

Torsion Pendulum에 의한 에폭시/산무수물계의 경화거동

이종근 · 박원호

금오공과대학교 고분자공학과

Cure Behavior of an Epoxy/Anhydride System by Torsion Pendulum

Jong Keun Lee and Won Ho Park

Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National University of Technology,
Kumi, Kyungbuk, 730-701, Korea

초 록 에폭시/산무수물계의 등은 경화거동을 새로이 제작된 Torsion Pendulum(TP)으로 다양한 온도에서 조사하였으며 경화반응을 촉진시키기 위하여 두 종류의 경화촉진제를 사용하였다. 새로이 제작된 TP는 개인용 컴퓨터를 이용하여 모든 기계적인 작동과 data 수집 및 분석이 자동으로 처리될 수 있도록 하였다. 이 기기로 부터 얻어진 결과인 경화 동안의 상대전단강성율(RSR, relative shear rigidity)과 log decrement(LD)의 변화로부터 제작된 TP가 잘 작동한다는 것을 알 수 있었다. 두 종류의 촉진제가 전체적인 경화과정에 미치는 촉진효과는 비슷하였으나 각 촉진제로 부터 얻어진 LD 곡선을 보면 서로 다른 모양을 나타내었다. 이것은 경화촉진제가 반응 촉진효과 이외에도 경화거동에 영향을 미친다는 것을 의미하며, 따라서 이러한 경화거동의 차이는 경화물의 성질에 영향을 줄 수 있다.

Abstract Isothermal cure behavior of an epoxy/anhydride system was investigated at various temperatures by means of a newly constructed Torsion Pendulum(TP). In this study, two different accelerators were used to catalyze the cure reaction. The TP was interfaced with a personal computer to automate the operation and data acquisition/analysis. The results, relative shear rigidity(RSR) and log decrement(LD), obtained from the TP show that this machine works well. The two accelerators had similar effects on catalyzing the overall cure process. However, the shape of the LD curve was different for each accelerator, meaning that the cure proceeds differently. This different cure behavior by accelerator may influence cured properties.

1. 서 론

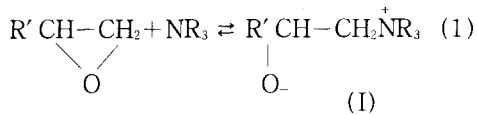
산업 전반에 걸쳐 널리 사용되고 있는 재료 중의 하나인 에폭시 수지는 다양한 종류의 경화제(hardener)를 첨가하여 적당한 조건, 소위 경화 schedule에 따라 상온 혹은 가열하여 원하는 성질을 얻는다. 경화가 일어날 동안 에폭시 수지는 여러가지 물리적, 화학적 변화를 수반하며, 경화된 에폭시의 성질은 경화과정 동안에 미치는 여러가지 요소에 의해 영향을 받으므로 이에 관한 연구가 다양한 실험기재를 이용하여 수행되어 왔다.

이러한 에폭시의 경화과정 동안 일어나는

다양한 변화들 중에 동역학적분석(dynamic mechanical analysis)으로 부터 경화거동을 이해하려는 시도가 있다. 그 예로서 Dynamic Spring Analysis(DSA)¹⁾, Torsion Impregnated Cloth Analysis(TICA)²⁾ 그리고 Torsion Pendulum(TP)의 원리를 이용한 Torsional Braid Analysis(TBA)^{3,4)} 등이 있다. 이 방법들의 공통점은 경화가 충분히 일어나기 전 시료가 액체 상태인 경우 유리섬유와 같은 불활성 기질(inert substrate)을 이용하여 시료를 함침시켜 그 액상의 시료가 흘러내리지 않게 하는 것이다. 이들 중 TBA에 의한 연구 결과^{5~8)}에 의하면 열경화성 수지는 시간이 경과함에 따라

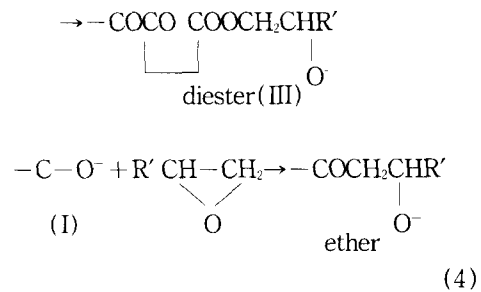
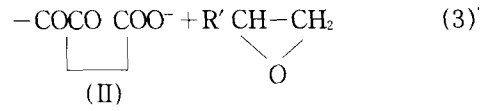
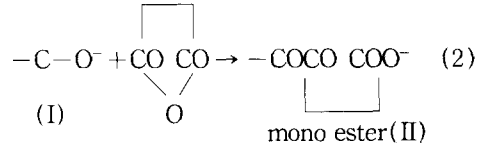
초기 단량체 상태에서 분자량이 증가하여 어느 시점에 겔화(gelation)가 일어나고 시간을 더욱 지속하면 그물구조(network structure)가 형성되면서 유리화(vitrification)가 되는 과정을 거친다. 이와같이 경화과정 동안에 관찰되는 겔화와 유리화를 기초로 이미 잘 알려진 TTT(Time-Temperature-Transition) 경화도가 제작되었으며 이는 경화과정을 일목요연하게 이해하는 데 크게 도움을 주었다. 또한 이로 부터 에폭시 수지의 보관온도(storage temperature), 가사시간(pot life) 그리고 완전 경화와 열분해 온도 및 시간 등도 알 수 있다.

