

Aramid단섬유보강 고기능폴리에틸렌 및 에폭시 복합재료 제조 - I.DSC에 의한 에폭시/아민계의 경화 촉진 연구

하 창 식 · 임 승 하* · 김 병 규 · 신 영 조 · 조 원 제

부산대학교 고분자공학과, * 태광산업기술연구소
(1991년 11월 18일 접수, 1992년 1월 7일 채택)

Short Aramid Fiber Reinforced Polyethylene and Epoxy Composite - I. Studies on the Curing Acceleration of Epoxy/Amine System by Differential Scanning Calorimeter

Chang Sik Ha, Seung Ha Lim*, Byung Kyu Kim,
Young Jo Shin, and Won Jei Cho

Dept. of Polymer Science and Engineering, Pusan, 609 - 735, Korea

*Research Institute, TaeKwang Industrial Co., Ltd., Ulsan, Kyeongnam 680-100, Korea
(Received November 18, 1991; accepted January 7, 1992)

요 약 : 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 에폭시-아민계의 경화 촉진을 연구하였다. 비스페놀 A의 디글리시딜에테르(DGEBA)는 촉진제와 함께 또는 촉진제 없이 메틸렌디아닐린(MDA)으로 경화시켰다. 본 연구를 위하여 트리스(디메틸아미노메틸페놀(DMP-30)과 3-(3,4-디클로로페닐)-1,1-디메틸우레아(DIURON) 두 종류의 촉진제를 사용하였는데 경화시의 발열량, 유리전이온도(T_g) 및 동적 DSC에 의한 활성화에너지 계산에 의해 DMP-30이 빠른 경화 속도 및 낮은 활성화에너지를 보여 DIURON보다 양호한 촉진제임을 알 수 있었다.

Abstract : The curing acceleration of epoxy/amine system was investigated by using differential scanning calorimeter(DSC). The epoxy, diglycidylether of bisphenol A (DGEBA) was cured with methylene dianiline (MDA) with or without accelerators. Two kinds of accelerators were tested for the study ; tris (dimethylaminomethyl)phenol (DMP-30) and 3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea (DIURON). Heats of reaction and glass transition temperatures (T_g) of the cured epoxy system were analyzed by DSC along with the estimation of activation energy by the dynamic DSC studies. It was found that DMP-30 is more effective accelerator than DIURON which showed faster curing and lower activation energy.

1. 서 론

에폭시 수지는 경화시의 저 수축성, 경화의 용이성, 경화 후의 기계적, 열적, 화학적 및 전기적

측면에서의 우수한 특성으로 인해 적당량의 경화제와 적절한 경화 조건에 의해 다양한 물리적 및 화학적 성질을 가진 재료를 만들 수 있어 복합재료의 matrix 소재로 널리 이용되고 있다[1].

기질 소재로 사용된 에폭시 수지는 적절한 경화제로서 oxirane 이나 hydroxyl기를 통해 유용한 열경화성 수지로 변환되는데 에폭시의 경화반응에서의 kinetics 연구와 chemorheology적인 연구는 최종 복합재료의 물성에 직접적인 영향을 미치므로 많은 연구가 있어 왔다[2-5]. 특히 이관능성 에폭시의 경화 메카니즘에 대한 경화제의 종류, 농도, 온도의 영향, 그리고 촉진제의 종류, 농도의 영향 등은 광범위한 연구가 있어 왔다[1, 6, 7].

본 연구에서는 에폭시 수지로 비스페놀 A의 디글리시딜에테르 (DGEBA) type을 사용하였고 경화제로 Methylene - dianiline(MDA)을 사용하였는데 MDA는 다른 아민에 비해 최종 에폭시 경화 제품이 우수한 특성을 갖고 특히, 내부식성이 요구되는 에폭시 복합재료에 응용이 되는 것으로 알려져 있다[8]. 그러나, 산업적으로는 MDA가 독성이 강하고 또한, 반고상이기 때문에 MDA의 함량을 줄이는 대신 다른 경화제 혹은 촉매를 함께 사용함으로써 MDA의 단점을 보완하면서 MDA의 우수한 특성을 갖도록 하는 연구가 절실히 요청되고 있다. 따라서 본 연구에서는, 경화제로도 많이 사용되는 방향족 아민계[7]인 트리스(디메틸아미노메틸페놀(DMP - 30과 3-(3,4-디클로로페닐)-1,1-디메틸우레아(DIURON)등을 MDA와 함께 사용하여 에폭시 수지의 경화를 촉진시키고자 하였으며 이들의 경화촉진제로서의 영향을 differential scanning calorimeter(DSC)를 이용하여 연구하였다.

