

형광분석기를 이용한 에폭시-산무수물계의 경화 모니터링

조동환[†] · 김득수 · 이종근

금오공과대학교 고분자공학과

(2000년 11월 24일 접수)

Cure Monitoring of An Epoxy-Anhydride System by Means of Fluorescence Spectroscopy

Donghwan Cho[†], Deuk Soo Kim, and Jong Keun Lee

Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National University of Technology,

Kumi, Kyungbuk 730-701, Korea

[†]e-mail: dcho@knut.kumoh.ac.kr

(Received November 24, 2000)

요약: 본 연구에서는 경화촉진제로서 *N,N*-dimethyl benzyl amine (BDMA) 또는 1-cyanoethyl-2-ethyl-4-methyl imidazole (2E4MZ-CN)을 포함하고 있는 산무수물계 경화제에 의한 diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA)의 경화거동을 형광분석기를 사용하여 광물리적 특성 변화의 관점에서 해석하였다. 이를 위해 1,3-bis-(1-pyrene)propane (BPP) probe를 에폭시수지 내에 균일하게 도입시켰다. 주위 환경 변화에 의한 분자의 공간구조 변화에 민감한 BPP probe는 분자내 여기체 형광을 잘 형성하였으며 에폭시수지의 경화반응에 따른 미세점도 변화 또는 분자의 움직임에 민감하였다. 에폭시수지의 경화거동은 경화시간, 경화온도 및 경화촉진제의 종류에 따른 단량체 형광세기 (I_M), 여기체 형광세기 (I_E) 그리고 I_M/I_E 값의 변화로부터 설명되었다. 그 결과는 이전의 DSC 또는 torsion pendulum을 이용하여 에폭시-산무수물계에 대하여 얻어진 경화거동 결과와 일치하였다. 또한, 형광분석 방법은 다른 분석 방법에서 해석이 어려운 저온영역에서의 열경화성 수지의 경화거동에 대한 정보를 제시하였다.

ABSTRACT: In the present study the cure behavior of diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA) using an anhydride-based hardener in the presence of *N,N*-dimethyl benzyl amine (BDMA) or 1-cyanoethyl-2-ethyl-4-methyl imidazole (2E4MZ-CN) as an accelerator has been monitored and interpreted from the viewpoint of photophysical properties by means of fluorescence spectroscopy. To do this, 1,3-bis-(1-pyrene)propane (BPP) was well incorporated in the epoxy resin system by mechanical blending. The BPP probe, which is very sensitive to conformational change of the molecule influenced by the surrounding medium, successfully formed intramolecular excimer fluorescence. It is susceptible to the micro-viscosity or local viscosity and molecular mobility according to the epoxy cure. The cure behavior was explained with monomer fluorescence intensity (I_M), excimer fluorescence intensity (I_E) and I_M/I_E ratio as a function of cure time, cure temperature and accelerator. The present work agreed with the previous report on the cure behavior of an epoxy-anhydride system studied using DSC or torsion pendulum method. This study also suggests that the use of fluorescence technique may provide information on cure behavior of a thermosetting resin in a low temperature region, which has not been well interpreted by other analytical methods.

Keywords: epoxy-anhydride system, cure behavior, fluorescence intensity, excimer formation, monomer/excimer fluorescence ratio, micro-viscosity, molecular mobility.

서 론

에폭시수지는 고온특성, 내화학성, 접착력, 전기적, 기계적 특성 등 여러 장점 때문에 학문적으로나 산업적으로 매우 큰 관심을 받아 왔다. 오늘날 에폭시수지는 고성능 탄소섬유 또는 유리섬유 복합재료, 접착제, 전자부품 및 인쇄회로기판 등 다양한 산업용 소재로 쓰이고 있다.¹ 복합재료 및 기타분야에서 열경화성 수지의 사용은 빠른 속도로 증가하고 있는 추세이며, 재료분석 및 공정 개발을 위한 신속하고 신뢰성 있는 분석장비가 요구되기도 한다. 에폭시수지가 경화되는 과정 동안에 발생하는 화학적, 물리적 현상은 매우 복잡하며, 단지 한 가지 분석기법으로는 이러한 현상들을 이해하는데 필요한 모든 정보를 제공받을 수 없다.

지금까지 에폭시와 같은 열경화성 수지의 경화거동을 조사하기 위하여 시차주사열량계 (DSC),² 적외선 분광법 (IR),³ 동역학분석기 (DMA),⁴ torsional braid analysis (TBA)⁵ 등 여러 방법이 이용되어 왔다. 이들 각각의 방법은 열경화성 수지의 경화거동시 야기되는 화학적, 물리적 현상에 대한 유용한 정보를 제공하는데 있어서 나름대로의 장점을 갖고 있는 반면에 몇몇 분석상의 제한이나 단점 또한 지니고 있다. 예를 들면, FT-IR에서는 에폭시 피크가 사라지는 경화의 후반 영역은 관찰하기 어렵다. DSC 방법에서는 재료의 열량변화에만 의존하여 실제공정 중 야기되는 물리적 변화에 알맞는 정보는 제공하지 못한다. Torsion pendulum의 원리를 이용한 TBA 장치는 열경화 수지의 경화거동을 이해하는데 상당한 기여를 하여 왔다.⁶ 그러나, 이 장치는 열경화성 수지의 경화거동에 중요한 파라미터인 겔화와 유리화까지 낮은 영역에서 발생될 경우 명확한 정보를 제공하는데 제한이 있다. 또한, 이 방법은 액체 상태인 수지를 유리섬유 기판 (substrate)에 합침시켜 열경화시키면서 경화거동을 측정하므로 순수 수치만에 대한 정확한 정보를 얻을 수 없다.

