

에폭시 분체도료의 경화제 종류에 따른 반응속도에 관한 연구

박 재 홍·신 영 조[†]

부산대학교 공과대학 고분자공학과

(1997년 5월 12일 접수)

The Study on Reaction Kinetics of Epoxy Based Powder Coating with Various Curing Agents

Jae-Hong Park and Young-Jo Shin[†]

Department of Polymer Science & Eng., Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

(Received May 12, 1997)

요약: 에폭시계 분체도료에 사용되고 있는 경화제로는 치환 dicyandiamide(Sub-DICY), 촉진 dicyandiamide(Acc-DICY), PMDA(pyromellitic dianhydride), TMA(trimellitic anhydride), phenolic curing agent(Ph.C.A.) 등이 있다. 본 연구의 목적은 5가지의 에폭시 경화제로서 에폭시 분체도료를 제조한 후 일반적으로 반응속도를 측정하기 위해 사용되고 있는 DSC, ICI cone & plate 점도측정기, gel time 측정기, Rheovibron OPAIII 등의 측정기기를 이용하여 경화제 종류에 따른 reaction kinetics를 세밀히 관찰하고 측정기기에 따른 반응속도 차이점을 비교하여 그 차이점에 대한 요인을 분석하였다.

ABSTRACT: Epoxy curing agents used in epoxy powder coating are substituted DICY(Sub-DICY), accelerated DICY(Acc-DICY), pyromellitic anhydride(PMDA), trimellitic anhydride(TMA), and phenolic curing agent(Ph.C.A.). The aim of this study was investigated reaction kinetics and cause of deviation in reaction rate measured by variable reaction rate measuring device such as DSC, ICI cone&plate viscometer, gel time tester and Rheovibron OPAIII according to various curing agents.

Keywords: sub-DICY, acc-DICY, PMDA, TMA, phenolic C.A.

서 론

에폭시계 분체도료에 사용되고 있는 경화제로는 에폭시수지와 디시안디아마이드와의 상용성을 증가시키기 위해 anilide 유도체를 도입시킨 치환 DICY(substituted dicyandiamide)와 디시안디아마이드의 느린 반응속도를 단축시키기 위해 imidazole 유도체를 혼합한 촉진 DICY(accelerated dicyandiamide)를 사용하고 산무수물 경화제로서는 사용목적에 따라 TMA(trimellitic anhydride), PMDA(pyromellitic anhydride)를 사용하고 있다. 또한 페놀수지의 단점인 기계적 물성을 보완하기 위해서 저분자량의 에폭시수지에다 과잉의 비스페놀A를 부가시켜서 수지의

양쪽 말단에 페놀 residue를 가진 phenolic 경화제가 주로 사용되고 있다.

본 연구는 상기에 언급한 5가지 에폭시 경화제로서 에폭시 분체도료를 제조한 후 DSC, ICI cone & plate, gel time tester와 강제진자형 점탄성 측정기를 이용하여 에폭시 분체도료의 경화과정의 reaction kinetics를 측정함으로써 측정원리에 따른 차이점과 그 원인에 대해서 분석하였으며 또한 각 경화제의 경화특성을 이론적으로 고찰하였다.

분체도료의 reaction kinetics를 파악하기 위해서 Bor Chardt와 Daniel은 1개의 발열반응 곡선으로 분체도료의 경화거동을 판단하는 방법으로 사용하였는데¹⁻³ 이 방법은 kinetic parameter의 정확성이 부

족하여 재현성에 문제점이 있었다. 그러나 각기 다른 계의 분체도료의 활성화 에너지나 빈도상수를 구하기 위해서 온도상승속도에 따라서 최고 발열시의 온도의 변화를 측정하는 방법이나 온도상승속도를 각기 달리 해서 실험을 한 뒤에 어떤 온도상승속도에 대해서 일정한 전환율에 도달할 때까지의 온도의존성을 분석하는 방법은^{4,5} 상당히 신뢰성이 있는 결과를 제공해준다.

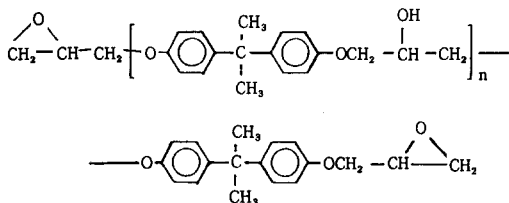
DSC는 열에 의해서 분체도료의 경화거동을 관찰하지만 강체진자형 점탄성 측정기는 열과 진자의 진동에 의해 경화과정을 분석하는데 가교구조의 거동은 가교구조에 대한 응력의 크기, 즉 진동의 주기를 측정하고 대수감쇄율(log damp)을 측정함으로써 알 수가 있다.

