

에폭시 수지/방향족 아민 경화물의 배합비 변화에 따른 열적 특성 분석

김대연 · 김순천 · 박영일 · 김영철 · 임충선[†]

한국화학연구원 그린정밀화학연구센터

(2014년 8월 1일 접수, 2014년 8월 20일 수정, 2014년 8월 22일 채택)

The Thermal Properties Analysis of the Mixtures Composed with Epoxy Resin and Amine Curing Agent

Daeyeon Kim, Soonchoen Kim, Young-IL Park, Young Chul Kim, and Choong-Sun Lim[†]

Research Center for Green Fine Chemicals, Korea Research Institute of Chemical Technology, Ulsan, Korea

(Received August 1, 2014; Revised August 20, 2014; Accepted August 22, 2014)

요약: 본 연구에서는 비스페놀 A 에폭시 수지/경화제(YD-128/DDM) 조성물의 비율을 조절하여 170°C의 경화온도에서 접착성능 최적화 조성비를 얻기 위한 실험을 진행하였다. DSC, TGA, DMA, TMA 열분석 장비를 사용하여 YD-128/DDM 혼합물의 당량비 변화가 경화물의 열적 특성에 미치는 영향에 대하여 조사하였으며, 조성물의 경화시간은 YD-128/DDM (1 : 1.1) 조성물을 동적 DSC를 이용하여 측정된 시간당 누적 발열량을 총 발열량으로 나누어 계산한 전환율을 토대로 결정하였다. TGA를 이용한 분해 활성화 에너지 분석에서는 경화물의 DDM 당량비가 증가할수록 열안정성과 열분해 활성화 에너지가 높게 나타났고, DMA와 TMA를 이용한 경화물의 열적 특성 조사 결과에서는 당량비 1 : 1에서 다른 당량비 조건에 비해 우수한 탄성률 및 열팽창성이 관찰되었다. 또한 각기 다른 당량비의 조성물을 170°C에서 경화하여 중첩 진단 강도를 측정하였다.

Abstract: In this work, a series of molar ratios composed with YD-128 and DDM were chosen based on the viscosity analysis. The mixtures of YD-128 and DDM with the different molar ratios were cured at 170°C for 15 min followed by post cure at 190°C for two hours. The thermal properties of the cured samples were investigated with DSC, TGA, DMA, and TMA. The conversion ratio of the mixtures of YD-128 and DDM (1 : 1.1) was calculated by dividing ΔH obtained from DSC experiments for each cured sample by ΔH . The TGA data of the cured samples showed that the thermal stability and thermal degradation activation energy were proportional to the amount of DDM in the mixtures. However, the highest $\tan \delta$, and the lowest thermal expansion data with DMA and TMA respectively were obtained from the stoichiometric mixture of YD-128 and DDM. Furthermore, the different ratio of mixtures were applied to test specimens to be cured at 170°C to measure single lap shear strength with universal testing machine.

Keywords: epoxy resin, DDM, aromatic amine, cure behavior, thermal stability, storage modulus

1. 서 론

에폭시 수지는 대표적인 열경화성 고분자로서 경화제나 경화촉진제의 존재 하에서 경화 반응을 통해 선상구조가 3차원의 망상구조로 변하게 되며, 에폭시 수지의 관능성기 개수에 따라 가교 정도가 결정된다[1].

에폭시 수지는 사용목적에 따라 다양한 경화제를 선택하여 경화시킴으로써 여러 가지 물성을 발현하게

된다. 이러한 에폭시 경화물의 성질은 에폭시 수지와 경화제의 화학적 구조 및 배합비, 그리고 경화 조건 등에 의해 크게 변화된다.

에폭시 수지와 경화 반응을 일으키는 경화제의 종류는 크게 아민계, 아마이드계, 산무수물계로 나뉘고, 이 중에서 아민계 경화제가 경화물 제조에 가장 많이 사용된다. 아민계 경화제의 경우 화학적 구조에 따라 상온에서부터 고온까지 다양한 경화 온도의 적용이 가능하고, 그에 따른 경화물의 성질 및 응용 분야도 달라지게 된다. 아민계 경화제 중에서 방향족 아민 경화제는 주로

[†]Corresponding author: Choong-Sun Lim (chsunlim@kRICT.re.kr)

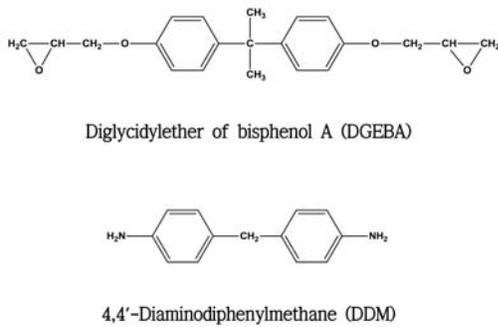


Figure 1. Chemical structures of the epoxide monomer and the curing agent[7].

액체 상태로 존재하는 다른 아민계와는 달리 상온에서 고체 상태이고, 경화 후의 물성 또한 다른 아민계보다 우수하지만 bisphenol A와 F계 에폭시 수지와는 느린 반응을 보이고, 중온 혹은 고온을 사용하여 경화를 수행하여야 한다. 방향족 아민계 경화제의 경화 반응은 주로 두 가지 단계로 이루어지는데, 1단계는 저온에서 반응을 시키고, 2단계는 완전한 경화를 통해 최고의 성능을 가질 수 있도록 고온에서 후 경화를 수행하게 된다.

