

저온 경화형 에폭시 매트릭스 수지의 경화거동 및 화학유변학에 대한 연구

나효열 · 염효열 · 윤병철* · 이성재†

수원대학교 신소재공학과, *무한컴퍼지트

(2013년 9월 26일 접수, 2013년 11월 5일 수정, 2013년 11월 7일 채택)

Cure Behavior and Chemorheology of Low Temperature Cure Epoxy Matrix Resin

Hyo Yeol Na, Hyo Yeol Yeom, Byung Chul Yoon*, and Seong Jae Lee†

Department of Polymer Engineering, The University of Suwon, 17 Wauan-gil, Bongdam-eup, Hwaseong, Gyeonggi 445-743, Korea

*Muhan Composite Co. LTD., 27-8 Samgye-ri, Pogok-eup, Cheoin-gu, Yongin, Gyeonggi 449-814, Korea

(Received September 26, 2013; Revised November 5, 2013; Accepted November 7, 2013)

초록: 우수한 성능을 지닌 대형 구조의 섬유강화 고분자(FRP) 복합재료 제품을 제조하기 위해 저온 경화형 프리프레그 개발이 활발히 진행되고 있다. 본 연구에서는 저온 경화형 프리프레그 제조에 적합한 매트릭스 수지를 확보하기 위하여 에폭시 수지, 경화제, 경화 촉진제로 구성된 저온 경화형 에폭시 수지 조성물의 경화거동 및 화학유변학을 고찰하였다. 경화반응 특성은 시차주사열량분석법과 유변물성측정법을 활용하여 승온 및 등온 조건에서 분석하였다. 연구 결과 매트릭스 수지로 제안된 저온 경화형 에폭시 수지 조성물은 80 °C에서 3시간에 경화시킬 수 있었고, 80과 90 °C에서의 겔화 시간은 각각 120분과 20분인 것으로 나타났다. 저온 경화형 수지를 경화시킨 수지 경화물의 열적, 기계적 물성은 고온 경화형 수지 경화물의 물성과 거의 동등하였다.

Abstract: Low temperature cure prepregs are being developed for use in the preparation of large-structured fiber-reinforced polymer (FRP) composites with good performance. Cure behavior and chemorheology of low temperature cure epoxy resin system, based on epoxy resin, curing agent, and accelerators, were investigated to provide a matrix resin suitable for the prepreg preparation. Characteristics of cure reaction were studied in both dynamic and isothermal conditions by means of differential scanning calorimetry and rheometry. The low temperature cure epoxy resin system suggested in this study as a matrix resin was curable at 80 °C for 3 h, and showed the gel times of 120 and 20 min at 80 and 90 °C, respectively. Thermal and mechanical properties of the cured sample were almost the same as high temperature cure counterparts.

Keywords: epoxy matrix resin, low temperature cure, cure behavior, differential scanning calorimetry, chemorheology.

서 론

에폭시 수지는 1940년대에 상용화된 이후 접착성, 내열성, 전기 절연성, 내약품성 등의 우수한 물성과 쉬운 가공방법, 제형의 다양성으로 인해 접착제, 도료, 절연제, 인쇄회로기판(PCB: printed circuit board), 반도체 봉지재(EMC: epoxy molding compound) 및 구조용 재료 등으로 다양하게 사용되고 있다.^{1,2} 에폭시 수지가 이와 같이 폭넓은 분야에 활용되고 있는 것은 무기물과의 친화력이 좋기 때문으로 다양한 충전제 및 보강제와의 조합이 가능하여 원하는 물성을 달성할 수 있기 때문이다. 구조용 재료로서의 활용분야 중에서도 섬유와 에폭시 매트릭스 수지로 구성된 섬유강화 고분자(FRP: fiber-

reinforced polymer) 복합재료는 가벼우면서 우수한 탄성률과 강도를 나타내며 열팽창률이 작은 특징으로 인해 낚시대, 골프채, 스키, 스노보드, 서핑보드 등의 스포츠레저 분야와 토목건축 구조물의 보강재, 풍력발전 회전날개(wind power turbine blade), 압력용기 등 산업 분야 전반에 걸쳐 폭넓게 사용되어 왔다.³⁻⁶ 최근에는 내열성과 기체방출(outgassing) 차단성이 우수한 수지를 접목함에 따라 FRP 복합재료는 항공기 동체, 주날개, 꼬리날개 및 인공위성의 플랫폼과 탑재체, 태양전지 집열판, 안테나, 광학 플랫폼, 초저온 탱크(cryogenic tank) 등 항공우주용 첨단 신소재 영역까지 활용범위를 넓혀가고 있다.^{7,8}

삼차원 형상의 고품질 FRP 복합재료 제품은 강화 섬유를 매트릭스 수지에 함침시킨 성형재료인 프리프레그(prepreg)를 적용한 다음 형상을 가공하여 경화하는 방식으로 제조된다.⁹ 일반적으로 프리프레그는 125 °C 이상의 온도에서 경화하는

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sjlee@suwon.ac.kr

고온형으로 이를 적층하여 전기 오븐 또는 오토클레이브 (autoclave) 내에서 경화과정을 거쳐 제조하게 된다. 하지만, 최근 시장이 급격하게 증가하고 있는 풍력발전 회전날개나 요트 선체(yacht hull) 등 대형 구조재료 제품은 오토클레이브 내에서 제조할 수 없을 정도의 크기여서 고온용 프리프레그를 사용하기에 적합하지 않다. 대신 상온에서 경화시키는 수적층(hand lay-up) 방식 또는 70~80 °C 정도의 저온에서 경화시키는 수지 주입(resin infusion) 방식을 채택하여 제작하고 있다. 수지 주입 방식은 섬유 직조물을 금형에 위치시킨 후 점도가 낮은 수지를 진공 분위기 하에서 침투시켜 제작하는 방식이며, 수적층 방식은 금형에 섬유를 위치시키고 수지를 수작업으로 함침시키는 과정을 반복하여 제품을 만드는 방식이다.¹⁰ 이러한 제작 방식은 프리프레그 적층 방식에 비해 품질이 현저하게 떨어지므로 우수한 물성 및 경량화를 요구하는 부가가치가 높은 제품을 제조하는 방식으로 채택하기에는 경쟁력이 약하다.