2. 실험

재료

에폭시 수지는 에폭시 당량(EEW)이 184g/eq인 DGEBA type의 Shell - 828 grade를 사용하였고 경화제로 methylenedianiline(MDA)을 사용하였으며 촉진제로는 [tris(dimethylaminomethyl)phenol] (DMP - 30) 및 3-(3,4-dichlorophenyl) - 1,1 - dimethylurea(DIURON)를 사용하였다. 반고상인 MDA는 hot dryer (50 °C)에서 30분간 처리하여 녹인 후 액상 상태에서 사용하였으며 분말상인 DIURON은 수지 중에 분산 · 혼합하였다.

epoxy/amine/accelerator계 시료 제조

에폭시 수지와 경화제 혼합

에폭시 수지와 경화제를 1 : 1 당량비로 beaker scale로 축소하여 혼합하였고 혼합분은 상온에서도 경화가 진행되기 때문에 혼합 후에는 곧바로 -18°C의 냉동실에 보관해 두었다가 수 시간 내에 측정을 완료하였다.

에폭시 수지, 경화제 및 촉진제 혼합

(1) DMP - 30 혼합

에폭시 수지와 경화제를 먼저 1 : 1 당량비로 혼합한 뒤 DMP - 30을 에폭시 기준으로 5 - 20 % 함량으로 첨가하여 혼합하였다. 촉진제인 DMP - 30은 아민 특유의 자극성 기체를 발생하기 때문에 혼합할 때는 chamber 내에서 진행하였다.

(2) DIURON 혼합

에폭시 수지와 경화제를 먼저 1 : 1 당량비로 혼합한 뒤 DIURON을 에폭시 기준으로 5 - 20 % 함량으로 첨가하여 혼합하였다. 분말상인 촉진제 DIURON은 분산이 고르게 되도록 하였다. Beaker scale 로 혼합한 뒤 mortar를 이용해서 분산이 균일하도록 하였다. 이 시료는 즉시 -18°C의 냉동실에 보관하여 경화 속도를 최대한 늦춘 후 수 시간내에 측정이 완료되도록 하였다.

측정

Kinetics

Kinetics 측정은 Perkin Elmer 시차 주사 열분석기 (DSC 7)을 사용하여 질소 기류하에서 승온 속도 10 °C / min 로 행하였다. DSC thermogram으로부터 반응열 (ΔH)를 측정하였다. DSC 기기는 indium 그리고 zinc를 사용하여 온도 및 열량을 보정하여 사용하였다. 시료는 5mg 정도의 무게를 정확히 재어 알루미늄 팬에 넣고 뚜껑을 덮고 압착(crimping)하였다. 측정 온도는 50°C - 250°C 범위로 하여 측정하였다.

Dynamic DSC

Scan rate를 0.5, 2.0, 5.0, 10.0 및 20.0 °C/

min로 바꾸면서 발열곡선을 얻고 이를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Kinetics

Fig. 1에 DGEBA(828)/methylene dianiline (MDA)계의 당량비 변화에 따른 발열량(ΔH)을 나타내었다.

