

잠재성 양이온 경화제인 Methylanilinium염에 의해 개시된 에폭시 수지의 경화 거동

박수진[†] · 김택진 · 이창진 · 이재락 · 박정규* · 신정휴*

한국화학연구소 화학소재연구부, *서울대학교 화학과

(2000년 9월 28일 접수)

Cure Behaviors of Epoxy Resin Initiated by Methylanilinium Salts as Latent Cationic Curing Agent

Soo-Jin Park[†], Taek-Jin Kim, Changjin Lee, Jae-Rock Lee, Jeongkyu Park*, and Jung-Hyu Shin*

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology

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

*Department of Chemistry, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

[†]e-mail: psjin@pado.kRICT.re.kr

(Received September 28, 2000)

요약: 새로운 열잠재성 개시제로서 *N*-crotyl-*N,N*-dimethyl-4-methylanilinium hexafluoroantimonate (CMH) 촉매가 diglycidylether of bisphenol A (DGEBA) 에폭시 양이온 중합계의 열적, 유변학적 특성 및 열안정성에 미치는 영향에 대해 연구하였다. DSC에 의한 DGEBA/CMH 경화계의 열분석 결과, 본 경화제는 일정 온도까지 우수한 잠재성을 지닌 반응 기구임을 확인할 수 있었으며, 특히 개시제의 함량이 증가할수록 CMH의 높은 활성에 의해 DGEBA의 전환율 및 경화 반응 속도가 증가하였다. 유변학적 특성은 레오미터를 사용하여 등은 조건 하, 저장 탄성율 (G'), 손실 탄성율 (G'') 그리고 damping factor ($\tan \delta$)를 구한 후 이들 데이터로부터 겔화 시간을 측정하였다. 실험 결과 경화 온도 및 CMH의 증가에 따른 활성의 차이로 인하여 에폭시 양이온 중합의 네트워킹 구조 형성에 영향을 미쳐 겔화 시간이 단축됨을 알 수 있었다. 형성된 네트워크 구조의 열안정성은 TGA 분석을 통해 분해 활성화 에너지 및 열안정성 인자 등의 측정으로 고찰하였다.

ABSTRACT: The effect of novel *N*-crotyl-*N,N*-dimethyl-4-methylanilinium hexafluoroantimonate (CMH) curing agent as a thermal latent initiator on thermal behaviors, rheological properties, and thermal stability of diglycidylether of bisphenol A (DGEBA) epoxy cationic system was investigated. From DSC measurements of DGEBA/CMH system, it was shown that this system exhibits an excellent thermal latent characteristic at a given temperature. The conversion and conversion rate of DGEBA/CMH system increased with increasing the concentration of initiator, due to high activity of CMH. Rheological properties of the system were investigated under isothermal condition using a rheometer. The gelation time was obtained from the analysis of storage modulus (G'), loss modulus (G''), and damping factor ($\tan \delta$). As a result, the reduction of gelation time was affected by high curing temperature and concentration of CMH, resulting in high degree of network formation in cationic polymerization, due to difference of activity. The thermal stability of the cured epoxy resin was discussed in terms of the activation energy for decomposition and thermal factors determined from TGA measurements.

Keywords: thermal latent catalyst, epoxy resin, cationic polymerization, cure behavior, thermal properties, rheological properties.

서 론

에폭시 수지는 전기적 성질, 낮은 수축율, 기계적 강도, 내약품성, 그리고 접착력 등이 우수한 재료로서 전기 절연체, 접착제, 복합재료의 매트릭스, 그리고 코팅 컴파운드 등의 용도로 사용되며, 적절한 반응 기구의 선택 및 개발로 그 응용 범위를 극대화할 수 있는 중요한 열경화성 고분자 중의 하나이다. 이러한 에폭시 수지는 출발 물질, 경화제 그리고 첨가제의 선택 여하에 따라 단량체에서 중합체로 가는 많은 반응 메커니즘이 있다고 알려져 있으며, 그에 따라 다양한 물성을 지니게 된다.¹

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.²

일반적인 에폭시/아민계와 비교하여 이온성 경화제를 사용한 경화 시스템은 에폭시 수지내의 관능기와 활성화된 이온 사이의 상호 작용과 에폭시와 경화제가 가지고 있는 자체 성질에 의해서 영향을 받게 되며 경화 반응이 급격히 진행되는 특성을 나타낸다.^{2,3} 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} 이러한 에폭시 수지의 양이온 중합에 있어서 전형적인 잠재성 개시제로는 BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- 등의 금속 할로젠화물 음이온을 함유하고 있는 방향족 금속 염 등을 들 수 있다.⁵⁻⁸ Crivello나 Abu-Abdoun⁹ 등은 triarylselenonium salt나 phenacyl-triphenyl phosphonium salt의 금속 할로젠화물 착체에 관한 연구를 수행하였는데, 이중 SbF_6^- , SiF_6^- 계열 착체들이 열 및 광개시 반응이 가장 우수하다고 보고하였으며, 또한 상업적으로 많이 쓰이는 에폭시 수지에 대해 열 및 광에 대한 잠재성 개시제로 적용 가능한 촉매 시스템에 대한 연구가 이루어져 왔다.^{10,11}

