

## 실란 커플링제에 따른 DGEBF 계열 에폭시의 열안정성 및 접착특성 평가

이동수 · 이슬이 · 민병각\* · 서영수\*\* · 이봉한\*\*\* · 박수진†

인하대학교 화학과, \*한국교통대학교, \*\*국방과학연구소, \*\*\*화승 R&A  
(2014년 4월 26일 접수, 2014년 6월 12일 수정, 2014년 6월 12일 채택)

### Effect of Silane Coupling Agent on Thermal Stability and Adhesion Properties of DGEBF Epoxy Resin

Dong Su Lee, Seul-Yi Lee, Byung-Gak Min\*, Young Soo Seo\*\*, Bong Han Lee\*\*\*, and Soo-Jin Park†

Department of Chemistry, Inha University, 203 Yonghyun-dong, Nam-gu, Incheon 402-751, Korea

\*Korea National University of Transportation, Geomdan-ri, Daesowon-myeon, Chungju-si, Chungcheongbuk-do 380-702, Korea

\*\*Agency for Defense Development, 18 Jinhae P.O.Box, Jinhae-gu, Changwon-si, Gyeongsangnam-do 645-600, Korea

\*\*\*Hwaseung R&A Co., Ltd., 147-1 Gyo-dong, Yangsan, Gyeongnam 626-210, Korea

(Received April 26, 2014; Revised June 12, 2014; Accepted June 12, 2014)

**초록:** 본 연구에서는 실란 커플링제의 함량에 따른 에폭시 복합재료의 열안정성 및 접착특성을 고찰하기 위하여, 일반적으로 널리 사용되는 diglycidyl ether of bisphenol F(DGEBF)계 에폭시수지에 실란 커플링제로는 3-glycidioxypropyl trimethoxysilane(GPTMS)를 변량 배합하여 에폭시 시편을 제조하였다. TGA 데이터를 통해 고분자 분해 온도(polymer decomposition temperature, PDT), 최대 중량 감소 시의 온도(temperature of maximum rate of weight loss,  $T_{max}$ ), 적분 열분해 진행 온도(integral procedural decomposition temperature, IPDT), 그리고 분해 활성화 에너지( $E_a$ )를 구하였다. 또한 접착특성은 절판 사이에 제조한 에폭시 복합재료를 도포하여 접착력 시편을 제작하고, 상온에서 UTM(universal testing machine)을 사용하여 접착력을 측정하였다. 그 결과, DGEBF계 에폭시의 경우 실란 커플링제 도입에 따라 미처리 에폭시 복합재료에 비해 접착력이 향상되었고, 일정 함량 도입 후에는 접착력이 오히려 감소하는 경향을 보였다.

**Abstract:** In this work, the epoxy specimens were prepared from diglycidyl ether of bisphenol F (DGEBF) with silane coupling agents (3-glycidioxypropyl trimethoxysilane (GPTMS)) in different ratios. Thermal stability was studied in terms of polymer decomposition temperature (PDT), temperature of maximum rate of weight loss ( $T_{max}$ ), integral procedural decomposition temperature (IPDT), and decomposition activation energy ( $E_a$ ) using TGA analysis. Adhesion properties of epoxy composite specimens were measured by UTM (universal testing machine) at atmosphere temperature. In this result, the adhesion properties of DGEBF were improved by addition of silane coupling agents compared to non-treated epoxy resin. However, when the content of GPTMS agent is more than 10 phr, adhesion properties decreased with increasing GPTMS agent.

**Keywords:** adhesion properties, epoxy resin, silane coupling agent.

## 서 론

최근 복합재료의 이중 소재간의 접합력 향상을 위한 방법으로 접착제를 이용한 접합이 널리 사용되고 있는데, 이러한 접착제는 일반적으로 에폭시 접착제가 널리 사용되고 있다. 에폭시 접착제는 접착성 및 내구성이 우수하고, 경화제와 조합에 따라 그 특성을 용이하게 바꿀 수 있기 때문에 항공, 선박, 전기, 토목 등의 분야에서 다양하게 사용되고 있다.<sup>1-3</sup>

에폭시 접착제의 경우 물성 향상을 위해 커플링제 처리와 같은 충전제 처리가 사용되어져 왔다.<sup>4,6</sup> 이중 유무기 관능기를 가지고 있는 실란 커플링제는 실란 분자가 유기 관능기와 반응하거나 에폭시 수지 혹은, 충전제 표면 위에서 가수분해된 실란올기와 강하게 결합하여 계면을 형성한다. 이러한 과정을 통해 실란 분자는 에폭시 수지와 함께 안정된 실록산 혹은 수소 결합을 형성함으로써 복합재료의 계면 결합력을 증진시킨다. 또한 실란 커플링제는 계면상에서 실란 분자들의 가교나 상호 확산을 통하여 접착을 증진시키는 역할을 한다.<sup>7-10</sup>

