

論文

천연 캐슈너트 외피유를 이용한 에폭시 수지의 가교

나창운^{*+}, 고진환^{**}, 변준형^{***}, 황병선^{***}

Curing of Epoxy Resin with Natural Cashew Nut Shell Liquids

Changwoon Nah^{*+}, Jin Hwan Go^{**}, Joon-Hyung Byun^{***}, Byung Sun Hwang^{***}

ABSTRACT

The cure behavior of epoxy resin with a conventional amide-type hardener(HD) was investigated in the presence of castor oil(CO), cashew nut shell liquid(CNSL) and CNSL-formaldehyde resin(CFR) by using a dynamic differential scanning calorimetry(DSC). The activation energy of curing reaction was also calculated based on the non-isothermal DSC thermograms at various heating rates. An one-stage curing was noted in the case of epoxy resin filled with CO, while the epoxy resin with CNSL and CFR showed a two-stage curing process. A competitive cure reaction was noted for the epoxy resin/CNSL(or CFR)/HD blends. In the absence of HD, the CFR showed lower values of curing enthalpy than that of CNSL. The activation energy of epoxy resin curing increased with increasing the CNSL and CFR loading.

초 록

일반적인 아미드형 가교제(HD)를 함유한 에폭시 수지의 가교거동을 캐슈너트 외피유(CNSL) 및 CNSL-포름알데하이드 수지(CFR) 그리고 피마자유 존재 하에서 시차열량계(DSC)를 이용하여 조사하였다. 가교반응에 대한 활성화 에너지를 여러 가지 가열속도에서 비등온 DSC 열량그래프로부터 계산하였다. 피마자유 존재 하에서 에폭시 수지의 가교는 1단계 반응을 나타낸 반면 CNSL 및 CFR 존재 하에서는 2단계 가교거동을 나타내었다. 즉, 에폭시 수지/CNSL(혹은 CFR)/HD 블렌드의 경우 경쟁적인 가교반응이 나타났다. HD가 없는 에폭시 수지/CNSL(혹은 CFR) 블렌드의 경우 CFR 시스템이 CNSL보다 낮은 가교엔탈피 값을 나타내었고, CNSL 및 CFR 함량이 증가할수록 가교활성화 에너지는 증가하였다.

Key Words : 캐슈너트 외피유(Cashew nut shell liquid), 에폭시 수지(Epoxy resin), 가교거동(Cure behavior), 피마자유(Castor oil), 시차열량계(Differential scanning calorimeter)

1. 서론

에폭시 수지는 열경화성 고분자 중에서 우주항공 및 표면코팅 산업에서 접착제로 널리 사용되고 있고, 우수한 열적, 기계적 성능 때문에 복합체의 매트릭스로서도 널리 사용되고 있다.[1-3] 에폭시 수지는 경화제를 첨가하고 가교시키면 열적, 전기적, 기계적 물성이 우수한 단단한 재료로 변하지만, 취성

도 동시에 가지게 되어 많은 부분에서 그 응용이 제한될 수 있다. 지금까지 이러한 취성을 보완하기 위해 고무나 열경화성 플라스틱 등을 사용하고 있다.[4-7]

최근 환경적인 문제가 중요하게 대두되면서 생분해성을 지닌 고분자 매트릭스나 천연섬유와 같은 보강소재에 대한 연구가 관심을 받고 있다.[8] 소위 ‘바이오복합체’라고 불리는 천연섬유 강화 생분해성 고분자 복합체는 향후 보다 많은 관심을 받을

*+ 전북대학교 신소재공학부(고분자·나노공학과), 교신지자(E-mail:cnah@chonbuk.ac.kr)

** 순천대학교 나노신소재응용공학부

*** 한국기계연구원 복합재료그룹

것으로 예상되고 있다.[9] 에폭시 수지와 같은 열경화성 수지의 생분해성을 부여하기 위해 콩기름, 피마자유, 녹말과 같은 천연 유기재료를 첨가하는 연구가 진행되어오고 있다.[1,2,10]

