Polymer (Korea) Vol. 26, No. 1, pp 80~87 (2002)

에폭시 수지의 전자선 및 열경화 특성에 관한 연구

이재락 · 허건영 · 박수진†
한국화학연구원 화학소재연구부
(2001년 9월 4일 접수, 2001년 11월 20일 채택)

A Comparative Study on Electron-Beam and Thermal Curing Properties of Epoxy Resins

Jae-Rock Lee, Gun-Young Heo, and Soo-Jin Park†
Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O. BOX 107, Yusong, Taejon 305-600, Korea
†e-mail: psjin@pado.krict.re.kr
(Received September 4, 2001; accepted November 20, 2001)

요 약: 전자선 및 열경화 방법을 사용한 에폭시 수지의 경화거동과 열안정성 효과를 알아보기 위하여 비교 연구를 수행하였다. 본 연구에서는, benzylquinoxalinium hexafluoroantimonate(BQH)가 에폭시 수지의 잠재성 양이온 촉매로서 사용되었다. 열중량분석(TGA)에 의하면, Coats-Redfern 방법에 기초한 분해활성화 에너지는 열경화 방법의 경우가 더 높게 나타났다. 이것은 열로 경화되어진 에폭시 수지의 높은 가교 밀도로 인해 열확산 속도가 느려졌기 때문으로 사료된다. 그러나, 전자선 방법으로 경화되어진 에폭시 수지에서는 안정한 짧은 고리구조, 적분열분해온도, 그리고 높은 충격강도를 위한 최종적인 연성 특성을 향상시키는 수산화기의 증가가 근적외선 분광기(NIRS) 측정으로 관찰되었다.

ABSTRACT : A comparative study using electron-beam(EB) and thermal curing techniques was carried out to determine the effect of cure behavior and thermal stability of epoxy resins. In this work, benzylquinoxalinium hexafluoroantimonate(BQH) was used as a latent cationic catalyst for an epoxy resin. According to the thermogravimetric analysis(TGA), the decomposed activation energy based on Coats-Redfern method was higher in the case of thermal curing technique. This could be interpreted in terms of slow thermal diffusion rate resulted from high crosslink density of the thermally cured epoxy resin. However, the increase of hydroxyl group in the epoxy resin cured by EB technique was observed in near-infrared spectroscopy(NIRS) measurements, resulting in improving the stable short aromatic chain structure, integral procedural decomposition temperature, and finally ductile properties for high impact strengths.

Keywords : *electron-beam, thermal curing, latent cationic catalyst, near-infrared spectroscopy, thermal stability.*

서 론

고분자 복합재료에서 기지재는 강화재를 적절히 결속시켜 강화재의 특성이 효율적으로 복합재료로 전환되게 하는 역할을 해야하며, 강화재의 표면이 기계적으로 마모되는 것 또한 막아주어야 한다.[1] 따라서 고분자 복합재료 기지재의 요건 중에서 먼저 고려해야 할 것 중의 하나가 강화재와의 접착력인데 이러한 관점에서 열경화성 수지는 우수한 접착력을 지닐 뿐만 아니라 기지재의 우수한 특성을 그대로 지니고 복잡한 성형을 할 수 있다는 장점 때문에 산업 전반에 걸쳐 널리 사용되고 있다.[2]

대표적인 열경화성 수지인 2관능성 에폭시 수지인 diglycidylether of bisphenol A (DGEBA)는 단독으로 쓰이는 경우는 거의 없고 경화제와 반응하여 3차원 망상구조의 열경화성 물질로 경화시켜 사용되는데 이 3차원 망상구조에 의해 에폭시 경화물의 물성이 좌우되며, 3차원 망상구조의 가교밀도를 높게 제어할수록 경화물은 취약해지고 높은 유리전이온도(T_g)를 갖는 것으로 보고되어진 바 있다.[3] 따라서 경화성 수지의 경우 그 경화공정이 경화물의 적용한계를 결정짓는데 무엇보다도 중요하다고 할 수 있다.

