

<연구논문>

DGEBA계 에폭시 수지의 양이온 열개시 반응에 의한 유변학적 특성 연구

박수진[†] · 이재락 · 권 현 · 민병각* · 김영근**

한국화학연구소 화학소재연구단, *충주산업대학교 고분자공학과, **(주)강남정공
(1998년 4월 21일 접수)

A Study of Rheological Properties on Thermoinitiated Cationic Catalyst/DGEBA Curing System

Soo-Jin Park[†], Jae-Rock Lee, Hyun Kwon, Byung-Gak Min* and Y.-K. Kim**

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology
P.O. BOX 107, Yusong, Taejeon 305-600, Korea

*Department of Polymer Engineering, Chungju National University
Chungju, Chungbuk 380-702, Korea

**Kangnam Industrial Co., Sunggok, Ansan, Kyunggi 425-110, Korea

(Received April 21, 1998)

요 약

열잠재성 경화제인 N-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate (BPH)를 이용하여 함량에 따른 DGEBA계 에폭시 수지의 경화반응에서의 유변학적 특성 및 반응속도를 연구하였다. 경화시의 활성화 에너지를 Barrett 방법을 이용한 동적 DSC 측정방법으로 조사하였다. DSC 실험 결과 BPH의 함량이 증가할수록 활성화 에너지는 감소함을 알 수 있었다. Rheometer를 이용하여 DGEBA/BPH계의 유변학적 특성을 등온경화와 승온경화 조건하에서 살펴보았다. BPH의 함량이 증가함에 따라 겔점 도달시간이 빠르게 나타나는데 이는 낮아진 활성화 에너지에 기인한 것으로 사료된다. 두번째 damping 피크를 이용하여 유리화점을 측정하여 Time-Temperature-Transformation (T-T-T) cure diagram을 작성한 결과 열잠재성 경화제의 특성인 일정온도 이상에서 활성이 나타남을 확인할 수 있었다.

Abstract—The effect of N-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate (BPH) concentration on the rheological properties and cure kinetics of DGEBA epoxy system was investigated. The cure activation energy was determined by Barrett method using dynamic DSC data. It revealed that activation energy decreased with increasing BPH concentration. In this work, the rheological properties of DGEBA/BPH system were characterized by isothermal and dynamic measurements using a rheometer. The time of gel point decreased with increasing BPH concentration, which could be explained in terms of their decreased activation energies. The vitrification measurements derived from the second damping peak under isothermal condition allowed us to plot Time-Temperature-Transformation (T-T-T) cure diagram. In the diagram, this BPH turned out to have an availability as thermal latent initiator in the epoxy curing reaction.

Keyword: DGEBA, N-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate (BPH), activation energy, rheological properties, T-T-T cure diagram

1. 서 론

고분자 복합재료는 단일 성분으로는 발현하기 어려운 우수한 물성들을 보이고 가공이 용이하기 때문에 최근 이에 대한 개발 연구가 활발히 이루어지고 있다[1].

이와 같은 고분자 복합재료의 최종물성은 그 구성요소인 매트릭스와 보강섬유의 물성 및 두요소간의 계면특성에 크게 좌우되며[2], 이 매트릭스 수지로서 많이 쓰이는 것은 에폭시 수지, 페놀수지, 그리고 비스말레이미드 수지 등이다. 그 중에서 에폭시 수지는 낮은 수축률, 고강도, 고

내약품성, 접착성 등을 필요로 하는 많은 공업적인 제품에 사용되는 가장 중요한 열경화성 고분자 중 하나이다[3].

열경화성 수지의 최종 생산물의 성능은 반응물의 조성뿐만 아니라 가공조건과 밀접한 관계가 있고 따라서 점도와 동적 탄성률의 관찰은 최적의 가공조건을 결정하는데 필수적이다. 특히 이온성 경화제에서는 일반적인 에폭시/아민계와 비교하여 불 때 경화반응이 급격히 진행할 뿐만 아니라, 이때의 에폭시 수지의 점도의 거동은 에폭시 수지 내의 관능기와 활성화된 이온 사이의 interaction에 의해서 좌우됨과 동시에 에폭시와 경화제가 가지고 있는 자체의

성질에 의해서도 영향을 받는 시스템으로 알려져 있다[4]. 따라서 유변학적 거동 또한 매트릭스와 경화제 사이의 interaction과 경화제의 함량에 의해 영향을 받게 된다.

