

<研究論文(學術)>

아미노포스파젠 유도체에 의한 에폭시수지의 경화와 열적성질

윤흥수

경일대학교 공과대학 섬유패션학과
(1999년 9월 3일 접수)

Curing of Epoxy Resins by Aminophosphazene Derivatives and Its Thermal Properties

Heung Soo Yoon

Dept. of Textile and Fashion Technology, Kyungil Univ., Kyungsan, Korea

(Received September 3, 1999)

Abstract—Aminophosphazene derivatives were prepared from hexachlorocyclotriphosphazene and used for the curing agents of epoxy resins. The effect of the curing agent on the dynamic viscoelastic properties, flame proofing, and heat resistance of the cured epoxy resins were investigated and compared with those for the epoxy resins cured with aliphatic and aromatic amines. The epoxy resin cured by 1,1-diamino-3,3,5,5-tetrachlorocyclotriphosphazene showed the highest storage modulus and glass transition temperature when cured at 190°C for 6 hours.

The epoxy resins cured with phosphazene derivatives showed superior flame proofing to those with aliphatic amine and aromatic amine. Particularly it is an effective curing agent for epoxy resins to enhance the storage modulus, flame proofing and resistance to heat.

1. 서 론

섬유강화복합재료의 매트릭스로 많이 이용되고 있는 에폭시수지는 경화시 가스나 물 등의 부생성물이 발생하지 않고 성형시 수축이 작아서 기계적 성질이 우수하다. 또한 접착성, 전기절연성 등이 우수하여 광범위하게 이용되고 있다. 최근 구조재료로서는 항공기부품의 섬유강화 복합재료의 매트릭스, 전기절연재료는 프린트배선기판 등에도 응용되고 있다. 이 같은 용도에서는 고도의 재료적 신뢰성을 필요로 하고 종래의 에폭시 수지에 비해서 높은 내열·난연성, 내수성, 내산화분해성, 인

성 등의 향상이 요구되고 있다. 섬유강화복합재료의 성능은 매트릭스인 에폭시수지의 구조, 경화제의 화학조성과 구조는 물론 각종 첨가제에 따라 다르다. 따라서 섬유강화복합재료의 성능을 향상시키기 위해서 새로운 에폭시 수지의 개발연구^{1~7)}은 물론 열가소성 수지, 탄성체 등과의 블렌드^{8~10)}, 에폭시 수지의 성능을 높일 수 있는 경화제의 개발^{11~14)} 등이 필요하며 이와 관련된 연구는 활발하게 진행되고 있다.

에폭시 수지의 경화제로서는 지방족 아민, 방향족 아민, 산무수물이 일반적으로 사용¹⁵⁾되고 있으나 이들 경화제에 의해 경화된 에폭시 수지는 불

에 쉽게 타는 성질과 내수·내산화분해성이 약하기 때문에 난연성 복합재료 등의 폭넓은 응용이 제한되고 있다.

본 연구자들은 내열·난연성이 우수하다고 알려져 있으며, 헤테로 환상구조를 가진 각종 포스파젠 유도체를 hexachlorocyclotriphosphazene을 출발물질로 합성하고, 이를 경화제로 이용하여 경화시킨 에폭시 수지의 동적 점탄성, 기계적 성질, 내열·난연성 및 내수·내약품성 등을 검토(16~25)하여 왔다.

이미 보고한 결과에 의하면 포스파젠유도체로 경화시킨 에폭시수지는 포스파젠유도체의 구조에 따라 다소 차이가 있지만 아민계 중에서도 우수한 성질을 가진 방향족아민보다도 높은 탄성률과 유리전이온도를 나타내었다. 또한 기계적 성질, 내열·난연성, 내수·내약품성이 대부분 우수하였다. 경화제로 이용한 포스파젠 유도체는 hexachlorocyclotriphosphazene의 염소를 페놀, 아민류 등으로써 치환한 유도체이기 때문에 전체적으로 부피가 크다. 따라서 가교반응의 진행은 복잡하고 어려우며 경화 에폭시 수지의 물성은 치환기의 종류, 구조에 크게 영향을 받는다. 이 때문에 경화물의 성능을 최대한으로 끌어올릴 수 있는 경화조건 결정은 매우 중요하다. 또한 이들 포스파젠 유도체로 경화시킨 에폭시 수지는 일반적으로 많이 사용되고 있는 지방족, 방향족 아민류보다 전반적으로 내수·내약품성, 난연성이 우수하지만 분해개시온도가 낮은 경향을 보였다.

본 연구에서는 분해개시온도가 가교밀도에 의해 지배되기 때문에 가교밀도를 증가시켜 분해개시온도를 향상시킬 수 있다고 기대되는 1,1-diamino-3,3,5,5-tetrachlorocyclotriphosphazene을 합성하여 각종 포스파젠 유도체, 지방족, 방향족 아민류로 경화시킨 에폭시수지와 점탄성, 내열·난연성을 비교 검토하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

에폭시 프리폴리머는 유화 셀 에폭시사제 phenol novolak형(EPIKOTE 154, 에폭시 당량 179g/eq.)과 diglycidyl ether bisphenol A

(EPIKOTE 828, 에폭시 당량 184-194 g/eq.)를 정제하지 않고 그대로 사용하였다.(Fig. 1)

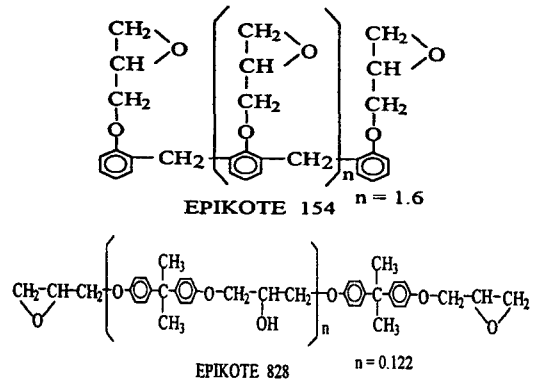


Fig. 1 Molecular structure of epoxy prepolymer.