본 연구에서는 TBA에 의해 거의 연구되지 않았던 에폭시/산무수물계에 서로 다른 두 종류의 경화촉진제(accelerator)를 첨가하여 그 경화거동을 관찰하고자 한다. 이 에폭시/산무수물계는 에폭시/아민, 에폭시/폴리아미드계 다음으로 큰 비중을 차지하며, 특히 가사시간이 길고 점도가 낮으며 경화반응시 발열량이 적으므로 작업성이 우수한 장점이 있다. 그리고 전기적 절연 특성도 다른 계에 비해 우수하여 전기 및 전자 부품의 몰딩용으로 많이 사용되고 있다⁹⁾. 본 연구에서 사용한 산무수물 경화제는 아민류에 비해 에폭시와의 반응이 느리기 때문에 일반적으로 3급 아민류(tertiary amine)의 경화촉진제를 첨가하여 경화시간을 단축시킨다. 경화촉진제 존재하에 에폭시/산무수물계의 경화 개시반응에는 상충된 보고가 있으나^{10~12)}, 최근의 보고에 의하면 그 개시는 다음과 같은 에폭시기의 양쪽성이온 형성에 기인하는 것으로 알려져 있다¹³⁾.



이러한 양쪽성이온이 형성된 후 경화는 다음의 두 가지 주요 경로로 일어난다. 첫번째 경로는 에폭시 주쇄에 생성된 알콕시드 음이온과 산무수물이 반응하여 monoester를 형성하고[식(2)], 계속해서 여기에 에폭시기가 반응하여 diester를 형성한다[식(3)]. 이들은 모두 에스테르 결합 형성반응(ester-linkage formation reaction)이다. 그리고 두번째는 알콕시드 음이온과 에폭시기와 반응으로 생기는

에테르 결합 형성반응(ether-linkage formation reaction)이다[식(4)].



본 연구실에서는 열경화성 수지의 경화거동을 연구하는데 주로 적용되었던 Torsion Pendulum을 자체 제작하여, 이를 에폭시/산무수물계에 적용시켜 경화온도와 경화촉진제의 영향을 조사하였다.

2. 이론적 배경 및 실험

Torsion Pendulum(TP)

Torsion Pendulum은 원래 금속공학 분야에서 개발되어 사용되어 왔던 기기로 금속의 내부마찰(internal friction)을 측정하여 주로 온도에 따른 상전이(phase transformation)를 연구하는데 이용되어 왔다. 그러나 60년대 초반에 미국 Princeton 대학의 Gillham이 최초로 열경화성 수지의 경화거동에 이를 적용시키기 시작하였으며 80년대 초반에는 자동화하여 실험의 편의를 도모하였다¹⁴⁾. 그리고 Lee와 Pae^{15~17)}에 의해 미국 Rutgers 대학 High Pressure Research Lab에 자동화된 High Pressure Torsion Pendulum을 제작하여 에폭시의 경화거동을 고압하에서 관찰한 바가 있다.

실제로 TP 자체의 작동 원리는 아주 간단하지만 수많은 반복 작동이 장시간에 걸쳐 실행되어야 할 경우 자동화를 해야 할 필요성이 있다. 따라서 본 연구실에서는 Gillham에 의

하여 제작된 바 있는 TBA기기의 원리를 일부 도입하여 새로운 TP를 제작하였고, 이를 위한 모든 기계적인 작동과 data 수집(acquisition) 및 분석(analysis)이 자동으로 수행되도록 하는 software는 'Microsoft사의 Visual Basic' 언어를 이용하였다.

Fig. 1은 본 실험실에서 제작한 TP를 나타내었다. TP는 시료를 일정한 각도로 비틀었다가 자유진동(free oscillation)을 시킬 때 얻어지는 감쇄(damping)운동으로 부터 시료의 점탄성(viscoelastic property)을 측정하는 기기이다. 이 기기의 제작에 있어서 가장 중요한 것은 시료의 성질을 나타내는 감쇄운동을 정밀하게 감지는 것이다. 기존의 TBA에서는 그 감쇄운동의 탐지를 위하여 두 개의 편광판(하나는 감쇄진동을 하는 부분에 위치하고 다른 하나는 고정되어 있음)과 광원 그리고 광센서를 사용하여 두 편광판의 비틀리는 각도에 따른 광량의 변화를 탐지하는 방법을 사용하고 있다. 그러나 본 연구실에서는 비교적 고가인 광센서 대신에 저렴하면서도 감쇄운동을 정확히 탐지할 수 있는 비접촉 거리센서(non-contacting displacement sensor, XSP-H08362, Telemecanique, France)를 채택하였다. Fig. 1에 나타난 주요 부분으로는 두 개의 모터(상부, 하부), 가열장치, 진동추(pendulum) 및 센서이다. 그리고 Fig. 2는 TP의 주변장치로서 온도조절장치와 분위기 조절용 가스통 그리고 TP를 제어하는 IBM 호환 개인용 컴퓨터로 구성되어 있다. 본 기기는 상온에서부터 300℃까지 온도 조절이 가능하며

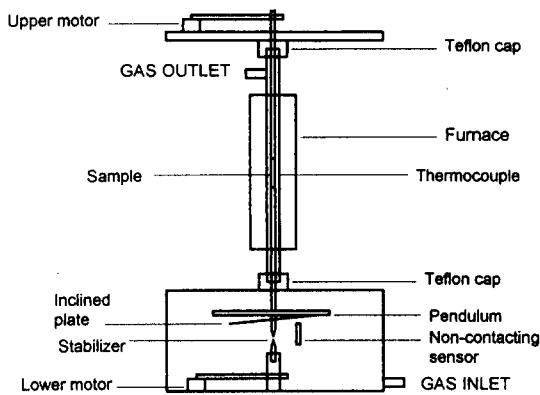


Fig. 1. Schematic diagram of Torsion Pendulum.

