

## 자유부피이론을 이용한 불포화 폴리에스터 수지의 화학유변학 모델식의 수립

황진구 · 노충근 · 황인석 · 이승종

서울대학교 공과대학 화학공학과  
(1992년 5월 22일 접수, 1992년 10월 19일 채택)

## A Chemorheological Model for Curing of Styrene-unsaturated Polyester Resin Using the Free Volume Theory

Jean Goo Hwang, Choong Geun Row, Inseok Hwang and Seung Jong Lee

Department of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea  
(Received 22 May 1992; accepted 19 October 1992)

### 요 약

자유부피이론을 이용하여 열경화성 고분자의 경화반응에 의한 점도변화를 예측하는 새로운 화학유변학 모델식을 수립하였다. 이 화학유변학 모델식을 통하여 불포화 폴리에스터 수지의 등온 및 비등온경화반응에 의한 점도변화를 예측하였으며, 모델식에 의한 계산결과가 실험결과를 잘 모사함을 알 수 있었다. 또한, 일정한 가열속도하에서의 비등온경화반응에서 최소점도와 젤화점에 이르는 경화반응시간과 온도를 측정하고, 이를 화학유변학 모델식에서 구한 계산값과 비교한 결과 모델식이 실험결과를 잘 모사함을 알 수 있었다.

**Abstract**—A new chemorheological model was established to describe the viscosity change of thermosetting polymers during curing reactions using the free volume theory. Model predictions of the viscosity changes in both isothermal and nonisothermal curing reactions of styrene-unsaturated polyester resin agreed well with experimental results. The predicted values of temperature and curing time at the minimum viscosity and at the gelation point during nonisothermal curing reactions with constant heating rates also agreed well with experimental results.

### 1. 서 론

열경화성 고분자의 경화반응에 의한 점도변화를 예측하는 화학유변학 모델식에 대한 연구는 열경화성 고분자를 matrix로 이용하는 다양한 복합소재의 지속적인 수요증가로 인하여 점차 그 중요성이 커지고 있다[1-4]. 열가소성 고분자와는 달리 불포화 폴리에스터 수지(Styrene-unsaturated polyester resin, 이하 USPE로 표시한다.)와 같은 열경화성 고분자의 화학유변학적 거동은

경화반응에 의한 gelation이나 network 형성 등과 같은 분자구조의 변화와 온도변화에 의한 분자운동성의 변화에 영향을 받아 매우 복잡한 현상을 보인다. 경화반응이 시작되기 전에는 점성유체거동을 보이는 USPE가 경화반응이 진행됨에 따라 분자구조 내의 이중결합이 폴리머서 free radical polymerization을 통하여 가교를 형성하고 결국 macro-network를 형성하는 gelation이라 불리는 과정을 통하여 무한의 점도를 갖는 상태로 된다. 그러므로 전체적인 경화반응공정은 gelation이 일어나기

전인 pre-gel상태와 그 이후인 post-gel상태로 나누어 생각하는 것이 편리하다.

과거에 열경화성 고분자의 경화반응 중 pre-gel상태에서의 점도변화를 예측하는 화학유변학적 모델식을 수립하려는 많은 시도가 있었다. Roller[5]는 dual Arrhenius 형태의 실험식을 제안하였으나 이 식은 그 응용범위에 있어서 한계를 지니고 있어 Dusi 등[6]은 Roller 모델식에 반응속도에 대한 정보를 포함시켜 6-parameter 모델식을 제안한 바 있다. 또 열가소성 고분자의 온도 변화에 따른 점도 변화를 나타내는데 일반적으로 많이 사용되는 William-Landel-Ferry(WLF)식[7]의 parameter들을 상수가 아닌 경화도, 개시제(initiator) 농도 등의 함수로 나타내어 열경화성 고분자의 pre-gel상태에서의 경화반응에 의한 점도변화를 예측하는 화학유변학 모델식의 수립에 관해서도 많은 연구가 수행되어져 왔다[8-11]. WLF식을 변형한 이 식들은 경화반응에 의한 점도변화를 나타내기 위해서 경화도를 경화반응시간의 함수로 표시하는 반응속도식에 대한 정보를 필요로 한다. Enns와 Gillham[12]은 변형된 WLF식과 경화반응 중의 분자량의 변화에 대한 정보를 이용하여 화학유변학 모델식을 제시하였다. Lipshitz와 Macosko[8]는 branching theory를 이용하여 경화반응 중의 점도변화를 평균분자량의 함수로 나타내는 식을 제안하였다. 그러나 이 식은 경화도와 평균 분자량의 관계를 알 수 있는 반응속도식을 필요로 한다. Kaminski[13]는 경화반응 중 젤화점(gelation point)에 도달하는 시간인 젤화시간(gel time,  $t_{gel}$ )을 이용하여 화학유변학 모델식을 제시하고 이를 USPE의 경화반응에 의한 점도변화를 예측하는데 사용하였다. Yang과 Suspene[14]은 Kaminski에 의해 제시된 식을 보완하여 다양한 개시제, 억제제(inhibitor)와 촉진제(accelerator)의 농도를 갖는 USPE의 경화반응에 의한 점도변화를 예측하였다. Gonzalez-Romero와 Macosko[1]와 Castro와 Macosko[15]는 젤화점에서의 경화도를 이용하여 경화반응에 의한 점도변화를 예측하였다.

