

첨가제 농도가 EPOXY CURE KINETICS에 미치는 영향

김재홍(학), 오명숙(정), 박내정(정)
홍익대학교 공과대학 화학공학과

Effect of Additive Concentrations on Epoxy Cure Kinetics

Jae Hong Kim, MyongSook Oh and Nae Joung Park
Darpartment of Chemical Engineering, Hongik University

서론

많은 분야에 응용되고 있는 epoxy resin은 대부분 각종 첨가제를 혼합하여 사용하고 있다. 이들 첨가제(accelerator, filler, coupling agent, modifier, etc)의 함유량은 Epoxy 수지의 특성에 큰 영향을 미친다. 따라서 여러 epoxy resin system의 cure kinetics를 조사하는 것은 첨가제의 혼합에 따른 경화 거동을 이해하고 경화된 수지의 구조와 특성을 이해하므로써 제품의 품질을 개선하는데 유용하다.

열경화성 system인 epoxy resin의 경화 반응 측정은 열분석 방법을 사용하여 측정하는데 본 연구에서는 열분석 방법중 dynamic differential scanning calorimeter (DSC) technique에 의해 촉매, 충전제등의 농도가 경화 반응에 미치는 kinetic parameter을 통하여 측정하였다. Epoxy 수지의 경화반응에 대한 kinetic 연구는 기본적인 속도 법칙에 의해 설명할 수 있다:

$$\frac{dx}{dt} = A(1-x)^n e^{-E/RT} \tag{1}$$

DSC 실험에서 Sample의 온도는 일정한 속도로 승온되는 실린더 내에 있으므로 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$T = T_0 + \varnothing t \tag{2}$$

여기서 T_0 은 초기 온도, \varnothing 은 승온속도, t 은 시간이다. 승온과정에서 반응 속도 dx/dt 은 최대값까지 올라갈 것이고, 이때의 온도를 $T = T_m$ 라하면

$\frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dt} \right) = 0$ 에서 다음의 식을 구할 수 있다.

$$\frac{E\varnothing}{RT_m^2} = An(1-x)_m^{n-1} e^{-E/RT_m} \tag{3}$$

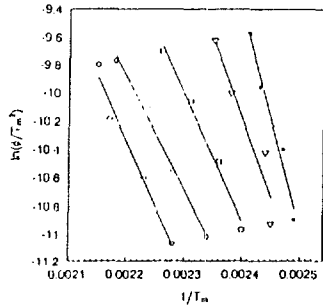


Figure 1. Effect of accelerator con. : 0.25 phr (○), 0.5 phr (◇), 1.0 phr (□) 2.0 phr (▽), 3.0 phr (●)

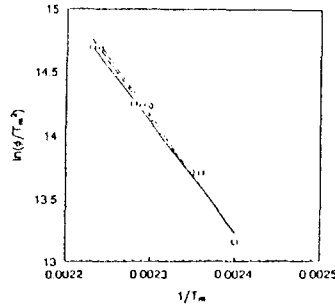


Figure 2. Effect of filler con.: 60 phr (○), 70 phr (◇), 80 phr (□)

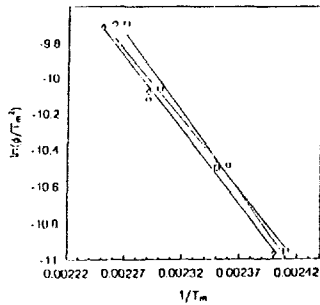


Figure 3. Effect of CA con. : 0.5 phr (○), 1.0 phr (◇), 1.5 phr (□)

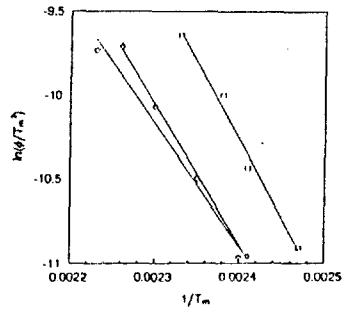


Figure 4. Effect of modifier con : 1.0 phr (○), 2.0 phr (◇), 3.0 phr (□)

