

2-관능성/4-관능성 에폭시 수지 블렌드의 굴곡 특성과 열 안정성

유희열 · 이재락 · 이종분*

한국화학연구소 구조재료연구소

*전북대학교 고분자 공학과

Flexural Properties and Thermal Stability of Bifunctional/Tetrafunctional Epoxy Blends

Hee-Yeoul Yoo, Jae-Rock Lee and John-Moon Rhee*

Engineering Materials Lab. KRICT

*dept. of Polymer Science & Engineering, Chonbuk National University

초 록 2-관능성 DGEBA/4-관능성 TGDDM 블렌드를 DDM으로 경화시킨 경화물의 굴곡 특성과 열 안정성을 혼합비에 대하여 조사하였다. 굴곡 탄성율과 유리 전이 온도는 TGDDM이 증가 될수록 증대되었고, 20-40 중량%의 TGDDM 조성에서 불연속적으로 변화하는데, 이것은 이 조성 구간에서 ductile/brittle의 구조적 상변화가 일어나고 있기 때문인 것으로 추정된다. TGDDM 성분이 증가될수록 최대 열분해 온도는 고온쪽으로 shift되는 경향을 보이지만, 분해에 대한 활성화 에너지는 오히려 감소했다.

Abstract Flexural properties and thermal stability have been studied as a function of blend composition in bifunctional DGEBA (diglycidyl ether of bisphenol A)/tetrafunctional TGDDM(tetraglycidyl diamino diphenyl methane) cured with DDM(4, 4'-diamino diphenyl methane). The flexural modulus and the glass transition temperature increase with an increase of TGDDM and show discontinuous dependence on blend composition around the composition range of 80/20~60/40(DGEBA/TGDDM). This can be explained with a structural phase inversion (ductile-to-brittle) in crosslinking networks. With increasing TGDDM, the maximum decomposition temperature(T_s) increases, whereas the activation energy during thermal degradation decreases.

서 론

비교적 고온에서 기계적 불성과 전기 절연성 등이 우수하여 다양한 용도에 사용되고 있는 에폭시 수지에 관한 연구 보고들은 경화물의 3차원 망상 구조와 여러 물성들과의 관계를 규명하고자 하는 내용들이 주류를 이루고 있다¹⁻¹⁰. 이는 에폭시 경화물의 brittle성을 어느 정도 ductile하게 개질시켜 toughness, 접착성등의 물성을 제고시키기 위함인데, 특히 최근 들어 복합재의 매트릭스로의 사용이 빈번해진 관계로 에폭시 수지의 개질에 관한 연구는 더욱 더 증대되고 있다.

지금까지의 연구 보고들을 검토해 보면, 망상 구조의 가교 밀도를 높게 제어 할수록 경화물은 brittle해지고¹⁻³, 높은 유리전이 온도를 갖는 것으로 밝혀졌다⁴⁻¹⁰. 또한, 경화 반

응시 분자량 증가로 인한 점도 상승, vitrification에 의한 quenching 효과, 분자의 말단기가 존재함으로써 일어나는 효과 등에 따른 반응성의 저해 현상때문에 경화 반응이 이상적으로 완결되지 못하는 점^{6, 7, 11-13} 등을 고려할 때 망상 구조 자체에 대한 연구 검토가 더욱 요청되는 바이기도 하다.

한편, 고온에서 에폭시 경화물의 열적 안정성 역시 망상구조와 밀접한 관계를 갖는 것으로 예상된다. 에폭시 수지의 종류¹⁴, 경화제의 종류나 경화시간¹⁵ 등의 영향을 유리 전이 온도나 열분해 온도 뿐만 아니라 열분해율을 속도론적으로 고찰하는 것도 경화물의 망상구조 해석에 효과적인 수단이 될 것이다.

에폭시 경화물의 불성을 개질시키기 위하여, 본 연구에서는 2-관능성 에폭시 수지와 4-관능성 에폭시 수지의 혼합물을 아민 경화제

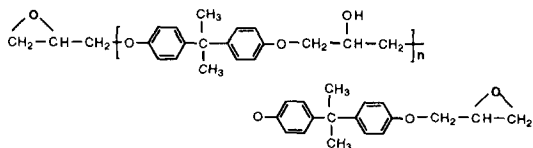
로 경화시킨 경화물의 굴곡 특성과 열적 거동을 검토하였다.

