

글리콜 몰비가 다른 불포화 폴리에스테르 수지의 경화거동 및 점탄성

이상효[†] · 박영훈* · 안승국** · 이장우**

건설화학(주) 기술연구소, *순천대학교 고분자공학과, **부산대학교 응용화학공학부
(2000년 7월 12일 접수)

Curing Behaviors and Viscoelastic of UPE Resins with Different Glycol Molar Ratios

Sang Hyo Lee[†], Yung Hoon Park*, Seung Kook An**, and Jang Oo Lee**

Technical Research Center, Kunsul Chemical Co., Ltd., Pusan 614-010, Korea

[†]Department of Polymer Sci. & Eng., Sunchon National University, Suncheon 540-742, Korea

**Division of Chemical Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

[†]e-mail: hyohun1@kornet.net

(Received July 12, 2000)

요약: 본 연구에서는 불포화 폴리에스테르 수지의 글리콜 몰비에 따른 경화거동을 실험하였다. 경화과정은 Tanaka 강체진자(rigid-body pendulum)형 점탄성 모델과 differential scanning calorimetry (DSC)법을 이용하였다. 강체진자의 회전축부에 수지막을 형성하여 자유진동을 시키면 수지막의 점탄성 변화에 응답하여 pendulum의 진동주기 T 및 대수 감쇄율 Δ 가 변화한다. Pendulum의 회전축부에 있어서의 수지막의 역학적인 응답을 pendulum의 진동 운동으로 취급하고 T 및 Δ 를 이용, 수지막의 dynamic modulus (E') 및 modulus loss (E'')을 구하는 계산식을 만들었다. 이 측정법과 계산식을 이용하여 불포화 폴리에스테르 수지의 경화과정에 있어서의 점탄성 변화를 추적하여 수지막의 경화성의 차이를 알 수 있었다. Neopentyl glycol (NPG)의 몰비가 증가할수록 진동주기의 감소폭 기울기에 의한 경화반응속도가 느리고, damping 값에 의한 점도값의 상승속도가 감소하는 경화거동을 고찰하였다.

ABSTRACT: In this study, the effects of different glycol molar ratios of unsaturated polyester (UPE) resins on the curing behaviors were investigated. The crosslinking process was checked or monitored by differential scanning calorimetry (DSC) and by viscoelastic properties of rigid-body pendulum model. The knife-edge from which the pendulum is suspended, is immersed in a reaction mixture, and the change of the viscoelastic behavior brings on those of the period (T) and logarithmic decrement (Δ) of the damped free oscillations of the pendulum. The values of T and Δ obtained are related to the dynamic modulus (E') and modulus loss (E''). The information on the viscoelastic behavior of unsaturated polyester (UPE) resins during the curing process are shown to illustrate the usefulness of the techniques. As the content of NPG in a propylene glycol (PG)/NPG glycol mixture increased, both the cycle time during cure and the change of damping during cure of UPE resin decreased.

Keywords: unsaturated polyester, curing behavior, rigid-body pendulum, knife-edge, logarithmic decrement.

서 론

섬유강화 복합재료는 비강도, 비탄성 및 내부식성이 우수하기 때문에 현재 금속재료의 대체재료로서 이용분야가 확대되고 있는 추세이며, 특히 해양분야에의 적용이 활발히 진행되고 있다. 그러나 섬유강화 복합재료는 일반적으로 자외선 조사 또는 수분의 침투에 의해 기계적 물성의 저하가 발생한다고 알려져 있으며,¹⁻⁶ 특히 수분의 침투에 의해 섬유강화 복합재료의 기계적 물성의 저하는 비교적 심하게 발생한다. 이러한 복합재료에서 기계적 물성저하는 강화섬유 자체의 물성저하, 강화섬유와 매트릭스 수지간의 계면 열화^{5,6} 및 매트릭스 수지의 물성저하가 동반해서 일어난다. 따라서 이 중에서 섬유강화 복합재료의 성능에 영향을 주는 매트릭스 수지를 평가하는 것은 대단히 중요하다. 이러한 매트릭스에 대해 근래에는 다양한 분야에 걸쳐서 새로운 성능이 요구되어지며, 이에 따라 새로운 매트릭스의 개발이 절실히 필요하게 되었다.⁷

매트릭스의 불포화 폴리에스테르 수지는 불포화 및 포화 이염기산 또는 산무수물과 글리콜과의 반응에 의해 만들어지는 축합계 고분자로서 가장 일반적인 성분으로 무수말레인산, 무수프탈산, 프로필렌 글리콜 등이 많이 사용된다.⁸⁻¹² 또한 불포화 폴리에스테르 수지의 경화반응에 대한 연구는 Horie 등,¹³ Kamal 등,¹⁴ Kubota¹⁵ 및 Pusatciglu 등¹⁶ 많은 연구자들에 의해 진행되어 왔다. Horie 등은¹³ IR을 이용한 연구에서 불포화 폴리에스테르 경화반응은 확산에 의해 조절되고, 최종전환율이 100%에는 도달하지 않는다고 주장하였다.

이와 같이 불포화 폴리에스테르 수지의 경화거동에 대해 광범위한 연구가 진행되었으나 불포화 폴리에스테르 수지의 글리콜 물비에 따른 경화거동에 대해서는 심도있게 연구되지 않았다. 불포화 폴리에스테르 수지의 경화반응은 라디칼에 의해 불포화 폴리에스테르 수지와 스티렌 내에 있는 C=C 이중결합 사이의 공중합이 진행되는 가교반응이기 때문에 불포화 폴리에스테르 수지의 글리콜 물비, 반응온도, 개시제의 종류와 농도, 촉진제의 양과 종류, 반응압력 등은 불포화 폴리에스테르의 경화거동에 영향을 주는 인자가 된다. 또한 동적점탄성의 측정은 수지막의 형성구조

의 추적에 있어 중요한 실마리를 주는 것이다. 그러나 수지막의 형성과정의 점탄성의 변화폭은 대단히 넓어, 한 측정법으로 그 전체를 파악하는 것은 곤란하다. 동적점탄성에 의한 경화과정의 추적에 대하여는 Tanaka, Naito, Watanabe, Ushima 등에¹⁷ 의해 시료의 미세한 부분적 변화에 있어서도 진동주기 및 감쇄로부터 점탄성의 측정이 가능한 것을 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 매트릭스인 열경화성 수지를 개발하기 위해서 불포화 폴리에스테르 수지의 글리콜 물비를 변화시켜 중합하였다. 그리고 이들에 대한 경화거동을 DSC의 반응열을 분석하고, rigid-body pendulum의 회전축에 대한 수지막의 역학적 응답을 해석하여, pendulum의 자유감쇄 진동을 이용해서 수지막 형성 과정에 있어서의 점탄성의 변화에 대해서 조사하였다.