에폭시 경화물의 장점은 기계적 특성, 내약품성 등이 우수하고 경화 반응 시 물과 같은 부산물이 생성되지 않으며, 성형 시 다른 열경화성 수지에 비해 수축변형이 적게 일어난다[2]. 하지만 이에 반해, 경화시간에 따른 작업성 문제와 경화물의 황변현상, 그리고 결정성 고분자나 극성이 없는 고분자에는 접착력이 떨어지는 단점을 가진다. 대체로 우수한 내열성, 내부식성, 접착력, 전기 절연성 등의 물성을 바탕으로 코팅제, 복합재료의 매트릭스, 반도체, 우주항공, 자동차 산업 등의 응용 분야가 있으며, 고기능성 강화플라스틱의 재료뿐만 아니라 강인성 향상을 통해서 구조용 접착제로도 연구되고 있다[3,4].

에폭시 수지(DGEBA)와 잠재성 경화제 DDM이 같은 당량으로 혼합된 조성물의 반응 속도론 연구는 Liu[5]와 Ferdowsian[6]에 의해 연구되었지만 조성비의 변화에 따른 반응속도론 연구, 열적 특성 변화, 전단 강도의 변화에 대한 연구가 진행되지 않았다.

본 연구에서는 금속 재질에 대한 계면접착 성능이 우수하고 높은 전단 접착 강도의 설계가 가능한 bisphenol A계 에폭시 수지와 상온에서 에폭시에 안정하여 일액형 접착제 조성물 제조에 쓰이는 DDM을 경화제로 사용, 배합비를 변화하여 일액형 접착제의 바인더 소재로 사용할 수 있는 조성물들을 제조하였다. 각 조성물의 당량비 변화에 따른 반응속도론 및 열적 특성 경향 변화를 연구하였으며, 바인더 수지의 접착제로의 활용을 위한 접착 성능을 알아보기 위해서 중점

전단 강도(lap shear strength)를 측정하였다.

2. 실험

2.1. 재료

본 연구에 사용된 이관능성 에폭시 수지는 국도화학의 Diglycidylether of bisphenol A (DGEBA, YD-128)로 에폭시 당량이 187 g/eq이며, 점도는 상온(25°C)에서 12,900 cps이다. 상온에서 고체 상태이고, 방향족 고리를 가지는 아민 경화제는 Tokyo Chemical Industry (TCI)사의 4, 4'-diaminodiphenylmethane (DDM)으로 활성수소당량이 49.5 g/eq이고, 용융점이 약 90°C이다. 본 연구에서 사용된 주제와 경화제의 화학 구조식은 Figure 1에 나타내었다[7].

2.2. 조성물의 혼합 및 경화 공정

YD-128과 DDM의 서로 다른 조성비의 조성물을 상온에서 기계적 교반기가 설치된 반응기에서 혼합 제조하였다. 혼합된 수지 조성물은 95°C (경화제의 용융점 이상)에서 육안으로 경화제 입자가 보이지 않는 투명한 혼합물이 얻어질 때까지 일정속도로 교반하면서 경화제를 용융하였다. 용융된 액상 조성물을 진공오븐에서 감압하여 탈포 공정을 수행하였으며, 170°C로 사전에 예열된 금형 몰드에 주입하여 강제배기형 오븐에서 경화 공정을 수행하였다. 이때, 경화 조건은 170°C에서 15 min, 190°C에서 2 h 후 경화하였다.

2.3. 점도 분석

YD-128/DDM 당량비에 따른 조성물의 점도 변화는 점도계(LVDV-III ultra rheometer, Brookfield)를 사용하여 측정하였다. 정확한 점도 분석을 위해 모든 조건에서 점도계의 Torque 값과 실험 온도를 86~87%와 27.6°C로 동일하게 유지하였다.

2.4. Differential scanning calorimetry (DSC)를 사용한 경화시간 설정

일정 시간 별로 170°C에서 경화를 수행한 YD-128/DDM 경화물의 전환율을 계산하기 위하여 각 시간별 경화 샘플의 반응열을 시차주사열량계(DSC 823E, Mettler toledo)를 사용하여 측정하였다. 동적 DSC 분석은 당량비 1:1.1 조성물을 각 시간별로 경화시킨 후 freezer mill로 분쇄하였다. 분말상으로 제조한 시료는 질소 분위기 하에서 승온속도를 10 °C/min으로 설정하여 25~300°C의 온도범위에서 분석을 수행하였다. 이때 관찰된 ΔH를 이용하여 1st heating의 계산값을 설정하고, 이 계산값을 통해서 YD-128/DDM 경화물의 전환율을 나타내었다.

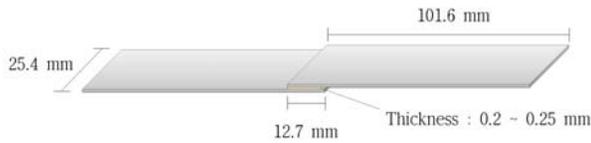


Figure 2. Dimension of lap shear test specimen[11].

