

열경화성 수지의 온도에 따른 경화도와 비열(C_p) 변화

신동우*[†] · 황성순* · 이호성** · 김진원** · 최원종*

The Change of Degree of Cure and Specific Heat Capacity According to Temperature of Thermoset Resin

Dong-Woo Shin*[†], Seong-Soon Hwang*, Ho-Sung Lee**, Jin-Won Kim**, Won-Jong Choi*

ABSTRACT: This paper presents the cure kinetics studies on the cure reaction of thermosetting resin. Above all, change in degree of cure and specific heat capacity according to temperature are observed using DSC and MDSC. The results are analyzed by cure kinetics and specific heat capacity model. Glass transition temperature was also measured to apply to the specific heat capacity model. Model parameters were gained from the modeling result. As a result, behavior of specific heat capacity can be calculated mathematically.

초 록: 본 논문에서는 복합재료 제조공정 중 온도에 따른 경화 반응을 이해하고 열분석을 수행하였으며, 이 결과를 바탕으로 온도에 따른 수지의 경화도 및 비열의 변화를 수식화하였다. 온도에 따른 경화도와 비열은 DSC와 MDSC (Modulated DSC)를 활용하여 측정하였다. DSC와 MDSC 분석은 Isothermal과 Dynamic 조건으로 수행하여 Cure Kinetics, 유리전이온도 및 비열을 측정하고, 회기 분석 방법을 이용하여 물성거동을 수학적으로 모델링하였다.

Key Words: 경화도(Degree of Cure), 비열(Specific Heat Capacity), 열경화성수지(Thermoset), DSC, MDSC

1. 서 론

항공사들은 항공기의 중량절감을 통해 연료효율을 향상시키고 탄소배출량을 줄이기 위하여 수십 년간 항공기에 사용되는 복합재료의 비율을 꾸준히 증가시켜 왔다.

Boeing사의 B787의 경우 전체 무게의 50%까지 복합재료를 사용하였으며, Airbus사의 A350의 경우 총 중량의 53%까지 복합재료를 적용하였다. 또한 최근 들어 항공기 제작 업체들뿐만 아니라 자동차 업계에서도 같은 이유로 차체에 복합재료를 적용하고 있다. 이와 같이 복합재료의 사용이 확대되면서 경화과정에서 일어나는 다양한 문제점들을 파악하고 해결하여 높은 치수 안정성 및 균일

한 물성을 갖는 성형공정을 확보하려는 노력이 계속되고 있다.

열경화성 수지의 경화는 가교반응에 의한 망목구조 형성에 따라 나타나며, 이에 따라 A, B, C-stage 상태 및 Glassy, Rubbery 상태로의 변화를 포함한다. 이러한 변화는 복합재료 구조물 및 수지의 물성변화에 영향을 미치며 공정의 주요 변수가 된다.

이러한 공정 변수는 열분석을 통하여 측정되고 수식화하여 최종 성형품에서 발생할 수 있는 문제를 예측, 방지하는데 이용된다. 본 연구에서는 주요 열적 특성 중 하나인 비열(C_p)과 경화도가 온도에 따라 어떻게 변화하는지 관찰하고 이를 예측 가능하도록 수학적으로 모델링하였다.

Received 12 June 2015, received in revised form 25 June 2015, accepted 25 June 2015

*Korea Aerospace University

*[†]Korea Aerospace University, Corresponding author (E-mail: ksdu@lycos.co.kr)

**Korea Aerospace Research Institute

2. Theoretical Background

2.1 DSC and MDSC

다양한 분야에서 열분석의 도구로 자주 사용되는 시차 주사열량계(DSC, Differential Scanning Analysis)는 시료와 기준물질에 같은 온도를 가하면서 나타나는 heat flow의 차이를 측정하며, 이를 통해 발생되거나 소모되는 에너지를 분석하여 특정온도와 시간에서 재료가 나타내는 흡열 또는 발열 특성을 확인할 수 있다. DSC에 사용되는 일반적인 식은 다음과 같다.

$$\frac{dH}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} \quad (1)$$

여기서 dH/dT 는 Heat flow rate를 나타내며 C_p 는 시료의 비열, dT/dt 는 승온 속도이다. 이 식을 통하여 반응열뿐만 아니라 이미 비열을 알고 있는 기준시료만 있으면, 기준시료와 관찰하고자 하는 시료를 동일한 승온 조건에서 실험하여 그 결과를 비교하면 반응열뿐만 아니라 재료의 비열까지 계산이 가능하게 된다.

