

불포화 폴리에스터의 경화에 따른 유전특성 연구

오경성 · 김홍경* · 김명덕** · 남재도†

성균관대학교 고분자공학과, *충주대학교 고분자공학과, **국립과학수사연구소
(2002년 2월 21일 접수, 2002년 10월 2일 채택)

Dielectric Characterization of Unsaturated Polyester Curing

Kyung Sung Oh, Hongkyeong Kim*, Myung Duck Kim**, and Jae-Do Nam†

Department of Polymer Science and Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

*Department of Polymer Engineering, Chungju National University, Chungbuk 380-702, Korea

**National Institute of Scientific Investigation

†e-mail: jdnam@skku.ac.kr

(Received February 21, 2002; accepted October 2, 2002)

요약: 불포화 폴리에스터 수지의 등온 경화 반응에 있어서의 열적 및 유전적 특성을 분석하였다. ϵ' 과 ϵ'' 은 반응이 진행함에 따라 감소하였으며 완화 현상이 관찰되었다. 이온 전기전도도는 경화 반응 초기에 Keinle과 Race에 의해 제안된 식 ($\ln(\epsilon_{\text{ionic}}^* \omega \epsilon_0) = C_1 \alpha + C_0$)에 따라 전환율에 대해서 선형으로 감소하였으나 경화가 진행됨에 따라 고분자 사슬의 entanglement가 증가하면서 이 식에서 벗어나게 됨을 알 수 있었다. Electrical modulus를 통하여 경화 전반에 걸쳐 경화 반응에 있어서의 이온 전기전도도의 영향이 쌍극자 움직임에 비해 크게 나타난다는 것을 알 수 있었다. 쌍극자 완화 현상을 Debye 모델을 이용하여 분석하였으나, 이것도 경화 중반의 제한된 영역에서만 관찰할 수 없었다. 경화 전 과정에 걸쳐 유전 특성을 설명하기 위해 Havriliak & Negami 모델에 이온 전기전도도를 도입하였으며, ϵ' 과 ϵ'' 의 변화가 이 모델식으로 잘 예측됨을 증명하였다.

ABSTRACT: The thermal and dielectric properties of unsaturated polyester resin system during cure were analyzed under isothermal conditions. Both ϵ' and ϵ'' decreased and dipole relaxation was observed under isothermal conditions during cure. The ionic conductivity decreased linearly with the conversion according to the Kienle-Race equation ($\ln(\epsilon_{\text{ionic}}^* \omega \epsilon_0) = C_1 \alpha + C_0$) up to $\alpha = 0.15$, after which it departed from the relationship due to the entanglement of polymer chains. The effect of ionic conductivity was revealed to be larger than that of dipole motion during the whole cure through the electrical modulus analysis. Although dielectric motion was analyzed with Debye model, it was observed only at a narrow time region of middle stage of cure. In order to estimate the dielectric properties during the whole cure, the Havriliak-Negami model was considered and modified with the strong effect of ionic conductivity. The changes of ϵ' and ϵ'' were well estimated with this modified Havriliak-Negami model.

Keywords: unsaturated polyester/ cure/ ionic conductivity/ dipole relaxation time/ dielectric model

서 론

본 연구에서는 상용적으로 쓰이고 있는 불포화 폴리에스터 수지의 등온 및 승온 경화 반응에 있어서의 거동을 differential scanning calorimetry (DSC)와 dielectric analysis (DEA)를 이용하여 실험하였다. 불포화 폴리에스터의 경화 반응은 라디칼 분해 반응에 의한 경화 유도 시간을 포함하는 자유라디칼 중합 반응이며 이에 관한 반응 동역학 연구가 수행된 바 있고^{1,2} 본 연구에서는 경화중의 수지에 있어서 분자와 이온들의 미시적인 유전율 거동을 DSC 실험에서 얻어진 경화 반응 kinetics와 비교하여 분석하였다.

DEA에 의해서 측정되는 유전율 (ϵ'), loss factor (ϵ''), loss tangent ($\tan \delta$), 이온 전기전도도 (σ) 등은 수지의 경화 공정에 있어서의 여러 가지 공정 변수들을 결정하는데 도움을 주며, 특히 유전 물성과 점도에 관한 상관 관계는 많은 연구자들에 의해 이론과 실험을 통하여 고찰되어 왔다.³⁻⁵ 수지의 유전율 거동은 single surface sensor를 이용한 DEA를 통하여 액상의 수지로부터 완전 경화가 일어날 때까지 multi-frequency mode에서 측정하였다. 실험 결과 수지의 유전율의 거동은 전환율과 밀접한 관련이 있으며 또한 이에 따른 점도의 변화와도 관련이 있다는 것을 관찰하였다. 특히 등온 경화와 승온 경화 반응에서의 ϵ' 과 ϵ'' 값은 서로 일치하는 양상을 보였고, 단지 승온 경화에 있어서는 온도 상승에 의하여 분자와 이온의 이동성 증가에 따른 영향을 받고 있음이 보였다. 일반적으로 이온 이동성은 경화가 진행됨에 따라 점도가 높아지면서 급속히 감소하게 되는데 이는, Stoke 법칙으로부터 유추할 수 있듯이, 액상의 불포화 폴리에스터가 반응하면서 이온 전기전도도가 매질의 점도와 역수의 관계를 갖는다는 것을 알 수 있다. Cole-Cole 도표에 있어서는 경화에 따라 완화 시간의 분포가 급격히 변화하였고 따라서 매우 흥미로운 결과를 보여주고 있었다. 즉 경화가 일어나는 동안에 등온 및 승온 경화에 있어서 모두 급격한 완화 시간의 변화를 보이고 있음이 밝혀졌다.

