

천연오일로부터 내화학성이 향상된 에폭시계 수지용 반응성 희석제의 제조 : CCD-RSM을 이용한 최적화

유봉호* · 장현식 · 이승범†

단국대학교 화학공학과, *단국대학교 공과대학
(2020년 1월 21일 접수, 2020년 1월 27일 심사, 2020년 2월 5일 채택)

Production of Reactive Diluent for Epoxy Resin with High Chemical Resistance from Natural Oil : Optimization Using CCD-RSM

Bong-Ho Yoo*, Hyun Sik Jang, and Seung Bum Lee†

Department of Chemical Engineering, Dankook University, Gyeonggi 16890, Korea
*College of Engineering, Dankook University, Gyeonggi 16890, Korea
(Received January 21, 2020; Revised January 27, 2020; Accepted February 5, 2020)

초 록

본 연구에서는 천연오일인 cashew nut shell liquid (CNSL)의 구성성분인 cardanol을 이용하여 내화학성이 향상된 에폭시계 수지용 반응성 희석제 제조 공정을 최적화하였다. 이를 위해 반응표면분석법 중 중심합성계획법을 이용하여 최적화과정을 설계하였다. 계량인자로는 cardanol/ECH 반응몰비, 반응시간, 반응온도이고, 반응치는 수율, 에폭시 당량 (EEW), 점도이다. 기초실험으로부터 계량인자 범위를 각각 cardanol/ECH 반응몰비(2~4), 반응시간(4~8 h), 반응온도 (100~140 °C)로 설정한 후 최적화과정을 진행한 결과 최적의 조건은 cardanol/ECH 반응몰비(3.33), 반응시간(6.18 h), 반응온도(120 °C)로 산출되었으며, 이 조건에서의 예측값은 수율(100%), EEW (429.89 g/eq.), 점도(41.65 cP)로 나타났다. 실제 실험을 통해 알아본 결과 오차율은 0.3% 이하로 나타나 중심합성계획모델을 이용하여 cardanol 원료 반응성 희석제의 제조 공정을 최적화할 수 있었다.

Abstract

In this study, we dedicated to optimize the process for a reactive diluent for epoxy resin of improved chemical resistance by using cardanol, a component of natural oil of cashew nut shell liquid (CNSL). The central composite design (CCD) model of response surface methodology (RSM) was used for the optimization. The quantitative factors for CCD-RSM were the cardanol/ECH mole ratio, reaction time, and reaction temperature. The yield, epoxy equivalent, and viscosity were selected as response values. Basic experiments were performed to design the reaction surface analysis. The ranges of quantitative factors were determined as 2~4, 4~8 h, and 100~140 °C for the cardanol/ECH reaction mole ratio, reaction time, and reaction temperature, respectively. From the result of CCD-RSM, the optimum conditions were determined as 3.33, 6.18 h, and 120 °C for the cardanol/ECH reaction mole ratio, reaction time, and reaction temperature, respectively. At these conditions, the yield, epoxy equivalence, and viscosity were estimated as 100%, 429.89 g/eq., and 41.65 cP, respectively. In addition, the experimental results show that the error rate was less than 0.3%, demonstrating the validity of optimization.

Keywords: CCD-RSM, Epoxy resin, Cardanol, Reactive diluents, Quantitative factors

1. 서 론

에폭시계 수지는 1개의 분자 중에 적어도 2개 이상의 에폭시기를 가지고 있는 화합물로 기계적 강도, 전기적 성능, 접착성, 내약품성 등

이 우수하여 접착제, 도료, 성형품 등에 널리 사용되고 있다. 하지만 에폭시계 수지는 점도가 너무 높아 반응성 희석제를 첨가해야 하는데 현재 사용되고 있는 합성 반응성 희석제는 가격이 매우 비싸고, 인체에 유해할 수 있다는 문제점을 가지고 있다[1-5]. 따라서 본 연구에서는 천연오일에서 유래되는 cardanol (3-*n*-pentadecenyl phenol)을 사용하여 반응성 희석제를 제조하고 제조과정을 최적화하였다. Cardanol을 출발물질로 하는 제품은 에폭시계 도료에 첨가되었을 때 내화학성, 내수성, 내염수분무성, 유연성, 내충격성, 부착성, 전기적 특성, 낮은 독성 및 낮은 휘발성 등의 성질을 나타낸다[6-7]. 반응성 희석제를 제조

