

## Kissinger Equation과 Fractional Life법에 의한 DGEBA/MDA/MN계와 DGEBA/MDA/MN/HQ계의 경화반응 속도론

이재영 · 심미자\* · 김상욱

서울시립대학교 화학공학과

\*서울시립대학교 생명과학과

(1994년 5월 20일 접수, 1994년 6월 22일 채택)

### Cure Kinetics of DGEBA/MDA/MN and DGEBA/MDA/MN/HQ Systems by Kissinger Equation and Fractional Life Method

Jae-Young Lee, Mi-Ja Shim\*, and Sang-Wook Kim

Dept. of Chem. Eng., Seoul City Univ., Seoul 130-743, Korea

\*Dept. of Life Sci., Seoul City Univ., Seoul 130-743, Korea

(Received May 20, 1994, Accepted June 22, 1994)

**요약**: DGEBA/MDA/MN계와 이 계에 촉매로서 hydroquinone(HQ)를 첨가한 계의 경화반응 속도론을 Fractional life법 및 Kissinger equation에 의해 연구함으로써 HQ가 경화반응 속도에 미치는 영향을 연구하였다. 경화반응 온도가 증가함에 따라 반응속도는 증가하였고, 반응차수는 약간의 변화가 있을 뿐 경화온도에 따른 경향성은 없었다. 촉매로 HQ를 첨가한 계가 첨가하지 않은 계보다 반응속도는 크게 증가하였고, 활성화 에너지는 13% 감소하였다. 이는 HQ의 히드록실기가 에폭사이드기, 아민기와 반응하여 전이상태를 형성함으로써 에폭사이드 고리를 쉽고 빠르게 개환시켜 주기 때문이다.

**Abstract**: Cure kinetics of DGEBA/MDA/MN system with and without HQ were studied by Fractional life method and Kissinger equation. And the effect of HQ as a catalyst was studied. As cure temperature increased, the reaction rate increased and reaction order was almost constant. The activation energy of the system with HQ was lower about 13% and the reaction rate was higher than that of the system without HQ. It was because hydroxyl group of HQ formed a transition state with epoxide group and amine group and opened the epoxide ring easily and rapidly.

### 1. 서론

에폭시 수지의 경화반응 속도론을 연구하는 방법으로는 DSC나 DTA와 같은 열분석기를 이용하는 열분석법[1~4], 작용기 특성피크의 증감을 비교하는 FT-IR법[5, 6] 및 작용기의 화학적정법[7] 등이 있다. DSC를 이용하는 방법은 등온적 진행과 승온적 진행 방법으로 분류된다. 본 실험에서는 등온적 진행

방법으로 Fractional life법[4]을 이용하였고, 승온적 진행 방법으로 Kissinger equation[1, 8]을 이용하였다.

Fractional life법은 반응 전 과정에서 발생하는 총 열량과 임의의 시간  $t$ 까지 발생한 열량의 비로부터 전환율을 계산하여 반응차수를 구할 수 있다. Fractional life식은

$$\log(t_a) = \log \frac{\alpha^{1-n} - 1}{(n-1)K(A)_t^{n-1}} - (n-1) \log \frac{(A)_0}{(A)_t}$$

이고,  $t_{\alpha}$ 는 fractional life,  $n$ 은 반응차수,  $k$ 는 속도상수,  $(A)_0/(A)_r$ 는 미반응 분율을 나타낸다. 에폭시 수지의 경화반응은 반응 초기에는 chemical control의 영향을 받다가 3차원 망상구조가 형성되면서 diffusivity control의 영향을 받게 되기 때문에 초기 반응속도와 전체 평균 반응속도 사이에는 차이가 있게 된다. 그러므로 이식을 사용하여 fractional life값에 따른 경화반응 속도론의 변화를 알 수 있으며,  $\alpha$ 값이 0.5인 경우를 특히 half life법이라 부른다. 본 연구에서는  $\alpha$ 값이 0.6인 경우에 대해 조사하였다.

