

<論 文>

휘발물질이 존재하는 열경화성수지 복합재료의 Pultrusion 공정 해석

김대환* · 이우일* · 김태욱** · 김병선**

(1994년 8월 5일 접수)

Analysis of the Pultrusion Process of Thermosetting Composites Containing Volatiles

Dae-Hwan Kim, Woo Il Lee, Tae-Wook Kim and Byung-Sun Kim

Key Words : Pultrusion Process(Pultrusion 공정), Pulling Force(당김 힘), Degree of Cure(경화도), Amount of Volatile Evolved(증발공정), Finite Element Method(유한요소법)

Abstract

Analysis of pultrusion process for the thermosetting composites containing volatiles was performed. Degree of cure, amount of volatile evolved and pulling force were calculated for the processing variables such as die temperature and pulling speed. Cure kinetics was modeled from the data obtained by DSC(Differential Scanning Calorimeter). The volatile evolution kinetics was modeled from the data by DSC as well as TGA(Thermo Gravimetric Analyzer). The cure kinetics and volatile evolution kinetics models were incorporated into the energy equation. The resulting governing equation was solved using finite element method. Pulling force was calculated through the analysis of pressure developed inside the pultrusion die. Experiments were performed and the data were compared with the calculated results. Good agreements were observed.

1. 서 론

Pultrusion 공정은 주로 일정한 모양의 단면을 가진 섬유강화 복합재료를 연속적으로 성형하는 제조방법으로서, 자동화하기 쉽고 생산성이 높은 장점이 있다. 열경화성 수지 복합재료의 pultrusion 공정은 수지함침과정, 예열과정, 가열된 다이(die)에서의 경화과정, 당김 및 절단과정 등으로 나뉘어진다. (Fig. 1)

Pultrusion 공정에 사용되는 열경화성수지에는

불포화 폴리에스터, 에폭시, 페놀수지 등이 있다. 그 중 페놀수지에는 고상인 novolac과 액상인 resole이 있는데, 복합재료의 성형용으로는 함침이

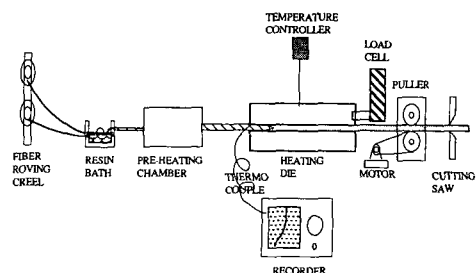


Fig. 1 Schematic of the experimental apparatus

*정회원, 서울대학교 기계공학과

**한국기계연구원 복합재료실

용이한 resole이 주로 쓰인다. 또 페놀수지는 휘발 물질이 존재하며, 경화반응중 반응생성물이 나와 그 공정의 제어 및 해석이 까다롭다.

Pultrusion 공정해석은 주로 다이내에서의 경화도 및 온도의 해석, 압력의 해석을 통한 당김 힘(pulling force)의 예측을 중심으로 수행되어 왔다. Batch⁽¹⁾는 휘발물질이 존재하지 않는 열경화성수지 복합재료의 pultrusion 공정에 대하여 온도, 경화도, 압력 및 당김 힘 전반에 걸쳐 모델을 제시하고 실험적으로 검증하였다.

페놀수지와 같이 휘발물질이 존재하는 수지를 기지재료로 사용하는 pultrusion 공정은 기존의 온도 분포, 경화도, 압력 및 당김 힘에 대한 연구외에 예열부와 다이내부에서의 휘발물질의 증발량을 예측하여야 하며, 수치해석을 통해 이들 pultrusion 공정의 변수들의 영향을 예측하는 작업이 요구된다. 따라서 본 연구의 목적은 다이온도 및 당김속도등 pultrusion 공정의 주요 공정변수의 변화에 따른 복합재료의 온도 및 경화도분포, 당김 힘을 예측할 수 있는 모델의 제시에 있으며, 제시된 모델의 정당성을 입증하기 위한 실험도 병행하여 수행하였다.

2. 실험

Pultrusion 공정의 장치는 수지함침장치, 예열장치, 다이, 당김장치 등과 이에 따르는 부속장치로 구성된다. (Fig. 1)

본 실험에 사용한 페놀수지는 resole type인 코오롱 유화의 KRD 747-FR 수지로서 용제로 다량의 메탄올을 함유하고 있다. 따라서 예열 장치에서 이 메탄올을 충분히 증발시켜야만 기공이 적은 우수한 제품을 생산할 수 있다. 따라서 55 cm 길이 의 예열장치를 두었다. 다이의 형상은 원형 및 직사각형의 두가지 단면을 사용하였다. 원형단면의 다이의 지름은 6 mm이고 길이는 600 mm이며 사각단면의 다이는 높이 6 mm, 너비 12 mm, 길이 600 mm이고, 각각의 입구에 테이퍼를 두었다. 다이의 출구쪽에는 하부에 load cell을 설치하여 당김 힘을 측정할 수 있도록 하였다. 예열온도는 80~120°C, 다이의 최고점 온도는 180°C 와 200°C, 당김 속도는 0.0017~0.0033 m/s에서 실험하였다. 실험에 사용한 섬유는 럭키 글래스파이버의 E-glass fiber roving 이었다.

