

## Malononitrile로 개질된 DGEBA-MDA계의 경화 반응 속도론 및 반응 메카니즘

임성수 · 조성우 · 유희열 · 심미자\* · 김상욱

서울시립대학교 공과대학 화학공학과, \*교양과정부

### Cure Kinetics and Mechanism of DGEBA-MDA-Malononitrile System

Seong-Soo Lim, Sung-Woo Cho, Hee-Yeoul Yoo, Mi-Ja Shim\* and Sang-Wook Kim

Dept. of Chemical Engineering, \*Division of Liberal Arts, Seoul City University, Seoul 130-743, Korea

**초 록** : 에폭시 수지를 개질하기 위하여 반응성 첨가제 Malononitrile(MN)을 Diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA)/Methylene dianiline (MDA)계에 첨가하여, 이 계의 경화 반응속도론과 경화 반응메카니즘을 시차주사 열분석(DSC)과 적외선 흡수 분광법을 통해 관찰하였다.

경화반응속도론으로부터 MN으로 개질된 DGEBA/MDA는 완전히 경화를 이루기 위하여 80°C부터 170°C까지 30°C간격으로 경화시킨 시료로 반응메카니즘을 고찰한 결과 PA(primary amine)-E(epoxide), SA(secondary amine)-E(epoxide) 그리고 E(epoxide)-OH(hydroxyl group)반응 이외에 PA(primary amine)-CN(nitrile)과 CN(nitrile)-OH(hydroxyl group)반응이 일어남을 알았다.

**Abstract** : Malononitrile(MN) as a reactive additive was added to Diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA)/Methylene dianiline (MDA) system in order to modify a thermosetting epoxy resin. Cure kinetics and cure mechanism of this modified system were investigated by using DSC(differential scanning calorimetry) and FT-IR(fourier transform infrared spectrometry).

Cure kinetics gave an information that the DGEBA/MDA system modified with MN should cure at over 110°C after curing at about 80°C for the complete curing. The activation energy of the first cure was nearly constant and that of the second cure was increased as the MN content was increased.

Cure mechanism for the system was investigated with the samples cured every 30°C, from 80°C to 170°C, for 1hr. It was known that the cure reactions of the epoxy-diamine system were composed of PA-E, SA-E and E-OH reactions.

Beside these three reactions, in the DGEBA/MDA/MN system PA-CN and CN-OH reaction was found.

### 1. 서 론

열경화성 에폭시 수지는 접착성, 내약품성, 내용매성 및 기계적, 전기적 성질이 양호하여 접착제, 도장제, 적층판, 전기 전자용 봉지제, 우주 항공용 재료 등에 널리 응용되고 있다<sup>1)</sup>. 경화된 수지는 에폭시 수지와 경화제의 화학구조 및 시간, 온도 등의 경화조건에 의해 다양한 물성을 나타내지만<sup>2,3)</sup>, 요망되는 특성을 갖는 재료를 얻기 위해서는 개질이 수반되어야 한다. 개질방법은 에폭시 수지의 개질, 경화제의 개질, 새로운 반응성 첨가제의 도입,

충진제의 혼합 등을 들 수 있다.

지금까지의 개질이 주로 에폭시 수지에 새로운 경화제를 사용하거나 둘 이상의 경화제를 혼합하는 방법을 이용하였으나<sup>4-6)</sup>, 요즘에는 새로운 반응성 첨가제를 도입함으로써 기계적, 열적 및 전기적 성질을 향상시키려는 연구가 시도되고 있다.

본 연구는 열경화성 에폭시 수지를 개질함에 있어 아민계 경화제를 사용한 계의 하나인 DGEBA-MDA(4,4'-methylene dianiline) 계에 반응성 첨가제로써 MN을 혼합하여 경화 반응속도론 및 경화 반응메카니즘을 고찰하였다.

