

## 잠재성 양이온 개시제를 이용한 Cycloaliphatic/DGEBA 에폭시 블렌드계의 경화 동력학에 관한 연구

곽근호 · 박수진<sup>†</sup> · 이재락

한국화학연구소 화학소재연구단

(1998년 8월 6일 접수)

### Cure Kinetics of Cycloaliphatic/DGEBA Epoxy Blend System Initiated by Thermal Latent Catalyst

Geun-Ho Kwak, Soo-Jin Park<sup>†</sup>, and Jae-Rock Lee

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical

Technology, P.O. Box 107, Yusong, Taejeon 305-600, Korea

<sup>†</sup>e-mail : psjin@pado.kriict.re.kr

(Received August 6, 1998)

**요약:** 열 개시 능력을 지니고 있는  $SbF_6^-$  음이온을 함유한 *N*-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate (BPH)를 cycloaliphatic계 에폭시 (CAE)/diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA)계 에폭시 혼합물에 1 mol% 첨가시킨 후 경화 온도 및 혼합 조성비가 경화 반응에 미치는 영향에 대해 연구하였다. CAE/DGEBA계 에폭시 혼합물의 조성 변화는 100:0, 80:20, 60:40, 40:60, 20:80 그리고 0:100 (mol%)의 범위에서 살펴보았다. 경화 반응의 동적 열분석 결과 경화 반응 초기에는 에폭시 수지 내의 수산기와 BPH 그리고 에폭사이드와 BPH간의 complex formation 결과 저온쪽의 약한 피크를 나타내며 고온 쪽에는 3차원 가교 구조를 이루는 성장 과정에서의 발열 피크를 나타냄을 알 수 있었다. 경화 반응 기구의 등은 열분석 결과 경화 온도가 높아지고, CAE 함량이 증가할수록 경화 반응 속도가 빨라지는 것을 볼 수 있었다. Kamal-Sourour 식으로 구한 활성화 에너지는 DGEBA 함량이 증가할수록 높은 값을 나타냈는데, 이는 에폭시기와 BPH의 반응 과정에서 생성되는 수산기가 촉매로 작용해 반응을 촉진시키는 자촉매 반응에 기인하는 것으로 사료된다. Kamal-Sourour equation을 통해 반응차수, 반응상수 그리고 빈도 인자 등을 결정하였으며 이를 경화 동력학적으로 고찰하였다.

**ABSTRACT:** For the cycloaliphatic epoxy (CAE)/DGEBA epoxy blends containing 1 mol% of benzylpyrazinium hexafluoroantimonate (BPH) as a thermal latent initiator, the effects of blend composition and cure temperature on the cure kinetics was investigated by isothermal and dynamic DSC measurements. The composition of CAE/DGEBA blend was varied within 100:0, 80:20, 60:40, 40:60, 20:80 and 0:100 (mol%). Dynamic DSC thermograms revealed that the weak peaks of CAE/DGEBA blend occurred by the complex formation of the hydroxyl functional group and BPH and of the epoxide group and BPH were firstly shown in low temperature ranges. And the strong peaks considered as an exothermic reaction by the formation of three-dimensional network were consecutively shown in high temperature ranges. Isothermal DSC thermograms indicated that the cure reaction rate strongly depended on the cure temperature and the composition of CAE. The activation energies obtained from Kamal-Sourour equation were increased with the content of DGEBA, which could be resulted from the autocatalytic reaction accelerated by the hydroxyl group produced through the reaction between the epoxy and BPH. The cure kinetics were discussed in terms of the curing reaction orders, reaction constants and frequency factors determined from the Kamal-Sourour equation.

**Keywords:** cycloaliphatic epoxy, cationic thermal latent catalyst, activation energy, cure kinetics, *N*-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate.

## 서 론

에폭시 수지는 출발 물질, 경화제 그리고 첨가제의 선택 여하에 따라서 단량체에서 중합체로 가는데 많은 반응 메카니즘이 있다고 알려져 있으며 그에 따라 다양한 물성을 지니고 있다. 전기적 성질, 우수한 접착력, 기계적 강도 그리고 내약품성이 우수한 재료로서 전기 절연체, 접착제, 복합재료의 매트릭스 그리고 코팅 컴파운드 등의 용도로 주목받아 왔으며 적절한 반응기구의 선택 및 개발로 그 응용 범위를 극대화 할 수 있는 특성을 지닌다.<sup>1,2</sup>

에폭시 수지와 반응하여 3차원 가교 구조를 형성하는 경화제를 반응 기구별로 분류하면 활성 수소를 갖는 중부가 반응형과 양이온이나 음이온이 개시제로 작용하는 촉매 반응형 등이 있다. 중부가 반응형의 대표적인 예로 anhydride류와 amine류가 있는데 anhydride류는 반응성이 낮아 고온에서 장시간 경화시켜야 하므로 에너지 손실이 크며 amine류는 상온 경화 시 내열도가 낮고 산화 분위기 하에서 내산화성이 약해 제조 공정 시 환경을 오염시키며 인체에도 유해하기 때문에, 이러한 중부가형 경화제의 사용은 비용 상승, 환경 문제 등을 유발할 수 있다고 알려져 있다.<sup>3</sup>

현재 첨단 산업을 주도하고 있는 전기, 전자 및 자동차 산업계에서는 앞서 언급한 anhydride류나 amine류의 문제점들을 지양하고, 비교적 저온에서 30-120분 사이의 단시간에 경화가 진행되며, 저온이나 상온에서 가사시간 (pot life)이 6개월 이상 지속되는 잠재성 경화제를 필요로 하고 있다. 잠재성 경화제는 촉매 반응형 경화제로서 열이나 빛, 습기 그리고 압력 등에 의해 반응이 개시되도록 설계된 물질인데, 개시 단계를 제어할 수 있다는 특성을 지니고 있다. 에폭시 수지의 양이온 중합에 있어서 전형적인 잠재성 개시제로는  $PF_6^-$ ,  $SbF_6^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $BF_4^-$  등의 non-nucleophilic anion을 함유하고 있는 aromatic onium salts 등을 들 수 있다.<sup>4,5</sup> Hexafluoroantimonate를 함유하고 있는 *N*-benzylpyrazinium 염 (BPH)을 잠재성 촉매로 사용한 양이온 중합은 반응 속도가 빠르고 산소에 의한 억제 효과가 없으며 라디칼 중합으로 얻을 수 없는 에폭시, 락톤, 아세탈 등의 화합물도 중합 가능하기 때문에 다양한 구조의 고

분자를 얻을 수 있다. 특히 다른 이온성 중합의 개시제와는 달리 아세톤 등의 극성 용매에 대한 안정성이 우수하기 때문에 용매 선택성이 있다는 잇점도 가지고 있다. 또한 라디칼 경화 반응에 비해 수축 현상 (shrinkage)이 적고 독성과 유해성이 적다는 장점도 가지고 있다.<sup>3</sup>

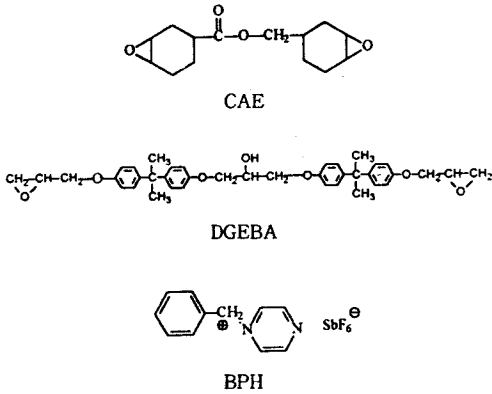
Cycloaliphatic 에폭시 (CAE)는 DGEBA (diglycidyl ether of bisphenol A)계 에폭시에 비해 낮은 점도와 빠른 경화 속도를 갖는 것으로 알려져 있으며, 유기산과 유기산 무수물과는 쉽게 반응하지만 아민과의 반응성은 떨어지는 등 DGEBA와는 상반되는 반응성을 보인다. 물질면에서도 상온에서 보다 고온 특성이 우수하여 경화 반응성을 증진시키고 고온 특성을 부여하기 위해 DGEBA계 에폭시와 블렌드하여 그 응용 범위를 넓혀 가고 있다. DGEBA와의 구조적인 차이점으로는 주사슬 내에 수산기를 함유하고 있지 않기 때문에 반응 초기 단계에서 complex formation이 약하고 방향족 고리를 가지고 있지 않다는 점을 들 수 있다.<sup>6</sup>

에폭시 수지의 반응 메카니즘과 경화 동력학에 대한 이해는 구조-물성간의 관계 규명과 올바른 경화 사이클의 설계, 그리고 구조용 접착제, 코팅 그리고 섬유 강화 복합재료의 매트릭스 등의 응용에 있어서 필수적인 요소이다. 경화 반응 연구에 많이 쓰이는 방법으로는 열분석법 (DSC),<sup>7</sup> infrared spectroscopy (IR)<sup>8</sup> 그리고 Fourier transform IR<sup>9</sup> 등이 사용된다.

