

4관능성 에폭시/생분해성 MAP 블렌드의 열적 특성 및 유변학적 특성에 관한 연구

신유식, 박수진, 김학용*, 박병기*

한국화학연구원 화학소재연구부, *전북대학교 섬유공학과

Studies on Cure Behavior and Rheological Properties of Tetrafunctional Epoxy/Biodegradable MAP Blends

Yu-Shik Shin, Soo-Jin Park, Hak-Yong Kim*, and Pyong-Ki Pak*

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,
*Department of Textile Engineering, Chonbuk National University, Chonju, Korea

1. 서 론

에폭시 수지는 그 관능기 및 경화제의 종류가 다양해 여러 가지 물성을 제공할 수 있으며, 접착력, 기계적 물성, 내화학성이 좋고 경화시 수축변형이 적으며 경화반응시 부산물이 생성되지 않는 장점이 있어 접착제 및 고분자 복합재료의 매트릭스로서 중요하게 사용되어 왔다[1]. 그러나 4관능성 수지는 높은 가교밀도로 인하여 충격에 깨지기 쉬운[2], 취성을 개선하기 위해서 충격강도를 증가시킬 수 있는 고무 등과 같은 강인화제를 혼합하여 경화시키는 방법이 사용되기도 한다. 한편, 생분해성 고분자가 우리의 생활과 직접적인 연관이 되며, 경제적이고 가공특성이 우수한 장점을 가지고 있는 생분해성 고분자로 사용영역이 넓어지고 있다[3]. 또한 구조상 내열특성 및 기계적 특성이 일반 고분자에 비하여 떨어지지만 생분해성과 우수한 물성을 동시에 갖는 생분해성 고분자의 제조를 위해 용융블렌딩과 공중합에 의한 새로운 생분해성 고분자에 대한 연구가 활발하게 진행되어지고 있다. 본 연구에서는 4관능성 에폭시 수지와 개질된 지방족 폴리에스테르의 용융블렌딩하고 DDM 경화제를 도입하여, 혼합조성비에 따라서 DSC에 의한 열분석으로 경화동력학[4]에 대하여 조사하고 레오미터를 통해서 유변학적 특성을 알아보고자 한다.

2. 실험

2.1 재료

4관능성 에폭시 수지 (4EP)는 LG화학의 LER 430 (점도 8,000~14,000 cps, E.E.W=110~130 g/eq)와 선경에서 공급받은 modified aliphatic polyester (MAP)를 사용하였고, 경화제로는 일본 동경화학 제품인 4,4'-DDM (융점=89~91℃, 활성 수소당량=49.5)을 사용하였다.

2.2 시료 제조

3EP와 경화제 (DDM)를 당량비율 1:1로 혼합하여 사용하였으며, 4EP와 MAP 비율을 100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 그리고 60:40 wt.% 까지 변화시켰다. 먼저 MAP를 dichloromethane (DCM)에 완전히 녹인 후 밀봉하여 70°C의 온도에서 4EP와 경화제를 혼합하였다. 제조된 혼합물은 80°C에서 진공펌프에서 탈기시켜 잔류용매를 충분히 제거하였고, 용매가 완전히 제거된 시료를 얻어 분석에 사용하였다.

2.3 분석

4EP/MAP/DDM 혼합물의 경화반응속도는 시차주사 열량계 (differential scanning calorimeter, DSC) Perkin Elmer DSC-6을 사용하였으며, 동적 DSC 실험의 승온 속도는 조성별 블렌드 시스템의 영향에 대해 알아보기 위하여 2, 5, 10 그리고 20°C/min의 속도로 실험하였다. 등온 DSC는 100, 115, 그리고 130°C에서의 전화량 (α)과 전환속도 ($d\alpha/dt$)를 측정하였고, 유변학적 특성으로는 저장탄성율 (G')과 손실탄성율 (G'') 그리고 damping factor ($\tan \delta$)로 이들을 구하기 위하여 가교활성화 에너지를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 열적 거동

Figure 1는 4EP/MAP 혼합물의 각 조성별 동적 DSC를 나타내었다. 본 그림에서 처럼 DDM에 의한 발열 피크가 150°C 이상에서 나타났으며 MAP의 양이 많아질수록 발열피크가 오른쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있는데 4EP/MAP의 10 wt.%인 경우, 발열피크의 이동이 가장 크고, MAP의 양이 증가할수록 큰 변화는 보이지 않았다. MAP가 효과적으로 혼합되어 경화를 지연시키는 것으로 사료되지만, 큰 변화는 나타나지 않았다.