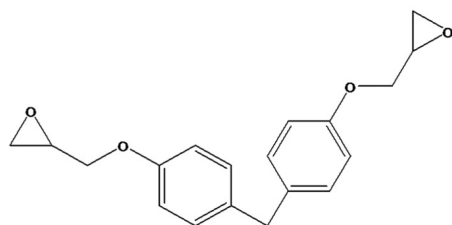
본 연구에서는 실란 커플링제가 매트릭스와 금속 물질간의

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: sjpark@inha.ac.kr

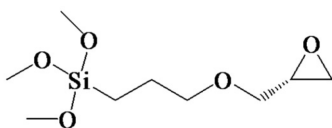
실란을 형성으로 계면결합을 강화시키는 역할을 하는 점에 착안하여 에폭시수지의 접착력 향상을 목적으로 첨가제를 실란 커플링제로 사용하여 실란 커플링제의 함량에 따른 에폭시수지의 열안정성 및 접착특성 평가에 대해 고찰하였다.

## 실 험

**재료.** 본 연구에서 사용되어진 수지는 diglycidyl ether of bisphenol F(DGEBF)계 에폭시수지(YDF-170, 국도화학)를 사용하였고, 아민계 상온 경화제로서 KH-819(국도화학)를 사용하였다. 또한 실란 커플링제로는 3-glycidyloxypropyl trimethoxysilane(GPTMS) 사용된 에폭시수지 및 실란 커플링제의 구



Diglycidyl ether of bisphenol F (DGEBF)



3-Glycidyloxypropyl trimethoxysilane (GPTMS)

Figure 1. Structure of epoxy resin and silane coupling agent.

조를 Figure 1에 나타내었다.

**에폭시수지/실란 커플링제 블렌드 제조.** 본 연구에서 실란 커플링제가 변량 배합된 에폭시수지 제조를 위하여 DGEBF 에폭시수지에 KH-819 함량을 10 phr, 각각의 실란 커플링제 함량을 0-10 phr 당량으로 배합하여 원심혼합기(planetary centrifugal mixer, Are-310, THINKY Inc., USA)를 이용하여 에폭시 내의 기포를 제거하였다.

**열안정성.** 에폭시수지/실란 커플링제 블렌드의 열안정성 측정을 위해 원심혼합기로 기포를 제거하고 상온에서 24시간 경화시킨 후 열중량 분석기(NETZSCH, TG 209)를 사용하여 30 °C에서 850 °C까지 10 °C/min의 승온 속도로 측정하였다.

**접착특성.** 고분자 사슬 및 접착기재와의 실란 커플링제의 접착 메커니즘은 Figure 2에 나타내었다. 실란 커플링제의 알콕시시릴기는 가수분해되어 실란올을 형성하고 이 실란올기가 금속 표면과 축합 반응하여 Si-O-M 결합을 형성한다.<sup>11</sup> 또한 실란 커플링제의 알콕시시릴기 반대쪽 관능기는 고분자와 화학적 또는 물리적 엉킴 등을 통해 접착력에 영향을 미치게 된다. 본 연구에서는 접착특성을 관찰하기 위해 ASTM D1002에 의거 Figure 3과 같이 철판 사이에 도포하여 상온에서 24시간 동안 경화시킨 후 접착력 시편을 제조하였다. 이 때 접착력 측정에 사용된 경화시편은 최소 5개 이상으로 평균값을 취하였다.

