

## Diglycidyl Ether of Bisphenol A/4, 4'-Methylene Dianiline/Malononitrile/Hydroquinone계의 기계적 특성

정선경, 이재영, 최형기\*, 심미자\*\*, 김상욱

서울시립대학교 화학공학과, \*국립공업기술원 물성과, \*\*서울시립대학교 생명과학과

### Mechanical Properties of Diglycidyl Ether of Bisphenol A/4,4'-Methylene Dianiline/ Malononitrile/Hydroquinone System

Sun-Kyoung Jeoung, Jae-Young Lee, Hyeong-Ki Choi\*, Mi-Ja Shim\*\* and Sang-Wook Kim

Dept. of Chem. Eng., Seoul City Univ., Seoul 130-743, Korea

\*National Indust. Tech. Inst., Kwacheon 427-010, Korea

\*\*Dept. of LifeSci., Seoul City Univ., Seoul 130-743, Korea

**초 록** Diglycidyl ether of bisphenol A(DGEBA)/4,4'-methylene dianiline(MDA) 계에 malononitrile(MN)과 hydroquinone(HQ)을 도입한 계의 기계적 특성을 연구하였다. 80°C에서 1.5hr 경화시킨 후, 150°C에서 1hr 더 경화시킨 시편을 제조하여 시험하였으며, 사슬확장제로 작용하는 MN과 반응 가속제로 작용하는 HQ가 기계적 물성에 미치는 영향을 연구하였다. MN과 HQ의 첨가량이 증가함에 따라 충격특성은 크게 개선된 반면, 인장특성은 감소하였다.

**Abstract** The mechanical properties of diglycidyl ether of bisphenol A(DGEBA)/4,4'-methylene dianiline(MDA) system with the addition of malononitrile(MN) and hydroquinone(HQ) were investigated. The specimens which were prepared by curing at 150°C for 1hr after curing at 80°C for 1.5hr were tested. The effects of MN as a chain extender and HQ, a reaction accelerator on the mechanical properties were investigated. With the increase of MN and HQ contents, impact property improved significantly but tensile property decreased.

## 1. 서 론

열 경화성 에폭시 수지는 기계적, 전기적, 열적 성질 등이 우수하기 때문에 자동차, 선박, 항공산업 등에서 섬유강화 복합재료의 매트릭스로 사용되고 있다<sup>1~4)</sup>. 특히, 방향족 디아민계 경화제<sup>5~8)</sup>로 경화된 에폭시 수지는 비교적 낮은 온도에서 경화반응이 진행되기 때문에 에너지 측면에서 유리하며, 높은 유리전이온도( $T_g$ )를 갖기 때문에 고온에서 기계적 물성과 전기 절연성 등이 뛰어나다. 그러나, 위와같은 고성능 재료로 널리 사용됨에도 불구하고 높은 가교밀도로 인해 내충격성이 약하고, 신장율이 낮아지는 취약성을 나타낸다.

본 연구에서는 전형적인 방향족 디아민계

경화제인 MDA에 의해 경화된 DGEBA의 가교밀도를 낮추어줌으로써 취약성을 개선하고자 사슬확장제로 작용할 수 있는 MN을 첨가하였다. 또한 반응속도를 가속화시킴으로써 생산주기를 단축시키기 위해 촉매로써 HQ를 첨가하였으며, 이들 계의 기계적인 물성을 고찰하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에 사용된 에폭시 수지는 국도화학 제품으로 미국 Shell사의 Epon 828 grade와 같은 diglycidyl ether of bisphenol A(DGEBA)이고 경화제로는 Fluka Chemie AG사의 4,4'-methylene dianiline(MDA)를 사용하였으며 반응성 첨가제로는 Fluka Chemie AG사의

malononitrile(MN), 촉매로는 Hayashi Pure Chemical Ind. 사의 hydroquinone(HQ)을 사용하였다.

DGEBA 100part에 MDA 30part(30 phr)를 고정시키고 MN과 HQ를 각각 4 : 1의 비율, 즉 5 : 1.25, 10 : 2.5, 15 : 3.75, 20 : 5 phr로 각각 액상 혼합 후 탈포제(BYK-W 940) 약 0.5mg을 첨가하여 80°C로 예열되어 있는 진공 오븐에서 약 15분간 탈포작업을 하였다. 탈포된 수지는 80°C에서 1시간 30분 경화시킨 후, 연속해서 150°C에서 1시간 동안 경화시켰다.

