

난연성 인계 에폭시를 기반으로 한 저점도 에폭시 설계 및 특성 분석

박준성 · 우제원^{*,†}

주식회사 신아티앤씨, *상명대학교 화공신소재학과
(2021년 6월 18일 접수, 2021년 7월 11일 수정, 2021년 7월 12일 채택)

Design and Characterization of Low Viscosity Epoxy Based on Flame Retardant Phosphorus Epoxy

Jun-Seong Park and Je-Wan Woo^{*,†}

Shin-A T&C, Seoul 08501, Republic of Korea

*Department of Chemical Engineering, Sangmyung University, Seoul 03016, Republic of Korea
(Received June 18, 2021; Revised July 11, 2021; Accepted July 12, 2021)

초 록

복합재료는 단일물질이 갖는 각각의 특성을 복합화 함으로써 우수한 물성을 갖도록 구성된 물질로 금속 및 고분자의 성능을 뛰어넘는 재료로서 각광받고 있다. 다만, 생산시간이 길고, 단가가 비싼 단점이 있어 이를 극복하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다. 본 연구에서는 복합재료의 대량생산 시 시간을 단축할 수 있는 에폭시 수지 경화제를 개발하였고, 난연성을 부여하여 이의 적용성을 확대하고자 하였다. 기본 물질로 사용한 에폭시 수지는 bisphenol F 및 resorcinol 구조의 에폭시 2종을 사용하였으며, 난연성을 부여하기 위하여 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO)를 이용하여 변성하였다. 첨가제로는 triethylphosphate (TEP) 및 bis[(5-ethyl-2-methyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-5-yl)methyl] methyl phosphonate P,P'-dioxide (FR-001)을 사용하여 7종의 조성물을 배합하였고, 열적 특성(겔화시간, 유리전이온도), 난연 성능을 평가하여 high pressure resin transfer molding (HP-RTM) 공법에 적용 가능한 에폭시 기지재를 개발하였다.

Abstract

Composite materials are substances that are configured to have excellent physical properties by combining the properties of a single substance, and are in the limelight as materials that exceed the performance of metals and polymers. However, it has the disadvantages of long cycle time and high unit price, and much research is being performed to overcome these disadvantages. In this study, we developed an epoxy resin curing agent that can shorten the time required for mass production of composite materials, and tried to expand the applicability of objections by imparting flame retardancy. The epoxy resin used as a basic substance utilized two types of bisphenol F and resorcinol structure, which was further modified using 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO) to impart flame retardancy. Triethylphosphate (TEP) and bis[(5-ethyl-2-methyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-5-yl)methyl] methyl phosphonate P,P'-dioxide (FR-001) were used as additives, seven kinds of compositions were blended, thermal characteristics (gelation time, glass transition temperature) and flame retardant performance were evaluated. We successfully developed an epoxy matrix that can be applied to high pressure resin transfer molding (HP-RTM) process.

Keywords: Epoxy resin, Composite, Flame retardant phosphorus epoxy, HP-RTM, DOPO

1. 서 론

복합재료는 이종의 두 가지 물질을 혼합하여 복합화 함으로써 단일 물질이 갖는 특성의 장점을 부각시키며 우수한 물성을 갖도록 구성할

수 있는 장점이 있어 항공 및 우주산업, 운송수단, 건설, 스포츠 및 전 기전자 분야 등 전 산업부분에 걸쳐 사용되고 있으며, 금속 및 고분자의 성능을 뛰어넘는 재료로서 각광받고 있다[1-3].

다만 복합재료는 재료 단가가 비싸고, 생산시간이 오래 걸려 생산 성이 낮은 단점이 있어, 이를 기술적으로 극복해야할 요소들이 많은 실정이다. 현재 복합재료 제품 생산 시, 여러 경제성을 고려해볼 때 RTM (Resin Transfer Molding) 공정이 가장 적합하지만, 수지 주입 및 경화공정이 다소 시간이 걸린다는 문제가 있어, 이를 해결하기 위한 연구가 진행되었고, 이후 독일의 한 기업에 의해 HP-RTM (High

† Corresponding Author: Sangmyung University,
Department of Chemical Engineering, Seoul 03016, Republic of Korea
Tel: +82-2-2287-5301 e-mail: jwwoo@smu.ac.kr

Pressure RTM, 고속 · 고압 대량생산에 적합한 RTM 공법)공정이 개발되었다[4-5].

