

후기경화 시간과 온도가 에폭시/아민 계의 열적성질에 미치는 영향

송영욱 · 박장호 · 심미자* · 김상욱
서울시립대학교 공과대학 화학공학과
*서울시립대학교 문리과대학 생명과학과

Effect of Postcure Time and Temperature on Thermal Properties of Epoxy/Amine System

Young-Wook Song, Jang-Ho Park, Mi-Ja Shim*, and Sang-Wook Kim

Dept. of Chem. Eng., Seoul City Univ.

*Dept of Life Sci., Seoul City Univ.

서 론

대표적인 열경화성 수지인 에폭시 수지는 공업재료, 전기절연재료, 건축재료, 포장재료 등 여러 산업분야에서 널리 사용되고 있다¹⁻³⁾. 그러나, 에폭시 수지는 경화 시간과 경화 온도에 대한 의존성이 크며, 따라서 경화제와 경화조건에 따라 물성이 달라지는 경화 특성을 가지고 있다⁴⁾.

본 연구에서는 에폭시 화합물의 경화 특성 중 열적 성질에 영향을 미치는 요인으로 후기 경화 시간과 후기 경화 온도를 변화시키면서 경화시켰을 때 달라지는 열적 성질을 조사하였다.

실 험

본 연구에 사용된 에폭시 수지는 diglycidyl ether of bisphenol A(DGEBA)로, 상온에서 점도는 12,000~15,000 cp 이며, 당량은 184~194 eq. 이었으며, 아민계 경화제로는 4,4'-methylene dianiline(MDA)를 사용하였다. 전체 경화 반응의 촉진을 위해서 촉매로 hydroquinone-phenyl glycidyl ether(HQ-PGE)를 사용하였다. HQ와 PGE는 일정한 조건에서 반응시켰으며, 합성된 HQ-PGE는 저온에서 보관하였다.

완전히 혼합된 DGEBA/MDA/HQ-PGE 계를 80°C에서 1.5시간동안 선경화시킨 후, 온도와 시간을 다르게 하면서 후기 경화시켰다. 그리고, 후기 경화 조건에 따른 에폭시 수지의 열적 성질을 시차주사열량계(DSC)와 열중량분석기(TG)를 이용하여 고찰하였다.

결과 및 토론

Fig. 1은 후기 경화 온도가 120°C일 때 후기 경화 시간에 따라 DGEBA/MDA/HQ-PGE(10 phr) 계의 유리 전이 온도(Tg) 변화를 나타내고 있다. 후기 경화 시간이 2시간이 될 때까지는 Tg 값은 124°C 까지 급격히 증가하고 있으며, 이후 8시간 경화시킬 때까지는 그 값이 128°C 까지 점진적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 그리고, 계속적인 경화를 시킬 때, Tg 값은 123°C 까지 다시 감소하였다. 이와 같은 결과는 후기 경화 시간이 증가함에 따라 미반응물들이 반응하여 가교 밀도가 점차 증가하는 것에 기인하며, 8시간 이후 Tg 값이 감소되는 것은 장시간의 경화로 인한 고분자의 열화 때문인 것으로 여겨진다⁴⁾.

온도의 영향을 알아보기 위해서, 같은 계의 후기 경화 온도에 따른 Tg 값의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 80°C에서 경화된 계의 경우, 후경화 시간이 8시간이 될 때까지 Tg 값은 101.6°C까지 계속적으로 증가하는 것을 볼 수 있으며, 100°C에서도 후경화 시간이 6시간까지는 Tg 값이 118.3°C까지 증가하는 것을 볼 수 있다. 그러나, 150°C에서 경화된 경우에는 3시간 경화시킬 때에 Tg 값이 128.4°C

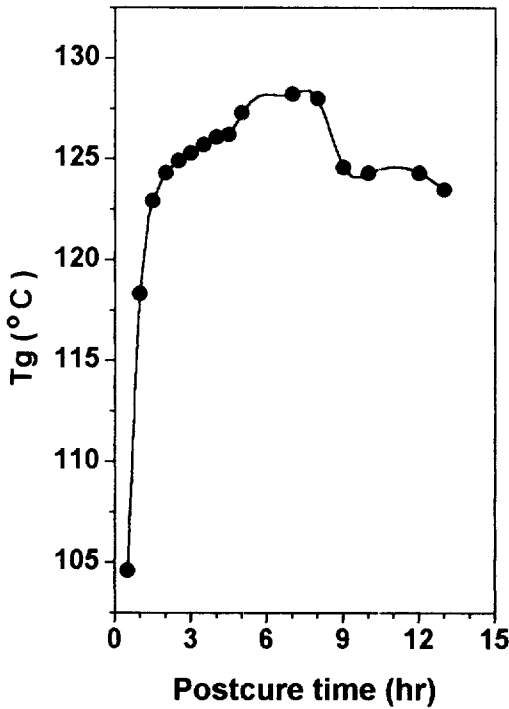


Fig. 1 Tg of DGEBA/MDA/HQ-PGE (10 phr) system with various postcure time at 120°C