자유진동 감쇄에 의한 동적 점탄성 측정 이론

소지와 pendulum이 수지막이란 spring으로 묶여진 Figure 1과 같은 진동 모델을¹⁷ 생각하여, 이 계의 진동을 A점을 축으로 하는 pendulum의 회전운동으로서 취급하여 운동방정식을 만들어 보면 (1)식과 같이 된다.¹⁷

$$I d^2\theta/dt^2 + 2F_1/2 \sin\theta_1 + Mgl \theta = F \sin \omega t \quad (1)$$

여기에, I : Pendulum의 회전축의 관성능률

F_1 : Knife-edge면 AB 및 AC에 미치는 수지막의 응력

h : 수지막의 두께

θ_1 : 정지한 pendulum의 knife-edge 면과 소지면과의 각

M : Pendulum의 질량

ℓ : 회전축으로부터 pendulum의 중심 위치까지의 거리

F : Pendulum에 걸리는 외력의 진폭

ω : 각진동수

t : 시간

F_1 은 swing각 θ 가 극소라면 아래와 같다.

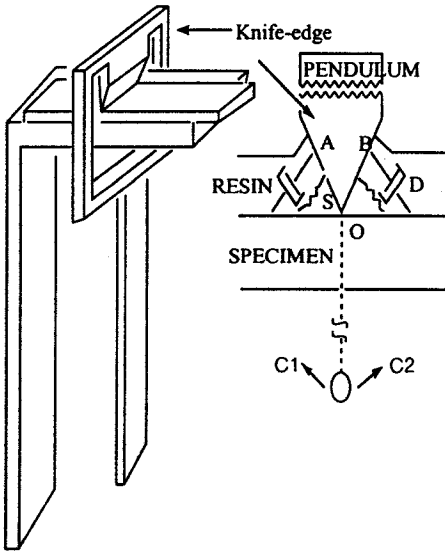


Figure 1. Rigid-body pendulum and mechanical model of a rigid-body pendulum.

$$F_1 = E^* S \cos \theta_1 \cdot \theta \quad (2)$$

E^* 는 수지막의 복소탄성율이고, 동적탄성율 E' 및 동적손실율 E'' 에 의해 $E^* = E' + iE''$ 로 된다. S 는 수지막을 spring이라고 생각하였을 경우의 단면적이고, 수지막의 폭을 b 라 하면 $S = bh/\sin \theta_1$ 으로 된다. (1)식에 (2)식을 대입하면

$$I d^2 \theta / dt^2 + (E^* S \cos \theta_1 / \sin \theta_1) \theta + Mgl \theta = F \sin \omega t \quad (3)$$

$S \cos \theta_1 h / \sin \theta_1 = k$ 로 하고, $E^* = E' + iE''$ 라 하여 (3)식을 자유진동에 대한 방정식으로 하면 (4)식이 된다.

$$I d^2 \theta / dt^2 + K(E' + iE'') \theta + Mgl \theta = 0 \quad (4)$$

E' 및 E'' 가 주파수에 의존하지 않는다고 가정을 하였을 때 (4)식의 풀이는 (5)식으로 주어진다.

$$\theta = \theta_0 e^{at} e^{i\omega t} = \theta_0 e^{(i\omega - a)t} \quad (5)$$

이것을 (4)식에 대입하면

$$I(\alpha^2 - \omega - 2i\omega\alpha) + KE' + iKE'' + Mgl = 0 \quad (6)$$

이 식을 실수부와 허수부로 나누어 정리하면

$$E' = (I/K)(\omega^2 - \alpha^2 - Mgl/I), E'' = 2\alpha I\omega/K \quad (7)$$

여기서, 진동의 주기 T 와 대수감쇠율 Δ 는 다음과 같다.

$$\Delta = \alpha T, T = 2\pi/\omega \quad (8)$$

(7)식에 (8)식의 관계를 대입하면,

$$E' = (I/K)[(4\pi^2 - \Delta^2)/T^2 - Mgl/I], E'' = 4\pi\Delta/KT^2 \quad (9)$$

다음으로, 이 진동계에 있어 소지와 pendulum 간에 수지막이 존재하지 않은 경우를 생각한다. 이 계의 pendulum의 진동주기 T 는 다음과 같다.

$$T_0 = 2\pi\sqrt{I/Mgl} \quad (10)$$

(10)식을 변형하면 $4\pi^2/T_0^2 = Mgl/I$ 가 얻어져, 이 관계를 이용하면 (9)식은 아래와 같이 된다.

$$E' = (I/K)[(4\pi^2 - \Delta^2)/T^2 - 4\pi^2/T_0^2] \quad (11)$$

여기에 또한, 이 진동계에서는 $\Delta^2 \ll 4\pi^2$ 이라 생각되기 때문에 (11)식을 이용하면

$$E' = (4\pi^2 I/K)(1/T^2 - 1/T_0^2) \quad (12)$$

점탄성의 상대적인 변화를 문제로 하는 측정에서는, 기준점의 설정으로서 E' 의 상대치 E'_r 를 구할 수가 있다.

$$E'_r = (1/T^2 - 1/T_0^2)/(1/T_1^2 - 1/T_0^2) \quad (13)$$

$$E'' = T_1^2 \Delta / T^2 \Delta_1 \quad (14)$$

여기에 T_1 : 기준점에 있어서의 pendulum의 진동 주기

Δ_1 : 기준점에 있어서의 진동의 대수감쇄율

이상과 같이 강체진자의 knife-edge 부분에서 수지막의 역학적인 응답을 pendulum의 진동운동으로서 취급하는 것으로, 수지막 형성 과정의 점탄성 측정이 가능하게 된다.