2.5. 반응 활성화 에너지 분석

YD-128/DDM (1 : 1.1) 배합 조성물의 활성화 에너지 (E_a)는 동적 DSC 분석을 이용하여 2, 5, 10, 20 °C/min의 속도로 25~300°C의 온도범위에서 수행하였다. DSC 분석을 통해 얻어진 결과는 다음과 같은 식 (1)의 *Kissinger's equation*에 결과값을 대입하여 반응 활성화 에너지를 계산하였다[8-10].

$$-\ln\left(\frac{\beta}{(T_{\max})^2}\right) = \frac{E_a}{RT_{\max}} - \ln\frac{AR}{E_a} \quad (1)$$

2.6. 열분해 활성화 에너지 분석

YD-128/DDM 경화물의 당량비에 따른 열안정성을 알아보기 위하여 열중량분석기(TGA/SDT A851E, Mettler toledo)를 사용하여 질소 분위기 하에서 10 °C/min의 승온속도와 25~800°C의 온도범위로 초기 5% 중량 감소시의 온도와 800°C에서의 잔류 함량을 조사하였다. 이때 사용된 시료는 freezer mill로 극저온에서 분쇄하여 분말상으로 제조하였다. 또한 승온속도 5, 10, 20 °C/min에서 YD-128과 DDM의 당량비가 1 : 1.0, 1 : 1.2, 1 : 1.4의 조건으로 실험을 수행하여 T_{\max} 값을 조사하고, *Kissinger's equation*으로 열분해 활성화에너지를 구하였다.

2.7. 경화물의 동적 열특성 분석

경화물의 동적 열특성을 조사하기 위해 동역학분석기(dynamic mechanical analysis (DMA) Q800, TA Instruments)를 사용하였다. 시험편은 금형 몰드 내에서 경화되었고, 레이저 컷터로 절단하였으며, 시험편 연마기를 이용하여 60 mm × 12 mm × 2.5~3 mm (가로 × 세로 × 두께)의 크기로 제조하였다. 측정 조건은 dual cantilever probe에 시험편을 장착하고, frequency는 1 Hz, 10 μm의 amplitude, 그리고 2 °C/min의 속도를 적용하였으며, 25~270°C의 온도 범위에서 저장탄성률(storage modulus)과 tan δ 변화를 관찰하였다.

2.8. 열기계적 특성 분석

경화물의 열기계적 특성은 열기계분석기(thermal mechanical analysis (TMA) 2940, TA Instruments)를 사용하여 조사하였다. 시험편은 상기와 동일한 방법으로

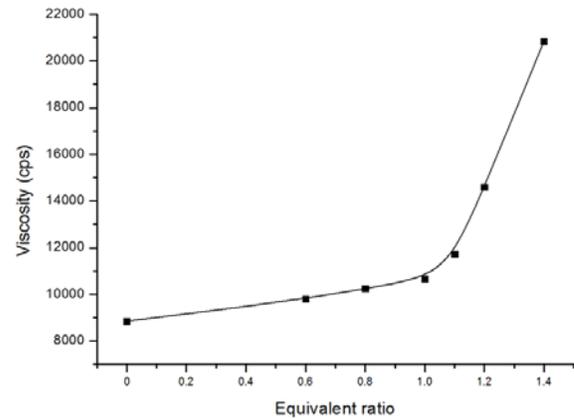


Figure 3. Measurement of viscosity of YD-128/DDM system in various equivalent ratio at 27.6°C.

10 mm × 10 mm × 2.5~3 mm (가로 × 세로 × 두께)의 크기로 제조하였다. 측정 조건은 expansion type의 probe에 시험편을 배치하고, 질소 분위기 하에서 승온속도 2 °C/min로 25~270°C의 온도 범위에서 열팽창계수(coefficient of thermal expansion, CTE)와 유리전이 온도(glass transition temperature, T_g)를 관찰하였다.

2.9. 접착 성능 조사

YD-128과 DDM으로 이루어진 구조의 당량비 변화가 접착 성능에 미치는 영향을 알아보기 위해서 중첩 전단 강도를 측정하였다. 피착체(adherend)는 두께가 1.6 mm로 최대인장강도가 440 MPa인 SPRC440 냉간 압연강판을 사용하였다. 이때, 강판 표면의 오염물에 대한 영향을 최소화하기 위하여 사용 전에 아세톤에 침지 후 5 min간 초음파세척을 수행하였다. 중첩 전단 강도용 시험편은 ASTM D-1002 규격에 의거하여 제작하였으며, 시험편 제작에 적용된 치수는 Figure 2에 나타내었다[11]. 시험편 접합면의 두께는 0.2~0.25 mm 유리구슬(glass bead)을 사용하여 조절하였고, 양쪽의 시험편을 접합 후에는 오피스용 클립을 이용하여 고정하였다. 이때 경화는 앞서 제시된 조건과는 달리 170°C에서 20 min을 적용하여 수행하였다. 측정을 위한 장비는 UTM (universal testing machine 5982, INSTRON)을 사용하였고, 인장시험 조건으로 1.3 mm/min의 시험 속도를 적용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 조성물의 점도 변화

접착 조성물의 도포 편의성을 위해 YD-128/DDM 조성물의 당량비에 따른 점도 변화를 측정하였고, 이에 따른 점도 변화 그래프를 Figure 3에 나타내었다.