본 실험의 목적은 열경화성 수지를 이용하는 실제 공정에 있어서 온도와 시간에 따라 변화하는 수지의 경화도와 유전 특성을 비교 분석하고 이의 거동을 모사하여, 궁극적으로 공정의 진행 과정을 *in-situ* 모

니터링하고 컨트롤함으로써 효율적인 공정 최적화를 구현하려는 것이다.

이론적 배경

열경화성 수지의 경화 반응에 있어서 유전 물성을 이용한 관찰 방법은 최근 여러 연구자들에 의해 수행되어져 왔다.⁶⁻¹⁰ 수지의 유전 물성 거동 변화에 관한 관찰은 경화 공정에 있어서의 여러가지 변수들을 결정하는데 도움을 주며, 유전 물성과 점도에 관한 상관관계는 많은 연구자들에 의해 이론적으로 고찰되어져 왔다.¹¹⁻¹³

유전율의 측정에 대한 몇가지 이론들에 대해 살펴보면 크게 bulk effects와 interfacial effects로 나눌 수 있다. Bulk effects는 매질을 가해진 전기장력에 대해 선형이고 균일상으로 가정하며, bulk 상에서의 절연성과 전도성에 관계가 있다. Bulk effects는 다시 이온 전기전도도와 쌍극자 배향으로 나뉘어 질 수 있다.

수지 경화 반응에 있어서의 이온 전기전도도는 초기 연구 단계에서부터 중요시 여겨져 왔는데,¹⁴⁻¹⁷ 이것은 수지 내의 불순물이나 미반응물 등이 이온으로써 작용하여 전류를 흐르게 해주는 데 기인한다. 이온의 이동성은 경화가 진행됨에 따라 점도가 높아지면서 급속히 감소하게 되는데 이는 Stoke's law에 따름을 보이므로 이온 전기전도도는 매질의 점도와 역수의 관계가 있다는 것을 알 수 있다. 이온 전기전도도의 역수를 비저항 또는 bulk ionic viscosity라 정의하여 사용하기도 한다. 그러나 젤화가 일어나게 되면 bulk viscosity가 무한대가 되지만 비저항은 고분자 분질의 움직임으로 인해 무한대가 되지 않는다. 젤화가 일어나기 전에는 비저항과 점도는 둘다 고분자 분질의 움직임에 유사하게 의존하므로 밀접한 관련을 가지게 된다.

경화 반응중의 수지 내에 있는 쌍극자들은 경화가 진행됨에 따라 성장하는 network 때문에 방해받게 된다. 따라서 배향 과정에는 점점 더 큰 에너지 손실이 따르게 된다. 배향 과정은 쌍극자 완화시간 (dipole relaxation time, τ_d) 이라 불리는 특정한 시간을 필요로 한다. 전형적인 경화반응 중에 있어서 τ_d 는 경화 초기에는 짧고 수지가 굳어짐에 따라 점점 길어지게 된다. 일반적으로 ϵ_0 는 unrelaxed permit-

tivity라 불리며 baseline permittivity인 ϵ_∞ 와 같은 값을 가지며, ϵ_r 는 relaxed permittivity라 불리며 주어진 온도에서 가해진 전기장에 대해 분자의 쌍극자가 최대한으로 배향될 때의 bulk permittivity 값과 같다.

Interfacial effects는 전극의 편극화에 의해 나타나게 된다. 전극과 수지의 계면은 유전율 측정에 이용되는 낮은 전압에서는 전기화학적 효과에 의해 전극의 표면에 이온들이 쌓이게 되어 층을 이루게 된다. 전극에 전하가 걸림에 따라 양이온은 음극 전극에 음이온은 양극 전극으로 모이게 된다. 하지만 전극이 막고 있기 때문에 이온들은 양 전극에 하전된 층을 이루면서 쌓이게 된다. 이러한 효과는 쌍극자 배향에 의해 생긴 하전된 층과 비슷하지만 단위 면적에 대해 더 큰 전하를 갖게 된다. 그러므로 전극의 입장에서 보면 측정된 시료의 capacitance는 쌍극자에 의해 생긴 것보다 더 큰 값을 가지게 된다. 결과적으로 전극에 편극화된 전하층은 경화 실험의 유전 해석에 있어서 큰 영향을 미치게 된다. 이러한 효과의 가능성은 Kienle and Race에¹⁴ 의해 지적되었고 Johnson and Cole에¹⁸ 의해 modeling 되었다. 예폭시 수지에 있어서 전극의 편극화에 대한 첫 번째 정량적 분석은 1972년 Adamec에 의해 보고되었다.¹⁹