본 연구에서는 자유부피이론(free volume theory)을 이용하여 열경화성 고분자의 경화반응에 의한 점도변화를 경화반응시간을 젤화시간으로 나누어준 무차원 경화반응시간( $t/t_{gel}$ ,  $t_r$ )의 함수로 표현하는 새로운 화학유변학 모델식을 제시하고, 이를 이용하여 USPE의 점도의 온도의존성과 등온 및 비등온경화반응에 의한 점도변화를 예측하여 실험결과와 비교하였다. 또한 비등온경화반응이 일어나는 열경화성 고분자의 가공공정에서 중요한 의미를 지니는 최소점도(minimum viscosity)에 이를 때까지의 경화반응시간( $t_{min}$ )과 그 때의 온도( $T_{min}$ ) 그리고 젤화시간과 그 때의 온도( $T_{gel}$ )를 예측하고 이를 실험결과와 비교하였다.

## 2. 이 론

### 2-1. 화학유변학 모델식의 유도

USPE와 같은 열경화성 고분자의 경화반응 중의 점도변화는 다음과 같은 함수로 나타낼 수 있다.

$$\eta = \eta(T, t, \dot{\gamma}, \bar{M}_w) \quad (1)$$

여기서  $T$ 는 온도,  $t$ 는 경화반응시간,  $\dot{\gamma}$ 는 shear rate,  $\bar{M}_w$ 는 무게평균분자량을 나타낸다. USPE는 거의 뉴튼유체로 알려져 있고[14, 16], 무게평균분자량의 변화는 경화반응 시간과 온도의 함수로 표시될 수 있으므로 식 (1)은 결국 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\eta = \eta(T, t) \quad (2)$$

열가소성 고분자의 점도의 온도의존성을 예측하는데는 자유부피이론을 이용하여 유도된 다음과 같은 WLF 식이 많이 사용되고 있다.

$$\log \eta / \eta_g = - \frac{c_1(T - T_g)}{c_2 + T - T_g} \quad (3)$$

여기서  $c_1$ 과  $c_2$ 는 물질의 분자구조와 관련된 물질상수이며,  $T_g$ 는 유리전이 온도이다. Tajima와 Crozier[9]는 이 WLF식을 변형하여 열경화성 고분자의 경화반응에 의한 점도변화를 예측하기 위한 다음과 같은 modified WLF식을 제안한 바 있다.

$$\log \eta(T, t) / \eta_g = - \frac{c_1(T) \{T - T_g(T, t)\}}{c_2(T) + T - T_g(T, t)} \quad (4)$$

즉, 이들은 경화반응으로 인한 분자구조의 변화로 인하여  $c_1$ ,  $c_2$  및  $T_g$ 가 경화반응시간과 온도에 의존한다고 가정한 것이다. 이외에도 많은 사람들에 의하여 다양한 형태의 modified WLF식들이 제안되었는데 이 식들은 반응속도에 대한 정보없이 경화반응에 의한 점도변화를 예측하기 힘들다는 한계를 지니고 있다.

Kaminski[13]는 USPE의 경화반응에 의한 점도변화를 젤화시간을 이용하여 다음과 같은 형태의 모델식으로 제안하였다.

$$\ln \eta_r = A + B t / t_{gel} = A + B t_r \quad (5)$$

여기서  $A$ 와  $B$ 는 상수이고  $\eta_r$ 는 상대점도(relative viscosity,  $\eta / \eta_i$ )를 의미하며  $\eta_i$ 는 초기상태의 점도를 나타내고  $t_r$ 은  $t/t_{gel}$ 로 정의되는 무차원 경화반응시간이다. 식 (5)는  $\ln \eta_r$ 와  $t_r$ 이 선형관계에 있음을 나타내는데, 실제 USPE의 경화반응에 있어서  $\ln \eta_r$ 와  $t_r$ 은 비선형관계를 보여 실험결과와 잘 맞지 않는다. Yang과 Suspene[14]은 이를 보완하여 pre-gel상태를 4개의 구간으로 나누

후 각각의 구간에서 A와 B를 구하여 실험결과와 비교하였다. 그러나 Yang과 Suspene[14]에 의하여 제안된 식은 pre-gel상태를 4개의 구간으로 나누는 기준이 모호하고 인위적이라는 단점을 지니고 있다.

본 연구에서는 Kaminski[13], Yang과 Suspene[14] 등이 사용한 점도의 무차원 경화반응시간( $t_r$ )에 대한 의존성의 개념을 WLF식의 자유부피이론에 도입하여 경화반응속도에 대한 별도의 실험없이 열경화성 고분자의 점도변화를 표시하기 위한 모델을 다음과 같이 수립하였다. 자유부피이론을 이용하고  $t_r$ 을 변수로 사용하여 새로운 화학유변학 모델식을 유도하는 과정을 살펴보면 다음과 같다. Doolittle과 Doolittle[17]은 점도를 자유부피( $V_f$ )와 물질의 비체적( $V$ )의 함수로 하여 다음과 같은 실험식으로 표시하였다.

$$\ln \eta = \ln A_1 + B_1 \left( \frac{V - V_f}{V_f} \right) \quad (6)$$

여기서  $A_1$ 과  $B_1$ 는 상수이며 자유부피분율  $F(=V_f/V)$ 를 이용하여 식 (6)을 다시 쓰면 다음과 같다.

$$\ln \eta = \ln A_1 + B_1 \left( \frac{1}{F} - 1 \right) \quad (7)$$

다음에 자유부피분율  $F$ 를 온도와 경화반응시간의 함수로 표현하기 위하여 다음과 같은 가정을 도입하기로 한다.

첫째, 자유부피분율  $F$ 는 온도가 증가함에 따라  $T - T_0$ 의 일차에 비례하여 증가한다.

둘째, 자유부피분율  $F$ 는 경화반응이 진행됨에 따라  $t_r$ 의  $N$ 차에 비례하여 감소한다.

