

고강도 에폭시/폴리설펜 블렌드의 경화거동(Ⅱ): 동적 DSC 열분석

윤 태 성* · 김 봉 섭** · 김 진 환 · 이 두 성†

성균관대학교 고분자공학과, *섬유공학과, **선경인더스트리 R&D 센터

(1995년 11월 20일 접수)

Cure Behavior of High Performance Epoxy/Polysulfone Blends (Ⅱ): Dynamic DSC Analysis

Taesusng Yoon*, Bong Sup Kim**, Jinhwan Kim, and Doo Sung Lee†

Dept. of Polymer Sci. and Eng., *Dept. of Textile Eng.,

Sung Kyun Kwan Univ., Suwon 440-746, Korea

**Sunkyoung Industries R&D Center, Suwon 440-745, Korea

(Received November 20, 1995)

요 약: 에폭시/폴리설펜 혼합물의 등온경화과정에 있어서 경화온도와 혼합조성비가 경화반응기구 및 상분리구조 형성에 미치는 영향에 관하여 동적 DSC 열분석법으로 조사하였다. 경화온도의 범위는 180-240 °C 까지 변화시켰으며, 에폭시/폴리설펜의 조성변화는 80/20-50/50 (wt%)의 범위에서 살펴보았다. 경화반응기구의 동적열분석결과, 에폭시 및 에폭시/폴리설펜 혼합물의 경화반응 기구는 주로 경화반응 초기에는 에폭사이드와 경화제의 제1급아민과의 선행화반응이 우선적으로 일어나다가 제1급아민이 거의 소비되어질 때쯤, 에폭사이드와 제2급아민과의 반응 그리고 에폭사이드와 하이드록실과의 반응 (에테르화)이 일어난다. 한편, 높은 T_g 를 갖는 폴리설펜의 첨가에 의하여 에테르화반응이 억제되어지는데, 특히 고온경화에서는 에테르화반응을 통하여 분자쇄 절단반응까지 진행되어 에폭시상 (epoxy-rich phase)의 T_g 를 떨어뜨리는 결과를 초래하지만, 저온경화에서는 분자쇄 절단반응에 의한 T_g 의 저하는 볼 수 없었고, 오히려 균일한 가교밀도를 갖는 가교체가 얻어졌다.

ABSTRACT: For the cure process of epoxy (EP)/polysulfone (PSF) blends, we investigated the effects of cure temperature and blend composition on the cure kinetics by dynamic DSC analysis. The cure temperature range was 180-240 °C and the composition of EP/PSF was varied within 80/20-50/50 (wt%). Dynamic DSC analysis revealed that the cure processes of EP and EP/PSF blends were firstly proceeded via the reaction of epoxide with a primary amine of the curing agent. When the primary amine was nearly consumed, the epoxide-secondary amine reaction and epoxide-hydroxyl reaction (etherification) were followed. The etherification can be reduced by the adding of PSF having high T_g . When the cure temperature was high, the networks went to proceed a chain scission via the etherification. In contrast, for a low temperature curing, the chain scission did not occur but a homogeneous epoxy networks was obtained.

Keywords: epoxy, polysulfone, epoxide-primary amine reaction, epoxide-secondary amine reaction, epoxide-hydroxyl reaction.

서 론

에폭시수지의 아민경화제에 의한 열경화반응은 크게 다음의 세 가지 반응으로 진행된다. 즉, 먼저 에폭사이드와 경화제 제1급아민과의 반응을 통한 선형화반응, 에폭사이드와 제2급아민과의 반응을 통한 가지화반응 그리고 에폭사이드와 아민과의 반응으로 생긴 하이드록실과 에폭사이드의 반응(에테르화)을 통한 가교화반응을 들 수 있다.¹⁻⁷ 이러한 복잡한 경화반응기구를 통하여 에폭시수지는 올리고머 상태에서 겔화 그리고 유리화상태로 변하게 된다.

Babayevsky 와 Gillham 은⁸⁻¹⁰ torsional braid analysis (TBA)를 이용하여 에폭시수지의 경화반응 중에 일어나는 물리적상태의 변화를 설명하기 위하여 time-temperature-transformation (TTT) cure diagram을 제안하여 에폭시수지의 경화반응중에 일어나는 겔화 및 유리화상태를 경화시간과 온도의 함수로 나타내었다.

