

Differential Scanning Calorimetry (DSC)를 이용한 유리섬유 Bisphenol-A(BPA)계 에폭시 프리프레그의 경화 반응 속도 연구

권현진* · 박희정** · 이은주* · 구상민*** · 김선홍*** · 이기윤*†

Study of the Curing Reaction Rate of a Glass Fiber Reinforced Bisphenol-A (BPA) Epoxy Prepreg by Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Hyeon-Jin Kwon*, Hee-Jung Park**, Eun-Ju Lee*, Sang-Min Ku***,
Seon-Hong Kim***, Kee-Yoon Lee*†

ABSTRACT: The curing behavior of glass fiber reinforced epoxy prepregs based on Bisphenol-A (BPA) was studied by differential scanning calorimetry (DSC). The total heat of reaction ($\Delta H_{total} = 280.3 \text{ J/g}$) was determined based on the results of the dynamic heating scanning experiments. Isothermal experiments were carried out at 110~130°C, and it was observed that the maximum conversion and the maximum reaction rate were increased as temperature increased. Also Kamal equation was applied to analyze autocatalytic reaction of epoxy prepregs. The higher temperatures, the greater reaction rate constants (k_1, k_2). Theoretical values were calculated by these reaction rate constants and compared with experimental values. And it was confirmed that they were in reasonable agreement. At the beginning of the reaction, the experimental data and theoretical prediction were shown the same tendency, but at the end of reaction, the experimental data were smaller than theoretical predicted values due to reaction rates controlled by diffusion.

초 록: 본 연구에서는 시차주사열량계(differential scanning calorimetry, DSC)를 이용하여 유리섬유로 보강된 BPA계 에폭시 프리프레그의 경화 거동을 확인하였다. 기지재로 사용된 에폭시 수지의 전체 발열량($\Delta H_{total} = 280.3 \text{ J/g}$)을 측정하기 위해 승온 실험을 하였다. 110~130°C 등은 조건에서 측정된 발열량을 통해 높은 온도 조건일수록 최대 전환율과 최대 반응 속도가 증가하는 것을 확인하였다. 또한, 에폭시 프리프레그의 자기 촉매 반응을 해석하기 위해 Kamal 방정식을 적용하였으며 높은 온도 조건에서 반응 속도 상수(k_1, k_2)가 큰 값으로 나타났다. 이때 얻어진 반응 속도 상수를 이용해 계산한 이론 추정치와 실험치를 비교한 결과 잘 부합하는 것을 확인하였다. 반응 초기에는 두 값이 유사하나 반응이 최종 단계에서는 반응 속도가 확산에 의해 결정되는 현상으로 인해 반응 속도의 실험치가 이론 추정치보다 더 작은 반응 속도 값을 가짐을 확인하였다.

Key Words: BPA계 에폭시(BPA-type Epoxy), 경화 반응(Curing reaction), DSC, Kamal 방정식(Kamal's equation)

Received 28 December 2017, received in revised form 8 February 2018, accepted 28 February 2018

*Department of Polymer Science and Engineering, Chungnam National University

*†Department of Organic Materials Engineering, Chungnam National University, Corresponding author (E-mail: kylee@cnu.ac.kr)

**Western Seoul Center Korea Basic Science Institute

***R&D Center, ESCO RTS. Co., Ltd.

1. 서 론

Bisphenol-A(BPA) 형 에폭시 수지는 열경화성 수지 중 하나로, 내화학성과 내용제성, 높은 기계적 강도를 지니기 때문에 접착제와 코팅제, 복합재료의 기지재 등으로써 다양한 산업 분야에 사용되고 있다[1]. 그 중 bead, talc, CNT, silica, 유리섬유, 탄소섬유, 아라미드 섬유와 같은 보강재를 사용한 에폭시 복합소재는 경량성, 높은 기계적 물성과 내구성을 가지므로 항공기, 자동차, 토목용 구조재, 스포츠레저 용품 등 활용범위가 넓다[2-4].

이러한 제품은 기지재에 보강 섬유를 함침시킨 프리프레그(prepreg) 소재를 적층하여 열과 압력을 가해 경화시키는 방식으로 제조된다. 프리프레그는 원하는 형태와 배향으로 성형이 가능하며 소재의 가공성 및 운송이 용이하다는 장점이 있다. 이때 프리프레그에 사용된 에폭시 수지와 경화제의 종류 및 함량에 따라 경화 반응성에 차이를 보이므로 공정상 최적 조건을 도출하기 위해 경화 거동에 대한 분석 및 예측이 요구되며 이러한 예측을 통해 생산 최적화에 도달할 수 있다[5,6].

