

에폭시/폴리옥시프로필렌 디아민계의 경화 반응속도 및 동역학 특성 분석

황광춘 · 이종근[†]

금오공과대학교 고분자공학과

(2010년 10월 8일 접수, 2010년 12월 27일 수정, 2011년 2월 8일 채택)

Cure Kinetics and Dynamic Mechanical Properties of an Epoxy/Polyoxypropylene Diamine System

Guang Chun Huang and Jong Keun Lee[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology,
#1 Yangho-dong, Gumi-City, Gyungbuk 730-701, Korea

(Received October 8, 2010; Revised December 27, 2010; Accepted February 8, 2011)

초록: 비스페놀 A 에폭시 수지와 폴리옥시프로필렌 디아민 경화제계의 경화 반응속도를 시차주사열량계를 이용하여 승온 및 등온 경화조건에서 조사하였다. 승온실험에서는 Ozawa와 Kissinger법을 이용하여 다양한 가열속도에서 얻어진 발열피크의 이동으로부터 활성화 에너지를 구하였다. 또한 등온실험에서 얻어진 데이터는 자촉매 효과를 고려한 Kamal의 속도모델로 분석하였으며, 그 결과 경화반응 초기의 속도우세 구간에서 실험데이터와 잘 맞았다. 반응 후기의 확산우세 구간에서는 확산효과를 적용하여 경화의 전체과정을 기술하였다. 또한 동역학분석을 이용하여 경화 후 저장 탄성률과 가교점간의 평균분자량을 측정하였다.

Abstract: The cure kinetics of a bisphenol A epoxy resin and polyoxypropylene diamine curing agent system are investigated in both dynamic and isothermal conditions by differential scanning calorimetry (DSC). In dynamic experiments, the shift of exothermic peaks obtained at different heating rates is used to obtain activation energy of overall cure reaction based on the methods of Ozawa and Kissinger. Isothermal DSC data at different temperatures are fitted to an autocatalytic Kamal kinetic model. The kinetic model is in a good agreement with the experimental data in the initial stage of cure. A diffusion effect is incorporated to describe the later stage of cure, predicting the cure kinetics over the whole range of curing process. Also, dynamic mechanical analysis is performed to evaluate the storage modulus and average molecular weight between crosslinkages.

Keywords: cure kinetics, epoxy resin, amine hardener, differential scanning calorimetry, dynamic mechanical analysis.

서 론

에폭시 수지는 대표적인 열경화성 수지 중의 하나로 높은 기계적인 특성과 전기절연성, 접착강도, 내화학성, 내식성 그리고 경화시 낮은 수축률과 우수한 열적 특성을 가지므로, 고성능 섬유 강화 복합소재의 매트릭스용 수지, 전기/전자용 절연체, 코팅용 등으로 다양하게 사용되고 있다.¹ 최근 우주항공산업과 극저온 환경에서의 소재 사용이 확대됨에 따라 극저온에 적용할 수 있는 고성능 접착제와 복합재에 대한 연구가 에폭시를 중심으로 많이 진행되고 있다.²⁻⁴ 그러나 에폭시의 경우 일반적으로 상온에서 크랙 저항성이 낮으며^{5,6} 극저온에서 매우 취약하여,⁷ 극저온용으로 사용되어지기 위해서는 에폭시 수지의 강인성을 향상시킬 필요가 있다.

DGEBA (diglycidyl ether of bisphenol A)는 가장 많이 이용되는

에폭시 수지로서 극저온용으로도 많이 사용되고 있다.⁸ 또한 극저온용 에폭시 배합에서 강인성을 증가시키기 위하여 저분자량의 polyether diamine과 같은 유연한 분자구조를 가지는 경화제를 사용한다.⁹⁻¹² 일반적으로 액체질소 온도(-196 °C)에서 대부분의 고분자 사슬 세그먼트의 운동이 정지되어 취약해지지만, polyether 사슬은 극저온에서도 어느 정도의 운동이 허용되어 취약성을 개선하는 것으로 알려져 있다.¹³ 열경화성 수지의 경우 경화 후 물성은 사용하는 수지와 경화제의 분자 구조뿐만 아니라 경화반응에 의해 형성된 3차원 가교구조에 영향을 미치는 경화도(degree of cure), 경화온도 및 시간과 같은 반응속도와 관련된 변수 등에도 크게 의존하는 것으로 알려져 있다.¹⁴⁻¹⁸ 이와 같은 경화반응에 영향을 미치는 변수는 경화물의 최종 물성과 최적 경화 스케줄을 결정하는 중요한 인자이다. 극저온용 접착제의 경우도 접착강도가 경화온도와 시간에 크게 의존하는 것으로 알려져 있다.¹⁹

본 연구에서는 극저온용으로 많이 사용되고 있으나 경화반응속도에 관한 연구는 거의 이루어진 바가 없는 DGEBA 에폭시와 유연한

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jklee@kumoh.ac.kr

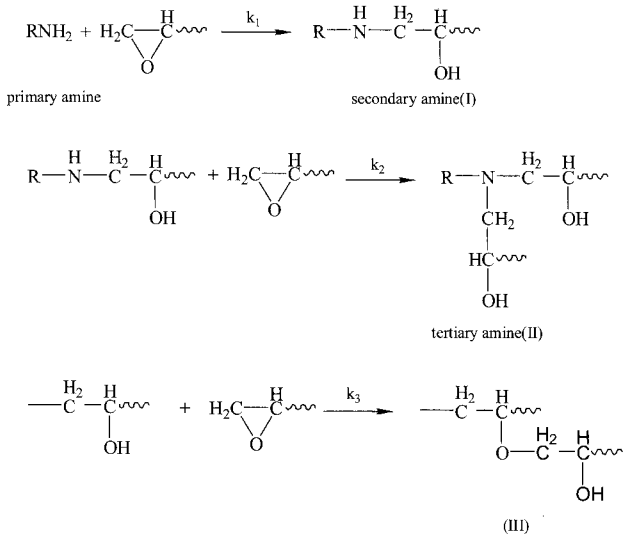


Figure 1. Epoxy-amine cure reactions.

