

Diglycidyl ether of bisphenol A -Methylene dianiline -Succinonitrile계의 열경화 거동

심미자 · 김상욱
서울시립대학교 화학공학과

Thermoset behavior of Diglycidyl ether of bisphenol A -Methylene dianiline -Succinonitrile System

Mi-Ja Shim and Sang-Wook Kim

Department of Chemical Engineering, Seoul City University, Seoul 130-743, Korea.

초 록 Diglycidyl ether of bisphenol A(DGEBA)와 강화제로서 4, 4'-methylene dianiline(MDA)에 반응성 첨가제 succinonitrile(SN)을 첨가한 새로운 계를 적외선 흡수분광도법(FT-IR)으로 경화반응 메카니즘을 연구하였으며, 이것은 반응성 첨가제의 함량을 다르게 첨가시켜 각각 80°C부터 170°C까지 30°C 간격으로 1시간동안 경화시킨 시료를 가지고 관찰하였다. 그 결과 제 1차 아민 수소와 에폭사이드기의 반응, 제 2차 아민 수소와 에폭사이드기의 반응, 에폭사이드기와 수산기와의 반응에 추가적으로 제 1차 아민수소와 SN의 니트릴기와의 반응, 니트릴기와 수산기와의 반응이 일어나 최종적으로 주쇄간 결합 길이를 연장시키고 있음을 알 수 있었다

Abstract Fourier transform infrared (FT-IR) instrument was used to study the thermoset behavior of DGEBA/MDA system with succinonitrile. That was experimented with the samples which were cured from 80°C to 170°C every 30°C for 1 hour and uncured with different SN content respectively. It was known that primary amine hydrogen reacted with epoxide group, secondary amine hydrogen with epoxide group and hydroxyl with epoxide group. In addition, the reaction of primary amine hydrogen with nitrile group of SN and of hydroxyl group with nitrile group of SN came about. These two reactions made chain bond length longer between main chains.

1. 서 론

에폭시 수지의 가교결합 반응은 에폭사이드기와 아민기 그리고 수산기로부터 반응이 일어나며, 이 반응은 수지분자의 직접적 커플링과, 반응성 중간체로부터의 커플링 등으로 나타난다. 그러나 대부분의 경화반응은 에폭사이드 고리로부터 여러가지 방법을 통하여 각종 화합물과 반응할 수 있는 능력을 가지고 있기때문에 에폭시 수지가 다른 일반적인 수지보다 다양한 특성을 나타낸다¹⁻⁴⁾.

그러나 에폭시 수지에 경화제를 첨가하여 가교결합을 형성시킨 재료는 높은 가교결합밀도의 영향으로 자체가 충격에 부서지기 쉬운 단점을 갖고 있기때문에 이러한 문제점들을

을 해결하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있으며⁵⁻⁷⁾, 본래의 물리적 특성을 유지하면서 재료로서 요구되는 물성을 개선시키려는 노력이 현재 계속 진행되고 있다⁸⁻¹¹⁾.

전형적인 열경화성 에폭시 수지에 반응성 첨가제 succinonitrile을 첨가하여 기계적 물성을 향상된 결과를 얻었던바, 본 연구에서는 개질된 에폭시계의 경화특성을 알아보기 위하여 DGEBA/MDA/SN계의 열경화 거동을 관찰하였다.

2. 실험

2-1. 실험 재료 및 기기

본 연구에 사용한 에폭시 수지 DGEBA 형으로 Shell사의 Epon 828이 사용되었으며 접

도는 11,000-14,000 cP(25°C), 당량과 분자량은 각각 184, 368이다. 사용된 경화제는 Fluka Chemie AG사의 MDA로 분자량은 198, mp는 89°C이고 DGEBA와 양분비는 26 phr이다. 또 반응성 첨가제로는 mp가 57°C인 Fluka Chemie사의 succinonitrile을 사용하였다. 이때 경화 반응 동안에 방출되는 열을 고찰하기 위하여 Dupont Thermal Analyst 2000 DSC 4.0으로 행하였으며, 경화반응에서 생성된 관능기들을 분석하기 위하여 Perkin Elmer 1769x FT-IR을 사용하였다.