본고에서는 복합재료의 대량생산에 위해 경화시간을 단축할 수 있는 에폭시 수지 경화제를 개발하는 것을 목적으로 하고 있으며, 추가적으로 난연성을 부여하여 그 적용 방안을 넓히고자 하였다. 다만, 수지가 빠르고 쉽게 침투할 수 있도록 점도를 낮추는 것이 필요하며, 실제로 수지 점도가 높은 경우 프리폼(Preform)의 투과성을 높여 쉽게 통과할 수 있도록 해야 한다. 따라서, 난연성을 부여하면서 고속경화가 가능한 최적의 물성을 갖도록 하는 수지 및 경화제를 개발하는 데에 목적을 두고 있다.

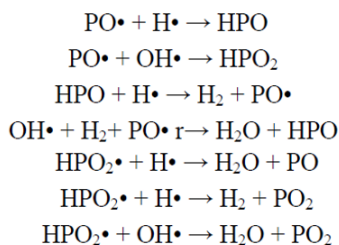
난연성이란 연소하기 쉬운 성질을 가진 고분자에 할로젠, 인, 질소 등 난연성을 부여할 수 있는 화합물을 첨가함으로써 대상 소재에 발화를 늦추고, 연소의 확대를 감소시키는 성질로 설명할 수 있다. 다만, 단순히 난연 효과만 부여해서는 실제 제품으로 사용하였을 때 안전성의 문제가 제기될 수 있으므로, 연소 시 발연 및 독성 가스의 발생이 적고, 대상 소재인 고분자와의 결합성도 좋아야 하는 복합적인 조건을 충족시켜야 한다[6].

일반적으로 에폭시 수지에 난연성을 주는 역할로는 할로젠계 화합물이 가장 우수한 성능을 지녀 널리 사용하고 있으나, 할로젠계 화합물 자체에 독성이 있어 취급 시 주의를 요하고 있다. 특히, 할로젠계 화합물, 특히 브롬계 난연제의 환경규제는 점차 강화되고 있는 실정이다.

EU RoHS (Restriction of Hazardous Substances, 유해물질제한) 지침, EU REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals, 화학물질의 등록, 평가, 허가, 제한에 관한 제도), OSPAR 협약(북동대서양 해양환경보호협약), 스톡홀름 협약 등 주요 유해화학물질 관련 지침 및 협약에서 브롬계 난연제(PBDE, PBB 등)의 사용을 금지하고 있으며, 2020년 1월에는 사용금지대상인 PBDE (polybrominated diphenyl ethers)가 함유된 물질의 재활용을 허용했던 예외조항을 철회하는 것으로 발표하는 등 국제적으로 규제의 강도를 높이고 있다[7,8].

이와 같이 브롬계 난연제의 환경규제 대응을 위한 비할로젠계 난연제 중 가장 상업성이 우수한 물질이 인계 난연제이다. 다만, 인계 난연제는 특성상 사용이 제한적일 수 있으며, 원료인 인의 가격이 상대적으로 높은 수준인 단점이 있다.

인을 포함하는 물질에 의한 난연화 작용은 고분자 표면의 고상 및 연소 과정에서 발생하는 기상에서도 발생된다고 알려져 있다. 고상의 난연은 열분해가 발생된 고분자의 산소 및 수소가 인과의 결합을 바탕으로 생성되는 인산에 의해 열과 산소를 차단하는 역할을 하는 불연층인 char를 형성하게 됨으로 작용이 된다. 기상에서의 난연은 인을 포함하는 phosphorus oxide radical에 의해 효과를 나타내며 아래 그림으로서 메커니즘을 설명할 수 있다[9,10].



본 연구에서는 고리형 인계 난연제인 9,10-Dihydro-9-Oxa-10-

Phosphaphenatrene-10-oxide (DOPO)를 사용하여 난연성을 부여한 에폭시 수지 조성물을 개발하였고, 경화 시간이 빠르고 저점도의 특성을 갖는 것을 확인하였다.

2. 실험

2.1. 원료

본 연구에서 사용되는 주원료인 에폭시는 Bis[4-(glycidyoxy)phenyl]methane (SEF-170P, bisphenol F 계열), Resorcinol bis(2,3-epoxypropyl) ether (TRD-130, Resorcinol 계열)를 사용하였고 모두 신아터앤씨 제품이다. 반응물인 9,10-Dihydro-9-Oxa-10-Phosphaphenatrene-10-oxide (DOPO)는 SANKO Co. Ltd., 난연첨가제인 10-(2,5-dihydroxyphenyl)-9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO-HQ)는 SANKO Co. Ltd, Triethyl phosphate (TEP)는 TCI사, bis[(5-ethyl-2-methyl-1,3,2-dioxaphosphorinan-5-yl)methyl] methyl phosphonate P,P'-dioxide (FR-001)는 A&C Catalysts사 제품을 사용하였다. diethyltri-amine은 경화제로써 Huntsman사 제품을 사용하였다.

