

Mercaptan 경화제에 의한 저온속경화 에폭시의 경화거동에 관한 연구

엄세연 · 서상범* · 이기윤†

충남대학교 공과대학 고분자공학과, *천안시 한국타코닉
(2012년 12월 10일 접수, 2013년 1월 8일 수정, 2013년 1월 12일 채택)

Study on Cure Behavior of Low Temperature and Fast Cure Epoxy with Mercaptan Hardener

Se Yeon Eom, Sang Bum Seo*, and Kee Yoon Lee†

Department of Polymer Science and Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

*Korea Taconic, Cheonan 331-980, Korea

(Received December 10, 2012; Revised January 8, 2013; Accepted January 12, 2013)

초록: 본 연구에서는 DGEBA(diglycidyl ether of bisphenol A)를 사용한 에폭시/mercaptan 경화제의 경화 반응 거동을 에폭시/아민 유도체형 경화제와 비교하여 연구하였다. 경화 반응 거동은 DSC 분석에 의해 승온 및 등온의 조건에서 경화되는 과정을 연구하였다. DSC의 승온 실험에서는 Kissinger 법을 이용하였으며, 등온 실험에서는 Kamal의 속도모형을 이용하여 분석하였다. 결과적으로 활성화 에너지는 아민 유도체형 경화제를 사용하였을 때 약 40 kcal/mol이고, mercaptan 경화제를 사용하였을 때 약 28에서 19 kcal/mol로 -SH 관능기가 증가할수록 감소하였다. 에폭시/아민 유도체형 경화제는 약 90 °C 이상에서 경화 반응이 개시되는 반면, 에폭시/mercaptan 경화제에서는 경화 반응 개시 온도가 약 80 °C 이내로 낮아지고, 반응 속도가 상승하여 반응 시간이 10분 이내로 단축되었다. 또한 에폭시/mercaptan 경화제계는 자기 촉매 반응 모델을 따르는 것을 확인하였고 약 20~40%의 경화도에서 최대 반응 속도를 나타내었다.

Abstract: The curing behaviors of diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) with mercaptan hardener were studied by the comparison with amine-adduct type hardener. Curing behaviors were evaluated by DSC at dynamic and isothermal conditions. In the DSC, the dynamic experiments were based on the method of Kissinger's equation, and the isothermal experiments were fitted to the Kamal's kinetic model. Activation energy of epoxy/amine-adduct type hardener was ca. 40 kcal/mol. As the functional group of mercaptan hardener, -SH increased, on epoxy/mercaptan hardeners, the activation energies decreased from 28 to 19 kcal/mol. Epoxy/amine-adduct type hardener was initiated at 90 °C or higher. However, epoxy/mercaptan hardeners reduced the initiation temperatures below 80 °C and shortened the durations of curing reaction within 10 min. We found out that the reaction kinetics of epoxy with mercaptan hardener followed the autocatalytic reaction models, and the maximum reaction rates were shown at the conversions of 20~40%.

Keywords: epoxy resin, mercaptan, cure kinetics, autocatalytic, differential scanning calorimetry.

서 론

에폭시 수지는 코팅제, 접착제, 절연체, 그리고 복합재료의 매트릭스 등의 고분자 산업에 사용되고 있고, 우수한 전기절연성, 낮은 성형 수축률, 우수한 접착성과 내열성 등이 좋은 이유로 전자기기 산업에 가장 광범위하게 사용되고 있는 대표적인 열경화성 수지이다.

에폭시와 같은 열경화성 수지는 온도 변화에 의해 분자 운

동성이 변화하고 이에 따라 경화 반응에 의한 젤 또는 망상 구조를 형성하여 분자 구조의 변화를 유발시키므로 매우 복잡한 현상을 보인다. 그러므로 열가소성 수지와 달리 가공 공정 뿐만 아니라 화학 반응에 의한 공정을 모두 고려해야 한다. 따라서 경화가 진행되는 동안 점도 및 경화 거동을 연구하여 예측하는 것은 열경화성 수지 가공에 필수적인 요구 사항이다.

일반적으로 전자기기에 사용되는 1액형 에폭시 접착제는 가열을 통해 가교 반응이 진행되며, 이때에 120 °C 이상의 온도가 필요하다. 이는 전자기기, 특히 카메라에 사용되는 광학 부품에는 비교적 고온으로 열적 손상을 피할 수 없다. 따라서 최근의 전자재료 패키지에서는 열경화 시의 열충격을 감

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kylee@cnu.ac.kr

소시켜 제품의 불량률을 감소시키고자 하는 시도가 계속되고 있다. 에폭시는 그의 경화 온도를 낮추게 되면 경화 시간이 증가하므로 생산성이 떨어지는 반응속도 물성이 있다. 또 경우에 따라서는 제품물성에 필요 충분한 경화 반응이 이뤄지지 못한다. 결론적으로 생산성을 떨어뜨리지 않으면서 경화 온도를 낮출 수 있는 저온 속경화형 에폭시 접착제의 개발이 지속적으로 요구되고 있다.¹

한 예로, 핸드폰 카메라 모듈 하우징에 많이 사용되는 아민 유도체형 잠재성 경화제는 대부분 고체분말의 형태로 존재하며, 열에 의해 에폭시에 용해된 후 경화 반응을 시작한다. 실제로 100 °C 이하의 온도에서 충분히 경화되기 위해서 수 십분 이상의 시간을 필요로 한다.

지금까지 수많은 에폭시 수지 조성물의 경화 거동에 대해 연구하였지만 경화 거동은 촉매 및 경화제의 종류에 의하여 크게 영향을 받기 때문에 그 결과는 서로 다를 뿐만 아니라 mercaptan 촉진제에 관한 연구는 미흡한 실정이다.² -SH 관능기를 갖는 mercaptan 경화제는 액상의 형태로 사용되는 것이 대부분이며, 일반적으로 에폭시와 mercaptan의 경화 반응은 에폭시와 아민의 반응보다 저온에서 더 신속하다고 알려져 있어 저온 속경화의 요구를 잘 충족할 것이라 판단된다. 따라서 본 연구에서는 시차주사열량계(differential scanning calorimeter, DSC)를 이용하여 승온 실험을 통해 mercaptan 경화제를 사용한 에폭시 수지 조성물의 경화거동을 아민 유도체형 경화제의 것과 비교하여 분석하였고, 승온 실험으로는 mercaptan 경화제의 저온속경화 거동을 연구하였다.

