

광섬유 센서를 이용한 에폭시 수지의 경화도 측정

김진봉* · 변준형 · 이창훈 · 이상관 · 엄문광

Study on Cure Monitoring for Epoxy Resin Using Fiber Optic Sensor System

J.B. Kim*, J.H. Byun, C.H. Lee, S.K. Lee, and M.K. Um

Key Words: Cure, Monitor, Fiber Optic, Sensor, Epoxy, Refractive index

ABSTRACT

The curing of thermoset resin is accompanied with the changes in chemical and physical properties. The cure monitoring techniques can be designed by tracing these property changes. This paper presents the cure monitoring technique with fiber optic sensors to detect the change of refractive index during the polymerization process of engineering epoxy resin. The fiber optic sensor system was developed to measure the reflection coefficient at the interface between the fiber optic and the resin. The correlation between the sensor output and the degree of cure was performed following Lorentz-Lorenz law. The isothermal data from the sensors are compared with the data from differential scanning calorimeter.

1. 서론

고분자 기지 복합재료는 뛰어난 비강성, 비강도 뿐만 아니라 우수한 내환경성, 피로내구성으로 인하여 수송, 건축, 항공/방위 산업으로부터 해양, 전기/전자, 소비재 산업에 이르기까지 그 사용량이 해마다 증가하고 있다 [1]. 경화모니터링을 이용한 제작공정의 최적화는 고성능 열경화성 복합재료 구조물 제작기술의 핵심기술로 대두되고 있다 [2].

열경화성 수지의 경화는 다양한 화학적, 물리적 변화를 동반한다. 광섬유 센서를 이용하여 경화반응에 의한 수지의 굴절률의 변화를 측정하는 방법은 복합재료의 결점을 최소화하며 구조물내부의 경화반응을 실시간으로 측정할 수 있는 효과적인 방법으로 대두되고 있다 [3-12].

열경화성 수지의 경화반응에서의 굴절률의 변

화는 경화 중 발생하는 고분자화(Polymerization)에 따른 부피수축과, 밀도의 증가에 기인한다 [3-5]. 이러한 변화를 측정하는 여러 가지 방법들 중에서 수직으로 절단된 광섬유의 끝단에서의 빛의 Fresnel 반사에 의한 반사파의 강도(Intensity)를 측정하는 방법은 에폭시의 굴절률의 변화를 측정하는 매우 효과적인 방법이다 [6-9]. 경화전의 에폭시 수지는 1.5에서 1.6 사이의 굴절률을 가지며 경화반응으로 인하여 약 0.01 - 0.04의 굴절률의 증가를 보인다 [8]. 상업용 광섬유 코어의 굴절률보다 에폭시 수지의 굴절률이 더 크기 때문에 현재의 기술로는 FBG 계통의 광섬유 센서를 경화도 측정을 위해 사용하지 못하고 있다 [10-11]. 본 논문에서는 광섬유 회로의 손실률을 측정하기 위해 많이 이용되는 장비인 Optical tester 와 광강도형(Optic intensity type) 광섬유 센서를 사용하여 에폭시 수지의 경화도를 측정하는 연구를 수행하였다.

* 한국기계연구원 소재성형센터 복합재료팀

2. 측정의 원리

2.1 Fresnel 반사

광섬유 끝단면에서의 레이저의 반사는 광섬유 코어와 수지의 굴절률의 차이에 의해서 발생한다. 단일모드 광섬유를 통해 전달되는 빛은 섬유에 평행하게 진행한다고 할 수 있다. 식(1)은 수직으로 절단된 광섬유 끝단면에서의 Fresnel 반사에 의해 이론적으로 얻을 수 있는 빛의 반사율을 나타낸다.

$$R = |r_n|^2 = \left| \frac{n_f - n_m}{n_f + n_m} \right|^2 \quad (1)$$

사용된 광섬유는 ㈜삼성전자에서 제작된 단일모드 광섬유로서, 코어의 굴절률은 1310 nm의 파장에서 1.4690이다. 광섬유의 끝단은 Cleaver로 정밀하게 수직으로 절단되었다.

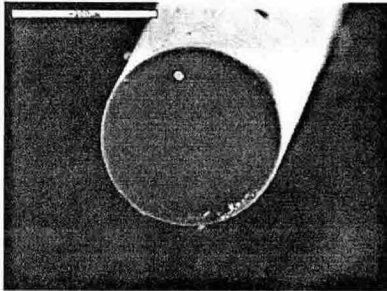


그림 1. Cleaver를 사용하여 수직으로 절단된 광섬유 단면 (SEM).

