

## 에폭시수지의 경화제 변화량에 따르는 열분해 영향

박근호<sup>†</sup> · 이용숙\* · 송주영 · 이수 · 김성일\*\*

<sup>†</sup> 창원대학교 공과대학 화공시스템공학과

\* 소방방재청 화재조사팀

\*\* 삼전화학

(2007년 9월 18일 접수 ; 2007년 11월 30일 채택)

## The Effect of Thermal Decomposition of Epoxy Resin for a Variation of Hardener

Keun-Ho Park<sup>†</sup> · Yong-Sook Lee\* · Ju-Yeong Song · Soo Lee · Sung-Il Kim\*\*

<sup>†</sup> Dept. of Chemical Engineering, Chang-Won National University

\* Nation Emergency Management Agency All Rights Reserved

\*\* R&D center, Samchun Pure Chemical Ind. Co., LTD

(Received September 18, 2007 ; Accepted November 30, 2007)

**Abstract** : We investigated heat stability of epoxy resin products and epoxy resin according to the influence hardener. The heat flow which shows the degree of thermal decomposition of the epoxy resin product and epoxy resin measured by using the differential scanning calorimeter (DSC).

As a result, we found that in the case of heat stability for epoxy resin as hardener was added, the ratio of one to one (epoxy resin : hardener) was the most suitable in air condition and nitrogen atmosphere.

**Keywords** : heat stability, epoxy resin, thermal decomposition, hardener, DSC.

### 1. 서론

에폭시수지(epoxy resin)는 상온에서 쉽게 열경화성의 물질로 만들 수 있으며, 경화시키기 위해서 경화제를 사용하여야 하는데, 경화제는 에폭시와 반응하기 쉬운 물질들이 쓰이며 에폭시결합을 갖고 있다.

에폭시수지는 경화반응을 통해 3차원(망상)구조를 가지며, 전기적, 기계적 성질이 매우 우수

할 뿐만 아니라 치수 안정성이 매우 좋다. 금속, 목재, 시멘트, 유리, 플라스틱 등 거의 모든 것에 접착시킬 수가 있고, 저장 안정성이 높고 경화제를 혼합하지 않으면 기후, 온도에 관계없이 장기간의 보관이 가능하다[1,2].

내충격성, 굴곡성에 약한 결점이 있으며, 토목, 건축, 접착, 콘크리트 라이닝, 바닥재, 도로, 방수, 그라우팅, 금형, 통조림, 드럼판의 내외 코팅, 금속 플레이트 등의 도장, 전기제품, 도료, 접착제 혹은 도로포장 등 이를테면 성형가공을 필요로 하지 않는 것이 많은데 주형품, 적층품, 성형제품 등으로 사용되고 있다[3,4].

<sup>†</sup> 주저자(e-mail : khopark@sarim.changwon.ac.kr)

에폭시 수지의 경화는 경화제와 반응해서 비로소 기계적 강도나 내약품성이 뛰어나지만 그 성질은 경화제의 종류나 배합 비, 혹은 경화조건 등에 의해서 크게 변화된다. 경화제의 종류는 아민계 및 유기산무수물계로 대별되고 전자는 중온 경화제로서 후자는 고온 경화제로서 사용된다. 수지에 배합하는 경화제의 양은 에폭시 당량(1g 당량의 에폭시기를 포함한 수지의 그램 수)을 기본으로 산출된다. 에폭시 당량 200의 수지라면 이 수지 200g에 대해 아민 경화제로서는 활성수소 1당량을 포함하는 그램 수만 배합하면 성질이 좋은 경화물을 얻을 수 있다. 산무수물 경화제의 경우에는 에폭시기 1개에 대해서 통상 산 무수물기 0.7~0.8개 정도가 좋다고 되어 있는데 제3아민을 경화촉진제로서 첨가할 때는 당량배합을 하면 된다. 기타 경화제로는 페놀수지, 아미노수지 등도 에폭시 수지의 경화제로서 유효하지만 이들은 단순한 경화제로서가 아니라 에폭시수지의 성질을 개량한다든지 가격을 내리기 위해서 사용되는 경우가 많다[5,6].

