

이것은 조성의 구성단위 그 자체는 변하지 않고 중합의 정도, 중합의 수에 따라 상당히 큰 성질의 차가 생기는 것이며 합성수지의 중합도는 수십에서 수십만까지 있지만 에폭시 수지의 실용적 중합도는 단일분자가 가까운 것에서 수십 정도의 중합도의 것까지이다. 중합도가 높은 분자량이 10-20만 정도의 것들은 점도가 매우 높아 현재 큰 실용적인 용도를 갖고 있지 않다.

2.2 에폭시기의 구조, 반응과 에폭시수지의 종류

에폭시수지는 원칙적으로 폴리에테르이지만 에폭사이드가 원료가 되는 이유로 그렇게 불리며, 분자 내에 두개 이상의 에폭시기를 갖는다.

에폭시수지의 특징은 이 에폭시기에 의해서 나타난다.

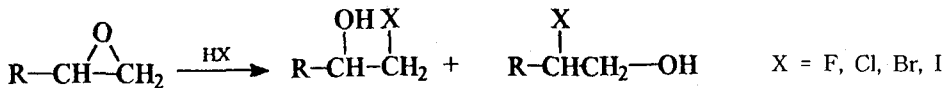
1) 에폭시기의 구조

에폭시화 고리는 결합각이 109° 인 정상적인 sp³ 결합이 아니고, 이 3-원자고리의 기하학적 구조는 내부 핵들간의 각이 60°이다.

따라서 고리결합을 형성하는 케도함수는 최대한으로 접칠 수 없으므로 에폭시화 고리는 무리를 갖고,

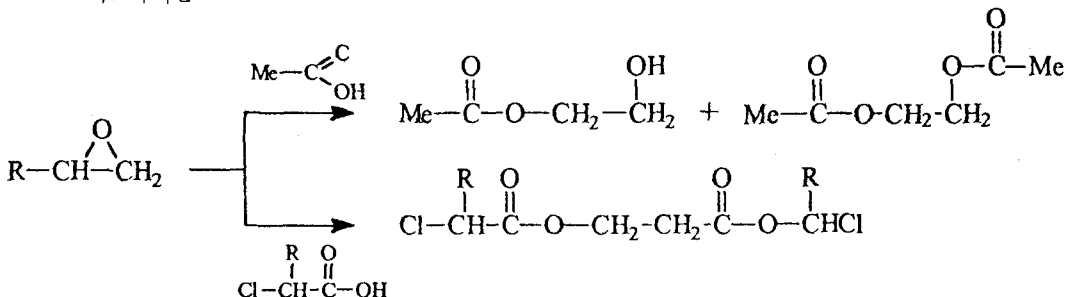
(b) 산

a. 무기산



생성물의 비는 반응물과 반응상태에 의존한다.

b. 카르복시산



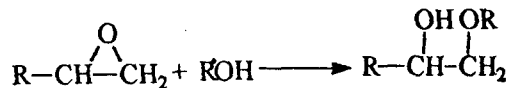
이러한 고리무리와 더불어 C-O결합의 극성은 에폭시화물의 반응성을 매우 크게 한다.

2) 에폭시기의 반응

에폭시수지의 합성과 경화에 가장 중요한 에폭시기의 반응은 산소원자에 전자친화적인 공격을 하거나 고리탄소 원자중에 하나에 친핵적 공격을 하는 것을 포함한다. 대부분의 에폭시수지에서 나타나는 비대칭적으로 치환된 에폭시화합물에서 친전자성 또는 친핵성 시약이나 촉매의 종류, 치환기의 영향, 두 탄소원자 사이에 관계된 입체장애와 같은 몇몇 인자들은 고리열림반응을 결정한다. 반응의 종류에는 i) 수산친핵시약, 무기산과 암모니아와 아민에 의한 친핵적 치환 첨가반응. ii) 알킬할로겐화물, 이소시아네이트와 황산화물에 의한 친전자적 첨가. iii) 환원. iv) 산화.

i) 친핵적 치환에 의한 첨가반응

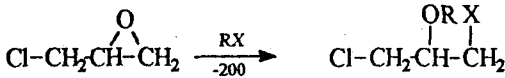
(a) 수산친핵시약



R = alkyl, alcohol : R = aryl, phenol

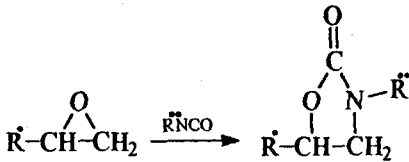
그리고 암모니아와 아민에 의한 친핵적 치환첨가반응이 있다.

- ii) 친전자적 첨가
 - (a) 알킬할로겐화물



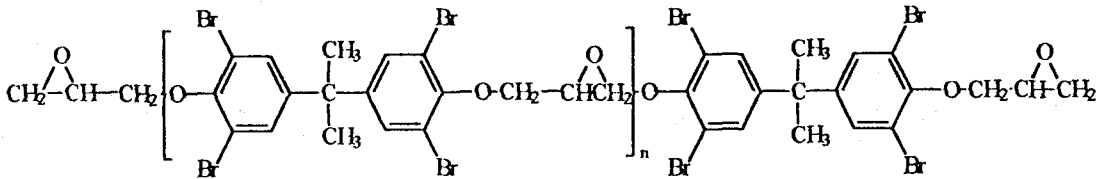
X=Br or I ; R=Et or Me, Et, Pr

- (b) 이소시아네이트



3) 에폭시수지의 종류

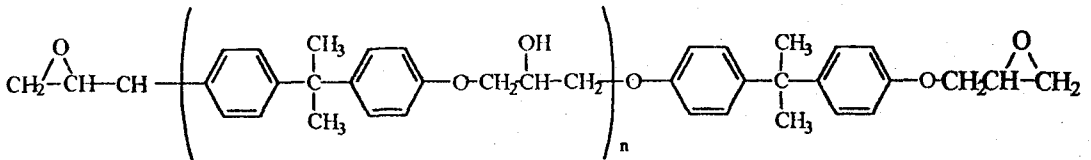
- i) 비스페놀A-에피클로로하이드린수지



에폭시수지 사용량의 85%를 차지하고, 경화할 때 물과 그 밖의 휘발물을 부가생성하지 않고 체적수축이 적다. 이 때문에 전기 절연성, 치수안정성이 좋고 주

형품, 성형품으로서 전기관계나 기계관계의 용도에 사용된다. 이 외에도 접착력, 내약품성에도 뛰어나며 대부분의 용제에도 침식되지 않기 때문에 내식재료로서 유용하다.

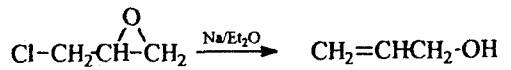
- ii) 브롬화 에폭시수지



비스페놀A-에피클로로하이드린수지와 노블락형 에폭시수지를 브롬화한 것 등이 있다. 이 수지는 난연성

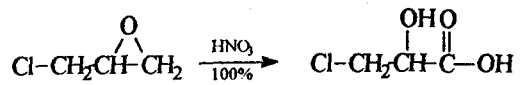
이 좋고 전기·전자부품용의 성형재료나 에폭시수지 적층판에 이용되고 있다.

- 그리고 황산화물에 의한 친전자적 첨가가 있다.
 - iii) 환원

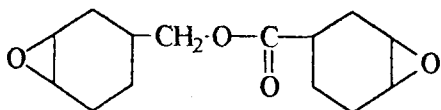


생성물은 환원제에 의존한다.

- iv) 산화

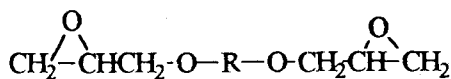


iii) 지환식 에폭시수지



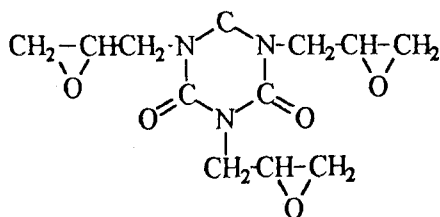
골격에 이중결합을 가진 불포화결합이 없기 때문에 내후성, 내트래킹성이 뛰어나다. 또한 이수지는 전기 특성이 뛰어나지만 깨지기 쉬운 경향이 있다.

iv) 지방족 에폭시수지



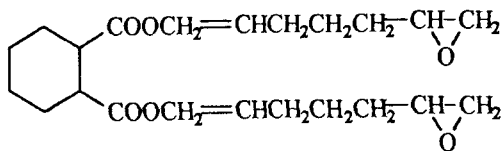
저점으로 가동성이 우수하지만 내열성이 낮은 것이 결점이다.

v) 이절환형 수지



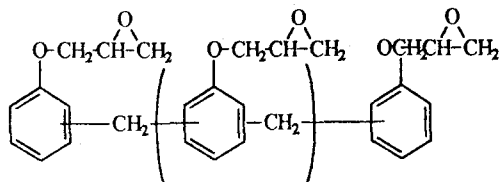
히탄트인계와 트리글리시딜이소시아네이트계가 있으며 내열성, 내아크성, 내트래킹성이 양호하다. 히탄트인은 저점도이지만 트리글리시딜이소시아네이트는 120°C의 용점을 가진 고체로 성형재료나 적층재료에 이용되고 있다.

vi) 글리시딜에스테르형 수지



이 수지는 저점도로서 합침성이 양호하고 포화결합을 가지며 내후성, 내트래킹성이 개량된다.

vii) 에폭시노블락 수지



크레졸노블락형과 페놀노블락형이 있지만 모두 관능기수가 많고 내약품성 및 내열성이 뛰어나 고온에서의 반응성이 양호하며 전기특성에 뛰어나다. 후자는 수산기를 가지고 있기 때문에 내습성이 나쁘다.

