

잠재성 양이온 경화제의 열개시 반응에 의한 2관능성/ 3관능성 에폭시 블렌드 시스템의 경화 동력학 및 유변학적 특성

박수진[†] · 김택진 · 이재락

한국화학연구소 화학소재연구부

(1999년 5월 25일 접수)

Cure Kinetics and Rheological Properties of Difunctional/ Trifunctional Epoxy Blend System Thermoinitiated by Cationic Latent Curing Agent

Soo-Jin Park[†], Taek-Jin Kim, and Jae-Rock Lee

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology

P.O. BOX 107, Yusong, Taejeon 305-600, Korea

[†]e-mail : psjin@pado.kRICT.re.kr

(Received May 25, 1999)

요약: 잠재성 양이온 경화제인 *N*-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate (BPH)를 1 wt% 첨가한 diglycidylether of bisphenol A (DGEBA)/trimethylolpropane triglycidylether (TMP) 에폭시 블렌드의 혼합 조성비에 따른 경화 동력학과 유변학적 특성에 대해 연구하였다. 블렌드 시스템의 잠재 특성은 등온 DSC를 이용하여 각각 160 °C와 50 °C의 반응온도에 시간의 함수로서 전화량을 구하여 측정하였다. 승온 DSC로부터 Kissinger 방법으로 결정된 경화 활성화 에너지 (E_a)는 DGEBA 단일 성분보다 DGEBA/TMP 혼합물일 경우 증가하였다. 블렌드 시스템의 유변학적 특성은 레오미터를 사용한 등온 실험을 통하여 측정하였다. 측정된 겔화 시간과 경화 온도를 Arrhenius 방정식에 적용시켜 가교 활성화 에너지 (E_c)를 구한 결과, Kissinger 방법에 의한 활성화 에너지와 유사한 경향을 나타내었다. 이로써 TMP의 함량 증가에 따라 빠른 겔화 시간이 나타남을 알 수 있었으며, 이는 세 개의 에폭사이드기에 의한 활성화점 증가와 낮은 점도 등에 기인한다.

ABSTRACT: Cure kinetics and rheological properties of diglycidylether of bisphenol A (DGEBA)/trimethylolpropane triglycidylether (TMP) epoxy blends mixed in varying proportion with 1 wt% *N*-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate (BPH) as a thermal latent curing agent were investigated. Latent properties were investigated by measuring conversion as a function of reaction time using isothermal DSC method at 160 and 50 °C. The cure activation energies (E_a) obtained by Kissinger method using dynamic DSC data were higher in DGEBA/TMP mixtures than in pure DGEBA. Rheological properties of the blend system were investigated under isothermal condition using a rheometer. Cross-linking activation energy (E_c) was also determined from the Arrhenius equation based on gel time and curing temperature. As a result, the cross-linking activation energy showed similar behavior with that of Kissinger method and gelation time decreased with increasing TMP content, which could be resulted from higher activated sites by trifunctional epoxide groups and low viscosity of TMP.

Keywords: epoxy blends, cationic latent catalyst, activation energy.

서 론

에폭시 수지는 낮은 수축율, 고강도, 내약품성, 접착성 등이 우수한 재료로서 전기 절연체, 접착제, 복합재료의 매트릭스 그리고 코팅 컴파운드 등의 용도로 사용되는 중요한 열경화성 고분자 중의 하나이다. 대표적인 에폭시 수지인 diglycidylether of bisphenol A (DGEBA)계 에폭시의 골격은 강직한 구조를 지니고 있기 때문에 강인성과 고온 특성이 우수하며 방향족과 에테르 결합이 주성분이므로 내약품성이 우수하다고 알려져 왔다. 또한 주사슬 중의 에테르 결합은 자유회전이 가능하기 때문에 가소성을 부여할 수 있으며 친수성인 수산기와 소수성인 탄화수소가 규칙적으로 분포하고 있으므로 접착성과 반응성이 우수하다.^{1,2} 그러나 상온에서의 높은 점도로 인하여 가공이 난이한 단점을 지니므로 대부분의 경우 DGEBA계 수지는 희석제를 필요로 한다. 한편, 3관능성 에폭시 수지인 trimethylolpropane triglycidylether (TMP)는 매우 낮은 점도를 지니며 주사슬 내에 수산기를 함유하지 않고 방향족 고리를 가지지 않는 구조적 차이를 지니고 있다. 따라서, 이러한 3관능성 에폭시 수지의 경우 2관능성 수지에 비해 저온 경화성, 비 변색성, 가소성 등을 나타낸다고 알려져 있다.^{1,3}