가장 간단한 쌍극자 배향에 관한 모델은 Debye에 의해 제안되었는데 모든 분자 종류에 대해서 하나의 완화 시간을 갖는다고 가정한 것이다.²⁰ Debye 모델식은 이온 전기전도도에 의한 항($\sigma/\omega\epsilon_0$) 하나를 추가하여 다음과 같이 ϵ' 과 ϵ'' 으로 나타낼 수 있다.

$$\epsilon' = \epsilon_u + \frac{\epsilon_r - \epsilon_u}{1 + (\omega \tau_d)^2} \quad (1)$$

$$\epsilon'' = \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0} + \frac{(\epsilon_r - \epsilon_u) \omega \tau_d}{1 + (\omega \tau_d)^2} \quad (2)$$

여기서 ϵ' 은 유전율, ϵ'' 은 유전 손실인자, σ 는 이온 전기전도도를 나타낸다.

주파수에 따른 ϵ' 과 ϵ'' 의 거동을 나타내는데 Cole-Cole 도표를 이용하면 편리하다. 위의 두 식을 이용하여 Cole-Cole 도표를 나타내게 되면 $\sigma = 0$ 일 때 완전한 반원을 이루게 된다. 하지만 σ 값이 증가함에 따라 수직에 가까운 선이 된다. 실제 경우에 있어서 Cole-Cole 도표는 다음의 두 가지 이유로 위의 식에

따른 그림과 일치하지 않게 된다. 첫 번째 이유는 전극의 편극화 때문이고 두 번째는 실제 재료에 있어서 쌍극자 완화시간이 하나의 값을 갖지 않고 다양한 값의 분포로 나타나기 때문이다. 다양한 실험적 표현이 Cole과 Cole,²¹ Davidson과 Cole,²² Williams과 Watts 등에^{23,24} 의해 실제 쌍극자 움직임의 묘사를 위해 제안되었다. 이 중에서 일반적으로 널리 쓰이는 Cole-Cole 식을 살펴보면 다음과 같다.

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{1 + (i\omega\tau_0)^\beta} \quad (3)$$

위 식에서 β 는 평균값 τ_0 에 대한 완화 시간의 분포를 나타내기 위한 파라미터이다. 이식을 다시 실수와 허수 부분에 대해서 풀면 다음과 같다.

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \frac{1 + (\omega\tau_0)^\beta \cos\left(\frac{\beta\pi}{2}\right)}{1 + 2(\omega\tau_0)^\beta \cos\left(\frac{\beta\pi}{2}\right) + (\omega\tau_0)^{2\beta}} \quad (4)$$

$$\epsilon'' = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \frac{(\omega\tau_0)^\beta \sin\left(\frac{\beta\pi}{2}\right)}{1 + 2(\omega\tau_0)^\beta \cos\left(\frac{\beta\pi}{2}\right) + (\omega\tau_0)^{2\beta}} \quad (5)$$

파라미터 β 는 0에서 1사이의 값을 가지며 한계값 1은 하나의 완화 시간을 가지게 됨을 의미한다. 완화 시간의 분포가 넓어지면서 β 값은 감소하게 된다. 위 식은 완화 시간 분포가 항상 평균값에 대칭이라고 가정한 것이다. Havriliak & Negami는 비대칭인 경우에 대해서 다음과 같은 식을 제안했다.^{25,26}

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{\{1 + (i\omega\tau_0)^\alpha\}^\beta} \quad (6)$$

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \cos \beta\phi}{\left\{1 + 2(\omega\tau_0)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau_0)^{2\alpha}\right\}^{\beta/2}} \quad (7)$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \sin \beta\phi}{\left\{1 + 2(\omega\tau_0)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega\tau_0)^{2\alpha}\right\}^{\beta/2}} \quad (8)$$

여기서

$$\tan \phi = \frac{(\omega\tau_0)^\alpha \sin(\alpha\pi/2)}{1 + (\omega\tau_0)^\alpha \cos(\alpha\pi/2)} \quad (9)$$

위 식에서 α 는 Cole-Cole equation의 β 값을 나타내고, β 는 완화 시간 분포의 비대칭성을 나타내게 되며 β 가 1일 경우는 완화 시간 분포가 평균값에 대칭임을 의미한다.

실 험

본 연구에서 사용된 수지는 애경화학에서 제조된 선형 불포화 폴리에스터와 비닐 에스터의 혼합물(PC-106)과, 수축률을 개선하기 위하여 폴리 비닐 아세테이트(LP-169)를 80 : 20 (wt%)의 조성으로 하여 실험을 수행하였고, 개시제로는 tertiary-butyl peroxy benzoate(TBPB)를 사용하였으며 특별한 언급이 없는 경우엔 1 phr의 조성으로 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.

