

인/실리콘 함유 난연성 에폭시 수지의 제조 및 물성

김창헌¹, 하도영¹, 이영희¹, 이동진², 김한도^{1,*}

¹부산대학교 유기소재시스템공학과
46241 부산광역시 금정구 부산대학로 63번길 2

²한국신발피혁연구원
47154 부산광역시 부산진구 당감서로 152

(2017년 11월 13일 접수; 2017년 12월 8일 수정본 접수; 2017년 12월 9일 채택)

Preparation and Properties of Flame Retardant Epoxy Resins Containing Phosphorous/Silicone Components

Chang-Heon Kim¹, Do-Young Ha¹, Young Hee Lee¹, Dong-Jin Lee², and Han-Do Kim^{1,*}

¹Department of Organic Material Science and Engineering, Pusan National University
Busan 46241, Korea

²Korea Institute of Footwear and Leather Technology
Busan 47154, Korea

(Received for review November 13, 2017; Revision received December 8, 2017; Accepted December 9, 2017)

요 약

영구적 난연성기를 함유한 에폭시 수지를 얻기 위하여, 본 연구에서는 디하이드록시를 함유한 인 화합물[10-(2,5-dihydroxyphenyl)-9,10-dihydro-9-oxa-10-phospha phenanthrene-10-oxide, DOPO-HQ]과 디하이드록시를 함유한 실리콘 화합물(polydimethylsiloxane, hydroxyl terminated, PDMS)를 경화하지 않은 에폭시 프리폴리머(diglycidyl ether of bisphenol A, DGEBA)와 반응시킨 다음, 경화제(4,4-diaminodiphenylmethane, DDM)를 사용하여 경화반응 시킨 에폭시 수지를 제조하였다. 제조된 에폭시 수지의 각종 특성을 적외선 분광분석기(FTIR), 시차주사열량기(DSC), 열중량 분석기(TGA), 한계산소지수(LOI)/수직 연소 시험(UL 94-V test), 인장 및 충격 시험을 이용하여 분석하였다. 그리고 사용한 인 및 실리콘 화합물의 함량이 에폭시 경화물의 열적/기계적 성질 및 난연성에 미치는 영향을 조사하였다. 인 및 실리콘 성분이 함유된 에폭시 수지의 열적 및 기계적 물성이 단순 에폭시 수지의 물성에 비교하여 크게 향상되었다는 것을 알 수 있었다. 그리고 인 및 실리콘을 함유한 모든 에폭시 수지는 29.9~31.8%의 LOI 및 V-0 수준의 UL 94-V로 난연성 기준(LOI: 30% 이상, UL 94-V: V-0)을 통과한 반면, 단순 에폭시 수지는 LOI: 21.4% 및 UL 94-V: no rating으로 난연성 기준에 크게 못 미치는 것을 알 수 있었다.

주제어 : 인화합물, 실리콘화합물, 무 할로겐 에폭시 수지, 난연성, 한계산소지수, 수직연소시험

Abstract : To obtain epoxy resin with permanently attached flame-retardant groups, phosphorus compound containing di-hydroxyl group [10-(2,5-dihydroxyphenyl)-9,10-dihydro-9-oxa-10-phospha phenanthrene-10-oxide, DOPO-HQ] and silicone compound containing di-hydroxyl group (polydimethylsiloxane, hydroxyl terminated, PDMS) were reacted with uncured epoxy prepolymer (diglycidyl ether of bisphenol A, DGEBA) and then cured using 4,4-diaminodiphenylmethane (DDM) as a crosslinking agent. The properties of the resulting epoxy materials were characterized using Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer, differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), limiting oxygen index (LOI) test/vertical burning test (UL 94-V test), tensile properties test and impact test. This study examined the effect of phosphorus/silicone compound contents on the thermal/mechanical properties and flame retardancy of cured epoxy resins containing phosphorus and silicone compounds. It was found that the thermal/mechanical properties of epoxy resins containing phosphorus and silicone components were higher than those of simple epoxy resin. The flame-retardancy (LOI: 29.9~31.8% and UL 94-V: V-0) of all samples containing

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kimhd@pusan.ac.kr; Tel: +82-51-510-2410; Fax: +82-51-512-8175

doi: 10.7464/ksct.2017.23.4.378 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

phosphorus compound and phosphorous compound/silicone compound was found to be passed the flame-retardant requirements (LOI: > 30%, UL 94-V: V-0) of LOI and vertical burning tests. However, the flame-retardancy (LOI: 21.4% and UL 94-V: no rating) of simple epoxy resin was found to be failed the flame-retardant requirements.

Keywords : Phosphorus compound, Silicone compound, Halogen free-epoxy resin, Limiting oxygen index, Underwriters Laboratory (UL) 94-V (vertical burning test)

1. 서론

1940년대에 상업적으로 생산되기 시작한 에폭시 수지는 기계적 물성, 전기절연 특성, 내열성, 접착성 등이 우수하며 가격 또한 저렴하므로 코팅제, 접착제, 전기나 전자부품 재료, 섬유강화복합재료 등의 다양한 용도로 많은 양이 소비되고 있는 매우 중요한 공업용 소재이나, 강인성과 난연성이 낮은 단점을 가지고 있다[1-5].

주요 난연제로는 aluminiumtrihydrate와 같은 금속 수화물과 같은 무기계 난연제와 브롬 또는 염소를 함유하고 있는 할로젠계 난연제, 인산 에스테르를 중심으로 하는 인계난연제 그리고 멜라민시아누레이드와 같은 질소 화합물계 난연제 등이 있다. 난연성을 부여하는 방법에 따라 첨가형과 반응형 난연제로 구분될 수 있다. 첨가형 난연제는 혼합(compounding) 공정 중에 난연성 물질을 단순 투입하는 방법이 이용되는 반면, 반응형 난연제는 고분자의 주사슬에 난연성 화합물을 반응시키어 난연성 고분자를 제조하거나, 고분자의 말단 또는 결사슬에 난연성 화합물을 화학적으로 반응시키어 난연성을 부여하는 방법이 이용된다. 현재 사용되고 있는 난연제는 총량 기준으로, 무기계 난연제가 가장 많고, 다음으로 할로젠계 난연제와 인계 난연제의 순으로 이용되고 있다. 일반적으로 난연제에 의해 수지의 열적 또는 기계적 물성이 저하되기 때문에 충분한 난연성과 더불어 수지의 물성 저하를 최소화 하는 것이 난연제 및 난연수지의 연구에서 매우 중요하다[6].

에폭시 수지의 난연성 향상은 크게 두 가지 방법이 이용되고 있다. 첫째는 에폭시 수지를 구성하는 비스페놀 A의 벤젠고리의 수소(H)를 Br과 같은 할로젠 원소로 치환시키는 bromination 방법이 이용되며, 둘째는 첨가형 난연제를 혼합하는 방법이 현재 상업적으로 주로 이용되고 있다[7,8]. 그런데 할로젠 난연제는 연소 시 유독가스를 발생하기 때문에 문제점이 있으며, 첨가형 난연제는 쉽게 탈리되는 문제점이 있다[9,10].

