

열화 온도가 에폭시 접착제의 질량변화 및 유리전이온도에 미치는 영향

김 종 학* · 주 혁 종** · 김 준 형*** · 김 범 용* · 박 수 진*,****, †

*한국화학연구원, **충남대학교 고분자공학과,

㈜화승 R & A, *인하대학교 화학과

(2005년 11월 22일 접수, 2006년 2월 1일 수정 및 채택)

Effect of Thermal Aging Temperature on Weight Loss and Glass Transition Temperature of Epoxy Adhesives

Jong-Hak Kim*, Hyeok-Jong Joo**, Joon-Hyung Kim***,
Fan-Long Jin*, Soo-Jin Park*,****, †

*Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O. Box 107,
Yusong, Daejeon 305-600, Korea

**Department of Polymer Science and Engineering, Chungnam National University
Deajeon 305-764, Korea

***HS R & A Co. Ltd., Kyo-dong, Yangsan 626-210, Kyoungnam, Korea

****Department of Chemistry, Inha University, Nam-gu, Incheon 402-751, Korea

(Received November 22, 2005, Revised & Accepted February 1, 2006)

요 약 : 본 연구에서는 열화 온도가 아민 (D-230), 아마이드 (G-5022), 그리고 산무수물 (HN-2200)에 의해 경화된 에폭시 접착제의 질량변화, 유리전이온도 및 모폴로지에 미치는 영향을 고찰하였다. 실험 결과, 3가지 접착제 시편의 질량감소는 열화 온도가 증가함에 따라 증가하였다. 이는 열화 온도가 증가함에 따라 시편의 표면에서 더 많은 열화가 발생하여 시편의 질량이 감소한 것으로 판단된다. DSC 분석결과에 따르면 DGEBA/D-230과 DGEBA/G-5022 시편의 유리전이온도는 열화 온도에 따라 증가하였으며, DGEBA/HN-2200 시편의 유리전이온도는 열화 온도 150 °C, 열화 시간 7일 이상에서 일정한 값을 나타내었다. SEM 결과에서 열화 이후의 DGEBA/G-5022 시편의 표면은 DGEBA/D-230 또는 DGEBA/HN-2200 시편보다 거친 모폴로지를 나타내었다. 이 결과는 시편의 질량 변화에서 얻은 결과와 일치하였다.

ABSTRACT : In this study, the effect of thermal aging temperature on the weight loss, glass transition temperature, and morphology of epoxy adhesives cured with amine (D-230), amide (G-5022), and anhydride (HN-2200) was investigated. As a result, the weight loss of three specimens was increased with increasing the thermal aging temperature. The result was attributed to the thermal aging which was occurred at the surface of adhesive specimens at high aging temperature, resulting in increasing the weight loss of the specimens. According to the DSC result, the glass transition temperature of DGEBA/D-230 and DGEBA/G-5022 samples was increased as the aging temperature increased, whereas the glass transition temperature of DGEBA/HN-2200 samples was constant above aging temperature of 150 °C and aging

† 대표저자(e-mail : sjpark@inha.ac.kr)

time of 7 days. The SEM result indicated that the surface of DGEBA/G-5022 specimen showed more rough topography than that of DGEBA/D-230 or DGEBA/HN-2200 specimen after thermal aging. This could be correlated with the result of weight loss.

Keywords : epoxy resins, adhesive, thermal aging, weight loss, glass transition temperature

I. 서 론

에폭시수지는 한 분자 속에 2개 이상의 에폭시기를 가진 수지의 총칭으로서 경화제나 촉매의 존재하에서 3차원 경화가 가능한 비교적 분자량이 작은 수지이다. 비스페놀A와 에피클로로히드린을 수산화나트륨 존재하에 반응시키면, 그 배합 몰비에 따라 분자량이 340~4000인 diglycidylether of bisphenol-A (DGEBA) 프리폴리머가 얻어진다. 에폭시수지는 반응성이 크기 때문에 합성 중간물질로서의 용도가 넓다. 에폭시수지는 디아민, 트리아민, 이미다졸류, 또는 프탈산무수물과 같은 산무수물을 첨가하여 가열하면, 에폭시기의 고리열림에 의한 중축합반응에 의해 3차원 네트워크 구조를 형성한다.^{1,2}