본 연구에서는 강화 섬유와 에폭시 수지로 이루어진 저온 경화형 프리프레그를 제조하기 위한 에폭시 매트릭스 수지 조성물을 제시하고자 한다. 저온 경화형 프리프레그가 개발된다면 대형 오븐 또는 오토클레이브 대신 열풍기 혹은 금형에 열선 등을 삽입한 가열 금형을 사용하고 저에너지의 열원을 공급하여 경화시킬 수 있으므로 고품질의 대형 제품 제조가 가능하게 된다. 이를 위해 프리프레그 제조에 적합한 에폭시 수지를 선정하고 저온 경화를 달성하도록 경화제, 경화 촉진제, 저온형 경화 촉진제를 선정하였다. 저온 경화형 에폭시 수지 조성물을 확보하기 위해 열분석 및 화학유변학(chemorheology)을 활용하여 수지의 경화조건, 열물성 및 유변물성을 평가하였고 경화된 시편의 기계적 물성을 분석하였다. 본 연구 결과는 요트 선체 또는 풍력발전 회전날개 등 대형구조의 고품질 복합재료 제품을 제조하기 위한 수지 및 소재 개발에 활용이 가능할 것이다.

실 험

시약 및 재료. 본 연구에 사용된 에폭시 수지, 경화제 및 경화 촉진제를 Table 1에 나타내었다. 에폭시 수지는 국도화학(Kukdo Chemical) 제품인 bisphenol A 계열(DGEBA)의 액상형 YD-128과 고상형 YD-011을 사용하여 프리프레그 제조를 위한 매트릭스 수지에 적합한 점도가 되도록 배합하였다. 두 수지의 평균 epoxy equivalent weight(EEW)은 각각 185, 480 g/eq이다. 경화제로는 에폭시 수지계의 프리프레그 제조 및 구조용 접착제에 적합한 것으로 알려진 잠재성 경화제(latent curing agent)인 dicyandiamide(DDA)를, 경화 촉진제로는 3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethyl urea(DCMU)를 Sigma-Aldrich에서 구입하여 사용하였다. 저온에서 경화가 이루어지도록 첨가한 저온경화 촉진제로는 Emerald Performance

Table 1. Chemical Structures of Epoxy Resin and Additives

Material	Chemical structure
DGEBA ^a	
DDA ^b	
DCMU ^c	
U-410M ^d	
FXR-1020 ^e	Aliphatic polyamine-based accelerator

^aDGEBA: Diglycidyl ether of bisphenol A; Kukdo Chemical.

^bDDA: Dicyandiamide; Sigma-Aldrich.

^cDCMU: 3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethyl urea; Sigma-Aldrich.

^dU-410M: Toluene bis(dimethyl urea); Emerald Performance Materials.

^eFXR-1020: Fujicure FXR-1020; Fujikasei Kogyo.

Materials의 toluene bis(dimethyl urea)(U-410M)와 Fujikasei Kogyo의 변성 아민 계열의 촉진제인 FXR-1020을 사용하였다.

분석 및 측정. 에폭시 수지 조성물의 최적 흐름성을 확보하기 위한 정상 전단 점도(steady shear viscosity), 경화에 따른 화학유변물성(chemorheological properties)인 저장 탄성률(storage modulus) 및 손실 탄성률(loss modulus)은 회전형 유변물성측정기(MCR300, Paar Physica, Germany)를 사용하여 분석하였다. 수지 조성물의 승온 조건에서의 경화 거동, 등온 조건에서의 전환율 및 경화반응 속도를 해석하기 위해 시차 주사열량계인 DSC(Pyris 6, Perkin-Elmer, USA)를 사용하였다. 승온 시험은 30~200 °C의 온도 범위에서 5 °C/min의 승온 속도로 분석하였다. 또한 DSC 열분석을 통해 첨가제 함량에 따른 수지 경화물의 유리전이온도(T_g)를 측정하였다. 수지 경화물의 열 안정성은 열중량분석계인 TGA(STA 409, Netzsch, Germany)를 사용하여 질소 분위기 하에서 600 °C까지 10 °C/min의 승온 속도를 부과하여 분석하였다. 경화 시편의 기계적 물성은 만능시험기인 UTM(LR-10K plus, LLoyd, UK)로 분석하였는데, ASTM D638에 의거하여 인장 강도, 인장 탄성률, 파단 신장률 및 파괴까지 흡수한 에너지를 측정하였다. 인장 시험은 25 °C에서 3 mm/min의 인장 속도를 부과하여 실시하였으며 최소 5개 이상의 시편을 평균하여 나타내었다.

결과 및 토론

에폭시 혼합 수지의 배합비 설정. FRP 복합재료를 제조하기 위해서는 수지 조성물의 점도가 적절한 범위 내에 있어야 한다. 수지의 점도가 너무 높으면 프리프레그 제조시 섬유 직조물에 수지를 함침시키기 어려워 프리프레그 제조 및 최종 성형품의 품질에 악영향을 초래하며, 점도가 너무 낮으면 배열된 섬유 내에서 수지가 흘러내려 프리프레그 표면에 수지가 적어지므로 적층시 충분한 접착성을 기대할 수 없으므로 매트릭스 수지로의 역할을 할 수 없다. 일반적으로 프리프레그용 수지 조성물은 60 °C에서의 점도가 10~700 Pa·s의 범위에 있는 것이 바람직한 것으로 알려져 있다.¹¹ 본 연구에서 향후 목표로 하는 저온 경화형 프리프레그 제조 온도도 60 °C에서 이루어질 것이므로 이 범위를 적용할 수 있는데 여기서는 에폭시 수지의 기준 점도를 40 Pa·s로 정하였다. 두 종류의 에폭시 수지(YD-011, YD-128)를 8:2, 7:3, 6:4, 5:5로 배합한 혼합 수지의 온도에 따른 점도 변화를 분석하였다. Figure 1은 전단 속도(shear rate) 1 s⁻¹, 승온 속도 5 °C/min 조건에서 측정된 결과로서 60 °C에서 적절한 점도를 보여주는 6:4 배합비를 매트릭스 수지 혼합물의 기본 조성으로 설정하였다. 주어진 온도에서 전단 속도에 따른 점도 변화를 관찰하기 위하여 shear rate sweep을 수행한 결과 전단 속도와는 무관하게 일정한 점도를 보여주는 Newtonian 특성을 확인하였다. 배합비가 6:4인 혼합 에폭시 수지의 EEW는 294 g/eq이다.

