

## Diglycidyl ether of bisphenol A-Methylene dianiline-Succinonitrile-Hydroquinone계의 열적 성질

정선경 · 천인숙 · 심미자\* · 김상욱  
서울시립대학교 공과대학 화학공학과,\* 생명과학과

### Thermal Properties of Diglycidyl ether of bisphenol A-4,4'-Methylene dianiline-Succinonitrile-Hydroquinone System

Sun-Kyoung Jeoung · In-Sook Chun · Mi-Ja Shim\* · Sang-Wook Kim  
Dept. of Chem. Eng.,\* Dept. of Life Sci., Seoul City University.

**초 록** Diglycidyl ether of bisphenol A(DGEBA)-Methylene dianiline(MDA)계에 사슬 확장제인 Succinonitrile(SN)과 반응 촉진제인 Hydroquinone(HQ)을 혼합한 계의 열적 성질을 연구하였다. SN과 HQ의 함량을 4:1로 고정시키고 HQ의 함량을 변화시키면서 유리전이 온도와 열변형 온도 그리고 열 분해 온도를 측정하였다. HQ의 함량이 증가함에 따라 유리전이 온도와 열 변형온도가 약간 감소하였으며 열 분해 온도는 HQ의 함량과 경화 온도의 변화에 따라 360°C 정도의 안정한 값을 나타내었다.

**Abstract** The thermal properties of Diglycidyl ether of bisphenol A(DGEBA)-4,4'-methylene dianiline(MDA)system with SN(Succinonitrile) as a chain extender and HQ(Hydroquinone) as a reactive accelerator were investigated. Glass transition temperature(Tg), heat deflection temperature(HDT) and decomposition temperature(Td) were measured with HQ content in which SN:HQ content was fixed 4:1. Tg and HDT were slightly decreased with increasing HQ content. Td was stable at about 360°C according to the changing HQ content and cure temperature.

## 1. 서 론

에폭시 수지는 페놀이나 폴리 에스테르 수지에 비하여 접착성, 내화학성, 기계적, 전기적 성질등이 우수하며 경화제의 종류나 경화 조건에 의해 경화가 쉽고, 경화시의 저 수축성으로 인해 코팅제, 접착제, 도장제, 전기절차용 봉지제, 우주 항공용 재료 등 첨단 소재의 매트릭스로 널리 사용되고 있으며 그 용도 및 응용 분야가 매우 다양한 소재이다<sup>1-3)</sup>. 에폭시와 아민의 경화 반응은 에폭시기와 아민과의 반응, 하이드록실기와 에폭시기와의 반응으로 인해 삼차원 망상 구조를 형성하여 굳고 딱딱해져 강도와 신장율이 낮아지고 쉽게 부서지며 깨지기 쉬운 단점을 가지고 있는데 이러한 단점을 보완하려는 많은 연구들이 보

고되고 있다. 또한 경제적 측면에 있어서 경화 반응 온도를 낮추고 반응을 가속화시켜 원가를 절감하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>4-7)</sup> 에폭시와 아민의 경화 반응은 산, 염기, 알콜, 물등 다양한 성분으로 반응이 촉진된다.<sup>8)</sup> 본 연구는 이관능기 에폭시 수지인 DGEBA와 경화제로 MDA를 혼합한 계에 에폭시 수지의 취약성을 개질하여 toughness를 향상시키고자 사슬 확장제로 작용하는 SN을 첨가하고, 하이드록실기를 포함하여 반응을 촉진시키는 가속제로 HQ를 SN과 4:1의 비로 첨가한 DGEBA-MDA-SN-HQ계의 열적 성질을 연구하였다.

## 실 험

## 재료

에폭시 수지는 DGEBA (Diglycidyl ether of bisphenol A) type으로 Shell사의 EPON 828 grade를 사용하였으며 당량과 분자량은 각각 184 g/eq, 385이다. 경화제는 최종 경화시 내부식성과 내열성이 좋은 MDA (4, 4'-methylene dianiline)를 사용하였고, 반응성 첨가제로는 사슬확장제로 작용하는 SN (Succinonitrile)과 반응 촉진제로는 -OH기를 갖는 HQ (Hydroquinone)를 사용하였다.

