

## Hexafluorophosphate가 함유된 열잠재성 양이온 경화제에 의한 DGEBA 에폭시 수지의 등은 경화 동력학

박수진<sup>†</sup> · 조민석 · 이재락  
한국화학연구소 화학소재연구부  
(1999년 1월 20일 접수)

### Isothermal Cure Kinetics of DGEBA Epoxy Resins Initiated by Thermal Latent Cationic Curing Agents Containing Hexafluorophosphate

Soo-Jin Park<sup>†</sup>, Min-Seok Cho, 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.kRICT.re.kr

(Received January 20, 1999)

**요약:** 열 잠재 개시능력이 있는  $PF_6^-$  음이온을 함유한 *N*-benzylpyrazinium hexafluorophosphate (BPHP)와 benzyl 3-cyanopyrazinium hexafluorophosphate (BCHP) 각각을 diglycidylether of bisphenol A (DGEBA)계 에폭시 수지에 대한 경화제로 사용하여 등은 경화 반응에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. 잠재능력은 동적 DSC를 이용하여 경화 온도의 함수로 전환율을 측정함으로써 조사하였으며, BCHP로 개시된 에폭시 수지가 낮은 온도에서 더 우수한 잠재능력이 있음을 보여주었다. 등은 열분석 결과, 경화 온도가 높아질수록 경화 반응이 빨라짐을 알 수 있었으며, 자촉매 반응은 DGEBA와 BPHP (또는 BCHP)의 반응 과정에서 생성되는 수산기가 촉매로 작용해 반응을 촉진시킴을 알 수 있었다. Kamal-Sourour식에 의한 결과에서는, BCHP에 개시된 DGEBA의 경화 반응속도가 BPHP에 개시된 DGEBA의 경화 반응속도보다 빨랐으며, Arrhenius 반응식으로부터 구한 활성화 에너지는 전자 받게 CN기가 함유된 DGEBA/BCHP 계가 상대적으로 낮은 값을 보였다. 이는 benzyl pyrazinium염으로부터 CN이 함유된 pyrazine의 이탈능이 증가된 결과로 사료된다.

**ABSTRACT:** The effect of different cationic curing agents as thermal latent initiators containing hexafluorophosphate ( $PF_6^-$ ), i.e., *N*-benzylpyrazinium hexafluorophosphate (BPHP) and benzyl 3-cyanopyrazinium hexafluorophosphate (BCHP) on the isothermal cure kinetics of the diglycidylether of bisphenol A (DGEBA) epoxy resin were investigated. Latent properties were investigated by measuring the conversion as a function of cure temperature using dynamic DSC. It was found that the epoxy resin initiated with BCHP results in better latent properties in relatively low temperature ranges. In this work, the isothermal DSC thermograms indicated that the cure reaction rate strongly depended on the cure temperature, and the autocatalytic reaction accelerated by the hydroxyl group produced through the reaction between DGEBA and BPHP (or BCHP). Therefore, the cure reaction rates of DGEBA/BCHP system derived from Kamal-Sourour equation were faster than those of DGEBA/BPHP, and the cure activation energies characterized by Arrhenius reaction equation were relatively lower in the case of DGEBA/BCHP containing CN electron acceptor group. This seems to be a consequence of the enhancing of leaving activity of CN-added pyrazine from benzyl-pyrazinium salts.

**Keywords:** curing kinetics, cationic initiator, epoxy cure system, activation energy.

## 서 론

에폭시 수지는 여러 가지 열경화성 수지중에서 용융분야가 넓은 중요한 수지 가운데 하나로 전기적 성질, 기계적 강도, 집착성, 내열성 및 내약품성 등이 우수한 고분자 물질로서, 우주항공용 재료로부터 반도체의 봉지재 및 코팅 재료까지 매우 넓은 범위에 걸쳐 응용되고 있는 산업적 비중이 매우 큰 수지이며, 특히 열적, 기계적 특성이 우수하여 복합재료의 매트릭스로서 다양하게 이용되고 있다.<sup>1</sup> 하나의 수지로 이만큼 폭넓은 용도를 갖게 된 에폭시 수지의 공업적 발전은 그 경화기술의 개발과 더불어 달성되었다 하더라도 과언이 아닐 정도로 경화제가 에폭시 수지의 물성에 미치는 영향은 크다하겠다. 하지만 현재 널리 사용되고 있는 에폭시/아민 경화계의 경우는 경화시 발생하는 아민의 유독성 가스와 높은 온도와 습도에서의 전기 절연성 저하 등의 몇가지 문제점들이 있다. 따라서 단시간 경화 및 장시간 혼합보관이 가능한 잠재성 경화제의 개발이 요구되어지고 있는 실정이다.<sup>2-4</sup>

