

Amine Terminated Polyetherimide(AT-PEI)의 합성과 에폭시/AT-PEI 블렌드의 경화반응 및 겔화 특성에 관한 연구

김민영, 이광기, 김원호, 안병현*
부산대학교 화학공학과, 부경대학교 재료공학부*

Cure kinetics and gelation model equation of amine terminated polyetherimide/epoxy resin blends

Minyoung Kim, Kwangki Lee, Wonho Kim, Byunghyun Ahn*

Department of Chemical Engineering, Pusan National University

*Division of Materials Science and Engineering, Pukyong National University

서론

에폭시 수지는 열적, 기계적, 전기적 성질이 우수하여 산업 전반에 널리 사용되고 있지만 약한 강인성을 가지는 단점으로 인해 이를 개선하는 연구가 많이 진행되어져 왔다. 그 중, 에폭시의 내열성을 유지시키면서 강인성을 향상시킬 수 있는 열경화성/열가소성 수지 블렌드 시스템에서의 경화특성에 대한 연구는 최근에야 활발하게 시작되었다.

본 연구에서는 에폭시 수지의 파괴인성을 증대시키기 위하여 polyetherimide 말단에 amine기를 도입한 새로운 열가소성 수지를 합성하고, 이를 이용하여 열가소성/에폭시수지/NMA 블렌드물을 제조하였으며, 이의 경화특성을 DSC를 이용해 평가하여, 새로운 경화 메커니즘 식을 제시하고, 경화 과정에서 나타나는 겔화 특성에 대하여 연구하였다.

실험

AT-PEI(Amine Terminated Polyetherimide)를 합성하기 위하여 dianhydride는 4,4'-(4,4'-isopropylidene diphenoxy)bisphtalic anhydride를 사용하였으며, diamine은 m-phenylenediamine을 사용하였다. 용매로는 무수 NMP를 사용하였으며 모두 Aldrich사의 제품을 사용하였다. 에폭시수지와 경화제, 촉매는 국도화학(주)에서 제공받은 DGEBA 에폭시 수지, nadic methyl anhydride, 2,4,6 tris-(dimethylaminomethyl)phenol을 정제하지 않고 사용하였다.

교반기 및 질소유입구가 장착된 1L 3구 플라스크에 m-phenylenediamine과 NMP를 넣고 질소분위기에서 diamine이 NMP에 완전히 녹을 때까지 교반하였다. Diamine이 완전히 녹은 후 4,4'-(4,4'-isopropylidenediphenoxy)bisphtalic anhydride를 넣고 0 °C에서 3시간 반응시킨 후 상온에서 24시간 교반하여 폴리아미드산을 얻었다. 폴리아미드산의 이미드화는 화학적이미드화법을 사용하였다. 교반기 및 질소유입구가 장착된 1L 3구 플라스크에 폴리아미드산, NMP 및 xylene을 넣고 합성에서 생성된 수분을 추출하였으며, 질소비활성 분위기에 상온에서 100 °C, 24시간 교반하였다. 반응이 끝난 후 반응물을 에탄올에 침전시킨 후 여과 건조시켰다.

합성된 AT-PEI는 GPC 분석을 통하여 분자량을 측정하였으며 IR분석을 통하여 합성 여부를 판단하였다. 유리전이온도는 DSC(Perkin Elmer, Pyris 1)를 이용하여 측정하였다.

에폭시 수지/ATPEI 블렌드는 epoxy neat resin과 합성된 AT-PEI 5phr을 첨가하여 블렌드하였다. AT-PEI는 오븐에서 건조하여 수분을 제거한 후 methylene chloride에서 완전 용해시킨 후 에폭시 수지를 넣고 다시 약 2시간 정도 교반시켜 10 wt%의 AT-PEI solution을 제조하였다. 교반시킨 블렌드를 약 90 °C에서 12시간정도 교반시켜 용매를 제거시킨 후 진공상태에서 95 °C로 24시간 방치하여 용매를 완전 제거시켰다. 여기에 경화제

85phr 및 경화 촉진제 0.5phr을 첨가하여 상온에서 2시간 정도 교반시켰다.

