

Mold내의 에폭시 수지 경화시 시간에 따른 내부 온도의 변화

김득수 · 김종현 · 이종근

금오공과대학교 고분자공학과

Temperature-time Profile during Epoxy Cure in a Mold

Deuk Soo Kim, Jong Hyun Kim and Jong Keun Lee

Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National University of Technology, Kumi, Kyungbuk, 730-701

(1996년 12월 7일 받음, 1997년 2월 20일 최종수정본 받음)

초 록 본 연구에서는 에폭시/산무수물계에 경화촉진제를 첨가한 시료를 몰드(mold)내에서 등온 경화시킬 때 시료 내부의 온도 변화를 측정하여 얻어진 온도-시간 곡선(temperature-time profile)을 조사하였다. 실험에 사용한 경화촉진제의 종류는 1-cyanoethyl-2-ethyl-4-methyl imidazole(2E4MZ-CN), N,N-dimethyl benzyl amine(BDMA), 2,4,6-tris(dimethylaminomethyl)-phenol (DMP-30)이며 그들의 농도(c)는 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 phr 그리고 경화온도(T_{cure})는 65, 70, 85, 95°C로 하였다. 경화가 진행되는 동안 시료내부의 온도는 초기에 경화온도로 상승한 후 본격적인 경화 반응이 일어나기 시작하여 온도가 급격히 상승하였다가 다시 감소하는 양상을 보였다. 온도-시간 곡선상에 나타나는 온도가 최고로 상승되는 시점(t_{peak})과 그 때의 온도(T_{peak})는 촉진제의 종류와 농도 그리고 경화온도에 의하여 영향을 받았다. 사용한 경화촉진제중에 DMP-30이 가장 짧은 t_{peak} 값을 가져 가장 우수한 촉진 효과를 갖는 것으로 나타났으며, T_{peak} 는 촉진제의 농도와 경화온도가 증가할수록 상승하였다. 그리고 경화촉진제의 농도와 경화온도의 변화에 따른 t_{peak} 와 T_{peak} 의 변화를 보면 촉진제 농도와 경화온도가 낮을 때 그 변화가 민감하여 2E4MZ-CN이 가장 민감한 촉진제로 나타났으며 또한 T_{peak} 에 영향을 주는 여러가지 요소들을 본 연구에서 얻어진 결과로부터 자세히 살펴보았다.

Abstract Temperature-time profiles during isothermal curing of an epoxy/anhydride with different accelerators(1-cyanoethyl-2-ethyl-4-methyl imidazole [2E4MZ-CN], N,N-dimethyl benzyl amine[BDMA], 2,4,6-tris(dimethylaminomethyl)-phenol [DMP-30]) and their concentrations($c = 1.0, 1.5, 2.0, 2.5$ phr) for various cure temperatures ($T_{cure} = 65, 70, 85, 95^\circ\text{C}$) were investigated in a mold. In this study, the variations of the internal temperature in the sample are similar for all accelerators used: the internal temperature reached to cure temperature, followed by increasing rapidly to a maximum and then decreasing to cure temperature. However, the peak time position(t_{peak}) and the maximum temperature at the peak time(T_{peak}) on the temperature-time profiles were greatly influenced by the accelerators and cure temperatures. DMP-30 had the shortest t_{peak} value among the accelerators, indicating the most effective accelerator. The T_{peak} value increased with increasing c and T_{cure} . Amount of the shift was the largest in 2E4MZ-CN. The factors affecting T_{peak} were also discussed in detail with the experimental results obtained.

1. 서 론

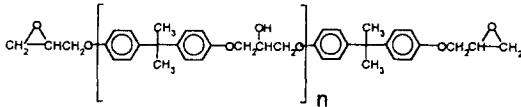
에폭시/아민계와 에폭시/폴리아미드계 다음으로 산업체에서 큰 비중을 차지하는 에폭시/산무수물계는 수지와 경화제를 혼합하였을 때 점도가 낮으며 가사시간(pot life)이 길고 경화반응시 발열량이 적으므로 작업성이 우수하다^{1~3)}. 그리고 열적, 기계적, 화학적 성질이 좋으며 전기절연성도 우수하여 전기 및 전자 부품의 몰딩(molding)용으로 많이 사용되고 있다. 그러나 산무수물류 경화제는 에폭시기와 반응이 느리기 때문에 일반적으로 3차 아민류(tertiary amine), 이미다졸류(imidazole), 암모늄염(ammonium salt)이나 포스포늄 염(phosphonium salt) 등과 같은 경화촉진제(accelerator)를 첨가하여 경화시간을 단축시킨다.

