

불포화 폴리에스터 수지의 고온경화특성 연구

김형근* · 오제훈* · 이대길*

High Temperature Cure Behavior of Unsaturated Polyester Resin

Hyoung-Geun Kim*, Je-Hoon Oh* and Dai-Gil Lee*

KEY WORDS : polyester, cure, differential scanning calorimetry, kinetic equation

ABSTRACT

High temperature cure characteristics of polyester resin systems were investigated by isothermal and dynamic differential scanning calorimetries. During isothermal scanning, the experimental procedure was modified to reduce the initial loss of heat. The kinetic equation from the isothermal experiment was compared with that from the dynamic experiment.

기호설명

H : heat of reaction (J/g)
 C_i : dynamic-isothermal transformation coefficient
 E : activation energy (J/mol)
 R : gas constant (J/mol·K)
 T : absolute temperature (K)
 da/dt : rate of cure (1/min)
 α : degree of cure
 k_0, m and n : reaction constants

1. 서론

열경화성 수지가 경화될 때는 발열반응이 수반되는 경우가 대부분이다. 이러한 발열반응은 특히 두꺼운 복합재료의 성형시 내부 온도가 비정상적으로 높아져서 제품의 품질이 저하되는 결과를 초래한다. 따라서 경화특성에 대한 분석은 필수적인 것이 된다.

일반적으로 수지의 경화특성을 분석하기 위하여 DSC (Differential Scanning Calorimetry)

를 이용한 열분석을 많이 사용하여 왔다. DSC 시험은 일정한 온도에서 시간에 따른 발열량을 관찰하는 등온 시험 (Isothermal experiment)과 일정한 승온 속도에서 온도에 따른 발열량을 관찰하는 동적 시험 (Dynamic experiment)으로 구분하기도 한다.

동적시험의 결과로부터 전체 발열량을 측정하고 등온시험의 결과로부터 경화도와 경화속도의 관계인 경화반응식 (Cure kinetic equation)을 추출해내는 것이 일반적인 방법으로 받아들여지고 있다 [1,2]. 그러나 등온시험에서는 반응초기에 DSC 장비가 안정화되기 전에 일어나는 반응이나 반응말기의 미세한 반응을 계측하기가 어려워 이 부분에 대한 계측 손실을 실질적으로 포함하고 있게 된다. 따라서 본 논문에서는 반응초기의 계측 손실을 줄일 수 있는 실험적 및 이론적 방법에 대하여 고찰하였으며, 경화식은 기존의 방법에 의한 것과 동적시험 결과만을 바탕으로 한 새로운 방법에 의한 것을 산출해 내어 상호 비교하였다.

* 한국과학기술원 기계공학과

2. DSC 실험

<재료 및 장비>

연구에 이용한 수지는 무수 HET 산 (Hexachloroendomethylenetetrahydrophthalic anhydride; chlorendic anhydride)을 함유한 불포화 폴리에스터 수지로 난연성을 가지고 있으며 DAP (Diallyl phthalate)를 첨가하여 복합재료 프리프레그로 사용시의 공정성 및 경화후 열안정성을 높게 한 것이다 [3]. 이 수지의 주성분에 대한 화학적 구조를 Fig. 1에 나타내었는데 일반적인 폴리에스터보다 높은 온도에서 경화되는 특징을 가지고 있다. DSC 장비로는 TA Instrument사의 DSC 2910을 사용하였다.

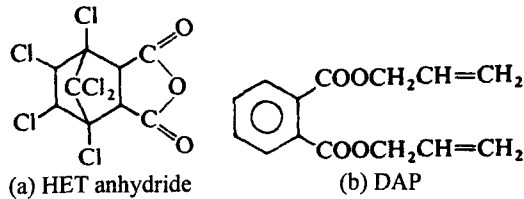


Fig. 1. Ingredients of the unsaturated polyester

<등온 DSC>

등온시험에서는 장비의 안정화에 필요한 시간 때문에 반응 초기의 발열을 완전히 측정할 수 없었다. 반응 초기의 미세측 발열량을 줄이기 위하여 다음과 같은 순서로 시험을 진행하였다. 먼저 동적시험의 결과로부터 반응이 일어나기 시작하는 온도 및 등온시험을 실시할 적정 온도를 찾아내었다. 다음 등온 시험에서 반응이 일어나기 직전의 온도 (100℃)까지 가열하여 장비를 안정화시킨 다음에 원하는 실험온도 (110℃~140℃)까지 급상승시키는 방법으로 반응초기의 흡열방향 peak를 줄일 수 있었다.

