

## 論文

## 선형 이관능성 DGEBF/선형아민(EDA, HMDA) 경화계의 경화제 사슬길이의 물성과의 관계에 대한 연구

명인호\*\*, 이재락\*\*

## A Study of Relations of Chain Lengths and Properties for Bifunctional Linear DGEBF/Linear Amine (EDA, HMDA) Cure Systems

In-Ho Myung\*, Jae-Rock Lee\*\*

## ABSTRACT

To determine the effect of chain length and chemical structure of linear amine curing agents on thermal and mechanical properties, a standard bifunctional linear DGEBF epoxy resin was cured with EDA and HMDA having amine group at the both ends of main chain in a stoichiometrically equivalent ratio in condition of preliminary and post cure. From this work, the effect of linear amine curing agents on the thermal and mechanical properties is significantly influenced by numbers of carbon atoms of main chain. In contrast, the results show that the DGEBF/EDA system having two carbons had higher values in the thermal stability, density, shrinkage (%), glass transition temperature, tensile modulus and strength, flexural modulus and strength than the DGEBF/HMDA system having six carbons, whereas the DGEBF/EDA cure system had relatively low values in maximum exothermic temperature, maximum conversion of epoxide, thermal expansion coefficient than the DGEBF/HMDA cure system. These findings indicate that the packing capability (rigid property) in the EDA structure affects the thermal and mechanical properties predominantly. It shows that flexural fracture properties have a close relation to flexural modulus and strength.

## 초 록

경화제의 사슬길이의 화학구조 차이가 반응특성, 열적, 기계적특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 선형구조를 가지고 양쪽 말단기에 에폭시기를 갖는 범용 에폭시수지인 DGEBF를 양쪽 관능기가 동일하고 주쇄의 사슬길이가 서로 다른 선형아민 경화제인 EDA와 HMDA로 각각 1:1 당량비로 혼합하여 예비 및 후 경화조건으로 경화하였다. 그 결과, 수지 경화물의 특성은 경화제 주쇄의 탄소원자수에 따라 큰 영향을 받는 것으로 밝혀졌다. 즉, 주쇄의 길이가 짧은 EDA 경화계는 길이가 긴 HMDA 경화계보다 열안정성, 밀도, 부피수축(%), 유리전이온도, 인장탄성률 및 인장강도, 굴곡탄성률 및 굴곡강도의 값이 높게 나타났고, 반면에 최대발열온도, 에폭시기의 전환률, 선행항계수의 값은 낮게 나타났다. 이는 주쇄의 탄소원자수 2개를 가지는 EDA가 3차원 망목상 공간구조 형성과정에서 packing capability가 우수하여 rigid한 특성을 가지기 때문이다. 굴곡 파단 특성은 굴곡탄성률과 굴곡강도와 밀접한 관계를 나타내었다.

**Key Words:** 이관능성 에폭시(DGEBF), 에틸렌디아민(EDA), 헥사메틸디아민(HMDA), 열적특성(thermal properties), 기계적특성(mechanical properties)

\*+ 국방품질관리소 서울분소, 교신저자(E-mail:ihmyung@dqa.mil.kr)

\*\* 한국화학연구소 화학소재연구단

## 1. 서론

에폭시수지는 여러가지 열경화수지 중에서 응용분야가 넓은 중요한 수지 가운데 하나로 전기적 성질, 기계적 강도, 접착성, 내열성 및 내약품성 등이 우수한 고분자 물질로써, 우주항공용 재료로부터 반도체의 봉지제 및 코팅재료까지 매우 넓은 범위에 걸쳐 응용되고 있는 산업적 비중이 매우 큰 수지이며, 특히 열적, 기계적 특성이 우수하여 복합재료의 매트릭스로써 다양하게 이용되고 있다[1]. 에폭시수지의 가교구조를 형성하는 경화제의 종류는 경화제 자체가 가교 구조에 직접 참여하여 망목상 구조의 한 부분을 차지하는 poly-addition 반응형과 epoxide 기들을 에테르 결합으로 서로 연결만 시켜서 poly-ether 구조의 homopolymer를 형성하는 축매형 반응형이 있다. 이중 에폭시수지의 경화제로 가장 폭 넓게 사용하고 있는 1차 및 2차 아민의 poly-addition 반응은 이론적으로 한 개의 활성수소와 한 개의 epoxide 기가 반응하여 가교결합을 형성한다. 1차 아민은 epoxide 기와 반응하여 2차 아민과 2차 hydroxyl 기를 형성하며, 2차 아민은 다른 epoxide 기와 반응하여 3차 아민과 또 다른 2차 hydroxyl 기를 만든다. 그러나, 경화된 에폭시수지의 network는 에폭시-경화제-에폭시-경화제의 반복 unit로 구성되어 있는데, 경화제의 관능기 사이에 탄소 원자수 변화에 따른 삼차원 망목상 구조의 형성에 의한 물성 변화 등의 연구는 매우 미흡하다. 일반적으로 지방족 아민이 방향족 아민 보다 반응성이 우수하다고 알려져 있다[2,3].

