

<연구논문>

## 섬유의 표면개질이 수지이동 성형공정에서의 유동특성 및 젖음성에 미치는 영향

김세현 · 이건웅\* · 이종훈 · 김성우\*\* · 이기준

서울대학교 응용화학부

\*대림산업 대덕연구소\*

\*\*경기대학교 화학공학과

(1999년 1월 30일 접수)

### Effects of Fiber Surface Modification on the Flow Characteristics and Wettability in the Resin Transfer Molding Process

Sehyun Kim, Geon Woong Lee\*, Chong Hoon Lee, Seong Woo Kim\*\* and Ki-Jun Lee

Division of Chemical Engineering, Seoul National University

\*R&D Center, Daelim Industrial Co., Ltd.

\*\*Department of Chemical Engineering, Kyonggi University

(Received Janury 30, 1999)

#### 요 약

수지이동 성형공정에서 섬유직조가 수지에 의해 함침될 때 발생하는 기공 또는 나쁜 젖음성은 최종 성형품의 물성 저하에 심각한 영향을 미치게 된다. 본 연구에서는 수지이동 성형공정에서의 이러한 문제점을 극복하기 위한 기초 데이터를 제공하기 위하여, 실란 커플링제를 사용한 섬유의 표면 개질이 수지의 유동특성과 수지와 섬유 사이의 젖음성 및 기공함량에 미치는 영향을 조사하였다. 빔 형태의 금형을 대상으로 에폭시 수지와 평직형태의 유리섬유를 사용하여 미시적인 유동가시화 실험 및 경화실험을 수행하였다. 섬유의 표면을 개질함으로써 수지와 섬유 사이의 동적 접촉각이 감소하고 위킹속도는 증가한 것으로 나타났으며, 이러한 결과로부터 본 연구에서 사용한 화학적 표면개질이 섬유직조의 젖음성 및 미시적 흐름 거동을 향상시킬 수 있는 중요한 요인임을 확인할 수 있었다. 또한 수지의 높은 온도와 낮은 침투 속도는 동적 접촉각을 감소시키기 위한 중요한 가공 변수임을 알 수 있었다. 그러나 섬유직조의 투과성은 표면을 개질하였을 경우 오히려 감소하였는데, 이는 젖음성의 향상으로 인하여 수지와 섬유 사이의 접촉시간의 증가에 기인하는 것으로 생각된다. 마지막으로 경화공정을 통해 제조된 시편의 기공 함량을 측정 비교한 결과, 표면개질은 수지이동 성형공정에서의 기공형성에도 중요한 변수로 작용하여, 수지와 섬유 사이의 젖음성을 향상시키고, 최종 성형품의 기공함량을 감소시킬 수 있었다.

**Abstract**—Flow-induced voids during resin impregnation and poor fiber wetting have known to be highly detrimental to the performance of composite parts manufactured by resin transfer molding(RTM) process. In this study, in order to overcome these serious problems encountered in RTM, the effects of surface modification by using silane coupling agent as a surface modifier on the flow characteristics, the wetting between resin and fiber, and void content were investigated. For the experiments of microscopic flow visualization and curing in a beam mold, glass fiber mats having plain weaving structure and epoxy resin were used. Modifying the fiber surface was found to result in a significant decrease of dynamic contact angle between resin and fiber and increase of wicking rate. Therefore, it was confirmed that the surface modification employed in this study could improve the wettability of reinforcing fibers as well as micro flow behavior. In addition, It was revealed that high temperature and low penetration rate of the resin are more favorable processing conditions to reduce the dynamic contact angle. However, surface modified fiber mat was found to have lower permeability than the unmodified one, which may be explained in terms of the decrease of contact time between resin and fiber owing to improvement of wetting. It was also exhibited that surface modification had a significant influence on void formation in RTM process, resulting in a decrease of overall void content due to the improvement of wetting in cured composite parts.

**Keywords:** Resin transfer molding process, Surface modification, Dynamic contact angle, Wicking rate, Wettability

#### 1. 서 론

고분자 복합재료는 기계적, 물리적 그리고 열적 특성의 향상을 위해서 고분자 수지에 섬유나 운모, 금속가루 등의

강화재를 물리적으로 혼합해서 만든 재료이다. 이러한 복합화를 통해 고분자 재료 자체가 갖는 물성보다 뛰어난 물성을 가진 재료를 얻을 수 있다. 이 재료는 기지재료인 고분자 물질 자체의 고성능화와 사용자가 원하는 목적에

맞는 방향으로의 성능 향상을 기할 수 있는 다양한 강화재의 개발 및 복합화 방법과 공정 등의 개선을 통해서 그 성능이 날로 향상되어 가고 있으며, 그 용도와 사용량이 증가하고 있다. 한편, 복합재료 제조에 사용되는 물질의 개발 및 특성 파악은 항상 고분자 물질의 가공조건을 염두에 두고 행해져야 하며, 복합재료의 물성 향상 및 생산원가의 절감 등에 지대한 영향을 미치는 실제 성형공정의 설계 및 성형 조업조건 최적화에 대한 연구가 필요하다.

수지이동 성형공정(RTM)은 앞에서 이미 언급된 여러 장점들을 지닌 대표적인 성형공정으로서 최근에 그 중요성이 크게 부각되고 있다. 특히 대량이나 중간량의 생산을 요구하는 제품을 큰 설비투자 없이 단기간에 안정되게 생산할 수 있을 뿐만 아니라, 수지이동 성형공정으로 만들 수 없는 제품은 없다고 할 정도로 융통성이 대단히 큰 공정이다[1].

수지이동 성형공정이란 미리 특정한 형태의 직조상 섬유를 금형 내에 채우고 수지를 충전 또는 함침시킨 후 금형 외부에서 적절한 열을 가하여 경화시키는 공정이다. 오토클레이브 공정에 비해 낮은 압력에서 수행되는 공정이기 때문에 크기가 큰 제품을 만드는데 유리하고, 금형에 고압이 걸리지 않으므로 금형 제작이 용이하며 설비투자비를 절감할 수 있다. 공정 순환시간이 짧기 때문에 작업비용이 적게 들고, 프리프레그를 사용하지 않으므로 섬유직조의 보관이 용이하다. 또한 기계적 압축에 의해서 형태가 만들어지는 것이 아니라 수지의 유입에 의해서 압축되기 때문에 복잡한 3차원 구조의 성형이 가능하다. 그러나 건조한 섬유직조 내를 수지가 공기를 밀어내면서 차들어가는 공정이므로 젖음성이 다소 떨어질 수 있으며 기공이 형성되기도 한다[2].

수지이동 성형공정에서는 섬유직조와 수지가 함침과정을 통하여 접촉을 하게 되고, 이 때의 상태가 경화공정을 거쳐 최종 물성에 영향을 미치게 되므로 함침공정에서 수지의 유동특성 파악이 요구된다. 함침공정은 수지의 화학유변학적 특성과 표면장력, 섬유직조의 배향, 구조, 기공률 그리고 섬유직조와 수지 사이의 계면특성의 영향을 받는다. 특히 섬유직조의 투과성과 수지의 표면장력이 함침공정에 가장 큰 영향을 미치는 변수인데 반해 이와 관련된 연구는 미진한 편이다.