또한 Lee¹² 등은 SbF_6^- 계열의 새로운 촉매를 합성하여 glycidyl phenyl ether에 대한 열잠재성을 확인하였으며, 이 촉매가 DGEBA계 에폭시 수지에 대해서도 고온에서 열잠재성을 가지고 있음이 확인되었다.^{5,13,14}

수지의 열적, 유변학적 특성 규명을 통한 반응 메커니즘, 반응 속도 및 계의 유동에 관한 연구는 그 과정 중에 일어나는 물리, 화학적 변화의 상관관계를 예측하고 나아가 최종 경화물의 물성을 이해하는 관점에서 중요한 일이라 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 SbF_6^- 이온을 함유하는 새로운 *N*-crotyl-*N,N*-dimethyl-4-methylanilinium hexafluoroantimonate 개시제에 의한 에폭시 수지의 경화 반응 동안의 열적, 유변학적 특성에 대해 고찰하였다.

실 험

재 료. 에폭시 수지는 Ciba Geigy사의 이관능성 에폭시 올리고머인 diglycidylether of bisphenol A (DGEBA ; LY556, 점도 12000 cps, epoxy equivalent weight 187 g/eq.)을 사용하였다. 경화제로 사용한 잠재성 양이온 개시제인 *N*-crotyl-*N,N*-dimethyl-4-methylanilinium hexafluoroantimonate (CMH)는 aniline 유도체 및 allyl chloride를 출발 물질로 합성하였다.¹⁵ 합성된 CMH의 화학적 구조를 NMR 및 FT-IR을 통해서 확인하였으며 결과는 다음과 같다.

¹H NMR (δ , ppm) : 7.83 (2H, dd), 7.49 (2H, dd), 6.11 (1H, m), 5.41 (1H, m), 4.56 (2H, d), 3.27 (6H, s), 2.42 (3H, s), 1.70 (3H, d).

FT-IR : 2944, 1680, 1504, 967, 851, 662 cm^{-1} .

Figure 1에 본 실험에서 사용된 DGEBA 에폭시 수지와 양이온 개시제인 CMH의 화학 구조를 나타내었다.

시료제조. DGEBA 에폭시 수지의 열적 특성 및 유변학적 특성에 대한 개시제 농도의 영향에 대해 알아보기 위하여 0.5 (0.22), 1 (0.44), 그리고 2 wt% (0.88 mol%)의 CMH를 아세톤에 녹인 후 에폭시 수지에 혼합하였다. 투명한 혼합물이 얻어질 때까지 교반시킨 후 에폭시 수지 내에 잔류하는 유기용매 및 기포 등을 제거하기 위하여 실온의 진공오븐에서 감

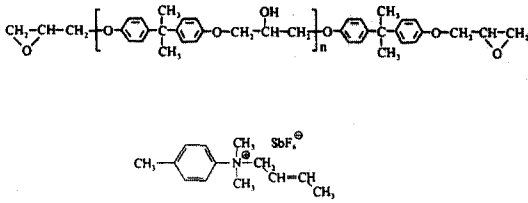


Figure 1. Chemical structures of DGEBA and CMH.

압하여 탈기시킨 후 분석에 사용하였다.

열적 특성. DGEBA/CMH계의 경화 반응에 대한 잠재 특성과 열분석 실험을 위하여 시차주사열량계 (differential scanning calorimeter, Perkin Elmer DSC6)를 사용하였다. 동적 DSC 분석은 질소 분위기 하에서 승온 속도 5 °C/min, 측정 범위 30~300 °C 에서 실행하였다. 등온 분석은 경화 온도 130 °C에서 측정하였으며 이때 경화 온도까지 가열하는 동안 발생하는 경화 반응을 최소화하기 위하여 미리 챔버를 실험 온도까지 올린 후 시료를 넣어 경화 시간에 따른 반응열을 측정하였다.

유변학적 특성. 에폭시/양이온 촉매제의 저장 탄성율 (G')과 손실 탄성율 (G'') 그리고 damping factor 등을 구하기 위하여 평행 원판형 레오미터인 Rheolab MC100을 사용하였으며 plate 간격은 0.5 mm, frequency는 5 Hz로 고정하였다.

열안정성. DGEBA/CMH계의 열안정성에 대해 는 의하기 위하여 이미 혼합한 시료를 대류 오븐에서 70 °C (30분), 150 °C (3시간), 그리고 200 °C (1시간)의 경화 사이클로 열경화시킨 후, 열중량 분석기 (thermogravimetric analysis, du Pont TGA-2950)를 사용하여 10 °C/min의 승온 속도와 질소 분위기 하에서 시간에 따른 중량 감소율을 측정하였다.