Kinetic 분석을 위한 DSC 분석은 Perkin-Elmer사의 Pyris 1을 사용하였으며, 동적 열 분석에 의해 반응열(ΔH_{∞})을 계산하기 위하여 온도상승속도를 2.5°C/min, 5°C/min, 7.5°C/min, 10°C/min으로 하고, 질소 분위기 하에서, 50°C~250°C범위에서 dynamic DSC Test를 실시하였다. 등온 실험은 120°C, 130°C, 140°C에서 실시하였으며, 반응시간-경화도, 반응시간-반응속도 데이터를 얻을 수 있었다. 비선형 회귀법을 이용하여, 여러 가지 모델식에 따른 각각의 반응속도상수 및 반응차수를 계산하였다.

겔화 특성은 dynamic mechanical analyser(DMA, Perkin-Elmer DMA 7e)를 이용하여 분석하였다. Epoxy 수지/AT-PEI의 블렌드를 유리섬유를 충전한 알루미늄 셀에 투입한 후 1Hz의 진동수로 100°C, 120°C, 140°C의 isothermal 조건에서 동적저장탄성율(E')과 손실계수(tanδ)를 평가하였다.

결과

합성된 아민 말단 PEI는 GPC를 사용하여, 분자량을 조사하였다. 그 결과 Stoichiometric imbalance (r)값에 따라서 수평균분자량(M_n)을 조절하였으며, r=0.95일때 분자량은 11,544, r=0.90일때 분자량은 19,437 정도였다. 본 실험에서는 적절한 분자량을 가지는, r=0.95인, 분자량 11,544 정도의 AT-PEI를 설정하여 실험을 실시하였다. 아민 말단 PEI의 구조를 확인하기 FT-IR 스펙트럼을 분석 하였다. Figure 3에서, 3500cm⁻¹ 부근에서의 말단 아민의 N-H 흡수 밴드가 관찰되고, 1750cm⁻¹과 720cm⁻¹에서 이미드 고리의 특성 흡수 밴드가 관찰됨으로써 아민 말단 PEI를 확인할 수 있었다.

합성한 아민 말단 PEI의 유리전이온도를 알아보기 위하여 differential scanning calorimetry(DSC)로 열적 특성을 평가하였다. 질소 분위기에서, 승온 속도 10°C/min으로 400°C까지 온도를 상승시킨 후 급냉시킨 다음, 2차 승온하여 얻어진 DSC thermogram에서 유리전이온도는 약 211.264°C 정도로 관찰되었으며 PEI(Ultem 1000)의 226.012°C보다 약간 낮은 값을 나타내었다.

Figure 1에 DSC 분석에 의한 에폭시 수지 블렌드의 반응시간-경화율 관계를 나타내었다. 전형적인 자가촉매반응의 곡선을 나타내었으며, 처음에 전화율이 급격히 상승하다가 일정시간 이후 반응이 완만하게 진행되는 경향을 나타내고 있었다. 일반적인 에폭시 수지/산무수물(경화제)/3차아민촉매의 블렌드 시스템에서의 경화거동 분석에서, 시간이 증가함에 따라 전화율이 급격히 증가하는 현상은 여러 연구자에 의해 밝혀진 바 있었다.

본 시스템에서는 기존의 2,4,6 tris-(dimethylaminomethyl)phenol의 3차 아민에 의한 촉매역활과 더불어 합성된 AT-PEI에 의한 촉매효과도 함께 고려될 수 있다. 반응 초기에는 AT-PEI의 말단에 존재하는 아민기의 의한 반응이 급격히 일어나며(I단계 반응) AT-PEI는 자체의 경화제로 작용하거나, 경화제인 NMA를 활성화시켜 반응하게 된다. AT-PEI에 의한 반응이 어느정도 진행된 후에는 남은 3차 아민 촉매가 NMA를 자극하여 잔여 에폭시 수지와 반응하게 되는 것으로 생각되어진다. (II단계 반응) I단계와 II단계의 반응은 각각 자가촉매 반응으로 생각되며, 따라서 다음과 같이 겔보기 반응속도식을 쓸 수 있다.

$$-r_1 = \frac{da}{dt} = k_1 a^{m_1} (1-a)^n \quad (\text{I단계 반응속도식}), \quad (1)$$

$$-r_2 = \frac{da}{dt} = k_2 a^{m_2} (1-a)^n \quad (\text{II단계 반응속도식}) \quad (2)$$

총괄반응속도는 각 반응속도식의 합과 같다.