2.3 에폭시수지의 경화, 경화제와 경화반응

1) 상온에서 액상 또는 열가소성의 에폭시수지를 쉽게 차지고 굳은 열가소성의 고체로 변화시키는 것을 에폭시수지의 경화라고 한다. 일반적으로 에폭시수지는 그것 단독으로 사용되는 일은 없으며 경화제를 첨가하여 열경화성의 물질로 변화시킨 상태로 사용되는 것이 보통이므로 수지의 중간체라고 할 수 있다. 이 예비중합체에 경화제를 첨가하면 경화제는 이들 기능기와 반응하여 공유결합하여 가교를 형성하여 망상고분자가 된다. 경화반응에 첨가되는 경화제로는 에폭시수지와 화학적으로 반응하기 쉬운 화합물이 일반적으로 사용되며 경화한 수지의 성질은 사용 경화제에 따라 현저한 성질의 차이가 있다. 따라서 실용적인 목적에 의해 경화된 수지가 요구하는 조건에 따라 목적에 맞는 경화제를 선택할 수 있다.

2) 에폭시수지의 경화제와 경화물의 성질

Table 1.

| 경 화 제 | 적 용 성 | | | | 경화물의 성질 특 징 | 비 고 |
|--------------------|-------|----|----|----|-----------------------------|-----------------------------|
| | 접착 | 적층 | 주형 | 도료 | | |
| 트리에틸렌 테트라민 | ○ | ○ | ○ | ○ | 전기성능이 다소 뒤지고 약한 경향 | 반응성, 흡수성 강하고 대량처리 곤란, 독성 有 |
| 디에틸아미노 프로필아민 | ○ | ○ | ○ | ○ | 실내온도에서 전기성능양호, 내저온성, 접착성 양호 | 비교적 반응성 약하고 취급이 쉽다 |
| 메타페닐렌 디아민 | ○ | ○ | ○ | ○ | 내열성, 고온때의 전기적·기계적 성질 양호 | 경화물은 흑색이 되기 쉽다 |
| 디아미노디페닐 술폰 | ○ | ○ | ○ | ○ | 위와 같음 | 경화다소느림, 3불화붕소 착화합물을 촉진제로 사용 |
| 디시안디아미드 | ○ | ○ | ○ | ○ | 전기성능양호, 100℃이하면 기계적 성능양호 | 가사시간 길다.(잠복성 경화제) |
| BF3-모노에틸렌아민 | ○ | ○ | ○ | ○ | 내열성, 내약품성 양호 | 위와 같음 |
| 폴리아미드아민 | ○ | ○ | ○ | ○ | 가요성, 접착성, 내수성 양호 | 폴리아미드 배합비에 따라 기계적 성질 다름 |
| 이미다졸류 | ○ | ○ | ○ | ○ | 내약품성양호 | 산수화물 촉진제에도 유효 |
| 무수프탈산 | ○ | ○ | ○ | ○ | 전기성능양호 | 값싸고 승화성 있음 |
| 헥사히드로무수프탈산 | ○ | ○ | ○ | ○ | 위와 같음 | 저용점(34℃)에서 취급 쉬움 |
| 무수메틸나지크산 | ○ | ○ | ○ | ○ | 내열성, 각종성능양호 | 액상에서 가사시간이 길고 취급이 쉽고 넓은 용도 |
| 드메세닐 무수호박산 | ○ | ○ | ○ | ○ | 가요성, 내충격성 큼 | 유연성 부여제, 다른 산무수물과 병용 |
| 무수말레인산혼합물 무수피로메트리산 | ○ | ○ | ○ | ○ | 고온기계특성 양호 | 수지와와의 혼합이 곤란 |
| 무수클로렌딕산 (무수HET산) | ○ | ○ | ○ | ○ | 난연성, 전지적·기계적성질 양호 | 위와 같음. 가수분해성 |

3) 에폭시수지의 경화반응

경화반응은 발열반응으로 진행되는 것이 보통이지만 반응을 개시하는데는 가열을 필요로 하는 경우가 많다. 그러나 화학반응성이 큰 특수한 경화제를 사용하면 실온에서 경화반응이 가능하다. 일반적으로, 가열하면 가열온도에 비례하여 경화반응의 시간을 단축할 수 있지만 온도가 높은 조건에서 경화시킨 수지는 그 강도 등이 저하하는 경향이 크다.

순도가 높은 에폭시수지는 약 200℃이하에서는 화학적으로 매우 안정한 화합물이며 그대로의 상태를 매우 긴 기간 보유하고 있는 2차원의 전상의 확대를 지

니는 분자로 구성되어 있고 열가소성을 나타낸다.

이것이 경화반응에 의해 그 분자구조가 3차원의 망상의 확대를 지니는 것으로 변화하여 경화물은 열경화성인 것으로 된다. 그리고 경화반응형식에는 에폭시기끼리의 결합반응, 에폭시기와 경화제분자와의 가교결합반응과 에폭시기와 수산기와의 결합반응이 있다.

4) 경화제의 사용량

경화반응의 촉매로서 사용하는 무기염기 및 유기염기(특히 제2아민) 등의 필요량은 사용하는 에폭시수지의 조성, 반응조건(경화온도, 경화시간 등)에 따라 다르며 최적필요량은 실험적으로 결정하여야 한다.

아민경화제의 사용량은 3차원화한 후에 경화물의 물성에 크게 영향을 미치므로, 어느 것이나 완전히 반응될 수 있게 조성비율을 잘 맞추어야 할 필요가 있다. 미반응물이 남으면 경화물이 연하게 된다.

에폭시수지분자의 가교에 직접 관여하는 경화제의 필요량은 이론적으로는 경화되는 에폭시수지중의 에폭시기와 화학당량의 관능기를 함유하는 양의 경화제를 사용하여 결정할 수 있다. 예를 들면 비스페놀A의 디글리시딜에테르의 분자량은 340이며 에폭시기 두개를 소유하므로 에폭시 당량은 170이다. 경화제로서 디에틸렌트리아민을 사용하면 이 분자량은 103이며 에폭시기 한개와의 반응당량은 20.6으로 된다. 즉 위에 기술한 에폭시수지 100g을 경화하는데 필요한 트리아민의 양은 12.1g로 된다. 이처럼 에폭시 당량 175~200의 에폭시수지에는 약 10~11⁵phr이 사용되고 있다. 디카르본산 무수물은 에폭시기 한개에 대해 대개의 경우는 약 0.85당량을 사용하면 된다. 또 촉매로서 사용하는 제3아민은 5~15phr이 사용되고 있다. 실제로는 사용에 제공되는 경화제의 설명서에 따르는 것이 좋다.

2.4 에폭시수지의 특징

1) 에폭시수지의 특징

에폭시수지의 특징을 폴리에스테르수지, 페놀수지, 요소수지, 멜라민수지 등의 열가소성 수지와 비교하면 다음과 같다.

- ① 수지는 경화에 있어 반응수축이 매우 작고 또한 휘발물을 발생하지 않는다.
- ② 경화수지의 기계적 성질이 우수할 뿐만 아니라 치수 안정성이 매우 좋다.
- ③ 경화수지의 전기절연성이 매우 우수한 성질을 가진다.
- ④ 기계 가공성이 좋은 것을 만들 수가 있다.
- ⑤ 내수성, 내약품성이 우수한 화학저항력이 높은 것을 만들 수가 있다.
- ⑥ 가요성(flexibility)이 우수한 성질을 부여할 수

있다.