2.2 광섬유 센서 시스템

측정장비는 Optical tester인 MT9810B(日: Anritsu)와 방향성 결합기인 MN9604C(日: Anritsu)로 구성된다. 그림 2는 측정을 위한 광섬유 센서 시스템의 간략도이다. MT9810B는 1개의 1310 nm 파장의 광원인 MU951301A(FP-LD 계)와 1개의

MU931311A(InGaAs 계) 광센서 장치로 구성되어 있으며 자체에 내장된 Modulation 및 Time Domain Averaging 기능도 제공한다. 방향성 결합기는 광원의 신호가 결합기를 통해서 직접 광센서로 전달되는 것을 억제하여 광섬유 끝단면에서 돌아오는 광신호의 신호 대 잡음비를 증가시킨다. 자세한 사양은 아래의 표 1과 같다.

표 1. 측정 장비의 자세한 사양

OPTICAL TESTER (MT9810B)	
Functions	Modulation (270 Hz, 1 kHz, 2 kHz) Time Domain Averaging
MU951301A (FP-LD)	Wavelength : 1310 ±20 nm Spectral half-width : ≤5 nm Optical output power : +7 ±1 dBm ¹ Time stability (short term) : ≤±0.002 dB ² Time stability (long term) : ≤±0.02 dB ³ Temperature stability : ≤±0.1 dB Modulation : 270 Hz, 1 kHz, 2 kHz
MU931311A (InGaAs-PD)	Wavelength : 800 to 1600 nm Optical power measurement range : CW : +10 to -110 dBm MOD : +7 to -90 dBm ⁴ Noise level : -93 dBm Polarity dependency : ≤±0.01 dB ⁵ Optical power measurement uncertainty : ±3.5% Linearity : ±0.05 dB (+10 to 0 dBm) ±0.01 dB ±0.3 pW (0 to -90 dBm) Modulation : 270 Hz, 1 kHz, 2 kHz Measurement Interval : 1 ms to 100 h
DIRECTIONAL COUPLER	
MN9604C	Crosstalk attenuation : >54 dB

- 1 : 15 min at constant temperature
- 2 : 6 h at constant temperature
- 3 : 8 h at 0 °C to 50 °C
- 4 : measurement interval 100 ms, 10 times at 1310 nm
- 5 : standard operation within 1 year after calibration

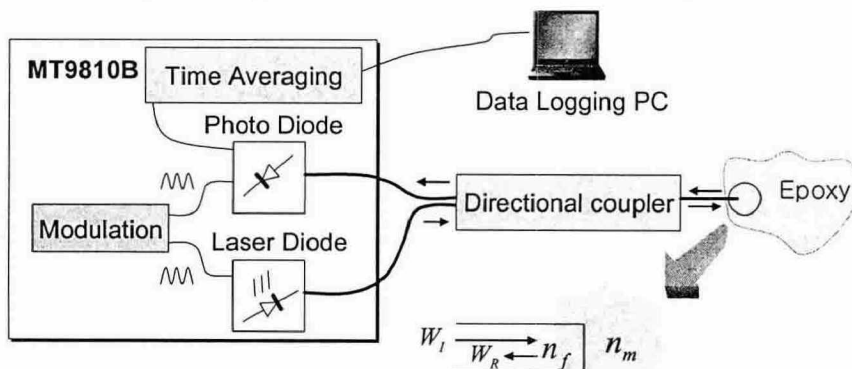


그림 2. 경화도 측정을 위한 광섬유 센서 시스템의 간략도.

3. 실험

실험에 사용된 에폭시 수지는 (주)국도화학에서 공급된 2 액형 수지로서 주재인 KBR1729 와 경화제인 KBH1089 가 무게비율로 10:9 로 혼합된다. 에폭시는 상온분위기에서 10 분간 교반기를 이용하여 1,500 RPM 의 속도로 기계적으로 혼합되었으며, 상온의 진공분위기에서 1 시간을 탈포한 후 사용하였다.

