



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권으로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學碩士 學位論文

에폭시 수지 시스템에서 경화조건이
잔류응력에 미치는 영향



釜慶大學校 大學院

材料工學科

俞京希

工學碩士 學位論文

에폭시 수지 시스템에서 경화조건이
잔류응력에 미치는 영향

指導教授 文昌權

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出 함

2008年 2月

釜慶大學校 大學院

材料工學科

俞京希

의 工學碩士 學位論文을
認准함

2007年 12月 22日

主 審 工學博士 安 秉 鉉 (印)

委 員 工學博士 南 起 祐 (印)

委 員 工學博士 文 昌 權 (印)



차 례

Abstract

1. 서론	1
2. 이론적 배경	5
2.1 에폭시 수지	5
2.2 경화제와 촉매	8
2.3 열분석법	19
3. 실험방법	22
3.1 재료	22
3.2 시험편 제작	26
3.3 실험 조건	29
3.4 열분석 시험	34
3.4.1 DSC	34
3.4.2 TMA	34
4. 결과 및 고찰	37
4.1 경화 온도와 경화 시간에 대한 영향	37
4.2 Cyclic cure에 대한 영향	42
4.3 후경화 시 몰드의 유무에 대한 영향	46
4.3 Kaolin clay 첨가제에 대한 영향	50
5. 결론	55
【참고문헌】	58

Effect on the residual stress of cure conditions in an epoxy resin system

Kyung-Hee Yu

*Department of Materials Science and Engineering, Graduate School
Pukyong National University*

Abstract

A dilatometer was used to investigate the effects of cure conditions, mold types and the presence of filler in an epoxy resin system. The shrinkage was occurred during both curing and cooling after curing in the epoxy resin system. The magnitude of the shrinkage, related to the stress buildup in the epoxy during curing and cooling, was influenced by the processing conditions, filler presence and the nature of the mold used to contain the resin. Cure and cyclic cure at a lower temperature, prior to a post cure, decreased the magnitude of shrinkage. Cure shrinkage decreased with increasing the number of cyclic cure. Post cured sample without the mold led to lower shrinkage compared with post cured sample in the mold. And the sample containing kaolin filler showed less shrinkage than unfilled sample.

제 1 장 서론

에폭시¹⁻³⁾ 수지는 가장 중요한 열경화성 고분자 중의 하나로 우수한 열안정성, 내부식성, 내화학성, 전기 절연성, 접착 특성 및 기계적 특성으로 인하여 코팅을 포함한 고성능 접착제, 전기 전자재료, 성형재료 그리고 복합재료용 매트릭스 수지를 포함한 다른 여러 기술 분야에서 널리 사용되어왔다.^{4,6)} 그러나 많은 접착성 응용분야에서 에폭시는 경화하는 동안에 기하학적으로 억제를 받아 잔류응력을 일으키는 것으로 관찰되었다. 이러한 잔류응력의 존재는 회로 기판 등에서의 수명을 단축시키는 원인으로 작용할 수 있기 때문에 매우 중요한 문제가 된다.⁷⁾ 또한, 잔류응력의 형성은 에폭시 수지가 경화되는 동안의 가교의 형성에 의해 발생 되어져 치수의 변화를 일으키는 것으로 알려져 있다.⁸⁻⁹⁾

따라서 에폭시가 가교를 형성하는 조건, 즉 경화 온도와 경화 시간을 조절해 줌으로써 잔류응력의 형성을 최소화 할 수 있을 것으로 생각하였다.¹⁰⁾ 또한, 일반적으로 온도의 변화, 기계적 억압, 유동체의 흡수 및 화학반응 등의 요인은 고분자의 치수를 변화시키는 원인이 된다.⁷⁾

이러한 치수변화는 팽창계를 이용하면 쉽게 증명되는데 Fig. 1은 glassy polymer의 온도에 따른 체적변화의 전형적인 거동을 보여준다.¹¹⁻¹²⁾ 보이는 바와 같이 glassy polymer가 승온될 때의 온도에 따른 체적변화는 유리전이온도 이하에서는 서서히 증가하다가 유리전이온도(T_g)에서 부터는 체적이 급격히 증가하는 것이 관찰되어진다.

반면, 느린 승온은 고분자가 경화과정을 거치는 동안에 응력을 완화 또는 해방시키는 시간적 여유를 줌으로써 잔류응력의 형성에 의한 치수의 변화를 최

소화 한다고 하였다.¹³⁾

그리고 첨가제는 에폭시 수지 시스템 내에서 화학적·기계적 결합을 형성하여 경화의 메커니즘을 바꾸고 가교밀도의 차이를 이끌어 에폭시의 특성에 영향을 미친다.¹⁴⁾ 이는 첨가제가 혼합됨으로 해서 첨가제와 에폭시 수지 사이의 열팽창의 차이에 의해 첨가제 부근에서는 압축력을 발생시키고 에폭시 수지에서는 인장력을 발생시키기 때문으로 생각된다.¹⁵⁻¹⁷⁾ 따라서 첨가제는 열팽창계수를 낮추고 경도 및 절삭 성을 부여 할 수 있는 것으로 이용한다.¹⁸⁻¹⁹⁾

Fig. 2는 일반적인 경화 조건인 80℃에서 2시간 동안 경화 시킨 후 120℃에서 2시간 동안 후경화를 시켜 제작한 에폭시 성형품으로 경도와 절삭 성을 부여하기 위하여 kaolin clay(36wt.%)를 첨가하여 제작하였다. 보이는 바와 같이 에폭시 성형품을 mold에서 탈형 시킨 후 상온에서 냉각시키는 과정에서 커다란 crack이 발생하였다.

이에 본 연구에서는 경화 온도와 경화 시간, 몰드의 억제, 그리고 첨가제가 에폭시 수지의 경화과정에 미치는 영향을 관찰해 보고 잔류응력에 의한 수축의 발생에 의해 Fig. 2와 같이 crack이 생기는 현상을 방지하기 위하여 일반적인 경화 온도 보다 낮은 온도에서 서서히 경화를 해주는 cyclic cure라는 것을 도입하였다. 이러한 cyclic cure를 중심으로 하여 여러 가지 조건에서 제작된 시험편과 일반적인 경화 조건에서 제작된 시험편을 DSC와 TMA분석을 통하여 비교 검토하였다.

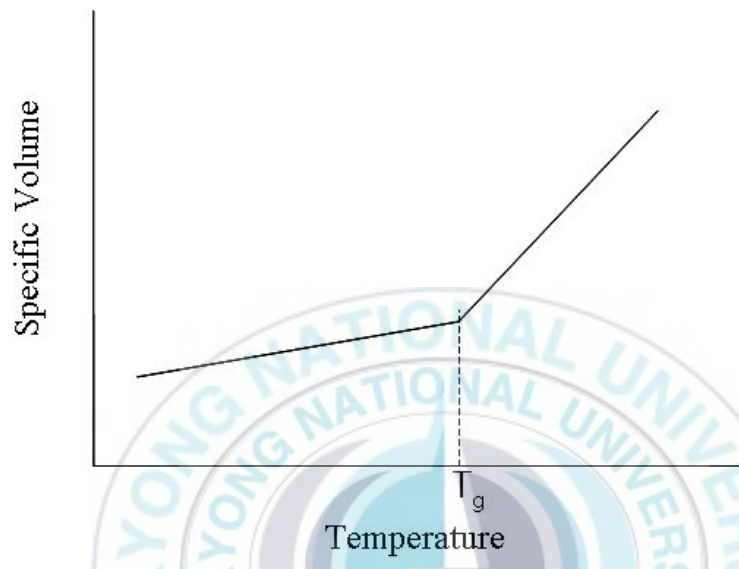


Fig. 1 Typical behavior of the specific volume of a glassy polymer and temperature



**Fig. 2 Premature shape of epoxy resin compound after curing
(80℃ 1hr, 120℃ 2hrs - in aluminum mold)**

제 2 장 이론적 배경

2.1 에폭시 수지

에폭시²⁰⁻²²⁾ 수지라는 것은 1분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 올리고머상의 화합물을 말한다. 이 에폭시 화합물(수지)은 이것에 에폭시기를 개환 중합용(開環 重合用)촉매 또는 경화제를 배합해서 열경화성 수지로서 사용된다. 경화제에는 에폭시기에 개환부가(開環附加) 반응하는 1급, 2급 아민류 및 산무수물 등이 사용된다. 에폭시 수지, 촉매, 경화제의 조합에 의해 경화 온도나 경화물의 물성을 용이하게 넓은 범위로 조정하는 것이 가능하다.

대표적인 에폭시 수지로서는 Table 1에 나타낸 바와 같은 비스페놀형(a), 노볼락형(b), 방향족 아민형(c), 지환형(d), 등이 있다.

비스페놀 A형 에폭시 수지는 고성능 복합재료의 매트릭스 수지로서 가장 넓게 사용되고 있다. 반복 단위 수 $n=0$ 의 수지는 상온에서 액상이지만, $n=2$ 정도 이상에는 고상 형으로 된다. n 값이 크게 됨에 따라 단위 에폭시기 당의 분자량(에폭시 당량)이 크게 되며, 에폭시기의 반응에 의해 달성 가능한 최대 가교밀도가 낮게 된다. 이 때문에 에폭시 당량이 큰 수지에서 얻어지는 경화물은 높은 인성을 나타내지만, 내열성은 저하하는 경향이 있다.

노볼락형의 에폭시 수지는 2개 이상의 에폭시기를 갖고 분자량이 크게 됨에 따라 액상에서 고상으로 된다. 그러나 분자량에 의해서 경화 후의 수지의 내열성은 거의 변화하지 않는다.

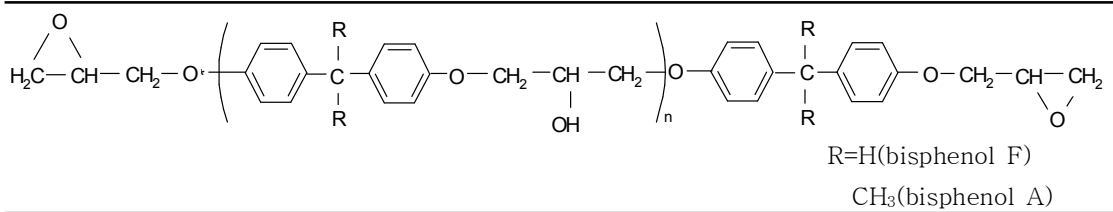
방향족 아민의 에폭시 수지는 3~4개의 에폭시기를 갖는다. 질소원소를 포함

하고 있기 때문에 노불락형에 비교해서 흡습성이 높다. 비교적 점도가 낮은 액상이고, 또한 다관능이기 때문에 가교밀도가 높은 경화수지가 얻어진다. 이 때문에 내열성을 필요로 하는 용도의 수지로서 잘 사용된다.

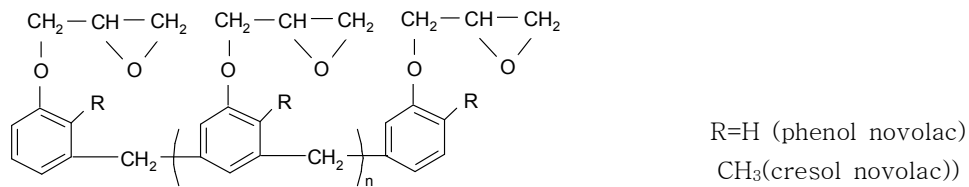


Table 1. Typical epoxy resins

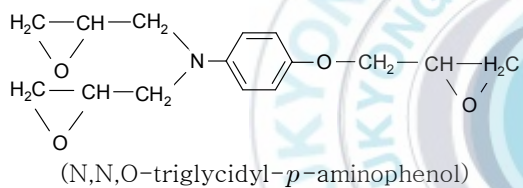
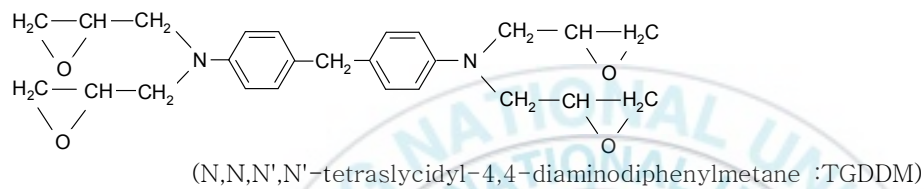
(a) Bisphenols



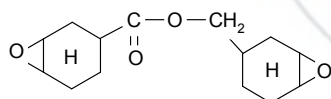
(b) Novolacs



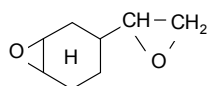
(c) aromatic amines



(d) cyclo-aliphatic resins



(3,4 -epoxy cyclohexyl methyl - 3,4 - epoxy cyclohexane carboxylate)



(4 -vinyl-1-cyclohexenediepoxyde)

2.2 경화제와 촉매

2.2.1. 경화제

에폭시 수지를 불용, 불용의 3차원 가교구조로 경화시키기 위해서는 경화제가 필요하다.²³⁾

아민계의 경화제에는 Table 2에 나타난 바와 같은 지방족계와 방향족계의 것이 있다. 지방족계의 경화제는 방향족계의 것에 비해서 아민의 염기성이 높다. 이 때문에 경화반응 속도가 빠르고 실온 경화용으로 잘 사용된다.