일반적으로 잠재성 양이온 중합 개시제라고 하는 것은 상온에서는 중합을 개시하지 않고 열과 같은 외부자극에 의해 그 활성을 발휘하는 개시제로 정의되며 중합의 개시단계의 제어가 가능한 개시제로서 주목받고 있으며, 외부자극을 받기전에 그 활성을 나타내서는 안되는 안정성이 필요하다고 하였다.<sup>2-4</sup> 열은 가장 이용하기 쉬운 수단이며, 현재까지 몇몇의 열잠재성 개시제가 개발되어 있으며, 예를 들면 열잠재성 양이온 중합 개시제에 의한 중합으로서는 Habermeier 등에 의한 5염화 안티몬-염화아세틸 착체에 의한 환상 에테르류의 120 °C에서의 중합을 시작으로<sup>5</sup> 구리염 존재하 100 °C에서의 에폭시 화합물이나 에테르류의 중합 등이 보고되어 있다.<sup>6</sup> 그렇지만 이와 같은 착체는 그 어느것도 열 이외의 외부자극에 안정성의 결함이 있고 흡습성이 강한 관계로 인하여 취급상 문제점이 있다. 한편 Endo 등은 벤질기를 갖는 술폰염, 4급 암모늄염 및 피리디늄염을 개발하였는데 위의 문제점이 많이 개선되어졌다고 보고되어 있다.<sup>7</sup>

이러한 에폭시 수지의 양이온 중합에 있어서 전형적인 잠재성 개시제로는  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$  등

의 metal halide anions를 함유하고 있는 aromatic onium염 등을 들 수 있다.<sup>6,8,9</sup> Hexafluorophosphate를 함유하고 있는 *N*-benzylpyrazinium 염 (BPHP)을 잠재성 촉매로 사용한 양이온 중합은 반응 속도가 빠르고 라디칼 중합으로 얻을 수 없는 에폭시, 락톤, 아세탈 등의 화합물도 중합이 가능하기 때문에 다양한 구조의 고분자를 얻을 수 있다고 보고되어져 있다.<sup>10</sup> BPHP에서의 pyrazine ring에 전자 받개 그룹인 CN기를 도입한 benzyl 3-cyanopyrazinium염 (BCHP)을 잠재성 촉매로써 사용한다면 더욱 낮은 온도에서 활성이 나타날 것으로 기대된다.<sup>11</sup>

따라서 본 연구에서는 열잠재성 양이온 개시제인 BPHP 및 BCHP에 의한 에폭시 경화 거동에 대하여 등은 열분석 (DSC) 법을 이용하여 경화 동력학적으로 알아보고, 그것들의 경화 반응속도 및 경화도에 대해서 비교하여 CN기가 열잠재성에 미치는 영향에 대해서 알아보려고 한다.

## 실 험

재 료. 에폭시 수지는 이관능성 에폭시 올리고머인 diglycidylether of bisphenol A (DGEBA, 국도화학(주) : YD-128, epoxy equivalent weight (E.E.W.)=185~190 g·eq<sup>-1</sup>, 밀도 1.16 g·cm<sup>-3</sup>)를 사용하였다. 경화제로 사용한 양이온 열개시제인 BPHP는 benzyl bromide와 pyrazine을, BCHP는 benzyl bromide와 pyrazinecarbonitrile을 출발물질로 하여 각각 합성하였다.<sup>9</sup> 합성된 BPHP 및 BCHP의 순도와 화학구조는 elemental analysis (EA), FT-IR, 그리고 <sup>1</sup>H NMR을 통해서 확인하였으며 결과는 다음과 같다.

BPHP : IR (KBr)  $\nu$ =3152, 1455, 1183, 1162, 869, 843, 561 cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>H NMR (acetone-d<sub>6</sub>)

$\delta$  (ppm) 9.7, 9.3 : s, s, 4H (pyrazine).

7.7-7.5 : m, 5H (Ph).