## II. 실험

### 2.1 실험재료 및 기기

본 연구에 사용한 에폭시 수지는 전 보<sup>7,8)</sup>와 같은 시약이며, 반응성 첨가제는 녹는점이 32°C인 MN을 사용하였고 Fluka Chemie사의 제품이다. 이형제는 Shin etsu Chemie사의 특급 시약으로 KF96인 silicon oil을 사용하였다.

경화 반응속도론에 이용한 DSC는 Seiko사의 SEIKO I, SSC-5000 DSC200과 TGA100이다. 경화 반응메카니즘은 Bruker사의 FT-IR spectroscopy로 고찰하였다.

### 2.2 경화 반응속도론

DGEBA에 MDA 30phr과 MN 0, 5, 10, 15, 20phr 각각을 잘 혼합하여 DSC 알루미늄 용기에 약 10mg을 담아 반응을 억제하기 위해 급냉하여 보관하였다가 각 조성의 시료를 DSC에서 질소기체의 유속을 100ml/min으로 유지하면서 2, 5, 10, 20°C/min의 승온속도로 0°C부터 350°C까지 행하였다.

### 2.3 경화 반응메카니즘

경화 반응속도론과 동일한 시료의 각 조성에 대해 80°C부터 170°C까지 30°C 간격으로 청동판에서 필름상으로 1시간 경화시켜 실온에서 냉각시켰고, 필름상으로 얻기 힘든 시료는 분말상으로 한 후 KBr pellet으로 만들었다. 반응 전의 시료는 아세톤의 DGEBA를 5:1의 비율로 용해시켜 NaCl Cell 사이에 주입한 상태로 FT-IR을 주사하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 3.1 경화 반응속도론

에폭시 수지가 경화되어 불용불용의 상태를 나타내기 때문에 실험방법이 용이한 DSC를 이용하는 방법을 사용하였으며, 이 연구에서도 반응 전 과정에서 발생한 총 열량을 임의 시간 t까지 발생한 열량의 비에 의해 전환율이 계산되고 자축매 반응<sup>12,15,16,18,19)</sup>과 n차 반응<sup>9-11),12-24)</sup>에 적용되는 등온적 진행방법<sup>16)</sup>보다도 실험이 용이하고 적당한 식에 의해서 활성화 에너지가 계산되는 승온적 진행방법<sup>17)</sup>을 사용하였다. 이 방법은 몇 종류의 승온속도에서 DSC를 진행시켜 경화과정에서 나타난 피

크의 온도를 구하고 Kissinger equation을 통해 활성화 에너지를 결정한다<sup>13)</sup>.

$$-\ln(q/T_p^2) = E_a/RT_p - \ln(AR/E_a)$$

여기서, q는 승온속도(°C/min), T<sub>p</sub>는 피크에서 온도(°C), E<sub>a</sub>는 활성화 에너지(cal/mol), R는 기체상수이고 A는 frequency factor를 나타낸다.

Fig. 1을 보면 MN이 첨가되지 않은 DGEBA/MDA계에서는 1차 경화 발열반응이 보이고 MN을 첨가한 계에서는 1차 경화 발열 피크 뿐만 아니라 2차 경화 발열 피크가 보이고 있으며, MN의 함량이 증가할수록 2차 경화 발열피크의 크기가 점차 증가하고 있다. 이것은 차후에 논의될 경화반응식 중에서 (4)반응과 (5)반응에 의해서 수산기와 에폭사이드기의 반응(3)이 저해받아 미반응으로 남아있다가 고온에서 이들이 활성화되어 반응함으로써 미량의 열을 방출하고 있을것이라 사료된다.