복합재료 제조공정에서 수지가 섬유직조 내로 함침되면서 충전될 때의 수지유동에 관한 연구는 다공성 매질에서 유체의 유동에 대한 Darcy의 법칙을 적용함으로써 거시적이거나 정량적으로 수행되었다. 그 동안 많은 연구자들은 열경화성 수지로 함침된 프리프레그 내를 수지가 흐르는 정상상태에서의 투과계수를 측정하여 실제 오토클레이브 공정에 적용하는데 초점을 맞추어 왔다[3]. 그러나 수지이동 성형공정에서 수지와 공기가 자유표면을 형성하면서 건조된 섬유직조에 함침될 때의 비정상상태의 투과계수를 구하기 위한 실험적 방법이 요구되었다. 함침공

정에 수반되는 수지유동은 섬유직조인 다공성 매질에의 투과계수, 그리고 고분자 수지의 물리적, 유변학적 성질에 의존하는 것으로 알려져 있으며, 투과계수는 섬유직조의 대부분이 비등방성 구조이므로 수지유동 방향에 의존한다. 비등방성 섬유직조의 타원형 유동에 대해서 이방향성의 비정상상태 투과계수를 실험적으로 동시에 측정할 수 있는 방법이 제시되었고, 실제로 이를 여러 가지 종류의 섬유직조에 적용시켜 투과계수에 영향을 미치는 섬유직조의 구조에 관한 연구가 수행되었다[4,5].

수지의 표면장력은 복합재료 공정에서 수지에 의한 섬유직조의 젖음성을 결정하는데 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 좋은 젖음성은 양질의 복합재료의 제조와 최종 성형품의 물성 향상에 필수적이다. 또한 표면장력은 모세관압에 따른 구동력을 유발시켜 건조된 섬유직조를 따라 흐르는 함침공정의 가공성을 개선할 수 있다. 일반적으로 모세관압 효과는 수지의 표면장력, 섬유와 수지간의 접촉각, 섬유직조의 구조, 기공률, 섬유직경, 기공의 배열 형태 등의 영향을 받는다. 섬유직조의 비정상상태 투과계수와 모세관압은 동시에 측정할 수 있으며, 이들 결과로부터 기공률이 낮은 경우에는 저압공정에서 수지 주입압력에 비해 모세관압을 무시할 수 없음이 알려졌다[6].

한편, 고분자 복합재료에 사용되는 섬유강화재들은 좋은 젖음성이 필수적인 조건이다. 대부분의 복합재료의 결합은 매트릭스로 사용되는 수지에 의한 강화재 섬유의 나쁜 젖음성에 기인하기 때문이다. 수지에 대한 섬유직조의 젖음성을 결정하는데 중요한 역할을 하는 것은 수지와 섬유 사이의 계면특성이다. 복합재료의 계면은 외부에서 가해지는 충격에너지나 응력, 변형 등을 수지에서 섬유로 전달해 주는 역할을 한다. 또한, 복합재료의 두 상 사이의 간격을 줄여줌으로써 복합재료에 습기, 가스 및 화학약품의 선택적 투과를 감소시켜 줄 수 있다. 이와 같이 섬유와 수지 사이의 계면은 복합재료에서 중요한 역할을 하는데, 계면 개질을 통해 복합재료의 물성은 크게 향상될 수 있다.

섬유를 표면 개질하는 목적은 크게 세 가지로 나눌 수 있다. 첫째로 수지와 섬유사이의 상용성을 증가시키는 것이고, 둘째는 함침공정에서 수지가 쉽게 섬유직조 속으로 투과될 수 있게 하는 것이고, 셋째는 수지의 충전과 함침공정에서 모세관압을 증가시키는 것이다. 그 중 가장 대표적인 것이 섬유표면을 산화 개질하여 극성 관능기를 도입하는 방법으로써 섬유의 종류와 특성에 따라 여러 가지 방법들이 사용되고 있다. 이외에 섬유와 수지의 계면결합력과 함침성을 높여 주기 위해 섬유표면을 화학적으로 개질하는 방법 등이 있는데, 특히 실란 커플링제로 개질하는 방법이 많이 사용되고 있다. 커플링제는 두 개의 관능기를 가진 물질로서 복합재료에 있어서, 비상용성 물질간의 가공을 가능하게 하는 역할을 하고 있다. 복합재료의 결합력 향상과 관련된 연구는 많은 연구자들에 의해 수행되어져 왔으나, 수지이동 성형공정에서의 유동특성과 관련된 연

구는 미흡한 편이다. 최근 들어 섬유직조의 사이징을 통한 수지유동의 변화에 관한 연구[7]들이 발표되고 있으나, 섬유표면 특성의 변화에 따른 영향을 체계적으로 다루지는 못하고 있다.

섬유의 표면개질은 수지와 섬유간의 접착력뿐만 아니라 젖음성을 향상시켜 수지의 함침과정을 개선하여 양질의 복합재료 제조와 최종 성형품의 물성 향상에 지대한 영향을 미친다. 따라서 수지이동 성형공정에서의 최적의 표면개질 방법은 수지와 섬유간의 접착력을 개선하는 동시에 수지와 섬유간의 접촉각을 감소시켜 젖음성을 개선할 수 있는 방향으로 시도되어야 한다. 표면에너지 또는 표면장력의 변화는 접촉각의 변화를 유발하고, 이 접촉각의 변화는 젖음성을 개선하는데 중요한 인자가 된다.

실제로 섬유와 수지간의 젖음성을 직접 측정한다는 것은 매우 어려운 문제이다. 이러한 관계를 실험적으로 규명하기 위한 한가지 방법을 생각할 수 있는데, 하나의 섬유 다발을 이용하여 수지가 함침되는 중량의 변화를 시간의 함수로 측정하여 위킹속도를 구하는 방법이다. 이와 같은 위킹 기법과 수지와 섬유 사이의 접촉각을 이용하여 모세관압과 섬유의 표면성질 등으로 표현되는 미시유동 모델식을 퍼짐속도와 같은 형태로 제안할 수 있다.

한편, 실제 섬유직조 내의 수지 유동에서 거시적인 총괄 유속과 섬유직조 내부의 유속이 다르게 나타나며 이들 속도의 차에 의해 기공이 형성되는 것으로 예측할 수 있다. 수지이동 성형공정의 수지 충전단계에서 발생하는 기공은 크게 거대기공과 미세기공으로 구별할 수 있다. 거대기공은 섬유의 직조와 직조 사이의 골에 형성되는 기공이며, 미세기공은 섬유직조 내부에 형성되는 기공을 의미한다. 수지이동 성형공정의 최종 성형품은 많은 기공을 포함하고 있는데, 이는 최종 성형품의 물성을 저하시키는 중요한 요인 중의 하나이다. 따라서, 최종 성형품의 기공 형성을 억제하기 위해서는 수지유동 중 발생하는 거대기공과 미세기공의 형성 원인을 규명하는 것이 중요하다. 기공형성을 결정하는 주요 변수들은 주입압력, 금형 온도, 수지의 점도 및 표면장력 그리고 수지와 섬유간의 접촉각 등을 들 수 있다. 복합재료 내에 포함된 기공은 구조물의 강도, 수분 저항성, 유전강도 등과 같은 복합재료의 물성에 영향을 미치므로 기공함량을 낮게 조절하는 문제가 중요한 관건이 된다.

기공의 형성과 관련된 최초의 연구는 필라멘트 감기(filament wind) 공정에서 개개의 섬유사이에 포획된 미세기공에 관한 것으로서, 이들 결과로부터 접촉각을 감소시키면 기공의 함량을 현저히 줄일 수 있음이 알려졌다[8]. 기공의 형성이 복합재료의 기계적 물성에 미치는 영향에 관한 연구도 수행되었는데, 기공이 1% 증가하면 기계적 강도가 약 7% 감소한다는 결과를 얻었다[9]. 최근 들어서는 섬유직조 내의 미시유동과 기공형성에 관한 정량적인 연구들이 많이 수행되고 있다. Patel 등[10]은 일방향 유리

섬유를 대상으로 유동가시화 실험을 수행하여 기공의 형성을 모세관수와 연관지어 해석하였으며, Chen 등[11]은 일방향 유리섬유와 비방향성(random) 유리섬유를 대상으로 기공의 형성에 대하여 실험적, 이론적 연구를 수행하여 기공형성의 메카니즘에 대한 체계적인 연구를 수행하였다.

