

열가소성 수지 복합재료에서의 수지 함침

김태욱* · 전의진** · 이우일***

The Impregnation of Thermoplastic Resin into a Unidirectional Fiber Bundle

Tae-Wook Kim* · Eui-Jin Jun** · Woo-Il Lee***

ABSTRACT

Impregnation of molten thermoplastic resin into continuous unidirectional fiber bundles was investigated. The degree of impregnation is defined as the ratio between the number of impregnated fibers and the total number of fibers of a bundle. The degree of impregnation was modeled as a function of time, impregnation pressure, temperature and tow size assuming the radial inward flow through the fiber bundle is governed by the Darcy's law. The permeability was assumed to be constant.

Experiments were performed to evaluate the validity of the model. Today's T300 graphite fiber bundles and Polyetheretherketone(PEEK) resin was used. A fiber bundle and resin powder were put into a mold and pressure and temperature were applied. After a predetermined time, the sample was taken out and microphotographs of the cross-section were taken. From the microphotographs, the number of impregnated fibers was counted and then the degree of impregnation was determined. Experiments were also performed for different tow sizes. Good agreements were found between the model and the experiments rendering a confidence in the model.

1. 서 론

최근 우수한 성질의 열가소성 수지가 개발됨에 따라 열가소성 수지 복합재료가 관심의 초점이 되고 있다. 열가소성 수지 복합재료는 Shelf Life가 무한대이고, Post Processing이 가능하다. 열경화성 수지에 비해 공정시간이 짧으며, 환경에 대한 저항성이 큰 잇점이 있으나, 제조공정에 따른 여러 문제점 때문에 보다 많은 연구가 필요한 실정이다.

특히, Polyetheretherketone (PEEK) 수지 복합재료는 선진국에서 집중적인 연구 대상이 되고 있으며, 그 용융이 날로 확대되어 가고 있어, 전세계적으로 급격한 수요의 확대가 예상되고 있다.^{1,2,3)}

*복합재료실 연구원

**복합재료실 책임연구원

***서울대학교 공과대학 기계공학과 교수

이들 열가소성 수지 복합재료는 그 기지재료의 특성 때문에 기존의 열경화성 수지 복합재료와는 그 제조공정이 판이하며, 공정에 대한 연구가 아직 미비해 열가소성 수지 복합재료의 보편화에 가장 시급히 해결 되어야 할 점으로 미국을 비롯한 선진각국에서 특히 제조공정 최적화를 중심으로 연구를 집중시키고 있다.⁴⁾ 최적 제조공정을 위해 우선적으로 선행되어야 할 연구분야는 완벽한 수지합침 공정 및 프리프레그 중간의 Void 최소화 등을 들 수 있는데, 본 연구에서는 이 중 수지가 보강섬유에 합침되어가는 기구(Mechanism)를 이론적, 실험적으로 규명하므로써 최적 제조공정을 개발하고자 한다. 성형조건이 압력, 온도, 가압시간, 섬유다발 크기(Tow Size) 등에 따른 수지합침 기구를 모델링하여 이론 해석을 전개하였으며, 각 경우마다 실험적으로 입증하였다.

2. 이론해석

2.1 수지함침 기구(Mechanism)

복합재료의 구성물질인 보강섬유와 기지재료의 주된 역할은 응력을 감당하는 것과 섬유에 걸려있는 응력을 이웃하는 다른섬유로 전달하는 것이다.⁵⁾ 기지재료가 응력을 잘 전달하기 위해서는 기지재료가 섬유들 사이에 골고루 모두 다스며들어 함침이 잘 이루어지고 젖음성(Wettability)가 좋아야 한다. 기지재료가 섬유다발(Fiber Bundle)속에 함침될 때의 기구는 다음과 같아 생각 될 수 있다. 섬유다발내 여러가닥의 섬유들이 완전히 평행하고 직선이며, 외부 압력이 존재하지 않는다면, 다발바깥에서 안으로의 수지 유동은 일어날 수 없다. 우선, 외부 압력이 존재하지 않을 경우만을 생각한다면, 수지는 다발 바깥쪽의 섬유가 서로 교차하는 부분에서 모세관 현상에 의해 안쪽 섬유층으로 스며들고, 그 층에서는 “Channel”을 통해 표면장력에 의해 수지 유동이 일어난다. 외부의 압력이 가해질 경우는 앞에서 설명한 현상들을 가속화 시키게 되며, 이러한 현상이 반복되어 전체의 섬유가 학첨된다.

