

Tertiary Amine이 첨가된 에폭시/무수물 시스템의 경화반응 메카니즘과 반응속도

김재구 · 김수동 · 주혁중[†] · 황병선* · 육종일**

충남대학교 고분자공학과, *한국기계연구원, **국방과학연구소
(1999년 4월 6일 접수)

Mechanisms and Kinetics of Cure Reactions for a Tertiary Amine Accelerated-Epoxy/Anhydride System

Jae Koo Kim, Soo Dong Kim, Hyeok Jong Joo[†], Byoung Seon Hwang*, and Jong Il Yuck**

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

*Korea Institute of Machine & Materials, Changwon, Kyungnam, Korea

**Agency for Defense Developments, Taejon, Korea

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

(Received April 6, 1999)

요약: 에폭시/무수물 시스템에 반응을 촉진시키기 위해서 삼차아민을 사용하였다. 에폭시수지와 무수물 경화제에 대한 반응촉진제의 영향과 에폭시수지, 무수물 경화제, 그리고 반응촉진제가 첨가된 혼합물의 경화반응을 알아보기 위해서 thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry 그리고 Fourier transform-infrared를 이용하였다. 이들 실험결과를 토대로, 삼차아민 반응촉진제를 첨가한 에폭시/무수물 시스템에 대한 경화반응 메카니즘을 제안하였고, 이에 따라 반응속도식을 구하였다.

ABSTRACT: In order to accelerate cure reactions of an epoxy/anhydride system, a tertiary amine was used. Thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, and Fourier transform-infrared were used to examine the effects of accelerators against epoxy resins and anhydride hardeners and to investigate cure reactions for an accelerators-added epoxy/anhydride system. Based on experimental results, the mechanisms of cure reaction were proposed and the kinetics of cure reaction calculated.

Keywords: cure reaction, accelerator, cure mechanism, kinetics.

서 론

에폭시수지는 지난 50여년 동안 상업화되어 왔고 도료, 전기, 전자, 토목, 건축, 접착 등 산업 전반에 걸쳐 사용되는 범용수지로서, 분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 함유하고 있고 경화제와 첨가제의 선택에 의해 열경화되어 다양한 물리적, 화학적 특성을 나타낸다. 보통 이 수지는 기술적인 잇점 때문에 항공, 선박, 국방 등의 고가의 복합소재로서 각광을 받고 있다.

현재 에폭시수지에 대한 연구는 아민 경화제를 사용한 시스템에 집중되어 왔고 이에 상응하여 상당한 연구결과가 보고되고 있다.¹⁻³ 이에 비해, 아민 경화제를 사용한 시스템보다 피부에 덜 자극적이며 경화시에 낮은 발열피크를 보이고 몇몇의 시스템에서는 경화된 수지의 T_g 가 상당히 높으며 물리·전기·화학적 특성이 뛰어난 산 무수물 경화제를 사용한 시스템에 대한 연구는 상당히 미미한 상태이다.⁴⁻⁶ 이는 경화반응 초기에 일어나는 자가촉매 작용과 후기에서 일어나는 겔화의 시작과 같은 현상을 설명하기가 어렵기

때문으로 보고되고 있다.⁷ 따라서 이들에 대한 경화반응 메카니즘과 반응속도에 대한 규명도 확실하게 되어 있지 않는 상황이다. 이들에 대한 연구는 대략 다음과 같다: Fisher는⁸ 삼차아민과 무수물과의 활성화에 의해서 반응이 시작되고 이들이 에폭시수지와 반응을 함으로서 경화반응이 진행된다고 보고하였고, Tanaka와 Kakiuchi는⁹ 삼차아민과 complex를 형성하게 하는 양성자 주개를 포함하는 cocatalyst가 무수물과 반응을 하고 이들 반응생성물이 에폭시수지와 반응을 함으로서 경화반응이 진행된다고 보고하였고, 또한 Matejka 등은¹⁰ 삼차아민이 에폭시수지와 반응을 하고 이때 형성된 반응생성물이 무수물과 여분의 에폭시수지와 반응을 한다고 보고하였다.

본 연구에서는 에폭시수지의 대표적인 형태인 2관능성 에폭시수지와 산 무수물 경화제에 삼차아민 반응촉진제를 사용하였다. 그리고 DSC, TGA 그리고 FT-IR를 이용하여 이들 각각에 대한 반응촉진제의 영향을 살펴보았다. 또한 반응촉진제가 첨가된 에폭시/무수물 혼합물을 DSC, TGA 그리고 FT-IR를 이용하여 경화반응 메카니즘을 제안하였고 이에 따라 반응속도식을 규명하였다.

실 험

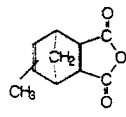
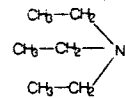
본 연구에서 사용한 에폭시수지와 경화제는 각각 국도화학(주)에서 생산되는 2관능성 수지가 주성분인 YD-114와 산 무수물 경화제인 KBH-1085이고 이들의 반응을 촉진시키기 위해서 덕산화학에서 생산되는 삼차아민 반응촉진제인 triethylamine를 사용하였다. 이들에 대한 구조와 성상은 Table 1에 나타내었다.

