

방향족 디아민에 의한 Bis-F계 에폭시수지의 경화반응. 1

맹기석 · 김공수* · 신동근** · 김영철**

충남대학교 화학공학과 · *충북대학교 공업화학과 · **한국화학연구소 재료실
(1989년 12월 21일 접수)

Curing Reaction of Bis-F Epoxy Resins by Aromatic Diamine. 1

Ki-Suck Maeng, Kong-Soo Kim,* Dong-Kun Shin,** and Young-Chul Kim**

Dept. of Chem. Eng., Chung-Nam National Univ., Daejeon 302-764, Korea

*Dept. of Ind. Chemistry, Chung-Buk National Univ., Cheong Ju, Chung buk 360-763, Korea

**Material Testing Lab., Korea Research Institute of Chemical Technology, P. O. Box 9, Daejeon
302-343, Korea

(Received December 21, 1989)

요약 : Diglycidyl ether of bisphenol-F(DGEBF), Diglycidyl ether of bisphenol-A(DGEBA)와 *p, p'*-diamino diphenyl methane(DDM)의 당량비 경화반응을 isothermal differential scanning calorimeter(iso-DSC)를 사용하여 110~125°C에서 연구하였다. 이들의 경화반응은 에폭시기와 아민 반응과정에서 생성되는 수산기에 의해 반응을 촉진하는 자촉매 경화반응을 보여주므로 자촉매(3차) 반응모델을 이용하여 고찰하였다. DSC 발열곡선의 최종경화시간(t_c)과 등온 최대반응속도(da_p/dt)로부터 얻어진 활성화에너지는 3차반응모델로부터 얻어진 활성화 에너지와 잘 일치 하였으며, 이들로 부터 반응차수, 활성화에너지, 빈도인자 등을 결정하여 동력학적으로 고찰하였고 잔여 경화반응열에 대해서도 검토하였다.

Abstract: The curing reactions of diglycidyl ether of bisphenol-F(DGEBF) and diglycidyl ether of bisphenol-A(DGEBA) hardened with the stoichiometric amount of *p, p'*-diamino diphenyl methane(DDM) were carried out in the temperature range of 110~125°C in Differential Scanning Calorimeter(DSC). The reactions are accelerated by the hydrogen-bond donor produced through the curing reaction of epoxy and amine and the experimental results were checked against the known autocatalytic reaction kinetic model. The activation energy obtained from maximum reaction rate and final curing time of DSC exotherm curve was found to be reasonably agreed with the result obtained from proposed kinetic model. All kinetic parameters of the curing reaction, including the kinetic constant, reaction order, activation energy and frequency factor were discussed. The extent of the residual exotherm were also discussed.

서 론

에폭시 수지는 분자량이 비교적 적은 올리고머로 가열경화과정에 따라 분자성장과 분자가교를 일으켜 불용불융의 3차원 구조를 형성하며, 내열, 내약품성, 치수안정성 및 creep성의 특징을 갖는 우수한 공업재료로 알려졌다.^{1~4} 또한 이들은 분자량이 작은 prepolymer로 충전제의 함침, 혼합이 용이하며 비교적 저온에서 용융하기 때문에 낮은 압력하에서도 높은 유동성을 나타낼 수 있고, 특히 각종 경화제와 조합 사용함에 따라 용이한 작업성과 다양한 특성을 얻을 수 있다.^{5,6}

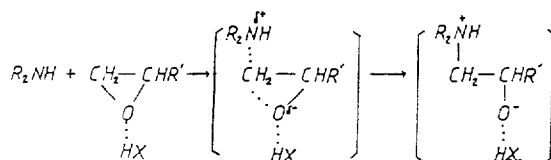
더구나 이들의 우수한 물리적, 기계적, 전기적 특성도 경화도에 큰 영향을 받으며 가공성도 제조조건의 경화속도와 최종의 경화도에 크게 좌우되기 때문에 수지와 경화제의 경화과정을 동력학적으로 검토하는 것은 이들 구조와 반응성을 해석하는 것 외에도 최적 가공조건과 제품의 품질향상에 관계되는 중요한 문제이다.^{7~9} 그러나 이들의 경화반응은 복잡하고^{10,11} 경화중에 유리질화 및 겔화하여 불용불융의 3차원 망상구조로 되기 때문에 화학반응의 분석이 용이하지 않아 지금까지 밝혀진 대부분의 연구가 한 개의 관능기를 갖는 에폭시-아민을 모델로한 연구들이며,^{12~14} 다관능기를 이용한 연구는 그다지 많지 않다. 그러나 최근에 이들의 동력학 연구에 많은 기술이 발전되어 왔고^{15~17} 특히 DSC의 발전으로 절대 반응속도가 연속적으로 얻어지는 경화반응의 연구가 가능^{18~20}해 졌으며, pot life 및 새로운 경화제의 경화성에 대해서도 검토할 수 있게 되었다.