에폭시 수지와 반응하여 3차원 가교 구조를 형성하는 경화제의 대표적인 예로서 산무수물류 및 아민류를 들 수 있는데 산무수물류는 반응성이 낮아 고온에서 장시간 경화시켜야 하므로 에너지 손실이 크며 아민류는 상온 경화시 내열도가 낮고 산화 분위기 하에서 내산화성이 약해 제조 공정시 환경을 오염시키며 인체에도 유해하기 때문에 이러한 경화제의 사용은 비용 상승, 환경 문제 등을 유발할 수 있다.¹ 일반적인 에폭시/아민계와 비교하여 이온성 경화제를 사용한 경화 시스템에서의 에폭시 수지 점도 거동은 에폭시 수지내의 관능기와 활성화된 이온 사이의 상호작용과 에폭시와 경화제가 가지고 있는 자체의 성질에 의해서 영향을 받게 되며 경화반응이 급격히 진행되는 특성을 나타낸다.³ 본 실험에서 사용된 잠재성 양이온 개시제는 일반적인 조건에서 반응하지 않다가 열이나 빛 등 일정한 외부 자극에 의해 개시되도록 설계된 물질로서 개시 단계의 제어가 용이하고, 저온에서 단시간 경화가 진행되며 상온에서 가사 시간이

수개월 이상 지속되는 특성을 지닌다.^{4,5}

경화 프로세스에 대한 유변학적 연구는 가공 조건에 최적화를 위해 필수적인 요소이며 경화 동력학과 시스템의 기계적 성질에 대한 기본적인 이해를 얻을 수 있다. 또한 점도나 동적 탄성률과 같은 특성은 경화하는 동안 시스템의 물리적, 기계적 상태와 연관지을 수 있다.⁶

따라서 본 연구에서는 잠재성 양이온 경화제를 첨가한 DGEBA/TMP 블랜드계의 잠재 특성에 대해 살펴보고, 그들 조성간의 화학, 반응 동력학, 특성간의 상호관계에 대해 보고되어진 바 없는 잠재성 촉매 경화제를 사용한 DGEBA/TMP 블랜드계의 조성변화에 따른 경화 동력학과 유변학적 특성에 대해 알아보고자 한다.

실험

재료. 2관능성 DGEBA계 에폭시 수지로는 Ciba Geigy사의 LY556 (점도 12000 cps, E.E.W = 187 g/mol)을 사용하였고, 3관능성 에폭시 수지 (TMP)로는 국도화학의 YH300 (점도 125 cps, E.E.W = 138.7 g/mol)을 사용하였다. 경화제로 사용한 잠재성 양이온 개시제인 *N*-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate (BPH)는 이미 보고된 바와 같이 benzyl bromide와 pyrazine을 출발 물질로 합성하였다.⁵ DGEBA와 TMP 그리고 경화제인 BPH의 화학 구조를 Fig. 1에 나타내었다.

시료 제조. 유변학적 특성 및 경화 거동에 대한 실험을 위하여 DGEBA와 TMP를 조성별로 혼합하고 다른 양이온 개시제와는 달리 극성 용매에도 안정한 BPH 1 wt%를 아세톤에 녹인 후 에폭시 수지에 혼합하였다. 투명한 혼합물이 얻어질 때까지 교반시킨 후 에폭시 수지내에 잔류하는 유기용제 및 기포 등을 제거하기 위하여 실온의 진공오븐에서 감압하여 탈기시켰다.

잠재 특성. 경화제로 사용된 BPH의 본 블랜드계에 대한 잠재성 여부를 알아보기 위해 등은 DSC를 이용하여 각각 160 °C와 50 °C에서 시간의 함수로서 전화량을 측정하였으며, 이 때 경화 온도까지 가열하는 동안 발생하는 경화 반응을 최소화하기 위하여 미리 챔버를 실험 온도까지 올린 후 시료를 넣어 경화

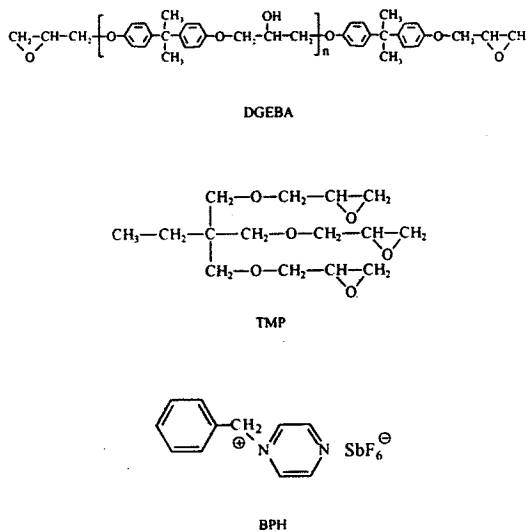


Figure 1. Chemical structures of DGEBA, TMP, and BPH.

