

Malononitrile에 의해 개질된 Epoxy/Diamine 계의 경화반응 속도론 : Barrett Method와 Integral Method

천인숙 · 돈윤승* · 심미자** · 김상욱

서울시립대학교 화학공학과
 *제일모직 주식회사 화성연구소
 **서울시립대학교 생명과학과

Cure Kinetics of Epoxy/Diamine System Modified with Malononitrile by Barrett Method and Integral Method

In-Sook Chun, Yoon-Seung Don, Mi-Ja Shim* and Sang-Wook Kim

Department of Chemical Engineering, Seoul City University, 130-743

**R & D Center, Cheil Industries Inc.*

***Department of Life Science, Seoul City University, 130-743*

초 록 본 연구는 DSC의 승온적 방법(dynamic run)에 의해 Barrett method와 Integral method로 알아본 DGEBA/MDA/MN(malononitrile)계의 경화반응 속도론이다. DSC에 의해서는 경화 거동을 알아볼 수 있었으며 반응중 발생한 열량 변화는 DSC에 의해 직접 측정되는데, 이때 DSC 곡선에서 피크의 면적은 엔탈피 변화와 비례한다는 가정으로부터 출발하는 위 두 방법에 의해 활성화 에너지, pre-exponential factor, 반응 차수와 같은 kinetic parameter들을 구할 수 있었다.

Abstract This study is about cure kinetics of DGEBA/MDA/MN(malononitrile) system by Barrett method and Integral method using DSC dynamic run. Curing behavior was shown through DSC and the heat change involved in a reaction could be measured directly with DSC. The kinetic parameters such as activation energy, pre-exponential factor and reaction order were given by Barrett method and Integral method obtained in an assumption that the area of DSC enthalpic analysis curve was propotional to the enthalpic change.

1. 서 론

열경화성 수지의 경화 반응 속도론의 기본적인 kinetic equation은 다음과 같다¹⁾.

$$dx/dt = kf(x) \quad (1)$$

여기서 $f(x)$ 는 concentration의 함수이며 경화 반응에서 $f(x)$ 는 n th order equation과 autocatalytic equation으로 나누어 질 수 있다. 그러나 경화 반응이 위 반응 중 하나의 반응에만 한정되는 것이 아니라 둘 또는 그 이상의 연속적인 반응이 가능하다.

n th order kinetics를 따르는 열경화성 수지의 경우

$$f(x) = (1-x)^n \quad (2)$$

여기서 x : degree of conversion
 n : reaction order
 autocatalytic reaction일 경우

$$f(x) = x^m(1-x)^n \quad (3)$$

여기서 m : reaction order
 또한, 반응 속도 상수는

$$k = Aexp(-E_A/RT) \quad (4)$$

따라서

$$dx/dt = f(x)Aexp(-E_A/RT)^2 \quad (5)$$

여기서 E_A : 활성화 에너지

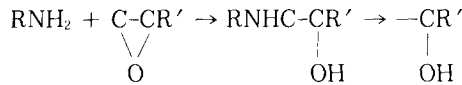
R : 기체상수

A : pre-exponential factor

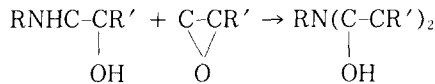
열경화성 수지인 에폭시 수지의 반응 속도론은 위 식을 기초로 해석할 수 있으며 에폭시 수지와 아민(amine)과의 경화 반응 속도론은 일반적으로 알려진 다음과 같은 kinetic model에 근거한다³⁻⁵⁾.

열경화성 에폭시 수지는 불용, 불용의 3차원 망상 구조를 갖기 때문에 해석이 난해하므로 PGE(phenyl glycidyl ether) 등의 model compound를 이용한다^{6, 7)}.

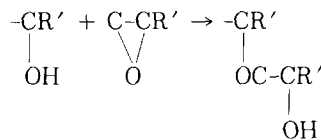
1. primary amine과 epoxide와의 반응 : secondary amine 형성.



2. secondary amine과 epoxide와의 반응 : tertiary amine 형성.



3. epoxide와 -OH와의 반응 : ether 가교 반응을 형성하여 경화된 수지를 최종적으로 3차원 망상 구조를 갖게하는 반응.



이때 경화 반응 중 발생되거나 반응에 첨가된 hydroxyl groups은 경화 반응을 가속시키는 촉매(catalyst) 역할을 한다.

