

에폭시 과량/산무수물/이미다졸계 경화 반응속도에 관한 연구

박원호 · 이종근[†]

금오공과대학교 고분자·섬유디자인공학부

(1997년 6월 23일 접수)

Cure Kinetics of an Epoxy-rich/Anhydride/Imidazole System

Won Ho Park and Jong Keun Lee[†]

School of Polymer and Textile Design,

Kumoh National University of Technology, Kumi 730-701, Korea

[†]e-mail : jklee@knut.kumoh.ac.kr

(Received June 23, 1997)

요약: 산무수물 경화제와 이미다졸 경화촉진제에 에폭시를 과량 첨가한 시료에 대한 경화속도를 시차주사 열량분석기 (DSC)와 푸리에변환 적외선 분광분석기 (FT-IR)를 이용하여 조사하였다. 본 연구의 미경화 시료는 경화가 진행되는 동안 에스테르 형성반응이 주로 일어났으며 에테르 형성 반응도 경쟁적으로 일어났다. 또한 에스테르 반응은 경화 초기에 우선적으로 일어나는 반면 에테르 반응은 에스테르 반응이 거의 완료된 후에 본격적으로 일어났다. DSC 결과로부터 에스테르 반응과 에테르 반응 각각에 대한 활성화에너지 (activation energy, E_a)와 지수앞인자 (pre-exponential factor, A)를 Kissinger법을 이용하여 결정하였다. 그리고 각 반응의 속도상수 (rate constant, k)를 E_a 와 A 값을 이용하여 계산하였으며, 이로부터 경화온도가 상승함에 따라 에테르 반응속도가 에스테르 반응속도에 대하여 상대적으로 증가함을 알 수 있었다. 그리고 DSC 결과를 이용하여 Fractional life법으로부터 반응차수 (reaction order, n)를 결정하였다. 또한 FT-IR을 사용하여 등은 경화시 변화하는 흡수 스펙트럼으로부터 반응에 참여하는 에폭시기와 산무수물기에 대한 반응차수도 결정하였다.

ABSTRACT: Cure kinetics of an epoxy-rich/anhydride/imidazole system was studied by means of differential scanning calorimetry (DSC) and fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR). Two exothermic peaks appeared on a DSC thermogram, indicating that main esterification and competitive etherification reactions take place in an uncured sample. During isothermal curing of the sample, fast esterification occurs first, followed by slow etherification. Kinetic parameters such as activation energy (E_a), pre-exponential factor (A), rate constant (k) and reaction order (n) were determined for both esterification and etherification from the variation of DSC thermograms. Reaction order was also determined for functional groups, epoxide and anhydride, from FT-IR spectra during isothermal cure. Kissinger and fractional life methods were employed to determine the kinetic parameters in this study.

Keywords: epoxy, anhydride, kinetics, esterification, etherification.

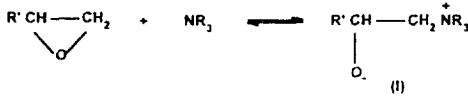
서 론

에폭시/산무수물계는 혼합상태에서 점도가 낮으며 사용가능 시간 (pot life)이 길고 경화반응시 발열량

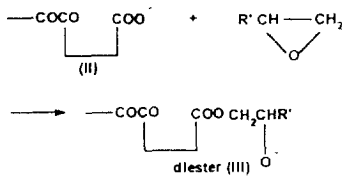
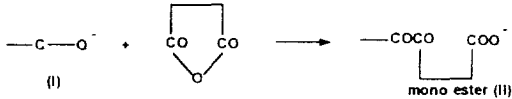
이 적으므로 작업성이 우수하다. 그리고 경화 후에도 열적, 화학적 성질이 좋으며 전기절연성도 우수하여 에폭시/아민계, 에폭시/폴리아마이드계 다음으로 널리 사용되고 있다.¹ 이 에폭시/산무수물계는 일반적

Reaction Scheme

(a) Initiation



(b) Propagation
Esterification



Etherification

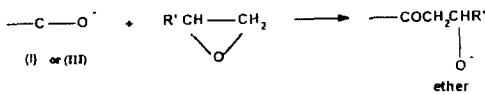


Figure 1. Reaction scheme of an epoxy/anhydride system.

으로 경화촉진제를 첨가하여 경화시간을 단축시키는데, 흔히 사용되는 것으로는 DMBA (*N,N*-dimethyl benzyl amine)와 DMP-30 (2,4,6-tris(dimethylaminomethyl)-phenol) 그리고 이미다졸류(imidazoles) 등이 있다. Fig. 1에는 3차 아민 경화촉진제 하의 경화반응기구를 나타내었다. 이 경화반응의 주된 반응은 에폭시와 산무수물간의 에스테르 형성반응(ester-forming reaction)이며, 에폭시기들간의 반응에 의한 에테르 형성반응(ether-forming reaction)이 경쟁적으로 일어나는 것으로 알려져 있다.²⁻⁶

에폭시 수지를 경화시키기 위해서는 적당량의 경화제를 혼합하는데 아민계 경화제의 경우는 1 : 1 당량비일 때 가장 우수한 물성을 나타낸다. 그러나 산무수물의 경우는 아민계와는 달리 에폭시를 과량으로 첨가하였을 때 최적의 물성이 얻어지는 것으로 알려져 있다.⁷⁻¹² 이것은 에폭시를 과량으로 배합하면 에폭시와 산무수물간의 반응 이외에 에폭시기들간의 주