하지만 수지의 반응은 특정 온도를 유지해 주는 등온조건에서도 일어나기 때문에 일반적인 DSC는 이러한 등온 환경에서 반응이 일어날 때의 비열 측정이 불가능하다는 한계가 있다. 이를 개선한 것이 MDSC(Modulated DSC)이다. MDSC는 Fig. 1에 나타낸 것과 같이 온도를 직선이 아닌 주기를 주는 sin 함수 형태로 조절 할 수 있어서 등온 과정에서의 비열도 계산해 낼 수 있으며, 승온 조건에서도 일반 DSC 처럼 기준시료, empty pan을 모두 scanning 한 후 비교하여 계산할 필요없이 한번의 측정만으로 비열을 얻을 수 있어 효율적이다. 이는 아래와 같은 식으로 나타낸다.

$$\frac{dT}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(T, t) \quad (2)$$

$$\frac{dT}{dt} = \beta + A_T \omega \cos(\omega t) \quad (3)$$

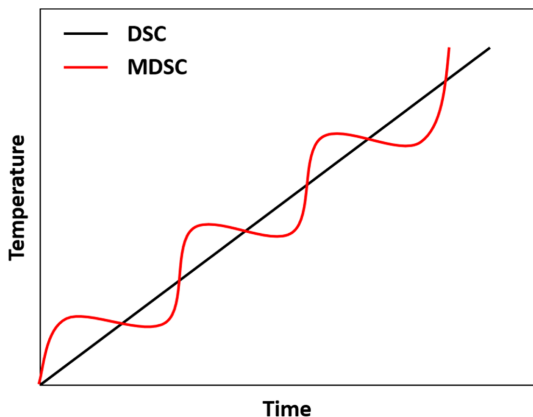


Fig. 1. Heat-up of DSC & MDSC

여기서 T 는 온도, t 는 시간 β 는 선형 승온속도, A_T 는 조정된 진폭($^{\circ}\text{C}$), ω 는 각 진동수이다.

2.2 Cure Kinetics Modeling

열경화성 수지의 경화는 Base Resin과 Hardener가 가교반응을 일으켜 삼차원 망목구조를 이루는 현상을 의미한다. 이 과정에서 발열반응이 일어나게 되는데, 이를 통하여 경화과정을 이해 할 수 있으며 결과를 통해 경화도를 구할 수 있다. 이 경화도에 따라 수지의 특성이 달라지게 된다.

이러한 수지의 발열반응을 알아보기 위한 방법으로 Dynamic 방법과 Hold-Ramp 방법이 있다. Dynamic 방법은 경화가 일어날 수 있는 온도까지 시료를 일정한 속도로 가열하면서 그 과정에서의 반응을 분석하는 법이며, Hold-Ramp 방법은 경화반응이 일어나는데 충분한 온도를 특정 시간 동안 유지하며 이때의 반응열을 확인하고 이를 급격히 냉각 시킨 후 다시 한번 일정한 속도로 승온 시키는 과정에서의 잔류 반응열을 분석하는 방법이다. 이는 아래의 식을 통하여 구해진다.

$$\alpha = \frac{1}{H_R} \int_0^t \left(\frac{dq}{dt} \right) dt \quad (4)$$

$$\alpha = \frac{\Delta H_C}{\Delta H_R} \quad (5)$$

여기서 α 는 경화도, dq/dt 는 발열량비(Rate of heat generation)이며 H_R 은 경화과정에서의 총 발열량이다.

Johnston[1]은 열경화성 수지의 초기 경화반응은 화학반응이 우세적이며 수지가 어느 정도까지 경화한 후에는 확산 반응의 영향을 더 크게 받는다고 설명하였으며, 이 과정을 수학적으로 표현하였다. Johnston이 제시한 모델은 다음과 같다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{K \alpha^m (1-\alpha)^n}{1 + \exp\{C[\alpha - (\alpha_{CO} + \alpha_{CT})]\}} \quad (6)$$

$$K = A \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right) \quad (7)$$

여기서 m, n, A 는 상수, t 는 시간, α 는 경화도, ΔE 는 활성화 에너지, R 은 기체상수, T 는 온도를 나타낸다.