- ⑦ 내마모성이 우수한 성질을 부여할 수 있다.
- ⑧ 각종의 충전제, 예를 들면 무기, 유기, 금속분, 모래 등을 매우 다량 첨가할 수 있다.
- ⑨ 금속, 목재, 시멘트, 유리, 플라스틱 등 거의 모든 것에 접촉시킬 수 있고, 한 금속과 시멘트든 이질물질 간의 접촉에 사용할 수 있다.
- ⑩ 저장 안정성이 높고 경화제를 부가하지 않으면 기후, 온도에 관계없이 장기간의 보존이 가능하다.
- ⑪ 경화제 혹은 촉매를 가하지 않고 가열하면 경화하지 않으며 이점이 타열경화성수지와 다른 특징이다.
- ⑫ 보통 용제에는 침해되지 않는다.
- ⑬ 열변형 온도가 높지 않고 내자외선성이 떨어진다.

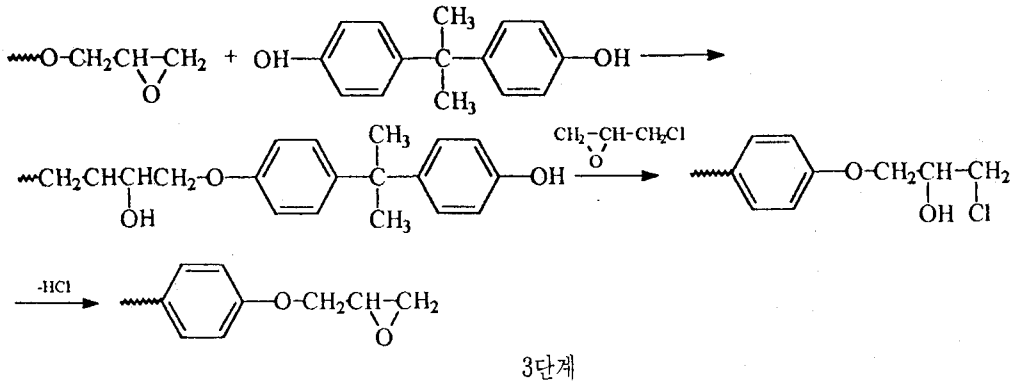
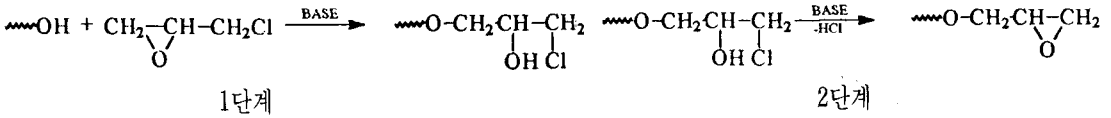
2) 에폭시수지의 분자량과 성질

에폭시수지 사용량의 약 85%를 차지하고 있는 비스페놀A-에피클로로하이드린형 에폭시수지의 분자량과 성질의 관계는 Table 2와 같다.

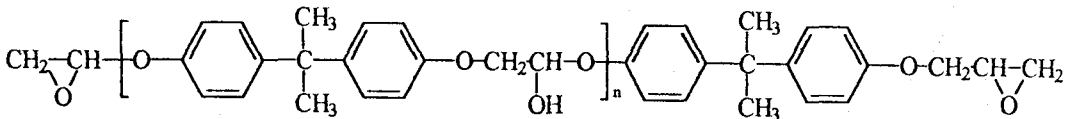
즉, 분자량이 증가함에 따라 액상수지의 점도는 높아지고 고형수지로 된다. 또 1분자당의 수산기의 수가 증가되어 에스테르화 당량도 증가한다. 또한 액상의 에폭시기 사이의 분자쇄의 길이가 늘므로 에폭시기 한개당의 당량 즉, 에폭시의 당량은 증가한다.

Table 2.

| n이 평균값 | 분 자 량 | 용점(℃) | 에폭시당량(평균) |
|--------|-------------|---------|-----------|
| 0.10 | 360- 380 | 액 상 | 185 |
| 0.15 | 370- 400 | 액 상 | 193 |
| 0.21 | 380- 420 | 액 상 | 200 |
| 0.30 | 390- 450 | 액 상 | 212 |
| 0.60 | 460- 560 | 액 상 | 256 |
| 1.80 | 770-1,000 | 60- 75 | 435 |
| 2.20 | 850-1,100 | 65- 75 | 480 |
| 5.50 | 1,750-2,050 | 90-105 | 1,000 |
| 14.40 | 4,000-5,000 | 125-135 | 2,000 |
| 16.00 | 5,000-8,000 | 145-155 | 3,330 |



3단계의 반응이 반복되어 중합이 진행하여 다음의 에폭시수지가 생성된다.



이러한 반응과정에서 부반응이 일어날 수 있고 3단계의 구조 대신에 한개의 에폭시기만 존재하는 화합물이 생성될 수도 있으며, 수분에 에폭시기가 가수분해된 구조도 존재할 수 있어 실제 히드록시기의 상대적인 수는 이론적으로 계산된 값과는 차이가 있게 된다.

에폭시수지의 합성은 액체상태의 합성과 고체상태의 합성으로 나눌 수 있다.

i) 액체상태의 에폭시수지 합성

가장 많이 사용되는 액상 에폭시수지의 합성방법은 다음과 같다.

472g(5.10mol)의 epichlorohydrin과 용매로 사용할 25g의 2-methoxyethanol(methyl cellosolve)을 mechanical stirrer, reflux condenser, dropping funnel 온도계가 장치된 4-neck round-bottom flask에 넣는다.

이 용액을 잘 저어 주면서 177g(0.7753mol)의 Bisphenol A를 가한다. 이 용액을 55-60℃의 온도를

유지하면서 3시간 동안 천천히 가한다. 다시 30분 정도 놓아둔 후로 온도를 50-60℃로 낮추고 낮은 압력 하에서 Epichlorin과 물을 증류한다. 증류를 하는 동안 4시간에 걸쳐서 서서히 온도를 120℃로 올린다. 증류해 낸 양은 약 300g정도 된다.

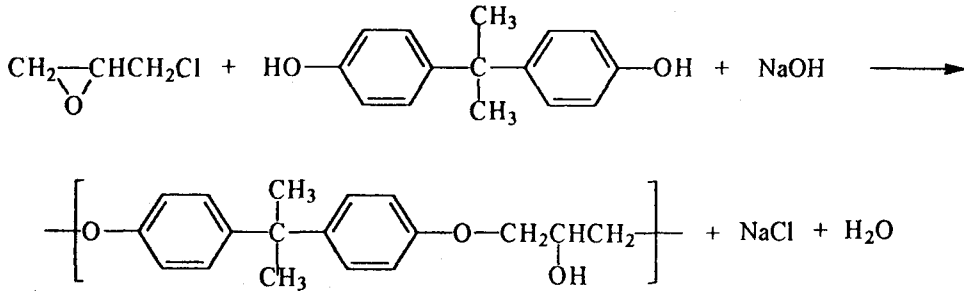
남아 있는 반응화합물을 110℃로 낮춘 후 NaCl을 제거하기 위해서 240g의 물을 넣고 잘 저어 주면 두 층으로 분리된다. 물층을 제거하고 다시 360g의 물로 한번 더 추출한다. 남은 화합물을 140℃로 가열하고 30분 동안 낮은 압력하에서 흑시 남아 있을지도 모를 끓는점이 낮은 화합물들을 제거한다. 그러면 256g 정도의 에폭시수지가 얻어진다.

ii) 고체상태의 에폭시수지 합성

고체상태의 에폭시수지를 합성하는 방법에는 두 가지가 있다.

(a) Taffy Process

Epichlorohydrin과 Bisphenol A를 적당량의



NaOH와 함께 직접적으로 반응시키는 방법이다.

상업적으로는 Taffy Process를 이용하여 비교적 낮은 분자량을 갖는 고체상태의 에폭시수지를 합성한다.

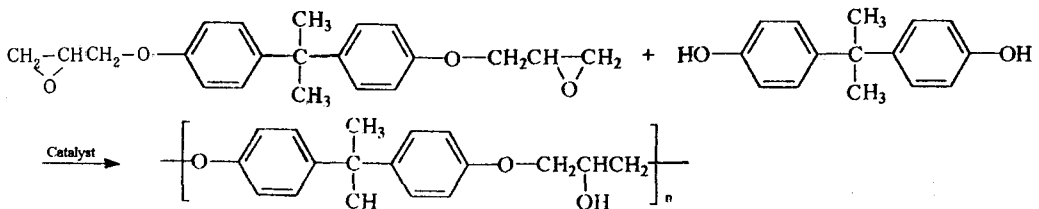
가장 대표적인 Taffy Process으로는 다음과 같다.