Table 1. Viscosity and Shear Rate of YD-128/DDM System in Various Equivalent Ratio

Equivalent ratio		Viscosity (27.6°C, cps)	Shear rate (1/sec)
Epoxy resin	Curing agent		
1	0	8853	10.3
1	0.6	9801	9.35
1	0.8	10262	8.91
1	1.0	10668	8.58
1	1.1	11720	7.81
1	1.2	14599	6.27
1	1.4	20852	4.40

또한 당량비에 따른 YD-128/DDM 조성물의 점도와 전단속도를 측정한 결과 값을 Table 1에 정리하였다. Figure 3에서 YD-128/DDM 조성물의 점도는 당량비 1 : 1.0을 기준으로 하여 DDM 당량이 높을 때 큰 폭으로 증가하였고, DDM 당량이 낮을 때 점도가 소폭 감소하는 것이 관찰되었다. Table 1에서 27.6°C의 온도에서 당량비 1 : 1.4 혼합물은 20852 cps로 DDM을 첨가하지 않은 YD-128의 결과 값인 8853 cps의 2배를 넘는다. 이러한 점도 결과와 반비례하여 점도 측정을 위한 챔버 내 spindle의 회전 속도는 증가된 점도에 의해서 낮아지게 되고, 그에 따른 전단 속도는 DDM의 당량비 0 과 1.4에서 각각 가장 높은 10.3 sec⁻¹와 가장 낮은 4.40 sec⁻¹의 결과 값을 보여주었다. 이러한 결과들을 바탕으로 점도가 크게 변하지 않는 범위에서 YD-128/DDM 조성물의 당량비 범위를 에폭시 수지 1 : 경화제 0.6 ~ 1.4로 적용하였다.

3.2. 열특성 분석

DSC를 이용하여 YD-128/DDM의 당량비 1 : 0.6 ~ 1.4에 다른 조성물을 10 °C/min의 속도로 온도를 가하였을 때의 ΔH와 T_{peak}의 변화를 Figure 4에 나타내었다. T_{peak}는 DDM의 당량비가 증가함에 따라 낮아지는 경향을 나타내었으며, 반응열의 경우 당량비 1 : 0.6부터 증가하는 추세를 보이다가 당량비 1 : 1.1에서 변곡점이 나타난 후 점차 감소하는 경향을 나타내었다.

에폭시 경화반응에서 반응열은 아민기에 의한 글리시딜(glycidyl)기의 개환 반응에 의한 것으로 아민기의 양이 화학양론비에 도달할 때까지 반응열이 증가할 것으로 예측된다. 실험 결과, 에폭시 수지와 경화제의 당량비가 1 : 1.0 ~ 1.2 범위에 있을 때 최대 반응열이 나타났다.

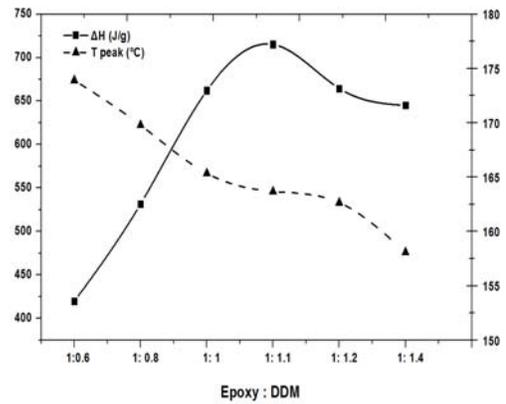


Figure 4. ΔH and T_{peak} DSC of YD-128 with different DDM contents.

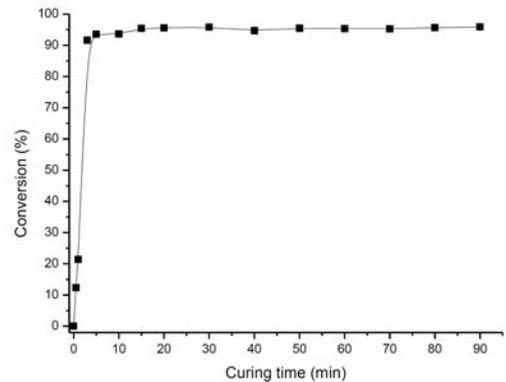


Figure 5. Conversion of cured YD-128/DDM system with the equivalent ratio of curing agent/epoxy resin of 1.1 as a function of curing time.

3.3. 조성물의 전환율

최대 발열량을 보이는 YD-128/DDM (1 : 1.1) 조성물을 170°C 온도에서 30 s에서 최대 90 min까지 일정 시간 간격으로 경화 공정을 수행하였다. 경화된 각 시험편들은 DSC의 dynamic method를 이용하여 발열량 (ΔH)을 측정하였고, 각 발열량을 경화 공정을 수행하지 않은 YD-128/DDM (no curing) 조성물의 총발열량 (ΔH_T: 748.8 J/g)에서 차감하여 ΔH_i (각 시간당 시험편의 경화 발열량)을 계산하였다.

$$\text{calculated } \Delta H_i = \Delta H_T - \Delta H$$

계산된 ΔH_i을 총 발열량(ΔH_T)으로 나누어 전환율을 계산하였다.

$$\text{전환율} = (\Delta H_i / \Delta H_T) \times 100$$

경화 시간에 따른 전환율 변화 그래프는 Figure 5에

Table 2. The Results of Conversion and ΔH of Cured YD-128/DDM System as a Function of Curing Time

Curing time	ΔH (DSC) (J/g)	calculated ΔH_t ($\Delta H_T - \Delta H$)	Conversion (%)
0	748.8 (ΔH_T)	0	0
30 sec	655.9	92.9	12.41
1 min	588.7	160.1	21.38
3 min	62.43	686.4	91.66
5 min	48.35	700.5	93.54
10 min	47.87	701.0	93.61
15 min	34.23	714.6	95.43
20 min	33.29	715.5	95.55
30 min	31.42	717.4	95.80
40 min	39.58	709.2	94.71
50 min	34.03	714.8	95.46
60 min	34.91	713.9	95.34
70 min	35.35	713.5	95.28
80 min	32.83	716.0	95.62
90 min	30.62	718.2	95.91

