

4관능성 에폭시 수지/polyetherimide 블렌드의 경화 반응속도론에 관한 연구

황승철, 김민영, 이정훈, 김원호*
 부산대학교 화학공학과
 (whkim@pnu.edu*)

A Study on the cure kinetics of tetra-functional epoxy resin/polyetherimide blends

Seungchul Hwang, Minyoung Kim, Jung Hoon Lee, Wonho Kim*
 Department of Chemical Engineering, Pusan National University
 (whkim@pnu.edu*)

서론

에폭시수지는 대표적인 열경화성 수지로, 그 광범위한 용도에도 불구하고 높은 가교밀도에 기인한 취약(brittle)한 특성을 지니기 때문에, 순간적인 충격에 약하다는 결점 가지고 있다. 이러한 취약성을 개선하기 위하여 에폭시 수지에 여러 가지의 열가소성 수지 강인화제(toughening agent)를 혼합하여 경화시킴으로써 에폭시 수지의 취성을 개선하는 방법이 사용되고 있다. 이는 첨가한 강인화제가 매트릭스 수지 내에 미세한 분산상을 형성해 외부에서 가해지는 충격을 흡수하는 역할을 담당하기 때문이며, 분산상의 모폴로지가 강인성을 결정하는 중요한 인자로 알려져 있다.¹⁻² 에폭시 수지의 강인화제로는 반응성 고무계와 열가소성 수지계로 크게 구별 된다. 고무계로는 CTBN (carboxyl-terminated butadiene acrylonitrile)과 ATBN(amine-terminated butadiene acrylonitrile)이 많이 사용되고 있으며, 이들은 충격강도는 증가시키지만 열적 성질 및 기계적 강도가 떨어지는 결과를 나타내었다.³⁻⁴ 따라서, 최근에는 강인성과 굴곡강도 등이 에폭시수지보다 월등히 우수하고 굴곡탄성율과 유리전이온도 (T_g) 등은 비슷한 열가소성고분자인 엔지니어링 플라스틱(polysulfone, polyimide 등)을 사용하여, 에폭시 수지 고유의 물성은 유지하면서 강인성을 향상시키는 연구가 활발히 진행 중이다.⁶⁻⁷ 본 연구에서 사용하는 4 관능성 에폭시 수지 tetraglycidyl diamino diphenyl methane (TGDDM)와 4 관능성 경화제인 diaminodiphenylsulfone (DDS)를 사용할 경우, 에폭시 수지는 3차원 구조가 더욱 견고하게 일어나 내열성이 매우 우수한 재료가 되지만, 내 충격성이 2 관능성 에폭시 수지를 사용할 때 보다 상당히 감소하게 된다. 따라서, 우수한 내열성과 내충격성을 동시에 확보하기 위해서 polyether imide (PEI, Ultem 1000)를 강인화제로 첨가하여 열경화성 수지/열가소성 수지 블렌드의 모델 화합물로 선택하고, 경화반응에 따른 경화거동을 DSC를 이용하여 경화거동을 분석하였다.

실험

에폭시 수지는 LG화학의 4 관능성 에폭시 올리고머인 tetraglycidyl -4,4'-diamino diphenyl-methane (TGDDM, LG화학(주)) : LER-430, 점도 14000 cps 밀도 1.17g/cm³, E.E.W = 110 ~ 130 g/eq.)을 사용하였고, 강인화제로는 열가소성수지인 polyether imide (PEI: ULTEM

1000)를 사용하였다. 경화제로는 diamino diphenyl sulfone (DDS), PEI의 용매로는 methylene chloride를 사용하였다. 시편은 다음과 같은 방법으로 제조하였다. 본 블렌드는 TGDDM 함량 대비 PEI 함량을 10, 20, 30 wt%로 변화시켜 용매인 methylene chloride에 녹인 후 혼합하여 제조하였다. 우선, PEI 무게를 측정하고, methylene chloride에 녹인 후 상온에서 에폭시수지와 혼합하였다. 진공오븐(120°C)에서 잔류 유기용매, 기포 및 수분을 2일 정도 제거하였다. 그 후, 천천히 교반하는 oil bath (120°C)에서 에폭시 수지의 당량비로 측정한 DDS를 천천히 투입하면서 잘 혼합될 때까지 mixing한 후 블렌드의 경화특성 실험을 실시하였다.

