

## 열팽창 치공구를 이용한 열경화성 복합재료의 성형연구

이준호 · 금성우 · 장원영 · 남재도<sup>†</sup>

성균관대학교 고분자공학과  
(2000년 3월 27일 접수)

### Thermally-Expandable Molding Process for Thermoset Composite Materials

Jun Ho Lee, Sung Woo Keum, Won Young Jang, and Jae-Do Nam<sup>†</sup>

Department of Polymer Science and Engineering, Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746, Korea

<sup>†</sup>e-mail : jdnam@skku.ac.kr

(Received March 27, 2000)

**요약:** 본 연구에서는 온도의 상승에 의하여 부피가 팽창하는 열팽창 고무 치공구의 팽창 특성을 이용하여 열경화성 복합재료를 경화하고 압축하는 과정을 실험과 모델링을 통하여 해석하였다. 열팽창 고무치공구가 사용되는 닫힌계 (fixed-volume process)와 열린계 (variable-volume process)에서 예상되는 압력을 이론적으로 유도하였고, 경화가 수반되는 과정에 있어서는 실험을 통하여 열팽창 치공구와 프리프레그가 나타내는 압력을 측정하였다. 온도가 상승하고 경화가 수반되는 경우에 등속도 압축실험에 의하여 얻어진 응력-변형을 곡선은 비선형 점탄성 특성을 보여주었는데, 본 연구에서는 Maxwell모형을 KWW (Kohlrausch-Williams-Watts)식으로 변형시킨 모델식을 이용하여 이를 매우 정확하게 표현할 수 있었다.<sup>1</sup> 이 모델을 이용하여 몰드의 부피를 고정시킨 상태에서 경화시키는 닫힌계 공정에서 예상되는 압력을 예측하였으며 따라서 열팽창 치공구를 열경화성 복합재료의 경화압축 공정에 성공적으로 적용하였고 이를 해석하였다.

**ABSTRACT:** In this study, an elastomer-assisted compression molding process was investigated by experiments as well as modeling for the long-fiber reinforced thermoset composites. The consolidation pressure generated by fixed-volume and variable-volume conditions was thermodynamically derived for both elastomer and curing prepregs, and was compared with the pressure measured during curing of epoxy matrix. Exhibiting non-linear viscoelastic characteristics in the compressive stress-strain tests, the measured stress was well compared with a modified KWW (Kohlrausch-Williams-Watts) equation, which is based on the Maxwell viscoelastic model. Using the developed model equations, the consolidation pressure generated by the elastomer was successfully predicted for the compression molding process of thermoset composite materials in the closed mold system.

**Keywords:** thermally-expandable rubber tool, KWW.

### 서 론

섬유강화 복합재료는 기존의 금속재료나 합금에 비하여 우수한 비강도와 비강성으로 인해 항공우주구조물, 선박, 스포츠용품 등을 제조하는 데 사용되고 있으며, 이러한 복합재료를 성형하는 방법으로는, 프리프레그/오토클레이브 공정, 펄트루전, 필라멘트 와인

딩, RTM (resin transfer molding), 압축성형 등이 있다.<sup>2-5</sup> 이 중에서 항공기용 복합재료 구조의 제작에 자주 사용되는 프리프레그/오토클레이브 공정은 진공상태에서 적당한 온도와 압력을 가하여 복합재료의 압축 (consolidation)을 유도하는 공정으로서, 균일하고 우수한 물성의 복합재료 구조물을 생산할 수 있는 공정이다. 이 오토클레이브 공정에 있어서도 항공기

의 러더(rudder) 등과 같은 3차원의 복잡한 구조물을 동시 접착경화하여 생산하는 공정에 있어서는 모든 부위를 균일하게 압축시키기가 어렵고 공정이 매우 쉽지 않다고 알려져 있다. 특히 부품이 크고 복잡한 경우에는 더욱 어려움이 큰데, 예를 들어 매우 유사한 구조형태를 띠고 있는 항공기의 러더, 에일러론, 스포일러, 플랩 등의 구조물이 이에 해당하며, 이들의 구조적 특성으로 인하여 동시 접착경화 공정이 유리하며 따라서 균일한 압축을 유도하는 것이 주요한 문제로 대두되는 것이다.<sup>5-7</sup>

접착공정은 위에서 언급한 동시 접착경화 공정과 비교되는 공정으로서 항공기의 rib이나 코어에 접착시키는 표피(skin), 스파(spar) 등을 개별적으로 경화시킨 후 이를 접착제를 사용하여 접합시키는 공정이다. 공정이 쉬운 반면 부품이 커지고 복잡해지면 접착효율이 떨어지고 균일한 압력을 주기가 어렵기 때문에 제품의 품질이 떨어지고 알려져 있다. 이러한 문제를 보완하기 위하여 공정의 향상을 위한 다양한 연구가 진행되고 있는데 열팽창몰드 방법(thermal expansion molding method)이 그 중의 하나이다.<sup>5,8-10</sup>

이 방법은 열팽창계수의 차이가 큰 두 재료를 사용하는데 온도변화에 따른 체적변화의 차이를 이용하여 성형에 필요한 압력을 생성하는 것이다.<sup>5,8</sup> 예를 들어 고무치공구와 금속몰드 사이에 프리프레그를 넣고, 온도가 상승함에 따라 고무치공구의 부피가 팽창하고자 하는 것을 몰드가 억제함으로써 압력을 생성하는 것으로, 고무억제법(trapped rubber system)이라고도 불린다. 가공할 재료가 열경화성 수지인 경우에는 경화온도까지, 만일 가공하고자 하는 복합재료의 수지가 열가소성 수지인 경우에는 용융온도까지 온도를 상승시키게 되는데 이러한 온도의 상승에 의하여 고무치공구는 팽창을 하고자 한다. 이때 고무치공구의 열팽창이 다른 재료에 비해 매우 크므로 억제된 주위환경에 의해 프리프레그의 압축을 위한 압력이 형성되는 것이다. 이러한 압축압력을 이용하면 가공을 효율적으로 감소시킬 수 있고, 복잡한 구조물의 모든 부위에 균일한 압력을 가할 수도 있게 된다. 균일한 압력은 성형시 표면에 생기기 쉬운 wrinkling 현상이나, 각도가 있는 구조의 복합재료 성형에서는 몰드각 보다 적게 성형되는 스프링백(spring-back) 현상, 그리고 모서리부분에 흔히 발

생하는 수지고갈(starvation) 현상 등을 억제할 수 있다고 여겨진다.