지금까지 공업화된 bisphenol계 에폭시 수지는 epichlorohydrin과 bisphenol A를 원료로 하였으나 근래에 안전성, 응용성, 환경오염 등 여러문제점을 개선하기 위해 bisphenol F계 에폭시 수지의 공업적 이용성이 널리 검토되고 있다.²¹ 본 연구는 bisphenol F계 에폭시 수지와 방향족 아민계의 경화반응에 관한 것으로 경화과정을 동력학적 모델을 통하여 검토하고 유사한 구조의 bisphenol A계와의 동력학적 차이점을 비교하여 binder, matrix 등 여러분야에 응

용할때 원료선정이나 최적경화조건 및 물성향상 등에 기여하고자 한다.

경화 반응 모델

일반적으로 무촉매 하에서 에폭시기와 아민의 경화반응은 2차 아민을 거쳐, 3차 아민을 형성하며, 반응중 생성된 수산기는 에폭시기와 수소 결합을 형성한후 친핵성 아민기가 공격하는 S_N2반응(Scheme 1)으로 진행되는 전형적인 자촉매 반응^{13, 18, 19, 22, 23}으로 알려져 있다.



Scheme 1

이 경화 반응의 초기에는 반응계중에 포함되어 있는 양성자 공여 분자, HX(습기, 불순물, 수지분자 중의 수산기)에 의해 촉진^{20,24}되고, 일단 반응이 진행되면 경화반응중 생성된 수산기에 따라 반응은 가속화 될 것이다.^{13,23,25,26} 따라서 경화반응중 수산기는 계속 증가하는 반면, 초기의 HX기는 그대로 유지되므로 에폭시기와 아민의 경화 반응속도는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\begin{aligned} \frac{da}{dt} &= k_1 C (1-\alpha) (B-\alpha) + K_2 \alpha (1-\alpha) (B-\alpha) \\ &= (K_1 + K_2 \alpha) (1-\alpha) (B-\alpha) \end{aligned} \quad (1)$$

K_1 는 $k_1 C$, C 는 HX기의 농도, α 는 전환율, B 는 에폭시당 아민의 초기 당량비, K_1 는 임의의 온도에서 HX기 등에 의한 반응속도 상수, K_2 는 임의의 온도에서 수산기(자촉매)에 의한 반응속도 상수, da/dt 는 경화반응 속도이다.

실 험

시 약

에폭시 수지는 일본 동도화성의 bisphenol-F계 (DGEBF)인 YDF-170과 미국 Shell Chemical사의

bisphenol-A계(DGEBA)인 Epon-828을 진공 (1 torr 정도)진조하여 사용하였으며, 경화제로는 스위스 Ciba-Geigy사의 *p,p'*-diaminodiphenylmethane(DDM)을 증류수로 2번 재결정하고 진공 건조하여 사용하였다. 이들의 물리적 성질은 Table 1에 표시하였다.

시료 제조

에폭시와 경화제의 제조는 DGEBF 100part당 DDM 29.1part, DGEBA 100part당 DDM 26.2part의 당량비 조성이 되도록 평량하였다. 이들의 균일한 혼합을 위하여 $\pm 1^\circ\text{C}$ 온도조절이 용이한 oil bath 내에서 에폭시 수지를 90°C 로 가열한 후 교반하면서 가온 액화된 경화제를 가하여 투명한 혼합물이 되도록하였다.

혼합과정중 에폭시 수지와 경화제의 반응을 최소화하기 위하여 가능한 짧은 시간(30 sec)내에 처리하였다.

경화 반응 속도 측정

에폭시 수지와 아민의 경화반응은 Du Pont 910 DSC module을 이용하여 측정하였다. hermetic aluminum pan에 소량의 시료를 넣고 110°C 에서 125°C 까지 5°C 간격으로 등온경화 시켰으며 thermogram data는 Du Pont 9900 thermal analyzer로 계산하였

고 이때 DSC thermal curve는 고순도 indium(Fisher Thermal Standards)을 사용하여 calibration하였다.

본 연구에 사용된 DSC는 최대 승온속도가 비교적 낮기($100^\circ\text{C}/\text{min}$) 때문에 등온경화 온도까지 가열하는 동안 발생하는 경화반응을 최소화하기 위하여 DSC cell을 경화 온도로 예열한 후 시료를 가능한한 빠르게 cell에 넣어 경화 반응열을 측정하였다. 이때 시료와 기준시료의 열적 평형은 1분 이내에 도달하였으며, 질소기체의 유속은 $40\text{ml}/\text{min}$ 로 하였다.

등온 경화열(H_{iso})은 시간변화에 따라 얻어졌으며 경화반응 종료는 반응이 완전히 진행되어 곡선이 수평으로 될 때까지로 하였다. 이들의 전형적인 예는 Fig. 1에 도시하였다.

