

불포화 폴리에스테르수지의 경화반응속도 연구

신상희·서문호·이석현·이재의·이재욱*

아주대학교 공과대학 화학공학과

*서강대학교 이공대학 화학공학과

(1987년 5월 28일 접수, 1987년 7월 21일 채택)

A Study on Curing Kinetics of Unsaturated Polyester Resin

Sang Hee Shin, Moon Ho Suh, Suck Hyun Lee, Jae Eui Yie and Jae Wook Lee*

Department of Chemical Engineering, Ajou University, Suwon 170, Korea

* Department of Chemical Engineering, Sogang University, Seoul 121, Korea

(Received 28 May 1987; accepted 21 July 1987)

요 약

불포화 폴리에스테르수지-BPO계의 경화반응속도를 348-378°K의 온도범위에서 연구하였는 바, 경화속도식은 경화유도시간과 최대경화도를 도입하여 개선했으며, 속도식의 파라미터들은 시차 주사열량계(Differential Scanning Calorimeter)를 이용한 실험을 통하여 결정하였다.

본 연구에서는 제안된 속도식을 검토하기 위하여 압축성형공정에 관한 수치모사와 실험도 병행하였으며, 그 결과 본 연구에서 제안된 속도식을 이용하면 성형공정의 수치모사를 보다 성공적으로 수행할 수 있음을 확인하였다.

Abstract—The curing kinetics of unsaturated polyester resin with benzoyl peroxide was studied within the temperature range of 348-378 °K. A modified kinetic expression was devised by introducing cure induction time and maximum degree of cure, and the kinetic parameters were determined using differential scanning calorimetry.

We also carried out both numerical and experimental studies on compression molding processes of the resin system in order to test the proposed kinetic equation. From the results, it was found that the present kinetic expression enabled us to predict the molding process successfully.

1. 서 론

발열 경화반응과 성형이 동시에 일어나는 열경화성 고분자의 성형공정에서 금형내 수지의 온도분포 변화가 동은 최종 성형품의 물리적 및 기계적 성질을 결정해주는 중요한 인자이다. 따라서 성형품의 품질관리는 온도제어가 핵심이 되며, 이 온도변화를 해석하고 제어하기 위해서는 발열 경화반응속도에 대한 연구가 필수적이다.

열경화성 수지의 경화반응속도 연구에서는 경화반응이 발열반응이고, 경화과정에서 발생하는 열량이 반응

한 이중결합의 수에 비례한다는 이론적 배경하에 발생 열량을 측정하여 경화속도를 결정하는 시차 주사열량계법(Differential Scanning Calorimetry)이 Kamal과 Ryan 등[1-5]과 Han 등[6-9]에 의하여 불포화 폴리에스테르수지 및 에폭시수지계 등에 대하여 광범위하게 이용되어 왔다.

최근 본 연구진은 상기 연구자들의 속도모델을 이용하여 DSC법으로 파라미터들을 측정된 다음 불포화 폴리에스테르 성형공정의 수치모사에 적용시켜본 결과 실제의 성형실험 결과와는 상당한 차이가 나타남을 관찰하였으며, 따라서 속도모델식을 보완하기 위한 본 연구

가 진행되게 되었다.

본 연구에서는 기존의 경화속도식에 경화반응이 개시될 때 까지의 유도시간(cure induction time)과 최대 경화도(maximum degree of cure)를 포함시킨 새로운 식을 제안한 다음 DSC 실험을 통하여 파라미터들을 결정하고, 압축성형공정의 수치모사에 이용하여 그 결과를 실제의 성형실험을 수행한 결과와 비교함으로써 제안된 속도식의 타당성을 검토하고자 한다.

