

DGEBA/선형 아민경화제의 주쇄에 포함된 질소 및 탄소원자 개수에 따른 물성 변화 연구

명인호 · 정인재[†] · 이재락*

한국과학기술원 화학공학과, *화학연구소 화학소재연구단
(1999년 6월 26일 접수)

Chemo-mechanical Analysis of Bifunctional Linear DGEBA/Linear Amine Resin Casting Systems

In-Ho Myung, In-Jae Chung[†], and Jae-Rock Lee*

Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology,
Yusong, Taejeon 305-701, Korea

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

[†]e-mail : chung@cais.kaist.ac.kr

(Received June 26, 1999)

요약: 에폭시 수지의 삼차원 망목상 구조 형성에 관한 근본적이고 화학구조에 바탕을 둔 미세구조 및 물성 발현에 대한 연구의 일환으로, 말단 관능기가 같은 아민 경화제의 주쇄에 포함된 질소 및 탄소원자의 개수가 반응특성, 열적 특성, 그리고 기계적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 열적 특성을 측정하기 위하여 DSC, TGA, TMA 분석을, 기계적 특성 및 파단특성 분석을 위하여 인장 시험, 삼점 굽곡시험, 광학현미경 분석을 행하였다. 그 결과, 주쇄의 사슬길이가 짧을수록 반응열이 크고 최대 발열온도와 열안정성이 낮아졌다. 또한 최대 반응전환율은 주쇄의 사슬길이가 길어질수록 증가하였다. 경화물의 경우 밀도는 주쇄의 사슬길이와는 큰 관계가 없으나, 인장탄성율은 주쇄의 사슬길이가 짧을수록 크고, 인장강도는 그와 반대의 경향을 보인다. 그 외의 shrinkage, 유리전이온도, 굽곡탄성율, 굽곡강도는 주쇄의 사슬길이와는 일견 무관한 불규칙한 형태를 보였다. 이는 최대 반응전환율의 차이가 이러한 특성에 큰 영향을 미치는 것을 나타낸다. 굽곡 파단특성은 최대 반응전환율과 밀접한 관계를 나타내었다.

ABSTRACT: To determine the effect of chain length of linear amine curing agents on the thermal and mechanical properties, standard epoxy resin, diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) was cured with diethylenetriamine (DETA), triethylenetetraamine (TETA) and tetraethylenepentaamine (TEPA) in a stoichiometrically equivalent ratio. From this work, the effect of linear amine curing agents on the thermal and mechanical properties was significantly influenced by chain length of curing agents. In contrast, the results showed that the DGEBA/DETA system had higher values than the DGEBA/TETA and DGEBA/TEPA system in the density, shrinkage (%), thermal expansion coefficient, tensile modulus, and flexural strength. Whereas the DGEBA/DETA cure system had lower values than the DGEBA/TETA and DGEBA/TEPA cure system in the maximum exothermic temperature, conversion (%), and T_g . These findings imply that the differences in the maximum conversion about the chain length of curing agents affect the thermal and mechanical properties.

Keywords: DGEBA, amine curing agents, thermal properties and mechanical properties.

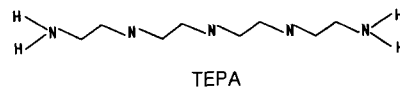
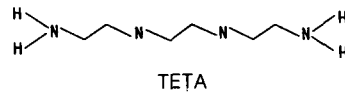
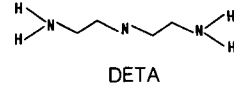
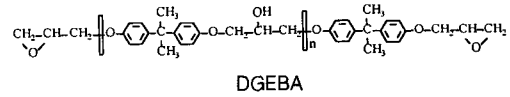
서 론

에폭시수지는 내열성, 내부식성, 접착력, 전기절연성, 기계적 강도, 치수안정성 등의 물성이 우수하여 1940년대부터 산업에 응용되기 시작하여 현재 코우팅제, 접착제, 전기절연재료, 전자회로의 봉지제, 섬유강화 복합재료 등 다양한 용도에 대규모로 소비되고 있는 매우 중요한 공업수지로서 그 특성에 관한 연구가 오랫동안 지속적으로 진행되어 왔다.^{1,2} 그러나 일반적으로 시판되는 수많은 종류의 공업용 에폭시수지 시스템에는 경화제 이외의 경화촉진제, 희석제, 난연제, 염료 등 성상이나 특성이 다른 첨가물들이 혼합되어 있기 때문에, 순수한 수지와 경화제의 반응에 의한 경화특성, 경화물의 망상구조, 여러 물성간의 기초적인 상관 관계를 밝히는데 한계가 있다.

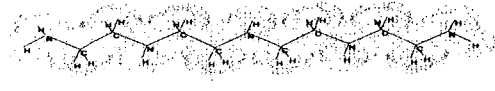
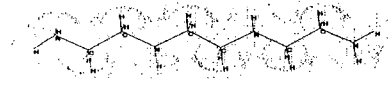
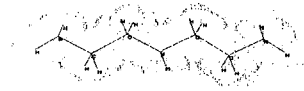
따라서 본 연구에서는, 에폭시수지의 삼차원 망상구조 형성에 관한 근본적인 화학구조에 바탕을 둔 미세구조 및 물성 발현에 대한 실험연구의 일환으로, 양쪽 말단관능기가 동일하고 주쇄에 포함된 질소 및 탄소원자의 개수만 서로 다른 선형의 아민경화제 3종 (diethylenetriamine (DETA), triethylenetetraamine (TETA), tetraethylenepentaamine (TEPA)) 을 선택하고, 가장 기본적인 에폭시 구조를 갖는 수지로서 국도화학(주)에서 제조하여 수지 조달이 용이한 선형구조 이관능성 DGEBA (diglycidyl ether of bisphenol A, YD128)를 주체로 선택하였다. DGEBA의 경우, 제조한 뒤 오랜 시간이 경과되면 수분의 영향으로 부가중합반응이 일어나서 침전물이 생기므로, 이를 막기 위하여 신선한 상태의 에폭시수지가 원활히 공급되어야 하기 때문에 국내산 DGEBA를 선택하였다.