본 계(DGEBA/MDA/MN system)의 경화 반응 속도론은 실험적 방법으로 열분석 방법 중 DSC(differential scanning calorimetry)를 이용한 승온적 방법(dynamic run)에 의했으며 이를 각각의 온도에서의 열량의 변화율을 반응에서의 conversion으로 보는 Barrett method와 Integral method로 알아보았다.

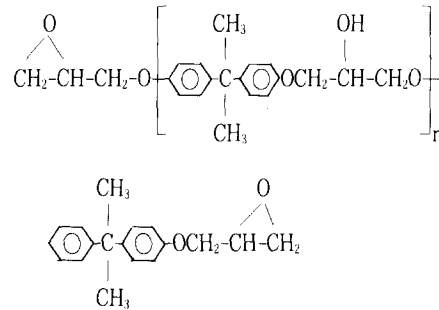
본 연구의 목적은 Cure kinetics를 이해함으로써 목적에 맞는 물리적, 열적, 기계적 성질을 갖는 공정 모델을 개발하는데 있다.

2. 실험

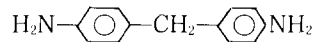
• 실험재료

에폭시 수지는 DGEBA형으로 Shell사의 Epon 828을 사용했으며 경화제로는 Fluka AG사의 MDA(4,4'-methylene dianiline m.p. 88~92°C), 반응성 첨가제로는 MN(malononitrile m.p. 30~32°C)을 첨가하여 실험하였다. 이들의 구조식을 다음에 나타내 보였다.

1. 에폭시 수지 : DGEBA(Diglycidyl ether of bisphenol A)



2. 경화제 : MDA(4,4'-methylene dianiline)



3. 반응성 첨가제 : MN(malononitrile)



• 실험 방법

DGEBA/MDA(30phr)에 MN함량을 각각 5, 10, 15, 20phr로 하여 액상으로 혼합한 후 혼합물 3mg을 알루미늄 용기에 넣고 압착하여 DSC dynamic run을 시켰다. 이때 각기 다른 승온 속도 5, 10, 20°C/min으로 하여 온도 25°C~350°C의 범위에서 50mL/min N₂ gas하에 실험하였다.

DSC plotting으로 부터 ΔH , ΔH_r , dH/dT 를 측정하였고 나온 결과를 가지고 활성화 에너지 값과 pre-exponential factor를 Barrett method와 Integral method에 의해 구하였다.

3. 결과 및 고찰

물질의 온도를 일정하게 변화 시킴에 따라 나타나는 열적 특성 변화로서 열용량이나 엔탈피 변화를 측정하는 것으로 열분석 방법중 DSC에 의한 방법이 있는데^{1, 8)} DSC의 승온적

방법(dynamic run)⁹⁾으로 부터 경화 반응 속도론을 쉽게 알 수 있는 방법이 본 연구에서 사용한 Barrett method와 Integral method이다¹⁰⁾.

에폭시 수지의 경화반응은 매우 큰 발열 반응을 나타내며 DSC 승온적 방법을 사용했을 때의 본 계의 경화 반응거동을 Fig. 1에 나타내 보였다. MN함량이 일정할 때 승온 속도가 증가함에 따라 발열 peak온도가 증가함을 알 수 있다.

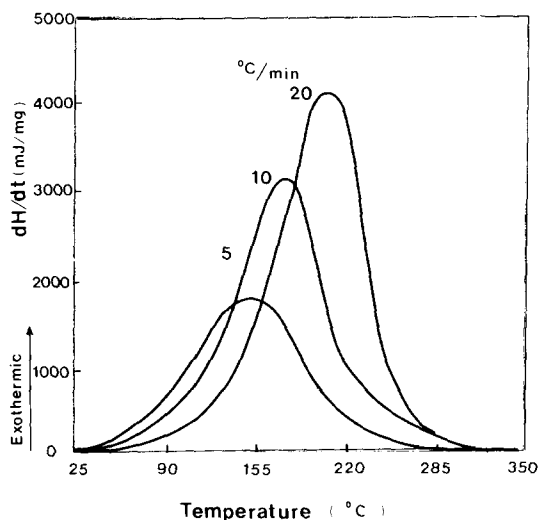


Fig. 1. Curing of the DGEBA/MDA/MN system using the dynamic mode of the DSC at different heating rate MN 10 phr.