강체진자형 점탄성 측정기는 실제 피도체에 도장된 에폭시 분체도료의 경화과정을 측정할 수가 있는데 피도체에 접촉하고 있는 면쪽은 분체도료의 가교반응이 일어날 때에 접촉면에서의 자유로운 점성 변화를 기대하기는 어려우나 공기와 접촉하고 있는 면은 가교반응의 전환율에 따라서 점성 변화가 쉽게 일어난다. 강체진자가 이러한 거동변화를 측정함으로써 반응속도, 가교도, 점도상승에 의한 점탄성의 변화, T_g 등의 정보를 제공해준다.

에폭시 분체도료에 가장 널리 사용되고 있는 에폭시 수지는 diglycidylether of bisphenol A(DGEBA) 수지인데 이 수지는 ECH(epichlorohydrin)과 BPA(bisphenol A)를 NaOH 존재하에서 반응시켜서 제조하는데 그 구조식은 Scheme 1과 같다.

Scheme 1에서 DGEBA수지의 구조를 보면 n 값이 1이하이면 저분자량의 액상 에폭시 수지가 되고 n 값이 1이상이면 고상 에폭시 수지가 된다.^{6,7}

DGEBA수지의 분자량은 ECH와 BPA의 몰비에 따른 축합반응에 의해 조절이 가능하고 실제로 다양한 분자량이 상품화되어 있다.

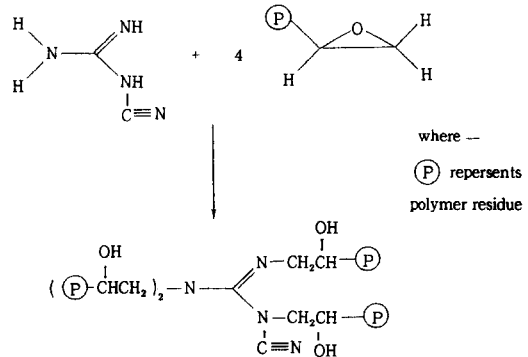


Scheme 1. The chemical structure of DGEBA resin.

DGEBA수지의 제조과정 중에는 부반응도 일어날 수 있는데 phenolic group의 secondary hydroxyl기가 ECH와 반응하여 1,3-chlorohydrin을 생성시킨다.⁸⁻¹¹ 이 물질은 dehydrochlorination이 잘 되지 않기 때문에 분자량만 증가시키고 관능성도를 떨어뜨리는 결과를 초래하게 될 뿐 아니라 결합된 염소기는 경화속도 저하, 색상변화, 전기적 특성 저하 등의 물성변화를 야기시킨다.⁸

에폭시 분체도료용 경화제로서는 치환 DICY, 촉진 DICY, PMDA, TMA, Ph.C.A. 등을 사용하고 있다. 촉진 DICY는 순수 DICY가 에폭시 수지와 반응시켰을 때 반응속도가 너무 느리기 때문에 순수한 DICY를 imidazole 유도체와 블렌드시켜서 반응속도를 증가시킨 것이다.⁸ 이 경화제는 단순히 촉진제와 DICY를 dry blend 시켰기 때문에 분체도료를 제조시에 extruder 내에서 균일하게 분산되지 않는 경우도 있어서 이로 인해 경화된 도막의 광택 및 물성저하를 초래하기도 했다. 최근에는 이러한 문제점 때문에 촉진 DICY의 입자를 아주 작은 분말상으로 공급하고 있지만 DICY가 에폭시 수지와 상용성이 좋지 않다는 단점이 있다. DICY와 에폭시 수지의 반응 메카니즘은 Scheme 2에 보여주고 있으며 아래의 치환 DICY와의 반응 메카니즘과도 같다. Imidazole과의 반응은 imidazole의 secondary amine이 반응에 참여하고 tertiary amine은 Lewis base로 작용하여 촉매역할을 한다.^{6,8}

치환 DICY는 ortho-tolylbiguanide와 같은 anilide 유도체를 DICY와 반응시켜서 DICY가 에폭시 수지와 상용성이 좋지 않은 점을 개선시켰다는 장점

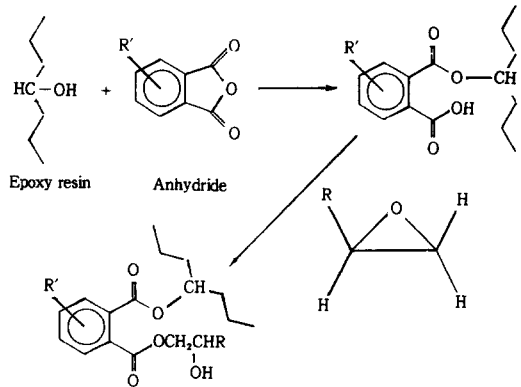


Scheme 2. Reaction of epoxy resins with dicyandiamide.