등온경화반응이 끝난 시료는 DSC cell 내에서 60°C 이하로 급냉한 후 잔여 경화반응열(H_R)을 측정하기 위하여 $50\sim 300^\circ\text{C}$ 범위에서 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 재측정하였다. 또한 전 경화열(H_T)은 $30\sim 300^\circ\text{C}$ 범위에서 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 와 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 간격으로 측정하여 얻었다.

$$H_t = \int_{T_1}^{T_2} dH/dt \cdot dt$$

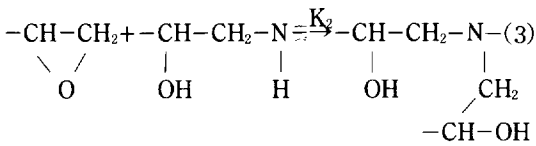
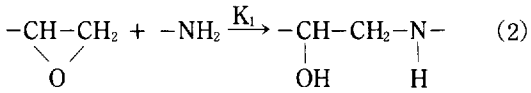
Table 1. Code, Structure and Properties for Epoxy Resins and DDM

Code	Structure	EEW*	Viscosity(cps) (at 25°C)	Maker
DGEBF (YDF-170)		70	2000-5000	일본 동도 화성
	$n=0, 90\%, n=1, 10\%$			
DGEBA (EPON-828)		189	11000-15000	미국 Shell Chemical
	$n=0, 85\%, n=1, 15\%$			
DDM		M. P	$91.6-92^\circ\text{C}$	스위스 Ciba -Geigy

*EEW=epoxy equivalent weight

결과 및 고찰

에폭시 수지와 아민의 경화 반응은 지금까지 많은 연구가 되었으며 아래와 같은 경화반응 기구를 갖는 것으로 알려졌다.^{18~20}



3차 아민에 방향족기가 치환되어 있거나 에폭시당 아민의 활성수소가 당량 또는 그 이상일 때 3차 아민 (식3)의 반응성은 무시할 수 있으며,¹³ 개시반응(식2)은 반응계 중 양성자 공여기로 작용하는 물이나 불순물에 의해 아래와 같은 complex를 구성하여 경화반응을 촉진시킬 수 있다.

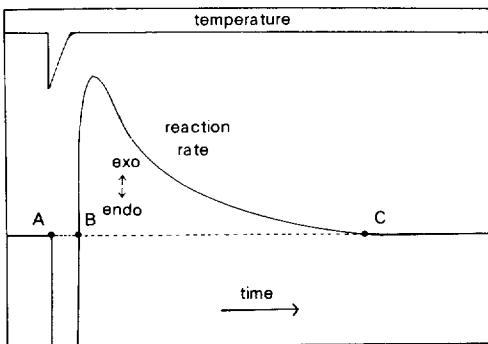
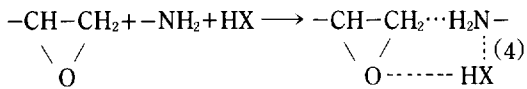


Fig. 1. Typical thermogram of isothermal cure by the Sourour method(Pre-heated DSC cell) : (A) the DSC cell was opened and the sample inserted, (B) the sample side of the cell has reached the isothermal value and the sample commences curing, (C) curing is essentially complete.

식(2,3)에서 생성한 수산기도 역시 식(4)와 같은 촉진작용이 가능하다. 따라서 최근에는 에폭시기와 아민 반응이 2차 반응보다는 3차 반응 또는 n 차 ($2 < \text{차수} < 3$) 반응이 검토^{27,28}되고 있으며, 0~60% 전환율까지는 잘 적용되는 것으로 알려져 있다.^{18,19}

전 경화 반응열

DGEBF와 DDM의 전경화 반응열과 DGEBA와 DDM의 전경화 반응열을 DSC에 의해 5°C/min와 10°C/min의 승온 속도로 측정하여 각각 25.10, 26.02 Kcal/mole을 얻었다. 이러한 결과는 DGEBA의 bis-phenol-A group이 DGEBF의 bisphenol-F group 보다도 측쇄구조로 2개의 methyl기를 갖고 있어 입체 장애 효과가 크게 나타날 것으로 기대 되었으나 오히려 반응계에 포함된 양성자 공여분자로 인한 반응성의 효과가 더욱 지배적임을 보여주었다. 이중 DGEBA계의 전경화 반응열은 Horie,¹⁸ Sourour,¹⁹ Klute²⁹ 등이 연구한 결과와도 잘 일치하였다.

Fig. 2는 등온 DSC로 측정한 시간에 따른 경화속도의 변화곡선으로 경화온도 증가에 따라 최대 경화속도는 증가하고 경화시간이 더욱 짧아지며 $t_p \gg 0$ 인 자촉매 반응임을 보여 주었다.

DGEBF-DDM의 경화 반응

경화량은 발열량에 비례하므로 Fig. 2의 시간에 따른 경화속도의 변화곡선의 면적비로부터 경화전환율(Fig. 3)을 구할 수 있다. 이 그림에서 경화온

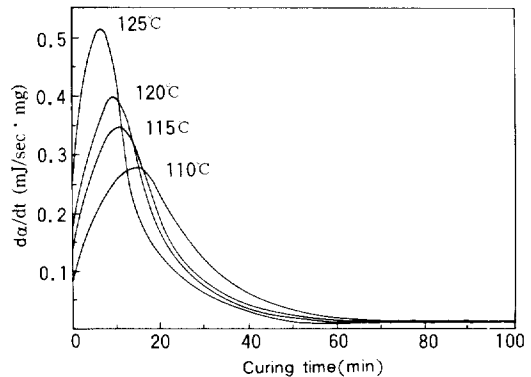


Fig. 2. Typical DSC exotherm curves for isothermal cure of DGEBF with DDM at several isothermal temperatures.