따라서 본 연구에서는 광범위한 응용 범위에도 불구하고 그들 조성간의 화학, 반응 동력학, 형태학 그리고 특성간의 상호 관계에 대해서 아직까지 보고되어진 바 없는 CAE/DGEBA 블렌드 계의 경화 거동에 대해 DSC를 사용해 등은 동력학적으로 검토해 봄으로써 그들의 구조와 반응성에 대해 알아보고 블렌드계의 물리적, 기계적, 전기적 특성 및 가공성 등에 큰 영향을 미치는 경화 속도 및 경화도에 대해서도 살펴보고자 한다.

## 실 험

재 료. Cycloaliphatic계 에폭시 수지, (3,4-epoxycyclohexyl-methyl-3',4'-epoxycyclohexene



**Figure 1.** Chemical structures of CAE, DGEBA and BPH.

carboxylate, 밀도 1.17 g/cm<sup>3</sup>, 점도 409 cps, E.E.W=137 g/mol)로는 Union Carbide사의 에폭시 수지 ERL4221을 사용했으며 이관능성 DGEBA계 에폭시 수지 (밀도 1.16 g/cm<sup>3</sup>, 점도 12000 cps, E.E.W=187 g/mol)는 Ciba Geigy사의 LY556을 구입하여 사용하였다. 본 실험에서 사용한 잠재성 양이온 개시제 (BPH)는 이미 보고된 바와 같이 benzyl bromide와 pyrazine을 출발 물질로 합성하였다.<sup>10</sup> Fig. 1에 CAE과 DGEBA 그리고 잠재성 양이온 개시제인 BPH의 화학 구조를 나타내었다.

**잠재성 실험.** BPH 촉매의 본 블렌드 시스템에 대한 잠재성 여부를 알아보기 위해 문헌상에 나와있는 기존의 경화제와 가사시간을 비교하였다.<sup>11</sup> 본 시스템의 가사시간은 에폭시와 BPH를 혼합한 후 실온에서 흐름성이 있을 때까지의 시간으로 실험하였다.<sup>12</sup> 또한 경화 온도에 따른 전화량 (conversion)의 관계를 아민계, BPH, 산무수물계 경화제로 나누어 dynamic DSC를 통해 구한 후 잠재성 여부를 평가 하였다.

**열분석 실험.** CAE/DGEBA/BPH 블렌드계의 반응 형태와 혼화성, 활성화 에너지 그리고 속도 상수 등을 측정하기 위해 TA2100이 장착된 DuPont DSC910을 사용하였다. 열분석용 시료는 BPH에 아세톤을 넣어 녹인 후 CAE과 DGEBA 각각의 조성 (100:0, 80:20, 60:40, 40:60, 20:80, 0:100 mol%)에 본 열잠재성 경화제를 1 mol% 첨가하고 실온의 진공 오븐에서 감압시켜 잔류 유기 용제 및 기포를 제거하여 사용하였다. Dynamic DSC에서

승온 속도는 10 °C/min, 측정 범위는 30~350 °C에서 실험하였다. Isothermal DSC 측정 시 등은 경화 온도까지 가열하는 동안 발생하는 경화 반응을 최소화 하기 위해 DSC cell을 경화 온도로 예열한 후 시료를 가능한 한 빨리 넣어 경화 시간에 따른 반응열을 측정하였다.

**FT-IR Spectroscopy.** 에폭시의 경화 반응 중에 일어나는 에테르화 반응으로 인한 열분해 현상에 에폭사이드의 전화량을 통해 알아보기 위해 Hartmann & Braun Model Bomen MB102 분광기를 사용하였으며 scan 회수는 20, scan 범위는 4000-400 cm<sup>-1</sup>에서 수행하였다. 우선 에폭시의 경화 여부에 대해 알아보기 위해 열분석 실험에서 사용된 경화 전의 액상 시료와 액상 시료를 convection oven에서 70 °C (30 min), 140 °C (2 hrs), 200 °C (1 hr)의 경화 사이클로 열경화시킨 시편으로 FT-IR을 각각 측정하여 그 관능기의 변화를 알아보았으며 또한 각 조성물의 시간에 따른 전화량을 알아보기 위해 액상 시료 10 g을 조성별로 150 °C의 온도에서 경화 시간을 달리하여 열경화시킨 시편으로 FT-IR을 측정하여 그 반응성을 알아보았다.

### 결과 및 고찰

**잠재 특성.** 잠재성 양이온 개시제는 실온 또는 내부광 등과 같은 일반적인 조건 (normal condition)에서는 활성을 나타내지 않고 UV 등과 같은 광의 조사 또는 가열 같은 외부 자극에 의해 양이온 활성종을 생성해 내는 물질로 규정할 수 있다. Fig. 2의 그림에서와 같이 외부 자극에 대해 i), ii)는 일반적인 조건 이하에서부터 활성을 나타내었으며 iii), iv)는 일반적인 조건 이상에서만 활성을 나타내었다. 일반적으로 iii), iv)와 같은 개시제를 잠재성 개시제로 정의할 수 있으며 iii)이 iv)에 비해 좁은 온도 범위에서 더 급격한 활성의 증가를 나타내므로 보다 더 우수한 잠재성 개시제라고 할 수 있다.<sup>13</sup>

Fig. 3에 경화 온도에 따른 전화량의 관계를 DGEBA에 경화제로서 ethylene diamine (EDA), BPH 그리고 nadic methyl anhydride (NMA) 등을 사용한 경우로 각각 나누어 나타내었는데, 그 결과 BPH 개시제가 Fig. 2에 나타낸 iii)의 경우와

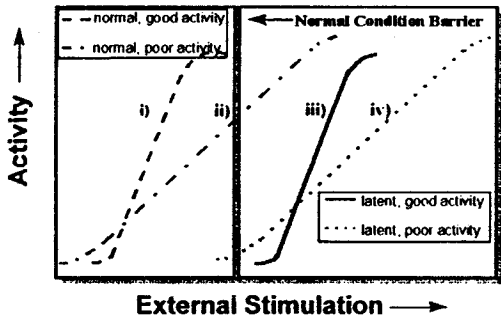


Figure 2. Representative external stimulation-activity curves.

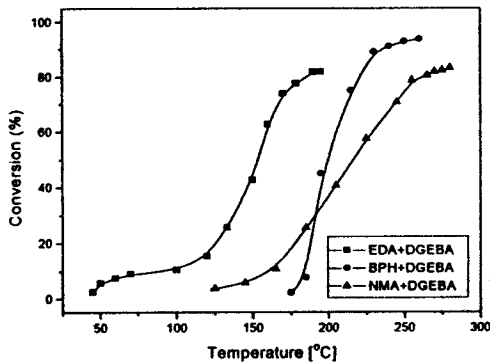


Figure 3. Conversion of DGEBA with various curing agents, EDA, BPH and NMA as a function of temperature.

같이 170 °C 부근에서 급격한 활성을 보이며 높은 전화량을 나타내었으며 이에 반해 아민류 경화제인 EDA는 낮은 온도에서부터 활성을 보이며, 산무수물류인 NMA는 비교적 높은 온도에서 반응이 완만하게 진행되는 것을 알 수 있다.

한편 Table 1에서 각 경화제의 저장 안정성을 가사시간을 통해 알아보았는데, 아민류 경화제들의 가사시간이 수 시간을 넘지 못하고, 비교적 저장 안정성이 있다고 알려진 산무수물계가 실온에서 5일을 넘기지 못하는데 반해 BPH 개시제를 사용한 본 시스템은 혼합 조성물에 따라 짧게는 2개월에서 길게는 6개월 정도의 저장 안정성을 나타내었다. 위 결과들로부터 본 에폭시 블렌드 시스템에 사용된 양이온 개시제 BPH는 열잠재성과 저장 안정성이 있으며 활성이 우수한 촉매형 경화제임을 알 수 있다.