경화제인 1,1-diamino-3,3,5,5-tetrachlorocyclotriphosphazene(ACP), 1,1-diamino-3,3,5,5-tetra(phenoxy)cyclotriphosphazene(APP), 1,3,5-trichloro-1,3,5-tridimethylaminocyclotriphosphazene(Cl3), 1,1-Diamino-3,3,5,5-tetra-(p-chlorophenoxy)cyclotriphosphazene(ACPP), 1,1-Di-amino-3,3,5,5-tetra-(p-bromophenoxy)cyclotriphosphazene(ABPP)는 일본경화사제의 hexachlorocyclotriphosphazene(PNC, 98.3%)를 출발물질로 합성하여 사용하였다.(Fig. 2)

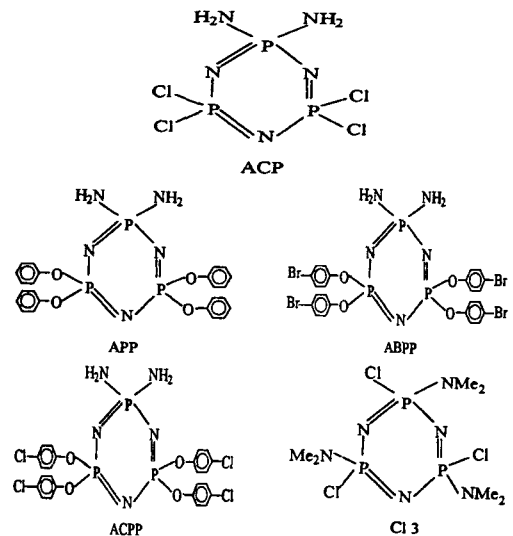


Fig. 2 Curing agents prepared from hexachlorocyclotriphosphazene.

그 외의 시약은 시판품 특급을 건조하여 사용하였다.

2.2 포스파젠 유도체의 합성

ACP의 합성은 PNC 30g(0.09mol)을 디에칠테르 150ml에 용해시켜 냉각기가 부착된 삼구 플라스크에 넣고 빙욕중에서 0℃로 조절한 후 28% 암모니아수 54ml를 교반하면서 한방울씩 부가한 후, 30분간 환류반응시켰다. 반응종료 후 반응용액을 분액병에 넣고 적당량의 증류수를 부가하였다. 과잉의 암모니아수와 부생성물인 염화암모늄을 포함한 증류수층을 제거하고 디에칠테르층을 증성이 될 때까지 수회 증류수로 세정하였다.

나머지 액의 디에칠테르를 무수 염화칼슘으로 24시간 건조시킨 후 염화칼슘을 여과에 의해 제거하고 나머지 액의 디에칠테르를 감압증류에 의해 제거하면 백색고체가 얻어진다. 이 고체를 디에칠테르에서 재결정하여 수율 75%의 목적물 P₃N₃Cl₄(NH₂)₂를 합성하였다.

그 외의 APP²⁰⁾, Cl3²⁰⁾, ABPP²⁵⁾, ACP^{19,23)} 등의 합성은 앞서 보고한 합성방법으로 합성하였다.

2.3 합성물의 분석실험

원소분석은 Yanagimoto MFG 사제 MT-3 형을 사용하여 분석하였고 DSC의 분석은 Perkin-Elmer사제 DSC7을 이용하여 승온속도 10℃/min., 질소분위기(60ml/min)하에서 시험하였다. 또한 IR의 측정에는 Hitachi 형 모델 285를 사용하였다.

2.4 물성시험

2.4.1 시험편

에폭시 프리폴리머와 경화제를 화학 당량비로

혼합하고 경화제가 균일하게 용해, 분산되도록 가열, 교반한다. 이 혼합물을 진공탈포한 후, 유리판과 고무테로 만든 틀에 유입하고, 항온건조기에 넣어 일정시간 동안 전경화를 행하여, 평판상 시료를 만들었다.

각각의 평판으로부터 동적 점탄성 측정 및 한계 산소지수 시험용의 시험편등을 재단해서 후경화를 행하였다.

후경화한 시료는 데시케이터에서 24시간이상 보관한 후 각종 측정에 사용하였다.

2.4.2 동적 점탄성 시험

Rheometric scientific사제의 DMTAIV(tension mode)를 사용하여 저장탄성률 E'와 손실탄젠트를 측정하였고 손실탄젠트의 피크온도로부터 유리전이온도를 구하였다. 시료크기는 길이 40mm, 두께 0.7mm, 폭 5mm, 파지거리 8mm, 승온속도는 5℃/min.으로 하였다. 측정온도는 50~270℃로하고, 측정주파수는 1Hz로 하여 공기(100ml/min.)중에서 측정하였다.

2.4.3 열중량분석

Perkin-Elmer TGA7을 이용하여 중량손실의 온도 의존성을 측정하였다. 승온속도는 5℃/min.로 하여 공기중에서 측정하였다.

2.4.4 한계산소지수(L.O.I) 시험

일본 Suga사제를 사용하여 측정하였다. 시료의 크기는 길이 70mm, 폭 5mm, 두께 0.7mm로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 합성 포스파젠 유도체의 분석

합성한 각종 포스파젠 유도체의 원소분석 결과

Table 1. The results of elemental analysis of phosphazene derivatives

	Calculated			Found		
	C	H	N	C	H	N
ACP	0	1.29	22.65	0	1.31	22.30
APP	53.43	4.45	12.99	53.55	4.27	12.96
ACPP	42.57	2.98	10.34	42.87	2.86	10.57
ABPP	33.72	2.35	8.19	34.43	2.40	8.11
Cl3	19.28	4.82	22.49	19.04	4.89	22.62

를 Table 1에 표시하였다. 그 결과, 분석치와 계산치가 양호하게 일치하였다.