2. 이 론

불포화 폴리에스테르의 경화는 발열반응이고, 등온 경화과정에서 발생하는 열량이 반응도에 비례한다고 보면 발생된 열량을 측정함으로써 경화도를 결정할 수 있다[1]. 따라서 등온조건에서의 DSC 실험을 통하여 반응열의 발생속도를 경화시간에 따라 측정하고, 이를 전체 경화시간에 대하여 적분하면 경화반응에서 발생하는 총열량(Q_T)이 계산된다. 다음에 주사(scanning) 실험을 통하여 미반응 수지의 반응열, 즉 잉여열량(Q_R)을 측정하면 완전히 경화될 때 까지의 최종적인 반응열량(Q_{UT})은 다음 식으로 표시할 수 있다.

$$Q_{UT} = Q_T + Q_R \quad (1)$$

Q_{UT} 를 이용하면 임의의 경화시간에서의 경화속도는

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{Q_{UT}} \left(\frac{dQ}{dt} \right) \quad (2)$$

로 정의되고, 경화도는

$$\alpha = \frac{1}{Q_{UT}} \int_{t_i}^t \left(\frac{dQ}{dt} \right) dt \quad (3)$$

가 되는데 식(3)에서 t_i 는 경화반응이 시작되는데 필요한 유도시간으로서 온도의 함수로 측정된다.

경화반응 속도식은 식(2)와(3)을 결합하면 $\frac{d\alpha}{dt}$ 와 α 간의 함수로 표시할 수 있는데 폴리에스테르수지의 경화반응식은 일반적으로 많이 사용하는 식(4)를 일차로 선택하였다[9].

$$\frac{d\alpha}{dt} = (K_1 + K_2 \alpha^m) (1 - \alpha)^n, \quad m+n=2 \quad (4)$$

그러나 예비실험의 결과 $\alpha=0$ 일 때 $\frac{d\alpha}{dt}=0$ 이므로 $K_1=0$ 으로 취하였으며, 저온에서는 반응이 더 이상 진행되지 않을 때까지 오랜시간 실험을 계속하여도 Q_R 이 상당량 측정되어 실제 성형시간에서 경화도 α 의 최대치가 1보다 작은 경우가 존재함을 관찰할 수 있었으

므로 식(4)의 α 항을 보완하기로 하였다.

$$\alpha^* = \alpha / \alpha_{max} \text{ where } \alpha_{max} = Q_T / Q_{UT} \quad (5)$$

으로 정의되는 α^* 를 이용하여 반응속도식(4)를 보완하면

$$\frac{d\alpha^*}{dt} = K (\alpha^*)^m (1 - \alpha^*)^n, \quad m+n=2 \quad (6)$$

과 같은 새로운 식이 유도되며, 식(6)을 정리하면 다음과 같은 보완된 속도식이 구해진다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{K}{\alpha_{max}} \alpha^m (\alpha_{max} - \alpha)^n, \quad m+n=2 \quad (7)$$

식(7)을 적분하면

$$\ln \left(\frac{\alpha}{\alpha_{max} - \alpha} \right) = \ln A + B \ln(t - t_i) \quad (8)$$

이 되며, 여기서 $A = \{K(1-m)\}^{1/(1-m)}$, $B = 1/(1-m)$ 이고, t_i 는 유도시간이다.

속도식에서의 계수 K , m 및 n 은 식(7)을 회귀(regression)시키거나 식(8)로 curve fitting하여 구할 수 있으며 반응속도상수는

$$K = K_0 \exp(-E_R/RT) \quad (9)$$

와 같이 Arrhenius형으로 구하기로 한다. 끝으로 경화도는 식(7)을 도식적분하거나 식(8)로 부터 유도된

$$\alpha = \frac{\alpha_{max}}{1 + \{K(1-m)(t-t_i)\}^{1/m-1}} \quad (10)$$

을 사용하여 계산할 수 있다. 상기 식에서 α_{max} , K , t_i 및 m 들은 등온 DSC 실험을 통하여 온도의 함수로 측정하고, 수치모사 등을 위하여 수식화 하기로 한다.

