

## 論文

## 발포 복합재료 Pultrusion 공정의 실험적 해석

윤명석<sup>+</sup>, 이우일<sup>\*\*</sup>

## Experimental analysis of pultrusion process for phenolic foam composites

MyungSeok Yun<sup>+</sup>, Wooll Lee<sup>\*\*</sup>

## ABSTRACT

Pultrusion process of phenolic foam composite is investigated. Phenolic foam composites provide heat and flame resistance with less weight. When made into foam, a variety of properties can be obtained with different bubble size and number density. In this study, effect of process variables on the foaming characteristics of phenolic resin composites during pultrusion process has been studied experimentally. The process variables considered are the heating temperature and the pulling speed as well as the mass fraction of blowing agent. Experiments were performed using a laboratory scale pultrusion apparatus. Optimal process condition was found by observing the micro-morphology.

## 초 록

본 논문에서는 발포 복합재료의 제작을 위한 펄트루전 공정의 최적화에 관한 연구가 수행되었다. 페놀 수지가 기지 재료로 사용된 발포 복합재료는 경량임에도 불구하고 높은 기계적 강도와 열, 화염에 대한 저항력을 지닌다는 장점이 있다. 또한 제조 과정 중의 기포의 핵 생성율과 성장 시간, 생성된 기포의 균일도에 따라서 다양한 특성의 변화를 보이며 이는 공정 중의 가열 온도, 당김 속도, 그리고 포함된 발포제의 양, 초기온도, 경화제의 양 등 여러 요소의 영향을 받는다. 본 연구에서는 주요 공정변수인 가열 온도, 당김 속도 그리고 발포제의 양에 따른 발포 거동을 미세 형상의 관찰을 통해 실험적으로 분석하였다.

**Key Words:** 발포(foaming), 펄트루전(Pultrusion), 페놀수지(Phenolic resin), 복합재료(composite material)

## 1. 서 론

기지재료(Matrix)로서 많은 수의 작은 기포를 포함한 페놀수지와 유리 섬유를 위시한 강화재료(Reinforcement)의 결합은 경량이면서도 향상된 충격강도와 우수한 단열 특성을 나타낸다. 또한 페놀수지의 본질적 특성은 제품을 150 °C 이상의 고온에서 사용 가능하게 하며 연소 시에 유해가스의 방출을 줄이는 장점을 갖게 한다[1]. 이러한 특성이 건설용 목재의 효율적인 대체 재료로서 페놀수지 발포 복합재료의 이용 가능성을 부각시키고 있다[2]. 건설용 목재는 보통 저가이면서 일정한

단면 형상을 요구한다. 여러 복합재료 제조 공정 중 펄트루전 공정[3~4]은 저가이면서도 균일한 단면 형상을 가진 제품의 연속적인 제조에 효율적이다(Fig. 1) 기지재료로 열경화성 수지와 열가소성 수지가 각각 펄트루전 공정에 의해 제조될 수 있지만 수지 점도가 높은 열가소성 수지의 경우에는 강화재료와의 함침(Impregnation)이 좋지 않아 제품 내의 결함을 발생시킬 수 있는 확률이 높으며 그로 인해 기계적 특성이 저하되는 결과를 초래할 수 있다. 하지만 페놀 수지와 같은 비교적 낮은 점도를 갖는 열경화성 수지는 비교적 간단한 방법으로 우수한 특성을 갖는 제품의 제작이 가능하다.

\*+ 서울대학교 기계항공공학부 대학원, 교신저자(E-mail: wilee@snu.ac.kr)

\*\* 서울대학교 기계항공공학부

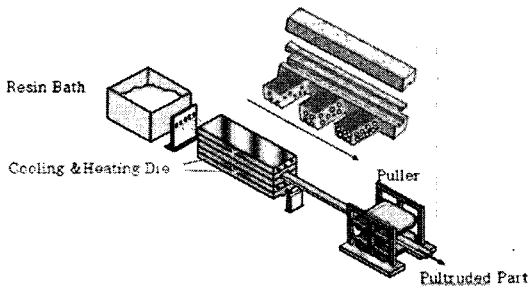


Fig. 1 Pultrusion 공정의 개략도.

