

열경화성 고분자의 경화반응이 수지이동 성형공정의  
충전과정에 미치는 영향

황진구, 이승종  
서울대학교 공과대학 화학공학과

Curing Effects of Thermosetting Resins on the Filling Stage of  
Resin Transfer Molding Process

Jean Goo Hwang and Seung Jong Lee  
Department of Chemical Engineering, Seoul National University

서론

섬유강화 복합재료의 성형과정 중에서 수지이동 성형과정 (RTM 공정)은 다른 여러 가지 공정에 비해 많은 장점을 지니고 있어 매우 활발히 연구되고 있는 가공공정 중의 하나이다. 열경화성 고분자를 이용한 RTM 공정은 먼저 주어진 모양의 금형 안에 섬유직물을 채우고, 금형충전 과정을 통하여 섬유직물에 매트릭스 수지를 함침시킨 후 경화반응을 통하여 최종제품을 얻는 과정으로 이루어져 있다. 이에 관한 연구로는 사용되는 섬유직물과 매트릭스 수지에 관한 물성 및 경화특성에 관한 연구, cycle time의 최소화와 같은 가공조건 최적화에 관한 연구 및 최종제품의 기계적 물성에 관한 연구 등이 수행되어 왔다.

이중에서 실제 금형충전 과정은 열경화성 고분자의 경화반응이 거의 일어나지 않는 조건하에서 수행되며, 아직까지는 충전과정에서 반응에 관한 영향을 고려하는 연구는 거의 진행되지 않고 있는 실정이다. 충전과정 중에 경화반응이 진행되면 점도 증가로 인하여, 금형 내에 수지가 완전히 채워지지 않은 상태에서 경화반응이 끝나 원하는 제품을 얻을 수 없기 때문에 경화반응의 정도를 적절히 유지하면서 금형충전을 행할 수 있다면 cycle time 뿐만 아니라 경화반응 시간까지 줄일 수 있는 장점이 있다. 본 연구에서는 수지 모사를 통하여 열경화성 고분자의 경화반응이 RTM 공정의 금형충전 과정에 미치는 영향을 살펴보고, 이를 통하여 가공조건의 최적화, 특히 cycle time의 최소화 조건을 찾는 것을 목적으로 하고 있다.

Mold Filling Simulation

RTM 공정에서의 금형 충전 유동의 수치모사 연구를 위해 사용되는 지배방정식은 다공성 매질에서의 유동이 적용되는 다음 식(1)의 Darcy's law와 수지가 비압축성이라는 가정하에 다음 식(2)의 질량 보존식으로 구성된다.

$$\underline{u} = -\frac{K}{\eta(x, y)} \nabla P \tag{1}$$

$$\nabla \cdot \underline{u} = 0 \tag{2}$$

이들을 풀기 위한 경계조건은 입구에서는 일정압을, 유동선단에서는 압력이 0이고 벽에서는 normal 방향의 압력구배가 0 인 경계조건을 사용하였다. 수치모사에 적용

된 금형의 모양은 가로x세로가 30cm x 15cm의 직사각형 모양을 이용하였으며, 입구는 한 개이며 세로 방향의 정중앙에 길이 3cm크기로 존재한다.

금형충전 과정에 미치는 열경화성 고분자의 경화반응의 영향을 살펴보기 위해서는 먼저 사용되는 수지의 경화특성, 특히 경화반응에 의한 유동특성의 변화, 특히 점도변화, 즉 chemorheology에 관한 기초연구를 필요로 한다. 본 연구에서는 Hwang et al.[1]이 에폭시 수지나 불포화 폴리에스터 수지와 같은 열경화성 고분자에 대하여 개발한 다음 식(3)의 model을 사용하였다.

$$\ln(\eta / \eta_0) = C_1 \left( \frac{C_3 t_r^N - C_2(T - T_0)}{1 + C_2(T - T_0) - C_3 t_r^N} \right) \quad (3)$$

수치 모사를 위해 적용된 수지는 대표적인 열경화성 고분자인 에폭시 수지와 불포화 폴리에스터 수지로 이들의 점도 및 식(3)의 parameter들은 Hwang et al.[1]에 주어져 있는 값들을 사용하였다.