지금까지 연구되어진 경화성 수지를 경화시키는 방법에는 크게 열경화 (thermal curing)와[4] UV 경화 (ultra-violet curing),[5] 극초단파 경화 (microwave curing),[6] 그리고 빠른 경화속도와 경화공정의 제어가 쉽고 환경 친화적인 장점 등을 가진 전자선 경화 (electron-beam curing)를[7] 들 수 있다. 그러나 UV 경화와 전자선 경화의 경우 적용할 수 있는 수지가 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 그리고 말레이미드와 같은 비닐 단량체 등으로 한정적이라는 한계 때문에, 그 동안 경화수지의 경화공정은 일반적으로 열에 의한 경화가 많이 사용되어져 왔다.[4-7] 하지만 최근에 와서 전자선 경화에 적용될 수 있는 수지가 확대되고, 환경문제와 부피가 큰 성형의 필요성 등이 증대됨에 따라 그러한 문제점들을 만족시킬 수 있는 전자선 경화가 주목받고 있다.[7,8]

한편, Crivello와[9] Endo 등에[10] 의해 연구되어진 에폭시 수지의 촉매형 경화제로서 BF_4^-, PF_6^-, AsF_6^-, SbF_6^- 등의 금속 할라이드 음이온을 함유하고 있는 aromatic onium 염 개시제는 특정한 온도에서만 활성을 나타내는 열잠재성을 가지고 있으며, 활성의 제어가 가능하고, 우수한 저장안정성 때문에 전기절연성, 열안정성 및 접착력 등과 같은 물성이 우수한 에폭시 수지의 열경화의 개시제로서 사용되고 있다.[10,11] 최근에는 Sundell 등에[12] 의해 이 aromatic onium 염을 가지고 있는 개시제가 양이온 메카니즘에 의해 열경화뿐 아니라 전자선 경화반응에서도 적합한 개시제임이 알려지게 되었고 현재 코팅분야 등에 적용되었다.[10-12]

본 연구에서는 SbF_6^-을 함유하고 있는 잠재성 양이온 개시제인 benzylquinoxalinium hexafluoroantimonate (BQH)를 개시제로 사용한 2관능성 에폭시 수지 시스템의 열경화 및 전자선 경화를 연구하였다. 경화에 의한 관능기 변화는 근적외선 분광기로 확인하였으며, 열안정성 및 열분해 특성은 열중량 분석기로 고찰하였다. 또한 각각의 경화시편 경도를 Rockwell hardness tester에 의하여 M scale로 측정하였으며, 그 파단특성을 주사 전자 현미경을 사용하여 관찰하였다.

실 험

재료. 2관능성 에폭시 수지로는 국도화학의 diglycidyl-ether of bisphenol A (DGEBA, 국도화학(주) : YD-128, 점도 12000 cps, 밀도 1.16 g/cm^3 E.E.W=185~190 g/eq)를 사용하였다. 개시제로는 benzyl bromide와 quinoxaline을 출발 물질로 합성한 잠재성 양이온 개시제인 BQH를 사용하였으며 반응 메카니즘과 재료의 화학구조식은 Figure 1에 나타내었다.

개시제 BQH의 합성. 개시제로 사용된 BQH의 합성

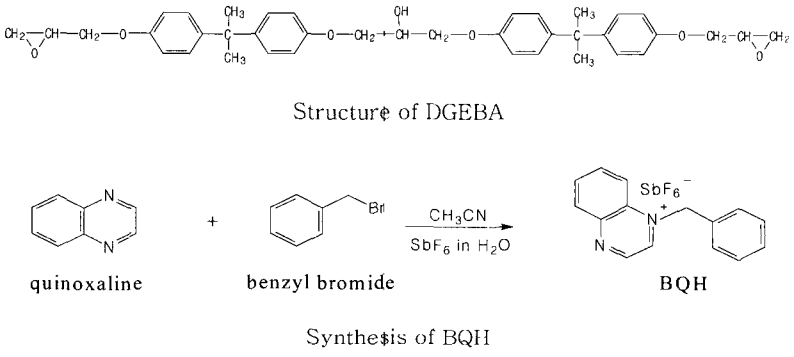

Figure 1. Structure of DGEBA(YD-128) and synthesis of BQH.

은 다음과 같다. Quinoxalinium (10 g, 0.0768 mol)을 실온에서 acetonitrile 40 mL인 후 benzylbromide 유도체 (25 g, 0.1462 mol)를 넣고 4~5일 교반시킨 후 합성되어진 1차 생성물을 얻었다. 이 얻어진 1차 생성물을 감압하에서 acetonitrile로 세척한 후 진공오븐을 통해 acetonitrile를 제거한 후 건조시켰다. 다시 이 감압 건조시킨 생성물을 ether로 정제하고 무게를 잰 후, 동일한 몰비의 $NaSbF_6$ (sodium hexafluoroantimonate)를 증류수에 천천히 조금씩 가하면서 녹인 후 정제된 생성물을 넣어 녹여주었다. 이것을 다시 정제한 후 methanol로 재결정하는 과정을 통하여 연한 갈색 결정을 얻었다.