그러나 공기 중에서 탄산가스를 흡수하기 쉽고, 또한 독성이 높은 점 등의 취급상 난점이 있다. 이들 난점을 피하기 위해 아민계 경화제를 산과 화합물로 해서 사용할 때도 있다. 방향족계 경화제는 고온 경화용으로 사용되며, 그래서 지방족계보다 내열성이 높은 에폭시 수지를 형성시켜 준다. 고상이 많기 때문에 혼합작업이 어렵고 혼합할 때에 에폭시 수지에 균일하게 분산하도록 유의하지 않으면 안 된다. 수지혼합의 작업성을 향상시키기 위해서 두 종류의 아민을 사용하고 융점이 낮은 공용 조성물로 해서 사용하기도 한다.

방향족계 경화제에는 아민의 부대전자(不對電子)가 방향 환과 함께 작용하기 때문에 염기성이 저하된다. 유황원자(s)를 포함한 DDS (Diamino Diphenyl Sulfone)는 이런 종류의 대표적인 경화제이다. DDS를 경화제로서 사용한 에폭시 수지는 경화에 비교적 고온·장시간을 필요로 하지만, 저장 안정성은 비교적 높다.

산무수물계 경화제(Table 3)는 촉매가 존재하지 않는 경우에는 아민계 경화제보다도 비교적 반응이 늦고 경화에 고온·장시간을 요한다. 그러나 발열반응을 억압하면서 경화를 행하는 것이 가능하고, 경화물의 기계적 성질(특히, 파단연신)이 우수하기 때문에 filament winding용 수지의 경화제로서 잘 사용된다.

Table 2. Amine curing agents

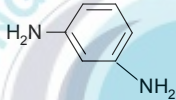
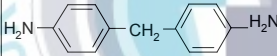
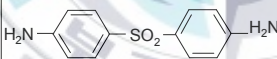
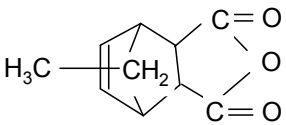
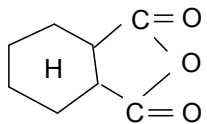
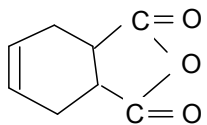
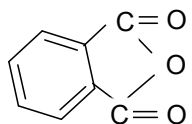
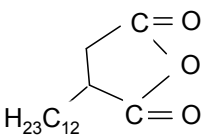
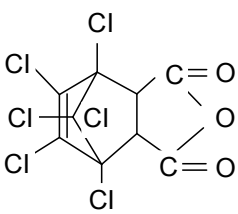
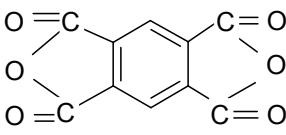
compound		structural formula	abbreviated name	molecular weight	viscosity (mPa·s) (25℃)	melting point (℃)
Aliphatics	Diethylenetriamine	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_2\text{H}$	DETA	103	6~8	
	Triethylenetetramine	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_3\text{H}$	TETA	146	20	
	N-aminoethylpiperazine		N-AEP	129		
Aromatic	m-phenylenediamine		m-PDA	108		63
	4,4'-diaminodiphenylmethane		DDM	198		90
	4,4'-diaminodiphenylsulfone		DDS	248		175

Table 3. Acid anhydride curing agents

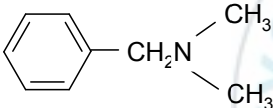
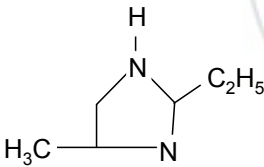
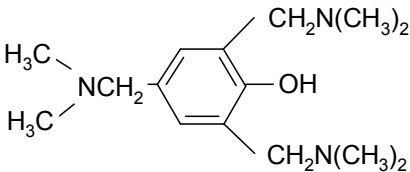
compound	molecular	viscosity	melting point
----------	-----------	-----------	---------------

chemical formula	weight	(mPa·s)(25℃)	(℃)
Methyl nadic anhydride(MNA*) 	178	150~300	
Hexahydrophthalic anhydride(HHPA) 	154		35~37
Tetrahydrophthalic anhydride(THPA) 	152		99~101
Phthalic anhydride(PA) 	148		
Dodecdnylsuccinic anhydride(DDSA) 	266	200~600	
Chlrorendic anhydride(HET) 	371		239~240
Pyromellitic dianhydride(PMDA) 	218		286

2.2.2. 촉매

촉매로서는 Table 4에 나타난 바와 같은 Lewis 산형과 Lewis 염기형의 화합물이 대표적이다. 이들 중에서도 Lewis 산형의 3불화 붕소 monoethylamine은 잠재성을 갖춘 단독 중합촉매로서 잘 사용되는 촉매의 하나이다. Lewis 염기형의 화합물에는 3급 아민이나 imidazole 화합물이 단독 중합용 촉매 또는 산 무수물의 경화 촉진용 촉매로서 사용된다.²⁴⁾

Table 4. Catalysts

compound chemical formula	molecular weight	viscosity (mPa·s)(25℃)	melting point (℃)
Boron trifluoride monoethyl amine($\text{BF}_3 \cdot \text{MEA}$)	86~89		1~5
$\text{BF}_3 \cdot \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5$			
Benzyl dimethyl amine(BDMA)		180	!~!5*
			
2-ethyl 4-methyl imidazole(2,4-EMI)	41		1~4
			
2,3,6-tris(dimethylaminomethyl)phenol(TAP)		160 (1.5mmHg)	2~5*
			

2.2.3. 경화반응과 반응기구

경화의 과정에서 발생하는 반응은 경화제나 촉매의 종류에 따라서 다르지만, 기본으로 되는 반응은 에폭시기의 개환이다. 구전자시약(球電子試藥)에 대해서는 에폭시기 산소의 전자대의 배위가 개시반응으로 된다. 구핵시약(求核試藥)에 대해서는 탄소-산소간의 분극에 의해서 전자가 작게 된 탄소원자가 공격을 받아 반응이 개시된다. 두 개의 탄소 중에서는 입체장해가 작은 쪽의 원자가 공격받는 일이 많다.

경화를 행하는 경우에는 경화제 양을 에폭시 수지의 에폭시기에 대하여 활성기가 화학 양론적으로 같은 mole 비로 되도록 정한다. 예를 들면, 아민계 경화제를 사용한 경우에는 mole 비를

에폭시기 : NH = 1 : 1

산무수물계 경화제의 경우에는

에폭시기 : CO-O-CO = 2 : 1

로 한다. 그러나 발생하는 반응이 가교반응이므로 반응의 후기에는 분자의 운동성이 억제되어 반응이 일어나기 어렵게 된다. 그래서 일반적으로는 경화제를 약간 많이 사용하는 경우가 있다.²⁵⁾

아민계 경화제의 기본적인 반응 skem은 Table 5와 같이 나타내어지고, 아민이 에폭시 환에 부가한다. 이 반응은 SN₂형의 구핵치환 반응이고, 계 중의 알코올성 수산기가 보조적으로 육원환 형성을 보조하고 있다고 생각된다.²⁶⁾

Step 1은 직쇄연장 반응이다. 이 단계에는 수지계의 분자량이 크게 됨에 따라 점도는 높게 되지만 gel화는 발생되지 않는다. Model 화합물의 예지만, step 1의 반응속도, 즉 제1아민에서 제2아민을 생성하는 반응속도는 step 2에

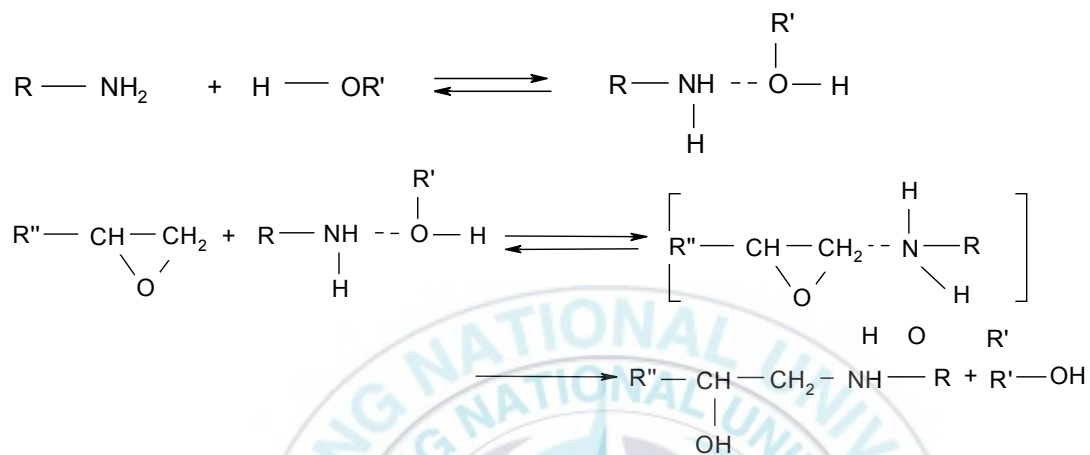
서 제2아민에서 제3아민을 생성하는 반응속도의 약 2배 정도 높다.²⁷⁾ 또한 방향족 아민에는 7~10배 높다.²⁸⁾ 따라서 반응을 일시적으로 step 1에서 정지시킨 후 이어서 수지계를 가열하여 step 2의 반응을 진전하는 것이 가능하다.

산무수물의 반응은 촉매의 유무로 달라진다. 촉매인 제3아민이 존재할 경우에는, 산무수물이 과잉으로 있기 때문에 Table 6의 식(1)에서 평형이 우변으로 되어서 carboxyl anion을 생성한다. 그리고 이 carboxyl anion은 에폭시기와 반응하여 alkoxy anion을 생성하고(식(2)), 그 alkoxy anion이 다른 산무수물과 반응하여 다시 carboxyl anion을 생성하고(식(3)) 그 carboxyl anion이 같은 모양으로 에폭시기와 반응하여 진행된다고 생각된다(식(4)). 그리고 식(4)와 같이 촉매는 떨어져 나오게 된다.²⁹⁾ 이러한 반응은 anion적인 교호반응(交互反應)이기 때문에, 일반적으로 ether 결합을 생성하지 않는다.³⁰⁾

촉매가 존재하지 않는 경우에는, 에폭시 수지 중에 존재하는 수산기 또는 산무수물 중의 carboxyl기로부터 개시한다고 생각된다. 알코올성 수산기와 산무수물로부터 half-ester가 생성하고, 여기서 생성된 carboxyl기가 에폭시기와 반응하고 ester화하여 알코올성 수산기가 생성된다. 같은 모양으로 이 알코올성 수산기와 산무수물로부터 half-ester를 생성하고, 여기서 생성된 carboxyl기가 다시 에폭시기와 반응하는 과정을 반복한다고 생각된다. 고형의 에폭시 수지는 통상 액상 에폭시 수지와 비교해서 분자 내에 수산기를 많이 함유하고 있기 때문에 경화 촉진제 없이 경화가 진행된다. 그러나 경화 촉진제를 함유하는 액상 에폭시 수지에 비해 높은 경화 온도를 필요로 하지만 낮은 경화 속도를 나타낸다.

