

# 탄성에폭시 블렌드 시스템의 열적 특성 및 내충격성에 관한 연구

論 文

53C-4-2

## Study on the Thermal Properties and High Impact of Elastic Epoxy Blend System

李慶龍\*·李琯雨\*\*·閔知泳\*·崔龍成\*·朴大熙\*\*

(Kyoung-Yong Lee · Kwan-Woo Lee · Ji-Young Min · Yong-Sung Choi · Dae-Hee Park)

**Abstract** - Elastic-factor of elastic epoxy were investigated by TMA (Thermomechanical Analysis), DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analysis), TGA (Thermogravimetric Analysis) and FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscope) for structure-images analysis as toughness-investigation to improve brittleness of existing epoxy resin. A range of measurement temperature of the TMA and DMTA was changed from  $-20[^\circ\text{C}]$  to  $200[^\circ\text{C}]$ , and TGA was changed from  $0[^\circ\text{C}]$  to  $600[^\circ\text{C}]$ . Glass transition temperature ( $T_g$ ) of elastic epoxy was measured through thermal analysis devices with the content of 0[phr], 20[phr] and 35[phr]. Also, thermal expansion coefficient ( $\alpha$ ), high temperature, modulus and loss factor were investigated through TMA, TGA, and DMTA. In addition, the structure of specimens was analyzed through FESEM, and then elastic-factor of elastic epoxy was visually showed by FESEM. As thermal analysis results, 20[phr] was more excellent than 30[phr] thermally and mechanically. Specially, thermal expansion coefficient, high temperature, modulus, and damping properties were excellent. By structure-images analysis through FESEM, we found elastic-factor of elastic epoxy that is not existing epoxy, and proved high impact.

**Key Words** : Elastic epoxy, High impact, High temperature, Glass transition temperature

### 1. 서 론

에폭시 수지란 분자 내에 에폭사이드기를 하나 이상 가지고 있는 예비중합체와 경화된 수지를 일컫으며, 경화반응을 통해 2차원적인 선상 구조가 3차원적인 망상 구조로 바뀌는 대표적인 열경화성 고분자 화합물이다. 경화된 에폭시 수지는 내열성, 내부식성, 접착력, 전기 절연성 등의 물성이 우수하므로 접착제, 코팅제, 전기전자재료, 섬유 강화 복합재료 등 그 용도 및 응용분야가 다양해 최근에 그 수요량이 계속 증가하고 있는 추세이다. 또한, 에폭시 예비중합체 및 경화제의 종류가 다양하여 여러 가지 물성을 발현할 수 있으며, 기계적 물성, 내화학성이 우수하고 경화 반응시 물과 같은 부산물이 생성되지 않고 성형시 수축변형이 적은 장점으로 인해서 고분자 복합재료의 매트릭스로서 중요하게 사용되어 왔다 [1].

그러나 에폭시 수지는 높은 유리전이온도 ( $T_g$ )와 우수한 물성에도 불구하고 고온 흡습성 및 높은 가교 밀도로 인해서 순간적인 충격에 쉽게 파괴되는 단점을 가지고 있다. 흡습성은 에폭시 예비중합체나 경화제의 분자 내에 소수성기를 도입하여 화학구조를 바꾸는 방법을 통해서 개선시킬 수 있으나, 순간적인 충격에 취약한 성질은 에폭시 수지뿐만 아니라 다른 대부분의 열경화성 수지에서도 해결해야 할 과제 중의 하나이다 [1]-[3]. 비단, 이러한 취성특성은 구조적인 시스

템에서의 제약뿐만 아니라 절연부품으로서 많은 제약을 주어 고압용 전기재료의 이용에 한계성을 나타내었다.

일반적으로 재료의 내충격성은 하중을 받는데 이용되는 가장 중요한 성질 중의 하나로서, 크랙의 발생이나 성장에 대한 그 물질의 고유한 저항성이라고 정의할 수 있다. 이러한 내충격성이 요구되는 기존 에폭시와 같은 취성 고분자에 개질제를 첨가하면 생성된 고무상 입자가 크레이징 또는 매트릭스의 소성변형을 유도하여 강인성이 증가한다. 이때의 강인화 정도는 첨가되는 고무상의 양과 크기, 계면강도, 응력 조건 등과 같은 강인화 기구에 따라서 달라진다 [1]. 따라서 기존 에폭시의 강인화를 위해서 개질제를 첨가한 탄성을 갖는 에폭시의 강인화 인자를 추적하는 일은 의미있는 일이라고 생각된다. 사실, 에폭시 수지의 취성을 개선하기 위한 강인화에 대한 연구는 과거부터 수행되어 왔다.

그러나 에폭시 수지의 고유물성을 감소하는 역효과를 발생하게 되었다. 예를 들어, 개질제의 말단에 존재하는 카르복실기는 에폭시기와 반응함으로써 고무상 입자의 크기를 최적으로 유지하는 역할과 분산된 고무상과 매트릭스인 에폭시 간의 계면 접착력을 증대시킴으로서 강인화 효과를 증대하는 역할을 하게 된다. 그러나 반응성 액상 고무의 도입으로 수지의 강인성이 향상되는 반면, 액상 고무 내의 열안정성과 산화안정성이 감소하여 탄성률, 유리전이온도, 내열성등 에폭시 수지 고유의 물성을 저하시키는 역효과를 초래하게 된다 [1, 2].

따라서 본 논문에서는 취성이 개선된 고전압용 에폭시의 적정 탄성률과 개질제의 혼합 조건을 얻기 위하여, TMA, TGA, DMTA 및 FESEM의 방법을 이용하여 내충격성, 탄성률 및 내열성 등 열적, 구조적 특성이 개선된 에폭시에 대하여 연구하였다.

