

수용성 경화제에 의한 에폭시 수지의 물성에 관한 연구

김 용 호 · 이 광 원 · 곽 영 채[†]
금호개발(주) 피앤비 사업부 품질연구팀
(1999년 12월 1일 접수)

A Study on the Mechanical Properties of Water Soluble Curing Agent and Epoxy Resins

Yong-ho Kim, Kwang-won Lee, Young-chae Kwak[†]
Kumho Development, Inc. P&B Chemicals Business Unit,
Quality & Research Team, Yeosu 550-290, Korea
(Received December 1, 1999)

요약: 환경에 대한 관심과 정부의 규제 강화로 에폭시 코팅 산업 분야에서 발생하는 휘발성 유기 물질 방출을 최소화하기 위하여 꾸준히 기술 개발을 해오고 있다. 환경 친화적인 기술 개발의 일환으로 본 연구에서는 amine-epoxy adduct (AEA)형의 수용성 에폭시 경화제를 합성하였고, 그의 구조를 FT-IR, GPC, TG/DTA로 확인하였으며, 합성한 수용성 경화제를 이용하여 KER-828 그리고 KER-500과의 경화 물성을 비교 조사하였다. 실험 결과에 의하면 건조시간은 KER-828이 KER-500보다 빨랐으나 접착력 및 내 충격성은 KER-500이 우수하였다.

ABSTRACT: With growing concerns of environment and due to strengthening the government regulations on volatile organic compounds(VOC) the coatings industries are developing new technologies to reduce the amount of VOC released from coatings. In this study, a water soluble curing agent of amine-epoxy adduct was synthesized and its structure was identified by FT-IR, GPC and TG/DTA. The mechanical properties of the new curing agent in combination of KER-828 and KER-500 were investigated respectively. As an experimental result, the drying time of KER-828 was faster than that of KER-500 but the adhesion and impact strength of KER-500 was better than that of KER-828.

Keywords : volatile organic compound, water soluble curing agent, amine-epoxy adduct, drying time.

I. 서 론

에폭시 수지는 도료, 전기, 토목, 건축, 접착 등 산업 전 분야에 걸쳐 사용되는 범용 수지로써 주로 아민 또는 산 무수물등의 경화제와 합

께 사용되어지고 있으며,¹ 이들 분야에 대부분은 내 용제성(solvent resistance properties)과 내 화학성(chemical resistance properties), 내 식성(corrosion resistance) 등의 물성이 우수한 용제형(solvent-based coating)이 적용되었으나, 최근 들어 환경 문제가 크게 대두되면서 휘발

[†]대표저자(e-mail : kyc@kpb.co.kr)

성 유기 물질(VOC) 사용에 대한 규제가 큰 이슈로 떠오르면서 수용성 에폭시 수지 및 수용성 경화제 시스템에 대한 관심이 높아지고 있다. 환경 친화적인 수용성 시스템이 기존의 용제형 분야를 점진적으로 대체하고 있다.²⁻⁵ 특히 콘크리트 분야는 더욱 그렇다. 그러나 이와 같은 장점에도 불구하고 수용성 시스템의 경우 내 화학성 특히 산에 대한 저항성이 떨어지며, 물을 내재하고 있기 때문에 경화시 10℃ 이하의 온도와 상대 습도 80% 이상에서의 적용에는 많은 제약을 받고 있다.⁶

본 연구에서는 아민 변성 수용성 에폭시 경화제를 제조하여 이를 FT-IR 및 GPC로 구조 및 분자량 분포를 확인하였고, 합성한 수용성 경화제로 대표적인 2 관능성 액상 에폭시 수지인 KER-828과 액상 에폭시 수지를 변성시켜 제조한 수용성 에폭시 수지인 KER-500을 각각 온도별 건조시간, 접착력, 내수성 등을 비교하였다.

