

열잠재성 촉매 개시제를 이용한 2관능성/3관능성 에폭시 블렌드계의 경화거동 및 열안정성

박수진[†]·김택진·이재락

한국화학연구소 화학소재연구부
(1999년 7월 28일 접수, 1999년 9월 30일 채택)

Cure Behavior and Thermal Stability of Difunctional/Trifunctional Epoxy Blend System Initiated by Thermal Latent Catalyst

Soo-Jin Park[†], Taek-Jin Kim, and Jae-Rock Lee

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejon 305-600, Korea
(Received July 28, 1999; accepted September 30, 1999)

요약: 잠재성 양이온 개시제인 *N*-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate (BPH)가 1 wt % 첨가된 diglycidylether of bisphenol A(DGEBA)/trimethylolpropane triglycidylether(TMP) 에폭시 블렌드의 혼합 조성비에 따른 경화거동과 열안정성에 대해 각각 DSC와 TGA를 통해 조사하였다. 블렌드계의 잠재 특성은 동적 DSC를 이용하여 온도의 증가에 따른 전환율을 구하여 측정하였다. 동적 DSC에 의한 경화 반응의 열분석 결과 경화 반응 초기에는 DGEBA 수지내의 수산기와 BPH, 그리고 에폭사이드와 BPH 사이의 반응에 의해 저온쪽에 약한 피크를 나타내며 고온쪽에는 3차원 가교 구조를 이루는 성장 과정에서의 발열 피크를 나타냄을 알 수 있었다. 경화 반응 기구의 등은 열분석 결과 경화 반응 속도는 TMP 단일 조성에서보다 DGEBA의 함량에 따라 증가하였다. 경화된 에폭시 수지의 열안정성은 DGEBA 함량이 증가할수록 증가하였는데 이는 DGEBA의 안정한 방향족 구조, 수산기의 존재 그리고 높은 분자량의 영향 등으로 설명할 수 있다.

Abstract: Cure behavior and thermal stability of the different ratio of diglycidylether of bisphenol A(DGEBA)/trimethylolpropane triglycidylether (TMP) epoxy blends initiated by 1 wt % *N*-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate (BPH) as a cationic latent catalyst were studied using DSC and TGA, respectively. Latent properties were performed by measurement of the conversion as a function of temperature using dynamic DSC. Dynamic DSC thermograms of DGEBA/TMP blends revealed that the weak peak was formed by complex formation between the hydroxyl groups in DGEBA and BPH, and between epoxides and BPH in low temperature ranges. The strong peak was considered as an exothermic reaction by the formation of three-dimensional network in high temperature ranges. Isothermal DSC revealed that the reaction rate of the blends was found to be higher than that of the neat TMP. The thermal stabilities in the cured resins were increased with increasing the DGEBA content. These results could be interpreted in terms of the stable aromatic structure, existence of hydroxyl group and high molecular weight of DGEBA.

Keywords: DGEBA, trimethylolpropane triglycidylether(TMP), *N*-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate(BPH), cure, thermal stability

1. 서 론

에폭시 수지는 높은 강도와 탄성율, 우수한 내약품성, 치수 안정성 등의 장점을 지니고 있어 코팅 컴파운드, 접착제, 전기 절연체, 그리고 복합재료의 매트릭스 등의 용도로 주목을 받아왔다. 대표적인 에폭시 수지인 diglycidylether of bisphenol A(DGEBA)계 에폭시의 골격은 강직한 구조를 지니고 있기 때문에 강인성과 고온 특성이 우수하며, 방향족과 에테르 결합이 주성분이므로 내약품성이 우수하다. 또한 주사슬 중의 에테르 결합은 자유 회전이 가능하기 때문에 가소성을 부여할 수 있으며, 친수성인 수산기와 소수성인 탄화수소가 규칙적으로 분포하고 있으므로 접착성과 반응성이 우수하다[1,2]. 그러나 이러한 장점에도 불구하고 상온에서 높은 점도로 인하여 가공이 난이하고 구조적으로 잘 깨지는 성질로 인하여 높은 충격강도가 요구되는 고성능 구조 재료의 이용에 제약이 받아왔다. 에폭시 수지의 취성을 개선하기 위한 강인화의 연구로서

액상 고무에 의한 개질이 이루어져 왔다[3-5]. 이 개질 방법은 에폭시 매트릭스에 액상 고무 입자가 분산되어 있는 상분리 구조로 에폭시 수지의 내충격성은 향상되었으나, 에폭시 수지 고유의 특성인 탄성률을 저하시키는 결과를 초래하였다. 따라서 에폭시 수지 고유의 내열성과 기계적 특성을 저하시키지 않는 범위 내에서 강인성을 증진시키는 방법이 요구되고 있다.