실 험

실험재료. 본 실험에서 사용한 불포화 폴리에스테르 수지는 isophthalic acid (IPA), maleic anhydride (MA), propylene glycol (PG), 그리고 neopentyl glycol (NPG)을 조합하여 축중합 방법으로 질소 분위기하에서 제조하였다. 반응조건은 1단계 195 °C/9시간, 2단계 210 °C/5시간이었다. 불포화 폴리에스테르를 100 °C 이하로 냉각시키고 불포화 폴리에스테르와 중합금지제 hydroquinone (HQ) 0.008 wt% 포함한 스티렌 단량체 (SM)를 60:40으로 이들을 혼합한 후 바로 실온으로 냉각하였다. 고체 폴리에스테르의 반응 몰비는 OH/COOH 몰비가 1.0으로서 IPA/MA/Glycol (PG/NPG)=0.5/0.5/1.0 몰비로 하였고, 고체 수지의 산가는 40 mg KOH/g로 반응종말점을 결정하였다. GPC를 이용하여 불포화 폴리에스테르 수지의 평균 분자량은 3278~5456 이었고 $M_w/M_n=2.24\sim2.73$ 이었다. 이 때 사용한 용매는 THF였으며 polystyrene 표준시료로 보정하여 25 °C에서 측정하였다. SM는 순도가 99%인 SK Chemical사의 제품을 이용하였다. 촉진제는 진양화 성공업(주)사의 cobalt naphthenate (5% in toluene)를 사용하였으며, 경화제는 세기촉매사의 MEKPO (methyl ethyl ketone peroxide, 55% in dioctylphthalate)를 사용하였다.

실험방법.

열적 특성: 불포화 폴리에스테르 수지의 경화반응 특성은 Perkin-Elmer DSC-7를 이용하여 경화반응의 발열량을 측정하고 분석하였다. Hermetic DSC sample pan은 DSC cell에서 수지를 가열하는 동안 휘발성 물질 (SM)의 비산을 최소화하기 위하여 사용하였다. 본 연구에서는 글리콜 몰비에 따라 중합된 수지에 촉진제 0.5 wt%, 경화제 2 wt%로 고정하여 사용하였다. 촉진제와 경화제를 첨가한 액상의 수지 약

6~10 mg을 취하여 알루미늄으로 만들어진 hermetic sample pan에 담고 밀봉한 후 등온조건으로 유지된 질소 분위기하의 DSC cell에 위치시키고 경화에 따른 발열량을 측정하였다. DSC를 이용한 열경화성 수지의 등온 경화 kinetics 연구 결과 경화반응에 의한 발열량은 수지의 경화도 α (또는 반응정도)로 정비례하며, 경화속도 da/dt 는 발열량 (Q_{tot}) 및 발열속도 dQ/dt 로부터 아래와 같이 구할 수가 있다.^{18,19}

$$\frac{da}{dt} = \frac{1}{Q_{tot}} \frac{dQ}{dt} \quad (15)$$

(15) 식을 적분하면 경화도 α 를 얻을 수 있다.

$$\alpha = \frac{1}{Q_{tot}} \int_0^t \left(\frac{dQ}{dt} \right)_T dt \quad (16)$$

불포화 폴리에스테르 수지의 글리콜 몰비에 따른 경화속도 (da/dt)와 최종 경화도 (α)를 알아 보았다. (15)와 (16)식에서 경화반응 전 열량 Q_{tot} 은 아래와 같다.

$$Q_{tot} = Q_{iso} + Q_r \quad (17)$$

여기서 Q_{iso} 는 등온 DSC 작동하는 동안에 발생된 열량이고, Q_r 은 등온 경화반응 완료후 10 °C/min 가열속도로 220 °C까지 가열할 경우 배출되는 잉여열량이다.

경화실험을 위한 시편제조. 경화 수지막 형성과정 물성 측정법으로서 강체진자의 자유감쇄진동법에 의해 측정하는 모델은 Figure 1에 나타낸 바와 같다. 측정은 중합된 액상 불포화 폴리에스테르 수지에 촉진제 0.5 wt%, 경화제 2 wt%로 혼합하여 수지를 금속판에 코팅한 다음 hot-plate 위에 설치한다. 강체진자의 knife-edge를 수지면에 수직으로 내린다. 진자는 수지중에 들어가 피도물면에 도달하여 지점이 된다.

자유진동감쇄에 의한 동적 점탄성 측정. 상기와 같이 제조된 액상 불포화 폴리에스테르 수지의 시편을 hot-plate를 사용하여 가열하면서 진자의 진동변화를 측정한다. 진동변화로 진동주기 (T)와 대수감쇄율 (Δ)를 구할 수가 있었다. 그리고 불포화 폴리에스테

르 수지의 경화된 수지막의 ΔT_g 를 측정하여 불포화 폴리에스테르 수지막의 경화여부를 확인하였다. 경화된 수지막은 일본 Orientec 사의 강제진자형 점탄성 측정기 Rheovibron DDV-OPAⅢ로 역학적 감쇄율을 측정하고 경화과정을 살펴 보면서 비교분석하였다.

