

## 유도시간이 포함된 불포화 폴리에스터의 라디칼 메커니즘에 기초한 경화 반응 해석 연구

윤영민\*\* · 이기준 · 오경성\* · 남재도\*†

서울대학교 공과대학 화학공학과

\*성균관대학교 공과대학 고분자공학과

(1997년 3월 24일 접수, 1997년 7월 28일 채택)

## Cure Kinetic Analysis of Free Radical Polymerization of Unsaturated Polyester Resin Exhibiting Induction Periods

Young-Min Yun\*\*, Ki-Jun Lee, Kyoung-Sung Oh\* and Jae-Do Nam\*†

Department of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul, Korea

\*Department of Polymer Science & Engineering, Sung Kyun Kwan University, Suwon, Korea

(Received 24 March 1997; accepted 28 July 1997)

### 요 약

본 연구에서는 반응열이 발생하지 않으면서 일정한 시간이 경과하는 초기 유도시간이 필요한 불포화 폴리에스터 수지의 경화 반응 속도를 실험과 모델링을 통하여 해석하였다. Differential scanning calorimetry(DSC)에서 측정되는 초기 유도시간과 최대 속도 시간은 모두 Arrhenius식에 따르는 것으로 확인되었으며, 이에 따라 얻어진 활성화에너지는 90.7 KJ/mole로서 동일한 값을 보여주었다. 이에 따라 다양한 온도에서 얻어진 경화반응 데이터는 온도-시간 중첩원리에 의하여 마스터 커브(reduced plot)로 중첩될 수 있다는 것을 알 수 있었으며, 본 연구에서는 최대속도 시간을 기준으로 하여 불포화 폴리에스터의 경화 마스터 커브를 성공적으로 구할 수 있었다. 불포화 폴리에스터 수지의 자유라디칼 중합을 묘사하기 위하여 라디칼과 단량체의 반응 메커니즘을 적절히 표현한 두 개의 연립 속도식을 제안하였으며 이때 반응의 개시 효율과 단량체 반응 속도의 전환율 의존 함수를 power law로 표현하였다. 이렇게 개발된 경화 속도 모델은 기존의 모델에 비하여 현저히 적은 총 5개의 파라미터를 포함하고 있으나, 초기 유도시간을 거쳐서 자촉매 반응거동을 보여주는 일련의 경화과정을 정량적으로 정확하게 표현할 수 있음을 확인하였다.

**Abstract**—Curing kinetics of unsaturated polyester resin system exhibiting apparent induction periods was investigated by modeling free radical initiation and propagation processes. The isothermal curing induction period as well as the maximum-rate time provided the same activation energy in the Arrhenius relation, and therefore the isothermal curing master curve was constructed by using the reduced time method. Two model elementary rate equations for radical and monomer were proposed to describe the free radical polymerization of unsaturated polyester resin systems. The power law was adopted to express the conversion dependence function of the initiation efficiency and the monomer reaction rate. Demonstrating the capability of the developed model, the agreement between experimental and predicted data was excellent in both isothermal and dynamic-heating conditions, even with the same model parameters in different thermal condition.

**Key words:** Curing, Kinetics, Unsaturated Polyester, Induction Periods, Model

### 1. 서 론

열경화성 수지의 반응 과정을 시간과 온도에 관한 함수로 나타내는 경화반응 모델링은 고분자제품 또는 이들의 복합재료를 가공하는데 있어서 중요한 뿐만 아니라 더 나아가 제품의 최종 물성을 가름하는 척도로 사용되기도 한다. 합리적인 반응 모델링에 의해 얻어

질 수 있는 경화 반응 모델은 종종 열경화성 수지의 디자인에 사용되며 공정 효율과 생산 품질을 결정한다. 현재 열경화성 수지 중 가장 널리 사용되고 있는 불포화 폴리에스터 수지는 resin transfer molding(RTM), sheet molding compound(SMC), pultrusion, spray-up, injection molding 등의 다양한 복합재료 제조에 이용된다. 불포화 폴리에스터 수지는 일반적으로 개시제/촉매, 억제제, low profile agent, 충전제, 기본 수지 등으로 이루어지며 각각의 성분들의 양과 종류를 다양화함으로써 다양한 가공 조건에 사용되고 있다[1, 2]. 가공 공정

\*현재 KOLON그룹 중앙연구소

의 측면에서 볼 때 다양한 불포화 폴리에스터의 특성은 결국 수지의 경화 반응 조건의 차이 또는 조정능력 등으로 규정될 수 있는데, 예를 들어 특정 경화 온도에서의 젤타임(gel time)이 산업계에서 일반적으로 사용되는 경화 속도의 척도인데 이를 공정조건에 맞추도록 적절한 개시제와 촉매를 선택하여 조절하게 된다. 그러나 이 젤타임은 결국 경화속도(kinetics)를 온도와 시간의 함수로 표현한 결과식으로 부터 쉽게 정량화될 수 있는 것으로 알려져 있다.

대부분의 열경화성 고분자와 마찬가지로 불포화 폴리에스터의 경화 반응은 종종 여러 가지 부반응을 일으키는 다양한 혼합물의 특성 때문에 복잡해지게 된다. 특히 확산 조절(diffusion control) 경화 반응에 의한 분자 구조의 물리적 변화뿐만 아니라, 자유 라디칼에 의한 개시/지연 반응에 의해 더욱 복잡해진다[3]. 불포화 폴리에스터의 경화 거동은 자유 라디칼 중합(free radical polymerization)이라는 개념으로 모델링된 바 있다[4-7]. 자유 라디칼 중합에 의한 접근 방법에서는 고분자가 삼차원 망상 구조를 형성할 때에 물리적으로 발생하는 복잡한 분자간의 간섭현상과 불포화 폴리에스터와 스티렌의 독립된 단일중합반응 등을 수학적으로 단순화시키기 위하여 몇 가지 가정과 근사식을 필요로 한다[6]. 예를 들어 고분자 분질의 확산 효과를 통합하는데 있어서 자유 라디칼 중합반응의 속도 상수에 자유 부피 및 유리 전이 온도의 분자 변수를 도입함으로써 수정된 바 있다[8-13]. 이러한 측면에서 접근하는 반응 모델은 물리 화학적 이론에 기초하고 있기 때문에 모델을 이해하고 이를 유사한 환경조건에 확대 응용하는 측면에서 장점을 지니고 있으나, 모델식이 일반적으로 많은 모델 파라미터를 포함하고 있다는 측면을 언급하지 않을 수 없다. 모델식과 이에 따른 모델 파라미터가 과다하게 많은 경우에는 각 파라미터의 독립성이 모호해지고 그 영향이 서로 중첩되는 결과가 나타나게 되는 것이 일반적이다. 따라서 독립적인 모델 파라미터를 결정하는 것이 간단치 않게 되며 이런 경우에는 흔히 수치해석에 의존한 최적화 방법을 이용하게 되는데, 이때 최종적으로 결정된 값이 미분방정식의 초기치 또는 최적화방법의 기술적 차이에 따라 달라질 수도 있다. 결국 모델식 또는 모델 파라미터의 수는 모델의 전개단계에서 최소화되어야 하는데 이는 모델이 지니고 있는 고유한 이론적 의미가 손상되는 것을 최소화하는 한도 내에서 진행되어야 한다[6, 13].

