

## Diglycidyl ether of bisphenol A-Methylene dianiline-Succinonitrile계의 역학적 성질

조성우 · 심미자 · 김상욱  
서울시립대학교 화학공학과

### Mechanical property of Diglycidyl ether of bisphenol A-Methylene dianiline System with Succinonitrile

Sung-Woo Cho. Mi-Ja Shim. Sang-Wook Kim  
Dept. of Chemical Engineering, Seoul City University

**요 약** Succinonitrile을 첨가한 새로운 에폭시 수지, diglycidyl ether of bisphenol A(DGEBA)/4, 4'-methylene dianiline(MDA)/succinonitrile(SN)계의 역학적 성질을 충격 저항실험과 응력 변형실험을 통하여 경화반응 특성과 반응기구를 근거로 하여 고찰하였다. DGEBA/MDA계에 각각 다른 succinonitrile의 함량을 포함하는 계를 80°C에서 1.5시간 동안 경화시킨 후 완전히 경화를 이루기 위하여 150°C에서 1시간 동안 경화시킨 후 시험한 결과 succinonitrile의 함량이 증가함에 따라 본 계의 충격강도는 점차적으로 증가하였으나 인장강도는 감소하였다. 그리고 Young률은 거의 일정하게 나타났으며, 신도는 succinonitrile의 함량이 10phr에서 최대값을 보였다. 본 실험으로부터 얻은 결과는 succinonitrile이 첨가됨으로써 주 사슬간의 결합길이가 연장되었기 때문임을 알았고, 적당량의 succinonitrile을 첨가함으로써 에폭시 수지의 유연성이 개선됨을 알 수 있었다.

**Abstract** The new epoxy resin, diglycidyl ether of bisphenol A(DGEBA)/4, 4'-methylene dianiline (MDA)/succinonitrile system, containing the reactive additive succinonitrile was investigated through the impact test and the stress-strain test on the basis of the behavior of cure reaction and the cure mechanism. The new epoxy resin system, having the different succinonitrile contents, were cured at 80°C for 1.5 hour and then in order to cure completely at 150°C for 1 hour. It was shown that as the succinonitrile content increased, impact strength was gradually increased, tensile strength was decreased, almost constantly Young's modulus was sustained and elongation was increased until the succinonitrile content was increased to 10phr, and then decreased. From the experimental results, it can be concluded that the chemical bonding length between the main chains was extended by adding the reactive additive succinonitrile. It was also found that the flexibility of epoxy resin was improved by adding the succinonitrile.

### I. 서 론

에폭시 수지는 점도, 접착성, 내약품성 및 전기적 성질 등이 우수하므로 구조물, 접착제, 전자재료 및 코우팅제 등으로서 널리 사용되고 있다<sup>1)</sup>. 그러나 에폭시 수지에다 경화제를 첨가하여 가교결합을 형성시킨 재료로서는 높은 가교결합 밀도의 영향으로 자체가 부서지기 쉬운 단점을 갖고 fiber등과 복합재료로서

사용될 때 휨, 쪼개짐 등의 문제를 야기시키는 단점을 가지고 있기때문에 이러한 문제를 해결하기 위한 연구가 국내외에서 활발히 진행되고 있다. 따라서 물리적 특성을 고려하여 재료로서의 물성을 개질시키려는 노력이 계속적으로 진행중이며, 현재 연구되는 개질 방법으로는 에폭시 수지자체를 개질하려는 방법과 경화제를 개질하거나 두 종류 이상의 개질된 경화제를 혼합하는 방법<sup>2-4)</sup>, 반응성 첨가제의