사슬을 가지는 폴리옥시프로필렌 디아민(polyoxypropylene diamine) 경화제를 사용하여 시차주사열량계(differential scanning calorimeter, DSC)를 이용하여 승온 및 등온 방법으로 경화거동을 분석하였다. 또한 동역학분석기(dynamic mechanical analyzer, DMA)를 이용하여 본 연구의 경화반응 분석을 위해 적용한 경화조건에서 제조된 시료에 대한 경화 후의 열적/기계적 성질을 알아보았다.

반응메카니즘. Figure 1에는 에폭시/아민계 경화반응의 과정을 나타내었다. 경화제의 1차아민은 에폭시기와 반응하여 하이드록시기와 함께 2차아민(I)을 형성하고, 2차아민은 또 다른 에폭시기와 반응하여 하이드록시기와 3차 아민(II)을 형성한다. 또한 아민기 만큼 활성적이지는 않지만 하이드록시기 또한 에폭시기와 반응하여 또 다른 하이드록시기(III)를 형성한다(이 반응식에서 k_1, k_2, k_3 는 각각 1차아민, 2차아민, 하이드록시기와 에폭시와의 반응에 대한 속도상수이다).²⁰

열경화성 수지에서 경화속도에 대한 모델은 대부분 시차주사열량계로부터 얻어진 실험 결과를 이용한다. 이때 경화가 진행되는 동안 발생하는 열과 반응도가 비례한다는 가정 하에 등온 및 승온 모드를 이용하는 분석이 광범위하게 사용되고 있다.²⁰ 일반적으로 글리시딜(diglycidyl)형 에폭시의 경우 반응초기에 자촉매작용(autocatalysis)에 기인하여 반응속도가 가속되며, 반응이 계속 진행되면서 젤화가 일어나고, 그 이후 반응속도가 크게 지체된다. 경화가 진행됨에 따라 수지는 가교구조를 형성하며, 유리전이온도(glass transition temperature, T_g)가 지속적으로 증가한다. 이때 경화반응에 따라 증가하는 T_g 가 경화온도보다 낮은 경우는 반응기 사이의 반응속도에 전체 반응속도가 지배되는 속도우세(kinetically-controlled) 구간이 되며, T_g 가 계속 증가하여 경화온도 이상으로 증가하면 경화물이 고무상에서 유리상이 되며 반응이 확산우세(diffusion-controlled)로 전환되고 동시에 반응속도가 크게 느려진다.²¹ 이와 같은 일련의 경화과정의 분석을 위한 이론적 모델을 다음에 기술하고자 한다.

반응속도론 모델. 본 연구에서는 열경화성 수지의 경화시 반응속도를 조사하기 위하여 승온과 등온 분석법을 동시에 사용하였다. 승온분석법은 Kissinger 식과²² Ozawa 식을^{23,24} 이용하였으며, 등온분석법은 Kamal에 의해 개발된 식을^{25,26} 적용하였다.

승온분석법. 열경화성 수지에서 활성화 에너지는 경화반응의 거동을 이해하는 가장 중요한 파라미터 중의 하나이다. Ozawa는 다양한 속도로 수지를 가열하였을 때 나타나는 발열피크를 이용하여 승온속도(θ), 발열피크 정점온도(T_p), 그리고 활성화 에너지(E_a)로부터 다음의 관계식을 유도하였다.

$$\frac{\Delta(\frac{1}{T_p})}{\Delta(\ln \theta)} = -\frac{R}{1052 \times E_a} \quad (1)$$

여기서, R 은 기체상수이다. 이때 발열피크 정점에서의 반응도가 일정하고 반응속도에 무관하다고 가정하였다.

또한 Kissinger는 동일한 발열피크의 정보를 이용하여 활성화 에너지를 구할 수 있는 다음과 같은 식 (2)를 제시하였다.

$$\frac{\Delta(\ln \frac{\theta}{T_p^2})}{\Delta(\frac{1}{T_p})} = -\frac{E_a}{R} \quad (2)$$

등온분석법. 시차주사열량계를 이용하여 경화반응속도를 조사할 때 경화반응이 진행되는 동안 발열량은 반응기들이 소모되는 양에 비례하는 것으로 가정한다. 따라서 발열량(H)은 경화도(α)에 비례하며 경화속도($d\alpha/dt$)는 식 (3)으로 표시할 수 있다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{(dH/dt)_T}{\Delta H_0} \quad (3)$$

여기서, ΔH_0 는 미경화시료의 총발열량이며, $(dH/dt)_T$ 는 등온 경화 온도(T)에서의 발열속도를 나타낸다.

반응속도론에서 일반적인 속도식은 일정온도에서 반응속도($d\alpha/dt$)가 경화도(α)의 함수($F(\alpha)$)에 비례하는 식 (4)로 표현할 수 있으며

$$\frac{d\alpha}{dt} = kF(\alpha) \quad (4)$$

여기서, k 는 속도상수이고 $F(\alpha)$ 는 반응 메카니즘에 따라 다르게 표현된다.

에폭시-아민계에서 주로 나타나는 자촉매(autocatalytic) 효과를 고려한 경화반응의 경화속도와 경화도 사이의 관계는 식 (5)로 표현할 수 있다.²⁶

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2 \alpha^m) (1 - \alpha)^n \quad (5)$$

여기서, m 과 n 은 반응속도지수(kinetic exponent)이며 그들의 합은 전체의 반응차수를 나타낸다. k_1 과 k_2 는 반응속도상수이며 두 개의 다른 활성화 에너지와 지수상수(pre-exponential factor)를 가진다. 두 속도상수 모두 온도에 따른 다음의 Arrhenius 식에 따르며, 이 식으로부터 각 반응에 대한 활성화 에너지를 구할 수 있다.

$$k = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (6)$$

여기서, E_a 는 활성화 에너지, R 은 기체상수, A 는 지수상수이다.

