

치환기 변화에 따른 열잠재성 양이온 촉매의 합성과 잠재특성 연구

박수진[†] · 허건영 · 이재락 · 심상연* · 서동학**

한국화학연구원 화학소재연구부, *강릉대학교 공업화학과, **한양대학교 공업화학과
(2001년 2월 13일 접수)

Synthesis and Latent Characteristics of Thermal Cationic Latent Catalysts by Change of Substituent

Soo-Jin Park[†], Gun-Young Heo, Jae-Rock Lee, Sang-Yeon Shim*, and Dong-Hack Suh**

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology
P.O. BOX 107, Yusong, Taejeon 305-600, Korea

*Department of Industrial Chemistry, Kangnung National University, Kangwon 210-702, Korea

**Department of Industrial Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

[†]e-mail : psjin@pado.kRICT.re.kr

(Received February 13, 2001)

요약: 피라진염의 치환기를 변화시킨 열잠재성 양이온 촉매를 합성하고, 이관능성 에폭시 (diglycidylether of bisphenol-A, DGEBA)에 개시제로서 1 wt% 촉매를 혼합하여 동적 DSC 방법을 이용한 경화 거동과 열잠재 특성에 대해 연구하였다. 그 결과 합성된 촉매들은 에폭시 시스템에서 우수한 열잠재성을 가지고 있음을 확인하였다. 치환기의 염기도 (basicity)가 높을수록 경화온도와 활성화 에너지는 높아지고 활성화는 낮아졌는데 이는 활성화와 경화거동이 링 스트레인 (ring strain) 및 도입된 치환기의 염기도 (basicity)에 의해 조절되기 때문인 것으로 사료된다. 결론적으로, 전자공여 그룹인 메틸기를 도입한 촉매의 활성화는 경화시 개시단계에서 염기도 증가로 인한 피라진의 이탈능과 벤질 양이온의 안정성이 감소되었기 때문에 낮아졌으며, 전자수용 그룹인 시아노기를 도입한 촉매의 활성화는 유기효과와 공명에 인해서 벤질 양이온의 안정성이 증가됨으로써 높아졌다.

ABSTRACT: The syntheses of thermal latent catalysts have been carried out by modifying the substituent of pyrazinium salts. The thermal latent properties and cure behaviors of difunctional epoxy resin (diglycidylether of bisphenol-A, DGEBA) with 1 wt% of catalyst as an initiator were investigated by dynamic DSC method. As a result, the synthesized catalysts showed the good latent thermal properties in epoxy system. With increasing the basicity of substituted catalyst, the cure temperature and activation energy of epoxy system were increased, whereas the activity was decreased. This was probably due to the fact that the activity and cure behavior were controlled by ring strain and basicity of substituent. Consequently, the catalyst activity modified by methyl group as an electron donor was decreased in increasing of basicity in an initiation step of epoxy cure system. This is due to a decreasing of stabilities of both leaving group of pyrazinium salts and benzyl cation. However, the catalyst activity modified by cyano group as an electron acceptor was increased in increasing the stability of benzyl cation resulting from organic effects and resonance.

Keywords: cationic latent catalyst, epoxy resin, basicity, dynamic DSC, benzyl cation.

서 론

에폭시 수지는 일반적으로 에피클로로히드린과 비스페놀 A를 중합하여 제조되며 낮은 반응수축성과 전기적, 기계적 성질이 우수할 뿐만 아니라 가공성, 내약품성이 우수한 재료로서 전기, 전자, 건축, 복합재료의 매트릭스 그리고 코팅에 이르기까지 산업 전반에 걸쳐 다양한 용도로 사용되고 있다.¹

이러한 에폭시 수지는 단독으로 사용되는 경우는 거의 없고 경화제와 배합하여 3차원 가교 구조를 형성하여 열경화성 물질로 경화시켜 사용된다. 에폭시의 물성은 경화반응의 결과로 얻어지는 3차원 가교 구조에 의해 영향을 받기 때문에 그 성능은 경화제의 선택에 크게 좌우된다고 할 수 있다.²

경화제는 크게 반응기구, 경화온도, 화학구조 등에 따라 분류할 수 있는데 그 중 반응기구별로 분류하면 에폭시의 관능기와 화학양론적으로 반응하는 아민류, 산무수물류 경화제와 양이온이나 음이온이 개시제로 작용하는 제3 아민류, 이미다졸류의 촉매형 경화제가 있다.³ 그 동안 경화제로 사용되어온 아민류나, 산무수물류 경화제는 유독성 가스를 발생시키고, 높은 온도와 습도에서 전기절연성이 저하되는 등의 문제점을 갖고 있었기 때문에 이러한 문제점을 해결할 수 있는 촉매형 경화제로서의 새로운 잠재성 양이온 촉매의 개발이 필요하게 되었으며,^{4,5} 열잠재성 양이온 촉매는 전기절연성, 열안정성 및 접착력 등과 같은 물성이 우수한 에폭시 수지의 경화를 위해 개발되었다.