실 험

재 료. 본 실험에서 사용된 에폭시수지는 선형 이관능성 올리고머인 diglycidylether of bisphenol A (DGEBA, 국도화학(주): YD-128, epoxy equivalent weight (e.e.w.)=185~190 g/eq., 밀도 1.16 g/cm³)를 사용하였다. 경화제는 선형의 아민계인 diethylenetriamine (DETA, 일본 Tosho Co, e.e.w.=20.6 g/eq.), triethylenetetraamine (TETA, 일본



(a)



(b)



(b)

Figure 1. Chemical structure of the epoxy and amine curing agents: (a) skeleton structure and (b) calculated structure obtained by HyperChem 5.0 software.

Tosho Co., e.e.w.=24.3 g/eq.), tetraethylenepentaamine (TEPA 일본 Tosho Co., e.e.w.=27 g/eq.)

의 3종을 제품 그대로 사용하였다. 사용된 에폭시수지와 경화제의 화학구조를 Figure 1에 도시했다. 에폭시수지와 경화제의 화학구조를 Figure 1(a)에 HyperChem 5.0의 소프트웨어로 계산된 화학구조와 분자 사슬길이를 각각 Figure 1(b)에 나타내었다. HyperChem 5.0 software에 의한 conformation structure와 사슬길이는 molecular mechanic force field의 MM+ 방법을 이용하였다.

Resin Casting 및 실험조건. DGEBA (YD-128) 에폭시수지는 진공오븐 속에서 2시간 감압하여 수지 내 잔류한 수분과 유기용제 등을 제거한 후 즉시 사용하였다. 상온에서 경화제 3종 (DETA, TETA, TEPA) 각각과 에폭시수지를 1:1 당량 비로 배합하여 10분간 교반하여 완전히 혼합한 뒤, 진공오븐 속에서 15분간 감압하였다. 몰드는 200×190 mm²의 스티렌레스 판상 쉬이트와 3 mm 두께의 실리콘 고무 spacer로 구성되어 있고, Airtek사 제품인 release #19 이형제로 처리한 몰드에 액체혼합물을 서서히 주입하여 기포가 생기지 않도록 채운다. 수지가 채워진 몰드는 convection oven에서 다음과 같은 경화조건으로 경화되었다:

예비경화조건; 80 °C/4hr,

후경화조건; 80 °C/4hr+120 °C/4hr

이때의 가열속도는 6 °C/min로 유지하였다. 냉각 시에도 역시 일정한 속도인 6 °C/min로 냉각했다.

경화된 에폭시수지 시편은 diamond cutter를 사용하여 다음과 같은 크기로 절단하였다:

인장시험 시편: 140×10×3 mm³

굴곡시험 시편: 80×10×3 mm³

실험 측정. 인장시험, 삼점 굴곡시험은 각 조건당 5개의 시편을 사용하였다. 인장시험은 Instron 4206 장비를 사용하였으며, gauge length는 50 mm, cross head speed는 1 mm/min로 하였다. 시편 양쪽에 유리섬유로 도포된 FRP 재질의 25도 경사의 tab를 25×10×3 mm³ 크기로 하여 접착하여 시험하였다.

굴곡시험은 Instron 4510 장비를 사용하였으며, 시편두께와 지지간의 거리 비는 1:16, cross head speed는 1 mm/min으로 하였고, ASTM D790의 시험방법에 의거하였다.

굴곡시험편의 파단면 관찰은 120배의 광학현미경

Optical Microscopy PLM (A Leiz, Model Laborlux 12 Pols)을 사용하였다.

밀도측정은 ASTM D3800 시험방법으로 측정하여 5개의 평균값을 취하였다.

DSC결과는 DuPont thermal analyzer (TA) 2000이 장착된 DuPont DSC 2010 장비를 이용하여 측정하였다. 이때 질소 분위기 하에서 승온속도는 10 °C/min로 하고 최대 측정온도를 350 °C로 하였다.

TGA 결과는 DuPont TA 2200이 장착된 DuPont TGA 951 장비를 사용하여 측정하였다. 이때 질소 분위기에서 승온속도는 10 °C/min로 하고 최대 측정온도는 800 °C이었다.

적외선분광분석 시험은 에폭사이드의 전환을 측정을 위해 시행되었으며, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) 장비로는 Bomem, Model MB 100-C15분광기를 이용하였다. Scan횟수는 20 회, scan범위는 400~4000 cm⁻¹ 그리고 resolution은 4 cm⁻¹이었다.

TMA 결과는 DuPont TA instrument 2940을 사용하여 측정하였다. 유리전이온도 (°C) 와 선팡창계수 (μm/m°C) 등이 측정되었으며 승온속도는 10 °C/min로 일정하게 하였고, 최고온도는 300 °C이었다.

