를 사용하여 온도의 변화에 따른 부피 팽창의 차이로부터 컨설리데이션에 필요한 압력을 얻는 방법으로서 trapped rubber system이라고 불리기도 한다.¹⁸ 열팽창계수가 큰 고무 치공구를 상대적으로 적은 열팽창계수를 가진 금속 재질의 몰드안에 넣고 이와 함께 가공하고자 하는 적층된 시트를 넣거나 프리프레그를 넣어서 가열하면 팽창하는 고무 치공구에 의해 생성되는 압력으로 성형하게 된다.¹⁹⁻²¹ 이 열팽창 치공구를 필름 적층법에 사용하면 수지의 합침에 따른 압력의 감소를 효율적으로 보상하여 적절한 압력을 유지할 수 있는 것이다.

본 연구에서는 열팽창 치공구와 필름적층에 의한 열가소성 복합재료 성형공정을 연구하였다. 이 공정을 해석하기 위하여 D'Arcy's Law와 치공구의 열팽창에 따른 압력 형성관계 등을 결합한 모델을 제안하였는데 열팽창 치공구의 온도에 따른 팽창에 의한 합

침 현상, 고무 치공구를 사용하였을 때와 사용하지 않은 경우의 수지 함침 현상을 pseudo steady state (의사정상 상태)가정하에 예측하였고 이를 실험 결과와 비교하였다.

실 험

재 료. 본 연구에서 사용된 수지는 수평균 분자량 (M_n)은 37000, 무게평균 분자량 (M_w) 570000이고, MFI=3.6 (g/10 min)인 (주)대림의 폴리프로필렌 수지 (상품명 PP-164)를 사용하였다. 섬유 보강재로는 (주)강남정공의 E-glass급의 유리섬유를 사용하였는데 직경은 8-10 μ m이고 평직 (plain weave) 형태이며 표면은 메타 실란 계통의 범용 사이징인 A-187로 처리되어 있는 것을 사용하였다. 열팽창 치공구는 열 안정성과 화학 안정성이 우수하며 선형적인 열팽창계수를 갖는 실리콘 계통의 Airtech사의 제품인 Aircast 3700을 사용하였다.

고무 치공구의 열팽창계수를 측정하기 위하여 TA Instrument사의 TMA 943 (thermo mechanical analyzer)으로 상온에서 2.6 $^{\circ}$ C/min으로 온도를 상승시키면서 300 $^{\circ}$ C까지 측정하였다. 이때 시편의 두께는 1.4 mm였고 마크로 익스펜션 프로브 (macro expansion probe)를 사용하였다.

매트릭스로 사용된 폴리프로필렌의 가공이 가능한 온도를 결정하기 위하여 TA Instrument사의 미분 주사 열량계인 DSC 2910을 사용하여 폴리프로필렌의 녹는점을 측정하여 공정 온도를 결정하였고, Rosand Precision사의 모세관 레오미터를 사용하여 피스톤 속도를 0.5와 1 mm/min으로 조정하여 (shear rate : 22/s, 44/s에 해당하는 속도) 공정 온도에서의 폴리프로필렌의 점도를 측정하였다.

Woven Fabric Compressibility 측정. 몰드 안에 유리섬유를 100 $\times$ 100 mm의 크기로 잘라서 8장을 넣은 후 위쪽 몰드를 덮고, 두 몰드 사이의 거리를 측정 한 후, 만능 시험기의 크로스헤드를 1 mm/min의 속도로 압축시키면서 발생하는 스트레스를 측정하였다. 이때 LVDT (linear variable displacement transducer)값의 변화를 통하여 몰드 내부의 부피를 계산하고, 유리섬유 8장의 측정 한 무게와 알고 있는 밀도를 이용하여 유리섬유 자체의 부피를 계산하여

시간에 따라 증가하는 미충전 섬유 분율 ($V_{f, dry}$; unsaturated fiber volume fraction)을 계산할 수 있었고, 이때 섬유가 압축됨에 따라 발생하는 압력을 측정하였다. 같은 실험을 유리섬유 10장, 16장, 20장에 대해서도 시행하였고, 각각에 대해서 2차 압축, 3차 압축을 반복 시행하였다.

미충전 투과계수 (Unsaturated Permeability) 측정. 유리섬유의 투과계수를 측정하기 위한 방법으로 플런저와 캐비티 형태의 부분으로 이루어진 매치드 다이 (matched die) 타입의 몰드를 제작하여 사용하였다. 시료가 채워질 수 있는 최대 몰드 내부의 크기는 100 $\times$ 100 $\times$ 15 mm이고 플런저 부분의 벽은 16개의 나사를 이용하여 성형품의 탈착이 용이하도록 하였으며, 위쪽 판에는 몰드 안의 온도를 측정하기 위한 온도 측정 센서를 내부에서 표면 2 mm부근까지 장착할 수 있도록 삽입구를 뚫었고, 공정이 진행됨에 따라 발생하는 압력의 변화를 실시간으로 측정하기 위하여 만능 시험기에 연결하였다. 이때 사용된 만능 시험기는 United Calibration사의 SFM Smart-1이었다. 함침이 이루어지기 위해서는 폴리프로필렌의 녹는점인 167 $^{\circ}$ C 이상의 온도가 필요하므로 이를 위하여 같은 회사의 환경 조절 챔버를 사용하였다.