재료 내 미세기포의 핵생성(bubble nucleation)과 기포의 크기에 따른 제품의 특성은 많은 연구자들에 의해 연구되었다[5~13]. 일반적으로 같은 밀도를 갖는 발포물은 미세기포의 개수가 많고, 크기가 작을수록 우수한 기계적 강도를 갖는다고 알려져 있다. 이때 미세기포의 크기는 결합으로 여겨질 수 있는 임계 크기보다 작을 경우에 한한다. 미세기포의 개수와 크기는 여러 공정 변수에 의해 영향을 받는다. 대표적으로 가열 온도를 들 수 있다. 가열 온도가 높을수록 핵생성은 증가한다. 온도가 증가하여 발포제의 임계온도 근처에 이르면 핵생성이 폭발적으로 발생하게 되며 임계온도의 85% 수준에서 핵생성이 최대가 된다고 알려져 있다[5]. 또한 가열온도는 생성된 미세기포 내의 증기압을 증가시킨다. 기포 내의 증기압이 높을수록 기포는 보다 큰 기포로 성장할 수 있는 가능성을 갖는다. 다음으로 발포제의 양을 들 수 있다. 기포 성장은 재료 내에 분포된 발포기체의 확산 메커니즘에 따른다. 농도 차에 의해 수지 안에 혼합되어 있던 발포 기체는 미세 기포 내로 확산되고 상승된 온도 조건에서 미세기포내로 유입된 발포 기체는 보다 큰 에너지를 얻는다. 즉 확산되어 들어오는 발포 기체의 양이 풍부할수록 많은 양의 발포 기체가 증가된 에너지를 얻게 되어 기포의 성장에 참여한다.

실제 펄트루전 공정에서 가열다이의 온도는 전체에 걸쳐 균일하게 유지될 수 없고 필연적으로 분포를 갖게 된다. 또한 가한 온도에 따라 수지의 경화 속도도 달라진다. 경화에 따라 열을 발생시키는 수지의 특성으로 인해 재료 내의 온도는 가해준 온도 이상으로 상승할 수 있다. 따라서 당김 속도에 따라 다이 내의 재료는 다른 온도 이력을 겪게 되고 열 발생량도 달라질 수 된다.

페놀수지의 발포에 관한 실험 및 해석에 관한 기존의 연구[14]가 있긴 하지만, 팽창율 계산 수준 정도에 머물러 있으며 강화재료가 함께 포함된 페놀수지 발포 복합재료에 대한 연구는 미비한 형편이다. 따라서 본 연구에서는 미세기포의 핵생성과 성장에 주요한 영향을 갖는 공정 변수인 가열다이의 온도분포와 당김 속도, 발포제의 함유량에

다른 발포특성 변화를 실험적으로 조사하고 미세형상의 비교를 통해 거동을 분석하고자 한다.

## 2. 실험

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

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 섬유 다발 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, 가열부분을 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 케터필러(Caterpillar) 형태로 구성된 Puller에 의해 당겨진다. 이송속도를 조정하기 위해 전원공급부와 케터필러 구동 모터 사이에 인버터를 설치하였다.