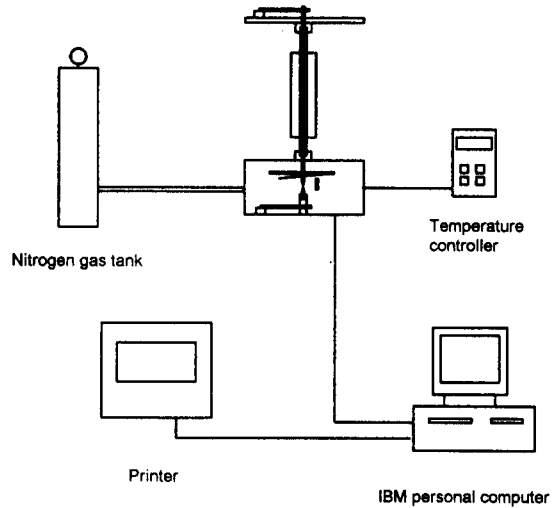


Fig. 2. Torsion pendulum system.

분위기의 조절을 위한 가스 출입구와 배기구가 부착되어 있다.

Fig. 3에는 TP의 작동과정을 나타내었다. 이 과정을 살펴보면 먼저 상부모터를 이용하여 진동추가 일정한 위치에 있는지 확인하여 미리 입력한 위치로 회전시킨다. 일단 이 위치에 도달하면 하부모터가 회전하기 시작하며 일정한 각도로 시료를 비틀어 잠시 정지한다. 그 후 하부모터가 역회전하면서 자유진동을 시작하며 이와 동시에 data를 수집하기 시작한다. 그리고 이 data 수집은 일정한 진폭으로 진동이 감쇄될 때까지 계속되며 이렇게 하여 얻어진 감쇄곡선의 전형적인 모양을 Fig. 4에 나타내었다. 이 감쇄곡선을 분석하여 필요한 값을 연산한 후 한 cycle을 마치게 되고 이 과정은 미리 입력된 시간까지 계속 반복된다. 여기서 감쇄운동은 회전에 따른 비접촉 거리센서와 진동추에 고정된 기울어진 판(inclined plate)사이의 거리(gap)의 변화로부터 얻어진다. Fig. 1의 아래 부분에 끝이 뾰족한 두 개의 자석은 흔들림이 없이 안정된 자유진동이 얻어질 수 있게 한다.

TP에서 얻어진 Fig. 4에서와 같은 감쇄곡선으로부터 다음 식에 의하여 전단탄성율(shear modulus) G' 을 계산할 수 있다¹⁴⁾.

$$G' = KI \left(\frac{2\pi}{p} \right)^2 \left[1 + \left(\frac{d}{2\pi} \right)^2 \right] \quad (5)$$

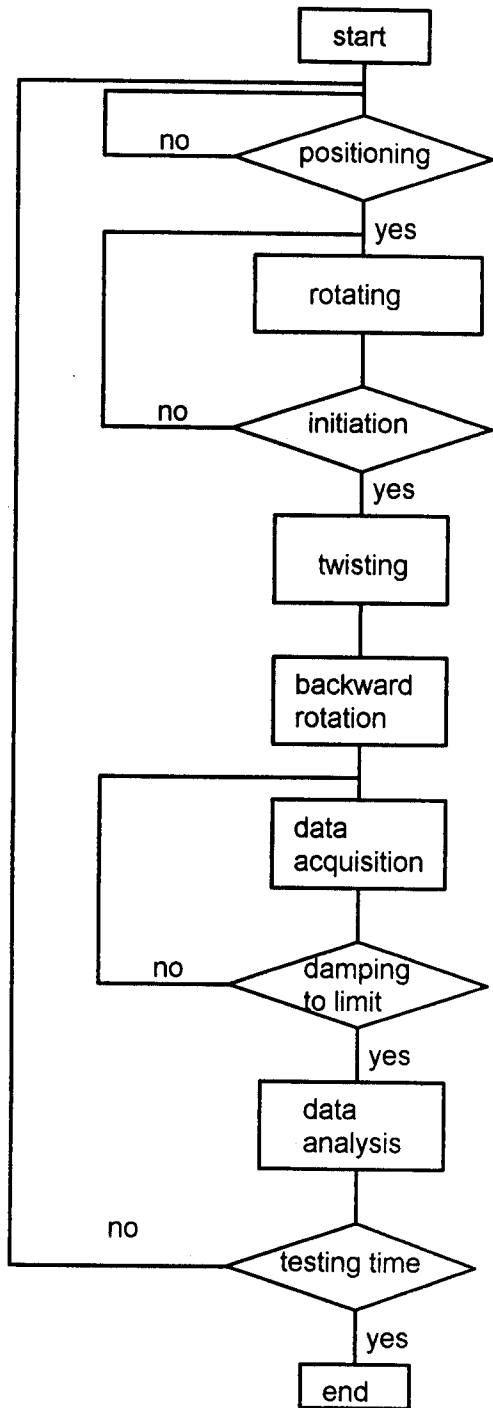


Fig. 3. Flow diagram of operation.

