

## Siloxane Modified Epoxy수지의 제조와 경화 특성

강 두 환·이 용 준·강 동 필\*

단국대학교 고분자공학과, \* 한국 전기연구소 절연재료 연구실  
(1993년 6월 4일 접수)

### Preparation and Curing Characteristics of Siloxane Modified Epoxy Resin

Doo Whan Kang, Yong Joon Lee, and Dong Pil Kang\*

Department of Polymer Science and Engineering, Dankook University, Seoul Korea

\* Insulation Material Lab. Korea Electrotechnology Research Institute, Changwon, Korea

(Received June 4, 1993)

**요 약 :** 폴리디메틸실록산(PDMS)의 양말단에 반응성이 우수한 아미노프로필기가 도입된 각종 분자량의 PDMS프리폴리머를 합성하고 이들을 사관능성 에폭시 수지인 EPON HPT 1071 수지와 공중합시켜 EPON HPT 1071 수지의 양말단에 부분적으로 실록산 단위가 도입된 실록산 변성 에폭시 수지를 제조한 다음 이들을 분석하였다. 공중합체에 경화제로 EPON HPT 1061을 2.5, 5, 10 중량%로, 그리고 경화 촉진제로 트리페닐포스핀 소량을 가하여 제조한 시료에 대해 승온 속도를 달리하여 얻은 동적 DSC 열분석 결과로부터 경화열과 활성화에너지를 구하였으며 이 값으로부터 경화제의 농도가 감소함에 따라 경화온도에서의 활성화에너지는 증가하였고 공중합체 내에서의 실록산 함량이 증가할수록 경화온도 및 활성화에너지는 증가하는 경향을 나타내었다.

**Abstract :** Siloxane-epoxy copolymers having terminal epoxy group were prepared by reacting amino-propyl group terminated polydimethylsiloxane prepolymer having various molecular weights with N, N, N', N'-tetraglycidyl- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -bis(4-aminophenyl)-p-diisopropylbenzene(HPT 1071), and characterized using IR and NMR. Curing samples of siloxane-epoxy copolymer were prepared by mixing the copolymer with 2.5, 5, 10% by weight of 4,4'-diaminophenyl-p-diisopropylbenzene(HPT 1061) as curing agent and triphenylphosphine as curing accelerator. Peak temperature and activation energy on curing were determined by measuring dynamic DSC thermogram to the samples at the different heating rate. The curing activation energy and peak temperature to the samples were increased with decreasing the concentration of curing agent in the sample, and also increased with increasing the content of siloxane block unit in the copolymer.

#### 서 론

에폭시 수지는 성형성이 용이하고 접착성이 우수하여 복합재료용 매트릭스로 많이 이용되고 있으며

최근에는 항공분야나 우주산업에서 고성능 복합재료의 매트릭스로서 이용하기 위하여 사관능성 에폭시 수지가 개발되어 이용되고 있다.<sup>1-3</sup> 대표적인 4관능성계인 tetraglycidyl-4,4'-diaminodiphenylmethane

(TGDDM)/diaminodiphenyl sulfone(DDS)계가 기계적 강도가 우수하고 또한 가공성이 우수하여 선진 복합재료의 매트릭스 수지로 사용되어 왔다.<sup>4,5</sup> 그러나 이들계는 고온 습윤특성이 좋지 않고 또한 고밀도의 가교도 때문에 취약한 물성을 지니게 되어 가벼운 충격에도 쉽게 파괴되며 유리전이온도와 modulus가 EPON Resin 828/PACM 20계에 비해 급격히 저하되는 결점을 가지고 있다.<sup>6,7</sup>

최근에 이와같은 결점을 보완하기 위한 4관능성의 N,N,N',N'-tetraglycidyl- $\alpha,\alpha'$ -bis(4-aminophenyl)-p-diisopropylbenzene(EPON HPT resin 1071)이나 N,N,N',N'-tetraglycidyl- $\alpha,\alpha'$ -bis(3,5-dimethyl-4-aminophenyl)-p-diisopropylbenzene(EPON HPT resin 1072) 및 경화제로  $\alpha,\alpha'$ -bis(4-aminophenyl)-p-diisopropylbenzene(EPON HPT 1061)를 사용하여 고온 습윤특성을 향상시킨 연구결과도 발표되어 있다.<sup>8-9</sup> 이와같은 고성능 복합재료의 매트릭스 수지로 사관능성 에폭시 수지와 각종 경화제를 사용하여 그 특성을 향상시키기위한 시도는 이루어지고 있으나 강인성(toughness)의 향상, 점성도의 적정화나 경화온도저하에 의한 성형성의 향상 및 고온 내습성의 향상, 전기적 특성의 향상 등 많은 문제점이 제기되고 있다.