3. 실험

3-1. 기본 고분자수지의 합성

본 연구에서는 경화반응속도 연구를 위한 기본 고분자수지로 불포화 폴리에스테르를 선정하였는 바, 시판되는 공업용 수지는 특수 용도만을 위하여 제조되었을 뿐만 아니라 불포화기의 반응성으로 인하여 장기 저장이 어려우므로 연구에 적합하지 않았다. 따라서 질소기류 하에서 프로필렌글리콜 0.33몰, 말레산 0.2몰, 무수프탈산 0.1몰 비의 혼합물을 용융축합반응시켜 일반등급의 불포화 폴리에스테르수지를 합성하였다. 반응조건은 반응온도가 190°C에 이를 때까지 6시간 동안 반응시킨 후 165°C에서 감압(725 mmHg)시키면서 반응시간을

조절하여 산가가 45 mg KOH/g이 되면 0.03g의 히드로퀴논을 첨가하여 반응을 종료하였다.

합성한 고분자의 분자량 특성은 말단기분석법과 GPC를 사용하여 측정한 결과 수평균 분자량이 1,400이고 무게평균 분자량이 10,800으로 나타났다.

3-2. 경화속도측정

경화실험용 시료는 합성된 불포화 폴리에스테르수지를 스티렌에 용해시킨 다음 중온(80-100°C)에서 경화가 가능한 경화개시제인 BPO(benzoyl peroxide)분말을 혼합하여 제조하였는데 조성은 무게비로 수지/스티렌/BPO=70/30/1을 선정하였다. 경화실험용 수지-스티렌 용액은 스티렌의 휘발을 방지하기 위하여 저온(5°C)의 냉장고에 보관하였으며, 물성변화가 일어나면 수지를 새로 합성하여 사용하였다.

경화속도 연구는 DSC(DuPont 910)를 이용하여 수행하였으며, Indium의 융점측정으로 온도를 보정하였고, Al_2O_3 의 비열측정으로 열량을 보정하였다. 시료의 무게는 20-30 mg을 취하였으며, 이러한 소량의 시료에 대한 DSC 실험은 등온 경화반응으로 충분히 가정할 수 있다.

등온 경화실험은 348°K에서 378°K까지 5°K 간격으로 하여 반응열의 생성속도를 경화시간의 함수로 측정하였으며, 열이 더 이상 생성되지 않을 때까지 충분한 시간 동안 경화를 진행시켰는데 348°K에서는 3,000초 이상의 시간이 소요되었다.

등온 실험이 끝난 시료는 잉여열량(Q_R)을 측정하기 위하여 473°K까지 10°K/min의 속도로 주사실험을 수행하였다.

4. 결과 및 고찰

Fig. 1은 348-378°K의 범위에서 5°K 간격으로 등온 DSC 실험을 수행하여 경화시간에 따른 반응열 발생속도를 측정한 다음, 수지의 단위질량(Kg)을 기준으로 환산하여 도시한 것이다. 발열반응에서 예상되는 바와 같이 경화온도가 증가하면 최대발열속도는 증가하고, 최대발열속도를 나타내는 경화시간은 감소한다. Fig. 1에서 보인 경화반응이 시작되기까지의 유도시간이 존재함을 알 수 있고, 368°K 이하에서는 온도에 따라 현저히 변화하지만 그 이상의 경화온도에서는 유도시간이 거의 일정함을 관찰할 수 있었다. 따라서 유도시간을 경화온도의 함수로 Fig. 2에 도시하였고, 반응속도식의 확립과 성형공정의 수치모사를 위해 최소자승법을 이용

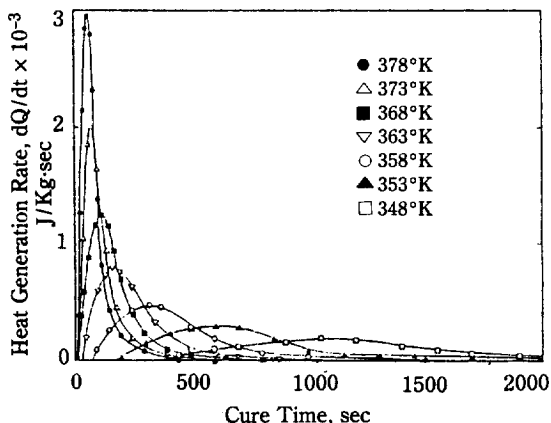


Fig. 1. Rate of heat generation as a function of cure time and temperature.