몰드 안에 유리섬유를 100 $\times$ 100 mm 크기로 4장 적층하여 넣고, 그 위에 필름 형태로 성형한 같은 크기의 폴리프로필렌을 부피 분율로 계산하여 40 : 60 (GF : PP)으로 넣었다. 온도를 폴리프로필렌의 녹는점 이상으로 올린 뒤 크로스 헤드의 스피드를 0.05 mm/min으로 천천히 압축하여 일정한 속도의 1-D 수지 이동을 유도하였으며, 이때 수직 방향으로 발생하는 압력을 로드셀로 측정하였다.

온도상승을 이용한 열팽창 치공구에 의한 함침공정 해석. 아래쪽 몰드 맨 밑에 높이 7 mm의 고무 치공구를 넣고, 그 위에 열처리시킨 100 $\times$ 100 $\times$ 2 mm 크기의 스테인레스 스틸 판을 넣었는데, 이는 고무 치공구에 의해 발생하는 압력이 균일하게 복합재료에 분배되도록 유도하기 위한 것이다. 특히 이는 고무 치공구 사용시 자유 부피를 고려하였을 때 유용하다. 맨 위에 1장의 폴리프로필렌 필름을 깔고 8장의 유리섬유를 넣고 다시 1장의 폴리프로필렌 필름을 적층하여 넣었다. 유리섬유와 폴리프로필렌의 부피 분

율은 40 : 60으로 정하였고, 따라서 최종 성형된 제품의 최종 섬유 분율은 40%가 된다 ($\phi_{f, wet}=40\%$). 각각의 원하는 부피를 맞추기 위하여 밀도와 측정된 시료의 무게를 이용하여 계산하였다.

위쪽 몰드를 덮고 만능 시험기의 로드셀과 연결한 후 이때의 몰드 사이의 두께를 측정하여 몰드 내부의 부피를 계산하였고 온도를 210 °C까지 올리면서 고무 치공구의 열팽창에 의한 압력의 증가를 시간에 따라 모니터 하였다. 몰드 안의 폴리프로필렌 수지가 용융점을 지나서 유리섬유 매트와 합침되어 들어감에 따라 감소하는 압력을 시간에 따라 모니터 하였다. 이때 환경 조절 챔버의 온도는 210 ± 3 °C로 조정되었다.

단계식 수지 합침공정. 고무 치공구를 사용하지 않은 상태에서, 몰드안에 4장의 유리섬유를 넣고 가운데 폴리프로필렌 수지를 쉬이트의 형태로 넣고, 그 위에 다시 4장의 유리섬유를 넣었다. 이 적층 방식은 수지의 섬유로의 합침 여부를 눈으로 확인할 수 있는 실험상 장점이 있다. 최종 적층판의 예상 섬유 부피 분율은 40%로 함량을 조절하였다. 온도를 210 °C까지 올린 후 0.6 mm/min의 크로스 헤드 속도로 10초간 압축하여 크로스 헤드를 고정시키고, 시간이 지남에 따라 합침에 의한 로드 (힘)의 감소를 관찰하였다. 더 이상 수지의 합침 (압력의 감소)가 없다고 판단될 때 다시 10초간 같은 속도로 압축하였고, 급격히 상승한 압력이 감소하는 현상을 관찰하였다.

결과 및 고찰

수지투과도와 섬유 압축 탄성력의 측정. 열가소성 복합재료 컨설리케이션 공정 및 수지 합침공정에서는 수지 압력에 의한 섬유층 내에서의 수지의 흐름이 발생하고, 탄성체적인 거동을 보이는 섬유층의 압축에 의하여 압력이 발생하게 된다. 수지가 충전되어 있는 프리프레그에 가해진 압력은 수지에 가해지는 압력과 섬유의 압축에 사용되는 압력의 합으로 나타낼 수 있다고 가정하기도 한다. 즉, 외부에서 가해지는 압력은, 비압축성 수지에 대해서는 합침을 유도하는 정압으로서의 작용을 하게 되고, 동시에 섬유층에 대해서는 탄성 거동을 보이는 섬유층의 압축을 일으킨다고 보는 것이다.^{1,2,17,24-26}

점도가 높은 열가소성 수지가 섬유층에 합침되는 현상을 해석하기 위하여 직조된 유리섬유의 두께 방향 (z)의 1차원적인 수지의 흐름을 porous한 매질에서의 유체의 흐름이라고 가정하면 D'Arcy's law는 다음과 같이 표현된다.²⁷

$$\nu = - \frac{S_{zz}}{\mu} \frac{dP}{dz} \quad (1)$$

여기서 ν 는 기공이 있는 다공층으로 유체가 흐르는 부피유량을 단면적으로 나눈 속도이고, μ 는 유체 (매트릭스)의 점도, z 는 흐름 방향으로의 유체의 합침거리를, P 는 압력을 나타낸다. 즉 dP/dz 는 위치에 따른 압력 구배를 나타낸다. S_{zz} 는 본 연구에서는 유리섬유 매트의 특성을 나타내는 상수로서 투과계수를 의미한다. 투과계수는 기공이 있는 매질의 다공성과 기공의 형상 (configuration)에 의존하는 값으로서, 예를 들어, 패킹되어 있는 상태, 유리섬유에 있어서는 섬유의 직경, 또는 섬유의 배치 구조 등에 따라 다른 값을 갖는다.

수직방향으로의 섬유층의 투과계수를 측정하기 위해서 매우 느린 속도 (0.05 mm/min)로 크로스 헤드를 압축하면서 발생하는 스트레스를 나타낸 것이 Figure 1이다. 기울기가 $(dP/dz)_\nu$ 에 해당하므로 식 (1)을 이용하여 다음과 같이 S_{zz} 를 구할 수 있다.

$$S_{zz} = \frac{\mu \nu}{-(dP/dz)_\nu} \quad (2)$$

이를 이용하여 본 연구에서 얻어진 유리섬유층의 투과계수는 수지의 점도가 1985.8 Pa·s일 때 $1.223 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ 이었다. 수지의 점도는 모세관 레오미터를 사용하여 210 °C에서 측정한 값을 사용하였다.