가적인 에테르 반응이 일어나 가교밀도를 증가시키기 때문이다. 에폭시/산무수물계에서 에테르 반응의 정도는 수지와 경화제의 배합비 뿐만 아니라 경화촉진제의 종류에도 의존하는데 앞서 언급한 경화촉진제들 중에 이미다졸류가 에테르 반응을 가장 많이 일어나게 하는 것으로 알려져 있다.¹⁰ 따라서 에폭시/산무수물계에서 경화 후의 물성을 예측하거나 최적/최상의 물성을 얻기 위해서는 에폭시간의 반응에 의한 에테르 형성이 상대적으로 많이 일어나는 에폭시를 과량으로 함유한 시료에 대한 경화거동의 이해가 필요하다.

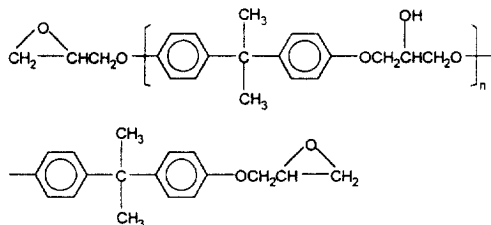
에폭시의 경화과정을 추적하는데는 시차주사 열량 분석기(differential scanning calorimetry, DSC)와¹³⁻¹⁷ 후리에변환 적외선 분광분석기(Fourier-transform infrared spectroscopy, FT-IR)를¹⁸⁻²¹ 많이 이용하고 있다. 본 연구에서도 이 기기들을 이용하여 이미다졸류를 경화촉진제로 첨가한 에폭시 과량의 시료에 대한 경화속도론에 대하여 조사하고자 한다. DSC에서 얻어진 결과로부터는 Kissinger법을²² 이용하여 활성화에너지(activation energy, E_a), 지수앞인자(pre-exponential factor, A)와 속도상수(rate constant, k)를 결정하였으며 Fractional life법으로부터는²³ 반응차수(reaction order, n)를 구하였다. 그리고 FT-IR로부터는 에폭시와 산무수물의 각 반응기에 대한 반응차수 값을 Fractional life법으로부터 결정하였으며 이들의 반응에 의하여 생성되는 에스테르기에 대해서도 조사하였다.

실 험

본 실험에서는 diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA) 에폭시 수지(Dow Chemical, DER-30, 당량=186 g/mol)에 methyltetrahydrophthalic anhydride (MTHPA)와 methylhexahydrophthalic anhydride (MHHPA)가 6 : 4의 비율로 혼합된 산무수물 경화제(Lonza Italia, 당량=166 g/mol)를 사용하였다. 이들 에폭시와 산무수물의 이론적인 당량비는 100 : 90이며 본 실험에서는 에폭시가 과량으로 함유된 즉 에폭시와 산무수물이 100 : 50으로 혼합된 시료를 사용하였다. 그리고 경화촉진제(Shikoku Chemicals co.)는 1-cyanoethyl-2-ethyl-4-

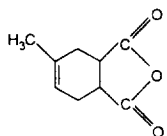
Epoxy resin

DGEBA(EEW=186 g/mole, $n=0.11$)

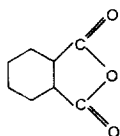


Hardener

MTHPA(methyltetrahydrophthalic anhydride)



HPHA(hexahydrophthalic anhydride)



Accelerator

2E4MZ-CN(1-cyanoethyl-2-ethyl-4-methyl imidazole)

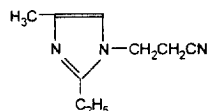


Figure 2. Chemical structures of the reactants.

methyl imidazole (2E4M-CN)을 에폭시에 대해서 1.5 phr (parts per hundred) 첨가하였다. 이 반응물들의 화학식을 Fig. 2에 나타내었다.

이들의 혼합 과정은 먼저 경화제와 촉진제를 상온에서 약 5분간 혼합한 후 50 °C로 유지된 건조 오븐 내에서 30분간 가열된 에폭시 수지를 경화제/촉진제 혼합액에 첨가한 후 40 °C로 유지된 수조에서 약 10분간 기계적으로 완전히 교반하였다. 이 혼합시료는 여러 개의 시료병에 나눈 다음, 반응을 방지하기 위하여 즉시 -80 °C의 냉동고 속에 보관하였다. 그 후 필요할 때에는 냉동고에서 꺼내 상온에서 더 이상의 시료병 외부에 수분 흡착이 없을 때까지 기다려 시료의 온도를 상승시킨 후 사용하였으며, 사용 후에는 냉동고 속에 다시 보관하였다. 한 시료병 내의 시료는 3번 이상 반복 사용하지 않았다.

본 연구에서는 경화가 진행되는 동안 반응에 의한 발열거동을 조사하기 위하여 시차주사 열량분석기(DSC, DuPont 910)를 사용하였다. 제조된 미경화 시료 약 10~15 mg을 hermetic pan에 담아 0.5, 2.0, 10, 20 °C/min의 승온속도로 동적주사하여 발

열곡선을 얻었다. 그리고 일부 미경화 시료는 hermetic pan에 담아 105 °C에서 시간을 변화시키면서 120분까지 건조 오븐내에서 경화시켰다. 이와 같이 경화된 시료를 DSC 내에서 승온속도 10 °C/min로 동적주사하여 발열곡선을 얻었다.