Table 1. Typical Pot Life of Liquid Epoxy Resin with Selected Amine, BPH and Acid Anhydride

curing agents	epoxy resins	pot life (for 400 g at 25 °C)
diethylene triamine	epon resin 828 (EEW <sup>a</sup> 189)	0.5 (hr)
isophorone diamine	epon resin 828 (EEW <sup>a</sup> 189)	1 (hr)
BPH	ciba-geigy resin DGEBA (EEW <sup>a</sup> 187)	6 (months)
BPH	union carbide resin CAE (EEW <sup>a</sup> 126)	2 (months)
nadic methyl anhydride	epon resin 828 (EEW <sup>a</sup> 189)	96 (hrs)

<sup>a</sup> Epoxide equivalent weight.

열적 거동. Fig. 4에 본 에폭시계의 각 조성별 동적 DSC thermogram을 나타내었다. CAE만의 조성에서는 거의 단일 피크를 나타내다 DGEBA 함량이 증가할수록 binodal 발열 피크가 뚜렷해지는 것을 알 수 있는데 저온쪽의 작은 피크는 에폭시 수지 내의 수산기와 에폭사이드 그리고 BPH간의 complex formation에 의해 생성되는 피크로 사슬 내에 수산기를 포함하는 DGEBA의 함량이 증가할수록 피크가 뚜렷해지며 오른쪽으로 이동하는 것을 관찰할 수 있다. Fig. 4의 binodal thermogram으로부터 본 시스템은 한 개 이상의 반응 경로로 반응이 진행되며 BPH가 다른 공촉매 (co-initiator) 없이도 에폭시 블렌드계에서 훌륭한 개시제가 될 수 있음을 알 수 있다. 고온쪽의 큰 피크는 에폭시/에폭시 에테르화로 인한 3차원 가교 구조를 이루는 성장 반응에 의한 발열 피크이며 이러한 전체적인 성장 반응 메카니즘은 양이온 공여 (proton donating)기와 단량체의 농도에 비례한다. 일반적으로 에폭시의 양이온 중합 반응은 Lewis acid process<sup>14</sup> 따르는데 본 system에서의 개시 반응은, 균일하게 분자 수준에서 섞여있는 BPH에 열이나 UV 등 외부 에너지가 가해지면 강산이 생성되어 BPH는 활성을 갖게 되며, 이 활성점이 친전자성과 친핵성 공격이 모두 가능해 우수한 반응성을 갖고 있는 에폭사이드 및 수산기와 반응해서 활성점을 전이해 주는 개시 반응이 이루어진다고 사료

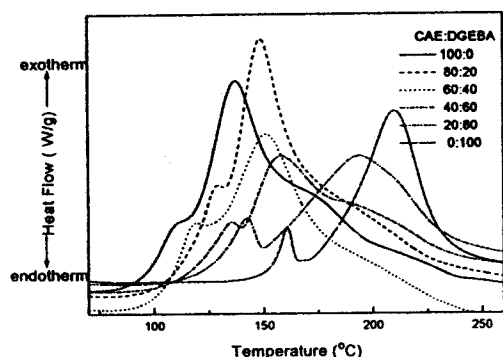


Figure 4. Dynamic DSC thermograms of uncured samples.

된다. 또한 이 활성점을 이어받은 에폭사이드기가 다른 단량체들의 반응기를 공격함으로써 3차원의 망목상 구조를 이루게 되는 것이다. 이와 같은 두 가지 이상의 반응 경로는 DGEBA와 diphenyliodonium hexafluoroarsenate계에 두 가지 다른 경화 거동이 일어남을 제시한 Gu 등의<sup>5</sup> 연구 결과와 유사한 경향을 보임을 알 수 있다.

따라서, Fig. 4에 나타난 발열 피크와 앞서 언급한 Gu 등이 연구한 경화 반응 메커니즘의 결과, 그리고 CAE계 에폭시 수지의 반응 메커니즘에 대해 연구한 Abu-Abdoun 등의 연구 결과로부터 Fig. 5에서 보여주는 개시 및 성장 단계에서의 반응 메커니즘을 제

Initiation

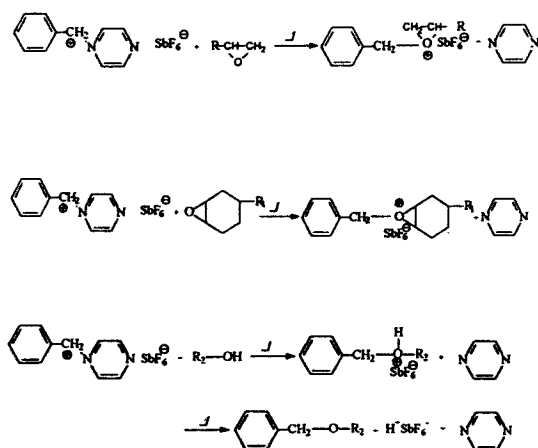
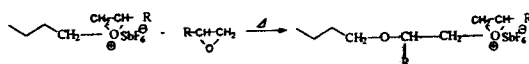


Figure 5. Proposed curing mechanism of CAE/DGEBA/BPH system.

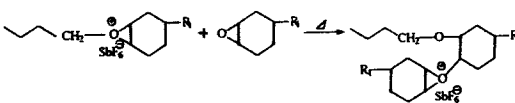
안할 수 있을 것이다.<sup>15-17</sup> 개시 단계에서 열이나 빛에 의해 BPH의 C-N결합이 끊어지며 생성된 벤질 양이온은 개시종으로 사용되며 CAE와 DGEBA의 에폭사이드 그리고 DGEBA에만 존재하는 수산기 (R<sub>2</sub>-OH)와 반응해 활성점을 형성하게 되고 (i)-(vii)로 제안된 성장 반응 경로를 거쳐 사슬이 성장할 것이다. 전체적인 성장 반응 속도는 활성 말단 반응 또는 활성 단량체 반응에 의해 영향을 받게 되는데, 양이온 공여 (proton donating)기가 많을 때 활성 단량체 반응이 우세하게 일어난다고 알려져 있다.<sup>18</sup> 등은 경화 반응 시 수지는 처음의 저점도 액상에서 화학 반응이 진행됨에 따라 점화를 거쳐 고무상으로 변화

Propagation

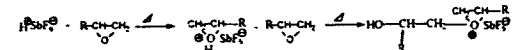
(i)



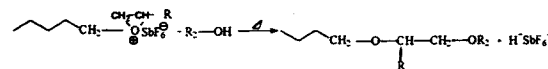
(ii)



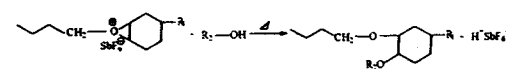
(iii)



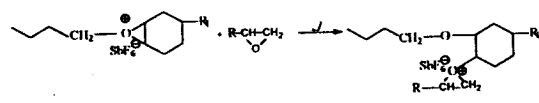
(iv)



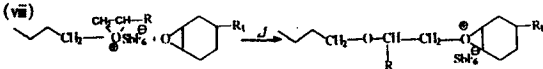
(v)



(vi)



(vii)



게 되며 시간이 더 진행되면 유리화가 진행되는데 이 유리화는 물리적인 상변화 과정에서 나타나게 된다. 가교된 고분자의 겔화점 (gel point)은 액상과 고상의 전이 상태를 말하는데 무게 평균 분자량이 무한대로 발산하는 점으로 정의되며 일단 겔화가 진행되면 수지의 흐름성이 없어지고 불용인 상태로 상전이하게 된다.<sup>18</sup> 이러한 3차원적 가교 구조로 인해 긴 사슬 말단에 활성을 가진 라디칼들의 확산 반응이 제한 받게 되고 반응 매질 중에 존재하는 불순물이나 반응 단량체 고갈 등의 이유로 반응이 종결될 것이다. 이온 중합은 매우 빠르게 진행하고 극소량의 불순물이나 다른 물질의 존재에도 상당히 민감하기 때문에 본 반응 메커니즘의 정지 반응은 개시 반응에서 부가적으로 생성되는 피리딘에 의해 종결될 것으로 보여진다.<sup>16</sup>

적외선 분광 분석. 잠재성 촉매형 경화제를 사용한 에폭시 블렌드 시스템에서 에폭사이드의 전화량을 구하기 위해서 본 연구에서는 FT-IR을 사용하였으며 그 관능기의 변화를 미경화 (uncure)와 열경화 (thermal cure)로 나누어 Fig. 6에 나타내었다.