경화 동안 반응이 어느 정도 진행된 후에는 확산에 의해 지배되고 그 구간에서 확산작용은 반경험적 식 (7)에 따르는 것으로 알려져 있다.^{27,28}

$$k_d = k_c \exp[-C(\alpha - \alpha_c)] \quad (7)$$

여기서, k_d 는 확산효과가 고려된 속도상수이고, k_c 는 화학반응 속도 상수이며, C 는 일반 상수, α_c 는 임계상태에 도달했을 때의 경화도이다. 경화 초기 속도우세로 반응이 진행되다가, $\alpha = \alpha_c$ 에서 확산작용이 시작되고 이 지점을 통과하면 반응이 점차 확산에 의해 지배된다. k_d 와 k_c 가 동시 작용할 때 반응속도 k_c 는 다음 식으로 표현할 수 있다.

$$\frac{1}{k_c} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_c} \quad (8)$$

식 (7)과 식 (8)로부터 확산인자(diffusion factor) $f(\alpha)$ 를 구할 수 있다.

$$f(\alpha) = \frac{k_c}{k_c} = \frac{1}{1 + \exp[C(\alpha - \alpha_c)]} \quad (9)$$

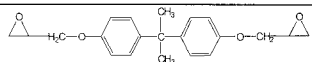
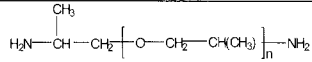
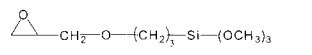
경화도(α)가 임계경화도(α_c)보다 작을 때 $f(\alpha)$ 는 거의 1이 되며, 이때 반응은 속도우세 구간이며 확산작용은 무시해도 된다. 그러나 α 가 α_c 에 접근함에 따라 $f(\alpha)$ 가 점차 감소하여 확산에 의해 반응이 지배되며 이 값이 영에 도달하면 반응은 더 이상 진행되지 않는 것을 의미한다.

실 험

시약. 본 실험에는 에폭시 수지로 diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) (YD 128, 국도화학, equivalent weight=188 g/mol)와 경화제로 polyoxypropylene diamine (D-400, 국도화학, equivalent weight=115 g/mol)을 사용하였고, 접착력을 향상시키기 위한 결합제(coupling agent)로 γ -glycidyl ether propyl trimethoxy silane (Sigma-Aldrich Co., USA)을 사용하였다. Table 1에는 이들의 화학구조를 나타내었다.

반응물의 혼합. 에폭시와 경화제를 당량비(100 : 60)로 하고 결합제를 2 phr 첨가하여 상온에서 20분 동안 교반속도 500 rpm에서 기계적으로 혼합하였다. 상온에서 반응이 진행되는 것을 방지하기 위해 제조된 시료는 50 mL 바이얼 병에 약 20 g씩 분리하여 밀봉한 후 -80 °C의 냉동고에 보관하였다. 실험을 진행하기 위해 저온의 시료

Table 1. Chemical Structures of Reactants

Epoxy	Diglycidyl ether of bisphenol A	
Hardener	Poly(oxypropylene) diamine	
Coupling agent	γ -glycidyl ether propyl trimethoxy silane	

를 상온에 노출시킬 경우 습기가 시료에 응축되는 것을 방지하기 위하여, 상온에서 30분간 유지하여 시료의 온도가 상온과 같아질 때까지 기다린 후 필요한 양만큼 덜어내어 사용하였다. 그리고 동일한 바이얼 병에 담긴 시료는 해동시 추가 반응이 진행될 수 있으므로 3회 이상 사용하지 않았다.

열 분석. 경화거동을 조사하기 위하여 시차주사열량계(differential scanning calorimetry, NETZCH, Germany)를 이용하였다. 시료 10~15 mg을 DSC용 알루미늄 팬에 넣어서 질소분위기 하에서 실험을 수행하였다. 승온법에 의한 경화거동의 분석은 가열속도를 1, 5, 10, 20, 40 °C/min로 변화시키면서 20~250 °C에서 측정하였다. 그리고 승온법에서는 경화온도를 80, 100, 120, 140, 160 °C로 하여 60분간 경화시킨 시료에 대하여 분석하였다. 각 경화온도까지는 40 °C/min의 빠른 속도로 가열하여 가열시 발생할 수 있는 반응을 최소화하였다. 경화온도 120, 140, 160 °C에서 60분 동안 경화시킨 시료의 유리전이온도를 20~250 °C에서 10 °C/min로 가열하면서 측정하였다.

동역학 분석. 경화된 시편의 동역학 거동을 알아보기 위하여 동역학분석기(dynamic mechanical analyzer, Q800, TA Instruments Inc., USA)를 사용하였다. 시편은 길이×너비×깊이=30×5×1 mm³의 물드를 제작하여 내부에 이형체를 도포한 후 상온에서 30분 동안 이형체를 경화시켰다. 여기에 제조된 시료를 부어 25 °C로 유지된 진공오븐 내에서 20분 동안 기포를 제거한 후, 120, 140, 160 °C로 유지된 건조오븐에서 60분 동안 가열하였다. 동역학 시험은 tension mode로 상온에서 250 °C까지 2 °C/min의 가열속도로 진행하였으며 진동수는 1 Hz, 진폭은 15 μm로 고정하였다.