블렌드물의 경화동력학을 측정하기 위해서 시차주사열량계(differential scanning calorimeter, DSC) Mettler Toledo DSC 822e를 사용하였다. DSC를 사용하기 전에 indium과 zinc standard를 사용하여 calibration을 실시하였다. 질소 기류 하에서 측정방법은 157, 167, 177, 187°C의 온도에서 isothermal test(약 3시간 소요)를 실시하여 ΔH_{iso} , 동일 시편을 -50°C로 냉각하여 300°C까지 측정(승온속도 10°C/min)하여 ΔH_R 를 측정하였다. 총 엔탈피는 $\Delta H_T = \Delta H_{iso} + \Delta H_R$ 로 나타내었고, 최종전화율은 $\alpha = \Delta H_{iso} / \Delta H_T$ 로 나타내었다.

결과 및 고찰

에폭시 수지의 경화 kinetics 분석은 다음의 일반적인 식을 사용한다.

$$r = \frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (1)$$

여기서 r 은 reaction rate, k 는 apparent reaction rate coefficient, $f(\alpha)$ 는 some functional dependence of rate on conversion $\alpha(t)$ 이다. k 가 Arrhenius rate equation의 형태라고 가정하면, 식 (2)로 표현될 수 있다.

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

A 는 pre-exponential factor, E_a 는 apparent activation energy, R 은 real gas constant이다.

따라서, 식(1), 식 (2)로부터 다음의 식을 구할 수 있다.

$$\ln r = \ln A - \frac{E_a}{RT} + \ln f(\alpha) \quad (3)$$

식 (3)에서 $\ln r$ vs $1/T$ 를 plot한 결과는 Figure 1에 나타내었다. 이는 에폭시 블렌드물의 최종전화율에 영향을 미치는 활성화 에너지 장벽에 대한 정보를 얻을 수 있다. Figure 1에서 볼 수 있듯이 PEI 함량 전반에 걸쳐 전화율 30%에서부터 활성화 에너지가 증가하는 양상을 볼 수 있다.

등은 DSC 분석을 통해 경화거동을 분석한 결과, Figure 2(a)에서 볼 수 있듯이 경화반응의 초기에 급격한 conversion의 증가가 보인 후에 blends의 matrix가 vitrification화 되고, diffusion factor에 영향을 받기 때문에 conversion의 증가속도는 점진적으로 감소됨을 알 수 있다. Figure 2(b)에서는 전형적인 autocatalytic mechanism에 따른 curve를 보이는데, 이는 다른 epoxy system에서 볼 수 있듯이 반응초기에 maximum rate를 나타낸다.⁸ Table 1에서는 PEI 함량이 증가함에 따라서, 같은 온도에서 최종 전화율의 감소를 나타낸다. 여기서 epoxy system은 낮은 conversion에서 diffusion control의 영향을 받는다는 것을 나타낸다는 것을 알 수 있다. 이는 Varley *et al*⁹에 의해 언급되었듯이, thermoplastic content가 증가함에 따라 최종 전화율의 감소는 blends 내의 epoxy-rich phase와 thermoplastic-rich phase의 partitioning에 의해 설명될 수 있다. 가능한 또 다른 설명으로는 blends내에 분리된 phases사이에서 경화제의 partitioning이 epoxy의 최종 전화율의 감소를 나타낸다고 볼 수

있다. Kinetics parameters는 Smith에 의해 제안된 mechanism을 사용한 Horie et al.의 autocatalytic reaction equation에 diffusion factor를 고려 제안한 식 (4)을 사용하여 구했다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{(k_1 + k_2\alpha^m)(1-\alpha)^n}{1 + \exp[C(\alpha - \alpha_c)]} \quad (4)$$

식 (4)로 실험 data를 non-linear regression한 결과, m 은 1.0 근처에서, n 은 2.5~5.0의 값을 가지고 전체 반응차수 $m+n=3.5\sim6.0$ 의 값을 얻었다. 온도가 증가함에 따라 k_1 , k_2 값은 PEI 함량에 따라 전반적으로 증가하는 양상을 보였다. 일정 PEI 함량에서 온도가 증가함에 따라서 최종전화율은 증가하는 경향을 보였다. 활성화에너지 E_{a1} 은 86~119 kJ/mol K, E_{a2} 는 61~79 kJ/mol K 의 범위에서 값을 구할 수 있었다.

결론

등온 및 승온 DSC 분석을 실시한 결과, TGDDM/PEI blends의 전 조성에서 autocatalytic mechanism의 양상을 보였으며 반응 메커니즘의 변화는 총 반응열에 영향을 주어 최종 전화율에 영향을 주었다. 에폭시 system에서 PEI 함량이 증가함에 따라서, 총 반응열의 감소와 최종 전화율의 감소가 관찰되었다. 또한, 확산 지배 모델을 이용하여 반응속도상수 및 반응 차수를 구한 결과 m 은 1.0 근처, n 은 2.5~5.0의 값을 나타내었으며 E_{a1} 은 86~119 kJ/mol K, E_{a2} 는 61~79 kJ/mol K 의 값을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(과제번호: R05-2003-000-10513-0) 지원과 2003년도 두뇌한국21사업에 의해 지원되었음.