자유부피분율의 온도 의존성에 대한 첫째 가정은 이미 기존의 연구들에서 보편적으로 사용되어 왔으나, 경화반응시간에 대한 의존성을 추가해 주기 위한 둘째 가정은 본 연구에서 처음 시도된 것이다. 위와 같은 가정을 통하여 자유부피분율  $F$ 는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$F = F_0 + \alpha(T - T_0) - \beta t_r^N \quad (8)$$

여기서  $F_0$ 는 온도가  $T_0$ 이고  $t_r$ 이 0일 때의 자유부피분율을 나타내고  $\alpha$ 와  $\beta$ 는 각각 자유부피의 열팽창 계수와 반응수축 계수를 나타내며  $N$ 은 경화반응속도와 관련된 상수이다.  $T_0$ 는 기준온도로서 30°C 인데 이것은 경화반응에 의한 영향이 없는 온도 범위에서 임의로 선택한 온도이다. 식 (8)을 식 (7)에 대입하여 자유부피이론을 이용한 새로운 화학유변학 모델식을 유도하면 다음과 같다.

$$\ln \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{C_1 \{ C_3 t_r^N - C_2(T - T_0) \}}{1 + C_2(T - T_0) - C_3 t_r^N} \quad (9)$$

여기서  $C_1$ 과  $C_2$ 는 각각  $B_1/F_0$ 와  $\alpha/F_0$ 를 나타내며  $C_3$ 는  $\beta/F_0$ 를 나타낸다.  $\eta_0$ 는  $T = T_0$ ,  $t_r = 0$ 에서의 점도를 나타낸다. 식 (9)는 경화반응이 일어나지 않을 때 경화반응과 관련된 항인  $t_r$ 이 0이 되어 식 (3)의 WLF식과 동일한 형태를 취하게 된다.

## 2-2. 젤화시간( $t_{gel}$ )

열경화성 고분자의 경화반응에 의해서 젤화점에 도달하는 젤화시간에 대한 정의는 여러 사람들에 의해 다양하게 제안되었다. Gelation은 경화반응에 의해서 고분자 물질 내에 macrostructure가 형성되어 유변물성이 매우 급격하게 변하는 현상으로 정의된다[18]. 젤화점에서 USPE는 점성유체에서 탄성을 갖는 gel상태로 변하게 된다. 젤화점을 정의하는데 점도변화가 많이 사용되는데 점도가 무한대로 급격히 증가하는 점이 흔히 사용된다. 그러나 점도가 무한대로 증가하는 점을 실험적으로 구하기는 매우 어려우므로 이론적인 배경은 없으나 초기 점도에 대한 상대점도가  $10^3$  또는  $10^4$ 이 되는 시점을 젤화점으로 정의하는 방법이 있다[14, 19]. 실질적으로  $\eta_r$ 가  $10^3$ 과  $10^4$ 이 되는 시점은 큰 차이를 보이지 않으며 또한 점도가 무한대가 되는 점에서 크게 떨어져 있지 않다.

다른 방법으로는 storage modulus( $G'$ )와 loss modulus( $G''$ )가 같아지는 점, 즉  $\tan \delta$ 가 1이 되는 점을 젤화점으로 정의하는 방법이 있다[20, 21]. 그러나 이 방법은 epoxy 수지같은 step-growth polymerization하는 물질에 많이 적용되는 방법으로 USPE의 경우와 같이 free radical polymerization하는 물질에는 적당하지 않은 것으로 알려져 있다[14]. 본 연구에서는 편의상  $\eta_r$ 가  $10^3$ 이 될 때를 젤화점으로 정의하여 젤화시간을 측정하였다.

## 3. 실험

### 3-1. 불포화 폴리에스터수지(USPE)

본 연구에서 사용된 USPE는 애경화학의 'polycoat OS 980'이고 USPE 중 unsaturated polyester와 styrene의 조성비(wt%)는 55 : 45이다. Unsaturated polyester는 포화산으로 fumeric acid, 불포화산으로 iso-phthalic acid, 그리고 글라이콜로는 propylene glycol과 neopentylene glycol을 사용하여 공중합하여 만든 것으로 무게평균분자량은 2654이고 polydispersity는 1.93이다. Unsaturated polyester와 styrene을 가교결합시키는 개시제로는 *tert*-butyl perbenzoate(TBPB)가 사용되었다.

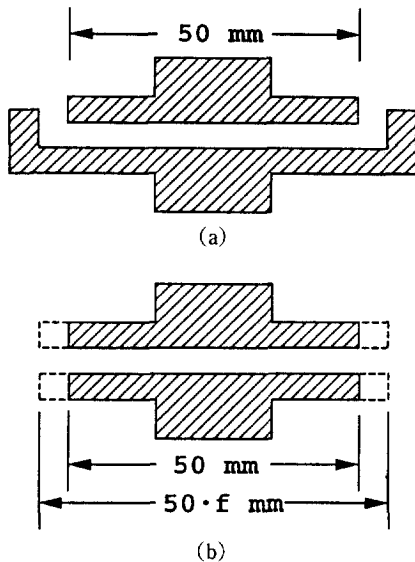


Fig. 1. (a) Modified parallel plate geometry used in the viscometry and (b) corresponding imaginary parallel plate.