\* 學生會員 : 圓光大 電氣電子및情報工學部 碩士課程

\*\* 正 會 員 : 圓光大 電氣電子및情報工學部 博士課程

\*\* 正 會 員 : 圓光大 電氣電子및情報工學部 教授 · 工博

接受日字 : 2003年 11月 20日

最終完了 : 2004年 2月 7日

## 2. 시료 및 실험방법

### 2.1 시편 제작

대표적인 에폭시로 알려진 Bisphenol A형 에폭시와 상용성을 갖는 액상 개질제를 첨가하여 경화를 진행하였다. 개질제는 0[phr], 20[phr] 및 35[phr]의 비율로 해서 에폭시와 개질제를 장시간 교반하였다. 그리고 충전제와 경화제를 첨가한 후 약 30분간 0.05[Torr]에서 탈포를 실시하였다. 준비된 시편금형에 탈포가 완료된 에폭시와 개질제의 혼합액을 투입한 후, 기포가 없어질 때까지 다시 진공 탈포 과정을 수행하였다. 일반적으로 치밀한 경화를 위해서 고온에서 순간적인 경화를 수행하는 것 보다 저온에서 서서히 경화를 진행시켜야 치밀한 가교가 이루어진다. 또한, 혼합액의 미반응 물질들의 완전한 경화를 유도하기 위해서 두번의 경화과정을 수행하였다. 따라서 1차 경화는 130[°C]에서 3시간, 2차 경화는 120[°C]에서 12시간으로 하여 시편을 제작하였다.

### 2.2 실험 방법

재료의 유연성과 열적 거동을 알아보기 위해 사용된 열분석 장비는 TMA (TA, TMA2940), DMTA (Polymer Laboratories, DMTA Mark2 Comb.) 및 TGA (TA, TGA2960)이다. TMA와 DMTA의 온도범위는 -20[°C]에서 200[°C]까지 변화시켰고, 승온 속도는 4[°C/min]로 하였다. TGA의 온도범위는 0[°C]에서 600[°C]까지 변화시켰고, 승온 속도는 10[°C/min]로 하였다. 그리고 TMA의 하중은 0.05[N]을 인가하였고, 주파수에 의해 탄성 거동을 알아보는 DMTA의 주파수는 1[Hz], 5[Hz] 및 10[Hz]이었다. TMA는 주로 열팽창계수를 알아보기 위한 장비이지만, 이번 실험에서는 유리전이온도도 측정하였고, DMTA를 이용하여 탄성계수와 기계적 댐핑 특성인 Tanδ를 측정하였다. 또한, 주파수의 증가에 따라서 시료들의 탄성계수와 Tanδ의 변화가 어떤 상관성을 갖는지 조사하였다. 탄성입자의 시각적인 구조를 분석하기 위해서 FESEM (Hitachi, S-4300)을 도입하였다. 시편은 상온에서 파단할 경우 파단면의 변형이 발생할 우려가 있어서 액체질소에 급냉시켜 파단한 후, 1000배 및 5000배의 배율과 15[kV]의 전압에서 구조를 관찰하였다.

## 3. 실험 결과

### 3.1 TMA 분석

그림 1은 -20[°C]에서 200[°C]까지의 온도범위에서 시편에 따른 열팽창계수 (α) 변화를 나타낸 것이다. 0.05[N]의 하중을 가하면서 실험 한 결과, 20[phr]가 열팽창계수 변화율이 가장 적은 62.8[μm/m°C]로 나타났다. 일반적으로 열팽창계수는 유리전이온도 전후에 발생한다. 개질제 비율에 따른 유리전이온도와 열팽창계수를 표 1에 나타내었다. 표 1에서 열팽창계수가 유리전이온도 전에 가장 적게 나타난 것은 35[phr]이었으며, 유리전이온도 후에 가장 높게 나타난 것도 35[phr]이었다.

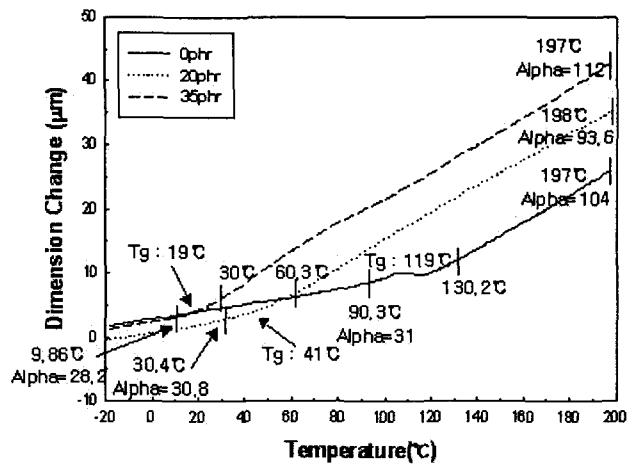


그림 1. 여러 시편의 온도에 따른 길이 변화.

Fig. 1. Length changes according to temperature of different specimens.

표 1. 여러 시편에 따른 열팽창계수와 유리전이온도.

Table 1. Thermal expansion coefficient and Tg values by different specimens.

Specimens [phr]	Tg[°C]	α[μm/m°C]	
		Before Tg	After Tg
0	119	31	104
20	41	30.8	93.6
35	19	28.2	112

그러나 그림 2에서 알 수 있듯이, 전체적인 열팽창계수의 변화율은 0[phr]가 가장 크고, 20[phr]가 가장 작다. 따라서 0[phr]의 경우, 재료의 열팽창률이 크기 때문에 외력에 대한 순간적인 충격을 견디지 못하고 파단되는 취성 (brittleness) 특성을 보이게 된다. 이것은 금속과의 계면 특성에서 기계적인 손상을 유발하여 평균수명을 단축시킬 수 있다. 반면, 개질제를 첨가하여 구조적으로 매트릭스를 형성한 20[phr]의 경우, 다른 시편에 비해서 내충격성이 상당히 진전이 되었다는 것을 예상할 수 있다. 또한, 실험에서 개질제가 증가할수록 유리전이온도가 감소하여 열팽창률이 다소 증가하는 것을 발견할 수 있다. 따라서, 적절한 개질제의 선택이 요구됨을 알 수 있다.