일반적으로 에폭시 수지의 경화 거동을 측정하기 위해 시차주사열량계를 이용한 경화 반응열 측정 방법, 적외선 분광법을 이용한 흡광도 변화 측정 방법, 라만 분광법을 이용한 분자량 변화 측정 방법 등을 통한 다양한 연구가 수행되고 있다[7-9]. 그 중에서 시차주사열량계(differential scanning calorimetry, DSC)는 소량의 샘플로 반응열 측정이 가능하며, 시간과 온도에 따른 반응열로부터 전환율과 반응 속도를 구할 수 있어 경화 반응 해석에 많이 이용된다[10-12].

또한, 열경화성 수지의 경화 반응을 해석하고 예측하기 위해 Kamal 방정식을 적용하여 이론적으로 접근한 연구가 있었으며[13-16] DSC 실험을 통해 얻은 전환율과 반응 속도를 Kamal 방정식에 적용하여 경화 반응의 반응 속도 상수(k)를 구할 수 있으며, 반응 속도의 이론적 추정치를 계산할 수 있다.

본 연구에서는 유리섬유가 보강된 BPA계 에폭시 프리프레그의 경화 거동을 확인하고 공정상 최적 조건을 도출하기 위해 DSC를 사용하여 승온 및 등온 조건 하에서 프리프레그의 경화 반응성을 측정하였으며, Kamal 방정식을 이용하여 이론적으로 접근하였다.

2. 실 험

2.1 재료

본 실험에서 사용된 프리프레그의 기지재는 BPA계 에폭시인 고상형 YD-011(국도화학, EEW 450-500) 15 wt%, 고상형 YD-019(국도화학, EEW 2,500-3,100) 20 wt%, 액상형 YD-128(국도화학, EEW 184-190) 40 wt%와 BPA-Novolac계 에폭시인 액상형 KBPN-115(국도화학, EEW 205-225)

25 wt%가 혼합된 것을 사용하였다. 경화제로는 3-(3,4-Dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea(DCMU, 국도화학)와 Dicyandiamide(Dicy, 국도화학)를 1:1 비율로 혼합하여 총 3 wt%를 사용하였다. 보강재로써 E-Glass fiber 1062(PFG)를 사용하였으며 프리프레그에 사용된 수지의 함침량은 33 wt%이며 섬유를 단일방향(0°)으로 배향하였다.

2.2 방법

에폭시 프리프레그의 경화 거동을 확인하기 위해 DSC (Perkin Elmer사, DSC 4000)와 Pyris 1 software를 사용하여 승온 및 등온 조건에서 경화 반응으로 인해 발생하는 발열량을 측정하였다. 각 등온 조건에서 전환율 및 경화 반응 속도를 해석을 위해 110°C, 115°C, 120°C, 125°C, 130°C의 등온 조건에서 경화 반응열을 측정하였다. 이때 상온에서 해당 온도 조건까지 1분간 승온시킨 후, 60분 동안 유지하였다. 승온 조건의 경우, 1°C/min 승온 속도로 30~200°C의 온도 범위에서 온도와 시간에 따른 발열량을 측정하였다.

사용된 샘플의 경우, aluminum hermetic pan(50 μ l)에 시료를 약 10 mg을 넣고 aluminum lid로 밀봉하여 준비하였다. 이때 시료를 pan의 중앙에 놓고 밀착시켜 시료의 모든 부분이 균일하게 반응할 수 있도록 하였다. 또한, 19.8 ml/min의 속도로 일정하게 질소 퍼징하여 퍼니스 내의 불순물 제거 및 시료의 안정화를 유도하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 전환율과 반응 속도 분석

승온 조건하에서 측정된 에폭시 프리프레그의 온도와 시간에 따른 발열량 그래프를 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1은 에폭시 프리프레그의 경화 반응에 의해 나타난 온도 증가에 따른 발열 곡선으로, 경화 반응은 88°C에서 시작되었고 최대 발열 온도인 115°C를 보였으며, 경화 반응

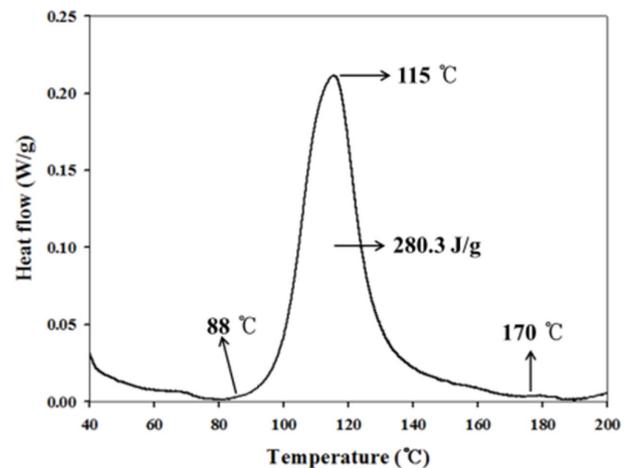


Fig. 1. DSC heat flow curve for epoxy prepreg at the heating rate of 1°C/min as a function of temperature