### 3-2. 실험장치

경화반응 중 USPE의 점도 변화 측정은 Rheometrics사의 Mechanical Spectrometer(RMS 800)를 이용하였다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 fixture는 일반적인 parallel plate를 변형한 'modified parallel plate'를 사용하였는데 이는 사용된 USPE의 초기점도가 너무 낮아 경화도가 낮은 초기 상태에서 USPE가 plate밖으로 흘러내려 실험이 불가능해지는 문제점을 해결하기 위하여 plate의 가장자리 부분에 턱을 만들어 USPE가 흘러내리지 않도록 만든 것이다. 'Modified parallel plate'의 바깥부분의 턱에 의하여 생긴 영향을 보정해 주기 위하여 Fig. 1(a)의 'modified parallel plate'를 Fig. 1(b)와 같이 더 넓은 직경을 갖는 가상의 parallel plate라 가정하여 보정계수(correction factor, f)를 구하였다. 보정계수 f는 동일한 실험조건으로 standard sample(polyacrylamide 5000 ppm, Dow Chemical AP 30)에 대하여 50 mm의 직경을 갖는 parallel plate와 'modified parallel plate'에서 각각 torque값을 측정하여 다음과 같은 식을 이용하여 구하였다.

$$M\left(\frac{1}{r}\right)^4 = a M\left(\frac{1}{fr}\right)^4 \quad (10)$$

여기서 M은 parallel plate에서의 torque값이고 r은 parallel plate의 반지름이다. 즉 동일한 실험조건과 동일한 sample에 대하여 'modified parallel plate'에서의 tor-

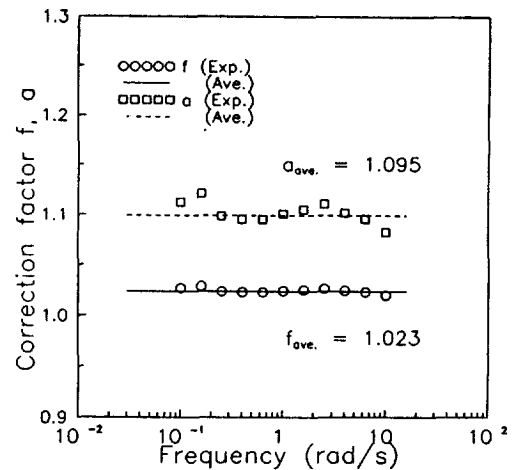


Fig. 2. Correction factor for the modified parallel plate and various frequencies.

que값이 parallel plate의 torque값의 a배일 경우, 두 plate에서의 점도값은 같아야 하므로 식 (10)이 성립하고, 이로부터 a와 보정계수 f의 관계를 다음과 같이 얻었다.

$$f = \sqrt[4]{a} \quad (11)$$

Fig. 2는 식 (11)의 a 및 보정계수 f의 frequency의 존성을 나타낸 것으로 frequency가 0.1-10 rad/s의 범위에서 a값과 보정계수 f값이 frequency에 상관없이 거의 일정한 값을 가짐을 알 수 있었다. 턱부분이 점도에 미치는 영향이 frequency에 상관없이 일정할 뿐 아니라 평균적으로 9-10% 정도로 무시할 수 없을 정도임을 나타내고 있다. 본 연구에서는 'modified parallel plate'의 가장자리 턱부분이 점도에 미치는 영향을 보정해 주기 위해 실험에서 구한 평균보정계수값인 1.023을 사용하여 plate의 직경을 51.15 mm로 하여 실험데이터를 처리하였다. 또한 본 연구에서 경화반응 중 점도측정을 위한 실험은 모두 일정한 frequency(6.28 rad/s) 하에서 행해졌다.

## 4. 결과 및 검토

USPE의 등온경화반응은 110-130°C까지의 온도범위에서 행하였다. Fig. 3은 1 PHR(Per Hundred Resin)의 TBPB 농도를 갖는 경우에 경화반응시간에 따른 점도 변화를 보인 것으로 경화반응온도가 높아질수록 반응속도는 매우 빨라지고 젤화시간은 감소하는 것을 볼 수 있다. 등온경화반응을 통하여 젤화시간을 측정된 결과는 Fig. 4와 같다. 젤화시간은 경화반응온도와 개시제의 종

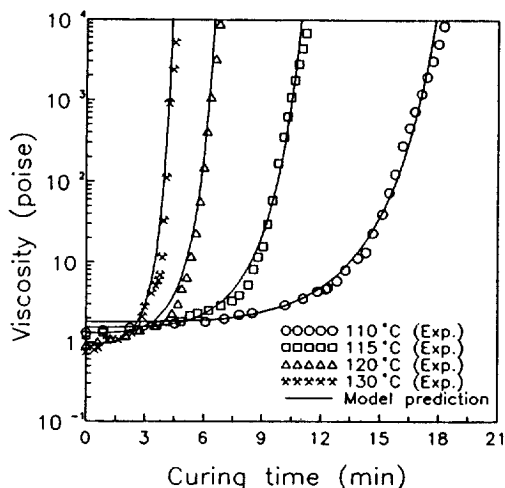


Fig. 3. Viscosity rise curves of USPE/TBPB(1 PHR) at different isothermal curing conditions and 6.28 rad/s.

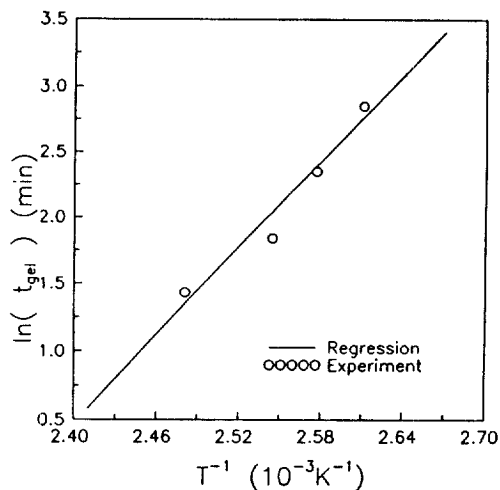


Fig. 4. Gel time vs.  $T^{-1}$  for isothermal curing condition (Data from Fig. 3).