본 연구에서는 에폭시수지의 경화제 첨가에 따른 열안정성을 시차주사열량계(differential scanning calorimeter, DSC)로 측정하여 제품재료로서의 열안정성이 조사하였다.

## 2. 실험

에폭시수지는 시판되고 있는 수지를 구입하여 본 실험에 사용하였다. 김해시 소재 A사의 생산품인 에폭시수지와 경화제를 Wt(%) (1:0.5, 1:1, 1:2, 1:3)의 비율로 혼합하여 실험 재료로 하였다.

본 연구에 사용한 DSC기기는 heat flux DSC로서 특징은 시료와 기준물질이 한 개의 가열로 안에 위치한다는 점이다. 물질 및 기준물질의 조절된 프로그램에 따라 변화시키면서 측정물질의 기준물질에 대한 에너지 입력차( $\Delta H$ )를 온도의 함수로 측정하는 방법 DSC는 시료에 대한 열적 흐름(heat flux)을 측정한다. Heat flux는 열용량(mW)로 전달되는 열에너지를 말한다. DSC분야의 주된 이용분야는 비열, 열적 효과, 순도, 고분자화, 유리전이온도(glass transition temperature,  $T_g$ ), 산화안정성, 화학반응, 반응 동역학, 녹는 온도(melting

temperature,  $T_m$ ), 및 결정화온도(cryalline temperature,  $T_c$ )를 알 수 있다[7].

에폭시수지와 경화제의 비율을 Wt(%) (1:0.5, 1:1, 1:2, 1:3)로 혼합하여 경화시켜 제조한 에폭시수지를 열분해시켰다.

DSC에 의한 실험조건은 질소분위기 (100 mL/min) 및 공기분위기(100 mL/min)하에서 시료량은 5.0 mg으로 하고 승온속도 10 °C/min으로 유지했다. 시료용기는 알루미늄제를 사용하고, 실험개시온도는 25 °C, 실험종료 온도는 400 °C를 유지하였다. 시차주사 열량계에 의해 수지 소재의 열분해를 시켜 그 발열온도를 확인하였다[8,9].

## 3. 결과 및 고찰

에폭시 수지는 상업적인 측면에서, 에폭시 고분자 및 수지는 비닐계 중 가장 중요한 위치를 점하고 있으며, 염기 하에서 epoxide와 bisphenol인 dihydroxy 혼합물로부터 일반적으로 단계중합반응에 의하여 합성되는 특수한 형태의 폴리에테르를 대표한다. 중합단계의 세 과정을 보면 alkoxide의 형성, epoxide 고리에서 가장 입체장애가 덜한 탄소원자에 alkoxide의 친핵성 부가, 그리고 염화이온의 내부치환에 의한 고리폐쇄(ring closure)의 과정을 보여준다. 비스페놀A[2,2-비스(4-히드록시페닐)-프로판]와 에피클로로히드린과의 축합생성물이다[10].

에폭시 수지의 최고사용온도는 수지의 유리전이온도에 의하여 결정되는데 이 유리전이온도는 수지의 경화반응에 따라 결정된다.

상온경화용 에폭시 수지의 경우에는 유리전이온도가 40~50°C이며, 경화 반응이 170~180°C에서 수행되며, 최고사용온도가 150°C정도이다. 경화는 경화제와 반응해서 비로소 기계적 강도나 내약품성이 뛰어나지만 그 성질은 경화제의 종류나 배합 비, 혹은 경화조건 등에 의해서 크게 변화된다.

시판용 에폭시수지제품을 질소 및 공기분위기 하에서 DSC로 열분해하였으며, 그 측정 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 공기 분위기 하에서 분석 결과 air 상태에서는 산화가 빨리 진행되었다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 공기 분위기 하에서 측정된 결과 1차 흡열피크가 110°C에서 나타났으며 이후 300°C에서 2차 흡열 피크가 나타났다.

