

Mercaptan 경화제에 의한 저온속경화 에폭시의 열적 기계적 물성

김원영 · 엄세연 · 서상범* · 이기윤†

충남대학교 공과대학 고분자공학과, *천안시 한국타코닉
(2013년 1월 7일 접수, 2013년 3월 11일 수정, 2013년 6월 6일 채택)

Mechanical Properties of Low Temperature and Fast Cure Epoxy with Various Mercaptans

Won Young Kim, Se Yeon Eom, Sang Bum Seo*, and Kee Yoon Lee†

Department of Polymer Science and Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

*Korea Taconic, Cheonan 331-980, Korea

(Received January 7, 2013; Revised March 11, 2013; Accepted June 6, 2013)

초록: 본 연구에서는 DGEBA(diglycidyl ether of bisphenol A)와 mercaptan 경화제계의 경화 후 열에 의한 팽창 특성과 역학 거동을 에폭시/아민 유도체형 경화제계와 비교하여 연구하였다. 열팽창계수와 역학거동은 각각 TMA (thermo mechanical analysis)와 역학 거동은 DMA(dynamic mechanical analysis)를 이용하여 분석하였다. 아민 유도체형 경화제를 사용한 에폭시 경화물의 유리전이온도와 열팽창계수는 각각 82.6 °C와 71.2 ppm/°C의 값을 나타냈다. Mercaptan 경화제를 사용한 에폭시 경화물의 경우 -SH 관능기가 증가할수록 유리전이온도는 급격히 감소하였다가 점차 증가하여 약 80 °C 이상의 값을 갖는 경향을 보였고, 유리전이온도 이하에서 열팽창률은 약 80 ppm/°C에서 최대 200 ppm/°C까지 증가하였다가 약 100 ppm/°C로 다시 감소하는 경향을 보였다. 아민 유도체형 경화제를 사용한 에폭시 경화물은 약 1.5 mol/cm³의 가교밀도를 나타냈고, mercaptan 경화제를 사용한 에폭시 경화물은 약 1.0 mol/cm³에서 약 1.7 mol/cm³로 관능기가 증가할수록 가교밀도가 증가했다. 또한 30 °C에서 2700 MPa 이상의 저장 탄성률을 가질 수 있음을 확인하였다.

Abstract: The thermal expansion and mechanical properties of diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) with mercaptan hardeners were studied by a comparative method with an amine-adduct type hardener. Thermal expansion and dynamic mechanical properties were measured by thermo mechanical analysis (TMA) and dynamic mechanical analysis (DMA), respectively. The T_g and the coefficient of thermal expansion (CTE) of epoxy/amine-adduct type hardener system were 82.6 °C and 71.2 ppm/°C, respectively. As the number of -SH functional group of mercaptan hardener increased, the T_g rapidly decreased and gradually increased up to ca. 80 °C and the CTE under the T_g rapidly increased to ca. 200 ppm/°C from 80 ppm/°C and decreased to ca. 100 ppm/°C. The crosslinking density of epoxy with amine-adduct type hardener was ca. 1.5 mol/cm³, while that of epoxy with mercaptan hardeners increased from 1.0 to 1.7 mol/cm³, as the number of -SH functional group increased. The storage modulus can increase up to 2700 MPa at 30 °C.

Keywords: epoxy resin, mercaptan, thermal analysis, dynamic mechanical analysis.

서 론

에폭시 수지는 전자기기에 광범위하게 사용되며, 여러 가지 부품 및 작은 기기의 공간 안에 포함되어 있다. 전자기기의 정밀한 제조에는 에폭시 수지 물성에 따른 하이테크 생산 기술이 요구된다. 예로써 휴대전화의 액정디스플레이, 카메라, GPS 등 다양한 기능의 부품이 탑재되어 있는데, 이들 부

품 중에는 열에 민감한 것이 많으므로 작용되는 열 이력을 고려한 제조공정 대책을 수립해야 한다. 특히 저내열성 재료인 고분자 물질의 광학부품에는 치수 정밀도가 필요하므로 고온 노출을 피해야 하는 경우도 있어 저온에서 신속하게 경화되는 저온속경화 접착 공정이 필요하다.