에폭사이드의 특성 피크는  $913\text{ cm}^{-1}$ 이므로 이 피크가 많이 감소할수록 에폭사이드 반응기가 가교 반응에 많이 참가해 경화가 더 많이 진행됐을 것으로 예측할 수 있다. 열경화에 의한 시편들의 경화 반응성을 에폭사이드기의 전화량을 통해 알아보고자 반응에 관여하지 않는 기준 피크인 방향족 C-H 피크 ( $1510\text{ cm}^{-1}$ )와 에폭사이드의 피크 면적을 통해 다음과 같은 식으로 전화량을 구하였다.

$$a_E(t) = 1 - \frac{(A_{913}/A_{1510})_{t=t}}{(A_{913}/A_{1510})_{t=0}} \quad (1)$$

여기서  $A_{913}$ 은 에폭사이드의 피크 면적이며,  $A_{1510}$ 은 방향족 C-H 피크의 면적이다.

Fig. 7은 위의 식으로부터 구한 각 조성물의 시간에 따른 에폭사이드 전화량을 나타낸 것이다. FT-IR 측정 결과 에폭사이드의 피크가 현저히 줄어 반응에 참여했음을 알 수 있었으며 낮은 온도에서부터 반응이 개시되는 CAE의 함량이 증가할수록 짧은 시간에 높은 전화량을 보여 주었으며 점도가 높고 강직한 방향족기를 함유하고 있는 DGEBA 함량이 증가할수록 낮은 전화량을 나타내었다.

이러한 결과로부터 본 시스템에서 사용된 BPH계 촉매가 경화제로서 우수한 활성을 가지고 에폭사이드의 개환 반응에 참여 했음을 확인할 수 있었다.

등은 DSC 열분석법에 의한 활성화 에너지. DSC는 상변화 등의 물성 변화 및 homogeneous 또는 heterogeneous 화학 반응의 동력학을 연구하는데 긴요하게 사용되어 왔다. 중합, 분해, 산화 그리고 결정화 등의 물리적 변화를 야기하는 수많은 화학 반응을 연구하는데 있어서 등은 또는 동적 DSC 방법을 사용할 수 있는데, 등은 모드는 동적 모드에 비해 데이터 분석이나 동력학 인자 등을 유도해 내는데 있어 단순성과 더 높은 신뢰성을 기대할 수 있다.<sup>12</sup> DGEBA 함량에 따른 활성화 에너지를 구하기 위해 6개의 블렌드 조성물 중에서 다음 3가지의 혼합비 (CAE/DGEBA 100:0, 40:60, 0:100)를 선택하고 4개의 온도 조건을 잡아 Kamal-Sourour 식에 의한 등은 열시차 분석법으로 동력학 인자 및 활성화 에너지를 구하였다.

경화 반응 중에 발생하는 발열량은 에폭사이드나 이중결합 등과 같은 반응성기의 양에 비례해 증가하며 최대 전화량은 모든 반응성기들이 반응했을 때 얻어질 것이다. 그리고 반응 속도는 열 생성 속도  $dH/dt$ 와 직접적으로 비례하는데 시간  $t$ 에서의 전환율 (conversion rate)  $da/dt$ 와 전화량  $a$ 는 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{da}{dt} = \frac{(dH/dt)_t}{\Delta H_R} \quad (2)$$

$$a = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_R} \quad (3)$$

여기서  $\Delta H_t$ 는 시간  $t$ 까지의 발열량으로  $dH/dt$ 를 적분해서 직접적으로 구할 수 있는 값이며  $\Delta H_R$ 은 모든 반응성기들의 전체 반응열을 나타내며 ( $dH/dt$ )<sub>t</sub>는 시간  $t$ 에서 발열량의 미분값이다.

전환율과 전화량을 구하는 방법에는 여러 가지가 있는데, 본 반응계에서는 식 (4)를 사용하여 시간에 따른 heat flow를 전체 반응열로 나누어 줌으로써 시간에 따른 전환율 ( $da/dt$ )을 구했으며 다시 이 값을 적분해서 시간에 따른 전화량을 구하였다. Residual과

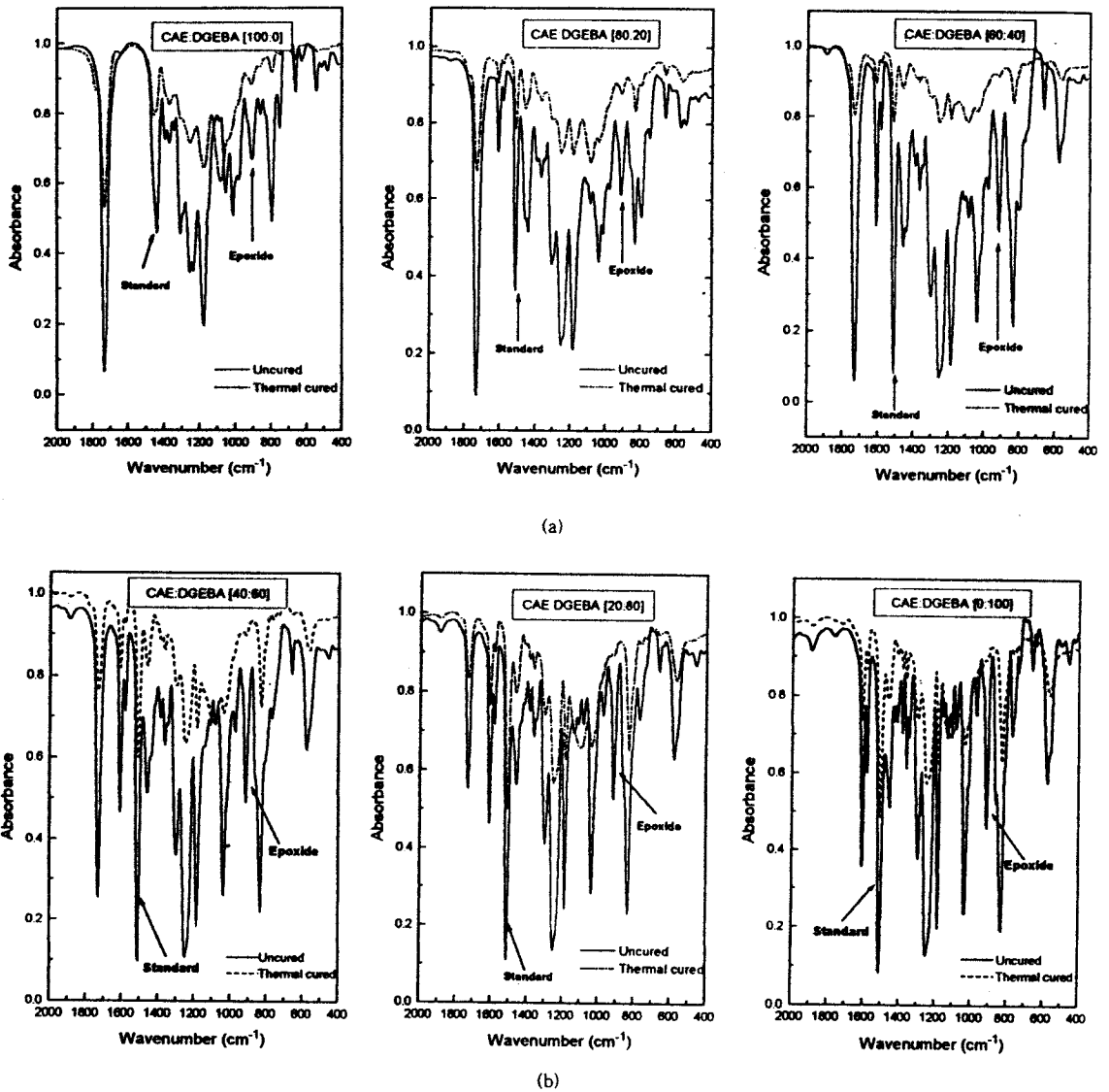


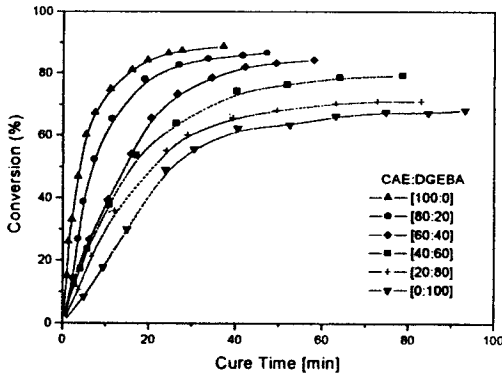
Figure 6. FT-IR spectra of uncured and thermal cured [70 °C (30 min), 140 °C (2 hrs), and 200 °C (1 hr)] samples.