하여 다음과 같이 수식화 하였다.

$$t_i = 3.397 \times 10^{-22} \exp(1.9262 \times 10^4 / T), \quad T \leq 371^\circ K$$

$$t_i = 12 \text{ sec}, \quad T > 371^\circ K \quad (11)$$

Fig. 3에는 반응열 발생속도곡선(Fig. 1)을 전체 경화시간에 대하여 적분함으로써 구한 총열량 Q_R 과 등온 경화시킨 시료의 주사실험에서 얻어진 미반응의 잉여열량 Q_U 를 경화온도에 따라 도시하였는 바, Q_R 는 경화온도에 따라 증가하여 상한선에 도달하며, 348°K와 같은 저온에서는 미반응 열량이 상당량 존재하여 최대경화도 α_{max} 이 1에 도달할 수 없음을 확인하였다. 식(1)로 계산된 Q_U 는 Fig. 3에서 보는 바와 같이 등온 경화온도에 거의 무관하게 $2.56 \times 10^5 \text{ J/Kg}$ 로 일정

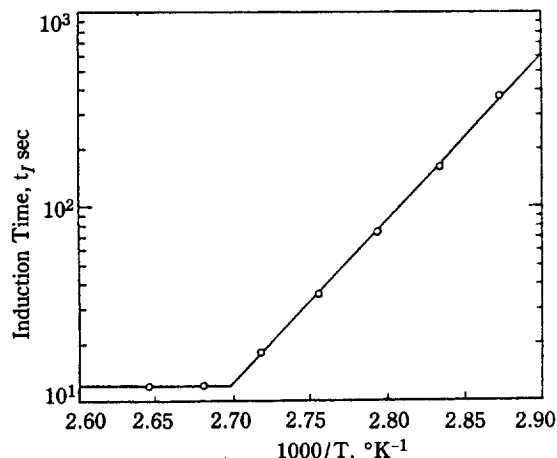


Fig. 2. Cure induction time as a function of reciprocal absolute temperature.

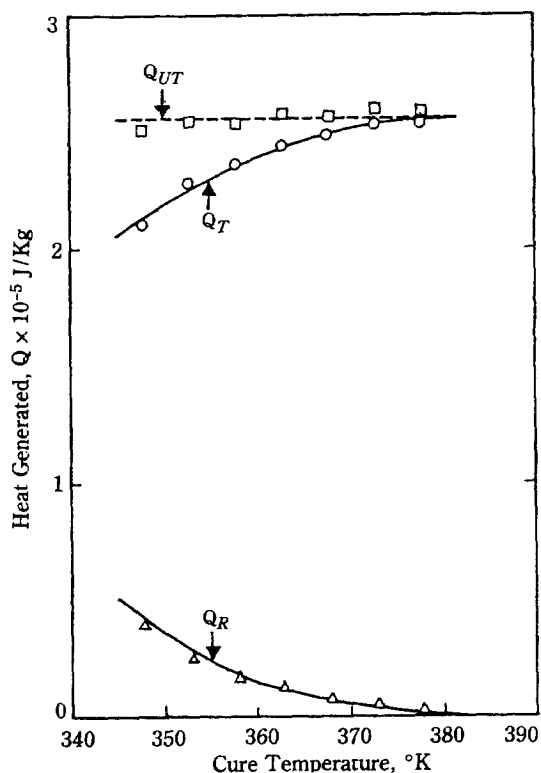


Fig. 3. Heat of cure as a function of temperature.

하다고 간주할 수 있었다.

반응속도식을 구하기 위하여 Q_T 를 온도의 함수로 수식화 하면

$$\begin{aligned} Q_T &= -5.448 \times 10^6 + 3.002 \times 10^4 T - 39.5 T^2, \\ &T < 380^\circ\text{K} \\ Q_T &= 2.56 \times 10^5 \text{ J/Kg} \\ &T \geq 380^\circ\text{K} \end{aligned} \quad (12)$$

로 되고, 따라서 α_{max} 은 식(5)에 의하여

$$\begin{aligned} \alpha_{max} &= -21.294 + 0.1173T - 1.543 \times 10^{-4} T^2, \\ &T < 380^\circ\text{K} \\ \alpha_{max} &= 1 \\ &T \geq 380^\circ\text{K} \end{aligned} \quad (13)$$

으로 수식화 된다.

