

후경화 조건에 따른 에폭시 수지의 물성에 관한 연구

한정영*, 김명훈⁺, 강성수⁺⁺

(Manuscript received: Jun, 28, 2012 / Revised: Sep, 19, 2012 / Accepted: Sep, 27, 2012)

A Study on the Physical Property of Epoxy Resin Due to After-Curing Condition

Jeong-Young Han*, Myung-Hun Kim⁺, Sung-Soo Kang⁺⁺

Abstract

In this study, hardness, microstructure and temperature of glass transition are measured respectively by using SEM (Scanning electron microscope) and DSC (Differential scanning calorimeter) to analyze the effects on material properties by after-curing in the epoxy resin. As the result of hardness test according to the after-curing conditions, the higher the temperature of after-curing, hardness and heat resistance are, the higher hardness is. As a result of microstructure for each specimen by SEM, it could be confirmed that the specimen with after-curing has more dense fracture surface. It is also found that temperatures of glass transitions by DSC are comparatively higher in the specimens with after-curing, and the differences between after-curing conditions are negligible.

Key Words : Hardness(경도), Microstructure(미시 구조), Glass Transition(유리 전이), Epoxy Resin(에폭시 수지), After-Curing(후경화), Differential Scanning Calorimeter(시차주사열량계)

1. 서론

섬유강화 복합재료는 일반적으로 매트릭스(matrix)와 강화재(reinforcement)로 구성되어 있다. 매트릭스는 크게 열경화성 수지와 열가소성 수지로 구분되며, 열경화성 수지는 주로 에폭시 수지가 사용된다. 최근까지 많이 사용되고 있는 섬유 강화 복합재료(fiber reinforced composites)는 매트릭스와 열경화성 수지(thermosetting)로 이루어진 복합재료이다⁽¹⁾. 열경화성 수지를 매트릭스로 하는 섬유 강화 복합재료는 경화 시에 수지의 복잡한 화학적 및 기계적 변화 과정을 수반하게 되므로 복합재료의 경화 과정에 대한 정확한 이해와 경화 시의 온도, 압력 및 경화 정도의 측정은 매우 중요하다^(2~4).

지금까지 실험과 해석을 통해 에폭시 수지의 물성 평가에 관한 많은 연구가 수행되어 왔다. 우선 경화와 관련하여, 먼저 Oh 등의 연구에서는 20mm 두께의 에폭시 수지 유리 섬유 강화 일방향 후판 복합재료를 오토클레이브 진공 백 성형을 통하여 제작하는 경우에 대하여 복합재료 내부의 온도, 경화도 분포 및 압밀 효과를 분석하였다⁽⁵⁾. 나아가, Jung 등의 연구에서는 수중 경화 상태를 고려하여 온도 조건에 따른 에폭시의 레올로지 특성을 검토하기 위해, 에폭시와 경화제의 중량비에 따른 압축 강도와 휨 강도를 측정하였다⁽⁶⁾. 또한 Kim 등의 연구에서는 에폭시 접착제의 경화 거동 및 접합 강도에 미치는 경화 촉매제의 영향을 분석하기 위해, ADH(adipic dihydrazide), MHHPA (methyl hexahydrophthalic anhydride), DICY(dicyan diamide)

* 부산대학교 기계설계전산화인력양성센터

+ 한국신발피혁연구소

++ 교신저자, 전주대학교 기계자동차공학과

주소: 560-759 전북 전주시 완산구 효자동3가 1200

✉ Corresponding Author E-mail: sskang@jj.ac.kr

의 세 가지 경화제와 2MZ-A(2,4-diamino-6-[2'-methylimidazole-(1')]-ethyl-s-triazine), TPP(triphenylphosphine)의 두 가지 촉매제를 조합하여 접착제 포물레이션을 설계하였다⁽⁷⁾. Jo 등의 연구에서는 에폭시 시멘트 페이스트 및 모르타르에 대하여 용제를 이용한 에폭시 수지의 경화도 추정법, 적외 스펙트럼, 열중량-시차 열 분석, 분말 X선 분석 및 전자 현미경을 통한 에폭시 수지의 경화의 정도 및 형태를 파악하였다⁽⁸⁾.