따라서 본 연구에서는 저온 유연성, 우수한 열산화 안정성, 내후 내습성 및 전기적 특성이 우수한 디메틸실옥산을 사관능성 에폭시 수지인 EPON HPT 1071과 공중합시켜 EPON HPT 1071의 양말단에 부분적으로 실옥산 단위가 도입된 실옥산 변성 에폭시 수지를 제조하고 분석 하였다. 또한 각종 열경화성 수지의 경화속도론은 동적 DSC의 측정에 의해서 해석될 수 있는 방법이 알려져 있고 또한 이 방법은 에폭시-아민계의 경화속도론에도 적용할 수 있는 것으로 알려져 있다.<sup>10</sup> 선진복합재료의 매트릭스로 사용하는 데 필수적으로 고려되어야 하는 경화속도론을 알아보기위해 제조한 실옥산 변성 에폭시 수지에 각종 농도의 EPON HPT 1061경화제와 소량의 트리페닐포스핀 경화 촉진제를 가하여 제조한 시료를 경화반응시킬 때 수지내에 도입된 실옥산 불력

의 크기에 따라 경화온도와 열경화 활성화에너지를 측정하였다.

## 실 험

**시 약.** N,N,N',N'-tetraglycidyl- $\alpha,\alpha'$ -bis(4-aminophenyl)-p-diisopropylbenzene(이하 HPT 1071이라 약함)와  $\alpha,\alpha'$ -bis(4-aminophenyl)-p-diisopropylbenzene(이하 HPT 1061이라 약함)은 Shell Chemical사에서 제공받아 그대로 사용하였으며 hexamethylcyclotrisiloxane(D<sub>3</sub>)은 Pertrach사 제품을 승화시켜 사용하였다. 1,3-Bis(3-aminopropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane은 信越化學사의 시약 1급을, triphenylphosphine은 Aldrich Chemical사의 시약 1급을, tetramethylammonium hydroxide(TPP)는 Fluka사의 시약 1급을 그대로 사용하였고 acetone은 純正化學사의 시약 특급을 구입하여 정제하여 사용하였다.

**말단 아미노 프로필기를 갖는 폴리디메틸실옥산(PDMS)의 합성.** 말단에 아미노프로필기를 갖는 PDMS 프리폴리머는 전보<sup>11</sup>의 방법을 참조하여 제조하였다. 이를테면 교반기, 환류냉각기, 온도계, 분액 깔대기 및 질소 주입기를 장치한 250 ml 4구 플라스크에 1,3-bis(3-aminopropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane(TMS) 10 gr(0.04 mole), D<sub>3</sub> 26.5 gr(0.12 mole) 및 tetramethylammonium hydroxide(TMAH) 0.02 중량%를 취한 후 질소 기류하 90°C에서 24시간 동안 벌크중합시켰다. 반응이 완결된 후에 반응물을 120°C로 가열하여 촉매인 TMAH를 분해시켜 탈 활성화 시켰으며 0.1 mmHg의 고진공하 100°C에서 증류하여 저분자량의 고리 실옥산합물 및 미반응물을 제거하고 점조한 수지상의 물질을 얻었다.

**PDMS-에폭시 공중합체의 합성.** 교반기, 환류냉각기, 온도계, 분액 깔대기 및 질소주입기를 장치한 250 ml 4구 플라스크에 HPT 1071 20 gr과 합성한 PDMS 프리폴리머 5.0 gr을 취하여 50 ml 아세톤에 녹인 후 50~55°C에서 24시간 동안 반응시켰다. 반

응이 완결된 후 반응물을 아세톤에 녹이고 5배량의 증류수에 적가하여 미반응물질을 제거하고 수지상의 불질을 얻었다. 얻어진 수지상의 불질을 상온에서 진공 건조하여 공중합체를 얻었다.

**기기분석.**

**적외선 분광분석:** IR은 Bomem사제 FT-IR(BM 100)을 사용하여 측정하였다. 합성된 폴리머가 용액 상태의 경우는 시료를 Nujol과 혼합한 다음 KBr 디스크를 이용하고 또한 고체인 경우는 필름으로 하여 측정하였다.