경화가 진행되는 동안 에폭시 수지는 다양한 물리적, 화학적 변화를 수반하며, 경화 후 경화물의 성질은 경화과정 동안에 미치는 여러가지 요소에 의해 영향을 받는다. 이 요

소들 중에 경화가 진행되는 동안 일어나는 발열반응(exothermic reaction)이 경화물의 물성에 다양하게 영향을 주는 것으로 알려져 있다⁴⁾. 특히 경화물의 양이 많은 경우는 이 발열반응에 의한 수지 내부의 온도가 급격히 상승하면서 경화온도 이상으로 올라가게 되며 이러한 온도 상승거동에 대해서는 많은 연구가 되어 왔다^{5~7)}. 이때 상승온도가 너무 높으면 경화물이 취약(brittle)해지거나 열분해(thermal degradation)가 발생할 수 있으며, 이러한 수지를 전자 부품을 보호하기 위한 potting이나 몰딩용으로 사용될 때 내부 부품이 열에 민감한 경우에는 그 부품에 손상이 가해질 수도 있다. 또한 온도의 증가에 의한 증기압의 상승으로 인하여 수지 내부에 기포가 발생하여 경화물의 성질을 저하시킬 수도 있다. 반면에 온도상승이 작을 경우는 미경화에 의하여 경화물의 물성이 저하된다. 따라서 경화반응물의 양이 비교적 많은 경우 최상의 물성을 가진 경화물을 얻기 위해서는 반드시 이러한 발열을 적당히 제어할 필요가 있다.

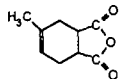
Epoxy resin

DGEBA (EEW = 186g/mol, n = 0.11)



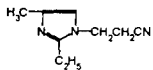
Hardener

MTHPA

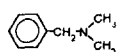


Accelerator

2E4MZ-CN



BDMA



DMP-30

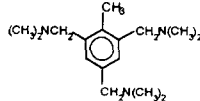


Fig. 1. Chemical structures of epoxy resin, hardener and accelerators.

본 연구에서는 에폭시/산무수물계에 경화촉진제로서 이미다졸 유도체와 3차 아민을 첨가하여 이것을 등온 경화 (isothermal curing)시킬 때 시료 내부의 온도를 측정하였다. 이때 얻어진 수지 내부의 온도 변화 곡선상에 온도가 최고로 상승하는 그 지점에서의 시간 (peak time position at maximum temperature : t_{peak})과 그때의 최고 상승 온도 (maximum temperature : T_{peak})를 결정하여 이를 중심으로 조사해 보았다.

2. 실험 방법

온도-시간 곡선

본 실험에서 사용한 에폭시 수지는 diglycidylether of bisphenol-A(DGEBA, 금호 shell, Epikote 828, 당량 = 186 g/mol)이며 경화제는 methyltetrahydrophthalic anhydride(MTHPA, Nippon Zeon, Quinhard-200, 당량 = 166 g/mol)이다. 그리고 경화촉진제는 이미다졸류로 1-cyanoethyl-2-ethyl-4-methyl imidazole(2E4MZ-CN, Shikoku Chemical Co.)과 아민류로 N,N-dimethyl benzyl amine(BDMA, Aldrich Chemical Co.)과 2,4,6-tris(dimethylaminomethyl)-phenol (DMP-30, Air Product Co.)을 사용하였다. 이들의 화학구조식은 그림 1에 나타내었다.

에폭시와 산무수물의 혼합 조성은 당량비인 100:90으로 하였으며 경화촉진제의 함량은 에폭시에 대하여 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 phr로 변화시켜 첨가하였다. 혼합 과정은 먼저 상온에서 경화제와 경화촉진제를 혼합하여 약 20분간 기계적 교반한 후 여기에 50℃로 가열된 에폭시 수지를 첨가하여 다시 약 20분간 완전히 교반하였다. 그리고 DMP-30의 경

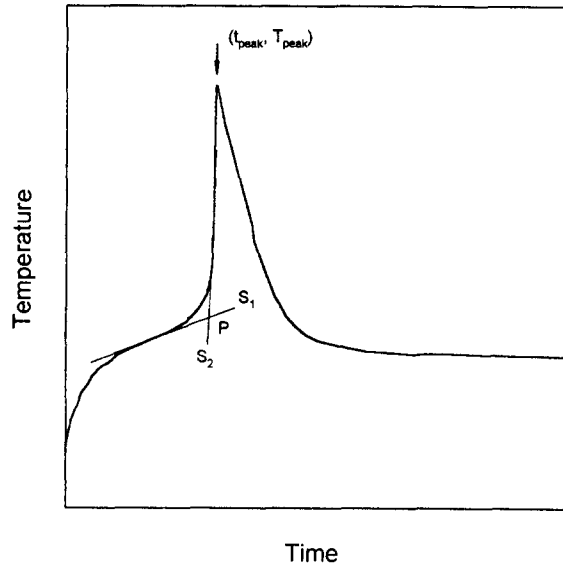


Fig. 2. Typical temperature-time profile.

우는 경화제와 혼합하였을 때 결정이 생성되어 미리 50℃로 가열하여 균일 용액을 만든 후 혼합하였다. 이와같이 준비된 시료는 상온에서 경화가 진행되는 것을 방지하기 위하여 -80℃의 냉동고에 넣어 보관하였다.

내부 온도 변화는 먼저 시료 150g을 종이컵에 넣고 이를 일정한도로 가열된 건조로(dry oven)에 넣어 열전대 (K-type)를 시료 중앙에 고정시킨 후 타점기록계 (Yokogawa, 477-210-32)를 이용하여 측정하였다. 이 타점기록계는 최대 12점까지 동시에 온도를 읽을 수 있으므로 한 실험에서 최대 5종류의 시료를 동시에 측정하여 반복 실험에 의한 오차를 최소화하였다.