## 실험방법

**시료 제조** DGEBA에 30phr의 MDA를 고정시키고 SN과 HQ를 4 : 1의 비율 즉 5 : 1.25, 10 : 2.5, 15 : 3.75, 20 : 5phr로 하여 각각 액상으로 혼합한후 -18°C로 급냉 보관하여 반응이 일어나지 않도록 하였으며 수시간 이내에 측정을 완료하였다.

**유리 전이 온도 측정** Aluminum cell에 시료를 담아 80°C부터 170°C까지 30°C 간격으로 1시간씩 경화한후 25°C부터 350°C까지 승온 속도를 20°C/min로 하여, 산화 방지를 위해 30ml/min의 질소 기류하에서 승온적으로 Dupont 2100 DSC module을 사용하여 유리전이 온도를 측정하였다.

**열분해 온도 측정** Aluminum cell에 시료를 담아 80°C부터 170°C까지 30°C 간격으로 1시간씩 경화시켰다. 열분해 온도 측정은 SEIKO I SSC-5000 TGA를 사용하였다. 경화된 시료는 25°C부터 450°C까지 10°C/min의 승온 속도로 100ml/min의 질소 기류하에서 진행하였다.

**열변형 온도 측정** 청동 볼드에 시료를 담아 15~20분간 데시케이터에서 탈포를 시켜 기포를 완전히 제거한 후 80°C에서 1시간 30분 그리고 연이어 150°C에서 1시간 후 경화를 시켰다. ASTM D648의 규격에 의하여 두께 13mm × 길이 127mm × 폭 3mm의 시편을 제작하여 120°C/hr으로 Toyoseiki HDT & VST TESTER의 silicon oil bath에서 실험하였다. 시편에 가해진 힘은 18.54kg/cm<sup>2</sup>이었으며 시편의 bending length가 0.254mm 변형되었을때의 온도를 측정하였다.

## 결과 및 고찰

전형적인 에폭시-아민계의 취약성을 개질하고자 DGEBA-MDA계에 사슬연장제 SN과 반응 가속제 HQ를 첨가해 DSC로 관찰한 thermogram으로 10°C/min의 일정한 속도에서 HQ를 첨가하지 않았을때와 HQ를 첨가하였을 때의 발열 피크 온도를 비교한것이 Fig. 1과 Fig. 2이다. Fig. 1은 HQ를 첨가하지 않고

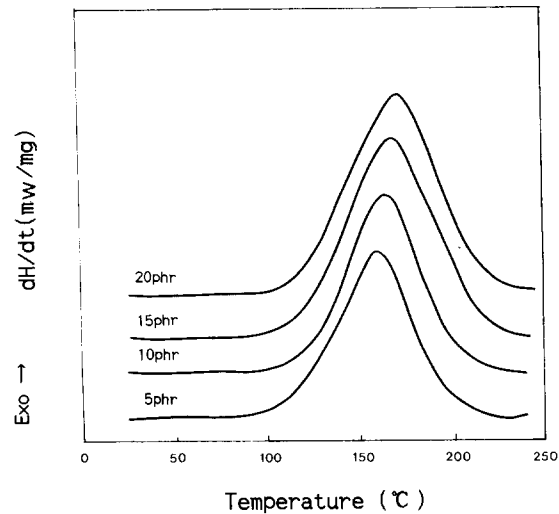


Fig. 1 DSC scan for the DGEBA/MDA/SN (MDA = 30phr, SN = 5, 10, 15, 20 phr, HQ = 0phr) at a heating rate of 10°C/min.

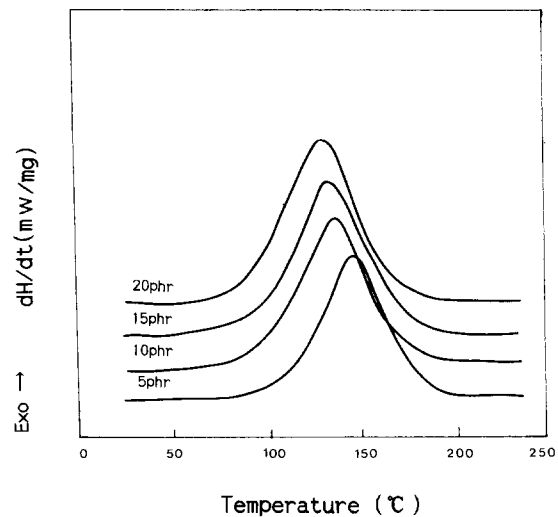


Fig. 2 DSC scan for the DGEBA/MDA/SN/HQ (MDA = 30phr, SN : HQ = 5 : 1.25, 10 : 2.5, 15 : 3.75, 20 : 5phr) at a heating rate of 10°C/min.