MN의 함량을 15phr을 포함한 시료를 가지고 승온속도를 2, 5, 10, 20°C/min으로 달리 하여 진행시킨 결과(Fig. 2)에서 빠른 속도로

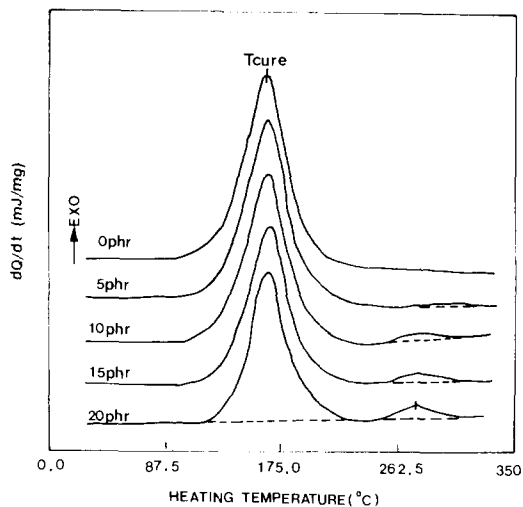


Fig. 1. DSC scans for the DGEBA-MDA-Malononitrile system (MDA: 30phr, Malononitrile: 0, 5, 10, 15, 20phr) by heating rate of 10°C/min.

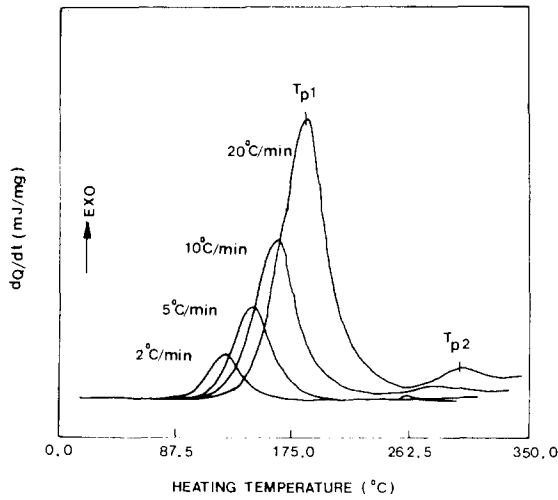


Fig. 2. DSC scans for the DGEBA-MDA-Malononitrile system (MDA: 30phr, Malononitrile: 15phr) by the four different heating rates.

진행하였을 때 1차 경화 발열 피크로 보아 발열량이 점차 증가하는 것을 볼 수 있으며, 2차 경화 발열 피크에서도 같은 경향을 보이고 있으나 1차보다는 작은 발열량을 나타내고 있다. 이것으로 승온속도가 빠를수록 단위 분자 운동이 활발히 움직이므로 반응 빈도수가 커지기 때문에 발열량이 많아지며, 점차 고온에서까지 발열 피크가 나타나는 것을 볼 수 있다. 이들 결과로부터 Kissinger equation에 의해  $\ln(q/T_p^2)$  대  $1/T_p$ 를 축으로하여 도표화한 Fig. 3과 Fig. 4에서 그 기울기로부터 1차 그리고 2차 경화반응의 활성화에너지  $E_{a1}$ 과  $E_{a2}$ 를 구하였다.

DSC를 승온적으로 진행시키면서 나타나는 1차 경화발열 피크의 활성화에너지는 MN의 함량에 상관없이 약 11.5kcal/mol로 거의 일정한 값을 보이고 있으나 2차 경화 발열피크의 활성화에너지는 상당히 급격하게 증가하여 MN 20phr을 포함한 시료에서는 약 22kcal/mol을 나타내고 있다(Fig. 5). 이는 MN이 첨가됨에 따라 아민과 반응(4) 그리고 CN-OH 반응(5)에 의해 가교 결합반응(3)을 저해하고 있다가 고온에서 미반응으로 남아있는 수산기와 에폭사이드기와의 반응내지 환화합물