촉매형 경화제로서 잠재성 양이온 촉매는 일반적으로 열, 빛, 압력 등과 같은 외부자극에 의해서만 그 활성을 개시하며, 특히 열적 자극에 의해서 그 활성을 개시하는 촉매로 정의된다.⁶ 이러한 촉매들은 개시 단계의 조절이 용이하고, 활성의 제어가 가능하며, 외부 자극에 대한 안정성이 높을 뿐만 아니라 합성이 쉬운 특성을 지니고 있어 우주항공용 재료에서부터 반도체 재료에 이르기까지 그 응용 범위가 넓어지고 있는 고분자재료의 새로운 잠재성 경화제로 주목받고 있다.⁷

Habermeier 등에⁸ 의해 비교적 활성이 매우 낮고, 흡습성이 강한 단점을 지닌 열잠재성 촉매인 acetyl chloride pentachloroantimonate copper salt가 처

음 개발된 이래 Endo와^{6,9} Crivello^{4,10} 등은 이러한 단점들을 해결하기 위하여 벤질그룹을 갖는 술포늄염,¹¹ 4급암모늄염,¹²⁻¹⁴ 피리디늄염^{9,11} 등을 개발하였고, 특히 암모늄염과 피리디늄염은 처음으로 열잠재성 촉매로서의 응용이 검토되어졌다. 이들 염들은 벤질, 피리딘, 대응염 등의 치환기 변경에 따른 활성 조절이 용이하다는 장점을 가지고 있으나 특히 피리디늄은 낮은 잠재성을 보이기 때문에 어떤 온도에서 에폭시 수지를 경화시키기 위하여 오랜 시간이 필요하다는 단점을 가지고 있었다. 따라서 열잠재성은 증가시키고 좀더 낮은 온도에서 활성을 조절하는 것이 필요하게 되었다.

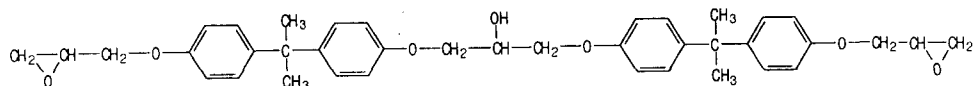
본 연구에서는 벤질, 피리딘, 대응염 등의 치환기 변경에 따른 활성 조절이 용이하다는 Endo와 Crivello 등의 연구를 바탕으로 벤질기를 갖는 피라지늄염을 기본 골격으로 정하여 기존의 벤질 피라지늄의 열잠재성을 증가시키며, 활성을 제어하기 위하여 피라진 환상의 치환기를 변화시킨 열잠재성 양이온 촉매를 합성하고 그들의 열잠재 특성과 경화 거동에 대해 논의하고자 하였다.

실 험

재 료. 2 관능기를 갖는 pyrazine을 기본으로 하여, Aldrich사의 순도 99%인 pyrazine (I), methylpyrazine (II), pyrazinecarbonitrile (III), quinoxaline (IV)으로부터 합성하였다.

유도체로는 Aldrich사의 순도 98%인 benzyl bromide를 사용하였으며, 용매로는 acetonitrile, ether, methanol 용매를, 염교환 반응에 사용된 염으로는 Aldrich사의 NaSbF₆ (sodium hexafluoroantimonate)를 사용하였다. 에폭시 수지는 국도화학의 이관능성 에폭시 올리고머인 diglycidylether of bisphenol A (DGEBA, 국도화학(주) : YD-128, 점도 12000 cps, 밀도 1.16 g/cm³ E.E.W=185~190 g/eq.)를 사용하였고 화학 구조식은 Scheme 1에 나타내었다.

Benzylpyrazinium hexafluoroantimonate [BPH]
(a). Pyrazine (8 g, 0.1 mol)을 실온에서 acetonitrile (acetonitrile) (40 mL)에 용해시킨 후 benzyl bromide 유도체 (19 g, 0.11 mol)를 넣고 3~4일 동



Scheme 1. Structure of DGEBA (YD-128).

안 교반시킨 후 Menschukin 반응으로¹⁵ 합성한 1차 생성물을 얻었다. 이 1차 생성물을 감압하에서 acetonitrile로 세척한 후 진공오븐을 통해 acetonitrile을 제거한 후 건조시켰다. 다시 이 감압 건조시킨 생성물을 ether로 정제하고 무게를 잰 후, 동일한 물비의 NaSbF₆를 증류수에 천천히 조금씩 가하면서 용해시킨 후 정제된 생성물을 첨가하여 용해시킨다. 이것을 다시 정제한 후 methanol로 재결정하여 흰색 침상결정을 얻었다. 반응 메카니즘은 식 (1)에 나타내었다.

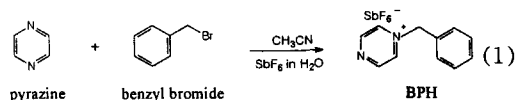
수율 : 74%, 26.3 g, mp : 136.8~137.6 °C.

FT-IR (KBr) ν =3117, 1446, 1157, 756, 705, 657 cm⁻¹

¹H NMR (acetone d₆)
 δ 9.646~9.613 : 2H (pyrazine)
 9.306~9.296 : 2H (pyrazine)
 7.710~7.494 : 5H (phenyl)
 6.172 : 2H (benzyl)

Elemental analysis

C₁₁H₁₁N₂SbF₆ Calcd C:32.45% H:2.70% N:6.88%
 Found C:32.90% H:2.74% N:6.91%



Benzyl-2-methylpyrazinium hexafluoroantimonate [BMPH] (b). Methylpyrazine (9.4 g, 0.1 mol)을 실온에서 acetonitrile (40 mL)에 용해시킨 후 benzyl bromide 유도체 (19.25 g, 0.11 mol)를 넣고 4~5일 동안 교반시킨 후 1차 생성물을 얻었다. 이 1차 생성물의 세척, 정제, NaSbF₆의 첨가 및 재결정 과정은 (a)와 동일한 방법으로 시행하여 그 결과 흰색 침상결정을 얻었다. 반응 메카니즘은 식 (2)에 나타내었다.