결과 및 고찰

열적 반응특성 분석. 일반적으로 무촉매 하에서의 에폭시기와 아민기의 경화반응은 Figure 2와 같은 경화반응 기구를 갖는다.³ DGEBA/아민 경화제의 반응 초기온도와 최대 발열온도를 알아보기 위하여 DSC 열분석을 시행하였다. 그 결과를 Figure 3에 도시하였다. Figure 3은 동적 DSC에 의한 미반응 액체혼합물의 DGEBA/아민 경화제에서 경화제의 주쇄에 포함된 질소 및 탄소원자의 개수 (사슬길이) 변화에 따른 발열반응 곡선 변화를 도시한 그림이다.

상온 경화제인 DETA, TETA, 그리고 TEPA의 곡선은 모두 비슷한 발열피크 곡선을 나타내었다. 즉 100 °C 근처에서 최대의 발열반응 형태를 보였다. 발열피크 면적의 크기는 DETA>TETA>TEPA의 순서였고, 각각 반응열은 각각 488, 414, 그리고 365 J/g이었다. 이 결과로부터 DETA 경화제는 3차

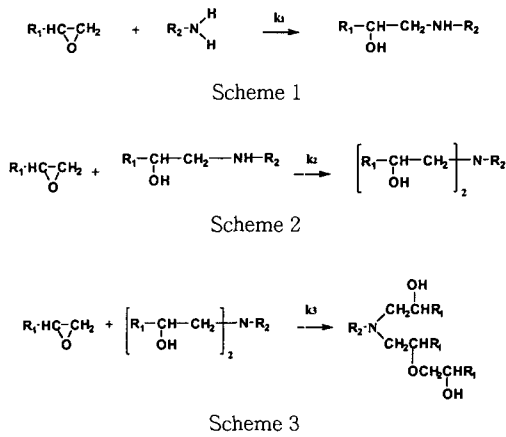


Figure 2. Chemical reaction mechanism of the epoxy/amine cure systems.

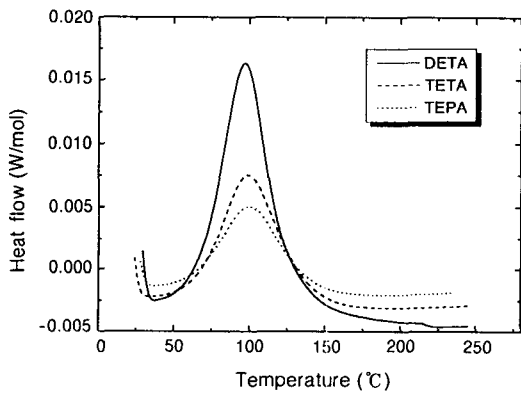
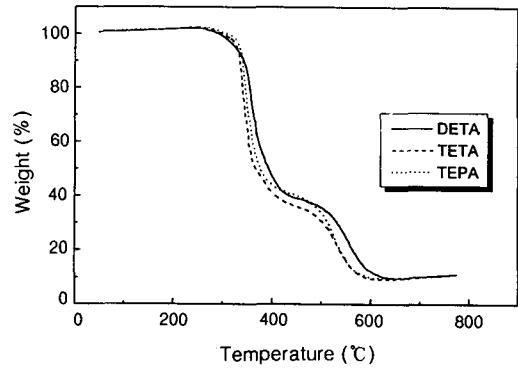
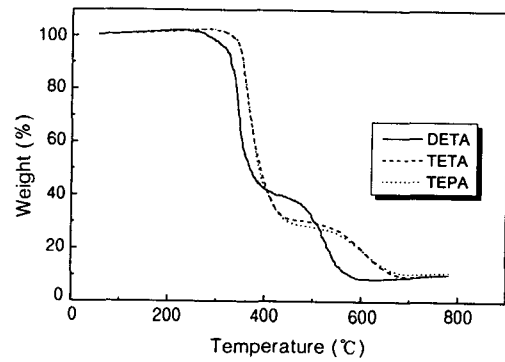


Figure 3. DSC thermograms of the untreated sample in the DGEBA/amine systems.

원 망목상 구조를 상대적으로 많이 형성할 수 있고, 이에 따라 치밀한 구조를 쉽게 갖게 되어 밀도나 기계적 물성이 우수함을 추측할 수가 있다. 전반적으로 사슬길이에 따른 최대 발열온도는 사슬길이가 길어질수록 약간의 증가 추세를 보였고 초기 발열온도에서는 약간 증가하다가 TEPA 경화계에서 감소하는 경향을 나타냈다. DGEBA/DETA 경화계가 초기 및 최대 발열온도에서 상대적으로 낮은 값을 보여 상대적으로 반응성이 우수함을 알 수 있었다. 이는 경화계의 사슬길이가 커지면 단위체적당 가교밀도가 감소하여 밀도가 낮아지고, 점차로 덜 딱딱한 구조를 갖는데 기인한다.⁴



(a)



(b)

Figure 4. TGA thermograms of the DGEBA/ linear amine cure systems: (a) preliminary-cured and (b) post-cured.