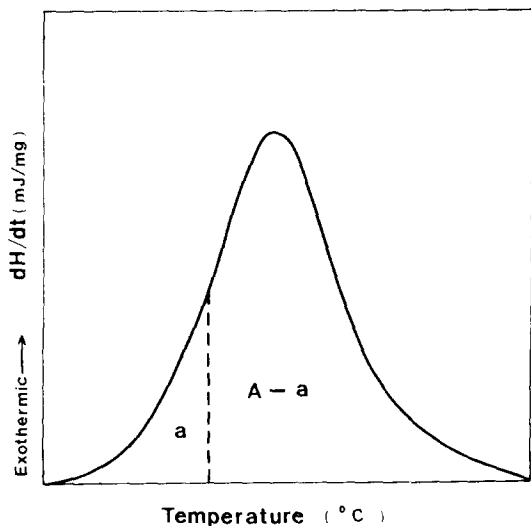


Fig. 2. Differential enthalpic analysis curve and quantities.

또한 반응 중 발생한 열량 변화는 DSC에 의하여 측정되는데 Fig. 2에서 보는 바와 같이 enthalpic analysis curve에서 curve 아래의 총면적 A 는 총반응열 ΔH_T 에 대응되며, 면적 a 는 각각의 온도에서 발생한 열량 ΔH 와 같다고 가정할 수 있다^{8, 11)}. 따라서 다음의 관계가 성립한다.

$$a/A = \Delta H/\Delta H_T = x \quad (6)$$

Barrett method는 가정에 의해 다음의 관계로 부터 시작한다.

$$x = \Delta H/\Delta H_T \quad (6)$$

$$dx/dt = Af(x) \exp(-E_A/RT) \quad (7)$$

$$\ln[(dx/dt)f(x)] = \ln k = \ln A - E_A/RT \quad (8)$$

여기서 $f(x)$ 는 conversion의 함수로 $\ln k$ vs. $1/T$ 의 plot은 $f(x)$ 가 정확히 선택되었다면 linear하고 기울기로부터 활성화 에너지와 절편값으로부터 pre-exponential factor 값 A 를 구할 수 있다. 또한 $f(x)$ 를 선택하는 과정에서 반응 차수도 알 수 있다. $f(x)$ 는 n 차수 방정식을 따른다고 보았으며 n 값은 최소 자승법(least square method)을 이용한 시행착오(trial and error)에 의해 구할 수 있었다. 본 계에서는 2차인 반응 차수를 얻었다. 따라서 $f(x)$ 는 $(1-x)^2$ 가 된다.

Fractional life method에서 구한 본 계의 반응 차수는 1.42~1.6⁽¹²⁾으로 본 방법과 반응 차수의 차이가 나는 이유는 Fractional life method는 등온적 방법(isothermal run)으로 반응 차수를 구하는데 실험상의 경화 온도 조건(85~150°C)에 따라 각기 다른 반응 차수가 얻어지기 때문인 것으로 보인다.

Integral method는 Barrett method와 마찬가지로 다음 식에서 부터 시작한다. 이때 constant heating rate q 를 정의하여 양변에 대입하여 적분을 한다.

$$dx/dt = Af(x) \exp(-E_A/RT) \quad (7)$$

$q = dT/dt$ 를 constant heating rate라 하면,

$$\int_0^x dx/f(x) = A/q \int_{T_0}^T \exp(-E_A/RT) dT \quad (9)$$

여기서 $f(x)$ 는 $(1-x)^2$ 이고 계산의 편의를 위하여 $Z = E_A/RT$, $dZ = -Z^2 R/E_A dT$ 로 치환한다.

$$x/(1-x) = -AE_A/Rq(^\circ\text{C}/\text{min}) \int_{Z_0}^Z [\exp(-Z)/Z^2] dZ \quad (10)$$

실제 경화 범위로서 $Z > 15$ 에 대하여,

$$F(Z) = - \int_0^Z [\exp(-Z)/Z^2] dZ \quad (11)$$

(11)식은 다음과 같이 근사된다.¹³⁾

$$\ln F(Z) = -5.330 - 1.0516Z \quad (12)$$

따라서 다음의 결과식을 얻는다.

$$\ln[xq/0.2906(1-x)] = -1.0516E_A/RT + \ln AE_A/R \quad (13)$$

좌변을 Y축으로 $1/T$ 을 X축으로 plot하여 E_A , A 값을 구한다.