유리전이온도(Tg, temperature of glass transition)와 관련된 연구로, Cha 등의 연구에서는 가스의 용해량의 증가에 대한 유리전이온도 변화를 측정하여 고온 고압 상태에서 고분자 재료의 유리전이온도를 측정할 수 있는 새로운 모델을 제시하였다⁽⁹⁾. 또한 Lee 등의 연구에서는 알루미늄 분말의 함량비와 결합제, 가소제의 총 함량 및 각각의 첨가비가 세라믹 테이프의 유리전이온도 및 동적 저장 탄성률에 미치는 영향을 관찰하였다⁽¹⁰⁾. Ban 등의 연구에서는 중저휘도 LED(light emitting diode)의 파괴 원인이 상당 부분 LED 봉지재인 에폭시에 있다는 점에 착안하여, 유리전이온도가 높은 에폭시를 적용하여 파괴 모드 및 파괴율을 비교 분석하여 LED의 신뢰성을 향상시켰다⁽¹¹⁾. Choi 등의 연구에서는 가교(架橋, cross-linkage)결합을 이루고 있는 에폭시 수지에 나노 크기의 비정질 재료(SiC)를 강화재로써 삽입한 나노 복합재료에 대하여, 열탄성 거동 및 강화 입자의 크기 효과가 재료의 유리전이온도 전후에서 어떻게 나타나는지를 분자동역학 전산모사를 통하여 예측하였다⁽¹²⁾.

실제 가공에 있어서는 제품의 외부 분위기를 조절함으로써 경화 공정을 거치게 되므로 제품 생산 전반에 걸쳐 동일한 경화 과정을 갖게 하는 것은 불가능하며, 특히 제품의 두께가 두꺼워질 경우 수지의 발열 반응으로 인하여 내부의 온도가 과다 상승할 수 있고 복합재료 내부의 잉여 수지의 분출이 충분히 이루어지지 않아 기계적 특성을 저하시킬 수 있으므로 경화 공정을 최적화할 필요가 있다.

본 연구에서는 플라스틱 사출 금형에 사용될 에폭시 수지의 후경화에 의한 물성향상을 분석하기 위해, 후경화 조건을 달리한 5종류의 시편에 대해 온도별 경도측정 시험과 주사전자현미경(SEM, scanning electron microscope)에 의한 조직사진 촬영 및 시차주사열량계(DSC, differential scanning calorimeter)를 이용한 유리전이온도 측정을 수행하였고, 이를 통하여 후경화를 실시한 경우와 후경화온도가 높을수록 유리전이온도 및 내열경도가 높아지고 조직이 조밀해짐을 검증하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1 경화 실험

먼저 재료의 선정과 관련하여, 국내에서 수급이 용이하며 단가가 저렴한 소재를 선정하는 것이 중요하고, 사출온도와 압력을 견딜 수 있도록 기계적 성능도 높아야 한다. 또한, 금형의

냉각 채널에 의한 냉각이 용이하기 위해 열전도도가 높아야 한다. 이를 위해 Fig. 1과 같이, SP-100 에폭시 수지(SP-100 aluminium powder epoxy)를 이용하여 최적의 성형 조건을 도출하기 위해 경화 실험을 실시하였다. 선정된 SP-100 에폭시 수지에 대한 성형 조건은 Table 1과 같다.

1차 경화의 경우 제조사에서 제시하는 기준으로 성형하는 것이 가장 안정한 조건이므로 배제하고 2차 후경화에 대하여 실험의 경우를 나누어 최적의 조건을 도출하고자 하였다. 실험은 1차 경화 후 3가지 후경화 조건에 대하여 2차 경화를 실시하여 제품의 온도 변화에 따른 경도 및 압축 강도를 측정하여 최적의 후경화 조건을 선정하였다.