Kamal 등[14, 15]에 의해 제안된 바 있는 semi-empirical 모델은 훨씬 적은 수의 숫자를 가지고 불포화 폴리에스터의 경화 과정을 성공적으로 묘사한 바 있다. 이러한 접근 방법은 경화 모델을 매우 간결하게 단순화시킬 수 있다는 장점이 있다. 하지만 불포화 폴리에스터에 있어서 억제제와 개시제의 라디칼 반응때문에 종종 관찰되는 유도시간이 모델에 의해서 묘사되지 못한다는 점을 주목해야 한다. 예를 들어 유도시간이 전체 경화 시간에 비하여 상대적으로 클 때에는 유도시간을 무시할 수 없기 때문에 이 모델은 특정한 범위의 온도나 전환율에 한정되어질 수밖에 없다.

이 연구의 주된 목적은 뚜렷한 유도시간이 존재하는 불포화 폴리에스터의 경화 반응을 자유 라디칼 중합 반응의 메커니즘을 이용하여 해석하고 다양한 불포화 폴리에스터에 적합한 경화 모델을 개발하는 것이다. 또한 본 논문에서는 최대 반응 속도가 경화 과정의 한 가운데에 나타나면서 유도시간이 포함된 경화 발열반응의 마스터 커브(reduced plot)를 구축하는 것에 대해 논의한다.

## 2. 실험

본 연구에 사용된 수지는 애경 화학 주식회사에서 제조되어 상용화되어 있는 불포화 폴리에스터 수지로서 기본 수지(PC-106)는 스티렌 단량체에 선형 불포화 폴리에스터와 비닐에스터가 알기드와 스티렌의 비율이 2:1로 녹아있는 혼합물이다. Low profile agent로서 33 wt%의

폴리비닐아세테이트를 스티렌 단량체에 용해시킨 용액(LP-169)을 사용하였다. 퍼옥사이드 개시제로는 터셔리-부틸 퍼옥시벤조에이트(TBPB)를 사용하였으며 특별한 언급이 없는 경우엔 1 phr를 사용하였다. 기타 첨가제로는 촉진제로서 코발트 옥토에이트가 쓰였고 메틸-터셔리 부틸 퀴논과 터셔리 부틸 카테콜이 억제제로 사용되었으나 이에 관한 구체적인 함량 등은 본 연구의 대상이 아니므로 언급을 생략한다. 본 연구의 DSC 경화 실험에 사용된 수지는 특별한 언급이 없는 한 PC-106과 LP-169가 80/20 그리고 1 phr의 TBPB가 쓰여졌다.

경화도의 측정을 위하여 TA Instrument DSC 2910을 TA Instrument 2000 controller와 연결하여 사용하였다. 12±1.0 mg 크기의 시료를 질소 환경(100 ml/min) 하에서 사용하였다. 등은 실험을 위해서는 72 °C에서 150 °C 범위에서 측정하기 위한 실험온도로 기기를 예열시킨 후 재빨리 시료를 DSC에 넣었다. 경화과정 중의 형상 변화를 관찰하기 위하여 hot stage에 시료를 넣은 후 등은 조건하에서 optical microscope를 이용하여 경화시의 상분리를 단계적으로 관찰하였다. 이때 현미경의 접안렌즈 부분에 CCD camera를 연결하였고 순간 영상 인화기를 이용하여 실험결과를 얻었다. 광학 현미경으로는 Nikon Optiphot-2를 사용하였고 패쇄 카메라와 순간 영상 인화기로는 삼성 CCS-5와 CVP-600을 각각 이용하였다.

## 3. 결과 및 토의

Fig. 1은 DSC 등은 실험에 있어서의 얻어지는 불포화 폴리에스터의 전형적인 발열 반응을 보여주고 있다. 보는 바와 같이 발열 반응은 자촉매 형태의 경화 발열 반응이 일어날 때까지 약 17분간 지연되었다. 여기서 발열 반응이 일어나는데 필요한 시간을 유도시간(induction period 또는 onset point)이라고 정의한다면, 이것은 DSC 베이스 라인과 경화 발열의 변곡점으로부터 외삽된 선과의 교차점으로 정량적으로 얻어질 수 있을 것이다. 이 유도시간 동안 발생하는 현상을 규명하기 위하여 시료를 80 °C에서 10분간 등은 유지시킨 후

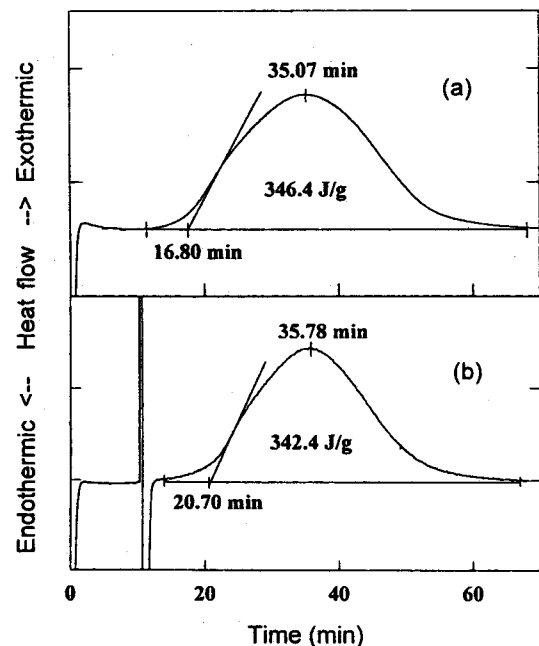


Fig. 1. Isothermal DSC thermogram of 1 phr TBPB/unsaturated polyester system isothermally cured at 80 °C without quenching (a) and with quenching after 10 minutes of isothermal holding (b).