228g(1.0mol)의 bisphenol A를 75g(1.875mol)의 NaOH가 녹아 있는 10%NaOH수용액에 넣고 강력한 교반기를 장착시킨다. 이 혼합물을 45℃로 가열하고, 잘 저어 주면서 145g(1.567mol)의 Epichlorohydrin을 이 혼합물에 빠르게 첨가한다. 반응온도를 95℃로 올린 후, 반응을 완결시키기 위하여 80분

정도 이 상태를 유지한다. 교반을 멈추면 생성물이 두 층으로 분리된다. 밑에 있는 물 층을 제거하고 taffy 형태를 하고 있는 생성물을 씻어 낸 물이 중성이 될 때까지 더운물로 씻어낸다. 130℃에서 건조시킨 후 얻은 생성물은 softening point가 70℃이고 WPE값이 500정도인 고체상태의 에폭시수지이다.

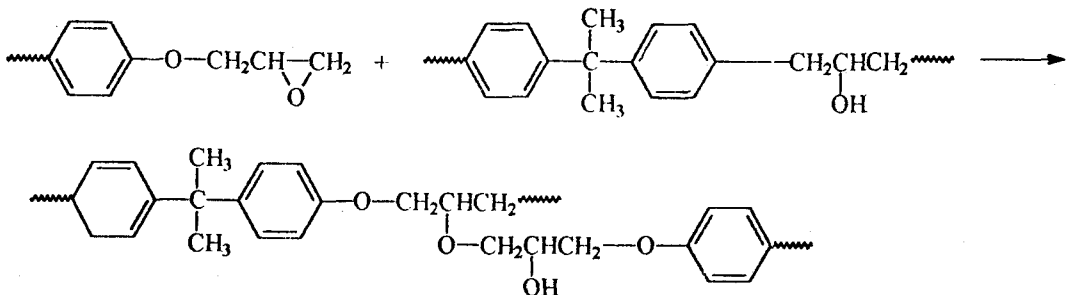
(b) Advancement Process

합성한 액체상태의 에폭시수지(DGEBPA)를 bisphenol A와 반응시켜 고체상태의 에폭시수지를 합성하는 방법이다.

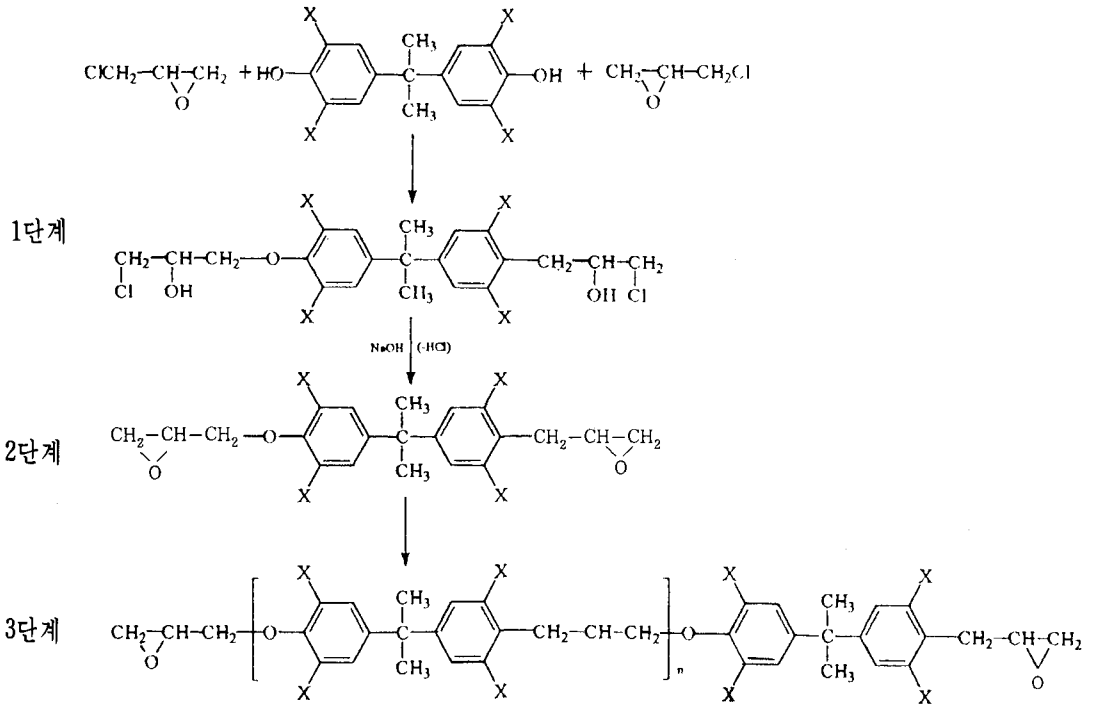


Taffy Process에 비해서 Advancement Process가 훨씬 더 많이 쓰인다. 그 이유는 Advancement Process에서는 NaCl을 제거할 필요가 없어 생성물 분리과정의 정이 보다 단순하기 때문이다. Advancement Proc-

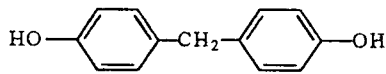
ess에 사용되는 촉매의 역할은 합성반응을 빠르게 일어나게 할 뿐만 아니라 아래와 같은 부반응이 일어나는 것을 억제하는 역할도 한다. 이와 같은 부반응이 일어나면 겔사슬이 형성된다.



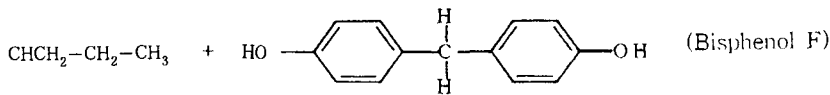
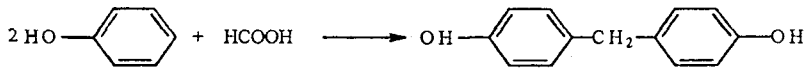
2) 할로겐화 비스페놀형 에폭시수지의 합성

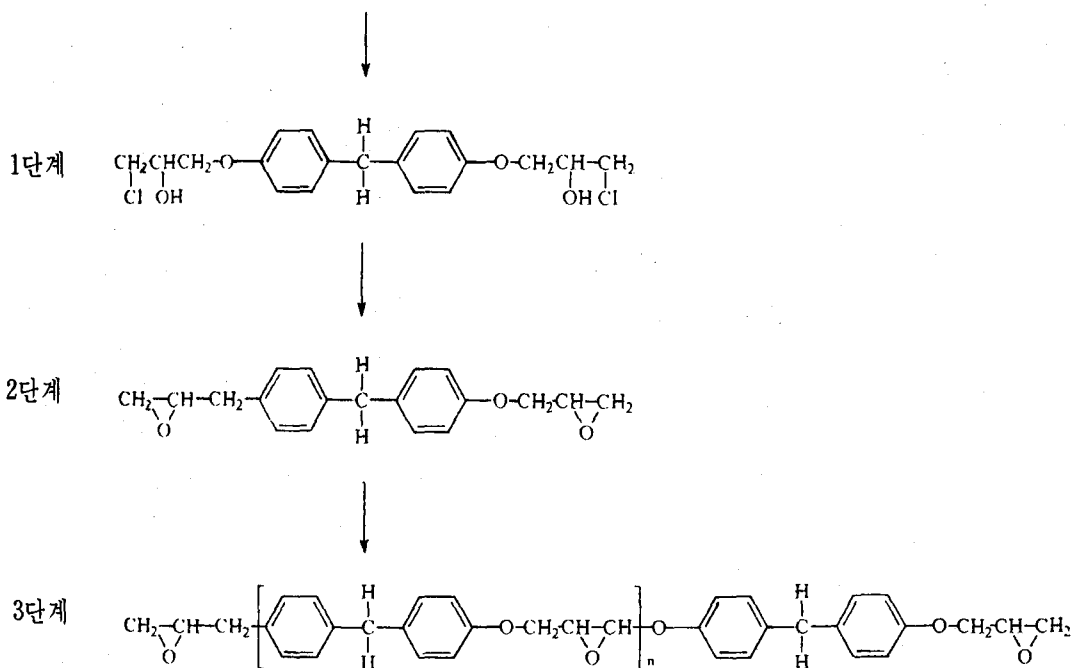


3) 비스페놀(Bisphenol)F형 에폭시수지의 합성



비스페놀 합성에 있어서 아세톤 대신에 포름 알데히드를 사용한 것은 다음과 같다.