에폭시수지는 경화될 때 휘발성 물질의 발생이나 부피의 수축이 적으며, 기계적 성질이나 전기절연성이 뛰어나며, 내화학성이 우수하다. 경화물의 최고사용온도는 에폭시 수지의 종류와 사용되는 경화제의 조합에 의해 결정할 수 있다. 에폭시수지는 금속과의 친화성이 좋기 때문에 도료나 금속 접착제, 유리섬유나 탄소섬유에 프리폴리머 용액을 함침하여 경화시킨 전자기기용 구리도장 적층판, 탄소섬유를 이용한 항공기재, 골프채나 낚싯대의 포장용을 비롯하여 도로 포장 등 다양한 용도에 사용되어 왔다.^{3,4}

한편, 에폭시 접착제는 높은 온도가 필요되는 자동차, 항공기 등 산업에 광범위하게 사용됨에 따라 에폭시 시스템의 열화 거동에 관한 연구가 많은 연구자에 의해 발표되고 있다. Barral 등은 Dynamic Mechanical Analysis (DMA)와 Differential Scanning Calorimetry (DSC)를 이용하여 열화 시간이 에폭시 시스템의 열분해 거동과 유리전이온도에 미치는 영향을 알아보았다.⁵ Kumagai 등은 Infrared Spectro-

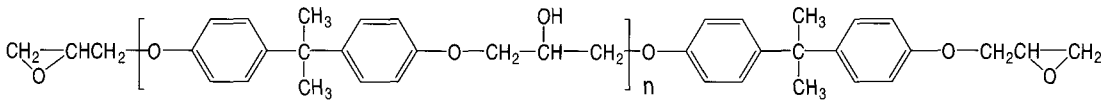
scopy (IR)과 Scanning Electron Microscopy (SEM)을 사용하여 에폭시 접착제를 옥외 용도로 사용시의 접착제의 열화, 흡수량, 그리고 모폴로지를 관찰하였다.⁶ 또한, Bockenheimer 등은 DSC와 IR을 이용하여 유리전이온도와 저장계수의 측정을 통하여 아민에 의해 경화된 에폭시 수지의 열화 거동을 고찰하였다.⁷ 최근에 Park 등은 에폭시 접착제의 질량감소, 흡수량, 유리전이온도, 그리고 접착력 측정을 통하여 열화 시간이 내수성, 열적 및 기계적 물성에 미치는 영향을 알아보았다.⁸

본 연구에서는 전 보고에 이어 세 가지 종류의 경화제를 사용하여 120, 150, 그리고 180 °C의 온도에서 열화 실험을 수행하여 열화 온도에 따른 에폭시 접착제의 질량과 유리전이온도 변화를 알아보았으며, SEM 분석을 통하여 열화가 시편의 모폴로지에 미치는 영향을 고찰하였다.

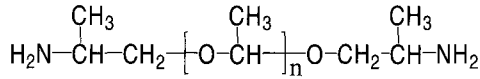
II. 실험

1. 재 료

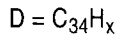
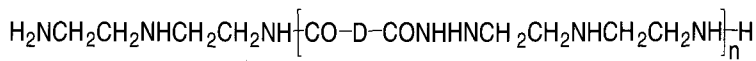
본 연구에 사용된 에폭시 수지는 상업적으로 시판되는 국도화학의 YD-128 (diglycidylether of bisphenol-A, DGEBA, EEW=185~190 g/eq, d=1.16 g/cm³)를 사용하였으며, 경화제는 국도화학의 아민계의 D-230 (Jeffamine), 아미이드계의 G-5022 (활성 수소의 당량 235 (265 g/eq), 그리고 산무수물계의 HN-2200 (3 or 4-methyl-1,2,3,6-tetrahydrophthalic anhydride)를 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 산무수물 HN-2200를 사용시에는 3차 아민계인 K-54 [2,4,6-tris(dimethylaminomethyl)phenol]를 경화촉진제로 사용하였다. 본 연구에 사용된 에폭시수지 DGEBA, 경화제 D-230, G-5022X70, HN-2200, 그리고 경화촉진제 K-54의 화학 구조식을 Figure 1에 나타내었다.