또한 합성한 ACP의 DSC 측정 결과를 Fig. 3에 도시하였다. 그림과 같이 약 162°C에서 예리한 흡열 피크를 보이고 있다.

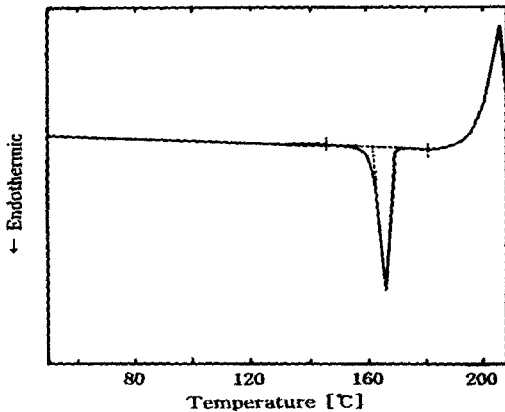


Fig. 3 DSC curve of ACP.

ACP의 융점은 162°C로서 Lenton²⁶⁾의 문헌치와 거의 일치하였으며 Feistel²⁷⁾, McBee²⁸⁾의 보고에 의하면 Geminal형임이 확인되었다. APP의 융점은 105°C로서 McBee의 문헌치²⁸⁾, CI3의 융점은 101.5°C로서 Keat의 문헌치²⁹⁾, ACPP의 融点은 147°C로서 Kajiwara의 문헌치³⁰⁾와 잘 일치한 결과를 보고^{19,20,23,25)}한 바 있다.

ACP의 IR spectrum을 Fig. 4에 도시하였다.

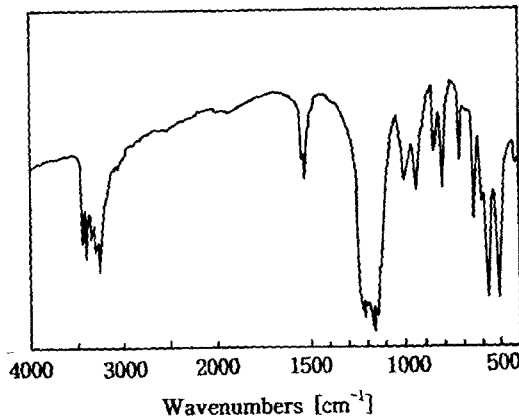


Fig. 4 IR spectrum of ACP.

P-N ring stretching 특성피크는 1200cm⁻¹에서,

P-N ring vibration 특성피크는 940, 720cm⁻¹에서, N-H stretching 특성피크는 3340, 3240cm⁻¹에서, N-H deformation 특성피크는 1530cm⁻¹에서, P-Cl₂ vibration 특성피크는 825cm⁻¹에서, P-Cl stretching 특성피크는 570, 500cm⁻¹에서 각각 관찰되었다.

이상의 원소분석, DSC, IR분석 결과로부터 목적 물임을 확인하였다.

3.2 ACP에 의한 에폭시수지의 경화

ACP에 의한 에폭시수지의 최적 경화조건은 다음과 같이 결정하였다. 먼저 전경화는 시험편을 절단 가능할 정도까지 경화시키기 위해서 필요한 최저온도, 최단시간으로 하고, 후경화온도와 시간은 가장 높은 T_g에 도달하는데 필요한 조건으로 결정하였다.

E154/ACP계의 후경화온도 및 시간에 따른 동적점탄성 성질의 변화를 DMTA에 의해 측정하여 후경화 온도 및 시간을 결정하였다.

후경화온도 180°C, 190°C에서 후경화시간을 2~10시간 범위로 변화시켜 얻은 후경화 시료의 동적점탄성 결과를 Fig. 5, 6에 도시하였다.

Fig. 5, 6에서와 같이 전경화에폭시수지와 후경화온도 180°C에서 후경화시간을 2~8시간 동안

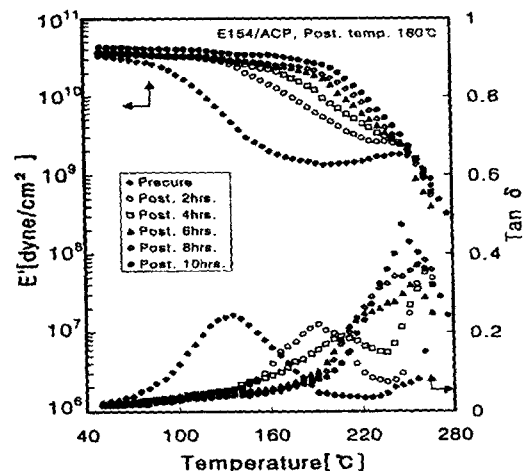


Fig. 5 Effect of postcure time on the storage modulus and loss tangent of E154/ACP system measured by DMTA (Postcure temperature ; 180°C, Stoichiometric ratio ; 1 : 1).

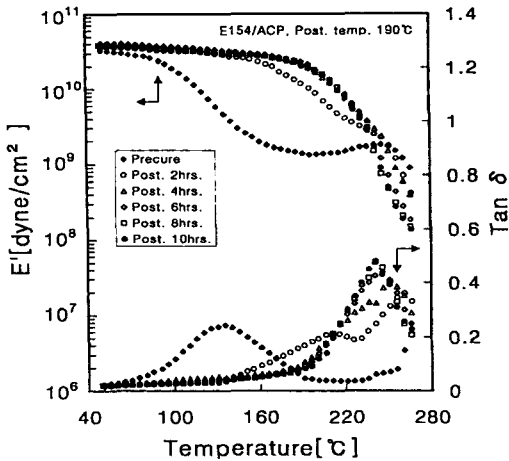


Fig. 6 Effect of postcure time on the storage modulus and loss tangent of E154/ACP system measured by DMTA (Postcure temperature ; 190°C, Stoichiometric ratio ; 1 : 1).