이러한 저온속경화의 요구가 가장 활발하게 이루어지고 있는 분야는 휴대전화에 사용되는 카메라 모듈분야인데, 제조 시 열에 의해 발생하는 렌즈 불량률 제거하기 위함이다. 카메라 모듈 제조업체에서는 많은 실험을 통해 렌즈에 필수적인 물성을 유지하기 위해서 최대 적정 온도는 약 80 °C 라는

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kylee@cnu.ac.kr

Table 1. Materials Details²

Material	Sample name
Diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA)	-
Amine-adduct type Hardener	NFM0: The number of functional groups of mercaptan is 0
2-Ethylhexyl-3-mercaptopropionate (BMPA-2EH)	NFM1: The number of functional groups of mercaptan is 1
Ethane-1,2-diyl bis(3-sulfanylpropanoate) (TEGDM)	NFM2: The number of functional groups of mercaptan is 2
Trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate) (TMPT)	NFM3: The number of functional groups of mercaptan is 3
Pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate) (PETP)	NFM4: The number of functional groups of mercaptan is 4

Table 2. Measured Temperature at Peak (T_p) by Dynamic DSC, and Evaluated Activation Energy (E_a) by Kissinger's Equation²

Sample	Peak temperature (T_p , °C)	Activation energy (E_a , kcal/mol)
NFM0	108	39.8
NFM1	82	28.0
NFM2	80	26.3
NFM3	76	20.0
NFM4	72	18.6

경험적인 결론에 도달하였고, 약 100 °C 부근에서는 열적 노출되는 시간을 수 분 이하로 제한하는 것이 일반적으로 바람직한 결론이다.¹

이전의 연구에서² 에폭시/아민 유도체형 잠재성 경화제와 mercaptan 경화제를 사용한 에폭시 수지 조성물을 DSC(differential scanning calorimeter)를 이용하여 경화거동을 분석한 연구를 진행하였다. 이 연구에서 사용한 재료를 Table 1에 나타내었고, 그 반응속도를 연구한 내용을 Table 2에 요약하여 제시하였으며 속경화의 반응 조건에 부합한 결과를 도출하였다.

일반적으로 휴대전화의 카메라에 사용되는 플라스틱 렌즈는 폴리카보네이트 소재로 열팽창계수가 약 70~80 ppm/°C이므로 렌즈와 하우징의 접착에 사용되는 에폭시도 이와 유사한 열팽창계수를 가져야 바람직하다. 또 외부 충격에 의해 카메라 모듈의 부품들이 분리되지 않도록 하기 위해서는 각 부품들의 접합부인 에폭시 경화물의 저장탄성률이 최소 2500 MPa의 물성을 가져야 한다.

따라서 본 연구에서는 저온속경화의 요구를 충족하는 mercaptan 경화제와 에폭시/아민 유도체형 잠재성 경화제를 사용한 에폭시 수지 조성물을 TMA(thermo mechanical analyzer) 및 DMA(dynamic mechanical analyzer)를 이용하여 -SH 관능기 숫자에 따른 열적/기계적 특성을 조사하였다.

실 험

원재료 및 시편 제작. Table 1에 반응속도 연구 물질과 동

일하게 사용된 원재료를 나타내었다. 국도화학의 YD-128을 비스페놀 A형 에폭시 수지로서, Ajinomoto Fine-Techno Co., Inc.의 아민 유도체형 잠재성 경화제인 Ajicure MY-24를 각각 사용하였다. Mercaptan 경화제는 -SH 관능기 수에 따라 4가지 종류를 사용하였다. 이는 NFM0, NFM1, NFM2, NFM3와 NFM4로 Table 1에 물질의 의미와 이름을 제시하였다. 시료들의 분자구조는 참고문헌 2에 제시되어 있다.

에폭시/아민 유도체형 경화제계는 에폭시에 아민 유도체형 경화제를 15 phr 첨가하여 제조하였고, 에폭시 100 g에 mercaptan 경화제를 각각 0.06 mol을 첨가하여 에폭시/mercaptan 경화제계를 제조하였다. 교반기를 이용하여 상온에서 약 30분간 혼합한 후, 3 롤 밀을 이용하여 재혼합함으로써 균일한 조성물을 얻는 방법으로 이전의 발표된 논문과 동일한 방법이다.

TMA Measurement. TA Instruments Inc.의 TMA(열기계 분석기, Q400)을 사용하여 질소분위기에서 시행하였으며 0에서 150 °C까지 승온하면서 팽창률의 변화를 관찰하였다. 시편을 제조하기 전에 진공 탈포 장치를 이용하여 10분간 교반시켜 기포가 발생하는 것을 방지하였다. 시편은 지름 5 mm, 두께 1 mm의 원형으로 제조하였으며, 완전한 경화물을 얻기 위하여 오븐에서 150 °C, 3시간 동안 경화를 진행하였다.