형광 분석 방법은 광물리적 특성에 대한 정보를 바탕으로 고분자물질의 공간구조, 분자유동성, 분자간 상호작용, 에너지 전이 또는 이동, 상분리, 착물형성 또는 계면특성에 대한 유용한 정보를 제공해 준다.⁷⁻¹⁰ 특히, 형광 probe 또는 label은 열경화성 수지의 경

화거동을 모니터링하는데 매우 효과적으로 이용될 수 있는 것으로 보고되었다.¹¹⁻¹³ 형광방법은 형광물질이 자외선 스펙트럼 영역에서 강한 에너지 흡수와 발광 현상을 보이기 때문에 수지의 경화도와 점도가 증가함에 따라 수치 내에 probe 또는 label의 국부적 운동이 감소하는 현상에 민감하며, 경화과정을 거치는 동안 수반되는 형광물질 주위의 열적, 물리적, 화학적 환경의 영향을 받을 수 있다. 그리고 열경화성 수지의 가공 시 중요한 변수인 겔화와 유리화에 대한 정보도 제공해 줄 수 있다.¹³ 또한, 온도, 시간 및 주파수에 영향을 받는 경화거동에 대한 온라인 모니터링이 가능하기 때문에 산업현장에서 'smart' 경화 싸이클에 대한 정보를 제공해 줄 수 있는 장점을 지니고 있다.

형광이란 원자 또는 분자가 에너지를 흡수하여 전자적으로 보다 높은 에너지 준위의 정상상태인 들뜬 상태에서부터 최저에너지의 정상상태인 바닥상태로 스핀다중도 (spin multiplicity)의 변화 없이 광자를 발광하는 현상을 말한다.¹⁴ 광물리적 특성의 분석에 요구되는 고분자물질의 구조적 조건은 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 첫째, 고분자사슬에 공유결합되어 있지 않은 저분자량의 probe를 첨가하여 probe 주위의 화학적, 물리적 변화에 따른 광물리적 거동을 조사하는 것이다. 이때 probe는 주위의 분자운동과 국부점도 (local viscosity)에 매우 민감하게 된다. 또한, 여기된 단량체와/또는 여기체를 형성할 수 있는 형광기 (fluorophore)를 지니고 있는 probe를 이용하여 고분자의 광물리적 거동을 관찰할 수 있다. 일반적으로, 수 Å 내의 동일 평면상에서 같은 화학구조를 갖는 형광기들이 서로 마주보고 위치하는 샌드위치형 구조로부터 가능한 여기체 형성은 분자 외부에서 결속된 probe나 label에 의해서 가능하다.¹⁵ 단량체 형광과 여기체 형광 사이의 비 (I_M/I_E)에 대한 모니터링은 분자구조, 분자운동, 점도변화 및 경화거동에 관한 여러 가지 유용한 정보를 제공해 줄 수 있다.¹⁶ 둘째, 형광기가 분자 내 화학결합에 의해 사슬의 일부에 labelling된 고분자에 대하여 가능하다. 이 label은 분자사슬 내에 또는 사슬 끝 부분 같은 특정 위치에 적절한 합성 방법에 의해 붙여질 수 있다.

산업적으로 에폭시수지를 경화시키기 위하여 여러 종류의 경화제가 선택적으로 사용되며 적절한 온도와

시간 싸이클을 거쳐 최적의 물성을 얻는다. 에폭시-산무수물계는 에폭시-아민계, 에폭시-폴리아미드계 다음으로 상업적으로 큰 비중을 차지하며, 특히 가사 시간 (pot life)이 길고 점도가 낮으며 경화반응 시 발열량이 적으므로 작업성이 우수한 장점이 있다. 또한, 전기절연 특성도 다른 계에 비하여 우수하여 전자 및 전기 부품의 성형용으로 많이 사용되고 있다. 일반적으로 산무수물계 경화제는 에폭시와의 반응이 느리기 때문에 3차 아민류나 이미다졸 등과 같은 경화촉진제를 사용하여 경화시간을 단축시킨다.^{17,18} 에폭시-산무수물계 경화거동을 조사하기 위하여 DSC,^{2,19} DMA,^{4,20} torsion pendulum을^{6,21} 이용한 연구는 보고되어 있다. 형광분석 방법을 이용한 에폭시수지 경화거동에 대한 몇몇 연구 경과가 소개되었으나 아민류의 경화제를 사용한 것이 대부분을 차지하고 있다.²²⁻²⁴ 따라서, 에폭시-산무수물계의 경화거동에 대한 형광 분석 방법을 이용한 연구는 중요한 의미가 있다. 본 연구에서는 여기체 형광을 형성할 수 있는 probe를 고분자수지 내에 도입시켜 에폭시-산무수물계 수지의 경화거동을 형광분석기 (fluorescence spectroscopy)를 이용하여 광물리적 특성 변화의 관점에서 해석하였다.