이 식에서 Δ (logarithmic decrement, LD)는 일반적으로 전이영역을 제외하고는 그 값이 작아서 무시할 수 있으므로 근사적으로

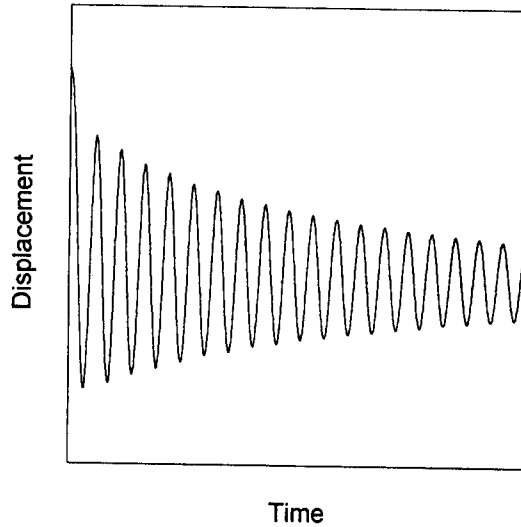


Fig. 4. Typical damping curve.

$$G' \cong 4\pi^2 KI \left(\frac{1}{p}\right)^2 \quad (6)$$

으로 된다. 여기서 p 는 감쇄곡선의 주기(period)이며, I 는 관성모멘트(moment of inertia) 그리고 K 는 시료의 기하학적인 형태를 나타내는 상수이다. 본 실험에서와 같이 에폭시 시료가 액체인 경우 꼬여진 유리섬유(braided glass fiber)를 시료에 함침시켜 경화시키는 방법을 이용하였다. 이때 K 값은 시료와 유리섬유가 복합된 형태이므로 그 절대값은 알 수 없다. 따라서 감쇄곡선의 주기(p)를 측정함으로써 G' 값은 상대적인 값 즉 상대전단강성을 (relative shear rigidity, RSR)을 다음 식에 의해 계산할 수 있다.

$$RSR = \left(\frac{1}{p}\right)^2 \quad (7)$$

그리고 변형시 에너지 손실을 나타내는 손실탄성율(loss modulus) G'' 도 감쇄곡선으로부터 다음의 식을 이용하여 얻어질 수 있다.

$$G'' = \frac{4\pi K I \alpha}{p} \quad (8)$$

그리고 Δ 는

$$\Delta = \pi \frac{G''}{G'} = \alpha p = \pi \tan \delta \quad (9)$$

으로 표시되며 여기서 α 는 감쇄계수(damping coefficient)이다.

Data 분석¹⁴⁾

TP의 감쇄 파동신호는 실험 수행시 발생할 수 있는 곡선의 위치 변화까지 고려하여 다음과 같이 표시될 수 있다.

$$\theta = \theta_0 \exp(-\alpha t) \cos(\omega t + \phi) + Bt + C \quad (10)$$

이 식에서 B 는 이동상수(drift coefficient)이며 C 는 상쇄계수(offset)이다. 이에 해당하는 미분방정식은

$$\frac{d^2\theta}{dt^2} + 2\alpha \frac{d\theta}{dt} + (\alpha^2 + \omega^2)\theta - C(\alpha^2 + \omega^2) - 2\alpha B - B(\alpha^2 + \omega^2)t = 0 \quad (11)$$

이 되며 이것을 단순화하면

$$D = \frac{d^2\theta}{dt^2} + A_1 \frac{d\theta}{dt} + A_2\theta + A_3t + A_4 = 0 \quad (12)$$

으로 된다. 여기서 $A_k(k=1\sim4)$ 는 다음의 값을 결정하기 위한 parameter들이다. 즉 감쇄계수는

$$\alpha = \frac{A_1}{2} \quad (13)$$

으로 그리고 각진동수는

$$\omega = \left[A_2 - \left(\frac{A_1}{2} \right)^2 \right]^{1/2} = \frac{2\pi}{p} \quad (14)$$

로 표시된다.

최종적으로 본 실험과 같이 액체상태의 에폭시 시료를 꼬여진 유리섬유에 함침시킨 시편의 경우 식(7)과 (9) 그리고 식(13)과 (14)로 부터 상대전단강성율(RSR)과 log decrement(Δ)는 다음 식으로 표시될 수 있다.

$$RSR = \frac{1}{4\pi^2} \left[A_2 - \left(\frac{A_1}{2} \right)^2 \right] \quad (15)$$

$$\Delta = A_1 \pi \left[A_2 - \left(\frac{A_1}{2} \right)^2 \right]^{-1/2} \quad (16)$$

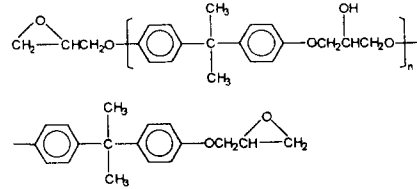
따라서 RSR 과 Δ 값을 얻기 위해서는 A_1 과 A_2 를 결정해야 하며 이를 위하여 참고문헌[14]에 설명되어 있는 최소자승법(least square method)을 이용하였다.

실 험

본 연구에 사용되어진 시료의 화학구조를 Fig. 5에 나타내었다. 에폭시 수지는 diglycidyl ether of bisphenol-A(DGEBA, 금호석유화학, Epikote 828)이며 이 수지의 에폭시 당량은 186g/mol이다. 그리고 산무수물 경화제는 methyltetrahydrophthalic anhydride(MTHPA, Lonza Italia)로서 이것은 40%의 hexahydro-

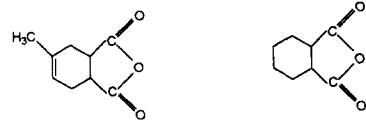
Epoxy resin

DGEBA (diglycidyl ether of bisphenol-A, $n=0.11$, $ew=186g/mol$)



Hardener

MTHPA (methyltetrahydrophthalic anhydride) HHPA (hexahydrophthalic anhydride)



Accelerator

2E4MZ-CN (1-cyanoethyl-2-ethyl-4-methyl imidazole) BDMA (benzyl dimethyl amine)



Fig. 5. Chemical structures of materials used.

phthalic anhydride(HHPA)가 혼합되어 있으며 당량은 166g/mol이다. 또한 경화촉진제는 benzyl dimethyl amine(BDMA, Aldrich Chemical Co., Inc.)과 1-cyanoethyl-2-ethyl-4-methyl imidazole(2E4MZ-CN, Shikoku Chemicals Co.)을 사용하였다.