실 험

원재료 및 시편 제작. Table 1에 연구에 사용된 원재료를 나타내었다. 에폭시 수지는 국도화학에서 생산되는 bisphenol-A type의 YD-128을 사용하였다. 에폭시 당량은 185 g/eq이며, 경화제로는 Ajinomoto Fine-Techno Co., Inc.에서 생산되는 아민 유도체형 잠재성 경화제인 Ajicure MY-24를 사용하였고, Table 2에 물성을 나타내었다. 저온 속경화를 가능하게 하기 위해 첨가한 촉진제로서 말단에 -SH 관능기를 가지고 있는 mercaptan을 채택하였으며 관능기 수에 따라 4 가지 종류를 사용하였다.

2-Ethyl hexyl-3-mercaptopropionate(이하 NFM 1; the number of functional group of mercaptan 1)와 pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate)(이하 NFM 4; the number of functional group of mercaptan 4)는 일본 Yodo chemical에서 구입하였고, ethane-1,2-diyl bis(3-sulfanylpropanoate)(이하 NFM 2; the number of functional group of mercaptan 2)와 trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate)(이하 NFM 3; the number of functional group of mercaptan 3)는 Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.에서 구입하여 사용하였다.

Table 1. Chemical Structures of Materials

Material	Sample	Structure
DGEBA ^a	-	
Amine-adduct type hardener	NFM 0 ^c	-
BMPA-2EH ^b	NFM 1 ^g	
TEGDM ^c	NFM 2 ^h	
TMPT ^d	NFM 3 ⁱ	
PETP ^e	NFM 4 ^j	

^aDGEBA: Diglycidyl ether of bisphenol A.

^bBMPA-2EH: 2-Ethylhexyl-3-mercaptopropionate.

^cTEGDA: Ethane-1,2-diyl bis(3-sulfanylpropanoate).

^dTMPT: Trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate).

^ePETP: Pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate).

^fNFM 0: The number of functional groups of mercaptan is zero.

^gNFM 1: The number of functional groups of mercaptan is one.

^hNFM 2: The number of functional groups of mercaptan is two.

ⁱNFM 3: The number of functional groups of mercaptan is three.

^jNFM 4: The number of functional groups of mercaptan is four.

Table 2. Physical Properties of Ajicure MY-24

Property	Ajicure MY-24	
Appearance	Pale brown powder	
Melting point(°C)	120	
Particle size(μm)	10	
Mixture with liquid Bisphenol A epoxy resin	Cure temp.(°C)	100
	Cure time.(hr)	1
	Pot life (at 40 °C)	3 months
	T _g (°C)	100
	Heat generated by curing	Lower

에폭시 100 g에 아민 유도체형 경화제를 15 g을 첨가하였고, mercaptan 경화제는 각각 0.06 mol을 첨가하였다. 상온에서 약 30분간 교반한 후, 3 롤밀을 이용하여 재혼합함으로써 균일한 조성물을 얻었다.

DSC(시차주사열량계) 측정. 경화 거동을 조사하기 위하여 시차주사열량계(DSC, Perkin-Elmer, Pyris 6)를 이용하였다. 시료 2~3 mg을 DSC용 알루미늄 팬에 넣어서 20 mL/min의 질소분위기 하에서 실험을 수행하였다. 승온 조건 및 등온 조건에서의 반응열 변화를 관찰하였다. 승온법에 의한 경화 거동의 분석은 20~200 °C 범위 내에서 승온 속도를 5, 10, 15, 20, 30 °C/min으로 변화시키면서 측정하였다. 그리고 등온법에서는 경화 온도를 70, 80, 90 °C로 하여 60분간 경화시킨 시료에 대하여 분석하였다. 각 경화 온도까지는 50 °C/min의 빠른 속도로 가열하여 가열 시 발생할 수 있는 반응을 최소화하였다.

결과 및 토론

경화 거동 분석. 본 연구에서는 아민 유도체형 경화제와 mercaptan 경화제를 사용한 bisphenol A type 에폭시 수지의 경화 거동을 DSC를 이용하여 승온 및 등온 경화 조건에서 조사하였다. 승온 실험에서는 Kissinger법을 이용하여 다양한 가열 속도에서 얻어진 발열 피크의 이동으로부터 활성화 에너지를 구하였고, 등온 실험에서 얻어진 데이터는 Kamal의 자기 촉매 반응 모델을 사용하여 분석하였다.³

승온 경화 분석. 열경화성 수지에서 활성화 에너지(E_a)는 경화 반응의 거동을 이해하는 가장 중요한 변수 중의 하나이다. 승온 경화 분석법은 적은 횟수의 실험으로 비교적 간단히 경화 개시 구간의 반응 속도에 대한 정확한 정보를 얻을 수 있고, 매우 유용하게 사용되고 있다.⁴

에폭시와 같은 일반적인 경화 시스템에서는 DSC의 승온

속도를 증가시킬수록 발열 피크는 고온 부분으로 이동한다. Kissinger는 이러한 승온 속도에 따른 반응 피크의 움직임으로부터 경화 반응의 활성화 에너지(E_a)를 구하는 법을 제시한 바 있다.^{5,6}

$$\frac{\Delta \ln \left(\frac{q}{T_p^2} \right)}{\Delta \frac{1}{T_p}} = -\frac{E_a}{R} \quad (1)$$

여기에서, q 는 승온 속도(°C/min), T_p 는 경화 반응이 가장 활발히 진행되는 온도(K), E_a 는 활성화 에너지(cal/mol) 그리고 R 은 기체상수를 나타낸다.

본 연구에서는 E_a 와 총발열량(ΔH_0)을 측정하기 위하여 5, 10, 15, 20, 30 °C/min의 다양한 승온 속도에서 열분석을 실시하였으며, 10 °C/min에서의 발열 곡선을 Figure 1에 나타내었다.