시간에 따른 반응열을 측정하였다.

경화 동력학. DGEBA/TMP/BPH 시스템의 최대 발열 온도 (T_m), 경화 시의 활성화 에너지 등의 분석을 위하여 Perkin Elmer DSC6를 사용하였다. Calibration은 아연과 인디움 reference에 의해 수행되었으며, 질소 분위기하에서 분석이 진행되었다. 동적 DSC 실험의 승온 속도는 다중 scan 방법 중 승온 속도에 따른 조성별 블렌드 시스템의 영향에 대해 알아보기 위해 2, 5, 10, 그리고 20 °C/min의 승온 속도로 실험하였다.

유변학적 특성. 저장 탄성률과 손실 탄성률 그리고 damping factor 등을 구하기 위하여 평행 원판형 레오미터인 Rheolab MC100을 사용하였으며 plate 간격은 0.5 mm, frequency는 5 Hz로 고정하였다.

결과 및 고찰

잠재 특성. 잠재성 양이온 개시제는 실온 또는 내부 광 등과 같은 일반적인 조건에서는 활성을 나타내지 않으며, UV 등과 같은 광의 조사 또는 가열같은 외부 자극에 의해 양이온 활성종을 생성해 내는 물질로 규정할 수 있다. 경화제의 저장 안정성을 가사 시간 (pot life)을 통해 조사하였는데, 아민류 경화제의

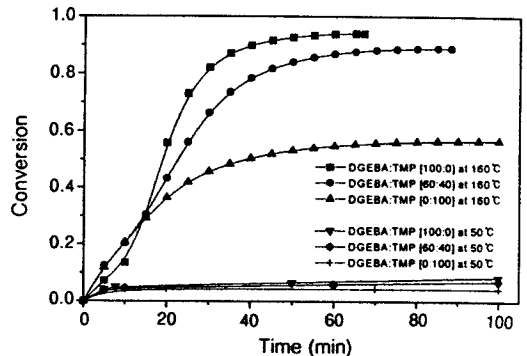


Figure 2. Time vs. conversion curves of DGEBA/TMP at 160 and 50 °C.

가사 시간은 1시간 이내이며, 비교적 저장 안정성이 있다고 알려진 산무수물계가 실온에서 5일을 넘기지 못하는데 반해,⁷ BPH 개시제의 경우에는 혼합 조성물에 따라 2개월에서 6개월 정도의 저장 안정성을 나타내었다.⁵

Fig. 2에 각 조성별 시간의 함수로서 160 °C와 50 °C에서의 전화량을 나타내었는데, 50 °C에서는 2시간 이내에서 전화량의 증가가 거의 없는 반면 160 °C에서는 조성별로 다소의 차이는 있지만 50-90% 정도의 급격한 전화량을 나타내었다.

위의 결과로부터 본 에폭시 블렌드 시스템에 사용된 BPH는 열잠재성과 저장 안정성이 있으며 어느 일정 조건 하에서 활성이 우수한 경화제임을 알 수 있다.

경화 동력학. 에폭시 수지의 경우 최적의 물성을 갖게 하기 위해서는 경화 속도식의 분석이 필수적인데 이는 일반적으로 시차주사열량계 (differential scanning calorimeter, DSC)에 의해 수행될 수 있다. DSC를 이용한 경화 속도론의 연구는 등온 실험과 동적 실험으로 나뉘어진다. 등온 실험은 일정한 온도 하에서 분석을 행하는 것으로 매우 정확한 값을 얻을 수 있는 반면에 실험 온도까지 시료를 승온시킬 때 방출되는 발열량을 측정할 수 없다는 점과 낮은 온도 경화시 에폭시계를 완전히 경화시키는데 너무 오랜 시간이 걸리므로 경화 반응 추적에 대한 DSC의 감도 문제가 발생한다는 단점이 있다. 이에 반해 일정한 승온 속도로 에폭시계를 가열하여 분석을 행하는 동적 실험은 매우 간단하게 동적 반응 속도식을 얻을 수 있다.