본 연구에서는 빔 형태의 금형을 대상으로 평직형태의 유리섬유와 에폭시 수지를 사용하여 함침공정의 유동특성에 관해 미시적 유동가시화 실험을 수행하였다. 또한, 실란 커플링제로 섬유의 표면을 개질하여 수지와 섬유간의 화학적 친화력에 의한 접착력의 향상이 수지의 유동특성과 기공의 함량에 미치는 영향에 대해 살펴보고, 섬유의 표면개질이 수지와 섬유 사이의 접촉각 변화에 기인한 젖음성 향상에 미치는 영향에 대해 조사하였다.

먼저 섬유 표면 개질 전후의 섬유에 대해 함침공정의 주요 유동변수인 비정상상태의 투과계수를 수지 주입압력, 기공률을 달리하여 측정함으로써 섬유의 표면 개질이 거시적인 수지 유동특성에 미치는 영향에 관하여 조사하였다. 또한, 에폭시 수지의 온도와 침투속도에 따라 에폭시 수지와 섬유 사이의 동적 접촉각과 위킹속도를 측정함으로써 섬유의 표면 개질이 에폭시 수지와 섬유 사이의 젖음성 향상에 미치는 영향을 조사하였다. 마지막으로 경화공정을 통한 시편을 제작하여 기공의 함량을 측정함으로써 섬유의 표면 개질이 최종 성형품의 기공함량에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 2. 이 론

### 2.1. 함침공정의 투과계수

수지이동 성형공정에서 가장 중요한 인자로는 수지가 섬유직조 내로 함침될 때의 투과계수 그리고 조업압력 및 온도이다. 일반적으로 압력은 수지의 주입압력, 중력에 의한 압력, 진공압력, 모세관압력을 포함하며, 따라서 전체 조업압력은 다음과 같이 표현된다[12].

$$\Delta P_t = \Delta P_m + \Delta P_g + \Delta P_v + \Delta P_c \quad (1)$$

여기서  $\Delta P_t$ 는 전체 압력,  $\Delta P_m$ 은 수지의 주입압력,  $\Delta P_g$ 는 중력에 의한 압력,  $\Delta P_v$ 는 진공압력,  $\Delta P_c$ 는 모세관압력이다.

복합재료 제조공정에서 수지의 주입압력은 중력에 비해 매우 높으므로 중력에 의한 압력은 수지의 주입압력, 무시할 수 있으며, 진공압력이 사용되지 않는 공정이라면 전체 압력은 수지의 주입압력과 모세관압으로 구성되게 된다.

모세관압은 섬유직조 내의 섬유정렬에 대한 자료로부터 수식적으로 계산할 수 있으며, Young-Laplace 식을 이용하여 다음과 같이 표현할 수 있다[13].

$$\Delta P_c = \frac{4 \sigma \cos \theta}{D_c} \quad (2)$$

여기서,  $\sigma$ 는 수지의 표면장력,  $\theta$ 는 수지와 섬유 사이의 접

촉각,  $D_c$ 는 섬유직조 내 기공의 대응지름이다.

섬유직조의 형상에 의존하는 투과계수는 다음의 Kozeny-Carman 식으로 표현된다.

$$K = \frac{\phi^3}{(1-\phi)^2} \frac{R_f^2}{4k} \quad (3)$$

여기서  $K$ 는 투과계수,  $R_f$ 는 섬유 필라멘트의 반경,  $k$ 는 Kozeny 상수이다.

수지 함침공정에서 섬유직조의 적응에 의한 예비성형품의 형성은 공정의 기공률 조절을 용이하게 하는 장점이 있으며, 이 때 적응된 섬유직조의 기공률은 다음의 식으로 표현된다.

$$\phi = 1 - \frac{n\xi}{\rho h} \quad (4)$$

여기서  $\phi$ 는 섬유직조의 기공률,  $n$ 은 섬유직조의 수,  $\xi$ 는 섬유직조의 표면밀도,  $\rho$ 는 섬유직조의 밀도,  $h$ 는 금형의 두께이다.

뉴턴성 유체가 다공성 매질 내를 흐를 때의 압력구배와 유속과의 관계는 Darcy의 법칙으로부터 다음과 같은 선형방정식으로 나타낼 수 있다. 이 식으로부터 건조한 섬유직조 내를 흐르는 비정상상태의 투과계수를 구할 수 있다.

$$\vec{v} = -\frac{\tilde{K}}{\mu} \cdot \nabla p \quad (5)$$

여기서  $\vec{v}$ 는 수지의 침투속도,  $\tilde{K}$ 는 투과계수를 나타내는 텐서,  $\mu$ 는 수지의 점도,  $\nabla p$ 는 섬유직조 내에서의 수지의 압력구배이다. 섬유직조 내의 압력구배가 선형이고, 전체압력은 섬유직조에 수지가 함침되면서 유동전단면에서 수지의 표면장력에 의해 발생하는 모세관압과 금형 입구에서의 압력의 합으로 간주하여 이를 비정상상태의 1차원 유동에 적용하면 다음과 같은 유동전단면에 대한 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{dX_f}{dt} = \frac{K_d}{\mu\phi} \frac{(\Delta P_m + \Delta P_c)}{X_f} \quad (6)$$

여기서  $X_f$ 는 수지의 침투길이,  $K_d$ 는 비정상상태의 투과계수,  $\phi$ 는 섬유직조의 기공률,  $\Delta P_m$ 은 수지를 주입하는 기계적 압력,  $\Delta P_c$ 는 모세관압이다.

식 (6)을 적분하면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$X_f^2 = \frac{2K_d t}{\phi\mu} (\Delta P_m + \Delta P_c) \quad (7)$$

수지의 점도와 섬유직조의 기공률이 정해지고, 금형 입구에서의 압력을 변화시키면서 수지의 침투길이를 일정한 시간 간격으로 측정하면 식(7)의 기울기로부터 비정상상태의 투과계수를 계산할 수 있다.

## 2.2. Wilhelmy 기법과 퍼짐속도

Wilhelmy 기법은 고체-액체 계면에서의 접촉력을 측정하기 위한 전자저울과 plate를 매달고 움직이는데 필요한 stage로 구성된다[14]. 접촉각은 plate가 일정한 속도로 수지에 침투해 들어가서 나오는 동안에 작용하는 힘의 균형식으로부터 얻어진다.

$$F = p \gamma_v \cos \theta - \Delta \rho g A d \quad (8)$$

여기서,  $F$ 는 작용하는 힘,  $p$ 는 시료의 둘레,  $\gamma_v$ 는 수지의 표면장력,  $\theta$ 는 접촉각,  $\Delta \rho$ 는 액체와 고체의 밀도차,  $g$ 는 중력가속도,  $d$ 는 침투깊이이다.

식(8)로부터 접촉각과 표면장력 중 하나의 값이 정해지면 다음의 Young의 식으로부터 나머지 하나의 값을 얻을 수 있다.

$$\cos \theta = \frac{\gamma_s - \gamma_{sl}}{\gamma_l} = \frac{\Delta \gamma}{\gamma_l} \quad (9)$$

여기서,  $\gamma_s$ 는 고체의 표면에너지,  $\gamma_{sl}$ 은 액체와 접촉하고 있는 고체의 표면에너지,  $\gamma_l$ 은 액체의 표면장력,  $\Delta \gamma$ 는 건조한 부분과 젖은 부분과의 표면에너지의 차이이다.