2.2. DOPO 변성 에폭시 합성

3L 등근 바닥 플라스크에 에폭시와 DOPO를 투입 후 100 °C로 승온하여 균일하게 분포하도록 교반시켰다. 촉매로써 ETPPI를 투입하고 160 °C로 승온하여 반응하였다. 160 °C에 도달한 시점을 반응 0시간으로 하고, 1시간 간격으로 샘플을 얻어 에폭시 당량을 측정하였고, 상승폭이 일정해 지는 구간에서 반응을 종결시켰다. DOPO 변성 에폭시는 총 3종(R1~R3)을 합성하였고, 반응량은 Table 1에 나타내었다.

2.3. 에폭시 수지 배합

1L 등근 바닥 플라스크에 합성한 DOPO 변성 에폭시(R1~R3)와 인계 첨가제인 TEP와 FR-001을 투입하고 80 °C로 승온 후 10분간 교반시켜 투명해지도록 하였다. 배합비는 Table 2에 나타내었고, DOPO 변성 에폭시와 첨가제의 배합비를 변화시켜 총 7가지의 조성물(P1~P7)을 배합하였다.

배합이 완료된 조성물 7종은 점도 및 에폭시 당량을 분석하였다.

2.4. 경화제 배합

1L 등근바닥플라스크에 Diethylenetriamine 1,000 g, DOPO-HQ 500 g을 투입하고 80 °C로 승온시켜, 용액이 균일해질 때까지 교반하여 완료하였다.

2.5. 에폭시 당량 측정

측정에 필요한 시료 1 g을 100 ml 삼각플라스크에 채취하여 10 mL Dioxane 용액을 첨가하여 용해시킨 후 0.2 N HCl-Methanol 용액 25 mL를 가하여 30분간 실온방치 시켰다. 이후 Cresol red 용액을 지시약으로 사용하여 0.1 N NaOH-Methanol 용액으로 적정하였으며, 자색에서 황색으로 변한 후 다시 자색으로 변하는 시점을 종결점으로 하여 소비된 용액량을 기록하였다. 같은 방법으로 시료를 첨가하지 않고 적정된 결과를 바탕으로 에폭시 당량을 계산하였다.

$$EEW = 10000 \times \frac{w}{BT - A} \times f \tag{1}$$

Table 1. Model Reaction between Epoxy Resins with DOPO

	R1 (SEF-170P DOPO)	R2 (SEF-170P DOPO)	R3 (TRD-130 DOPO)
SEF-170P (g)	1581.4	1721.5	-
TRD-130 (g)	-	-	1581.4
DOPO (g)	418.6	278.5	418.6
ETPPI (ppm)	1,000	1,000	1,000
P contents (%)	3.0	2.0	3.0

Table 2. Formulation of the Epoxy Resin Blends

	P contents (%)	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
R1	3.0	40.0	42.5	-	-	-	-	-
R2	2.0	-	-	40.0	43.0	32.8	24.6	24.0
R3	3.0	40.0	42.5	40.0	43.0	49.2	57.4	56.0
TEP	17.0	15.0	11.3	15.0	10.5	13.5	13.5	15.0
FR-001	21.5	5.0	3.7	5.0	3.5	4.5	4.5	5.0
SUM		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Hardener (PHR)		10.97	11.66	11.88	12.77	12.21	12.25	11.95

위 식에서 EEW는 에폭시 당량이며 단위는 g/eq이다. w는 시료의 양이고 BT는 바탕시험의 적정량이며 A는 위 시험의 적정량이다. f는 0.1 N NaOH의 노르말농도 계수이다[11].

2.6. 겔화시간

수지 및 경화제를 정량비로 배합하여 측정시료를 준비하였으며, 표면온도계를 사용하여 120 °C로 설정된 hot-plate 위에 1 g 시료를 놓고 테프론 봉을 이용하여 일정 간격으로 잘 저어주었다. 반응이 진행됨에 따라 수지가 겔화되기 시작하여 봉 끝에 묻어 나오지 않는 지점을 기록하였다(DIN EN ISO 8130-6 규격 적용).

