

CTBN-PES Block Copolymer 에 의한 에폭시 수지의 강인화 연구

김형륜, 육종일*, 윤태호
광주과학기술원 신소재공학과, *국방과학연구소

Enhancing Fracture Toughness of Epoxy Resins with CTBN-PES Block Copolymer

H. R. Kim, J. I. Yuck*, T. H. Yoon
Kwangju Institute of Science and Technology,
*Agency for Defense Development

Key Words : CTBN-PES copolymer, 에폭시, DDS, 강인화, CTBN, PES

Abstract : 에폭시 수지의 강인성 향상을 위하여 양말단에 아민 반응기를 가지는 PES-CTBN-PES triblock copolymer를 합성하여 이를 에폭시 수지의 강인화제로 사용하였으며 경화제로는 *p*-DDS(*p*-dichlorodiphenylsulfone)를 사용하였다. 또한 공중합체에 의한 물성 향상효과를 CTBN과 PES-NH₂의 블렌드에 의한 경우와 비교하였다. 강인화된 에폭시 수지의 물성은 강인성 및 굴곡특성을 측정하여 분석하였으며, 열특성은 DSC, TGA, 및 DMA에 의해 실시되었다. 그리고 강인화된 에폭시 수지의 강인성 향상 mechanism을 규명하기 위하여 파단면을 SEM으로 분석하여 상분리 거동을 고찰하였다. 높은 유리전이온도와 우수한 기계적 물성을 가지는 고성능 기능성 폴리설펜(PES-NH₂)과 상용 액상 고무 첨가제인 CTBN을 이용하여 합성된 공중합체를 강인화제로 사용함으로써 열안정성, 탄성을 및 내식성의 감소없이 에폭시 수지의 최대 단점인 강인성을 최적 수준으로 개선시킬 수 있었으며 공중합체의 에폭시 수지에 대한 우수한 용해도에 따른 가공성이 향상되었다.

1. 서론

에폭시 수지는 열적 안정성, 치수안정성, 탄성을 및 기계적 성질 등이 우수하기 때문에 고성능 접착제 및 항공기 소재용, 전기·전자산업용 복합재료로 널리 사용되어 왔다.¹ 하지만 에폭시 수지 자체가 너무 취약(brittle)하기 때문에 파괴강인성을 향상시키기 위해 많은 연구가 진행되어 왔다. 에폭시 수지의 강인화는 일반적으로 고무 첨가제(CTBN, ATBN등)에 의한 방법²⁻³, 고성능 열가소성 고분자(PES, PEI, PEK 등)를 에폭시 수지에 첨가시키는 방법⁴⁻⁵, 고무/열가소성 고분자 블렌드(CTBN/PES 등)에 의한 방법⁶ 등이 사용되고 있다. 하지만 고무 첨가제는 강인성 향상 효과는 얻을 수 있으나, 낮은 유리 전이온도를 갖는 고무상 때문에 고온에서의 사용이 제한되며, 기계적 물성의 저하 등에 의해 우주항공분야에 실질적으로 사용하는데 문제가 있다. 또한 상용 고성능 열가소성 고분자를 첨가하는 경우, 열안정성 및 기계적 성질은 우수하나 강인성 향상은 고무첨가제에 비하여 낮으며 에폭시 수지와 화학적 결합을 이루지 못하기 때문에 내식성이 떨어지며, 높은 분자량으로 인하여 용해에 어려움이 따른다. 고무와 상용 열가소성 수지를 혼용하면 강인성 및 열안정성 등의 향상은

있으나 두 첨가제에 의한 공정의 복잡화 및 반응성 부재로 인한 내식성 저하 등의 단점이 있다. 고성능 고분자의 첨가에서 결립돌이 되고있는 내약품성은 고분자에 반응성 말단기를 도입하여 에폭시 수지와 화학적 결합을 형성시키는 방법이 사용되고 있으며, 우수한 효과가 있는 것으로 보고되고 있다.⁷⁻⁹ 하지만 고분자 수지는 분자량이 높아 에폭시 수지에 용해도가 낮기 때문에 많은 양을 첨가하기는 어려운 형편이다.