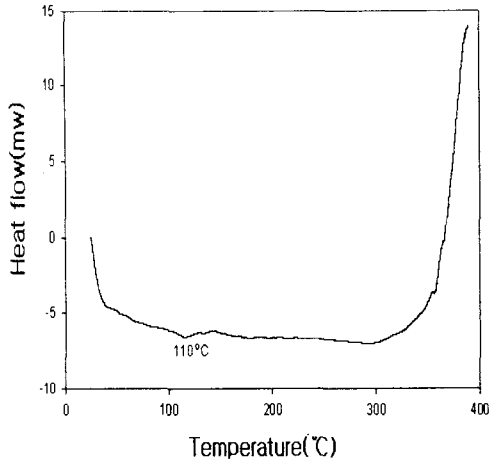


Fig. 1. DSC curve of epoxy resin in air.

그리고 에폭시수지에 대하여 질소 분위기 하에서 각각의 heat flow를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 질소 분위기 하에서 측정한 결과 발열 피크가 120°C에서 나타났으며 이후 270°C에서 최대 발열 피크가 나타났다. 초기에 나타난 50°C 피크는 수분 등의 휘발성분이 제거되고 난 후 350°C 최대 흡열 피크가 나타났다. 이후 380°C에서 나타낸 피크는 에폭시수지가 최대한 분해된 것을 의미한다. 이후 열분해가 거의 완료된 시점이 400°C 부근임을 알 수 있었다.

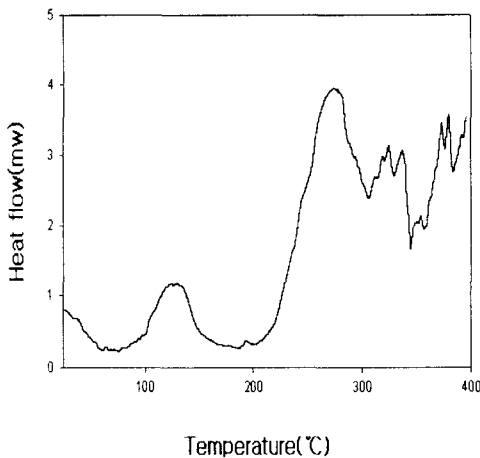


Fig. 2. DSC curve of epoxy resin in nitrogen.

또한 에폭시수지의 경화제 첨가량에 따른 DSC를 측정하였으며, 에폭시:경화제=1 : 0.5 비율로 배합하여 공기분위기 하에서 DSC를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서의 heat flow를 보면 105°C에서 나타난 첫 번째 피크는 흡열에 기인한 수분과 기타 저분자량인 물질의 휘발을 나타내며, 280°C에서 발열피크가 나타났으며, 질소 분위기에서와 달리 공기 분위기에서는 흡열반응과 다른 점은 산소가 공급됨으로써 흡열에 의한 산화반응의 가속화에 의해 급격히 분해됨으로 인하여 발열 반응을 나타내고 있음을 알 수 있다.

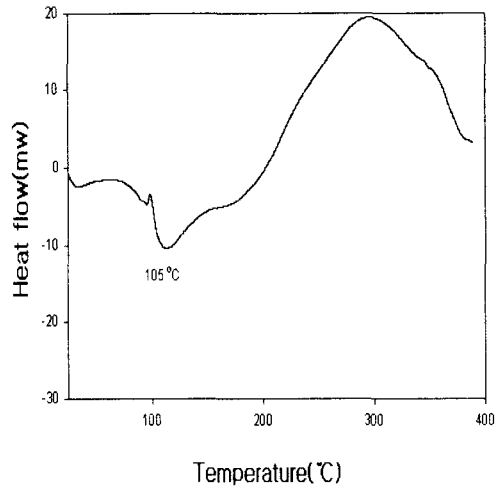


Fig. 3. DSC curve of epoxy resin (epoxy : hardener=1:0.5) in air.

또한 역시 같은 비율인 에폭시 수지의 경화제 첨가량에 따른 질소 분위기 하에서 에폭시:경화제= 1 : 0.5의 비율로 배합 측정한 heat flow를 보면 105°C에서 나타난 첫 번째 피크는 흡열에 기인한 수분과 기타 저분자량인 물질의 휘발을 나타내며, 360°C에서 1차 발열피크가 나타났으며, 이것은 질소분위기에서의 분해반응이 공기분위기의 경우보다 상대적으로 더 안정함을 알 수 있다. 이후 370°C에서 에폭시수지의 열분해가 완료되어 분해반응이 완결됨을 알 수 있다.