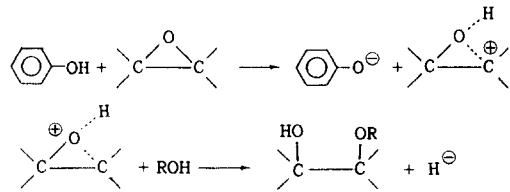
이 있다. DICY는 4개의 활성수소를 가지고 있으며 primary 또는 secondary amine으로 작용한다. Primary amine은 secondary amine보다 반응속도가 거의 2배 정도 빠르며 에폭시 group과도 반응하지만 에폭시 수지 내에 있는 hydroxyl기와도 반응을 하여서 guanylurea(-CO-NH-R)를 만들기도 한다.^{11,12} 에폭시에 대해서 아민의 비가 "1"이상일 때는 에폭시에 아민의 부가가 잘 진행되지만 에폭시에 대한 아민의 비가 "1"이하일 때는 에폭시가 아민의 활성수소가 모두 소모된 뒤는 반응중에 형성된 hydroxyl기와 반응하게 된다.^{13,14}

Gough와 Smith는 에폭시기와 아민과의 반응에 있어서 반응촉진을 위해서는 수소결합 donor의 촉진 능력과 관계가 있다고 하였으며 수소결합 donor에는 -OH, -COOH, -SO₃H, -CONH₂, -CONHR, -SO₂NH₂, -SO₂NHR 등과 같은 수소 공여기가 있다. 역으로 반응을 억제하는 수소결합 acceptor로서는 -OR(R≠H), -COOR, -SO₃R, -CONR₂, -CO, CN, -NO₂ 등이 있다.^{14,17}

산무수물로서는 TMA와 PMDA를 가장 많이 사용하는데 TMA는 분자량이 180, T_m이 164~166 °C이며 독성이 있고 대기중의 습기에 노출되면 가수분해되어 산으로 변하기 때문에 보관시 주의해야 한다. PMDA는 분자량이 218, 비중이 1.68, T_m이 286 °C이며 역시 대기중의 습기에 노출되면 가수분해되어 산으로 변한다. 에폭시 수지와 반응은 hydroxyl기와 같은 활성수소 공여기의 존재하에서 에폭시 ring이 개환되어 에스테르가 일어나면서 반응이 진행된다.^{15,16} 자세한 반응 메카니즘은 Scheme 3에 나타내었다.^{6,8} Phenolic curing agent는 fusion process 에폭시 제조법과 유사한데 저분자량의 액상 에폭시 수지에 과잉의 BPA를 첨가하여 분자량 증가 및 반응기로서 phenolic group을 도입하였는데 일반 페놀 수지와는 골격이 다른 형태의 수지이며 페놀 수지의 단점인 유연성이 약하다는 점을 개선함으로써 기계적 물성을 증가시키고 화학적 물성, 전기절연성, 내수성 등이 우수하기 때문에 특수한 용도의 경화제로서 사용하기 위해 개발된 수지이다. 에폭시 수지와 반응 메카니즘은 확실히 밝혀지지는 않았지만 페놀과 에폭시 반응 메카니즘과 거의 동일하며 옥소늄이온 중간체의 생성을 통해서 형성된 카르보늄 이온이 hydroxyl



Scheme 3. The basic reaction between an epoxy resin and an anhydride.



Scheme 4. Reaction of epoxy resin with phenolics.

기와 반응하고 이 때 생성된 proton은 또다른 에폭시기와 반응하거나 또는 페놀레이트나 알콕사이드 이온과 반응하게 된다. 자세한 반응 메카니즘은 Scheme 4에 나타내었다.^{6,8}

실 험

시약. 에폭시 수지는 국도화학 YD214C grade를 사용하였으며 에폭시 당량 875~975 g/eq, 연화점 95~105 °C, 용융점도 4000~6000 cps(150 °C)의 특성을 가지고 있다.

경화제로 촉진 DICY는 영국 Thomas Swan사의 CASAMID 780 grade를, 치환 DICY는 스위스 CIBA-Geigy사의 HT2844 grade를 각각 사용하였으며 산무수물 경화제는 미국 AMOCO사의 TMA와 독일 Huls사의 PMDA를 그대로 사용하였다. Phenolic curing agent는 국도화학의 KD410 grade로서 연화점이 73~85 °C, 활성수소 당량이 230~260인 특성을 가지고 있다.

Flow agent로서 독일 Worlee-Chemie사의

Table 1. Formulations of Epoxy Powder with Various Curing Agents

materials	[unit : gram by weight fraction]				
	Sub-DICY	Acc-DICY	PMDA	TMA	Ph.C.A.
YD 214C	1211.5	1211.5	1189.9	1178	996
HT 2844	48.5	-	-	-	-
CASAMID					
780	-	48.5	-	-	-
PMDA	-	-	70.1	-	-
KD 410	-	-	-	-	26.4
TMA	-	-	-	82	-
Resiflow					
pv88	12.6	12.6	12.6	12.6	12.6

polyacrylate copolymer인 Resiflow pv88을 첨가하였다.