그런데 인계 난연제는 연소 시 유독가스의 발생이 없고 우수한 난연성으로 인하여 첨가형으로도 널리 사용되고 있으나 탈리 현상 때문에 사용에 제한을 받아왔다. 하지만 최근 McGrath는 인(P)성분이 결합된 고분자는 고분자 내의 인으로 인하여 우수한 난연성을 보이며 또한 인 성분을 지닌 분자가 고분자와 결합되어 있기 때문에 쉽게 탈리 되는 현상이 방지 될 수 있다고 보고하고 있다[11-13].

에폭시 수지는 열경화성 수지로서 그 사용 목적에 따라 다양한 경화제를 사용하며, 경화된 에폭시 수지의 열적/기계적 특성은 에폭시 프리폴리머와 경화제의 화학구조와 관능기 수, 프리폴리머/경화제의 혼합비, 경화 조건(경화온도 및 시간), 촉매 및 기타 첨가제의 함량에 의존한다. 비스페놀 A 에폭시

수지와 경화제 4, 4-diaminodiphenylmethane (DDM)는 상업적으로 접착제, 코팅제 및 복합재료 분야에 많이 이용되고 있다. 따라서 이들의 경화 거동 즉 경화반응 메커니즘 및 반응 속도론에 관한 많은 연구가 수행되었다[14-16].

본 연구에서는 고분자 복합재료의 제조에 널리 사용되는 비스페놀 A형 에폭시 수지의 강인성 및 난연성을 동시에 향상시키며, 난연성분의 탈리를 방지할 수 있도록 하기 위하여, 디하이드록시(di-hydroxyl group)를 함유한 인화합물[10-(2,5-dihydroxyphenyl)-9,10-dihydro-9-oxa-10-phospha phenanthrene-10-oxide, DOPO-HQ] 및/혹은 디하이드록시를 함유한 실리콘 화합물(polydimethylsiloxane, hydroxyl terminated, PDMS)를 에폭시 프리폴리머(diglycidyl ether of bisphenol A, DGEBA)와 반응시킨 후, 경화제(4,4-diaminodiphenylmethane, DDM)를 사용하여 경화반응 시킨 열경화형 에폭시 수지를 제조한다. 그리고 인 및 실리콘 화합물의 함량이 에폭시 경화물의 열적/기계적 성질 및 난연성에 미치는 영향을 조사한다.

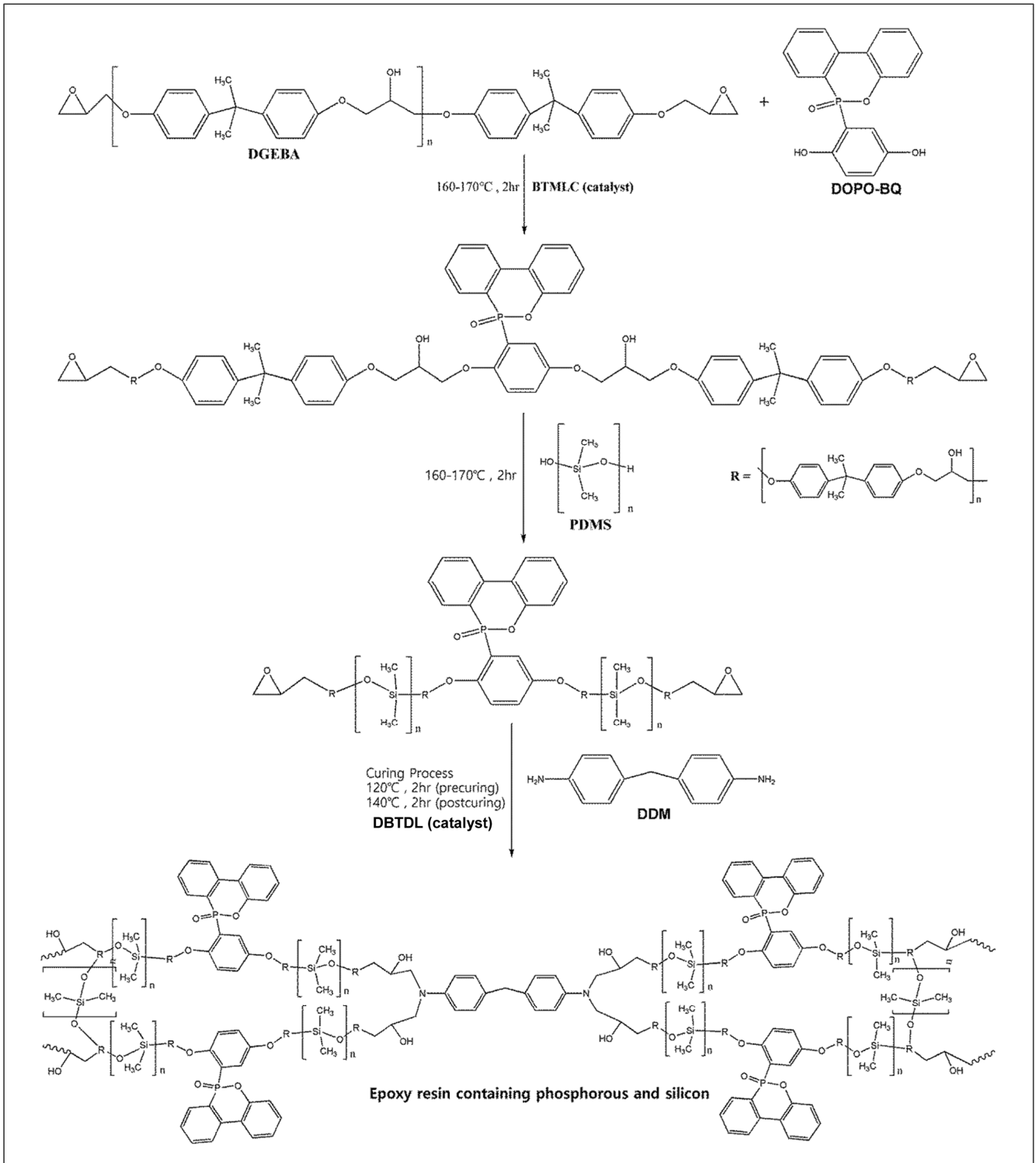
2. 실험방법

2.1. 실험 재료 및 시약

본 실험에 사용한 이관능성 에폭시 수지는 diglycidylether of bisphenol A (DGEBA, 국도화학 YD 128, EEW = 187)을 사용하였으며, 경화제로는 4, 4-diaminodiphenylmethane (DDM, Aldrich Chemical Company, USA)를 사용하였다. 난연성을 향상시키기 위한 인 함유 성분으로는 10-(2, 5-dihydroxyphenyl)-9, 10-dihydro-9-oxa-10-phospha phenanthrene-10-oxide (DOPO-HQ, Pharmicell Co., Korea)를, 실리콘을 함유하는 성분으로는 poly (dimethyl siloxane), hydroxyl terminated [(PDMS, Aldrich Chemical Company, USA)를 사용하였다. 촉매로는 benzyltrimethylammonium Chloride (BTMLC, Tokyo Chemical Industry Co., Japan)과 dibutyltin dilaurate (DBTDL, Aldrich Chemical Company, USA)를 사용하였다.