유리전이 온도( $T_g$ )를 구하기 위해 SEIKO DSC 200을 사용하였다. 승온속도는 10°C/min이고, 질소기체 유속은 40ml/min으로 하였다.

충격특성은 ASTM D256에 준하여 두께 4mm의 시편에 V자-notch를 가하여 Izod Toyoseiki 충격 시험기로 측정하였다. 인장특성은 ASTM D638에 근거하여 dumbbell형의 두께 4mm 시편을 제작하여 Instron 4204로 측정하였다. 이때 cross head speed는 5mm/min이었으며, 실험온도는 25°C이었다.

### 3. 결과 및 고찰

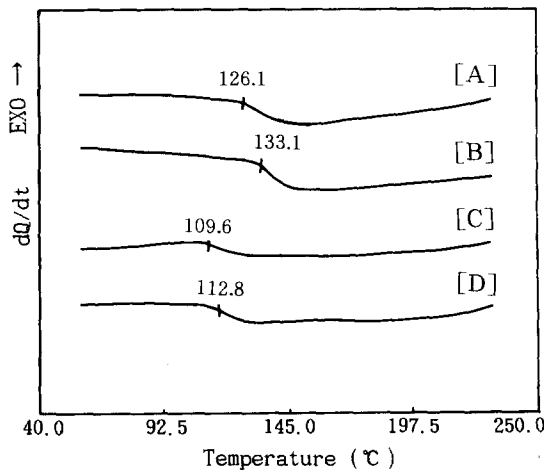


Fig. 1. DSC thermograms for DGEBA/MDA systems with different MN/HQ contents, which were cured at 150°C for 1hr after curing at 80°C for 1.5hr. MN/HQ contents(phr) : (A)5/0, (B)5/1.25, (C)10/0 and (D) 10/2.5

$T_g$ 는 고분자 재료의 열적성질이면서 동시에 기계적 성질과 밀접한 관계를 갖고 있다. 이

온도는 분자사슬의 길이, 끝가지의 종류 및 크기, 가교도 등 분자사슬 구조에 의해 영향을 받기 때문에 충격특성, 인장특성과 같은 기계적 성질을 연구하기 위해서는  $T_g$ 가 고려되어야 한다. Fig. 1은 MN/HQ가 첨가된 에폭시 수지 계의 DSC 열분석도로서, MN의 함량이 적고 HQ가 첨가된 계의  $T_g$ 값이 더 큼을 알 수 있다. 위의 열분석도들을 살펴보면,  $T_g$  이상의 온도에서 미반응물들의 반응에 의한 발열의 흔적이 나타나지 않는 것을 알 수 있다. 따라서, 본 연구의 경화조건에서 본 계들은 완전 경화반응이 진행되었다고 볼 수 있다. 그러나, 실제로는 DSC에 의해 감지되지 못한 미반응물들이 남아있을 것이다. 이와 같은 사실은 FT-IR을 통해 미반응물들의 특성 피크가 미약하게 나타나는 것으로부터 확인할 수 있었다. 그러나 diffusivity control<sup>9)</sup>에서는 이들 성분들의 운동성이 크게 제약을 받기 때문에 더 이상 경화반응이 진행되기는 어려우며, 이 성분들은 비록 소량으로 존재하지만, 에폭시 수지의 망상구조 사이에 존재함으로써 기계적 성질에 큰 영향을 미치게 될 것이다.

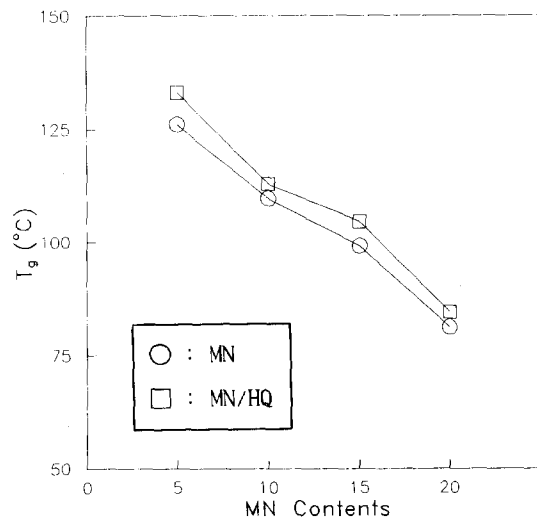


Fig. 2. Glass transition temperature of the DGEBA/MDA/MN systems with and without HQ. (The same curing condition as Fig. 1, MN : HQ=4 : 1)