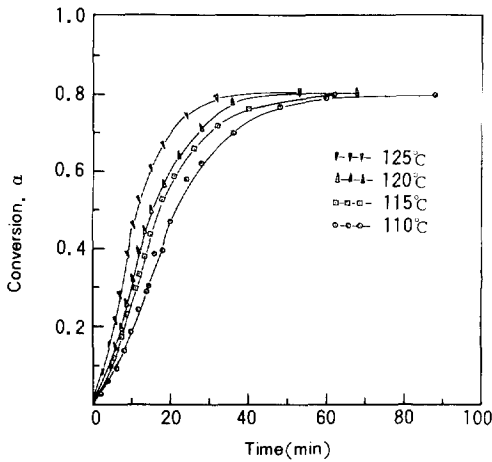


Fig. 3. Extent of reaction as a function of time for DGEBA with DDM at several isothermal temperatures.

도가 증가함에 따라 전환속도도 증가하나 최종전환율은 경화온도에 관계없이 80%에 도달하였다. 또한 Fig. 3과 같은 “S”형의 곡선 모양은 경화반응이 진행됨에 따라 내부적으로는 반응이 촉진되는 자촉매 반응을 의미한다.^{13,18,19,22,23}

반응속도 상수(식1)는 환산경화속도와 전환율간의 상관곡선(Fig. 4)의 초기직선관계에서 구하였으며 이들은 경화온도가 증가함에 따라 점차 증가하고 있다. 또한 Fig. 4에서 환산경화속도는 전환율 0.53~0.60 부근에서 급격한 기울기 감소현상이 있으며 경화온도가 증가함에 따라 최대 환산 경화속도에서 전환율(α_p^*)은 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이것은 경화반응이 진행됨에 따라 경화물이 유리질화 및 겔화되어 kinetic control reaction 보다 diffusion control reaction이 지배적으로 진행되는 데 이러한 현상은 경화온도 증가에 따라서 유리질화 및 겔화현상이 빠르게 진행되는 것으로 설명할 수 있다.

각 경화온도에서 얻어진 반응속도상수와 Fig. 5에서 얻은 활성화에너지를 Table 2에, 특성치로 부터 얻은 활성화에너지를 Table 3에 나타내었다. Fig. 5의 Arrhenius plot는 온도에 따른 직선성을 잘 보여주고 있으며 이러한 온도 의존성은 3차 반응모델(식1)의 적용이 무리없음을 의미한다.

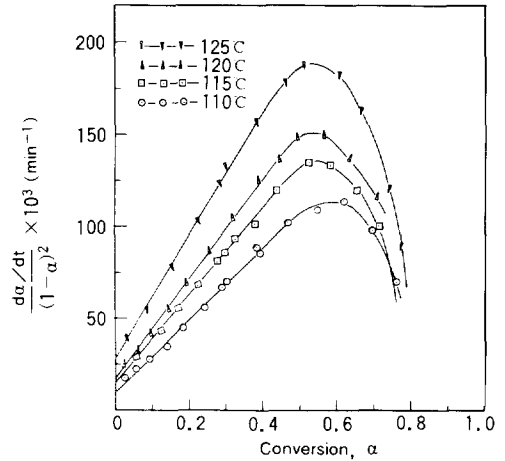


Fig. 4. Reaction rate as a function of extent of reaction for DGEBA with DDM at several isothermal temperatures.

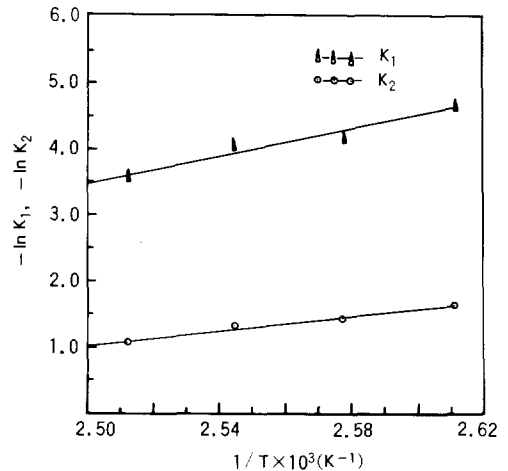


Fig. 5. Arrhenius plot of the kinetic constant K_1 and K_2 for DGEBA with DDM.