따라서 본 연구에서는 에폭시수지의 3차원 망목상구조 형성에 관한 근본적이고 화학구조에 바탕을 둔 미세구조 및 물성발현에 대한 실험연구의 일환으로, 양쪽 관능기가 동일하고 단지 주쇄의 탄소원자수가 다른 선형의 아민경화제 2종(EDA, HMDA)을 선택하고, 기본적인 에폭시 구조를 갖는 수지로서 국도화학(주)에서 제조한 선형구조 이관능성 diglycidyl ether of bisphenol F (DGEBF, YDF-170)을 주제로 선택하였다.

## 2. 실험

### 2.1 실험재료

본 실험에서 사용된 에폭시수지는 diglycidylether of bisphenol F (DGEBF, 국도화학 (주): YDF-170, epoxy equivalent weight (e.e.w.)=160~180 g/eq., 밀도 1.20 g/cm<sup>3</sup>)였다. 경화제는 선형의 지방족 아민계 화합물인 ethylenediamine (EDA, 일본 관동화학, e.e.w.=15 g/eq.), hexamethylenediamine (HMDA, 일본 소화화학, e.e.w.=29 g/eq) 2종을 구입하여 그대로 사용하였다. 본 연구에서 사용된 에폭시수지와 경화제의 화학구조는 HyperChem 5.0 소프트웨어의 molecular

mechanics force field에 의한 method MM+의 알고리즘을 이용하여 분자사슬 길이를 구하였고 그 결과를 Fig. 1에 도시하였다.

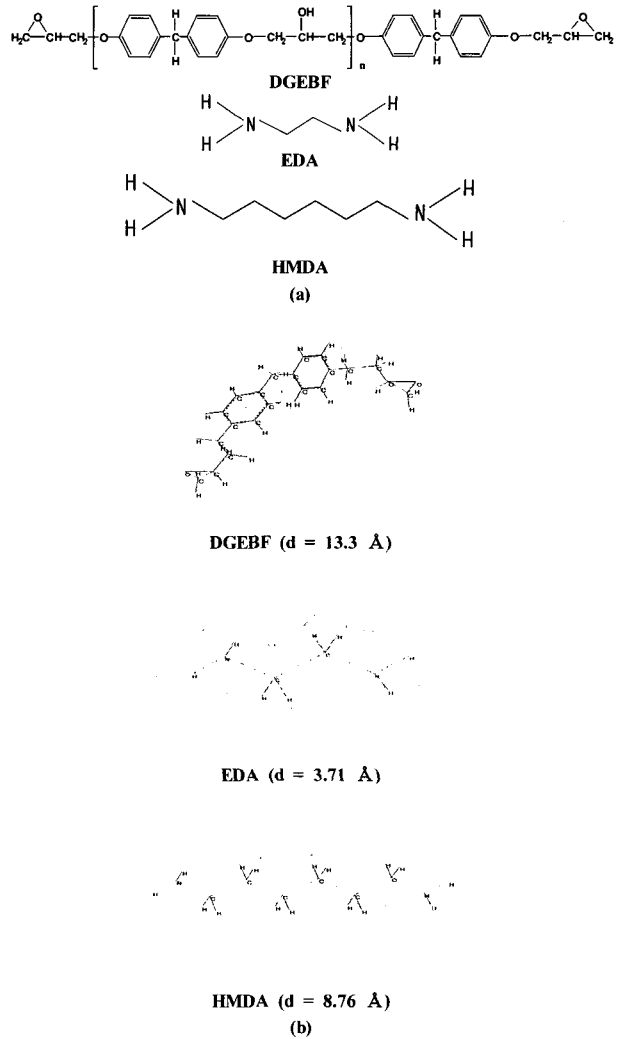


Fig. 1 Chemical structure of the epoxy and amine curing agents: (a) skeleton structure; (b) calculated structure obtained by HyprChem 5.0 software.

