

디아미노디페닐 설펜으로부터 에폭시 수지의 합성과 열적 성질. 2. 열적성질

정진철 · 이상현* · 진왕철

포항공과대학 재료·금속공학과, *한국화학연구소 고분자 4연구실
(1990년 5월 16일 접수)

Synthesis & Thermal Properties of Epoxy Resins from Diaminodiphenyl Sulfones. 2. Thermal Properties

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 May 16, 1990)

요약 : 3,3'-diaminodiphenyl sulfone(3,3'-DDS) 및 4,4'-diaminodiphenyl sulfone(4,4'-DDS)로부터 합성된 에폭시 수지의 열적성질을 4,4'-diaminodiphenyl methane(DDM)에서 합성한 에폭시 수지와 상호 비교하기 위하여 이 수지들을 이 세가지 아민으로 경화시켜 Tg를 측정하였다. 그 결과 Tg는 chain stiffness 뿐만 아니라 가교밀도에도 영향받음을 알 수 있었다. 3,3'-DDS 에폭시 수지를 3,3'-DDS로 경화시킬때의 cure kinetics를 조사하니 통상적으로 알려진 autoacceleration 현상을 보였다.

Abstract : In order to compare the thermal properties of the epoxy resins derived from 3,3'-diaminodiphenyl sulfone (3,3'-DDS) and 4,4'-diaminodiphenyl sulfone (4,4'-DDS), glass transition behaviors of the epoxies from 3,3'-DDS, 4,4'-DDS and 4,4'-diaminodiphenyl methane cured with themselves were measured. The results revealed that the Tg's depend not only on the chain stiffness but also on the crosslinking density of the cured resins. The cure kinetics measured for 3,3'-DDS epoxy/3,3'-DDS pair by static DSC showed the usually known autoacceleration effect.

서론

고성능 탄소섬유 복합재에 가장 많이 쓰이는 matrix resin은 4관능 epoxy resin인 tetraglycidyl 4,4'-diaminodiphenyl methane (TGDDM)인데¹ 이 epoxy의 경화제로서는 4,4'-diaminodiphenyl sulfone(4,4'-DDS)을 쓴다. 무엇보다도 내열성이 우수

하기² 때문이다.

TGDDM/4,4'-DDS System 보다도 내열성이 우수한 epoxy 수지를 개발하기 위하여 3,3'-DDS 및 4,4'-DDS를 glycidylation 시켰고 epichlorohydrin (ECH) adduct와 epoxidized resin을 분석하여 아민 구조가 ECH 부가반응이나 에폭시화 반응 그리고 생성물의 구조에 어떤 영향을 미치는가를 보고하였

다.³

본보에서는 합성된 DDS epoxy 수지들의 유리전이온도 측정결과를 TGDDM과 비교검토하여 보고하려고 한다.

실 험

TGDDM 수지는 전보에서 보고한 것과 동일한 방법으로³ 합성하였다. 이때 DDM(Aldrich Chem.) 및 ECH(Hayashi Chem.)는 일급시약을 그대로 사용하였다. 합성된 DDM, 3,3'-DDS 및 4,4'-DDS 에폭시 수지들의 HPLC와 에폭시 당량(EEW) 측정도 전보와 동일하다.³

경화속도 측정을 위한 시료는 epoxy 수지와 아민 경화제를 MEK에 녹여 잘 섞은 뒤 MEK를 감압제거하여 만들었다.

Isothermal DSC 측정은 Du Pont Model 990을 사용하였고 지정온도에서 시편을 신속히 옮기고 30초~1분 후 온도가 다시 평형에 도달한 시점부터 측정을 시작하였다. dynamic DSC는 10°C/분 가열속도에서 Du Pont 990으로 측정하였다.

Tg 측정용 시료는 140°C에서 1시간, 170°C에서 5시간 경화시켜 만들었고 DSC는 실온에서 280°C까지, 10°C/min 가열속도하에서 3회씩 측정하여 Tg 값을 구하였다.