발열이 시작되는 지점의 변곡점으로서 Figure 1의 A지점은 반응 개시 온도 (T_{onset})를 나타내며 아민 유도체형 경화제를 사용하였을 때 90 °C 이상에서 반응이 개시되었다. Mercaptan 경화제를 사용하면 80 °C 이내에서 수 분 내에 반응이 개시되며 T_{onset} 은 Table 3에 79, 76, 67 그리고 69 °C로 측정하여 제시하였다. 따라서 -SH 관능기 수가 많아질수록 반응 개시 온도가 낮아지는 경향을 보인다. 결론적으로 mercaptan 경화제의 -SH 관능기 수가 반응 온도를 낮추는데 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다.

Table 3에는 Figure 1으로부터 측정할 수 있는 각 승온 속도에서의 반응 개시 온도(T_{onset}), 발열 피크 온도(T_p)와 총발열량(ΔH_0)을 나타내었다. 단, DSC 곡선 아래 면적으로부터 얻을 수 있는 heat flow는 경화속도를 5, 10, 15 °C/min으로 하였을 때 얻어진 평균값으로 결정하였다.

Table 3. Initiation Temperature(T_{onset}), Peak Temperature(T_p) and Heat Flow for Different -SH Functional Group Contents

Sample	$T(^{\circ}\text{C})$	Heating rate(°C/min)					Heat flow (W/g)
		5	10	15	20	30	
NFM 0	T_{onset}	92	98	104	108	116	346.7
	T_p	108	113	117	123	130	
NFM 1	T_{onset}	79	81	83	85	89	138.8
	T_p	82	87	89	91	98	
NFM 2	T_{onset}	76	78	81	83	87	156.3
	T_p	80	84	88	91	97	
NFM 3	T_{onset}	67	74	78	80	86	228.9
	T_p	76	81	84	90	97	
NFM 4	T_{onset}	69	72	75	79	81	258
	T_p	72	79	84	88	95	

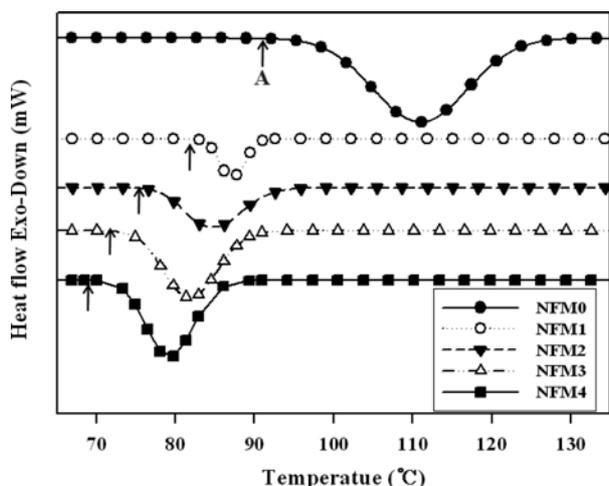


Figure 1. DSC traces at 10 °C/min for the cure of DGEBA with amine-adduct type hardener(NFM 0(●)) and various mercaptan curing agents(NFM 1(○), NFM 2(▼), NFM 3(△), NFM 4(■)), chosen according to the number of functional groups of mercaptan.

활성화 에너지(E_a)는 Kissinger의 이론에⁶ 따라 Figure 2에 식 (1)을 $-\ln(q/T_p^2)$ vs. $(1/T_p) \times 10^3$ 의 그래프로 나타내었다. 각 점들은 선형의 변화를 보이며 이 직선의 기울기로부터 E_a 를 구할 수 있다. Mercaptan 경화제의 -SH 관능기수가 증가할수록 기울기는 감소하는 경향을 나타낸다. 이들을 계산하여 Table 4에 정리하였다. 각 값의 기울기로부터 E_a 를 구할 수 있었다.

Mercaptan 관능기 수에 따른 E_a 는 Figure 3에 제시되었으며, 아민 유도체형 경화제를 사용하였을 때 약 40 kcal/mol로 가장 높고, mercaptan 경화제를 사용한 경우에는 약 28, 26, 20, 19 kcal/mol로 관능기 수가 증가할수록 가교 반응 E_a 는 감소하는 경향을 보였다. 따라서 -SH 관능기 수가 많아질수록 E_a 가 작아지는 것을 알 수 있는데, 승온 실험 분석 결과인 Figure 1에서 T_{onset} 가 낮아지는 이유와 잘 부합된다.

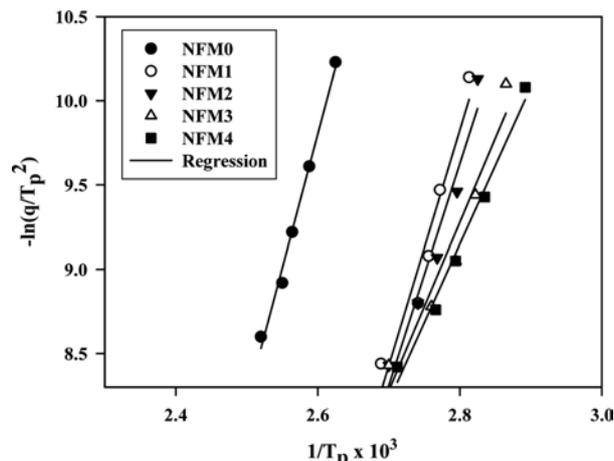


Figure 2. Plots of $-\ln(q/T_p^2)$ vs. $(1/T_p) \times 10^3$ by Kissinger's equation, of DGEBA with amine-adduct type hardener(NFM 0(●)) and various mercaptan curing agents(NFM 1(○), NFM 2(▼), NFM 3(△) and NFM 4(■)).

