

실록산 변성 에폭시 수지의 열적·기계적 특성 연구

박수진, 김현철*, 박병기**

한국화학연구원 화학소재연구부,

*(재)전라북도니트산업융합지원센터, **전북대학교 공과대학 섬유공학과

Studies on Thermal and Mechanical Properties of Siloxane-modified Epoxy Resins

Soo-Jin Park, Hyun-Chel Kim*, Pyong-Ki Pak**

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,
P.O. Box 107, Yusong, Taejeon 305-600, Korea

*Jeollabuk-do Knit Industry Integrated Support Center, Iksan 570-360, Korea

**Dept. of Textile Eng., Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea

1. 서 론

최근 우주 항공 및 자동차 산업 등에서 기존의 금속재료를 대체하기 위하여 고강도 경량 구조 재료인 선진 복합재료 (advanced composite materials)의 개발에 관심이 모아지고 있다[1]. 선진 복합재료의 매트릭스 수지로서 가장 많이 사용되고 있는 에폭시 수지 및 경화제의 종류에 따라 여러 가지 물성을 나타낼 수 있다. 에폭시 수지는 기계적 물성 및 내화화성이 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 강인화제를 혼합하여 경화시키는 방법이 사용되고 있다[2].

특히 반도체 봉지용 에폭시 몰딩 컴파운드에 사용되는 에폭시 수지의 경우 밀착성, 접착성, 내열성, 내약품성 및 치수 안정성 등이 우수하며 높은 인장강도와 탄성률을 지니지만 매우 부서지기 쉬우므로 내충격성, 파괴강도 및 열응력에 약하다. 이러한 에폭시 수지의 단점을 보완하기 위하여 실록산 올리고머 (siloxane oligomers)가 에폭시 수지의 개질제로 사용되고 있다[3]. 실록산 개질 에폭시 공중합체는 에폭시 화합물과 같은 기계적 강도나 강성도를 가짐과 동시에 실록산의 내열, 내습, 내산화, 내후성 및 전기적 특성을 지니며, 또한 사슬의 회전이 가능한 실록산의 Si-O-Si 구조의 특성으로 인하여 유연성이 뛰어나고 굴곡 강도의 향상도 예상된다.

따라서 본 연구에서는 실록산 올리고머를 예비 중합체 형태로 DDM (diamino diphenyl methan)과 합성한 후 에폭시 수지 조성물에 블렌드하여 그 조성 변화에 따른 열안정성과 유리전이온도 (T_g) 및 열팽창계수 (coefficient of thermal expansion) 변화 그리고 기계적 특성에 대하여 고찰하였다.

2. 실험

2.1 재료 및 블렌드 제조

본 연구에서 사용한 에폭시 수지는 diglycidyl ether bisphenol A (DGEBA)로 국도 화학의 YD-128을 사용하였고 양말단에 에폭시기를 갖는 실록산 올리고머 (epoxy-terminated siloxane oligomer, ETSO)는 도시바 실리콘사의 TSL-9986 (에폭시 당량: 477 g/mol, 밀도: 0.99, Mw: 950)을 사용하였으며, 경화제로서 실록산 올리고머와 예비 중합체를 형성하는 DDM은 국도화학의 MAA-220 (아민 당량: 49.5 g/mol, Mw: 199)을 사용하였다.

DGEBA와 ETSO의 혼합 당량과 아민 당량을 1 : 1로 고정시켜 DDM의 양을 정한 후 삼각 플라스크에 넣고 90°C로 가열하여 녹인 다음 ETSO 0, 3, 5, 그리고 10 wt%를 첨가하여 140°C에서 1시간 정도 질소분위기 하에서 반응시켜 양말단에 DDM이 결합된 교대 공중합체 형태의 프리폴리머를 합성하였다. 이렇게 합성된 프리폴리머에 DGEBA를 90°C에서 교반한 후 기포를 진공오븐에서 30분 정도 탈기하여 90°C에서 1시간, 150°C에서 3시간 경화시켜 시편을 제조하였다.

