

에폭시/산무수물계에서 동역학적 거동에 미치는 화학양론비의 효과

김 득 수 · 이 종 균

금오공과대학교 고분자·섬유디자인공학부

Effects of Stoichiometric Ratio on Dynamic Mechanical Behavior for an Epoxy/Anhydride System

Deuk-Soo Kim and Jong Keun Lee

School of Polymer and Textile Design Kumoh National University of Technology Kumi, Kyungbuk, 730-701, Korea

(1997년 7월 14일 받음, 1997년 11월 4일 최종수정본 받음)

초 록 본 연구에서는 에폭시/산무수물계에 화학양론비(r =산무수물/에폭시)를 0.5, 0.7, 0.9, 1.1로 변화시켜 서로 다른 두 종류의 경화촉진제 1-cyanoethyl-2-ethyl-4-methyl imidazole(2E4MZ-CN)과 N,N-dimethyl benzyl amine(BDMA)을 첨가한 시료에 대한 경화거동과 경화 후 물성을 관찰하였다. 이 시료의 등은 경화거동은 동역학 측정기(dynamic mechanical analyzer, DMA)와 시차주사 열량분석기(differential scanning calorimeter, DSC)를 이용하여 조사하였다. DMA로 부터 구해진 결과를 보면 경화시 상대저장강성률(relative storage rigidity, RSR)과 상대손실강성률(relative loss rigidity, RLR)의 변화가 r 값과 경화촉진제의 종류에 영향을 받았다. 그리고 DSC 결과는 r 값이 감소함에 따라 경화가 촉진되는 것으로 나타났다. 경화물의 성질을 조사하기 위하여 사용된 DMA로 부터 얻어진 유리전이온도(glass transition temperature, T_g)와 가교결합간의 평균분자량(average molecular weight between crosslinks, \bar{M}_c)은 사용한 두 경화촉진제에 대하여 r 값의 영향이 다르게 나타났다. BDMA의 경우는 T_g 가 1 : 1 화학양론비인 $r=0.9$ 에서 최고치를 보였으나, 2E4MZ-CN은 r 이 감소함에 따라 계속 증가하는 양상을 보였다. 이와 같은 경향은 2E4MZ-CN을 경화촉진제로 사용하였을 때 에폭시가 과량으로 될수록 잔류 에폭시기들간의 에테르반응이 추가적으로 일어나 \bar{M}_c 가 감소하기 때문이다.

Abstract Isothermal cure behavior and cured properties of an epoxy/anhydride system with two different accelerators, 1-cyanoethyl-2-ethyl-4-methyl imidazole(2E4MZ-CN) and N,N-dimethyl benzyl amine(BDMA), were investigated. The stoichiometric ratios(r =anhydride/epoxy by weight) were 0.5, 0.7, 0.9, and 1.1. The cure behavior of uncured mixtures was examined by means of dynamic mechanical analyzer(DMA) and differential scanning calorimeter(DSC). From DMA, the relative storage and loss rigidities were affected by r and used accelerators. Also, DSC results show that the cure was accelerated with decreasing r for both accelerators. DMA was also employed to examine the properties of the cured samples. The glass transition temperature(T_g) and the average molecular weight between crosslinks(\bar{M}_c) with changing r vary differently for the two accelerators. The T_g reaches maximum at a 1 : 1 stoichiometric ratio($r=0.9$) for BDMA, but continues to increase with decreasing r for 2E4MZ-CN. The increase of the T_g may be due to the decrease of the \bar{M}_c by the additional etherification reaction between residual epoxides, which mainly occurs in excess epoxy mixtures with 2E4MZ-CN.

Keywords : epoxy, anhydride, stoichiometric ratio, dynamic mechanical analysis

1. 서 론

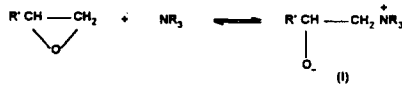
에폭시 수지는 접착성, 내마모성, 내화학성, 내열성 그리고 기계적, 물리적 성질 등이 우수하여 산업 전반에 걸쳐 다양하게 사용되고 있는 재료 중의 하나이다¹⁾. 이러한 에폭시 수지는 그 사용 목적에 따라 다양한 경화제(hardener)를 첨가하며, 경화 후 에폭시 수지의 성질은 주로 수지와 경화제의 화학구조, 그들의 조성 그리고 경화조건 등에 의존한다. 이들 중에 최적의 성질을 얻기 위한 에폭시 수지와 경화제의 혼합비율에 대한 연구가 아민과 산무수물 경화제에 대하여 수행되어 왔다^{2~5)}. 이 연구에 의하면 아민 경화제의 경우는 1 : 1 당량비에서 가장 우수한 물성이 얻어지며, 산무수물을 경화제로 사용할 경우는 최적 혼합비가 다

양한 것으로 알려져 있다.

전기적 절연성이 우수하여 전기 및 전자 산업분야에 많이 이용되고 있는 에폭시/산무수물계는 일반적으로 경화촉진제(accelerator)를 첨가하여 적당한 조건에서 경화시켜 원하는 성질을 얻는다. 그림 1에는 에폭시/산무수물/경화촉진제의 3성분계에 대한 경화반응을 나타내었다^{6~9)}. 이 경화 반응기구를 보면 먼저 개시(initiation)단계에서 경화촉진제가 에폭시와 반응하여 활성을 가지는 음이온이 형성되고, 전파(propagation)단계에서는 앞서 형성된 음이온에 의하여 주반응인 에스테르 형성반응(ester-forming reaction)과 부반응인 에테르 형성반응(ether-forming reaction)이 경쟁적으로 일어난다. 여기서 에스테르 반응은 에폭시와 산무수물간의 반응이며 에테르 반응은 에폭시기 사

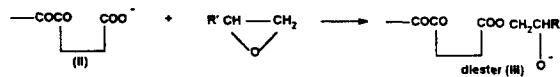
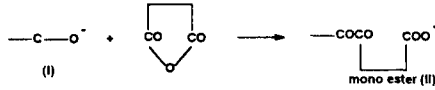
Reaction Scheme

(a) Initiation



(b) Propagation

Esterification



Etherification

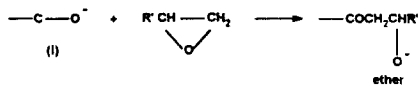


Fig. 1. Reaction scheme of an epoxy/anhydride system.

