Polymer(Korea) Vol. 20, No. 6, pp 1114-1117(1996)

단 신

열경화성 수지의 점도와 유전율 손실인자의 관계

김 홍 경 · 안 규 종* · 홍 종 달** · 차 국 헌†

서울대학교 공과대학 화학공학과, *한국 항공기술 연구원, **인천대학교 화학과

(1996년 10월 24일 접수)

On the Relationship between Viscosity and Dielectric Loss Factor of a Thermoset Resin

Hongkyeong Kim, Kyu Jong Ahn*, Jongdal Hong, and Kookheon Char†**

Department of Chemical Engineering, Seoul National University, 56-1 Shinlim-dong, Kwanak-gu, Seoul 151-742, Korea

**Korea Institute of Aeronautical Technology, 118, 2-ka, Namdaemun-ro, chung-gu, Seoul 100-092, Korea*

***Department of Chemistry, University of Incheon, Incheon 402-749, Korea*

(Received October 24, 1996)

요 약: 본 연구에서는 열경화성 수지의 경화반응 중의 점도변화를 rheometrics mechanical spectroscopy (RMS)로 측정하였고, dielectric analyzer (DEA)의 결과와 비교하였다. 승온조건에서 수지의 점도는 온도가 올라감에 따라 감소하다가 경화가 진행되면서 급격히 증가하는 전형적인 열경화성 수지의 점도 변화 거동을 보이는 것을 확인하였다. 유전율 손실인자(ε'')는 온도가 증가하면서 이온의 모빌리티가 증가함에 따라 커지다가 경화가 진행됨에 따라 서서히 감소하였다. 일반적으로 ε''은 점도에 반비례한다는 것이 알려져 있고, 이러한 관계는 경화가 진행되면 성립하지 않음을 관찰하였다. 본 연구에서는 80 ℃ 부근에 존재하는 열경화성 수지의 물리적 상변화를 중심으로 ε''과 점도사이의 관계가 변하는 것을 확인하였고, 따라서 물리적 상변화 과정은 이온의 전기전도도의 변화에 의해 결정된다는 것을 알았다.

ABSTRACT: The change of complex viscosity measured by rheometrics mechanical spectroscopy (RMS) was compared with dielectric loss factor (ε'') change measured by dielectric analyzer (DEA) in a curing reaction of a thermosetting resin. Complex viscosity of the resin initially decreased with increasing temperature and then increased rapidly due to the curing reaction within the resin. ε'' initially increased with increasing temperature due to the increase of ionic mobility within the resin and then decreased slowly as the curing reaction progressed. It is generally known that there is a reciprocal relationship between complex viscosity and ionic conductivity or ε'', and that this relationship is valid up to the onset of the curing reaction. In present study, it is, however, found that this reciprocal relationship between ε'' and complex viscosity is changed at the phase transition around 80 ℃, which leads to imply that the physical phase transition of the resin before curing is due to the change in ionic conductivity.

Keywords: viscosity, dielectric loss factor, ionic conductivity, RMS, DEA.

서 론

일반적으로 열경화성 수지의 경화과정 연구에 많이 쓰이는 방법으로는 열적으로 측정하는 열분석법(DSC), 점도를 측정하는 RMS와 모듈러스를 측정하는 DMTA 등이 있다. 이러한 방법은 신뢰성이 우수하다고 알려져 있으나, 실제 공정과는 별도로 수행되므로 공정 중에 발생할 수 있는 물리적 또는 화학적인 여러 가지 변화를 직접 관찰하기 어렵다. 따라서 최근에는 센서를 구조물에 직접 부착하여 공정 중에 수지의 변화를 관찰하는 연구가 활발히 진행되고 있다.[1-12] 그 중 dielectric analysis(DEA) 방법은 얻어진 실험 데이타의 물리적인 의미가 비교적 명확하고 얻어진 데이타를 해석하기가 비교적 용이하다는 점에서 널리 연구되고 있다. DEA 방법으로 얻어지는 데이타 중 유전율 손실 인자(dielectric loss factor, ε'')는 수지의 미시적 점도와 관계되는 값으로 경화 이전의 상태에서는 거시적인 점도와 연관성이 있다는 것이 알려져 있다.[1-5,13]

본 연구에서는 항공기용 복합재료 구조물 제작에 널리 쓰이는 에폭시/유리섬유 프리프레그에서 적출한 수지의 경화반응 중의 점도 변화와 유전물성과의 관계를 살펴봄으로써, 경화공정에 DEA 장치를 이용할 수 있는 가능성을 타진해 보았다.