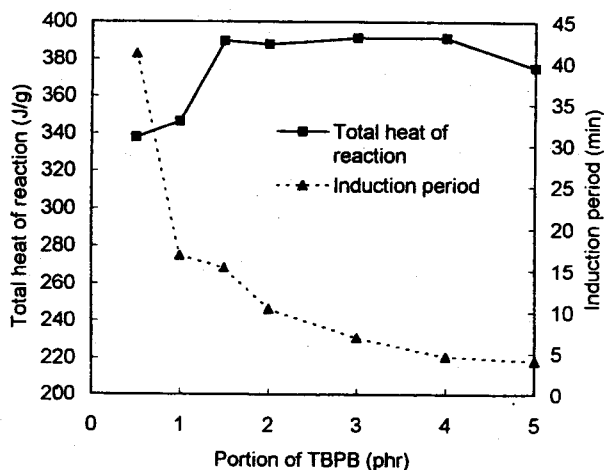


Fig. 2. Heat of reaction and induction period for isothermal curing of unsaturated polyester system at 80 °C for various TBPB concentrations.

신속하게 DSC에서 꺼내어 물에 담가 급냉시키었다. 급냉시킨 시료를 DSC에 다시 넣고 등온 반응을 계속 수행한 결과가 Fig. 1에 비교되어 있다. 보는 바와 같이 유도시간 중에 일어나는 반응은 급냉에 의해서 일시적으로 정지되고 다시 재가열하면 반응이 계속된다는 것을 알 수 있다. 이것은 유도시간이 비록 DSC 실험에서 발열 현상으로 측정되지는 않았지만 반응 과정 모델링에 있어서 반드시 포함되어야 하는 경화 반응의 일부라는 것을 확인시켜 주고 있다.

Fig. 2는 80 °C 등온 경화 실험에서 개시제(TBPB)의 농도를 변화시켰을 때의 DSC 실험결과이다. TBPB의 농도가 1.5 phr 이하에서 개시제의 농도가 증가할수록 반응의 시작점이 빨라지고 반응열이 증가함을 알 수 있는데, 이는 활성화되는 라디칼의 수가 TBPB의 농도에 비례하여 증가하므로 반응을 촉진시키기 때문이다. 하지만 라디칼의 수가 과량이 되면 반응 속도가 빨라지지만 최종 전환율에는 영향을 미치지 못하는 것으로 보인다. 즉 그림에서 보는 바와 같이 개시제의 양을 증가시키게 되면 반응 시작점은 계속 빨라지지만, 반응열은 TBPB의 농도가 1.5 phr 이상에서 일정한 값을 보이게 된다.

Fig. 3에서는 개시제의 농도를 1 phr로 고정시키고 PC-106과 LP-

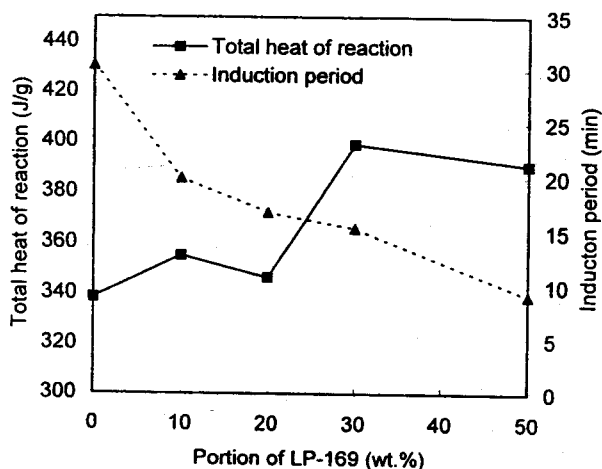


Fig. 3. Heat of reaction and induction period for isothermal curing of unsaturated polyester system at 80 °C for various LP-169 portions.

169의 함량을 변화시켰을 때의 유도시간(t)과 반응열을 보여주고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 LP-169의 농도가 증가할수록 반응 시작점이 빨라지고 반응열이 증가하는 것을 알 수 있는데, 이는 LP-169가 반응에 참여하는 스티렌 단량체를 함유하고(67 wt%) 있기 때문에 결국 스티렌 단량체의 농도를 증가시킨 결과가 되어 반응 속도를 증가시키며, mobility가 좋은 스티렌 단량체가 단일중합 반응 등에 더 많이 참여하여 반응열이 증가하는 것으로 보인다.

본 연구에 사용된 불포화 폴리에스터 수지에는 수축률을 상쇄시키기 위하여 PVAc를 적당량 사용하였다. 이는 스티렌 용제에 용해되어 있으나(LP-169) 반응이 진행됨에 따라 스티렌 용제가 반응에 직접적으로 참여하게 되어 PVAc의 상대적인 함량이 증가하기 때문에 상분리가 발생하게 된다. 이 상분리 현상은 불포화 폴리에스터 올리고머, PVAc 그리고 스티렌의 상호 복잡한 열역학적 평형 관계