결과 및 고찰

경화반응. 불포화 폴리에스테르 수지와 같은 열경화성 수지는 경화반응이 일어나므로 성형공정에서 경화반응 속도의 이해가 중요하다. 불포화 폴리에스테르 수지의 경화는 자유라디칼 중합 메커니즘을 따르는 것으로 볼 수 있다.^{20,21} 또한 불포화 폴리에스테르 수지는 다관능성의 올리고머이며, 단량체에 첨가되어 있는 스티렌의 관능성 때문에 겔 이론에서 다음과 같은 설명이 가능하다. Figure 2에서 처럼 불포화 폴리에스테르 수지의 불포화 결합은 부분적으로 스티렌과의 공중합이라고 할 수 있으며, microgel이 생성된다. Microgel의 수가 작은 초기에는 점도 상승이 작으나, 그 수가 많아짐에 따라 점도가 크게 증가하고, microgel 끼리의 가교가 일어나게 되어 겔화가 일어난다. 그리고, 겔화 전에는 가용성 고분자가 대부분이나, 겔화가 일어난 후에는 불용성 부분이 급속하게 증가하게 된다. 실제로 대부분의 경우에는 일정의 가사시간(겔화가 일어나기 전, 성형에 이용할 수 있는 시간)을 가지고 있고, 이와 함께 겔화가 일어나서 경화에 이르는 시간이 가능한 한 짧은 것이 좋다. 그리고, 최종적으로는 완전경화 상태에 이르게 된다.

전환율과 T_g 의 관계. 불포화 폴리에스테르/스티렌 시스템에 대한 T_g 는 경화반응에 의해 증가한다. 경화한 고분자에 대한 이론적인 T_g 는 몇 명의 연구자에 의해 보고되었다.²²⁻²⁴ Ma 등은²⁵ 경화한 불포화 폴리에스테르 수지의 T_g 를 전환율 α 와 아래와 같이 연관시켰다.

$$T_g = K_1 \exp(K_3 \alpha) \quad (18)$$

여기서 K_1 과 K_3 는 상수이다. Ma 등은²⁵ 불포화 폴리에스테르/스티렌 수지의 경화 반응에 관해 연구하였고, 최근 논문에서 사용한 수지와 같은 형태에 대해서 K_1 과 K_3 는 252.0K와 0.54로 보고하였다. 본

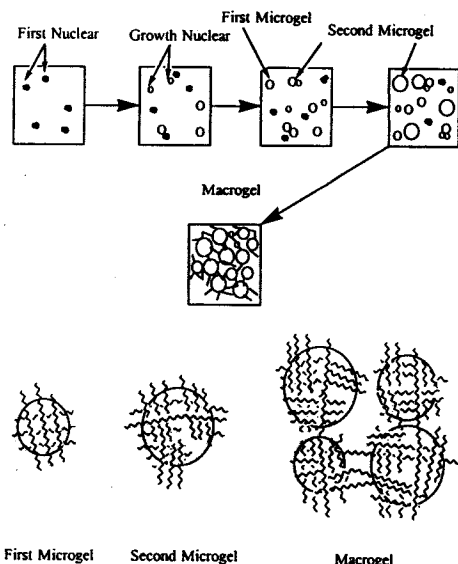


Figure 2. Model formation diagram of macrogel (gelation) from microgel.

연구에서 T_g 와 경화 시간에 따른 거동을 식 (18)을 이용하여 DSC로 측정하여 얻어진 전환율 α 에 대한 경화시간의 데이터로부터 계산할 수 있었다.

DSC에 의한 반응속도 해석. Figure 3은 글리콜 몰비 (PG/NPG)를 1.0/0.0, 0.75/0.25, 0.5/0.5, 0.25/0.75, 0.0/1.0으로 중합시킨 불포화 폴리에스테르 수지에 대해서 80 °C 등온조건에서 DSC 측정으로부터 경화시간에 따른 경화속도 da/dt 를 plot한 것이다. 경화제 2 wt% 포함한 수지를 80 °C 등온조건에서 DSC로부터 얻어진 반응을 나타내었다. 경화에 의한 발열량은 주어진 시간에 수지의 전환율과 비례한다. 불포화 폴리에스테르 수지의 경화속도는 단량체 및 라디칼 농도와 속도 상수에 의존하는 것으로 판단된다. 글리콜 몰비를 달리한 불포화 폴리에스테르의 경화속도 da/dt 와 경화도 α 에서 NPG를 사용하여 제조한 불포화 폴리에스테르 수지 (UPE-5)의 경화속도가 PG를 사용하여 제조한 불포화 폴리에스테르 수지 (UPE-1)의 경화속도보다 느린 것으로 관찰되었다. 특히 da/dt 의 피크값은 UPE-5가 UPE-1보다 낮게 나타났다. 한편 UPE-1보다 UPE-5가 반응속도가 느리고 최종경화도도 낮았다. 이러한 특성은 NPG 몰비를 증가시킨 UPE 수지의 불포화도가 PG

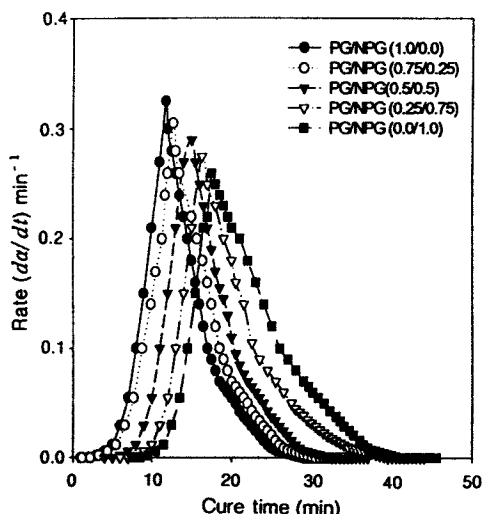


Figure 3. Curing rate (da/dt) vs. curing time from DSC measurements at 80 °C: UPE-1 (PG/NPG=1.0/0.0); UPE-2 (PG/NPG=0.75/0.25); UPE-3 (PG/NPG=0.5/0.5); UPE-4 (PG/NPG=0.25/0.75); UPE-5 (PG/NPG=0.0/1.0).

