

## DGEBA/MDA/HQ-PGE 계의 경화반응 메카니즘

송영욱 · 최형기\* · 심미자\*\* · 김상욱

서울시립대학교 공과대학 화학공학과

\*국립기술품질원 화학부

\*\*서울시립대학교 문리과대학 생명과학과

### Cure Mechanism of DGEBA/MDA/HQ-PGE System

Young-Wook Song, Hyeong-Ki Choi\*, Mi-Ja Shim\*\* and Sang-Wook Kim

*Dept. of Chem. Eng., Seoul City Univ., Seoul 130-743, Korea*

*\*Div. of Chem, NITQ, Kwacheon 427-010, Korea*

*\*\*Dept. of Life Sci., Seoul City Univ., Seoul 130-743, Korea*

**요약** Diglycidyl ether of bisphenol A(DGEBA)/4,4'-methylene dianiline(MDA)에 hydroquinone-phenyl glycidyl ether(HQ-PGE)를 첨가한 계의 경화반응 메카니즘을 FT-IR을 이용하여 연구하였다. 150°C에서 경화반응이 일어날 경우 반응기간이 증가할 때 에폭시기와 히드록시기는 감소하였고, 에테르기는 증가하였다. 그리고, HQ-PGE의 함량이 증가함에 따라 에폭시기의 소모량이 증가하였고, 유리 전이 온도가 감소하였다. 이로부터 HQ-PGE는 반응에 참여할 때 사슬 확장제와 반응 가속제로 작용함을 할 수 있었다.

**Abstract** The cure mechanism of DGEBA/MDA system with HQ-PGE as a reactive additive was studied by FT-IR analysis. As cure time increased at 150°C, epoxide group and hydroxyl group decreased and the ether group increased. When HQ-PGE content increased, epoxide group decreased and glass transition temperature decreased. From these results, it was found that HQ-PGE acted as a chain extender as well as reaction accelerator.

### 1. 서 론

에폭시 수지는 1900년대 초반에 소련의 화학자인 Prileschajew에 의해 최초로 합성된 이후 1974년경에 Devo-Raynolds사에 의해서 상업적으로 생산되었으며, 다른 수지들과 비교하여 내약품성, 내용매성, 내열성, 내부식성, 접착성, 절연성, 기계적 및 전기적 성질 등이 우수한 장점들을 갖고 있어서 산업적으로 널리 사용되는 신소재이다.<sup>1,2)</sup>

일반적으로, 에폭시 수지의 경화제로는 아민계 경화제, 산 그리고 무수 경화제 등이 사용되고 있으며, 경제성, 경화 속도, 조작의 필요성, 최종 산물의 요구 특성과 응용 분야에 맞도록 선택되고 있다. 이 중 아민계 경화제는 경화 속도가 다른 경화제에 비해 비교적

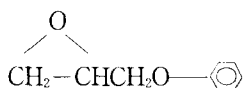
빠르고, 실온에서 경화가 가능하며, 내화학성이 우수한 점 등 여러 가지 장점을 가지고 있다. 그러나, 이러한 우수한 성질을 가지고 있음에도 불구하고, 특히 MDA와 같이 분자사슬이 짧고, 벤젠고리를 가진 경화제로 경화된 에폭시 수지는 높은 가교밀도로 인하여 구조가 치밀해지기 때문에 인장특성은 우수하나 내충격성은 약한 단점을 가지고 있다. 따라서, 많은 연구자들에 의해 이러한 단점을 보완하기 위한 연구들이 진행되고 있으며, 그 결과들이 보고되고 있다.<sup>3,4)</sup>

본 연구에서는 DGEBA/MDA계의 내충격성을 향상시키기 위하여 반응성 첨가제로 사용할 수 있는 합성 HQ-PGE를 DGEBA/MDA계에 첨가하여, 경화될 때의 메카니즘을 FT-IR을 이용하여 조사하였다.

## 2. 실험 방법

### 실험재료

본 연구에 사용된 에폭시 수지는 DGEBA 형 에폭시 수지로 Shell사의 Epon 828 grade 이었고, 경화제로는 아민계 경화제인 Fluka Chemie AG사의 MDA를 사용하였다. 반응성 첨가제인 HQ-PGE의 합성 재료로는 Osaka Hayashi Pure Chemical Ind.의 HQ와 Fluka Chemie AG사의 PGE를 사용하였다<sup>7-9)</sup>. PGE의 구조는 다음과 같다.