에폭시수지 혼합물에서 에폭시수지에 대한 경화제의 양은 당량:당량 비로 혼합하였고 촉매는 5 phr (parts per hundred resin)를 사용하였다. 먼저 균일한 에폭시수지 혼합물을 얻기 위해서 약 20여분 동안 저어 주고 이때 발생한 기포는 진공장치를 이용하여 제거하였다. 이렇게 제조한 혼합물은 냉동고에 밀봉하여 보관하였다.

에폭시수지와 산 무수물 경화제에 대한 삼차아민 반응촉진제의 영향을 알아보기 위해서, DuPont사의 Model 51 thermogravimetric analyzer (TGA)를 이용하여 질소분위기하 120 °C에서 420분 동안 등은

Table 1. Properties of Epoxy, Anhydride, and Triethylamine

YD-114	E.E.W.(g/eq)	viscosity (cps at 25 °C)	sp. gr.(20 °C)
	190~210	500~700	1.14

KBH-1085	phr (parts per hundred resin)	83~99	
	pot life (hour)	4	
	H.D.T. (°C)	130	
	phr (parts per hundred resin)	5	
triethylamine	boiling range (°C)	88-90.5	

경화시켰고 같은 회사제품인 Model 910S differential scanning calorimeter (DSC)를 이용하여 질소분위기하 상온에서 300 °C까지 10 °C/min의 dynamic 실험과 120 °C에서 등은경화 실험을 하였다. 또한 MAGNA-IR 560 (Nicolet)를 이용하여 질소분위기하 120 °C에서 20분 동안 등은경화 실험을 하였다.

그리고 삼차아민 반응촉진제가 첨가된 에폭시 시스템의 경화반응 메카니즘과 반응속도를 규명하기 위해서, DSC를 이용하여 질소분위기하 120 °C에서 등은경화시키고 이를 다시 급냉시킨 후에 상온에서 300 °C까지 10 °C/min의 승온속도로 실험을 하였고 TGA를 이용하여 질소분위기하 120 °C에서 420분 동안 등은 경화시켰다. 그리고 FT-IR을 이용하여 질소분위기하 120 °C에서 300분 동안 등은경화 실험을 하였다.

결과 및 고찰

에폭시수지와 무수물 경화제에 대한 반응촉진제의 영향. 에폭시수지와 산 무수물 경화제에 반응촉진제

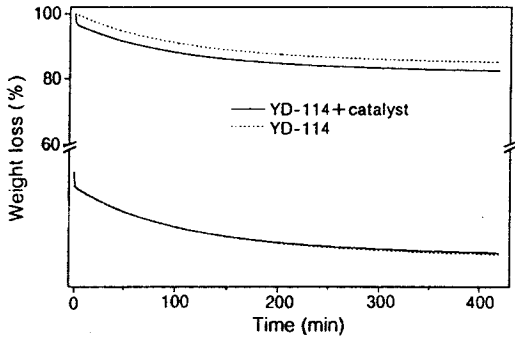


Figure 1. TGA thermogram of epoxy and the mixture of epoxy and accelerator cured under conditions in nitrogen atmosphere.

가 첨가된 경우에서 이들의 영향을 알아보기 위해서, TGA로 무게감소 변화, DSC로 그들의 반응성을 나타내는 발열량 변화, 최종적으로 FT-IR로 반응에 의한 특정피크의 변화를 관찰하였다.

우선 에폭시수지의 경우를 살펴보면, Fig. 1은 에폭시수지에 반응촉진제를 첨가한 경우의 TGA 실험 결과이다. 그림에서 보듯이, 에폭시수지에 반응촉진제를 첨가한 경우에서 반응이 진행된 후 몇 분만에 반응촉진제의 일부분이 분해되고 나머지 약 1.5 phr 정도가 반응에 참여한 것과 반응이 420분 진행되는 동안에 약 15% 정도만이 감소되었을 정도로 열적으로 안정한 삼차원의 구조로 전환됨이 관찰되었다. 이 실험결과로서, 에폭시수지 단독으로 실험한 경우에는 에폭시수지 내에 존재하는 수산기와 에폭시기와의 반응이 일어나고, 이 반응생성물이 다른 에폭시수지와의 자가촉매 반응에 의해서 삼차원 망상구조를 형성하는 것으로 생각된다. 그러나 반응촉진제가 첨가된 경우에는 실험결과의 아래 그림에서 보듯이, 에폭시기와 반응을 하는 것을 알 수 있었으나 그 효과는 상당히 미미한 것으로 생각된다.

Fig. 2는 DSC 실험결과로서, 에폭시수지 단독으로 실험한 경우에는 에폭시수지 내의 수산기와 에폭시기와의 반응이 일어났음을 보이는 발열피크를 200 °C 근처에서 관찰할 수 있고, 에폭시수지에 반응촉진제를 첨가한 경우에는 에폭시기와 반응촉진제와의 반응에 의한 발열피크를 120 °C 근처에서 관찰할 수 있다. 이로서 경화반응이 반응촉진제를 첨가함으로써 보다 낮은 온도에서 일어남을 알 수 있다.