2. 실험

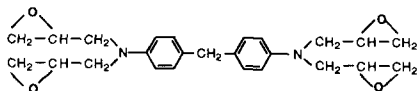
2.1 시 료

2-관능성 에폭시 수지로는 국도화학제품인 YD 128(Diglycidyl ether of bisphenol A, DGEBA)을 사용하였는데, 에폭시 당량은 184-194, 밀도는 1.16g/cm^3 이다. 4-관능성 에폭시 수지로는 Ciba-Geigy사 제품인 MY 720(tetraglycidyl diamino diphenyl methane, TGDDM)을 사용하였는데, 에폭시 당량은 137~146, 밀도는 1.17g/cm^3 이다. 경화제로는 일본 동경화학 제품인 DDM(4,4'-diamino diphenyl methane)을 증류수에서 2회 재결정화시킨 뒤 감압 건조하여 사용하였는데, 융점은 $89\sim 91^\circ\text{C}$, 활성수소 당량은 49.5이다.

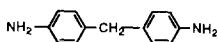
DGEBA



TGDDM



DDM



2.2 시편 제조

각 에폭시 수지는 90°C 로 유지되는 진공 oven 속에서 $4.8 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 의 감압하에서 약 2시간 유지시켜, 에폭시 수지내에 잔류한 유기 용제와 수분등을 1차로 제거 하였다. 이와 같이 준비된 에폭시 수지는 즉시 사용되었다. 에폭시 수지 혼합물은 95°C 로 유지되는 oil bath내에서 약 30분 정도 서서히 교반하여 완전히 혼합한 뒤, 같은 온도로 진공 oven속에서 2시간 동안 예열 시킨 뒤 경화제를 서서히 첨가하여 완전 용해 시킨다. YD 128과

MY 720을 무게비로 100/0, 80/20, 60/40, 40/60, 20/80, 0/100으로 혼합하여 실제 산업계에서 사용하는 바에 따라 각각의 당량비 보다 5wt% 과량으로 경화제를 혼합한다. 이 에폭시-아민 혼합물을 다시 90°C 로 유지되는 진공 oven 속에서 $4.8 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 의 감압하에서 육안으로 기포가 보이지 않을때까지 탈기 시킨다. 성형용 몰드에는 스테인레스 판과 3mm 두께의 실리콘 고무 spacer로 구성되어 있고, Airtek사 이형제 Release #19로 처리한 후 90°C 로 예열 시키고, 그 위에 완전히 탈기된 에폭시-아민 혼합물을 서서히 채운후 convection oven에서 175°C 로 4시간 경화시킨다. 경화 조건은 DSC의 승온 과정($10^\circ\text{C}/\text{min}$)에서 측정되는 발열 피크 온도를 참고하여 결정하였다. 경화된 에폭시 수지는 절단시 발생하는 열에 의한 손상을 최소화 하기 위하여 water-jet로 절단한 뒤 절단면을 wet polishing하였다. 굴곡 시편의 크기는 $70 \times 10 \times 3(\text{mm})$ 으로 하였다.

2.3 측 정

삼점굴곡 시험은 각 조건당 5개의 시편을 Instron 1125를 사용하여 측정하였다. 시편 두께와 지지간 거리의 비를 1:16으로 하여 1mm/min의 cross head speed로 ASTM-790조건에 따라 시행하였다. Neat resin에 대한 DSC 측정은 Du Pont Model 9100을 사용하여 질소 분위기에서 승온 속도는 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하고 최대 측정 온도를 400°C 로 하였다. DSC로 Tg를 측정하는 경우에는 주어진 경화조건에 따라 경화가 끝난 시편의 가운데 부분을 절단하여 사용하였다. 경화된 시편에 대한 DSC 및 TGA 측정은 역시 Du Pont Model 9100을 사용하여 질소 분위기에서 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 가열하여 Tg 및 중량 감소를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 DSC의 승온 과정($10^\circ\text{C}/\text{min}$)에서 측정된 발열 피크를 도시한 것이다. 4-관능성의 TGDDM($T_{\text{cure}}=170.4^\circ\text{C}$)은 2-관능성의 DGEBA($T_{\text{cure}}=160.2^\circ\text{C}$)보다 높은 경화온도를 보이고 있다. 한편, 블렌드물의 경화 피크는 두 neat수지와 같이 단일한 것으로 보아, co-cure가 일어났음을 알 수 있다.