본 실험에서 경화온도는 65, 70, 85, 95℃로 하였으며 경화시간은 다음과 같이 결정하였다. 위의 3 종류의 경화촉진제를 경화가 가장 느리게 진행될 것으로 예상되는 1 phr 첨가하여 경화온도 65℃에서의 먼저 온도 변화를 관찰하였다. 그 결과 2E4MZ-CN의 경우가 경화 진행이 가장 느렸으며 이를 기준으로하여 모든 시료에 대하여 동일하게 경화 시간은 8.5시간으로 하였다. 그림 2에는 본 실험에서 얻어진 등온경화시 수지 내부의 온도 변화인 온도-시간 곡선 (temperature-time profile)을 보여 주고 있다. 이 그림의 온도 변화를 보면 경화 초기에 수지 내부의 온도가 경화온도로 상승하고 그 후 경화온도 이상으로 급격히 상승했다가 하강하는 피크 형태를 보인다. 본 실험에서는 이 피크의 정점에서의 시간과 온도를 각각 t_{peak} 와 T_{peak} 로 하였다. 이 피크가 나타난 후 내부 온도는 경화온도까지 하강하여 계속 유지되었다. 이 곡선상의 S_1 과 S_2 는 피크의 시작점을 결정하기 위한 접선으로 피크가 나타나기 직전과 직후의 온도-시간 곡선위에 그어진 것이며 두 접선이 만나는 지점이 P이다.

시차주사 열량분석

본 실험에서는 시차주사 열량계(DSC, Differential Scanning Calorimetry, DuPont 910)를 사용하여 미경화

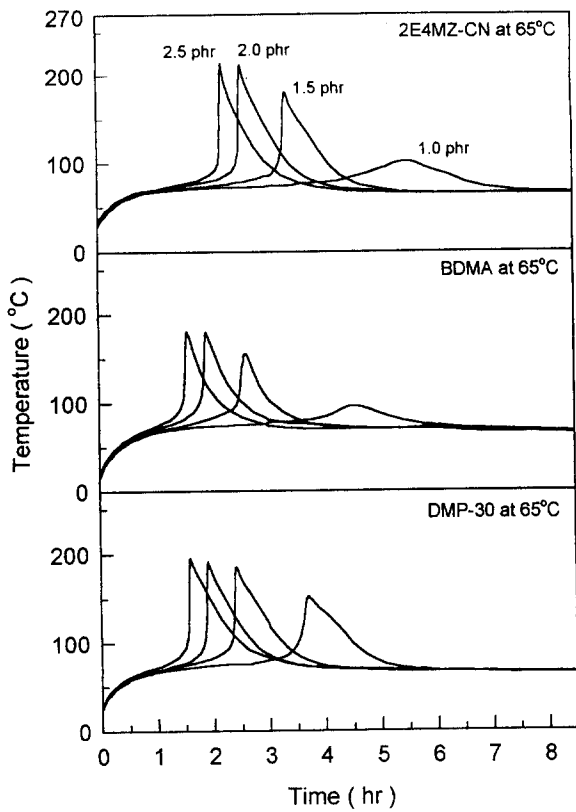


Fig. 3. Temperature-time profiles for different accelerators with various concentrations at 65°C.

물(uncured)과 부분경화된(partially cured) 시료의 단위 무게당 발열량을 측정하였다. 모든 실험에서 시료의 양은 약 10-15mg으로 하였으며 질소 분위기하에서 10°C/min의 승온속도로 이루어졌다. 이때 부분경화는 다음과 같이 행하여졌다. 먼저 미경화 시료를 DSC cell 내에 넣고 온도-시간 곡선상의 S₁과 S₂가 만나는 p지점까지 3~5개의 점선을 그어 그 기울기와 시간을 DSC에 입력하여 가열하였다. 이와같이 부분경화된 시료는 DSC cell내에서 바로 -60°C로 급냉시킨 후 다시 250°C까지 동적주사(dynamic scanning)하여 DSC 곡선을 얻었다. 이와같은 방법으로 본 연구에서는 온도-시간 곡선상의 피크가 나타나기 직전의 반응정도를 최대한 정확하게 측정하고자 하였다. 이 반응도(X_c)는 DSC 곡선상의 145-155°C에서 나타나는 발열피크 면적(ΔH_R: 잔류발열량)으로부터 다음 식을 이용하여 계산하였다⁹⁾.

$$X_c = 1 - \frac{\Delta H_R}{\Delta H_T} \quad (1)$$

여기서 ΔH_T는 전체발열량으로 미경화 시료를 30°C~250°C까지 동적주사하여 얻어졌다.