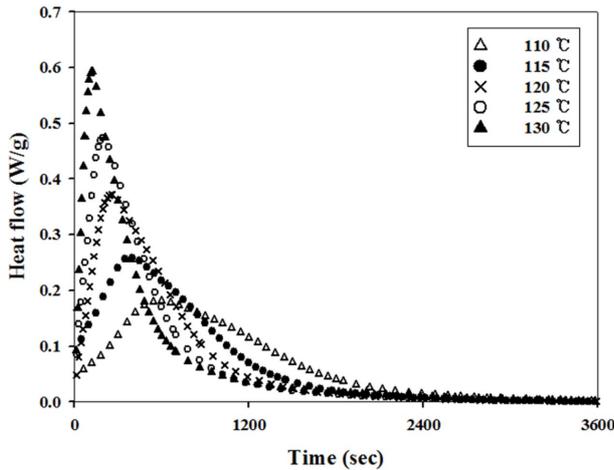


Fig. 2. DSC heat flow curves as a function of time at various isothermal curing temperatures

Table 1. Maximum heat flow and peak time at various isothermal curing temperatures

Temp. (°C)	Peak Time (sec)	Max. Heat flow (W/g)
110	592	0.18
115	392	0.26
120	257	0.37
125	196	0.47
130	120	0.59

종결 온도는 170°C이었다. 또한, 모든 에폭시 관능기가 경화제와 반응했다는 가정하에 발열량을 시간에 대해 적분하여 전체 반응열(ΔH_{total})을 구할 수 있다. Fig. 1에서 heat flow가 상승되어 반응이 시작된 88°C에서부터 반응이 끝난 것으로 추정되는 170°C까지 총 열량을 시간에 대해 적분하여 면적을 계산하였으며, 이를 통해 구한 에폭시 프리프레그의 ΔH_{total} 은 280.3 J/g이었다.

일정한 온도에서 경화 반응의 전환율과 경화 반응 속도를 해석하기 위해 110°C, 115°C, 120°C, 125°C, 130°C에서 60분간 등온 실험을 진행하였으며 각 온도 조건에서 시간에 따른 발열량 변화를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2에서 높은 온도 조건일수록 더 좁고 높은 형태의 발열 곡선이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 경화 반응은 높은 온도 조건에서 더 급격하게 반응이 진행된다는 것을 알 수 있다. 또한, 각 온도 조건에서 최대 발열량을 Table 1에 정리하였다.

최대 발열량은 0.18 W/g, 0.26 W/g, 0.37 W/g, 0.47 W/g, 0.59 W/g으로 높은 온도 조건일수록 큰 값을 가지며, 이 값에 도달하는 시간은 592, 392, 257, 196, 120초로 짧아지는 경향을 보였다.

에폭시의 경화 반응은 에폭시 말단 관능기와 경화제가 반응하여 가교 구조를 형성함으로써 에너지를 방출하는 발

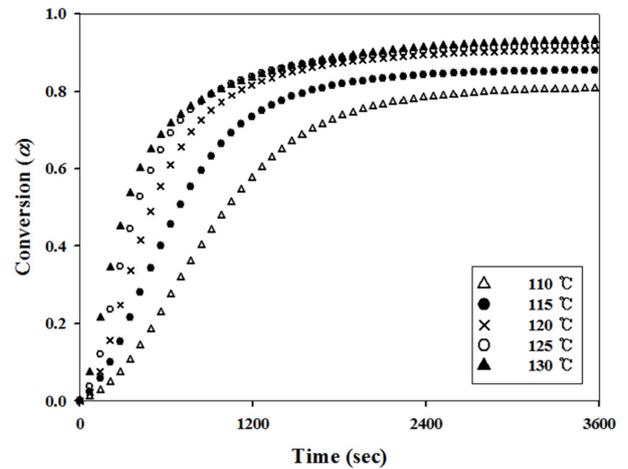


Fig. 3. Curing conversions as a function of time at various isothermal curing temperatures

열반응이다. 따라서 반응 시 발생하는 발열량은 관능기의 소모량에 비례한다는 가정 하에 전환율(α)을 식 (1)과 같이 표현할 수 있다.

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{total}} \quad (1)$$

여기서 α 는 전환율이며, ΔH_t 는 0초에서 t 초까지 누적된 발열량, ΔH_{total} 은 전환율이 1일 때의 총 발열량이다. 본 실험에서 에폭시 프리프레그의 총 발열량은 승온 조건에서 측정된 값을 사용하였다.

식 (1)을 이용하여 Fig. 2의 발열량으로부터 전환율을 계산하였으며 그 경향을 Fig. 3에 제시하였다.