## 결과 및 토론

**열안정성.** 에폭시수지/실란 커플링제 블렌드의 열안정성을 열중량분석기(thermogravimetric analysis, TGA)를 통해 얻은

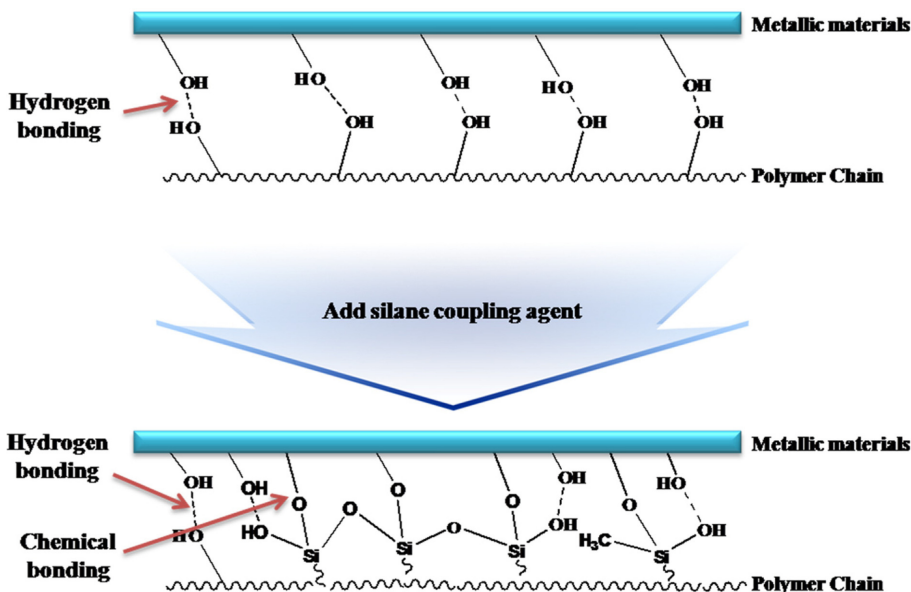


Figure 2. Adhesion mechanism between the silane coupling agent and matrix.

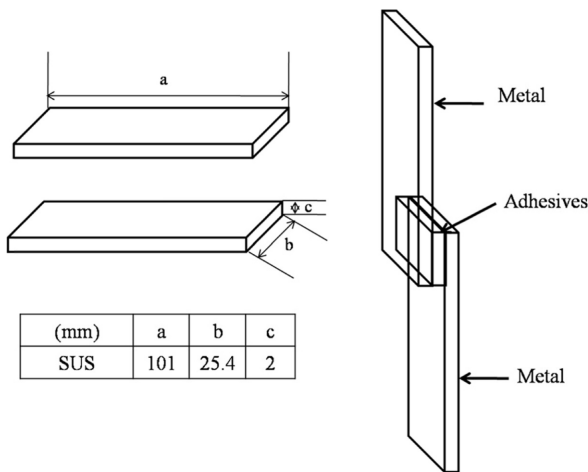


Figure 3. Schematic diagram of adhesion test.

고분자 분해 온도(polymer decomposition temperature, PDT), 열안정성 지수( $A^* \cdot K^*$ ), 적분 열분해 진행 온도(integral procedural decomposition temperature, IPDT), 최종 분해 온도(final decomposition temperature) 및 열분해 후 잔여량 등을 통해 고찰하였다.

면적비로 얻어지는 정량적인 값인 적분 열분해 진행온도(integral procedural decomposition temperature, IPDT)를 구해 열안정성을 알아보는 방법을 사용하였다. 이 적분 열분해 온도(IPDT)를 구하는 식 (1)-(3)은 다음과 같다.<sup>12,13</sup>

$$IPDT = A^* \cdot K^* \cdot (T_f - T_i) + T_i \quad (1)$$

$$A^* = \frac{S1 + S2}{S1 + S2 + S3} \quad (2)$$

$$K^* = \frac{S1 + S2}{S1} \quad (3)$$

여기서,  $A^*$ 는 TGA 열분석도 전체면적에 대한 커브의 면적( $S1 + S2 + S3$ )과 잔존량의 면적( $S1$ )의 비 $[(S1 + S2)/(S1 + S2 + S3)]$ 이며,  $K^*$ 는  $S1$ 에 대한 커브 면적( $S1 + S2$ )비 $[(S1 + S2)/S1]$ ,  $K^*$ 는 초기 온도, 그리고  $T_f$ 는 최종 온도를 나타낸다.

Figure 4는 실란 커플링제 함량에 따른 실란 커플링제가 변

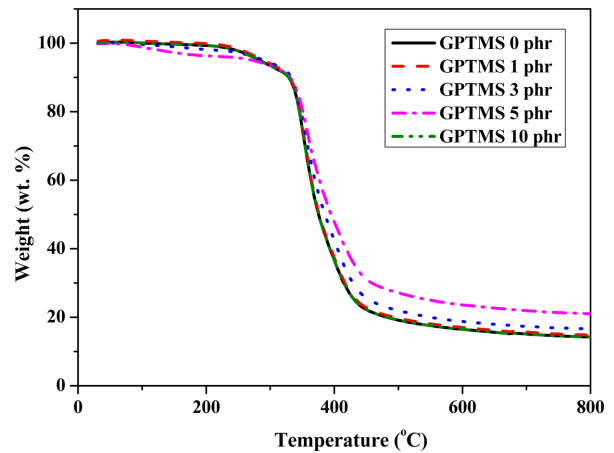


Figure 4. TGA thermograms of Epoxy resin/Silane coupling agent blends.

