

에폭시/산무수물계의 열적·기계적 성질 : 혼합비와 경화촉진제의 효과

김득수 · 이종근[†] · 최이준

금오공과대학교 고분자공학과
(1999년 3월 5일 접수)

Thermal and Mechanical Properties in an Epoxy/Anhydride System : Effect of Mixing Ratio and Accelerator

Deuk Soo Kim, Jong Keun Lee[†], and E-Joon Choi

Department of Polymer Science and Engineering,

Kumoh National University of Technology, Kumi 730-701, Korea

[†]e-mail : jklee@knut.kumoh.ac.kr

(Received March 5, 1999)

요약 : 에폭시와 산무수물계의 혼합비 (r =산무수물/에폭시)를 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.1로 변화시켜 두 종류의 경화촉진제 1-cyanoethyl-2-ethyl-4-methyl imidazole (2E4MZ-CN)과 *N,N*-dimethyl benzyl amine (BDMA)을 각각 첨가한 미경화물의 경화거동과 경화물의 열적·기계적 성질을 조사하였다. 미경화물의 경화거동을 시차주사 열량분석기 (differential scanning calorimeter, DSC)로 조사해 본 결과 경화반응기구가 혼합비와 경화촉진제에 크게 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다. 그리고 105 °C에서 10시간 경화시킨 것 (선경화물)과 이것을 다시 160 °C에서 5시간 경화시킨 것 (후경화물)의 성질을 시차주사 열량분석기와 동역학측정기 (dynamic mechanical analyzer, DMA)를 이용하여 조사하였다. DMA로부터 얻어진 선경화물의 유리전이온도 (glass transition temperature, T_g)는 2E4MZ-CN의 경우 r 이 변화할 때 128.7~139.1 °C의 범위에서 큰 변화를 보이지 않지만, 후경화 처리를 하면 $r=1.1$ 에서 T_g 가 130.2 °C이고 r 값이 감소함에 따라 점차 증가하여 $r=0.3$ 에서는 T_g 가 158.3 °C로 최대가 되었다. 반면에 BDMA의 경우는 선경화물과 후경화물의 T_g 가 화학양론비인 $r=0.9$ 에서 137.4 °C와 147.9 °C로 각각 최대치를 나타내었다. 본 연구에서는 선경화물과 후경화물의 가교점간의 평균분자량 (\overline{M}_c), 유리상에서의 탄성율 (E_g'), 그리고 이차전이 등도 조사하였다.

ABSTRACT: Cure behavior and thermal/mechanical properties of an epoxy/anhydride system with two different accelerators, 1-cyanoethyl-2-ethyl-4-methyl imidazole (2E4MZ-CN) and *N,N*-dimethyl benzyl amine (BDMA), were examined for samples with various mixing ratios of anhydride to epoxy ($r=0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.1$). Differential scanning calorimeter (DSC) experiments for uncured samples show that cure process is greatly influenced by both r and accelerator. Samples precured at 105 °C for 10 h and postcured at 160 °C for 5 h after the precure were also investigated by differential scanning calorimeter and dynamic mechanical analyzer (DMA). For 2E4MZ-CN, the glass transition temperature (T_g) of the precured samples does not change much with respect to r ranging from 128.7 °C to 139.1 °C, while that of the postcured increases gradually with decreasing r from 130.2 °C ($r=1.1$) to 158.3 °C ($r=0.3$). However, for BDMA, the maxima in T_g vs. r for the cured and the postcured occur at a stoichiometric mixture ($r=0.9$): $T_g=137.4$ °C and 147.9 °C, respectively. In this study, the average molecular weight between crosslinks (\overline{M}_c), modulus at a glassy state (E_g'), and secondary transition were also examined for various mixing ratios with different accelerators.

Keywords: epoxy, anhydride, accelerator, mixing ratio.

서 론

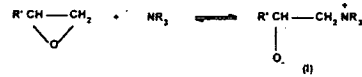
에폭시 수지는 사용 목적에 따라 아민계, 산무수물계, 폴리아미드계 등 다양한 경화제를 첨가한다. 이들 중 산무수물류 경화제의 경우는 에폭시기와의 반응이 느리기 때문에 일반적으로 3차 아민류, 이미다졸류, 암모늄염이나 포스포늄염 등과 같은 경화촉진제를 첨가하여 경화시간을 단축시킨다.^{1,2}

그런데 경화 후 에폭시 수지의 물성은 주지와 경화제의 화학구조, 그들의 혼합비 그리고 경화조건 등에 의존하는 것으로 알려져 있다.⁴ 이와 같은 경화물의 성질에 영향을 주는 여러 요소들 중 최적의 성질을 얻기 위한 에폭시와 경화제의 혼합비에 대한 연구가 주로 아민과 산무수물계 경화제에 대하여 수행되어 왔다.³⁻⁷ 이 연구들에 의하면 아민 경화제의 경우는 1 : 1 당량비의 화학양론비에서 가장 우수한 물성이 얻어지는 반면 산무수물을 경화제로 사용할 경우는 최적 혼합비가 다양한 것으로 알려져 있다.

3차 아민류 경화촉진제 존재하에서의 에폭시/산무수물계 경화반응을 Fig. 1에 나타내었다.⁸⁻¹⁰ 이 경화반응 기구를 보면 먼저 개시단계에서 경화촉진제가 에폭시와 반응하여 활성을 가지는 음이온 (I)이 형성되고, 성장단계에서 앞서 형성된 음이온 (I)과 산무수물기가 반응하여 에스테르기와 에스테르 음이온 (II)을 형성하며, 이 음이온과 에폭시기가 반응하여 다른 에스테르기 (III)를 형성하는 에스테르 반응이 일어난다. 그리고 이 성장단계에서는 에폭시로부터 형성된 음이온 (I)이 다른 에폭시기와 반응하여 에테르기와 음이온을 형성하는 에테르 반응도 일어난다. 이 경화반응에서는 일반적으로 에스테르 반응이 주반응으로 일어나며 에테르 반응은 이 반응과 경쟁적으로 일어나는 것으로 알려져 있다.

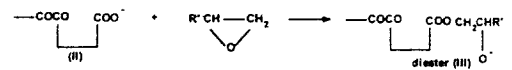
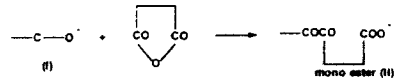
경화반응이 진행되는 동안 에폭시 수지는 다양한 물리적, 화학적 변화를 수반하며, 경화 후 경화물의 성질은 경화과정 동안에 미치는 여러 가지 요소에 의해 영향을 받는다. Park 등은^{11,12} 에폭시/산무수물계에 이미다졸류 경화촉진제를 첨가한 시료의 경화거동을 시차주사 열량분석법 (differential scanning calorimetry, DSC)을 이용하여 조사하였다. 그들에 의하면 에폭시와 산무수물의 혼합비가 경화반응기구에

(a) Initiation



(b) Propagation

Esterification



Etherification

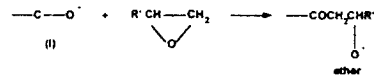


Figure 1. Reaction scheme of a catalyzed epoxy/amine system.