SN을 5, 10, 15, 20phr로 변화시킨 것으로 SN의 함량이 증가함에 따라 발열량은 거의 일정한 반면 발열 피크 온도는 증가하는 경향을 나타내고 있다. Fig. 2는 HQ를 SN에 대해 4:1의 비율로 혼합한 경우의 SN과 HQ의 함량 증가에 따른 DSC thermogram이다. Fig. 1과 상반되는 경향으로 HQ가 첨가됨에 따라 발열 피크 온도가 감소되고 있으며 전반적으로 HQ가 첨가되지 않았을 때보다 발열량과 발열 피크 온도가 낮아짐을 알 수 있었다. 이것은 경화 반응시 최대 반응 전환율이 낮은 온도에서 일어남을 나타내는 것으로 하이드로퀴논의 하이드록실기가 에폭시-아민 경화에 촉진제로써 작용함을 의미한다.

### 유리 전이 온도(Tg)

유리 전이 온도는 고분자 물질을 구성하는 분자의 세그먼트가 전체로는 상대적인 위치를 허물어뜨리지 않고 회전 또는 진동하기 시작하는 온도로 정의 되며 이 온도보다 낮은 온도에서는 물질이 결정 상태로 되어 유리상으로 된다. 실질적으로 유리 전이 온도는 골격 원자의 형태와 결합의 형태 그리고 결합의 공간적 위치에 따라 변하며 고분자의 가장 큰 특성인 유리 전이 온도에 따라 고분자의 실제 용도가 상당히 달라지게 된다<sup>9~10</sup>. 유리 전이 온도는 고분자 물질의 물리적, 기계적 특성의 중요한 parameter로써 가교밀도의 증가함수로 나타내어 진다. 가교는 왜 세그먼트의 운동성을 감소시키며 또한, 유리 전이 온도에서의 열용량 변화  $\Delta C_p$ 를 감소시킨다. Fox와 Loshaek<sup>11)</sup>는 유리 전이 온도의 선형함수로 가교밀도와 유리 전이 온도와의 관계식을 유도하였다.

$$T_g = T_{g\infty} + \frac{K_R}{M_c}$$

$T_{g\infty}$  : 거대 분자량 고분자의 Tg

$K_R$  : material constant

$M_c$  : 두가교사이의 분자량

$$M_c = \frac{\text{단량체의 전체 무게}}{\text{가교 결합의 전체 수}}$$

온도가 높아짐에 따라 고분자내의 분자들은

서로 먼 거리를 두고 움직여서 그들 사이에 어느 정도의 자유 부피가 생기고 계속 온도가 증가하면 분자들이 점점 멀리 떨어지게 되어 더 많은 자유 부피들이 생기게 되며 결국에는 자유 부피의 임계값인 2.5%를 생기게 하는 유리 전이 온도에 도달하게 된다. 유리 전이 영역에 대한 분자량의 영향은 고분자 사슬의 말단에 의존한다. 고분자 분자내 세그먼트의 이동성은 양 말단에 세그먼트가 부착하면 제재를 받는 반면에 고분자의 말단에 있는 세그먼트의 이동성은 단지 한 말단기에 세그먼트가 부착하여도 제한을 받는다. 이 경우 사슬의 말단은 더욱 유연하고 유동성이 크게 되며 말단이 차지하는 공간에 더욱 큰 자유 부피를 만든다. 이 자유부피는 고분자 내에 있는 모든 세그먼트들이 움직일 수 있도록 빈 공간을 제공하여 고분자 분자 전체를 매우 유연하게 만든다. 그러므로 분자가 유연성을 갖는 사슬을 갖는다면 유리 전이 온도는 낮아지게 된다. SN을 첨가하지 않았을 때와 5phr 첨가하였을 때 그리고 HQ를 SN과 4:1의 비율 즉 1.25phr로 첨가한 경우의 유리전이 온도를 경화온도에 따라 관찰한 것이 Fig. 3이다. 경화온도가 증가함에 따라 유리전이온도가 높아짐을 알 수 있는데 이는 경화온도가 경화반응에 중요한 역할을 함을 의미하고, 또한 Fig. 4에서의 SN과 HQ의 함량변화에 따른 유리 전이 온도의 변화를 살펴보면 SN과 HQ가 첨가되어짐에 따라 유리 전이 온도가 낮아지고 있다. 이것은 SN의 니트릴기가 경화 반응에 참가하여 주사슬의 길이를 연장시키면서 말단기가 증가되며 이로 인한 가교결합 밀도의 감소로 유연성이 증가되어 유리 전이 온도는 낮아지는 것이다. 더욱이 HQ를 첨가한 계가 HQ를 첨가하지 않은 계보다 유리 전이 온도가 더 낮아지고 있는 데 이는 HQ의 하이드록실기가 경화 반응을 촉진시키는 것으로 본계의 최대 반응 전환율이 낮은 온도에서 일어나도록 하여 SN이 안정하게 반응하는 것을 도와주는 것이다. 즉 HQ의 첨가로 SN이 효율적으로 사슬 확장제로서의 역할을 하게 되어 HQ가 첨가된 계의 유리 전이 온도가 더욱 낮아지는 것으로 여겨진다.

