

에폭시 수지의 경화 거동에 미치는 반응성 희석제의 영향

김완영·이대수·김형순·김정기

전북대학교 공과대학 공업화학과
(1994년 7월 28일 접수, 1994년 9월 27일 채택)

Effects of Reactive Diluents on the Curing Behavior of Epoxy Resin

Wan-Young Kim, Dai-Soo Lee, Hyung-Soon Kim, and Jung-Gee Kim

Dept. of Chem. Tech., Chonbuk Nat'l Univ., Chonju 569-756, Korea
(Received, July 28, 1994, Accepted, September 27, 1994)

요약: 에폭시 수지의 성형 가공성을 조절하기 위해 반응성 희석제를 사용했을 때의 경화특성 및 경화 후 유리 전이온도의 변화를 조사하였다. 반응성 희석제로 사용한 Butyl glycidyl ether(BGE) 및 Phenyl glycidyl ether(PGE)함량의 증가에 따라 경화에 따른 발열량과 경화 후 유리 전이온도는 낮아지는 특성이 관찰되었다. 에폭시 수지는 BGE를 사용한 경우 PGE를 사용한 경우보다 더 낮은 유리 전이온도를 보였으며, 희석제의 첨가에 따른 유리 전이온도 변화는 가교점 사이의 분자량 증가 때문으로 해석하였다. 에폭시 수지의 경화 거동을 자촉매 반응에 대한 속도론식으로 해석한 결과 속도상수 k_1 , k_2 는 희석제의 양에 따라 감소하였다.

Abstract: Curing behavior and glass transition temperatures of epoxy resins into which reactive diluents were added to control processability were investigated. Heat of cure generated of the epoxy resin was reduced with butyl glycidyl ether(BGE) and phenyl glycidyl ether(PGE) contents. T_g of the resin was decreased with the amount of reactive diluents and it was attributed to increased molecular weight between crosslink points. Cure kinetics of the resins was studied employing autocatalytic reaction model and found that reaction constants decreased as the contents of reactive diluent was increased.

1. 서론

에폭시 수지는 기계적 강도가 우수하고 경화 후 수축률이 적으며 높은 접착력을 보이기 때문에 코팅제, 접착제, 반도체 봉지재 등으로 다양하게 응용되고 있는 고분자 재료이다[1-2].

에폭시 수지를 접착제로 이용하기 위해서는 접착력 뿐만 아니라 충분히 낮은 점도를 가져야 하지만 액상 에폭시 수지의 점도는 상온에서 보통 10,000cps 이상의 높은 점성을 보이기 때문에 에폭시 수지 단독으로 사용할 경우 작업성이 좋지 않아 문제시되기도 한

다[3]. 특히 다양한 기능성을 부여하기 위하여 각종 충전제를 혼합해야 할 경우 충전제의 적절한 분산 혼합을 위하여 더욱 낮은 점도가 요구된다. 이러한 경우 충전제의 특성파도 밀접한 관계가 있으나, 근본적으로 수지 특성의 개량이 필수적이다.

접착제용 에폭시 수지의 점도를 저하시키기 위하여 희석제가 이용된다. 에폭시 수지는 ketone류에 잘 용해되므로 이를 희석제로 사용하면 점도 저하의 효과는 현저하지만 경화온도에 도달하기 전 기화에 의해 증발하여 기포를 형성할 우려가 있다. 반응성 희석제는 분자 내에 1개 이상의 에폭시기를 가지는 것으로

glycidyl ether류와 styrene oxides, butadiene diepoxide 등이 사용되고 있다. 이들 반응성 희석제는 에폭시 수지와 좋은 혼화성을 갖고 비점이 경화온도 이상이며, 수지의 경화반응에 참여하여 망상구조를 이루므로 경화 후 수지의 접착력 및 물성의 저하를 최소화시킬 수 있다.

본 연구는 에폭시 수지에 충전제를 첨가하는 경우 효율적으로 점도를 낮추기 위해 분자 내에 1개의 에폭시기를 포함하고 있는 반응성 희석제로 butyl glycidyl ether(BGE)와 phenyl glycidyl ether(PGE)를 사용하였으며, 이들이 혼합되었을 때 보이는 에폭시 수지의 경화 거동 변화를 조사하였다.

