

Amine Terminated Polyetherimide/에폭시 수지 시스템의 경화공정연구와 파괴인성에 관한 연구

김민영* · 이광기* · 김원호* · 황병선** · 김대식*** · 박종만***

A Study on the Curing Behavior and Toughness of Amine Terminated Polyetherimide/Epoxy Resin System

Minyoung Kim, Kwangki Lee, Wonho Kim, Byungsun Hwang, Dea-Sik Kim,
Joung-Man Park

Key Words: Curing, Epoxy Resin, Fracture Toughness

Abstract

The cure kinetics of blends of epoxy (DGEBA:diglycidyl ether of bisphenol A)/anhydride (NMA:nadic methyl anhydride) resin with synthesized amine terminated polyetherimide (AT-PEI) were studied using differential scanning calorimetry (DSC) and Dynamic Mechanical Analyzer(DMA) under isothermal condition to determine the reaction parameters and gel-vitrification behavior. The fracture toughness of AT-PEI 20phr/epoxy resin system was improved over 224% and 42.5% more than neat epoxy resin and commercial PEI/Epoxy Resin System.

1. 서 론

일반적으로 에폭시 수지는 열적·기계적특성 및 전기적인 특성이 우수하여 산업 전반에 널리 사용되고 있다. 그러나, 3차원적인 구조 형성으로 인해 파괴인성이 떨어지는 단점을 가지고 있다. 이러한 점을 해결하기 위하여 최근 수십년동안 많은 연구가 이루어져 왔다. 그 방법으로는 에폭시 수지에 반응성 고무를 도입하는 방법도 많이 연구되었으나 파괴인성 강도는 크게 증가하는 반면, 에폭시 수지의 우수한 열적 성질이 저하되는 단점을 가지고 있었다. 최근들어 열가소성 수지를 도입하는 방법이 많이 연구되어지고 있다.

이에 사용되는 대표적인 열가소성 수지로는 polyetherimide (PEI), polysulfone(PSu), polyethersulfone(PES)등이 있으며, 이들과 에폭시 수지와와의 블렌드물은 파괴인성의 향상과 동시에 열적 성질이 동시에 개선되는 장점을 가지고 있다. 본 연구에서는 dianhydride와 m-phenylene-diamine으로 합성되는, polyetherimide 말단에 amine 기를 도입한 새로운 열가소성 수지를 합성하고, 이를 이용하여 열가소성/에폭시수지/NMA 블렌드물의 경화특성을 DSC를 이용해 평가하여, 새로운 경화 메커니즘 식을 도입하고, 이에 따른 반응속도 및 반응차수를 구하였다. 또한 이 시스템의 파괴인성을 평가하여 neat epoxy resin과 상업적인 PEI/Epoxy 수지와 비교평가 하였다.

2. 실험

2.1 재료

Amine Terminated Polyetherimide를 합성하기 위하여 diamine은 4,4'-(4,4'-isopropylidene

* 부산대학교 화학공학과

** 한국기계연구원 재료공정연구부

*** 경상대학교 응용화학공학과

diphenoxy)bisphthalic anhydride를 사용하였으며, diamine으로는 m-phenylenediamine을 사용하였다. 용매로는 무수 NMP를 사용하였으며 모두 Aldrich사의 제품을 사용하였다. 에폭시수지와 경화제, 촉매는 국도화학에서 제공받은 DGEBA 에폭시 수지, nadic methyl anhydride, 2,4,6 tris-(dimethylaminomethyl)phenol을 정제하지 않고 사용하였다.

2.3 에폭시와의 블렌드

에폭시 수지/amine terminated polyetherimide blend는 epoxy neat resin과 합성된 at-PEI 5phr을 첨가하여 blend하였다. AT-PEI는 오븐에서 건조하여 수분을 제거한 후 dichloromethane에서 완전 용해시킨 후 에폭시 수지를 넣고 다시 약 2시간 정도 교반시켜 10 wt%의 AT-PEI solution을 제조하였다. 교반시킨 blend를 약 90℃의 온도에서 12시간정도 교반시켜 solvent를 제거시킨 후 진공상태에서 95℃의 온도로 24시간 방치하여 용매를 완전제거시켰다. 여기에 경화제 및 경화촉진제를 첨가하여 상온에서 2시간 정도 교반시켰다.