### 3.2 TGA 분석

그림 3과 표 2는 각각의 시료들의 열 중량 분석 결과를 나타낸 것이다. 그림 3에서 알 수 있듯이 20[phr]가 열 분해 개시 온도가 257[°C]로 다소 일찍 발생하였지만, 이후에 나타나는 열안정성은 35[phr]보다 우수하였다. 이는 개질제 함량이 20[phr]일 때는 치밀한 매트릭스 구조를 형성하여 높은 T<sub>max</sub>를 나타내었으나, 개질제 함량이 증가하면 매트릭스 형성에 있어서 시료의 점도 증가로 인한 혼합도의 저하로 탄성에폭

시 시스템이 불완전한 매트릭스 구조를 이루기 때문이라고 생각된다 [5]-[7].

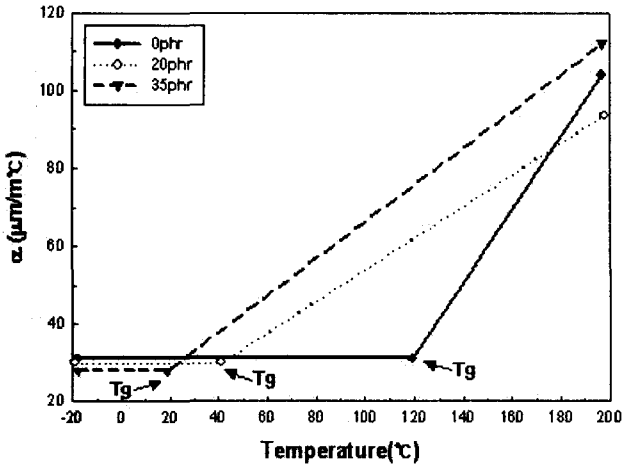


그림 2. 여러 시편에 따른 열팽창계수와 유리전이온도 변화.  
Fig. 2. Thermal expansion coefficient and Tg changes according to temperature of different specimens.

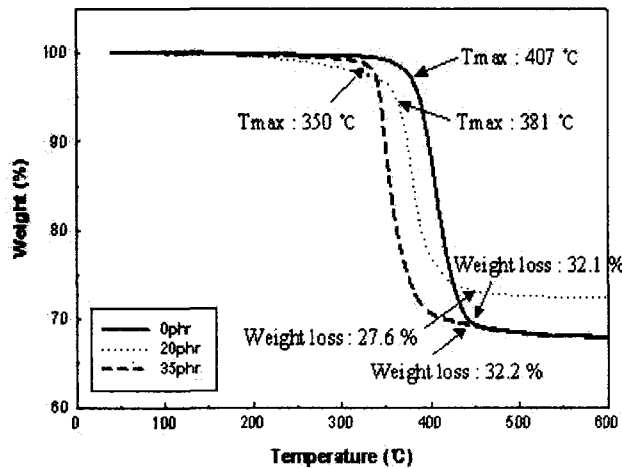


그림 3. 여러 시편의 온도에 따른 중량 변화.  
Fig. 3. Weight changes by temperature of different specimens.

표 2. 여러 시편의 열적 안정도.  
Table 2. Thermal stabilities of different specimens.

Specimens [phr]	IDT [°C]	Tmax [°C]	Weight loss[%] at 600[°C]
0	356	407	32.1
20	257	381	27.6
35	319	350	32.2

한편, 표 2에서 보는 바와 같이 각각의 시료의 열 분해 개시 온도 (IDT)는 257[°C]~356[°C]에서 일어나고 있다. 이후에 발생하는 최대 무게 감량시의 온도 (Tmax)는 35 [phr]

가 350[°C]로 가장 먼저 나타났다. 중량 손실은 0[phr]가 32.1[%], 35[phr]가 32.2[%]로써 27.6[%]을 나타낸 20[phr]의 중량 손실이 가장 적게 나타났다. 이로써 20[phr]가 다른 시료들보다 내열성이 가장 우수한 것을 알 수 있다.

### 3.3 DMTA 분석

그림 4는 1[Hz]의 주파수에서 -20[°C]에서 200[°C]까지 온도를 4[°C/min]로 상승시켰을 때 발생하는 각 시편들의 탄성계수를 나타낸 것이다. 그림 4에서 알 수 있듯이, 세 가지 조성비중에서 35[phr]가 초기 탄성계수가 가장 높고 0[phr]가 가장 낮은 것으로 나타났다. 이것은 에폭시에 첨가한 개질제의 유리전이온도의 영향으로 생각된다. 첨가된 개질제는 유리전이온도가 상온보다 훨씬 낮은 저온 (약 -30[°C]) 영역이다. 재료들은 특성상 유리전이온도 이하에서는 탄성도가 우수한 유리상으로 존재하며, 유리전이온도 이상에서는 점성도가 높은 고무상 형태로 존재한다.