경화시킨 에폭시 수지와 후경화 온도 190°C에서 후경화 시간을 2~4시간 동안 경화시킨 에폭시 수지에서 나타나는 두번째 손실탄젠트의 증가는 DMTA 측정시 가한 열때문에 미반응 아민기 및 염소가 가교반응하므로써 나타나는 결과라고 생각된다. 후경화 시간이 길어짐에 따라 두번째 손실탄젠트의 증가는 나타나지 않고 있는데 이는 후경화 시간이 길어질수록 가교반응이 완료됨을 의미한다고 생각된다. 그리고 후경화 시간이 길어질수록 손실탄젠트의 피크 높이는 높아지면서 좁아지는 경향을 보이고 있다. 이는 가교반응이 진행됨에 따라 미반응분자들이 감소하면서 가교결합의 수는 증가하여 치밀한 가교구조물이 되기 때문에 이들 미반응분자들에 기인하는 열운동이 저하되어 손실탄젠트 피크의 높이는 높아지면서 예리해진다고 생각된다. 또한 후경화 온도 180°C의 경우, 후경화 시간이 길어질수록 저장탄성률도 증가하는 경향을 보이고 있으나 후경화 온도 190°C에서는 후경화 시간 6시간까지만 증가하고, 6시간을 극대화하여 저장탄성률이 증가하지 않고 있다. 이 같은 결과도 가교밀도와 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다. ACP 경화제의 구조를 보면 P 원자에 결합된 아미노기와 염소원자가 에폭시와 반응³¹⁾

하므로써 후경화 온도가 높아질수록, 시간이 길어짐에 따라 가교밀도가 치밀해지면서 가교반응이 완료되기 때문에 사료된다. 후경화 온도 160°C~190°C 범위에서의 후경화 시간에 대한 T_g 의 변화를 Fig. 7에 도시하였다. Fig. 7에 나타난 바와 같이 후경화 온도가 높아질수록 빠르게 가교반응이 진행되어 T_g 가 급격하게 높아지는 것은 가교밀도가 증가하므로써 열운동이 제한을 받아 나타나는 일반적인 경향이라고 사료된다. 또한 후경화 온도 190°C의 경우, T_g 가 약 250.9°C를 극대화하여 후경화 시간이 길어질수록 낮아지는 경향을 보이고 있다. 이는 가교반응은 거의 완료되고, 일부 가교결합이 분해 절단됨으로써 T_g 가 떨어지는 현상이라고 생각된다.

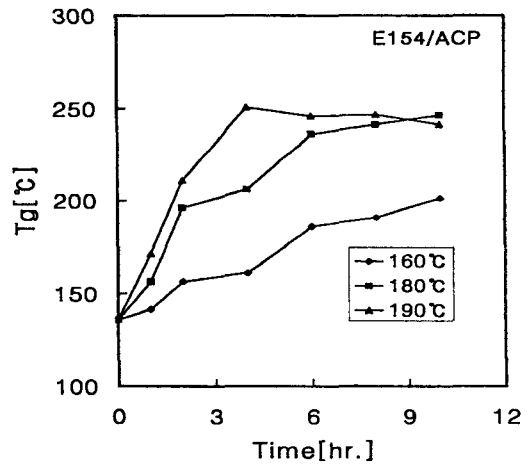


Fig. 7 Effect of postcure time on the glass transition temperature of E154/ACP system at various postcure temperatures (Stoichiometric ratio ; 1 : 1).

다음에 후경화 시간을 6시간으로 고정하고 온도를 160~190°C까지 변화시켜 얻은 시료의 동적점탄성시험 결과를 Fig. 8에 도시하였다. 그림과 같이 T_g 의 경우, 경화 온도가 높아질수록 증가하면서 피크의 높이는 높아지는 경향을 보이고 있다. 또한 저장탄성률도 높아지는 경향을 보이고 있다. 이는 경화 온도가 높아질수록 가교반응이 진행됨에 따라 미반응분자들이 감소하므로써 이들 미반응 분자들에 기인하는 열운동의 저하와

높은 가교결합으로 인하여 열운동에 제한을 받기 때문에 사료된다.

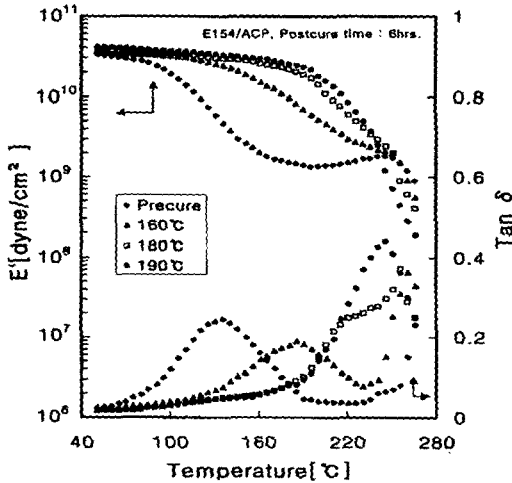


Fig. 8 Effect of postcure temperature on the storage modulus and loss tangent of E154/ACP system measured by DMTA (Postcure time; 6 hrs., Stoichiometric ratio; 1 : 1).