한편, 수지가 섬유 내부로 흘러 들어갈 때, 일정시간이 지난 후 수지가 침투한 높이  $h$ 는 다음과 같다.

$$h = \frac{H V_l}{\phi V_T} \quad (10)$$

여기서,  $H$ 는 침투한 수지의 전체 높이,  $V_l$ 은 수지의 부피,  $V_T$ 는 침투한 수지의 전체 부피이다.

위 식의 양변을 시간에 대해 미분하면 퍼짐속도에 관한 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{dh}{dt} = \frac{H}{\phi V_T} \frac{dV_l}{dt} \quad (1)$$

여기서,

$$V_l = \frac{m}{\rho_l}, \quad \frac{d \log m}{d \log t} = \frac{t}{m} \frac{dm}{dt} = \alpha \quad (12)$$

의 관계로부터, 퍼짐속도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dh}{dt} = \frac{H \alpha}{\phi V_T \rho_l} \left( \frac{m}{t} \right) \quad (13)$$

여기서  $m$ 은 수지의 질량,  $\rho_l$ 은 수지의 밀도,  $t$ 는 수지가 침투한 시간,  $\alpha$ 는 시간에 따라 섬유직조 내로 침투한 수지의 질량이다. 따라서 섬유직조 내로 침투한 수지의 질량을 시간에 따라 측정하면 식(13)으로부터 수지의 퍼짐속도를 계산할 수 있다.

## 3. 실험

### 3.1. 물질

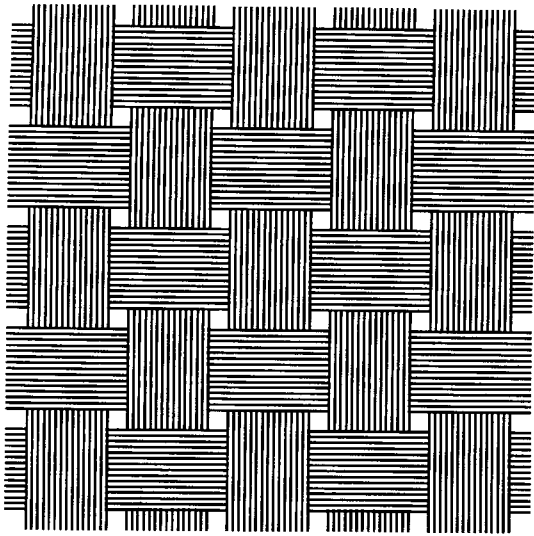


Fig. 1. Schematic diagram of the structure of the plain weaving glass fiber mat.

Table 1. Material properties of the fiber mat<sup>1)</sup>

Material	Weaving type	Fiber density (g/cm <sup>3</sup> )	Surface density(g/cm <sup>2</sup> )	Fiber diameter(μm)
Glass	Plain	2.54	0.058	22

<sup>1)</sup> WR580A, Hankuk Fiber Co., Ltd.

Table 2. Material properties of epoxy resin<sup>1)</sup>

	Viscosity (CP)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Surface tension (dyne/cm)
Epoxy	471.4	1.1	33.75

<sup>1)</sup> YD-128, Kukdo Chemical Co., Ltd.

본 연구에서는 강화재로 직조 형태의 유리섬유(WR 580A, 한국화이버)를 사용하였는데, 섬유직조는 Fig. 1에 서 보는 바와 같이 평직형태이고 등방성 구조를 가지고 있다. 사이징 처리가 되어 있기 때문에 이를 제거하기 위해 오븐에서 300°C로 3시간 동안 가열하여 사용하였으며, 수분을 완전히 제거하기 위해 진공건조기에서 보관하였다. 섬유직조의 물성은 Table 1에 나타나 있다.

수지로는 에폭시 수지(YD-128, diglycidly ether of bisphenol-A, 국도화학)를 사용하였는데, 에폭시 수지의 점도 조절을 위해 1관능성 희석제인 Neothoto-D(polyglycol epoxide, 국도화학)를 혼합하여 사용하였다. 에폭시 수지의 물성은 Table 2에 나타나 있다.

경화제로는 MTHPA(methyltetrahydrophthalicanhydride), 촉매로는 BDMA(benzyl dimethylamine)를 각각 사용하였다.

점도는 Mechanical Spectrometer(RMS 800E)로 측정하였는데, Fig. 2에서 보듯이 넓은 범위의 전단속도 영역에서 뉴턴성 유체의 거동을 보이며, 온도가 증가함에 따라 점도는 감소하였다. 표면장력은 Dynamic Contact Angle Analyzer(Cahn DCAA 322)를 사용하여 측정하였다. Fig.

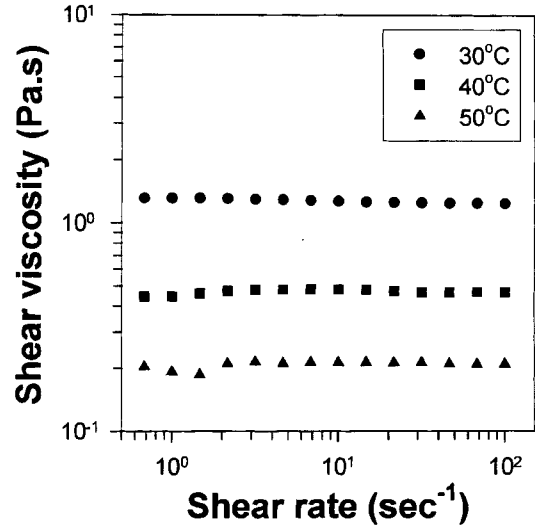


Fig. 2. Shear viscosity of epoxy resin as a function of shear rate with various temperatures.

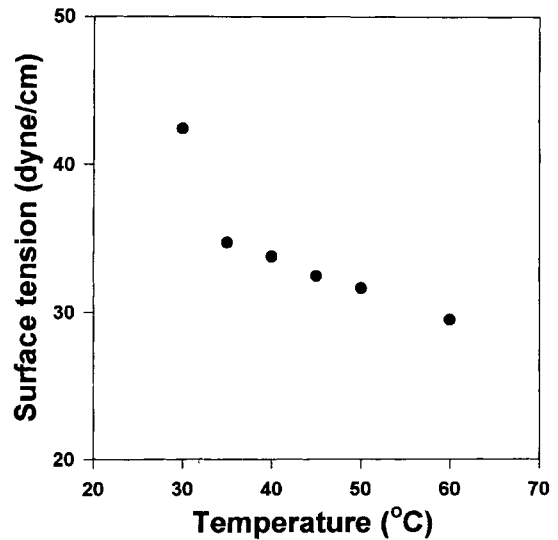


Fig. 3. Surface tension of epoxy resin as a function of temperature.

3은 온도 변화에 따른 에폭시 수지의 표면 장력을 나타낸 것으로써 온도가 증가함에 따라 표면장력은 감소함을 알 수 있다.

3.2. 섬유의 표면개질

유리섬유의 표면개질은 실란 커플링제를 사용하였다. 실란 커플링제의 한쪽 말단에는 유리섬유와 반응하고 다른 한쪽 끝에는 매트릭스 수지와 상용성 또는 반응성이 있는 관능기가 도입되는데, 본 연구에서는 에폭시링을 갖는 γ-GPS(γ-glycidoxypropyl trimethoxy silane)를 사용하였다. Fig. 4는 γ-GPS 표면개질제의 구조를 보여주고 있다.