전체적인 등온시험은 3 단계의 실험을 통하여 진행하였다. 첫째, 경화되지 않은 수지를 가지고 위에서 기술한 시험방법으로 충분한 시간동안 등온시험을 하여 부분 경화상태를 만들고, 둘째, 이 샘플을 냉각시킨 다음 잔여 동적시험 (Residual dynamic experiment)을 5℃/min의 승온 속도로 진행하여 완전경화상태에 이르게 하며, 셋째, 다시 냉각하여 등온시험을 재실시하여 첫번째의 등온 시험에서 나온 결과를 보정하는데 이용하였다. 이 과정을

110℃에서 140℃까지의 시험온도에서 5℃ 간격으로 실시하여 발열량을 측정하였다.

각기 다른 시험온도에 대하여 시간에 따른 발열량의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 온도가 높아질수록 발열 peak의 높이는 증가하고 peak까지의 도달 시간은 감소하였다.

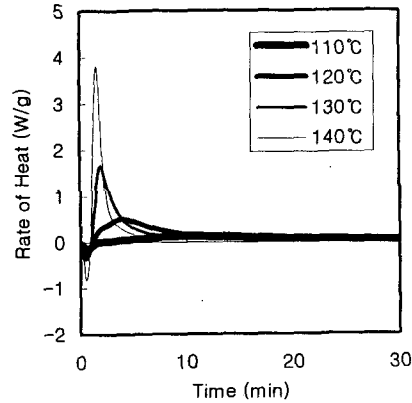


Fig. 2. Rate of heat from isothermal DSC

또한 Fig. 3과 같이 등온시험 발열량 (H_{iso})과 잔여 동적시험에서의 발열량 (H_{res})의 합 (340~390 J/g)은 동적 시험에서의 발열량 (H_{dyn} ; 415~420 J/g)보다 항상 작았다. 수지에 따라서 이러한 양상이 나타나는 결과가 보고된 바도 있다 [4]. 따라서 식(1)과 같이 보정된 발열량 (H_{adj})을 기준으로 하여 반응상수를 계산하였다.

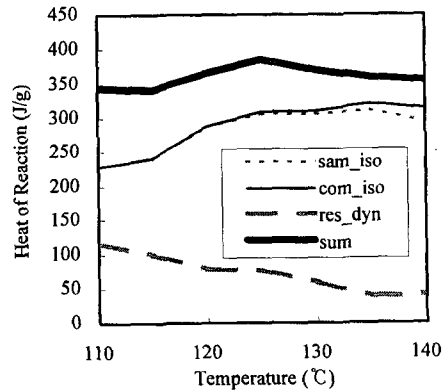


Fig. 3. Heat of reaction from isothermal and residual dynamic experiments

$$\frac{dH_{adj}}{dt} = \frac{dH}{dt} \cdot \left(\frac{H_{dyn} - H_{res}}{H_{iso}} \right) \quad (1)$$

<동적 DSC>

동적 시험에서는 여러 가지 승온 속도 (2, 5, 10 및 20 °C/min)에 따른 발열량의 변화를 관찰하여 Fig. 4 에 나타내었다. 승온 속도가 증가할수록 반응속도 및 최대 반응온도가 증가하는 경향을 볼 수 있다.

