

## 디시아네이트 수지의 경화거동 및 열적 특성

김 대 수<sup>†</sup> · 홍 봉 택

충북대학교 화학공학과  
(1996년 10월 28일 접수)

### The Cure Behavior and Thermal Properties of Dicyanate Resin

Dae Su Kim<sup>†</sup> and Bong Taek Hong

Dept. of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea  
(Received October 28, 1996)

**요약:** 여러 가지 조성의 촉매를 함유한 디시아네이트 수지(1,1-bis(4-cyanatophenol) ethane)계의 경화거동 및 열적 특성을 조사하였다. 사용된 촉매의 함량은 nonylphenol의 경우 0~9 phr, zinc stearate의 경우 0~0.75 phr로 조절하였다. 수지의 경화반응속도를 조사하기 위하여 DSC (differential scanning calorimetry)와 FTIR (Fourier transform infrared spectrophotometer)을 이용하였다. Dynamic DSC 방법과 isothermal DSC 방법을 이용하여 경화 과정에서 발생하는 발열량을 측정하였다. 디시아네이트 수지의 cyclotrimerization에 의한 가교반응을 해석하기 위하여 자촉매 반응 메커니즘을 가정한 2차 반응속도식을 이용하였으며 반응속도식이 디시아네이트 수지의 촉매계 뿐만 아니라 비촉매계의 경화반응을 잘 설명하는 것으로 나타났다. FTIR을 이용하여 경화반응이 진행되는 동안에 나타나는 화학구조의 변화를 관찰하였다. 경화된 디시아네이트 수지의 열분해 특성을 조사하기 위하여 TGA (thermogravimetric analyzer)를 이용하였다. 촉매 함량이 증가함에 따라 디시아네이트 수지의 반응속도는 증가하였으나  $T_g$ 와 열안정성은 감소하였다.

**ABSTRACT:** The cure behavior and thermal properties of dicyanate resin systems containing various catalyst contents were investigated. The amounts of catalysts added were 0~9 phr for nonylphenol and 0~0.75 phr for zinc stearate. DSC (differential scanning calorimetry) and FTIR (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer) were used to investigate cure kinetics of the resin. Reaction exothermic heat was measured during curing reaction by dynamic DSC technique and isothermal DSC technique. A second order reaction kinetic equation considering autocatalytic reaction mechanism was used to analyze cyclotrimerization reaction of dicyanate resin, and the equation could describe well the cure kinetics of catalyzed and uncatalyzed dicyanate resin systems. The chemical structure change during curing reaction was investigated by FTIR. TGA (thermogravimetric analyzer) was used to investigate thermal degradation characteristics of the cured dicyanate resins. The reaction rate of the resin increased with increasing the catalyst content, but  $T_g$  and thermal stability decreased with increasing the catalyst content.

**Keywords:** dicyanate resin, cure kinetics, thermal property, cyanurate.

서 론

최근 열안정성, 내습성 및 전기 절연성 등이 우수한 전기·전자 재료용 고분자 재료로서 디시아네이트 수지가 관심을 끌고 있다.<sup>1</sup> 이 디시아네이트 수지는, 대표적인 열경화성 수지로 널리 사용되고 있는 에폭시 수지보다 우수한 전기적 특성과 열적 특성을 가지고 있기 때문에 최근 고강도 고분자 소재 개발, 고성능 고분자 전기·전자재료의 개발, 고내열성 접착제의 개발과 같은, 산업전반에 걸쳐 나오는 요구를 충족시킬 수 있는 열경화성 고분자 재료로 기대되고 있다. 디시아네이트 수지 및 그 화합물에 대한 관심이 이렇게 고조됨에 따라, Ciba-Geigy 등의 회사에서 bisphenol-A를 기본 골격으로 하여 합성한 여러 종류의 시아네이트 에스터 수지를 생산하기 시작하였으며 이를 이용한 열경화성 고분자 블렌드의 개발에도 많은 노력을 기울이고 있다.<sup>2-4</sup>

디시아네이트 수지는 Fig. 1에 나타낸 것과 같이 경화제를 사용하지 않아도 단순히 가열에 의해 세 개의 시아네이트기(-OCN)가 반응을 일으키는 cyclotrimerization 반응을 통해 triazine ring (cyanurate)을 만들면서 가교구조의 3차원 그물구조를 형성하는 것으로 알려져 있으며, 이 반응은 촉매로 용해성 전이 금속 양이온과 활성 수소 함유 화합물을 사용할 경

우, 보다 낮은 온도에서 경화가 신속히 진행되는 것으로 보고되고 있다.<sup>5-7</sup>

Osei-Owusu 등은<sup>7</sup> bisphenol-A를 원재료로 이용하여 합성되는 시아네이트 에스터 수지계의 경화 및 물성에 미치는 전이 금속 촉매와 지방족 알코올 촉매의 영향을 조사한 결과, 디시아네이트 수지 경화물의 유리전이온도는  $Zn^{2+}$  촉매와 알코올의 함량이 증가함에 따라 급격히 떨어짐을 알았다.  $Zn^{2+}$  촉매를 사용할 경우 촉매의 함량이 증가함에 따라  $T_g$ 가 상당히 감소하였으나  $Mn^{2+}$  이나  $Co^{2+}$  촉매를 이용하여 경화된 시료는 촉매 농도의 영향이 상대적으로 작았다.

디시아네이트 수지를 함유하는 열경화성 고분자 블렌드의 개발을 위한 연구로서 Shimp 등은<sup>8</sup> 디시아네이트/에폭시의 블렌드의 경화반응을 연구하였으며 블렌드 내부에서 일어날 수 있는 반응에 대한 세 가지 반응 생성물, 즉 디시아네이트의 trimerization에 의한 cyanurate의 형성, 디시아네이트와 에폭시의 co-reaction에 의한 oxazoline의 형성, 그리고 에폭시의 homopolymerization에 의한 polyether의 형성을 FTIR을 이용하여 확인하였다.