량 배합된 에폭시수지의 TGA thermogram을 나타내며, 이로부터 고분자 분해 온도(PDT), 열안정성 지수( $A^* \cdot K^*$ ) 그리고 적분 열분해 진행 온도(IPDT)를 구하여 Table 1에 나타내었다. 보는 바와 같이 IPDT가 실란 커플링제 함량이 5 phr일 때 모든 열안정성 인자가 최대값을 보였다. 이는 5 phr 함량일 때 블리딩(bleeding)과 같은 부반응 없이 가장 치밀한 가교 구조의 형성이 가능하여 실란 커플링제의 분해 지연 효과 및 열소모 능력(heat-dissipating ability)이 우수하기 때문인 것으로 판단된다.

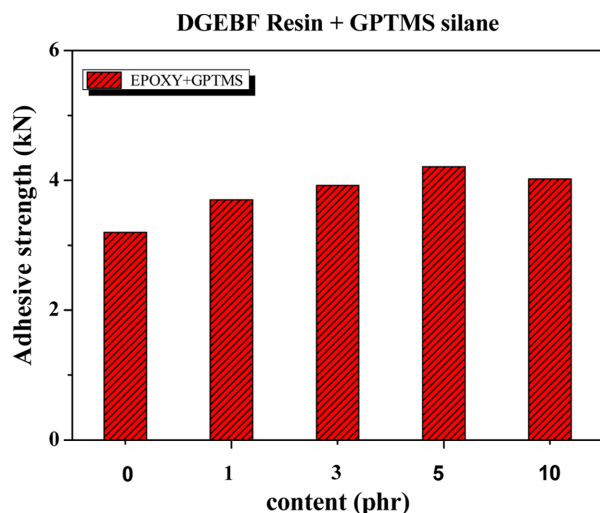
열분해는 가수분해나 열적산화, 그리고 고분자 가교 구조의 절단으로 이어지는 일련의 과정을 통해 이루어지는 것으로 알려져있다. 이러한 분해 반응의 실란 커플링제 함량에 따른 속도론적 고찰을 Horowitz-Metzger의 적분식 (4)를 통해 구할 수 있는 분해 활성화 에너지를 통해 고찰하였다.<sup>14,15</sup>

$$\ln[\ln(1 - \alpha)^{-1}] = \frac{E_a \theta}{RT_s^2} \quad (4)$$

여기서,  $\alpha$ 는 분해 분율,  $E_a$ 는 분해 활성화 에너지,  $\theta$ 는  $(T - T_s)$ ,  $T_s$ 는 최대 분해 속도시의 온도, 그리고  $R$ 은 기체 상수를 각각 나타낸다. Thermogram으로부터  $\ln[\ln(1 - \alpha)^{-1}]$  vs.  $\theta$  그래프를 구할 수 있으며,  $E_a$ 를 이 직선의 기울기로부터 구하고 Table

Table 1. Thermal Parameters of Epoxy Resin/Silane Coupling Agent Blend

| Contents of GPTMS (phr) | PDT (°C) | $T_{max}$ (°C) | S1    | S2    | S3    | $A^*$ | $K^*$ | IPDT (°C) | FDT | $E_a$ (kJ/mol) |
|-------------------------|----------|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|-----|----------------|
| 0                       | 336      | 350            | 30124 | 11432 | 40442 | 0.50  | 1.37  | 603       | 378 | 28.8           |
| 1                       | 338      | 351            | 30123 | 11882 | 39993 | 0.51  | 1.39  | 615       | 397 | 31.0           |
| 3                       | 340      | 354            | 29548 | 13394 | 39056 | 0.52  | 1.45  | 654       | 410 | 33.1           |
| 5                       | 345      | 358            | 28132 | 16954 | 36912 | 0.54  | 1.60  | 752       | 440 | 34.8           |
| 10                      | 341      | 332            | 28319 | 16578 | 37101 | 0.54  | 1.58  | 741       | 380 | 20.7           |



**Figure 5.** Variation of the adhesive strength of the epoxy resin/silane coupling agent blend as a function of silane coupling agent content.

1에 나타내었다. 실란 커플링제의 함량이 5 phr에서 가장 높은  $E_a$ 를 나타내었으며, 이는 분해 과정에서 요구되는 에너지가 그만큼 높다는 것을 의미하므로 보다 우수한 열안정성을 나타낸다고 볼 수 있다.