또한 이 공정은 제조할 부분의 구조가 3차원으로 움푹 들어가서 압력을 전달하기 어려운 부위에 압력을 가할 수 있다는 장점이 있고, 온도가 올라감에 따라 압력이 생성하는 것이기 때문에 외부에서 압력을 가하지 않더라도 적절한 고무치공구를 선정하면 원하는 만큼 충분히 높은 압력을 생성시키는 것도 가능하다. 또한 조작 및 적층이 매우 간단하여 안전하고 경제적인 공정이며, 사용한 고무치공구의 재사용이 가능하다는 면에서도 다른 복합재료 성형법보다 우수한 장점을 가지고 있다. 특히 수직방향으로 강화된 평판 구조 등의 압축성형에 매우 유용하다고 알려져 있다. 이 공정에서는 몰드의 부피가 고정된 상태에서 가열되는 닫힌공정(closed system, fixed-volume method)과 몰드의 부피가 일정하지 않고 열려 있어서 치공구의 생성 압력이 완화되는 열린공정(open system, variable-volume method)이 있다. 이 두 공정 모두에 있어서 온도의 상승에 의하여 생성되는 압력을 정확히 예측하는 것이 이 공정의 성공적인 응용의 관건이며, 열팽창 고무치공구의 열전도도가 낮기 때문에 가열 및 냉각에 시간이 많이 소요된다는 점에 유의하여야 한다.<sup>5</sup>

따라서 본 연구에서는 열팽창 치공구를 이용한 공정에 있어서 압력의 생성 메커니즘을 이론과 실험을 통하여 고찰하고 이를 열경화성 수지 복합재료의 경화공정에 적용시키는 연구를 수행하였다. 경화반응 중에 프리프레그의 비선형 점탄성 압축현상을 정량적으로 해석하기 위하여 등속도 압축실험 결과에 대하여 KWW(Kohlrausch-Williams-Watts)식을 Maxwell 모델에 적용시킨 모델을 제안하였다. 이 모델은 프리프레그의 가열과정과 경화과정에서 변화하는 비선형 점탄성 특성을 성공적으로 묘사할 수 있었다.

## 이 론

고무치공구가 사용되는 상황은 일반적으로 닫힌 계와 열린 계 두가지 경우이다. 첫 번째 경우는 재료 고유의 열팽창계수나 탄성율과 같은 이들을 정의하는 열역학적 상수에 의하여 표현될 수 있는 상황이나, 두 번째 경우는 고무치공구가 경계면과 마찰하면서

발생하는 전단력을 고려하여 힘의 균형을 고려해야 할 것이다. 본 연구에서는 먼저 닫힌 계에 단일 물질이 존재하는 경우와 닫힌 계에 다성분 물질이 존재하는 경우에 대하여 각각 온도-압력-부피 관계를 고찰해보고, 더 나아가 열린 계에서의 평형관계를 고찰하여 보았다.

닫힌 몰드 속에 갇힌 단일 물질의 생성압력. 닫힌 몰드속에 단일물질(예를 들어 고무치공구)을 넣고 온도를 높이면 몰드 내부에는 고무치공구의 부피팽창에 의한 압력이 생성한다. 이때 온도와 생성되는 압력과의 관계는 열역학적인 물성에 의하여 표현될 수 있다. 즉 열팽창 계수( $\alpha$ )은 일정한 압력 조건하에서 아래와 같이 정의된다.<sup>11</sup>

$$\alpha = \left(\frac{1}{V}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (1)$$

이때  $V$ 는 부피,  $T$ 는 온도,  $P$ 는 압력을 나타낸다. 일정한 온도에서 압력과 부피의 변화를 나타내는 상수 벌크탄성율( $K$ )은 압축율(compressibility,  $\beta$ )의 역수로 알려져 있으며, 아래와 같이 정의된다.

$$\beta = -\left(\frac{1}{V}\right)\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \frac{1}{K} \quad (2)$$

더 나아가, 온도와 압력이 동시에 변화되는 상황에서의 부피의 총 변화량(total differential)은 위에서 정의된 두 개의 상수를 이용하여 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$dV\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP = V\left(\alpha dT - \frac{1}{K} dP\right) \quad (3)$$

위의 관계로부터 닫힌 몰드의 상황, 즉 부피의 변화가 없을 경우에 대하여 온도와 압력의 관계가 유도될 수 있다. 즉  $dV=0$ 일 때의 온도에 의한 압력의 변화는 열압축상수(thermal compression coefficient,  $\gamma$ )로 정의될 수 있으며, 이는  $\alpha$ 와  $\beta$ (또는  $K$ )와 다음과 같은 관계가 성립한다.

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_V = \frac{\alpha}{\beta} = \alpha K = \gamma \quad (4)$$

따라서 갇힌 몰드 속의 물질의 압력의 변화는 위의 식을 이용하여 예측할 수 있다. 가장 간단한 경우로, 예를 들면, 갇힌 몰드 속의 물질이 생성하는 압력이 온도와 서로 선형적인 관계를 가진다고 가정하면 식(4)로부터 온도에 의하여 생성되는 압력을 다음과 같이 표현할 수 있을 것이다.

$$\Delta P = \alpha K \Delta T \quad (5)$$

위 식은 고무치공구가 닫힌 몰드에 있을 때  $\Delta T$ 만큼의 온도상승에 의하여 생성되는 압력  $\Delta P$ 를 예측할 수 있는 식으로서,  $\alpha$ 와  $K$ 가 비례상수로 사용된다는 것을 알 수 있다.

닫힌 몰드 속에 갇힌 다성분 물질의 생성압력. 이번에는 갇힌 몰드 속에 2가지 이상의 다성분 물질이 존재하는 경우를 고려해 보자. 물질  $N$ 개가 서로 다른 물질상수( $K_j, \beta_j, \alpha_j$ )를 가지고 있으면서 특정한 부피분율로 혼재되어 있는 경우이다. 먼저,  $N$ 개의 물질의 부피가 변화할 때, 전체 부피의 변화량은 각 물질의 부피 변화량의 합으로 표현된다.

$$dV = \sum_{j=1}^N dV_j \quad (6)$$

온도와 압력이 동시에 변화할 때, 각 물질의 부피 변화량은 식(3)에 의하여 표현된 바 있다. 따라서 식(3)을 식(6)에 대입하면 다음 식을 얻을 수 있다.

$$dV = \sum_{j=1}^N V_j \left(\alpha_j dT - \frac{1}{K_j} dP\right) \quad (7)$$

이때 몰드 내에 존재하는 물질들의 상대적 부피는 부피분율로 표현이 가능한데 부피분율은 총 부피에 대한 상대적인 양으로서 일반적으로 다음과 같이 정의될 수 있다.

$$\phi_j = \frac{V_j}{\sum_{j=1}^N V_j} \quad (8)$$

이때  $\sum_{j=1}^N \phi_j = 1$ 이 성립한다.

