

Diglycidyl ether of bisphenol A/Methylene dianiline/ Succinonitrile계의 경화반응 속도론

조성우 · 심미자 · 김상욱
서울시립대학교 화학공학과

Cure Kinetics of Diglycidyl ether of bisphenol A-Methylene dianiline-Succinonitrile System

Sung-Woo Cho, Mi-Ja Shim and Sang-Wook Kim
Department of Chemical Engineering, Seoul City University

요 약 Diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA)와 경화제로서 4, 4'-methylene dianiline(MDA)에 반응성 첨가제 succinonitrile(SN)을 첨가한 새로운 계를 Differential Scanning Calorimetry (DSC)로 이용하여 30°C부터 350°C의 온도 범위에서 승온적 진행 방법(dynamic run method)으로 얻은 값을 가지고 최대 반응속도에서의 온도에 승온속도가 미치는 영향을 해석 할 수 있는 Kissinger식을 적용하여 경화반응 속도론을 연구하였다.

SN을 첨가한 DGEBA/MDA계의 활성화에너지 (E_a)와 pre-exponential factor(A) 그리고, SN이 첨가될 때 에폭시와 아민과의 반응속도 상수 k를 구하였다.

Abstract The cure kinetics of a diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) with 4, 4'-methylene dianiline (MDA) added succinonitrile was studied through the dynamic run method by applying the data to the Kissinger equation which analyzes the effect of the heating rate on the temperature at maximum reaction rate using Differential Scanning Calorimetry (DSC) analyzer in the range of 30°C-350°C.

In the DGEBA/MDA system with SN, the activation energy (E_a) and the pre-exponential factor (A) were calculated. From these results, the rate constants (k) were obtained according to the different SN contents.

1. 서 론

에폭시 수지는 점도, 접착성, 내약품성 및 전기적 성질 등이 우수하므로 구조물, 접착제, 전자재료 및 코우팅제 등으로 널리 사용되고 있으며¹⁾, 에폭시 수지는 다른 종류의 단일 플라스틱에서는 일반적으로 바랄 수 없는 우수한 성질을 갖고 있다^{2, 3)}. 그러나 에폭시 수지에 경화제를 첨가하여 가교결합을 형성시킨 재료로서는 높은 가교결합 밀도의 영향으로 자체가 부서지기 쉬운 단점을 갖고 있으며 fiber 등과의 복합재료로서 사용될 때 휨, 쪼개짐 등의 문제를 야기시키는 단점을 가지고 있기 때문에 이런 문제를 해결하기 위한 연구가 국내외에서 활발히 진행되고 있다⁴⁻⁶⁾. 따

라서 원래의 우수한 물리적 특성은 유지하면서 재료로서 요구하는 물성을 개질 시키려는 노력이 계속 진행 중이며, 현재 연구되는 개질방법으로는 에폭시 수지 자체를 개질하려는 방법과 하나의 경화제를 개질하거나 개질된 두 종류 이상의 경화제를 혼합하는 방법⁷⁻⁹⁾, 반응성 첨가제의 도입¹⁰⁻¹³⁾, 원가절감과 동시에 개질이 가능한 유기, 무기 충전제 등의 혼합으로 이루어지고 있다. 본 고에서는 비스페놀 A형 epoxy수지 DGEBA와 아민계 경화제 MDA와의 경화반응에 반응성 첨가제 SN을 도입시킴으로써 DGEBA/MDA계가 경화반응 후 높은 가교결합밀도의 영향으로 일단의 충격으로 파괴되기 쉬운 취성(脆性)을 개선할 수 있었다¹⁴⁾. 따라서 SN이 첨가되어 나타나는

이들 물성들을 파악하고자 일련의 연구과정 중 경화과정 및 활성화에너지를 구하기 위하여 DSC를 이용하였으며, 등온적 진행 방법으로 열경화성 수지의 kinetic parameter를 구하는 것은 각 온도에서 등온을 유지 할 때부터 경화반응이 일어나기 때문에 실험방법을 정확히 조절 할 수 없는 단점을 가지고 있다. 따라서 경화반응속도를 무시 할 수 있을 정도의 낮은 온도에서부터 미리 계획된 승온속도로 진행시키는 승온적 방법으로 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 실험 재료 및 기기

본 연구에 사용한 에폭시 수지는 DGEBA형의 Shell사의 Epon 828을 사용하였으며, 점도는 11,000-14,000cps(25°C), 당량(EEW)은 184g/eq이다. 경화제는 Fluka Chemie AG사의 MDA로 용점은 89°C이며, 또 반응성 첨가제로는 용점이 57°C인 Fluka Chemie사의 succinonitrile (SN)을 사용하였다. 이들 각각의 화학식을 Fig. 1에 표기하였다.