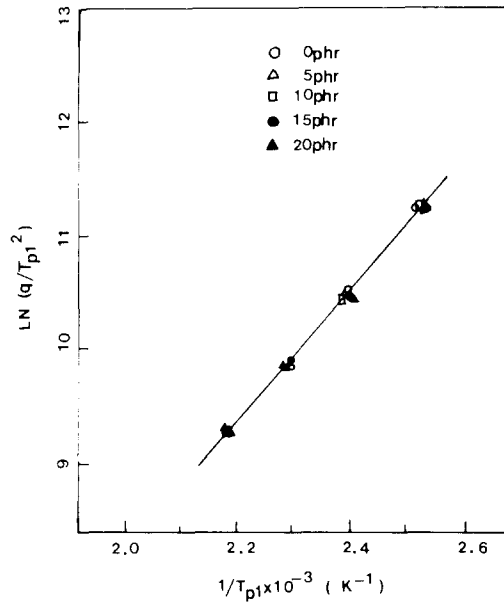


Fig. 3. Plot of  $\ln(q/T_{p1}^2)$  vs.  $1/T_{p1} \times 10^3$  by Kissinger equation

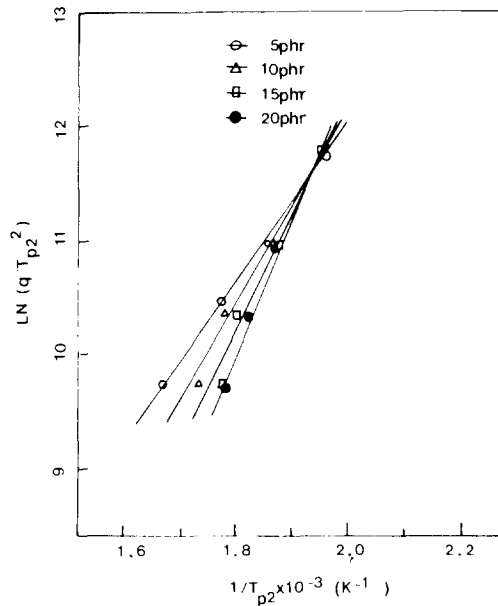


Fig. 4. Plot of  $\ln(q/T_{p2}^2)$  vs.  $1/T_{p2} \times 10^3$  by Kissinger equation