Kissinger equation은 승온속도와 발열피크온도와 관계로부터 활성화 에너지와 pre-exponential factor값을 구할 수 있다. 이 식은

$$-\ln(q/T_p^2) = Ea/RT_p - \ln(AR/Ea)$$

이고, 여기에서  $q$ 는 승온속도(K/min),  $T_p$ 는 피크온도(K),  $Ea$ 는 활성화 에너지(cal/mol),  $R$ 은 기체상수이고  $A$ 는 pre-exponential factor값을 나타낸다.

본 연구는 반응속도론을 고찰함으로써 목적에 부합되는 물리적, 기계적, 열적 성질을 갖는 system을 개발하고자 한다.

## 2. 실험

본 연구에 사용한 에폭시 수지는 에폭사이드기를 2개 갖는 DGEBA(diglycidyl ether of bisphenol A)로 Shell사의 Epon 828 이고, 점도는 11,000 ~ 14,000cps(25°C), 당량과 분자량은 각각 188과 385이다. 경화제로는 MDA(4, 4'-methylene dianiline)을 사용하였으며 DGEBA와의 양론비는 26phr이며, 본 연구에서는 에폭사이드기의 완전한 전환을 위해 MDA를 30phr로 과량 첨가하였다. 반응성 첨가제로는 MN(malononitrile)을 사용하였으며, 이들 두 시료는 Fluka Chemie AG사의 제품이다. 촉매는 Hayashi Pure Chemical Ind. Ltd.의 HQ(hydroquinone)를 사용하였다.

등온적 실험방법은 DGEBA에 MDA 30phr과 MN 5phr을 혼합한 계와 이 계에 HQ를 5phr 혼합한 계를 제조한 후, 알루미늄 용기에 2~3mg을 평량하여 담고 85, 95, 105, 120, 130, 150에서 정해진 시간 동안 경화시킨 후 더 이상의 경화반응 진행을 막기 위해 -3°C에서 급냉시켰다. 이를 30°C부터 350°C까지 20°C/min의 승온속도로 DSC를 측정하여 잔류발

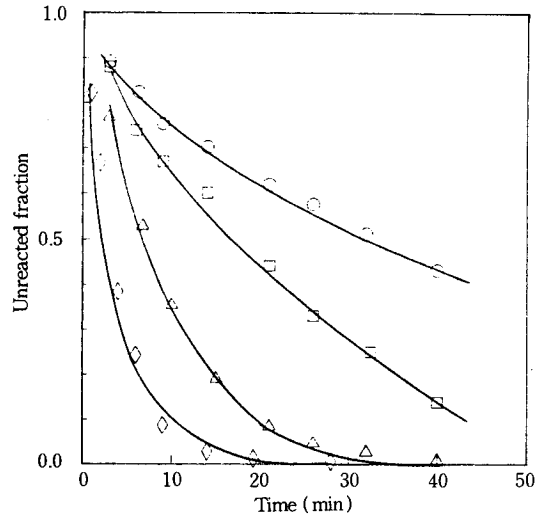


Fig. 1. Isothermal curing curves for DGEBA/MDA/MN system.

(○) 85°C (□) 105°C (△) 120°C (◇) 150°C

열량을 구하였다. 총 발열량과 시간  $t$ 에서의 잔류발열량의 비로부터 미반응 분율과 시간과의 관계를 구하였다.