이의 반응이다. 본 연구에서는 에폭시/산무수물계에서 흔히 사용되고 있는 경화촉진제를 첨가한 시료에 대하여 그 화학양론비를 다양하게 하여 이들의 경화거동과 함께 경화 후의 물성을 Du Pont사의 동역학 측정기(DMA)를 이용하여 조사하였다. 그리고 경화거동의 경우는 시차주사 열량 분석기(DSC)도 사용하였다. 본 연구에서 화학양론비는 산무수물과 에폭시의 무게비 즉 r=산무수물/에폭시로 정의한다. DMA를 이용한 열경화성 수지의 경화거동은 주로 페놀 수지에 대하여 연구된 바 있으며^{10,11)}, 이 기기를 이용한 경화 후 경화물의 성질도 다양한 경화성 수지에 대하여 조사된 바 있다^{2~4,12)}.

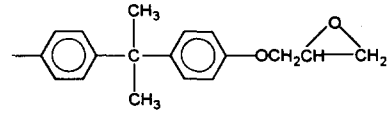
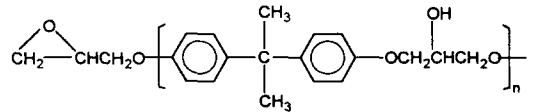
2. 실험

시료

본 실험에서 사용한 에폭시 수지는 diglycidyl ether of bisphenol-A(DGEBA, 금호 shell, Epikote 828)로서 당량은 183g/mol이다. 그리고 경화제로는 methyltetrahydrophthalic anhydride(MTHPA)/hexahydrophthalic anhydride(HHPA)(w/w=6/4, Lonza italia, MTHPA-600)를 사용하였으며 당량은 164g/mol이다. 그리고 경화를 촉진시키기 위한 가속제로는 1-cyanoethyl-2-ethyl-4-methyl imidazole(2E4MZ-CN)과 N,N-dimethyl benzyl amine(BDMA)의 두 종류를 사용하였다. 그림 2에는 이들의 화학구조를 나타내었다. 본 연구에서 사용한 에폭시와 산무수물의 화학양론비(r)는 에폭시가 과량인 0.5, 0.7, 당량비인 0.9, 그리고 경화제가 과량인 1.1로 하였으며 여기에 경화촉진제는 에폭시에 대하여 3phr을 첨가한 후 균일하게 혼합하였다. 혼합된 시료는 경화가 진행되는 것을

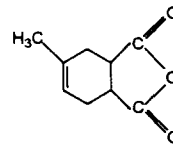
Epoxy resin

DGEBA (n=0.11)

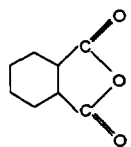


Hardener

MTHPA

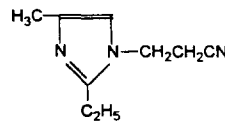


HHPA



Accelerator

2E4MZ-CN



BDMA

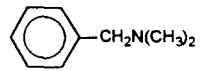


Fig. 2. Chemical structures of the reactants.

방지하기 위하여 시료병에 넣어 -80℃ 냉동고에 보관하였다. 본 연구에서 사용한 시료의 혼합비를 표 1에 나타내었다.

동역학적 분석

본 연구에서는 화학양론비가 서로 다른 미경화시료의 경화거동과 경화 후의 성질을 조사하기 위하여 동역학 측정기(DMA, Du Pont 983)를 사용하였다. 먼저 미경화시료의 등온 경화과정을 조사하기 위하여 불활성 기질(inert substrate)의 glass cloth에 액상의 혼합시료를 함침시킨 후, 60℃로 유지된 진공오븐 내에서 10분간 유지하여 시료내의 기포를 제거하였다. 그 후 시료로 함침된 glass cloth를 알루미늄 호일 사이에서 적당한 압력을 가해 추출된 수지를 제거하였다. 이와 같이 준비된 시료는 horizontal clamp 사이에 7N·m의 일정한 토크(torque)를 가하여 고정시켰으며 clamp사이의 간격은 12mm로 하였다. 모든 실험은 105℃에서 등온 가열하면서 시료의 상대저장탄성율(RSR)과 상대손실탄성율(RLR)의 변화를 관찰하였다. 여기서 탄성율값을 상대치로 나타낸 이유는 본 실험에서와 같이 시료가 액상인 경우는 시료를 지지할 수 있는 불활성 기질을 사용해야 하므로 절대값은 구해질 수가 없기 때문이다. 그리고 RSR과 RLR은 각각 저장탄성율(storage modulus)과 손실탄성율(loss modulus)에 비례하는 값이다. 이 실험은 1Hz의 "fixed frequency mode"로 수행되었으며 이때 진동의 진폭은 0.2mm로 하였다. 그리고 질소 유입속도는

Table 1. Compositions of mixtures and cure condition.

accelerator	epoxy/hardener/ accelerator(w/w/w)	stoichiometric ratio (r = anhydride/epoxy)	cure condition
2E4MZ-CN	100/50/3.0	0.5	105°C/10hr
	100/70/3.0	0.7	
	100/90/3.0*	0.9	
	100/110/3.0	1.1	
BDMA	100/50/3.0	0.5	
	100/70/3.0	0.7	
	100/90/3.0*	0.9	
	100/110/3.0	1.1	

*1 : 1 Stoichiometric Mixture

500mL/min으로 하였다.