2. 실험

2.1. 사용 시약

에폭시는 에폭시당량이 187인 국도화학의 YD-128을 사용했으며, 경화제는 Junsei사의 DICY(Dicyandiamide)를 사용했다. DICY는 상온에서 에폭시 수지에 용해되지 않으므로 경화제의 분산을 좋게 하기 위하여 계면활성제인 Tween 80(polyoxyethylene sorbitan monooleate, 소화화학)을 사용하였다. 한편 3-(3, 4-dichlorophenyl)-1,1-dimethyl urea(DCPDMU, 동경화성)을 경화촉진제로 사용하였다. 반응성 희석제는 분자 내에 에폭시기를 1개씩 포함하고 있고, 분자량이 130.19인 n-butyl glycidyl ether(BGE, 동경화성)와 분자량이 150.18인 phenyl glycidyl ether(PGE, 동경화성)를 사용하였다. Table 1에는 실험에서 검토한 에폭시 수지와 첨가제의 배합비를 나타내었다.

2.2. 경화특성

수지 혼합물의 경화반응에 미치는 영향을 조사하기 위하여 differential scanning calorimeter(DSC: DuPont DSC 910 with TA 2000)를 이용하였다. 10mg 정도의 시료를 경화시켜 시간에 따른 발열곡선을 얻었으며, 상온에서 350℃까지 10℃/min의 속도로 승온하여 후경화에 따른 경화열과 유리 전이온도를 측정하였다. 발열 특성으로부터 확인된 경화 거동을 Kamal[4-7]이 제시한 자촉매 반응의 반응속도식 모델을 이용하여 해석하였다.

Table 1. Formulations of the Epoxy Resins Investigated

Sample Code	YD-128	DICY	Tween-80	DCPDMU	BGE	PGE
Control	100	11.24	1	6.74	0	0
EB Series	100	11.24	1	6.74	varied	0
EP Series	100	11.24	1	6.74	0	varied

3. 결과 및 고찰

Fig. 1, 2에는 반응성 희석제를 첨가함에 따른 에폭시 수지의 경화열과 등은 경화 후 post cure에 따른 경화열을 나타내었다. 에폭시 수지의 경화열이 에폭시기의 개환반응에 기인한다고 가정하고, 2관능성인 bisphenol A형 에폭시 수지와 1관능성 반응성 희석제인 BGE, PGE를 사용할 때 수지 혼합물 내의 전체 에폭시기의 수는 증가한다. 따라서 반응성 희석제의 함량 증가에 따라 경화에 따른 반응열이 증가할 것으로 예상되었다. 그러나 Fig. 1과 2에서 반응성 희석제의 첨가에 따라 반응열이 증가 후 감소를 보이는 것으로 나타났다. 그 이유로는 첫째, 반응성 희석제와 에폭시 수지의 반응성 차이, 둘째, 경화제의 함량, 셋째, 경화제의 반응성으로 나누어 생각할 수 있다. 반응성 희석제로 사용된 BGE와 PGE는 1관능성 에폭시 유도체를 볼 수 있으며 에폭시 수지의 경화반응을 통하여 가교구조에 참여하므로 에폭시 수지의 반응성과 반응성 희석제의 반응성은 다르지 않을 것으로 판단되며, 경화제의 함량 및 반응성이 문제시 될 것으로 사료된다. 본 연구에서는 경화제로 사용한 DICY의 함량을 에폭시 수지를 기준으로 등가 무게만큼 첨가했으며, 반응성 희석제의 경화에 필요한 경화제 양을 별도로 포함시키지 않았다. 그 이유는 에폭시 수지의 경화반응은 자촉매 반응으로 알려져 있으며, 일차 아민과 에폭시기의 반응, 이차 아민과 에폭시기의 반응, 그리고 위의 두 경우에서 발생하는 hydroxyl group과 에폭시기의 반응이 진행되는 것으로 알려져 있어서 반응성 희석제의 첨가에 따른 에폭시기의 증가분을 고려하지 않아도 충분한 경화가 진행 될 것으로 예측했다. 그러나 실제 반응에서는 반응성 희석제의 첨가에 따라 경화제의 함량이 부족한 것으로 나타났으며, 이는 자촉매 반응으로 설명되는 hydroxyl group-epoxide의 반응보다 amine-epoxide

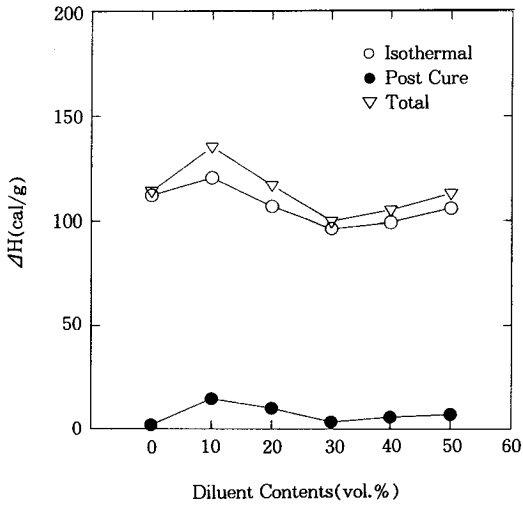


Fig. 1. Heat generated in DSC vs. BGE contents for epoxy resin cured at 130°C.

