

열잠재성 촉매를 경화제로 사용한 에폭시 수지의 특성에 관한 연구

박수진, 서민강, 이재락, 이덕래*

한국화학연구소 화학소재연구부, *전북대학교 섬유공학과

Studies of Cure Properties on Epoxy Resins Initiated by Latent Thermal Catalysts

Soo-Jin Park, Min-Kang Seo, Jae-Rock Lee, and Douk-Rae Lee

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,

*Department of Textile Engineering, Chonbuk National University

1. 서론

고분자 복합재료의 최종 물성은 그 구성요소인 매트릭스와 보강섬유의 물성 및 두 요소간의 계면특성에 크게 좌우되며[1], 매트릭스 수지로서 많이 쓰이는 것은 열경화성 수지로서 에폭시, 페놀, 그리고 비스말레이드 수지 등이 있다. 그 중에서 에폭시 수지는 낮은 수축률, 고강도, 고탄성률, 내약품성, 접착성 등의 우수한 장점으로 인해 많이 사용되고 있는 대표적인 수지이다.

고분자 복합재료의 매트릭스로서 사용되는 에폭시 수지의 물성은 경화반응의 결과로 얻어지는 망상 구조에 의해 결정되며, 에폭시 수지의 구조는 경화제 특성에 의한 경화반응의 정도에 따라 크게 영향을 받는다.

일반적으로 잠재성 양이온 경화제는 촉매 반응형 경화제로서 상온에서 반응을 개시하지 않고 열이나 빛, 습기, 압력 등의 외부 자극에 의해 그 활성을 나타내도록 설계된 물질로서, 개시단계를 제어할 수 있다는 특성을 지니고 있으며, 외부 자극을 받기 전에는 활성을 나타내지 않는 안정성을 필요로 하고 있다[2-4].

수지 계의 열적, 유변학적 특성 규명을 통한 반응 메카니즘, 반응속도 및 계의 유동에 관한 연구는 그 과정 중에 일어나는 물리적, 화학적 변화의 상관관계를 예측하고 새로운 계를 이해하며 나아가 최종 경화물의 물성을 이해하는 관점에서 중요한 일이라 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 SbF_6^- 음이온을 함유한 BPH, BQH 염을 본 시스템의 열잠재성 개시제로 사용하여 양이온 열 개시반응에 의한 에폭시 시스템의 열적, 유변학적 특성들에 관하여 알아보고, 사용한 촉매의 치환기에 따른 기계적 특성 변화에 관하여 고찰하고자 하였다.

2. 실험

2.1 재료 및 시편제조

에폭시 수지는 이관능성 에폭시 올리고머인 diglycidylether of bisphenol-A (DGEBA, 국도화학 (주): YD-128, epoxy equivalent weight (E.E.W.)=185~190 g·eq⁻¹, 밀도 1.16 g·cm⁻³)를 사용하였다. 경화제로 사용한 양이온 열잠재성 개시제인 N-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate (BPH)와 N-benzylquinoxalinium hexafluoroantimonate (BQH)는 benzyl bromide에 pyrazine과 quinoxaline를 각각 출발물질로 하여 본 연구실에서 합성하였다. 열적·유변학적 특성 분석을 위한 시편은, 먼저 BPH와 BQH는 에폭시 수지에 녹지 않으므로 아세톤을 개시제에 넣어 녹인 후 이를 에폭시 수지에 대한 무게비가 각각 1 wt%가 되도록 하여 혼합한 후, 에폭시 수지 내에 잔류한 유기용제 및 기포 등을 제거한 후 실험에 사용하였다. 삼점굴곡실험 시편은 위와 동일한 방법으로 제조한 혼합물을 성형용 스테인레스 몰드에 즉시 주입한 다음, DSC 분석을 통해 혼합물의 경화조건을 70℃ 30분, 140℃ 2시간, 200℃ 1시간으로 하여 시험편을 제조하였다.

2.2 열적 특성

DGEBA/BPH와 DGEBA/BQH 경화계의 경화반응에 대한 열분석 실험을 위하여 Perkin Elmer사의 DSC-6를 사용하였다.

