

삼차아민 촉매를 첨가한 에폭시시스템의 경화사이클 연구

김재구 · 김경원 · 김정일 · 주혁중[†]

충남대학교 고분자공학과
(1999년 1월 23일 접수)

A Study on the Cure Cycle for a Tertiary Amine Catalyzed-Epoxy Systems

Jae Koo Kim, Kyung Won Kim, Jung Il Kim, and Hyeok Jong Joo[†]

Department of Polymer Sci. & Eng., Chungnam National University, Taejeon, Korea

[†]e-mail: joohj@hanbat.chungnam.ac.kr

(Received January 23, 1999)

요약: 에폭시수지, 산무수물 경화제와 삼차아민 촉매를 혼합한 에폭시시스템에 thermogravimetric analysis (TGA)를 이용하여 임의의 여러 개의 경화온도를 선정하였다. 또한 differential scanning calorimetry (DSC)를 이용하여 유리전이온도 (T_g), 잔여발열량 (ΔH_r)과 전환율 (α) 사이에 1 : 1의 상호관계가 존재함을 이용하여 등온- T_g 곡선, 유리화 곡선, 완전경화선 등이 포함된 time-temperature-transformation (TTT) 경화도표를 작성하였고 최적의 경화조건을 $T_{g\infty}$ 영역 근처에서 선정하였다.

ABSTRACT: Arbitrary cure temperatures were selected by using thermogravimetric analysis (TGA) for a uncured mixture of epoxy resins and anhydrides with catalysts. The time-temperature-transformation (TTT) cure diagram, including the iso- T_g contours, the vitrification curve, and the full cure line, was determined by using a one-to-one relationship among the temperature of glass transition (T_g), the residual enthalpy (ΔH_r), and the conversion ratio (α) which were obtained by using differential scanning calorimetry (DSC). And then an optimum cure cycle was considered within the region of the glass transition temperature, $T_{g\infty}$, of a fully cured epoxy system.

Keywords: TTT (time-temperature-transformation), iso- T_g contours, vitrification curve, full cure line, temperature of glass transition (T_g).

서 론

경화반응은 저분자량의 액체 또는 선형의 수지가 고분자량의 비정형 고체고분자 또는 사슬간의 가교에 의해 형성된 3차원의 열경화성 물질로 변환되는 반응을 일컫는다. 이 반응과정은 코팅, 접착제 그리고 열경화성 산업 등에 많이 응용되고 있다. 특히, 에폭시수지와 같은 열경화성 물질의 경화반응은 매우 복잡하다. 그것은 경화반응 중에 야기되는 화학적 속도

론과 상분리, 젤화, 유리화, 그리고 탈유리화 등의 다양한 물리적 과정 사이의 상호작용의 결과로서 경화반응이 진행되기 때문이다.

열경화 시스템에서 경화반응이 진행되면 이들의 구조와 특성에는 상당한 변화가 일어난다. 초기 액상인 수지-경화제 혼합물은 반응이 진행되면서 탄성고체가 된다. 그리고 이들 경화된 수지의 유리전이온도는 반응이 계속 진행됨에 따라서 증가한다.

초기에 이들 혼합물 시스템에 대한 연구는 활발하

계 진행되었음에도 불구하고, 경화반응이 진행됨에 따라 발생하는 경화된 시스템의 구조와 특성사이의 상호관계에 대한 예측과 이해는 1980년대 초에 이르러서야 본격적으로 시작되었다. 이러한 연구는 Gillham 등에 의해서 최초로 연구되었고,¹ 또한 그는 구조와 특성사이에서의 상호관계를 TTT 경화도표를 도입하여 설명하고자 하였다. 이 경화도표는 열경화성 물질의 경화과정과 경화후의 특성과 구조를 예측하고 이해하는데에 도움을 주고자 개발·발전되었다. 또한 이 도표는 어떤 경화온도(T_{cure})에서 겔화, 유리화, 상분리(고무로 개질된 시스템의 경우에서), 완전경화, 그리고 열분해가 되는데 걸리는 시간과의 상호관계를 개괄적으로 설명해 준다. 또한 보다 완벽한 도표에서는 일정한 전환율(α), 점도, 그리고 모듈러스 등의 곡선에 대한 설명 및 더 나아가서는 금속분야에서도 응용이 가능하다.¹