6.2 : s, 2H (CH<sub>2</sub>).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{PF}_6$  Calcd (%) C : 41.75 N : 8.86  
H : 3.48

Found (%) C : 42.14 N : 8.92  
H : 3.45

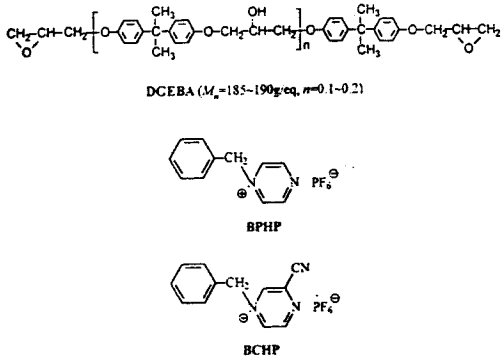


Figure 1. Chemical structures of DGEBA, BPHP, and BChP.

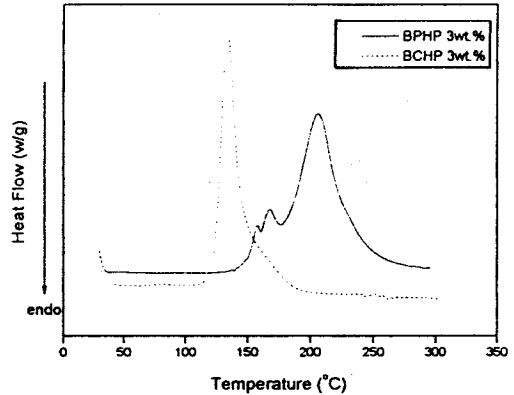


Figure 2. Dynamic DSC thermograms of DGEBA with BPHP and BChP.

BChP : IR (KBr)  $\nu=3124, 1468, 1156, 1127, 866, 827, 558 \text{ cm}^{-1}$

$^1\text{H NMR}$  (acetone- $d_6$ )

$\delta$ (ppm) 10.0 : s, 1H (pyrazine).

9.8-9.6 : d, 2H (pyrazine).

7.7-7.5 : m, 5H (Ph).

6.2 : s, 2H ( $\text{CH}_2$ ).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{PF}_6$  Calcd (%) C : 42.24 N : 12.32

H : 2.95

Found (%) C : 41.97 N : 12.41

H : 2.62

Fig. 1에 DGEBA 및 열잠재성 양이온 개시제인 BPHP와 BChP의 화학구조를 나타내었다.

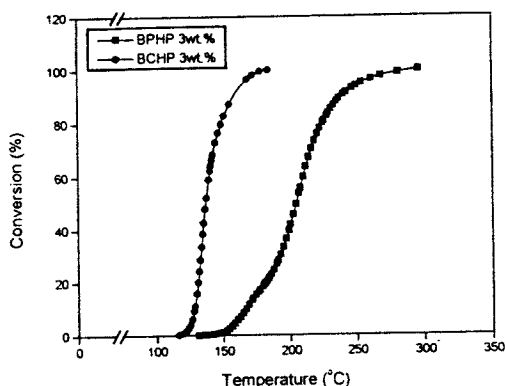
열분석 실험. 열분석 실험을 위한 시료는 BPHP 및 BChP에 아세톤을 넣어 녹인 후 DGEBA에 본 열잠재성 경화제를 각각 3 wt% 첨가하고 실온의 진공 오븐에서 감압시켜 잔류 유기 용제 및 기포 등을 제거한 후 사용하였다.

DGEBA/BPHP계 및 DGEBA/BChP계의 열잠재성, 반응 형태, 활성화 에너지 그리고 반응속도상수 등을 알아보기 위하여 DuPont TA (thermal analyzer) 2100이 장착된 DSC 910을 사용하였다.

BPHP 및 BChP의 본 시스템에 대한 열잠재성 여부를 알아보기 위해 경화 온도에 따른 전환율의 관계를 동적 열분석 (DSC) 법을 통하여 구한 후 평가하였다. 이 때 동적 DSC에서 승온 속도는  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , 측정 범위는  $30\sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 실험하였다.