**핵자기 공명 분석:** NMR은 Varian사제 EM 360A를 사용하였고 용매는 CCl<sub>4</sub>를 사용하여 실온에서 측정하였으며 기준물질로 TMS를 사용하였다.

**분자량 측정:** 분자량은 Water사제 GPC Model 150C를 이용하여 측정하였으며 column은  $\mu$ -Styragel column 10<sup>3</sup>Å, 10<sup>4</sup>Å을 사용하였고 유속은 1.5 ml/min으로 하였다.

**시차 열량 분석기:** 시편은 PDMS-에폭시 공중합체와 경화제 HPT 1061를 공중합체에 대하여 2.5,

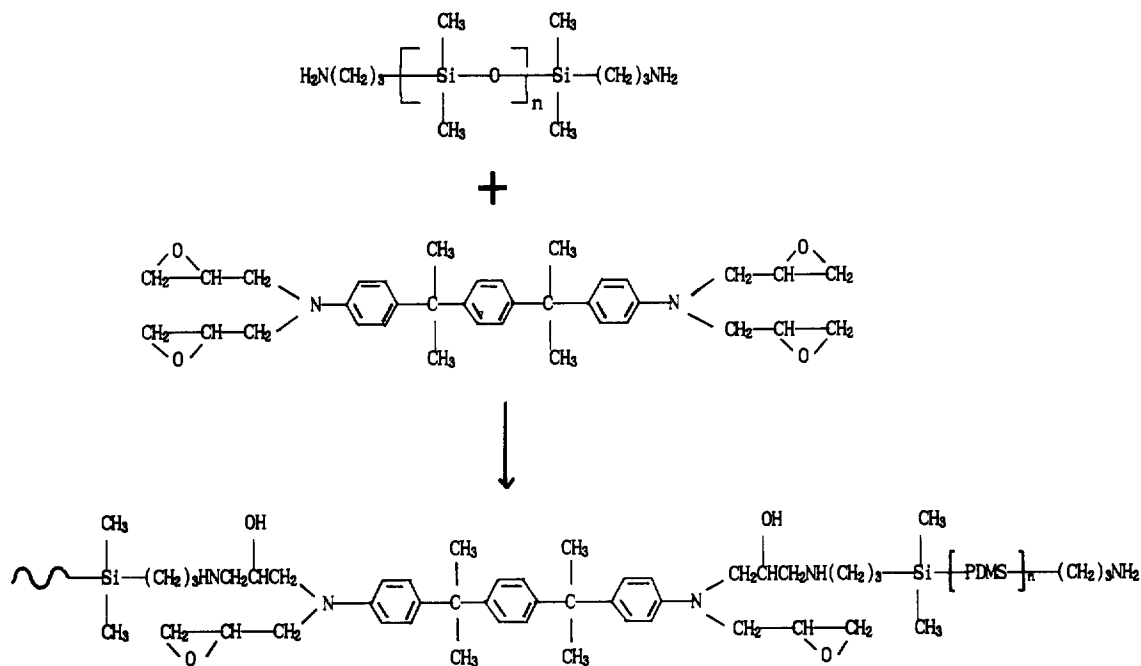
5.0, 10.0 중량% 그리고 경화촉진제 TPP 0.1 중량% 각각 취하여 아세톤에 녹인 후 50°C에서 10분간 심하게 교반한 후에 상온에서 진공 건조하여 제조하였다.

경화반응열은 Mettler DSC TA 11를 이용하여 측정하였고 소량의 시료 5~10 mg을 알루미늄 셀에 넣고 질소 분위기 하에서 측정하였으며 참조 셀로는 빈 알루미늄 셀을 사용하였다.

동적 실험의 경우는 모든 시편들을 5.0, 10.0, 15.0, 20.0°C/min의 속도로 승온시켜 측정하였다.

**결과 및 고찰**

**PDMS-에폭시 공중합체의 합성.** 실옥산 변성 에폭시수지를 제조하므로써 에폭시 화합물의 특성인 기계적강도나 강성도와 같은 벌크특성을 가짐과 동시에 실옥산의 내열, 내습, 내산화, 내후성 및 전기적 특성을 가지고 또한 실옥산의 Si-O-Si의 구조적인



Scheme. 1. Preparation of PDMS-epoxy copolymer.