Fig. 3은 Barrett method를 사용했을 때의

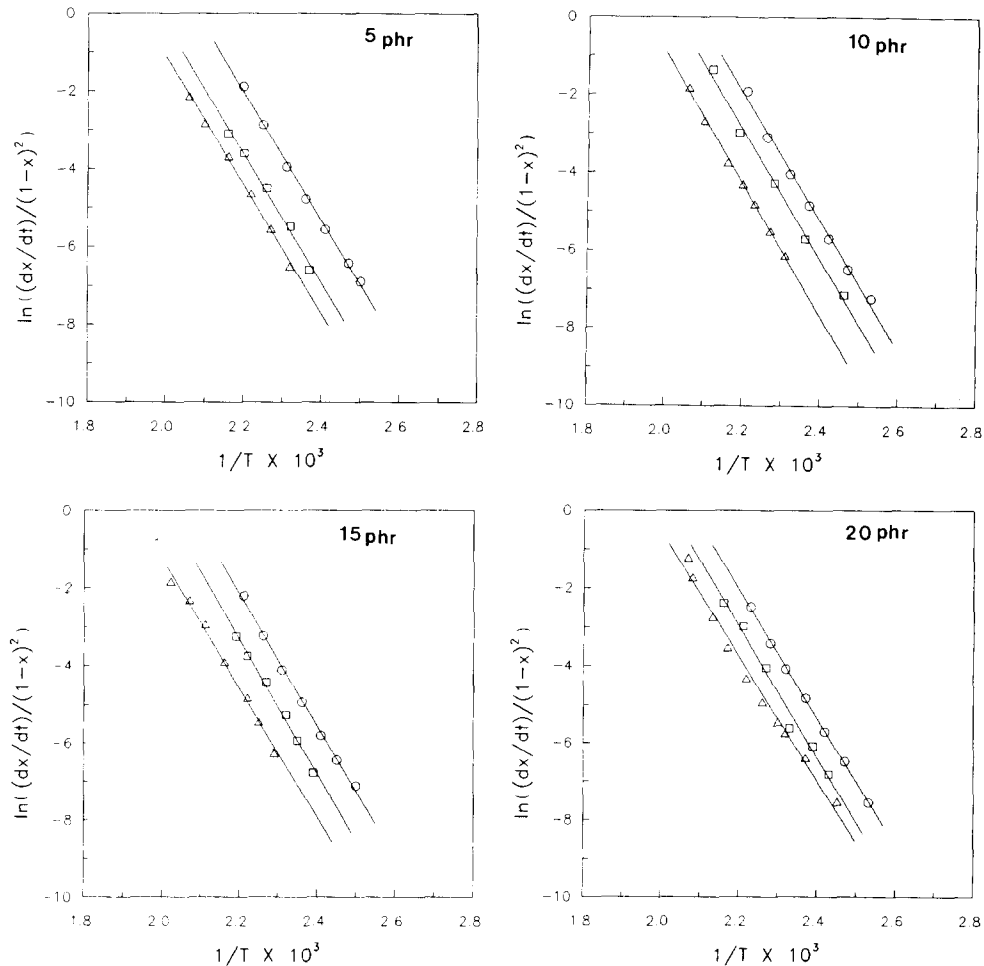


Fig. 3. Linear regression of dynamic DSC runs using Barrett method with different MN contents.

(○) 5°C/min, (△) 10°C/min, (◇) 20°C/min

결과식에 실험값들을 대입하여 plot했을 때 얻어진 그림으로서 MN함량에 따라서 감소하는 직선을 나타내었다. 이의 기울기로부터 활성화 에너지와 절편으로부터 A값을 알 수 있었다. 또한 MN 함량이 일정할 때 승온 속도가 증가함에 따라 pre-exponential factor값은 감소하나 활성화 에너지는 거의 같음을 확인할 수 있었다.

Fig. 4도 마찬가지로 Integral method를 사용했을 때 MN함량에 따라서 활성화 에너지와 A값을 알 수 있는 결과 그림이다.