수율 : 67%, 18.8 g, mp : 147.8~151.2 ℃
FT-IR (KBr) ν =3096, 1514, 1359, 1073, 765, 662 cm^{-1}
^1H NMR (acetone d_6)
δ 9.832~9.823 : 2H (pyrazine), 9.618~9.608 : 2H (pyrazine)
8.839~8.348 : 4H (phenyl), 7.651~7.475 : 5H (phenyl), 6.627 : 2H (benzyl)
Elemental analysis
$C_{15}H_{13}N_2SbF_6$ Calc'd C : 33.39% H : 2.84% N : 6.13%
Found C : 35.42% H : 2.76% N : 6.15%

열경화 시편의 제조. 개시제로 사용한 BQH는 에폭시 수지에 직접 녹지 않으므로 아세톤 용매에 녹여 사용하였다. 용매에 녹인 이 BQH를 에폭시 수지에 1 wt% 첨가하여 이를 적당한 온도에서 교반시킨 후 80 ℃로 유지되는 진공오븐 속에서 상온 감압 건조시켜 잔류 유기용매, 기포 및 수분 등을 함께 제거하였다. 이 에폭시 수지 혼합물을, Airtec사 이형제 Release #19로 처리한 후 80 ℃로 예열시킨 30×30×3 mm^3의 실리콘 고무 spacer로 구성되어 있는 성형용 몰드에 서서히 채운 후 대류오븐에서 80 ℃ (30분), 150 ℃ (2시간), 200 ℃ (1시간)의 경화사이클로 시편을 제조했다.

전자선 경화 시편의 제조. Figure 2에 나타내는 바와 같이 성형 몰드 바닥도 실리콘으로 구성되어 있는 30×30×3 mm^3 spacer 성형용 몰드에 열경화와 동일한 방법으로 잔류 유기용매, 기포 및 수분 등을 제거한 에폭시 수지를 채운 후 필름을 씌운 후 전자가속기 (electron-beam accelerator: Samsung ELV-4)를 사용하여 1 MeV의 dose energy, 39.8 mA의 current, 40 kW의 beam power, 그리고 속도는 3 Mrad/min으로 조사하여 경화시켰다. 이때 dose 양은 총 200 kGy로 50 kGy로 나누어 4차례에 걸쳐 연속적으로 조사하였다.

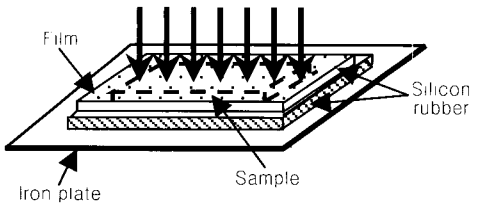

Figure 2. The mold used in electron-beam curing.

열분석 실험. 열경화와 전자선경화로 제작한 시편의 열안정성을 측정하기 위해서 열중량 분석기 (thermogravimetric analysis, TGA: Du Pont, TGA-2590)를 사용하여 질소 분위기 하에서 승온속도는 10 ℃/min으로 측정범위는 30~850 ℃의 온도범위에서 실행하였다.

경화거동 측정. 경화반응에 의해 생성된 생성물의 물성 및 형태학적 특성은 경화공정에 의해 결정지어지기 때문에 신뢰할 수 있는 경화공정을 모니터링하는 기법은 매우 중요한데,[13] 그 동안의 전형적인 모니터링 기법은 시편과 반사장치에 많은 시간과 노력을 들어야하는 단점 때문에[13,14] 본 경화 시스템에서는 최근 가시광선과 중간 적외선 영역 (400~14000 cm^{-1}) 사이에서 나타나는 흡수밴드를 측정하는 발전된 모니터링 기법인 근적외선 분광법 (near-infrared spectroscopy, NIRS)을[14] 통해 경화반응의 경화 동력학을 측정하였으며, 사용한 근적외선 기기는 Perstorp Analytical NIR system 6500이며 NIR 스펙트라는 광섬유 탐침자를 사용하여 실험하였다.