도입, 충전제 등의 혼합으로 이루어지고 있다. 에폭시 수지는 원래 부서지기 쉬운 재료이지만 어떤 상태에서는 놀랄 정도의 가소성있는 변형을 하게 된다<sup>5)</sup>. 비가소성 에폭시 수지는 오히려 더 제한된 연성을 가지고 있지만 testing mode에서는 큰 압력이 있기 때문에 단방향 압축으로 변형이 일어난다<sup>6)</sup>. 최근에 glassy polymer들의 plastic deformation은 상당한 관심이 있는 분야이다. molecular level상태로 plastic flow가 일어나는 물리적 묘사에 근거한 두 중요한 이론들은 Bowden<sup>7-9)</sup>과 Argon<sup>10-11)</sup>이 발전시켰다. 초기에 이 문제에 도달과정은 점성흐름의 Eyring이론을<sup>12)</sup> 사용하는 viscoelastic flow의 개질에 근거하였으나, 도달 과정에서 서로 다른 Bowden과 Argon이론들은 Eyring model을 사용하지 않았다. 그들은 plastic flow가 있을 동안 일어나는 분자 displacement의 열적 activation에 관심을 두었다. 그 후 이 이론은 여러가지 glassy thermo-plastic 고분자들로 부터 plastic flow data를 사용하여 시험되었다<sup>8)10)</sup>. 대체로 이 두 이론은 매우 낮은 온도부터 T<sub>g</sub>부근까지 넓은 온도 영역에서 이들 고분자들의 항복응력을 평결할 때 맞는다. Argon과 Bessonov는<sup>11)</sup> 방향족 poly imide의 분자에 long stiff units을 도입하는 것에 미치는 영향을 조사했다. 그들은 고분자 분자들에 자연적인 연결자 사이에 공간을 증가시켜주는 결과를 갖는다고 가정하고 plastic deformation이 더 작아지는 결과를 보였다.

열경화성 고분자인 에폭시 수지의 plastic flow의 거동을 보인 것으로 에폭시 수지 DGEBA와 경화제 MDA(30phr)의 계에 반응성 첨가제 SN을 도입하였을 때 이루는 화학적 구조와 그 양의 변화에 따른 에폭시 수지의 plastic deformation에 관하여 연구하였다. 대부분의 고체 고분자들은 측정할 때의 온도, 시간에 따라 독특한 특성을 나타내고 있지만 일반적으로 고분자 재료들은 점탄성 재료로 설명된다. 본 실험에서 변형 및 파괴에너지를 측정하는 두가지 중요한 실험방법인 응력 변형실험과 충격 저항실험에 행하였다. 응력 변형실험의 경우 시료를 끊어질 때까지 신장시켜 이때 응력은 인장에 대한 함수로 기록된다. 응력 변형실험은 분당 수 mm정도의 느린

속도로 행한다. 충격강도는 급속한 충격에 대한 물질의 저항의 척도이며 훨씬 빠른 실험방법에 의해 측정된다<sup>13)</sup>. 응력 변형실험이나 충격실험에 있어서 에너지는 고분자 사슬의 점탄성 변형에 의해 시료내부에 흡수된다<sup>14)</sup>. 고분자에 응력이 가해지면 유리전이 온도 이상의 상태에서는 전단 흐름과 같이 고분자 사슬이 서로 미끌어지는 변형이 일어나며 유리상태의 고분자의 경우는 결합이 구부러지고 또한 당겨지는 변형이 먼저 일어나게 된다. 따라서 반응성첨가제를 DGEBA와 MDA계에 도입함에 따라 변화된 분자구조들이 나타나는 이들 역학적 특성을 고찰하였다. 본 연구에서는 epoxy수지 DGEBA와 아민계 경화제 MDA의 계에 내충격성을 증가시키려는 목적으로 SN을 첨가한 새로운 계로 충격강도, 인장강도, Young률과 신도등의 역학적 성질을 고찰하였다.

II. 실험

1. 실험 재료 및 기기

본 연구에 사용한 에폭시 수지 DGEBA는 Shell사의 Epon 828이 사용되었으며 점도는 11,000~14,000 cps(25℃), 당량과 분자량은 각각 184, 368이다. 사용된 경화제는 Fluka Chemie AG사의 MDA로 분자량은 198, mp는 89℃이고 DGEBA와 양론비는 26phr이다. 또 반응성 첨가제로는 mp가 57℃인 Fluka Chemie사의 succinonitrile을 사용하였다.(Fig. 1) 이때 사용된 시험장치로는 Izod Toyoseki 충격 시험기와 Instron 6022로 측정하였다.