Trimethylolpropane triglycidylether(TMP)는 상온에서 매우 낮은 점도를 지니며 주로 코팅제나 접착제 또는 반응성 희석제로 쓰이는 삼관능성 지방족 에폭시 수지로서 에폭시 수지내 수산기 및 방향족기를 함유하지 않기 때문에 DGEBA와는 다른 반응성 및 경화 특성을 보여준다[6,7]. 이러한 지방족 에폭시는 최종 생성물에 유연성을 부여하며, 방향족 에폭시 수지보다 낮은 취성을 갖는다[8]. 따라서 DGEBA계 에폭시의 단점인 취성을 개선시키고 동시에 우수한 가공성을 부여하기 위해 TMP와 블렌드함으로써 그 응용 범위를 넓혀 나갈 수 있을 것으로 사료된다. 이러한 에폭시 블렌드계의 충격 강도의 개선은 에폭시 경화 반응 중에 일어나는 현상, 즉 겔화, 유리화 등과 밀접한 관계가 있는데 이들은 경화 온도, 압력, 조성비 등의 경화 반응 조건에 의해 영향을 받는다. 따라서 가

[†] 주 저자 (e-mail: psjin@pado.kRICT.re.kr)

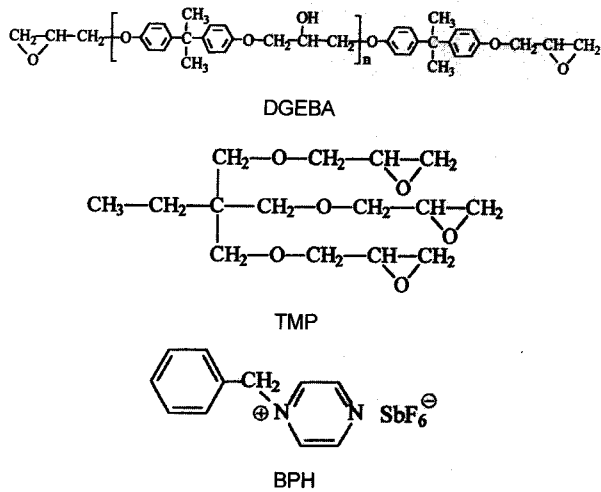


Figure 1. Chemical structures of DGEBA, TMP and BPH.

교 구조 형성에 영향을 주는 경화 거동에 대한 체계적인 연구는 의미있는 일이다.

한편 에폭시 수지와 반응하여 3차원 가교 구조를 형성하는 경화제로는 대표적인 예로 산무수물류 및 아민류를 들 수 있는데, 산무수물류는 반응성이 낮아 고온에서 장시간 경화시켜야 하므로 에너지 손실이 크며, 아민류는 상온 경화시 내열 특성이 낮고 산화 분위기 하에서 내산화성이 약하며, 제조 공정시 환경을 오염시키고 인체에도 유해하기 때문에 이러한 경화제의 사용은 비용 상승, 환경 문제 등을 유발 할 수 있다[6]. 본 실험에서 사용된 잠재성 양이온 개시제는 일반적인 조건에서 반응하지 않다가 열이나 빛 등 일정한 외부 자극에 의해 개시되도록 설계된 물질로서 개시 단계의 제어가 용이하고, 비교적 낮은 온도에서 단시간 경화가 진행되며 상온에서 가사 시간이 수개월 이상 지속되는 특성을 지닌다[9,10].

따라서 본 연구에서는 잠재성 양이온 경화제를 첨가한 DGEBA/TMP 블렌드계의 잠재 특성에 대해 살펴보고, 그들 조성간의 화학 반응 동력학, 특성간의 상호관계에 대해 보고된 바 없는 잠재성 촉매 경화제를 사용한 DGEBA/TMP 블렌드계의 혼합 조성비와 경화 온도가 경화 거동 및 열안정성에 미치는 영향에 대해 살펴보고자 한다.

2. 실험

2.1. 재 료

2관능성 DGEBA계 에폭시 수지로는 Ciba Geigy사의 LY556(점도 12000 cps [g/cm.s], E.E.W = 187 g/mol)을 사용하였고, 3관능성 에폭시 수지(trimethylolpropane triglycidylether, TMP)로는 국도화학의 YH300(점도 125 cps [g/cm.s], E.E.W = 138.7 g/mol)을 사용하였다. 경화제로 사용한 잠재성 양이온 개시제인 BPH(*N*-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate)는 이미 보고된 바와 같이 benzyl bromide와 pyrazine을 출발 물질로 합성하였다[10]. DGEBA와 TMP, 그리고 경화제인 BPH의 화학 구조를 Figure 1에 나타내었다.

2.2. 잠재 특성

BPH 촉매의 잠재성 여부를 알아보기 위하여 DGEBA/TMP 60:40의 조성에 대하여 경화제를 아민계(ethylenediamine, Aldrich Chemical Co.), 산무수물계(nadic methyl anhydride, Polysciences Co.) 그리고 BPH로 각각 나누어 시차주사열량계(differential

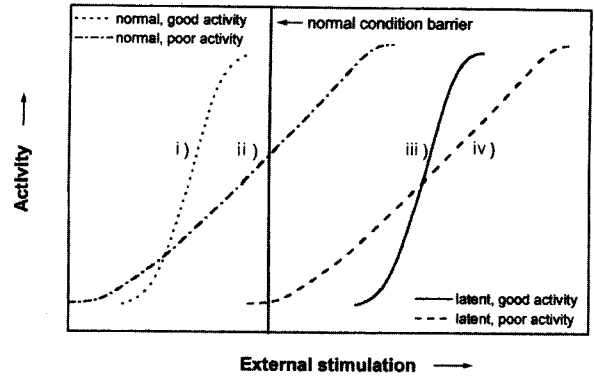


Figure 2. Representative external stimulation - activity curves[11].

scanning calorimeter, Perkin Elmer사 DSC 6)를 사용하여 경화 온도에 따른 전환율의 관계를 구한 후 잠재성 여부를 평가하였다.