### 2.2 Resin Casting 및 실험조건

DGEBF (YDF-170) 에폭시수지는 진공오븐 속에서 2시간 감압하여 수지 내 잔류한 수분과 유기용제 등을 제거한 후 바로 사용하였다. 상온에서 경화제 2종(EDA, HMDA) 각각과 에폭시수지를 1:1 당량 비로 배합하여 10분간 교반하여 완전히 혼합한 뒤, 진공오븐 속에서 15분간 감압하였다. 모듈드는

200 x 190 mm<sup>2</sup>의 스테인레스 판상 슈이트와 3 mm 두께의 실리콘 고무 spacer로 구성되어 있고, Airtex사 제품인 release #19 이형제로 처리한 몰드에 액체혼합물을 서서히 주입하여 기포가 생기지 않도록 채운다. 수지가 채워진 몰드는 convection oven에서 다음과 같은 경화조건으로 경화되었다:

예비 경화조건: 80 °C/4hr,

후 경화조건: 80 °C/4hr + 120 °C/4hr

이때의 가열속도는 6 °C/min로 유지하였다. 냉각 시에는 가능한 한 일정한 속도인 6 °C/min로 냉각했다.

경화된 에폭시수지 시편은 diamond cutter를 사용하여 다음과 같은 크기로 절단하였다:

인장시험 시편: 140 x 10 x 3 mm<sup>3</sup>

굴곡시험 시편: 80 x 10 x 3 mm<sup>3</sup>

### 2.3 실험 측정

인장시험, 3점 굴곡시험은 각 조건 당 5개의 시편을 사용하였다. 인장시험은 Instron 4206 장비를 이용하였으며, gauge length는 50 mm, cross head speed는 1 mm/min로 하였다. 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 광학현미경을 사용하였고, 장비명은 Optical Microscopy PLM (A Leiz, Model Laborlux 12 Pols) 이었다. 밀도측정은 ASTM D3800 시험방법에 준하여 실험하였으며 각 조건에서 5개를 측정하였다.

DSC측정은 Du Pont TA (thermal analyzer) 2000이 장착된 Du Pont DSC 2010 장비를 이용하였고, 질소 분위기하에서 승온속도는 10°C/min로 하고 최대 측정온도를 350°C로 하였다. TGA 측정은 Du Pont TA (thermal analyzer) 2200이 장착된 Du Pont TGA 951 장비를 사용하였다. 질소 분위기하에서 승온속도는 10 °C/min로 하고 최대 측정온도는 800 °C였다.

적외선분광분석 시험은 에폭사이드의 전환율 계산을 위해 사용하였다. FT-IR (Fourier transform infrared spectroscopy) 장비는 Bomem, Model MB 100-C15분광기를 이용하였다. TMA 측정은 Du Pont TA instrument 2940을 사용하여, 유리전이온도(T<sub>g</sub>)와 선팽창계수, α (µm/m°C)을 측정하기 위해 사용하였으며 승온속도, 10 °C/min로 일정하게 하였으며, 최대측정온도는 300 °C였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 열적반응 특성 분석

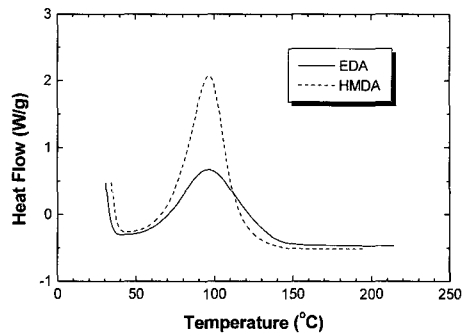


Fig. 2 DSC thermograms of fresh samples in DGEBF/linear amine systems.

별도의 촉매를 사용하지 않은 에폭시기와 아민기의 경화반응은 일반적으로 2차 아민을 거쳐, 3차 아민을 형성하며, 반응 중 생성된 수산기는 에폭시기와 수소결합을 형성한 후 친핵성 아민기가 공격하는 SN<sub>2</sub> 반응으로 진행되는 전형적인 자동촉매 반응으로 알려졌다[4]. 이러한 경화반응의 초기에는 반응계 중에 포함되어 있는 양성자 공여분자에 의하여 촉진되고[5], 일단 반응이 진행되면 경화반응 중 생성된 수산기에 따라 반응은 가속화 된다[4].