광섬유 센서를 이용한 실험은 100 °C, 110 °C, 120 °C 의 세가지 등온분위기에서 수행되었다. 실험 중 에폭시 수지의 등온조건을 갖추기 위해서는 외경 2.20 mm, 내경 0.8 mm 를 가지는 동튜브 (Copper tube)로 제작된 캡슐을 사용하였다.

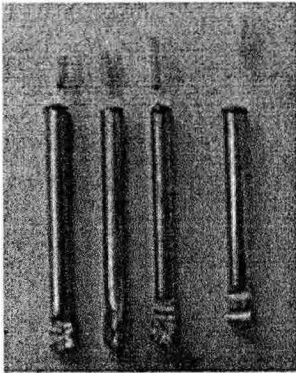
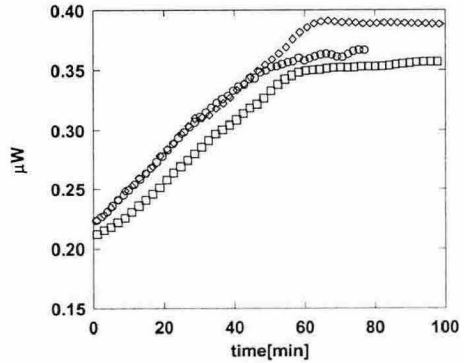


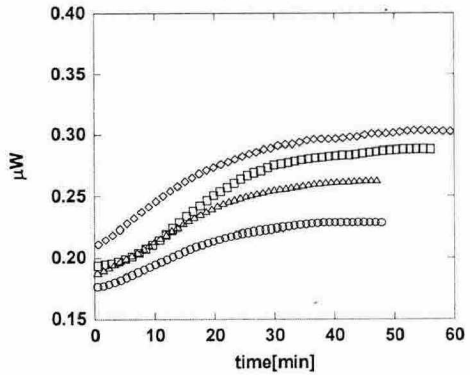
그림 3. 등온 실험 조건을 갖추기 위해 사용한 동 튜브 캡슐.

캡슐은 에폭시 수지를 주입한 후 광섬유 센서를 심고 등온조건이 유지되고 있는 오븐에 투입되었다. 캡슐의 표면에는 열전대를 부착하여 온도를 측정하였는데, 실험결과 약 3 분이 경과한 후에는 오븐의 분위기 온도와 동일한 온도가 유지되었다. 유한요소 해석을 이용한 계산에서 캡슐의 내부 온도는 캡슐의 외부 온도와 거의 일치하는 것으로 나타났다.

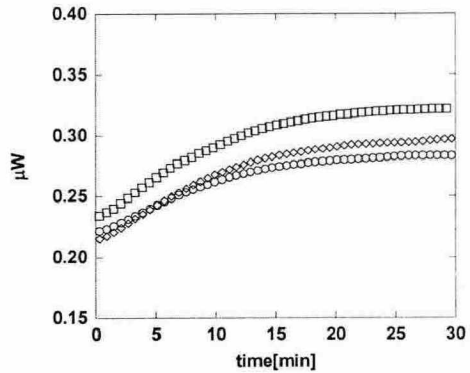
실험은 2 kHz 로 광원과 광센서를 Modulation 하고 100 개 데이터의 평균값을 취하였다. 그림 4 는 각각 온도 100 °C, 110 °C, 120 °C 에서 에폭시 경화에 따른 광섬유센서 출력의 변화를 나타낸다. 동일한 분위기 온도에서의 실험결과에서 광섬유센서의 출력은 경우마다 약간씩 달라지는데, 이는 수직으로 절단된 광섬유 끝단의 실제 반사율과 이론적 반사율의 차이에서 비롯된다고 알려져 있다. 최근에 Cusano 등[8]은 확률이론을 도입하여 광섬유 끝단의 특성을 정량화 하기도 하였다.



(a)



(b)



(c)

그림 4. 100 °C, 110 °C 및 120 °C 분위기에서의 광섬유센서 출력.

4. 광섬유 센서 결과의 정량화

4.1 광섬유 센서 신호의 변환

식(1)에서 수지의 경화반응 중에 굴절률의 변화량이 매우 작으므로 아래와 같이 반사율의 변화량 (ΔR)과 에폭시의 굴절률의 변화량(Δn_m)은 선형적 관계를 가진다고 간주할 수 있다. 따라서, 에폭시 수지의 경화초기 반사율(R_0)과 굴절률(n_0), 완

전경화라고 간주할 수 있는 시점의 반사율(R_∞)과 굴절률(n_∞)을 이용하여 아래와 같이 정리할 수 있다.

$$\alpha_R = \frac{R(t) - R_0}{R_\infty - R_0} \approx \frac{n(t) - n_0}{n_\infty - n_0} = \alpha_n \quad (2)$$

그림 5는 식(2)의 결과를 나타낸다.