결과 및 고찰

DSC에 의한 열분석. 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.¹⁶ Figure 2에 DGEBA/CMH 경화계의 경화 온도에 따른 전환율을 나타내었다. 0.5 wt%의 개시제 농도에서는 약 150 °C의 온

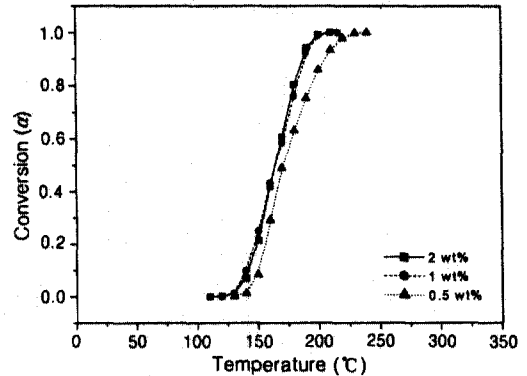


Figure 2. Conversion of DGEBA initiated by CMH as a function of temperature.

도에서 활성을 나타내며 1 wt% 이상에서는 그보다 10 °C 정도 낮은 온도에서 활성을 나타냄을 알 수 있는데 에폭시 경화제에서 사용된 CMH 개시제의 함량이 증가할수록 일정 온도 이상에서 급격한 활성을 나타냄으로써 저온에서부터 활성을 나타내는 일반적인 아민계 경화제와는 달리 우수한 열 잠재성을 가짐을 알 수 있다. 이상의 결과로부터 DGEBA 에폭시 경화제에 사용된 양이온 개시제인 CMH는 열잠재성이 있으며 다른 공개시제 없이도 에폭시 경화제에 훌륭한 개시제가 될 수 있음을 알 수 있다.

Figure 3에 동적 DSC 분석에 의한 DGEBA/CMH계의 열분석도를 나타내었다. 분석 결과 CMH의 함량이 증가할수록 최대 발열 피크는 저온 쪽으로 이동되었으며 발열량 또한 증가하였다. 주 발열 피크는 에폭시 수지의 양이온 개시 반응 및 중합 반응의 결과로서 나타나는데 methylanilinium 염의 개시종은 C-N 결합의 절단에 의해 생성된 양이온으로 사료된다. 이때 촉매에 의한 개시 반응에서 $H^+SbF_6^-$ 와 cyclic tertiary oxonium 이온을 생성시키는데 생성된 이온은 에폭사이드기의 계속적인 공격으로 에폭시 양이온 중합이 진행된다. 일반적으로 에폭시 양이온 중합 반응은 루이스 산 진행 (Lewis acid process)을¹⁷ 따르는데 본 경화제에서 일어날 수 있는 에폭시 양이온 중합의 성장 반응은 Figure 4에서 보는 바와 같이 에폭시 수지내의 에폭사이드기와 활성화된 양이온과의 성장 반응인 활성 말단 반응 (activated chain-end mechanism, ACE), 생성된 양이온에 의

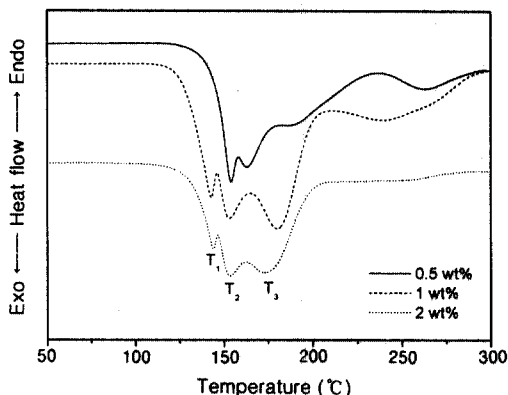


Figure 3. Dynamic DSC thermograms of DGEBA/CMH system.

해 DGEBA의 수산기가 반응하여 일어나는 활성 단량체 반응 (activated monomer mechanism, AM),^{18,19} 그리고 3차원 가교구조를 이루는 에테르화 반응 등을 들 수 있을 것이다. ACE과 AM 메커니즘의 상대적인 기여는 양이온 공여기에 대한 단량체의 비에 의존하며 DGEBA 수지내의 수산기와 tertiary oxonium ion (ACE chain-end)의 반응은 AM과 종결된 사슬 (terminated chain)을 생성할 것이다. 그러나 성장 반응이 다시 시작되면 메커니즘은 높은 농도의 에폭사이드기와 상대적으로 낮은 수산기 때문에 ACE 반응으로 전환된다. 본 실험에서 사용된 DGEBA에 수산기가 존재하며 따라서 이러한 두 메커니즘의 가능성이 존재하게 된다. 본 경화계에서 세 개의 주 발열 피크가 나타나는 것은 동시에 또는 연속적으로 발생하는 복합적 경화 반응의 가능성을 지니는 complex behavior를 나타내는 증거라 할 수 있다. 이와 같은 두 가지 이상의 반응 경로는 DGEBA와 diphenyllodonium hexafluoroarsenate 계의 경화 거동을 제시한 Gu 등의⁴ 연구 결과와 hexafluoroantimonate를 함유하는 1-(*p*-methoxybenzyl) tetrahydrothiophenium 염에 의해 중합된 에폭시계에 두 가지 이상의 경화 거동이 일어남을 제시한 McGowen 등의²⁰ 연구 결과와 유사한 경향을 나타냄을 알 수 있다.