Fig. 3에서 0초부터 1000초까지의 전환율 곡선의 기울기를 통해 에폭시 프리프레그의 경화 반응의 초기 전환율이 급격히 증가함을 확인할 수 있다. 또한, 온도 조건이 높아질수록 기울기가 큰 값을 가지는 것을 알 수 있다. 이때 경화 반응 속도는 다음 식 (2)와 같이 전환율을 시간에 대해 미분하여 얻을 수 있다.

$$-r_A = \frac{d\alpha}{dt} = \text{reaction rate} \quad (2)$$

식 (2)를 통해 얻은 반응 속도의 변화는 Fig. 2에 나타난 발열량 변화와 유사한 경향을 보였으며 본 논문에서 따로 제시하지 않았다. 일반적으로 n 차 반응은 반응물의 농도가 감소함에 따라 반응 속도가 감소하는 것으로 알려져 있다[17,18]. 그러나 모든 온도 조건에서, 반응물의 감소에도 불구하고 반응 초기의 반응 속도는 급격히 증가하여 최대 반응 속도에 도달한 후 감소하는 경향을 보였다. 이는 자기 촉매 반응에 의한 현상으로, 생성물의 농도 증가로 인해 생성물이 촉매와 같은 작용을 하여 반응 속도의 급증이 나타났다. 그러나 반응이 진행됨에 따라 반응물의 농도가 매우 적어지

Table 2. Maximum conversion and maximum reaction rate at various isothermal curing temperatures. α_{max} is a maximum conversion, $-r_{A,max}$ is a maximum reaction rate

Temp. (°C)	α_{max}	$-r_{A,max}$ (s ⁻¹)
110	0.81	6.45×10^{-4}
115	0.85	9.22×10^{-4}
120	0.91	1.33×10^{-3}
125	0.92	1.69×10^{-3}
130	0.93	2.11×10^{-3}

기 때문에 반응 속도가 감소하는 경향을 보였다.

또한, 높은 온도 조건일수록 반응 초기에 반응 속도가 급격하게 증가하여 최대 반응 속도에 도달하였다. 그러나 최대 반응 속도에 도달한 후에는 높은 온도 조건일수록 반응 속도가 더 급격하게 감소함을 보였다.

각 온도 조건에서 최대 전환율(α_{max})과 최대 반응 속도($-r_{A,max}$)를 Table 2에 나타냈으며, 최대 반응 속도는 다음과 같다.

$$-r_{A,max} = \left. \frac{d\alpha}{dt} \right|_{max} \quad (3)$$

최대 전환율은 해당 온도 조건에서 경화 반응 종결 시 전환율을 의미한다. 110°C, 115°C, 120°C, 125°C, 130°C의 온도 조건에서 각각 0.81, 0.85, 0.91, 0.92, 0.93으로 높은 온도 조건일수록 증가함을 보였으며 Fig. 3에서도 그 경향을 확인할 수 있다. 최대 반응 속도는 110°C, 115°C, 120°C, 125°C, 130°C일 때 각각 $6.45 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $9.22 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $1.33 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $1.69 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $2.11 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 이며 이를 통해 등은 실험에서 온도 조건이 증가함에 따라 최대 반응 속도도 증가함을 알 수 있다.

3.2 에폭시 프리프레그의 경화 거동 예측

반응 속도의 변화로부터 에폭시의 경화 반응은 자기 촉매 반응과 n 차 반응의 복합적인 형태임을 확인하였다. 따라서 Kamal 방정식을 적용하여 에폭시 프리프레그의 경화 반응에서 나타난 자기 촉매 반응에 대한 해석을 진행하고자 한다. Kamal 방정식은 열경화성 수지에 적용되는 반응 이론식이며 식 (4)과 같이 나타낸다[19,20].

$$-r_A = (k_1 + k_2 \alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (4)$$

여기에서 $-r_A$ 는 반응 속도, m 과 n 은 반응의 차수이며 k_1 은 n 차 반응의 반응 속도 상수이고, k_2 는 자기 촉매 반응의 반응 속도 상수이다.

이때 k_1 은 $m > 1$ 이고 $\alpha = 0$ 일 때, 실험값으로부터 쉽게 구할 수 있다[20]. 나머지 상수 값들을 계산하기 위해 식 (4)를 식 (5)와 같이 변형시킬 수 있다.

Table 3. Kinetic parameters of Kamal equation at various isothermal curing temperatures

Temp. (°C)	n	m	$n+m$	k_1 (s ⁻¹)	k_2 (s ⁻¹)
110	1.95	0.68	2.63	1.43×10^{-5}	2.86×10^{-3}
115	1.89	0.70	2.59	2.81×10^{-5}	4.09×10^{-3}
120	1.84	0.53	2.37	3.26×10^{-5}	4.57×10^{-3}
125	1.93	0.52	2.45	5.05×10^{-5}	5.91×10^{-3}
130	2.14	0.34	2.48	5.74×10^{-5}	5.49×10^{-3}

$$\ln(-r_A) = \ln(k_1 + k_2 \alpha^m) + n \ln(1 - \alpha) \quad (5)$$

식 (5)에서 최소 자승법을 통해 기울기인 n 을 계산할 수 있으며 k_2 와 m 을 구하기 위해 식 (5)를 한 번 더 변형시키면 식 (6)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\ln \left[\left\{ \frac{-r_A}{(1 - \alpha)^n} \right\} - k_1 \right] = \ln k_2 + m \ln \alpha \quad (6)$$

앞서 구한 k_1 과 n 을 대입한 뒤 식 (6)에 최소 자승법을 적용하면 기울기와 절편으로부터 해당 값을 얻을 수 있다.

