

경화온도에 따른 Castor Oil/epoxy의 강인성

김 종 석 · 홍 석 표

전북대학교 화학공학부

(1997년 8월 12일 접수, 1997년 11월 20일 채택)

The Toughness of Castor Oil Modified Epoxy Resins by Various Cure Temperatures

Jong Seok Kim and Suk Pyo Hong

School of Chemical Engineering and Technology, Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea

(Received August 12, 1997, Accepted November 20, 1997)

요 약 : Diglycidyl ether of bisphenol A(DGEBA)수지에 castor oil(CO)로 혼합한 후 경화촉매인 tris(dimethylaminomethyl) phenol(DMP-30)로 반응시킨 에폭시의 강인성과 모폴로지를 관찰하였다. 개질제인 CO와 에폭시수지의 혼합물은 기존의 에폭시 개질제인 carboxyl terminated butadiene acrylonitrile(CTBN)보다 상용성이 좋았다. 경화온도와 CO의 양이 증가할수록 유리전이온도가 감소하였는데, CO/에폭시 경화물은 경화온도가 증가할수록 가교밀도가 감소하면서 연성구조를 갖게 되는 것으로 해석되었다. CO/에폭시 경화물은 경화온도가 증가함에 따라 강인성이 약간 증가하였다. 경화온도가 증가와 CO의 양이 증가함에 따라 강인성이 증가하였다.

Abstract : The toughness and morphology of epoxy resin based on diglycidyl ether of bisphenol A(DGEBA) cured with of tris(dimethylaminomethyl) phenol(DMP-30) and castor oil(CO) as a toughening modifier have been studied. Mixtures of CO and an epoxy resin showed a higher miscibility than the classical CTBN modified epoxy resin. The glass transition temperature(T_g) was decreased with the CO content and the cure temperature. It is interpreted that the networks of epoxy matrix obtained at high temperature are apparently looser and more flexible due to the lower crosslinking density. The toughness was slightly increased with the CO content at 40 °C of curing temperature. The toughness increased with increasing the cure temperature and CO content.

1. 서 론

에폭시수지는 다관능성 에폭시 화합물과 경화제의 반응으로 이루어진 3차원적인 가교구조를 갖는 열경화성수지로서, 구조 접착제, 전기전자재료, 복합재료 등에 널리 쓰이고 있다[1]. 그러나 에폭시 경화물은 고밀도의 가교도 때문에 취성(brittleness)을 지니고 있어, 가벼운 충격에도 쉽게 파단되는 단점을 가지고 있다. 에폭시경화물의 취성을 개선하고자 에폭시수지의 개질에 관한 연구가 진행되고 있다[2, 3]. 에폭시수지의 취성을 개선하는 방법들에는 carboxyl terminated butadiene acrylonitrile(CTBN)등의 액상 고무를 에폭시수지에 혼합하여 강인성(toughness)을 향상시키는 연구가 진행되었다[4-9]. 액상고무로 개질한 에폭시수지의 경우, 강인성은 크게 향상된 반면 인장강도와 인장탄성률과 유리전이온도 등이 감소하여 에폭시수지의 물성이 저하하게 된다[10-12].

Castor oil(CO)은 ricinoleic산을 90퍼센트 함유하는 트리글리세리드로서, 이소시아네이트와 화학 반응성이 우수하여 기존의

폴리올을 대체하여 사용할 수 있다[13, 14]. 에폭시수지의 개질제로서의 CO는 에폭시 경화물의 강인성이 증진될 수 있을 것으로 판단되며, CO는 기존의 액상고무들에 비해 값이 저렴하고, 자연에서 채취가 가능하기 때문에 생물자원의 활용과 환경친화적인 측면 등의 장점을 갖고 있다[15].

에폭시수지와 경화제로 형성되는 에폭시 경화물의 성질은 경화물의 구조 및 화학적 성질과 가교밀도에 따라 결정되며, 경화조건인 온도가 다르면 가교밀도가 변화하게 되므로, 에폭시 경화물의 물성도 변화하게 된다[16-18].