사용된 개시제의 함량에 따른 피크 변화를 살펴보면 0.5 wt%의 함량에서보다 1 wt% 이상일 때 주 발열 피크인 T₁과 T₂ 그리고 T₃가 저온쪽으로 이동

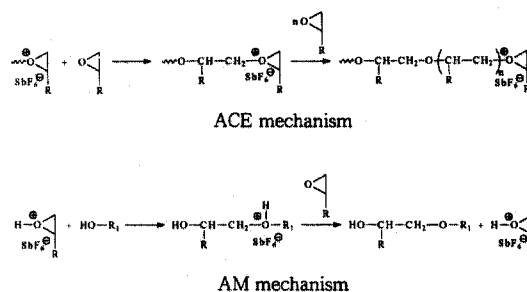


Figure 4. ACE and AM curing mechanism of DGEBA initiated by latent catalyst.

함을 볼 수 있다. 양이온 촉매에 의한 에폭시의 복합적 경화 거동은 활성종의 이동성과 용매화의 변화를 반영하는 겔화와 유리화가 같은 환경의 영향 때문에 일어날 수 있다. 0.5와 1 wt% 함량의 경우 260 및 250 °C에서 생성된 경화의 지연은 잔여 에폭사이드기에 의한 반응으로서 이는 유리화가 일어나기 전에 반응하기 위한 사슬 말단이나 활성 단량체를 찾기에 충분한 이동성이 남아있을 때 일어나게 된다. 따라서 낮은 함량의 개시제인 경우 약 200 °C까지의 온도에서는 부분적인 경화를 생성시키며 유리화가 아직 일어나지 않았다고 사료된다. 이는 개시제의 함량이 증가함에 따라 낮은 온도로 전이되며 2 wt%에서는 나타나지 않는 것을 볼 수 있다.

DSC에 의한 경화 반응 속도는 열 생성 속도 dH/dt 와 직접적으로 비례하는데 시간 t 에서의 반응 속도 (conversion rate, da/dt)와 전환율 (conversion, a)은 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{da}{dt} = \frac{(dH/dt)_t}{\Delta H_R} \quad (1)$$

$$a = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_R} \quad (2)$$

여기서 ΔH_t 는 시간 t 까지의 발열량으로 dH/dt 를 적분해서 직접적으로 구할 수 있는 값이며 ΔH_R 은 모든 반응성기들의 전체 반응열을 나타낸다.

또한, 등은 발열량과 잔여량의 합이 같은 반응에서의 동적 발열량보다 작기 때문에 전체 반응열 ΔH_R 을 동적 DSC 분석에 의해 구한 발열량으로 간주하여 반응속도와 전환율을 구하였다.²¹ Figure 5에 식

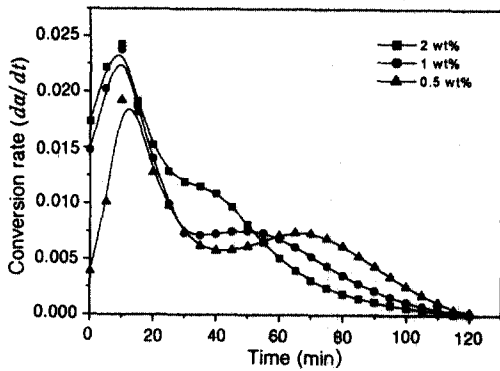


Figure 5. Conversion rate of DGEBA initiated by CMH at 130 °C as a function of time.

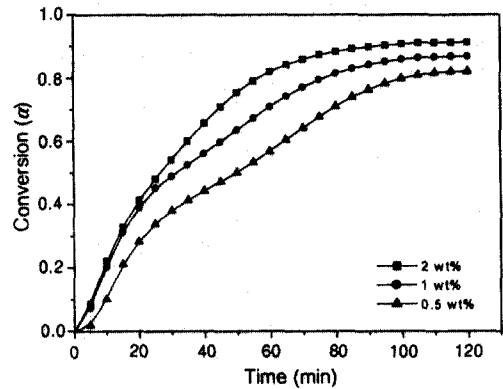


Figure 6. Isothermal conversion of DGEBA initiated by CMH at 130 °C.

