

열잠재성 개시제에 의한 에폭시 수지 경화제의 산화 분위기하에서의 열적 특성

이재락 · 권 현 · 박수진[†] · 이상봉^{*}

한국화학연구소 화학소재연구단, *화학기술연구단

(1998년 2월 11일 접수)

Thermal Characteristics of Thermo-Latent Initiator/Epoxy Cure Systems in Oxidation Conditions

Jae-Rock Lee, Hyun Kwon, Soo-Jin Park[†], and Sang-Bong Lee^{*}

Advanced Materials Division, *Chemical Technology Division, Korea Research Institute of Chemical Technology

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

[†]e-mail : psjin@pado.kRICT.re.kr

(Received February 11, 1998)

요약: DGEBA계 이관능성 에폭시 수지 (diglycidyl ether of bisphenol A, YD-128)에 열잠재성 촉매형 경화제인 *N*-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate (BPH)를 1, 2, 3 wt% 첨가하여 경화시킨 시편의 고온 특성을 연구하였다. DGEBA에 BPH를 첨가하여 경화된 시편을 300 °C 산화 분위기 하에서 0, 2, 4, 8시간 유지시켰다. DGEBA/BPH에서 굴곡 특성과 그 파단면의 변화를 살펴본 결과 BPH 함량이 2, 3 wt%일 때 최적값을 보였다. 고온 산화 분위기하에서 분해시 필요한 활성화 에너지를 측정한 결과 본 DGEBA/BPH계에서 이루어진 구조는 체류시간에 따라 안정화되는 특성을 보였으며, 굴곡 특성에서도 유사한 경향을 보여주었다. 이는 경화가 끝난 후 시편내에 존재하는 미반응 반응기가 후경화에 의해 완전히 반응함으로써 나타나는 현상으로 해석할 수 있다.

ABSTRACT: The thermal characteristics of epoxy resin (diglycidyl ether of bisphenol A, DGEBA, YD-128) containing 1, 2, 3 wt% of thermo-latent initiator, *N*-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate (BPH), were investigated. The specimens were stored at 300 °C in oxidation conditions for 0, 2, 4, and 8 hours. The flexural properties and fracture surface of the DGEBA/BPH system showed an optimum value at about 2~3 wt% of BPH. The result of activation energy for thermal degradation in oxidation conditions showed that internal structure of DGEBA/BPH systems was stabilized as the retention time was increased. The similar result was also shown in flexural behavior. These results could be explained by the post-reaction of unreacted functional groups in the cured specimens by post-curing.

Keywords: DGEBA, *N*-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate (BPH), activation energy, flexural properties, post-curing.

서 론

여러 가지 고성능 열경화성 수지중에서 응용분야가 넓고 중요한 수지중의 하나로 에폭시 수지를 들 수 있다. 에폭시 수지는 페놀 수지, 비스말레이미드 수지 등과 함께 그 가공성이 우수하고 기계적 강도와

전기절연성 및 내약품성이 우수하기 때문에 우주항공 용으로부터 반도체의 봉지재 및 코우팅 재료까지 매우 넓은 범위에 걸쳐 응용되고 있는 산업적 비중이 매우 큰 수지이다.¹⁻³ 그러나 에폭시 수지는 폴리이미드와 같은 고내열성 수지에 비하여 비교적 낮은 내열성 및 내산화 안전성과 benzoxazine계 수지 등에 비

하여 경화 수축율이 높은 점 등으로 인하여 응용에 한계점을 노출해 왔다.⁴ 그 주된 이유로는 기존의 에폭시 수지를 경화시키는 데에 일반적으로 아민계 경화제와 anhydride계 경화제를 사용하는데 아민계 경화제에서는 산화분위기 하 250 °C에서 매우 빠른 내부 구조 또는 가교결합의 붕괴가 일어나고, anhydride계 경화제에서는 260 °C 정도에서부터 anhydride 성분이 이탈되기 시작하여 이 역시 내부 구조의 붕괴를 촉진하게 된다. 또한 고온에서 장시간 사용하려면 고온 경화형 경화제를 사용하여야 하므로 경제성이 떨어지고 제조시 에너지 손실과 취급이 어렵다는 단점을 가지게 된다.⁵ 이들의 유리전이온도를 고려하면 최대 사용가능 온도가 150 °C 안팎임을 알 수 있다. 경우에 따라서는 경화된 수지를 경화온도보다 더 높은 온도에서 후경화를 시켜 그 사용온도를 높일 수도 있으나 이러한 처리는 에폭시 수지의 물성을 감소시키기도 한다.⁶ 따라서 최근에는 새로운 에폭시 경화제의 개발의 일환으로 소량의 촉매형 경화제를 사용하여 에폭시 수지의 경화반응 연구가 시도된 바 있다. 이러한 촉매형 경화제는 UV가 없는 일반적인 저장 조건에서 안정성이 뛰어날 뿐 아니라 소량을 사용하므로 그 경제적인 관점에서 주목을 끌고 있다. Pappas 등은⁷ aliphatic sulfonium 염에 BF_4^- , PF_6^- 계 착체를 이용하여 에폭시 수지에 co-initiator의 부재시에도 열잠재성을 보여줌을 확인하였고 Gu 등과⁸ Kim 등은⁹ SbF_6^- 계열 착체/에폭시 수지계의 반응이 에폭시시간의 반응뿐만 아니라 에폭시 수지내의 수산화기와 에폭사이드기와의 반응이 함께 진행된다고 보고하였다. 이러한 반응 메커니즘의 규명은 경화반응 과정에서 일어나는 물리 화학적 변화의 상관관계를 예측하여 최종제품의 물성을 조정한다는 관점에서 의미있는 일이라 할 수 있다.

반응 메커니즘과 더불어 최종제품의 물리적 특성을 결정하는 또 다른 중요 인자로 유변학적 특성을 규명하는 일을 들 수 있는데 에폭시 경화제는 공정중에 반응이 수반되어 시간에 따라 변화를 보이며 최종적으로 3차원 가교구조를 이루어 유동성이 존재하지 않는 상태로 변화한다. 따라서 반응의 진행에 따른 유변학적 고찰은 최종제품의 물성예측과 반응 진행 정도의 예측에 중요한 변수중 하나로 받아들여지고 있다.