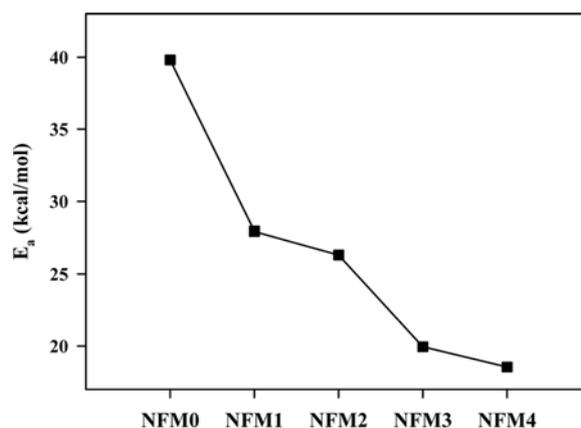


Figure 3. Activation energies of crosslinking reaction for DGEBA with amine-adduct type hardener(NFM 0) and various mercaptan curing agents(NFM 1, NFM 2, NFM 3 and NFM 4), evaluated by Kissinger equation.

Table 4. Kinetic Factors Obtained from Kissinger Model and Calculated Activation Energy

Sample	Kinetic factor	Heating rate(°C/min)					E_a (kcal/mol)
		5	10	15	20	30	
NFM 0	$1/T_p \times 10^3$	2.625	2.588	2.564	2.525	2.481	39.8
	$-\ln(q/T_p^2)$	10.23	9.61	9.22	8.97	8.60	
NFM 1	$1/T_p \times 10^3$	2.813	2.772	2.756	2.741	2.689	28.0
	$-\ln(q/T_p^2)$	10.14	9.47	9.08	8.80	8.44	
NFM 2	$1/T_p \times 10^3$	2.825	2.796	2.768	2.741	2.700	26.3
	$-\ln(q/T_p^2)$	10.13	9.46	9.07	8.80	8.43	
NFM 3	$1/T_p \times 10^3$	2.865	2.822	2.794	2.76	2.700	20.0
	$-\ln(q/T_p^2)$	10.10	9.44	9.05	8.78	8.43	
NFM 4	$1/T_p \times 10^3$	2.892	2.835	2.794	2.766	2.712	18.6
	$-\ln(q/T_p^2)$	10.08	9.428	9.05	8.76	8.42	

등온 경화 분석. 등온 경화 거동은 등온 DSC 열분석법을 사용하여 여러 온도에서의 경화 시 발열량 변화를 통하여 경화반응 메카니즘 특성을 고찰하였다. 등온 DSC 분석을 진행함으로써 특정 온도에서 경화 반응이 몇 분 안에 완료되는지 파악할 수 있다. 일정 온도에서 시간에 따른 경화도의 변화 추이를 조사하는 것은 열경화성 수지의 가공을 위한 최적의 경화 조건을 설정하는 데 매우 중요한 자료가 된다. 일반적으로 데이터 분석이나 반응 속도 변수 등을 유도해 내는데 있어서 등온 분석법이 동적 분석법보다 단순성과 신뢰성을 기대할 수 있다.⁷

DSC를 이용하여 경화 반응 속도를 측정할 때 경화 반응이 진행되는 동안 에폭시기들이 소모되는 양은 발열량에 비례하는 것으로 가정한다. 따라서 경화 반응에 의한 발열량(H)은 반응 전환율(α)에 비례하여 식 (2)로 표현되며, 반응 속도, 즉 경화되는 속도($d\alpha/dt$)는 식 (3)으로 표시할 수 있다.⁸ 또한 α 는 경화도로도 표현할 수 있다.

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_0} \tag{2}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\left(\frac{dH}{dt}\right)_T}{\Delta H_0} \tag{3}$$

Figure 4에는 70, 80, 90 °C에서 NFM 1, NFM 3, NFM 4의 경화 반응 정도의 변화를 시간에 따라 나타내었다. 총 발열량의 면적을 시간에 따라 적분하여 시간에 따른 경화도의 변화를 분석하였다. 경화도의 곡선이 경화 초기에 반응 속도가 느리다가 급격히 빨라지고 종말에 서서히 늦어지는 S자형 곡선을 나타내는 것으로 보아, 이 경화 반응이 자기 촉매 반응 모델(autocatalytic reaction model)을 따른다는 것을 알 수 있다.⁹ 다만, NFM 2의 경우 mercaptan기와 카복실기의 거리가 비교적 가까운 분자 구조를 가지고 있어 관능기 수에 따른 정확한 비교분석이 어려워 제외하였다.