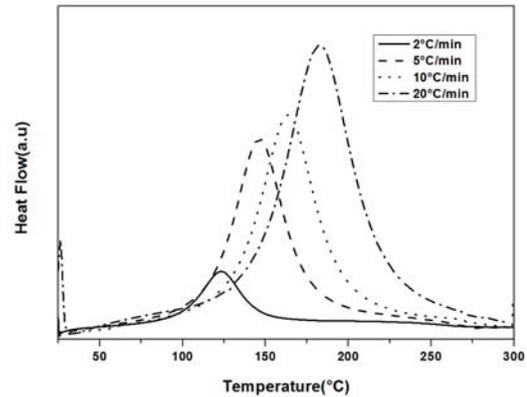
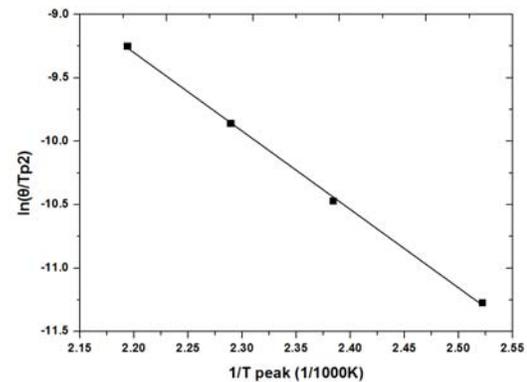
Table 3. T_{peak} and ΔH of Dynamic Scans

Heating rate ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	2	5	10	20
T_{peak} ($^{\circ}\text{C}$)	123.37	146.35	163.69	182.69
ΔH (J/g)	934.5	731.3	715.3	629.5

나타내었고, 각 시험편의 전환율 값은 Table 2에 정리하였다.

경화된 시험편을 외관상으로 관찰하였을 때, 경화시간이 1 min 이내로 주어진 경우는 조성물들이 여전히 액체 상태를 유지하고 있었지만, 3 min 이상 경화된 조성물들은 경화가 이루어져 고체 상태로 변화되었다.

이는 Figure 5에서 보여주는 전환율 변화에서 관찰할 수 있듯이 1 min까지는 20% 정도의 전환율을 보이지만 경화시간이 3 min을 지나서는 반응이 급격하게 이루어져 모든 시험편의 전환율이 90% 이상을 나타내고 있다. 이러한 결과는 YD-128/DDM 조성물의 반응은 경화시간 1~3 min 사이에서 가장 급격한 반응과 함께 상변화가 이루어지는 것을 보여준다. 또한 경화시간 15 min부터 전환율이 95% 정도로 유지된 것을 토대로 YD-128/DDM 조성물의 경화시간을 15 min으로 설정하여 경화 조건에 적용하였다.

**Figure 6.** DSC analysis for YD-128/DDM mixture with 1.0 to 1.1 ratio.**Figure 7.** Plots of $\ln(\theta/T_p^2)$ vs $1/T_p$ from Kissinger method.

3.4. 반응 활성화 에너지

동적 DSC 분석을 통해 얻어진 최적 당량비인 1:1.1의 활성화 에너지를 측정하기 위한 각 승온 속도별 DSC 반응열 그래프를 Figure 6에 나타내었다.

Table 3에는 각 승온 속도에서의 최대 발열 온도 (peak temperature, T_{peak})와 발열량을 나타내었다. 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도에서는 T_{peak} 가 123.37 $^{\circ}\text{C}$ 이었으며, 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 승온 속도가 증가함에 따라 T_{peak} 가 182.69 $^{\circ}\text{C}$ 로 증가하였다.

Figure 7에서는 Kissinger's equation을 이용한 $\ln(\theta/T_{peak}^2)$ vs $(1/T_{peak})$ 의 관계 그래프를 나타내었다.

위의 그래프는 선형(linear)의 변화를 보이고 있으며, 이 직선 그래프의 기울기로부터 계산된 활성화 에너지는 Liu[5]의 1:1.0 반응에서의 값(47 kJ/mol)보다 DDM의 당량비가 증가한 1:1.1 조성물에서 활성화 에너지가 조금 증가한 51 kJ/mol이 얻어졌다.

3.5. 경화물의 열안정성 및 열분해 활성화에너지

YD-128/DDM의 각기 다른 당량비의 경화물들의 조

Table 4. The Curing Characteristics of YD-128/DDM Mixtures

Equivalent ratio	Heating rate (°C/min)			Activation energy (kJ/mol)
	5	10	20	
	T _{max} (°C)			
1.0	367.95	381.56	396.38	19.62
1.2	369.50	383.30	396.74	20.59
1.4	371.84	382.02	396.17	23.11

성비 변화에 따른 열적 안정성 변화의 경향 연구를 위해 TGA를 사용하여 열특성 분석을 수행하였다. TGA 실험에서 각 조성물들의 초기 5% 열분해 온도와 800°C 열분해 후의 잔류함량 및 승온 속도 변화에 따른 열분해 활성화 에너지가 분석되었다. Figure 8는 경화 후 조성물들의 TGA 열분해 그래프를 나타낸 것으로, 초기 5%의 중량 감소가 이루어지는 온도는 DDM 당량비가 1.4일 때 가장 높았으며 0.6 당량비에서 가장 낮았다. 이는 경화제가 과량으로 존재하는 당량비 1.4의 경화물에서는 열분해에 의해 발생되어지는 분해 생성물이 미반응물로 존재하던 DDM과 재 반응하게 되고 이러한 과정이 반복됨에 따라 열분해가 이루어지는 온도 또한 높아진 것으로 여겨진다. 에폭시 수지가 과량으로 존재하는 당량비 0.6에서는 경화제 부족에 따라 가고 밀도가 낮아진 것이 경화물의 물성 저하를 초래하여 가장 낮은 온도에서 초기 5% 중량 감소가 일어난 것으로 보이며, 이와 같은 결과는 800°C 열분해 후의 잔류 함량에서도 동일한 경향으로 나타났다.