경도 측정 실험. 열경화와 전자선경화로 제작한 시편의 경도를 측정하기 위해서 Rockwell hardness tester에 의하여, 1/4 inch steel ball을 사용하여 100 kg_f의 하중을 가하는 Mscale로 측정하였다. 이때 시편의 크기는 30×30×3 mm^3으로 하였다.

주사 전자 현미경 분석. 파단된 열경화와 전자선경

화 시편의 파단 특성을 알아보기 위하여 주사 전자 현미경 (scanning electron microscopy, SEM, JEOL JXA 840A)을 사용하여 3000배의 배율로 관찰하였다.

결과 및 고찰

열분석 실험. 본 경화 시스템의 열적 안정성을 알아보기 위하여 열중량 분석기 (TGA)를 사용하였으며, 각 경화에 따른 TGA thermogram을 Figure 3에 나타내었다. 그 결과 Figure 3에서 보는 바와 같이, 열경화와 전자선 경화의 TGA thermogram이 분해 초기 단계부분을 제외하고는 온도가 올라감에 따라 거의 일치하였다. 본 결과로부터 열경화와 전자선 경화가 비교적 비슷한 열적 특성을 가질 것으로 사료된다.

열안정성의 한 척도로서 속도론적 고찰이 가능한 열분해 활성화 에너지는 삼차원 망상구조를 가지는 고분자 물질이 외부의 에너지에 의해 고분자 사슬이 분해될 때 요구되는 에너지이다.[3] 따라서 이 열분해 활성화 에너지로 열안정성을 평가할 수 있으며, 높은 값을 가질수록 열안정성이 우수하다고 볼 수 있다.[3,15]

본 실험에서는 적분법을 사용하여 분해 활성화 에너지를 정의한 Coats와 Redfern 방법을[15] 사용하여 열분해 활성화 에너지를 구하였다.

일반적으로 경화반응의 속도식은 다음의 Arrehenius 속도식을[16] 따른다고 알려져 있다.

$$\frac{da}{dt} = f(a)A\exp(-\frac{E_t}{RT}) \tag{2}$$

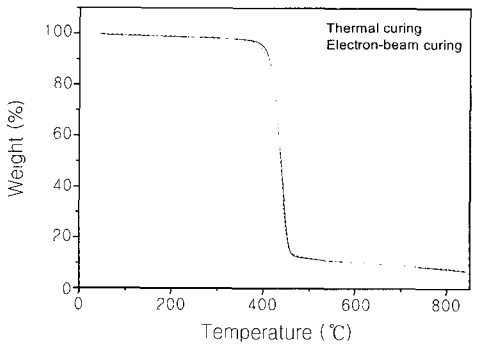

Figure 3. TGA thermograms of thermal curing and electron-beam curing.

여기서 da/dt는 반응 속도이며, 반응 메카니즘에 의존적인 $f(a)$는 시간 t에서의 전화율, A는 지수 앞자리 인자, E_t는 활성화 에너지(J/mol), R은 기체상수, 그리고 T는 절대온도 (K)이다.

또한, 전화율의 함수는 다음의 식으로 나타낼 수 있다.

$$f(a) = (1-a)^n \tag{3}$$

식 (3)을 식 (2)에 넣어 정리하면 다음과 같이 간략한 식 (4)을 얻을 수 있다.

$$\frac{da}{dt} = (1-a)n\,A\exp(-\frac{E_t}{RT}) \tag{4}$$

식 (4)에 승온속도 $\beta=dt/dT$를 대입하고 양변을 정리하면 다음과 같은 결과를 얻을 수 있다.

$$\frac{da}{(1-a)^n} = \frac{A}{\beta}\exp(-\frac{E_t}{RT})dT \tag{5}$$

분해 반응이 1차 반응이라 가정하고 분해 초기 때 조건 ($T=T_0$, $\alpha=0$)에서 식 (5)를 적분하면 식 (6)으로 나타낼 수 있다.

$$-\ln(1-a) = \frac{A}{\beta}\int_{T_0}^{T}\exp(\frac{E_t}{RT})dT \tag{6}$$

한편, 식 (6)의 우변은 적분되지 않기 때문에 적분근사법을 이용하여 나타내면 다음과 같다.

$$\frac{A}{v}\int_{T_0}^{T}\exp(\frac{E_t}{RT})dT = \frac{ART^2}{\beta E_t}(1-\frac{2RT}{E_t})\exp(-\frac{E_t}{RT}) \tag{7}$$