2.7. 열적 특성 분석

수지 조성물을 경화제와 혼합하여 열분석 순환오븐을 사용하여 80 °C 1시간, 120 °C 1시간 조건에서 완전 경화시켜 시편을 제조하였다. 경화된 시편은 5~10 mg 사이즈로 가공하여 DSC 및 TGA 분석을 진행하였다. DSC 기기는 Ta instrument 사의 Q200, TGA는 Mettler toledo 사의 TGA1을 사용하였다. DSC는 30~250 °C, TGA는 30~800 °C 범위에서 20 °C/min의 조건으로 분석 진행하였다.

2.8. UL-94 시험

배합된 에폭시 수지에 정량비로 경화제를 혼합하여 상온에서 5분간 교반시키고, 200 mm × 200 mm으로 재단된 E-glass 7628의 유리섬유 5장을 사용하여 함침시켰다. 수지의 Resin content를 40~50%가 되도록 하여 상온에서 24시간 방치 후 80 °C 오븐에서 2시간동안 후경화를 하여 평판 형태의 복합체를 제조하였다. 이후 135 mm × 13 mm 사이즈로 시편을 가공하였으며, 그 두께는 1.0~1.2 T 정도였다.

제조된 시편은 UL-94 V (Vertical Burning) 시험방법을 적용하여, 다음과 같이 시험하였다. 가공된 시편을 20 mm 길이의 불꽃에 10초간 접점하여 시편의 연소시간 t1을 측정하였고, 1차 접점 후 연소가 종료되면 다시 10초간 접점하여 연소시간 t2 및 불꽃이 났던 시간 t3을 측정하고 연소 양상을 기록하였다. 기록된 t1, t2, t3 및 연소양상(적화에 의한 탈지연 발화여부, 클램프까지의 연소여부)을 판단하여 V-0, V-1, V-2 등급을 산출하게 된다(Table 3)[12,13].

3. 결과 및 고찰

3.1. DOPO 변성 에폭시 합성

SEF-170P는 bisphenol F 에폭시를 분자 증류하여 제조된 순도 98%

Table 3. Classification for the Rating in the UL-94V* Burning Test

	V-0	V-1	V-2
Individual after flame time, t1 or t2	≤ 10 sec	≤ 30 sec	≤ 30 sec
Total after flame time for any condition set, t1+t2 for the 5 specimens	≤ 50 sec	≤ 250 sec	≤ 250 sec
After flame plus afterglow time for each Individual specimen after the second flame application, t2+t3	≤ 30 sec	≤ 60 sec	≤ 60 sec
Burning up to the holding clamp (125mm)	No	No	No
Cotton Ignition	No	No	Yes

* 플라스틱 제품의 수직 방향으로 불꽃을 가했을 때, 제품의 연소 양상 및 주위로의 화염 전파 정도를 평가

Table 4. The Reaction Time Required for the Production of Resins

	Equivalent (g/eq)					Viscosity (mPa.s)
	Initial	1 hr	2 hr	3 hr	4 hr	
SEF-170P	159	-	-	-	-	1,410
TRD-130	128	-	-	-	-	630
R1	201	238	245	249	250	52,500
R2	185	198	205	210	211	20,000
R3	162	194	203	204	205	51,000

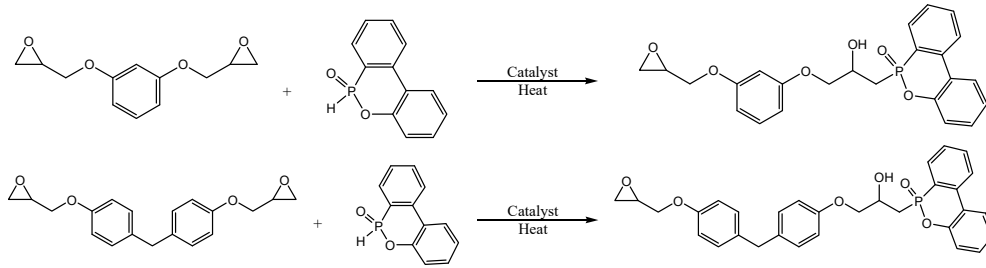


Figure 1. Scheme of reaction between the SEF-170P or TRD-130 and DOPO.