2.3 Glass Transition Temperature

일반적으로 물질에 열이 가해지면 고상에서 액상으로 상이 변한다. 하지만 Epoxy와 같은 열 경화성 플라스틱은 상온에서는 B-stage 상태로 존재하다가 열이 가해지면서 점점 점도가 감소하여 A-stage 상태가 되며, 계속해서 열이 가해져서 특정 온도에 도달하게 되면 Hardener와의 반응으로 B, C-Stage로 변하게 된다.

고상으로 상이 변하기 전에, 얽혀있는 고분자 사슬의 영향으로 유리의 성질을 나타내는 전이구간이 발생한다. 이때의 온도를 유리전이온도(T_g)라 하며 고분자물질을 구성하는 결정형 영역과 무정형 영역 중 무정형 영역의 열적 활성화에 의해 나타나는 현상으로 알려져 있다. 이 영역에서는 탄성률이 급감하며 엔탈피와 저장 탄성률 또한 변화한다. 정량적으로는 Long-range 분자운동이 가능한 상태로 전이가 일어나는 온도를 의미한다.

Nielson[5]은 유리전이온도를 표현하는 식으로 아래 DiBenedetto Equation을 제안하였으며, 이는 현재 가장 보편적으로 경화도에 따른 유리전이온도를 표현하는 식으로 쓰인다.

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g\infty} - T_{g0}} = \frac{\lambda\alpha}{1 - (1 - \lambda)\alpha} \quad (8)$$

여기서 T_{g0} 는 경화가 일어나지 않은 수지의 유리전이온도를 의미하며, Sindee[7]와 Daniel[8]에 따르면, λ 는 이론적으로는 경화가 진행되지 않은 유리전이 영역에서의 등압 비열 변화와 경화가 완료된 그물구조의 등압 비열 변화의 비를 의미하지만 실험적으로 오차가 커서 단순한 상수 값으로 본다.

2.4 Specific Heat Capacity Modeling

비열이란 단위물질의 온도를 1°C 올리는데 필요한 열량으로, 보통 재료마다 고유한 상수값을 갖는다. 하지만 Epoxy와 같은 열경화성 수지의 경화는 Base Resin과 Hardener가 가교반응을 일으켜 삼차원 망목구조로 변하는 과정이기 때문에 비열 또한 이러한 상의 변화에 영향을 받아 변하게 되며, 추가적으로 경화반응이 진행되는 온도에서는 경화도와 그 경화도에 따른 유리전이 온도에도 영향을 받게 된다[2,3]. 이러한 비열의 변화는 Ali Shakarami[7]에 의해 아래 모델 식으로 표현되었다. 이 모델은 Fig. 2에 나타난 것과 같이 경

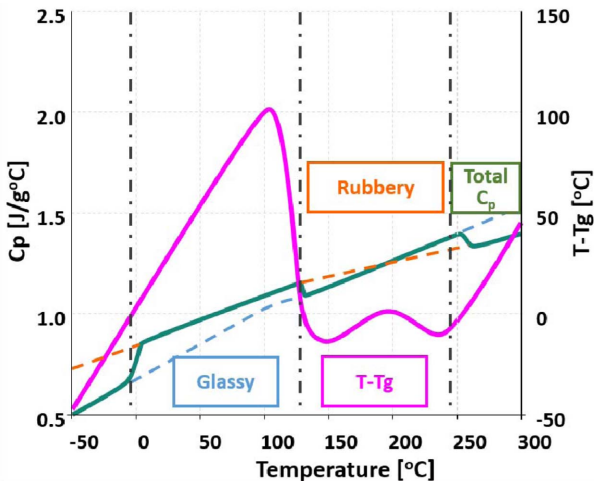


Fig. 2. Specific heat capacity model

화전과 완전경화상태에서, 고무상에서 유리상 범위까지 온도에 따른 비열의 변화를 모두 표현한다.

$$C_{pr0} = s_{r0}T + c_{r0}$$

$$C_{pr\infty} = s_{r\infty}T + c_{r\infty}$$

$$C_{pg0} = s_{g0}T + c_{g0}$$

$$C_{pg\infty} = s_{g\infty}T + c_{g\infty} \quad (9)$$

$$C_{pr} = (1 - \alpha)C_{pr0} + \alpha C_{pr\infty}$$

$$C_{pg} = (1 - \alpha)C_{pg0} + \alpha C_{pg\infty} \quad (10)$$

$$C_p = C_{pr} + \frac{C_{pg} - C_{pr}}{1 + \exp(k(T - T_g) - \Delta T_c)} \quad (11)$$

여기서 r 은 고무상, g 는 유리상을 의미하며 s_{ij} , c_{ij} 는 모두 상수, k 는 형태에 관한 변수, T 는 온도, T_g 는 유리전이온도, ΔT_c 는 유리화 시의 온도와 유리전이온도의 차이이다.