이상의 결과로부터 경화 에폭시 수지의 손실탄젠트의 피크는 후경화온도가 높을수록, 경화시간이 길어질수록 고온측으로 전이하는 동시에 예리한 피크를 보이며, 어느 시간역에서 극대를 보이고 있음을 알 수 있다. 고온에서 장시간 처리할수록 T_g 가 증가하는 것은 경화 에폭시 수지의 가교밀도가 균일해지기 때문이라고 사료된다. 그러나 극대가 나타나는 것은 어느 범위를 넘어 서면 에폭시수지와 경화제의 일부가 분해하기 시작하는데 기인되는 것으로 사료된다. 따라서 ACP에 의한 최적의 경화 에폭시 수지를 얻기 위한 E154/ACP계의 후경화 온도 및 시간은 190°C, 6시간으로 사료된다.

그 외의 계에 관해서도 같은 방법으로 후경화 조건¹⁶⁻²⁵⁾을 결정하였는데 각종 경화제의 경화조건을 Table 2에 정리하였다.

3.3 각종 포스파젠 유도체로 경화시킨 에폭시수지의 동적 점탄성

지방족 아민인 EDA, HMDA 및 방향족 아민

인 MPDA와 각종 포스파젠 유도체로 경화시킨 에폭시 수지의 동적 점탄성을 비교 검토하였다.

Table 2. Compounding ratio and curing conditions

Curing agent	Phr*	Precure		Postcure	
		Temp. [°C]	Time [Hrs.]	Temp. [°C]	Time [Hrs.]
E 828/HMDA**	15.5	80	0.5	120	2
E 828/EDA***	8.0	80	0.5	130	6
E 828/MPDA****	14.3	80	2	160	1
E 828/ACP	20.5	140	10	190	4
E 828/CI3	66.7	120	14	140	4
E 828/APP	70.0	120	8	160	10
E 828/ACPP	90.4	160	2	200	8
E 828/ABPP	113.8	160	2	190	2
E 154/HMDA	16	80	0.5	120	10
E 154/EDA	8.4	80	0.5	130	12
E 154/MPDA	15.1	80	2	150	4
E 154/ACP	21.6	140	10	190	6
E 154/CI3	69.5	120	14	140	5
E 154/APP	75.0	120	10	200	10
E 154/ACPP	94.6	160	3	190	4
E 154/ABPP	119.4	160	3	190	4

* Phr: Parts per hundred of resin

** HMDA: Hexamethylene diamine

*** EDA: Ethylene diamine

**** MPDA: m-phenylene diamine

Fig. 9, 10에 DMTA에 의한 각종 경화 에폭시 수지의 동적 점탄성을 저장탄성률과 손실탄젠트로 나타내었다. 실온 ~ 250°C에서의 저장탄성률은 지방족 아민계보다 포스파젠 유도체로 경화시킨 경화물이 높았다. 이는 헤테로 환상구조로 구성되어 있는 포스파젠 유도체의 강직성 분자구조에 기인하는 일반적인 경향이라 사료된다. 특히 ACP로 경화시킨 에폭시수지가 가장 높은 경향을 보이는 것은 에폭시기와 반응하여 가교결합을 유도하는 아미노기와 염소가 인원자에 입체적으로 결합되어 있기 때문에 아미노기가 제미날형으로 결합되어 있는 APP, ACPP, ABPP보다 균일한 가교결합이 형성되어 저장탄성률이 높다고 생각된다. 따라서 실온 ~ 250°C 온도에서의 내열성은 ACP로 경화시킨 수지가 가장 우수하였다. 특히 E154/

ACP계는 E828/ACP계보다 높은 저장탄성률을 보이고 있다. 이는 E828수지보다 E154수지가 경화제와 반응할 수 있는 에폭시가 많아 보다 치밀한 경화물이 되기때문으로 생각된다.

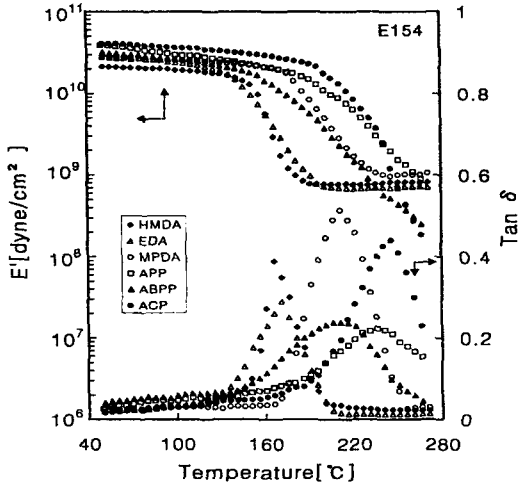


Fig. 9 Storage modulus and loss tangent of E154 system cured with various curing agents(Stoichiometric ratio ; 1 : 1).

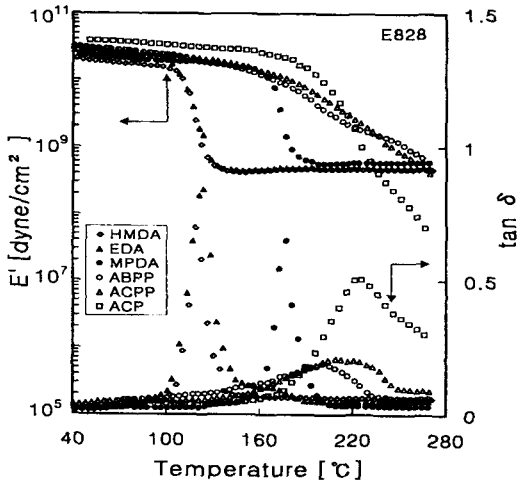


Fig. 10 Storage modulus and loss tangent of E828 system cured with various curing agents(Stoichiometric ratio ; 1 : 1).