이 같은 결과를 식 (6)에 대입하여 양변을 정리하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$[-\frac{\ln(1-a)}{T^2}] = \ln\frac{AR}{\beta E_t}(1-\frac{2RT}{E_t})\exp(-\frac{E_t}{RT}) \tag{8}$$

식 (8)의 양변에 자연대수 ln을 취하면 식 (9)와 같다.

$$\ln[-\frac{\ln(1-a)}{T^2}] = \ln\frac{AR}{\beta E_t}(1-\frac{2RT}{E_t}) - \frac{E_t}{RT} \tag{9}$$

Table 1. Decomposition Activation Energy (E_t) of Thermal and Electron-Beam Curing Systems by Coats-Redfern Method

curing methods	E_t (kJ/mol)
thermal curing	272.68
electron-beam curing	241.19

Table 2. Thermal Stabilities of Thermal and Electron-Beam Curing Systems

	IDT (℃)	T_{max} (℃)	$A^* \cdot K^*$	IPDT (℃)
thermal curing	363	440	0.612	531
electron-beam curing	352	439	0.616	534

따라서 식 (9)를 사용하여 $\ln[-\ln(1-\alpha)/T^2]$ vs $1/T$ 그래프의 기울기를 구한 다음, R을 곱해서 분해 활성화 에너지 (E_t)를 구할 수 있다.

식 (9)를 사용하여 구한 열분해 활성화 값들을 Table 1에 나타내었다. 그 결과 Table 1에서 보는 바와 같이 열경화의 경우가 전자선 경화보다 약 30 kJ/mol 정도 큰 값을 나타내었는데, 이는 열경화가 전자선경화보다 더 치밀하고 bulk한 내부구조를 가짐으로 인해 열확산 속도를 감소시켜 열전달을 제한시켰기 때문인 것으로 사료된다.[17]

본 열분석을 좀더 자세히 고찰하기 위해 열분해 활성화 에너지와 함께 면적비로 얻어지는 정량적인 값이기 때문에 분해 공정과 관계없이 열안정성에 대해 매우 재현성있는 방법인 Doyle에[18] 의해 제안된 적분열분해 온도 (integral procedural decomposition temperature, IPDT)를 구해 정량적인 열안정성을 알아보았다.[19] 열안정성을 알아보기 위해 사용된 IPDT를 구하는 식은 다음과 같다.

$$IPDT(℃) = A^* \cdot K^*(T_f - T_i) \quad (10)$$

여기서 A^*는 TGA 열분석도 전체면적에 대한 커브의 면적비 $[(A_1+A_2)/(A_1+A_2+A_3)]$, K^*는 A_1에 대한 커브의 면적비 $[(A_1+A_2)/A_1]$, T_i는 초기 실험온도, 그리고 T_f는 최종 실험온도를 나타낸다.

TGA thermogram으로부터 측정된 열분해 개시온도 (initial decomposition temperature, IDT), 최대 무게 감량 온도 (temperature of maximum rate of weight loss, T_{max}), 열안정지수인 $A^* \cdot K^*$ 그리고 IPDT를 Table 2에 나타내었다.

그 결과 열경화와 전자선 경화 모두 비슷한 IPDT 값을 보였으며, 오히려 전자선 경화에서 약간 상승됨이 관찰되었다. 이는 앞서의 TGA thermogram으로 계산한 열분해 활성화 에너지 값과는 반하는 결과인데, 이는 활성점을 전이해주는 개시반응이 없는 전자선 경화의 경우 완전한 사슬결합을 이루지 못해 분해초기에는 그 미반응한 사슬이 끊어지지만, 열분석이 진행되는 동안 다시 열을 가해줌으로써 미반응한 반응기들이 분해반응 중의 열로 인해 반응해 재가교 되어 망상구조가 더 치밀해졌기 때문인 것으로 사료된다.[17]

경화거동 분석. 경화반응에 의한 관능기의 변화를 근적외선 분광법(NIRS)을 통하여 확인하였고 이것으로부터 경화반응의 전화율을 통한 경화 동력학을 분석하였다.

에폭시 수지와 촉매형 개시제의 특징적인 피이크로는 수지의 화학적 구조와 관계된 정보를 담고 있는 4000~4900 cm^{-1}의 finger print 영역, 수분함량 측정에 사용되는 피이크와 경화반응에 참여하지 않는 기준 피이크가 존재하는 5000~6000 cm^{-1} 영역, 그리고 수산화기 영역인 7000 cm^{-1} 영역이 있는 것으로 알려져 있다.[13,14,20] 이것을 기본으로 본 연구에서의 열경화와 전자선 경화 시스템의 근적외선 분광 분석 결과를 Figure 4에 나타내었고, 근적외선 분광 분석에서 나타나는 본 경화 시스템의 특성 피이크를 Table 3에 정리하였다.