특성으로 인하여 사슬의 회전성이 좋아 유연성이 뛰어나고 굴곡강도도 향상 될 것으로 기대되어 이들 공중합체를 제조하였다.

공중합에 사용한 양말단에 아미노 프로필기를 갖는 PDMS 프리폴리머는 전보에 주어진 방법<sup>11</sup>에 따라 1,3-bis(3-aminopropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane에 D<sub>3</sub>를 반응시켜 제조하였으며 실옥산의 중합도는 10에서 25사이를 갖도록 하였다. 이들 각종 PDMS 프리폴리머와 HPT 1071수지를 공중합시켜 중합도가 다른 실옥산이 블록으로 도입된 PDMS-에폭시 공중합체를 제조하였으며 이에 대한 반응을 Scheme 1에 나타내었다.

생성된 공중합체의 확인을 위해 공중합체에 대한 IR과 NMR spectra를 측정하고 그 결과를 Fig. 1 및 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 1에서 보면 3500 cm<sup>-1</sup>에서 NH의 흡수, 1110 cm<sup>-1</sup>에서 2차 OH의 흡수, 1600, 1500 cm<sup>-1</sup>에서 aromatic ring의 C=C흡수 피크가 나타나 있으며 1020과 1100 cm<sup>-1</sup>사이에서 Si-O-Si의 흡수 피크가 나타나 있는 것으로 보아 공중합체를 확인할 수 있었다. 또한 Fig. 2에서도 0.16 ppm에서 실옥산 블록에 기인된 메틸 양성자를 그리고 6.6에서 7.2 ppm사이에서 에폭시 블록에 기인된 방향족 양성자를 확인할 수 있었다. 더욱이 NMR spectra에서 실옥산의 분자량이 큰 반응물을 반응시켜 얻은 공중합체는 실옥산 결합의 메틸 양성자에 의한 흡수 적분 면적이 정량적으로 증가되어 나타나는 것으로 보아

반응은 정량적으로 진행됨을 알 수 있었다. PDMS-에폭시 블록 공중합체를 제조하는 데 있어서 분자량이 900인 PDMS를 이용하여 공중합시켜 얻은 생성물을 EP-A, 1600인 PDMS를 공중합시킨 생성물을 EP-B, 2100인 경우를 EP-C로 하였으며 중합생성물은 HPT 1071과 PDMS의 비를 20 gr : 5 gr으로 하여 동일한 조건에서 반응시켰다. 반응생성물인 EP-A, EP-B 및 EP-C의 NMR spectra에서 실옥산의 메틸 양성자와 6.6~7.2 ppm의 에폭시의 방향족 양성자의 적분 면적으로부터 공중합체 내에 함유된 실옥산의 함량이 EP-A의 경우 10 mole%, EP-B 15 mole%, EP-C에서는 20 mole% 정도 함유되는 것을 알 수 있었다.

동적 DSC측정에 의한 경화속도, 열경화성 수지에 대해 동적 DSC의 측정으로 반응속도론적 정보를 얻는 방법에는 하나의 발열곡선을 분석하는 방법, 승온속도에 따른 발열 피크 온도변화를 측정하는 방법, 그리고 승온속도에 따른 일정 전환율에서의 온도를 측정하는 방법과 같은 세가지 방법으로 고려할 수 있는데 일반적으로 승온속도에 따른 발열 피크의 온도변화를 측정하는 방법이 정확하면서도 빠른 정보를 얻을 수 있는 것으로 알려져 있어<sup>12</sup> 본 연구에서는 이 방법에 따라 측정 결과를 분석하였다.

PDMS-에폭시 공중합체의 시료 EP-A, EP-B 및 EP-C에 경화제 HPT 1061을 각각 2.5, 5.0, 10.0 중량%를 가하고 또한 경화촉진제로 트리페닐포스핀

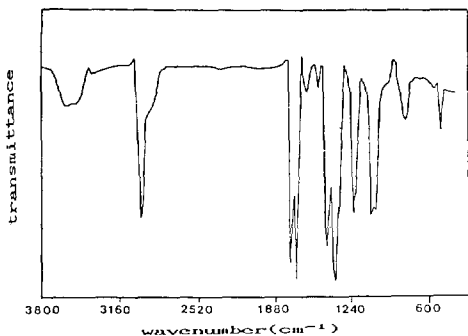


Fig. 1. FT-IR spectrum of PDMS-epoxy copolymer (sample EP-A).