일반적으로 수지 함침도를 결정짓는 주요인으로 압력, 온도, 섬유다발크기, 가압시간 등을 들 수 있는데, 이들 요인중 압력의 영향이 가장 중요하며 복잡하다. 왜냐하면, 압력이 가해지면, 수지 유동이 증가하여 함침이 잘 되지만 수지 유동에 의해 섬유들이 안으로 오그라들게 되어 반경 방향으로의 수지 통과성(Permeability)이 낮아져 상대적으로 함침정도를 낮게하는 상반된 현상이 생긴다. 그러나 압력에 의한 수지 유동 효과가 통과성 감소효과에 비해 훨씬 지배적이어서 어느 정도 압력까지는 통과성 감소 효과는 무시될 수 있다.

수지의 합침 정도에 대한 온도 영향은 점도와 관계지을 수 있는데, 온도가 높아질수록 문자간의 거리가 멀어지고, 문자간의 결합력이 약해져 점도는 낮아진다. 점도가 증가하면 수지 유동이 낮아져서 합침정도는 낮아진다. 또한 섬유다발의 크기가 클수록, 수지합침 통로가 길어져 수지합침 정도가 감소되며, 가압시간도 변수가 될 수 있다.

2.2 모델링 및 이론해석

실제 복합재료 프리프레그의 제조 및 성형에는 여러가락의 섬유다발에 수지가 함침되지만 모델링을 위하여 섬유다발 중의 섬유 하나에 대해서만 해석하였다. 성형조건중 압력, 온도, 섬유다발 크기, 가압시간 등을 모두 고려하여 섬유다발 반경방향의 수지 유동을 Porous Media를 통한 유동으로 간주하여 Darcy's Law를 적용, 다음과 같이 기술할 수 있다.⁶⁾ 즉,

$$V_r = \frac{K}{\mu} \frac{dP}{dr} \dots \quad (1)$$

여기서, V_r 은 수지유동속도, K 는 통과성, μ 는 수지의 점도, dP/dr 은 반경 방향의 압력 구배이다. 이때, 통과성 K 는 앞절에서 언급한 바와 같이 압력의 함수이나, 수지유동속도는 압력의 영향이 섬유다발의 통과성 감소 효과보다 지배적이어서 압력과 무관한 상수라고 간주하였다. 또한 단위 시간당 질량이동(Rate of Mass)은

$$\dot{m} = \rho V_r (2\pi r) \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

이며, 여기서, ρ 는 수지의 밀도, r 은 섬유다발반경이다.(Fig.1) 식(1),(2)에서 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$\frac{\dot{m}}{2\pi\rho} \frac{dr}{r} = \frac{K}{\mu} dP \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

$r=r_o$ 일 때, $P=P_o$ 이며, $r=r_f$ 일 때, $P=P_a$ 라 하면, 수지함침시간, t 를 수지함침 정도 r_f 의 함수로 표현할 수 있다.

$$t = \frac{\mu r_o^2}{4K(P_o - P_a)} x \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

$$[2 \left(\frac{r_f}{r_o} \right)^2 \ln \left(\frac{r_f}{r_o} \right) + \left\{ 1 - \left(\frac{r_f}{r_o} \right)^2 \right\}]$$

수지함침도, D_{imp} 는

$$D_{imp} = \frac{\pi r_o^2 - \pi r_f^2}{\pi r_o^2} \quad \dots \dots \dots \quad (5)$$