Gupta와 Macosko 등은<sup>9</sup> 4개의 서로 다른 전이금속 촉매를 함유한 디시아네이트 수지계와 촉매를 함유하지 않은 순수한 디시아네이트 수지계의 경화반응

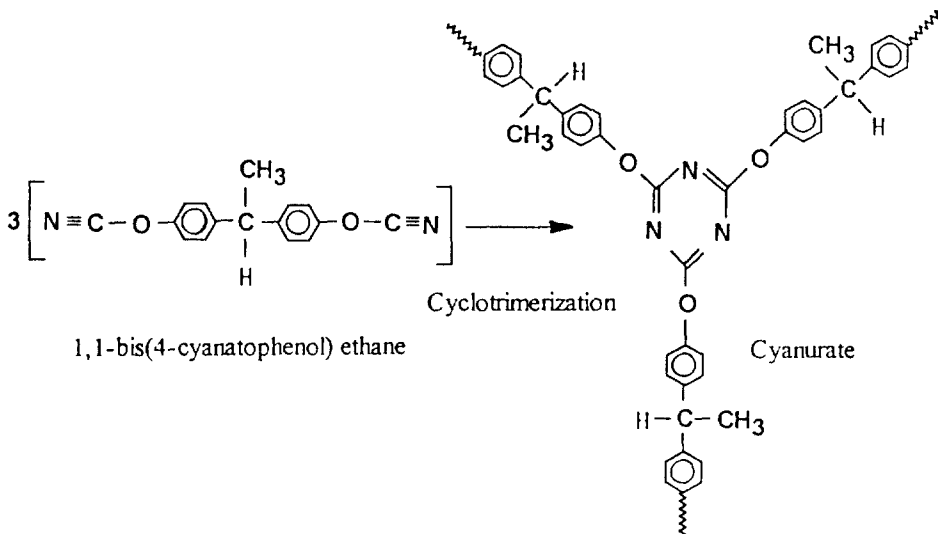


Figure 1. Curing of dicyanate resin via cyclotrimerization.

특성을  $^{13}\text{C}$  NMR과 SEC (size exclusion chromatography)로 분석하여 반응생성물이 주로 trimerization 반응에 의한 것임을 보고하였다. 또한 그들은 적은 양의 dimer나 oligomer가 부반응에 의해 형성되는 것을 알았다.  $^{13}\text{C}$  NMR을 이용하여 전환율과 수평균 중합도 (number-average degree of polymerization)를 조사하였다. 겔화점 (gel point)에서 전환율은 0.6보다 약간 높은 것으로 보고하였다.

Papathomas 등은<sup>5</sup> fluorinated bisphenol A dicyanate (6F-BADCY)와 dinonylphenol cyanate (DNPC)의 반응에 의한 triazine network의 형성을 조사하였다. 이 실험에서 6F-BADCY는 180~220 °C에서 경화하였다. DNPC의 함량이 증가함에 따라  $T_g$ 는 140~190 °C의 범위로 감소됨을 보였다. 열안정성은 DNPC가 증가함에 따라 감소하였다.

최근 Gupta 등은<sup>11</sup> 시아네이트기를 기초로 한 고분자의 합성과 그에 대한 특성을 연구하였다. 그들은 2-(4-cyanatophenyl)-2-phenylpropane (CPP)의 경화반응에 의해 cyclic triazine ring의 형성을 확인함으로써 trimerization 반응이 일어남을 알았다. 그들은 또한  $^{13}\text{C}$  NMR과 IR을 이용하여 얻은 시아네이트 수지의 전환율과  $^{13}\text{C}$  NMR과 SEC를 이용하여 얻은 수평균 분자량과 중량 평균 분자량 데이터를 이용하여 전환율과 평균 분자량과의 관계를 규명하고자 하였다.

본 연구에서 사용한 1,1-bis(4-cyanatophenol)ethane은 상온에서 점도가 약 100 cp정도인 액체로 존재하여 가공성이 용이한 장점을 갖고 있다. 그러나 경화과정에서 이러한 디시아네이트 수지는 촉매를 사용하지 않을 경우 완전전환을 위해 적어도 250 °C 이상의 높은 경화 온도가 필요하므로 공정상 어려움이 많고 비용도 많이 든다는 단점을 가지고 있으므로 이를 극복하기 위한 촉매의 개발 및 최적 경화조건의 설정을 위한 연구가 필요하다. 본 연구에서는 촉매로 전이금속촉매와 지방족 알코올을 사용하여 각각의 촉매의 농도가 디시아네이트 수지의 경화 반응에 미치는 영향을 조사하였으며 이를 토대로 디시아네이트 수지의 경화 반응 메커니즘을 밝히고 경화 반응속도식을 정립하여 디시아네이트 수지의 가공을 위한 기본 데이터를 축적하고자 하였다. 또한 촉매의 함량변화에 따른 경화 시료의  $T_g$ 의 변화와 열안정성을 조

사하였다.

## 실 험

**시 약.** 본 연구에서는 디시아네이트 에스터 수지 단량체로서 1,1-bis(4-cyanatophenol)ethane (AroCy L-10, Hi-Tek Polymers)을 사용하였으며 그 구조식은 Fig. 1에 나타내었다. 이 수지는 상온에서 액상으로 100 cp의 점도를 나타내며 수지이송공정 (resin transfer molding; RTM)용으로 적합한 제품이다. 촉매로는 zinc stearate (송원산업)와 nonylphenol (Aldrich Chemical Co.)을 사용하였다.