최근에는 이것을 더욱 발전시켜, 에폭시수지와 열가소성수지의 혼합물에 있어서 에폭시수지의 물리적 변형외에 열가소성 수지를 혼합함으로써 인하여 야기되는 상분리현상 등을 추가시켜 혼합물의 열경화반응기구를 보다 체계적으로 설명가능케한 새로운 TTT cure diagram을 제안한 논문도 나왔다.¹¹⁻¹⁴

저자들도 전보에서¹⁵ 에폭시/폴리설펀 혼합물의 경화반응에 있어서 등은 DSC 열분석에 의하여 에폭시수지의 경화반응중에 일어나는 겔화, 유리화거동 및 상분리거동을 TTT cure diagram을 이용하여 설명하였고, 이러한 거동이 상구조형성에 어떠한 영향을 미치는가에 대하여 살펴보았다.

본 연구에서는 에폭시/폴리설펀 혼합물에 있어서 동적 DSC 열분석 (dynamic DSC scan)에 의하여, 경화온도와 혼합조성비가 경화반응기구에 미치는 영향과 그에 따른 상분리구조 형성에 관하여 살펴보고자 한다. 전보에서 다룬 등은 DSC 열분석에 의한 에폭시수지의 경화반응해석이 주로 경화반응중에 일어나는 물리적인 변화에 초점을 맞추었다면, 동적 DSC 열분석에 의한 해석은 에폭시 경화반응중에 일어나는 화학적인 변화, 즉 에폭사이드와 경화제 아민과의 반응 그리고 에테르화반응 등의 반응을 통한 반응물의 선형화, 가지화, 가교화 반응 등에 초점을 두었다. 이

처럼 DSC 열분석을 이용하여 경화반응중에 일어나는 물리적 및 화학적 변화를 추적하는 방법외에, 적외선 분광법 (FT-IR)을 이용하여 경화반응중에 일어나는 화학적 변화를 추적할 수도 있다.^{16,17} 이 두 가지 분석을 종합하여 해석하면, 에폭시수지 및 에폭시수지/열가소성수지 혼합물의 열경화반응기구를 이해하는데 도움이 되리라 본다.

실 험

재 료. 본 연구에 사용한 에폭시수지와 경화제는 Shell Chemical사에서 최근 개발한 것으로, 에폭시의 상품명은 EPON HPT 1072 (이하 에폭시), 경화제의 상품명은 EPON HPT 1062 (이하 경화제)이며, 이 물질들은 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 에폭시수지의 강인화제로는 엔지니어링 플라스틱인 폴리설펀(Amoco사: Udel 1700, $M_w=30K$)을 사용하였다. 참고로 본 연구에 사용된 물질들의 화학구조를 전보에¹⁶ 나타내었다. 에폭시와 열가소성 고분자의 블렌드 시편을 제조하기 위해 두 물질의 공용매인 시약용 dichloromethane (이하 DCM)을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

시편제조. 에폭시와 경화제는 당량비율인 에폭시:경화제 100.0 : 53.2로 혼합하였다(이하 EP). PSF를 첨가한 경우에는 정해진 양의 에폭시와 경화제, 그리고 PSF를 측량한 후, 이에 공용매인 DCM을 첨가하여 중량비 5 wt% 용액을 제조하였다. 이후 PSF가 혼합된 블렌드의 조성은 당량비로 혼합된 에폭시와 경화제의 중량비로 표시한다. 예를들어 EP/PSF 50/50은 당량비로 혼합된 에폭시와 경화제의 전체 중량과 첨가된 강인화제의 중량비가 50:50임을 뜻한다. 제조된 용액은 petri-dish에 solution casting하여 상온에서 5일 이상 진공건조하여 잔류용매가 충분히 제거된 시료를 얻어 각 분석에 사용하였다.

분 석. EP/PSF 혼합물의 경화반응속도는 시차주사열량계 (TA사, model DSC 2910)를 사용하여 경화온도 220 °C에서 승온속도는 10 °C/min으로 하여 동적DSC 열분석에 의하여 측정하였다.