캐슈너트 외피유(CNSL)은 브라질, 모잠비크, 탄자니아 등 열대 및 아열대 해변지역에서 자라는 캐슈나무 열매의 껍질에서 추출된 페놀계의 모노머 화합물이다.[11] 기술적으로 추출된 CNSL의 성분은 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 카다놀, 카돌, 아나카르딕산의 혼합물로 구성되어 있는데,[12] 주 성분은 카다놀 성분이다.[13] OH나 COOH 및 지방족 불포화 탄소 같은 관능기를 갖고 있기 때문에 에폭시 수지를 포함한 관능기를 함유한 물질과 여러 가지 화학적 반응의 가능성이 있다. 또한 긴 알킬 사슬이 있어서 수지에 유연성을 부가하는 역할도 할 수 있다. 그러므로 CNSL은 천연식물에서 추출된 재료로서 기능성 보유 수지와와의 가교반응을 일으킬 수 있는 좋은 예라고 할 수 있다.

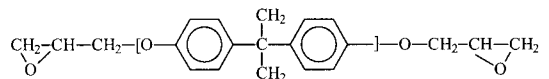
또한 CNSL은 여러 가지 방법으로 중합될 수도 있다.[14] 포름알데하이드와 같이 활성수소를 가진 재료와 황산과 같은 산성조건이나 알칼리 조건에서 페놀고리의 오르소 및 파라 위치에 결합반응을 일으킬 수 있다.[11,15] CNSL과 포름알데하이드의 반응물 비율에 따라 노블락(CNSL 과다)과 레졸(포름알데하이드 과다) 형태를 취한다. 지금까지 CNSL을 생분해성 매트릭스나 코팅수지로써의 응용연구는 활발한 편이나 본 연구에서와 같이 에폭시 수지와 같은 열경화성 수지의 가교제로써의 응용연구는 그다지 많지 않은 실정이다.

본 연구의 주요목적으로는 에폭시 수지의 경화제로써 CNSL과 그 유도체인 CFR의 이용가능성을 조사하는데 있다. 시차열분석기(DSC)를 이용하여 에폭시 수지/CO 및 에폭시 수지/CNSL(혹은 CFR) 블렌드의 가교거동을 일반적인 에폭시 수지 경화제(HD)의 존재 유무에 따라 조사하였다. 열중량분석기(TGA)를 이용하여 CO, CNSL, CFR의 열적안정성에 대해서도 조사하였다.

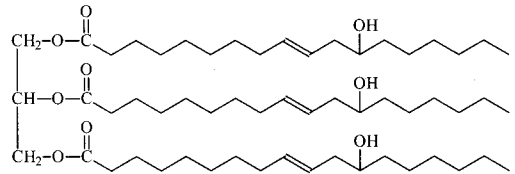
2. 실험

2.1 재료

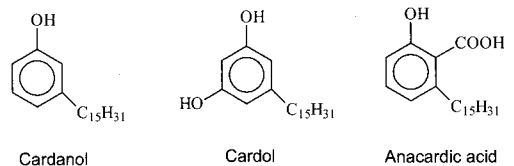
사용된 에폭시 수지는 디글리시딜 에테르 비스페놀 A(YD-128, 에폭시 등가= 185-190 g/equiv, 밀도= 1.16 g/cc 상온, 국도화학)로써 사용전 80℃ 진공오븐에서 2시간 건조 후 사용하였다. 화학구조는 Fig. 1에 나타내었다. 폴리이미드 형태의 경화제(G-0240, 국도화학)를 선택하여 에폭시 가교반응에 사용하였다. 트리글리세라이드 리시놀레익산 형태의 피마자유(Showa Chemicals, Inc. 일본)도 선택하였고, 화학 구조는 Fig. 1에 나타내었다. CNSL은 인도의 Bola Raghavendra 캐슈너트산업에서 구입하였다. Fig. 1에 나타낸 바와 같이 카다놀, 카돌, 아나카르딕산의 혼합물로 이루어져 있고 알킬 끝가지인 C₁₅H₃₁에 불포화 탄소를 함유하고 있다.[16] 38% 포르말린 용액은 Showa Chemicals에서 공급받았다.