열안정성 연구. 열적 안정성을 알아보기 위하여 TGA 열분석을 시행하였다. 초기의 무게감소 현상은 일반적으로 미반응 물질과 흡수된 약간의 수분들이 방출되고, 제대로 성장하지 못한 고분자 사슬들이 붕괴되는 데에 그 원인이 있다.⁵ 그 이후에 일어나는 중량감소는 삼차원 망목상 구조를 형성했던 고분자 사슬들이 분자결합의 절단 및 연쇄이동 반응으로 인하여 일어나는 것으로 실질적인 열분해가 일어나는 것으로 판단된다.⁶

Figure 4(a)는 DGEBA/아민 경화계에서의 TGA 분석결과, 경화계의 주쇄에 포함된 질소 및 탄소원자의 개수(사슬길이)에 따른 중량감소 변화를 도시한 그림이다. 각각의 경화계는 two step으로 무게가 감소하는 비슷한 커브형태를 보였다.

Figure 4(b)는 DETA, TETA, 그리고 TEPA의 후경화계에서 주쇄 분자에 포함된 질소 및 탄소원자의 개수가 커질수록 열안정성이 크다는 것을 보여주었다. 경화조건에 따른 열안정성을 관찰해 보면, 주쇄의 사슬길이가 긴 TETA와 TEPA의 경화계는 후경화한 경우가 예비경화한 경우보다 열안정성이 우수하였으나 주쇄의 사슬길이가 가장 짧은 DETA 경화계는 후경화한 경우가 예비경화한 경우보다 낮은 값을 나타내었다. 즉, 열안정성의 지표가 되는 초기열분해온도는 예비경화의 경우, DETA, TETA, 그리고 TEPA 각각 324, 330, 그리고 335 °C이었으나 후경화의 경우, 320, 348, 그리고 348 °C이었고, 또한 열안정성을 나타내는 최대 열분해온도도 예비경화의 경우, DETA, TETA, 그리고 TEPA 각각 324, 330, 그리고 335 °C이었으나 후경화의 경우, 320, 348, 그리고 348 °C이었다.

에폭사이드기의 전환율 측정을 위한 FT-IR 분석. 에폭시/아민 경화계의 여러 FT-IR 실험 결과들로부터⁷⁻⁹ 방향족 수소의 피크는 1510 cm⁻¹에서 나타나고 이 피크는 경화반응에 참여하지 않기 때문에 에폭사이드의 전환율을 계산할 때 기준 피크로 이용된다.

C-O 피크의 경우는 1000 cm⁻¹와 1200 cm⁻¹ 사이에서 나타나고, 수산화기의 피크는 3500 cm⁻¹에서 나타난다. 미반응 에폭사이드 피크는 913 cm⁻¹에서 나타난다. 수산화기의 FT-IR 결과는 수소결합의 존재로 인하여, 일반적으로 피크 해석이 복잡한 것으로 알려져 있다. 에폭사이드 피크 변화로부터 에폭사이드의 전환율을 계산할 수 있는데 계산은 아래의 식과 같다.

$$\alpha_E = 1 - \frac{\left(\frac{A_{913}}{A_{1510}}\right)_{\text{cured}}}{\left(\frac{A_{913}}{A_{1510}}\right)_{\text{liquid.mixture}}}$$

여기서, A₉₁₃과 A₁₅₁₀은 에폭사이드와 방향족 C-H의 피크를 나타낸다.

Table 1은 경화제의 주쇄에 포함된 질소 및 탄소원자의 개수(사슬길이)와 경화조건이 DGEBA/아민 경화계에서의 에폭사이드의 전환율에 미치는 영향을 보여준다. 예비경화와 후경화의 반응전환율은 DETA, TETA 및 TEPA의 경화계에서 각각 84와 90%, 91과 95% 및 94와 97%이었다. 경화조건에

Table 1. Physical Properties of DGEBA/Linear Amine Cured Systems

item	curing condition	DETA (M.W. = 103 g/mol)	TETA (M.W. = 146 g/mol)	TEPA (M.W. = 189 g/mol)
conversion (%)	preliminary-cured	84	91	94
	post-cured	90	95	97
	liquid mixture	1.148	1.171	1.159
density (g/cm ³)	preliminary-cured	1.200	1.192	1.176
	post-cured	1.190	1.180	1.188
shrinkage (%)	preliminary-cured	4.5	1.8	1.5
	post-cured	3.7	0.8	2.5
thermal expansion coefficient (μm/m°C)	preliminary-cured	199	186	175
	post-cured	177	148	150
glass transition temperature (°C)	preliminary-cured	97	107	107
	post-cured	99	123	123
tensile modulus (GPa)	preliminary-cured	3.9	3.4	3.4
	post-cured	3.6	2.8	2.6
tensile strength (MPa)	preliminary-cured	42	43	31
	post-cured	38	39	45
flexural modulus (GPa)	preliminary-cured	4.3	3.9	3.4
	post-cured	3.4	3.0	3.5
flexural strength (MPa)	preliminary-cured	131	127	119
	post-cured	119	103	114

따른 영향은 후경화물의 에폭사이드기 전환율이 예비경화물의 전환율보다 전반적으로 컸다. 이는 예비경화물의 미반응 에폭사이드기나 혹은 완전하게 경화되지 않았던 분자사슬과 아민기가 후경화 과정에서 에너지를 흡수함으로써 경화반응이 예비경화인 경우보다 좀더 진행되었기 때문이다. 이로써 가교밀도와 유리전이온도가 높아지게 되리라 예측된다. DETA 경화계는 TETA와 TEPA의 경화계보다 낮은 전환율을 보였고 예비 및 후경화물의 전환율은 질소원자의 숫자가 많은 화학 구조일수록 높은 전환율을 나타내었다.