isothermal 발열량의 합이 같은 반응에서의 dynamic 발열량보다 작기 때문에 전체 반응열 ( $\Delta H_R$ )을 dynamic 발열량  $\Delta H_{dyn}$ 으로 간주하여 전환율과 전화량을 구할 수 있다.<sup>19</sup>

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{(dH/dt)_t}{\Delta H_{dyn}} \quad (4)$$

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{dyn}} \quad (5)$$

시간에 대한 전환율과 전화량은 최적의 경화 조건과 보관 환경 (storage condition)을 결정하고 경화 특성과 경화 동력학 인자들을 구해 내는데 매우 유용한 정보를 제공한다고 알려져 왔다.<sup>19</sup> Fig. 8에 (4) 식으로부터 구한 시간에 따른 전환율을 나타냈는데,



**Figure 7.** Time-conversion curves of CAE:DGEBA specimens cured at 150 °C with different curing time obtained from FT-IR results.

높은 온도의 등은 경화 반응일수록 짧은 시간에 최대 반응 속도를 나타내며 온도가 낮아질수록 오른쪽으로 피크가 이동하면서 그 면적이 감소하는 것을 알 수 있다.

Fig. 9는 (4)식을 적분해서 구한 시간에 따른 전화량을 나타낸 그림인데, 경화 온도가 높을수록 높은 전화량을 보이며 보다 짧은 시간에 평형 상태에 이르는 것을 볼 수 있는데, 이를 통해서 전화량이 경화 온도에 의존적임을 알 수 있다. 낮은 반응 온도에서의 경화는 분절 운동성(segmental mobility)을 저하시키고 화학적인 반응이 감소되어 전체 반응 속도를 저하시키는 결과를 초래하며 확산에 의해 낮은 전화량에서 반응이 종결된다. 일반적으로 동력학 연구에 있어서 등은 속도식은 다음과 같은 식에서 출발한다.<sup>20</sup>

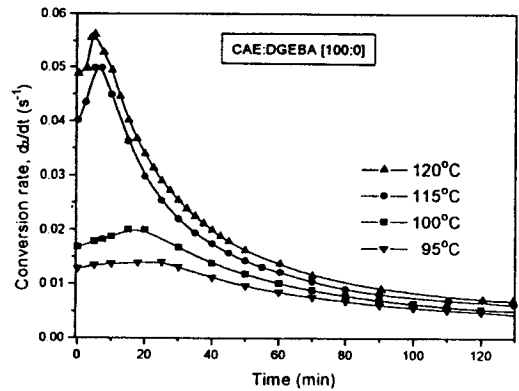
$$\frac{da}{dt} = kf(a) \quad (6)$$

여기서  $k$ 는 속도 상수 그리고  $f(a)$ 는 전화량의 함수를 나타낸다.

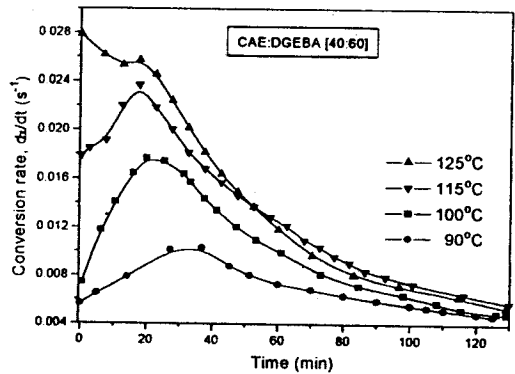
온도 의존적인 속도 상수  $k$ 는 다음과 같은 Arrhenius식에 적용될 수 있다.

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (7)$$

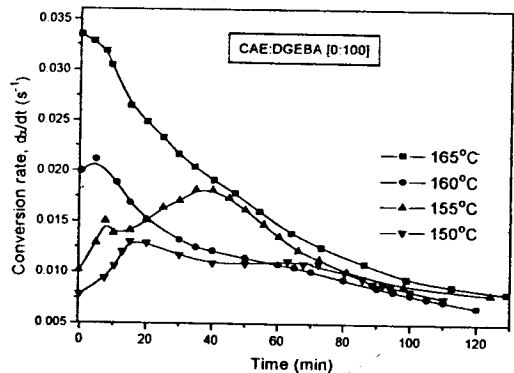
여기서  $k_0$ 는 Arrhenius frequency factor이며  $E$ 는 활성화 에너지를,  $R$ 은 기체상수, 그리고  $T$ 는 경



(a)



(b)



(c)

**Figure 8.** Conversion rate as a function of time at different temperature: (a) CAE:DGEBA=100:0, (b) CAE:DGEBA=40:60, and (c) CAE:DGEBA=0:100.

화 온도를 나타낸다.

Fig. 8에서 반응 속도가 일정 시간에서 최대값을



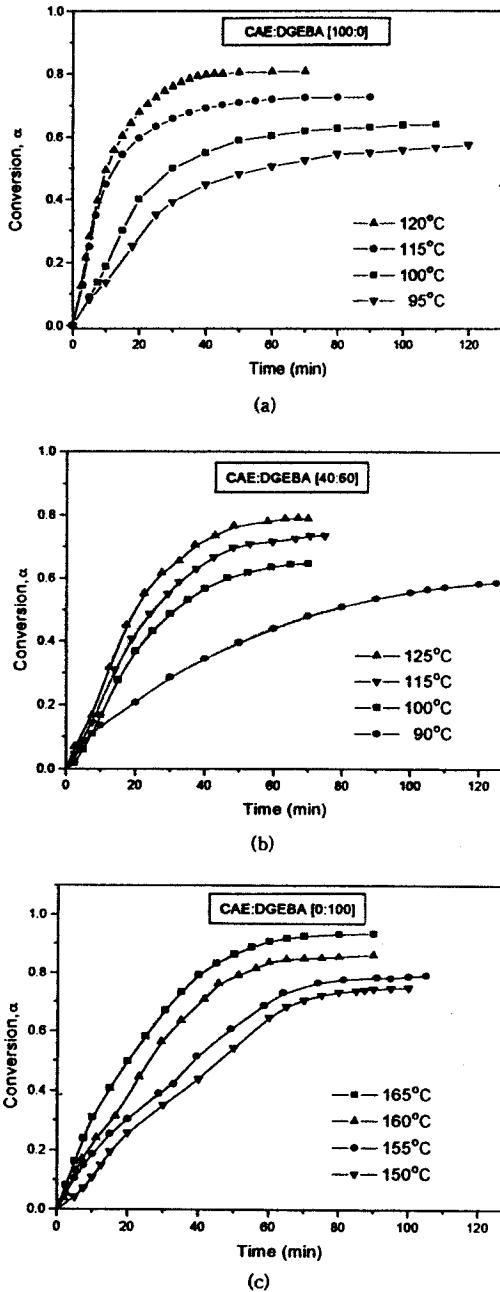


Figure 9. Conversion as a function of time at different temperature: (a) CAE:DGEBA=100:0, (b) CAE:DGEBA=40:60, and (c) CAE:DGEBA=0:100.