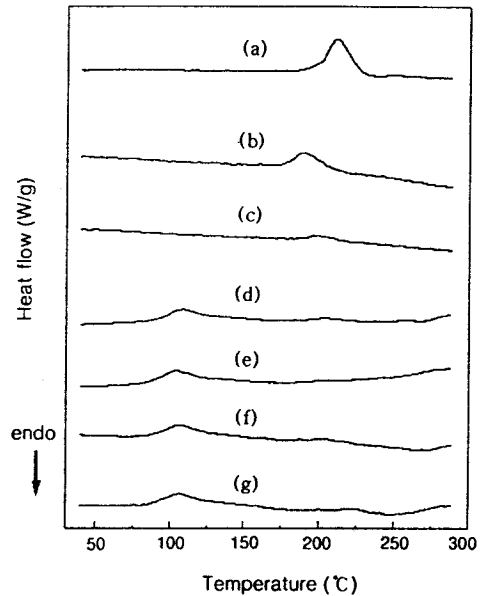


Figure 2. Catalytic effects of epoxy and the mixture of epoxy and accelerator; (a) epoxy(dynamic test): 10 °C/min upto 300 °C in N₂, (b) epoxy(isothermal test): cure for 3 min at 120 °C in N₂, (c) epoxy(isothermal test): cure for 10 min at 120 °C in N₂, (d) epoxy & catalyst(dynamic test): 10 °C/min upto 300 °C in N₂, (e) epoxy & catalyst(isothermal test): cure for 1 min at 120 °C in N₂, (f) epoxy & catalyst(isothermal test): cure for 3 min at 120 °C in N₂, (g) epoxy & catalyst(isothermal test): cure for 10 min at 120 °C in N₂.

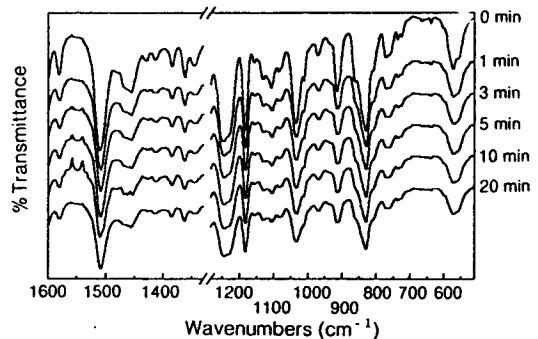


Figure 3. IR spectra of the mixture of epoxy and accelerator in N₂.

Fig. 3은 FT-IR 실험결과로서, 에폭시기와 관련된 특정피크의 감소가 1500 cm⁻¹ 근처, 1475~1450 cm⁻¹, 1315~1295 cm⁻¹, 1050~700 cm⁻¹,

600 cm^{-1} 에서 관찰되었다. 이로서 반응촉진제와 에폭시기와와의 반응이 초기 0분에서 1분 사이에 급격히 진행되고, 그 이후로는 점진적으로 진행됨을 생각해 볼 수 있다.

이상과 같은 실험결과들로부터, 에폭시수지에 반응촉진제를 첨가한 경우의 경화반응은 반응초기에 에폭시기와 반응촉진제와의 반응이 광범위하게 일어나고, 반응후기에는 반응초기 생성물과 에폭시기와와의 반응보다는 에폭시수지 내에 존재하는 수산기와 에폭시기와와의 반응이 보다 광범위하게 점진적으로 일어나서 삼차원의 망상구조로 전환된 것으로 생각된다. 그리고 이들의 반응은 에폭시기가 완전히 소모될 때까지 반응초기 반응생성물이나 에폭시수지 내에 존재하는 수산기에 의한 자가촉매 반응에 의해 계속적으로 진행됨을 생각할 수 있다.

그 다음으로 산 무수물 경화제의 경우를 살펴보면, Fig. 4는 에폭시수지에 산 무수물 경화제를 첨가한 경우의 TGA 실험결과이다. 그림에서 보듯이, 산 무수물 경화제 단독으로 실험한 경우에서와는 달리 반응촉진제를 첨가한 경우에서 무게감소가 더 빨리 진행되었음을 관찰할 수 있다. 이로서 산 무수물 경화제가 반응촉진제와의 반응에 의해서 또는 산 무수물 경화제가 반응촉진제와는 반응을 하지 않고 단순히 열에 의해 고리가 열리면서 분해가 촉진되는 두가지 경우를 생각해 볼 수 있다. 우선, 전자의 경우는 만일 이들 사이의 반응이 일어났다면 반응촉진제에 의해 광범위하게 무수물기가 열리고 이들이 또 다른 무수물기와의 반응을 통해 선형의 고분자를 형성함으로써 보다 열적으로 안정한 구조로 전환되기 때문에 본 실험결과와는 일치하지 않음을 생각할 수 있다. 그리고 후자의 경우는 산 무수물 경화제가 반응촉진제와 반응을 하지 않고 단순히 열에 의해서 광범위하게 고리가 열리면서 분해가 촉진됨을 생각해 볼 수 있는데 이는 본 실험결과와 일치한다고 생각된다.