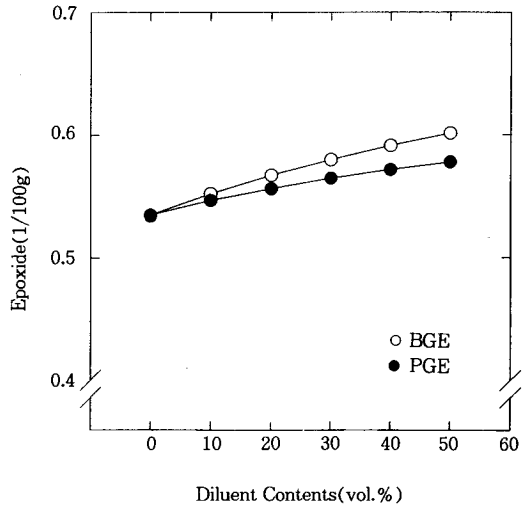


Fig. 3. Epoxide in sample with diluent contents.

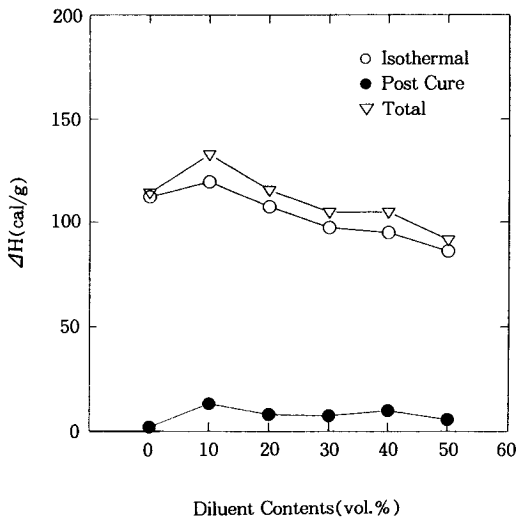


Fig. 2. Heat generated in DSC vs. PGE contents for epoxy resin cured at 130°C.

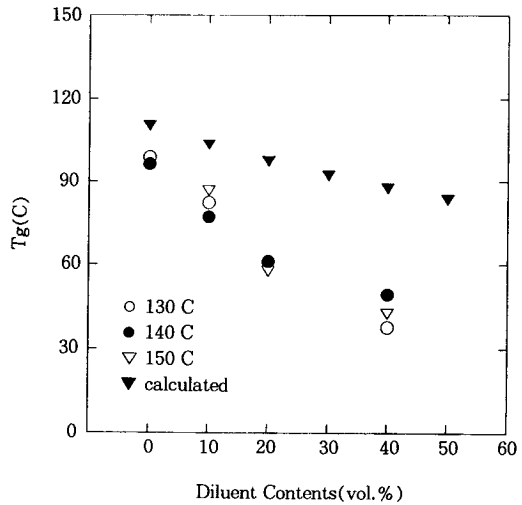


Fig. 4. Glass transition temperature vs. BGE contents for epoxy resin.

반응이 우선하고 있다고 설명할 수 있다. 또한 반응성 희석제의 첨가에 따라 전체 수지 혼합물의 부피 증가를 야기시키고 이로 인하여 경화제의 농도가 상대적으로 감소되기 때문에 에폭시기의 개환반응이 일어날 확률이 낮아지는 효과도 고려할 수 있다. 반응성 희석제의 종류에 따른 영향은 Fig. 3에 보인 바와 같이 PGE를 사용할 경우 분자량이 BGE보다 크므로

단위 무게당 에폭시 기는 BGE보다 적고, 희석제의 함량이 증가할수록 감소폭이 커지는 경향을 보였다.