결과 및 토론

승온경화 분석. 승온법을 이용한 반응속도 분석은 적은 히트수의 실험으로 비교적 간단히 반응에 대한 정확한 정보를 얻을 수 있으므로 매우 유용하게 사용되고 있다.²⁹ 본 연구에서는 활성화 에너지와 총발열량(ΔH_0)을 측정하기 위하여 1~40 °C/min의 다양한 승온속도에서 열 분석을 실시하였으며 그 발열곡선을 Figure 2에 나타내었다. 이 그림에서 보는 바와 같이 승온속도가 1 °C/min에서는 발열피크 온도가 89.7 °C였으며, 40 °C/min로 승온속도가 증가함에 따라 피크 온도가 174.0 °C로 크게 증가하였다. 그리고 DSC 곡선 아래 면적으로부터

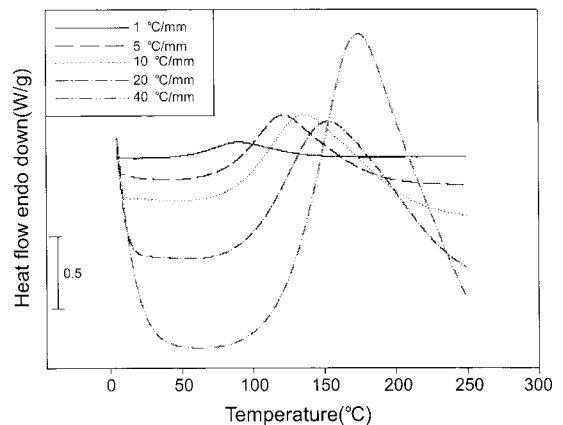


Figure 2. Heat flow measured by DSC during curing at different heating rates.

Table 2. T_p and ΔH_0 of Dynamic Scans

Heating rate (°C/min)	1	5	10	20	40
T_p (°C)	89.7	121.0	135.8	152.4	174.0
ΔH_0 (J/g)	293.4	289.8	288.0	—	—

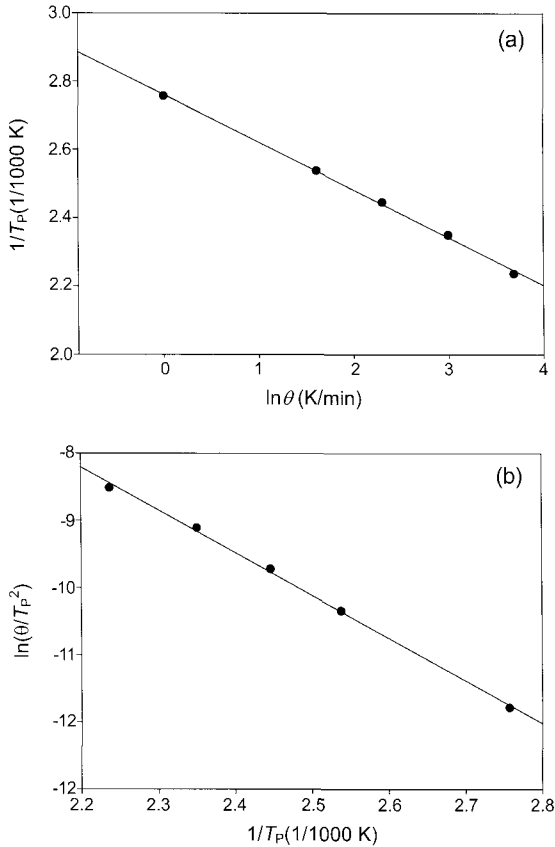


Figure 3. Plots of $1/T_p$ vs. $\ln\theta$ from Ozawa method (a) and $\ln(\theta/T_p^2)$ vs. $1/T_p$ from Kissinger method (b).

얻어진 ΔH_0 는 경화속도를 1, 5, 10 °C/min으로 하였을 때 얻어진 평균값=290.4 J/g을 미경화시료의 총발열량으로 결정하였다. Table 2에는 각 승온속도에서의 발열피크 온도와 발열량을 나타내었다.

Figure 3(a)와 (b)에는 식 (1) (Ozawa 방법)과 (2) (Kissinger 방법)을 이용한 $1/T_p$ vs. $\ln\theta$ 와 $\ln(\theta/T_p^2)$ vs. $1/T_p$ 의 그래프를 각각 나타내었다. 두 그림 모두에서 선형(linear)의 변화를 보이며 이 직선의 기울기로부터 활성화 에너지 구하였다. 그 결과 Ozawa 방법으로는 52.9 kJ/mol이며 Kissinger 방법에서는 56.7 kJ/mol로 얻어졌으며, 이는 다른 에폭시-이민 경화시스템에서 얻어진 활성화 에너지 값과 비슷하다.²⁹

등온경화 분석. 일정온도에서 시간에 따른 경화도의 변화 양상을 조사하는 것은 열경화성 수지의 가공을 위한 최적의 경화조건을 설정하는데 매우 중요한 자료가 된다. 본 연구에서는 경화온도 80, 100, 120, 140, 160 °C에서 가열시 시간에 따른 경화도의 변화를 조사하였으며 실험에서 얻어진 데이터를 이용하여 앞서 설명한 반응속도 모델을 적용하였다.

Figure 4에는 본 연구에서 사용한 모든 등온경화온도에서 얻어진 시간에 따른 경화도 변화를 나타내었다. 여기서 경화도는 DSC로부터 얻어진 발열곡선 아래 면적과 총발열량($\Delta H_0=290.4\text{ J/g}$)으로부터 얻

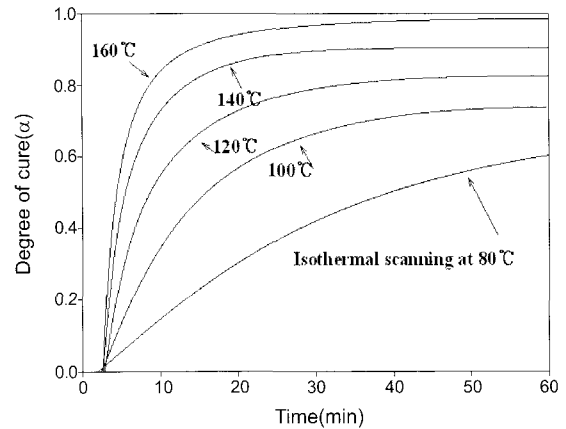


Figure 4. Degree of cure during isothermal scanning at different curing temperatures.