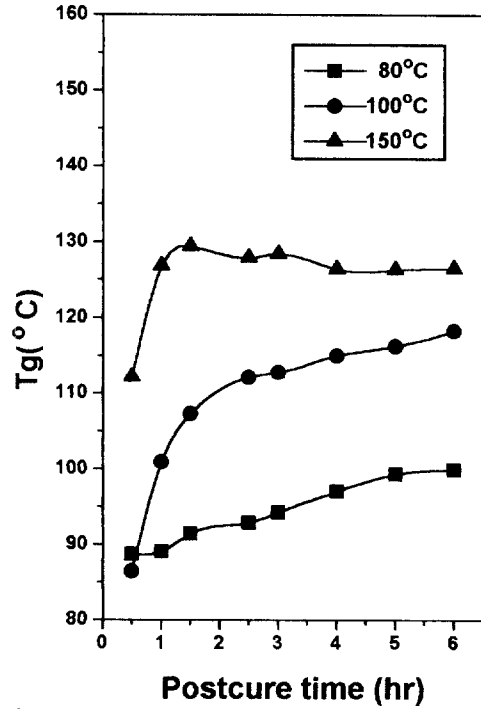


Fig. 2 Tg of DGEBA/MDA/HQ-PGE (10 phr) system with various postcure times and temperatures

를 나타내고, 그후로는 감소하는 것을 볼 수 있다. 위의 결과들을 통해서 볼 때, 후기 경화 조건중 온도가 높을수록 에폭시가 빠르게 망상구조를 형성하는 것으로 보여진다.

같은 계의 열분해 온도를 Table 1에 비교하여 나타내었다. 100°C에서 후기 경화시켰을 때, 그 값이 약 374°C로 시간에 따라 일정하였고, 120°C에서 후기 경화되었을 때는 약 376°C의 값을 가지고 있었다. 그리고, 150°C에서 후기 경화되었을 때에는 약 377°C의 값을 갖는 것을 알 수 있다. 이로 볼 때, 열분해 온도는 일정한 후기 경화 온도에서는, 다른 시간에 대해서 일정한 값을 가지고 있는 것을 알 수 있다. 비록, 후기 경화 온도가 증가함에 따라 열분해 온도가 증가하기는 하였지만, 그 값의 변화가 아주 작으므로, 경화된 에폭시의 중량감소에 따른 열분해가 온도와 시간 같은 후기 경화 조건에는 크게 영향을 받지 않음을 알 수 있다.

축매로 사용된 반응성 첨가제의 영향을 살펴보기 위해서, HQ-PGE의 양을 10, 20 phr 첨가한 계에서, 150°C에서 30분동안 후기 경화시켰을 때의 DSC thermogram을 Fig. 3에 나타내었다. HQ-PGE의 함량이 20 phr(b)일 때와는 달리, HQ-PGE의 양이 10 phr(a) 첨가된 계에서 미반응물이 존재함을 알 수 있다. 이로써, 첨가된 HQ-PGE에 의해 반응이 촉진됨을 알 수 있었다^{5,6)}.

Table 1 Decomposition temperature(Td) of DGEBA/MDA/HQ-PGE(10phr) system

Time Temp.	1 hr	2 hr	3 hr	4 hr
80 °C	366.3 °C	367.8 °C	368.6 °C	368.6 °C
100 °C	374.9 °C	373.6 °C	373.6 °C	374.3 °C
120 °C	376.3 °C	376.1 °C	373.6 °C	377.8 °C
150 °C	375.7 °C	376.4 °C	378.0 °C	377.9 °C

