

Succinonitrile에 diglycidyl ether of bisphenol A/methylene dianiline계의 열적 성질에 미치는 영향

심미자* · 김상욱

서울시립대학교 화학공학과, *교양과정부

Effects of Succinonitrile on the Thermal Properties of diglycidyl ether of bisphenol A/methylene dianiline system

Mi-Ja Shim* and Sang-Wook Kim

Department of Chemical Engineering, *Division of Liberal Arts, Seoul City University

초 록 에폭시 수지로 bisphenol계 diglycidyl ether of bisphenol A(DGEBA) type에 아민계 경화제 4, 4'-methylene dianiline(MDA)를 사용한 계에 나타나는 취약점인 담약성을 개선하고자 반응성 첨가제 succinonitrile(SN)을 첨가하였다. 이때 나타나는 화학적 구조의 변화로 야기되는 유리전이온도(Tg), 열분해 온도(Td), 초기 열분해 온도(T_{-5%})를 SN의 함량비와 경화조건을 달리하여 고찰하였다. 이들 열적성질들은 SN의 함량이 증가함에 따라 유리전이온도와 열분해 온도는 감소하였고, 초기 열분해에 일어나 5%의 중량감소가 나타나는 온도 또한 감소하였으나, 혼합액을 높은 온도에서 경화시킬 경우 이들 열적성질들은 증가하였다.

Abstract In order to improve the brittleness of diglycidyl ether of bisphenol A(DGEBA)/4, 4'-methylene dianiline(MDA) system, the reactive additive, succinonitrile(SN) was added to DGEBA/MDA system. In this case, thermal properties, glass transition temperature(Tg), thermal decomposition temperature(Td) and 5% weight loss temperature(T_{-5%}), were investigated according to the different SN contents and cure temperatures. Tg, Td and T_{-5%} decreased as the SN content was increased, but increased as the cure temperature was increased.

I. 서 론

에폭시 수지는 분자량이 비교적 적은 올리고머로 가열 경화과정에 따라 분자 성장과, 분자가교를 일으켜 불용불융의 3차원 망상구조를 형성함으로써 우수한 공업재료로 알려져 있으며, 충전제의 함침 혼합이 용이하며 비교적 저온에서 좋은 유동성을 나타낼 수 있고 특히 각종 경화제와 조합 사용함에 용이한 작업성과 다양한 특성을 나타낸다.^{1~3)} 경화시 저수축성, 경화 후의 기계적, 열적, 화학적, 전기적 성질이 우수하여 경화 조건에 따라 다양한 특성을 나타내는 재료를 만들 수 있다는 장점이 있기 때문에 코우팅제, 접착제, 강화플라스틱, 자동차, 전기·전자 산업, 우주 항공용 고분자에 이르기까지 폭넓은 수요가 기대

되는 고성능 신소재로 각광을 받고 있다.^{4,5)} 현재는 이들 수지의 물리적, 화학적 성질을 보완하기 위한 연구가 이루어지고, 지금까지 공업화된 bisphenol계 에폭시 수지를 안전성, 응용성, 환경오염 등 문제점들을 개선하기 위해 수지 자체를 개질하고 있으며, 최종 에폭시 경화제품의 환경문제의 해결과 우수한 특성을 나타낼 수 있도록 경화제를 개질하거나 두가지 이상의 경화제를 혼합하는 연구가 산업적으로 절실히 요구되고 있다.^{6~9)}

본 고에서는 반응성 첨가제 SN을 도입함으로써 역학적 성질을 고찰한 결과¹⁰⁾, 에폭시 수지 경화제품에서 나타나는 담약성을 개선하였음을 확인하였고, 이어 SN이 효과적으로 반응에 참여할 때 나타나는 열적 성질을 고찰하였다.