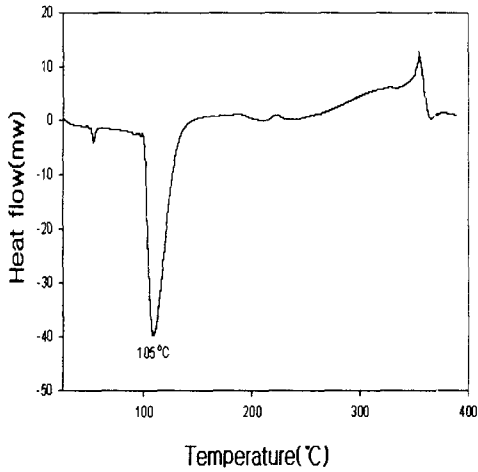


Fig. 4. DSC curve of epoxy resin (epoxy : hardener=1:0.5) in nitrogen.

Fig. 5와 Fig. 6은 에폭시 수지의 경화제 첨가량에 따른 산소 및 질소 분위기 하에서 에폭시:경화제= 1 : 1의 비율로 배합 하여 측정된 것을 각각 나타내었다.

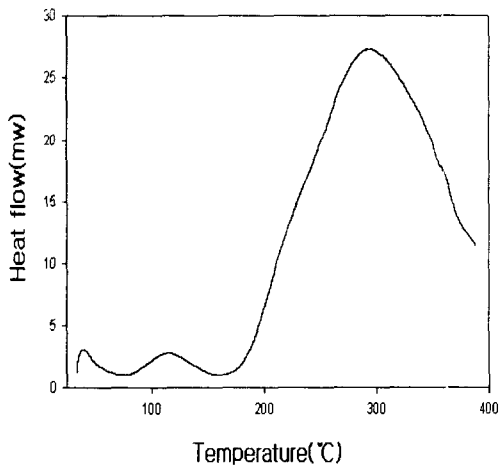


Fig. 5. DSC curve of epoxy resin (epoxy : hardener=1:1) in air.

Fig. 5에서 측정된 heat flow를 보면 125°C에서 나타난 첫 번째 피크는 발열에 기인한 수분과 기타 저분자량인 물질의 휘발을 나타내며, 이후 280°C에서 발열피크가 나타났으며, 질소 분위기와 달리 공기 분위기에서는 발열반응과 다른 점은 산소가 공급됨으로써 300°C이

후 산화반응의 가속화에 의해 급격히 분해됨으로 인하여 발열반응을 나타내고 있음을 추정할 수 있다. 한편 Fig. 6에서의 질소분위기에서 측정된 heat flow를 보면 125°C에서 나타난 첫 번째 피크는 흡열에 기인한 수분과 기타 저분자량인 물질의 휘발을 나타내며, 이후 270°C에서 분해가 시작되어 370°C에서 열분해반응이 거의 완결됨을 알 수 있다.

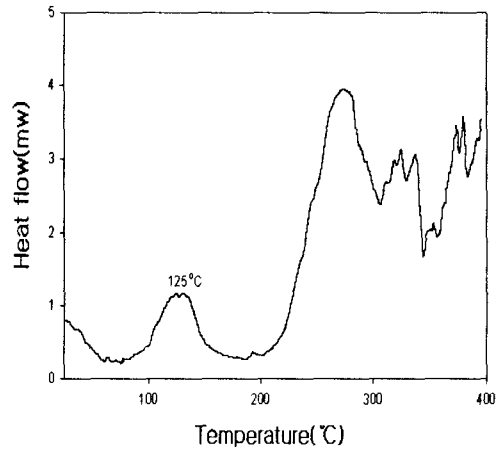


Fig. 6. DSC curve of epoxy resin (epoxy : hardener=1:1) in nitrogen.

Fig. 7은 에폭시 수지의 경화제 첨가량에 따른 공기 분위기 하에서 에폭시:경화제= 1 : 2의 비율로 배합 측정된 것으로서 heat flow를 보면 120°C에서 흡열반응이 일어남을 볼 수 있고, 이후 280°C에서 발열피크가 나타났으며, 350°C에서는 거의 열분해 반응이 완결됨을 볼 수 있다.