MN과 HQ의 함량에 따른  $T_g$ 의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. MN 함량이 증가할 수록  $T_g$  감소하고 있는데, 이것은 MN이 사슬확장제로 작용하여 분자사슬의 길이가 길어지고 분자가

지의 수가 증가하기 때문이다<sup>10)</sup>. 또한 소량의 미반응물들도  $T_g$ 의 감소에 큰 영향을 미칠 것이다. DGEBA/MDA/MN계에 HQ가 첨가될 경우  $T_g$ 가 3.3~7.0°C 정도 증가하는 것을 알 수 있다. HQ의 첨가에 따른 충격강도의 증가(Fig. 3)와 인장강도의 감소(Fig. 5)로부터 첨가된 HQ는 DGEBA/MDA/MN 계의 가교밀도를 감소시킨다는 것을 알 수 있다. 그러나 Fox와 Loshaek<sup>11)</sup>에 의해 밝혀진 가교밀도와  $T_g$ 와의 일반적인 관계, 즉 가교밀도가 감소하면  $T_g$ 도 감소한다는 것과는 일치하지 않고 있다. HQ가 첨가됨으로 인해 HQ 분자구조 내에 있는 강직한 방향족 고리가 열에 안정하고 고분자 사슬들의 운동을 방해하며, 이러한 영향이 가교밀도의 감소에 의한 영향보다 더 크게 작용하기 때문에  $T_g$ 가 증가하는 결과를 가져온 것이다.

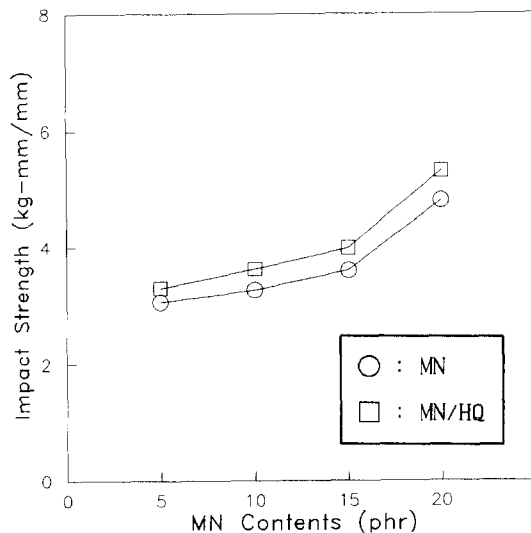


Fig. 3. Impact strength of the DGEBA/MDA/MN systems with and without HQ.(The same curing condition as Fig. 1, MN : HQ = 4 : 1)

Fig. 3은 MN과 HQ의 함량에 따른 충격강도의 변화를 살펴본 것이다. DGEBA/MDA/MN계에서 MN의 함량이 증가함에 따라 충격강도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 외부에서 충격이 가해지면, 충격 에너지는 에폭시 수지 내에서의 국부적인 craze의 형성과정에 의해 흡수된다. 사슬 확장제로 작용하는 MN의 첨

가량이 증가함에 따라 에폭시 수지의 가교밀도가 더 감소하며, 소량의 저분자 미반응물이 망상구조 사이에 존재함으로 인해 충격에너지를 더 쉽게 흡수한다. DGEBA/MAD/MN 계에 HQ가 첨가된 계의 충격강도가 첨가되지 않은 계보다 증가하였다. 이는 HQ가 촉매로 작용하여 반응을 가속화시키고 낮은 온도에서 반응하기 때문에 사슬 확장제로 작용하는 MN이 더 효과적으로 반응에 참여하기 때문으로 여겨진다. 이와같은 HQ의 반응 가속화 작용은 Fig. 4에서 볼 수 있듯이, HQ가 첨가