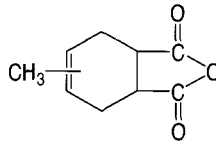
DGEBA



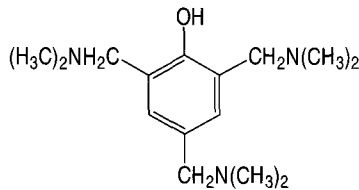
D-230 (n=2,6)



G-5022 (n=4-5)



HN-2200



K-54

Figure 1. Chemical structures of the materials used.

2. 시편제조

DGEBA 에폭시수지는 당량비율로 경화제와 혼합하였으며, 산무수물 경화제 사용시에는 1%의 K-54를 경화촉진제로 사용하였다. 80 °C의 온도에서 에폭시 수지를 완전히 녹인 후 경화제를 넣어 혼합하였다. 투명한 혼합물이 얻어질 때까지 교반시키고 진공 오븐에서 감압하여 기포 등을 제거하였다. 혼합한 시료를 2 mm 두께의 알루미늄 금형

에 주입하여 120 °C에서 4시간 동안 경화시켰다. 제조된 접착제 시트는 저속 다이아몬드 절단기를 이용하여 25×25 mm² 크기로 절단하여 시편을 제조하였다.

3. 열화 시험

에폭시수지의 열화는 일정한 온도를 유지할 수 있는 오븐에서 시편이 서로 겹치지 않도록 배열하

고, 120, 150, 그리고 180 °C에서 28일 동안 열화시켰다. 에폭시 시편의 질량변화량 (ΔW)은 분석저울을 이용하여 관찰하였으며, 아래의 식 (1)을 사용하여 계산하였다.

$$\Delta W_t = w_t - w_d \quad (1)$$

여기서 w_t 는 열화 시간 t 에서 측정된 시편의 중량이고, w_d 는 열화 실험을 시작하기 이전의 건조한 시편의 중량을 나타낸다.

4. 유리전이온도 (T_g) 측정 및 주사전자현미경 관찰

시차 주사 열량계 (TA사의 DSC Q1000)을 이용하여 경화물의 T_g 변화를 관찰하였다. DSC는 인덱스를 이용하여 교정하였으며, He 가스 분위기에서 30~200 °C 범위에서 10 °C/min의 승온속도로 측정하였다. 시편이 지닌 열이력을 제거하기 위하여 2번 반복하여 측정하였다.

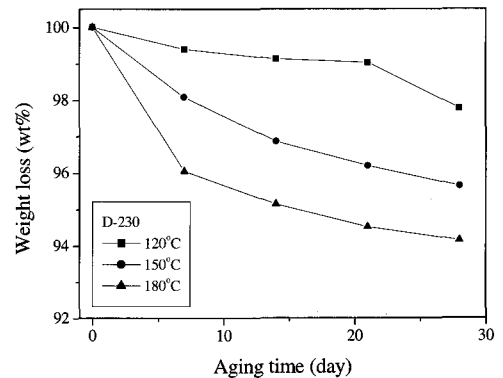
주사전자현미경 (JEOL JSM-6700F FE-SEM)을 이용하여 열화 전후의 시편의 표면을 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

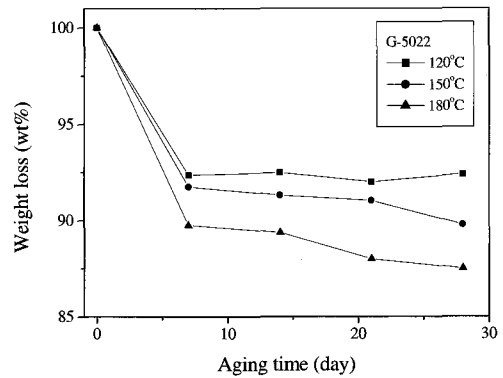
1. 질량변화

DGEBA 에폭시수지를 아민, 아마이드, 산무수물 등 세 가지 종류의 경화제와 당량비율로 혼합하여 접착제 시편을 제작하였다. 열화 온도에 따른 접착제 시편의 질량변화량을 측정하여 Figure 2에 정리하였다.