수율 : 51.5%, 21.7 g, mp : 90.7~91.8 °C

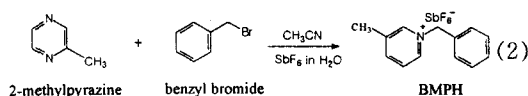
FT-IR (KBr) ν =3134, 1490, 1461, 1171, 747,

701, 662 cm⁻¹

¹H NMR (acetone d₆)
 δ 9.660~9.434 : 1H (pyrazine)
 9.221 : 1H (pyrazine)
 9.060~9.053 : 1H (pyrazine)
 7.677~7.476 : 5H (phenyl)
 6.066 : 2H (benzyl), 2.859 : 3H (methyl)

Elemental analysis

C₁₂H₁₃N₂SbF₂ Calcd C:34.21% H:3.09% N:6.65%
 Found C:34.24% H:2.76% N:6.65%



Benzyl-3-cyanopyrazinium hexafluoroantimonate [BCPH] (c). Pyrazinecarbonitrile (7 g, 0.067 mol)을 실온에서 acetonitrile (25 mL)에 용해시킨 후 benzyl bromide 유도체 (14 g, 0.082 mol)를 넣고 15~20일 동안 교반시킨 후 1차 생성물을 얻었다. 이 1차 생성물의 세척, 정제, NaSbF₆의 첨가 및 재결정 과정은 (a)와 동일한 방법으로 시행하여 그 결과 흰색 침상결정을 얻었다. 반응 메카니즘은 식 (3)에 나타내었다.

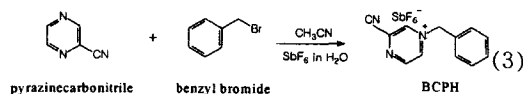
수율 : 26.4%, 7.6 g, mp : 157.1~162.8 °C

FT-IR (KBr) ν =3124, 1469, 1156, 1126, 746, 652 cm⁻¹

¹H NMR (acetone d₆)
 δ 10.060 : 1H (pyrazine)
 9.816~9.704 : 2H (pyrazine)
 7.849~7.399 : 5H (phenyl), 6.284 : 2H (benzyl)

Elemental analysis

C₁₂H₁₀N₃SbF₆ Calcd C:33.34% H:2.31% N:9.72%
 Found C:31.47% H:2.23% N:9.58%



Benzylquinoxalinium hexafluoroantimonate [BQH]

(d). Quinoxalinium (8 g, 0.0614 mol)을 실온에서 acetonitrile 30 mL에 녹인 후 benzyl bromide 용매 (20 g, 0.1169 mol)를 넣고 4~5일 동안 교반시킨 후 1차 생성물을 얻었다. 이 1차 생성물의 세척, 정제, NaSbF₆의 첨가 및 재결정 과정은 (a)와 동일한 방법으로 시행하여 그 결과 흰색에 가까운 연한 갈색 침상결정을 얻었다. 반응 메카니즘은 식 (4)에 나타내었다.

수율 : 67%, 18.8 g, mp : 147.8~151.2 °C

FT-IR (KBr) ν =3096, 1514, 1359, 1073, 765, 662 cm⁻¹

¹H NMR (acetone d₆)

δ 9.832~9.823 : 2H (pyrazine)

9.618~9.608 : 2H (pyrazine)

8.839~8.348 : 4H (phenyl)

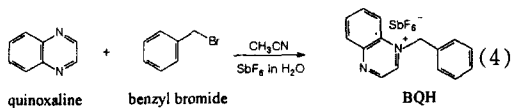
7.651~7.475 : 5H (phenyl)

6.627 : 2H (benzyl)

Elemental analysis

C₁₅H₁₃N₂SbF₆ Calcd C:33.39% H:2.84% N:6.13%

Found C:35.42% H:2.76% N:6.15%



분광 분석. 합성 후 각각의 촉매의 관능기 및 화학적 분석을 확인하기 위해서 FT-IR (Hartmann & Brawn Model Bomen MB102)을 사용하였으며 주 사회수 및 범위는 20, 4000~400 cm⁻¹에서 각각 수행하였다.

¹H NMR spectra는 Bruker AM-300 (300 MHz) Model을 사용하여 시행하였으며 용매로는 acetone-d₆를 사용하였다.

열잠재 특성과 경화 동력학. 합성된 촉매의 열잠재 특성과 경화 동력학을 위한 시편은, 우선 에폭시 수지에 각각의 촉매는 용해되지 않으므로 에폭시 대 촉매 합성물의 무게비가 99:1의 비율로 아세톤 용매에 녹여 혼합한 후 이를 적당한 온도에서 교반시킨 후 실온의 진공오븐에서 상온 감압 건조시켜 에폭시내의 잔류 유기용매 및 기포 등을 제거한 후 사용하였다.

시차주사열량계 (differential scanning calorimeter, DSC)는 Perkin Elmer DSC-6을 사용하였으며 질소 기류 하에서 승온 속도는 10 °C/min으로, 측정범위는 30~300 °C의 온도범위에서 실행하였다.