식 (7)에 갇힌 몰드의 조건인  $dV=0$ 인 조건을 적용시키고, 식 (8)에서 정의된 부피분율로  $V_j$ 를 대치하면 다음의 관계식을 얻을 수 있다.

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_v = \left(\sum_{j=1}^N \phi_j \alpha_j\right) / \left(\sum_{j=1}^N \frac{\phi_j}{K_j}\right) \quad (9)$$

즉 열팽창계수는  $N$ 개의 열팽창계수를 평행연결형 (parallel-type) 혼합공식 (rule of mixture)으로 평균한 것이며, 벌크탄성율은  $N$ 개의 벌크탄성율을 연속연결형 (series-type) 혼합공식으로 평균한 형태가 된다. 즉 평균 열팽창계수 ( $\bar{\alpha}$ )와 평균 벌크탄성율 ( $\bar{K}$ )을 다음과 같이 정의할 수 있을 것이다.

$$\bar{\alpha} = \sum_{j=1}^N \phi_j \alpha_j \quad (10)$$

$$\frac{1}{\bar{K}} = \sum_{j=1}^N \frac{\phi_j}{K_j} \quad (11)$$

위에서와 마찬가지로 온도와 압력의 변화가 선형이라 가정하고 평균 열팽창계수와 평균 벌크탄성율을 이용하여 식 (9)를 다시 쓰면 다음과 같은 결과가 얻어진다.

$$\Delta P = \bar{\alpha} \bar{K} \Delta T \quad (12)$$

위 식은 다양한 재료가 갇힌 몰드내에서 온도에 의하여 팽창하려 할 때 발생하는 압력을 예측할 수 있는 식이다. 가장 간단한 경우라 할 수 있는 두 개의 재료를 생각해보자. 즉 고무치공구와 경화되어야 하는 프리프레그가 몰드 내에 갇혀 있는 경우를 고려해 볼 때 아래첨자  $R$ 과  $L$ 을 각각 고무치공구와 복합재료로 지칭하여 위 식을 표현하면 다음과 같다.

$$\Delta P = \frac{\phi_R \alpha_R + \phi_L \alpha_L}{\frac{\phi_R}{K_R} + \frac{\phi_L}{K_L}} \Delta T \quad (13)$$

이 식은 온도와 압력의 관계가 선형적으로 변화하고 열팽창계수와 벌크탄성율이 온도와 압력에 대하여 상수라는 가정하에 유도된 관계이다. 그러나 이때 주

목하여야 할 점은 고무의 물성은 온도에 따라 변화하지 않을 수도 있으나 경화중인 복합재료는 경화반응에 따라  $\alpha$ 와  $K$ 가 동시에 변화하기 때문에 온도와 압력의 변화는 단순히 선형적인 관계가 아닐 수도 있는 점이다.

열린 몰드에서의 단일 물질의 생성 압력. 이번에는 열팽창치공구가 열린계에서 사용되는 경우를 고려해보자. 이 경우는 몰드의 부피가 자유롭게 변화할 수 있어서 열팽창치공구가 생성하는 압력의 일부가 소실되는 경우에 해당한다. 수평방향으로 열린 공간에서 고무가 수직 방향으로 압축될 경우에, 순수한 수직력 (normal stress)이 존재하며, 동시에 고무와 몰드의 접촉면에는 전단응력이 존재하는데 고무와 공기가 만나는 끝 부분에서 즉 열린 경계면에서 이 전단력이 최대가 된다. 이 전단력은 결국 고무치공구의 압력으로 작용하게 된다는 것을 알 수 있는데, Gent 등은 실린더 형태의 납작한 고무시편이 위아래의 평판에 의하여 압축되는 경우에 있어서, 전단 응력이 반경길이와 선형의 관계가 성립한다고 가정하여, 압축변형율과 압력과의 관계를 유도한 바 있다.<sup>11,12</sup>

$$\Delta P = 3G \left(1 + \frac{R^2}{h^2}\right) \epsilon \quad (14)$$

이때  $R$ 과  $h$ 는 각각 원형고무의 반지름과 높이를 나타내며,  $H$ 는 전단탄성율,  $\epsilon$ 는 변형율을 나타낸다.

위 식에서 괄호 안의 첫째 항 ( $3G\epsilon$ )이 순수한 수직응력을 나타내며, 둘째 항 ( $3GR^3\epsilon/h^2$ )이 전단력에 의한 압력을 나타내고 있다. 위 식을 온도 상승에 대한 압력 생성의 경우로 바꾸기 위하여, 변형율  $\epsilon$ 을  $\alpha\Delta T$ 로 바꾸고, 균일계에서의 전단탄성율 ( $G$ )과 벌크탄성율 ( $K$ )과의 관계를 대입하여 정리하면 다음과 같은 관계를 얻을 수 있다.<sup>12</sup>

$$\Delta P = CaK\Delta T \quad (15)$$

이때는  $C=3G\left(1+\frac{R^2}{h^2}\right)\alpha\Delta T=\frac{9}{2}\left(\frac{1-2\nu}{1+\nu}\right)\left(1+\frac{R^2}{h^2}\right)$ ,  $\nu$ 는 Poisson's ratio이다.

위 식은 열린 계에서 온도가 변화함에 따라 압력의 생성을 예측할 수 있는 식이다. 비록 이 식이 납작한

실린더 형태의 구조에 대한 것이지만 단힌 계의 식 (5)와 윗 식을 비교해 보면 이들은 서로 매우 유사한 형태를 보이고 있으나 상수  $C$ 가 윗 식에는 포함한 점이 다르다. 이 상수  $C$ 는 결국 Poisson's ratio ( $\nu$ )와 특히 고무치공구의 형상(geometry)에 따라 결정되는 값이다. 고무치공구의 형상이라 함은 결국 열린 계에서 고무치공구의 구조에 의하여 전단력이 발생하는 면적이 중요한 역할을 한다는 것을 알 수 있다. 결국 단힌 계에서와 같이 온도와 압력의 상승은 서로 선형적인 관계를 보일 수도 있으나 그 변형비율은 상수  $C$  때문에 서로 다르게 나타난다는 것을 의미한다.