경화조건 선정은 경화되는 과정을 여러 가지의 방법을 통해서 실험함으로써 얻을 수 있다. 그 중에서, 지금까지 대부분의 열경화성 물질에 대한 경화과정의 연구에 많이 이용된 방법은 유리섬유에 열경화성 수지와 경화제의 혼합물을 함침시킨 복합재를 시료로 하여 free torsion vibration을 이용하는 torsional braid analysis (TBA) 방법이 있다.²⁻⁴ 그러나 최근에는 DSC를 이용하는 방법이 광범위하게 사용되고 있다. 이 방법에는 각각 dynamic과 동은 실험절차를 거쳐 경화조건을 선정하는 방법과^{5,6} 일련의 급가열, 등은, 급냉 그리고 dynamic 실험절차에 거쳐서 경화사이클을 구하는 방법의⁷⁻⁹ 두가지가 있는데, 본 실험에서는 경화과정을 조사하기 위한 인자로서 유리전이온도(T_g)와 잔여발열량(ΔH_r)을 이용하는 후자의 방법을 택하였다.

본 연구에서는 아민 경화제로 경화시킨 시스템에 비해 피부에 덜 자극적이고 경화 시에 낮은 발열피크를 보이고, 몇몇의 시스템에서는 경화된 수지의 T_g 가 상당히 높으며 물리적, 전기적 그리고 화학적인 특성이 우수한 무수물 경화제와 에폭시수지의 대표적인 형태인 bisphenol-A계 2관능성 에폭시수지, 그리고 삼차아민 촉매(촉진제)를 사용하였다. 우선, 임의의 T_{cure} 는 TGA를 이용하여 선정하였고, 그 다음에 DSC를 이용하여 선정된 T_{cure} 에서 경화시간을 달리하여 경화시킨 후 T_g , ΔH_r , 그리고 α 를 구하였

다. 이들 사이에 일대일의 상호관계가 존재함을 이용하여 에폭시/무수물 시스템의 TTT 경화도표를 작성하고 최적의 경화조건을 예측하였다.

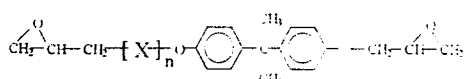
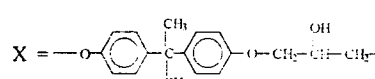
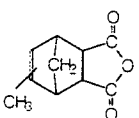
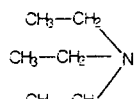
실 험

본 연구에서 에폭시수지와 경화제는 각각 국도화학(주)에서 생산되는 2관능성 수지가 주성분인 YD-114와 산무수물 경화제인 KBH-1085를 사용하였다. 또한 에폭시수지와 경화제의 경화반응을 촉진시키기 위해 덕산화학의 triethylamine 촉매를 사용하였다. 이들에 대한 구조와 성상은 Table 1에 나타내었다.

에폭시수지 혼합물에서 에폭시와 경화제의 양은 당량 비로 혼합하였고 촉매는 5 phr를 사용하였다. 먼저 균일한 에폭시수지 혼합물을 얻기 위해서 약 20여분 동안 저어주고 이때 발생한 기포는 진공장치를 이용하여 제거하였다. 이렇게 제조한 혼합물은 냉동고에 밀봉하여 보관하였다.

여러개의 임의의 T_{cure} 는 DuPont사의 Model 51 thermogravimetric analyzer (TGA)를 사용하여 질소분위기 하에서 상온에서 500 °C까지 10 °C/min의 승온 실험을 통하여 선정하였다. 그리고 TTT 경화

Table 1. Properties of Epoxy, Anhydride, and Triethylamine

E.D-114	E.E.W.(g/eq) viscosity (cps at 25 °C) Sp. Gr. (20 °C)	
	190~210	500~700 1.14
		
		
	phr	83~99
KBH-1085	pot life (h)	4
	H.D.T. (°C)	130
		
triethylamine	phr	5
		
	boiling range (°C)	88~90.5

도표를 얻는데 필수조건인 T_g , α , 그리고 ΔH_c 은 DuPont사의 Model 910S differential scanning calorimeter (DSC)를 사용하여 질소분위기 하에서 임의의 T_{cure} 까지 급가열시키고 그 온도에서 일정한 시간 동안 경화를 시킨 후에 급냉과 함께 상온에서 300 °C까지 10 °C/min의 승온 실험절차를 통하여 구하였다.