영향을 미쳐 에폭시가 과량으로 첨가된 경우 경화 초기에 에스테르 반응이 그리고 경화 후기에는 에테르 반응이 주반응으로 일어난다고 하였다. 또한 Kim 등과¹³ Lee 등은¹⁴ 이미다졸과 아민류 두 종류의 경화촉진제를 사용하여 경화거동을 조사해 본 결과 그 경화과정에 큰 차이가 있다고 보고한 바 있다. 그리고 Takahama 등은¹⁵ 동역학적분석법 (dynamic mechanical analysis, DMA)을 이용하여 에폭시/산무수물계에서 경화제와 경화촉진제의 조성을 변화시킨 경화물에 대하여 조사한 바 있다.

본 연구에서는 경화제와 경화촉진제의 종류에 따라 다양한 최적 혼합비를 가지는 것으로 알려진 에폭시/산무수물계에 대하여, 현재 산업체에서 널리 이용되고 있으나 체계적으로 연구된 바 없는 혼합형 산무수물을 선택하였다. 그리고 경화물의 성질에 크게 영향을 미치는 에폭시와 산무수물의 혼합비를 다양하게 하고, 경화반응 기구에 차이가 나는 것으로 알려진 두 종류의 경화촉진제를 첨가하여 경화 후 물성을 시차주사 열량분석법과 동역학적분석법을 이용하여 조사하였다.

실 험

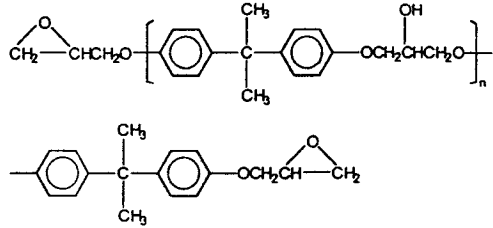
Diglycidyl ether of bisphenol-A 에폭시 수지 (DGEBA, 금호 shell, Epikote 828, 당량=183 g/mol)와 methyltetrahydrophthalic anhydride와 hexahydrophthalic anhydride가 6:4의 무게비로 혼합된 (MTHPA-600, Lonza Italia, 당량=164 g/mol) 경화제를 사용하였다. 그리고 경화촉진제는 1-cyanoethyl-2-ethyl-4-methyl imidazole (2E4MZ-CN, Shikoku)과 *N,N*-dimethyl benzyl amine (BDMA, Aldrich)의 두 종류를 사용하였다. Fig. 2에 이들의 화학구조를 나타내었다. 본 연구에서 사용한 에폭시와 산무수물의 혼합비 ($r = \text{산무수물의 무게} / \text{에폭시의 무게}$)는 에폭시가 과량인 $r = 0.3, 0.5, 0.7$, 화학양론비인 $r = 0.9$ 그리고 경화제가 과량인 $r = 1.1$ 로 하였으며 여기에 경화촉진제는 에폭시에 대하여 1.5 phr 첨가한 후 균일하게 혼합하였다. 그 혼합 과정을 보면 먼저 경화촉진제를 경화제에 일정량 첨가한 후 상온에서 약 30분간 기계식 교반을 한 후, 40 ℃로 가열하여 점도를 낮춘 에폭시 수지를 혼합하여 약 30분간 다시 교반하였다. 이렇게 혼합된 시료는 경화가 진행되는 것을 방지하기 위하여 시료병에 넣어 -80 ℃의 냉동고에 보관하였다.

시차주사 열량분석. 혼합비가 다른 미경화 시료의 경화거동을 조사하기 위하여 시차주사 열량분석기 (DSC, Du Pont 910)를 사용하였다. 미경화 시료를 hermetic pan에 10~15 mg 정도 담은 후 25~200 ℃까지 동적 주사하여 발열피크로부터 경화거동을 분석하였다. 그리고 경화물의 열적거동은 뒤에서 설명할 105 ℃에서 10시간 경화시킨 DMA 시편으로부터 약 10 mg씩 취하고, 상온에서 250 ℃까지 동적 주사하여 r 값의 변화에 따른 유리전이온도 (T_g)와 그 위의 발열거동을 조사하였다. 모든 실험은 질소 분위기에서 행하였으며 승온속도는 10 ℃/min로 하였다.

동역학적 분석. 경화 후 물성을 관찰하기 위한 DMA용 시편은 다음과 같이 제작되었다. 탄소강으로 제작된 6개의 홈 (너비×깊이×길이=13×3×140 mm)이 새겨져 있는 몰드 (mold)의 내부를 이형제도포한 후, 혼합시료를 1/3 정도씩 채워 60 ℃로 유지된 진공오븐내에서 10분간 유지하여 기포를 제거

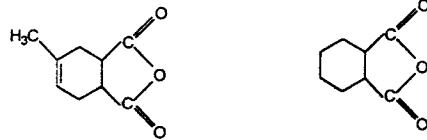
Epoxy resin

DGEBA(diglycidyl ether of bisphenol-A, $n = 0.11$, eew(epoxy-equivalent weight)=186 g/mol)



Hardener

MTHPA(methyltetrahydrophthalic anhydride) HHPA(hexahydrophthalic anhydride)



Acceleratpr

2E4EZ-CN(1-cyanoethyl-2-ethyl-4-methyl imidazole) BDMA(benzylidimethy amine)



Figure 2. Chemical structures of the reactants.

하였다. 이 과정을 3회 반복하여 몰드 내부를 채운 후 질소분위기 하에서 105 ℃로 유지된 오븐 내에 넣어 10시간 동안 경화시켰다 (선경화). 그리고 일부 선경화 시편은 다시 160 ℃에서 5시간 동안 경화 처리를 하였다 (후경화). 이와 같이 경화된 선경화 및 후경화 시편을 40 mm의 길이로 자른 후 30 mm의 간격이 유지된 vertical clamp 사이에서 1.0 N·m의 토크로 고정하였다. 그리고 이것을 2 ℃/min의 승온속도로 -150 ℃에서 250 ℃까지 승온시키며 저장탄성율 (E')과 $\tan \delta$ 거동의 변화를 관찰하였다. 그리고 경화촉진제 2E4MZ-CN, $r = 0.5$ 인 시편은 105 ℃에서 시간을 70, 140, 200, 360, 600, 2580분 동안 변화시켜 경화시킨 후 상온에서 250 ℃까지 동적 주사하였다.