액상의 산무수물 경화제와 원하는 양의 경화촉진제를 약 10분간 기계적으로 교반하여 여기에 50°C에서 30분간 가열된 에폭시 수지를 산무수물과 화학양론비(stoichiometric ratio)로 첨가하여 완전히 균일한 용액을 제조하였다. 그리고 혼합시료는 경화를 방지하기 위하여 즉시 -80°C의 냉동고 속에 넣어서 보관하였다. 이렇게 제조된 시료에 꼬여진 유리섬유를 넣어 함침시킨 다음 60°C에서 10분간 진공하에서 유지하여 함침된 유리섬유 내에 존재하는 기공을 제거하였다. 이 함침이 된 유리섬유를 TP내에 장착시켜 질소 가스를 분당 80ml로 흐르는 상태에서 원하는 경화온도에서 시간에 따른 경화거동을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 6은 경화촉진제 BDMA를 1,2,3 phr 첨

가하여 경화온도 105°C에서 시간에 따른 상대전단강성률(RSR)의 변화를 나타낸 것이다. 이 그림을 보면 촉진제 양에 관계없이 RSR은 일정시간까지 거의 변화가 없다가 그 후 장시간에 걸쳐 서서히 증가하고 다시 일정하게 되는 경향을 가진다. 그리고 촉진제의 양이 증가할수록 전체곡선이 짧은 시간쪽으로 이동하여 경화반응이 촉진되고 있음을 알 수 있다. 또한 2,3 phr에서는 RSR값이 증가하는 도중 그 증가가 다소 완만하게 되어 어깨형태(shoulder)로 나타나는 부분이 있다. 이와같이 경화가 진행됨에 따라 RSR 값이 증가하는 것은 식(6)과 (7)에서 알 수 있는 바와 같이 시료의 탄성이 증가한다는 것을 의미한다. Riccardi와 Williams^{18, 19)}에 의하면 에폭시/아민계에서 겔화 이후 경화가 진행됨에 따라 탄성이 증가하는 것은 사슬내에 탄성적으로 활성적인 그물구조(elastically active network)가 생기는 것에 기인한다고 하였으며 이를 이론적인 모델로 설명한 바 있다. 그러므로 본 실험에서 얻어지는 탄성율에 비례하는 RSR값은 경화시 분자구조 특히 그물구조의 변화에 민감하게 변화한다는 것을 의미한다. 따라서 RSR값은 경화거동이나 경화물의 물성을 이

해하는 데 중요한 경화반응도(extent of cure reaction)나 혹은 경화반응속도(rate of cure reaction) 등을 나타내는 하나의 parameter로 사용될 수 있다는 것이다.

Fig. 7은 Fig. 6에서와 같은 시료에 대한 log decrement의 변화를 나타내었다. 여기서도 촉진제의 양의 증가에 따른 전체곡선의 변화 양상은 RSR의 변화와 마찬가지로 짧은 시간쪽으로 이동한다. 그리고 이 그림에서 3 phr의 경우는 명확한 두 개의 피크가 관찰되며 이 두 피크는 가속제의 양이 감소함에 따라 점차 불명확하게 된다. Gillham의 연구^{5~8)}에 의하면 첫번째 피크는 겔화, 두번째 피크는 유리화에 기인하는 것으로 알려져 있다.

Fig. 8과 9는 Fig. 7에서 명확하게 두 개의 피크가 관찰된 BDMA 3 phr의 시료에 대하여 경화온도 95, 105, 110, 115°C에서의 RSR과 LD의 변화를 각각 나타낸 것이다. 먼저 Fig. 8의 RSR 변화를 보면 온도가 증가함에 따라 전체곡선이 짧은 시간쪽으로 이동하며 거의 모든 경화온도에서 어깨가 관찰되었다. 그리고 Fig. 9의 LD 변화를 보면 95, 105, 110°C에서는 두 개의 피크가 비교적 뚜렷이 관찰되나, 115°C에서는 유리화 피크가 뚜렷이 나타

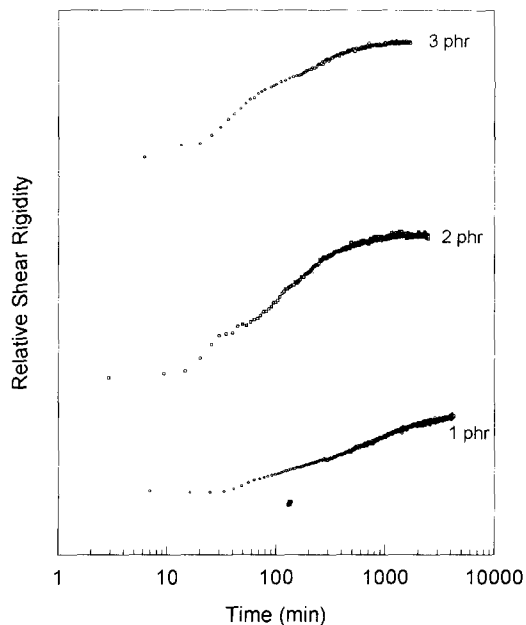


Fig. 6. Variation of relative shear rigidity with cure time at 105°C for different amounts of BDMA.