DSC 열분석에 의한 경화거동. Table 2는 본 연구에서 수행한 경화제, 경화 촉진제, 저온 경화형 촉진제의 함량을 에폭시 수지를 100으로 둔 것에 대한 상대적인 비율을 나타낸 것이다. 에폭시 수지와 경화제 DDA에 대한 경화 거동은 잘

알려져 있으며,¹²⁻¹⁴ 경화 촉진제 DCMU는 아민류 경화제들이 고온에서 경화반응을 진행시켜야 하고 경화반응이 종결되기 전에 열분해 반응이 일어나는 단점을 보완하기 위해 사용하는 우레아계 촉진제이다.¹⁵ 경화제 DDA의 최적 함량은 DDA의 AHEW(amine hydrogen equivalent weight)인 21 g/eq와 에폭시 혼합 수지의 EEW인 294 g/eq로부터 계산한 7.1 phr이다. DSC 열분석 결과 샘플 D6 및 D8은 최대 발열 온도가 200 °C 부근으로 비슷하였고 D4는 210 °C 근처로 보다 높은

Table 2. Compositions of Epoxy-Based Resin Systems

Sample code	Curing agent Accelerator		Low temp. cure accelerator	
	DDA (phr)	DCMU (phr)	U-410M (phr)	FXR-1020 (phr)
D4	4	-	-	-
D6	6	-	-	-
D8	8	-	-	-
D4C2	4	2	-	-
D4C4	4	4	-	-
D4C6	4	6	-	-
D4U2	4	-	2	-
D4U4	4	-	4	-
D4U6	4	-	6	-
D4C4F0.5	4	4	-	0.5
D4C4F1	4	4	-	1
D4C4F2	4	4	-	2

phr: parts per hundred parts of epoxy resin.

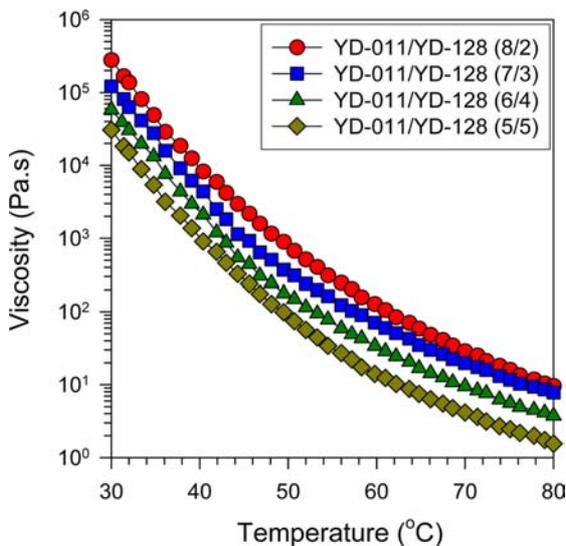


Figure 1. Shear viscosity of mixed epoxy resin as a function of temperature.

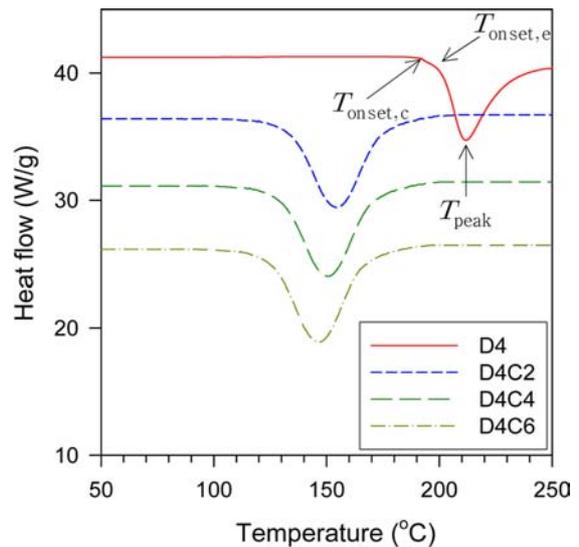


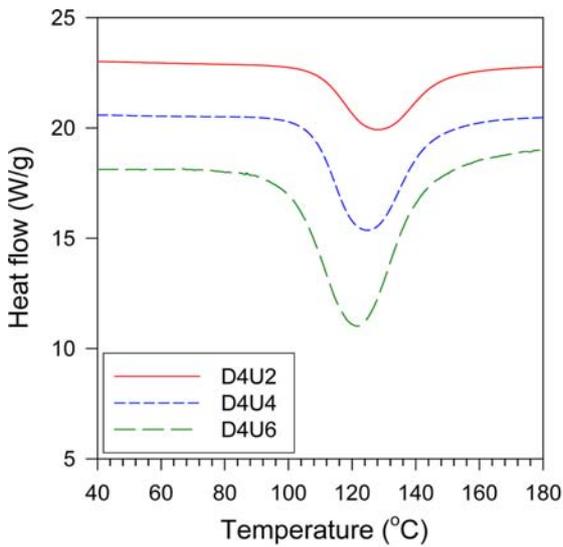
Figure 2. Effect of DCMU content on heat flow of epoxy-based resin system as a function of temperature. For clarity, some graphs were shifted upward.

온도를 나타내었다. 여기서는 경화 촉진제를 첨가하는 것을 고려하여 4 phr을 DDA의 기준 함량으로 정하였다. 경화 촉진제의 함량은 경화제 함량을 기준으로 조절한 후 분석 결과로부터 최적 조성비를 결정하였다.

