

DGEBA/MDA/MN/HQ계의 경화반응과 열적 안정성

심미자* · 김상욱

서울시립대학교 공과대학 화학공학과, *문리과대학 생명과학과

Cure Reaction and Thermal Stability of DGEBA/MDA/MN/HQ System

Mi-Ja Shim* and Sang-Wook Kim

Dept. of Chem. Eng., Seoul City Univ., Seoul 130-743, Korea

*Dept. of Life Sci., Seoul City Univ., Seoul 130-743, Korea

초 록 Diglycidyl ether of bisphenol A(DGEBA)/4, 4'-methylene dianiline(MDA) 계에 반응성 첨가제 malononitrile(MN)을 첨가하면 내충격성은 크게 향상되나 반응속도는 감소하게 된다. 에폭시 수지의 경화반응은 에폭시기가 개환되어 생성되는 히드록시기가 촉매로 작용하는 자촉매 반응이며, 외부에서 도입된 히드록시기도 같은 효과를 나타낸다. 따라서 본 연구에서는 DGEBA/MDA/MN 계의 경화 반응속도를 증가시키기 위해 히드록시기를 가진 촉매로서 hydroquinone(HQ)을 도입하였으며, 이들 계의 경화특성 및 열적성질을 고찰하였다. HQ가 첨가됨으로 인해 활성화 에너지는 감소하고 속도상수는 증가하였으며, 발열곡선에서 반응 시작온도가 낮아졌다. 이 결과로부터 HQ가 반응 가속제로 작용하고 있음을 알 수 있다.

Abstract When a reactive additive, malononitrile(MN) was introduced to the system of diglycidyl ether of bisphenol A(DGEBA)/4, 4'-methylene dianiline(MDA), the impact resistance highly improved but reaction rate decreased. Because the hydroxyl group resulted from the cleavage of epoxy ring is acted as a catalyst for the cleavage of another epoxy ring, the cure reaction of epoxy resin has been known as an autocatalytic reaction. And the hydroxyl group from the exterior is also acted as a catalyst. In this study, hydroquinone(HQ) which has two hydroxyl group was introduced to DGEBA/MDA/MN system for increment of the cure rate and also the cure characteristics and thermal stability were studied. With the addition of HQ, activation energy decreased, rate constant increased and reaction starting temperature decreased. From these results, it was found that HQ was acted as an accelerator.

1. 서 론

에폭시 수지는 접착성, 내약품성, 내열성 및 전기적 성질이 우수하므로 구조물, 접착제, 전기전자용 봉지재 및 코우팅제 등으로 널리 사용되고 있으며¹⁾, 다른 종류의 단일 플라스틱에서는 일반적으로 바랄수 없는 우수한 성질을 갖추고 있다^{2,3)}. 그러나 에폭시 수지에 사슬길이가 짧은 경화제를 첨가하여 가교결합을 형성시킨 재료에서는 높은 가교밀도의 영향으로 인해 부서지기 쉬운 단점을 갖고 있으며 섬유로 강화시킨 복합재료에서 매트릭스로 사용될 때 휨, 쪼개짐 등의 문제가 발생한다. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위한 연구가

국내외에서 활발히 진행되고 있으며^{4~6)}, 현재 연구되는 개질방법으로는 에폭시 수지 자체를 개질하는 방법과 하나의 경화제를 개질하거나 개질된 두종류 이상의 경화제를 혼합하는 방법^{7~9)}, 반응성 첨가제의 도입^{10~13)}, 원가 절감과 동시에 개질이 가능한 유기, 무기 충전제 등의 혼합 등이 있다.

비스페놀 A형 에폭시 수지 DGEBA와 아민계 경화제 MDA와의 경화반응에 반응성 첨가제MN을 도입시킴으로써 DGEBA/MDA 계가 경화반응 후 높은 가교밀도의 영향으로 인해 충격에 파괴되기 쉬운 취약성을 개선한 결과는 전보에 보고하였다¹⁴⁾. 그러나, 반응속도 면에서 살펴보면 MN이 에폭시기와 아민기의

반응을 방해함으로써 경화반응 속도를 감소시키게 된다. DGEBA/MDA계의 경화반응 메카니즘에 의하면 에폭시기와 아민기가 반응하여 히드록시기를 생성하며 이 히드록시기가 자촉매로 작용하여 경화반응 속도를 급속히 증가시키는 것으로 알려져 있다. 따라서, 본 연구에서는 DGEBA/MDA/MN계의 경화반응 속도를 증가시키기 위해 히드록시기를 2개 포함하고 있는 저분자 유기물인 HQ를 도입하였으며, 이계의 경화 특성과 열적 안정성에 관하여 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료