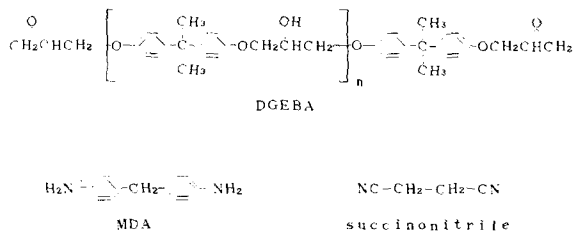


Fig. 1. Formulas of the materials

2. 실험 방법

2.1. 시편 제조

역학적 성질을 연구하기 위하여 시험시편을 다음과 같이 제조하였다. 에폭시 수지 DGEBA

와 경화제로써 DGEBA와 당량비가 26phr인 MDA를 과량인 30phr을 첨가하여 반응성 첨가제 SN의 함량을 각각 5, 10, 15, 20(phr)로 달리하여 액상상태로 혼합과 동시에 탈포제 약0.5mg정도 첨가하여 경화반응이 일어나지 않도록 80°C 이하의 낮은 온도를 유지하면서 빠른 시간에 이형제를 처리하여 80°C에서 2시간이상 충분히 예열시켜 둔 청동 mold에 방치한 다음 15분 정도 진공펌프를 이용하여 데시케이터 내에서 탈포작업을 한다. 탈포된 혼합액을 80°C에서 1.5시간을 경화시킨 후 완전히 경화가 될 수 있도록 150°C까지 승온하여 1시간 동안 경화시켜 시편을 제조하였다.

## 2.2. 시험방법

본 실험에 사용한 시험방법은 충격강도를 시험하기 위하여 ASTM D256에 근거하여 두께 3.175mm의 시편에 깊이 2.54mm, 45° 삼각 notch를 가하여 Izod Toyoseki 충격 시험기에서 행하였으며, modulus를 측정하기 위하여 ASTM D638에 근거하여 dumbbell type으로 두께 4mm의 시편을 제작하여 Instron 6022에서 하중 1000kg과 cross speed 5mm/min으로 상온에서 실험하였다. 상기 실험결과 값은 5회 측정하여 이들 평균값을 얻었다.

## III. 결과 및 고찰

SN을 첨가한 DGEBA/MDA계의 경화반응 속도론(Cure Kinetics)<sup>15)</sup>에 의하면 SN을 첨가하지 않은 에폭시 수지 DGEBA와 경화제 MDA만의 시료를 승온속도 2°C/min로 하여 나타낸 thermogram과 SN의 함량을 20phr첨가한 계의 thermogram을 나타내었다. 이 두 thermogram을 비교하여 볼 때 1차 경화반응 발열 특성 peak는 80°C부터 140°C 사이에서 이루어지고 있다. 이것으로부터 경화조건인 80°C에서 1.5시간 150°C에서 1시간 경화는 충분히 경화반응이 일어났음을 추측할 수 있다. 1차 경화반응 발열량은 거의 같게 나타났으며, 발열 peak의 온도는 SN을 첨가함으로써 4°C정도 낮은 온도에서 나타나고 2차 경화반응 특성 발열 peak에서는 SN이 첨가된 것이 DGEBA/MDA계와는 달리 2차 경화반응 발열 특성 peak가 없어졌다. 이것은 SN이 첨가될 때 아민과 에폭사이드기의 반응에 의해 생성된 hydroxyl기가 또다른 에폭사이드기와 반