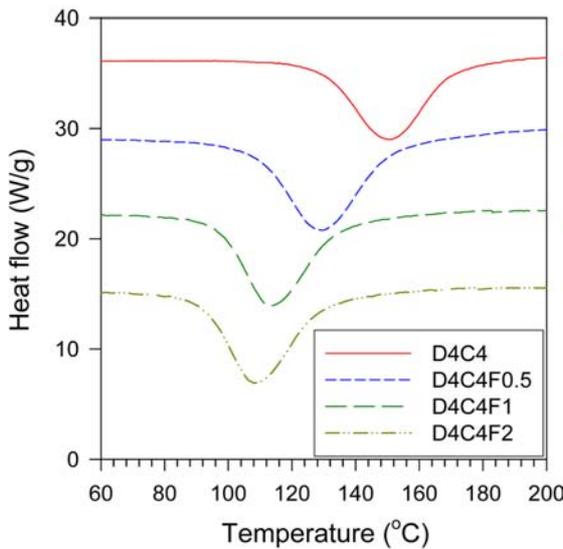
에폭시와 경화제 혼합물에 경화 촉진제 DCMU를 첨가함에 따라 경화반응 온도는 급격히 낮아졌는데 DCMU의 함량을 증가시키기에 따라 감소 효과는 더욱 뚜렷하였다. Figure 2는 DCMU 함량에 따른 경화거동을 DSC로 열분석한 결과이다. 그래프에 표시된 T_{peak} 은 최대 발열 온도를, $T_{onset,c}$ 는 경화

반응이 시작되는 지점의 경화반응 개시 온도를, $T_{onset,e}$ 는 기준선(baseline)과 발열 경화 그래프의 접선을 외삽(extrapolation)하여 만나는 지점의 온도를 의미한다. 샘플 D4에 DCMU를 4 phr 추가했을 때 T_{peak} 이 210에서 150 °C로 60 °C 정도 낮아졌고 $T_{onset,c}$ 도 190에서 110 °C로 80 °C 정도 낮출 수 있었다. 샘플 D4C4는 일반적으로 사용하는 125 °C 고온 경화형 프리프레그용 매트릭스 수지에 해당하는 조성물의 하나로 볼 수 있다.

저온 경화형 촉진제인 U-410M의 첨가에 따른 경화온도 저감 효과는 우수하였다. Figure 3(a)는 U-410M 함량에 따른 DSC 분석 결과이다. 샘플 D4 조성에 U-410M을 2, 4, 6 phr 첨가함에 따라 T_{peak} 는 130 °C 이하로 낮출 수 있었으며 $T_{onset,c}$ 도 100 °C 이하로 낮출 수 있었다. U-410M을 6 phr 첨가한 경우에는 $T_{onset,c}$ 를 80 °C 근처까지 낮출 수 있어 저온 경화형 수지로서의 가능성이 있는 조성이나 T_{peak} 가 120 °C 이상이어서 90 °C 이하에서 경화시킬 경우 경화시간이 매우 길 것으로 판단된다. 저온경화 효과가 우수한 또 다른 촉진제인 FXR-1020은 U-410 M보다 고가여서 단독으로 사용하지 않고 경화 촉진제인 DCMU 4 phr에 추가로 소량 첨가하는 방식으로 하여 경화온도의 변화를 고찰하였다. Figure 3(b)는 FXR-1020을 소량 추가했음에도 불구하고 경화온도의 저감 효과가 매우 우수한 결과를 얻을 수 있었다. 함량 1과 2 phr은 경화거동에서 큰 차이를 보이지 않으므로 경제성을 고려하여 1 phr 사용한 경우를 저온 경화형 에폭시 수지 조성물로 선정하였다. Table 3은 경화제 및 촉진제 조합에 따른 DSC로 열분석한 결과를 정리한 것이다. 여기서 반응열 ΔH_0 는 총 발열량으로 기준선과 발열 곡선으로 둘러싸인 도형의 면적에 해당한다.



(a)



(b)

Figure 3. Effect of low temperature cure accelerator content on heat flow of epoxy-based resin system as a function of temperature. For clarity, some graphs were shifted upward: (a) U-410M; (b) FXR-1020.

Table 3. Effect of Additives on Curing Onset Temperature, Extrapolated Onset Temperature, Peak Temperature and Heat of Reaction Measured by DSC

Sample code	$T_{onset,c}$ (°C)	$T_{onset,e}$ (°C)	T_{peak} (°C)	ΔH_0 (J/g)
D4	192	201	212	241
D6	175	188	198	303
D8	175	187	196	357
D4C2	117	134	154	378
D4C4	113	129	150	396
D4C6	107	126	148	411
D4U2	98	109	128	357
D4U4	93	107	124	407
D4U6	78	100	121	436
D4C4F0.5	90	108	130	409
D4C4F1	79	94	113	415
D4C4F2	76	91	108	423

화학유변물성 분석에 의한 경화거동. 에폭시 수지의 경화제 첨가에 따른 승온 경화거동을 화학유변학에 의해 분석하였다. 수지 조성물은 분석 중에 경화과정을 거치므로 경화재료의 물성에 영향을 미치지 않도록 소진폭 진동전단(small amplitude oscillatory shear) 방식으로 분석하였다. 유변물성 측정기로 측정하는 모든 경화거동 분석은 1회용(disposable) 평행판(parallel plates) 내에 시료를 위치시키고, 간격 1 mm, 변형률(strain) 0.3%, 주파수(frequency) 10 s^{-1} 의 조건에서 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도를 부과하여 실시하였다. Figure 4는 경화 촉진제 DCMU 함량에 따른 에폭시 수지의 경화거동으로 온도에 따른 저장 탄성률의 변화를 나타낸다. 반응이 급격히 진행되는 지점은 경화 촉진제의 함량이 높을수록 낮은 온도에서 나타났는데 이는 앞서 실시한 DSC 분석 결과와 정량적으로도 거의 일치하는 결과이다. 저장 탄성률이 최대값에 도달하는 지점으로부터 경화 완료 온도 및 시간을 예측할 수 있다. 또한 유변물성을 인장 시편 제조와 동일한 경화조건으로 측정한다면 저장 탄성률로부터 기계적 물성을 예측하는데 활용할 수 있다. DCMU 함량이 4 phr 첨가된 샘플 D4C4인 경우 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도에서는 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에 도달하면, 즉 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 승온 경화시킬 경우 30분이 경과하면, 거의 종료가 된 것으로 예상할 수 있다.