유리섬유의 표면을 개질하기 위해 우선 γ-GPS, n-butanol, 증류수를 99.5:0.5:0.1의 질량비로 혼합하여 1시간 동안 가수분해시킨다. 유리섬유를 위의 수용액에 10분 등

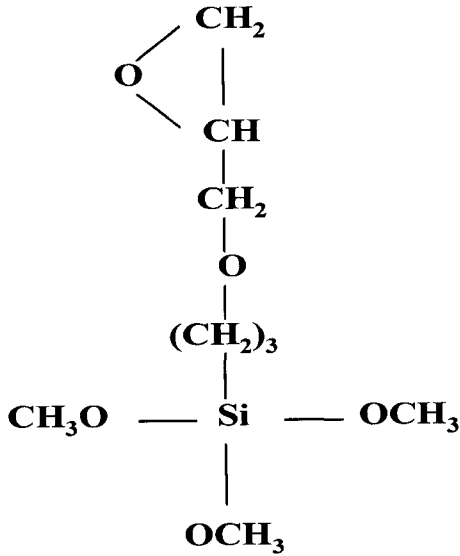


Fig. 4. The chemical structure of  $\gamma$ -GPS.

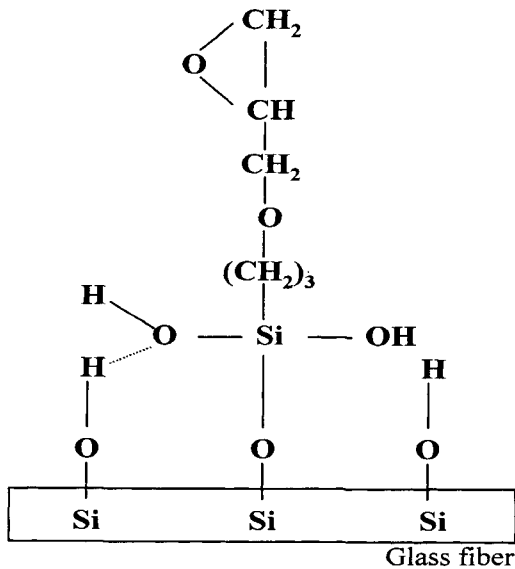


Fig. 5. Modification of glass fiber surface with hydrolyzed  $\gamma$ -GPS.

안 담근 후 상온에서 2일 동안 건조시키는 방법으로 표면 개질하였다. Fig. 5는 유리섬유 표면에 도입된  $\gamma$ -GPS를 보여주고 있다.

3.3. 동적 접촉각 측정

에폭시 수지와 유리 섬유 사이의 동적 접촉각은 Wilhelmy 기법을 이용하여 측정하였으며, Fig. 6에 개략도를 나타내었다. 접촉각 측정에는 Dynamic Contact Angle Analyzer를 사용하였다. 한 가닥의 섬유를 사용하여 dipping시키기 어렵기 때문에 같은 물성을 지닌 유리판을 사용하여 표면을 개질한 경우와 하지 않은 경우에 대하여 각각 접촉각을 측정하였다. 먼저 수지의 표면장력을 측정 한 후 수지에 dipping되는 plate의 시간에 따른 중량의 변

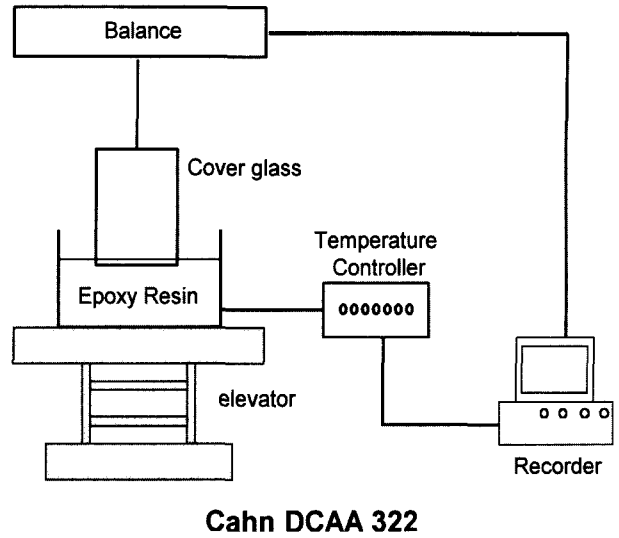


Fig. 6. Schematic diagram of dynamic contact angle analyzer.

화를 전자저울을 이용하여 측정함으로써 접촉각을 구하였다. 이 때, 수지의 온도는 30°C, 40°C, 50 °C, 60°C로 dipping rate는 50  $\mu$ m/s, 100  $\mu$ m/s, 150  $\mu$ m/s, 200  $\mu$ m/s로 달리하여 측정하였다.

3.4. 함침공정에서 투과계수의 측정

함침공정의 주요한 유동변수인 투과계수의 측정을 위해 11×31×4 cm의 빔(beam) 금형을 사용하였다. 금형은 윗판, 스페이서, 밀판으로 구성되어 있다. 금형의 윗판은 유동전단면의 이동을 명확하게 관찰하기 위해서 투명한 아크릴로 제작하였다. 밀판과 금형 공동의 두께를 조절하기 위한 스페이서는 스테인레스로 제작하였으며, 밀판에는 구멍을 뚫어 수지를 주입할 수 있게 하였다.

섬유직조를 3 cm×15 cm의 크기로 재단하여 금형 밀 판에 놓고 테프론 테이프로 실링하여 수지가 새지 않도록 하였다. 이때 섬유직조 내로 주입되는 수지의 흐름을 균일하게 하기 위해 섬유직조를 수지 주입구로부터 충분한 거리를 두고 일정한 위치에 놓았다. 세 장의 섬유직조를 사용하였으며, 섬유직조의 기공률은 식(4)에 의해 금형의 두 평행판 사이의 두께를 변화시켜 조절하였다.

실험에 사용된 장치도는 Fig. 7과 같다. 수지는 고압가스를 이용하여 금형에 주입되는데, 이 때 금형 입구에서의 압력은 주입구에 수직으로 연결된 압력 센서(Valcom VPRF)에 의해 시간에 따라 측정되어 아날로그/디지털 변환기를 통해 컴퓨터에 기록된다.

수지의 온도는 40°C로 유지하였으며, 섬유직조의 기공률을 달리하여 여러 압력에 대해 일정한 시간 간격으로 수지의 유동전단면의 위치를 촬영하여 시간과 압력에 따른 수지의 침투길이를 측정하였다. 유동전단면의 위치로부터 수지의 침투길이의 제곱을 계산하여 시간과 압력에 따라 도시하여 기울기로부터 투과계수를 계산하였다.

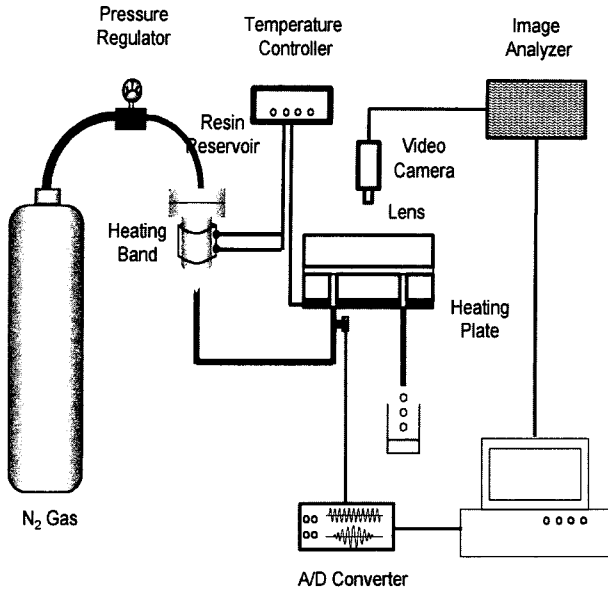


Fig. 7. Schematic diagram of the experimental set-up for the flow visualization.