다음으로 고분자의 분해과정에 대한 연구에 있어서

oven aging 방법은 고분자의 산화 분해 과정을 단시간 내에 연구하는데 아주 유용한 방법으로 보고되어지고 있다. Wyzgoski에⁶ 의하면 폴리프로필렌의 고온 산화분위기 하에서 기계적 물성의 감소는 고분자 표면의 산화와 분자간 사슬의 해리에 의한 분자량 감소에 기인한다고 보고하였고, Zacharia 등에¹⁰ 의하면 열경화성 polycyanurate계의 열분해에 대한 연구에서 열중량분석기(TGA)에 의한 중량 감소를 기초로 하여 분해에 필요한 활성화 에너지를 구하였다.

현재 에폭시 수지/열잠재성 양이온 촉매에 대한 반응 메커니즘 및 유변학적 특성에 대한 연구는 보고된 바가 있으나,⁷⁻⁹ 이러한 계의 고온 산화분위기 하에서의 기계적, 열적, 유변학적 특성에 대한 연구는 아직 보고되어진 바가 없다.

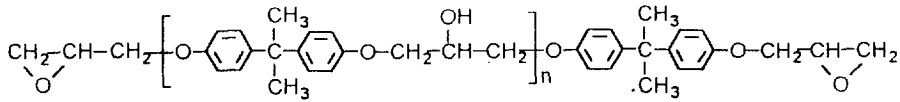
따라서, 본 연구에서는 점도가 비교적 낮고 가공성이 우수한 DGEBA계 이관능성 에폭시 수지를 사용하여, 열잠재성 촉매형 경화제에 의하여 경화된 시편의 반응 메커니즘 및 유변학적 특성 등을 기초로 하여 기계적 특성을 만능 인장시험기(UTM), 적외선 분광분석기(FT-IR), 시차주사열량계(DSC), 열중량분석기(TGA) 및 점도계를 이용하여 산화 분위기하에서의 체류시간에 따른 고온 특성변화를 조사하였다.

실 험

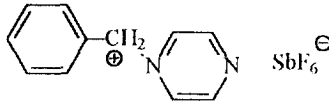
시 료. 에폭시 수지는 이관능성 에폭시 올리고머인 diglycidylether of bisphenol A (DGEBA, 국도화학(주) : YD-128, Epoxy equivalent weight (E.E.W.)=185~190 g·eq⁻¹, 밀도 1.16 g·cm⁻³)를 사용하였다. 경화제로 사용한 양이온 열개시제는 *N*-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate (이하 BPH)로 자체 합성하여 사용하였다. 이것은 이미 보고된 바와¹¹ 같이 pyrazine과 benzylbromide를 출발 물질로 하여 합성하였으며, 융점은 대략 140 °C를 나타내었다. 합성된 BPH는 사용 전 진공오븐에서 1시간동안 상온 감압 건조 후 사용하였다. 사용된 에폭시 수지와 양이온 열개시제의 화학구조는 Fig. 1에 각각 나타내었다.

Fig. 2에 새로이 합성된 BPH의 FT-IR의 spectrum을 제시하였다.

시편제조. BPH는 DGEBA에 쉽게 녹지 않아 미



DGEBA (Epoxy equivalent weight (E.E.W.) = 185~190 g·eq⁻¹, $d = 1.16 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)



N-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate (BPH)

Figure 1. Chemical structure of DGEBA and BPH.

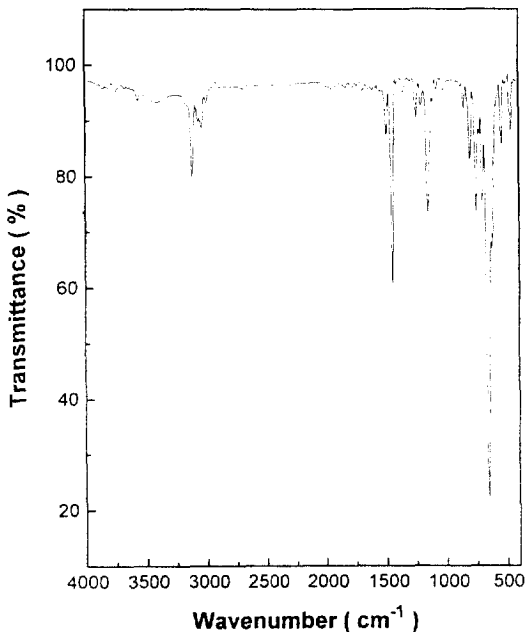


Figure 2. FT-IR spectrum of BPH.

세하게 분산되기 어려우므로, 분말상의 BPH를 BPH보다 2~3배 정도의 아세톤에 넣어 잘 녹인 후 여기에 DGEBA를 혼합하였다. 그리고 약 30분간 교반시킨 후 25 °C로 유지되는 진공 오븐 내에서 감압한 상태에서 1시간 이상 유지시켜 DGEBA내에 잔류한 유기용제와 수분 등을 제거한 후 즉시 주형에 주입하였다. 이때 DGEBA에 BPH를 무게비로 1, 2, 3 wt%로 혼합하여 사용하였다. 성형용 주형은 stainless판과 3 mm 두께의 실리콘 고무 spacer로 구성되어 있으며, 이 stainless판은 사용 전 Airtech

사의 Release #50으로 이형 처리한 후 사용하였다. 이 주형에 DGEBA/BPH 혼합물을 서서히 채운 후 열풍순환 건조기에서 승온속도를 5 °C·min⁻¹으로 유지시킨 상태에서 120 °C 1시간, 150 °C 2시간, 180 °C 2시간동안 유지시켜 경화시킨 다음, 서서히 냉각시켜 균일한 두께의 경화된 에폭시 수지 평판을 얻었다. 경화된 에폭시 평판은 삼점 굴곡 시험을 위하여 다이아몬드 톱으로 80×12.7×3 mm³의 크기로 절단하여 시편을 준비하였다.

삼점 굴곡 시험 (3-Point Bending Tests). 삼점 굴곡 시험은 각 조건 당 5개의 시편을 준비하고 Instron model 1125를 사용하여 측정하였다. 시편 두께와 지지간 거리의 비를 1 : 16으로 고정하였고 굴곡 시험을 위한 변형 속도 (cross-head speed)는 2 mm·min⁻¹으로 유지하여 ASTM D790 조건에 따라 시행하였다.

