

# 유전기법을 이용한 복합재료 기지재의 경화 모니터링

여권주\* · 이상관\* · 엄문광\* · 황병선\*

## Cure monitoring of a composite matrix by dielectrometry

Kwon-Joo Yeo\*, Sang-Kwan Lee\*, Moon-kwang Um\*, Byung-Sun Hwang\*

**Key Words:** Dielectric, Dielectrometry, Composites, Cure, Epoxy

### Abstract

Dielectrometry has been used to monitor the cure of epoxy resin using composite matrix. In this investigation, physical properties of the mixture of epoxy resin(LY564), bisphenol A type, and cycloaliphatic hardener(HY 2954) were observed. Activation energy at maximum  $\tan \delta$  and gelation point was determined during isothermal scanning. From IonViscosity data, it was found that vitrification peak after gelation was appeared on slow heating rate. It was also measured that the duration time for full cure was necessary and it was about 24 hr at 145°C. Therefore, epoxy resin used in this research is required the extended time for full cure.

### 1. 서론

고분자 복합재료의 기지재료인 수지는 복합재료의 기계적 물성에 크게 영향을 미칠 수 있으므로 효과적인 경화사이클을 유도해내는 것이 매우 중요하다. 따라서 수지의 물리화학적 특성에 대한 고찰을 통하여 경화과정에 대한 이해를 높이기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[1-3]. 고분자 수지의 경우 일반적인 유기 단분자와는 달리 분자량이 상당히 크고 반응과정이 복잡하여 그 과정을 이해하기가 쉽지 않다. 그러므로 고분자 복합재료의 경화 과정을 이해하기 위해 많은 장비들이 많이 이용되고 있는데, 그 중 dielectrom-

etry에 의한 방법은 유전율(permittivity), 손실계수(loss factor), IonViscosity 등을 통해 고분자 수지의 기본적인 물리화학적 성질을 살펴볼 수 있고, 실제 공정에서 수반되는 복합재료의 온도 변화 및 수지의 경화과정을 재료의 파괴없이 원하는 위치에서 직접 관찰함으로써 재료의 특성을 보다 정밀하게 분석할 수 있어 복합재료의 특성 분석에 효과적인 방법으로 사용되고 있다[4]. 본 연구에서는 저점도 에폭시 수지 시스템의 경화과정을 dielectrometer 와 DSC(differential scanning calorimetry)를 이용, 감지하여 분석하였고, 이를 바탕으로 후경화 사이클을 도입해야 하는 필요성을 고찰하였다.

### 2. 실험방법

본 실험에서 사용한 epoxy 수지는 Ciba 사에서 구입한 bisphenol A epoxy resin(Araldite LY 564)와 경화제로 cycloaliphatic amine hardener(

---

\* 한국기계연구원

HY 2954)를 무게비 100 : 35로 섞어 진공 데시케이터에서 1시간 동안 기포를 제거한 후, sensor 및 slide glass에 기포가 발생하지 않도록 수지를 바르고 sensor 위에는 다시 slide glass를 덮어 고정시킨 후 측정하였다. 분석에 사용된 장비는 Micromet Instruments 사의 Eumetric 100A dielectrometer를 사용하였으며, IDEX 036S sensor를 사용하였고, 온도측정은 J type thermocouple을 이용하여 dielectrometer에 연결하여 측정하였다. 실험 시 사용된 주파수 영역은 0.1Hz ~ 100kHz 범위 내에서 측정하였다. DSC 장비는 Perkin Elmer사의 pyris1 모델을 사용하였고, 승온속도는 10°C/min, 50ml/min의 질소 대기하에서 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Log IonViscosity는 온도 및 시간에 따른 수지의 점도변화를 이온들의 움직임을 통해 간접적으로 얻을 낼 수 있는 효과적인 방법이다[4]. 이를 통해 수지의 경화과정 및 반응성을 보다 정밀하게 관찰할 수 있다. 열경화성 수지의 경우 최저 점도 도달이후 점도 변화가 가장 급격하게 증가하는 지점은 보고된 자료에 따르면 수지의 gelation point로써 log ion conductivity 값의 변곡점, 즉,  $d^2(\log \sigma)/(dt)^2 = 0$  인 지점으로 알려져 있다[5]. 그러나 본 실험에서는 프로그램에서 지원해주는 ion conductivity( $\sigma$ )의 역수인 IonViscosity( $1/\sigma$ ) 값을 이용하여  $d(\log(1/\sigma))/dt$  값이 최고가 되는 지점을 gelation point로 잡았다. 본 실험에서는 gelation point지점과 최대 tan  $\delta$  지점(최저 점도)에서의 activation energy를 비교해 보기 위해 아래 식을 이용하여 측정하였다.