175°C 에서 4시간 경화시킨 시료들의 Tg 및

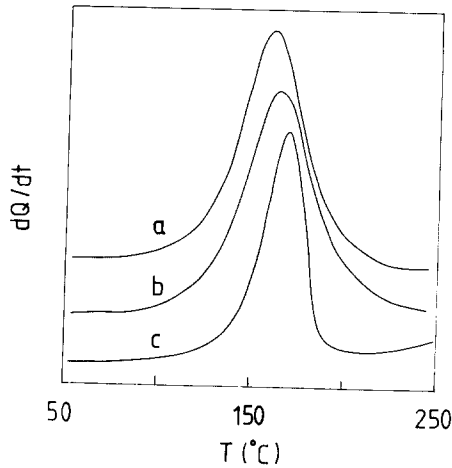


Fig. 1. DSC thermograms of three samples. a-100/0(DGEBA/TGDDM), b-60/40, c-0/100.

미반응물에 대한 잔여 발열량을 조사하기 위하여 10°C/min의 속도로 DSC 측정을 하였다. 각 시료들의 조성에 따른 Tg 변화를 Fig. 2에 나타냈으며, 미반응물에 의한 발열 파크가 나타나지 않았던 것으로 보아, 시료가 거의 경화된 것처럼 보였다. 그러나 실제로는 높은 경화 온도를 갖는 TGDDM의 함량이 많을수록 상대적으로 경화 완결도가 떨어질 것으로 추정된다.

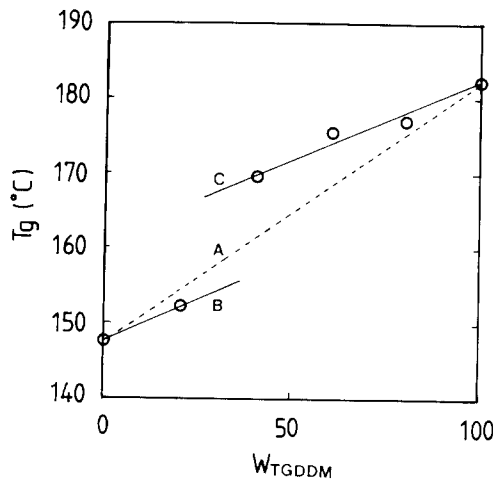


Fig. 2. Plot of Tg against the weight % of TGDDM.

Neat TGDDM의 Tg값(182.5°C)은 DGEBA의 Tg값(148°C)보다 월등히 높는데, 이는 관능성이 높은쪽이 보다 조밀한 가교점을 형성

할 수 있는 경향으로 설명될 수 있다. 아울러, repeating unit의 길이가 짧은 TGDDM이 DGEBA보다는 보다 강력한 사슬 구조를 갖는 것도 보다 높은 Tg를 갖게 하는 요인으로 생각할 수 있다. Tg의 혼합물 조성에 대한 의존성을 살펴보면, 망상 구조가 약 30wt%의 TGDDM 조성을 전후로 하여 상이한 것으로 보인다. Fig. 2에서 직선 A는 Tg가 조성에 비례하는 경우이나, 실제로 DGEBA-rich 조성(직선 B)과 TGDDM-rich 조성(직선 C)에서의 기울기가 서로 다르기 때문에 조성에 대하여 불연속적이다. 이는 TGDDM의 조성이 약 30wt% 이전에서는 DGEBA 성분이, 그 이후의 조성에서는 TGDDM 성분이 혼합물 내부의 망상 구조를 지배하고 있음을 시사하는 것이기도 하다.

Fig. 3은 TGA 측정에 의해 중량 감소 곡선으로부터 구한 열 분해 온도 범위와 단위 시간당 최대 분해율을 보이는 온도(Ts)를 나타내고 있다. 분해 온도의 범위는 전조성에 걸쳐 대략 70°C 정도의 폭을 가지고 일정하게 분포됨을 알 수 있다. 열분해 안정성은 4-관능성 TGDDM(Ts=415°C)이 2-관능성 DGEBA(Ts=391°C)보다 높은 것을 알 수 있는데, 이는 Tg의 경우와 같이 경화물의 가교 밀도와 밀접하게 관련된 것으로 보인다.