열적 특성 분석. DGEBA/BPH 혼합물의 경화반응에 대한 열분석 실험과 경화물의 유리전이온도 (T_g) 및 최대 열분해 속도시의 온도 (T_s)의 측정 및 분석을 위하여 DuPont TA (thermal analyzer) 2100이 장착된 DuPont DSC 910, TGA 951를 사용하였다. 승온 속도는 DSC와 TGA 실험 모두 10 °C·min⁻¹으로 고정하였다.

점도 특성 분석. Rheolab MC10 (PHYSICA® Me techniek GmbH)을 사용하여 DGEBA/BPH 혼합물의 점도를 측정하였다. Plate 사이의 간격은 0.5 mm로 조절하였으며, 전단 속도는 20 rad·sec⁻¹으로 고정하였고 160 °C에서 측정하였다.

주사전자 현미경 분석 (Scanning Electron Microscopy : SEM). 삼점굴곡 시험후 파단된 시편의 파단

특성을 관찰하기 위하여 JEOL Model 840A를 사용하여 500배의 배율로 파단 특성을 관찰하였다.

적외선 분광 분석 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy : FT-IR). 경화된 시료를 KBr 분말과 혼합한 후 disk로 제조하여 측정하였고, 사용된 기기는 Bio Red Win FTS 165 type 분광분석기를 사용하였다. 주사 범위는 400에서 4000 cm^{-1} 이었다.

결과 및 고찰

경화 반응에 대한 DSC 분석. Fig. 3에 DGEBA에 BPH 1, 2, 3 wt%를 첨가한 동적 DSC thermogram을 제시하였다. DGEBA/BPH계에서 일어날 수 있는 몇가지 화학반응은, (a) 에폭시 수지내의 에폭사이드기가 BPH의 활성화된 CH_2^+ 양이온에 의해 일어나는 개환 반응에 따른 성장 반응, (b) BPH의 활성화된 CH_2^+ 양이온에 의해 DGEBA내의 수산화기가 반응하여 일어나는 activated monomer (AM) 메카니즘에 의해 일어날 수 있는 에폭사이드기의 개환반응, (c) 3차원 망목상 구조를 이루는 에테르화

반응을 들 수 있을 것이다.¹² Fig. 3에서 제시된 DSC 결과 중 저온 영역에서 BPH의 함량이 증가함에 따른 피이크의 생성은 DGEBA내의 반응기인 에폭사이드기, 수산화기와 반응할 수 있는 활성점의 증가에 따라 반응 초기에 위에 제시된 (a), (b) 두 반응이 진행되는 것으로 생각되고, BPH의 함량이 낮은 1 wt%의 경우 수산화기와와의 반응이 존재는 하나, 에폭사이드와의 반응에 비해 그 정도가 미미하여 피이크의 형성이 보이지 않는 것으로 생각된다.⁹ 따라서 3개의 발열 피이크 중 저온쪽의 피이크는 에폭사이드기와 BPH와의 반응으로 인하여 생긴 피이크이며, 생성되는 중간 피이크는 BPH와 수산화기와와의 반응으로 생긴 피이크, 그리고 고온쪽의 피이크는 3차원 망목 구조를 이루는 성장반응에 의한 발열 피이크로 보여진다.

점도 특성 분석. Fig. 4는 Rheolab MC10을 통하여 얻은 160 $^{\circ}\text{C}$ 의 일정 온도에서의 점도 변화를 측정 한 결과이다. 점도가 급격히 증가하기 시작하는 때를 겔화시간으로 보고, 더이상 점도가 증가하지 않을 때를 경화된 상태로 볼 수 있는데,¹³ BPH의 함량별

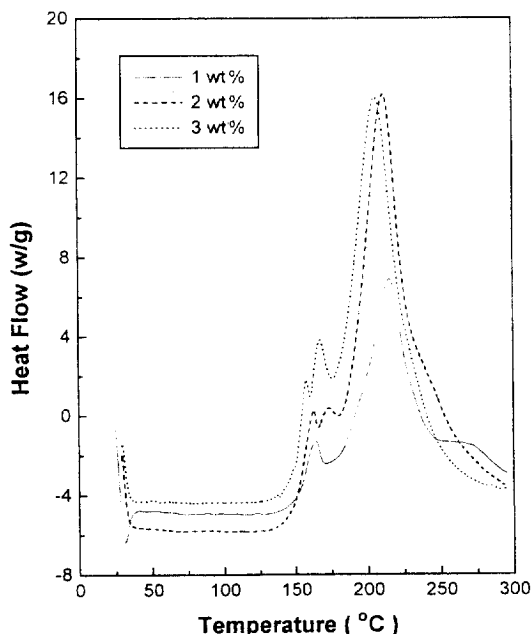


Figure 3. Concentration effect of BPH on DSC thermograms.

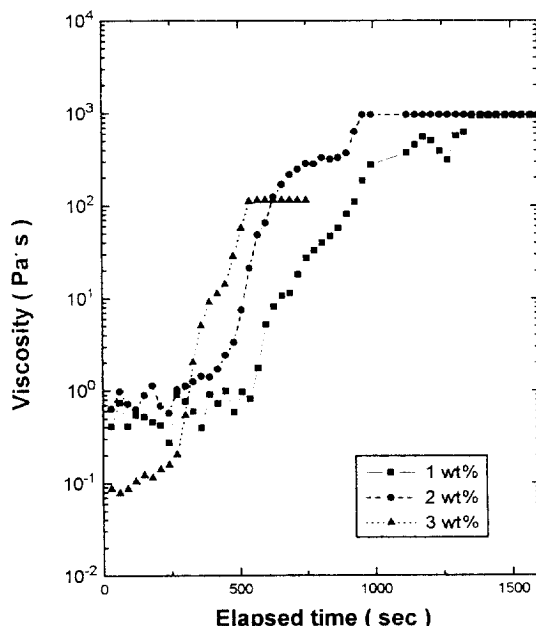


Figure 4. Effect of BPH concentration on isothermal viscosity change at 160 $^{\circ}\text{C}$.