$$\ln\left(\frac{1}{t}\right) = \frac{-E_a}{R}\left(\frac{1}{T}\right) + C$$

t = time until maximum tan  $\delta$   
or gelation point

$E_a$  = activation energy

R = gas constant

T = curing temperature

C = constant

측정된 activation 에너지 값은 최대 tan  $\delta$ 에서

29.5 kJ/mol, gelation point에서 24.4 kJ/mol로 나타났다. 두 지점에서의 activation 에너지는 거의 비슷하게 나타난 것으로 보아 최저점도 도달이후 gelation 과정에서 더 큰 에너지는 필요로 하지 않는 것으로 판단된다. 이는 최저점도 도달 이후 수지는 발열량이 증가하여 자발적 반응에 의해 빠르게 gelation 되기 때문인 것으로 사료된다. 물론 gelation 이후에는 충분한 crosslinking을 유도하기 위해서 더 큰 에너지가 필요하겠지만 gelation 지점까지는 최소 점도를 유도할 수 있는 에너지면 충분하다는 것이다. Fig. 1에서는 2°C/min으로 승온시킨 후 120°C에서 2시간 유지시켰을 경우와 140°C에서 2시간 유지시켰을 경우의 log IonViscosity 변화를 나타내었다. 120°C에서 1시간 이상이 경과하면 반응이 완료되어 점도변화가 거의 나타나지 않음을 볼 수 있으나, 140°C에서는 2시간이 경과한 이후에도 점도의 증가는 계속 일어나고 있음을 볼 수 있다. 이는 120°C 이하의 낮은 온도에서는 일반적으로 열경화성 수지에서 관찰되는 vitrification 현상에 의해 경화시간이 경과해도 더 이상 반응이 진행되지 않고 종결되는 반면에, 온도가 증가할 경우 다시 반응이 진행되기 때문인 것으로 사료된다 [3].

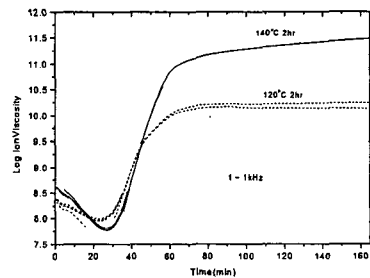


Fig. 1 120°C 및 140°C에서 2시간 유지 시 Log IonViscosity(Ohm · cm) 변화 그래프(승온속도 = 2°C/min)

Fig. 2에서는 완전한 경화에 필요한 시간을 살펴보기 위해 실제 경화사이클을 적용시켜 보았다. Fig. 1을 통해 경화반응의 시작은 75°C에서 나타남을 알 수 있었고, 따라서 75°C까지는 빠르게 승온시키는 것이 충분한 activation 에너지를 제공해주는 데 유리할 것으로 판단되므로 경화사

이클은 75℃까지는 4℃/min으로 승온시켜 gelation이 일어나는 시점(30min)까지 유지시켰고, 그 이상의 온도에서는 급격한 경화와 발열반응에 의해 온도가 빠르게 올라갈 수 있어 재료 표면과 내부의 큰 온도차를 유발할 수 있으므로 승온속도는 1℃/min으로 145℃까지 느리게 승온시켰다. Fig. 2에서 살펴보면 약 120℃에서 log IonViscosity가 감소함을 볼 수 있는데 이는 낮은 승온속도로 인해 vitrification에 의한 단계가 나타나기 때문인 것으로 사료된다. 즉 승온속도가 느릴 경우 gelation이 종결된 후 vitrification에 의해 반응이 진행되지 않고 단지 열적효과에 의해 Log IonViscosity가 감소하였다가 140℃ 이상 도달하면 vitrification 단계를 극복하면서 다시 반응이 진행되어 IonViscosity가 증가하는 현상을 나타내고 있다. 또한, Fig. 2를 통해 완전한 경화가 이루어지는 시간( $d(\log(1/\sigma))/dt = 0$ )은 약 1100분 정도 소요됨을 알 수 있었다.