페놀 수지는 경화 시, 응축 과정에 의해 포름알데이드와 물과 같은 생성물을 발생시킨다. 이는 발포제로 첨가된 염화 메틸렌과 더불어 기포의 성장에 참여하는 발포가스의 역할을 하게 되는데 발포가 완료될 무렵의 기포들을 파괴하거나 거칠게 만드는 특성이 있다. 따라서 가열부의 온도를 100 °C이상으로 상승시키는 건 바람직하지 않으며 그로 인해 가열부의 온도는 60, 70, 80 °C로 설정하였다. 실제 다이 표면에서 측정된 온도분포는 Fig. 2과 같다. 당김 속도는 9.5, 19, 28.5, 38 cm/min의 네 단계로 설정하였다. 발포제의 함유량은 전체 질량의 1, 3, 5 %이다. 이 외에 초기온도의 영향이나 경화 촉진제의 양, 그리고 계면 활성제와 같은 첨가제의 영향도 생각해 볼 수 있으나 본 연구에서는 위 세 가지 대표적인 공정 조건에 국한하여 생각해 보았다. 각 공정 조건에 따라 최종적으로 제작된 시편은 광학 현미경에 일체로 설치된 디지털 카메라에 의해 촬영되고 이미지 분석 프로그램에 의해 기포의 크기 및 개수가 계산되었다. 제품의 길이에 걸쳐 총 세 곳에서 시편이 채취되었으며, 각 단면에 대해 다섯 곳의 위치에 대해 조사하였다. 이차원 평면 상으로 보이는 기포는 실제로는 구의 형태와 유사하므로

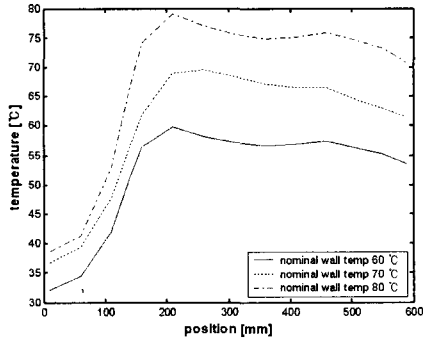


Fig. 2 열전대로 측정된 실제의 다이 내부 온도분포. nominal wall temp는 설정한 가열 온도를 말함.

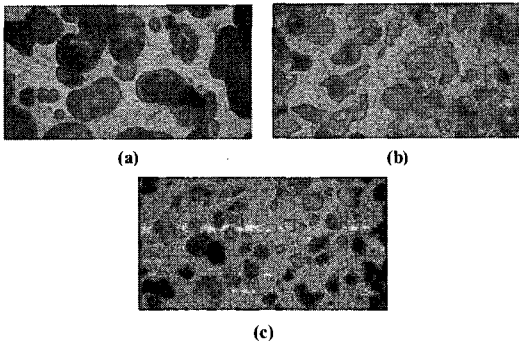


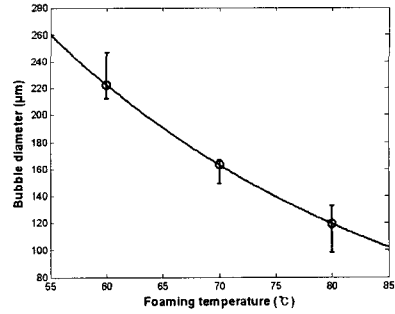
Fig. 3 가열 온도 60, 70, 80 °C가 적용된 최종 제품 단면의 미세형상: a)가열 온도 60 °C b) 가열 온도 70 °C c) 가열 온도 80 °C. 당김 속도와 발포제 함유량은 각각 9.5 cm/min과 3 wt%임.

기포의 평균 직경을 이용해 기포의 부피를 계산하였다. 기포의 부피와 단면에서의 기포 분율을 이용해 단위 부피 상에 분포된 기포의 개수를 예측하였다.

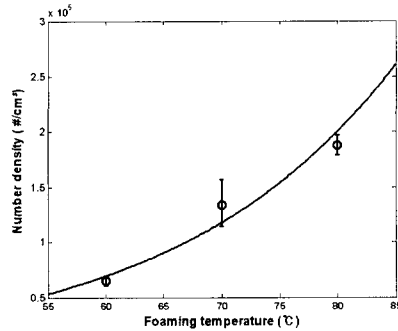
### 3. 결과

#### 3.1 가열 온도의 영향

당김 속도와 발포제 함유량을 각각 9.5 cm/min, 3 wt%로 고정하였으며 가열 온도만을 60, 70, 80 °C로 변화시키며 발포 특성을 조사하였다. 온도의 증가에 따라 기포의 크기는 선형적으로 감소하였으며, 기포의 개수는 반대로 선형적으로 증가하는 경향을 보였다(Fig. 3~4). 높은 가열 온도에서 기포 핵생성이 활발히 일어난다. 또한 온도가 상승할수록 기포의 성장에 대한 추진력은 증가되지만 활발한 기포 핵 생성으로 인해 개개의 기포 내로 유입되는 기포의 양은 작아지게 된다. 또한 온도가 상승할수록 경화 속도는 빨라지게 되고 기포의 성장 시간은 줄어들게 된다. 총체적인 결과로서 상승된 가열 온도에서는 보다 작은 기포 크기와 보다 많은 기포 개수를 갖는다.