물비를 증가시킨 UPE 수지보다 낮고 경화반응 속도가 느린 것으로 볼 수 있다. 불포화 폴리에스테르 수지의 글리콜 중에서 글리콜 PG 물비가 증가할수록 경화속도 (da/dt)와 최종 경화도 (α)는 증가하였다. 이것은 C=C 결합의 운동성 증가는 높은 온도에서 더 크게 나타나기 때문이다. 유도시간과 그 때 최대 반응율은 온도가 증가할수록 짧게 나타난다. 이와 같은 결과는 불포화 폴리에스테르 수지에 대해 발표된 다른 데이터와 유사하게 나타나는 것을 알 수 있었다.²⁶

Figure 4는 글리콜 물비가 다른 불포화 폴리에스테르 수지에 대한 전환율 α 대 경화시간을 나타내었다. Figure 3과 일치하는 등온적인 전환율을 나타낸 것으로 분자량이 다른 두 종류의 수지에 따라서 da/dt 와 α 를 비교해 보았다. 등온경화시 경화속도는 분자량이 작은 수지 (UPE-1)가 다소 빠르게 나타났으며 최종경화도 역시 높게 나타났다. 이러한 특성은 불포화 폴리에스테르의 축중합시 분자량이 작을수록 불포화도는 낮아져 스티렌과 fumarate의 비율이 증가하여 최종경화도는 높아지는 것으로 판단된다. 한편 Han의²⁷ 보고에 따르면 불포화 폴리에스테르 수지의 경화도는 스티렌과 fumarate의 비가 클수록 증

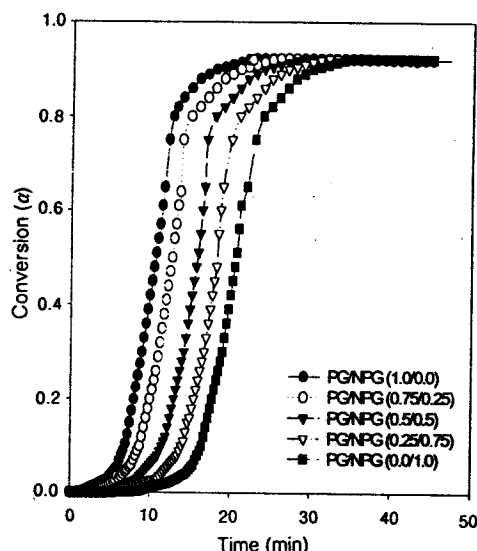


Figure 4. Conversion α vs. curing time obtained from DSC measurements at 80 °C: UPE-1 (PG/NPG=1.0/0.0); UPE-2 (PG/NPG=0.75/0.25); UPE-3 (PG/NPG=0.5/0.5); UPE-4 (PG/NPG=0.25/0.75); UPE-5 (PG/NPG=0.0/1.0).

가한다. 본 연구에서 불포화 폴리에스테르 수지중 글리콜 물비에서 PG 물비가 증가하면 상대적으로 단위 질량당 fumarate 함량이 감소하여 스티렌과 fumarate의 비는 증가한다. 따라서 여기에서 보는 것과 같이 PG 함량이 증가할수록 경화도는 증가하는 것으로 판단된다. 그러므로 완전한 전환율은 어떤 조건의 경화온도를 사용하여도 도달하지는 못한다. 그것은 많은 C=C bonds는 microgel 구조에 의해 남는 것이 가능하다고 Yang과 Lee가¹⁵ 주장하였다.

Table 1은 글리콜 물비가 다른 불포화 폴리에스테르 수지에 대한 등온경화 반응열량 Q_{iso} 와 잉여열량 Q_r 을 나타낸 것이다. 글리콜 PG 물비가 증가할수록 Q_{iso} (J/g)과 Q_r (J/g)이 증가하고 상대적으로 NPG 물비가 증가하면 Q_{tot} 가 감소하는 것을 알 수 있었다. 여기서 Q_{tot} 는 불포화 폴리에스테르 수지중 단량체의 전환율이 100% 일때의 발열량이다. 실제로 불포화 폴리에스테르 수지의 경화 시스템에서 전환율은 100%에 도달하지 못한다.¹⁹ 그 이유는 불포화 폴리에스테르 수지의 이중 결합들이 전부 가교 결합에 참여하기 어렵기 때문이다.²⁰ 또한 반응초기에 젤화가

Table 1. Curing Heat of Unsaturated Polyester Resins with Different Glycol Molar Ratios

PG/NPG molar ratios	Q_{iso} (J/g)	Q_r (J/g)
1.0/0.0	355.72	41.80
0.75/0.25	335.82	37.04
0.5/0.5	333.04	33.40
0.25/0.75	314.89	31.90
0.0/1.0	277.31	30.80

Table 2. Curing Parameters of Unsaturated Polyester Resins with Various Glycol Molar Ratios

PG/NPG molar ratios	t_{onset} (min)	t_{peak} (min)	α_{gel}	α_f
1.0/0.0	5.02	8.99	0.096	0.923
0.75/0.25	5.40	10.58	0.097	0.918
0.5/0.5	5.91	10.91	0.101	0.911
0.25/0.75	6.21	11.06	0.116	0.906
0.0/1.0	7.41	11.70	0.118	0.899

되어 반응 전반에 걸쳐 확산지배 반응으로 진행된다고 보고되어 있다.²⁸

글리콜 물비가 다른 불포화 폴리에스테르 수지를 DSC에 의해 10 °C/min 씩 승온시켜 가면서 경화반응에 의한 반응속도를 고찰하였다. Table 2는 여러 가지 글리콜 PG/NPG 물비를 사용했을 때의 반응속도를 지배하는 인자들을 나타내었다. 반응개시온도 (T_α)는 글리콜 PG/NPG 물비가 1.0/0.0, 0.75/0.25, 0.5/0.5, 0.25/0.75, 0.0/1.0 순으로 나타났다. 경화시간의 onset (t_{onset})는 불포화 폴리에스테르 수지가 경화제와의 반응이 일어나기 시작하는 온도를 의미하며 경화반응속도 da/dt 가 최대일 때의 경화시간 (t_{peak}), 겔 전환율 (α_{gel}), 최종 전환율 (α_f)은 글리콜 물비 중 NPG비가 증가할수록 감소하였다. 이는 불포화 폴리에스테르 수지에 유기 과산화물과 redox계 촉진제를 첨가하면 처음에는 거의 점도 변화가 없으나, 시간이 경과함에 따라 글리콜 NPG 물비를 증가시킨 것보다는 PG 물비를 증가시킨 수지가 얼마간의 점도 상승이 일어나고, 겔화가 진행되기 직전에는 급속히 증가하여 겔화가 일어난다.²⁹ 따라서 DSC는 어떤 물질이 열을 흡수 또는 발산하면서 변화하는 속도가 온도에 비례한다는 반응속도의 근거를 두고 있으며 경화반응중에 열의 발산속도로서 반

응속도를 결정한다. 즉 DSC에서 전환율 α 로 나타낸 경화반응속도 da/dt 는 시간에 따른 반응 엔탈피 변화로 나타낸 열생성속도 dH/dt 에 비례한다고 가정할 수 있다.