결과 및 고찰

TGA 분석. Fig. 1은 경화되지 않은 에폭시수지, 무수물 경화제, 그리고 삼차아민 촉매가 첨가된 혼합물에서의 TGA 결과이다. 일반적으로 에폭시수지를 복합재료 등에 응용할 때 보통 이들의 무게 손실이 약 4% 이상에서는 사용이 제한된다. 따라서 에폭시 혼합물을 경화시키기 위한 최적의 T_{cure} 조건은 이 무게감소 범위 내에서 선정해야 한다. 이와 같은 근거에 따라 얻은 실험 결과는 132.45 °C (3.931%)이다. 그래서 임의의 T_{cure} 는 130, 120, 110, 100, 90 °C, 그리

고 80 °C와 이것들과 비교하기 위해서 140 °C도 선정하였다.

DSC 분석. Fig. 2는 삼차아민 촉매가 첨가된 에폭시 혼합물에 대한 DSC 결과로서, 반응물에 존재하는 관능기들의 반응에 의한 가교밀도의 증가 때문에 잔여 발열량이 감소하면서, 즉 반응물질들의 관능기가 소모되면서, T_g 가 증가되는 것을 관찰할 수 있다. 또한, Fig. 2에서 주목해야 될 사항은 에폭시 시스템에 대한 촉매의 영향이 관찰된다는 것이다. 보통의 경우에서 경화시간이 길면 길수록 가교밀도가 증가하기 때문에 경화가 시작되는 온도가 높아지는 것이 일반적이다. 그러나 이 경우에는 오히려 경화가 시작되는 온도가 특정의 경화시간에서 낮아지는 것이 보이는데, 이는 삼차아민 촉매에 의해 에폭시거나 무수

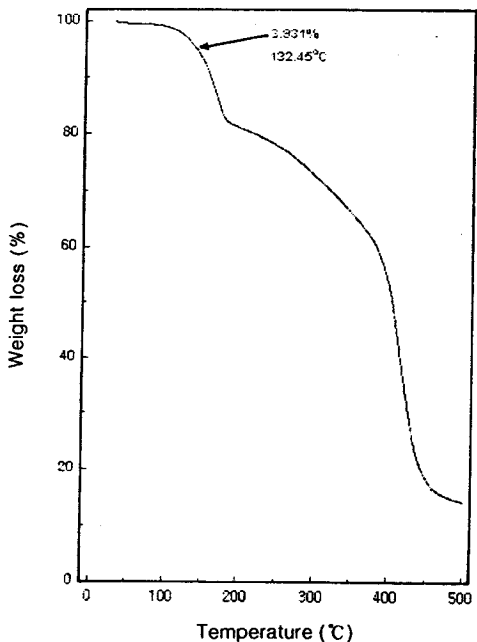


Figure 1. TGA thermogram for a uncured mixture of epoxy resins and anhydrides with catalysts in a nitrogen atmosphere.

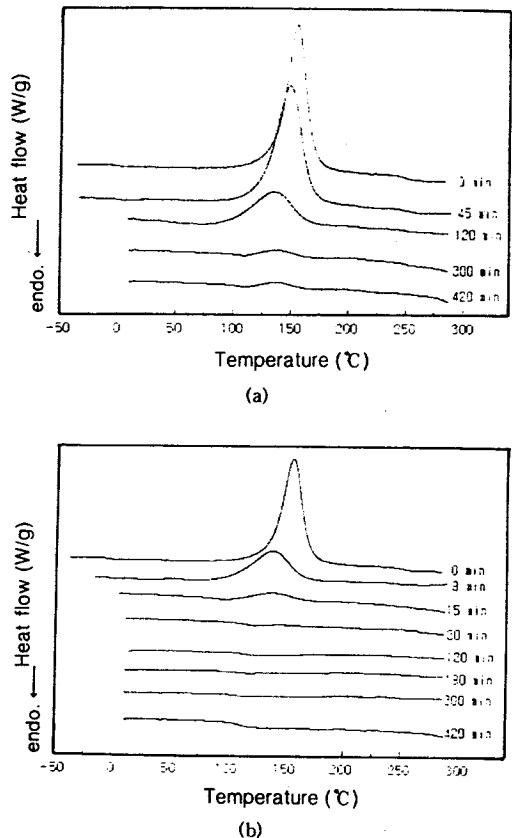


Figure 2. DSC scans of samples isothermally cured at temperatures of (a) 80 °C and (b) 120 °C for different cure times.