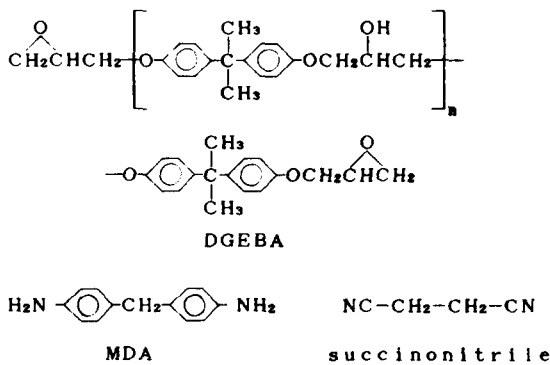


Fig. 1. Formulas of the materials

열경화성 에폭시 수지의 가교결합반응 kinetic parameter를 계산하기 위하여 DSC는 Du pont Thermal Analyst 2000, DSC 4.0을 사용하였고, 알루미늄 재질의 밀폐형 용기에 덮개로 압착시킨 것을 가지고 반응성 첨가제, 경화제, 에폭시 수지등이 가지고 있는 관능기들의 반응에 따른 발열량을 측정하였다.

2-2. 실험방법

본 실험에서는 DGEBA와 MDA 30 phr을 고정시키고 SN의 양을 0, 5, 10, 15, 20phr로 변화시키면서, 액상으로 각각을 완전히 혼합

한 후 DSC cell에 2.0~5.0±0.01mg의 시료를 정확히 잰 후, 급냉하여 냉동고에 보관하여 반응이 일어나지 않도록 하였다. 시료가 도입되기 전에 일정한 온도에서 DSC를 보정한 다음, 시료를 도입하여 시작온도와 일치시켜 행한다. 승온속도가 20°C/min 이상에서는 밀폐된 알루미늄 용기가 압력에 견디지 못하고 가스가 새어 나오기 때문에 정확한 측정을 할 수 없으므로 자료로서 사용하지 않았다. 따라서 2, 5, 10°C/min의 승온속도로 30°C부터 350°C까지 행하였으며, 질소 가스를 30ml/min으로 주입하면서 경화 반응열을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

경화반응 속도론의 연구는 FT-IR¹⁶⁻²⁰⁾과 DSC^{16, 21~23)}를 이용하여 연구되고 있으며, DSC를 이용하는 방법은 등온적 진행²⁴⁾과 승온적 진행²⁵⁾에 의해 결정된다. 본 연구에서는 kinetic parameter의 계산이 용이한 승온적 방법을 이용하였다. 이 방법은 비교적 활성화 에너지와, 승온속도와의 관계가 간단한 Kissinger equation을 통하여 정확한 활성화 에너지 값과 pre-exponential factor를 계산할 수 있는 장점이 있다²¹⁾.

$$-\ln\left(\frac{q}{T_p^2}\right) = \frac{E_a}{RT_p} - \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right)$$

여기서 q는 승온 속도(°C/min), T_p는 피크 온도(°C), E_a는 활성화 에너지(cal/mol), R은 기체상수이고 A는 pre-exponential factor를 나타낸다.

열 경화성 고분자의 물리적, 기계적 및 전기적 성질은 대개 경화도에 의해 결정되며 kinetic parameter는 경화하는 동안에 발생되는 발열량이 단량체의 전환 정도의 비례한다는 것을 가정하여 동력학적 승온적 DSC값으로부터 결정된다. 예외는 있지만 자촉매 반응으로 알려진 등온 반응 속도는 그 값에 적합한 Arrhenius속도 상수로 묘사된다²¹⁾. 이들 계의 경화 거동을 고찰한 바로는 먼저 Fig. 2에서 반응성 첨가제 SN을 도입하지 않은 DGEBA/MDA 계로 승온속도를 2, 5, 10°C/min으로 변화시키면서 측정한 결과로써, 1차 경화 발열곡선에서의 발열 peak로 보아 경화제의 용