2.2. 조성물의 혼합 및 경화

인/실리콘 함유 난연성 에폭시 경화물을 합성하는 과정을 Scheme 1에 나타내었다. 먼저 100 g의 DGEBA와 함량을 달리한 DOPO-HQ와 촉매 BTMLC를 넣은 플라스크를 오일 배스에서 진공 하에 160 °C, 100 rpm으로 2시간 반응을 시킨 후, 함량을 달리한 PDMS와 촉매 DBTDL을 첨가하여 160 °C에서 150 rpm으로 2시간 동안 반응을 시켰다. 반응이 끝나면 플라스크의 온도를 120 °C 이하로 낮추고, 에폭시 수지와 경화제 DDM의 당량비를 가장 우수한 물성을 나타낸다고 알려진 1:1의 화학양론비로 하여 에폭시 수지 100 phr을 기준으로



Scheme 1. Synthesis process of the phosphorus/silicon-contained epoxy resin.

경화제 DDM를 26.5 phr을 첨가하여, 에폭시 수지가 균일해 지도록 300 rpm에서 약 5분간 섞어 준 다음, 에폭시 조성물을 폐쇄된 모양(closed type)의 금형 몰드에 넣고 상온의 진공 오븐에서 휘발 물질과 기포를 완전히 제거한 후 120 °C에서 2시간 반응(pre-curing) 시킨 후 150 °C에서 2시간 추가 경화(post-curing)를 행하였다. Table 1에 인/실리콘 함유 난연성

에폭시 경화물의 인/실리콘의 함량에 따른 시료명과 조성비를 나타내었다.

2.3. 측정 및 분석

에폭시 수지 조성물의 구조는 적외선분광광도계(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR, Thermo scientific, USA)를

Table 1. Sample designation, composition of epoxy resins and contents of phosphorus, silicone and nitrogen in epoxy resins

Sample designation	Composition (phr)				Content (wt%)			
	Uncured epoxy resin (Kukdo YD 128)	DOPO-HQ	PDMS	DDM	P	Si	N	Total (P+Si+N)
A (P0S0)	100	0	0	26.50	0	0	2.96	2.96
B (P1.3S0)	100	19	0	20.69	1.30	0	2.09	3.39
C (P1.8S0)	100	27.5	0	18.10	1.80	0	1.76	3.56
D (P2.3S0)	100	36.5	0	15.35	2.30	0	1.43	3.72
E (P1.8S1.25)	100	28.4	5.12	16.90	1.80	1.25	1.59	4.64
F (P1.8S1.50)	100	29.4	10.64	15.60	1.80	2.50	1.42	5.72

사용하여 확인하였다. FTIR spectra는 Attenuated total reflectance (ATR, ZnSe crystal) 기구를 사용하여 파수(wave number) 4000 ~ 400 cm^{-1} 범위에서 32 scan, resolution 16으로 측정하였다.

에폭시 수지 조성물의 경화 거동은 시차주사열량계(differential scanning calorimetry, DSC Q25, TA instrument, USA)를 사용하여 분석하였다. 동적 DSC (dynamic DSC)와 등온 DSC (isothermal DSC) 방법을 통해 온도에 따른 발열량 및 시간에 따른 발열량을 측정하였으며, 질소 분위기에 수행하였다. 동적 DSC는 온도 범위 25 ~ 350 $^{\circ}\text{C}$ 에 대해 승온 속도 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 로 측정하여, 경화 시작 온도 및 경화 피크 온도와 발열량을 조사하였다. 등온 DSC는 120 및 150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분 동안 수행하여 시간에 따른 발열량을 측정하였으며, 이로부터 누적 발열량을 동적 DSC에서 측정된 발열량으로 나누어 시간에 따른 경화도를 구하였다.

에폭시 경화물의 열안정성을 측정하기 위해서 열중량 분석기(thermogravimetric analysis, TGA: TA, TGA Q500, USA)를 사용하여 공기 및 질소 분위기 하에서 승온 속도 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 으로 측정 범위는 30 ~ 850 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서 측정하였다.

에폭시 경화물의 한계산소지수(limiting oxygen Index, LOI)는 ISO 4589에 따라 폭 10 mm, 길이 100 mm로 시편을 제작하여 한계산소지수 장비(LOI tester, FTT사, UK)를 사용하였으며, 한계산소지수 장비에 시편을 수직으로 세운 후, 일정한 유량의 고순도 질소와 산소를 하부에서 유입하며 시료의 선단에 점화하여 연소 거동을 확인하였다. LOI 값은 다음 식으로 계산하였다.

$$LOI = \frac{[O_2]}{([O_2] + [N_2])} \times 100$$

여기서 $[O_2]$ 는 산소 유량(L min^{-1}), $[N_2]$ 는 질소 유량(L min^{-1})이다.

에폭시 경화물의 연소성은 UL 94-V: 2013 수직법(ASTM D 3801, ISO 1210)에 준하여 시료를 23 \pm 2 $^{\circ}\text{C}$, 50 \pm 5% RH에서 48시간 전처리 하였으며, 시료의 두께는 KSK ISO 5084에 준한 4.4 mm로 하였다. 1차 불꽃 접염 후 잔염 시간, 2차 불꽃 접염 후 잔염 시간/잔진 시간, 클램프(125 mm)까지 연소 및 적화에 의한 탈지면의 발화를 종합하여 판정하였다.

에폭시 경화물의 인장강도 및 신율은 만능재료시험기(universal

testing machine, UTM, Instron, USA)를 사용하였으며 ASTM D 638 규격에 준하여 측정하였다. 또한 10 mm min^{-1} 의 시험 속도로 인장 실험을 하였고, 한 조건 당 10개의 시험편으로 시험을 하여 평균값을 사용하였다. 에폭시 경화물에 직접적으로 가해 지는 충격을 통해서 얻어지는 충격강도를 조사하기 위하여 충격강도시험기(Toyoseiki, Japan)를 사용하였으며, ASTM D256 규격에 준하여 측정하였다. 충격시험은 한 조건 당 5개의 시험편으로 시험을 하여 평균값을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 인과 실리콘이 함유된 에폭시 수지 합성의 확인

Figure 1은 인/실리콘이 함유된 에폭시 수지의 합성을 확인하기 위하여 측정한 FTIR 곡선을 나타낸 것이다. Figure 1에서 a)는 에폭시 수지인 diglycidylether of bisphenol A(DGEBA)의 FTIR 곡선을 나타낸 것으로 에폭시기의 특성 피크 1036 (C-O-C of ethers), 915 (C-O of ethers), 830 cm^{-1} (C-O-C of oxarane)을 확인하였다. b)는 10-(2, 5-dihydroxyphenyl)-9,10-dihydro-9-oxa-10-phospha phenanthrene-10-oxide (DOPO-BQ)가 함유된 에폭시 수지로 에폭시 기와 반응하여 생성된 3396 cm^{-1} 의 -OH기와

