

DGEBA/NMA/2,4,6-tris(dimethylaminomethyl)phenol 시스템의 경화거동 및 Morphology

김민영*·김성호*·최영선*·김원호*·황병선**

Curing Behavior and Morphology of DGEBA/NMA/ 2,4,6-tris(dimethylaminomethyl)phenol System

Minyoung Kim, Sungho Kim, Youngson Choe, Wonho Kim, Byungsun Hwang

Key Words: Epoxy, Anhydride, DSC, temperature scan, isothermal scan, secondary phase

Abstract

The investigation of cure kinetics and morphology studies on DGEBA/PEI/Anhydride system were performed by differential scanning calorimetry and scanning electron microscopy. Autocatalytic kinetics model was applied by isothermal scan test. Ozawa method and Kissinger method was applied by temperature scan.

Activation energy was 95kJ/mol for neat DGEBA/NMA, 120kJ/mol for DGEBA/PEI(10p.h.r.)/NMA. The generation of secondary phase of PEI was observed and its size was grown up by increasing contents of PEI.

기호설명

x = conversion
 x_f = final conversion
 x_c = critical cure conversion
 C = constant for diffusion control
 k, k_1, k_2 = reaction constant
 A = pre-exponential term
 E_a, E_{a1}, E_{a2} = activation energies
 T_p = maximum peak temperature
 T_i = isoconversional temperature
 ϕ = temperature scan rate
 R = ideal gas constant = 8.314J/mol·K
 n, m = reaction orders

1. 서론

에폭시 수지는 우수한 열적, 기계적, 전기적 성질을 가지고 있어 여러 분야에서 다방면으로 사용되고 있다. 그러나 에폭시 수지의 가장 큰 단점인 파괴 취약성으로 인해 사용에 많은 제약이 따르고 있다. 특히 에폭시는 항공기 재료와 같은 고성능 복합재료나 프린트 배선판, IC 봉지재와 같은 전자재료 등의 첨단 기술 분야에 그 사용 범위가 확대됨에 따라서 강인성과 내열성이 더욱 요구되고 있다.

에폭시의 강인성을 증대시키는 방법은 반응성 고무를 첨가하는 법, 딱딱한 입자를 첨가하는 방법등 여러 가지가 개발되었으나 기타 열적, 기계적 물성이 나빠져 현재는 열가소성 수지를 첨가하여 에폭시 수지를 상분리 시키는 방법이 많이 연구되고 있다.

열가소성 수지를 첨가하여 에폭시 수지를

* 부산대학교 화학공학과

** 한국기계연구원 재료공정연구부

강인화 하는 방법은 주로 PES나 PEI등과 같은 고성능 엔지니어링 플라스틱이 주로 사용되며, 그 제조 공정에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 특히 PEI 첨가에 대한 연구는 Girard-Reydet등과 M.C. Chen등이 PEI를 첨가함에 따라서 기타 기계적, 열적 물성 저하 없이 파괴인성 강도가 증가하였다고 보고하였다.

본 연구에서는 기존에 많이 연구되었던 PEI/Epoxy/Amine 시스템과는 달리 PEI/Epoxy/Anhydride system에서의 경화 거동을 살펴보고 PEI 첨가량에 따른 morphology를 평가하였다.

2. 실험

2.1 재료

Epoxy는 DGEBA(diglycidyl ether of bis-phenol A)계인 YD128을 사용하였으며 경화제는 NMA(nadic maleic anhydride)계인 KBH-1085를 사용하였다. 촉매는 2,4,6-tris(dimethyl aminomethyl)phenol계인 KH-30을 사용하였다. YD128, NMA, KH-30 모두 국도화학에서 공급받았으며, PEI는 GE사의 ULTEM 1000을 사용하였다

2.2 블렌드공정

먼저, PEI를 dimethylene chloride에 10 wt% 용해하였다. 그리고, PEI 용액에 DGEBA를 투입한 후 5000 rpm정도의 고속교반을 30분간 실시하였다. 교반된 PEI/DGEBA용액을 회전식 진공증발기에 넣고 80°C에서 24시간 진공상태에서 dimethylene chloride를 제거한 후 three roll mill에서 경화제와 촉매를 투입하여 60분간 블렌드 하였다.

2.3 열분석

Kinetic 분석을 위하여 DSC는 Perkin-Elmer사의 Pyris 1를 사용하였으며 질소 분위기 하에서 실험을 실시하였다. Isothermal scan test는 120°C, 130°C, 140°C에서 각각 실시하였으며 시료를 투입하고 반응이 일어나지 않는 90°C에서 원하는 온도까지 급상승 시켜서 측정하였다.