보이다 시간이 지남에 따라 감소하는 경향을 보이는 것은 화학 반응으로 생성된 반응물 자체가 반응에 대

한 촉매로 작용하는 특성 거동을 보여주는 것으로 사료되며, 일반적으로 이러한 반응을 자촉매 반응이라고 하는데<sup>21</sup> 자촉매 모델은 현상학적 접근법으로<sup>19</sup> 자촉매 모델로 경화 동력학 인자들을 결정하기 위해서는 우선 등은 경화 DSC를 몇 개의 온도 범위에서 측정된 후 식 (4), (5)에서 언급된 전환율과 전화량을 구해 동력학 반응 속도식에 적용시켜야 한다. 열경화성 수지의 경화 거동을 예측하는데 사용되는 동력학 반응 속도식은 크게 두 가지가 있는데,<sup>22</sup> 그 하나는 폴리에스터의 경화 반응 속도식에 주로 사용되는 식이고, 다른 하나는 에폭시 및 불포화 폴리에스터에 사용되는 식이다. 폴리에스터 경화 시스템에서와 같이 모든 반응공정이 하나의 활성화 에너지를 갖는 단일한 반응으로 융합된 반응이라면 식 (6)에서의 전화량 함수  $f(\alpha)$ 와 반응 속도식을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n \alpha^m \quad (8)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n \alpha^m \quad (9)$$

만약 경화 반응이 초기 시간 ( $t=0$ )에서 유한한 반응 속도를 가지며 하나 이상의 활성화 에너지와 반응 속도 상수를 갖는 에폭시 및 불포화 폴리에스터와 같은 다중 반응으로 융합된 반응이라면, 동력학 반응 속도식은 다음과 나타낼 수 있다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2 \alpha^m)(1-\alpha)^n \quad (10)$$

여기서  $k_1$ ,  $k_2$ 는 반응 속도 상수를,  $m+n$ 은 전체 반응 차수를 나타낸다.

위에서 나타낸 식은 Kamal과 Sourour가 제안한 동력학 모델로써 유리화가 시작되기 전까지의 경화 동력학을 잘 설명해 주는 식으로 알려져 있다.<sup>23,24</sup> 위 식에서 보면 구하고자 하는 반응 변수 ( $da/dt$ )의 변화가 두 개 이상의 독립 변수 (회귀 변수)에 의해 영향을 받고 있으므로 이들 독립 변수 (반응 속도 상수, 반응 차수)와 반응 변수의 관계를 수학적 함수의 형태로 파악함으로써 최상의 반응 조건을 찾아 낼 수 있는데,<sup>25</sup> 이처럼 반응 변수의 변화를 설명하기 위해 두 개 이상의 독립 변수와의 관계가 선형으로 가정되

는 회귀 모형을 중선형 회귀 모형 (multiple linear regression model)이라고 한다.<sup>26</sup> 위 식을 중선형 회귀 모형에 적용시키기 위해 양변에 자연 로그를 취해 식을 단순화시키면 다음과 같은 식을 유도해 낼 수 있다.

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(k_1 + k_2\alpha^m) + n\ln(1-\alpha) \quad (11)$$

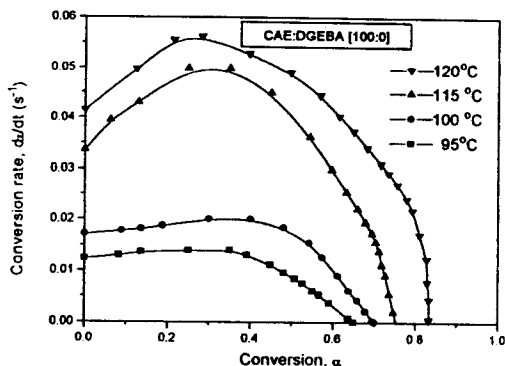
$$\ln\left[\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)/(1-\alpha)^n - k_1\right] = \ln k_2 + m \ln \alpha \quad (12)$$

$$\ln\left[\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)/(k_1 + k_2\alpha^m)\right] = n\ln(1-\alpha) \quad (13)$$

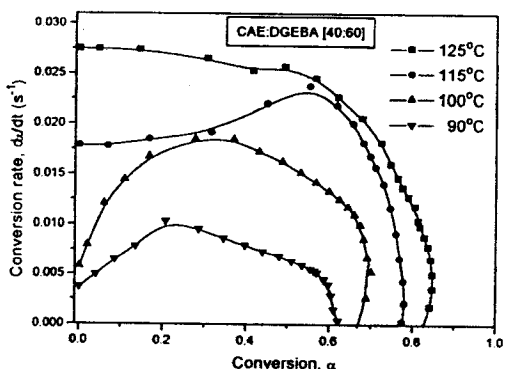
식 (11)부터 (13)을 통하여 반응 상수 및 반응 차수를 결정해 낼 수 있는데,  $\ln(1-\alpha)$ 와  $\ln(d\alpha/dt)$ 의 관계를 curve fitting하여  $n$ 을 구하고 이  $n$  값을 다시  $\ln \alpha$ 와  $\ln[(d\alpha/dt)/(1-\alpha)^n - k_1]$ 의 그래프에 도입하여 반응차수  $m$ 과 반응 상수  $k_2$  값을 구할 수 있다. 이식에 사용된  $k_1$  값은 식 (14)를 통해 직접 구할 수 있다. 이와 같이 curve fitting에 의해 iteration 전과 후의 값의 오차를 줄여 나가면서 정확한 반응 차수 및 반응 상수를 구할 수 있다. Fig. 10은 전화량의 함수로서 전환율을 나타낸 그림인데 전환율 역시 온도의 함수로서 조성 [100:0]의 경우 0.1~0.2의 전화량에서 반응 속도가 최대값을 보이다가 그 이후에 감소하는 것을 알 수 있으며 DGEBA의 함량이 증가할수록 보다 높은 전화량에서 최대 반응 속도를 나타내었다. 일반적으로 열경화성 수지의 경화 반응은 화학 반응과 확산 제어 반응의 조합에 의해 설명될 수 있는데, 화학적 반응에 의한 동력학에서 확산 제어 반응으로 전이하는 시점에서 물리적 반응 공정인 겔화와 유리화가 반응에 관여하게 된다. 이 단계에서 반응물 내의 점도가 증가하고 망상 구조가 발달하게 되며 반응성기들의 활성이 저하되어 결과적으로 전체 반응 속도가 감소하는 결과를 초래하게 된다.

Fig. 10에서 다음과 같은 식을 적용시켜 초기 반응 속도 상수  $k_1$  값을 구할 수 있다.

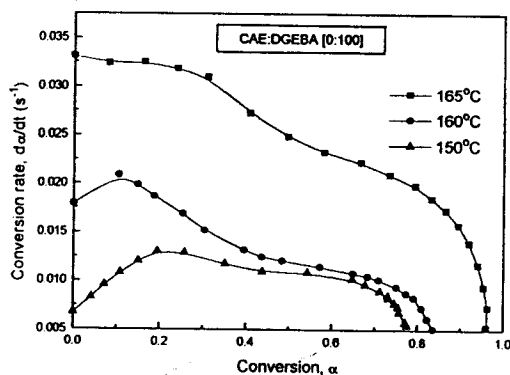
$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{t=0} = k_1 \quad (14)$$



(a)



(b)



(c)

Figure 10. Conversion rate as a function of conversion at different temperature: (a) CAE:DGEBA=100:0, (b) CAE:DGEBA=40:60, and (c) CAE:DGEBA=0:100.

초기 반응에서 에폭사이드와 촉매간의 non-autocatalytic 반응에 관여하는 동력학 반응 속도 상

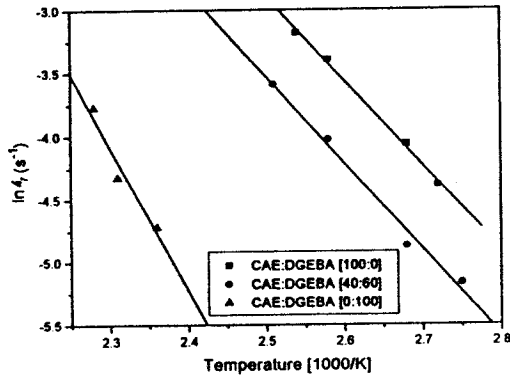


Figure 11. Initial reaction rate constant ( $k_1$ ) as a function of temperature ( $1000\text{ K}^{-1}$ ).

수  $k_1$ 은 온도 의존적이며 각 조성별  $k_1$ 값을 Fig. 11에 나타내었다.