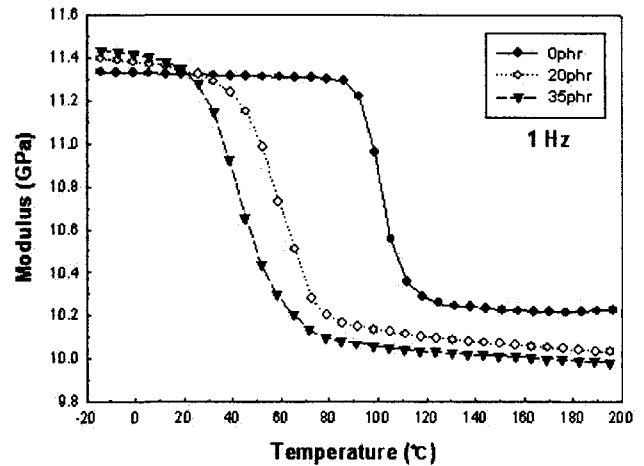


그림 4. 주파수 1[Hz]에 따른 여러 시편의 Modulus 변화.  
Fig. 4. Modulus changes of different specimens by frequency 1[Hz].

따라서 개질제 함량이 가장 많은 35[phr]의 경우, 유리전이온도 이하에서는 탄성도가 가장 높은 유리상으로 존재하기 때문에 초기탄성계수가 가장 높은 11.45[GPa]로 나타났다. 20[phr]의 경우, 35[phr]보다 개질제의 함량이 적지만 0[phr]인 기존의 에폭시보다 초기 탄성계수가 11.34[GPa]로 높게 나타났다. 그러나 초기 탄성계수의 변화는 온도를 상승시킬 때 따라 반전되는 것을 알 수 있다. 이렇게 재료들의 탄성계수가 급격히 감소하는 온도가 상기 설명한 유리전이온도가 발생하는 개시점이다.

그림 4와 같이 탄성계수가 갑자기 급감하는 이유는 시편들이 유리전이온도 이상에서는 유리상이 아니라 점성도가 높아 에너지 손실이 높은 고무상으로 존재하기 때문이다. 이와 같은 탄성계수를 소위, 손실 또는 점성 탄성계수라고 한다. 그래서 개질제 함량이 가장 많고 유리전이온도가 가장 낮은 35[phr]의 탄성계수가 가장 빨리 감소하고, 다음으로 35[phr]보다 개질제 함량이 적어서 유리전이온도가 상온보다 높게 나타나는 20[phr]의 탄성계수 감소가 약간 늦게 나타났다. 기존에폭시인 0[phr]의 경우에는 유리전이온도가 매우 높아서

약 100[°C] 부근에서 탄성계수가 급감하는 현상이 일어났다. 이것은 기존 에폭시가 매우 높은 가교밀도를 갖고, 분자량이 크기 때문이다. 따라서, 외부 에너지 (주파수, 온도)에 대한 각 시편의 탄성계수 변화에서 개질제를 20[phr] 첨가한 탄성에폭시는 35[phr]를 첨가한 탄성에폭시 보다 고온에서 탄성계수의 변화가 발생하는 것을 알 수 있다. 이것은 20[phr]가 열적, 기계적으로 우수하다는 것을 시사하는 것이다.

그림 5는 1[Hz]의 주파수에서 -20[°C]에서 200[°C]까지 온도를 4[°C/min]로 상승시켰을 때 발생하는 여러 시편의 Tanδ를 나타낸 것이다. 그림 5에서 0[phr]의 Tanδ가 가장 높은 0.56으로 나타났으며, 나머지 탄성에폭시의 경우에는 35[phr]의 Tanδ가 20[phr]보다 높은 0.46으로 나타났다. 본 실험은 전기적인 실험과는 달리 승온 속도의 열적 분위기에서 주파수에 의한 시료의 변화를 보기 위함이다. 소위, 이러한 실험을 동역학적 실험이라 정의한다.

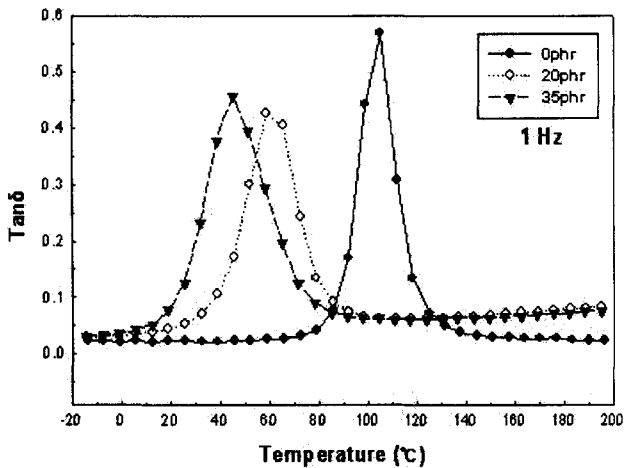


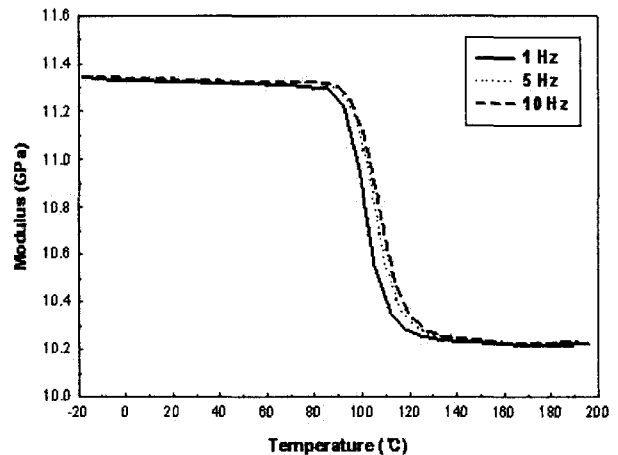
그림 5. 주파수 1[Hz]에 따른 여러 시편의 Tanδ 변화.  
Fig. 5. Tanδ changes of different specimens by frequency 1[Hz].