Fig. 4, 5에는 반응성 희석제의 양에 따른 경화 후 유리 전이온도를 나타냈다. 유리 전이온도는 수지의 화학적 구조나 분자량 등 여러 가지 요인에 의해 영향을 받지만, 경화 후 3차원의 망상구조를 보이는 에폭시 수지의 경우 가교밀도에 의한 영향이 가장 크다

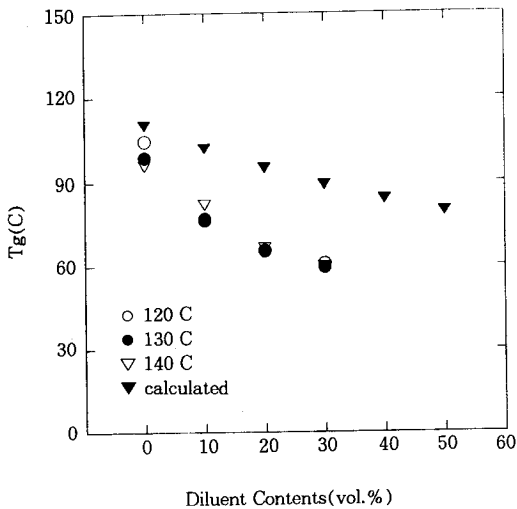


Fig. 5. Glass transition temperature vs. PGE contents for epoxy resin.

고 볼 수 있다. 일반적으로 가교를 형성하는 고분자의 경우 사슬의 분자 운동이 제한을 받으므로 유리 전이온도를 증가시키는 요인이 된다. 또한 가교밀도가 작은 경우에는 그 효과가 미미하지만 에폭시 수지와 같이 경화 후 높은 가교도를 보이는 수지의 경우 가교되지 않은 수지에 비해 유리 전이온도의 변화폭이 큰 것으로 알려져 있다[8]. 실험 결과 유리 전이온도는 반응성 희석제의 양이 증가할수록 낮아졌으며, BGE를 사용했을 때 PGE를 사용한 경우보다 유리 전이온도가 더 큰폭으로 감소했다. 이는 반응성 희석제가 경화반응을 통하여 가교구조를 형성할 때 에폭시 수지의 주쇄를 연장시키는 방향으로 연결되어 전체적으로 느슨한 망상구조를 형성하기 때문에 경화 후 수지의 가교밀도의 저하가 초래된 것으로 판단된다. 즉 에폭시-아민의 가교반응을 통해서 수지는 경화제를 중심으로 하여 4방향으로 발달하는 그물구조를 형성할 수 있지만 한 개의 에폭시기를 포함하고 있는 반응성 희석제의 도입으로 인하여 그물구조가 중간에서 끊어지는 형태를 갖기 때문에 가교수지의 mobility는 증가하고, 유리 전이온도는 감소하게 된다. 또한 BGE는 PGE보다 분자량은 작으나 분자구조가 PGE보다 더 긴 chain을 가지므로 BGE를 사용한 경우에는 crosslink point사이의 거리가 더 멀어져서 유리 전이온도의 감소폭이 더 크게 나타난 것으로 사료된다. DieBenedetto[9]는 가교에 따른 고분자의

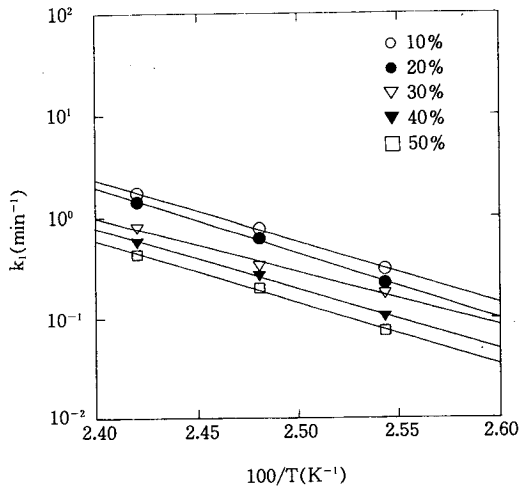


Fig. 6. Arrhenius plot of epoxy resin containing PGE as a function of absolute temperature.

유리 전이온도 변화를 다음과 같은 식으로 예측했다.

$$\frac{T_g - T_{g0}}{T_{g0}} = \frac{1.2X_c}{1 - X_c}$$

여기서, T_{g0} 는 화학조성은 같으나 가교결합이 없는 고분자의 유리 전이온도며, X_c 는 가교되는 monomer의 몰 분율이다.