응하여 이루는 경화 발열반응이 방해 받기 때문에 2차 경화 발열 특성 peak가 사라지는 것으로, SN의 함량이 증가함에 따라서 많아지는 nitrile기가 경화제와 에폭시 수지의 반응에 의해 생성된 hydroxyl기와 반응빈도가 많아져 결과적으로 hydroxyl과 에폭사이드기의 반응에 의한 경화 발열반응이 사라져 가교결합이 감소하는 것으로 사료되며, 아민과 SN이 반응하여 말단기가 -CN인 반응 생성물이 주 사슬의 hydroxyl과 반응하여 연결자로 작용하며, 최종적으로 주 사슬간의 결합길이가 증가하게 될 것이다. FT-IR peak(Fig. 2)를 살펴보면 170°C에서 경화시킨 것으로써 SN을 20phr을 첨가한 계와 첨가되지 않은 계를 비교한 것이다. SN을 첨가한 것은 3500cm<sup>-1</sup>에서 -OH stretching vibration 이 강하게 나타나고 있으며 915cm<sup>-1</sup>의 특성피크로 보아 에폭사이드기가 미반응으로 남아있다. 결과적으로 가교결합을 형성시킬때 생성되는 aliphatic ether 흡수 peak가 1120cm<sup>-1</sup>에서 상대적으로 강도가 감소하고 있다. 이것은 아민과 에폭사이드가 반응할 때 에폭사이드기가 개환하여

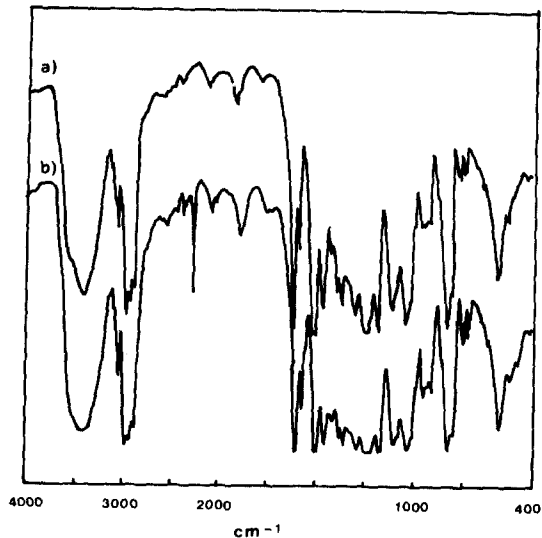


Fig. 2. FT-IR spectra of the DGEBA-MDA-succinonitrile system cured at 170°C for 1hr with the succinonitrile content a) 0phr, b) 20phr

생성되는 hydroxyl이 SN이 첨가됨에 따라 가교결합을 형성하게 되는 에폭사이드기와 반응할 때 에폭사이드기가 개환하여

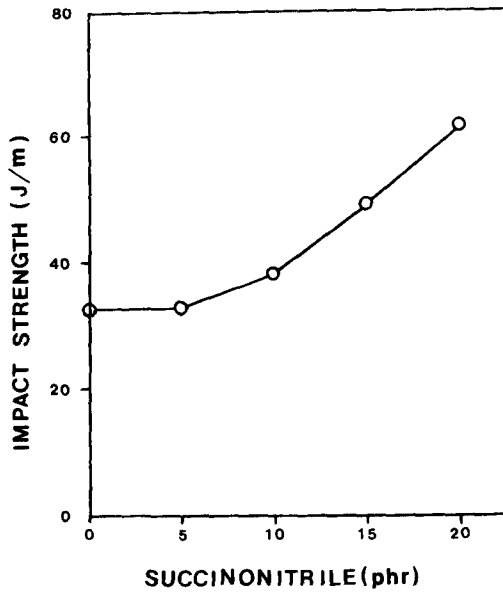


Fig. 3. The relation between impact strength and succinonitrile content in the DGEBA-MDA-succinonitrile system cured at 80°C for 1.5hour and then at 150°C for 1hour