위 식을 통해 계산한 각 온도 조건의 반응 차수와 반응 속도 상수를 Table 3에 나타내었다.

가장 낮은 온도 조건인 110°C에서 k_1 과 k_2 는 각각 $1.43 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $2.86 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 이고, 가장 높은 온도 조건인 130°C에서는 $5.74 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $5.49 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 으로, 더 높은 온도 조건일수록 반응 속도 상수가 증가하는 경향을 보였다. 이때 k_2 값이 k_1 값 보다 크므로 n 차 반응보다 자기 촉매 반응이 더 빠르다는 것을 알 수 있다. 또한, n 은 1.84에서 2.14, m 은 0.34에서 0.70 사이의 값을 가지며, 각 온도 조건에서 $m + n$ 값은 약 2.4이었다. 이는 에폭시 수지에 대하여 알려진 경화 반응 차수인 $n + m = 2$ 와 유사한 경향을 보였다[21].

각 반응의 활성화 에너지를 구하기 위해 Arrhenius 방정식에 반응 속도 상수 k_1 , k_2 를 대입하여 식 (7)과 식 (8)로 나타낼 수 있다[22].

$$k_1 = A e^{-E_{a1}/RT} \quad (7)$$

$$k_2 = A e^{-E_{a2}/RT} \quad (8)$$

여기에서 A 는 빈도 상수로 단위 시간당 충돌 횟수를 의미

Table 4. Kinetic parameters of Arrhenius equation and statistical parameters at various isothermal curing temperatures

E_{a1} (kJ/mol)	E_{a2} (kJ/mol)	A_1 (s ⁻¹)	A_2 (s ⁻¹)	$R_1^{2^*}$	$R_2^{2^*}$
86.8	43.2	11.4×10^7	2.43×10^4	0.940	0.862

*Coefficient of determination, R-squared, is the proportion of the variance.

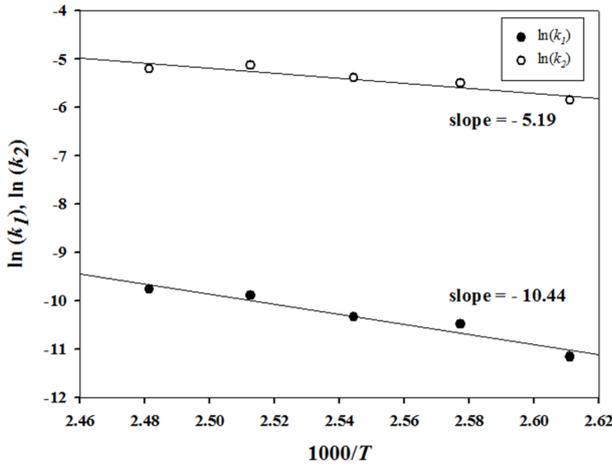


Fig. 4. Plot of $\ln(k_1)$ (●) and $\ln(k_2)$ (○) by linear regression analysis

하며 E_a 는 활성화 에너지, T 는 반응 온도(K)이며 R 은 기체 상수로 8.314 J/K·mol을 사용하였다.

식 (7)과 식 (8)을 변형하여 반응 온도에 따른 반응 속도 상수의 추이를 선형회귀분석하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이때 기울기와 절편을 통해 얻어진 Arrhenius 방정식의 변수를 Table 4에 나타내었다. 또한, 반응 속도 상수 k_1 , k_2 에 대한 결정계수 R_1^2 , R_2^2 를 제시하였다. 결정계수는 회귀식의 적합도를 나타내는 척도로, 회귀에 의해 설명되는 편차의 제곱 합을 총 편차의 제곱 합으로 나누어 구할 수 있다. 이 값이 1에 가까울수록 선형회귀분석의 높은 정확성을 의미한다.

Fig. 4를 통해 온도가 증가할수록 반응 속도 상수 k_1 과 k_2 가 모두 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이때 기울기는 활성화 에너지를 기체 상수로 나눈 ($-E_a/R$) 값으로 k_1 일 때는 -10.44, k_2 일 때는 -5.19이며 활성화 에너지 E_{a1} 과 E_{a2} 가 각각 86.8 kJ/mol, 43.2 kJ/mol으로 기울기의 절댓값이 클수록 반응 속도 상수의 온도 민감성이 더 큰 경향을 보였다[23]. 즉, 활성화 에너지가 $E_{a1} = 86.8$ kJ/mol인 n 차 반응은 온도가 10°C 오를 때마다 k_1 값이 약 2배의 증감을 보였다. 활성화 에너지가 $E_{a2} = 43.2$ kJ/mol인 자기 촉매 반응에서의 k_2 값은 온도가 10°C 오를 때마다 약 1.4배의 증감을 보였다. 이를 통해 높은 활성화 에너지를 갖는 n 차 반응의 반응 속도 상수 k_1 의 온도 민감성이 자기 촉매 반응의 반응 속도 상수인 k_2 보다 약 1.4배 더 크다는 것을 알 수 있었다.