3. 수지의 경화모델

수지의 경화도는 온도와 시간의 함수로 표시될 수 있다. 이러한 함수관계는 DSC(differential scanning calorimeter)를 사용하여, 수지의 경화 반응시 발생하는 열량을 측정함으로써 얻을 수 있다. 본 실험에 사용한 페놀수지에는 메탄올이 포함되어있고 경화반응의 결과로 물이 생기므로, 다이 안에서 온도가 증가하여 증기압이 다이내부의 압력보다 높아지면 이러한 휘발물이 증발하게 된다. 그런데 다이내부의 압력에 의해 이러한 휘발물이 증발하지 않고 남아있게 되면 반응을 지연시키게 된다.⁽²⁾ 즉, 휘발물이 증발하기 전과 증발한 후의 경화과정은 서로 다르다. 이 사실은 밀봉된 cell과 밀봉안된 cell을 사용하여 DSC를 하였을 경우를 비교해 보면 밀봉된 경우의 발열반응의 발열정점(exothermic peak)이 더 오른쪽에 있는 것으로도 확인할 수 있다. (Fig.2) 따라서 경화과정의 모델도 밀봉된 경우와 밀봉되지 않은 경우 두 가지로 나누어 구성하였고, 각각 휘발물 증발전과 증발 후에 적용하였다.

3.1 휘발물 증발전의 경화모델

총 반응열(heat of reaction), H_U 는 DSC를 이용하여 dynamic scanning 방법을 써서 측정할 수 있다.⁽³⁾

$$H_U = \int_0^{t_{rd}} \left(\frac{dQ}{dt} \right)_d dt \quad (1)$$

여기서, H_U 는 총 반응열, t_{rd} 는 반응이 종료되는

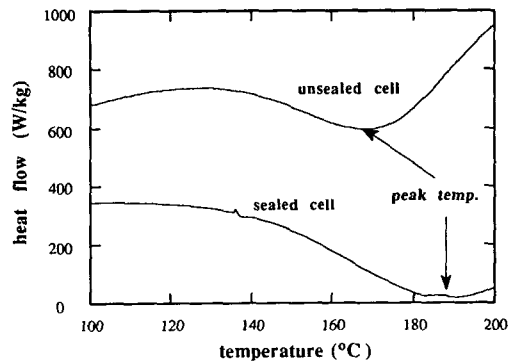


Fig. 2 Examples of DSC thermograms. Comparison between the sealed cell and the unsealed cell

데 필요한 시간, $\left(\frac{dQ}{dt}\right)_a$ 는 열발생률(rate of heat generation)이다.

그리고 DSC를 사용한 isothermal scanning 에서 $t=0$ 부터 더 이상의 발열이 일어나지 않을 때까지의 발열량을 H_T 라 정의되는 새로운 변수를 도입한다.⁽³⁾

$$H_T = \int_0^{t'} \left(\frac{dQ}{dt}\right)_i dt \quad (2)$$

시간 t 까지의 반응열은 isothermal scanning 방법을 써서 측정한다.

$$H = \int_0^t \left(\frac{dQ}{dt}\right)_i dt \quad (3)$$

반응도(degree of cure) α 와 등은 반응도(isothermal degree of cure) β 는 다음과 같이 정의할 수 있다

$$\alpha = \frac{H}{H_v} \quad (4a)$$

$$\beta = \frac{H}{H_T} \quad (4b)$$

그러면 α 와 β 의 관계는 다음과 같다

$$\alpha = \frac{H_T}{H_v} \beta \quad (5)$$

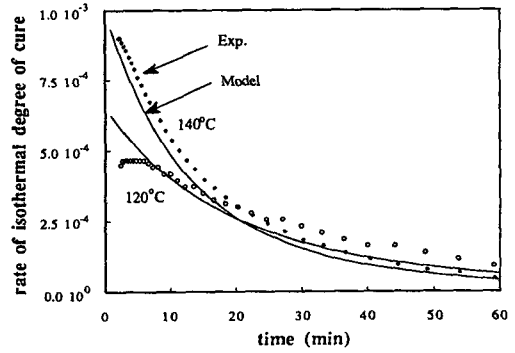
이때 H_T 와 H_v 의 관계는 온도에 관한 일차식으로 근사하였다

$$\frac{H_T}{H_v} = C_1 \times T + C_2 \quad (6)$$

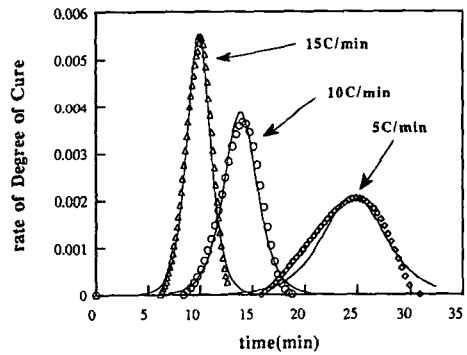
$\frac{d\beta}{dt}$ 를 온도 T 와 β 의 함수로 나타내기 위해 다