**열분석 실험.** 디시아네이트 수지의 열경화 특성을 분석하기 위하여 DuPont 910 DSC (differential scanning calorimetry)와 DuPont 99 TA (thermal analyzer)를 이용하였다. 약 10 mg의 시료를 액체시료용 stainless sample pan에 담고 밀봉하여 DSC cell 내부에 위치시킨 후 실험하였다. 일정한 환경 하에서 실험을 진행시키기 위하여 실험이 진행되는 동안 DSC cell 내부로 질소가스를 40 cc/min의 유량으로 계속 purge시켰다. Nonylphenol의 함량은 0~9 phr, zinc stearate의 함량은 0~0.75 phr로 변화시키면서 만든 여러 가지 디시아네이트 수지 시료에 대해 각각 열분석 실험을 수행하였다. Dynamic DSC method (승온 실험법)에 의한 열분석 실험은 상온에서부터 400 °C까지의 온도범위에서 2, 5, 10, 20 °C/min의 가열속도에 대해 각각 진행하였다. Isothermal DSC 방법에 의한 등온경화 실험은 150, 175, 200 °C에 대해 진행하였다. 경화된 시료의  $T_g$ 는 10 °C/min으로 가열하면서 측정하였다.

경화된 시료의 열안정성을 알아보기 위하여 DuPont 951 TGA (thermogravimetric analyzer)를 이용하였다. 완전히 경화된 소량의 시료를 sample holder에 위치시킨 후 상온에서부터 650 °C까지의 온도 범위에서 10 °C/min으로 가열하면서 온도상승에 따른 중량의 감소를 측정하였다. DSC 실험의 경우와 마찬가지로 질소가스를 40 cc/min의 유속으로 TGA cell 내부로 purge시키면서 실험하였다.

FTIR. 디시아네이트 수지의 경화반응이 진행되는 동안 나타나는 화학적 구조의 변화를 살펴보기 위하여 Bomem MB100 Fourier transform infrared

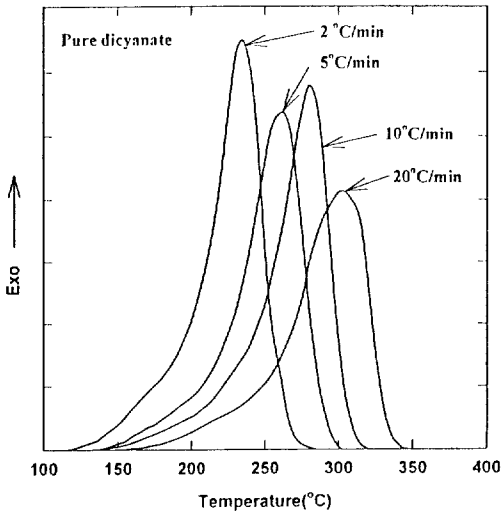


Figure 2. Dynamic DSC thermograms of pure dicyanate for various scanning rates.

(FTIR) spectrophotometer를 이용하였다. NaCl disc의 한쪽 표면에 소량의 시료를 얇게 도포한 다음 경화온도를 200 °C로 일정하게 유지한 상태에서 10 분 간격으로 FTIR peak를 얻었다. Wavenumber가 4000-400 cm<sup>-1</sup>인 IR (infrared) 영역에 대해서 실험하였다.

결과 및 고찰

Fig. 2는 촉매를 포함하지 않는 순수한 디시아네이트 수지에 대한 dynamic DSC thermogram을 2~20 °C/min의 가열속도에 대해 나타내고 있다. 가열속도가 2 °C/min에서는 약 235 °C에서 최대 발열을 보이지만 20 °C/min에서는 약 302.5 °C에서 최대 발열을 보인다. 이와 같이 가열속도가 느릴수록 낮은 온도영역에서 경화반응이 주로 진행됨을 알 수 있다. 가열속도가 아주 느릴 경우 일부 열경화성 수지의 경우에는 유리화 (vitrification) 현상이 관측되는데, 한 가지 예로 Kim 등은<sup>12</sup> 아민에 의해 경화되는 이관능성 에폭시 수지에 대해서 1 °C/min의 가열속도로 dynamic DSC 실험을 진행한 결과 유리화 현상의 증거인 bimodal thermogram을 얻었다. 그렇지만 승온실험의 경우 가열속도에 관계없이 모두 반응이 완료되므로 디시아네이트 수지의 경화반응에 대한 총

반응발열량 (약 730 J/g)은 가열속도에 관계없이 거의 일정하게 관측되었다.

일반적으로 대부분의 화학반응은 반응열의 발생이 수반되며 반응열의 발생이 정지되면 반응이 완료된 것으로 볼 수 있다. 그러므로 반응열의 발생과 전환율의 증가는 직접적으로 비례하며 승온경화 과정에서 각각의 온도에서의 반응속도 dX/dT는 발열속도 dH/dT에 비례한다고 가정할 수 있다.<sup>12</sup> 이 때, 임의 온도 T까지의 전환율 X는 반응 완료시까지 발생한 총발열량 ΔH<sub>rxn</sub>에 대한 임의의 온도 T까지의 발열량 ΔH<sub>T</sub>의 비 (ratio)로서 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$X = \frac{\Delta H_T}{\Delta H_{rxn}} \tag{1}$$

위의 (1)식과 Fig. 2의 dynamic DSC 실험 데이터를 이용하여 승온반응에 대하여 각각의 온도에서의 전환율을 구할 수 있으며 이 전환율 데이터를 이용하여 적절히 설정된 반응속도식의 reaction kinetic parameter를 least square method를 이용한 best fitting 방법에 의해 결정할 수 있다.