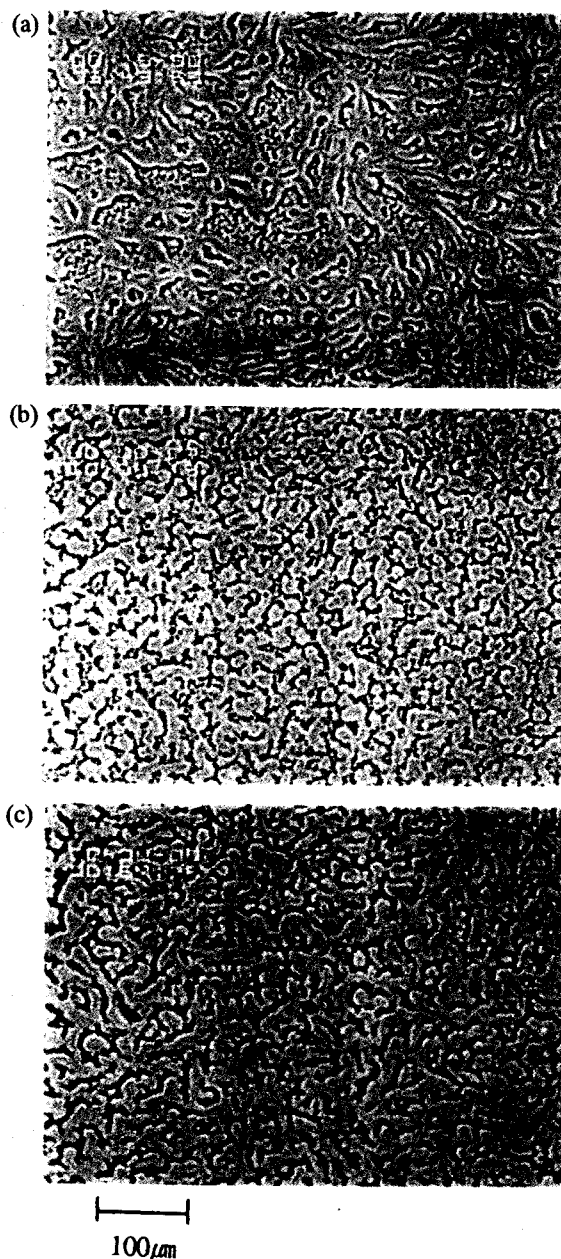


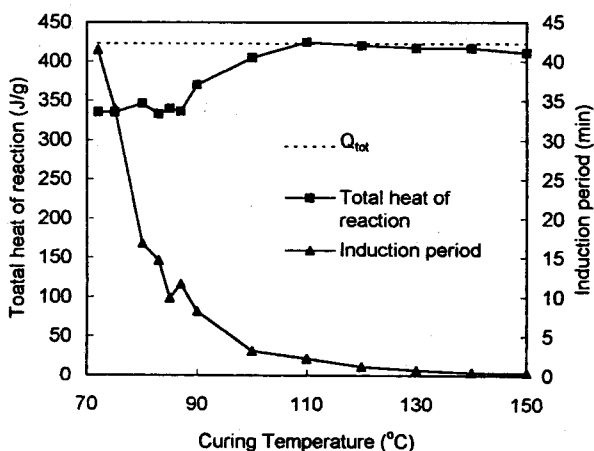
Fig. 4. Optical micrographs of polyvinylacetate phase formation in unsaturated polyester resin system exhibiting (a) initial, (b) intermediate and (c) final stage of curing at 80 °C.

**Table 1.** DSC isothermal curing results for 1 phr TBPB/Unsaturated polyester resin system

T(°C)	$\Delta H$ (J/g)	$t_i$ (min)	$t_m$ (min)
72	335.4	41.48	64.35
75	335.5	33.96	53.69
80	346.4	16.80	35.07
83	333.0	14.60	25.61
85	339.7	9.83	22.16
87	336.2	1.63	19.03
90	370.0	8.13	14.95
100	404.6	3.10	6.54
110	424.5	2.16	2.76
120	420.3	1.14	1.28
130	417.2	0.69	0.79
140	416.7	0.42	0.50
150	410.6	0.34	0.42

와, 반응이 진행됨에 따라 급격히 변화하는 함량 및 물성의 변화 양상에 의하여 결정되는 것으로 사료된다. Fig. 4에서는 시간이 경과함에 따라 관찰되는 상분리 현상을 반응 초기, 중기, 말기 세 단계에서 관찰한 광학 현미경 결과이다. 보는 바와 같이 경화 초기에는 어둡게 나타나는 PVAc 상이 희미하게 나타나기 시작한다. 이때 PVAc 상의 경계가 명확하지 않고 넓게 분포된 것으로 보아 PVAc의 농도가 높지 않고 열역학적으로 안정한 상으로 보기 어려우나, 반응 중기에 이르면 상의 경계가 점차로 뚜렷해지고 면적이 상대적으로 줄어드는 것을 볼 수 있다. 결국 경화 말기에서는 매우 명확히 발달된 PVAc 상이 나타나는데, 이는 PVAc의 농도가 높아지고 면적이 상대적으로 줄어드는 전형적인 spinodal decomposition 메커니즘을 따르는 것으로 보인다.

Table 1은 다양한 등온 조건에서 측정된 반응열( $\Delta H$ ), 측정된 유도시간( $t_i$ ), 최대 반응속도 시간( $t_m$ )을 보여 주고 있다. 이는 PC-106과 LP-169가 중량비 80/20으로 혼합된 경우 1 phr의 TBPB를 사용한 경우이며 Fig. 5는 이를 도식화한 결과이다. 보는 바와 같이 반응열이 등온 경화 온도에 의존함을 보여주고 있는데, 특히 발열량은 경화온도가 90 °C 미만에서 약 340 J/g의 일정한 값을 보여주고 있으며 110 °C 이상에서는 다시 한번 일정한 발열량 420 J/g을 보여주고 있다. 90 °C와 110 °C 사이에서는 발열량이 경화온도에 따라 점진적으로 증가하는 추세를 보여주고 있다. 발열량이 경화온도에 의존하는 이유는 반응에 참여하지 못한 에틸렌 이중 결합 등이 등온 경화 후에

**Fig. 5.** Heat of reaction and induction period for isothermal curing of unsaturated polyester system at various temperatures.

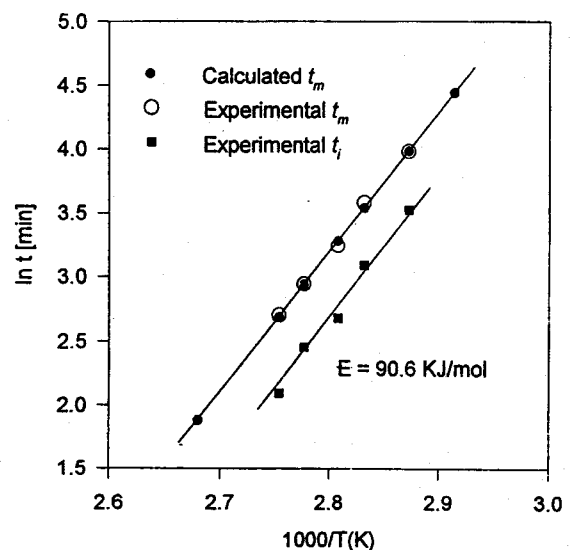
도 남아 있기 때문이라 알려져 있다[3, 14, 15]. 일반적인 열경화성 고분자의 경화에 있어서 온도조건이 바뀌면 고분자의 반응 과정은 반응열뿐만 아니라 활성화에너지 역시 영향을 받는 것으로 관측되어 왔다[16]. 이는 결국 반응온도 범위가 변화함에 따라 다양한 활성화 에너지를 가지고 있는 반응이 선택적으로 발생하는 것으로 보이며, 경우에 따라서는 반응 메커니즘의 근본적인 경로가 달라질 수도 있다고 추측된다. 본 연구의 실험 범위에서도 역시 등온 경화 온도가 증가함에 따라 반응열도 증가하는 것이 관찰되었으나, Table 1에서 보는 바와 같이 특정한 온도 범위(75 °C ≤ T ≤ 87 °C)에서는 등온 경화 온도에 관계없이 발열량이 거의 일정한 값(339.7 ± 6.7 J/g)을 보인다. 본 연구에 사용된 불포화 폴리에스터는 중온 경화용 수지로서 75 °C ≤ T ≤ 90 °C 온도 범위에서 경화되도록 제조된 수지이다. 따라서 본 연구에서는 75 °C ≤ T ≤ 90 °C의 온도 범위에서 구해진 등온 실험값을 대상으로 하여 모델식의 전개와 이의 검증을 수행하였다.