II. 실험

1. 시료 및 시약

본 연구에 사용한 에폭시 수지는 금호 개발(주) 피앤비 사업부에서 생산되고 있는 2 관능성 액상 에폭시 수지인 KER-828과 액상 에폭시 수지를 물에 에멀전 시킨 KER-500을 사용하였고, 경화제는 지방족 아민인 DETA (diethyl-

enetriamine)를 액상 에폭시 수지인 KER-828과 Airproducts사의 반응성 희석제인 Epodil-748에 변성시킨 후 수용화 시켜 사용하였다. 이들에 대한 기본 물성은 Table 1에 나타내었다.

2. 실험 방법

2.1 AEA 합성

AEA 합성 방법은 지방족 아민인 DETA와 2 관능성 액상 에폭시수지인 KER-828을 8 : 1의 몰비로 하여 질소 분위기에서 60℃를 유지하면서 5시간 동안 반응 시켜 먼저 amine-epoxy prepolymer를 합성하였으며, prepolymer 합성 후 미 반응된 DETA는 추출장치를 사용하여 제거하였다. 미 반응 DETA의 추출 정도는 합성 과정 중 시료 alkalinity를 측정하여 아민 함량을 측정하였으며, 미 반응 DETA를 제거한 후 접착력 및 경화시간 등의 경화 물성을 향상시키기 위하여 amine-epoxy prepolymer에 반응성 희석제인 Epodil-748을 10 Phr 첨가 반응시킨 후 증류된 물을 사용하여 수용화 시켰다. 합성된 AEA의 점도는 ASTM D4878에 의한 방법으로 Brookfield 점도계(Model DV II+)로 측정하였고, ASTM D4209에 의해 140℃ 건조기에서 3시간 방치 후 비휘발성 물질(non volatiles)의 양을 측정하였으며, alkalinity는 자동 적정기(Metrohm사 670 Titroprocessor)를 사용하여 합성된 AEA중에 함유되어있는 전체 아민 양을 측정하였다.

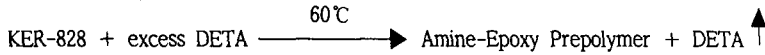
2.2 경화시편 제조

합성한 수용성 경화제인 AEA를 KER-828 및 KER-500과 당량 : 당량 비율로 혼합한 후 마강판(steel panel)위에 200 μ m 두께로 경화 시편을 제조하였으며, 이와 같이 제조된 경화 시편은 25℃에서 7일간 보관한 뒤 DSC 및 각종 경화 물성을 측정하는데 사용하였다.

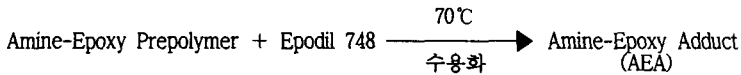
Table 1. Properties of KER-828, KER-500, and AEA

Properties	KER-828	KER-500	AEA
Epoxy Equivalent Weight(g/eq)	180~188	190~200	-
Viscosity(c.p.s at 25℃)	12.4	1.5~2.1	0.7~0.9
Amine Hydrogen Equivalent Weight(g/eq)	-	-	170~190
Non-Volatiles(%)	-	-	63
Alkalinity(mg KOH/gm)	-	-	280~350

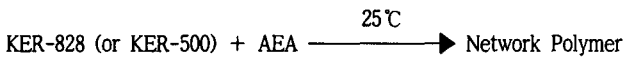
Step.1. Amine-Epoxy Prepolymer 합성



Step.2. Amine-Epoxy Adduct 제조



Step.3. 경화 반응



Scheme 1. Preparation of Amine-Epoxy Adduct and make a cured specimen.

3. 구조 및 물성 시험

3.1 AEA 구조 확인

① FT-IR 분석

KER-828 및 합성한 AEA를 THF에 녹인 후 얇게 필름을 만든 다음 50 °C 건조기에서 THF를 완전히 휘발시킨 뒤 FT-IR (ATI Mattson Research Series I)로 측정하였다.

② 분자량 측정

시료를 THF에 녹여 GPC (Waters Co.)로 KER-828 및 AEA의 분자량 분포를 측정하였다.