밀도 및 부피 수축을 분석. 경화계의 주쇄에 포함된 질소 및 탄소원자의 개수(사슬길이)와 경화조건 변화에 따른 밀도 변화의 결과를 Table 1에 나타내었다. 액체혼합물, 예비경화물 및 후경화물의 밀도 범위는 각각 1.148-1.171, 1.176-1.200 및 1.180-1.190 g/cm³이었다. 대체적으로 밀도는 주쇄의 사슬길이와는 큰 관계가 없었다. 예비경화 조건에서는 사슬길이가 짧아질수록 밀도가 증가했으나, 후경화 조건에서는 양말단기 사이에 질소원자가 3개이고 탄소원자가 8개를 가지는 TEPA계가 질소원자가 2개이고 탄소원자가 6개를 가지는 TETA 경화계 보다 높게 나타났는데, 이러한 현상은 최대 반응전환율이 TEPA 계가 가장 큰 97%를 나타나는 것과 무관하지 않다. 즉 예비경화 과정에서 반응하지 못한 관능기들이 TEPA 계가 TETA 계보다 더 많이 반응에 기여하여 치밀한 가교구조를 형성했기 때문인 것으로 생각된다. 미경화 액체혼합물에서 예비경화물로 변화하면서 경화반응에 의한 부피수축으로 밀도가 모두 증가했으며, 특히 DETA 경화계는 큰 폭으로 밀도가 상승되는 것을 볼 수 있다. 그러나 예비경화물에서 후경화물로 변화할 때 DETA와 TETA의 계는 밀도가 감소했으나 TEPA 계는 밀도가 증가하였다. 이는 Gillham과 Enns의¹⁰ 열경화물에 대한 물성연구 결과와 유사하다. 그 내용을 살펴보면 다음과 같다. 반응이 진행됨에 따라 가교구조가 생성되고 이에 따라 유리전이온도가 상승하는데, 이때 경화전의 액체혼합물에서 시작되어 1단계 경화를 거치면 밀도가 증가하는 부피수축 현상이 일어나고, 1단계 경화에서 2단계 경화로 변화하게 되면 밀도가 감소하면서 부피가 팽창하는 현상을 경험했다고 했다. 그러나 TEPA는

후경화 과정을 이행함에도 불구하고 계속하여 밀도가 증가하는 1단계 경화 특성을 유지한다고 하겠다.

밀도의 결과로부터 액체혼합물을 기준으로 예비경화물과 후경화물로 변화하는 과정에서 일어나는 shrinkage(%)을 Table 1에 나타내었다. DETA, TETA, 그리고 TEPA의 부피수축 범위는 예비 및 후경화 조건에서 각각 1.5~4.5% 및 0.8~3.7%이었다. 양말단기 사이에 질소원자 1개와 탄소원자 4개를 가지는 DETA 경화계는 낮은 반응 전환에도 불구하고 부피수축율이 주쇄에 질소원자 2개와 탄소원자 6개 및 질소원자 3개와 탄소원자 8개를 가지는 TETA 및 TEPA보다 크게 나타났다. 이것은 질소원자를 1개와 탄소원자 4개를 가지는 DETA는 주쇄가 짧은 관계로 반응 참여 및 이동성이 용이하여 경화과정 중 단위 체적당 분자사슬의 packing이 초기에 매우 급속도로 가장 잘 일어나기 때문인 것으로 생각된다. 예비경화에서 후경화로 변화할 때 DETA와 TETA는 부피가 팽창하는 특성을 보이는 반면에 TEPA는 부피가 수축하는 특성을 보였다.

TMA 결과 분석. Table 1로부터 경화계의 주쇄에 포함된 질소 및 탄소원자의 개수(사슬길이)와 경화조건이 열팽창계수에 미치는 영향을 다음과 같이 알 수가 있었다. 예비경화와 후경화의 열팽창계수의 범위는 각각 175~199 $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ 와 148~177 $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ 이었다. 분자구조상에 질소원자 1개와 탄소원자 4개를 가지는 DETA 경화계가 상대적으로 다른 경화계보다 높은 값을 보였다. 예비경화물이 후경화물보다 높은 열팽창계수를 보였다. 유리전이온도(T_g)는 small molecules가 약 50개 정도의 단위로 열에 의해 움직이기 시작하는 온도으로써 미소구조의 변화를 유발하는 특징을 갖고 있다. 이러한 분자사슬의 미소구조의 변화가 시작하는 온도를 찾기 위해 TMA 분석을 행하였는데, 그 결과를 Table 1의 유리전이온도 항에 나타내었다. 예비경화와 후경화의 유리전이온도 범위는 각각 97~107 $^\circ\text{C}$ 및 99~123 $^\circ\text{C}$ 이었다. 후경화물이 예비경화물보다 크게 나타났다. 이는 후경화물의 반응전환율이 예비경화물의 전환율 보다 높게 나타난 것과 관련이 있다. 즉 예비경화물에 남아있던 미반응 관능기가 경화반응에 기여하여 가교밀도를 증가시켰기 때문이다. 일반적으로 사슬길이가 길면 유리전이온도가 낮아진다고 알려져 있다. 그러

나, 사슬길이가 짧은 DETA가 사슬길이가 긴 TETA와 TEPA보다 낮은 값을 보였다. 이것은 질소원자 1개와 탄소원자 4개를 가지는 DETA의 반응전환율이 질소원자를 2개와 4개를 가지는 TETA와 TEPA보다 낮은 값을 가지기 때문이다. 즉 DETA는 미반응 분자말단기와 완전하게 결합하지 못한 분자 사슬들이 상대적으로 많이 존재하여 열에 의한 미소구조의 변화가 쉽게 일어나기 때문이다.