본 연구에서는 유도시간( $t_i$ )과 최대 반응 속도 시간( $t_m$ )을 경화 반응의 특성 시간(characteristic time)으로 선택하였다. 이 시간들이 특성 시간으로 간주되는 것이 타당하다면 온도와의 관계에서 특정한 활성화에너지 값을 제공할 것이라는 추론을 하는 것은 매우 자연스러운 것이다[16-18]. 따라서 본 연구에서는 아레니우스 식으로부터 유도된 다음과 같은 식을 이용하여 특성 시간  $t_i$ 와  $t_m$ 을 해석하였다.

$$t = t_0 \exp(E/RT) \quad (1)$$

여기서 E는 활성화에너지이고 R은 기체 상수이며 T는 온도를 의미한다. 매우 흥미로운 것은 Fig. 6에서 보이는 바와 같이  $\ln t$  vs  $1/T$ 의 관계에서 두 시간이 모두 동일한 기울기를 보이며 선형 관계를 보인다는 것이다. 일단 이들이 선형관계를 보인다는 것으로부터  $t_i$ 와  $t_m$ 이 본 연구에 사용된 불포화 폴리에스터의 특성 시간으로 올바르게 선택되었다는 것을 추론할 수 있으며, 이로부터 얻어진 활성화에너지 값은 90.6 KJ/mole이었고  $t_m$ 에 대한  $t_{m0}$ 는  $1.35 \times 10^{-12}$ 이었다. 식 (1)을 선택하게 된 근거는 본 논문의 후반부에서 다시 논의될 것이다.

경화반응을 대표하는 활성화에너지가  $t_i$ 와  $t_m$  모두 동일한 값을 보인다는 것은 매우 흥미로운 것이었으며 경화반응을 해석하는 입장에서 매우 고무적인 것이다. 즉 경화반응이 온도에 의존하는 관계가 단일 활성화에너지로 대표되고 이를 이용하면 온도의 효과를 시간의

**Fig. 6.** Activation energy 90.6 KJ/mole obtained from both experimental  $t_m$  and  $t_i$  compared with model prediction.

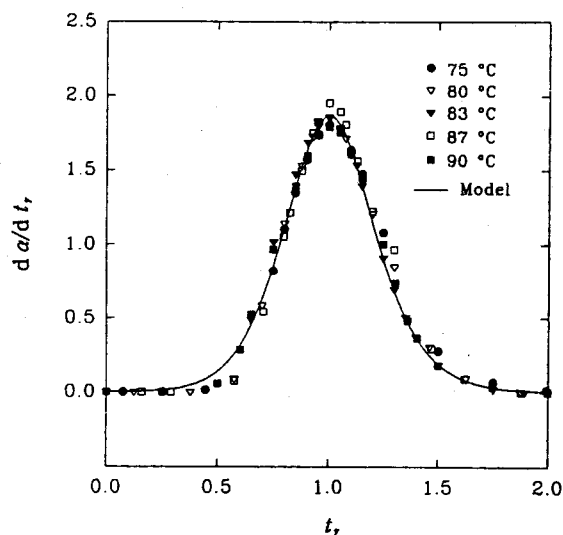


Fig. 7. Comparison of experimental results superimposed by reduced time,  $t_r = t/t_m$ , and computed curing master curve.

효과로 바꾼 중첩 마스터 커브를 얻을 수 있다는 것을 의미하기 때문이다. 따라서 본 연구에서는 반응 전환율( $\alpha$ )을 반응열로부터 정의하였고 DSC로부터 직접 얻어지는 반응 속도  $d\alpha/dt$ 를 이용하여  $d\alpha/dt$  vs  $t_r$  관계를 구하였는데, 이때의 환원 시간은  $t_r = t/t_m$ 으로 정의하였다[16]. 이렇게 하여 얻어진 결과를 Fig. 7에서 볼 수 있다. 동일한 활성화에너지가 얻어진 결과로부터 추론한 바와 같이 다양한 등온조건의 결과가 하나의 마스터 커브에 중첩되는 것을 확인할 수 있다.

불포화 폴리에스터 경화 반응에서는 반응초기 또는 유도시간 동안 라디칼의 형태로 활성화된 개시제가 라디칼 억제제와 반응하는 것으로 알려져 있으며 이는 실험에서 관찰되는  $t_r$ 와 밀접한 관계가 있는 것으로 사료되고 있다. 이러한 반응을 통하여 억제제가 소진되고 비로소 이중결합간의 실지 경화반응이 발생하는데 이는 실험에서 관찰되는  $t_m$ 과 밀접하게 관련되어 있다고 사료되는 것이다. 따라서 두 특성 시간이 동일한 활성화에너지를 나타내리라고는 쉽게 예측되지 않는 것이다. 그러나 본 연구의 결과뿐만 아니라 개인적으로 접했던 몇몇 연구 그룹의 결과를 해석해 본 결과 많은 경우에  $t_r$ 와  $t_m$ 의 활성화에너지가 동일하게 얻어지는 것으로 확인되었다. 이에 관한 연구가 현재 진행되고 있으며 좀더 명확한 결론과 설명은 차후로 미루고자 한다.

불포화 폴리에스터 수지의 경화반응은 라디칼 개시제가 활성화됨으로써 시작된다. 그러나 활성화된 개시제 라디칼은 대부분의 불포화 폴리에스터 수지에 포함된 억제제에 의하여 동시에 비활성화된다. 결국 남아 있는 활성화된 라디칼이 수지의 이중결합과 반응하여 경화반응이 진행되는 데 이 과정은 매우 복잡하여 개시, 방해, 성장, 종결 반응 등을 포함하며 약 15가지 이상의 반응으로 표현될 수 있다[6]. 이는 자유 라디칼 개시제  $I_0$ 로부터 활성화된  $j$ 번째의 라디칼 입자  $I_j$ 의 생성과,  $I_j$ 가 폴리에스터(E)와 스티렌(S)과 반응하여 라디칼 상태인 E'와 S'를 생성하는 계속적인 반응으로 표현될 수 있다. 개시제 라디칼  $I_j$ 는 억제제와의 반응 또는 다른 개시제와의 반응 등으로 비활성화된다. 스티렌 단량체는 대개 불포화 폴리에스터 사슬보다 큰 운동성을 가지며 단일중합된다고 알려져 있다. 따라서 불포화 폴리에스터 라디칼 중합에 대한 일반적인 반응식은 너무 많고 복잡하기 때문에 반응 과정을 단순화하기 위해서 몇 가지 가정이 사용되어 왔는데 이는 소위 통합농도(lumped concentration)를 사용하여 반응식을 유도하는 것이다. 즉 (1) 단량체 M의 총량은 E, S의 합

로 표현되어질 수 있다. (2) 라디칼 M'의 총량은 E', S'의 합( $M' = E' + S'$ )으로 표현되어질 수 있다.