한편, 열 분해되기 어려운 정도를 나타낼 수 있는 한 척도로 환산화 에너지를 사용하면 속도론적인 고찰이 가능해진다. 이를 위하여

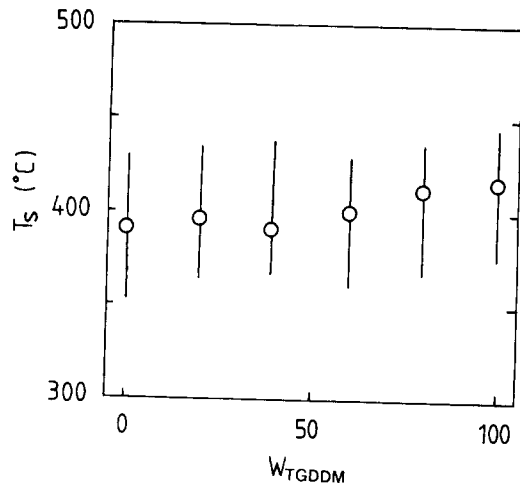


Fig. 3. Plot of degradation temperature range and maximum degradation temperature(Ts).

다음의 Horowitz와 Metzger의 식^{17,18)}을 사용하였다.

$$\ln [\ln(1-p)^{-1}] = \frac{EQ}{RT_s^2} \quad (1)$$

여기서 P는 분해분율, E는 활성화 에너지, $Q=T-T_s$, 및 R은 기체 상수이다. (1)식에 의해 Q에 대하여 $\ln[\ln(1-p)^{-1}]$ 의 계산치를 도시해 그 기울기로 부터 구한 활성화 에너지 값을 Fig. 4에 도시 하였다.

Neat DGEBA의 활성화 에너지 값(68.2 KJ/mol)이 neat TGDDM (34.5KJ/mol)보다 2배

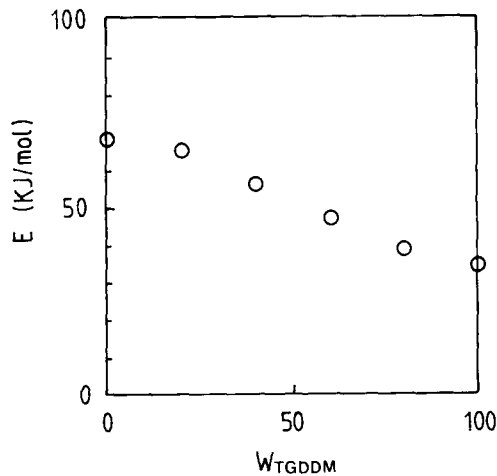


Fig. 4. Plot of activation energy for thermal degradation against the weight % of TGDDM.

가량크고, TGDDM의 함량이 증가될수록 일정하게 감소한다. 따라서 상대적으로 높은 가교 밀도를 형성시키는 TGDDM 성분이 증대될 수록 T_g와 T_s는 고온쪽으로 shift되어 열안정성을 개선시키지만, 일정한 열분해 온도에서의 분해는 TGDDM의 함량이 증대될수록 빠르게 진행되고 있음을 활성화 에너지의 감소를 통해 알 수 있다.

Fig. 5에서 7까지는 삼점 굽곡 시험에 의해 측정된 굽곡 강도(Fig. 5), 파단되기 까지의 굽곡 변형율(Fig. 6) 및 굽곡 탄성률(Fig. 7)을 TGDDM의 중량 %에 대하여 각각 도시한 것이다. 관능성이 다른 두 에폭시 수지를 혼합함으로써 약간(약 5~9%)의 강도 증대현상이 관찰되고 있다. 이것은 neat TGDDM 경화물이 높은 가교 밀도로 인하여 아주 brittle

한 특성을 갖게 되는데 비하여, 상대적으로 ductile한 DGEBA 성분이 co-cure된 블렌드 경화물은 toughness가 다소 개선되기 때문인 것으로 추정된다. 한편, 굽곡 변형율은 2-관능성의 DGEBA-rich 조성에서는 4-관능성의 TGDDM 증가에 따라 거의 변화가 관측되지 않았지만, TGDDM-rich 조성에서는 DGEBA의 혼합량이 증가됨에 따라 50% 정도 증대되고 있는 것을 알 수 있다. 굽곡 변형율에 대한 굽곡 강도의 변화율, 즉 stress-strain curve에서 기울기에 해당되는 굽곡 탄성율의