결과 및 고찰

에폭시/산무수물계에서 최적의 물성을 얻기 위한 이들의 혼합비율이 다양한 이유는 사용하는 경화촉진

제의 종류에 따라서 경화반응기구가 달라지기 때문이다. 따라서 산무수물계를 경화제로 사용할 경우는 경화촉진제의 종류와 최적혼합비와의 관계를 이해하는 것이 매우 중요하다. 본 연구에서는 서로 다른 두 종류 즉 이미다졸류와 아민류 경화촉진제 존재하에 미경화물의 경화거동을 분석하였고, 이들을 일정한 온도와 시간에서 경화시킨 경화물의 열적·기계적 성질을 조사하였다.

미경화물의 경화거동. 경화촉진제가 1.5 phr 첨가된 미경화 시료의 경화거동을 DSC를 이용하여 조사한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 2E4MZ-CN의 경우를 보면 에폭시가 과량($r=0.3, 0.5, 0.7$)인 경우 두 개의 발열피크가 나타난다. Park 등에¹¹ 의하면 본 연구에서와 동일한 시료로 DSC를 이용하여 연구

한 결과 2E4MZ-CN에서 DSC 곡선상에 나타나는 두 개의 발열피크 중에 저온에서 나타나는 피크는 에스테르 반응에 의한 것이고 고온 피크는 에테르 반응에 의한 것이라고 하였다. 또한 이들은 등온경화 실험을 통해 경화초기에는 에스테르 반응이 주반응으로 일어나며 이 반응이 거의 완결된 후에 에테르 반응이 장시간에 걸쳐 일어난다고 하였다. 따라서 2E4MZ-CN의 경우 $r=0.3, 0.5, 0.7$ 에서는 에스테르 반응과 함께 에테르 반응이 일어나며, 에폭시가 과량이 될수록 즉 r 값이 작을수록 점차 에테르 반응량이 증가함을 알 수 있다. 그러나 BDMA의 경우는 2E4MZ-CN과는 달리 모든 r 에 대하여 에스테르 반응에 의한 단일피크가 나타난다. 에스테르 반응이 주로 일어나는 이미다졸류의 경화촉진제에 대한 경화반응기구도¹⁶⁻²⁰ 3차 아민류의 경화촉진제와⁸⁻¹⁰ 함께 많이 연구되어 왔다. 이상의 결과를 보면 에폭시/산무수물계에서 경화거동이 경화촉진제의 종류와 혼합비(r)에 크게 영향을 받으며 따라서 경화물의 물성에 영향을 미치게 된다.

경화물의 열적·기계적 성질.

선경화 [105 °C × 10시간]: 에폭시와 산무수물의 혼합비(r)를 달리한 시료를 105 °C에서 10시간 동안 경화시킨 시료의 DSC 곡선을 Fig. 4에 나타내었다. 이 그림을 보면 모든 곡선상에 유리전이에 해당하는 step-wise transition을 관찰할 수 있으며, 일부 시료 즉 2E4MZ-CN의 경우 $r=0.3, 0.5, 0.7, 0.9$ 에서 BDMA의 경우는 $r=0.7, 0.9$ 에서 발열피크가 유리전이 구간보다 높은 온도에서 나타난다. 본 실험에서 T_g 는 step-wise transition의 굴곡점으로 결정하였다. 그리고 발열피크로부터 경화반응도(x)를 다음 식을 이용하여 계산하였다.²¹

$$x = 1 - \frac{\Delta H_f}{\Delta H_T} \quad (1)$$

이 식에서 ΔH_f 과 ΔH_T 는 각각 잔류 반응열과 전체 반응열이다. 선경화물에서 DSC 곡선상에 나타나는 잔류 발열피크는 주어진 경화조건(105 °C × 10시간)에서 추가반응이 가능한 관능기가 있음을 의미한다. Table 1에는 DSC로부터 얻어진 T_g 와 식 (1)을 이용하여 계산된 경화반응도(x)를 반응열과 함께

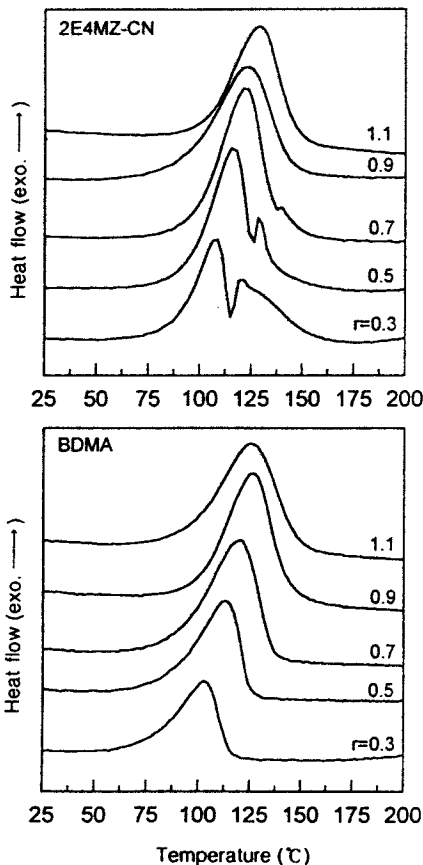


Figure 3. Dynamic DSC thermograms of uncured samples with different mixing ratios (r).

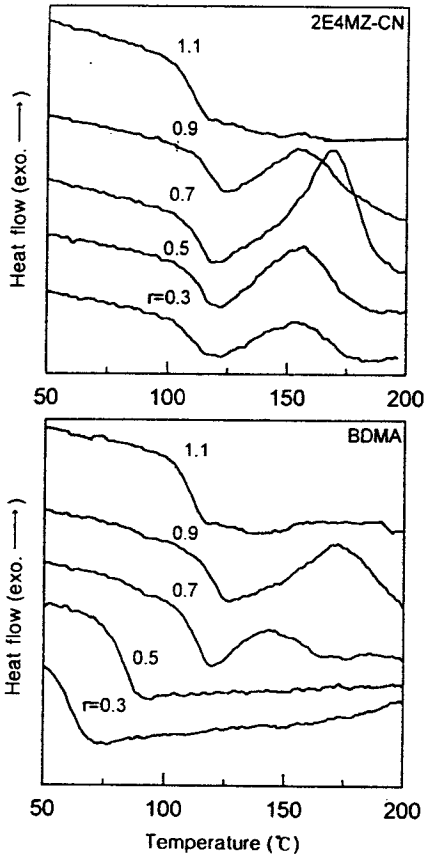


Figure 4. DSC thermograms for samples cured at $105\text{ }^{\circ}\text{C} \times 10\text{ h}$ with different mixing ratios (r).