기계적 물성 분석. 경화제의 주쇄에 포함된 질소 및 탄소원자의 개수(사슬길이)의 미소 인장응력 변화에 대한 응력완화와 응력집중의 영향을 알아보기 위하여 인장시험을 시행하였다. 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 인장탄성률인 경우, 예비경화 및 후경화의 인장탄성률 범위는 각각 3.4~3.9 GPa 및 2.6~3.6 GPa이었다. 후경화물 계에서 주쇄 사슬길이가 짧을수록 큰 값을 나타내었다. 즉 양말단기 사이에 질소원자 1개와 탄소원자 4개를 가지는 DETA 계가 상대적으로 다른 경화제보다 높은 값을 나타냈다. 이러한 현상은 단위 체적당 분자사슬의 packing 상태가 다른 경화제보다 더 크기 때문이고 이는 부피 수축율이 가장 큰 것보다 깊은 관련이 있다. 따라서 초기응력에 대한 변형저항성 즉 강성이 상대적으로 크게 나타날 수 있다. 예비경화물 영역이 후경화물 영역보다 크게 나타났다. 이것은 예비경화물 영역은 망상구조에서의 반응되지 않은 불완전한 사슬 접점인 dangling point가 많이 분포되어 있어서, 외부의 미소 응력을 쉽게 흡수하여, 응력완화 효과를 초래하기 때문인 것으로 생각된다.

인장강도인 경우, 예비경화와 후경화의 인장강도 범위는 각각 31~43 MPa 및 38~45 MPa이었다. 후경화물 계에서 주쇄의 사슬길이가 길어질수록 인장강도가 증가하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 최대 반응전환율의 결과와 일치하는 경향이다. 이는 사슬 길이가 길어짐에 따라 cross-linking unit에 미치는 힘이 사슬주위에 넓게 분산될 수 있어서, 인장응력에 의한 미세 균열의 발생확률을 낮출 수 있었기 때문이다. 또한 DETA와 TETA의 계에서는 예비경화물이 후경화물보다 높게 나타났다. 그러나 TEPA의 계는 그 반대로 나타났다. 이는 shrinkage의 결과와 일치하는 경향이다.

DGEBA/아민 경화제에서 주쇄의 사슬길이에 따

른 shear deformation에 저항하는 능력을 알아보기 위하여 삼점 굴곡시험을 행하였다. 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 굴곡탄성률과 굴곡강도의 결과치는 ASTM D790에 제시된 식을 이용하여 구하였다. 굴곡탄성률의 경우, 예비경화와 후경화의 굴곡탄성률 범위는 각각 3.4~4.3 GPa 및 3.0~3.5 GPa이었다. 후경화물에서 주쇄의 사슬길이와는 일견 무관한 불규칙한 경향을 보인다. 이는 최대 반응전환율의 차이가 이러한 특성에 영향을 미치는 것을 나타낸다. 주쇄에 질소원자 1개와 탄소원자 4개를 가지는 DETA 계가 최대 반응전환율이 낮음에도 불구하고 비교적 큰 값을 보였다. 이것은 단위 체적당 분자사슬의 packing 상태가 다른 경화제보다 더 크기 때문이고 이는 부피 수축율이 가장 큰 것보다 깊은 관련이 있다. 따라서 초기응력에 대한 shear 비틀림에 대한 저항이 상대적으로 강하게 작용할 수 있기 때문이다. 후경화 조건에서, TEPA가 TETA보다 크게 나타났다. 이러한 결과는 TEPA의 전환율, 밀도와 shrinkage (%)가 상대적으로 TETA보다 높은 것과 일치한다. 이는 주쇄에 질소원자가 3개와 탄소원자 8개가 존재하는 TEPA가 질소원자 2개와 탄소원자 6개가 존재하는 화학구조(TETA)보다 질소원자에 존재하는 비공유 전자쌍의 수가 많으므로, 공간 내 다른 분자사슬을 잡아 당기는 인력이 상대적으로 우세하여 packing한 삼차원 망목상 구조를 쉽게 형성할 수 있기 때문이다. 삼차원 망목상 구조의 굴곡탄성률은 경화조건에 따라 형성된 불완전한 network 접점(dangling chains)에 의해 영향을 받는데 예비경화물이 대체로 큰 값을 나타내었다. 이는 예비경화의 경우 자유로운 dangling chains이 상대적으로 많이 존재하여, 굴곡 변형의 에너지를 쉽게 흡수하게 되고, 이에 따라 균열 전파에 대한 완충 역할을 하기 때문인 것으로 생각된다.