Table 1. Gel and Cure Time of DGEBA/BPH System

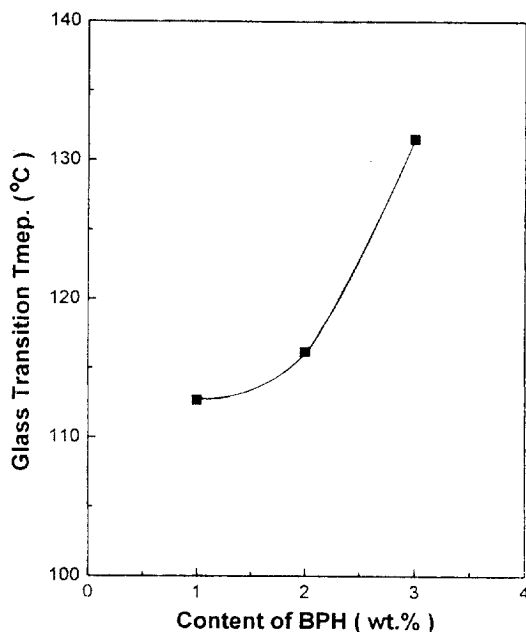
wt% of BPH	T_{gel} (sec)	T_{cure} (sec)
1	540	1360
2	420	960
3	270	540

겔화시간과 경화시간을 Table 1에 나타내었다. 이 DGEBA/BPH계에서 경화되는 속도를 살펴보면 함량이 증가할수록 겔화시간과 경화시간이 빨라짐을 알 수 있으며, 동시에 겔화시간에서 경화되는 시간까지가 빨라짐을 알 수 있다. 일반적으로 사용하는 에폭시/아민 경화계와 비교하여 경화가 급격히 일어나는 이유는 한 임계점을 지나면서 급격한 중합을 일으키는 이온성 경화의 일반적인 형태로 보이며,³ 아울러 Fig. 3의 DSC 결과에서 제시된 바와 같이 BPH의 함량이 증가할수록 BPH가 DGEBA내의 수산화기와 반응이 증가하여 생기는 결과로 생각되어진다.

유리전이온도 및 밀도 분석. BPH 첨가량 변화에 따른 T_g 의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. BPH를 1 wt% 첨가한 경우의 T_g 는 115 °C, BPH를 2 wt% 첨가한 경우의 T_g 는 118 °C, BPH를 3 wt% 첨가한 경우의 T_g 는 135 °C였다. 이러한 T_g 온도는 동일한 DGEBA에 무수물계 경화제를 사용한 경우와 유사한 결과를 보이나 4,4'-diaminodiphenyl sulfone (DDS)을 사용한 경우보다는 낮은 T_g 를 보인다.¹⁴ T_g 의 결과만을 두고 볼 때는 BPH를 3 wt% 첨가한 것이 가장 치밀한 망목상 구조를 형성하여 가장 높은 내열성을 가질 것으로 보여진다. 이는 BPH의 함량이 적을수록 BPH에 의해 활성화되는 활성점이 적어 에폭시기간의 반응이 충분히 진행되지 못하였고 함량이 증가할수록 BPH의 활성화된 CH_2^+ 양이온에 의해 활성화되는 활성점이 증가하게 되어 경화시 더욱 치밀한 가교구조를 형성하였기 때문으로 보인다.

본 실험에서 ASTM D792-66에 의해 측정된 밀도값을 살펴보면, 300 °C의 산화분위기 하에서 0, 2, 4, 8시간동안 체류시킨 뒤 얻은 시편의 밀도는 BPH의 함량에 관계없이 모두 $1.18 \pm 0.005 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 를 나타내었다.

액상일 때의 밀도값이 $1.16 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 을 보이는데 비

**Figure 5.** Effect of concentration of BPH on glass transition temperature of cured DGEBA/BPH system.

하여 경화된 고상의 에폭시 수지의 밀도값은 BPH의 함량에 따라 $1.18 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 로 1.72% 수축하였음을 알 수 있는데 이는 Kim 등이¹⁵ 보고한 바에 의하면 DGEBA/diaminodiphenyl methane (DDM) 계가 $1.16 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 에서 $1.20 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 로 3.53%, 4관능성 에폭시 수지인 tetraglycidyl-4,4'-diaminodiphenyl methane (TGDDM)/DDM 계가 $1.21 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 에서 $1.24 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 로 2.31% 수축하는 것에 비하여 본 계는 매우 뛰어난 수치 안정성을 보임을 알 수 있다.¹⁵ 이는 Ishida 등에¹⁶ 의하여 보고되어진 바와 같이 기존의 아민계 경화계가 아민의 활성수소의 영향으로 가교구조를 이루는 것에 비하여, 열잠재성 촉매형 경화제를 사용한 이 계에서는 BPH의 CH_2^+ 양이온에 의해 활성화된 에폭시기간의 반응과 에폭시기와 수산화기간의 반응으로 가교구조를 이루기 때문으로 사료된다.¹⁶ 또한 고온에서 일정 시간이 경과한 후에도 밀도의 변화가 보이지 않고 있는데 이는 최종적으로 형성된 망목상 구조가 매우 높은 열적 안정성을 가지고 있음을 보여준다고 사료된다.

상기한 내고온·내산화 안정성을 더욱 상세히 알아보기 위하여 TGA를 이용하여 BPH 첨가량이

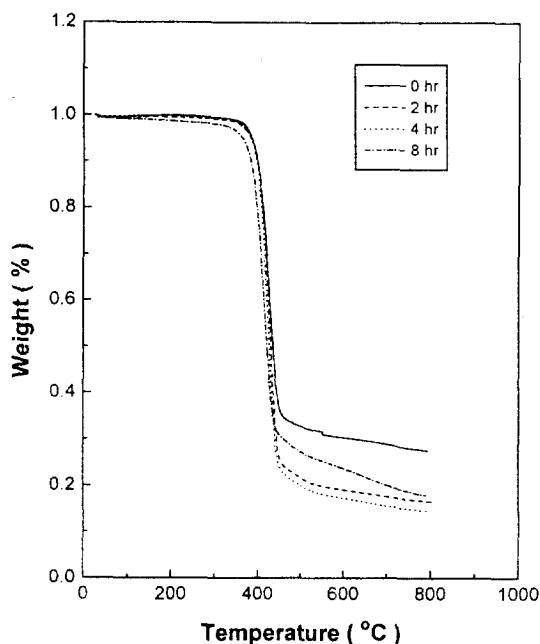


Figure 6. Effect of retention time on TGA thermograms.