II. 실험

재료 및 기기

에폭시 수지로는 에폭시 당량(EEW)이 184g/eq인 DGEBA형의 shell Epon-828 grade를 사용하였으며, 사용된 경화제는 Fluka Chemie AG사의 MDA이며, 반응성 첨가제로 녹는점이 57°C인 Fluka Chemie사의 succinonitrile을 사용하였다. 이들 시약의 특성은 전 보와 같다.¹⁰⁾ DGEBA/MDA/SN계의 관능기를 정량적으로 분석하기 위하여 Perkin Elmer 적외선 흡수 분광 스펙트럼 FT-IR 1760X를 사용하였으며, 경화반응 특성과 유리전이 온도(T_g)를 측정하기 위하여 Dupont 시차 주사 열분석기 DSC 2000을 사용하였으며, 이때 30ml/min의 질소 기류 하에서 승온속도를 달리하여 행하였다. 열변형 온도를 측정하기 위하여 ASTM D648에 근거하여 기계적 물성의 실험과 동일한 방법으로 제작하여 Toyoseiki사의 HDT시험기를 통해서 행하였다. 그리고, 중량감소 및 열분해 온도(T_d)를 측정하기 위하여 SEIKO 열중량 분석기 TG/DTA SSC-5000을 사용하였으며, 100ml/min의 질소 기류하에서 승온속도를 달리 행하였다.

DGEBA type 에폭시 수지와 당량비 26phr인 아민계 경화제 MDA를 반응에 충분히 작용시키기 위하여 당량비보다 과량으로 30phr을 120°C 정도 액상으로 한 후 60°C 정도의 DGEBA와 혼합한다. 이때 SN을 70°C 정도의 액상으로 하여 교반기를 이용하여 혼합한다. 이와같은 방법으로 SN이 첨가되지 않은 것과 5phr부터 20phr까지 SN의 함량을 증가시켜 위 방법으로 각각 혼합한다. 적외선 흡수 분광 실험을 하기 위해 이 혼합액을 필름상태로 경화하여 제조하였으며, 열적특성을 측정하기 위해 bulk상태로 80°C부터 170°C까지 30°C간격으로 1시간 동안 경화하여 시료를 제조하였다. 열 경화특성을 고찰하기 위해서는 경화되지 않은 시료를 가지고 DSC(differential scanning calorimetry)로 2°C/min의 느린 속도로 행하였고, 열변형 온도를 측정하기 위해서 18.6kg/cm²의 응력을 가하여 온도를 2°C/min의 느린 속도로 상승시켜 하중에 의한 구부러짐이 0.245mm에 달했을 때에 온도를 측

정하였다. 매 온도마다 경화된 시료의 유리전이 온도를 측정하기 위해 준비된 시료의 무게를 정확히 측정하여 알루미늄 용기에 넣고 덮개로 덮어 압착하여 30°C부터 300°C까지 20°C/min으로 승온시켜 행하였으며, 열분해 온도와 중량감소를 측정하기 위하여 bulk상태로 경화한 시료로 25°C부터 500°C까지 TGA(thermogravimetric analysis)를 이용하여 실험하였다.

III. 결과 및 고찰

SN이 첨가된 DGEBA/MDA계에 있어서 2°C/min의 느린 속도로 25°C부터 300°C까지 진행되는 동안 이들 혼합물의 경화반응 특성을(Fig. 1) DSC로 고찰한 결과 SN이 첨가되지 않은 DGEBA/MDA계의 발열 특성피크를 볼 때 80°C 부근에서 발열 경화반응이 시작되면서 약 120°C에 이르러서 발열량의 최대값을 보이고 있다. 이것은 아민과 에폭시의 반응 전환율이 방출된 열량에 비례한다고 가정할 때 120°C 이후에서는 제1차 아민과 에폭사이드기의 반응이 최대로 일어나고 있음을 알 수 있다. 120°C 이후에서는 제1차 아민과 에폭사이드기의 반응에 의해서 일차적으로 경화되어 반응이 정지되며, 이로인해 발열곡선이 감소한 후 일정하게 유지된다. 그 후 약 200°C 부근에서 또 다시 발열곡선이 증가하기 시작하여 250°C까지의 영역에서 2차 피크가 나타나는 것을 볼 수 있다. 이것은 제2차 아민과 에폭사이드기와의 반응에 의해서 발열 피크가 나타나고 있는 것으로서 이들 반응에 의해 4관능기를 가지고 있는 경화제와 2관능성의 DGEBA가 3차원 망상구조를 형성하며, 에폭사이드기와 수산기가 반응하여 ether crosslinking이 일어나 가교 결합밀도를 증가시키는 것으로 보고되고 있다.¹¹⁾ 그러나, SN이 첨가된 계에서 5phr을 함유하고 있는 DGEBA/MDA계에서 볼 때 1차 경화 피크에서 보이는 발열곡선으로 보아 변화가 없었으나 2차 경화피크가 상대적으로 감소되었음을 볼 수 있으며, 10phr을 함유한 곡선에서는 2차 경화피크가 사라지고 그 이상의 함량이 포함된 계에서도 같은 방향을 보였다. 이들 결과들로부터 제2차 아민과 에폭사이드기와의 반응이 감소하고 있음을 알 수 있었고, SN의