등속도 압축조건에서의 점탄성 모델 전개. 고분자는 높은 온도와 낮은 변형속도에서는 점성적인 성질을 보이고, 낮은 온도와 높은 변형속도에서는 탄성적인 성질을 보인다. 즉 두 가지 성질을 동시에 보이기 때문에 고분자는 점탄성 물질이라고 불린다. 이러한 고분자의 점탄성 거동을 표현하는 간단한 기계적 모델 중에서 스프링(spring)과 대시팟(dashpot)이 직렬로 연결되어 있는 Maxwell모델의 상대구성방정식은 다음과 같이 표현된다.<sup>13-15</sup>

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{1}{K_c} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (16)$$

예를 들어 위 식을 압축거동에 사용할 때에는  $\epsilon$ 는 압축변형율,  $K_c$ 는 압축탄성율,  $\eta$ 는 점도를 나타낸다. 이때  $\eta/K_c$ 를 완화시간(relaxation time),  $\lambda$ 이라 정의할 수 있다.

이 식을 변형율( $\epsilon_0$ )이 일정한 조건에 적용시키면 일반적으로 알려진 응력완화(stress relaxation) 과정을 나타내게 되는데, 응력완화 과정에서의 응력은 다음과 같이 시간의 함수로 표현된다.

$$\sigma(t) = K_c \epsilon_0 \exp\left(-\frac{t}{\lambda}\right) \quad (17)$$

이때  $K_c$ 는 압축 탄성율(instantaneous modulus)을 의미하는데, 일반적인 고분자의 경우에는 인장응력의 경우 용융상에서  $10^6 \text{ dyn/cm}^2$ , 유리상태인 경우  $10^{10} \text{ dyn/cm}^2$  값을 갖는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 등속도 압축 변형 조건에 대하여 점탄성특성을 연구하기 위하여 변형율  $\epsilon$ 를 다음과 같

이 정의하였다.

$$\epsilon = \frac{l_0 - l}{l_0} \quad (18)$$

이때  $l_0$ 는 초기시편의 길이,  $l$ 은 압축과정에서의 시편의 길이를 나타내며, 따라서 본 연구에서 압축실험의 경우에  $\epsilon$ 는 양수의 값을 가진다.

등속도 압축실험의 경우에  $\epsilon$ 는 일정한 값을 가지며 이 경우에 대하여 변형율의 변화에 따른 응력을 식 (16)으로부터 구해보면 다음과 같은 식이 얻어진다.

$$\sigma(\epsilon) = K_c \dot{\epsilon} \lambda \left[ 1 - \exp\left(\frac{-\epsilon}{\dot{\epsilon} \lambda}\right) \right] \quad (19)$$

이때  $K_c \dot{\epsilon} \lambda$ 은  $\epsilon \approx 0$ 인 초기순간 응력에 해당하며, 이때의 회복가능(recoverable) 변형율은  $\epsilon \lambda$ 에 해당한다는 것을 알 수 있다. 지수함수 인자인  $\epsilon/\dot{\epsilon} \lambda$ 는 무차원 시간에 해당한다는 것을 알 수 있는데 뒤에서 KWW식을 이용하여 이에 대한 보정을 하고자 한다.

이상과 같이 단일완화 과정(single relaxation mode)의 경우에는 균일한 분자량을 가진 이상적인 물질에 해당한다. 그러나 실제의 고분자는 다양한 분자량의 분포를 갖게 된다. 따라서 여러 개의 완화시간( $\lambda_i$ )과 탄성율( $K_i$ )을 갖는 고분자를 가정하여 해석하거나, 무수한 스프링과 대시팟이 연결된 완화스펙트럼에 의하여 표현하곤 한다.<sup>13-15</sup>

이러한 방법 중에서, 매우 복잡한 완화거동을 보이는 현실적인 고분자를 단일 완화시간을 가진 Maxwell 모델로 묘사하는 것이 어렵기 때문에 Maxwell 모델을 다양한 방법으로 수정하여 이용하곤 한다. 이러한 근거로 제안된 모델식 중에서 잘 알려진 식은 Kohlrausch-Williams-Watts (KWW)식으로서, 예를 들어, 응력완화함수의 경우에 단순한 Maxwell 모델식인 식 (18)은 다음과 같이 KWW식으로 수정되어 사용된 바 있다.<sup>1</sup>

$$\sigma(t) = K_c \epsilon_0 \exp\left[-\left(\frac{t}{\lambda}\right)^\beta\right] \quad (20)$$

이때  $\beta$ 는 1에 근접한 상수이며 이 KWW식은  $t = \lambda$  근처에서 비교적 정확히 완화현상을 묘사한다고 알려져 있다. 그리고 KWW식은  $t = \lambda$ 를 중심으로 하여  $\beta$

를 이용하여 비대칭현상을 매우 용이하게 보정해 줄 수 있다. 특히 KWW식은 유전을 완화현상(dielectric relaxation)을 해석하는 데에 성공적으로 적용된 바 있으며,<sup>16-19</sup> 물리적 노화(physical aging) 현상을 해석하는 데에도 유용하게 사용된 바 있다.<sup>14,20,21</sup>

같은 방법을 이용하여, 본 연구에서는 KWW식에서 이용된 파라미터  $\beta$ 를 등속도 변형식에서 얻어진 압축실험 결과에 이용하고자 한다. 즉 식 (20)에서 유도된 무차원 시간의 항에  $\beta$ 파라미터를 도입하는 것으로서 다음과 같은 식을 제안하고자 한다.

$$\sigma(\epsilon) = K_c \dot{\epsilon} \lambda \left[ 1 - \exp \left\{ - \left( \frac{\epsilon}{\dot{\epsilon} \lambda} \right)^\beta \right\} \right] \quad (21)$$

위 식은 압축곡선이 Maxwell 모델을 이탈하는 복잡하고 다양한 실험결과에 쓰일 수 있는 식으로서  $K_c$ ,  $\lambda$ ,  $\beta$  세 파라미터를 적절히 사용하여 복잡하고 비선형 관계를 보이는 상황을 적절히 묘사할 수 있으리라 사료된다. 특히 본 연구의 대상이 되는 프리프레그와 고무치공구가 온도의 변화에 노출되어 있으면서 경화반응이 진행되는 경우와 같이 매우 복잡한 압축상황에서의 점탄성특성을 묘사하기 위하여 위의 모델식을 사용하였다.