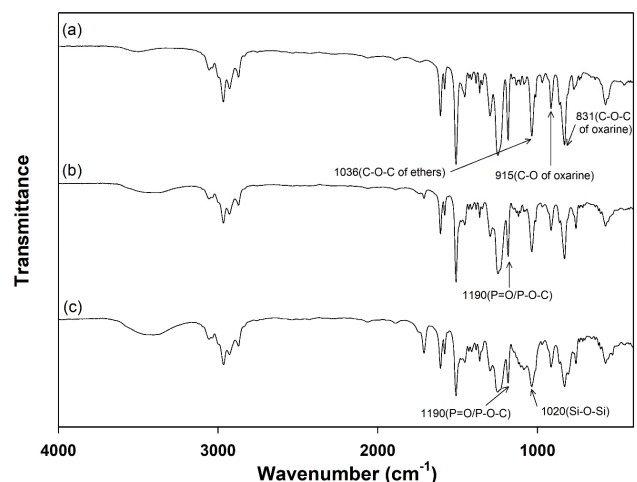


Figure 1. FT-IR spectra of (a) uncured epoxy resin without DOPO-HQ/PDMS, (b) uncured epoxy resin containing DOPO-HQ and (c) uncured epoxy resin containing DOPO-HQ/PDMS.

P=O/P-O-C 특성 피크 1190 cm^{-1} 를 확인하였다. c)는 DOPO-BQ와 poly (dimethyl siloxane), hydroxyl terminated (PDMS)가 함유된 에폭시 수지로 3396 cm^{-1} 의 -OH기와 P=O/P-O-C 특성 피크 1190 cm^{-1} 및 Si-O-Si 특성 피크 1020 cm^{-1} 를 확인하였다. 이상의 결과로부터 인/실리콘이 함유된 에폭시 수지의 합성이 잘 되었음을 확인하였다[17-19].

3.2. 경화반응

Figure 2(a)는 DGEBA/DDM system의 동적 경화반응을 관찰하기 위하여 질소 분위기 하에 $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ 로 승온하면서 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 측정된 동적 DSC 곡선을 나타낸 것이다. 조성물이 경

화되는 과정 중의 엔탈피(ΔH)와 발열시작 온도(T_{onset}) 그리고 발열최대온도(T_{peak})를 측정하였고, T_{onset} 과 T_{peak} 의 1/2 지점을 경화시작 온도(T_{cure})로 하였다. 본 실험에서는 ΔH , T_{onset} , T_{peak} 및 T_{cure} 는 각각 303.0 J g^{-1} , 117 , 167 , $150\text{ }^\circ\text{C}$ 이었으며, 약 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 부근에서 발열을 멈추었다. 이는 일반적인 에폭시 경화반응에서 볼 수 있는 전형적인 발열 거동임을 알 수 있었으며, $120\text{ }^\circ\text{C}$ 로 일정하게 유지하면서 측정된 등온 DSC 곡선을 Figure 2(b)에 나타내었다. Figure 2(c)는 본 실험에서 사용한 경화온도(120 및 $150\text{ }^\circ\text{C}$)에서 얻어진 시간에 따른 경화도 변화를 나타낸 것이다. 여기서 경화도는 DSC로부터 얻어진 발열곡선 아래 면적과 총발열량($\Delta H = 303.0\text{ J g}^{-1}$)으로부터 얻어졌다.

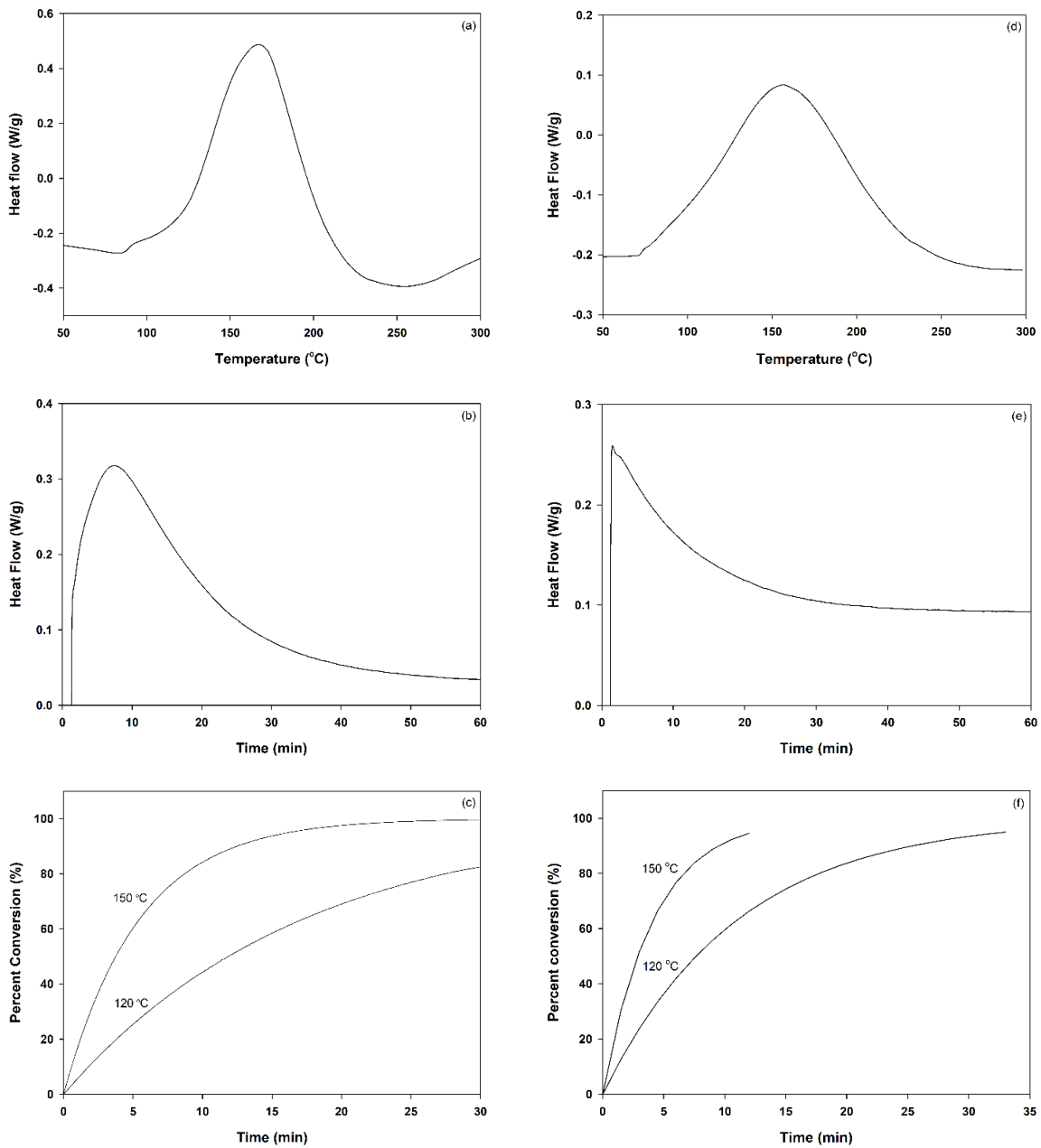


Figure 2. DSC data of (a-c) uncured epoxy resin (YD 128)/hardner (DDM) system and (e-f) uncured epoxy resin containing phosphate and silicone components/DDM system.