Table 5. Reaction skins between amine and epoxy

step 1



step 2

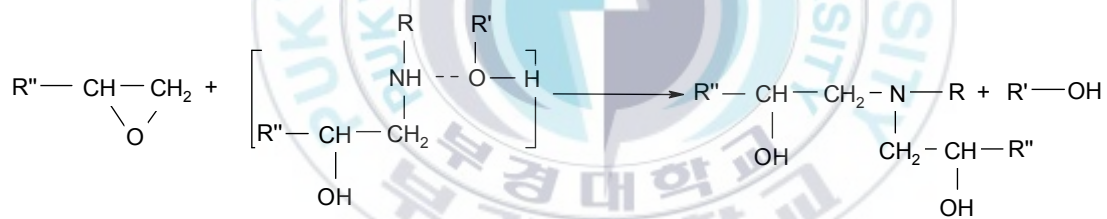


Table 6. Reaction skins between acid anhydride and epoxy (1)

(1) When the catalyst of tertiary amine exists

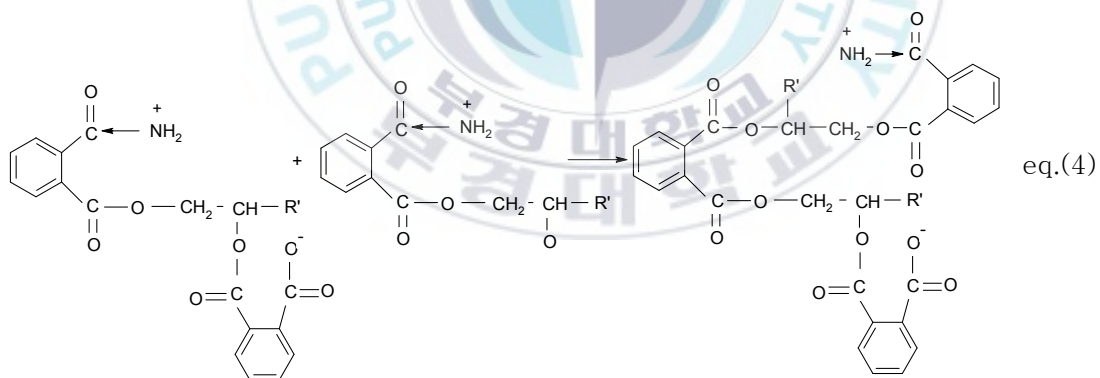
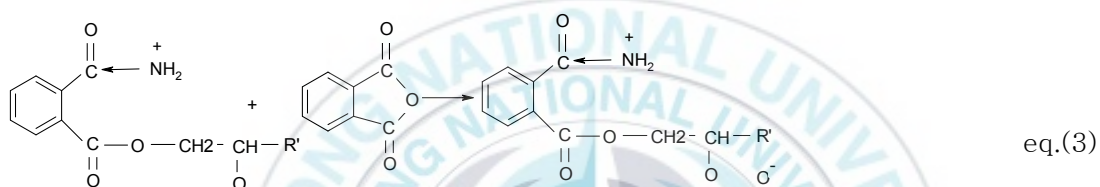
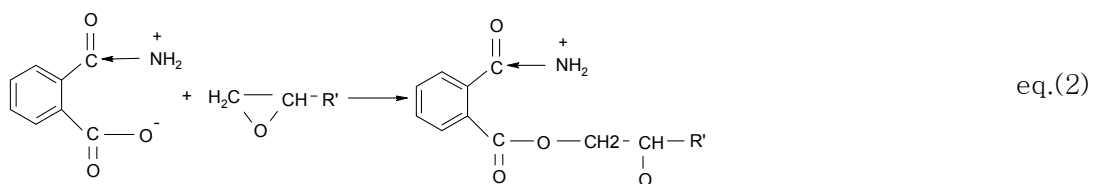
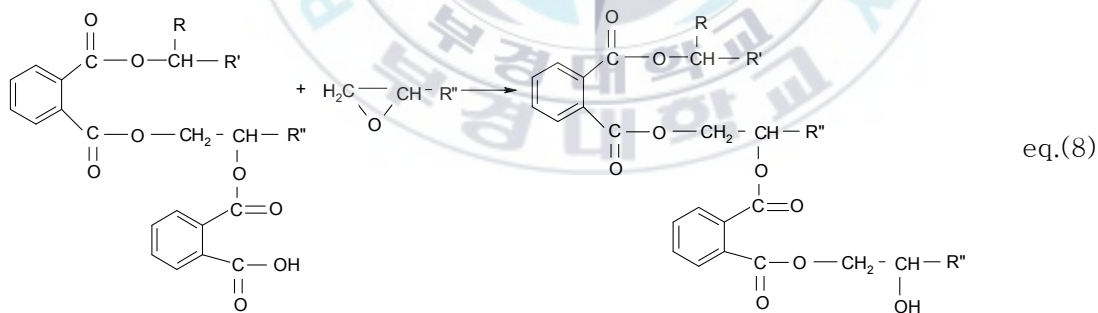
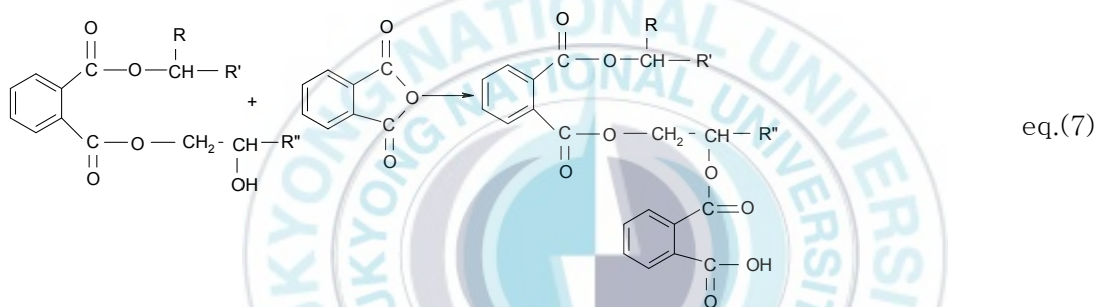
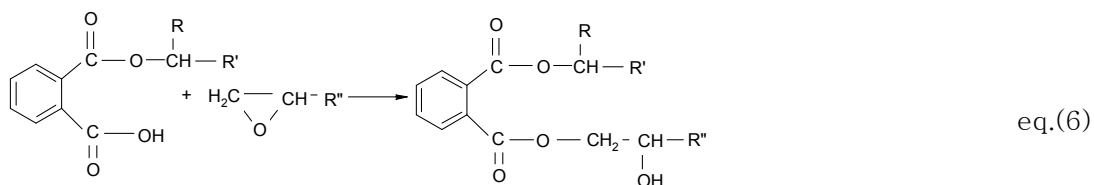
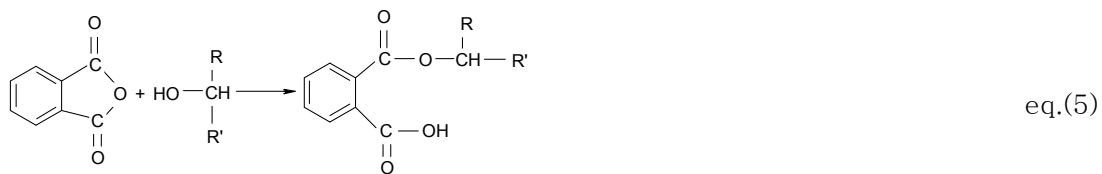


Table 6. Reaction skims between acid anhydride and epoxy (2)

(2) When the catalyst does not exist



2.2.4. 에폭시 경화제의 첨가량(PHR) 계산

PHR(Parts per Hundred Resin)은 열경화성 수지에서 주제 100g에 대한 경화제 및 촉진제를 몇 g넣어야 경화가 완전하게 이루어지는가를 결정하는 첨가량이다.³¹⁾ 에폭시 수지인 경우에, 그 첨가량은 에폭시 당량 및 경화제의 종류에 따라 다르다. 다음은 대표적인 경화제의 첨가량에 대하여 서술하였다.

(1) 경화제가 amine의 경우

$$PHR = \frac{\text{amine의 당량}}{\text{epoxy의 당량}} \times 100$$

$$\text{Amine의 당량} = \frac{\text{amine의 분자량}}{\text{amine의 활성수소의 수}}$$

$$\text{Epoxy의 당량} = \frac{\text{epoxy의 분자량}}{\text{epoxy기의 수}}$$

에폭시의 당량은 보통 제조회사에서 제공하며, 보통 epikotte 828의 당량은 185g/eq 정도이며, epikotte 828에 해당하는 국도화학(주)의 YD-128은 184~190g/eq이다.

(2) 경화제가 산무수물인 경우

$$PHR = \alpha \times \frac{\text{산무수물의 당량}}{\text{epoxy의 당량}} \times 100$$

여기서 $\alpha = \frac{\text{산무수물 mole}}{\text{epoxy기}}$ 그리고 산무수물 당량 = $\frac{\text{산무수물의 분자량}}{\text{산무수물기의 수}}$ 이다.

실제로 α 는 경화촉진제가 없는 경우는 0.85, 산을 촉진제로 사용하는 경우는 0.55, amine을 촉진제로 사용하는 경우는 1.0이다.

여기서 경화제를 과소하게 첨가하면 좀 연한 에폭시 수지를 얻을 수 있어서 보통 경화제는 이론치의 90% 정도로 첨가하고 있으며, 경화제를 과도하게 첨가해도 결합할 상대가 없어서 결합을 못한 분자는 재질을 연화시킨다.³²⁾



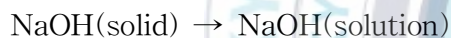
2.3 열분석법

열분석법은 ICTAC(International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry)에 의하면 일정압력 하에서 온도를 일정비율로 승·하강 시킬 때 시료의 물리적 화학적 변화를 시간 또는 온도의 함수로써 측정하는 방법을 말한다. 온도에 따른 시료의 변화는 열의 흡수와 방출을 통해 발생하는데 이 열의 변화를 측정하는 것을 calorimeter라 한다. 이 단열체계(adiabatic system)에서는 열에너지 보존의 법칙에 의해 새로 생성되거나 없어지지 않으므로 반응에 의해 흡수된 열은 calorimeter가 잃은 열과 같고 방출된 열은 calorimeter가 얻은 열과 같다. 또 열의 흐름은 enthalpy(ΔH , cal/mol, kcal/mol)와 같다 즉, 열분석법은 다음과 같이 반응 시 발생하는 에너지 변화와 관련이 있다.

1) 생성열



2) 물질의 상태변화



3) 연소열



4) 중화열 : 산과 염기의 반응



5) Specific Heat (cal/g/°C)

흡수열 또는 방출열 = 물질의 질량 $\times$ specific heat $\times \Delta T$ (Dulong and Perit law)

: specific heat로 대략적 원자량 측정 가능

대표적인 열분석법에는 TG, DTA, DSC, TMA, DMA 등이 있으나 아래에서는 이번 연구에 사용된 DSC와 TMA에 대해서만 기술하고자 한다.

2.3.1. DSC (Differential Scanning Calorimeter)

DSC는 가열, 냉각 또는 일정한 온도를 유지하는 동안 시료가 흡수 또는 방출하는 에너지를 측정하는 방법으로 이때 시료의 온도를 정확히 조절하면서 동시에 조절된 온도를 정확히 측정한다.

DSC에서는 시료와 기준물질을 각각의 가열로에 넣고 일정한 속도로 온도를 올렸을 때 시료가 흡열을 하면 그와 같은 양의 전기에너지를 시료의 가열로에 공급하며, 만약 발열을 하면 발열에 해당되는 만큼의 에너지가 냉매에 흡수되어 두 개의 가열로 안의 시료접시의 온도를 항상 같게 한다. 이때 기록계에는 단위 시간당 열의 흐름이 온도 또는 시간의 함수로 기록된다. 여기서 열이란, 시료에 들어가는 열에서 기준물질에 들어가는 열량을 뺀 것이고 온도는 시료 접시와 기준물질 접시 온도의 평균값이다.

DSC는 2개의 control loop로 이루어져 있다. 하나는 온도의 상승 또는 하강을 일정하게 하는 것이고 다른 하나는 발열 또는 흡열 반응 시 두 곳의 온도를 같게 하는 것이다.

DSC에서는 시료와 기준물질의 가열로에 공급된 보상 에너지로부터 얻은 온도, 열량 변화 데이터로 시료의 물리적·화학적 성질을 알 수 있다. 또한 피크의 위치, 모양, 개수 등으로부터 시료를 정성적으로 확인할 수 있고, 피크의 면적은 시료가 변성할 때의 엔탈피 변화에 관계되므로 시료 중에 반응을 일으키는 물질이나 시료의 열에 대한 변수들을 정량적으로 계산할 수 있다.

고분자 물질은 주위온도에 따라 결정화, 용융 및 유리 전이점을 나타내며 분해를 하게 된다. 따라서 온도변화에 따르는 열에너지 변화를 측정할 수 있는 DSC는 고분자 물질 연구에 많이 이용되고 있다.³³⁾ 특히 고분자 물질은 다른 물질에 비해 대체로 낮은 온도와 좁은 온도범위 내에서 물리적 변성이 일어난다. DSC는 온도변화에 대한 물질의 상태를 매우 빠르게, 또 높은 정밀도

를 가지고 해석할 수 있으므로 물질의 물성연구에 제일 먼저 사용되는 것이기도 하다.

2.3.2. TMA (Thermal Mechanical Analyzer)

TMA는 zero에 가까운 하중과 수 newton의 하중을 가하여 시료의 팽창과 수축에 의한 크기변화(dimension changes)를 측정한다. 측정 시그널은 변위 측정 자기센서(LVDT: Linear Variable Differential Transformer)가 사용되어 유리전이온도(glass transition) 전후의 팽창과정에 대해 매우 우수한 분해능을 제공하는 장점이 있다.