Fig. 2는 동적 DSC에 의한 미반응 수지혼합물의 DGEBF/주쇄 탄소원자수만 서로 다른 선형아민 경화계에서 경화제 변화에 따른 발열반응곡선 변화를 도시한 그림이다.

주쇄에 탄소원자수가 각각 2개와 6개를 가지는 EDA와 HMDA는 반응 메커니즘이 동일함을 시사해 주는 단일 발열피크 곡선을 나타내었다. EDA 및 HMDA의 최대발열온도와 반응열은 각각 96°C 및 97°C 그리고 276 J/g 및 440 J/g 이었다. 일반적으로 선형 aliphatic 경화계인 경우, 사슬길이가 길어질수록 발열피크온도는 상승하는 경향을 보이는데, 주쇄의 사슬길이가 상대적으로 긴 HMDA가 EDA 보다 최대발열온도가 높게 나타나는 것으로 보아 일반적인 경향과 일치함을 알 수가 있다. 이는 HMDA 구조의 긴 사슬길이에 의한 반응성 저하 요인이 작용했기 때문이다. 즉, DGEBF/EDA 경화계가 최대발열온도에서 상대적으로 낮은 값을 보여 상대적으로 반응성이 우수함을 알 수 있었다. DSC의 second run으로 유리전이온도를 측정하였는데, 그 결과 EDA와 HMDA를 사용해서 얻은 경화계의 유리전이온도는 각각 47°C와 80°C이었다. 이러한 결과는 최대발열온도와 반응열의 크기 순서와 일치한다.

### 3.2 열안정성 연구

EDA와 HMDA를 사용해서 얻은 경화계의 열적 안정성을 TGA 열분석을 통하여 확인하였다. 초기의 무게감소 현상은 일반적으로 경화계에 남아있을 수 있는 미반응물질과 흡수된 약간의 수분들이 방출되는데 원인이 있다[6]. 그 이후에

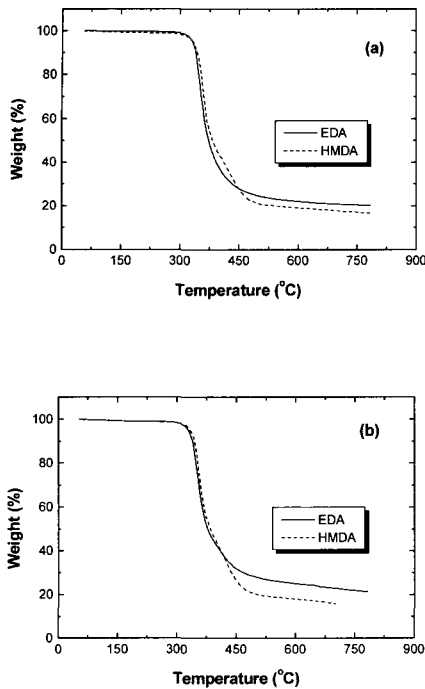


Fig. 3 TGA thermograms for the DGEBF/linear amine cure system: (a) preliminary-cured; (b) post-cured.

일어나는 중량감소는 삼차원 망목상 구조를 형성했던 고분자 사슬들이 분자결합의 절단 및 연쇄이동 반응으로 인하여 일어나는 것으로 실질적인 열분해가 진행된 것이다[7].

Fig. 3은 DGEBF/선형아민 경화계에서의 TGA 분석결과를 나타낸 것으로 경화제의 화학구조에 따른 중량감소 변화를 도시한 것이다. 각각의 EDA와 HMDA 경화계는 one step으로 무게가 감소하는 비슷한 TGA thermogram의 형태를 보였다. 이는 고온의 열분해과정에서 사슬들이 풀어지면서 곧바로 분자사슬이 깨졌기 때문이다. 예비 및 후경화에서의 초기 열분해 온도는 주쇄의 탄소원자수가 2개인 EDA가 낮게 나타나는데, 이는 반응 초기에 EDA에 의한 반응이 주쇄의 탄소원자수가 6개인 HMDA에 의한 반응보다 신속하고 격렬하게 일어남을 나타내는 것이다. 예비 및 후경화 계에서 최종 열분해 잔류량은 주쇄 사슬길이가 짧은 EDA가 HMDA보다 높게 나타났다. 이는 EDA가 초기에 반응이 격렬하게 일어날 뿐만 아니라 주쇄의 길이가 짧아서 HMDA보다 촘촘하게 packing이 잘 된 균일한 내부 구조를 가졌기 때문인 것으로 생각된다.