점탄성 측정에 의한 반응속도 해석. DSC는 반응열에 의해서 불포화 폴리에스테르 수지의 경화거동을 관찰하지만 강제진자형 점탄성 측정기는 진자의 진동에 의해 온도에 따른 불포화 폴리에스테르 수지의 경화과정을 분석하는데 가교구조의 거동은 가교구조에 대한 응력의 크기, 즉 진동의 주기를 측정하고 대수 감쇄율 (log damp)을 측정함으로써 알 수가 있다. 강제진자형 점탄성 측정기는 주어진 경화온도에서 진동주기와 damping 값을 나타내는 데 진동주기는 불포화 폴리에스테르 수지가 경화반응이 시작되면서 가교결합이 일어나면 시료의 탄성이 증가하기 때문에 진동주기가 짧아지게 되며 log damp로 나타낸 점성은 분자량과 온도의 함수관계이고 불포화 폴리에스테르 수지의 경화가 진행될수록 분자량의 증가와 더불어 점도도 커지게 된다. 점성은 점촉하는 진동체의 진동을 멈추게 하는 작용을 하기 때문에 점성이 높게 되면 damping 값이 증가하게 된다.

Figure 5와 6은 각기 글리콜 물비를 달리한 불포화 폴리에스테르 수지의 경화과정을 알아보기 위해서 강제진자형 점탄성 측정기로 측정하여 나타낸 것이다. Figure 5는 각 글리콜 물비에 따른 진동주기의 차이점을 보여주고 있고 진동주기의 감소폭의 크기는 PG(1.0), PG/NPG(0.75/0.25), PG/NPG(0.5/0.5), PG/NPG(0.25/0.75), NPG(1.0) 순으로 감소함을 알 수 있었다. 진동주기의 기울기는 PG(1.0) > PG/NPG(0.75/0.25) > PG/NPG(0.5/0.5) > PG/NPG(0.25/0.75) > NPG(1.0) 순으로 나타났다. 즉 글리콜 NPG의 물비를 증가시키면 진동주기의 감소폭에 의해 가교도가 낮아지고 진동주기의 기울기도 떨어지는 현상을 알 수 있었다. 여기서 진동주기의 감소는 기울기가 클수록 반응이 많이 진행된 것을 의미하고 또, 진동주기의 감소의 폭이 클수록 가교도가 큰 것을 나타낸다. 그러므로 여기서 보여주고 있는 감소폭의 크기의 순서는 가교도의 크기 순서와 일치한다고 여겨진다.

Figure 6은 경화시간에 따른 damping 값을 나타내고 있고, damping 값의 상승속도는 damping 값

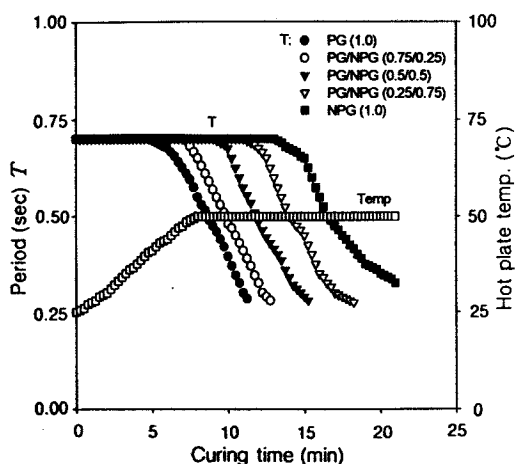


Figure 5. The decrease of cycle time during cure of various UPE resins at 50 °C (Rheovibron).

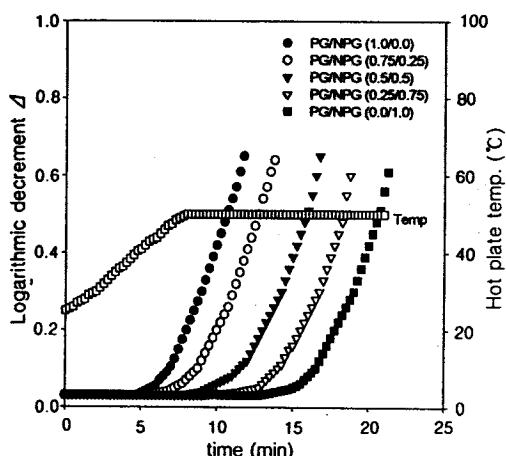


Figure 6. Change of damping during cure of various UPE resins at 50 °C (Rheovibron).