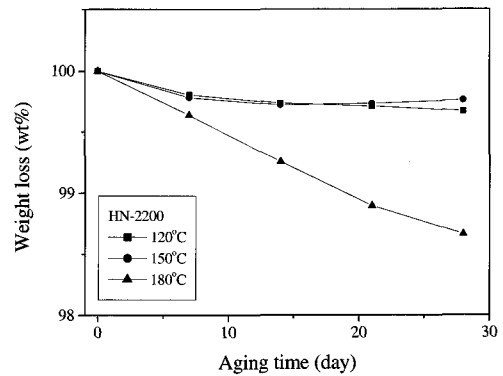
Figure 2 (a)에 나타낸 DGEBA/D-230 시편의 질량은 열화 시간에 따라 점차 감소하였으며, 열화 온도가 증가함에 따라 현저하게 감소하였다. 이는 시편의 표면에서 열화가 발생하여 시편의 질량이 열화 온도 및 시간에 따라 감소한 것으로 판단된다.⁹ Figure 2 (b)에서 DGEBA/G-5022 시편의 질량은 열화 시간의 증가에 따라 초기에 급격히 저하하다가 서서히 감소하였다. 또한, 시편의 질량은 열화 온도가 증가함에 따라 점차 감소하였다. 이는 G-5022는 주사슬이 선형 알킬로 구성되어 있기에



(a)



(b)



(c)

Figure 2. Weight loss of epoxy specimens as a function of thermal aging temperature: (a) DGEBA/D-230, (b) DGEBA/G-5022, and (c) DGEBA/HN-2200.

열화 초기에 많은 열화가 일어나 접착제 시편의 질량이 급격히 감소한 것으로 판단된다.⁸ Figure 2

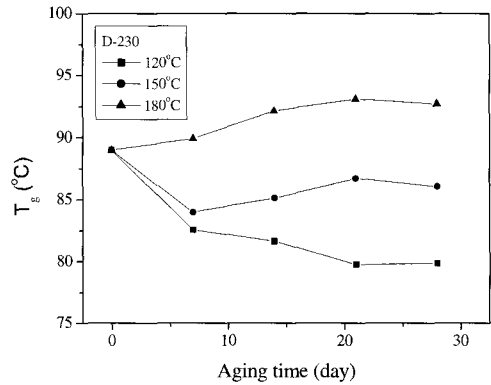
(c)에서 알 수 있듯이 DGEBA/HN-2200 시편의 질량변화는 위의 두 시편과 다른 경향을 나타내었다. 열화 온도가 120-150 °C 일 경우 시편의 질량은 열화 시간에 따라 서서히 감소하였으며, 열화 온도와 무관하게 일정한 값을 나타내었다. 열화 온도가 180 °C 일 경우 시편의 질량은 열화 시간에 따라 점차 감소하였으며, 열화 온도가 120-150 °C 인 경우보다 높은 질량 감소를 보이였다. 이는 경화제 HN-2200은 D-230 또는 G-5022에 비해 열안정성이 상대적으로 우수한 지방족 고리와 에스테르 결합으로 구성된 3차원 네트워크 구조를 형성하기에 낮은 질량 감소를 나타낸 것으로 판단된다.^{4,10}

또한, 세 가지 접착제 시편의 질량변화를 비교하여 보면, DGEBA/G-5022 시편의 질량감소가 제일 컸으며, DGEBA/D-230 시편의 질량감소가 그 다음이고, DGEBA/HN-2200 시편의 질량감소가 제일 작았다. 이는 DGEBA/HN-2200 시스템은 지방족 고리와 에스테르 결합으로 구성된 3차원 네트워크 구조를 형성하였기에 시편의 질량은 열화 온도 및 시간에 따라 큰 변화를 나타내지 않았으며, 반면에 G-5022는 주사슬에 선형 알킬로 구성되어 있어 시편의 질량은 열화 온도 및 시간에 따라 현저하게 감소한 것으로 관찰된다.^{8,10}