음과 같은 반응식을 도입하였다⁽⁴⁾

$$\frac{d\beta}{dt} = k(1-\beta)^n \quad (7)$$



(a) Sealed cell



(b) Unsealed cell

Fig. 3 Rate of degree of cure as a function of time for (a) sealed and (b) unsealed cells. Comparison between the DSC data and the model

Table 1 Constants for resin kinetic model

	Without vaporization (Eq. 8)	With vaporization (Eq. 9)	
H_v (J/kg)	9.301×10^4		
C_1 (1/K)	0.01496	-	
C_2	-5.55412	-	
m	-	0.650034	
n	1.31478	1.41776	
A (1/s)	4.29013	A_1	3.0387×10^5
		A_2	2.9088×10^4
P (K)	-3456.21	P_1	-8693.4
		P_2	-7414.6

여기서 k 는 다음과 같은 Arrhenius 형태의 함수로 가정하였다.

$$k = A \exp\left(\frac{P}{T}\right) \quad (8)$$

3.2 휘발물 증발후의 모델

밀봉안된 cell의 경우는 증발잠열 때문에 isothermal scanning이 불가능하므로 dynamic scanning에 의한 데이터만으로 모델링 하였다. 따라서 dynamic scanning으로 직접 $\frac{da}{dt}$, α 를 구하여 다음과 같은 식으로 근사하였다⁽⁶⁾

$$\begin{aligned} \frac{da}{dt} &= (k_1 + k_2 \alpha^m) (1 - \alpha)^n \\ k_1 &= A_1 \exp\left(\frac{P_1}{T}\right) \\ k_2 &= A_2 \exp\left(\frac{P_2}{T}\right) \end{aligned} \quad (9)$$

위에서 얻은 경화모델을 이용하여 계산된 값을 Fig. 3에서 실험치와 비교하였고, 경화도 모델에 위한 여러 상수의 값들은 Table 1에 나타내었다.

4. 휘발물의 증발량 모델

본 연구에서 사용한 resole type의 KRD747-FR 수지는 전체 수지중 메탄올이 약 36%, 반응생성물인 물이 약 4%를 이룬다. 이 중 메탄올은 예열장치에서 일부가 증발되고, 나머지는 다이 내부에서 휘발물의 증기압이 다이내부 압력보다 더 클 경우에 증발한다. 또, 경화과정 중에 생성된 물도 다이내부가 고온이므로 곧 증발하게 된다. 물은 생성된 후 곧 증발하여 경화도에 비례한다고 가정하였고, 메탄올의 증발량은 TGA (thermogravimetric analyzer)를 사용하여 온도와 시간에 따른 수지의 질량변화를 측정하여 모델링하였다. 휘발물의 증기압은 reduced Kirchhoff equation을 사용하였다.

4.1 증기압 모델

Reduced Kirchhoff equation 은 대기압이상의 압력에서는 비교적 잘 맞는 것으로 알려져 있으며 다음과 같이 표현된다⁽⁶⁾

$$\log_{10}(p_{vr}) = \frac{T_{br} \log_{10} p_c}{T_{b1} - 1} \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right) \quad (10)$$

여기서, $p_{vr} = \frac{p_v}{p_c}$, $T_r = \frac{T}{T_c}$, $T_{br} = \frac{T_b}{T_c}$ 이고, p_v 는 증기압, p_c 는 임계압력, T_c 는 임계온도, T_b 는 대

기압에서의 끓는 점이다.

4.2 메탄올의 증발량 모델

메탄올의 증발률은 잔류메탄올량에 반비례하고 증발률 상수는 주위온도에 비례한다고 가정하면 다음과 같이 표현된다⁽⁷⁾

$$\frac{dm_M}{dt} = -k(T) m_M \quad (11)$$

여기서, m_M 은 메탄올의 질량이고, k 는 증발률상수이며 온도에 대한 지수함수로 가정하였다. 즉,

$$k = A \exp(BT) \quad (12)$$

이 된다. 여기서 A, B 는 상수이며, 일정한 온도하에서 TGA를 이용하여 측정된 질량변화 데이터를 식(11)과 (12)에 curve fitting 하여 얻을 수 있는데, Table 2에 그 값을 나타내었다. 식(11)을 적분하면

$$m_M = m_{M,0} \exp(-kt) \quad (13)$$

이 된다. 여기서, $m_{M,0}$ 는 초기 휘발물량이다. 모델링과 계산상의 편의를 위해 메탄올 잔류도(degree of residual methanol) x_M 를 다음과 같이 정의하면

$$x_M = \frac{m_M}{m_{M,0}} \quad (14)$$

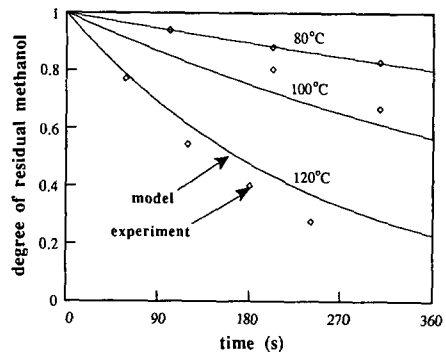


Fig. 4 Comparison between the experimental data from TGA and the model for three different temperature

Table 2 Constants for methanol vaporization mode (Eq.12)

A (1/s)	3.024×10^{-11}
B (1/K)	0.47638

식 (13)은 다음과 같이 표현된다

$$x_M = \exp(-kt) \quad (15)$$

잔류 메탄올량의 모델링 결과와 실험결과를 Fig. 4에서 비교하였다.