3. 결과 및 고찰

그림 3과 4에는 경화촉진제 2E4MZ-CN, BDMA, DMP-30을 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 phr로 변화시켜 등온 경화시킬 때 시간에 따른 수지내의 온도 변화를 조사한 결과를 65°C와 95°C에서의 온도-시간 곡선(temperature-time

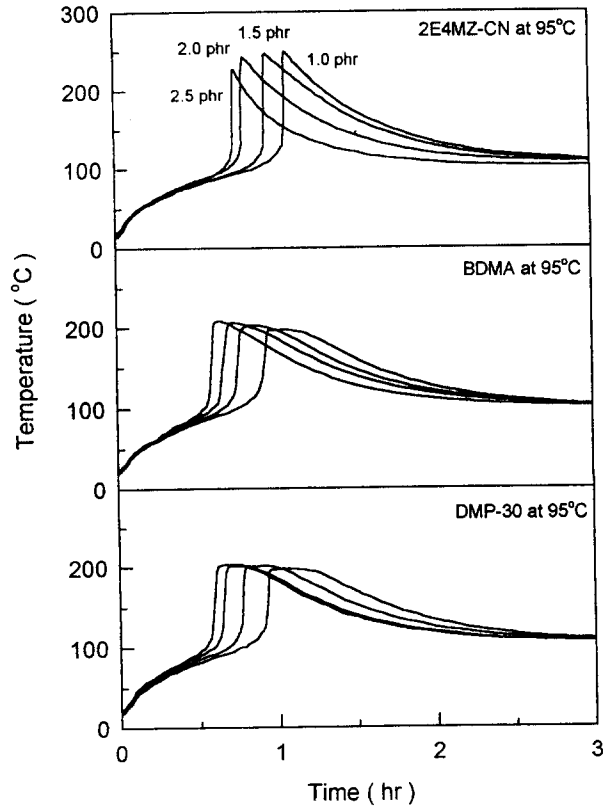


Fig. 4. Temperature-time profiles for different accelerators with various concentrations at 95°C.

profile)을 각각 나타내었다. 이 곡선들을 보면 모든 경우 경화가 진행되는 동안 그림 2에서 설명한 바와 같이 피크 형태의 온도 변화 곡선을 보인다. 이 곡선상에 나타나는 경화온도 이상으로의 급격한 온도 상승은 이 구간에서 경화반응에 의한 발열이 가장 급격하게 일어난다는 것을 의미한다. 본 연구에서는 이 피크 정점에서의 시간(t_{peak})과 그때의 온도(T_{peak})에 미치는 경화촉진제와 경화온도의 영향을 조사하였다. 여기서 t_{peak}는 경화반응 속도와 관련이 있으며 T_{peak}는 경화물의 물성을 결정하는 중요한 요소 중의 하나이므로 이 값들은 최적 경화 schedule을 결정하는 데 중요한 기준이 된다.

그림 5는 경화촉진제 양의 변화에 따른 경화온도 65, 70, 85, 95°C에서의 t_{peak}의 변화를 나타낸 것이다. 우선 사용한 촉진제간의 t_{peak}를 비교하여 보면 경화온도 65°C에서는 t_{peak}가 2E4MZ-CN > BDMA > DMP-30의 순서로 짧아지나 경화온도와 촉진제 함량이 높아질수록 그 차이는 줄어들는다. 따라서 사용한 경화촉진제 중에 DMP-30이 가장 촉진효과가 우수하였으며, 그 촉진효과는 경화온도와 촉진제 함량이 낮을수록 차이가 커짐을 알 수 있었다.

표 1에는 각 경화촉진제의 함량과 경화온도의 변화에 따른 경화 촉진효과를 살펴보기 위하여 t_{peak}의 이동을 나타내었다. 이 표에서 Δt_{peak, c}는 경화제 양을 1.0 phr에서 2.5 phr로 증가시켰을 때 t_{peak}의 이동폭을 의미하며, t_{peak, T}는 경화온도를 65°C에서 95°C로 증가시켰을 때 t_{peak}의 이동폭을 의미한다. 먼저 t_{peak, c}를 보면 65°C에서는 2E4MZ-CN의 경우 3.27시간으로 가장 크고 BDMA는 3.1시간 그리

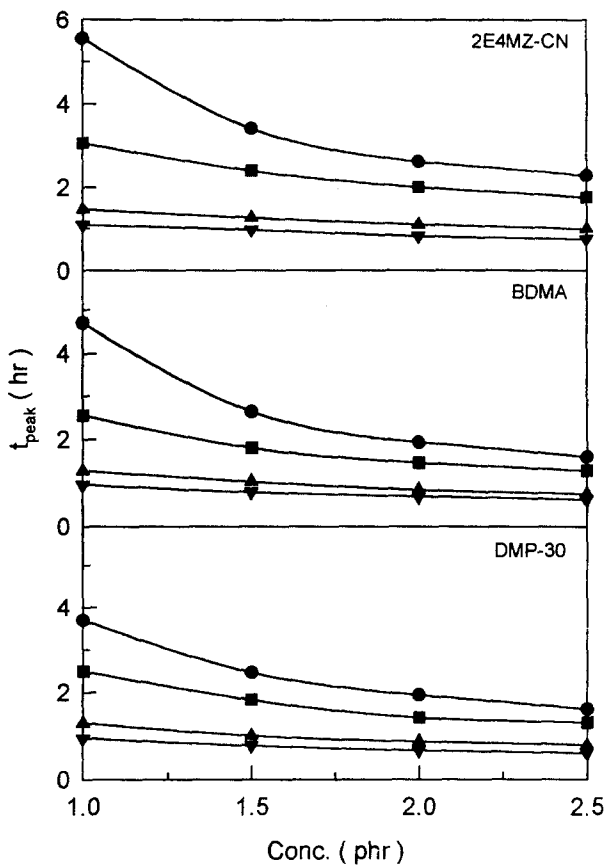


Fig. 5. Variations of peak time(t_{peak}) with concentration for different accelerators and temperatures.(●65°C, ■70°C, ▲85°C, ▼95°C)