손실탄젠트의 온도곡선에서 E154계의 HMDA, EDA, MPDA 경화수지는 각각 166°C, 171°C, 21

1°C 부근에서 예리한 손실탄젠트 피크를 보이고 있으나 APP, ABPP, ACP 경화수지는 폭넓은 손실탄젠트 피크를 보이고 있으며 T_g 는 높은 온도역에서 나타나는 경향을 보이고 있다. 지방족아민은 유연성 분자구조를 가지고 있으며 비교적 분자량이 적기 때문에 에폭시기와 균일한 반응을 하여 가교밀도가 균일하다고 생각된다. 또한 HMDA보다 EDA는 굴곡성단위인 메틸렌기의 수가 적기 때문에 보다 가교밀도가 치밀하여 T_g 가 높게 나타나며 방향족아민인 MPDA는 강직성구조이기 때문에 지방족아민보다 열운동에 제한을 받아 지방족아민보다 T_g 가 높은 것으로 생각한다.

APP, ABPP는 경화반응에 관여하는 2개의 아미노기가 동일 P원자에 결합하고 있는 제미날형이며 또한 부피가 큰 phenoxy기, bromophenoxy기를 4개씩이나 가지고 있어 경화반응에 있어서 입체장애를 받게 되므로 비교적 균일하지 못한 가교반응이 일어나 복잡한 구조가 예상된다. 또한 분자량이 큰 비굴곡 강직성 분자이기 때문에 열에 의한 분자운동이 억제되어 지방족 아민, 방향족 아민에 비해 T_g 가 높은 온도역에서 나타나면서 폭넓은 손실탄젠트 피크를 보이고 있다고 추측된다. 특히 E154/ACP계의 경우, APP(T_g : 약 236°C), ABPP(T_g : 약 211°C)의 T_g 보다 높은 약 246°C이며 손실탄젠트 피크가 높고 예리한 결과를 보이고 있다. 또한 E828/ACP계의 경우도, APP(T_g : 약 185°C)¹⁸⁾, ACP(T_g : 약 209°C), ABPP(T_g : 약 201°C), C13(T_g : 약 150°C)¹⁷⁾의 T_g 보다 높은 약 226°C이며 손실탄젠트 피크도, 높고 예리한 결과를 보이고 있다. 이는 ACP의 구조가 ABPP 등보다는 가교결합이 치밀해질 수 있기 때문에 나타난 결과라고 생각된다. 또한 E828/ACP계보다 E154/ACP계의 T_g 가 높은 결과를 보이고 있다. 이는 저장탄성률의 결과와 일치하는 결과라 생각된다.

3.4 열중량분석

E154/ACP계의 DMTA 결과, 상온~ T_g 온도역에서의 저장탄성률이 가장 높게 나타났다. 이를 열중량분석과 비교하였다. 각종 포스파젠 유도체 및 범용 지방족·방향족아민에 의해 경화된 에폭시수지의 온도상승에 의한 중량잔존율의 변화를

Fig. 11, 12, 13에 도시하였다. Fig. 11에서와 같이 지방족·방향족 아민의 초기분해 개시온도는 포스파젠 유도체보다 높았다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 헤테로환상구조를 갖고 있는 포스파젠유도체는 분자량이 크기 때문에 입체장애로 인한 불균일한 가교구조와 가교밀도가 적기 때문이라고 생각된다. 그러나 E154/ACP계의 경우, ACP보다 약 60°C 높은 온도에서 분해하기 시작하였다. 이는 DMTA의 결과와 일치한다고 생각한다. 이 결과로부터 분해개시온도, 즉 열에 대한 저항성은 균일한 가교결합과 밀접한 관계가 있다. E154계의 경우, 지방족·방향족 아민은 650°C부근에서 완전 연소되었으나 포스파젠 유도체로 경화시킨 에폭시 수지는 650°C부근에서의 중량 잔존율이 약 37% 이상이었다. 특히 E154/ACP계의 중량 잔존율은 약 48%로 가장 높았다.

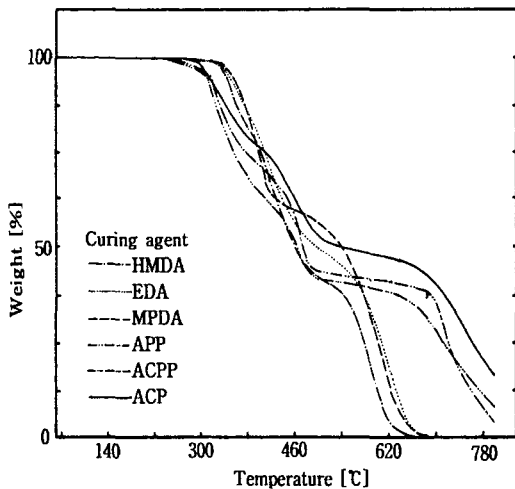


Fig. 11 Thermogravimetric analysis of E154 system cured with various curing agents (Stoichiometric ratio ; 1 : 1).

일반적으로 P원소로 구성된 화합물은 연소시 잔사량이 많이 남기 때문에 난연성화합물로 알려져 있다. 본 연구에서 사용된 포스파젠 유도체도 P, N 및 할로젠 원소로 구성되어 있기 때문에 중량잔존율이 높았다고 생각된다. 또한 Fig. 12에 E154/ACP계와 E828/ACP계의 중량잔존율을 비교하였다. 분해개시온도는 비슷하였으나 분해개시

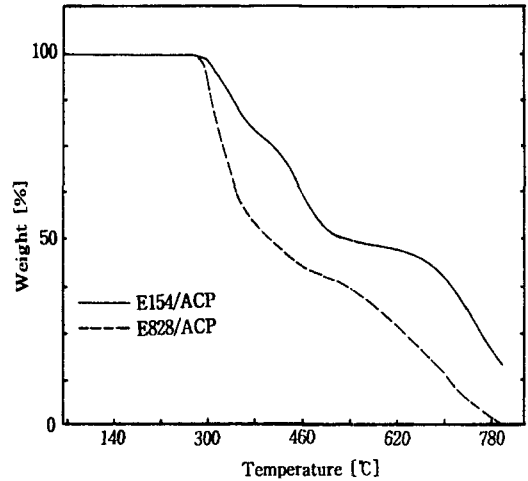


Fig. 12 Thermogravimetric analysis of E154 and E828 system cured with ACP (Stoichiometric ratio ; 1 : 1).