(1)로부터 구한 개시제 함량별 DGEBA/CMH 혼합물의 시간에 따른 반응 속도를 나타내었다. 반응 속도가 일정 시간에서 최대값을 보이다 시간이 지남에 따라 감소하는 경향을 보이는 것으로 화학 반응으로 생성된 반응물 자체가 반응에 대한 촉매로 작용하는 자촉매 반응(auto-catalytic reaction)의 특성 거동을 보임을 알 수 있다.^{21,22} 또한 개시제의 함량이 증가할수록 짧은 시간에 최대 반응 속도를 나타내며 함량이 감소할수록 오른쪽으로 피크가 이동함을 알 수 있다. 적은 함량의 개시제에서는 활성점의 감소로 인해 전체 반응 속도를 저하시키는 결과를 초래하며 낮은 전환율에서 반응이 종결된다. Figure 6에 DGEBA/CMH 경화계의 경화 온도 130 °C에서 시간에 따른 전환율을 나타내었는데 위에서 언급한 바와 같이 개시제의 함량이 증가할수록 활성점의 증가로 인해 높은 전환율에서 반응이 종결되어 발달된 3차원 네트워크 구조를 형성하게 됨을 확인할 수 있다.

유변학적 특성. 전형적으로 등은 경화중에 재료의 탄성 특성을 나타내는 G' 과 점성 특성과 관계가 있는 G'' 이 일정 주파수 하에서 경화시간의 함수로 측정된다. 또한 가교 고분자의 겔화점은 과학적이고 기술적인 견지에서 매우 중요한 인자로서 적절한 유변학적 측정법에 의해 정확히 결정될 수 있다. 본 실험에서 얻어진 G' 와 G'' 그리고 $\tan \delta$ 에 대한 실험 결과를 Figure 7에 나타내었다. G' 은 등은 경화시 반응시간에 따라 G'' 과 만나는 점에서 급격한 증가를 보여주었다.

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' 가 지배하는 전환점이 존재하게 되는데 이 점을 겔화점으로 정의할 수 있다. 겔화점에서 $\tan \delta$ 는 주파수에 독립적인데 Tung 등이²³ 제안한 바와 같이 G' 와 G'' 가 겹쳐지는 점 ($\tan \delta=1$)을 위에서 언급한 겔화점이라 할 수 있다.

Table 1에 일정 주파수 하에서 측정된 DGEBA/CMH 경화계의 겔화 시간을 나타내었다. 겔화 시간은 경화 온도가 증가할수록 단축되었는데 고온에서의 경화는 분자의 운동성을 증가시킴으로 경화 반응이 보다 빠르게 일어난다. 또한 개시제의 함량이 증가할수록 동일 온도에서 겔화 시간이 단축되었는데 높은 개시제의 함량에서는 에폭시의 양이온 중합을 보다 빨리 활성화시키기 때문이다.

Figure 8에 개시제의 함량에 따른 DGEBA/CMH 경화계에 대한 점도 변화를 나타내었다. 각 경화계의 점도 변화는 앞에서 언급하였던 G' 및 G'' 의 경우와 마찬가지로 일정 시간, 즉 겔화점 이후 급격하게 상승함을 볼 수 있다. 에폭시 수지의 등은 경화시 겔화점에서의 무게 평균 분자량은 무한히 발산하게 되며 반응하지 않은 짧은 분자에서 가교된 분자에 이르기까지 분자량 분포가 무한히 넓게 나타나게 된다. 즉 이 시점부터 경화계는 3차원의 가교구조를 형성