경화제의 종류에 따른 에폭시 분체도료의 제조. 에폭시 분체도료의 기본적인 배합당량비는 Table 1과 같으며 각기 배합비대로 고속 혼합기에서 균일하게 혼합한 뒤 twin screw extruder(W&P ZSK-30)에 배합물을 일정하게 투입시키면서 가공온도는 100~110 °C로 한다. Extruder die에서 나오는 용융물질을 squeeze roller에 의해 판상으로 만들어서 급냉각시킨 후 chip 크기가 10 mm이내 두께가 0.2 mm이내로 조분쇄한다. 입자크기를 조절할 수 있는 공냉식 미분쇄기(Mikropul ACM3)로 조분쇄된 chip을 평균입자가 40~43 μm이 되도록 미분쇄하여 여과하면 최종 분체도료를 얻게 된다.

DSC mettler TA3000으로 반응속도상수(lnk), 활성화 에너지(E_a), 빈도상수(lnk₀), 반응열의 변화(ΔH_t), 반응차수(n), 반응개시온도(T_{oc}) 등을 분석하였으며, ICI cone & plate 점도측정기로 150 °C에서 시료양을 각각 0.1 g씩 취하여 4~5120 poise 점도측정 범위내에서 시간에 따른 점도상승을 측정하였다. DIN 55990 시험방법에 따라 독일 Maak & Schenk사의 gel time 측정기로써 180 °C에서 gel time을 측정하여 DSC에서 측정한 반응속도(lnk)와 비교하였다.

또한 강제진자형 점탄성 측정기 Rheovibron DDA-OPAⅢ로써 경화과정을 살펴보면서 DSC data와 비교 분석하였다.

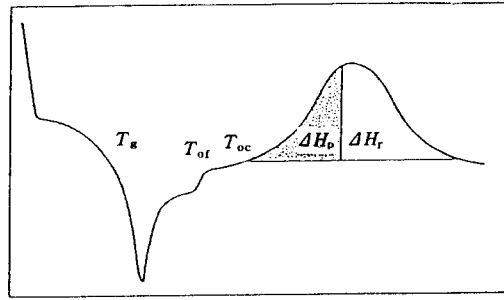


Figure 1. Typical DSC curve epoxy powder coating.

결과 및 고찰

Fig. 1은 전형적인 에폭시 분체도료의 경화과정의 kinetics를 DSC로 분석한 그림이다. 여기서 T_g는 분체도료의 유리전이온도를 나타내고 T_{of}(onset flow temperature)는 온도가 상승함에 따라 분체도료가 용융되어 흐름성이 생기면서 소지에 wetting되기 시작하는 온도를 말한다. Stachowiak는 T_{of} 때의 에폭시 분체도료의 yield stress를 측정하였는데¹⁸ 3 Pa 이하일 때 흐름성이 좋은 것으로 나타났다.

T_{oc}(Onset temperature)는 분체도료가 T_{of}를 거쳐 경화제와 개환반응이 일어나기 시작하는 온도를 의미하며 T_{oc}가 낮을수록 낮은 온도에서 반응이 진행되기 시작하므로 분체도료의 상온 저장 안정성과 관계가 된다.

DSC는 어떤 물질이 열을 흡수 또는 발산하면서 변화하는 속도가 온도에 비례한다는데 reaction kinetics의 근거를 두고 있으며 경화반응중의 시간에 따른 반응열의 변화는 아래의 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.¹⁹

$$\frac{dH_t}{dt} = - \frac{\left(\frac{\Delta H_t}{N_0}\right)dN}{dt} \quad (1)$$

N₀: 반응물의 초기 mole수

- $\frac{dN}{dt}$: 단위시간당 소요되는 반응물의 mole수

N: t시간 후에 남아있는 반응물의 mole수

ΔH_t: 반응물의 전체 반응열

전환율은 반응물의 반응열에 직접적으로 비례하므로 다음과 같은 식이 성립한다.

$$\frac{N}{N_0} = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_t} \quad (2)$$

상기식에서 t 시간까지의 전환율(conversion)을 α 라 두면

$$\alpha = \frac{\Delta H_p}{\Delta H_t} \quad (3)$$

여기서 ΔH_t 은 t 시간에서의 미반응된 반응물의 반응열, ΔH_p 는 t 시간까지의 반응열, $\Delta H_t = \Delta H_p + \Delta H_r$ 이다.

(3)식을 시간 t 에 대하여 미분하여 다음과 같이 (4)식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n \quad (4)$$

k : 반응속도상수(reaction rate constant)

n : 반응차수(reaction order)

반응속도상수의 온도의존성에 대한 Arrhenius식은 다음과 같다.