† Corresponding Author: Dankook University,
Department of Chemical Engineering, Gyeonggi 16890, Korea
Tel: +82-31-8005-3559 e-mail: leesb@dankook.ac.kr

공정의 최적화과정은 반응표면분석법(response surface methodology, RSM) 중 중심합성계획 모델(central composite design model, CCD)을 사용하였다. CCD-RSM은 설정된 계량인자(quantitative factors)의 범위에서 여러 실험조건을 제안한다. 그리고 각 반응치(response values)를 입력하면 결과의 타당성을 평가하고 계량인자에 따른 반응치의 경향성을 보여준다. 본 연구에서 사용한 CCD-RSM의 계량인자는 cardanol/epichlohydrin (ECH) 반응몰비, 반응시간, 반응온도이고, 반응치로는 수율, 에폭시 당량(epoxy equivalent weight, EEW), 점도 등을 설정하였다. 중심합성계획모델의 적용을 위해 기초실험을 진행한 후 각 계량인자의 범위를 cardanol/ECH 반응몰비(2~4), 반응시간(4~8 h), 반응온도(100~140 °C)로 설정하였으며, 다음과 같은 회귀방정식을 통해 주효과도, 교호효과도 등을 해석하였다[1,8].

$$y = c_0 + c_1x_1 + c_2x_2 + c_3x_3 + c_{11}x_1^2 + c_{22}x_2^2 + c_{33}x_3^2 + c_{12}x_1x_2 + c_{13}x_1x_3 + c_{23}x_2x_3 \quad (1)$$

여기서 y 는 반응치인 수율, EEW, 점도이고, c_{nn} 는 서로 다른 상수이며, x_1 은 cardanol/ECH 반응몰비, x_2 는 반응시간, x_3 은 반응온도이다. 일차항의 경우 주효과도를 나타내고, 이차항의 경우 교호효과도를 나타낸다. 주효과도는 각 계량인자가 반응치와 독립적인 영향을 보여 주며, 교호효과도는 서로 다른 계량인자가 반응치에 복합적으로 영향을 미치는 보여준다. 또한 CCD-RSM의 신뢰도를 확인하기 위해 유의 확률(P-value)을 확인하였다. 유의확률은 극단적인 결과가 실제로 관측될 확률로 0~1의 값을 가지고 작을수록 높은 신뢰도를 의미한다 [10]. 또한 CCD-RSM이 예측한 결과와 실제 실험결과의 오차율을 계산하여 신뢰도를 파악할 수 있다.

2. 실험방법

2.1. 반응성 희석제의 제조

2,000 mL 플라스크에 cardanol 원료를 투입하고, 촉매 및 억제제를 투입한 후 서서히 교반하면서 epichlohydrin (ECH)을 투입한다. 반응 온도를 120 °C까지 승온 시킨 후 4~8 h 동안 1차 반응을 진행시켜 cardanol에 ECH를 부가하였다. 1차 반응 후 60 °C까지 냉각하여 진공으로 반응되지 않은 ECH를 회수한 후 80~110 °C에서 25 wt.% 수산화소듐을 투입하여 1~4 h 동안 반응시켜 에폭시기를 형성하고 수세를 통하여 형성된 염을 제거하였다. 마지막으로 남아있는 수분을 제거하기 위하여 130 °C, 720 mmHg에서 1~2 h 탈수공정을 통하여 반응성 희석제를 제조하였다.