1 wt%일 때의 열에 의한 경화물의 중량감소 분율 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 고온에서 시간이 지날수록 중량감소 온도는 낮은 곳으로 이동함을 볼 수 있다. 또한 이 Fig. 6으로부터 약 400 °C 이후에는 본 DGEBA/BPH계가 급격한 탄화현상을 일으킴을 알 수 있으며 예상되는 바와 같이 고온에서 체류시간이 길수록 최종 잔류 탄화율이 감소함을 볼 수 있다. 하지만 Fig. 7에서 나타난 바와 같이 중량감소 곡선으로부터 미분하여 구한 열분해 온도 범위와 단위 시간당 최대 분해율을 보이는 온도 (T_g)를 분석하여 보면, 경화시킨 후인 0 hr의 경우 약 151 °C 정도의 폭을 가지고 있지만, 300 °C 산화분위기에서 체류시킨 2 hr 이후에는 약 168 °C 정도의 일정한 폭을 가지게 된다. 이러한 분해폭의 증가 현상은 300 °C에서 후경화시켰을 때 가해지는 열에너지가 경화반응이 끝난 후 수지내에 남아있는 미반응 반응기에 작용하여 경화반응이 더욱 진행되어 일어난 것으로 사료되며 이는 열분해 저항성의 관점에서 살펴보면 후경화를 시켰을 경우 내부 망목상 구조가 더욱 치밀해져서 외부에서 가해지는 열에너지가 없는 경우인 0 hr인 경우보다 초기 중량감소 온도는 낮은 곳으로 이동하려는

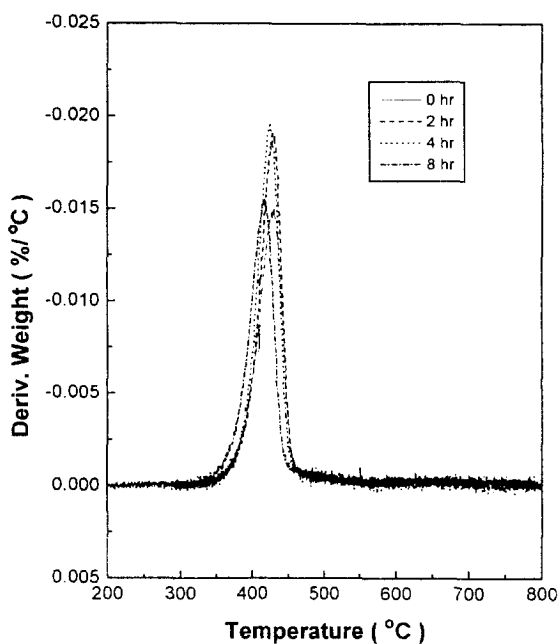


Figure 7. Effect of retention time on derivated weight change of 1 wt% BPH system.

경향을 보여도 더욱 넓은 온도의 범위에서 일정하게 유지되는 것으로 보인다. 이는 Fig. 9의 열분해에 필요한 활성화 에너지의 비교에서도 동일한 결과를 보여주고 있다.

Fig. 8에 이러한 결과를 확인하기 위하여 Bio Red Win FTS 165 type 분광기를 사용하여 제조된 시편을 300 °C 산화 분위기에서 후경화시켰을 때의 FT-IR spectrum을 살펴보았다. 에폭시/아민계의 여러 FT-IR 실험 결과들로부터 방향족 수소의 피이크는 1510 cm^{-1} 에서 나타남을 알 수 있고, 이 피이크는 경화반응에 참여하지 않기 때문에 에폭사이드의 전환을 계산시 기준 피이크로 주로 이용된다. 수산화기의 피이크는 3500 cm^{-1} 에서 나타나고, 에폭사이드의 피이크는 913 cm^{-1} 에서 나타난다. Fig. 7에 제시된 TGA 측정에서 0 hr의 열분해 온도 범위보다 후경화를 시켰을 경우 열분해 온도 범위가 증가하여 일정하게 유지되는 것을 미반응 반응기가 완전히 반응함으로써 일어나는 결과로 해석하였는데 FT-IR의 실험 결과 초기 (0 hr)에 미반응 에폭사이드기가 남아 있다가 2시간 이후에는 사라짐을 볼 수 있었다.

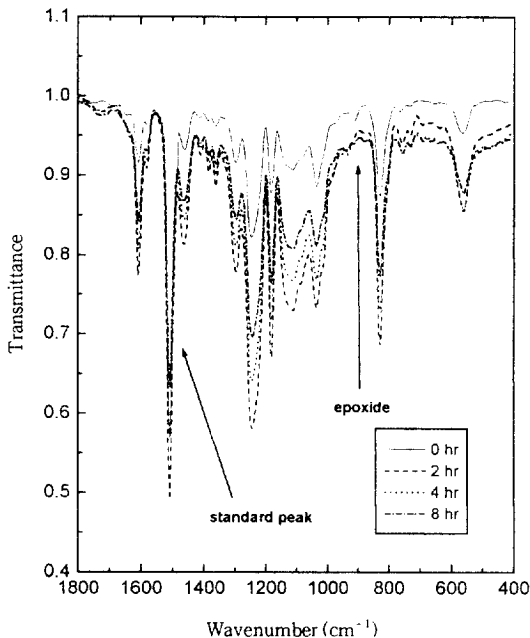


Figure 8. FT-IR spectrum of DGEBA/1 wt% BPH system with time at 300 °C.