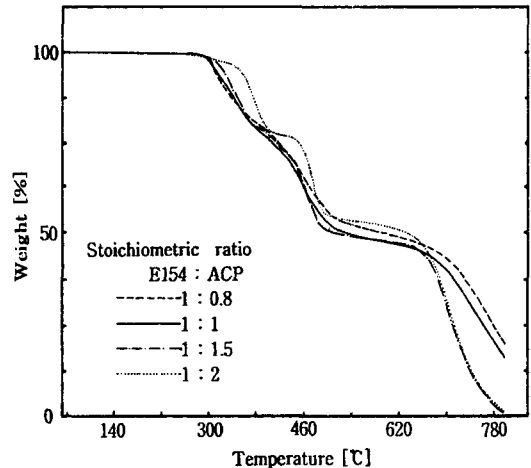


Fig. 13 Thermogravimetric analysis of E154 system cured with various stoichiometric ratios.

온도 이상의 온도에서의 중량잔존율은 큰 차이를 보였다. 이것은 E828계보다 E154계 수지가 분자구조적으로 보다 치밀한 가교구조가 형성되기 때문으로 생각된다. 그리고 Fig. 13과 같이 배합비율이 높아질수록 분해개시온도는 다소 낮아지면서 잔사량은 증가하는 것은 일반적인 경향³²⁾이라 생각된다. 분해개시온도와 난연성은 상관관계가 없

는 것³³⁾으로 알려져 있는데 실제 연소시 분해개시온도와 잔사량이 어떤 경향을 보이는지를 확인하기 위하여 한계산소지수를 측정하였다.

3.5 한계산소지수

고분자 물질의 연소는 산화반응을 동반하는 복잡한 열분해 반응이며, 기체와 고체가 공존하는 불균일계의 연소이므로, 고분자 물질의 형상, 공기나 열분해 생성물의 흐름, 열전도율 등 물리적인자에 영향을 크게 받는다. 따라서, 고분자 재료의 난연화에 관한 연구는 다각적으로 검토할 필요가 있다.

Table 3은 지방족 아민, 방향족 아민 및 포스파젠 유도체로 경화시킨 에폭시 수지의 한계산소지수(L. O. I)이다.

E828/HMDA계는 대기중에서도 연소가 되었으나 E828/EDA계는 E828/HMDA계보다 다소 양호한 L.O.I를 보였다. 또한 E828계보다는 E154계보다 양호한 L.O.I를 보였다. 이와 같은 경향은 HMDA보다는 EDA로 경화시킨 에폭시 수지의 가교밀도가 크고 E828계보다는 E154계가 보다 치밀한 가교구조가 형성되기 때문으로 동적 점탄성, 열중량분석의 결과와 일치하는 경향이라 생각된다. 또한 지방족 아민보다는 방향족 아민이 보다 양호한 난연성을 나타내고 있으며, 포스파젠 유도체의 경우 이들보다 모두 난연성이 우수하였다. 특히 ABPP로 경화시킨 에폭시 수지의 L.O.I는 31.8~35.5로서 구조가 비슷한 ACP에 비해 매우 양호하였다. 열중량분석과 종합하여 볼 때 P원소와 Br원소가 상호 상승효과를 나타내는 것이 아닌가 생각된다. 또한 배합비율이 증가함에 따라 난연성은 향상되는 경향을 보이고 있다. 이상의 결과로부터 ACP로 경화시킨 에폭시의 경우,

에폭시수지 100에 대한 경화제의 비율 즉 phr이 E828/ABPP계 113.8, E828/ACP계 20.5, E154/ABPP계 119.4, E154/ACP계 21.6이었음을 감안한다면 ACP의 경우, ABPP보다 약 5배 적은 량을 경화제로 사용했음에도 불구하고 양호한 난연성을 보였다라고 생각된다.

따라서 포스파젠 유도체로 경화한 에폭시수지의 난연기구는 P원소로 인한 잔사량과 Br 등 할로젠 원소로 인한 불연성가스의 발생, 경화물의 가교구조 등 복합적으로 나타난 난연기구조로 사료된다.

4. 결 론

ACP 및 각종 포스파젠 유도체를 합성하여 이를 경화제로 이용하여 경화시킨 에폭시 수지와 일반적으로 사용되고 있는 지방족 아민 및 방향족 아민 경화제로 경화시킨 에폭시 수지간의 동적 점탄성, 열중량분석, L.O.I를 비교, 검토한 결과,

1. 상온~T_g 온도역에서의 저장탄성률은 ACP계의 수지가 가장 높았다. 특히 E828/ACP계보다 E154/ACP계가 높았다.
2. E154/ACP계의 경우, 후경화온도가 높아질수록 빠르게 가교반응이 진행되며 후경화온도 190℃에서의 T_g는 약 245~250℃를 극대화하여 후경화시간이 길어질수록 떨어지는 경향을 보였다. 따라서 T_g가 가장 높은 최적 후경화조건은 190℃, 6시간이었으며 지방족·방향족 아민은 물론 각종 포스파젠 유도체로 경화시킨 에폭시 수지의 T_g보다 높았다.
3. 지방족 및 방향족 아민에 의해 경화된 경화 에폭시 수지는 약 650℃ 부근에서 완전 연소