3.5. 위킹속도

수지의 위킹속도는 유리 섬유 필라멘트를 채운 유리관 (내경 0.35 cm, 길이 3 cm)을 Dynamic Contact Angle Analyzer에 장착하여 측정하였다. 유리관에 주입하는 섬유의 필라멘트 수를 달리하여 기공률을 조절하였으며, 유리관 밖으로 나온 유리 섬유는 잘라내어 1 mm로 맞추었다. 유리 섬유로 채워진 유리관을 Dynamic Contact Angle Analyzer의 한쪽 끝에 수직으로 매달고 에폭시 수지와 접촉시켰다. 이 때 유리 섬유 내로 에폭시 수지가 함침되는데, 에폭시 수지의 중량의 변화를 시간의 함수로 기록함으로써 위킹속도를 구하였다.

3.6. 경화공정과 기공함량

에폭시 수지의 경화를 위하여 에폭시, 희석제, 경화제, 촉매를 80:20:81.3:1의 질량비로 혼합하였다. 열 장의 섬유 직조를 사용하였으며, 섬유직조의 기공률은 금형의 두 평행판 사이의 두께를 변화시켜 조절하였다. 금형과 에폭시 수지의 초기 온도는 40°C로 유지하여 함침을 시켰다. 수지의 충전이 완료되면, 금형의 온도를 170°C로 올려 30분간 지속시켜 충분한 경화가 일어나도록 하였다.

기공의 함량은 ASTM 2734-94(method B)를 근거로 하여 측정하였는데, 섬유의 표면 개질 전후의 섬유직조에 대해, 금형 입구로부터의 위치에 따라 각각 측정하였다.

4. 결과 및 토론

4.1. 동적 접촉각과 젖음성

수지와 섬유 사이의 젖음성은 접촉각에 의해 특징지어질 수 있다. 둘 사이의 접촉각이 감소하면 그 계의 젖음성

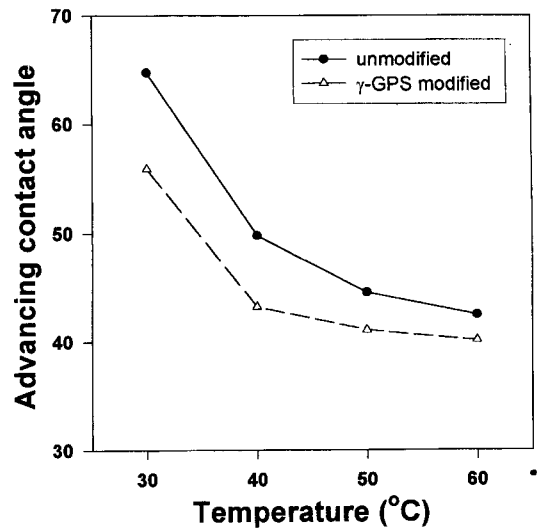


Fig. 8. Dynamic advancing contact angle between epoxy resin and cover glass as a function of temperature at the dipping rate of 50 μm/sec.

은 향상되었다고 말할 수 있기 때문이다. 수지이동 성형공정과 같이 수지의 유동을 포함하는 경우에 동적 접촉각은 전진 접촉각과 후방 접촉각으로 구분되는데, 수지이동 성형공정의 함침공정에서는 건조된 섬유 내를 수지가 흘러가면서 발생하는 전진 접촉각이 보다 중요하게 된다.

유리 섬유의 표면개질이 에폭시 수지와 유리 섬유 사이의 접촉각에 미치는 영향에 대하여 조사하기 위하여 표면 개질한 유리판과 표면 개질하지 않은 유리판에 대하여 각각 접촉각을 측정하였다. 또한, 에폭시 수지의 온도 및 침투속도가 수지와 섬유 사이의 젖음성과 접촉각에 미치는 영향에 대한 실험도 수행하였다.

Fig. 8은 에폭시 수지의 온도에 따른 에폭시 수지와 유리판 사이의 동적 접촉각을 측정한 것이다. 그림에서 보듯이 같은 온도에서 에폭시 수지와 표면 개질한 유리판 사이의 접촉각이 에폭시 수지와 표면 개질하지 않은 유리판 사이의 접촉각보다 작았다. 이로부터 섬유의 표면개질이 에폭시 수지와 유리섬유 사이의 젖음성을 향상시킴을 확인할 수 있었다. 또한 에폭시 수지의 온도가 증가할수록 접촉각은 감소하는데, 이것은 온도상승에 따른 수지 표면장력의 감소에 기인한 것으로, 이로부터 고온에서 함침시킴수록 수지 점도 감소와 함께 젖음성에도 유리함을 알 수 있었다.

Fig. 9는 dipping 속도에 따른 에폭시 수지와 유리판 사이의 동적 접촉각을 측정한 것이다. 앞의 결과와 비슷하게, 같은 dipping 속도에서 에폭시 수지와 표면 개질한 유리판 사이의 접촉각이 에폭시 수지와 표면 개질하지 않은 유리판 사이의 접촉각보다 작았다. 이로부터 섬유의 표면개질이 에폭시 수지와 유리섬유 사이의 젖음성을 향상시킴을 다시 한번 확인할 수 있었다. 또한, dipping 속도가 증가함에 따라 접촉각은 증가하였다. dipping 속도는 간접

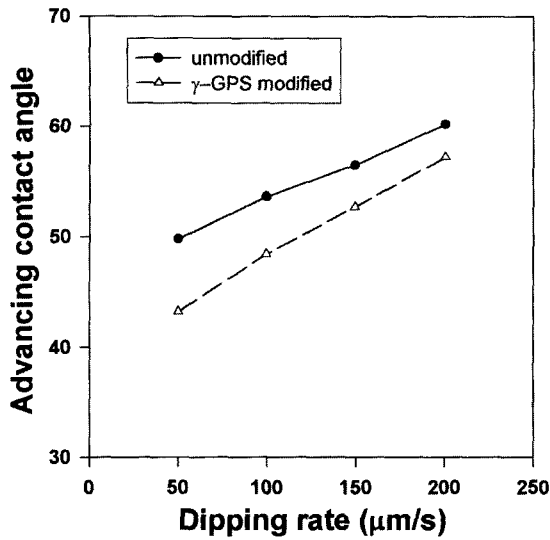


Fig. 9. Dynamic advancing contact angle between epoxy resin and cover glass as a function of dipping rate at the temperature of 40°C.

적으로 수지의 침투속도와 관련되어 있으므로, 낮은 속도로 수지를 주입하는 것이 높은 속도로 수지를 주입하는 것보다 에폭시 수지와 섬유 사이의 젖음성을 향상시킨다는 것을 알 수 있었다.

접촉각 측정 실험 결과, 섬유의 표면 개질은 에폭시 수지와 유리섬유 사이의 동적 접촉각을 감소시키는데, 이로부터 본 연구에 사용된 섬유의 표면 개질이 수지와 섬유간의 젖음성을 향상시켰음을 확인할 수 있었다. 또한, 동적 접촉각은 수지의 온도와 수지와 섬유 사이의 접촉시간의 함수임을 알 수 있었다.

4.2. 함침공정에서의 투과계수

실란 커플링제가 수지의 유동에 미치는 영향을 거시적인 관점에서 조사하기 위해 빔 급형을 사용하여 투과계수를 측정하였다. 먼저, 평직형태의 유리섬유와 에폭시 수지를 대상으로 유동특성 실험을 수행함으로써 수지가 섬유직조 내로 함침될 때 일정한 시간 간격에 따른 수지침투길이를 측정하였다. 유동전단면의 위치로부터 수지의 침투길이의 제곱을 계산하여 각각의 시간과 압력에 대해서 도시하여 기울기로부터 투과계수를 구하였다.

Fig. 10은 유리섬유의 기공률이 0.54일 때, 여러 주입압력에 대해 시간에 따른 수지의 침투길이의 제곱을 나타낸 것으로, (a)는 섬유의 표면을 개질하지 않았을 때의 결과이고, (b)는 표면 개질하였을 때의 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 원점을 통과하는 직선이며 압력이 증가할수록 수지의 침투길이도 증가함을 알 수 있다. 식(7)에 의해 이 직선의 기울기로부터 비정상상태의 투과계수를 계산할 수 있다.