직조된 유리섬유를 압축하면서 측정한 effective stress (즉 압축 압력)를 섬유층의 밀착된 정도에 대하여 그린 곡선은 Figure 2과 같다. 수지가 섬유층에 합침되는 공정을 해석하는 경우엔, 수지가 합침되지 않은 부분의 분율을 미합침 섬유 부피 분율 ($V_{f, dry}$), 그리고 수지가 이미 합침된 부분의 분율을 일반적인 섬유 부피 분율 ($\phi_{f, wet}$)로 표현할 수 있을 것이다. 일반적으로 $V_{f, dry}$ 에 따라 발생하는 압력과의 관계를 나타내는 식으로 Gutowski 등이 제안한 관계식이

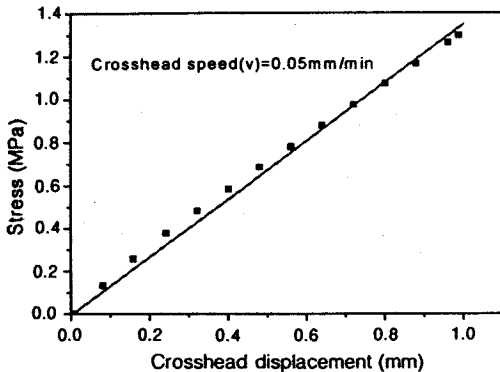


Figure 1. Permeability measurement of unsaturated fiber mat ($V_{f, dry}=0.2$) by using resin impregnation at a constant infusion velocity.

알려져 있으나²⁸⁻³⁵ 본 연구에서 사용된 섬유층의 경우에는 섬유층의 압력을 정량적으로 가능한 정확히 표현하는 것이 중요하므로 수학 모델 중 지수함수식을 이용한 모델로서 아래와 같은 식을 사용하였다.

$$\ln(P - P_0) = A + \frac{V_{f, dry}}{B} \quad (3)$$

이때 A, B는 상수로서 본 연구에서 사용된 유리섬유층의 경우엔 각각 -6.2666, 0.08338의 값을 얻을 수 있었다. Figure 2에서 볼 수 있는 바와 같이 모델식은 실험결과를 매우 정확히 표현하고 있다는 것을 알 수 있다. 섬유층은 압축이 진행됨에 따라 스트레스가 $V_{f, dry}$ 에 대해 비선형적으로 증가하는 경향은 보이는데, $V_{f, dry}$ 이 0.27이하인 점에서는 매우 낮은 압력이 측량되었고, 0.45이상에서 0.68까지 압력이 급격히 증가한다는 것을 알 수 있다.

이 식을 통하여 몰드 안의 $V_{f, dry}$ 만큼의 섬유층이 발생시키는 압력을 계산하여 이를 공정 해석에 이용하였다. 압축을 한 뒤 크로스 헤드를 올린 후 같은 시료를 다시 압축을 하였을 때, 스트레스 발생 거동 곡선이 오른쪽으로 조금씩 이동하는 것을 관찰할 수 있었는데, 즉 2, 3차 압축에서는 같은 $V_{f, dry}$ 에서 스트레스가 상대적으로 작은 값을 나타내는 것을 의미하는데, 이는 반복되는 압축을 통하여 섬유층간의 접촉부위가 손상되거나 패킹되어 있는 상태, 즉 배치구조(network geometry)의 변화에 의한 것으로 추

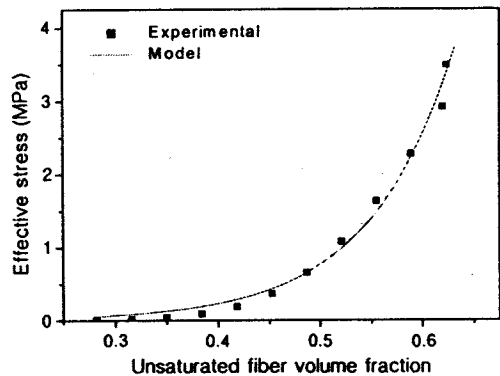


Figure 2. Effective compressive stress of glass fiber mat plotted as a function of unsaturated fiber volume fraction ($V_{f, dry}$).

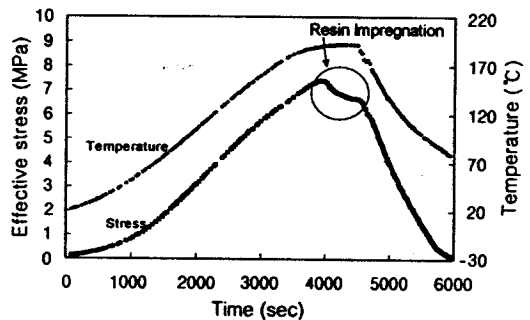


Figure 3. Resin infusion pressure induced by thermally-expandable rubber tool exhibiting resin impregnation process during isothermal holding at 190 °C.

정된다.^{29,31} 본 연구의 해석에서는 1차 압축 결과를 사용하였다.