이고, 식(4)를 다음과 같이 무차원화하면,

$$t^* = \frac{4K(P_o - P_a)}{\mu r_o^2} t \quad \dots \dots \dots \quad (6)$$

이며, 수지함침도, D_{imp} 와 무차원상수, t^* 와의 관계를 구하면 식(7)와 같다.

$$t^* = 2(1 - D_{imp}) \ln \sqrt{1 - D_{imp}} + D_{imp} \quad \dots \dots \dots \quad (7)$$

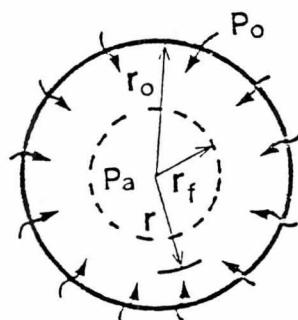


Fig.1. Radial resin flow

(6)에서, $P_o - P_a$ 는 압력크기, r_o 는 섬유다발크기, t 는 가압시간, μ 는 수지 점도로서 온도와 관계를

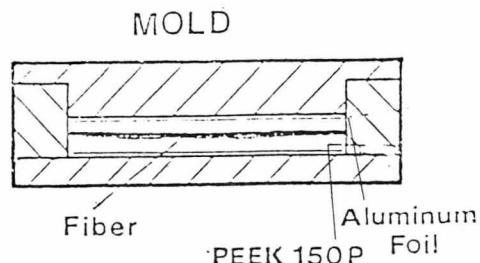


Fig.2. Mold

지을 수 있다.

3. 실험

수지 함침에 대한 이론적 모델의 입증을 위해 압력, 온도, 섬유다발크기, 가압시간 등의 성형 조건을 달리하여 열가소성 수지인 Polyetheretherketone (PEEK)가 보강섬유에 함침되는 정도를 실험하였다. 실험에 사용될 PEEK 150P 분말(ICI사)을 알루미늄 포일위에 펼쳐 놓고 진공오븐안에 넣어 진공분위기, 100°C에서 약 30분간 건조시킨다. 또한 보강섬유로는 탄소섬유(T300, Union Carbide사)를 사용하였는데, 이를 모울드에

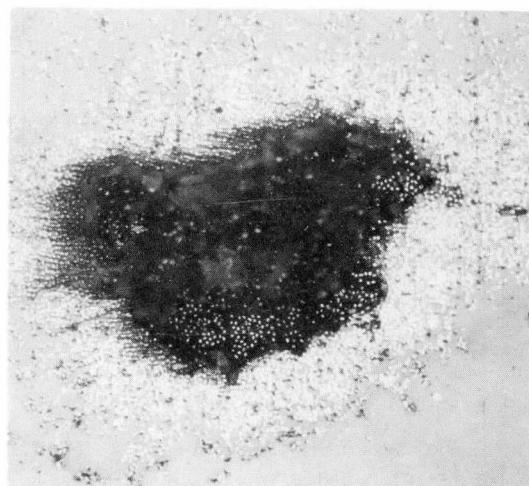


Fig.3. Microphotograph of the cross-section

넣기전에 Sizing을 제거하기 위해 MEK 액에 24시간 넣어 건조시킨다. 이렇게 하여 준비된 PEEK

분말 속에 탄소섬유 다발을 두 가닥 넣고, 섬유다발이 가능한 옆으로 펴지지 않고 둥글게 형성될 수 있도록 하여, 압력이 가해질 때 용해된 PEEK 수지가 밖으로 빠져나가지 못하도록 Fig.2와 같이 알루미늄 포일로 싸서 모을드 속에 넣는다.

실험은 압력, 온도, 가압시간, 섬유다발 크기를 달리하여 행하였으며, 온도 상승율, $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 승온하여 성형온도까지 올라간 다음, PEEK 수지가 충분히 용해되도록 약 10분간 그 상태로 유지한다. Fig.3은 PEEK수지가 섬유에 함침된 대표적 조작사진이다.