완전한 경화가 진행되었다고 가정했을 때, DiBenedetto가 제안한 모델식에 따라 경화 후 유리 전이온도를 예측하면 Fig. 4~5에 보인 바와 같이 반응성 희석제의 양에 따라 감소함을 알 수 있다. 가교고분자의 유리 전이온도는 전화율에 따라 크게 변화된다. 전화율이 낮은 경우 그 변화폭은 크지 않지만 전화율이 높을수록 전화율의 변화에 크게 영향을 받는다. 따라서 예측된 유리 전이온도와 측정된 유리 전이온도가 다소 차이를 보이고 있으며, 반응성 희석제의 양이 증가할수록 더 큰 차이를 나타내는 것은 낮은 전화율과 관계가 있다.

Fig. 6~9에는 PGE와 BGE의 양을 달리한 시편을 일정 온도에서 30분간 등온경화시켰을 때의 k_1 , k_2 값을 나타내었다. Kamal이 제안한 자촉매 반응에 대한 속도론식을 이용하여 구한 속도상수 k_1 , k_2 는 반응성 희석제의 양에 따라 감소함을 보였으며, 경화온도가 높을수록 k_1 , k_2 는 증가함을 보였다. 각 경화온도에서 구한 k_1 , k_2 에 의해 계산한 활성화 에너지를 Table 2

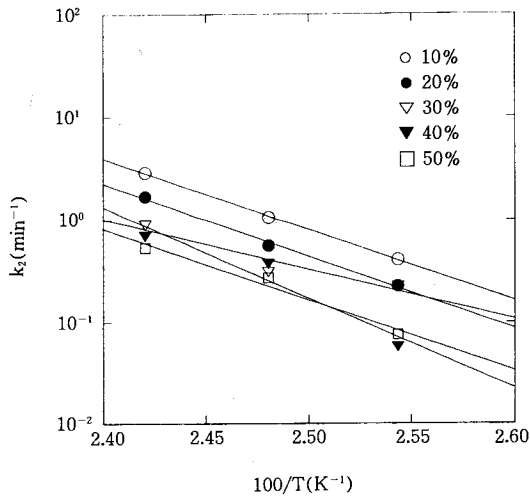


Fig. 7. Arrhenius plot of epoxy resin containing PGE as a function of absolute temperature.

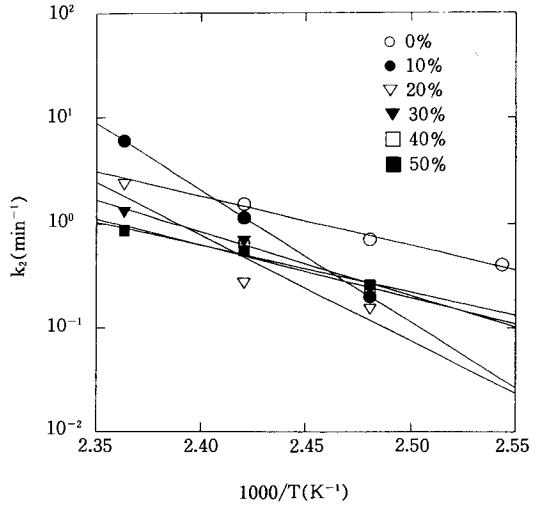


Fig. 9. Arrhenius plot of epoxy resin containing BGE as a function of absolute temperature.

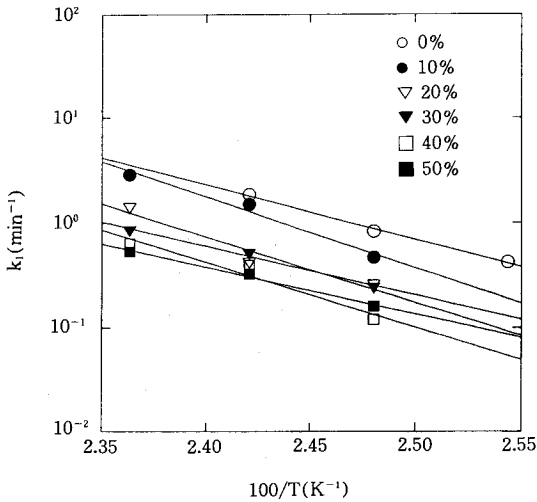


Fig. 8. Arrhenius plot of epoxy resin containing BGE as a function of absolute temperature.