Figure 3은 고무 치공구를 사용한 압축공정에서 시간에 따른 온도와 압력의 변화를 나타낸 것이다. PP수지의 녹는점은 167 °C인데, 함침이 본격적으로 시작되는 온도는 190 °C부근임을 알 수 있다. 온도가 190 °C부근에서 유지되는 동안 수지의 함침에 의해서 필름 형태로 차지하고 있던 수지의 부피가 감소하기 때문에 압력이 떨어지는데 초기의 7.4 MPa정도의 압력이 6.5 MPa이하로는 떨어지지 않는 것을 관찰할 수 있었다. 섬유층에 의한 압축으로 얻을 수 있는 압력이 최대 4 MPa인 것을 감안하면 당연히 고무 치공구에 의하여 추가적인 압력이 발생하기 때문에 6.5 MPa의 압력을 유지하는 것이며, 따라서 고무 치공

구를 사용하지 않는 경우보다 고무 치공구를 사용하는 경우가 합침이 더욱 효율적으로 진행될 수 있음을 알 수 있다. 합침이 일어나는 시간은 약 12-14분인 것을 알 수 있다.

고무 치공구가 닫힌 부피 (closed volume)에서 단순히 온도만에 의하여 팽창할 때 팽창비율은 thermal pressure coefficient에 의하여 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\gamma = \left[\frac{\partial P}{\partial T} \right]_V \quad (4)$$

온도에 의한 압력 변화를 γ 는 일반적인 소재의 경우 양의 값을 갖게 되는데, 본 연구에서와 같이 수지의 합침에 의하여 압력이 감소하는 경우에 γ 를 적용할 때에는 음의 값을 가질 수도 있다. 즉 Figure 3의 결과로부터 γ 를 계산한 결과가 Figure 4에 보여지고 있다. 합침이 시작하기 전 0-3800 sec 구간에서는 $\gamma=0.044$ MPa/K로서 일정한 값을 보이고 있다. 이 경우에는 수지의 합침에 따른 부피감소 등이 없기 때문에, 수지와 섬유의 고유 γ 값이 포함되어 있을 것으로 사료되나 주로 부피팽창계수가 월등히 큰 고무 치공구의 고유 γ 값으로 생각된다. 그러나 시간이 3800-4400 sec 사이에서 수지의 합침이 왕성하게 발생되는 부근에서는 γ 값이 급격히 감소하여 음의 값을 보여주고 있다. 4400 sec 이상에서는 수지의 합침이 완료되어 합침된 수지와 섬유층 그리고 고무 치공구 층이 결합된 γ 값을 일정하게 보여주며 이는 약 γ

$=0.058$ MPa/K이었다.

열팽창 치공구에 의한 수지합침 모델링. Dry fiber bundle내로 수지가 합침되는 공정에 있어서 수지의 front line을 시간에 대하여 구할 수 있다. 즉, 식 (1)를 일정한 유입 압력을 유지하는 공정 조건하에서, 적분하여 수지의 섬유층 안으로의 침투거리 (z)를 시간 (t)에 대한 함수로 나타내면 다음과 같이 표현된다.²⁴

$$z = \sqrt{\frac{2 \cdot S_{zz}}{\mu(1 - \phi_{f, wet})} \cdot (P - P_0)} t \quad (5)$$

이때 $\phi_{f, wet}$ 는 수지가 합침된 부분의 섬유 부피 분율로서 섬유의 spreading이 일어난 후의 분율을 의미한다. P 는 합침되지 않은 부위에 남아 있는 수지의 압력을 나타내며, 섬유 안으로 침투한 수지의 최전방(front)에서의 압력 (P_0)은 상압인 0으로 간주할 수 있다. 위 식에서 합침거리는 $\sqrt{t}$ 에 비례한다는 점을 알 수 있으며, 동시에 같은 합침거리에 도달하기 위하여 걸리는 시간은 압력 P 에 반비례한다는 점도 알 수 있다. 특히 $z \propto \sqrt{t}$ 에서 알 수 있듯이 z 는 합침 초기에는 급격히 증가하지만 시간이 흐를수록 증가율이 둔화되고 결국에는 매우 완만한 증가를 보인다는 것을 알 수 있다. 이는 실지 공정상 매우 중요한 사실로서 일정한 시간이 경과한 후에 공정을 계속하는 것이 경우에 따라서는 매우 비효율적인 것이다. 위 식은 공정 도중 압력이 완만하게 변화하는 공정에 적용하기도 하는데 이때에는 의사정상 상태가정이 사용된 것이다. 즉 합침이 발생하는 시간에 따라 침투거리 변화는 압력의 변화에 비하여 급격하기 때문에 일정한 시간 동안에는 압력을 상수로 간주할 수 있다는 것이다.

컨설팅데이션에 필요한 균일한 압력을 유지시켜 주는 도구로서 고무 재질 치공구를 사용하기 위해서는 몰드 안에서 발생하는 압력의 변화를 정량적으로 예측할 수 있어야 한다. 고무 치공구에 의해서 발생하는 압력은 벌크탄성율, K_R 에 의하여 표현될 수 있다.^{33,34} 열팽창 치공구는 열팽창계수가 금속 재질의 몰드보다 20배 이상 큰 값을 갖는다. 이를 이용하여 열팽창 치공구를 밀폐된 공간을 가지는 금속 몰드 안에 넣고 온도를 올리면 상대적으로 큰 부피 변화를 나타내는 열팽

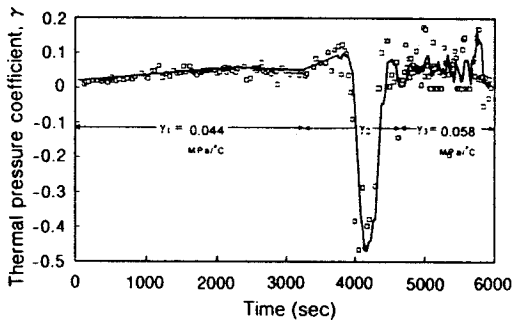


Figure 4. Thermal pressure coefficient plotted as a function of time during the same processing condition as Figure 3.

