

근적외선 분광분석을 통한 산무수물경화 에폭시 시스템의 경화 동력학

곽근호 · 박수진[†] · 이재락

한국화학연구소 화학소재연구부

(1999년 9월 6일 접수)

Cure Kinetics for the Acid Anhydride-cured Epoxy System Using a Near-infrared Reflection Spectroscopy

Geun-Ho Kwak, Soo-Jin Park[†], and Jae-Rock Lee

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,

P.O. Box 107, Yusong, Taejeon 305-600, Korea

[†]e-mail: psjin@pado.kRICT.re.kr

(Received September 6, 1999)

요약: 산무수물 경화 에폭시 수지의 잠재 특성 및 경화 동력학을 근적외선 분광분석법을 통해서 논의하였다. 잠재 특성과 경화 거동의 확인은 각기 다른 온도에서 에폭사이드와 수산기의 NIR reflectance를 측정함으로써 행해졌으며 반응 과정에서 4000~7100 cm⁻¹ 스펙트럼 범위의 주된 NIR 흡수피크의 기점, 위치 그리고 전이에 대한 포괄적인 분석이 이루어졌다. 반응의 정도는 에폭사이드의 함량과 경화 온도에 의존적인 4530 cm⁻¹의 NIR 흡수 피크로부터 결정하였다.

ABSTRACT: The latent properties and cure kinetics of an acid anhydride-cured epoxy resin have been investigated by a near-infrared (NIR) reflection spectroscopy. The assignments of the latent properties and cure behaviors were performed by the measurements of the NIR reflectance for epoxide and hydroxyl groups at different temperatures. A comprehensive analysis of the origin, location, and shifts during reaction of all major NIR absorption peaks in the spectral range from 4000 to 7100 cm⁻¹ was provided. The extent of reaction was determined from NIR absorption band at the 4530 cm⁻¹ depending on epoxide concentration and cure temperature.

Keywords: near-infrared spectroscopy, latent properties, cure kinetics, reaction mechanism, *N*-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate.

서 론

산무수물경화 에폭시계는 항공·우주 및 전기 전자 산업 분야에서 고성능 재료의 매트릭스로 사용되는 열경화성 수지이며 일반적으로 우수한 열안정성 및 안정된 기계적, 전기적 특성을 갖는 것으로 알려져 있다.¹ 반면 낮은 반응성으로 인하여 경화 촉진제를 첨가하지 않으면 에폭시와 직접 반응하지 않기 때문에 일반적으로 3차 아민류가 촉매로서 사용되는데, 이 촉매가 산무수물과 반응하여 카르복실산을 형성한

후 에폭시 수지의 oxirane과 반응하여 수산기를 생성함으로써 3차원 가교 구조를 형성하게 된다.²

최근에는 *N*-benzylpyrazinium 염이 에폭시 수지의 잠재성 열 개시체로서 많은 논의가 이루어지고 있는데³⁻⁵ 이러한 개시체들은 기존의 BF₃-methoxyaniline 착화합물에 비해 흡습성이 낮아 저장 안정성이 있으며 가사시간이 길고 촉매 반응성이 우수하다.⁶ *N*-benzylpyrazinium 염의 개시 반응성은 벤질기에 전자주개기를 도입하는 짝이온인 SbF₆⁻가 친핵성을 감소시킴으로써 증대된다.⁶ 일반적으로 촉매 개시형

산무수물-에폭시 시스템의 경화 동력학 및 반응 메카니즘은 에폭시-촉매, 산무수물-촉매, 수산기-산무수물, 수산기-에폭시 그리고 부반응 등의 영향으로 매우 복잡한 양상을 보인다고 알려져 왔다.⁷

한편, 최종 생성물의 형태학 및 기계적 특성 등은 경화 공정에 의해 결정되기 때문에 신뢰할 수 있는 경화 공정의 모니터링 기법은 생성물의 재현성 있는 발현물성을 확신하는데 결정적으로 중요한 역할을 한다. 이러한 기법들 가운데 FT-IR 분광법은 에폭시 수지와 경화제의 경화 반응을 모니터링하는데 중요한 수단을 제공해 준다.⁸ 전형적으로 이러한 경화 반응은 중간 적외선 영역의 스펙트럼을 사용해 왔는데,⁹ 시편의 두께가 너무 얇다든가 특별한 반사 장치를 요구하는 경우에는 경화 반응을 모니터링하기 위해서는 많은 시간과 노력이 필요로 하였다. 또한 에폭시 수지의 중첩 피크가 나타나 중간 적외선 영역에서의 정량 분석은 매우 난해한 것으로 알려졌다.⁸