일반적으로 점성과 탄성을 갖는 재료를 점탄성 재료라고 한다. 이번 실험에서 사용된 재료는 전형적인 점탄성을 갖는다. 자극인 변형이 사인형태로 주어지는 시간-변형 (또는 응력)의 관계에서 탄성반응은 자극인 변형과 같은 위상을 가지나 점성반응은 90° 느린 반응을 보이게 된다. 그러나 점탄성을 지닌 고분자의 반응은 이 두 극단의 중간형태를 지니게 된다. 따라서 자극인 변형과 위상차가 없는 탄성을 저장탄성계수라 하고 위상이 90° 늦게 반응하는 점성을 점성 (손실) 탄성계수라고 한다. 저장탄성계수는 탄성에 의해 손실없이 저장되는 에너지를 대표하는 것이며, 점성에 의해 손실되는 에너지를 대표하는 것은 점성탄성계수라고 볼 수 있다. 그리고 점성탄성계수와 저장탄성계수의 비를 구하여 나타낸 것이 Tanδ 값이 된다. 이 값은 유리전이온도 영역에서 가장 높게 나타난다. 그리고 두 탄성계수 중에서도 점성탄성계수가 가장 큰 값을 나타낸다. 다시 말해서, 재료의 점성도가 증가하고 탄성도가 감소하였다는 것이다. 이러한 이유에서 Tanδ를 loss factor라고 부르기도 한다. 따라서 Tanδ가 커지면 점성탄성계수가 증가하기 때문에, 에너지 손실량, 즉 에너지의 외

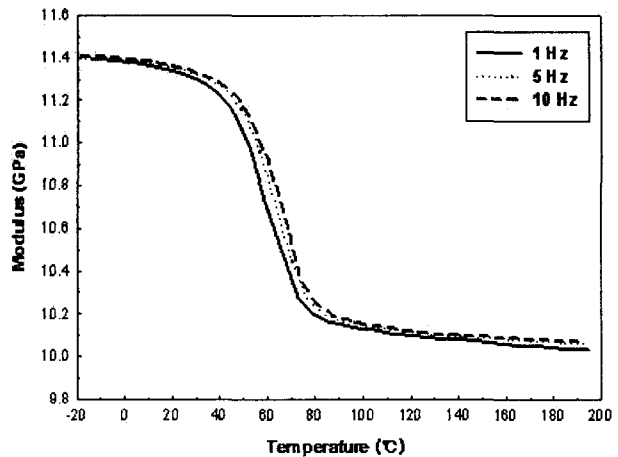
부 방출이 많아지므로 댐핑 특성이 커지게 된다. 그러므로 재료의 탄성도를 향상시키기 위해서는 Tanδ값을 낮게 조절하는 것이 좋다. 이 실험에서 얻고자 하는 것은 Tanδ측정에 의한 재료의 댐핑 거동을 알아냄으로서 열적, 기계적으로 우수한 재료를 찾는 것이다. 그 결과, Tanδ가 가장 낮고, 댐핑 특성이 우수한 20[phr]가 다른 재료들보다 우수한 열적, 기계적 특성을 보였다.

그림 6과 7은 각각 시료들의 탄성계수와 Tanδ가 주파수에 대해서 어떤 상관성을 갖는지를 나타낸 것이다. 그림 6(a)에서 0[phr]인 기존 에폭시는 주파수가 증가함에 따라 탄성계수가 증가하는 것을 알 수 있다. 개질제가 첨가된 그림 6(b) 및 (c)의 탄성에폭시도 주파수가 증가함에 따라 탄성계수가 증가하는 것을 알 수 있다. 다시 말해서 여러 시료들이 주파수와 함수관계에 있다는 것을 증명해주는 것이다. 이것은 시료들이 갖는 유리전이온도가 주파수의 영향으로 상승하였기 때문이다.

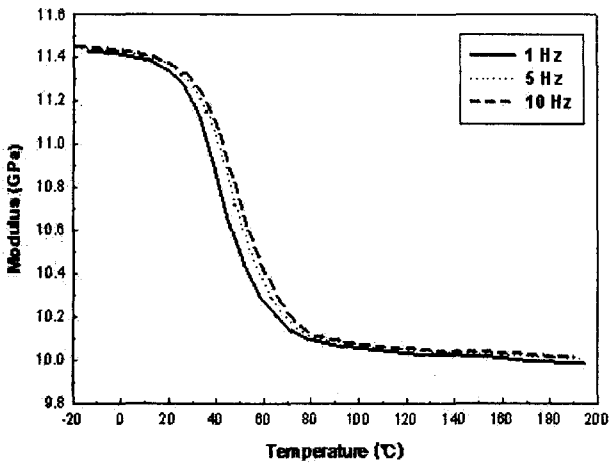
표 3, 4 및 5에서 주파수가 증가함에 따라, 0[phr], 20[phr], 35[phr]는 탄성계수의 증가와 함께 온도가 점차적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 즉, 탄성계수와 유리전이온도는 주파수의 영향을 받는다.



(a)



(b)



(c)

그림 6. 여러 시편과 주파수에 따른 Modulus 변화.

Fig. 6. Modulus changes by different frequency of (a) 0 [phr], (b) 20[phr] and (c) 35[phr].

표 3. 1[Hz]에 따른 여러 시편의 Modulus 변화.

Table 3. Modulus changes of different specimens by 1[Hz].

Specimens[phr]	T[°C]	Modulus[GPa]
0	92	11.1
20	32	11.2
35	19	11.3

표 4. 5[Hz]에 따른 여러 시편의 Modulus 변화.

Table 4. Modulus changes of different specimens by 5[Hz].

Specimens[phr]	T[°C]	Modulus[GPa]
0	96	11.2
20	36	11.3
35	23	11.4

표 5. 10[Hz]에 따른 여러 시편의 Modulus 변화.