창 치공구에 의하여 압력이 발생하게 되고, 이 압력을 이용하여 컨실리테이션이 일어난다.²¹ 수지의 함침에 따라 감소하는 압력을 고무 치공구의 팽창을 이용하여 상쇄하도록 하는 것인데, 즉 수지가 섬유층으로 함침되면 섬유층 위에 존재하면서 함침되지 않은 필름형태로 남아있는 수지의 부피가 감소하고 이렇게 감소한 부피만큼 고무 치공구의 팽창이 발생하는 것이다. 즉 고무 치공구의 부피변화량과 압력과의 관계는 벌크탄성율의 정의에 의하여 표현될 수 있다.

특히 압력과 부피가 서로 선형적으로 변화한다는 가정을 이용하여 P_0 에서 임의의 압력 P 까지 적분하면 다음과 같은 관계를 얻을 수 있다.

$$P = P_0 - \frac{K_R}{V_{R0}} (V_R - V_{R0}) \quad (6)$$

P_0 는 초기압력으로서 함침이 시작되기 직전에 수지와 섬유층과 고무 치공구에 가해진 압력을 나타내며 본 연구에서는 상압인 0으로 간주할 수 있다. 이때 V_{R0} 는 P_0 에서 치공구의 부피를 나타낸다. 이 값은 결국 수지의 함침에 의하여 감소한 수지 필름의 부피와 동일한 값이라는 것을 알 수 있다. 즉 필름함침 공정에서의 $V_R - V_{R0}$ 는 양의 값을 갖게 되며 따라서 압력은 수지의 함침에 의하여 감소한다는 것을 알 수 있다.

이처럼 수지가 고무팽창 치공구에 의하여 수지가 함침되는 공정을 해석하기 위해서 식 (5)를 의사정상 상태라는 가정하에 적용할 수 있을 것이다. 즉 시간이 흐름에 따라 함침의 진행으로 인하여 몰드 내부에 자유 부피가 생기게 되고 이로 인해 이론상 고무 치공구의 압력이 떨어지게 되지만 이 압력의 변화가 시간에 대하여 완만하므로 압력을 일정하다고 가정하여 유도된 식 (5)을 사용할 수 있다는 가정이다. 이때 수지의 함침거리의 의사정상 상태가정을 적용시킬 수 있는 짧은 시간 동안에 일정한 압력 환경하에서 계산될 수 있다. 이때 수직방향으로의 함침거리 (z)는 2-D한 수평방향으로의 단위 면적 변화가 없는 몰드 환경에서는 곧 부피의 변화로부터 계산할 수 있다. 즉 z 만큼 수지가 섬유층으로 함침된 경우 섬유층의 빈 공간으로 침투한 수지는 결국 그 부피만큼 고무 치공구의 팽창을 유도하게 된다는 것을 알 수 있다.

이러한 물질보존의 관계를 표현하면 다음과 같다.

$$V_R - V_{R0} = z \cdot A \cdot (1 - \phi_{f, wet}) \quad (7)$$

식을 (6)식에 대입하면

$$P = P_0 - \frac{K_R}{V_{R0}} z A (1 - \phi_{f, wet}) = P_0 - \frac{K_R z}{L_{R0}} (1 - \phi_{f, wet}) \quad (8)$$

이때 $L_{R0} = \frac{V_{R0}}{A}$; 즉 초기 고무 치공구의 높이이다.

이를 식 (3)에 대입하면 다음과 같이 함침거리로 시간에 따라 얻을 수 있다.

$$z = \sqrt{\frac{S_{ZZ} t}{\mu(1 - \phi_{f, wet})}} \left\{ P_0 - P - \frac{z}{L_{R0}} (1 - \phi_{f, wet}) \right\} \quad (9)$$

$\phi_{f, wet}$ 는 수지가 함침된 부분의 섬유 부피 분율이며 최종적으로 만들어진 복합재료의 밀도와 무게를 이용하여 측정하였다. 본 실험에서 $\phi_{f, wet}$ 는 40%이었다. 결국 공정 해석을 위한 주요 모델식은 식 (8)과 (9)이며, 이 모델식들을 실제 공정과 비교하여 검증한 것이 Figure 5이다. Figure 5에서는 Figure 3에서 관찰된 결과에서 190 °C의 온도에서 실제 함침이 일어난다고 여겨지는 공정 중의 초기 400초간의 압력 감소 경향을 모델식과 비교한 것이다. 이때 사용된

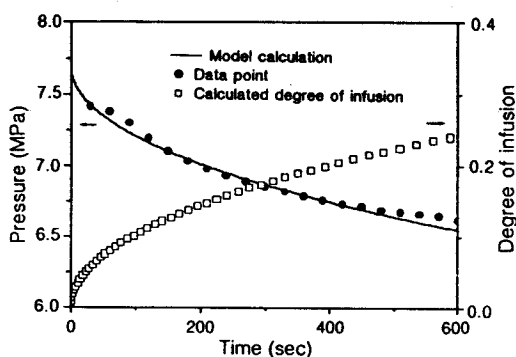


Figure 5. Model prediction of effective compressive stress compared with experimental data as a function of time. Model parameters used for prediction are $P_0 = 7.42$ MPa, S_{ZZ} (permeability) = 1.223×10^{-12} , μ (viscosity) = 1.9 KPa · s, $\phi_{f, wet}$ (fiber volume fraction) = 0.4, K (bulk modulus) = 8 MPa.