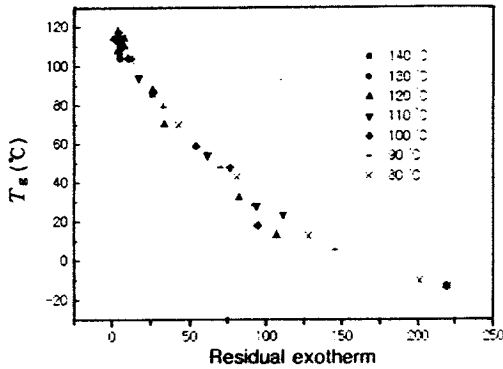


Figure 3. The glass transition temperature vs. residual exotherm for epoxy/anhydride system.

물기가 개환되는 반응이 동시다발적으로 광범위하게 발생되고 뒤이어서 다른 에폭시기나 무수물기와의 반응이 계속적으로 되풀이되는 자촉매반응이 발생하였음을 예측하게 하는 중요한 결과이다.

T_g 와 ΔH_r 의 관계. Fig. 3은 Fig. 2로부터 얻은 T_g 와 ΔH_r 의 상호관계를 나타낸 결과이다. Fig. 3에서 보듯이, T_g 가 증가함에 따라서 ΔH_r 이 감소함을 알 수 있다. 이것은 T_g 의 증가는 가교밀도의 증가 즉, 임의의 T_{cure} 에서 반응물의 관능기가 반응에 많이 참여하였으므로 그만큼 방출된 에너지의 양이 많아져서 ΔH_r 은 감소함을 보인다.

T_g 와 α 의 관계. Fig. 4는 Fig. 2로부터 얻은 T_g 와 α 의 상호관계를 나타낸 결과이다. Fig. 4에서 보듯이, T_g 가 증가함에 따라서 α 가 증가됨이 관찰된다. 이것은 앞의 경우에서의 마찬가지로 T_g 의 증가는 가교밀도의 증가 즉, 반응물의 관능기가 반응에 많이 참여하였으므로 ΔH_r 은 감소되고, 이를 아래의 공식에 적용하면 α 는 커지게 된다.

$$\alpha = \frac{\Delta H_T - \Delta H_r}{\Delta H_T} \quad (1)$$

T_g 와 경화시간의 관계. Fig. 5는 다양한 T_{cure} 에서 T_g 와 경화시간에 자연로그를 취한 값간의 상호관계를 나타낸 결과이다. 이 결과로부터 주목할 사항은 TGA로부터 선정한 임의의 T_{cure} 영역 내에서 경화시간이 길어질수록 분해(탈유리화)가 심각하게 진행됨이 관찰되고, 특히 130 °C와 140 °C로 갈수록 그

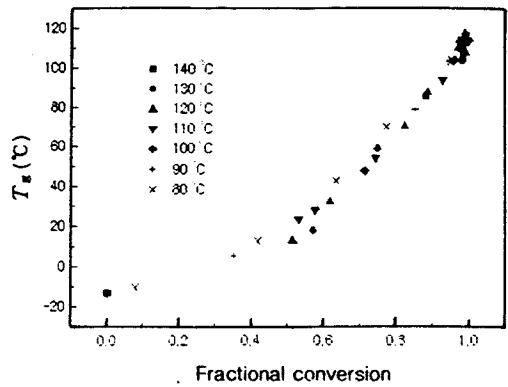


Figure 4. The glass transition temperature vs. fractional conversion for epoxy/anhydride system.