실 험

본 연구에서 사용된 수지는 미국 Boeing사의 소재 인증 내역(BMS 8-79)에 등재되어 있는 프리프레그로부터, 아세톤을 용매로 직조 형태의 유리섬유를 제외한 수지를 적출한 것이다. 적출한 수지로부터 용매로 쓰인 아세톤을 상온으로 유지된 진공에서 제거하였다. 여러 가지 초기 경화도를 갖는 시료를 만들기 위하여 100 ℃의 진공으로 유지된 오븐 안에서 일정 시간 동안 경화시킨 후 급냉하였고, 승온조건의 DSC로 잔류 열량을 측정하여 초기 경화도를 계산하였다.[14] 적출한 수지의 온도에 따른 점도 변화를 RMS로 초기 경화도를 변화시키면서 측정하였다. 또한, 시료의 승온에 의한 유전율 손실인자의 변화를 DEA를 이용하여 관찰하였다. RMS를 이용하여 점도를 측정할 때에는 평판 모드(parallel plates mode)를 사용하여 동적(dynamic)으로 실험했으며, 시료가 흘러나오는 것을 방지하기 위하여 아래쪽 평판의 바깥쪽에 담을 세워 이용하였고,[15] 25%의 strain을 가하여 20 rad/min의 진동수로 실험하였다. 이때 아래쪽 평판의 담이 점도에 미치는 영향은 무시할 만하다.

RMS는 Rheometrics사의 RMS-800을 이용하였고, DEA는 TA Instrument사의 DEA 2970을 이용하여 각각 2.5 ℃/min의 승온 속도로 측정하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 본 실험에서 사용한 수지에 대하여 2.5 ℃/min의 승온 속도로 온도를 올리면서 RMS를 이용하여 측정한 점도이다. 그림에서 세 개의 곡선은 각각 초기 경화도가 0, 0.14 및 0.4인 수지에 대한 것으로 온도를 올림에 따라 점도가 감소하여 최저점도를 나타내고, 경화가 진행되면서 점도가 급격히 상승하는, 전형적인 열경화성 수지의 점도변화를 잘 나타내 준다.[3-5,13] 또한 초기경화도가 증가함에 따라 곡선이 점도가 상승하는 방향으로 이동하게 되지만 온도변화에 따른 점도곡선의 전체적인 모양은 크게 변하지 않는다. 그러나 경화가 진행됨에 따라 생성된 가교구조의 양이 많아지면서 점도가 급격히 증가하게 되면, RMS의 토크 측정 한계를 초과하여 더이상 경

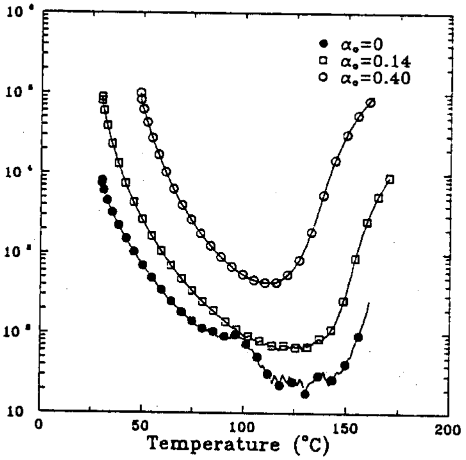

Figure 1. Complex viscosity of thermoset resin measured by RMS as a function of temperature for three different initial degrees of cure (α_0).

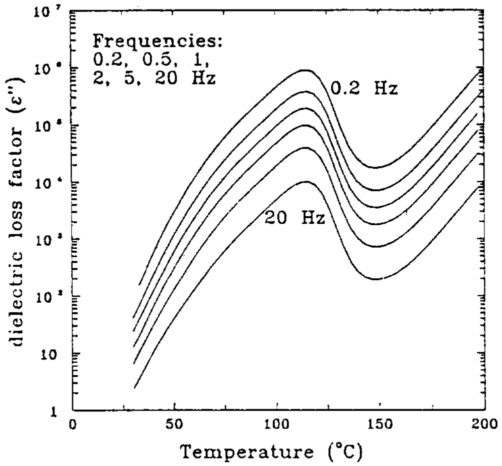

Figure 2. Dielectric loss factor of thermoset resin measured by DEA under dynamic curing condition.