경화 후 물성을 관찰하기 위한 DMA용 시편은 다음과 같이 제작되었다. 탄소강으로 제작된 6개의 홈(너비×깊이×길이=13×3×140mm)이 새겨져 있는 몰드(mold)의 내부를 이형제로 도포한 후, 혼합시료를 1/3 채워 60°C로 유지된 진공오븐내에서 10분간 유지하여 기포를 제거하고, 다시 이 과정을 두 번 더 반복하여 완전히 채웠다. 그리고 이것을 질소분위기하에서 105°C로 유지된 오븐 내에 넣어 10시간 동안 경화시켰다. 이와 같이 경화된 시편을 55mm의 길이로 자른 후 30mm의 간격이 유지된 vertical clamp사이에서 10N·m의 토크로 고정하였다. 그리고 이것을 2°C/min의 승온속도로 50°C에서 250°C까지 가열하면서 저장탄성률(E')과 tanδ의 변화를 조사하였다. 이때 실험조건은 미경화시료의 경우와 동일하게 하였으며 진폭은 0.35mm로 고정하였다.

시차주사 열량분석

본 실험에서는 또한 시차주사 열량분석기(DSC, Du Pont 910)를 사용하여 미경화시료의 등온 경화거동을 조사하였다. 혼합시료 10~15mg을 hermetic pan에 담아 105°C에서 경화시켰으며 모든 실험은 질소분위기하에서 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

경화거동

경화촉진제를 3.0phr 함유한 에폭시/산무수물계에서 이들의 화학양론비(r)를 0.5, 0.7, 0.9, 1.1로 다양하게 변화시킨 시료를 105°C에서 등온 경화시킬 때 그 거동을 동역학 측정기(DMA)를 이용하여 조사하였다. 그림 3의 (a)와 (b)에는 경화촉진제 2E4MZ-CN과 BDMA를 사용하였을 때의 경화시간에 따른 상대저장강성률(relative shear rigidity, RSR)의 변화를 나타낸 것이다. 이 그림 (a)의 2E4MZ-CN의 경우를 보면 모든 r에 대하여 약 10분까지는 RSR의 변화가 거의 없다가 그 후 급격하게 증가하고 다시 완만해지는 경향을 보인다. 그리고 이 그림 (b)의 BDMA의 경우는 r에 관계없이 약 10분까지 RSR의 변화가 거의 없으나 그 이후에는 2E4MZ-CN의 경우와 아주 다른 양상을 보인다. 거의 변화가 없던 RSR이 경화시간이

진행됨에 따라 다소 급하게 증가하다가 일정시간 동안 완만해지는 영역을 보인 후 다시 증가하여 완만하게 되는 두 단계를 보인다. 따라서 증가 곡선상에 어깨(shoulder)형태가 나타나는데 이는 r이 증가할수록 더욱 명확하게 관찰된다. 그러나 각 경화촉진제에 대한 RSR의 증가 추세를 보면 r 값에는 크게 영향을 받는 것 같지 않다. 이러한 강성률의 변화 양상은 Lee와 Park¹³⁾에 의하여 Torsion Pendulum을 사용하여 같은 시료(r=0.9)에 대하여 동일한 경화온도(105°C) 조건하에서 연구한 결과와 유사하게 나타났는데 BDMA가 경화촉진제로 사용된 경우 긴 시간에 걸쳐 서서히 강성률이 증가하는 경향을 보이나 2E4MZ-CN을 경화촉진제로 사용한 경우에는 짧은 시간동안 급격한 강성률의 증가를 나타낸 후 더 이상 변하지 않는 것으로 나타났다.

그림 4에는 같은 시료에 대한 상대손실강성률(relative loss rigidity, RLR)의 변화를 나타낸 것이다. 이 그림을 보면 2E4MZ-CN과 BDMA 모두 r에 관계없이 두 개의 피크가 RLR 변화 곡선상에 나타난다. 그런데 짧은 시간에 나타나는 작은 피크가 2E4MZ-CN의 경우는 모든 r에 대하여 약 20분에서 나타나며, BDMA의 경우는 약 20분에서 30분사이에서 r값이 감소함에 따라 다소 긴 시간쪽으로 이동한다. 그 후에 나타나는 큰 피크는 BDMA에 비하여 2E4MZ-CN의 경우가 더 짧은 시간에 더욱 명확히 나타나며, 그 위치는 두 경화촉진제에 대하여 r이 감소함에 따라 짧은 시간쪽으로 이동하였다. Torsional Braid Analysis (TBA)를 이용하여 주로 에폭시 수지에 대하여 연구된 결과에 의하면 등온 경화시 log decrement상에 두 개의 피크가 나타나는데 이는 겔화(gelation)화 유리화(vitrification)로의 전이(transformation)에 해당하는 것이라고 하였다^{14,15)}. 본 실험에서 RLR상에 나타나는 이 두 개의 피크도 이 전이들과 연관이 있는 것으로 생각된다.

