

발포 복합재료 Pultrusion 공정에서의 발포 거동 해석

윤명석*·정재원*·이우일**

Analysis of the foaming behavior in pultrusion process of phenolic foam composites

MyungSeok Yun, JaeWon Jung and WooIl Lee

Abstract

An experimental and theoretical study was carried out to estimate the foaming characteristics in the pultrusion process of phenolic foam composite. For the experimental study, a lab-scale pultrusion apparatus was constructed. Methylene chloride(CH₂Cl₂) was used as a physical blowing agent, glass fiber roving was used as reinforcement and the polymer used was a resol type phenolic resin. Pultruded products were observed to count bubble size by a SEM(Scanning Electron Microscopy). For the theoretical study, a model for bubble growth in a gradually hardening resin was considered and solved for a few foaming conditions.

Key Words: 발포(Foaming), 펄트루전(Pultrusion), 페놀수지

1. 서 론

재료 내 10 μm 수준의 미세기포가 균일하게 분포되었을 때 발포 재료는, 미세기포를 포함하지 않았을 원 재료의 경우와 비견할 만한 기계적 강도를 가진다고 알려져 있다. 충격강도와 단열 특성, 전기적 절연 특성에 있어서는 원 재료 보다 우수하다는 연구 결과도 발표된 바 있다[1]. 그러나 실제 경우에 있어서 10 μm 수준의 기포를 균일하게 분포시키는 데에는 기술적 어려움뿐만 아니라 고가의 설비를 요구한다. 발포 플라스틱의 취약점으로 여겨져 왔던 기계적 강도는 유리, 탄소 섬유와 같은 강화섬유의 첨가로 향상될 수 있다. 재료 내에 기포를 전혀 포함하지 않은 순수 복합재료에 비하자면 다소 낮은 기계적 강도를 나타내지만, 건설용 목재의 대체 재료라는 관점에서 보면 훌륭한 대안이 될 수 있다[2].

일반적으로 복합재료의 기계적 강도는 강화섬유의 분율에 따라 큰 영향을 받는다. 이는 발포 복합재료의 경우에 있어서도 마찬가지이다. 이와 더불어 재료 내에 포함된 미세기포의 크기와 개수, 분포에 따라 영향을 받는다. 강화 섬유의 분율이 고정된 상태에서 기계적 강도는 재료 내에 포함된 미세기포의 크기와 개수, 분포에 따라서 크게 달라질 수 있다. 따라서 본 연구에서는 펄트루전 과정 동안의 기포 성장에 관해 공정 변수의 영향을 이론, 실험적으로 해석해 보고자 한다. 공정 변수로는 다이 가열 온도, 당김 속도 그리고 발포제의 함량을 고려하였다.

2. 수학적 모델링

펄트루전 공정에서 가열 다이는 단면보다 당김 방향으로의 길이가 긴 형태를 가지고 있다. 따라서 당김 방향으로의 열전도는 무시될 수 있다고 가정한다. 또한 수지는 함침된 파이버 다발과 일정한 당김 속도로 이동한다고 가정할 수 있다. 이러한 가정을 바탕으로 에너지 방정식은 다

* 서울대학교 기계항공공학부 대학원

** 서울대학교 기계항공공학부 대학원

음과 같이 표현된다[3].

$$\rho c V_p \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} (k \frac{\partial T}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y} (k \frac{\partial T}{\partial y}) + u''' \quad (1-a)$$

$$u''' = \Delta H_{cure} + \Delta H_{evap} \quad (1-b)$$

여기에서 V_p 는 당김 속도, ρ , c 그리고 k 는 각각 복합재료의 밀도, 비열, 열전도도를 나타낸다. 복합재료의 물리적 특성은 각 재료의 특성과 섬유 분율에 따라 표현될 수 있다. u''' 는 열 생성 및 손실 항으로서 수지의 경화에 따른 발열과 증발가스의 증발열을 나타낸다. 본 연구에서 수지의 경화에 따른 발열은 경화도의 함수로 표현하였고, 증발열은 발포가스 잔류도의 함수로 표현하였다[4].

$$u''' = \rho_r v_r \frac{d\alpha}{dt} H_R + \frac{dx_{evap}}{dt} f_{evap} \rho_r v_r h_{fg, evap} \quad (2)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = [k_1 + k_2 \alpha^m](1 - \alpha)^n \quad (3)$$

여기에서 H_R 은 단위 질량의 수지당 전체 반응열을 나타내고 α 는 경화도이다. x_{evap} 는 잔류 발포제의 양, f_{evap} 는 초기 발포제의 양, 그리고 $h_{fg, evap}$ 는 증발열을 나타낸다. 아래첨자 r 은 수지를 표현하고 v_r 은 수지 분율이다. m 과 n 은 상수, k_1 과 k_2 는 실험적으로 얻어지는 반응열 상수이다.