아울러 고전적인 TMA 실험은 시료에 온도 프로그램을 가하여 일정한 하중으로 시료의 변형(deformation)을 측정하지만, 일정한 하중(constant load) 대신에 dynamic load TMA(DLTMA)로써 하중을 주기적으로 변화시키면서 시료의 변형과 탄성률을 동시에 측정할 수도 있다. DLTMA는 고분자의 점탄성 거동에 관한 정보를 제공한다.

TMA에 의한 dilatometric 측정 결과로써 팽창성(선팽창계수, CTE: Coefficient of Linear Thermal Expansion), 유리전이(glass transition), 재료의 수축, 용적 변화(volumetric changes)등의 다형성 변형(polymorphic deformation)에 대한 연구를 할 수 있다.

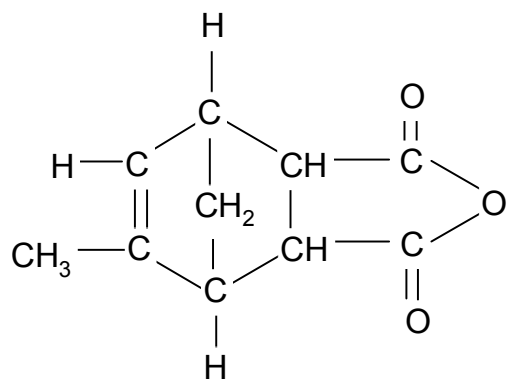
제 3 장 실험 방법

3.1 재료

본 연구에서 사용한 에폭시 수지는 주재가 Fig. 3과 같은 Diglycidyl ether of Bisphenol-A (DGEBA)[YD-127, 국도화학(주)]를 사용하였고, 경화제와 경화 촉진제는 Fig. 4와 같은 Nadic Methyl Anhydride (NMA) [KBH-1085, 국도화학(주)]와 Benzyl Dimethyl Amine (BDMA)[KBH-1086, 국도화학(주)]을 사용하였다.³⁴⁾

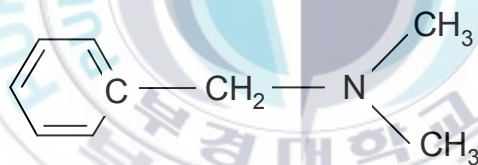
첨가제를 사용할 경우에는 경도 및 절삭 성을 부여할 수 있는 Kaolin Clay [부여소재(주)]를 36wt.%를 사용하였다. Kaolin Clay의 성분은 Table 7에 나타내었다.

Curing agent



NMA(Nadic Methyl Anhydride)

Catalyst



BDMA(Benzyl Dimethyl Amine)

Fig. 4 Chemical formula of curing agent and catalyst

Table 7. Components and contents of kaolin clay

component	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	FeO ₃	NaO ₂	MgO	CaO
content(%)	59.58	35.01	3.92	0.35	0.31	0.31	0.06

3.2 시험편 제작

에폭시 수지 시험편과 에폭시 수지/ kaolin clay(36wt.%) 시험편을 만들기 위해 먼저, 주재 DGEBA와 경화제 NMA, 그리고 경화 촉진제인 BDMA를 각각 100 : 86 : 2.5g의 비율로 섞어 주재, 경화제, 경화 촉진제가 골고루 혼합되도록 5분간 잘 저어준다.³⁵⁾

이때 첨가제를 첨가할 경우에는 60℃ 건조기에서 충분히 건조시킨 kaolin clay를 36wt.%(66.9g)를 첨가하여 골고루 혼합되도록 잘 저어준다. 그 후 void의 제거를 위해서 80℃ 분위기 진공 오븐에서 15분간 진공 탈포한 후 각각의 실험 조건에서 경화시킨다.

경화과정을 거친 후 완성된 시험편은 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 15(W)×160(L)×5(T)mm이다. 그리고 완성된 각각의 시험편을 DSC와 TMA분석 조건에 맞게 다시 sampling해 준다. Fig. 6은 각각 aluminum mold 와 silicon mold 이고 Fig. 7은 이 mold를 이용하여 경화과정을 거쳐 완성된 시험편 사진이다.

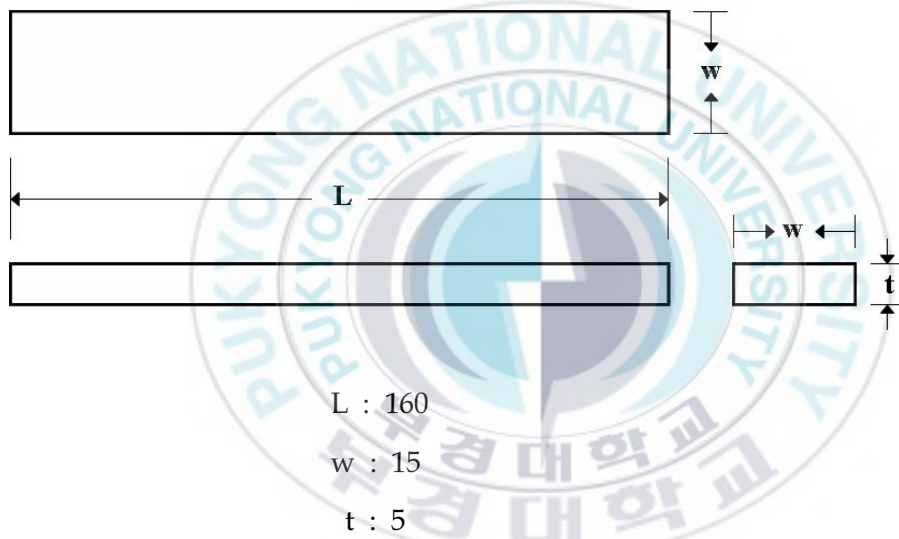
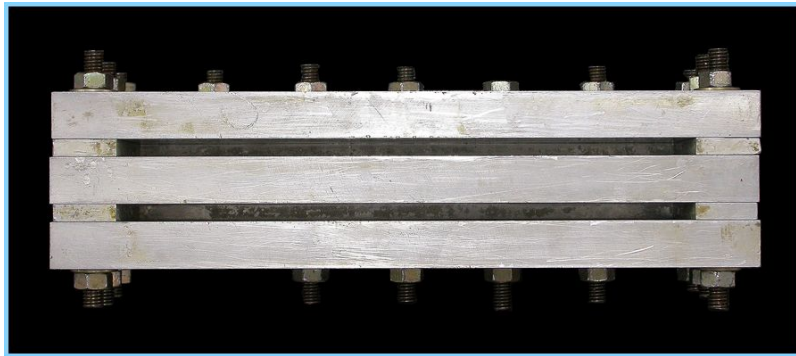
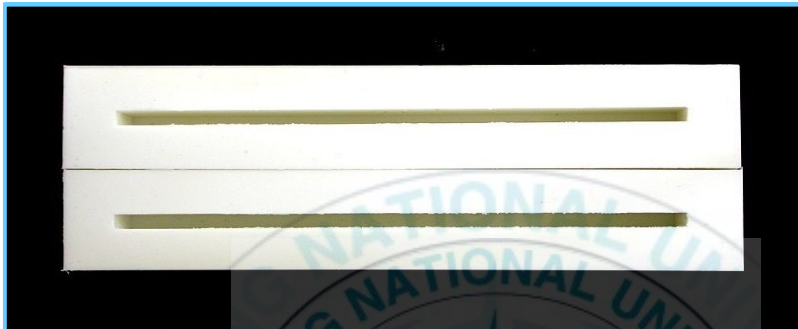


Fig. 5 Shape and size of specimen (mm)



(a)



(b)

Fig. 6 Mold of Aluminum (a) and silicon resin (b)



Fig. 7 Specimens of cured epoxy resin

3.3 실험 조건

서로 다른 경화조건이 에폭시 수지의 팽창거동에 미치는 영향을 연구하기 위하여 Table 8에 나타낸 바와 같이 각각 다른 9가지의 경화조건에 따라 시험편을 제작하였다.

다양한 경화조건에 부합하기 위하여 모든 몰드는 80℃에서 예열해 놓은 상태에서 실험하였으며, 후 경화를 시행할 경우에는 이전 경화단계 후 즉시 120℃로 가열된 오븐으로 옮겨서 실험할 수 있도록 하였다.

Fig. 8은 잔류응력의 존재에 따른 수축의 크기를 팽창법으로써 설명하기 위한 그래프이다. A선은 잔류응력의 영향을 전혀 받지 않은 glassy polymer의 전형적인 팽창법의 결과를 나타내며, B선은 완전히 경화되지 않았거나 완전히 경화를 하였더라도 잔류응력이 존재할 때의 팽창법의 결과를 나타낸다. 보이는 바와 같이 A선에서는 경화과정 중 잔류응력이 발생하더라도 경화가 끝나 온도가 상온으로 내려올 때에 잔류응력은 A선상으로 이동하여 길이의 변화는 0으로 수축을 나타내지 않는다. 하지만 B선을 보면 경화과정 중 잔류응력이 B선을 따라 발생하다가 경화과정이 끝나 온도가 상온으로 떨어질 때는 B선상으로 이동하여 내려오는 것이 아니라 C선을 따라 이동하여 내려온다. 이때 발생하는 길이의 변화는 (-a)로 수축은 약 (b)만큼 발생한다.

이러한 수축을 최대한 줄이기 위해서 cyclic cure라는 방법을 적용하였다. Cyclic cure는 Fig. 8의 D선에 나타낸 바와 같이 일반적인 경화온도 보다 낮은 온도에서 서서히 반복적으로 경화를 하는 것으로 경화과정 중에 발생하는 잔류응력을 완화 또는 해소하면서 경화되어 잔류응력의 영향을 최소화 하고 수축을 최대한 적게 할 것으로 예상하였다.

Cyclic cure 과정이 어떻게 이루어지는 것인지에 대한 이해를 돕기 위하여 이에 대한 모식도를 Fig. 9에 나타내었다. 보이는 바와 같이 cyclic cure의 과

정을 거쳐 제작되는 모든 시험편은 먼저 80℃에서 1시간 동안 경화를 한 후 수행되었는데, 이는 경화의 반응이 어느 정도 시작될 수 있도록 하기 위함이다. Fig. 9의 cyclic cure 과정을 간단히 설명하면, 먼저 80℃에서 1시간 동안 경화시킨 다음 온도를 80℃에서 50℃로 약 50분 동안 서서히 낮춰주고, 50℃가 되면 다시 80℃가 되도록 15분 동안 서서히 열을 가한다. 이 과정을 1cycle이라 하여 이러한 과정이 반복되는 횟수에 따라 2, 3, 4, 5cycle 이라고 칭하였다.



Table 8. Curing conditions

	Cure temperature and cure time
1	80℃ 2hrs - 120℃ 2hrs (post cure)
2	120℃ 1hr (no post cure)
3	120℃ 2hrs (no post cure)
4	80℃ 1hr - 1cycle
5	80℃ 1hr - 2cycles
6	80℃ 1hr - 3cycles
7	80℃ 1hr - 4cycles
8	80℃ 1hr - 5cycles
9	80℃ 1hr - 5cycles - 120℃ 1hr (post cure)