Fig. 5는 DSC 실험결과로서, 산 무수물 경화제 단독으로 실험한 경우에는 이들 꺼리의 반응에 의한 발열피크는 보이지 않고, 반응촉진제를 첨가한 경우에는 이들 꺼리의 반응에 의한 발열피크가 아닌 산화반응에 의한 발열피크를 관찰할 수 있다. 이로서 산 무수물 경화제는 반응촉진제와는 반응을 하지 않고 단순히 열에 의해서 무수물기가 분해되고 이때 형

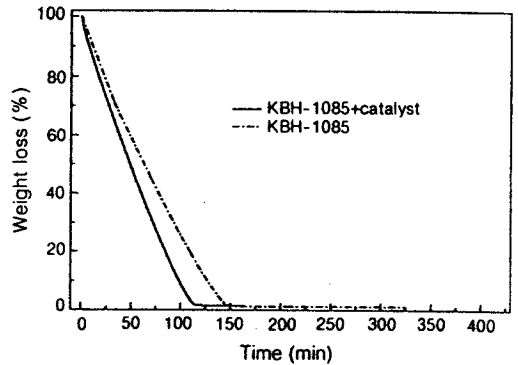


Figure 4. TGA thermogram of anhydride and the mixture of anhydride and accelerator cured under conditions in nitrogen atmosphere.

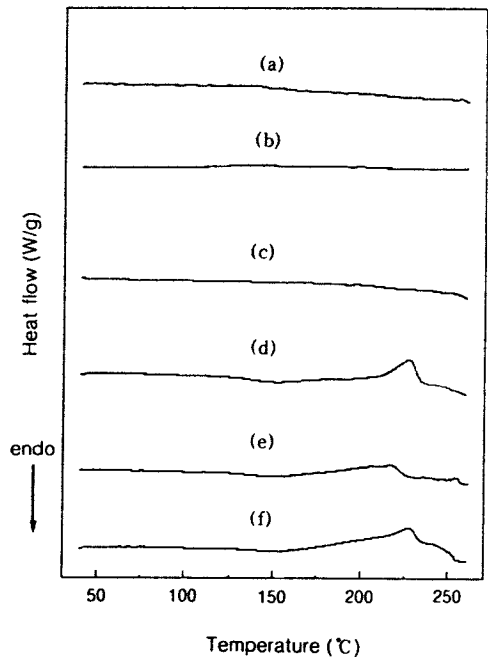


Figure 5. Catalytic effects for anhydride and the mixture of anhydride and accelerator; (a) anhydride (dynamic test): 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ upto 300 $^{\circ}\text{C}$ in N_2 , (b) anhydride (isothermal test): cure for 3 min at 120 $^{\circ}\text{C}$ in N_2 , (c) anhydride (isothermal test): cure for 10 min at 120 $^{\circ}\text{C}$ in N_2 , (d) anhydride & catalyst (dynamic test): 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ upto 300 $^{\circ}\text{C}$ in N_2 , (e) anhydride & catalyst (isothermal test): cure for 3 min at 120 $^{\circ}\text{C}$ in N_2 , (f) anhydride & catalyst (isothermal test): cure for 30 min at 120 $^{\circ}\text{C}$ in N_2 .

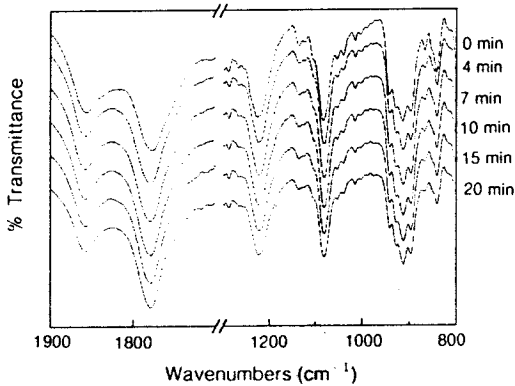


Figure 6. IR spectra of the mixture of anhydride and accelerator in N_2 .

성된 산소에 의한 산화반응이 일어나면서 분해가 촉진된 것으로 생각된다.

Fig. 6은 FT-IR 실험결과로서, 산 무수물 경화제와 관련된 특성피크가 20여분 동안의 등온경화 중에 $1900\sim 1700\text{ cm}^{-1}$, $1300\sim 980\text{ cm}^{-1}$, $955\sim 895\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 전혀 변화가 없음을 관찰할 수 있다. 이것 으로서 산 무수물 경화제와 반응촉진제와의 반응이 일어나지 않는 것으로 생각된다.

이상과 같은 실험결과들로부터, 산 무수물 경화제는 그들끼리 또는 반응촉진제와 반응하지 않음을 생각할 수 있고, 또한 단순히 열에 의해 분해가 되고 이때 형성된 산소에 의한 산화반응을 통해 분해가 됨을 생각할 수 있다.

반응촉진제가 첨가된 에폭시 시스템의 경화 메카니즘 예측.

DSC 분석: Fig. 7은 반응촉진제가 첨가된 에폭시 시스템에 대한 DSC 실험결과이다. 그림에서 보듯이, 특히 주목해야 될 사항은 반응촉진제의 영향이 관찰되었다는 것이다. 즉, 보통의 경우에 경화시간이 길면 길수록 가교밀도가 증가하기 때문에 경화반응이 시작되는 온도가 높아지는 것이 일반적이다. 그러나 반응촉진제가 첨가된 경우에는 오히려 경화가 시작되는 온도가 초기에 낮아지는 것이 관찰되는데, 이는 반응촉진제에 의해 에폭시기가 개환되는 반응이 광범위하게 일어나고 뒤이어서 이들 반응생성물과 다른 에폭시거나 무수물기와의 반응이 계속적으로 되풀이되는 자가촉매 반응이 광범위하게 일어났기 때문으로 생각된다. 또한 경화시간이 0~30분까지는 분자간