$$-r_j = \sum_{i=1}^a r_{ij} = (k_1 a^{m_1} + k_2 a^{m_2}) (1-a)^n \quad (3)$$

위 식에 확산 인자를 첨가하면 다음과 같이 최종 반응 속도식이 완성된다.

$$\frac{da}{dt} = (k_1 a^{m_1} + k_2 a^{m_2})(1-a)^n f(a) \quad (4)$$

$$f(a) = \frac{1}{1 + \exp(C(a - a_c))} \quad (5)$$

식(5)은 기존에 알려진 자가촉매반응의 반응식에 더 첨가한 형태의 식이 되었다. 120°C, 130°C, 140°C에서의 등온경화 반응에 대한 실제 데이터와 식(5)을 fitting한 결과 Figure 2와 같이 잘 일치하는 결과를 얻을 수 있었으며, 두 개의 피크가 나타나는 현상을 만족시킬 수 있었다. 에폭시 반응은 일반적으로 온도가 증가함에 따라 반응속도가 증가하는 경향을 가지며 m_1 과 m_2 , n 등의 반응차수는 온도가 증가할수록 감소하는 경향을 가지는 것으로 관찰되었다. k_1 값과 k_2 값도 온도에 따라서 증가하였다. Critical conversion은 온도가 증가함에 따라 증가하였다. 이는 온도가 높을수록 형성된 네트워크 사이의 미반응 화합물의 diffusion이 활발하게 일어나 반응이 계속 진행되어 지는 것으로 생각되어진다. 기존의 본 연구자들에 의한 PEI/Epoxy system의 연구 결과와 비교 했을때 더 큰 값을 나타내었다. 이것은, AT-PEI이 기존 PEI보다 에폭시와의 상용성이 좋고, 또한 AT-PEI의 경화 반응 참여로 네트워크 형성이 더욱 많이 일어나기 때문으로 생각되어진다

Figure 3은 AT-PEI 5phr 시스템의 120°C 경화공정 과정에서 시간에 따른 modulus와 $\tan \delta$ 의 변화를 측정된 결과이다. Figure 3에서 gelation과 vitrification의 특징적인 곡선이 잘 관찰되고 있다. 각 시스템에서 겔 타임이 일어나는 전화율을 시간-전화율 데이터를 이용하여 비교해 보면, 120°C에서 gel time은 18.3분, 이 시간에서의 전화율은 약 39%이며, 140°C에서 gel time이 6.4분이고 전화율은 약 38%였다. 이러한 사실로부터, 온도와 겔 타임이 시작하는 겔화전화율 사이에는 큰 상관관계는 없는 것으로 관찰되었다. 따라서 gel time은 온도에 대한 함수이며, 다음과 같은 Arrhenius식을 쓸 수 있다.

$$\ln t_{geltime} = c' + \frac{E_a}{RT} \quad (6)$$

식(6)로부터, $\ln t_{geltime}$ 과 온도의 역수는 선형관계를 나타내고 있다.

이 결과를 토대로 gelation과 vitrification 공정에 대한 Arrhenius plot을 얻을 수 있었다.

결론

AT-PEI를 합성하여 에폭시수지 및 NMA와 블렌드 하였다. 이를 DSC를 이용하여 kinetics 분석을 실시한 결과, 반응속도-시간 그래프에서 두 개의 피크가 나타났으며 이에 따라 기존의 모델식과는 달리 새로운 모델식을 제시하였다. 새로운 모델식은 기존에 첨가된 촉매에 의한 활성화와 더불어 AT-PEI의 말단기에 존재하는 아민기에 의한 촉매 활성화의 두 단계 촉매반응에 의한 것으로 판단되었다. 새로운 모델식에서, 반응차수는 온도가 높을수록 감소하였으며, 반응상수는 온도가 높을수록 증가하였다. 겔화특성 평가와 vitrification 특성 평가를 한 결과, 100°C와 140°C에서의 겔타임과 vitrification time을 비교하였을때 큰 차이가 남을 알 수 있었으나 각 현상이 일어나는 시간에 따른 전화율은 서로 비슷한 값을 나타냈다.