결과 및 토의

전보에서 보고한 바와 같이³ 아민을 glycidylation시켜 epoxy 수지를 합성할 때에는 ECH 부가반응 온도와 시간 뿐만 아니라 탈염산반응 조건도 생성수지의 구조와 분자량에 많은 영향을 미친다. 그래서 합성반응조건을 조절하여 열적성질연구용 수지시료를 Table 1에서 보는 바와 같이 DDM epoxy 1종, 3,3'-DDS epoxy 2종 및 4,4'-DDS epoxy 1종을 합성하였고 EEW 값에 따라 sample code를 부여하였다. Table 1을 보면 EEW 값이 모두 tetraglycidyl amine 구조에 대한 EEW값보다 큰데 그 이유는 물론 생성

Table 1. EEW Value & Sample Code of the Epoxy Resins Prepared

DDM Epoxy Resin		3,3'-DDS Epoxy Resins		4,4'-DDS Epoxy Resin	
EEW	Sample Code	EEW	Sample Code	EEW	Sample Code
124	DDME-124	128	3,3'-DDSE-128	163	4,4'-DDSE-163
		168	3,3'-DDSE-168		

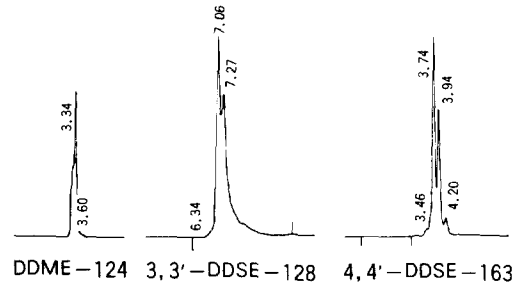


Fig. 1. HPLC chromatograms of the epoxy resins : the numbers denote elution time(min.).

된 epoxy group이 미반응 amino group과 반응하여 higher homolog을 이루기³ 때문이다.

이런 현상은 Fig. 1의 HPLC chromatogram에서도 여실히 나타난다. Fig. 1을 보면 DDME-124 수지는 작은 shoulder가 있기는 하지만 단일 peak에 가까우나 3,3'-DDSE-128 수지는 두개의 큰 peak를 그리고 4,4'-DDSE-163은 3개의 큰 peak를 보이고 있다. 이는 전보에서 상세히 토의한 바와 같이³, DDM, 3,3'-DDS 및 4,4'-DDS의 분자구조 차이에서 초래되는 것으로서 DDM의 amino group은 친핵성이 커서 ECH와 쉽게 반응하지만, 특히 4,4'-DDS의 amino group은 공명효과로 인하여 친핵성이 떨어지고 ECH와 반응하기 어렵기 때문인 것이다.

DDS Epoxy 수지의 cure kinetics에 관한 정보를 얻기 위하여 3,3'-DDSE-128을 3,3'-DDS와 1:1당량비로 혼합하고 140°C, 170°C 및 200°C에서 항온 DSC로 반응열을 측정하였다.

이 결과는 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에 conver-

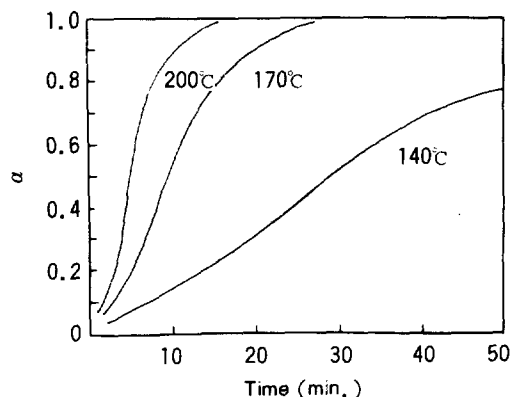


Fig. 2. Time-conversion curves of equivalent mixtures of 3,3'-DDSE-128/3,3'-DDS.

sion α 는 전체발열량에 대한 fraction으로 부터 구한 것이다. Fig. 2를 보면 time-conversion curve가 S자 형태를 이루고 있는데, 이것은 epoxy가 amine과 반응하여 생기는 수산기가 epoxy ring과 수소결합을 이루어^{4~6} 촉매 역할을 함으로서 경화반응이 autoacceleration 되기^{7~9} 때문이다. Time-conversion 반응은 2차 반응이었고 활성화 에너지를 구해보니 약 20kcal/mol 이었다. 이 결과는 DDM epoxy를 4,4'-DDS로 경화시킬 경우와^{4~5} 유사하다.

열경화성 수지인 에폭시의 내열성을 결정하는 가장 중요한 요소는 유리전이점이다. 합성된 3,3'-DDS 에폭시 및 4,4'-DDS 에폭시 수지의 Tg가 사슬구조와 가교밀도에 따라 DDM 수지에 비해 어떻게 변화하는가를 관찰하기 위하여 경화물의 Tg를 DSC로 측정하였다.