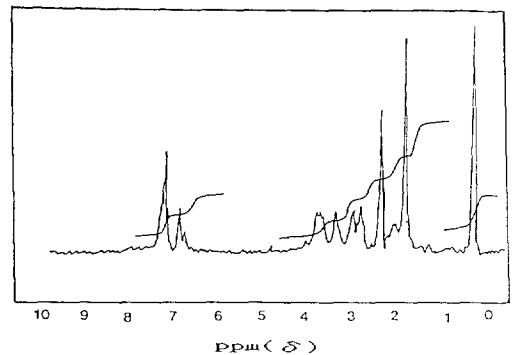


Fig. 2. NMR spectrum of PDMS-epoxy copolymer (sample EP-A).

**Table 1.** Heat of Cure for PDMS-Epoxy Samples from DSC Thermograms

Heating rate (C/min)	Heat of cure(Kcal/mol)								
	EP-A-1	EP-A-2	EP-A-3	EP-B-1	EP-B-2	EP-B-3	EP-C-1	EP-C-2	EP-C-3
5.0	556.5	394.1	301.8	595.7	445.2	331.8	612.8	524.6	349.3
10.0	560.7	402.3	304.2	560.7	450.3	324.3	620.4	518.6	347.8
15.0	552.8	403.7	302.7	590.8	453.7	328.7	605.4	519.3	368.7
20.0	561.9	398.2	300.5	586.9	360.2	316.5	599.0	518.6	367.9

을 각 시료에 대해 0.1중량% 첨가한 다음 균일하게 혼합하여 제조한 시료에 대해 각각 1, 2, 3으로 하여 구분하였다. 시료 EP-A-1~3, EP-B-1~3 및 EP-C-1~3계에 대해 승온속도를 5, 10, 15, 20°C/min으로 하여 얻은 DSC의 발열곡선을 적분하여 경화 반응열을 측정하였으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 알 수 있듯이 경화제의 농도가 일정한 경우 경화반응열을 DSC의 승온속도에는 영향을 받지 않았으며 승온속도가 일정한 경우 경화제의 농도가 감소할수록 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한 공중합체내에서 실옥산 불력의 함량이 많은 EP-C의 경우 경화반응열이 50~60 kcal/mole정도 더 높게 나타나 실옥산의 함량이 증가될수록 경화가 잘 일어나 경화반응의 온도는 고온으로 이동하고 경화열도 증가하는 것을 알 수 있었다. 이것은 PDMS-에폭시 공중합체에서 실옥산 불력의 함량이 증가함에 따라 OH기의 농도가 감소되어 경화제의 말단아미노기가 반응이 느리게 진행되는 것으로 추정된다.

일반적으로 Ozawa 및 Doyle등은 경화반응에서의 반응속도가 승온속도에 관계없이 일정하다는 가정하에서 에폭시경화반응에 대한 활성화 에너지와 DSC의 승온속도 및 경화반응 피크온도와의 사이에 간단한 관계식을 제안하였으며 그 식은 다음과 같다.<sup>13, 14, 15</sup>

$$da/dt = A \exp(-E/RT_p) f(a) \quad (1)$$

여기서  $a$ 는 전환율,  $f(a)$ 는 전환율의 함수,  $A$ 는 Avogadro상수,  $T_p$ 는 피크에서의 온도를 나타낸다. (1)식으로부터 승온속도( $\Phi$ )와 피크 발열온도( $T_p$ ) 및 활성화에너지 ( $E_a$ ) 사이의 단순한 관계식을 다음과

같이 제안하였다.

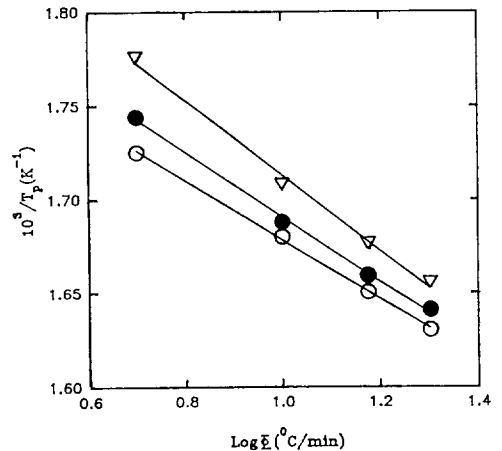
$$\Delta(1/T_p)/\Delta(\log\Phi) = -R/(1.025E_a) \quad (2)$$

$$\log\Phi = C - 0.4567E_a/RT_p \quad (3)$$

여기서  $C$ 는 주어진 전환율에 대한 상수이며 경화 반응에 대한 활성화에너지는 (3)식의 기울기로 부터 구할 수 있다.