본 시스템의 동력학 인자들을 증선형 회귀 모형에 의해 구한 결과를 Table 2에 정리하였다. 앞선 연구 결과에 의하면 에폭시-아민 시스템의 경우 전체 반응 차수 ( $m+n$ )가 이차 반응이라는 의견이<sup>23</sup> 지배적인데 반해 본 시스템의 전체 반응 차수는 조성물 [0:100]의 경우를 제외하고는 3차 이상의 값을 나타내고 있는 것을 볼 수 있다. 이로부터 아민 경화 시스템과는 달리 촉매형 경화 반응은 대단히 복잡한 반응 경로를 거쳐 진행되며 그 메카니즘 규명이 매우 난이함을 알 수 있다. 보고된 바에 따르면<sup>23</sup> 반응 차수  $m, n$ 이 온도에 무관하다는 의견과 온도 증가에 따라서 증가하거나 혹은 감소한다는 연구 결과들을 보여주고 있는데, 반응 차수는 조성의 종류와 그 화학적 구조에 따라서 변하는 값으로서<sup>24</sup> 본 실험에서는 반응 차수  $m, n$  모두 온도 변화와는 무관한 값을 가지며 모든 경화 온도에서의 반응 차수를 평균하여 보았을 때 반응 차수  $m$ 과는 달리  $n$ 은 CAE의 함량이 증가할수록 높은 값을 보였는데, 이것으로 미루어 볼 때 반응 차수  $n$  값은 조성의 종류에 의존적인 인자임을 알 수 있으며 이 결과를 Fig. 12에 나타내었다.

Fig. 13에 나타낸 반응 상수  $k_2$ 는 자촉매 반응에 관여하는 속도 상수로서 일단 개시 반응이 일어나면 개관 반응에 의해 생성된 수산기들의 활발한 반응 참여로  $k_1$ 에 비해 항상 높은 값을 유지하고 있는 것을 볼 수 있다. Fig. 11과 Fig. 13의 그림에서 알 수 있

Table 2. Kinetic Parameters of CAE:DGEBA 100:0, 40:60, and 0:100 Blend System Following Autocatalytic Cure Reaction

formation temperature CAE:DGEBA	temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	$m$	$n$	$k_{1,i}$ ( $\times 10^{-2}$ ) ( $\text{s}^{-1}$ )	$k_{2,i}$ ( $\times 10^{-1}$ ) ( $\text{s}^{-1}$ )	reaction rate constants as a function of temperature $k_1$ and $k_2$ ( $\text{s}^{-1}$ )
100:0	95	1.67	3.97	1.24	3.64	$k_1 =$
	100	1.70	3.20	1.72	3.77	$1.58 \times 10^6 \exp(-57011/RT)$
	115	1.26	2.51	3.36	4.21	$k_2 =$
	120	1.42	1.75	4.05	4.71	$1.51 \times 10^3 \exp(-11437/RT)$
	average	1.51	2.86	2.59	4.08	
40:60	90	1.21	2.75	0.37	0.91	$k_1 =$
	100	1.92	0.97	0.58	1.09	$8.35 \times 10^7 \exp(-72157/RT)$
	115	1.52	1.62	1.79	1.62	$k_2 =$
	125	1.61	2.05	2.75	2.48	$6.37 \times 10^3 \exp(-33838/RT)$
	average	1.57	1.84	1.37	1.53	
0:100	150	1.11	1.20	0.89	0.42	$k_1 =$
	160	1.58	0.77	1.32	0.52	$1.87 \times 10^5 \exp(-91911/RT)$
	165	0.75	1.09	2.30	0.61	$k_2 =$
	average	1.15	1.02	1.50	0.52	$1.76 \times 10^3 \exp(-37476/RT)$

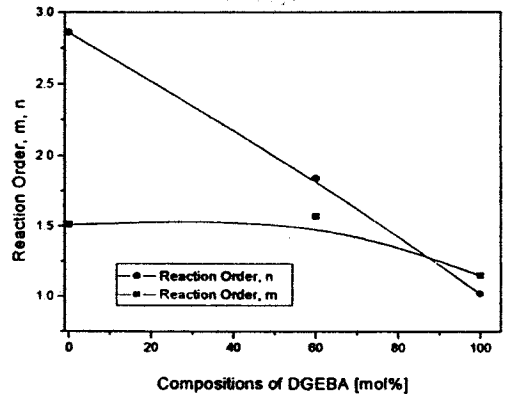


Figure 12. Kinetic parameters,  $m$  and  $n$ , as a function of compositions of DGEBA.

듯이  $k_1, k_2$  모두 Arrhenius 방정식에 잘 일치하는 경향을 보이며, 온도가 증가할수록 동력학 반응 상수 값 역시 선형적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 경화 반응이 이와 같이 일치, 이차로 나누어지는 것은 반응 조성물에 따라 다른 입체 장애와 반응열을 갖기 때문이며 본 시스템에서와 같이 자촉매 효과가 경화 반응에 관여하게 되면 자유 라디칼의 추가 생성으로 반응 속도를 증가시키고 활성화 에너지를 감소시키는 역할을 하게 된다고 사료된다.

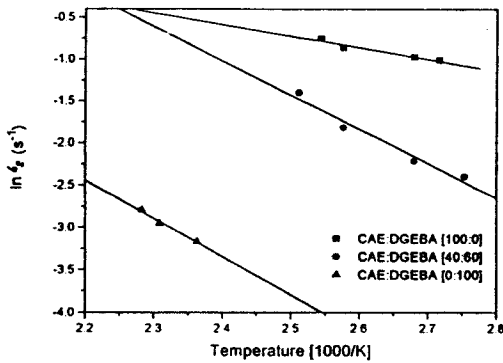


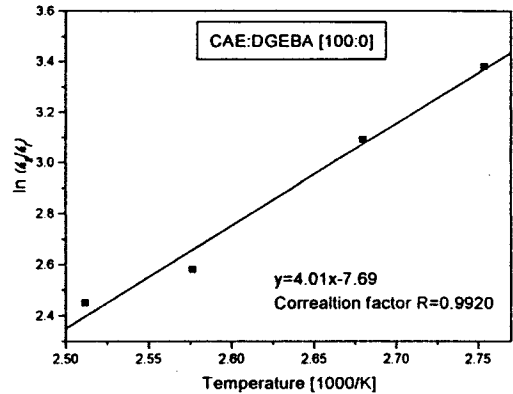
Figure 13. Autocatalytic reaction rate constant ( $k_2$ ) as a function of temperature ( $1000\text{ K}^{-1}$ ).

Table 3. Activation Energies of CAE:DGEBA 100:0, 40:60 and 0:100 Formulations

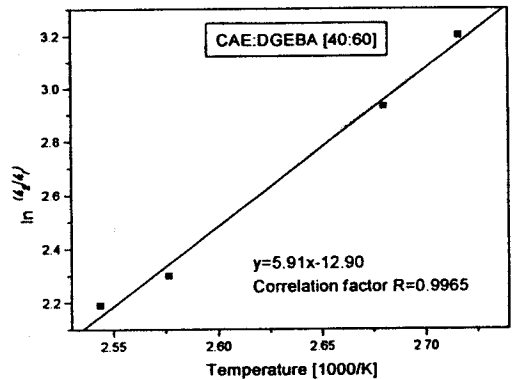
formation CAE : DGEBS	$E_1$ (kJmol <sup>-1</sup> )	$E_2$ (kJmol <sup>-1</sup> )
100:0	57	11
40:60	72	34
0:100	92	37

Fig. 14에 나타난 반응 속도 상수의 비율 ( $k_2/k_1$ ) 은 경화 시스템에서 물리 화학적 특성을 예측하는데 있어서 큰 의미를 갖는데, 이는 자촉매 반응이 결가 지 (branching) 생성 단계와 가교 형성 단계, 그리고 분자 망상 구조의 발달에 있어서 중요한 인자로 작용 하기 때문이다.<sup>27</sup> 또한 경화 온도의 증가와 함께 반응 속도 상수의 비율이 감소하는 것을 볼 수 있는데, 온도에 따라 그 비율이 바뀌는 것은 초기 반응과 자촉매 반응간의 활성화 에너지가 다르기 때문이다.