2.2. 에폭시 당량 측정

일반적으로 당량은 수소 1 g과 반응할 수 있는 화학 물질의 g 수를 의미한다. 하지만 에폭시계 수지에서의 당량은 에폭시기의 당량을 말하기 때문에 1 mol의 에폭시계 수지가 함유하는 에폭시기의 g 수를 의미하고 표시는 g/mol 또는 g/eq.라고 표시한다. 본 연구에서는 에폭시 당량을 구하기 위해 삼각 플라스크에 dioxane을 10 mL에 시료를 용해하였다. 용해 후 0.2 N-HCl dioxane [33 mL의 HCl (35%) + dioxane 2 L] 25 mL를 가한 후 30 min 간 실온에서 방치한다. 방치 전 바탕시험(blank test)을 수행하고, 30 min 이후 0.1 N-NaOH methanol 용액으로 적정하면서 분홍색에서 황색으로 변한 뒤 자색으로 되는 시점을 종말점으로 설정하였다. 이때 지시약은 cresol red이다. 적정 후 에폭

시 당량(epoxy equivalent weight, EEW)은 다음의 식으로 계산하였다.

$$EEW = 10,000 \times \left(\frac{W}{B-A} \right) \times \{ [1 + 0.0085(T_a - T_b)] \times F \} \quad (2)$$

여기서 W 는 시료의 양(g)이며, B 는 바탕시험의 적정량(mL)이며 A 는 본시험의 적정량(mL)이다. 또한 T_a 는 0.1 N-NaOH 용액의 노르말 농도계수 측정 시 온도이며, T_b 는 EEW 적정시의 0.1 N-NaOH 용액의 온도이다. 마지막으로 F 는 0.1 N-NaOH의 노르말농도계수이며 0.0085 값이 의미하는 것은 0.1 N-NaOH methanol 용액의 팽창계수이다[10].

3. 결과 및 고찰

3.1. 기초실험을 통한 계량인자 설정

본 실험에서는 cardanol/ECH 반응몰비, 반응시간, 반응온도를 계량인자로 설정하여 기초실험을 진행하였고, 각 계량인자의 수준을 설정하여 CCD-RSM을 적용하여 공정을 최적화하였다. 설정된 계량인자의 범위는 cardanol/ECH 반응몰비(2~4), 반응시간(4~8 h), 반응온도(100~140 °C)이다. Minitab 프로그램을 이용한 CCD-RSM 설계 결과를 Table 1에 나타내었다. CCD-RSM은 가상의 3차원 공간에 서로 다른 수준에 계량인자를 설정하게 된다. 이 점들은 육면체를 나타내며 4개의 점들은 설정한 계량인자의 범위를 벗어나는 조건을 설정하여 실험의 신뢰도와 계량인자에 따른 반응치의 경향성을 더욱 잘 보여준다. 표에서 point type은 -1, 0, 1의 값을 갖는다. 0은 중심 값으로 육면체의 중앙에 위치하며, 반복된 실험으로 실험의 신뢰도에 가장 큰 영향을 준다. 1의 경우 육면체의 각 모서리에 해당하는 점으로 계량인자에 따른 반응치에 경향성을 파악하는 역할을 한다. -1의 경우 육면체에서 벗어난 점으로 신뢰도와 계량인자에 따른 반응치의 경향성을 더욱 잘 보여준다. Std. No.는 육면체에서 각 위치를 나타낸다. 1~8은 육면체를 구성하는 점을 나타내고, 9~14는 육면체에서 벗어난 점이며, 15~20은 육면체의 중심에 있는 점을 나타낸다.

3.2. CCD-RSM을 이용한 회귀방정식 분석

CCD-RSM을 통해 cardanol/ECH 반응몰비, 반응시간, 반응온도와 반응치인 수율의 관계를 나타내는 회귀방정식은 식 (3)으로 나타낸다.

$$\text{Yield} = 26.13 + 15.22x_1 + 3.998x_2 + 0.5537x_3 - 1.790x_1^2 - 0.355x_2^2 - 0.00198x_3^2 + 0.101x_1x_2 - 0.0244x_1x_3 + 0.0022x_2x_3 \quad (3)$$