Fig. 3은 EEW 124g/equiv. 인 DDME-124를 4,4'-DDS 및 DDM으로 경화시킬 때 amine/epoxy 당량비에 따라 Tg가 변화하는 모습을 나타낸다. amine/epoxy 당량비가 0.7~1.3에서 가장높은 Tg를 나타내며 DDM이 경화제인 경우는 극대치가 190°C로서 4,4'-DDS가 경화제인 경우의 극대치 220°C보다 낮음을 알 수 있다. 이것은 4,4'-DDS가 DDM보다 stiff하여 동일한 가교밀도에서도 더 높은 Tg 값을 주는 것이다. 또 아민이 과량으로 투입되면 경화제가 4,4'-DDS전 DDM이전 Tg값이 크게 강하하는데 이것은 가교밀도가 크게 강하하기 때문이다. 한편

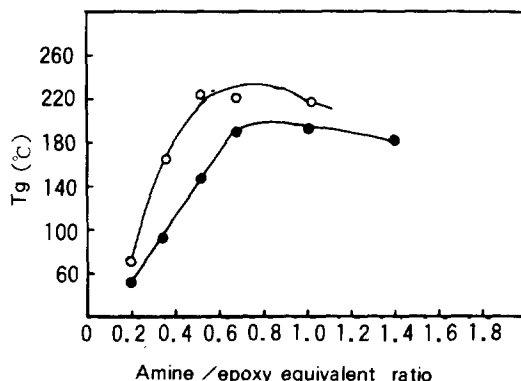


Fig. 3. Change of Tg values of cured DDME-124/amine systems with amine/epoxy equivalent ratio : (○) cured with 4,4'-DDS, (●) cured with DDM.

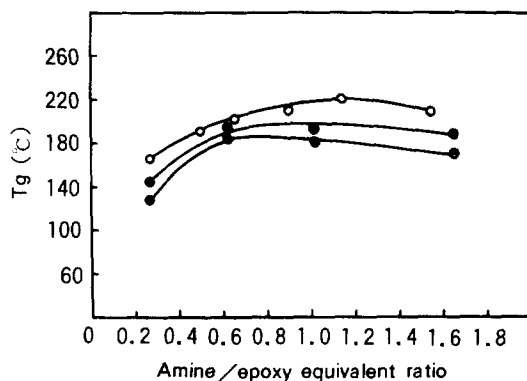


Fig. 4. Change of Tg values of cured 3,3'-DDS, epoxy/amine systems with amine/epoxy equivalent ratio : (○) 3,3'-DDSE-128/4,4'-DDS system, (●) 3,3'-DDSE-168/4,4'-DDS system, (◐) 3,3'-DDSE-168/DDM system.

epoxy를 과량으로 투입하면 Tg값이 떨어지긴 하지만 강하폭이 아민을 과량으로 투입한 경우보다 훨씬 적는데 이것은 과량의 epoxy group은 자기끼리 반응하여 아민이 과량으로 존재하는 경우보다 가교 밀도가 덜 강하하기 때문이다.

Fig. 4는 3,3'-DDS epoxy 수지를 4,4'-DDS 및 DDM으로 경화시켰을 때 Tg가 amine/epoxy 당량비에 따라 변화하는 모습을 나타낸다. Fig. 4를 보면 먼저 아민/에폭시 당량비 1/1에서 3,3'-DDSE-128/

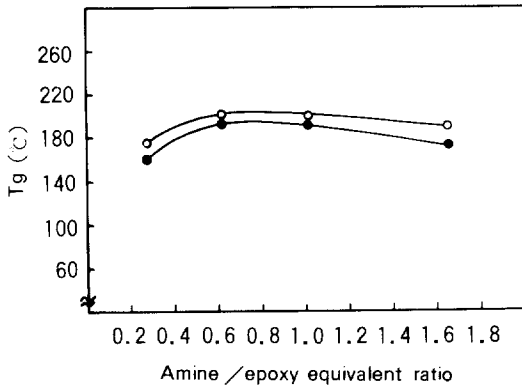


Fig. 5. Change of Tg values of cured 4,4'-DDSE-163/amine system with amine/epoxy equivalent ratio : (○) cured with 4,4'-DDS, (●) cured with DDM.

