

열경화성 DGEBA/MDA/SN/HQ 매트릭스의 경화반응 속도

이재영 · 심미자* · 김상욱

서울시립대학교 화학공학과

*서울시립대학교 생명과학과

Cure Kinetics of DGEBA/MDA/SN/HQ Thermosetting Matrix

Jae-Young Lee, Mi-Ja Shim* and Sang-Wook Kim

Dept. of Chem. Eng., Seoul City Univ.

*Dept. of Life Sci., Seoul City Univ.

초 록 DGEBA(diglycidyl ether of bisphenol A)/MDA(4, 4'-methylene dianiline)/SN(succinonitrile)계와 DGEBA/MDA/SN/HQ(hydroquinone)계의 경화반응 속도론을 Kissinger equation 및 Fractional life 법에 의해 85~150°C에서 DSC를 이용하여 연구하였다.

경화반응 온도가 높아짐에 따라 반응속도는 증가하는 반면, 반응차수는 거의 일정하였다. 또한 촉매로 HQ를 첨가한 계가 첨가하지 않은 계보다 반응속도는 크게 증가했으며, 활성화 에너지 값은 약 20% 정도 감소하였다. 또한, 경화반응 시작온도는 30°C 정도 낮아졌다.

Abstract Cure kinetics of DGEBA(diglycidyl ether of bisphenol A)/MDA(4, 4'-methylene dianiline)/SN(succinonitrile) system and DGEBA/MDA/SN/HQ(hydroquinone) system was studied by Kissinger equation and Fractional life method through DSC in the temperature range of 85~150°C. As cure temperature was increased, reaction rate increased and reaction order was almost constant. The reaction rate of the system with HQ as a catalyst was more higher and activation energy of that was lower about 20% than those of the system without HQ. Starting temperature of cure reaction for DGEBA/MDA/SN/HQ system decreased about 30°C than that of DGEBA/MDA/SN system.

1. 서 론

에폭시 수지는 아민과 같은 경화제에 의해 분자성장과 분자가교를 일으켜 3차원 망상구조를 형성한다. 이로 인해 우수한 물리적, 기계적, 열적 및 전기적 성질을 나타내기 때문에 많은 연구가 진행되어 왔으며, 에폭시 수지의 3차원 망상구조는 경화반응이 진행되는 동안의 화학반응에 의해 크게 영향을 받기 때문에 목적에 부합되는 물성을 얻기 위해서는 경화반응 속도론 및 메카니즘을 이해하는 것이 중요하다.

에폭시 수지의 경화반응 속도론 연구방법에는 DSC를 이용하는 열분석법,^{1~7)} FT-IR법,^{8,9)} 작용기의 화학 적정법¹⁰⁾ 등이 있다. 이 중 열분석 방법에는 등온적 진행방법과 승온적 진행방법이 있으며, 열분석에 의해 반응속도론을 연구하기 위해서는 반응중에 생성되는 반

응열량은 에폭시 수지 모노머의 전환율에 비례한다는 가정¹¹⁾이 필요하다.

본 연구에서는 속도상수 및 활성화 에너지를 구하기 위해 승온적 방법인 Kissinger equation^{1, 5, 6)}을 이용하는 방법과 반응차수를 구하기 위해 등온적 방법인 Fractional life 법^{4, 5, 6)}을 이용하였다.

Kissinger equation은

$$-\ln(q/T_p^2) = Ea/RT_p - \ln(AR/Ea) \quad (1)$$

이며, 여기에서 q 는 승온속도(K/min), T_p 는 피크온도(K), Ea 는 활성화 에너지(cal/mol), R 은 기체상수이고, A 는 pre-exponential factor를 나타낸다.

