Polymer(Korea) Published by the Polymer Society of Korea
Vol. 14, No. 5, 1990

디아미노디페닐 설폰으로부터 에폭시 수지의 합성과 열적 성질. 1. 에폭시 수지합성

정 진 철·이 상 헌*·진 왕 철
포항공과대학 재료·금속공학과·*한국화학연구소 고분자4연구실
(1990년 4월 10일 접수)

Synthesis & Thermal Properties of Epoxy Resins from Diaminodiphenyl Sulfones. 1. Synthesis of the Epoxy Resins

Jin Chul Jung, Sang Hun Lee,* and Wang-Cheol Zin
Dept. of Materials Sci.& Eng., POSTECH, P.O. BOX 125, Pohang, Kyungbuk, 790-600 Korea
**Polymer Lab. 4, Korea Research Institute of Chemical Technology*
(Received April 20, 1990)

요 약 : 3,3'-및 4,4'-diaminodiphenyl sulfone (DDS)에 epichlorohydrin (ECH)를 에탄올/물 1/1 혼합물 중에서 부가시키고 이어 50%-NaOH로 탈염산시켜 DDS epoxy 수지를 합성하였다. DDS/ECH adduct와 DDS epoxy 수지를 분광학적 방법과 HPLC로 분석한 결과 3,3'-DDS에서는 ECH와의 부가반응이 4,4'-DDS보다 더 많이 진행되어 미반응 -NH-수소함량이 더 적었다. 미반응 -NH-수소를 더 많이 함유하는 4,4'-DDS/ECH adduct는 탈염산 반응시 이 -NH-수소가 oxirane기와 반응하여 epoxy 수지의 분자량을 높힌다. 이 결과를 두 DDS 분자구조와 연관지어 토의하였다.

Abstract : Epoxy resins were synthesized by the addition reaction of epichlorohydrin (ECH) to 3,3'- and 4,4'-diaminodiphenyl sulfone (DDS) in 1 : 1 ethanol/water mixture followed by the dehydrochlorination of the adducts with 50%-NaOH. The spectroscopic and liquid chromatograpic characterization of the adducts showed that 3,3'-DDS goes into the addition reaction more complete and contains less imino protons remaining unreacted than 4,4'-DDS. The higher content of the unreacted -NH- protons of the 4,4'-DDS/ECH adducts gave rise to higher molecular weight epoxy resins than 3,3'-DDS. These results are discussed in connection with the difference in molecular structure between 3,3'-DDS and 4,4'-DDS.

서 론

탄소섬유 복합재용 matrix 수지에는 여러가지가 있지만, 그 중에서도 tetraglycidyl-4,4'-diamodiphenyl methane (TGDDM) 수지가 고성능 epoxy matrix resin으로, 그리고 경화제로서 4,4'-DDS가 널리 알려져 있다.[1] 이수지/경화제 System이 많이 쓰이는 이유중에 하나는 우수한 내열성을 들수 있다.[2]

일반적으로 epoxy resin의 내열성은 가교밀도가

높을수록, stiff segment 함량이 높을수록 우수한 것으로 알려져 있다.[3] 본 연구에서는 TGDDM 보다 내열성이 우수한 epoxy resin을 개발하기 위하여 DDM보다 극성이 크고 두 벤젠고리가 resonance를 일으키는 4,4′-DDS와 극성은 크나 resonance를 일으키지 못하는 3,3′-DDS부터 epoxy 수지를 합성하였다.

아민에 ECH를 반응시켜 epoxy 수지를 만들 때에는 I 단계로 ECH에 아민을 부가시키고 II 단계 반응에서 탈염산 시켜 epoxy고리를 형성시킨다.[4~6]

본 연구에서는 DDS의 두 벤젠고리와 resonance를 일으킬 수 있거나(4,4′-DDS) 또는 resonance를 일으킬 수 없는 (3,3′-DDS)현상이 생성되는 epoxy 수지구조에 어떤 영향을 미치는가를 알아보기 위하여 I 단계반응에서 얻어지는 adduct 및 II 단계 반응까지 끝난 최종 반응물 수지의 구조를 HPLC, IR 및 ^{1}H-NMR로 characterize 하였고, 그 결과를 보고하려고 한다.