이상의 에폭시로서, 155~160 g/eq 당량, 1,000~3,000 mPa · s 점도의 제품으로서 저점도이며 결정성의 특성을 갖는다. TRD-130은 Resorcinol 기반의 에폭시로서 당량 120~140 g/eq, 점도 300~1,000 mPa · s의 제품이다. DOPO 변성 에폭시는 분자구조상 P 가까이 위치된 hydrogen과 epoxide의 반응에서 이루어지며 반응 메커니즘은 Figure 1에 표시하였다. DOPO 및 에폭시를 100 °C로 승온시켜 homogeneous한 상태에서 촉매를 투입하고 160 °C로 승온시켜 반응시킨다. 반응 시간이 지날수록 에폭시 당량이 증가되는 것을 확인할 수 있으며, 반응 후 2~3 시간이 경과되면 일정 당량수준으로 수렴하는 양상을 보인다.

합성여부는 FT-IR spectrum으로 확인하였다(Figure 2, 3). 2439 cm⁻¹ 위치에서 확인되는 P-H peak는 한계반응물인 DOPO의 P-H peak를 의미한다. 즉, 반응 전 혹은 반응이 진행되는 과정에서는 해당 peak가 검출되나, 반응 종료시점에서는 해당 위치에서 P-H peak가 검출되지 않는 것으로서 합성되었음을 확인할 수 있다. 따라서 Figure 2와 3에서와 같이 2439 cm⁻¹ 위치에서 P-H peak가 확인되지 않음으로써 에폭시가 합성되었음을 확인하였다.

합성이 완료된 에폭시는 고점도의 액상으로, 이의 점도를 측정할 결과 R1은 52,500 mPa · s, R2는 20,000 mPa · s였으며 R3는 51,000 mPa · s으로 확인되었다.

3.2. 에폭시 수지 및 경화제 배합

DOPO 변성 에폭시에 인계 난연 첨가제인 TEP 및 FR-001을 추가하여 배합하였다. DOPO 변성 에폭시의 함량은 80.0~86.0%, TEP는 10.5~15.0%, FT-001은 3.7~5.0%의 비율로 설계를 하여 7가지의 수지 조성물(P1~P7)을 배합하였다. 7가지 조성물은 인 함량이 상이하게 설계되었으며, R1은 점도가 높은 특성이 있어 2가지 조성물만 설계하였으며, R2는 상대적으로 점도가 낮아 5단계의 조성물을 설계하여, 이의 특성을 확인하고자 하였다. 경화제의 투입량은 수지조성물의 에폭시 당량을 기반으로 결정하였다.

7가지 조성물의 에폭시 당량을 측정할 결과 242.0~281.6 g/eq로 나타났고, 점도는 1,803~5,150 mPa · s 범위로 확인되었다. 수지 조성물의

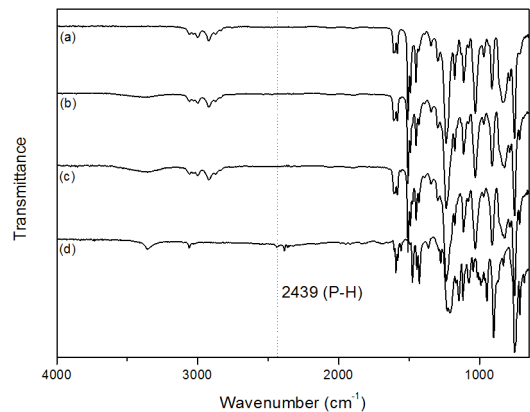


Figure 2. FT-IR spectra of (a) SEF-170P (b) R1 (c) R2 (d) DOPO.

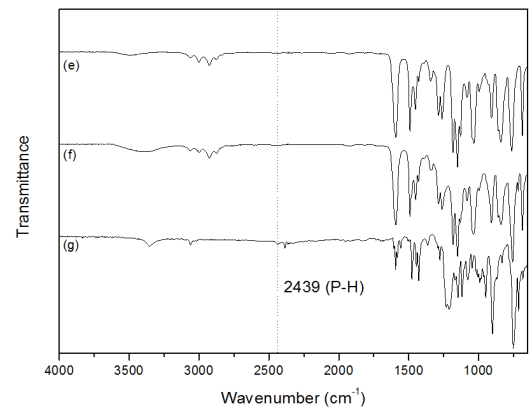


Figure 3. FT-IR spectra of (e) TRD-130 (f) R3 (g) DOPO.

인 함량은 원료 등의 투입량에 따른 이론값은 4.69~6.03%였으며, 경화제 배합 후에는 4.52~5.74%로 계산되었다(Table 5).