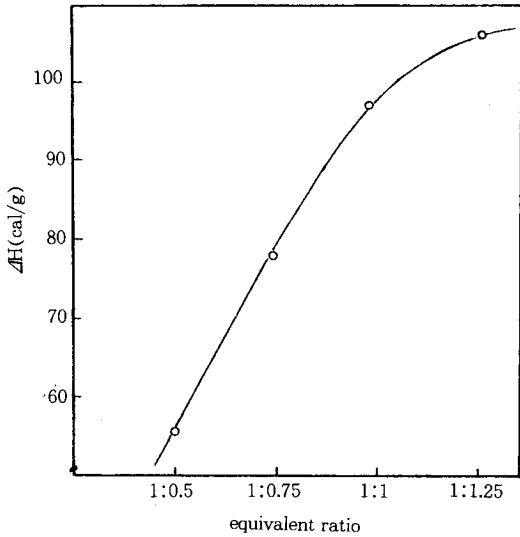
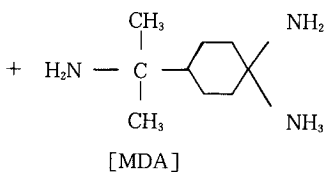
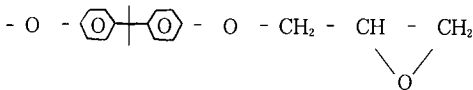
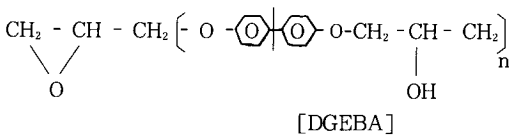


Fig. 1. Variation of ΔH vs. equivalent ratio for DGEBA(828)/MDA systems.

발열량은 당량비가 1 : 1.25될 때까지는 경화제의 함량 증가에 따라 증가하였고 그 이후는



거의 일정해지는 것으로 나타났는데 에폭시와 다른 아민계 경화 반응에서도 이러한 경향은 자주 보고되고 있다[9-11].

반응의 kinetics를 구하기 위해 calorimetric data를 처리하는 데 사용되는 기본 가정은 어떤 시간에서의 반응열은 소모된 반응물의 몰수에 비례한다는 것이다. 즉 반응열이 당량비에 따라 증가한다는 사실은 반응물의 몰수가 그만큼 많이 반응에 소모된다는 뜻이고 당량비 1 : 1.25 이후 일정해진다는 의미는 반응물 몰수의 소모가 거의 없다는 의미를 갖는다.

주어진 당량비에서의 반응에 따른 T_g 의 변화를 살펴보면 당량비와 반응열 사이의 상관 관계를 보다 명확히 해석할 수 있다. 당량비에 따른 T_g 변화를 조사하여 Fig. 2에 나타내었다.

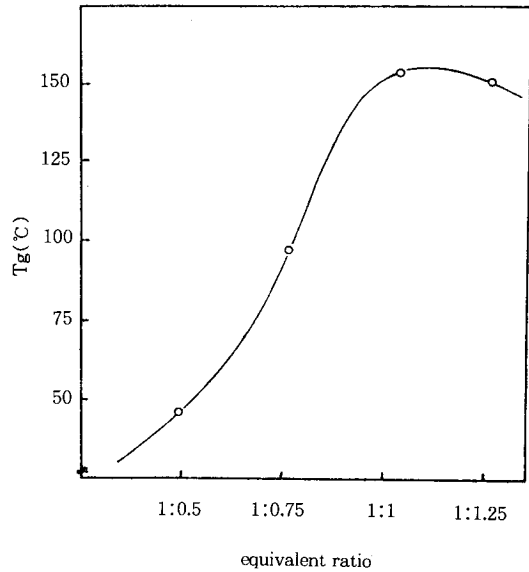


Fig. 2. Variation of T_g vs. equivalent ratio for DGEBA(828)/MDA systems.

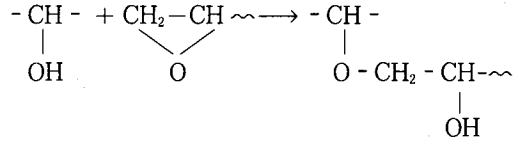
양론적 당량비(r)가 1.0과 다를 때 T_g 는 현저히 감소한다. 이러한 현상은 경화 반응 동안에 형성되는 몇 가지 다른 형태의 chain segment를 고려하면 쉽게 그 이유를 설명할 수 있다 (Table 1).