실 험

시약 및 기기

3,3′-DDS 및 4,4′-DDS는 Ciba-Geigy사 제품을 petroleum ether로 재결정하여 사용하였고 ECH (Asahi Chemicals), 염산, 메탄올, 에탄올, MEK (methyl ethyl ketone)등은 일급 시약을 그대로 사용하였다.

^{1}H-NMR은 Varian FT-80A를 사용하여 acetone-d^{6} 중에서, IR은 Perkin-Elmer 283을 써서 AgBr disc로, 그리고 HPLC는 microporasil column이 장착된 Bishoff 2200에 THF를 eluent로, vapor pressure osmometer(VPO)에 의한 분자량 측정은 Wescan VPO를 써서 40℃에서 MEK를 용제로 각각 측정하였다.

수지합성

실온에서 디아민, ECH, 에탄올 및 물을 1 : 16 : 8 : 8몰비로 잘 섞은 뒤 84℃로 가열, 교반하여 I 단계 반응을 완결하였다. 온도를 60℃로 내리고 50% NaOH를 디아민에 대해 6 mol비로 4시간에 걸쳐 방울방울 떨어뜨려 II 단계 탈염산 반응을 완결하였다. 과량의 ECH를 진공으로 제거하고 methyl isobutyl ketone(MIBK)으로 수지를 추출한 뒤 Litmus 종이로 중성이 될 때까지 그리고 $AgNO_3$로 침전이 안생길 때까지 물을 넣어 여러번 씻었다. MIBK를 90℃에서 진공증류하면 85% 이상의 수율로 epoxy resin이 얻어졌다.

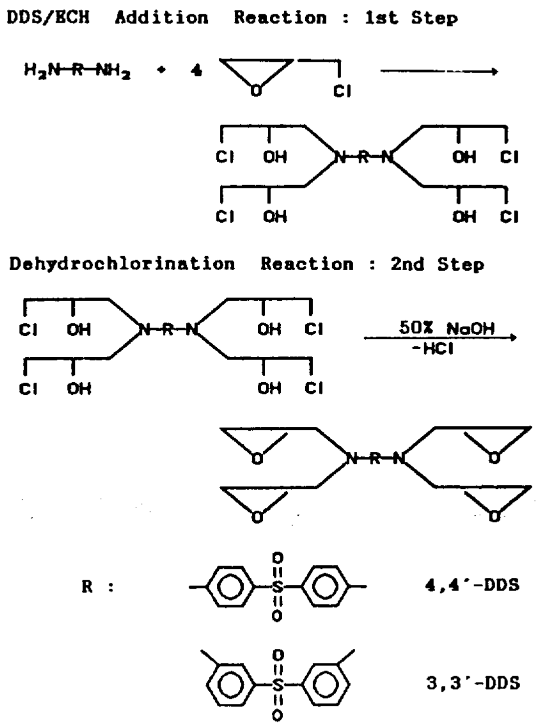
에폭시 당량측정

에폭시 당량(EEW)은 0.1N 정도의 HCl gas를 녹인 dioxane 용액으로 적정하는 방법으로[7,8] 측정 하였고 이때 사용한 dioxane은 고체 KOH 및 P_2O_5상에서 환류시켜 건조하였다.

결과 및 토의

DDS/ECH 부가반응

아민에 ECH를 반응시켜 epoxy 수지를 합성할 때에는 Scheme에서 보는 바와 같이 addition step과



dehydrochlorination step의 두 단계로 나누어 반응해야 된다.[4~6] 한꺼번에 반응을 실시하면 아민의 amino group이 ECH의 epoxy group 뿐만아니라 생성물의 epoxy group과도 반응하여 가교되기 때문이다.[4~6]

3,3′-DDS는 sulfone group과 두개의 amino group이 meta 위치에 결합되어 있어서 두 벤젠 고리는 conjugation 될 수 없으나, 4,4′-DDS는 para 위치에 연결되어 있어서 conjugation이 가능하고 따라서 두 amino group의 두 lone electron pair는 solfone group에 의해 강하게 끌리게 되어 nucleophilicity가 낮아질 것이 예상된다.

4,4′-DDS의 amino group의 nucleophilicity가 낮아지면 ECH와의 addition 반응력이 낮아지고 그러므로 amino proton 4개가 전부 glycidyl화 되지 못하고 imino group 상태로 남게 될 것이 예상된다.