본 연구에서는 에폭시수지의 개질제인 CO로 개질한 에폭시수지의 경화물에서 CO의 양과 경화온도의 변화에 따라 기계적 특성과 모폴로지에 미치는 영향과 강인성등을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

에폭시수지는 Shell Chemical사의 에폭시당량이 189g/eq인

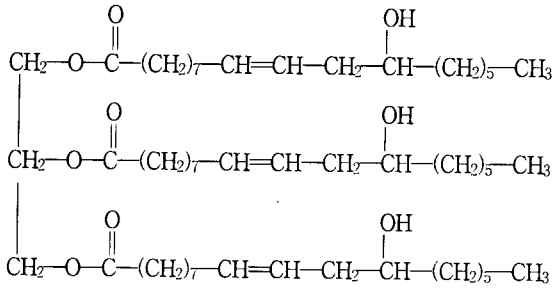


Fig. 1. Chemical formula of castor oil(CO).

Table 1. Characteristics of the Epoxy Monomer(DGEBA), Castor Oil(CO) and Curing Agent

	Solubility Parameter(δ) ^a	Density(ρ)	Molecular Weight (M _n)	Viscosity(η)
Epon 828	20.0 MPa ^{0.5}	1.134 g/cm ³	374 g/mol	11,000 cp
CO	19.8 MPa ^{0.5}	0.96 g/cm ³	945 g/mol	720 cp
DMP-30	20.4 MPa ^{0.5}	0.973 g/cm ³	-	-

δ^a: Solubility parameter calculated by group contribution tabulated in Handbook of Polymer-Liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters, CRC Press, Boca Raton, 1990.

DGEBA형인 Epon-828을, 촉매형 경화제는 Polyscience사의 2, 4, 6-tris(dimethylaminomethyl)phenol(DMP-30)을 사용하였다. 히드록시기의 관능기수가 평균 2.7개와 히드록시기의 당량이 336 g/eq인 Shinyo사의 castor oil(CO)을 사용하였다. Fig. 1에 CO의 화학구조와, 에폭시수지와 CO 및 DMP-30의 기본물성을 Table 1에 나타냈다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 경화반응

에폭시수지와 castor oil은 80℃에서 2 mmHg 진공하에 2시간 동안 감압건조하여 사용하였다. 진공건조한 castor oil을 에폭시수지의 양에 대해 25 wt.%까지 혼합한 후 DMP-30을 4 phr을 균일하게 혼합한 다음, 감압하에 기포를 제거한 후 40℃에서 180분, 60℃에서 120분, 80℃ 및 100℃에서 80분 각각 경화시킨 후 120℃에서 4시간 동안 후경화시켰다.

2.2.2. 동역학적 거동

Gabo사의 Eplexor105N모델인 Qualimeter를 이용하여 전단저장탄성율(storage modulus)과 손실탄성율(loss modulus), loss tangent를 측정하였다. 손실탄성율의 최대피크에서 나타난 온도에서 각 시편의 유리전이온도를 얻었다. 승온속도는 3℃/min로 하였고, -100℃에서 150℃의 온도범위에서 frequency는 1 Hz로 하였다.

2.2.3. 굴곡강도와 탄성률

시편은 ASTM D790-82의 규격에 따라 제작하였다. Toyo Baldwin UTM-500을 이용하여 2 mm/min 변형속도로 하여 굴

곡강도와 굴곡탄성율을 얻었다.

2.2.4. 파괴인성

시편은 ASTM E399-90의 규격에 따라 제작하였다. Toyo Baldwin UTM-500을 이용하여 상온에서 single edge notch (SEN)-Three Point Bending법으로 변형속도를 2 mm/min로 fracture toughness(K_{IC})를 구하는 식은 다음과 같다.

$$K_{IC} = \frac{P \cdot Y(\frac{a}{w})}{B \cdot W^{0.5}}$$

$$Y(\frac{a}{w}) = 11.6(\frac{a}{w})^{0.5} - 18.4(\frac{a}{w})^{1.5} + 87.2(\frac{a}{w})^{2.5} - 150.4(\frac{a}{w})^{3.5} + 150.8(\frac{a}{w})^{4.5}$$

P : peak load

B : thickness

W : width

a : crack length

Y(a/w) : geometric correction factor

K_{IC}값이 아래와 같은 조건일 때, 응력집중인자인 fracture toughness(K_{IC})값을 얻었다.