시아네이트 수지의 cyclotrimerization에 의한 경화반응 메커니즘을 정확히 해석하기 위해서 적절한 형태의 반응속도식의 정립이 필요하다. Macosko 등은<sup>9</sup> <sup>13</sup>C NMR과 SEC를 이용하여 순수한 디시아네이트 수지의 반응속도론을 연구하였으며, 그 결과 단순히 n차 반응 형태의 반응속도식으로는 해석이 불가능하며 자촉매 반응 메커니즘을 고려한 반응속도식을 이용해야 할 것으로 보고하였다. 그들의 연구에 의하면, 시아네이트 수지의 등온 경화반응에 대해 <sup>13</sup>C NMR과 SEC를 이용하여 얻은 전환율이 시간의 진행에 따라서 S자 형태를 나타내고 있으며, 이것은 자촉매 반응임을 나타내는 한 가지 증거라고 볼 수 있다. Bauer 등은<sup>13</sup> 100% 순수한 시아네이트 수지는 근본적으로 cyclotrimerization이 일어나지 않으며 활성수소를 함유하고 있는 물질, 예를 들면 알코올 (-OH)과 같은 물질을 촉매로 이용해야만 cyclotrimerization이 가능하다고 결론지었으며, 이를 토대로 phenol을 촉매로 이용한 시아네이트 수지의 반응 메커니즘에 대한 연구를 통해 자촉매 반응 메커니즘이 시아네이트 수지의 cyclotrimerization을 해석하기에

적합하다고 보고하였다. Lee는<sup>14</sup> 촉매가 포함되지 않은 시아네이트 수지의 경화반응을 해석하기 위하여 Bauer가 제안한 반응 메커니즘을 고려하는 자촉매 반응속도식을 유도하였으며 반응 중 나타날 수 있는 유리화(vitrification) 현상을 설명하기 위하여 전환율의 증가에 따른 유리전이온도의 변화가 반영될 수 있는 항을 WLF식의 형태로 반응속도식에 포함하였다. Lee는 반응속도 데이터를 얻기 위하여 isothermal DSC 방법을 이용하였는데 등은 경화반응 중 시간에 따른 발열 peak가 종과 같은 모양을 하고 있어 자촉매 반응 메커니즘에 의해 경화반응이 진행됨을 알 수 있었다.

본 연구에서는 150, 175, 그리고 200 °C의 세 가지 온도에 대해 isothermal DSC 방법으로 등온경화 실험을 진행하였으며 Fig. 3에 isothermal DSC thermogram이 각각 나타나 있다. 각각의 thermogram을 보면 경화 시간의 증가에 따라 반응열의 발생속도가 증가하다가 감소하는 종과 같은 모양을 하고 있으며 이로부터 자촉매 반응 메커니즘에 의해 cyclotrimerization 반응이 진행됨을 알 수 있다.

이러한 연구결과를 바탕으로 본 연구에서는 자촉매 반응 메커니즘이 고려된 반응속도식을 이용하 ; 시아네이트 수지의 경화반응속도를 해석하고자 하였다. Fig. 2에 나타난 것과 같은 dynamic DSC thermogram으로부터 얻을 수 있는 반응속도 데이터인, 온도에 대한 전환율 데이터를 곧 바로 이용할 수 있도록 반응속도식을 정리하여 나타내면 다음과 같다.

$$\frac{dX}{dT} = \frac{1}{S_r} (k_1 + k_2 X^n) (1-X)^{2-n} \quad (2)$$

$$k_1 = k_{10} \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) \quad (3)$$

$$k_2 = k_{20} \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right) \quad (4)$$

$$S_r = \frac{dT}{dt} \quad (5)$$

여기서  $X$ 는 전환율,  $k_1$ 과  $k_2$ 는 반응속도상수,  $k_{10}$ 과

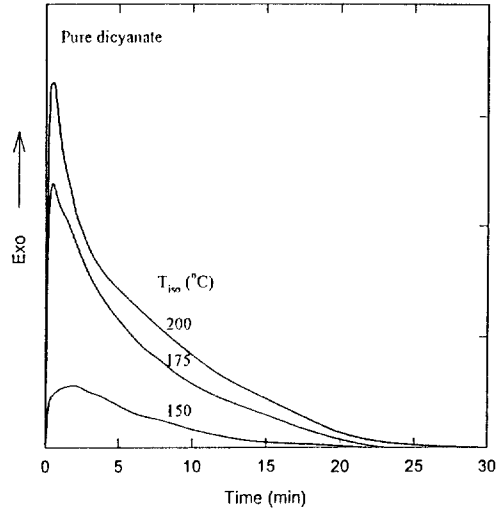


Figure 3. Isothermal DSC thermograms of pure dicyanate for various isothermal curing temperatures.

$k_{20}$ 은 frequency factor,  $E_1$ 과  $E_2$ 는 활성화 에너지,  $R$ 은 이상기체상수 그리고  $S_r$ 은 승온속도를 각각 나타낸다. 전체 반응차수는 2차로 고정하였으며  $n$ 은 자촉매 반응에 대한 반응차수를 나타낸다. 위의 (2) 식과 유사한 형태의 식을 사용한 Lee에 의하면 전체 반응차수는 best fitting 과정을 통해 1.8정도로 나타났으며, Chen은<sup>15</sup> 간단한 2차 Arrhenius 반응 속도식을 이용하여 시아네이트 수지의 경화반응을 해석하고자 하였다. Chen은 유리화 현상을 고려하기 위하여 반응온도가 유리전이온도보다 낮은 영역과 높은 영역으로 구분하여 두 개의 반응속도식을 사용하기도 하였다. 위의 (2)식과 같은 자촉매 반응속도식은 일반적으로 에폭시 수지의 경화반응을 해석하기 위하여 널리 이용되고 있다.<sup>12,16</sup>

Fig. 4는 순수한 디시아네이트 수지의 dynamic DSC 실험을 통해 얻은 thermogram으로부터, (1) 식을 이용하여 계산한 전환율의 변화를 여러 가지 symbol (points)을 이용하여 다양한 가열속도에 대해서 나타내고 있다. Symbol로 표시된 실험 데이터를 가장 잘 맞출 수 있도록 (2)식의 reaction kinetic parameter를 결정하기 위하여 Marquardt에 의한 다변수 비선형 회귀법(multivariable nonlinear regression method)과 4차 Runge-Kutta 적분법을 이용하였다.<sup>17</sup> 이렇게 해서 얻은 반응속도식을 이용하