### 3.3 에폭사이드기의 전환율 계산을 위한 FT-IR 분석

에폭시/아민 경화계의 여러 FT-IR 실험 결과들[8-10]로

부터 방향족수소의 피크(벤젠고리 내 C-H 기의 분자진동 피크)는  $1510\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나고 이 피크는 경화반응에 참여하지 않기 때문에 에폭사이드의 전환율 계산 시 기준 피크로 이용된다. C-O 피크의 경우는  $1000\text{ cm}^{-1}$ 와  $1200\text{ cm}^{-1}$  사이에서 나타나고, 수산화기의 피크는  $3500\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타난다. 미반응 에폭사이드 피크는  $913\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타난다. 에폭사이드 피크 변화로부터 에폭사이드의 전환율을 계산할 수 있는데 계산은 아래의 식(1)과 같다.

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

여기서,  $A_{913}$ 과  $A_{1510}$ 은 각각 에폭사이드와 방향족 벤젠고리 내 C-H 분자진동의 피크를 나타낸다.

Table 1에 경화제의 주쇄 탄소원자수와 경화조건이 DGEBF/아민경화계에서의 에폭사이드의 전환율에 미치는 영향을 나타내었다. 경화조건에 따른 영향은 후경화물의 에폭사이드기 전환율이 예비경화물의 전환율보다 크게 나타났다. 이는 예비경화의 미반응 에폭사이드기나 혹은 완전하게 경화되지 않았던 분자사슬과 아민기가 후경화 과정에서 에너지를 흡수함으로써 경화반응이 예비경화인 경우보다 좀더 진행되었기 때문이다. 이로써 가교밀도와 유리전이온도가 높아지게 되리라 예측된다. 주쇄의 탄소원자수가 2개인 EDA는 6개인 HMDA보다 예비 및 후경화 조건에서 모두 낮은 전환율 값을 나타내었다. 이는 반응성이 큰 EDA가 반드시 높은 최대 반응전환율을 가지는 것은 아님을 시사해주는 것이다.

### 3.4 밀도 분석

경화제의 주쇄 탄소원자수와 경화조건 변화에 따른 밀도변화의 결과를 Table 1의 밀도 항에 나타내었다. 경화조건에 따른 밀도변화는 미경화 액체혼합물에서 예비경화물, 후경화물로 변화하면서 경화반응에 의한 부피수축으로 밀도가 모두 증가했다. 이는 반응이 진행됨에 따라 가교구조가 생성되고 이에 따라 유리전이온도가 상승하는데, 이때 액체혼합물 및 예비경화물에서 경화를 거치면 밀도가 증가하는 부피수축 현상이 일어나기 때문이다. 주쇄의 탄소원자수 2개인 EDA가 6개인 HMDA보다 밀도가 크게 나타났다. 이는 경화제의 주쇄 사슬길이가 길어지면서 단위체적당 가교밀도가 감소하여 밀도가 낮아지는데 기인한다[11]. 즉, 양쪽 말단의 아민기 간, 즉 질소원자 간의 최단거리가  $3.71\text{ \AA}$ 인 EDA가  $8.76\text{ \AA}$ 인 HMDA보다 packing capability가 상대적으로 크고 이에 따라 compact하고 rigid한 망상구조를 형성하기 때문인 것으로 생각된다.