이러한 예상이 올바른지를 알아내기 위하여 먼저 3,3′-DDS/ECH 부가 반응을 84℃에서 실시하면서 반응시간별로 sampling 하여 미반응 ECH나 용제 같은 휘발분을 완전히 제거하고 남은 반응물을 HPLC로 조사한 결과 Fig. 1 및 Table 1과 같은 결과를 얻었다. Table 1은 Fig. 1의 HPLC chromatogram의 peak intensity를 숫자로 표시한 것이다.

Fig. 1 및 Table 1을 보면 3,3′-DDS를 ECH와 0.5 시간 부가반응시켰을 때의 시료는 적어도 4개이상의 화합물을 함유하고 있으나 addition 반응을 3시간 이상 시키면 HPLC chromatogram상에서는 단일 peak가 나타나고 7시간 반응시켜도 더이상 다른 변화는 일어나지 않았다. 물론 HPLC chromatogram 상에서 단일 peak가 보였다고 해서 시료가 단일물질로 구성되었다고 말할 수는 없지만, 3,3′-DDS/ECH 몰비를 1/16으로 반응시켜도 3시간이 초과되면 더 이상 반응이 진행되지 않으며 일정한 조성에 도달했음을 의미한다.

7시간동안 충분히 반응시켜 얻은 3,3′-DDS/ECH adduct를 ^{1}H-NMR로 조사한 결과 Fig. 2와 같았다. Fig. 2를 보면 δ=5.5 ppm에 -NH- 수소가 아직도 미반응상태로 잔존하고 있음을 확인할 수가 있었고 그 함유량은 벤젠고리 peak와 대비하여 개략적으로 추정한 결과 3,3′-DDS 한 분자당 0.12개 정도임을 알 수 있었다.

δ=1.1ppm에 약한 triplet이 보이는데 이는 에탄올이 반응에 미량 참여한 때문으로 생각되고 에탄올은

Table 1. Peak Intensities of HPLC Chromatograms of 3,3′-DDS/ECH Adducts Sampled at Various Reaction Time Intervals

Retention Time	Sampling Time, hr			
	0.5	1	3	7
3.28 min	59.08	68.93	100	100
3.49	30.59	24.29	–	–
3.90	5.12	6.78	–	–
4.14	4.98	–	–	–
4.80	0.23	–	–	–

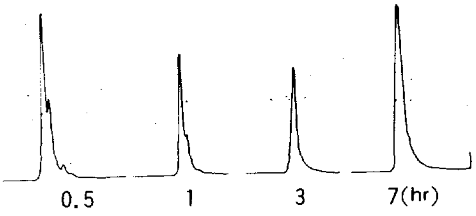


Fig. 1. HPLC chromatograms of 3,3′-DDS/ECH adducts. The numbers denote the reaction time.

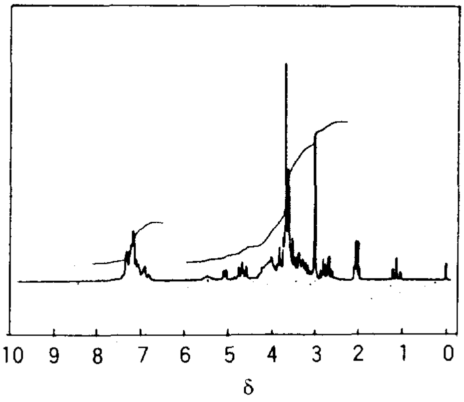
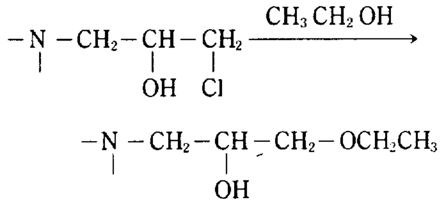


Fig. 2. ^{1}H-NMR spectrum of 3,3′-DDS/ECH adduct obtained after reacted for 7 hr.

hydroxy halide group과 반응하여 3-ethoxy propyl group으로 되었을 것이라고 믿어진다. 이런 부 반응은 아직껏 DDM 수지합성에서도[3] 보고된 바 없는 사실이다.