Park 등¹⁶⁾은 본 연구의 2E4MZ-CN 경화촉진제를 함유한 에폭시와 산무수물 시료에 대하여 시차주사 열량분석기(DSC)를 이용하여 연구한 바 있다. 그들의 연구에 의하면 동적주사시 에폭시 과량의 시료에서 DSC 곡선상에 두 개의 발열피크가 나타나며 이들은 각각 에스테르와 에테르 반응에 기인한다고 하였다. 앞서 DMA를 이용하여 얻어진 경화거동 결과와 비교하기 위하여 같은 시료에 대하여

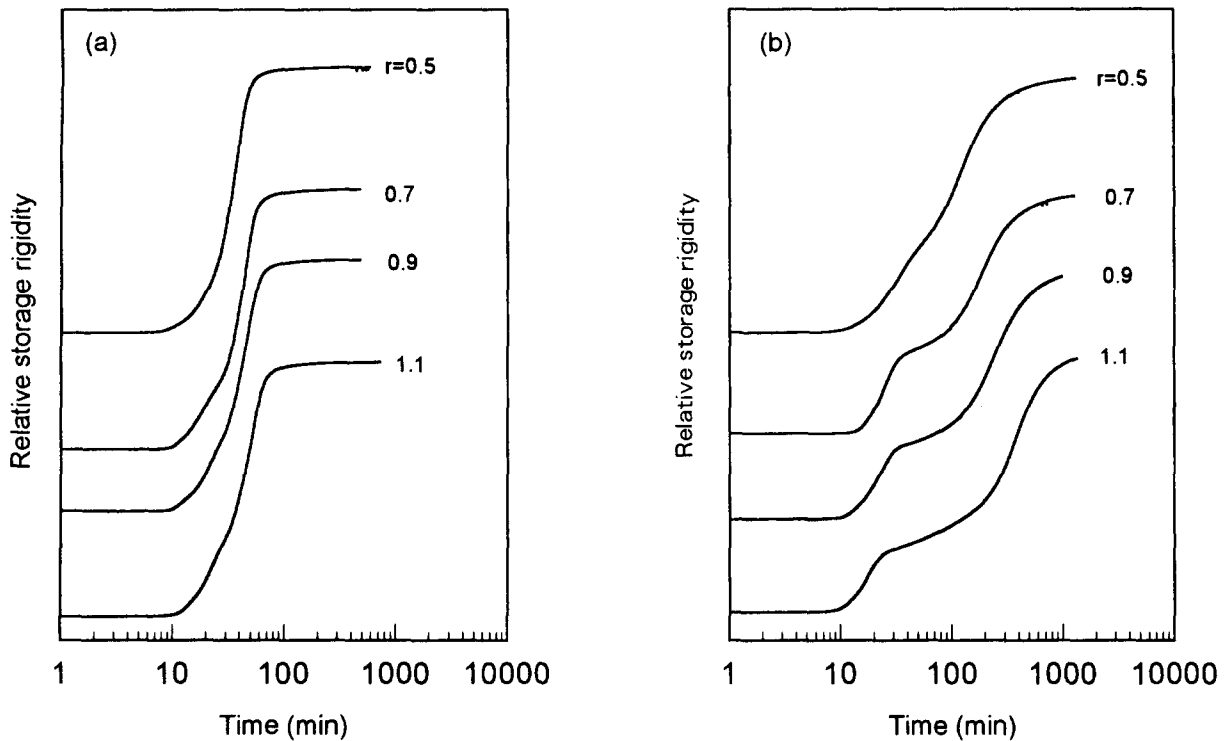


Fig. 3. Relative storage rigidities of samples with different stoichiometric ratios during isothermal cure. (a) 2E4MZ-CN (b) BDMA

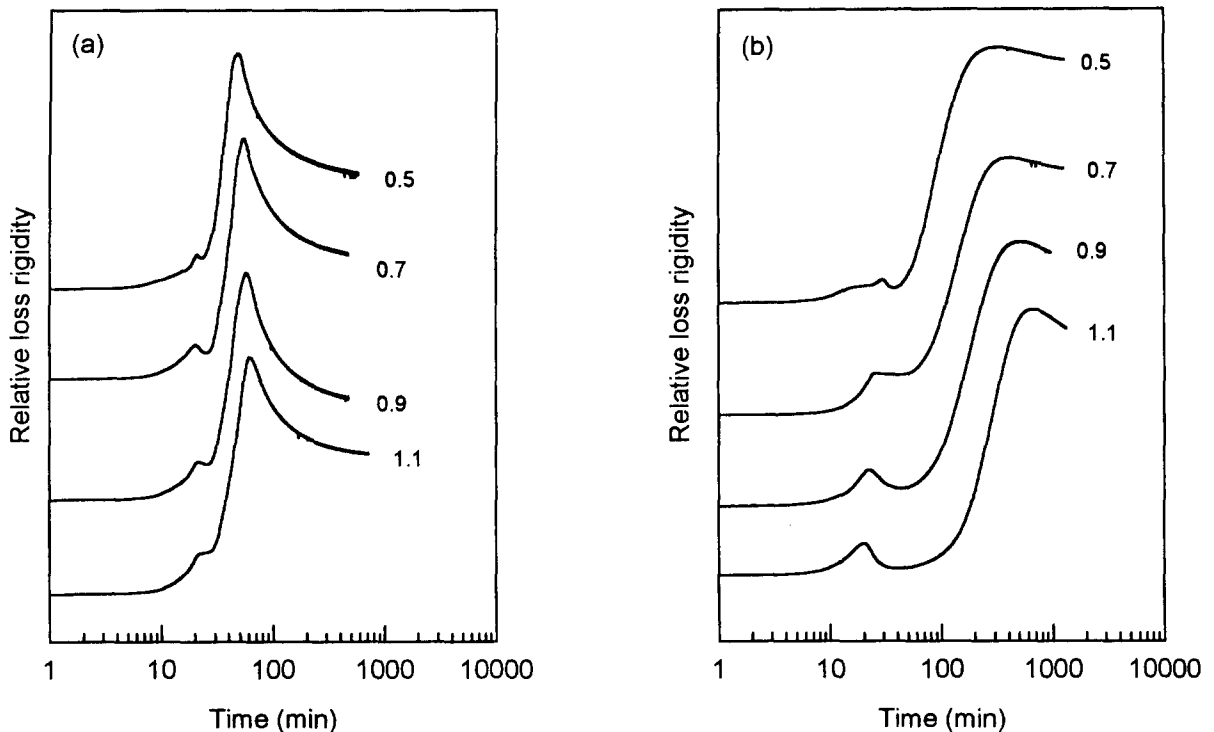


Fig. 4. Relative loss rigidities of samples with different stoichiometric ratios during isothermal cure. (a) 2E4MZ-CN (b) BDMA