Figure 2(c)에서 알 수 있는 바와 같이 반응 초기에는 온도가 증가함에 따라 경화도가 빠르게 증가하는 것을 알 수 있었다. 경화 온도 120 °C에서는 경화 시간 30분에 82%의 경화도를 나타내었으며, 경화온도 150 °C에서는 30분에 경화반응이 거의 다 일어나는 것(99%)을 확인하였다.

Figure 2(d)는 인과 실리콘 함유 에폭시 수지/DDM system의 동적 경화 반응을 고찰하기 위하여 질소 분위기 하에 10 °C min⁻¹로 승온하면서 300 °C까지 측정된 동적 DSC 곡선을 나타낸 것이다. 조성물이 경화되는 과정 중의 엔탈피(ΔH)와 발열 시작 온도(T_{onset}) 그리고 발열최대온도(T_{peak})를 측정하였고, T_{onset}과 T_{peak}의 1/2 지점을 경화시작 온도(T_{cure})로 하였다. 본 실험에서는 ΔH, T_{onset}, T_{peak} 및 T_{cure}는 각각 155 J g⁻¹, 85, 157, 121 °C이었으며, 약 270 °C 부근에서 발열을 멈추었다. 이는 일반적인 에폭시 경화반응에서 볼 수 있는 전형적인 발열 거동임을 알 수 있었으며, 본 실험에서는 경화온도를 120, 150 °C로 선정하였다. 120 °C로 일정하게 유지하면서 측정된 등온 DSC 곡선을 Figure 2(e)에 나타내었다. Figure 2(f)는 본 실험에서 사용한 경화온도(120 및 150 °C)에서 얻어진 시간에 따른 경화도 변화를 나타낸 것이다. 여기서 경화도는 DSC로부

터 얻어진 발열곡선 아래 면적과 총발열량(ΔH = 155.1 J g⁻¹) 으로부터 얻어졌다. 반응 초기에는 온도가 증가함에 따라 경화도가 빠르게 증가하는 것을 알 수 있었다. 본 실험에서 선정한 경화온도 120 °C에서는 경화시간 33분에 95%의 경화도를 나타내었으며, 경화온도 150 °C에서는 12분에 95%의 경화도를 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

DGEBA/DDM system과 인과 실리콘 함유 에폭시 수지/DDM system의 경화 반응을 고찰한 결과 경화 온도 120 °C와 150 °C에서 경화반응이 거의 완결될 것이라 생각되는 2시간을 경화시간으로 설정하여 시료를 제조하였다.

3.3. 에폭시 경화물의 열안정성

고분자 물질을 난연성 재료로 사용하기 위해서는 열안정성은 매우 중요하다. 본 연구에서는 thermogravimetric analysis (TGA)와 differential thermogravimetric (DTG)를 사용하여 열안정성을 고찰하였다.

인과 실리콘이 함유되지 않은 에폭시 경화물과 인과 실리콘이 함유된 경화된 에폭시 경화물들의 TGA 곡선 및 DTG 곡선을 공기와 질소 분위기에서 측정하여 Figures 3-4에 각각

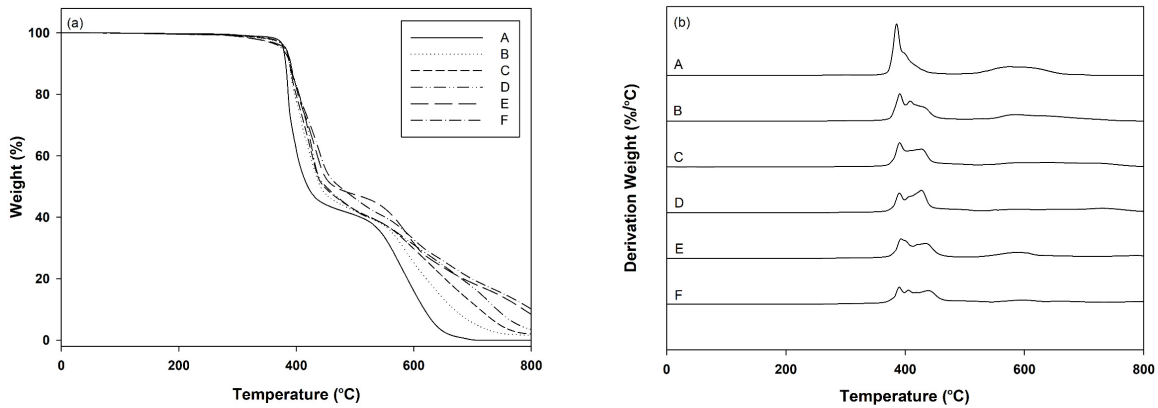


Figure 3. (a) TGA and (b) DTG curves in air atmosphere for the cured epoxy resin (A), the cured epoxy resins contained phosphorous (B, C, D), and the cured epoxy resins contained phosphorous/silicone (E, F).

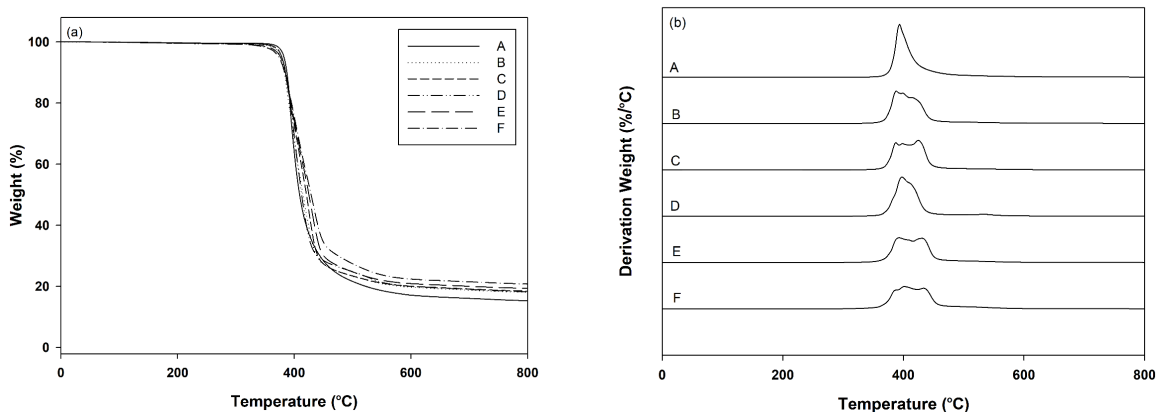


Figure 4. (a) TGA and (b) DTG curves in nitrogen atmosphere for the cured epoxy resin (A), the cured epoxy resins contained phosphorous (B, C, D), and the cured epoxy resins contained phosphorous/silicone (E, F).