3,3′-DDS/ECH 부반응에 대한 것과 똑같은 실험을 4,4′-DDS/ECH 반응에 대해서 실시한 결과는 Fig. 3 및 Table 2와 같다. 이들을 보면 3,3′-DDS와 같은 84℃에서 13시간을 반응시켜도 HPLC peck가 단일화 되지 못하고 peak intensity가 거의 같은 두 개의 peak가 나타났다. 이 사실은 4,4′-DDS의 amino group은 3,3′-DDS의 amino group에 비하여 반응성이 훨씬 떨어지며 따라서 4,4′-DDS/ECH 몰비 1/16 조건에서도 amino proton이 모두 치환되지 못한다는 것을 뜻한다.

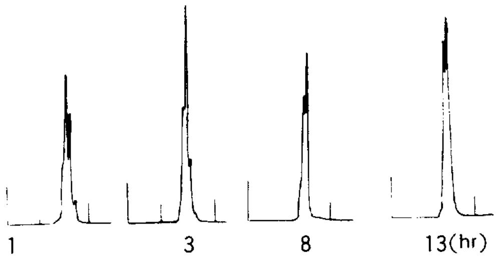


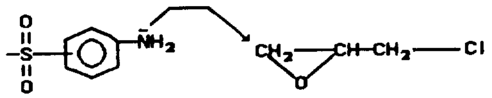
Fig. 3. HPLC chromatograms of 4,4′-DDS/ECH adducts. The numbers denote the reaction time.

Table 2. Peak Intensities of HPLC Chromatograms of 4,4′-DDS/ECH Adducts Sampled at Various Time Intervals

Retention Time	Sampling Time, hr			
	1	3	8	13
3.37 min	0	31.54	46.03	49.51
3.54	63.85	51.54	53.96	50.49
3,78	38.9	13.57	–	–
4.05	6.57	2.84	–	–
4.41	0.48	–	–	–

4,4′-DDS와 ECH를 84℃에서 13시간 반응시킨뒤 채취한 시료에서 ECH 및 용제등의 휘발분을 제거하고 남은 반응물의 ^{1}H-NMR을 찍은 결과는 Fig. 4와 같다. Fig. 4를 보면 벤젠 peak가 para치환제의 전형적인 모양을 보이고 있고 δ=5.5 PPM의 -NH- 흡수띠 intensity가 3,3′-DDS에서 보다 강하게 나타나며 또한 δ=1.1 PPM의 methyl peak도 큼을 알 수 있다. 벤젠고리 peak와 대비하여 -NH- 수소함량을 측정해 보니 4,4′-DDS 한 분자당 약 0.26개 정도임을 알 수 있다. 3,3′-DDS는 7시간 반응시켰음에 비교해 볼 때 반응시간이 훨씬 긴데도(13시간)불구하고 -NH-가 더 많이 남아있다는 것은 4,4′-DDS의 ECH에 대한 반응성이 훨씬 작다는 것을 의미한다.

DDS가 ECH와 반응하여 adduct를 이루기 위해서는 DDS의 amino group에 존재하는 lone electron pair가 ECH의 oxirane ring의 metylene group을 공격해야 S_N2 type으로 oxirane고리가 열리게 된다.



그런데 3,3′-DDS에서는 lone electron pair가 sulfonyl group에 의해 inductive effect를 통해서만 끌리

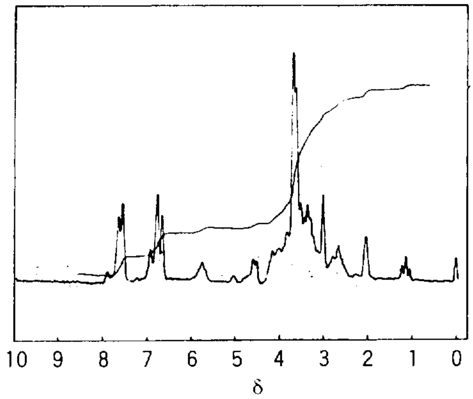


Fig. 4. ^{1}H-NMR spectrum of 4,4′-DDS/ECH adduct obtained after reacted for 13 hr.

지만, 4,4′-DDS에서는 inductive effect 뿐만 아니라 resonance effect에 의해서도 끌리게 되므로 질소원자의 전자밀도가 크게 낮아지고 따라서 nucleophilicity가 낮아져 반응성이 떨어지는 것이다.