실험

재 료. 본 연구에서는 diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA) (금호 Shell, Epikote 828, 당량 183 g/mol) 에폭시수지가 사용되었다. Methyltetrahydrophthalic anhydride (MTHPA)와 hexahydrophthalic anhydride (HHPA)가 6 : 4의 무게 비로 혼합된 산무수물계 경화제 (MTHPA-600, Lonza Italia, 당량 164 g/mol)를 사용하였다. 경화촉진제는 경화거동이 서로 다르다고 예상되는 *N,N*-dimethyl benzyl amine (BDMA : Aldrich 사)과 1-cyanoethyl-2-ethyl-4-methyl imidazole (2E4MZ-CN : Shikoku사) 두 종류를 사용하였다. 에폭시수지와 산무수물 경화제는 화학양론 비에 따라 100 : 90으로 혼합하여 사용하였다. 각각의 경화촉진제는 에폭시수지에 대하여 3 phr을 첨가하였다. 형광 probe로는 여기체 형성이 가능한 것으로 잘 알려져 있는 1,3-bis-(1-pyrene)propane (BPP)를 Molecular

Probes, Inc.로부터 구입한 상태 그대로 사용하였다. BPP probe는 점도가 높은 에폭시수지에 직접 균일하게 혼합하기가 어려우므로 점도가 낮은 경화제에 먼저 녹여서 에폭시수지에 혼합하였다. 이때 probe의 농도는 1×10^{-4} M이었다. Probe를 포함하고 있는 에폭시수지를 진공오븐을 이용하여 상온에서 기포를 완전히 제거한 후, 직사각형의 폴리스티렌 큐벳 (cuvette) ($10 \times 10 \times 50$ mm)에 약 3/4 가량 부어 형광 특성을 측정하였다. Figure 1은 본 연구에 사용된 에폭시수지, 경화제, 경화촉진제 그리고 probe에 대한 화학구조를 나타내었다.

형광 특성 분석. 광물리적 특성 변화의 관점에서 에폭시수지의 경화거동을 관찰하기 위하여 steady-state 형광분석기 (Aminco-Bowman Luminescence Spectrometer Series 2 : SLM-AMINCO Spectronic Instruments, Inc.)를 사용하였다. Path length가 10 mm인 폴리스티렌 큐벳 내에서 액체상태의 경화되지 않은 에폭시수지가 벌키한 고체상태의 경화된 수지로 변해가는 과정을 형광 스펙트럼의 변화를 통하여 모니터링하였다. 시료를 통과하는 조사 (illumination) 각도는 90° 이었다. 광원은 CW 150W ozone-free xenon 램프이다. 들뜨기 파장은

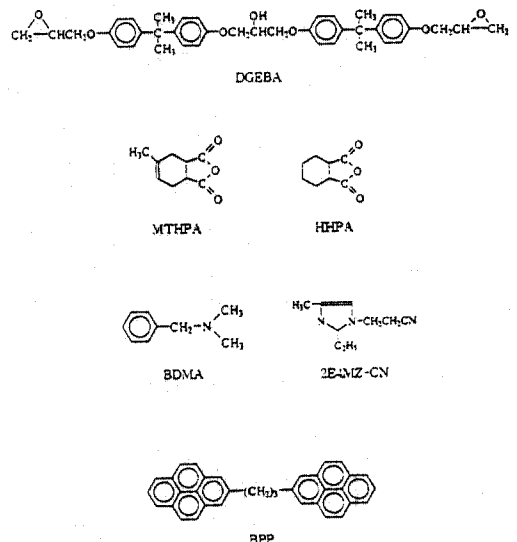


Figure 1. Chemical structures of epoxy resin, curing agent, accelerator and fluorescence probe used in this study.

379 nm이었으며, 발광 파장은 400 nm이었다. Slit width는 들뜨기에 대하여 2 nm 그리고 발광에 대하여 4 nm이었다. 파장 정밀도는 ± 0.5 nm이다. 형광 스펙트럼이 얻어진 파장 영역은 350~600 nm이었다. 시간에 따른 형광 특성의 변화를 자세하게 관찰하기 위하여 200분 동안 일정한 시간 간격에서 연속적으로 입사광을 조사하여 3 차원 형광 스펙트럼을 얻었다. 물순환장치 (SLM-AMINCO Instruments, Inc.)에 의해 시료 장착 부위의 온도를 미리 설정한 후, 측정 시료를 65 °C와 75 °C에서 약 10시간 동안 등은 경화시키면서 형광 스펙트럼을 조사하였다. 측정된 모든 형광 스펙트럼은 폴리스티렌 큐벳으로부터 발생되는 배경 스펙트럼 영향을 배제한 것이다.

점도 변화 측정. 형광분석기를 이용하여 조사된 경화과정과 비교하기 위하여 Brookfield 점도계 (Brookfield DV-II)를 이용하여 경화 시간에 따른 벌크점도 변화를 관찰하였다. 에폭시수지는 형광 실험에 사용한 것과 동일하게 준비하였으며 폴리스티렌 큐벳에 수지 시료를 부은 후 65 °C에서 시간 변화에 따른 점도 변화를 측정하였다.