류나 농도 등에 의존하는데 경화반응온도와 젤화시간과의 관계는 Fig. 4와 같이  $\ln(t_{gel})$ 와  $T^{-1}$ 가 선형관계에 있고, 개시제의 농도와는 젤화시간의 역수가 농도와 선형관계에 있음이 알려져 있다[14, 21]. Fig. 4에서 구한 젤화시간과 경화반응온도와의 관계식은 다음과 같다.

$$\ln(t_{gel}) = 10900 T^{-1} - 25.6 \quad (12)$$

식 (12)에서 경화반응온도는 절대온도로 표시되었다.

식 (9)에서 미경화반응시 점도의 온도의존성을 나타내는 상수인  $C_1$ 과  $C_2$ 는 다음과 같이 구하였다. 먼저

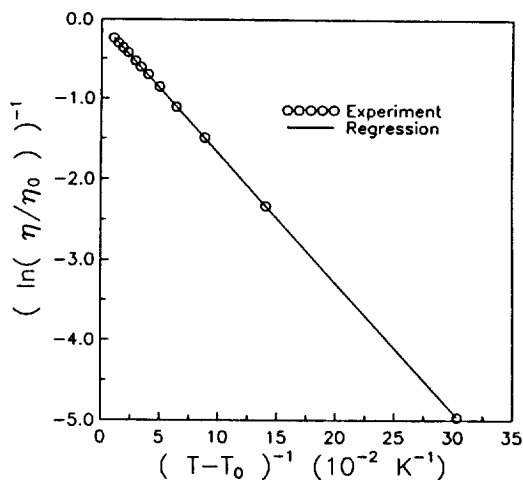


Fig. 5.  $(\ln(\eta/\eta_0))^{-1}$  vs.  $(T-T_0)^{-1}$  for the calculation of  $C_1$  and  $C_2$  in eq. (13).

Table 1. Values of  $C_3$  at different curing temperature

Temperature(°C)	$C_3$
110	0.4732
115	0.4842
120	0.4952
130	0.5174

미경화반응시, 즉 개시제가 없어 경화반응이 일어나지 않는 상황에서, 점도의 온도의존성을 실험한 결과로부터, Fig. 5의 기울기와 절편을 이용하여, 다음식의  $C_1$ 과  $C_2$ 를 구하였다.

$$\ln \frac{1}{\eta/\eta_0} = -\frac{1}{C_1} - \frac{1}{C_1 C_2} \frac{1}{(T-T_0)} \quad (13)$$

이와 같은 과정을 통하여 얻은  $C_1$ 은 15.43이고  $C_2$ 는  $3.645 \times 10^{-3} K^{-1}$ 이었다.

경화반응속도와 관련된 상수인  $C_3$ 와  $N$ 을 구하는 방법은 다음과 같다. 식 (9)는 경화반응 중  $t_r$ 이 0의 값을 갖는 초기상태에서는 다음과 같은 식이 된다.

$$\ln \frac{\eta_r}{\eta_0} = \frac{-C_1 C_2 (T-T_0)}{1+C_2(T-T_0)} \quad (14)$$

또한 젤화시간에 대한 정의에 따라 젤화시간에서는  $t_r$ 이 1이 되고 점도는 초기상태의  $10^3$ 배가 되므로 다음과 같은 식이 성립한다.

$$\ln \frac{10^3 \eta_r}{\eta_0} = \frac{C_1 \{C_3 - C_2(T-T_0)\}}{1+C_2(T-T_0) - C_3} \quad (15)$$

식 (15)에서 식 (14)를 뺀 뒤  $C_3$ 에 대한 식으로 정리

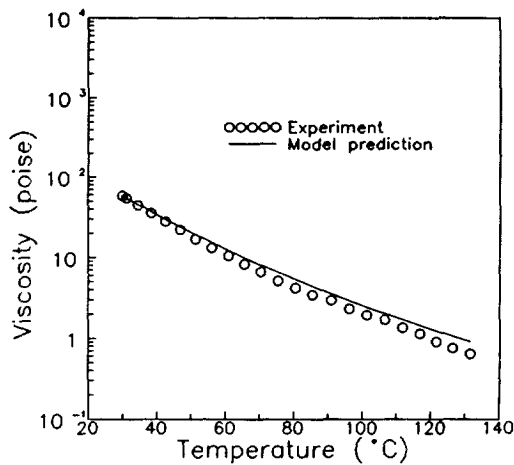


Fig. 6. Temperature dependence of viscosity of USPE at 6.28 rad/s.

하면 다음과 같다.

$$C_3 = \frac{[1 + C_2(T - T_0)]^2}{1 + C_2(T - T_0) + C_1/\ln 10^3} \quad (16)$$

식 (16)을 이용하여  $C_3$ 를 경화반응온도에 따라 표시하면 Table 1과 같다. 또한  $N$ 은 경화반응온도와는 거의 무관하게 4.3을 갖는 경우 Fig. 3과 같이 실험결과와 식 (9)에 의하여 계산된 결과가 잘 맞음을 알 수 있었다.