Table 5. Properties of the Blended Epoxy Resin

	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
Epoxy P contents (%)	6.03	5.27	5.63	4.69	5.39	5.48	5.79
EEW (g/eq)	281.6	265.0	260.2	242.0	253.1	252.3	258.6
Resin viscosity (mPa · s)	2,330	5,150	1,803	3,293	3,329	3,824	3,173
Total P contents (%)	5.74	5.05	5.37	4.52	5.15	5.23	5.51

Table 6. Thermal Analysis Result of Epoxy Blends

	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
Gel time (sec)	64	63	65	55	63	60	62
Tg (°C)	70.5	68.8	64.5	73.6	64.6	64.9	61.5

3.3. 열적 특성

에폭시 조성물(P1~P7)의 열적특성을 분석하기 위해 120 °C에서의 겔화시간 및 유리전이온도를 측정하였고 그 결과를 Table 6에 나타내었다. 그 결과 인 함량이 증가할수록 겔화시간이 지연되었으며, 유리전이온도 또한 저하되는 것을 확인하였다. P4는 수지 함량이 86%로 73.6 °C의 가장 높은 유리전이온도를 확인하였으며, 55초의 가장 빠른 겔화속도를 확인하였다. P1과 P3의 유리전이온도는 64.5 및 68.8 °C로 SEF-170P와 DOPO의 변성율이 높을수록 유리전이온도가 감소함을 확인하였고, 이는 변성에 의한 epoxy 당량 증가 및 이로 인한 가교 밀도가 떨어짐으로서 나타나는 현상으로 확인되었다. P5와 P6의 유리전이온도 측정결과를 보면 조성물 내에 R3의 함량이 높아질수록 겔타임 시간이 빨라짐을 확인할 수 있으며, 이는 SEF-170P의 기본구조인 bisphenol F 대비 resorcinol 구조의 입체장애가 크지 않아서 반응성이 빨라진 것으로 확인되었다. 따라서, 조성물 내 인계첨가제의 함량이 늘어날수록 유리전이온도 및 겔화시간은 늦어지는 특성을 나타내었다.

경화된 조성물의 TGA 스펙트럼 및 이의 분석결과를 Figure 4 및 Table 7에 나타내었다. Char yield는 잔류의 탄소를 포함한 물질이 완전히 분해된 후 남은질량을 의미하는 것으로서 조성물의 상대비교를 위해 SEF-170P 및 TRD-130 에폭시를 2.4절에서 제조된 경화제와 배합하여 경화 후 분석을 진행하였다. P1 및 P3의 측정결과에 따르면, 인 함량 3%의 SEF-170P 기반 DOPO 변성 에폭시를 사용 시 31.03%의 결과를 나타냈으며, 인 함량 2%의 SEF-170P 기반 DOPO 변성 에폭시 경우 25.07%로서 에폭시 수지의 DOPO 변성율이 높을수록 char 생성에 유리한 것으로 판단된다. 또한 조성물 내에 변성 에폭시 수지

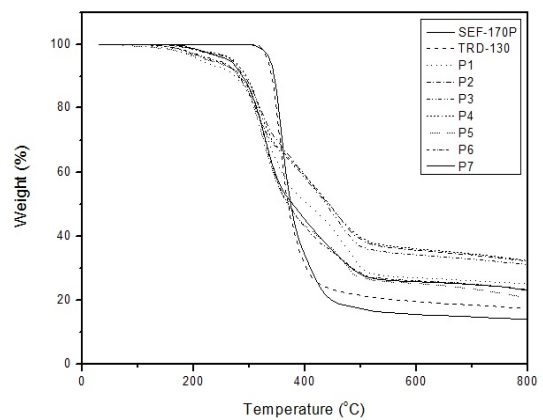


Figure 4. TGA curves of cured epoxy resin blends.

함량이 높아질수록 char 생성에 유리한 결과를 보였으며, 각 조성물의 char yield는 20.65~32.39%로 확인되었다.

SEF-170P 및 TRD-130의 char yield는 각 13.89%, 17.4%로서, 7가지 조성물 대비 최소 3.25%에서 최대 18.5%의 낮은 결과를 보였다. 이는 인 변성 에폭시 수지 및 인계첨가물이 char를 형성하는 데 유리하다고 판단할 수 있다.

Table 8은 에폭시 조성물의 연소양상 확인을 위한 UL-94 V 시험 결과를 나타내었다. 시편은 P1~P7 각각 5개씩 제작하여 1차, 2차 점염 후 연소시간을 측정하고 연소양상을 관찰하여 등급을 기재하였다.