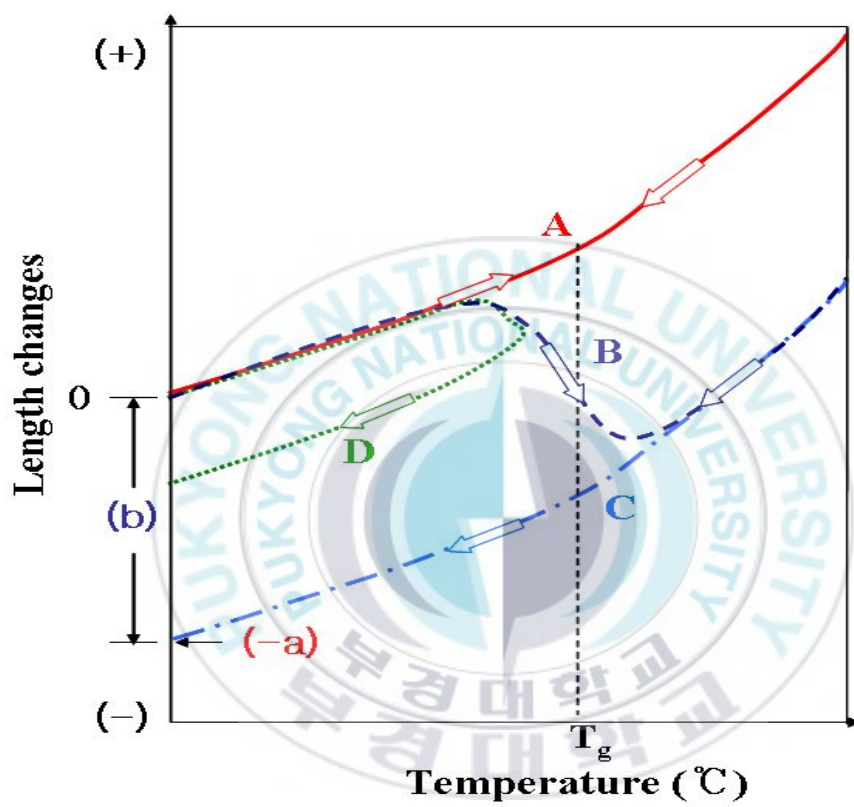


Fig. 8 Schematic of cyclic cure concept

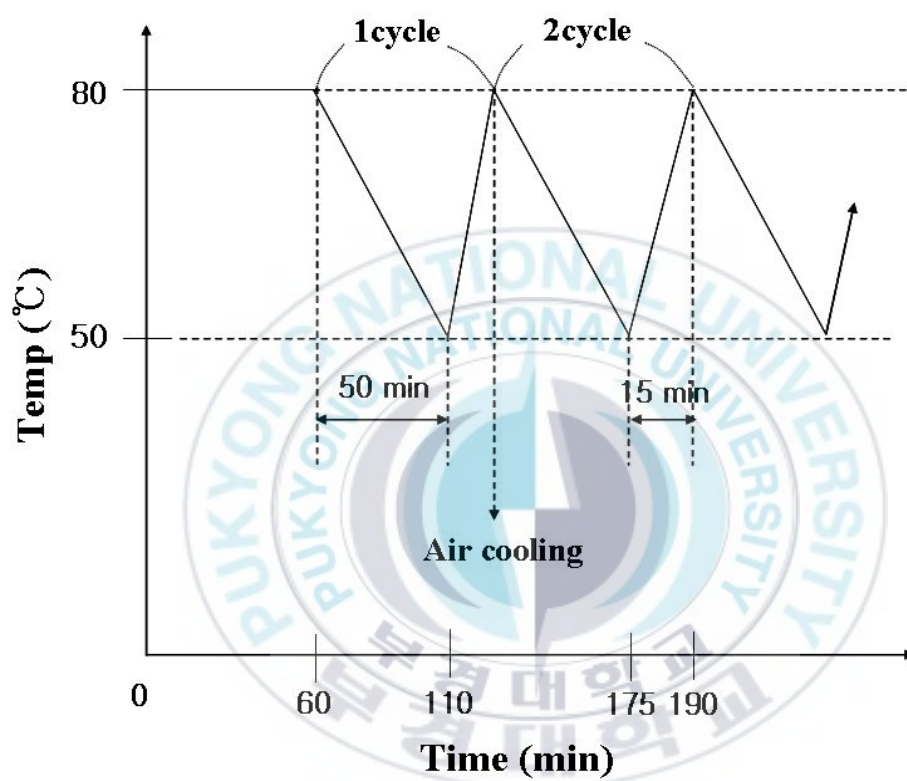


Fig. 9 Schematic of cyclic cure

3.4 열분석 시험

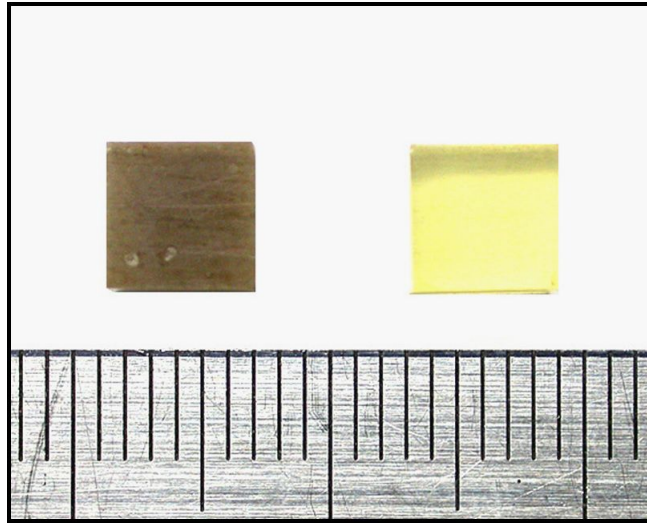
여러 경화조건에서 제작된 에폭시 수지시험편과 에폭시 수지/kolin clay(36wt.%)시험편의 열적 특성을 측정하기 위하여 열분석 시험법 중에서도 DSC (Differential Scanning Calorimeter)와 TMA (Thermal Mechanical Analyzer)를 이용하여 분석을 시행하였다.³⁶⁾

3.4.1 DSC

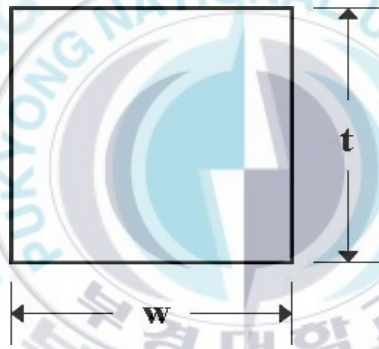
시험편의 경화의 정도를 측정하기 위하여 DSC [Perkin-Elmer Pyris 1(U.S.A)]를 사용하였으며, 질소분위기 하에서 분당 10℃로 승온하며 50℃~200℃까지 측정하였다. 또한 모든 시험편은 실험의 오차를 줄이기 위하여 10~13mg으로 맞춰 작게 잘라서 사용하였다.³⁵⁾

3.4.2 TMA

온도에 따른 시험편의 크기변화를 측정하기 위하여 TMA [Perkin Elmer ATD 400(U.S.A)]를 사용하였다. 질소분위기 하에서 40℃~150℃까지 실험하였으며, 110mN의 힘을 가하며 분당 5℃로 승온하며 측정하였다. 또한 모든 시험편은 TMA시험에 적당하도록 하기 위하여 Fig. 10에 나타난 바와 같이 약 5(W)×5(L)×5(T)mm의 정육면체 모양으로 절단하여 사용하였다.



(a)



5(W)×5(L)×5(T)mm

(b)

Fig. 10 Shape(a) and size(b) of specimen for TMA



Fig. 11 DSC (Differential Scanning Calorimeter)



Fig. 12 TMA (Thermal Mechanical Analyzer)

제 4 장 실험결과 및 고찰

4.1 경화 온도와 경화 시간에 대한 영향

본 연구는 다양한 경화조건에서 경화시킨 에폭시 시험편을 이용하여 경화 온도와 경화 시간에 따른 경화의 정도와 수축의 정도를 설명하기 위한 것으로 DSC와 TMA 분석을 이용하였다.

DSC를 이용하여 각각의 경화조건에서 제작한 시험편의 발열피크의 결과를 수치화 하여 Table 9에 나타내었다. 그리고 전혀 경화되지 않은 시험편의 발열피크와 각각의 경화조건에 따라 제작되어 부분적으로 경화된 시험편의 발열피크를 비교, 아래의 식(1)을 이용하여 경화의 정도를 계산하였다.

$$x = 1 - \frac{\Delta H_t}{\Delta H_0} \times 100, \quad (1)$$

ΔH_t 는 부분적으로 경화된 시험편에서 나타나는 잔류 발열량을 의미하며, ΔH_0 는 전혀 경화 시키지 않은 시험편에서 나타나는 전체 발열량을 의미한다. x 는 경화도(%)를 나타낸다.³⁷⁾ Fig. 13은 위 과정의 이해를 돕기 위한 것으로 보이는 바와 같이 전혀 경화시키지 않은 시험편의 DSC 등온선에서는 발열피크(ΔH_0)가 상당히 크고, 많이 경화된 시험편의 DSC 등온선에서는 발열피크(ΔH_t)가 매우 작게 나타나는 것을 볼 수 있다. 이러한 경화도의 결과 또한

Table 9에 나타내었다. Table 9에서 알 수 있듯이 80℃에서 1시간 동안 경화를 한 후 1cycle을 거친 시험편은 12.7%의 경화를 보이고, 80℃에서 1시간 동안 경화를 한 후 5cycle을 거친 시험편은 73%경화를 보였다. 그리고 120℃에서 1시간 동안만 경화를 한 시험편은 100%경화를 보였다. 따라서 80℃에서 1시간 경화를 한 후 5cycle을 거치더라도 120℃에서 1시간 동안 후 경화를 해주면 100% 경화된 시험편을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 14는 TMA분석의 결과를 팽창 법으로써 설명하기 위하여 온도에 따른 길이의 변화 그래프로 나타낸 것이다. Fig. 14에 사용된 시험편은 cyclic cure는 하지 않고 제작된 것들로 120℃에서 1시간 동안만 경화시킨 것과 120℃에서 2시간 경화시킨 것, 그리고 80℃에서 2시간 동안 경화를 한 후 120℃에서 1시간 동안 후경화를 시킨 것이다. 보이는 바와 같이 120℃에서 2시간 동안 경화시킨 시험편에서는 약 110℃ 부근에서 수축이 발생하였고 수축 또한 다른 시험편에 비해서 크다. 그리고 80℃에서 2시간 동안 경화를 하고 120℃에서 2시간 동안 후경화를 해준 시험편에서는 약 125℃ 부근에서 수축이 발생하였고 수축 또한 다른 시험편에 비해 작게 발생하였다. 120℃에서 1시간 동안만 경화시킨 시험편에서는 약 110℃부근에서 수축이 발생하였고 수축 이후에 그래프의 경사가 매우 급격하다.

이를 통해 처음의 경화 온도는 낮게 해주고 후경화를 하여 제작한 시험편이 그렇지 않은 시험편 보다 수축이 더 작게 발행한다는 것을 알 수 있다.³⁸⁾

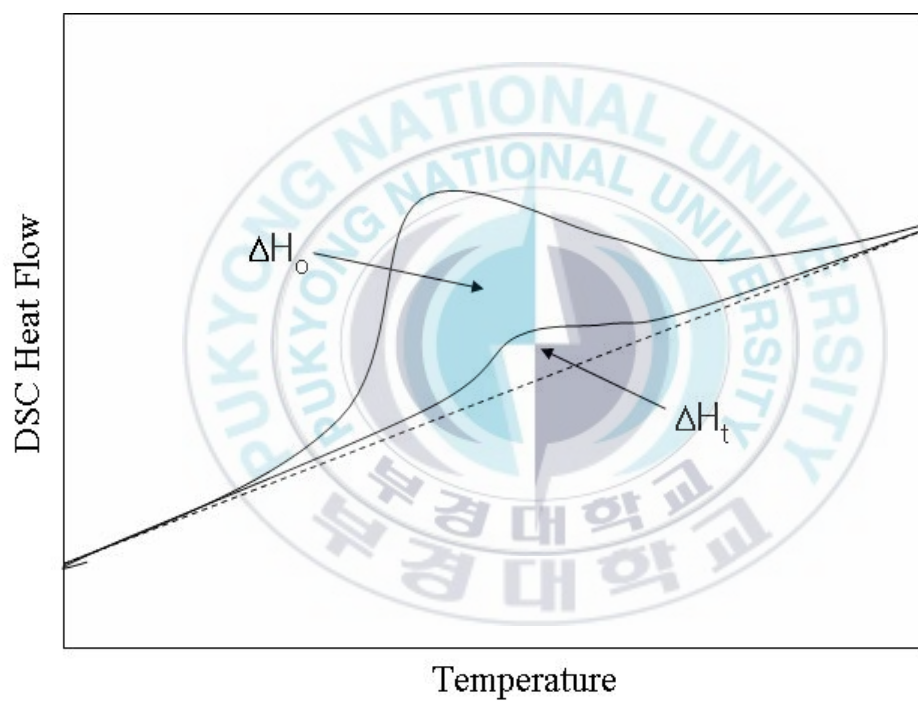


Fig. 13 Schematic of DSC results with exothermic peak

Table 9. Residual heats of reaction and degrees of cure

Sample	ΔH (J/g)	% cure
No cure	188.917	0
80°C 1hr, 1cycle	164.898	12.7
80°C 1hr, 2cycles	70.048	62.9
80°C 1hr, 3cycles	67.486	64.3
80°C 1hr, 4cycles	60.517	68.0
80°C 1hr, 5cycles	50.942	73.0
120°C 1hr	0	100
120°C 2hrs	0	100