Q_{UT} 를 기준으로 하여 식(3)으로 부터 구한 경화도를 Fig. 4에 경화시간과 경화온도의 함수로 도시하였는데 실선은 실험값을 curve fitting하여 속도식의 파라미터들을 구한 다음 식(10)을 이용하여 계산한 경화도이다. 그림에서 보는 바와 같이 경화반응 속도식으로 부터 계산된 값과 실험값이 잘 부합됨을 알 수 있었다.

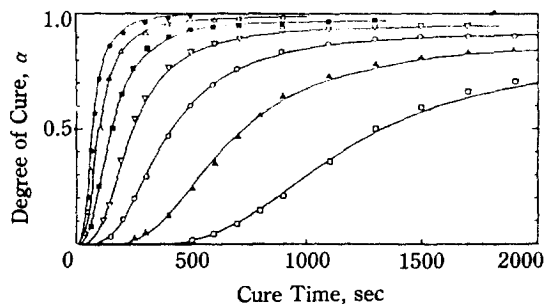


Fig. 4. Comparison of calculated (solid lines) and experimental (points) degree of cure at various temperatures. Symbols are the same as in Fig. 1.

Fig. 5는 경화속도를 경화시간에 대응하는 경화도의 함수로 도시한 결과인데 각 경화온도에 대하여 속도식의 파라미터들을 curve fitting법으로 구하고, 다시 이들을 Arrhenius형으로 수식화 함으로써 오차가 증폭되었음에도 불구하고 실험값과 모델식으로 계산된 결과의 최대오차가 8% 이내로 수렴함을 볼 수 있다.

Fig. 6에는 속도상수 K 를 경화온도의 함수로 도시하였는데 Arrhenius 모델을 잘 따르고 있으며, 최소자승법으로 계산하면

$$K = 7.04 \times 10^{11} \exp(-11.54 \times 10^3 / T) \quad (14)$$

가 된다. 따라서 $K_0 = 7.04 \times 10^{11} \text{ sec}^{-1}$ 이고, 반응활성 에너지는 $E_a = 9.595 \times 10^4 \text{ J/mol}$ (22.93 Kcal/mol) 이 된다. 한편 반응속도차수 m 과 n 은

$$\begin{aligned} m &= 0.56 \pm 0.01, \quad \text{및} \\ n &= 1.44 \pm 0.01 \end{aligned} \quad (15)$$

로 얻을 수 있었다.

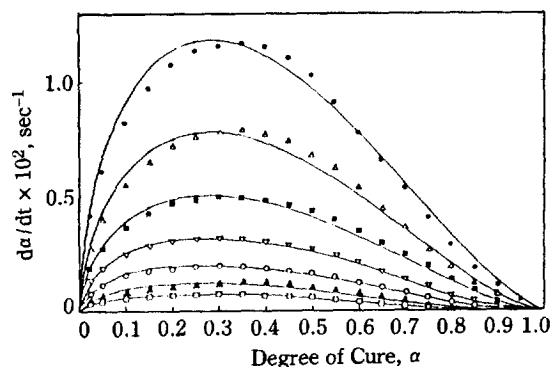


Fig. 5. Comparison of calculated (solid lines) and experimental (points) cure rates at various temperatures. Symbols are the same as in Fig. 1.

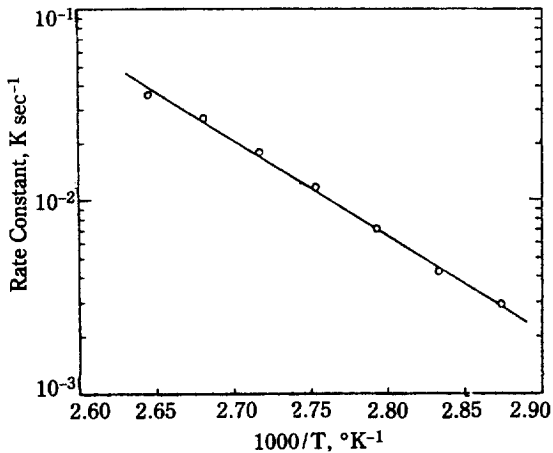


Fig. 6. Rate constant as a function of reciprocal absolute temperature.