Table 2. TGA and DTG data in air atmosphere for the cured epoxy resins containing various contents of phosphorous/silicone contained compounds

Sample designation	T _{10%} (°C)	T _{max1} (°C)	T _{max2} (°C)	Char yields (%)		DTG values (% min ⁻¹)
				700 °C	800 °C	
A (P0S0)	382	386	574	0.1	-	22.4
B (P1.3S0)	388	391/408	585	5.7	1.6	12.0
C (P1.8S0)	389	391/427	639	12.0	2.0	10.6
D (P2.3S0)	390	391/427	731	17.3	3.5	9.8
E (P1.8S1.25)	391	393/434	589	18.6	8.4	8.6
F (P1.8S1.50)	389	402/433	596	19.9	10.1	7.5

T_{10%}: temperature at 10% weight lossT_{max}: temperature at maximum weight loss rate**Table 3.** TGA and DTG data in nitrogen atmosphere for the cured epoxy resins containing various contents of phosphorous/silicone contained compounds

Sample designation	T _{10%} (°C)	T _{max1} (°C)	Char yields (%)		DTG values (% min ⁻¹)
			700 °C	800 °C	
A (P0S0)	388	394	16.1	15.3	22.8
B (P1.3S0)	384	388/414	18.8	18.1	14.0
C (P1.8S0)	385	388/425	19.1	18.5	12.7
D (P2.3S0)	383	398/426	19.3	18.2	12.4
E (P1.8S1.25)	385	399/431	20.1	19.3	10.7
F (P1.8S1.50)	384	402/433	21.5	20.8	9.7

T_{10%}: temperature at 10% weight lossT_{max}: temperature at maximum weight loss rate

나타내었으며, 그 데이터를 Table 2-3에 요약하여 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 모든 시료는 공기 분위기에서는 두 단계의 열 분해를 나타내었으며, 1단계는 폴리머 매트릭스의 산화 분해에 의한 것이며, 2단계는 1단계에서 생성된 회분의 산화 분해로 생각된다. 공기 분위기에서와는 다르게 질소 분위기에서는 모든 시료는 1단계의 분해가 일어나는 것을 알 수 있었다.

DTG 곡선에서 나타나는 피크는 TGA 곡선에서 분해가 가장 급격하게 발생하는 지점을 의미한다. 공기 분위기에서 1단계 분해 온도는 인과 실리콘이 함유되지 않은 에폭시 경화물은 386 °C이었으며, 인과 실리콘이 함유된 경화된 에폭시 경화물의 경우는 391~402 °C의 범위를 나타내었다. 인과 실리콘이 함유되지 않은 에폭시 경화물과는 다르게 1단계 분해 온도가 두 변곡점으로 나타나며 고온 쪽으로 이동하는 것을 알 수 있었다. 공기분위기 하에서의 2단계 분해 온도는 인과 실리콘이 함유되지 않은 에폭시 경화물은 574 °C, 인과 실리콘이 함유된 에폭시 경화물은 585~731 °C로 고온 쪽으로 이동하는 것을 확인하였다. 질소 분위기 하에서는 공기 분위기 하에서와는 다르게 1단계 분해를 나타내었으며, 1단계 분해

온도는 인과 실리콘이 함유되지 않은 에폭시 경화물은 394 °C이었으며, 인과 실리콘이 함유된 경화된 에폭시 경화물의 경우는 388~402/414~433 °C의 범위를 나타내었다. 공기 분위기 하에서의 거동과 같이 두 변곡점으로 나타나며 고온 쪽으로 이동하는 것을 알 수 있었다. 공기/질소 분위기 하에서 모두 인과 실리콘이 함유됨에 따라 1단계 분해 온도 및 2단계 분해 온도가 증가하는 경향을 나타내었으며, 이는 다음에 고찰할 회분량과 관련이 있는 것으로 생각된다.

700, 800 °C에서의 회분량(char yield)은 공기 분위기/질소 분위기 하에서 인과 실리콘이 함유되지 않은 에폭시 경화물은 0.1/16.1%, 0/15.3%이었으며, 인과 실리콘이 함유된 에폭시 경화물은 5.7~19.9/18.8~21.5%, 1.6~10.1/18.1~20.8%이었다. 인과 실리콘이 함유됨에 따라 회분량 또한 증가하는 경향을 나타내었다. 인과 실리콘을 함유하는 그룹의 분해는 내열성 잔유물을 생성하여 높은 회분량을 생성한다. 따라서 난연성 인/실리콘 함량이 증가함에 따른 회분량은 가연성 가스의 생성을 제한하는 열장벽 및 단열재로 작용하여, 가연성 가스의 농도 감소, 열분해 반응의 발열량 감소, 연소물질의 열전도율 감소 및 열화 속도를 감소시켜 가연성 가스의 생산을 제한하여 물질의 연소를 방해하므로 난연성이 향상된다고 생각할 수 있다.

분해 속도를 나타내는 DTG 곡선의 DTG 값은 인과 실리콘이 함유되지 않은 에폭시 경화물인 단순 에폭시수지 시료 A는 공기/질소 분위기에서 22.4/22.8 % min⁻¹을 나타내었으며, 인과 실리콘이 함유된 에폭시 경화물인 시료 B-F 시료의 경우 12.0~7.5/14.0~9.7 % min⁻¹를 나타내었다. 특히 인과 실리콘이 함유되지 않은 에폭시 경화물인 시료 A와 비교하여 인이 함유된 에폭시 경화물인 시료 B-D와 인/실리콘이 함유된 에폭시 경화물인 시료 E-F의 경우 DTG 값이 크게 작은 것을 알 수 있었으며, 인과 실리콘의 함량이 증가함에 따라 이 값은 감소하는 경향을 나타내었다.

3.4. 기계적 물성

인과 실리콘이 함유되지 않은 에폭시 경화물과 인과 실리콘이 함유된 에폭시 경화물의 인장강도 및 파단신도의 측정 결과를 Figure 5에 나타내었다. 인과 실리콘이 함유되지 않은 경화물인 시료 A 경우는 인장강도/파단신도는 31.9 MPa/1.6%이었으며, 인이 함유된 에폭시 경화물인 시료 B-D의 경우는 43.9~56.0 MPa/2.2~2.6%의 범위를 나타내었다. 인의 함량이 1.8 wt%로 증가되면 인장강도는 56.0 MPa로 크게 증가하였으며, 파단신도는 2.6%로 조금 증가하였다. 인의 함량이 2.3 wt%로 증가함에 따라서는 인장강도(43.9 MPa) 및 파단신도(2.2%)는 오히려 다소 감소하는 경향을 나타내었다. 그리고 실리콘의 함량이 증가함에 따라 인장강도와 파단신도는 조금 감소하는 경향을 나타내었다. 인 및 실리콘 성분이 함유된 에폭시 수지의 기계적 성질은 인과 실리콘이 함유되지 않은 에폭시 수지와 비교해 보았을 때 크게 향상된 것을 알 수 있었다.