2-2 실험방법

에폭시 수지 DGEBA에 경화제 MDA의 함량을 30 phr로 일정하게 첨가하고 반응성 첨가제 SN의 함량을 달리 첨가한 각 시료들을 액상으로 완전히 혼합하여 알루미늄 용기에 약 0.5mg 정도를 넣고 덮개로 압착하여 2°C/min의 승온속도로 300°C까지 DSC로 행하였으며, FTIR 분석을 위하여 80°C부터 170°C까지 30°C간격으로 청동판에서 필름상으로 1시간 동안 경화시켜 실온에서 냉각시킨 후 두께 1mm, 지름 1cm의 원형 디스크에 고정시켜 2.5부터 25 μ m까지의 영역에서 실험하였다. 경화되지 않은 것은 아세톤에 DGEBA, MDA, SN의 혼합액을 5:1 비율로 혼합하여 준비하여 두개의 KBr window 사이에 필름을 만들어 분석하였으며, 필름으로 만들 수 없는 것은 KBr Powder와 4:1 비율로 혼합 가압하여 pellet을 제조하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

이 전 보고¹²⁾에 의하면 SN을 첨가하지 않은 에폭시 수지 DGEBA와 경화제 MDA 계에서 승온 속도를 2, 5, 10°C/min로 달리하여 경화 발열 특성 곡선을 나타내었다. 이로부터 제 1차 아민의 활성화 수소에 의한 반응으로 1차 경화반응 발열 특성 곡선이 80°C부터 160°C 사이에서 이루어지고 있으며, 200°C에서 부터 제 2차 아민의 활성화 수소의 반응에 의해 2차 발열 특성 곡선이 나타나고 있음을 알 수 있다. 2°C/min의 승온 속도로 유지하고 SN의 함량을 0, 5, 10 phr로 달리하여 나타낸 발열 특성 곡선을 그림 1에 나타내었다. 이들 결과를 비교하여 볼 때 각 시료의 1

차 경화반응 발열 특성 곡선들은 경화반응시의 발열양과 발열량이 최대로 방출되는 발열 peak의 온도가 거의 같은 온도에서 나타나고 있지만 2차 경화반응 발열 특성 곡선에서는 SN이 첨가된 계가 DGEBA/MDA 계와는 달리 경화반응 발열량이 작아졌으며, SN의 함량이 10 phr 이상에서는 2차 경화반응 발열 특성 곡선이 없어졌다.

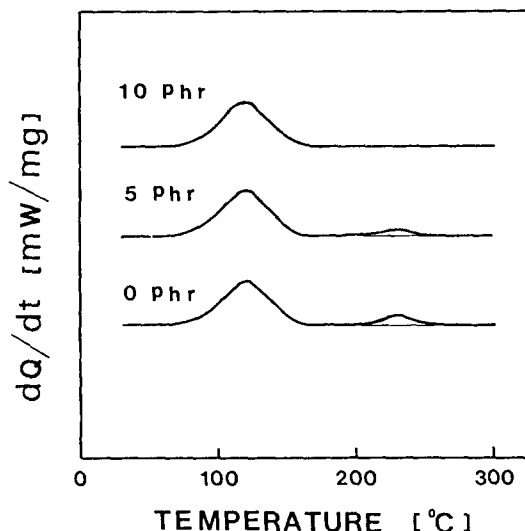


Fig. 1. DSC thermograms of DGEBA/MDA system with SN

이것은 SN이 첨가 됨에 따라 가교밀도를 증가시키는 에테르 가교결합반응을 저해하기 때문에 전형적인 DGEBA/MDA 계와는 달리 반응성 첨가제 SN을 첨가하여 경화시켰을 때 충격강도가 증가하는 것으로 사료되어¹²⁾ 이러한 특성을 나타내는 근거를 파악하기 위하여 열경화 거동을 고찰한 결과 다음과 같다. DGEBA/MDA 계의 FTIR spectra(그림 2)를 볼 때 제 1차 아민의 peak가 80°C에서 경화시켰을 경우 제 2차 아민 NH(stretch) peak가 보이며, 170°C에서 경화시켰을 때 3500cm⁻¹에서 -OH stretching vibration peak가 보이는 것은 아민의 활성화 수소에 의해서 에폭시이드의 개환으로 나타나는 수산기의 흡수 peak이며, 가교결합에 의해 생성된 aliphatic ether 흡수 peak가 1120cm⁻¹에서 나타나고 있다. 이것은 DGEBA/MDA 계에서 기본적으로 제 1