굴곡강도의 경우, 예비경화와 후경화의 굴곡강도 범위는 각각 119~131 MPa 및 103~119 MPa이었다. 후경화물에서 주쇄의 사슬길이와는 일견 무관한 불규칙한 경향을 보인다. 이것 역시 최대 반응전환율의 차이가 이러한 특성에 영향을 미치는 것을 나타낸다. 예비경화물이 후경화물 계보다 높은 값을 보였다. 예비경화에 비해 고온에서 반응하는 후경화물의 경우에는 상대적으로 높은 온도에서 장시간 반응하게

되므로, 분자사슬간의 결합과 절단현상이 동시에 일어나는 경쟁반응을⁶ 하게 되는데, 위의 경우에는 상대적으로 절단반응이 우세하게 작용하기 때문인 것으로 생각된다. 이러한 현상은 몇몇 학자들에 의한 에폭시/아민 경화계에 대한 연구 결과와 일치한다.^{11,12} 문헌에 의하면 DMA 분석결과로 고무상영역에서는 후경화물의 탄성계수가 예비경화물의 탄성계수보다 크게 나타나나, 유리영역에서는 이와 반대로 후경화물이 작게 나타나는 거동을 한다고 했다

파단 특성. 고내열 열경화성 수지가 경화된 후의 분자 내부구조를 알아내는 데에는 많은 문제점이 있다. 이때 가장 간편하게 도입될 수 있는 방법으로는 fractography를 들 수 있다. 일반적으로 고려될 수 있는 하중조건으로는 인장, 굴곡, 충격 하중 등을 들 수 있다. 이 중에서 굴곡 파단은 삼차원 망목상 구조 형성시 발생하는 dangling chains에 의해서 생성된 일종의 network defect zone에서 확률적인 균열 전파에 의한 것임을 추정할 수 있다. 이러한 dangling chains에 의해 생성된 network defect zone의 경화제의 종류와 경화조건에 따라 굴곡형태에 미치는 영향을 알아보기 위하여 굴곡 파단면을 관찰하였다. 이 경우에 resin casting 시편 윗면에 가해지는 압축응력과 시편 아래면에 가해지는 인장응력과 함께 시편 중심 내부에 약간의 전단응력이 발생하여, 비교적 brittle한 물질인 경화된 에폭시수지의 굴곡변화에 따

른 미세구조가 가시적으로 나타날 수 있도록 하기 위해서 굴곡 하중을 이용하였다.¹³

Figure 5와 Figure 6은 각각 예비 및 후경화한 DGEBA/ DETA, DGEBA/ TETA 및 DGEBA/ TETA 경화계의 시편을 굴곡 파단 부위에서 광학현미경으로 120배 확대하여 관찰한 사진들이다. 이것은 파단 상태가 매우 brittle하면서 비늘모양의 줄무늬와 같은 형태를 보이는데, 이러한 형태학적인 결과는 일반적인 에폭시수지의 파단 형태와 유사하다.^{13,14} DETA와 TETA의 경화계에서는 후경화한 경우가 예비경화한 경우보다 더 brittle한 형태를 보였다. 이것은 Table 1에서와 같이, 굴곡탄성율과 굴곡강도가 예비경화한 경우보다 후경화한 경우에서 더 낮은 값을 나타내는 현상과 일치한다. 그리고, TEPA의 계에서는 예비 및 후경화한 경우가 서로 비슷한 값을 보여주는데, 이것 또한 Figure 5(c), Figure 6(c)와 같이 brittle한 정도가 비슷한 것과 무관하지 않다. 이러한 현상은 미세구조 형성의 pattern과 관련이 있다. 즉, TETA 계를 살펴보면 예비경화한 경우의 미세구조가 후경화한 것보다 크게 형성된 것을 볼 수 있는데, 이는 미세구조의 형성이 후경화계에서는 일부 억제되고 예비경화계에서는 촉진되었음을 의미하고 그 결과 예비경화계의 굴곡강도가 상대적으로 높아졌음을 알 수 있다.

경화제 종류에 따른 영향을 살펴보면, Figure 5의

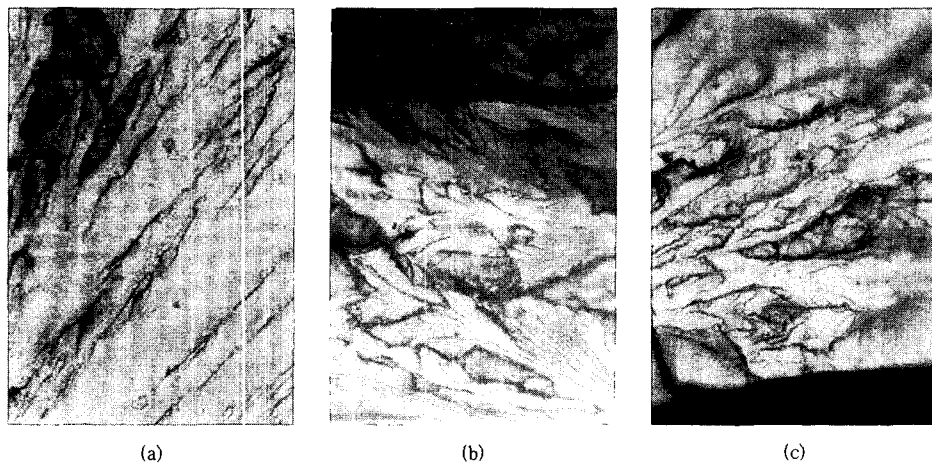


Figure 5. The fracture surface ($\times 120$) of resin castings obtained by flexural test: (a) DETA/DGEBA, (b) TETA/DGEBA, and (c) TEPA/DGEBA preliminary-cured systems.