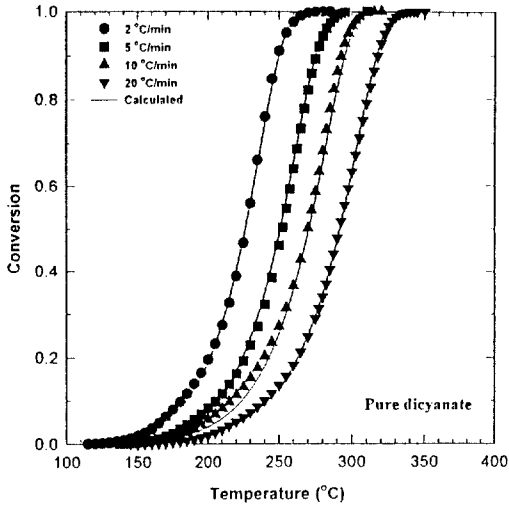


Figure 4. Comparison of conversion changes measured from DSC (points) and calculated from the kinetic equation (lines) at various heating rates for neat dicyanate.

여 계산한 전환율이 Fig. 4에 실선으로 나타나 있으며, 반응 전 부분을 통하여 실험치와 계산치가 비교적 잘 일치함을 보여 주고 있다. Fig. 4의 결과로부터 2 차 자촉매 반응 메커니즘이 순수한 디시아네이트 수지

의 경화반응을 잘 설명할 수 있음을 알 수 있다. 회귀법을 통해 결정된 반응속도식의 여러 reaction kinetic parameter들은 Table 1에 정리되어 있다.

Fig. 5는 순수한 디시아네이트 수지의 등온경화 과정에서 나타나는 화학구조의 변화를 FTIR로 조사하여 경화 시간의 진행에 따라 나타내고 있다. 그림에 나타난 것과 같이 200 °C에서 등온 경화반응이 진행됨에 따라 시아네이트기 (-OCN)에 해당하는 2230 ~ 2280  $\text{cm}^{-1}$ 의 peak는 작아지고 triazine ring에 해당하는 1560  $\text{cm}^{-1}$  부근의 peak는 커지는 것을 알 수 있다. 약 60분이 경과한 후에는 시아네이트기의 peak가 거의 없어진 것으로 보아 반응이 거의 완료

Table 1. Values of Reaction Kinetic Parameters for the Dicyanate Systems with Various Catalyst Contents

composition	$k_{10}$	$k_{20}$	$E_1$ (cal/mol)	$E_2$ (cal/mol)	n
pure dicyanate	$7.56 \times 10^5$	$4.66 \times 10^9$	$1.66 \times 10^4$	$2.31 \times 10^4$	1.148
nonylphenol 3 phr	$5.39 \times 10^5$	$7.62 \times 10^8$	$1.60 \times 10^4$	$2.36 \times 10^4$	1.148
nonylphenol 5 phr	$1.81 \times 10^4$	$9.16 \times 10^4$	$1.30 \times 10^4$	$1.31 \times 10^4$	1.148
nonylphenol 5 phr + 0.25 phr Zn(St) <sub>2</sub>	$3.79 \times 10^5$	$2.36 \times 10^5$	$1.30 \times 10^4$	$1.17 \times 10^4$	1.148

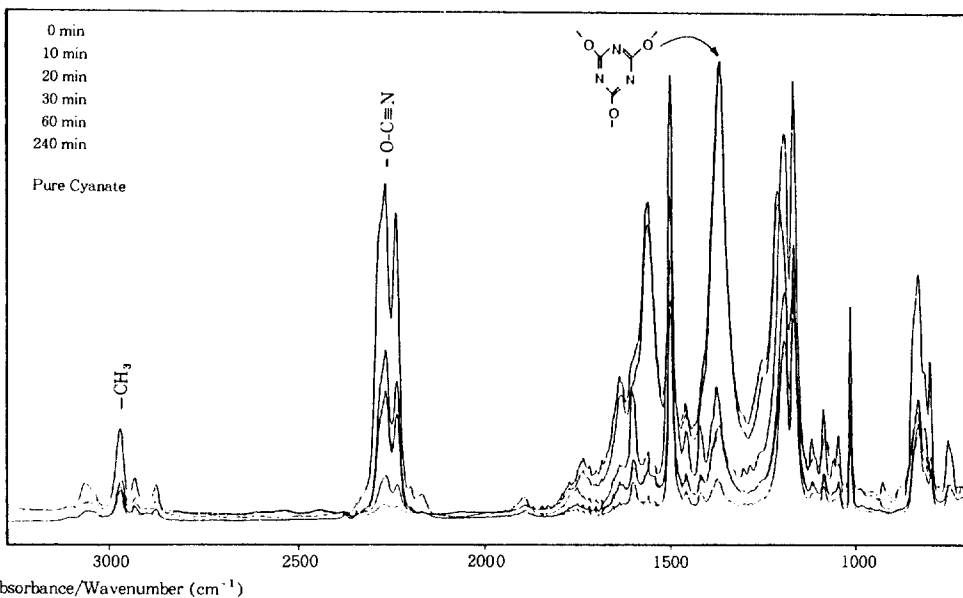
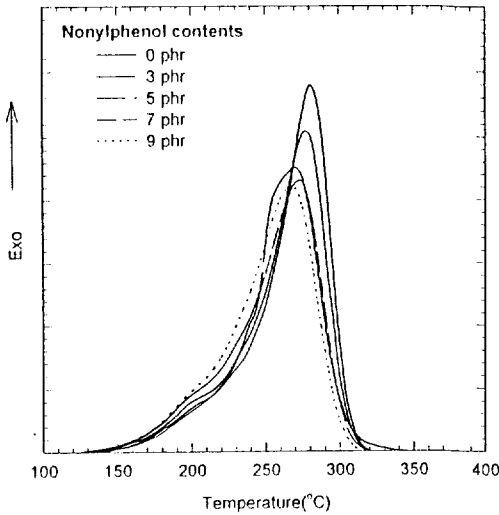


Figure 5. FTIR spectra of pure dicyanate at different curing times. Isothermal curing temperature was 200 °C.