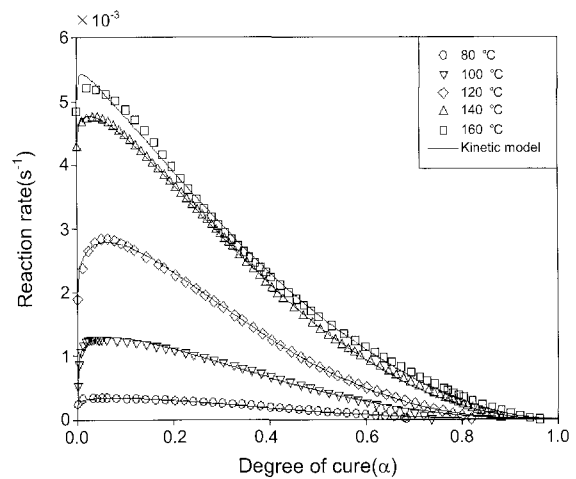


Figure 5. Reaction rate vs. degree of cure at different curing temperatures (The solid lines represent the kinetic model).

어졌다. 이 그림을 보면 반응초기에는 온도가 증가함에 따라 경화도가 빠르게 증가하는 것을 알 수 있다. 그리고 경화시간이 60분이 경과되었을 때 80 °C와 100 °C에서 각각 경화도가 0.60과 0.74까지 진행되었으며, 그 이후에도 반응이 진행되었다. 이는 경화온도가 낮아 반응속도가 느리기 때문이다. 그보다 높은 경화온도인 120, 140, 160 °C에서는 60분에서 0.82, 0.89, 0.99까지 반응이 진행되었으며, 60분 이전에 반응이 지체되기 시작하며 시간이 경과함에 따라 경화도가 거의 증가하지 않았다.

본 연구에서는 자축매 효과를 고려한 경화속도(da/dt)와 α 사이의 관계식인 식 (5)를 이용하여 본 실험에서 얻어진 데이터에 적용시켜 반응속도 거동을 조사하였다. 반응속도에 관한 모델을 fitting 방법으로 nonlinear least-square method,²⁹ nonlinear regression analysis,³⁰ least-square algorithm^{31,32} 등이 알려져 있다. Figure 5에는 본 연구에서 얻어진 실험 결과에 대하여 nonlinear regression analysis를 이용하여 얻어진 fitting 결과를 나타내었다. 이 그림을 보면 사용한 모델인 식 (5)가 본 연구에서 사용한 경화온도에서 거의 모든 경화도에 걸쳐 잘 맞았다. 또한 경화도 약 $\alpha=0.1$ 이하에서 반응속도가 최대치를 나타내었다. 일반적으로 자축매에 의한 반응이 지배적인 경우 0.2~

Table 3. Kinetic Parameters Obtained from a Kinetic Model [Equation (6)]

Isothermal cure temperature (°C)	k_1 ($\times 10^{-3} s^{-1}$)	k_2 ($\times 10^{-3} s^{-1}$)	m	n	$m+n$
80	0.2	0.6	0.46	2.43	2.89
100	0.5	2.0	0.27	2.29	2.56
120	1.9	3.6	0.41	2.63	3.04
140	4.3	4.4	0.39	2.20	2.59
160	4.9	6.3	0.15	1.85	2.00

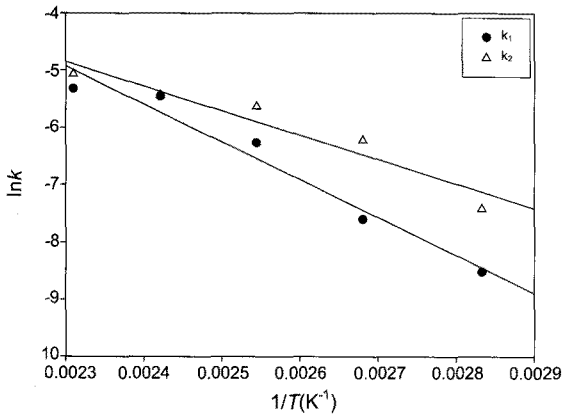


Figure 6. Arrhenius plots of the isothermal reaction rate constants (k_1 , k_2).

0.4 정도의 경화도에서 최대치가 나타나는 것으로 알려져 있다.²⁰

Table 3에는 Figure 5의 fitting으로부터 얻어진 변수들(k_1 , k_2 , m , n)에 대한 값을 나타내었다. 80 °C에서 반응속도상수 $k_1=0.2 \times 10^{-3}$ 으로 얻어졌으며 160 °C에서는 $k_1=4.9 \times 10^{-3}$ 으로 상승하였다. 또한 80 °C에서 $k_2=0.6 \times 10^{-3}$ 이며 160 °C에서 $k_2=6.3 \times 10^{-3}$ 으로 상승하였다. 또한 두 반응속도상수(k_1 , k_2)는 식 (6)을 이용하여 활성화 에너지를 구할 수 있다. Figure 6에는 속도상수 k_1 , k_2 의 온도 의존성을 나타낸 그림이며 온도의 변화($1/T$)에 따라 $\ln k$ 값이 선형으로 변화한다. 이러한 직선의 기울기로부터 계산된 활성화 에너지는 각각 54.8, 35.5 kJ/mol로 얻어졌으며, 다른 연구에서²⁹ 에폭시-아민 시스템에 대한 활성화 에너지는 59.64, 47.88 kJ/mol로 보고되었다.

Figure 7에는 각 경화온도에서 fitting으로부터 얻어진 반응차수 (reaction order)인 m 과 n 및 그들의 합을 나타내었다. 온도가 140 °C 이하 일때는 $m+n$ 의 값이 2.5~3.0의 범위에 있고 160 °C 일때는 약 2.0으로 감소하였다. 이 결과는 DGEBA/Jeffamine계에 대한 연구에서 얻어진 m , n , $m+n$ 과 유사한 값을 가진다.³³ DGEBA/PEI 시스템에서³¹ $m+n$ 은 2.5~3.0으로, DER332/*m*-phenylenediamine 시스템에서는²⁹ 2.0으로 보고된 바 있다.