한편 Integral method에서의 최종식을 $y=ax$ 의 형태로 변형하면 다음과 같다.

$$\ln[xq(^\circ\text{C}/\text{min})/0.2906A(E_A/R)(1-x)] = -1.0516(E_A/R) \frac{1}{T} \quad (14)$$

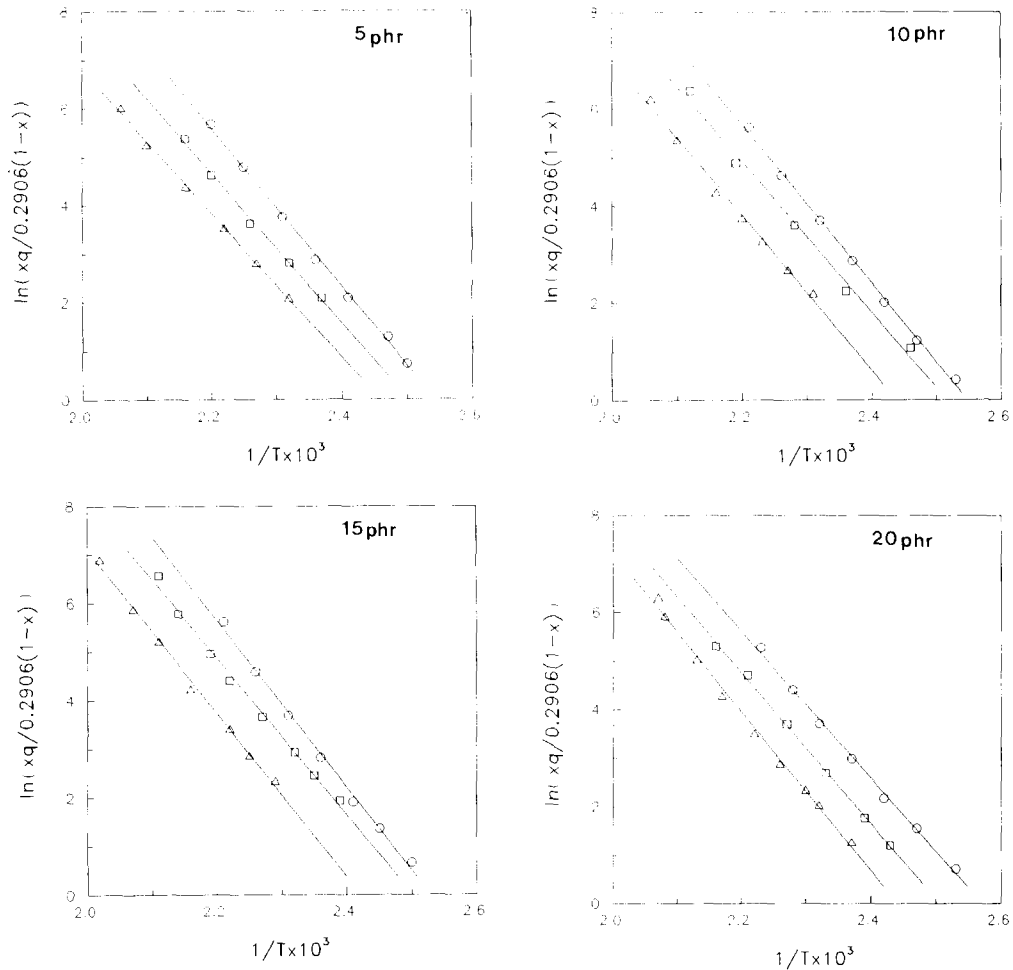


Fig. 4. Linear regression of dynamic DSC runs using Integral method with different MN contents.
 (○) 5°C/min, (△) 10°C/min, (◇) 20°C/min

이 식은 시행 착오에 의해 구한 본 계의 2차 경화 반응 속도식의 선택이 올바른가에 대한 검증을 할 수 있는 식으로 Barrett method에서 구한 E_A 와 A 값을 위 식에 대입하여 MN함량에 따라 각기 다른 승온 속도에서 얻은 실험값들이 $y=x$ 에 가까운 분포를 보임을 Fig. 5에서 확인할 수 있었다¹⁰⁾.

Fig. 6은 Barrett method와 Integral method에 의해 구한 활성화 에너지 값이 MN함량에 따라 변하는 거동을 나타낸 그림이다. Barrett method에서 구한 활성화 에너지 값이 1~2 Kcal/mol정도 큰 값을 보이고 있는데 이는 Integral method를 사용했을 때 적분 계산상의 차이이다. 그러나 두 방법 모두 MN함량의 증가에 따라 같은 활성화 에너지의 변화

거동을 보여주고 있다.