TGA에 의한 분해반응에 필요한 활성화 에너지 분석. 열분해 안정성의 척도로서 활성화 에너지를 사용하면 Fig. 6에 나타난 결과들로부터 분해반응에 대한 속도론적 고찰이 가능해진다. 이를 위하여 다음의 Horowitz와 Metzger의 식을¹⁷ 사용하였다.

$$\ln [\ln(1-\alpha)^{-1}] = \frac{E\theta}{RT_s^2} \quad (1)$$

여기서 α 는 분해분율, E 는 분해에 필요한 활성화 에너지, T_s 는 최대 분해속도 시 온도, $\theta = T - T_s$, 그리고 R 은 기체상수이다. (1)식에 의하여 $\ln[\ln(1-\alpha)^{-1}]$ 와 θ 와의 관계를 구하여 얻은 그래프의 기울기를 이용하여 구한 활성화 에너지값을 Fig. 9에 도시하였다. 300 °C에서 가해지는 열에너지가 없는 경우의 활성화 에너지값이 158 kJ·mol⁻¹인 것에 비하여 2시간일 때는 215 kJ·mol⁻¹, 4시간일 때는 186 kJ·mol⁻¹, 그리고 8시간일 때는 170 kJ·mol⁻¹이었다. 이것은 후경화에 의해 활성점에 에너지가 가해지게 되어 미반응 반응기의 반응과 가교 사슬간의 결합력이 커지게 되어 최대한으로 치밀하고 내열 안정성이 높은 망

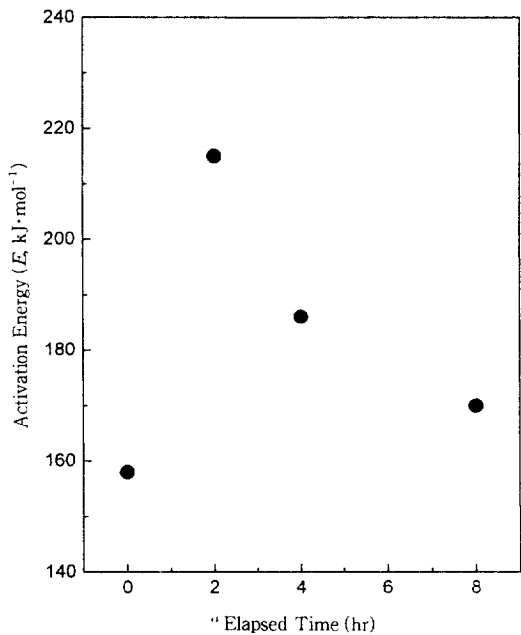


Figure 9. Effect of retention time on activation energy of thermal degradation, measured at 300 °C.

목상 구조를 형성하므로 열안정성이 본 연구결과에서 두 시간을 전후하여 매우 뛰어남을 알 수 있다. 그러나 시간이 좀 더 경과하면 내부 망목상 구조가 고온에서의 산화 안정성이 감소하여 열분해되기 쉬운 상태로 전환될 것으로 생각된다.

삼점 굴곡특성 분석 및 주사전자 현미경 관찰. 경화된 에폭시 시스템의 고온 산화 조건에서의 기계적인 특성 변화를 살펴보기 위하여 만능 시험기(UTM)를 이용하여 삼점 굴곡시험을 시행하였다. Figs. 9, 10은 삼점 굴곡시험의 결과로써 BPH 함량에 따른 굴곡강도(σ_f)와 굴곡탄성율(E_b)을 나타낸 것이다. 각각의 결과는 식 (2)와 (3)을 이용하여 구하였다.

$$\sigma_f = \frac{3}{2} \cdot \frac{PL}{bd^2} \quad (2)$$

$$E_b = \frac{L^3}{4bd^3} \cdot \frac{\Delta p}{\Delta m} \quad (3)$$

여기서, P =applied fracture force (N), L =dis-

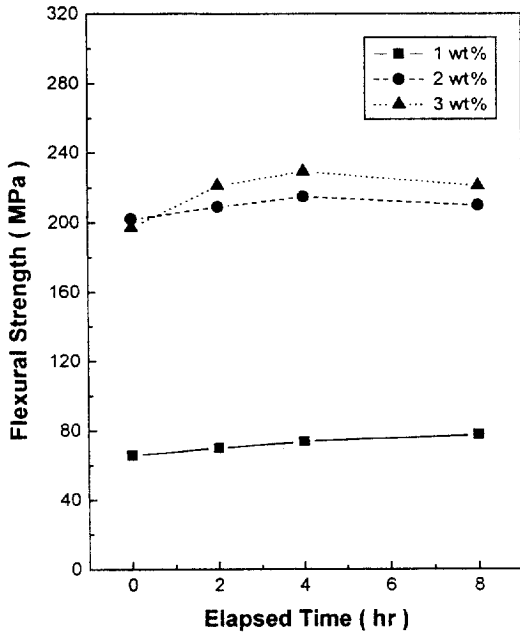


Figure 10. Effect of retention time and BPH concentration on flexural strength, measured at 300 °C.

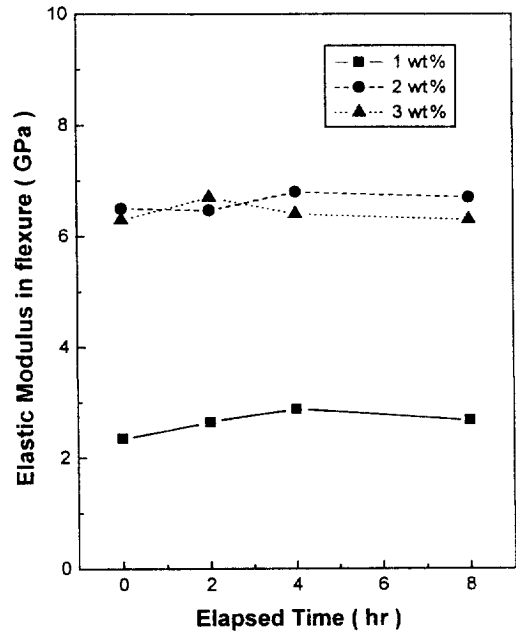


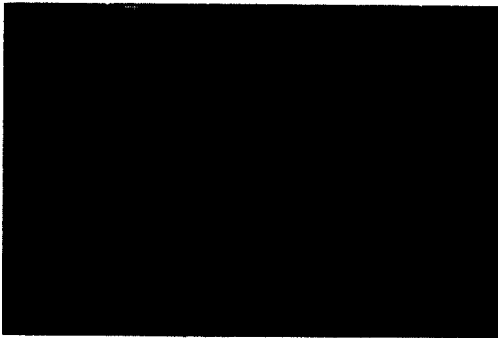
Figure 11. Effect of retention time and BPH concentration on flexural modulus, measured at 300 °C.