Figure 8에는 앞서 Figure 5의 등온경화온도 100 °C에서 얻어진 실험데이터와 함께 반응이 속도우세라고 가정하여 유도한 모델인 식 (5)를 적용시켜 얻어진 결과를 실선으로 나타내었다. 그런데 이 그림을 보면 경화도 약 0.65까지는 속도우세 모델이 실험데이터와 잘 맞지만 이보다 반응도가 높아지면 실험데이터로부터 벗어나는 것을 볼 수 있다. 이는 경화반응이 확산구간에 진입하여 반응속도가 느려져 속도우세 모델이 더 이상 적용되지 않는 것을 의미한다.³¹ 따라서 본 연구에서

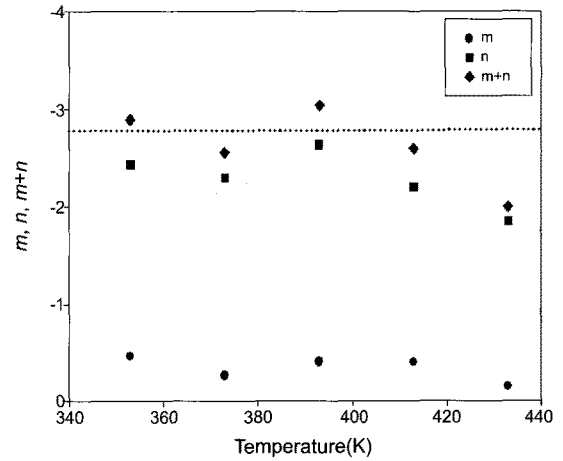


Figure 7. Estimated values of m and n and their sum for samples at different curing temperatures.

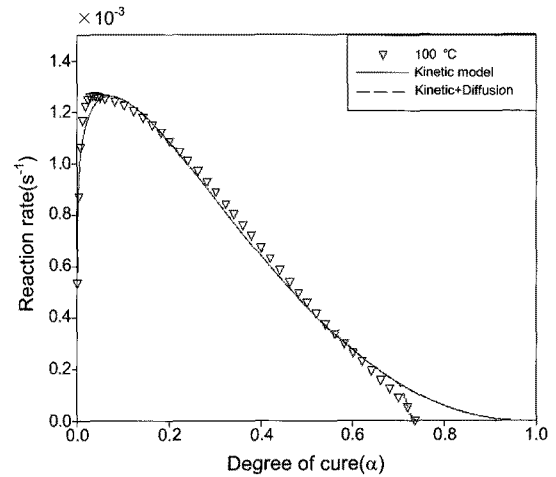


Figure 8. Comparison of experimental data with model prediction; reaction rate vs. degree of cure at 100 °C.

는 식 (9)를 이용하여 실험데이터에 확산효과를 적용하였으며 이로부터 얻어진 결과를 Figure 8에 점선으로 나타내었다. 이 그림을 보면 $\alpha=0.7$ 정도에서 확산효과를 고려하여 얻어진 점선이 실험데이터에 근접하여 본 연구에서 확산우세를 위해 사용한 식이 잘 적용됨을 보여 준다.

또한 식 (9)의 확산인자 $f(\alpha)$ 와 경화도(α) 사이의 관계를 알아보았다. Figure 9는 이 관계를 서로 다른 경화온도(80~160 °C)에서 나타낸 결과이다. 이 그림을 보면 모든 경화온도에서 경화도가 증가됨에 따라 확산인자 약 1을 유지하다가 어느 정도 반응이 진행되면서 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 급격한 $f(\alpha)$ 의 감소는 경화반응이 확산구간으로 진입한 것을 의미하며 경화온도가 높을수록 높은 경화도에서 확산구간으로 진입한다. Table 4에는 식 (9)를 이용하여 fitting한 결과 얻어진 임계경화도(α_c)와 상수(C)를 나타내었다. 경화온도가 증가됨에 따라 α_c 가 0.68(경화온도=80 °C)에서 0.95(경화온도=160 °C)로 크게 증가하였으며 상수 C 는 특별한 경향성을 보이지 않았다. 이는 이미 발표된 에폭시-아민 시스템에서 얻어진 것과 유사하며,²¹ 확산인자 $f(\alpha)$ 의 영향을 속도우세식을 고려하여 얻은 결과가

Figure 8의 점선에 해당한다.

경화 후 열분석. Figure 10은 경화온도 120, 140, 160 °C에서 60 분 동안 경화시킨 시편에 대한 DSC 곡선을 나타내었다. 모든 시료에서 DSC 곡선상에 계단형전이(stepwise transition)가 40~50 °C 범위에서 나타나며 전이가 완료되는 부근에서 흡열피크가 나타난다. 여기서 계단형전이는 유리전이(glass transition)에 해당하며 흡열피크는 열경화성 수지에서 흔히 나타나는 물리적 시효에 기인한다.³⁴ 물리적 시효는 비정질(amorphous) 물질의 경우 유리전이온도(T_g) 이하에서 시간이 경과함에 따라 열역학적 파라미터(부피, 엔트로피, 엔탈피)가 감소하는 현상을 말한다. 열경화성 수지에서는 경화가 진행됨에 따른

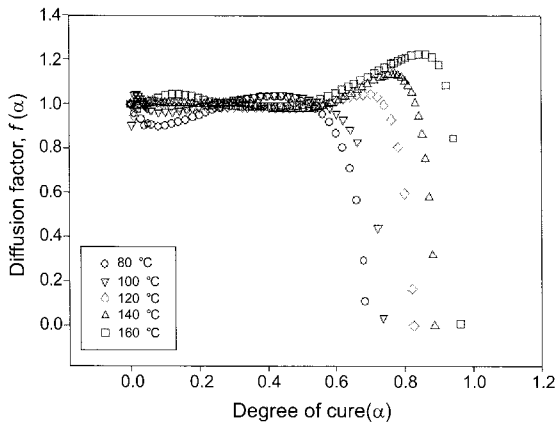


Figure 9. Plot of diffusion factor vs. degree of cure at different curing temperatures.