### 열분해온도(Td)

유기 분자인 고분자 물질은 일반적으로 100~200°C에서는 안정하다. 그러나 만약 온도가 1000°C 이상으로 높아지면 고분자 물질은 작은 fragment(free radical, free ions, H<sub>2</sub>, CO 등)로 분해되어진다. 따라서 고분자 물질

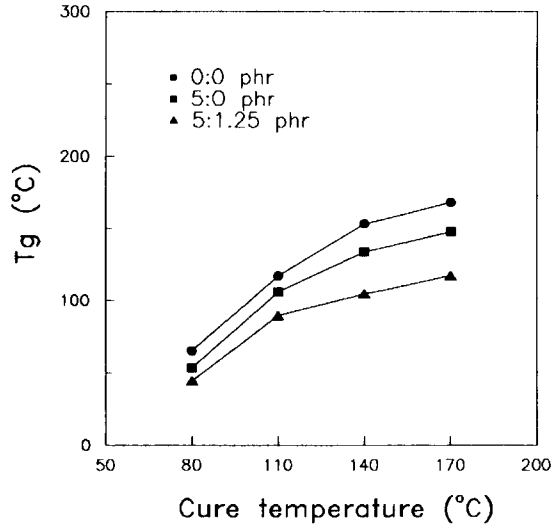


Fig. 3 Dependence of Tg on the cure temperature for the system with SN : HQ contents.

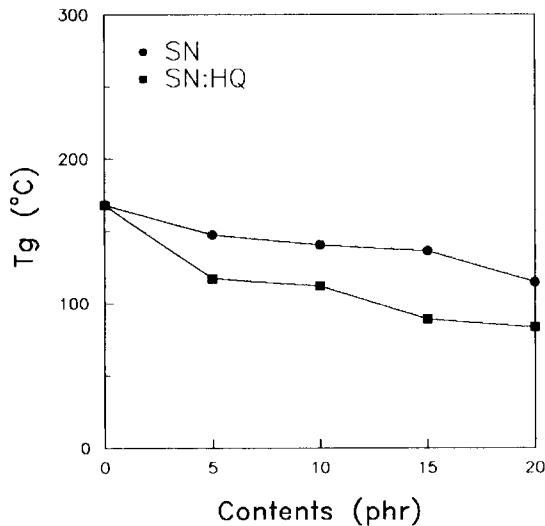


Fig. 4 Dependence of Tg on the cure temperature for the system cured at 170°C for 1hr.

은 2000~3000°C 이상에서도 안정한 비 유기 물질(metal, silicate 등)과는 구별된다. 열분해 온도는 물질이 열에 의해 분열, 파열, 깨짐, 손상등으로 인해 분해되는 것으로 그 때의 온도가 열분해 온도(decomposition temperature)

이다<sup>12)</sup>. 또한 열분해 온도는 합성 고분자 분해시 거대 분자의 backbone에 결합 분열을 포함하는 화학적 반응에 의하여 물리적 성질 등의 변화를 나타내는데 사용되어진다. 따라서 열분해 온도는 고분자 물질을 높은 온도에서 사용하고자 할때의 특성 변화를 예측할 수 있기 때문에 중요하다.