Table 1. DSC Thermal Characteristics for Epoxy Samples Partially Cured

$105\text{ }^{\circ}\text{C}/10\text{ h}$	r	$T_g\text{ (}^{\circ}\text{C)}$	$\Delta H_f\text{ (J/g)}$	$\Delta H_c\text{ (J/g)}$	x
2E4MZ-CN	0.3	112.7	284.7	11.1	0.96
	0.5	115.5	319.0	17.8	0.95
	0.7	113.4	343.6	30.7	0.91
	0.9	115.5	340.5	11.7	0.97
	1.1	110.4	324.3	0	1
BDMA	0.3	59.7	164.0	0	1
	0.5	85.9	228.9	0	1
	0.7	115.6	287.4	3.1	0.99
	0.9	121.7	324.5	18.5	0.94
	1.1	111.9	305.3	0	1

나타내었다. 2E4MZ-CN의 경우를 보면 모든 조성에서 T_g 가 $110.4\sim 115.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 범위에서 비슷한 값을

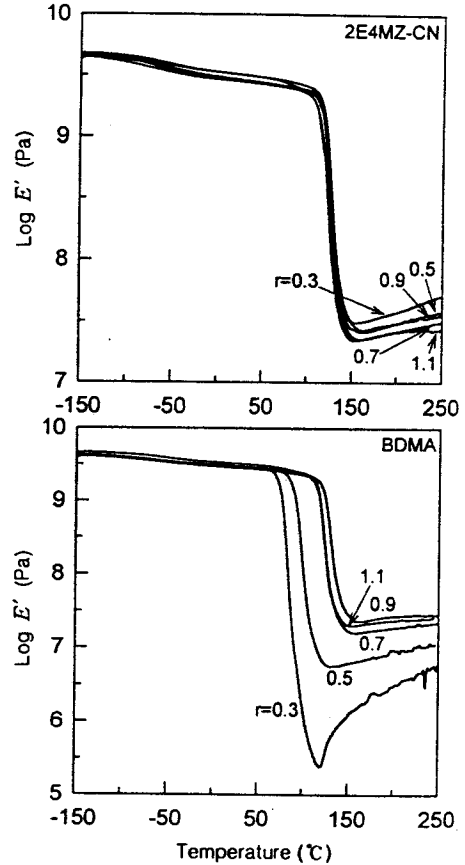


Figure 5. Storage modulus (E') vs. temperature for samples cured at $105\text{ }^{\circ}\text{C} \times 10\text{ h}$ with different mixing ratios (r).

가진다. 그리고 $r=1.1$ 을 제외한 모든 시료에서 잔류 발열피크가 나타나며 경화도는 $0.91\sim 0.97$ 의 범위에 있다. BDMA의 경우 T_g 는 화학양론비인 $r=0.9$ 에서 $121.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 가장 높았으며 에폭시가 과량인 $r=0.3$ 의 경우는 $59.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 현저히 낮아진다. 그러나 잔류 발열피크는 $r=0.7, 0.9$ 에서만 나타나며 경화도가 각각 $0.99, 0.94$ 이고, $r=0.3, 0.5, 1.1$ 에서는 경화도가 1로서 반응이 완전히 진행된 것으로 나타났다.

Fig. 5와 6에는 선경화 시편을 $-150\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도구간에서 동적주사하여 얻어진 동역학분석의 결과 즉 E' 와 $\tan \delta$ 를 각각 나타내었다. E' 의 변화를 나타낸 Fig. 5를 보면 BDMA의 일부 시편을 제외한 모든 시편에서 유리전이에 의해 E' 이 급격히 감소하고 고무상에서 탄성율이 약간 증가하는 전형적인 가

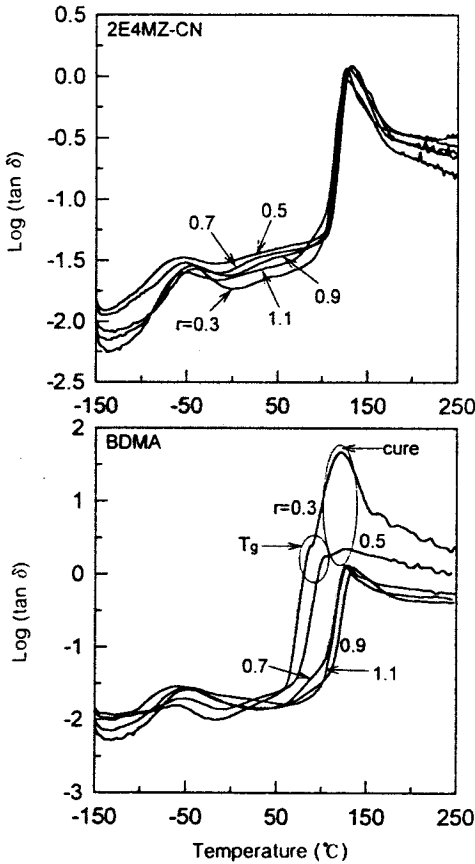


Figure 6. $\tan \delta$ vs. temperature for samples cured at $105^\circ\text{C} \times 10\text{ h}$ with different mixing ratios (r).

교결합을 갖는 물질의 탄성을 변화를 보인다. 그러나 BDMA, $r=0.3$ 과 0.5 에서는 E' 이 급격히 감소한 후에 고무상 영역에서 탄성율이 크게 증가한다. 이와 같은 탄성율의 증가는 이 후에 다시 설명하고자 한다. Fig. 6은 동일한 실험에서 얻어진 $\tan \delta$ 의 변화를 나타낸 것이다. Guerrero 등은⁶ 에폭시/산무수물 계에서 DMA를 사용하여 경화 특성을 분석한 결과 고온 구간에서 유리전이에 해당되는 큰 $\tan \delta$ 피크가 나타나며, -35°C 근처에서는 2차 전이에 해당하는 작은 피크인 β -전이를 관찰하였다. 그들은 또한 이 β -전이는 에폭시와 산무수물의 반응에 의해 형성된 에스테르기 (diester)의 운동에 기인하는 것으로 설명하였다. Fig. 6의 2E4MZ-CN의 경우를 보면 모든 r 에 대하여 약 -50°C 부근에서 β -전이가 그리고