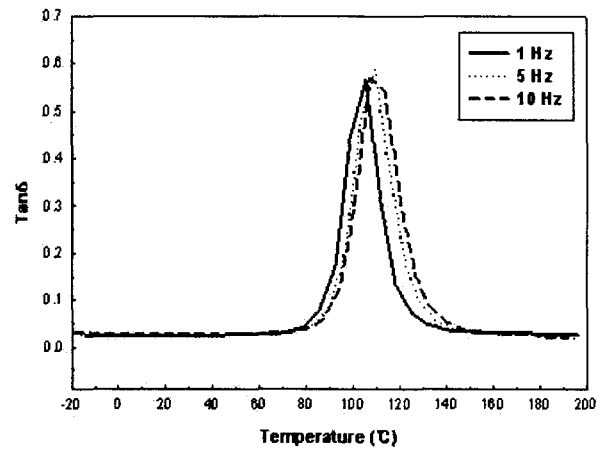
Table 5. Modulus changes of different specimens by 10[Hz].

Specimens[phr]	T[°C]	Modulus[GPa]
0	100	11.3
20	40	11.4
35	27	11.5

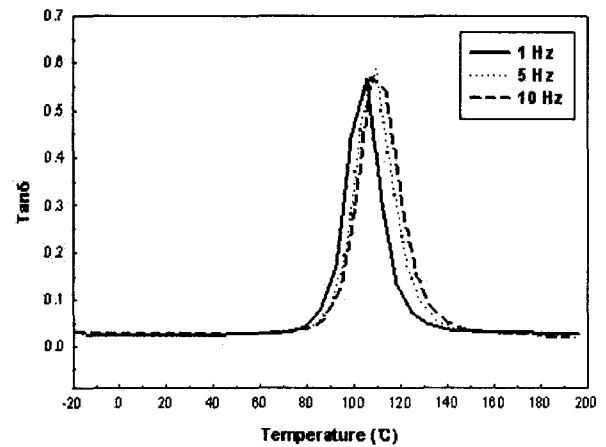
그림 7은 주파수에 따른  $Tan\delta$ 의 변화이다. 그림 7 (a)에서 0[phr] 기준에폭시는 주파수가 증가함에 따라  $Tan\delta$ 가 증가하는 것을 알 수 있다. 그림 7 (b) 및 (c)의 개질제가 첨가된 탄성에폭시도 주파수가 증가함에 따라  $Tan\delta$ 가 증가하는 것을 알 수 있다.

일반적으로  $Tan\delta$ 는 유리전이온도 사이에서 피크값을 갖는다. 그림 7의  $Tan\delta$  피크값을 표 6, 7 및 8에 나타내었다. 표 6, 7 및 8에서 주파수가 증가함에 따라, 0[phr], 20[phr], 35[phr]는  $Tan\delta$ 의 증가와 함께 온도가 점차적으로 상승하는 것을 알 수 있다. 즉,  $Tan\delta$ 와 유리전이온도는 주파수의 영향

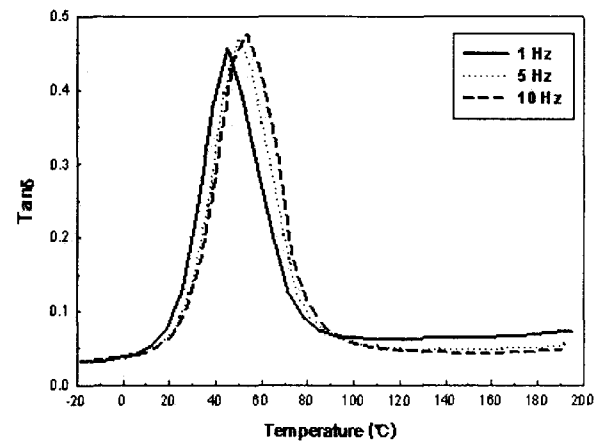
을 받는다. 이로써  $Tan\delta$ 도 주파수와 함수관계에 있음을 알 수 있었다. 그리고 댐핑 특성인  $Tan\delta$ 의 증가가 약간 보이는 했지만 탄성계수의 변화에 비해 변화량이 적어서 무시할 수 있다고 생각되었다. 이것으로 탄성에폭시는 주파수가 증가할 수록 탄성계수와  $Tan\delta$ 가 증가하여 서로 함수관계에 있다는 것이 증명되었다 [4].



(a)



(b)



(c)

그림 7. 여러 시편과 주파수에 따른  $Tan\delta$  변화.

Fig 7.  $Tan\delta$  changes by different frequency of (a) 0[phr], (b) 20[phr], and (c) 35[phr].

표 6. 1[Hz]에 따른 여러 시편의 Tanδ 변화.

Table 6. Tanδ changes of different specimens by 1[Hz].

Specimens[phr]	T[°C]	Modulus[GPa]
0	105	0.56
20	59	0.43
35	45	0.46

표 7. 5[Hz]에 따른 여러 시편의 Tanδ 변화.

Table 7. Tanδ changes of different specimens by 5[Hz].

Specimens[phr]	T[°C]	Modulus[GPa]
0	109	0.59
20	63	0.44
35	50	0.47

표 8. 10[Hz]에 따른 여러 시편의 Tanδ 변화.

Table 8. Tanδ changes of different specimens by 10[Hz].

Specimens[phr]	T[°C]	Modulus[GPa]
0	107	0.57
20	67	0.46
35	54	0.48

3.4 FESEM 분석

그림 8, 9 및 10은 탄성에폭시에 분포하는 고무상 입자를 시각적으로 관찰하기 위한 FESEM 사진을 나타낸다. 서론에서 언급하였듯이 매트릭스에 분산된 고무상 입자는 계면접착력을 증진시킴으로써 강인화 효과를 증대하는데 결정적인 역할을 하게 된다. 따라서 분산된 고무상 입자의 분포형태와 성장과정을 관찰하기 위해서 FESEM (전계방사형 주사전자현미경)을 사용하였다. 열전자 검출 방식인 normal SEM은 시편에 손상을 입힐 우려가 있어서 전계방사형 검출방식인 FESEM을 사용하게 되었다.