SN의 함량을 5phr로 고정시키고 HQ를 4 : 1로 혼합한 계와 HQ를 첨가하지 않은 계의 열분해 온도를 관찰한 것이 Fig. 5이다. 경화

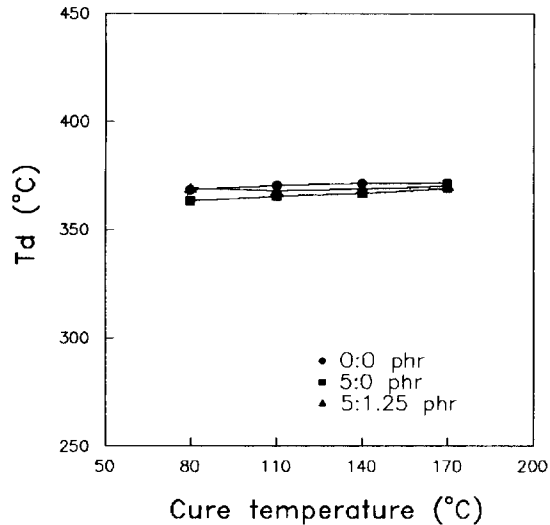


Fig. 5 Dependence of Td on the cure temperature for the system with SN : HQ contents.

온도가 증가함에 따라 열분해온도는 증가하는 경향을 나타내며 또한 HQ가 첨가된것의 열분해 온도가 HQ가 첨가되지 않은 계의 열분해 온도보다는 다소 낮아지는 값을 나타냄을 알 수 있다. Fig. 6는 110°C에서 1시간경화시켰을 때 HQ의 함량에 따른 열분해 온도를 나타낸 그림이다. HQ의 함량이 증가함에 따라 열분해 온도는 다소 낮은 값을 보여주고 있는데 이것은 유리 전이 온도가 낮아지는것과 마찬가지로 SN의 니트릴기가 경화반응에 참가하여 주쇄를 연장시키면서 말단기가 증가되는 것이라 사료되며 비록 분자구조를 형성하는 화학적 결합이 변화되어 열분해 온도는 다소 낮아졌지만 기계적인 물성은 향상될 것이다.

**열 변형 온도(HDT)**

하중을 1,273 g 으로 하여 승온속도를 120°C

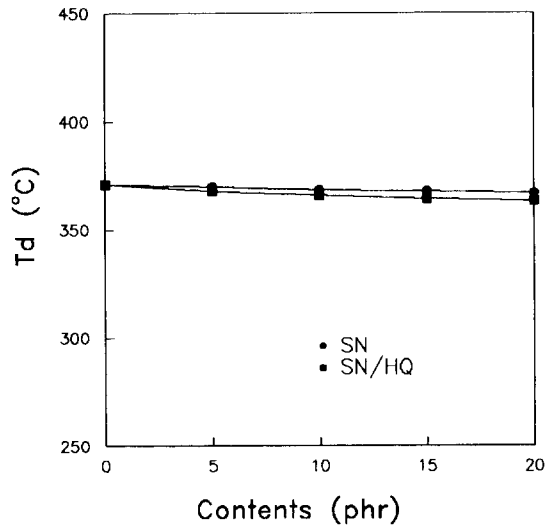


Fig. 6 Dependence of Td on the cure temperature for the system cured at 110°C for 1hr.

/1hr로 진행시켰을때 시편의 bending length가 0.254mm늘어나는 온도를 열변형 온도(heat deflection temperature, HDT)라고 한다. 시편의 bending modulus는 다음과 같은 식으로 나타낸다<sup>13)</sup>.

$$E = \frac{L^3 \times F}{4 \times bd^3 \times \text{bending length}}$$

$$\text{Bending length} = \frac{K}{E}$$

여기서 L은 span의 길이, b와 d는 각각 시편의 길이와 폭을 F는 하중된 힘, 그리고 k는 상수이다. bending length는 bending modulus에 반비례한다.

80°C에서 1시간 30분 그리고 후경화로 150°C에서 1시간 경화시킨 시료를 HQ의 함량이 변함에 따라 나타낸 열변형 온도가 Fig. 7이다. HQ의 함량이 증가됨에 따라 열변형 온도가 낮아지는 경향을 알 수 있으며 HQ가 첨가되지 않은 계보다 첨가된 계의 열변형 온도가 대략 4~5°C 정도 낮아지는 경향을 나타냄을 알 수 있다. Tg는 bending modulus가 급격히 감소하는 온도로서 열변형 온도가 낮아지는 것은 유리 전이 온도가 낮아지는 영향과 마찬가지로 HQ가 첨가됨에 의해 반응 온도가 낮아져 SN이 보다 효율적으로 반응에 참여함으로 인해 본 계가 더욱 유연해져 열변형 온도 또한 낮아지는 것이다.