인자로서 섬유층의 투과계수(S_{zz})는 $1.223 \times 10^{-12} \text{ m}^2$, 수지의 점도(μ)는 $1.9 \text{ K Pa}\cdot\text{s}$, 고무 치공구의 bulk modulus는 8 MPa 로 하였다. 여기서 볼 수 있듯이 모델식은 실험결과를 매우 정확하게 묘사하고 있는 것을 알 수 있다.

섬유층의 탄성력에 의한 수지함침 모델링. 식 (5)에서 이미 논의한 바와 같이 고무 치공구를 사용하지 않은 경우에는, 수지는 함침의 초기에 비교적 급격히 함침이 되나 시간이 지나면서 함침깊이가 완만히 증가하기 때문에 효율이 떨어진다고 보여진다. 따라서 본 연구에서는 함침 압력을 시간에 따라 단계적으로 증가시키어 함침 효율을 증가시키는 방법에 대하여 연구하였다. 이 공정은 열팽창 치공구를 사용하지 않고 섬유가 압축됨으로써 발생하는 압력을 이용하여 함침을 유도하는 것으로, 주기적으로 압축을 일정량 가해줌으로써 함침에 의해서 감소하는 압력을 계속적으로 보충하기 위하여 고안된 방법이다.

Figure 6은 이 함침공정의 과정을 도식화한 것이다. Figure 6에서 보여주는 초기단계는 위판 물드를 아래쪽으로 이동시킴으로써 일정량의 압력을 섬유층과 수지층에 가한 상태이다. 이때 수지는 비압축성이라는 가정하에 압축되지 않는 반면 섬유층은 압축된다. 이때 미충전 섬유층이 압축되는 정도에 따라 발생하는 압력(P)과 $V_{f, \text{dry}}$ 와의 관계는 식 (3)으로 이미 결정된 바 있다. 시간이 지나면서 수지는 함침되고 z 만큼 함침된 상태를 함침단계라 하고 Figure 6에 이를 정의하였다. 여기서 L_{R0} 의 수지층은 L_R 로 감소하고, z 만큼의 두께만큼 수지가 함침되며, 미충전 섬유층은 $L - L_{R0} - z$ 로 감소하게 된다. 이때의 수지와 섬유층의 보존법칙을 각각 표현하면 다음과

같다.

$$L_{R0} = L_R + z(1 - \phi_{f, \text{wet}}) \quad (10)$$

$$(L - L_{R0})V_{f0, \text{dry}} = z\phi_{f, \text{wet}} + (L - L_{R0} - z)V_{f, \text{dry}} \quad (11)$$

따라서 Figure 6의 함침단계로 보여지고 있는 과정은 식 (3)에 의해 발생한 압력에 의하여 수지가 함침되는 과정이며, 이때 $V_{f, \text{dry}}$ 는 수지가 z 만큼 함침된 경우 다음과 같이 표현될 수 있다.³⁶

$$V_{f, \text{dry}} = \frac{(1 - L_{R0}/L)V_{f0, \text{dry}} - (z/L)\phi_{f, \text{wet}}}{(1 - L_{R0}/L) - (z/L)\phi_{f, \text{wet}}} \quad (12)$$

Flash land를 이용한 프레스공정에서는 물드의 두께 L 이 고정된다. 따라서 초기 수지층의 높이와 L 은 복합재료의 최종 수지함량을 결정하게 된다는 것을 알 수 있다. 즉

$$L_{R0} = L(1 - \phi_{f, \text{wet}}) \quad (13)$$

위 식을 식 (12)에 대입하여 정리하면 다음 관계를 얻을 수 있다.

$$V_{f, \text{dry}} = \frac{V_{f0, \text{dry}} - z/L}{1 - z/L} \quad (14)$$

여기에서 L 은 초기 섬유 높이, 즉, 함침이 시작되기 전의 섬유층의 높이를 나타낸다. 따라서 z/L 은 수지의 함침정도를 나타내게 되며 이 값이 1일때 함침이 완결된 것으로 본다. 함침이 진행되면서 수지는 섬유층과 같이 함침 영역으로 편입되면서 섬유층의 압력을 떨어뜨리는 효과를 발생시킨다. 위 식은 함침이 안된 섬유층의 섬유 부피 분율($V_{f, \text{dry}}$)이, 함침이 진행되면서 z/L 이 증가함에 따라, 감소하는 관계를 나타내고 있다. 그리고 섬유층의 압축에 의하여 모든 섬유층에 수지가 함침된 후에는 수지 내의 섬유가 spreading 되면서 균일한 섬유함량을 갖도록 섬유의 재분포가 발생한다고 가정할 수 있다.

Figure 7은 약 0.4 mm 의 두께를 0.6 mm/min 속도로 순간적으로 4회에 걸쳐 나누어 압축하였을 때 나타나는 압력의 변화를 시간에 따라 나타낸 것이다.

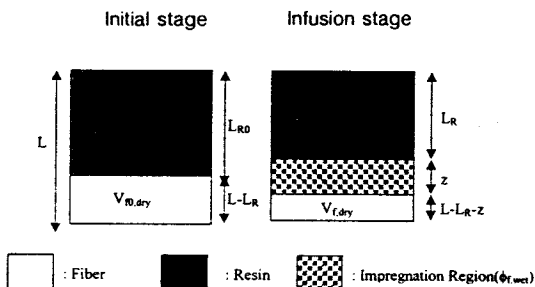


Figure 6. Schematic of impregnation process induced by fiber mat compressive stress.