2.4 Kinetics Model

2.4.1 Temperature Scan Test

DSC의 온도 상승 속도를 5°C/min, 10°C/min, 15°C/min로 하여 temperature scan test를 실시하였다. 이 데이터로부터 isoconversion 조건에서 Ozawa Method인 (1)식을 이용하여 활성화 에너지를 구하였다. 이 식은 모든 모델식에 잘 맞는 것으로 보고되어져 있다.

$$E \approx \frac{-R}{1.052} \frac{\Delta \ln \Phi}{\Delta(1/T_i)} \quad (\text{all reaction}) \quad (1)$$

또다른 분석법으로 Kissinger method를 이용하였으며 식은 다음과 같다.

$$\frac{d \ln(\Phi/T_p)}{d(1/T_p^2)} = -\frac{E_a}{R} \quad (2)$$

위의 두 식으로부터 활성화 에너지를 각각 구할 수 있었다.

2.4.2 Isothermal scan test

120°C, 130°C, 140°C의 등온조건을 적용하여 kinetics를 분석하였다. DSC로부터 얻어진 x와 dx/dt 데이터로부터 다음 모델식을 각각 적용하였으며 non-linear regression으로부터 각 파라미터들을 계산하였다.

Autocatalysation Model :

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2 x^m)(1-x)^n \quad (3)$$

$$\frac{dx}{dt} = kx^m(1-x)^n \quad (4)$$

Diffusion Control Model :

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2 x^m)(1-x)^n f(x) \quad (5)$$

$$f(x) = \frac{1}{1 + \exp(C(x-x_c))} \quad (6)$$

3. 실험결과

3.1 Temperature Scan Test

Ozawa method로 분석한 결과, 전화율이 증가함에 따라서 활성화 에너지가 증가하였다. (Fig.1) 그리고, DGEBA 단독 시스템과 PEI 5 p.h.r의 경우 거의 비슷한 값을 나타내었으며 PEI 10 p.h.r 시스템은 활성화 에너지가 약 10%

이상 증가하였다. 이는 PEI의 상이 구상으로 형성되면서 생기는 반응 저해 효과로 볼 수 있다.

최대 전화율의 온도로 분석하는 Kissinger method를 적용한 결과 DGEBA 단독 시스템에서는 활성화 에너지가 94.462kJ/mol이었으며 PEI를 5, 10 p.h.r 첨가함에 따라서 97.927kJ/mol, 98.539kJ/mol로 증가하였다. 그러나 Ozawa method에서 10 p.h.r에서의 큰 증가는 나타나지 않았다.

3.2 Isothermal scan test

3.2.1 Kinetics Parameters

(3)식을 이용하여 각 시스템의 반응 상수를 구한 결과 DGEBA 단독 시스템의 반응 차수는 약 2 정도의 값을 가졌으며 PEI를 첨가함에 따라서 반응차수가 증가하여 총괄 반응 차수(m+n)은 3차에 가깝게 증가하였다. k_1 과 k_2 의 값도 PEI의 양이 증가함에 따라서 증가하였다. 활성화에너지는 E_{a1} 은 약 80kJ/mol ~90kJ/mol, E_{a2} 는 약 100kJ/mol~140kJ/mol의 값을 나타내었다.

(4)식을 이용한 결과에서 반응상수와 차수는 (3)을 적용한 결과와 비슷한 경향을 나타내었다. 활성화 에너지는 Ozawa Methode와 Kissinger Methode에서의 결과와 유사한 값을 나타내었다.

3.2.2 Diffusion Model의 적용

(5)식과 (6)식을 이용하여 diffusion model을 적용한 결과, DGEBA 단독 시스템의 최종전화율 (α_f)은 높게 나타났으며 PEI를 첨가함에 따라서 최종 전화율은 낮은 값을 나타내었다. 최종 전화율은 경화가 진행됨에 따라 PEI의 이차상 형성에 의해 경화반응이 더 이상 진행하지 않는 전화율이며, PEI rich phase가 형성되어 경화가 어려워지기 때문이다. DGEBA/PEI 5p.h.r 시스템에서의 시간-전화율 관계(Fig.2)와 diffusion control function $f(x)$ 를 Fig.3에 나타내었다.