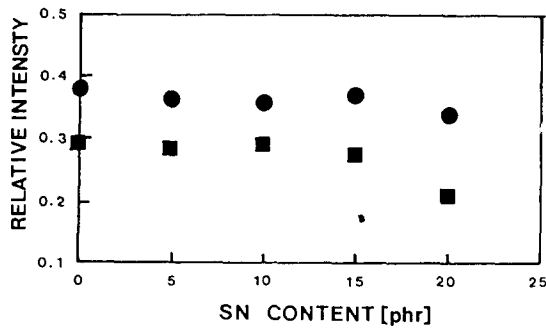


Fig. 3. Relative intensity of epoxide(A₉₁₅;●) and primary amine (A₃₃₀₀;■) with uncured samples.

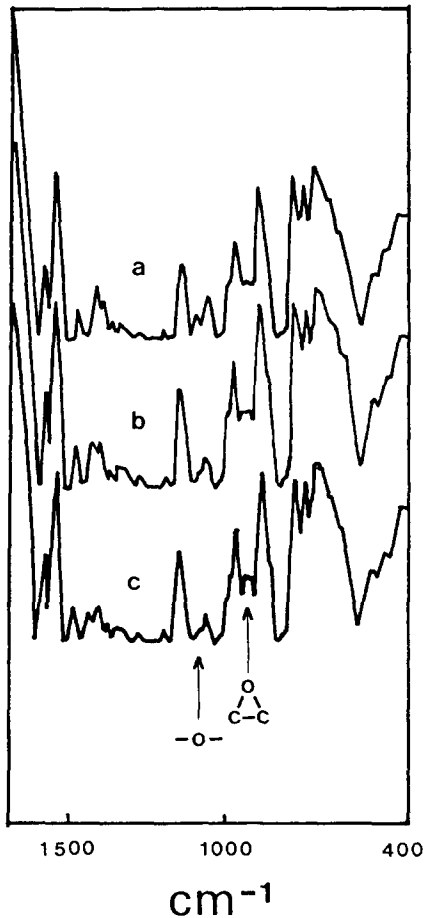
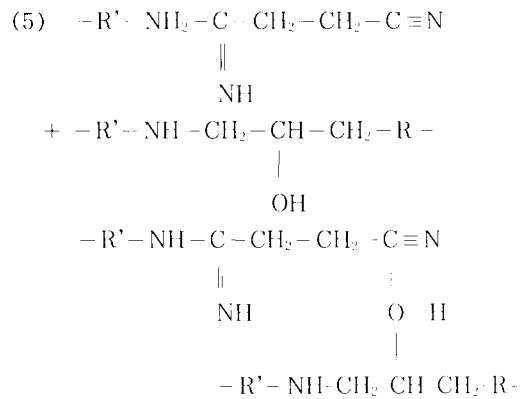
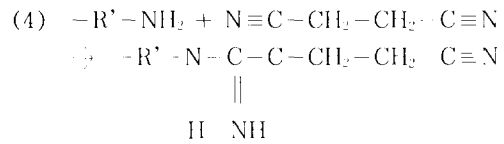


Fig. 4. FT-IR Spectra of the DGEBA-MDA-Succinonitrile System cured at 140°C for 1 hour with SN
 a) 0 phr b) 10 phr c) 20 phr

화제와 에폭시와의 반응보다는 (4)와 같이 SN의 니트릴기와 아민의 환성화 수소가 반응하기 때문임을 알 수 있다. 이때 A₈₃₀은 파동수 830에서의 p-phenylene의 흡수도이며, 모든 시료에 있어서 실험 오차 안에서 일정한 강도를 나타내고 있기 때문에 관능기들의 상대강도를 구하기 위하여 내부 기준 peak로 사용하였다¹³⁾. 또한 SN의 니트릴기가 에폭사이드기의 개환에 의해 생성된 수산기와 (5)와 같이 반응하고 있음은 PGE(phenyl glycidyl ether)와 dicyandiamide를 model system으로 한 반응에서 정성 및 정량