결론

Base resin에 대해 accelerator(TPP)을 첨가할 때 0.25 phr인 비율로 혼합한 것을 제외하면 활성화 에너지는 농도가 높을 수록 증가하는 경향을 나타내었다. 그리고 Filler와 coupling agent 그리고 modifier의 함유량에 따라서 활성화 에너지 E는 상승 또는 감소하는 경향을 보였다. 즉, 첫번째 경우는 함유량과 활성화 에너지와 속도 상수는 반비례한 결과를 나타냈고 두번째 경우의 함유량 변화는 활성화 에너지 E 값은 비례하였다. 그리고 TPP, filler, CA, modifier 모두를 첨가한 경우도 활성화 에너지가 농도에 비례하는 경향을 보였다.

참고 문헌

1. C. A. May, *Epoxy Resins-Chemistry and Technology*, 2nd Ed. Marcel Dekker, Inc. New York, 1988.
2. J. Urbansky et al, *Handbook of Analysis of Synthetic Polymers and Plastics*, John Wiley & Sons Inc., 1977.

켜 coupling agent을 0.5, 1.0, 1.5 phr인 비율로 혼합하였고 마지막으로 accelerator (1.0 phr), filler (70 phr)와 coupling agent(1.0 phr)을 고정시킨 resin에 modifier을 1.0, 2.0, 3.0 phr인 비율로 혼합하여 kinetic parameter 측정에 사용하였다.

모든 열적 그리고 kinetic data는 Rigaku Denki Co., Ltd.의 differential scanning calorimetry(DSC unit : PTC-10A)를 사용하였고 질소를 50ml/min으로 공급하여 장치의 비활성 분위기를 유지하였다. 장치의 온도 보정은 공급사에서 제공한 reference 물질인 납 powder의 melting point를 측정하여 보정하였다. DSC 승온 속도로서 3, 5, 8, 12 K/min을 사용하여 승온하였으며 이런 4가지 승온 속도는 이 실험에서 측정된 물질에 똑같이 적용하였다.

결과 및 고찰

Figure 1은 base resin에 대해서 다양한 비율로 accelerator을 포함하는 sample을 dynamic DSC curve로 부터 얻은 발열 peak 온도에서 eq(9)에 기초하여 작성하였고 모든 data를 linear regression하여 얻은 다음 활성화 에너지 E를 구하여 Table 1에 나타내었다. base resin에 대해서 accelerator가 비교적 낮은 0.25 phr인 비율로 혼합된 것을 제외하고 활성화 에너지는 첨가제의 농도와 비례적인 경향성을 나타내었다.

Table 1. Summary of Activation Energy and Rate Constant for Basic Resin with Various Ratio of Accelerators

TPP (phr)	E (Kcal/mol)	filler (phr)	E (Kcal/mol)	CA (phr)	E (Kcal/mol)	modifier (phr)	E (Kcal/mol)
0.25	18.13	60	18.24	0.5	15.47	1.0	14.58
0.5	15.83	70	17.95	1.0	16.28	2.0	16.61
1.0	17.77	80	17.04	1.5	17.58	3.0	18.53
2.0	22.20						
3.0	30.62						

Figure 2.은 base resin에 accelerator을 고정시켜 filler의 비율을 달리하여 측정 한 것을 plot한 것이다. filler의 농도가 증가함에 따라 활성화 에너지는 큰 변화는 보여주지 못했지만 filler의 함유량과 반비례하는 경향을 띠었다. 계산된 활성화 에너지 값은 Table 1에 나타내었다. Figure 3 또한 base resin에 accelerator와 filler를 고정하여 coupling agent(CA)를 변화시키면서 측정 한 data를 plot하였다. CA의 함유량이 증가함에 따라 활성화 에너지는 증가하는 경향을 띠었다.

Figure 4은 accelerator, filler 와 coupling agent을 고정시킨 resin에 modifier을 1.0, 2.0, 3.0, phr인 비율로 혼합하여 측정하였다. 이때 활성화 에너지는 Table 1에서 TPP만 첨가한 경우와 TPP, filler, CA 모두를 첨가한 경우와 마찬가지로 증가하는 경향을 나타내었다.