수지는 혼합 후 5분 이상 저어주었고, 저어준 다음에는 상온의 진공오븐에서 감압시켜 기포를 제거시켰다. 반응 해석 기기로서는 TA Instrument의 DEA 2970과 DSC 2910을 이용하였다. 등온 경화 실험은 60~150 °C로 질소 환경 하에 실험을 수행하였다. DEA의 경우에 있어서는 0.1 Hz에서 100 kHz에 걸쳐서 single surface sensor를 이용하여 수행하였다.

결과 및 고찰

경화 반응에 있어서 전환율을 구하기 위한 일반적인 방법은 DSC를 이용하여 반응열을 측정하는 것이다. 일반적으로 수지가 경화할 때 열이 발생하게 되는데, DSC는 시간이나 온도에 따라 발생하는 열을 감지하게 되고, 이를 다시 적분하여 발생하는 총 열량을 측정할 수 있다. 이때 특정한 시간이나 온도까지 발생한 열량을 총 열량으로 나누어주게 되면 그 시간에서의 전환율 값과 일치하게 되는데 이를 수식으로 나타내면 다음과 같다.¹

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\Delta H_T} \frac{dH(t)}{dt} \quad (10)$$

$$\alpha = \frac{1}{\Delta H_T} \int_0^t \frac{dH(t)}{dt} dt \quad (11)$$

이때에 α 는 경화도를 나타내고, $H(t)$ 는 특정한 시간에서의 반응열을 나타내며 ΔH_T 는 총 반응열을 나타낸다. DSC를 통하여 얻은 결과를 Figure 1에 나타내었다. 그림에서 80 °C 등온 경화반응의 경우 불포화 폴리에스터의 전형적인 발열 반응을 보여주고 있는데, 이 반응은 자축매 형태의 경화 발열 반응이 일어날 때까지 약 18분 간 지연되었다. 여기서 발열 반응이 일어나는데 필요한 시간인 유도 시간(induction period 또는 onset time)은 DSC 베이스 라인과 경화 발열의 변곡점으로부터 외삽된 선과의 교차점으로 정량적으로 얻어진다.

Figure 2는 등온 경화가 진행됨에 따라 변화하는 유전물성을 DEA를 이용하여 측정된 것이다. Figure 2(a)에서 등온 경화의 유전율 변화를 보면 약 5분 이내의 경화 초기에 낮은 주파수에서 ϵ' 값이 증가하는 것을 볼 수 있는데 이는 계면 효과에 의해서 양쪽의 전극에 이온층이 생김에 따라 전극의 편극 현상이 일어나는 것으로 설명될 수 있는 것으로, 경화 초기의 점도가 낮은 상태에서는 이온의 움직임이 활발하기 때문에 낮은 주파수에서 측정하는 경우 전극에 편극화된 이온층이 형성되어 시료의 유효 두께가 감소되므로 유전율이 크게 나타나게 된다.¹⁶ 이 현상은 높은 주파수에서는 두드러지게 나타나지는 않는데 이는 전

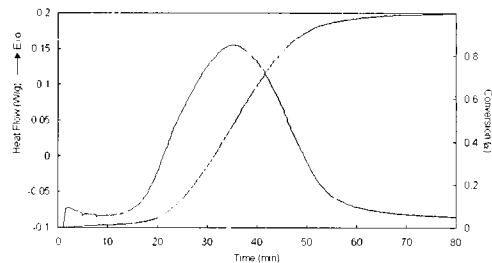


Figure 1. Typical DSC thermogram of TBPB/unsaturated polyester system cured isothermally at 80 °C.

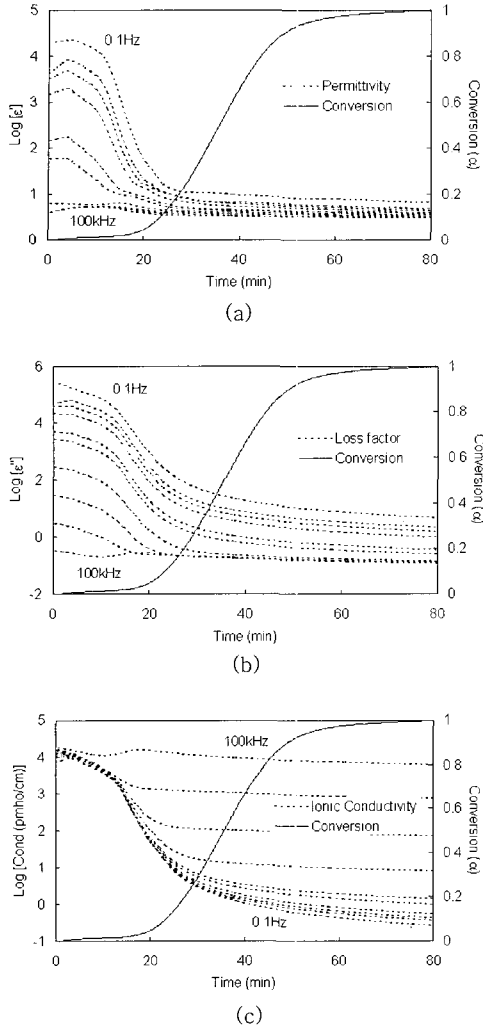


Figure 2. Dielectric properties of TBPB/unsaturated polyester system during isothermal cure at 80 °C: (a) dielectric constant (ϵ'), (b) dielectric loss factor (ϵ''), and (c) ionic conductivity (σ).