tance between the supports (m), b =width of the specimen (m), d =thickness of the specimen (m), Δp =change in fracture force in the linear portion of the load-deflection curve (N), Δm =change in deflection corresponding to Δp (m)

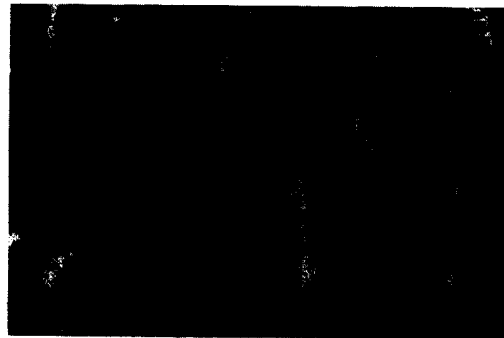
굴곡시험에서는 시편은 인장, 압축 등의 변형을 동시에 일으키므로, 다른 시험법에 비하여 해석하기 어려운 점이 있으나 제품의 기계적 강도를 예측하는데 자주 쓰이는 방법이다.¹⁸ Figs. 10과 11을 살펴보면 BPH의 첨가량이 2 wt% 이상 증가함에 따라서, 굴곡 강도와 굴곡탄성율이 현저히 증가함을 보이고 있다.

DGEBA에 BPH를 1 wt% 첨가하여 경화된 시편들의 300 °C에서 체류시간에 따른 삼점 굴곡파단 실험에 의해 얻어진 파단면을 SEM으로 관찰하여 Fig. 12에 제시하였다. 삼점 굴곡시험에 있어서 시편 위쪽의 하중을 직접 받는 부분에서는 압축 변형을 보이고 시편 밑쪽 부분은 인장 변형을 보이며 중간부분에서는 전단 변형을 보이게 된다. 이러한 각종 하중 조건에 따른 파단이 동시에 일어나는 삼점 굴곡시험 파단면을 SEM으로 관찰하면 그 재료의 취성과 연성 정

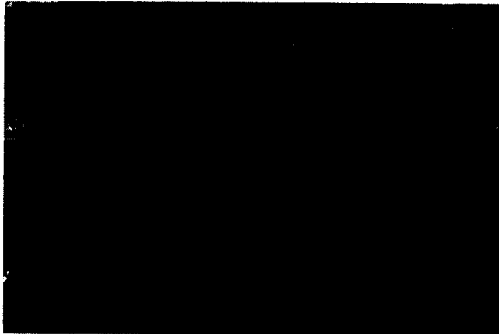
도를 추론해 볼 수 있다고 알려져 있다.^{19,20} 본 시스템 경우에 체류시간에 따른 인장변형 경우 300 °C에서 2시간이 경과했을 경우에 머리카락 모양 (hair-like)을 한 파단면의 형성이 두드러져 가장 연성한 정도를 보이고 있다. 이와 같은 결과는 앞의 활성화 에너지 분석에서 논의한 바와 같이 2시간 정도의 후경화 반응에 의하여 내부 망목상 구조가 더욱 치밀해져 외부에서 가해지는 기계적 에너지에 대하여 안정한 분자간 결합력 상승을 보여준다고 사료된다. 압축 변형의 경우에는 연성정도가 체류시간이 연장됨에 따라 더욱 두드러져서 소성 흐름 (plastic flow)을 증폭시킴으로 인하여 더욱 복잡한 파단면을 형성하고, 이로 인하여 crack의 전파를 억제하여 굴곡강도를 증진시킨다고 사료된다.¹⁹ 전단변형에서의 경우에도 압축변형의 경우와 유사한 경향을 보여주고 있다. 이러한 체류시간에 따른 압축변형 형태와 뒤틀림 변형 형태에 있어서 연성 정도를 추론할 수 있는 복잡한 파단면 형성의 증가는 DGEBA/BPH계의 기계적 특성이 300 °C의 고온 산화 분위기에서 후경화에 의해 안정한 내부구조를 형성함을 보여준다고 사료된다.



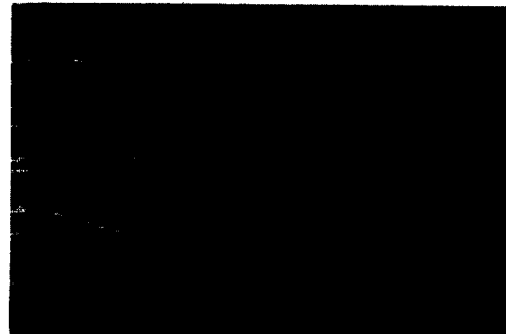
(a-1) Tensile failure (0 hr)



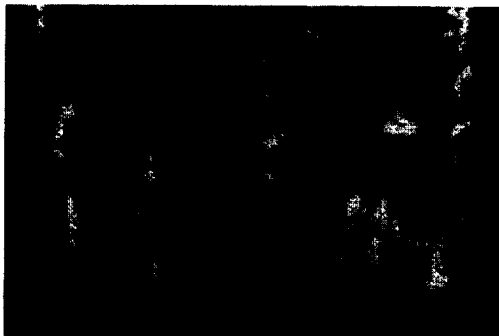
(a-2) Compressive failure (0 hr)



(a-3) Shear failure at center (0 hr)



(b-1) Tensile failure (2 hr)



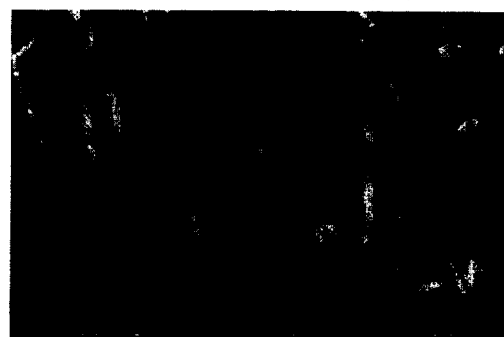
(b-2) Compressive failure (2 hr)



(b-3) Shear failure at center (2 hr)



(c-1) Tensile failure (0 hr)



(c-2) Compressive failure (4 hr)