DGEBA-DDM의 경화 반응

DGEBA는 DGEBA와 반응성은 유사하나, 분자운동성에서는 커다란 차이를 보여주며 이러한 결과는 이들이 갖는 점도로부터 쉽게 알 수 있다. 그러므로 DGEBA외에 DGEBA계의 경화반응을 동시에 연구함으로써 본 경화반응 연구의 신뢰성은 물론 이들 구조가 경화반응에 미치는 영향을 검토할 수 있다.

Fig.7과 8에 DGEBA계와 동일조건하에서 측정된

DGEBA계의 등온 DSC thermogram(Fig. 6)으로부터 얻어진 경화 전환율과 환산반응속도의 관계를 나타내었다. 이들 그림의 경향은 앞에서 검토된 DGEBF계의 경화반응과 비슷한 양상을 보여주나 대

Table 2. Rate Constants for the Curing of Epoxy Resins with DDM

Curing Temp. (°C)	Rate Constant ($\times 10^{-3} \text{min}^{-1}$)	Epoxy Resin	
		DGEBF	DGEBA
110	K ₁	9.4	14.3
	K ₂	197.1	205.5
115	K ₁	15.2	19.3
	K ₂	237.8	241.4
120	K ₁	17.5	24.0
	K ₂	271.5	274.5
125	K ₁	27.5	29.0
	K ₂	341.3	316.0
Activation Energy(E) (Kcal/mole)			
for	K ₁	20.56	14.00
for	K ₂	10.65	9.73
Frequency Factor (Arrhenius constant) (min ⁻¹)			
for	K ₁	5.26×10^8	1.44×10^8
for	K ₂	2.34×10^5	1.43×10^4
Heat of Curing (Kcal/mole)		25.10*	26.02*

*Klute : 26 ± 0.7 Kcal/mole

Sourour : 26 Kcal/mole

Horie : 24.5 ± 0.6 Kcal/mole

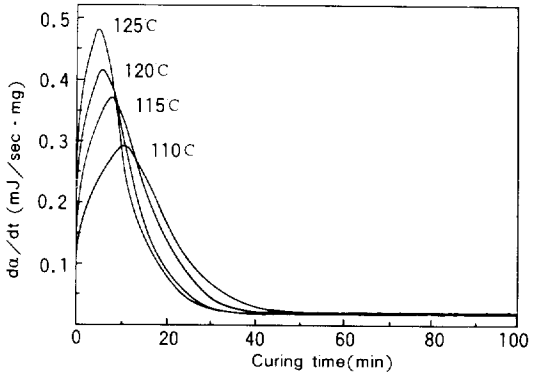


Fig. 6. Typical DSC exotherm curves for isothermal cure of DGEBA with DDM at several isothermal temperatures.

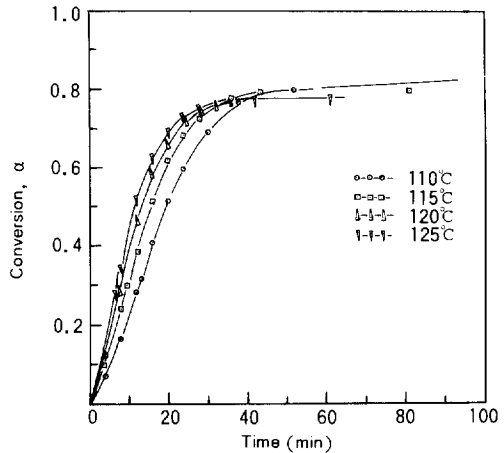


Fig. 7. Extent of reaction as a function of time for DGEBA with DDM at several isothermal temperatures.

Table 3. Conversion Rate at the Peak of Exotherm Curve(α_p), Maximum Reduced Reaction Rate (α_p^*) and Activation Energy(E) from Isothermal Maximum Reaction Rate($\dot{\alpha}_p$) and Final Cure Time(t_c) for the Curing of Epoxy Resin with DDM

T _c (°C)	α_p		α_p^*		$\dot{\alpha}_p$		t _c (min)	
	DGEBF	DGEBA	DGEBF	DGEBA	DGEBF	DGEBA	DGEBF	DGEBA
110	0.303	0.320	0.53	0.55	0.2701	0.2739	88	103
115	0.295	0.297	0.54	0.60	0.3377	0.3458	74	85
120	0.289	0.282	0.55	0.65	0.3891	0.4001	65	72
125	0.283	0.279	0.60	0.70	0.5079	0.4599	53	61
Activation Energy								
(Kcal/mole)	—	—	—	—	11.22	9.89	10.92	10.69

*(da/dt)/(1-α)²의 최대치

체적으로 경화온도가 낮은 쪽에서 경화속도(Fig. 6) 및 경화 전환율(Fig. 7)의 차이가 더욱 크게 나타남을 보여주었다. 또한 전환율 0.55~0.70에서 환산 경화속도(Fig. 8)는 더 급격히 감소하였다. 경화온도가 감소함에 따라 최대 환산경화속도에서의 전환율 증가 현상이 DGEBF계 보다 더욱 뚜렷하게 나타나는 것은 겔화 및 유리질화 현상이 DGEBA계 보다 DGEBF계에서 더 가속화됨을 의미한다.