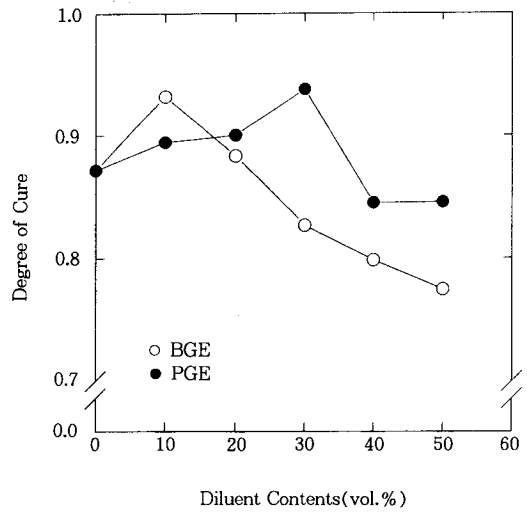


Fig. 10. Degree of cure vs. different diluent contents cured at 130°C.

에 정리하였다. 반응성 희석제의 양이 증가할수록 활성화 에너지가 감소할 것으로 예측했으나 일정한 경향을 보이지는 않았다.

Fig. 10에는 반응성 희석제의 종류 및 함량 변화에 따른 전화율을 나타냈다. DeAcetis[10]는 반응성 희석제를 사용할 경우 전화율이 에폭시 수지 단독으로 사용한 경우보다 약 50%까지 증가한다고 보고한 바

있다. 이는 수지의 정도가 낮을수록 경화반응이 진행됨에 따라 이루어지는 수지의 고정화를 지연시키기 때문에 전화율은 높게 나타난다는 것이다. 그러나 실험결과 DeAcetis의 제안과는 반대로 반응성 희석제의 함량 증가에 따라 전화율은 낮아지는 것으로 나타났다. 이는 앞에서 언급한 등은 경화시 반응성 희석제의 양이 증가함에 따라 경화반응열이 낮아지는 것

Table 2. Actiation Energy(kcal/mol) of Epoxy Resin Contain Different Diluent

		0%	10%	20%	30%	40%	40%
BGE	k ₁	23.83	31.56	29.00	21.35	28.92	20.50
	k ₂	21.83	58.22	46.23	27.49	23.23	20.49
PGE	k ₁	23.83	28.16	33.33	24.66	27.95	28.16
	k ₂	21.28	31.18	32.57	22.54	40.41	31.45

과 같은 이유 때문으로 판단된다.

4. 결 론

에폭시 수지를 접착제로 이용할 때 문제시되는 점도를 낮추기 위해 분자 내에 에폭시기를 한 개씩 포함하고 있는 반응성 희석제를 사용하였다. BGE와 PGE가 첨가된 시료의 경화특성을 조사한 결과 경화열은 감소하는 것으로 나타났다. 또한 자촉매 반응의 속도론식에서 속도상수 k₁, k₂는 희석제의 함량에 따라 감소를 보였으며, 경화온도가 높을수록 증가를 보였다. 경화 후 수지의 유리 전이온도는 반응성 희석제의 양이 증가할수록 낮아졌으며, BGE를 사용한 경우 더 낮은 유리 전이온도가 관찰되었는데 이를 더 긴 chain을 형성하는 BGE의 분자구조 때문으로 해석하였다. 시간에 따른 전화율은 희석제의 양에 따라 감소하는 것으로 나타났으며 경화시간이 길어지는 것으로 관찰되었다.

참고 문헌

1. A. F. Lewis; Chap. 7 in "Epoxy Resins, Chemistry and Technology", Ed. by C. A. May, 653, Marcel Dekker, Inc., New York (1988).
2. R. G. Schmidt and J. P. Bell, *Advances in Polymer Science*, **75**, 33, Springer-Verlag, Berlin (1986).
3. T. F. Mika and R. S. Bauer, Chap. 4 in "Epoxy Resins, Chemistry and Technology", Ed. by C. A. May, 465, Marcel Dekker Inc., New York (1988).
4. M. E. Ryan and A. Dutta, *Polymer*, **20**, 203 (1979).
5. R. L. Miller and M. A. Oebser, *Thermochim. Acta*, **36**, 121 (1980).
6. D. K. Hadad, Chap. 14 in "Epoxy Resins, Chemistry and Technology", Ed. by C. A. May, 1089, Marcel Dekker Inc., New York (1988).
7. R. A. Fava, *Polymer*, **9**, 137 (1968).
8. Y. Diamant, S. Welner, and D. Katz, *Polymer*, **11**, 498 (1970).
9. L. E. Lielsen, *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, **1**, 18, Marcel Dekker Inc., New York (1974).
10. W. DeAcetis and H. A. Newey, Chap. 4 in "Epoxy Resins, Chemistry and Technology", Ed. by C. A. May, 508, Marcel Dekker Inc., New York (1988).