식 (9)의  $C_1$ 과  $C_2$ 는 미경화반응시 점도의 온도의존성에만 관련된 상수이고,  $C_3$ 는  $C_1$ 과  $C_2$ 가 결정되면 젤화시간에 대한 정의와 경화반응온도에 따라 정해지는 상수이다. 그러므로 USPE에 첨가되는 개시제나 억제제, 촉진제 등의 농도변화는 USPE의 점도에 거의 영향을 미치지 못하여  $C_1$ ,  $C_2$  및  $C_3$ 는 이들의 농도변화와 무관하게 된다. 그러나 이들의 농도변화는 경화반응시 경화반응속도에 영향을 미쳐 경화반응속도와 관련된 상수인  $N$ 은 경화반응온도에는 거의 무관하지만 이들 농도에 영향을 받게 될 것이다. 즉, 개시제의 농도가 증가하면 젤화시간이 증가할 뿐 아니라 경화반응의 초기속도보다는 젤화시간 부근에서의 반응속도를 더욱 증가시킴으로써 개시제의 농도가 증가할수록  $N$ 도 함께 증가하는 것을 알 수 있다. 개시제의 종류와 농도변화에 의한 젤화시간의 변화와  $N$ 의 변화에 대한 연구는 계속 진행 중이며 이는 추후에 발표예정이다.

위에서 구한  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ 와  $N$ 을 식 (9)에 대입하여 등온경화반응에 의한 점도변화를 예측하여 실험결과와 비교한 것이 Fig. 3이며, 미경화반응시 점도의 온도의존성을 Fig. 6에 나타내었는데 자유부피이론을 이용하여 유도된 식 (9)의 화학유변학 모델식이 USPE의 미경화

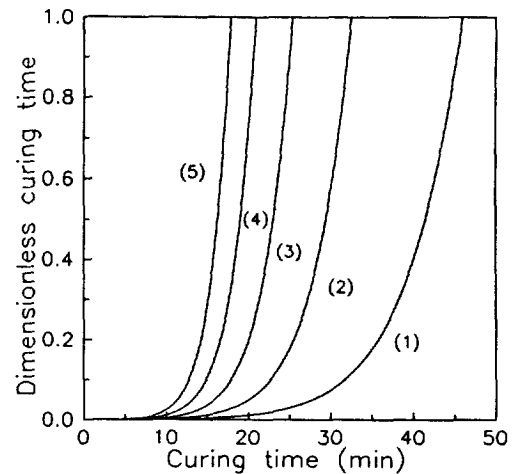


Fig. 7. Dimensionless curing times of USPE/TBPP(1 PHR) at different nonisothermal curing conditions and 6.28 rad/s.

Heating rate: (1) 2°C/min; (2) 3°C/min; (3) 4°C/min; (4) 5°C/min; (5) 6°C/min.

반응시 점도의 온도의존성과 등온경화반응에 의한 점도변화를 매우 잘 묘사함을 알 수 있다.

식 (9)의 화학유변학 모델식을 비등온경화반응에 의한 점도변화에 적용하려면 온도변화에 의한 젤화시간의 변화를 고려해 주어야 한다. 비등온경화반응에서 heating rate가  $H$ 로 일정할 경우, 경화반응시간에 따른 온도변화의 함수인  $f(t)$ 는 다음과 같이 경화반응시간의 일차식이 된다.

$$T = f(t) = T_0 + Ht \quad (17)$$

그러면 온도변화에 따른 젤화시간의 변화를 표시하는 식 (12)와 위 식 (17)로부터 젤화시간을 경화반응시간의 함수로 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$t_{gel} = \exp[10900(T_0 + Ht)^{-1} - 25.6] \quad (18)$$

비등온경화반응의 경우  $t_{gel}$ 은 경화반응 중의 온도변화와 정을 고려하기 위하여 다음과 같은 적분형이 되고 이는 Gauss-quadrature를 이용하여 계산하였다.

$$t_r = t/t_{gel} = \int_0^t \frac{dt}{\exp[10900(303 + Ht)^{-1} - 25.6]} \quad (19)$$

Fig. 7은 식 (19)로부터 여러 heating rate(2-6°C/min)에서의  $t_{gel}$ 을 예상한 것으로  $t_{gel}$ 이 1이 되는 점에서의 경화반응시간이 비등온경화반응공정에서의 젤화시간이다. Fig. 8은 비등온경화반응에서의 경화반응시간에 따른 점도변화를 측정된 실험결과와 식 (19)에서 구한  $t_{gel}$ 과 식

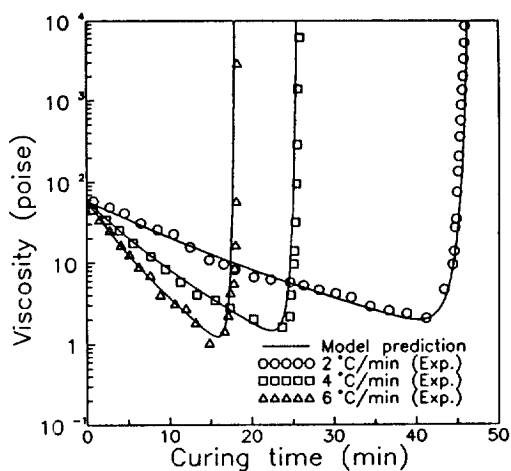


Fig. 8. Viscosity rise curves of USPE/TBPB(1 PHR) at different nonisothermal curing conditions and 6.28 rad/s.

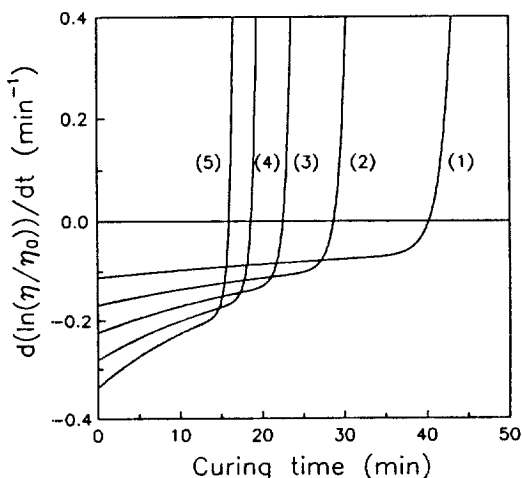


Fig. 9.  $d(\ln(\eta/\eta_0))/dt$  vs. curing time at different nonisothermal curing conditions.