따라서 본 연구에서는 높은 유리전이온도와 우수한 기계적 물성을 가지는 고성능 기능성 폴리설폰(PES-NH₂)과 상용 액상 고무 첨가제인 CTBN을 이용하여 공중합체를 합성하고 이를 강인화제로 사용함으로써 열안정성, 탄성을 및 내식성의 감소없이 에폭시 수지의 최대 단점인 강인성을 최적 수준으로 개선시키며 공중합체의 에폭시 수지에 대한 우수한 용해도에 따른 가공성을 향상시키고자 하였다. 또한 폴리설폰(PES-NH₂)과 상용 액상고무인 CTBN의 블렌드를 사용하여 결과를 비교하였다.

2. 실험

실험에 사용된 에폭시 수지는 DGEBA(Epikote 828, EEW=188 ; KumHo-Shell Co.)로서 액상의 수지이며, 경화제로는 고온경화제인 4,4'-diaminodiphenyl sulfone(DDS, Aldrich)를 사용하였다. 강인화제로 상용으로 판매되고있는 CTBN(Hycar CTBN1300x13, 3,200g/mol, A.N.(Acrylonitrile)=26% ; BF-Goodrich)을 구입하고, PES-NH₂(Poly(arylene ether sulfone), 5,500g/mol, 8,000g/mol)를 합성하여 양말단에 아민 반응기를 가지는 PES-CTBN-PES triblock copolymer를 합성하였다. 공중합체의 분자량은 15,000 및 20,000g/mol로 제어하며, PES의 분자량을 5,500g/mol 및 8,000g/mol로 조절하여 공중합체의 분자량을 조절하였다. 또한 비교시료로 사용하기 위한 블렌드 제조용으로 아민 말단기를 가지는 폴리설폰(PES-NH₂, 5,500, 8,000g/mole)과 상용 액상고무인 CTBN(3,200g/mol)을 사용하였다.

강인화 시편은 130℃에서 5시간 그리고 220℃에서 2시간 반응을 진행시킨 후 oven내에서 서서히 냉각시켰다. 첨가제 함량은 5-40wt.%까지 변화시켰으며, CTBN+PES-NH₂ 블렌드에서는 두 강인화제의 비율을 1:2로 조절하여 공중합체에서의 비율과 일치하도록 하였다. 강인화된 에폭시 수지의 강인성은 ASTM Standard D-5045-91에 따라 SENB 시편으로 Instron 5567을 이용하여 12.5mm/min의 시험속도로 측정하였으며, 굴곡강도는 ASTM D-790에 따라 1.2mm/min의 시험속도로 측정하였다. 강인화된 에폭시 수지의 열분석은 DSC (DSC-2910, TA), TGA (TGA-2950, TA) 및 DMA (DMA-983, TA)를 이용하여 분석하였으며, 경화된 에폭시 수지를 용매(CHCl₃, THF 등)에 넣어 내용매성 실험을 실시하였다. 또한 SEM (Jeol-JSM 5600)을 이용하여 강인화된 에폭시수지의 상분리 현상을 분석하여 CTBN-PES 공중합체 및 CTBN+PES 블렌드에 의한 강인성 향상 mechanism을 규명하고자 하였다.

3. 결과 및 고찰

합성된 CTBN13-PES 공중합체는 말단기분석, 점도측정 및 열분석 등으로 분석하였다 (Table1). CTBN13-PES 공중합체는 블럭 공중합체에서 나타나는 전형적인 특징인 Tg가 두개가 나타나며 열안정성 역시 고무, 폴리설폰 각각의 열분해곡선의 중간성질을 나타낸다. CTBN-PES 공중합체를 에폭시 수지의 강인화제로 사용한 경우 첨가제의 함량을 최대 40wt.%까지 에폭시 수지에 녹일 수 있는 우수한 용해도를 보이며, 에폭시 수지의 강인성은 CTBN+PES 블렌드, CTBN, PES-NH₂에 의해 개질된 경우보다 아주 우수한 최고 2.2MPa·m^{1/2}까지 증가를 보였다 (Fig.1). 또한 기계적 특성인 굴곡강도와 굴곡탄성률은 각각 113~126MPa 및 2,021~2,139MPa로 에폭시 수지 자체가 가지는 127MPa 및 2,164MPa과 유사하게 나타났으며 CTBN+PES 블렌드 및 CTBN에 의해 강인화된 경우보다 더 높은 값을 보였다 (Fig.2). 공중합체에 의해 강인화된 에폭시 수지의 열특성 역시 CTBN+PES 블렌드 및 CTBN에 의해 강인화된 경우에 비해 더 높게 나타나며 에폭시 수지 자체가 가지는 열특성과 비슷함을 보인다. 또한 아민 반응기를 가지는 CTBN-PES 공중합체를 강인화제로 사용함으로써 카르복실기(COOH)를 가지는 CTBN에 의한 경우보다 내식성의 감소가 없었음

