

Cure Behavior and Thermal Stability of Epoxy/Polysulfone blends

박수진·김현철·박병기*

한국화학연구소 화학소재연구부, *전북대학교 섬유공학과

1. 서 론

에폭시 수지는 대표적인 열경화성 수지로서 접착제, 전기 절연체, 코팅 컴파운드, 그리고 복합재료의 매트릭스 등의 용도로 주목을 받아왔다.¹ 선진 복합재료의 매트릭스 수지로서 가장 많이 사용되고 있는 에폭시 수지는 수지 및 경화제의 종류에 따라 여러 가지 물성을 제공할 수 있으며, 기계적 물성 및 내화학성이 우수하고 경화시 수축변형이 적은 장점이 있으나 높은 가교밀도 때문에 순간적인 충격에 취약하다는 단점을 지니고 있다. 따라서 이러한 에폭시 수지의 취성 (brittleness)을 개선하기 위해 충격강도를 증가시킬 수 있는 고무 등과 같은 강인화제를 혼합하여 경화시키는 방법이 사용되고 있다.² 에폭시 수지의 취약성 개선을 위한 강인화 연구는 액상고무에 의한 개질이 이루어져 왔으나, 이들을 사용할 경우 충격강도는 증가되지만 내열성 및 기계적 강도를 저하시키는 결과를 초래하였다.³ 따라서 최근에는 Polysulfone (PSF) 등과 같은 열가소성 고분자를 사용하여 에폭시 수지 고유의 물성은 유지하면서 강인화를 증진시키는 방향으로 연구가 진행 중이다.⁴

따라서, 본 연구에서는 에폭시와 고온 경화제인 DDS, 그리고 내열성과 높은 강인성을 지닌 폴리설피론을 블렌드하여 semi-IPN 구조를 도입한 후, 이를 DSC 열분석 그리고 TGA를 통하여 경화온도와 혼합조성비에 따른 경화동력학과 열 안정성에 대해 알아보려고 한다.

2. 실험

2.1. 재료

본 연구에 사용된 에폭시 수지 (EP)는 국도화학의 YD-128 (점도 12,000 cps, E.E.W=185~190 g/eq)을, 에폭시 수지의 강인화제로서의 폴리설피론 (PSF)은 Ultrason사의 S 2010 (밀도 1.24 g/cm³, T_m 330~380℃, T_g 190℃)을 정제없이 사용하였다. 에폭시 수지의 경화제로는 분자량이 248, 용점이 약 175℃인 4,4'-diaminodiphenyl sulfone (DDS)을 사용하였다.

2.2. 시편 제조

에폭시 수지는 에폭시와 경화제 (DDS)를 당량비율 1:1로 혼합하여 사용하였고 에폭시를 100으로 고정시키고 폴리설폰을 0, 5, 10, 20, 30, 그리고 40 phr까지 변화시켰다. 에폭시/폴리설폰 혼합물은 먼저 폴리설폰을 용매인 dichloromethane (DCM)에 녹인 다음 70°C oil bath에서 에폭시와 아세톤에 녹인 경화제를 혼합하였다.

2.3. 분석

에폭시/폴리설폰 혼합물의 경화반응속도는 시차주사열량계 (differential scanning calorimeter, DSC) Perkin Elmer DSC-6을 사용하였으며, 열안정성 측정을 위한 시료는 대류 오븐에서 70°C (30분), 150°C (3시간), 그리고 200°C (1시간)의 경화 사이클로 열경화시킨 후 열중량 분석기 (Dupont, TGA-2950)를 사용하여 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열적 거동

Fig. 1은 에폭시/폴리설폰 혼합물의 각 조성별 동적 DSC 열분석도를 나타낸 것이다. 그림에서처럼 DDS를 사용함으로써 발열피크가 200°C 이상의 고온에서 나타났으며, 폴리설폰의 양이 많아질수록 발열피크가 오른쪽으로 이동되는 것을 볼 수 있었다. 이는 에폭시에 높은 T_g 를 지닌 폴리설폰을 혼합함으로써 인하여 에폭시의 가교화에 영향을 주어 경화를 지연시킨 것이라 사료된다.

3.2. 동적 DSC를 이용한 경화 속도론

본 연구에서는 동적 DSC의 실험으로부터 얻은 반응 속도 데이터를 Ozawa method⁵를 이용하여 분석하였다. Ozawa method는 전화량의 정도에 따른 활성화 에너지를 구할 수 있으며, Doyle의 적분 속도 방정식⁶을 사용하지만 등은 접근법인 $\ln t = A + E_a/RT$ (여기서, t : 경화시간, A :상수)와 같은 전제하에서 유도된 식⁷이므로 낮은 전화량에서는 등은 실험의 경우와 비슷한 상수와 활성화 에너지를 갖는다는 특성이 있다.

$$\log \phi = A' - 0.4567 \frac{E_a}{RT} \quad (1)$$

여기서, ϕ 는 승온 속도, A' 는 상수, E_a 는 경화 활성화 에너지, R 은 기체상수, 그리고 T 는

온도를 각각 나타낸다.

위와 같은 Ozawa 식에서 경화 활성화 에너지 (E_a)와 상수 A' 은 $\log \phi$ 와 $1/T$ 의 선형적 관계에서 그 기울기와 외삽값에 의해 결정될 수 있다. 폴리설피론 함량에 따른 경화활성화 에너지는 Table 1에 나타내었다.