Table 4. Values of Critical Degree of Cure (α_c) and C Parameter at Different Curing Temperatures

Isothermal cure temperature (°C)	α_c	C
80	0.68	319.50
100	0.72	192.85
120	0.80	96.09
140	0.87	100.00
160	0.95	319.23

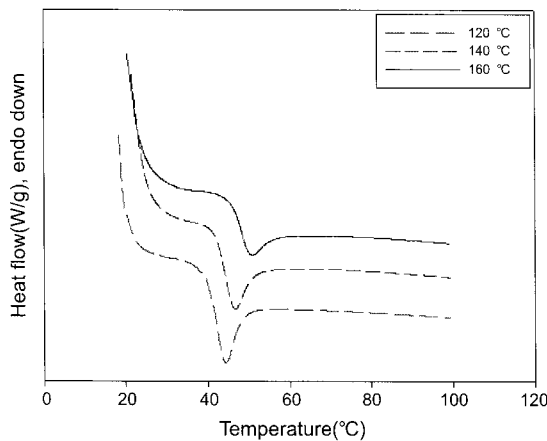
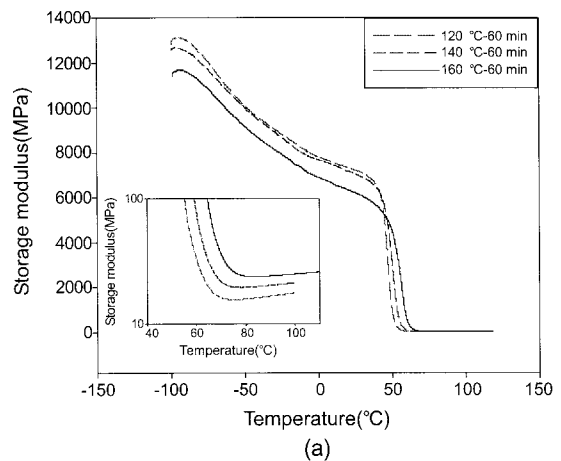


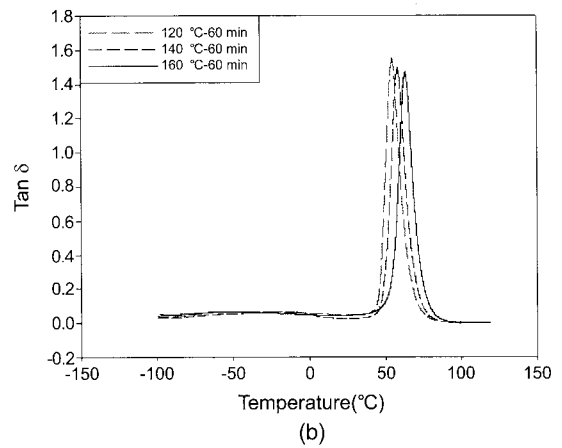
Figure 10. Heat flow vs. temperature for samples cured at 120, 140, 160 °C for 60 min.

T_g 의 증가가 경화온도 이상으로 상승하여 유리상이 되면 경화가 느려짐과 동시에 물리적 시효가 일어나게 된다. 본 연구에서 전이구간의 중간점(mid-point)으로부터 결정된 T_g 는 경화온도가 120 °C에서 60분간 경화시켰을 때 41.9 °C 그리고 160 °C에서 동일한 시간동안 경화시켰을 때는 48.2 °C로 증가하였다.

동역학특성 분석. 본 연구에서는 앞서 설명한 DSC 실험과 동일한 경화조건(등온경화온도 120, 140, 160 °C에서 60분 경화)에서 경화시킨 시편에 대하여 동역학분석을 수행하였다. Figure 11(a)와 (b)에는 동역학분석으로부터 얻어진 온도에 따른 저장탄성률(storage modulus)과 $\tan\delta$ 를 조사한 결과이다. Figure 11(a)의 저장탄성률 변화를 보면 모든 시편에서 유사하게 -100~0 °C의 범위에서 저장탄성률이 다소 급격하게 감소하며, 그 이후 50 °C까지는 완만하게 감소하다가 50 °C 부근에서 급격히 감소하였다. 50 °C에서의 감소는 유리전이에 기인한 것이다. 또한 Figure 11(a)의 그림의 내부에 나타난 작은 그림은 유리전이 이후 고무상에서 각 시편의 온도에 따른 저장탄성률의 변화를 나타내었다. 경화온도가 증가됨에 따라 유리상 영역에서의 저장탄성률은 감소하는 반면 고무상 영역에서는 오히려 증가하였다. 이와 같은 현상에 대하여 다른 연구에서도 심도있게 연구된 바 있다.³⁵ Figure 11(b)에서 $\tan\delta$ 피크로부터 결정된 유리전이온도는 120, 140, 160 °C에서 경화하였을 때 54.8, 58.2, 63.3 °C의



(a)



(b)

Figure 11. Storage modulus (a); $\tan\delta$ (b) vs. temperature for samples cured at 120, 140, 160 °C for 60 min.

Table 5. Experimental Data Obtained from DMA and DSC Tests

Curing conditions	Degree of cure (α)	T_g (DSC mid-point) (°C)	T_g (Tan δ peak) (°C)	E' at 30 °C (MPa)	E' at T_g+40 °C (MPa)	M_c (g/mol)
120 °C/60 min	0.82	41.9	54.8	7,088	17.1	584.1
140 °C/60 min	0.89	44.2	58.2	6,896	21.1	477.9
160 °C/60 min	0.99	48.2	63.3	6,057	25.4	403.4

로 상승하였다.