화 반응을 분석할 수 없게 된다. 또한 Fig. 1의 초기 경화도가 0인 시료의 경우 점도가 온도가 상승하면서 다소 흔들리는 이유는 추출 용매로 사용한 아세톤이 시료 내에 소량 잔류하여 그 영향이 나타난 것으로 추정된다.

Fig. 2는 동일한 수지 중 DEA 측정이 가장 용이한 초기 경화도가 0.14인 시료에 대하여 RMS의 승온조건과 같은 2.5 ℃/min의 승온 속도로 온도를 올려가면서 DEA를 이용하여 측정한 결과이다. 여기서 ε''은 유전율 손실인자로 그 물리적 의미는 쌍극자가 배열하는데 필요한 에너지를 나타낸다. 이 값은 경화가 진행되지 않는 저온에서는 열경화성 수지 내에 미량으로 함유된 이온의 모빌리티가 상대적으로 크기 때문에 이온의 전기전도도(σ)가 지배적이고, 경화가 진행됨에 따라 이온의 모빌리티는 떨어지고 대신 영구쌍극자의 영향이 커진다. 일반적인 수지에 대해 Debye 등은 이러한 이온의 전기전도도와 쌍극자의 영향을 고려하여 다음과 같은 식을 제시한 바 있다.[5,16]

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0} + \frac{(\varepsilon_r - \varepsilon_u)\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \qquad (1)$$

여기서 σ는 이온의 전기전도도를 나타내고, ω는 가해준 교류전원의 주파수, τ는 쌍극자의 완화시간, ε_0는 진공의 유전율, 그리고 ε_r과 ε_u는 각각 주파수가 0으로 쌍극자가 완전히 완화된 경우와 주파수를 ∞로 하여 전혀 완화되지 않은 경우의 시료의 유전율을 나타낸다. 이온의 전기전도도(σ)는 이온의 모빌리티를 나타내는데, 이온의 전기전도도의 역수가 분자 수준의 저항이므로 미시적 점도로 볼 수 있다. 따라서 이온의 전기전도도와 RMS를 이용하여 측정한 점도 사이에는 반비례관계가 성립한다고 알려져 있다.[3-5,16] 앞에서 언급한 바와 같이 경화 이전의 저온에서는 이온의 전기전도도가 지배적이기 때문에 다음의 관계가 성립한다.

$$\varepsilon'' \sim \frac{1}{\eta^*} \qquad (2)$$

경화가 진행되면 수지의 점도는 급격히 증가하는데 반해 이온의 전기전도도는 감소된다. 따라서 쌍극자의 배열에 의한 영향이 이온의 전기전도도에 의한 영향보다 커지므로 식 (2)의 관계에서 벗어난다. 이러한 관계는 DEA를 이용하여 공정 중에 측정한 구조물의 유전물성으로부터 수지의 점도를 알 수 있다는 점에서 매우 중요하다.[3-5,16] Fig. 3은 본 실험에서 사용한 수지에 대해 RMS로 측정한 점도와 DEA로 측정한 ε''의 관계를 경화가 진행되기 이전까지 나타낸 것이다. 지금까지 경화 이전까지는 ε''과 점도가 서로 반비례하는 것으로만 알려져 있는 것과는 달리, Fig. 3을 살펴보면 하나의 직선이 아닌 기울기가 다른 두개의 직선으로 표시됨을 알 수 있고, 또한 그 기울기가 변하는 지점이 약 80 ℃ 부근으로 이전에 승온 DEA 실험으로부터 수지의 물리적인 전이단계로 관찰되었던 지점이다.[14] 이것은 이 물리적 전이단계가 수지내 이온의 전기전도도의 변화에 의하여 결정된다는 것을 의미한다. 이 그림에서 이용한 DEA 결과는 교류 주파수를 2 Hz로 하였을 때의 값을 이용하였고, 다른 주파수를 가하였을 때에도 유사한 결과를 얻을 수 있었고, 초기경화도가 0인 시료는 최저 점도 지점 부근에서 노이즈가 심하게 나타나기 때문에 비교하기 힘들었지만 초기경화도가 0.4인 시료도 유사한 결과를 얻을 수 있었다. 또한 RMS에서는 측정할 수 없었던 겔화점(gel point) 이후의 경화 반응에 대해서도, DEA를 이용하면 경화 반응에 따른 유전율 손실인자의 변화를 관찰할 수 있음을 알 수