을 확인할 수 있었다. 공중합체의 에폭시 수지에 대한 용해도가 우수하기 때문에 첨가량을 40wt.%까지 증가시킬 수 있었으며 이는 가공성을 향상시킬 수 있을 것으로 사료된다. 공중합체에 의해 강인화된 시편의 파단면을 SEM으로 분석한 결과 첨가량이 40wt.%까지 증가함에 따라 공중합체의 2차상의 크기가 0.5 μ m에서 5 μ m로 커지는 것을 관찰할 수 있었으며, 이는 공중합체의 경우 CTBN이 PES와 amide의 covalent bond를 이루고 있고 말단이 PES의 아민기를 가지므로 에폭시와의 반응성이 우수하기 때문인 것으로 사료된다 (Fig.3). 또한 공중합체의 2차상속에 연질의 고무와 경질의 열가소성수지인 폴리실론이 공존하기 때문에 이 둘의 공동효과(synergistic effect)에 의해 에폭시 수지의 강인성이 향상된 것으로 사료된다.

4. 결론

CTBN과 PES-NH₂를 이용하여 합성된 공중합체를 사용하여 에폭시 수지의 강인성 향상을 연구하였으며, CTBN, PES-NH₂, CTBN+PES-NH₂ 블렌드를 사용한 시편과 비교하였다. 사용된 CTBN-PES 공중합체, CTBN, PES-NH₂, CTBN+PES 블렌드 강인화제 중 CTBN-PES 공중합체가 열안정성, 탄성을 및 내식성의 큰 감소없이 가장 우수한 강인성 향상효과가 있었으며, CTBN+PES 블렌드, CTBN, PES-NH₂ 순으로 감소하였다. 또한 CTBN-PES 공중합체의 경우 에폭시 수지에 대한 우수한 용해도를 보이며 이는 가공성의 향상을 시킬 수 있을 것으로 기대된다. 에폭시 수지의 강인성 향상 효과는 강인화제의 반응성 유무, 2차상의 상분리 거동 및 2차상의 특성 등과 밀접한 관계가 있는 것으로 사료되며, 따라서 이에 대한 연구가 더 필요하다 하겠다.

5. 참고문헌

1. R. S. Bauer, "Epoxy Resin Chemistry", ACS Advances in Chemistry Series #114, American Chemical Society, Washington DC,(1979)
2. C. K. Riew and J. K. Gillham, 'Rubber Modified Thermoset Resins', Advances in Chemistry Series #208, American Chemical Society, Washington D.C.(1984)
3. J. Cecere and J. E. McGrath, *Polymer Preprint*, 27, 299(1986)
4. C. B. Bucknall and I. K. Partridge, *Polymer*, 24, 639(1983)
5. K. Yamanaka and T. Inoue, *Polymer*, 30, 662(1989)
6. S. T. Kim, J. K. Kim, C. R. Choe, and S. I. Hong, *J. of Materials Science*, 31, 3523(1996)
7. T. H. Yoon, D. B. Priddy Jr., G. D. Lyle and J. E. McGrath, *Macromol. Sym.*, 98, 673(1995)
8. T. H. Yoon, S. C. Liptak, D. B. Priddy Jr. and J. E. McGrath, *J. of Adhesion*, 45, 191(1994)
9. A. A. Collyer, Rubber Toughened Engineering Plastics, Chapman Hall,182-189(1994)