고무상에서 저장탄성률의 값으로부터 열경화성 수치에서 가교점간의 분자량(M_c)을 식 (10)을 이용하여 계산할 수 있다.³⁶

$$M_c = \frac{3qdRT}{E'_{T_g+40}} \quad (10)$$

여기서, q 는 front factor(일반적으로 1)이며, d 는 재료의 밀도, R 은 기체상수, T 는 T_g+40 °C, E'_{T_g+40} 는 고무영역인 T_g+40 °C에서의 저장탄성률이다. 식 (10)을 이용하여 계산한 M_c 는 120, 140, 160 °C에서 경화시켰을 때 584, 478, 403 g/mol로 각각 얻어져 경화온도가 증가함에 따라 감소하며 이는 가교밀도의 증가를 의미한다. 위의 모든 결과를 Table 5에 수록하였다.

결 론

본 연구에서는 비스페놀 A 에폭시 수지와 폴리옥시프로필렌 다이민 경화제에 대하여 승온경화와 등온경화로 반응속도의 거동을 알아보았다. 승온분석법으로 Ozawa와 Kissinger 방법을 이용하여 얻어진 활성화 에너지는 각각 52.9와 56.7 kJ/mol 이었다. 등온경화에서는 자속매 효과를 고려한 Kamal의 속도모델로 fitting한 결과 대부분의 경화도에서 잘 맞았으며, 여기서 결정된 반응속도상수 k_1 , k_2 로부터 결정된 활성화 에너지는 각각 54.8와 35.59 kJ/mol이었다. 본 연구에서는 속도우세 모델에 확산의 효과를 고려한 식을 실험데이터에 적용하여 매우 좋은 결과를 얻었다. 확산우세로 경화가 진행되기 시작하는 임계경화도(α_c)가 경화온도 80 °C에서 0.68이었으며 160 °C로 상승하면 0.95로 증가하였다. 경화온도 120 °C에서 60분 동안 반응시킨 후 유리전이온도는 DSC에서 41.9 °C(DMA에서 54.8 °C)로 얻어졌으며, 160 °C에서 동일한 시간동안 경화한 경우 DSC에서 48.2(DMA에서 63.3 °C)로 상승하였다. 가교구조는 가교점간의 평균분자량이 120 °C에서 60분 경화시 584 g/mol이 160 °C에서 60분 경화시 403 g/mol로 감소하여 가교밀도가 증가하였다.

감사의 글: 본 연구는 금오공과대학교 학술연구비 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- H. Lee and K. Neville, *Handbook of Epoxy Resins*, McGraw-Hill Inc, New York, 1982.
- F. Sawa, S. Nishijima, and T. Okada, *Cryogenics*, **35**, 767 (1995).
- N. Albritton and W. Young, *Cryogenics*, **36**, 713 (1996).
- O. P. Anashkin, V. E. Keilin, and V. M. Patrikeev, *Cryogenics*, **39**, 795 (1999).
- H. C. Hsia, C. C. M. Ma, M. S. Li, Y. S. Li, and D. S. Chen, *J.*

- Appl. Polym. Sci.*, **52**, 1137 (1994).
- H. Ng and I. M. Zloczower, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 211 (1993).
- T. Ueki, K. Nojima, K. Asano, S. Nishijima, and T. Okada, *Adv. Cryog. Eng. Mater.*, **44**, 277 (1998).
- T. Ueki, S. Nishijima, and Y. Izumi, *Cryogenics*, **45**, 141 (2005).
- J. Macan, I. Brnardic, M. Ivankovic, and H. J. Mencer, *J. Therm. Anal. Calor.*, **81**, 369 (2005).
- A. R. Cedeno and C. S. P. Sung, *Polymer*, **46**, 9378 (2005).
- M. Ilavsky, Z. Bubenikova, K. Bouchal, J. Nedbal, and J. Fahrlich, *Polym. Bull.*, **42**, 465 (1999).
- F. Fdez de Nograro, R. Llano-Ponte, and I. Mondragon, *Polymer*, **37**, 1589 (1996).
- R. B. Gosnell and H. H. Levine, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A3**, 1381 (1969).
- P. Froimowicz, A. Gandini, and M. Strumia, *Tetrahedron Lett.*, **46**, 2653 (2005).
- W. M. Chen, P. Li, Y. H. Yu, and X. P. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 1493 (2008).
- P. Li, X. P. Yang, Y. H. Yu, and D. S. Yu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 1124 (2003).
- D. Rosu, F. Mustata, and C. N. Cascaval, *Thermochim. Acta*, **370**, 105 (2001).
- S. Montserrat and J. Malek, *Thermochim. Acta*, **228**, 47 (1993).
- K. H. Lee and D. G. Lee, *Comp. Struc.*, **86**, 37 (2008).
- E. A. Turi, *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, 2nd edition, Academic Press, San Diego, 1981.
- G. Wisanrakkit and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 2885 (1990).
- H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, **29**, 1702 (1959).
- T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**, 1881 (1965).
- T. Ozawa, *J. Therm. Anal.*, **2**, 301 (1970).
- M. R. Kamal, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 59 (1973).
- S. Sourour and M. R. Kamal, *Thermochim. Acta*, **14**, 41 (1976).
- D. H. Kim and S. C. Kim, *Polym. Bull.*, **18**, 533 (1987).
- U. Khanna and M. Chanda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 319 (1993).
- A. Dutta and M. E. Ryan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 635 (1979).
- L. Chiao and R. E. Lyon, *J. Comp. Mater.*, **24**, 739 (1990).
- L. Barral, J. Cano, J. Lopez, I. Lopez-Bueno, P. Nogueira, A. Torres, C. Ramirez, and M. J. Abad, *Thermochim. Acta*, **344**, 127 (2000).
- M. Harsch, J. K. Kocsis, and M. Holst, *Eur. Polym. J.*, **43**, 1168 (2004).
- H. Cai, P. Li, G. Sui, Y. Yu, G. Li, X. Yang, and S. Ryu, *Thermochim. Acta*, **473**, 101 (2008).
- X. Sheng, J. K. Lee, and M. R. Kessler, *Polymer*, **50**, 1264 (2009).
- A. S. Vallyely and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 39 (1997).
- J. K. Lee, J. Y. Hwang, and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 396 (2001).