3. 실험방법

본 연구에서는 Carbon/Epoxy Prepreg를 ASTM E968[9]에 따라 시차주사열량계(DSC, TA Instruments Q2000)를 사용하여 수행하였으며, 알루미늄 팬에 약 5 mg의 시료를 밀봉하고 질소분위기에서 온도를 -50°C에서 300°C까지 5°C/min의 속도로 증가시키면서 측정되는 반응열을 계산하였다.

또한, 10개의 시료를 일정시간 동안 70°C에서 160°C까지 10°C 간격으로 각각 다른 등온 조건에서 Heat Flow의 변화가 나타나지 않을 정도의 충분한 시간 동안 노출시킨 후 급랭시켰다. 냉각시킨 시료를 다시 5°C/min의 속도로 가열하여 이때의 heat flow와 잔류경화열을 통하여 경화도와 유리전이온도를 구하였다.

비열을 모델링 하는 데에는 특정온도에서의 유리전이온도뿐만 아니라 연속적인 구간의 유리전이온도가 필요하다.

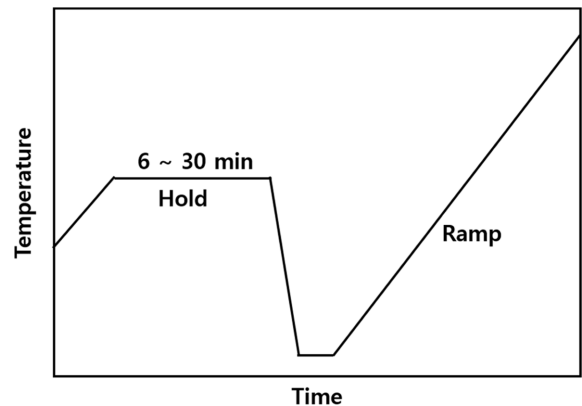


Fig. 3. Interrupted Test

이를 확보하기 위하여 Fig. 3의 조건과 같이 120°C에서 6, 8, 10, 12, 14, 16, 20, 30분 동안 경화반응을 진행시킨 후 급랭하는 Interrupted Isothermal Test를 수행하여, 120°C에서 유지 시간에 따른 경화도의 시료를 얻고 이를 다시 Dynamic Scanning하여 나온 결과를 통해 경화도와 유리전이온도의 관계를 측정하였다. 이렇게 구해진 경화도에 따른 유리전이온도를 Dibenedetto Equation을 사용하여 모델링 하여 수학적식을 도출 한 후 이 결과를 다시 A. Shakarami가 제안한 식에 적용하였다.

비열은 DSC의 Modulate 기능을 사용하여 측정하였으며, 데이터의 신뢰도를 높이기 위하여 충분한 온도까지 측정을 수행하여 경화반응이 완료된 시료를 다시 한번 같은 조건으로 가열하고 두 결과에서 경화가 모두 끝난 온도구간의 비열끼리 비교하였다.

마지막으로, 일련의 과정을 거쳐서 구한 모델 파라미터들을 이용하여 수학적으로 비열을 계산하고 이를 실제 실험값과 비교하였다.

4. 실험결과 및 고찰

온도가 올라감에 따라 경화가 진행되면서 발생하는 비열 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 또한 MDSC를 통해 측정된 데이터의 신뢰성을 확보하기 위하여 같은 온도 조건에서 경화가 완료된 시료를 가열하였다. 그 결과 경화가 완료된 지점에서 비열은 두 조건 모두에서 일치함을 확인할 수 있었다.

가열과정에서 Fig. 5와 같이 Turi[6]가 제시한 형태의 유리전이온도를 확인할 수 있었으며, 이 유리전이온도는 경화도가 증가함에 따라 증가하는 양상을 보였다.