EP/PSF 혼합물의 전환율은 정해진 경화온도에서 소정의 시간 등은열처리시킨 후 동적 DSC 열분석으

로 다음 식에 의거하여 구하였다.

$$\text{Conversion}(\%) = \frac{\Delta H_0 - H_t}{\Delta H_0} \times 100$$

여기서 ΔH_0 는 열처리하지 않은 시편의 전체 발열량으로 등온실험과 같은 값이고, ΔH_t 는 시간 t 동안 등온 열처리한 시편의 잔류발열량을 의미한다.

경화물의 유리전이온도 (T_g)는 DMA (dynamic mechanical analyzer, TA사, DMA983)를 사용하였고, 50-300 °C 범위에서 10 °C/min의 승온속도로 수행하였다.

결과 및 고찰

에폭시수지의 아민경화제에 의한 열경화반응은 크게 다음의 세가지 반응으로 진행되는데, 먼저 에폭사이드와 경화제 제1급아민과의 반응을 통한 선형화반응, 에폭사이드와 제2급아민과의 반응을 통한 가지화반응과 에폭사이드와 아민과의 반응으로 생긴 하이드록실과 에폭사이드의 반응(에테르화)을 통한 가교화반응을 들 수 있다. 본 연구에서는 에폭시수지(EP) 및 EP/PSF 혼합물의 등온 열경화과정에 있어서 경화온도 및 조성비가 경화반응기구에 어떠한 영향을 미치는가를 동적 DSC 열분석을 통해 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

Fig. 1에 순수한 EP를 경화온도 220 °C, 경화시간 0, 10, 20, 40 그리고 90분간 등온열처리시킨 시료의 승온속도 10 °C/min에서의 온도에 따른 발열반응 곡선의 변화를 나타내었다. 3개의 발열반응으로 인한 피이크를 볼 수가 있는데, 저온쪽의 피이크는 에폭사이드와 제1급 아민과의 반응으로 인하여 생긴 피이크이며, 중간 피이크는 에폭사이드와 제2급 아민과의 반응으로 인한 피이크, 그리고 고온쪽의 피이크는 에테르화 반응으로 생긴 피이크로 보인다. 등온열처리시간 20분에 저온쪽의 에폭사이드와 경화제의 제1급아민과의 반응으로 인한 발열반응 피이크가 거의 사라진 것으로 보아 이 시점에서 에폭시의 선형화반응은 거의 종결되어졌다고 보여진다. 그리고 등온 열처리시간 40분만에 중간온도 영역의 에폭사이드와 제2급아민과의 반응으로 인한 피이크도 거의 사라지

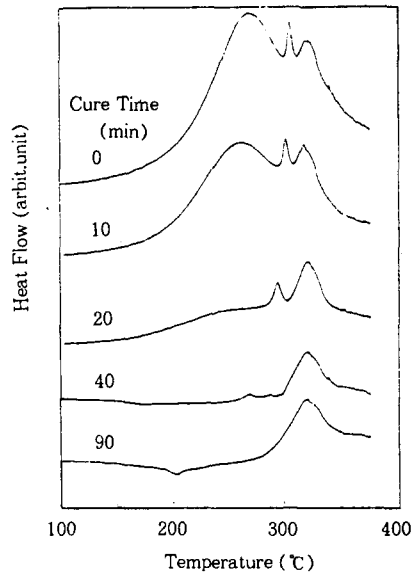


Figure 1. DSC thermogram of the EP cured at 220 °C as a function of curing time.

는데, 이 시점에서 에폭시수지의 가지화반응도 거의 종결되었다고 보여진다. 한편 등온 열처리시간 20분부터는 고온쪽의 에테르화반응으로 인한 발열반응 피이크가 증가하기 시작해 40분 이후에는 크게 변함이 없었다.

이러한 등온열처리시간에 따른 경화반응기구를 보다 정량적으로 살펴보기 위하여 미반응시의 발열반응 피이크면적에 대하여 각 처리시간에 따른 발열반응 피이크면적의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 반응초기에는 주로 에폭사이드와 제1급아민과의 반응이 일어나다가 제1급아민이 거의 소비가 되어질 때쯤 제2급아민과의 반응, 그리고 하이드록실과의 반응이 증가하는 것을 볼 수 있다.