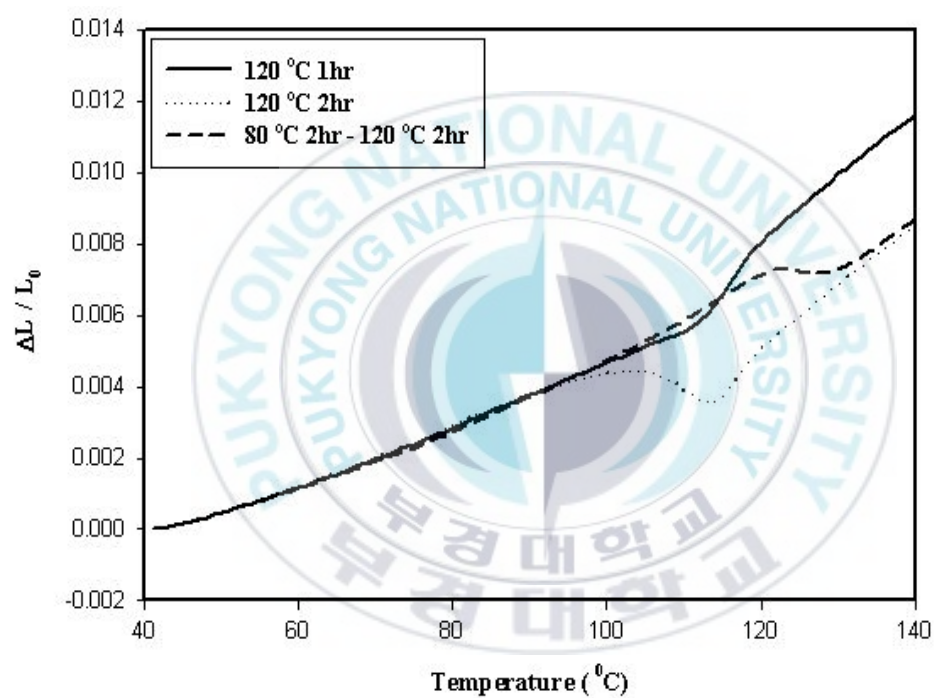


Fig. 14 Dilatometer results according to curing condition

4.2 Cyclic cure에 대한 영향

Fig. 15는 앞의 Table. 9에서 본 바와 같이 완전히 경화하지 않은 시험편들로 80℃에서 1시간 동안 경화를 시킨 후 각각의 cycle로 경화시켜 제작한 에폭시 시험편의 TMA 분석 결과를 온도에 따른 길이변화로 나타낸 것이다. 보이는 바와 같이, 80℃에서 1시간 동안 경화시킨 후 2cycle을 거쳐 제작한 시험편에서는 약 70℃ 부근에서 작은 수축이 먼저 발생하고 이후 약 75℃ 부근에서 큰 수축이 발생한다. 그리고 80℃에서 1시간 동안 경화시킨 후 3cycle을 거쳐 제작한 시험편에서는 약 78℃ 부근에서 큰 수축이 발생하고, 4cycle을 거쳐 제작한 시험편에서는 약 80℃ 부근에서 앞의 시험편들에 비해 작은 수축이 발생한다. 끝으로 5cycle을 거쳐 제작한 시험편에서는 약 85℃ 부근에서 4cycle과 비슷한 크기의 수축이 발생하나 경사는 4cycle보다 완만하다. 이처럼 2cycle에서 5cycle로 cycle의 수가 많아질수록 수축량은 대체로 줄어들고 수축이 발생하는 온도는 점점 높아진다. 이때, 수축이 발생하는 부분이 유리전이온도임을 생각하면, cycle이 더 많이 진행될수록 유리전이온도 또한 증가한다는 사실을 알 수 있다.

Fig. 16은 100%경화된 시험편들의 팽창법의 결과를 그래프로 나타낸 것으로, cyclic cure를 한 후 후경화를 해준 시험편과 cyclic cure 없이 후경화만 해준 시험편, 그리고 cyclic cure와 후경화 둘 다 하지 않고 경화시킨 시험편을 비교해 놓은 것이다. Fig. 16에 보이듯이 후경화나 cyclic cure없이 120℃에서 2시간 동안만 경화시켜 제작한 시험편에서는 수축이 약 110℃ 부근에서 발생하고 발생한 수축 또한 다른 시험편에 비해 가장 크다. 그리고 80℃에서 2시간 동안 경화를 시키고 120℃에서 2시간 동안 후경화를 시켜 제작한 시험편에서는 약 125℃부근에서 수축이 발생한다. 끝으로 80℃에서 1시간 동안 경화를 한 후 5cycle을 거치고 120℃에서 1시간 동안 후경화를 시켜 제작한 시험편에

서는 약 120℃ 부근에서 수축이 약간 보이거나 다른 시험편에 비해 완만하다

앞에서 설명한 Fig. 15와 Fig. 16의 결과를 요약하면, 더 많은 cycle cure를 해준 시험편이 그렇지 않은 시험편보다 수축이 더 작게 발생하고 후경화를 해준 시험편이 그렇지 않은 시험편보다 수축이 더 작게 발생함을 알 수 있다.

이러한 결과를 토대로 높은 온도에서 단시간에 경화시켜 제작한 시험편 보다 낮은 온도에서 서서히 cyclic cure를 하여 열응력을 해소하며 제작한 시험편이 잔류응력에 대한 영향이 더 적어 수축이 더 작게 발생한다는 사실을 알 수 있다.



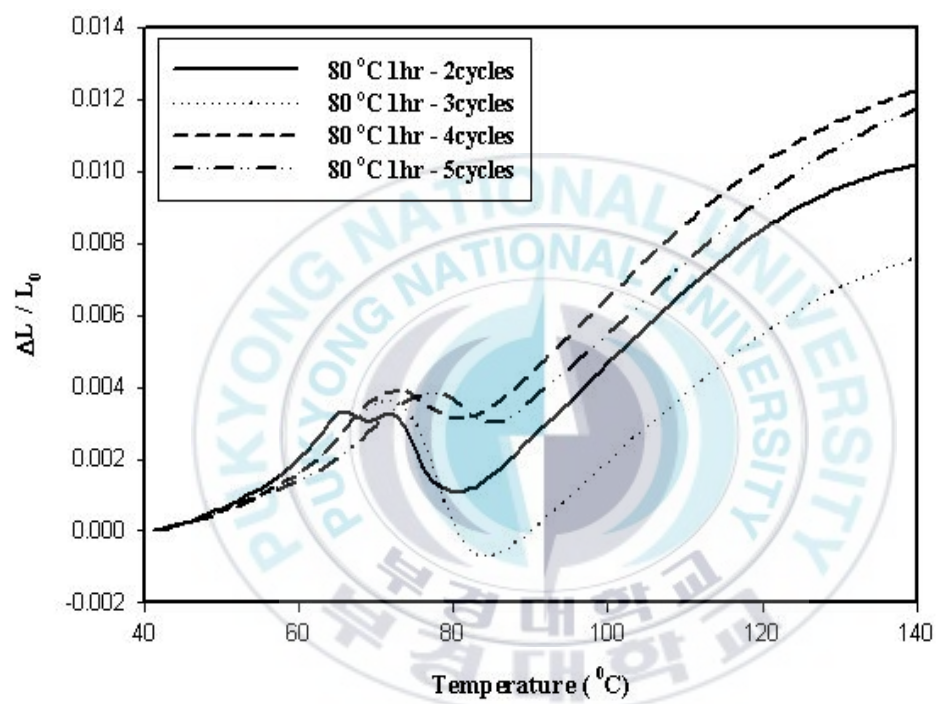


Fig. 15 Dilatometer results for sample after curing at 80°C for 1hr according to cyclic number

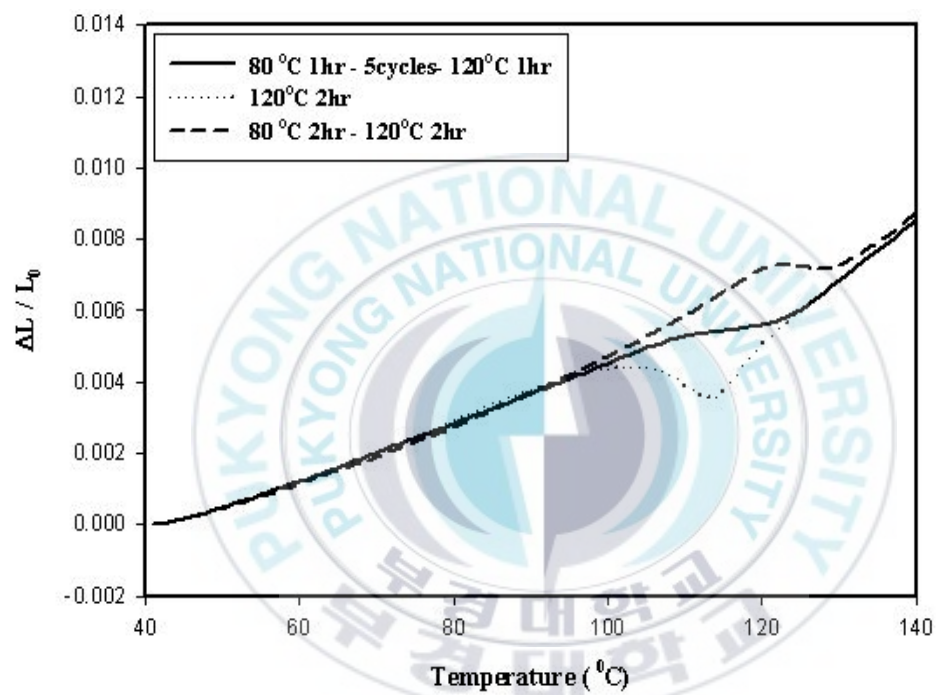


Fig. 16 Dilatometer results for normal cured versus cyclic cured sample

4.3 후경화시 몰드의 유무에 대한 영향

Plepyys A. 의 연구에 의하면 몰드는 에폭시 수지가 경화되는 동안에 억압하는 기능을 한다고 하였다. 그리고 이러한 억압이 에폭시 수지 시스템에서의 잔류 응력의 형성과 잔류응력에 따른 열수축 또는 열팽창을 일으키는 원인이 된다고 하였다.³⁹⁾

그러므로 본 연구는 후경화를 실시할 때에 탈형을 하지 않고 몰드 안에서 경화하는 것과 탈형을 하여 몰드 밖에서 경화하는 것의 결과를 데이터 상으로 비교하기 위하여 실시하였다.

Fig. 17은 kaolin clay 첨가제를 섞지 않고 80℃에서 1시간 동안 경화를 한 후 5cycle을 거치고 120℃에서 1시간 동안 후경화를 실시하여 제작한 시험편들의 팽창법의 결과를 나타낸 그래프이다. 이때, 후경화는 역시 몰드 안에서 한 것과 몰드 밖에서 한 것, 2가지로써 후경화시 몰드의 유무에 따른 결과 알아보기 위한 것이다. Fig. 17에서 보이는 바와 같이 후경화를 탈형을 하지 않고 몰드 안에서 실시해준 시험편에서는 약 115℃ 부근에서 수축이 발생하였다. 하지만, 후경화를 탈형을 하여 몰드 밖에서 실시해준 시험편에서는 수축이 약 120℃ 부근에서 발생하고 수축의 크기 또한 앞의 시험편에 비해 작고 완만하다.

Fig. 18은 kaolin clay를 첨가하여 제작한 에폭시 수지/kaolin clay(36wt.%) 시험편들의 팽창법의 결과로 경화조건은 Fig.17과 동일하다. 이 그래프에서 알 수 있듯이 kaolin clay를 첨가하여 80℃에서 1시간 동안 경화를 한 후 5cycle을 거치고 120℃에서 1시간 동안 탈형을 하지 않고 몰드 안에서 후경화를 실시해준 시험편에서는 약 117℃ 부근에서 수축이 발생하였다. 하지만 후경화를 탈형을 하여 몰드 밖에서 해준 시험편에서는 수축이 거의 관찰되지 않았다.

Fig. 17과 Fig. 18의 결과를 토대로 후경화를 탈형을 하지 않고 몰드 안에서 실시 할 경우 몰드가 에폭시 수지를 억압하는 기능을 하여 경화되는 동안에

발생하는 열응력을 해방시키지 못함으로 해서 발생한 잔류응력이 에폭시 수지 시스템 내에서 큰 수축으로 작용하는 것을 알 수 있었다.



