

## 잠재성 경화제를 이용한 Cycloaliphatic/DGEBA계 에폭시 블렌드 시스템의 유연학적 특성 및 경화 동력학

곽근호 · 박수진<sup>†</sup> · 이재락 · 김영근\*

한국화학연구소 화학소재연구단, \*주) 강남정공  
(1998년 10월 28일)

## Rheological Properties and Cure Kinetics of Cycloaliphatic/DGEBA Epoxy Blend System Initiated by Cationic Latent Curing Agent

Geun-Ho Kwak, Soo-Jin Park<sup>†</sup>, Jae-Rock Lee and Yeung-Keun Kim\*

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology  
P.O. BOX 107, Yusong, Taejon 305-600, Korea

\*Kangnam Industrial Co., Sunggok, Ansan, Kyunggi, 425-110, Korea  
(Received October 28, 1998)

### 요 약

잠재성 경화제인 N-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate(BPH)를 Cycloaliphatic계 에폭시(CAE)/DGEBA계 에폭시의 혼합물에 1 mol% 첨가 시킨 후 혼합 조성비에 따른 유연학적 특성과 경화 동력학에 대해 연구하였다. 잠재특성은 등온 DSC를 이용하여 각각 150°C와 50°C의 반응 온도에 대한 시간의 합수로서 전화량을 구하여 측정하였다. 블렌드 시스템의 유연학적 특성은 레오미터를 사용한 등온 실험을 통하여 storage modulus ( $G'$ ), loss modulus ( $G''$ ) 그리고 damping factor ( $\tan\delta$ )를 구한 후 이를 데이터로부터 겔화 시간을 측정하였다. 겔화 시간과 경화 온도를 Arrhenius equation에 적용시킨 결과 가교 활성화 에너지 ( $E_a$ )를 구할 수 있었으며 겔화 시간과 활성화 에너지 모두 DGEBA의 함량이 증가할수록 증가하였다. 경화 활성화 에너지 ( $E_a$ )를 동적 DSC를 이용하여 Kissinger method에 의해 구하였는데 활성화 에너지는 CAE의 함량이 증가할수록 감소함으로써 높은 반응성을 나타내었는데, 이는 짧은 반복 단위와 단순한 결사슬기 그리고 반응 매질 내의 점도 등에 기인한다.

**Abstract**—The effects of 1 mol% N-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate(BPH) as a thermal latent initiator and blend compositions composed of cycloaliphatic and DGEBA epoxies were investigated in the rheological properties and cure kinetics. Latent properties were performed by measurement of the conversion as a function of reaction time using isothermal DSC at 150°C and 50°C. Rheological properties of the blend systems were investigated in terms of isothermal experiments using a rheometer. The gelation time was obtained from the evaluation of storage modulus ( $G'$ ), loss modulus ( $G''$ ) and damping factor ( $\tan\delta$ ). Cross-linking activation energy ( $E_a$ ) was also determined from the Arrhenius equation based on gel time and curing temperature. As a result, the gel time and cross-linking activation energy increased with increasing DGEBA composition. The cure activation energies ( $E_a$ ) were obtained by Kissinger method using dynamic DSC thermograms. In this work, the cure activation energy decreased with increasing CAE concentration, which might be resulted from the short repeat units, simple side-groups and viscosity of reaction media.

**Keywords:** CAE, DGEBA, N-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate(BPH), rheological properties, cross-linking activation energy, cure activation energy.

### 1. 서 론

DGEBA계 액상 수지의 경우 상온에서의 높은 점도로 인하여 반응성이 낮고 가공이 난이하다. 반면 Cycloaliphatic계 에폭시 수지는 수지 내에 수산기 (hydroxyl group) 및 안정한 방향족기를 함유하고 있지 않으며 DGEBA(12,000 cps/25°C)에 비해 낮은 점도(409 cps/25°C)

를 나타내므로 경화 반응성이 빠르고 산이나 산무수물과는 쉽게 경화되는데 반해 아민과의 반응성은 떨어지는 등 DGEBA계와는 다른 반응성을 나타낸다[1].

다관능성 올리고머들의 경화에 있어서 유연학 및 경화 동력학에 대한 연구는 매우 중요한 의미를 갖는데, 그 이유로는 일정한 전화량(conversion)에서의 유연학적인 변화와 fluid-to-solid 상태전이는 가공 기기의 선택, 가공 온도 및 방법 등을 결정하는데 큰 영향을 미치며 최종 생산물의 물성이나 잔류 응력, 변형성 등은 경화 기술 및 반응

<sup>†</sup>Corresponding author

동력학과 직접적인 연관성이 있기 때문이다[2].