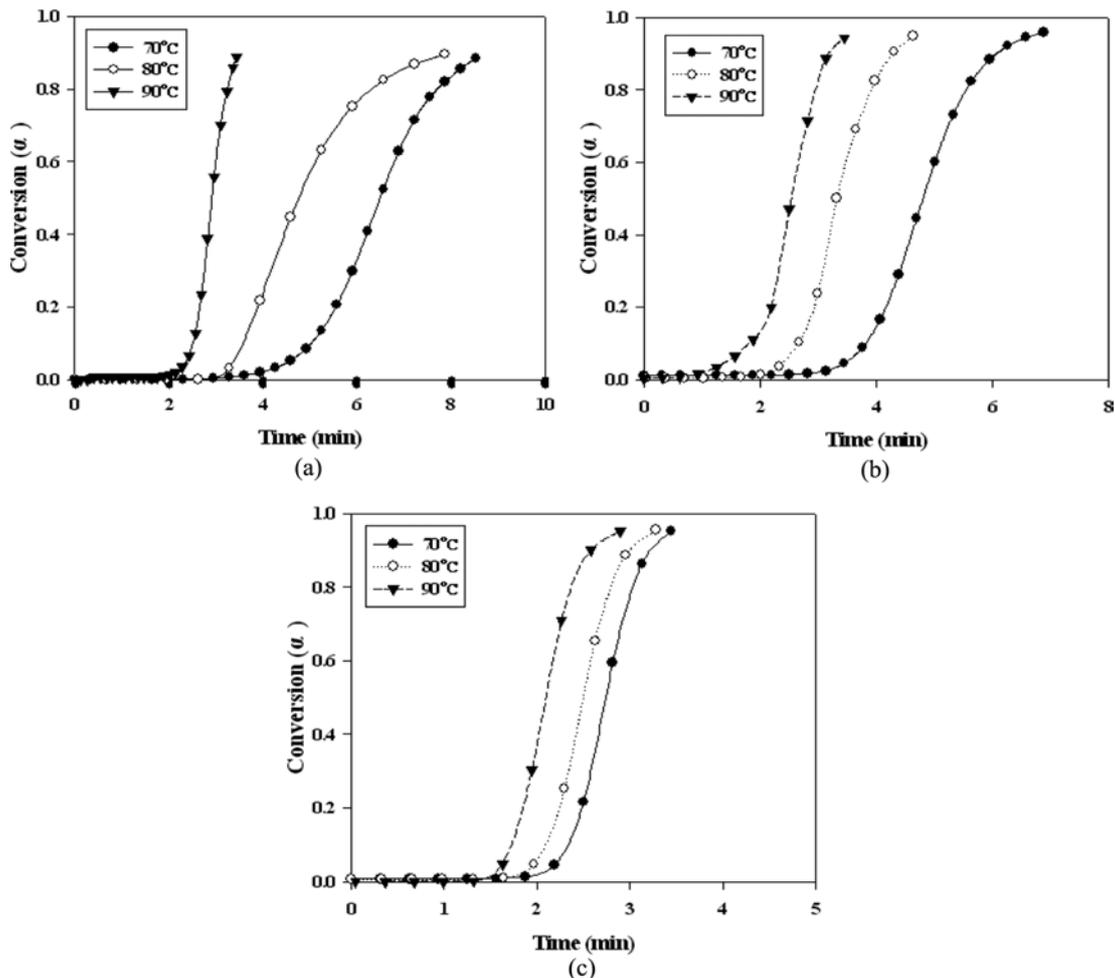


Figure 4. Conversion behaviors at various curing temperatures 70 °C(●), 80 °C(○) and 90 °C(▼), along comparison of cure time with varied number of functional group of mercaptan (a) NFM 1; (b) NFM 3; (c) NFM 4.

온도가 증가함에 따라 반응 시작 시간도 짧아지며 경화도가 빠르게 증가하고, 경화가 약 90% 진행된 시점을 반응이 완료한 것으로 보았을 때, 경화 온도가 높을수록 빠른 시간에 경화 반응이 완료되었다. 또한 80 °C 경화 조건에서 가교 반응 속도가 가장 빠른 것을 나타내는 급격한 기울기는 NFM 1이 4~5분 NFM 3이 3~4분, 그리고 NFM 4가 2~3분 사이에서 나타난다. 이를 명확히 하기 위해 가교 반응 속도를 Figure 5에 나타내었다.

Figure 5에서는 반응 속도를 제시한 그림으로 80 °C에서 NFM 1은 약 4.1분, NFM 3은 약 3.3분, NFM 4는 약 2.5분

에서 최대 속도를 보이며, Figure 4의 실험치보다 그 값을 정확히 파악할 수 있었다. 종합적인 것은 Table 5에 제시하였다. 경화 온도와 관능기의 수가 증가할수록 최대 반응 속도는 증가하였고, 최대 반응 속도가 나타나는 시간이 단축되었다.

반응 속도론에서 일반적인 속도식은 일정 온도에서 반응 속도($d\alpha/dt$)가 경화도(α)의 함수($F(\alpha)$)에 비례하는 식 (4)로 표현할 수 있다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = kF(\alpha) \quad (4)$$

특히 에폭시 경화 시스템에서 주로 나타나는 자기 촉매 반

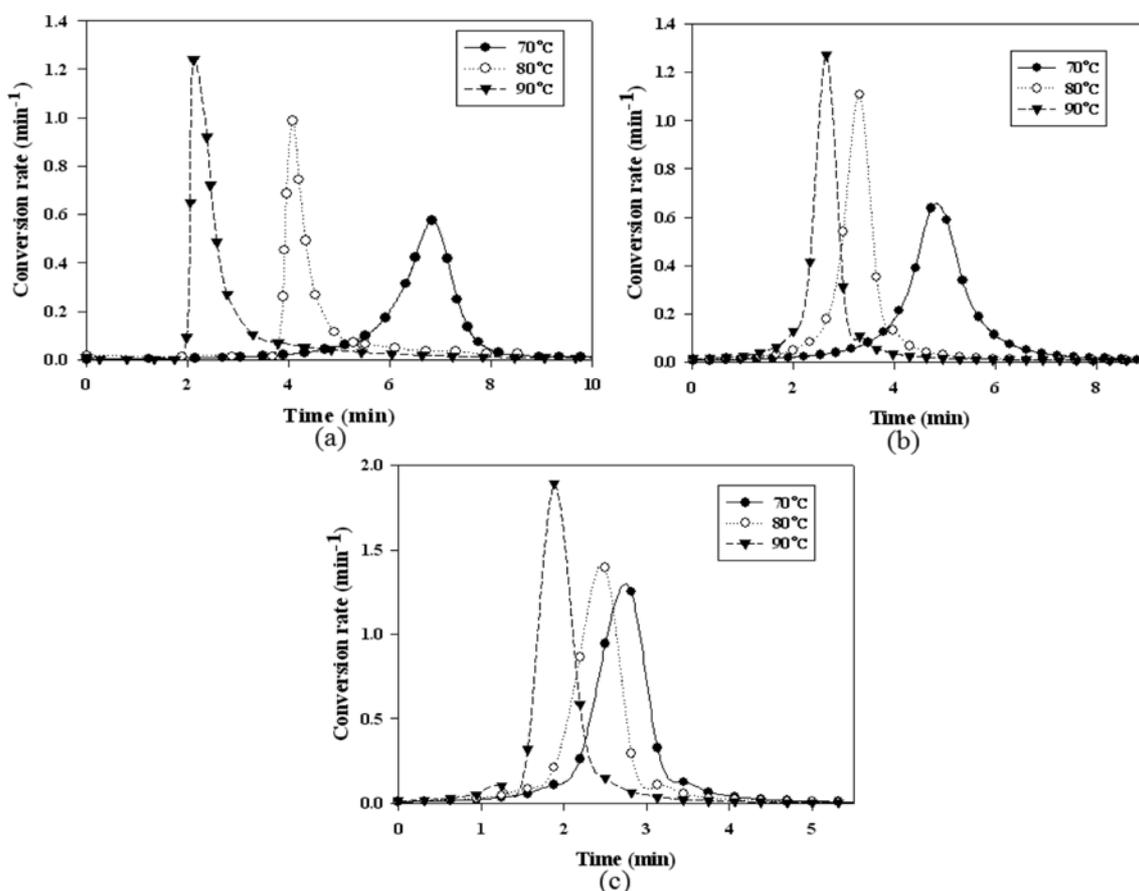


Figure 5. Comparison of the cure rates with varied number of functional group of mercaptan (a) NFM 1; (b) NFM 3; (c) NFM 4 at various curing temperatures: 70 °C(●); 80 °C(○); 90 °C(▼).