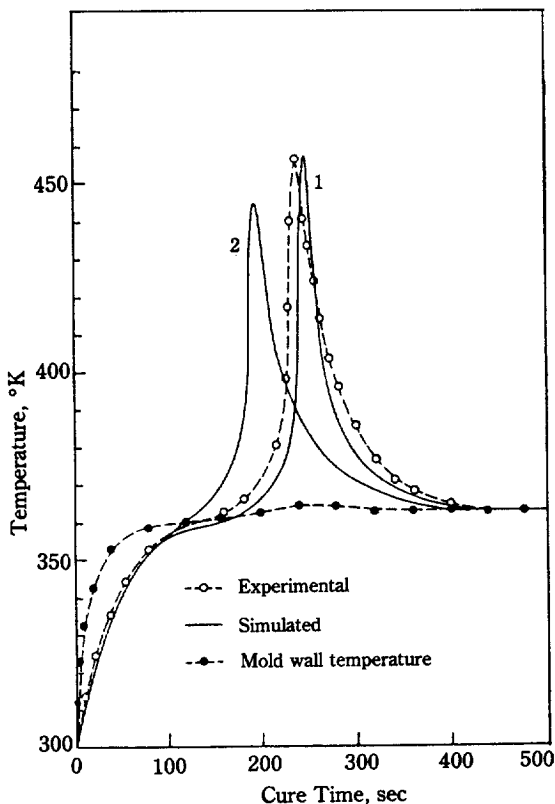


Fig. 7. Comparison of experimental and simulated (1. using the present kinetic model, 2. using the kinetic equation of $t_f = 0$ and $\alpha_{max} = 1$) temperature profiles at the body center of the molded part during compression molding.

이상에서 구해진 반응속도식의 타당성과 유용성을 검토하기 위하여 본 연구에서는 불포화 폴리에스테르수지의 성형실험을 Hot Press(Dake Co.)형 압축성형장치에서 수행하고, 상기 반응식을 이용한 컴퓨터 수치모사를 수행하여 그 결과를 상호 비교검토했었다.

Fig. 7과 8에는 대표적인 결과를 도시하였는데, 성형품은 직경이 10cm이고, 두께가 0.5cm인 디스크형으로서 체적중심부(body center)의 온도변화 거동을 Fig. 7에, 경화도의 변화 거동을 Fig. 8에 각각 나타내었다. Fig. 7에는 금형 벽면의 온도도 실측하여 표시하였는데 실제 성형실험에서는 처음에 금형의 온도를 성형온도(363°K)로 유지시킨 다음 수치계를 주입하여도 온도는 급격히 떨어졌다가 다시 상승하므로 금형의 온도를 처음부터 등온으로 유지하기는 대단히 어려웠다. 따라서 그림에서 보는 바와 같이 상온(300°K)에서 실험을 시작하여 급격히 성형온도로 상승시켰으며, 수치모사에서는 금형의 온도경계조건을 실험값을 따라가도록 함수화하는 방법을 취하였다.

금형내에서의 경화는 발열반응에 의하여 비등온상태이므로 수치모사에서는 매시간 단계마다 비정상상태의 에너지식에서 온도분포를 새로 계산하고 등온 경화도식(10)을 이용하여 새로운 경화도를 찾아가는 추적법을 사용하였는데 자세한 경로는 본 연구진의 문헌[10]에 언급되어 있다. 성형품의 체적중심부에서 실험에 의한