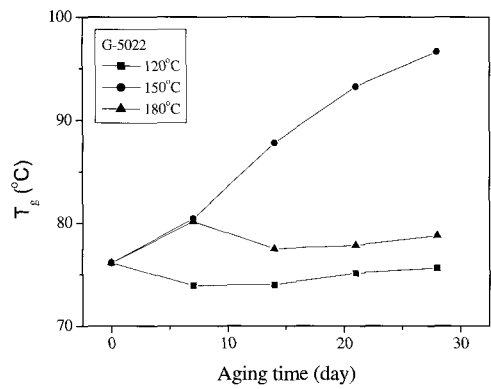
2. 경화물의 유리전이온도

세 가지 종류의 경화제에 의해 경화된 에폭시 접착제의 유리전이온도 (T_g)는 시차 주사 열량계를 사용하여 측정하였으며, 그 결과를 Figure 3에 나타내었다.

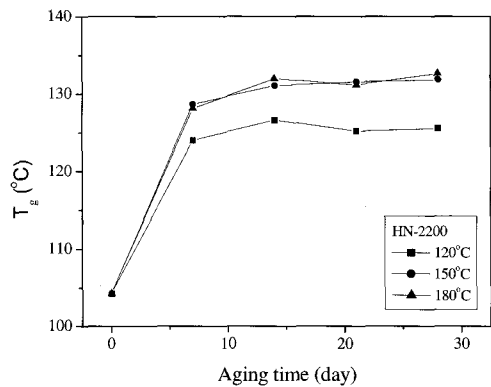
Figure 3 (a)에서 열화 온도가 120 °C 일 경우 DGEBA/D-230 시편의 T_g 는 열화 시간에 따라 점차 감소하였으며, 열화 온도가 150 °C 일 경우 시편의 T_g 는 열화 시간에 따라 초기에는 감소하다가 증가하는 경향을 나타내었으며, 열화 온도가 180 °C 일 경우 시편의 T_g 는 열화 시간에 따라 서서히 증가하였다. Figure 4의 IR 스펙트럼에서 열화 이후 에폭시기의 피크가 열화전보다 작아짐을 관찰할 수 있었다. 이는 미반응한 에폭시기가 경화반응에 참여하여 보다 치밀한 3차원 네트워크 구조를 형성하였기에 시편의 유리전이온도가 증가한 것으로



(a)



(b)



(c)

Figure 3. Glass transition temperature of samples as a function of aging temperature: (a) DGEBA/D-230, (b) DGEBA/G-5022, and (c) DGEBA/HN-2200.

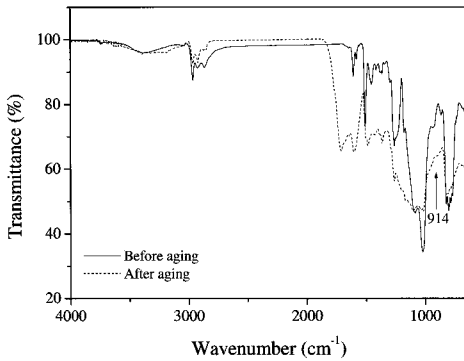


Figure 4. IR spectra of DGEBA/D-230 sample before and after aging at 180°C for 28 days.

판단된다.⁷

Figure 3 (b)에서 열화 온도가 120 °C일 경우 DGEBA/G-5022 시편의 T_g 는 열화 시간에 따라 약간 감소하였으며, 열화 온도가 180 °C일 경우 시편의 T_g 는 열화 시간에 따라 초기에는 증가하다가 서서히 감소하였다. 이는 높은 열화 온도가 3차원 네트워크 구조의 형성에 영향을 주어 시편의 유리전이온도가 서서히 감소한 것으로 판단된다. 반면에 열화 온도가 150 °C일 경우 시편의 T_g 는 열화 시간에 따라 현저하게 상승하는 경향을 나타내었다. 이 결과로부터 열화 온도가 150 °C일 경우 DGEBA/G-5022 시편이 보다 치밀한 3차원 네트워크 구조를 형성함을 알 수 있었다.

