

반응성 열가소성 수지로 개질된 TGDDM/DDS 시스템의 Cure Kinetics

황승철*, 이정훈*, 김동현*, 김원호*, 김민영**

Cure Kinetics of amine-cured tetraglycidyl-4,4'-diaminodiphenylmethane epoxy blends with a new polyetherimide

Seungchul Hwang*, JungHoon Lee*, Donghyon Kim*, Wonho Kim* and Minyoung Kim**

Key Words: epoxy resin, DDS, polyetherimide, cure kinetics, diffusion control

Abstract

The cure kinetics of blends of epoxy(tetraglycidyl-4,4'-diaminodiphenylmethane ; TGDDM)/curing agent(diaminodiphenyl sulfone ; DDS) resin with amine terminated polyetherimide-CTBN-amine terminated polyetherimide triblock copolymer(ABA) were studied using differential scanning calorimetry under isothermal conditions to determine the reaction parameters such as activation energy and reaction constants. By increasing the amount of ABA in the blends, the final cure conversion was decreased. Lower values of the final cure conversions in the epoxy/ABA blends indicated that ABA hinders the cure reaction between the epoxy and curing agents. The value of the reaction order, m , for the initial autocatalytic reaction was not affected by blending ABA with epoxy resin, and the value was approximately 1.0. The value of n for the n th order component in the autocatalytic analysis was increased by increasing the amount of ABA in the blends, and the value increased from 2.0~3.4. A diffusion controlled reaction was observed as the cure conversion increased and the rate equation was successfully analyzed by incorporating the diffusion control term for the epoxy/DDS/ABA blends.

1. 서론

에폭시 수지는 우수한 열안정성, 내 부식성, 내 화학성, 절연성, 접착특성 및 기계적 특성으로 인하여 코팅, 접착제, 전기전자재료, 복합재료용 매트릭스 수지로 널리 사용되고 있다. 하지만, 에폭시 수지는 경화과정을 통해 선상구조가 3차원 망상구조로 변하는 대표적인 열경화성 수지로서 높은 가교도로 인하여 brittle한 특성을 지니게 된다. 따라서, 강인성이 낮아 에폭시 수지의 사용이 제한되므로, 이러한 brittleness의 개선을 위한 연

구가 많이 수행되어져 오고 있다.¹⁻²

에폭시 수지의 경화반응은 화학적 반응 뿐 아니라 젤화, 유리화반응, 점도의 영향 등의 많은 반응 단계를 고려해야 하기 때문에 매우 복잡한 양상을 지닌다. 그러한 이유로 일반적으로 확산 지배(Diffusion control)의 효과를 고려한 경화 속도론을 평가하여 경화공정을 확립한다.³ 2 관능성 에폭시수지 블렌드물에 대한 경화속도론 연구는 일부 보고 되고 있지만, 4 관능성 에폭시 수지에 대한 경화속도론 연구는 미흡한 실정이다.⁴⁻⁷ 따라서, 본 연구는 differential scanning calorimetry(DSC)를 사용하여 등은 실험을 실시하여 4 관능성 에폭시 수지의 경화속도에 대한 평가를 실시하였다.

* 부산대학교 화학공학과

** 국도화학주식회사 연구소

2. 실험방법

2.1 재료

에폭시 수지는 LG화학의 tetraglycidyl-4,4'-diaminodiphenylmethane (TGDDM, LER-430, 점도 17000 cps, 밀도 1.17 g/cm³, E.E.W=129.87 g/eq), 그리고, amine terminated polyetherimide 와 액상고무인 carboxyl terminated butadiene acrylonitrile (CTBN)을 이용하여 아민 말단기를 가지는 공중합체(ABA type)를 본 실험실에서 합성, 정제하여 이를 에폭시 수지의 강인화제로 사용하였다. 에폭시 수지의 경화제로는 diamino diphenyl sulfone(DDS, Aldrich), 용매로는 methylene chloride를 사용하였다.