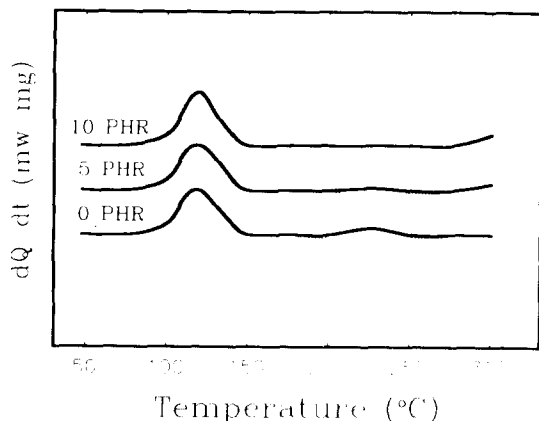


Fig. 1. Thermograms of DGEBA/MDA system with SN by DSC

니트릴기의 영향으로 ether crosslinking이 감소하고 있는 것으로 사료된다.¹²⁾ 이들 결과와 연관지어 본계의 관능기를 FT-IR 흡수분광법을 통해서 관찰하여 보았다.

80°C의 일정한 온도에서 1시간 동안 경화시킨 후 이들 시료를 가지고 분석한 스펙트럼인 Fig. 2에서 보이는 것은 반응속도가 비교적 빠른 제1차 아민과 에폭사이드기의 반응에 의해서 활성 alkoxide를 생성하면서 에폭사이드기가 소모되며, 생성된 이 활성 alkoxide의 수산기는 또 다른 에폭사이드기와 반응하면서 ether crosslinking을 하여 가교결합 밀도를 증가시키면서 경화반응이 일어난다.¹³⁾ 이때 일정한 온도에서 1시간 동안 반응이 일어난 후에도 미반응 에폭사이드기의 특성 피크가 920cm⁻¹에서 보이고 있는 것을 스펙트럼 a)로부터 알 수 있다. 그러나 SN이 첨가된 계의 스펙트럼 b)에서는 920cm⁻¹에서의 특성피크가 상대적으로 강도가 약해지고 있다. 이것은 전고¹²⁾에서 보고하였듯이 제1차 아민의 활성수소가 에폭사이드기를 개환시키면서 결합하여 분자 사슬길이를 연장시켜 주고 있다. 그러나 제2차 아민과 에폭사이드기와의 반응이 감소하므로 전체적으로 경화가 쉽게 일어나지 않는 것으로 고찰되었다. 이것은 SN의 니트릴이 아미노기와 반응하고 또한 수산기와 반응하여 경화제의 아미노기에 의한 경화반응이 상대적으로 적게 일어나고, 가교결합밀도는 감소한다. 즉 분자 segment의 운