DSC를 이용한 105°C에서의 등온 경화거동을 조사해 보았다. 그림 5의 (a)와 (b)에는 각각 경화촉진제 2E4MZ-CN과 BDMA에 대한 DSC 등온 발열곡선을 모든 r 에 대하여 나타내었다. 이 발열거동을 보면 2E4MZ-CN의 경우 반응이 가장 빨리 일어나는 시점인 발열피크의 정점에서의 heat flow값이 r 이 감소함에 따라 증가하고 동시에 그 시

점이 짧은 시간 쪽으로 이동하면서 피크의 폭도 좁아진다. 그리고 BDMA의 경우는 그 경향이 2E4MZ-CN의 경우와 유사하나 정점이 나타나는 시점은 r 값에 관계없이 거의 일정하다. 그리고 모든 r 값에 대하여 BDMA의 경우 피크 정점이 2E4MZ-CN 보다 더 짧은 시점에 나타나고 그 폭이 좁다. 따라서 본 연구에서 사용한 시료의 경화반응은 예폭

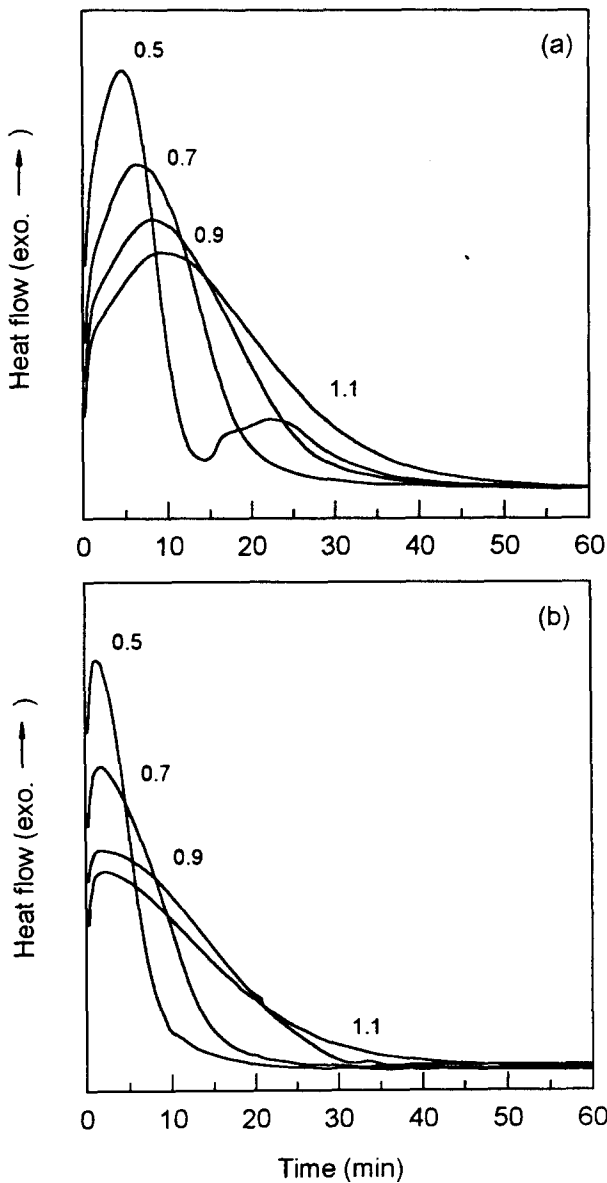


Fig. 5. DSC thermograms of samples with different stoichiometric ratios during isothermal cure. (a) 2E4MZ-CN (b) BDMA

시가 과량이 될수록 그리고 BDMA를 경화촉진제로 사용하면 빨리 진행된다는 것을 알 수 있다. 여기서 에폭시가 과량이 될수록 반응속도가 빨라지는 것은 경화촉진제가 에폭시에 대하여 일정한 양이 첨가되어 있으므로 에폭시가 과량인 혼합물에서 촉진제의 함량이 상대적으로 증가하기 때문이다. 또한 2E4MZ-CN, $r=0.5$ 인 시료의 발열곡선을 보면 주된 발열피크가 나타난 후 작은 피크가 하나 더 나타난다. 이 결과는 Park 등¹⁶⁾의 연구 결과에서 알 수 있는 바와 같이 2E4MZ-CN을 경화촉진제로 사용하여 에폭시를 과량으로 첨가하면 에테르 반응이 추가적으로 일어나며, 반면에 BDMA를 사용할 때는 모든 r 에서 한 개의 피크가 나타나는 것으로 보아 에스테르 반응이 주로 일어난다는 것을 알 수 있다. 이 후에 다시 설명할 것처럼 2E4MZ-CN에서 에폭시가 과량으로 되었을 때 일어나는 이 에테르 반응은 경화물의 물성에 크게 영향을 주게 된다. 에폭시/산무수물