저온형 경화 촉진제인 U-410M을 첨가했을 때의 화학유변물성 결과를 Figure 5(a)에 나타내었다. 촉진제를 2 phr 첨가했을 때 샘플 D4C4에 비해 경화온도를 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 가량 낮출 수 있었지만 더 이상의 첨가에 대한 감소폭은 그다지 크지 않았다. 또 다른 저온형 경화 촉진제인 FXR-1020을 사용했을 때의 화학유변물성 결과는 Figure 5(b)에 나타나 있다. FXR-1020은 샘플 D4C4 조성에 추가하여 사용하였는데 1 phr 첨

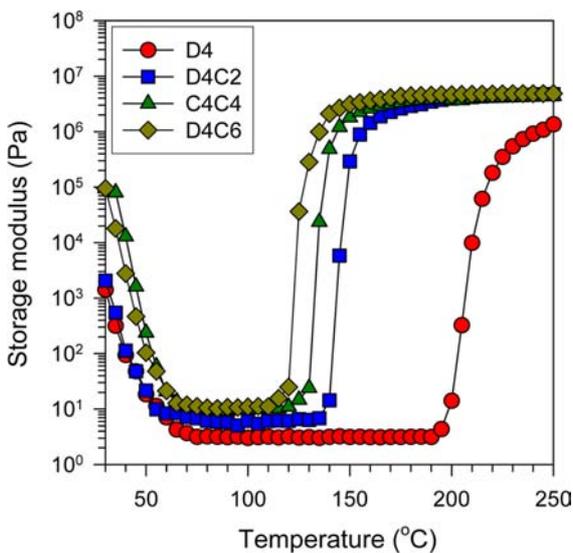


Figure 4. Effect of DCMU content on storage modulus of epoxy-based resin system as a function of temperature.

가한 경우에도 경화온도 감소 효과가 매우 우수하였고 DSC 분석 결과와 마찬가지로 경화반응 개시 온도를 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 부근으로 낮출 수 있어 샘플 D4C4F1을 최적 조성물로 설정하였다.

화학유변학에 의한 젤화 온도. 경화성 수지의 온도 의존성 거동(temperature sweep)을 화학유변학으로 평가할 때 손실 탄성률 그래프가 최소를 보이는 지점을 경화반응 개시 온도 $T_{\text{onset,c}}$ 로 간주할 수 있다.¹⁶ 또한 젤화점(gel point)은 경화반응시 점탄성 액체가 탄성 고체로 변화하는 지점으로 해석하는데, 이는 망상 구조가 형성되는 순간 혹은 액체로부터 고체로의 상전이가 일어나는 순간을 이 지점으로 보기 때문이다.¹⁷ 유변학적으로는 저장 탄성률과 손실 탄성률이 만나는 교차점

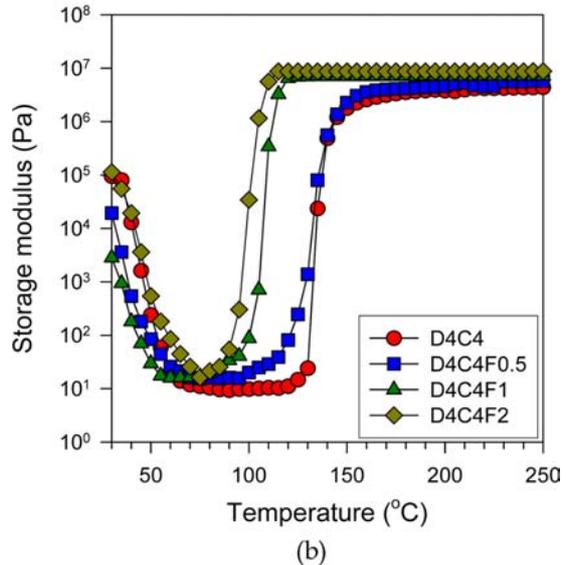
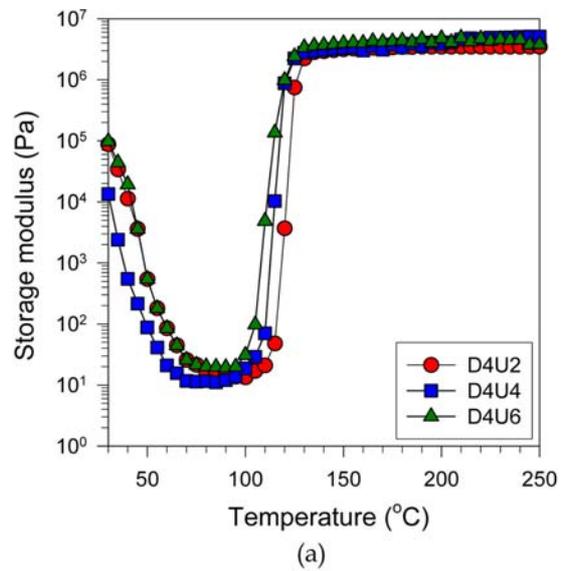
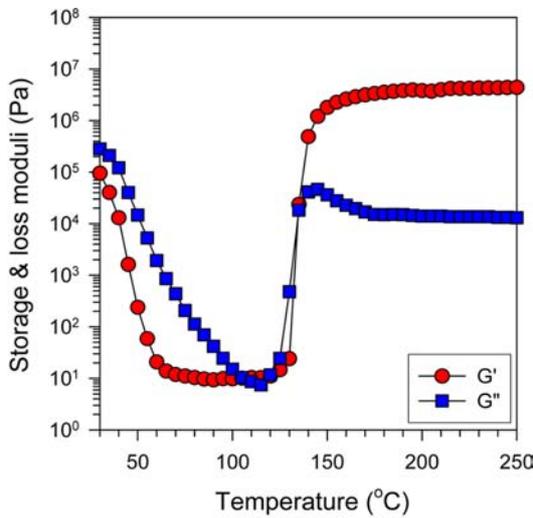
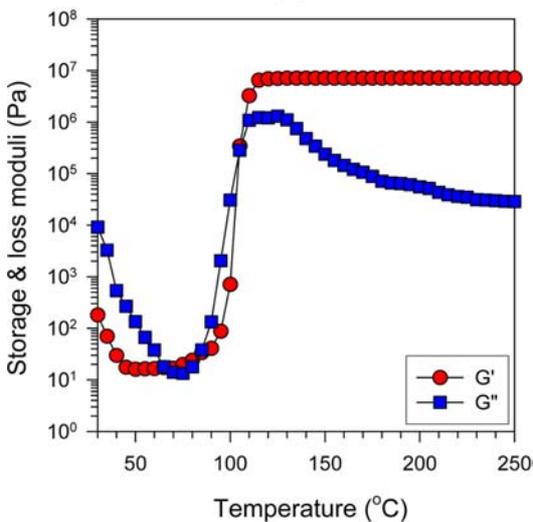


Figure 5. Effect of low temperature cure accelerator content on storage modulus of epoxy-based resin system as a function of temperature: (a) U-410M; (b) FXR-1020.