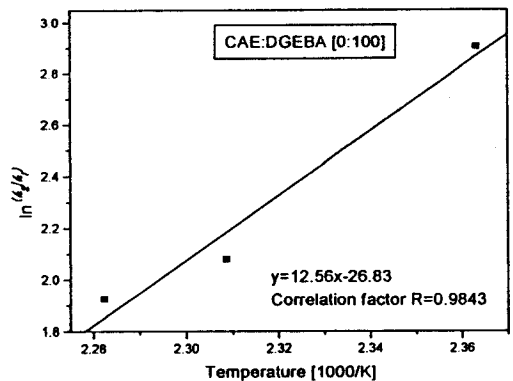
지금까지 각각의 경화 온도에서 반응 차수와 속도 상수를 구했는데, 속도 상수와 온도에 의존적인 Arrhenius 반응식 (7)을 이용해 그 기울기로부터 각각의 활성화 에너지 ( $E_1$ ,  $E_2$ )를 구해 Table 3에 나타내었다. 앞선 DSC의 결과와 마찬가지로 점도가 낮고 수지 내에 수산기를 함유하고 있지 않은 CAE의 함량이 증가할수록 활성화 에너지가 감소하는 것을 알 수 있다. 반응 공정에서 나타나는 활성화 에너지의 차이는 자촉매 효과와 겔화, 유리화, 그리고 반응 매질 내 점도 증가에 기인하는 것으로 알려져 있는데, 본 시스템에서 다른 조성물과는 달리 조성 [100:0]의 경우  $k_2$ 에 대한 활성화 에너지가  $k_1$ 에



(a)



(b)



(c)

Figure 14. Reactivity ratio changes with curing temperature: (a) CAE:DGEBA=100:0, (b) CAE:DGEBA=40:60, and (c) CAE:DGEBA=0:100.

비해 현저히 낮은 값을 나타내는 것으로 미루어 볼 때 자촉매 반응에 의한 효과가 CAE의 우수한 반응

성에 영향을 미치며 DSC를 통한 열적 거동이나 FT-IR을 통해 구한 시간에 따른 전하량의 관계와도 상응하는 결과를 나타냄을 알 수 있다.

### 결 론

BPH를 경화형 촉매로 사용한 CAE/DGEBA 블렌드계의 DSC, FT-IR 분석을 통해서 경화 반응 중의 열적 거동과 전환율, 반응 속도에 대해 정성 및 정량 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

1. 동적 DSC에서 DGEBA의 함량이 증가할수록 complex formation으로 인한 피크와 etherification 발열 피크 등이 고온 쪽으로 이동하였는데 이는 DGEBA의 점도와 활성화점의 수 그리고 경화 거동의 차이 등으로 설명될 수 있다.

2. 150 °C의 동일한 조건에서 경화 시간에 따른 각 조성물의 FT-IR 피크 분석으로부터 구한 열경화물의 에폭사이드 전하량은 CAE의 함량이 증가할수록 보다 짧은 시간에 높은 값을 나타내었다. 이는 낮은 온도에서부터 반응이 진행되며 DGEBA에 비해 높은 자촉매 효과로 인해 보다 낮은 활성화 에너지를 갖는 CAE의 특성에 기인하는 것으로 사료된다.

3. 본 에폭시 블렌드계의 전체 반응 차수는 조성물 [0:100]의 경우를 제외하고는 3차 이상의 값을 나타내었는데, 이로써 일반적으로 전체 반응 차수가 이차인 에폭시-아민 시스템과는 다른 경화 거동을 보임을 알 수 있다. 또한 본 시스템의 경우 반응 차수  $m$ ,  $n$  모두 온도 의존적인 인자는 아니며 반응 차수  $n$ 의 경우 조성물의 종류에 의존적인 인자임을 알 수 있다.

4. 동력학 인자들에 영향을 미치는 것은 전하량과 전환율인데, 등은 열시차 분석법에 의해 구한 경화 전하량은 경화 온도에 따라 증가하였고 블렌드 조성물 [100:0]의 경우 최대 반응 속도의 증가는 0.1-0.2의 전하량에서 나타났으며 DGEBA의 함량이 증가할수록 최대 반응 속도의 증가는 보다 높은 전하량에서 나타났다.

5. 본 에폭시 시스템의 경화 반응은 자촉매 반응이며 등은 DSC 열분석법을 통해 구한 동력학 인자들을 증선형 회귀 모형에 적용시켜 구한 반응 상수  $k_1$ ,

$k_2$ 값을 반응 속도 상수와 온도에 의존적인 Arrhenius 반응식을 이용해 활성화 에너지를 구한 결과 DGEBA 함량의 증가와 함께 반응물의 구조, 점도 및 수지 내 수산기 등의 영향으로  $k_1$ ,  $k_2$  모두의 경우에서 활성화 에너지가 증가하였다. 이러한 결과를 통해서 경화 반응 과정에서 활성화 에너지의 차이는 자촉매 효과로 인한 가속화, 겔화, 유리화 그리고 반응 매질 내의 점도 변화에 기인하는 것으로 사료된다.

6. 전 경화 반응에 지배적인 영향을 미치는 것은  $k_2$ 가 관계된 자촉매 반응이지만 자촉매 반응을 일으키기 위한 초기 반응의 활성화 에너지가 훨씬 더 높게 나타남을 알 수 있다. 경화 시스템에서 물리화학적 특성을 예측하는데 사용되는 반응 속도 상수 비율 ( $k_2/k_1$ )은 DGEBA의 함량이 증가할수록 그 기울기는 증가했으며 경화 온도의 증가와 함께 그 값은 감소했는데 이는 초기 반응과 자촉매 반응간의 활성화 에너지 차이에 기인한다고 사료된다.

### 참 고 문 헌

1. R. S. Bauer, "Epoxy Resin Chemistry", Advances in Chemistry Series, No. 114, American Chemical Society, Washington DC, 1979.
2. H. Lee and K. Neville, "Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill", New York, 1967.
3. S. V. Rosato, D. P. Dimattia, and D. V. Rosato, "Designing with Plastics and Composites", Nostrand Reinhold, New York, 1991.
4. J. V. Crivello and J. H. W. Lam, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 1021 (1980).
5. J. Gu, S. C. Narang, and E. L. Pearce, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2997 (1985).
6. A. May. Clayton, "Epoxy Resin Chemistry & Technology", 2nd Ed., Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1988.
7. E. Mertzal and J. L. Koenig, *Adv. Polym. Sci.*, **72**, 75 (1985).
8. E. T. Mones, C. M. Walkup, J. A. Happe, and R. J. Morgan, *Proc. Natl. SAMPE Tech. Conf.*, **14**, 89 (1982).
9. A. N. Garroway, W. M. Ritchey, and W. B. Moniz, *Macromolecules*, **15**, 1051 (1982).
10. Y. C. Kim, S. J. Park, and J. R. Lee, *Polymer J.*, **29**, 759

- (1997).
11. S. M. Lee, "International Encyclopedia of Composites", vol. 2, VCH Publishers, Inc., New York, 1990.
  12. H. H. Winter, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1698 (1987).
  13. H. Uno, T. Takata, and T. Endo, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **27**, 1675 (1989).
  14. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd Ed., p. 8, John Wiley & Sons, New York, 1986.
  15. H. Kwon, Y. C. Kim, S. J. Park, and J. R. Lee, *Polymer (Korea)*, **22**, 285 (1998).
  16. J. Odian, "Principles of Polymerization", 3rd Ed., John Wiley & Sons, New York, 1991.
  17. I. I. Abu-Abdoun and A. Ali, *Eur. Polym. J.*, **28**, 73 (1988).
  18. L. Matejka, P. Chabanne, L. Tighzert, and J. P. Pascault, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **32**, 1447 (1994).
  19. D. N. Waters and L. P. John, *Anal. Chem.*, **60**, 53 (1988).
  20. J. M. Salla and X. Ramis, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 835 (1996).
  21. Y. L. Liu, G. H. Hsiue, Y. S. Chiu, and R. J. Jeng, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1789 (1996).
  22. M. Opalicki, J. M. Kenny, and L. Nicolais, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1025 (1996).
  23. S. N. Lee, M. T. Chiu, and H. S. Lin, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 1037 (1992).
  24. S. Sourour and M. R. Kamal, *Thermochim. Acta*, **14**, 41 (1976).
  25. M. R. Kamal, S. Sourour, and M. Ryan, *Soc. Plast. Eng. Tech. Paper*, **19**, 187 (1973).
  26. J. P. Eloundou, M. Feve, D. Harran, and J. P. Pascault, *Angewandte Makromolekulare Chemie*, **230**, 13 (1995).
  27. X. Wang and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 2267 (1991).