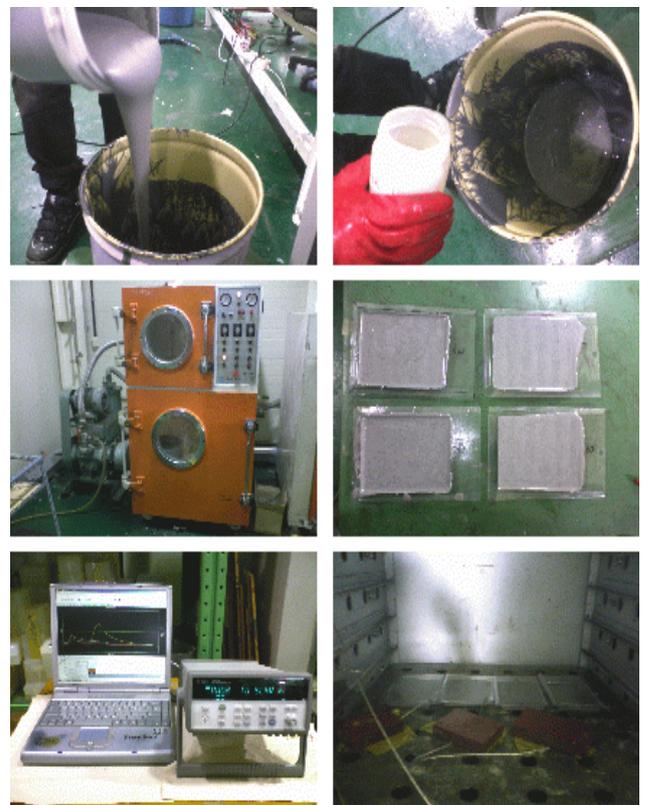


Fig. 1 Experimental set up for cured specimen of epoxy

Table 1 Molding conditions of SP-100 aluminium powder epoxy

Items	Values
Color	Gray
Mixing ratio	100 (matrix) : 10 (curing agent)
Viscosity	20,000~25,000 (matrix) : 500 (curing agent)
Specific gravity	1.6~1.7 (matrix) : 0.9~1.0 (curing agent)
Pot life	25°C, 1 hour
Fully cured	25°C, 24 hours

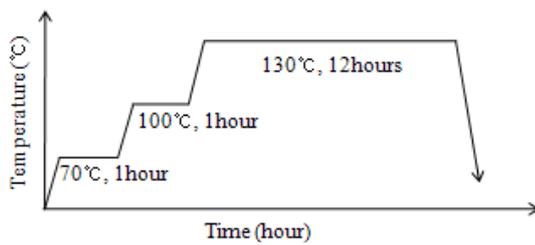
2.2 후경화 조건

일반적으로 에폭시 수지의 경우 후경화에 의해 내열 온도가 상승한다. 그러나 금속 분말이 혼합된 에폭시 계열 수지의 후경화와 기계적 물성 및 내열 온도에 대한 구체적인 학술적 자료가 현재까지 정립되어 있지 않아, 본 연구에서 다음과 같은 세 가지 후경화 조건에 대하여 실험을 통해 물성의 변화 및 내열 특성을 알아보려고 하였다.

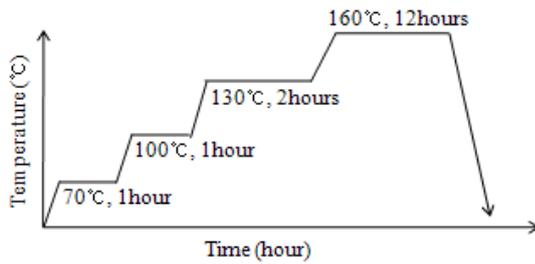
모든 조건에 대하여 기본적으로 25°C에서 24시간 동안의 1차 경화를 실시하였다. 낮은 온도에서 1차 경화를 실시하는 것은 에폭시 소재의 제조사에서 요구하는 사항으로 치수 정밀도

및 정확도를 위해 저온경화 후 탈형, 추가 후경화를 추천하고 있다. 온도와 시간을 달리한 3가지 타입의 후경화 조건을 Fig. 2에 보여주고 있다.

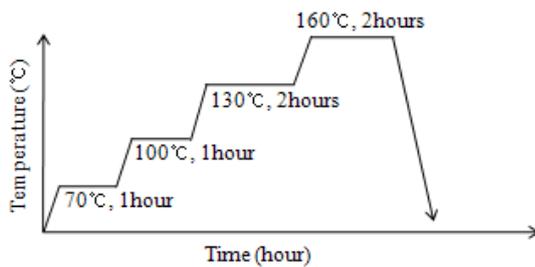
또한 Table 2와 같이, 온도 변화에 따른 경도를 평가하기 위해, 후경화 조건 4가지와 다른 종류의 주형용 에폭시(CDK253)를 포함하여 5종류의 소재의 시편을 제작하여 온도를 상온에서 200°C까지 가열하여 약 30°C 단위로 경도를 측정하였다. CDK253의 물리적 특성으로 경도는 약 90 정도이며, 탄성계수와 항복강도가 각각 5.34GPa, 135MPa 정도로 SP-100 에폭시 수지에 비하여 모두 높다.