(a)



(b)

Fig. 4 가열 온도 60, 70, 80 °C가 적용된 최종 제품의 기포 평균 직경과 기포의 개수 추이: a)기포 평균 직경 b) 기포의 개수. 당김 속도와 발포제 함유량은 각각 9.5 cm/min과 3 wt%임.

#### 3.2 당김 속도의 영향

당김 속도의 영향을 조사하기 위해, 다이 온도와 발포제 함유량을 각각 80 °C, 3 wt%로 고정하고 당김 속도를 9.5 cm/min, 19.0 cm/min, 28.5 cm/min, 38.0 cm/min로 가변시켰다. 당김 속도가 증가함에 따라 기포 크기는 증가되고 기포 크기의 증가율은 작아지는 경향을 보였다(Fig. 5~6). 80 °C로 설정된 가열부의 온도는 실제로 일정하지 않고 온도 분포를 나타낸다. 본 실험의 냉각부에서 가열부의 최대 온도에 이르는 200 mm까지는 가열 온도가 급격히 상승하고 200 mm 이후 구간에서는 서서히 감소하게 된다. 따라서 당김 속도가 빨라질수록 짧은 시간에 높은 가열 온도에 도달하게 되고 그로 인해 기포 성장을 위한 더 큰 추진력을 공급받게 되어 기포의 크기는 커지게 된다. 반면에 발포 기체의 양이 각 경우에 대해 동일하므로 기포의 크기가 커질수록 기포의 개수는 줄어들게 된다.

#### 3.3 발포제 함유량의 영향

당김 속도와 다이 온도는 9.5 cm/min, 80 °C로 고정되었으며 발포제의 함유량만을 1, 3, 5 wt%로 변화시켰다. 발포제의 함유량이 증가됨에 따라 기포의 크기는 커지는 경향을

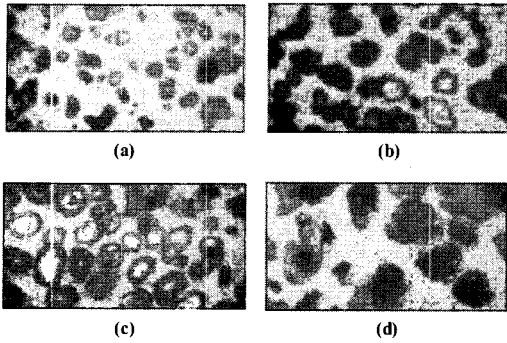


Fig. 5 당김 속도 9.5, 19.0, 28.5, 38.0 cm/min가 적용된 최종 제품 단면의 미세 형상: (a) 당김 속도 9.5 cm/min (b) 당김 속도 19.0 cm/min (c) 당김 속도 28.5 cm/min (d) 당김 속도 38.0 cm/min.

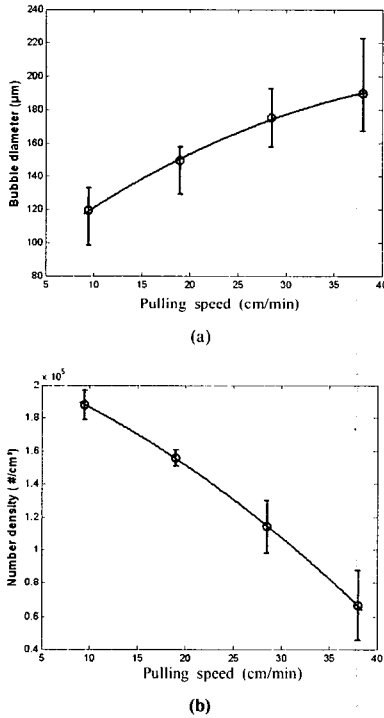


Fig. 6 당김 속도 9.5, 19.0, 28.5, 38.0 cm/min가 적용된 최종 제품의 기포 평균 직경과 기포의 개수 추이: a) 기포 평균 직경 b) 기포의 개수. 가열온도와 발포제 함유량은 각각 80 °C와 3 wt%임.