### 결과 및 토론

열경화성 고분자의 경화반응이 금형충전 과정에 미치는 영향은 경화반응에 의한 점도 증가로 인하여 충전시간도 함께 증가하게 되는데, 경화반응이 gel point이상으로 진행되면 수지의 유동성은 매우 떨어져 RTM공정에서 많이 응용되는 압력조건외 범위 하에서는 금형을 완전히 채우는 것이 거의 불가능해진다[2]. 이와 같은 영향은 실제 RTM 공정에서 금형 및 수지의 온도를 경화반응이 거의 진행되지 않는 낮은 온도에서 조업하는 대표적인 이유라 할 수 있다. 그러나 경화반응에 의한 점도변화의 영향을 적절히 고려하여 충전시간을 gel point 이전으로 유지되도록 조절하여 충전시 경화반응이 함께 일어날 수 있는 온도 범위에서 조업을 행한다면 온도증가로 인한 수지의 점도감소로 인해 충전시간을 줄일 수 있으며 충전이 끝난 후 가열하여 경화반응을 시킬 때도 빠른 시간 내에 경화온도에 도달시킬 수 있어 cycle time을 최소화할 수 있게 된다.

Figure 1에는 금형의 온도는 등온으로, 압력은  $1.5 \sim 5.0 \times 10^5$  Pa로 일정하게 유지하면서 수지를 주입할 때 반응에 의한 영향을 나타낸 것이다. Figure 1에서 점선은 주어진 조건에서 반응이 없다고 가정할 때의 결과로, 금형 내에 99%가 충전될 때까지의 충전시간을 투과계수(K)와 압력  $P_0$ 의 곱을 수지의 초기 점도( $\eta_i$ )로 나누어준 값, 즉 차원이 diffusivity에 해당하는 값( $KP_0/\eta_i$ )으로 표현하면 주어진 조업조건에 관계없이 하나의 master curve로 수렴함을 볼 수 있다. 또한 이 curve는 다음 식(4)와 같이 표현될 수 있어 실험이나 수치 모사를 통해서 어느 한 조건에서의 충전시간을 구하여 상수값(A)만 구할 수 있으면 다른 모든 등온 조건에서의 충전시간도 예측할 수 있는 방법을 제시함을 알 수 있었다.

$$t_{fill}^{-1} = A \left( \frac{KP_0}{\eta_i} \right) \quad (4)$$

여기서 초기점도는 조업조건 중 온도에 따라 변하므로 조업온도를 대표하는 값이고, 반응이 없을 경우는 온도에 따라 일정하게 유지되지만 반응이 진행될 경우는 그 값은 증가하게 된다. Figure 1에서 symbol들은 각 온도에서 반응을 고려할 때 주어진

조건하에서 충전 가능한 범위에서만 충전시간을 표시한 것으로 반응이 없을 때를 가정하여 계산한 결과보다 증가하게 된다. 같은 온도에서 충전압력이 크면, 즉 x축의 값이 증가하면 금형 내에서 수지가 더 빨리 채워져 반응에 의한 효과는 점점 줄어들어 같은 조건의 반응이 없을 때와 별 차이를 보이지 않으나 충전압력이 작게 되면 충전시간은 더욱 증가하여 결과적으로 반응에 의한 점도증가가 현저하게 발생하여 충전시간은 반응이 없을 때보다 매우 크게 된다. 충전압력이 같을 때는 온도가 증가하면 할수록 경화반응이 더욱 활발하게 진행되어 반응이 없을 경우보다 충전시간에 훨씬 더 길어지게 된다. 또한 반응이 없는 경우는 주어진 충전조건에서 99%까지 충전하는 것이 가능하지만 반응이 있을 때는 앞서 언급한 바와 같이 gelation에 의해 수지가 유동성을 거의 상실해 금형을 완전히 채우는 것은 불가능하게 된다. Figure 1에서 반응이 있는 경우의 각 온도에서 x축의 가장 작은 값들을 연결한 선과 점선사이의 공간에 해당되는 영역이 반응을 진행시키며 충전을 수행할 수 있는 작업공간(process window)이 된다.