복합재료의 매트릭스가 가져야 될 필수적인 성질로는 크게 성형성, 내열성, 내강성의 3가지가 중요하게 거론되고 있는 가운데, 그 중 에폭시 수지는 수축률이 낮아 성형성 면에서 특히 유리하다. 이러한 에폭시 수지에 대한 경화제의 하나로 잠재성 경화제는 취급이 용이할 뿐 아니라 UV가 없는 상황에서는 장기적인 보관이 가능하므로 최근 주목을 받고 있다[5].

선상 또는 일차원 고분자가 가교되어 무한히 큰 고분자를 생성하면, 이 고분자는 용매에 넣어도 팽윤할 뿐 용해되지 않는다. 이와 같이 어떤 용매에도 녹일 수 없는 고분자 상태를 겔 (gel)이라 하고 가용성 고분자가 불용화하는 현상을 겔화라고 한다. 겔화가 시작될 때 수지의 점성은 급격히 증가하고 점성액체에서 탄성고체로 비가역적 전이를 하게된다. 겔화는 경화반응 초기에 시작되지는 않으며 열경화성 수지의 반응기와 경화제의 반응기에 따라 겔화점(gel point)은 저장탄성률 (G')과 손실탄성률 (G'')이 일치하는 점 ($G'=G''$ 또는 $\tan\delta=1$)에서의 온도를 겔화 온도로 간주할 수 있다[6]. 또한 에폭시계의 온도에 따른 점도의 변화는 온도가 상승함에 따라 분자사슬의 운동이 활발해져 점도가 감소하다가 경화반응이 진행됨에 따라 3차원 망목상 구조를 이루어 점도가 상승하게 된다.

본 연구에서는 DGEBA/BPH계의 열적특성을 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimetry, DSC)를 이용하여 등온경화와 승온경화시의 유변학적 특성 및 동적 방법(dynamic run)에 의해 측정된 결과로부터 각각의 함량에 따른 활성화 에너지의 변화를 고찰하고, 점도계(Rheometer)를 이용하여 열잠재성 경화제의 함량에 따른 유변학적 변화와 이것으로부터 T-T-T cure diagram을 작

성하여 열잠재성의 특성을 살펴보고자 한다.

2. 실험

2.1. 재료

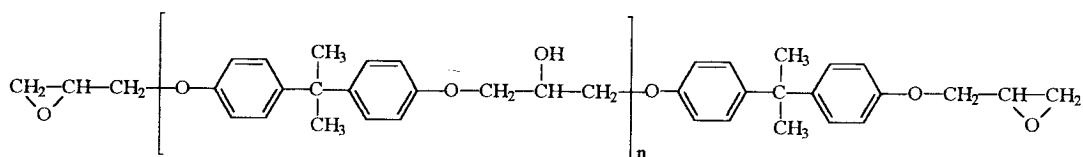
에폭시 수지는 이관능성 DGEBA인 국도화학의 YD-128을 사용하였고 경화제로 사용한 양이온 열개시제는 N-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate(이하 BPH)로 자체 합성하여 사용하였다. 이것은 이미 보고된 바와[7] 같이 pyrazine과 benzylbromide를 출발 물질로 하여 합성하였으며, 융점은 대략 140°C를 나타내었다. 합성된 BPH는 사용 전 진공오븐에서 1시간동안 상온 감압 건조 후 사용하였다. 사용된 에폭시 수지와 양이온 열잠재성 경화제의 화학구조는 Fig. 1에 각각 나타내었다.

2.2. 시편제조

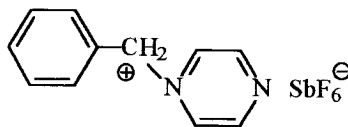
BPH는 에폭시 수지에 녹지 않아 아세톤을 BPH의 2배 정도 넣어 녹인 후 BPH와 에폭시 수지를 정해진 무게비(0.5 wt%, 3 wt%, 5 wt% BPH)로 혼합하였다. 약 30분간 교반 시킨 다음 진공오븐 내에서 상온 감압하에서 약 1시간 유지시켜 에폭시 수지 내에 잔류한 유기용제 및 기포 등을 제거한 후 실험을 수행하였다.