DMA Measurement. 경화된 시편의 역학 거동을 알아보기 위하여 DMA(동역학분석기, Q800, TA Instruments Inc.)를 사용하여 상온에서 220 °C까지 승온하면서 modulus 값의 변화를 관찰하였다. 승온 속도 3 °C/min, multi-frequency-strain mode, 진폭=15 μ m, 진동수=1 Hz의 조건으로 실험을 진행하였다. 클램프는 싱글 캔틸레버를 사용하였으며, 시편은 길이×너비×깊이=30×5×1 mm³의 직사각형 모양으로 제조하였다. 시편을 제조하기 전 진공 탈포 장치 내에서 10분간 교반시켜 기포를 제거하였고, 완전한 경화물을 얻기 위하여 오븐에서 150 °C, 3시간 동안 경화를 진행하였다.

결과 및 토론

열적 특성. 전자기기에서 서로 다른 열팽창 특성을 가진 복합체 전자재료의 경우 특히 고분자 부품이 장기간 고온에서

노출되었을 때 열팽창의 차이로 인해 생기는 열응력(thermal stress) 및 이로 인해 발생 가능한 박리, 휨, 크랙과 같은 형태 변형은 제품의 품질에 직접적인 영향을 끼친다. 따라서 고분자 전자재료의 경우에 유리전이온도 전후에서의 열팽창계수(CTE; coefficient of thermal expansion)를 비교하는 것은 대단히 큰 의미를 가진다.³

일반적으로 모든 물질의 열팽창계수는 온도에 크게 의존하며, 물질의 상호간 열적 특성의 비교를 위하여 유용하게 사용되고 있다. TMA로 측정된 열팽창계수는 온도 변화에 따른 치수 변화를 나타낸 그래프의 기울기 값으로부터 구할 수 있다.⁴

에폭시 접착제의 열팽창계수가 렌즈의 열팽창계수보다 크므로 온도 상승이나 저하 시에 내부 응력이 발생하고, 증가된 내부응력은 고분자 매트릭스에 크랙을 발생시켜 접착력 및 신뢰성을 저하시키는 원인이 된다. 휴대전화 카메라에 사용되는 플라스틱 렌즈의 열팽창계수는 70~80 ppm/°C로 알려져 있고, 따라서 에폭시 접착제는 유리전이온도 이하에서 약 80 ppm/°C에 근접하는 열팽창계수를 갖는 것이 바람직하다.⁵

Figure 1에 온도에 따른 치수변화 그래프를 나타내었다. TMA 곡선의 첫 번째 굴곡점으로부터 유리전이온도를 구하였으며, 열팽창계수 값은 TMA 곡선의 기울기에 의해서 계산하였다. 열팽창계수 α_1 은 유리전이온도 이하, 열팽창계수 α_2 는 유리전이온도 이상에서의 실험값을 나타낸다.⁶ Figure 2에 TMA로 측정된 유리전이온도(T_g)의 평균값을 나타내었고, 점선으로 mercaptan 경화제의 -SH 관능기 수에 따른 예상 유리전이온도 경향을 표시하였다. 아민 유도체형 경화제를 사용한 에폭시 경화물의 유리전이온도는 약 82 °C로 측정되었다. Mercaptan 경화제를 사용하였을 때 경화물의 유리전이온도는 낮아지고, -SH 관능기의 수가 증가할수록 유리전이온도

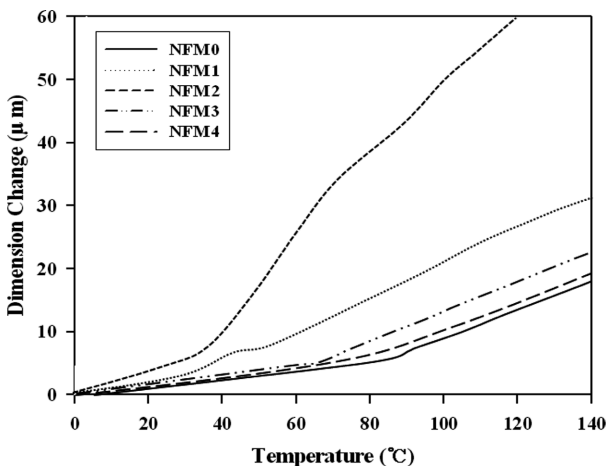


Figure 1. TMA analysis curves for dimensional change of epoxy resin with amine-adduct type hardener (NFM0) and various mercaptan hardeners as a function of the content of -SH functional group (NFM1, NFM2, NFM3, NFM4).