Fractional life 식은 다음과 같은 일반적인 속도식으로 부터 유도된다.

$$\frac{d(A)}{dt} = -k(A)^n \quad (2)$$

(2)식을 적분하고 정리하면

$$\left\{ \frac{(A)}{(A)_0} \right\}^{1-n} = 1 + (A)_0^{n-1} (n-1)kt \quad (3)$$

여기서, $(A)_0$ 는 초기농도를 나타내며, (3)식에 기준농도 $(A)_T$ 를 도입하여 정리하면

$$\left\{ \frac{(A)}{(A)_0} \right\}^{1-n} = 1 + \left\{ \frac{(A)_0}{(A)_T} \right\}^{n-1} (n-1)kt(A)_T^{n-1} \quad (4)$$

$(A)_T$ 는 미반응 에폭사이드기의 총농도를 나타낸다. Fractional life, t_a 를 $(A)_0$ 가 $\alpha(A)_0$ 로 되는데 걸리는 시간으로 정의하면 (4)식은

$$(\alpha)^{1-n} - 1 = \left\{ \frac{(A)_0}{(A)_T} \right\}^{n-1} (n-1)kt_a(A)_T^{n-1} \quad (5)$$

양변에 log를 취하고, 정리하면

$$\log(t_a) = \log \frac{\alpha^{1-n} - 1}{(n-1)k(A)_T^{n-1}} - (n-1) \log \frac{(A)_0}{(A)_T} \quad (6)$$

이고, n 은 반응차수, k 는 속도상수이며 $(A)_0/(A)_T$ 는 미반응 분율을 나타낸다.

2. 실험

본 연구에 사용한 에폭시 수지는 당량이 184인 DGEBA(diglycidyl ether of bisphenol A)형으로 Shell사의 Epon 828을 사용하였으며, 경화제로는 아민계 경화제인 MDA(4, 4'-methylene dianiline), 반응성 첨가제로는 SN(succinonitrile)을 사용하였고, 이들 두 시료는 Fluka Chemie AG사의 제품이다. 촉매는 Hayashi Pure Chemical Ind. Ltd.의 HQ(hydroquinone)을 사용하였다⁵⁻⁷⁾.

승온적 실험방법은 DGEBA에 MDA 30phr, SN 5phr을 액상상태로 혼합하여 3mg을 정확히 평량한 후 알루미늄 용기에 담아 DSC cell에 넣는다. 질소 가스의 유속을 40ml/min으로 유지하고 승온속도를 10, 20, 30, 40°C/min으로 30°C부터 350°C까지 DSC를 측정하였다. DGEBA/MDA(30phr)/SN(5phr)에 촉매로서 HQ(5phr)을 첨가한 계에 대해서도 같은 방법으로 행하였다.

등온적 실험방법은 승온적 방법과 동일한 시료를 DSC 용기에 2~3mg을 담아 85°C, 95°C, 105°C, 120°C, 130°C, 150°C에서 정해진

시간 동안 경화시킨 후 더 이상의 경화반응 진행을 막기 위해 -10°C에서 급냉시켰다. 이를 30°C에서 350°C까지 DSC를 측정하여 잔류발열량을 구하였고, 이로부터 미반응 분율과 시간과의 관계를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 무촉매 하에서 아민계 경화제를 사용하여 에폭시 수지를 경화시킬 경우 에폭시기와 아민기가 반응하여 히드록시기를 생성하고, 이때에 생성된 히드록시기는 또 다른 에폭시기와 아민기의 반응에 촉매로 작용하는 전형적인 자촉매 반응으로 알려져 있다. 또한 경화반응 개시 전에 반응계 중에 포함된 히드록시기도 역시 마찬가지로 촉매로 작용하는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서 사용한 HQ는 벤젠고리에 히드록시기 2개가 para 형태로 결합하고 있으므로 촉매로서 작용할 수 있다.

Fig. 1은 HQ를 첨가하지 않은 DGEBA/MDA/SN 계의 DSC 결과를 나타내고 있다. 350K 정도에서 부터 발열반응이 나타나기 시작하며, 승온속도가 증가함에 따라 발열피크가 나타나는 온도의 크기가 점차 높아지고 있다. 이는 승온속도가 증가함에 따라 같은 시간 동안에 반응하는 작용기들의 양이 많아짐