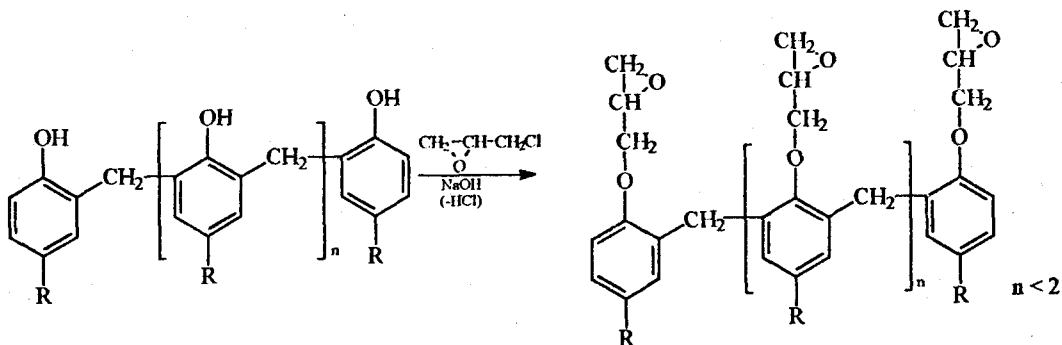




3.2 노블락형 에폭시수지이 합성

노블락수지에 에피글로로히드린을 작용시킨 수지로 크레졸노블락타입과 페놀노블락타입의 두 종류가 있

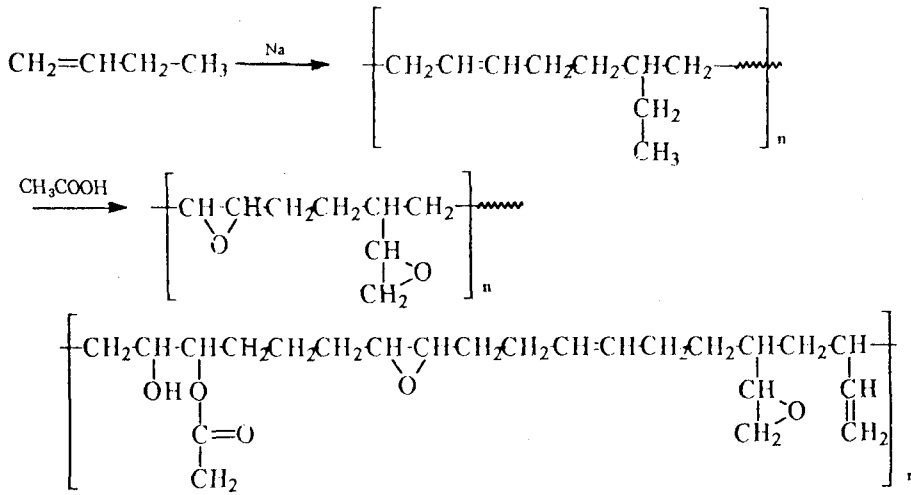
지만 모두가 관능기수가 많고 내열성, 내약품성, 전기 특성에 뛰어난 경화물을 만든다.



3.3 폴리올레핀형 에폭시수지의 합성

에폭시수지 경화물에 의해 가요성을 부여하므로 수 지쇄 속에 보다 긴 지방족기를 도입한 것으로써 이것

은 부타디엔을 원료로 한 것이며 다음과 같은 반응으 로 합성된다.



이 수지는 에폭시기, 수산기, 이중결합(비닐기)을 분자 속에 가지므로 폴리에스테르 수지와 같이 유기과산화물 촉매로 되고 또 에폭시기에 대해 보통의 에폭시수지의 경화제 즉 아민이나 유기무수물과도 반응 경화할 수 있다. 이 수지는 반응성이 높으므로 현재는 주로 산무수물과에 의한 경화물이 실용화되고 있다.

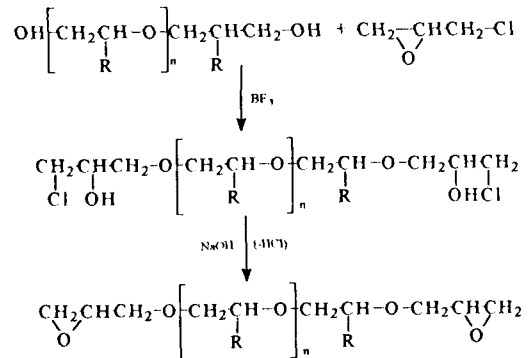
epichlorohydrin을 부가시켜 생성한 클로로히드린 화합물에서 알칼리에 의한 탈염산으로 에폭시고리들을 재생시켜 합성한다.

이 에폭시수지는 최후의 탈염산 공정을 완전히 진행시키기가 곤란하므로 잔류염소가 남기 때문에 경화물로서 전기적 성질이 다소 뒤진다.

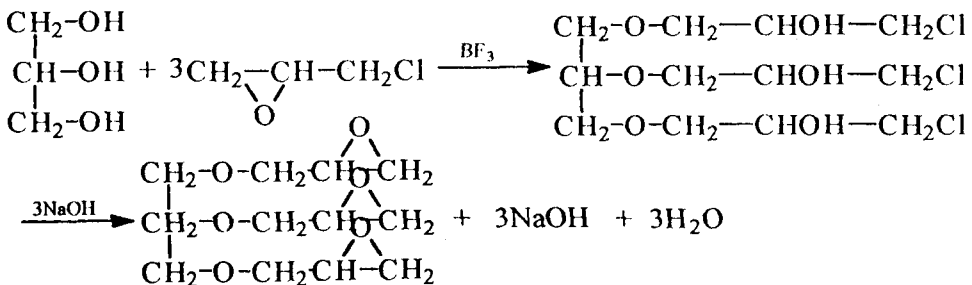
3.4 폴리 알코올, 폴리 글리콜형의 에폭시수지의 합성

다가 알코올(에틸렌, 글리콜, 부타디올, 글리세린, 에리트리드)에 Epichlorohydrin을 붙인 에폭시수지이다.

다가 알코올은 페놀류와 같은 성질이 없으므로 SnCl₄나 BF₃와 같은 Lewis acid를 촉매로 하여



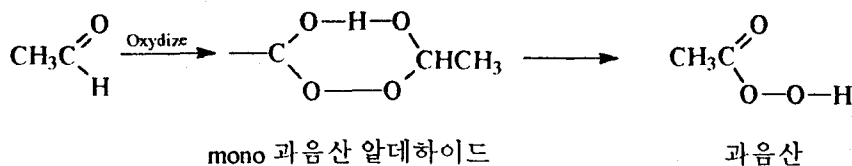
3.5 Glycerol과 Epichlorohydrin으로부터 에폭시수지 합성



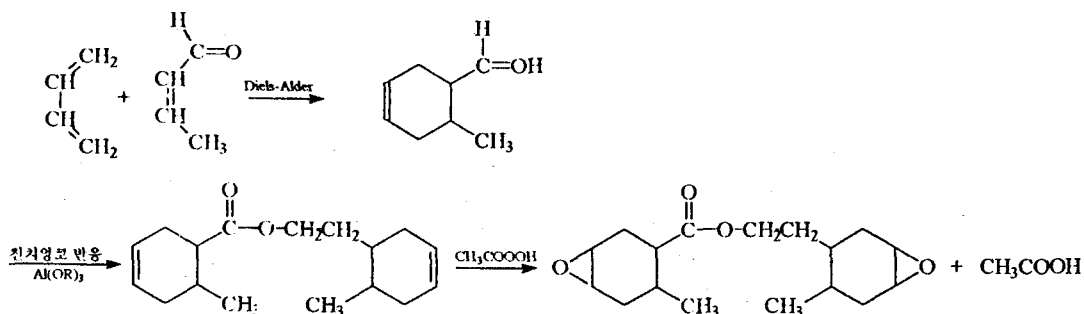
이것의 특징은 폴리 알코올 에폭시수지와 거의 비슷하고 수지로서 섬유처리용 및 반응성 희석제로 쓰인다.

3. 6 지환형 에폭시수지 합성

Bisphenol형과는 달리 골격에 이중결합을 가진 불포화 결합이 없기 때문에 내후성, 내트래킹성이 뛰어나다. 이로 인해 경화제로서도 헥사히드로무수프탈산과 같은 것이 적용된다. 이 수지는 전기 특성이 뛰어



이 과산에 의한 에폭시화는 용이하며 고수율이다.