Fig. 3에 EP/PSF 혼합물(80/20 wt%)의 경화온도 220 °C, 경화시간 0, 10, 20, 40 그리고 90분간 등온 열처리시킨 시료의 승온속도 10 °C/min에서의 발열반응 곡선의 변화를 나타내었다. 순수한 EP의 발열반응 피이크와는 달리 미반응의 EP/PSF 혼합물의 경우 고온쪽의 에테르화에 의한 발열 피이크가 보이지 않지만, 시간이 지남에 따라 에테르화에 의한 피이크의 증가를 볼 수 있다. 이것 역시 보다 더 정량적으로 보면, 반응초기에는 주로 에폭사

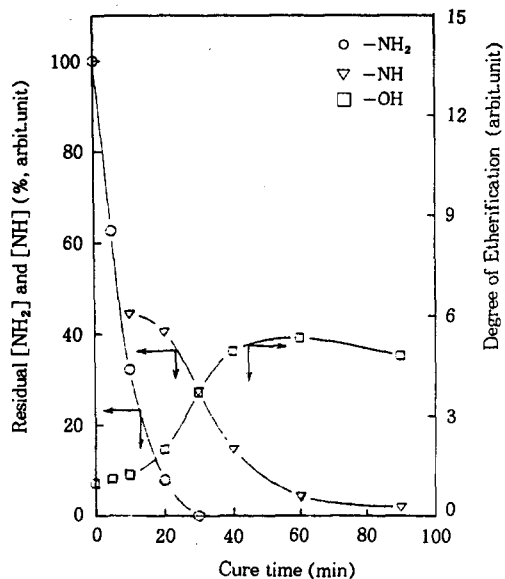


Figure 2. Time variation of primary, secondary, and hydroxyl group of the EP cured at 220 °C.

이드와 제1급아민과의 반응이 일어나다가 제1급아민이 거의 소비가 되어질 때쯤 제2급아민과의 반응 그리고 하이드록실과의 반응이 증가하는 것을 알 수 있다(Fig. 4).

Fig. 5에 EP와 EP/PSF 혼합물에 있어서 에테르화 반응이 에폭시 가교체에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 경화온도 220 °C에서의 경화시간에 따른 에폭시-리치상의 유리전이온도(T_g)의 변화를 나타내었다. PSF 함량이 증가할수록 경화시간에 따른 T_g 의 증가가 느리게 나타났는데, 이는 고점도의 PSF를 혼합함으로써 인하여 반응속도가 느려졌기 때문이라 생각된다. 한편, 경화반응 후기에서의 T_g 의 변화를 보면, PSF를 첨가한 것이 덜 감소하였는데, 이는 EP에 PSF를 혼합함으로써 인해 분자쇄 절단반응으로 이어지는 에테르화 반응을 억제시켰기 때문이라 생각된다.

여기서 각 경화온도에 있어서 에테르화 반응에 의한 영향을 살펴보기 위하여 EP/PSF 혼합물(80/20 wt%)의 에폭시-리치상의 최대 T_g 를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 보는 바와같이 경화온도가 높을수록 에폭시-리치상의 T_g 는 감소하였는데, 이는 에테르화 반응으로 인한 분자쇄 절단반응이 많이 일

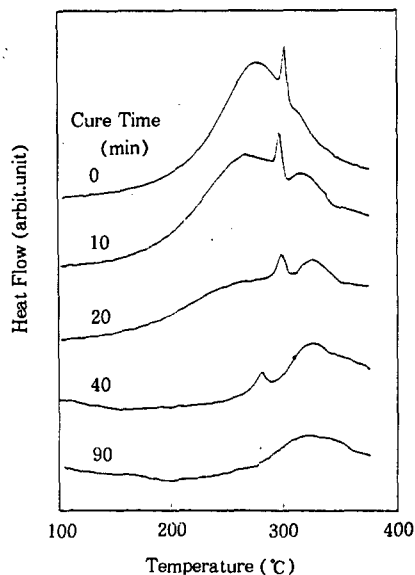


Figure 3. Time variation of primary, secondary, and hydroxyl group of the EP/PSF(80/20 wt%) cured at 220 °C.