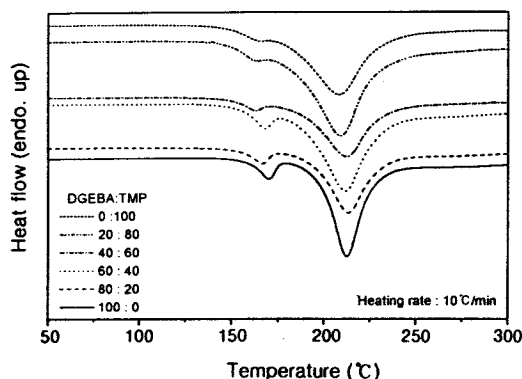


Figure 3. Dynamic DSC thermograms for different DGEBA/TMP compositions (heating rate: 10 °C/min).

Fig. 3에 본 에폭시계의 각 조성별 동적 DSC 열분석도를 나타내었다. TMP만의 조성에서는 거의 단일 피크를 나타내다 DGEBA의 함량이 증가할수록 저온쪽의 작은 발열 피크가 뚜렷해지는 것을 알 수 있는데 저온쪽의 작은 피크는 DGEBA 에폭시 수지 내의 수산기와 BPH 그리고 에폭사이드와 BPH간의 complex 형성에 의해 생성되는 피크로 사슬 내에 수산기를 포함하는 DGEBA의 함량이 증가할수록 수산기와 BPH와의 반응에 의해 증가하게 된다. TMP의 경우 수산기를 가지고 있지 않기 때문에 개시 반응에서의 피크가 거의 나타나지 않는 것을 볼 수 있다. Fig. 3의 열분석도로부터 본 시스템은 두 개 이상의 반응 경로로 반응이 진행되며 BPH가 다른 공개시제 없이도 에폭시 블렌드계에서 훌륭한 개시제가 될 수 있음을 알 수 있다. 고온쪽의 큰 피크는 에폭시/에폭시 에테르화로 인한 3차원 가교구조를 형성하는 성장 반응에 의한 발열 피크이며 이러한 전체적인 성장 반응 메카니즘은 양이온 공여기와 단량체의 농도에 비례한다. 본 시스템에서의 개시 반응은 균일하게 분자 수준에서 섞여있는 BPH에 열이나 UV 등 외부 에너지가 가해지면 활성을 갖게 되며, 이 활성점이 친전자성과 친핵성 공격이 모두 가능해 우수한 반응성을 갖고 있는 에폭사이드 및 수산기와 반응해서 활성점을 전이해 주는 개시 반응이 이루어진다고 할 수 있다. 또한 이 활성점을 이어받은 에폭사이드기가 다른 단량체의 반응기를 공격함으로써 3차원 가교구조를 이루게 되는 것이다. 이와 같은 두 가지

이상의 반응 경로는 DGEBA와 diphenyliodonium hexafluoroarsenate계에 두 가지 다른 경화 거동이 일어남을 제시한 Gu 등의⁴ 연구와 유사한 경향을 보임을 알 수 있다.

일반적으로 동적 경화 동력학 분석에는 크게 두 가지 유형의 공정이 있는데, 그 첫 번째 유형은 전화량 등의 실험적 결과들을 몇 개의 동력학 모델에 적용시키는 단일 동적 실험 (single dynamic experiment) 으로부터 동력학 인자들을 얻는 방법이다.⁸ 이러한 공정은 매우 빠르지만 열경화와 같은 복잡한 반응에는 부적합한 것으로 알려져 있다.⁹ 다른 한가지 유형은 주어진 전화량과 온도에서의 변수와 승은 속도에 따른 최대 발열 피크에서의 온도를 결정함으로써 구할 수 있으며¹⁰⁻¹² 이 중에서 동적 DSC로부터 구해진 피크가 최대 반응 속도시 얻어진 것이라는 가정 하에서 전개된 Kissinger¹⁰ 식을 동적 동력학 인자들을 결정할 때 많이 사용하는데, 이 식은 n차 반응 메카니즘을 따르는 고형의 분해식에서 유도된 것으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.¹³

온도의 함수로서 속도상수가 Arrhenius 식을 따른다고 가정하면 다음의 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{da}{dt} = f(a) A \exp \left[-\frac{E_a}{RT} \right] \quad (1)$$

여기서 a 는 전환율, t 는 시간, A 는 pre-exponential factor, E_a 는 경화 활성화 에너지, R 은 기체 상수 그리고 T 는 경화 온도를 각각 나타낸다.