4. 에폭시수지의 응용

에폭시수지는 경화반응시 경화속도조절이 용이하며, 경화 수축율이 적고, 휘발물이 발생하지 않으며, 부산물이 없는 것 등이 이 수지의 큰 장점이다. 또한 기계적 성질이 우수할 뿐만 아니라 치수안정성이 매우 좋고 기계가공성이 좋은 것을 만들 수 있으며 용도가 매우 넓다. 접착제에서 성형재료, 적층판, FRP용 수지부터 도료까지 사용되는 만능 수지이다. 에폭시수지는 강도, 내약품성, 내마모성, 접착력 및 광택등이 우수

하지만 결점으로는 견고해도 깨지기 쉬운 경향이 있다.

이 때문에 특히 점도가 낮은 환상지방에폭시수지는 BAE형 에폭시수지와 병용한다던가 BAE형 에폭시수지로 경화한 것의 표면에 이 에폭시경화물을 얇게 씌우듯이 경화시켜 내후성을 살리던가 서로의 장점을 살려서 사용할 수가 있다.

화합물을 에폭시화하는 공업적으로 값싼 방법으로 이온 교환수지를 촉매로 해서 음산과 과산화수소로 과음산을 얻는 방법이 있다.

하여 전기, 전자산업 및 토목건축등 여러 산업에 쉽게 이용되고 있다.

4.1 에폭시수지 접착제

에폭시수지는 접착제로서의 응용이 기본인 것으로 최초로 개발된 용도는 접착제이다. 에폭시수지에 폴리 아민계, 폴리아미드계 또는 폴리설파이드계 경화제를 가해서 피접착체에 도포하여 상온 또는 가열해서 일정 시간 방치하면 접착된다. 에폭시수지 접착제는 일반적으로 휘발성 용매를 포함하지 않으므로 경화제로 경화

하면 수축하지 않으며 접착강도가 크고 접착에 압력이 거의 필요하지 않다는 점이 특징이다. 따라서 에폭시수지는 접착제로서 만능 접착성, 저압경화, 저수축, 내약품성, 전기절연성 등의 장점을 지니고 있다.

에폭시수지는 구조수지, 불소수지, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등을 제외하고 무엇이든 접착할 수가 있다. 예컨대 금속, 유리, 도자기, 석재등 다른 접착제로서는 충분한 강도를 얻을 수 없는 재질을 훌륭하게 접착한다. 특히 경금속에 대해서는 커다란 접착력이 있고 리베트에 의한 접합보다도 큰 강도를 얻을 수가 있다.

1) 비스페놀형 에폭시수지의 접착제

비스페놀형 에폭시수지는 저분자량이고, 또한 저분자량의 경화제를 사용하기 때문에 초기 접착력이 작고 접착시에 장시간의 압착이 요구된다. 또 내충격성, 굴곡성에 약하다. 이들 결점을 개선하기 위하여 에폭시수지와 반응할 수 있는 관능기를 갖는 폴리머와 경화시키는 방법이 취하여진다. 나일론, 폴리아미드, 아크릴수지, 페놀수지, NBR, 폴리이소시아네이트, 폴리술퍼드, 크실렌수지, 멜라민수지, 아닐린수지를 경화제로 반응시키는 일이 있다. 구조 접착제로서의 에폭시수지의 폴리머블렌드의 성능을 Table 3에 나타낸다.

Table 3. 구조접착제로서의 에폭시수지 폴리머 블렌드 이 성능(실온)

| 접착제의 계통 | 인장 전단 강도(psi) | 박리강도(lbf/in) |
|---------------|---------------|--------------|
| 에폭시·나일론 | 6500 | 90 |
| 에폭시·페놀수지 | 3200 | 4 |
| 에폭시·폴리아미드 | 400 | 12 |
| 에폭시·폴리술퍼드 | 3000 | 20 |
| 에폭시·폴리이소시아네이트 | 5200 | 90 |

2) 다관능성 에폭시수지

비스페놀형 에폭시수지는 관능성이기 때문에 가교 밀도가 낮고, 그 때문에 구조 접착제로서 내열성이 낮다. 경화제에 의하여 내열성이 개선되지만, 에폭시수지 분자 내에 에폭시기를 3개 이상 갖도록 하는 것으로도 내열성 향상을 기대할 수 있다.

4.2 에폭시수지 도료

에폭시수지 도료는 금속을 비롯하여 각종 재질에 대한 밀착성이 대단히 좋고, 도막은 강인하고 내수성, 내약품성에 뛰어나기 때문에 약품저장 탱크나 드럼통의 내면도장, 각종 배관이나 화학장치의 보호도장 혹은 전선의 절연에나멜 등에 이용되고 있다. 물론 초벌도장으로서도 매우 중요하다.

에폭시수지 도료에는 비스페놀A계 수지가 주로 쓰이고 분체도료에는 노블락계 수지가 쓰인다. 최근, 생자원, 탈공해의 관점에서 무용제 도료, 하이솔리드형 도료, 분체 도료, 수계에멀전 도료 등에 대하여 기술 개발이 진행되어 이미 어느 정도 실용화되고 있다.

1) 상온 건조성도료조

경화제에 지방족 아민류 또는 폴리아미드를 사용한 것으로, 도막은 비교적 가용성이 풍부하고 내약품성, 내후성도 우수하다.

금속제품의 투명도료 및 초벌도료, 알루미늄박 투명 착색도료, 콘크리트 파이프나 탱크의 라이닝, 짜내기 튜브의 내면도장등에 사용되고 있다.

에폭시수지에 약 2배의 콜타르를 혼합한 도료는 값이 싸고 내약품성이 뛰어나기 때문에 외관이 중요하지 않은 용도에 자주 쓰이고 있다.

2) 에폭시에스테르 도료

이것은 에폭시수지를 건성유 지방산으로 에스테르화한 것이며, 속건성이며 내약품성이 대단히 뛰어난 일액성 도료이다. 에폭시 도료로서의 수요는 이러한 종류가 가장 많다.

이 도료의 커다란 특징은 종래의 유성페인트와 비교하여 자외선에 의한 열화가 적고 내수성, 내약품성(특히 내알칼리성)에 뛰어나기 때문에 옥외 구조물의 보호도장, 자동차보디의 초벌도장, 각종 화학장치의 라이닝 등 넓은 용도가 있다.

3) 딥 크리치 프라이머

강재(鋼材)의 방식(防蝕)을 목적으로 한 에폭시수지-폴리아미드계의 기초도장도료로서 아연의 미세한 분말을 90% 이상 포함하고 있으므로 전기 화학적인 부식방지효과가 크다. 이 도료를 도포한 강재는 그대

로 용접할 수가 있어 조선소에서 수요가 많다.

4) 기타 에폭시수지 도료

에폭시수지를 불건성유지방산으로 에스테르화 한 것을 기초로 하여 이것을 페놀수지, 알키드수지, 우레아수지, 멜라민수지 등으로 변성한 도료는 내약품성이 가장 뛰어난 시이저형 도료로서 화학장치의 보호도장, 각종 라이닝, 전기 절연 와니스에 이용되고 있다.

4.3 성형재료

에폭시수지는 성형재료로서도 우수한 성질을 나타내고, 경화제, 충전제, 안료 등을 가한 것으로 뛰어난 성형품을 만든다.

1) 분자의 구조와 성질

경화반응시 경화속도조절이 용이하며, 경화 수축율이 적고, 휘발물이 발생하지 않으며, 부산물이 없는 것 등이 이 수지의 큰 장점이다. 또한 기계적 성질이 우수한 뿐만 아니라 치수안정성이 매우 좋고 기계가공성이 좋은 것을 만들 수 있으므로 각종 산업 및 소재 분야에 널리 이용되고 있다.

i) 분자구조

에폭시수지와 경화제의 결합이 강력하고 유리된 흡습성을 가진 저분자의 유기성 화합물이 거의 수지 속에 남지 않기 때문에 전기절연성이 대단히 뛰어난 공간 그물 모양의 고분자이다.

ii) 기계특성·물리특성

외관 : 원색은 갈색 투명체, 그대로 성형체를 만드는 일도 있으나, 충전제를 가할 수도 있다.

비중 : 1.16~1.17정도

기계강도 : 기계강도가 강하다. 뛰어난 절연성과 어울려서 전기 부품재료, 기계재료로서의 용도가 넓다. 특히 유리섬유와 조합한 FRP는 폴리에스테르 FRP와 함께 강력한 적층품을 만든다. 또 금속과의 밀착성이 좋고 인서트 금형과 잘 융합한다.

마찰특성 : 마찰, 마모가 적기 때문에 기계부품을 만든다.

iii) 온도특성

열변형온도 : 에폭시수지는 경화제에 의하여 열변형 온도가 대폭으로 변화한다. 유리 섬유를 가한 성형품에서는 107~232°C에 이른다고 한다.

