

부분적으로 경화된 불포화 폴리에스테르 수지의 동적 기계적 특성에 관한 연구

이 석 현 · 이 갑 주 · 서 문 호

아주대학교 공과대학 화학공학과
(1987년 11월 24일 접수)

A Study on the Dynamic Mechanical Properties of a Cured Unsaturated Polyester Resin

Suck Hyun Lee, Gab Joo Lee, and Moon Ho Suh

Department of Chemical Engineering, Ajou University, Suwon 440-749, Korea

(Received November 24, 1987)

요 약 : 부분적으로 가교된 불포화 폴리에스테르 수지의 동적 기계적 특성을 온도, 젤분율 및 경화도의 함수로써 측정하였다. 동적 저장 탄성을 G' 은 경화도의 증가에 따라 선형적으로 증가 하였으며, 젤-유리 상전이 점에서 기울기 변화가 있었다. 동적 손실 탄성을 G'' 은 온도에 따라 피크를 보였으며 피크온도를 유리 전이 온도 T_g 로 택하였다. 경화 반응이 진행됨에 따라 T_g 는 증가 하였으며, $1/T_g$ 과 경화도 α 의 관계는 좋은 직선성을 보였다. 따라서 경화반응은 높은 전환율에서도 속도론적 지배를 받아서 진행되고 있음을 알 수 있었다.

Abstract : Dynamic mechanical properties of the partially cured unsaturated polyester were measured as a function of temperature, gel fraction and degree of cure (α) by using the Rheometrics Dynamic Spectrometer. As the degree of cure increases, the dynamic storage modulus G' increases nearly linearly and the slope changes at the gel-glass phase transition point. However the dynamic loss modulus G'' versus temperature shows a peak associated with glass transition. The T_g measured from peak temperature increases with degree of cure and the relationship between $1/T_g$ and α yields a good linearity. This result suggests that the curing reaction is kinetically controlled even at higher conversions.

서 론

불포화 폴리에스테르는 라디칼 반응에 의하여 경화가 일어나면 겔 상태를 거쳐 곧 유리 상태로 전이되어 견고한 네트워크가 형성된다. 따라서 유연한 사슬로 구성된 고무 네트워크에 비하여 열

역학적으로 엔트로피 기여도가 낮고 오히려 물리적 결합 예를 들면 점도 증가제로 MgO 를 사용할 경우 말단 카르복실기와의 이온결합이나 사슬의 꼬임, 그리고 희석제인 스티렌과 불포화기 사이의 공유 결합도에 따라 가교 반응은 물론 상전이, 기계적 특성 등이 영향을 받게된다.

최근에는 겔 상에서의 기계적 특성,^{1,2} 겔 상을 통한 용융체의 유동,³ 겔 형성후의 네트워크 특성⁴ 등의 연구가 다각도에서 활발하게 진행되고 있으며, 본 연구에서도 이미 보고된 부분 경화된 불포화 폴리에스테르의 경화속도론적 고찰,⁵ 팽윤 및 겔분율 측정⁶ 등의 연구에 이어서 경화반응 중 형성되는 네트워크의 동적 기계적 특성을 조사하였다.

경화 반응 중에 일어나는 동적 기계적 특성의 변화를 넓은 범위의 온도에서 측정하였으며 경화도, 겔분율 그리고 경화 반응온도에 따른 영향도 아울러 비교 검토하였다.

실 험

폴리에스테르 합성

프로필렌 글리콜, 말레산, 무수프탈산을 각각 3.3 : 2 : 1의 몰 비로 220°C 질소 기류 하에서 용융중합에 의하여 합성하였다. 분자량은 말단기 분석법과 GPC를 사용하여 측정하였다.

수평균 분자량은 1,100으로 나타났으며 위 고분자를 무게비로 7 : 3으로 스티렌에 희석시킨 후 총 무게비 1%의 경화제 벤조일퍼옥시드를 첨가하여 1mm 두께의 시편을 경화시켜 사용하였다.

경화도 측정

모든 경화도 측정은 DuPont 시차주사열분석기 DSC 910을 사용하여 질소 기류하 승온 속도 10°C/min에서 미반응 발열량을 구함으로써 시행되었다.

DSC 기기는 인듐 그리고 알루미늄을 사용하여 온도 및 열량을 보정하여 사용하였다.