또한 본 실험에서는 경화과정 동안 반응에 참여하는 각 반응기의 변화를 조사하기 위하여 hot stage가 장착된 후리에변환 적외선 분광분석기 (FT-IR, Bomem 102)를 이용하였다. 시료를 분광분석용 염화나트륨 (NaCl) 원도우 사이에 적당량을 바른 다음, 상온에서 미경화 시료에 대한 스펙트럼을 얻은 후, 이를 105 °C에서 등온 경화시키면서 120분까지 스펙트럼 상의 흡수피크 변화를 조사하였다. 이때 wave number 범위는 800~4000 cm^{-1} , 주사회수 16회, 분해능 4 cm^{-1} 의 조건으로 측정하였다.

결과 및 고찰

시차주사 열량분석. Fig. 3에는 다양한 승온속도 (0.5, 2, 10, 20 °C/min)에서의 DSC 발열곡선을 나타내었다. 이 발열곡선을 보면 20 °C/min의 경우를 제외하고 곡선 상에 두 개의 발열피크가 관찰된다. 이 두 개의 피크 중 피크의 면적이 상대적으로 크며 낮은 온도의 것은 에스테르화 반응 (peak I, esterification reaction)에 의한 것이며 면적이 작으며 높은 온도의 피크는 에테르화 반응 (peak II, etherification reaction)에 의한 것으로 보고되어 있다.²⁴ 그리고 승온속도가 늦어짐에 따라 겹쳐진 두 피크가 동시에 낮은 온도 쪽으로 이동하면서 점점 뚜렷이 분리되는 것을 볼 수 있다.

본 연구에서는 Kissinger에 의하여 유도된 다음 식을 이용하여 활성화에너지 (E_a)와 지수앞인자 (A)를 구하였다.²²

$$-\ln(b/T_p^2) = E_a/RT_p - \ln(A/R/E_a) \quad (1)$$

여기서 b 는 승온속도 (K/min), T_p 는 DSC 곡선 상의 피크온도 (K) 그리고 R 은 기체상수이다. 이 식은 피크 정점온도에서의 경화도가 승온속도에 무관하게 일정하다는 가정 하에 유도된 것으로 여러 종류의 열경화성 수지에 적용된 바 있다.²⁵ Fig. 3의 승온

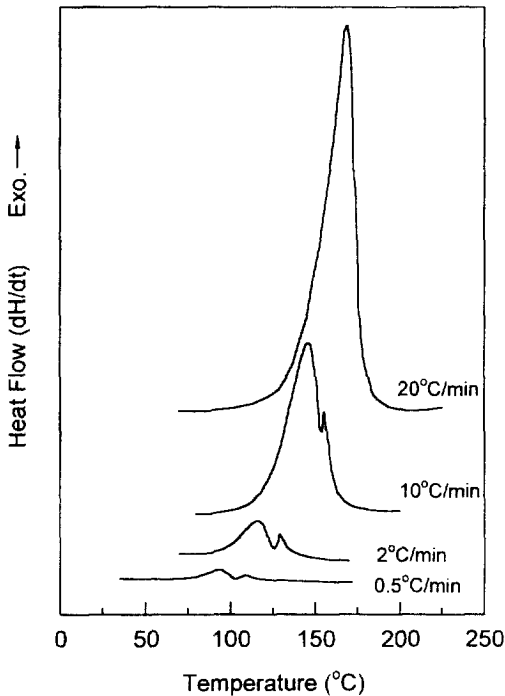


Figure 3. Dynamic DSC thermograms of an uncured sample with different heating rates.

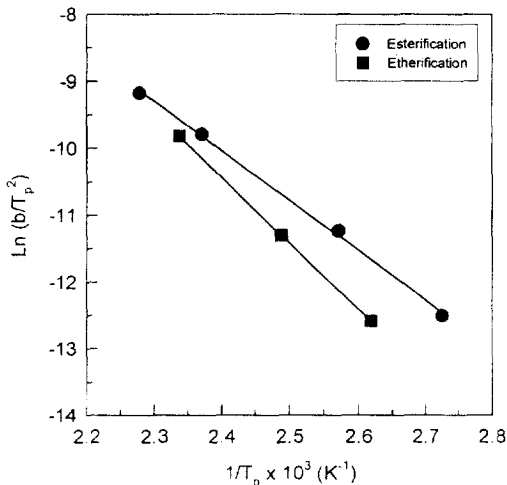


Figure 4. $\ln(b/T_p^2)$ vs. $1/T_p \times 10^3$ of esterification and etherification.

속도의 변화에 따른 두 피크의 이동으로부터 Fig. 4에는 에스테르 반응과 에테르 반응에 대한 $\ln(b/T_p^2)$

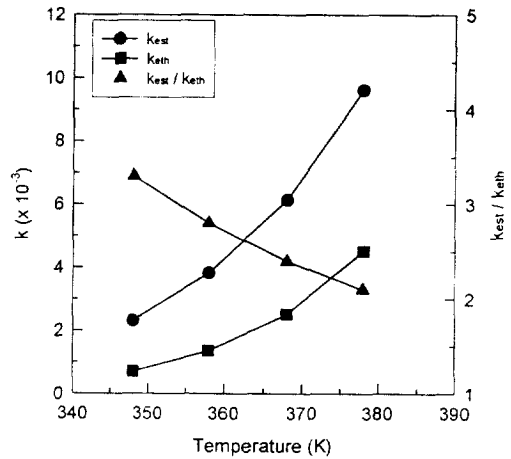


Figure 5. Variations of rate constants and the ratio.