연소성 : 천천히 연소한다.

iv) 전기특성

내전압, 체적저항률이 높다. 저주파 절연물로서 대단히 뛰어난 값을 가진다. 흡습성이 낮기 때문에 고습도 상태에서도 안정한 절연성을 나타낸다.

v) 화학적 성질

내약품성 : 경화제의 종류에 따라서 달라진다. 일반적으로 아민, 폴리아민, 폴리아미드계 경화제를 사용한 경우는 약하고 산무수물 경화제의 경우에는 강해진다.

흡습성 : 흡습성이 적어 0.04~0.5%이며, 다습 때의 전기절연성이 뛰어나다.

vi) 성형성

압축성형, 사출성형등에서 능률 있게 성형된다. 근년, 저압 성형기술이 확립되어 전기부품의 제조, 인서트 등에 많이 이용되고 있다. 액체모양 수지를 사용한 주입성형법에 의해서 성형품, 인서트성형품을 만들 수 있다. 성형때에 휘발성 성분이 매우 적기 때문에 수축률이 적고, 0.1~0.9% 정도이다.

성형재료의 보존성 : 성형재료는 장기 보존하면 점차 경화된다. 너무 보존하면 사용할 수 없게 된다.

원료 코스트 : 비교적 값이 비싸다.

(a) 노블락 수지

2종류의 노블락 에폭시수지 중 페놀노블락형은 수산기를 가지고 있기 때문에 내습성이 좋지 않아 크레놀노블락형 에폭시수지가 IC등의 봉지용 성형재료로 쓰이고 있다.

(b) 이절환형 에폭시수지

내열성이 뛰어나고 내아크성, 내트래킹성이 양호하여 성형재료로 이용되고 있다.

(c) 브롬화 에폭시수지

브롬화 에폭시수지는 난연성이 좋고 전기 절연성이 뛰어나 전기, 전자부품 용의 성형재료로서 이용되

고 있다.

4.4 적층품

에폭시수지의 적층품은 전기적 성질, 기계적 성질, 내수, 내약품성, 내열성에 대단히 뛰어나 진동이나 연속 하중에도 잘 견디기 때문에 강화플라스틱 분야에서 최우수품의 하나다.

주된 용도는 인쇄회로, 자동차나 항공기의 구조재료, 연료탱크 등이다. 특히 필라멘트 와이딩 제품은 중량당의 강도 및 내약품성이 뛰어나며 파이프, 저장탱크, 내압용기 등에 용도가 있다.

에폭시수지는 우수한 기계적 강도와 접착력에 의해 유리섬유포, 종이, 폴리에스테르 섬유포, 마이카페이퍼 등의 기재를 적층하는 접합제로서도 널리 사용되고 있다. 에폭시수지 적층품이 지니는 기계적 성질, 강도, 치수안정성 및 내약품성은 많은 구조물, 항공기 등의 제작에 적합하다.

전기 및 전자공업에 있어서는 그 전기절연성, 유전 특성, 내습성에 의해 중요한 역할을 하고 있다. 특히 인쇄회로의 기판으로서 트랜지스터 라디오, 텔레비전, 고주파앰프, 전자계산기, 가정 전기제품 등에 사용되는 양은 대단히 많다. 에폭시수지 적층판이 지니는 특성으로 절연기판으로서의 사이즈가 작고 얇아지므로 회로를 작게 한다.

또 전기절연성, 내습성, 치수안정성 및 기계적 성질에 의해 에폭시수지 적층품은 중전기분야에 있어서도 널리 사용되며 발전기 모터, 개폐기 부품, 트랜스의 절연대 등 폭넓게 응용되고 있다. 에폭시수지로서는 비스페놀·디글리시딜에테르계, 폴리글리시딜에테르, 에폭시·노블락, 지환족디에폭시드, 에폭시화폴리부타디엔 등의 여러 가지 에폭시수지가 사용된다.

내열성이 요구되는 경우는 에폭시·노블락이나 폴리글리시딜에테르계를 사용한다. 내연성이 요구되는 경우에는 할로겐화 비스페놀계의 에폭시수지등이 사용된다.

4.5 에폭시수지 공구

에폭시수지는 알루미늄, 철, 분말을 충전하면 대단히 강력한 성형품이 된다. 이 성질을 이용해서 공구, 플라스틱형이 만들어진다. 수지에 알루미늄, 실리카, 아스베스트, 유리분 또는 섬유, 금속분등을 첨가하면 가격이 싸지고 동시에 경도, 탄성율, 압축강도, 수축율 등의 여러 성질이 개선된다. 또한 이것은 기계가공이 용이하고 치수안정도도 양호하다. 예컨대 금속판의 펀칭이나 프레스 가공의 가공대로서 사용한다든지 자동차, 항공기 등의 원형 제작에 이용하여 공정의 간략화, 인건비나 재료재의 절감에 크게 이바지하고 있다. 또한 금속분을 첨가하여 열전도성을 좋게 한 것은 진공성형이나 사출성형의 형으로 사용할 수도 있다.

1) 겔코트용 수지

백색, 흑색, 회색의 것이 많고 탄산칼륨, 티탄백, 그라파이트, 흑색 산화철과 같은 경도와 내마모성이 좋은 충전제 및 요변재에어로실을 함유하며 칠하기 쉽고 수직면에 두껍게 칠하여도 흐르지 않으며 기포가 들어가기 힘든 것이라야만 한다. 열전도도를 크게하기위해 금속가루를 넣던가 충격강도를 높이기 위해 섬유상 충전제를 가하는 수가 있다. 드롬페머·펀치의 경우에는 가소성이 큰 겔코트가 사용된다.

2) 적층용수지

비교적 점도가 낮고 충전제를 함유하는 것과 함유하지 않은 것이 있다. 두꺼운 적층에 적합하도록 반응성이 완만한 것이나 수직면 적층용 요변성의 것이 있다.

3) 주형용수지

충전제를 함유하는 것과 함유치 않은 것이 있지만 무충전의 수지에는 대개의 경우 적당한 충전제를 첨가하여 사용한다. 주형량의 두께에 따라 반응성이 다른 배합이 필요하다.

4.6 전기 공업 재료

페놀수지를 비롯한 전기기기에의 합성수지의 이용은 에폭시수지에 의해 그 진보와 함께 매우 응용 범위가

를 넓혔다. 전기부품의 주형, 매입, 봉입이나 함침 절연체, 성형제, 적층제, 절연와니스 등에서의 응용은 가소성에폭시수지, 내열성 에폭시수지등의 출현으로 비스형에폭시수지와는 병용배합에 의해 보다 고도의 요구나 품질에도 응답하게 되었다.

기체의 치수나 중량을 증가시키지 않고 더욱 고전압으로 사용할 수 있는 고능률의 절연재료를 요망하고 있는 전기기술자를 만족시키는 점에서는 에폭시수지의 사용량은 그 시초부터 착실한 발전을 나타냈다. 발전 및 배전의 분야에서 에폭시수지는 발전기의 절연판 및 케이블 접합물등에 사용되고 있다.

그것에 더해서 에폭시수지는 내약품성도 우수하므로 엄격한 조건하에서 전동기의 절연 및 부식에는 매우 유효하다.

최근 전기 및 전자산업이 급속히 발전하는 과정에서 성능이 우수한 집적회로의 개발은 동시에 이를 탑재하는 고성능 PCB(printed circuit board)용 재료의 개발을 필요로 하게 되었으며, 특히 고밀도 배선화가 가능하며, 전기절연성, 내열성, 치수안정성 등이 보다 탁월한 재료에 대한 개발이 요구되어 지고 있다.

4.7 도로포장 및 바닥재

에폭시수지는 토목공학의 넓은 분야에도 사용되고 있다. 도로 건설 및 교량 건설에 있어서 콘크리트포장의 시일제로서 골재충진에 에폭시수지가 사용되고 있고 이것은 노면의 옆으로 미끄러짐저항을 높이고 콘크리트의 소빙약재 및 얼음이나 눈에 의한 동결·융해 사이클에 대해 보호 작용이 있으며 또한 교량턱의 교량통로 등에 사용되고 있다. 이것들의 처방을 약간 바꾸면 균열이나 패인테가 생긴 콘크리트 포장로를 수리할 때에 아래층의 콘크리트와 그 위층의 타르계의 포장물과의 사이에 밀착 막으로 응용할 수가 있다.