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

k_0 : 빈도상수(frequency factor)

E_a : 활성화 에너지(activation energy)

T : 절대온도(K)

(5)식을 (4)식에 대입하면 (6)식과 같고

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) (1-\alpha)^n \quad (6)$$

다시 (6)식에 Logarithm을 취하면 (7)식이 된다.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} + n \ln(1-\alpha) \quad (7)$$

또는 (3) 식을 (6)식에 대입하면 (8)식과 같이 된다.

$$\ln\left(\frac{\Delta H_p}{dt \Delta H_t}\right) = \ln k_0 - \frac{E_a}{RT} + n \ln\left(\frac{\Delta H_r}{\Delta H_t}\right) \quad (8)$$

식 (9), (10)을 보면 DSC로써 일정하게 온도상승을 함에 따라 반응열(ΔH)을 알 수 있으며 반응속도상수($\ln k$), 반응차수(n), 활성화 에너지(E_a), 빈도상수($\ln k_0$) 등의 값을 Borchardt와 Daniel은 열발산속도를 미분하므로써 계산해 내었다.^{2,20}

Prime은 Arrhenius식을 이용하여 kinetic shift factor를 아래 (9)와 (10)식으로 계산한 후 kinetic master curve를 만들어서 온도변화에 따른 반응속도를 계산하였다.²¹⁻²³

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{k_0 \exp(-E/RT_1)}{k_0 \exp(-E/RT_2)} \quad (9)$$

(9)식을 줄이면

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{t_2}{t_1} = \exp\left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right] \quad (10)$$

t_1 : 온도 T_1 에서의 반응시간

t_2 : 온도 T_2 에서의 반응시간

경화제의 종류가 각기 다름에 따라 에폭시 분체도료를 DSC에 의해 20 °C/min씩 승온시켜 가면서 reaction kinetics를 고찰하였다.

Table 2에 반응개시온도(T_{oc})를 나타내었는데 T_{oc} 는 phenolic 경화제 > 축진 DICY > 치환 DICY > TMA ≃ PMDA 순으로 나타났다. 이것은 phenolic 경화제의 연화점이 73~85 °C로 가장 낮기 때문에 연화점이 95~105 °C인 에폭시 수지와 가장 낮은 온도에서 쉽게 반응이 일어날 수 있으며 경화제의 연화점 또는 T_m 이 높아질수록 반응개시온도도 높아진다. 축진 DICY와 치환 DICY의 T_m 은 약 140 °C로 거의 같지만 축진 DICY는 imidazole 유도체인 축진제를 함유하고 있으므로 T_{oc} 가 치환 DICY보다 약 10 °C 낮아지고 산무수물인 PMDA와 TMA는 T_m 이 각각 286 °C와 165 °C로 PMDA가 T_m 이 훨씬 높지만 에폭시 수지에 있는 secondary hydroxyl기에 의해 산무수물이 에스테르화되면서 개환되는 반응 메커니즘이 동일하므로 T_{oc} 가 거의 같은 것으로 생각된다. 그

Table 2. Reaction Kinetics with Variable Epoxy Curing Agent

curing agent	Sub-DICY (HT2844)	Acc-DICY (CASAmid 780)	PMDA	TMA	phenolic C.A. (KO410)
reaction kinetics					
$T_{oc}(^{\circ}C)$	130	120	135	135	115
$E_a(KJ/mol)$	89.4	128.1	103	30.1	31.9
$\Delta H(J/g)$	83.8	79.7	52.9	40.5	47.5
$T_{peak}(^{\circ}C)$	187	156	171	211	204
$\ln k_0$	19.1	32.2	23.9	2.2	3.0
n	1.49	1.53	1.23	0.68	0.55

때의 활성화 에너지 (E_a)를 Table 2에 나타내었는데 큰 활성화 에너지를 갖는 반응은 온도에 민감하고 작은 활성화 에너지를 갖는 반응은 온도에 민감하지 못하다. 또한 큰 활성화 에너지는 큰 기울기를 가지게 되고 동일한 반응에서는 저온일 때가 고온일 때보다 온도에 민감하다. 촉진 DICY > PMDA > 치환 DICY > TMA > phenolic 경화제 순서로 활성화 에너지 크기가 감소하는 것으로 나타났다.

또한 Table 2에 각 경화제에 따른 에폭시 분체도료의 반응열을 보여주고 있는데 치환 DICY > 촉진 DICY > PMDA > phenolic 경화제 > TMA 순으로 반응열이 감소하는 것을 알 수 있으며 반응열의 크기는 에폭시 경화제의 관능기 수와 거의 비례하는 것으로 나타났다. 최대발열시의 온도를 역시 Table 2에 나타내었는데 촉진 DICY가 가장 낮은 온도에서 최고발열곡선을 나타내고 그 다음으로 PMDA, 치환 DICY, phenolic 경화제, TMA 순으로 나타났다. 이것으로 경화속도의 순서를 예측할 수가 있는데 낮은 온도에서 최고발열온도 곡선을 나타낼수록 일반적으로 반응속도가 빠르다는 것을 예측할 수가 있으며 저장성이 떨어지는 것으로 분체도료의 상온저장 안정성을 예측하는데도 도움이 된다.