(crossover point)을 젤화점으로 해석하는 경향이 있는데 이 지점 이후에는 저장 탄성률이 손실 탄성률보다 커져 고체적 특성이 지배적이기 때문이다. Figure 6은 샘플 D4C4와 D4C4F1 각각에 대해 온도에 따른 저장 탄성률 및 손실 탄성률을 나타낸 그래프이다. 경화 촉진제 첨가에 따른 $T_{onset,c}$ 및 젤화 온도 (T_{gel})의 뚜렷한 감소가 확인된다. 샘플 D4C4의 경우 $T_{onset,c}$ 및 T_{gel} 은 각각 115와 135 °C로 나타났으며, 샘플 D4C4F1의 경우에는 각각 74와 108 °C로 나타났다. 화학유변물성 분석을 통해 저온형 경화 촉진제를 추가한 경우 경화온도가 낮아지고 있음을 정량적으로 파악할 수 있었다. 저온 경화형 에폭시 수지 조성물로 설정한 D4C4F1은 74 °C 이상에서는 경화가 일어날 수 있음을 말해 준다. 화학유변물성 분석으로 구한 $T_{onset,c}$ 는 DSC 열물성 분석으로 구한 $T_{onset,c}$ 보다



(a)



(b)

Figure 6. Storage and loss moduli (G' and G'') of epoxy-based resin system during curing: (a) D4C4; (b) D4C4F1.

전체적으로 낮은 값을 보여 주었다.

화학유변학에 의한 젤화 시간. 등은 조건에서 수행한 화학유변물성 분석을 통하여 시간에 따른 저장 탄성률 및 손실 탄성률 변화를 측정하면 주어진 온도에서 경화가 완료되는 시점까지 걸리는 시간을 파악할 수 있다. 시간에 따른 경화도를 파악하는 것은 열경화성 수지의 적절한 가공을 위한 경화조건을 설정하는데 매우 중요하다. Figure 7은 저온 경화형 에폭시 수지 조성물인 D4C4F1에 대한 80과 90 °C 각 온도에서 시간에 따른 저장 탄성률 및 손실 탄성률의 변화를 나타낸 것이다. 경화온도 80 °C에서 180분 경과한 경우 손실 탄성률이 아직 일정한 값에 도달하지 않았으므로 완전한 종료까지는 40분 정도의 추가적인 시간이 요구된다. 하지만, 저장 탄성률이 최대값을 보이는 평형에 도달하여 더 이상의 증가가 없을 것으로 예상되므로 이 시간을 경화시간으로 설정할 수 있다. 마찬가지로 등은 경화온도 90 °C에서는 60분 경과 시 저장 탄성률이 더 이상 증가하지 않으므로 경화반응이 종료된 시간으로 설정할 수 있다. 또한 등은 경화에 따른 화학유변물성 분석으로부터 젤화 시간(gel time)을 예측할 수 있다. 유변학적으로 젤화 시간은 등은 시험에서의 저장 탄성률과 손실 탄성률이 만나는 교차점으로 정의되므로 등은 경화온도 80 °C에서는 120분, 90 °C에서는 20분 정도에서 젤화점에 도달하는 것으로 추론할 수 있다.

DSC 등은 열분석을 통한 경화도 및 경화 속도. DSC 등은 열분석을 통해 구한 경화도는 경화반응이 진행되는 동안의 발열량의 변화를 측정하여 계산한 것이다. 따라서 반응 전환율(혹은 경화도) α 는 경화반응에 의한 발열량 ΔH 에 비례하므로 식 (1)로 표현되며, 경화 속도 $d\alpha/dt$ 는 식 (2)로 표현할 수 있다.¹⁸

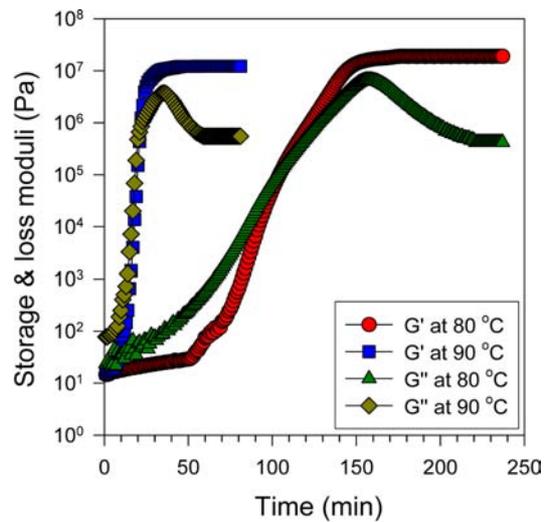


Figure 7. Gel time estimation from crossover point where storage modulus G' is equal to loss modulus G'' at isothermal condition for low temperature cure epoxy matrix resin (D4C4F1).

$$\alpha = \frac{\Delta H}{\Delta H_0} \quad (1)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\left(\frac{dH}{dt}\right)}{\Delta H_0} \quad (2)$$

Figure 8(a)는 80, 90 °C 각 온도에서 저온 경화형 에폭시 수지 조성물 D4C4F1의 시간에 따른 경화반응 전환율을 나타낸 것이다. 전환율은 DSC 열분석 그래프에서 총 발열량 ΔH_0 에 대한 주어진 시간에서의 발열량 ΔH 의 비로 구한 것이다. 높은 온도에서는 전환율이 낮은 온도에 비해 훨씬 빨라지고 있음을 잘 보여주고 있다. 또한 전환율 그래프의 개형이 초기에는 반응이 느리게 진행되다가 급격히 빨라지고 중

료 근처에서 다시 완만하게 진행되는 S 자형을 나타내는 것으로 보아 이 경화반응이 자기촉매 반응(autocatalytic reaction) 모델을 따른다는 것을 추론할 수 있다.^{19,20} Figure 8(b)는 시간에 따른 반응속도 그래프로 80 °C에서는 75분, 90 °C에서는 35분에서 최대 속도를 보이고 있다. 경화반응 전환율은 80 °C에서는 3시간, 90 °C에서는 1시간에 거의 일정한 값에 도달하고 있으므로 이 시간을 각 온도에서의 경화시간으로 둘 수 있다. 또한 경화속도와 경화도 사이의 관계로 환산해보면 두 온도 모두 경화도가 0.4 부근에서 최대 반응속도를 나타냄을 알 수 있다.