(a) Condition 1



(b) Condition 2



(c) Condition 3

Fig. 2 After-curing conditions

Table 2 Several types of specimen

Case	Epoxy	After-curing
1	SP-100	No
2	SP-100	Condition 1
3	SP-100	Condition 2
4	SP-100	Condition 3
5	CDK253	No

3. 실험 결과

3.1 후경화 조건에 따른 경도 변화

온도 변화에 따른 후경화 조건별 경도를 Table 3에 보여주고 있으며, Fig. 3은 각 Case 별 5개의 시편에 대한 경도의 평균값

Table 3 Change of hardness due to temperature

Case	Test	Hardness (shore D)			
		20°C	73.5°C	138°C	186°C
1	1	88	86	62	68
	2	89	87	63	69
	3	86	86	68	70
	4	88	88	67	66
	5	87	86	67	71
2	1	88	87	82	74
	2	89	87.5	79.5	76
	3	88	88	82	73.5
	4	88	87	81.5	73.5
	5	89	87.5	80.5	73
3	1	89.5	86.5	86	79
	2	88.5	88.5	84	79.5
	3	89	89	86	78.5
	4	89	88	85	78
	5	88	87.5	83	79
4	1	89	90	87	81
	2	89.5	89	87	81
	3	91	89.5	89	79
	4	89.5	89	87.5	80
	5	90	89.5	88	83
5	1	91	91	65	54
	2	92	91	72	54
	3	91	90	69	54
	4	90	90	70	54
	5	90	91.5	71	53

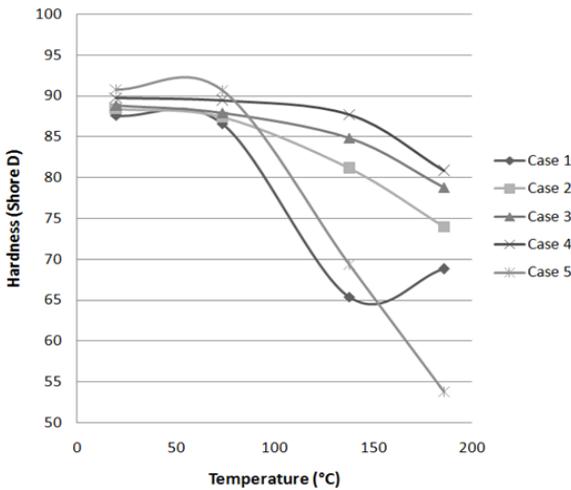


Fig. 3 Change of hardness for each case

을 나타내고 있다. 70°C 이하의 온도에서는 Case 5의 CDK253 수지가 가장 높은 경도를 보일 뿐 전반적으로 비슷한 경도 수준을 보이고 있으나, 온도가 증가함에 따라 Case별로 큰 변화를 보인다. 특히 후경화를 실시하지 않은 Case 1과 Case 5의 경도 변화와 후경화를 실시한 Case 2, Case 3, Case 4의 경도 변화는 확연히 차이를 알 수 있다. 즉, 온도가 100°C로 가열되었을 때 서서히 각 Case별로 경도 편차가 발생하기 시작한다. 후경화를 실시하지 않은 Case 1과 Case 5는 급격한 경도의 저하를 볼 수 있다. 200°C까지 가열할 경우, 전 Case에서 70 부근의 경도를 보이고 있다. 이를 바탕으로 본 수지의 후경화 등의 효과를 볼 수 있는 범위가 최대 180°C 이하이며 200°C까지 온도가 올라갈 경우 경화 조건 등과 무관하게 연화된다고 유추해 볼 수 있다.

최종 열처리 온도가 같은 Case 3과 Case 4를 비교해 보면, Case 3이 더 오래 열처리가 되었음에도 불구하고 Case 4가 더 높은 열저항성을 보이므로 불필요하게 과도한 열처리를 하는 것이 에폭시 수지의 열화 및 노화를 촉진시켜 물성을 저하시키는 것이라고 예측된다.

한 가지 특이한 점은 Case 1의 경우 70°C 부근에서 급격히 경도가 하락하여 138°C에서 65 까지 경도가 떨어졌으나 온도가 증가함에도 불구하고 더 이상 경도가 하락하지 않고 200°C까지 67 이상의 경도를 유지하고 있다는 것이다. 또한 하락하던 경도가 160°C, 180°C로 가열되는 동안 오히려 증가하는 것을 볼 수 있어 이는 약 2시간 동안 진행되는 실험 중 가열에 의한 후경화가 진행되어 경도가 증가한 것으로 추측된다.