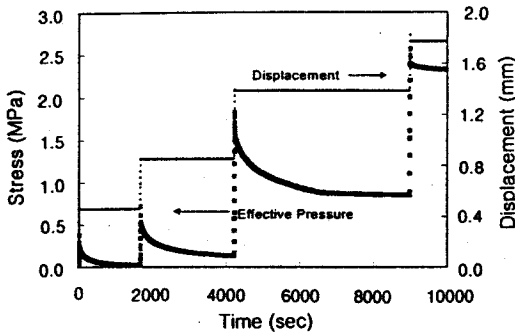


Figure 7. Compressive stress relaxation in multi-stage resin infusion process.

각각의 압축과정에서 압력은 점차 감소하는 경향을 보이고, 압축이 되는 동안의 크로스헤드 위치는 일정하게 유지된다. 이와 같이 압력이 감소하는 경향을 보이는 이유는 압축시 수지가 섬유층으로 함침되어 들어가면서 몰드안의 빈 공간이 생기는 것에 기인한다. 4번째 함침과정에서는 크로스헤드의 변화에 의해 순간적으로 압력이 상승한 후 압력의 변화가 거의 없는 것을 볼 수 있는데, 이것으로 4번째 함침과정에서는 함침이 대부분 완결되어 수지의 함침에 의한 압력 강하가 없다는 것을 알 수 있다. 이렇게 다단계 함침공정의 장점은 압력의 변화를 통하여 함침공정의 진행을 확인할 수 있고, 초기의 과도한 압력을 줄 때에 몰드밖으로 수지가 흘러나오는 문제점을 방지할 수 있고, 과도한 압력이 필요하지 않기 때문에 프레스의 용량을 감소시킬 수 있는 등 다양한 장점이 있을 것이다. 다만 이러한 다단계 압축시 발생하는 수지의 함침과정을 미리 예측하여 공정조건을 확립하는 것이 필요하다.

Figure 8에서는 Figure 7의 첫번째 압축과정을 의사정상 상태라는 가정하에 모델링한 결과와 실험치를 비교한 것이다. 이를 위하여 본 연구에서는 위에서 언급한 함침단계를 식 (3), (5), (14)으로 표현하여 함침길이와 압력 변화를 시간에 따라 계산하였다. 모델은 실험 결과를 매우 정확히 예측하고 있다는 것을 확인할 수 있으며 이를 통하여 다양한 다단계 함침 조건을 모델로서 검증하고 이를 통하여 최적 함침 압축 조건을 예상할 수 있으리라 생각된다.

Figure 9는 열팽창 치공구를 사용한 함침공정과 사용하지 않은 일반적인 프레스공정의 경우 함침공정

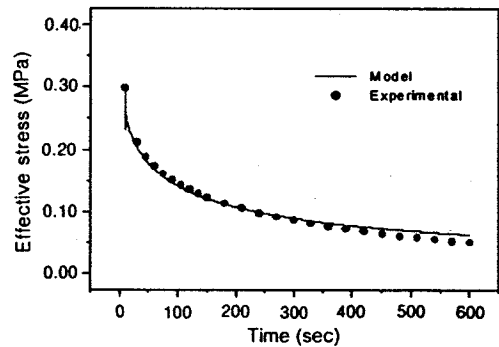


Figure 8. Resin infusion stress relaxation compared with model prediction. Model parameters used for prediction are $P_0=0.3388$ MPa, S_{ZZ} (permeability) $=1.233 \times 10^{-12}$, μ (viscosity) $=1.9$ KPa $\cdot$ s, $\phi_{f, wet}$ (fiber volume fraction) $=0.4$, K (bulk modulus) $=8$ MPa.

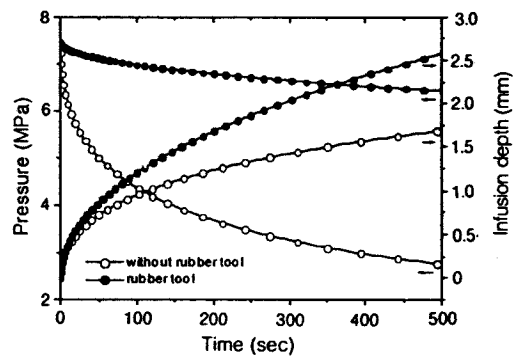


Figure 9. Model prediction of resin pressure and infusion depth as a function of time for the cases using rubber tool (—●—) and without rubber tool (—○—).

동안에 발생하는 압력의 변화와 함침길이를 모델식을 사용하여 계산한 결과이다. 그림에서 열팽창 치공구를 사용한 경우에는 압력 감소의 정도가 사용하지 않은 경우보다 월등히 작은 것을 볼 수 있다. 예를 들어, 열팽창 치공구를 사용한 경우에 100초 후 압력의 감소는 약 7%였지만 사용하지 않은 경우에는 약 42%가 감소하였다. 이러한 압력 감소현상은 함침길이에도 영향을 주어 열팽창 치공구를 사용한 경우 100초 후의 함침길이가 열팽창 치공구를 사용하지 않은 경우보다 약 1.26배가 큰 것을 볼 수 있다. 수지 함침공정에서 수지가 섬유층으로 함침되어 들어가면서 몰드안의 부피변화에서 기인하는 압력의 감소를

유발하는데, 고무 치공구를 사용하는 경우에는 고무 치공구가 팽창하여 압력을 생성하여 주기 때문에 몰드안의 압력을 유지시켜 준다. 이러한 영향으로 인해 고무팽창 치공구를 사용한 경우 압력의 감소가 적기 때문에 고무 치공구를 사용하지 않은 경우보다 합침효율이 월등히 크다.