최근, 발전된 근적외선은 가시광선과 중간 적외선 영역($4000 \sim 14000 \text{ cm}^{-1}$) 사이에서 나타나는 흡수 밴드이다. 근적외선 분광법(near-infrared spectroscopy, NIRS)은 다양한 형태로 이용 가능한 실리카 타입의 광섬유를 통해서 투과가 가능하고 시편 제작에 기술적인 어려움이 없기 때문에 단순하며 신뢰도 높은 온라인 측정이 가능하다.¹⁰ 또한 에폭사이드, 수산기 등의 중요한 관능기들의 흡수 밴드가 다른 기들과의 중첩없이 잘 분리되어 나타나기 때문에 재현성 있는 정량 분석이 가능하다. 이러한 흡수 밴드는 기본 피크인 CH, OH 그리고 NH 등의 부조화 진동에 의한 combination과 overtone의 결과로 나타나기 때문에 NIRS는 고분자 재료의 분석과 다양한 에폭시 수지의 반응 메카니즘 및 경화 동력학 연구에 매우 유용한 것으로 알려져 있다.¹⁰⁻¹²

본 논문에서는 산무수물-에폭시 경화 시스템에서 개시형 촉매로 사용된 *N*-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate (BPH)의 반응성 및 잠재성에 대해서 고찰하고, NIRS를 통해서 본 시스템의 경화 동력학에 대해서 논의하였다.

실 험

재료 및 시편 제조. 본 실험에 사용된 이관능성 에

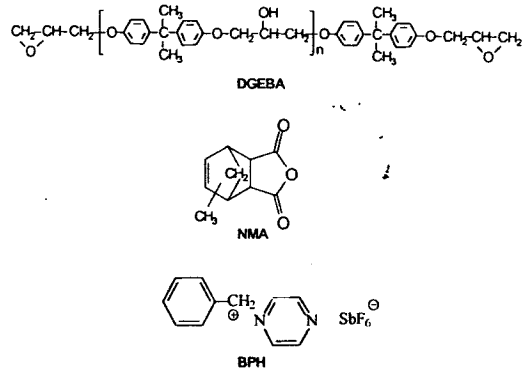


Figure 1. Chemical structures of DGEBA, NMA and BPH.

폭시 수지 (DGEBA)는 국도화학의 YD-128을, 경화제로는 Aldrich사의 methylbicyclo-[2,2,1]heptene-2,3-dicarboxylic acid anhydride (NMA)를 사용하였다. 촉매형 잠재성 개시제로 사용된 BPH는 보고된 바와 같이³ benzyl bromide와 pyrazine을 출발 물질로 합성하였으며 이들의 구조식을 Figure 1에 도시하였다. 본 실험에 사용된 시편은 Table 1에 명기한 바와 같이 DGEBA에 NMA를 각각 25, 45, 65, 85 그리고 105 wt%의 비율로 혼합한 후 BPH를 1 wt% 첨가하여 제조하였다. 이렇게 제조된 혼합물을 투명한 액상이 얻어질 때까지 상온에서 혼련해 준 후 기포와 잔류 유기 용제를 제거해 주기 위해 진공 펌프로 1시간 정도 탈포시켜 주었다.

잠재성 및 경화 거동 측정. 본 시스템의 잠재성 및 경화 거동 측정에 사용된 기기는 Perstorp Analytical NIR System 6500 적외선 분광기이며 NIR 스펙트라는 광섬유 탐침자를 사용해 실험하였다. 50, 110, 그리고 120 °C의 온도에서 각각 110분간 NIR의 reflectance (*R*)를 측정한 후 그 역수에 로그값을 취해 열에 대한 잠재 특성 및 온도에 따른 경화 거동을 조사하였다.