4.3 물의 증발량 모델

물은 경화반응에 의해 생성되며 생성 되자마자 곧 증발 하는 것으로 가정하였다. 따라서 경화도에 비례하게 된다. 즉,

$$\frac{dm_w}{dt} = m_{w,0} \frac{d\alpha}{dt} \quad (16)$$

이다. 여기서, m_w 는 물의 증발량, $m_{w,0}$ 는 완전히 경화 될 때 까지 생성되는 물의 양이다.

5. 온도 및 경화도의 해석

다이내의 복합재료의 에너지방정식은 다음과 같은 형태로 주어진다.

$$\rho_c c_c u \frac{dT}{dx} = \nabla \cdot (k_c \nabla T) + \Delta \dot{H} \quad (17)$$

$$\Delta \dot{H} = \Delta \dot{H}_{cure} + \Delta \dot{H}_{fg,M} + \Delta \dot{H}_{fg,W} \quad (18)$$

여기서, x 는 다이의 축방향 길이, ρ, c, k 는 각각 밀도, 비열 및 열전도율, u 는 당김속도, $\Delta \dot{H}_{cure}$ 는 경화반응에 의한 단위체적당 열발생률, $\Delta \dot{H}_{fg,M}$, $\Delta \dot{H}_{fg,W}$ 는 각각 단위체적당 메탄올과 물의 증발에 의한 열손실률이고, 하첨자 c 는 복합재료를 나타낸다.

이 때 복합재료의 밀도 ρ_c , 비열 c_c , 열전도율 k_c 및 열발생률 $\Delta \dot{H}$ 는 다음과 같이 보강섬유와 기지재료의 물성들로부터 섬유의 체적분율 ν_f 의 함수로 나타낼 수 있다.⁽⁸⁾

$$\begin{aligned} \rho_c &= \nu_f \rho_f + \nu_r \rho_r \\ c_c &= \omega_f c_f + \omega_r c_r \end{aligned} \quad (19a)$$

$$= \frac{\nu_f \rho_f}{\nu_f \rho_f + \nu_r \rho_r} c_f + \frac{\nu_r \rho_r}{\nu_f \rho_f + \nu_r \rho_r} c_r \quad (19b)$$

$$k_c = k_r \left[1 - \sqrt{\nu_f} + \frac{1}{\sqrt{1/\nu_f} + (k_r/k_f - 1)} \right] \quad (19c)$$

$$\Delta \dot{H}_{cure} = \rho_r \nu_r \frac{d\alpha}{dt} H_U \quad (19d)$$

$$\Delta \dot{H}_{fg,M} = \frac{dx_M}{dt} f_M \rho_r \nu_r h_{fg,M} \quad (19e)$$

$$\Delta \dot{H}_{fg,W} = -f_w \frac{d\alpha}{dt} \rho_r \nu_r h_{fg,W} \quad (19f)$$

여기서, ν 는 체적분율, H_U 는 다이내 수지의 단위 질량당 총 발열량, α 는 경화도, ω 는 질량분율을 나타내며, 하첨자 r 은 수지, f 는 섬유를 가리키고 $\nu_f + \nu_r = 1$ 이다. x_M 은 메탄올 잔류도를 나타내며, f_M, f_w 는 수지중 메탄올과 물의 초기 질량분율, $h_{fg,M}, h_{fg,W}$ 는 메탄올과 물의 단위질량당 증발잠열을 나타낸다.

식 (17)을 유한요소법으로 이산화하고 길이방향 (x)으로 차분하면 다음과 같은 관계식을 얻을 수 있다.⁽⁹⁾

$$\begin{aligned} & \left[\frac{[C]}{\Delta x} + \theta [K] \right] \{T\}^{k+1} \\ & = \left[\frac{[C]}{\Delta x} - (1-\theta) [K] \right] \{T\}^k + [F] \end{aligned} \quad (20)$$

여기서, $[C], [K], [F]$ 는 각각 capacitance matrix, stiffness matrix 및 load vector 이고, 상첨자 k 는 길이 방향으로의 전진수이다. 이때 θ 는 $0 \leq \theta \leq 1$ 인 상수인데, 여기서는 $\theta = \frac{1}{2}$ 인 Crank-Nicolson 방법을 사용하였다.