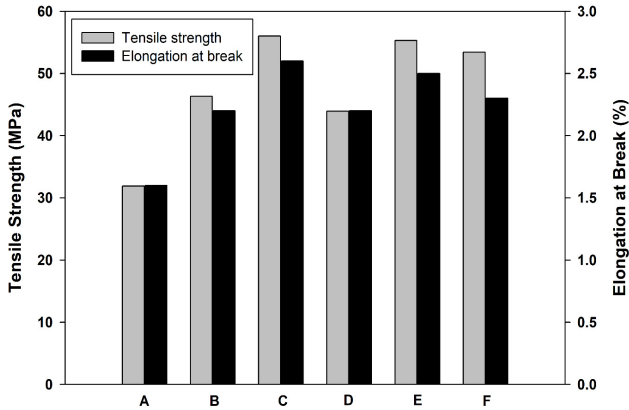


Figure 5. Tensile strength and elongation at break of the cured epoxy resin (A), the cured epoxy resins contained phosphorous (B, C, D), and the cured epoxy resins contained phosphorous/silicone (E, F).

Table 4. Mechanical properties and impact strength of the cured epoxy resins containing various contents of phosphorous/silicone contained compounds

Sample designation	Tensile properties		Impact strength (kJ m ⁻²)
	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	
A (P0S0)	31.9 ± 0.8	1.6 ± 0.0	2.9 ± 0.1
B (P1.3S0)	46.3 ± 1.5	2.2 ± 0.1	3.6 ± 0.2
C (P1.8S0)	56.0 ± 2.0	2.6 ± 0.1	4.7 ± 0.1
D (P2.3S0)	43.9 ± 1.7	2.2 ± 0.1	4.5 ± 0.2
E (P1.8S1.25)	55.3 ± 2.5	2.5 ± 0.1	4.8 ± 0.2
F (P1.8S2.5)	53.4 ± 2.8	2.3 ± 0.2	4.8 ± 0.2

인과 실리콘이 함유되지 않은 에폭시 경화물(시료 A)과 인과 실리콘이 함유된 에폭시 경화물(시료 B-F)의 충격강도를 Table 4에 나타내었다. 인과 실리콘이 함유되지 않은 경화물인 시료 A의 충격강도는 2.9 KJ m⁻²이었으며, 인 성분이 함유된 에폭시 경화물인 시료 B-D의 충격강도는 3.6 ~ 4.7 KJ m⁻²의 범위를 나타내었다. 인/실리콘 성분이 함유된 에폭시 경화물 시료 E-F의 충격강도는 모두 4.8 KJ m⁻²를 나타내었다.

일반적으로 첨가형 난연제를 첨가하면 기계적 물성이 많이 저하되는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 난연 성분을 가진 반응성 인 및 실리콘 화합물을 에폭시 프리폴리머에 반응

시킨 후 경화제를 사용하여 경화시킴으로 기계적 강도 및 충격강도가 크게 향상 되는 것을 확인하였다.

3.5. 에폭시 경화물의 LOI 와 UL 94 등급

한계산소지수(limiting oxygen Index, LOI)는 고분자 재료의 연소성 및 난연성을 평가하는 지수로서 재료가 연소를 지속 하는데 필요한 최저의 산소의 양을 말한다. 일반적으로 LOI는 고분자 물질의 난연성을 평가하는데 반드시 측정해야 할 파라미터 중 하나로서 많이 이용되고 있으며, 고분자 재료의 LOI가 30% 이상의 값을 가질 경우 그 재료는 난연성을 갖는다고 제시하고 있으며 LOI가 클수록 고분자 재료의 난연성은 우수하다고 알려져 있다[20,21]. 인과 실리콘이 함유되지 않은 에폭시 경화물과 인과 실리콘이 함유된 경화된 에폭시 수지의 LOI 측정 결과를 Figure 6에 나타내었다. 인과 실리콘이 함유되지 않은 에폭시 경화물인 시료 A 경우는 LOI가 21.4%이었으나, 인이 함유된 시료 B-D는 LOI가 29.9~30.5%로 나타났다. 그런데 인 함량이 1.3~2.3 wt%로 증가함에 따라 LOI 값은 아주 조금 증가(29.9~30.5%) 하였다. 그리고 일정한 인 함량에서 실리콘이 1.25 wt% 첨가된 시료 E의 LOI는 31.8%로 상당히 크게 증가하였으며, 2.50 wt% 첨가된 시료 F 또한 31.8%의 높은 LOI를 나타내었다. 이러한 결과는 인과 실리콘의 첨가에 의해서 표면의 피막 형성 및 산소와 열을 차단할 수 있는 탄화층의 형성이 증가함에 따른 것으로 생각된다. 본 연구에서 인과 실리콘이 함유된 에폭시 경화물의 LOI 값으로 볼

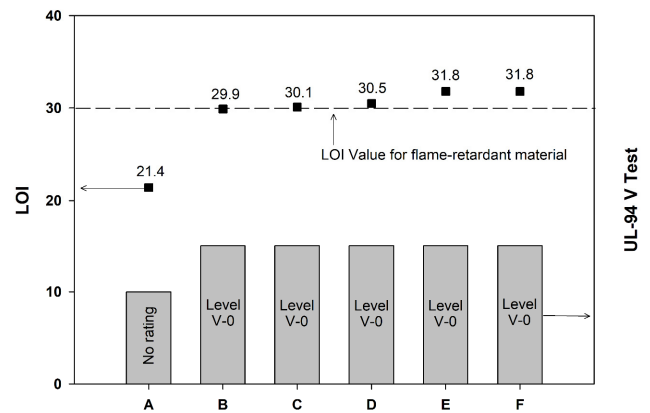


Figure 6. LOI and UL 94 test results of the cured epoxy resin (A), the cured epoxy resins contained phosphorous (B, C, D), and the cured epoxy resins contained phosphorous/silicone (E, F).

Table 5. Specific requirement of UL 94 V test

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

매 우수한 난연성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

UL (Underwriters Laboratory) 플라스틱 시험 방법 중 UL 94 V Test (vertical burning test)는 플라스틱 제품의 수직 방향으로 불꽃을 가했을 때, 제품의 연소 양상 및 주위로의 화염 전파 정도를 평가하는 것으로서 Table 5에 UL 94 V 시험의 평가 기준을 나타내었다. 난연성 물질로 사용하기 위한 UL 94-V 시험 결과에서 V-0 등급을 나타내어야 한다고 알려져 있다[22]. 본 실험에서 측정된 인과 실리콘이 함유되지 않은 에폭시 경화물과 인과 실리콘이 함유된 에폭시 경화물들의 UL-94 test 결과를 Figure 6에 나타내었다. 인과 실리콘이 함유되지 않은 에폭시 경화물의 경우는 V-등급으로 표시할 수 없는 no rating을 나타내었으나, 인과 실리콘이 함유된 에폭시 경화물의 모든 시료는 UL 94-V 시험을 통과하는 V-0 등급을 나타내는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 본 연구에서 제조한 인과 실리콘이 함유된 에폭시 수지는 난연성이 우수한 재료임을 알 수 있었다.