경화 동력학. 에폭사이드기의 정량 분석을 통해 경화 동력학에 대해 논의하기 위해 앞서 마련된 미반응 시편과 70 °C에서 30분, 140 °C에서 2시간, 그리고 200 °C에서 1시간 후경화시킨 시편의 NIR 스펙트럼으로 전화량을 구하였으며 NIR 수산기 피크의 전이를 통해 수소 결합을 확인하였다. 본 시스템의 주요 관능기인 에폭사이드, 수산기, 산무수물내 C=O기

Table 1. Composition of DGEBA/NMA/BPH System

mixing ratio (<i>r</i>)	DGEBA/NMA/BPH (wt%)
0.25	100/ 25/1
0.45	100/ 45/1
0.65	100/ 65/1
0.85	100/ 85/1
1.05	100/105/1

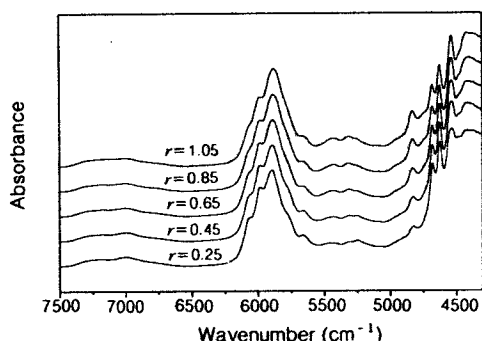


Figure 2. NIR Spectra of uncured resins measured at room temperature.

등의 변화를 반응 온도별, 함량별로 분석하고 그 전화량을 통해 경화 동력학을 고찰하였다.

결과 및 고찰

NIR 분석. Figure 2에 NMA 함량별 미경화 혼합물의 NIR 스펙트럼을 나타내었으며 Figure 3과 4에 각각 110 °C와 120 °C에서 경화 시간의 함수로 피크변화를 도시하였다. NIR 스펙트럼은 입체구조, 결정화, 분자내 반응이나 분자간 상호작용을 포함해 고분자의 열적, 기계적 이력에 대한 정보를 포함하기 때문에 화학종과 관련된 전체적인 피크 분석은 매우 난해하고 복잡한 것으로 알려져 있으나¹³ 몇몇 특징적인 관능기들의 피크변화로부터 경화 거동에 대한 고찰이 가능하다.

Table 2에 본 시스템의 NIR을 통한 주요 흡수피크의 분석을 앞선 연구 결과들을 토대로 명기하였다.¹³⁻¹⁵ 4000~4900 cm⁻¹ 영역은 “finger print”라고 불리우는데 수지의 화학적 구조와 관계된 정보를 담고 있기 때문에 특정 관능기 확인 및 정성 분석에 이용된다. 이 영역에서 4530 cm⁻¹의 공액화된 에폭시기의

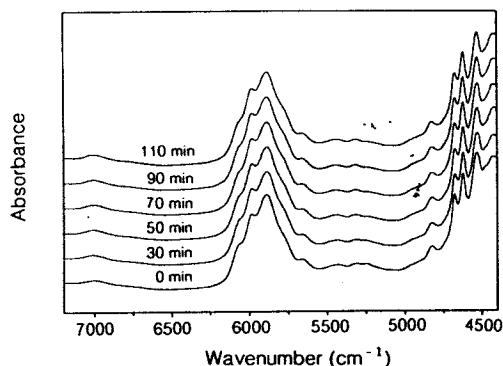


Figure 3. NIR in situ sensing of the cure reactions measured at 110 °C.

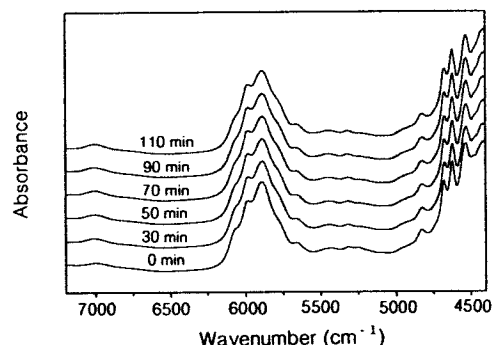


Figure 4. NIR in situ sensing of the cure reactions measured at 120 °C.