$$B(w-a), a \geq 2.5 \cdot (\frac{K_{IC}}{\sigma})^2$$

2.2.5. 모폴로지

강인성시험에서 파단된 시편 등을 진공에서 금으로 코팅하여 시료를 만들었다. 주사전자현미경(HITACHI X-650, SEM)을 이용하여 파단면의 사진을 촬영하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 동역학적 거동

CO의 점도는 720 cP로 에폭시수지의 11,000 cP보다 현저히 낮아 가공성을 향상시킬 수 있는 장점이 있다. 에폭시수지와 CO는 에폭시수지와 거의 같은 용해도상수를 보이고 있어, 에폭시수지와 계면결합이 있음을 알 수 있다.

Fig. 2에는 경화온도가 80℃에서 에폭시 경화물의 CO 함량에 따른 storage modulus와 tan δ를 나타내었다. CO의 함량이 증가함에 따라 storage modulus의 전이영역이 저온영역으로 이동하였으며, tan δ의 피크로부터 유리전이온도가 감소함을 나타내고 있다. 이러한 결과에서 CO가 에폭시수지와 상용성이 매우 좋은 것을 알 수 있다. CO의 함량이 5 wt%와 15 wt%에서는 damping이 나타나는 영역이 일정한 반면 25 wt%에서는 넓어지는 경향을 보였다. 모든 조성에서 CO는 에폭시의 가교구조를 유연하게 하는 개질제의 역할을 하였음을 알 수 있다. Fig 3에는 CO의 양이 15 wt%인 에폭시경화물에서 storage modulus와 tan δ를 경화온도의 변화에 따라 나타내었다. 경화온도가 증가할수록 storage modulus의 고무상영역의 탄성율의 감소와 유리전이온도가 감소함을 보이고 있다. 이러한 결과에서 경화온도가 증가할수록 CO를 도입한 에폭시 매트릭스의

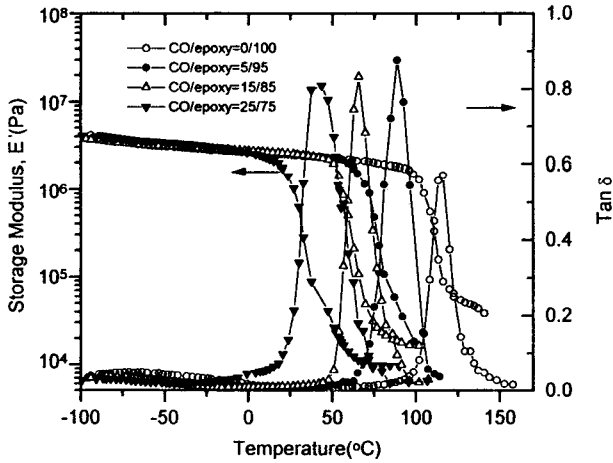


Fig. 2. Storage modulus(E') and $\tan \delta$ of CO/epoxy as a function of CO content at 80°C of cure temperature.

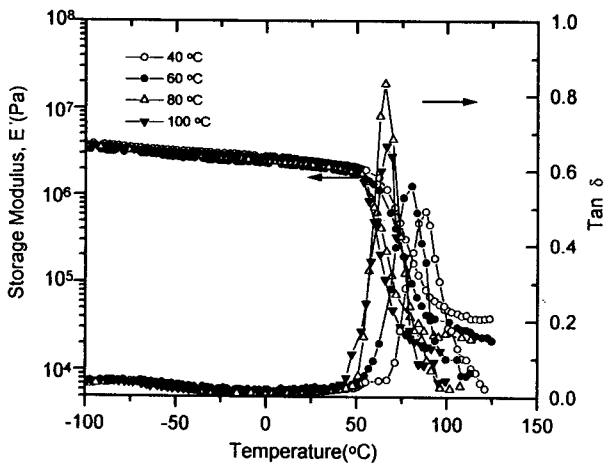


Fig. 3. Storage modulus(E') and $\tan \delta$ of CO/epoxy as a function of cure temperatures; (CO/epoxy=15/85 by wt.%).

가교밀도가 감소하며, 유리상에서 자유부피의 양이 증가함을 알 수 있다[19].