Figure 2는 충전압력이  $1.5 \sim 5.0 \times 10^5$  Pa사이에서 일정하게 유지되면서  $30^\circ\text{C}$ 의 온도에서 일정한 승온조건( $5^\circ\text{C}/\text{min}$ )으로 수지를 주입할 때 반응에 의한 영향을 나타낸 것이다. Figure 2는 비등온 공정에서는 점도가 시간에 따라 변하므로 반응이 없을 때의 온도변화에 따른 점도를 전체 시간에서 평균한 값을 이용하여 Figure 1과 같은 방법으로 나타낸 것이다. 실선은 Figure 1의 점선에 해당되는 선이고, 즉 등온에서의 master curve이며 open circle은 반응이 없을 때의 충전시간을 나타낸 것이다. 이 점들이 master curve에 수렴한 것을 보아 반응이 없을 때는 비등온 공정이 점도를 전체 시간에서 평균한 값을 사용한 등온 공정의 결과와 동일하여 앞서 언급한 방법(master curve 이용)을 이용하여 충전시간을 예측할 수 있음을 알 수 있었다. 또한 반응이 고려된 경우에서는 등온의 결과와 마찬가지로 압력이 커서 충전이 빨리 이루어지면 반응에 의한 영향이 거의 없어 반응이 없을 때의 결과와 별 차이를 보이지 않으나, 압력이 작아져서 충전시간이 길어지면 반응이 영향이 더욱 커져서 충전시간이 크게 증가함을 볼 수 있으며, 점선은 주어진 비등온 조건에서 gelation에 의한 효과 때문에 완전한 충전이 가능한 최소의 범위를 나타낸다. 이를 통하여 주어진 온도 조건에서 충전을 위한 최소의 압력범위를 알 수 있다.

### 참고문헌

1. Hwang Jean Goo, Row Choong Geun, Hwang Inseok, and Lee Seung Jong: "A Chemorheological Study on the Curing of Thermosetting Resin", *Ind. Eng. Chem. Research*, 33, 10, 2377(1994).
2. Gonzalez-Romero, V. M. and Macosko, C. W.: "Process Parameters Estimation for Structural reaction Injection Molding and Resin Transfer Molding", *Polym. Eng. Sci.*, 30, 3, 142(1990).

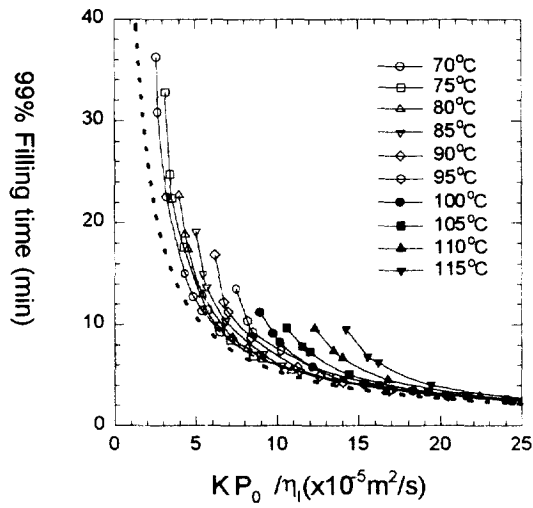


Figure 1. Mold Filling time at isobaric and isothermal filling conditions with curing reaction and without curing reaction.  $\eta_i$  is a initial viscosity at each temperature.

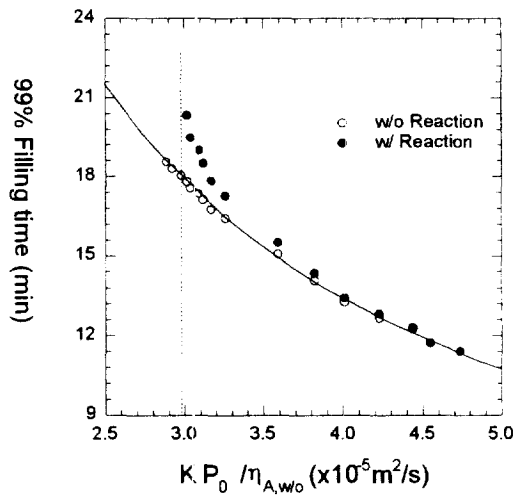


Figure 2. Mold Filling time at isobaric and nonisothermal filling conditions with curing reaction and without curing reaction.  $\eta_{A0}$  is a averaged viscosity in case of no curing reaction.