이와 같이 에폭시수지를 토목건설의 분야에 응용하는데 있어서는 거의 모든 물질에 대한 강력한 접착성, 내마모성, 내약품성, 저수축성, 치수안정성의 우수한 성질이 주목되고 있다. 이로 인해 이미 포장용 바닥

재, 공업용 바닥재나 댐의 호안, 다리 등의 보수, 보강재 등으로서는 넓은 실용의 실적이 있지만 콘크리트의 이어치기, 덧치기의 접착제로서는 매우 특징이 있을 뿐만 아니라 구조물의 균열 보수, 구멍 메우기, 콘크리트와 금속의 접착 등에 있어서 커다란 응용 분야를 개척하고 있다.

적당하게 가공되어 있는 에폭시 배합물은 접착성이 우수하므로 콘크리트 구조물의 수리시에 그 균열의 충전용기재로서 또 콘크리트 상호 및 콘크리트와 강재와의 접합용 접합제로서 이용되고 있다. 또한 오래된 콘크리트와 새로 주입된 콘크리트를 밀착시키는 것 역시 에폭시수지의 배합물 가공법의 개발로 가능케 되었다. 최근에는 실용 콘크리트 혼합물 중에 에폭시수지를 혼합시키는 방법으로써까지 확대되었다.

에폭시수지의 성능에는 생각되는 이 분야에서의 다른 용도로서는 광물성 골재의 접착제로서 벽패널용 생지재의 고정, 탄갱에서의 압면의 고정 및 유정내의 모래의 고정 등을 들수 있다. 기타 건축 관계에 있어서 창문의 시일재, 그라우트다짐재, 타일의 접착제 등으로 이용되고 있다.

참 고 문 헌

1. Chemistry and technology of Epoxy Resin Bryyan Xllis Blackie Academic and Professional Glasgow 1993
2. 고무학회지 한국고무학회 95. No.2
3. 고분자 과학과 기술 한국과학기술단체 총연맹 1993. 10
4. 고분자 유기화학실험 박현수, 신화자, 이천주. 학문사 1988. 12. 10
5. 고분자합성요론 안태완, 이동호 공저. 대광문화사 1986. 6. 16
6. 고분자합성요론 이동호, 안태완 공저. 대광문화사 1986. 6. 16

7. 고분자화학 안태완 저. 문운당 1992. 4. 25
8. 고분자화학 정택상 저. 서울산업대학교 출판부 1994. 8. 2
9. 고분자화학 홍장순 저. 동명사 1989. 3. 30
10. 섬유고분자화학 홍영근 저. 경춘사 1989. 8. 30
11. 에폭시수지 김박춘역. 대광서림 1994. 2. 10
12. 에폭시수지 김전윤. 대광출판사 1975
13. 접착 핸드북 일본접착협회. 세화출판 1991
14. 폴리머 한국고분자학회 1981. 12
15. 플라스틱기술 이국웅, 문홍국 공역. 성안당 1988. 8. 10
16. 플라스틱 재료 독본 안여웅외 2인 기전구사 1994. 3. 30
17. 플라스틱해설과 물성집 한국플라스틱 기술정보센터 홍익제 1986. 10. 15
18. 플라스틱해설과 물성집 이기만, 정도만 편저. 한국플라스틱 기술정보센터 1992. 5. 30
19. 화학기술 해외기술 정보센터 1994. No.8

<163page에서 계속 이어짐>

(9) 접착은 집짓기(건축물의 구조), 기초공사(下地)가 무엇보다 중요하다.

(10) 접착의 三位一體-接着物, 接着劑, 被着物

譯者註

應用 고무物性論 20講은 著者 金子秀男 先生の 現場 경험을 바탕으로 후배 고무技術者에게 알리는 冊名 그대로 應用 고무物性を 강의한 것이다.

이 내용을 韓國 고무技術者에게 널리 紹介시킨다는 뜻으로 李德杓 前會長께서 1992年 12月부터 고무學會誌 講座로 連載하셨습니다. 韓國 고무界에 많은 공

헌을 하셨으나 講座連載을 마치지 못하고 애석하게도 1996年 3月 20日에 他界하셨습니다. 다 함께 故人の 冥福을 빕시다.

講座內容이 現場感있으면서도 理論과 實技의 접근 방법이 이해하기 쉽고, 몇 講座 남지 않았기에 故人の 뜻을 기리는 마음으로 제가 나머지를 연재하고자 합니다.

編譯으로 요약하고 싶지만 지금까지의 譯內容이나 著者 특유의 유모어와 강의 스타일을 살리고저 거의 直譯한 점 이해하여 주시고 끝까지 읽어 주시기 바랍니다.

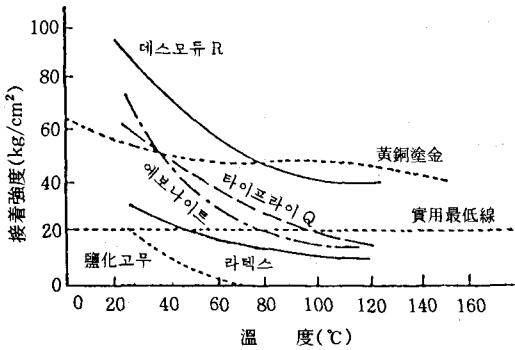


그림 8. 각종 접착제의 온도에 따른 강도변화

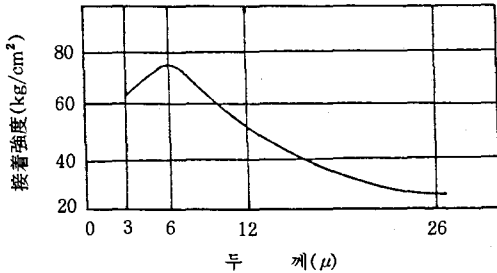


그림 9. 타이프라이의接着層(두께)의 強度影響

6.3 接着強度의 試驗評價

接着理論에 대하여 신뢰할 만한 것이 적다고 실례되는 말을 처음에 하였지만 그 이유의 하나를 試驗法の 불안전함을 지적한다. 특히 고무와 금속의 경우 접착 강도가 고무자체의 강도인지 알수 없는 측정법이 너무도 많다. 그래서 우리가 試驗評價하는 접착강도라고 칭하는 것은 그림 10과 같이 이론강도의 몇 분의 일에 지나지 않는다. 즉 최하부선 D의 범위에 그쳐있음에 지나지 않는다.

접착강도의 측정에는 많은 시험법이 제안되어 있으나 접착방법이나 시험시의 조건, 시험편에 관한 기하학, 물체 고유의 不等質性의 혼입으로 再現性이 훨씬 부족한 시험법의 하나이다.

그런데 理論은 폭주할 우려가 있고 이론과 실기를 결부시키는 유일한 열쇠인 시험평가법은 구태의연하

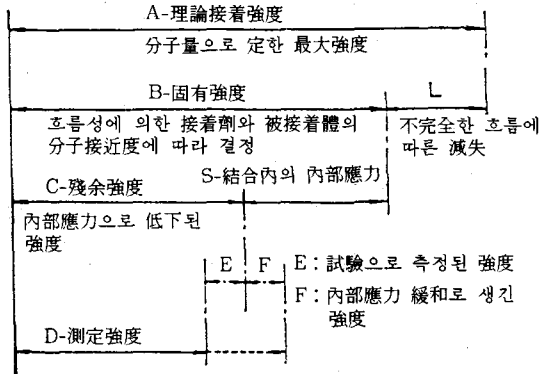


그림 10. 接着強度의 解析

다는 심각한 상태에 있다. 현재의 형편으로는 ASTM 접착제 위원회에서 결정된 시험법이 표준으로 되어 있지만 고무접착의 물성연구수단으로서는 너무도 소홀하다.

6.4 고무접착 一行知識

서투른 이치설법을 한것에 대한 사죄는 말로서 드리고 이 편이 의외로 도움이 될지도 모르겠다.

- (1) 萬能 接着劑란 萬能의 神만이 만들수 있다.
- (2) 부부는 닦고, 비슷한 물질은 잘 붙는다.
- (3) 엉터리 접착제는 설사의 원인이다(부착력이 약한 접착은 사용량이 많아도 접착력은 없다).
- (4) 서투른(急)접착은 접착을 더디게 한다.
- (5) 접착제가 나쁘다고 욕하기 보다 접착방법의 능숙함과 서투름을 탓하라
- (6) 접착제는 생물이므로 날기보다 잘 기르기(잘 만드는 것도 좋지만 잘 부착되도록 용도에 맞게 사용하라)
- (7) 이론은 능숙하고 접착은 서투르다(잘 만든 접착제를 잘못 사용으로 망치지 말라)
- (8) 접착은 일기에보자(비 내리는 날은 접착력이 떨어진다.)

(147page로 계속 이어짐)