3.2 열분석

① DSC 측정

경화된 경화물의 유리전이온도(Tg)를 측정하기 위하여 열분석기(Seiko사, Model DSC 220C)를 사용하여 25°C ~ 250°C까지 2°C/min.의 가열 조건으로 측정하였다.

② TGA 측정

경화된 경화물의 열적 안정성을 확인하기 위하여 열분석기(Seiko사, Model DSC 220C)를 사용하여 TGA를 25°C ~ 500°C까지 10°C/min.의 가열 속도로 측정하였다.

3.3 건조시간

액상에폭시 수지인 KER-828과 수용성 에폭시 수지인 KER-500을 실험실적으로 합성한 수

용성 경화제인 AEA와 당량 : 당량으로 섞은 다음 Film Applicator (Erichsen사, Model 360)를 이용하여 200 μ m 두께로 유리판 위에 도막을 형성시킨 후 온도를 5°C, 10°C, 15°C, 20°C, 25°C에서 각각의 건조 시간을 drying time recorder (Erichsen, Model 504)를 사용하여 측정하였다.

3.4 접착력(ASTM D3359)

제조된 경화시편을 25°C에서 7일간 보관한 뒤 cross-cut tester (BYK-Gardner, Model Cat. No. 5121)를 사용하여 1mm 간격으로 가로와 세로로 금을 그어 100칸을 형성한 다음 그 위를 셀로판테이프를 밀착시킨 후 45° 잡아당겨 떨어지지 않은 도막의 수를 측정하였다(Cross-cut 법).

3.5 경도(ASTM D4366)

에폭시 수지와 경화제를 당량 : 당량 비율로 혼합한 후 유리판 위에 200 μ m 두께로 도막을 형성시킨 다음 pendulum hardness tester (BYK-Gardner)를 이용하여 시간에 따른 경도 변화를 측정하였다.

3.6 내수성(Water resistance)

에폭시 수지와 경화제를 당량 : 당량 비율로 혼합한 후 유리판 위에 200 μ m 두께로 도막을 형성시킨 다음 경화시편을 25°C의 증류수에 침

적시켜 유리판으로부터 도막이 분리되는 기간을 측정하였다 (distilled water immersion test).

3.7 MEK(Methyl Ethyl Ketone) Resistance (ASTM D4213)

경화시편을 제조한 후 가제에 MEK를 묻혀 시험편을 문지른다. 왕복을 1회로 하여 경화된 도막이 MEK에 용해되어 마강판이 보이기 시작하는 횟수를 측정하였다.

3.8 충격강도(Impact Test) (ASTM D2794)

제조된 시험편의 충격강도는 Dupont Type Impact Tester (Toyoseiki, Model H-50)를 사용하여 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. FT-IR 분석

Fig. 1은 AEA 제조 과정에서 지방족 아민(aliphatic amine)이 첨가됨에 따라 에폭사이드기와 관련된 특정피크의 변화를 관찰하였다. 반응이 진행됨에 따라 에폭사이드와 아민의 활성수소가 반응하여 878 cm⁻¹에서 에폭사이드기가 완전히 소모되는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 지방족 아민의 활성수소와 에폭사이드기가 반응하면서 3580~3200 cm⁻¹의 영역에서는 "O-H"기의 신축 진동에 의한 broad한 피크와

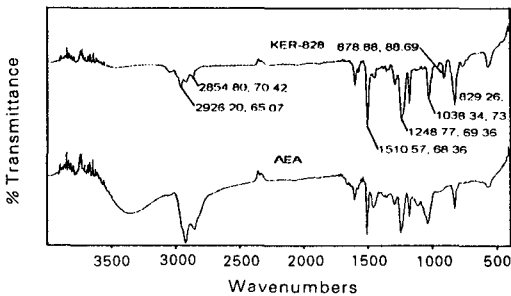
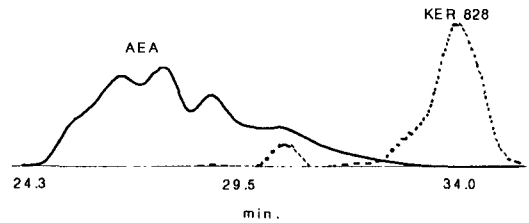


Fig. 1. FT-IR spectra of KER-828 and AEA.