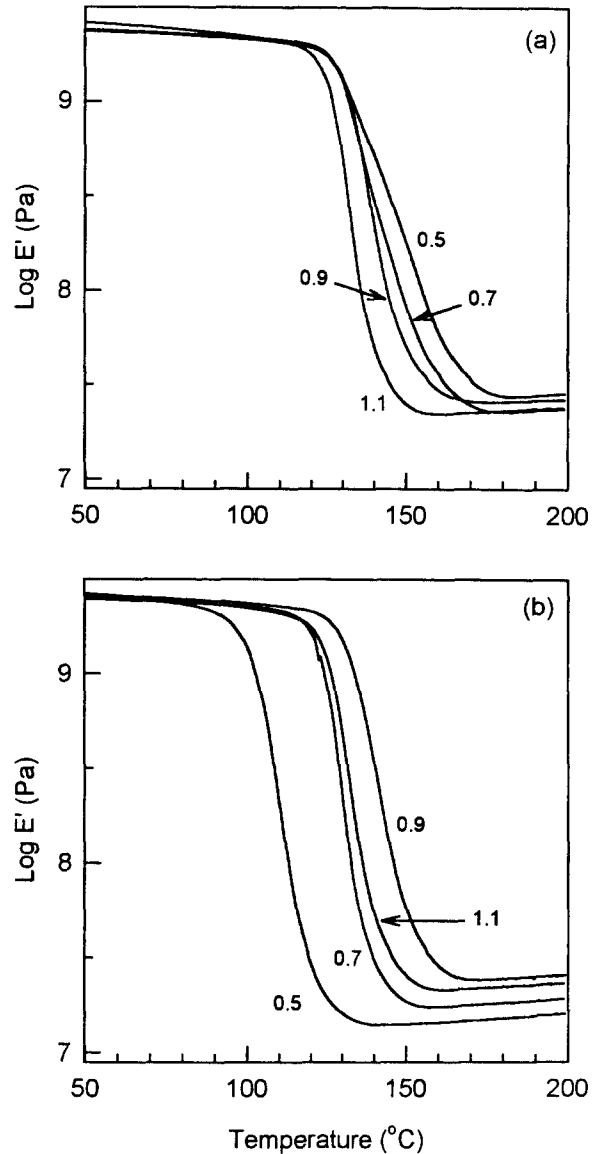


Fig. 6. Storage moduli of samples cured with different stoichiometric ratios. (a) 2E4MZ-CN (b) BDMA

계의 이러한 반응기구에 미치는 촉진제의 효과는 3급아민류와 이미다졸류에 대하여 이미 연구된 바 있다⁹⁾.

이러한 DSC의 결과를 앞서 얻어진 DMA 결과와 비교하여 보면 DSC에서는 2E4MZ-CN보다 BDMA를 사용하였을 때 반응속도가 증가하였으며 이것은 DMA 결과와는 상반된다. 이것은 DMA의 경우 그 변화는 반응이 상당량 진행된 후에 나타나므로 반응속도의 측면에서는 DSC가 더 정확한 결과를 제공하는 것으로 생각된다. 그러나 그림 5의 DSC 발열곡선상에 반응이 완료되는 시점을 보면 두 촉진제 모두에 대하여 r 값에 관계없이 거의 60분 정도에서 발열곡선이 수평으로 되어 그 시점에 도달한 것으로 생각된다. 그리고 그림 3의 DMA로부터 얻어진 강성을 변화시키면 2E4MZ-CN의 경우는 약 60분에서 강성율의 증가가 거의 완료되지만, BDMA의 경우는 DSC에서 반응이 완료된 60분 이후에도 상당량의 강성을 증가가 나타난다. BDMA에서의 이러한 강성율 증가는 DSC로부터 탐지되

지 않는 소량의 반응으로 DMA에서 강성율이 증가한다는 것을 의미한다. 따라서 열경화성 수지의 경화거동 연구에 있어서 전체의 경화과정을 이해하기 위해서는 상호 보완적인 실험기기를 사용하여 분석해야 할 필요가 있다는 것을 의미한다.

경화물의 물성

본 연구에서는 앞서 본 바와 같이 경화거동상 현격한 차이를 나타내는 두 종류의 경화촉진제(2E4MZ-CN과 BDMA)를 첨가하여 화학양론비(r)를 변화시켜 경화된 시료의 동역학적 거동을 조사하였다. 그림 6의 (a)와 (b)에는 이 두 경화촉진제에 대한 경화물의 저장탄성율(E')의 온도 의존성을 나타내었다. 전형적인 가교결합을 갖는 물질의 탄성율 변화를 보이는 이 그림에는 E' 이 급격하게 감소하는 구간인 유리전이영역에서의 감소 경향이 촉진제 종류에 따라 다르게 나타났다. 이 그림 (a)의 2E4MZ-CN의 경우는 모든 조성에 대해 거의 같은 온도에서 E' 이 감소하

기 시작하며, r 이 감소할수록 그 감소율이 완만해져 높은 온도까지 감소가 지속되는 것을 볼 수 있다. 그러나 BDMA를 촉진제로 사용한 경우는 초기 E' 이 감소되는 온도는 다르지만 온도 증가에 따른 감소율은 거의 비슷하게 나타났다. 그리고 상온에서의 E' 값은 r 에 관계없이 거의 일정하나 유리전이영역 이상의 고무상 영역에서는 r 값에 따라 그 값이 변화하는 것을 볼 수 있다.

그림 7에는 같은 시료에 대한 $\tan\delta$ 의 변화를 나타낸 것이다. 2E4MZ-CN의 경우 모든 r 에 대하여 $\tan\delta$ 값이 증가하기 시작하는 온도가 비슷하지만, $\tan\delta$ 피크의 폭은 r 값이 감소할수록 점차 넓어진다. 반면에 BDMA의 경우는 시작 온도는 차이가 나지만 피크의 폭은 거의 비슷하다. $\tan\delta$ 의 이러한 변화 경향은 앞서 설명한 그림 6의 E' 의 변화 거동과 유사하다. 경화촉진제의 종류와 r 에 따른 전이 구간에서의 이러한 변화 양상의 차이는 가교결합을 구성하고 있는 사슬 구조와 밀접한 관계가 있는 것으로 생각된다.