Figure 3 (c)에서 DGEBA/HN-2200 시편의 T_g 는 초기에 급격하게 증가하다가 열화 시간이 7일 이후에는 일정한 값을 보였다. 이는 산부수물을 경화제로 사용하고 삼차아민을 촉진제로 사용하였기에 열화시간이 7일 이후에는 치밀한 3차원 네트워크 구조가 형성되어 시편의 T_g 가 일정한 값을 보이는 것으로 판단된다.⁸ 또한, 시편의 T_g 는 열화 온도에 따라 증가하였으며, 열화 온도가 150 °C 이상에서는 일정한 값을 나타내었다. 이는 열화 초기에 DGEBA/HN-2200 시편이 치밀한 3차원 네트워크 구조를 형성하여 7일 이후에는 열화 시간과 무관한 것으로 판단된다.

세 가지 종류의 에폭시 접착제 시편을 비교하여 보면, DGEBA/HN-2200 시편의 T_g 는 열화 시간의

영향을 많이 받았으며, DGEBA/D-230과 DGEBA/G-5022 시편의 T_g 는 열화 온도의 영향을 많이 받았다. 세 가지 종류의 접착제 시편의 T_g 는 모두 열화 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다.

또한, DGEBA/HN-2200 시편이 DGEBA/D-230과 DGEBA/G-5022 시편보다 높은 T_g 값을 나타내었다. 이는 HN-2200를 경화제로 사용할 경우 지방족 고리와 에스테르 결합으로 구성된 3차원 네트워크 구조를 형성하였기에 높은 유리전이온도를 나타낸 것으로 관찰된다.^{8,10}

3. SEM 관찰

SEM을 이용하여 180 °C에서 28일 동안 열화를 시킨 에폭시 접착제 표면의 모폴로지를 관찰하여 열화 이전의 접착제의 표면과 비교하였으며, 그 결과를 Figure 5에 나타내었다.

Figure 5 (a)과 (b)에는 DGEBA/D-230 시편의 열화 전후의 표면 모폴로지를 나타내었다. Figure 5 (a)에서 알 수 있듯이 열화전의 시편은 불규칙적인 거친 표면을 나타내었지만 Figure 5 (b)의 열화 이후 시편 표면은 상대적으로 매끄러운 표면을 나타내었으며, 열화에 의해 생성된 작은 점들이 분포되어 있음을 관찰할 수 있었다. 이는 열화에 의해 시편 표면의 돌출부분이 다른 부분에 비해 상대적으로 열적 손상을 더 많이 받았기에 돌출부분이 먼저 열분해를 일으켜 제거된 것으로 판단된다. Figure 5 (e)과 (f)는 DGEBA/HN-2200 시스템의 열화 전후의 SEM 사진을 나타낸 것으로서 DGEBA/D-230 시편과 비슷한 모폴로지를 나타내었다.

Figure 5 (c)에서 열화전의 DGEBA/G-5022 시편은 DGEBA/D-230 또는 DGEBA/HN-2200 시편과 비슷하게 거친 표면을 나타내었다. Figure 5 (d)에서 열화 이후의 시편의 표면은 열화전보다 거칠기가 작아졌으나 DGEBA/D-230 또는 DGEBA/HN-2200 시편보다 거친 표면을 나타내었으며, 열화에 의해 생성된 큰 점들이 분포되어 있었다. 이는 선형 경화제 G-5022에 의해 경화된 시편의 열안정성이 위의 두 시편보다 낮기에 보다 많은 열화가 발생하여 제거된 것으로 판단된다. 이 결과는 앞에서 서