경화제의 농도에 따라 각 조성에서의 승온속도에 따라 경화반응 피크온도를 측정하여 Fig. 3, 4, 5에 나타내었다.

그림에서 보면 각 조성에서 경화제의 농도가 감소함에 따라 기울기는 감소함을 알 수 있었다. 이 기울기로 부터 각 시료의 열경화 활성화 에너지를 구하였으며 그 활성화 에너지값을 Table 2, 3, 4에 나타내었다. 이 표에서 보면 경화제의 농도가 감소할수록 활성화 에너지는 증가하는 것을 알 수 있었다.



**Fig. 3.** Reciprocal peak temperature as a function of heating rate for EP-A-1(○), EP-A-2(●), EP-A-3(▽).

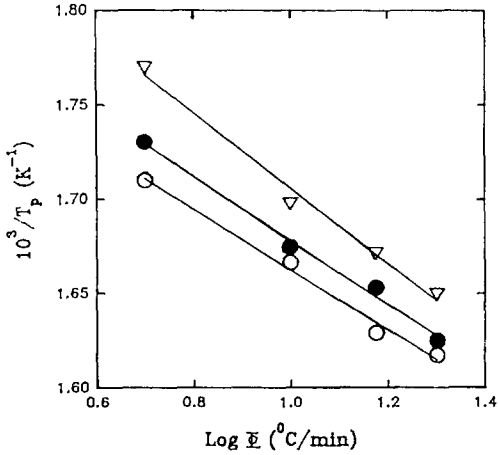


Fig. 4. Reciprocal peak temperature as a function of heating rate for EP-B-1(○), EP-B-2(●), EP-B-3(▽).

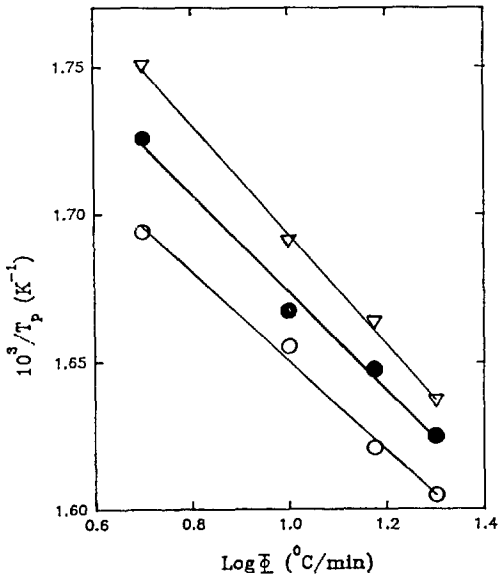


Fig. 5. Reciprocal peak temperature as a function of heating rate for EP-C-1(○), EP-C-2(●), EP-C-3(▽).

이는 아민-에폭시드 반응에 비하여 히드록실-에폭시드 반응의 활성화에너지가 더 크기 때문이라고 생각되며 비등온 경화반응에 대한 활성화에너지는 경화제 농도의 함수라는 것을 밝혀 준다. 또한 Table 2, 3, 4에서의 경화제의 농도가 5 중량%로 일정하게 첨가된 EP-A-2, EP-B-2 및 EP-C-2에서의 경화 활성화 에너지를 비교하면 실옥산의 함량이 많은

Table 2. Peak Temperature( $T_p$ ) and Curing Activation Energy for EP-A-1, EP-A-2, EP-A-3

Heating rate (C/min)	EP-A-1		EP-A-2		EP-A-3	
	$T_p$	$E_a$ (Kcal/min)	$T_p$	$E_a$ (Kcal/min)	$T_p$	$E_a$ (Kcal/min)
20.0	340.1		336.1		330.6	
15.0	332.5	25.23	329.3	24.36	323.0	20.41
10.0	321.8		319.1		312.2	
5.0	306.4		300.1		289.8	

Table 3. Peak Temperature( $T_p$ ) and Curing Activation Energy for EP-B-1, EP-B-2, EP-B-3