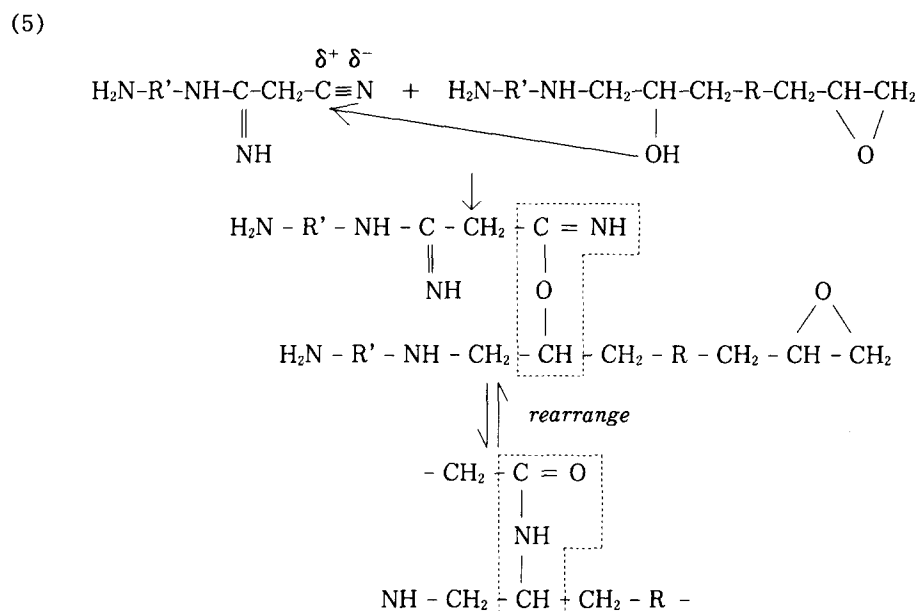
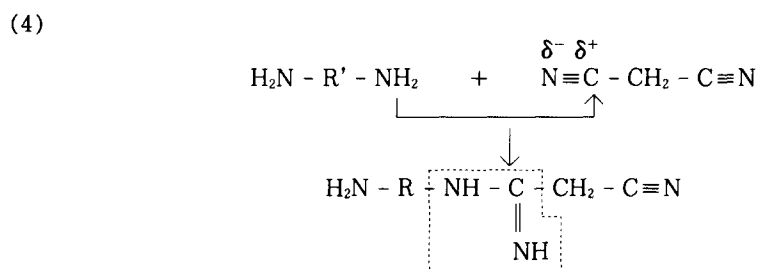
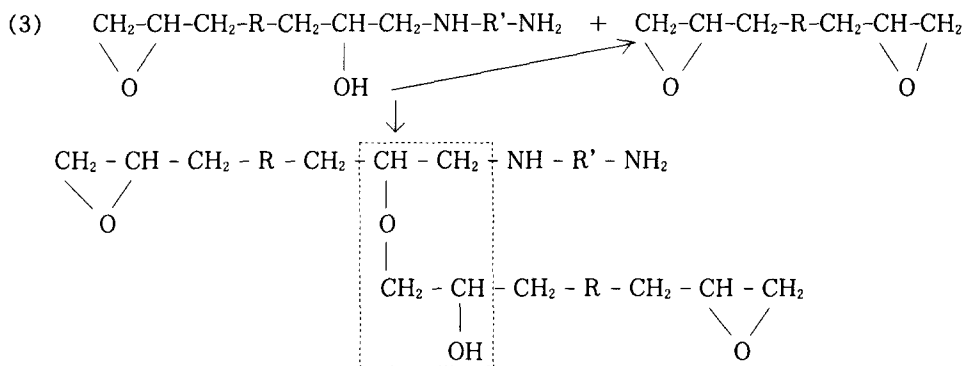
을 형성하면서 미량의 2차 발열피크를 보이고 있다. 이것은 MN이 첨가됨에 따라 초기의 가교결합 반응을 저해하여 가교밀도를 감소시



기가 개환되면서 생긴 수산기와 반응하며, CN-OH 반응(5)은 니트릴기와 수산기의 반응으로 이미노 에스테르(-O-C(=NH)-)를 생성하고 이는 고온에서 재배열하여 아미드(-C(=O)-NH-)를 형성하거나, 이 과정에서 카르보닐(C=O)과 2차 아민(=NH)의 반응으로 환 화합물을 형성하면서 미량의 열을 방출하

고 있음을 DSC곡선에서 2차 경화 발열 피크가 나타나고 있는 것을 통해서 추측할 수 있다.

MN의 니트릴기는 아민과 반응하여 생긴 반응생성물(4)들과 CN-OH반응 (5)에서 아미드를 형성하면 연장된 사슬에 반복하여 다른 에폭사이드나 수산기와 반응하여 분자사슬을