2.3. 열분석

DGEBA/TMP 블렌드계의 경화 거동에 대해 알아보기 위하여 DGEBA와 TMP를 조성비(100:0, 80:20, 60:40, 40:60, 20:80, 0:100 wt %)로 혼합하고 다른 양이온 개시제와는 달리 극성 용매에도 안정한 BPH 1 wt %를 아세톤에 녹인 후 에폭시 수지에 혼합하였다. 투명한 혼합물이 얻어질 때까지 교반시킨 후 에폭시 수지내에 잔류하는 유기용제 및 기포 등을 제거하기 위하여 실온의 진공오븐에서 감압하여 탈기시킨후 분석에 사용하였다. 동적 DSC에서 승온 속도는 10 °C/min, 측정 범위는 30~350 °C에서 실행하였다. 등은 DSC 측정시 경화 온도 140, 150, 그리고 160 °C 범위에서 측정하였으며, 이때 경화 온도까지 가열하는 동안 발생하는 경화 반응을 최소화하기 위해 미리 챔버를 실험 온도까지 올린 후 시료를 넣어 경화 시간에 따른 반응열을 측정하였다.

2.4. 열안정성

앞에서 혼합한 시료를 대류 오븐에서 70 °C(30분), 150 °C(3시간), 그리고 200 °C(1시간)의 경화 사이클로 열경화시킨 후 열중량 분석기(Dupont, TGA-2950)를 사용하여 10 °C/min의 승온 속도와 질소 분위기 하에서 혼합 조성비가 열안정성 및 분해 활성화 에너지에 미치는 영향에 대해 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 잠재 특성

잠재성 개시제는 실온 또는 내부 광 등과 같은 일반적인 조건에서는 활성을 나타내지 않고 UV 등과 같은 광의 조사 또는 가열 같은 외부 자극에 의해 양이온 활성종을 생성해 내는 물질로 규정할 수 있다. Figure 2에서의 같이 외부 자극에 대해 i), ii)는 일반적인 조건 이하에서부터의 활성을 나타내며 iii), iv)는 일반적인 조건 이상에서의 활성을 나타낸다. 일반적으로 iii), iv)와 같은 개시제를 잠재성 개시제로 정의 할 수 있으며 iii)이 iv)에 비해 좁은 온도 범위에서 더 급격한 활성의 증가를 나타내므로 보다 더 우수한 잠재성 개시제라고 할 수 있다[11].

Figure 3에 DGEBA/TMP의 조성 60:40에 대해 경화제로서 각각 ethylene diamine(EDA), nadic methyl anhydride(NMA), 그리고 BPH를 사용한 경우의 경화 온도에 따른 전화량의 관계를 나타내었다. BPH 개시제가 Figure 2의 iii)과 같이 200 °C 부근에서 급격한 활성을 나타내었으며, 이에 반해 아민류 경화제인 EDA는 낮은 온도에서부터 활성을 보이고, 산무수물류인 NMA는 비교적 높

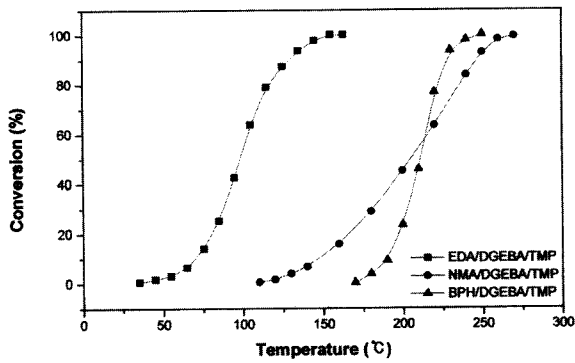


Figure 3. Conversion of DGEBA/TMP with various curing agents(EDA, NMA and BPH) as a function of temperature.

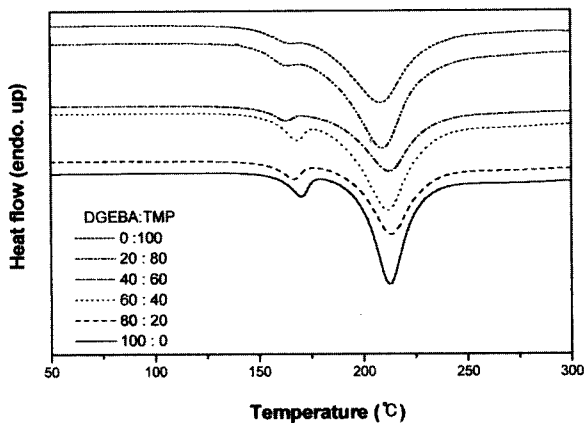


Figure 4. Dynamic DSC thermograms of DGEBA/TMP blends.