CH₂ 변형 밴드를 관찰할 수 있는데, 이 흡수피크는 반응 과정에서 규칙적으로 감소하여 동력학 연구에 유용한 피크로 알려져 있다.¹⁶

또한 방향족의 combination 밴드를 4623~4675 cm⁻¹에서 관찰할 수 있는데 이 피크는 경화 반응에 참여하지 않기 때문에 내부 기준 피크로 사용된다.¹⁷ 4850 cm⁻¹은 산무수물의 첫 번째 C=O stretching overtone을 나타내는데 이 피크는 Figure 2에 도시한 바와 같이 NMA 함량이 증가함에 따라 그 피크면적이 증가하였다.

5000~6000 cm⁻¹ 영역에서는 세 가지 중요한 흡수 밴드가 나타난다. 그 첫 번째는 5225 cm⁻¹의 수산기-수분 상호 작용으로 인한 피크로서 수분 함량 측정에 이용되는 중요한 흡수 밴드이다.¹⁸ 이 피크는 산무수물인 NMA의 함량이 증가할수록 규칙적으로

Table 2. Major Assignments for the Characteristic NIR Bands Between 4000 and 7000 cm^{-1}

wavenumber (cm^{-1})	assignments
7000	-OH overtone and combination bands
6075	first overtone of terminal methylene fundamental stretching vibration of epoxide
5980	aromatic C-H stretching first overtone bands
5500-5300	second C=O stretching overtone of anhydride
5225	-OH stretching combination bands due to moisture
4850	first C=O stretching overtone of anhydride
4675-4623	combination band of the aromatic conjugated C=C stretching with the aromatic -CH fundamental stretching
4530	conjugated epoxy CH_2 deformation band with the aromatic CH fundamental stretching

감소하고 있음을 확인할 수 있다. 산무수물의 두 번째 C=O overtone에 관련된 피크가 5300~5500 cm^{-1} 사이에서 나타나는데 이 피크는 반응 중에 변하지 않는 피크로서 반응 시간이나 온도에 의존적이지 않고 단지 NMA 함량에 의존적이다. 이러한 사실은 Figure 2에서는 이 피크가 점차 증가하지만 Figure 3과 4에서는 반응 시간에 따라 피크의 변화가 없는 것으로 확인할 수 있다.

방향족 C-H의 첫 번째 overtone 밴드는 5980 cm^{-1} 에 위치해 있으며 이 밴드 역시 경화 반응에 관여하지 않는 피크임을 그림을 통해 알 수 있다. 6075 cm^{-1} 의 첫 번째 overtone은 말단 에폭시기에 있는 메틸렌의 fundamental stretching vibration에 의한 피크로서 반응 시간이 증가할수록 감소하였다. 반응의 정도를 정량적으로 나타내주는 중요한 흡수 밴드인 수산기의 첫 번째 overtone에 의한 피크는 7000 cm^{-1} 에서 나타나는데, Figure 3과 4에서 확인할 수 있는 바와 같이 반응 시간에 따라 증가하는 피크의 정량분석을 통해서 반응 동력학을 모니터링할 수 있다.

잠재특성 및 경화 거동. 본 시스템에서 촉매로 사용된 BPH는 일정 온도까지는 벤질 양이온의 낮은 안정성으로 인하여 개시제 반응성을 제한시켜 잠재

특성을 갖게 하는 것으로 알려져 있다.¹⁹ 이러한 잠재특성을 확인하기 위하여 정량분석에 사용되는 NIR 확산 반사 (diffuse reflectance, R)의 역수에 상용로그를 취하여 ($\log 1/R$) 반응 시간에 따른 전하량으로부터 잠재특성 및 경화 거동을 관찰하였다.^{20,21}

$$R = \frac{I_s}{I_t} \quad (1)$$

여기서, R 은 반사율, I_s 와 I_t 은 각각 샘플과 기준 시료의 흡수강도를 나타낸다.

말단 에폭사이드는 4530 cm^{-1} 에서 NIR 흡수 밴드를 나타내므로 에폭시 수지의 경화 반응을 정량화 하는데 매우 유용하다.¹⁶ Figure 5, 6 및 7에 각각 50, 110, 그리고 120 $^{\circ}\text{C}$ 의 반응온도에서 측정된 4530 cm^{-1} 의 에폭사이드와 7000 cm^{-1} 부근에서 흡수 피크를 나타내고 있는 수산기의 NIR 피크변화에 따른 $\log(1/R)$ 값을 나타내었다. 실험결과 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 피크변화를 거의 보이지 않아 경화 반응이 진행되지 않았음을 알 수 있었으며, 110 $^{\circ}\text{C}$ 와 120 $^{\circ}\text{C}$ 의 반응온도에서는 S자형 반응 형태를 보이며 자촉매 반응이 경화 거동을 주도하고 있음을 확인할 수 있었다.²¹ 이러한 결과들로부터 본 시스템은 상온 이상의 온도에서도 저장 안정성이 있으며 그 이상의 외부 에너지가 가해지면 촉매의 개시 반응이 진행되어 반응성 있는 자촉매 반응이 수반되는 경화 패턴을 보임을 알 수 있다.