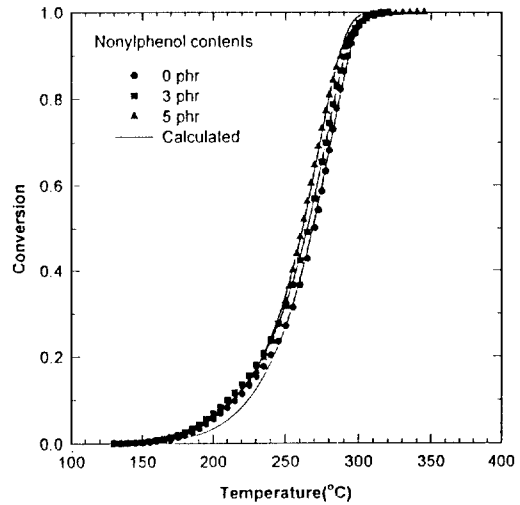


**Figure 6.** Dynamic DSC thermograms of dicyanate system containing various nonylphenol contents.

되었음을 알 수 있다. 촉매가 포함된 수지계의 경우에도 반응속도만 빨라질 뿐 관능기의 변화과정은 동일한 것으로 관측되었다.

Fig. 6은 nonylphenol의 함량에 따른 디시아네이트 수지의 dynamic DSC thermogram을 나타내고 있다. Nonylphenol의 함량이 3, 5, 7, 9 phr로 증가함에 따라 thermogram이 전체적으로 점차 낮은 온도 영역으로 이동하다가 5 phr 이상에서는 거의 변화가 없어짐을 알 수 있다. Nonylphenol의 함량이 증가함에 따라 반응속도가 증가되지만 nonylphenol의 함량이 5 phr 이상이 되면 반응속도가 거의 일정해지는 것으로 보아 nonylphenol의 촉매로서의 포화농도는 약 5 phr인 것으로 사료된다.

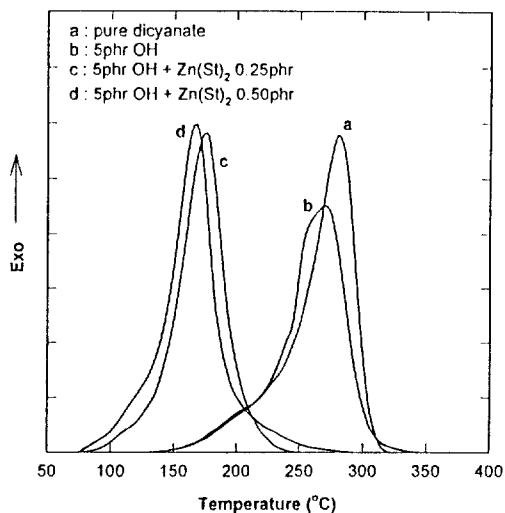
Fig. 7은 Fig. 6의 데이터를 이용하여 계산한 전환율 (points)과 회귀법에 의해서 결정된 반응속도식으로부터 계산한 전환율 (lines)을 nonylphenol의 조성이 0, 3, 5 phr인 경우에 대해 나타내고 있다. 순수한 디시아네이트 수지의 경우와 비교해 볼 때 nonylphenol의 함량이 5 phr인 경우 온도의 증가에 대한 전환율 곡선이 약 15 °C 정도 낮은 온도 영역으로 이동했음을 알 수 있다. Nonylphenol이 첨가된 디시아네이트 수지계의 경화반응 역시 2차 자촉매 반응 메커니즘으로 잘 설명이 될 수 있음을 Fig. 7의 결과로부터 알 수 있다. Nonylphenol이 첨가된 디시아네이트



**Figure 7.** Comparison of conversion changes measured from DSC (points) and calculated from the kinetic equation (lines) for the dicyanate systems with various nonylphenol contents.

트 수지계의 반응 속도식 parameter들은 조성에 따라서 Table 1에 정리되어 있다. 촉매의 양이 증가함에 따라 전체반응 메커니즘이 바뀌는 것은 아니므로 반응차수를 나타내는 n은 순수한 디시아네이트 수지에 대해 얻은 값으로 고정하고 반응속도상수항에 nonylphenol의 영향이 고려되도록 하였다. Nonylphenol의 함량이 증가함에 따라 frequency factor ( $k_{10}$ ,  $k_{20}$ )와 활성화 에너지 ( $E_1$ ,  $E_2$ )의 값이 약간 감소하는 것을 알 수 있다.

조촉매이면서 분산제로 사용되는 nonylphenol의 함량을 5 phr로 고정하고 전이 금속 촉매인 zinc stearate의 함량을 변화시키면서 얻은 dynamic DSC thermogram이 Fig. 8에 나타나 있다. 주촉매와 조촉매가 반응속도에 어떠한 영향을 미치는가를 상대적으로 비교하기 위하여 조촉매인 nonylphenol만을 함유한 디시아네이트 수지계의 thermogram도 같이 나타내었다. DSC thermogram b와 c를 비교해 보면 zinc stearate가 소량 첨가됨에 따라 반응속도가 급격히 빨라지는 것을 알 수 있다. Zinc stearate의 함량이 0.25 phr인 경우에 비해 0.50 phr인 경우, 촉매의 함량이 두 배 증가했음에도 불구하고 반응속도가 아주 약간 더 증가하는 것으로 보아 0.25 phr의 촉매 함량이 거의 포화농도인 것으로 사료된다. 이로부터