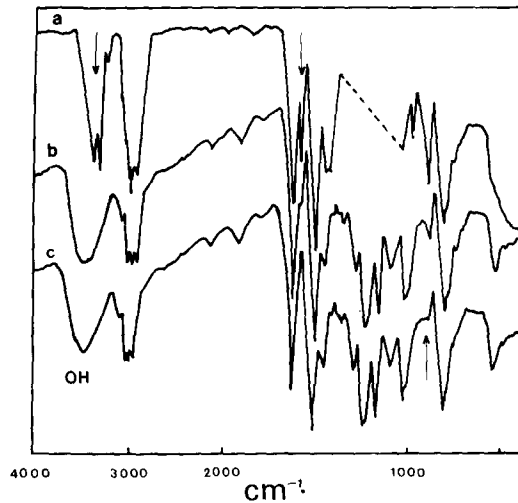


Fig. 6. FT-IR spectra of DGEBA-MDA(30phr) system

- a) uncured    b) cured at 80°C for 1hr  
c) cured at 170°C for 1hr

연장시키고, branch가 증가하게 된다. Fig. 6은 MN이 Ophr인 시료를 경화 전과 80°C에서 1시간, 170°C에서 1시간 경화시킨 경우의 FT-IR 스펙트럼이다. 반응전의 시료는 915cm<sup>-1</sup>에서 DGEBA의 에폭사이드기와 3230cm<sup>-1</sup>와 1560cm<sup>-1</sup>에서 MDA의 1차아민의 특성피크가 나타나고 있고 경화가 진행됨에 따라 점점 감소하여 170°C에서 1시간 경화된 시료에서는 거의 peak가 사라졌고 3500-3200cm<sup>-1</sup>에서 수산기의 흡수피크로 보아 (1)(2)반응을 알 수 있고, 915cm<sup>-1</sup>의 흡수 피크가 사라지는 것으로 (3)반응을 보이고 있다.

MN이 0, 10, 20phr 포함된 시료를 140°C에서 경화시킨 후 고찰한 그림(Fig. 7)에서 MN이 첨가된 시료는 1640cm<sup>-1</sup>의 흡수피크가 나타나고, MN의 양이 증가함에 따라 그의 강도도 점차 증가하고 있다. 이는 1690cm<sup>-1</sup>부터 1640cm<sup>-1</sup>의 범위에서 나타나는 흡수피크로 보아 1차 아민과 반응(4)에 의한 이민의 흡수피크가 중복된 것으로 여겨지며, 미반응 니트릴은 2270cm<sup>-1</sup>의 흡수피크에서 나타나고 있다.

MN이 15phr인 시료를 80°C에서 반응 전과, 반응 1시간 후 그리고 반응 2시간 후에

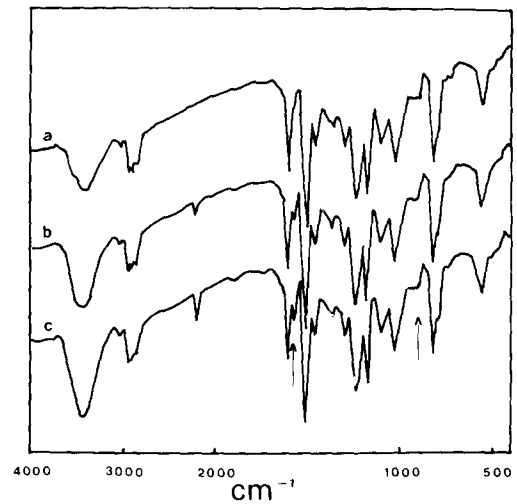


Fig. 7. FT-IR spectra of DGEBA-MDA System cured at 140°C for 1hr with MDA: 30phr and Malononitrile: a) Ophr b) 10phr c) 20phr

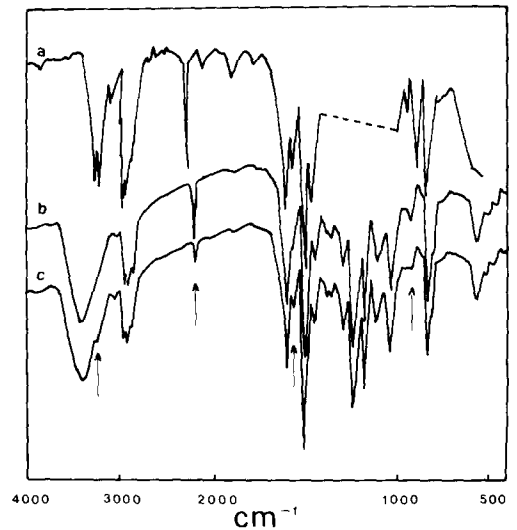


Fig. 8. FT-IR spectra of DGEBA-MDA-Malononitrile system with MDA: 30phr and Malononitrile: 15phr