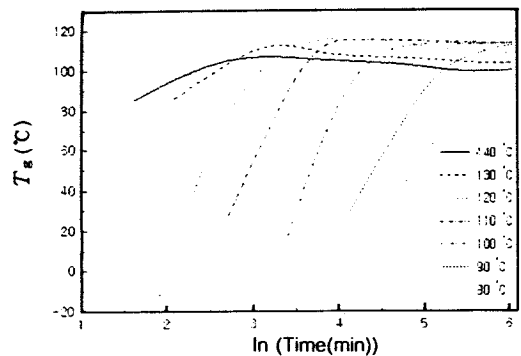


Figure 5. The glass transition temperature vs. ln [time(min)] at different cure temperatures.

정도가 상당히 심각함을 알 수 있다. 아민 경화제를 사용한 경우와는 상당히 다르다. 이는 아민 경화제의 경우는 반응에 참여할 수 있는 수소가 보통 4~6개 정도로 경화반응이 진행되면서 열적으로 안정한 삼차원의 망상구조로 전환될 확률이 반응기가 한 개뿐인 무수물 경화제의 경우보다 훨씬 높기 때문이라고 사료된다.

화학반응 속도론. 화학반응은 충분한 에너지와 적절한 지향성을 가진 입자들에 의한 충돌의 결과이다. 그러므로 화학반응의 속도는 이 같은 유효한 충돌이 일어나는 속도, 즉 일정한 반응공간 내에서 일정시간 동안에 일어나는 유효충돌의 결과이다. 따라서, 반응 속도는 충돌빈도, 에너지인자 그리고 확률인자(지향인자)의 곱으로 나타낼 수 있다.

충돌빈도는 농도와 압력파 같이 "입자들이 얼마나

밀접하게 접근하여 있는가”와 무게와 같이 “입자들이 얼마나 큰가” 그리고 온도와 같이 “입자들이 얼마나 빨리 움직이는가”에 의존한다. 확률인자는 입자들의 기하학적인 배치와 일어나는 반응의 종류에 의존한다. 그리고 이들 인자 중에서 반응속도를 결정하는 가장 중요한 인자는 에너지인자이다. 이것은 충분한 에너지를 가지고서 충돌이 일어나는 분율로서 실험적으로 조절 가능한 온도와 각 반응에 고유한 활성화에너지에 의존한다.

화학반응 속도론에 따르면, 활성화에너지 (E_a)와 같거나 큰 에너지의 분자들은 다음과 같은 분자분율을 가진다.

$$f = \frac{e^{-E_a}}{e^{RT}} \quad (2)$$

여기서 e 는 자연로그의 밑이며, R 은 기체상수, E_a 는 활성화에너지, T 는 절대온도이다. 그리고 확률인자를 P 로, 충돌빈도를 Z 로 나타내면 다음의 속도식을 얻게 된다.

$$\text{속도} = P \cdot Z \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3)$$

윗 식에서 속도에 주된 영향을 미치는 인자는 활성화에너지로서, 속도식을 나타낼 때에는 확률인자와 충돌빈도의 항은 무시된다. 반응속도 상수 k 가 f 에 비례한다고 가정한다면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$k = Af = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4)$$

여기서 A 는 비례상수이다.

TTT 경화도표에 의하면, 물질의 상태는 T_{cure} 가 물질이 완전히 경화된 상태에서의 T_g ($T_{g\infty}$)보다 높거나 낮은 두 영역으로 나누어 생각해 볼 수 있다. 이 영역 중에서 T_{cure} 가 $T_{g\infty}$ 보다 낮은 경우에서 등온경화는 다른 두 단계를 거쳐 진행된다. 이 중에서 시스템의 T_g 가 T_{cure} 보다 낮은 경우는 경화반응이 kinetics에 의해서 조절되는 영역 즉, 액상에서 물질의 관능기에 의해 반응이 진행된다.