고 DMP-30는 2.08시간으로 나타났다. 그러나 95°C에서는 모든 촉진제에 대하여 그 이동폭이 0.34시간으로 나타났다. 그리고 $t_{peak, T}$ 를 보면 1.0 phr에서는 2E4MZ-CN인 경우가 4.46시간으로 가장 크고 BDMA의 경우는 3.74시간 그리고 DMP-30 경우는 2.75시간으로 나타났다. 그러나 2.5 phr에서는 각 촉진제에 대하여 그 이동폭이 1.33시간에서 0.98시간 정도로 비슷하게 나타났다. 따라서 모든 경화촉진제에 대하여 낮은 경화온도와 낮은 경화제 함량에서 t_{peak} 가 크며 그 값은 2E4MZ-CN > BDMA > DMP-30의 순서를 가졌다. 그리고 경화제 함량과 경화온도가 증가함에 따라 t_{peak} 는 현저히 줄어들며 촉진제간의 차이도 없어진다. 따라서 본 실험에서 사용한 모든 경화촉진제는 낮은 촉진제 함량과 낮은 경화온도에서는 이들의 약간의 변화가 촉진효과에 크게 영향을 미침을 알 수 있으며 그 중에 2E4MZ-CN의 경우가 가장 민감함을 알 수 있었다.

그림 6에는 그림 5에서와 같은 시료의 T_{peak} 의 변화를 나타내었으며, 표 2에는 각 경화촉진제의 함량과 경화온도의 변화에 따른 T_{peak} 의 이동폭을 나타내었다. 이 표의 $\Delta T_{peak, C}$ 와 $\Delta T_{peak, T}$ 는 각각 경화제 양을 1.0 phr에서 2.5phr로 증가시켰을 때 T_{peak} 의 이동폭과 경화온도를 65°C에서 95°C로 증가시켰을 때 T_{peak} 의 이동폭을 의미한다. 그림 6에서 T_{peak} 의 절대값을 비교하여 보면 거의 모든 경화촉진제에 대하여 촉진제의 농도와 경화온도가 높을 수록 T_{peak} 는 증가하는 경

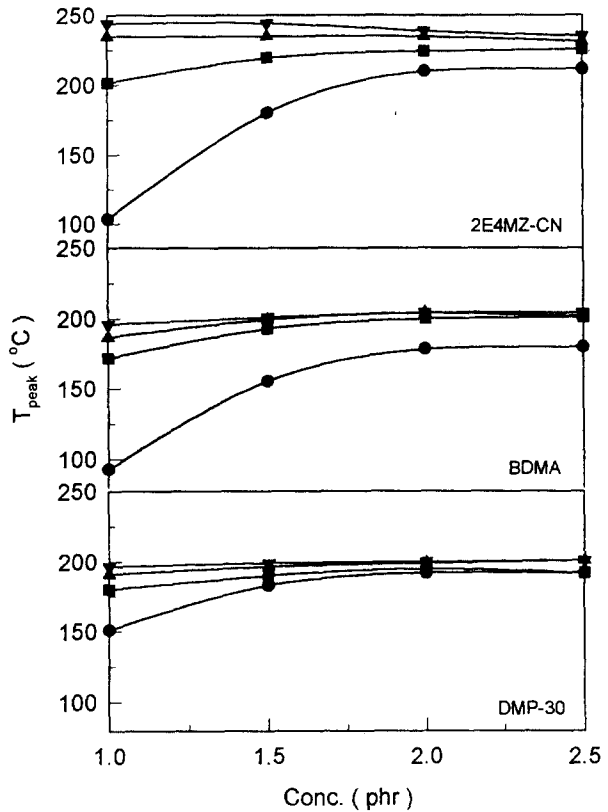


Fig. 6. Variations of peak temperature(T_{peak}) with concentration for different accelerators and temperatures.(●65°C, ■70°C, ▲85°C, ▼95°C)

향을 나타내며(85°C와 95°C에서 2E4MZ-CN의 경우는 제외), 전체적으로 2E4MZ-CN이 BDMA와 DMP-30에 비하여 T_{peak} 가 훨씬 높았다. 이 현상에 대해서는 후에 다시 논의하고자 한다. 그리고 표 2의 T_{peak} 이동을 보면 경화온도 65°C에서의 $\Delta T_{peak, C}$ 는 2E4MZ-CN, BDMA, DMP-30의 경우 각각 108, 87, 41°C 상승하였으며, 95°C에서는 그 값이 현저히 줄어들어 2E4MZ-CN의 경우는 9°C 하강 그리고 BDMA와 DMP-30은 8, 4.5°C 각각 상승하였다. 그리고 $\Delta T_{peak, T}$ 를 보면 1.0 phr에서는 2E4MZ-CN, BDMA, DMP-30 경우 각각 140.5, 103, 45.5°C이며 2.5phr에서는 23.5, 24, 9°C로 나타났다. 이 결과는 ΔT_{peak} 에서와 유사하게 경화제 함량과 경화온도가 낮을 때 이들의 변화에 따른 T_{peak} 의 변화가 민감하게 나타났다. 위의 ΔT_{peak} 와 $\Delta T_{peak, T}$ 에 대한 결과들은 실제 현장에서 새로운 배합(formulation)을 개발하거나 그 배합의 변화가 필요한 경우 경화촉진제의 종류와 함량 그리고 최적 경화온도를 결정할 때 중요한 자료가 된다.