결과 및 고찰

합성. 벤질기를 갖는 피라지늄을 기본골격으로 Pyrazine (I) 환상에 각기 다른 치환체를 가지고 있는 methylpyrazine (II), pyrazinecarbonitrile (III), quinoxaline (IV)을 유도체인 benzyl bromide와 혼합한 후 용매를 사용하여 실온에서 반응시켰다. 일반적으로 친핵성 치환반응에서는 이탈기의 이탈능력을 높이고 비양성자성 극성용매를 사용하면 그 속도가 증가하는 것으로 알려져 있다. 따라서 용매로는 기존의 methanol 대신에 친핵성 치환반응이 빨리 진행되는 것으로 보고되어진 acetonitrile을 사용하였다.¹⁶ 각각의 치환체에 따른 염기도를 살펴보면, Lewis 정의에 의해 염기도는 전자쌍을 줌으로써 공유결합을 형성하려는 경향을 의미한다.¹⁷ 따라서 전자를 주는 메틸기를 도입한 methylpyrazine (II)은 치환 피라진 환상으로 전자를 밀어주고 이에 따라 공명 효과가 유발되어 피라진 환상 내 질소의 전자쌍이 산과 더욱 쉽게 공유하도록 만들어 주기 때문에 매우 큰 염기도를 가진다. 이와는 반대로 전자를 흡입하는 시아노기를 도입한 pyrazinecarbonitrile (III)은 피라진 환상의 양전하를 더욱 강화시켜 질소의 전자쌍이 산과 공유하는 것을 더 어렵게 만들기 때문에 매우 약한 염기도를 가진다. 피라진 환상에 페닐기를 도입한 quinoxaline (IV)의 경우 pyrazine (I)보다는 염기도가 크나 페닐기의 안정성과 입체장에 때문에 메틸기를 도입한 것보다는 염기도가 작게 나타난다.^{17,18} 각각의 치환체에 따른 염기도 (친핵성)의 순서는 II > IV > I > III이다.

분광 분석. Figure 1의 FT-IR 결과에서 3117, 3134, 3124, 3096 cm⁻¹에서 NH기가, 1446, 1490, 1469, 1514 cm⁻¹에서는 방향족 C=C기가, 770~730 cm⁻¹에서는 방향족 (5H benzene ring) CH기가 확인되었으며, 촉매 BCPH (c)의 경우 2255 cm⁻¹에서 CN기가 확인되었다. Figure 2의 ¹H NMR 결과에서 pyrazine의 1 또는 2H는 10.1~9.2 ppm 사

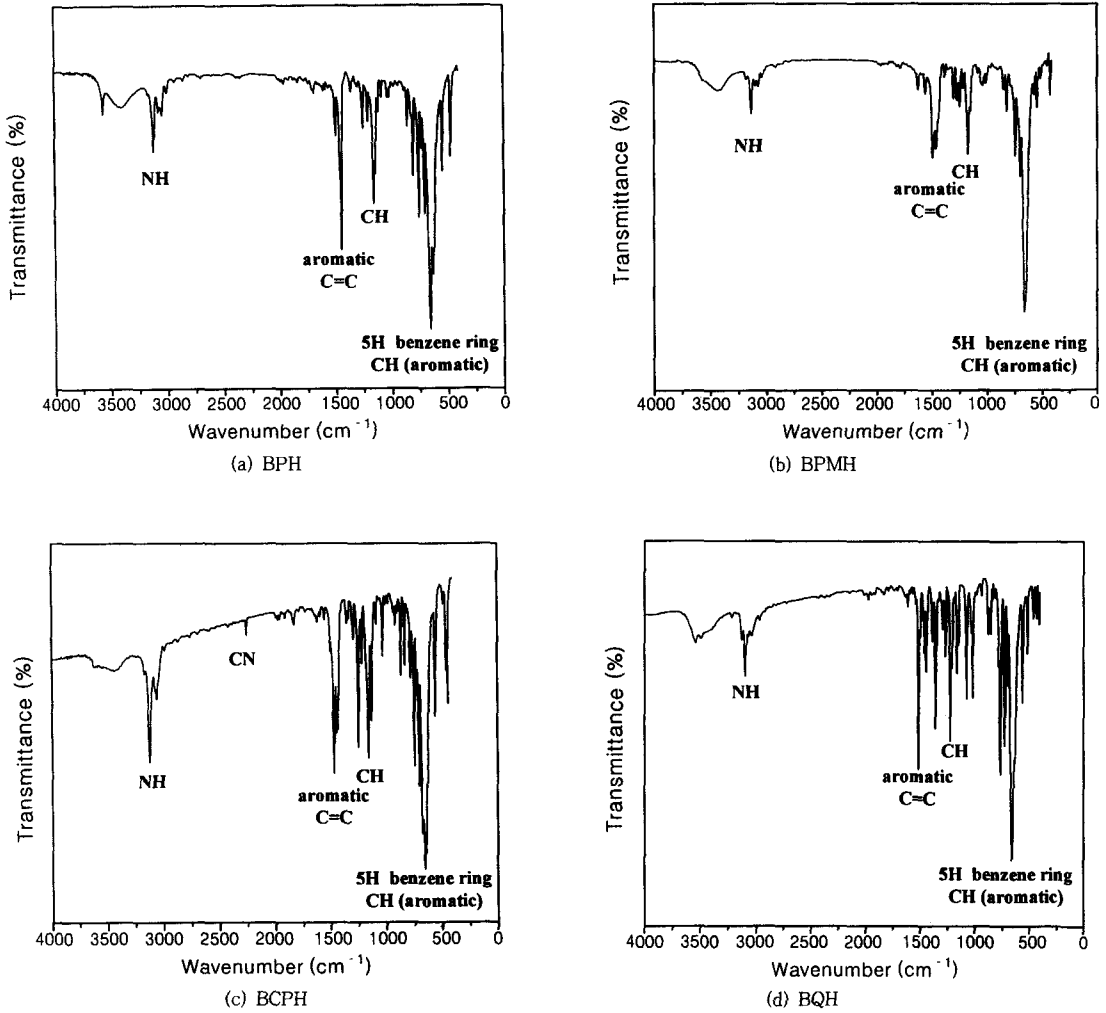


Figure 1. FT-IR of each synthesized catalyst.