A. Epoxy resin



B. Castor oil (CO)

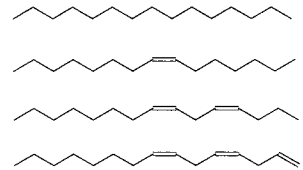


Cardanol

Cardol

Anacardic acid

Alkyl group (C₁₅H₃₁)



C. Cashew nut shell liquid (CNSL)

Fig. 1 Chemical structure of epoxy resin, CO, and CNSL.

CNSL과 포름알데하이드와 축합중합 반응으로 CFR을 합성하였다. CNSL: 포름알데하이드의 비율을 1: 1.33으로 조정하여 수산화나트륨 알칼리 촉매하에서 상온에서 15분간 교반시킨 후 분액깔때기에서 24시간 정치하였다. Fig. 2에서 볼 수 있는 바와 같이 축합반응으로 형성된 수용액 층이 바닥에 쌓이고 있다. 반응이 완결된 후 바닥의 수용액 층을 제거하면 CFR 층을 얻을 수 있다. 얻어진 CFR은 포름알데하이드를 과량 사용하였으므로 레졸형태가 예상된다.[15] CNSL의 주성분이 카다놀과 카돌이므로 얻어진 CFR도 Scheme 1에 나타낸 바와 같이 유사한 성분의 혼합물로 구성되었을 것으로 예상할 수 있다. 여러 가지 조성비의 에폭시 수지, CO, CNSL, CFR 혼합물을 80℃ 항온조에서 30분간 혼합하여 제조하였다.

2.2 특성분석

시차열분석기(DSC 2910, TA Instruments)를 이용하여 질소조건 및 여러 가지 가열속도인 5, 10, 15, 20℃/min에서 비등온 가교

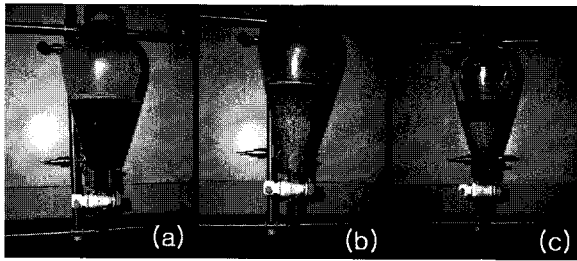
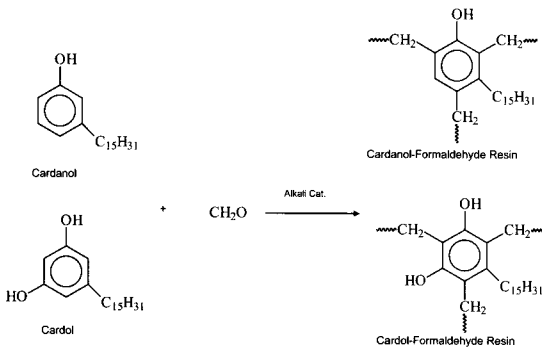


Fig. 2 Photos of the condensation reaction between CNSL and formaldehyde (a) before, (b) after 8 hr separation, and (c) after 24 hr separation.



Scheme 1 Formation of CFR.

거동을 조사하였다. 열중량분석기(TGA-Q-50, TA Instruments)를 이용하여 질소조건 및 10°C/min의 가열속도에서 첨가제의 열적안정성을 조사하였다.

2.3 가교반응의 활성화에너지(E_a) 결정

비등온 가교반응에 대한 E_a 는 본 연구진의 다른 연구 [19,20]에서 적용한 것과 같이 [17,18] Kissinger 방법을 이용하여 결정하였는데, E_a 는 다음과 같이 주어진다.

$$E_a = -R \left[\frac{d \ln(\beta / T_{mc}^2)}{d(1/T_{mc})} \right] \quad (1)$$

여기서 E_a 는 $\ln(\beta / T_{mc}^2)$ 과 $1/T_{mc}$ 를 도시한 그래프의 기울기로부터 결정할 수 있고, R 은 기체상수, β 는 가열속도, T_{mc} 는 가교반응의 진행속도가 최대인 온도를 의미한다.