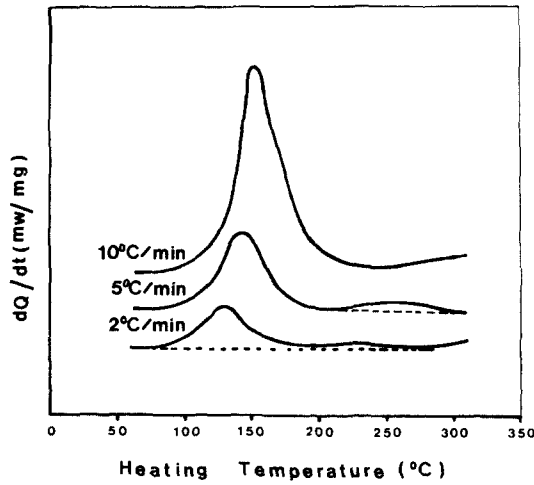


Fig. 2. DSC scans for the DGEBA-MDA(MDA=30phr) by three different heating rates(2, 5, 10°C/min)

점인 80°C 부근에서부터 발열반응이 일어나기 시작하고 있으며, 승온속도가 증가함에 따라 최대 발열량이 나타나는 온도가 점차 높아지고 있다. 또한 200°C 이상의 고온에서 또 다른 2차 경화 피크가 보이고 있으며, 10°C/min에서는 피크온도가 300°C 이상에서 서서히 발열피크를 보이고 있으나, 330°C에서는 알루미늄 용기가 압력에 견디지 못하고 가스가 새어 나오기 때문에 실험 자료로서 고려하지 않았다. 이 때 일반적으로 경화 반응은 에폭사이드기와 아민노기 그리고, 수산기에 의한 발열반응으로 이루어진다¹⁾. 따라서 이들 반응이 일어나는 동안에 생성되는 열량으로부터 이들 관능기들의 반응 특성과 연관 지어 생각할 수 있다. 이때 첫번째 경화 반응에서는 에폭시아민계 반응에서 다른 반응들보다 상대적으로 빠른 일차 아민과 에폭사이드기의 반응이 일어남을 고려할 때 아민 경화제의 용점인 80°C 부근에서 위의 반응이 일어나기 시작하여, 승온속도가 증가함에 따라 이 반응은 더욱 활발히 일어나므로 승온속도가 증가할수록 이때 방출되는 열은 점차 많아지는 것과, 이로 인해서 피크온도가 높아지는 것은 추측할 수 있는 결과이었다. 첫번째 경과 반응에 이어 두번째 반응에서는 아민 경화제를 당량값보다

과잉으로 첨가 하였으므로 미 반응 아민 경화제가 반응할 수 있으며, 이차 아민에 의해서 다른 에폭사이드기와 반응하는 것과 에테르나 올페핀류를 생성하면서 가교결합 밀도를 증가시키는 반응을 나타내고 있음을 이미 알려진 사실들이다²⁶⁾. DGEBA/MDA계에 SN의 함량을 5phr로 일정하게 하고 승온속도를 변화시켰을 때 1차 경화 peak에서는 DGEBA/MDA계와 같이 승온속도가 증가함에 따라 발열 peak 온도는 높아지고 발열량이 점차 증가하고 있다. 그러나 2차 경화 발열곡선에서 DGEBA/MDA 계와는 다른 경향으로 승온속도가 증가할수록 발열량이 작아지고 5°C/min에서의 DSC발열곡선에서는 2차 경화 발열 peak가 나타나지 않고 있음을 Fig. 3의 결과로 알 수 있다. 승온속도를 일정하게 2°C/min으로 하고 SN의 함량을 변화시켜 Fig. 4에 나타내었다. 반응성 첨가제 SN의 함량이 증가할수록 1차 경화 발열곡선에서는 발열 peak의 온도와 발열량이 거의 같게 나타나고 있지만, 2차 발열 peak에서는 발열량이 줄어들어 10phr이상의 SN이 첨가 되었을 경우 발열 peak는 사라졌다.

위의 결과로 부터 DGEBA/MDA계에 반응성 첨가제 SN을 도입시킴으로써 2차 경화반응이 사라졌음을 알 수 있다. 이는 반응성 첨가제 SN이 첨가되어 고려할 수 있는 반응 경로를 다음과 같이 고려할 수 있다.