Peak 온도와 승온 속도를 가지고 kinetic parameters를 구할 수 있는 방법으로 다음의 Kissinger equation¹⁾이 있다.

$$-\ln(q/T_p^2) = E_A/RT_p - \ln(AR/E_A) \quad (15)$$

여기서 q 는 승온 속도이고 T_p 는 발열 peak 온도이다.

본 계의 실험값들을 위 식에 대입하여 구한 활성화 에너지와 Barrett method와 Integral method에 의해 구한 값을 비교해 볼 때 Barrett method와 Integral method에 의해 구한 활성화 에너지가 30~33 Kcal/mol로 상당히 큰 값을 나타내었다. 이는 Barrett method와 Integral method와 같이 발열 곡선의 면적

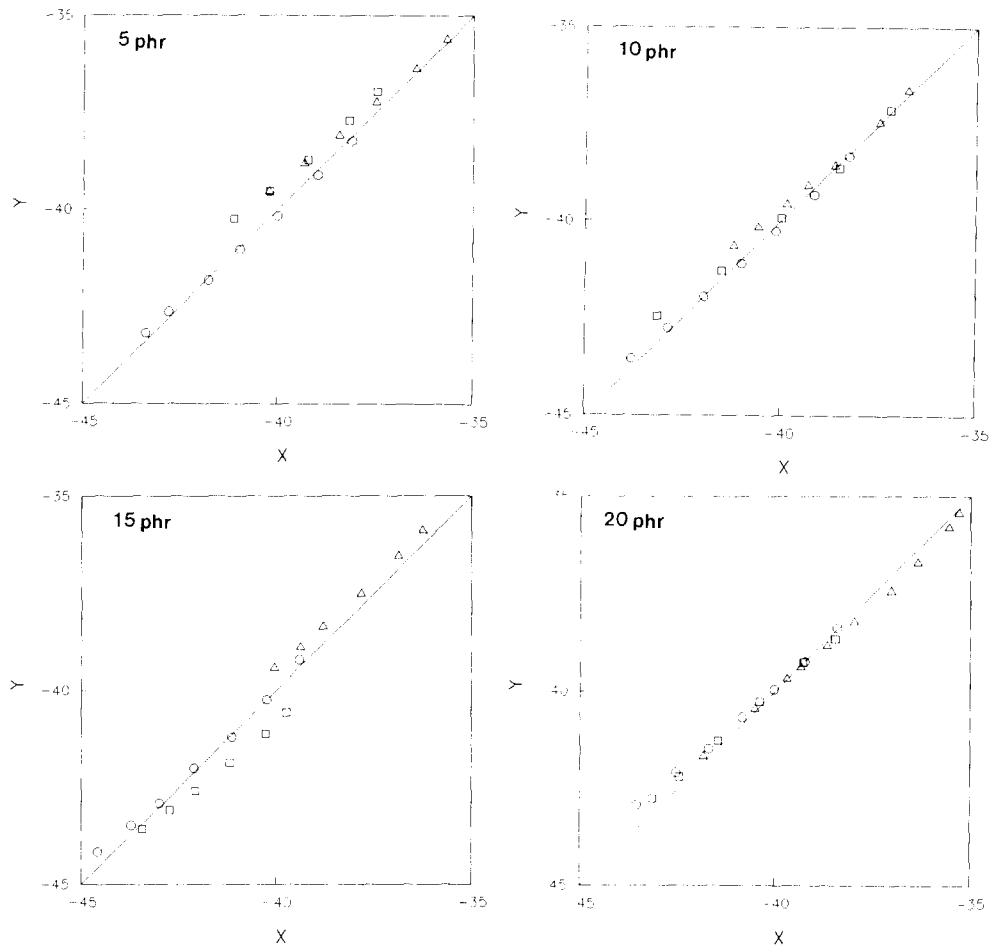


Fig. 5. Verification of the second order kinetic equation using an integral method with different MN contents. : $Y = [xq/(\text{°C}/\text{min})/0.2906A(E_A/R)(1-x)]$ $X = -1.0516(E_A/R)/T$
 (○) 5°C/min, (△) 10°C/min, (◇) 20°C/min