앞서 설명한 바와 같이 그림 6에서 2E4MZ-CN의 경우 촉진제 양의 증가에 따라 T_{peak} 가 낮은 경화온도(65, 70°C)에서는 다른 두 촉진제(BDMA, DMP-30)와 같이 증가하는 양상을 보이나 높은 경화온도(85, 95°C)에서는 오히려 감소하였다. 그림 7에 각 촉진제에 대한 경화온도 95°C에서 T_{peak} 의 변화를 나타내었다. 일반적으로 T_{peak} 에 영향을 주는 요소로는 다음과 같은 4가지를 들 수 있다. 첫째 사용하는 시료의 양(m)에 의해 영향을 받는다. 시료의 양이 많

Table 1. Amount of time shift(Δt_{peak}) for different accelerators.

	$\Delta t_{peak, t}$ (hr)*		$\Delta t_{peak, r}$ (hr)**	
	65°C	95°C	1.0phr	2.5phr
2E4MZ-CN	3.27	0.34	4.46	1.53
BDMA	3.1	0.34	3.74	0.98
DMP-30	2.08	0.34	2.75	1.01

* t_{peak} at 1.0phr - t_{peak} at 2.5phr

** t_{peak} at 65°C - t_{peak} at 95°C

Table 2. Amount of temperature shift(ΔT_{peak}) for different accelerators.

	$\Delta T_{peak, t}$ (°C)*		$\Delta T_{peak, r}$ (°C)**	
	65°C	95°C	1.0phr	2.5phr
2E4MZ-CN	108	-9	140.5	23.5
BDMA	87	8	103	24
DMP-30	41	4.5	45.5	9

* T_{peak} at 2.5phr - T_{peak} at 1.0phr

** T_{peak} at 95°C - T_{peak} at 65°C

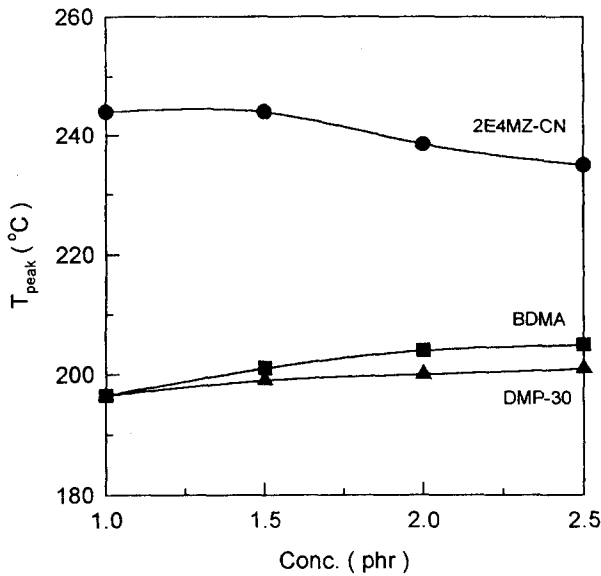


Fig. 7. Comparison of variation of T_{peak} at 95°C with concentration.

을수록 총 발열량이 그 만큼 커지므로 내부 온도도 증가할 것이다. 둘째로 경화반응에 의한 단위 무게당 발열량(ΔH)이 클수록 내부의 온도는 증가할 것이다. 그리고 셋째는 온도-시간 곡선상에 나타나는 본격적인 반응이 일어나기 직전까지의 반응량이 내부온도에 영향을 줄 수 있다. 즉 피크 직전까지 반응이 많이 진행되면 T_{peak} 가 결정되는 온도 상승 구간에서의 반응량이 그 만큼 감소하게 되므로 T_{peak} 는 낮아지게 된다. 마지막으로 반응속도가 빠를 수록 내부온도는 증가할 것이다. 경화반응이 빠르게 진행되면 단위 시간당 발생하는 열량이 크질 뿐만 아니라 수지와 같이 열전달이 느린 경우는 수지 자체에 의한 단열효과(adiabatic effect)