2.2 블렌드물의 제조

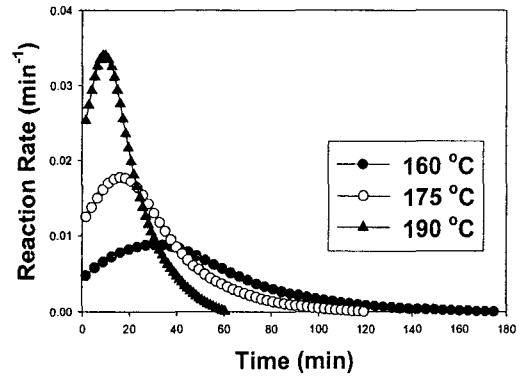
에폭시/ABA 블렌드물은 ABA 함량을 10, 20, 30wt%의 비율로 준비하여, 함량별 ABA를 methylene chloride에 완전히 녹인 후, 상온에서 에폭시 수지와 완전 교반시켰다. 블렌드물의 잔류 용매는 120℃의 진공오븐에서 2일간 제거하였다. 그 후, 에폭시 수지 대비 35phr의 DDS를 180℃의 진공오븐에서 천천히 투입하여 10분간 교반하여 열분석 시료로 사용하였다.

2.3 경화동력학

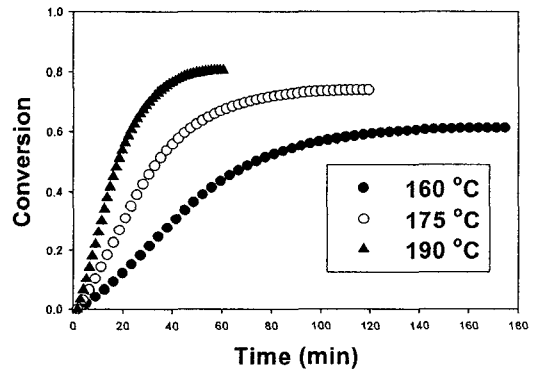
시차주사열량계(Differential scanning calorimetry)는 Mettler Toledo DSC 822e를 사용하였고, zinc와 indium으로 질소 분위기하에서 calibration을 실시하였다. 등온경화실험은 160, 175, 190℃에서 실시하여 DSC의 thermogram이 baseline까지 leveled off될 때 까지 측정하였다. 각 등온온도의 반응열인 ΔH_{ISO} 를 측정하였고, 잔류 반응열을 측정하기 위해서 동일 시편은 -50℃로 냉각시켜 350℃까지 10℃/min로 측정하여 ΔH_R 를 구하였다. 발열곡선의 총면적은 전체엔탈피($\Delta H_T = \Delta H_{ISO} + \Delta H_R$), 전화율은 $\alpha = \Delta H_{ISO} / \Delta H_T$ 로 나타내었다. 그리고, 시간 대 전화율 그래프에서 시간에 대해 1차 미분한 결과 반응속도(da/dt)를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 경화 전화율



(a)



(b)

Figure 1. Conversion versus time curves (a) and reaction rate versus time curves (b) of the epoxy/DDS/ABA system (ABA 20wt%).

각 경화온도에서 ABA 20wt%의 반응시간에 따른 전화율은 Figure 1(a), 반응시간에 따른 반응속도는 Figure 1(b)에 나타내었다. 다른 에폭시/열가소성수지 블렌드의 경화 속도론에서 볼 수 있듯이, 전화율은 시간이 증가함에 따라 급격히 증가하는 양상을 보였다. 실험결과 모든 ABA 조성에서 반응초기에서는 급격한 전화율의 증가형태를 나타내었지만, 블렌드의 Matrix가 유리화되고 경화반응이 확산 지배의 영향을 받으면서 점차적으로 전화율이 수렴함을 알 수 있었으며, 자가 촉매반응 메커니즘을 관찰할 수 있었다.

3.2 Isothermal kinetics : autocatalytic model with a diffusion factor

식 (1)에 나타낸 자가 촉매 모델은, 현상학적

접근에 기초한 Kamel이 제안한 식으로, 아민경화에폭시 시스템의 경화 속도론의 분석에 일반적으로 사용된다.

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

여기서 α 는 전화율, k_1 , k_2 는 반응속도 상수, m , n 은 반응차수, $m+n$ 은 총 반응차수를 나타낸다. 등은 DSC 데이터를 경화속도방정식에 적용시켜 비선형 회귀법을 사용하여 반응차수, 반응속도상수와 활성화 에너지를 구하였다.