빈도인자(frequency factor, $\ln k_0$)의 값은 촉진 DICY > PMDA > 치환 DICY > phenolic 경화제 > TMA의 순으로 Table 2에 그 값의 크기를 나타내고 있다. 촉진 DICY의 빈도인자는 phenolic 경화제나 TMA보다 10배 이상 크므로 반응성의 크기를 예상할 수 있으며 빈도인자는 반응의 온도에는 민감하게 영향을 미치지 않는다.

또한 Table 2에 반응차수(reaction order, n)에

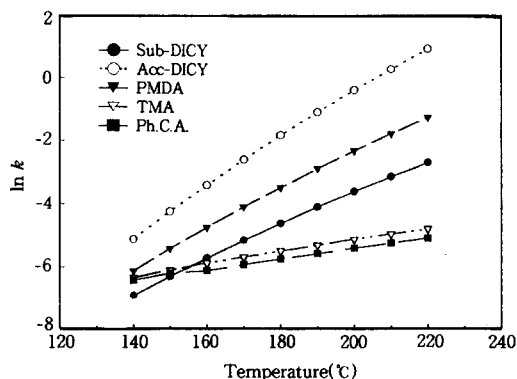


Figure 2. Reaction rate constant of epoxy powder coating with various curings agent at various temperature.

대한 값을 보여주고 있는데 반응차수가 클수록 전하율이 커지며 촉진 DICY가 치환 DICY보다 큰 값을 나타내고 있는 것은 imidazole 유도체인 촉진제가 함유되어 있기 때문으로 생각된다.

Fig. 2에는 온도변화에 따른 반응속도상수(reaction rate constant, $\ln k$)의 값을 나타내었는데 가장 낮은 온도에서 최고 발열온도 곡선을 보이는 촉진 DICY가 반응속도가 가장 빠르고 PMDA, 치환 DICY, TMA, phenolic 경화제 순으로 반응속도가 감소한다.

DSC에 의해 측정된 반응속도상수의 값을 실제 측정치와 대비하기 위하여 ICI cone & plate로 반응시간에 따른 점도상승을 측정하였으며 강제진자형 점탄성 측정기 Rheovibron DDV-OPA III로서 진동주기의 감소기울기와 damp값의 증가속도에 의한 반응속도를 예측하고 진동주기의 감소의 폭으로서 가교도를 비교하였고 gel time 측정기로써 180 °C에서 각기 다른 경화제의 에폭시 분체도료의 gel time을 측정하였다.

150 °C에서 측정된 점도상승속도를 Fig. 3에 나타내었는데 5120 poise에 도달하는 시간이 촉진 DICY < PMDA < phenolic 경화제 < 치환 DICY < TMA 순으로 나타났으며 gel time 측정기로 180 °C에서 gel time을 측정하였을 때의 결과를 Fig. 4에 나타내었는데 역시 촉진 DICY < PMDA < phenolic 경화제 < 치환 DICY < TMA 순으로 증가하였다.

Flory는 에폭시 수지의 관능기수와 경화제의 관능

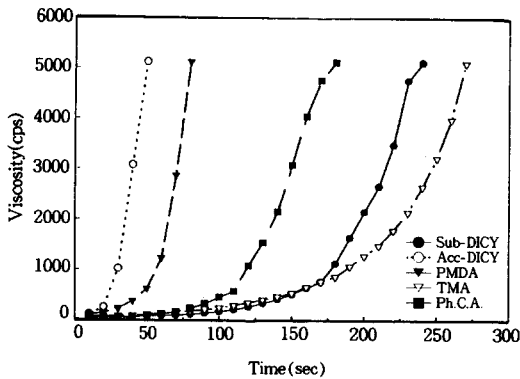


Figure 3. Viscosity increase rate of epoxy powder coating with various curing agents (ICI cone & plate, 150 °C).

기수로서 gel point에서의 전환율을 식 (11)과 같이 계산하였다.

$$\alpha_{gel} = \frac{r}{\sqrt{(f_E - 1)(f_H - 1)}} \quad (11)$$

f_E : 에폭시의 관능기수

f_H : 경화제의 관능기수

r : 에폭시 수지와 경화제의 stoichiometric ratio

(11)식에서 보면 일반적으로 에폭시 수지와 경화제는 당량비로 반응시키기 때문에 r 은 1이 된다. 그러므로 에폭시 수지와 경화제의 관능기수가 많을수록 낮은 전환율에서 gel이 된다는 것을 알 수 있다. 본 논문에서는 PMDA와 TMA 이외에 다른 경화제의 관능기수를 정확하게 알 수가 없었으므로 α_{gel} 을 계산할 수가 없었다.