이 최대치에 도달할 때 까지의 속도를 말하며 반응의 진행속도가 빠를수록 분자량의 증가가 크기 때문에 점성이 크게 되며 T_g 부근에서 탄성에 대한 점성의 비가 최대치를 나타내었다. Damping 값 상승속도는 PG(1.0)물로 중합된 불포화 폴리에스테르 수지가 가장 빨리 상승하고 다음으로 PG/NPG(0.75/0.25), PG/NPG(0.5/0.5), PG/NPG(0.25/0.75), 그리고 NPG(1.0) 순으로 상승속도가 감소한다. 이것은 DSC에서 측정한 경화속도 변화와 거의 일치하는 경화거동을 보여주고 있다. 강체진자형 점탄성 측정

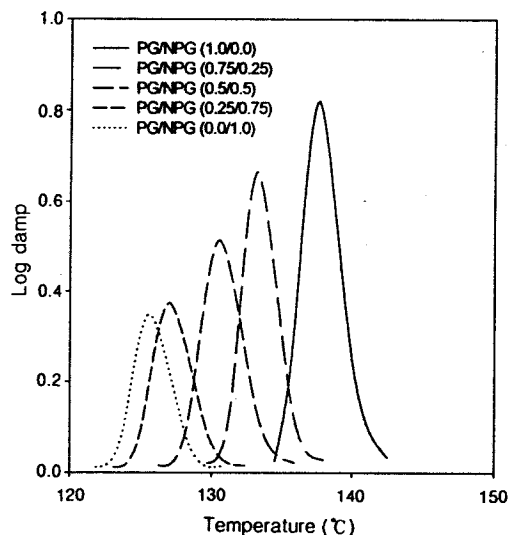


Figure 7. Damping of unsaturated polyester resin films cured with various glycol mole ratios (Rheovibron).

data, DSC 측정 data에서는 NPG 물비가 증가하는 것보다 PG 물비가 증가하는 것이 반응속도가 빠른 것으로 나타났고, 이 측정방법은 경화 반응속도가 점도상승속도를 의미하고 글리콜의 관능기 수에 의한 가교구조의 형성속도와 점도상승속도가 다르므로 이런 요소가 반응속도 결정에 큰 영향을 미치는 것으로 생각된다.

Figure 7은 경화된 불포화 폴리에스테르 수지막을 강체진자형 점탄성 측정기로 10 °C/min로 승온시켜서 역학적 대수감쇠율(log damp) 값을 측정한 것인데 최대 피크일때의 온도가 경화된 불포화 폴리에스테르 수지막의 T_g 를 나타내고, 그 때의 damping 값이 탄성에 대한 점성 비를 나타낸다. 피크가 낮을수록 가교밀도가 높아 탄성이 크고 피크가 높을수록 가교밀도가 낮고 점성이 많은 것을 의미한다. 경화된 수지막의 T_g 는 강체진자형 점탄성 측정기와 DSC로 측정한 값이 차이가 나는데 이것은 전자인 경우 열과 진동을 주어서 경화된 수지막의 동적 T_g 를 측정하고 후자는 열에 의해 경화된 수지막의 정적 T_g 를 측정하기 때문에 그 측정원리의 차이가 있는 것이다. 글리콜 물비를 달리해서 불포화 폴리에스테르 수지를 제조하여 경화시킨 후 수지막의 물성을 고찰하였을 때 글리콜 물비에 따라서 화학구조와 관능기수가 다

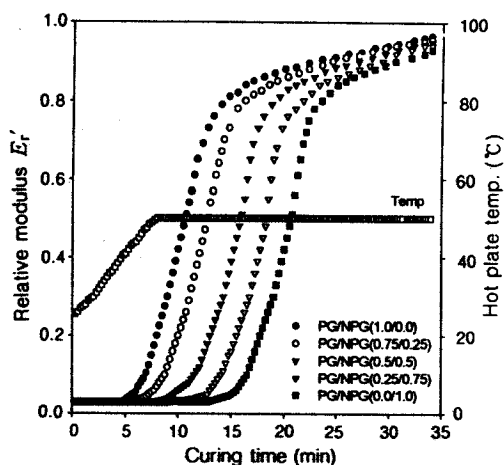


Figure 8. Viscoelastic properties (E') during cure of unsaturated polyester resins at 50 °C.

르므로 경화된 불포화 폴리에스테르 수지막의 soft segment와 hard segment의 배열과 극성결합의 함량에 따라 불포화 폴리에스테르 수지의 T_g 등의 물성의 변화가 일관성 있는 경향을 보였다. 또한 경화된 수지막의 T_g 는 PG(1.0)>PG/NPG(0.75/0.25)>PG/NPG(0.5/0.5)>PG/NPG(0.25/0.75)>NPG(1.0)의 순으로 감소하였는데 글리콜 PG 몰비가 증가할수록 T_g 가 높은 것은 PG의 유연한 분자간의 보다 큰 분자간 인력으로 인한 접근이 용이하여 hard segment로 나타나고, NPG가 가장 낮은 것은 경화시 soft segment인 에스테르 결합이 많이 생성되기 때문이다.

Figure 8, 9에서는 Figure 5, 6의 T 및 Δ 로서 시료의 E' 및 E'' 의 변화를 구하여 나타내었다. 이 측정에서는 pendulum의 kenife-edge 부분에 있어서의 수지막 두께 h 의 정확한 측정이 곤란하였기 때문에 점탄성의 변화는 (13)식 및 (14)식을 사용하여 상대치로서 표시하였다. 여기서 측정된 결과는 가열개시 30분 후에 기준점을 잡아 정리한 것이다. 그러나 가열개시 후 약 3분간은 시료의 온도가 상승해가는 과정이고 시료의 점성 및 탄성은 다소 낮아진다. 이는 일반적으로 저온보다는 고온에서 액상 수지의 점도가 떨어지기 때문에 나타나는 현상으로 추정된다. 이 측정에서는 이 승온과정의 점탄성의 변화가 Figure 5, 6에 나타난 바와 같이 $T=T_0$ 또는 $\Delta=$

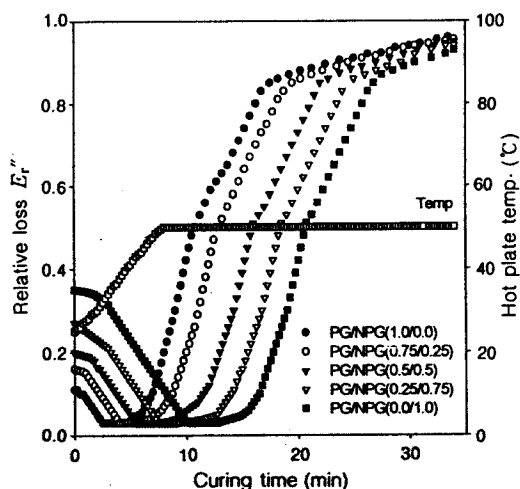


Figure 9. Viscoelastic properties (E'') during cure of unsaturated polyester resins at 50 °C.