2.3. 측정

DGEBA/BPH 혼합물의 경화반응에 대한 열분석 실험과 경화물의 활성화 에너지의 측정과 분석을 위하여 TA 2100이 장착된 DuPont DSC 910을 사용하였다. 동적 DSC 승온 속도는 10°C min⁻¹으로 고정하였으며 Barrett 방법에[8] 의하여 활성화 에너지를 구하였다. Rheolab MC 100(PHYSICA® Meßtechnik GmbH)을 사용하여 DGEBA/BPH 혼합물의 유변학적 성질을 조사하였다. Plate 사이의



DGEBA (Epoxy equivalent weight (E.E.W.) = 185 ~ 190g · eq⁻¹, d = 1.16g · cm⁻³)



N-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate (BPH)

Fig. 1. Chemical structures of DGEBA and BPH.

간격은 0.5 mm로 조절하였으며, oscillation amplitude 0.5 mm, frequency는 5 Hz로 고정하였다.

3. 결과 및 고찰

에폭시 수지의 가교결합 반응을 증명하고 속도상수를 계산하는데 아주 유용한 방법 중 하나인 Barret 방법은, 단일주사(single scan)방법으로서 $\ln k$ 대 T^{-1} 의 plot에서 일어나는 직선의 기울기로 부터 가교구조를 이룰때의 개시 반응, 겔화 현상, 활성화 에너지 그리고 유리화 현상 등을 측정할 수 있다고 알려져 있다[9].

본 실험에서 DSC에 의해 얻은 열량의 변화율은 반응의 정도에 기인하므로 DSC diagram의 분석은 Arrhenius parameter를 적용하여 해석할 수 있으며[9], 이것을 간략히 설명하면, DSC curve 아래의 전체 면적 A는 전체 반응 열량 ΔH 와 관계되며, 임의의 면적 a는 어떤 시간 t 까지 전개된 열량 dH/dt 를 나타낸다고 볼 때, 전개된 열량이 반응한 몰수, n,와 비례한다면

$$\frac{a}{A} = \frac{n}{n_0} \tag{1}$$

$$-\frac{dn}{dt} = -\frac{n_0}{A} \left(\frac{dH}{dt} \right) \tag{2}$$

여기서 n_0 는 초기 반응 몰수이다.

어떤 시간에서의 반응량은

$$n' = n_0 - \left(\frac{n_0 a}{A} \right) \tag{3}$$

반응상수 k는

$$k = \frac{[(AV)/(n_0)]^{x-1}}{A - a^x} \cdot \left(\frac{dH}{dt} \right) \tag{4}$$

여기서 V/n_0 는 반응물의 초기 농도의 역수이고, x는 반응의 차수이다. 만약 이 반응기구가 1차 반응이라면 $x=1$ 이 되고 간단히 하면

$$k = \frac{(dH/dt)}{A - a} \tag{5}$$

Arrhenius 방정식을 적용하면

$$k = k' \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) \tag{6}$$

간단히 하면

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \ln k' \tag{7}$$

와 같이 된다.

반응계에서 온도가 연속적으로 증가하므로 각각의 $dH/$

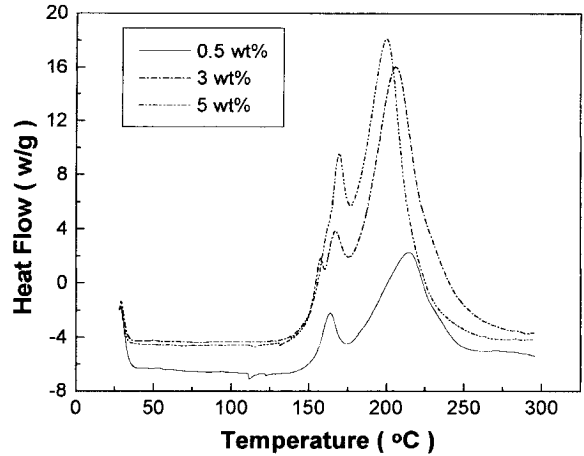


Fig. 2. Effect of BPH concentration on DSC thermograms.

dt값은 DSC curve 아래의 면적과 상응하며 이때 각각의 반응속도 k를 얻을 수 있으며 따라서 $\ln k$ 와 절대온도 T'와의 plot으로 활성화 에너지를 구하는 것이 가능하다.