$130\sim 150^\circ\text{C}$ 부근에서 유리전이가 관찰된다. 그러나 BDMA의 경우는 $r=0.7, 0.9, 1.1$ 에서는 β -전이와 유리전이가 2E4MZ-CN과 비슷한 온도에서 나타나지만 $r=0.3$ 과 0.5 에서는 T_g 영역에서 두 개의 피크(저온 : 작은 피크, 고온 : 큰 피크)가 나타난다. 이러한 현상은 상대적으로 낮은 T_g 를 갖는 시료의 경우 ($r=0.3, 0.5$)에 나타나는데, 이것은 유리전이 이후에 온도가 상승함에 따라 잔류반응물에 의한 경화가 진행되어 나타나는 것으로 생각된다. 따라서 저온의 작은 피크가 유리전이에 해당되고 그 후의 큰 피크는 잔류반응물의 경화반응과 관련이 있는 것으로 생각된다. 그러므로 $r=0.3$ 에서 작은 피크로부터 결정된 T_g 는 87.0°C 이며 $r=0.5$ 에서의 T_g 는 103.2°C 이다. 그리고 경화반응에 의한 T_g 위의 큰 피크는 $r=0.3$ 에서 보다 $r=0.5$ 에서 훨씬 작게 나타난다. 앞서 언급한 Fig. 5의 BDMA, $r=0.3$ 과 0.5 에서 탄성율이 증가하는 것도 이와 같은 잔류 반응물의 경화반응에 기인한 것으로 볼 수 있다. 여기서 흥미로운 것은 잔류경화반응이 DMA에서 BDMA, $r=0.3$ 과 0.5 의 경우 탐지되지만 DSC로는 그 잔류반응이 나타나지 않는다는 것이다. Kim 등은¹³ 동일한 에폭시/산무수물/경화촉진제계를 등은 경화시켰을 때 BDMA의 경우는 DSC 곡선상에서 거의 반응이 완료된 후에도 DMA 스펙트럼상에서는 경화가 계속 진행이 되는 것으로 보고한 바 있다. 이러한 결과는 열경화성 수지의 경화를 분석하기 위하여 많이 사용되고 있는 DSC를 이용한 분석법에 오류가 따를 수 있으며 보다 정확한 이해를 위해서는 다른 분석법을 병행하여야 한다는 것을 의미한다.

BDMA, $r=0.3$ 과 0.5 에서와 같이 $\tan \delta$ 곡선상에 나타나는 이러한 경화에 기인한 피크를 조사하기 위하여 경화 피크가 관찰되지 않았던 Fig. 6의 2E4MZ-CN에 대하여 다음과 같은 실험을 수행하였다. 경화촉진제 2E4MZ-CN, $r=0.5$ 인 시료를 105°C 에서 70, 140, 200, 360, 600, 2580분 동안 동온경화시킨 후 이 시편을 상온에서 250°C 까지 DMA로 동적주사하였다. 이로부터 얻어진 E' 과 $\tan \delta$ 의 변화를 각각 Fig. 7에 나타내었다. 온도에 따른 E' 의 변화를 보면 70분 경화시킨 경우 40°C 에서 $E'=109.2\text{ Pa}$ 이던 것이 약 100°C 에서는 $E'=103\text{ Pa}$ 정도로 크게 감소하고 그 후 다시 큰 폭으로 증가한

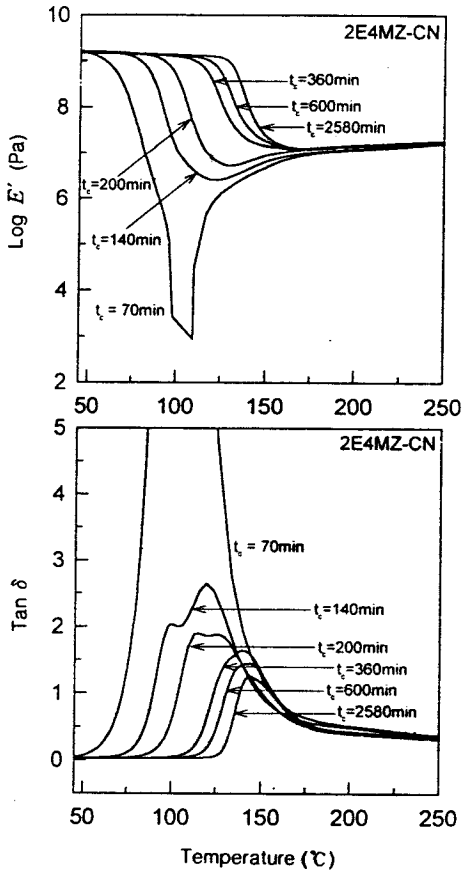


Figure 7. Storage modulus (E') and $\tan \delta$ vs. temperature for samples isothermally cured for different cure times at 105 °C.

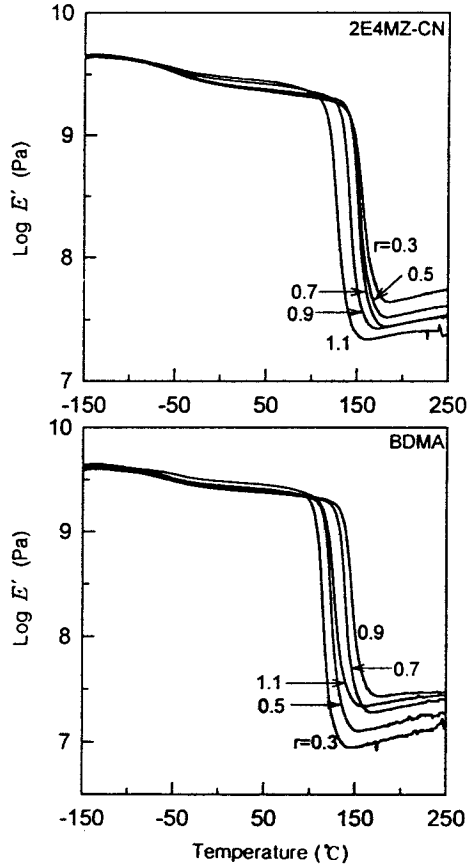


Figure 8. Storage modulus (E') vs. temperature for samples postcured at 160 °C \times 5 h with different mixing ratios (r).

다. 그리고 140분, 200분 경화시킨 것에서도 탄성을 이 급격히 감소한 후 다시 증가하는 양상을 보인다. 그리고 $\tan \delta$ 변화를 보면 70분 경화시킨 것은 $\tan \delta$ 값이 아주 크게 나타났으며, 140, 200분의 경우는 Fig. 5와 6에서 BDMA를 촉진제로 사용하였을 때 $r=0.3$ 과 0.5에서 관찰된 것과 동일하게 두 개의 피크가 나타난다. 따라서 이러한 현상은 경화가 완전히 진행되지 않은 시료에서 공통적으로 DMA를 이용하여 탐지할 수 있는 것이다.

후경화 [105 °C \times 10시간 \rightarrow 160 °C \times 5시간]: 앞서 언급한 105 °C에서 10시간 선경화시킨 시료에 대한 결과를 보면 선경화물의 열적·기계적 성질이 에폭시/경화제의 혼합비와 경화촉진제의 종류에 영향을 받

는다는 것을 알 수 있었다. 이 선경화 시료를 다시 160 °C에서 5시간 동안 후경화시킨 후 그 특성을 DMA를 이용하여 조사해 보았다. Fig. 8과 9에는 각각 후경화물에 대한 E' 및 $\tan \delta$ 곡선을 나타낸 것이다. 후경화 처리 후의 DMA 스펙트럼은 선경화 후의 스펙트럼과는 달리 모든 혼합비와 사용한 경화촉진제에 대하여 동일한 양상의 전형적인 열경화수지의 곡선을 보인다. Fig. 10에는 2E4MZ-CN과 BDMA에 대한 후경화물의 r 값에 따른 T_g 의 변화를 선경화물의 T_g 와 함께 비교하여 나타낸 것이다. 이 그림에서 선경화물과 후경화물의 T_g 는 각각 Fig. 6과 9의 $\tan \delta$ 곡선상의 유리전이에 기인한 피크 온도로부터 얻어진 값이다.