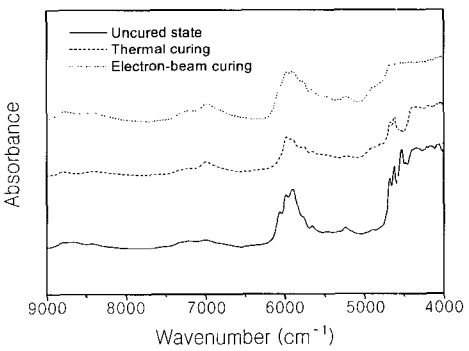

Figure 4. Near-IR spectrum of thermal curing and electron-beam curing.

Table 3. Band Assignment for Chemical Groups from NIR Absorption Spectra of Cure System

wavenumber (cm^{-1})	chemical group
7000	-OH overtone and combination bands
6067	first overtone of terminal (methylene)-CH fundamental stretching vibration
5990	phenyl C-H stretching overtone band
5890	aromatic -CH band
5240	CH_2, -CH combination band
4682~4619	combination band of the conjugated C=C stretching with the aromatic -CH fundamental stretching
4530	conjugated epoxy CH_2 deformation band
4530	amine group NH_2

Figure 4에서 보는 바와 같이 4530 cm^{-1} 영역에서 에폭사이드 피이크가 확인되는데 이 에폭사이드는 개시제와 반응하여, 개환되어 수산기를 생성함으로써 3차원 망상구조를 형성하게 된다.[20] 따라서 경화가 진행될수록 이 피이크는 규칙적으로 감소하게 되는데 이것으로부터 에폭사이드 면적 변화를 분석해 최종 전화율을 구할 수 있다.[20,21] 에폭사이드 면적 변화에 의한 최종 전화율은 다음과 같은 식 (11)을 사용하여 구하였다.

$$\text{Conversion}\ (\alpha) = 1 - \frac{A_{\text{cure}}}{A_{\text{uncure}}} \qquad (11)$$

여기서 α는 전화율, A_{cure}는 경화된 샘플의 에폭사이드 면적, 그리고 A_{uncure}는 경화전 샘플의 에폭사이드 면적이다.

그 결과 최종 전화율은 열경화와 전자선 경화 각각 95.5%, 92.2%로 비교적 높게 나타났으며 열경화의 경우가 전자선 경화보다 약 3% 정도 더 경화가 진행됐음을 확인할 수 있었다.

N-benzylquinoxalinium과 같은 강산에 의해 개시되어지는 경화반응은 매우 빠르게 진행되며 반응 중 수산기가 생성되어 에폭사이드 고리와 반응하여 또 다른 에스테르기와 수산기를 형성하면서 반응에 관여하는 것으로 알려져 있다.[21,22] 근적외선 분광 분석을 사용하여 구한, 본 실험에서의 열경화와 전자선 경화의 전화율이 비슷한 값을 보임에도 불구하고 구별되는 것은 Figure 4에서 보는 바와 같이 7000 cm^{-1} 부근에서 나타나는 수산화기 피이크의 변화인데, 이 수산화기는 경화반응 과정에서 에폭시 올리고머의 주사슬과 개환반응을 일으켜 형성되며 에폭사이드 및 산무수물과 친핵성 첨가반응을 일으켜 가교네트웍 구조를 발달시키는 것으로 알려져있다.[22,23] Figure 4에서 전자선 경화의 경우가 열경화에 비해서 더 크게 수산화 피이크가 나타난 것을 볼 수 있는데 이는 전자선 경화가 짧은 시간에 순간적으로 경화가 진행됨으로 인해 사슬이 가교구조로 성장하지 못하고 부분적으로 성장하여 끊어진 가교 사슬구조를 이루기 때문인 것으로 사료된다.