경계조건은 다음과 같다.

$$T = T_i, \alpha = \alpha_i \quad \text{at die inlet.} \quad (4-a)$$

$$T = T_{die} \quad \text{at die wall temperature.} \quad (4-b)$$

$$k(dT/dn) = h_c(T - T_\infty) \quad (4-c)$$

after the exit of the heating die.

여기에서 h_c , T_∞ , n 은 열전달계수, 주위온도, 복합재료 표면으로부터의 수직방향을 나타낸다.

기포 표면에서의 모멘텀 평형, 수지 내 가스의 질량 평형, 기포 내로 유입된 가스 질량의 평형을 고려하면 다음과 같이 표현할 수 있다[5-6].

$$\frac{dR}{dt} = \frac{(P_G - P_0)R}{4\eta} - \frac{\gamma}{2\eta} \quad (5)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{R}{r^2} \frac{\partial c}{\partial r} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial c}{\partial r}) \quad (6)$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{4\pi}{3} \frac{P_G R^3}{RT} \right) = 4\pi R^2 D \left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=R} \quad (7)$$

여기에서 R , η , D 는 각각 기체상수, 점도, 확산계수이다. r , R , c 는 각각 반경방향, 기포크기, 용해된

기체의 농도를 나타낸다.

초기 조건은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$R(0) = R_0, c(0) = c_0 \quad (8)$$

기포의 성장 해석에 있어 점도 변화를 설명할 점도 모델은 무척 중요하다. 그러나 대부분의 기존 점도 모델은 경화가 진행되어감에 따라 그 값이 부정확해지는 약점이 있다[7]. 이에 기존의 모델을 보완한 새로운 모델을 제시한다.

$$\eta = \eta_\infty \exp\left(\frac{U}{T} + C_1 \alpha + \frac{C_2}{\sqrt{(\alpha_f - \alpha)}}\right) \quad (9)$$

여기에서 η_∞ , U , C_1 , C_2 , α_f 는 재료 상수들이다.

해석을 간단히 하기 위하여 기포를 둘러싼 수지에서의 용해된 기체의 농도 변화는 거리에 대한 2차 함수로 가정하였다.

$$\frac{c_0 - c}{c_0 - c_w} = \begin{cases} \left(1 - \frac{r-R}{\delta}\right)^2 & \text{for } R \leq r \leq R + \delta \\ 0 & \text{for } r > R + \delta \end{cases} \quad (10)$$

여기에서 δ 는 농도의 경계층 두께, c_0 는 초기 용해 기체 농도, c_w 는 기포 벽면에서의 기체 농도이다.

2. 실험

본 실험에서는 LG Owens 코닝사의 E-Glass Fiber Roving과 강남화성의 OG-5000 페놀수지 그리고 발포제로 비등점 39.8℃를 갖는 염화 메틸렌이 사용되었다. 공정조건에 따른 영향만을 고려하기 위해 계면활성제나 기타 첨가제는 포함시키지 않았다. 다이의 길이는 600mm이며 너비와 높이는 각각 20mm, 10mm이다.

발포 복합재료는 다음과 같은 과정을 통해 제작된다. 하나의 저장소에 페놀 수지와 발포제, 다른 저장소의 반응 촉진제가 공급량이 고정된 두 개의 펌프에 의해 믹싱 헤드(Mixing head)로 유입된다. 믹싱 헤드에서 균일하게 섞인 수지는 Resin bath로 공급되고 Resin bath를 통과하는 섬유다발 내로의 함침이 이루어진다. Resin bath는 발포제의 증발을 막기 위해 섬유의 이송과 수지의 공급에 필요한 최소의 흡을 제외한 나머지 부분은 철저히 봉합된다. 함침된 섬유는 다이의 냉각, 가열 부분을 지나고 발포와 경화가 이루어진다. 냉각은 냉각수에 의해 이루어지며 이는 다이의 입구에서의 높은 온도로 인한 발포제의 손실을 막기

위함이다. 가열부는 PID제어기와 TPR(Thyristor Power Regulator)를 이용해 설정된 온도를 유지하였다. 경화된 발포 복합재료는 캐터필러 형태로 구성된 Puller에 의해 당겨진다. 이송속도를 조정하기 위해 전원공급부와 캐터필러 구동 모터 사이에 인버터를 설치하였다. 가열부의 온도는 60, 70, 80℃로 설정하였으며 다이 표면에서 측정된 온도분포는 Fig. 1과 같다. 당김 속도는 9.5, 19, 28.5, 38mm/min의 네 단계로 설정하였다. 발포제의 함유량은 전체 질량의 1, 3, 5%이다.