- a) uncured    b) cured at 80°C for 1hr  
c) cured at 80°C for 2hrs

고찰한 그림 (Fig. 8)에서, 반응 전의 시료는 915cm<sup>-1</sup>에서 에폭사이드기, 3500cm<sup>-1</sup>부터 3200cm<sup>-1</sup> 범위의 sharp한 1차 아민의 피크 및 2270cm<sup>-1</sup>에서 니트릴기를 나타내고 있음

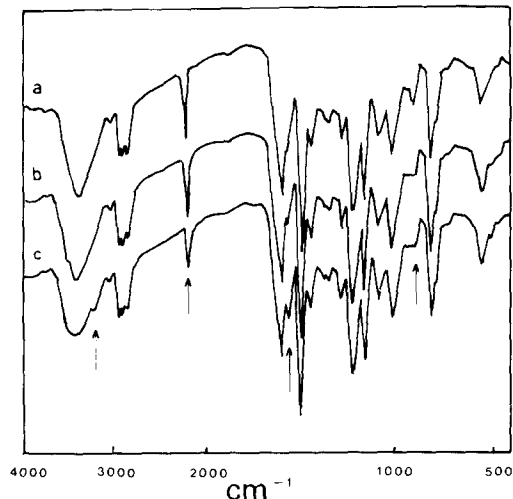


Fig. 9. FT-IR spectra of DGEBA-MDA-Malononitrile system with MDA: 30phr and Malononitrile: 15phr

- a) cured at 80°C for 1hr
- b) cured at 110°C for 1hr
- c) cured at 170°C for 2hrs

나, 반응 1시간 후에는 1차 아민의 피크가 broad한 피크를 보이며, 2시간 후에는 PA-CN반응(4)과 CN-OH반응(5)에 의해 이민의 흡수피크가 1640cm<sup>-1</sup>에서 보이고 있다. 또 이미노 에스테르의 재배열에 의해 생성된다고 추정된 아마이드의 -NH- 특성 피크가 3230cm<sup>-1</sup>에 생성되어 이를 입증하고 있다. 동일한 MN 농도에서 경화온도를 변화시킨 시료를 고찰한 그림인 Fig. 9에서도 170°C의 고온에서 경화된 시료가 1640cm<sup>-1</sup>의 흡수피크를 보이며 이것은 110°C부터 서서히 나타나기 시작한 것과, 3230cm<sup>-1</sup>의 흡수피크가 나타나는 것으로 보아 MN이 첨가되어 아마이드 그룹을 형성하기 위해서는 110°C이상의 온도에서 경화가 있어야 한다는 것을 알 수 있다.

위의 결과로부터 반응성 첨가제 MN이 첨가되어 수산기와 에폭사이드기의 반응(3)에 의한 가교결합이 일어나지만 (5)반응에 의하여 사슬길이가 연장되고, branch가 증가하면서 가교결합 밀도는 감소하고 있음을 알 수 있다.

#### IV. 결 론

열경화성 에폭시 수지를 개질함에 있어

DGEBA-MDA 계에 반응성 첨가제, MN을 혼합하였을 경우, 경화 반응속도론 및 경화 반응메카니즘의 연구를 통해 얻은 결론은 다음과 같다.

경화 반응속도론의 연구를 통해 DGEBA-MDA 계에 MN을 혼합함으로써 1차 경화 발열 반응에서의 활성화 에너지는 약 11.5kcal/mol로 거의 일정한 값을 보이고 있으나 2차 경화 발열 반응에서는 MN이 첨가됨으로 점차 증가하였다.

본 계의 경화 반응 메카니즘의 연구는 80°C부터 170°C의 온도 범위에서 행하여졌고, 이 온도 범위에서 경화반응은 epoxy-diamine의 주된 반응인 PA-E반응, SA-E반응 및 E-OH반응에 PA-CN반응과 CN-OH반응이 추가된 형태로 사슬길이가 연장되고 가교밀도는 감소하는 반면 branch는 증가하는 화학적 구조를 이루고 있는 것으로 사료된다.