있는 hydroxyl기가 나타나는 것이며, 또한 미반응 에폭사이드 특성 peak가 나타난 것과, 최종적으로 가교결합을 형성할 때 나타나는 aliphatic ether 특성 peak의 강도가 약해지는 것은 위의 2차 경화 발열 특성 peak가 사라지는 것과 같은 이유로 본 계의 가교밀도가 감소하는 것을 알 수 있다. Fig. 3에서 SN의 함량별 충격강도가 SN의 함량이 5phr이상 함유된 시편에서 점차 증가하는 경향을 보이며 SN이 20phr 포함한 시편의 충격강도는 첨가되지 않는 시편보다 약 50%의 증가를 나타내고 있다. 일반적으로 강도는 분자의 사슬길이가 길고 무극성기(-CH, -CH<sub>2</sub>, -CH<sub>3</sub>)를 함유하면 충격강도가 강해지고 결정화도가 높고, 입체규칙성을 지닐수록 충격강도가 강해진다. 위 결과는 추측했던 사실들과 마찬가지로 SN이 아민과 반응하여 말단기가 nitrile인 반응 생성물이 주 사슬 사이의 연결자로 작용하여 분자사슬이 길어지고, branch가 증가하여 가교밀도가 감소하기 때문에 나타난 결과임을 알 수 있다. 충격강도는 SN의 함량이 증가함에 따라 점차적으로 증가하나, 신도에 있어서 어느 일정함량 이상을 포함할 경우에는 감소

하게 되는데(Fig. 7), 이는 짧은 시간에 행하여지는 충격시험에서는 반응에 참여하지 못한 미반응물이 에폭시 수지와 함께 경화되어 포함되고 있기 때문에 이것은 일단의 충격에 대한 저항성을 증가 시키기 때문이라 사료되며, 신도는 분당 5mm의 느린 속도로 시험하기 때문에 반응에 참여하지 못하고 연결자 사이에 포함되는 미반응물이 많아지는 것은 결합력이 떨어져 신도를 저하시키는 것으로 알 수 있다.

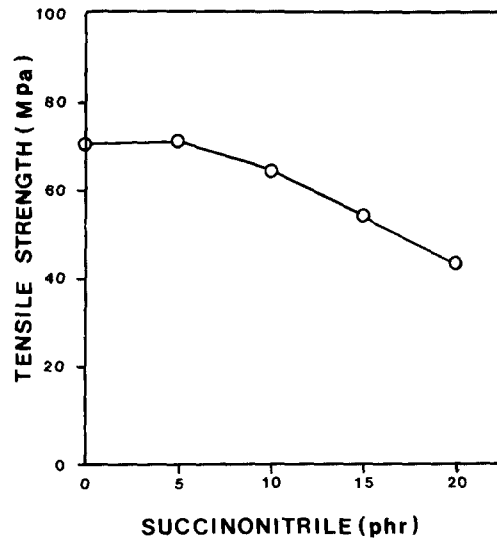


Fig. 4. The relation between tensile strength and succinonitrile content in the DGEBA-MDA-succinonitrile system cured at 80°C for 1.5hour and then at 150°C for 1 hour

Fig. 4에서 SN의 함량이 증가함에 따라서, 인장강도는 점차적으로 감소하고 있는 것을 볼 수 있다. 이것은 충격강도가 개선되기 위해서 취해지는 조건들은 다른 역학적 성질을 감소하게 함으로 추측할 수 있는 결과이었다. 이 때 10phr의 SN을 첨가한 계의 인장강도 감소율은 8% 정도였으나, 15phr을 포함한 계에서는 23%로 인장강도 감소율이 크게 나타났다. 이것으로부터 SN이 DGEBA/MDA계에 첨가될 때 약 10phr의 함량이 효과적으로 반응에 참여하고 그 이상의 함량은 연결자 사이에 존재할 것이다.

또한 플라스틱 고체의 강도에 영향을 미치는 요인으로 유리전이 온도, T<sub>g</sub>를 고려할 수

있다. Fig. 5에서는 같은 경화조건으로 경화시킨 시료를 가지고 DSC를 이용하여 유리전이 온도,  $T_g$ 를 나타내었다. SN의 함량이 증가함에 따라  $T_g$ 가 낮아지고 있는데, 이것은 SN이 분자사슬의 길이를 연장시키고, branch를 증가시키기 때문에 나타난 열적 성질로써, 상온의 유리상태 영역에서 이들 결합사슬이 구부