복합재료는 가열된 다이내부를 통과하면서 경화반응을 하는데, 이 때 재료는 열팽창과 더불어 경화반응에 따른 수축을 하게 된다. 그리고, 경화반응이 점점 활발해지면서 복합재료의 수축이 열팽창보다 커져서 재료는 다이와 분리되게 된다. 따라서 지배방정식을 풀기 위한 경계 조건은 다음과 같다.

$$\frac{\partial T}{\partial n} = 0 \text{ at center} \quad (21a)$$

Table 3 Thermophysical properties of the phenolic resin and the glass fiber

	Resin	Fiber
ρ (kg/m ³)	1200	2540
C (J/kg · K) ^r	1255	835
k (W/m.K)	0.17	0.76
ν_f	0.45(circular die) 0.52(rectangular die)	

다이에서 분리되기 전,

$$T = T_{die} \text{ at boundary} \quad (21b)$$

다이에서 분리된 후,

$$q = \frac{k_{air}}{\Delta L} (T - T_{die}) \text{ at boundary} \quad (21c)$$

여기서, 복합재료가 다이에서 분리되는 점은 식 (24)의 $\frac{\Delta v}{v}$ 가 0이 되는 곳으로 하였다.

이상과 같은 식 (17) ~ (21)을 풀면 다이안에서 복합재료의 온도와 경화도 분포를 얻을 수 있다. 이 식들에 필요한 상수의 값을 Table 3에 나타내었다.

6. 수지의 압력 해석

수지가 섬유와 함께 입구의 단면적이 변하는 부품을 통과하는 동안, 다이내부 통로의 단면적이 점점 작아지게 되면서 일부 수지는 뒤로 밀려나오게 된다. 섬유에 대한 수지의 상대속도 \vec{u} 는 압력구배 $\frac{dP}{dx}$ 와 섬유의 점도 η 에 의존하는데 Darcy의 법칙에 의해 다음과 같이 쓸 수 있다.⁽¹⁰⁾

$$u_x = -k_x \frac{1}{\eta} \frac{dP}{dx} \quad (22)$$

여기서, k_x 는 투과성(permeability)인데, 섬유의 부피분율 ν_f 의 함수이며, 이 함수관계는 Kozeny-Carman 식⁽¹¹⁾으로 나타낼 수 있다.

$$k_x = \frac{D_f^2}{16K} \frac{(1-\nu_f)^3}{\nu_f^2} \quad (23)$$

D_f 는 섬유의 지름을 표시하고 K 는 Kozeny상수로써 섬유의 배열 상태에 의존하는 값이다.

수지의 부피는 부피 열팽창계수 α_v 비례하고 경화수축률 γ 에 반비례하므로 부피의 변화율 $\frac{\Delta v}{v}$ 는 아래와 같이 표현될 수 있다.

$$\frac{\Delta v}{v} = \alpha_v \Delta T - \gamma \Delta \alpha_m \quad (24)$$

α_m 은 수지의 평균 경화도이다.

다이내에서 수지의 질량이 보존되어야 하므로 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\dot{m}_b = \dot{m}_i - \dot{m}_o \quad (25)$$

여기서, \dot{m} 은 처음에 수지가 유리섬유와 함께 검사체적(control volume)으로 들어가는 질량을, \dot{m}_o 는 최종적으로 섬유에 함유된 질량을, \dot{m}_b 는 섬유

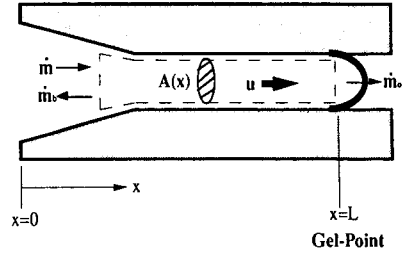


Fig. 5 Schematic for the back pressure model.

와 같이 진행하지 못하고 뒤로 밀려나오는 수지의 질량을 각각 나타내며, 입구의 처음 부분에서의 거리를 x , gel-point까지의 거리를 L , 거리 x 에서 유로의 단면적을 $A(x)$, 섬유의 부피분율을 $\nu_f(x)$, 수지의 밀도를 ρ , 섬유의 진행속도를 u 라 하면 아래와 같이 쓸 수 있다. (Fig. 5)

$$\dot{m}_i = \rho_i u A(x) [1 - \nu_f(x)] \quad (26a)$$

$$\dot{m}_o = \rho_o u A(L) [1 - \nu_f(L)] \quad (26b)$$

$$\dot{m}_b = \rho_b k_x \frac{1}{\eta} \frac{dP}{dx} A(x) \quad (26c)$$

또, 복합재료의 단면적과 섬유의 부피분율 ν_f 사이에는 다음과 같은 관계가 있다.

$$\nu_f(x) = \nu_f(L) \frac{A(L)}{A(x)} \quad (27)$$

식 (25) ~ (27)로부터 다이내부에서 수지의 압력 구배는 최종적으로 다음과 같다.

$$\frac{dP}{dx} = u \eta \frac{16K}{D_f^2} \frac{\nu_f^2(x)}{[1-\nu_f(x)]^3} \left[1 - \nu_f(x) - \left(\frac{1}{1+\Delta\nu/\nu} \right) \left(\frac{\nu_f(x)}{\nu_f(L)} - \nu_f(x) \right) \right] \quad (28)$$

gel-point를 지난 뒤부터는, 수지가 고체라고 생각하여 압력을 해석할 수 있다.

$$\Delta P = \frac{\Delta \nu}{k_b} \quad (29)$$

여기서, k_b 는 복합재료의 compressibility 이다.

