

열경화 시스템의 경화사이클 연구

김재구, 노백남, 김정일, 주혁중
충남대학교 고분자공학과

1. 서론

복합재료에서 고분자 기지로서 사용되는 열경화성 물질의 경화반응에 연구가 활발하게 진행되었음에도 불구하고, 이들 반응이 진행됨에 따라 발생하는 경화된 시스템의 구조와 특성사이의 상호관계에 대한 예측과 이해는 1980년대 초에 이르러야 본격적으로 시작되었다. 이러한 연구는 Gillham 등에 의해서 최초로 연구되었고¹, 또한 그는 구조와 특성사이에서의 상호관계를 Time-Temperature-Transformation (TTT) 경화도표를 도입하여 설명하고자 하였다. 이 경화도표는 열경화성 물질의 경화과정과 경화후의 특성과 구조를 예측하고 이해하는 데에 도움을 주고자 개발·발전되었고 또한, 어떤 경화온도에서 겔화, 유리화, 상분리, 완전경화, 그리고 열분해가 되는 데 걸리는 시간과의 상호관계를 개괄적으로 설명해 준다. 또한 보다 완벽한 도표에서는 일정한 전환율, 점도, 그리고 모듈러스 등에 대한 설명 및 더 나아가서는 금속분야에서도 응용이 가능하다¹.

경화조건 선정은 경화되는 과정을 여러 가지의 방법을 통해서 실험함으로써 얻을 수 있다. 그 중에서, 대부분의 열경화성 물질에 대한 경화과정의 연구에는 TBA(torsional braid analysis) 방법이 많이 사용되었다^{2~4}. 그러나 최근에는 DSC를 이용하는 방법이 광범위하게 사용되고 있다. 이 방법에는 각각 dynamic과 등온 실험 절차를 거쳐 경화조건을 선정하는 방법^{5,6}과 일련의 급가열, 등온경화, 급냉 그리고 dynamic 절차에 따라 경화사이클을 구하는 방법^{7~9}의 두가지가 있다.

2. 실험

재료 : 본 연구에서 사용된 에폭시수지와 경화제는 각각 국도화학(주)에서 생산되는 YD-114와 KBH-1085 이고 또한, 이들의 반응을 촉진시키기 위해 덕산화학의 triethylamine을 사용하였다.

실험방법 : 에폭시수지 혼합물에서 에폭시와 경화제의 양은 당량 비에 맞게 혼합하였고 촉매는 5 phr (parts per hundred resin)를 사용하였다. 먼저 균일한 에폭시수지 혼합물을 얻기 위해서 약 20여분동안 저어 주고 이때 발생한 기포는 진공장치를 이용하여 제거하였다. 이렇게 제조한 혼합물은 냉동고에 밀봉하여 보관하였다.

분석 : 임의의 경화온도는 DuPont사의 Model 51 Thermo Gravimetric Analyzer (TGA)를 사용하여 질소 분위기 하 상온에서 500℃까지 10℃/min의 승온 실험을 통하여 선정하였다. 그리고 TTT 경화도표를 얻는 데에 필수조건인 유리전이온도, 전환율, 그리고 잔여발열량은 DuPont사의 Model 910S Differential Scanning Calorimeter (DSC)를 사용하여 질소분위기 하에서 임의의 경화온도까지 급가열시키고 그 온도에서 일정한 시간동안 등온경화를 시킨 후에 급냉과 함께 상온에서 300℃까지 10℃/min의 승온 실험절차를 통하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

경화되지 않은 에폭시수지, 무수물 경화제, 그리고 반응촉진제가 첨가된 혼합물의 TGA 결과는 Fig. 1에 나

타내었다. 일반적으로 열경화성 물질이 복합재료에 용용될 때에는 무게손실에 세심한 주의를 기울여야한다. 본 실험에서는 무게손실이 약 4% 이내의 영역인 130℃, 120℃, 110℃, 100℃, 90℃, 그리고 80℃의 경화온도와 이들과 비교하기 위해서 140℃도 선정하였다.

반응촉진제가 첨가된 에폭시 혼합물에 대한 DSC 결과는 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보듯이, 경화시간이 증가함에 따라 반응물에 존재하는 관능기들의 반응에 의한 가교밀도의 증가 때문에 T_g 가 증가되고 반응에 참여하지 않은 반응기들에 의해 잔여 발열량은 감소됨을 관찰할 수 있다.