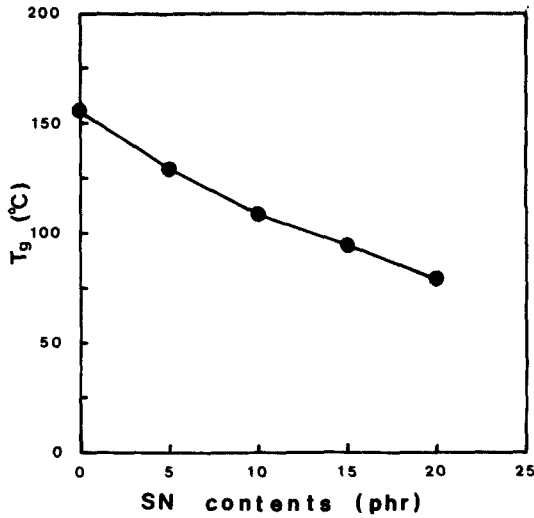


Fig. 5. Glass transition temperature of the DGEBA-MDA-succinonitrile system cured at 80 °C for 1.5 hour and then at 150°C for 1 hour

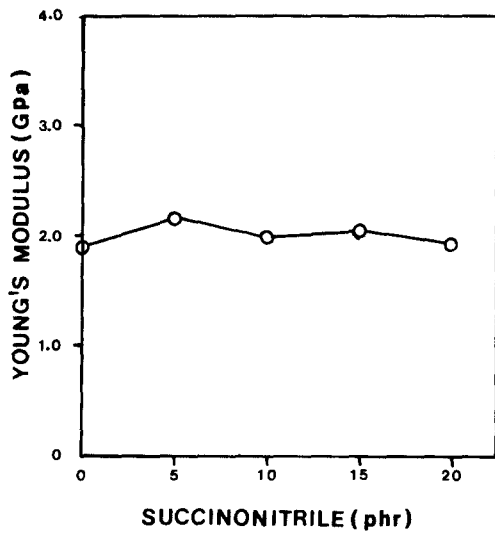


Fig. 6. The relation between Young's modulus and succinonitrile content in the DGEBA-MDA-succinonitrile system cured at 80°C for 1.5hour and then at 150°C for 1hour

러지고 당겨지는 변형을 SN의 함량이 증가될 수록 쉽게 일어나게 하는 것으로 사료된다.

Young률(Fig. 6)은 거의 같은 값을 나타내고 있다. 이것은 이상 탄성 등방성 고체(ideal elastic isotropic solid)의 단방향 변형이 일어날 때 strain과 stress관계로  $\sigma = Ee$  ( $\sigma$ : stress,  $e$ : strain,  $E$ : Young's modulus)인 Hooke's law에 접근됨으로 탄성 고체로 거동을 나타내고 있음을 알 수 있다.

Fig. 7에서 반응성 첨가제의 함량을 달리 하였을 때 원상회복이 가능한 항복점(yield point)에서의 신도와 원상회복이 불가능한 종말점(end point)에서의 신도를 나타내고 있다. SN의 함량을 첨가하지 않은 것은 항복점과 종말점에서의 신도가 일치하지만 SN의 함량이 10phr 일 경우는 항복점과 종말점에서의 신도가 차이를 나타내고, 이 때 최대 신도를 보이고 있으며, 그 이상의 함량을 포함한 시편에서는 오히려 신도가 떨어지고 있다. 이것은 SN을 DGEBA/MDA계에 10phr을 포함시켜 경화반응이 일어날 때 효과적으로 반응에 참여하여 분자 사슬길이를 연장시키고, branch가 증가함에 따라 항복점과 종말점에서의 신도가 증가하지만 10phr이상의 SN을 포함할 때는 과량으로 포함되어 반응에 참여하지 못하고 미반응물로 연결자 사이

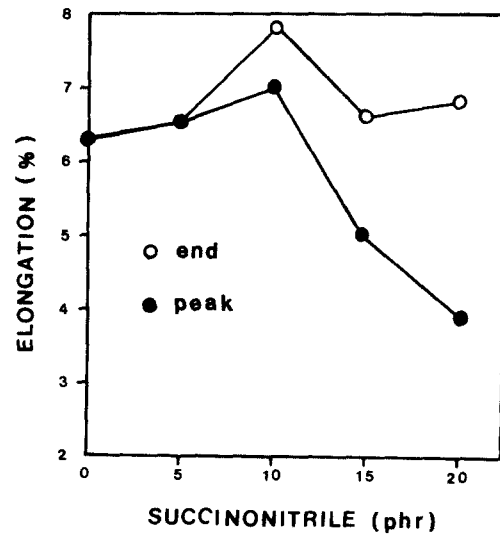


Fig. 7. The relation between elongation and succinonitrile content in the DGEBA-MDA-succinonitrile system cured at 80°C for 1.5hour and then at 150°C for 1hour

에 존재하기 때문에 주 사슬간력이 이들로 인해 약화되어 쉽게 끊어지게 된다.