시료를 각각의 다른 등온조건에 노출시킨 후 다시 가열한 Hold-Ramp 방법에서 Ramp 영역의 Dynamic Heat Flow를 Fig. 6에 나타내었으며, 경화도에 따른 유리전이온도의

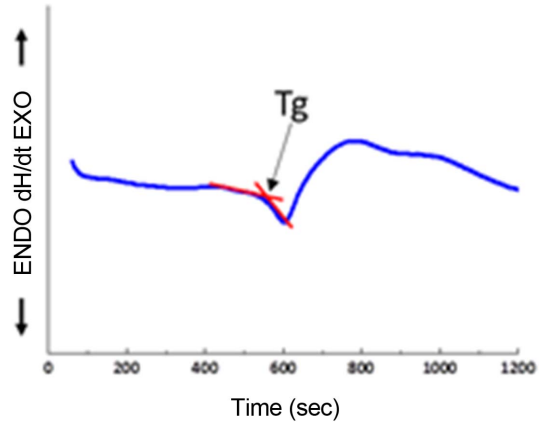


Fig. 5. Glass Transition Temperature

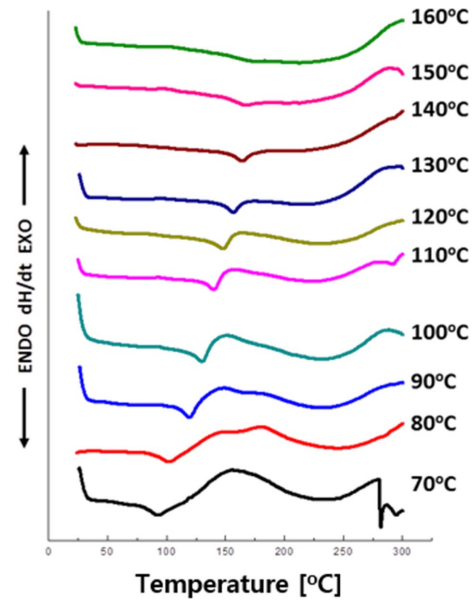


Fig. 6. Dynamic Heat Flow

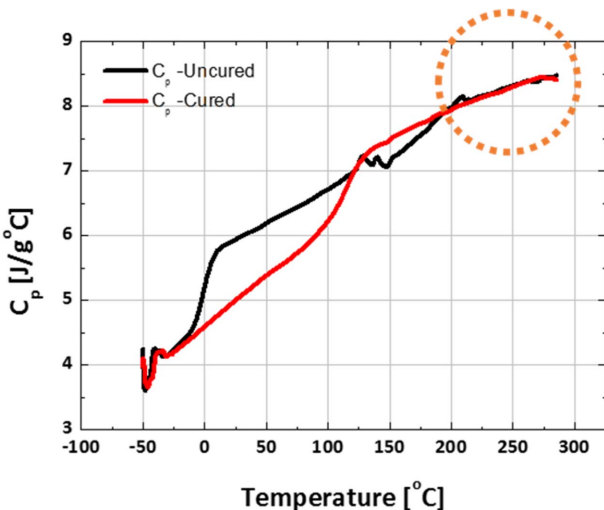


Fig. 4. Change of Cp during the heating

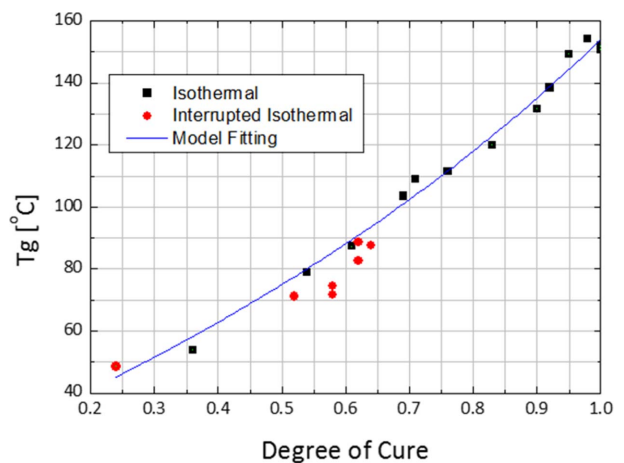
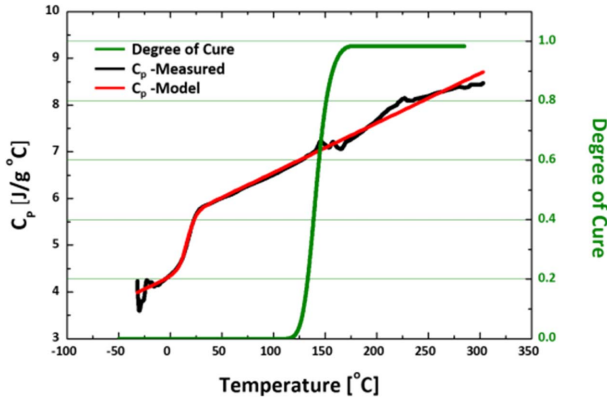