Epoxy 수지

DDS/ECH adduct를 60℃에서 50% NaOH로 처리하면 1,2-chlorohydrin group에서 탈염산 반응이 일어나 oxirane 고리가 생겨 epoxy수지가 얻어진다. 이 수지를 각각 3,3′-DDS epoxy 수지 및 4,4′-DDS epoxy 수지라고 부르기로 한다.

3,3′-DDS epoxy 수지의 IR spectrum(Fig. 5)을 보면 3300 cm^{-1} 부근에 아직도 -NH- group이 남아 있음을 알 수 있고 1580 cm^{-1}에서 벤젠 C=C를, 1680 및 1280 cm^{-1}에서 SO_2 group을 그리고 1240 cm^{-1}에서 oxirane고리를 관찰 할 수 있다. 또 4,4′-DDS epoxy 수지의 IR spectrum을 보면(Fig. 6) Fig. 5와 대체로 별 차이가 없다.

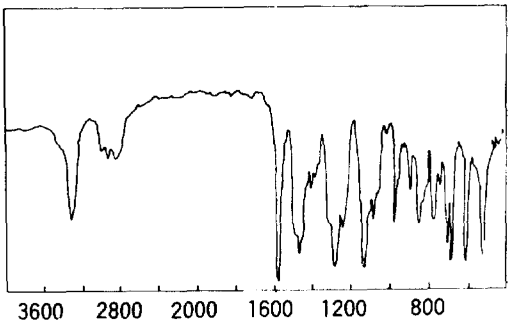


Fig. 5. IR spectrum of the 3,3′-DDS epoxy resin.

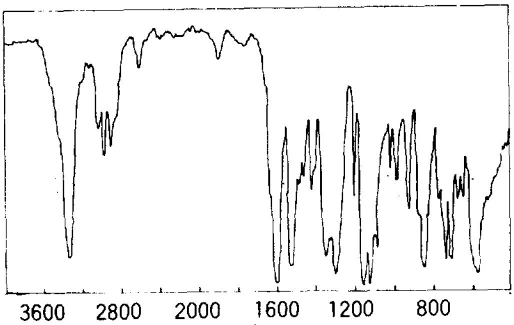


Fig. 6. IR spectrum of the 4,4′-DDS epoxy resin.

Fig. 7 및 Fig. 8에는 각각 7시간 및 13시간 부가반응시킨 뒤 탈염산시켜 얻은 3,3′-DDS epoxy 및 4,4′-DDS epoxy 수지의 ^{1}H-NMR spectrum을 보였다. 이 두 Fig.를 보면 δ=5.5-5.8 PPM에서 여전히 -NH- group을 관찰 할 수 있다. 이 -NH- 수소 함량을 벤젠수소의 흡수와 대비하여 계산해 본 결과 3,3′-DDS epoxy 수지는 벤젠고리 2개당 약 0.13개, 4,4′-DDS epoxy수지는 약 0.11개를 함유하고 있었다. 여기서 3,3′-DDS/ECH adduct와 -NH- 수소 함량이 약 0.12개, 4,4′-DDS/ECH adduct가 약 0.26개였던 사실을 상기하면 3,3′-DDS epoxy 수지에서는 탈염산 반응시 -NH- 수소함량이 줄어들지 않는

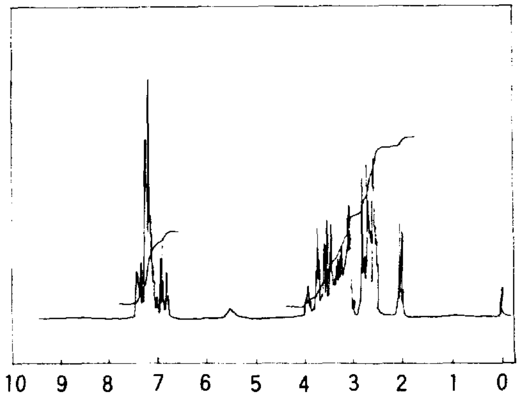


Fig. 7. ^{1}H-NMR spectrum of the 3,3′-DDS epoxy resin.