3.2. 굴곡강도와 탄성률

Table 2는 경화온도의 변화와 CO의 함량에 따른 에폭시 경화물의 굴곡강도이다. 경화온도가 증가함에 따라 에폭시 매트릭스의 굴곡강도가 감소하였다. 이는 경화온도가 증가함에 따라 취성구조가 연성구조로 전이됨을 나타낸다. 에폭시 매트릭스의 경우 경화온도에 따라 가교구조가 변화하며[20], 경화온도가 증가할 때 매트릭스의 물성에 영향을 주는 것은 매트릭스와 고무상을 도입한 고무변성매트릭스의 연성과 관련이 있다. 경화온도와 CO의 조성에서 15 wt%까지는 거의 일정한 굴곡강도를 보이고 있으나, 20 wt% 이상의 함량에서는 굴곡강도가 크게 감소하였다. 고무상을 도입한 에폭시 경화물의 경우, 연성파괴시 응력과 변형거동에서 항복점이 나타나며 파괴신도가 증가하게 된다. 에폭시 매트릭스는 취성을 가진 가교구조로

Table 2. Flexural Strength of CO/epoxy as a function of Cure Temperatures and CO Content

CO Content(wt.%)	Flextural Strength(MPa)			
	Cure Temperature			
	40°C	60°C	80°C	100°C
CO/epoxy=0/100	119.64	117.25	112.78	106.26
CO/epoxy= 5/95	117.21	113.60	114.64	112.12
CO/epoxy=10/90	113.53	114.74	117.39	120.41
CO/epoxy=15/85	111.11	114.25	116.99	118.07
CO/epoxy=20/80	102.87	104.05	101.27	98.07
CO/epoxy=25/75	88.13	89.63	85.02	79.89

Table 3. Flexural Modulus of CO/epoxy as a Function of Cure Temperatures and CO Content

CO Content(wt.%)	Flextural Modulus(GPa)			
	Cure Temperature			
	40°C	60°C	80°C	100°C
CO/epoxy=0/100	3.04	2.92	2.89	2.81
CO/epoxy= 5/95	2.95	2.90	2.86	2.79
CO/epoxy=10/90	2.84	2.79	2.74	2.68
CO/epoxy=15/85	2.69	2.71	2.64	2.59
CO/epoxy=20/80	2.60	2.56	2.50	2.30
CO/epoxy=25/75	2.28	2.20	2.02	1.94

인해 항복거동을 보이지 않지만, CO를 도입하면 느슨하고 유연한 가교구조를 갖게 되어 항복거동을 보인다. 경화온도가 증가함에 따라 에폭시 매트릭스가 유연한 가교구조를 갖게 되므로, 연선에 의해 굴곡강도가 약간 증가하게 됨을 알 수 있다. CO를 도입한 에폭시 경화물의 경우, 경화온도가 40°C에서는 감소하였으나 80°C와 100°C에서 CO의 양이 15 wt%까지는 경화온도가 증가함에 따라 굴곡강도가 약간 증가하는 경향을 보이고 있다. 이러한 결과에서 항복거동에 따른 파괴신도의 증가로 인하여 굴곡강도가 증가함을 알 수 있다.

Table 3은 경화온도와 CO의 함량에 따른 에폭시 경화물의 굴곡탄성율을 나타냈다. 에폭시 매트릭스는 경화온도가 증가함에 따라 굴곡탄성율이 감소하였다. 저온경화보다 고온경화에서 에폭시 매트릭스의 유리영역은 자유부피(free volume)의 양이 크게 되어, 경화온도가 증가할수록 에폭시 매트릭스의 탄성율이 감소하게 된다[21]. CO를 도입한 에폭시 경화물에서도, 경화온도의 변화에 따른 탄성율은 에폭시 매트릭스와 같은 경향을 보였다. 경화온도의 변화에 따라, 전조성에서 굴곡탄성율이 감소함을 보이고 있다. 굴곡탄성율은 CO의 양이 5~15 wt%영역에서는 일정한 감소폭을 보이고 있다. 경화온도에 따라 나타난 굴곡탄성율은 CO의 양이 25 wt%이상에서 급격하게 감소하였으며, 경화온도가 증가함에 따라 CO의 함량 5~15 wt%의 영역에서는 굴곡강도는 증가한 반면 굴곡탄성율은 감소하였다. 이 영역에서 경화온도의 증가에 의해 신율이 증가함에 따라, CO를 도입한 에폭시 경화물은 굴곡강도가 증가함을 알 수 있다. 이러한 결과들은 경화온도가 증가할수록 에폭시수지와 상