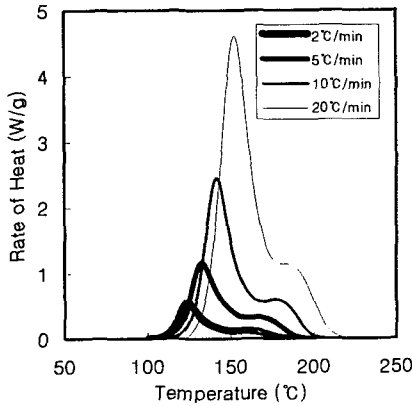


Fig. 4. Rate of heat from dynamic DSC

일반적으로 동적 시험의 결과를 가지고 전체 발열량만을 조사하거나 Ozawa 방법 [4], Kissinger 방법 [5] 등을 이용하여 활성화 에너지만을 계산하여 왔으나, 본 논문에서는 Kissinger 방법에 의한 활성화 에너지로부터 식 (2)와 같이 동적-등온 변환 계수(Dynamic-isothermal transformation coefficient)의 개념을 도입하여 일정한 온도 (T_0) 기준에 의한 값으로 변환하여 온도에 의한 영향을 제거하고 나머지 반응 상수들을 계산하는 방법으로 전체 경화식을 구성하였다. 따라서 동적 시험의 결과만으로 모든 반응상수를 계산할 수 있었다.

$$C_i = \exp\left\{-\frac{E}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right\} \quad (2)$$

3. 결과 및 고찰

경화식은 경험적으로 n 차 반응식 (n-th order equation), 자기촉매 반응식 (Autocatalytic equation) 또는 이들의 조합형태 (Combination equation)를 사용하기도 한다. 에폭시 수지의 경우는 조합형태를 주로 사용하며 [4] 본 논

문에서는 식 (3)과 같이 불포화 폴리에스터 수지에 일반적으로 사용하는 Autocatalytic equation 을 기본 형태로 하여 반응 상수들을 계산하였다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^m(1-\alpha)^n \quad (3)$$

where, $k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$

경화도와 경화율간의 관계로부터 비선형 곡선 접합 (Curve fit) 방법을 통하여 k, m, n 값을 얻고, k 값과 온도와의 관계로부터 Fig. 5 와 같이 활성화 에너지를 계산하였으며 반응상수 값은 Table. 1(a)와 같다.

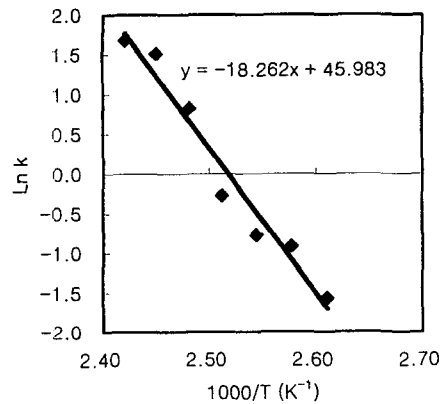


Fig. 5. Parameter k as a function of temperature at isothermal experiment

동적시험에서는 Fig. 6 과 같이 승온속도와 Peak 온도의 관계로부터 활성화 에너지를 계산하였고 동적-등온 변환계수의 관계를 이용하여 Fig. 7 의 곡선형태를 Fig. 8 의 곡선형태와 같이 변환한 후, 나머지 상수들을 계산하였으며 반응상수 값은 Table. 1(b)와 같다.

Table. 1 Reaction constants from both experiments

반응 상수	(a) 등온 시험	(b) 동적 시험
$k_0 (min^{-1})$	9.336×10^{19}	3.230×10^{13}
$E (J/mol \cdot K)$	1.518×10^5	1.044×10^5
m	0.753	0.690
n	3.632	3.180

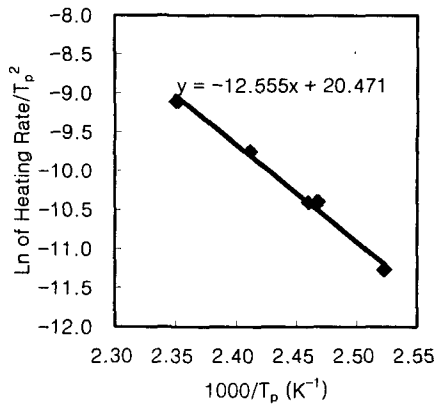


Fig. 6. Activation energy as a function of heating rate and peak temperature by Kissinger method