이러한 통합농도를 사용하여 불포화 폴리에스터의 경화반응 과정을 표현하는 다양한 모델식이 제안된 바 있으나 이들은 개시 효율, 종결 반응, 확산 조절 반응 상수 등에 있어서 서로 차이를 보이고 있다[4, 6, 13]. 하지만 단량체의 반응속도에 있어서는 이들 연구자들 사이에 일치를 보이고 있는데 이는 단량체 반응속도가 단량체와 라디칼의 농도에 각각 비례한다고 가정하는 것이 타당하다고 보기 때문이다[6, 13, 19, 20]. 단량체의 반응속도는 단량체의 농도와 라디칼 농도에 대해 일차 반응지수를 가지고 각각 비례한다고 가정할 경우 다음과 같이 쓰여질 수 있다.

$$-\frac{dM}{dt} = k_p M M' \quad (2)$$

이때  $k_p$ 는 반응상수이다.

이에 반하여 불포화 폴리에스터의 경화에 관여하는 다양한 라디칼의 반응속도는 단순하지 않기 때문에 종종 변형된 반응상수(reaction constant)로 표현되거나 개시효율함수(initiation efficiency function)가 포함된 식으로 표현된다. 그러나 이러한 방법에서는 대개 서로 중첩된 파라미터의 수를 증가하게 되고 모델식이 복잡해져서, 비록 각 모델식과 파라미터가 이론적 추론에서 출발하였다 해도 최종적인 예측결과에서 그 이론적인 의미를 찾는다는 것이 무의미하게 되는 경우가 많다. 또한 이러한 경우에 모델식의 해를 구하는 과정에서 포함될 수 있는 문제점은 이미 지적한 바와 같다. 따라서 바람직한 것은 모델의 전개 단계에서 모델 파라미터의 수를 최소화하는 것이라 할 수 있다.

본 연구에서는 라디칼 속도 표현에 있어서 실험적으로 검증하기 어려운 개시제와 억제제 사이의 반응효율, 그리고 다양한 라디칼 사이의 반응에 의한 소멸 및 생성 속도를 적절한 준실험식(semi-empirical)으로 표현하는 것이 바람직하다고 사료되었다. 즉 과다한 모델식과 파라미터를 사용하는 대신에 개시제 효율 함수의 의미를 확장시킨 적절한 형태의 함수를 도입하는 것을 의미한다. 그러나 이미 문헌을 통하여 지적된 바와 같이 개시제 효율 함수는 반응도의 함수라는 것이 지적된 바 있고 이미 반응도에 따라 표현된 다양한 형태의 개시제 효율 함수가 제안되기도 하였다. 따라서 본 연구에서는 라디칼 속도식은 단량체의 농도와 적절한 형태의 전환효율 함수에 비례한다고 가정하였으며 이때에 전환효율 함수는 반응도의 함수라는 매우 일반적인 형태의 식을 사용하였다.

$$-\frac{dM'}{dt} = k_t f(\alpha) M \quad (3)$$

이때 전환효율 함수  $f(\alpha)$ 는 위의 상관 관계가 라디칼의 반응속도를 나타낼 수 있는 적절한 형태를 가져야 한다. 이러한 접근에서는 개시제, 억제제, 종결반응 등에 관여하는 반응들이 전환효율 함수에 암묵적으로 포함되는 것을 의미한다. 특히 이 전환효율 함수는 유도 시간으로 나타나는 초기 경화 과정과 밀접한 관계가 있으리라는 것을 유추할 수 있다.

고분자의 경화 또는 분해반응에 있어서 화학적으로 명확히 분리하기 어려운 복수의 반응이 복잡한 형태로 동시에 진행될 때 이의 반응을 해석하기 위하여 반응도 의존 함수(conversion-dependent function) 또는 반응 속도 자체를 선형결합함수를 이용하여 결합시키는 composite kinetic methodology가 제안된 바 있다[16-18]. 이 접근 방법에서는 질량보존법칙 또는 반응의 중요도를 정량화시킨 가중인자(weighting factor)를 이용하게 된다. 반응경로가 매우 복잡한 불포화 폴리에스터의 라디칼 중합반응을 해석하는데 있어서 composite kine-

tic methodology를 도입할 수 있을 것이다. 즉 초기 단량체의 질량은 보존된다는 단순한 법칙으로서, 단량체는 반응이 진행됨에 따라 세 가지 다른 형태로 존재하고 그의 합은 질량보존법칙에 의해 보존된다는 것이다. 따라서 단량체는 아직 반응하지 않은 단량체  $M$ , 라디칼 상태 단량체  $M^*$ , 중합되어진 상태의 단량체  $-(M-M)_n$ 의 형태로 존재하게 되며 이들의 합은 초기 단량체의 양  $M_0$ 과 같다는 것이다. 이러한 세 가지 다른 형태의 단량체 양으로부터 단량체  $M_0$ 가 고분자의 형태  $-(M-M)_n$ 로 전환한 양( $\alpha$ )과 단량체가 라디칼의 형태  $M^*$ 로 전환한 양( $\alpha'$ )을 다음과 같이 정의한다.

$$\alpha = \frac{M_0 - M - M^*}{M_0} \quad (4)$$

$$\alpha' = \frac{M^*}{M_0} \quad (5)$$

질량보존의 법칙에 따라 단량체의 총 전환율 즉 단량체가 라디칼이나 고분자로 전환한 전환율( $\alpha_{tot}$ )은 결국  $\alpha$ 와  $\alpha'$ 의 합으로 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\alpha_{tot} = \frac{M_0 - M}{M_0} = \alpha + \alpha' \quad (6)$$

이렇게 정의된  $\alpha$ 와  $\alpha'$ 를 사용하면 위에서 유도된 개념적인 모델식을 간단히 표현할 수 있다.

앞에서 언급한 바와 같이 식 (3)에서 정의된 효율 함수는 개시제, 억제제, 종결 반응 등에 의하여 초래된 라디칼의 총체적 반응 속도를 묘사할 수 있는 함수이어야 한다. 따라서 이 효율함수 형태를 본 연구에서는 다음과 같이 전환율에 대해 power-law로 나타내어진다 고 가정하였다.

$$f(\alpha) = \alpha^m \quad (7)$$

주지하다시피 power law는 반응을 위시한 다양한 메커니즘의 특징적인 양태를 표현하는데 매우 유용하여서 가장 일반적으로 사용되는 함수 형태이다. 예를 들어 power-law로 표현된 반응 속도는,  $n > 1$  일 때에는 아래로 볼록한 모양을,  $n < 1$ 일 때에는 위로 볼록한 모양을 나타내며 이들은 각각 시간이 지남에 따라 속도가 가속되거나 감속되는 현상을 각각 묘사하게 된다. 따라서 power-law로 표현된 효율 함수는 반응지수  $n$ 을 적절히 결정함으로써 다양한 형태의 라디칼 반응 효율을 표현할 수 있는 것이다. 식 (3)으로 표현된 효율함수와 라디칼 반응속도식 (2)를 결합하고, 식 (4)와 (5)에서 정의된 전환율을 이용하여 라디칼의 반응 전환율 속도를 표현하면 다음과 같다.

$$\frac{d\alpha'}{dt} = k_p \alpha^m (1 - \alpha - \alpha') \quad (8)$$

여기서  $m$ 은 power-law 지수이고  $k_p = k_{p0} \exp(-E/RT)$ .