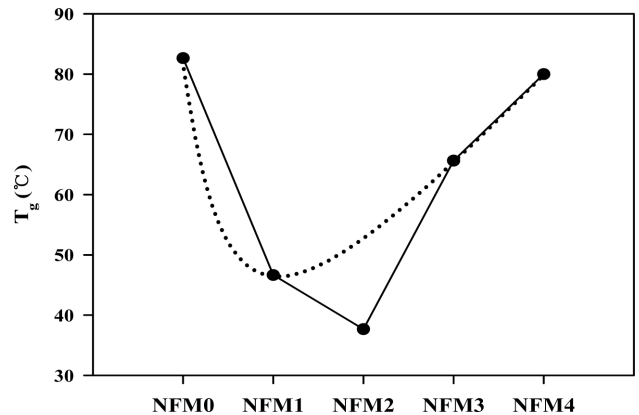


Figure 2. Comparison of glass transition temperature, measured by TMA, with amine-adduct type hardener (NFM0) and various mercaptan hardeners as a function of the content of -SH functional group (NFM1, NFM2, NFM3, NFM4), and an expected tendency (dotted line).

는 급격히 감소하였다가 다시 증가하는 경향을 보였다(Figure 2의 점선 참조). 일관능기인 NFM1이 경화반응에 참여하면, -SH 관능기 이외의 다른 한쪽 사슬 끝부분은 경화물 망상구조를 이루지 않아, 좀 더 자유로운 운동이 가능해서 자유부피가 NFM2에 의한 것보다 더 크게 작용할 것으로 예상하였으나 NFM1의 경우 선형이 아닌 부피가 큰 결사슬의 구조를 가지고 있기 때문에 사슬의 자유로운 운동을 저해하여 유리전이온도를 높이는 것으로 판단된다.⁷ 또한 NFM2 경화제의 분자 구조가 다른 mercaptan 경화제가 입체구조를 갖고 있는 것과는 달리 완전한 선형을 이루고 있어 에폭시 접착제의 가교밀도를 낮추어 큰 자유부피를 갖게 되고 분자의 운동을 쉽게 만들어 이에 따라 유리전이온도가 더욱 낮아지는 것으로 판단된다.⁸

TMA를 이용하여 측정된 열팽창계수의 실험 결과는 Figure 3과 같다. 열팽창계수는 TMA곡선의 기울기로부터 계산되는데 아민 유도체형 경화제를 사용한 경화물(NFM0)은 0 °C부터 유리전이온도인 82.6 °C 이하의 열팽창계수(α_1)는 약 71 ppm/°C, 유리전이온도 이상의 약 150 °C까지는 약 226 ppm/°C의 열팽창계수(α_2)를 나타내었다. Mercaptan 경화제를 사용한 에폭시 경화물의 경우 NFM1, NFM3, NFM4에서는 관능기의 수가 증가할수록 약간 낮아지는 경향의 열팽창계수를 갖으나, -SH 관능기가 둘인 NFM2 경화제의 경우 $\alpha_1=200.1$ ppm/°C, $\alpha_2=598.7$ ppm/°C로 열팽창계수가 특별히 크게 나타났다. 고분자의 열팽창 특성은 자유부피의 영향을 크게 받는 것으로 알려져 있는데,^{7,8} NFM2는 낮은 가교밀도로 인해 발생하는 큰 자유부피의 영향으로 열팽창계수가 비교적 큰 값을 나타내는 것으로 판단된다. 한편, -SH 관능기가 셋인 NFM3와 넷인 NFM4 경화제는 3차원 네트워크를 비교적 쉽게 형성할 수 있는 분자 구조를 가지고 있어, 유리전이온도 이하에서 각각 약 87과 82 ppm/°C의 열팽창계수를 나타내고 NFM0과 근

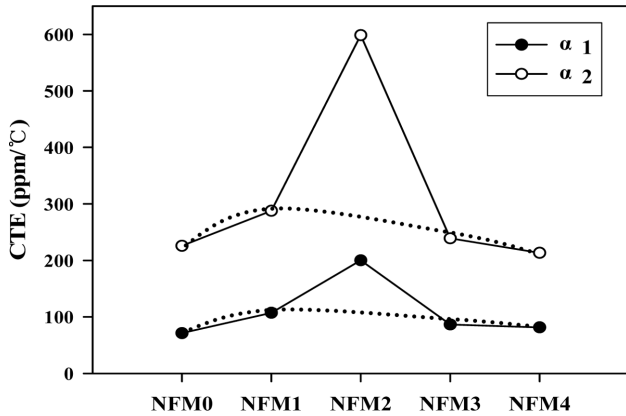


Figure 3. Comparison of coefficient of thermal expansion with amine-adduct type hardener (NFM0) and various mercaptan hardeners as a function of -SH functional group content (NFM1, NFM2, NFM3, NFM4), and an expected tendency (dotted line); $\alpha_1(\bullet)$ =CTE before T_g and $\alpha_2(\circ)$ =CTE after T_g .