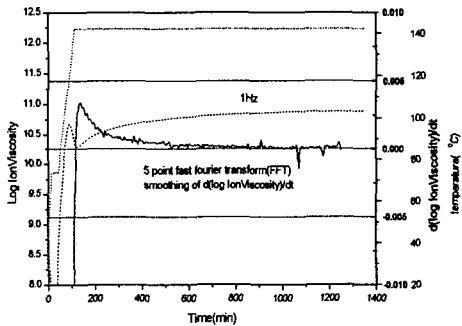


Fig. 2 경화사이클 적용 시 log IonViscosity 및  $d(\log \text{ IonViscosity})/dt$ , (..... log IonViscosity, —  $d(\log \text{ IonViscosity})/dt$ , ..... temperature)

Fig. 2의 결과로부터 처음부터 완전한 경화를 시키기 위해서는 상당히 긴 시간이 필요하므로 일반적으로 열경화성 수지를 이용한 복합재료 성형 시 경화시간을 단축시키기 위한 공정으로 먼저 재료의 형상만을 갖추게 하는 성형공정단계와 완전한 경화를 유도하는 후경화 과정을 도입해야 함을 알 수 있다. 따라서 Fig. 3, 4에서는 후경화 단계에서 나타날 수 있는 수지의 변화를 살펴보았다. 그림으로 나타내지는 않았지만 성형공정 단계의 경화사이클은 75℃(4℃/min), 30분 유지 (gelation 단계) 후 120℃에서 2시간 유지

(vitrification 단계)시켜 실온으로 냉각시켰다. 후경화는 145℃(4℃/min)에서 완전히 경화가 이루어 질 때까지 유지 시켰다(Fig. 3). 이때 반응 종결 시간은 약 1000분 정도 소요됨을 알 수 있었다. 그러나 후경화 과정이후 완전한 경화가 이루어졌는지를 확인해 보았을 때 약 300분 정도 여전히 잔류반응이 남아 있음을 볼 수 있었고(Fig. 4 (a)), 이후에는 반응이 거의 일어나지 않음을 볼 수 있었다(Fig. 4 (b)). 따라서 후경화 과정에서 완전한 경화를 위해서는 145℃에서 Fig. 3과 Fig. 4(a)의 전체 시간을 합하면 전체 1400분(약 24 시간) 정도의 시간이 필요할 것으로 사료된다.

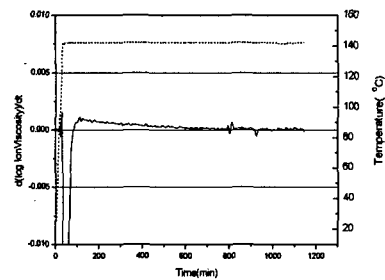
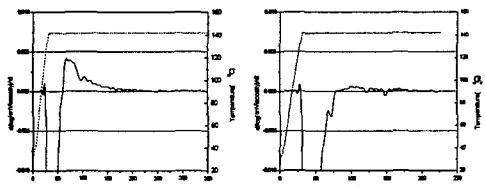


Fig. 3 후경화 시  $d(\log \text{ IonViscosity})/dt$



(a) 첫 번째 확인 (b) 두 번째 확인

Fig. 4 후경화 과정 이후의  $d(\log \text{ IonViscosity})/dt$  변화

지금까지 Dielectrometer를 이용하여 경화과정을 살펴보았는데, 이를 통해 관찰한 결과들의 신뢰성을 확인하기 위해 DSC를 이용하여 앞서 수행한 여러가지 경화조건에 따른  $T_g$  변화를 살펴보았고, 그 값들을 Table 1에 수록하였다. Sample 1, 2, 4에서 보면 140℃에서 2시간 경화시킨 경우 오히려 120℃에서 2시간 경화시킨 것(sample 1, 4) 보다  $T_g$  값이 더 낮게 나타났는데, 이는 120℃의 경우 vitrification 단계에서 충분한 시간이 유지되었고, 140℃의 경우 vitrification 단계에서

충분한 시간을 거치지 못함과 동시에 충분한 경화도 이루어지지 못했기 때문에 오히려 140°C 에서 낮은  $T_g$  값을 나타내는 것으로 사료된다. 따라서, 성형단계에서는 높은 온도에서 유지시키는 것보다 vitrification 단계에서 충분히 유지시켜 주는 것이 바람직 할 것으로 판단된다. Sample 3, 4에서는 후경화와 관계없이 145°C에서 full cure 시킬 경우  $T_g$  값은 비슷하게 나타남을 알 수 있었다. 그러나 실제적으로 제품성형 시 성형 공정단계의 시간을 단축시키기 위해서는 후경화 과정을 도입하는 것이 바람직할 것으로 사료된다.