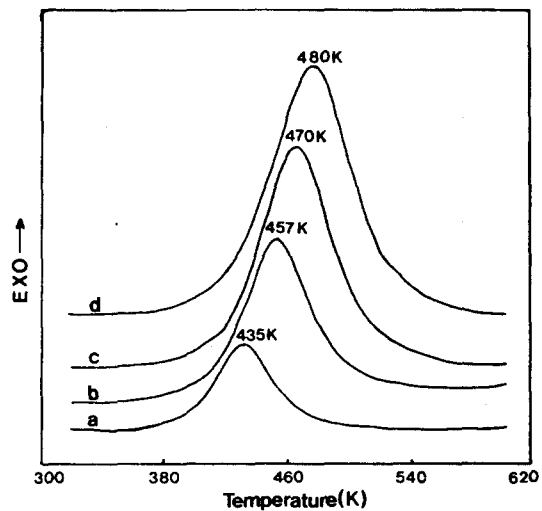


Fig. 1. DSC scans for DGEBA/MDA/SN system with different heating rates : (a) 10°C/min (b) 20°C/min (c) 30°C/min and (d) 40°C/min

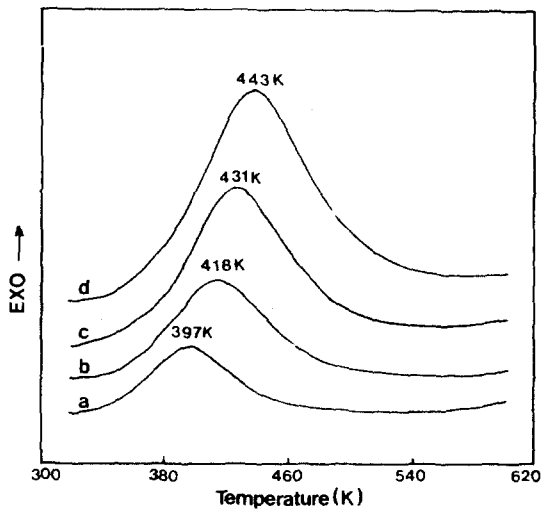


Fig. 2. DSC scans for DGEBA/MDA/SN/HQ system with different heating rates : (a) 10°C/min (b) 20°C/min (c) 30°C/min and (d) 40°C/min

으로써 발열량이 증가하기 때문이다.

또한 DGEBA/MDA/SN계에 HQ를 첨가한 계에 대한 DSC 측정결과를 Fig. 2에 나타내었다. DGEBA/MDA/SN계에서와 마찬가지로 승온속도가 증가함에 따라 발열피크에서의 온도가 점차 높아지는 경향을 보였다. 경화반응 시작온도는 320K 정도로 DGEBA/MDA/SN계보다 30K 정도 낮아졌으며, 발열피크에서의 온도(Table 1)도 40K 정도 낮아졌다.

Table 1의 값들을 이용하여 Kissinger equation에 의해 $-\ln(q/T_p^2)$ 과 $1/T_p$ 의 관계를 Fig. 3과 같이 나타내었으며, 기울기로부터 활성화

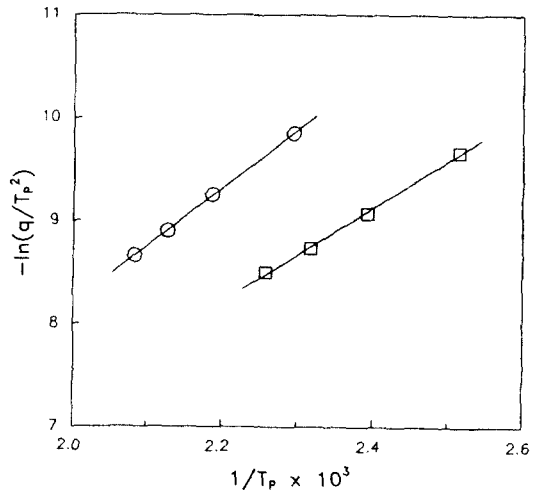


Fig. 3. Plots of $-\ln(q/T_p^2)$ vs. $1/T_p \times 10^3$ by Kissinger equation for DGEBA/MDA/SN(O) and DGEBA/MDA/SN/HQ(S) systems.