Table 3. Glass Transition Temperatures (T_g) and CTE Measured by TMA

	NFM0	NFM1	NFM2	NFM3	NFM4
T_g	82.6	46.6	37.7	65.6	80.0
α_1 (ppm/°C) ^a	71.3	107.2	200.1	86.6	81.6
α_2 (ppm/°C) ^b	225.8	287.8	598.7	239.1	213.4

^a α_1 : CTE under T_g , ^b α_2 : CTE over T_g .

접한 수치를 가지므로 실제 제품의 모듈에 적합한 물성을 갖는 것을 확인하였다. 그리고 TMA로 측정된 물성을 Table 3에 제시하였다.

동적 점탄성. 일반적으로 열경화성 물질의 젤화 과정 중에 일어나는 내부 구조 및 유연화적인 변화는 수치화하기 힘들다. 따라서 반응이 끝난 후에 동적점탄성을 측정한다. 점도나 동적 탄성률과 같은 유연화적 특성들은 경화 과정에서 시스템의 물리적, 기계적 특성과 직접 연관되는데 저장 탄성률(G')과 손실 탄성률(G'')은 각각 재료의 탄성 특성과 점성 특성을 나타낸다.⁹

Figure 4에 DMA 분석을 진행하여 측정된 저장 탄성률을 나타내었고, 각각의 저장 탄성률의 관능기 수에 따른 경향을 Figure 5에 나타내었다. NFM1와 NFM2의 에폭시 경화물은 약 30 °C에서 500 MPa 이하의 저장 탄성률을 나타내므로 고무처럼 유연한 상태를 가지며, NFM0, NFM3, 그리고 NFM4의 에폭시 경화물은 약 2700 MPa 이상의 저장 탄성률을 나타내므로 매우 딱딱한 상태임을 알 수 있으며 현장의 요구에 충분히 만족시키는 물성이었다. NFM2의 에폭시 경화물은 저장 탄성률 커브가 나머지 경화물들에 비해서 고온 영역으로 진행할수록 급격하게 낮아지는 것을 확인하였다. 이는 다른 경화물에 비해서 선형 구조를 가짐으로써 낮은 가교밀도를

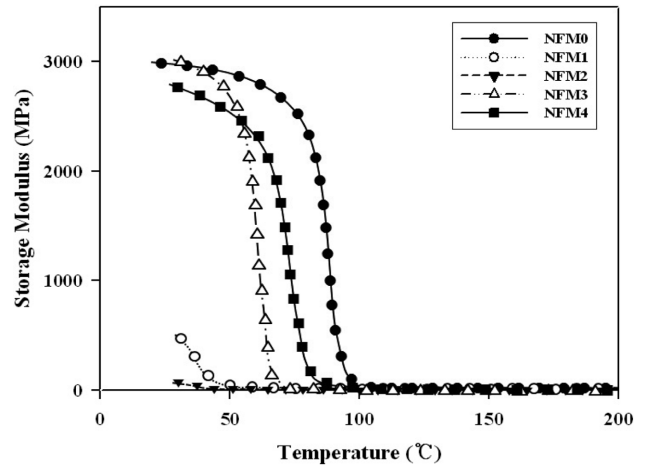


Figure 4. DMA analysis curves for storage modulus of epoxy resin with amine-adduct type hardener (NFM0) and various mercaptan hardeners as a function of the content of -SH functional group (NFM1, NFM2, NFM3, NFM4).

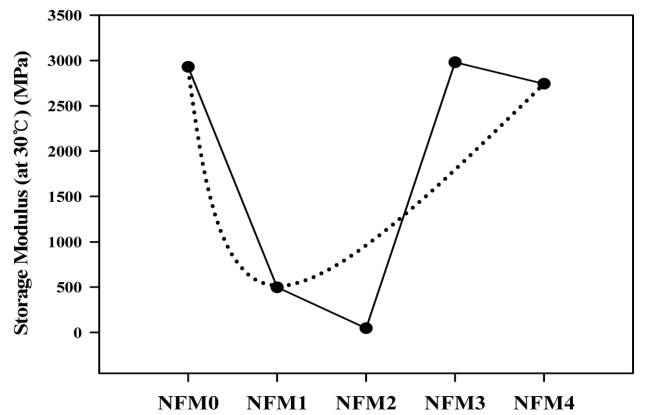


Figure 5. Comparison of storage modulus at 30 °C with amine-adduct type hardener (NFM0) and various mercaptan hardeners as a function of -SH functional group content (NFM1, NFM2, NFM3, NFM4), and an expected tendency (dotted line).