Table 1. Components of Amine Cured Epoxy Networks

Component	Structure	Conditions
1. Prepolymer repeat unit	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} \right]_n$	Always
2. Fully reacted hardener unit	$\left[\text{N} - \text{X} - \text{N} \right]_m$	$r \leq 1$
3. Partly reacted hardener unit	$\left[\text{HN} - \text{X} - \text{N} \right]_m$	$1 < r < 1.5$
	$\left[\text{HN} - \text{X} - \text{NH} \right]_n$	$1.5 < r < 2.0$
4. Unreacted epoxy ends	$\left[\text{H}_2\text{C} - \underset{\text{O}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 \right]_p$	$r < 1$
5. Ether unit	$\left[\text{H}_2\text{C} - \underset{\text{R}}{\text{CH}} - \text{O} - \text{CH}_2 - \underset{\text{R}}{\text{CH}} - \text{O} \right]_q$	$r < 1$ and catalyst

즉 $r < 1$ 일 때는 epoxy의 반응 site가 amine에 비해 과량 존재하기 때문에 대부분의 MDA amine기가 모두 반응하게 되어 Type 2의 사슬 segment와 같이 되고 미 반응의 epoxy기는 Type 4의 pendant chain ends형으로 되거나 혹은 일부 다음과 같이 hydroxyl기와 반응해서

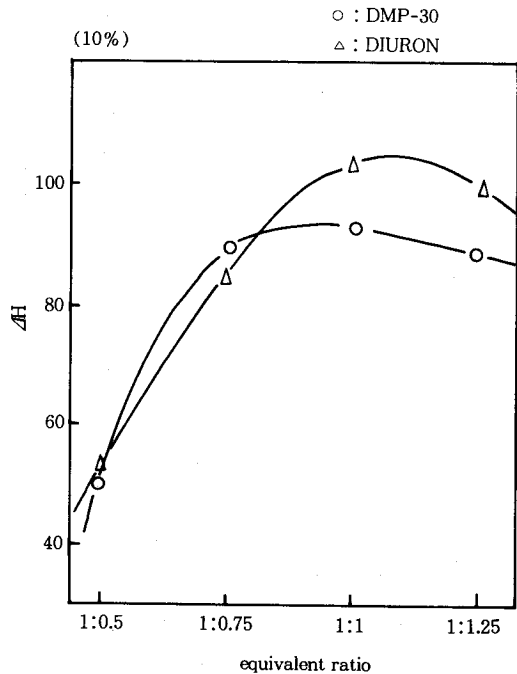
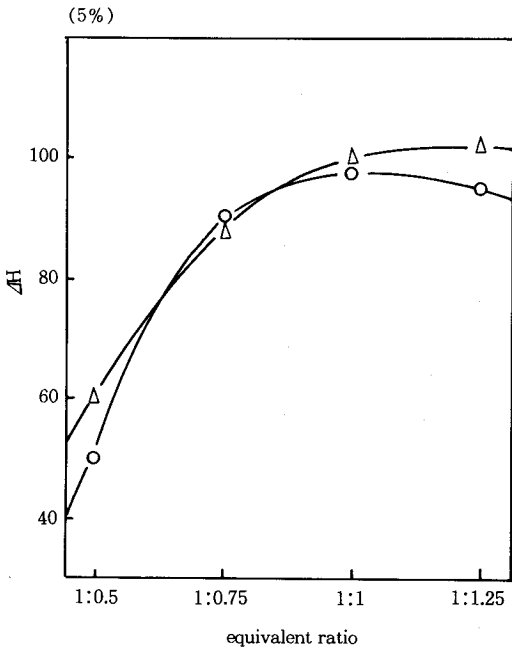
ether화 반응을 일으켜 Type 5와 같이 된다.



그러면 chain의 이동성이 향상되어 $r < 1$ 일 때는 T_g 를 감소시키게 된다. $r > 1$ 일 때는 epoxide와 secondary amine의 수소 부가 반응이 일어나기도 하지만 epoxide와 primary amine의 수소 부가 반응이 지배적으로 일어나기 때문에 primary amine의 수소가 반응에 거의 전부 소모되어 결과적으로 가교된 생성물은 Type 3의 chain segment를 가지게 된다.

그러면 가교점 사이의 분자량은 증가하고 결과적으로 T_g 는 감소하게 된다.