### 결과 및 고찰

DSC에 의한 동적 특성. Fig. 2에 동적 DSC 측정 에 의한 DGEBA/BPHP계 및 DGEBA/BChP계의 발열곡선을 나타내었다. 일반적으로 에폭시의 양이온 중합 반응은 Lewis acid process<sup>12</sup> 따르는데 본 계에서 일어날 수 있는 화학 반응은 이미 보고되어진 바와 같이 (a) 에폭시 수지내의 에폭사이드기가 양이온 개시제의 활성화된  $\text{CH}_2^+$  양이온에 의해 일어나는 개환 반응에 따른 성장 반응, (b) 양이온 개시제의 활성화된  $\text{CH}_2^+$  양이온에 의해 DGEBA내의 수산화기가 반응하여 일어나는 activated monomer (AM) 메카니즘에 의해 일어날 수 있는 에폭사이드기의 개환 반응, (c) 3차원 망목상 구조를 이루는 에테르화 반응을 들 수 있을 것이다.<sup>13</sup> 따라서, Fig. 2에 제시된 DSC 결과 중 BPHP의 3개의 발열 피크 중 저온쪽의 피크는 에폭사이드기와 BPHP와의 반응으로 인하여 생긴 피크이며, 생성되는 중간 피크는 BPHP와 수산화기와의 반응으로 생긴 피크, 그리고 고온쪽의 피크는 3차원 망목 구조를 이루는 성장 반응에 의한 발열 피크로 보이며, BChP의 경우에는 수산화기의 반응이 존재는 하지만 에폭사이드와의 반응에 비해 그 정도가 미미하고, 또한 일정 온도 범위에서 위의 (a), (b), (c)의 반응이 동시에 이루어짐으로 피크의 분리는 일어나지 않는 것으로 보인다.<sup>9</sup> 또한, BChP가 BPHP를 이용한 에폭시의 양이온 중합 반응보다 피크의 온도 구간도 적고, 더



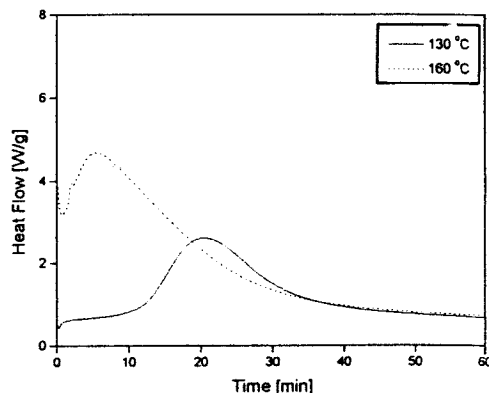
**Figure 3.** Conversion of DGEBA with BPHP and BCHP as a function of temperature.

욱 낮은 온도에서 활성이 일어나는데, 이것은 BCHP의 pyrazine ring에 도입된 CN기의 영향으로 생각된다.

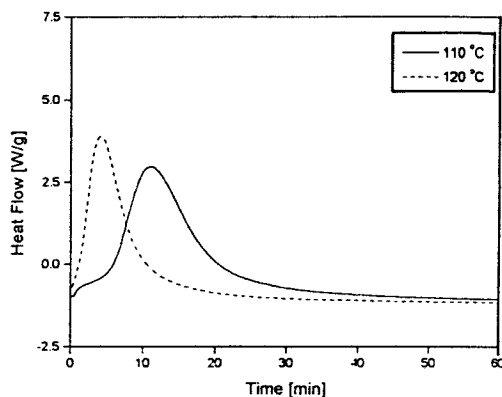
Fig. 3은 Fig. 2에 대한 경화 온도에 따른 전환율의 관계를 나타내었다. 잠재성 양이온 개시제는 실온과 같은 일반적인 조건에서는 활성을 나타내지 않고 가열같은 외부 자극에 의해 양이온 활성종을 생성해내는 물질로 규정할 수 있다. 따라서 좁은 온도 범위에서 더 급격한 활성의 증가를 나타낼 경우가 더 우수한 잠재성 개시제라고 할 수 있다.<sup>13</sup> Fig. 3에서 보여지는 것처럼 본 에폭시 경화 시스템에 사용된 BPHP 및 BCHP계는 둘다 120 °C와 140 °C 부근에서 활성을 나타냄으로서 우수한 열잠재성을 가짐을 알 수 있으며, 특히 BCHP의 경우에는 BPHP보다도 더욱 급격한 활성을 보임으로서 더욱 우수한 열잠재성 개시제임을 보여준다.

등은 DSC에 의한 특성. 열잠재성 개시제인 BPHP 및 BCHP계의 에폭시 경화 시스템에서의 데이터 분석이나 동력학 인자 등을 유도해 내기 위하여 Kamal-Sourour 식에<sup>14,15</sup> 의한 등온 열시차 분석법으로 동력학 인자 및 활성화 에너지를 구하였다.

Fig. 4는 3 wt% BPHP 및 BCHP계의 각각의 경화 온도에서의 경화 시간에 따른 발열 반응 피크의 변화를 나타내었다. 경화 온도는 Fig. 3의 전환율에 대한 잠재성의 발현 온도를 고려하여 설정하였으며, Fig. 4에서 보여지는 것처럼 BPHP 및 BCHP계 모두 경화 온도가 높을수록 경화 반응속도가 빠름을 알



(a)



(b)

**Figure 4.** DSC thermograms of 3 wt% BPHP and BCHP system at various cure temperatures: (a) DGEBA/BPHP system and (b) DGEBA/BCHP system.