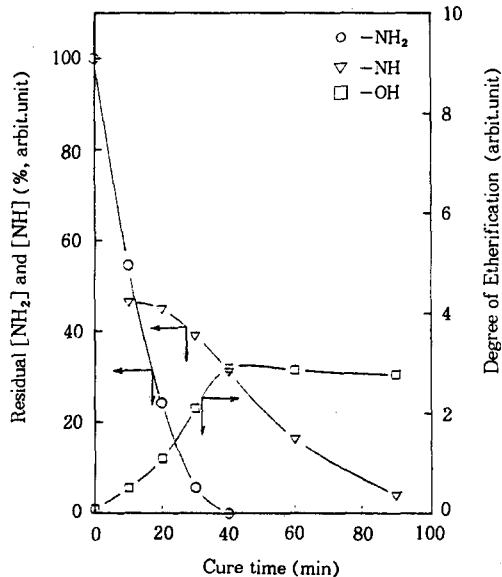


Figure 4. Time variation of primary, secondary, and hydroxyl group of the EP/PSF (80/20 wt%) cured at 220 °C.

어난데 거인한다고 생각된다.

Fig. 7에 EP/PSF 혼합물의 경화온도 220 °C에서

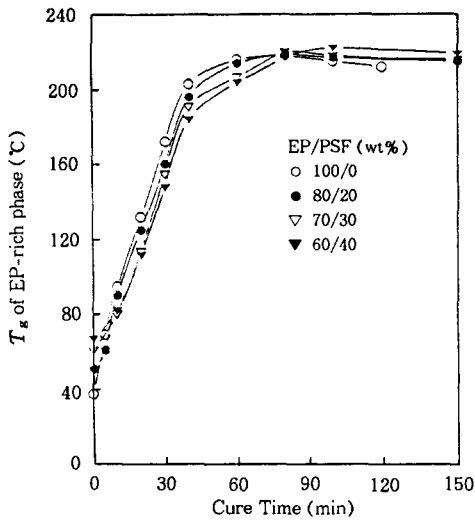


Figure 5. Time variation of T_g of the EP-rich phase in EP/PSF blends cured at 220 °C.

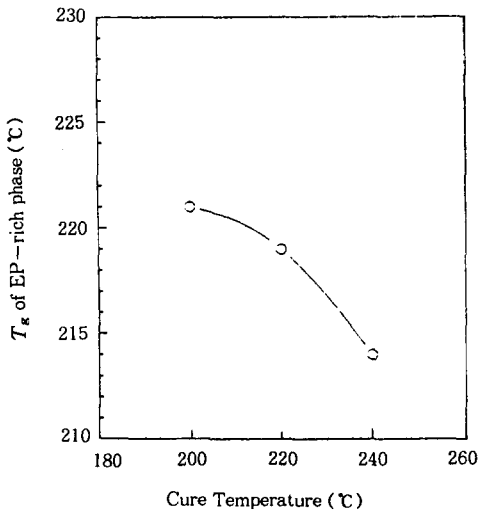


Figure 6. The variation of T_g of the EP-rich phase in EP/PSF (80/20 wt%) at various cure temperature.

의 혼합조성비에 따른 에폭시-리치상의 T_g 변화를 나타내었다. 전반적으로 PSF의 함량이 증가할수록 에폭시-리치상의 T_g 는 증가하였는데, 이는 EP에 PSF를 혼합함으로써 분자쇄 절단반응으로 이어지는 에테르화 반응을 억제시켰기 때문이라 생각된다.

Fig. 8은 경화온도 220 °C에서 150분간 등온 열처리시킨 EP/PSF 혼합물의 혼합조성비에 따른 $\tan \delta$

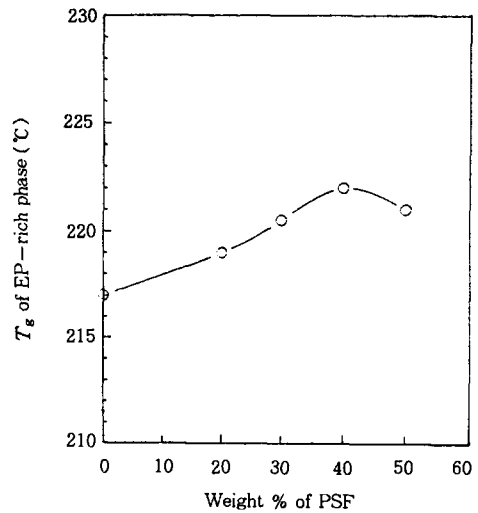


Figure 7. The variation of T_g of the EP-rich phase at various EP/PSF composition when cured isothermally at 220 °C.