### 실 험

본 연구에 사용된 시편은 항공기 구조용 복합재료 소재로서 Hexel사의 W3L282/F584로서 350 °F (177 °C) 경화용 에폭시/탄소직조섬유 복합재료이며, 이는 McDonnell Douglas사의 소재규정에 등재되었다(규격명 : DMS2224 Type 2, Class W, Grade 4). 이 소재를 직조섬유 형태의 탄소섬유에 고분자 수지(수지분율 : 41%)를 함침시킨 것으로서 그 수지는 에폭시 수지를 근간으로 하여 여러 가지 첨가물의 혼합물질로 구성된 프리프레그이다. 고무치공구로는 열안정성과 화학안정성이 우수하며 선형적인 열팽창을 하는 소재로서 실리콘고무 계통인 Aircast 3700 (AIRTECH사)을 선정하였다. Aircast 3700은 액체상의 수지와 경화제를 적정비율(10 : 1.2)로 혼합하여 진공(0.084 MPa 이하)하에서 20여분간 탈기포한 후 몰드에서 경화시켜 사용하

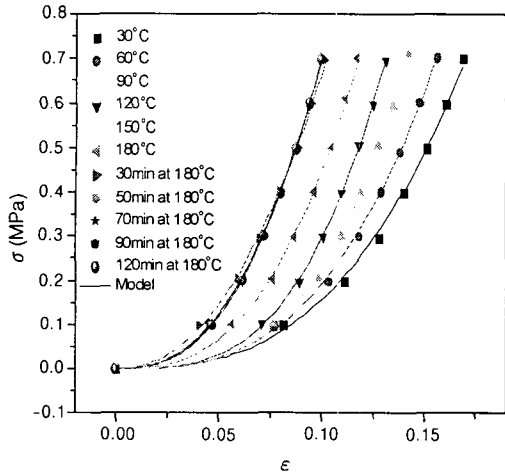
였다.

고무치공구를 사용한 프리프레그의 몰드내에서의 압축과정을 해석하기 위한 몰드의 치수는 안쪽 바닥이 100×100 mm이며 높이는 고정되어 있지 않으며 자유로 이용할 수 있게 고안했다. 윗판 몰드는 고정시키지 않아 수직으로 작용하는 힘이 생기면 몰드의 윗면이 밀리게 되어 있으며 위 판을 만능시험기의 로드셀에 연결하였다. 몰드안의 온도를 측정하기 위한 온도계의 삽입경로를 판의 중앙에 뚫었으며 온도계는 윗판표면의 1 mm까지 접근시켰다.

몰드의 바닥에 이형필름과 프리프레그, 고무치공구 등을 적층하였고 프리프레그는 0° 방향으로 10장 겹쳐서 실험을 수행하였고, 고무치공구의 높이는 상온에서 2 mm였으며 경화후 복합재료의 높이는 2.06 mm였다. 따라서 고무치공구의 최종 부피분율은 49.3%에 해당하였다(즉,  $\phi_r = 0.493$ ,  $\phi_L = 0.507$ ). 온도는 고성능 에폭시 복합재료의 표준 경화조건으로서 30 °C에서 180 °C까지 5 °C/min로 온도를 상승시킨 후 2 시간 동안 180 °C를 유지하였다. 온도가 상승하는 동안 10 °C마다 180 °C 등온구간에서는 매 10분마다 약 7기압까지의 압축실험을 수행하였다. 압축속도는 5 mm/min를 사용하였다.

### 결과 및 고찰

Figure 1은 고무치공구를 닫힌 몰드에 넣고 표준경화조건으로 경화시키면서 일정한 압축속도(5 mm/min)로 압축실험을 수행한 결과이다. 표준 경화조건에 따라 시편을 가열하면서 Figure 1에 나타낸 경화온도에 도달하였을 때, 그리고 180 °C에 도달한 후에는 등온경화 시간이 진행함에 따라 압축실험에 의하여 얻어진 응력-변형율의 관계를 보여주고 있다. 본 연구에서는 일반적인 복합재료 오토클레이브 공정에서 사용하는 압력인 85-100 psi에 해당하는 0.7 MPa까지 압축하였는데, 그림에서 볼 수 있는 바와 같이, 이 압력의 영역에서 응력과 변형율은 선형관계를 보여주지 않고 아래로 볼록한 비선형 점탄성 특성을 보여주고 있다. 온도가 상승함에 따라 곡선의 외양적인 특성은 바뀌지 않으면서 곡선의 상승 경향이 점차 급격하게 된다는 것을 알 수 있다. 그러나 온도가 180 °C에 도달하면 시간과는 상관없이 모든 곡선은 한 곡선



**Figure 1.** Compressive stress as a function of strain for thermally-expandable elastomer tool in standard cure cycle. The experimental data are well compared with model eq. (21).

에 겹쳐지는 것으로 보아 이들 압축곡선은 열팽창 치공구의 온도에 따른 특성을 정량적으로 정확하게 표현하고 있다는 것을 알 수 있다.

이들 비선형 점탄성 압축특성을 정량적으로 표현하기 위하여 본 연구에서는 식 (21)을 이용하여 실험 결과에 대하여 적합곡선 (curve fitting)을 찾았다. 이때  $K_c$ 는 열팽창 치공구의 압축 벌크탄성율에 해당하는 것으로서 본 연구에 사용된 Aircast 3700의 경우에는 28 MPa로 구해진 바 있다.<sup>21</sup> 따라서 이들 적합곡선을 찾는 과정에서 고무치공구의  $K$ 값은 28 MPa로 고정시켰으며, 다른 매개변수  $\lambda$ 와  $\beta$ 는 비선형 회귀법 (nonlinear regression)을 이용하여 결정하였다. 그리고 이때 압축실험에서 로드셀의 결보기 압축속도는 5mm/min으로 일정하였으나, 열팽창 치공구의 초기 두께가 온도의 상승에 따라 팽창하기 때문에 식 (18)에서 정의한 초기 두께 ( $l_0$ )가 온도에 따라 변하고, 따라서 변형율이,  $\epsilon = \frac{-(dl/dt)}{l_0}$ , 각 온도 조건에 따라 다르다는 점에 주의하여야 한다. 모델과 실험결과를 비교한 결과 모델식은 매우 정확하게 점탄성특성을 묘사할 수 있다는 것을 알 수 있다. 특히 매개변수로 사용할 수 있는  $K_c$ 값을 고정시킨 가운데서도 오직 두 개의 매개변수만으로도 고무치공구의 비선형 점탄성 관계를 정확하게 묘사하고