여기서 x_1 , x_2 , x_3 는 각각 cardanol/ECH 반응몰비, 반응시간, 반응온도이다. Figure 1은 회귀방정식을 이용하여 수율에 계량인자의 영향을 3D 그래프와 그래프의 등고선도로 표현한 것이다. 일정한 반응온도에서 cardanol/ECH 반응몰비와 반응시간이 증가함에 따라 수율이 증가하였다가 약간 감소하는 경향을 나타내었으며, 일정한 반응시간에서 cardanol/ECH 반응몰비와 반응온도에 대한 경향 역시 같은 경향성을 나타내었다. 또한 일정한 반응시간과 반응온도에서 cardanol/ECH 반응몰비에 대한 수율도 같은 경향성을 나타내었다. 계량인자들의 주효과도와 교호효과도를 확인하기 위해 각 계량인자의 증감에 따른 추출 수율의 변화를 Figure 2에 나타내었다. 본 연구에서 산출된 최적조건인 cardanol/ECH 반응몰비(3.33), 반응시간(6.18 h), 반응온도(120 °C)를 기준으로 선정된 각 계량인자 범위의 10%를 증가 또는 감소시켜

Table 1. Basic Experiment Setup of Reactive Diluent

	C1	C2	C3	C4	C5	C6
	Std. No.	Run. No.	Point type	Mole ratio [-]	Time [h]	Temperature [°C]
1	14	1	-1	3	6	153.64
2	4	2	1	4	8	100
3	9	3	-1	1.32	6	120
4	17	4	0	3	6	120
5	19	5	0	3	6	120
6	1	6	1	2	4	100
7	11	7	-1	3	2.64	120
8	12	8	-1	3	9.36	120
9	16	9	0	3	6	120
10	7	10	1	2	8	140
11	2	11	1	4	4	100
12	3	12	1	2	8	100
13	18	13	0	3	6	120
14	15	14	0	3	6	120
15	6	15	1	4	4	140
16	5	16	1	2	4	140
17	13	17	-1	3	6	86.36
18	20	18	0	3	6	120
19	8	19	1	4	8	140
20	10	20	-1	4.68	6	120

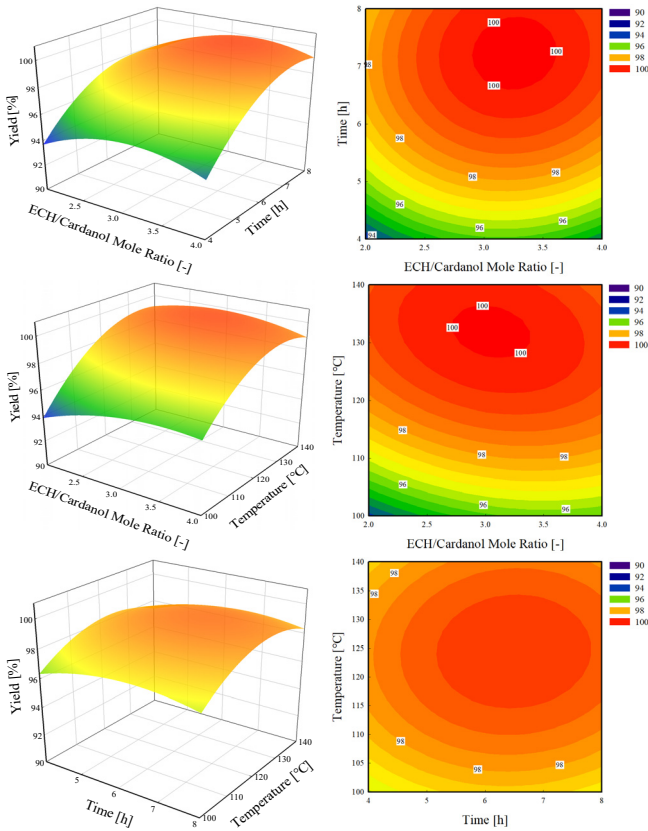


Figure 1. 3D surface & contour graph for yield of the reactive diluent at constant values as a function of time, mole ratio, temperature.

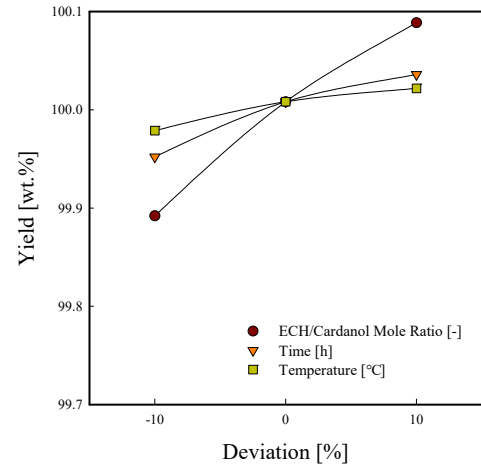


Figure 2. Perturbation plot for the effect of variables on yield.