잠재성 양이온 경화제인 Methylanilinium염에 의해 개시된 에폭시 수지의 경화 거동

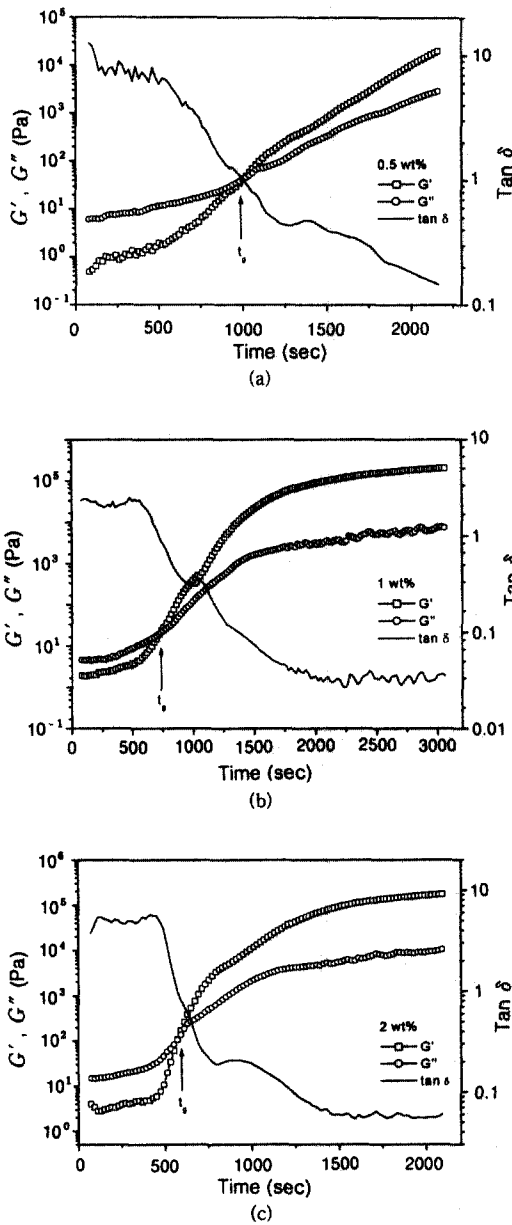


Figure 7. Plots of G' , G'' , and $\tan \delta$ at 140 °C for DGEBA/CMH system; (a) 0.5 wt%, (b) 1 wt%, and (c) 2 wt% CMH.

하기 시작한다.

이러한 에폭시의 가교 반응에서는 각기 다른 온도에서의 겔화 시간을 통해 활성화 에너지의 계산이 가

Table 1. Gel Times of DGEBA/CMH Curing Systems

wt% of CMH	reaction temperature (°C)	gel time (t_g) (sec)
0.5 wt%	140	1007
	150	807
	160	359
1 wt%	140	720
	150	359
	160	267
2 wt%	140	572
	150	265
	160	210

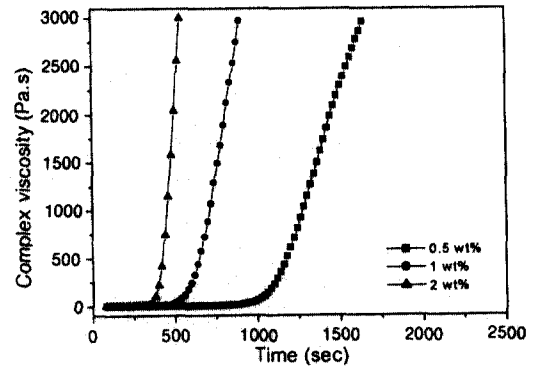


Figure 8. Viscosity profiles of DGEBA initiated by CMH.

능하다.²⁴ 겔화점에서의 화학적 전환율은 온도와 무관하고 상수값을 갖는다고 가정하면,²⁵ 겔화 시간 (t_g)은 다음에 나타난 바와 같이 반응의 kinetic constant (k')와 관련지을 수 있다.

$$t_g = c \cdot \frac{1}{k'} \quad (3)$$

반응의 kinetic constant를 Arrhenius 식에 의해 온도의 함수로 나타내면,

$$k' = k'' \cdot \exp\left(-\frac{E_c}{R \cdot T}\right) \quad (4)$$

여기서 E_c 는 가교 활성화 에너지, R 은 기체상수, 그리고 T 는 경화 온도를 나타낸다.

Table 2. Cross-linking Activation Energies (E_c) of DGEBA/CMH Systems Obtained by Gel Times

wt% of CMH	$1/T (\times 10^{-3} \text{K})$	$\ln t_g$	$E_c (\text{kJ/mol})$
0.5 wt%	2.42	6.91	76.4
	2.36	6.69	
	2.31	5.88	
1 wt%	2.42	6.58	75.7
	2.36	5.88	
	2.31	5.59	
2 wt%	2.42	6.35	76.8
	2.36	5.58	
	2.31	5.35	

다시 정리하면,

$$\ln t_g = \frac{E_c}{R} \cdot \frac{1}{T} + C \quad (5)$$

식 (5)를 이용하여 겔화 시간과 경화 온도 그래프의 기울기로부터 활성화 에너지를 구할 수 있으며, Table 2에 DGEBA/CMH 경화계의 가교 활성화 에너지를 나타내었다. 개시제의 함량 0.5, 1, 그리고 2 wt%에서의 활성화 에너지는 각각 76.4, 75.7, 그리고 76.8 kJ/mol로서 74.1 kJ/mol의 활성화 에너지를 갖는 DGEBA/*N*-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate 경화계의 경우와 유사한 범위에서 나타났으며¹³ 또한 Pappas 등이²⁶ 다양한 alkylsulfonium 염을 사용한 DGEBA 수지의 경화에 대해 79.5-104.6 kJ/mol의 활성화 에너지를 나타낸다고 보고된 것과 비교하여 다소 낮은 범위임을 알 수 있다. 그러나 CMH 개시제의 함량에 따른 활성화 에너지의 변화는 거의 유사하였는데 이로서 각 개시제 함량에 따른 DGEBA/CMH의 전체 경화 메커니즘이 동일한 것임을 알 수 있다.