참고문헌

1. R. J. Varley, J. H. Hodgkin, D. G. Hawthorne, G. P. Simson, D. McCulloch, Polymer, **41**, 3425(2000)
2. J. Lopez, C. Ramirez, A. Torres, M. J. Abad, L. Barral, J. Cano, F. J. Diez, J. App. Polym. Sci., **83**, 87(2002)

감사의 글

본 연구는 국방과학연구소의 기초연구비 지원에 의한 결과임 (과제번호 : ADD-00-09-01)

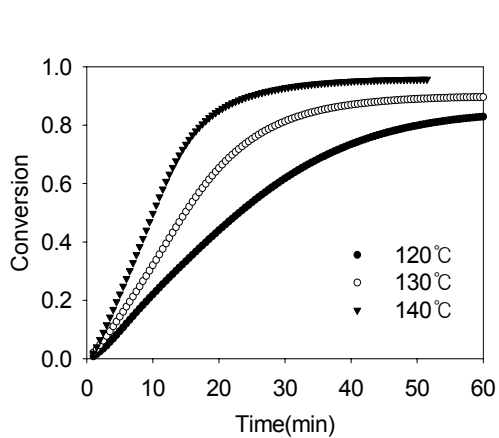


Figure 1. Conversion and reaction rate vs. time curves for the epoxy/anhydride/ATPEI system; (a) conversion vs. time curves, (b) reaction rate vs. time curves

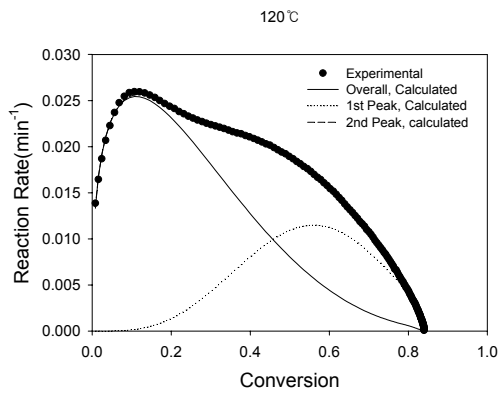


Figure 6. Conversion rate vs. degree of conversion plot for the cure process of epoxy/anhydride/ATPEI system ; experimental data(symbols) and calculated data(lines) at various isothermal conditions ; at 120 °C (a)

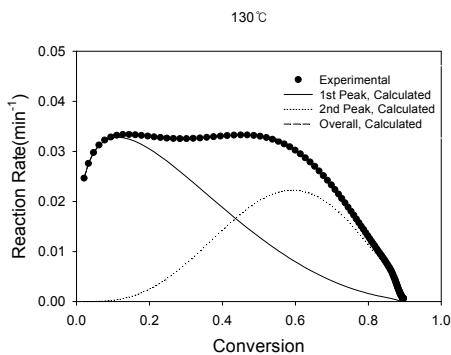


Figure 2. Conversion rate vs. degree of conversion plot for the cure process of epoxy/anhydride/ATPEI system ; experimental data(symbols) and calculated data(lines) at various isothermal conditions ; at 130 °C (b)

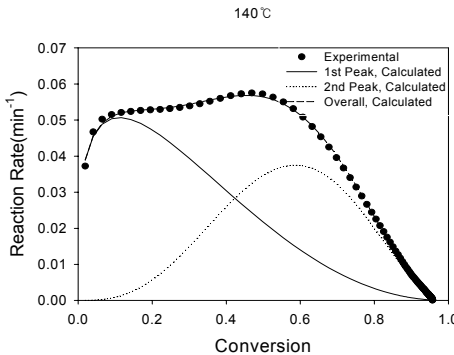


Figure 2. Conversion rate vs. degree of conversion plot for the cure process of epoxy/anhydride/ATPEI system ; experimental data(symbols) and calculated data(lines) at various isothermal conditions ; at 140 °C (c)

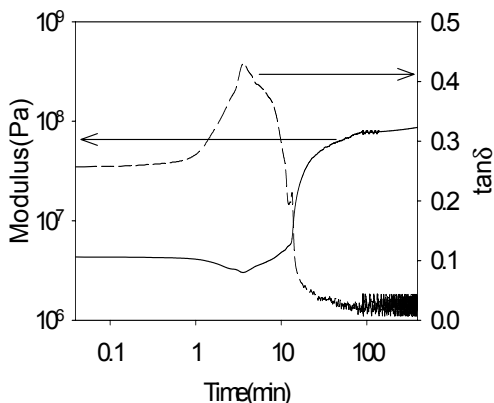


Figure 3. DMA spectra of a blend with 5phr of ATPEI at 120 °C