다시 말하면 점도가 낮은 DGEBF계가 오히려 작은 반응속도를 보이는 것은 경화반응 초기에 경화촉진 역할을 하는 잔존 양성자 공여분자 때문이며 이런 결과는 속도상수 K_1 에 더욱 두드러진 영향을 줄 것이다. 실제로 에폭시 제조과정중에 잔존 미반응물인 phenol, formaldehyde, epichlorohydrin, water 등이 양성자 공여분자로 작용하며 이들의 제거는 점도가 낮아수록 용이하다. 이 그림들로부터 얻어진 속도상수와 Arrhenius plot(Fig. 9)하여 얻어진 동력학적 인자들을 Table 2에, 각특성치를 Table 3에 나타내었다.

Table 2에 나타난 동력학적 인자로부터 잔존 미반응물 및 점도의 영향을 고려하여 보면 초기반응(K_1)의 빈도인자는 점도가 낮은 DGEBF가 3.6×10^3 배 더 크며 이때의 활성화에너지는 잔존불순물(양성자 공

여분자)의 농도가 더 적은 DGEBF계가 6.6Kcal/mole 더 높은 결과를 보여주고 있는 사실로도 설명이 가능하다.

또한 자촉매 경화반응(K_2)의 빈도인자는 경화반응 진행에 따라 점도로 인해 낮은 값을 보여주며, 이들 값이 차이가 별로 없는 것은 초기반응 보다 자촉매 반응이 지배적이기 때문이다. 자촉매 반응의 활성화 에너지도 양성자 공여분자의 촉매효과에 의해 DGEBA와 DGEBF에 대해 각각 4, 10 Kcal/mole정도 낮아졌으며, 자촉매 반응이 지배적이지만 초기 반응의 영향으로 인해 이들 두 계의 활성화에너지 차이는 DGEBF계가 다소 높게 나타났다. 결과적으로 전경화반응에 지배적인 영향을 주는 것은 자촉매반응(K_2)이나 자촉매 반응을 유도하기 위한 초기반응의 활성화에너지는 자촉매 반응보다 월등히 높다는 것을 알 수 있었다. 그러므로 초기반응의 활성화에너지를 낮출 수 있는 연구 등이 동력학적으로 이루어져야 할 것이다.

식(1)을 단순화 시켜 DSC 발열곡선의 특성값을 치환하므로써 동력학적 인자를 검토할 수 있었으며 결과를 Table 3에 정리하였다.

양성자 공여분자를 정제과정을 거쳐 최소화($K_2 \gg K_1$)하면 당량비 반응($B=1$)에서 식(1)은 식(5)

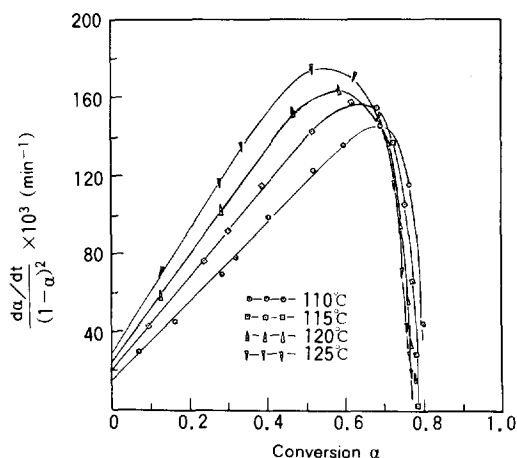


Fig. 8. Reaction rate as a function of extent of reaction for DGEBA with DDM at several isothermal temperatures.

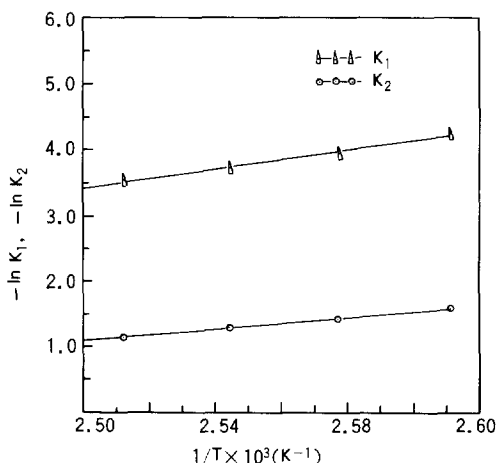


Fig. 9. Arrhenius plot of the kinetic constant K_1 and K_2 for DGEBA with DDM.

와 같이 표기할 수 있다.

$$d\alpha/dt = K_2\alpha(1-\alpha)^2 \quad (5)$$

Fig. 2나 Fig. 6의 $d\alpha/dt$ -time plot에서, $d^2\alpha_p/dt^2=0$ 이므로 (α_p : conversion at the peak of exotherm curve)

$$3\alpha_p^2 - 4\alpha_p + 1 = 0 \quad (6)$$

식(6)에서 α_p 는 온도에 무관한 0.33의 전환율을 갖는데 반하여 실험 결과(Table 3)의 전환율은 온도의존성을 보여준다. 이러한 차이는 경화반응 온도에 따라 측정불가능한 경화열이나 온도의존성을 갖고 있는 반응속도상수, K_1 을 배제하였기 때문으로 생각한다.