보통 반응이 관능기의 반응성에 의해 조절되는 영역에서의 반응속도는 다음의 kinetic 속도식으로 설

명할 수 있다.^{7,9}

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_{(T)} \times f(\alpha) \quad (5)$$

여기서, $k_{(T)}$ 는 온도에만 의존하는 반응속도상수이고, $k = A \exp(-E/RT)$ 이고, $f(\alpha)$ 는 실험적인 반응속도 모델에 의해서 얻을 수 있는 α 의 함수이다. (5)식을 재배열하고, 일정한 온도에서 적분하고, 자연로그를 취하면 다음 식을 얻을 수 있다.

$$\ln \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \ln k_{(T)} + \ln t \quad (6)$$

(6) 식의 왼쪽 항은 α 과 T_g 만의 함수이므로 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$F(T_g) = \ln k_{(T)} + \ln t \quad (7)$$

(7) 식은 경화시간과 온도에 따라 T_g 가 변함을 보여준다. 또한 이식은 반응 메카니즘이 kinetic에 의해 조절되는 한 모든 T_{cure} 에서 유효하다.

(7) 식을 적절하게 재배열하고 대입해서 풀면, (8) 식과 같이 활성화에너지를 구하거나 (9) 식과 같이 TTT 경화도표를 작성할 때 $T_{cure} < T_{g\infty}$ 인 영역과 $T_g < T_{cure}$ 인 영역에서의 등온- T_g 곡선과 (10) 식과 같이 T_g 과 T_{cure} 가 같은 점을 연결한 유리화곡선을 구하는 데에 매우 유용하게 이용된다.

$$A_{(T)} = \left(\frac{-E_a}{R} \right) \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \quad (8)$$

$$\frac{-E_a}{R \cdot T_1} + \ln(t_{Tg1}) = \frac{-E_a}{R \cdot T_2} + \ln(t_{Tg2}) \quad (9)$$

$$\ln t_{vit} = \frac{-E_a}{R} \cdot \left[\frac{1}{T_{cure}} - \frac{1}{T_g} \right] + \ln t_{cure} \quad (10)$$

여기에서, t_{Tg1} 는 경화온도, T_1 에서 주어진 T_g 에 도달하는데에 필요한 시간이고, t_{Tg2} 는 경화온도, T_2 에서 같은 T_g 에 도달하는데에 걸리는 시간이다. 그리고 t_{vit} 는 유리화 시간이라고도 불리우고, 이는 T_g 와 T_{cure} 가 같아지는데에 필요한 반응시간을 의미한다.

Table 2. Shift Factor Relative to 110°C for Different Cure Temperatures

cure temperatures (°C)	1/T (1/K)	shift factors $A_{(T)} = [\ln(t_{110}) - \ln(t_T)]$
120	0.00254	0.56
110	0.00261	0
100	0.00268	-0.73
90	0.00275	-1.49
80	0.00283	-1.99

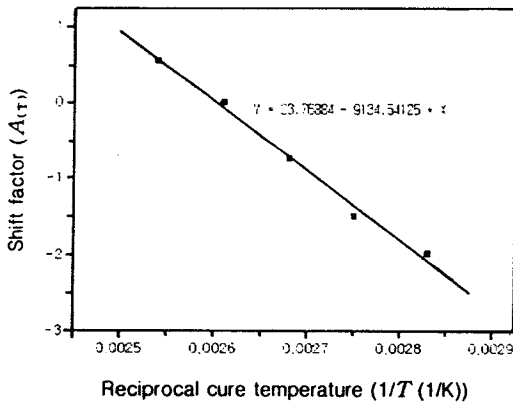


Figure 6. A plot of shift factor $A_{(T)}$ vs reciprocal cure temperature (1/K).

활성화에너지. Fig. 5에서 얻은 결과를 토대로 활성화에너지를 구하면 다음과 같다. 우선, (8) 식에서 $A_{(T)}$ 를 y축으로 하고 1/T를 x축으로 잡고서 (Fig. 6) Table 2의 값을 적용하여 직선의 식을 구한다. 그리고 이식으로부터 기울기를 구하고, (8) 식으로부터 활성화에너지를 구한다. 따라서 이와 같은 과정에 의해서 얻은 활성화에너지 값은 76.15 kJ/mol이었다.

TTT 경화도표 작성. Fig. 7은 삼차아민 촉매를 첨가한 에폭시/무수물 시스템의 등온 TTT 경화도표로서, 반응물에 존재하는 관능기의 반응성에 의해 조절되는 유리화 전의 액상영역에서 T_{cure} 에 무관하게 T_g , ΔH_f 그리고 α 사이에 1:1의 상호관계가 존재한다는 실험결과 (Fig. 3과 Fig. 4)와 Fig. 5의 전영역의 T_g 에서 경화시간과 T_{cure} 에 대한 결과 데이터를 식 (9)와 (10)에 적용하여 작성하였다.