Fig. 11은 섬유의 표면 개질 전후의 유리섬유에 대해 기

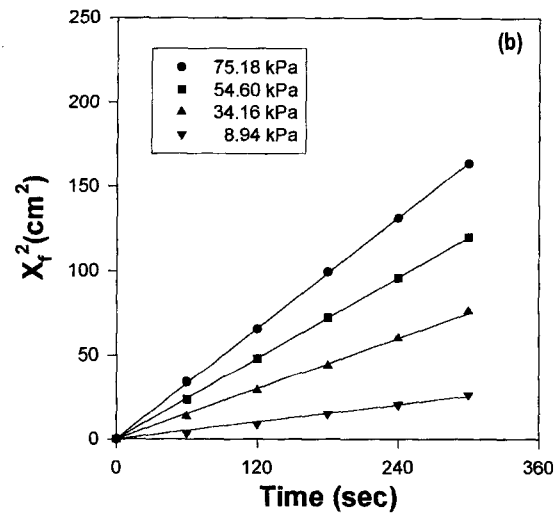
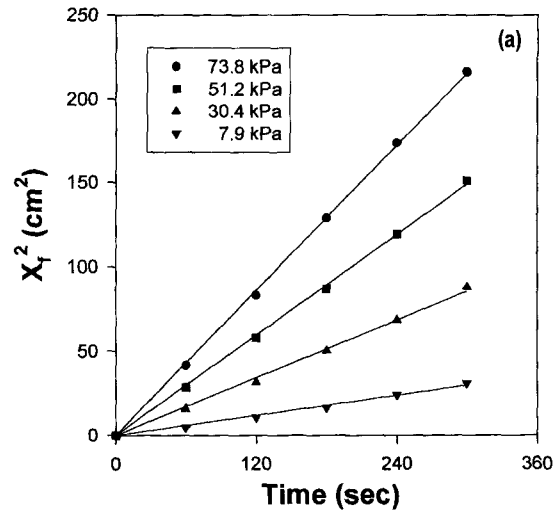


Fig. 10. Square of resin penetration length as a function of time with various pressure at the porosity of 0.54, (a) unmodified glass fiber mat, (b)  $\gamma$ -GPS modified glass fiber mat.

공률에 따른 투과계수를 나타낸 것이다. 기공률이 증가함에 따라 비정상상태의 투과계수는 지속적으로 증가하였는데, 이는 섬유직조 내의 공극의 크기의 증가에 기인한 것으로 볼 수 있다. 또한 표면 개질 후의 유리섬유의 투과계수가 표면 개질 전의 유리섬유의 그것보다 약간 작는데, 이는 섬유의 표면 개질로 인한 접촉각의 감소와 젖음성의 변화가 평직으로 구성된 섬유직조의 수지유동에 영향을 줄 수 있음을 보여준다.

4.3. 위킹 속도

섬유의 표면 개질이 모세관압과 수지의 유동에 미치는 영향을 조사하기 위해 위킹속도를 측정하였다. 위킹속도의 측정에는 Dynamic Contact Angle Analyzer를 사용하였는데, 유리판 안에 유리 섬유 필라멘트를 채워서 에폭시 수지에 담근 후 시간에 따른 중량의 변화를 측정함으로써



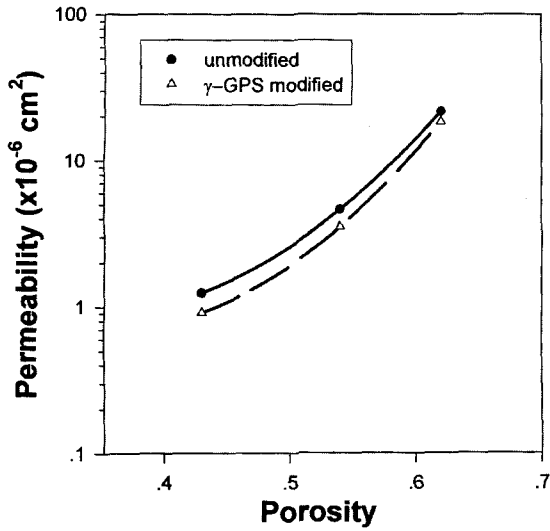


Fig. 11. Permeability of the glass fiber mat as a function of porosity.

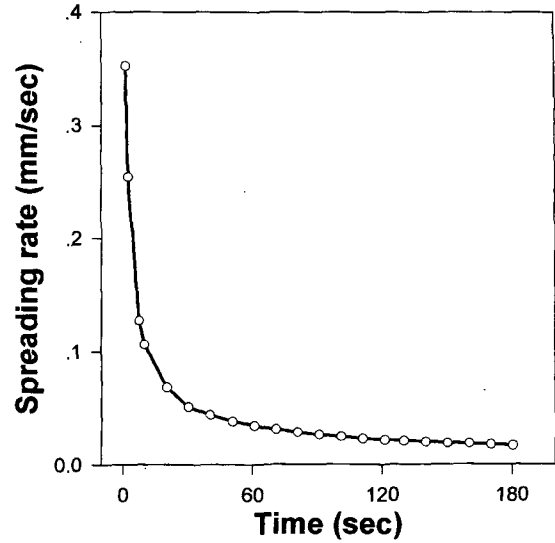


Fig. 13. Spreading rate of epoxy resin in a glass fiber mat as a function of time.

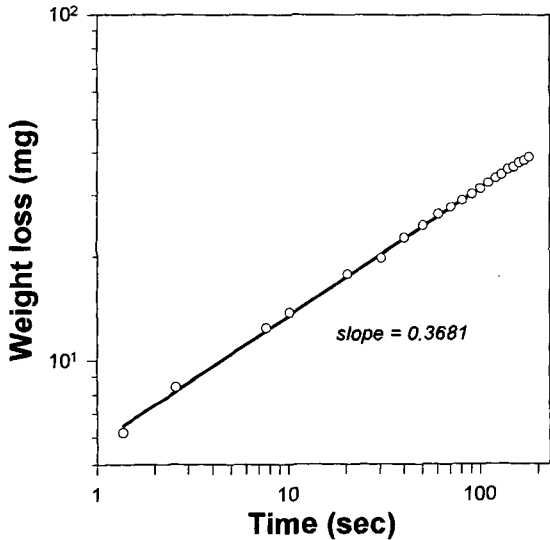


Fig. 12. Weight loss for epoxy resin in a glass fiber mat as a function of time when the porosity of glass fiber mat is 0.54.

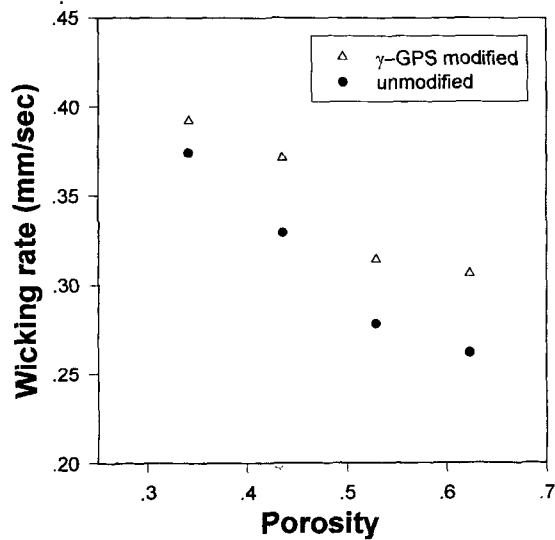


Fig. 14. Wicking rate of epoxy resin in a glass fiber mat as a function of porosity.