확산지배를 고려한 속도방정식은 자유부피를 고려한 semi-empirical 방정식으로 경화반응의 최종단계에서 전화율이 수렴함을 설명하기 위해 제안되었다. 즉, 에폭시 수지의 유리화 때문에 반응의 최종단계는 확산지배의 영향을 받는다. 확산지배속도상수(k_d)는 식(2)을 만족한다.

$$k_d = k_c \exp[-C(\alpha - \alpha_c)] \quad (2)$$

여기서, k_c 는 chemical kinetics에 대한 반응속도상수, C 는 확산지배의 매개변수, α_c 는 임계 전화율이다. 식 (2)에서 α 가 α_c 에 근접함에 따라, 경화반응은 확산에 의해 지배를 받게 된다. 이때 확산지배함수인 $f(\alpha)$ 를 식 (3)과 같이 표현할 수 있다.

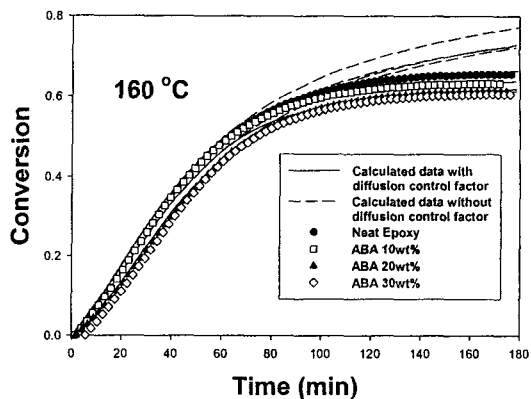
$$f(\alpha) = \frac{k_e}{k_c} = \frac{1}{1 + \exp[C(\alpha - \alpha_c)]} \quad (3)$$

k_e 는 식 (4)로 나타낼 수 있는 overall effective 속도상수이다.

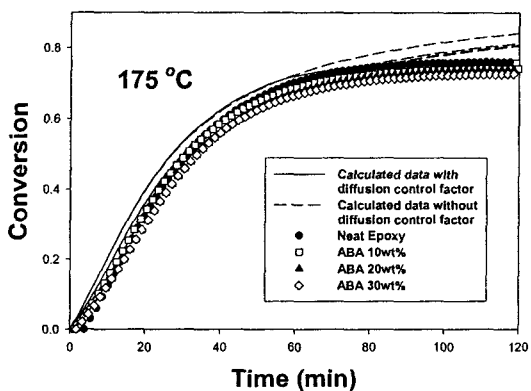
$$\frac{1}{k_e} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_c} \quad (4)$$

따라서, 최종 속도 방정식은 식 (1) ~ (4)를 결합해서 식 (5)와 같이 나타낼 수 있다.

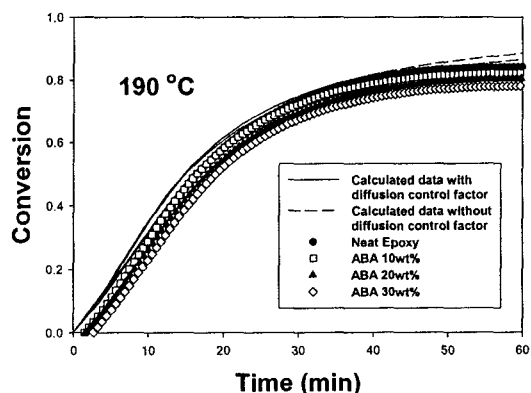
$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{(k_1 + k_2\alpha^m)(1 - \alpha)^n}{1 + \exp[C(\alpha - \alpha_c)]} \quad (5)$$



(a)



(b)



(c)

Figure 2. Degree of conversion versus time plot for the cure process of epoxy/DDS system ; experimental data (symbols) and calculated data (lines) various isothermal conditions at 160°C (a), at 175°C (b), at 190°C (c).