형성하고 가교점간의 거리가 길어져 사슬간의 인력이 감소되기 때문인 것으로 생각된다.⁷

열경화성 경화제의 젤화점을 결정하는 유연화적인 방법은 매우 다양한데 그 중에서 Winter에 의해서 제안된 젤화점을 결정하는 방법은 스케일링 이론에 기초를 두고 있으며,¹⁰ 젤화점에서의 손실 탄젠트($\tan \delta$)는 진동수에 독립적인데 Tung과 Dynes가 제안한 바와 같이 G' 와 G'' 겹치는 점($\tan \delta=1$)을 젤화점으로 잡을 수 있다.¹¹

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} = \tan\left(\frac{n\pi}{2}\right) \quad (1)$$

손실 탄성률(G'')과 $\tan \delta$ 는 물질의 분자 운동과 전이에 민감하며 다분산계의 구조, 불균일성 그리고 완화 거동 등의 성

질에도 민감한 인자이다. 또한 $\tan \delta$ 의 거동으로부터 단중합체, 공중합체, 블렌드, 그리고 복합체 등에서의 구조적인 변화를 정확하게 예측할 수 있으며 유리상 또는 고무상의 가교 밀도와 구조를 확인할 수 있다. 점탄성 특성은 에폭시 가교 분자 사슬의 마이크로-브라운(micro-brownian)운동의 시작에 의해 증가하는데, 이 운동은 분자 사슬 분절(chain segment)의 확산과 관계가 있으며 보통 이 전환점은 $\tan \delta$ 그래프에서의 피크로 나타나고 이때의 온도를 유리전이온도로 한다.¹²

Figure 6에 DMA로 측정된 $\tan \delta$ 의 그래프를 나타내었고, Figure 7에 $\tan \delta$ 의 피크로서 측정된 유리전이온도를 나타내었다. NFM0는 약 96°C로 TMA에서 측정된 온도보다 높았고, NFM1는 약 45°C, NFM2는 약 35°C, NFM3는 약 70°C

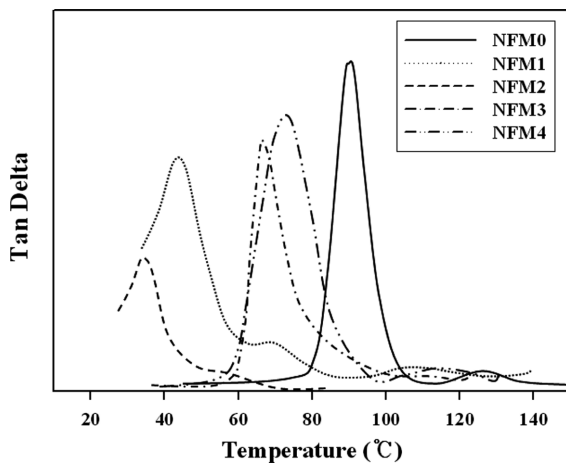


Figure 6. DMA analysis curves for $\tan \delta$ and T_g of epoxy resin with amine-adduct type hardener (NFM0) and various mercaptan hardeners as a function of the content of -SH functional group (NFM1, NFM2, NFM3, NFM4).

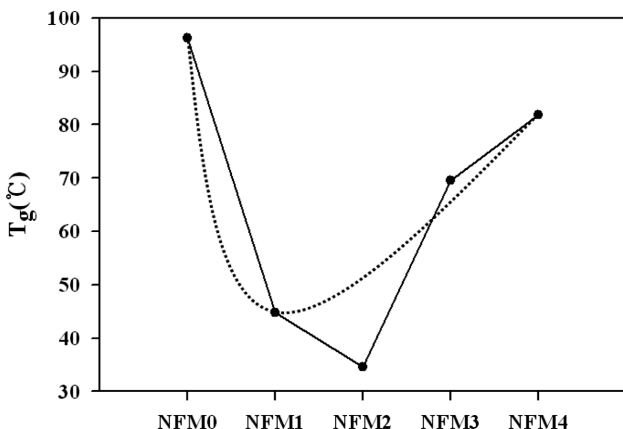


Figure 7. Comparison of glass transition temperature, measured by DMA, with amine-adduct type hardener (NFM0) and various mercaptan hardeners as a function of -SH functional group content (NFM1, NFM2, NFM3, NFM4), and an expected tendency (dotted line).

그리고 NFM4는 약 82°C로 TMA에서 측정된 온도와 거의 유사한 값을 나타냈다. 숫자상으로는 차이가 있으나 DMA로 측정된 유리전이온도 또한 NFM2에서 급격히 감소하였다가 증가하는 경향을 보였다.

고분자 사슬의 이동성은 가교밀도(ν)에 밀접한 관계가 있다. 가교밀도가 증가할수록 고분자 사슬 이동성이 감소하기 때문에 가교밀도가 더 큰 것이 상대적으로 더 상승된 온도의 유리전이온도를 갖게 된다.