기장의 방향이 너무 빨리 바뀌게 되면 이온층이 형성될 기회가 줄어들기 때문이다. 경화가 진행됨에 따라 가교된 network이 생기면서 점도가 증가하게 되므로 이온 및 분자들의 이동성이 감소하게 되어 ϵ' 값 또한 급격히 감소하게 된다. ϵ'' 은 Figure 2 (b)에서 보는 바와 같이 대체적으로 ϵ' 곡선과 비슷한 경향을 보이고 있지만, ϵ'' 에 있어서는 반응이 끝나감에 따라 주파수에 따른 변화는 줄어드는 반면에 ϵ'' 은 반응이

종결되어가는 부분에서도 주파수에 의존하는 현상을 명확히 보이고 있다는 점에서 차이를 보인다. 이는 ϵ'' 값이 앞에서 언급한 바와 같이 이온 전기전도도와 직접적인 관련이 있기 때문이다. 즉, Figure 2 (c)에서 보듯이 이온 전기전도도가 경화가 시작되면서 주파수에 의존하는 현상을 보이며 ϵ'' 값도 이에 영향을 받는 것으로 보인다. 이온 전기전도도가 경화가 시작됨에 따라 이러한 현상을 보이는 이유는, 수지가 액체상태인 경화 초기에는 이온이 가해진 전기장에 대해 자유롭게 이동할 수 있지만 경화가 진행되고 수지가 고체화됨에 따라 이온의 움직임을 제한하게 되고 이러한 이온 전기전도도의 감소는 단량체나 올리고머의 쌍극자 응답을 약화시키게 되기 때문이다. 따라서 경화반응의 시작점을 곡선이 주파수에 따라 나뉘어지는 점, 즉 주파수 의존 현상을 보이기 시작하는 점으로 정할 수 있으리라 생각되며, 이는 DSC에서 관찰한 유도 시간과 일치한 결과를 보인다.

전환율에 따른 이온 전기전도도의 변화를 Figure 3에 나타내었다. 그림에서 전환율이 약 0.15 정도 되었을 때까지는 선형으로 감소하는 것을 볼 수 있는데 Keinle과 Race에 의하면 경화 초기의 액상의 수지에 대해 이온 전기전도도가 다음과 같은 경화도의 함수로 표현될 수 있으며,¹⁴ 본 실험의 결과도 $C_1 = -60$ 및 $C_0 = 9.6$ 으로 잘 맞는 결과를 나타내었다.

$$\ln(\epsilon''_{\text{ionic}} \omega \epsilon_0) = C_1 \alpha + C_0 \quad (12)$$

그러나 경화가 진행됨에 따라 사슬의 얽힘이 증가하면 이온의 이동성이 감소하며 쌍극자 완화가 시작

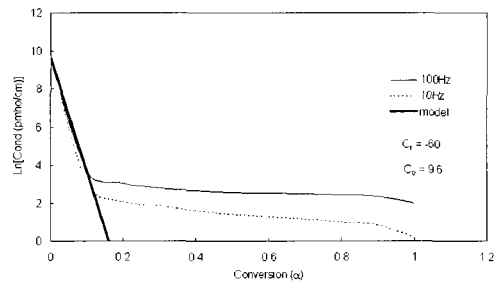


Figure 3. Ionic conductivity according to the degree of cure during isothermal cure at 80 °C: Keinle-Race equation can be applied upto $\alpha = 0.15$.

되므로 위의 식에서 벗어나는 현상을 보이게 되므로, 이 식을 이용하여 경화의 전 과정을 표현하는 것은 불가능하다.

수지의 등온 경화 반응에 있어서 이온 전기전도도의 영향을 좀 더 쉽게 관찰하기 위하여 유전율을 다음과 같은 electrical modulus의 형태로 바꾸어 표현하는 경우가 많다.¹⁷

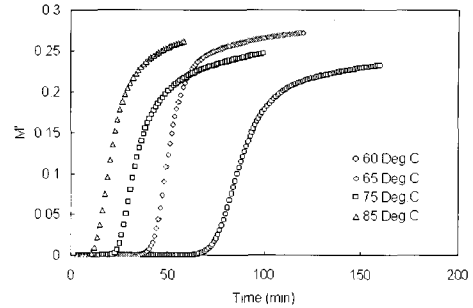
$$M^* = \left(\frac{1}{\epsilon^*}\right) = M' + iM'' \quad (13)$$

여기서

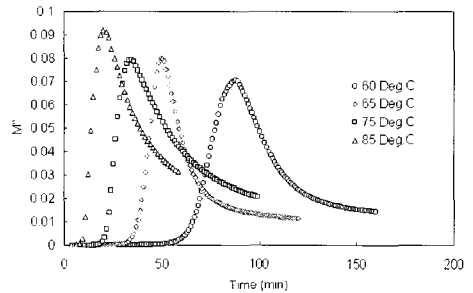
$$M' = \left(\frac{\epsilon'}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2}\right) \quad \text{및} \quad M'' = \left(\frac{\epsilon''}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2}\right) \quad (14)$$