회귀방정식으로부터 계산하였다. 모든 계량인자의 경우 수율에 대해 증가하는 경향을 나타내었으며, cardanol/ECH 반응몰비가 반응시간, 반응온도에 비해 상대적으로 큰 영향을 미치는 계량인자인 것을 알 수 있었다. 수율의 경우 전반적으로 유사한 결과를 나타내어 평균 오차율이 0.28%로 나타났다.

CCD-RSM을 이용하여 반응치로 EEW를 적용하여 계산된 회귀방정식은 다음과 같다.

$$EEW = 2470.1 + 69.5x_1 - 39.7x_2 - 32.77x_3 - 15.5x_1^2 + 5.75x_2^2 + 0.1338x_3^2 - 0.9x_1x_2 + 0.16x_1x_3 - 0.144x_2x_3 \quad (4)$$

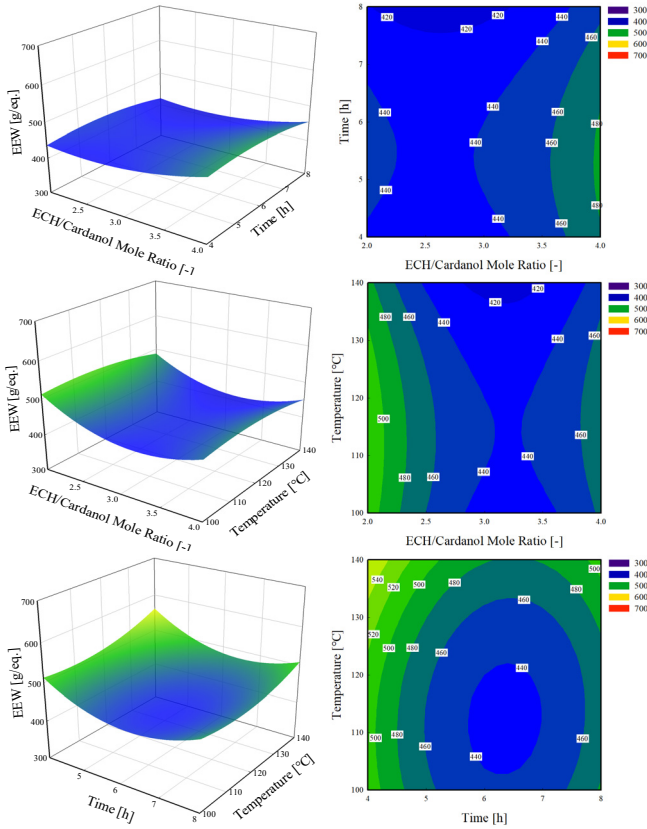


Figure 3. 3D surface & contour graph for EEW of the reactive diluent at constant values as a function of time, mole ratio, temperature.

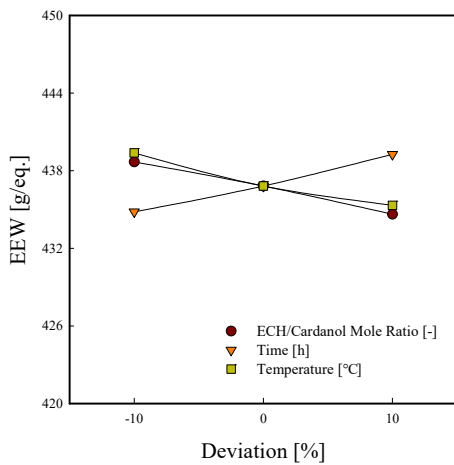


Figure 4. Perturbation plot for the effect of variables on EEW.