4. 결론

에폭시 수지는 접착제, 코팅제 및 고분자 복합재료 등에 아주 널리 이용되는 중요한 재료이지만 강인성과 난연성이 낮은 단점이 있기 때문에 이러한 물성의 향상에 대한 연구는 대단히 중요하다. 따라서 본 연구에서는 비스페놀 A형 에폭시 수지에 반응성 인과 실리콘 화합물을 도입한 다음 경화제 DDM을 사용하여 경화반응을 시키어 에폭시 경화물을 제조하고, 인과 실리콘의 함량이 에폭시 경화물의 열적/기계적 성질과 난연성에 미치는 영향을 고찰하여 인과 실리콘의 적정 함량을 조사하였다. 공기 분위기하에서는 2단계로 분해되는 반면, 질소분위기하에서는 1단계로 분해되는 것을 알 수 있었으며, 공기 및 질소 분위기 하에서 모두 인과 실리콘 성분이 함유됨에 따라 1단계 및 2단계 분해 온도가 증가되는 경향을 나타내었으며, 700 및 800 °C에서의 회분량(char yield) 또한 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 인과 실리콘이 함유된 에폭시 경화물의 경우 단순 에폭시 경화물에 비하여 분해 속도를 나타내는 DTG 곡선의 DTG 값은 크게 낮은 것을 알 수 있었으며, 인과 실리콘의 함량이 증가함에 따라 DTG 값은 감소하는 경향을 나타내었다. 인장강도, 파단신도 및 충격강도는 인의 함량이 1.8 wt%까지는 증가하다가 2.3 wt%로 증가함에 따라 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. 실리콘 함유량이 증가함(0~2.5 wt%)에 따라 인장강도와 파단신도는 다소 감소하였으나, 충격강도는 조금 증가하는 것을 알 수 있었다. LOI는 인과 실리콘이 함유된 에폭시 경화물(LOI: 29.9~31.8%)의 경우 인과 실리콘이 함유되지 않은 단순 에폭시 경화물(LOI: 21.4%)에 비하여 크게 높았다. 그리고 인/실리콘 성분을 함유한 에폭시 수지는 난연성의 기준(LOI: 30% 이상)값을 거의 모두 통과하는 반면, 단순 에폭시 수지는 난연성의 기준 값에 크게 못 미치는 것을 알 수 있었다. 그리고 수직 연소 시험 UL 94-V 결과는 단순 에폭시 경화물의 경우는 등급을 부여할 수 없는 no rating을 나타내었으나, 인과 실리콘이 함

유된 에폭시 경화물의 모든 시료는 UL 94-V 시험의 난연성 기준을 통과하는 V-0 등급을 나타내는 것을 알 수 있었다. 기계적 특성 및 난연성을 종합적으로 고찰한 결과 본 실험의 범위에서는 인/실리콘 1.80/1.25 wt%가 가장 적절한 함량임을 알 수 있었다.

감사

본 연구는 산업통상자원부의 해양융복합소재산업화사업으로 수행된 연구결과이며, 지원에 감사드립니다.

References

1. Lee, H., and Necille, K., "Handbook of Epoxy Resins," McGraw-Hill, New York (1967).
2. Wang, D. Z., "Production and Application of Epoxy Resin," Chemical Industry Press, Beijing (2001).
3. Nakamura, Y., Yamaguchi, M., Okubo, M., and Matsumoto, T., "Effects of Particle Size on Mechanical and Impact Properties of Epoxy Resin Filled with Spherical Silica," *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1281-1289 (1992).
4. May, C. A., "Epoxy Resins Chemistry and Technology," Marcel Dekker, New York (1988).
5. Rakotomalala, M., Wagner, S., and Doring, M., "Recent Developments in Halogen Free Flame Retardants for Epoxy Resins for Electrical and Electronic Applications," *Materials*, **3**, 4300-4327 (2010).
6. Jang, B. N., and Choi, J. H., "Research Trends of Flame Retardant and Flame Retardant Resin," *Polym. Sci. Technol.*, **20**, 8-15 (2009)
7. Finch, C. A., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering," John Wiley & Sons, New York, **7** (1987).
8. Kim, S. J., "Flame Retardant Plastics," *Polym. Sci. Technol.*, **6**, 118-127, (1995).
9. Derouet, D., Morvan, F., and Brosse, J. C., "Chemical Modification of Epoxy Resins by Dialkyl(or aryl) Phosphates: Evaluation of Fire Behavior and Thermal Stability," *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1855-1868 (1996).
10. Wu, C. S., Liu, Y. L., and Hsu K. Y., "Maleimide-epoxy Resins: Preparation, Thermal Properties, and Flame Retardance," *Polymer*, **44**, 565-573 (2002).
11. Wan, I. Y., and McGrath, J. E., "Triarylphosphine Oxide Containing Nylon 6,6 Copolymers," in Nelson, G. L., Eds., *Fiber and Polymer II ACS Symposium Series 599*, American Chemical Society, Washington, DC, 29-40 (1995).
12. Smith, C. D., and McGrath, J. E., "Department of Chemistry and National Science Foundation Science and Technology Center: High Performance Polymeric Adhesive and Composites," *SAMPE Proc.*, **35**, 108 (1990).
13. Knauss, D. M., and McGrath, J. E., "Copolycarbonates and Poly(acrylates) Derived from Hydrolytically Stable Phosphine

- Oxide Comonomers,” in Nelson, G. L., Eds., *Fiber and Polymer II ACS Symposium Series 599*, American Chemical Society, Washington, DC, 41-55 (1995).
14. Siddaramaiah, J. K. S., and Prabhakars, G., “Cure Kinetics of Epoxy Formulations with Diaminodiphenyl Methane,” *Indian J. Eng. & Mater. Sci.*, **3**, 114 (1996).
 15. Hill, D. J. T., George, G. A., and Rogers, D. G., “A Systematic Study of the Microwave and Thermal Cure Kinetics of the DGEMA/DDA and DGEBA/DDM Epoxy-amine Resin Systems,” *Polym. Adv. Technol.*, **13**, 353 (2002).
 16. de Miranda, M. I. G., Tomedi, C., Bica, C. I. D., and Samios, D., “A D.S.C. Kinetics Study on the Effect of Filler Concentration on Crosslinking of Diglycidylether of Bisphenol-A with 4, 4'-diaminodiphenylmethane,” *Polymer*, **38**, 1017 (1997).
 17. Gonzalez, M. G., Cabanelas, J. C., and Baselga, J., “Applications of FTIR on Epoxy Resins-Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake,” In *Infrared Spectroscopy-Materials Science, Engineering and Technology*, T. Theophanides, Ed., InTech, Rijeka (2012).
 18. Xiong, Y., Jiang, Z., Xie, Y., Zhang, X., and Xu, W., “Development of a DOPO-Containing Melamine Epoxy Hardeners and Its Thermal and Flame-Retardant Properties of Cured Products,” *J. Appl. Polym. Sci.*, **127**, 4352-4358 (2013).
 19. Lee, Y. H., Kim, E. J., and Kim, H. D., “Synthesis and Properties of Waterborne Poly(urethane urea)s Containing Polydimethylsiloxane,” *J. Appl. Polym. Sci.*, **120**, 212-219 (2011).
 20. Hilado, C. J., “*Flammability Handbook for Plastics*,” Technomic publishing Co. INC., Pennsylvania (1982).
 21. Friedman, R., “*Principles of Fire Protection Chemistry and Physics*,” NFPA (1998).
 22. Dufton, P. W., “*Fire-Additives and Materials*,” RAPRA Technology LTD, UK (1995).