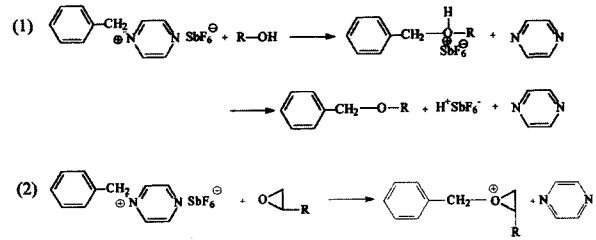
은 온도에서 반응이 완만하게 진행되는 것을 볼 수 있다. 위의 결과로부터 본 에폭시 블렌드계에 사용된 BPH는 열잠재성이 있으며 어느 일정 조건 하에서 활성이 우수한 경화제임을 알 수 있다.

3.2. 동적 DSC 열분석에 의한 경화 거동

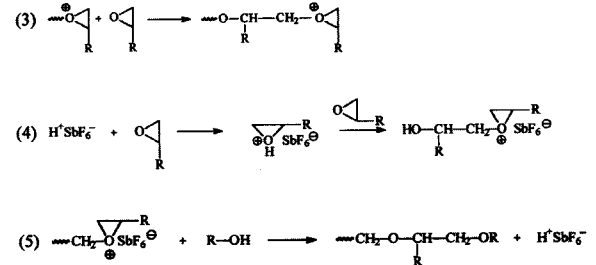
Figure 4에는 본 에폭시계의 각 조성별 동적 DSC 열분석도를 나타내었다. TMP만의 조성에서는 거의 단일 피크를 나타내다가 DGEBA의 함량이 증가할수록 저온쪽의 작은 발열 피크가 뚜렷해지는 것을 알 수 있는데 저온쪽의 작은 피크는 DGEBA 수지내의 수산기와 BPH, 그리고 에폭사이드와 BPH간의 complex 형성에 의해 생성되는 피크로 사슬 내에 수산기를 포함하는 DGEBA의 함량이 증가할수록 수산기와 BPH와의 반응에 의해 증가하게 된다. Figure 4의 열분석도로 본 시스템은 두 개 이상의 반응 경로로 반응이 진행되며 BPH가 다른 공개시제없이도 에폭시 블렌드계에서 훌륭한 개시제가 될 수 있음을 알 수 있다. 고온쪽의 큰 피크는 에폭시/에폭시 에테르화로 인한 3차원 가교구조를 형성하는 성장 반응에 의한 발열 피크이며, 이러한 전체적인 성장 반응 메카니즘은 양이온 공여기와 모노머의 농도에 비례한다.

Figure 4에 나타난 발열 피크와 Gul[9], Kim[10], 그리고 McGowen [12] 등이 제시한 경화 반응 메카니즘의 결과로부터 Figure 5에서와 같이 BPH에 의해 개시된 에폭시의 반응 메카니즘을 나타낼 수 있다. 개시 단계에서 열에 의해 BPH의 C-N 결합이 끊어지면서 생성된 벤질 양이온은 개시종으로 사용되며, 또한 DGEBA 내의 수산기와 반응하여 생성된 H⁺SbF₆⁻에 의해 루이스 산 프로세스에 의한 개환 중합이 시작되고[10] 그림에 나타낸 성장 반응 경로를 거쳐 사슬이 성장할 것이다. 전체적인 성장 반응 속도는 활성 말단

Initiation



Propagation



Reversible Termination by Pyridine

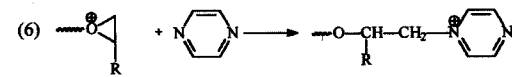


Figure 5. Curing mechanism of epoxies initiated by BPH.

반응 또는 활성 단량체 반응에 영향을 받게 되는데, 양이온 공여기가 많을 때 활성 단량체 반응이 우세하게 일어난다고 알려져 있다 [13]. 경화 반응시 수지는 액상에서 화학 반응이 진행됨에 따라 겔화를 거쳐 고무상으로 변하게 된다. 가교된 고분자의 겔화점은 무게 평균 분자량이 무한대로 발산하는 점으로 정의되며 일단 겔화가 진행되면 수지의 흐름성은 없어지고 불용인 상태로 상전이하게 된다. 이러한 3차원 가교 구조로 인해 긴 사슬 말단에 활성을 가진 라디칼들의 확산 반응이 제한 받게 되고 반응 매질 중에 존재하는 불순물이나 반응 단량체 고갈 등의 이유로 반응이 종결될 것이다. 이온 중합은 매우 빠르게 진행되고 극소량의 불순물이나 다른 물질의 존재에도 상당히 민감하기 때문에 본 반응 메카니즘의 정지 반응은 개시 반응에서 부가적으로 생성되는 피리딘에 의해 종결될 것으로 보여진다[14].