승온적 실험방법은 등온적 실험에서와 동일한 시료를 3mg을 정확히 평량한 후 알루미늄 용기에 담아 DSC에 넣는다. 질소가스의 유속을 40ml/min으로 유지하고 승온속도를 10, 20, 30, 40°C/min으로 30°C부터 350°C까지 DSC를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1에는 DGEBA/MDA/MN계의 미반응 분율과 시간의 관계를 나타내었다. 경화온도가 높을수록 반응속도가 빨라지는 것을 알 수 있으며, 일정한 전환율까지 이르는 시간과 반응속도는 반비례 하기 때문에 경화온도에 따른 상대적인 반응속도를 비교할 수 있다. 전환율이 60%가 될 때까지의 반응속도는 85°C에 비해 105°C는 1.6배, 120°C는 5.0배, 그리고 150°C는 12.4배 증가하였다. 또한, 반응 초기에는 경화속도 증가율이 커지다가 70~80% 정도 전환이 이루어졌을 때 점차 작아지는 것을 볼 수 있다. 이는 반응 초기에는 반응물들의 분자량이 작아 관능기들의 확산운동이 자유롭기 때문에 반응속도는 chemical control[9, 10]의 영향을 받게 되며, 에폭시계의 경



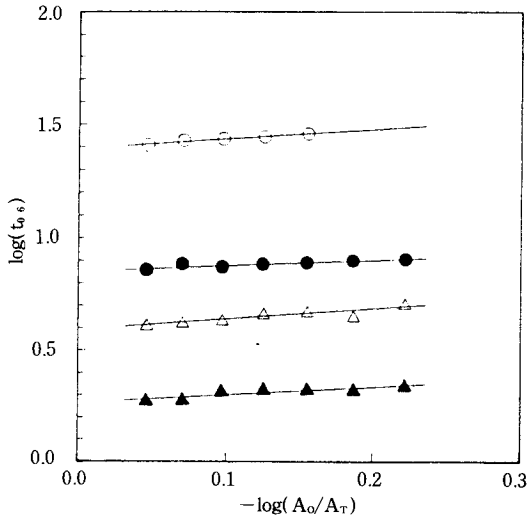


Fig. 4. Computation of reaction orders for DGEBA/MDA/MN system with and without HQ by Fractional life equation.

(○) MN (●) MN/HQ at 85°C (△) MN (▲) MN/HQ at 120°C

Table 1. Reaction Orders for the DGEBA/MDA/MN System with and without HQ at Various Cure Temperatures

Temp. (°C)	System	
	DGEBA/MDA/MN	DGEBA/MDA/MN/HQ
85	1.43	1.26
95	1.48	1.33
105	1.36	1.29
120	1.47	1.26
130	1.50	1.28
150	1.56	1.35

응, 2차 아민-에폭사이드기 반응 및 에폭사이드기-히드록시기 반응 등이 주로 일어나며, 이들 반응 외에도 아민기-나이트릴기 반응, 히드록시기-나이트릴기 반응[14] 등이 서로 복잡하게 동시에 일어나기 때문에 경화온도의 변화로 각 반응에 미치는 영향이 달라지며, 이로 인해 전체 반응에 미치는 영향이 달라지기 때문에 반응차수가 변하는 것으로 여겨진다.

Fig. 5는 승온속도에 따른 DGEBA/MDA/MN 계의 DSC 결과이다. 일반적으로 에폭시 수지의 경화반응은 영하의 저온에서도 경화반응이 진행되나, 그 진행속도가 너무 느려 짧은 시간 동안에 반응하는 양을

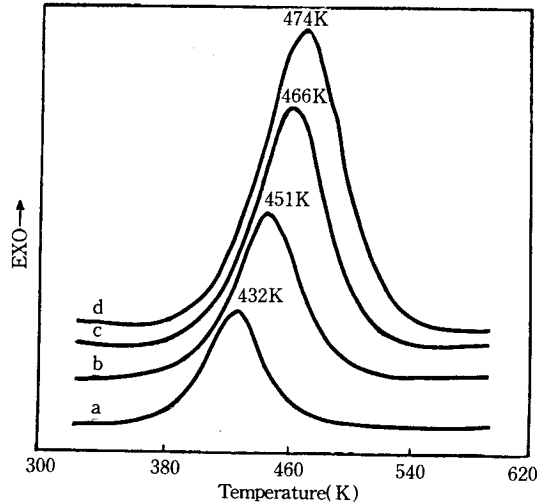


Fig. 5. DSC scans for DGEBA/MDA/MN system with different heating rates: (a) 10°C/min (b) 20°C/min (c) 30°C/min (d) 40°C/min.