### HQ-PGE 합성

반응성 첨가제로 사용되는 HQ-PGE를 합성하기 위해 교반기, 온도계, 냉각기가 설치된 삼구 플라스크에 HQ와 PGE를 일정한 비율로 주입한 후 180°C에서 30분간 환류시키면서 반응시켰다. 반응 후 생성된 화합물은 계속적인 반응을 억제하기 위해 저온에서 보관하였으며, 합성된 HQ-PGE의 반응 메커니즘을 연구하기 위해 PGE와 합성 HQ-PGE의 특성피크 변화를 FT-IR로 조사하였다.

### HQ-PGE 적정

HQ와 PGE의 반응 정도를 알아보기 위해서 합성된 HQ-PGE의 내부에 잔존하고 있는 에폭시기를 적정하였다<sup>1)</sup>. 먼저, 진한 염산 용액 16 ml를 피리딘에 희석시켜 1 l를 만들었다. 이와 같이 만들어진 피리딘 염산염 용액 50 ml에 합성된 HQ-PGE를 0.82 g 넣고,

피리딘의 끓는 점인 115°C에서 약 20분간 환류시켰다. 반응이 끝난 화합물은 서냉시킨 후, 페놀프탈레인 지시약을 사용하여 0.1 N의 수산화나트륨 용액으로 적정하였으며, 이로부터 합성된 HQ-PGE에 남아있는 에폭시기의 당량변화를 조사하였다.

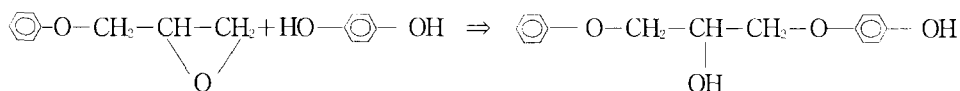
### FT-IR 분석

합성 HG-PGE를 80°C에서 DGEBA/MDA (30 phr) 계에 5, 10, 15, 20, 25 phr로 서로 다르게 혼합한 후, -17°C에서 급냉시켰다. 급냉시킨 시료를 150°C에서 1시간동안 경화시킨 후 FT-IR로 분석하였다. 또한, HQ-PGE의 함량이 25 phr일 때, 경화 시간을 0, 1, 1.5, 2 hr로 다르게 하여 경화시킨 후 에폭시기, 히드록시기 및 에테르기의 상대강도를 비교하여 시간에 따른 특성피크의 증감을 정성적으로 비교하였다.

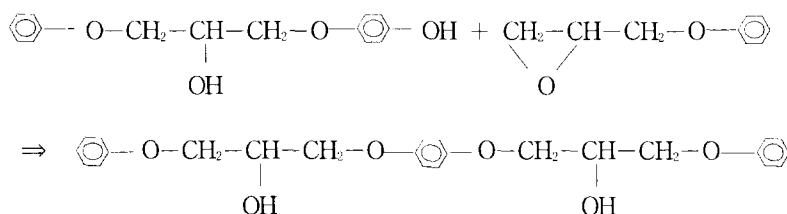
## 3. 결과 및 고찰

히드록시기를 2개 가지고 있는 HQ와 에폭시기를 1개 가지고 있는 PGE가 반응을 할 때 다음과 같은 반응들을 예측할 수 있다.

반응 메커니즘에 나타난 바와 같이, HQ와 PGE가 만나서 반응할 때 각각의 히드록시기와 에폭시기가 반응하여 사슬길이를 연장시키며, 이 반응들은 에폭시 수지의 경화반응에서의 에폭시기와 히드록시기의 반응과 같다<sup>6-9)</sup>. 그리고 HQ와 PGE의 반응으로 인해 합성된 HQ-PGE의 에폭시 가를 측정함으로써 반응에 참여한 에폭시기의 소모량을 계산할 수 있다. 에폭시 가를 수지 100 g당 에폭시기의 당량을 말하며, 다음 식을 통하여 계산할 수 있다.