2.3 열분석 및 Kinetics 연구

Kinetic 분석을 위하여 DSC는 Perkin-Elmer사의 Pyris 1을 사용하였으며 동적 열분석을 통해 반응열을 계산하기 위하여 온도상승속도를 2.5℃/min, 5℃/min, 7.5℃/min, 10℃/min으로 질소 분위기 하에서 50℃~250℃범위의 dynamic DSC Test를 실시하였다. 등은 실험은 120℃, 130℃, 140℃에서 실시하였으며, 시간-경화도, 시간-반응속도 데이터를 얻을 수 있었다. 이를 이용하여 비선형 회귀법을 통해, 여러 가지 모델식을 이용하여 각각의 반응속도상수 및 반응차수를 계산하였다.

경화도 α 는 다음 식과 같이 계산할 수 있었다.

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{\infty}}$$

여기서 ΔH_t 는 시간 t 까지의 부분 반응열을 나타내며, ΔH_{∞} 는 2.5, 5.0, 7.5, 10℃/min의 상승속도로 동적 열분석을 실시한 전체반응열의 평균값을 의미한다. 위의 식을 이용하여 구한 시간-경화도의 데이터로부터 반응속도 $\frac{d\alpha}{dt}$ 를 계산하였

다.

2.3 시편제작

에폭시 경화는 80℃에서 2시간 동안 안정화시켰으며 120℃에서 2시간, 150℃에서 1시간경화 후 180℃에서 12시간 후경화시켰다. Fracture toughness는 ASTM E399에 의해 Three Point Bending Test를 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 에폭시 경화물의 등온열분석

DSC 분석을 통해 구한 에폭시 블렌드물의 시간-경화율 그래프는 Fig. 1과 같다. 전형적인 자가촉매반응의 형태의 그래프를 보여주고 있다. 처음에 급격히 전화율이 상승하다가 일정시간 이후로 고화되는 양상을 보여주고 있으며, AT-PEI의 양이 증가할수록 고화가 더욱 빠르게 진행되었으며, 최종경화율은 낮게 나타났다. 일반적인 에폭시/산무수물(경화제)/3차아민촉매의 블렌드 시스템에서의 경화거동 분석에서, 시간이 증가함에 따라 전화율이 급격히 증가하였음을 여러 연구를 통해 밝혀진 바 있었다. 이와 같은 등은 DSC 시험 결과를 토대로 일반적인 모델식을 적용하여 에폭시 수지의 반 경험적 경화 반응식에서 반응 상수들을 쉽게 산출할 수 있다. 일반적인 자가 촉매 모델은 현상학적인 접근에 근거를 둔 방정식으로 아민-에폭시 경화 시스템의 분석에 많이 이용되고 있다. 그 모델식은 다음과 같다.

$$r = \frac{da}{dt} = (k_1 + k_2 a^m)(1-a)^n$$

여기서, r 은 반응속도, α 는 전화율을 나타내며, k_1 과 k_2 는 반응속도상수를 나타낸다. 그리고 m , n 은 반응차수이며 $m+n$ 은 겉보기 총괄반응차수를 나타낸다.

확산 인자를 도입한 반응 속도식은 자유 부피에 근거하며 반응이 후기 단계에서의 경화반응 지연 현상을 설명하기 위하여 제안되었다. 이러한 확산 인자 $f(\alpha)$ 를 도입한 식을 나타내면 다음과 같다.

$$r = \frac{da}{dt} = (k_1 + k_2 a^m)(1-a)^n f(\alpha)$$

$$f(a) = \frac{1}{1 + \exp(C(\alpha - \alpha_c))}$$

여기서, C는 상수, α_c 는 critical conversion로서,

α_c 는 확산 효과가 50%되는, 확산 지배적인 지점이 시작되는 지점을 나타낸다.

식(4)를 본 시스템에 적용한 결과 에폭시-NMA 시스템이지만 3차아민의 영향으로 자가촉매반응 양상이 나타났으나, 실험값과 이론적인 값의 차이가 있었다. 식(4)는 본 시스템과 같이 등온경화시 두 개의 피크가 나타나는 시스템에서 적절하지 않음을 잘 알 수 있었다. 따라서, 이러한 시스템에서는 새로운 모델식이 필요할 것으로 생각되었다.