식 (4)-(6)을 통해 구한 변수들을 다시 Kamal 방정식에 대입하여 이론 추정치를 얻었으며, 이 모델의 적합성을 판단하기 위해 이론 추정치와 실험치를 비교하여 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5에서 실험치와 이론 추정치의 전환율은 반응 초기에 빠르게 증가하였으며, 근사한 값을 가졌다. 하지만 반응 후기에서 실험치는 이론 추정치에 비해 더 낮은 최대 전환

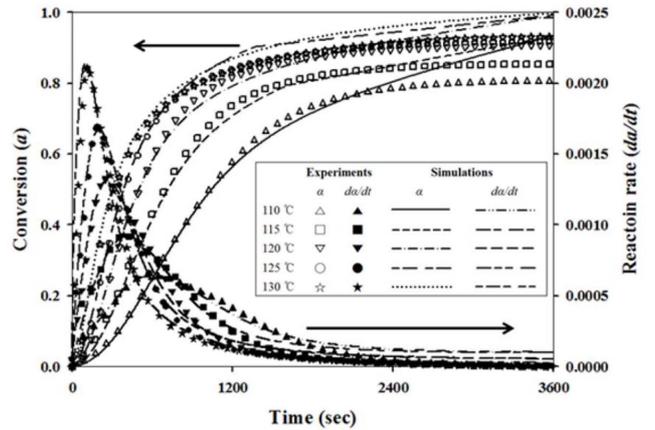


Fig. 5. Conversion and reaction rates compared of the isothermal curing conditions between experimental results (symbol) and simulations (line)

Table 5. A comparison of maximum reaction rates obtained between from the experiment and from the simulation, and the standard deviation (σ) value

Temp. (°C)	Experiment		Simulation		σ
	Time (sec)	$-r_{A,max}$ (s ⁻¹)	Time (sec)	$-r_{A,max}$ (s ⁻¹)	
110	592	6.45×10^{-4}	605	6.43×10^{-4}	6.11×10^{-5}
115	391	9.22×10^{-4}	407	9.17×10^{-4}	7.33×10^{-5}
120	247	1.33×10^{-3}	261	1.31×10^{-3}	4.84×10^{-5}
125	186	1.69×10^{-3}	199	1.67×10^{-3}	5.18×10^{-5}
130	107	2.11×10^{-3}	102	2.14×10^{-3}	6.80×10^{-5}

율 값을 가졌다. 또한 반응 초기의 반응 속도는 실험치가 이론 추정치와 유사한 경향을 보였지만 반응이 진행됨에 따라 이론 추정치에서 벗어나 더 작은 값을 가졌다.

각 온도 조건에서 실험치와 이론 추정치의 최대값과 시간을 Table 5에 나타내었다. 또한, 두 값의 차이를 의미하는 표준편차(σ)를 구하여 정확도를 확인하였다.

120°C의 온도 조건에서 실험치와 이론 추정치의 $-r_{A,max}$ 는 1.33×10^{-3} 와 1.31×10^{-3} 이었으며, 이때의 시간은 247초, 261초로 매우 근사한 값을 보였다. 또한, 다른 온도에서도 동일한 경향을 확인할 수 있었으며, 매우 작은 표준편차 값을 통해 실험치와 이론 추정치가 잘 부합되는 것을 알 수 있었다.

반응 초기에는 Kamal 모델을 적용하여 구한 이론 추정치와 실험치가 유사한 경향을 보였다. 하지만 전환율이 증가함에 따라 실험치는 이론 추정치에서 벗어났으며, Fig. 6의 경우 전환율이 약 0.7 이후에 실험치가 이론 추정치 보다 작아지는 현상이 나타났다. 이는 확산 율속 반응(diffusion controlled reaction)에 의한 영향으로 사료된다.