열분해 활성화 에너지는 열안정성에 대한 정보를 제공한다. 열분해 활성화 에너지가 높다는 것은 상대적으로 열분해를 위해 필요한 에너지가 크다는 것을 의미하고, 그만큼 열적으로 안정하다는 것을 의미한다. 본 실험에서는 TGA 분석에서 낮은 열적 안정성을 보인 경화제 당량비의 조성물을 제외한 당량비 1.0, 1.2, 1.4 조성물들을 각각 170°C에서 경화하였고, 시료들을 5, 10, 20 °C/min으로 승온 속도를 달리하여 TGA 열분해를 실시하였다. 열분해에 적용된 각 승온 속도와 열분해 결과로부터 얻어진 최대 중량 감소 온도 (T_{max})를 Kissinger's equation에 적용하여 $\ln(a/T_{max}^2)$ 과 $1/T$ 의 관계 그래프를 Figure 9에 나타내었다.

이 그래프의 기울기로부터 각 당량비에 따른 열분해 활성화 에너지를 구하였다. Table 4는 각각의 승온 속도에 따른 최대 중량 감소시의 온도와 그에 따른 열분해 활성화 에너지 결과를 보여 주고 있다.

분해 활성화 에너지 결과는 앞서 제시된 TGA 열분

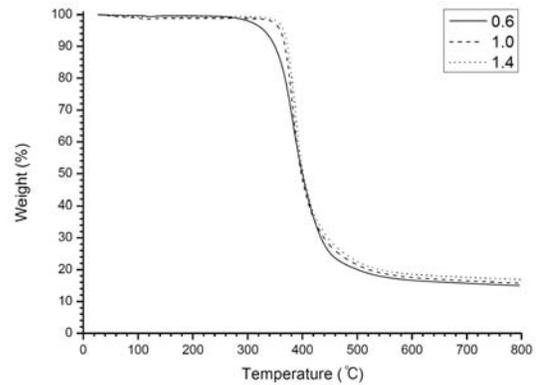


Figure 8. TGA data of (YD-128/DDM) mixtures composed with 1:0.6, 1:1.0, and 1:1.4 ratio.

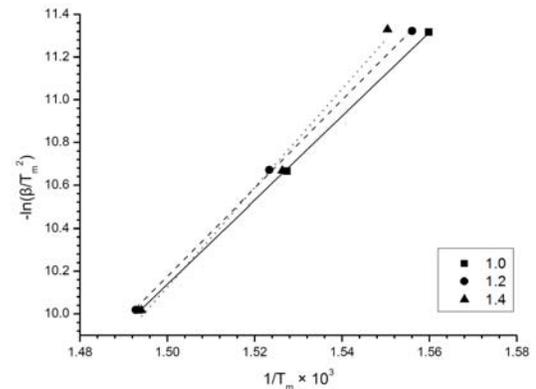


Figure 9. Plot for determination of activation energies using Kissinger's equation.

석 결과와 유사하게 당량비 1.4에서 23.11 kJ/mol로 가장 높게 나타났고, 당량비가 작을수록 낮은 열분해 활성화 에너지가 관찰되었다.

3.6. 경화물의 탄성률

YD-128/DDM 경화물들의 점탄성 거동 변화 경향을 연구하기 위하여 상온에서 2 °C/min의 승온 속도로 270°C까지 열을 가하면서 DMA 분석을 실시하였다. 이 과정을 통해 얻어진 저장탄성률과 tan δ 곡선 그래프는 Figure 10에서 보여주고 있고, 그에 해당하는 각각의 수치들은 Table 5에 정리하였다.

Figure 10에서 초기 25°C에서의 저장탄성률은 0.6의 당량비 조성물의 경우 3127 MPa로 가장 높게 나타났다. 그러나 온도가 상승함에 따라 급격한 저장탄성률의 감소가 일어났고, 90°C 이후부터는 거의 0에 가까운 수치를 나타내었다. 반면에 당량비 1.0 시료는 25°C에서의 초기 저장탄성률은 다른 조건들에 비해 낮았지만 탄성 영역은 더 높은 온도 범위까지 유지되었고, 170°C에서는 다른 당량비의 시료들이 0에 가까

Table 5. DMA Data of YD-128 with Different DDM Contents

Equivalent ratio	Storage modulus (MPa)		Tan δ ($^{\circ}\text{C}$)
	25 $^{\circ}\text{C}$	170 $^{\circ}\text{C}$	
0.6	3127	1.210	87.47
1.0	2428	1043	185.10
1.4	2479	9.828	148.95