이러한 결과를 확인하기 위해 가교밀도를 Nielsen이 제안한 고무 탄성 이론에 따라 각 시료의 저장 탄성을 값으로 다음 식 (2)를 이용하여 가교밀도를 구하였다.¹³

$$\nu = \frac{E_r}{3RT} \quad (2)$$

여기서, ν 는 가교밀도이며, R 은 기체 상수(8.314 cm³·MPa/mol·K), T 는 고무 탄성 영역의 온도를 나타낸다. E_r 은 탄성 계수(elastic modulus)로 $T(°C) = T_g + 40$ 의 고무 탄성 영역에서의 탄성률로 결정하였다.¹⁴

DMA로 측정된 유리전이온도를 이용하여 고무 탄성 영역의 온도 $T(°C)$ 를 결정하였고, 고무 탄성 영역의 탄성 계수(elastic modulus)를 측정된 값을 Figure 8에 나타내었다. NFM1, NFM3 그리고 NFM4의 경우 관능기의 수가 증가할수록 탄성 계수가 증가하여 경향과 일치하였지만 NFM2의 경우 급격히 낮은 탄성 계수를 나타냈다.

각 경화물의 탄성 계수와 식 (2)를 이용하여 가교밀도를 계산하였고, 그 결과를 Figure 9에 나타내었다. 가교밀도는 탄성 계수로부터 계산되므로 그 경향이 매우 유사하다. 아민 유도체 경화제(NFM0)를 사용한 에폭시 경화물의 가교밀도는 약 1.5 mol/cm³이고, mercaptan 경화제(NFM1, 2, 3, 4)의 경우 -SH 관능기의 수가 적을수록 가교밀도도 낮아지는 경향

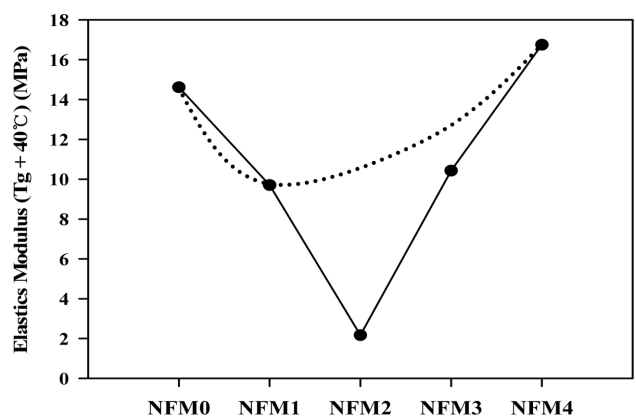


Figure 8. Comparison of elastic modulus at $T_g + 40$ °C with amine-adduct type hardener (NFM0) and various mercaptan hardeners as a function of -SH functional group content (NFM1, NFM2, NFM3, NFM4), and an expected tendency (dotted line).

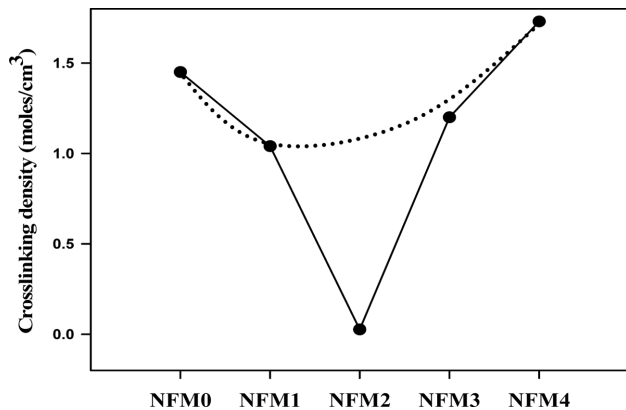


Figure 9. Comparison of crosslinking density, predicted by the Nielsen's theory at rubbery region, with amine-adduct type hardener (NFM0) and various mercaptan hardeners as a function of -SH functional group content (NFM1, NFM2, NFM3, NFM4), and an expected tendency (dotted line).