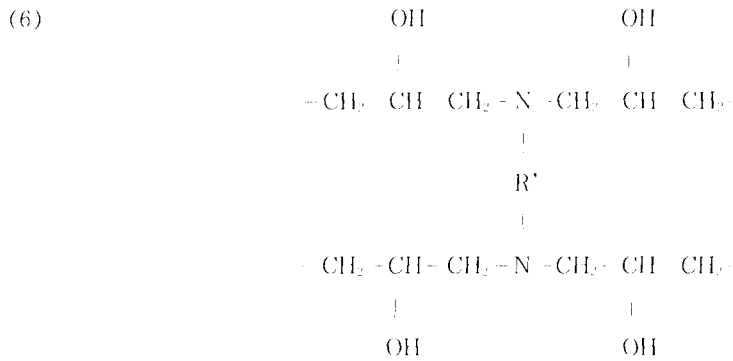


분석을 통하여 알려졌으며¹⁴⁾¹⁵⁾, 현재 몇몇 연구자들은 이런 model system을 통해 얻은 반응들을 응용하고 FTIR을 이용하여 경화된 수지의 최종 구조를 밝히려는 일부를 시도하고 있으며, 이 것을 통하여 nitrile기의 반응형태에 관하여 보고하고 있다¹⁶⁾.

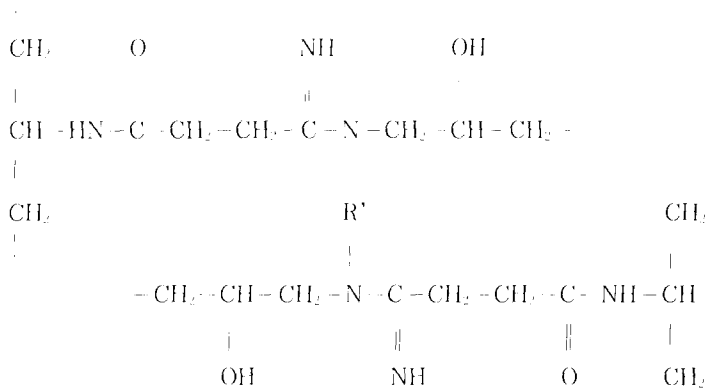
140°C에서 경화시켰을 때(그림 4) SN의 함량을 증가시킬 경우 파동수 915의 에폭사이드기의 흡수 peak의 형태로 SN의 함량이 20 phr을 포함하고 있는 경우에는 그 흡수도가 다른 시료들과 비교할 때 비교적 강하게 보이는 것은 미반응된 에폭사이드기가 남아있음을 알 수 있다. 이것은 에폭사이드기와 수산기의 반응에 의한 3차원 망상구조를 형성할 때 나타나는 aliphatic ether 흡수 peak가 1120cm⁻¹

에서 상대적으로 강도가 감소하고 있는 것으로 보아 에테르 가교결합의 형성(3)이 감소하고 있는 것을 알 수 있으며, 그림 5는 SN의 함량을 일정하게 하고 경화온도를 달리하였다. 과불소 915의 흡수 peak로 보아 110°C 보다는 170°C의 고온에서 에폭사이드기가 더 소모되었음을 알 수 있다. 이것은 이 전에 보

여진 경화반응 속도론에서도 1차 경화반응 반응 특성 peak의 온도가 140°C와 160°C에서 나타내듯이 170°C의 고온에서는 1차 경화반응이 완전히 일어나는 온도보다 높으므로 비교적 저온인 110°C에서 경화한 것보다 에폭사이드기의 소모량이 많은 것으로 사료된다.



DGEBA/MDA system



DGEBA/MDA/SN system

위에식 논한 바와같이 SN을 첨가한 에폭시계의 반응이 일어나 실제로 전체 분자구조에 있어서 (6)과 같이 주쇄간의 결합길이를 연장시키고 있음을 알 수 있으며, 전형적인 에폭시계에서 나타나는 수산기가 SN을 첨가한 계에서는 감소하기때문에 수산기와 또다른 에폭사이드기가 반응하여 이루어지는 에테르 가

교결합 반응이 적어지므로 가교 결합밀도가 감소한다. 따라서 SN 첨가한 새로운 에폭시계의 기계적 성질에 있어서 충격강도가 증가되었음을 주쇄간의 결합길이의 연장과 가교결합밀도의 감소로 인해 나타난 결과임을 알 수 있다.