Scheme 1. Reaction between HQ and PGE (1)



Scheme 2. Reaction between HQ and PGE(2)

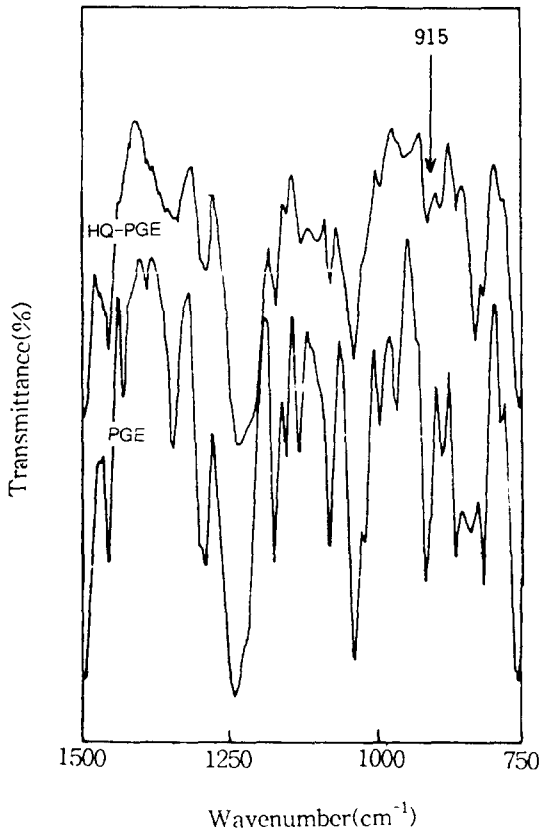


Fig. 1 FT-IR spectroscopy of PGE and HQ-PGE

$$\text{epoxy content} = \frac{100(B-A) \cdot N}{C}$$

여기서 A는 시료에 의한 0.1N 수산화나트륨 수용액의 소모량(ml), B는 피리딘 염산염 용액에 의한 0.1N 수산화나트륨 수용액의 소모량(ml), C는 시료의 무게(g), 그리고 N은 수산화나트륨 수용액의 노르말 농도이다. 실험에 의하면 단순히 HQ와 PGE의 혼합상태일 때의 에폭시 가는 73.2이었고, 이들을 합성하고 피리딘 염산염 용액과 반응하고 0.1N NaOH로 적정하였을 때의 HQ-PGE의 에폭시 가는 60.9로 얻어졌다. 이들 결과들을 통해서, HQ-PGE의 합성 반응시 전체 에폭시 반응기 중 20%가 반응에 참여함을 확인하였다. 그러므로 나머지 80%의 미반응 히드록시기와 에폭시기를 통해서 합성 HQ-PGE가 DGEBA/MDA계에 반응성 첨가제로 작용할 수 있다고 여겨진다.

Fig. 1에 나타난 것과 같이 FR-IR을 통해서

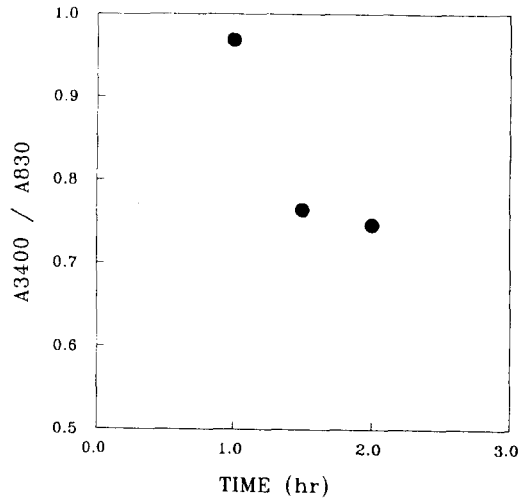


Fig. 2. FT-IR intensity of hydroxyl group for DGEBA/MDA/HQ-PGE(25phr) system with different cure time at 150°C