"N-H"기의 진동 피크가 나타남을 확인할 수 있었다.

2. 분자량 분포

Fig. 2는 지방족 아민인 DETA에 $\bar{M}_w=390$ 인 KER-828과 경화제의 경화물성 향상을 위하여 반응성 희석제인 Epodil-748를 첨가 반응시켜 AEA를 제조한 후 THF에 녹여 GPC로 분석한 결과 중량 평균분자량인 $\bar{M}_w=1312$, $\bar{M}_n=674$, PD=1.94의 분자량 분포를 가진 AEA가 합성됨을 확인하였다. amine-epoxy prepolymer에 반응성 희석제인 Epodil-748의 첨가 반응으로 인하여 추출과정에서 제거되지 않은 미 반응 DETA가 검출되지 않음을 확인할 수 있었다.



ITEMS	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_z	Polydispersity
KER-828	365	390	434	1.06994
AEA	674	1312	2009	1.94691

Fig. 2. GPC profiles of KER-828 and AEA.

3. 열안정성 연구

에폭시수지 경화물의 유리전이온도를 측정 한 결과 KER-828은 152.1 °C 이었고 KER-500은 150.6 °C 이었다. Fig. 3은 TGA로 경화물의 열적 안정성을 측정한 결과이며 초기 100 °C 부근에서 무게 감소가 나타났는데 이는 경화 반응에서 휘발되지 않은 물 및 미 반응 물질들이 방출 되면서 무게 감소이고, 삼차원 망상 구조를 형성했던 경화물의 실질적으로 열분해는 KER-828은 300 °C에서부터 일어났으며, KER-500

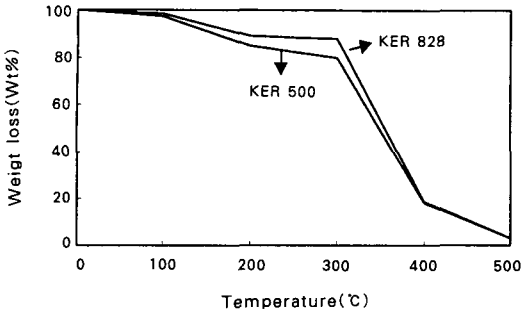


Fig. 3. TGA thermogram of KER-828 and KER-500 cured at 25°C.

은 더 낮은 온도인 230 °C에서부터 열분해가 시작되었는데 이는 KER-500의 수용화를 위해 첨가된 계면활성제의 열분해 온도로 판단된다.

4. 건조시간(Hard Gel Time)

Fig. 4는 낮은 온도에서의 경화 반응을 확인하기 위하여 5 °C의 저온에서부터 온도를 상승시키면서 KER-828과 KER-500의 건조시간을 비교하였다. 5 °C에서는 KER-828이 7시간 40분, KER-500은 9시간 50분으로 건조시간의 차이가 컸으나 25 °C에서는 2시간 30분과 2시간 50분으로 건조시간 폭이 줄어들었다. 일반적으로 수용성 에폭시 수지의 경우 낮은 온도에서는 물이 증발되지 않기 때문에 경화 반응이 진행되지 않던지 또는 건조시간이 길어지게 되는데 합성한 수용성 경화제인 AEA와 KER-828, KER-500의

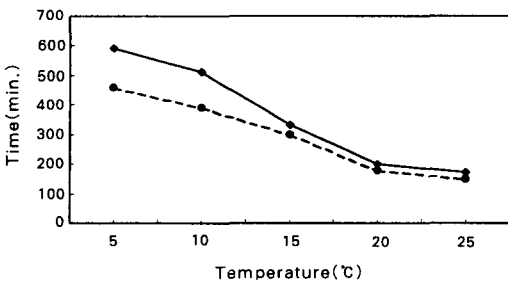


Fig. 4. Hard gel time of unpigmented films; (●) KER-828, (▲) KER-500.