결과 및 고찰

저분자량의 probe 분자의 형광세기는 미세점도라고도 불리우는 국부점도 또는 분자운동의 변화에 매우 민감하다. 그러므로, 에폭시수지에 낮은 농도로 첨가된 probe 분자의 국부적 분자운동을 모니터링하는데 있어 형광 특성의 분석은 매우 효과적이다. 여기체 (excited dimer)는 들뜬상태에 있는 한 분자가 바닥상태에 있는 동일 화학구조를 갖는 다른 한 분자와 공간상 아주 근접한 위치에서 상호 작용하면서 들뜬상태의 dimer로 존재할 때 형성될 수 있다. 일반적으로 여기체는 고립된 들뜬상태의 분자의 형광보다 더 긴 파장에서 나타나며 복잡한 밴드 구조가 없는 폭 넓은 형광 스펙트럼을 보여 준다.¹⁵ 여기체 형광은 분자 사이에 형성될 수 있을 뿐만 아니라 분자내에서도 형성이 가능하다. Figure 2는 본 연구에 사용된 1,3-bis-(1-pyrene)propane(BPP)에 대한 전형적인 들뜨기와 발광 스펙트럼을 보여주고 있다. 약 375~420 nm 사이에 위치하는 뾰족한 피크는 형광분석에서 단량체 형광이라고 불리우는 고립된 들뜬상태의

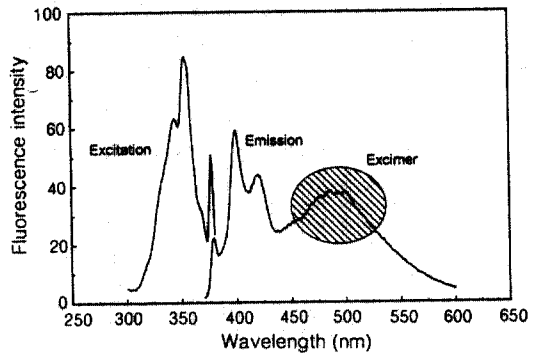


Figure 2. Typical excitation and emission spectra of 1,3-bis(1-pyrene)propane monomer and its excimer.

pyrenyl 그룹으로부터 발생된 emission 때문이다. 그리고, 약 430~530 nm 사이의 넓은 피크는 BPP 분자 내에서 비교적 flexible한 3개의 메틸렌 결합 양 끝에 있는 두 pyrenyl 그룹이 공간상에서 동일한 평면으로 마주보고 위치하는 샌드위치 구조를 이루면서 형성된 여기체로부터 발생된 형광 발광에 의한 것이다. 여기체 형광 피크의 최고점은 약 490 nm에서 관찰되었다. 이러한 여기체 형광 밴드는 공간상의 두 pyrenyl 그룹의 구조 (conformation)를 바꿀 수 있는 주위 매체의 미세점도 변화에 매우 민감하다. 주위 물질의 점도가 증가함에 따라 여기체 형광 밴드의 세기는 동일한 피크점을 보이면서 증가한다. 그러나, 단량체 형광세기의 증가를 기준으로 normalize 하면 점도 증가에 따라 여기체 형광세기는 오히려 감소하는 경향을 보인다.²³

Figure 3은 경화촉진제로 BDMA가 사용된 BPP probe를 포함하는 에폭시-산무수물계 수지에 대하여 75 °C에서 등은 경화시켰을 때, 5분 간격으로 시간이 증가함에 따라 변화되는 단량체와 여기체 형광 스펙트럼을 삼차원 모양으로 보여주는 그림이다. 형광세기는 probe 주위의 미세점도가 증가함에 따라 증가하였다. 이는 점도 증가가 에너지 손실 기구로 작용하는 분자사슬의 국부적 회전운동을 방해하기 때문이다. 이때 억제된 회전운동을 통해서 방출되지 못한 에너지는 형광으로 나타나게 된다. 에폭시수지가 겔화 과정을 거쳐 경화될 때 probe 주위의 점도는 크게 증가한다. 그리고, 경화가 진행됨에 따라 분자구조는 점점 가교화되고 사슬의 움직임은 크게 둔화된

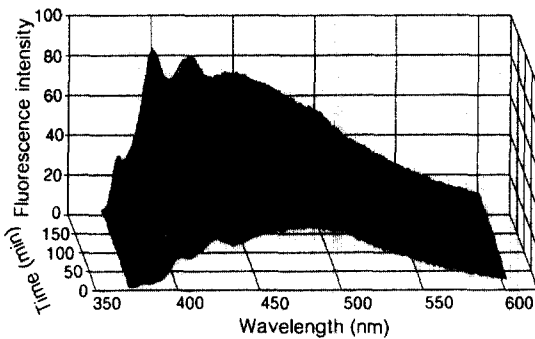


Figure 3. 3-D fluorescence emission spectra as a function of time during epoxy resin cure at 75 °C.

다. 따라서, 75 °C 등은 조건하에서 시간의 증가와 함께 발생하는 단량체와 여기체 형광세기의 증가는 probe 주위의 에폭시수지 경화거동의 변화를 직접적으로 반영하는 결과이다.

Figure 4는 65 °C에서 등온경화 시 에폭시수지에 존재하는 BPP probe에 의해 감지되는 400 nm에서 단량체 형광세기 (I_M)와 488 nm에서 여기체 형광세기 (I_E)의 변화를 조사한 결과이다. 사용된 경화촉진제는 BDMA이었다. I_M 에 비하여 I_E 가 거의 전체 파장 영역에서 낮음을 알 수 있다. BPP 분자 내에서 여기체 형성은 일반적으로 들뜬상태에 있는 동일 구조를 갖는 두 개의 pyrenyl 그룹이 구조적으로 dimer를 이룸으로써 가능하다. 이러한 dimer의 형성 가능성은 probe 주변의 점도가 낮아 probe 분자들이 서로 잘 접근할 수 있는 확률이 클수록 더욱 크다. 즉, 여기체 형성은 분자의 공간구조 (conformation)에 의존한다. 에폭시수지는 프리젤 (pre-gel) 상태를 거쳐 겔화와 유리화가 되면서 분자 사이의 자유부피가 크게 감소되므로 여기체 형광 형성에 요구되는 probe의 공간구조 변화는 크게 제한을 받게 된다. 결과적으로 에폭시수지의 경화가 진행되면서 probe 주위에서 발생하는 분자적 환경 변화의 영향으로 여기체 형성 가능성은 감소하므로 I_M 이 I_E 보다 상대적으로 더 큰 값을 보인다. 형광세기의 변화 경향으로부터 단량체 형광이 DGEBA 에폭시수지의 점도 및 흐름도에 더 민감함을 알 수 있다.