**접착특성.** 실란 커플링제 처리의 경우 실란 분자가 유기 관능기와 반응을 하거나 에폭시수지 표면 위에서 가수분해된 실라놀기와 강하게 결합하여 계면을 형성한다. 형성된 계면으로 실란 분자는 에폭시수지와 함께 안정된 실록산 혹은 수소결합을 형성함으로써 계면 결합력을 향상시킬 수 있다.<sup>16</sup> Figure 5는 DGEBF 경화시편의 실란 커플링제 함량별 접착력 결과를 나타낸 것이다.

DGEBF 경화시편의 접착특성 결과는 실란 커플링제 첨가에 따라 첨가하지 않은 시편에 비해 접착력이 향상되는 것을 확인하였다. 이는 실란 처리함으로써 실란 커플링제가 매트릭스와 금속물질간의 실록산 혹은 수소결합 형성으로 계면결합력 강화현상에 기인하는 것으로 에폭사이드의 개환으로 생성된 수산화기가 경화반응에 참여하여 촉매 역할을 수행한 것으로 판단된다. 반면에, 일정 함량 후에는 미반응물의 복합체 내 영향으로 접착력이 오히려 감소되는 경향이 나타나는 것을 관찰하였다. 실란 미처리 에폭시 대비 GPTMS 실란 커플링제를 5 phr 배합하였을 경우에 미처리 에폭시에 비해 약 31% 향상된 접착력을 나타냄을 확인하였다.

## 결론

본 연구에서는 DGEBF계 에폭시수지에 3-glycidoxypopyl trimethoxysilane 실란 커플링제를 변량 배합하여 에폭시수지/실란 커플링제 블렌드를 제조하고 열안정성 및 접착특성에 대하여 고찰하였다. 실란 커플링제의 함량이 증가함에 따라 열안정성 인자들과 접착력이 우수하게 나타났는데 이는 실란 처리로 매트릭스와 금속물질간의 계면결합 향상으로 판단되며 이로 인해 안정한 결합을 통한 높은 가교도에 의한 것으로 내부구조로 유입되는 열을 흡수함으로써 열전달 및 확산을 제한한 것으로 판단된다. 반면, 과도한 양의 실란 커플링제 처리시에는 미반응물이 에폭시수지/실란 커플링제 블렌드 내 영향으로 인한 열안정성 인자 및 접착력 감소로 판단된다.

**감사의 글:** 본 연구는 화승 R&A의 재원을 지원받아 수행되었습니다.

## 참고문헌

1. V. Cooper, A. Ivankovic, A. Karac, D. McAuliffe, and N. Murphy, *Polym. J.*, **53**, 5540 (2012).
2. G. Y. Heo and S. J. Park, *Powder Technol.*, **230**, 145 (2012).
3. Y. C. Kim, S. J. Park, and J. R. Lee, *Polym. J.*, **29**, 759 (1997).
4. F. L. Jin, K. Y. Rhee, and S. J. Park, *Mater. Sci. Eng. A*, **435**, 429 (2006).
5. G. G. Buonocore, L. Schiavo, I. Attianese, and A. Borriello, *Compos. Part B*, **53**, 187 (2013).
6. A. M. Rao, D. Jacques, R. C. Haddon, W. Zhu, C. Bower, and S. Jin, *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 3813 (2008).
7. S. J. Park and F. L. Jin, *Polym. Degrad. Stabil.*, **86**, 515 (2004).
8. H. Y. Na, H. Y. Yeom, B. C. Yoon, and S. J. Lee, *Polymer(Korea)*, **38**, 171 (2014).
9. M. Morell, X. Ramis, F. Ferrando, Y. Yu, and A. Serra, *Polymer*, **50**, 5374 (2009).
10. S. J. Park, T. J. Kim, and J. R. Lee, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **38**, 2114 (2000).
11. Y. Xie, C. A. S. Hill, Z. Xiao, H. Militz, and C. Mai, *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **41**, 806 (2010).
12. C. D. Doyle, *Anal. Chem.*, **33**, 77 (1961).
13. M. Yadav and K. Y. Rhee, *Carbohydr. Polym.*, **90**, 165 (2012).
14. H. H. Horowitz and G. Metzger, *Anal. Chem.*, **35**, 1464 (1963).
15. J. B. Marroquin, K. Y. Rhee, and S. J. Park, *Carbohydr. Polym.*, **92**, 1783 (2013).
16. S. J. Park, W. B. Park, and J. R. Lee, *Polym. J.*, **31**, 28 (1999).