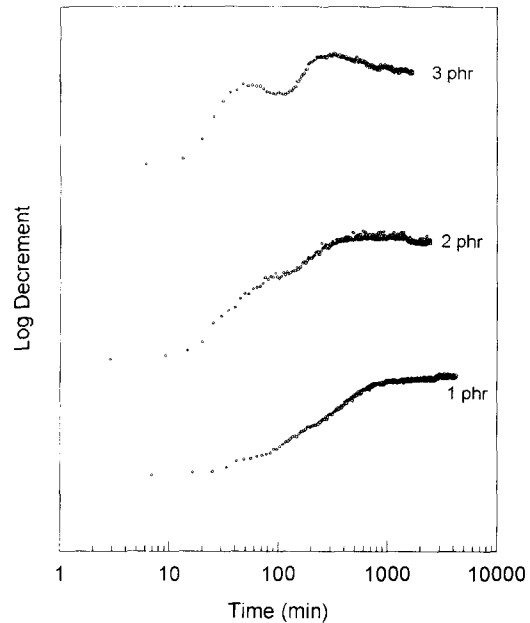


Fig. 7. Variation of log decrement with cure time at 105°C for different amounts of BDMA.

나지 않는다. 그리고 경화온도의 증가에 따른 젤화와 유리화 피크의 이동폭은 낮은 온도에서 더 커짐을 알 수 있다.

Fig. 10과 11은 촉진제로서 2E4MZ-CN을

1.5, 3, 5 phr 첨가한 시료를 105°C에서 경화시켰을 때 RSR과 LD의 변화를 각각 관찰한 것이다. Fig. 12와 13은 2E4MZ-CN 1.5 phr의 경우 경화온도 95, 105, 115, 130°C로 변화시

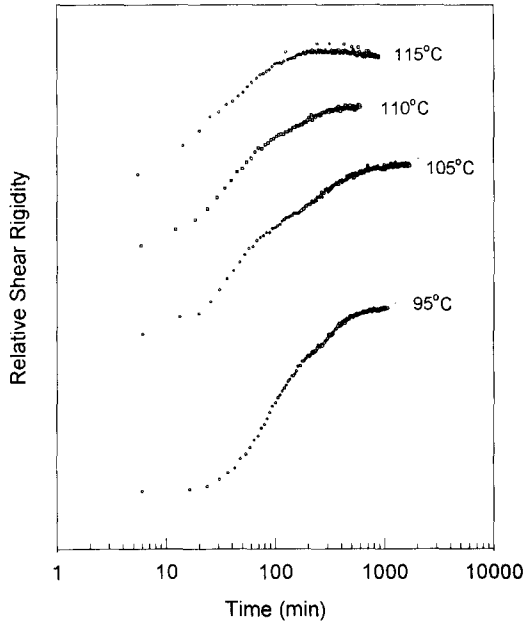


Fig. 8. Variation of relative shear rigidity with cure time at different temperatures for 3.0 phr of BDMA.

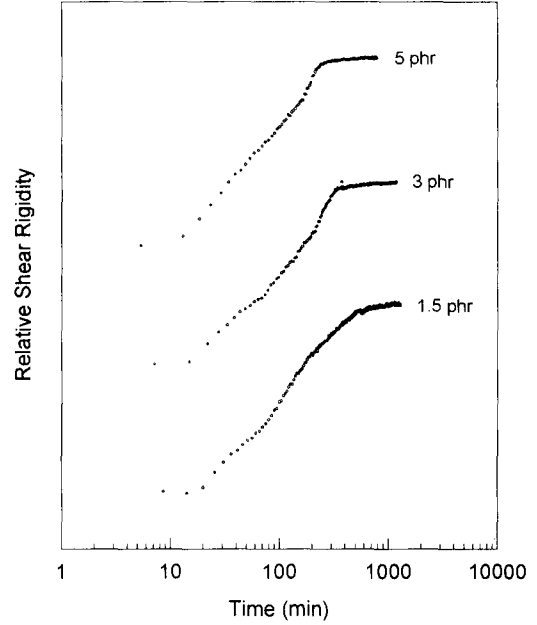


Fig. 10. Variation of relative shear rigidity with cure time at 105°C for different amounts of 2E4MZ-CN.

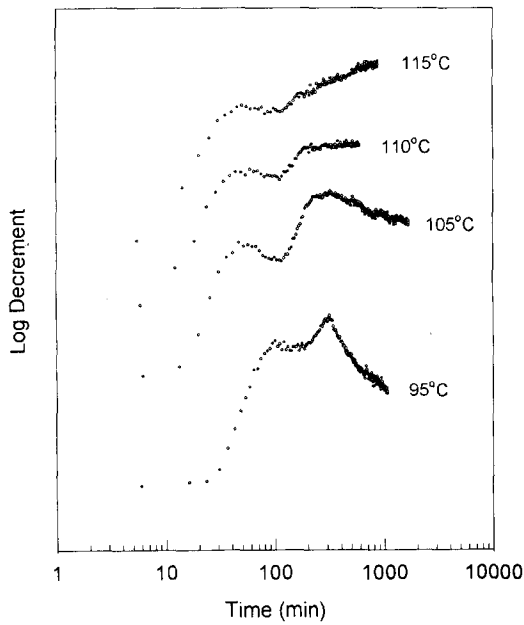


Fig. 9. Variation of log decrement with cure time at different temperatures for 3.0 phr of BDMA.