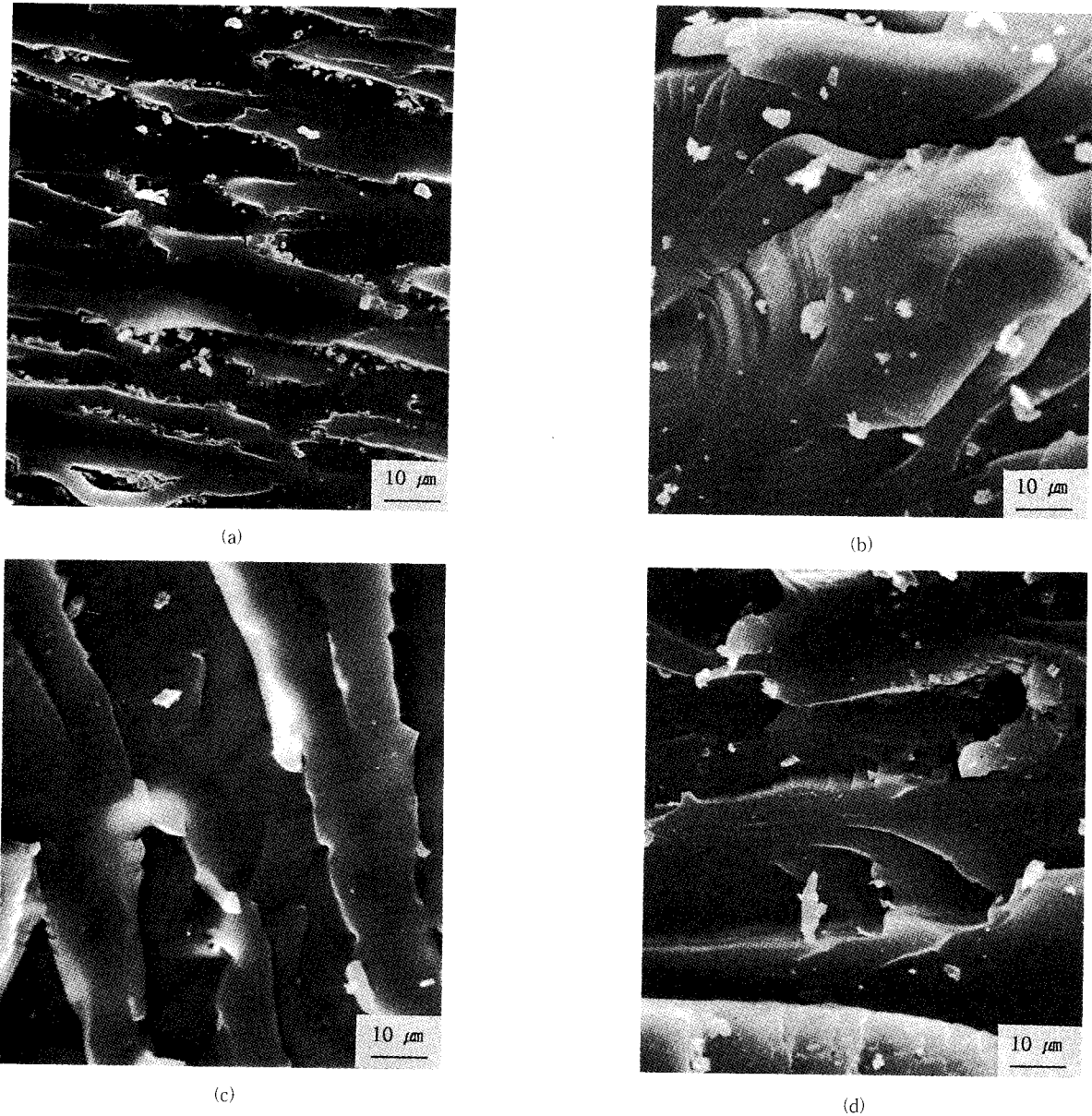


Fig. 4. SEM micrographs for fractured surfaces of CO/epoxy as a function of CO/epoxy ratios, at 80°C of cure temperature: (a) 0/100 ; (b) 5/95 ; (c) 15/85 ; (d) 25/75.