잠재성 개시제는 상온 조건이나 특별한 외부에너지가 작용하지 않는 일반적인 조건(normal condition)에서는 반응하지 않다가 열이나 빛, 습기, 그리고 압력 등 일정한 외부 자극에 의해서 개시되도록 설계된 물질을 말하는데[3] 본 실험에서 사용된 잠재성 양이온 개시제는 개시 단계의 제어가 가능하기 때문에 취급이 용이할 뿐 아니라 UV가 없는 환경에서는 장기 보관이 가능하다[4]. 또한 아민계 경화제와 비교해 볼 때 일정한 조건에서 경화 반응이 급격히 진행되며 이때 에폭시 수지의 점도 변화 거동은 에폭시 수지 내 관능기와 활성화된 이온 사이의 상호 작용 뿐만 아니라 에폭시와 경화제 자체의 특성에 의해서도 영향을 받는 시스템이라고 할 수 있다[5].

따라서 본 연구에서는 서로 다른 특성을 지니는 Cycloaliphatic 에폭시와 DGEBA계 에폭시 블렌드에 잠재성 경화제를 첨가하여 잠재 특성에 대해 알아보고 지금까지 보고 되어진 바 없는 잠재성 촉매 개시형 경화제를 사용한 에폭시 블렌드 시스템의 조성 변화에 따른 유변학적 특성 및 경화 동력학에 대해 알아보자 한다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료

Cycloaliphatic계 에폭시 수지, (3,4-epoxycyclohexyl-methyl-3',4'-epoxy-cyclo-hexene carboxylate, 밀도 1.17 g/cm<sup>3</sup>, 점도 409 cps, E.E.W=137 g/mol)로는 Union Carbide사의 에폭시 수지 ERL4221을 사용했으며 이관능성 DGEBA계 에폭시 수지(밀도 1.16 g/cm<sup>3</sup>, 점도 12000 cps, E.E.W=187 g/mol)는 Ciba Geigy사의 LY556을 구입하여 사용하였다. 본 실험에서 사용한 잠재성 양이온 개시제, (Hexafluoroantimonate, BPH)는 이미 보고된 바와 같이 benzyl bromide와 pyrazine을 출발 물질로 합성하였다[4]. CAE과 DGEBA 그리고 잠재성 양이온 개시제인 BPH의

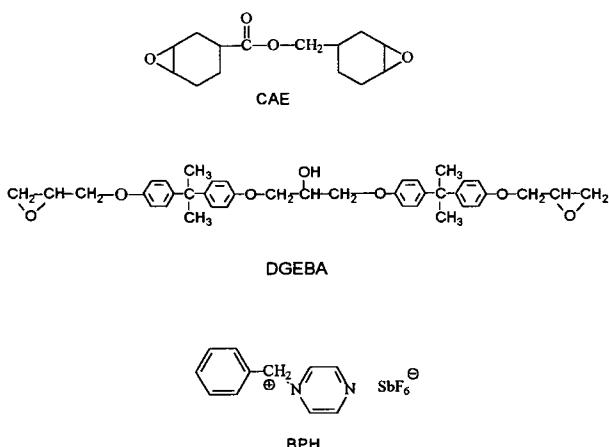


Fig. 1. Chemical structures of CAE, DGEBA and BPH.

Table 1. Chemical analyses of BPH

| Analysis methods   | Analysis   |
|--|--|
| FT-IR (KBr)  | Peaks<br>1514, 1358, 1223,<br>1073, 1015, 767,<br>726, 662 cm <sup>-1</sup>  |
| <sup>1</sup> H NMR<br>(acetone-d <sub>6</sub> in ppm<br>from tetra-<br>methylsilane) | peaks for pyridine ring<br>9.33-9.38, 9.65-9.70<br>ppm<br>peaks for aromatic ring<br>7.70-7.47 ppm<br>peaks for -CH <sub>2</sub> -<br>6.18 ppm |
| Elemental<br>analysis  | Calculated for<br>$C_{11}H_{11}N_2SbF_6$<br>Found for $C_{11}H_{11}N_2SbF_6$   |
|  | C: 32.45%, H: 2.70%,<br>N: 6.88%<br>C: 32.90%, H: 2.74%,<br>N: 6.91%   |

화학 구조를 Fig. 1에 나타내었으며 Table 1에 BPH의 화학적 분석 결과를 나타내었다.