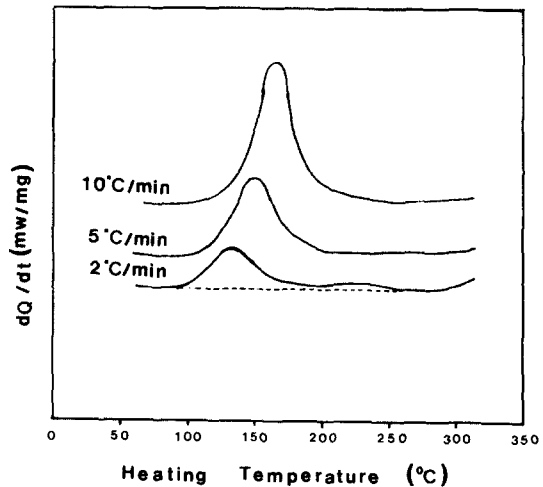


Fig. 3. DSC scans for the DGEBA-MDA-succinonitrile (MDA=30phr, succinonitrile=5phr) with three different heating rates(2, 5, 10°C/min)

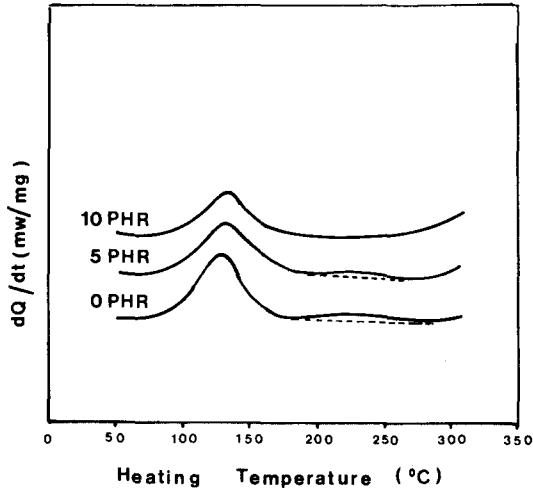
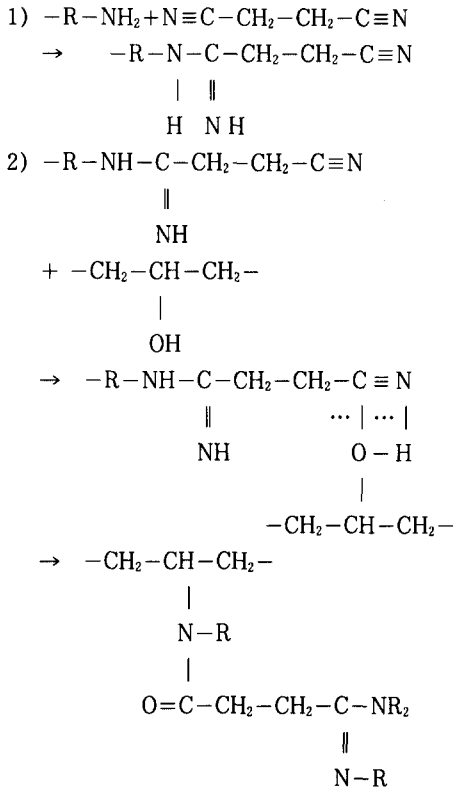


Fig. 4. DSC scans for the DGEBA-MDA-succinonitrile(MDA=30phr, succinonitrile=0, 5, 10phr)by heating rate 2°C/min



이것은 반응성 첨가제 SN이 DGEBA/MDA계에 첨가될 때 새로이 나타나는 반응으로 아민이 에폭시와 반응하여 생성된 아민 전이물의

아미노기가 SN의 니트릴기와 (1)과 같이 반응하면서 말단기가 $-C\equiv N$ 인 반응 생성물을 형성한 후 이것이 active alkoxide와 반응(2)하면서 아미드기를 형성하여 주 사슬의 길이를 연장시키고, 활성수소에 의해 다른 측쇄가 결합하여 말단기가 증가하는 것을 FT-IR을 이용하여 이들 관능기들의 정성 및 정량분석을 통하여 전 고에²⁷⁾ 보고한 바와 같이 최종적으로 SN이 첨가됨에 따라 분자내 구조에서 가교밀도가 감소되고, 선형적인 화학구조가 생성됨을 알 수 있다. 따라서 두번째 경화 발열곡선이 사라지는 것은 (1)(2)반응 때문이 아니라 아민이 반응에 참여하지 못하고 있으므로 가교결합을 일으키는 반응이 적어지고, 상대적으로 가교결합 밀도가 적어지는 것을 알 수 있다.