Table 5. Time at Maximum Rate and Maximum Rate for Curing Reaction of DGEBA with NFM 1, NFM 3 and NFM 4 at Various Temperatures 70, 80 and 90 °C

Temperature(°C)	NFM 1		NFM 3		NFM 4	
	Time(min)	Maximum rate (min ⁻¹)	Time(min)	Maximum rate (min ⁻¹)	Time(min)	Maximum rate (min ⁻¹)
70	6.8	0.57	4.7	0.64	2.8	1.25
80	4.1	0.98	3.3	1.11	2.5	1.39
90	2.1	1.24	2.7	1.27	1.8	1.89

응 모델을 고려한 경화 속도와 경화도 사이의 관계는 Kamal 이 고안한 식 (5)로 표현할 수 있다.¹⁰

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2 \alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (5)$$

여기서, m 과 n 은 각각 반응 속도 지수이며 그들의 합은 전체의 반응 차수를 나타낸다. 상수 k_1 과 k_2 는 온도가 증가할수록 값이 증가하는 반응 속도 상수로 Arrhenius의 식 (6)을 따른다.¹⁰

$$k = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (6)$$

여기서, E_a 는 활성화 에너지, R 은 기체 상수, A 는 상수이다.

경화 속도(da/dt)와 자기 촉매 반응 효과를 고려한 경화도 (α) 사이의 관계를 본 실험에서 얻어진 데이터에 적용시켜 반응 속도 거동의 실험 데이터를 Figure 6에 나타내었다. 80과 90 °C 경화 조건에서 NFM 1, NFM 3, NFM 4 모두 경화도 약 $\alpha = 0.4$ 이하에서 반응 속도가 최대치를 나타내었고, 70 °C 경화 조건에서는 0.4~0.6 사이의 경화도에서 최대 반응 속도를 나타내어 온도가 낮을수록 반응 시간이 증가하는 것을 예상할 수 있다.

일반적으로 자기 촉매 반응에 의한 반응이 지배적인 경우 0.2~0.4 정도의 경화도에서 최대치가 나타나는 것으로 알려져 있다.¹¹

경화 반응이 진행됨에 따라 에폭시 수지의 분자량이 증가하며 수지의 T_g 가 점차 증가하는데, 일반적으로 등은 경화 온도와 수지의 T_g 를 비교하여 경화 메커니즘을 구분하기도 한다. T_g 보다 높은 경화 온도에서는 화학 반응이 반응 속도를 결정짓는 주된 인자가 되는 화학 반응 지배 구역(chemical reaction-controlled region)이지만, T_g 보다 낮은 경화 온도에서는 확산 속도에 병목현상이 나타나 반응 속도를 결정짓는 확산 지배 구역(diffusion-controlled region)이 되며 경화 반응이 매우 느리게 진행되거나 사실상 거의 정지하게 된다.¹²⁻¹⁶ 반응 초기에는 단량체가 빠르게 반응하다가 젤화와 유리화 이후에는 대부분의 관능기들이 가교 결합된 망상 구조에 결합하여 관능기의 이동성에 제한을 받는다.

즉 젤화 이후에는 전환율이 미반응물의 확산 속도에 의해 결정되는데 경화가 진행됨에 따라 자유 체적이 감소하고 이로 인한 확산 속도가 급감하여 따라서 반응 속도가 감소하게 되는 것이다.¹⁷