Table 3. Limit oxygen index of epoxy resin cured with various curing agents

Curing agent		HMDA	EDA	MPDA	ACP	Cl3	APP	ACPP	ABPP
E 828	1 : 1*	19.5	20.3	22.0	27.1	26.0	23.1	26.2	31.8
	1 : 0.8*	-	-	-	26.0	-	23.9	-	33.3
E154	1 : 1*	21.5	23.0	23.5	31.1	26.4	24.0	26.7	33.6
	1 : 1.5*	-	-	-	32.4	-	24.7	-	35.5

* Stoichiometric ratio(epoxy resin : curing agent)

하였으나 포스파젠 유도체는 650℃에서 약 37% 이상의 잔사량을 보였다. 특히 ACP로 경화시킨 E154계는 약 48%로 E828계의 약 25%보다 매우 높았다.

4. 포스파젠 유도체를 경화제로 사용하였을 경우, 지방족 및 방향족 아민계보다 모두 난연성이 우수하였다. L.O.I 시험결과 HMDA < EDA < MPDA < APP < Cl3 < ACPP < ACP < ABPP 순으로 난연성이 향상되었으며, 경화제 사용량을 감안한다면 ACP의 난연성은 우수한 편이다. 또한 배합비율이 증가할수록 난연성이 향상되는 경향을 보였으나 분해개시온도와는 일치하지 않았다. 이상의 결론으로부터 ACP계의 수지는 포스파젠유도체 중 적은 량의 경화제를 사용했음에도 불구하고 가장 우수한 저장탄성률과 내열성·난연성을 보였다. 또한 E828계 보다는 E154계의 물성이 양호하였다. 따라서 포스파젠 유도체로 경화시킨 에폭시 수지는 특수한 난연성 섬유강화복합재료의 매트릭스로도 기대된다.

참고문헌

1. Y. L. Liu, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **35**, 3, 565(1997).
2. S. R. Jong, *J. Polym. Sci. Part B*, **35**, 1, 69(1997).
3. C. P. Yang and T. M. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 2733(1987).
4. W. Charmas and W. Podkoscielny, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 1623(1990).
5. A. L. Mukundan, K. Balasubramanian, and K. S. V. Srinivasan, *Polymer Communications*, **29**, 310(1988).
6. 唐川安弘, 喜多晋三, *プラスチック*, **38**, 1, 42(1987).
7. 小也常夫, *強化プラスチック*, **33**, 4, 146(1987).
8. Y. Nakamura, M. Yamaguchi, A. Kitayama, and K. Iko, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 1045(1990).
9. J. H. Varley, *J. Polym. Sci. Part B*, **35**, 1, 153(1997).
10. A. J. Kinloch, *J. Materials Sci. London*, **30**, 7, 1689(1995).
11. M. Franco, *J. Polym. Sci. Part B*, **35**, 2, 233(1997).
12. A. Padma, *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 4, 401(1997).
13. M. F. Nograro, *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 2, 177(1997).
14. G. Sanz, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 1, 75(1997).
15. 垣内弘, “エポキシ樹脂”, 昭晃堂, 東京(1970).
16. H. S. Yoon, N. Ishikawa, and K. Takahashi, *Reinforced Plastic, Japan*, **36**, 5, 168(1990).
17. K. Takahashi, N. Ishikawa, and H. S. Yoon, *J. Soc. Materials Sci., Japan*, **39**, 442, 1001(1990).
18. K. Takahashi, N. Ishikawa, and H. S. Yoon, *Kobunshi Ronbunshu, Japan*, **47**, 9, 727(1990).
19. K. Takahashi, N. Ishikawa, T. Komori, and H. S. Yoon, *Kobunshi Ronbunshu, Japan*, **47**, 9, 757(1990).
20. H. S. Yoon, S. I. Mah, Y. M. Won, K. Takahashi, N. Ishikawa, and M. Kajiwara, *J. Korean Fiber Soc.*, **27**, 11, 19(1990).
21. H. S. Yoon, *Research Review, Kyungbuk sanup Uni.*, **6**, 375(1990).
22. K. Takahashi, T. Yamamoto, and M. Kajiwara, *J. Soc. Materials Sci., Japan*, **37**, 421, 93(1988).
23. H. S. Yoon, S. I. Mah, Y. M. Won, M. W. Huh, K. Takahashi, N. Ishikawa, and M. Kajiwara, *J. Korean Fiber Soc.*, **28**, 4, 64(1991).
24. K. Takahashi, N. Ishikawa, T. Kohno, and H. S. Yoon, *J. Soc. Materials Sci., Japan*, **40**, 451(1991).
25. H. S. Yoon, K. S. Choi, and K. Takahashi, *J. Korean Fiber Soc.*, **33**, 7, 610(1996).
26. M. V. Lenton and B. Lewis, *J. Chem.*

- Sci.,(A), Inorg, Phys. Theor.*, 665(1966).
27. G. R. Feistel and T. Moeller, *J. Inorg. nucl. Chem.*, **29**, 2731(1967).
28. E. T. McBee, K. Okuhara, and C. J. Moton. *Inorg. Chem.*, **5**, 450(1966).
29. R. Keat and A. Shaw, *J. Chem. Sci.*, **22**, 5 (1965).
30. M. Kajiwara and Y. Kurachi, *Polyhedron*, **2**, 1211(1983).
31. B. Ellis, "*Chemistry and Technology of Epoxy Resins*", Blackie Academic and Professional, London (1993).
32. 稻恒, 勝浦, *工化*, **72**, 2303(1969).
33. K. Katsuura, N. Inagaki, *Textile Res. J.*, **45**, 103(1975).