Fig. 2는 BPH의 함량에 따른 DSC thermogram이다. 이 그림에서 BPH의 함량이 증가할수록 저온쪽의 영역에서 피크의 생성을 볼 수 있으며 이는 에폭시기간의 가교반응 이외에 또 다른 복잡한 반응기구가 일어나는 것으로 보이고 또한 BPH의 함량에 따른 발열량은 함량이 증가할수록 많아짐을 보이는데 이러한 현상은 단위질량당 포함된 에폭시기의 양이 BPH의 함량이 증가함에 따라 상대적으로 증가하여 단위질량당 반응에 참여한 반응물이 크기 때문으로 생각되어 진다.

단일 주사 DSC thermogram에서 얻은 data를 식 (7)을 이용하여 얻은 graph를 Fig. 3에 나타내었다. 본 실험에서 얻은 활성화 에너지 값이 0.5 wt%, 3 wt%, 그리고 5 wt. % 일 때 각각 133, 122, 그리고 100 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 였다. 이는 일반적으로 보고된 brominated epoxy/DICY계 80 $\text{kJ} \cdot$

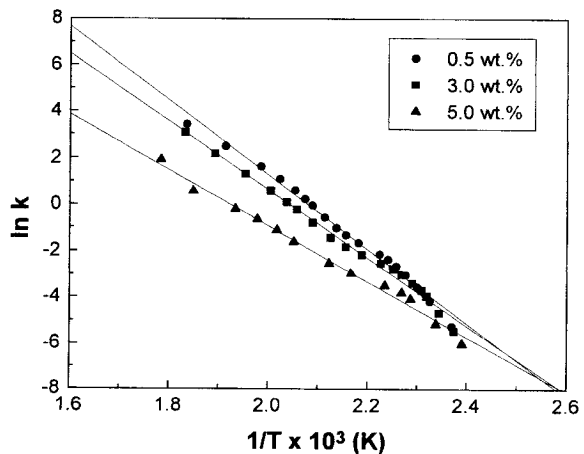


Fig. 3. Plot of $\ln k$ vs. T^{-1} for the DGEBA/BPH system with different BPH concentrations.

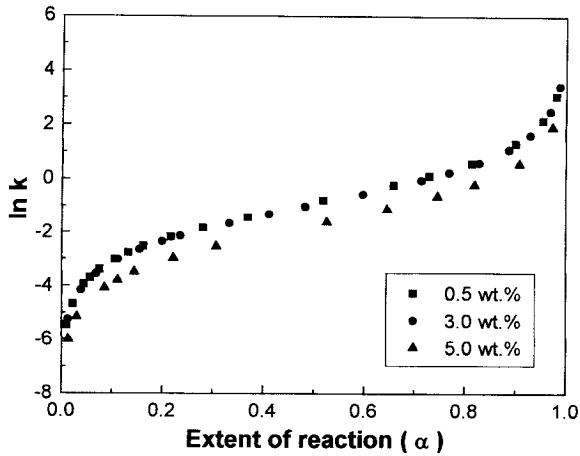


Fig. 4. Plot of $\ln k$ vs. extent of conversion for the DGEBA/BPH system with different BPH concentrations.

mol^{-1} [6], 불포화 폴리에스터계가 $86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [10], TGDDM/m-PDA계가 $52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ [11]로 보고된 것에 비하여 높은 값을 보여주고 있는데 이는 반응의 전환률(α)을 DSC diagram에서 얻은 전체면적 A를 이용하여 완전히 반응했다고 보는 1.0으로 가정하기 때문으로 사료된다.