이는 에폭시와 경화제가 1 : 1의 비율로 배합하여 측정된 heat flow와 거의 일치함을 알 수 있다.

그리고 Fig. 8은 에폭시 수지의 경화제 첨가량에 따른 질소 분위기 하에서 에폭시:경화제=1:2의 비율로 배합하여 측정된 결과를 나타내었다. Fig. 8에서 측정된 heat flow는 보는 바와 같이 120°C에서 흡열에 기인한 수분과 기타 저분자량인 물질의 휘발을 나타내며, 320°C에서 열분해가 시작되어 380°C에서 분해반응이 완결됨을 볼 수 있다.

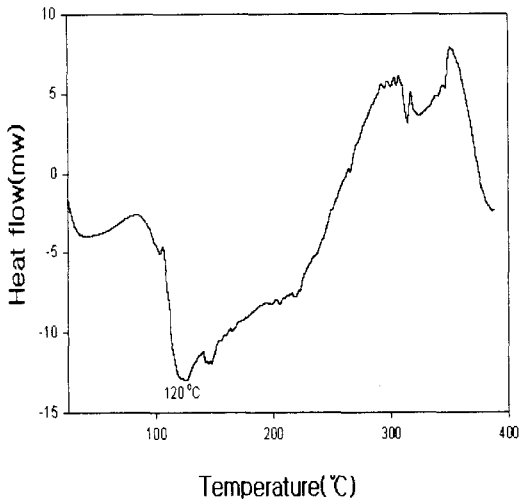


Fig. 7. DSC curve of epoxy resin (epoxy : hardener=1:2) in air.

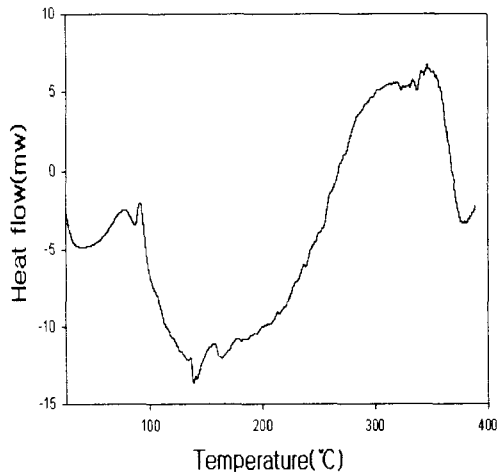


Fig. 8. DSC curve of epoxy resin (epoxy : hardener=1:2) in nitrogen.

Fig. 9는 에폭시 수지의 경화제 첨가량에 따른 공기 분위기 하에서 에폭시:경화제= 1:3의 비율로 배합하여 측정된 결과로서 heat flow를 보면 150°C 이하에서 흡열에 기인한 수분과 기타 저분자량인 물질의 휘발을 나타내고 있으며, 이후 245°C에서 상전이 시작하여 열분해가 350°C에서 완결됨을 알 수 있다.

같은 방법으로 질소 분위기 하에서 에폭시:경화제=1:3의 비율로 배합하여 에폭시 수지의 경

화제 첨가량에 따른 변화를 알아보기 위하여 측정된 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 측정된 heat flow를 보면 110°C 이하에서는 역시 흡열에 기인한 수분과 저분자량 물질이 휘발하는 것을 알 수 있으며, 225°C에서 상전이가 일어나 분해하기 시작하여 이후 350°C 부근에서 열분해반응이 완결됨을 볼 수 있다. 이것은 산소 분위기 하에서 측정된 heat flow와 거의 일치함을 알 수 있다.

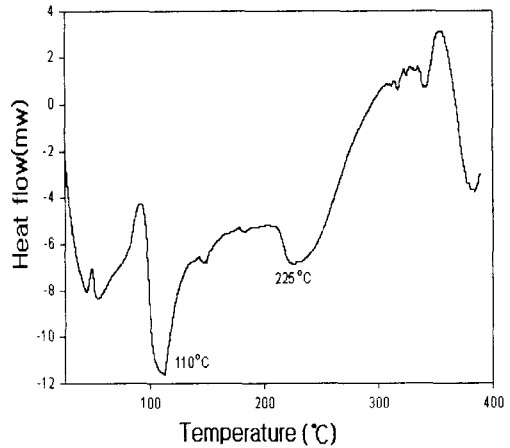


Fig. 9. DSC curve of epoxy resin (epoxy : hardener = 1 : 3) in air.