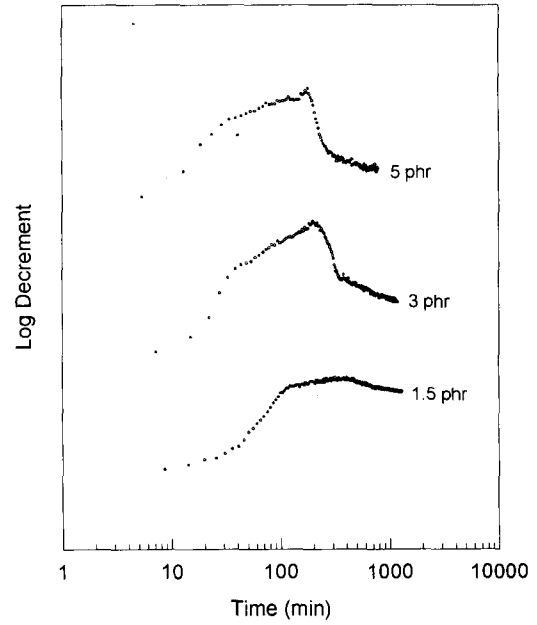


Fig. 11. Variation of log decrement with cure time at 105°C for different amounts of 2E4MZ-CN.

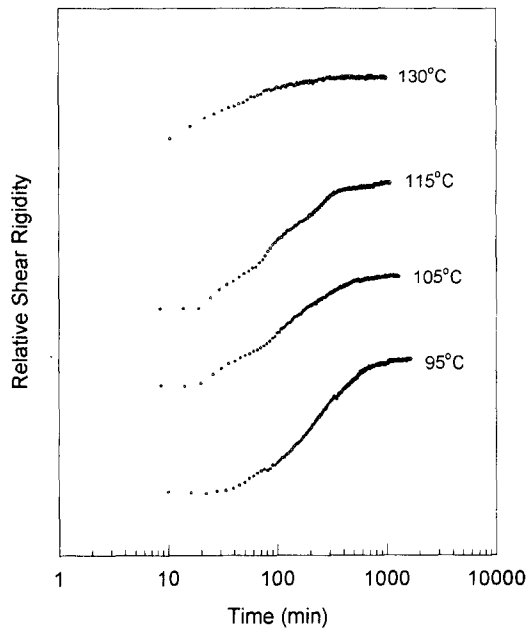


Fig. 12. Variation of relative shear rigidity with cure time at different temperatures for 1.5 phr of 2E4MZ-CN.

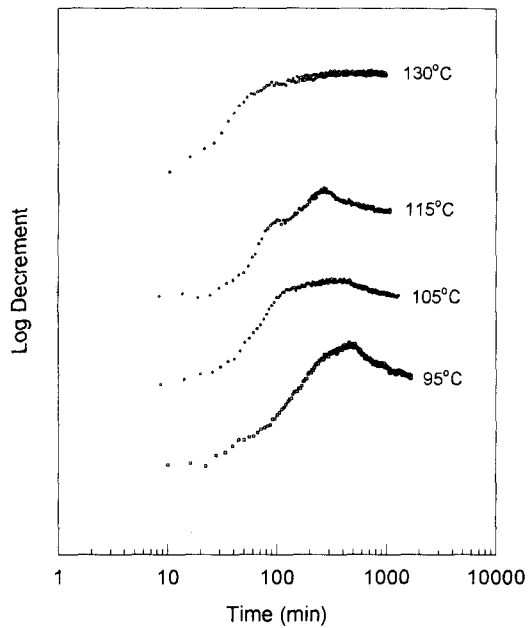


Fig. 13. Variation of log decrement with cure time at different temperatures for 1.5 phr of 2E4MZ-CN.

켰을 때의 RSR과 LD를 각각 나타낸 것이다. 이 촉진제의 경우 RSR과 LD에 미치는 전체적인 경향은 BDMA와 거의 유사하다. 그러나 두 촉진제 사이의 LD의 변화를 비교해 보면 모든 실험온도와 촉진제 양에 대하여 2E4MZ-CN은 BDMA에 비하여 겔화와 유리화 피크가 뚜렷하게 구별되지 않는다. Fig. 14에는 가속제 3 phr, 경화온도 105°C에서 BDMA와 2E4MZ-CN의 LD곡선을 비교한 것이다. 이 그림을 보면 경화 초기에는 거의 같은 LD값을 가지나 시간이 경과함에 따라 2E4MZ-CN이 BDMA에 비하여 그 값이 커지고 경화말기에는 오히려 더 작은 값을 가진다. 그리고 비교적 뚜렷하게 두 개의 피크를 보이는 BDMA에 비하여 2E4MZ-CN은 그 구별이 거의 없이 경화가 진행된다. 일반적으로 완전 경화온도 이하의 온도에서 경화가 진행될 때 LD곡선상에 나타나는 두 개의 피크(겔화, 유리화) 전후에서 수지의 상태는 액체(liquid)에서 졸/겔 고무상(sol/gel rubber) 그리고 졸/겔 유리상(sol/gel glass)으로 변화하는 것으로 알려져 있다⁵⁻⁸⁾. 따라서 본 연구에서 BDMA의 경우는 이와같은 상태변화를 거친다고 볼 수 있으나 2E4MZ-CN은 액체상태에서 뚜렷한 졸/겔 고무상의 영역이 없이 액체에서 졸/겔 유리상으로 됨을 알 수 있다. 이와같은 결과는 촉진제가 경화를 가속시키는 일반적인