Fig. 7. Model of Glass Transition Temperature

Table 1. Parameter value of Dibeneditto model

Parameter	Value
T_0	0.59
T_∞	152.62
λ	0.87

**Fig. 8.** C_p and Degree of Cure behavior with Temperature**Table 2.** Parameter value of C_p model

Parameter	Value	Parameter	Value
S_{r0}	0.0102	C_{r0}	5.6810
$S_{r\infty}$	0.0065	$C_{r\infty}$	6.6860
S_{g0}	0.0179	C_{g0}	4.6859
$S_{g\infty}$	0.0168	$C_{g\infty}$	4.6225
k	0.02	ΔT_C	-0.32

실험값과 모델링 결과를, Fig. 7에 나타내었다. 또한 Table 1에 유리전이온도 모델링을 통해 도출한 모델 파라미터들을 표시하였다.

Fig. 8에 온도에 따른 비열의 측정값 및 모델링 결과를 온도에 따른 경화도 변화와 함께 나타내었다. 비열의 모델링은 Shakarami가 제안한 식을 활용하여 수행하였다.

경화도는 120°C부터 160°C까지 급격하게 증가하여 반응이 완료된 이후에는 일정하게 유지되었다.

결과로부터 실험에 사용된 Epoxy 수지는 120°C 이상에서 경화반응이 시작되어 160°C에서 반응이 완료된 것을 확인

할 수 있었으며, 모델링 결과로부터 Table 2와 같은 파라미터들을 도출할 수 있었다. 이를 통하여 경화반응이 진행됨에 따라 비열이 어떻게 변하는지 확인하고 이를 수학적으로 표현하는 모델을 확보할 수 있었다.

후 기

본 연구는 국토부의 항공기술연구사업(소형항공기용 국산 복합재료 데이터베이스 구축 및 공유시스템 개발)의 지원을 받아 진행되었으며 이에 감사 드립니다.

REFERENCES

1. Johnston, A.A., An Integrated Model of the Development of Process-induced Deformation in Autoclave Processing of Composite Structures (Doctoral Dissertation), University of British Columbia, Canada, 1997.
2. Meng, Y. and Simon, S.L., "Relation between Mobility Factor and Diffusion Factor for Thermoset Cure", *Thermochimica Acta* Vol. 437, No. 1, 2005, pp. 179-189.
3. Van der Plaats, G., "A Theoretical Evaluation of a Heat-flow Differential Scanning Calorimeter", *Thermochimica Acta*, Vol. 72, No. 1, 1984, pp. 77-82.
4. Daniel, J.O. and Scoot, R.W., "Cure Kinetics, Gelation, and Glass Transition of a Bisphenol F Epoxide", *Polymer Engineering and Science*, Vol. 43, No. 4, 2003.
5. Nielsen, Lawrence E., "Cross-linking-effect on Physical Properties of Polymers", (1969): 69-103. Turi, Edith. *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic Press., Brooklyn, NY, 1981.
6. Sindee, L.S., Gregory, B.M., and Oliver, S., "Modeling the Evolution of the Dynamic Mechanical Properties of a Commercial Epoxy During Cure after Gelation," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 76, 2000, pp. 495-508.
7. Daniel, J.O. and Scoot, R.W., "Cure Kinetics, Gelation and Glass Transition of a Bisphenol F Epoxide," *Polymer Engineering and Science*, Vol. 43, No. 4, 2003.
8. ASTM Standard E 968, 2002, Standard Practice for Heat Flow Calibration of Differential Scanning Calorimeters ASTM International, PA, 2012, DOI: 10.1520/E0968-02R14.
9. Dykeman, D., *Minimizing Uncertainty in Cure Modeling for Composites Manufacturing* (Doctoral dissertation), University of British Columbia, Canada, 2008.