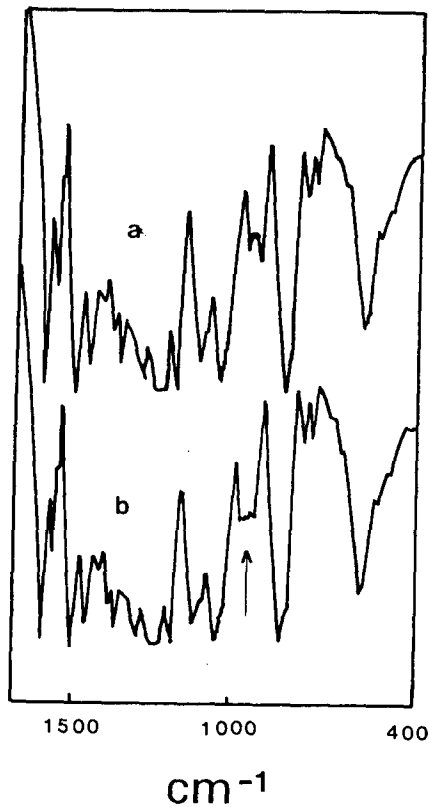


Fig. 5. FT-IR Spectra of the DGEBA-MDA-SN System with 15 phr of SN
a) a cured at 110°C for 1hr b) cure at 170°C for 1hr

4. 결 론

에폭시 수지의 취약점인 일단의 충식에 부식되기 쉬운 단약성을 개선하기 위해 반응성 첨가제로 개질된 새로운 에폭시계인 DGEBA/MDA/SN계의 열경화 거동을 연구한 결과 다음과 같다.

경화하지 않은 시료에서 불 때 SN의 함량이 점차 증가할수록 에폭시이드기의 흡수 peak의 변화가 없으나 과당수 3300의 아민 peak는 SN의 함량이 증가할 때 감소하고 있음은 경화제와 SN의 반응이 비교적 저온에서 일어남을 알 수 있었으며, 각 시료마다 SN의 함량이 증가할수록 미반응된 에폭시이드기가 있음은 SN의 니트릴기와 아민의 환성화 수소가 반응함으로 비교적 반응속도가 느린 제 2

차 아민의 환성화 수소의 반응이 일어나지 못하여, 가교결합 밀도는 감소되고 SN의 영향으로 수축간의 결합강이가 인정되었음을 알 수 있다.

참 고 문 헌

1. J. J. King and J. P. Bell, "Epoxy chemistry I", ed., R. S. Bauuer, 1, 225, Am. Chem. Soc., Florida (1978)
2. H. Lee and K. Neville, Handbook of Epoxy Resins, McGraw Hill, New York (1967)
3. L. T. Manzione, J. K. Gillham, and C. A. McPherson, J. Appl. polym. sci., **26**, 889 (1981)
4. L. C. Chan, H. N. Nae, and J. K. Gillham, J. Appl. polym. sci., **29**, 3307 (1981)
5. S. M. Y. Lam and M. R. Piggott, "Material pathway to the Future", ed. Carrillo, Newell, Brown, Phelan, **33**, 736, 33rd, SAMPE Symposium, California (1988)
6. D. L. Hunston, Tech. Rev., **6**, 176 (1984)
7. M. R. Piggott and B. J. Harris, J. Mater. Sci., **15**, 2523 (1980)
8. M. Woo and M. R. Piggott, J. Comp. Tech. Res. **9**, 101 (1987)
9. S. N. Lee and W. B. Yuo, Polym. Eng. Sci., **27**, 17 (1987)
10. R. E. Smith and C. H. Smith, J. Appl. polym. sci., **31**, 929 (1986)
11. M. Ito, H. Hata, and K. Kamagata, J. Appl. polym. sci., **33**, 1843 (1987)
12. S. W. Cho, M. J. Shim, S. W. Kim, J. Mat. Res., **2**, 191 (1992)
13. G. D. Diana, E. S. Zalay, and R. A. Cutler, J. Org. chem., **30**, 298 (1965)
14. Yu. I. Mushkin and A. I. Finkel'shein, Zh. Org. Khim., **1**, 721 (1965)
15. T. F. Saunder, M. F. Levy, and J. F. Serino, J. Polym. Sci., A 1, **5**, 1609 (1967)
16. U. M. Bokare and K. S. Gandhi, J. Polym. Sci., **18**, 857 (1980)