그림 8에는 $\tan\delta$ 피크로부터 결정된 r 값에 따른 유리전이온도(glass transition temperature, T_g)의 변화를 두 촉진제에 대하여 도시하였다. 이 그림을 보면 BDMA를 경화촉진제로 사용한 경우는 당량비로 혼합된 경우가 가장 높은 T_g 을 나타내었고, 2E4MZ-CN의 경우는 r 이 감소하여 에폭시가 과량으로 될수록 T_g 이 계속하여 증가하는 경향을 보였다. 이러한 경향의 차이는 앞서 언급한 바와 같이 에폭시가 과량으로 혼합된 시료에서 이미다졸류 경화촉진제인 2E4MZ-CN의 경우 에폭시와 산무수물간의 에스테르 반응이 일어나고 여기에 추가적으로 에폭시기간의 에테르 반응이 일어나 가교밀도를 증가시키기 때문이다. 반면에 BDMA의 경우는 에폭시가 과량으로 되더라도 에스테르 반응이 주로 진행되고 에폭시기는 미반응 상태로 남아있게 된다.

본 연구에서는 고무탄성이론으로부터 유도된 아래의 식

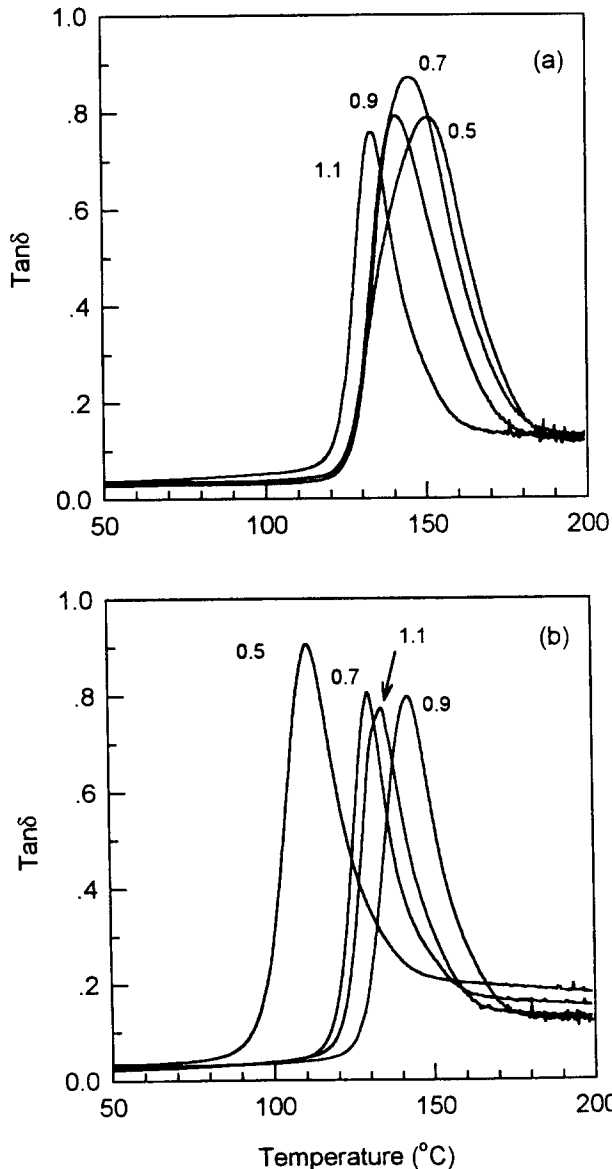


Fig. 7. $\tan\delta$ curves of samples cured with different stoichiometric ratios. (a) 2E4MZ-CN (b) BDMA

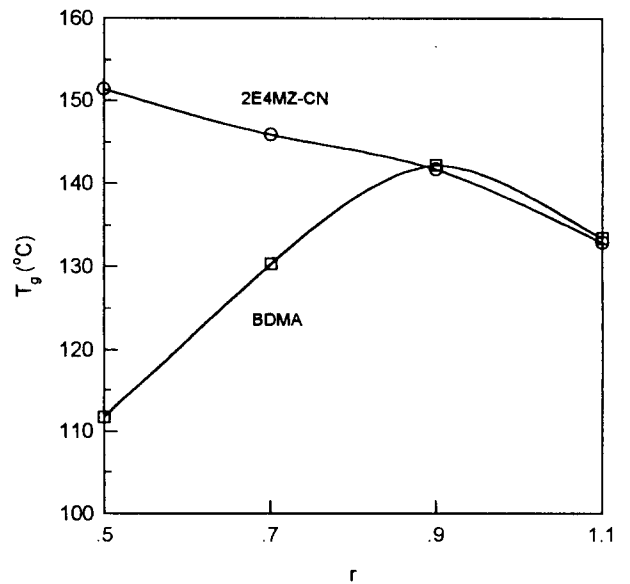


Fig. 8. Variations of the glass transition temperature of samples cured with different stoichiometric ratios.

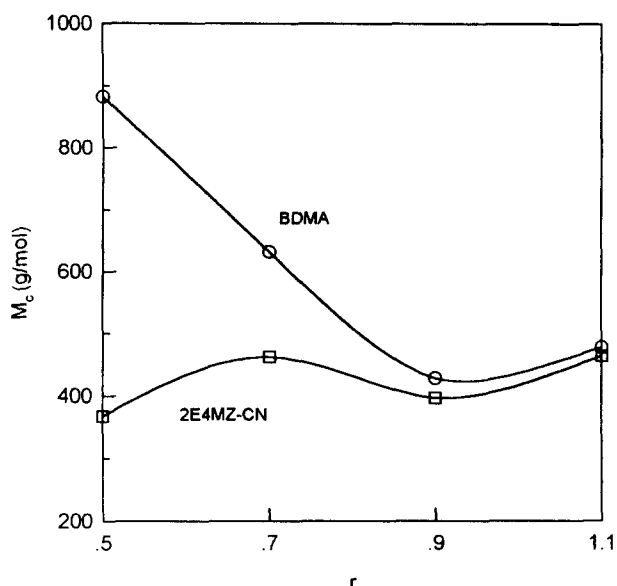


Fig. 9. Variations of the average molecular weight between crosslinks of samples cured with different stoichiometric ratios.