만일 반응이 n차로 진행된다면 $f(a)$ 는 $(1-a)^n$ 으로 표현되며 식 (1)은 다음과 같이 표시된다.

$$\frac{da}{dt} = A (1-a)^n \exp \left[-\frac{E_a}{RT} \right] \quad (2)$$

전화량의 시간에 대한 2차 미분값은 피크 온도에 서 0이 되기 때문에 (2) 식을 아래와 같이 변환시킬 수 있다.

$$\frac{\phi}{T_m^2} = \frac{AR}{E_a} n (1-a_p)^{n-1} \exp \left[-\frac{E_a}{RT_m} \right] \quad (3)$$

여기서, ϕ 는 승온 속도, T_m 은 최대 발열 피크시의 온도, 그리고 α_p 는 피크 온도에서의 전화량을 각각 나타낸다.

$n(1-\alpha_p)^{n-1}$ 의 값은 승온 속도에 관계없이 1이 됨을 Kissinger를 비롯한 다른 연구자들에 의해 확인되었으며^{14,15} 따라서, 식 (3)은 다음과 같이 간단하게 될 수 있다.

$$\frac{\phi}{T_m^2} = \frac{AR}{E_a} \exp \left[-\frac{E_a}{RT_m} \right] \quad (4)$$

(4) 식의 양변에 자연 로그를 취하면,

$$\ln \left[\frac{\phi}{T_m^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{E_a} \right] - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_m} \quad (5)$$

따라서 각 승온 속도에 따른 최대 발열 온도를 구한 후 식 (5)에 적용시켜 $\ln[\phi/T_m^2]$ vs. $1/T_m$ 그래프의 기울기로 경화 활성화 에너지를 구할 수 있다.

Table 1에 조성별로 각각의 승온 속도에 대한 동력학 인자와 경화 활성화 에너지를 나타내었다. 경화 활성화 에너지는 DGEBA 단일 조성보다 TMP 20 wt%의 함량에서 최대값을 나타내었으며 TMP가 증가할수록 다소 감소하였으나 큰 차이를 보이지 않음을 알 수 있다. TMP 20 wt%의 조성에서는 보다 많은 분자들간의 상호 작용으로 인하여 잘 발달된

가교 구조를 형성하는 과정에서 높은 반응 에너지를 요구하게 되며 이러한 결과로 인하여 경화 활성화 에너지가 증가하는 것으로 사료된다. 이러한 결과는 유변학적 특성인 겔화 시간과 가교 활성화 에너지의 측정을 통해서도 확인할 수 있었다.

유변학적 특성. 일반적으로 열량계나 분광기같은 측정법들은 경화 시스템의 기계적 성질의 변화에 관련지을 수 없는 것으로 알려져 있는데 반하여 점도와 동적 탄성율과 같은 유변학적 특성들은 경화 시스템의 물리적, 기계적 성질에 직접 연관시킬 수 있다.⁶

전형적으로 등은 경화에서 재료의 탄성 특성을 나타내는 저장 탄성률(G')과 점성 특성과 관계가 있는 손실 탄성률(G'')은 일정 frequency 하에서 경화시간의 함수로 측정된다. 또한 가교 고분자의 겔화 점은 과학적이고 기술적인 견지에서 매우 중요한 인자로서 적절한 유변학적 측정법에 의해 정확히 결정될 수 있다. 본 실험에서 얻어진 G' 과 G'' 그리고 겔화 시간에 대한 실험 결과를 Fig. 4에 나타내었다. G' 은 등은 경화시 반응 시간에 따라 G'' 과 만나는 점에서 급격한 증가를 보여주었다.

일반적으로 겔화점의 선정은 한 방향으로 shear를 가하면서 점도가 급격히 증가하기 시작하는 점에서 정하는 steady shear method와 진동을 가하면서 G' 과 G'' 이 교차하는 점을 겔화점으로 결정하는 방법이 있으며 본 연구에서는 후자의 방법을 조사하였다. G''/G' 의 비는 액상일 경우 1보다 큰 값을 보이는 반면 탄성 고체에서는 1보다 작은 값을 보여준다. 경화계의 반응 초기에는 액상 특성이 지배하여 계의 점성으로 인해 G' 성분보다 G'' 성분이 높게 나타나다가 반응이 진행되어 탄성 고체의 성질에 가까워지면서 G' 이 지배하는 전환점이 존재하게 되며, 이 점을 겔화점으로 정의할 수 있다. 이 점에서의 무게 평균 분자량은 무한히 발산하게 되며, 반응하지 않은 짧은 분자에서 가교된 분자에 이르기까지 분자량 분포가 무한히 넓게 나타난다. 즉, 이 시점부터 경화계는 3차원의 가교구조를 형성하기 시작한다고 알려져 있다.

겔화점에서 loss tangent ($\tan \delta$)는 frequency에 독립적인데 Tung 등이¹⁶ 제안한 바와 같이 G' 과 G'' 이 겹쳐지는 점 ($\tan \delta=1$)을 위에서 언급한 겔화점이라고 할 수 있다.