대 $1/T_p$ 의 변화를 나타내었다. 이 그림의 기울기로부터 구한 에스테르 반응과 에테르 반응의 활성화에너지는 각각 12.44 kcal/mol과 16.22 kcal/mol로 얻어졌다. Park과 Lee는²⁴ 본 실험에서와 동일한 시료에 대하여 등온 경화시 변화하는 유리전이온도 (glass transition temperature, T_g)로부터 얻어진 활성화에너지는 16.5 kcal/mol이었다. 이와 같은 T_g 를 이용한 방법은 전체 경화반응 (overall cure reaction)에 대한 활성화에너지 값을 결정할 수 있다. 또한 식 (1)로부터 구해진 지수앞인자는 각 반응에 대하여 1.5×10^5 (1/sec)과 1.1×10^7 (1/sec)으로 얻어졌다.

이와 같이 얻어진 활성화에너지와 지수앞인자를 이용하여 에스테르와 에테르 반응의 속도상수 (k)를 $k = A \exp(-E_a/RT)$ 로부터 75, 85, 95, 105 °C에서 구하여 보았다. Fig. 5에는 온도에 따른 각 반응의 속도상수 (k_{est} , k_{eth})와 그 속도상수의 비 (k_{est}/k_{eth})의 변화를 나타내었다. k_{est} 와 k_{eth} 는 온도가 증가함에 따라 증가하여 경화 반응속도가 증가함을 보여준다. 그러나 k_{est}/k_{eth} 값은 오히려 감소하는데 이것은 경화온도가 증가할수록 에테르 반응이 점차 중요한 반응이 된다는 것을 의미한다. 이러한 온도의 변화에 따른 에테르 반응도의 변화는 경화 후, 물성에 크게 영향을 주므로 매우 중요하다. Table 1에는 위에서 얻어진 각 반응에 대한 kinetic parameter들을 수록해 놓았다.

Table 1. Kinetic Parameters for Esterification and Etherification

activation energy (E_a) (kcal/mol)		pre-exponential factor (A) (sec^{-1})		rate constant(k)		
ester	ether	ester	ether	temp. ($^{\circ}\text{C}$)	ester ($\times 10^{-3}$)	ether ($\times 10^{-3}$)
12.44	16.22	1.5×10^5	1.1×10^7	75	2.33	0.71
				85	3.86	1.36
				95	6.20	2.53
				105	9.72	4.55

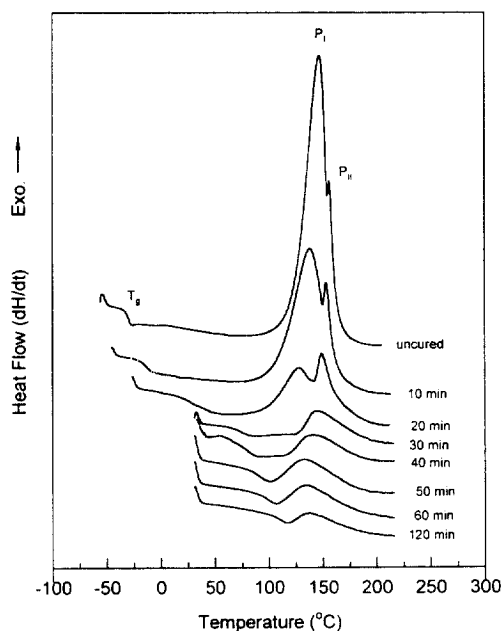


Figure 6. DSC thermograms of samples uncured and cured for various cure times.

Fig. 6에는 미경화물과 105 $^{\circ}\text{C}$ 에서 여러 단계로 120분까지 등온경화시킨 경화물을 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 동적주사하였을 때 나타난 DSC곡선이다. 미경화물과 10, 20분 경화시킨 시편은 상온 이하에서 그리고 30분에서 120분까지 경화시킨 것은 상온에서 승온시켰다. 여기서 경화가 진행되어 시료의 T_g 가 상온 이상으로 상승하면 상온에서부터 가열하였다. 미경화 시료의 DSC곡선을 보면 -29 $^{\circ}\text{C}$ 에서 유리전이영역이 나타나며 144 $^{\circ}\text{C}$ (P_I)와 153 $^{\circ}\text{C}$ (P_{II})에서 두 개의 발열피크가 나타난다. 이 그림을 보면 유리전이온도와 발열피크의 양상이 경화가 진행되면서 크

게 변화한다. 이 변화들 중에 T_g 에 대해서는 이미 연구된 바 있다.²⁴ 그리고 발열피크를 보면 미경화 시료에서 관찰되는 두 개의 발열피크는 시간이 경과함에 따라 P_I 의 면적이 우선적으로 크게 감소하며 경화시간 30분이 되어서는 P_{II} 만 남게 된다. 그리고 남은 P_{II} 의 면적은 시간에 따라 점차적으로 감소한다. 따라서 본 연구의 에폭시가 과량 함유된 산무수물 시료에서는 경화 초기에 에스테르 형성반응이 우선적으로 일어나 거의 완료된 후에 에테르 형성반응 본격적으로 일어난다는 것을 의미한다. 이 그림에서 120분 경화된 시료의 경우는 T_g 가 경화온도 이상으로 상승하여 물리적 열처리에 의한 흡열피크가 나타나므로 이 피크를 제거하기 위하여 피크 정점에서 급랭한 후 다시 주사하여 얻어진 DSC곡선이다. 이러한 방법을 사용하면 발열피크의 면적을 정확하게 구할 수 있으며 다른 연구에서도 이 방법이 사용된 바 있다.^{26,27}