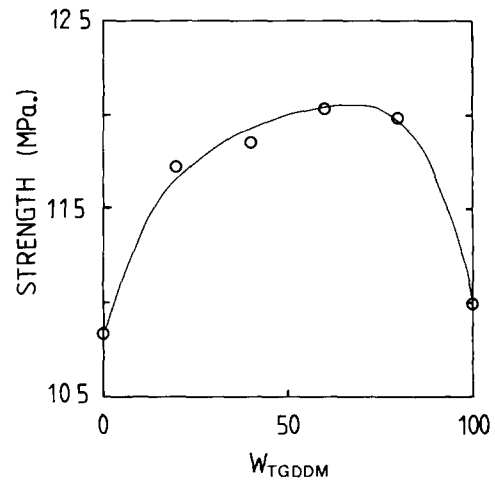


Fig. 5. Plot of flexural strength against the weight % of TGDDM.

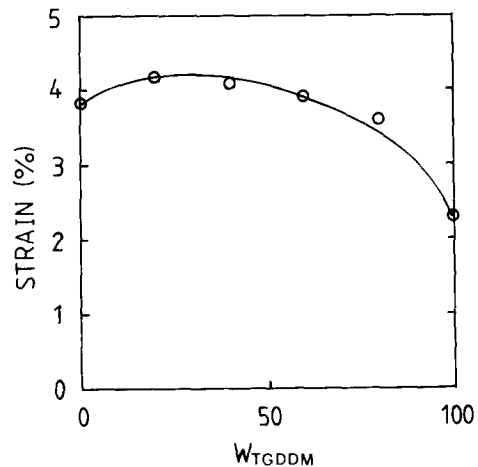


Fig. 6. Plot of flexural strain at failure point against the weight % of TGDDM.

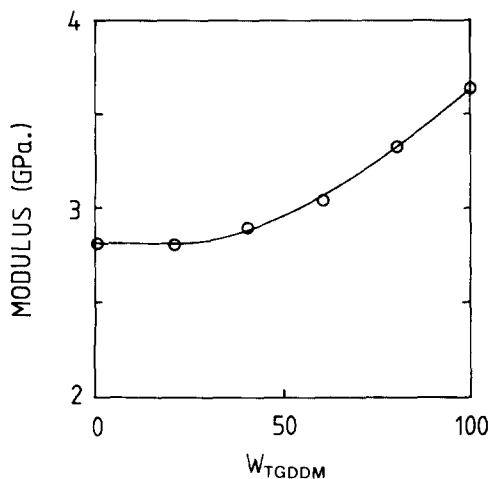


Fig. 7. Plot of flexural modulus against the weight % of TGDDM.

혼합조성 의존성은 굴곡 강도보다는 굴곡 변형율과 밀접한 관계를 갖는 것으로 보인다. 이는 DGEBA-rich 조성에서 에폭시 혼합물의 탄성율은 거의 변화하지 않지만, TGDDM-rich 조성에서는 DGEBA의 양이 증가될수록 탄성율이 감소되고 있는 것을 통해 확인할 수 있다.

이상의 굴곡 특성의 결과들을 살펴보면, 2-관능성의 DGEBA와 4-관능성의 TGDDM 혼합물이 경화제인 DDM과의 반응에 의해 3차원 망상 구조를 형성함에 있어서 DGEBA-rich 조성에서는 TGDDM의 혼입이 혼합물의 내부 망상 구조에는 별다른 영향을 미치지 않아서 주성분인 DGEBA의 ductile성이 그대로 유지되는 반면, TGDDM-rich 조성에서는 DGEBA가 도입됨에 따라 가교 밀도가 감소하게 되어 탄성율은 저하되지만 brittle성은 개선되는 것으로 보인다. 이러한 굴곡 특성의 혼합물 조성에 대한 의존성은 시편의 파괴후 파단면 관찰을 통해서도 확인될 수 있는데¹⁰⁾, 0~20중량%의 TGDDM 조성을 갖는 경화물들의 파단면은 상대적으로 내부 조직이 ductile하므로 깊고 치밀한 crack이 관찰되는 반면, 40~100중량 %의 TGDDM 조성을 갖는 경화물은 brittle한 성질로 인하여 단순하고 거친 파단 양태가 되는 경향을 보였다.