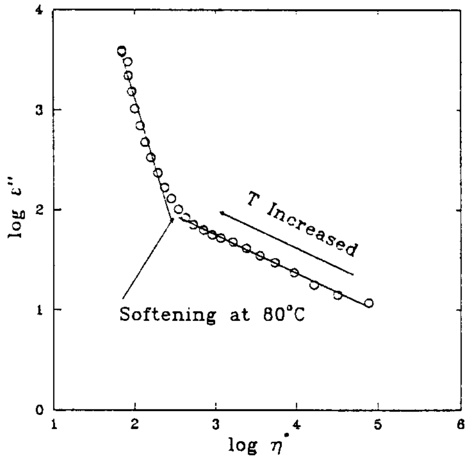

Figure 3. The relationship between dielectric loss factor measured by DEA and complex viscosity obtained by RMS.

있었다.

결 론

열경화성 수지의 경화반응 중의 점도변화를 RMS로 측정하였고, DEA의 결과와 비교하였다. 승온조건에서 수지의 점도는 온도가 올라감에 따라 감소하다가 경화가 진행되면서 급격히 증가하는 전형적인 열경화성 수지에 대한 점도변화 곡선을 보였다. 반면에 유전율 손실인자(ε'')는 온도가 증가함에 따라 이온의 모빌리티의 증가에 의해 커지다가 경화가 진행됨에 따라 서서히 감소하였다. 경화가 일어나기 전까지는 이온의 모빌리티에 관계된 ε''과 점도 사이에 반비례 관계가 존재하지만, 일단 경화가 시작되면 DEA에서 영구쌍극자의 배열이 이온의 전기전도도보다 상대적으로 더 중요해지기 때문에 더이상 연관성을 찾을 수 없었다. 일반적으로 수지의 점도는 ε''에 반비례하는 것으로 알려져 있으나, 본 실험에서는 80 ℃ 부근의 물리적 상변화 과정을 중심으로 그 관계가 변하는 것을 확인하였다. 수지의 점도와 유전물성의 관계로부터 실제 복합재료 가공 공정 중에 DEA 센서를 이용하여 경화 과정을 on-line으로 측정할 수 있다는 것을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. D. E. Kranbuehl, D. Eichinger, T. Hamilton, and R. Clark, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 56 (1991).
2. D. E. Kranbuehl, S. Delos, E. Yi, J. Mayer, T. Jarvie, W. Winfree, and T. Hou, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 338 (1986).
3. D. E. Kranbuehl, D. Hood, J. Rogozinski, and W. Limburg, *ACS Preprint*, **36**, 773 (1995).
4. F. Stephan, G. Boiteux, G. Seytre, and J. Ulanski, *ACS Preprint*, **36**, 771 (1995).
5. S. D. Senturia and N. F. Sheppard, *Adv. Polym. Sci.*, **80**, 1 (1986).
6. S. Radhakrishnan and D. R. Saini, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 125 (1993).
7. A. M. Maffezzoli, L. Peterson, and J. C. Seferis, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 75 (1993).
8. N. F. Sheppard, Jr., and S. D. Senturia, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 354 (1986).
9. Z. N. Sanjana, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 373 (1986).
10. A. J. Mackinnon, S. D. Jenkins, P. T. McGrail, and R. A. Pethrick, *Macromolecules*, **25**, 3492 (1992).
11. I. Alig, D. Lellinger, K. Nancke, A. Rizos, and G. Fytas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 829 (1992).
12. B. Ellis, "Chemistry and Technology of Epoxy Resin", Blackie Academic & Professional, Glasgow, 1993.
13. K. J. Ahn, K. M. Chung, Y. S. Eom, H. Kim, and K. Char, *J. Korean Soc. Composite Mat.*, **7**, 87 (1994).
14. H. Kim, Y. S. Eom, K.-M. Chung, K. J. Ahn, and K. Char, *Polymer(Korea)*, **19**, 1007 (1995).
15. J. G. Hwang, C. G. Row, I. Hwang, and S. J. Lee, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 2377 (1994).
16. P. Hedvig, "Dielectric Spectroscopy of Polymers", John Wiley & Sons, New York, 1977.