Fig. 3과 4는 유리전이온도(T_g), 잔여발열량(ΔHr), 그리고 전환율(α)의 상호관계를 나타내는 실험결과이다. 그림에서 보듯이, T_g 가 증가함에 따라서 ΔHr 이 감소함을 알 수 있다. 이것은 T_g 의 증가는 가교밀도의 증가 즉, 임의의 경화온도에서 반응물의 관능기가 반응에 많이 참여하였으므로 그만큼 방출된 에너지의 양이 많아져서 상대적으로 ΔHr 은 감소함을 보인다. 또한, T_g 가 증가함에 따라서 α 가 증가됨이 관찰되는 데, 이는 공식(1)에 적용하면 알 수 있다.

$$\alpha = \frac{\Delta H_T - \Delta H_r}{\Delta H_T} \quad (1)$$

Fig. 5는 다양한 경화온도에서 T_g 와 경화시간에 자연로그를 취한 값간의 상호관계를 나타낸 결과이다. 이 결과로부터 주목할 사항은 TGA로부터 선정된 임의의 경화온도 영역 내에서 경화시간이 길어질수록 분해(탈유리화)가 심각하게 진행됨이 관찰되고, 특히 130℃와 140℃로 갈수록 그 정도가 상당히 심각함을 알 수 있다. 이는 아민 경화제를 사용한 경우와는 상당히 다르다. 이는 아민 경화제의 경우는 반응에 참여할 수 있는 수소가 보통 4~6개 정도로 경화반응이 진행되면서 열적으로 안정한 삼차원의 망상구조로 전환될 확률이 반응기 하나 개뿐인 무수물 경화제의 경우보다 훨씬 높기 때문이라고 사료된다.

TTT 경화도표에 의하면, 물질의 상태는 경화온도(T_c)가 물질이 완전히 경화된 상태에서의 $T_g(T_{g\infty})$ 보다 높거나 낮은 두 영역으로 나누어 생각해 볼 수 있다. 이 영역 중에서 T_c 가 $T_{g\infty}$ 보다 낮은 경우에서 등온경화는 다른 두 단계를 거쳐 진행된다. 이 중에서 시스템의 T_g 가 T_c 보다 낮은 경우는 경화반응이 kinetics에 의해서 조절되는 영역 즉, 역상에서 물질의 관능기에 의해 반응이 진행된다. 이 영역의 반응속도는 다음의 kinetic 속도식으로 설명할 수 있다⁷⁹.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_{(T)} \times f(\alpha) \quad (2)$$

(2)식을 적절하게 재배열하고 대입해서 풀면, (3)식과 같이 환성화에너지를 구하거나 (4)식과 같이 TTT 경화도표를 작성할 때 $T_c < T_{g\infty}$ 인 영역과 $T_g < T_c$ 인 영역에서의 등온- T_g 곡선과 (5)식과 같이 T_g 와 T_c 가 같은 점을 연결한 유리화곡선을 구하는 데에 매우 유용하게 이용된다.

$$A_{(T)} = \left(\frac{-E_a}{R} \right) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \quad (3)$$

$$\frac{-E_a}{R \cdot T_1} + \ln(t_{L1}) = \frac{-E_a}{R \cdot T_2} + \ln(t_{L2}) \quad (4)$$

$$\ln t_{L1} = \frac{-E_a}{R} \cdot \left[\frac{1}{T_{cure}} - \frac{1}{T_g} \right] + \ln t_{cure} \quad (5)$$

Fig. 6은 (3)식의 $A_{(T)}$ 를 y축으로 하고 $1/T$ 를 x축으로 잡고서 Table 1의 값을 적용하여 직선의 식을 구하

고 이식으로부터 기울기를 구하고서 활성화에너지를 구하는 절차를 보여주는 실험결과이다. 이와 같은 과정에 의해서 얻은 활성화에너지 값은 76.15 kJ/mol (18.2 kcal/mol)이었다.

Fig. 7은 본 연구에 사용된 에폭시 시스템의 TTT 경화도표이다. 보통 이 시스템이 복합소재에 적용된다면, 최적의 경화조건은 그림에서 보듯이 $T_{g\infty}$ 영역 근처에서 선정되어야 한다. 그 이유는 $T_{g\infty}$ 보다 높은 온도 영역에서는 경화반응속도가 매우 빠르고 분해의 가능성이 존재하기 때문에 최종 생성물의 구조와 물성에 악영향을 주기 때문이고, $T_{g\infty}$ 보다 낮은 온도영역에서는 고상 영역으로 들어가기 때문에 100%의 전환율을 얻기 위해서는 상당한 경화시간이 필요해서 경제적·가공상 불리하기 때문이다.

4. 결론

반응촉진제를 첨가한 에폭시 시스템에서 TGA와 DSC를 이용하여 TTT 경화도표를 작성한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- TGA로부터 선정된 경화온도 영역내의 일부에서 경화시간이 길수록 분해(탈유리화)가 심각하게 진행됨을 알 수 있었다. 이는 반응에 참여할 수 있는 질소에 붙어있는 수소가 보통 4~6개인 아민 경화제에 비해 1개의 반응기를 갖는 무수물기가 경화반응을 통해 열적으로 안정한 구조로 전환될 확률이 낮기 때문으로 생각된다.
- 본 에폭시/무수물/촉매 시스템에서 경화온도에 무관하게 유리전이온도, 잔여발열량, 그리고 전환율 사이에 1:1의 상호관계가 존재함을 보인 실험결과로부터 예측한 등온- T_g 곡선, 유리화 곡선 그리고 완전경화선을 포함한 TTT 경화도표로부터 선정될 수 있는 최적의 경화조건은 $T_{g\infty}$ 영역부근이라고 생각된다. 이것은 최종생성물의 물성과 경제적, 가공면에서 유리하기 때문이다.