Heating rate: (1) 2 °C/min; (2) 3 °C/min; (3) 4 °C/min; (4) 5 °C/min; (5) 6 °C/min.

(16)에서 구한  $C_3$ 를 식 (9)에 대입하여 예측한 계산 결과를 비교한 것으로 계산결과와 실험결과가 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

실제 고분자가공공정에 있어서 비등온경화반응공정 중 점도가 최소(minimum viscosity)가 되는 시간( $t_{min}$ )은 공정의 조업조건을 최적화하는데 매우 중요한 의미를 갖게 된다[22]. 비등온경화반응공정 중  $t_{min}$ 은 식 (9)를 경화반응시간에 대하여 미분한 다음의 미분식의 값이 0이 되는 시점이다.

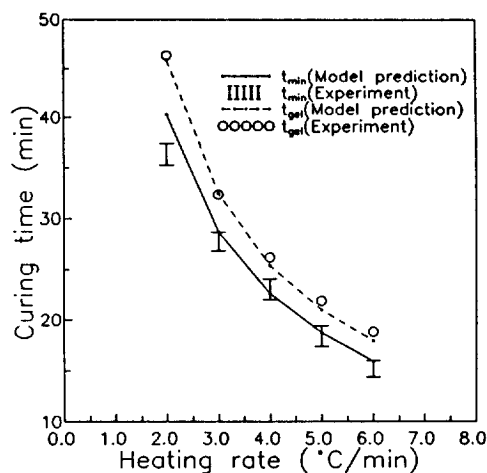


Fig. 10.  $t_{min}$  and  $t_{gel}$  at different nonisothermal curing conditions.

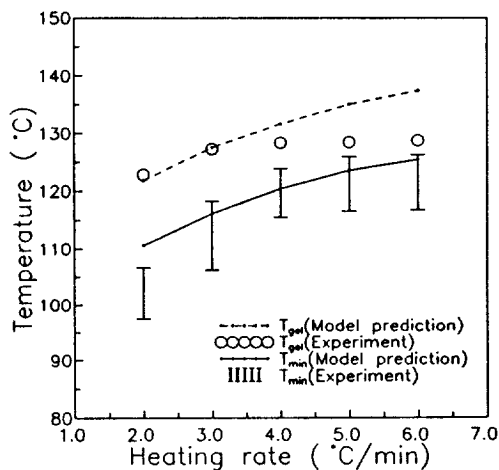


Fig. 11.  $T_{min}$  and  $T_{gel}$  at different nonisothermal curing conditions.

$$\frac{d(\ln \eta/\eta_0)}{dt} = \frac{C_1 \{ N C_3 t_r^{N-1}/t_{gel} + C_3' t_r^N - C_2 H \}}{\{ 1 + C_2 H t - C_3 t_r^N \}^2} \quad (20)$$

여기서  $C_3'$ 는  $C_3$ 의 경화반응시간에 대한 미분값으로 식 (16)으로부터 쉽게 구해 질 수 있다. Fig. 9는 식 (20)을 이용하여 heating rate가 일정할 경우, 경화반응시간에 따른 점도변화의 기울기의 변화를 보인 것으로 초기에는 온도에 의한 영향이 지배적으로 작용하여 음의 값을 보이지만,  $t_{min}$ 을 지난 후에는 경화반응에 의한 영향이 지배적으로 작용하여 양의 값을 가지면서 매우 급격하게 증가함을 알 수 있다. Fig. 10과 11은 heating rate에 따라  $t_{min}$ 과  $t_{gel}$ ,  $T_{min}$ 과  $T_{gel}$ 을 실험결과와 식 (19) 및 식 (20)을

**Table 2. Comparison of experimental and calculated results of  $t_{min}$ ,  $T_{min}$ ,  $t_{gel}$  and  $T_{gel}$  at different nonisothermal curing conditions**

Heating rate (°C/min)	$t_{min}$ (min)		$T_{min}$ (°C)		$t_{gel}$ (min)		$T_{gel}$ (°C)	
	Exp.(ave.)	Cal.	Exp.(ave.)	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal.
2	36.7	40.3	101.7	110.6	46.4	45.9	122.8	121.8
3	28.2	28.7	112.3	116.1	32.4	32.5	127.2	127.5
4	23.2	22.6	119.7	120.4	26.2	25.4	128.3	131.6
5	19.0	18.7	121.2	123.5	21.9	21.0	128.4	135.0
6	14.8	15.9	121.5	125.4	18.8	17.9	128.7	137.4

이용하여 구한 계산결과를 비교한 것으로 heating rate가 증가할수록  $t_{min}$ 과  $t_{gel}$ 은 감소하고  $T_{min}$ 과  $T_{gel}$ 은 증가하는 것을 알 수 있었는데 Yang과 Suspene[14]의 결과와 같은 경향성을 보이고 있다.

Table 2는 각각의 heating rate에 따른  $t_{min}$ ,  $T_{min}$ ,  $t_{gel}$ 과  $T_{gel}$ 의 실험결과와 화학유변학 모델식에 의한 계산값을 비교하여 나타낸 것이다. Fig. 11에서 heating rate가 클 경우  $T_{gel}$ 의 실험치와 계산치가 상대적으로 많은 차이를 보이는데, 이는 heating rate가 커질수록 짧은 시간동안의 급격한 온도변화로 인하여 실험오차가 증가하기 때문으로 생각된다.