본 연구에 사용한 에폭시 수지는 DGEBA형의 Epon 828(Shell)을 사용하였으며, 경화제와 반응성 첨가제로는 Fluka Chemie AG사의 MDA와 MN을 사용하였다. 반응 가속제로는 Hayashi Pure Chemical Ind. Ltd.사의 HQ를 사용하였으며 이들의 물성은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Properties of Materials

	MW*	EEW**	mp(°C)	viscosity(25°C)
DGEBA	368	184	-	11,000-14,000cP
MDA	198	-	89	solid
MN	66.06	-	32	solid
HQ	110.11	-	172	solid

MW* : molecular weight,

EEW** : epoxide equivalent weight

2-2. 실험방법

MDA 30phr을 120°C 정도에서 용해시킨 후 MN을 첨가한 후 혼합한 용액을 60°C로 냉각하여 액상으로 유지한다. 에폭시 수지와 HQ를 혼합하여 90°C에서 HQ를 완전히 용해시킨다. 그 후 70°C를 넘지 않도록 주의하면서 MDA와 MN의 혼합액과 혼합한다. MN의 함량을 5~20phr로 변화시켰으며, MN:HQ의 함량비는 4:1이었다. 위 방법으로 각각을 혼합한 후 열 경화특성을 살펴보기 위해 DTA(differential thermal analyzer)를 사용하여 경화시키지 않은 시료를 5°C/min의 속도로 측정하였다. 열변형 온도를 측정하기 위해서

18.6kg/cm²의 응력을 가하여 온도를 2°C/min의 느린 속도로 상승시켜 하중에 의한 구부러짐이 0.245mm에 달했을 때의 온도를 측정하였다. 열분해 온도는 경화시킨 시료를 25°C부터 500°C의 온도범위에서까지 TGA(thermogravimetric analyzer)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

DGEBA/MDA/MN계의 열경화 특성에 미치는 HQ의 영향을 살펴보기 위해 DTA 분석을 통해 이들 계의 활성화 에너지와 속도상수를 구하였다. 80°C 이상의 고온에서 등온적 진행 방법으로 열경화성 에폭시 수지의 반응 속도 파라미터들을 구하는 것은 DTA cell을 등온으로 안정화시키는 짧은 시간 동안에도 경화반응이 크게 진행되기 때문에 DTA를 이용한 정확한 실험을 수행할 수 없는 단점이 있다. 따라서 경화반응 속도를 무시할 수 있을 정도의 낮은 온도에서부터 미리 계획된 일정한 속도로 온도를 올리는 승온적 방법으로 고찰하였다^{15, 16)}.

Table 2에 전형적인 에폭시 계와 반응성 첨가제 MN만을 첨가한 계 그리고 MN과 HQ를 첨가한 계의 DTA 발열피크를 비교하여 나타내었다. 에폭시 계의 경화반응에서 방출되는 열량이 에폭시 수지 모노머의 전환율에 비례한다고 가정¹⁷⁾할 때 피크온도에서 반응속도가 최대가 된다고 볼 수 있다. 따라서 Table 2에 나타낸 바와 같이 전형적인 에폭시 계의 피크온도와 MN만이 첨가된 계에서의 피크온도는 승온속도에 따라 온도 차가 거의 없이 나타나고 있지만 MN과 HQ가 첨가된 계에 있어서는 다른 두 계 보다 훨씬 낮은 온도에서 나타나고 있다. 즉 위의 결과는 에폭시 경화반응에서의 최대 반응속에 도달하는 온도가 낮아지고 있음을 의미한다. 이것은 전형적인 에폭시 경화반응에서 생성되는 히드록시기가 경화하는데 촉매로 작용하는 것¹⁸⁾과 마찬가지로 히드록시기가 포함되어 있는 저분자 유기물인 HQ를 첨가함으로써 히드록시기가 경화 가속제로 작용하고 있음을 알 수 있다. 이것은 MN과 HQ의 함량에 따른 피크온도의 증가에 의해서 확인될 수 있다(Fig. 1). 즉, HQ의 절대함량이 증가할 수록 피크온도는 감소하는

Table 2. Peak Temperatures of DGEBA/MDA, DGEBA/MDA/MN and DGEBA/MDA/MN/HQ Systemes