3. 결과 및 고찰

동적 DSC를 이용하여 에폭시 수지/CO 블렌드의 가교거동을 조사하였다. Fig. 3에 HD가 20 phr 함유된 블렌드의 전형적인 비등온성 DSC 곡선을 가열속도 $\beta = 5^\circ\text{C}/\text{min}$ 조건에서

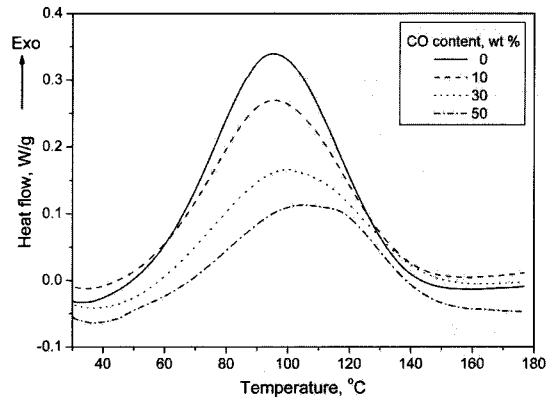


Fig. 3 DSC thermograms of epoxy resin/CO in the presence of HD ($\beta: 5^\circ\text{C}/\text{min}$).

Table 1 Enthalpy (ΔH_c) and peak temperature (T_{mc}) of curing for epoxy resin/COblends

β ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	CO content (wt%)	ΔH_c (J/g)	T_{mc} ($^\circ\text{C}$)
5	0	213	94
	10	165	95
	30	124	100
	50	114	104
10	0	194	109
	10	171	111
	30	150	115
	50	108	122
15	0	204	118
	10	167	120
	30	133	125
	50	94	131
20	0	205	126
	10	176	127
	30	139	133
	50	102	140

나타내었다. 대체로 가교반응은 40-160°C 온도범위에서 나타났다. CO 함량이 증가할수록 가교엔탈피(ΔH_c)는 감소한 반면, T_{mc} 는 높은 온도방향으로 이동하는 경향을 보였다. 이는 CO의 함량이 증가함으로써 HD가 반응할 수 있는 에폭시 수지의 상대적 함량이 감소하기 때문에 기인된 것으로 판단된다. 왜냐하면 첨가한 HD의 함량은 에폭시 수지 100에 대한 20 phr로 고정하였기 때문이다. ΔH_c 감소는 블렌드의 총 가교밀도의 하락을 의미하기 때문에 사용 중에 생분해성 측면에서 유리하지만, 기 보고된 바와 같이 약간의 기계적 성능의 하락을 초래할 수 있다고 생각된다.[10] 더 자세한 가교거동을 분석하기 위해 β 를 변화시킨 후, Table 1에 ΔH_c 와 T_{mc} 를 정리하였다. 예상하는 바와 같이 β 가 증가할수록 과열효과(superheating effect)에 의해 T_{mc} 가 증가하였다.

CNSL의 영향을 검토하기 위해 에폭시 수지/CNSL 블렌드 역시 DSC 분석을 하였고, HD= 20 phr, $\beta = 5^\circ\text{C}/\text{min}$ 조건에서

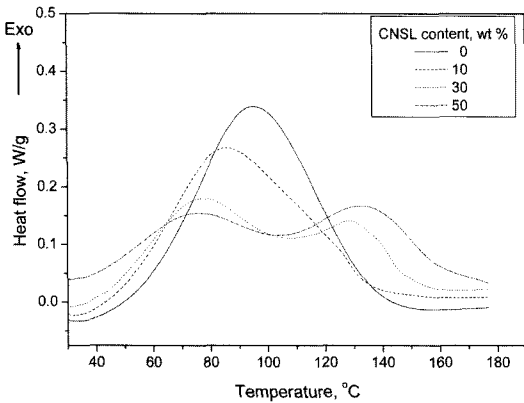
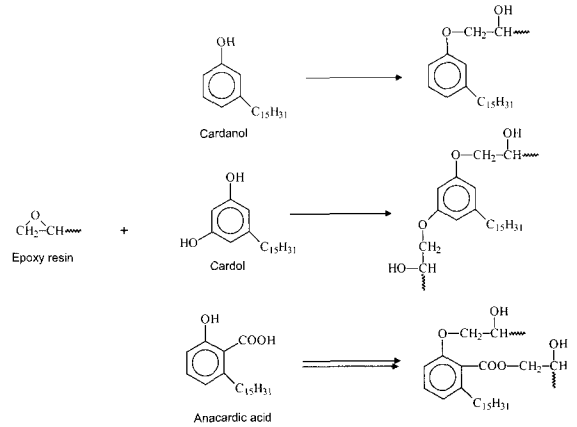