경화 동력학. 수산기는 촉매나 활성화된 반응기에 의해 oxirane 고리가 열리면서 형성되는데, 경화 과정에서 에폭시 올리고머의 주사슬과 개환반응을 일으켜 보다 많은 수산기를 생성하게 된다. 이 수산기는 에폭사이드 및 산무수물과 친핵성 첨가 반응을 일으켜 가교 네트워크 구조를 발달시킨다.²¹⁻²³ 하지만 수산기 흡수 밴드의 정량분석은 분자간이나 분자내 상호작용의 결과로 생성되는 수소 결합에 의해 매우 난해한 것으로 알려져 있다.²¹

수소 결합은 수산기, 우레탄 및 아마이드 특성기를 함유하고 있는 고분자의 물리적, 화학적 그리고 기계적 특성 등에 큰 영향을 미치며 NIR 피크의 baseline을 전이시키는 것으로 알려져 있다.²⁴ Figure 8과 9에 수소 결합으로 인한 baseline의 전이를 110 $^{\circ}\text{C}$ 와 120 $^{\circ}\text{C}$ 의 경우로 나누어 각각 나타내었는데 120 $^{\circ}\text{C}$

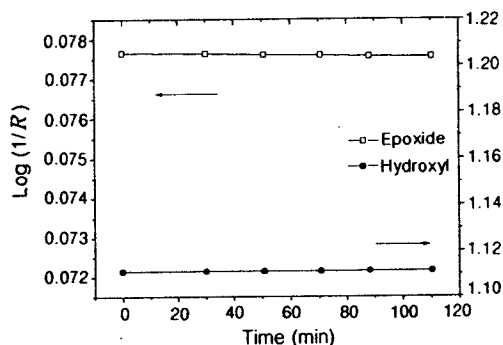


Figure 5. Conversion of the epoxide and hydroxyl absorbencies with reaction time measured at 50 °C.

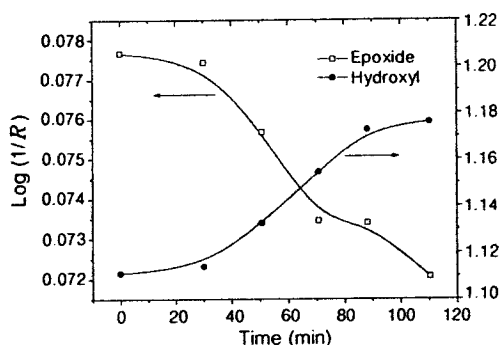


Figure 6. Conversion of the epoxide and hydroxyl absorbencies with reaction time measured at 110 °C.

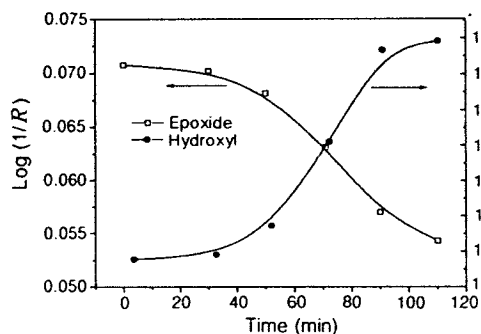


Figure 7. Conversion of the epoxide and hydroxyl absorbencies with reaction time measured at 120 °C.

의 경우 110 °C와 비교하였을 때 반응 시간이 증가함에 따라 좌측으로 피크 기울기의 폭이 좀 더 큰 것을 확인할 수 있다.