수지 경화물의 열물성 및 기계적 물성. 에폭시 수지 경화물의 유리전이온도 T_g 는 DSC 분석을 통해 온도에 대한 발열량 그래프의 2차 스캔에서 기울기의 변화가 나타나는 지점의

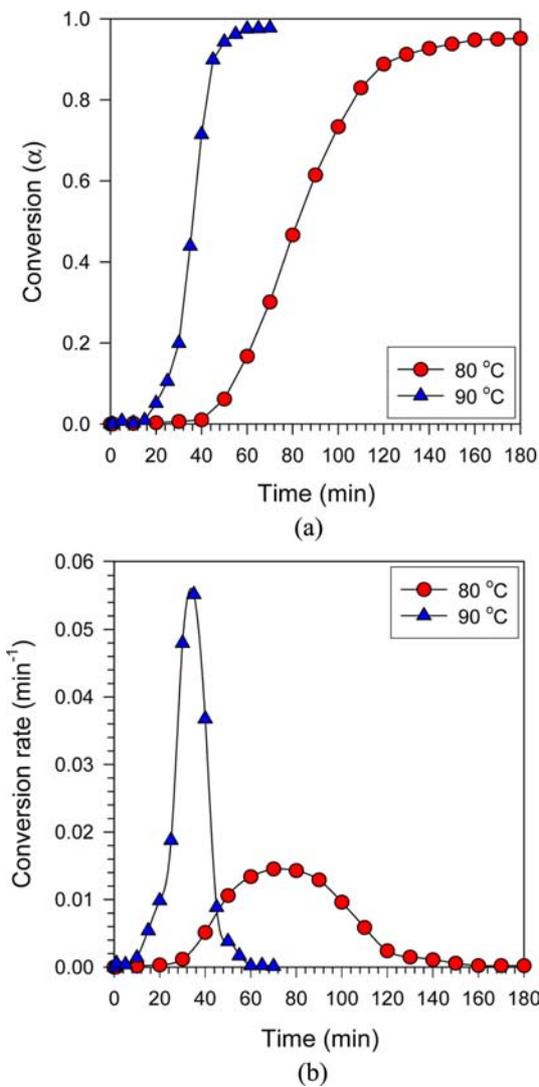


Figure 8. Conversion and conversion rate as a function of time at isothermal condition for low temperature cure epoxy matrix resin (D4C4F1): (a) conversion (degree of cure); (b) conversion rate.

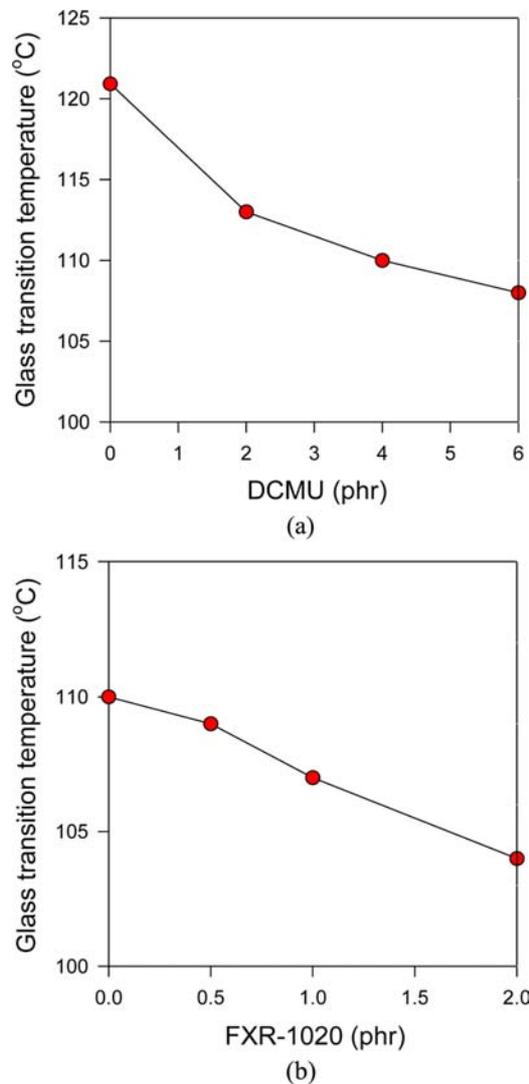


Figure 9. Glass transition temperature with increase of low temperature cure accelerator content: (a) DCMU (D4, D4C2, D4C4, D4C6); (b) FXR-1020 (D4C4, D4C4F0.5, D4C4F1, D4C4F2).

Table 4. Mechanical Properties of Cured Specimens of Epoxy-Based Resin Systems

Sample code	Width (mm)	Thickness (mm)	Tensile strength (MPa)	Tensile modulus (MPa)	Elongation to break (%)	Work-done to break (N·mm)
D4	2.98±0.04	1.98±0.03	45.13±4.22	1569±79.86	4.53±0.80	125.16±16.24
D4C4	3.00±0.03	1.96±0.08	45.66±3.35	1535±70.82	4.51±0.64	100.06±10.41
D4C4F1	3.06±0.05	2.01±0.01	44.96±4.47	1571±76.73	4.03±0.67	109.33±13.11
D4C4F1S ^a	2.99±0.02	2.00±0.01	41.43±2.67	1566±53.80	4.04±0.24	104.78±2.66

^aD4C4F1S: Sample cured with D4C4F1 composition stored for 2 weeks at 20 °C.

온도로 결정하였다. Figure 9는 경화 촉진제 함량에 따른 T_g 의 변화를 나타낸 것으로 문헌에서 보고된 바와 같이,²¹ DCMU의 함량이 증가할수록 T_g 가 낮아는 경향을 보여 주었다. FXR-1020을 추가했을 때에도 비슷한 경향을 보여 주었는데 저온 경화형 에폭시 수지 조성물인 D4C4F1의 경화물에서 T_g 가 100 °C 이상인 것은 프리프레그 제조용 매트릭스 수지로 사용하기에는 충분한 물성으로 판단된다. 또한 저온 경화형 에폭시 경화물에 대한 열 안정성을 평가하기 위해 TGA 분석을 실시하였다. 고온형 경화물은 D4C4 조성물을 130 °C에서 1시간 경화한 것을, 저온형 경화물은 D4C4F1 조성물을 80 °C에서 3시간 경화한 것을 사용하였다. Figure 10은 고온형 경화물과 저온형 경화물의 열중량 분석 결과로 두 경화물 사이의 열 안정성에는 거의 차이가 없는 것으로 나타났다.