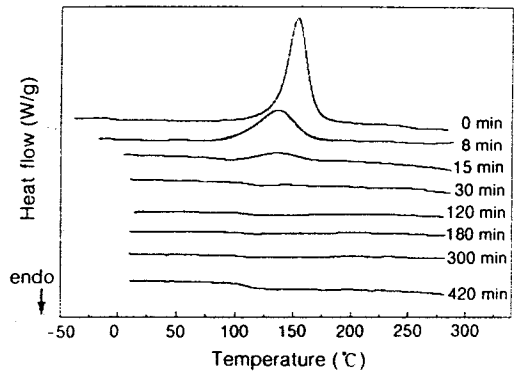


Figure 7. DSC temperature scans of samples isothermally cured at temperatures of $120\text{ }^\circ\text{C}$ for different cure times.

반응이 주로 일어나고 그 이후부터는 거대 분자내 가교결합에 의해 삼차원의 망상구조로 전환됨을 생각해 볼 수 있다. 이것은 반응에 의한 발열피크가 경화시간 15~30분 사이에 완전히 없어지고 이때 에폭시 시스템의 T_g 가 약 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 정도가 되는데, 그 이후로 계속하여 경화를 시킨 경우에서 T_g 가 약 $117\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 상승하는 것으로서 경화시간 30분까지는 분자간 경화반응이 활발히 일어나고 그 이후부터는 거대분자내의 반응이 일어나서 삼차원의 구조로 전환이 되는 것으로 생각된다.

FT-IR 분석.¹¹ Fig. 8은 반응촉진제를 첨가한 에폭시 시스템의 반응 메카니즘을 예측하기 위해 FT-IR을 이용하여 에폭시기, 무수물기 그리고 그외의 특정 피크의 변화를 관찰한 실험결과이다. 우선, Fig. 8로부터는, 에폭시기와 관련된 특정피크의 변화가 1300 cm^{-1} 근처, $1270\sim 1230\text{ cm}^{-1}$, $950\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 관찰된다. 또한 에폭시기 내에 존재하는 “-O-CH₂-”는 $1475\sim 1460\text{ cm}^{-1}$, “-CHOH” 2차 알콜의 CH 변형에 의한 흡수띠가 $1410\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰된다. 이로서 반응촉진제와 에폭시기와와의 반응이 초기 0~2분 사이에 급격히 이루어지고 경화시간 30분까지는 완만하게 진행되면서 에폭시기가 거의 다 소모되는 것을 피크의 변화로 알 수 있다.

그 다음 Fig. 9로부터는, 산 무수물 경화제와 관련된 특정피크의 변화가 무수물기의 “-CO-O-CO-”에서 두 개의 “C-O”기의 비대칭과 대칭 신축진동에 의해 흡수띠가 $1840\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 과 $1780\sim 1740\text{ cm}^{-1}$ 에서 강

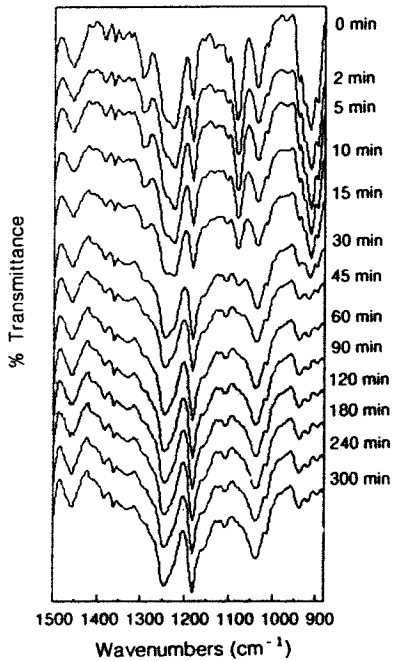


Figure 8. A typical IR spectra related to epoxy groups for a tertiary amine-accelerated epoxy system.

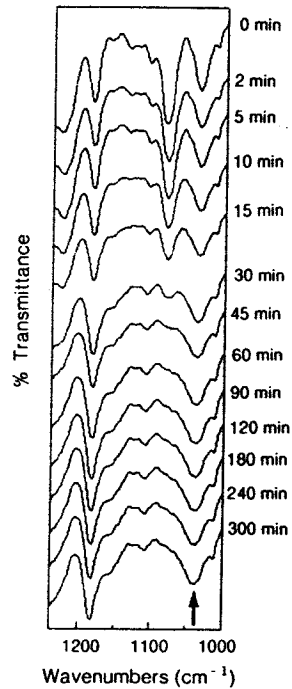


Figure 10. IR spectra of a tertiary amine accelerator for a tertiary amine-accelerated epoxy system.

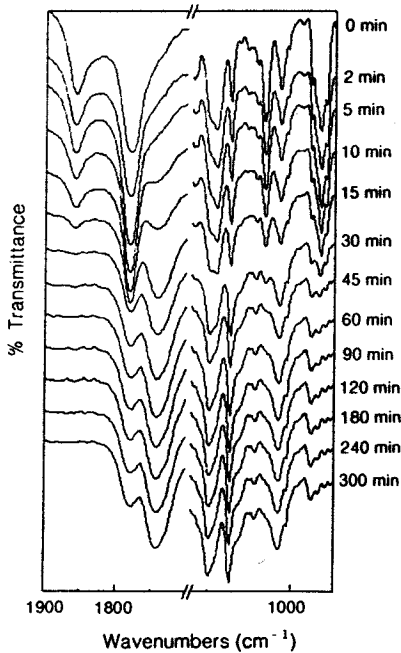


Figure 9. A typical IR spectra related to anhydride groups for a tertiary amine-accelerated epoxy system.