Table 1. Characteristics of CTBN-PES copolymer

	Target <Mn>	End Group	Tit. <Mn> ¹	[η] (dl/g) ²	T _g (°C) ³	T _d (°C) ⁴
CTBN13-PES Copolymer	15,000	NH ₂	17,072	0.17	-24, 160	413
	20,000	NH ₂	23,037	0.20	-34, 165	423
PES-NH ₂	5,500	NH ₂	5,929	0.17	167	447
	8,000	NH ₂	8,822	0.19	174	481
CTBN 1300x13	-	COOH	3,200	0.17	-36	330

1. Auto-titrator, Metrohm
2. 25°C, in CHCl₃
3. Glass Transition Temperature by DSC, 2nd heat in N₂
4. Decomposition Temperature by TGA, 5wt.% loss in Air

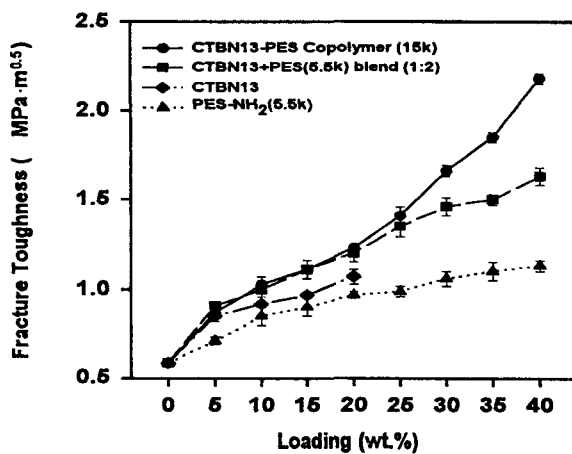
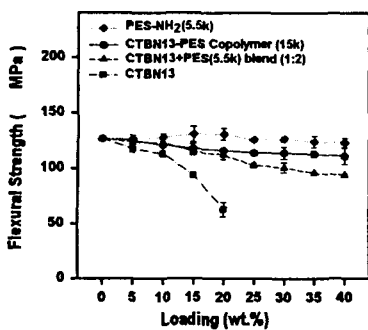
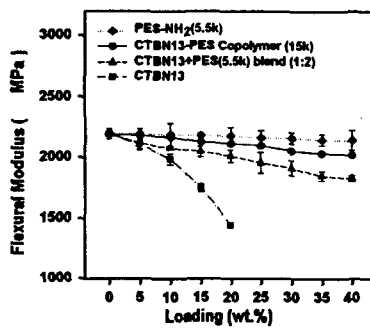


Figure 1. K_{IC} fracture toughness of CTBN-PES copolymer toughened epoxy resins

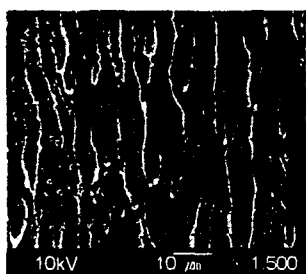


(a)

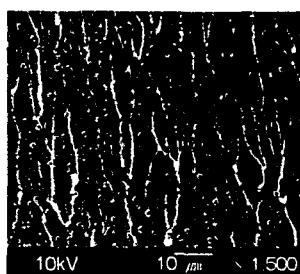


(b)

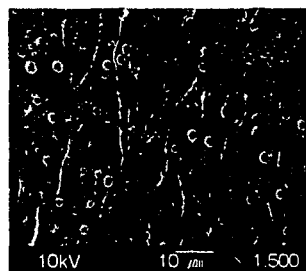
Figure 2. Mechanical properties of CTBN-PES copolymer toughened epoxy resins
 (a) flexural strength, (b) flexural modulus



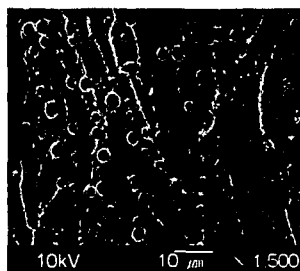
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 3. SEM micrographs of CTBN-PES copolymer toughened epoxy samples
 (a) 10wt.%, (b) 20wt.%, (c) 30wt.%, (d) 40wt.% CTBN13-PES
 copolymer(15k)