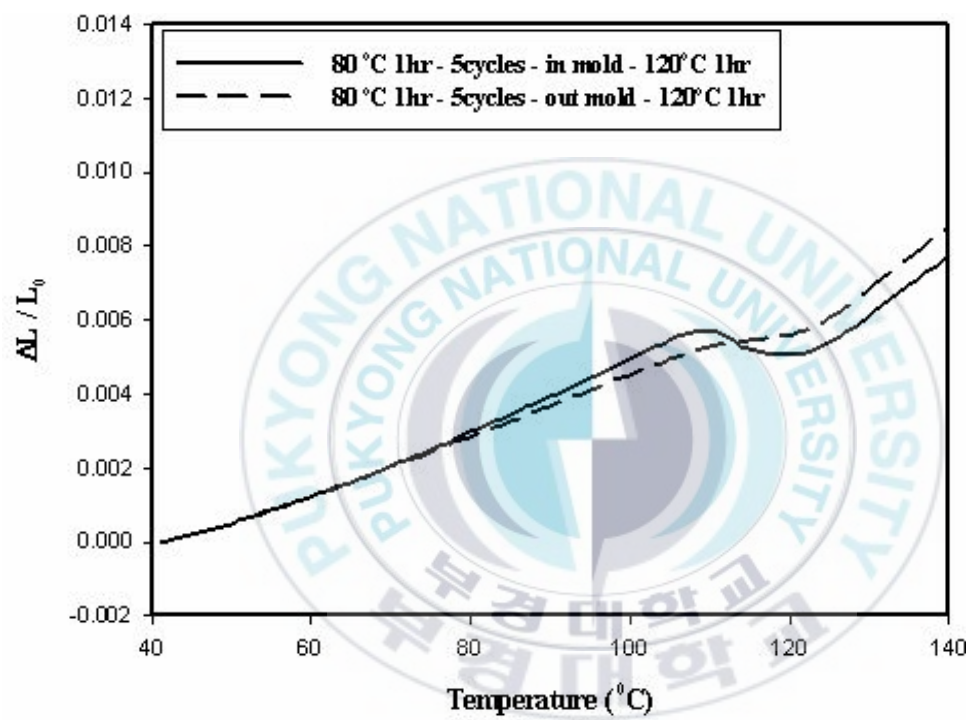


Fig. 17 Dilatometer results for sample cured at 80°C for 1hr, 5cycles and post cured at 120°C for 1hr (without kaolin)

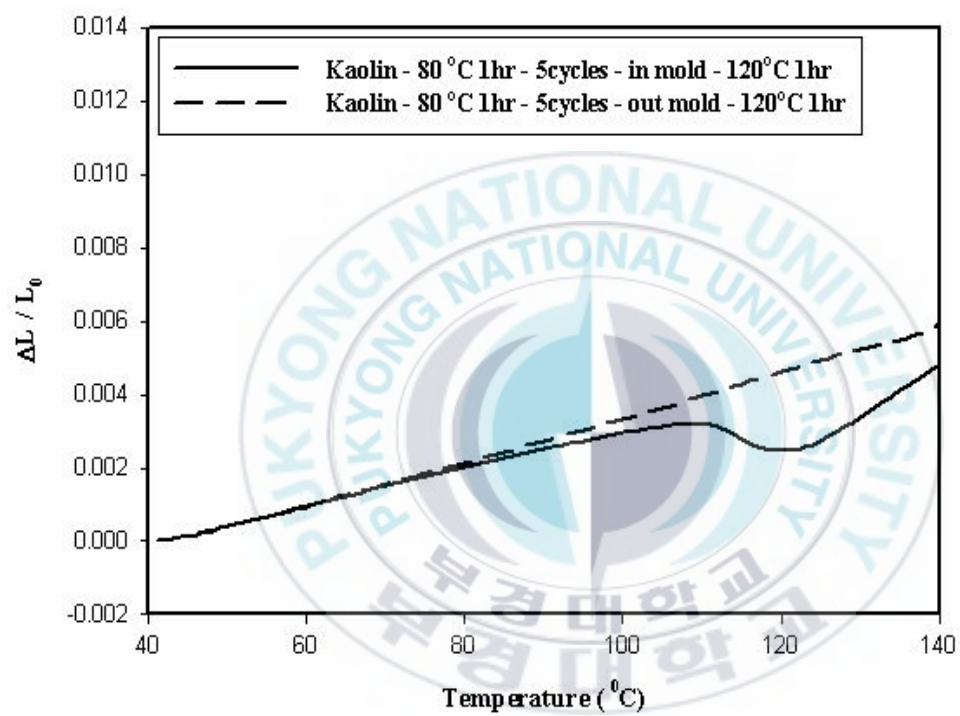


Fig. 18 Dilatometer results for sample cured at 80 $^{\circ}\text{C}$ for 1hr, 5cycles and post cured at 120 $^{\circ}\text{C}$ for 1hr (kaolin of 36wt.%)

4.4 Kaolin clay 첨가제에 대한 영향

본 연구는 에폭시 수지 시스템 내에 kaolin clay 입자를 섞었을 경우, 에폭시 수지의 물성에 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위하여 실시한 것이다.⁴⁰⁻⁴³⁾ 이에 대한 팽창법의 결과를 Fig. 19와 Fig. 20에 그래프로 나타내었다.

Fig. 19는 80℃에서 1시간 동안 경화를 하고 5cycle을 거친 후 후경화를 탈형을 하지 않고 몰드 안에서 실시한 시험편들로 하나는 kaolin clay를 섞지 않은 에폭시 수지 시험편이고, 다른 하나는 kaolin clay를 섞은 에폭시 수지/kaolin clay(36wt.%)시험편의 팽창법의 결과를 비교한 것이다. 보이는 바와 같이 kaolin clay를 섞지 않고 제작한 에폭시 수지 시험편에서는 수축이 약 118℃ 부근에서 발생하였고 경사 또한 크다. 하지만 kaolin clay를 섞어서 제작한 에폭시 수지/kaolin clay(36wt.%)시험편에서는 수축은 약 120℃ 부근에서 발생하였고 kaolin clay를 섞지 않고 제작한 에폭시 수지 시험편에 비해서 수축도 약간 작고 경사 또한 완만하다.

Fig. 20은 80℃에서 1시간 동안 경화를 하고 5cycle을 거친 후 후경화를 탈형을 하여 몰드 밖에서 실시한 시험편들로 하나는 kaolin clay를 섞지 않은 에폭시 수지 시험편이고, 다른 하나는 kaolin clay를 섞은 에폭시 수지/kaolin clay(36wt.%)시험편의 팽창법의 결과를 비교한 것이다. Fig. 20에서 알 수 있듯이 kaolin clay를 섞지 않고 제작한 에폭시 수지 시험편에서는 수축이 약 118℃ 부근에서 발생하였다. 하지만 kaolin clay를 섞어서 제작한 에폭시 수지/kaolin clay(36wt.%)시험편에서는 수축이 거의 관찰되지 않고, 경사 또한 앞의 kaolin clay를 섞지 않고 제작한 에폭시 수지 시험편에 비해서 완만하다.

이러한 결과는 에폭시 수지 시스템 내에 kaolin clay 입자가 존재함으로 해서 에폭시 수지가 경화되는 동안 가교를 형성하는 것을 방해하여 가교 밀도를 감소시키는 작용을 하였다고 생각된다. 또한 이러한 영향이 에폭시 수지 시스템 내의 잔류응력을 감소시킨 것으로 보인다.^{42, 44-45)}

Fig. 21은 앞의 팽창법의 결과들을 종합하여 하나의 그래프에 나타낸 것이다. 먼저 120℃에서 2시간 동안 경화시켜 제작한 에폭시 수지 시험편에서는 약 110℃ 부근에서 큰 수축을 나타내며, 80℃에서 2시간 동안 경화시킨 후 120℃에서 2시간 동안 후경화를 실시하여 제작한 에폭시 수지 시험편에서는 약 125℃부근에서 작은 수축이 발생하였다. 또한 kaolin clay를 섞어서 80℃에서 1시간 동안 경화시킨 후 5cycle을 거치고 120℃에서 1시간 동안 후경화를 탈형을 하여 몰드 밖에서 실시하여 제작한 에폭시 수지/kaolin clay(36wt.%)시험편에서는 수축이 거의 관찰되지 않고 경사 또한 완만하다.

이를 통해 낮은 온도에서 서서히 cycle cure를 해주고 후경화를 탈형을 한 후 몰드 밖에서 실시하고 kaolin clay를 섞어서 시험편을 제작할수록 잔류응력의 영향을 최소화 하여 수축의 발생을 최대한 감소시킬 수 있음을 알 수 있었다.



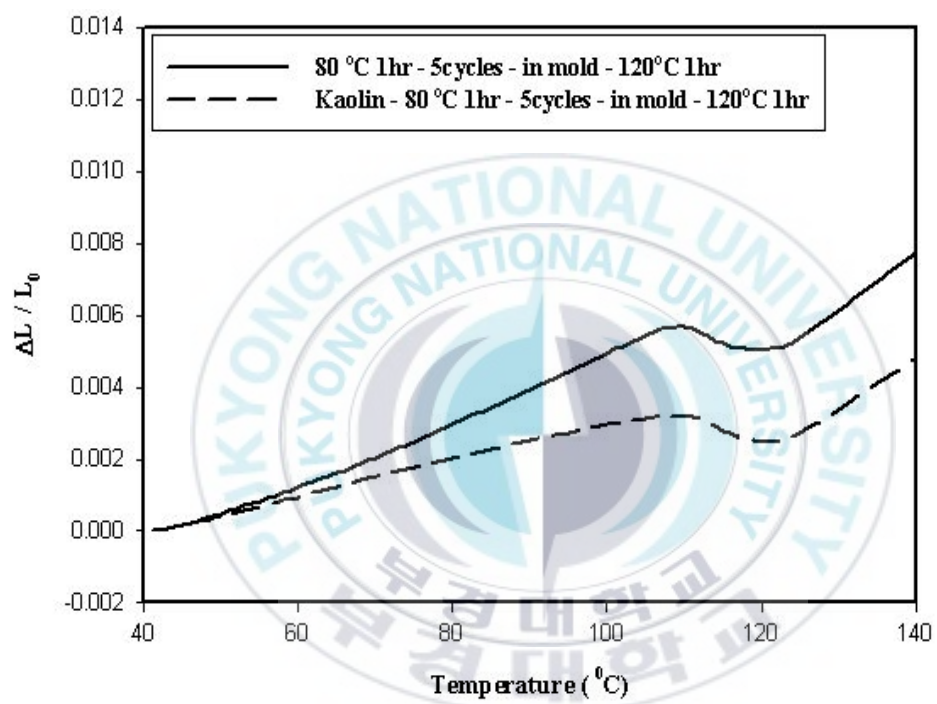


Fig. 19 Dilatometer results for sample cured at 80 $^{\circ}\text{C}$ for 1hr, 5cycles and then post cured at 120 $^{\circ}\text{C}$ for 1hr

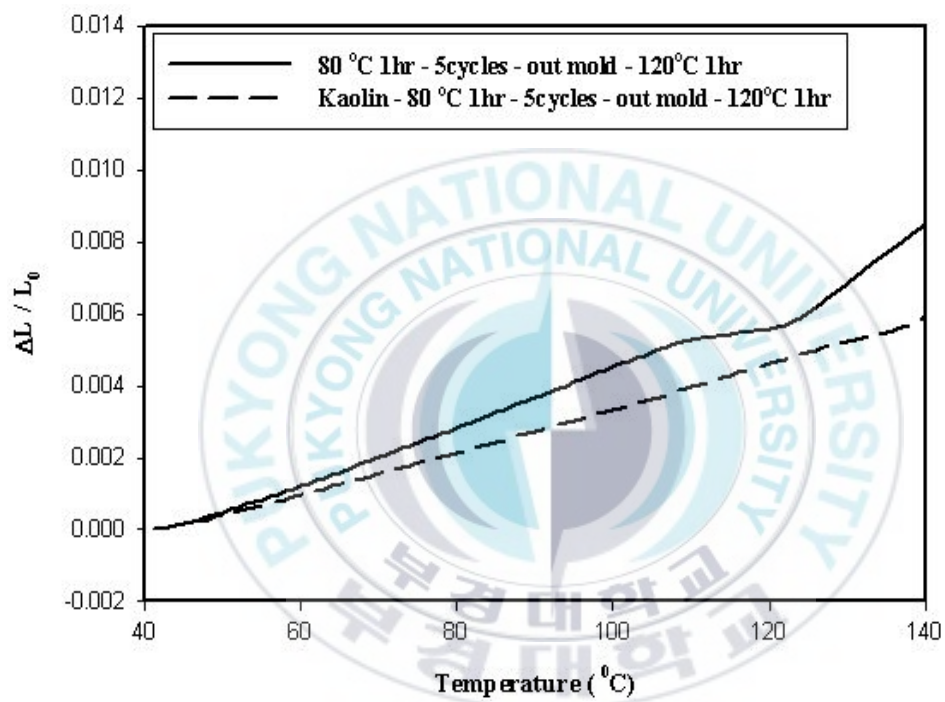


Fig. 20 Dilatometer results for sample cured at 80°C for 1hr, 5cycles and then post cured at 120°C for 1hr