감지하기는 어렵다. 따라서 본 연구에서는 발열곡선이 나타나는 점을 경화반응이 시작되는 온도로 보았으며, 그림에서 보듯이 MDA의 용점에 근접한 353K 정도에서부터 발열곡선이 나타나는 것으로 보아 353K에서부터 경화반응이 진행되는 것을 알 수 있다.

그리고 승온속도가 증가함에 따라 발열피크 온도가 증가하는 것을 알 수 있다. 에폭시 수지의 경화반응에서 초기의 발열반응은 다른 반응들에 비해 상대적으로 속도가 빠른 1차 아민-에폭사이드기의 반응에 의한 것이며, 반응이 진행됨에 따라 2차 아민-에폭사이드기의 반응이 연속적으로 일어난다. 따라서 승온속도가 증가하면 같은 시간 동안에 반응하는 에폭사이드기의 양이 많아짐으로써 발열량이 증가하기 때문에 발열피크의 온도가 증가한다.

Fig. 6에 DGEBA/MDA/MN 계에 촉매로서 HQ를 첨가한 계의 DSC 결과를 나타내었다. HQ가 첨가됨으로써 HQ를 첨가하지 않은 계보다 반응시작온도는 25°C 정도, 발열피크에서의 온도는 35°C 정도 낮아졌음을 알 수 있다. 이처럼 HQ가 첨가됨으로써 경화반응 시작온도가 낮아진 것은 반응초기 발열량의 대부분을 차지하는 1차아민과 에폭사이드기의 반응이 HQ의 히드록시기에 의해 촉진되기 때문이다. 그러나 온도가 증가함에 따라 아민기가 소모되고 443K 정도의 고온에서는 에테르 가교결합 반응이 일어난다

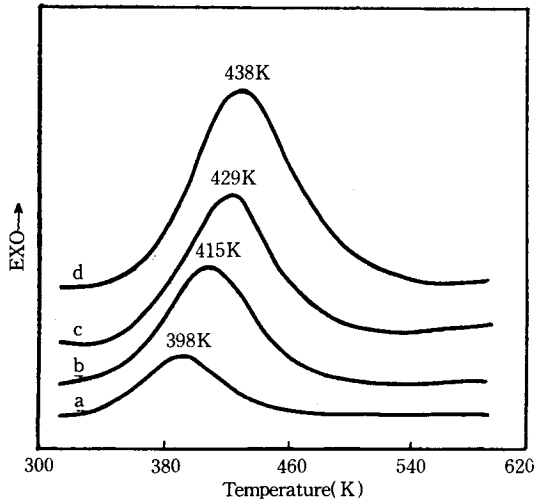


Fig. 6. DSC scans for DGEBA/MDA/MN/HQ system with different heating rates: (a) 10°C/min (b) 20°C/min (c) 30°C/min (d) 40°C/min

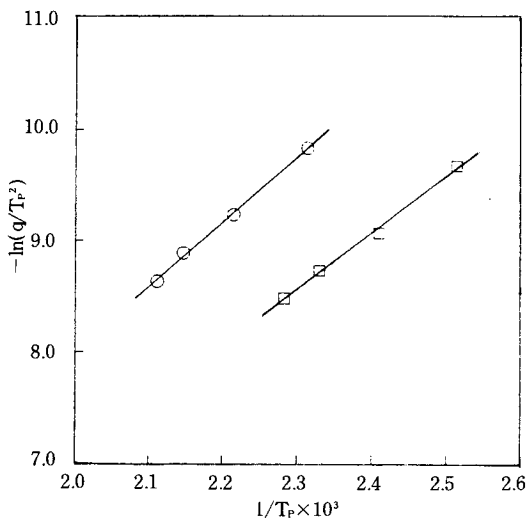


Fig. 7. Plots of  $-\ln(q/T_p^2)$  vs.  $1/T_p \times 10^3$  by Kissinger equation for DGEBA/MDA/MN(○) and DGEBA/MDA/MN/HQ(□) systems.