일반적으로 긴 고분자 사슬을 움직이게 하는 것이 짧은 사슬을 움직이게 하는 것보다는 에너지를 적게 필요로 하므로 T_g 는 감소한다고 볼 수 있다. 따라서 $r = 1$ 일 때 최대 T_g 를 보이는 것이라 생각되며 이러한 결과는 epoxy와 diamine의 경화 반응을 연구한 Galy et al.의 연구



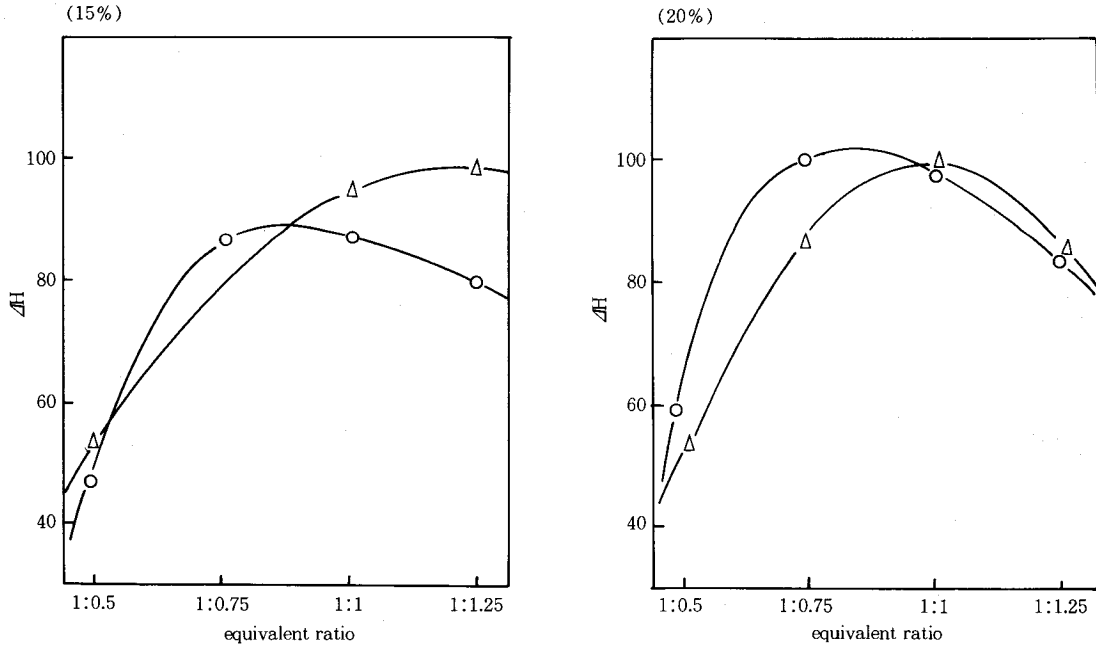


Fig. 3. Variation of ΔH vs. equivalent ratio for DGEBA(828)/MDA/DMP - 30 & DIURON.

결과와 일치한다[9].

Fig. 3에 DGEBA(828)/MDA의 당량별 및 DMP - 30을 MDA량 기준으로 5,10,15 및 20 wt.%씩 가하였을 때의 ΔH 를 나타내었다. epoxy - amine계의 경우, 당량비 $r=1.25$ 까지 ΔH 가 증가하고 그 이후 일정해지는 경향을 보였다. 그러나 촉매인 DMP - 30을 사용했을 경우 약간 다른 경향을 보였다. 즉 DMP - 30함량을 5 - 20% 사용했을 때 반응열의 변화는 DMP - 30 함량이 10%인 이상에서 $r=0.75$ 이상일 때 거의 일정한 값을 보였다. 이러한 현상은 DMP - 30의 사용으로 epoxy - amine계의 반응에 대해 amine반응 site가 많아짐으로 해서 $r=0.75$ 일 때도 실제적으로는 epoxy - amine 1:1 system과 같은 반응성을 보이는 것으로 생각되나 전반적으로 발열량에 대한 DMP - 30 함량의 영향은 크게 나타나지 않았다.