### 2.2. 시료제조

유변학적 특성 및 경화 거동에 대한 실험을 위하여 CAE와 DGEBA를 조성별로 혼합하고 다른 양이온 개시제와는 달리 극성 용매에도 안정한 BPH 1 mol%를 에폭시계에 미세하게 분산시키기 위해 아세톤을 사용하여 녹인 후 첨가하였다. 투명한 혼합물이 얻어질 때까지 혼련(stirring) 시킨 후 혼합 과정 중에 생성된 기포 및 잔류 유기 용제를 제거하기 위하여 실온의 진공 오븐에서 탈기시켰다.

### 2.3. 잠재 특성

경화제로 사용된 BPH의 잠재 특성을 조사하기 위하여 상온에서의 저장 안정성과 전화량에 대해서 논의 하였다. 저장 안정성은 기존 경화제와의 가사 시간(pot life)을 비교하였으며[6] 각각 150°C와 50°C의 등온 하에서 시간의 함수로서 전화량을 isothermal DSC 방법을 사용하여 구하였다. 본 시스템의 가사 시간은 에폭시와 BPH를 혼합한 후 실온에서 흐름성이 있을 때까지의 기간으로 결정하였다[7].

### 2.4. 유변학적 특성

저장 탄성을과(storage modulus) 손실 탄성을(loss modulus) 그리고 damping factor 등을 구하기 위하여 parallel plate geometry를 갖는 Rheolab MC100을 사용하였으며 plate gap size는 0.5 mm, frequency는 5 Hz로 고정하였다.

### 2.5. 경화 동력학

CAE/DGEBA/BPH 시스템의 최대 발열 온도( $T_m$ ), 경화 시의 활성화 에너지 및 속도 상수 등의 분석을 위하여 Du Pont TA 9900이 장착된 Dupont DSC 910을 사용하였다. 동적 DSC 실험의 승온 속도는 다중 scan 방법 중 승온 속도에 따른 조성별 블렌드 시스템의 영향에 대해 알아보기 위해 2, 5, 10, 그리고 20°C/min의 승온 속도로 실험하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 잠재 특성

경화제의 저장 안정성을 가사시간(pot life)을 통해 조사하였는데, 아민류 경화제들의 가사 시간은 1시간 이내이며, 비교적 저장 안정성이 있다고 알려진 산무수물계가 실온에서 5일을 넘기지 못하는데 반해[6], BPH 개시제를 사용한 본 시스템은 혼합 조성물에 따라 짧게는 2개월에서 길게는 6개월 정도의 저장 안정성을 나타내었다[4].

Fig. 2에 각 조성별 시간의 함수로서 150°C와 50°C에서의 전화량을 나타내었는데, 50°C에서는 2시간 가까이 전화량의 증가가 거의 없는 반면 150°C에서는 조성별로 다소의 차이는 있지만 70-85% 정도의 급격한 전화량을 나타내었다.

위 결과들로부터 본 에폭시 블렌드 시스템에 사용된 양이온 개시제 BPH는 열잠재성과 저장 안정성이 있으며 활성이 우수한 촉매형 경화제임을 알 수 있다.

#### 3.2. 유변학적 특성

물질의 변형 양상과 정도는 힘을 가하는 방법 및 크기, 물질의 화학적/물리적 구조, 온도 등의 외부 환경에 따라 변하는 특성이 있으며 재료의 강성, 내충격성, 내열성 등을 예측하여 분자 설계를 하고자 할 때에도 그 물질의 유변 물성을 이해해야한다. 점도나 dynamic modulus와 같은 유변 물성들은 경화 과정에서 시스템의 물리적, 기계적 특성과 직접 연관되는데, 저장 탄성률은 재료의 탄성(elastic) 특성을 나타내며 손실 탄성률은 점성(viscous) 특성과 관계가 있다[8].

전형적으로 등온 경화는  $G'$ 과  $G''$ 이 일정 frequency에서 경화 시간의 함수로 측정되는 dynamic time에 의해 진행된다[9]. 이러한 실험 결과를 Fig. 3에 조성별로 나타

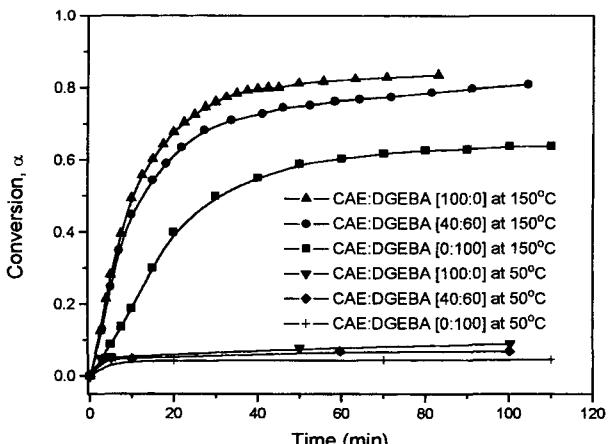


Fig. 2. Time-conversion curves of CAE:DGEBA at 150°C and 50°C with curing time obtained from isothermal DSC.