**Table 1 Physical properties of DGEBF/ linear amine cured systems**

Item	Curing condition	EDA (M.W. = 60g/mol)	HMDA (M.W. = 116 g/mol)
Conversion (%)	first-cured	93.1	94.7
	second-cured	93.7	95.4
Density (g/cm <sup>3</sup> )	liquid mixture	1.16	1.14
	preliminary-cured	1.22	1.18
	post-cured	1.22	1.19
Shrinkage (%)	preliminary-cured	5.4	3.6
	post-cured	5.2	4.8
Thermal expansion coefficient (μm/m°C)	preliminary-cured	214	237
	post-cured	205	204
Glass transition temperature(°C)	preliminary-cured	111	95
	post-cured	111	96
Tensile modulus (GPa)	preliminary-cured	3.14	2.89
	post-cured	3.15	2.60
Tensile strength (MPa)	preliminary-cured	46.7	48.5
	post-cured	38.4	37.9
Flexural modulus (GPa)	preliminary-cured	3.44	3.07
	post-cured	3.50	3.00
Flexural strength (MPa)	preliminary-cured	147.8	114.6
	post-cured	135.9	113.1

밀도의 결과로부터 액체 혼합물을 기준으로 예비경화와 후경화로 변화하는 과정에서 일어나는 부피수축을 Table 1의 shrinkage (%) 항에 나타내었다. Shrinkage (%)는 EDA와 HMDA의 예비경화 조건에서 각각 5.2%, 3.6%이었고, 후경화 조건에서 각각 5.2%, 4.8%이었다. EDA 경화계가 HMDA 경화계보다 부피수축이 크게 나타났다.

**3.5 TMA 결과 분석**

Table 1의 선행창계수의 항으로부터 경화제 주쇄의 사슬길이가 경화조건이 선행창계수에 미치는 영향을 다음과 같이 알 수가 있었다. 예비경화가 후경화보다 높은 선행창계수를 보였다. 이는 후경화 과정에서 미반응 에폭사이드기 혹은 제대로 성장하지 못한 분자사슬과 아민기가 반응하여 가교밀도가 증가하고 이로 인해 분자사슬의 mobility가 제한을 받기 때문인 것으로 추정된다. 양말단기의 아민기 사이에 존재하는 탄화수소의 수가 많은 HMDA 경화계가 선행창계수가 크다. 이러한 결과는 앞서 언급한 EDA가 경화반응 시 생성되는 분자의 사슬구조가 packing이 치밀하고 rigid한 망목구조를 형성하기 때문이다.

유리전이온도(T<sub>g</sub>)는 small molecules가 약 50개 정도의 단위로 열에 의해 움직이기 시작하는 온도로서 미소구조의 변화를 유발하는 특징을 갖고 있다. 이러한 분자사슬의 미소구조의 변화가 시작하는 온도를 찾기 위해 TMA 분석을 행하여 그 결과를 Table 1의 T<sub>g</sub> 항에 나타내었다. HMDA 경화계에서 후경화의 유리전이온도가 예비경화의 경우보다 크게 나타났다. 이는 예비경화물에 남아있던 미반응 관능

기가 경화반응에 기여했기 때문이다. 사슬길이가 긴 HMDA가 예비 및 후 경화계에서 모두 EDA보다 낮은 T<sub>g</sub> 값을 가진다. 이는 사슬길이가 길면 유리전이온도가 낮아진다고 하는 일반적인 경향과 잘 일치하였다[11].

**3.6 기계적물성 분석**

주쇄의 탄소원자수(사슬길이)에 따른 미소 인장응력 변화에 대한 stress relaxation과 stress concentration의 영향을 알아보기 위하여 인장시험을 시행하였다. 그 결과를 Table 1의 인장탄성률과 인장강도 항에 각각 나타내었다.

인장탄성률인 경우, EDA의 계가 예비 및 후 경화계에서 HMDA 보다 상대적으로 높은 값을 나타냈다. 이러한 현상은, 미소 인장응력 변화에 대하여 EDA의 특성인 짧은 사슬들에 의해 공간상 존재하는 분자구조의 에너지 상태가 최소가 되도록 packing을 하고, 이에 따라 rigid한 망상구조를 용이하게 형성하였기 때문이다. 즉 EDA는 미소 인장응력 변화에 대해 stress relaxation 현상이 일어나 외력에 의한 stress concentration을 방해하게 되고 이에 따라 전반적으로 힘이 분산되게 해서 인장탄성률의 값이 크게 나타난 것이라 사료된다. 이는 밀도와 유리전이온도(T<sub>g</sub>)의 항에서와 같은 경향이다. HMDA의 예비경화 영역이 후경화 영역보다 인장탄성률이 크게 나타났다. 이것은 예비경화 영역에서는 반응되지 않은 불완전한 사슬점인 dangling point가 망목구조 상에서 많이 분포되어 있어서, 외부의 미소 응력을 쉽게 흡수하게 되고, 이에 따라 stress relaxation 효과를 초래했기 때문이다.