#### 감사의 글

본 연구는 선경그룹의 연구비 지원으로 이루어진 것의 일부이며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. H. Lee and K. Neville, Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill, New York, (1967)
2. L.T. Manzione, J.K. Gillham, and C.A. McPherson, J. Appl. Polym. Sci., **26**, 889 (1981)
3. L.C. Chan, H.N. Naé, and J.K. Gillham, J. Appl. Sci., **29**, 3307 (1984)
4. S.N. Lee and W.B. Yuo, Polym. Eng. Sci., **27**, 17 (1987)
5. R.E. Smith and C.H. Smith, J. Appl. Polym. Sci., **31**; 929 (1986)
6. M. Ito, H. Hata, and K. Kamagata, J. Appl. Polym. Sci., **33**, 1843 (1987)
7. S.W. Cho, M.J. Shim, and S.W. Kim, Korean J. Mat. Res., **2**, 191 (1992)
8. S.W.Cho, M.J.Shim, and S.W.Kim, Proceedings of the second International Conference on Computer Applications to Materials and Molecular Science and Engineering, "CAMSE 92" Yokohama, Japan, part **2**, 1439 (1992)

9. H.N. Naé, J. Appl. Polym. Sci., **33**, 1173 (1987)
10. H.N. Naé, S. Reich, and Z. Nir, in Rubber Modified Thermoset Resins, C.K.Riew and J.K. Gillham, Eds., Advances in Chemistry Series, 208, 281 (1984)
11. W.A. Romanchick, J.E. Sohn, and J.F. Geibel, in Epoxy Resin Chemistry 2, R.S. Bauer, Ed., ACS Symposium Series, Vol. 221, 1983, p.85
12. M. Ochi and J.P. Bell, J. Appl. Polym. Sci., **29**, 1391 (1984)
13. A. Sabra, J.P. Pascault, and G. Seytre, J. Appl. Polym. Sci., **32**, 5147 (1986)
14. T. Donnellan and D. Roylance, Polym. Eng. Sci., **22** 821 (1982)
15. N.S. Schneider, J.F. Sprouse, G.L. Hagnauer, and J.K. Gillham, Polym. Eng. Sci., **19**, 304 (1979)
16. M.R. Keenan, J. Appl. Polym. Sci., **33**, 1725 (1987)
17. C.C. Riccardi, H.E. Adabbo, and R.R. J. Williams, J. Appl. Polym. Sci., **29**, 2481 (1984)
18. K. Horie, H. Hiura, M. Sawada, I. Mita, and H. Kambe, J. Polym. Sci., A-1, **8**, 1357 (1970)
19. M.R. Kamal, S. Sourour, and M. Ryan, Soc. Plast. Eng. Tech. Papers, **19**, 187 (1973)
20. O.R. Abolafia, Soc. Plast. Eng. Tech. Papers, **15**, 610 (1969)
21. R.B. Prime, Anal. Calorim., **2**, 201 (1970)
22. M.A. Acitelli, R.B. Prime, and E. Sacher, Polymer, **12**, 335 (1971)
23. R. B. Prime and E. Sacher, Polymer, **13**, 455 (1972)
24. R.B. Prime, Polym. Eng. Sci., **13**, 365 (1973)
25. R.L. Dutta and R. Priyadarajan, J. Indian Chem. Soc., **36**, 7 (1959)
26. G.D. Diana, E.S. Zaoay, and R.A. Cutler, J. Org. Chem., **30**, 298 (1965)
27. Yu. I. Mushkin and A.I. Finkel'shtein, Zh. Org. Khim., **1**, 721 (1965)
28. T.F. Saunders, M.F. Levy, and J.F. Serino, J. Polym. Sci., A-1, **5**, 1609 (1967)
29. U.M. Bokare and K.S. Gandhi, J. Polym. Sci., **18**, 867 (1980)