결 론

2-관능성 에폭시 수지인 DGEBA와 4-관능성 에폭시 수지인 TGDDM의 혼합물을 DDM으로 경화시킨 경화물의 굴곡특성과 열 안정성을 조사한 결과 다음과 같은 사실을 확인할 수 있었다.

1) 에폭시 혼합물의 T_g는 30wt%의 TGDDM 조성 부근에서 조성에 대하여 불연속적인 변화를 나타내는데, 이는 그 조성 전후로 ductile/brittle의 구조적 상 변화를 시사하는 것으로 그 이전 조성에서는 상대적으로 ductile한 DGEBA 성분이, 이후의 조성에서는 brittle한 TGDDM이 혼합물의 망상 구조를 지배하는 것으로 추정된다.

2) 열 분해 온도 범위 및 단위 시간당 최대 분해 되는 온도(T_s)는 T_g에서와 같이 경화물의 가교 밀도와 밀접한 상관 관계를 가져서, TGDDM의 성분이 증가될수록 높아지는데 비하여, 일정한 열분해 온도에서 분해되기 어려운 정도를 나타내는 활성화 에너지 값은 TGDDM의 성분이 증가될수록 낮아진다.

3) 굴곡 탄성율은 TGDDM-rich 조성에서 DGEBA의 함량이 증가될수록 일정하게 감소하는 경향을 나타냈고, 혼합물의 굴곡 강도는 두 neat수지보다 약간 증대되고, 굴곡 변형율은 TGDDM-rich 조성에서 보다 ductile한 DGEBA의 혼합으로 인해 50%정도 증대되어, 블렌딩을 통하여 toughness가 개선되는 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술의 선도연구 개발 사업의 일환으로 수행되었으며, 연구비를 지원해 주신 과학기술처와 제일모직에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Lee, H., and Neville, K., "Handbook of Epoxy Resins" McGraw-Hill, New York, Ch.6 (1967).
2. Phillips, D.C., Scott, J.M., and Jones, M., J. Mater. Sci., **13**, 311 (1978)
3. Scott, J.M., Wells, G.M., and Phillips, D.C., J. Mater. Sci., **15**, 1436 (1980)
4. Selby, K. and Miller, L.E., J. Mater. Sci.,

- 10, 12 (1975)
5. Kim, S.L., Skibo, M.D., Manson, J.A., Hertzberg, R.W., and Janiszewski, Polym. Eng. and Sci., **18**, 1093 (1978)
 6. Morgan, R.J., J. Appl. Polym. Sci., **23**, 2711 (1980).
 7. Lee, H., and Neville, K., "Handbook of Epoxy Resins", McGraw-Hill, New York, Ch.7 (1967).
 8. Krehling, R.P. and Kline, D.E., J. Appl. Polym. Sci., **13**, 2411 (1969).
 9. Murayama, T. and Bell, J.P., J. Polym. Sci., A-2, **8**, 437 (1970).
 10. Nae, H.N., J. Appl. Polym. Sci., **33**, 1173 (1987).
 11. Morgan, R.J. and O'Neal, J.E., Macromol. Sci. and Eng., **26**, 1 (1976).
 12. Dusek, K., Bleha, M., and Lunak, S., J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., **15**, 2393 (1977).
 13. Kang, F.M., Walkup, C.M., and Morgan, R. J., "Epoxy Resin Chem. II", ACS Symp. series, **221**, 211, Washington (1983).
 14. Bansal, R.K. and Agarwal, R., Angew. Makromol. Chem., **127**, 43 (1984).
 15. Keen, M.A. and Smith, D.A., J. Appl. Polym. Sci., **11**, 1009 (1967).
 16. Yoo, H.Y., Lee, J.R. and Rhee, J. M., 2nd Asian Textile Conference, Seoul Korea, Oct.18 (1993).
 17. Chouldhary, V., Fitzer, E. and Heine, M., Angew. Makromol. Chem., **160**, 17 (1988).
 18. Horowitz, H.H. and Metzger, G., Anal. Chem., **35**, 1464 (1963).