KER-500의 경화반응에서는 5 °C의 낮은 온도에서도 경화가 일어남을 확인 할 수 있었다.

5. 접착력

Fig. 5는 AEA와 KER-828, KER-500을 당량 : 당량의 비율로 시편을 제조한뒤 ASTM D3359에 의해 접착력을 측정하였다. 초기 접착력에 비해 시간이 경과함에 따라 접착력이 약간 떨어지면서 일정해지는 경향을 보였다. 수용성 에폭시 레진인 KER-500의 접착력이 액상 에폭시 레진인 KER-828보다 우수하였는데, 이는 KER-828의 경화밀도가 KER-500 보다 높아 도막이 brittle하기 때문이라 판단되며 또한 KER-500에 첨가된 계면활성제가 경화 도막을 유연하게 함이 접착력을 향상시킨 원인이리라 생각 된다.

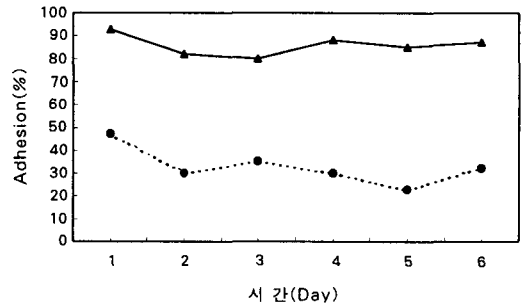


Fig. 5. Adhesion test of unpigmented films; (●) KER-828, (▲) KER-500.

6. 경도(Pendrum Hardness)

AEA와 KER-828, KER-500을 당량 : 당량의 비율로 혼합한 뒤 유리판 위에 200 μ m로 시편을 제조하였다. ASTM D4366에 의해 시간에 따른 경도 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 시간이 경과함에 따라 경도가 증가하였으며 경도의 경우 접착력과는 대조적으로 경화 밀도가 높은 KER-828의 경도가 KER-500 보다 높음을 확인 할 수 있었다.

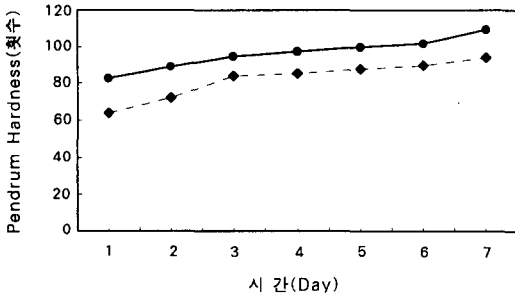


Fig. 6. Pendulum hardness of unpigmented films; (●) KER-828, (▲) KER-500.

7. 내수성

Fig. 7은 KER-828과 KER-500의 내수접착력을 나타낸 것이다. 내수성에 있어서 KER-500의 경우 20일 경과 후에도 도막의 상태가 양호하였으나, KER-828은 8일 경과 후부터 물에 팽윤 되어 유리판으로부터 필름 도막이 완전 분리됨을 확인 할 수 있었다.

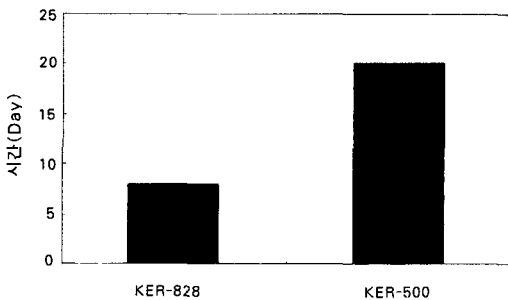


Fig. 7. Water resistance of unpigmented films.

8. MEK(Methyl Ethyl Ketone)Resistance

Fig. 8은 ASTM D4213에 의한 MEK rubbing test 실험 결과로 가제에 MEK를 묻혀 경화 시편을 균일한 힘으로 문지른 결과 KER-828 및 KER-500 모두 300회 이상으로 나타났다. 이는 액상 에폭시 수지 및 액상 에폭시 수지를 변형시켜 제조한 수용성 경화제와의 경화 반응에서 경화 밀도가 높기 때문이라 판단된다.