보통 이 시스템이 복합소재에 적용된다면, 최적의 경화조건은 Fig. 7에서 보듯이 $T_{g\infty}$ 영역 근처에서

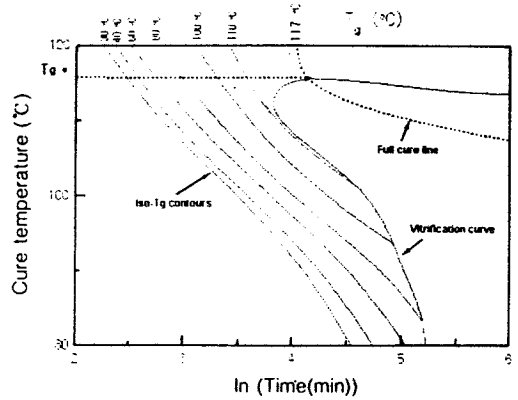


Figure 7. Calculated isothermal TTT cure diagram showing iso- T_g contours, vitrification curve and full cure line.

선정되어야 한다. 그 이유는 $T_{g\infty}$ 보다 높은 온도 영역에서는 경화반응속도가 매우 빠르고 분해의 가능성이 존재하기 때문에 최종 생성물의 구조와 물성에 악영향을 주기 때문이고, $T_{g\infty}$ 보다 낮은 온도영역에서는 고상 영역으로 들어가기 때문에 100%의 α 를 얻기 위해서는 상당한 경화시간이 필요해서 경제적·가공상 불리하기 때문이다.

결론

2관능성이 주성분인 에폭시수지, 산무수물 경화제와 삼차아민 촉매를 혼합한 에폭시 시스템을 TGA와 DSC를 이용하여 TTT 경화도표를 작성한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 에폭시 시스템에서 촉매의 효과가 반응초기에 관찰되었다. 이것으로서 삼차아민 촉매에 의해 에폭시거나 무수물기가 개환되는 반응이 동시다발적으로 광범위하게 발생되고 뒤이어서 다른 에폭시거나 무수물기와 반응이 계속적으로 되풀이되는 자촉매반응이 발생하였음을 예측할 수 있다.

2. TGA로부터 선정된 경화온도 영역내의 일부에서 경화시간이 길수록 분해(탈유리화)가 심각하게 진행됨을 알 수 있었다. 이는 반응에 참여할 수 있는 질소에 붙어있는 수소가 보통 4~6개인 아민 경화제에 비해 1개의 반응기를 갖는 무수물기가 경화반응을 통해 열적으로 안정한 구조로 전환될 확률이 낮아졌기 때문이다.

3. 본 에폭시/무수물/촉매 시스템에서 경화온도에 무관하게 유리전이온도, 잔여발열량과 전환율 사이에 1:1의 상호관계가 존재함을 보인 실험결과로부터 예측한 등온- T_g 곡선, 유리화 곡선 그리고 완전경화선을 포함한 TTT 경화도표로부터 선정된 최적의 경화조건은 $T_{g\infty}$ 영역부근이라고 생각된다. 이것은 최종 생성물의 물성과 경제적, 가공면에서 유리하기 때문이다.

참 고 문 헌

1. M. T. Aronhime, K. Dusek, J. K. Gillham, F. N. Kelley, J. D. LeMay, F. Lohse, and H. Zweifel, "Epoxy Resins and Composites", ed. by K. Dusek, p. 83, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1986.
2. L. C. Chan, H. N. Nae, and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3307 (1984).
3. K. P. Pang and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 909 (1990).
4. X. Wang and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 425 (1993).
5. W. I. Lee, A. C. Loose, and G. S. Springer, *J. Comp. Mater.*, **16**, 510 (1982).
6. M. R. Dusi, W. I. Lee, P. R. Cirscioli, and G. S. Springer, *J. Comp. Mater.*, **21**, 243 (1987).
7. G. Wisanrakkit and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 2885 (1990).
8. S. Monterrat, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 545 (1992).
9. C. Guibe and J. Francillette, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1941 (1996).