경화시간이 증가됨에 따라 약 200분까지 I_M 은 급격하게 상승하였으며, 60분과 180분 사이에 가장 두드러진 변화를 보여주었다. 200분 이후 I_M 값의 상

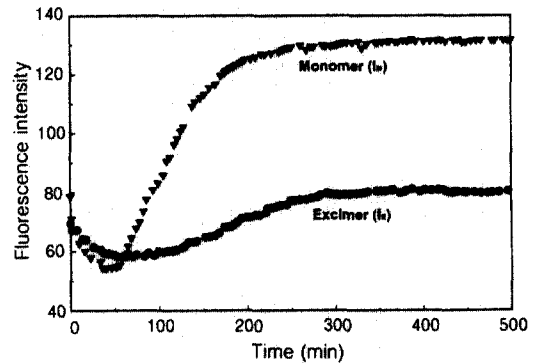


Figure 4. Variation of monomer fluorescence intensity (I_M) at 400 nm and excimer fluorescence intensity (I_E) at 488 nm as a function of time during isothermal cure of DGEBA at 65 °C.

승은 비교적 둔화되었다. I_E 도 유사한 상승 경향을 보여주나 비교적 완만한 속도로 증가하다가 약 300분 정도에서 일정한 값을 유지하였다. 광물리적 특성 관점에서 설명하면, 단일 들뜬상태에 있는 분자들의 에너지의 활성감소 현상은 복사성 (radiative) 전이와 비복사성 (non-radiative) 전이 사이에 경쟁적으로 일어나며 수지의 국부점도가 이 경쟁 과정에 중요한 영향을 미친다. 에폭시수지 내에 분산되어 있는 probe의 움직임이 둔화되거나 금지되면 비복사성 전이의 경쟁력이 약화되어 형광의 양자수득률 (quantum yield)이 증가하고 결과적으로 형광세기의 상승이 초래된다. 경화가 완전히 완료된 시점에서 형광세기의 변화는 거의 발생하지 않고 일정한 값을 유지한다. 그 이유는 완전 경화된 에폭시수지에서는 분자량이 무한대로 커지고 3차원적 망상구조를 형성하여 분자 움직임을 거의 기대할 수 없으므로 BPP probe 분자의 병진확산 (translational diffusion) 운동 가능성이 희박하기 때문이다. 그리고 본 에폭시수지 시스템에서는 BPP probe의 광분해 현상은 일어나지 않는 것으로 판단되었다. 저분자량체의 광분해 현상은 높은 온도영역에서 I_M 이나 I_E 의 감소를 초래할 수 있다.²³

Figure 5는 Figure 4에서 얻은 I_M 과 I_E 의 형광세기 비 (I_M/I_E)의 변화를 경화시간이 증가함에 따라 보여주는 결과이다. I_M/I_E 비는 I_M 과 I_E 각각의 변화보다 더 뚜렷한 S 형태의 곡선을 보여준다. 그리고

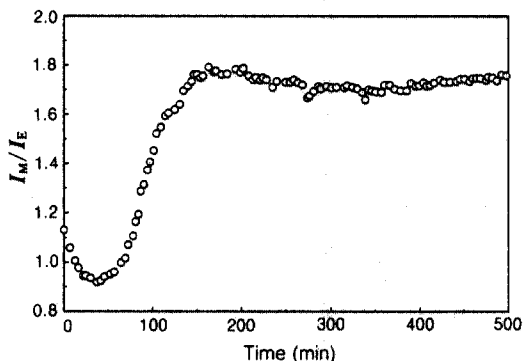


Figure 5. Variation of fluorescence intensity ratio (I_M/I_E) as a function of time, as resulted from Figure 4.

I_M 과 I_E 값의 변화가 동시에 반영되었기 때문에 더 빠른 시간에 경화의 종반부를 의미하는 점근값에 접근하였다. Wang 등은²⁵ 아민계 경화제에 의한 에폭시수지의 경화반응 시 형광세기는 크게 증가하며, 겔화 그리고/또는 유리화가 일어날 때 점근값에 접근한다고 보고하였다. 그리고 경화반응이 진행되면서 구조적으로 가교화가 시작되고 점도는 크게 향상되며 I_M/I_E 값도 빠르게 증가된다. 그러나, 겔화 그리고/또는 유리화가 일어나는 시점에서 I_M/I_E 값의 증가 속도는 둔화된다고 설명하였다.²⁶ 그러므로, I_M/I_E 비는 단순히 점도 변화의 척도라기 보다는 주위의 BPP에 의해서 탐지되는 에폭시수지 내에서 발생하는 겔화 및 유리화같은 물리적 변화를 예측하는데 더욱 유용한 정보를 제공할 수 있다. 경화시간이 약 200분 이상일 때 I_M/I_E 비가 다소 감소하는 이유는 probe의 광분해²³ 또는 광표백에²⁶ 의한 것이라는 보고도 있으나, 본 연구에서는 Figure 4에서 I_M 과 I_E 값이 약 200분 이후에 감소하지 않은 점으로 볼 때 광분해 또는 광표백 현상에 의한 것보다는 에폭시수지가 유리화 지점을 지나 완전히 경화됨에 따라 주위 국부적 움직임에 대한 probe의 민감도가 경화 전반부보다 상대적으로 떨어져 발생하는 감소라고 여겨진다. 200분 이후에서 감소된 민감도 때문에 데이터도 다소의 분산을 보여주고 있다. 65 °C에서 열처리가 시작된 후 약 50분까지 I_M/I_E 값이 감소하는 이유는 상온에서 비교적 높은 점도를 나타내던 에폭시수지의 흐름이 시료에 열이 가해지면서 향상되었기 때문이다. 약 50분 이후부터 I_M/I_E 값이 크게 증가하였다.