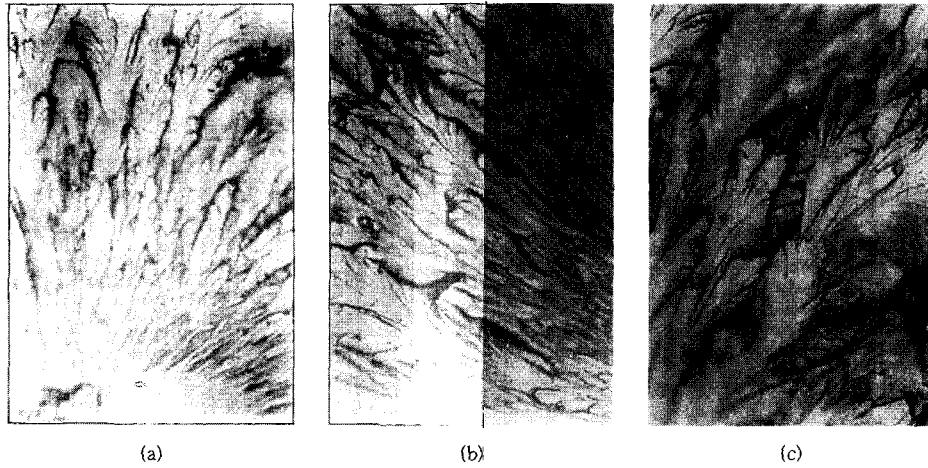


Figure 6. The fracture surface ($\times 120$) of resin castings obtained by flexural test: (a) DETA/ DGEBA, (b) TETA/ DGEBA, and (c) TEPA/DGEBA post-cured systems.

예비경화물에서 TETA가 TEPA보다 미세구조의 domain이 크지만 Figure 6의 후경화물에서는 미세 구조의 형성이 TETA가 더 작게 나타났다. 즉 예비 경화의 경우는 TETA와 TEPA의 미세구조 크기가 각각 $157 \mu\text{m}$ 와 $110 \mu\text{m}$ 이었으나, 후경화의 경우는 각각 $97 \mu\text{m}$ 와 $143 \mu\text{m}$ 이었다. 이것 또한 Table 1에서의 굴곡탄성율과 굴곡강도의 결과와 잘 일치한다. 그러나 굴곡강도의 영향이 굴곡탄성율의 영향보다 덜 민감하게 나타났다. 이러한 현상은 Lee의 연구결과와¹⁵ 일치한다.

율은 주쇄의 사슬길이가 길어질수록 증가한다. 경화 물의 경우 밀도는 주쇄의 사슬길이와는 큰 관계가 없으나, 인장탄성율은 주쇄의 사슬길이가 짧을수록 크고, 인장강도는 그와 반대의 경향을 보인다 (Table 1 참조). 그 외의 유리전이온도, 굴곡탄성율, 굴곡강도는 주쇄의 사슬길이와는 일견 무관한 불규칙한 형태를 보인다. 이는 최대 반응전환율의 차이가 이러한 특성에 큰 영향을 미치는 것을 나타낸다. 굴곡 파단 특성은 최대 반응전환율과 밀접한 관계를 나타내었다 (Table 1 참조).

결 론

선형의 이관능성 에폭시수지인 DGEBA와 선형의 아민 경화제 3종 (DETA, TETA, TEPA)과의 에폭시/아민 경화물계의 예비 및 후 경화조건에서 경화제의 주쇄에 포함된 질소 및 탄소원자의 개수 변화에 따른 반응특성, 열적 특성, 기계적 특성 등의 여러 가지 변화를 화학구조 결합에 의한 미세 기계적 특성 발현의 관점에서 고찰한 결과는 다음과 같다.

수지 경화물의 특성은 경화제의 주쇄에 포함된 질소 및 탄소원자의 개수 즉 사슬길이 (분자량)와 화학 구조에 따라 매우 큰 영향을 받는다 (Table 1 참조). 주쇄의 사슬길이가 짧을수록 반응열이 크고 최대 발열온도와 열안정성이 낮아진다. 또한 최대 반응전환

참 고 문 헌

1. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, and J. I. Kroschwitz, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed., vol. 6, p. 225, John Wiley & Sons, New York, 1986.
2. S. H. Goodman, "Handbook of Thermoset Plastics", vol. 5, p. 132, Noyes Publications, New York, 1986.
3. I. T. Smith, *Polymer*, **2**, 95 (1961).
4. J. R. Lee, J. H. Kim, K. S. Lee, and S. G. Lee, *Polymer (Korea)*, **14**, 590 (1990).
5. W. J. Schultz, "International Encyclopedia of Composites", ed. by S. M. Lee, vol. 2, p. 77, VCH Pub. Inc., New York, 1990.
6. M. R. Kamal and B. Huang, "Handbook of Polymer

- Degradation”, ed. by S. H. Hamid, M. B. Amin, and A. G. Maadhah, p. 127, Marcel Dekker Inc., New York, 1992.
7. Y. G. Lin, H. Sautereau, and J. P. Pascault, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 2171 (1986).
 8. X. Wang and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 2267 (1991).
 9. T. P. Skourlis and R. L. McCullough, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 481 (1996).
 10. J. K. Gillham and J. B. Enns, *TRIP*, **2**, 406 (1994).
 11. J. B. Enns, “The Cure of Thermosetting Epoxy/Amine Systems”, chap. 5, University Microfilms International, Ann Arbor, Michigan, 1982.
 12. K. P. Pang and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 1969 (1989).
 13. J. R. Lee and J. H. Kim, *Composite(Korea)*, **1**, 10 (1988).
 14. D. T. Turner, “Fractographic Effect of Glassy Organic Networks”, in “Characterization of Highly Cross-linked Polymers”, ed. by S. S. Labana and R. A. Dickie, *ACS Symp. Series* **243**, 1984.
 15. J. R. Lee, J. Y. Park, and J. M. Lee, *Composite(Korea)*, **7**, 26 (1994).