그림 8 (a)와 (b)는 0[phr]의 파단면을 나타낸 FESEM 이미지이다. 가교밀도가 매우 높은 0[phr]는 다른 취성 고분자들과 유사한 연성이 없는 거친 단면 특성을 나타내고 있다. 고무상 입자들의 분포가 보이지 않는 0[phr]의 경우, 가교밀도가 높아서 순간적인 충격에 쉽게 파괴되는 취성을 갖고 있다.

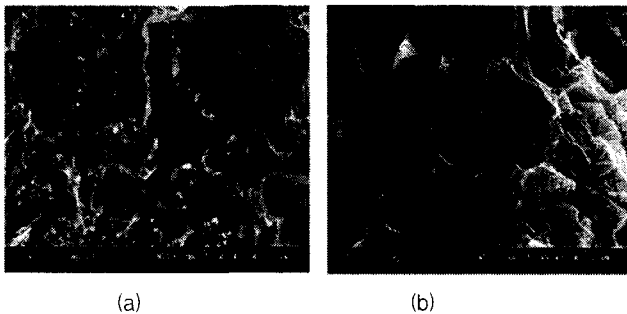


그림 8. 1000배와 5000배의 배율에 따른 0[phr]의 파단면. Fig. 8. FESEM images for the fracture surfaces of 0[phr] by (a) 1000 times and (b) 5000 times.

그림 9 (a)와 (b)는 개질제를 20[phr] 첨가한 탄성에폭시의 파단면을 보여주고 있다. 가운데와 측면에서 부분적으로 에폭시 매트릭스에 고무상 입자들이 분포하는 것을 볼 수 있다. 그리고 0[phr]에 비해 파단면의 계면 특성은 유연성이 부가되어진 느낌을 받을 수 있다. 분산상 입자들은 외부 충격 에너지를 흡수하여 에폭시 수지의 강인성을 향상시키는 것으로 알려져 있다. 분산상 입자를 5000배로 확대시켰을 때 대체적으로 입자의 직경이 약 1.5[μm] 정도이었다.

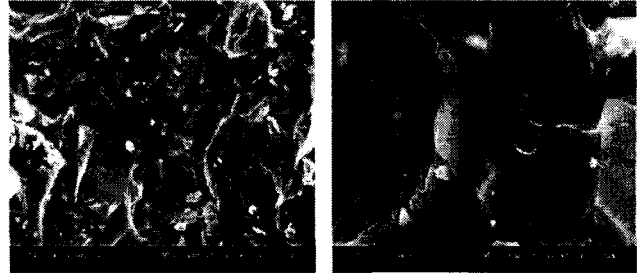


그림 9. 1000배와 5000배의 배율에 따른 20[phr]의 파단면. Fig. 9. FESEM images for the fracture surfaces of 20[phr] by (a) 1000 times and (b) 5000 times.

그림 10 (a)와 (b)는 개질제를 35[phr] 첨가한 탄성에폭시의 파단면을 보여주고 있다. 가운데 부근에 고무상 입자가 많이 밀집되어 있고, 측면으로 갈수록 부분적으로 분포하는 것을 알 수 있다. 파단면의 계면특성도 상당한 유연성을 보여주고 있다. 35[phr]의 개질제가 첨가된 탄성에폭시가 20[phr] 첨가된 탄성에폭시와 다른 분산상을 보여주는 것은 매트릭스와 개질제간의 상전환율과 상용성의 차이 때문이다.

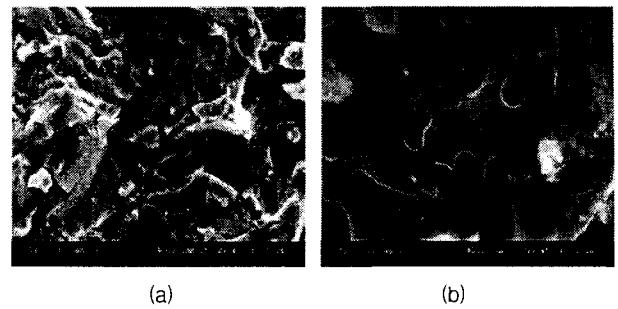


그림 10. 1000배와 5000배의 배율에 따른 35[phr]의 파단면. Fig. 10. FESEM images for the fracture surfaces of 35[phr] by (a) 1000 times and (b) 5000 times.

반응이 진행되면 에폭시 수지와 개질제의 분자량이 커지면서 상분리가 일어나게 되는데, 이때 개질제의 함량이 가장 많은 35[phr]의 경우, 상용성이 증가하여 반응속도가 빨라진다. 따라서, 20[phr]에 비해 더 큰 분산상을 가지게 되는 것으로 생각이 된다. 일반적으로 분산상 입자의 크기와 분포가 커지고 밀집될 수록 강인성이 떨어지고, 분산상이 매트릭스에 고르게 분포되어 있으면 강인성이 증가하는 것으로 알려져 있다. 20[phr]의 경우 고무상 입자가 많이 발견되지는 않았지만 국부적으로 밀집되어 있는 35[phr]에 비해 방사적으로 퍼져있어서 내충격성이 더욱 우수하다는 것을 알 수 있

다. 이와 같이 그림 8의 FESEM을 통한 구조상 분석 결과로부터 20[phr]는 0[phr] 및 35[phr]에 비해 내충격성이 우수하다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