분리된 CO의 영향으로 볼 수 있으며, CO의 함량이 15 wt%까지는 에폭시 매트릭스에 용해되어 있는 CO의 영향으로 생각된다.

3.3. 모폴로지

Fig. 4는 경화온도가 80°C에서 CO의 양에 따른 에폭시 경화물의 크랙선단에서의 파괴단면을 나타내었다. 에폭시 경화물은 평평한 파괴단면을 나타내고 있는 반면, CO를 도입한 에폭시 경화물은 CO의 농도가 증가함에 따라 파괴단면의 표면이 점점 거칠어지고, 크랙선단에서 공동화된 CO의 입경이 약간 증가함을 나타내었다. 이러한 결과로부터 CO의 양이 증가함에 따라 에폭시 매트릭스의 소성변형정도를 증가시킬 수 있다.

Ruseckaite등은 CO/epoxy에서 경화제로 지방족아민인 ethylen-

ediamine(EDA)을 사용하여, CO의 양이 증가할수록 상분리된 CO의 입경과 부피분율은 증가하는 반면, 에폭시 매트릭스내에서 CO의 농도는 감소하는 경향을 보인다고 보고하였다[22]. 이는 에폭시 매트릭스내에서 CO와 경화제의 용해도상수의 차이에 따라, 경화제가 기핵제로 작용하여 CO의 상분리가 일어날 수 있다. CO/epoxy에서 촉매형 경화제인 DMP-30은 사용량이 소량이며 CO와 용해도상수가 거의 같아 CO를 상분리시키는 기핵제(nucleating agent)로 작용하지 않은 것으로 판단된다. 따라서 CO를 혼합한 에폭시 경화물은 상분리된 CO입자의 공동화에 의한 파괴기구보다는 전단변형에 의한 소성변형에 의해 강인성이 증가하였다.