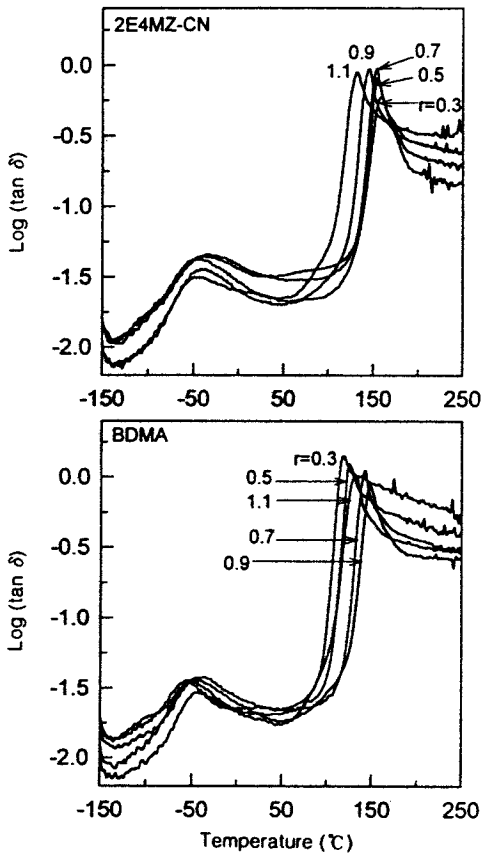


Figure 9. Tan δ vs. temperature for samples postcured at $160^\circ\text{C} \times 5\text{ h}$ with different mixing ratios (r).

Table 2에는 모든 r 에 대하여 DMA로부터 얻어진 선경화물과 후경화물의 T_g 를 이후에 설명할 가교 결합간 평균분자량 (\bar{M}_c)과 함께 나타내었다. 여기서 $T_{g, \text{pre}}$ 와 $T_{g, \text{post}}$ 는 각각 선경화물과 후경화물의 유리전이온도를 그리고 $\bar{M}_{c, \text{pre}}$ 와 $\bar{M}_{c, \text{post}}$ 는 이들의 가교 결합간 평균분자량을 나타낸 것이다. 2E4MZ-CN의 경우를 보면 선경화물의 $T_{g, \text{pre}}$ 는 $128.7 \sim 139.1^\circ\text{C}$ 의 범위로 r 에 따라 큰 변화를 보이지 않으며, 후경화 처리에 의하여 T_g 가 상당히 증가한다. 그 T_g 의 증가량은 r 이 감소함에 따라 증가하여 결국 후경화 처리 후 $r=1.1$ 에서 $T_{g, \text{post}}=130.2^\circ\text{C}$ 이고 $r=0.3$ 에서는 $T_{g, \text{post}}=158.3^\circ\text{C}$ 로 증가하는 양상을 보인다. 그리고 BDMA를 보면 후경화에 의해 T_g 가 증가하며 그 증가량은 r 이 감소할수록 커지는 경향은 2E4MZ-

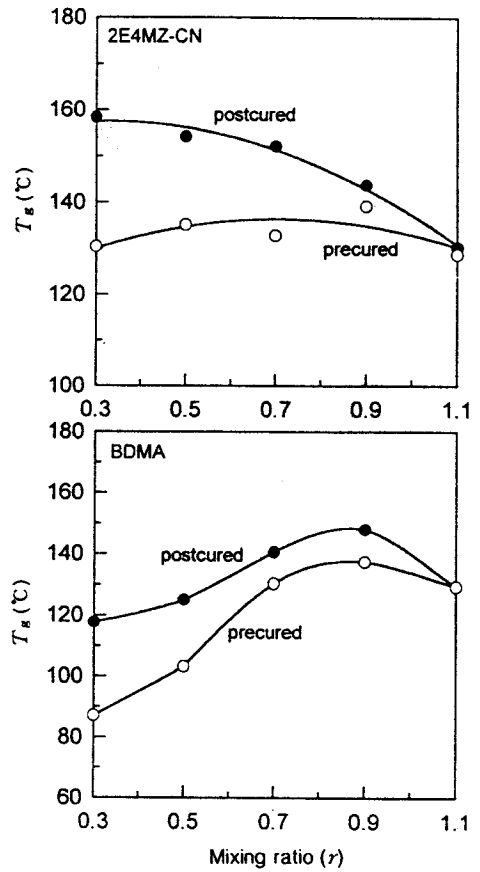


Figure 10. The glass transition temperature (T_g) vs. mixing ratio (r) for samples cured and postcured.

Table 2. DMA Rubber Elastic Characteristics of Epoxy Samples Partially Cured and Post-Cured

	r	$T_{g, \text{pre}}$ ($^\circ\text{C}$)	$T_{g, \text{post}}$ ($^\circ\text{C}$)	$\bar{M}_{c, \text{pre}}$ (g/mol)	$\bar{M}_{c, \text{post}}$ (g/mol)
2E4MZ-CN	0.3	130.4	158.3	360	253
	0.5	135.1	154.2	413	338
	0.7	132.8	152.1	478	392
	0.9	139.1	143.7	430	411
	1.1	128.7	130.2	488	486
BDMA	0.3	87.0	117.7	2,705	1,149
	0.5	103.2	125.0	1,087	827
	0.7	130.3	140.6	587	567
	0.9	137.4	147.9	379	415
	1.1	129.3	129.2	474	485

CN과 유사하다. 그러나 이 BDMA의 경우는 선경화물과 후경화물 모두에서 2E4MZ-CN의 경우와는 달

리 화학양론비인 $r=0.9$ 에서 각각 $T_{g, post}=137.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 와 $147.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 최대가 된다. 이와 같이 두 촉진제 모두에서 후경화에 의해 T_g 가 증가하는 것은 경화온도가 상승함에 따라 경화반응이 추가적으로 일어나 가교밀도가 증가함에 기인하는 것이다. 그러나 후경화물의 r 에 따른 T_g 의 변화를 보면 그 양상이 두 촉진제에 대하여 다르게 나타난다. 이것은 앞서 미경화물의 DSC결과로부터 설명한 바와 같이 2E4MZ-CN의 경우 에폭시가 과량이 될수록 즉 r 이 감소할수록 에폭시와 산무수물간의 에스테르 반응과 함께 미반응 에폭시기 사이의 에테르 반응이 추가적으로 일어나 가교밀도를 증가하여 T_g 가 증가하는 것으로 생각된다. 반면에 BDMA의 경우 에폭시가 과량이라도 에스테르 반응만이 주로 진행되므로 에폭시기는 미반응 상태로 남아있게 되어 추가 반응에 의한 가교밀도가 크게 증가하지 않으며 미반응기가 가소제로 역할을 하기 때문이다.⁶