이는 단량체 형광세기의 변화가 여기체 형광세기의 변화보다 두드러지게 발생하였음을 의미한다.

겔화란 분자적 관점에서 용해가 가능한 액체상태의 겔로부터 팽윤되거나 용해가 불가능한 가교 물질인 겔로 변화되기 시작하는 현상이다.²⁷ 이러한 졸이 겔로 변화는 과정의 초기 상태를 프리젤 상태라고도 한다.²⁸ 이 때 수지는 겔보다는 졸 상태에 가까우며 후에 3차원적 망상구조를 위한 분자가지화가 시작하는 상태이기도 하다. 일반적으로 겔화 현상이란 분자 수준에서 정의되지만 실제로는 주로 유변특성 또는 동력학적 특성과 같은 거시적 현상으로부터 측정된다.²⁷ 그러나, 본 연구에서 사용된 형광분석 방법은 probe 분자의 움직임 및 probe 주위에서 일어나는 수지의 미세점도, 분자구조 또는 자유부피 등 미세적 변화에 민감하기 때문에 분자 운동 관점에서 프리젤 상태에서부터 겔화를 거쳐 유리화가 되는 일련의 과정을 모니터링하기에 유용하다.

Figure 5에서 I_M/I_E 값의 증가 경향으로 보아 에폭시-산무수물-BDMA계 수지는 65 °C에서 등온경화 시 약 50분 근처에서 프리젤 상태가 시작되고 겔화는 150분 이전에 완료되는 것으로 판단된다. 프리젤 상태 이후에 분자가지화가 활발히 진행되면서 수지의 점도가 크게 상승하고 BPP probe 분자의 움직임도 둔화되는 것으로 미루어 볼 때 65 °C에서 약 110분이 경과하고 3차원 가교구조가 본격적으로 발달된 것으로 예상된다. 그리고 I_M/I_E 값의 변화가 급격하게 둔화되면서 이후 거의 변화가 없는 것으로 보아 유리화 거동은 약 160분이 경화된 후에 진행된다고 판단된다. Lee와 Park은²¹ torsion pendulum을 이용한 에폭시-산무수물-BDMA계의 경화거동 연구를 통해 95~115 °C에서 등온 경화 시 발생하는 겔화와 유리화 거동을 상대전단강성률(relative shear rigidity)과 logarithmic decrement의 변화로부터 조사하였다. 그 결과 경화온도가 95~115 °C 사이일 때 겔화는 50~100분 사이에서 발생하였음을 확인하였다. 또한, 경화온도가 95 °C일 때 유리화가 약 200분 부근에서 나타났고, 경화온도가 높을수록 유리화 시간은 점차 단축되었다. 이 결과는 본 실험에서 사용된 것보다 높은 경화온도에서 조사된 것이기 때문에 직접적인 비교는 어려웠으나 상대 비교는 가능하였다. 본 연구 결과에서 유리화되는 시점이 더 빠르

게 조사된 이유는 경화반응이 종결되는 단계에서 에폭시수지가 고체화되면서 주위의 BPP probe 분자의 움직임이 급격히 둔화되어 단량체와 여기체 형광 특성의 변화에 대한 감지도 (sensitivity)가 저하되었기 때문이다.

시차주사열량분석 (DSC) 방법을 이용한 에폭시-산무수물-이미다졸계 수지에 대한 경화거동을 조사한 연구 결과에서는² 유사한 경화 온도인 60 °C에서 약 150분 경과 후에 그리고 75 °C에서는 약 60~70분 동안 경과 후에 유리전이온도 (T_g)가 본격적으로 상승하기 시작한 것으로 보아 겔화가 진행되었음을 보여 주었다. Stroeks 등은²⁶ 단량체 형광의 변화가 여기체 형광의 변화보다 클 경우 에폭시-아민계 수지에서 유리화의 시점은 단량체 형광/여기체 형광 비의 최고점을 지나서 발생한다고 보고하였다. 즉, 그 비는 경화반응이 끝나는 유리화 시점보다 더 일찍 접근값에 접근하며 그 정도는 시편이 경험하는 온도에 의해 영향을 받을 수 있다고 주장하였다.

Figure 6은 65 °C와 75 °C에서 등온경화시 에폭시수지의 프리젤부터 유리화까지 진행되는 경화 거동을 I_M/I_E 값으로부터 비교한 결과이다. 경화촉진제는 BDMA이었다. 65 °C에서의 그래프는 Figure 5의 결과를 그대로 사용하였다. 프리젤 상태는 75 °C에서 약 25분 경과 후부터 시작되었다. 겔화는 약 90~100분 이전에 완료되고 유리화는 약 100분 이후에 이루어지는 것을 알 수 있었다. 등온 경화온도가 높을 때 S 형태의 곡선이 더 짧은 시간 영역으로

이동하면서 프리젤, 겔화 및 유리화가 일찍 진행되었다. 또한, I_M/I_E 값의 상승 정도로 보아 프리젤→겔화→유리화 속도도 더욱 빠르게 진행됨을 다시 확인할 수 있었다.