실험

Co-Mo/Alumina 촉매는 다음과 같이 졸-겔법으로 제조하였다. 먼저 aluminum iso propoxide(AIP) (Junsei, 97%) 를 85 °C에서 과량의 증류수 ($H_2O/AIP=100$ 몰비) 로 가수분해한 후 HNO_3 ($HNO_3/AIP=0.2$ 몰비) 로 해교 하여 투명한 졸을 제조하였다. Cobalt-acetylacetonate (Aldrich, 97%) 와 molybdenyl-acetylacetonate 를 에탄올에 용해시킨 후 투명한 알루미늄 졸에 혼합하였다. 충분히 교반한 후 상온에서 24 시간 solvent 를 증발시키고 110 °C 오븐에서 12 시간 건조하고 500 °C 에서 5 시간 소결하여 Co-Mo/Alumina 촉매를 제조하였다. Mo 의 함량은 Al_2O_3 에 대해 15 % 로 고정시키고 Co 의 함량을 1 - 6 % 로 변화시켰다.

순수한 Co-Mo 촉매는 분무 열분해 법에 의해 제조하였다. Cobalt nitrate (Aldrich, 98%) 와 ammonium heptamolybdate (Aldrich, 82 % MoO_3) 를 증류수에 용해시킨 후 저압의 FEAG 장치에서 분무시켜 액적을 제조하고 800 °C furnace 에서 액적들을 열분해 시켜 Co-Mo mixed oxide 를 얻었다. 수용액의 농도는 0.3 M 로 고정을 시켰으며 Co/Mo 의 몰비는 졸-겔법으로 제조한 Co-Mo/Alumina 에서 Co/Mo 의 비와 일치시켰다.

Thiophene HDS 반응은 상압 조건에서 flow system에서 실험하였다. 반응 전에 10 % H_2S/H_2 로 촉매를 황화 시켰으며 2.7 % thiophene/ H_2 를 60 cc/min 으로 흘려주면서 반응을 시작하였고 반응물 및 생성물은 flame ionization detector (FID) 가 장착된 DS 6200 GC (Donam) 으로 분석하였다. 반응시작 후 2 - 3 시간 사이에서 구한 전환율로 반응속도를 계산하였다.

결과 및 토론

Fig. 1a 와 b 는 각각 졸-겔법으로 제조한 15 % Mo/Alumina 촉매와 분무 열분해법으로 제조한 Co-Mo(Co/Mo=0.30) 의 반응 후의 TEM 사진이다. 그림에서 보듯이 MoS_2 에 해당하는 stacked black line 을 모두 볼 수 있다. 여기서 졸-겔법으로 제조한 Co-Mo/Alumina 촉매에서 cobalt 는 이러한 MoS_2 구조 안에 균일하게 존재하여 상승효과를 나타냈다고 볼 수 있다. 분무 열분해 법으로 제조한 Co-Mo(Co/Mo=0.30) 촉매에서도 반응 후의 XRD pattern 을 보면 bulk Co_9S_8 가 존재함을 보여주고 있다 (Fig. 2). 그러나 졸-겔 촉매에서는 이러한 bulk cobalt sulfide 구조가 나타나지 않기 때문에 MoS_2 구조에 원자상태로 분산돼 있는 것으로 추측한다.

Fig. 3 은 Co-Mo/Alumina 의 thiophene 반응속도를 Co/Mo 몰비에 따라 표시한 것이다. 전형적인 cobalt 에 의한 상승효과를 볼 수 있다. 이 결과로부터 알 수 있는 것은 졸-겔법으로 제조한 Co-Mo/Alumina 에서, 알루미늄 졸에 혼합한 cobalt 와 molybdenum 은 각각 따로따로 알루미늄 표면에 존재하는 것이 아니고 하나의 active phase 로 존재한다는 것이다.

참고문헌

1. K. Ishiguro, T. Ishikawa, N. Kakuta, A. Ueno, Y. Mitarai, and T. Kamo, *J. Catal.* **123**, 523 (1990).
2. I. H. Cho, S. B. Park, and J. H. Kwak, *J. Mol. Catal. A.*, accepted.
3. Y. C. Kang, and S. B. Park, *J. Aerosol Sci.*, accepted.