2.2 열적 특성

실록산 함유 에폭시 수지의 열안정성을 평가하기 위해서 제조한 경화시편을 열중량 분석기 (Dupont, TGA 2950)를 사용하여 35°C에서 850°C까지 10°C/min의 승온 속도로 측정하였고 Dupont사의 943 TMA를 이용하여 시편의 유리전이온도 전후에서의 열팽창계수를 승온속도 5°C/min, micro-expansion probe로 질소 하에서 측정하였다. T_g 는 TMA 실험 결과 100°C에서 190°C의 온도 함수에서 열팽창계수의 탄젠트 값으로 구하였다.

2.3 기계적 특성

굴곡강도와 굴곡탄성율은 ASTM D790의 방법으로 UTM(Instron사, 5566)을 사용하여 지지대와와 거리와 시편 두께와의 비를 16 : 1로 고정하였고 cross-head speed는 1.5mm/min으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 열적 특성

열중량분석은 조성의 분석, 공중합물의 분석, 열안정성 등을 측정할 수 있는데, 특히 열분해 개시온도 (initial decomposition temperature, IDT), 적분 열분해 온도 (integral procedural decomposition temperature, IPDT) 그리고 분해 활성화 에너지 등의 측정에 매우 유용한 정량적인 기술이다. 이 중에서 적분 열분해 온도 (IPDT)는 정량적인 열안정성에 대해서 논의하기 위하여 Doyle[4]에 의해 제안된 온도로서 면적 비로 얻어지는 정량적인 값이기 때문에 열안정성에 대한 매우 재현성이 있는 유용한 정보를 제공해 준다.

Figure 1에 ETSO 함량에 따른 DGEBA/ETSO 블렌드의 TGA 결과를 나타내었으며, 이를 통해서 Table 1에 나타낸 바와 같이 열분해 개시 온도, 최대 중량 감소시의 온도 (T_{max}), 그리고 적분 열분해 진행 온도 등을 구할 수 있다. 본 연구에서는 IDT가 390~400°C 정도로 높은 분해 개시 온도를 나타내고 있으며, ETSO 함량이 증가할수록 높은 T_{max} 값을 나타내 분해에 대한 지연 효과가 있음을 보여 주고 있다. IPDT 역시 실록산 올리고머의 함량이 증가함에 따라 증가하였는데 특히 5 wt% 함량에서 모든 열안정성 인자가 최대값을 나타내었다. 이는 5 wt%의 함량일 때 블리딩과 같은 부반응없이 가장 치밀한 가교 구조의 형성이 가능해 실록산 올리고머의 분해 지연 효과 및 열소모 능력이 우수하기 때문인 것으로 사료된다.

Table 1. Thermal Stabilities of Different ETSO-containing DGEBA

Contents of ETSO [wt.%]	IDT [°C]	T_{max} [°C]	IPDT [°C]
0	391	437	623
3	393	457	635
5	400	462	649
10	397	458	646

Figure 2는 열팽창계수를 TMA로 분석한 결과로 ETSO 함량이 증가할수록 감소하는 경향을 보였다. 이는 ETSO 프리폴리머의 반복단위 구조에 산화규소 (-SiO-)의 무기물에 의한 열팽창율이 고분자물에 비하여 작기 때문이고, 블렌드 비율이 증가할수록 반복단위의 수가 증가함으로 인해 감소하는 것으로 사료된다.

Figure 3은 T_g 의 변화를 측정된 결과로 순수한 DGEBA/DDM의 T_g 보다 낮은 온도에서 블렌드 비율이 증가할수록 직선적으로 감소하는데, 이는 고분자 가공에 있어서 낮은 온도에서 용융이 가능함을 알 수 있다.

굴곡강도와 굴곡탄성율은 다음과 같은 (2)식에 의하여 구하였다.

$$E_r = \frac{L^3}{4 \cdot b \cdot d^3} \cdot \frac{\Delta p}{\Delta m} \quad (2)$$

여기서, L 은 지지대간의 거리 (mm), b 는 시편의 폭 (mm), d 는 시편의 두께 (mm), Δp 는 하중-변형 곡선상의 직선부분의 힘의 변화 (kgf), 그리고 Δm 은 Δp 에 상응하는 변형의 변화량을 나타낸다.