**Table 1. Model Parameters for Thermally Expandable Rubber Tool**

condition	$\dot{\epsilon}$ (min <sup>-1</sup> )	$K$ (Mpa)	$\lambda$ (min)	$\beta$	$K \dot{\epsilon} \lambda$ (Mpa)
30 °C	1.079047	13.4418	0.4484	3.05218	6.503743
60 °C	1.232975	14.24787	0.26681	2.37551	4.687123
90 °C	1.151813	14.24771	0.2856	2.37552	4.686895
120 °C	1.06446	16.23478	0.16458	3.48011	2.844152
150 °C	1.000995	11.87487	0.13148	4.43413	1.562861
160 °C	0.992936	19.39673	0.15429	3.54657	2.971581
185.1 °C (20 min)	0.965445	6.99156	0.38653	3.42225	2.609065
184.8 °C (30 min)	0.986368	8.65245	0.37637	3.16237	3.21213
183 °C (50 min)	0.994214	8.22855	0.3	2.87166	2.454282
182.1 °C (70 min)	1.010547	7.55191	0.21655	2.64412	1.652614
181.6 °C (90 min)	1.02944	15.63573	0.43366	2.01657	6.980211
181 °C (120 min)	1.038537	11.17383	0.23521	2.1428	2.729479

있다. 이들 적합곡선에 사용된 매개변수 값을 Table 1에 정리하였다. Figure 2에서는 매개변수가 공정조건에 따라 변화하는 모습을 보여주고 있다.  $\lambda$ 와  $\beta$ 값은 서로 증감이 교차되면서 변화하고 있는데  $\lambda$ 는 0.25-0.35사이에서 변화하고  $\beta$ 는 3.0-3.5사이를 변화하고 있다. 주목할 것은 이들은 온도에 크게 영향을 받지 않는다는 것이다. Figure 1에서 전술한 바와 같이 본 연구에서 얻어진 압축 응력-변형률 곡선은 온도와 시간의 조건에 따라 변화 양상이 매우 규칙적이어서 각 곡선이 겹치거나 외양 특성이 바뀌지 않는다. 따라서 이들  $\lambda$ 와  $\beta$ 값은 곡선의 외양적 특성을 결정하며 온도의 변화에 따른 응력-변형률 곡선의 기울기와는 직접적으로 관계하지 않는다는 사실을 유추할 수 있다.

그러나 Figure 3에서는  $\lambda$ ,  $\dot{\epsilon}$  그리고  $\beta$ 를 곱한 값인  $\lambda \dot{\epsilon} \beta$ 를 보여주고 있는데, 이값은 온도의 변화와 밀접한 상응관계가 있는 것으로 보여진다. 여기서 볼 수 있듯이 온도가 상승함에  $\lambda \dot{\epsilon} \beta$ 는 감소하고 온도가 일정하면 이 값 역시 일정한 값을 갖는다는 것을 알 수 있다. 따라서 이 값은 온도에 반비례하는 특성을 갖는다고 유추할 수 있으며, 본 연구에서 제안된 KWW식의 흥미로운 특성 중의 하나로 판단된다. 또한  $\lambda$ 와  $\beta$ 가 온도에 따른 경향이 없다는 점을 고려할 때, 결국 온도의 효과는  $\dot{\epsilon}$ 에 크게 관계한다는 사실을 유추할 수 있는데, 이는 온도에 의하여 자연 팽창한 고무치공구의 초기두께의 변화 때문이라 사료된다.

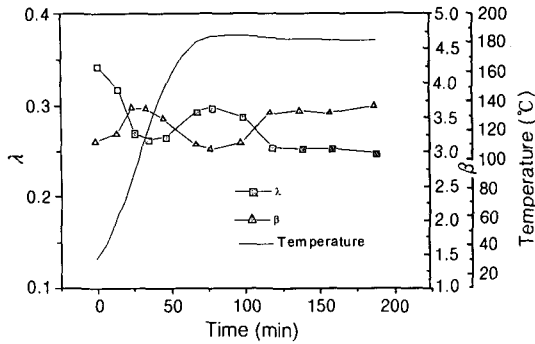


Figure 2. Model parameters of relaxation time ( $\lambda$ ), and  $\beta$  for thermally-expandable rubber tool plotted as a function of standard cure cycle.

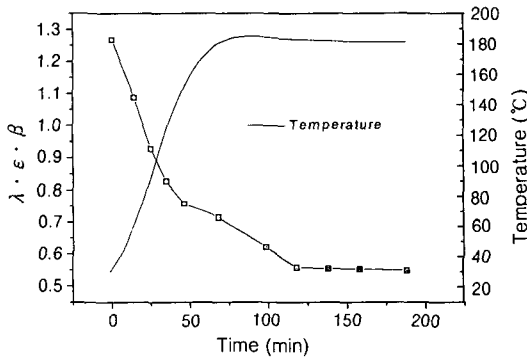


Figure 3.  $\lambda \cdot \epsilon \cdot \beta$  as function of a standard cure cycle in elastomer.

이렇게 압축실험에 의하여 비선형 점탄성특성이 규명되면 매우 다양한 경우의 공정조건에 대하여 이 모델식을 이용할 수 있다. 예를 들어, 몰드의 부피가 일정한 닫힌 계에 열팽창 치공구를 이용할 때 얻을 수 있는 압력을 예측하고자 할 때를 고찰해보자. 이 경우는 열팽창 고무치공구의 압축실험에서 고무치공구를 압축하여 상온에서의 두께인 4.2 mm에 도달하였을 때의 압력을 예측함으로써 구할 수 있다는 것을 알 수 있다. 즉 몰드가 초기 높이인 4.2 mm로 고정되어 움직이지 않는 상태에서 온도가 상승하였을 때에 발생하는 압력을 예측하여 줄 것이다. Table 1에서의 모델매개변수는 식 (21)을 이용하여 계산하면 Figure 4에서와 같이 상온에서 닫힌 계를 가열하였을 때에 고무치공구의 열팽창에 의하여 얻어지는 압력을 얻을 수 있다. 온도가 상승하는 구간에서 압력

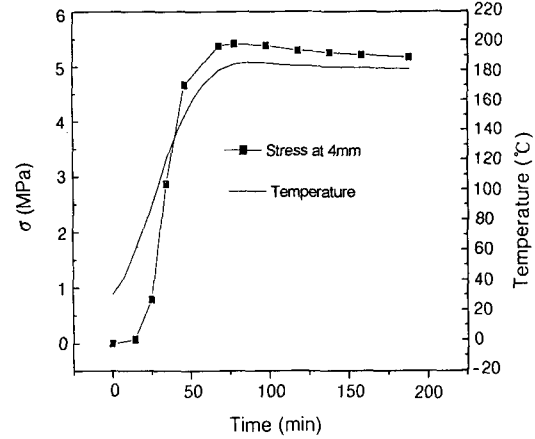


Figure 4. Calculated stress of thermally-expandable rubber tool for fixed-volume processing in standard cure cycle condition.