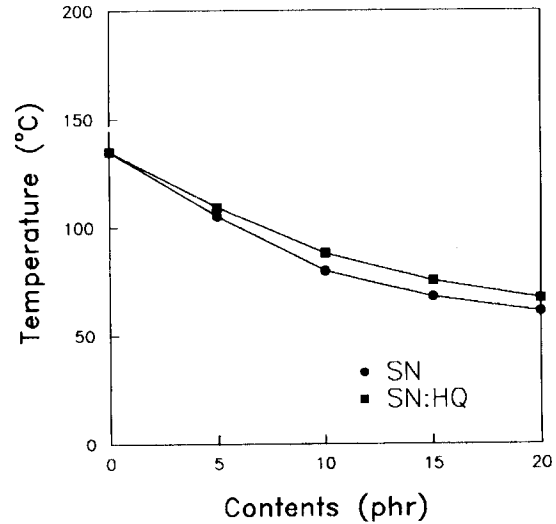


Fig. 7 Dependence of HDT on SN : HQ (4 : 1) contents for the system cured at 80°C for 1.5hr and then 150°C for 1hr.

## 결 론

이관능성 에폭시 수지인 DGEBA와 아민계 경화제 MDA계에 반응성 첨가제로 사슬 확장제인 SN을 첨가하고 이들의 경화 과정에 미치는 촉진제 HQ의 영향을 알아보기 위한 열적 성질의 결과는 다음과 같다.

1. HQ가 첨가됨에 따라 DGEBA-MDA-SN-HQ 계의 경화 피크 온도가 낮아지는 것을 이전의 경화 반응 속도론 연구를 통해 알 수 있었다.
2. 경화 온도가 증가함에 따라 Tg는 증가하였고 HQ의 함량이 증가함에 따라 Tg는 낮아졌으며 HQ를 첨가하였을 때는 HQ를 첨가하지 않았을 때보다 Tg가 약간 낮아졌다.
3. HQ의 함량과 경화온도가 증가함에 따라 Td는 360°C로 거의 일정하게 안정한 값을 나타내었다.
4. HQ의 함량이 증가함에 따라 HDT는 감소하였고, HQ를 첨가하였을 때의 HDT는 HQ를 첨가하지 않았을 때 보다 약 5°C 정도 낮아졌다.

이와같은 결과로부터 HQ는 DGEBA-MDA-SN계의 기본구조를 변화시키는 것이 아니라 HQ의 -OH기가 에폭시와 전이 상태를 형성하여 반응온도를 낮춤으로 인해 SN의 반응 참

여를 효율적으로 도와 주 쇠가 길어져 열적 성질은 다소 낮아지나 기계적 물성은 향상될 것이라 여겨진다.

### 참고문헌

1. A. Turi, Thermal Characterization of Polymeric Materials, Academic, New York (1983)
2. H. Lee And K. Neville, Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill, New York (1967)
3. K. Dusek, Epoxy Resins and Composites II, Springer, New York(1986)
4. J. Galy, A. Sabra, and J.P. Pascault, Polym. Eng. Sci., 26, 1514(1986)
5. L.T. Manzione, J.K. Gillham, and C.A. Kumar, J. Appl. Polym. Sci., 26, 889 (1981)
6. P. Bajaj, N.K. Gillham, and R.A. Kumar, J. Appl. Polym, Sci., 40, 203, (1990)
7. M. Shimbo, and T. Nakaya, J. Polym. Sci. Part B : 24, 1931(1986)
8. K. Kishore, M. Joseph, V. Dharumaraj, and M.N. Vijayshree, J. Appl. Polym. Sci., 31, 2829(1986)
9. H.R. Allcock, and F.W. Lampe, Contemporary Polymer Chemistry, Hall, New Jersey (1990)
10. I.C. McNeill, Thermal Degradation, Pergamon, New York(1989)
11. T.G. Fox, and S. Loshaek, J. Polym. Sci., 15, 371(1955)
12. W. Schnabel, Polymer Degradation, Hanser, New York(1981)
13. M. Ito, H. Hata, and K. Kamagata, J. Appl. Polym. Sci., 33, 1843(1987)