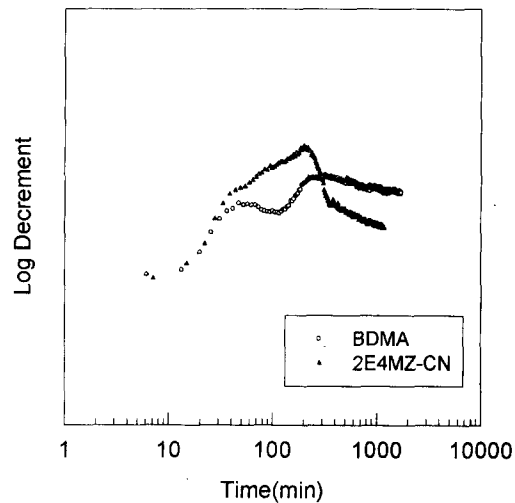


Fig. 14. Comparison between variations of log decrement for BDMA and 2E4MZ-CN

효과 이외에 경화거동에도 영향을 주고 있음을 보여주는 것이다. 따라서 촉진제의 종류에 따른 이러한 경화거동의 차이는 물성에도 영향을 미칠 수 있으므로, 촉진제의 선택에 있어서 경화촉진 효과 외에도 경화거동의 변화에 따른 경화물의 물성에 미치는 효과도 감안하여야 한다는 것을 의미한다. 본 연구실에서는 새로이 제작된 이 TP를 이용하여 지금까지 연구가 미진했던 열경화성 수지의 경화거동에 대하여 계속 연구를 수행하고 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 에폭시/산무수물계에 서로 다른 두 종류의 경화촉진제(benzyl-dimethyl amine (BDMA), 1-cyanoethyl-2-ethyl-4-methyl imidazole(2E4MZ-CN))를 첨가하여 새로이 제작된 Torsion Pendulum(TP)을 이용하여 경화거동을 조사하였다. 모든 기계적인 작동과 data수집 및 분석이 자동으로 처리될 수 있는 이 TP는 본 연구에서 얻어진 결과로 보아 만족스럽게 작동하는 것으로 판단된다.

각 촉진제가 경화거동에 미치는 영향은 상대전단강성율(relative shear rigidity, RSR)과 log decrement(LD)의 변화로부터 관찰되었다. BDMA를 촉진제로 사용한 경우 RSR의 변화를 보면 촉진제의 양이 증가할수록 전체곡선이 짧은 시간쪽으로 이동하여 경화반응이 촉진되고 있음을 알 수 있었다. 그리고 LD의 변화를 보면 겔화(gelation)와 유리화(vitrification)에 기인하는 것으로 알려져 있는 두 개의 피크가 관찰되었으며, 이 두 피크는 가속제 양이 증가함에 따라 더욱 뚜렷하게 관찰되었다. 또한 온도의 변화에 따른 RSR 변화로부터 온도 증가에 따른 경화 촉진거동을 파악할 수 있었으며, LD의 변화를 보면 모든 실험온도에서 두 개의 피크가 비교적 뚜렷이 나타났다.

촉진제로서 2E4MZ-CN을 첨가한 경우를 보면 RSR과 LD의 변화 양상은 전체적으로 BDMA와 거의 유사하다. 그러나 두 촉진제 사이의 LD 변화를 비교해 보면 모든 실험온도와 촉진제의 양에 대하여 2E4MZ-CN이 BDMA에 비하여 겔화와 유리화 피크의 구별이 뚜렷하지 않다. 이는 촉진제가 경화를 가속시키는 일반적인 효과 이외에도 경화거동

자체에 영향을 주고 있음을 보여주는 것이며 따라서 촉진제의 종류에 따른 이러한 경화거동의 차이는 물성에도 영향을 미칠 수 있다는 것을 의미한다.

감사의 글

이 논문은 1994년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. G. A. Senich, W. J. MacKnight, and N. S. Schneider, *Polym. Eng. Sci.*, **19**(4), 313 (1979).
2. C. Y-C. Lee and I. J. Goldfarb, *Polym. Eng. Sci.*, **21**(7), 390 (1981)
3. A. F. Lewis and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **VI**(22), 422 (1962)
4. J. K. Gillham, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B9**(2), 209 (1974).
5. J. K. Gillham, *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 676 (1979).
6. J. B. Enns and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2567 (1983).
7. M. T. Aronhime and J. K. Gillham, *Adv. Polym. Sci.*, **78**, 83 (1986).
8. J. K. Gillham, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 1429 (1986).
9. J. D. B. Smith, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 979 (1981).
10. R. F. Fischer, *J. Polym. Sci.*, **44**, 155 (1960).
11. G. Stevens, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 427 (1960).
12. Y. Tanaka and H. Kakiuchi, *J. Macromol. Chem.*, **1**, 307 (1966).
13. K. Dusek, *Adv. Polym. Sci.*, **78**, 1, (1986).
14. J. B. Enns, *The cure of thermosetting epoxy /amine systems*, Ph.D. Thesis, Princeton University (1982).
15. J. K. Lee and K. D. Pae, *J. Polym. Sci. Part C*, **28**, 323 (1990).
16. J. K. Lee and K. D. Pae, *J. Macromol. Sci-Phys.*, **B32**(1), 79 (1993).
17. J. K. Lee and K. D. Pae, *한국재료학회지*, **3**(4), 395 (1993).

18. C. C. Riccardi and R. J. J. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 3445 (1986).
19. C. C. Riccardi and R. J. J. Williams, *Polymer*, **27**, 913 (1986).