것으로 알려져 있다. 이 반응은 비촉매 반응이므로 HQ에 의해 영향을 받지 않는다. 따라서 Fig. 5와 Fig. 6에서 보듯이 반응이 끝나는 부분의 온도는 거의 비슷함을 알 수 있다.

Fig. 5와 Fig. 6으로부터 Kissinger equation을 이

용하여 활성화 에너지와 pre-exponential factor값을 구하기 위해 Fig. 7을 도시하였다. HQ가 첨가된 계의 활성화 에너지는 10.1kcal/mol이고, 이 값은 HQ가 첨가되지 않은 계의 11.6kcal/mol보다 13% 정도 감소한 값을 보이고 있다. pre-exponential factor값은 HQ가 첨가된 계가  $2.05 \times 10^3 \text{sec}^{-1}$ , 첨가되지 않은 계가  $2.90 \times 10^3 \text{sec}^{-1}$ 이었다. 이상과 같이 HQ가 첨가됨으로써 반응시작 온도가 낮아지고 활성화 에너지가 감소한 것으로부터 Fig. 3에서의 반응속도 증가 이유를 확인할 수 있으며, Chapman과 Parker 등이 제안한 반응 메카니즘으로 설명할 수 있다.

#### 4. 결 론

DGEBA/MDA/MN계에 히드록시기를 가지는 HQ가 첨가됨으로써 반응시작 온도가 25°C 정도 낮아지고, 활성화 에너지가 13% 정도 감소하였으며, 반응속도가 2.5~3.2배 정도 증가하였다. 이로부터 히드록시기가 촉매로 작용하여 에폭사이드기 및 아민기와 결합하여 에폭사이드 고리를 쉽고 빠르게 개환시켜 줌을 알 수 있었다.

DGEBA/MDA/MN의 반응차수는 1.36~1.56이고, DGEBA/MDA/MN/HQ계의 반응차수는 1.26~1.35이었으며, 온도에 따른 경향성은 없었다.

#### 감 사

본 연구는 선경그룹의 연구지원에 의해 수행되었기에 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. R. B. Prime, "Thermal Characterization of Polymeric Materials", E. A. Turi, Academic Press, New York, (1982)
2. J. V. Duffy, E. Hui and B. Hartmann, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 2959 (1987).
3. M. R. Keenan, *Ibid.*, **33**, 1725 (1987).
4. S. N. Lee and W. B. Yuo, *Polym. Eng. and Sci.*, **27**, 1317 (1987).
5. A. Sabra, J. P. Pascault, and G. Seytre, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 5147 (1986).
6. E. T. Mones and R. T. Morgan, *Polym. Mater.*

- Sci., Eng.*, **51**, 430 (1986).
7. Y. Tanaka and H. Kakiuch, *J. Macromol. Chem.*, **1**, 307 (1966).
  8. S. W. Cho, M. J. Shim and S. W. Kim, *J. Korean Mater. Res.*, **2**, 257 (1992).
  9. C. S. Chern and G. W. Poehlein, *Polym. Eng. and Sci.*, **27**, 788 (1987).
  10. C. C. Riccardi, H. E. Adabbo, and R. J. J. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2481 (1984).
  11. K. Horie, H. Hiura, M. Sawada, I. Mita, and H. Kambe, *J. Polym. Sci.*, A-1, **8**, 1357 (1970).
  12. M. A. Golub, N. R. Lerner, and M. S. Hsu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 5215 (1986).
  13. N. B. Chapmann and R. E. Parker, *J. Chem. Sci.*, **2**, 1925 (1959).
  14. S. W. Cho, M. J. Shim, and S. W. Kim, "Computer Aided Innovation of New Materials II", North-Holland Part 2, 1439 (1993).