3.3. 동적 DSC 열분석에 의한 경화 거동

DSC는 상변화 등의 물질 변화 및 화학 반응의 동력학을 연구하는데 긴요하게 사용되어 왔다. 중합, 분해, 산화, 그리고 결정화 등의 물리적 변화를 야기하는 수많은 화학 반응을 연구하는데 있어서 동적 또는 동적 DSC 방법을 사용할 수 있는데, 동적 모드는 동적 모드에 비하여 데이터 분석이나 동력학 인자 등을 유도해 내는데 있어 단순성과 신뢰성을 기대할 수 있다[15]. 경화 반응 속도는 열 생성 속도 dH/dt 와 직접적으로 비례하는데 시간 t 에서의 반응 속도(conversion rate) da/dt 와 전환율 α 는 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{da}{dt} = \frac{(dH/dt)_t}{\Delta H_R} \tag{1}$$

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_R} \tag{2}$$

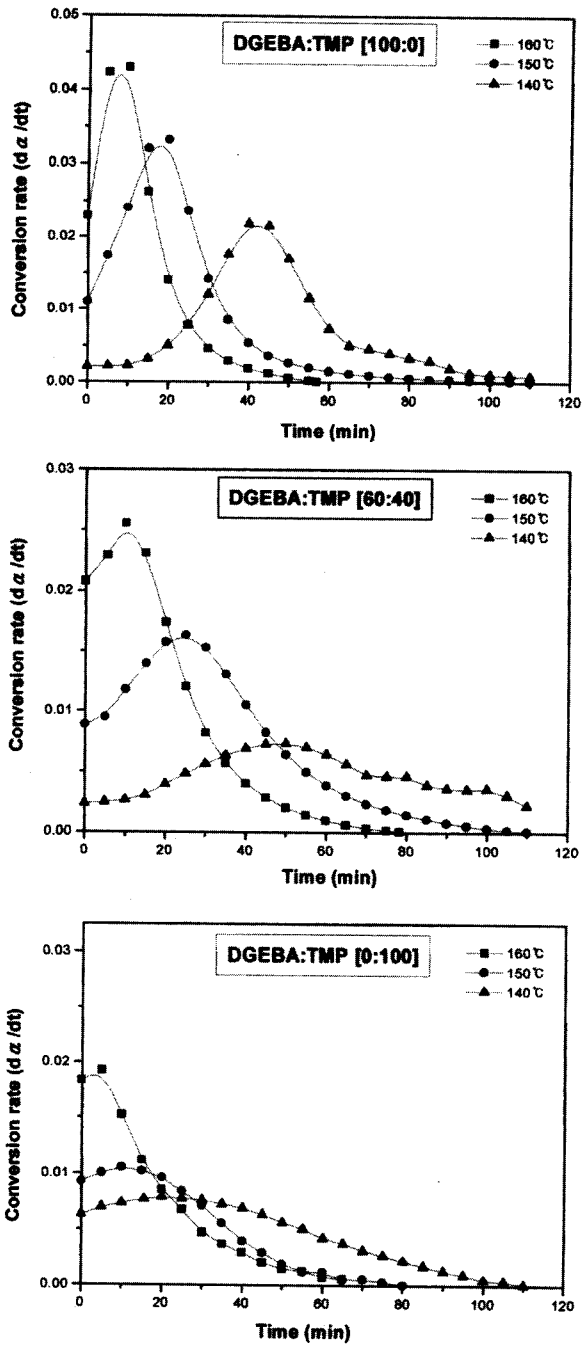


Figure 6. Conversion rate as a function of time at different temperatures; (a) DGEBA : TMP = 100 : 0, (b) DGEBA : TMP = 60 : 40, (c) DGEBA : TMP = 0 : 100.

여기서 ΔH_t 는 시간 t 까지의 발열량으로 dH/dt 를 적분해서 직접적으로 구할 수 있는 값이며 ΔH_R 은 모든 반응성기들의 전체 반응열을 나타낸다.

또한, 등온 발열량과 잔여량의 합이 같은 반응에서의 동적 발열량보다 작기 때문에 전체 반응열 ΔH_R 을 동적 DSC 분석에 의해 구한 발열량으로 간주하여 반응속도와 전환율을 구하였다[16]. 시간에 대한 반응 속도와 전환율은 최적의 경화 조건을 결정하고 경화 특성과 경화 동력학 인자들을 구해내는데 매우 유용한 정보를 제공한다[16]. Figure 6에 식 (1)로부터 구한 시간에 따른 반응속도