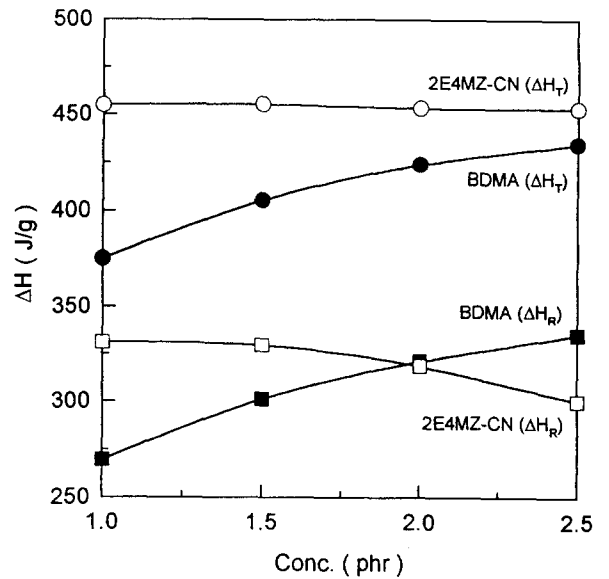


Fig. 8. Variation of total cure enthalpy(ΔH_t) and residual cure enthalpy(ΔH_r) with concentration for 2E4MZ-CN and BDMA at 95°C.

가 커지게 되므로 T_{peak} 를 높이는 요소로 작용하게 된다. 본 연구에서 시료의 양은 150g으로 일정하며, 그림 5에서 알 수 있는 바와 같이 경화온도 95°C에서는 경화촉진제의 종류에 관계 없이 t_{peak} 가 거의 동일하여 반응속도는 거의 차이가 없음을 알 수 있다. 따라서 BDMA와 DMP-30에서는 T_{peak} 는 증가하고 2E4MZ-CN의 경우는 오히려 감소하는 것은 위에서 열거한 T_{peak} 에 영향을 주는 요소 중에 단위 무게당 발열량과 온도-시간 곡선상에 피크 직전의 반응량과 관련이 있는 것으로 생각되어 이들을 DSC로 측정해 보았다. 그림 8에는 2E4MZ-CN과 BDMA에 대하여 DSC

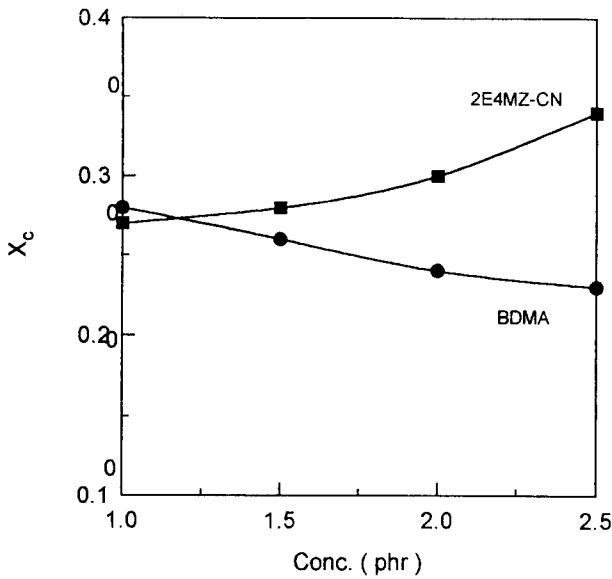


Fig. 9. Variation of fractional conversion (X_c) at P with concentration for different accelerators at 95°C. (The point P is marked in Fig. 2)

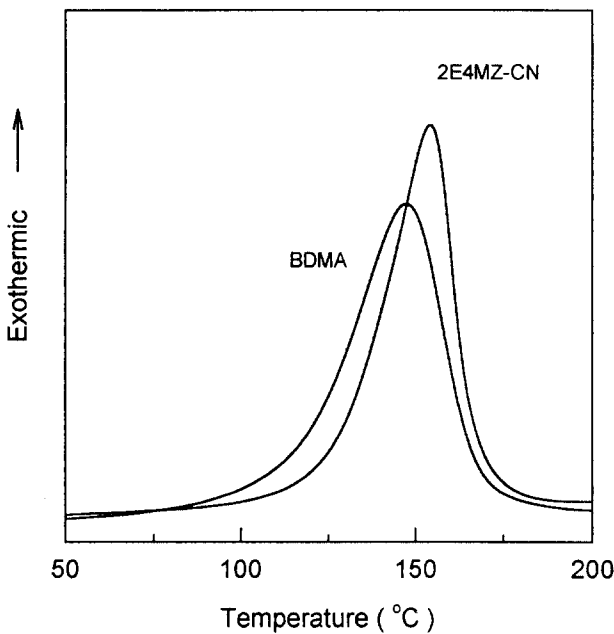


Fig. 10. Dynamic DSC scans for different accelerators.