최근에 de Miranda[12]등에 의하면, 전환률(α)과 $\ln k$ 와의 plot에서 첫번째 변곡점이 나타나는 지점을 개시반응이 종결되면서 겔화현상이 일어나기 시작하는 지점으로 보고하였는데 이들의 결과와 본 실험의 결과를 종합하여 Fig. 4에 나타내었다. BPH가 0.5 wt%일 때 $\alpha=0.22$, 3 wt%일 때 $\alpha=0.2$, 그리고 5 wt%일 때 $\alpha=0.7$ 까지가 겔화가 시작되는 점으로 볼 수 있으며, 이는 앞에서의 kinetic data와 비교하여 볼 때 함량이 증가함에 따라 겔화 개시점이 빨라짐을 알 수 있다. 이것은 일반적인 이관능성 에폭시/사관능성 아민계에서 Flory 이론[13]으로 전환률이 0.4이상의 부분을 겔화점으로 규정하는 것에 비하여 차이를 보이고 있음을 알 수 있는데 이는 CH_2^+ 이온에 의해 활성화된 에폭시기간의 반응 이외에도 자촉매 반응이 일어나는 복잡한 반응기구에 의한 영향으로 사료된다.

Fig. 5에 BPH 0.5 wt%/DGEBA계를 2, 5, 7.5, $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 의 승온 속도로 가열하면서 측정된 G' (저장탄성율)과 G'' (손실탄성율)을 나타내었다. 이 그림에서 승온속도가 증가할수록 더 겔화 시간이 단축됨을 볼 수 있으며, 또한 겔화 온도 근처에서 일정하게 유지되어 오던 G' 과 G'' 의 상승 기울기가 급격하게 상승함을 알 수 있다.

BPH 함량이 반응에 미치는 효과로는 DSC 측정에서와 마찬가지로 탄성율 측정에서도 BPH의 함량이 반응을 촉진시키는 효과가 있음을 알 수 있다. Fig. 6에 승온속도가 $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 일 때 BPH가 0.5 wt%일 경우 $\tan\delta=1$ 인 온도는 205°C 로, 5 wt% 일 때의 $\tan\delta=1$ 온도인 152°C 보다 약 53°C 정도 낮은 것으로 나타났다. 이 결과로 보아 BPH의 함량이 증가할수록 겔화반응이 촉진되어 더 낮은

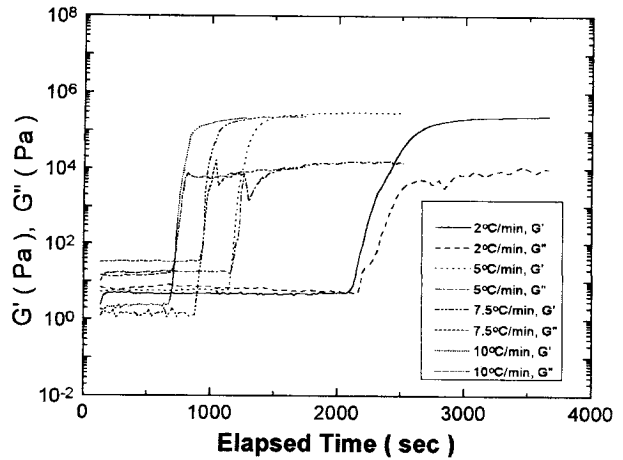


Fig. 5. Storage modulus (G') and loss modulus (G'') vs. elapsed time at various heating rates.

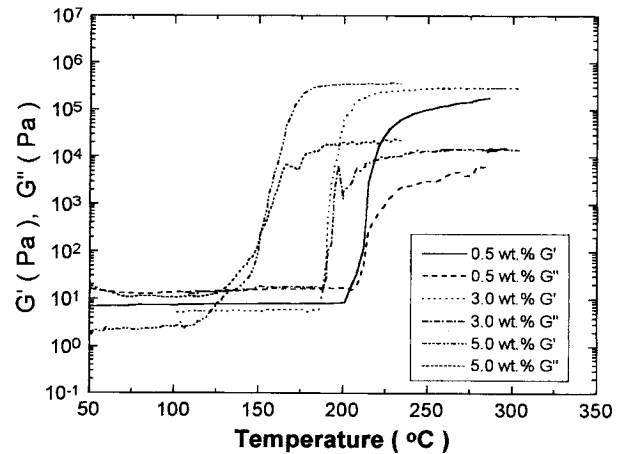


Fig. 6. Storage modulus (G') and loss modulus (G'') vs. curing temperature for various BPH concentrations (heating rate at $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$).

온도에서 $\tan\delta=1$ 이 나타나는 경향을 알 수 있다.