인장강도의 경우, 주쇄의 사슬길이가 긴 HMDA 경화계가 예비경화에서 사슬길이가 짧은 EDA 경화계보다 높은 값을 나타냈다. 이는 사슬길이가 길어짐에 따라 cross-linking unit에 미치는 힘이 사슬주위에 넓게 분산될 수 있어서, 인장응력에 의한 미세 crack의 발생 확률을 낮출 수 있었기 때문이다. 예비경화 조건이 후경화 조건보다 높게 나타났다. 이는 HMDA의 인장탄성률의 결과와 유사한 경향을 나타내는 것이다.

DGEBF/아민경화 계에서 주쇄의 사슬길이에 따른 shear deformation에 저항하는 능력을 알아보기 위하여 3점 굽곡 시험을 행하였다. 그 결과를 Table 1의 굽곡탄성률과 굽곡강도 항에 나타내었다. 굽곡탄성률과 굽곡강도의 결과치는 ASTM D790에 제시된 식을 이용하여 구하였다. 굽곡탄성률의 경우, 주쇄의 사슬길이가 짧은 화학구조를 가지는 EDA 경화계가 HMDA 경화계보다 큰 값을 나타내었다. 이는 전반적으로 밀도, 유리전이온도(T<sub>g</sub>), 인장탄성률의 실험결과와 유사한 경향이다. 이것은 사슬길이가 짧은 EDA가 공간구조 상에서 packing capability가 우수한 특성을 가지므로 shear 비틀림의 외력에 대한 저항력이 강하게 작용했기 때문이다. 굽곡강도의 경우, 굽곡탄성률의 분석결과와

비슷한 경향을 보였다. 그리고 예비경화 계가 후경화 계보다 높은 값을 보였다. 예비경화에 비해 고온에서 반응하는 후경화 계의 경우에는 상대적으로 높은 온도에서 장시간 반응하게 되므로, 분자사슬 간의 결합과 절단현상이 동시에 일어나는 경쟁반응[7]을 하게 되는데, 위의 경우에는 상대적으로 절단반응이 우세하게 작용하기 때문인 것으로 생각된다. 이러한 현상은 몇몇 학자들에 의한 에폭시/아민경화 계에 대한 연구결과와 일치한다[12,13]. 문헌에 의하면 DMA 분석결과에서 rubbery region에서는 후경화의 탄성계수가 예비경화의 탄성계수보다 크게 나타나나, glassy region에서는 이와 반대로 후경화물이 작게 나타내는 거동을 한다고 했다.

### 3.7 파단 특성

열경화성 수지는 유기용매에 용해하지 않으므로 경화된 후의 분자 내부구조를 분석하는데 어려움이 있다. 이때 가장 간편하게 도입될 수 있는 방법으로서 fractography를 들 수 있다. 일반적으로 고려될 수 있는 하중조건으로는 인장, 굴곡, 충격 하중 등을 들 수 있다. 이 중에서 굴곡파단은 3차원 망목상구조 형성 시 발생하는 dangling chains에 의해서 생성된 일종의 network defect zone에서 확률적인 crack 발생 및 전파와 동시에 발생하는 plastic flow에 의한 것임을 추정할 수 있다. 이러한 dangling chains에 의해 생성된 network defect zone의 경화제 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 내부에 약간의 전단응력이 발생하는데, 이때 경화제의 주쇄 탄소원자수 변화에 따른 미세구조를 가시적으로 나타낼 수 있도록 하기 위해서 굴곡 하중을 이용하였다[14].

Fig. 4 및 Fig. 5는 예비 및 후경화한 EDA와 HMDA 경화 계의 시편을 굴곡파단 부위에서 광학현미경으로 120배 확대하여 관찰한 사진이다.

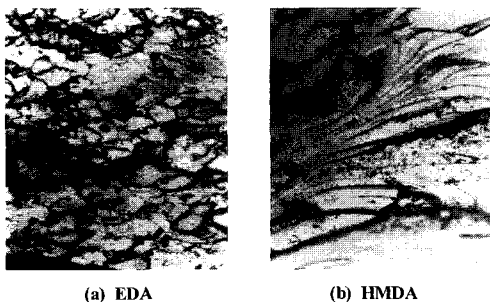


Fig. 4 Fracture surfaces ( $\times 120$ ) of resin castings obtained by flexural test: (a) DGEBF/EDA, (b) DGEBF/HMDA preliminary-cured system.