3.2 새로운 모델식 적용을 통한 경화거동분석

본 시스템은 기존의 2,4,6 tris-(dimethylamino-methyl)phenol의 3차 아민에 의한 촉매역활과 더불어 합성된 AT-PEI에 의한 촉매효과도 함께 고려하였다. 각각의 반응속도식을 가지며, 그 식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$-r_1 = \frac{dx}{dt} = (k_{11} + k_{12}x^{m_1})(1-x)^n$$

(촉매 활성화 단계 반응속도식)

$$-r_2 = \frac{dx}{dt} = (k_{21} + k_{22}x^{m_2})(1-x)^n$$

(AT-PEI 활성화 단계 반응속도식)

최종 생성물인 에폭시의 총괄반응속도는 각 반응속도식의 합과 같다.

$$-r_j = \sum_{i=1}^n r_{ij} = (k_a + k_{12}x^{m_1} + k_{22}x^{m_2})(1-x)^n$$

위 식에 확산 인자를 첨가하면 다음과 같이 최종 에폭시 반응 속도식이 완성된다.

$$\frac{da}{dt} = (k_a + k_{21}a^{m_1} + k_{22}a^{m_2})(1-a)^n f(a)$$

$$f(a) = \frac{1}{1 + \exp(C(a - \alpha_c))}$$

위의 식은 식(4)에서 촉매항을 하나 더 첨가한 형태의 식이 되었다. 위의 식을 이용하여 120℃, 130℃, 140℃에서의 등온경화를 실시하여 실제 데이터와 위의 식을 fitting한 결과 Fig. 2와 같이 잘 맞는 결과를 나타내었으며, 두 개의 피크가 나타나는 현상을 만족시킬 수 있었다.

3.3 겔화특성

겔화 특성은 DMA를 이용하여 분석하였다. 일반적으로, 시간에 따른 탄성율의 관계에서 에폭시 수지의 경화중 일어나는 물리적 변화는 그림과 같이 3단계로 나눌 수 있으며 그 첫 번째 단계는 pregel, gelation, vitrification으로 나타낼 수 있다. 이중 gelation은 첫 번째 $\tan\delta$ peak이며 두 번째 $\tan\delta$ peak는 vitrification이 된다.

Fig. 3은 AT-PEI 5phr 시스템의 120℃ 경화과정상 시간에 따른 modulus의 변화를 측정된 결과이다. 그림에서 pregel과 gelation의 특징적인 peak가 잘 관찰되었다.

그 결과, PEI의 양이 증가할수록, 온도가 높을수록 겔타임은 일찍 일어났으며, 각 시스템에서 겔 타임이 일어나는 전화율을 DSC 결과로부터 구한 시간-전화율 데이터를 이용하여 비교한 결과, 온도와 겔타임이 일어나는 전화율 사이에는 큰 상관관계가 없었으나, AT-PEI의 양이 증가할수록 neat epoxy수지보다 겔타임이 지연되는 현상이 관찰되었다. 이것은 AT-PEI의 2차상 형성으로 인하여, 에폭시 수지 분자의 네트워크 형성에 방해가 되는 것으로 생각되어 진다. Table. 3의 결과를 토대로 gelation, vitrification의 Arrhenius plot을 얻을 수 있었다. 그 결과, 각 gelation 활성화 에너지는 71.17kJ/mol, vitrification 활성화 에너지는 49.68kJ/mol로 DSC를 통해 구한 활성화 에너지의 값과 크게 차이 나지 않았으며 Arrhenius plot의 lineality를 잘 만족하였다.

3.4 Fracture Toughness

Neat Epoxy 수지의 파괴인성 강도는 약 1.36MPa·m^{1/2}정도였으며, Commercial PEI를 20phr 첨가한 경우 약 2.24정도로 약 두배 정도 증가되었다. AT-PEI/Epoxy 시스템의 경우, 20phr을 첨가한 경우 3.20으로 Neat Epoxy 수지 대비 약 2.4배 증가하였으며 기존 PEI보다도 큰 값을 나타내었다.(Table.1) 이는 합성된 AT-PEI의 발단에 존재한 아민기에 의해 계면접착력이 증가된 결과로 생각된다.