그러나 식(5)에 의한 동력학적 인자의 검토는 단순처리가 가능하다는 장점이 있다. 식(5)에서 K_2 를 온도 관계식으로 치환하면 식(7)이 되고 식(5)를 적분하여 K_2 를 온도관계식(Arrhenius eq.)으로 치환하면 식(8)이 된다.

$$d\alpha_p/dt (= \dot{\alpha}_p) = Z \cdot \alpha_p \cdot (1-\alpha_p)^2 \cdot \text{EXP}(-E/RT) \quad (7)$$

$$\int \frac{d\alpha_c}{\alpha_c(1-\alpha_c)^2} = F(\alpha_c) = K_2 t_c$$

$$t_c = 1/Z \cdot F(\alpha_c) \cdot \text{EXP}(E/RT) \quad (8)$$

E 는 활성화에너지, R 은 기체상수, T 는 경화반응 온도, α_c 는 최종 전환율, t_c 는 α_c 에서의 경화반응시간, t_p 는 α_p 에서의 경화반응시간이다.

이들 식에서 $d\alpha_p/dt$, t_c 는 식에서 보는 바와같이 온도의존성을 갖고며 이로부터 얻어진 활성화에너지 (Table 3)는 속도상수로 부터 얻은 활성화에너지와 유사한 결과를 보여주었다. Fig. 10과 11에 이들의 Arrhenius plot을 나타내었다.

잔여경화반응열

3차 반응에 의한 DGEBF, DGEBA계 경화반응연구의 경화전환율(Table 4)은 각 경화온도에 대해 80 % 정도(Fig. 3, 7)에 이르고 있으며 이후 경화속도가 대단히 느려져서(Diffusion $\gg$ Kinetic) 등은 DSC에 의해 측정하기 어려웠다. (일반적으로 유리

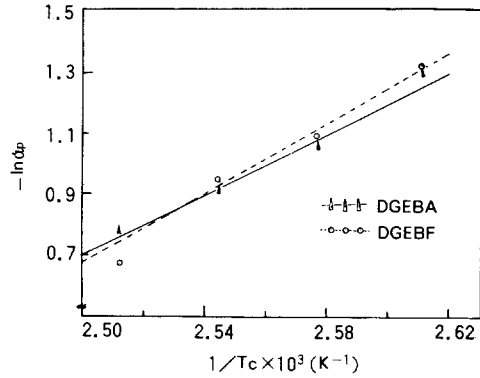


Fig. 10. Arrhenius plot of the maximum isothermal cure rate ($\dot{\alpha}_p$) for epoxy resins with DDM.

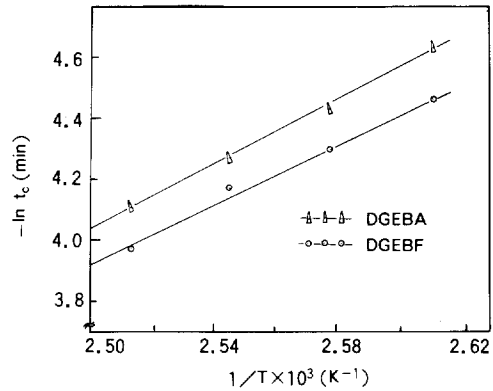


Fig. 11. Arrhenius plot of the final cure time(t_c) for epoxy resins and DDM.

Table 4. Residual Extent of Cure of Epoxy Resins with DDM

T_c (°C)	Residual Extent of Cure	
	DGEBF	DGEBA
125	0.028	0.020
120	0.033	0.023
115	0.053	0.034
110	0.092	0.050
⋮	⋮	⋮
(87)	1.0	
(66)		1.0

질화 상태에서 경화반응 진행은 대단히 어려우며 진행여부는 Tg를 관찰함으로써 확인 가능하다

잔여 경화율(H_R/H_T)은 경화온도에 따라 감소함을 보여주었고 이를 외삽한 결과 에폭시와 아민계의 경화반응이 일어나지 않는 안정온도는 DGEBF와 DGEBA에 대해 각각 87, 66°C 이하가 되어야 함을 알 수 있었다.

결 론

에폭시 수지(DGEBF, DGEBA)와 방향족 디아민계 경화제(DDM)의 경화반응을 동력학적으로 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전경화 반응열은 DGEBF계에 대해 25.10Kcal/mole, DGEBA계에 대해 26.02Kcal/mole이었다.

2. 경화전환율은 경화온도에 따라 증가하며, 최대 경화전환율은 DGEBF 및 DGEBA계 모두 80% 정도로 경화온도에 무관함을 알 수 있었다.