Fig. 6의 DSC곡선을 이용하여 경화가 진행되는 동안 반응하지 않고 남아 있는 미반응물의 분율(unreacted fraction, UF)을 다음 식에 의해 구하였다.²⁵

$$UF = \frac{\Delta H_r}{\Delta H_T} \quad (2)$$

여기서 ΔH_T 는 미경화 시료의 총발열량이며, ΔH_r 은 부분경화된 시료의 잔류발열량이다. 그리고 본 연구에서와 같이 발열곡선이 이중(double)으로 관찰되는 경우는 두 피크를 분리하여 각 피크의 변화를 관찰할 수 있다. 따라서 P_I 으로부터는 에스테르와 P_{II} 로부터는 에테르의 미반응분율을 아래의 식을 이용하여 계산하였다.

$$UF_1 = \frac{\Delta H_{r1}}{\Delta H_{T1}} \quad (3)$$

$$UF_2 = \frac{\Delta H_{r2}}{\Delta H_{T2}} \quad (4)$$

이들 식의 UF_1 과 UF_2 를 구하기 위해서는 각 피크에 대한 미경화 시료의 발열량(ΔH_{T1} 과 ΔH_{T2})과 부분경화된 시료의 잔류발열량(ΔH_{r1} 과 ΔH_{r2})

을 측정해야 한다. 그러나 Fig. 6의 미경화 시료에 대한 발열곡선을 보면 각 피크의 면적을 정확하게 구하기에는 두 피크가 너무 중첩이 되어 있다. 따라서 본 연구에서는 Fig. 3에 나타난 바와 같이 중첩된 DSC 곡선상의 두 발열피크가 승온속도를 낮춤에 따라 분리되므로 0.5 °C/min에서 얻어진 발열곡선을 이용하여 발열량을 계산하였다. 그런데 이러한 승온속도 차이에 기인한 전체발열량 (ΔH_T)은 승온속도 10, 2 및 0.5 °C/min에 대하여 각각 305.6, 308.8 그리고 304.1 J/g으로 거의 변화가 없었다. 따라서 본 연구에서는 미경화 시료를 승온속도 0.5 °C/min로 하여 분리된 두 피크를 curve fitting program (Jandel Scientific PeakFit, version 2.01, AISN Software, USA, 1990)을 이용하여 그 면적을 구하였다. 그 결과 P_{II} 의 발열량 (ΔH_{T2})은 56.2 J/g으로 얻어졌으며 승온속도 10 °C/min에서의 $\Delta H_T = 305.6$ J/g을 이용하여 P_I 의 발열량 (ΔH_{T1})을 계산하면 249.4 J/g이 된다. 또한 Fig. 6에 나타난 바와 같이 경화시간 20분까지는 발열곡선이 중첩되어 나타나므로 ΔH_{II} 을 ($\Delta H_T - \Delta H_{T2}$)로부터 계산하였다. 여기서 ΔH_{T2} 는 56.2 J/g을 사용하였는데 이것은 경화 초기에는 이 값의 변화가 거의 없기 때문이다.²⁸

Fig. 7에는 위의 식 (3)과 (4)를 이용하여 구한 에스테르와 에테르 미반응물의 분율 (UF_1 과 UF_2)을 나타낸 결과이다. 이 그림을 보면 약 30분 이내에 에스테르 반응이 거의 완료되고, 그 후 에테르 반응이 시작되어 약 90분 가량 상당히 느린 속도로 진행되어 UF_2 가 약 0.38정도로 된다. 이 그림의 에스테르와 에테르 미반응분율의 변화로부터 각 반응에 대한 반응차수 (n)를 구하기 위하여 fractional life 법으로부터 유도된 다음 식을 이용하였다.²³

$$\log(t_a) = \log \frac{\alpha^{1-n} - 1}{(n-1)k[A]_0^{n-1}} - (n-1)\log \frac{[A]_0}{[A]_T} \quad (5)$$

여기서 $[A]_0$ 와 $[A]_T$ 는 반응물의 초기농도와 일정 기준농도를 각각 나타낸다. 그리고 α 는 경화반응의 분율이며, t_a 는 $[A]_0$ 가 $\alpha[A]_0$ 로 낮아지는데 걸리는 시간으로 정의된다. 위 식에서 반응차수는 $\log t_a$ 와 $\log([A]_0/[A]_T)$ 의 기울기로부터 얻어질 수

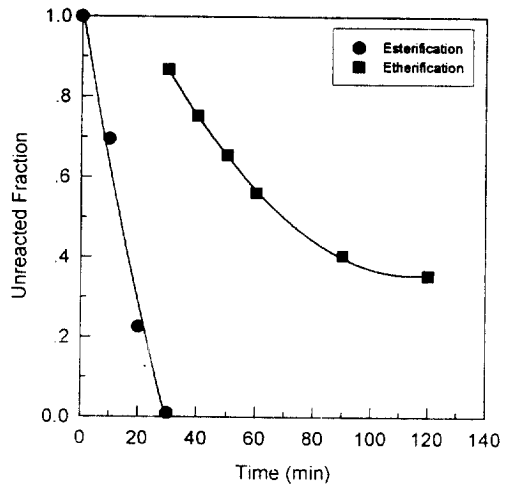


Figure 7. Variations of unreacted fractions of esterification and etherification.