강체진자형 점탄성 측정기는 주어진 경화온도에서 진동주기와 damp값을 나타내는데 진동주기는 에폭시 분체도료가 열에 의해 용융된 뒤 경화반응이 시작되면서 가교결합이 일어나면 시료가 탄성이 커지기 때문에 진동주기가 짧아지게 되며 log damp값에서의 점성은 분자량과 온도의 함수관계이고 에폭시 분체도료의 경화가 진행될수록 분자량의 증가와 더불어 점성도 커지게 된다.¹⁹

점성은 점촉하는 진동체의 진동을 멈추게 하는 작용을 하기 때문에 점성이 높게 되면 damp값이 증가하게 된다.

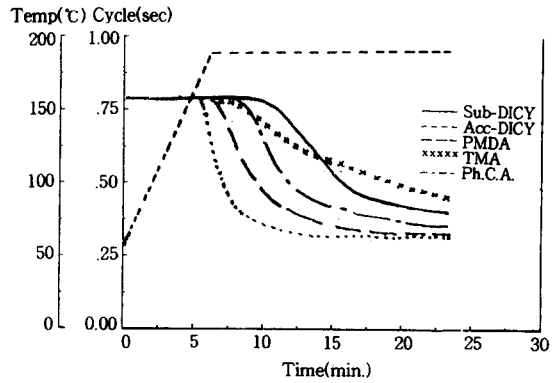


Figure 4. Change of oscillation cycle during curing process with various curing agents measured by Rheovibron DDV-OPAIII.

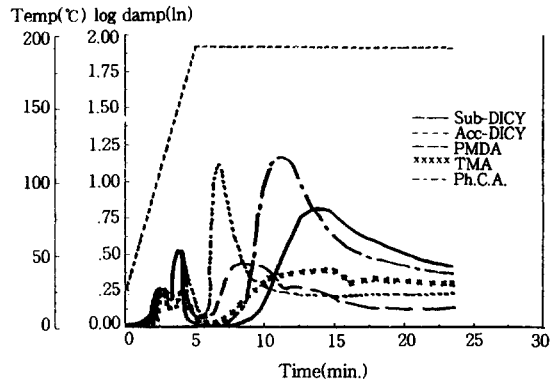


Figure 5. Change of damping during curing process with various curing agents measured by Rheovibron DDV-OPAIII.

Fig. 4와 5는 각기 다른 경화제를 사용한 에폭시 분체도료의 경화과정을 강체진자형 점탄성 측정기로 측정하여 나타내었는데 Fig. 4는 각 경화제에 따른 진동주기의 차이점을 보여주고 있고 Fig. 5는 경화시간에 따른 damp값을 나타내고 있다. 진동주기의 감소폭의 크기는 축진 DICY, PMDA, phenolic 경화제, 치환 DICY 그리고 TMA의 순으로 감소폭을 나타내고 있다.

Damp값의 상승속도는 damp값이 최대치에 도달할 때까지의 시간을 말하며 반응의 진행속도가 빠를수록 분자량의 증가가 크기 때문에 점성이 크게 되며 T_g 부근에서 점성과 탄성비가 최대의 peak를 나타내었다가 다시 감소하게 된다. 경화과정 초기 약 2~3

분 경과시 damp값 증가하다 감소하는 것은 에폭시 분체도료의 용융점을 말하며 시료가 액상일 경우에는 시료중에 함유되어 있는 휘발성분이 증발하고 고형분만 남아 있는 상태를 의미한다.

Damp값의 크기의 상승속도는 촉진 DICY가 가장 빨리 상승하고 다음으로 PMDA, phenolic 경화제, 치환 DICY, TMA 순으로 상승속도가 감소한다. 이것은 ICI cone & plate에서 측정한 반응속도와 거의 일치하는 경화거동을 보여주고 있다. 진동주기의 감소는 촉진 DICY>PMDA>phenolic 경화제>치환 DICY>TMA 순으로 나타났다. 진동주기의 감소는 기울기가 클수록 급속히 반응이 진행되는 것을 의미하고 또, 진동주기의 감소의 폭이 클수록 가교도의 크기가 큰 것을 나타내며 감소의 폭이 작을수록 가교도가 작은 것을 나타낸다. 그러므로 Fig. 4에서 보여주고 있는 감소폭 크기의 순서는 가교도의 크기순서와 일치한다.

DSC로 반응속도상수($\ln k$)를 측정한 것과 비교해 볼 때 강체진자형 점탄성 측정기, ICI cone & plate, gel time 측정기에서는 phenolic 경화제가 치환 DICY와 TMA보다 반응속도가 빠른 것으로 나타났고 DSC에서는 치환 DICY와 TMA가 phenolic 경화제보다 반응속도가 빠른 것으로 나타났다. 이것은 전자의 3가지 측정방법은 150 °C 또는 180 °C의 등온상태에서 측정을 하고 후자 DSC에서는 비등온(20 °C/분) 상태에서 측정하는 요인이 있으나 무엇보다도 가장 중요한 차이점은 전자 3가지 측정방법은 반응속도가 점도상승속도를 의미하고 가교구조의 형성속도와 분자량이 크면 클수록 점도상승속도가 크므로 이런 요소가 반응속도 결정에 큰 영향을 미치는 것으로 생각된다.