하게 관찰된다. 또한 이들이 개환되면서 특성의 피크가 1750 cm^{-1} 근처에서도 관찰된다. 그리고 무수물기는 $1300\sim 1210\text{ cm}^{-1}$, $1135\sim 980\text{ cm}^{-1}$, $955\sim 895\text{ cm}^{-1}$ 그리고 1060 cm^{-1} 근처에서도 관찰된다. 이 결과로부터 무수물기는 경화시간 0~5분 사이에는 반응에 참여하지 않음을 피크의 변화가 없는 것으로 알 수 있고, 그 이후부터 30분까지는 피크가 서서히 감소하면서 완전히 없어지는 것으로 봐서 무수물기가 거의 반응에 참여한 것으로 생각된다.

그외로 중요한 몇가지 흡수피크를 살펴보면, 우선 에폭시 시스템에 사용된 반응촉진제가 에폭시기와의 반응에 의해서 에폭시기를 열고서 “ $-\text{CH}_2-\text{NR}_3$ ”의 형태로 존재함을 예측할 수 있게 하는 특정피크는 Fig. 10의 실험결과로 알 수 있다. 보통 삼차아민 반응촉진제는 그림에서 보듯이 $1230\sim 1030\text{ cm}^{-1}$ 의 영역에서 두 개의 피크로 관찰된다. 그러나 본 실험에 사용된 triethylamine은 $1100\sim 1030\text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰이 된다. 또한, 반응촉진제는 특성상 반응초기에 에폭시수지에 영향을 미치는데, 이는 약 0~2분 사이

에 피크가 감소되고 그 이후로 변화가 없는 것으로 봐서 알 수 있다.

Fig. 11의 실험결과로서는 반응촉진제가 첨가된 에폭시 시스템에 삼차원의 거대 망상구조가 형성되었음을 알 수 있다. 즉 3580~3200 cm⁻¹의 영역에서는 "O-H"의 신축진동에 의한 매우 broad한 피크가 나타나는데, 이중에서 0~5분 동안에 피크가 줄어드는 것으로서 분자간 결합이 광범위하게 형성됨을 알 수 있고 거대 분자내의 결합에 의한 삼차원의 망상구조의 형성은 경화를 30분 이상 시킨 경우에서 3500 cm⁻¹를 넘어 피크가 매우 sharp하게 나타나는 것으로부터 알 수 있고 이것은 농도의 변화에 영향을 받지 않는다.

경화반응 메카니즘 예측. 지금까지의 에폭시수지와 산 무수물 경화제에 대한 반응촉진제의 영향과 삼차아민 반응촉진제가 첨가된 에폭시 시스템에 대한 DSC, TGA 그리고 FT-IR 실험결과를 종합해보면, 본 에폭시 시스템의 경화반응은 다음과 같은 단계를 거쳐 진행됨을 생각해볼 수 있다.

분자간 반응 (경화시간 : 0~30분):

1. 우선, 반응촉진제와 에폭시기와의 반응이 초기에 광범위하게 일어난다.
2. 1에서 형성된 반응생성물이 산 무수물 경화제나 에폭시수지와 반응이 광범위하게 일어나거나 에폭시수지 내에 존재하는 수산기와 에폭시기 사이의 반응이 광범위하게 일어난다.
3. 1과 2에서 형성된 반응생성물 사이 또는 이들과 에폭시수지나 산 무수물 경화제와의 반응이 에폭시기와 무수물기가 완전히 소모될 때까지 일어난다.

분자내 가교반응 (경화시간 : 30분 이후):

4. 분자간 반응에 의해서 형성된 거대분자 내에서 가교반응이 일어나서 삼차원의 망상 구조를 형성한다. 위와 같은 단계에 따라 경화반응이 진행되는 것을 구조식으로 나타내면 Fig. 12와 같다.

반응속도 규명.¹ 경화반응 메카니즘에서 제안한 내용을 토대로 반응속도 모델을 설계하면 다음과 같다.