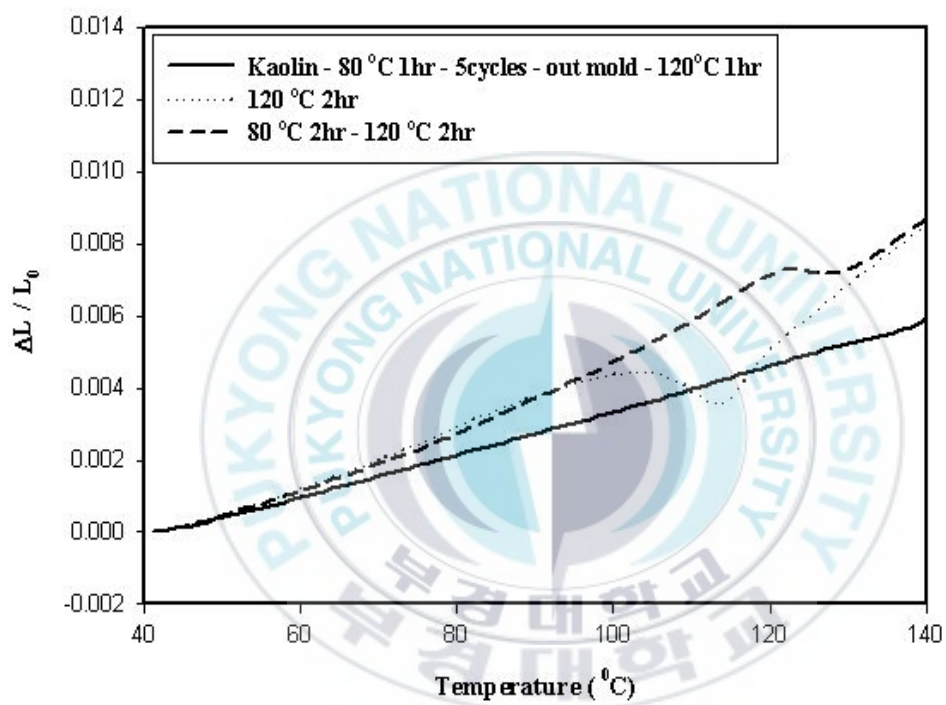


Fig. 21 Dilatometer results according to different curing conditions

제 5 장 결 론

본 연구에서는 에폭시 수지 시스템의 경화과정을 이해하여 여러 가지 경화조건에서 에폭시 수지 시험편, 에폭시/kaolin clay(36wt.%)시험편을 제작하였다. 그리고 일반적인 경화과정과 비교하여 낮은 온도에서 서서히 경화시키는 cyclic cure라는 것을 도입하였고, kaolin clay첨가제를 첨가하여 시험편을 제작하였다. 제작된 시험편을 통하여 경화 온도와 경화 시간, cyclic cure, 후경화시 몰드의 유무, kaolin clay 첨가제에 따른 영향을 연구하고 기존의 에폭시 수지 시스템과 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 낮은 온도에서 경화 또는 cyclic cure를 하고, 후경화를 하여 제작한 시험편이 그렇지 않은 시험편 보다 수축을 감소시킨다. 또한 cycle을 더 많이 수행할 수록 수축은 더 많이 감소한다.

이는 cyclic cure의 과정이 에폭시 수지가 경화되는 동안에 형성되는 잔류응력을 완화 또는 해방시키면서 경화된 결과이다.

2. 후경화를 탈형을 한 후 몰드 밖에서 실시하여 제작한 시험편이 탈형을 하지 않고 몰드 안에서 실시하여 제작한 시험편과 비교하였을 때 더 적은 수축을 보인다.

이는 몰드가 에폭시 수지가 경화되는 동안에 억압하는 기능을 하여 잔류응력을 해방시키지 못하기 때문이다. 그러므로 몰드의 억제가 없을 경우에 잔류응력의 영향을 최소화하여 수축을 줄일 수 있다.

3. Kolin clay를 첨가제로 섞어 제작한 시험편이 아무것도 섞지 않고 제작한 시험편 보다 더 적은 수축을 나타낸다.

이는 에폭시 수지 시스템 내에 kaolin clay 입자가 존재함으로 해서 에폭시 수지가 경화되는 동안에 가교를 형성하는 것을 방해하여 가교밀도를 낮추는 작용을 함으로써 잔류응력을 감소시킨 결과이다.

이러한 결과들을 토대로 하여 에폭시 수지에 kaolin clay를 36wt.% 첨가하고 80℃에서 1시간 경화시킨 후 5cycle을 거치고, 몰드에서 탈형을 한 후 120℃에서 1시간 동안 후경화를 시켜서 Fig. 22에 나타낸 바와 같이 crack이 없는 깨끗한 성형품을 제작할 수 있었다.

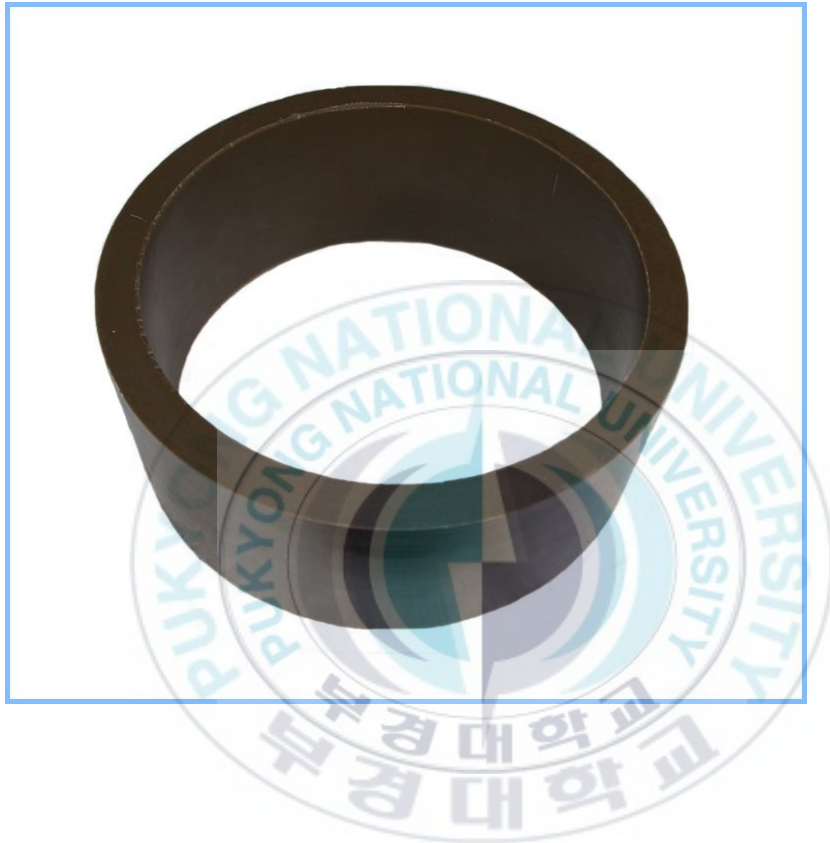


Fig. 22 Epoxy added kaolin at 80℃ for 1hr, 5cycles in the mold and the post cured at 120℃ for 1hr without the mold

참 고 문 헌

1. Lees H., Neville K., "Handbook of Epoxy Resins", McGraw-Hill : New York (1967).
2. R. S. Bauer, "Epoxy Resin Chemistry", Advanced in Chemistry Series, No. 114, P. 1. American Chemical Society, Washington D. C (1979).
3. C. A. May, "Epoxy Resins, Chemistry and Technology," P. 1., Marcel Dekker, New York (1988).
4. Feldman D., Barbalata A., Synthetic polymers : technology, properties and applications. London ; Chapman and Hall Chap. 8. (1996).
5. L. V. McAdams and J. A. Gannon., : Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", ed. by H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, vol. 5, p. 322, wiley, New York (1988).
6. S. Fellahi, N. Chikhi, M. Bakar, "Modification of Epoxy Resin with Kaolin as a Toughening Agent", J. Polym. Sci., 82, 861-878 (2001).
7. Sandra L. Case., Thomas C. Ward., "Dilatpmetric Study of the Effects of cure profiles, Fillers and mold constraints in a model Epoxy", J. Adhesion, 80, 1079-1101 (2004).

8. Macon D., J. Polymer, 42, 5285-5291 (2001).
9. Prasatya P., Mckenna G. B., Simon S. L., J. Comp. Mater., 35, 826-828 (2001).
10. Adolf D. B., Martin J. E., Chambers R. S., Burehett S. N., and Guess T. R., J. Mater. Res., 13, 530-550 (1998).
11. I. R. Lanygina, Yu. A. Gorbatkina and S. S. Yepifanov, J. Polymer Sci., U. S. S. R. 12 ; 6, 1530 (1970).
12. S. V. Petcyayev, Ye. M. Blyakhman, D. A. Pilipenok, E. M. Gvirtz and P. Ye. Goman, J. Polymer Sci., U. S. S. R. 14 ; 7, 1821 (1972).
13. Russel J. D., Madhukar M. S., Genidy M. S., and Lee A. Y., J. Comp. Mater., 34, 1926-1947 (2000).
14. Petrovic Z. and Stojakovic N., J. Polym. Compos., 9, 42-50 (1988)
15. Lilholt H., in Mechanical Properties of Metallic Composites, S. Oohai, Marcel Dekker Inc., New York, pp. 425 (1994).
16. Low I. M., J. Mater. Sci., 25, 2144-2148 (1990).

17. Marzocca A. J., Somoza A., Goyanes S. N., Salgueiro W. and Konig P., Polym. Int., 51, 1277-1284 (2002).
18. Moloney A. C., Kausch H. H., Stieger H. R., J. Mate. Sci., 18, 208 (1983).
19. Srivastava V. K., Shemgekar P. S., J. Mater. Sci., 25, 3513 (1990).
20. B. Jang, "Advanced Polymer Composites", pp. 17-21 (1994).
21. G. Lubin, "Handbook of Composites", pp. 57-88 (1982).
22. J. M. Margolis, "Advanced Thermoset Composites", pp. 3-7 (1986).
23. A. W. Aschcroft, "Chemistry and Technology of Epoxy Resin", ed, by B. Ellis, p. 37, Blackie (1993).
24. Vogt J., J. Adhesion, 22, 139-151 (1987).
25. 高久 明, 多田 尚, 複合材料をつくる, pp.50 (1995).
26. 垣内弘編, 新エポキシ, pp.112, 356.樹脂 (1983).
27. 加倉井敏, 野口順藏, 有機合成化学協会誌, 18, 45 (1960).

28. J. Bell, J. Polym. Sci., A-2, 8, 417 (1970).
29. R. F. Risher, J. Polym. Sci., 44, 155 (1960).
30. Y. Tanaka, H. Kakinchi, J. Polym. Sci., A-2, 3405 (1964).
31. Case S. L., and Ward T. C., J. Adhesion, 79, 105-122 (2003).
32. 문창권, Takaku akira, " 고분자 복합재료", 시그마 프레스, pp. 116-126 (2005).
33. Alfred C. Loss, and George S. Springer, "Curing of Epoxy Matrix Composites", J. Com. Mater., 17, 135-169 (1983).
34. 박상대, 석사학위논문, 부경대학교 신소재공학부 (2002).
35. Ooi S. K., Cook W. D., Simon G. P. and Such C. H., "DSC Studies of the Curing mechanism and Kinetics of DGEBA using imidazole curing agents', J. Polym., 41, 3639-3649 (2000).
36. Kissinger H., Anal. Chem., 29, 1702 (1957).
37. S. R. White and H. T. Hahn, "Proocess Modeling of Composite Materials : Residual stress Development during Cure. Part 1. Model Formulation", J. Comp. Mater., vol. 26, No. 16 (1992).

38. Plepys A. R., and Farris R. J., J. Polym., 31, 1932-1936 (1990).
39. Plepys A. R., Vratsanos M. S. and Farris R. J., J. Comps. Structures, 27, 51-56 (1994).
40. Bergert A. and Alberola N., J. Polym., 37, 2759 (1996).
41. Nielsen L. and Landel R., in Mechanical Properties of Polymers and Composites, ed. by Ochiai S., Marcel Dekker Inc., New York, Chap. 7, pp. 398 (1994).
42. Amdouni N., Sauterau H. and Gerard J., J. Appl. Polym. Sci., 45, 1799-1810 (1992).
43. Diez-Gutiérrez S., Rodriguez- Pérez M., De Saja J. and velazco I., J. Polym. 40, 5345 (1999).
44. Dong S. and Gauvin R., J. Polym. Compos., 14, 414-420 (1993).
45. Lewis T. B. and Nielsen L. E., J. Appl. Polym. Sci., 14, 1449-1471 (1970).