3.2 후경화 조건에 따른 조직 검사

후경화 조건에 따라 에폭시 재료의 조직이 어떻게 변화하는가를 알아보기 위해 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 절단면의 조직 사진을 촬영하였다. Fig. 4의 조직 사진의 크기는 각각

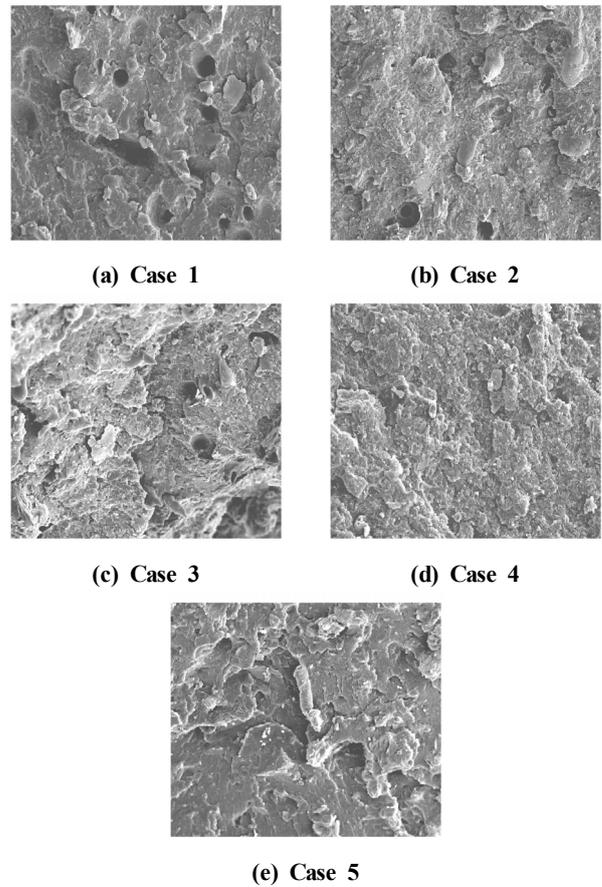


Fig. 4 SEM images of the specimens

가로 430 μ m, 세로 380 μ m이며, 배율은 250배로 동일하다.

에폭시와 같은 고분자 물질의 가교는 매우 미세한 분자 간 화학 결합에 의한 것으로 거시적인 조직 사진만으로는 재료의 상대적인 파손 특성이 상이함을 판단하는 것 이외에 경화도의 차이를 정확히 판단하기는 매우 어렵다. 하지만, SEM에 의한 조직 사진 촬영 결과, 후경화를 실시하지 않은 Case 1과 Case 5의 경우, 시편 절단면의 조직이 비교적 조대하게 파손되어 있는데 비해, 후경화를 실시한 Case 2~Case 4의 경우 Case 4, Case 3, Case 2의 순으로 상대적으로 미세한 파단면 조직을 보여주고 있어 Case 2 < Case 3 < Case 4의 순으로 높은 기계적 물성이 예상된다.

3.3 유리전이온도의 측정

에폭시 수지가 후경화에 의해 물성이 변화되는 것을 보다 정확히 평가하기 위해, 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 유리전이온도를 측정하여 각 시편의 가교도(경화도)를 평가하였으며, DSC 측정결과를 Table 4에 정리하였다.

Case 1과 Case 5의 경우 후경화가 미 실시된 시편으로 Fig. 5(a), Fig. 5(e)와 같이 59.73°C와 60.53°C에서 급격한 열용량의 변화를 보이고 있으며 이때를 T_g로 판단할 수 있다. 일반적

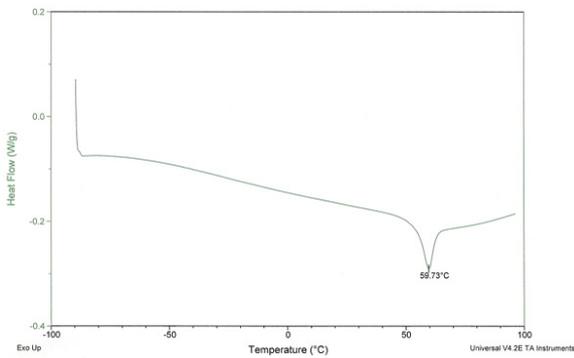
Table 4 Temperature of glass transition of each specimen