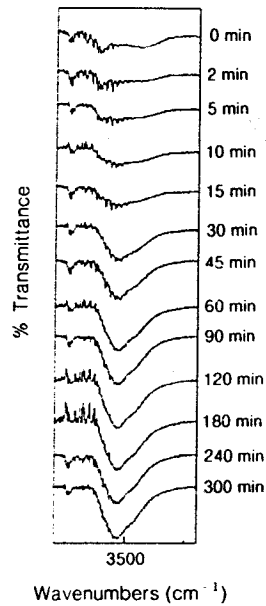
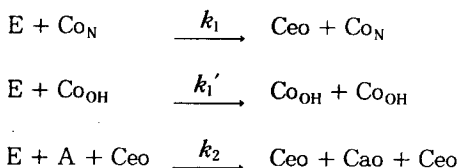
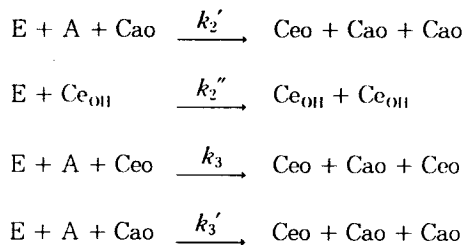
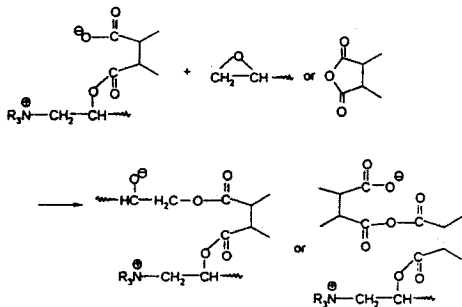
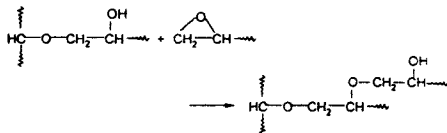
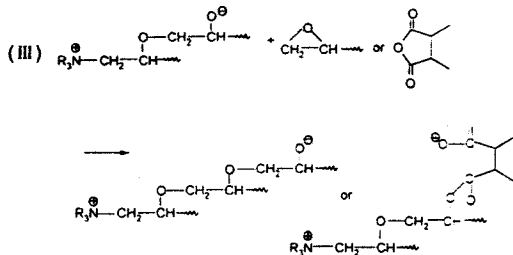
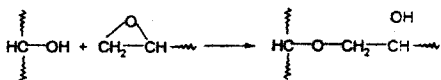
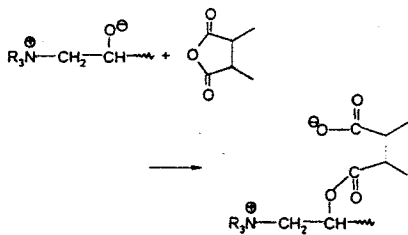
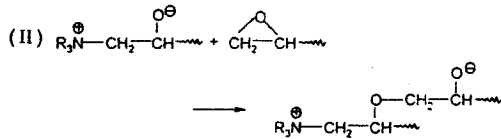
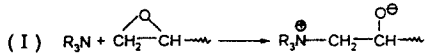


Figure 11. IR spectra of a hydroxyl group existing during the reaction of the mixture of anhydrides and accelerators.



여기서, E는 에폭시, A는 산 무수물 경화제, 그리고 Co_N과 Co_{OH}는 각각 초기에 존재하는 반응촉진제와 불순물을 말하고, k는 에폭시수지와 산 무수물 경화제의 반응속도 상수이다. 그리고 e는 t시간에 에폭시수지 내에 존재하는 -O⁻기와 -OH기의 몰랄농도, a는 무수물 경화제의 몰랄농도라고 하고, e₀와 a₀는 각각 에폭시수지와 산 무수물 경화제의 초기농도라고 하자. Ce_{OH}는 t시간에 반응에 의해 에폭시수지의 주쇄에 존재하는 -OH기를 말하고, Ceo와 Cao는 각각 t시간에 반응에 의해 에폭시수지와 산 무수물 경화제의 주쇄에 존재하는 -O⁻기를 말한다. 따라서 Ce_{OH}와 Ceo, 그리고 Cao의 농도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

Intermolecular reaction



Intramolecular cross-link reaction

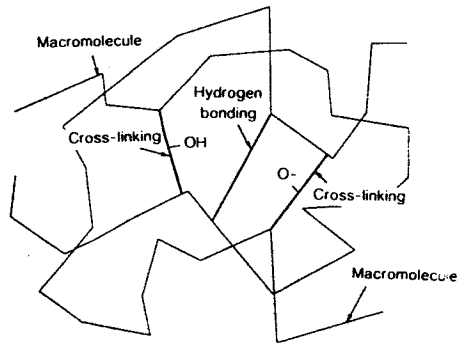


Figure 12. The mechanism of cure reaction of a tertiary amine-accelerated epoxy system.

$$[Ce_o] = [Ce_{OH}] = e_o - e = x_e \cdot e_o$$

$$[Ca_o] = a_o - a = x_a \cdot a_o$$

여기서, x_e 는 $x_{e_o} \cdot x_{e_{OH}}$ 이다.

에폭시수지가 반응에 참여하여 소모되는 속도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} -\frac{de}{dt} = & k_1 e c_{oN} + k_1' e c_{oOH} + k_2 e a (e_o - e) \\ & + k_2' e a (a_o - a) + k_2'' e (e_o - e) + k_3 e a (e_o - e) \\ & + k_3' e a (a_o - a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dx_e}{dt} = & k_1 (1 - x_e) c_{oN} + k_1' (1 - x_e) c_{oOH} \\ & + k_2'' (1 - x_e) x_e e_o + k_2 (1 - x_e) (1 - x_a) x_e e_o \\ & + k_2' (1 - x_e) (1 - x_a) x_a a_o + k_3 (1 - x_e) \times \\ & (1 - x_a) x_e e_o + k_3' (1 - x_e) (1 - x_a) x_a a_o \end{aligned}$$

에폭시기와 무수물기의 반응성이 같다고 가정하면, 에폭시수지나 산 무수물 경화제에 존재하는 산소음이온에 대한 에폭시기의 반응은 무수물기보다 2배가 빠를 것이다. 따라서 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{k_3}{k_2} = \frac{k_3'}{k_2'} = \frac{1}{2}$$