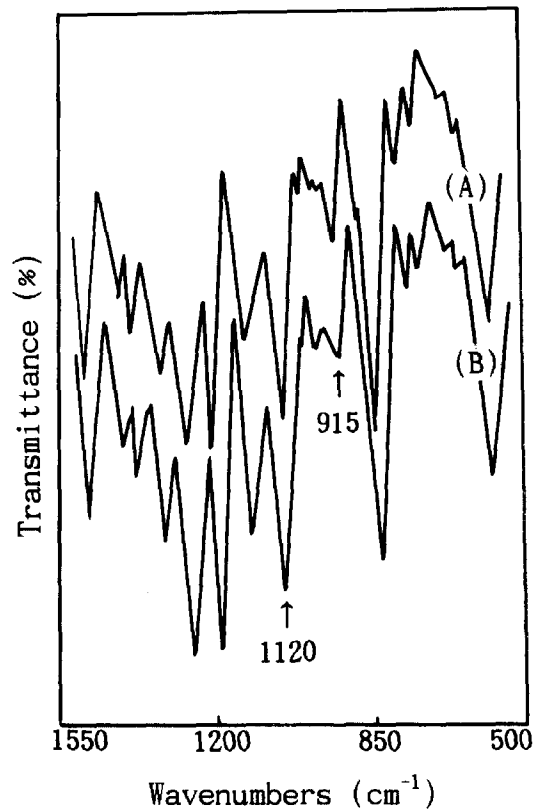


Fig. 4. FT-IR spectra of DGEBA/MDA/MN (15phr)/HQ systems cured at 80°C for 1hr. HQ : (A) 0phr, (B) 3.75phr

된 계의 spectrum (A)가 첨가되지 않은 계의 spectrum(B)보다 epoxide 기(915cm<sup>-1</sup>)의 소모량이 많고, 가교밀도와 관계된 ether 결합(1120cm<sup>-1</sup>)은 큰 변화가 없는 것으로부터 확인할 수 있다. 가교밀도와 충격강도 및  $T_g$ 와의 관계를 앞에서 설명하였다.

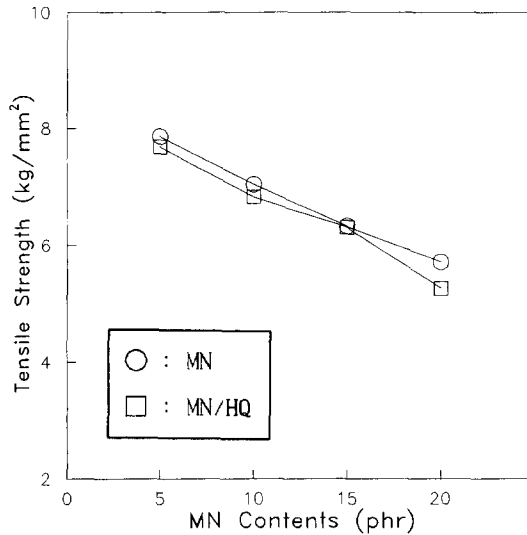


Fig. 5. Tensile strength of the DGEBA/MDA/MN systems with and without HQ. (The same curing condition as Fig. 1, MN : HQ = 4 : 1)

Fig. 5는 MN과 HQ의 함량에 따른 인장강도를 나타내고 있다. 인장강도는 시편이 인장하중에 의해 파단되기까지의 최대 응력을 의미한다. MN의 첨가로 인한 가교밀도의 저하가 충격강도 면에서는 유리하게 작용하였으나, 분당 5mm/min의 느린 속도로 시험하는 경우에는 오히려 불리하게 작용한다. 강한 공유결합에 의해 형성된 3차원 망상구조의 가교밀도가 MN의 첨가로 인해 감소하게 되며, 이로 인해 인장이 가해질 경우 미세한 pastice deformation이 파단초기에 일어나게 된다. 또한, HQ가 첨가됨으로 인해 인장강도가 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이 결과는 충격강도 향상의 원인이 된 가교밀도의 감소가 인장강도의 감소를 가져온 것으로 설명할 수 있다. 일반적으로 가교밀도가 증가하면 에폭시 수지의 밀도, 압축 모듈러스, 항복점, 흐름 응력, 복원력이 증가하였는데<sup>12)</sup>, 가교점 사이의 분자량,  $M_c$ 와 모듈러스, E의 관계를 다음식<sup>13)</sup>으로 나타낼 수 있다.

$$M_c = 3\rho \frac{RT}{E}$$

여기서  $\rho$ 는 수지의 밀도, R은 기체상수, T는  $T_g + 40^\circ\text{C}$ 의 절대온도값, E는 Young's modulus이다. 이 식으로부터  $M_c$ 와 T는 비례관계

가 있고, E와는 반비례의 관계를 갖는다는 것을 알 수 있다.