Figure 7은 에폭시-산무수물계 수지를 65 °C에서 등온 경화시켰을 때 I_M/I_E 값의 변화에 미치는 경화촉진제의 영향을 보여주는 결과이다. BDMA는 뚜렷한 S 형태의 경화거동 곡선을 보여주는 반면에 2E4MZ-CN은 아주 완만하게 상승하는 I_M/I_E 값의 변화를 나타내었다. 2E4MZ-CN의 경우 측정값의 분산 정도도 상대적으로 컸다. 그러므로, 경화촉진제가 2E4MZ-CN인 경우에는 겔화와 유리화의 구분이 뚜렷하지 않다고 할 수 있다. 그러나 프리젤 상태는 약 100분 경과 후에 이루어지는 것으로 관찰되었다. 겔화와 유리화 경향은 torsion pendulum을 이용한 이전의 연구²¹ 결과와 일치하였다. 일반적으로 부분경화가 진행되는 동안 수지는 초기 액체상태로부터 졸/겔 고무상을 거쳐 유리화되면서 졸/겔 유리상으로 변환된다.^{29,30} 이전의 결과와 유사하게, BDMA의 경우와는 달리 2E4MZ-CN이 사용된 경우에는 액체상태에서 뚜렷한 졸/겔 유리상을 거치지 않고 졸/겔 유리상으로 전이됨을 형광 모니터링 결과로부터도 예측할 수 있었다. 따라서, 경화촉진제의 선택이 경화속도, 경화 pattern 및 경화된 수지의 물성에 중요한 영향을 미칠 것으로 사료된다.

이미 언급한 바와 같이, 고분자수지 자체로부터 나타나는 또는 수지 내에 결속되어 있는 probe로부터

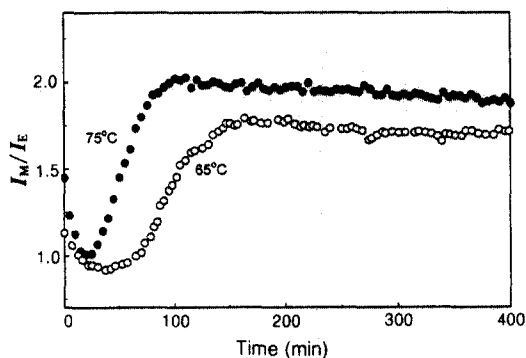


Figure 6. Effect of isothermal curing temperature at 65 °C and 75 °C on the fluorescence intensity ratio of an epoxy-anhydride system.

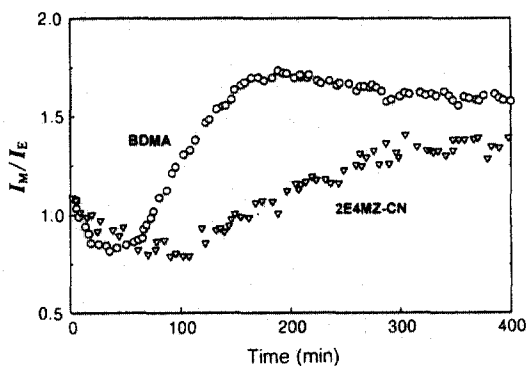


Figure 7. Effect of accelerators (BDMA and 2E4MZ-CN) on the fluorescence intensity ratio of an epoxy-anhydride system during isothermal cure at 65 °C.

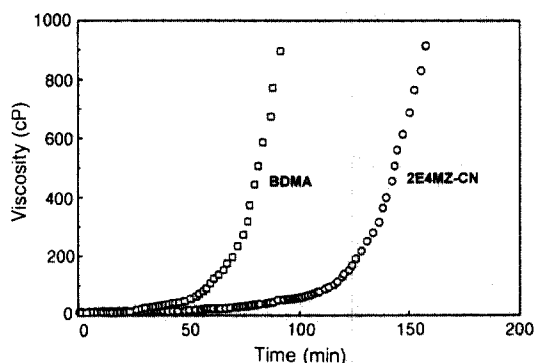


Figure 8. Viscosity changes as a function of time at 65 °C for an epoxy-anhydride system accelerated by BDMA or 2E4MZ-CN.

나타나는 형광 특성은 측정하려는 수지의 미세점도에 크게 의존한다. Zachariasse 등은³¹ I_M/I_E 값의 변화는 벌크점도와 밀접한 관계가 있으므로 매트릭스 수지의 점도 및 자유부피 변화를 예측하는데 도움이 된다고 보고하였다. 그러므로 I_M/I_E 값의 변화로부터 관찰된 에폭시수지에 대한 미세점도의 변화를 거시점도의 변화와 비교하는 것은 의미가 있다. Figure 8은 Brookfield 점도계를 사용하여 에폭시-산무수물계 수지의 점도에 미치는 두 경화촉진제의 영향을 관찰한 결과이다. BDMA의 경우 에폭시수지의 점도는 약 50분부터 그리고 2E4MZ-CN의 경우에는 약 100분 경과 후 점도가 급격하게 상승하였다. 이는 Figure 7에서 보여준 결과와 유사하다. 즉, 동일 물질에 대한 두 실험결과로부터 미세점도와 거시점도의 변화가 시작되는 시점이 잘 일치하였음을 보여준다. 아울러 미세점도의 변화에 민감한 형광 특성의 분석이 열처리 또는 경화 초기 단계에서 열경화 수지의 점도 변화에 대한 정보를 제공해 주었다.