각 공정 조건에 따라 최종적으로 제작된 시편은 광학 주사 현미경에 의해 촬영되고 이미지 분석 프로그램에 의해 기포의 크기 및 개수가 계산되었다.

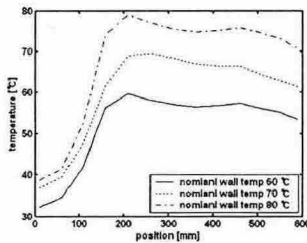


Fig. 1 열전대로 측정된 실제의 다이 내부 온도분포. nominal wall temp는 설정한 가열 온도를 말한다.

4. 결과

3.1 당김 속도의 영향

당김 속도의 영향을 고려하기 위해, 다이 온도와 발포제 함유량을 각각 80℃, 3wt%로 고정하고 당김 속도를 9.5, 19.0, 28.5, 38.0mm/min로 가변시켰다. 당김 속도가 증가함에 따라 기포 크기는 증가되는 경향을 보였다. 당김 속도가 빨라짐에 따라 다이 내에서 성형되는 수지는 상대적으로 가열 다이와 접촉하는 시간이 줄어들게 된다. 가열 시간은 수지의 경화에 중요한 영향을 미치게 된다. 일반적으로 열경화성 수지의 발포에 있어서 기포의 성장에 대한 주요한 힘은 기포 내의 압력과 수지의 점도를 들 수 있다. 이는 기포 성장에 있어 추진력과 저항력으로 여겨진다. 기포의 성장 시간은 짧은 시간 안에 이루어지게 되므로 기포의 성장이 개시될 시기의 기포 내부 압력, 점도 변화에 의해 큰 영향을 받게 된다. 기포 내부 압력은 온도의 함수이다. 비록 다이 내부의 온도가 균일하지는 않다고 하여도 당김 속도의

변화에 따라 그 값이 크게 차이를 보이지 않는다. 그러나 점도변화에 있어서는 당김 속도가 빨라짐에 따라 더디어지는 수지의 경화 진행정도에 의해 큰 영향을 받는다. 즉 당김 속도가 빨라짐에 따라 기포는 더 낮은 점도 증가 속도, 즉 전반적으로 낮은 저항력으로 인해 더 크게 성장할 수가 있는 것이다. 실험과 해석에서 모두 일치된 경향을 보였다(Fig. 2).

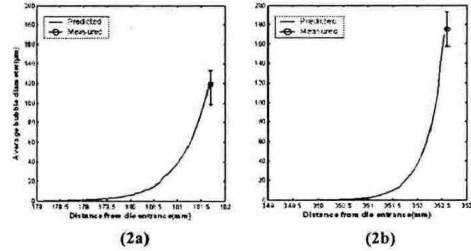


Fig. 2 Predicted bubble growth and the measured bubble size: a) pulling speed of 9.5mm/min, b) pulling speed of 28.5mm/min. The nominal die temperature was 80℃ and the mass fraction of blowing agent was 3wt%.

3.2 다이 온도의 영향

당김 속도와 발포제 함유량을 각각 9.5mm/min, 3wt%로 고정하였으며 가열온도만을 60, 70, 80℃로 변화시키며 발포 특성을 조사하였다. 온도의 증가에 따라 기포의 크기는 선형적으로 감소하였다. 60℃의 가열 온도를 적용한 경우, 다이 출구 부위에서 완전한 경화가 이루어지지 않았다. 이는 수지의 경화에 필요한 충분한 열을 가해주지 못한 결과다. 해석을 통해서도 알 수 있지만 온도가 낮아질 때 수지의 경화의 진행도는, 높은 온도를 적용했을 때에 비해 전반적으로 낮아지게 된다. 온도가 낮아질 때, 기포 내부의 압력이 작아지지만 그와 더불어 수지의 점도 상승 속도 또한 상당 수준 낮아지게 된다. 이는 기포 상승의 저항력이 낮아짐을 의미한다. Fig. 3에 측정된 기포의 크기와 해석 결과를 비교하였다.