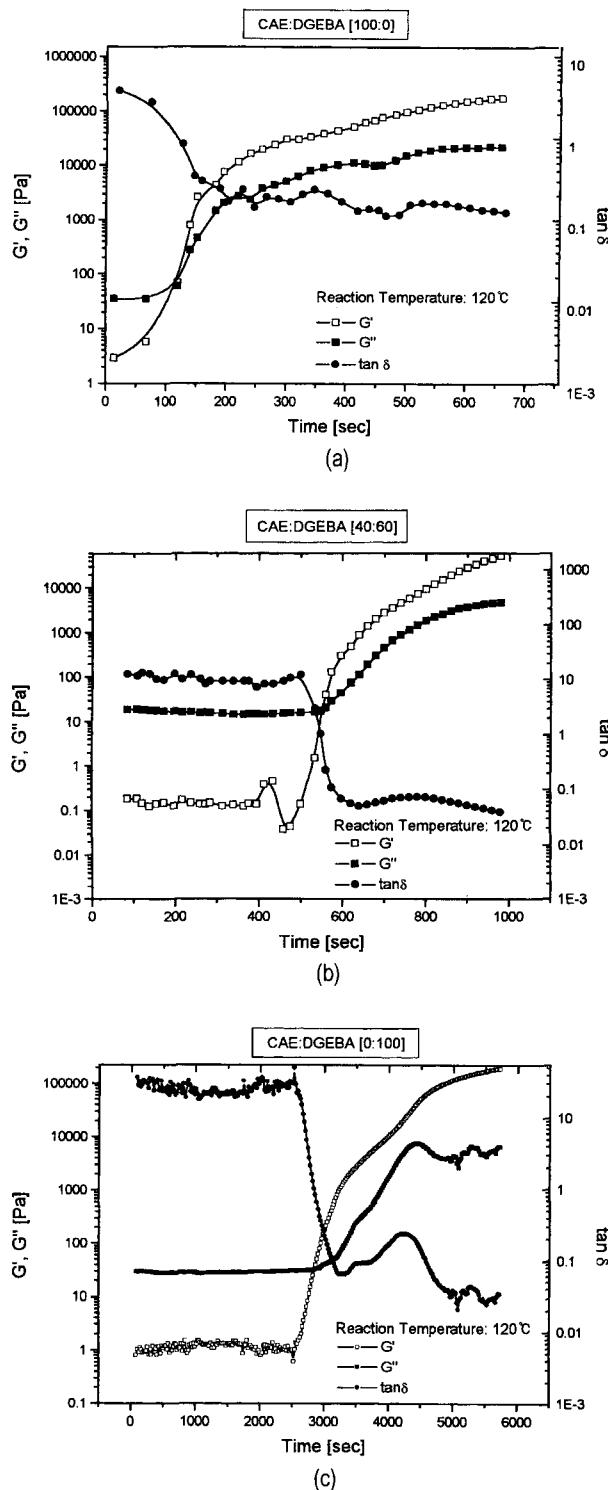


Fig. 3. Plots of storage modulus, loss modulus and damping factor for CAE:DGEBA 100:0, 40:60 and 0:100 compositions.

내었는데  $G'$ 은 반응시간에 따라  $G''$ 과 만나는 지점에서 급격한 증가를 보여주었으며  $\tan \delta$ 는 급격한 감소를 나타내었다. 이러한 결과들로부터 아래 기술된 바와 같이 gel point와 가교 활성화 에너지를 구할 수 있다.

### 3.2.1. Gel point

가교된 고분자의 gel point는 액상과 고상의 전이 상태이며 무게 평균 분자량이 무한대로 발산하는 점으로 정의된다[7]. 이때 분자량 분포는 무한히 broad하며 gel point 전 상태인 sol의 경우와는 달리 극성용매 하에서도 불용인 상태로 변하게 된다. 겔화가 시작될 때 점성이 급격히 증가하게 되고 점성 액체에서 탄성 고체로 비가역적인 전이를 하게된다. 또한 고분자가 겔 이전에서만 흐름성이 있고 가해진 하중의 완화가 가능해 가공이 용이하다.