Table 1. Cure Activation Energies (E_a) Obtained by Kissinger Equation

compositions (DGEBA:TMP)	kinetic factors	heating rate (°C/min)				E_a [kJ/mol]
		2	5	10	20	
[100:0]	$1/T_m (\times 10^{-3})$	2.21	2.13	2.06	2.00	82.6
	$\ln[\phi/T_m^2]$	-11.54	-10.69	-10.07	-9.43	
[80:20]	$1/T_m (\times 10^{-3})$	2.18	2.10	2.06	2.00	100.0
	$\ln[\phi/T_m^2]$	-11.56	-10.72	-10.07	-9.43	
[60:40]	$1/T_m (\times 10^{-3})$	2.18	2.11	2.06	2.00	99.2
	$\ln[\phi/T_m^2]$	-11.56	-10.71	-10.06	-9.43	
[40:60]	$1/T_m (\times 10^{-3})$	2.19	2.11	2.06	2.01	98.0
	$\ln[\phi/T_m^2]$	-11.55	-10.71	-10.07	-9.43	
[20:80]	$1/T_m (\times 10^{-3})$	2.20	2.13	2.07	2.02	97.9
	$\ln[\phi/T_m^2]$	-11.55	-10.70	-10.05	-9.41	
[0:100]	$1/T_m (\times 10^{-3})$	2.21	2.14	2.08	2.03	97.6
	$\ln[\phi/T_m^2]$	-11.54	-10.68	-10.05	-9.40	

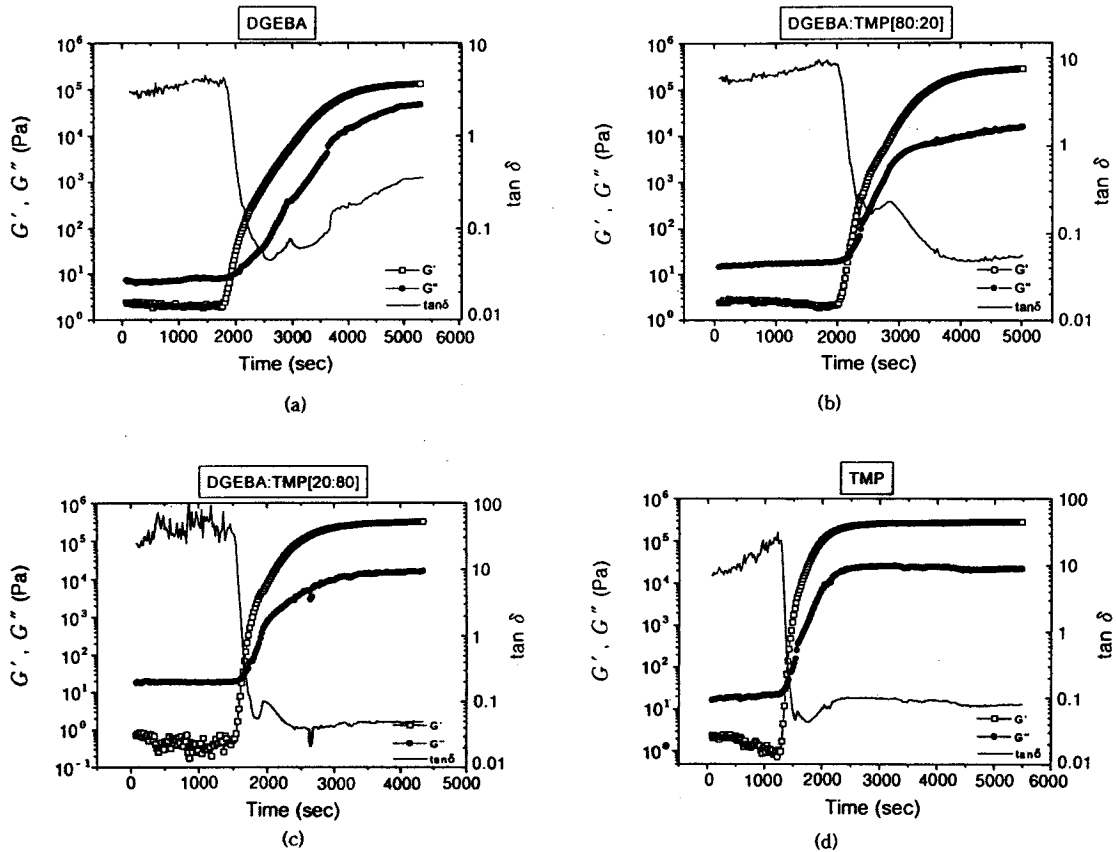


Figure 4. Plots of G' , G'' and $\tan\delta$ at 140 °C for DGEBA/TMP; (a) 100:0, (b) 80:20, (c) 20:80, (d) 0:100 compositions.