4. 결과 및 고찰

4.1 성형조건에 따른 함침

Fig.4는 압력크기에 따른 PEEK수지의 함침도의 모델링에 의한 이론해석치와 실험결과를 나타낸

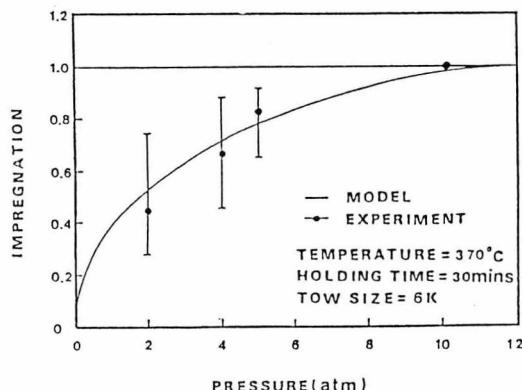


Fig.4. Degree of impregnation as a function of pressure

것으로, 이때의 성형온도는 370°C , 섬유다발 크기 6K, 가압시간 30분이다. 압력이 클수록 PEEK 수지함침도는 증가하여 10기압 이상에서 거의 함침됨을 알 수 있다. 대체적으로 이론치와 실험치가 거의 일치한다고 볼 수 있으나, 낮은 압력일수록 실험치 분산이 큼을 볼 수 있다. 이는 압력차에 따른 섬유다발의 통과성 및 함침될 때의

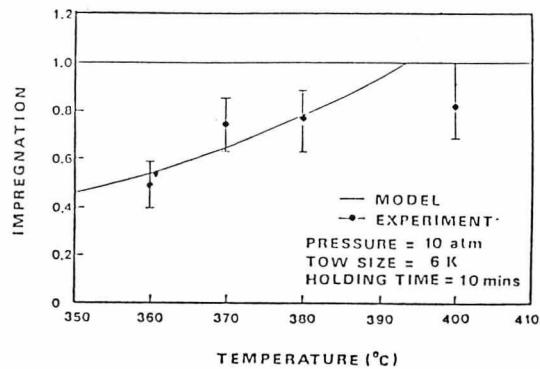


Fig.5. Degree of impregnation as a function of temperature

섬유다발 모양등이 달라지기 때문이라 사료된다. Fig.5는 온도변화에 따른 수지 함침도를 이론해석치와 실험치를 나타낸 것으로, 이때의 압력은 10기압, 섬유다발 크기 6K, 가압시간 10분으로 하여 구한 것이다. 이론해석에 의하면, 온도가 증가할 수록 함침도는 증가하여 약 390°C 에서 완전한 함침이 이루어진 반면, 실험결과로는 400°C 에서도 함침이 80% 정도 밖에 되지 않음을 알 수 있다. J. Hartness⁷⁾는 온도변화에 따른 PEEK수지 특성변화를 규명하였는데, Thermalgravimetric로 열적분해온도(Thermal Decomposition Temperature)가 400°C 임을 밝혀내고, 이 온도 이상에서는 무게손실(Weight loss)가 있음을 입증하였다. 본 실험에서 Hot Press 성형시 400°C 에 setting하여 실험 하였으나, 모을드의 Thermal Mass, Controller의 부정확 및 열전대에서의 오차 등으로 400°C 이상의 온도에서 머물게 되어 J. Hartness의 결과에 따라, PEEK수지의 변형으로 인해 수지 함침도가 작게 되었으리라 사료된다.