결 론

본 연구는 점도가 매우 높아서 가공하는 방법이 매우 어렵다고 알려져 있는 열가소성 복합재료 성형공정에 있어서, 합침과 컨실리테이션을 동시에 완성할 수 있는 고무팽창 치공구와 필름적층 공정에 대하여 연구하였다. 섬유층 내에서 수지가 용융된 상태로 1-D 방향으로 흐르는 현상을 해석하기 위하여 D'Arcy's의 법칙을 이용하였고, 이에 필요한 압력을 설명하기 위하여 실리콘 계통의 고무 치공구와 섬유층 자체의 압축 스트레스를 측정하였다. 온도를 상승시키어 고무 치공구의 부피 팽창을 유도하여 합침을 수행하였고, 고무 치공구가 사용되지 않은 경우의 일반적인 압축 성형 공정을 단계적 압축을 통하여 수치합침을 개선하였다. 이러한 공정을 D'Arcy's law와 섬유층 또는 고무 치공구의 압축율을 결합하여 모델을 제안하였고 이를 실험을 통하여 검증하였다.

감사의 글: 본 연구는 한국과학재단 특정기초연구비(96-0502-0601-3)에 의해 수행되었으며 이에 감사사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. J. K. Kocsis, "Polypropylene: Structure, Blends and Composites", Chapman & Hall, London, 1995.
2. B. Z. Jang, "Advanced Polymer Composites: Principles and Applications", ASM International, 1994.
3. C. Filbert, *Proc. SPE Ann. Conf.*, 394 (1968).
4. R. V. Price, U.S. Patent 3,742,106 (1973).
5. A. J. Klein, *Advanced Composites*, 2(3), 37 (1987).
6. B. P. Van West, R. B. Pipes, and S. G. Advani, *Polym. Comp.*, 12, 417 (1991).
7. E. M. Silverman, *Polym. Comp.*, 8, 8 (1987).
8. D. M. Bigg and E. J. Bradbury, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 287 (1992).
9. Atochem Product Brochure, "Thermoplastic Polymers in Powders for Composites", 1984.
10. M. Thiede-Smet, M. Liu, and V. Ho, *34th Int'l. SAMPE Symp.*, 1223 (1989).
11. A. C. Handermann, *20th Int'l. SAMPE Conf.*, 681 (1988).
12. S. R. Clemans, E. D. Western, and A. C. Handerman, *Mater. Eng.*, 27 (1988).
13. E. M. Silverman and R. J. Jones, *SAMPE J.*, 33 (1988).
14. D. F. Hiscock and D. M. Bigg, *Polym. Comp.*, 10, 145 (1989).
15. D. M. Bigg and J. R. Preston, *Polym. Comp.*, 10, 261 (1989).
16. L. E. Letterman, U.S. Patent 4,622,091 (1986).
17. L. A. Carlsson and R. B. Pipes, "Experimental Characterization of Advanced Composite Materials", Prentice-Hall, New Jersey, 1987.
18. A. L. Peterson, R. A. Cull, and D. F. McMahon, *36th Int'l. SAMPE Symp.*, 959 (1991).
19. S. Erik and M. Robert, *J. Adv. Mat.*, 26, 2 (1994).
20. R. A. Cull, L. Jacobson, and D. F. McMahon, *36th Int'l. SAMPE Symp.*, 944 (1991).
21. M.-K. Ku, S.-W. Keum, Y.-K. Lee, J.-D. Nam, J. M. Hah, H. S. Choi, S.-H. Lee, and M. H. Suh, *Hwahak Konghak*, 36(4), 536 (1998).
22. R. J. Coldicott, T. Longdon, S. Green, and P. J. Ives, *34th Int'l. SAMPE Symp.*, 2206 (1989).
23. P. A. Hogan, *Proc. 14th SAMPE Tech. Conf.*, New York (1980).
24. H. H. Lin, S. Ranganathan, and S. G. Advani, "Consolidation of Continuous-Fiber System", ed. by S. G. Advani, Elsevier Science, 1994.
25. S. Y. Lee and G. S. Springer, *J. Comp. Mater.*, 24, 1270 (1990).
26. E. P. Calius, S. Y. Lee, and G. S. Springer, *J. Comp. Mater.*, 24, 1299 (1990).
27. H. D'Arcy, *Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon*, Dalmont, Paris, 306 (1856).
28. T. G. Gutowski and Z. Cai, *Proc. Manufacturing International*, 4, 13 (1988).
29. T. G. Gutowski, T. Morigaki, and Z. Cai, *J. Comp. Mater.*, 21(7), 172 (1987).
30. T. G. Gutowski, *SAMPE Q.*, 16(4), 58 (1985).
31. T. G. Gutowski, Z. Cai, S. Bauer, D. Boucher, J.

- Kingery, and S. J. Wineman, *J. Comp. Mater.*, **21**(7), 650 (1987).
32. W. I. Lee and G. S. Springer, *J. Comp. Mater.*, **33**, 661 (1988).
33. N. Alan, "Engineering with Rubber", Oxford University Press, New York, 1992.
34. J. Brandup and E. H. Immergut, "Polymer Hand Book", 3rd ed., Wiley, New York, 1989.
35. M.-K. Ku, J.-D. Nam, J. M. Hah, H. S. Choi, and B.-S. Kim, *Proc. The Polymer Society of Korea*, **22**(1), 210 (1997).
36. D.-W. Kim, "Thermoplastic Composite Molding Process Using Thermally Expandable Rubber Tool and Film Stacking Method", Master Thesis, Sungkyunkwan University, 1999.