윗 식의 속도상수 정의를 이용하여 간단하게 정리하면 다음과 같다.

$$= k_2'' e_o (1-x_e) \left[\frac{k_1 c_{ON} + k_1' c_{OH}}{k_2'' e_o} + x_e \right] + (1-x_e)(1-x_a) [3k_3 x_e e_o + 3k_3' x_a a_o]$$

윗 식에서 “ $x_e = x_a$ ”를 가정하고 $a_o = 0.91 e_o$ 를 대입하면, 다음과 같다.

$$\frac{dx_e}{dt} = k^1 (1-x_e)(A+x_e) + k^2 x_e (1-x_e)^2$$

여기서, $k^1 = k_2'' e_o$, $k^2 = e_o [3k_3 + 2.73k_3']$,

$$A = \frac{k_1 c_{ON} + k_1' c_{OH}}{k_2'' e_o} \text{이다.}$$

또한, 산 무수물 경화제가 반응에 참여하여 소모되는 속도도 에폭시수지의 경우와 같이 정리하면 다음과 같다.

$$-\frac{da}{dt} = k_2 ea (e_o - e) + k_2' ea (a_o - a)$$

$$+ k_3 ea (e_o - e) + k_3' ea (a_o - a)$$

$$\frac{dx_a}{dt} = k_2 (1-x_e)(1-x_a) x_e e_o$$

$$+ k_2' (1-x_e)(1-x_a) x_a a_o$$

$$+ k_3 (1-x_e)(1-x_a) x_e e_o + k_3' (1-x_e)(1-x_a) x_a a_o$$

$$= x_a (1-x_a)(1-x_e) a_o [3.3 k_3 + 3k_3']$$

$$\frac{dx_a}{dt} = a_o (3.3 k_3 + 3k_3') x_a (1-x_a)^2$$

$$\frac{dx_a}{dt} = k^2 x_a (1-x_a)^2$$

여기서, $k^2 = a_o (3.3 k_3 + 3k_3')$ 이다.

이상과 같이 에폭시수지와 산 무수물 경화제의 반응속도식을 계산한 결과, 에폭시수지의 경우는 3차식과 1차식이 혼합된 형태를 보이고 산 무수물 경화제의 경우는 3차식의 형태임을 알 수 있다.

결 론

본 연구에서 DSC, TGA 그리고 FT-IR을 이용하여, 에폭시수지와 산 무수물 경화제에 대한 삼차아민 반응촉진제의 영향과 반응촉진제가 첨가된 에폭시시스템에 대한 반응 메카니즘을 연구하였다. 이와 같은 실험결과를 토대로 경화반응 메카니즘과 반응속도를 규명한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

에폭시수지와 산 무수물 경화제에 대한 삼차아민 반응촉진제의 역할을 알아보기 위해서 DSC, TGA 그리고 FT-IR를 분석한 결과, 반응촉진제는 에폭시기와 반응을 하고 무수물기와는 반응을 하지 않음을 알 수 있었다. 또한 경화제의 무수물기는 반응촉진제와 에폭시기의 반응생성물하고만 반응함을 알 수 있었다.

반응촉진제를 첨가한 에폭시 시스템에서의 반응 메카니즘을 알아보기 위해서 DSC, TGA 그리고 FT-IR를 분석한 결과, 반응 초기 30분까지는 반응촉진제에 의한 에폭시기가 열리는 반응이 주로 광범위하게 일어나고 뒤이어서 동시에 이들 반응생성물이 무수물기나 다른 에폭시기와 반응을 하거나 또는 에폭시수지 내에 존재하는 수산기가 다른 에폭시기와 반응이 이들 기가 완전히 소모될 때까지 광범위하게 일어남을 알 수 있다. 그리고 경화반응이 30분 이상 진행되는 동안에는 거대 분자내의 가교결합에 의해서 삼차원의 망상구조로 전환됨도 알 수 있었다.

반응촉진제가 첨가된 에폭시수지 시스템에서 에폭시수지와 산 무수물 경화제가 반응에 의해서 소모되는 반응속도식으로부터 에폭시수지의 경우는 반응촉진제의 영향에 의해 3차식과 1차식이 혼합된 형태를 보이고 산 무수물 경화제의 경우에서는 3차식의 형태를 보임을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. G. Wisanrakkit and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 2885 (1990).
2. C. R. Riccardi and R. J. J. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 3445 (1986).
3. C. S. P. Sung, E. Pyun, and H. L. Sun, *Macromolecules*, **19**, 2922 (1986).
4. L. Matejka, J. Lovy, S. Pokorny, K. Bouchal, and K. Dusek, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 2873 (1983).
5. B. Steinmann, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 1753 (1989).
6. B. Steinmann, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 2005 (1990).
7. U. Khanna and M. Chanda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 319 (1993).
8. R. F. Fisher, *J. Polym. Sci.*, **44**, 155 (1960).
9. Y. Tanaka and H. Kakiuchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 1063 (1963).
10. L. Matejka, J. Lovy, S. Pokorny, K. Bouchal, and K. Dusek, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 2873 (1983).
11. George Socrates, "Infrared Characteristic Group Frequencies". John Wiley & Sons, 1994.