3.3 Morphology 평가

각 시스템의 morphology를 관측한 결과, PEI를 첨가하였을 때 상분리가 일어났으며, PEI의 양이 증가할수록 이차상의 크기가 증가하였다. 따라서 앞선 kinetics 분석에서 PEI의 양이 증가할수록 활성화 에너지가 증가한 경향을 유추할 수 있다. (Fig. 4)

4. 결론

DGEBA에 PEI를 첨가함에 따라서, temperature scan을 이용한 Ozawa method와 Kissinger method를 적용한 결과 활성화에너지는 증가하는 경향을 나타내었다. Isothermal scan을 이용하여 autocatalization model을 적용한 결과 반응차수와 반응상수가 증가하였으며 temperature scan과 유사하게 활성화 에너지가 증가하였다. Morphology 평가를 통하여 상분리를 확인하였으며 PEI를 첨가함에 따라서 활성화 에너지가 증가하는 경향을 설명할 수 있었다.

후 기

본 연구는 국방과학연구소의 기초연구비 지원에 의한 결과임.(과제번호:ADD-00-09-01)

참고문헌

1. Chen C. Su and Eamor M. Woo, Polymer, Vol. 36, 2883~2892(1995)
2. C. C. Riccardi, J. Dupuy, R. J. J. Williams, Journal of Polymer Science:Part B:Polymer Physics, Vol.37, 2799~2805(1999)
3. R. J. Varley, J. H. Hodgkin, D. G. Hawthorne, G. P. Simon, D. McCulloch, Polymer, Vol. 41, 3425~3436(2000)
4. Soo-Jin Park, Min-Kang Seo, Jae-Rock Lee, Journal of Polymer Science:Part A:Polymer Chemistry, Vol. 38, 2945~2956(2000)

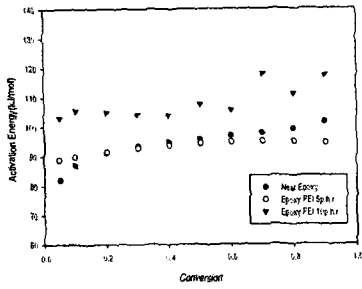


Fig. 1 Plot of activation energy versus fractional cure conversion.

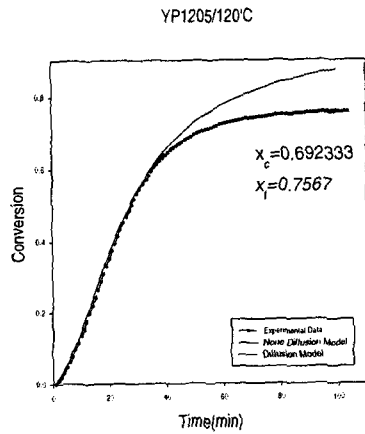


Fig.1 Cure conversion versus time plots for the DGEBA/PEI 5p.h.r System, isothermal scan 120°C test.

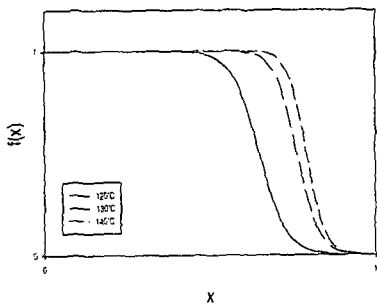
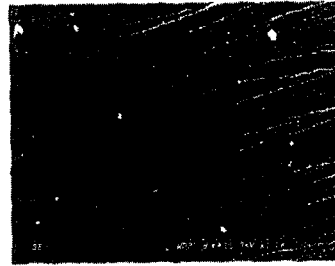
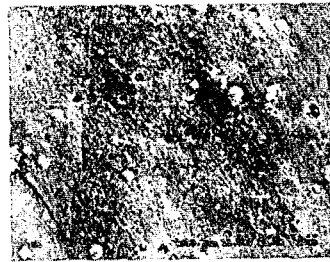


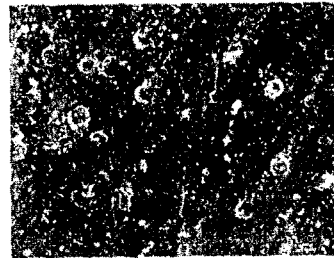
Fig.3 Plot of $f(x)$ versus fractional cure conversion for DGEBA/PEI 5p.h.r System



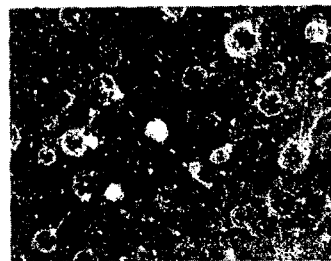
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig.4 Scanning electron micrographs of the DGEBA/PEI System with various PEI contents ;(a) Neat DGEBA, (b) DGEBA/PEI 5p.h.r (c) DGEBA/PEI 10p.h.r, (d) DGEBA/PEI 15p.h.r