이에서, phenyl group (Ph)의 5H는 7.9~7.3 ppm 사이에서 그리고 benzyl의 2H는 6.7~6.0 ppm 사이에서 밴드가 발견되었다. Pyrazine 고리에 변화를 주었던 촉매 BMPH (b)의 메틸기 3H는 Figure 2의 (b)에서 보는 바와 같이 2.86 ppm 부근에서 관찰되었고, 촉매 BQH (d)의 pyrazine ring에 붙은 페닐기의 4H는 Figure 2의 BQH (d)에서 보는 바와 같이 8.84~8.34 ppm 부근에서 확인되었다.

열잠재 특성. 열잠재 특성을 확인하기 위하여 이관 능성 에폭시인 YD-128에 각각의 합성된 촉매를 경화제로 사용하여 실험하였으며 경화 온도에 따른 전

화율의 관계를 Figure 3에 나타내었다. 이 때 전화율 (a)의 계산식은 다음 식에 의하여 구하였다.¹⁹

$$\text{Conversion } (a_t) = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{\text{Total}}} \times 100 \quad (5)$$

$$= \frac{\Delta A_t}{\Delta A_{\text{Total}}} \times 100 \quad (6)$$

여기서 a_t 는 시간 t 에서의 전화율이며, ΔH_t 는 시간 t 에서의 발열량, ΔH_{Total} 은 전체 발열량, ΔA_t 는

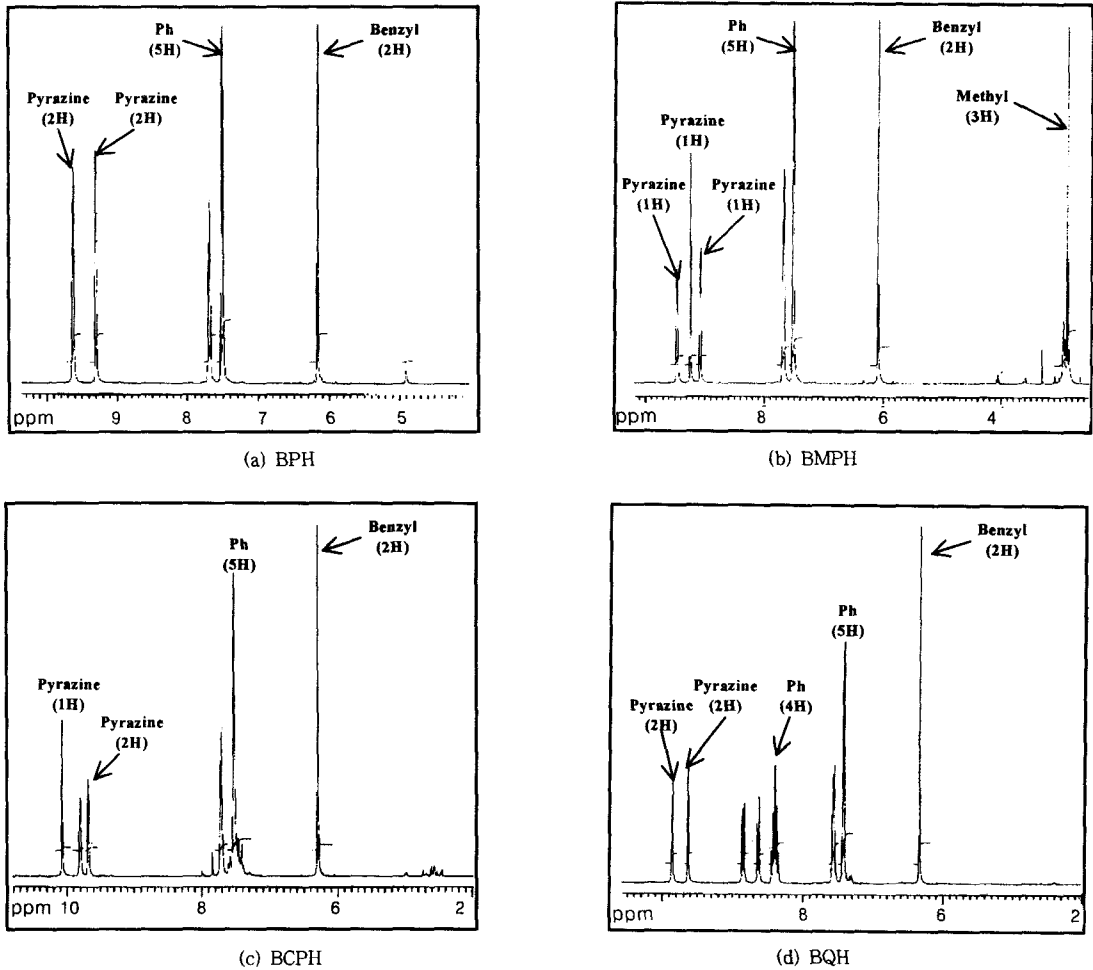


Figure 2. ¹H NMR of each synthesized catalyst.

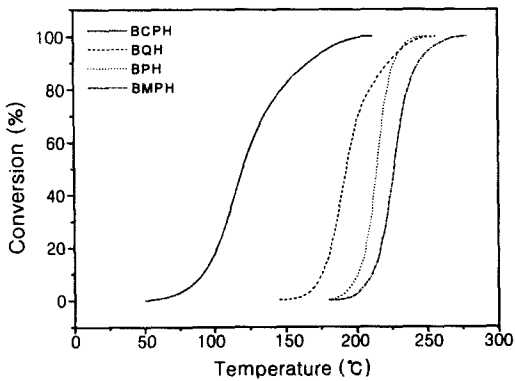


Figure 3. Conversion vs temperature of di-functional epoxy/each synthesized catalyst blends.