로 측정된 미경화 수지의 전체반응량(ΔH_T)과 그림 2의 P 지점까지 경화시킨 후의 반응량(ΔH_R)을 측정하여 나타내었다. 이 그림에서 알 수 있는 것은 2E4MZ-CN의 경우 전체 발열량은 455J/g이며 농도 변화에 따라 거의 변화가 없다. 그러나 BDMA의 경우는 함량이 증가할수록 1phr에서 370J/g이던 것이 2.5phr에서 435J/g으로 증가하였다. 따라서 2E4MZ-CN의 경우 촉진제 농도 증가에 따른 T_{peak} 의 감소가 단위 무게당 발열량과는 무관하다. 그리고 이 그림에서의 잔류발열량(ΔH_R)의 변화를 보면 2E4MZ-CN은 농도가 1phr에서 2.5phr로 증가함에 따라 330J/g에서

305J/g으로 낮아지고, BDMA는 270J/g에서 335 J/g으로 증가하였다. 이를 이용하여 p지점까지의 경화진행도(X_c)를 앞의 식 [1]으로부터 계산하여 그 결과를 그림 9에 나타내었다. 촉진제 함량이 증가함에 따라 X_c 가 2E4MZ-CN은 0.27에서 0.34로 증가하고 BDMA는 0.28에서 0.23으로 감소한다. 이는 다시 말해 2E4MZ-CN의 경우는 온도 상승 구간에서의 반응량이 촉진제 함량 증가함에 따라 감소하고 T_{peak} 가 감소하게 된다.

그림 7에서 알 수 있는 또 다른 결과는 2E4MZ-CN이 BDMA에 비해 전체적으로 T_{peak} 가 약 40°C 높은 것을 볼 수 있다. 이것은 T_{peak} 에 영향을 미치는 요소 중 그림 8의 ΔH_T 를 보면 2E4MZ-CN의 경우가 BDMA에 비해 20-85J/g 더 큰 값을 갖는다. 또한 2E4MZ-CN과 BDMA 미경화시료에 대한 DSC 곡선을 나타낸 그림 10을 보면 BDMA는 발열반응이 약 50°C에서 200°C의 넓은 범위에 걸쳐 일어나지만 2E4MZ-CN은 약 100°C에서 200°C의 좁은 온도 구간에서 더 많은 열이 급격하게 일어난다. 이러한 발열 특성으로 말미암아 2E4MZ-CN의 경우가 더 높은 T_{peak} 를 나타내는 것으로 생각된다.

4. 결 론

에폭시/산무수물/경화촉진제 3성분계에 대하여 경화촉진제의 종류와 농도 그리고 경화온도를 변화시키며 150g의 시료를 함유한 몰드내의 온도 변화를 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 본 연구에서는 온도-시간 곡선 (temperature-time profile)의 피크 정점에서의 시간(t_{peak})과 그 때의 온도(T_{peak})에 미치는 경화촉진제와 경화온도의 영향을 조사하였다.

1) 사용한 경화촉진제 중에 DMP-30이 가장 짧은 t_{peak} 값을 나타내었으며 이것은 반응 촉진 효과가 가장 우수하다는 것을 의미한다. 경화촉진제의 농도와 경화온도의 변화에 따른 경화 촉진효과의 변화를 t_{peak} 의 이동폭(Δt_{peak})을 통하여 보면 모든 경화촉진제에 대하여 낮은 경화온도와 낮은 경화제 함량에서 Δt_{peak} 가 크며 그 값은 2E4MZ-CN > BDMA > DMP-30의 순서로 감소하였다.

2) 경화촉진제의 농도와 경화농도가 증가할수록 T_{peak} 는 증가하였다. 그리고 T_{peak} 의 이동폭(ΔT_{peak})을 보면 경화제 함량과 경화온도가 낮을 때 이들의 변화에 따른 T_{peak} 의 변화가 민감하게 나타났으며 그 값은 2E4MZ-CN > BDMA > DMP-30의 순서로 감소하였다. 따라서 2E4MZ-CN이 경화제 농도와 경화온도의 변화에 가장 민감한 t_{peak} 와 T_{peak} 에 영향을 미치는 촉진제라는 것을 알 수 있다.

3) T_{peak} 에 영향을 주는 요소는 사용하는 시료의 양, 경화 반응시 단위 무게당 발열량(ΔH), 온도-시간 곡선상에 나타나는 본격적인 반응이 일어나기 직전까지의 반응량, 그리고 반응속도에 의존하는 것으로 요약될 수 있다. 본 실험에서는 2E4MZ-CN의 경우가 BDMA나 DMP-30에 비해 전체적으로 높은 T_{peak} 를 보이는데 이것은 전체 발열량(ΔH_T)과 반응속도에 기인하는 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 산학연 공동기술개발 지역콘소시엄 연구개발 사업으로 이루어진 결과이며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. T.F. Mita and R.S. Bauer, "Epoxy Resins-Chemistry and Technology" 2nd ed. by C.A. May, Marcel Dekker, Inc., New York, 1988.
2. B. Ellis, "Chemistry and Technology of Epoxy Resins" Blackie Academic and Professional, Chapman and Hall, London, 1993.
3. G.C. Stevens, J. Appl. Polym. Sci., **26**, 4259 (1981).
4. H. Lee and K. Neville, "Handbook of Epoxy Resins" McGraw-Hill, Inc., New York, 1982.
5. M. Charter and J.M. Vergnaud, Eur. Polym. J., **23**, 563 (1987).
6. M. Charter, J. Bouzon and J.M. Vergnaud, Plast. Rubber Process Applic., **7**, 199 (1987).
7. M. Charter and J.M. Vergnaud, J. Polym. Eng., **8**, 1 (1988).
8. R.B. Prime, in "Thermal Characterization of Polymeric Materials" E.A. Turi, (Ed.), Academic Press, New York, p 435, 1981.