경화 시편의 분자구조에 대한 이해를 위하여 고무탄성이론으로부터 유도된 아래의 식을²² 이용하여 가교결합간 평균분자량 (\bar{M}_c)를 계산해 보았다.

$$\bar{M}_c = \frac{3\rho RT}{E'_r} \quad (2)$$

여기서 E'_r 은 T_g 보다 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 높은 온도에서 측정된 저장탄성율이며, ρ 는 그 때의 밀도(일반적으로 1로 놓음) 그리고 R 은 기체상수이다. Fig. 11은 Fig. 5와 8의 선 및 후경화물의 $T_g+40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서의 탄성율을 이용하여 위의 식 (2)로부터 계산된 r 의 변화에 대한 \bar{M}_c 의 변화를 나타내었다. 이 그림에서 알 수 있듯이 두 촉진제 모두 후경화에 의한 잔류반응물의 추가반응으로 인해 \bar{M}_c 가 감소하여 가교밀도가 증가함을 알 수 있다. Table 2를 보면 2E4MZ-CN의 경우 $r=1.1$ 에서 $\bar{M}_{c, pre}=488\text{ g/mol}$, $\bar{M}_{c, post}=486\text{ g/mol}$ 로 비슷한 값을 가지나, $r=0.3$ 에 $\bar{M}_{c, pre}=360\text{ g/mol}$ 이던 것이 $\bar{M}_{c, post}=253\text{ g/mol}$ 로 감소하였다. 그리고 이 경우 r 이 감소함에 따라 선경화물과 후경화물 모두에서 \bar{M}_c 가 감소하여 가교밀도가 증가한다. BDMA에서는 당량비 ($r=0.9$)에서 가장 작은 값을 가져 $\bar{M}_{c, pre}=379\text{ g/mol}$ 과 $\bar{M}_{c, post}=415\text{ g/mol}$ 이며, $r=0.3$ 에서는 $\bar{M}_{c, pre}=2705\text{ g/mol}$ 이던 것이 후경

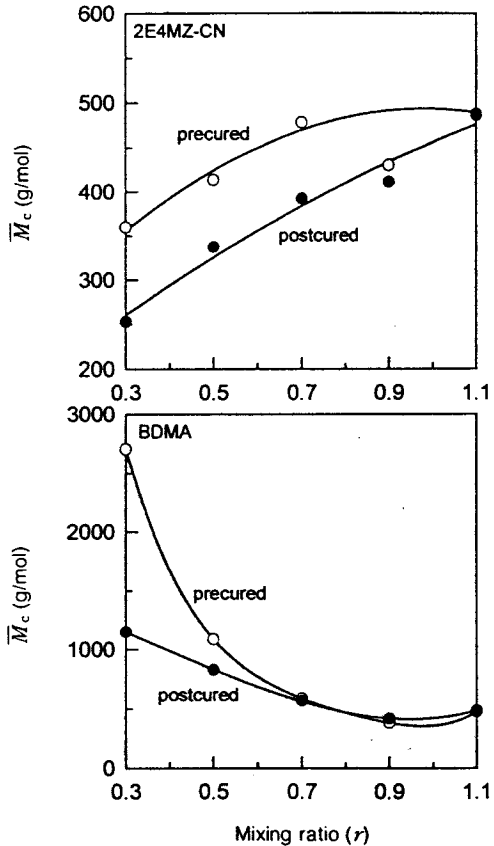


Figure 11. The average molecular weight between crosslinks (\bar{M}_c) vs. mixing ratio (r) for samples cured and postcured.

화에 의해 $\bar{M}_{c, post}=1149\text{ g/mol}$ 로 크게 감소하는 것을 알 수 있다.

Fig. 12에는 r 에 따른 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서의 탄성율 (E'_g)의 변화를 나타내었다. 이 그림을 보면 r 값에 따른 E'_g 의 변화가 E'_r 과는 반대의 경향을 나타낸다. 즉 모든 r 에 대하여 후경화 처리 후 E'_r 은 증가하는 (Fig. 11과 식 (2) 참조) 반면 E'_g 값은 오히려 감소한다. 이러한 E'_g 의 변화는 Ito 등에¹⁷ 의해 에폭시/산무수물계에서 2E4MZ를 경화촉진제로 사용한 경우와 잘 일치한다. 그리고 Valley 등은²³ 에폭시/아민계에서 경화도의 변화에 따른 일정온도에서의 등온탄성율의 변화를 넓은 온도범위에 걸쳐 조사하였다. 그 결과 경화도에 따른 탄성율은 측정온도에 따라 그 경향이 다양하게 변화하며 상온에서의 탄성율

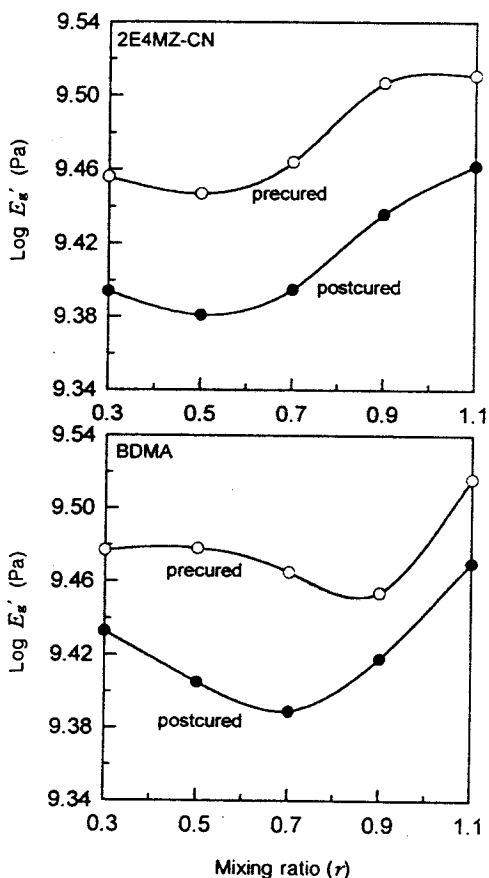


Figure 12. Storage modulus (E') at 25 °C (T_g') vs. mixing ratio (r) for samples cured and postcured.

은 본 연구에서의 결과에서와 같이 경화도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 이와 같은 탄성율의 감소는 일반적으로 열경화성 수지에서 T_g 보다 높은 온도에서 경화시킬 때 관찰되는 것처럼, 본 연구의 시료에서도 경화시 자유부피의 감소와 함께 T_g 가 증가하여 이것이 상온으로 냉각되었을 때는 자유부피가 오히려 증가하게 되는 것에 기인한다.