반응 속도가 급격히 감소하는 경화도를 임계 경화도(α_c)라

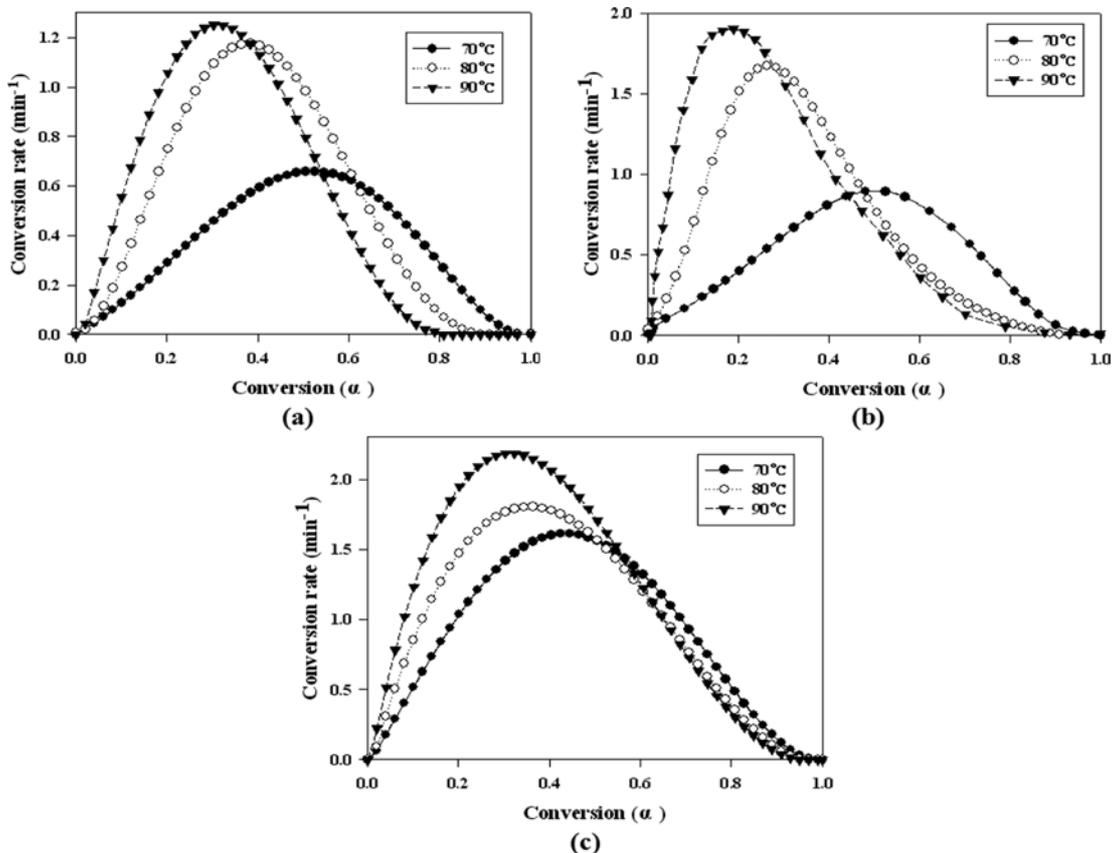


Figure 6. Comparison of the cure rates as a function of conversion with varied number of functional group of mercaptan (a) NFM 1; (b) NFM 3; (c) NFM 4 at various curing temperatures: 70 °C(●); 80 °C(○); 90 °C(▼).

고 부르며, 임계 경화도에 도달하면 전체 반응 속도가 확산에 의해 지배되고, 확산 작용에 의한 반응 속도는 반경험적 식 (7)에 따르게 된다.

$$k_d = k_c \exp[-C(\alpha - \alpha_c)] \quad (7)$$

여기서, k_d 는 확산 효과가 고려된 속도 상수이고, k_c 는 화학 반응 속도 상수이며, C 는 일반 상수, 그리고 α_c 는 임계 경화도이다. 경화 초기에는 화학 반응에 의한 속도가 우세로 진행되다가, α_c 에서부터 반응 속도가 감소하며, 확산작용에 의해 지배된다. k_d 와 k_c 가 동시에 작용할 때 반응 속도 k_e 는 식 (8)로 표현할 수 있다.

$$\frac{1}{k_e} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_c} \quad (8)$$

식 (7)과 식 (8)로부터 식 (9)를 유도하여 확산인자(diffusion factor) $f(\alpha)$ 를 구할 수 있다.¹⁸

$$f(\alpha) = \frac{k_e}{k_c} = \frac{1}{1 + \exp[C(\alpha - \alpha_c)]} \quad (9)$$

경화도(α)가 임계 경화도(α_c)보다 무척 작을 때 $f(\alpha)$ 는 1이

되며, 이때는 화학 반응 속도우세 구간이며 분자의 확산은 무시해도 된다. 그러나 α 가 α_c 에 접근함에 따라 $f(\alpha)$ 가 점차 감소하여 α_c 일 때는 확산에 의해 반응이 지배되며 0.5의 값을 갖고 α 가 α_c 보다 더 커지면 $f(\alpha)$ 가 0에 접근한다. 이는 가교 반응이 더 이상 진행되지 않는 것을 의미한다.^{19,20}

NFM 1, NFM 3 그리고 NFM 4의 경화제를 사용하였을 때 식 (5)의 속도 상수와 반응 차수를 실험실에서 자체 개발한 수치해석 프로그램을 이용하여 k_1 , k_2 , m 그리고 n 의 평균값을 계산하였고, 그 값을 Table 6에 나타내었다. 일차 반응 상수(k_1)는 mercaptan기가 많아질수록 약 7.9×10^3 , 1.9×10^4 , 2.7×10^5 로 이차 반응 상수(k_2)에 비해서 증가 속도가 더 큼을 알 수 있다. 관능기의 수가 많아질수록 초기에 더 빠르게 반응이 진행됨을 확인할 수 있다.

결과 값으로부터 식 (5)를 이용하여 등온 반응 속도를 계산한 값과 실험값을 Figure 7에 나타내었다. 반응 초기에 비교적 잘 일치하지만, 반응 후기에는 약간의 차이를 나타낸다. 이는 α 0.7~0.8 부근에서 α_c 에 도달하면서 분자의 확산에 의해 반응속도가 지배되어 반응 속도가 급격히 감소하는 것에 기인한다.

Figure 7(a)에서 NFM 4의 경우에 65%(Figure 7(a)의 A)