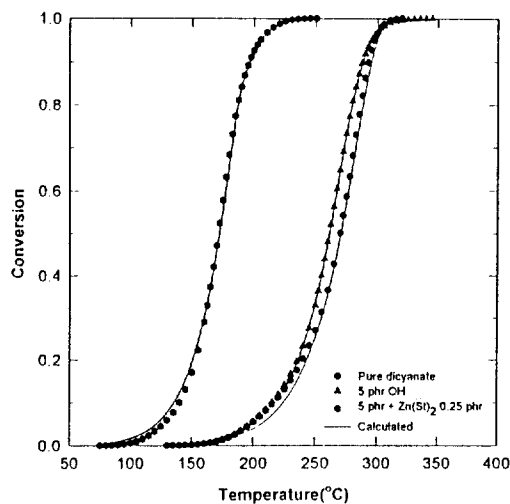


**Figure 8.** DSC thermograms for catalyzed/uncatalyzed dicyanate systems.

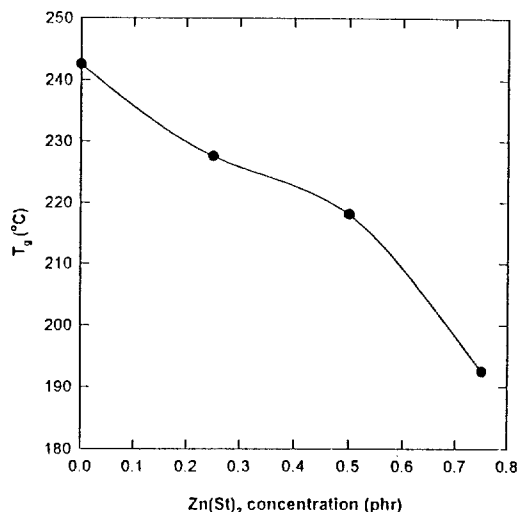
촉매를 사용하지 않은 순수한 디시아네이트 수지보다 전이 금속 촉매와 조촉매를 함께 첨가한 수지는 매우 낮은 온도에서 반응이 진행됨을 알 수 있으며, 결과적으로 에폭시 수지와 같은 범용 열경화성 수지를 경화하기 위해서 일반적으로 사용되는 경화 온도범위인 200 °C 이하의 영역에서 디시아네이트 수지의 가공이 가능함을 알 수 있다.

Fig. 9는 Fig. 8의 DSC thermogram으로부터 계산한 전환율 (points)과 이 전환율 데이터를 가장 잘 맞출 수 있도록 회귀법을 통해 (2)식의 reaction kinetic parameter를 결정한 후 이 반응속도식을 이용하여 계산된 전환율 (lines)을 비촉매계와 촉매계에 대해서 비교하여 나타내고 있다. Fig. 4 및 Fig. 7의 결과와 마찬가지로 본 연구에서 가정한 (2)식의 반응속도식이 전이금속 촉매를 함유하고 있는 디시아네이트 수지의 경화반응도 잘 해석하고 있음을 알 수 있다. 전이금속 촉매를 함유한 디시아네이트계에 대한 반응속도 parameter들도 역시 Table 1에 정리되어 있으며 촉매의 역할이 증가되어 반응속도가 증가됨에 따라 반응 활성화에너지 ( $E_1$ ,  $E_2$ )는 감소함을 알 수 있다.

Fig. 10은 디시아네이트 수지 비촉매계 및 nonyl-phenol의 함량을 5 phr로 고정하고 zinc stearate의 함량을 변화시킨 여러 수지계에 대하여 완전히 경화



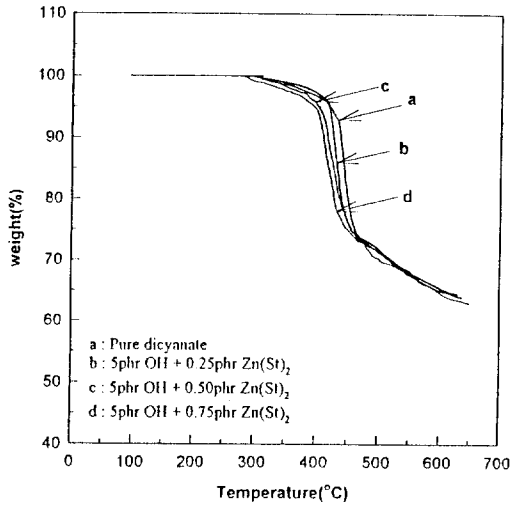
**Figure 9.** Comparison of conversion changes measured from DSC (points) and calculated from the kinetic equation (lines) for the dicyanate systems with various catalyst contents.



**Figure 10.** Glass transition temperature of the dicyanate systems with various catalyst contents.

된 시료의  $T_g$ 를 각각 나타내고 있다. 순수한 디시아네이트 수지의  $T_g$ 는 242.5 °C로 나타났으며, zinc stearate의 함량이 0.25 phr일 경우에는 227.5 °C, 0.50 phr일 경우에는 218 °C, 그리고 0.75 phr일 경우에는 192 °C로 나타나 zinc stearate의 함량이 증가함에 따라 경화된 디시아네이트 수지의  $T_g$ 가 낮아





**Figure 11.** Weight decrease with increasing temperature for the dicyanate systems with various catalyst concentrations.

짐을 알 수 있다. 이러한 이유는 nonylphenol 자체도 저분자이고 zinc stearate도 분자량이 낮은 저분자로서 디시아네이트 수지가 완전히 경화된 이후에도 수지 내부에 잔류하게 되어 일종의 가소제 (plasticizer) 역할을 하기 때문인 것으로 사료된다. 물론 경화 중에 아주 적은 양의 dimer나 oligomer가 부반응에 의해 생성되지만 그 양이 촉매의 양과는 거의 무관한 것으로 보고되고<sup>9</sup> 있으므로 촉매의 양에 따른  $T_g$ 의 변화에 미치는 영향은 아주 작은 것으로 보인다. 그렇지만 반응속도가 빨라짐에 따라 상대적으로 불완전한 가교구조가 형성되어 이로 인해  $T_g$ 가 감소하는 효과는 본 연구의 결과에서도 일부 나타나는 것으로 사료된다.