Fig. 5는 에폭시 매트릭스에 대해 CO의 함량이 15 wt%에서, 경화온도의 변화에 따른 파괴단면을 나타내었다. 경화온도가

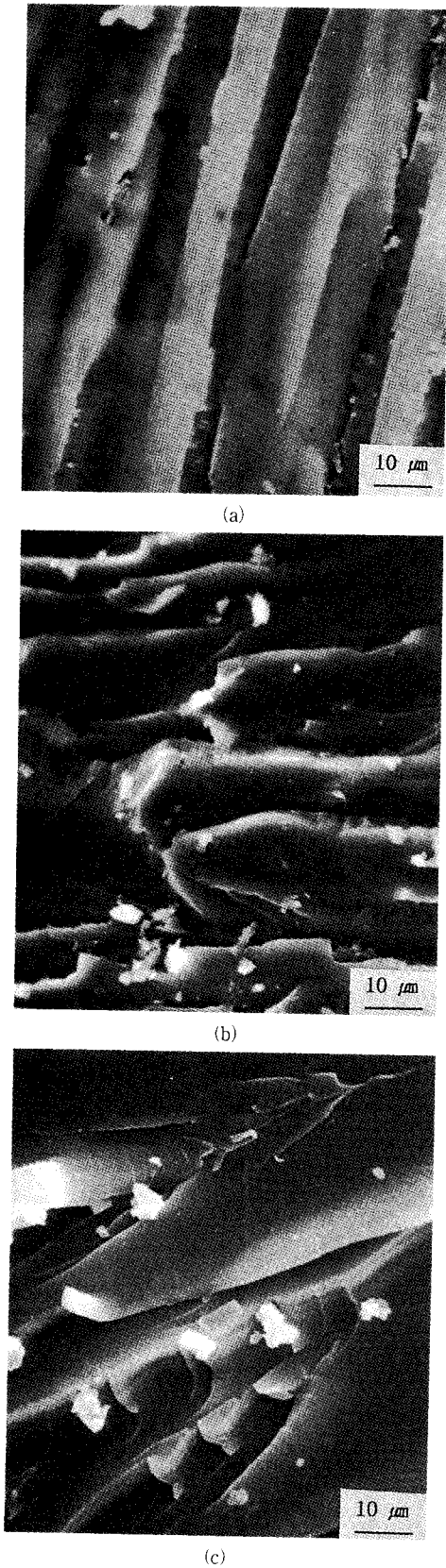


Fig. 5. SEM micrographs for fractured surfaces of CO/epoxy as a function of cure temperatures, (CO/epoxy=15/85 by wt. %): (a) 40°C ; (b) 60°C ; (c) 100°C.

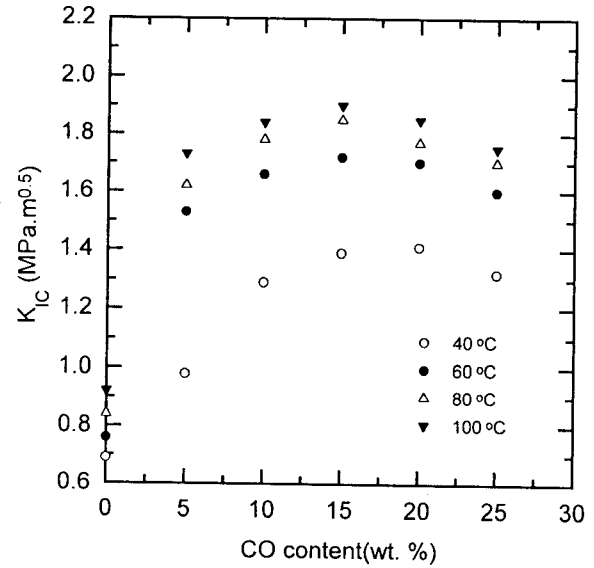


Fig. 6. Fracture toughness(K_{1C}) of CO/epoxy as a function of cure temperatures and CO content.

40°C에서의 파괴단면은 평면상과 크랙의 방향이 일직선으로 진행됨을 보이고 있으며, CO는 강인화제가 아닌 부분적으로 취성파괴를 일으키게 하는 가소제 역할을 함을 알 수 있다. CO의 양이 일정할 때, 경화온도가 증가함에 따라 CO의 상분리된 입자들의 수의 증가와 입경이 커져 CO의 공동화에 의한 응력백화현상을 보여주었다. 에폭시 매트릭스내에서 고무상의 상분리는 겔화에 의해 정지된다. 파괴인성은 경화온도가 80°C와 100°C에서 거의 일치되는 값을 나타내었다. CO/epoxy 경우, 경화온도가 저온인 40°C에서의 파괴단면의 모폴로지로부터 전단항복과 60~100°C에서는 전단변형과 CO의 공동화에 의한 소성영역의 증가에 의해 연성파괴기구를 보였다.

3.4. 파괴인성(K_{1C})

Fig. 6은 경화온도와 CO 함량의 변화에 따른 에폭시수지 경화물의 파괴인성을 나타냈다. 에폭시 매트릭스는 경화온도가 증가할수록 파괴인성이 증가함을 보여주었다. CO/epoxy에서 CO의 양과 경화온도가 증가할수록 파괴인성이 증가하는 경향을 보여주고 있다. 경화온도가 40°C에서, CO를 도입한 에폭시 경화물은 60~100°C영역에 비해 에폭시 매트릭스의 파괴인성보다 큰 증가폭을 보이고 있지 않다. 이와 같은 결과로부터 CO를 도입한 에폭시 경화물의 파괴인성은 경화온도에 따라 변화함을 알 수 있다. CO를 도입한 에폭시 매트릭스는 경화온도가 증가함에 따라 파괴인성의 증가를 보였다. 경화온도가 80°C에서 CO의 함량이 15wt%에서 파괴인성이 2.3배 증가하였음을 볼 수 있다. 이는 상분리된 CO의 공동화에 의한 파괴인성의 증가와 에폭시 매트릭스의 연성의 증가가 강인성에 영향을 주었음을 알 수 있다. CO를 도입한 에폭시 경화물의 경우, 유리전이온도와 용해도상수로부터 CO가 에폭시 매트릭스 내에서 상분리되지 않고 부분적으로 용해되었음을 의미한다. 경화온도가 100°C에서의 강인성은 80°C와 거의 일정한 값을 나타내었다. 경화온도가 증가함에 따라 강인성이 증가하는 것은 에

폭시 매트릭스와 CO를 도입한 경화물의 연성에 의존함을 알 수 있다.