Fig.6은 섬유다발 크기에 따른 이론 및 실험의 함침도를 나타낸 것으로, 압력 10기압, 온도 370°C , 가압시간 20분에 대해서 행한 것이다. 실제 탄소섬유 제품은 섬유다발 크기가 1, 3, 6, 12K로 생산되는데 이 성형 조건 하에서는 1, 3K인 제품은 거의 함침될 수 있으나, 6, 12K인 제품은 압력의

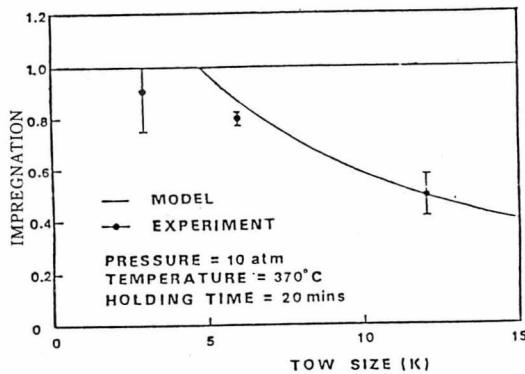


Fig.6. Degree of impregnation as a function of tow size.

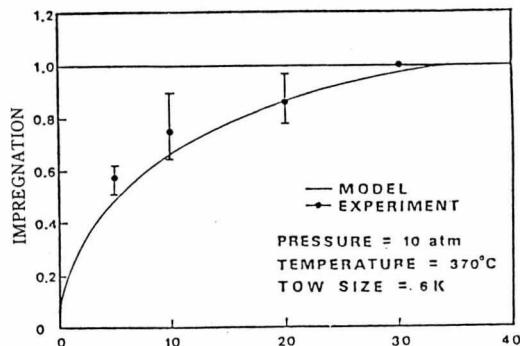


Fig.7. Degree of impregnation as a function of processing time.

크기나 가압시간등을 좀더 증가시켜야 함을 알 수 있다.

Fig.7은 가압시간에 따른 PEEK 수지 함침도를 나타낸 것으로서, 압력은 10기압, 온도 370°C, 섬유다발 크기 6K로 하여 실험한 결과와 이론해석치이다. 이론치와 실험치가 거의 일치함을 볼 수 있었으며, 가압시간이 길어질수록 수지함침도가 증가 하여 30분 이상 지나면 100% 함침됨을 알 수 있다.

5. 결 론

본 연구에서는 PEEK수지의 섬유에의 함침을 해석하기 위해 이론적 모델을 세워 연구한 결과, 다음과 같은 결론을 내렸다.

- (1) 열가소성 수지 복합재료의 최적 성형조건 규명을 위해 성형조건인 압력, 온도, 섬유다발 크기 및 가압시간 등에 따른 수지함침도를 모델링한 결과, 식(6)을 구할 수 있었다.
- (2) 수지함침도는 압력, 온도, 가압시간이 증가 할수록, 섬유다발 크기가 작을수록 증가함을 이론적, 실험적으로 입증하였다.
- (3) 수지함침도 결정 이론해석법으로 최적성형 조건을 구할 수 있음이 입증되었다.

앞으로는, 압력에 따른 섬유다발의 통과성, K를 모델링하여, 이론적으로 구하고, 실험적으로 입증하여, 본 연구 결과에 적용, 보다 나은 결과를 얻을 수 있을 것이다.



『참고문헌』

1. J.C. Seferis and L. Nicolais, 1983, "The Role of the Polymeric Matrix in the Processing and Structural Properties of Composite Materials," Plenum Press. New York.
2. C.N. Velisaris and J.C. Seferis, 1986 "Crystallization Kinetics of Polyetheretherketone(PEEK) Matrices," Polymer Engineering and Science, Vol.26, No.22, pp 1574-1581
3. T. Ishikawa, Y. Noguchi and M. Matsushima, 1987, "Processing Technique and High Fracture Toughness of Carbon Thermoplastic Composites," JSCM, vol. 13, pp.63-71
4. W. Soll and T. G. Gutowski, 1988, "Forming Thermoplastic Composite Parts," SAMPE Journal, pp.15-19.
5. R.K.Mallick, 1988, "Fiber Reinforced Composites," Marcel Dekker Inc. New York and Basel, pp.17-37.
6. A.C. Loos and G.S. Springer, 1983, "Calculation of Cure Process Variables during Cure of Graphite/Epoxy Composites," Composite Materials : Quality Assurance and Processing, ASTM STP 797, pp.110-118