7. 당김 힘 해석

다이입구의 테이퍼부분에서는 단면적의 감소에 따른 복합재료내의 압력생성에 의해 다음과 같은 힘 S_{press} 가 다이의 길이방향 (x)으로 작용한다.

$$S_{press} = P(x) \sin \theta \quad (30)$$

여기서, θ 는 다이의 테이퍼 각이다. (Fig. 7)

또, 복합재료 표면의 수지가 gel 상태에 이르기 전까지의 구간에서는 복합재료와 금형사이에 존재하는 얇은 수지층의 전단으로 인한 항력이 작용한다. 단위면적당 작용하는 항력 S_{drag} 은 아래와 같이 계산된다.

$$S_{drag} = \eta \frac{\partial u}{\partial y} \approx \eta \frac{u}{\lambda} \quad (31)$$

여기서, y 는 다이표면에 수직인 방향이며, λ 는 유리섬유와 다이면 사이에 존재하는 수지층의 두께이

고 육각배열된 섬유들 간의 거리로 근사하였다⁽¹⁾

$$\lambda = D_f \left[\sqrt{\frac{\pi}{2\nu_f \sqrt{3}}} - 1 \right] \quad (32)$$

수지의 점도는 아래의 식과 같은 온도와 경화도, 메탄올 잔류도에 관한 함수로 가정하였고, ⁽³⁾ RMS (rheometric mechanical spectrometer)로 측정된 값을 이용하여 필요한 상수의 값을 구하였다 (Table 4). Fig.6에 실험결과와 모델링 결과를 비교하였다.

$$\eta = \eta_{\infty} \exp\left(\frac{A}{T} + B\alpha + C(1-x_m)\right) \quad (33)$$

gel-point를 지난 표면 근처의 수지는 내부 수지의 압력에 의해 다이표면으로 밀착되고 마찰력이 발생하게 된다. 또, 표면 근처의 경화된 수지가 원주방향으로의 응력을 받게 되어 표면에 가해지는 압력은 줄어들게 되는 shield효과가 발생한다. shield 효과를 고려하면 마찰력은 다음과 같다⁽¹⁾

$$S_{friction} = \omega \mu P(x) \quad (34)$$

$$\omega = 1 - k_{shield}\alpha_s \quad \text{for } k_{shield}\alpha_s < 1$$

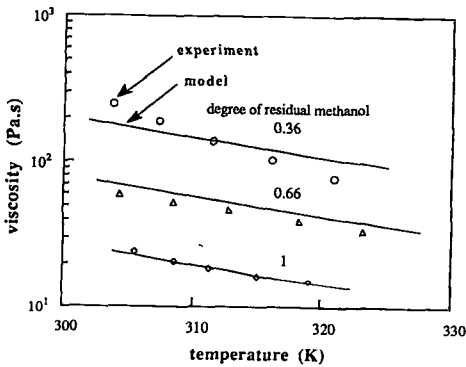
$$\omega = 0 \quad \text{for } k_{shield}\alpha_s \geq 1 \quad (35)$$

여기서, μ 는 경화된 수지의 마찰계수, $P(x)$ 는 내부수지의 압력, α_s 는 복합재료 표면에서의 수지의 경화도, k_{shield} 는 shield 효과에 대한 보정계수이다.

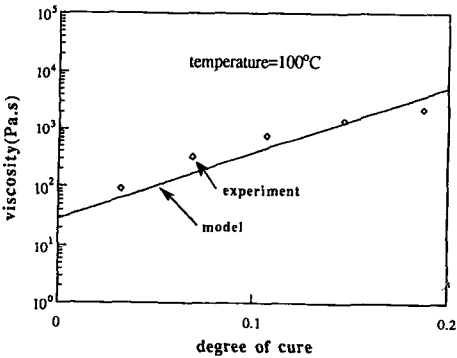
그러므로 당김 힘은 다음과 같다(Fig. 7)

$$F_{pulling} = \int_0^{z_{paper}} S_{press} dA + \int_0^{z_{gel}} S_{drag} dA + \int_{z_{gel}}^{z_{debond}} S_{friction} dA \quad (36)$$

식 (30) ~ (36)으로부터 당김힘을 구할 수 있으며,



(a)



(b)

Fig. 6 Resin viscosity as a function of temperature (a) for different degree of residual methanol (b) for different degree of cure. Comparison between the experimental data from the RMS and the model

Table 4 Constants for viscosity model (Eq.33)

η_{∞} (Pa.s)	1.0842×10^{-3}
A (K)	3040.96
B	26.1454
C	3.1662

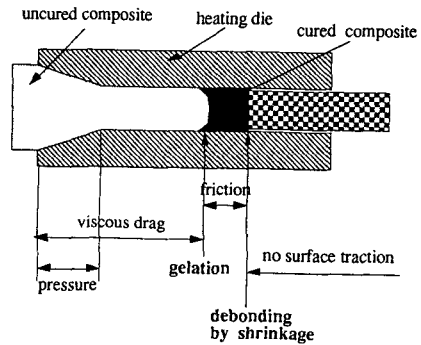


Fig. 7 Illustration for the pulling force model

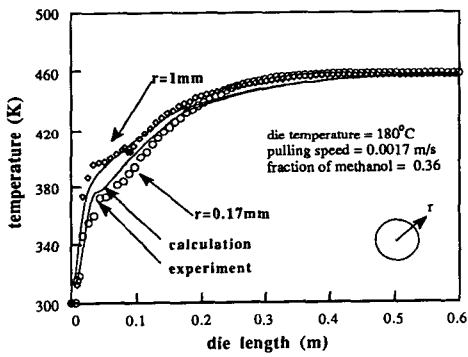
Table 5 Constants for pressure and pulling force model (Eqs. 24~35)