열안정성. 에폭시의 열분해는 부반응의 일종인 가수분해나 열적 산화 그리고 결국에는 고분자 네트워크의 절단으로 이어지는 일련의 과정을 통해 이루어진다.²⁷ Figure 9에 CMH로 경화된 에폭시 수지의 TGA 열분석도를 나타내었다. 개시제의 함량이 증가할수록 발달된 3차원 가교 구조로 인하여 분해 개시 온도가 지연되며 잔여량이 증가함을 알 수 있다. 에폭시 분해 반응의 속도론적 고찰은 식 (6)과 같은 Horowitz-Metzger의 적분식을 통해서 가능해지는데

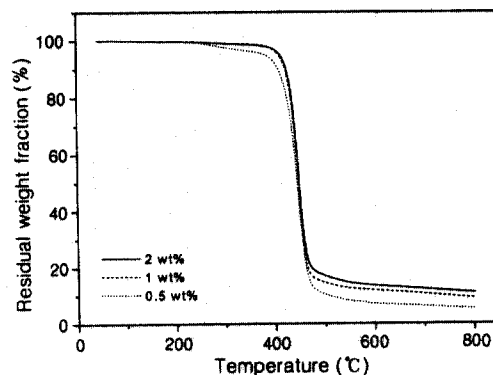


Figure 9. TGA thermograms of DGEBA/CMH system.

이 식은 TGA thermogram으로부터 구한 분해 분율 (α)과 최고 분해 속도에서의 온도 (T_g) 등으로 유도되어진 식이다. 이 식을 통해서 구할 수 있는 분해 활성화 에너지 (E)는 열분해에 대한 유용한 정보를 제공함과 동시에 열안정성에 대한 중요한 인자로 작용한다.²⁸

$$\ln [\ln (1 - \alpha)^{-1}] = \frac{E\theta}{RT_g^2} \quad (6)$$

여기서, α 는 분해 분율, E 는 분해 활성화 에너지, θ 는 $(T - T_g)$, T_g 는 최대 분해 속도에서의 온도, 그리고 R 은 기체상수를 각각 나타낸다.

Figure 9의 TGA 열분석도와 식 (6)으로부터 $\ln [\ln (1 - \alpha)^{-1}]$ vs. θ 그래프를 도시하였으며 이를 Figure 10에 나타내었다. 열분해 활성화 에너지는 이 직선의 기울기로부터 구할 수 있는데 분해 활성화 에너지는 3차원 가교 구조를 이루고 있는 고분자 물질이 열 등의 외부 에너지에 의해 분자 결합이 분해될 때 요구되는 에너지 값이므로 높은 값을 가질수록 열안정성이 우수하다고 볼 수 있다. Table 3에 CMH 개시제의 함량에 따른 에폭시 수지의 분해 활성화 에너지 (E_d)와 열분해 개시온도 (initial decomposition temperature, IDT), 최대 중량 감소시의 온도 (temperature of maximum weight loss, T_{max}), 그리고 Doyle이²⁹ 제안한 열안정 지수 ($A^* \cdot K^*$) 및 적분 열분해 진행 온도 (integral procedural decomposition temperature, IPDT) 등의 열안정성 인자들을 나타내었다. 본 결과로부터 CMH 개시제에

Table 3. Thermal Stabilities of DGEBA/CMH System

wt% of CMH	E_t (kJ/mol)	IDT (°C)	T_{max} (°C)	$A^* \cdot K^*$	IPDT ^a (°C)
0.5 wt%	261.5	342	446	0.6111	506
1 wt%	318.9	372	448	0.6886	565
2 wt%	334.4	373	450	0.7262	594

^a IPDT (°C) = $A^* \cdot K^* (T_f - T_i) + T_i$,
where, T_i is the initial experimental temperature (40 °C) and T_f is the final experimental temperature (800 °C).

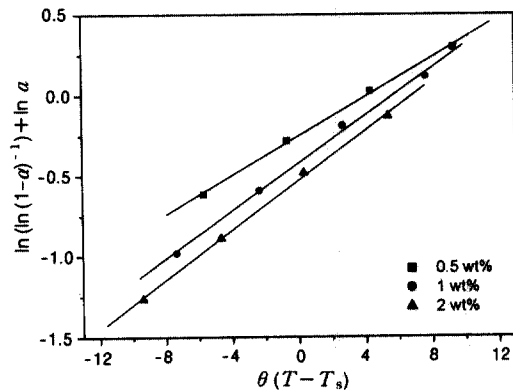


Figure 10. Plots of $\ln(\ln(1-a)^{-1})$ vs. θ for Horowitz-Metzger equation. Data points have been vertically shifted for the sake of clarity; (■) shifted factor $\ln a = +0.1$, (●) $\ln a = 0$, (▲) $\ln a = -0.1$.