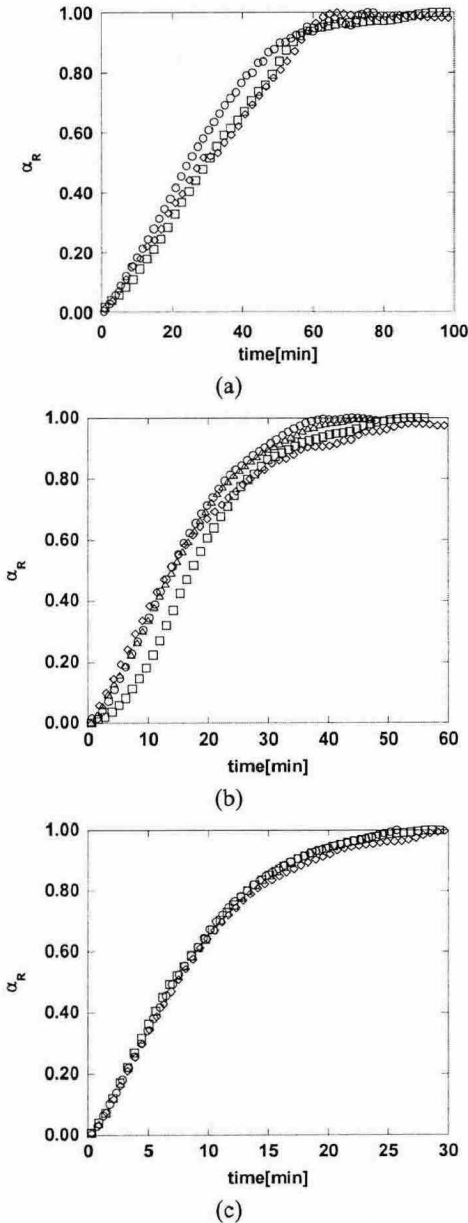


그림 5. 100 °C, 110 °C 및 120 °C 분위기에서의 광섬유센서 출력의 표준화 결과 (α_R).

굴절률의 변화량은 Lorentz-Lorenz 법칙을 이용

하여 식(3)과 같이 에폭시의 경화 중에 발생하는 밀도의 변화와 관련하여 생각할 수 있다.

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} = \frac{N}{3M\varepsilon} \rho\beta \rightarrow \Delta n \sim \Delta\rho \quad \text{for small } \Delta n \quad (3)$$

위 식에서 M 은 수지의 분자량, ρ 는 수지의 밀도, ε 는 진공상태에서의 유전율, N 은 아보가드로 수이며 β 는 수지의 분극률이다.

4.2 DSC 결과와의 비교를 통한 정량화

수지의 경화반응 중에 발생하는 밀도의 변화율 (α_ρ)와 경화도(α_{DSC})는 선형적인 관계를 가진다고 알려져 있으므로 식(4)와 같은 관계를 얻을 수 있다 [7].

$$\alpha_{DSC} = \frac{H(t)}{H_U} \approx \frac{\rho(t) - \rho_0}{\rho_\infty - \rho_0} = \alpha_\rho \quad (4)$$

그림 6은 DSC로 얻은 경화도의 시간이력이다.

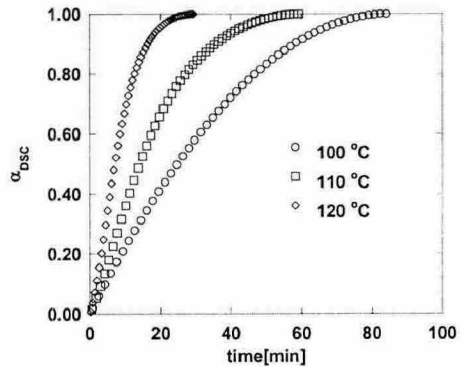


그림 6. 세가지 온도 분위기에서 DSC로 측정된 에폭시 수지의 시간에 따른 경화도 추이.