2.3 유변학적 특성

양이온 촉매가 에폭시 혼합물의 겔화 시간에 미치는 영향을 알아보기 위하여 등은 조건하에서 평행판 구조를 갖는 Rheolab MC 100을 사용하여 유변학적 특성을 고찰하였다. 평행판 사이의 거리는 0.5 mm, 진동수는 5 Hz로 고정하였다.

2.4 기계적 특성

삼점 굴곡 실험은 Instron Model 1125 Instron Flexural Tester를 사용하여 ASTM D790에 준해 측정하였다. 지지대간 거리와 시편 두께와의 비 (span-to-depth ratio)는 16:1, cross-head speed는 2 mm·min⁻¹로 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1에 경화온도에 따른 전환량의 관계를 DGEBA에 경화제로 BPH, BQH, EDA (ethylene diamine) 그리고 NMA (nadix methyl anhydride) 등을 사용하여 각각 나타내었다. 그 결과 BPH 및 BQH 개시제는 각각 140℃와 170℃에서 반응 메커니즘에 따라 급격한 활성을 보이며 높은 전환량을 나타내었으나 아민류 경화제인 EDA는 낮은 온도에서부터 활성을 보이며, 산무수물류인 NMA는 비교적 높은 온도에서 반응이 완만하게 진행되는 것을 알 수가 있었다. 위 결과로부터 본 에폭시 경화에 사용한 양이온 개시제인 BPH와 BQH는 열잠재성과 저장 안정성이 있으며 특정 온도에서 활성이 우수한 촉매형 경화제임을 확인 할 수 있었다.

Figure 2에 DGEBA에 촉매형 경화제인 BPH 와 BQH를 각각 사용한 혼합물의

DSC 열분석도를 나타내었다. 저온 쪽의 작은 피크는 에폭시 수지내의 수산화기와 에폭사이드 그리고 촉매형 경화제인 BPH 또는 BQH간의 complex formation에 의해 생성된 피크이며, 그 다음 크기의 온도에서 생성되는 중간 피크는 치환된 벤젠 구조를 가지는 BQH와 DGEBA의 수산화기와와의 반응시 생성된 피크라 사료되며, 고온 쪽의 피크는 에폭시/에폭시 에테르화로 인한 3차원 망목상 가교 구조를 이루는 성장 반응에 의한 발열 피크이다. 마지막으로 DGEBA/BQH의 250°C 정도에서 나타난 피크는 반응 부산물의 열분해에 의한 피크라 사료된다

Figure 3에 일정 주파수 하에서 DGEBA/BPH와 DGEBA/BQH 경화계의 등은 경화로 얻은 겔화점, 즉 storage modulus (G')와 loss modulus (G'')가 일치하는 점 ($\tan \delta=1$, gel time)을 나타내었다. 경화 온도가 증가할수록 반응이 빠르게 진행되어 겔화점이 짧은 시간대로 이동하는 것을 알 수가 있으며, 이러한 양이온 촉매 경화계에서 G' 과 G'' 에 대한 온도 의존성은 BPH와 BQH에 따른 개시반응 상태에서 가교구조의 변화, 즉 수산화기의 경화반응 참여 여부와 관계 있다고 할 수 있을 것이다.

Figure 4에 나타낸 굴곡특성 값은 BQH를 개시제로 사용한 에폭시 경화물이 BPH를 사용한 것보다 크게 나타났다. 이는 본 시스템이 우선 2차원적이며 규칙적인 사슬들의 평면구조 (linear planar structure)를 형성하고 그 평면들 사이에 BPH나 BQH가 벤질 양이온으로 분해되어 이렇게 생성된 반응 활성점인 벤질 양이온은 에폭사이드 관능기를 먼저 공격하여 개환이 일어나면서 새로운 수산화기를 생성한다. 이렇게 생성된 DGEBA 결가지의 수산화기는 다른 에폭사이드기를 공격하면서 수소결합 및 에테르화 반응에 기여하게 되어 3차원적인 망상구조를 형성한다. 이때 BQH가 BPH에 비해 보다 규칙적이고 치밀한 평면구조를 형성하고 반응 활성점이 많이 생성되어 굴곡강도 값이 BPH를 사용한 경화물보다 크게 나타났다고 사료된다.