SN을 첨가하여 반응시킨 본 계의 1차 경화 반응으로 승온속도에 따라 그리고 SN 함량에 따라 발열 peak의 온도를 table 1에 표기하였다. 이들 값을 이용하여 Fig. 5에서는 반응성

Table 1. Temperatures at peak with the different heating rate and SN contents

UNIT : °C

heating rate cont.	2°C/min	5°C/min	10°C/min
0(phr)	118.36	143.06	159.94
5	118.30	141.12	159.82
10	118.19	143.30	161.35
15	125.33	146.36	166.40
20	118.57	148.06	165.19

첨가제가 첨가되지 않은 DGEBA-MDA 계를 Kissinger equation에 의하여 $-\ln(q/T_p^2)$ VS. $(1/T_p) \times 10^{-3}$ 을 좌표화한 것으로 이 곡선의 기울기로부터 kinetic parameter인 활성화 에너지 E_a 와 pre-exponential factor A를 계산할 수 있다. 위의 방법으로 DGEBA-MDA계에 반응성 첨가제 SN의 함량을 달리 도입하여 나타난 피크의 온도를 Kissinger 식에 의해 Fig. 6에 나타내었다. 이들 기울기로부터 활성화 에너지를 구할 수 있다.

따라서 반응성 첨가제 SN의 함량을 달리하여 DGEBA/MDA계에 첨가 하였을 때 SN의 영향으로 일차아민과 이차아민 그리고 에폭시

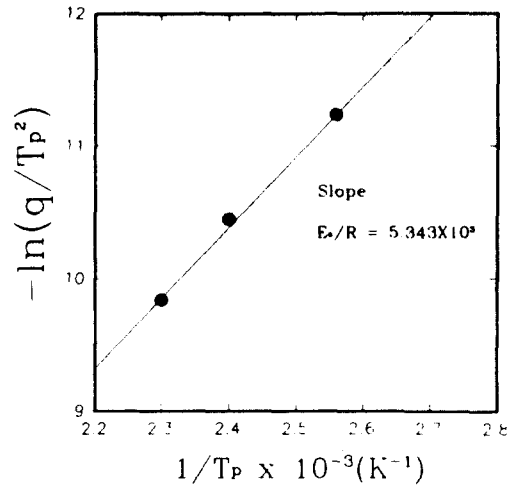


Fig. 5. Plot of $-\ln(q/T_p^2)$ VS. $(1/T_p) \times 10^{-3}$ by Kissinger equation with DGEBA, MDA 30 phr

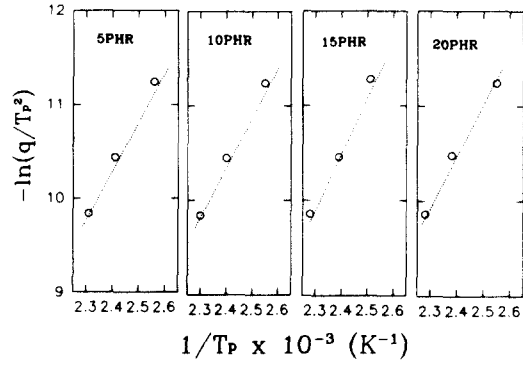


Fig. 6. Plot of $-\ln(T_p^2)$ VS. $(1/T_p) \times 10^{-3}$ by Kissinger equation with DGEBA, MDA 30 phr, Succinonitrile 5, 10, 15, 20 phr

Table 2. Kinetic parameters of DGEBA/MDA/SN System with the different SN contents.

합량	E_a/R	$\ln(AR/E_a)$	$E_a(\text{kcal/mol})$	$A(\text{S}^{-1})$	$k(\text{S}^{-1})$
0(phr)	5.343×10^3	2.42	10.62	1.00×10^3	1.634×10^{-5}
5	5.382×10^3	2.53	10.69	1.13×10^3	1.620×10^{-5}
10	5.573×10^3	2.96	11.07	1.79×10^3	1.352×10^{-5}
15	6.187×10^3	4.27	12.29	7.35×10^3	0.714×10^{-5}
20	5.043×10^3	1.60	10.01	4.13×10^2	1.847×10^{-5}

와의 반응에서의 kinetic parameter인 발열 피크 온도로 부터 kissinger식에 대입하여 활성화 에너지와 pre-exponential factor를 계산하였으며, 이들 실험결과 값들로 부터 Arrhenius 식에 적용하여 상온에서의 속도상수 k를 계산하여 table 2에 표기 하였다. 이차아민이 반응하여 나타나는 발열곡선에서는 위의 적용한 식에서 필요로 하는 피크온도가 발견되지 않아 활성화에너지와 속도상수를 구하지 않았다.