의 온도의존성을 보여주고 있다. 여기서 특이한 것은 순수한 EP임에도 불구하고 상분리구조의 전형적인 거동과 비슷한 두개의 전이 피이크를 볼 수가 있는데, 고온쪽의 235 °C 부근에서 보이는 피이크는 에폭시 가교체의 α 전이에 의한 피이크(유리전이온도)로 보이며, 190 °C 부근의 조그만 피이크는 에폭시 가교체의 ω 전이 피이크로, 이는 에폭시수지의 복잡한 반응으로 인한 가교밀도가 다른 가교체에 의한 것으로 생각된다. 이 혼합물을 완전히 경화시키면 저온쪽에 보이는 ω 전이 피이크는 고온쪽의 전이 피이크에 흡수되어 하나의 피이크가 되는데, Kim에¹⁸ 따르면 에폭시수지의 경화반응기구는 경화시간에 따라 처음에는 수십에서 수백 Å의 마이크로 겔상태에서 수천, 수만 Å의 마크로 겔상태 등의 불균일한 가교밀도를 갖는 구조물이 형성되다가, 완전히 경화시키면 비교적 균일한 가교밀도를 가진 에폭시 가교체가 형성되었다고 보고된 바 있다. 한편, EP/PSF 혼합물의 경우를 보면 전반적으로 3개의 전이 피이크를 볼 수가 있는데, 고온쪽의 전이 피이크는 EP의 유리전이온도 피이크,中间的의 피이크는 PSF의 유리전이온도 피이크로 생각된다. 그리고 저온쪽의 피이크는 EP 가교체의 ω 전이에 기인한 것으로 보인다. 여기서 -50 °C 부근에서 보이는 에폭시 가교체의 β 전이는 생략하였다.

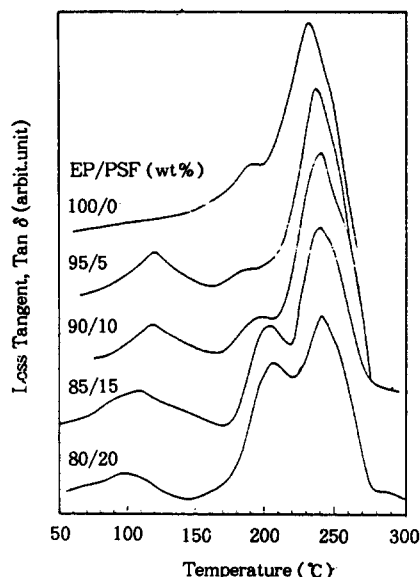


Figure 8. Temperature dependence of $\tan \delta$ at various EP/PSF composition cured at 220 °C.

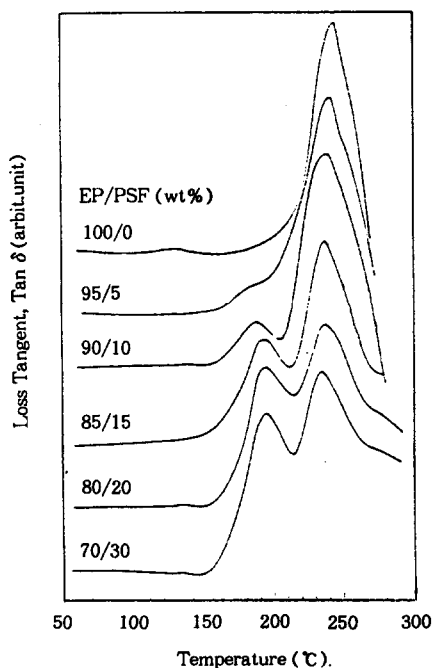


Figure 9. Temperature dependence of $\tan \delta$ at various EP/PSF composition cured at 180 °C.