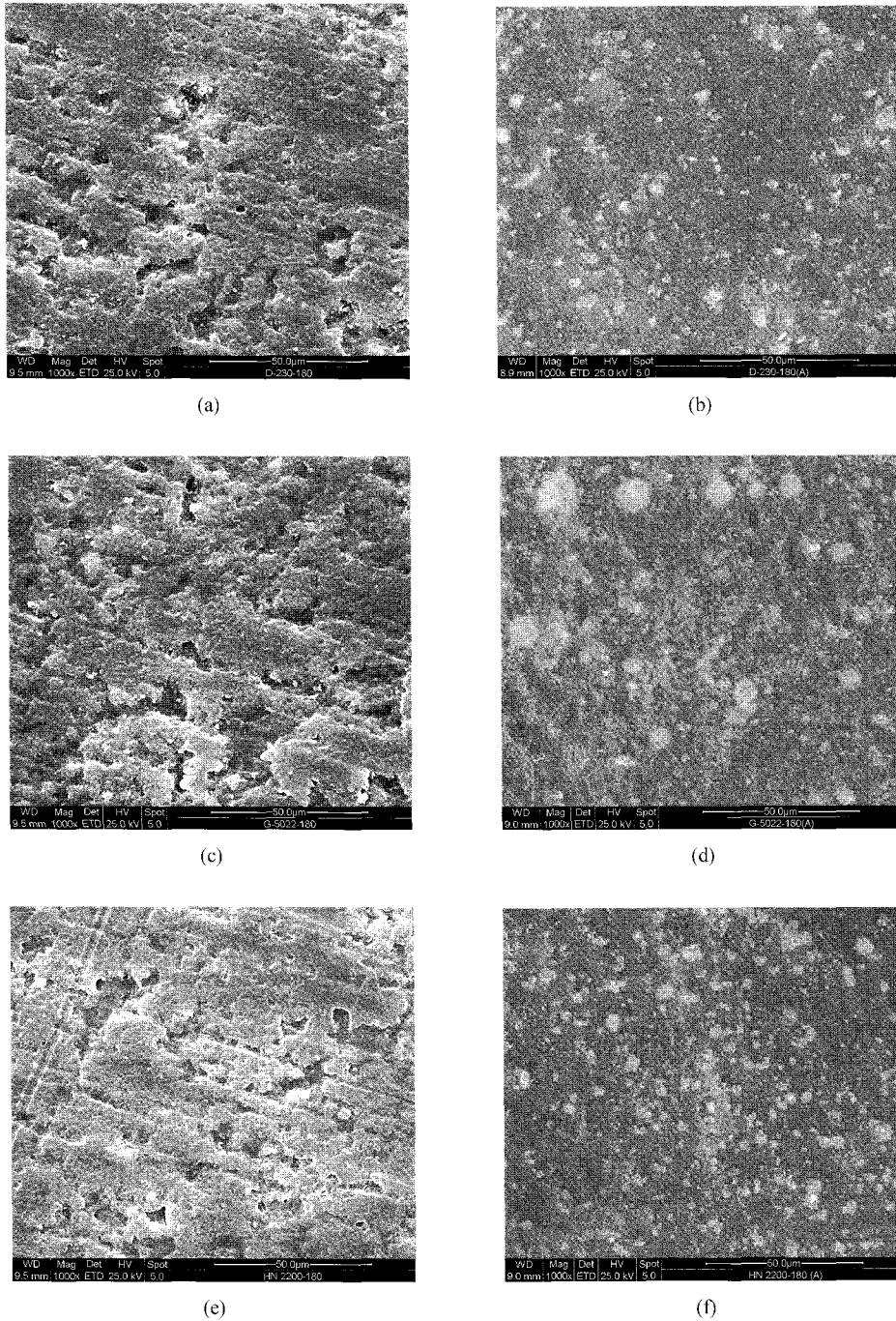


Figure 5. SEM photographs of specimens before and after aging at 180°C for 28 days: (a) DGEBA/D-230, before aging, (b) DGEBA/D-230, after aging, (c) DGEBA/G-5022, before aging, (d) DGEBA/G-5022, after aging, (e) DGEBA/HN-2200, before aging, and (f) DGEBA/HN-2200, after aging.