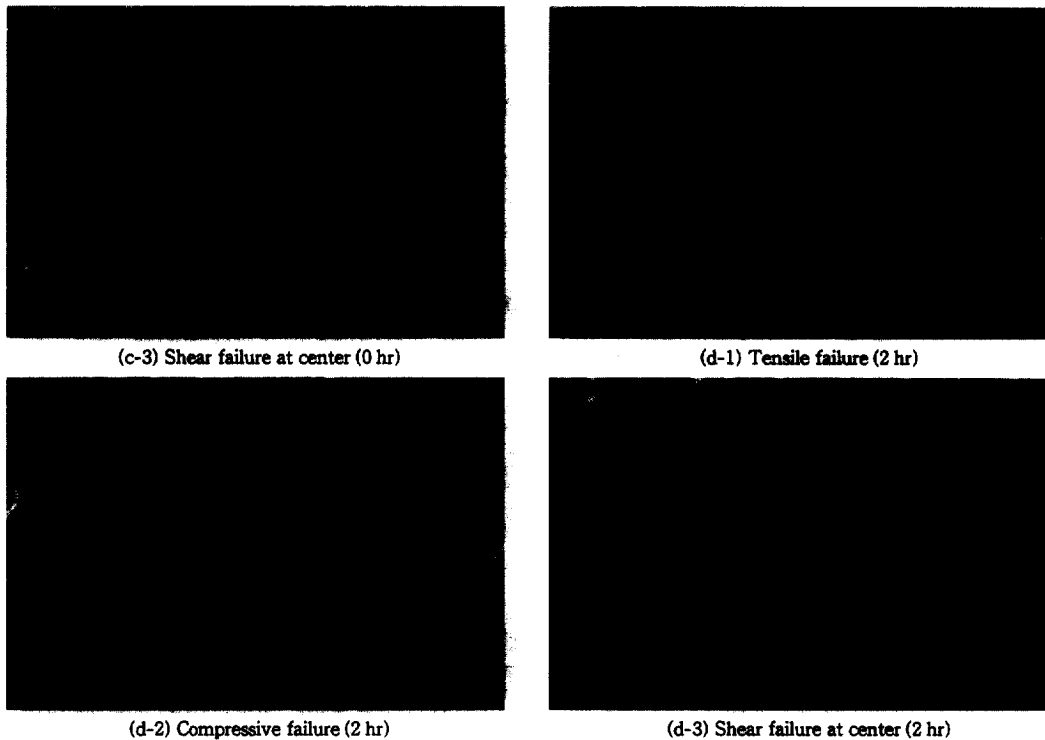


Figure 12. Effect of retention time at 300 °C on fracture surface of epoxy resin castings obtained by 3 point flexural test (1 wt% of BPH).

결 론

DGEBA에 열잠재성 촉매형 경화제인 BPH를 2~3 wt% 첨가하여 경화시킨 에폭시 경화계의 경우 물성은 다른 에폭시/아민 경화계에 비교하여 우수한 수치 안정성을 보였다. 이는 경화중 일어나는 삼차원 망목상 구조의 형성시 기존의 에폭시/아민계 경화계 보다 더 치밀하고 규칙적인 망목상 구조를 형성하는 것과 밀접한 관계가 있는 것으로 사료된다. DGEBA에 BPH를 첨가하여 경화시킨 에폭시 시스템의 T_g 는 115~135 °C의 범위를 보였으며, 고온 산화 분위기 하에서 비교적 안정된 기계적 물성유지의 특성을 보여주었다. 이는 경화가 끝난 후 남아있는 미반응기가 본 제제와 같이 8시간까지 고온 산화 분위기에 서 가해지는 에너지로 인하여 내부구조 또는 가교결합의 붕괴보다는 오히려 후경화 현상으로 나타남을 볼 수 있다. 이는 Horowitz와 Metzger의 식으로 구

한 분해시 필요한 활성화 에너지의 값과도 유사함을 보여주고 있다. 따라서 고온 산화 분위기 조건하에서 8시간까지의 체류시간에 따른 열적, 기계적 특성은 결론적으로 DGEBA에 BPH를 2~3 wt% 첨가한 경우에 열분해를 동반하지 않는 매우 우수한 물성을 보임을 본 연구를 통하여 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. C. A. May, "Epoxy Resins", Marcel Dekker Inc., New York, 1988.
2. L. S. Penn and T. T. Chiao, "Handbook of Composites", ed. by G. Lubin, p. 57, Van Nostrand Reinhold Co. Inc., New York, 1982.
3. G. Odian, "Principles of Polymerization", 3rd, Chap. 7, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1991.
4. H. Ishida and H. Y. Low, *Macromolecules*, **30**, 1099 (1997).

5. S. Inoue and T. Aida, "Ring-Opening Polymerization", eds. by K. J. Ivin and T. Saegusa, vol. 1, p. 185, Elsevier Sci., New York, 1984.
6. M. G. Wyzgoski, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1689 (1981).
7. S. P. Pappas and L. W. Hill, *J. Coat. Tech.*, **53**, 43, (1981).
8. J. Gu, S. C. Narang, and E. M. Pearce, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2997 (1985).
9. Y. C. Kim, S. J. Park, and J. R. Lee, *Polym. J.*, **29**, 759 (1997).
10. R. E. Zacharia and S. L. Simon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 127 (1997).
11. S. B. Lee, Y. S. Park, K. W. Lee, and T. Endo, *Chem. Lett.*, **16**, 287 (1995).
12. L. Matejka, P. Chabanne, L. Tighzert, and J. P. Pascault, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **32**, 1447 (1994).
13. M. E. Ryan, M. S. thesis, McGill Univ., Montreal, Canada, 1973.
14. W. J. Schulltz, "International Encyclopedia of Composites", ed. by S. M. Lee. vol. 2, p. 77, VCH Pub. Inc., New York, 1990.
15. D. S. Kim and J. R. Lee, *Polymer(Korea)*, **18**, 199 (1994).
16. H. Ishida and D. J. Allen, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **34**, 1019 (1996).
17. H. H. Horowitz and G. Metzger, *Anal. Chem.*, **35**, 1464 (1963).
18. S. T. Wellinghoff and E. Baer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 2025 (1987).
19. R. E. Peterson, "Stress Concentration Factors", Wiley Interscience, New York, 1974.
20. I. M. Ward, "Mechanical Property of Solid Polymers", John Wiley & Sons, New York, 1982.