은 온도에 대해 선형적인 증가를 보여주고 있는데, 이 결과를 몰드의 온도에 따라 생성되는 압력 및 열압축 상수로 도식한 것이 Figure 5이다. 온도에 의해 선형적으로 상승하고 있는 압력 구간에서 (90~180 °C 구간)에서 기울기를 취하면, 고무치공구의 열압축상수 0.0506 MPa/K를 얻을 수 있다.

열팽창 고무치공구의 해석을 바탕으로, 프리프레그와 열팽창 치공구의 경화반응 및 압축현상을 해석한 것이 Figure 6이다. 이를 고무치공구와 프리프레그를 닫힌 몰드에 넣고 표준 경화조건으로 경화시키면서 압축실험 (5 mm/min)을 수행한 결과이다. 각 경화온도 및 시간에 도달하였을 때 압축실험에 의하여 얻어진 응력-변형율의 관계는 고무치공구와 마찬가지로 선형을 보여주지 않고 아래로 볼록한 비선형 점탄성특성을 보여주고 있으며, 프리프레그의 경화과정이 포함되어 있기 때문에 고무치공구만의 실험에 비하여 매우 복잡한 결과를 보여준다. 온도의 상승에 의하여 열팽창 치공구 곡선은 탄성율이 상승하는 방향으로 변화하려는 반면에, 프리프레그는 수지의 점도에 큰 영향을 받는다. 즉, 반응이 없는 초기에는 점도가 온도에 따라 감소하지만 경화가 시작되면 점도가 급격히 증가하게 된다. 따라서 압축 특성곡선은 온도의 변화와 동시에 경화반응에 의하여 영향을 받기 때문에 매우 복잡한 관계를 보일 수 밖에 없으며, 실험에 의하여 얻어지는 곡선은 이들의 다양한 변화가 복합적으로 나타난 것으로 판단된다.



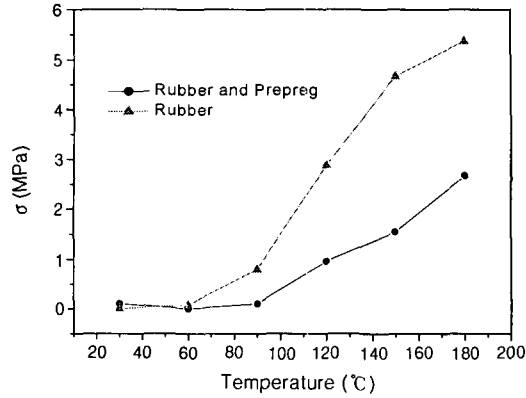


Figure 5. Thermal stress predicted in the case of fixed-volume process comparing rubber tool and rubber/prepreg systems, each exhibiting thermal pressure coefficients as 0.0506MPa/K and 0.0280 MPa/K, respectively.

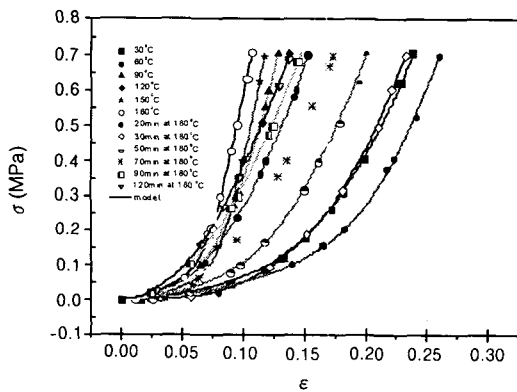


Figure 6. Compressive stress as a function of strain for prepreg curing with thermally-expandable elastomer tool collectively measured during standard cure cycle. The experimental data are well compared with model eq. (21).

프리프레그의 경화에 따른 압축실험 결과에 대하여 KWW 식을 이용하여 적합한 곡선을 구한 결과가 Figure 6에 비교되고 있다. 모델식은 프리프레그가 경화되면서 나타내는 복잡한 응력-변형을 관계를 매우 정확하게 묘사한다는 것을 알 수 있다. 특히 온도의 상승에 의하여 곡선이 서로 엇갈리면서 겹치는 것으로 보아서 Figure 1과는 달리 곡선의 특성이 확연히 변형되는 것을 유추할 수 있다. 특히 점도가 최소가 되면서 경화반응의 진행이 왕성한 150~177 °C

Table 2. Model Parameters for Rubber Tool and Prepreg

condition	$\dot{\epsilon}$ (min <sup>-1</sup> )	K (Mpa)	$\lambda$ (min)	$\beta$	$K \dot{\epsilon} \lambda$ (Mpa)
30 °C	1.25	24.97	0.35478	2.8604	11.07357
60 °C	1.1459	24.97	0.31815	2.98223	9.103265
90 °C	1.05188	24.97	0.26505	3.3331	6.961656
120 °C	0.97223	24.97	0.25671	3.31835	6.232042
150 °C	0.911	24.97	0.25728	3.23705	5.852521
180 °C	0.86116	24.97	0.29356	2.82424	6.312469
184.8 °C (30min)	0.87626	24.97	0.31185	2.27247	6.823344
183.1 °C (50min)	0.8763	24.97	0.24754	2.57499	5.416475
182 °C (70min)	0.87629	24.97	0.24223	2.61113	5.300225
181.6 °C (90min)	0.87628	24.97	0.23778	2.65526	5.202796
181 °C (120min)	0.87628	24.97	0.23332	2.68457	5.105208

근방의 곡선은 매우 급격히 변하며 다른 곡선과 겹침이 심하다는 것을 확인할 수 있다. 이들 응력-변형률의 관계를 묘사한 적합 곡선의 모델 매개변수는 Table 2에 정리되어 있다. 열팽창 치공구만을 사용한 경우와는 달리 이 경우에는  $K_c$  값을 고정시키지 않고 모델변수로 사용하여 비선형 회귀법 (nonlinear regression)에 의하여 결정하였다. 표에서 볼 수 있듯이  $\lambda$ 는 0.2-0.4분 사이의 값을 가지며  $\beta$ 는 2.0-4.0 사이의 값이라는 것을 알 수 있는데, 이들 두 값은 열팽창 치공구만을 사용한 경우와 유사하게 서로의 값이 반비례하는 경향을 보이며, 경화온도 조건 등과는 큰 연관성이 없어 보인다.

