

4관능성 에폭시 수지/CTBN-ATPEI block copolymer 블렌드의 경화반응 속도론에 관한 연구

백정욱, 김동현, 김원호*
부산대학교 화학공학과
(whkim@pusan.ac.kr*)

A Study on the cure kinetics of tetra-functional epoxy resin / CTBN-ATPEI block copolymer blends

Jungok Baek, Donghyon Kim, Wonho Kim*
Department of Chemical Engineering, Pusan National University
(whkim@pusan.ac.kr*)

서론

에폭시수지는 대표적인 열경화성 수지로, 그 광범위한 용도에도 불구하고 높은 가교밀도에 기인한 취성(brittleness)을 지니기 때문에, 순간적인 충격에 약하다는 결점을 가지고 있다. 이러한 취약성을 개선하기 위하여 에폭시 수지에 여러 가지의 열가소성 수지강인화제(toughening agent)를 혼합하여 경화시킴으로써 에폭시 수지의 취성을 개선하는 방법이 사용되고 있다. 이는 첨가한 강인화제가 매트릭스 수지 내에 미세한 분산상을 형성해 외부에서 가해지는 충격을 흡수하는 역할을 담당하기 때문이며, 분산상의 모폴로지가 강인성을 결정하는 중요한 인자로 알려져 있다.¹⁻² 에폭시 수지의 강인화제로는 반응성 고무계와 열가소성 수지계로 크게 구분된다. 고무계로는 CTBN(carboxyl-terminated butadiene acrylonitrile)과 ATBN(amine-terminated butadiene acrylonitrile)이 많이 사용되었으며, 이들은 충격강도는 증가시키지만 열적 성질 및 기계적 강도가 떨어지는 결과를 나타내었다.³⁻⁴ 따라서, 최근에는 강인성과 굴곡강도 등이 에폭시수지보다 월등히 우수하고 굴곡탄성율과 유리전이온도(T_g)등은 비슷한 열가소성고분자인 엔지니어링 플라스틱(polysulfone, polyimide 등)을 사용하여, 에폭시 수지 고유의 물성은 유지하면서 강인성을 향상시키는 연구가 활발히 진행 중이다.⁶⁻⁷ 본 연구에서 사용하는 4관능성 에폭시 수지 TGDDM(tetraglycidyl diaminodiphenyl methane) 과 4관능성 경화제인 DDS(diaminodiphenylsulfone)를 사용한 수지는 3차원 구조가 더욱 견고하게 일어나 내열성이 매우 우수한 재료이지만, 내 충격성이 2관능성 에폭시 수지를 사용할 때보다 상당히 감소하게 된다. 따라서, 우수한 내열성과 내충격성을 동시에 확보하기 위해서 본 실험실에서 새로이 합성한 CTBN-ATPEI(amine terminated polyetherimide)(AB type) block copolymer를 강인화제로 사용한 epoxy 블렌드물을 제조하고, 경화반응에 따른 경화거동을 DSC를 이용하여 분석하였다.

실험

에폭시 수지는 LG화학의 4관능성 에폭시 올리고머인 tetraglycidyl-4,4'-diamino diphenyl-methan(TGDDM, LG화학(주)) : LER-430, 점도 14000cps, 밀도 1.17g/cm³, E.E.W=110~130g/eq.)을 사용하였고, 강인화제로는 실험실에서 새로이 합성한 고무-열가소성수지 블록 공중합체인, CTBN-ATPEI(AB type)를 사용하였다. 경화제로는 diamino diphenyl sulfone(DDS), AB공중합체의 용매로는 methylene chloride를 사용하였다. 시편은 다음과 같은 방법으로 제조하였다. 본 블렌드는 TGDDM 함량 대비 PEI 함량을 10, 20, 30 wt%로 변화시켜 용매인 methylene chloride에 녹인 후 혼합하여 제조하였다. 우선, CTBN-ATPEI의 무게를 측정하고, methylene chloride에 녹인 후 상온에서 에폭시수지와 혼합하였다. 진공오븐(120°C)에서 잔류 유기용매, 기포 및 수분을 2일정도 제거하였다. 그 후, 천천히 교반하는 oil bath(120°C)에서 에폭시 수지의 당량비로 측정된 DDS를 천천히 투입하면서 잘 혼합될때까지 mixing한 후 블렌드의 경화특성 실험을 실시하였다.