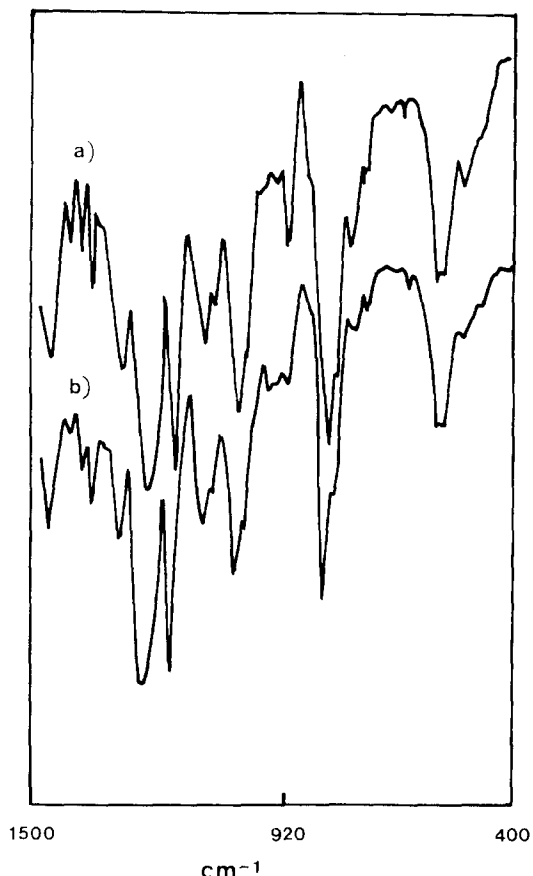


Fig. 2. FT-IR spectra for DGEBA/MDA system with SN

a) 0phr b) 10phr of SN cured at 80°C for 1hr

동이 오랫동안 지속될 수 있으므로 비교적 반응속도가 빠른 제1차 아민과 에폭사이드기의 반응이 많아짐에 따라 에폭사이드기의 소모는 계속된다. 이런 이유때문에 3차원 구조를 이루는 제2차 아민과 에폭사이드기와 반응이 줄어들어 SN의 함량을 점차 증가할수록 제2차 발열반응이 사라지는 것으로 사료되며, 결합간 가교길이를 연장시키면서 가교밀도를 낮게 함을 알았다.

가교결합 밀도가 영향을 미치는 물리적 성질 가운데 열변형 온도와 유리전이 온도를 측정함으로써 이들 결과를 고찰해 보았다. Fig. 3에서 나타난 열변형 온도를 볼 때 같은 조건에서 경화된 시편들이 SN의 함량이 점차 증가함에 따라 소정의 변형이 일어나는 온도는 비례적으로 낮아지고 있다. 이것은 결합간

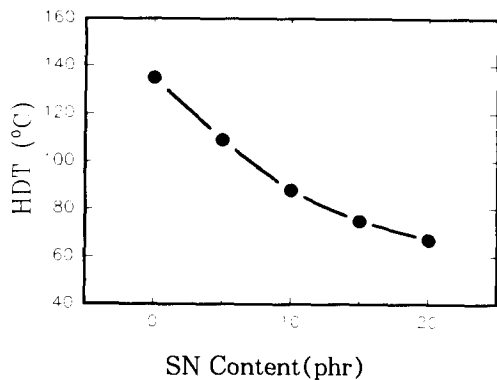


Fig. 3. Heat Deflection Temperature of DGEBA/MDA system with SN cured at 80°C for 1.5hr and then at 150°C for 1hr

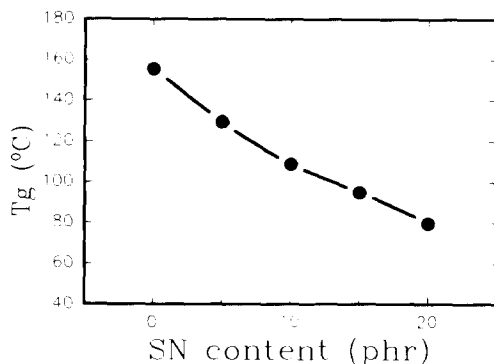


Fig. 4. Glass transition temperature of DGEBA/MDA system with SN cured at 80°C for 1.5hr and then at 150°C for 1hr

길이 가 연장됨에 따라 느슨한 3차원 망상구조를 나타내며, SN의 함량이 증가함에 따라 이들 요인들이 상대적으로 더 작용하기 때문에 나타나는 결과임을 알 수 있다.