Gel point를 결정하는 유변학적인 방법은 매우 다양한데 그 중에서 Winter의 해 gel point를 결정하는 기준이 제시되었는데 이러한 기준은 scaling theory에 기초를 두고 있다[10].

$$G(t) = S t^{-n}; p = p_c \quad (1)$$

where, S : strength of gel

t : reaction time

n : relaxation exponents ( $0 < n < 1$ )

p : reaction extent

$p_c$  : reaction extent at the gel point

S는 분자 사슬과 가교의 유연성, 가교 밀도에 의존적인 값이며 완화 지수 n은 gel point에서 존재하는 cluster의 geometry에 의존적인 인자이다[10]. (1)식으로부터 gel point에서 frequency 의존적인 dynamic shear moduli는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$G'(w) = \Gamma(1-n) \cdot \cos(n\pi/2) \cdot S w^n \quad (2)$$

$$G''(w) = \Gamma(1-n) \cdot \sin(n\pi/2) \cdot S w^n \quad (3)$$

where, w : frequency

$\Gamma$  : gamma function

Gel point에서 loss tangent( $\tan\delta$ )는 frequency에 독립적 인데 Tung과 Dynes가 제안한 바와 같이  $G'$ 과  $G''$ 이 겹치는 점( $\tan\delta=1$ )을 gel point로 정의할 수 있다.[11]

따라서 식 (2), (3)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\tan\delta = \frac{G''}{G'} = \tan(n\pi/2) \quad (4)$$

$G'$ 은 변형에 대해 위상차가 없는 탄성 탄성을 (elastic modulus)로서 탄성에 의해 손실 없이 저장되는 에너지를 의미하며 Fig. 3에서와 같이 gel point 근처에서 급격한 증가를 나타낸다.  $G''$ 은 점성에 의해 손실되는 에너지를 대표하는 점성 탄성을 물질의 분자 운동과 전이 및 다른 산계의 구조, 불균일성 그리고 완화 거동 등의 성질에 민감한 인자이다. 저장된 에너지 대 손실된 에너지의 비  $\delta$ 는 위상차(phase lag)로서 자극에 대한 반응의 지연 정도를 뜻한다.  $G'/G''$ 의 비는 액상일 경우 1보다 작은 값을 보이다가 탄성 고체에서는 1보다 큰 값을 나타낸다고 알려져

Table 2. Gel times of CAE:DGEBA compositions

| Compositions<br>[CAE:DGEBA] | Reaction temperature<br>[°C] | Gel time<br>[sec] |
|-----------------------------|------------------------------|-------------------|
| [100:0]                     | 110                          | 495               |
|                             | 120                          | 216               |
|                             | 130                          | 189               |
| [40:60]                     | 110                          | 561               |
|                             | 120                          | 348               |
|                             | 130                          | 264               |
| [0:100]                     | 110                          | 5640              |
|                             | 120                          | 4810              |
|                             | 130                          | 2830              |

있다[11,12]. 경화계의 반응 초기에는 액상 특성이 지배하여  $G''$  성분이 높게 나타나다가 반응이 진행되면서 탄성 고체의 성질에 가까워지며  $G'$ 의 값이 상승하는 전환점이 존재하게 된다. 이 전환점을 gel point로 볼 수 있으며 이 시점에서부터 3차원 가교 구조가 형성되기 시작한다.

Table 2에 Fig. 3으로부터 구한 각 조성별 gel time을 나타내었는데, DGEBA의 함량이 증가할수록 gel time이 증가하는 것을 알 수 있다. 이 결과는 CAE에 비하여 긴 반복 단위와 별크한 결가지기, 수지내에 수산기를 함유하기 때문에 보다 많은 활성점을 갖는 DGEBA의 구조적 특성에 의한 것으로 사료된다.

### 3.2.2. 가교 활성화 에너지

가교 반응에 있어서 활성화 에너지는 각기 다른 온도에서의 gel time을 측정해 구할 수 있다고 알려져 있다[13]. Gel point 이전의 가교 중합은 동력학적인 제어를 받게되면 network 구조는 전환율의 함수로서 나타낼 수 있으며 아래와 같은 식의 적분에 의해서 동력학 반응식을 구할 수 있다.

$$\frac{dp}{dt} = k \cdot f(p) \quad (5)$$

$$k = A \cdot e^{-E/RT} \quad (6)$$

$$\frac{dp}{f(p)} = A \cdot e^{-E/RT} dt \quad (7)$$

$$\ln t_c = [\ln \left( \int_0^{P_c} \frac{dp}{f(p)} \right) - \ln A] + E_c/RT \quad (8)$$