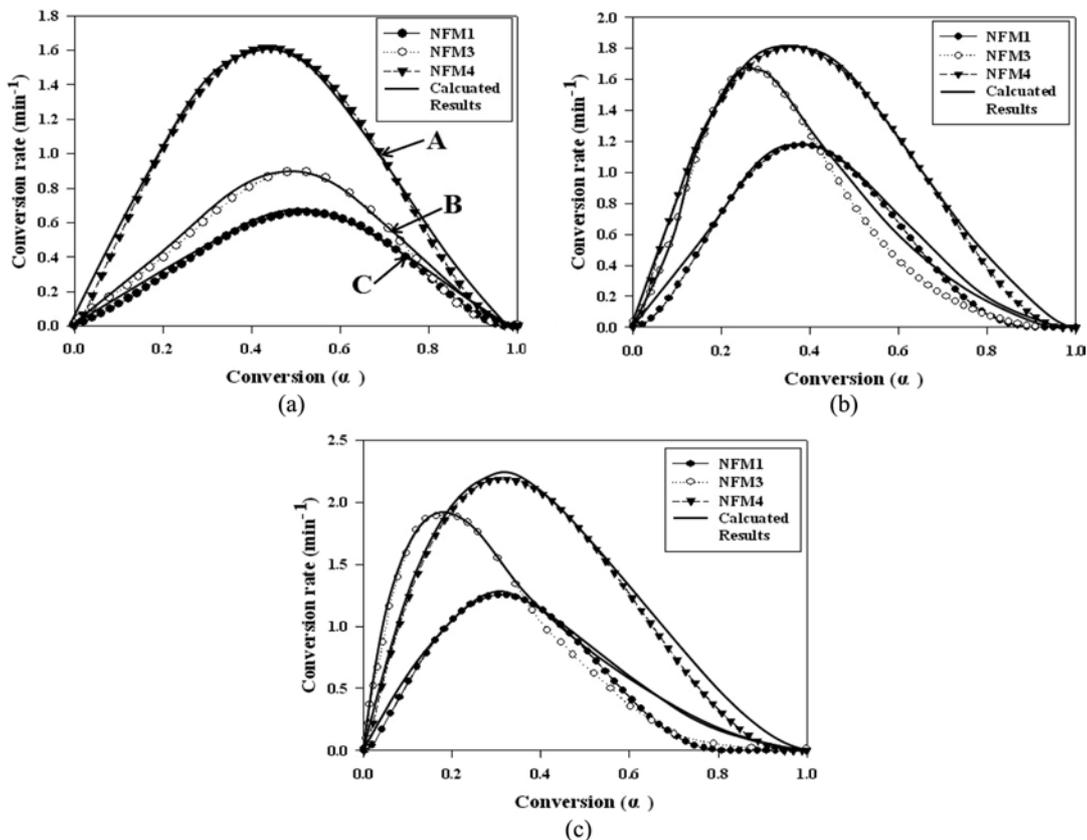


Figure 7. Comparison of the experimental epoxide conversion rate (symbols) with an autocatalytic reaction model result (solid lines) for DGEBA cured with NFM 1(●), NFM 3(○) and NFM 4(▼) at various curing temperatures: (a) 70 °C; (b) 80 °C; (c) 90 °C.

Table 6. Kinetic Parameters of Kamal's Equation for the Autocatalytic Cure Reactions at the Isothermal Conditions

Sample	Temperature dependence of rate constant		m	n
	k_1	k_2		
NFM 1	7.86×10^3	2.18×10^8	1.34	1.71
NFM 2	-	-	-	-
NFM 3	1.88×10^4	1.78×10^8	1.08	1.92
NFM 4	2.68×10^5	1.19×10^9	1.27	1.78

전환율 이후에는 실험값과 이론값이 차이가 있음을 보인다. NFM 3과 NFM 1의 경우에는 각각 72%(Figure 7(a)의 B), 75%(Figure 7(a)의 C) 전환율 이후에서 차이가 나타난다. Mercaptan 경화제의 관능기 수가 많아질수록 낮은 전환율에서 실험값과 이론값의 차이가 나타나기 시작하는데, 이는 관능기 수가 많은 경화제일수록 반응 초기에 빠르게 가고 구조를 형성하여 분자의 확산 운동이 저해되기 때문이다.²¹

결 론

승온 분석법으로 반응 피크의 이동으로부터 Kissinger 등이 제안한 방법에 따라 각각의 활성화 에너지를 구한 결과, -SH 관능기의 수가 감소할수록 활성화 에너지는 약 19에서 약 40 kcal/mol로 증가함을 보였다. 이에 따라 mercaptan 경화제를 이용하면 에폭시 수지 조성물의 반응 시작 온도를 약 70 °C 부근까지 낮출 수 있고, 반응 속도를 증가시켜 반응 시간을 10분 이내로 단축할 수 있음을 알 수 있었다.

등온 경화에서는 자기 촉매 반응 효과를 고려한 Kamal의 반응 속도 모델로 결정된 mercaptan 경화제의 반응 속도는 관능기의 숫자가 많을수록 초기 반응 속도 상수(k_1)가 NFM 1의 약 7.9×10^3 에서 NFM 4의 2.7×10^5 로 빨라진다. 결론적으로 단시간에 가교가 진행되기 위해서는 mercaptan 경화제의 -SH 관능기 숫자가 많을수록 유리한 것을 알 수 있었다. 또

한 경화가 70~80% 진행됨에 따라 유리화가 진행되어 반응 속도가 분자의 확산 운동의 지배를 받아 급격히 감소하는 것을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. D. J. Kim, S. H. Lee, and M. R. Seo, *Appl. Chem.*, **9**, 542 (2004).
2. G. Jungang, L. Deling, S. Shigang, and L. Guodong, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 1586 (2002).
3. C. D. Doyle, *Anal. Chem.*, **33**, 77 (1961).
4. G. Wisanrakkit and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 2885 (1990).
5. A. Yousefi, P. G. LaJleur, and R. Gauuin, *Polym. Comp.*, **18**, 157 (1997).
6. T. Hatakeyama and Z. Liu, Editors, *Handbook of Thermal Analysis*, John Wiley & Sons, New York, 1998.
7. H. H. Winter, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1698 (1987).
8. H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, **29**, 1702 (1957).
9. R. E. Camargo, V. M. Gonzalez, and C. W. Macosko, *Rubber Chem. Tech.*, **56**, 774 (1983).
10. M. R. Keenan, *Appl. Polym. Sci.*, **33**, 1725 (1987).
11. E. A. Turi, *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, 2nd edition, Academic Press, San Diego, 1981.
12. C. W. Wise, W. D. Cook, and A. A. Goodwin, *Polymer*, **38**, 3251 (1997).
13. F. G. A. E. Huguenin and M. T. Klein, *Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Dev.*, **24**, 166 (1985).
14. Y. Deng and G. C. Martin, *Macromolecules*, **27**, 5147 (1994).
15. B. S. Kim, T. Chiba, and T. Inoue, *Polymer*, **34**, 2809 (1993).
16. M. T. Aronhime and J. K. Gillham, *Adv. Polym. Sci.*, **78**, 83 (1986).
17. S. Han, W. G. Kim, H. G. Yoon, and T. J. Moon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1125 (1998).
18. C. S. Chern and G. W. Poehlein, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 788 (1987).
19. D. H. Kim and S. C. Kim, *Polym. Bull.*, **18**, 533 (1987).
20. U. Khanna and M. Chanda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 319 (1993).
21. J. Wan, C. Li, Z. Bu, C. Xu, B. Li, and H. Fan, *J. Chem. Eng.*, **188** (2012).