Heating rate (C/min)	EP-B-1		EP-B-2		EP-B-3	
	$T_p$	$E_a$ (Kcal/min)	$T_p$	$E_a$ (Kcal/min)	$T_p$	$E_a$ (Kcal/min)
20.0	345.1		342.1		334.6	
15.0	340.6	30.95	331.5	25.75	325.0	23.66
10.0	326.7		323.8		315.7	
5.0	311.5		304.7		291.7	

Table 4. Peak Temperature( $T_p$ ) and Curing Activation Energy for EP-C-1, EP-C-2, EP-C-3

Heating rate (C/min)	EP-C-1		EP-C-2		EP-C-3	
	$T_p$	$E_a$ (Kcal/min)	$T_p$	$E_a$ (Kcal/min)	$T_p$	$E_a$ (Kcal/min)
20.0	349.8		344.1		337.6	
15.0	343.7	33.34	333.7	27.29	328.0	25.90
10.0	330.8		326.7		318.2	
5.0	317.0		306.1		298.1	

EP-C-2가 더 큰 값을 가져 공중합체내에서 실옥산 블럭의 함량이 증가할수록 열경화 활성화에너지값이 더 큰 값을 갖게 되는 것을 알 수 있었다.

### 결론

1,3-Bis(3-aminopropyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane(TMS)과 D<sub>3</sub>를 이온중합시켜 분자량이 조절된 양말단에 아미노프로필기를 갖는 PDMS 프리폴리머를 합성하고 이를 HPT 1071수지와 공중합시킨후 경화제로 HPT 1061수지를 가한 후 동적 DSC측정으로

부터 다음의 결론을 얻을 수 있다.

1. TMS와 D<sub>3</sub>의 비율을 조절하고 촉매로 TMAH를 사용하여 90°C에서 24시간 반응시켜 분자량이 조절된 양말단에 아미노프로필기를 갖는 PDMS 프리폴리머를 합성하였다.

2. PDMS와 HPT 1071 수지를 아세톤 용매하에서 24시간 반응시켜 PDMS-에폭시 공중합체내에 실옥산의 함량이 조절된 공중합체를 합성하였다.

3. 공중합체에 경화제로 HPT 1061을 2.5, 5, 10 중량%로 가하고 승온속도를 달리하여 얻은 동적 DSC로 경화열과 경화온도에서의 활성화에너지를 구하였다. 이 값으로부터 경화제의 농도가 감소함에 따라 경화온도는 높아지고, 활성화 에너지는 증가함을 알 수 있었다. 또한 공중합체 내에서 실옥산의 함량이 증가 할 수록 경화온도는 높아지고, 활성화 에너지는 증가하는 경향을 나타내었다.

### 참 고 문 헌

1. E. T. Mones and R. J. Morgen, *Ame. Chem. Soc. Prepr., Div. Poly.*, **22**, 249 (1982).
2. M. L. Stuart, "Reference Book for Composites Technology I", 1989, p. 17, Technomic Pub. Co.
3. M. L. Stuart, "Reference Book for Composites Technology II", 1989, p. 81, Technomic Pub. Co.
4. G. L. Hagnauer, P. J. Pearce, and M. E. Roylanu, *Am. Chem. Soc., Coat. Appl. Polym. Sci. Proc.*, **47**, 425 (1982).
5. J. Mijovic, J. Kim, and J. Slaby, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 144 (1984).
6. C. E. Browning, *Polym. Eng. Sci.*, **16** (1978).
7. A. Apicella, L. Nicolais, and E. Drioli, *Polymer*, **20** (9), 1143 (1979).
8. L. M. Schlautdt, R. S. Bauer, and C. A. Blackburn, "The proceedings of the 34th Int'al SAMPE Symp.", May 8-11, 1987, pp 917-928.
9. R. S. Bauer, A. G. Fillippov, and W. V. Breitgram, *ibid*, March 7-10, 1988, pp 1385-1393.
10. S. M. Zeigler and F. W. Gordon Fearon, *ACS Symp. ser.*, No.224, Chapter 2 (1990).
11. D. W. Kang and W. K. Kim, *J. Text. Engr. and Chem.*, **26**(1), 48 (1989).
12. R. B. Prime, *Polym. Eng. Sci.*, **13**(5), 365 (1973).
13. T. Ozawa, *Bull. Chem. Sci., Japan*, **38**, 1881 (1965).
14. T. Ozawa, *J. Thermal Anal.*, **2**, 301 (1970).
15. T. Ozawa, *J. Thermal Anal.*, **7**, 601 (1975).