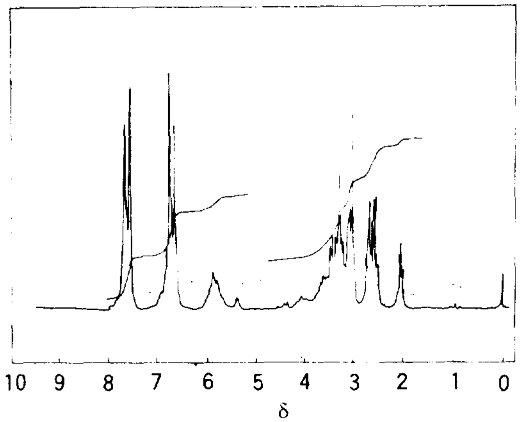


Fig. 8. ^{1}H-NMR spectrum of the 4,4′-DDS epoxy resin.

데 반하여 4,4'-DDS epoxy 수지에서는 상당히 감소했음을 알 수 있다. 이것은 amino group 있는 수소가 glycidylation 되면 glycidyl group이 전자를 벤젠 고리에 밀어주게 되는데 resonance 효과가 없는 3,3'-DDS에서보다 resonance 효과가 있는 4,4'-DDS에서 electron pumping 효과가 더 많이 나타나게 된다는 것을 의미한다.

탈염산 반응시 -NH- 수소함량이 감소한다는 것은 탈염산 반응에 의하여 생기는 oxirane ring과 -NH- group이 반응한다는 것을 의미하는데 그렇게 되면 생기는 epoxy resin의 분자량이 크게 증가하게 되고 따라서 EEW값이 커지게 된다는 것을 의미한다. 이 사실을 확인하기 위하여 VPO로 수평균 분자량을, 그리고 HCl/dioxane 법으로 EEW를 측정하였고 그 결과를 -NH- 수소함량과 함께 Table 3에 표시하였다.

Table 3을 보면 EEW값이나 $\overline{Mn}$값이 모두 3,3'-DDS epoxy 수지보다 4,4'-DDS epoxy 수지가 크다는 것을 확인 할 수 있다. 4,4'-DDS/ECH adduct중에는 -NH- 수소함량이 3,3'-DDS/ECH adduct보다 많았는데 탈염산 시키면 오히려 후자보다 줄어든다. 이것은 4,4'-DDS/ECH adduct에 있는 -NH- group이 탈염산 반응시에 생기는 oxirane group과 더 많이 반응하여 분자량과 EEW 값을 증가시키는 원인이 되기 때문이다. 또한 별도의 예비실험에서 3,3'-DDS 수지와 4,4'-DDS 수지의 점도를 측정한 결과 후자가 더 큼을 실제로 확인할 수가 있었다.

Table 3. Values of $\overline{Mn}$ EEW and -NH- Proton Content of DDS Epoxy Resins and -NH- Proton Content of DDS/ECH Adducts

Value	Unit	3,3'-DDS	4,4'-DDS	Note
$\overline{Mn}$	g/mol	.418	556	Monomer : 468
EEW	g/equiv.	118	163	Monomer : 117
NH Proton Content, Resin	mol/2 mol phenylene	0.13	0.11	
NH Proton Content, ECH Adduct	mol/2 mol phenylene	0.12	0.26	

이 논문은 1989년도 문교부 학술연구조성비에 의한 자유공모과제로 선정되어 수행되었음. 아울러 연구비를 지원해 준 포항공과대학(89-P91711)에도 감사를 드린다.

참 고 문 헌

1. E. Norman et al., U. S. Pat. 2,951, 822 (1960).
2. C. A. May, Epoxy Resins, "Chemistry & Technology", Second Fd., M. Dekker, New York & Basel, 1988, P. 905.
3. G. Lee, B. Hartmann, *J. Appl. Polym. Sci.,* **28,** 823 (1983).
4. J. A. Graham, U. S. Pat., 4,002,599 (1977).
5. T. Kitao et al., *Kogyo Kagaku Zasshi,* **63,** 141 (1960).
6. M. F. Sorokin, L. G. Shode, and M. N. Kuzina, *Plast. Massy,* **10,** 28 (1968).
7. D. Swern et al., *Anal. Chem.,* **19,** 414 (1947).
8. G. King, *J. Chem. Soc.,* 1951 (1980).