Figure 3은 회귀방정식을 이용하여 EEW에 계량인자의 영향을 3D 그래프와 그래프의 등고선도를 나타낸 그림이다. 각각의 계량인자의 값이 증가함에 따라 EEW는 감소하다 증가하는 경향을 보였고, 본 연구에서 설정한 CCD-RSM의 계량인자범위의 중간영역에서 대부분이 가장 적합한 EEW를 나타내었다. 또한 계량인자들의 주효과도와 교호효과도를 확인하기 위해 각 계량인자의 증감에 따른 EEW의 변화를 Figure 4에 나타내었다. 본 연구에서 산출된 최적조건인 Cardanol/ECH 반응몰비(3.33), 반응시간(6.18 h), 반응온도(120 °C)를 기준으로

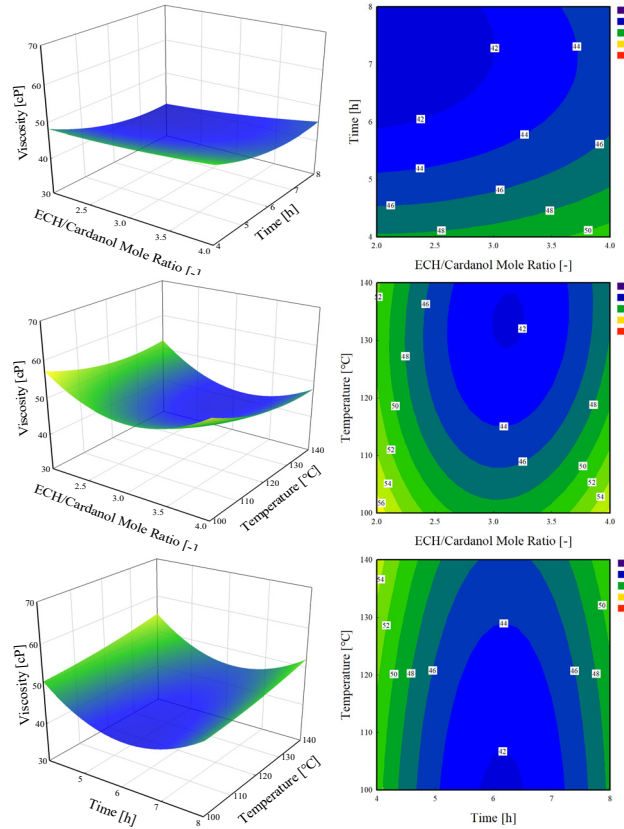


Figure 5. 3D surface & contour graph for viscosity of the reactive diluent at constant values as a function of time, mole ratio, temperature.

선정된 각 계량인자 범위의 10%를 증가 또는 감소시켜 회귀방정식으로부터 계산하였다. 반응시간의 경우 EEW에 대해 증가하는 경향을 나타내었으나, 나머지 계량인자의 경우 이와는 반대로 감소하는 경향을 보였다. EEW의 경우 전반적으로 유사한 결과를 나타내어 평균 오차율이 3.05%로 나타났다.

제조된 반응성 희석제의 점도를 반응치로 설정하여 반응표면분석법을 적용한 결과 식 (5)와 같은 회귀방정식을 도출하였다.

$$\begin{aligned} \text{Viscosity} = & 353.53 - 14.66x_1 - 1.38x_2 - 4.638x_3 + 2.56x_1^2 + 0.164x_2^2 \\ & + 0.01977x_3^2 + 0.31x_1x_2 - 0.049x_1x_3 - 0.0045x_2x_3 \end{aligned} \quad (5)$$

Figure 5는 회귀방정식을 이용하여 반응성 희석제의 점도에 독립인자의 영향을 3D 그래프와 그래프의 등고선도를 나타내는 그림이다. 각각의 계량인자가 증가함에 따라 반응성 희석제의 점도는 감소하다 증가하는 경향을 보여준다. 또한 설정한 CCD-RSM의 계량인자범위의 중간 우측영역에서 전반적으로 가장 우수한 점도특성을 나타내었다. 계량인자들의 주효과도와 교호효과도를 확인하기 위해 각 계량인자의 증감에 따른 추출수율의 변화를 Figure 6에 나타내었다. 본 연구에서 산출된 최적조건인 cardanol/ECH 반응몰비(3.33), 반응시간(6.18 h), 반응온도(120 °C)를 기준으로 기초실험으로부터 선정된 각 계량인자 범위의 10%를 증가 또는 감소시켜 회귀방정식으로부터 계산하였다. 반응시간의 경우 점도에 대해 증가하는 경향을 나타내었으나, 나머지 계량인자의 경우 이와는 반대로 감소하는 경향을 보였다. 점도의 경우 전반적으로 유사한 결과를 나타내어 평균 오차율이 3.33%로