Case	Temperature of glass transition (T _g)
1	59.73 °C
2	109.98 °C
3	114.03 °C
4	105.12 °C
5	60.53 °C

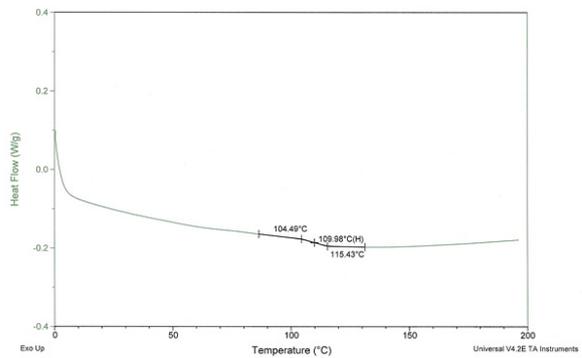
인 열경화성수지의 T_g 측정 형상과 상이하게 급격한 변화를 보이고 있으나 이는 미 가교된 수지에서 순간적으로 큰 열용량의 변화를 보인다고 볼 수 있으며 혹은 수지의 일부가 결정화

(crystalization)되면서 발생된다고 볼 수 있으나 에폭시 수지의 특성상 결정화 가능성보다는 전자의 T_g로 판단하는 것이 합리적이라고 판단된다. Case 2~Case 4의 경우, Fig. 5(b)~Fig. 5(d)와 같이 105 °C ~114 °C 정도의 T_g가 측정되었다. 후경화를 실시한 경우에는 후경화의 방법과는 비교적 무관하게 비슷한 수준의 유리전이온도를 나타내고 있음을 알 수 있다.

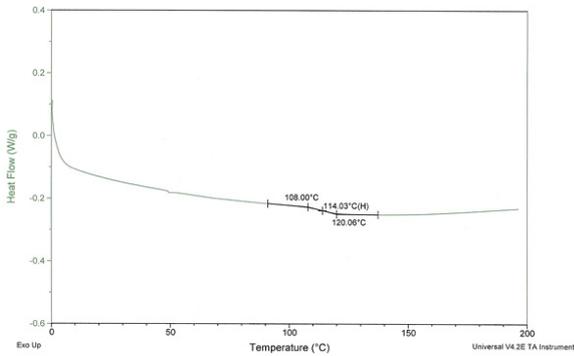
그러므로 후경화로 인한 소재의 물리적인 가교도는 Case 2~Case 4에서 크게 차이를 발생시키지 않는다고 판단할 수 있다. 이러한 결과는 재료의 물리적인 한계를 보여주는 것으로 고온 후경화와는 무관하게 재료가 가질 수 있는 내열성의 한계가 105 °C ~115 °C 정도라는 것을 보여준다.