Young's modulus는 HQ가 첨가된 계가 첨가되지 않은 계보다 약간 큰 값을 보이고 있다(Fig. 6). 이는 HQ가 첨가됨으로써 HQ의 방향족 고리가 강직한 세그먼트를 형성하며, 이로 인해 고분자 사슬들의 유동성이 크게 제약을 받기 때문이다. 또한 사슬의 공유결합이 절단된 후 미끄러지는 과정에서 많은 마찰을 일으키기 때문에 Young's modulus 값이 증가하는 것이다. 이 사실은 HQ의 첨가로 인한  $T_g$ 의 증가현상과 유사한 결과이다.

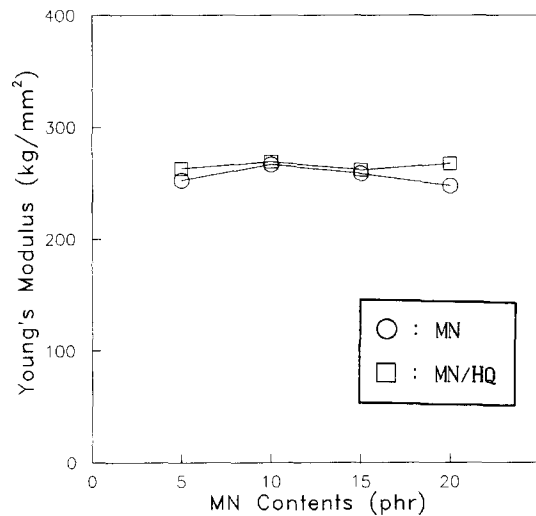


Fig. 6. Young's modulus of the DGEBA/MDA/MN systems with and without HQ. (The same curing condition as Fig. 1, MN : HQ = 4 : 1)

#### 4. 결 론

사슬 확장제 MN과 반응 가속제 HQ를 첨가시킨 DGEBA/MDA계의 기계적 특성은 다음과 같다.

1. MN과 HQ의 첨가량이 증가함에 따라  $T_g$  값이 감소하였으며, 방향족 고리를 가진 HQ가 첨가된 계가 첨가되지 않은 계보다  $3.3 \sim 7.0^\circ\text{C}$  정도 높은 값을 나타내었다.

2. MN의 첨가량이 증가함에 따라 충격강도는 크게 개선되었다. MN이 첨가됨으로 인해 분자사슬의 길이가 확장되고 분자간의 수가 증가함으로써 내충격성이 증가되었다. MN과 HQ가 함께 첨가된 계의 충격강도가 더 우수

하였는데, 이는 HQ가 첨가됨으로써 MN이 더 효과적으로 반응에 참여할 수 있게 했기 때문이다.

3. 같은 이유로 해서 인장강도는 MN과 HQ의 첨가량이 증가함으로 인해 점차 감소하였다.

### References

1. U.M. Vakil, G.C. Martin, J. Appl. Polym. Sci., 46, 2089(1992)
2. P.I. Engrlberg and G.C. Tesoro, Polym. Eng. and Sci., 5, 30(1990)
3. E.M. Woo and J.C. Seferis, J. Appl. Polym. Sci., 40, 1237(1990)
4. M.S. Heise and G.C. Martin, J. Appl. Polym. Sci., 39, 721(1990)
5. C.D. Wingard and C.L. Beatty, J. Appl. Polym. Sci., 40, 1981(1990)
6. T. Donnellan and D. Roylance, Polym. Eng. and Sci., 22, 821(1982)
7. M.A. Golub and N.R. Lerner, J. Appl. Polym. Sci., 32, 5215(1986)
8. A. Sabra, J.P. Pascault and G. Seytre, J. Appl. Polym. Sci., 32, 5147(1986)
9. C.C. Riccardi, H.E. Adabbo and R.J.J. Williams, J. Appl. Polym. Sci. 29, 2481(1984)
10. S.W. Cho, M.J. Shim and S.W. Kim, Computer Aided Innovation of New Materials II, North-Holland, 1439(1993)
11. T.G. Fox and S. Loshaek, J. Appl. Polym. Sci., 15, 371(1955)
12. R.E. Smith, F.N. Larsen and C.L. Long, J. Appl. Polym. Sci., 29, 3713(1984)
13. G.C. Tesoro and V. Sastri, J. Appl. Polym. Sci., 39, 1425(1990)