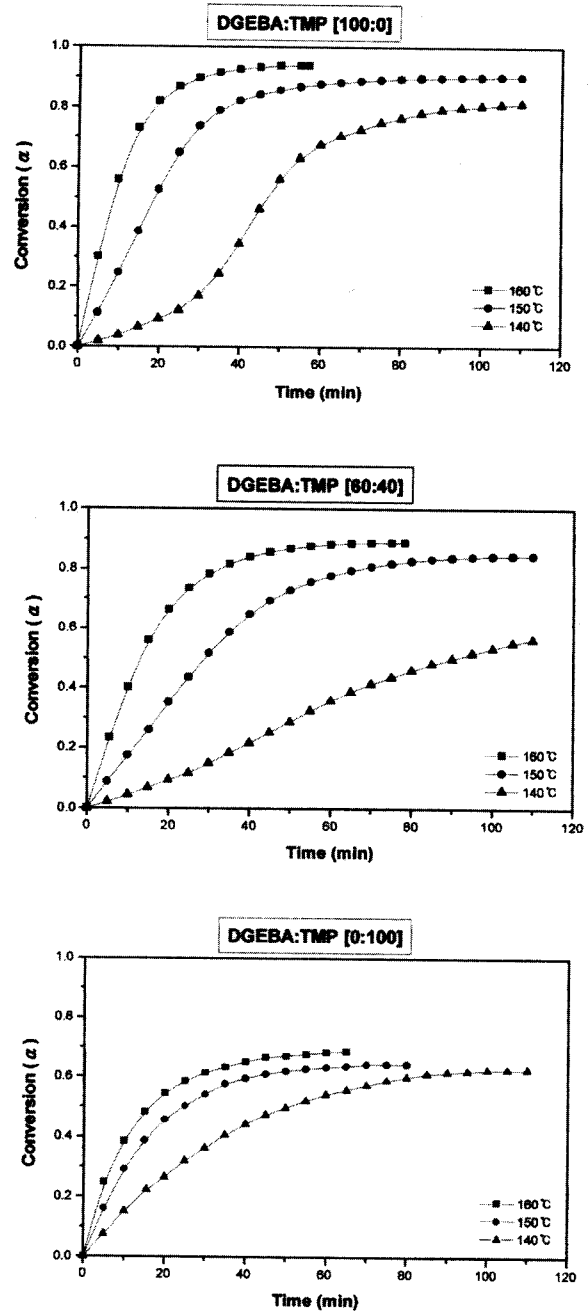


Figure 7. Conversion as a function of time at different temperatures; (a) DGEBA : TMP = 100 : 0, (b) DGEBA : TMP = 60 : 40, (c) DGEBA : TMP = 0 : 100.

를 나타내었는데, 경화 반응 속도가 시간에 따라 증가하다가 최대 점을 지난 후 감소함을 보이며, 또한 고온의 등온 경화 반응일수록 보다 짧은 시간에 최대 반응 속도를 나타내고 온도가 낮아질수록 오른쪽으로 피크가 이동함을 알 수 있다. 낮은 반응 온도에서의 경화는 분절 운동성을 저하시키고 화학적인 반응이 감소되어 전체 반응 속도를 저하시키는 결과를 초래하며 낮은 전환율에서 반응이 종결된다.

Figure 7은 DGEBA/TMP 각 조성에 대해 시간에 따른 전환율을 나타낸 그림으로 위에서 언급한 바와 같이 경화 온도가 높을수록 높은 전환율을 보이며 보다 짧은 시간에 평형상태에 이르는 것

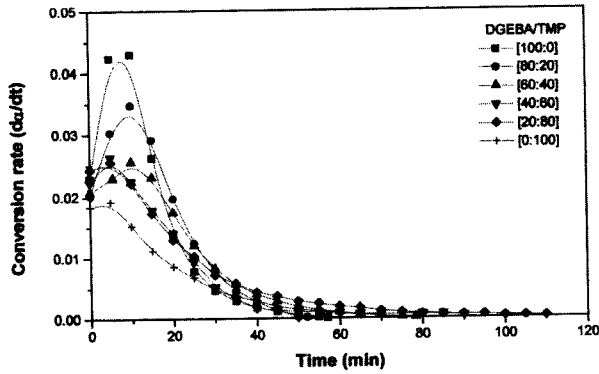


Figure 8. Conversion rate as a function of time for various DGEBA/TMP compositions at 160 °C.

을 확인할 수 있다. 또한 TMP의 함량이 증가할수록 전체적인 전환율은 낮아지는데 이는 같은 농도의 촉매하에서 DGEBA보다 많은 결가지로 인해 발생하는 입체 장애로 인하여 상대적으로 가교도가 낮아졌기 때문으로 사료된다.

Figure 8은 DGEBA/TMP 혼합물의 경화 온도 160 °C에서의 각 조성에 대한 경화 시간에 따른 경화 반응 속도의 변화를 나타낸 그림인데 TMP의 함량이 증가할수록 최대 반응 속도는 낮아지는 것을 볼 수 있다. 일반적으로 지방족 에폭시는 방향족 에폭시 수지에 비해 낮은 반응성을 가지며, 따라서 TMP와 같은 지방족 에폭시의 함량이 증가할수록 반응성이 낮아지고 결과적으로 반응 속도가 낮아지게 된다. 그러나 최대 반응 속도에 이르는 시간은 DGEBA rich-composition에서 보다 TMP rich-composition에서 다소 짧아지는데, 이는 TMP의 낮은 점도로 인하여 계의 유동성이 높아졌기 때문이라 생각된다.