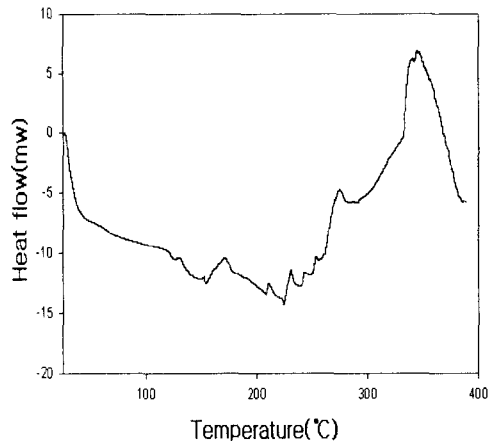


Fig. 10. DSC curve of epoxy resin (epoxy : hardener = 1:3) in nitrogen.

#### 4. 결 론

일상생활에서 사용되고 있는 에폭시수지 제품과 에폭시수지에 경화제를 첨가하여 그 첨가량에 따른 DSC를 측정하여 질소 및 공기분위기 하에서 열분해 시켜 열안정성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 질소 분위기 하에서 에폭시수지에 사용한 경화제의 첨가량에 따른 영향은 1:1의 경우가 열안정성이 가장 좋았다.
2. 공기 분위기 하에서 경화제 첨가량의 영향은 1:1의 경우가 1:0.5 와 1:2 보다는 안정하게 나타났다.
3. 에폭시수지의 경화제 첨가량에 대한 영향은 질소 또는 공기 분위기 하에서 열안정성을 조사한 결과 1:1의 경우가 가장 적합한 것을 알 수 있다.

#### 감사의 글

이 논문은 2006년도 창원대학교 연구비에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. S. H. Cho, S. C. Oh, J. B. Do, S. GyRo, and H. S. Park, A Study on the Prolonged Time Heat Resistanse of Epoxy Resin Based Neutron Shielding Materials, *Applied Chemistry*, **9(6)**, 884 (1998).
2. E. Sharmin, L. Imo, and S. M. A. Ahmad, Acrylic-melamine modified DGEBA-epoxy coatings and their anticorrosive behavior, *Progress in organic coatings* **50**, 47 (2004).
3. A. Balabanovich, A. Hornung, D. Merz, and H. Seifert, The effect of a curing agent on the thermal degradation of fire retardant brominated epoxy resins, *Science Direct Polymer Degradation and Stability*, **85**, 713 (2004).
4. G. V. Assche, B. V. Mele, and Y. Saruyama, Frequency dependent heat capacity in the cure of epoxy resins, *Thermochimica Acta*, **377**, 125 (2001).
5. Metha Rutnakornpituk, Modification of epoxy-novolacresins with polysiloxane containing nitrile functional groups : synthesis and characterization, *European Polymer journal*, **41**, 1043 (2005).
6. 大阪市立工業研究所, 日本Plastics 技術協會 (K. Y. Lee and H. K. Moon 共譯), 最新 Plastics 技術, Sungandang, Seoul, pp.1043-1052 (2001).
7. Y. S. Lee and K. H. Park, A Study on the Thermal Stability of Chemical Products using Thermosetting Resin, *Engineering Research & Technology*, **5**, 377 (2005).
8. Chemical Engineering Research Information Center, DSC (Differential Scanning Calorimeter), 3rd, Seoul, pp.25-28 (1980).
9. S. H. Shin, M. H. Suh, S. H. Lee, J. E. Yie, and J. W. Lee, A Study on Curing Kinetics of Unsaturated Polymer Resin, *Hwahak Konghak*, **25(5)**, 522 (1987).
10. M. S. Park, B .C. Chun, D. W. Kang, and D. S. Lee, Polymer chemistry : an introduction, Freedom Academy Pub. Co., Seoul, p. 354, 447, 452, 459 (1997).