결 론

형광분석기를 이용하여 산무수물계 경화제를 사용한 에폭시수지의 경화거동을 광물리적 특성 변화의 관점에서 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 여기체 형광을 형성할 수 있는 BPP probe의 도입이 에폭시수지의 경화반응에 따른 미세점도 변화 또는 국부적 분자 움직임에 매우 민감하였다. 또한,

미세점도와 벌크점도 변화의 상관 관계를 조사하였다. 이러한 현상은 단량체 형광 및 여기체 형광 스펙트럼의 변화를 모니터링함으로써 분명하게 확인하였다.

2. 서로 다른 경화온도 또는 경화촉진제를 사용하여 측정된 I_M , I_E 그리고 I_M/I_E 값의 변화로부터 해석된 에폭시수지-산무수물계의 경화거동은 DSC 또는 torsion pendulum 분석으로 제시된 이전의 결과와 일치하였다.

3. 형광분석기의 사용은 다른 분석 방법에서 해석이 어려운 저온영역에서의 열경화성 수지의 경화거동에 대한 정보를 제공해 줄 수 있는 가능성을 제시하였다. 또한, 광물리적 형광 특성은 probe 분자의 움직임 및 probe 주위에서 일어나는 수지의 미세점도, 분자구조 또는 자유부피 등 미세적 변화에 민감하기 때문에 분자 운동 관점에서 초기 프리젤 상태에서부터 겔화를 거쳐 유리화가 되는 에폭시수지에 대한 일련의 경화거동을 모니터링하기에 적절하였다.

감사의 글 : 본 연구는 금오공과대학교 학술연구비(1999년 자유공모과제)의 지원에 의해서 이루어졌기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. Ulrich, in "Reaction Polymers", eds. by W. F. Gun, W. Riese, and H. Ulrich, chapter 1, Hanser Publishers, Munich, 1992.
2. W. H. Park, J. K. Lee, and K. J. Kwon, *Polymer J.*, **28**, 407 (1996).
3. M. K. Antoon, B. E. Zehner, and J. L. Koenig, *Polym. Comp.*, **2**, 81 (1981).
4. T. Takahama and P. H. Geil, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **20**, 453 (1982).
5. J. K. Gillham, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B9**(2), 209 (1974).
6. J. K. Gillham, *Polym. International*, **44**, 262 (1997).
7. L. Bokoza, C. Pham-Van-Cang, L. Monnerie, J. Vandendriessche, and F. D. De Schryver, *Polymer*, **30**, 45 (1989).
8. D. Cho, L. J. Poter, and W. L. Mattice, *Biopolymers*, **31**, 537 (1991).
9. D. J. Hemker, K. Char, H. T. Oyama, A. P. Gast, and C. W. Frank, *Adv. Chem. Ser.*, **223**, 263 (1989).

10. D. Cho, K. Yang, and L. T. Drzal, manuscript in preparation.
11. C. S. P. Sung, I.-J. Chin, and W.-C. Yu, *Macromolecules*, **18**, 1512 (1985).
12. E. D. Wachsman and C. W. Frank, *Polymer*, **29**, 1191 (1988).
13. K.-F. Lin and F. W. Wang, *Polymer*, **35**, 687 (1994).
14. J. R. Lakowicz, "Principles of Fluorescence Spectroscopy", chapter 1, Plenum Press, New York, 1983.
15. J. Guillet, "Polymer Photophysics and Photochemistry", chapter 7, Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1985.
16. M. Morawetz, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **37**, 1725 (1999).
17. T. F. Mita and R. S. Bauer, in "Epoxy Resin-Chemistry and Technology", ed. by C. A. May, Marcel Dekker, Inc., New York, 1988.
18. B. Ellis, "Chemistry and Technology of Epoxy Resins", Blackie Academic and Professional, Chapman and Hall, London, 1993.
19. W. H. Park and J. K. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 1101 (1998).
20. D. S. Kim, J. K. Lee, and E.-J. Choi, *Polymer(Korea)*, **23** (4), 569 (1999).
21. J. K. Lee and W. H. Park, *Korean J. Mater. Res.*, **6**(5), 494 (1996).
22. C. S. P. Sung and N. H. Sung, *40th Int'l SAMPE Symp.*, May 8-11, 51 (1995).
23. F. W. Wang, R. E. Lowry, and B. M. Fanconi, *Polymer*, **27**, 1529 (1986).
24. H. J. Paik and N. H. Sung, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 1025 (1994).
25. F. W. Wang, R. E. Lowry, and B. M. Fanconi, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **53**, 180 (1985).
26. A. Stroeks, M. Shmorhun, A. M. Jamieson, and R. Simha, *Polymer*, **29**, 467 (1988).
27. R. B. Prime, in "Thermal Characterization of Polymeric Materials", ed. by E. A. Turi, volume 2, chapter 6, Academic Press, Inc., San Diego, 1997.
28. M. Ilavsky, in "Polymer Networks: Principles of Their Formation, Structure and Properties", ed. by R.F.T. Stepto, chapter 8, Blackie Academic & Professional, London, 1998.
29. J. B. Enns and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2567 (1983).
30. J. K. Gillham, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 1429 (1986).
31. K. A. Zachariasse, G. Duveneck, and R. Busse, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1045 (1984).