3.4. 열안정성

에폭시의 열분해는 부반응의 일종인 가수분해나 열적 산화, 그리고 결국에는 고분자 네트워크의 절단으로 이어지는 일련의 과정을 통해 이루어진다[17]. 이러한 분해 반응의 속도론적 고찰은 식 (3)과 같은 Horowitz-Metzger의 적분식을 통해서 가능해지는데 이 식은 Figure 9의 TGA thermogram으로부터 구한 분해 분율 (α)과 최고 분해 속도에서의 온도 (T_s) 등으로 유도되어진 식이다. 이 식을 통해서 구할 수 있는 분해 활성화 에너지 (E_t)는 열분해에 대한 유용한 정보를 제공함과 동시에 열안정성에 대한 중요한 인자로 작용한다[18].

$$\ln[\ln(1-\alpha)^{-1}] = \frac{E_t \theta}{RT_s^2} \tag{3}$$

여기서, α 는 분해 분율, E_t 는 분해 활성화 에너지, θ 는 $(T-T_s)$, T_s 는 최대 분해 속도에서의 온도, 그리고 R 은 기체 상수를 각각 나타낸다.

Figure 9의 DGEBA/TMP 조성 변화에 따른 thermogram으로부터 Figure 10의 $\ln[\ln(1-\alpha)^{-1}]$ vs. θ 그래프를 구할 수 있으며, 열분해 활성화 에너지를 이 직선의 기울기로부터 구하고 Table 1에 나타내었다. 분해 활성화 에너지는 3차원 가교 구조를 이루고 있는 고분자 물질이 열 등의 외부 에너지에 의해 분자 결합이 분해될 때 요구되는 에너지 값이므로 높은 값을 가질수록 열안정성이 우수하다고 볼 수 있다. 실험 결과 DGEBA의 함량이 증가할수록 분해 활성화 에너지가 증가하는 것을 알 수 있는데 이는 벌크하고 공명 구조로 이루어진 방향족 고리의 존재로 인한 고분자 표면에

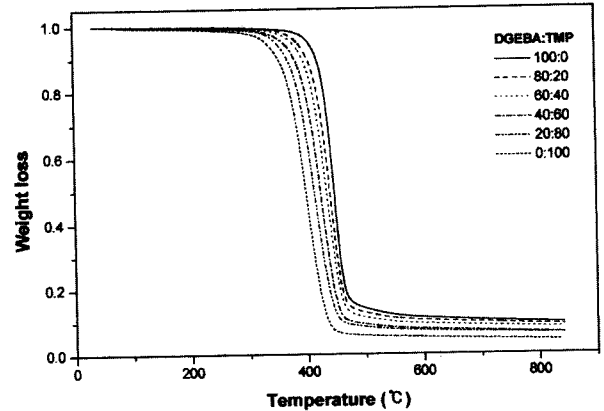


Figure 9. TGA thermograms of DGEBA/TMP blends.

Table 1. Decomposition Activation Energies (E_t) of DGEBA/TMP Blend System

compositions [DGEBA : TMP]	$\ln[\ln(1-\alpha)^{-1}]$	$\theta (T-T_s)$	$E_t/R1$	E_t (kJ/mol)
[100 : 0]	-1.0338	-10.7	0.0679	114
	-0.6760	-5.7		
	-0.3352	-0.7		
	-0.0151	4.3		
[80 : 20]	-0.7976	-10.0	0.0505	82
	-0.5239	-5.0		
	-0.009	4.7		
	0.1982	9.8		
[60 : 40]	-0.6911	-9.4	0.0454	72
	-0.4795	-5.0		
	-0.0207	5.0		
	0.1881	10.0		
[40 : 60]	-0.7562	-10.4	0.0443	67
	-0.5083	-5.4		
	-0.0638	4.7		
	0.1381	9.7		
[20 : 80]	-0.7045	-10.7	0.0394	57
	-0.4955	-5.7		
	-0.0995	4.4		
	0.0861	9.4		
[0 : 100]	-0.7207	-11.0	0.0414	55
	-0.5013	-6.0		
	-0.1109	3.4		
	0.0832	8.4		

서 내부 구조로의 열전달을 제한하고 휘발성 부산물의 확산 속도를 감소시켜[19] TMP에 비해 높은 분해 활성화 에너지 및 낮은 중량 감소를 야기한 것으로 사료된다.