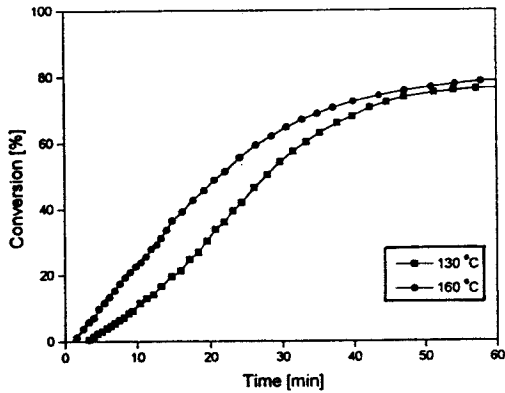
수 있다.

Fig. 5는 Fig. 4에 대한 경화 시간에 따른 전환율을 나타내었으며, 전환율의 계산식은 다음 식 (1)에 의해서 구하였다.<sup>16</sup>

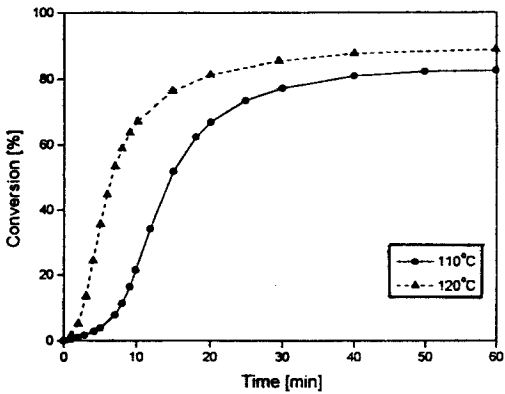
$$\alpha_t = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_R} \times 100 (\%) \quad (1)$$

여기서  $\alpha_t$ 는  $t$  시간에서의 전환율,  $\Delta H_R$ 은 전체 발열량,  $\Delta H_t$ 는  $t$  시간까지의 발열량이다.

본 그림에서 알 수 있듯이 BPHP 및 BCHP의 경화 온도가 높을수록 더욱 빠른 경화 반응속도 및 높은 전환율을 보이는데, 이는 열잠재성 개시제의 경화



(a)



(b)

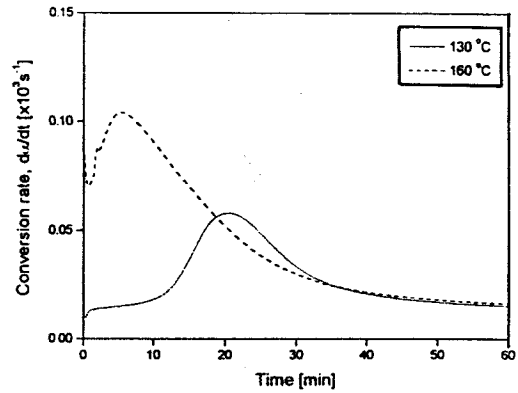
**Figure 5.** Time-conversion curves of 3 wt% BPHP and BCHP system at various cure temperatures: (a) DGEBA/BPHP system and (b) DGEBA/BCHP system.

온도가 증가함에 따라 활성점이 증가하여 에폭시 수지와 반응성이 증가해 상대적으로 짧은 시간에 3차원 가교구조를 형성하기 때문에 설명할 수 있다.

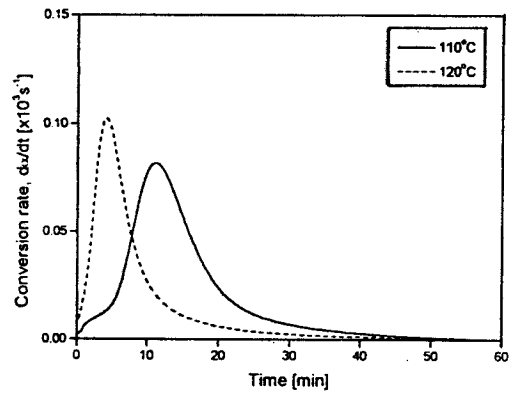
또한, Fig. 5(a)의 BPHP계의 경우가 (b)의 BCHP계의 경우보다도 더욱 높은 온도에서도 상대적으로 경화 반응속도 및 전환율이 낮음으로 해서 에폭시 수지와 반응성이 더 낮음을 알 수 있다.