에너지, E_a 를 구하고, y절편으로부터 pre-exponential factor, A를 구하였다. DGEBA/MDA/SN 계의 활성화 에너지는 11.2 Kcal/mol, pre-exponential factor는 $2.02 \times 10^3 \text{ sec}^{-1}$ 이고 DGEBA/MDA/SN/HQ 계의 활성화 에너지는 9.10 Kcal/mol로 HQ가 첨가되지 않은 계에 비해 20% 정도 감소하였다. 이와같이 HQ가 첨가됨으로 인해 반응온도가 낮아지고 활성화에너지가 감소하는 것으로 보아 HQ가 촉매로 작용하는 것을 확인할 수 있었으며, HQ의 촉매작용에 대한 메커니즘을 요약하면 다음과 같다. HQ가 가지고 있는 히드록시기

Table 1. Temperature Changes at Peaks with the Different Heating Rates for DGEBA/MDA/SN and DGEBA/MDA/SN/HQ Systems

System	Heating rate, q(K/min)	Temp. at peak, T_p (K)	$1/T_p \times 10^3$	$-\ln(q/T_p^2)$
DGEBA/MDA/SN	10	435.65	2.30	9.85
	20	457.15	2.19	9.25
	30	470.05	2.13	8.90
	40	480.15	2.08	8.66
DGEBA/MDA/SN/HQ	10	397.65	2.52	9.67
	20	417.85	2.39	9.07
	30	431.45	2.32	8.73
	40	442.95	2.26	8.50

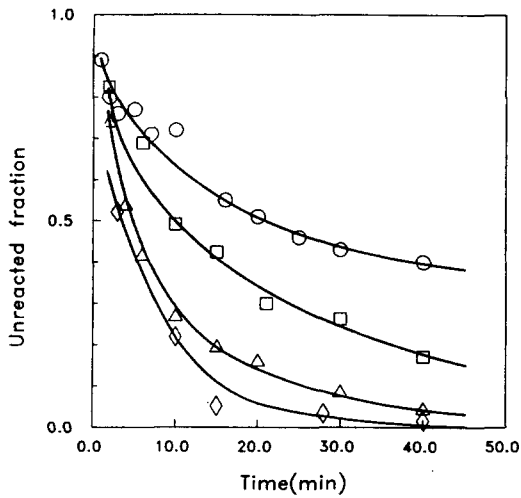


Fig. 4. Isothermal curing curves for DGEBA/MDA/SN system. (○) 85°C (□) 105°C (△) 120°C (◇) 150°C

의 수소가 에폭시기의 산소와 수소결합한 후 다시 친핵성 아민기가 결합하여 삼분자 전이상태를 형성하는 S_N2 반응에 의해 에폭시교리를 낮은 온도에서 빠르게 개환시켜 주게 된다.¹²⁾ DGEBA/MDA/SN/HQ 계의 pre-exponential factor 값은 $0.50 \times 10^3 \text{sec}^{-1}$ 이다.

Fig. 4에는 각기 다른 경화온도에서의 시간과 미반응 분율과의 관계를 나타내고 있다. 경화온도가 증가함에 따라 어떤 전환율까지 되는데 걸리는 시간이 짧아지며, 이때의 시간은 반응속도와 직접적으로 관계가 있다. 60%가 전환될 때까지의 속도는 85°C에 비해 105°C, 120°C, 150°C에서는 각각 2.4배, 6.0배, 7.6배 빠르다. 또한, 반응 초기에는 반응속도 증가율이 급속히 커지다가 점진적으로 작아지는 것을 알 수 있다. 이와같이 반응속도 증가율이 점진적으로 감소하는 이유는 반응이 진행됨에 따라 분자사슬의 길이 및 분자가지의 수가 급속히 증가하고, 분자가지가 연결되는 3

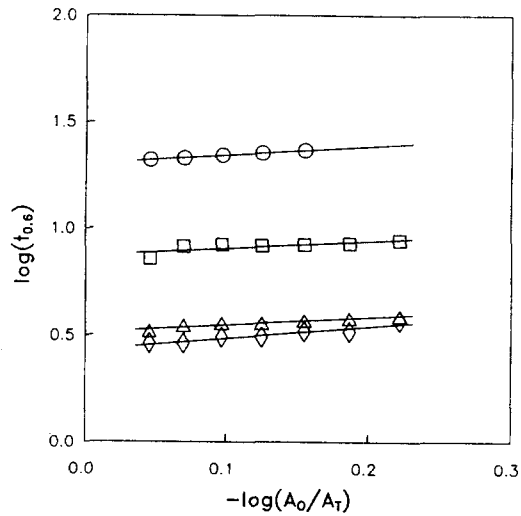


Fig. 5. Computation of reaction orders for DGEBA/MDA/SN system by Fractional life equation. (○) 85°C (□) 105°C (△) 120°C (◇) 150°C

차원 망상구조를 형성하게 됨으로써 작용기들의 유동성이 제약을 받게되기 때문으로 여겨진다.