Kozeny constant, K	0.7
α_v (m ³ /m ³ .K)	2.325×10^{-4}
γ	0.033
Taper angle, θ (circular cross-section) (rectangular cross-section)	11.3° 8.5°
k_b (Pa ⁻¹)	8.87×10^{-10}
D_f (m)	1.5×10^{-5}
Friction coefficient, μ	0.3
k_{shield}	7.5

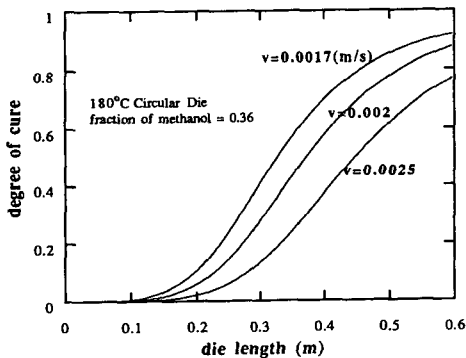
이를 위해 필요한 상수들의 값들은 직접 측정하거나 실험을 통하여 구할 수 있다. 이 상수의 값들을 Table 5에 나타내었다.

8. 결과 및 토론

온도의 수치해석 결과를 실험값과 비교하여 Fig.

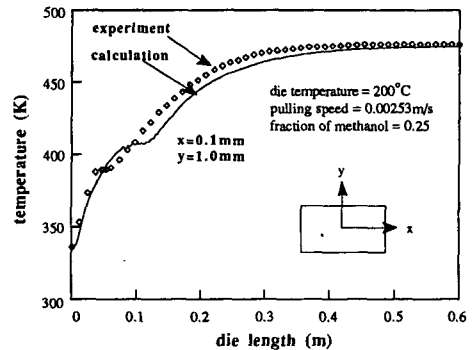


(a) Temperature distribution

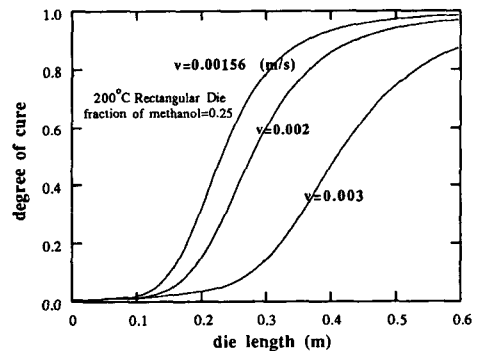


(b) Degree of cure at center for different pulling speed

Fig. 8 Temperature and degree of cure distributions along the die length for a die with circular cross-section:(a) Comparison between the measured and the calculated temperatures;(b) degree of cure calculated by the model



(a) Temperature distribution



(b) Degree of cure at center for different pulling speed

Fig. 9 Temperature and degree of cure distributions along the die length for a die with rectangular cross-section:(a) Comparison between the measured and the calculated temperatures;(b) degree of cure calculated by the model

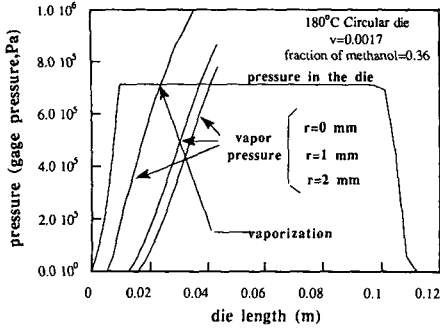


Fig. 10 Pressure and vapor pressure distributions along the die length for a die with circular cross-section. Results of the model

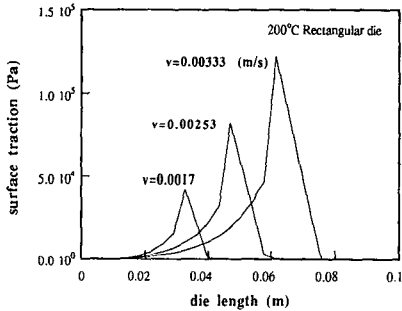
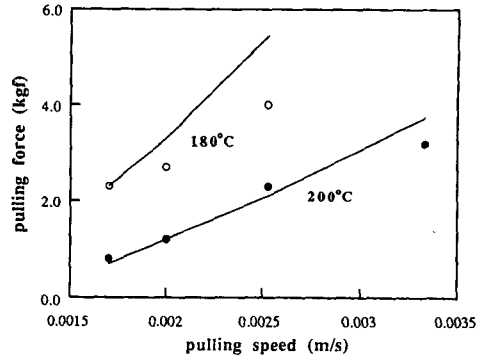
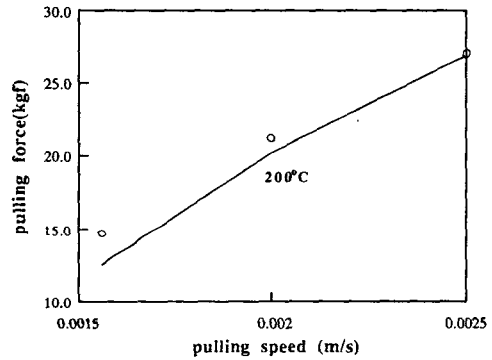