시간 t 에서의 면적, ΔA_{Total} 은 전체면적이다.

본 결과로부터 촉매 BPH와 BQH는 160 °C와 180 °C 사이에서 급격한 활성을 보이며 높은 전환율을 나타내었다. 촉매 BMPH 또한 BPH와 BQH보다는 조금 더 높은 온도인 200 °C에서 급격한 활성을 보였으며 마찬가지로 높은 전환율을 보였다. 이것은 BPH보다는 BMPH가 메틸기에 의해서 염기도 즉 친핵성이 증가하였기 때문으로 사료된다. 반면 촉매 BCPH는 매우 낮은 온도에서부터 활성을 보이며 반응이 완만하게 진행되었는데, 특히 140 °C의 온도에서 온도가 상승함에 따라 전환율이 현저하게 둔화되는 현상을 보였다. 이것은 경화시 에폭사이드의 말단

이 개시할 때 해리되는 *p*-cyanopyrazine과 반응하여 안정한 alkyipyrazinium salts로 되어 경화(중합)가 정지하려고 하기 때문에 사료된다. 활성은 BCPH>BQH>BPH>BMPH의 순서로 나타났지만, 전화율은 BCPH>BQH BMPH>BPH로 확인되었다. 따라서 본 연구에서 합성된 촉매 모두가 비교적 열잠재성이 있음이 확인되었고, 특정 온도에서 활성이 우수한 촉매형 경화제임을 확인할 수 있었다. 또한 전화율과 활성의 차이는 링 스트레인(ring strain),²⁰ 즉 벤질 양이온의 안정성 및 도입된 치환기의 염기도(basicity)에 기인한다고 사료된다. 치환기의 염기도가 클수록 피라진 환상의 양전하를 분산시켜 벤질 양이온의 안정성의 감소를 가져와 활성이 감소되고 염기도가 작을수록 피라진 환상의 양전하가 벤질 양이온의 안정성을 증가시킴으로서 활성의 증가를 가져오는 것이다.

경화 동력학 분석. 경화 동력학 분석에는 일반적으로 전화율 등의 실험적 결과들을 몇 개의 동력학 모델에 적용시키는 단일 동적 실험(single dynamic method)으로부터 동력학 인자들을 얻는 방법과²¹ 주어진 전화율과 온도에서의 변수와 승은 속도에 따른 최대 발열 피이크에서의 온도를 측정함으로써 동력학 인자들을 얻는 방법이 있다.²² 단일 동적 실험을 이용한 방법은 매우 빠르다는 장점은 있지만 열경화와 같은 복잡한 반응에는 부적합하다는 단점이 있다.²³ 따라서 본 실험에서는 일정 승은 조건하에서의 동적 DSC로부터 구해진 최대 발열 피이크가 최대 반응 속도시 얻어진 것이라는 가정 하에, 즉 반응 속도가 최대인 $\frac{d}{dt}\left(\frac{dX}{dt}\right)=0$ 점에서 활성화 에너지를 정의한 Kissinger 식을²⁴ 적용하였다.

일반적인 동력학 인자들의 값들은 다음과 같은 속도 식을 기본으로 한다.^{25,26}

$$\frac{da}{dt} = kf(a) \quad (7)$$

여기서 da/dt 는 반응속도, a 는 전화율, k 는 속도 상수이며 속도상수 k 는 보통 다음과 같은 Arrhenius 식을 따른다.

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (8)$$

여기서 A 는 지수 앞자리 인자, E_a 는 활성화 에너지, R 은 기체상수 그리고 T 는 Kelvin 온도이다.

이 기본적인 식 (7)과 (8)를 합쳐서 다시 아래와 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{da}{dt} = A e^{-\frac{E_a}{RT}} f(a) \quad (9)$$

한편, Kissinger 모델에서²⁴ 전화율의 함수는 다음의 식으로 나타낼 수 있다.

$$f(a) = (1 - a)^n \quad (10)$$

여기서 a 는 전화율, n 은 반응 차수를 각각 나타낸다.

승은 조건일 때, 온도가 증가할수록 반응속도 da/dt 는 최대 값을 보이다가 반응물을 소비함으로써 0으로 돌아갈 것이다. 그리고 그 최고 속도는 d^2a/d^2t 가 0일 때 나타난다. 승은 속도 ($\phi=dT/dt$)와 이 같은 결과들을 식 (9)에 대입하면 다음과 같은 결과를 얻을 수 있다.

$$\left(\frac{d^2a}{d^2t}\right)_m = \left(\frac{d\phi}{dt}\right)_m \left[\frac{E_a}{RT_m^2} - An(1-a)_m^{n-1} e^{-\frac{E_a}{RT_m}} \right] \quad (11)$$

$$\frac{\phi}{T_m^2} = \frac{RA}{E_a} n(1-a)_m^{n-1} e^{-\frac{E_a}{RT_m}} \quad (12)$$

여기서 ϕ 는 승은 속도, T_m 은 최대 발열 피이크에서의 온도를 나타낸다.

Kissinger를 비롯한 다른 연구자들은 승은 속도와 관계없이 $n(1-a)_m^{n-1}$ 의 값이 1이 됨을 확인하였다.²⁷ 따라서 식 (12)는 다음과 같이 간단하게 나타낼 수 있다.

$$\frac{\phi}{T_m^2} = \frac{RA}{E_a} e^{-\frac{E_a}{RT_m}} \quad (13)$$

식 (13)의 양변에 자연 로그를 취하면 식 (14)와

같이 나타낼 수 있다.

$$\ln \frac{\phi}{T_m^2} = -\frac{E_a}{RT_m} + \ln \left(\frac{RA}{E_a} \right) \quad (14)$$

따라서 각 승온 속도에 따른 최대 발열 피크시 온도를 식 (14)에 적용시켜 $\ln(\phi/T_m^2)$ vs $1/T_m$ 그래프의 기울기 $-E_a/R$ 을 구한 다음, 기체상수 R 을 곱해서 활성화 에너지를 구할 수 있다.