을 이용하여 가교결합간 평균분자량(\bar{M}_c)을 계산하여 보았다¹⁷⁾.

$$E' = \frac{3\rho RT}{\bar{M}_c} \quad (1)$$

여기서 E' 은 T_g 보다 40°C 높은 온도에서 측정된 저장탄성율, ρ 는 그 때의 밀도(일반적으로 1로 놓음), 그리고 R은 기체상수이다. 그림 9에는 $T_g + 40^\circ\text{C}$ 에서 구한 E' 로부터 계산된 \bar{M}_c 의 변화를 r에 대하여 나타낸 것이다. 2E4MZ-CN의 경우 r=1.1에서 $\bar{M}_c=460\text{g/mol}$ 이며 r=0.5에서는 $\bar{M}_c=370\text{g/mol}$ 로서 에폭시가 과량이 될수록 다소 감소하는 경향을 갖는다. 그러나 BDMA의 경우는 당량비(r=0.9)에서 가장 작은 값을 가져 약 430g/mol이 되며 r=0.5인 경우는 약 880g/mol로 나타났다. 이러한 \bar{M}_c 의 변화로부터 앞의 T_g 변화를 설명할 수 있다.

4. 결 론

에폭시 수지/산무수물계의 등은 경화거동과 경화 후의 물성에 미치는 화학양론비(r)와 경화촉진제의 효과를 동역학 측정기(DMA)를 이용하여 조사하였다. 먼저 경화가 진행되는 동안 상대저장강성율(RSR)과 상대손실강성율(RLR)의 변화를 관찰해 보았는데 RSR은 2E4MZ-CN의 경우 모든 r에 대하여 급격하게 증가한 후 완만해지는 경향을 보이는 반면, BDMA의 경우는 증가 곡선상에 어깨(shoulder)형태가 나타나며 서서히 증가하는 경향을 나타낸다. 또한 RLR의 변화를 보면 사용한 두 촉진제와 r에 대하여 겔화(gelation)와 유리화(vitrification)에 해당하는 것으로 생각되는 두 개의 피크가 관찰되었으며, 이들은 r과 경화촉진제의 종류에 영향을 받았다. 같은 시료를 시차주사 열량분석기(DSC)를 이용하여 등은 발열거동을 조사해 본 결과 에폭시가 과량이 될수록 그리고 BDMA의 경우 경화

반응이 더 빨리 진행되었다. DSC 발열곡선과 DMA로부터 얻어진 강성율 변화를 비교해 보면 BDMA의 경우는 DSC에서 반응이 거의 완료된 후 상당량의 강성율 증가가 나타난다. 이것은 DSC로 부터 탐지되지 않는 소량의 반응이 DMA에서 강성율의 증가로 나타난 것으로 생각된다.

본 연구에서는 또한 경화된 시료의 저장탄성율(E')과 $\tan\delta$ 의 변화를 조사하였다. $\tan\delta$ 피크로부터 결정된 유리전이온도(T_g)의 변화를 보면 BDMA를 경화촉진제로 사용한 경우는 당량비(r=0.9)로 혼합된 경우가 가장 높은 T_g 를 나타내었으며 2E4MZ-CN의 경우는 에폭시가 과량으로 될수록 T_g 가 계속하여 증가하는 경향을 보였다. 이러한 차이는 에폭시가 과량으로 혼합된 시료에서 경화촉진제로 2E4MZ-CN을 사용하였을 경우 에폭시기간의 에테르 반응이 일어나 가교밀도를 증가시키기 때문이며 이러한 경향은 고무상 영역에서의 탄성율로부터 계산된 가교결합간 평균분자량(\bar{M}_c)으로부터 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 학술진흥재단 자유공모과제에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- H. Lee and K. Neville, "Handbook of Epoxy Resins", Ch. 12, McGraw-Hill, Inc., New York, 1982.
- J.D. Keenan, J.C. Seferis, and J.T. Quinlivan, J. Appl. Polym. Sci., **24**, 2375 (1979).
- F. Meyer, G. Sanz, A. Eceiza, I. Mondragon, and J. Mijovic, Polymer, **36**(7), 1407 (1995).
- P. Guerrero, K. De la Caba, A. Valea, M. A. Corcuera, and I. Mondragon, Polymer, **37**(11), 2195 (1996).
- N. Bouillon, J-P. Pascault, and L. Tighzert, J. Appl. Polym. Sci., **38**, 2103 (1989).
- R.F. Fischer, J. Polym. Sci., **44**, 155 (1960).
- Y. Tanaka and H. Kakiuchi, J. Polym. Sci., **A-2**, 3405 (1964).
- Y. Tanaka and H. Kakiuchi, J. Macromol. Chem., **1**, 307 (1966).
- L. Matejka, J. Lovy, S. Pokorny, K. Bouchal, and K. Dusek, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **21**, 2873 (1983).
- M.G. Kim, W.L.-S. Nieh, and R.M. Meacham, Ind. Eng. Chem. Res., **30**, 798 (1991).
- R.A. Follensbee, J.A. Koutsky, A.W. Christiansen, G.E. Myers, and R.L. Geimer, J. Appl. Polym. Sci., **47**, 1481 (1993).
- J.A. Schoeder, P.A. Madsen, and R.T. Foister, Polymer, **28**, 9292 (1987).
- J.K. Lee and W.H. Park, 한국재료학회지, **6**(5), 494

- (1996).
14. J.B. Enns and J.K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2567 (1983).
15. J.B. Enns, "The Cure of Thermosetting Epoxy/Amine Systems", Ph.D. Thesis, Princeton University (1982).
16. W.H. Park, J.K. Lee, and K.J. Kwon, *Polym. J.*, **28** (5), 407 (1996).
17. A.V. Tobolsky, "Properties and Structure of Polymers", Wiley, New York, N. Y., (1960).