경도 측정. Rockwell hardness tester에 의하여 M scale로 측정한 열경화와 전자선경화로 제작한 시편의 경도는 각각 104, 97 HRB이였다. 열경화와 전자선경화 모두 거의 비슷한 경도를 보였지만 열경화의 경우가 전자선 경화보다 약간의 높은 경도를 지니는 것을 확인하였다. 이것은 근적외선 분광 분석을 통한 각 경화반응의 에폭사이드와 수산화기의 특성피크 변화 결과로 확인한 바와 같이 전자선 경화가 열경화에 비해 짧은 시간에 순간적인 경화가 이루어져 사슬이 길게 성장하지 못하고 끊어진 사슬구조를 가져 열경화보다 치밀하지 못한 구조를 갖기 때문인 것으로 사료된다. 또한 그러한 구조로 인해 경화반응이 완전히 이루어지지 못했기 때문에 열경화의 경우가 전자선 경화보다 경화가 더 높은 경도를 가졌으며 이는 전화율의 결과와 일치하였다.

주사 전자 현미경 분석. 파단된 열경화와 전자선경화 시편의 파단면을 SEM으로 관찰하여 Figure 5에 나타내었다. 그 결과 열경화의 경우 Figure 5의 (a)와 같은 매끈한 파단면이 주를 이루며, (b)에서 보는 바와 같이 크랙의 분포가 규칙적으로 거의 일정한 간격을 나타내는 것을 볼 수 있었다. 이것으로 보아 열경화의 경우 전형적인 취성 파괴특성을 보일 것임을 알 수 있었다.[24] 반면 전자선경화의 경우 (c)에서 나타내는 바와 같이 크랙성장이 지연된 완곡한 크랙과 능선을 가진 매끄럽지 못한 파단면을 형성하고 있으며, (d)에서 보는 바와 같이 불규칙하고 결가지가 많은 크랙분포를 확인할 수 있었다. 이것은 전자선경화의 경우, 앞서의 NIR 결과에서 수산화기 피이크의 변화를 통해 살펴본 바와 같이 가교구조를 이루는 일종의 결가지인 short chain network가 전단응력을

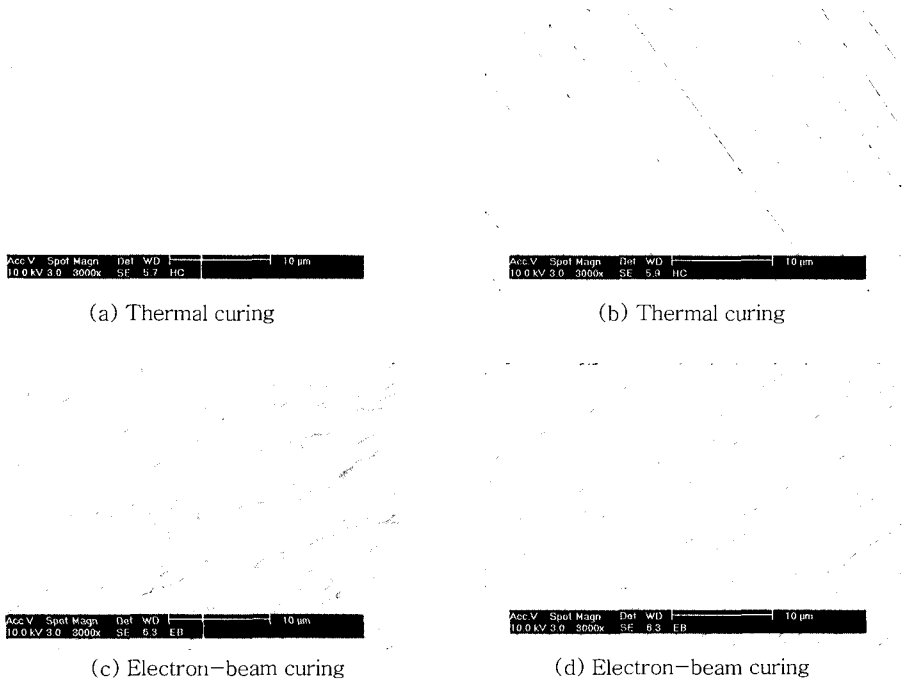

Figure 5. SEM images of fracture surfaces. (a) and (b), thermal curing; (c) and (d), electron-beam curing; (a) and (c), major fracture surface; (b) and (d), minor fracture surface.