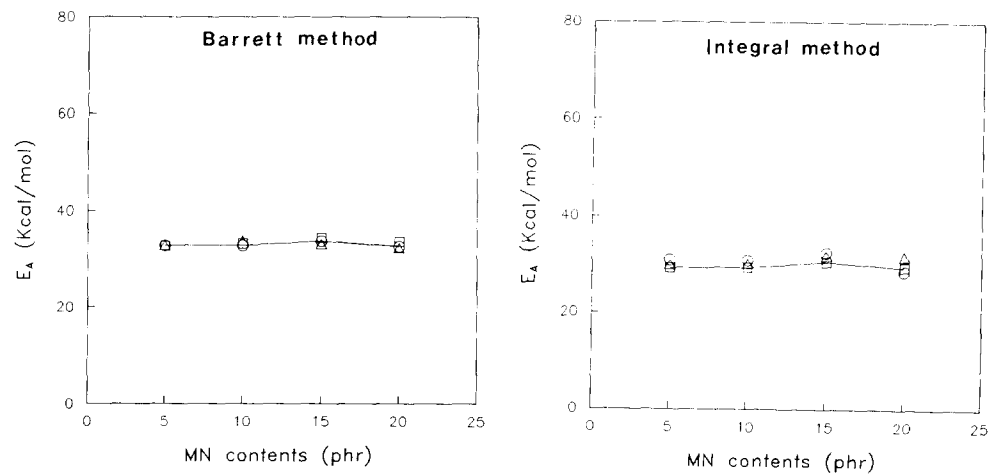


Fig. 6. Activation energy with different MN contents by Barrett method and Integral method.
 (○) 5°C/min, (△) 10°C/min, (◇) 20°C/min

과 반응열과의 관계를 이용한 방법이 활성화 에너지와 A 값의 추정에 있어 큰 값을 보이고¹⁴⁾ 같은 방법이라도 승온적 방법이 등온적 방법에 의했을 때보다 큰 값을 나타내고 있었다¹⁵⁾. 또한, Kissinger equation은 정의에 의해 반응 차수를 가정하여 유도되는 단점이 있다.

4. 결 론

DGEBA/MDA/MN계의 경화 반응 속도론은 DSC dynamic run을 이용하여 Barrett method와 Integral method에 의해 해석할 수 있으며 이들 방법에 의한 linear한 결과 graph에서 기울기로 부터 활성화 에너지와 절편으로 부터 pre-exponential factor, A 를 구하여 MN함량에 따른 활성화 에너지의 변화 거동을 알아볼 수 있었다. 또한 반응 차수도 구할 수 있는데 본 계에서는 2차인 반응 차수를 얻었다.

Integral method는 Barrett method에 비해 매 온도에서의 conversion만이 필요한 이점이 있다.

참 고 문 헌

1. R. B. Prime, Thermal Characterization of Polymeric Materials, E. A. Turi, Ed., Academic Press, New York (1982)
2. T. Ozawa, Bull. Chem. Soc. Jpn., 38, 1881 (1965)
3. L. Shechter, J. Wynstra and R. P. Kurkij, Ind. Eng. Chem., 48, 94 (1956)
4. C. S. Chern, G. W. Poehlein, Polym. Eng. Sci., 27, 788 (1987)
5. K. Dusek, M. Bleha, S. Lunak, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 15, 2393 (1977)
6. R. L. Dutta, R. Priyadarajan, J. Indian Chem. Soc. 36, 7 (1959)
7. U. M. Bokare, K. S. Gandhi, J. Polym. Sci., 18, 857 (1980)
8. A. Sabra, J. P. Pascault and G. Seytre, J. Appl. Polym. Sci., 29, 1391 (1984)
9. K. Horie, H. Hiura, M. Sawada, F. Mita and H. Kambe, J. Polym. Sci., A-1, 8, 1357 (1970)
10. C. C. Riccardi, H. E. Adabbo and R. J. J. Williams, J. Appl. Polym. Sci., 29, 2481 (1984)
11. K. E. J. Barrett, J. Appl. Polym. Sci., 11, 1617 (1967)
12. J. Y. Lee, M. J. Shim and S. W. Kim, J. Korean Ind. & Eng. Chem. in press (1994)
13. T. Ozawa, J. Thermal Anal., 2, 301 (1970)
14. L. J. Taylor, S. W. Watson, Anal. Chem., 42, 297 (1970)
15. E. Sacher, Polymer, 14, 91 (1973)