수지 경화물의 기계적 물성을 평가하기 위하여 인장 시험을 수행하였다. 배합한 에폭시 수지 조성물을 인장 시편 제작용 금형에 주입한 후 진공 오븐에서 기포를 제거한 다음 경화시켜 인장 시편을 얻었다. 인장 시험에 사용한 에폭시 경화물은 고온형 D4(180 °C, 1시간 경화), D4C4(130 °C, 1시간 경화) 및 저온형 D4C4F1(80 °C, 3시간 경화)의 세 가지를 대

상으로 하였고 저온형은 저장 안정성(shelf life)을 확인하기 위해 20 °C에서 2주간 보관한 후 경화시킨 시편 D4C4F1S(80 °C, 3시간 경화)도 함께 시험하였다. 시편의 규격, 인장 강도, 인장 탄성률, 파단 신장률 및 파괴까지 흡수한 에너지를 Table 4에 정리하여 나타내었다. 결과에서 보듯이 저온 경화형 에폭시 수지인 D4C4F1 경화 시편의 기계적 물성은 고온형 에폭시 수지인 D4 및 D4C4 경화 시편의 물성과 거의 동등하였고 저장 안정성도 우수한 것을 확인할 수 있었다.

결 론

저온 경화형 프리프레그 제조에 적합한 에폭시 매트릭스 수지 조성물을 확보하기 위하여 에폭시 수지, 경화제, 촉진제를 선정하여 종류 및 함량에 따른 열물성 및 화학유변물성을 고찰하였다. 연구를 수행한 결과 에폭시 수지 조성물은 DGEBA계 에폭시 혼합 수지에 경화제 DDA 4 phr, 경화 촉진제 DCMU 4 phr, 저온형 경화 촉진제 FXR-1020 1 phr이 첨가된 조성이 가장 적합한 것으로 나타났다. 개발한 매트릭스 수지 조성물은 75 °C 부근에서부터 경화가 가능할 것으로 예상되며 실시한 예로 80 °C, 3시간 또는 90 °C에서는 1시간에 경화가 거의 완료되는 것으로 나타났다. 등은 경화시 젤화 시간은 80 °C에서는 120분, 90 °C에서는 20분으로 나타났으며, 경화된 수지의 열적, 기계적 물성은 고온형 수지 경화물과 동등하였고 저장 안정성도 우수한 것으로 나타났다. 본 연구에서 설정한 수지 조성물 및 경화조건은 탄소 섬유, 유리 섬유, 아라미드 섬유 등의 다양한 강화 섬유에 적용하여 저온 경화형 프리프레그 제조에 활용할 수 있을 것이다.

감사의 글: 본 연구는 한국연구재단(NRF)의 기초연구사업(No. 2011-0011180) 및 중소기업청에서 지원하는 2012년도 산학연공동기술개발사업(No. C0032861)의 연구수행 결과의 일부로서 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. B. Ellis, *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, Chapman & Hall, London, 1993.

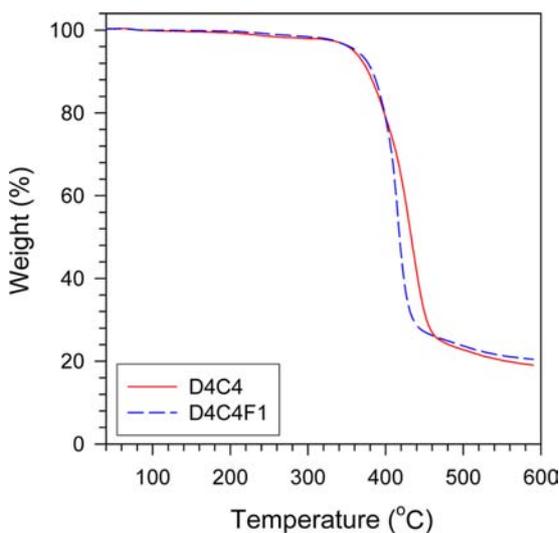


Figure 10. TGA thermogram of high temperature cure (D4C4) and low temperature cure (D4C4F1) epoxy-based resin system.

2. J. Wan, B.-G. Li, H. Fan, Z.-Y. Bu, and C.-J. Xu, *Thermochim. Acta*, **511**, 51 (2010).
3. Y. Nishimoto, European Patent 0,970,980 (2005).
4. M. Melnykowycz, X. Kommann, C. Huber, M. Barbezat, and A. J. Brunner, *Smart Mater. Struct.*, **15**, 204 (2006).
5. P. Brondsted, H. Lilholt, and A. Lystrup, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **35**, 505 (2006).
6. S. Sprenger, *J. Appl. Polym. Sci.*, **130**, 1421 (2013).
7. P. Ren, G. Liang, and Z. Zhang, *Polym. Compos.*, **27**, 402 (2006).
8. S. Ganguli, D. Dean, K. Jordan, G. Price, and R. Vaia, *Polymer*, **44**, 1315 (2003).
9. W. Stark, *Polym. Test.*, **32**, 231 (2013).
10. C. Williams, J. Summerscales, and S. Grove, *Composites Part A*, **27**, 517 (1996).
11. S. Honda, R. Sawaoka, and K. Nakahara, U.S. Patent 8,021,752 (2011).
12. N. Amdouni, H. Sautereau, J.-F. Gerard, and J.-P. Pascault, *Polymer*, **31**, 1245 (1990).
13. A. Pfitzmann, A. Fischer, K. Fryauf, and M. Fedtke, *Polym. Bull.*, **27**, 557 (1992).
14. M. D. Gilbert and N. S. Schneider, *Macromolecules*, **24**, 360 (1991).
15. N. Poisson, A. Maazouz, H. Sautereau, M. Taha, and X. Gambert, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 2487 (1998).
16. T. G. Mezger, *The Rheology Handbook*, 2nd ed., Vincentz, Hannover, 2009.
17. C. Michon, G. Cuvelier, and B. Launay, *Rheol. Acta*, **32**, 94 (1993).
18. H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, **29**, 1702 (1957).
19. R. E. Camargo, V. M. Gonzalez, and C. W. Macosko, *Rubber Chem. Tech.*, **56**, 774 (1983).
20. S. Y. Eom, S. B. Seo, and K. Y. Lee, *Polymer(Korea)*, **37**, 240 (2013).
21. T. Guthner and B. Hammer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1453 (1993).