합성된 HQ-PGE의 특성피크를 살펴보면 이를 확인할 수 있다. Fig. 1에서는 반응하기 전의 순수한 PGE와 반응 후의 HQ-PGE의 에폭시기를 나타내었는데, 반응 후 에폭시기가 약간 감소하는 것을 알 수 있다. 일반적인 에폭시의 경화반응에서, 에폭시와 아민계 경화제의 homopolymerization이 일어날 때 에폭시기(915cm<sup>-1</sup>)는 감소하게 되고, 히드록시기(3500~3200cm<sup>-1</sup>)와 에테르기(1120cm<sup>-1</sup>)는 증가하게 된다. 전체적인 경화반응중 이러한 특성 피크의 증감을 나타내는 표준관능기로는 페닐기(830cm<sup>-1</sup>)를 사용하였다. 페닐기는 에폭시의 경화반응에 참여하지 않으므로, 알고자 하는 관능기의 특성 피크의 강도를 페닐기의 피크 강도로 나누면 상대강도를 구할 수 있다. 이 상대 강도를 반응 전·후에 따라 비교함으로써 특성 피크의 증감을 알 수 있고, 이로부터 관능기의 반응에 대한 참여 여부와 참여하는 양을 결정할 수 있다<sup>10, 11)</sup>. 이와 같은 방법으로 첨가제로 HQ-PGE가 도입되었을 때 각각의 경화반응 온도에 따른 히드록시기의 특성 피크의 상대 강도의 변화를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2를 보면, 반응 시간이 증가함에 따라 히드록시기의 상대 강도는 점차 감소하였다. 이로써 반응 시간이 지날수록 합성된 HQ-PGE의 내부에 잔존하고 있는 히드록시기가

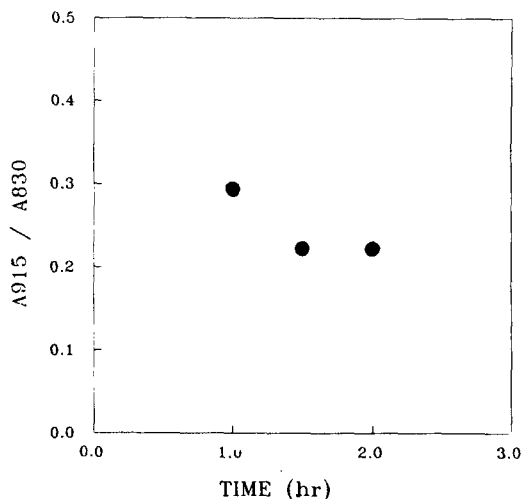


Fig. 3. FT-IR intensity of epoxide group for DGEBA/MDA/HQ-PGE(25 phr) system with different cure time at 150°C

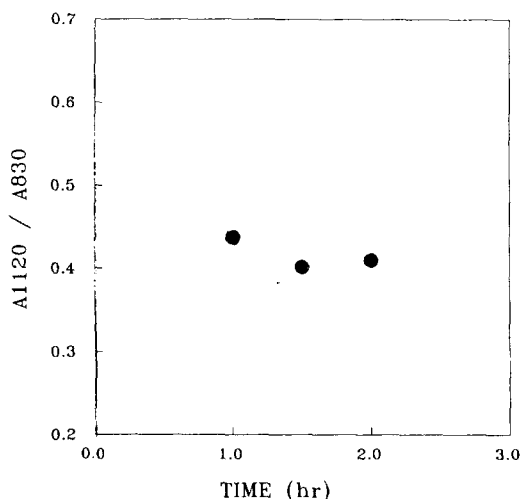


Fig. 4. FT-IR intensity of ether group for DGEBA/MDA/HQ-PGE contents at 150°C, 1hr (a : 0 phr, b : 5 phr, c : 10 phr, d : 15 phr)

더욱 많이 반응에 참여하고 있음을 알 수 있다.

히드록시기의 축매 반응 메카니즘은 Chapman과 Parker에 의해 제안되었으며<sup>(2)</sup>, 일반적으로 받아들여지고 있다. 히드록시기는 에폭시기와 수소 결합을 형성한 후 여기에 아민기가 수소 결합되어 termolecular transition state를 형성함으로써 에폭시 고리의 개환을 쉽고 빠르게 한다. 그리고, 아민기와 에폭시기의 반응에 의해 생성된 히드록시기가 다시금

축매로 작용하기 때문에 자촉매 반응이라고 한다.

동일 조건에 대하여 에폭시기와 에테르기의 특성 피크의 상대 강도의 변화를 각각 Fig. 3 과 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 에폭시기도 역시 감소하는 경향을 보였다. 이것은 자촉매로 작용하는 히드록시기와 에폭시기의 반응의 결과로 볼 수 있다. 즉, 히드록시기와 에폭시기가 만나서 에폭시 고리를 개환시키기 때문이다.