Fig. 7에 일정 온도(150°C)에서의 G' 과 G'' 을 나타내었다. 이 그림에서 BPH의 함량이 증가할수록 $\tan\delta=1$ 이 되는 시간이 빨라짐을 알 수 있으며, 이는 BPH의 함량이 증가함에 따라 반응 가능한 활성화점의 증가로 인하여 활성화된 CH_2^+ 에 의한 에폭시기와의 반응뿐만 아니라 수산화기의 반응 참여로 인한 자촉매 반응이 일어나는 복잡한 반응 기구에 의한 영향으로 생각되며 이는 Fig. 3의 $\ln k$ 와 전환률(α)과의 결과와 유사함을 보여주고 있다.

일반적으로 에폭시계에서 겔화 이전에 유리화의 전이 가 먼저 일어나면 단일 damping 피크를 나타내는 경우 [14]도 있지만 겔화가 먼저 일어나면 2개의 damping 피크를 관찰할 수 있다. 겔화온도 이상에서 탄성율 변화는 유리질화 현상으로 인하여 분자 segment 운동의 속박 때문에 일어나는 것으로 유리상에서는 segment 운동이 극히 적음을 알 수 있다. Fig. 8에 본 실험에서 측정된 damping

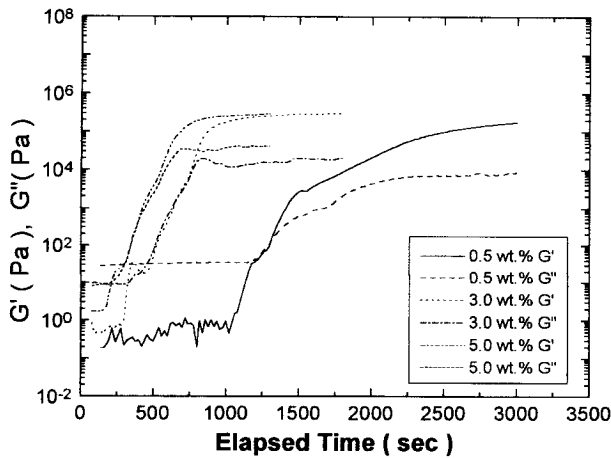


Fig. 7. Storage modulus (G') and loss modulus (G'') vs. elapsed time at 150°C for various BPH concentrations.

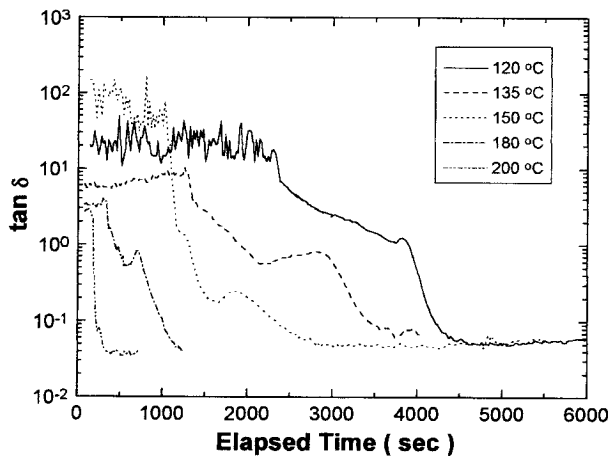


Fig. 8. Damping factor ($\tan\delta$) vs. elapsed time for 0.5 wt.% BPH.

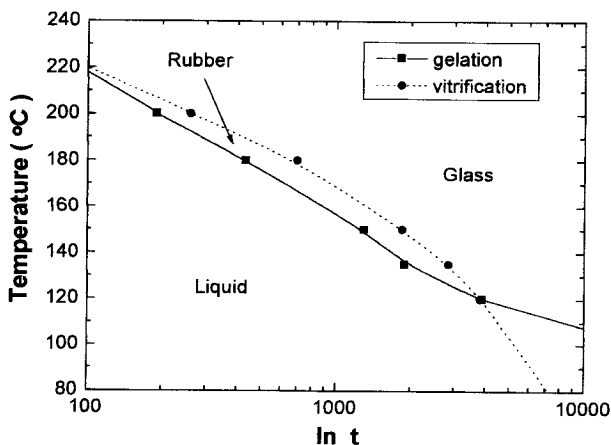


Fig. 9. Time-temperature-transformation cure diagram for DGEBA/0.5 wt.% BPH system.