의해 경화된 에폭시 수지는 개시제의 함량이 증가할수록 분해 활성화 에너지 및 열안정성 인자 등이 증가하였는데 이는 높은 함량의 개시제에서는 치밀한 에테르화 가교 구조로 인하여 고분자 표면에서 내부 구조로 열 전달을 제한하고 부산물의 확산 속도를 감소시켜 높은 열안정성을 나타내는 것으로 사료된다.

결 론

본 연구에서는 열잠재 개시능력이 있는 SbF_6^- 를 함유한 새로운 methylanilinium 염을 개시제로 사용하여 에폭시 양이온 중합체의 경화 반응에 미치는 영향에 대해 고찰하였다. DSC 분석 결과 본 시스템은 우수한 열잠재성을 지닌 반응 기구임을 확인할 수 있었으며 CMH가 다른 공개시제 없이도 에폭시 수지에 훌륭한 개시제로서 작용함을 확인할 수 있었다. 특히

개시제의 함량이 증가할수록 CMH의 높은 활성에 의해 DGEBA의 전환율 및 경화 반응 속도가 증가하였으며 복합적인 반응 경로를 거쳐 에폭시의 양이온 중합이 진행됨을 알 수 있었다. 레오메터에 의한 겔화 시간의 측정으로 개시제의 함량 증가에 따라 활성의 증가로 인하여 에폭시 양이온 중합의 발달된 네트워크 구조를 형성함을 알 수 있었다. TGA 분석 결과 E_t 및 IDT, T_{max} , IPDT 등의 열안정성 인자들은 CMH의 함량이 증가할수록 높은 값을 나타내었는데, 이는 높은 함량의 개시제에서 치밀한 에테르화 가교 구조 형성으로 인하여 열분해 일련의 과정인 열전달, 가수분해, 열산화 등에 제한 인자로 작용하기 때문으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. R. S. Bauer, "Epoxy Resin Chemistry", Advances in Chemistry Series 114, American Chemical Society, Washington DC, 1979.
2. C. A. May, "Epoxy Resin", Marcel Dekker, New York, 1988.
3. R. L. Wheeler, "The Epoxy Resin Formulators Training Manual", The Society of The Plastics Industry, New York, 1984.
4. J. Gu, S. C. Narang, and E. M. 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. V. Crivello and J. H. W. Lam, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 1021 (1980).
7. F. Hamazu, S. A. Kashi, T. Koizumi, T. Takata, and T. Endo, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **29**, 1675 (1991).
8. S. J. Park, M. S. Cho, and J. R. Lee, *Polymer(Korea)*, **23**, 413 (1999).
9. I. I. Abu-Abdoun and A. Ali, *Eur. Polym. J.*, **28**, 73 (1992).
10. D. C. Neckers and I. I. Abu-Abdoun, *Macromolecules*, **17**, 2468 (1984).
11. K. Morio, H. Murase, and H. Tsuchiya, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 5727 (1986).
12. S. B. Lee, Y. S. Park, K. W. Lee, and T. Endo, *Chem. Lett.*, **17**, 287 (1995).
13. S. J. Park, T. J. Kim, and J. R. Lee, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **38**, 2114 (2000).

14. S. J. Park, M. K. Seo, and J. R. Lee, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **38**, 2945 (2000).
15. J. H. Shin, J. Park, Y. Lee, and C. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **21**, 157 (2000).
16. T. Endo and F. Sanda, *Macromol. Symp.*, **107**, 237 (1996).
17. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. H. Overberger, and G. Mengens, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd Ed., John Wiley, New York, 1986.
18. S. Penczek, P. Kubisa, and K. Matyjaszewski, *Adv. Polym. Sci.*, **37**, 1753 (1980).
19. S. Penczek, P. Kubisa, and R. Szymanski, *Macromol. Chem. Macromol. Symp.*, **3**, 203 (1986).
20. J. A. McGowen and L. J. Mathias, *Polym. Compo.*, **18**, 348 (1997).
21. D. N. Waters and L. P. John, *Anal. Chem.*, **60**, 53 (1988).
22. Y. L. Liu, G. H. Hsiue, Y. S. Chiu, and R. J. Jeng, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1789 (1996).
23. C. M. Tung and P. J. Dynes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 569 (1982).
24. P. A. Oyanguren and R. J. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1361 (1993).
25. P. G. Babayevsky and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 2067 (1973).
26. S. P. Pappas and L. W. Hill, *J. Coatings Tech.*, **53**, 43 (1981).
27. L. H. Lee, *J. Polym. Sci.*, **3**, 895 (1965).
28. H. H. Horowitz and G. Metzger, *Anal. Chem.*, **35**, 1464 (1963).
29. C. D. Doyle, *Anal. Chem.*, **33**, 77 (1961).