3차원의 망상구조를 형성하는 에테르 가교 결합의 증감은 Fig. 4를 통해서 살펴볼 수 있다. 그림에서 보는 것처럼, 에테르기의 상대 강도는 감소하다가 약간 증가하는 경향을 보였다. 이것은 본 시스템의 경화반응에 있어서 1~1.5시간 동안에는 에폭시기와 히드록시기가 활발히 반응하여 선형적인 사슬결합을 형성하고 이로 인해 사슬이 확장되며, 그 이후의 잔여 경화시간에는 각각의 사슬에 잔존하

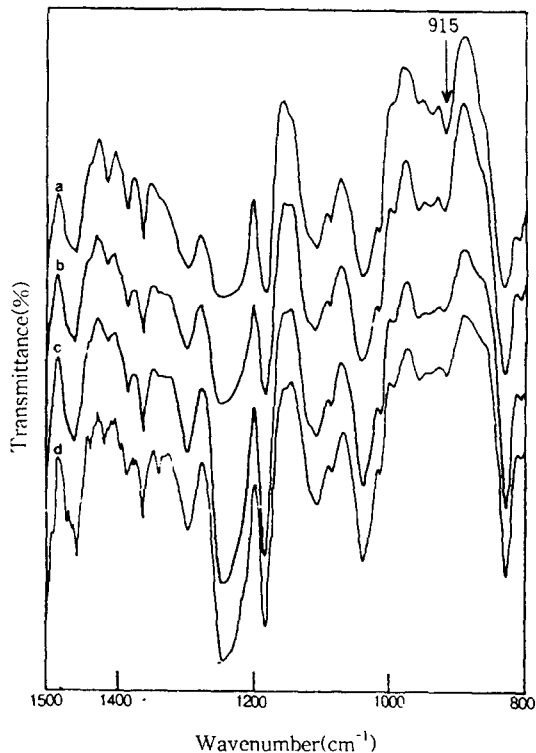


Fig. 5. FT-IR spectroscopy of DGEBA/MDA system with various HQ-PGE contents at 150°C, 1hr (a : 0 phr, b : 5 phr, c : 10 phr, d : 15 phr)

는 미반응의 히드록시기와 에폭시기가 서로 반응하여 가교결합을 형성함을 의미한다. 이로 인해 반응성 첨가제로 사용된 HQ-PGE가 첨가되지 않았을 때 보다 가교밀도가 감소하는 것을 추정할 수 있었다.

HQ-PGE의 함량이 0, 5, 10, 15 phr일 때 150°C에서 1시간 경화시킨 시료를 FR-IR로 분석한 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

에폭시기의 특성 피크는 HQ-PGE의 함량이 증가함에 따라 점차 감소하고 있음을 볼 수 있으며, 이것은 반응성 첨가제로 도입된 HQ-PGE의 히드록시기가 에폭시 수지의 에폭시기와 활발하게 반응함에 기인한다. 실제적으로 HQ-PGE에 에폭시기가 잔존함에도 불구하고, 이처럼 에폭시기의 특성 피크가 감소하는 것을 통해서, 경화반응이 일어날 때 히드록시기의 반응 가속제 역할이 매우 큼을 다시 한번 확인할 수 있었다.

HQ-PGE가 에폭시 수지의 취약점인 내충격성을 보완하기 위해서는 가교 밀도를 낮추는 역할을 해야 한다. 이미 앞에서 제안한 메커니즘을 검증하기 위해서 새로운 반응성 첨가제가 도입된 에폭시 계의 유리 전이 온도( $T_g$ )의 변화를 살펴보았다.