Figure 4 (a)과 (b)는 여러 온도에서 등온 경화 시키면서 측정된 M' 및 M'' 값을 나타낸 것으로, 등온 경화 온도가 증가할수록 곡선이 오른쪽으로 이동되고 있으며, 반응이 진행됨에 따라서 M' 이 $1/\epsilon'$ ($t \rightarrow \infty$) 값으로 증가하고 있음을 보인다. M'' 은 $M' = (M'_\infty - M'_0)/2$ 인 지점에서 최대치를 보이고 있음을 알 수 있는데 이는 이온 확산 즉, 이온 전기전도도에 의한 영향으로 사료된다. 이 결과를 Cole-Cole 도표의 형태로 나타내면 좀 더 명확해 지는데, 일반적으로 에폭시 수지의 등온 경화 실험에서는 이온 확산에 의한 반원 형태와 쌍극자 배열에 의한 찌그러진 원의 형태가 같이 나타난다. 하지만 Figure 4 (c)의 Cole-Cole 도표에서 보듯이 이 실험의 결과에서는 이온 전기전도도에 의한 반원의 형태만을 보이고 있을 뿐, 쌍극자 완화에 의한 현상은 관찰되지 않는 것으로 보아 경화 반응에 있어서 쌍극자 움직임의 영향이 매우 작다는 것을 알 수 있다. 하지만 앞서 살펴본 바와 같이 Keim과 Race에 의해 제시된 식으로는 경화도가 0.15 정도까지의 경화 초기 밖에 설명할 수 밖에 없다는 점에서, 경화 중반 이후의 과정을 살펴보기 위해서는 쌍극자의 움직임도 무시할 수는 없게 된다. 쌍극자의 움직임에 대해서는 여러 가지 이론들이 제시된 바 있지만, 여기서는 가장 간단한 형태의 Debye 모델을 이용하여 보았다.

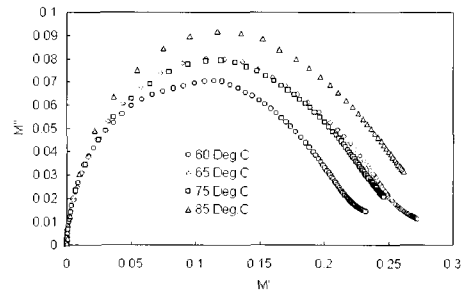
Debye의 이론에 의하면 $\omega\tau=1$ 일 때 ϵ'' 은 최대값을 나타내고 $\epsilon' = \Delta\epsilon/2$ (여기서, $\Delta\epsilon = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) = \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon'' d \ln \omega$)



(a)



(b)



(c)

Figure 4. Dielectric modulus of TBPB/unsaturated polyester system during isothermal cure at a series of isothermal temperatures: (a) dielectric storage modulus, (b) dielectric loss modulus, and (c) Cole-Cole plots of the two.

가 된다. 따라서 등온 경화 실험에 있어서의 쌍극자의 완화 시간을 다음의 식을 이용하여 구할 수 있다.⁶

$$\tau = \frac{1}{\omega_{\Delta\epsilon/2}} \quad (15)$$

이때 $\omega_{\Delta\epsilon/2}$ 는 유전율이 원래 값의 절반으로 줄어들

있을 때의 각속도를 의미한다. 경화가 진행됨에 따라 수지의 네트워크가 점차 생성 및 성장하게 되면 이러한 완화 시간은 점차 증가할 것으로 예상할 수 있다. 예를 들어 75 °C의 등온 경화 반응에서 위의 방법을 통하여 구한 완화 시간은 경화 시간이 각각 7.6, 8.5, 10.4, 및 11.3분이 경과되었을 때 0.016, 0.032, 0.159, 및 0.318 sec로 점차 증가하는 경향을 보이게 된다. 여러 경화 온도에서도 마찬가지로 방법으로 완화 시간을 구할 수 있었으며, 이를 다음의 아레니우스 형태의 식을 사용하여 활성화 에너지를 구해 보았다.⁶

$$\tau_m(T) = \tau_0 \exp(E / RT) \quad (16)$$

이렇게 구한 활성화 에너지는 88.8 kJ/mol로, 본 실험과 같은 수지 시스템을 사용한 앞서의 연구에서 열분석법을 통하여 구한 활성화 에너지값(90.6 KJ/mole)과 거의 유사함을 알 수 있었다.²⁷ 하지만 앞서의 Keinle과 Race에 의해 제시된 경화에 따른 이온 전기전도도의 변화를 이용하여 단지 경화도가 0.15 정도까지의 경화 반응 초기만을 나타낼 수 있었던 것과 유사하게, 이러한 완화 시간의 변화도 한정된 영역, 즉, 쌍극자 완화 현상이 관찰될 수 있는 경화 반응 중반 부근의 제한된 영역에서만 측정할 수 있었다.