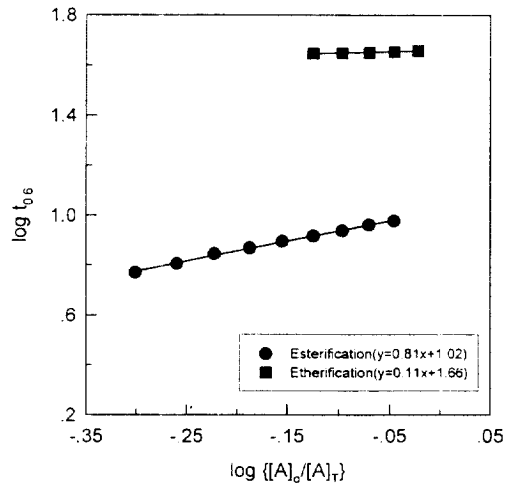


Figure 8. $\log t_{0.6}$ vs. $\log \{[A]_0/[A]_T\}$ of esterification and etherification.

있다. 본 연구에서는 이 분석법에서 일반적으로 사용하는 $\alpha=0.6$ 에서의 data를 사용하였으며 Fig. 8에 에스테르와 에테르 반응에 대한 $\log t_{0.6}$ 대 $\log \{[A]_0/[A]_T\}$ 변화를 나타내었다. 이 그림의 기울기로부터 얻어진 반응차수는 에스테르와 에테르 반응에 대하여 각각 0.19와 0.89였다.

적외선 분광분석. 본 연구에서는 경화과정시 일어나는 각 반응기의 변화를 조사하기 위하여 후리에변

Table 2. Important Absorbances in an Epoxy/Anhydride Cure System

peak or band (cm ⁻¹)	assignment
~3500	Hydroxyl stretching vibration
1855 & 1785	Anhydride(C=O) sym. & assym. stretching vibration
1745	Ester(C=O) stretching vibration
1605	Aromatic ring
915 & 905	Epoxide ring deformation & Anhydride(C-O) stretching vibration

환 적외선 분광분석을 실시하였다. Table 2에는 에폭시/산무수물계의 FT-IR 스펙트럼 중에 본 연구에서 중요한 반응성기의 흡수위치를 제시하였다.²¹ 그리고 Fig. 9에는 본 연구의 에폭시-과량/산무수물/이미다졸 미경화 시료를 105 °C에서 5, 10, 30, 120분 경화시켰을 때의 스펙트럼을 나타내었다. 이 스펙트럼을 보면 경화가 진행되면서 반응에 참여하는 에폭시기의 흡수피크(915 cm⁻¹)와 산무수물기의 흡수피크(1785 cm⁻¹)는 상당히 감소하며, 이들의 반응에 의하여 생성되는 에스테르기의 흡수피크(1745 cm⁻¹)는 증가하는 것을 볼 수 있다. 따라서 본 연구에서는 이들 흡수피크의 변화로부터 남아 있는 반응성기의 미반응분율(unreacted fraction, F_u)을 다음 식으로부터 계산하여 추적해 보았다.

$$F_u = \frac{(A_t/A_o)}{(A_{t(st)}/A_{o(st)})} \quad (6)$$

여기서 A 는 흡수피크의 면적을 나타내며 아래첨자의 't'와 'o'는 각각 진행된 경화시간과 미반응분율을 의미한다. 그리고 'st'는 내부표준 피크를 나타내며 본 실험에서는 Fig. 9의 스펙트럼에서도 알 수 있는 바와 같이 경화가 진행되는 동안 변화가 없는 1605 cm⁻¹의 방향족환 흡수피크를 표준으로 하였다.

또한 에폭시기와 산무수물기의 반응으로 형성되는 에스테르의 카르보닐기 흡수피크(1745 cm⁻¹)를 추적함으로써 생성량을 알 수 있다. 에스테르기의 생성분율(F_f , formation fraction of ester)은 아래의 식을 이용하여 계산할 수 있다.

$$F_f = (A_t/A_{\infty})(A_{t(st)}/A_{\infty(st)}) \quad (7)$$

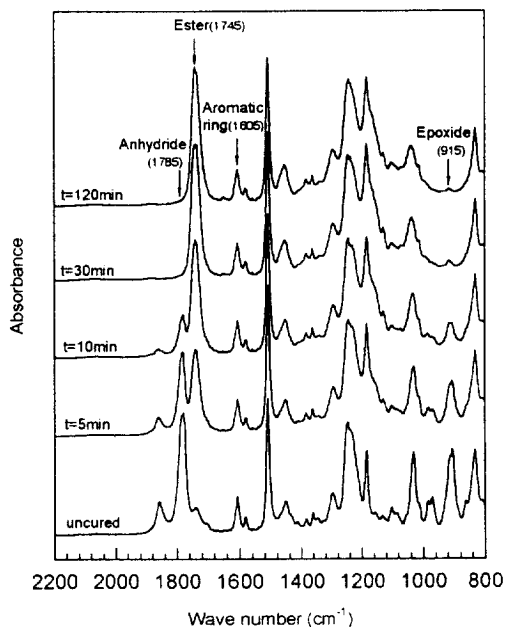


Figure 9. FT-IR spectra of samples uncured and cured for various cure times.