같은 조건하에 경화시킨 시료들의 유리전이 온도를 측정해 본 결과인 Fig. 4에서도 열변형 온도와 마찬가지로 SN의 함량이 점차 증가하여 첨가될 때 이들 각각의 유리전이 온도는 감소하고 있다. 위의 결과도 마찬가지로 고분자 온도에서 마이크로 브라운 운동을 하는 것으로써 조밀한 가교결합 밀도를 갖는 일반적인 사실로부터 알 수 있듯이 SN이 참여하여 가교결합 밀도를 낮게 하면서 반응에 참여하고 있음을 알 수 있다. 일정시간 동안 경화온도를 달리하여 SN의 함량별로 유리전이

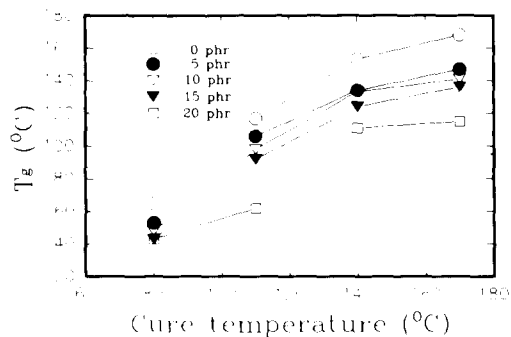


Fig. 5. Glass transition temperature of DGEBA/MDA system with SN cured at different temperature

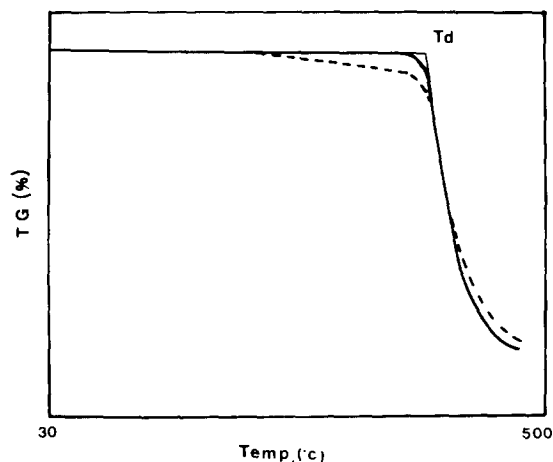


Fig. 6. Thermogram of DGEBA/MDA system (—) and DGEBA/MDA/SN system(.....)

온도를 측정된 것을 Fig. 5에 나타내었다. 경화온도가 증가 할수록 이들 함량별 유리 전이 온도는 비례하여 높아지고 있다.

이것은 고온일수록 아민과 에폭시의 경화반응이 활발히 일어나므로 가교결합밀도가 비교적 높은 화학구조가 형성되어 유리전이 온도가 증가하게 된다.^{14,15)} Fig. 6에서는 SN이 첨가된 계와 첨가되지 않은계의 시료를 가지고 열중량 분석을 한 결과를 보였다. 여기서 초기 열분해가 일어나는 온도가 SN이 첨가됨에 따라 비교적 낮은 온도에서 일어나기 시작한다. 이것은 SN이 반응에 참여하여 결합간 길이를 연장시켜 주며, 말단기가 증가하게 되므로 비교적 쉽게 초기 열분해가 일어나는 것으

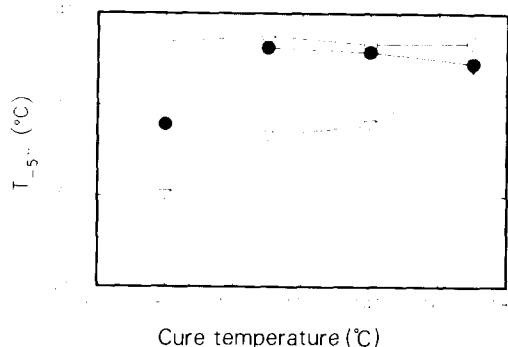


Fig. 7. 5% weight loss temperature of DGEBA/MDA system with SN(○;0phr ●;5phr ▽; 20phr)

Table 1. Decomposition temperatures of DGEBA/MDA/SN system

Cont. Temp.	(Unit, °C)				
	0(phr)	5	10	15	20
80	385	382	384	384	383
110	386	384	383	384	383
140	386	383	385	382	381
170	386	382	382	382	383