이관능성 에폭시와 각각의 합성된 촉매의 경화 반응시 동적 DSC 곡선을 Figure 4에 나타내었으며, 앞의 식으로부터 구한 동력학 인자 $\ln(\phi/T_m^2)$ vs $1/T_m$ 선형적 관계를 Figure 5에, 그 기울기로부터 구한 활성화 에너지를 Table 1에 나타내었다. 촉매 BPH의 경우 Figure 4에서 보는 바와 같이 발열 피크가 150 °C에서 나타나기 시작하여 214 °C에서 최대 발열 피크를 보였으며 250 °C에서 발열 피크가 더 이상 올라가지 않았다. 촉매 BMPH의 경우에는 BPH보다는 약 30 °C 가량 높은 178 °C에서 발열 피크가 나타나기 시작하였으며 227 °C에서 가장 높은 발열 피크를 보이다가 278 °C에서 발열 피크가 더 이상 올라가지 않았으며 Table 1에서 보는 바와 같이 가장 높은 활성화 에너지를 보였다. 이것은 전자공여 그룹인 메틸기를 도입한 촉매 BMPH가 경화시 개시단계에서 메틸치환체에 의한 pyrazine ring의 염기도 증가로 인해 pyrazine의 이탈능력과 벤질 양이온의 안정성이 감소되었기 때문인 것으로 사료된다. 반면 촉매 BCPH의 경우 앞서의 두 촉매와는 현저히 다르게 매우 낮은 온도인 약 50 °C부터 발열 피크가 나타나기 시작하였으며 BPH, BMPH, BQH와 비교하여 비교적 덜 급속하게 진행되다가 113 °C에서 가장 높은 피크를 보였으며, 185 °C에서 다시 약간의 발열 피크가 나타나다 212 °C에서 발열 피크가 더 이상 올라가지 않았다. 또한 활성화 에너지도 매우 낮게 나타났다. 이것은 전자수용 그룹인 시아노기에 의해 개시단계가 가속되었기 때문이라고 사료된다. 그 이유는 경화 반응시 BPH와 성장종의 구조는 동일하여 성장속도가 같다고 볼 수 있기 때문이다. 즉 개시종인 벤질 양이온의 안정성이 pyrazine에 도입한 시아노기의 유기효과와 공명효과에 의해서 증가되었기 때문에 S_N1 반응으로

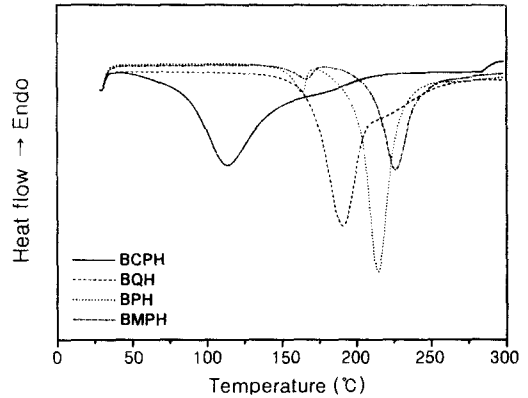


Figure 4. Dynamic DSC by di-functional epoxy/each synthesized catalyst.

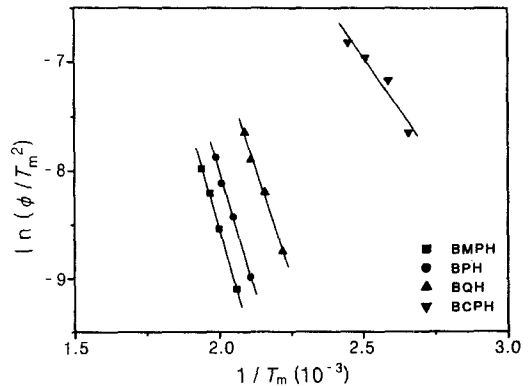


Figure 5. $\ln(\phi/T_m^2)$ vs $1/T_m$ plot for determining the cure activation energy.

개시반응이 쉽게 일어나 비교적 낮은 온도에서 시작되어 넓은 온도 범위에 걸쳐 경화가 일어난 것이다. 촉매 BQH의 경우 비교적 촉매 BPH와 비슷한 온도인 142 °C에서 발열 피크가 나타나다가 190 °C에서 가장 높은 발열 피크를 보였으며, 211 °C까지 급속히 떨어지다가 그 이후로 253 °C까지는 완만히 발열 피크가 나타나며 256 °C에서 발열 피크가 더 이상 올라가지 않았다. 이것은 촉매 BQH가 BPH보다는 큰 염기도를 가졌으나 치환체인 페닐기의 큰 입체장애로 인해서 경화온도가 촉매 BPH보다 낮아진 것으로 사료된다.