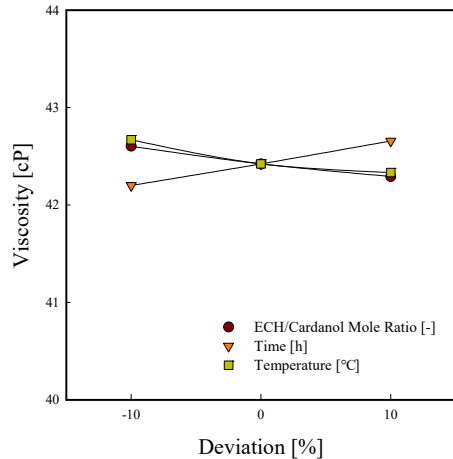


Figure 6. Perturbation plot for the effect of variables on viscosity.

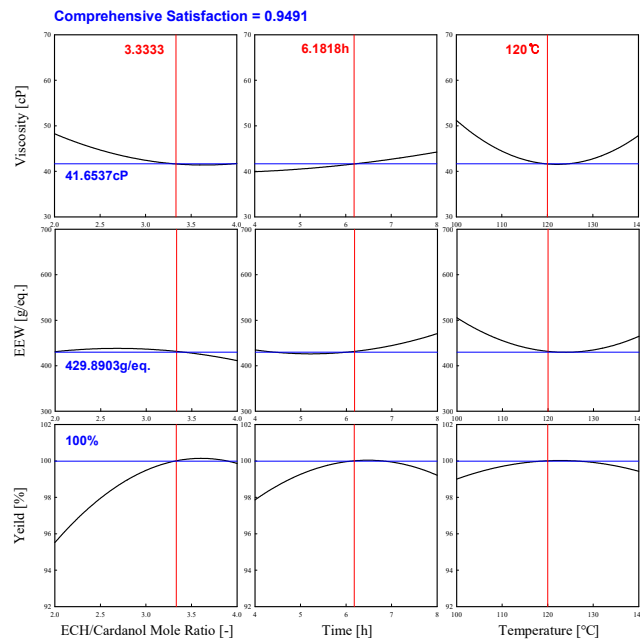


Figure 7. Optimization graph of response surface for yield, EEW and viscosity of the reactivity diluent.

나타났다.

3.3. 종합만족도 분석

Figure 7은 반응성 희석제 생산의 최적화를 위해 각 계량인자에 따른 수율과 EEW, 점도의 종합만족도를 나타낸 그림이다. 수율 및 EEW, 점도를 동시에 만족하는 CCD-RSM의 최적조건은 cardanol/ECH 반응물비(3.33), 반응시간(6.18 h), 반응온도(120 °C)로 나타났다. 또한 이 조건에서의 CCD-RSM의 예상 반응치는 수율(100%), EEW (429.89 g/eq.), 점도(41.65 cP)로 나타났다. 종합만족도 그래프를 통하여 반응성 희석제의 최적화 결과를 확인하였을 때 최적화 범위가 사전에 설정한 최적화 조건 설정에 잘 부합하였고, 그 결과 역시 실험 결과 내에 모두 포함되는 것을 알 수 있었다. 결론적으로 본 연구에서의 종합만족도 D = 0.9491로 약 95%의 만족도를 나타내었으며, 이는 3가지의 계량인자에 대한 3가지의 반응치가 서로 연관성이 있고 뚜렷한 경향성을