술한 DGEBA/G-5022 시편이 제일 큰 질량 감소를 나타낸 것과 일치함을 알 수 있었다.

IV. 결 론

본 연구에서는 아민, 아마이드, 산무수물 등 세 가지 종류의 경화제를 사용하여 열화 온도가 예폭 시 접착제의 질량 변화, 유리전이온도, 그리고 모폴로지에 미치는 영향을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수가 있었다.

1. DGEBA/D-230, DGEBA/G-5022, 그리고 DGEBA/HN-2200 시편의 질량감소는 열화 온도가 증가함에 따라 증가하였다.

2. DGEBA/G-5022 시편의 질량감소가 제일 컸으며, DGEBA/D-230 시편의 질량감소가 그 다음이고, DGEBA/HN-2200 시편의 질량감소가 제일 작았다.

3. DGEBA/D-230과 DGEBA/G-5022 시편의 유리전이온도는 열화 온도에 따라 증가하였으며, DGEBA/HN-2200 시편의 유리전이온도는 열화 온도 150 °C, 열화 시간 7일 이상에서 일정한 값을 나타내었다.

4. DGEBA/HN-2200 시편의 유리전이온도는 열화 온도와 무관하게 DGEBA/D-230과 DGEBA/G-5022 시편보다 높은 값을 나타내었다.

5. 열화 이후 DGEBA/D-230와 DGEBA/HN-2200 시편은 상대적으로 매끄러운 표면을 나타내었으며, 열화에 의해 생긴 작은 점들이 분포되어 있었다. 반면에 DGEBA/G-5022 시편은 상대적으로 거친 표면을 나타내었으며, 열화에 의해 생긴 큰 점들이 분포되어 있었다.

참 고 문 헌

1. R. S. Bauer, "Epoxy Resin Chemistry", Advanced in Chemistry Series, No. 114, p. 1, American Chemical

Society, Washington DC, 1979.

2. S. J. Park, F. L. Jin, and J. S. Shin, "Physicochemical and Mechanical Interfacial Properties of Trifluoromethyl Groups Containing Epoxy Resin Cured with Amine", *Mater. Sci. Eng. A*, **390**, 240 (2005).
3. C. A. May, "Epoxy Resins, Chemistry and Technology", p. 1, Marcel Dekker, New York, 1988.
4. S. J. Park and F. L. Jin, "Thermal Stabilities and Dynamic Mechanical Properties of Sulfone-containing Epoxy Resin Cured with Anhydride", *Polym. Degrad. Stab.*, **86**, 515 (2004).
5. L. Barral, J. Cano, A. J. López, J. L. Lopez, P. Nogueira, and C. Ramirez, "Thermal Degradation of a Diglycidylether of Bisphenol A/1,3-bisaminomethylcyclohexane (DGEBA/1,3-BAC) Epoxy Resin System", *Thermochim. Acta*, **269/270**, 253 (1995).
6. S. Kumagai, X. Wang, and N. Yoshimura, "Thermal Aging, Water Absorption, and Their Multiple Effects on Tracking Resistance of Epoxy for Outdoor Use", *Electr. Eng. JPN*, **118-A**, 1255 (2000).
7. C. Bockenheimer, D. Fata, and W. Possart, "New Aspects of Aging in Epoxy Networkd. I. Thermal Aging", *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 361 (2004).
8. J. H. Kim, K. Y. Choi, H. J. Joo, F. L. Jin, and S. J. Park, "A Study on the Water Resistance and Thermo-mechanical Behaviors of Epoxy Adhesives", *Elastomer*, **40**, 166 (2005).
9. A. M. Matawie and E. M. Sadek, "Adhesives and Coatings Based on Phenolic/epoxy Resins", *Polym. Adv. Technol.*, **10**, 223 (1999).
10. J. Lukaszczuk and K. Jaszcz, "Synthesis and Characteristics of Biodegradable Epoxy-Polyester Resins Cured with Glutaric Anhydride", *Macromol. Chem. Phys.*, **230**, 301 (2002).