여기서 ∞ 는 완전히 경화된 시료를 나타내며 본 실험에서는 경화시간 120분을 기준으로 하였다. 그리고 이 경우도 1605 cm⁻¹을 내부표준으로 하였다.

Fig. 10에는 위의 식 (6)과 (7)에 의해 각각 계산된 경화시간에 따른 에폭시기와 산무수물기의 미반응분율(F_u)과 에스테르기의 생성분율(F_f)을 나타내었다. 또한 이 그림에는 DSC 결과로부터 식 (2)에 의하여 계산된 전체경화반응(overall cure reaction)에 대한 미반응분율(UF)도 함께 나타내었다. 먼저 F_u 를 보면 에폭시기와 산무수물기는 거의 같은 정도로 약 20분까지 급격하게 감소하며 산무수물기는 이 시점에서 거의 사라진다. 그러나 에폭시기는 그 시점에서 0.1 정도의 미반응분율이 잔류하며 이 잔류 에폭시기는 시간에 따라 서서히 감소하는 것을 볼 수 있다. 따라서 DSC 결과에서 보여지는 경화초기의 급격한 반응의 진행은 에폭시와 산무수물의 반응 즉 에스테르 반응에 기인한 것이며, 그 이후의 완만한 반응의 진행은 에폭시기들간의 반응 즉 에테르 반응에 의한 것임을 알 수 있었다.

Fig. 11에는 Fig. 10의 경화시간 30분까지의 미반응분율로부터 Fractional life법으로 유도된 식 (5)

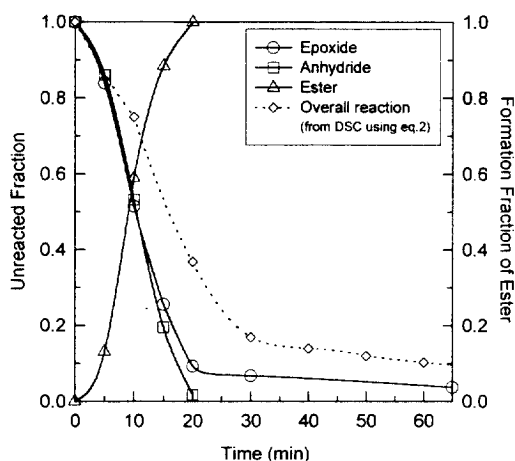


Figure 10. Variations of unreacted fractions of epoxide and anhydride and formation fraction of ester.

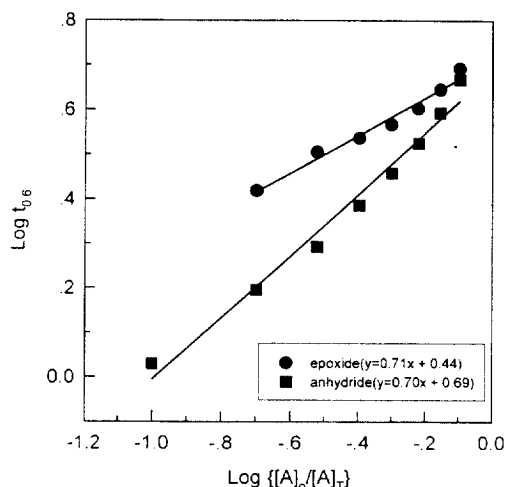


Figure 11. $\log t_{0.6}$ vs. $\log \{[A]_0/[A]_T\}$ of epoxide and anhydride.

를 적용하여 $\log t_{0.6}$ 대 $\log \{[A]_0/[A]_T\}$ 변화를 나타내었다. 이 그림에 나타난 직선의 기울기로부터 구해진 반응차수는 에폭시와 산무수물의 경우 각각 0.29와 0.3으로 비슷하게 얻어졌다. Table 3에 DSC와 FT-IR로부터 얻어진 반응차수를 나타내었다. 또한 이 그림에 나타난 에스테르기의 생성율 (F_t)을 보면 약 20분 후에 그 생성이 완료되는 것을 볼 수 있으며 이러한 생성거동은 산무수물의 감소거동에 대응하는 것으로 관찰되었다.

Table 3. Reaction Orders (n) at 105 °C

DSC		FT-IR	
esterification	etherification	epoxide	anhydride
0.19	0.89	0.29	0.30

Davison에²⁹ 의하면 poly(ethylene glycol)에 대한 분석에서 C-O-C의 대칭 및 비대칭 신축진동의 흡수피크가 각 1120 cm^{-1} 와 1061 cm^{-1} 의 위치에서 그리고 poly(propylene oxide)의 경우에는 1138 , 1100 , 1012 cm^{-1} 등에서 관찰되는 것으로 알려져 있다. 그러나 본 연구에서와 같이 에폭시/산무수물계의 경화반응 과정에서 형성되는 에테르기의 경우에는 에테르 결합을 가지는 단독중합체와는 달리 에폭시의 가교반응에 일부 형성되는 에테르기의 흡수피크의 존재를 확인해 줄만한 유용한 흡수피크는 찾아낼 수 없었다.