겔분율

시편을 0.1g정도 취하여 정확히 무게를 단 후 15ml 용매가 담긴 시험관에서 평형점에 이를 때까지 팽윤시킨 후 80°C진공 오븐 속에서 무게 감량이 없을 때까지 건조시켰다. 겔분율은 초기 무게에 대한 최종 무게의 비로써 구하였다.

동적 기계적 특성

Rheometrics Dynamic Spectrometer 7700을 사용하여 -80°C에서 200°C 사이의 구간에서 동적

기계적 특성을 측정하였다. 선형 점탄성 특성을 보일 수 있도록 일반적으로 변형의 크기는 0.5% 미만으로 제한하였으며, 모든 실험치는 주파수 10Hz에서 10°C씩 승온 시키면서 측정되었다.

결 과

경화속도 및 겔분율

80°C와 90°C에서 등은 과정으로 부분가교시킨 시편의 반응 시간에 따른 경화도 및 경화도와 겔분율의 관계를 측정하였다. 그 결과는 이미 문헌에 보고된 내용⁶과 일치하였으므로 본 결과에서는 제외 하였으나, 그 의미는 동적 기계적 특성을 시험하기 위한 시편은 급냉에 의한 부분적인 경화도의 변화가 잘 조절되고 있을 뿐만 아니라 등은 과정도 지속 되었음을 확인 하는데 있다.

동적 기계적 특성

경화도(α)에 따른 동적 기계적 특성을 넓은 온도 범위에서 측정하였다. Fig.1에는 80°C에서 부분 경화시킨 시편의 저장 전단 탄성율(G')과 손실 탄성율(G'')을 온도의 함수로써 나타내었다.

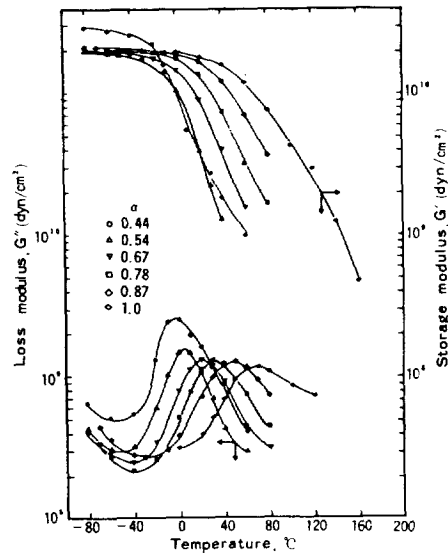


Fig. 1. Dynamic mechanical data, G' and G'' , obtained by partially curing unsaturated polyester at 80°C as a function of temperature.

경화도는 0.44에서 1.0까지 변화 시켰으며, 0.44 미만에서는 기계적 특성을 시험 하기에는 시편의 강도가 충분치 못하였다. -5°C 미만에서는 G' 값은 $2.0 \times 10^{10} \text{ dyne/cm}^2$ 로써 전형적인 유리영역에서의 값을 보이고 있으며, 그 이상의 온도에서는 경화도에 따라 유리 전이점이 이동 하면서 탄성율이 급격히 떨어지기 시작한다. 한편 경화도가 1.0에 이르지 못한 부분 경화된 시편은 60°C 이상에서는 경화반응이 시작되어 그 탄성율이 다시 증가하는 결과를 초래하였으며 따라서 본 결과에서 제외하였다.

G'' 크기는 G' 과는 달리 온도에 따라서 최대점을 보이고 피크 너비는 경화도가 증가할수록 넓어지고있다. 이 사실은 경화도가 증가함에 따라 유리전이 온도는 증가하고 (고찰란 참조) 네트워크 사슬의 길이 분산도가 커짐을 의미한다. Fig. 2에는 90°C 에서 부분 경화시킨 시편의 결과를 나타내었는데 80°C 경화 결과와 거의 일치하고있다. 따라서 등은 경화에 있어서는 경화온도 자체 보다는 경화 온도에 따라 영향을 받을 수 있는 최종 경화도가 기계적 특성에 더 크게 작용을 할

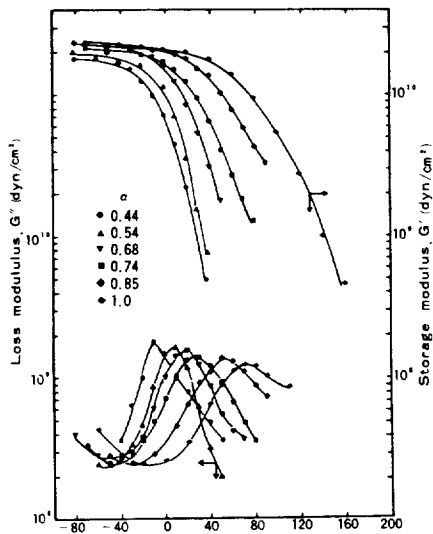


Fig. 2. Dynamic mechanical data, G' and G'' , obtained by partially curing unsaturated polyester at 90°C as a function of temperature.