Fig. 11 Surface traction distribution along the die length for different pulling speeds for a die with rectangular cross-section. Results of the model



(a)



(b)

Fig. 12 Comparison between the measured and calculated pulling forces (a) for a die with circular cross-section and (b) for a die with rectangular cross-section

8(a)와 9(a)에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 모델에 의한 결과가 실험과 잘 일치함을 알 수 있다. 그림에서와 같이 휘발성분의 증발로 온도 증가율이 떨어지는 부분을 관찰 할 수 있었다. 수지경화에 의한 발열은 물의 증발에 따른 열손실과 상쇄되어 복합재료의 온도가 다이의 온도보다 높아지는 현상은 관찰되지 않았다. 경화도 해석결과를 Fig. 8(b)와 9(b)에 나타내었다. 당김속도를 빨리 할수록 다이출구에서의 경화도가 낮아짐을 볼 수 있다.

압력 및 surface traction의 해석결과를 Fig. 10과 11에 나타내었고, Fig. 12에서는 당김 힘 해석과 실험결과를 비교하였다. 그림에서 보는 바와 같이 실험결과와 계산결과가 비교적 잘 일치한다. 다이온도를 높이면 다이입구쪽 수지의 점도가 낮아져서 당김 힘이 감소하고, 당김속도를 빨리하면 다이내부의 수지의 압력이 높아지고 gel-point 가 후

퇴하여 당김힘이 증가함을 알 수 있다.

9. 결 론

본연구에 의해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 휘발물이 있는 수지의 경화도와 휘발량 모델을 제시하였고, pultrusion 공정의 주요변수인 예열장치와 다이의 온도, 당김속도에 대한 제품의 경화도와 당김 힘의 관계를 실험과 수치해석적으로 규명하였고, 이 결과는 복합재료의 기계적 성능과 pultrusion 공정의 최적화를 예측할 수 있는 자료로 이용 가능함을 살펴보았다.

(2) 복합재료의 온도분포와 수지의 압력이 복합재료의 기공생성, 표면거칠기 등에 미치는 영향에 대한 해석 등은 과제로 남아있다.

후 기

본 연구의 일부는 한국과학재단 우수연구센터(ERC) 연구비(터보동력기계 연구센터) 지원으로 행해졌으며, 관계자 여러분께 감사드립니다.

참고문헌

- (1) Batch, G.L. 1989, "Crosslinking Free Radical Kinetics and Pultrusion Processing of Composites," Ph. D. Thesis, University of Minnesota.
- (2) Mark H.F. et al., 1988, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Wiley Interscience, Vol. 11, pp. 48.
- (3) Dusi, M.R. Lee, W.I. Ciriscioli P.R. and Springer, G.S. 1987, "Cure Kinetics and Viscosity of Fiberite 976 Resin," *Journal of Composite Materials*, Vol. 21, pp. 243~261.
- (4) Focke, W.W. et al., 1991, "Differential Scanning Calorimetry Analysis of Thermoset Cure Kinetics: Phenolic Resole Resin," *Polymer Engineering and Science*, Vol. 31, pp. 1665.
- (5) Kamal and M.R. Sourour, S. 1973, "Kinetics and Thermal Characterization of Thermoset Resin," *Polymer Engineering and Science*, Vol. 13, pp. 59.
- (6) Reid, R.C. Prausnitz J.M. and Sherwood, T.K. 1977, *The Properties of Gases and Liquids*, Mc-Graw Hill.
- (7) Strumillo C. and Kudra, T. 1986, *Drying; Principles, Application and Design*, Gordon and Breach Science Publishers.
- (8) Grove, S.M. 1985, "Thermal modelling of tape laying with Continuous Carbon Fibre-reinforced thermoplastics," *Journal of Composite Materials*, Vol. 19, pp. 367-375.
- (9) Eric B. Becker, Graham F. Carey and Tinsley J. Oden, 1981, *Finite Elements*, Prentice Hall Inc.
- (10) Dullien, F.A.L. 1979, "Porous media Fluid transport and Pore structure," Academic Press.
- (11) Lam R.C. and Kardos, J.L. 1991, "The Permeability and Compressibility of Aligned and Cross-Plied Carbon Fiber Beds During Processing of Composites," *Polymer Engineering and Science*, Vol.31, No. 14, pp. 1064-1070.
- (12) 진근하, 1992, "열경화성 수지를 사용한 Pultrusion 공정에서의 경화도 및 당기는 힘 해석," 서울대학교 공학석사 학위논문.