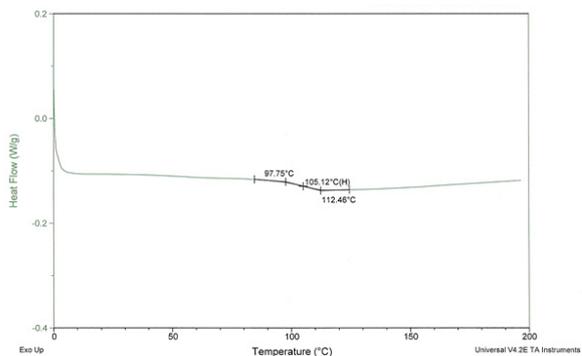
(a) Case 1



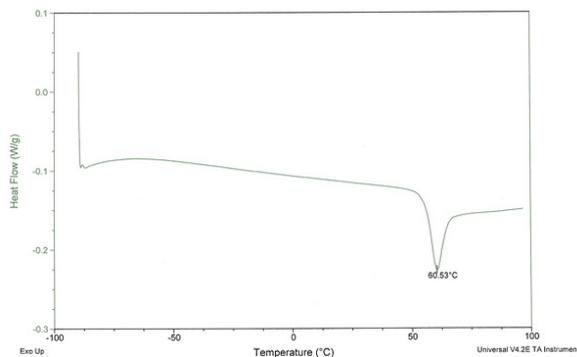
(b) Case 2



(c) Case 3



(d) Case 4



(e) Case 5

Fig. 5 Analysis by DSC due to after-curing conditions

4. 결론

본 연구에서는 에폭시 수지의 후경화에 의한 물성 향상을 분석하기 위해, 후경화 조건을 달리한 5종류의 시편에 대해 경도 측정 시험과 SEM에 의한 조직사진 촬영, DSC를 이용한 유리전이온도 측정을 수행한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 후경화 조건에 따른 경도 측정 시험 결과, 후경화 온도가 높을수록 내열 경도가 높게 측정되었다. 또한 160°C에서 12시간을 경화한 시편에 비해 160°C에서 2시간 경화한 시편이 더 좋은 물성을 나타내었다.
- (2) 각 시편별로 SEM에 의한 조직 사진을 촬영한 결과, 후경화를 실시한 시편과 실시하지 않은 시편의 파단 조직의 조밀도가 확연히 차이가 나타났으며, 후경화를 실시한 경우 보다 조밀한 파단면을 확인 할 수 있었다.
- (3) DSC를 이용한 유리전이온도를 측정한 결과, 역시 후경화를 실시한 시편에서 높은 유리전이온도를 나타내어 높은 경화도를 나타냈으며 후경화 조건들의 차이는 미미하였다. 후경화를 미 실시한 시편에서는 낮은 유리전이온도를 나타내어 경화도가 낮음을 알 수 있었다.

References

- (1) Kim, H. G., 2008, "A Study on the Stress Analysis of Discontinuous Fiber Reinforced Polymer Matrix Composites," *Transactions of the KSMTE*, Vol. 17, No. 3, pp. 101~107.
- (2) Song, J. H., Mun, S. D., Kim, Y. Y., and Kim, H. G., 2010, "Compressive Strength of Natural Fiber Reinforced Polymer Composites," *Transactions of the KSMTE*, Vol. 19, No. 1, pp. 140~144.
- (3) Chiao, L., and Lyon, R. E., 1990, "A Fundamental Approach to Resin Cure Kinetics," *Journal of Composite Materials*, Vol. 24, No. 7, pp. 739~752.
- (4) Lee, D. G., Jeong, M. Y., Choi, J. H., Cheon, S. S., Chang, S. H., and Oh, J. H., 2010, *Composite*

Materials, Hongrung Publishing Co., Korea.

- (5) Oh, J. H., and Lee, D. G., 2000, "Cure Simulation and Consolidation for a Thick Glass/Epoxy Laminate," *Transactions of the KSME(A)*, Vol. 24, No. 11, pp. 2853~2865.
- (6) Jung, E. H., Kang, C., Kawg, E. G., Bae, K. S., Lee, D. K., and Kim, J. M., 2006, "The Properties of Rheology of Underwater-hardening Epoxy Resin According to the Temperature," *Proceedings of the KIC Spring Conference*, Vol. 6, No. 1, pp. 49~52.
- (7) Kim, M. S., Kim, H. Y., Yoo, S. H., Kim, J. H., and Kim, J. K., 2011, "Effect of Curing Agent on the Curing Behavior and Joint Strength of Epoxy Adhesive," *Transactions of the KWJS*, Vol. 29, No. 4, pp. 416~422.
- (8) Jo, Y. K., and Soh, Y. S., 1996, "A Study on the Hardening of Epoxy Resin in Epoxy-modified Cementations Composites," *Transactions of the AIK*, Vol. 12, No. 10, pp. 295~304.
- (9) Cha, S. W., and Yoon, J. D., 2000, "Change of Glass Transition Temperature of PETG Containing Gas," *Transactions of the KSME(A)*, Vol. 24, No. 4, pp. 824~829.
- (10) Lee, M. H., Lee, J. H., Kim, C. E., Kim, D. J., and Oh, N. S., 1998, "Effect of Organic Additive Composition on Glass Transition Temperatures and Storage Moduli of Al₂O₃ Green Tapes," *Transactions of the KCS*, Vol. 35, No. 7, pp. 726~732.
- (11) Ban, J. S., Jung, Y. H., Yang, H. S., and Kim, S. J., 2012, "The Life Span of LED by the Rising Glass Transitions Temperature of Epoxy," *Transactions of the KSPE*, Vol. 29, No. 1, pp. 109~113.
- (12) Choi, J. M., Yu, S. Y., Yang, S. H., and Cho, M. H., 2010, "A Study on the Glass Transition and Thermoelastic Properties of Epoxy/SiC Nanocomposites by Molecular Dynamics Simulations," *Proceedings of the KSME Fall Conference*, pp. 617~622.