4,4'-DDS pair가 가장높은 Tg(220°C)를 나타내고 그 다음은 3,3'-DDSE-168/4,4'-DDS pair이며(190°C) 3,3'-DDSE-168/DDM pair는 가장낮은 Tg(180°C)를 보인다. 이것은 경화제 아민이 똑같이 4,4'-DDS일 경우에는 EEW 값이 적은 에폭시 수지가 더 높은 가교밀도를 가지기 때문이며 또한 4,4'-DDS 경화제가 DDM보다 더 높은 Tg값을 부여하기 때문이다. 그리고 Fig. 4의 Tg값은 아민경화제를 과량으로 투입해도 Fig. 3의 경우보다 Tg강하폭이 적다. 이것은 Tg가 가교밀도에 의해서 뿐만아니라 사슬구조에 의해서도 영향받는다는 것을 나타낸다. Fig. 3의 DDM 수지는 유연하지만 Fig. 4의 3,3'-DDS 수지는 매우 stiff하므로 Tg 강하폭이 적어지는 것이다.

Fig. 5는 4,4'-DDSE-163 4,4'-DDS와 DDM으로 경화시켰을 때 Tg가 amine/epoxy 당량비에 따라 변화하는 모습을 나타낸다. Curve 모양은 전반적으로 Fig. 4와 같은 모습을 보이며 경화제 아민이 4,4'-DDS일 때의 극대 Tg 값(203°C)이 DDM 경화제의 극대 Tg값(186°C) 보다 높다. 이 차이는 4,4'-DDS와 DDM 분자의 stiffness 차이에 기인하는 것으로 보인다.

이상에서 토의한 Tg 극대값들을 상호 비교하기 위하여 Table 2에 요약하였다. 이를 보면 DDME-124/4,4'-DDS pair와 3,3'-DDSE-128/4,4'-DDS

Table 2. Summarized Maximum Tg Values (°C) Measured in This Study

Epoxy	Amine	
	DDM	4,4'-DDS
DDME-124	190	220
3,3'-DDSE-128	—	220
3,3'-DDSE-168	180	190
4,4'-DDSE-163	186	203

pair의 극대 Tg 값이 220°C로서 가장높고 3,3'-DDSE-168/DDM pair의 극대 Tg 값이 가장 낮다. 원래 에폭시 수지합성의 출발원료도 되고 경화제도 되는 세가지 아민 DDM, 3,3'-DDS 및 4,4'-DDS의 구조를 보면 4,4'-DDS>3,3'-DDS>DDM 순서로 stiffness가 크다. 따라서 각각의 아민을 glycidylation 시켜 완전한 4관능성 monomeric epoxy resin (이상구조)을 합성할 수 있다면 4,4'-DDSE/4,4'-DDS pair의 Tg가 가장 높고 DDME/DDM pair의 Tg가 가장 낮을 것으로 예상되지만, DDS중 특히 4,4'-DDS는 전보에서도 자세히 토의한 바와 같이,³ 이상구조(ideal structure)를 가지는 수지의 합성이 불가능하므로 EEW 값이 커질 수 밖에 없어서 아민 stiffness 순서대로 Tg 순서가 나타나지 못하였다. 다시 말하여 경화 에폭시 수지의 Tg는 사슬구조 뿐만아니라 가교밀도에도 영향받는 것이다.

이 논문은 1989년도 문교부 지원 한국학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었으며, 아울러 연구비를 지원해 준 포항공과대학(89-P91711)에도 감사드린다.

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 Ed., M. Dekker, New York & Basel, 1988, P. 905.
3. J. C. Jung, S. H. Lee, & W.-C. Zin, *Polymer(Korea)*, 14, 481 (1990).

4. K. Dusek, M. Harsky, & S. Lunak, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **53**, 29 (1975).
5. R. J. Morgan, J. E. O'Neal, & D. B. Miller, *J. Materials Sci.*, **14**, 109 (1979).
6. C. A. May, *Epoxy Resins, Chemistry & Technology, Second Ed.*, M. Dekker, New York & Basel, P. 639, 1988.
7. J. P. Bell, & P. James, *J. Polym. Sci. A-2*, **6**, 417 (1970).
8. A. Gupta, D. Coulter, R. H. Liang, A. Yavarouian, F. D. Tray, & J. Moacanin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 1011 (1983).
9. K. Horie, H. Hivra, M. Sawada, I. Mita, & H. Kambe, *J. Polym. Sci. A-1*, **8**, 1357 (1970).