4. 결 론

DGEBA/MDA 계에 SN의 함량을 변화시켰을 때의 경화반응 특성은 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. SN의 함량을 DGEBA/MDA 계에 도입함에 따라 경화 발열곡선에서 두번째 발열피크가 사라지는 것은 고온에서 일어나는 경화반응이 일어나지 않은 것으로 이것은 반응

(1)(2)에 의해서 아미노기와 수산기가 소모되기 때문에 더 이상의 경화반응이 일어나지 않는 것이다.

2. 승온적 진행방법으로 진행시켜 얻은 경화반응의 활성화에너지는 본 실험에서 SN의 함량이 15phr에서 최대값을 보였으며, 이때 속도상수 k는 $0.714 \times 10^{-5}(\text{S}^{-1})$ 이었다.

따라서 기존 에폭시 수지의 사용에 있어 나타나는 취성(脆性)을 보완하기 위하여 반응성 첨가제 SN을 첨가시킴으로써 나타나는 kinetic parameter로 부터 알 수 있는 것은 아민과 에폭시의 경화반응이 감소하므로 가교밀도가 낮아짐을 알 수 있다.

감사의 글

본 연구는 서울시 학술 연구 지원에 의해 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. H. Lee and K. Neville, Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill, New York(1967)
2. L. T. Manzione, J. K. Gillham and C. A. Mcpherson, J. Appl. Polym. Sci., **26**, 889 (1981)
3. L. C. Chan, H. N. Nae and J. K. Gillham, J. Appl. Polym. Sci., **29**, 3307(1981)
4. D. L. Hunston, Thech. Rev., 176(1984)
5. M. R. Piggott and B. J. Harris, J. Mater. Sci., 15, 2523(1980)
6. M. Woo and M. R. Piggott, J Comp. Tech. Res., 9 101(1987)
7. S. N. Lee and W. B. Yuo, Polym. Eng. Sci., 27, 17(1987)
8. R. E. Smith and C. H. Smith, J. Appl. Polym. Sci., 31, 929(1986)
9. M. Ito, H. Hata and K. Kamagata, J. Appl. Polym. sci., 33, 1843(1987)
10. R. S. Drake, ACS Polym. Mater. Sci. Eng., Prep., 49, 220(1983)
11. H. N. Nae, S. Reich and Z. Nir, J. Appl. Polym. Sci., 33, 1173(1987)
12. H. N. Nae, S. Reich and Z. Nir, in Rubber modified Thermoset Resins, C. K. Riew and J. K. Gillham, Ed., Advances in Chemistry Series, 208, 2819(1984)
13. W. A. Romanchick, J. E. Sohn and J. F. Geibel, in Epoxy Resin chemistry 2, R. S. Bauer, Ed., ACS Symposium Series, 221, **85**(1938)
14. S. W. Cho, M. J. Shim and S. W. Kim, J. Mater. Res., 2, 191 (1992)
15. M. Ochi and J. P. Bell, J. Appl. Polym. Sci., **29**, 1391(1981)
16. A. Sabra, J. P. Pascault and G. Seytre, J. Appl. Polym. Sci., **29**, 1391(1984)
17. T. Donnellan and D. Roylance, Polym. Eng. Sci., 22, 821(1982)
18. N. S. Schneider, J. F. Sprouse, G. L. Hangnauer and J. K. Gillham, J. Appl. Polym. Sci., **19**, 304(1979)
19. E. T. Mones and R. J. Morgan, Polym. Mater. Sci. Eng., 51, 430(1986)
20. M. A. Golub, N. R. Lerner and M. S. Hsu, J. Appl. Polym. Sci., **32**, 5215(1984)
21. R. B. Prime, Thermal Characterization of polymeric Materials, E. A. Turi, Ed., Academic Press, New York, Chap. 5(1982)
22. J. V. Duffy, E. Hui and B. Hartmann, J. Appl. Polym. Sci., 33, 2959(1987)
23. S. Sourour and M R. Kamal, Thermochim. Acta, 14, 41(1976)
24. M. R. Keenan, J. Appl. Polym. Sci., 33, 1725(1987)
25. K. Horie, H. Hiura, M. Sawada, F. Mita and H. Kambe, J. Polym. Sci., A-1, 8, 1357(1970)
26. D. W. Schiering and J. E. Katon, J. Appl. Polym. Sci., 34, 2367(1987)
27. S. W. Cho, M. J. Shim and S. W. Kim, Proceedings of the second International Conference on Computer Applications to Materials and Molecular Science and Engineering, "CAMSE 92" Yokohama, Japan, in press(1992)