나타내는 것으로 분석할 수 있다. 또한 CCD-RSM을 이용한 반응성 희석제 제조공정의 최적화 과정이 적합하다는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 천연오일인 cardanol을 이용하여 내화학성이 향상된 에폭시계 수지용 반응성 희석제 제조 공정을 최적화하였다. 이를 위해 CCD-RSM을 적용하였으며, 계량인자로는 cardanol/ECH 반응물비, 반응시간, 반응온도이고, 반응치로는 수율, EEW, 점도를 설정하였다. CCD-RSM의 최적화 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. CCD-RSM 최적화 결과 반응치인 수율은 모든 계량인자에 대해 최적조건을 기준으로 증가하다 감소하는 경향을 나타내었으며, cardanol/ECH 반응물비가 반응시간과 반응온도에 비해 상대적으로 큰 영향을 미치는 계량인자인 것을 알 수 있었다. EEW의 경우에는 cardanol/ECH 반응물비에서는 최적조건을 기준으로 증가하다 감소하는 경향을 나타내었으나 반응시간, 반응온도에서는 최적조건을 기준으로 감소하다 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 반응성 희석제의 점도의 경우 모든 계량인자에 대해 최적조건을 기준으로 감소하다 증가하는 경향을 나타내었다.

2. 종합만족도 분석 결과 3가지 반응치를 동시에 만족하는 최적조건은 cardanol/ECH 반응물비(3.3), 반응시간(6.2 h), 반응온도(120 °C)로 산출되었으며, 이 조건에서의 CCD-RSM 예상값은 수율(100%), EEW (429.9 g/eq.), 점도(41.7 cP)로 나타났다. 모든 계량인자에 따른 반응치에 대한 최적화 결과를 살펴보면 종합만족도 수치 D = 0.9491로 약 95%의 만족도를 나타내었으며, 그 유의성은 5% 이내에 수준에서 인정되었다. 이는 매우 신뢰성 높은 결과이며 3가지의 계량인자에 대한 3가지의 반응치가 서로 연관성이 있고 뚜렷한 경향성을 나타내는 것으로 분석할 수 있었다.

References

1. M. Bakar, J. Szymanska, J. Rudecka, and J. Fitas, Effect of reactive diluents and kaolin on the mechanical properties of epoxy resin, *Polym. Polym. Compos.*, **18**(9), 503-510 (2010).
2. I. N. Burmistrov, N. V. Shatrova, A. S. Mostovoy, I. N. Mazov, D. V. Kuznetsov, and L. G. Panova, Mechanical properties of (surface-modified potassium polytitanate small additives)/epoxy composite materials, *Polym. Eng. Sci.*, **54**(12), 2866-2871 (2014).
3. Y. X. Fu, Z. X. He, D. C. Mo, and S. S. Lu, Thermal conductivity enhancement with different fillers for epoxy resin adhesives, *Appl. Therm. Eng.*, **66**(1), 493-498 (2014).
4. N. Pal, D. Srivastava, and J. S. Rai, Studies on the effect of epoxide equivalent weight of epoxy resins on thermal, mechanical, and chemical characteristics of vinyl ester resins, *Appl. Polym. Sci.*, **117**(4), 2406-2412 (2010).
5. K. A. Korte, O. Kuuliala, L. M. H. Eckerman, and K. Suuronen, Contact allergy to reactive diluents and related aliphatic epoxy resins, *Contact Dermatitis*, **72**(6), 387-397 (2015).
6. I. Ryohei, T. Hozumi, U. Hiroshi, and K. Shiro, Synthesis and curing behaviors of a crosslinkable polymer from cashew nut shell liquid, *Polymer*, **43**(12), 3475-3481 (2002).
7. E. Papadopoulou and K. Chrissafis, Thermal study of phenol-formaldehyde resin modified with cashew nut shell liquid, *Thermochimi. Acta.*, **512**(2), 105-109 (2011).

8. M. Yolmeh, M. B. H. Najafi, and R. Farhoosh, Optimisation of ultrasound-assisted extraction of natural pigment from annatto seeds by response surface methodology (RSM), *Food Chem.*, **155**, 319-324 (2014).
9. J. Sharma, S. P. Anand, V. Pruthi, A. S. Chaddha, J. Bhatia, and B. S. Kaith, RSM-CCD optimized adsorbent for the sequestration of carcinogenic rhodamine-B: Kinetics and equilibrium studies, *Mater. Chem. Phys.*, **196**, 270-283 (2017).
10. P. Monoj, K. M. Sharathkumar, and W. R. James, Determination of epoxy equivalent weight of glycidyl ether based epoxides via near infrared spectroscopy, *Polym. Test.*, **31**(5), 716-721 (2012).