Figure 4는 굴곡강도와 굴곡 탄성율을 나타낸 것으로, 굴곡강도는 ETSO 함량이 5 wt%일 때 가장 높은 값을 보이다가 감소하는 경향을 보이고 있다. 또한 굴곡탄성율은 전체적으로 감소하는 경향을 보이는데 이는 프리폴리머의 함량이 증가할수록 매트릭스 수지와와의 상용성이 증대되면서 비균일 2차 상분리를 형성하지 못하고 녹아 들어가는 공-연속형태에 의해 기계적 강도를 감소시킨 것으로 사료된다.

4. 참고 문헌

1. S. J. Park, M. K. Seo, J. R. Lee, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **38**, 2945(2000).
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. C. A. May, "Epoxy Resins : Chemistry and Technology" 2nd Ed., Dekker, New York, 1988.
4. C. D. Doyle, *Anal. Chem.*, **33**, 77(1961).

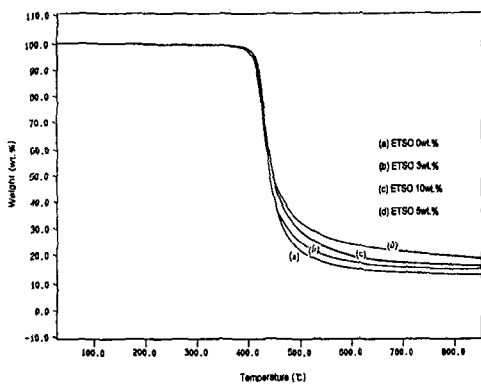


Figure 1. Residual weight of different content of ETSO-containing DGEBA.

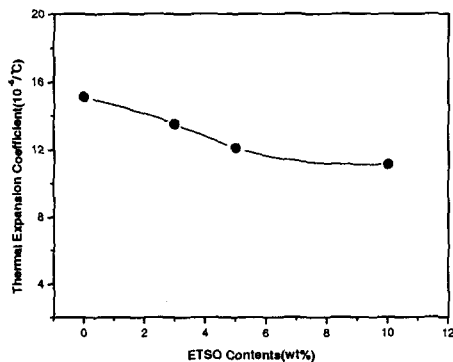


Figure 2. Thermal expansion coefficient of different contents of ETSO-containing DGEBA.

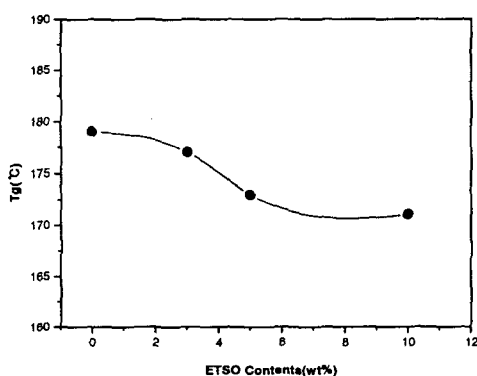


Figure 3. T_g of different contents of ETSO-containing DGEBA.

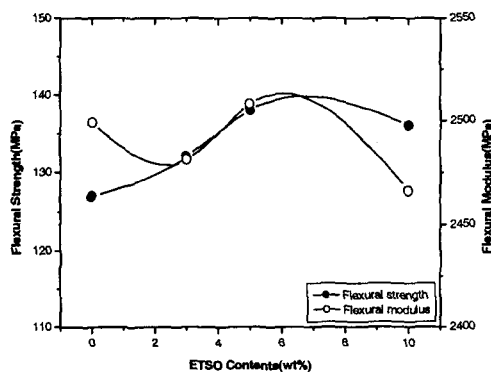


Figure 4. Flexural strength and modulus of different contents ETSO-containing DGEBA.