Fig. 4 DSC thermograms of epoxy resin/CNSL in the presence of HD (β : 5°C/min).



Scheme 2 Cure reaction of epoxy resin with CNSL.

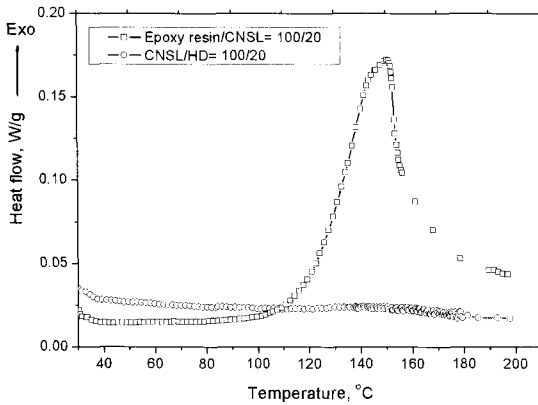


Fig. 5 DSC thermograms of CNSL/HD (100/20) and epoxy resin/CNSL (100/20) mixtures (β : 5°C/min).

전형적인 결과를 Fig. 4에 나타내었다. CNSL의 경우 흥미롭게도 2개의 반응 피크가 관찰되었고, CNSL 함량이 증가할수록 뚜렷하게 나타났다. 첫 번째 피크는 40-100°C 온도범위에서 두 번째 피크는 100-160°C 범위에서 관찰되었다. 이러한 결과는 에폭시 수지의 가교반응이 2단계로 진행되는 것을 의미한다. 첫 번째 피크는 관찰된 온도를 감안할 때 에폭시 수지와 HD 간의 가교반응에서 기인된 것으로 생각된다. 두 번째 피크의 원인으로 생각할 수 있는 것은 CNSL과 에폭시 수지의 반응가능성이라 할 수 있다. 이러한 물음에 답하기 위해서 두 가지 시스템 (CNSL/HD= 100/20 wt.%, 에폭시수지/CNSL= 100/20 wt.%)에 대해 DSC 분석을 실시하였고, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. CNSL/HD의 경우 피크가 전혀 관찰되지 않은 반면, 에폭시수지/CNSL은 뚜렷한 단일 피크가 100-180°C에서 관찰되었다. 관찰된 온도범위가 Fig. 4의 두 번째 피크의 경우와 매우 유사한 것으로 미루어 두 번째 피크는 에폭시 수지와 CNSL 간의 가교반응으로 생각된다. 에폭시 수지와 CNSL간 가능한 가교반응을 Scheme 2에 나타내었다. 에폭시

Table 2 ΔH_c and T_{mc} for epoxy resin/CNSL blends

β (°C/min)	CNSL content (wt.%)	No HD		20 phr HD	
		ΔH_c (J/g)	T_{mc} (°C)	ΔH_c (J/g)	T_{mc} (°C)
5	0	-	-	213	94
	10	18	140	175	85
	30	61	150	48 (17)	77 (128)
	50	123	154	28 (33)	75 (132)
10	0	-	-	194	109
	10	27	156	186	98
	30	69	164	48 (10)	89 (141)
	50	122	169	28 (26)	88 (145)

The numbers in parentheses represent the values for the second peak when two peaks were observed.

수지와 페놀재료간에서도 이와 유사한 반응이 보고된 바 있다.[21] 따라서 천연재료인 CNSL을 에폭시 수지의 가교제로 이용할 수 있을 것으로 판단된다.