Table 1. 경화조건에 따른  $T_g$  변화

sample	경 화 조 건	$T_g$ (°C)
1	120°C 2시간(Fig. 1)	123.3
2	140°C 2시간(Fig. 1)	110.8
3	75°C 30분, 145°C full cure (Fig. 2)	152.3
4	75°C 30분, 120°C 2시간 (성형공정단계)	124.6
5	성형공정단계 이후 145°C 에서 후경화 시(Fig. 3)	152.7

#### 4. 결 론

본 실험에서는 유전기법을 이용하여 LY 564 수지와 HY 2954 경화제의 온도에 따른  $\tan \delta$  및 IonViscosity 변화를 통해 경화과정을 살펴보았다.

실험에 사용된 수지의 경우 120°C에서 vitrification에 의해 종결되었던 반응이 140°C 이상에서 다시 느리게 진행되는 것을 볼 수 있었다. 이를 통해 본 실험에서 사용한 LY 564 + HY 2954 수지의 경우 vitrification 단계를 극복하기 위해서는 140°C 이상의 온도를 필요로 하고, 완전한 경화를 유도하기 위해서는 상당히 긴 시간이 필요함을 알 수 있었다. 이러한 결과로부터 성형단계에서 시간단축을 위한 후경화 과정이 필요함을 알 수 있었다.

또한,  $T_g$  값들로부터 성형단계에서는 vitrification 단계에서 충분한 시간을 유지시키는 것이 바람직하고,  $d(\log \text{IonViscosity})/dt$  값들로부터 후

경화 공정 시에는 145°C 에서 약 24시간 정도의 시간이 필요함을 알 수 있었다.

따라서, 본 실험에서는 dielectrometer를 이용하여 성형단계에서 온도와 IonViscosity를 직접 모니터링하여 성형시간 단축을 위한 최적의 경화사이클을 유도할 수 있음을 고찰하였고, 후경화 과정을 통해  $T_g$  상승의 효과를 관찰할 수 있었다.

이러한 결과들을 바탕으로 볼 때 dielectrometer를 이용한다면 본 실험에 사용된 수지 외 다른 고분자 기지재의 물리적 성질과 최적의 경화사이클을 기존에 주로 사용한 DSC에 의한 방법보다 쉽게 유도해 낼 수 있을 것으로 사료된다.

그러나 실제적으로 복합재료 성형 시 재료의 낮은 열전달 특성에 의해 내부와 외부의 온도분포는 다를 수 있으므로 재료성형 시 성형공정단계의 경화사이클과 후경화 과정의 경화온도와 유지시간은 다소 달라질 수 있다. 이러한 문제는 본 실험을 통해 살펴본 수지의 물성을 토대로 실제 재료성형에 적용시켜 해결해야 할 것이다.

#### 참고문헌

1. John W. Lane and James C. Seferis, Dielectric Modeling of the Curing Process, Polymer Engineering and Science, Mid-March, Vol. 26, No. 5, 346-353, 1986
2. Sue Ann Bidstrup, Norman F. Sheppard, JR., and Stephen D. Senturia, Dielectric Analysis of the Cure of Thermosetting Epoxy/Amine Systems, Polymer Engineering and Science, Mid-March, Vol. 29, No. 5, 325-328, 1989
3. Lars A. Berglund, Jose M. Kenny, Processing Science for High Performance Thermoset Composites, SAMPE Journal, Vol. 27, No. 2, March/April 27-37, 1991
4. D. Kranbuehl, S. Delos, M. Hoff, and P. Haverty, Use of the Frequency Dependence of the Impedance to Monitor Viscosity During Cure, Polymer Engineering and Science, Mid-March, Vol. 29, No. 5, 285-289, 1989
5. George M. Maistros, Ivana K. Partridge, Monitoring autoclave cure commercial carbon fibre/epoxy composites, Composites, part B, 29B, 245-250, 1998