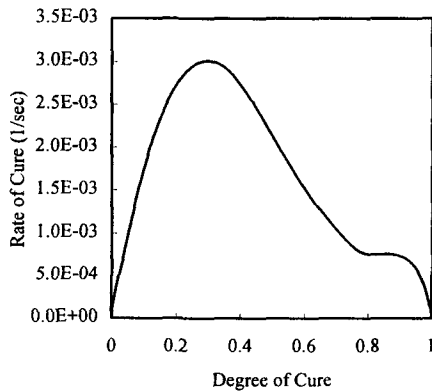


Fig. 7. Degree of cure and rate of cure for dynamic results

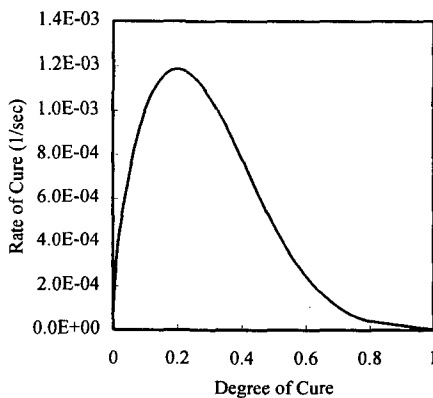


Fig. 8. Degree of cure and rate of cure for isothermal transformed results

등온 및 동적 시험결과로부터 계산된 반응상수는 서로 차이를 보였다. 활성화 에너지는

등온시험에서 계산한 값보다 동적시험에서 계산한 값이 다소 작게 나타났으며 m, n 값의 합도 각각 4.385 와 3.87 로 차이를 보였는데 이는 주로 등온시험에서의 반응이 완료되지 않은 것에 기인한 차이로 볼 수 있다.

활성화 에너지가 일반적인 에폭시 수지의 경우 ($5 \sim 6 \times 10^4 J/mol \cdot K$) 보다 2~3 배가 되는 것으로 관찰되었는데 이는 온도에 따른 반응속도의 변화가 크다는 것을 의미한다. 따라서 두꺼운 복합재를 성형할 때는 세밀한 온도 제어를 할 필요가 있다.

결론

- (1) 등온 DSC 시험에서의 미세측 발열량을 줄이기 위한 시험조건 및 순서를 제시하였다. 이는 특히 125℃ 이상의 고온조건에서 오차를 줄이는데 효과가 있었다.
- (2) 고온 경화용 불포화 폴리에스터 수지의 활성화 에너지는 등온 시험에서 일반 에폭시 수지의 약 3 배, 동적 시험에서는 약 2 배로 관찰되어 열에 의한 영향이 에폭시 수지보다 큰 것을 알 수 있었다.

참고문헌

- (1) W. I. Lee, A. C. Loos and G. S. Springer, "Heat of Reaction, Degree of Cure, and Viscosity of Hercules 3501-6 Resin," *Journal of Composite Materials*, Vol. 16, pp. 510-520 (1982).
- (2) M. R. Dusi, W. I. Lee, P. R. Ciriscioli and G. S. Springer, "Cure Kinetics and Viscosity of Fiberite 976 Resin," *Journal of Composite Materials*, Vol. 21, pp. 243-261 (1987).
- (3) 성완, 박지우, 김광수, 김영근, "방탄용 복합재료의 강화재 및 수지연구-1," 제 3 회 국방소재 학술대회 논문집, 국방과학연구소, pp. C225-C233 (2000).
- (4) H. E. Kissinger, "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis," *Analytical Chemistry*, Vol. 29, No.11, pp. 1702-1706 (1957).
- (5) J. M. Salla and X. Ramis, "Comparative Study of the Cure Kinetics of an Unsaturated Polyester Resin using Different Procedures," *Polymer Engineering and Science*, Vol. 36, No.6, pp. 835-851 (1996).