결 론

각기 다른 에폭시 경화제를 사용해서 에폭시 분체도료를 제조하여 경화시킬 때의 reaction kinetics 및 경화거동을 고찰하였을 때 다음과 같은 결론에 도달할 수가 있었다.

1. DSC를 이용하여 반응속도상수($\ln k$), 반응차수(n), 빈도상수($\ln k_0$), 활성화 에너지(E_a)를 분석하였으며 반응개시온도(T_{oc})도 알 수 있었다. 또 반응

열을 측정하여 반응의 전화율도 알 수가 있으므로 열경화성 수지의 전환율 분석에 큰 도움이 된다. 경화제의 종류에 따른 반응속도는 촉진 DICY>PMDA>치환 DICY>TMA>phenolic 경화제 순이었다.

2. ICI cone & plate로 150 °C에서 각 경화제에 따른 에폭시 분체도료의 점도상승속도를 측정함으로써 반응속도를 비교할 수 있었는데 그 순서는 촉진 DICY>PMDA>phenolic 경화제>치환 DICY>TMA 순이며 분자량의 증가에 따라서 용융점도가 증가하므로 반응속도를 비교하는데 이용할 수가 있다.

3. Gel time 측정기로 각각의 에폭시 분체도료의 반응속도를 측정하였을 때 역시 2와 같은 결과를 얻을 수 있었으며 반응속도의 단순비교를 위한 목적으로 사용이 가능하다.

4. 강체진자형 점탄성 측정기로 경화거동을 측정하였는데 log damp값의 상승속도로서 반응속도를 알 수가 있었으며 여기서 측정한 결과도 2, 3에 의한 결과와 일치한다. 여기서 중요한 사실은 DSC에서는 열의 발산속도에 따른 E_a , n , $\ln k_0$ 의 값을 구하여 반응속도상수를 계산하고 이것으로 반응속도를 평가하는데, ICI cone & plate, gel time 측정기, 강체진자형 측정기는 점도상승속도로서 반응속도를 예측하므로 전환율이 증가함에 따라 분자량이 크게 증가하는 것이 점도상승속도가 크게 된다. 그러므로, reaction kinetics를 정확하게 고찰하려면 DSC와 점도상승속도를 측정할 수 있는 측정기를 병행해서 사용하는 것이 바람직하다.

참 고 문 헌

1. Sheli, Neth, Pat., 6716630 (1969).
2. C. M. Neag, R. B. Prime, *J. Coat. Tech.*, **790**, 63 (1991).
3. M. Budnowski, *Angew. Chem.*, **80**, 851 (1968).
4. M. Budnowski, *Kunststoffe*, **80**, 641 (1965).
5. Y. Merck and J. M. Loutz, *Proceedings of Xvecongress*, AFTPV, p. 183, 1983.
6. H. Lee and Kris. Neville, "Hand Book of Epoxy Resins", McGraw Hill, 1980.
7. K. J. Saunder, "Organic Polymer Chemistry", 2nd edition, Chapman and Hall, 1988.
8. David A. Bate BSC., (Hons), "The Science of Power Coatings", SITA Technology, vol. 1, 1994.
9. J. Malinovski, *Chem. USSR*, **10**, 1918 (1940).

10. Fraenkel-Conrat and Olcott, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1420 (1944).
11. Levine, *Reaction of Dicyandiamide and Epoxy Resin*, ACS Symposium, Chicago, Sep., 1964.
12. Sauders et al, *A Mechanistic Study of Dicyandiamide-Epoxy Curig Process*, ACS Symposium, Pittsburgh, March, 1966.
13. K. Dusek, M. Bleha, and S. Lunak, *Sb. Prednasek, J. Polym. Sci., Polym. Chem., Ed.*, **15**, 2393 (1977).
14. A. M. Chayton, "Epoxy Resin Chemistry and Technology", 2nd edition, Marcel Dekker, Inc., 1988.
15. Funke & Bonoit, *Bull. Soc. Chim. France*, 1021 (1953).
16. Culvenor et al., *J. Chem. Soc.*, 278 (1949).
17. L. J. Gough and I. T. Smith, *J. Oil Colour Chemists Assoc.*, **43**, 409 (1960).
18. S. A. Stachowiabe, 7th *International Conference on Organic Coating Science and Technology*, Athenes, p. 469, 1981.
19. T. A. Misev, "Power coating Chemistry and Technology", John Willey & Sons, Ltd., 1991.
20. A. V. Tobolsky, "Properties and Structure of Polymers", Wiley, New York, 1960.
21. R. B. Prime, "Thermoset", chapter 5, in "Thermal Charaterization of Polymeric Material", E. A. Turi, Ed., p. 478, Academic Press, 1981.
22. R. B. Prime, *Proceeding of the 14th NATAS Conference*, 137 (1985).
23. J. M. Bartan, *Brit. Polym. J.*, **11**, 115 (1979).