에폭시 수지의 가교거동을 보다 자세히 조사하기 위해 HD가 없는 에폭시 수지/CNSL 블렌드의 가교거동도 조사하였고, 이를 HD가 존재하는 블렌드와 Table 2에 비교하였다.

CNSL을 에폭시 수지의 가교에 이용할 수 있다는 점에 착안하여 CFR을 합성하였다. CFR의 가교거동을 조사하기 전에 CFR 자체의 DSC를 조사하여 Fig. 6에 나타내었다. 132와 153°C에서 두 개의 흡열 피크가 관찰되었다. 이는 다른 연구자들이 보고한 바와 같이 습기나 축합반응의 부산물이 증발하는에서 기인된 결과로 보인다.[15]

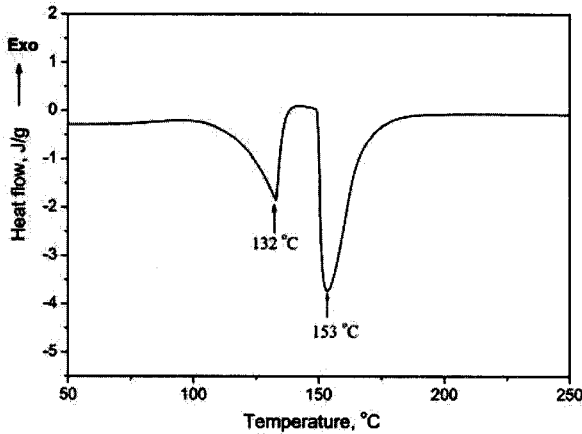
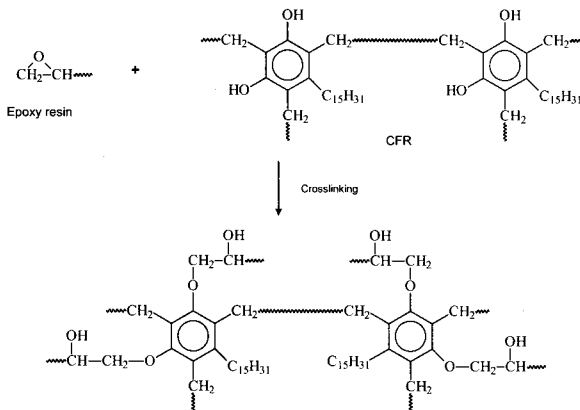


Fig. 6 DSC thermograms of CFR at $\beta = 10\text{ }^\circ\text{C/min}$.

CNSL의 경우와 같이 에폭시 수지는 CFR과도 가교반응을 일으킬 수 있고, 반응식은 Scheme 3에 나타내었다.



Scheme 3 Cure reaction of epoxy resin with CFR.

Fig. 7에는 에폭시 수지/CFR 블렌드에 대해 HD 존재 유무에 따른 ΔH_c 를 CFR의 함량에 대해 도시하였다. CNSL의 경우와 같이 HD를 함유한 경우는 CFR 함량이 증가함에 따라 ΔH_c 는 감소하였고, HD가 없는 경우는 ΔH_c 가 증가하였다. 이러한 경향은 본 연구에서 시도한 모든 β 조건에서 동일하였다. HD 함유 및 미함유 조건에서 ΔH_c 가 서로 일치하는 CFR 함량을 조사하였는데, $\beta = 5\text{ }^\circ\text{C/min}$ 조건에서는 약 40 wt% 정도로 나타났다. 이는 HD를 함유한 에폭시 수지의 경화반응 수준을 HD없이 CFR 단독으로 가교반응시키기 위해서는 약 40 wt%의 CFR이 필요한 것을 의미하고 있다. 이러한 값은 β 가 증가하면 다소 증가하는 경향이 나타났다.