경화 반응속도는 열 생성속도  $dH/dt$ 와 직접적으로 비례하는데 시간  $t$ 에서의 전환속도  $da/dt$ 는 다음의 (2)식으로 나타낼 수 있다.<sup>16</sup>

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



(a)



(b)

**Figure 6.** Conversion rate of 3 wt% BPHP and BCHP system at various cure temperatures: (a) DGEBA/BPHP system and (b) DGEBA/BCHP system.

여기서  $(dH/dt)_t$ 는 시간  $t$ 에서 발열량의 미분값이다.

시간에 대한 전환율과 전환속도를 나타내는 식 (1)과 (2)는 최적의 경화 조건과 저장 환경 (storage condition)을 결정하고 경화 특성과 경화 동력학 인자들을 구해 내는데 매우 유용하게 사용할 수 있다.<sup>16</sup>

Fig. 6에 BPHP 및 BCHP 계에 대한 식 (2)로부터 구한 시간에 따른 전환속도를 나타내었는데, 높은 온도의 등은 경화 반응일수록 짧은 시간에 최대 반응속도를 나타내며 온도가 낮아질수록 오른쪽으로 피크가 이동하면서 그 면적은 감소하는 것을 볼 수 있다. 그리고 BPHP계에 비해서 BCHP계의 경우가 더욱

낮은 온도에서 등은 경화 반응 시간은 더 빠른 것을 확인할 수 있다. 또한, 반응 속도가 일정 시간에서 최대값을 나타내다가 시간이 지남에 따라 감소하는 경향을 보이는 것은 초기에 양이온 개시체에 의한 개시 반응이 일어나면서 화학 반응으로 생성된 반응물 자체가 반응에 대한 촉매로 작용하는 특성 거동을 보여주는 것으로서, 이러한 반응을 자촉매 반응이라고 한다.<sup>17</sup> 이러한 자촉매 반응에서의 동력학 반응 속도식을 다음과 같은 Kamal-Sourour가 제안한 식 (3)으로써 나타낼 수 있다.<sup>14,15</sup>

$$\frac{da}{dt} = (k_1 + k_2 a^m)(1 - a)^n \quad (3)$$

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

위 식을 중선형 회귀 모형 (multiple linear regression model)에<sup>18</sup> 적용시키기 위해 양변에 자연 로그를 취해 식을 단순화시키면 다음과 같은 식을 유도해 낼 수 있다.

$$\ln\left(\frac{da}{dt}\right) = \ln(k_1 + k_2 a^m) + n \ln(1 - a) \quad (4)$$

$$\ln\left[\left(\frac{da}{dt}\right)/(1 - a)^n - k_1\right] = \ln k_2 + m \ln a \quad (5)$$

$$\ln\left[\left(\frac{da}{dt}\right)/(k_1 + k_2 a^m)\right] = n \ln(1 - a) \quad (6)$$

유도해 낸 식 (4)에서  $\ln(1 - a)$ 와  $\ln(da/dt)$ 의 관계를 curve fitting하여  $n$ 을 구하고 이  $n$  값을 다시 식 (5)에서  $\ln a$ 와  $\ln[(da/dt)/(1 - a)^n - k_1]$ 의 그래프에 도입하여 반응 차수  $m$ 과 반응 속도 상수  $k_2$  값을 구할 수 있다. 이를 다시 식 (6)에서  $\ln(1 - a)$ 와  $\ln[(da/dt)/(k_1 + k_2 a^m)]$ 의 그래프에 도입하여  $n$  값을 구할 수 있다. 이와 같이 식 (4)에서 (6)을 curve fitting함으로써 iteration 전과 후 값의 오차를 줄여 나가면서 정확한 반응 차수 및 반응 속도 상수를 구할 수 있다.