결론

본 연구에서는 시치주사 열량분석기(DSC)와 후리 에변환 적외선 분광분석기(FT-IR)를 이용하여 에폭시를 과량으로 함유한 산무수물계에 이미다졸 경화촉진제를 첨가하여 경화시킬 때 그 경화거동을 조사하였다. 본 연구의 미경화 시료는 이중(double)의 DSC 발열피크를 나타내었으며, 이것은 본 연구의 에폭시 과량 시료가 에스테르 반응이 주로 일어나며 에테르 반응도 경쟁적으로 일어난다는 것을 의미한다. 또한 이 시료를 등온적으로 경화시킬 때 경화 초기에는 에스테르 반응이 우선적으로 일어나고 이것이 거의 완료된 후에 에테르 반응 본격적으로 일어나기 시작하여 서서히 진행된다.

에스테르 반응과 에테르 반응에 대한 DSC로부터 얻어진 결과를 Kissinger법으로 분석해 본 결과 활성화 에너지(activation energy, E_a)는 12.44 kcal/mol 와 16.22 kcal/mol 로 그리고 지수앞인자(pre-exponential factor, A)는 $1.5 \times 10^5 (\text{sec}^{-1})$ 과 $1.1 \times 10^7 (\text{sec}^{-1})$ 로 각각 얻어졌다. 그리고 이 E_a 와 A 값을 이용하여 얻어진 속도상수(rate constant, k)를 보면 경화온도가 상승함에 따라 에테르 반응속도가 상대적으로 에스테르에 비하여 증가하는 것을 알 수 있다. 그리고 Fractional life법을 이용하여 계산

된 반응차수 (reaction order, n)는 각 반응에 대하여 0.19와 0.89로 얻어졌다. 경화가 진행되는 동안 참여하는 반응기인 에폭시기와 산무수물기에 대한 반응차수를 FT-IR을 이용하여 Fractional life법으로부터 결정해 본 결과 각 반응기에 대하여 0.29와 0.30으로 얻어졌다.

감사의 글 : 이 연구는 1996년도 금오공과대학교 중점연구과제 연구개발비로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. Lee and K. Neville, "Handbook of Epoxy Resins", Ch. 12, McGraw-Hill, Inc., New York, 1982.
2. R. F. Fischer, *J. Polym. Sci.*, **44**, 155 (1960).
3. Y. Tanaka and H. Kakiuchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 1063 (1963).
4. Y. Tanaka and H. Kakiuchi, *J. Polym. Sci.*, **A-2**, 3405 (1964).
5. Y. Tanaka and H. Kakiuchi, *J. Macromol. Chem.*, **1**, 307 (1966).
6. L. Matejka, J. Lovy, S. Pokorny, K. Bouchal, and K. Dusek, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 2873 (1983).
7. G. C. Stevens, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 4279 (1981).
8. T. F. Mita and R. S. Bauer, "Epoxy Resins-Chemistry and Technology", 2nd ed. by C. A. May, p. 465, Marcel Dekker, Inc., New York, 1988.
9. P. Guerrero, K. De la Caba, A. Valea, M. A. Corcuera, and I. Mondragon, *Polymer*, **37**, 2195 (1996).
10. N. Bouillon, J. P. Pascault, and L. Tighzert, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 2103 (1989).
11. J. Peloux, L. Tighzert, J. P. Pascault, J. Malinge, and B. Sillion, *Polym. Bull.*, **20**, 207 (1988).
12. M. A. Corcuera, M. A. Andres, R. Sarasua, and I. Mondragon, *Polym. Int.*, **29**, 97 (1992).
13. K. Kretzschmar and K. W. Hoffmann, *Thermochim. Acta*, **83**, 139 (1985).
14. P. Peyser and W. D. Bascom, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 2359 (1977).
15. S. Sourour and M. R. Kamal, *Thermochim. Acta*, **14**, 41 (1976).
16. E. M. Woo and J. C. Seferis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 1237 (1990).
17. J. -Y. Lee, M. -J. Shim, and S. -W. Kim, *Korean J. of Mater. Res.*, **5**, 667 (1995).
18. D. W. Schiering, J. E. Katon, L. T. Drzal, and V. B. Gupta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 2367 (1987).
19. R. Tadros and D. C. Timm, *Macromolecules*, **28**, 7441 (1995).
20. D. J. Belton and E. Sillivan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 1309 (1986).
21. E. Mertz and J. L. Koenig, "Advances in Polymer Science", ed. by K. Dusek, vol. 75, Springer-Verlag, Berlin, 1986.
22. H. E. Kissinger, *Analytical Chemistry*, **29**, 1702 (1957).
23. S. -N. Lee and W. -B. Yuo, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1317 (1978).
24. W. H. Park and J. K. Lee, *Polym. J.*, **28**(5), 407 (1996).
25. R. B. Prime, "Thermal Characterization of Polymeric Materials", ed. by E. A. Turi, Ch. 5, Academic Press, New York, 1981.
26. G. Wisanrakkit and J. K. Gillham, *J. Coating Tech.*, **62**, 35 (1990).
27. J. K. Lee and K. D. Pae, *Polym. J.*, **26**, 1093 (1994).
28. W. H. Park and J. K. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 1101 (1998).
29. W. H. T. Davison, *J. Chem. Soc.*, 3270 (1995).