4. 결 론

에폭시수지의 개질제인 CO로 개질한 에폭시수지의 경화물에서 CO의 양과 경화온도의 변화에 따라 기계적 특성과 모폴로지에 미치는 영향과 강인성등을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 동력학적 거동과 모폴로지에서 CO는 에폭시수지와 상용성이 좋은 것으로 나타났으며, 경화온도가 증가할수록 CO로 개질한 에폭시수지 경화물의 유리전이온도가 감소하는 결과를 보였다.
- 2) CO를 혼합한 에폭시경화물은 CO의 양이 25wt% 이내에서 CO의 양이 증가함에 따라 파괴인성이 증가하는 경향을 보였다. 파괴단면에서 CO를 혼합한 에폭시 경화물은 상분리된 CO입자의 공동화에 의한 파괴인성의 증가보다는 전단변형에 의한 소성변형에 의해 강인성이 증가하였다.
- 3) 경화온도에 따른 굴곡강도와 파괴인성은 경화온도가 40℃일때 가장 낮은 값을 보였으며, 경화온도가 증가함에 따라 에폭시 매트릭스의 유연성을 증가시켜 연성과파괴기구를 나타내 파괴인성이 증가하였다.

참 고 문 헌

1. C. A. May, "Epoxy Resins Chemistry and Technology", ed. by C. A. May, p. 1 2nd ed., Marcel Dekker, INC., New York, 1988.
2. D. P. Fang, P. M. Frontini and R. J. J. Williams, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 1359(1995).
3. D. S. Kim, K. Cho, J. K. Kim and C. E. Park, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 755(1996).
4. D. S. Parker, H. J. Sue, J. Huang and A. F. Yee, *Polymer*, **31**, 2267(1990).
5. H. J. Sue, E. I. Garcia and N. A. Opchard, *J. Polym. Sci., Polym. Phys., Ed.*, **31**, 595(1993).
6. S. Lyu, X. Zhu and Z. Qi, *J. Polym. Sci., Polym., Phys., Ed.*, **32**, 2151(1994).
7. D. S. Kim and S. C. Kim, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 1598(1994).
8. T. K. Chen and Y. H. Jan, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 778(1995).
9. F. J. Guild, A. J. Kinloch, *J. Mater. Sci. letter.*, **13**, 629 (1994).
10. R. A. Pearson and A. F. Yee, *J. Mater. Sci.*, **21**, 2462 (1986).
11. A. F. Yee and R. A. Pearson, *J. Mater. Sci.*, **21**, 2475 (1986).
12. R. A. Pearson and A. F. Yee, *J. Mater. Sci.*, **24**, 2571 (1989).
13. F. C. Naughton, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **51**, 65(1974).
14. N. Devia, J. A. Manson and L. H. Sperling, *Macromolecules*, **12**, 360(1979).
15. Z. Petrovic and D. Fajnik, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 1031 (1984).
16. S. L. Kim, J. A. Manson, and S. C. Misra., "Epoxy Resin Chemistry", ed. by R. S. Bauer, p. 183, Advances in Chemistry 114, American Chemical Society, Washington DC, 1979.
17. V. B. Gupta, L. T. Drazal, C. Y-C Lee, and M. J. Rich, *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 822(1985).
18. L. C. Chan, H. N. Nae, and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3307(1984).
19. G. Levita, A. Marchetti, E. Butta, *Polymer*, **26**, 1110(1985).
20. E. Butta, G. Levta, A. Marchetti, L. Lazzeri., *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 63(1986).
21. J. B. Enns, J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2831 (1983).
22. R. A. Ruseckaite, L. Hu, C. C. Riccardi, R. J. J. Williams, *Polym. Int.*, **30**, 287(1993).