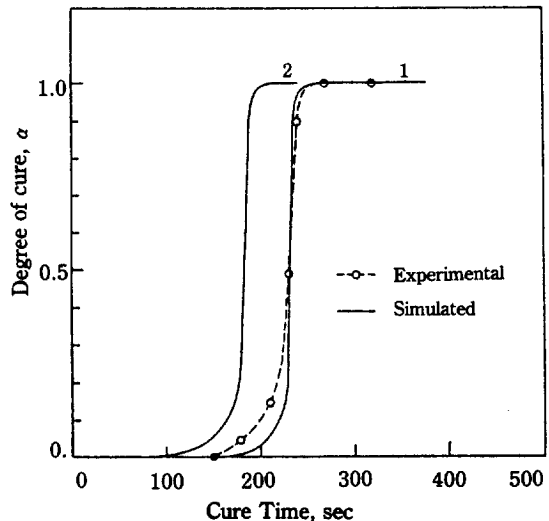


Fig. 8. Comparison of experimental and simulated degree of cure profiles at the body center of the molded part during compression molding. Integers in the figure are the same as in Fig. 7.

경화도변화 측정은 경화시간에 따라 성형품을 급냉시킨 다음, 필요한 부분을 잘라내어 DSC의 주사실험으로 잉여열량 Q_R 을 측정하고, 다음 식으로 부터 α 를 구함으로써 가능하였다.

$$\alpha = 1 - \frac{Q_R}{Q_{UT}} \quad (16)$$

Fig. 7과 8을 검토하여 보면 본 연구에서 제안된 속도식을 이용한 수치모사결과가 실제 성형공정에서의 온도 및 경화도 변화거동과 잘 일치하고 있음을 알 수 있으며, 따라서 본 속도식 모델은 앞으로의 성형공정 수치모사에 유용하게 이용될 수 있을 것으로 판단된다.

5. 결 론

불포화 폴리에스테르수지의 경화반응속도를 DSC 실험을 통하여 연구하였으며, 경화반응 개시에 필요한 유도시간과 최대경화도를 도입하여 개선된 경화속도식을 제안하였다. 제안된 속도식은 압축성형실험과 수치모사를 통하여 검토되었으며, 그 결과 본 연구에서 제안된 속도식을 이용한 수치계산 결과가 성형공정을 보다 효과적으로 모사할 수 있음을 확인하였다.

본 연구의 결과는 앞으로 수치모사기법을 이용하여 성형공정을 해석하는 연구에 활용될 것으로 기대되며, 나아가서는 최적 성형공정 조작조건을 설정할 때 시행착오적인 실험법을 수치모사법으로 보완하는데 크게 기여하리라고 생각된다.

감 사

본 연구의 수행에 연구비를 지원해 준 한국과학재단에 감사를 드립니다.

NOMENCLATURE

E_R : activation energy associated with the rate con-

stant K , J/mol

K : rate constant, sec^{-1}

m, n : constants in the rate equation(4)

Q : heat generated during time t , J/Kg

Q_R : residual heat, J/Kg

Q_T : total heat generated during cure process, J/Kg

Q_{UT} : ultimate heat defined by equation(1), J/Kg

R : gas constant, J/mol-°K

T : temperature, °K

t : cure time, sec

t_i : cure induction time, sec

Greek Letters

α : degree of cure defined by equation(3), dimensionless

α_{max} : maximum degree of cure defined by equation(5), dimensionless

α^* : relative degree of cure defined by α/α_{max} , dimensionless

REFERENCES

1. Kamal, M.R., Sourour, S. and Ryan, M.E.: Soc. Plast. Eng. Tech. Papers, **19**, 187 (1973).
2. Kamal, M.R. and Sourour, S.: *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 59 (1973).
3. Kamal, M.R.: *ibid*, **14**, 232 (1974).
4. Sourour, S. and Kamal, M.R.: *Thermochimica Acta*, **14**, 41 (1976).
5. Dutta, A. and Ryan, M.E.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 635 (1979).
6. Han, C.D. and Lem, K.W.: *ibid*, **28**, 3155 (1983).
7. Lem, K.W. and Han, C.D.: *ibid*, **28**, 3185 (1983).
8. Lem, K.W. and Han, C.D.: *ibid*, **28**, 3207 (1983).
9. Han, C.D., Lee, D.S. and Chin, H.B.: *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 393 (1986).
10. Suh, M.H., Lee, J.W., Lee, S.H. and Yie, J.E.: Progress Report, KOSEF (1986).