Figure 9의 TGA thermogram로부터 DGEBA/TMP 블렌드계의 열분해 개시 온도(initial decomposition temperature, IDT), 최대 중량 감소시의 온도(temperature of maximum weight loss, T_{max})를 Table 2에 정리하였는데, DGEBA의 함량이 증가할수록 IDT, T_{max} 등의 열안정성 인자들의 값이 증가함을 알 수 있다. 이는 분해 활성화 에너지의 경우와 마찬가지로 열전달 및 확산을 제한하는 DGEBA의 구조적 특성과 높은 점도, 벌크한 내부 구조로 유입

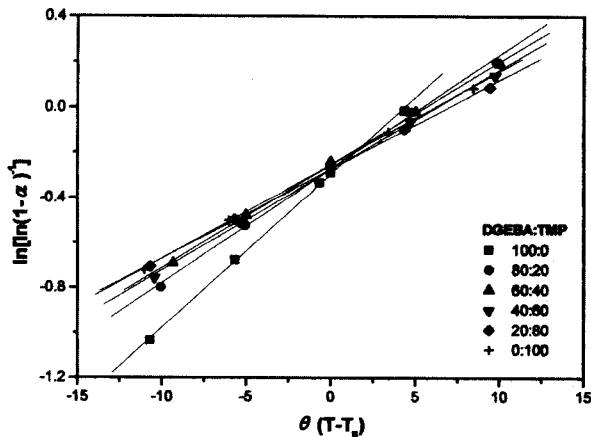


Figure 10. Plots of $\ln[\ln(1-\alpha)^{-1}]$ vs. θ for DGEBA/TMP blends.

Table 2. Thermal Stabilities of Cured DGEBA/TMP Blends by TGA

compositions [DGEBA : TMP]	IDT (°C)	T _{max} (°C)
[100 : 0]	344	449
[80 : 20]	338	442
[60 : 40]	330	437
[40 : 60]	309	426
[20 : 80]	291	416
[0 : 100]	283	402

되는 열을 흡수함으로써 외부 환경 변화에 민감하게 작용하지 못하도록 하는 공명 구조를 갖는 방향족 링의 존재[19] 등에 기인하는 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 잠재성 양이온 경화제인 BPH를 개시제로 하여 DGEBA/TMP 블렌드계의 잠재 특성, 경화 거동, 그리고 열안정성에 대하여 고찰하였다. DGEBA/TMP/BPH계의 경화 온도에 따른 동적 DSC법을 이용하여 전환율을 구한 결과 아민류나 산무수물류를 사용한 경우에 비해 우수한 잠재성을 지닌 반응 기구임을 확인할 수 있었으며, 동적 DSC에 의해 나타난 발열 피크로 본 블렌드계는 두 개 이상의 반응 경로로 반응이 진행됨을 알 수 있었다. 등온 DSC 분석 결과 모든 조성에서 경화 온도가 증가함에 따라 활성화점이 증가하여 전환율과 반응속도가 크게 나타났으며, TMP의 함량이 증가할수록 최대 반응 속도는 낮아졌으나 최대 반응 속도에 이르는 시간은 짧아졌는데, 이는 TMP의 낮은 점도로 인하여 계의 유동성이 높아졌기 때문이다. TGA 분석 결과 분해 활성화

에너지 및 IDT, T_{max} 등의 열안정성 인자들은 DGEBA 함량이 증가함에 따라 높은 값을 나타내었는데 이는 열분해 일련의 과정인 열전달, 가수분해, 열산화 등에 제한 인자로 작용하는 DGEBA의 벌크한 구조적 특성 및 열에 대해 안정한 방향족 고리의 영향 등으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. R. S. Bauer, "Epoxy Resin Chemistry", ACS Advances in Chemistry Series No. 114, American Chemical Society, Washington DC (1979).
2. H. Lee and K. Neville, "Handbook of Epoxy Resins", McGraw-Hill, New York (1967).
3. L. Jayle, C. B. Bucknall, I. K. Partridge, J. N. Hay, A. Fernyhough, and I. Nozue, *Polymer*, **37**, 1897 (1996).
4. S. Zheng, J. Wang, Q. Guo, J. Wei, and J. Li, *Polymer*, **37**, 4667 (1996).
5. J. He, D. Raghavan, D. Hoffman, and D. Hunston, *Polymer*, **40**, 1923 (1999).
6. C. A. May, "Epoxy Resin", Marcel Dekker, New York (1988).
7. R. L. Wheeler, "The Epoxy Resin Formulators Training Manual", The Society of The Plastics Industry, New York (1984).
8. E. Espuche, J. Galy, J. F. Gerard, J. P. Pascault, and H. Sautereau, *Macromol. Symp.* **93**, 107 (1995).
9. J. Gu, S. C. Narang, and E. L. Pearce, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2997 (1985).
10. Y. C. Kim, S. J. Park, and J. R. Lee, *Polym. J.*, **29**, 759 (1997).
11. H. Uno, T. Takata, and T. Endo, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **27**, 1675 (1989).
12. J. A. McGowen and L. J. Mathias, *Polym. Compo.*, **18**, 348 (1997).
13. L. Matejka, P. Chabanne, L. Tighzert, and J. P. Pascault, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **32**, 1447 (1994).
14. J. Odian, "Principles of Polymerization", 3rd Ed., John Wiley, New York (1991).
15. H. H. Winter, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1698 (1987).
16. D. N. Waters and L. P. John, *Anal. Chem.*, **60**, 53 (1988).
17. L. H. Lee, *J. Polym. Sci.*, **3**, 895 (1965).
18. H. H. Horowitz and G. Metzger, *Anal. Chem.*, **35**, 1464 (1963).
19. D. Derouet, F. Morvan, and J. C. Brosse, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1855 (1996).