## 5. 결 론

자유부피이론을 이용한 새로운 화학유변학 모델식을 수립하고 등온 및 비등온경화반응에 의한 점도변화를 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 자유부피이론을 이용하여 열경화성 고분자의 경화반응에 의한 점도변화를 예측하는 새로운 화학유변학 모델식을 수립하였다. USPE의 미경화반응시 점도의 온도의존성실험을 통하여  $C_1$ 과  $C_2$ 의 값을 각각 15.43과  $3.645 \times 10^{-3} K^{-1}$ 으로 얻었고, 등온경화반응에 의한 점도변화를 통하여  $C_3$ 가 경화반응온도에 의존하는 상수이고, 1 PHR의 개시제(TBPB) 농도를 갖는 경우 경화반응속도와 관련된 상수인  $N$ 은 4.3의 값을 가짐을 알 수 있었다.

(2) 본 연구에서 제시된 화학유변학 모델식을 USPE의 미경화반응시 온도변화에 의한 점도변화와 등온경화반응 및 비등온경화반응에 의한 점도변화에 적용한 결과, 모델식에 의하여 계산된 결과가 실험결과를 잘 예측함을 알 수 있었다.

(3) 일정한 heating rate를 갖는 비등온경화반응의 경우, heating rate가 증가할수록  $t_{min}$ 과  $t_{gel}$ 은 감소하고,  $T_{min}$ 과  $T_{gel}$ 은 증가하는 것을 알 수 있었고, 제시된 화학유변학 모델식이  $t_{min}$ ,  $t_{gel}$ ,  $T_{min}$ 과  $T_{gel}$ 을 잘 예측함을 알 수 있었다.

(4) 본 연구에서 제시된 화학유변학 모델식에서 점도의 온도의존성을 고려하는 상수인  $C_1$ 과  $C_2$ , 그리고 경화반응온도만의 함수인  $C_3$ 는 개시제나 억제제 등의 농도변화에 영향을 받지 않으나, 이들의 농도변화가 경화반응속도에 영향을 미치므로 경화반응속도와 관련된 상수  $N$ 은 이들 농도의 함수로 표현되어야 한다. 이에 대한 계속적인 연구가 필요하다 하겠다.

## 감 사

본 연구는 (주)럭키의 연구비와 호남석유화학(주)의 장학금 및 연구비 지원으로 수행되었음을 밝히고 이에 감사합니다.

## 사용기호

- A : intercept in linear plotting of  $\ln \eta_r$  vs.  $t$
- $A_1$  : material constant in eq. (6)
- a : constant in eq. (10)
- B : slope in linear plotting of  $\ln \eta_r$  vs.  $t$
- $B_1$  : material constant in eq. (6)
- $C_1, C_2, C_3$  : material constants in eq. (9)
- $c_1, c_2$  : material constants in eq. (3)
- F : free volume fraction
- f : correction factor in eq. (10)
- $G'$  : storage modulus
- $G''$  : loss modulus
- H : heating rate
- M : torque measured on the parallel plate
- $\overline{M}_w$  : weight average molecular weight
- N : material constant in eq. (9)
- R : universal gas constant
- r : radius of parallel plate
- T : temperature
- $T_g$  : glass transition temperature
- t : curing time
- $t_r$  : dimensionless curing time



$V$  : specific volume

$V_f$  : free volume

#### 그리스 문자

$\alpha$  : thermal expansion coefficient of free volume

$\beta$  : reaction shrinkage coefficient of free volume

$\dot{\gamma}$  : shear rate

$\eta$  : viscosity

$\eta_r$  : relative viscosity

#### 하첨자

gel : at gelation point

min : at minimum viscosity state

I : at initial state

0 : at  $T=30^\circ\text{C}$

#### 참고문헌

- Gonzalez-Romero, V.M. and Macosko, C.W.: *J. Rheol.*, **29**, 259(1985).
- Kenny, J. M., Apicella, A. and Nicolais, L.: *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 973(1989).
- Tajima, Y. A. and Crozier, D. G.: *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 186(1983).
- White, R. P.: *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 50(1974).
- Roller, M. B.: *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 432(1986).
- Dusi, M. R., May, C. A. and Seferis, J. C.: *A. C. S. Sym. Ser.*, **227**, 301(1983).
- Williams, M. L., Landel, R. F. and Ferry, J. D.: *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3701(1955).
- Lipshitz, S. D. and Macosko, C. W.: *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 503(1976).
- Tajima, Y. A. and Crozier, D. G.: *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 427(1986).
- Mijovic, J. and Lee, C. H.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 889(1989).
- Lee, D. S. and Han, C. D.: *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 955(1987).
- Enns, J. B. and Gillham, J. K.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2567(1983).
- Kaminski, A.: *Int. Polym. Sci. Techn.*, **7**(5), T/50(1980).
- Yang, Y. S. and Suspene, L.: *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 321(1991).
- Castro, J. M. and Macosko, C. W.: *AIChE J.*, **28**, 250(1982).
- Lem, K. W. and Han, C. D.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 3155(1983).
- Doolittle, A. K. and Doolittle, D. B.: *J. Appl. Phys.*, **28**, 901(1957).
- Flory, P. J.: Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, N. Y.(1953).
- Yang, Y. S. and Lee, L. J.: *Polym. Proc. Eng.*, **5**(3 & 4), 327(1987-88).
- Tung, C. Y. M. and Dynes, P. J.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 569(1982).
- Muller, R., Gerard, E., Dugand, P., Rempp, P. and Gnanou, Y.: *Macromolecules*, **24**, 1321(1991).
- Martin, G. C. and Tungare, A. V.: *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 1279(1989).