이와 더불어 식 (2)로 표현된 단량체의 반응속도식에서는 단량체의 반응속도가 라디칼의 양에 1차 반응으로 표현된다는 가정을 사용하였다. 이는 1몰의 단량체와 1몰의 라디칼이 반응하여 중합이 이루어진다는 가정을 사용한 것이나 불포화 폴리에스터와 같이 복잡한 반응의 경우에는 이상적인 1차 반응 메커니즘을 기대한다는 것은 비현실적일 것이다. 따라서 단량체의 반응속도가 라디칼의 농도의  $n$ 차 지수 함수에 비례한다는 power-law를 사용하여 표현하면 다음과 같다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_p \alpha^n (1 - \alpha - \alpha') \quad (9)$$

여기서  $n$ 은 power-law 지수이고  $k_p = k_{p0} \exp(-E/RT)$ .

이렇게 하여 본 연구에서는 최종 모델식 (8)과 (9)를 제안하는 것

이며, 이들은 서로 농도가 중첩되어 있는 비선형 연립 미분방정식으로 표현되었다. 이 연립 미분방정식의 해를 얻기 위해서는 반응이 완료된 고분자의 초기 농도와 라디칼의 초기 농도로 해석이 가능한 초기농도  $\alpha_0$ 와  $\alpha'_0$  값이 각각 필요한데 본 연구에서는  $\alpha_0=0$  값을 사용하였으며  $\alpha'_0$ 는 개시제의 양에 따라 변화하는 값으로서 초기유도 시간에 상응하는 값을 시행착오법으로 구하였다. 퍼옥사이드 개시제가 활성화하는데에 필요한 반응열은 불포화 폴리에스터에 포함된 이중결합의 중합반응에 의하여 발생한다는 것이 확인된 바 있다 [20]. 따라서 DSC에 의해 측정된 반응열은 식 (4)에서 정의된 전환율  $\alpha$ 에 의해서만 기인한다고 가정하는 것은 합리적인 가정이라 할 수 있다. 그러나 사실상 본 연구에서 사용된 접근 방법에서는 이러한 가정을 굳이 사용할 필요가 없을는지 모른다. 왜냐하면 모델의 구체적인 예측으로부터 계산된  $\alpha'$ 는 전체 경화 과정을 통하여 약  $10^{-4}$  이하의 크기를 갖기 때문에 반응열을 계산하는데 있어서 무시되기 때문이다.

경화 마스터 곡선은 곡선의 특징적인 모양을 대표하는 몇 가지 특정값을 가지고 있다. 예를 들면 최대 반응 속도  $(d\alpha/dt)_{max}$ 는  $t=1$ 에서 나타나야 하고 최대 반응 속도와 유도시간의 실험값은 각각 1.88과 0.55가 됨을 알 수 있다. 이러한 정량적으로 표현되는 특성값뿐만 아니라 마스터 곡선의 변곡점 및 곡선의 폭 등이 모델에 의하여 정량적으로 표현되어야 할 것이다. 이러한 주 곡선의 특징적인 모양을 정확히 묘사하기 위하여 최소한 다섯 개 이상의 모델 파라미터가 필요하다 고 사료되며 특히 모델 파라미터가 독립적이라면 이들의 수는 최소화 될 수 있는 것이다.

비록 하나의 활성화에너지를 사용하였음에도 불구하고 마스터 커브가 성공적으로 작성되는 것으로 보아 식 (8)과 (9)에 포함된 반응상수의 활성화에너지가 동일하다고 가정하는 것이 타당한 것으로 사료된다. 본 연구에서는 더 나아가 그 활성화에너지의 값이  $t_m$ 으로부터 얻어진 90.6 KJ/mole의 활성화에너지 값을 가진다고 가정하여 보았다. 이 추론은 모델식의 반응 상수에 사용된 활성화에너지가  $t_m$ 의 활성화에너지와 동일한 값을 보이게 된다는 가설에 근거한다. 그러나 모델식이 비선형이며 서로 변수가 중첩되어 있는 관계로 인하여 이를 해석적으로 증명하는 것이 불가능하다. 따라서 본 연구에서는 이러한 가설을 검증하기 위하여 모델식에 포함된 반응 상수  $k_p$ 와  $k_t$ 에 활성화에너지 90.6 KJ/mole를 입력하여 모델식의 해를 수치해석으로 얻고 이로부터 다양한 등온조건에서  $t_m$ 을 계산하였다. 이렇게 얻어진  $t_m$ 을 온도의 역수에 대하여 그려보아 이것이 선형적인 관계인지 그리고 기울기가 90.6 KJ/mole를 나타내는지 비교한 것이 Fig. 6이다. 볼 수 있는 바와 같이 모델식의 반응상수에 사용된 활성화에너지는 계산된  $t_m$ 의 활성화에너지와 완벽하게 일치한다는 것이 증명되었으며, 동시에 실험에 의하여 얻어진 활성화에너지의 값과도 일치한다는 것을 알 수 있다.

모델식을 이용하여 중첩과정을 통하여 얻어진 마스터 곡선을 묘사한 것이 Fig. 7이다. 이를 위하여 사용된 모델 파라미터는  $m=0.8$ ,  $n=1.1$ ,  $k_{p0}=3.21 \times 10^{16} \text{ min}^{-1}$ ,  $k_{t0}=3.37 \times 10^8 \text{ min}^{-1}$ , 그리고  $\alpha'_0=1.0 \times 10^{-7}$ 이었다. 이미 언급한 바와 같이 반응 상수  $k_p$ 와  $k_t$ 에 사용된 활성화에너지는  $E=90.6 \text{ KJ/mole}$ 이었다. 그림에서 볼 수 있듯이 마스터 곡선의 특징적인 모양과 유도시간이 모델식에 의해 정확하게 묘사되고 있는 것을 알 수 있다. 이를 구체적으로 살펴보면 곡선의 폭과 비대칭적 특성 그리고  $(t)_{max}=1$ ,  $(d\alpha/dt)_{max}=1.88$ ,  $(t)_0=0.55$  등의 실험 값이 모델식에 포함된 오직 다섯 개의 파라미터에 의하여 정확하게 묘사되고 있음을 알 수 있다.