보였으며 발포제의 양이 1 wt%에서 3 wt%로 변화하는 구간보다 3 wt%에서 5 wt%로 변화하는 구간에서 기포의 크기가 급격히 증가함을 볼 수 있었다(Fig. 7~8). 이는 증가된 발포제의 함유량으로 인해 기포간의 병합(Coalescence)이 활발히 발생한 결과로 볼 수 있다. 발포제의 함유량이 증가하면 기포의 핵생성율은 증가한다. 또한 생성된 기포내로

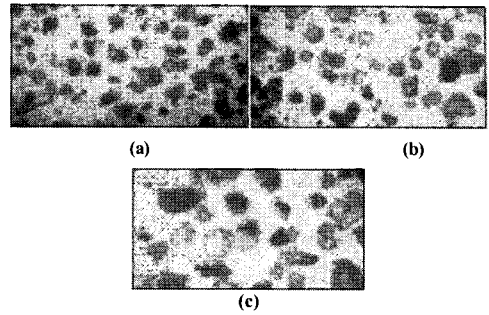


Fig. 7 발포제 함유량 1, 3, 5 wt%가 적용된 최종 제품 단면의 미세 형상: (a) 발포제 함유량 1 wt% (b) 발포제 함유량 3 wt% (c) 발포제 함유량 5 wt%

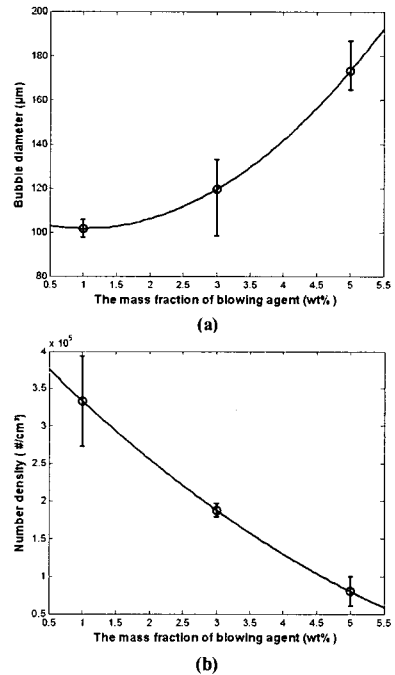


Fig. 8 발포제 함유량 1, 3, 5 wt%가 적용된 최종 제품의 기포 평균 직경과 기포의 개수 추이: a) 기포 평균 직경 b) 기포의 개수. 가열온도와 당김 속도는 각각 80 °C와 9.5 cm/min임.

유입되어 들어오는 발포기체의 양도 풍부해진다. 기포의 성장이 진행됨에 따라 기포는 근접한 기포와 서로 병합될 확률이 높다. 3 wt% ~ 5 wt% 구간에서 기포의 개수가 급격히 줄지 않는다는 사실은 발포제의 양이 5 wt%일 때 3 wt%가 첨가되었을 때보다 많은 개수의 기포가 발생되었으나, 그 중의 상당부분이 서로 병합된 결과로 볼 수 있다.

### 3.4 스킨의 형성

발포기체의 농도가 기포의 핵생성에 요구되는 최소 농도

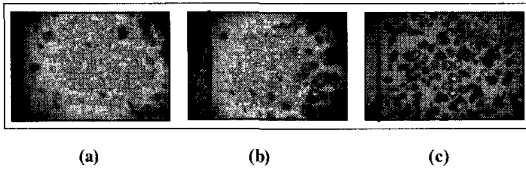


Fig. 9 가열 온도 60, 70, 80 °C가 적용된 최종 단면의 미세 형상: (a)가열온도 60 °C (b)가열온도 70 °C (c)가열온도 80 °C. 당김 속도와 발포제 함유량은 각각 9.5 cm/min와 3 wt%임.