System	Heating rate(°C/min)			
	5	10	20	30
DGEBA/MDA(30phr)	142.4	159.0	181.3	195.4
DGEBA/MDA/MN(30/5phr)	142.9	159.5	181.6	197.4
DGEBA/MDA/MN/HQ(30/5/1.25phr)	127.2	144.6	163.3	178.8

Table 3. Kinetic Parameters of DGEBA/MDA, DGEBA/MDA/MN and DGEBA/MDA/MN/HQ Systems

System	Parameter	
	Ea(kcal/mol)	K(sec ⁻¹) at 25°C
DGEBA/MDA(30phr)	10.62	1.634×10^{-5}
DGEBA/MDA/MN(30/5phr)	11.23	1.315×10^{-5}
DGEBA/MDA/MN/HQ(30/5/1.25phr)	10.84	2.709×10^{-5}

Table 4. Decomposition Temperatures of DGEBA/MDA, DGEBA/MDA/MN and DGEBA/MDA/MN/HQ Systems.

System	Heating rate(°C/min)			
	5	10	20	30
DGEBA/MDA(30phr)	360.9	371.4	381.5	389.5
DGEBA/MDA/MN(30/5phr)	358.1	367.7	381.0	387.8
DGEBA/MDA/MN/HQ(30/5/1.25phr)	353.7	365.0	380.9	384.0

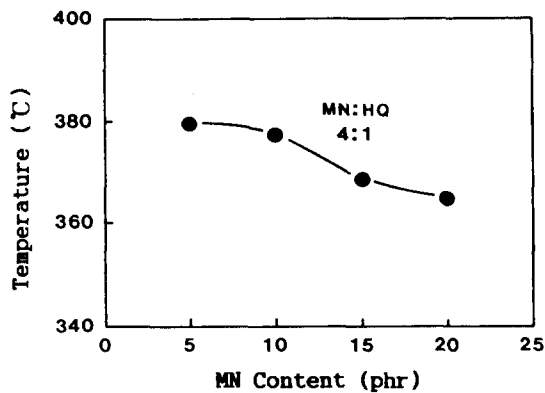


Fig. 1. Peak temperatures of DGEBA/MDA/MN/HQ system with different contents(MN : HQ=4 : 1) at 5°C/min.

경향을 나타내었으며, 어느 함량에 이르면 피크온도의 감소율이 둔화되는 것을 알 수 있다.

발열곡선의 피크온도와 Kissinger 식¹⁷⁾을 이용하여 얻어진 활성화 에너지와 Arrhenius식으로부터 구한 25°C에서의 속도상수를 Table

3에 나타내었다. MN이 첨가된 에폭시 계는 전형적인 에폭시 계보다 활성화 에너지가 증가하였고 상온에서의 속도상수 또한 작은 값을 보이고 있으나, MN과 HQ를 동시에 첨가할 때에는 활성화 에너지가 낮아지며 비교적 큰 속도상수 값을 나타내었다. 이와같이 나타난 반응속도론 파라미터들을 통해서 확인할 수 있듯이 DGEBA/MDA계에 MN이 첨가됨으로 인해 반응속도가 감소하였지만, HQ가 첨가됨으로써 경화가 가속화되고 있음을 알 수 있다.

Table 4에서는 첨가제에 의한 열분해 온도의 변화를 나타내었다. 전형적인 에폭시계보다 반응성 첨가제를 첨가한 계에서의 열분해 온도는 약간 낮은 값을 보였다. 이것은 MN의 나이트릴기가 경화반응에 참여하여 주사슬의 길이를 연장시키고 말단기의 수가 증가됨으로 인해 내충격성은 크게 향상되었지만 열분해 온도는 약간 감소하고 있음을 알 수 있다. 또한 MN과 HQ가 첨가된 계에서는 열분해 온

도가 MN만이 첨가된 계보다 낮아졌음을 알 수 있다. 이러한 경향은 MN의 영향으로 본 에폭시계의 화학적 분자구조가 조밀한 가교결합보다 비교적 느슨한 3차원 망상구조를 가졌기 때문이며, HQ가 첨가됨으로 인해 MN이 보다 더 효율적으로 반응에 참여하였기 때문으로 여겨진다¹⁵⁾.