마스터 곡선을 묘사하기 위해 결정된 모델 파라미터는 다양한 등온조건에서 얻어지는 경화 반응속도를 예측하는데에 직접적으로 이용될 수 있다. Fig. 8에서는 75, 80, 83, 87, 90 °C의 등온 경화 실험

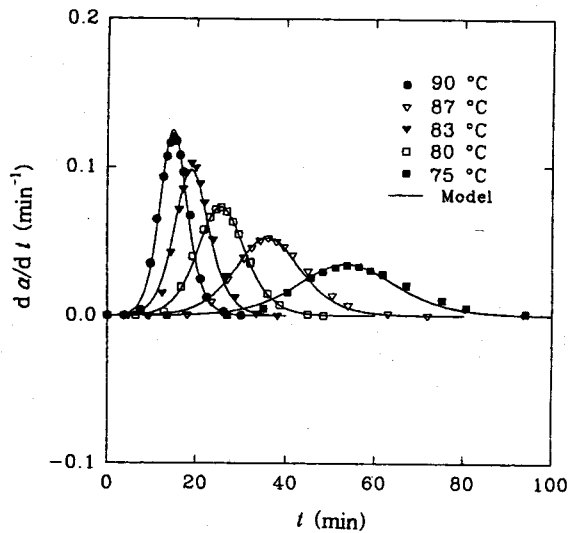


Fig. 8. Comparison of model prediction with experimental cure results obtained at various isothermal cure temperatures.

결과와 모델의 예측결과를 비교하였다. 모델 파라미터 값은 위에서 기술한 바와 같으며 온도에 따른 모델 예측 결과는 실험결과를 매우 정확하게 예측하고 있음을 알 수 있다. 기존의 모델들과 비교하건대 본 연구에서 제안된 모델은 그 파라미터의 수가 현저히 적다는데에 커다란 장점이 있으며 유도시간을 정량적으로 예측할 수 있다는데에 그 의의가 있다고 할 것이다. 또한 본 연구에서 결정된 모델 파라미터를 살펴보면 온도의 의존성을 명확히 규명하고 있는 활성화에너지가 있으며 그 나머지 파라미터는 온도에 무관한 상수라는 사실을 주목할 필요가 있다. 기존의 많은 열경화성 수지의 경화반응 모델에서는 모델 파라미터의 하나인 반응차수가 경화온도에 따라 다른 값으로 얻어지곤 한다. 그러나 이는 활성화에너지가 포함된 반응상수에 온도의 효과가 포함된다고 하는 모델의 기본 가정에 위배되므로, 로그값을 취한 시간과 온도의 역수로부터 활성화에너지를 구하는 기존의 방법을 사용할 수 없는 것이다. 본 연구에서 제안된 모델은 모든 온도에 대하여 동일한 반응차수를 가지면서 정량적으로 매우 정확한 예측결과를 얻을 수 있다는 것을 확인하였으며 이는 결과적으로 모델에 사용된 가정과 모델 파라미터를 구하는 과정이 정당하다는 것을 의미하는 것이다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 상용화된 불포화 폴리에스터의 등은 경화반응을 자유 라디칼에 의한 고분자 중합 메커니즘으로 가정하여 해석하였다. 수지에 포함된 라디칼 개시제와 억제제 등의 복잡한 라디칼 반응에 의하여 관찰되는 유도시간과 최대반응시간은 아레니우스식에 따르는 것으로 관찰되었으며, 두 시간의 경우 모두 90.6 KJ/mole의 활성화에너지를 얻을 수 있었다. Power-law 식을 효율 함수에 대해 적용함으로써 단량체와 라디칼의 반응 속도에 대한 두 개의 독립된 연립 모델식을 제안하였으며, 이를 본 연구에 사용된 불포화 폴리에스터에 적용한 결과 매우 만족스러운 예측결과를 얻을 수 있었다.

#### 감 사

본 연구는 1995년도 교육부 학술연구조성비(신소재분야)에 의하여 연구되었습니다.

#### 사용기호

- E : activation energy
- (E) : polyester
- I<sub>i</sub> : initiator
- k<sub>p</sub> : reaction constant for monomer reaction
- k<sub>p</sub>' : reaction constant for monomer reaction
- k<sub>r</sub> : reaction constant for radical reaction
- k<sub>r</sub>' : reaction constant for radical reaction
- M : total amount of monomer
- M<sub>0</sub> : initial amount of monomer
- R : gas constant
- (S) : styrene
- T : temperature
- t<sub>i</sub> : induction period
- t<sub>m</sub> : maximum reaction-rate time
- t<sub>r</sub> : reduced time

#### 그리스 문자

- α : conversion

#### 상첨자

- \* : activated radical condition

#### 참고문헌

1. Prime, R. B.: "Thermal Characterization of Polymeric Materials", Ed. by Turi, E. A., Academic Press, New York, NY(1981).
2. Brydson, J. A.: "Plastics Materials", 5th Ed., Butterworths, London(1989).
3. Horie, K., Mita, I. and Kambe, H.: *J. Polym. Sci. A-1*, **8**, 2839 (1970).
4. Bisenberger, J. A. and Sevastian, D. H.: "Principles of Polymerization Engineering", John Wiley & Sons, New York, NY(1983).
5. Stevenson, J. F.: SPE Annu. Tech. Conf., 38th Prep., 452(1982).
6. Stevenson, J. F.: *Polym. Eng. Sci.*, **26**(11), 746(1986).
7. Chern, C. S. and Sundberg, D. C.: *ACS Polymer Preprints*, **26**(1), 296(1985).
8. Cardenas, J. N. and O'Driscoll, K. F.: *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **14**, 883(1976).
9. Cardenas, J. N. and O'Driscoll, K. F.: *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **15**, 1883(1977).
10. Marten, F. L. and Harmilec, A. E.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 489 (1982).
11. Chiu, W. Y., Garratt, G. M. and Soong, D. S.: *Macromolecules*, **16**, 348(1983).
12. Soh, S. K. and Sundberg, D. C.: *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, **20**, 1299(1984).
13. Han, C. D. and Lee, D.-S.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 2859(1987).
14. Kamal, M. R. and Sourour, S.: *Polym. Eng. Sci.*, **13**(1), 59(1973).
15. Pusatcioglu, S. Y., Friche, A. L. and Hassler, J. C.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 937(1979).
16. Nam, J.-D. and Seferis, J. C.: *Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **29**, 601(1991).
17. Nam, J.-D. and Seferis, J. C.: *Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **30**, 455(1992).

18. Noyes, R. M.: "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Ed. by Mark, H. F., Gaylord, N. G. and Bikales, N. M., Interscience Div., John Wiley and Sons, New York, 2, 796(1965).
19. Grulke, E. A.: "Polymer Process Engineering", Prentice Hall, Englewood Cliffs(1994).
20. Kubota, H.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2279(1975).
21. Yun, Y. M., Lee, K. J., Lee, Y. K. and Nam, J.-D.: *J. Korean Institute of Chemical Engineers*, submitted(1996).