T(°C)	m	n	m+n	k ₁ (min ⁻¹)	k ₂ (min ⁻¹)
Epoxy/ABA(0wt%)					
160	1.0199	2.6943	3.7142	0.0070	0.0563
175	1.1571	2.5889	3.7460	0.0183	0.1241
190	1.0310	2.0346	3.0656	0.0274	0.1688
Epoxy/ABA(10wt%)					
160	1.1980	3.4665	4.6645	0.0070	0.1012
175	1.1740	2.8870	4.0610	0.0143	0.1535
190	1.0811	2.2740	3.3551	0.0254	0.2135
Epoxy/ABA(20wt%)					
160	1.0798	3.2134	4.2932	0.0047	0.0772
175	1.2884	2.9658	4.2542	0.0125	0.1780
190	1.2218	2.4072	3.6290	0.0253	0.2374
Epoxy/ABA(30wt%)					
160	1.3146	3.3565	4.6711	0.0070	0.0998
175	1.3920	3.0862	4.4782	0.0133	0.2089
190	1.3828	2.6787	4.0615	0.0286	0.3089

Table 1. Kinetic constants of autocatalytic model for Epoxy/DDS/ABA blend system.

Figure 2에서 에폭시/ABA 블랜드물의 다양한 조성과 경화온도에 따라 시간에 대한 전화율을 그래프로 나타내었다. 계산된 실선과 점선은 식 (5)와 (1) 즉, 확산지배효과의 고려 유무에 따라 얻을 수 있다. 또한, 계산된 실선은 실험치와 비교 하였다.

에폭시수지 경화반응의 자가 촉매반응 특성은 ABA함량에 관계없이 반응초기 최대반응 속도를 나타내었다. 또한, 최종 전화율에 근접함에 따라서 계산치와 실험치 사이의 차이가 발생하는데 이는 반응 최종단계는 식 (5)에 나타난 확산지배의 영향을 받기 때문이다. 이 차이는 경화온도의 감소에 따라 더욱 뚜렷하게 관찰되었다.

식 (5)의 모든 매개변수를 비선형 회귀법을 적용하여 구하여 Table 1에 나타내었다. 전체반응 차수는 3.0~4.6의 범위에 존재하고, 대략적으로 $m=1.0$, $n=2.0\sim 3.4$ 의 값을 나타내었다. 즉, n 의 값은 ABA함량이 증가함에 따라 전반적으로 증가하는 양상을 보인다. 이는 상분리와 유리화에 의해 반응속도가 감소하기 때문이라고 사료된다.

4. 결론

본 연구의 4관능성 에폭시수지/DDS/ABA 블랜드 시스템에서 전조성에 걸쳐 자가 촉매 반응 메커니즘이 관찰되었다. 확산지배함수를 도입하

고 비선형 회귀법을 자가 촉매 반응식에 적용시켜 kinetic parameter들을 구하였고, 이들을 적용한 결과 반응 후반부의 실험치와 계산치가 일치함을 보였다. 반응차수 m 은 DDS의 아민에 의한 반응에 해당함으로 대략적으로 일정한 1.0의 값을 보였고, n 은 ABA함량이 증가함에 따라 반응속도의 감소요인으로 작용하여 증가하는 양상을 보였다. 이는 ABA가 에폭시수지와 경화제가 반응하는 것을 저해하기 때문이라고 사료된다.

후 기

이 논문은 2003년도 두뇌한국 21 사업과 한국 과학재단(No. R05-2003-000-10513-0)에 의하여 지원되었음.

참고문헌

- (1) Hedreul C, Galy J, Dupuy J. *J Appl Polym Sci*, 68(4), 1998, pp. 543-552.
- (2) Hourston DJ, Lane JM, Zhang HX. *Polym Int*, 42(4), 1997, pp. 349-55.
- (3) Ellis B. *Uk; Blackie Academic and Professional*, 1993, Chap 3.
- (4) Gomez CM, Bucknall CB. *Polymer*, 34(10), 1993, pp. 2111-2117.
- (5) Woo EM, Wu MN. *Polymer*, 37(12), 1996, pp. 2485-2492.
- (6) Barral L, Cano J, Lopez J, Lopez-Bueno I, Nogueira P, Abad MJ, Ramirez C, *J Polym Sci, Part B*, 38(3), 2000, pp. 351-61.
- (7) Su CC, Woo EM. *Polymer*, 36(15), 1995 pp. 2883-2894.