Gel point에서의 전화량은 온도와 무관하고 상수값을 갖는다고 예상되어 지므로[12] (8)식은 다음과 같이 단순화 될 수 있다.

$$\ln t_c = \frac{E_c}{RT} + C \quad (9)$$

where,  $E_c$  : cross-linking activation energy

$t_c$  : gel time

R : gas constant

T : cure temperature

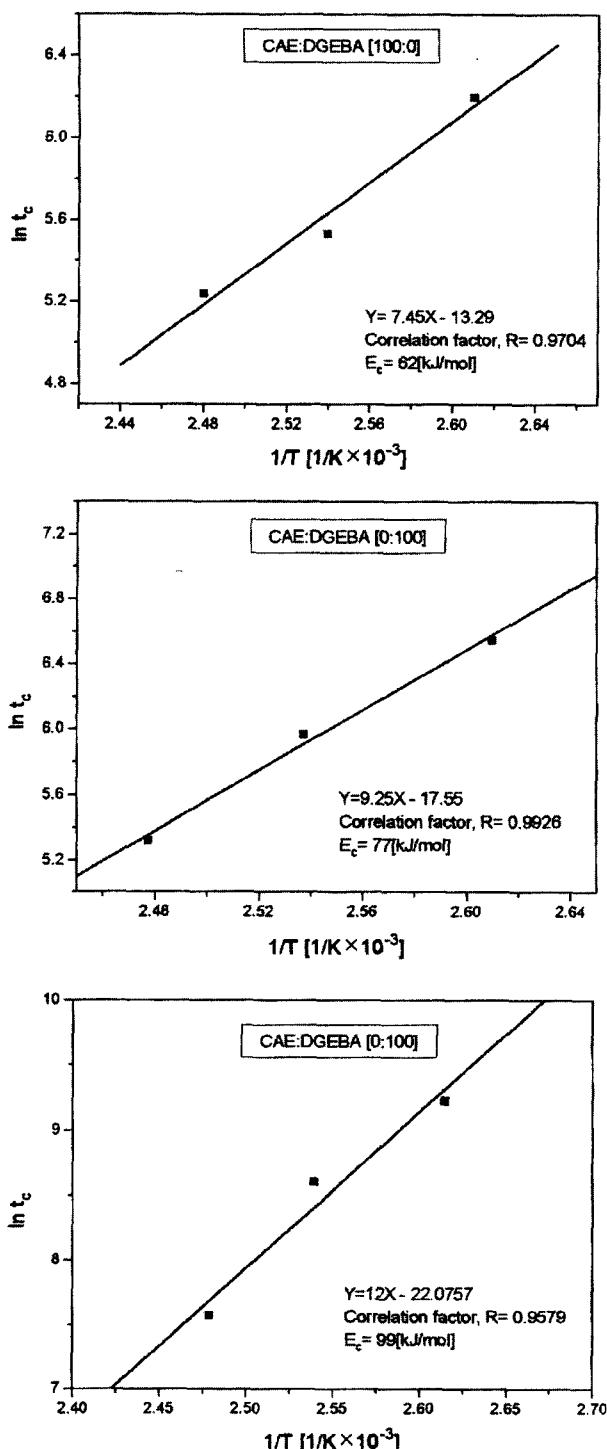


Fig. 4. Plots of gel time vs. curing temperature for CAE:DGEBA 100:0, 40:60 and 0:100 compositions.

C : constant

활성화 에너지는 (9)식을 이용해 Fig. 4에서 나타낸 바와 같이 gel time과 경화 온도 그래프의 기울기로부터 구할 수 있으며 Table 3에 조성별 가교 활성화 에너지를 나타내었다. 위의 결과로부터 CAE의 함량이 증가하고 높은

Table 3. Cross-linking activation energies,  $E_c$ , obtained by gel times and curing temperatures

| Compositions<br>[CAE:DGEBA] | $1/T$<br>[ $\times 10^3 \text{K}$ ] | $\ln t_c$ | $E_c$<br>[kJ/mol] |
|-----------------------------|-------------------------------------|-----------|-------------------|
| [100:0]                     | 2.61                                | 6.20      |                   |
|                             | 2.54                                | 5.38      | 62                |
|                             | 2.48                                | 5.24      |                   |
| [40:60]                     | 2.61                                | 6.33      |                   |
|                             | 2.54                                | 5.85      | 77                |
|                             | 2.48                                | 5.58      |                   |
| [0:100]                     | 2.61                                | 8.64      |                   |
|                             | 2.54                                | 8.48      | 99                |
|                             | 2.48                                | 7.95      |                   |

온도로 갈수록 gel time이 감소하며 보다 낮은 활성화 에너지를 갖는 것을 알 수 있다.