블렌드물의 경화동력학을 측정하기 위해서 시차주사열량계 (differential scanning calorimeter, DSC) Mettler Toledo DSC 822e를 사용하였다. 160, 175, 190°C의 온도에서 isothermal test (약 3시간 소요)를 실시하여 ΔH_{iso} , 동일 시편을 -50°C로 냉각하여 350°C 까지 측정(승온속도 10°C/min)하여 ΔH_R 를 측정하였다. 총 엔탈피는 $\Delta H_T = \Delta H_{iso} + \Delta H_R$ 로 나타내었고, 최종전화율은 $\alpha = \Delta H_{iso} / \Delta H_T$ 로 나타내었다.

결과 및 고찰

등은 DSC 분석을 통해 경화거동을 분석한 결과, Figure1에서 볼 수 있듯이 경화반응 초기에 급격한 conversion의 증가가 보인 후에 blend의 matrix가 vitrification화 되고, diffusion factor에 영향을 받기 때문에 conversion의 증가속도는 점진적으로 감소됨을 알 수 있다. Figure2에서는 전형적인 autocatalytic mechanism에 따른 curve를 보이는데, 이는 다른 epoxy system에서 볼 수 있듯이 반응초기에 maximum reaction rate를 나타낸다⁸. Table 1에서 CTBN-ATPEI의 함량이 증가함에 따라서, 같은 온도에서 최종 전화율의 감소를 나타낸다. Thermoplastic content의 증가에 따른 최종 전화율의 감소는 blends 내의 epoxy-rich phase와 thermoplastic-rich phase의 partitioning에 의해 설명될 수 있다.⁹ 가능한 또 다른 설명으로는 blends의 분리된 phases 사이에 경화제의 partitioning이 epoxy의 최종 전화율의 감소를 나타낸다고 볼 수 있다. Kinetics parameters는 Smith에 의해 제안된 mechanism을 사용한 Horie et al.의 autocatalytic reaction equation에 diffusion factor를 고려한 식 (1)를 사용하여 구하였다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1-\alpha)^n F(\alpha), \text{ where } F(\alpha) = \frac{1}{1 + \exp[C(\alpha - \alpha_c)]} \quad (1)$$

식 (1)로 실험 data를 non-linear regression한 결과, m은 1.01~1.53의 값을 나타내 CTBN-ATPEI의 함량 증가에 따라 증가하는 경향을 나타 내었다. n은 2.01~3.46의 값을 가지며 온도에 따라 감소하고 CTBN-ATPEI의 함량에 따라 증가하는 양상을 보였다. 경화후반부에 일어나는 유리화와 상분리에 따른 에폭시수지와 경화제의 반응 저해에 기인한것이라 판단된다. Figure 3은 확산지배 인자에 의한 계산값과 실험 data를 비교하였다. 경화반응 후반부에, 에폭시 수지의 유리화에 기인하여, 확산인자가 지배 요소라는 것을 확인 할 수 있었다.

Table1. Heats of reaction of neat epoxy and blends of epoxy with various AB contents

	Temperature (°C)	ΔH_{iso} (kJ/mol K)	ΔH_R (kJ/mol K)	ΔH_T (kJ/mol K)	α_f
neat	160	397.62	179.54	577.16	0.6889
	175	370.28	118.57	488.85	0.7574
	190	394.43	75.62	470.05	0.8391
AB 10wt%	160	330.32	169.13	499.45	0.6614
	175	346.43	113.03	459.46	0.7413
	190	382.93	69.39	452.29	0.8466
AB 20wt%	160	306.7	163.87	470.57	0.6517
	175	375.96	131.17	507.13	0.7413
	190	384.20	77.27	467.47	0.8326
AB 30wt%	160	265.60	149.27	414.87	0.6402
	175	296.41	108.24	404.65	0.7325
	190	315.00	72.24	387.24	0.8134