Fig. 4는 $r=1$ 일 때의 DMP - 30함량에 따른 ΔH 의 변화를 보인 것인데 15wt%일 때 최소 값을 보이는 경향을 제외하고는 대체적으로 큰 영향은 없는 것으로 밝혀졌다. 당량비가 $r<1$ 이거나 $r>1$ 일 때는 DMP - 30을 5 - 20% 첨가

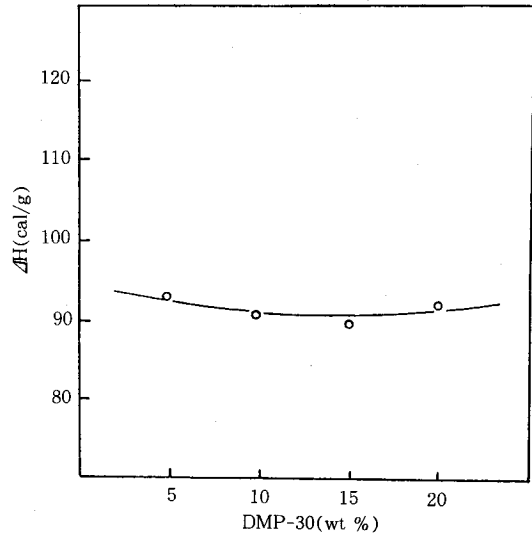


Fig. 4. Variation of ΔH vs. Equivalent ratio for DGEBA(828) / MDA / DMP - 30 (1 : 1 : x).

할 경우 DMP - 30의 함량 증가에 따라 segmental mobility가 감소하는 것을 알 수 있다. 그러나 당량비가 $r=1$ 일 때는 DMP - 30함량증

가에 따라 segmental mobility가 증가하다가 감소되는 것으로 생각된다. 이는 즉 DMP-30이 10-15% 범위내에서는 경화제로 사용된 amine과 DMP-30의 경쟁적인 반응으로 인해 epoxy자체의 경화반응을 방해하는 것으로 생각되나 이에 대해서는 보다 자세한 고찰이 필요한 것으로 판단된다.

Fig. 3에 역시 당량비와 DIURON 함량에 따른 발열량(ΔH)을 나타내었다. DMP-30의 경우와는 달리 DIURON 경우 함량이 10% 이상일 때 당량비 1.0까지는 발열량이 증가하고 그 이상에서는 발열량이 증가하거나 혹은 일정해지는 것으로 나타났다. 같은 함량의 accelerator를 사용하였을 때 DMP-30인 경우 당량비 0.75에서 최대 발열량이 얻어지는 반면 DIURON의 경우 1.0에서 최대발열량이 얻어진다. 이러한 사실은 DGEBA(828)/MDA 계에 대한 촉매로서의 작용이 DMP-30이 더 크기 때문에 DGEBA(828)에 대해 더 작은 양의 MDA를 사용하여도 DIURON보다는 경화반응이 더 활발히 진행되는 데 기인한다고 생각된다.

Dynamic DSC에 의한 Kinetics

Fig. 5는 DGEBA(828)/MDA 1:1 system에 대해 DMP-30을 20% 사용하였을 때의 scan rate를 달리 하면서 얻은 DSC thermogram을 나타낸 것이다. 넓은 온도 범위에 걸쳐 DGEBA(828)/MDA/accelerator 간의 독립된 반응 또는 부가반응의 유무를 검토하기 위해 dynamic DSC실험을 행하였는데[12,13] 이 그림에서 보는 바와 같이 본실험 범위 내에서는 낮은 scan rate에서도 single exothermic peak가 나타나는 것으로 보아 epoxy-amine간의 주 반응 이외의 부반응은 일어나지 않는 것으로 판단된다. DGEBA(828)/MDA 1:1 system에 대해 DIURON을 20% 사용하였을 때의 scan rate를 달리 하면서 얻은 dynamic DSC thermogram도 같은 경향을 보였다. J.Galy[9] 등은 촉진제를 사용할 경우 epoxy-amine 반응에 있어 hydroxyl기와 epoxy간의 oligomerization 같은 부반응이 일어난다고 보고한 바가 있다.