참고문헌

1. M. T. Aronhime, K. Dusek, J. K. Gillham, F. N. Kelley, J. D. LeMay, F. Lohse, and H. Zweifel, "Epoxy Resins and Composites", ed. by K. Dusek, p. 83, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1986.
2. L. C. Chan, H. N. Nae, and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3307 (1984).
3. K. P. Pang and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 909 (1990).
4. X. Wang and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 425 (1993).
5. W. I. Lee, A. C. Loose, and G. S. Springer, *J. Comp. Mat.*, **16**, 510 (1982).
6. M. R. Dusi, W. I. Lee, P. R. Cirscioli, and G. S. Springer, *J. Comp. Mat.*, **21**, 243 (1987).
7. G. Wisanrakkit and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 2885 (1990).
8. S. Monterrat, *J. Appl. Poly. Sci.*, **44**, 545 (1992).
9. C. Guibe and J. Francillette, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1941 (1996).

Table 2. Shift Factor Relative to 110°C for Different Cure Temperatures.

Cure temperatures (°C)	L/T(1/K)	Shift factors
		$A_{T_1} = [\ln(t_{10}) - \ln(t_1)]$
120	0.00254	0.56
110	0.00261	0
100	0.00268	-0.73
90	0.00275	-1.49
80	0.00283	-1.99

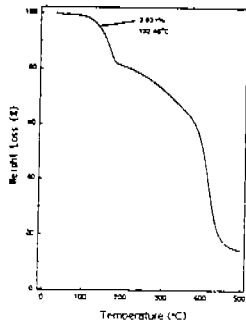


Figure 1 TGA thermogram for an uncured mixture of epoxy resins and anhydrides with catalysts in a nitrogen atmosphere.

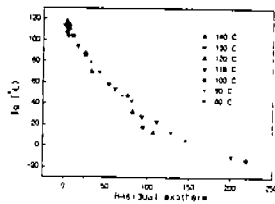


Figure 3 The temperature of glass transition versus residual exotherm for epoxy/anhydride system

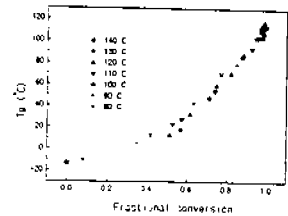


Figure 4 The temperature of glass transition versus fractional conversion for epoxy/anhydride system

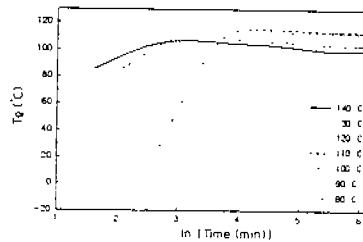
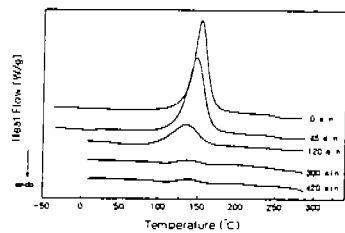
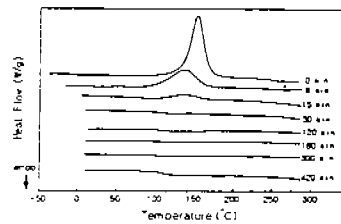


Figure 5 The temperature of glass transition versus ln[time(min)] at different cure temperatures.



(a)



(b)

Figure 2 DSC temperature scans of samples isothermally cured at temperatures of (a) 80°C and (b) 120°C for different cure times

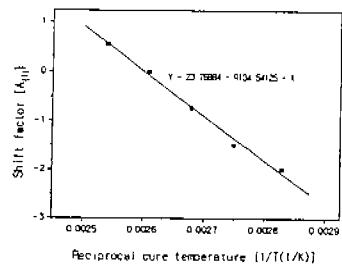


Figure 6 A plot of shift factor A_T versus reciprocal cure temperature (1/K).

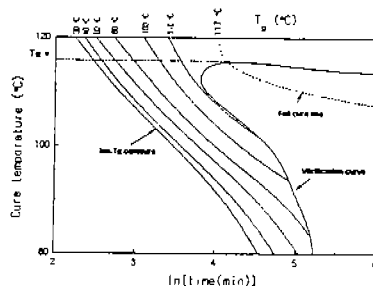


Figure 7. Calculated isothermal TTT cure diagram showing iso- T_g contours, vitrification curve and full cure line