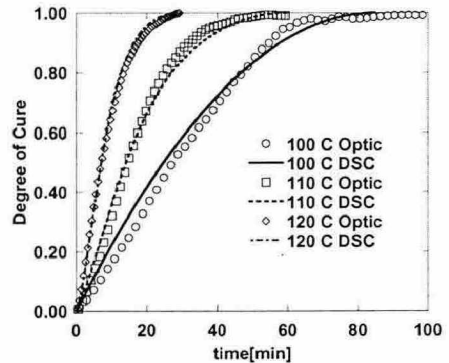


그림 7. DSC (α_{DSC})와 광섬유 센서 (α_R)로 측정된 에폭시 수지의 경화도의 비교.

식(2)에서 식(4)까지의 관계로부터 식(5)와 같이 결론을 얻을 수 있다.

$$\alpha_R \approx \alpha_{DSC} \quad (5)$$

그림 7 은 식(5)에서 얻은 결과를 나타내는 그림이다.

5. 결론

Optical Tester 를 중심으로 한 간단한 장치를 이용하여 기본적인 형태의 경화도 측정용 광섬유 센서시스템을 구성하였다.

광강도형(Optic intensity type) 광섬유 센서 시스템의 결과를 DSC 를 이용한 등온 분위기에서의 경화도와의 비교를 통하여 정량화 하였으며 이 둘의 결과는 비교적 잘 일치하였다.

광섬유 센서의 제작상의 불확실성으로 인한 특성의 변화를 정량화 할 수 있는 기법과 온도 변화에 따른 광섬유센서의 출력의 변화를 모델링 할 수 있는 기법에 대한 연구를 할 계획이다.

후 기

이 연구(논문)은 과학기술부 지원으로 수행되는 한국기계연구원 기본사업 및 산자부 지원으로 수행되는 21 세기 프론티어 연구사업의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

- (1) R.F. Gibson, *Principles of composite material mechanics*, McGraw-Hill Inc., USA, 1994
- (2) D. Huston, W. McDonough, B. Fanconi, F. Mopsik, F. Wang, F. Phelang, M. Chiang, *Assessment of the State-of-the-Art Process Monitoring Sensors for Polymer Composites*, NISTIR 4514, US Dept. of Commerce NIST, 1991
- (3) M.A. Afromowitz, "Fiber optic polymer cure sensor," *Journal of Lightwave Technology*, Vol. 6, No. 10, pp.1591-1594, 1988
- (4) K.Y. Lam, M.A. Afromowitz, "Fiber-optic epoxy composite cure sensor. I. Dependence of refractive index of an autocatalytic reaction epoxy system at 850 nm on temperature and extent of cure," *Applied Optics*, Vol. 34, No. 25, pp.5635-5638, 1995
- (5) K.Y. Lam, M.A. Afromowitz, "Fiber-optic epoxy composite cure sensor. II. Performance characteristics," *Applied Optics*, Vol. 34, No. 25, pp.5639-5644, 1995
- (6) M. Giordano, L. Nicolais, A.M. Calabrò, S. Cantoni, "A fiber optic thermoset cure monitoring sensor," *Polymer Composites*, Vol. 21, No. 4, pp.523-530, 2000
- (7) A. Cusano, G. Breglio, M. Giordano, A. Calabò, A.

- Cutolo, L. Nicolais, "An optoelectronic sensor for cure monitoring in thermoset-based composites," *Sensors and Actuators*, Vol. 84, pp.270-275, 2000
- (8) A. Cusano, A. Cutolo, M. Giordano, L. Nicolais, "Optoelectronic refractive index measurements: Application to smart process," *IEEE Sensors Journal*, Vol. 3, No. 6, pp.781-787, 2003
- (9) M. Giordano, A. Laudati, M. Russo, J. Nasser, G.V. Persiano, A. Cusano, "Advanced cure monitoring by optoelectronic multifunction sensing system," *Thin Solid Film*, Vol. 450, pp.191-194, 2004
- (10) H.J. Patrick, A.D. Kersey, F. Bucholtz, "Analysis of the response of long period fiber grating to external index of refraction," *Journal of Lightwave Technology*, Vol. 16, No. 9, pp.1606-1612, 1998
- (11) A. Iadicco, A. Cusano, C.R. Bernini, M. Giordano, "Thinned fiber gratings as high sensitivity refractive index sensor," *IEEE Photonics Technology Letters*, Vol. 16, No. 4, pp.1149-1151, 2004