곡선은 두 개의 damping 피크를 보여주는데 이중 두 번째 피크가 vitrification 형성 점으로 볼 수 있다. 두 번째 damping 영역에서는 고무상에서 유리상으로 전이하면서

경화반응은 계속 진행하는 것을 볼 수 있으며 만일 경화 온도가 완전 경화된 $T_{g,c}$ 보다 높으면 더 이상의 vitrification은 일어나지 않을 것이다[15].

일반적인 이관능성 DGEBA/DDM계에서 겔화시간을 앞서 언급한 바와 같이 전환율이 0.4부근을 정하여 도시 하지만 본 DGEBA/BPH 계에서는 경화반응이 급격히 진행되므로 전환율이 0.4 부근을 겔화로 정하기에는 문제점이 있어 보인다. 따라서 $\tan\delta=1$ 이 되는점을 겔화점으로 두 번째 damping 피크가 나타나는 점을 유리화점으로 하여 0.5 wt.%일 때의 T-T-T cure diagram을 Fig. 9에 제시하였다. 본 결과에 알 수 있듯이 겔화점과 유리화점이 교차하는 곳이 120°C 부근에 나타나고 있고 그 이하의 온도에서는 잠재성 경화제의 일반적인 특성, 즉 일정 온도 이상에서만 활성을 나타내는 현상으로 인하여 활성이 나타나지 않는 것을 알 수 있었다.

5. 결 론

DGEBA/BPH계의 경화반응 속도론을 DSC로 부터 dynamic run을 이용한 단일주사 방법인 Barrett 방법에 의해서 해석할 수 있었다. BPH의 첨가량이 증가함에 활성화 에너지가 낮아짐을 알 수 있었고 이에 따라 경화반응은 촉진됨을 알 수 있었다. 또한 나타난 활성화 에너지 값이 기존에 보고된 DGEBA계 수지의 활성화 에너지의 값보다 조금 높게 나타나는 경향이 있었는데 이는 반응의 완결도인 전환율(α)을 1로 가정하였기 때문으로 보여진다.

본 시스템에서, BPH의 함량이 증가함에 따라 일정 온도에서 경화반응 촉진 효과를 겔화 시간의 측정으로 알 수 있었으며, 또한 일정한 온도에서 열경화시키면서 측정된 겔화 온도는 BPH의 함량이 증가할수록 감소함을 알 수 있었다. $\tan\delta=1$ 인 점을 겔화점으로 두 번째 damping 피크가 나타나는 점을 유리화점으로 잡아 T-T-T cure diagram을 작성하였으며, 이로인해 열잠재성 경화제의 기본 특성인 일정온도 이상의 지점에서 활성이 나타나는 사실을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. L.S. Penn and T.T. Chiao, "Handbook of Composites", ed., by G. Lubin, Van Norstrand Reinhold Co., New York, 1982, p. 57.
2. S.J. Park and J.R. Lee, *J. Mater. Sci.*, **33**, 647 (1998).
3. C.A. May, "Epoxy Resin", Marcel Dekker, New York, 1988.
4. J. Gu, S.C. Narang, and E.L. Pearce, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2997 (1985).
5. K. Morio, H. Murase, and H. Tsuchiya, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 5727 (1986).
6. C.M. Tung and P.J. Dynes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 569 (1982).
7. Y.C. Kim, S.J. Park, and J.R. Lee, *Polym. J.*, **29**, 759 (1997).
8. K.E.J. Barrett, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 1617 (1967).
9. M.I.G. de Miranda, C. Tomedi, C.I.D. Bica, and D. Samios, *Po-*

- lymer*, **38**, 1017 (1997).
10. J.M. Kenny, A. Maffezzoli, and L. Nicolais, *Compo. Sci. Technol.*, **38**, 339 (1990).
 11. J.J. Imaz, N. Markaide, M.J. Jurado, M.A. Corcuera, and I. Mondragon, *Eur. Polym. J.*, **28**, 229 (1992).
 12. M.I.G. de Miranda, C.I.D. Bica, and D. Samios, *Polymer*, **38**, 4843 (1997).
 13. P.J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press, London, 1953.
 14. P.G. Babayevsky and J.K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 2067 (1973).
 15. G. Wisanrakkit and J.K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 2885 (1990).