것으로 생각된다. Fig.3에는 $\text{Tan } \delta$ 와 온도와의 관계를 나타내었다. 유리 전이온도 부근에서 피크를 보이는 경향은 볼 수 있으나 곧이어 진행되는 미경화분의 경화 반응에 의한 발열로 인하여 다시 증가하기 시작하여 150°C 부근에서 극대점이 나타나고 있어서, T_g 이상 온도에서의 네트워크 사슬 이완거동을 분리하여 관측 하기가 어려웠다.

고찰

경화도와 유리전이 온도

경화도에 따라 유리전이 온도가 증가하는 사실은 실험적으로나 이론적으로 이미 많이 보고되었다. 특히 Nielsen에 의하여 인용된 Di Benedetto⁷가 제안한 경화 과정중의 T_g 의 변화는 다음 식과 같다.

$$T_g^{\circ}/T_g = 1 + (F_x/F_m - 1)P.$$

T_g° 는 전환율 $P=0$ 에서의 T_g 이며, F_x/F_m 는 경화된 고분자 분질과 경화되지 않은 분질의 유동성 비율로서 실험적으로는 1보다 작은 양의 값을 보이고, 동일한 전환율에서는 가교도가 낮을수록 높은 값을 나타내는 상수이다.

본 연구에서는 손실 탄성율의 피크 온도를 유리 전이온도로 택하여, 경화도에 따라 조사한 결과 유리 전이온도가 직선적으로 증가함을 발견하였으며, 외삽에 의하여 경화도 제로 즉 전환율 $P=0$ 에서 T_g° 를 구하였다. 그 결과 $T_g^{\circ} = -46^{\circ}\text{C}$ 로

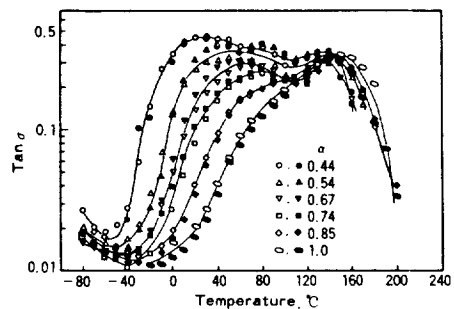


Fig. 3. $\text{Tan } \delta$ obtained by partially curing unsaturated polyester at 80°C (open symbol) and 90°C (filled symbol) as a function of temperature.

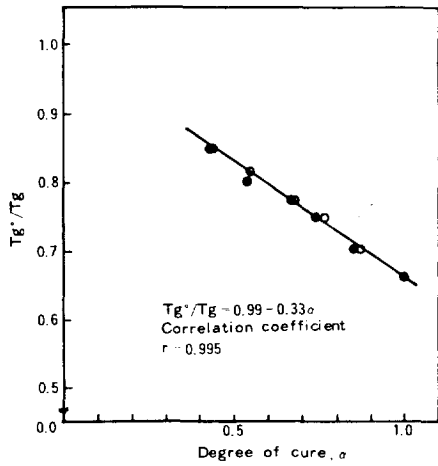


Fig. 4. T_g°/T_g as a function of degree of cure for the samples isothermally cured at 80°C (open symbol) and 90°C (filled symbol).

나타났으며, 이 크기는 분자량 1,100의 불포화 폴리에스테르를 30% 스티렌에 희석시킨 용액의 유리전이점에 해당되나 실험적으로 확인 하기는 어려웠다.