Table 2에 각 조성별 겔화 시간을 나타내었다. 겔화 시간은 예상되는 바와 같이 온도가 증가할수록 단축되었는데 높은 온도에서의 경화는 분자의 운동성을 증가시키므로 경화 반응이 보다 빠르게 일어난다.¹⁷ 또한 혼합 조성비의 영향에 있어서는 TMP 20 wt%의 조성에서 가장 높은 겔화 시간을 보이다가 TMP의 함량이 증가할수록 단축되었다. TMP 20 wt%의 조성에서 DGEBA 단일 조성에서보다 겔화 시간이 높게 나타난 것으로 미루어 이 혼합비에서 보다 많은 수산기들의 반응 참여로 블리딩(bleeding)과 같은 부반응 없이 보다 치밀한 가교 구조를 형성하게 되며 TMP의 함량이 20 wt%를 초과할 경우 TMP의 낮은 점도와 삼관능성 에폭사이드기의 증가로 인하여 겔화 시간이 규칙적으로 감소했음을 알 수 있다.

가교 반응에 있어서 활성화 에너지는 각기 다른 온

도에서의 겔화 시간을 측정해 구할 수 있다고 알려져 있다.¹⁸ 겔화점 이전의 가교 증합은 동력학적인 제어를 받게 되며 망상 구조는 전환율의 함수로서 나타낼 수 있으며 아래와 같은 식의 적분에 의해서 동력학 반응식을 구할 수 있다.

$$\frac{da}{dt} = k \cdot f(a) \quad (6)$$

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (7)$$

$$\frac{da}{f(a)} = A \cdot e^{-E_a/RT} dt \quad (8)$$

$$\ln t_c = \left[\ln \left(\int_0^{a_c} \frac{da}{f(a)} \right) - \ln A \right] + E_c/RT \quad (9)$$

Table 2. Gel Times of DGEBA : TMP Compositions

compositions (DGEBA : TMP)	reaction temperature (°C)	gel time (sec)
[100:0]	140	1900
	150	1158
	160	711
[80:20]	140	2174
	150	1205
	160	745
[60:40]	140	2017
	150	1092
	160	697
[40:60]	140	1773
	150	944
	160	622
[20:80]	140	1630
	150	936
	160	570
[0:100]	140	1357
	150	853
	160	480

Table 3. Cross-linking Activation Energies (E_c) Obtained by Gel Times and Curing Temperatures

compositions (DGEBA : TMP)	1/T ($\times 10^{-3}$ K)	$\ln t_c$	E_c (kJ/mol)
[100:0]	2.42	7.55	74.1
	2.36	7.05	
	2.31	6.67	
[80:20]	2.42	7.68	81.0
	2.36	7.09	
	2.31	6.61	
[60:40]	2.42	7.61	80.5
	2.36	7.00	
	2.31	6.55	
[40:60]	2.42	7.48	79.4
	2.36	6.85	
	2.31	6.43	
[20:80]	2.42	7.40	79.3
	2.36	6.84	
	2.31	6.35	
[0:100]	2.42	7.21	78.1
	2.36	6.75	
	2.31	6.17	

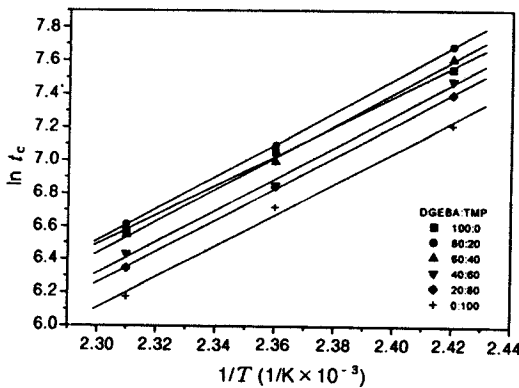


Figure 5. Plots of gel time vs. curing temperature for different DGEBA/TMP compositions.

겔화점에서의 전하량은 온도와 무관하고 상수값을 갖는다고 예상되어 지므로¹⁹ 식 (9)는 다음과 같이 단순화 될 수 있다.

$$\ln t_c = \frac{E_c}{RT} + C \quad (10)$$

여기서 E_c 는 가교 활성화 에너지, t_c 는 겔화 시간,

R 은 기체 상수 그리고 T 는 경화 온도를 각각 나타낸다.