위킹속도를 구하였다.

Fig. 12는 표면 개질하지 않은 유리섬유의 기공률이 0.54일 때, 시간에 따라 유리 섬유 내로 위킹된 에폭시 수지의 중량을 나타낸 것이다. 이 직선의 기울기로부터 식 (12)와 식(13)에 의해 에폭시 수지가 유리섬유 내로 함침될 때의 퍼짐속도를 구할 수 있다. Fig. 13은 표면 개질하지 않은 유리섬유의 기공률이 0.54일 때, 시간에 따라 유리 섬유 내의 에폭시 수지의 퍼짐속도를 나타낸 것이다. 시간이 증가함에 따라 퍼짐속도는 감소하였다.

한편, 수지의 위킹속도는 모세관압만이 존재할 때의 수지의 함침속도로서 Fig. 13의 초기 속도로부터 계산할 수 있다. Fig. 14는 섬유의 표면 개질 전후의 유리섬유에 대해 기공률에 따른 위킹속도를 나타낸 것이다. 기공률의 감

소할수록 위킹속도는 증가하였다. 이것은 기공률이 감소할수록 섬유조직 내의 공극의 크기는 감소하게 되고, 이로 인해 모세관압이 증가하게 되어 위킹속도가 증가하는 것으로 해석할 수 있다. 또한 표면 개질한 유리섬유 내의 위킹속도가 개질하지 않은 유리섬유 내의 그것보다 높다. 이것은 섬유의 표면 개질로 인한 동적 접촉각의 감소와 에폭시 수지와 유리섬유 사이의 젖음성 향상에 기인한 것으로 생각된다.

#### 4.4. 기공의 함량

섬유의 표면 개질이 최종 성형품의 기공 함량에 미치는 영향을 조사하기 위해 경화공정을 통해 시편을 만들어

**Table 3.** Void content of glass fiber/epoxy resin composites

	Untreated		Treated	
	Inlet	Outlet	Inlet	Outlet
Void content(%)	3.55	7.96	1.17	3.32

ASTM 2734-94(method B)에 준하여 기공의 함량을 측정하였다. Table 3에서 보듯이 표면 개질한 섬유직조의 기공의 함량이 표면 개질하지 않은 섬유직조의 그것보다 작는데, 이는 섬유의 표면 개질로 인해 수지와 섬유 사이의 젖음성이 향상되었기 때문으로 생각된다. 앞에서 살펴본 바와 같이 섬유의 표면개질은 수지와 섬유 사이의 동적접촉각을 감소시키고 섬유직조 내의 수지의 위킹속도를 증가시킨다. 위킹속도가 증가한다는 것은 수지의 침투속도가 증가한다는 것을 의미하고, 수지의 침투 속도가 증가하면 함침과정에서 모세관압의 상대적인 영향은 작아지게 된다. 따라서 수지의 주입압력에 대한 모세관압의 상대적인 영향이 작아지게 되어 기공의 함량은 감소하는 것으로 해석할 수 있다. 이러한 해석은 수지의 주입압력과 모세관압의 상대적인 영향의 차이에 의해 기공의 함량이 결정된다는 앞선 연구결과[15]와도 잘 일치한다.

또한 금형 주입구에서의 기공의 함량이 금형 출구에서의 그것보다 작다. 이것은 금형 공동 내에서 수지가 이동할 때, 기공의 일부도 같이 이동하였기 때문으로 생각된다.

### 5. 결 론

본 연구에서는 빔 형태의 금형을 대상으로 평직형태의 유리섬유와 에폭시 수지를 사용하여 함침공정의 유동특성에 관해 미시적 유동가시화 실험을 수행하였다. 또한, 실란 커플링제를 사용한 섬유의 표면 개질이 수지의 유동특성과 수지와 섬유 사이의 젖음성 및 기공함량에 미치는 영향을 조사하였다. 이상의 실험적 연구의 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 에폭시 수지와 유리 섬유 사이의 동적 접촉각은 수지의 온도가 증가할수록, 수지의 침투속도가 감소할수록 감소하였다. 또한, 섬유의 표면개질은 에폭시 수지와 유리 섬유 사이의 접촉각을 감소시켰다. 이로부터 본 연구에서 사용한 섬유의 표면 개질은 에폭시 수지와 유리 섬유 사이의 젖음성을 향상시켰음을 확인할 수 있었다.

(2) 섬유직조의 투과계수는 기공률이 증가함에 따라 섬유직조 내의 공극의 증가에 기인하여 급격히 증가하였다. 또한 섬유의 표면개질은 유리섬유의 투과계수를 감소시켰는데, 이는 섬유의 표면 개질로 인한 접촉각의 감소와

젖음성의 향상에 기인한 것으로 볼 수 있다.

(3) 수지가 섬유직조 내로 함침될 때의 위킹속도는 기공률이 감소할수록 증가하였다. 이는 기공률이 감소할수록 섬유직조 내의 공극의 크기는 감소하게 되고, 이로 인해 모세관압이 증가하게 되어 위킹속도가 증가하는 것으로 해석할 수 있다. 또한 섬유의 표면개질은 유리섬유 내의 위킹속도를 증가시켰는데, 이는 섬유의 표면 개질로 인한 동적 접촉각의 감소와 젖음성 향상에 기인한 것으로 생각된다.

(4) 섬유의 표면개질은 섬유직조의 기공의 함량을 감소시켰다. 이는 섬유의 표면 개질로 인해 수지와 섬유사이의 젖음성이 향상되었기 때문으로 해석할 수 있다.

### 감사의 글

본 연구는 교육부 '97 신소재 학술연구조성비 공모과제의 일환으로서 수행되었습니다. 교육부에 깊은 감사를 드립니다. (계정번호 RIAMI-NE23-97)

### 참고문헌

1. Geon-Woong Lee, Mi Hye Lee, Seong Woo Kim and Ki-Jun Lee, *Korean J. Rheology*, 7(2), 139 (1995).
2. Jae-Do Nam, Seung Jong Lee, Ki-Jun Lee, *Rheology[Korea]*, 7(1), 1, (1995).
3. K. L. Adams, B. Miller, and L. Rebenfeld, *Polym. Eng. Sci.*, 26, 1434 (1986).
4. K. L. Admas, W. B. Russel, and L. Rebenfeld, *Int. J. Multiphase Flow*, 14, 203 (1988).
5. Y. R. Kim, S. P. McCthy, J. P. Fanucci, S. C. Nolet, and C. Koppernaes, 22nd SAMPE Technical Conference, 16 (1991).
6. J. P. Coulter and S. C. Guceri, *J. Reinforced Plastics and Composite*, 7, 200 (1988).
7. G. R. Pajmese and V. M. Karbhari, *Polym. Comp.*, 16, 313 (1995).
8. W. D. Bascom and J. B. Romans, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 7, 172 (1968).
9. M. R. Judd and W. W. Wright, *SAMPE J.*, 14, 10 (1978).
10. N. Patel, V. Rohatgi, and L. James Lee, *Polym. Eng. Sci.*, 35(10), 837 (1995).
11. Yung-Tin Chen, H. Ted Davis, and C. W. Macosko, *AIChE J.*, 41(10), 2261 (1995).
12. K. J. Ahn and J.C. Sefferis, and J. C. Berg, *Polym. Compo.*, 12(3), 146 (1991).
13. J. G. Williams, C. E. M. Morris, and B. C. Ennis, *Polym. Eng. Sci.*, 14, 413 (1973).
14. S. Chwastiak, *J. Colloid & Interface Science*, 42(2), 298-309 (1973).
15. C. H. Lee, S. H. Kim, S. W. Kim, and K. J. Lee, *Rheology [Korea]*, 10(4), 185 (1998).