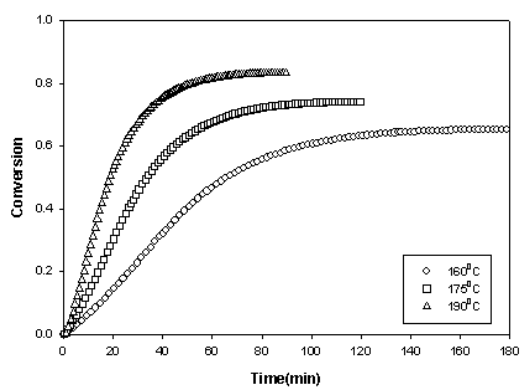


Figure 1. plot of the conversion versus time of epoxy / DDS / AB 20wt% system

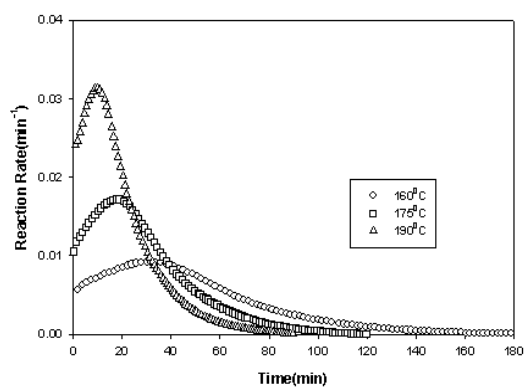


Figure 2. plot of the reaction rate versus time of epoxy / DDS / AB 20wt% system

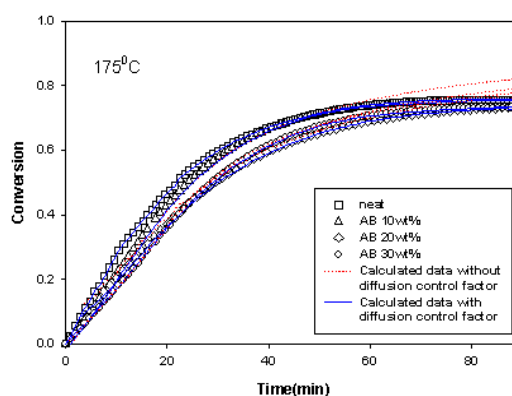


Figure 3. Diffusion control of the epoxy blend system on the conversion

결론

등은 DSC 분석을 실시한 결과, TGDDM/CTBN-ATPEI blends의 전 조성에서 autocatalytic mechanism의 양상을 나타내었다. 또한 CTBN-ATPEI의 존재는 에폭시 수지경화반응에 영향을 주어 함량이 증가함에 따라 최종전화율은 감소하는 경향이 관찰되었다. Autocatalytic kinetics model 과 확산 지배 모델을 이용하여 반응속도 상수 및 반응차수를 구한 결과 m은 에폭시와 DDS의 경화반응에 해당하는 1.0보다 약간 큰 값을 나타내었으며, n은 2.01~3.46 의 값을 나타내었다. 활성화 에너지 E_{a1} 의 값은 88.2 ~ 101.1kJ/mol, E_{a2} 의 값은 62.9~67.7kJ/mol의 값을 나타내었으며 CTBN-ATPEI의 함량에 따라 증가하는 경향나타내어 CTBN-ATPEI의 존재가 전체 경화반응을 저해한다는 것을 확인할 수 있었다. .

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(과제번호 : R05-2003-000-10513-0) 지원과 2004년도 두뇌한국21사업에 의해 지원되었음

참고문헌

1. J. Delmone, J. T. Hoggatt, and C. A. May, in Epoxy Resins(C. A. May, Ed), Marcel Dekker, New York, 1998, Chap. 10.
2. S. Montarnal, J-P. Pascault, and H. Sautereau, Ibid, Chap. 8.
3. D. A. Shimp, F. A. Hudock, and W. S. Boho, 18th International SAMPE Technical Conference, 18, 851(1986).
4. H. D. Stenzenberger, P. Konig, M Herzog, W. Romer, S. Pierce, and M. Canning, 32nd Internatonal SAMPE Symposium, 32, 44(1987).
5. R. S. Bauer, Proceedings of 34th International SMAPE Symposium, March 7-11, 889(1989)
6. S. G. Chu, H. Jabloner, and T. T. Nguyen, U. S. Patent 4962161(1990).
7. V. Alstadt, D. Gerth, H. G. recker, and M. Stangle, ACS Polym., Prep.,33, 400(1992)
8. L. Barral, J. Cano, J. Lopez, I. Lopez-Bueno, P. Noguera, M. J. Abad, and C. Ramirez, Polymer **41**, 2657(2000)
9. R. J. Varley, J. H. Hodgkin, D. G Hawthorne, G. P. Simon, and D. McCulloch, Polymer **41**, 3425(2000)