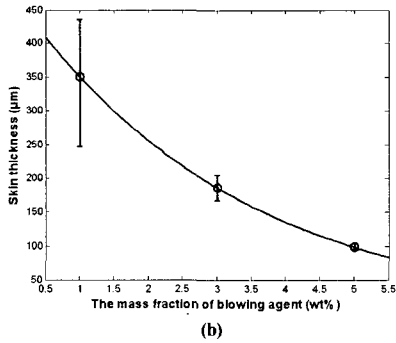
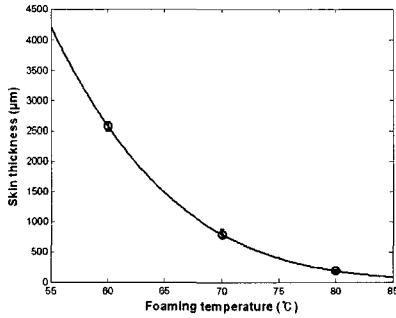


Fig. 10 가열 온도와 발포제 함유량의 변화에 따른 스킨 두께의 변화 추이: (a) 가열온도 60, 70, 80 °C (b) 발포제 함유량 1, 3, 5 wt%

보다 작아지게 될 경우, 기포의 핵은 생성되지 않으며 결과적으로 기포가 발견되지 않는 구간이 존재할 수 있다. 이를 스킨(Skin)이라 칭한다. 수지와 함침된 유리섬유가 가열 다이를 진행할 때 기화된 발포기체는 다이 표면을 통해 외부로 확산하게 된다. 그리고 확산속도는 수지의 경화가 진행됨에 따라 저하된다. 가열온도가 상승할수록 경화시간이 단축된다는 사실을 생각해볼 때, 낮은 온도에서는 발포 기체가 확산할 시간이 상대적으로 길다. 따라서 가열 온도가 상승할수록 스킨의 두께가 얇아짐을 예측할 수 있고, 그와 부합하는 실험 결과를 얻었다(Fig. 9~10). 또한 스킨의 두께는 발포 기체의 함유량이 증가함에 따라 얇아지는 경향을 보였다. 이는 풍부한 발포 기체 하에서 임계 기포 핵생성 능력에 이를 시간이 상대적으로 길기 때문이다.

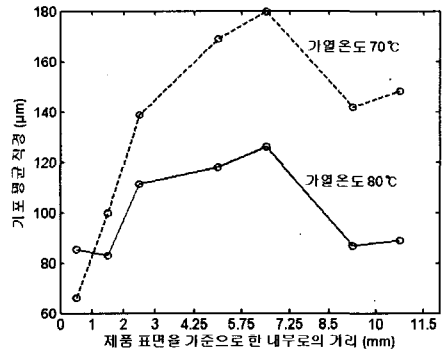


Fig. 11 가열 온도에 따른 기포 크기 분포.

### 3.5 단면에 걸친 기포 크기 분포

위치에 따라 경화속도는 서로 다르다. 온도가 높은 가열 다이와 접촉하는 표면에서는 시간적으로 빨리 경화가 시작되고, 제품의 내부로 갈수록 경화 시작 시간은 느려진다. 경화 시작 후 수지의 발열 반응은 온도를 상승시키고 상승된 온도는 경화반응을 촉진시키는 방향으로 작용한다. 제품의 표면에서는 상대적으로 빠르게 경화가 시작하지만 외부로 빠져나가는 열량이 많다. 제품의 내부는 경화 시작 시간이 느린 반면에 외부로 빠져나가는 열량이 적어 수지의 반응으로 발생한 열량이 경화반응을 촉진시키는데 사용된다. 따라서 경화가 진행함에 따라 내부의 경화속도는 표면에 비해 빨라지고 최대 상승온도 또한 가열 온도보다 높게 된다. 이러한 위치별 온도차로 인해 기포의 크기는 일정하지 않고 분포를 갖게 된다. 가열온도가 높을 경우, 가열온도가 낮은 경우에 비해 보다 기포의 평균 직경이 좁은 분포를 보였다(Fig. 11).