일반적으로 좁은 온도 범위에서 더 급격한 활성의 증가를 나타내는 경우가 더 우수한 열잠재성 촉매 개

Table 1. Cure Activation Energies (E_a) Obtained by Kissinger Equation

catalyst	kinetic factors	heating rate (°C/min)				E_a (kJ/mol)
		5	10	15	20	
BPH	$1/T_m (10^{-3})$	2.11	2.05	2.01	1.99	75.2
	$\ln(\phi/T_m^2)$	-8.99	-8.43	-8.12	-7.88	
BMPH	$1/T_m (10^{-3})$	2.06	2	1.97	1.94	78.7
	$\ln(\phi/T_m^2)$	-9.09	-8.54	-8.21	-7.98	
BCPH	$1/T_m (10^{-3})$	2.66	2.59	2.51	2.45	31.7
	$\ln(\phi/T_m^2)$	-7.65	-7.17	-6.96	-6.82	
BQH	$1/T_m (10^{-3})$	2.22	2.16	2.11	2.09	67.5
	$\ln(\phi/T_m^2)$	-8.75	-8.2	-7.9	-7.65	

시제라 할 수 있다.²⁸ 이런 사실들을 종합하여 앞서서 논의한 잠재특성과 연관지어보면, 열잠재성과 활성화 에너지는 BCPH < BQH < BPH < BMPH의 순서를 보였지만 온도 범위에서의 전화를 보면 BCPH > BQH ≅ BMPH > BPH임을 확인하였다. 또한 경화온도가 높을수록 높은 활성화 에너지를 가지는 것을 확인할 수 있었다.

결 론

본 연구에서는 피라진 환상을 변화시킨 열잠재성 양이온 촉매를 합성하고 그것들을 이관능성 에폭시와의 경화반응 개시제로 사용하여 승은 DSC 열분석을 통하여 치환기에 따른 열잠재 특성, 전화를, 활성화 에너지 및 경화 거동을 알아보았으며 그것으로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

에폭시 경화 시스템에서 각 촉매의 반응성과 활성화의 차이는 링 스트레인, 즉 벤질 양이온의 안정성 및 도입된 치환기의 염기도에 기인한다고 사료된다. 치환기의 염기도, 즉 친핵성이 높을수록 경화온도와 활성화 에너지는 높아지고 활성화는 낮아지는 것을 확인하였다. 또한 벤질 양이온을 안정화시키는 치환기, 즉 전자공여성의 치환기를 벤질기상에 도입하거나 pyrazine의 이탈을 쉽게 하기 위한 치환기, 즉 전자수용성 치환기 혹은 결합이 파괴되는 C-N 결합 부근에 입체적 장애가 큰 치환기를 pyrazine ring에 도입함으로 활성화가 증가하는 것으로 추정된다. 경화온도가 높을수록 비교적 높은 전화를 보이며 활성화 에너지가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 합성된

촉매 모두 열잠재 특성을 가지고 있었으며, BCPH를 제외하곤 비교적 높은 온도에서 그 특성을 보였다. 고온에서의 각 촉매의 열잠재 특성은 BCPH > BQH > BPH > BMPH 순으로 나타났다.

참 고 문 헌

1. J. A. McGowen and L. J. Mathias, *Polym. Compo.*, **18**, 348 (1997).
2. Y. C. Kim, S. J. Park, and J. R. Lee, *Polym. J.*, **29**, 759 (1997).
3. G. H. Kwak, S. J. Park, and J. R. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 290 (2000).
4. J. V. Crivello and J. L. Lee, *Macromolecules*, **414**, 1141 (1981).
5. S. P. Pappas and L. H. Hill, *J. Coat. Technol.*, **53**, 43 (1981).
6. S. Nakano and T. Endo, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **34**, 475 (1996).
7. S. J. Park, M. K. Seo, J. R. Lee, and D. R. Lee, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **38**, 2945 (2000).
8. J. Habermeier, K. H. Reichert, and K. Hamann, *J. Polym. Lett.*, **16**, 2131 (1967).
9. S. B. Lee, T. Takata, and T. Endo, *Chem. Lett.*, **10**, 1861 (1990).
10. J. V. Crivello, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **37**, 4241 (1999).
11. S. B. Lee, T. Takata, and T. Endo, *Macromolecules*, **234**, 2689 (1991).
12. H. Uno, T. Takata, and T. Endo, *Macromolecules*, **22**, 2502 (1989).
13. H. Uno, T. Takata, and T. Endo, *Polym. Lett. Ed.*, **26**, 453 (1988).
14. B. Stapp, L. Schon, H. Bayer, and M. Hoffmann, *Makromol. Chem.*, **209**, 197 (1993).
15. F. Hamadzu, S. Akashi, T. Koizumi, T. Takata, and T. Endo, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **29**, 1675 (1991).
16. S. D. Yoh and J. H. Kim, *Korean Chem. Soc.*, **33**, 4 (1989).
17. R. J. Fessenden and J. S. Fessenden, "Organic Chemistry", 4th Ed., p. 176, Brooks, California, 1992.
18. H. J. Soscun Machado and A. Hinchliffe, *J. Molecular Struc.*, **339**, 255 (1995).
19. D. N. Waters and L. P. John, *Anal. Chem.*, **60**, 53 (1988).

20. J. March. "Advanced Organic Chemistry", 4th Ed., p. 151, Wiley, New York, 1992.
21. K. E. Barrett, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 365 (1973).
22. S. J. Park, T. J. Kim, and J. R. Lee, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **38**, 2114 (2000).
23. R. B. Prime, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 365 (1973).
24. H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, **29**, 1702 (1957).
25. T. A. Clarke and J. M. Thomas, *Nature*, **219**, 1149 (1968).
26. J. R. MacCallum and J. Tanner, *Nature*, **225**, 1127 (1970).
27. M. I. G. de Miranda, C. Tomedi, C. I. D. Bica, and D. Samios, *Polymer*, **38**, 1017 (1997).
28. S. J. Park and H. C. Kim, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **39**, 121 (2001).