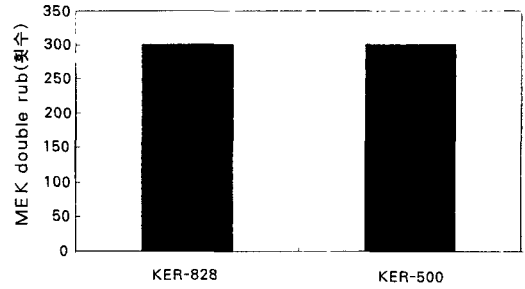


Fig. 8. MEK resistance of unpigmented films.

9. 충격강도(Impact Test)

제조된 경화 시편을 25℃에서 7일간 보관한 후 ASTM D2794에 의해 충격강도를 측정된 결과를 Fig. 9에 나타냈다. 수용성 레진인 KER-500의 충격 강도가 액상 에폭시 레진인 KER-828보다 우수하였는데 이는 접착력 시험에서의 결과와 동일하게 KER-500에 포함되어있는 계면활성제의 영향과 경화밀도와 밀접한 관계가 있으리라 판단된다.

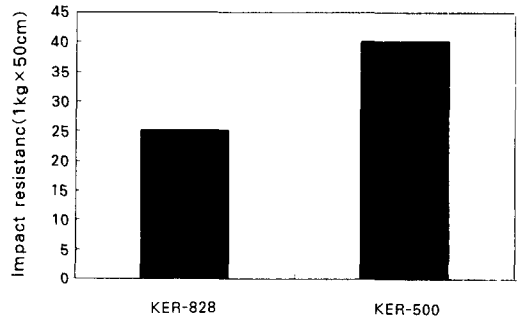


Fig. 9. Impact strength of unpigmented films.

IV. 결 론

아민 변성 수용성 에폭시 경화제인 AEA를 제조한 뒤 액상 에폭시 레진인 KER-828과 액상 에폭시 레진에 일정량의 계면활성제를 첨가하여 수용화 시킨 KER-500의 물성을 비교하기 위하여 각각의 경화시편들의 물리적 특성을 관

찰한 결과는 아래와 같다.

1. 수용성 경화제인 AEA를 사용하여 온도별 건조시간을 시험한 결과 낮은 온도인 5℃에서도 경화가 가능하였으며, 또한 KER-828의 건조시간은 7시간 40분, KER-500은 9시간 50분이었으며, 25℃에서는 KER-828의 건조시간은 2시간 30분, KER-500은 2시간 50분으로 낮은 온도에서는 건조시간의 차이가 컸으나 온도가 상승함에 따라 KER-828과 KER-500의 건조시간이 비슷하였다.

2. 접착력, 충격력 및 내수성에 있어서 KER-500의 물성이 KER-828보다 우수하였다.

3. 경도에 있어서는 KER-828이 KER-500 보다 우수함을 확인 할 수 있었다.

이상의 결과로부터 수용성 시스템에서도 10℃ 이하의 낮은 온도에서도 경화가 될 수 있음을 확인 할 수 있었으며, 경화 물성에 영향을 주는 요인 중 액상에폭시 수지를 물에 에멀전 시

키기 위하여 첨가된 계면활성제가 도막의 접착력 및 내 충격성등의 물성에 영향을 미치고 있음을 확인 할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Roy W. Tess, "Epoxy Resins, Chemistry and Technology", ed. by Clayton A. May, 2nd ed., ch.8, Marcel Dekker, Inc., New York, 1988.
2. United States Patent, 5,246,984 Air Products and Chemicals, Inc.,
3. United States Patent, 5,087,647 (2/1992).
4. United States Patent, 4,992,516 (2/1991).
5. United States Patent, 4,246,148 (1/1981).
6. M. A. Jackson, Polymers Paint Colour Journal, 180, 608-621(1990).