## 3. 결론

발포 복합재료에 대해 공정 조건에 따른 발포 거동을 살펴보기 위해 펄트루전 공정을 적용하여 실험적인 해석을 수행하였다. 주요한 공정조건인 가열 온도, 당김 속도, 발포제 함유량의 변화에 따라 달라지는 발포거동을 미세형상의 비교를 통해 관찰하였다. 또한 스킨의 형성과 단면에 걸친 기포 크기 분포에 대해서도 정성적 해석을 수행하였다. 이는 발포과정의 모델링 및 모델의 검증에 위해 수행되었으며 현재 그에 대한 연구가 진행되고 있다. 본 논문에서도 나타났지만, 공정 중 기포간의 병합은 피할 수 없는 현상이다. 기포 핵 생성을 늘리는 것도 중요하지만 기포 간 병합을 줄이는 일은 그보다 큰 중요성을 갖는다. 하지만 아직까지 획기적인 대안이나 해석 방법은 제시되지 못하고 있으며 향후 과제로 남아있다.

## 참고문헌

- 1) A. Gardziella, L. A. Pilato and A. Knop, *Phenolic Resins*, Springer, 2000.
- 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) Batch. G. L., *Crosslinking Free Radical Kinetics and the Pultrusion Processing of Composites*, PhD Thesis, Univ of Minnesota, 1989.
- 4) 김대환, 복합재료의 Pultrusion 공정의 해석, Phd Thesis, Seoul Nat'l Univ., 1999.
- 5) M. Blander, J. L. Katz, "Bubble Nucleation in Liquids," *AICHE J*, Vol. 21, No. 5, 1975, pp. 833-848.
- 6) B. S. Holden, J. L. Katz, "The Homogeneous Nucleation of Bubbles in Superheated Binary Liquid Mixtures," *AICHE J*, Vol. 24, No. 2, 1978, pp. 260-267.
- 7) Jae. R. Youn and Nam. P. Suh, "Processing of Microcellular Polyester Composites," *Polymer Composites*, Vol 6, No. 3, 1985, pp. 175-180.
- 8) J. S. Colton, N. P. Suh, "The Nucleation of Microcellular Thermoplastic Foam With Additives: Part I: Theoretical Considerations," *Polym Eng. Sci.*, Vol 27, No. 7, 1987, pp. 485-492.
- 9) J. S. Colton, N. P. Suh, "The Nucleation of Microcellular Thermoplastic Foam With Additives: Part II: Experimental Results and Discussion," *Polym Eng. Sci.*, Vol 27, No. 7, 1987, pp. 493-499.
- 10) M. A. Shafi, J. G. Lee and R. W. Flumerfelt, "Prediction of Cellular Structure in Free Expansion Polymer Foam Processing," *Polym Eng. Sci.*, Vol 36, No. 14, 1996, pp. 1950-1959.
- 11) M. A. Shafi and R. W. Flumerfelt, "Initial bubble growth in polymer foam processes," *Polym Eng. Sci.*, Vol 52, No. 4, 1997, pp. 627-633.
- 12) M. A. Shafi, K. Joshi and R. W. Flumerfelt, "Bubble size distributions in freely expanded polymer foams," *Polym Eng. Sci.*, Vol 52, No. 4, 1997, pp. 635-644.
- 13) C. H. Han and H. J. Yoo, "Studies on Structural Foam Processing. IV. Bubble Growth During Mold Filling," *Polym Eng. Sci.*, Vol 21, No. 9, 1981, pp. 518-533.
- 14) A. Vazquez and R. J. J. Williams, "Effect of Process Variables on the Foaming of Phenolic Resins," *Cellular Polymer*, Vol 5, 1986, pp. 123-140.