Table 6. TMA Data of YD-128 with Different DDM Contents

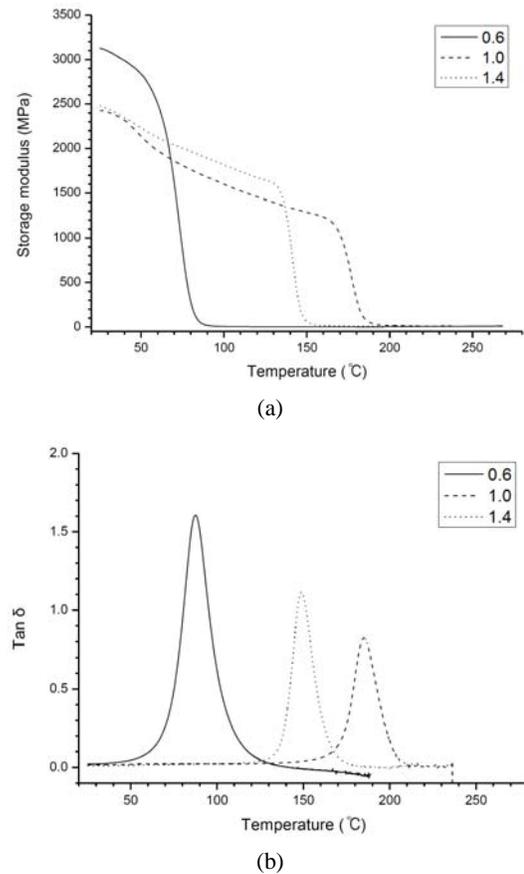
Equivalent ratio	CTE ($\mu\text{m}/\text{m} \cdot ^{\circ}\text{C}$)		T_g ($^{\circ}\text{C}$)
	$\alpha 1$	$\alpha 2$	
0.6	44.64	2106.76	82.1
1.0	57.85	180.59	169.2
1.4	62.21	767.34	148.2

은 결과를 나타낸 것과는 대조적으로 1043 MPa의 저장탄성률을 보여주었다.

이러한 결과는 $\tan \delta$ 곡선 그래프에서도 확인할 수가 있는데 당량비 1.0에서는 $\tan \delta$ 피크는 185.10 $^{\circ}\text{C}$ 에서 관찰되었다. 하지만 에폭시 수지와 경화제가 각각 과량으로 존재한 당량비 조건들에서는 당량비 1.0에서 보다 낮은 온도 구간에서 $\tan \delta$ 피크가 관찰되었고, 에폭시 수지보다는 경화제가 과량으로 존재할 때 상대적으로 높은 온도 구간에서 $\tan \delta$ 피크가 나타났다. 이러한 탄성률의 결과는 경화 공정에서의 가교밀도에 의해 나타나는 것으로 여겨진다. 앞서 언급한 바와 같이 경화 과정에서 미반응물로 남겨진 에폭시 수지와 경화제는 가교 구조 형성을 방해하는 역할을 하게 되고, 그에 따라 가교밀도도 낮아지게 된다. 이로 인해 온도 상승에 따른 저장탄성률의 유지가 어려워지게 되고, $\tan \delta$ 피크 또한 낮은 온도 구간에서 관찰된 것으로 생각된다.

3.7. 경화물의 열팽창성

열팽창성 조사의 척도로 여겨지는 열팽창 계수는 온도 변화에 따른 치수변화(dimension change)를 나타내는 그래프로 온도에 크게 의존하며, 유리전이온도를 기준으로 큰 변화가 나타난다. 일반적으로 이 그래프의 기울기 값을 계산하여 열팽창 계수의 수치화가 이루어지게 되는데, 열팽창 계수가 크다는 것은 내부 응력에 의해 경화물의 팽창 정도가 커지는 것을 의미하고, 이로 인해 크랙(crack)의 발생 또는 형태 변형 등

**Figure 10.** DMA data of Storage modulus (a) and Tan δ (b) of cured YD-128/DDM systems with various equivalent ratio.

의 문제점을 야기 시키는 요소로 작용된다.

Figure 11에서 당량비 1:0.6~1.4에서의 온도에 따른 치수변화를 곡선 그래프로 보여주고 있는데 당량비 0.6과 1.4에서는 유리전이온도를 지나서부터 곡선 그래프의 기울기가 급격하게 커지는 것을 확인할 수 있었다.

이와 대조적으로 당량비 1.0에서는 전체적으로 완만한 기울기를 가지는 곡선 그래프가 관찰되었는데, Table 6에서 관찰할 수 있듯이 당량비 1.0에서는 유리전이온도 이하에서의 기울기(α_1)와 유리전이온도 이상에서의 기울기(α_2)가 각각 57.85 $\mu\text{m}/\text{m} \cdot ^{\circ}\text{C}$ 와 180.59 $\mu\text{m}/\text{m} \cdot ^{\circ}\text{C}$ 로 이는 당량비 0.6과 1.4 조성물들의 열팽창계수 값이 유리 전이 온도점 이후(α_2)에 급격하게 변하는 것에 비해 상대적으로 매우 낮은 열팽창성을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

이러한 결과 또한 앞서 언급된 가교밀도와 밀접한 관련이 있는 것으로 판단되어진다. 미반응물의 존재로 인해 경화 과정에서의 가교 구조가 제대로 형성되지 못한 조건에서는 열이 가해짐에 따라 구조의 변형이

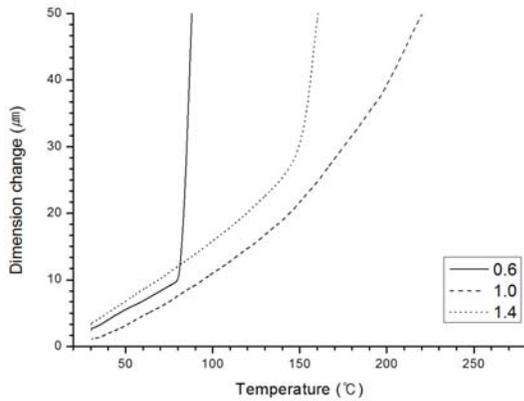


Figure 11. TMA graph showing dimensional changes as function of temperature.