Fig. 3은 승온속도를 달리하여 각 시료들의 열분해 온도를 고찰한 결과이다. MN/HQ의 함량이 증가할 수록 열분해 온도는 감소하였으며 20°C/min의 빠른 승온속도로 가열하였을 경우에는 거의 일정한 열분해 온도를 보였다. 이는 급격한 승온에 의해 경화가 진행될 경우 MN이 충분히 반응에 참여하기 전에 운동성이 제약을 받게 되며, 이로 인해 MN이 가

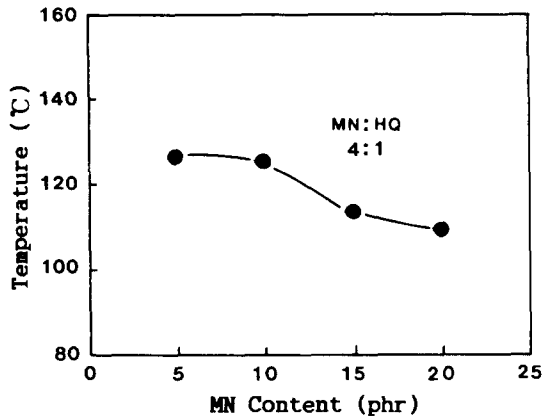


Fig. 2. Decomposition temperature of DGEBA/MDA/MN/HQ system with different contents ratio at 10°C/min.

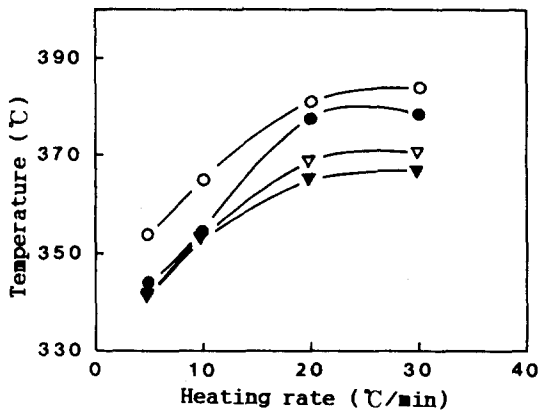


Fig. 3. Decomposition temperatures of DGEBA/MDA/MN/HQ system with different heating rates. MN/HQ : ○ 5/1.25, ● 10/2.5, ▽ 15 : 3.75, ▼ 20/5phr

교결합 사이에 미반응 상태로 존재하게 되기 때문에 열분해 온도 변화가 없는 것이다.

Fig. 4에 80°C에서 각각 0.5, 1, 3, 6시간 동안 경화시킨 시료의 열분해 온도를 나타내었다. MN만이 첨가된 계는 3시간 이상 경화시킬 경우에 일정한 열분해 온도를 나타내고 있다. 그리고 3시간보다 짧은 시간 동안 경화시킨 경우에는 더 높은 열분해 온도를 나타내는데, 이는 충분한 경화가 일어나지 못한 시료를 다시 일정한 승온속도로 가열함으로써 고온에서의 후경화 효과를 갖게 하기 때문이다. 따라서 80°C에서 충분히 경화된 시료는 이들 시료들보다 고온에서의 후경화가 없기 때문에 낮은 온도에서 열분해가 일어나는 것으로 여겨진다. 그러나 HQ를 첨가한 에폭시 계에서 나타난 결과는 1시간부터 3시간 경화시킨 시료에서는 비교적 일정한 열분해 온도를 보이고 있다. 이것은 HQ이 첨가됨으로 경화반응이 가속화되어 1시간의 경화조건에도 경화가 충분히 진행되었기 때문이다.

Fig. 5에 MN/HQ의 함량에 따라 80°C에서 1.5시간 경화시킨 후 150°C에서 1시간 후경화시킨 시료들의 열변형 온도를 나타내었다. HQ를 첨가한 시편의 열변형 온도는 첨가하지 않은 시편에 비해 낮은 온도에서 열변형이 일어나고 있다. MN의 나이트릴기는 에폭시의 경화반응에 참여하여 가교결합 밀도를 감소시키기 때문에 열변형 온도가 전형적인 에폭시 계보다 낮게 나타나는 것으로 알려져 있으며, HQ가 첨가된 경우 MN만이 첨가된 계보다

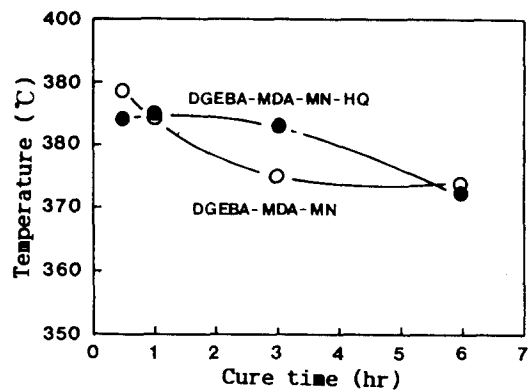


Fig. 4. Decomposition temperatures of DGEBA/MDA/MN/HQ system with samples cured at 80°C by 30°C/min.