반응의 전 과정에 걸쳐 유전물성의 변화를 모델링하기 위해 Havriliak & Negami (이하 H-N)식을 사용하였다. 우선 앞서 구한 완화 시간을 H-N 식에 대입한 후 실제 실험에 의해 구해진 1 Hz에서의 ϵ' 값과 비교하여 파라미터를 구하였다. 위에서 구한 파라미터값을 다시 H-N 식에 대입한 후 외삽을 이용하여 전체 경화 과정에 있어서의 완화 시간 변화를 구하였다. 완화 시간은 경화 반응이 일어나는 초기까지 급격한 증가를 보이다가 반응이 진행함에 따라서 완만한 증가를 보이게 되는데, 75 °C 등온 경화 반응의 DEA 실험 결과와 식 (15)를 이용하여 구한 완화 시간을 H-N 식에 대입하여 얻어진 ϵ' 및 ϵ'' 값을 Figure 5에 나타내었다. ϵ' 값은 0.5 Hz와 5 Hz의 결과와 모델로부터 구한 값이 실제 경화 반응이 일어나는 시간 범위에 있어서 약간의 차이를 보이고 있는데 이는 H-N 식이 오직 쌍극자의 영향만을 고려해서 제안된 식이기 때문이다. 이는 기준으로 삼은 1 Hz

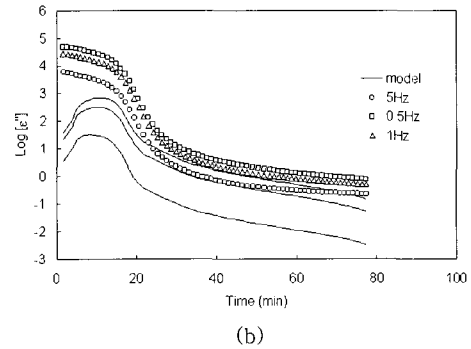
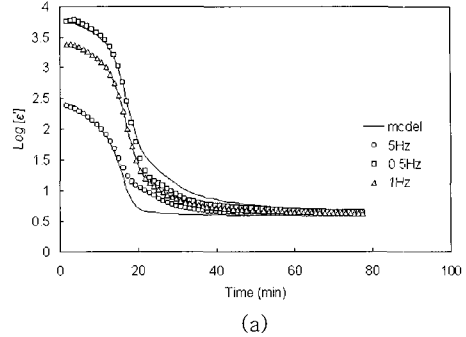


Figure 5. Model prediction of (a) dielectric constant and (b) dielectric loss factor through Havriliak-Negami model compared with experimental results during cure.

에서의 완화 시간이 실제 경화 반응이 일어나기 전의 경화 유도시간 범위를 포함하기 때문에 쌍극자뿐만 아니라 이온 전기전도도의 영향을 동시에 받기 때문으로, 따라서 보다 정확한 모델링을 위해서는 완화 시간과 ϵ' 에 있어서 이온의 영향을 고려해 주어야 한다. 한편 ϵ'' 은 반응 초기에는 이온의 지배적인 영향을 받다가 반응이 진행되면서 쌍극자의 영향을 받게 되므로 실제 실험에서 얻어진 ϵ'' 과 모델로부터 구한 값이 큰 차이를 보이고 있는데, 이것은 이온의 영향이 크기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 ϵ'' 을 다음과 같이 이온과 쌍극자의 요소로 분리하여 나타내었다.¹⁶

$$\epsilon'' = \epsilon''_{ion} + \epsilon''_{dipole} \quad (17)$$

이때 ϵ''_{ion} 은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\epsilon''_{ion} = \frac{\sigma_0}{\omega \epsilon_0} \quad (18)$$

여기서 ϵ_0 은 진공의 유전율로 8.854×10^{-14} F/cm의 값을 갖는다. 쌍극자의 요소가 H-N식을 따른다고 생각하면 다음과 같은 식이 완성된다.

$$\epsilon'' = \frac{\sigma_0}{\omega \epsilon_0} + \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \sin \beta \phi}{\left\{ 1 + 2(\omega \tau_0)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha \pi}{2}\right) + (\omega \tau_0)^{2\alpha} \right\}^{\beta/2}} \quad (19)$$

실험에서 얻어지는 이온 전기전도도는 ϵ'' 의 실험값으로부터 계산되어진 것이기 때문에 이온뿐 아니라 쌍극자의 영향을 포함하고 있게 된다. 따라서 ϵ''_{ion} 을 구하기 위해서는 순수한 이온 만의 영향에 의한 이온 전기전도도의 도입을 필요로 한다. 여기서 우리는 완화 시간을 구할 때처럼 위의 모델식에 이온 전기전도도를 외삽하여 1 Hz에서의 ϵ'' 실험 값과 비교하는 방법으로 σ_0 를 구했다. 위에서 구한 σ_0 를 식 (19)에 대입하여 얻어진 모델을 Figure 6에 나타내었다. 그림에서 보듯이 모델과 실험값이 다양한 주파수에서 거의 일치하고 있음을 알 수 있다.