이러한 결정된 모델을 이용하여 다양한 경우에 대한 고찰이 가능한데, 예를 들어 위에서와 마찬가지로, 열팽창 치공구와 프리프레그를 몰드에 넣고 닫힌 상태에서 온도를 상승시킬 때 몰드 내부에 발생하는 압력을 예측할 수 있을 것이다. Figure 7은 이러한 경우의 압력을 보여주고 있다. 경화의 초기에는 온도의 상승에 의하여 열팽창 치공구가 팽창하여 압력이 상승하여 2.65 MPa까지 상승하고, 온도가 등온구간에 접근하면 프리프레그의 경화반응이 급격히 진행되고 따라서 수지의 수축에 의하여 압력이 급격히 감소하는 모습을 보여주고 있다. 그러나 그 이후 경화가 완료되고 온도가 안정화 되면서 몰드내의 압력은 약 0.9 MPa로 일정하게 유지된다는 것을 알 수 있다. 프리프레그가 없이 열팽창 치공구만을 사용하여 가열하는 경우에 약 5.2 MPa이 얻어지는 것과 비교할 때, 프

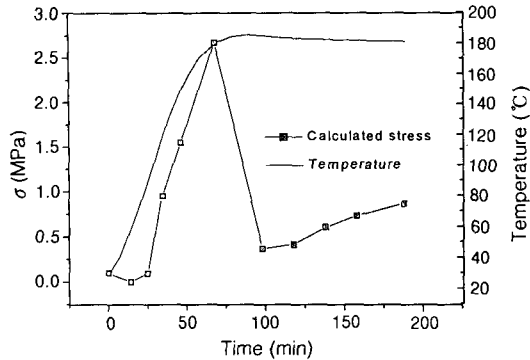


Figure 7. Calculated stress of prepreg and rubber tool for fixed-volume processing in standard cure cycle condition.

리프레그의 경화에 따른 부피의 감소가 그 원인이 될 수 있을 것이며 또한 경화 실험 도중에 액화된 수지가 몰드의 틈새로 소량 유출되는 등의 요인에 의하여 압력이 감소되었다고 사료된다.

온도가 상승하는 도중에 생성되는 압력을 측정하면 압축상수를 얻을 수 있다. 온도의 상승에 의하여 압력이 상승하는 부분만을 취하여 도식한 결과가 Figure 5에 보여지고 있다. 여기서는 열팽창 치공구만을 사용하였을 경우와 프리프레그를 열팽창 치공구와 같이 경화시킨 경우를 비교하고 있다. 두 경우 모두 온도가 상승하는 부분만을 취하여 기울기를 구한 결과 고무치공구와 프리프레그를 가열하는 경우 (고무치공구 부피분율 49.3%) 열압축상수는 0.0280 MPa/K를 얻을 수 있었다.

본 연구에서 수행한 일정한 압축속도 실험으로부터 고무치공구를 이용한 열경화성 복합재료의 경화반응 및 압축성형 과정을 매우 성공적으로 해석할 수 있었다. 특히 KWW식을 이용한 비선형 점탄성 모델링 결과로부터 다양한 고무치공구 공정의 압력생성 과정을 정량적으로 예측하는 것이 가능하였다.

### 결 론

본 연구에서는 열팽창치공구를 이용한 프리프레그의 성형과정에서 발생하는 압력의 변화를 실험으로 측정하였으며, 이 결과를 KWW식의  $\beta$  변수를 Maxwell 모델에 적용시킨 비선형 점탄성 모델식을 이용

하여 해석하였는데, 모델식은 실험결과를 매우 정확히 묘사하였다. 이로써 열팽창 치공구를 사용한 다양한 복합재료의 성형공정에서 온도의 상승에 따른 압력의 예측이 가능할 수 있다고 사료된다.

감사의 글: 본 연구는 1997년도 교육부 학술연구 조성비 (신소재)에 의하여 연구되었습니다.

### 참 고 문 헌

- G. Willams and D. C. Watts, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 80 (1970).
- Y. M. Tarmopolskii, S. T. Peters, and A. I. Beil, "Handbook of Composites", ed. by S. T. Peters, p. 456, Chapman and Hall, London, 1998.
- D. R. Sidwell, "Handbook of Composites", ed. by S. T. Peters, p. 352, Chapman and Hall, London, 1998.
- L. Fong and S. G. Advani, "Handbook of Composite", ed. by S. T. Peters, p. 433, Chapman and Hall, London, 1998.
- T. G. Gutowski, "Advanced Composite Manufacturing", ed. by T. G. Gutowski, p. 223, John & Wiley Sons, New York, 1997.
- S.-W. Kim, K.-J. Lee, J. C. Seferis, and J.-D. Nam, *Advances in Polymer Technology*, **16**(3), 185 (1997).
- M.-K. Ku, K.-S. Oh, D.-W. Kim, J.-D. Nam, M. H. Suh, and S. H. Lee, *5th Pacific Polymer Conference*, p. 197, October 26-30, Kyungju, Korea (1997).
- S. Erik and M. Robert, *J. Adv. Mat.*, **26**, 2 (1994).
- R. A. Cull, L. Jacobson, and D. F. McMahon, *36th Int'l. SAMPE Symp.*, 944 (1991).
- A. L. Peterson, R. A. Cull, and D. F. McMahon, *36th Int'l. SAMPE Symp.*, 959 (1991).
- D. W. Van Krevelen, "Properties of Polymers", Elsevier, New York, 1990.
- A. N. Gent and K. W. Scott, "Engineering with Rubber", Oxford Univ. Press, New York, 1997.
- N. G. Mccrum, C. P. Buckley, and C. B. Bucknall, "Principles of Polymer Engineering", Oxford University Press, New York, 1997.
- S. Matsuoka, "Relaxation Phenomena in Polymers", Oxford University Press, New York, 1992.
- I. M. Ward, "Mechanical Properties of Solid Polymers", John Wiley & Sons, New York, 1985.

16. S. Mashimo, R. Nozaki, S. Yagihara, and S. Takeishi, *J. Chem. Phys.*, **77**(12), 6259 (1982).
17. P.-G. deGennes, "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1985.
18. K. Adachi, Y. Imanishi, and T. Kotaka, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.*, **85**(5), 1065 (1989).
19. D. Boese and F. Kremer, *Macromolecules*, **23**, 829 (1990).
20. L. C. E. Struik, "Internal Stress-Dimensional Instabilities and Molecular Orientations in Plastics", John Wiley & Sons, New York, 1990.
21. H. E. Bair, G. E. Johnson, E. W. Anderson, and S. Matsuoka, *Polym. Eng. & Sci.*, **21**(14), 930 (1981).
22. M.-K. Ku, "Consolidation Pressure Control in Thermally Expandable Rubber Tool Process for Epoxy/Carbon Fiber Composite", Masters Thesis, Sung Kyun Kwan Univ. (1997).