Table 4. Glass transition Temperature (T_g), Storage Modulus and Elastic Modulus Measured by DMA and Crosslinking Density Calculated from Elastic Modulus

	NFM0	NFM1	NFM2	NFM3	NFM4
T_g (°C)	96.3	44.8	34.6	69.6	81.9
Storage modulus (MPa)	2929	498.7	47.39	2980	2743
Elastic modulus (MPa)	14.61	10.43	2.17	9.704	16.75
Crosslinking density (moles/cm ³)	1.45×10^{-3}	1.04×10^{-3}	2.58×10^{-4}	1.20×10^{-3}	1.73×10^{-3}

을 보인다. NFM2의 경우에 가교밀도가 약 0.03 mol/cm^3 으로 급격히 낮게 나타나 앞의 유리전이온도, 열팽창계수 그리고 탄성률의 결과가 가교밀도와 밀접한 관련이 있음이 확인된다. 이는 관능기가 돌인 NFM2의 가교밀도가 낮게 나타난 것은 관능기 숫자에 의한 영향뿐만 아니라 NFM2 경화제의 선형 구조에 의한 영향이 크게 작용하였기 때문이다. 반면, NFM4 경화제를 사용한 에폭시 경화물의 가교밀도는 약 1.7 mol/cm^3 로 아민 유도체 경화제(NFM0)를 사용한 에폭시 경화물보다 높아 치밀한 가교 구조를 형성하였음을 알 수 있다. Table 4에 자세한 물성값을 나타내었다.

결 론

에폭시/아민 유도체형 경화물과 비교하였을 때, NFM1과 NFM2를 사용한 에폭시 경화물은 유리전이온도가 최대 50°C

감소할 수 있고, 열팽창계수는 유리전이온도 이하에서 약 $130 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$, 유리전이온도 이상에서 약 $370 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$ 정도 상승함을 보였다. 열팽창계수의 변화는 경화제의 분자 구조에 따른 영향으로, 분자 구조가 선형을 이루고 있는 NFM1과 NFM2의 경화물은 입체 장애 효과가 적어 낮은 유리전이온도와 높은 열팽창계수를 갖고, 치밀한 가교 구조를 형성할 수 있는 NFM3와 NFM4의 경화물은 비교적 높은 유리전이온도와 낮은 열팽창계수를 갖는다. NFM4의 경화물의 열팽창계수는 약 $82 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$ 로 휴대전화 카메라 모듈에 사용되는 플라스틱 렌즈와 유사한 값을 보여주었다.

약 1.5 mol/cm^3 의 가교밀도를 갖는 에폭시/아민 유도체형 경화물에 비해 NFM1과 NFM2 그리고 NFM3를 사용한 에폭시 경화물은 가교밀도가 약 1.0에서 약 1.2 mol/cm^3 으로 낮고, 150°C 이상에서 저장 탄성률이 급격히 떨어지므로 열적 안정성이 불안정하다고 판단된다. NFM4는 다른 mercaptan 경화제에 비해 입체적인 분자 구조를 갖고 있어, 경화물이 약 1.7 mol/cm^3 로 더 높은 가교밀도를 나타낸다. 따라서 에폭시/아민 유도체형 경화물과 유사한 열적 및 기계적 특성을 가지면서 더 낮은 온도에서 빠른 시간 내에 경화 반응을 완료하기 위해선 NFM4 경화제를 사용하는 것이 바람직하다고 판단된다. 또한 구조와 관능기의 숫자가 다른 mercaptan 화합물을 잘 조절하여 요구되는 유리전이온도, 저장 탄성률을 갖는 맞춤형 에폭시 수지 조성물을 제시할 수 있을 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. D. J. Kim, S. H. Lee, and M. R. Seo, *Appl. Chem.*, **8**, 542 (2004).
2. S. Y. Eom, S. B. Seo, W. Y. Kim, and K. Y. Lee, *Polymer(Korea)*, **37**, 240 (2013).
3. Y. S. Kim and H. M. Jung, *Polym. Sci. Tech.*, **22**, 370 (2011).
4. S. J. Park and H. C. Kim, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **39**, 121 (2001).
5. K. H. Lee, I. S. Kim, and H. N. Hwang, *Polym. Sci. Tech.*, **20**, 370 (2011).
6. C. D. Doyle, *Anal. Chem.*, **33**, 77 (1961).
7. D. W. van Krevelen and K. te Nijenhuis, *Properties of Polymers*, Elsevier, Amsterdam, 1997.
8. L. H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*, John Wiley&Sons, Pennsylvania, 2005.
9. D. W. Mead, *J. Rheology*, **38**, 1769 (1994).
10. T. Lijima, N. Yoshioka, and M. Tomoi, *Eur. Polym. J.*, **28**, 573 (1992).
11. H. H. Winter, *J. Non-Newton. Fluid. Mech.*, **68**, 225 (1997).
12. C. M. Tung and P. J. Dynes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27** 569 (1982).
13. J. S. Hwang, M. J. Yim, and K. W. Park, *J. Electron. Mater.*, **35**, 1722 (2006).
14. S. J. Park, T. J. Kim, and J. R. Lee, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **38**, 2114 (2000).