이상과 같은 연구 결과로부터, 다음의 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) TMA 열분석으로부터, 각각의 시료들이 갖는 열팽창 계수 변형률은 20[phr]가 62.8[ $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ ]로 가장 적게 나타나서 우수한 열적, 기계적 특성을 보였다.
- 2) TGA 열분석 결과에서, 20[phr]의 최대 무게 감량시의 온도가 381[ $^\circ\text{C}$ ]로써 35[phr]의 350[ $^\circ\text{C}$ ]보다 고온에서 감소하여서 우수한 열안정성을 보였다. 또한, 최대 측정 온도 범위 600[ $^\circ\text{C}$ ]에서 알아 본 중량 손실은 20[phr]가 27.6[%]로써 다른 시료들 보다 가장 적게 나타났다.
- 3) DMTA 열분석으로부터, 35[phr]의 초기탄성계수가 11.34 [GPa]로 가장 높게 나타났지만 이후 탄성계수의 변화는 반전이 되어서 20[phr]가 35[phr]보다 고온에서 감소하여 열적, 기계적으로 우수한 특성을 보였다. 그리고 각각의 시료의 Tan $\delta$  측정에서는 20[phr]의 손실이 0.43으로 35[phr]의 0.46보다 적었다.  
또한, 이번 연구에서는 각각의 시료의 탄성계수와 Tan $\delta$ 가 주파수와 어떤 상관성을 갖는지 조사하였다. 그 결과, 시료들은 주파수의 증가에 따라서 탄성계수와 Tan $\delta$ 가 점차적으로 증가하는 함수관계에 있는 것을 알아냈다.
- 4) FESEM 구조 분석 결과, 20[phr] 탄성예폭시 시스템의 고무상 입자가 35[phr] 탄성 예폭시 보다 치밀한 매트릭스 구조를 취해서 내충격성이 우수하였다.  
이와 같이 20[phr]가 다른 시료들에 비해서 가장 우수한 열적, 기계적, 구조적 특성을 나타내서, 이번 실험의 목적인 예폭시의 취성을 개선하기 위한 강인화(toughness)를 도모하였다. 향후, 개질제의 선택에 따른 예폭시 수지의 취성 개선에 대한 연구가 진행될 예정이다.

감사의 글

본 논문은 한국전력공사의 중기지원과제 R-2002-B-253의 지원에 의하여 수행됨

참 고 문 헌

- [1] 김성철, *고분자공학*, 회중당, 1994, Chapter 1-14.
- [2] 윤태성, "고강도 에폭시/폴리설피론 블렌드의 경화 거동(I): 등온 DSC 열분석", *Polymer(Korea)*, Vol. 20, No. 3, pp. 403-411, 1996.
- [3] 윤홍수, "아미노포스파젠 유도체에 의한 에폭시 수지의 경화와 열적성질", *Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers*, Vol. 11, No. 6, pp. 7-17, 1999.
- [4] 정광섭, "에폭시 수지 시스템의 기계 및 열적 특성에

관한 연구", *한국 복합 재료학회 논문지 (복합재료)*, Vol. 10, No. 4, pp. 1-10, 1997.

- [5] 박수진, "Bisphenol계 DGEBA/DGEBS 에폭시 블렌드 시스템의 열적 특성 및 파괴인성", *Polymer(Korea)*, Vol. 27, No. 1, pp. 33-39, 2003.
- [6] 조수형, "에폭시 수지계 중성자 차폐재 제조 및 특성", *한국재료학회 논문지*, Vol. 8, No. 5, pp. 457-463 1998.
- [7] 송영욱, 김상욱, "TGA 분석에 의한 DGEBA/MDA/PGE계의 열분해 특성", *서울시립대학교 산업기술연구소 논문집*, Vol. 6, No. 1, pp. 117-120, 1998.

저 자 소 개



이 경 용(李 慶 龍)

1976년 6월 7일생. 2003년 원광대학교 전기전자정보공학부 졸업. 2004년 현재 원광대학교 대학원 전자재료학과 석사과정.  
Tel: 063-850-6349  
Fax: 063-857-6890  
E-mail : leeky@wonkwang.ac.kr



이 관 우(李 琯 雨)

1959년 6월 25일생. 1986년 한양대학교 전기공학과 졸업(학사). 2002년 원광 대학교 대학원 전자재료공학과 졸업 (석사). 2003년~현재 원광대학교 대학원 박사과정. 1987년~1994년 LG전선연구소. 1996년~1998년 일진 전선 연구소. 2003~현재 호원대학교 전기공학과 외래 교수.  
Tel : 063-850-6349  
Fax : 063-857-6890  
E-mail : ygu0000@wonkwang.ac.kr



민 지 영(閔 知 泳)

1975년 1월 30일생. 1999년 호원대학교 전기공학과 졸업. 2002~현재 환경시설관리공사. 2003년~현재 원광대학교 전자재료공학과 석사과정.  
Tel : 063-850-6349  
Fax : 063-857-6890  
E-mail : min5454@wonkwang.ac.kr



**최 용 성(崔 龍 成)**

1967년 11월 14일생. 1991년 동아대학교 전기공학과 졸업 (학사). 1993년 동 대학원 전기공학과 졸업 (석사). 1998년 동 대학원 전기공학과 졸업 (공학). 1999년~2001년 JAIST Post-Doc.. 2001년~2003년 Osaka Univ. Post-Doc.. 2002년~현재 원광대학교 공업기술개발연구소 교수.

Tel : 063-850-6349

Fax : 063-857-6890

E-mail : biochips@wonkwang.ac.kr



**박 대 희(朴 大 熙)**

1954년 11월 10일생. 1979년 한양대학교 전기공학과 졸업(학사). 1983년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1989년 일본 오사카 대학 대학원 졸업(공학). 1979년~1991년 LG전선연구소 선임연구원. 1999년~2000년 미국 미시시피 주립대학교 교환교수. 1992년~현재 원광대학교 전기전자및정보공학부 교수.

Tel : 063-850-6349

Fax : 063-857-6890

E-mail : parkdh@wonkwang.ac.kr