### 3.3. 경화 동력학

가교화 반응의 한 척도로서 활성화 에너지 같은 동적 계수를 구하는 방법 중 승온 속도에 대한 함량별 애폭시의 영향에 대해서 알아보기 위하여 동적 DSC로부터 구해진 피크가 최대 반응속도 시 얻어진 것이라는 가정 하에 전개된 Kissinger 식을[14] 사용하였다. 온도의 함수로서 속도상수가 Arrhenius식을 따른다고 가정하면 식 (10)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha)A \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \quad (10)$$

where,  $\alpha$  : conversion

t : time

A : pre-exponential factor

$E_a$  : curing activation energy

R : gas constant

T : temperature (K)

반응이 n차로 진행 된다면  $f(\alpha)$ 는  $(1-\alpha)^n$ 으로 표현되며 식 (10)은 다음과 같이 표시된다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A(1-\alpha)^n \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \quad (11)$$

전화량의 시간에 대한 2차 미분값은 피크온도에서 0이 되기 때문에 (11)식을 아래와 같이 변환 시킬 수 있다.

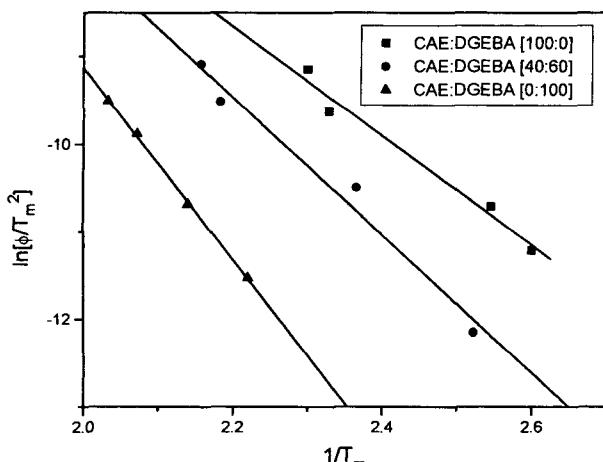
$$\frac{\phi}{T_m^2} = \frac{AR}{E_a} n(1-\alpha_p)^{n-1} \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \quad (12)$$

여기서  $n(1-\alpha_p)^{n-1}$ 의 값은 승온속도에 관계없이 1의 값을 갖는 것으로 알려져 있으므로[15] (12)식은 다음과 같이 간단화 될 수 있다.

$$\frac{\phi}{T_m^2} = \frac{AR}{E_a} \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \quad (13)$$

Table 4. Cure activation energies,  $E_a$ , obtained by Kissinger equation

| Compositions<br>[CAE:DGEBA]      | Kinetic factors       | 2°C    | 5°C    | 10°C  | 20°C  |
|----------------------------------|-----------------------|--------|--------|-------|-------|
| 100:0<br>$E_a=52 \text{ kJ/mol}$ | $1/T_m (\times 10^3)$ | 2.6    | 2.55   | 2.32  | 2.30  |
|                                  | $\ln[\phi/T_m^2]$     | -11.21 | -10.71 | -9.62 | -9.15 |
| 40:60<br>$E_a=65 \text{ kJ/mol}$ | $1/T_m (\times 10^3)$ | 2.51   | 2.36   | 2.17  | 2.16  |
|                                  | $\ln[\phi/T_m^2]$     | -11.28 | -10.49 | -9.96 | -9.28 |
| 0:100<br>$E_a=91 \text{ kJ/mol}$ | $1/T_m (\times 10^3)$ | 2.22   | 2.14   | 2.07  | 2.03  |
|                                  | $\ln[\phi/T_m^2]$     | -11.53 | -10.69 | -9.88 | -9.51 |

Fig. 5. Plots of  $\ln[\phi/T_m^2]$  vs.  $1/T_m$ .