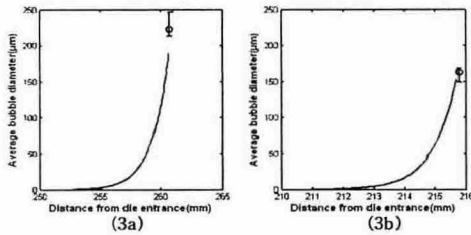


Fig. 3 Predicted bubble growth and the measured bubble size: a) Nominal die temperature of 60°C, d) Nominal die temperature of 70°C. The pulling speed was 9.5mm/min and the mass fraction of blowing agent was 3wt%.

3.2 발포제 함유량의 영향

당김 속도와 다이 온도는 9.5mm/min, 80°C로 고정되었으며 발포제의 함유량만을 1, 3, 5wt%로 변화시켰다. 발포제의 함유량이 증가됨에 따라 기포의 크기가 커지는 경향을 보였다. 발포제의 함유량이 증가하면 기포가 성장에 사용할 수 있는 발포 가스의 양이 풍부해 지게 된다. 성장하는 기포 내에 풍부한 발포가스가 유입되면 기포 내의 압력은 더욱 높게 상승할 수 있다. 또한 수지에 비해 점도가 낮은 발포제의 함유로 인해 점도가 낮아지며 점도의 상승 속도 또한 더디어지게 된다. 발포제의 양에 따른 기포의 크기 변화는 이와 같은 이유의 총체적인 결과이다(Fig. 4). 이는 또한 증가된 발포제의 함유량으로 인해 기포간의 병합(Coalescence)이 활발히 발생한 결과로도 볼 수 있다.

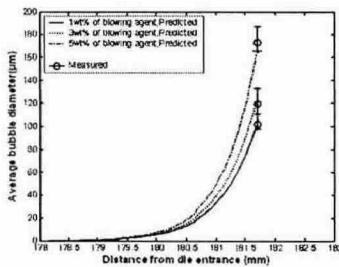


Fig. 4 Predicted bubble growth and the measured bubble size: The mass fractions of blowing agent were 1,3,5 wt%, respectively. the nominal die temperature was 80°C and the pulling speed was 9.5mm/min.

4. 결론

발포 복합재료에 대해 공정 조건에 따른 발포 거동을 살펴보기 위해 펄트루전 공정을 적용하였

다. 공정 모델을 제시하고, 모델의 검증은 위해 실험적인 해석을 함께 수행하였다. 주요한 공정 조건인 가열 온도, 당김 속도, 발포제 함유량의 변화에 따라 달라지는 발포거동을 미세형상의 비교를 통해 관찰하고 해석된 모델과의 비교를 수행하였다. 비교적 일치하는 경향을 보임을 알 수 있었다.

후기

본 연구는 과학기술부 국가지정연구실 사업과 교육부 두뇌한국 21 사업에 의하여 지원되었습니다.

참고문헌

- 1) F. A. Waldman, MS thesis, MIT, 1982
- 2) Goichi Ben, Akiko Shoji, Tomohiko Takimoto and Yoshio Aoki, Development of Pultrusion Techniques of Phenol Foam Composite, proceeding of 7th Japan International SAMPE, pp. 979-982, 2001
- 3) Kim, D.-H., Han, P.-G., Jin, G.-H. and Lee, W. I., A Model for Thermosetting Composite Pultrusion Process, J. of Composite Materials, 1997, Vol. 31, pp. 2105-2122.
- 4) Kamal, M. R. and Sourour, S., Kinetics and Thermal Characterization of Thermoset Cure, Polymer Engineering and Science, 1973, Vol. 13, pp. 59-64.
- 5) M. A. Shafi, K. Joshi and R. W. Flumerfelt, Bubble size distributions in freely expanded polymer foams, Chemical Engineering Science, 1997, Vol. 52, No. 4, pp. 635-644.
- 6) C. D. Han and H. J. Yoo, Studies on Structural Foam Processing. IV. Bubble Growth During Mold Filling, Polymer Engineering and Science, June 1981, Vol. 21, No. 9, pp. 518-53
- 7) M. R. Dusi, W. I. Lee, Ciriscloli and G. S. Springer, Cure Kinetics and Viscosity of Fiberite 976 Resin, J. of Composite Materials, Vol 21, 1987, pp. 243-261