3. 동적 DSC 열분석법에 의한 경화 거동

경화 반응 속도는 열 생성 속도 dH/dt 와 직접적으로 비례하는데 시간 t 에서의 반응 속도, $d\alpha/dt$,와 전화량, α ,는 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{(dH/dt)_t}{\Delta H_R} \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_R} \quad (3)$$

동적 발열량과 잔여량의 합이 같은 반응에서의 동적 발열량보다 작기 때문에 전체 반응열 ΔH_R 을 동적 DSC 분석에 의해 구한 발열량으로 하여 반응속도와 전화량을 구하였다. Fig.

1은 에폭시/폴리설피론 혼합물의 경화 온도 180°C에서의 각 조성에 대한 경화시간에 따른 전

화량의 변화를 나타낸 것으로, 폴리설피론의 함량이 증가할수록 전화량이 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이는 앞에서 언급한 대로 높은 점도를 갖는 폴리설피론의 양이 증가할수록 계의 유동성이 떨어지기 때문이라 사료된다.

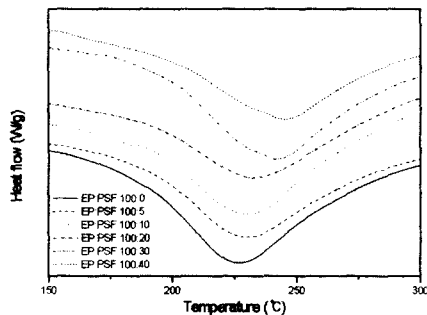


Fig. 1 Dynamic DSC thermograms for different EP/PSF compositions (10°C/min).

Table 1. Cure activation energies (E_a) Obtained by Ozawa equation

compositions EP/PSF	kinetic factors	2°C/min	5°C/min	10°C/min	20°C/min	E_a (kJ/mol)
100:0	$1/T_m (\times 10^{-3})$	2.18	2.07	2	1.91	68.5
	$\log(\phi)$	0.301	0.699	1	1.301	
100:5	$1/T_m (\times 10^{-3})$	2.18	2.07	1.99	1.91	70.4
	$\log(\phi)$	0.301	0.699	1	1.301	
100:10	$1/T_m (\times 10^{-3})$	2.16	2.05	1.98	1.9	70.9
	$\log(\phi)$	0.301	0.699	1	1.301	
100:20	$1/T_m (\times 10^{-3})$	2.15	2.04	1.97	1.89	70.9
	$\log(\phi)$	0.301	0.699	1	1.301	
100:30	$1/T_m (\times 10^{-3})$	2.13	2.03	1.96	1.87	71.1
	$\log(\phi)$	0.301	0.699	1	1.301	
100:40	$1/T_m (\times 10^{-3})$	2.12	2.02	1.95	1.86	71
	$\log(\phi)$	0.301	0.699	1	1.301	

3.4. 열중량분석

Fig. 3은 각 조성에 따른 TGA 열분석도를 나타낸 것으로 열분해에 대한 잔존량은 폴리설피론의 함량이 30 phr까지는 증가했으나 40 phr에서는 약간 감소하는 것을 알 수 있다.

이는 내열성이 우수한 폴리설피론의 첨가시 어느 정도까지는 semi-IPN 구조로 열에 대한 안정성이 우수하지만 그 이상이 되면 혼화성의 문제로 인해 완전한 에폭시의 네트워크 형성이 이루어지지 못했기 때문이라 사료된다.

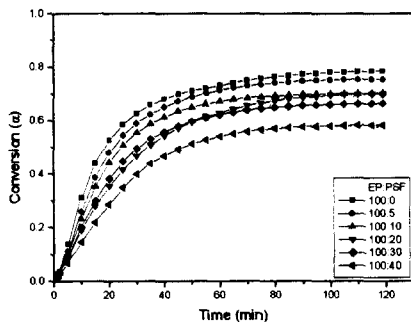


Fig. 2 Conversion as a function of time for various EP/PSF at 180°C.

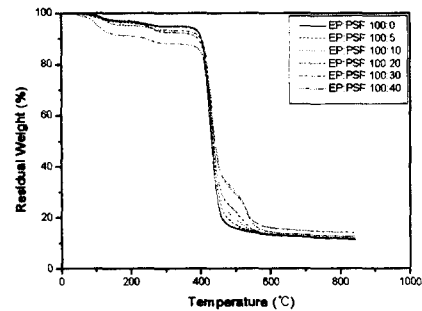


Fig. 3 TGA thermograms of EP/PSF blends.

4. 결 론

이상으로 본 연구에서는 에폭시의 강인성과 열안정성의 향상을 위해 고온 경화제인 DDS와 열가소성인 폴리설펜을 도입한 결과, 폴리설펜의 첨가가 30 phr일 때 0.8 이상의 높은 전화량과 열안정성을 보이지만 40 phr의 경우에는 비혼화성으로 인해 오히려 감소되는 경향을 나타냈다. 따라서 에폭시와 폴리설펜의 최적의 조건은 30 phr일 때가 우수한 경화거동과 열안정성을 보임을 알 수 있었다.

참고 문헌

1. R. S. Bauer, "Epoxy Resin Chemistry", ACS Advances in Chemistry Series No. 114, American Chemical Society, Washington DC, 1979.
2. D. Verchere, J. P. Pascault, H. Satereau, S. M. Moschiar, C. C. Riccardi, and J. J. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 701(1991).
3. B. G. Min, Z. H. Stachurski, and J. H. Hodgkin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1511 (1993).
4. S. M. Moschior, C. C. Riccardi, R. J. J. Williams, D. Verchere, H. Santerean, and J. P. Pascault, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 717 (1991).
5. T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**, 1881 (1965).
6. C. D. Doyle, *J. Appl. Polym. Sci.*, **5**, 285 (1961).
7. X. Ramis and J. C. Salla, *Polymer*, **36**, 3511 (1995).