Fig. 11은 완전히 경화된 여러 가지 디시아네이트 수지계의 열에 의한 중량의 감소를 온도의 증가에 따라 나타내고 있다. 촉매의 함량이 증가함에 따라 열 분해가 낮은 온도에서 시작되고 있어 Fig. 10의 유리전이온도 결과에서와 마찬가지로 촉매의 함량이 증가함에 따라 디시아네이트 수지의 열안정성이 떨어짐을 알 수 있다. Zinc stearate의 함량이 0.50 phr 이하에서는 300 °C 이상까지 질량의 변화를 보이지 않았으나 0.75 phr의 zinc stearate를 함유한 시료에서는 약 280 °C에서 질량감소가 시작됨을 알 수 있다. 질량손실이 10%에 이르는 온도를 순수한 디시아네이

트, nonylphenol 5 phr + zinc stearate 0.25 phr, nonylphenol 5 phr + zinc stearate 0.50 phr, 그리고 nonylphenol 5 phr + zinc stearate 0.75 phr인 수지계에 대해서 살펴보면 각각 437.5, 426, 417, 410 °C 정도임을 알 수 있다. 순수한 디시아네이트 수지보다 촉매를 함유한 system에서 열 안정성이 감소하는 이유는 촉매로 사용된 저분자량의 nonylphenol과 zinc stearate가 경화된 디시아네이트 수지 내부에 그대로 잔류하고 있다가 열에 의해 먼저 분해되기 때문인 것으로 생각된다. 여러 가지 시료의 유리전이온도와 열에 의한 중량감소를 고려해 볼 때, 디시아네이트 수지의 열안정성 감소를 최소화하는 범위 내에서 반응속도를 극대화하기 위하여 사용되는 촉매의 양은 nonylphenol의 경우 5 phr 이내, zinc stearate의 경우 0.25 phr 이내로 제한하는 것이 바람직하다고 볼 수 있다.

## 결 론

촉매의 함량이 다른 여러 디시아네이트 수지계의 경화거동을 주로 dynamic DSC 방법과 isothermal DSC 방법을 이용하여 조사하였으며 FTIR을 이용하여 경화 중 화학구조의 변화도 관측하였다. DSC 실험에 의해 얻은 전환율 데이터를 이용하여 디시아네이트 수지계의 반응속도론을 분석한 결과 디시아네이트 수지의 cyclotrimerization 반응속도는 자촉매 반응 메커니즘이 고려된 2차 반응속도식에 의해 잘 해석될 수 있었다. 반응속도식의 reaction kinetic parameter들은 DSC 전환율 데이터를 이용한 best fitting 방법에 의해 결정되었다. 디시아네이트 수지의 반응속도에 미치는 조촉매인 nonylphenol의 영향은 작았지만 주촉매인 zinc stearate의 영향은 큰 것으로 나타났다. 촉매로서의 포화농도는 nonylphenol의 경우 5 phr, zinc stearate의 경우 0.25 phr 정도인 것으로 나타났다. 촉매의 함량이 증가함에 따라  $T_g$ 는 감소하게 되며 zinc stearate의 경우 0.5 phr을 초과하게 되면  $T_g$ 가 200 °C 이하로 급격히 떨어짐을 알 수 있었다. 경화된 디시아네이트 수지의 열에 의한 중량감소를 TGA로 측정된 결과 열안정성은 촉매의 함량이 증가함에 따라 점차적으로 낮아지는 것을 알 수 있었다. 디시아네이트 수지의 반응속도에 의한 가

공성과 경화된 시료의 열안정성을 고려해 볼 때 촉매의 함량은 nonylphenol의 경우 5 phr, zinc stearate의 경우 0.25 phr 이하로 조절하는 것이 바람직한 것으로 나타났다.

감사의 글: 이 논문은 1996년도 한국과학재단 연구비 지원 (과제번호: 961-1102-014-1)에 의해 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. G. W. Bogan, M. E. Lassy, G. A. Monnerat, and E. F. Woo, *SAMPE J.*, **24**, 45 (1988).
2. D. A. Shimp, J. R. Christenson, and S. F. Ising, "AroCy Cyanates Ester Resins-Chemistry, Properties and Applications", Rhone-Poulenc Publication, 1991.
3. D. A. Shimp, "Engineering Plastics" in "Engineered Material Handbook", J. N. Epel *et al.* eds., vol. 2, p. 232, ASM international, and 1989.
4. D. A. Shimp, S. J. Ising, and J. R. Christenson, *SPE/Case-Western Conference on High Temperature Polymers*, Oct., 2 (1989).
5. K. I. Parathomas and D. W. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1267 (1992).
6. R. F. Cozzens and P. Walter, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 601 (1987).
7. A. Osei-Owusu and G. C. Martin, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 1604 (1991).
8. D. A. Shimp, F. A. Hudock, and S. J. Ising, *33rd International SAMPE Symposium*, 1988.
9. A. M. Gupta and C. W. Macosko, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **45**, 105 (1991).
10. K. I. Papathomas and D. W. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1267 (1992).
11. A. M. Gupta and C. W. Macosko, *Macromolecules*, **26**, 2455 (1993).
12. D. S. Kim and S. C. Kim, *Polym. Eng. Sci.*, **34**(8), 625 (1994).
13. M. Bauer, J. Bauer, and G. Kuhn, *Acta Polymerica*, **37**, 715 (1986).
14. B. K. Lee, "Synthesis and Characterization of Bisphenol-A dicyanate/Polyetherimide semi-IPN", PhD thesis, KAIST, 1995.
15. Y. T. Chen, "Resin Transfer Molding of Liquid Dicyanate: Chemorheology, Molding Experiments, and Wetting Visualization", PhD Thesis, Univ. of Minnesota, 1993.
16. S. Sourour and M. R. Kamal, *Thermochim Acta*, **14**, 41 (1976).
17. J. L. Kuester and J. M. Mize, "Optimization Techniques with FORTRAN", McGraw-Hill, New York, 1973.