Fig. 6에는 DGEBA/MDA계에 반응성 첨가제로 HQ-PGE의 양을 0 phr에서 25 phr까지 다르게 하여 혼합하고, 경화시킨 후 DSC를 이용하여  $T_g$ 를 나타내었다. HQ-PGE의 함량

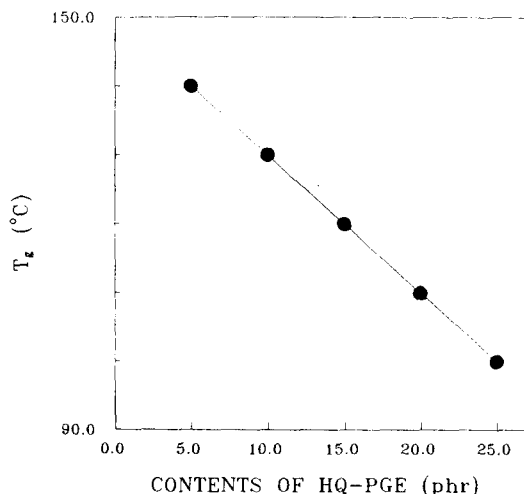


Fig. 6. Plot of  $T_g$  for DGEBA/MDA system with various HQ-PGE contents.

에 증가함에 따라  $T_g$ 는 낮아지고 있는데, 이것은 HQ-PGE가 분자 사슬 길이를 증가시키고, 가지수를 증가시키기 때문에 가교밀도가 작아져서 나타난 결과이며, 상온의 유리상태 영역에서 이들 결합사슬의 구부러지고 당겨지는 변형을 HQ-PGE의 함량이 증가할수록 쉽게 일어나게 하는 것으로 생각되어진다. 그러므로, 본 연구에서 새로운 반응성 첨가제로 사용된 HQ-PGE는 사슬 확장제의 역할을 함과 동시에 반응 가속제의 역할을 함을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

1) HQ와 PGE를 혼합했을 때 HQ의 히드록시기는 PGE의 에폭시기와 반응하여 사슬 길이를 확장시킨다.

2) 경화반응이 진행됨에 따라 아민과 에폭시기와 반응하여 히드록시기를 생성하며, 경화시간이 증가하면 히드록시기와 에폭시기가 반응하여 에테르 가교 결합이 일어남을 확인하였다.

3) HQ-PGE 함량이 증가함에 따라 에폭시기가 감소하였으며, 이는 HQ-PGE에 있는 히드록시기가 촉매로 작용하기 때문이다. 또한, HQ-PGE의 함량이 증가함에 따라 히드록시기는 약간 감소하고, 에테르기는 증가하였다. 이는 생성된 히드록시기가 에폭시기와 반응하여 에테르 가교결합을 형성하기 때문이다.

4) HQ-PGE가 첨가됨에 따라 분자 사슬이 길어지고, 가지수도 증가하기 때문에 가교 밀도가 감소하였으며, 이로 인해서 DGEBA/MDA계의 brittle한 성질도 개선할 수 있었다. 이는 HQ-PGE의 첨가에 따른  $T_g$ 값의 감소로도 확인할 수 있었다.

5) 따라서, HQ-PGE는 반응에 참여하여 분자 사슬 길이를 증가시킬 뿐만 아니라 촉매로 작용하여 경화반응 속도를 증가시킴을 알 수 있었다.

#### 감 사

본 연구는 신경그룹의 지원에 의해 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. C. A. May and Y. Tanaka, "Epoxy

- Resins", Marcel Dekker, Inc., New York (1983)
2. H. Lee and K. Neville, "Handbook of Epoxy Resins", McGraw-Hill, Inc., New York (1980)
3. C. S. Chern and G. W. Poehlein, *polym. Eng. & Sci.*, 27, 789(1987)
4. U. M. Bokare and K. S. Gandhi, *J. Polym. Sci.*, 18, 857 (1980)
5. C. C. Riccardi, H. E. Adabbo, and J. J. Willams, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 2431 (1984)
6. S. S. Lim, S. W. Cho, H. Y. Yoo, M. J. Shim and S. W. Kim *Korean J. Mater. Res.*, 3, 215 (1993)
7. S. W. Cho, M. J. Shim and S. W. Kim, *ibid.*, 2, 257 (1992)
8. M. J. Shim and S. W. Kim, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, 5, 517 (1994)
9. J. Y. Lee, M. J. Shim and S. W. Kim, *ibid.*, 5, 731 (1994)
10. T. Donnellan and D. Roylance, *Polym. Eng. & Sci.*, 22, 821 (1982)
11. R. E. Smith, F. N. Larsen, and C. L. Long, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 3713 (1984)
12. N. B. Chapmann and R. E. Parker, *J. Chem. Sci.*, 2, 1925 (1959)