에폭사이드나 수산기 흡수피크의 강도나 적분 면

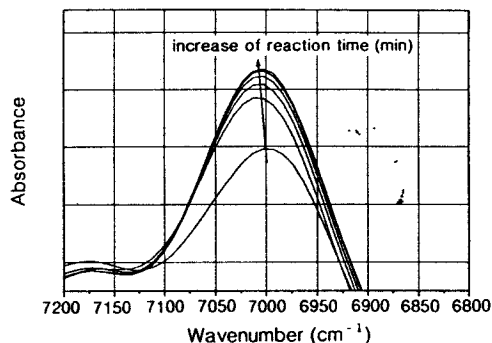


Figure 8. Changes of the hydroxyl absorbencies with reaction time measured at 110 °C.

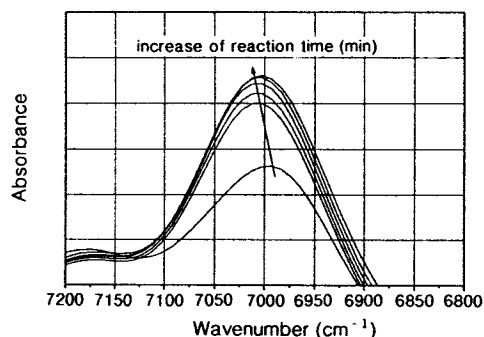


Figure 9. Changes of the hydroxyl absorbencies with reaction time measured at 120 °C.

적은 반응 메커니즘이나 에폭시 전하량 측정에 자주 사용되는데^{12,15,17} 그중에서 NIRS를 이용한 에폭시 경화 반응의 동력학 연구가 광범위하게 논의되고 있다.^{18,21} 앞서 언급한 바와 같이 에폭사이드의 -CH₂에 의한 combination 밴드인 4530 cm⁻¹의 피크 감소는 초기 경화 단계의 주된 반응이다. 반응 시간에 따라 피크의 적분 면적이 감소한다면 에폭사이드의 전하량은 다음과 같은 식에 의해 결정될 수 있다.²⁵

$$\alpha = \frac{A_0 - A_t}{A_0 - A_\infty} \quad (2)$$

여기서, α 는 전하량, A_0 , A_t 그리고 A_∞ 는 각각 초기, 시간 t , 그리고 완전경화 후 에폭시기의 피크면적을 나타낸다.

경화 시간에 따른 반응의 정도를 식 (2)를 통해서

구한 후 Figure 10에 도시하였다. 동력학 결과를 비교해 볼 때 전화량의 정도가 예상되었던 바와 같이 온도 의존적이며 20~50%의 전화량에서는 비슷한 경화 거동을 보이다 그 이상의 전화량에서는 전환율의 차이를 보이며 자촉매 특성 거동을 나타냄을 알 수 있다.

N-benzylpyrazinium 염과 같은 강산에 의해서 반응이 개시되는 산무수물경화 에폭시 반응은 매우 빠르게 진행되며 수 분안에 겔화를 일으킨다.²⁶ 수산기가 생성되어 반응에 관여하면서 에폭사이드와 반응하여 개환 반응을 일으키고 산무수물 분자를 에스테르기와 카르복실기로 변환시킨다. 또한 이러한 반응기들이 다시 에폭사이드 고리와 반응하여 또다른 에스테르기와 수산기를 형성한다.

경화 반응은 BPH의 활성화로 인하여 개시되며 다시 에폭시기내의 수산기, 에폭사이드, 그리고 산무수물을 활성화시켜 자촉매 반응을 유도한다. 본 시스템의 성장 단계는 활성화사슬 말단 (activated chain end, ACE)이나 활성화 단량체 (activated monomer, AM) 메카니즘에 의해 진행될 것으로 사료된다.²⁷ ACE와 AM 메카니즘의 상대적 의존도는 양성자를 공여하는 단량체의 조성비에 의존적이다. 양성자 공여기의 함량이 상대적으로 높을 경우 AM 메카니즘이 우세하며 양성자 생성비가 낮을 경우 ACE가 지배적인 것으로 알려져 있다.²⁷ 성장종인 cyclic tertiary oxonium 이온은 피리딘 혹은 짝이온과의 반응이나 비활성 nonstrained macrocyclic이나 선형 oxonium 이온을 생성하는 분자내 또는 분자간의 비가역적인 사슬 이

동에 의해 비활성화될 것으로 사료된다.