Fig. 7은 전환율의 함수로서 전환속도를 나타낸 그림으로서 다음의 식 (7)을 적용시켜 초기 반응 속도

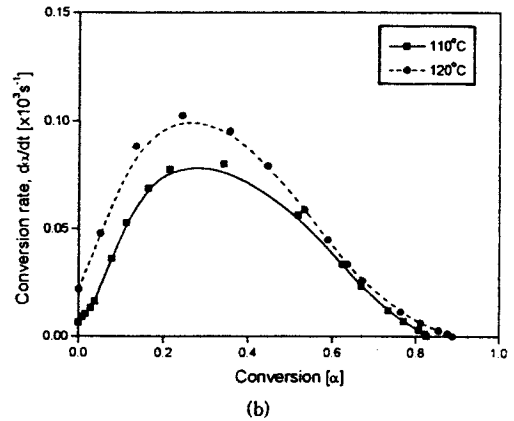
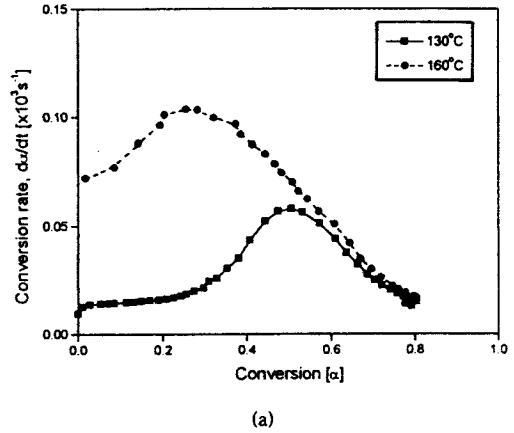


Figure 7. Conversion rate as a function of conversion at various cure temperatures: (a) DGEBA/BPBP system and (b) DGEBA/BCHP system.

상수  $k_1$  값을 구할 수 있다.

$$\left(\frac{da}{dt}\right)_{t=0} = k_1 \quad (7)$$

이렇게 구한  $k_1$  값을 이용하여 본 시스템의 동력학 인자들을 중선형 회귀 모형에 따라서 구한 결과를 Table 1에 정리하였다. 일반적으로 촉매형 경화 반응은 대단히 복잡한 반응 경로를 거쳐 진행되므로, 전체 반응 차수 ( $m+n$ )가 이차 반응인 에폭시-아민 시스템에서와는<sup>19</sup> 달리 BPBP 및 BCHP계가 2.43 및 2.50의 2차 이상의 값을 나타내었다. 초기 반응에서 에폭사이드와 촉매간의 비자촉매 (non-autocatalytic) 반

**Table 1. Kinetic Parameters and Activation Energies of 3 wt% BPHP and BCHP-Epoxy Resin Systems Followed by Autocatalytic Cure Reactions**

initiator	temp. (°C)	m	n	$k_1$ ( $\times 10^{-2}, s^{-1}$ )	$k_2$ ( $\times 10^{-2}, s^{-1}$ )	$E_a$ (kJ/mol)
BPHP	130	1.09	1.34	0.77	3.79	$E_{a,1}=89$
	160	1.34	1.26	1.16	4.52	$E_{a,2}=37$
BCHP	110	1.47	0.97	1.22	4.42	$E_{a,1}=68$
	120	1.37	1.13	1.99	5.56	$E_{a,2}=31$

용에 관여하는 동력학 반응 속도 상수  $k_1$ 은 표에서 나타내어지는 것처럼 온도 의존적이며, 자촉매 반응에 관여하는 속도 상수인  $k_2$ 는 일단, 개시 반응이 일어나면 개환 반응에 의해 생성된 수산기들의 활발한 반응 참여로  $k_1$ 에 비해 항상 높은 값을 갖는 것을 알 수 있다. 또한, BCHP계의 경우가 BPHP계의 경우보다 더욱 낮은 온도에서 더욱 높은 속도 상수 값을 가짐으로 해서 반응 속도는 훨씬 빠른 것을 다시 확인할 수 있다.

한편, 동력학 연구에 있어서 온도 의존적인 속도 상수  $k_i$ 는 다음과 같은 Arrhenius 식 (8)로 나타낼 수 있으며 그 식은 아래와 같다.<sup>19</sup>

$$k_i = k_{0i} \exp\left(\frac{-E_{a,i}}{RT}\right) \quad (8)$$

여기서  $k_i$ 는 Kamal-Sourour 식으로 구한 속도 상수,  $k_{0i}$ 는 Arrhenius frequency factor이며  $E_{a,i}$ 는 활성화 에너지를,  $R$ 은 기체 상수, 그리고  $T$ 는 경화 온도를 나타낸다.