분산시켰기 때문이며, 이로 인해 비교적 높은 충격강도를 갖는 연성 파괴 특성을 보인 것으로 사료된다.[4,25]

결 론

본 연구에서는 SbF_6^-를 함유하고 있는 잠재성 양이온 개시제인 benzylquinoxalirium hexafluoroantimonate (BQH)를 개시제로 사용한 2관능성 에폭시 수지 시스템의 열경화 및 전자선 경화의 열안정성과 열분해 특성을 열중량 분석기로 고찰하였으며 근적외선 분광기로 확인한 관능기의 변화로 경화 동력학을 연구하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

근적외선 분광 분석을 통해 확인한 결과 전자선경화의 경우 열경화에 비해 수산화 피이크가 구조적으로 더 발달한 것을 확인할 수 있었다. 이것으로 보아 전자선 경화가 열경화보다 에폭사이드 및 산무수물과 친핵성 첨가 반응을 일으켜 가교구조가 발달하는 반면 짧은 시간에 순간적으로 경화가 진행됨으로, 즉 개시반응이 없음으로 인해 사슬이 길게 성장하지 못하고 부분적으로 성장하여 짧은 사슬구조를 이룰 것으로 사료된다. 따라서 분해 초기에는 그 미반응한 짧은 사슬이 끊어지기 때문에 활성화 에너지 값이 낮지만, 열분석이 진행되는 동안 분해반응 중의 열로 인해 미반응한 반응기들이 반응해 재가교되어 망상구조가 더 치밀해지기 때문에 적분 열분해 온도인 IPDT는 오히려 약간 증가하는 값을 보이는 것으로 사료된다. 파단면의 관찰 결과 열경화의 경우는 취성 파괴 특성을 보였지만 가교구조를 이루는 일종의 결가지인 짧은 사슬 네트워크가 많아 전단응력을 분산시킬 것으로 예상되는 전자선경화의 경우는 비교적 높은 충격강도를 갖는 연성 파괴 특성을 보였다.

참 고 문 헌

1. S. V. Rosato, D. P. Dimattia, and D. V. Rosato, "Disigning with Plastic and Composites", Nostrand Reinhold, New York, 1991.

2. D. Ratna and G. P. Simon, *Polymer*, **42**, 7739 (2001).
3. S. J. Park, T. J. Kim, and J. R. Lee, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **38**, 2114 (2000).
4. S. J. Park, M. K. Seo, J. R. Lee, and D. R. Lee, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **39**, 187 (2001).
5. H. Wei, Y. Lu., W. Shi, H. Yuan, and Y. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 51 (2001).
6. F. Y. C Boey, B. H. Yap, and L. Chia, *Polym. Testing*, **18**, 93 (1998).
7. T. Glauser, M. Johansson, and A. Hult, *Macromol. Mater. Eng.*, **274**, 20 (2000).
8. J. V. Crivello, T. C. Walton, and R. Malik, *Chem. Mater.*, **9**, 1273 (1997).
9. J. V. Crivello, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **37**, 4241 (1999).
10. T. Toneri, F. Sanda, and T. Endo, *Macromolecules*, **34**, 1518 (2001).
11. S. J. Park and H. C. Kim, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **39**, 121 (2001).
12. P. E. Sundell, "Cationic Polymerization of Vinyl Ethers using Iodonium and Sulfon- ium Salts", Ph. D. Thesis, p. 1, Royal Institute of Technology, Stockholm, 1990.
13. M. C. Finzel, J. Delong, and M. C. Hawley, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **33**, 673 (1995).
14. S. J. Park, G. H. Kwak, S. Masao, and J. R. Lee, *Polym. Eng. Sci.*, **40**, 2569 (2000).
15. A. W. Coats and J. W. Redfern, *Polym. Lett.*, **3**, 917 (1965).
16. F. Fraga and E. R. Nunez, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 776 (2001).
17. T. Glauser, M. Johansson, and A. Hult, *Macromol. Mater. Eng.*, **274**, 25 (2000).
18. C. D. Doyle, *J. Appl. Polym. Sci.*, **5**, 285 (1961).
19. S. J. Park and M. S. Cho, *J. Mater. Sci.*, **35**, 3525 (2000).
20. L. Xu and J. R. Schlup, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 895 (1998).
21. G. H. Kwak, S. J. Park, and J. R. Lee, *J. Polym. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 290, (2000).
22. G. A. George, P. C. Clarke, N. John, and G. Friend, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 643 (1991).
23. J. M. Olinger and P. R. Griffiths, *Anal. Chem.*, **60**, 2427 (1988).
24. S. Zheng, J. Wang, Q. Guo, J. Wei, and J. Li, *Polymer*, **37**, 4667 (1996).
25. R. E. Peterson, "Stress Concentration Factors", Willey Interscience, New York, 1974.