Fig. 9는 경화온도 180 °C에서 6시간 등은 열처리시킨 EP/PSF 혼합물의 혼합조성비에 따른 $\tan \delta$ 의 온도의존성을 보여주고 있다. 여기서 주목해야 할 것은 경화온도 220 °C에서 150분간 등은 열처리시킨 EP/PSF 혼합물의 경우 관찰되었던 EP 가교체의 ω 전이에 의한 피크를 PSF 전조성에서 볼 수가 없다는 것인데, 이는 낮은 경화온도에서 경화반응을 시킴으로 인해 균일한 가교밀도를 갖는 에폭시 가교체가 얻어져서 α 전이 피크만 보이는 것으로 생각된다. 한편, 경화온도 220 °C에서 150분간 등은 열처리시킨 EP/PSF 혼합물의 α 전이 피크가 PSF함량이 감소함에 따라 조금 떨어지는 것에 비해 낮은 온도(180 °C)에서 경화시킨 경우, α 전이 피크의 감소가 보이지 않았다. 이는 고온에서의 에테르화반응은 분자쇄 절단반응까지 진행되지만, 상대적으로 낮은 온도에서 경화시킨 경우, 에테르화 반응은 어느정도 일어나지만 분자쇄 절단반응까지는 진행되지 않는 것으로 생각된다.

결 론

에폭시/폴리설펜 (EP/PSF) 혼합물의 경화거동을 동적 DSC 열분석법으로 경화온도 및 조성비가 경화반응기구에 미치는 영향에 대해 살펴보았다.

동적 DSC 열분석법에 의하면, EP 및 EP/PSF 혼합물의 열경화 반응기구는 주로 반응초기에는 에폭사이드와 경화제의 제1급아민과의 선행반응이 우선적으로 일어나다가 제1급아민이 거의 소비되어 질때쯤, 에폭사이드와 제2급아민 그리고 에폭사이드와 하이드록실과의 반응(에테르화)이 일어나는데, 높은 T_g 를 갖는 PSF의 첨가에 의하여 에테르화 반응이 억제되고, 이 에테르화 반응은 고온경화에서는 분자쇄 절단반응까지 진행되어 에폭시-리치상의 T_g 를 떨어뜨리지만, 저온경화에서는 분자쇄 절단반응까지는 진행하지 않는 것으로 생각된다.

감사의 글: 본 연구는 1991년도 교육부 신소재분야 연구지원에 의해 이루어진 것으로 연구비 지원에 대한 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. L. H. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 1981 (1965).
2. K. Dusek, *Adv. Polym. Sci.*, **1**, 78 (1986).
3. X. Wang and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 2267 (1991).
4. U. T. Kreibich and R. Schmid, *J. Polym. Sci.*, **C53**, 177 (1975).
5. K. Dusek, J. Plestil, and F. Lednický, *Polymer*, **19**, 393 (1978).
6. S. U. Bidstrup and C. W. Macosko, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **28**, 691 (1990).
7. K. C. Cheng and W. Y. Chiu, *Macromolecules*, **26**, 4665 (1993).
8. P. G. Babayevsky and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 2067 (1973).
9. J. K. Gillham, "Development in Polymer Characterization-3", J. V. Dawkins Ed., Ch. 5, Applied Science Pub., London, 1982.
10. J. B. Enns and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2567 (1983).
11. S. M. Moschior, C. C. Riccardi, R. J. J. Williams, D. Verchere, H. Santerean, and J. P. Pascault, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 717 (1991).
12. B. S. Kim, T. Chiba, and T. Inoue, *Polymer*, **34**, 2809 (1993).
13. C. M. Gomes and C. B. Bucknall, *Polymer*, **34**, 2111 (1993).
14. N. Biolley, T. Pascal, and B. Sillion, *Polymer*, **35**, 558 (1994).
15. 윤태성, 김봉섭, 김진환, 이두성, *Polymer(Korea)*, **20**, 403 (1996).
16. 이두성, 윤태성, 박연흠, 김진환, *Polymer(Korea)*, **18**, 754 (1994).
17. J. D. Keenan and J. C. Seferis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 2375 (1979).
18. B. S. Kim and T. Inoue, *Polymer*, **36**, 1985 (1995).