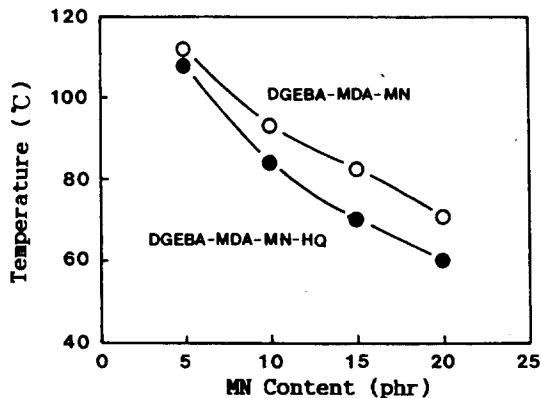


Fig. 5. Heat deflection temperature of DGEBA/MDA/MN/HQ system cured at 150°C for 1hr after curing at 80°C for 1.5hr.

더 낮은 온도에서 열변형이 일어나는 것은 HQ에 의해 MN이 효과적으로 반응에 참여하기 때문으로 여겨진다.

4. 결 론

새로운 반응성 첨가제 HQ를 DGEBA/MDA/MN계에 첨가하여 경화특성과 열적성질을 비교 고찰한 결과는 다음과 같다.

1. 히드록시기가 포함된 HQ가 첨가됨에 따라 경화제와 에폭시의 경화반응에 있어서 최대반응 속도가 나타나는 발열피크 온도가 낮아졌다. 이는 HQ가 첨가됨으로 인해 반응온도가 낮아졌음을 의미한다.

2. 본 계의 반응속도 파라미터를 비교하면 HQ가 첨가됨으로 인해 활성화 에너지가 감소하고 속도상수가 증가하였으며, 이로부터 HQ가 에폭시 수지의 경화반응을 가속화시켰음을 확인할 수 있었다.

3. HQ가 첨가됨으로 열분해 온도와 열변형 온도는 첨가되지 않았을 때보다 낮은 온도에서 나타나고 있으나 재료로서 물성에 영향을 끼칠만큼 큰 온도변화는 아니었다.

감 사

이 연구는 선경그룹의 연구비 지원에 의해 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- H. Lee and K. Neville, "Handbook of Epoxy Resins", Ch. 1, McGraw-Hill, New York(1967)
- L.T. Manzione, J.K. Gillham and C.A. Mcpherson, J. Appl. Polym. Sci., 26, 889 (1981)
- L.C. Chan, H.N. Nae and J.K. Gillham, *ibid.*, 29, 3307(1981)
- D.L. Hunston, J. Comp. Tech. Rev., 6, 176 (1984)
- M.R. Piggott and B.J. Harris, J. Mater. Sci., 15, 2523(1980)
- M. Woo and M.R. Piggott, J. Comp. Tech. Res., 9, 101(1987)
- S.N. Lee and W.B. Yuo, Polym. Eng. Sci., 27, 17(1987)
- R.E. Smith and C.H. Smith, J. Appl. Polym. Sci., 31, 929(1986)
- M. Ito, H.Hata and K.Kamagata, *ibid.*, 33, 1843(1987)
- J.Y. Lee, M.J. Shim and S.W. Kim, J. Korean Ind. & Eng. Chem., 5, 904(1994)
- J.Y. Lee, M.J. Shim and S.W. Kim, *ibid.*, 5, 731(1994)
- J.Y. Lee, M.J. Shim and S.W. Kim, *ibid.*, 6, 288(1995)
- R.E. Smith and C.H. Smith, J. Appl. Polym. Sci., 31, 929(1986)
- S.W. Cho, M.J. Shim and S.W. Kim, J. Kor. Mater. Res., 2, 191(1992)
- M.R. Keenan, J. Appl. Polym. Sci., 33, 1725(1987)
- K. Horie, H. Hiura, M. Sawada, F. Mita and H. Kambe, J. Polym. Sci., A-1, 8, 1357(1970)
- R.B. Prime, "Thermal Characterization of Polymeric Materials", Ch. 5, ed. by E.A. Turi, Academic Press, New York, Chap. 5 (1982)
- S.W. Cho, M.J. Shim and S.W. Kim, Computer Aided Innovation of New Materials II, North-Holland, 1439(1993)