Table 7. TGA Data of Cured Epoxy Blends

Sample	T10% (°C)	Tmax (°C)	Char yields (%)
SEF-170P	360	358	13.89
TRD-130	355	350	17.40
P1	298	318	31.03
P2	309	318	32.14
P3	290	334	25.07
P4	313	326	32.39
P5	291	326	20.65
P6	297	334	22.98
P7	301	334	23.16

Table 8. UL-94 V Test Result of Cured Epoxy Blends

	Resin contents (%)	Item	1 st (sec)	2 nd (sec)	3 rd (sec)	4 th (sec)	5 th (sec)	Total after flame time (sec)	Grade
P1	45.8	1 st buring	2.00	2.70	1.93	0	1.10	7.73	V-0
		2 nd buring	0	1.8	1.97	1.55	0	5.32	
		Combustion up to holding clamp	No	No	No	No	No		
		Dripping of burning specimens	No	No	No	No	No		
P2	42.8	1 st buring	6.70	1.58	2.33	5.26	1.43	17.30	V-0
		2 nd buring	1.87	0	0	0.5	0	2.37	
		Combustion up to holding clamp	No	No	No	No	No		
		Dripping of burning specimens	No	No	No	No	No		
P3	46.7	1 st buring	4.97	1.14	4.42	3.39	3.43	17.35	V-0
		2 nd buring	0	1.29	0	0	1.46	2.75	
		Combustion up to holding clamp	No	No	No	No	No		
		Dripping of burning specimens	No	No	No	No	No		
P4	45.0	1 st buring	0	0.5	Over	Over	9.22	-	-
		2 nd buring	0	4.91	-	-	0	-	
		Combustion up to holding clamp	No	No	Yes	Yes	No		
		Dripping of burning specimens	No	No	No	No	No		
P5	40.5	1 st buring	0	6.49	11.31	1.25	0	19.05	V-1
		2 nd buring	3.1	0	0	2.24	13.06	18.40	
		Combustion up to holding clamp	No	No	No	No	No		
		Dripping of burning specimens	No	No	No	No	No		
P6	44.6	1 st buring	7.97	12.2	5.37	0	1.51	27.05	V-1
		2 nd buring	0	0	0	5.56	3.94	9.50	
		Combustion up to holding clamp	No	No	No	No	No		
		Dripping of burning specimens	No	No	No	No	No		
P7	42.7	1 st buring	2.80	0	9.76	1.53	7.89	21.98	V-0
		2 nd buring	2.25	0	2.85	1.63	0	6.73	
		Combustion up to holding clamp	No	No	No	No	No		
		Dripping of burning specimens	No	No	No	No	No		

* V-0 : burning stops within 10 seconds on a vertical specimen; drips of particles allowed as long as they are not inflamed.

V-1 : burning stops within 30 seconds on a vertical specimen; drips of particles allowed as long as they are not inflamed.

시편의 Resin contents는 최소 40.5~46.7%로 제조되었다. 측정 결과 P1, P2, P3, P7의 경우 1차 연소 및 2차 연소 시간, 연소양상에서 V-0 등급에 만족하는 결과를 나타내었으며, P5, P6의 경우 1차 연소에서 10초를 넘어 V-1의 등급이 산정되었다. P4의 경우 난연성능이 구현되지 않아 등급을 산정할 수 없었다.

4. 결 론

본 연구에서는 고속 RTM 공정 복합재료 강화재에 적용가능한 수지 개발을 위해 난연성, 저점도, 속경화의 특징을 갖는 에폭시 기반의 수지를 개발하였다. 에폭시 수지는 bisphenol F 및 resorcinol 구조의 에폭시 2종을 사용하였으며, 난연성을 부여하기 위하여 DOPO를 이용하여 변성하였다. 또한 저점도 및 추가적인 난연 성능을 부여하기 위해 난연 첨가제 2종을 사용하였고, 7종의 배합에 대한 열적특성 및 난연 성능을 평가하였다.

배합한 수지 조성물의 인 함량은 4.52~5.74%, 점도는 1,803~5,150 mPa · s 이며, 조성물에 경화제를 배합한 경화물의 유리전이온도는 61.5~73.6 °C, char yield는 20.65~32.39%, 120 °C의 온도 조건에서 1분 전후로의 속경화가 가능한 특성을 나타내었다. 난연성 평가를 위한 UL-94 V 테스트 결과 4종(P1~P3, P7)은 V-0등급, 2종(P5, P6)은 V-1등급이 확인되었으며, 1종(P4)은 난연성에 미치지 못하여 등급산정이 불가능하였다. P4는 인함량을 계산하였을 때 가장 낮은 인 함량(4.52%)을 나타낸 것으로 보아, 이에 따라 난연성 또한 저하된 것으로 추정된다.