Fig. 4에는 T_g°/T_g 와 경화도(α)의 관계를 나타내었다. 전 범위의 경화도에서 등온경화 온도에 관계없이 직선의 관계를 보이고 있고, 그 절편도 1.0 부근에서 얻어졌다. 기울기로 부터 F_x/F_m 을 구하면 그 크기가 0.67로 나타났으며, 이 사실은 network point가 매우 견고함을 의미하며, 또한 고분자 사슬의 견고성 즉 탄성율이 network 사슬의 분자량에 반비례한다는 사실을 고려하면, 초기 폴리에스테르 사슬 길이의 2/3 크기의 network 사슬이 경화 반응 중 생성됨을 의미하기도 한다. 이와 같은 경화도 증가에 따른 network 사슬의 configurational entropy 감소에 의하여 T_g 가 거의 직선적으로 증가해 가는 것은 Gibbs Dimarzio 이론⁸에서도 볼 수 있다. 한편 경화 반응 차원에서 검토하면 Claudius Feger 등⁹이 관측한 폴리프로필렌 옥시드-트리이소시아네이트 계의 경화도와 T_g 와의 관계는 W. L. F. Concept^{10,11}를 이용하여 잘 설명되고 있으며 이는 경화반응이 확산에 의해 지배되는 반응임을 의미하나, 본 실험에

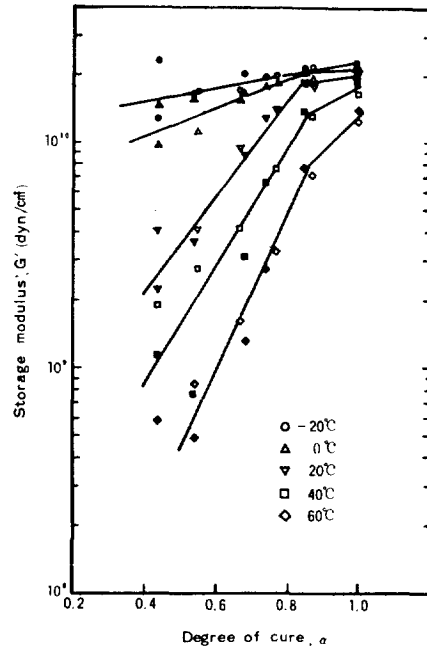


Fig. 5. Storage modulus G' as a function of degree of cure measured at several temperatures for the samples isothermally cured at 80°C (open symbol) and 90°C (filled symbol).

서 택한 불포화 폴리에스테르계는 상당히 높은 경화도까지, Di Benedetto식을 잘 따르고 있어서 반응 속도론적 지배를 받아 경화 반응이 진행됨을 가리키는 것이다. 이 사실은 유리 전이온도가 경화도에 관계없이 모두 경화 반응 온도보다 훨씬 낮기 때문에 경화 반응중 속도론의 변화가 일어나지 않으리라는 데도 근거를 찾을 수 있다. 또한 Fig. 4에 의하면 등온 경화가 유지되는 한 경화 온도는 T_g 에 큰 영향을 미치지 않음을 알 수 있으며, 반응 온도가 높아지면 network 구조는 큰 변화없이 단지 반응 시간만이 짧아지게 되는 것이다.

경화도와 동적 기계적 특성

경화도에 따른 G' 의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 탄성율의 크기가 10^{10} dyne/cm² 이상인 영역은 모두 유리상태이며, 그 이하의 겔 상태에서는 반응 온도에 따라 실험치의 분산은 있으나 모두 경화도가 증가하면 거의 직선적으로 급격히 탄성

율은 증가함을 볼 수 있다. 일반적으로 많은 고분자 겔 이론¹²에서 전단 탄성율과 가교 밀도 사이에는 선형적인 관계가 예측되고 있으며 본 실험 결과도 이를 보여주고 있으나, 이론치와의 정량적인 비교는 기본 자료의 부족으로 어려웠다. 특히 불포화 폴리에스테르계는 물리적 가교도(physical entanglement) 외에 점도 증가제로서 MgO등을 사용할 경우는 이온 결합에 의한 사슬 말단 가교도도 존재하게되어¹³ 모델 network 접근이 되지 않는 한 이론적 고찰은 어려울 것으로 생각된다.

Fig. 6에는 $\text{Tan } \delta$ 와 α 와의 관계를 도시하였다. $\text{Tan } \delta$ 값은 경화도가 증가할수록 감소한 후 유리 상태에 이르면 큰 변화 없이 아주 낮은 값을 보이고 있다. 가교도가 낮은 고무 network에서는 $\text{Tan } \delta$ 와 가교도는 상관도가 매우 높은 직선의 관계를 보이기도 하나¹⁴ 본 실험에서는 20°C의 경우 실험치는 경화도와 비교적 좋은 직선의 관계를 보이고 있기 때문에 가교도 측정의 수단으로 신속한 방법인 동적 기계적 특성을 활용할 수 있을 것으로 생각된다.