결 론

본 실험에서는 BPH에 의해 촉매 개시된 산무수물 경화 에폭시계의 잠재성 및 경화 반응을 NIRS를 통해 고찰하였다. 잠재특성은 각기 다른 온도에서 NIR 흡수 밴드를 이용해 에폭사이드와 수산기의 전화량으로 확인하였다. 산무수물 경화 에폭시계의 경화 거동은 4530 cm⁻¹에서 나타나는 말단 에폭시기의 흡수 강도 변화로 모니터링했으며 전화량은 반응 온도와 에폭사이드의 함량에 의존적이며 자촉매 반응을 수반하고 있음을 확인하였다. 또한 특성 NIR 밴드를 분석하고 반응 동력학 측정에 이용하였다.

참 고 문 헌

1. H. Lee and K. Neville, "Handbook of Epoxy Resins", McGraw-Hill, New York, 1967.
2. J. A. Nielsen and D. C. Timm, *Macromolecules*, **26**, 1369 (1993).
3. Y. C. Kim, S. J. Park, and J. R. Lee, *Polym. J.*, **29**, 759 (1997).
4. G. H. Kwak, S. J. Park, and J. R. Lee, *Polymer(Korea)*, **23**, 42 (1999).
5. K. Morio, H. Murase, H. Tsuchiya, and T. Endo, *J. Appl. Polym. Chem.*, **32**, 5727 (1985).
6. J. A. McGowen and L. J. Mathias, *Polym. Comp.*, **18**, 348 (1997).
7. G. Lachenal and A. Pierre, and N. Poisson, *Micron*, **27**, 1329 (1996).
8. M. C. Finzel, J. Delong, and M. C. Hawley, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **33**, 673 (1995).
9. R. J. Morgan and E. T. Mones, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 999 (1987).
10. G. Lachenol, *Vib. Spectros.*, **9**, 93 (1995).
11. J. H. Fu and J. R. Schlup, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 219 (1993).
12. L. Xu and J. R. Schlup, *J. Adv. Mater.*, **28**, 47 (1997).
13. V. Strenmel and T. Scherzer, *Eur. Polym. J.*, **30**, 361 (1994).
14. B. G. Min, Z. H. Stachurski, J. H. Hodgkin, and G. R. Heathy, *Polymer*, **34**, 3620 (1993).

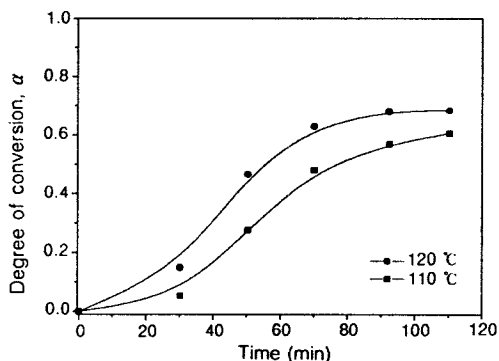


Figure 10. Conversion of the epoxide as a function of reaction time measured at 110 and 120 °C.

15. N. A. John and G. A. Georges, *Polymer*, **33**, 2679 (1992).
16. R. F. Goddu and D. A. Delker, *Anal. Chem.*, **30**, 2013 (1958).
17. J. Mijovic and S. Andjelic, *Macromolecules*, **28**, 2787 (1995).
18. B. G. Min, D. K. Shin, Z. H. Stachurski, and J. H. Hodgkin, *Polym. Bull.*, **33**, 465 (1994).
19. K. Takuma and T. Endo, *Macromolecules*, **26**, 862 (1993).
20. V. B. Gupta and C. B. Waran, *Polymer*, **32**, 1875 (1991).
21. G. A. George, P. Cole-Clarke, N. John, and G. Friend, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 643 (1991).
22. J. M. Olinger and P. R. Griffiths, *Anal. Chem.*, **60**, 2427 (1988).
23. J. B. Enns and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2831 (1983).
24. L. G. Weyer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 2417 (1986).
25. A. Gupta, M. Cizmecioglu, D. Coulter, R. H. Liang, A. Yaurouain, F. D. Tsay, and J. Moacanin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 1011 (1983).
26. G. H. Kwak, S. J. Park, J. R. Lee, and Y. K. Kim, *Korean J. Rheo.*, **10**, 227 (1998).
27. S. Penczek, P. Kubisa, and R. Szymanski, *Macrom. Chem. Macrom. Symp.*, **3**, 203 (1986).