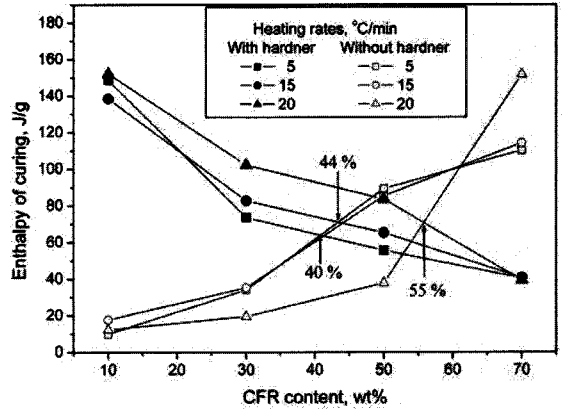


Fig. 7 Variation of ΔH_c for epoxy resin/CFR/HD and epoxy resin/CFR systems.

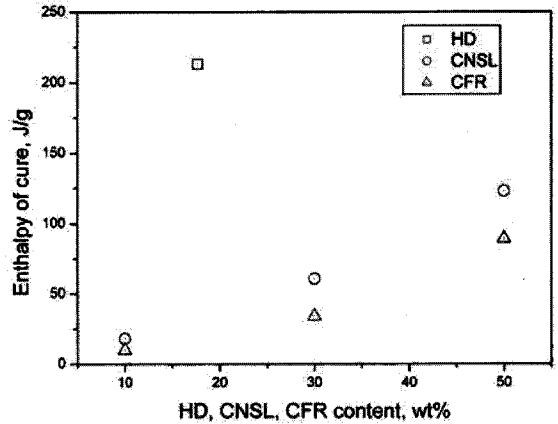


Fig. 8 Comparison of ΔH_c for epoxy resin/CFR and epoxy resin/CNSL systems with and without HD.

본 연구에서 CNSL과 CFR을 가교제로 고려하였기 때문에 ΔH_c 수준을 HD와 비교할 필요가 있어 Fig. 8에 나타내었다. 동일 함량에서 비교하면 ΔH_c 는 HD << CNSL < CFR의 순으로 나타났다. CNSL이나 CFR은 일반적인 아미드형 에폭시 경화제인 HD에 비해 매우 낮은 ΔH_c 값을 보였는데, 이는 에폭시 수지와 반응성이 떨어지기 때문에 기인된 현상이다. 따라서 낮은 경화정도를 나타내어 결국 기계적 물성은 다소 하락할 것으로 예상할 수 있다. 이와 같이 가교효율이 떨어짐에도 불구하고, 최근 친환경 소재에 대한 사회적 요구가 거세지고 있는 상황에서 CNSL과 CFR이 천연물질로써 생분해성이 높고, 가격이 싸고, 내열특성이 우수하다는 장점이 있기 때문에 향후 기대할 수 있는 소재라고 판단된다.

에폭시 수지의 가교반응에 대한 활성화 에너지 E_a 를 식 (1)을 이용하여 계산하였고, 그 결과를 Fig. 9에 도시하였다.

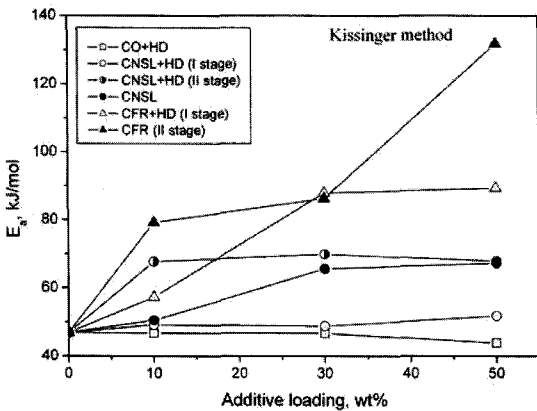


Fig. 9 Effects of type and loading of cure additives on E_a of cure by the Kissinger.

에폭시 수지와 HD간의 1단계 가교반응의 E_a 는 CO나 CNSL의 첨가에 거의 영향을 받지 않은 반면, CFR의 첨가에 따라 E_a 가 다소 증가하였다. 에폭시 수지와 CNSL 및 CFR간의 2단계 가교반응 E_a 는 HD의 존재유무에 관계없이 월등히 높은 E_a 증가를 나타내고 있다. 이는 CNSL과 CFR이 HD에 비해 월등히 낮은 가교민감성을 뒷받침하는 결과로 해석된다.