설비의 특성에 따라 요구되는 물성은 다소 차이가 날 수 있지만, 일반적으로 고속경화용 수지는 우수한 사출 속도와 함침을 위해 수지 점도를 낮추도록 권장하고 있다. 따라서, P1~P7에서 난연성이 우수한 V-0등급이 산정된 조성물 중 P3은 수지의 점도가 1,803 mPa · s로 가장 낮은 점도를 나타내었지만, 겔타임이 65초로 다른 조성물 대비 경화속도가 다소 늦고, char yield는 25.07%로 상대적으로 낮으며, 유리

전이온도가 64.5 °C로 여타 조성물 대비 중간정도의 내열특성을 나타내는 단점이 있다. P1은 수지의 점도가 2,330 mPa·s로 두 번째로 낮은 점도 특성을 보였으며, 경화속도는 다소 늦지만 char yield가 31.03%로 우수한 특성을 보였으며, V-0 등급 조성물 중 유리전이온도가 가장 높아(70.5 °C) 내열성도 우수하여 난연성을 갖는 고속경화용 에폭시 시스템에 적용하기에 가장 적합할 것으로 사료된다.

References

1. M. Mrazova, Advanced composite materials of the future in aerospace industry, *Incas bulletin*, **5**(3), 139-150 (2013).
2. K. S. Kim, K. M. Bae, S. Y. Oh, M. K. Seo, C. G. Kang and S. J. Park, Trend of Carbon Fiber-reinforced Composites for Lightweight Vehicles, *Elastomers and Compos.*, **47**(1), 65-74 (2012).
3. S. Prashanth, Fiber reinforced composites-a review, *J. Mater. Sci. Eng.*, **6**(3), 2-6 (2017).
4. C. Fais, Lightweight automotive design with HP-RTM. *Reinf. Plast.*, **55**(5), 29-31 (2011).
5. M. Baskaran, I. Ortiz De Mendibil, M. Sarrionandia, J. Aurrekoetxea, J. Acosta and U. Argarate, Manufacturing Cost Comparison of RTM, HP-RTM and CRTM for an Automotive Roof., *ECCM16*. Seville, Spain, (2014).
6. S. Y. Lu, I. Hamerton, Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers, *Prog. Polym. Sci.*, **27**(8), 1661-1712 (2002).
7. S. Kemmlin, D. Herzke and R. J. Law, Brominated flame retardants in the European chemicals policy of REACH-Regulation and determination in materials, *J. Chromatogr. A*, **1216**(3), 320-333 (2009).
8. C. A. de Wit, C. Herzke and K. Vorkamp, Brominated flame retardants in the Arctic environment-trends and new candidates, *Sci. Total Environ.*, **408**(15), 2885-2918 (2010).
9. B. Schartel, Phosphorus-based flame retardancy mechanisms-old hat or a starting point for future development?, *Materials (Basel)*, **3**(10), 4710-4745 (2010).
10. L. Qu, C. Zhang, P. Li, X. Dai, T. Xu, Y. Sui, J. Gu and Y. Dou, Improved thermal properties of epoxy resin modified with poly-methyl methacrylate-microencapsulated phosphorus-nitrogen-containing flame retardant, *RSC Adv.*, **8**(52) 29816-29829 (2018).
11. S. Basnet, M. Otsuka, C. Sasaki, C. Asada and Y. Nakamura, Functionalization of the active ingredients of Japanese green tea (*Camellia sinensis*) for the synthesis of bio-based epoxy resin, *Ind. Crops Prod.*, **73**, 63-72 (2015).
12. A. Riva, G. Camino, L. Fomperie and P. Amigouët, Fire retardant mechanism in intumescent ethylene vinyl acetate compositions, *Polym. Degrad. Stab.*, **82**(2) 341-346 (2003).
13. A. D. Naik, G. Fontaine, F. Samyn, X. Delva, Y. Bourgeois and S. Bourbigot, Melamine integrated metal phosphates as non-halogenated flame retardants: synergism with aluminium phosphinate for flame retardancy in glass fiber reinforced polyamide 66, *Polym. Degrad. Stab.*, **98**(12) 2653-2662 (2013).

Authors

Jun-Seong Park; Manager, Shin-A T&C, Seoul 08501, Republic of Korea; jspark@shinatnc.com

Je-Wan Woo; Professor, Department of Chemical Engineering, Sangmyung University, Seoul 03016, Republic of Korea; jwwoo@smu.ac.kr