4. 결론

에폭시 경화에 사용한 양이온 촉매인 BPH와 BQH는 기존의 아민계나 무수화물계에 비하여 열에 대한 잠재성과 저장 안정성이 있으며 특정 온도 이상에서 급격한 활성을 나타내는 우수한 촉매형 경화제임을 확인하였다.

BQH를 경화제로 사용한 시스템의 열적, 유변학적 그리고 굴곡강도는 BPH를 사용한 시스템의 것보다 우수하였다. 이는 에폭시 시스템의 연성 파괴 거동과, 변형시 초기 크랙 전파에 대해 우수한 저항성을 가지는 BQH의 치환된 벤젠그룹의 영향 때문이라고 사료된다.

5. 참고문헌

- 1) S. J. Park, "Interfacial Forces and Fields: Theory and Applications", (J. P. Hsu Ed.), Chap. 9, Marcel Dekker, New York, 1999.
- 2) J. V. Crivello and J. L. Lee, *Macromolecules*, **14**, 1141(1981).
- 3) I. I. Abu-Abdoun and A. Ali, *Eur. Polym. J.*, **29**, 1439(1993).
- 4) S. P. Pappas and L. H. Hill, *J. Coat. Technol.*, **53**, 43(1981).

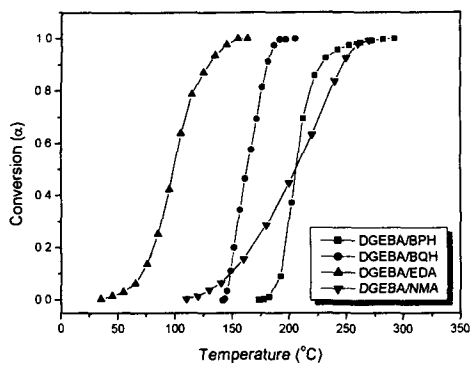


Figure 1. Conversion of DGEBA with various curing agents i.e., BPH, BQH, EDA, and NMA.

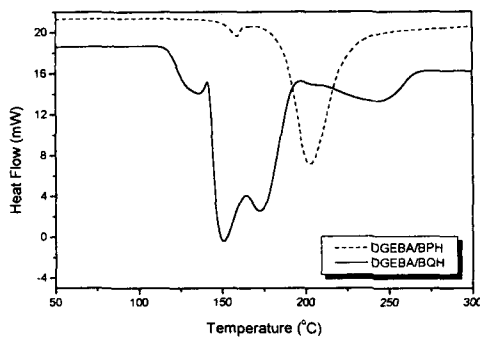


Figure 2. DSC thermograms of DGEBA/BPH and DGEBA/BQH systems.

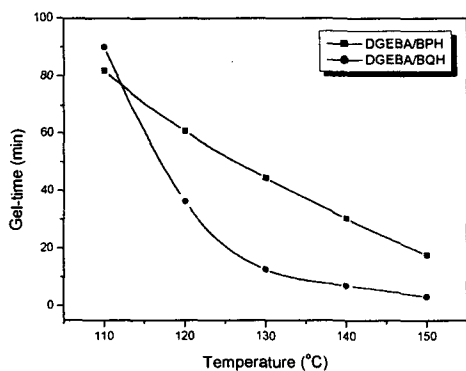


Figure 3. Dependence of gel-time on reaction temperature of DGEBA/BPH and DGEBA/BQH systems.

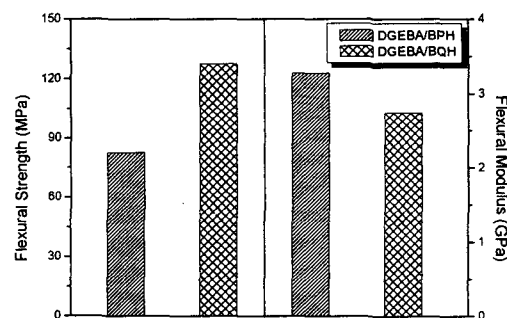


Figure 4. Flexural behaviors of thermal cured DGEBA/BPH and DGEBA/BQH systems.