Δ 로 되기 때문에 점성 변화의 일부를 제외하고는 측정할 수 없었다. 다음에 가열 개시 약 3분 이후는 시료가 경화하여 가는 과정이며 시료의 점성 및 탄성은 증대한다. 여기에서 보는 바와 같이 이 경화에 따르는 점탄성의 변화는 E' 및 E'' 의 명확한 변화로서 측정되었다. 앞서 말한 바와 같이 시료의 승온 과정에 있어서의 경화반응은 극히 적은 것으로 생각된다. 이로부터 3분 이후에 측정되는 E' 및 E'' 의 변화는 시료의 경화과정의 전체를 대변할 것으로 생각된다. 그리하여 강제 점탄성 측정기에 의해 경화거동을 측정하였을 때 log damp 값으로 불포화 폴리에스테르 수지막의 점탄성을 측정함으로써 강인성을 예측할 수 있는데 일반적으로 damping 값이 클수록 점성이 커져서 수지막의 강인성이 커지고 damping 값이 작을수록 탄성이 커져서 강인성이 작아지는데 실제로 인장강도와 파단신율을 측정 비교해 보았을 때 NPG 몰비가 증가할수록 강인성이 낮은 것은 가교도가 높고 bulky한 분자구조를 가지고 있기 때문인 것으로 판단된다.

결론

불포화 폴리에스테르 수지의 글리콜 (PG/NPG) 몰비 변화에 대한 경화거동을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 불포화 폴리에스테르 수지의 글리콜중에서 글리콜 NPG의 물비가 증가할수록 경화속도 (da/dt)와 최종 경화도 (α)는 감소하였다.

(2) 수지의 이중 결합들이 전부 가교결합에 참여하기 어렵기 때문에 전환율이 100%에 도달하지 못하였다.

(3) 불포화 폴리에스테르 수지의 경화시간에 따른 경화반응속도는 $PG(1.0) > PG/NPG(0.75/0.25) > PG/NPG(0.5/0.5) > PG/NPG(0.25/0.75) > NPG(1.0)$ 순이었으며 이로부터 각 글리콜 물비에 따라 상대적인 경화속도를 비교할 수 있었다.

(4) Tanaka 강제진자형 점탄성 측정기로써 경화거동을 측정하였을 때 $\log \text{ damp}$ 값의 상승속도로써 반응속도를 알 수 있었으며 그 측정결과는 DSC 실험을 통해서 얻은 결과와 일치하였다.

이들의 결과로부터 글리콜 물비가 경화속도와 경화도에 영향을 준다는 것을 알 수 있었다. 그리고 글리콜 물비 (PG/NPG)에 따라 제조된 불포화 폴리에스테르 수지의 반응속도는 차이가 났는데 이는 글리콜 종류나 물비가 불포화 폴리에스테르 수지를 사용하여 제조하는 복합재료의 물성에 영향을 줄 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. I. Ghorbel and D. Valentin, *Polym. Compo.*, **14**, 324 (1993).
2. T. Morii, H. Hamada, and T. Tanimoto, *Polym. Compo.*, **15**, 408 (1994).
3. R. Selzer and K. Friedrich, *J. Mater. Sci.*, **30**, 334 (1995).
4. W. L. Bradley and T. S. Grant, *J. Mater. Sci.*, **30**, 5537 (1995).
5. C. K. Moon, *J. Ocean Eng. Technol.*, **10**(1), 5 (1996).
6. C. K. Moon and J. H. Kim, *J. Mater. Sci., Korea*, **7**(1), 5 (1996).
7. M. H. Mohamed, *Am. Scientist*, **78**, 530 (1990).
8. W. R. Sorenson and T. W. Campbell, "Preparative Methods of Polymer Chemistry", p. 445-449, Interscience, New York, 1968.
9. U. R. Vaidya and V. M. Nadkarni, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 194 (1987).
10. U. R. Vaidya and V. M. Nadkarni, *J. Appl. Polymer Sci.*, **34**, 235 (1987).
11. J. Selley, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", vol. 12, p. 256, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1988.
12. U. R. Vaidya and V. M. Nadkarni, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 235 (1987).
13. K. Hori, I. Mita, and H. Kambe, *J. Polym. Sci., A-1*, **8**, 2839 (1970).
14. M. R. Kamal, S. Sluror, and M. Ryan, *SPE ANTEL Tech. Papers*, **19**, 187 (1973).
15. H. Kubota, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2279 (1975).
16. S. Y. Pusatcioglu, A. L. Fricke, and J. C. Hassler, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 937 (1979).
17. T. Tanaka, K. Naito, and M. Watanabe, "Measurement of Viscoelastic Properties of Coating Film During the Curing Process", p. 57, Nippon Oil, 1984.
18. E. A. Turi, in "Thermal Characterization of Polymeric Materials", Academic Press, New York, 1981.
19. C. D. Han and D. S. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 2859 (1987).
20. J. F. Stevenson, *Proceeding of the 26th SPC ANTEC*, 452 (1982).
21. J. F. Stevenson, *First International Conference on Reactive Processing of Polymers*, Pittsburgh, PA Oct. 28-30 (1980).
22. L. E. Nielson, *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem. (C)*, **3**, 69 (1969).
23. H. Stutz, K. H. Illers, and J. Mertes, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **28**, 1483 (1990).
24. S. C. Ma and T. L. Yu, *J. Polym. Eng.*, **12**, 179 (1993).
25. S. C. Ma, H. L. Lin, and T. L. Yu, *Polym. J.*, **25**, 897 (1993).
26. B. Sun and T. L. Yu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 7 (1995).
27. C. D. Han and D. S. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 793 (1987).
28. K. Horie, I. Mita, and H. Kambe, *J. Polym. Sci.*, **8**, 2839 (1970).
29. R. Burns, "Polyester Molding Compounds", *Plastics Engineering*, ed. by Donald E. Hudgin, p. 45-53, Marcel Dekker, N.Y., 1982.