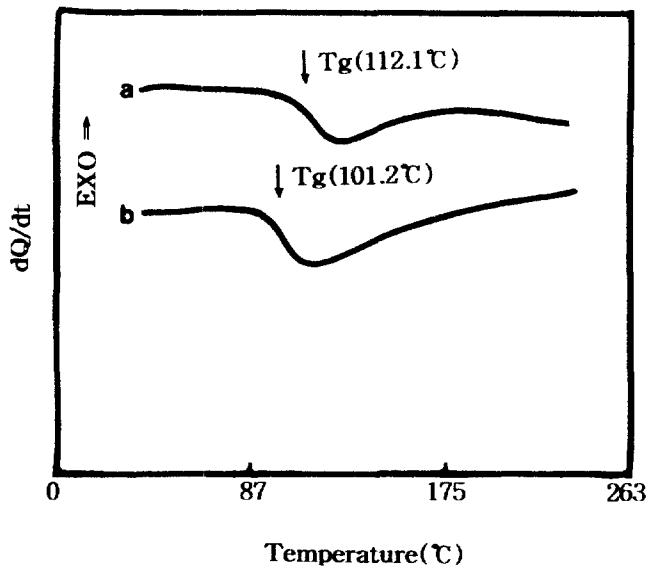


Fig. 3 DSC thermograms of DGEBA/MDA system with different contents of HQ-PGE(a : 10 phr, b : 20 phr)

HQ-PGE의 양을 20 phr 첨가하고 150°C에서 후기 경화시켰을 때의 Tg 값의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 후기 경화 시간이 1.5시간이 될 때까지는 그 값이 105°C까지 증가하고 있음을 알 수 있으며, 그 후로는 감소하는 것을 볼 수 있다. 반응성 첨가제의 양이 증가함에 따라 에폭시 계의 Tg 값이 감소함을 알 수 있는데, 이는 HQ-PGE가 반응성 촉매뿐 아니라, 사슬 확장제의 역할을 함을 의미한다. 이로써, 반응성 첨가제 HQ-PGE가 첨가될 때, 빨라진 경화 반응의 영향으로 에폭시의 구조가 더욱 빠른 시간에 경화되고 따라서, 열화 시간도 더욱 빨라짐

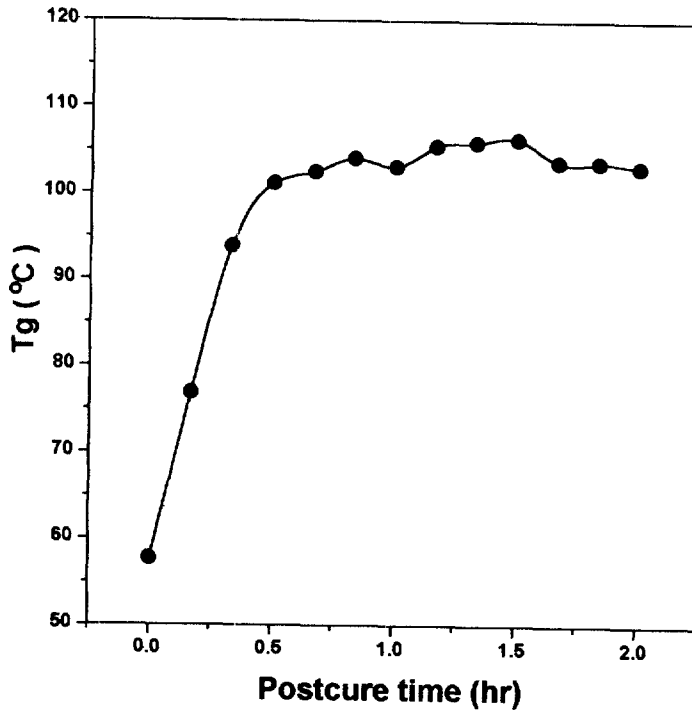


Fig. 4 Tg of DGEBA/MDA/HQ-PGE(20phr) system with various postcure times at 150°C

을 알 수 있다.

따라서, 본 에폭시 계에서 후기 경화 조건을 다르게 하여서 열적 성질을 살펴본 결과, Tg 값은 온도와 시간에 대해서 의존하고 있음을 알 수 있었으며, Td 값은 거의 일정함을 알 수 있었다.

참고 문헌

1. C. A. May and Y. Tanaka, "Epoxy Resins", Marcel Dekker, Inc., New York (1983)
2. H. Lee and K. Neville, "Handbook of Epoxy Resins", McGraw-Hill, Inc., New York (1980)
3. J. Y. Lee, M. J. Shim and S. W. Kim, J. Korean Ind. & Eng. Chem., 6, 288 (1995)
4. Y. S. Cho, M. J. Shim and S. W. Kim, *ibid.*, 6, 937 (1995)
5. Y. W. Song, M. J. Shim and S. W. Kim, Proceeding of IUMRS-ICA-'95 Seoul, 551 (1995)
6. Y. W. Song, M. J. Shim and S. W. Kim, J. Korean Ind. & Eng. Chem., in press (1996)