3. Amine-hydrogen 경화반응은 자촉매 반응이며 3차반응모델에 잘 적용됨을 보여주었다.

4. DGEBF와 DGEBA계 속도상수(K_1 또는 K_2)는 경화온도에 따라 증가하였으며 경화온도가 증가할수록 두 계는 유사한 값을 보여주었고 K_2 보다 K_1 에서 더욱 분명함을 알 수 있었다.

5. 전환율 50% 이내에서 동력학적으로 얻은 경화반응속도, 활성화에너지, 빈도인자의 관계(Arrhenius)식은 다음과 같다.

DGEBF계

$$K_1 = 5.26 \times 10^9 \exp(-20.56 \text{ Kcal/mole/RT})$$

$$K_2 = 2.34 \times 10^5 \exp(-10.65 \text{ Kcal/mole/RT})$$

DGEBA계

$$K_1 = 1.44 \times 10^6 \exp(-14.0 \text{ Kcal/mole/RT})$$

$$K_2 = 1.43 \times 10^4 \exp(-9.73 \text{ Kcal/mole/RT})$$

6. DGEBF와 DGEBA계의 겔화(및 유리질화)는 각각 경화전환율 0.60~0.53, 0.70~0.55 범위에서 일어나며 경화온도 증가에 따라 가속화됨을 알 수 있었다.

7. 에폭시기와 아민의 경화반응에 지배적인 반응

은 자촉매 반응이나 자촉매 반응을 가속화 시키는 반응은 초기반응으로 양성자 공여분자의 잔존량 (또는 첨가량)에 의존함을 알 수 있었다.

8. DSC 발열곡선으로 부터 얻어진 최대반응율(a_p), 최대반응속도(da_p/dt), 최종경화시간(t_c)은 경화온도 의존성을 보여주었으며 활성화에너지는 속도상수로 얻은 값과 잘 일치($\pm 1 \text{ Kcal/mole}$ 이내)하였다.

9. 잔여 경화율은 경화온도에 의존하고 저장안정온도는 DGEBF와 DGEBA에 대해 각각 87°C, 66°C 이하임을 알 수 있었다.

본 연구는 한국과학재단의 목적기초 과제 연구비에 의하여 수행되었음을 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. P. B. Kelly, *J. Appl. Polym. Sci.*, **6**, 425 (1962).
2. H. Lee and K. Neville, *Handbook of Epoxy Resins*, McGraw-Hill, New York (1967).
3. R. L. DeHoff, *Corrosion*, **17**, 83 (1961).
4. W. Colletti and L. Rebori, *Insulation*, **11**, 27 (1965).
5. L. J. Backley, 37th Annual conf., *Reinforced Plastics/Composites*, SPI, Session 8-B, P.1(1982).
6. T. Donnellan and D. Roylance, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 821 (1982).
7. 長谷川喜一, 福田明德, 殿谷三郎, 堀内 光, 高分子論文集, **40**, 321 (1983).
8. J. D. B. Smith, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 1385 (1979).
9. I. C. Choy and D. J. Plazek, *J. Polym. Sci., B*, **24**, 1303 (1986).
10. 新保正樹, 越智光一, 長澤孝司, 山本晴一, 材料, **31**, 70 (1982).
11. M. Ochi, M. Okazaki, and M. Shimbo, *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **20**, 689 (1982).
12. J. F. Harrod, *J. Appl. Polym. Sci.*, **6**, 563 (1962).
13. 加倉井敏夫, 野口達雄, 有機合成化學, **18**, 485

- (1960).
14. J. Charlesworth, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **18**, 621 (1980).
15. R. B. Prime, Thermal Characteristics of Polymeric Materials, E. Turi, Ed., Academic Press, New York, 1982, Ch. 5
16. J. B. Enns and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2567 (1983).
17. R. B. Prime and E. Sacher, *Polymer*, **13**, 455 (1972).
18. K. Horie, H. Hiura, M. Sawada, I. Mita, H. Kambe, *J. Polym. Sci., A-1*, **8**, 1357 (1970).
19. S. Sourour, M. R. Kamal, *Thermochimica Acta*, **14**, 41 (1976).
20. 加門 隆, 熱硬化性樹脂, **6**, 94 (1985).
21. 長谷川皓一, 日化協日報, **10**, 29(1975).
22. M. E. Ryan and A. Dutta, *Polymer*, **20**, 203 (1979).
23. I. T. Smith, *Polymer*, **2**, 95 (1961).
24. L. Schechter, J. Wymstra and R. E. Kurkijy, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 94 (1956); *ibid.*, **49**, 1107 (1957).
25. 垣内弘, “新EPOXY樹脂”, 昭晃堂, 東京 (1985).
26. Y. Tanaka and T. F. Mika, “Epoxy Resins Chemistry and Technology”, Marcel Dekker, New York, N. Y. (1973).
27. S. Sourour and M. R. Kamal, *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 480 (1976).
28. M. R. Kamal and S. Sourour, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 59 (1973).
29. C. H. Klute, W. Vcehamann, *J. Appl. Polym. Sci.*, **5**, 186 (1961).
30. A. Dutta and M. E. Ryan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 635 (1979).