활성화 에너지는 식 (10)을 이용해 Fig. 5에 나타난 바와 같이 겔화 시간과 경화 온도 그래프의 기울기로부터 구할 수 있으며 Table 3에 조성별 가교 활성화 에너지를 나타내었다. 본 결과로부터 조성 변화에 따른 가교 활성화 에너지는 Kissinger 방법에 의해 구한 경화 활성화 에너지와 유사한 경향을 나타낼 수 있었다. 즉, DGEBA의 단일 조성보다 TMP와의 혼합물에서 증가하였으며 특히 TMP 20 wt%에서 최대값을 나타내었는데 이로써 TMP 20 wt%의 조성에서 입체장애를 최소화시키며 보다 활발한 분자간 상호작용을 유발하여 치밀한 네트워크를 형성할 수 있음을 확인할 수 있었다. 또한 가교 활성화 에너지는 앞에서 언급한 경화 활성화 에너지와 비교하여 다소 낮은 값을 갖는 것을 볼 수 있는데, 이는 활성화 에너지가 경화 속도와 반응 온도에 크게 좌우되는 값이며 서로 다른 경화 조건과 열이력을 받았기 때문으로 사료된다.

결 론

본 연구에서는 잠재성 양이온 경화제인 BPH를 개시제로 하여 DGEBA/TMP 블랜드 시스템의 잠재 특성, 경화 동력학, 유변학적 특성들에 대하여 고찰하였다. DGEBA/TMP/BPH계의 가사 시간을 기존의 경화제의 경우와 비교하고 경화 시간에 따른 등온 DSC법을 이용하여 전화량을 구한 결과 본 시스템이 우수한 잠재성을 지닌 반응 기구임을 확인할 수 있었다. 동적 DSC에 의해 나타난 발열 피크로 본 블랜드 계는 두 개 이상의 반응 경로로 반응이 진행됨을 알 수 있었으며 Kissinger 방법으로 결정된 경화 활성화 에너지는 유변학적 방법에 의해 구한 활성화 에너지와 유사한 경향을 나타내었는데, 활성화 에너지 값은 TMP의 함량이 20 wt%에서 가장 높았으며 그 이상에서는 다소 감소하였다. 레오미터에 의한 겔화 시간의 측정으로 TMP의 함량이 증가할수록 겔화 시간이 빠르게 나타남을 알 수 있었는데, 이는 TMP의 낮은 점도로 인해 BPH의 확산을 증가시키고 에폭사이드기의 증가로 활성점이 증가하여 빠른 겔화 시간이 나타나는 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. C. A. May, "Epoxy Resin", Marcel Dekker Inc., New York, 1988.
2. S. V. Rosato, D. P. Dimattia, and D. V. Rosato, "Designing with Plastics and Composites", Nostrand Reinhold, New York, 1991.
3. R. L. Wheeler, "The Epoxy Resin Formulators Training Manual", The Society of The Plastics Industry, Inc., New York, 1984.
4. J. Gu, S. C. Narang, and E. L. Pearce, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2997 (1985).
5. Y. C. Kim, S. J. Park, and J. R. Lee, *Polym. J.*, **29**, 759 (1997).
6. J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers", Wiley, London, 1980.
7. S. M. Lee, "International Encyclopedia of Composites", VCH Publishers, Inc., New York, 1990.
8. K. E. Barrett, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 1617 (1967).
9. R. B. Prime, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 365 (1973).
10. H. E. Kissinger, *J. Res. Nat. Bureau. Stand.*, **57**, 2112 (1956).
11. T. Osawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**, 1881 (1965).
12. T. Ojeda, S. Liberman, R. Amorim, and D. Samios, *J. Polym. Eng.*, **16**, 105 (1996).
13. T. Takahama and P. H. Geil, *J. Polym. Sci.*, **20**, 453 (1982).
14. M. I. G. de Miranda, C. Tomedi, C. I. D. Bica, and D. Samios, *Polymer*, **38**, 1017 (1997).
15. S. Montserrat, G. Andreu, P. Cortes, Y. Calventus, P. Colomer, J. M. Hutchinson, and J. Malek, *J. Appl. Polym. Eng.*, **61**, 1663 (1996).
16. C. M. Tung and P. J. Dynes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 569 (1982).
17. J. M. Laza, C. A. Julian, E. Larrauri, M. Rodriguez, and L. M. Leon, *Polymer*, **40**, 35 (1993).
18. P. A. Oyanguren and R. J. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1361 (1993).
19. T. Takahama and P. H. Geil, *J. Polym. Sci.*, **20**, 453 (1982).