위의 모든 결과로부터 10phr의 SN이 첨가될 때 반응에 효과적으로 참여하여 충격강도는 증가시키면서 인장강도의 감소율을 최소화하고, 신도를 증가시켜 열 경화성 에폭시수지의 취약점인 일단의 충격에 부서지기 쉬운 담약성을 충분히 보완할 수 있었다. 여기서, 미반응물의 SN이 반응에 더욱 효과적으로 참여시킬 수 있는 방법에 관한 연구와, SN이 첨가됨으로 에폭시 수지의 화학적 구조가 변화하여 나타나는 다른 성질에 관한 연구는 현재 고찰 중에 있다.

#### IV. 결 론

에폭시 수지 DGEBA와 아민계 경화제 MDA의 계에 반응성 첨가제 SN을 도입하여 얻은 역학적 특성은 다음과 같다.

에폭시 수지에 SN이 첨가될 때 나타나는 충격강도는 최대함량 20phr에서 50%의 증가를 보였다. 한편 Young률은 일정한 값을 나타내며, 이는 시편에 주어지는 stress가 SN의 함량이 증가함에 따라 감소하고 이와 비례하여 strain도 함께 감소하는 것으로써 주 사슬간 연결자 사이에 미반응 SN이 포함되어 분자간력을 약화시키기 때문이라고 사료된다.

신도는 SN이 10phr을 함유할 때 최대신도를 보이다가 그 이상의 함량에서 신도가 떨어지고 있다. 이 사실은 마찬가지로 SN 10phr 이상의 함량에서는 미반응물로 존재하여 주 사슬사이에서 신도를 떨어뜨리는 작용을 하는 것임을 알 수 있었다.

본 실험에서는 에폭시 수지에 SN의 함량 10phr를 첨가하였을 때 인장강도를 크게 떨어뜨리지 않고 충격강도의 증가와 신도의 증가를 나타냄으로 에폭시 수지의 취약점인 담약성을 효과적으로 개선시킬 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

1. H. Lee and K. Neville, Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill, New York(1967)
2. S. N. Lee and W. B. Yuo, Polym. Eng. Sci., 27, 17(1987)
3. R. E. Smith and C. H. Smith, J. Appl. polym. sci., 31, 929(1986)
4. M. Ito, H. Hata, and K. Kamagata, J. Appl. polym. sci., 33, 1843(1987)
5. S. Yamini, R. J. Young, J. Mater. Sci., 15, 1814-1822(1980)
6. O. Ishai, J. Appl. Sci., 11, 963(1967)
7. P.B. Bowden, "The physics of Glassy Polymers", ed., R. N. Howard(Applied Science Publishers, London), 279(1973)
8. P. B. Bowden and S. Raha, Phil. Mag. 29, 149(1974)
9. A. Thierry, R. J. Oxborough and P. B. Bowden, *ibid*, 30, 527(1974)
10. A.S. Argon, *ibid*, 28, 839(1973)
11. A. S. Argon, and M. I. Bessonov, Polym. Eng. Sci., 17, 174(1977)
12. H. Eyring, J. Chem. Phys., 4, 283(1936)
13. "Methods of Test for Impact Resistance of Plastics and Electrical Insulating Materials", ASTM D256-54T, ASTM Standards, Part 6,182(1955)
14. J. A. Manson and L. H. Sperling, Polymer Blends and Composites Plenum, New York (1976)
15. S. W. Cho, M. J. Shim, S. W. Kim, J. Mater. Res., in press(1992)