그러나 촉진제의 반응성은 사용된 촉진제의

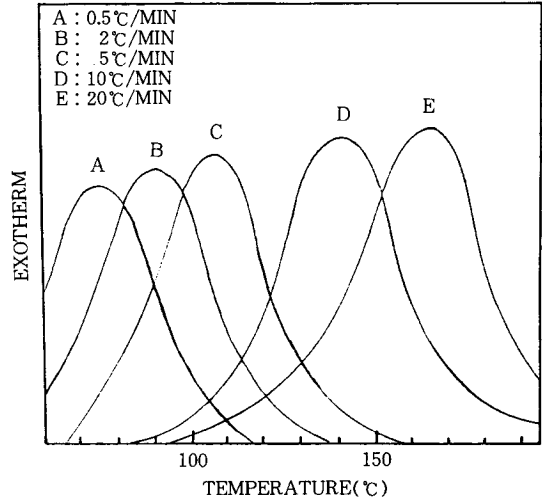


Fig. 5. Dynamic DSC thermograms for the epoxy curing reaction(DGEBA(828)/MDA/DMP-30=1:1:20%).

종류에 따른 반응의 선택성과 온도에 크게 의존하기 때문에 실험범위보다 더 낮은 scan rate로 thermogram을 얻을 경우 (반응속도를 매우 느리게 조절할 경우) 부반응의 존재를 나타낼 수도 있을 것으로 생각된다. 이러한 에폭시-아민-촉진제 사이의 반응 메커니즘에 대해서는 HPLC 등을 이용한 보다 자세한 연구가 필요하리라 생각된다. 실제로 최근에 Fedtke는[14] DGEBA 계에서 tertiary amine이 glycidyl ether를 oligomer 화시키거나, 혹은 glycidyl ether와 함께 cooligomerize됨을 보고한 바 있다.

Wiggins는 DGEBA 에폭시와 액상의 diethyl toluene diamine 계에서의 $BF_3 \cdot MEA$, 카르복실산, 금속 염, 유기 염, 1차 아민 및 2차와 3차 아민 등의 경화 촉진제의 영향을 고찰하였는데 위 계의 경우 $BF_3 \cdot MEA$ 가 가장 효과가 큰 촉진제임을 보고하고 있다[13]. 본 실험에서 FTIR로도 검토해 보았으나 역시 system의 반응성 차이를 발견하지 못했다.

Dynamic DSC실험은 비록 반응의 발열 peak heating rate에 따라 다른 온도에서 나타나지만 그 발열 peak에서의 가교도는 일정하다는 전제하에서 수행된다. Heating rate와 발열 peak 온도는 Kissinger에 의하면[14] 다음과 같은 상관관계가 있다.

$$\frac{d(\ln q/T_p^2)}{d(1/T_p)} = -\frac{E_a}{R} \quad (1)$$

$$\text{혹은} \quad \frac{d(\ln q)}{d(1/T_p)} = -\frac{E_a}{R} - 2T_p \quad (2)$$

여기서 q 는 heating rate이고 T_p 는 DSC curve상의 peak 온도이다. DSC thermogram으로부터 얻은 $\ln q$ 와 $1/T_p$ 를 plot하여 얻어지는 직선으로부터 활성화에너지(E_a)를 구할 수 있다. Fig. 5와 같은 dynamic DSC thermogram으로부터 최소자승법에 의해 구한 활성화에너지는 DGEBA(828)/MDA/DMP-30의 경우 $E_a = 9.3 \text{ kcal/mol}$ (상관계수: 0.989)이고, DGEBA(828)/MDA/DIURON의 경우 $E_a = 17.53 \text{ kcal/mol}$ (상관계수: 0.997)로 주어지며 DGEBA(828)/MDA계에서는 DMP-30이 DIURON보다 촉매효과가 더 큼을 알 수 있었다.

구조적인 측면에서 반응성을 생각해 볼 때 DMP-30이 tertiary amine계인데 비해 DIURON은 secondary와 tertiary amine이 공존되고 있는 구조로 인해 tertiary amine으로만 구성되어 있는 DMP-30보다는 촉매효과가 적을 것이라 생각된다[15,17]. 대부분의 epoxy/amine계 반응의 활성화에너지는 $15 \text{ kcal/mol} - 20 \text{ kcal/mol}$ 로 보고되고 있다[11,17-18].

이러한 경향은 DGEBA/MDA계에서 T_g 거동에 미치는 DMP-30과 DIURON의 영향에 관한 연구에서, DMP-30과 DIURON 경우를 비교하면 DMP-30을 사용한 경화수지가 훨씬 큰 T_g 를 보이는 것과 일치한다[19].