(13)식의 양변에 자연 로그를 취하면,

$$\ln\left[\frac{\phi}{T_m^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{E_a}\right] - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_m} \quad (14)$$

where,  $\phi$ : heating rate

$T_m$ : temperature of maximum exotherm peak

따라서 Fig. 5에서와 같이 각 승온 속도에 따른 최대 발열 온도를 구한 후 (14)식에 적용시켜  $\ln[\phi/T_m^2]$  vs.  $1/T_m$  그래프의 기울기를 구하면 활성화 에너지를 구할 수 있다. Table 4에 조성별로 각각의 승온속도에 대한 동력학 인자와 활성화 에너지를 나타내었다. DSC의 다중 scan 결과 승온 속도가 증가할수록 최대 발열 피크는 고온 쪽으로 전이 되었으며 경화 활성화 에너지는 CAE:DGEBA 조성 100:0, 40:60 그리고 0:100의 경우 각각 52, 65, 91 kJ/mol로 유연학적 방법에 의해 구한 경우와 비교해 볼 때 매우 다른 값을 갖는 것을 볼 수 있는데 이는 활성화 에너지가 경화 속도와 반응 온도에 크게 좌우되는 값이며 서로 다른 경화 조건과 열이력을 받았기 때문으로 사료된다. 그러나 DGEBA의 함량이 증가할수록 가교 활성화 에너지와 경화 활성화 에너지 모두 증가하는 경향을 보여 주었는데 이는 DGEBA의 높은 점도, 개시제와 보다 많은 상호 작용(interaction)을 할 수 있는 구조적 특성 및 별크한 결가

지 등의 영향으로 사료되며 치밀한 가교 구조로 인하여 높은 열안정성과 우수한 물성이 예상된다. 반면 CAE는 낮은 점도와 수산기를 포함하지 않는 화학적 구조 및 짧은 반복 단위로 인하여 DGEBA만의 조성에 비하여 3차원 가교 구조를 형성하는데 60% 정도의 낮은 경화 활성화 에너지가 소모되었는데, 이는 CAE의 높은 반응성을 나타내는 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

본 CAE/DGEBA/BPH계의 가사 시간을 기준의 경화제의 경우와 비교하고 경화 시간에 따른 등온 DSC법을 이용하여 전화량을 구한 결과 본 시스템이 우수한 잠재성을 지닌 반응 기구임을 확인할 수 있었으며 레오미터를 사용하여 gel time을 측정하고 가교 활성화 에너지를 구한 결과 수지 내에 안정된 방향족기와 치밀한 가교 구조를 형성할 수 있는 수산기를 함유하고 있으며 높은 점도를 갖는 DGEBA의 함량이 증가할수록 gel time은 지연되고 가교에 필요한 활성화 에너지는 증가했으며 Kissinger식을 통해 구한 최대 발열 피크 및 경화 활성화 에너지도 동일한 경향을 나타내었다. 반면 CAE는 낮은 점도와 단순한 결가지기 등 구조적인 영향으로 낮은 점도로 인하여 가공이 난이한 DGEBA와 블렌드하여 우수한 가공성 및 요구되는 물성을 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

따라서 유연학적 특성이나 경화 거동이 반응물 내 활성 점의 수, 에폭시 자체의 화학적 구조, 개시제와의 상호 작용, 경화 온도 및 혼합 조성비 등에 의존적이며 CAE와 DGEBA 블렌드계가 DEGBA만의 조성에 비해 우수한 가공 특성 및 반응성 있는 경화 거동을 보임을 확인할 수 있었다.

#### 참고문헌

1. A. M. Clayton, "Epoxoy Resin Chemistry & Technology", 2nd Ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 1988.
2. A. Y. Malkin, and M. L. Kerber, *Polym. Eng. Sci.*, **37**, 1322 (1997).
3. J. Gu, S. C. Narang, and E. L. Pearce, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**,

- 2997 (1985).
- 4. Y. C. Kim, S. J. Park, and J. R. Lee, *Polym. J.*, **29**, 759 (1997).
  - 5. C. A. May, "Epoxy Resin", Marcel Dekker Inc., New York, 1988.
  - 6. S. M. Lee, "International Encyclopedia of Composites", VCH Publishers, Inc., New York, 1990.
  - 7. H. H. Winter, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1698 (1987).
  - 8. J. O. Simpson, and S. A. Bidstrup, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **33**, 55 (1995).
  - 9. S. D. Senturia, and N. F. Sheppard, *Adv. Polym. Sci.*, **80**, 1 (1986).
  - 10. H. H. Winter, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd Ed., Supplement Volume, 343, 1989.
  - 11. C. M. Tung and P. J. Dynes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 569 (1982).
  - 12. T. Takahama, and P. H. Geil, *J. Polym. Sci.*, **20**, 453 (1982).
  - 13. P. A. Oyanguren, and R. J. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1361 (1993).
  - 14. H. E. Kissinger, *J. Res. Nat. Bureau. Stand.*, **57**, 2712 (1956).
  - 15. S. Montserrat, G. Andreu, P. Cortes, Y. Calventus, P. Colomer, J. M. Hutchinson, and J. Malek, *J. Appl. Polym. Eng.*, **61**, 1663 (1996).