4. 결론

분자량 7000정도의 amine terminated polyetherimide를 합성하여 에폭시수지와 NMA와 블렌딩 하였다. 이를 DSC를 이용하여 kinetics를 분석한 결과, 반응속도-시간 그래프에서 두 개

의 피크가 나타났으며, 기존의 모델식과는 달리 새로운 모델식이 필요하였다. 새로운 모델식을 개발하여 적용한 결과, 잘 맞음을 알 수 있었으며, 기존에 첨가된 촉매에 의한 활성화와 더불어 amine terminated polyetherimide의 말단기에 존재하는 아민기에 의한 촉매 활성화 두 단계의 촉매반응에 의한 것으로 생각되어 진다. 경화 공정에서의 Gelation과 vitrification 특성은 뚜렷히 나타났으며, 온도에 따른 Arrhenius plot을 잘 만족시켰다.

후 기

본 연구는 국방과학연구소의 기초연구비 지원으로(과제번호:ADD-00-09-01) 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참고문헌

1. L. Barral, J. Cano, J. Lpez, I. Lpez-Bueno, P. Nogueira, M. J. Abad, C. Ramirez, *Polymer*, 41:2657 (2000)
2. C. W. Wise, W. D. Cook, A. A. Goodwin, *Polymer*, 41:4625(2000)
3. D. Chen, J. P. Pascault, R. J. Bertsch, R. S. Drake, A. R. Siebert, *Journal of Applied Polymer Science*, 51:1959(1994)
4. P. A. Oyanguren, C. C. Riccardi, R. J. J. Williams, I. Mondragom, *Polymer*, 36:1349(1998)
5. Chean C. Su, Eamor M. Woo, *Polymer*, 36:2883(1995)

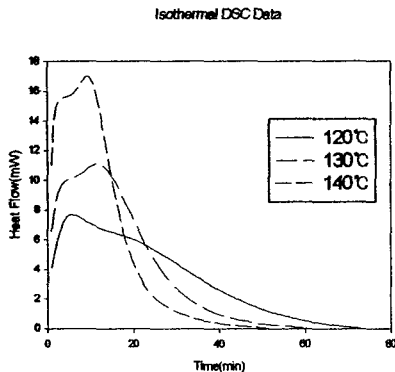


Fig. 1 Reaction Rate vs. Time for AT-PEI 5 phr/Epoxy Systems

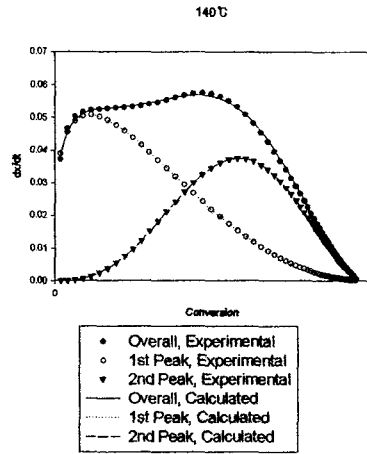


Fig. 2 Conversion rate vs. degree of conversion plot for the cure process of epoxy/anhydride /AT-PEI systems; Experimental data(Symbols) and calculated data(lines) at various isothermal conditions; at 140°C

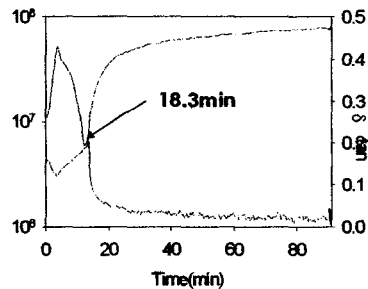


Fig.3 Elastic Modulus and tan d vs. Time for curing process(AT-PEI 5phr, 120°C)

Table. 1 Fracture Toughness

Samples	KIC(MPa · m ^{0.5})	Standard Deviation(%)
Neat Epoxy	1.36	10.53
PEI 5phr	1.59	4.84
PEI 10phr	1.83	8.48
PEI 20phr	2.24	9.14
AT-PEI 5phr	2.28	2.28
AT-PEI 10phr	3.07	3.44
AT-PEI 20phr	3.20	5.26
AT-PEI 40phr	4.00	4.71