로 볼 수 있다. 이런 경향은 Fig. 7에서, SN의 함량이 많을수록 초기 열분해 온도는 낮아졌으며, 저온에서 경화시켰을 때 비교적 큰 온도차이를 보이고 있다. 따라서 SN이 효과적으로 반응에 참여할 수 있는 조건은 80°C 정도에서 초기 경화시켜야 함을 알 수 있다. 그러나, 경화온도가 고온일수록 초기 열분해 온도가 증가하는 것은 SN이 반응에 효과적으로 참여하지 못하고 있음을 알 수 있다. 왜냐하면 고온에서는 활발한 아민과 에폭시와의 반응으로 인하여 SN이 반응에 효과적으로 참여하지 못하는 것으로서 SN을 효과적으로 반응에 참여시키기 위해서는 80°C 정도의 비교적 저온에서 일정시간 반응시킨 후 고온에서 후경화시킬 때 요구되는 물성을 얻을 수 있다. 전체적으로 골격의 분해가 일어나는 열분해 온도를 나타낸 table 1에서 볼때 SN이 증가됨에 따라 감소하는 경향은 있지만 SN함량별, 경화온도별로 크게 차이가 나지 않았다.

이것으로부터 SN이 기존의 에폭시계에 첨가될 경우 그 분자구조의 골격은 크게 변하지 않고 결합간 분자량을 크게 해주는 것으로 사

료된다. 따라서 이들 나타난 열적성질들은 SN이 DGEBA와 MDA와의 반응에 참여하여 결합간 분자량을 증가시켜 가교결합 밀도를 낮게 하기 때문에 나타나는 요인으로 사료된다.

IV. 결 론

DSC를 통한 경화 발열특성 피크에서 SN이 첨가됨에 따라 2차 경화 발열피크가 사라지는 것과 FT-IR을 통한 920cm⁻¹에서의 피크 감소로부터 제2차 아민과 에폭사이드기와의 반응이 감소하고 SN의 니트릴이 반응하여 결합간 길이를 연장시켜주는 것을 알 수 있었으며, 이것은 가교결합 밀도와 연관된 열변형 온도와 유리전이 온도를 측정함으로써 이들 온도는 SN의 함량이 점차 증가함에 따라 증량감소 5%가 일어나는 낮은 온도에서 초기 경화를 시켜야 함을 알았다. 또한 이들 시료들의 열분해 온도를 측정해 본 결과 SN이 DGEBA/MDA계의 골격을 크게 변화시키지 않고 반응에 참여함을 알았다.

참 고 문 헌

1. S.N. Lee and W.B. Yuo, Polym. Eng. Sci., 27, 17 (1987)
2. R.E. Smith and C.H. Smith, J. Appl. Polym. Sci., 31, 929 (1986)
3. M. Ito, H. Hata and K. Kamagata, J. Appl. Polym. Sci., 33, 1843 (1987)
4. J. Gu, S.C. Narang and E.M. Pearce, J. Appl. Polym. Sci., 30, 299 (1985)
5. H. Lee and K. Neville, Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill, New York (1967)
6. J.D.B. Smith J. Appl. Polym. Sci., 23, 1835 (1979)
7. I.C. Choy and D.J. Plazek, J. Polym. Sci., B, 24, 1303 (1986)
8. L.T. Manzione and J.K. Gillham, J. Appl. Polym. Sci., 26, 907 (1981)
9. W.D. Bascom, R.R. Ting, R.J. Moulton and C.K. Riew, J. Mater. Sci., 16, 2657 (1981)
10. S.W. Cho, M.J. Shim and S.W. Kim, J. Korean Mater. Res., 2, 191 (1992)
11. D.W. Schiering and J.E. Katon, J. Appl. Polym. Sci., 34, 2367 (1987)

12. S.W. Cho, M.J. Shim and S.W. Kim, Proceedings of the second international conference on computer applications to materials and molecular science and engineering, "CAMSE 92", Yokohama, Japan, part 2, 1439 (1992)
13. A. Sabra and J.P. Pascault, J. Appl. Polym. Sci., 32, 5147 (1986)
14. L.T. Manzione, J.K. Gillham and C.A. McPherson, J. Appl. Polym. Sci., 26, 889 (1981)
15. A.J. Kinloch, C.A. Finch and S. Hashemi, Polym. Commun., 28, 322 (1987)