참고문헌

1. J. Delmonte, J. T. Hoggatt, and C. A. May, in Epoxy Resins(C. A. May, Ed.), Marcel Dekker, New York, 1988, Chap. 10.
2. S. Montarnal, J-P. Pascault, and H. Sautereau, Ibid, Chap. 8.
3. D. A. Shimp, F. A. Hudock, and W. S. Boho, *18th International SAMPE Technical Conference*, **18**, 851 (1986).
4. H. D. Stenzenberger, P. Konig, M. Herzog, W. Romer, S. Pierce, and M. Canning, *32nd International SAMPE Symposium*, **32**, 44 (1987).
5. R. S. Bauer, *Proceedings of 34th International SAMPE Symposium*, March 7-11, **889** (1989).
6. S. G. Chu, H. Jabloner, and T. T. Nguyen, *U. S. Patent* 4962161 (1990).
7. V. Altstadt, D. Gerth, H. G. recker, and M. Stangle, *ACS. Polym, Prep.*, **33**, 400 (1992).
8. L. Barral , J. Cano , J. Lopez , I. Lopez-Bueno , P. Nogueira , M. J. Abad , and C. Ramirez , *Polymer* **41**, 2657 (2000).
9. R. J. Varley , J. H. Hodgkin , D. G. Hawthorne , G. P. Simon , and D. McCulloch , *Polymer* **41**, 3425 (2000)

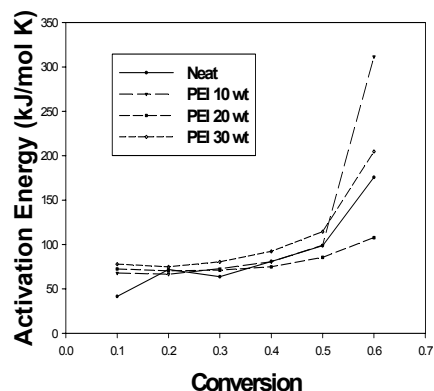


Figure 1. Plot of the activation energy versus cure conversion

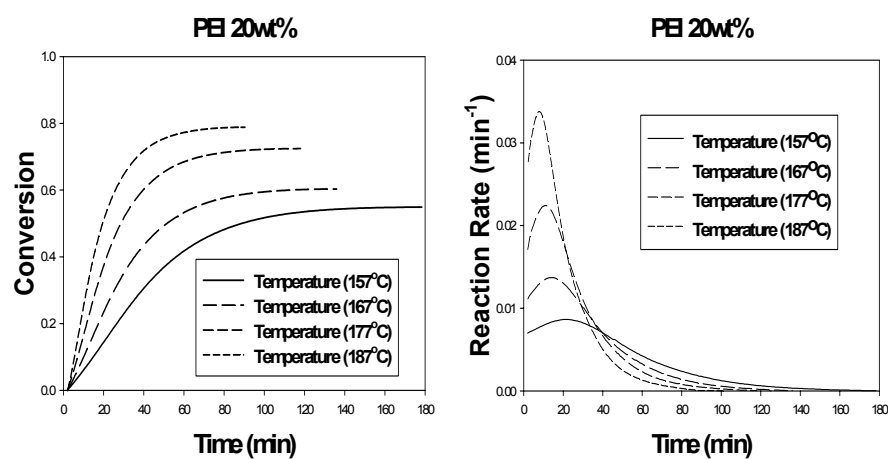


Figure 2. Plot of the time versus conversion, and time versus reaction rate

Table 1. Heats of reaction of neat epoxy and blends of epoxy with various PEI contents

	Temperature (°C)	ΔH_{iso} (kJ/mol K)	ΔH_R (kJ/mol K)	ΔH_T (kJ/mol K)	α_f
Neat	157	295.46	203.99	499.45	0.5916
	167	347.62	178.83	526.45	0.6603
	177	400.57	121.85	522.42	0.7668
	187	450.71	94.66	545.37	0.8329
PEI 10wt%	157	292.41	219.41	511.92	0.5712
	167	328.29	198.91	527.20	0.6227
	177	364.84	119.61	484.45	0.7531
	187	444.71	98.80	543.51	0.8182
PEI 20wt%	157	263.35	216.43	479.78	0.5489
	167	274.10	180.16	454.26	0.6034
	177	323.06	122.92	445.98	0.7244
	187	338.88	90.89	429.77	0.7885
PEI 30wt%	157	162.53	158.02	320.55	0.5070
	167	176.72	130.72	307.34	0.5750
	177	215.40	107.81	323.21	0.6664
	187	263.79	87.24	351.03	0.7515