반응이 진행됨에 따라 가고 된 고분자 사슬의 높은 분자

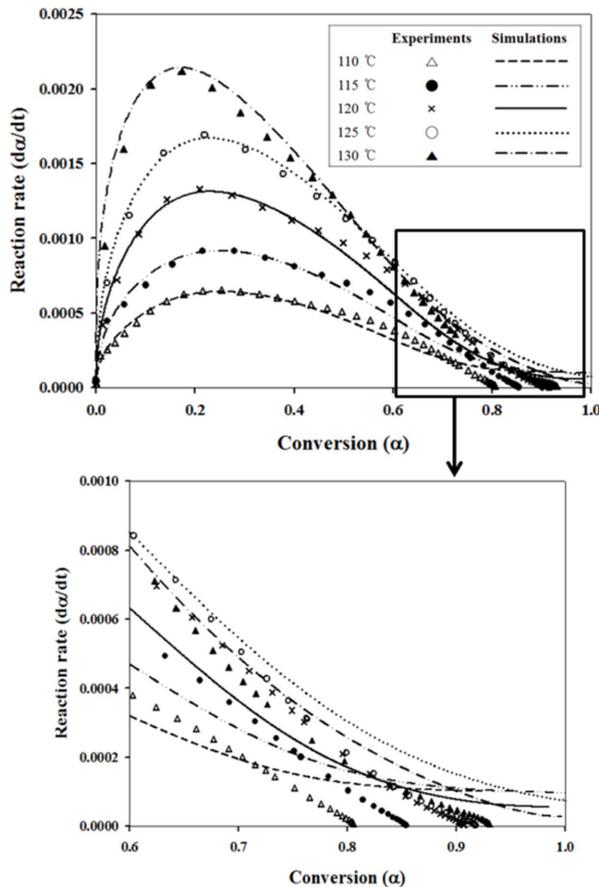


Fig. 6. Relationship between reaction rate and conversion for experimental data (symbol) and simulations (line)

량으로 인해 점도가 상승하여 반응물이 서로 충돌하기 어려워지며 분자는 확산(diffusion)에 의해 움직이고 충돌하므로, 반응 속도를 조절하는 주요 변수가 된다. 이 과정을 확산 율속 반응이라고 한다.

Fig. 6을 통해 110°C, 115°C, 120°C, 125°C, 130°C의 온도 조건에서 전환율이 각각 0.71, 0.83, 0.84, 0.61, 0.59 이후에 실험치가 이론 추정치보다 더 작은 값을 가지는 것을 확인할 수 있었으며, 확산 율속 반응이 시작됨을 알 수 있었다.

실제 공정에서는 반응 후기에서의 현상 보다 반응 초기 및 최대 반응 속도가 나타나는 부분이 더 중요하므로 현재의 모델을 선택하였다.

6. 결론

에폭시 프리프레그의 경화 거동을 관찰하고 예측하기 위해 DSC를 통해 승온 실험과 등온 실험을 진행하였다. 30°C에서 200°C까지 1°C/min의 승온 속도로 승온 실험을 하였다. 승온 실험을 통해 얻은 전체 발열량을 이용하여 등온 실험에서 각 온도에서의 전환율을 구할 수 있었다. 최대 전환율은 가장 낮은 온도 조건인 110°C에서는 0.81, 가장 높은

온도 조건인 130°C에서는 0.93으로 더 높은 온도 조건에서 더 큰 값을 가졌다. 반응 속도 또한, 더 높은 온도 조건일수록 증가하는 경향을 보였으며, 시간에 따른 반응 속도 변화를 통해 자기 촉매 반응이 나타남을 확인하였다. 따라서 에폭시 프리프레그 경화 반응에서 나타난 자기 촉매 반응을 해석하기 위해 Kamal 방정식을 적용하였다. 그 결과 반응 속도 상수인 k_1 과 k_2 는 높은 온도 조건일수록 큰 값을 가졌다. 또한, 활성화 에너지 E_{a1} 이 E_{a2} 보다 크므로 k_1 의 온도민감성이 k_2 보다 더 큼을 확인하였다. Kamal 방정식을 통해 얻은 이론 추정치와 실험치를 비교하였을 때, 반응 초기에는 이론 추정치와 실험치의 경향이 유사하였지만, 반응 후기에서는 약간의 차이를 보이며, 이론 추정치가 실험치보다 더 큰 값으로 예측되었다. 이는 확산 율속 반응에 의해 나타나는 현상으로 추정된다.

후 기

본 연구는 산업통상자원부와 한국산업기술진흥원이 지원하는 경제협력권산업 육성사업으로 수행된 연구결과입니다.