Fig. 4로부터 85°C에서의 시간과 미반응 분율과의 관계를 Fractional life 식을 적용하기 위해 Table 2를 작성하였다. $-\log(A_0/A_T)$ 와 $\log(t_{0.6})$ 의 관계를 Fig. 5에 나타내었고, 직선의 기울기로부터 반응차수를 구하여 Table 3에 나타내었으며, 다른 온도에 대해서도 같은 방법으로 구하였다. 반응차수는 경화온도에 따라 약간씩 변할 뿐 규칙적인 경향성은 없다. 이처럼 경화온도에 따라 반응차수가 변하는 이유는 에폭시 수지의 반응경로가 온도에 따라 변하기 때문인 것으로 여겨진다. 본 계의 경화반응은 일차아민-에폭시기 반응, 이차아민-에폭시기 반응 및 에폭시기-히드록시기 반응이 주로 일어나며, 이들 반응 외에

Table 2. Calculation Values of $-\log(A_0/A_T)$ and $\log(t_{0.6})$ Based on the Line of 85°C from Fig. 4

(A_0/A_T)	t(min)	$0.6(A_0/A_T)$	$t_{0.6}$ (min)	$-\log(A_0/A_T)$	$\log(t_{0.6})$
0.90	1.0	0.54	$22.0 - 1.0 = 21.0$	0.046	1.322
0.85	2.6	0.51	$24.0 - 2.6 = 21.4$	0.070	1.330
0.80	4.2	0.48	$26.3 - 4.2 = 22.1$	0.097	1.344
0.75	6.8	0.45	$29.4 - 6.8 = 22.6$	0.125	1.354
0.70	9.6	0.42	$32.9 - 9.6 = 23.3$	0.155	1.367

Table 3. Reaction Orders for the DGEBA/MDA/SN System with and without HQ at Various Cure Temperatures

Temperature(°C)	system DGEBA/MDA/SN	DGEBA/MDA/SN/HQ
85	1.41	1.18
95	1.50	1.15
105	1.41	1.25
120	1.48	1.18
130	1.48	1.23
150	1.50	1.24

도 아민/히드록시기 복합체 형성반응, 아민기-나이트릴기 반응이 일어난다. 이러한 반응들은 서로 복잡하게 동시에 일어나기 때문에 경화온도가 달라지면 반응경로에 변화가 생기며, 이로 인해 전체 반응에 미치는 영향이 달라지기 때문에 반응차수가 변하는 것으로 여겨진다.

Fig. 6은 HQ가 첨가된 계와 첨가되지 않은 계의 시간과 미반응 분율과의 관계를 비교하고 있다. 경화온도가 증가하면 반응속도가 증가하는 것은 앞서서와 같은 결과를 얻었으며, HQ가 첨가된 계가 첨가되지 않은 계보다 반응속도가 빠름을 알 수 있다. 60%가 전환될 때까지의 속도는 85°C에서 2.2배, 120°C에서

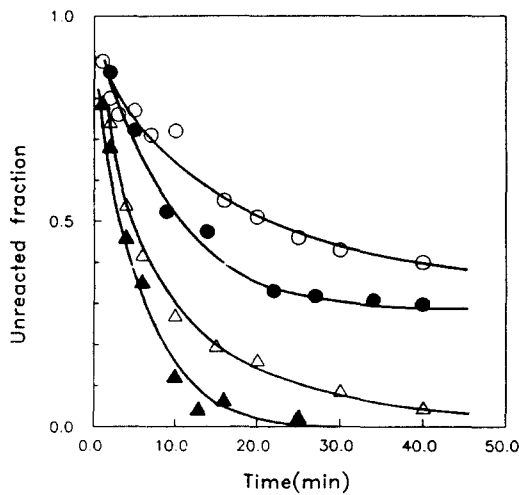


Fig. 6. Isothermal curing curves for DGEBA/MDA/SN system with and without HQ. (○) SN, (●) SN/HQ at 85°C ; (△) SN, (▲) SN/HQ at 120°C