겔분율과 동적 기계적 특성

점탄성 특성은 흔히 network 구조와 밀접한 관

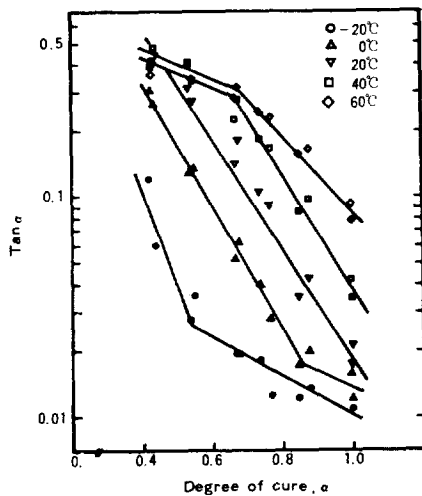


Fig. 6. $\text{Tan } \delta$ as a function of degree of cure measured at several temperatures for the samples isothermally cured at 80°C (open symbol) and 90°C (filled symbol).

계를 갖는다. 가교 밀도 외에도 가교에 참여하지 못하고 매달려 있는 dangling chains 이나 loop 등의 존재에 따라서 긴 시간에서의 응력 이완 거동등이 현격히 달라지게 된다.^{15,16} 본 란에서는 network의 미세 구조에 민감한 겔 분율과 동적 기계적 특성과의 관계를 검토하였다.

겔분율과 T_g 와의 관계를 Fig. 7에 나타내었는데 겔분율을 추출 실험을 시행한 상온의 온도를 경계로, T_g 는 기울기를 달리하면서 경화도 즉 겔분율 증가에 따라 상승함을 보여준다. 이 사실은 이미 보고된⁶ 겔분율과 경화도의 관계에서 기울기가 달라지는 경화도 0.8부근을 유리상이 시작되는 점으로 해석했던 것을 지지하고 있다. 겔상에서 유리상으로 이동되면 겔분율을 증가에 따른 T_g 의 증가는 급격해지고, 경화온도에 따른 열이력의 영향도 줄어들게 된 것이다.

Fig. 8과 Fig. 9에는 G' 과 $\text{Tan } \delta$ 를 겔분율의 함수로 도시하였다. 탄성율이 $10^{10} \text{ dyne/cm}^2$ 이상인 유리영역이나, 겔분율이 0.87을 넘는 상온에서 유리 상태인 영역을 나누어서 검토하면 각 구간에서 비교적 직선적으로 실험치들이 증가되고 있으며, 또한 겔분율 측정 온도와 동일한 온도에서 측정된 G' 값은 전 범위의 겔분율에서 직선적으로

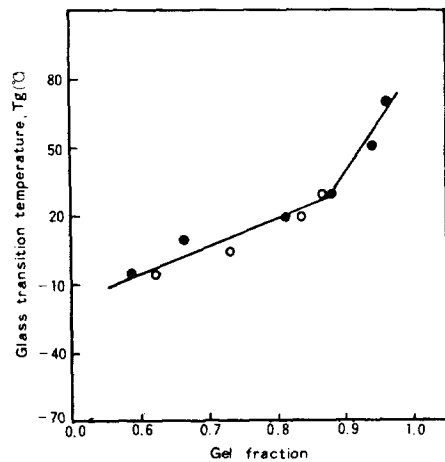


Fig. 7. T_g as a function of gel fraction for the samples isothermally cured at 80°C (open symbol) and 90°C (filled symbol).

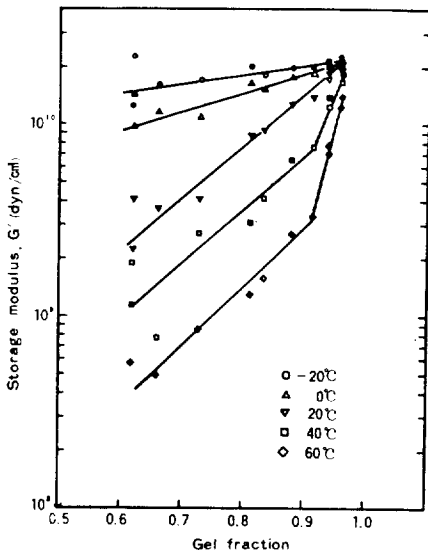


Fig. 8. Storage modulus G' as a function of gel fraction measured at several temperatures for the samples isothermally cured at 80°C (open symbol) and 90°C (filled symbol).