REFERENCES

- Park, S.J., Jin, F.L., Lee, J.R., and Shin, J.S., "Thermal Properties and Fracture Toughness of Bisphenol-Based DGEBA/DGEBS Epoxy Blend System," *Polymer (Korea)*, Vol. 27, No. 1, 2003, pp. 33-39.
- Hayaty, M., Beheshty, M.H., and Esfandeh, M., "Cure Kinetics of a Glass/Epoxy Prepreg by Dynamic Differential Scanning Calorimetry," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 120, No. 1, 2011, pp. 62-69.
- Xie, H., Liu, B., Yuan, Z., Shen, J., and Cheng, R., "Cure Kinetics of Carbon Nanotube/Tetrafunctional Epoxy Nanocomposites by Isothermal Differential Scanning Calorimetry," *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 42, No. 20, 2004, pp. 3701-3712.
- Rosso, P., Ye, L., Friedrich, K., and Sprenger, S., "A Toughened Epoxy Resin by Silica Nanoparticle Reinforcement," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 100, No. 3, 2006, pp. 1849-1855.
- Paiva, J.M.F., Mayer, S., and Rezende, M.C., "Comparison of Tensile strength of Different Carbon Fabric Reinforced Epoxy Composites," *Materials Research*, Vol. 9, No. 1, 2006, pp. 83-89.
- Na, H.Y., Yeom, H.Y., Yoon, B.C., and Lee, S.J., "Cure Behavior and Chemorheology of Low Temperature Cure Epoxy Matrix Resin," *Polymer (Korea)*, Vol. 38, No. 2, 2014, pp. 171-179.
- Musto, P., Martuscelli, E., Ragosta, G., Russo, P., and Villano, P., "Tetrafunctional Epoxy Resins: Modeling the Curing kinetics Based on FTIR Spectroscopy Data," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 74, No. 3, 1999, pp. 532-540.
- Sun, L., Pang, S.S., Sterling, A.M., Negulescu, I.I., and Stubblefield, M.A., "Dynamic Modeling of Curing Process of epoxy prepreg," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 86, No. 8,

- 2002, pp. 1911-1923.
9. Chike, K.E., Myrick, M.L., Lyon, R.E., and Angel, S.M., "Raman and Near-Infrared Studies of an Epoxy Resin," *Applied Spectroscopy*, Vol. 47, No. 10, 1993, pp. 1631-1635.
 10. Barghamadi, M., "Kinetics and Thermodynamics of Isothermal Curing Reaction of Epoxy-4,4-Diaminoazobenzene Reinforced with Nanosilica and Nanoclay Particles," *Polymer Composites*, Vol. 31, No. 8, 2010, pp. 1442-1448.
 11. Hayaty M., Beheshty, M.H., and Esfandeh, M., "Isothermal Differential Scanning Calorimetry Study of a Glass/epoxy Prepreg," *Polymers for Advanced Technologies*, Vol. 22, No. 6, 2011, pp. 1001-1006.
 12. Ren, R., Xiong, X., Ma, X., Liu, S., Wang, J., Chen, P., and Zeng, Y., "Isothermal Curing Kinetics and Mechanism of DEGBA Epoxy Resin with Phthalide-containing Aromatic Diamine," *Thermochimica Acta*, Vol. 623, 2016, pp. 15-21.
 13. Han, S., Yoon, H.G., Suh, K.S., Kim, W.G., and Moon, T.J., "Cure Kinetics of Bisphenyl Epoxy-Phenol Novolac Resin System Using Triphenylphosphine as Catalyst," *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 7, No. 6, 1999, pp. 713-720.
 14. Mijovic, J., Kim, J., and Slaby, J., "Cure Kinetics of Epoxy Formulations of the Type Used in Advanced Composites," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 29, No. 4, 1984, pp. 1449-1462.
 15. Hayaty, M., Honarkar, H., and Beheshty, M.H., "Curing Behavior of Dicyandiamide Epoxy Resin System Using Different Accelerators," *Iran Polymer Journal*, Vol. 22, No. 8, 2013, pp. 591-598.
 16. Kim, D.G., Park, H.J., and Lee, K.Y., "Study on Curing Behavior of Epoxy Acrylates by UV with and without Aromatic Component," *Macromolecular Research*, Vol. 23, No. 10, 2015, pp. 944-951.
 17. Levenspiel, O., *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley & Sons Pub. Co., New York, USA, 1999.
 18. Barton, J.M., "The Application of Differential Scanning Calorimetry (DSC) to the Study of Epoxy Resin Curing Reactions," *Advances in Polymer Sciences*, Vol. 72, 2005, pp. 111-154.
 19. Kamal, M.R., and Sourour, S., "Kinetics and Thermal Characterization of Thermoset Cure," *Polymer Engineering and Science*, Vol. 13, No. 1, 1973, pp. 59-64.
 20. Sun, L., Pang, S.S., Sterling, A.M., Negulescu, I.I., and Stubblefield, M.A., "Thermal Analysis of Curing Process of Epoxy Prepreg," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 83, No. 5, 2002, pp. 1074-1083.
 21. Kim, H.K., Eom, Y.S., Chung, K.M., Ahn, K.J., and Char, K.H., "A Study on Curing Process of Epoxy/Glass Fiber Prepregs," *Polymer(Korea)*, Vol. 19, No. 3, 1995, pp. 265-275.
 22. Schmidt, L.D., *The Engineering of Chemical Reactions*, OXFORD pub. Co., New York, USA, 2005.
 23. Atkins, P., and Paula, J.K., *Physical Chemistry*, W. H. Freeman and Company Pub. Co., New York, USA, 2006.