3.2 동적 DSC를 이용한 경화 속도론

본 연구에서는 동적 DSC의 실험에서 얻은 반응 속도 데이터를 Arrhenius 식을 기초로 하여 Kissinger[5]가 제안한 방법인 $\ln[\phi/T_m^2] = \ln[AR/E_a] - E_a/R \cdot 1/T_m$ 으로 나타내었고, 각 승온 속도에 따른 최대 발열 온도를 구한 후 Kissinger가 제안한 식을 적용하여 $\ln[\phi/T_m^2]$ vs. $1/T_m$ 의 관계를 그래프로 나타내었고, 그 기울기를 구하여 경화활성화 에너지를 구하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

3.3 등온 DSC 열분석법에 의한 경화 거동

경화 반응속도는 열 생성 속도 dH/dt 와 직접적으로 비례하는데 시간 t 에서의 반응 속도는 $d\alpha/dt = (dH/dt)/\Delta H_R$, 전화량은 $\alpha = \Delta H_t/\Delta H_R$ 로 나타내고, 등온 발열량과 잔여량의 합이 같은 반응에서의 동적 발열량보다 작기 때문에 전체 잔여열 ΔH_R 을 동적 DSC 분석에 의해 구한 발열량으로 하여 반응속도와 전화량을 구하였다.

3.3 유변학적 특성

Figure 2에 120°C 온도하에서 4EP/MAP 혼합물의 90:10의 조성비에 따른 G' , G'' damping factor ($\tan \delta$)에 대한 결과를 나타내었고, 이러한 결과를 이용한 가교활성화 에너지는 $\ln t_c = E_a/RT + C$ 식으로 나타내었으며, gel time과 경화 온도 그래프의 기울기를 이용하여 구하였다. 10 wt.%에서 4EP의 가교 결합이 MAP의 첨가로 인하여 지연되어 가교활성화 에너지가 증가하고, 점차 MAP의 양의 증가함에 따라 4EP에 MAP가 혼화가 잘 되어 경화되어지므로 가교 활성화 에너지가 10 wt.% 이상에는 가교활성화 에너지가 감소하는 것으로 사료된다.

4. 결론

승온 DSC에서의 경화활성화 에너지 (E_a)는 10 wt.%에서 가장 좋았으며, 등온 DSC에서의 전환속도는 10 wt.%에서 가장 느린 반응속도와 긴 반응 시간을 나타내었으며, 유변학적 특성에서도 역시 겔 타임이 10 wt.%에서 가장 지연되었으며 가교활성화 에너지가 증가하였다.

5. 참고문헌

- 1). P. Musto, L. Mascia, G. Ragosta, G. Scarinzi, and P. Villano, *Polymer*, **41**, 565(1992).
- 2). B. Ellis B(Ed.), *Chemistry and Technology of Epoxy Resins* Glasgow:Blackie Academic and Professional, 1993.
- 3). C. V. Benedict, W. J. Cook, P. Jarrett, J. A. Cameron, S. J. Juang, and J. P. Bell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 327(1983).
- 4). S. J. Park, T. J. Kim, and J. R. Lee, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **38**, 2114(2000).
- 5). H. E. Kissinger, *Anal Chem.*, **29**, 1702(1957).

Table 1. Cure Activation Energies (E_a) of 4EP/MAP Blend System.

compositions [4EP : MAP]	kinetic factor	heating rate [$^{\circ}\text{C}/\text{min}$]				E_a [kJ/mol]
		2	5	10	20	
[100 : 0]	$1/T_m$	2.53	2.42	2.28	2.21	50
	$\ln[\Phi / T_m^2]$	-11.27	-10.44	-9.86	-9.23	
[90 : 10]	$1/T_m$	2.51	2.39	2.24	2.21	52
	$\ln[\Phi / T_m^2]$	-11.28	-10.46	-9.90	-9.24	
[80 : 20]	$1/T_m$	2.50	2.36	2.23	2.17	51
	$\ln[\Phi / T_m^2]$	-11.29	-10.90	-9.91	-9.27	
[70 : 30]	$1/T_m$	2.47	2.34	2.20	2.16	50
	$\ln[\Phi / T_m^2]$	-11.31	-10.51	-9.94	-9.28	
[60 : 40]	$1/T_m$	2.46	2.32	2.18	2.15	49
	$\ln[\Phi / T_m^2]$	-11.32	-10.52	-9.95	-9.29	

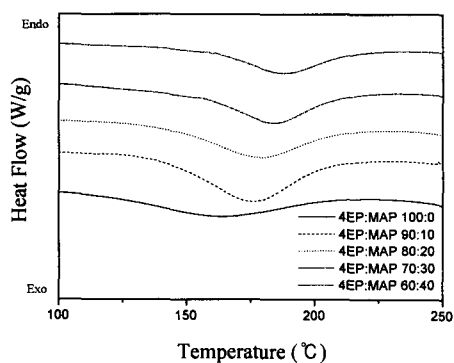


Figure 1. Dynamic DSC thermograms for different 4EP/MAP compositions ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

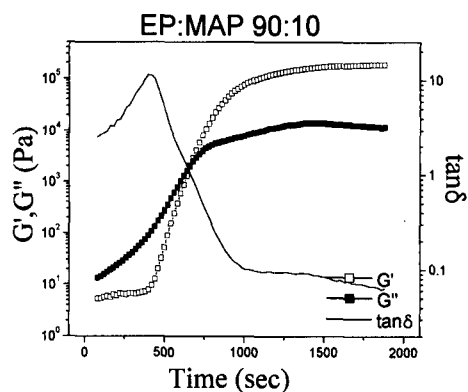


Figure 2. Plots of G' , G'' and $\tan \delta$ at 120°C for 4EP/MAP; 90:10