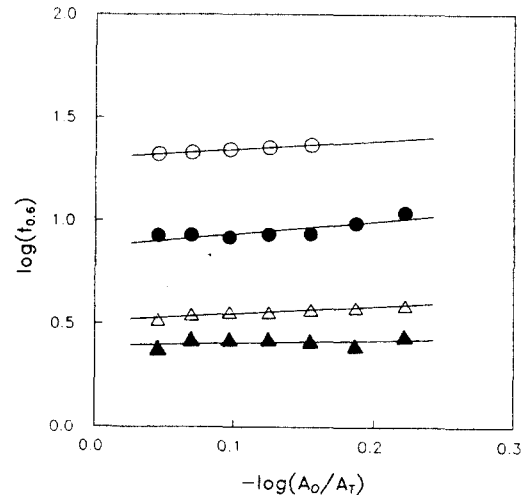


Fig. 7. Computation of reaction orders for DGEBA/MDA/SN system with and without HQ by Fractional life equation.

(○) SN, (●) SN/HQ at 85°C ; (△) SN, (▲) SN/HQ at 120°C

1.5배 정도 빠르다. 이처럼 HQ가 첨가됨으로써 반응속도가 빨라지는 것은 승온적 방법에서 살펴 보았듯이 HQ에 있는 두개의 히드록시기가 촉매로 작용하기 때문이다.

Fig. 6으로부터 Fractional life 식에 의해 Fig. 7을 도출하였고, 기울기로부터 반응차수를 구하여 Table 2에 나타내었다. 이 경우에 있어서도 반응차수는 경화온도에 따라 약간씩 달라질 뿐 규칙성을 나타내지 않았다.

4. 결 론

1. Kissinger equation에서 HQ를 첨가한 계가 첨가하지 않은 계보다 30°C 정도 낮은 온도에서 반응이 일어나기 시작하며, 발열피크에서의 온도도 40°C 정도 낮아졌다. 또한 활성화 에너지도 HQ의 첨가로 인해 약 20% 정도 감소하였다.

2. Fractional life 법에서 경화반응 온도가 증가할수록 반응속도가 증가하였고, HQ가 첨가된 계가 첨가되지 않은 계보다 1.5~2.2 정도 반응속도가 증가하였다. DGEBA/MDA/SN 계의 반응차수는 1.41~1.50이고, DGEBA/MDA/SN/HQ계의 반응차수는 1.15~1.24이며 경화반응 온도에 따른 경향성이 없이 거의 일정한 값을 나타내었다.

3. 히드록시기를 가진 HQ가 반응축매로 작용하여 에폭시 고리를 쉽고 빠르게 개환시켜 줌으로써 경화반응 속도가 크게 증가됐음을 알 수 있다.

감 사

이 연구는 선경그룹의 연구비 지원에 의해 수행되었기에 이에 감사드립니다.

References

1. R. B. Prime, "Thermal Characterization of Polymeric Materials", Ch. 5, ed. by E. A. Turi, Academic Press, New York, (1982)
2. J.V. Duffy, E. Hui and B. Hartmann, J. Appl. Polym. Sci., 33, 2959(1987)
3. M.R. Keenan, Ibid., 33, 1725(1987)
4. S.N. Lee and W.B. Yuo, Polym. Eng. & Sci., 27, 1317(1978)
5. J.Y. Lee, M.J. Shim and S.W. Kim, J. Korean Ind. & Eng. Chem., 5, 731(1994)
6. J.Y. Lee, M.J. Shim and S.W. Kim, *ibid.*, 5, 904(1994)
7. J.Y. Lee, M.J. Shim and S.W. Kim, *ibid.*, 6, 288(1995)
8. R.E Smith, F.N. Larsen and C.L. Long, J. Appl. Polym. Sci., 29, 3713(1984)
9. E.T. Mones and R.T. Morgan, Polym. Mater. Sci., Eng., 51, 430(1986)
10. Y. Tanaka and H. Kakiuch, J. Macromol. Chem., 1, 307(1966)
11. K. Horie, I. Mita and H. Kambe, J. Polym. Sci., A-1, 8, 2839(1970)
12. K. Kishore, M. Joseph, V. Dharumaraj and M.N. Vijayshree, J. Appl. Polym. Sci., 31, 2829(1986)