이와 같이 각각의 경화 온도에서 반응 차수와 속도 상수를 Kamal-Sourour 반응식으로 알 수 있었는데, 이 값들을 이용하여 속도 상수와 온도에 의존적인 Arrhenius 식 (8)을 이용하여 그 기울기로부터 각각의 활성화 에너지 ( $E_{a,1}$ ,  $E_{a,2}$ )를 구하였으며, 그 결과는 Table 1에 정리하였다. BPHP 및 BCHP를 사용한 에폭시 경화 시스템에서  $k_2$ 에 대한 활성화 에너지 ( $E_{a,2}$ )가  $k_1$ 에 대한 활성화 에너지 ( $E_{a,1}$ )에 비해 현저히 낮은 값을 나타내는데, 이는 초기 반응에 영향을 미치는 온도 의존적인 반응 속도 상수인  $k_1$ 에 비해 자촉매 반응에 관여하는 반응 속도 상수  $k_2$  값이 높게 나타나는 결과와 일치하였으며, 이는 반응

공정에서 나타나는 활성화 에너지의 차이가 자촉매 반응에 의한 효과임을 확인시켜 주었다. 또한, 전자 받게 그룹인 CN기를 pyrazine ring에 도입한 BCHP가 BPHP에 비하여 낮은 온도에서 활성을 나타내었으며, 활성화 에너지가 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 개시 단계에서 pyrazine의 이탈능이 전자 받게 그룹인 CN기에 의해서 증가된 결과를 나타내며, 이는 앞의 Fig. 3에서 보여준 동적 DSC 열분석과 마찬가지로 BCHP가 더욱 낮은 온도범위에서 우수한 열잠재 능력을 가지고 있음을 보여주었다.

### 결 론

본 연구를 통하여 BPHP 및 BCHP를 열잠재성 개시제로 사용한 DGEBA계의 DSC 분석을 통해서 경화 반응 중 열적 거동과 전환율, 전환속도, 반응 속도 및 활성화 에너지에 대해서 알아보았으며 그 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 동적 DSC 분석을 통하여 BPHP 및 BCHP 개시제가 DGEBA계에 열잠재성을 가짐을 알 수 있었고, BCHP의 경우가 더욱 우수한 잠재성을 가짐을 확인할 수 있었다.
2. 등온의 조건에서 경화 시간에 따른 BPHP 및 BCHP계의 전환율은 경화 온도가 높을수록 짧은 시간에 높은 값을 나타내었으며, 특히 전자 받게 그룹인 CN기가 첨가된 BCHP의 경우에는 개시 단계에서 pyrazine의 이탈능을 증가시켜 줌으로써 BPHP보다 낮은 온도에서부터 반응이 진행되며 더욱 높은 자촉매 효과에 의해 낮은 활성화 에너지를 갖는 것을 알 수 있었다.
3. BPHP 및 BCHP계의 경우에 전체 반응 차수는 약 2.5 정도로 나타났는데, 이로써 일반적으로 2차인 에폭시-아민 시스템과는 상이한 경화 거동을 보임을 알 수 있었다.

### 참 고 문 헌

1. C. A. May, "Epoxy Resins", Marcel Dekker, New York, 1988.
2. J. V. Crivello and J. L. Lee, *Macromolecules*, **14**, 1141 (1981).

3. I. I. Abu-Abdoun and A. Ali, *Eur. Polym. J.*, **29**, 1439 (1993).
4. S. P. Pappas and L. H. Hill, *J. Coat. Technol.*, **53**, 43 (1981).
5. J. Habermeier, K. H. Reichert, and K. Hamann, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **16**, 2131 (1967).
6. J. V. Crivello and J. H. W. Lam, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 1021 (1980).
7. S. Nakano and T. Endo, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **34**, 475 (1996).
8. J. Gu, S. C. Narang, and E. M. Pearce, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2997 (1985).
9. Y. C. Kim, S. J. Park, and J. R. Lee, *Polymer J.*, **29**, 759 (1997).
10. S. V. Rosato, D. P. Dimattia, and D. V. Rosato, "Designing with Plastics and Composites", Nostrand Reinhold, New York, 1991.
11. H. Uno and T. Endo, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **26**, 453 (1988).
12. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd Ed., John Wiley, New York, 1986.
13. J. R. Lee, H. Kwon, S. J. Park and S. B. Lee, *Polymer (Korea)*, **22**, 435 (1998).
14. M. R. Kamal, S. Sourour, and M. Ryan, *Soc. Plast. Eng. Technol. Paper*, **19**, 187 (1973).
15. S. Sourour and M. R. Kamal, *Thermochim. Acta.*, **14**, 41 (1976).
16. D. N. Waters and L. P. John, *Anal. Chem.*, **60**, 53 (1988).
17. Y. L. Liu, G. H. Hsiue, Y. S. Chiu, and R. J. Jeng, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1789 (1996).
18. J. P. Eloundou, M. Feve, D. Harran, and J. P. Pascault, *Angew. Makrom. Chem.*, **230**, 13 (1995).
19. J. M. Salla and X. Ramis, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 835 (1996).