4. 결론

DGEBA type인 Shell-828 epoxy resin과 amine계인 경화제, Ancamine-1482 system에서 이들의 경화과정에 미치는 촉진제의 영향을 연구하였다. 촉진제 영향을 고찰하기 위하여 변성 방향족 tertiary amine인 DMP-30과 chlorine이 부가된 방향족 amine인 DIURON을 사용하여 DSC로서 이들의 경화과정을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Epoxy/amine system의 경우 당량비 1:1에서 T_g 가 가장 높게 나타났다.
- 2) 촉진제를 사용하였을 경우 당량비와 촉진제 함량의 증가에 따라 발열량은 큰 차이를 보이지 않았다.
- 3) Dynamic DSC thermogram으로부터 구한 활성화에너지는 DGEBA(828)/MDA/DMP-30의 경우 $E_a = 9.3 \text{ kcal/mol}$ (상관계수: 0.989)이고 DGEBA(828)/MDA/DIURON의 경우 $E_a = 17.53 \text{ kcal/mol}$ (상관계수: 0.997)로 주어졌다.

결론적으로 DGEBA(828)/MDA system의 경우 DMP-30의 경우가 빠른 경화 속도와 낮은 활성화에너지를 보여 DIURON에 비해 효과적인 촉진제임을 알 수 있었다.

5. 후 기

본 연구는 90년도 교육부 신소재분야 연구지원에 의해 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. C.A. May, ed., "Epoxy Resins - Chemistry and Technology", 2nd ed., Marcel Dekker Inc., New York (1988), Chapt. 1.
2. S.H. Lim, C.S. Ha and W.J. Cho, Proc. PPS Int'l. Meeting on Rheology and Polymer Processing, Sept. 27-29, Seoul (1990), pp. 199-201.
3. J.S. Shim, W. Lee and J.S. Jang, Proc. Polymer Soc. of Korea '90 Annual Fall Meeting (1990), pp. 86-87.
4. K. Dusek, *Polymer*, **19**, 931 (1978).
5. C.C. Richardi, H.E. Adabbo and R.J. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2481 (1984).
6. J.S. Shim, W. Lee and J.S. Jang, *Polym. Bulletin*, **25**, 6, 657, 661, 669 (1991).
7. C.A. May, ed., "Epoxy Resins - Chemistry and Technology", 2nd ed., Marcel Dekker Inc., New York, p. 505, p. 1093 (1988).

8. C.S.Ha, S.H.Lim, D.H.Kim and W.J.Cho, *J. Kor.Soc.Comp.Mat'1*, **4**, 1, 70 (1991).
9. J.Galy, A.Sabra, and J - p.Pascault, *Polym. Eng.Sci.*, **26**, 21, 1554 (1986).
10. Y.A.Tajima and D.G.Crozier, *Polym.Eng. Sci.*, **21**, 26 (1986).
11. K.Horie and M.Sawada, *J.Polym.Sci.*, **29**, 2481 (1984).
12. R.A.Fava, *Polymer*, **9**, 137 (1968).
13. C.S.Ha, "Properties of Dynamically Cured EPDM and PP/HDPE Blends", Ph.D.dissertation, KAIST, Seoul (1987), Append.
14. M.Fedtke, "Initiation and Acceleration Mechanisms in Epoxy Resin Curing Reactions Involving Model Reactions", in T. Saegusa, T. Higashimura and A.Abe, eds., "Frontiers of Macromolecular Science", Blackwell Scientific Publ., London (1988), p.149.
15. P.L.Wiggins, "Curing Acceleration of a Hindered Aromatic Diamine - Epoxy Systems", Proc. of 41st. Ann.Conf.Reinf.Plast /Comp, Soc. Plast, Ind. Jan. 27 - 31, session 5 - A (1986), p.1.
16. H.E.Kissinger, *Anal.Chem.*, **29**, 1702 (1957).
17. S.N.Lee and W. B. Yuo, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 21, 1317 (1986).
18. J.B.Enns and J.K.Gillham, *J.Appl.Polym.Sci.*, **28**, 2831 (1983).
19. S.H.Lim, C.S.Ha, and W.J.Cho, *Polymer (Korea)*, in press (1992).