Fig. 13과 r 에 대한 β 전이온도 (T_β)를 나타낸 것으로 두 축진제 모두에 대하여 후경화 처리에 의하여 T_β 가 증가한다. 이러한 T_β 의 증가는 앞서 설명한 바와 같이 후경화에 의한 자유부피가 β 전이가 일어나는 온도 영역에서 증가하기 때문으로 생각된다.

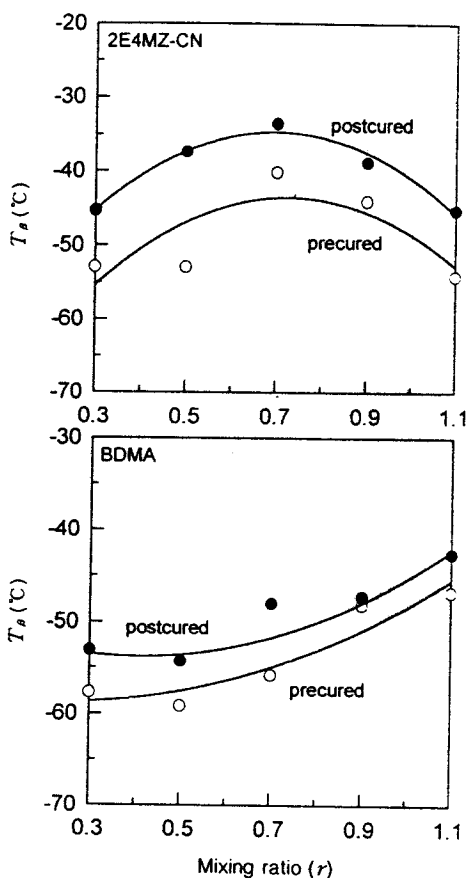


Figure 13. The β -transition temperature (T_β) vs. mixing ratio (r) for samples cured and postcured.

결론

본 연구에서는 에폭시와 산무수물의 혼합비 (r)를 다양하게 하고 두 종류의 서로 다른 경화촉진제 (2E4MZ-CN, BDMA)를 사용하여 그 영향을 DSC와 DMA를 이용하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) DSC로부터 관찰된 미경화 시료의 경화거동을 보면 2E4MZ-CN의 경우 에폭시가 과량이 될수록 에스테르 반응과 함께 에테르 반응이 일어나며, BDMA의 경우는 모든 r 에 대하여 에스테르 반응만 일어나 경화반응기구가 혼합비와 경화촉진제의 종류에 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.

(2) 선경화물에서 BDMA의 경우 흥미로운 사실

은 DSC 결과에서 거의 잔류반응에 의한 발열피크를 찾아 볼 수 없으나 DMA에서는 T_g 이상에서 경화반응이 진행되고 있는 것을 관찰할 수 있었다. 이것은 DSC만을 이용하여 경화거동을 분석할 때 주의를 기울일 필요가 있다는 것을 의미한다.

(3) 경화촉진제와 r 이 T_g 에 미치는 영향을 보면 2E4MZ-CN의 경우는 선경화에서 얻어진 경화물의 T_g 가 r 에 따라 큰 변화를 보이지 않으나, 후경화 처리를 하면 r 값이 감소함에 따라 T_g 가 증가한다. 이것은 에폭시가 과량이 될수록 에스테르 반응과 함께 에테르 반응이 추가적으로 일어나 가교밀도를 증가시키기 때문이다. BDMA의 경우는 2E4MZ-CN과는 달리 선경화물과 후경화물의 r 에 따른 T_g 의 변화 양상이 동일하게 $r=0.9$ 에서 최대치를 보인다. 이것은 BDMA에서는 에폭시가 과량으로 되더라도 에스테르 반응이 주로 진행되므로 에폭시기는 미반응 상태로 남아있게 되고 이 미반응물이 가소제로 작용하여 T_g 를 감소시키기 때문이다.

(4) 경화촉진제에 관계없이 모든 r 에 대하여 후경화에 의해 25 °C에서의 탄성율이 감소하며 β 전이온도가 감소한다. 이것은 후경화에 의해 자유부피가 증가하기 때문이다.

참 고 문 헌

1. T. F. Mita and R. S. Bauer, "Epoxy Resin-Chemistry and Technology", ed. by C. A. May, Marcel Dekker, Inc., New York, 1988.
2. B. Ellis, "Chemistry and Technology of Epoxy Resins", Blackie Academic and Professional, Chapman and Hall, London, 1993.
3. N. Bouillon, J.-P. Pascault, and L. Tighzert, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 2103 (1989).
4. F. Meyer, G. Sanz, A. Eceiza, I. Mondragon, and J. Mijovic, *Polymer*, **36**(7), 1407 (1995).
5. J. D. Keenan, J. C. Seferis, and J. T. Quinlivan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 2375 (1979).
6. P. Guerrero, K. D. la Caba, A. Valea, M. A. Corcuera, and I. Mondragon, *Polymer*, **37**(11), 2195 (1996).
7. R. L. Hassel, *Ind. Res. Dev.*, **20**, 160 (1978).
8. R. F. Fisher, *J. Polym. Sci.*, **44**, 155 (1960).
9. Y. Tanaka and H. Kakiuchi, *J. Polym. Sci.*, **A-2**, 3405 (1964).
10. L. Matejka, J. Lovy, S. Pokorny, K. Bouchal, and K. Desek, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 2873 (1983).
11. W. H. Park, J. K. Lee, and K. J. Kwon, *Polym. J.*, **28**(5), 407 (1996).
12. W. H. Park and J. K. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 1101 (1998).
13. D. S. Kim and J. K. Lee, *Kor. J. Mat. Res.*, **7**(12), 1089 (1997).
14. J. K. Lee and W. H. Park, *Kor. J. Mat. Res.*, **6**(5), 494 (1996).
15. T. Takahama and P. H. Geil, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **20**, 453 (1982).
16. M. S. Heise and G. C. Martin, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **26**, 153 (1988).
17. M. Ito, H. Hata, and K. Kamagata, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 1843 (1987).
18. V. Jisova, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 2547 (1987).
19. J. R. Jones, C. Poncipe, J. M. Barton, and W. W. Wright, *Polymer*, **28**, 1358 (1987).
20. J. A. Schroeder, P. A. Madsen, and R. T. Foister, *Polymer*, **28**, 929 (1987).
21. R. B. Prime, "Thermal Characterization of Polymeric Materials", ed. by E. A. Turi, Academic Press, New York, NY, 1981.
22. A. V. Tobolsky, "Properties and Structure of Polymers", Wiley, New York, NY, 1960.
23. A. S. Valley and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 39 (1997).