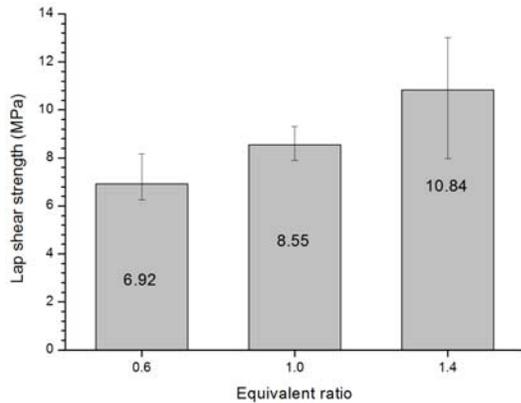


Figure 12. Lap shear strength of YD-128/DDM systems with various equivalent ratio.

쉽게 일어나게 된다. 상대적으로 화학양론비에 따라 경화가 이루어진 조건에서는 가교밀도가 높게 형성되고, 안정한 가교 구조 형성으로 인해 유리전이온도가 높은 온도 구간에서 나타나게 되며 열에 의한 변형도 크게 발생하지 않는 것으로 판단되어진다.

3.8. 경화물의 접착 강도

본 실험에서 주재료로 사용된 YD-128/DDM의 경화 후 접착 성능을 조사하기 위해서 중첩 전단 강도를 측정하였다. Figure 12에서는 경화제가 에폭시 수지에 비해 과량으로 첨가된 당량비 1.4 조성물에서 전단강도가 10.84 MPa이 측정되었고, 에폭시 수지의 비율이 과량인 0.6 조성물에서 6.92 MPa로 가장 낮은 중첩 전단 강도가 관찰되었다. 이 실험을 통해 에폭시 수지와 DDM 경화제의 배합비에서 에폭시가 과량인 경우보다는 경화제의 함량이 과량인 경우에서 더 우수한 접착 성능이 나타남이 관찰되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 점도분석을 통해서 YD-128/DDM 혼합 조성물 당량비 범위를 1:0.6~1.4 (에폭시수지:경화제)로 설정하였고, 각 당량비의 YD-128/DDM 조성물들을 제조하여 170°C의 온도에서 경화 공정을 수행하였다. 또한 다양한 열분석법을 통해서 당량비 조건이 경화물의 열적특성에 미치는 영향에 대해서 살펴보았다. 동적 DSC 열분석의 결과로 나타난 발열량의 비교를 통해 YD-128/DDM 조성물의 전환율이 15 min 이후로 95%로 유지됨이 관찰되었고, DSC 분석에서는 경화물의 DDM 당량비가 증가할수록 경화에 필요한 반응 활성화 에너지가 증가하고, TGA 실험결과로 열안정성과 열분해 활성화 에너지가 DDM 당량비가 증가할수록 증가하는 것으로 조사되었다. 또한, DMA와 TMA를 이용한 탄성률 및 열팽창성 결과에서는 화학양론비가 적용된 당량비 1.0에서 고온에서의 높은 저장탄성률과 높은 온도구간에서 나타나는 $\tan \delta$ 값, 그리고 낮은 열팽창성 등의 우수한 열적특성이 관찰되었다. 서로 다른 당량비의 YD-128/DDM 조성물들의 전단강도 실험에서는 에폭시 수지가 과량으로 있을 때보다 경화제가 과량으로 존재할 때 더 높은 접착 강도가 나오는 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

1. S. H. Park, T. V. Phuong, H. W. Song, K. N. Park, B. M. Kim, and Y. S. Choe, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **19**, 5, 471 (2008).
2. K. Y. Lee, K. Y. Kim, and I. R. Hwang, *Applied Chemistry*, **13**, 1, 45-48 (2009).
3. T. Ashida, A. Katoh, K. Handa, and M. Ochi, *Journal of Applied Polymer Science*, **74**, 2955 (1999).
4. S. He, K. Shi, J. Bai, Z. Zhang, L. Li, Z. Du, and B. Zhang, *Polymer*, **42**, 9641 (2001).
5. G. Liu, B. Zhao, X. Zhou, J. Wang, J. Gao, X. Qu, and L. Zhang, *Macromolecular Theory and Simulations*, **15**, 339 (2006).
6. F. Ferdowsian, M. Ebrahimi, and A. Jannesari, *Journal of Applied Polymer Science*, **118**, 2092 (2010).
7. L. Vignoud, L. David, B. Sixou, G. Vigier, and I. Stevenson, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **185**, 336 (2001).
8. W. S. Ahn and H. S. Lee, *Elastomers and*

- Composites*, **48**, 2, 161 (2013).
9. B. K. Min, D. R. Park, and W. S. Ahn, *Korean Chemical Engineering Research*, **47**, 2, 169 (2009).
10. J. J. Park, *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, **13**, 4, 204 (2012).
11. E. T. Jeung, H. R. Lee, S. J. Lee, C. Y. Lim, J. D. Seo, M. S. Kim, and J. K. Kim, *Journal of Welding and Joining*, **31**, 5, 71 (2013).