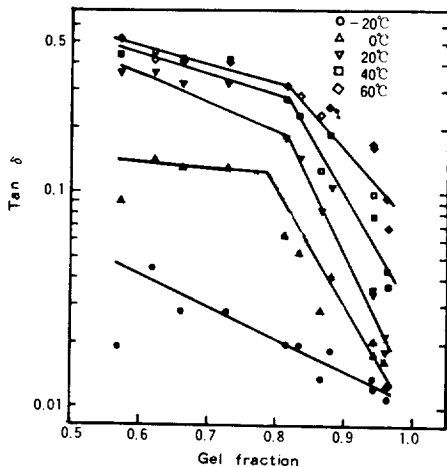


Fig. 9. $\tan \delta$ as a function of gel fraction measured at several temperatures for the samples isothermally cured at 80°C (open symbol) and 90°C (filled symbol).

증가 하였다. 본 실험에서 택한 두께가 얇은 시편의 경우 경화온도에 따른 동적 기계적 특성의 변화는 나타나지 않았다. 그러나 두께가 5mm인 시편의 등온 경화온도에 따른 G' 과 $\tan \delta$ 차이는

예비실험 결과 유의성 있게 나타났다. 그 이유는 두꺼운 시편의 경우 실질적으로 등온과정이 유지될수 없으며⁵ 국부적 morphology 변화가 수반되기 때문이다 앞으로 본 연구실에서는 두께 변화에 따른 경화반응 및 제반 특성을 규명할 예정이다.

결론

등온 과정에서 부분적으로 경화된 불포화 폴리에스테르 수지의 동적 기계적 특성을 측정할 결과는 다음과 같이 요약될 수 있다.

1) 저장 탄성율 G' 은 겔 상에서 유리상으로 바뀌는 경화도에서 기울기 변화가 있어서 상전이를 관측할 수 있었다.

2) 경화도가 증가할수록 유리전이 온도는 선형적으로 증가되었으며 Di Benedetto가 제안한 식을 잘 따르고 있어서 경화반응은 전체적으로 확산보다는 속도론적 지배를 받아 진행됨을 알 수 있었다. 그리고 경화반응 온도는 측정된 유리전이 온도보다 경화도에 관계없이 훨씬 높게 나타났으므로 위 사실을 지지하고 있다.

3) 경화 반응 온도의 영향은 두께가 얇으므로 등온과정이 유지될 경우 무시할 수 있었으나, 겔상에서는 측정치들의 분산에 의한 차이와 중첩되어 동적 기계적 특성과 경화도 및 겔분율과의 상관도가 낮아졌다.

감사: 본 연구의 수행에 연구비를 지원해준 한국 과학재단에 감사드립니다.

참고 문헌

1. R. E. Cohen, S. D. Seveson, C. U. Yu, and J. E. Mark, *Macromolecules*, **10**, 633(1977).
2. B. Kolotisko, A. Keller, M. Litt, E. Bear, and A. Hilther, *ibid*, **19**, 1207(1986).
3. P. G. De Gennes, *ibid*, **19**, 1245(1986).
4. R. Miller and C. W. Macosko, *ibid*, **9**, 206

- (1976).
5. S. H. Shin, M. H. Suh, S. H. Lee, J. E. Yie, and J. W. Lee, *J. KICChE*, **25**, 522(1987).
 6. S. H. Lee, G. J. Lee, and M. H. Suh, *Polymer (Korea)*, **11**, (1987) in press.
 7. L. E. Nielsen, *J. Macromol. Chem.*, **C3**, 69 (1969).
 8. J. H. Gibbs and E. A. Dimarzio, *J. Chem. Phys.*, **28**, 373(1958).
 9. C. Feger and W. J. Macknight, *Macromolecules*, **18**, 280(1985).
 10. J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of polymers", 3rd ed., Wiley, New York, 1980.
 11. C. S. Chem and G. W. Paehlein, *Polymer Eng. & Sci.*, **27**, 788(1987).
 12. P. G. De Gennes, "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell Univ. Press, Ithaca. N.Y., 1979.
 13. E. L. Rodriguez, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 881 (1983).
 14. L. E. Nielsen, *ibid*, **8**, 571(1964).
 15. J. G. Curro, D. S. Pearson, and I. Nelfand, *Macromolecules*, **18**, 1157(1985).
 16. R. Nossal, *ibid*, **18**, 49(1985).