4. 결론

에폭시 수지와 일반적인 아미드형 가교제인 HD와의 가교거동을 CO, CNSL, CFR 존재 하에서 DSC를 이용하여 조사하였다. CO를 함유한 에폭시 수지는 HD에 의한 단일 공정으로 가교반응이 진행되는 반면, CNSL이나 CFR을 함유한 에폭시 수지는 2단계 공정으로 가교반응이 진행되었다. 즉, 첫 번째 공정은 에폭시 수지와 HD간의 가교반응, 그리고 2단계 공정은 에폭시 수지와 CNSL (혹은 CFR) 간 가교반응에 기인된 것으로 밝혀졌다. 그러므로 CNSL이나 CFR을 함유한 에폭시 수지는 일반적인 가교제인 HD와의 가교반응과 CNSL 혹은 CFR에 의한 가교반응이 경쟁적으로 일어났다. 그리고 가교반응 온도는 CNSL의 경우 HD보다 높아서 열안정성의 향상을 기대할 수 있으나, ΔH_c 가 낮아서 가교정도가 상대적으로 낮아서 기계적 물성 측면에서는 다소 하락이 예상된다. 그러나 CNSL과 CFR이 천연에서 저렴하게 얻을 수 있고, 향후 환경규제가 더 강화될 경우 에폭시 수지의 경화제로써 사용될 가능성은 있을 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 한국기계연구원(KIMM)의 위탁과제 지원에 의해 수행된 연구내용의 일부이며, 더 자세한 연구내용은 Journal of Applied Polymer Science(JAPS)에 투고될 예정이다.

참고문헌

- H. Lee, K. Neville, "Handbook of Epoxy Resin," McGraw-Hill, New York, 1967, p.1.
- R. S. Bauer, Epoxy Resin Chemistry, *Advances in Chemistry Series*, No. 114, American Chemical Society, Washington, DC, 1979, p.1.
- R. J. Varley, J. H. Hodgkin, D. G. Hawthorne, G. P. Simon, D. McCulloch, *Polymer*, 41, 3425 (2000).
- J. Frohlich, R. Thomonn, R. Mulhaupt, *Macromolecules*, 36, 7205 (2003).
- A. Bonnet, J. P. Pascault, H. Sautereau, *Macromolecules*, 32, 8524 (1999).
- X. Z. Song, S. X. Zhengg, J. Y. Huang, P. P. Zhu, Q. P. Guo, *J. Appl. Polym. Sci.*, 79, 598 (2001).
- C. C. Su, E. M. Woo, *Polymer*, 36, 2883 (1995).
- G. Swift, *Polymer News*, 19, 102 (1994).
- A. S. Hermann, J. Nickel, U. Riedel, *Polymer Degradation Stabilities*, 59, 251 (1998).
- S. J. Park, F. L. Jin, J. R. Lee, *Materials Science and Engineering*, A374, 109 (2004).
- P. H. Gedam and P. S. Sampathkumaran, *Progress in Organic Coating*, 14, 115 (1986).
- L. Mwaikambo, "Plant based resources for sustainable composites," PhD Thesis, University of Bath, Department of Engineering and Applied Science, 2002.
- V. Pansare, A. Kulkarni, *Journal of Indian Chemical Society*, 41, 251 (1964).
- C. Pillai, S. Prasad, P. Rohatgi, Report No. RRL/M/27/79, 1980, Materials Division, Regional Research Lab., Thiruvananthapuram, India
- S. H. Aziz, A. P. Ansell, *Composite Science and Technology*, 64, 1231 (2004).
- Product catalogue of Cardolite Corporation, Inc.
- H. E. Kissinger, *Analytical Chemistry*, 29, 1702 (1957).
- T. Ozawa, *Bulletin of Chemical Society of Japan*, 38, 1881 (1965).
- M. A. Kader and C. Nah, *Polymer*, 45, 2237 (2004).
- D. Choi, M. A. Kader, B.-H. Cho, Y.-I. Huh, C. Nah, *Journal of Applied Polymer Science*, 98, 1688 (2005).
- Y. P. Huang and E. M. Woo, *Polymer*, 43, 6795 (2002).