결 론

복합재료의 제조에 있어서 매트릭스로 쓰이는 불포화 폴리에스터 수지의 경화과정을 열분석기를 이용

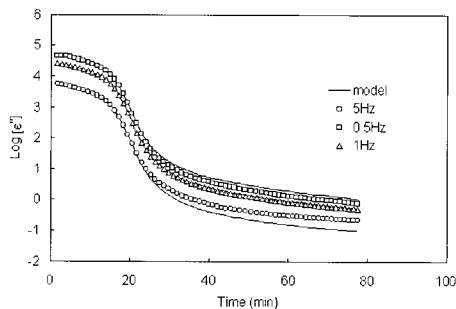


Figure 6. Model prediction of dielectric loss factor through Havriliak–Negami model after modification of ionic conductivity compared with experimental results during cure.

하여 분석하였다. DSC 분석 결과 경화 과정에 있어서 경화 유도 시간을 수반하는 자축매 경화 반응을 보이고 있음을 알 수 있었다. DEA 실험으로 구한 유전율을 이용하여 수지의 거동 변화를 DSC 실험보다 민감하게 관찰할 수 있었으며, 실제 경화 반응이 일어나기 전에 발생하는 이온의 감소 현상을 이온 전기전도도의 결과를 통해 관찰할 수 있었다. Ionic resistivity는 전환율의 변화와 연관성이 있으며, 또한 점도 변화와 유사함을 알 수 있었다. Cole-Cole 도표에 있어서, 완화 시간은 비대칭성을 보이며 경화반응이 진행됨에 따라서 급격히 증가하리라 예측할 수 있었다. Electrical modulus, M' 과 M'' 은 경화 반응에 있어서의 이온의 영향을 보다 명확히 보여주고 있으며 불포화 폴리에스터의 등온 경화에 있어서 쌍극자 배열의 영향이 미비하다는 것을 알 수 있었다. DEA 실험 결과를 아레니우스 형태의 식에 대입하여 불포화 폴리에스터 수지의 경화 반응에 있어서의 활성화 에너지 값을 구해본 결과 DSC 실험 결과를 이용하여 구한 활성화 에너지 값과 유사하다는 것을 알 수 있었다. H-N식을 이용하여 유전율과(ϵ')와 loss factor(ϵ'')의 거동을 모델링 하였다. ϵ'' 의 경우 이온의 영향을 고려하여 모델식을 변형함으로써 실제 실험 결과와 유사하게 모사할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. R. B. Prime, "Thermal Characterization of Polymeric Materials", ed. by E. A. Turi, Academic Press, New York, 1981.
2. J. A. Brydson, "Plastics Materials", 5th ed., Butterworths, London, 1989.
3. K. Horie, I. Mita, and H. Kambe, *J. Polym. Sci., Part A-1*, **8**, 2839 (1970).
4. J. A. Bisenberger and D. H. Sevastian, "Principles of Polymerization Engineering", John Wiley & sons, New York, 1983.
5. J. F. Stevenson, *SPE Annu Tech Conf., 38th Prep.*, 452 (1982).
6. J. W. Lane, J. C. Seferis, and M. A. Bachmann, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 346 (1986).
7. W. W. Bidstrup, N. F. Sheppard, and S. D. Senturia, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 358 (1986).

8. Z. N. Sanjana, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 373 (1986).
9. G. M. Maistros and C. B. Bucknall, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 1517 (1994).
10. S. Radhakrishnan, D. Hayward, A. J. Mackinnon, and R. A. Pethrick, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 184 (1995).
11. W. M. Sanford and R. L. McCullough, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **28**, 973 (1990).
12. J. M. Kenny, A. Trivasano, and L. A. Berglund, *SAMPE J.*, **27**, 39 (1991).
13. P. R. Ciriscioli and G. S. Springer, *SAMPE J.*, **25**, 35 (1989).
14. R. H. Kienle and H. H. Race, *Trans. Electrochem. Soc.*, **65**, 87 (1934).
15. E. Manegold and W. Petzoldt, *Kolloid Z.*, **95**, 59 (1941).
16. S. D. Senturia and N. F. Sheppard, *Adv. Polym. Sci.*, **80**, 1 (1984).
17. M. B. M. Mangion and G. P. Johari, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **28**, 1621 (1990).
18. J. F. Johnson and R. H. Cole, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4536 (1951).
19. V. Adamec, *J. Polym. Sci.*, **10**, 1277 (1972).
20. P. Debye, "Polar Molecules", the Chemical Catalog Company, 1929.
21. K. S. Cole and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **9**, 341 (1941).
22. D. W. Davidson and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1417 (1950).
23. G. Williams and D. C. Watts, *Trans. Farad. Soc.*, **66**, 80 (1970).
24. G. Williams, D. C. Watts, S. B. Dev, and A. M. North, *Trans. Farad. Soc.*, **67**, 1323 (1971).
25. S. Havriliak, Jr. and S. Negami, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **14**, 99 (1966).
26. S. Havriliak, Jr. and S. Negami, *Polymer*, **8**, 161 (1967).
27. Y. M. Yun, Y. K. Lee, and J. D. Nam, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **35**, 2447 (1997).