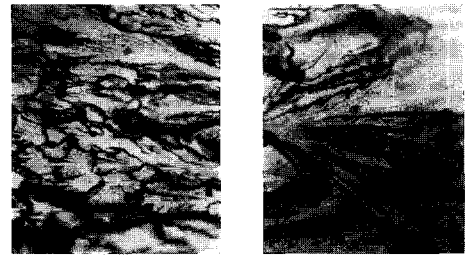


Fig. 5 Fracture surfaces ( $\times 120$ ) of resin castings obtained by flexural test: (a) DGEBF/EDA, (b) DGEBF/HMDA post-cured system.

경화제의 주쇄 탄소원자수 변화에 따른 영향을 살펴보면, EDA의 파단면은 예비 및 후경화에서 mosaic domain의 형태를 보여주는데 반하여, HMDA는 crack propagation이 주된 역할을 하는 파단 형태를 보여준다. 즉 EDA는 heterogeneity에 의한 crazing의 crack이 동시에 다발적으로 일어난 양상을 보이는 것이고, HMDA는 EDA의 파단 형태와 다른 crack propagation의 형태를 이루고 있다고 하겠다[14]. 이는 mosaic domain이 크고 homogeneous한 내부구조를 가지는 EDA가 crack propagation의 파단 형태를 보여주는 HMDA보다 외부의 굴곡변형에 저항하는 능력이 상대적으로 크다는 것을 의미한다. 이러한 결과는 예비 및 후경화에서 EDA가 HMDA보다 굴곡탄성률과 굴곡강도가 크게 나타난 것(Table 1 참조)과도 잘 일치한다.

EDA 경화 계에서 후경화 조건이 예비경화 조건에서 보다 경화 시 생성되는 mosaic domain의 micro structure가 크게 형성되어 있다. 이는 후경화 조건에서 resin casting 시편의 굴곡탄성률이 크다는 것이 이를 대변한다(Table 1 참조). 이와 같이 주쇄의 탄소원자수와 경화조건에 따라 domain structure가 달라지는 것을 볼 수 있는데, 이러한 현상은 미세구조 형성의 pattern과 관련이 있다.

## 결론

선형의 이관능성 에폭시수지인 DGEBF와 주쇄 탄소원자수가 서로 다른 선형의 아민경화제 2종(EDA, HMDA)과의 예비 및 후경화조건에서 경화제의 주쇄 사슬길이 변화에 따른 반응특성 및 열적, 기계적특성의 여러 가지 변화를 화학구조에 의한 미세 기계적특성 발현의 관점에서 고찰한 결과는 다음과 같다.

에폭시수지 경화제의 특성은 경화제의 주쇄 탄소원자수에 따라 매우 큰 영향을 받는다. 즉, 주쇄 길이가 짧은 EDA의 경화제는 주쇄 길이가 긴 HMDA 경화제 보다 열안정성, 밀도, shrinkage(%), 유리전이온도, 인장탄성률, 인장강도, 굴곡탄성률 및 굴곡강도가 높은 값을 나타내었고, 최

대발열온도와 선팽창계수의 값은 낮게 나타났다. 이는 주쇄의 탄소원자수 2개를 가지는 EDA가 3차원 망목상 공간구조 형성과정에서 packing ability가 우수하여 rigid한 특성을 가지기 때문이다. 글록 파단특성은 글록탄성률과 글록강도의 시험 결과와 유사한 미세구조의 형태학적인 경향을 나타내었다. 이는 mosaic domain의 homogeneous한 내부구조를 가지는 EDA의 경화계와 crack propagation의 형태를 이루고 있는 HMDA의 경화계와의 글록변형에 대한 resistance의 차이를 잘 나타내고 있다.

### 참고문헌

- 1) C. A. May, *Epoxy Resins*, Marcel Dekker, New York, 1988.
- 2) R. J. Morgan, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 23, 1980, pp. 2711.
- 3) H. Lee and K. Neville, *Handbook of Epoxy Resins*, McGrawHill, New York, Ch7, 1967.
- 4) I. T. Smith, *Polymer*, Vol. 2, 1961, pp. 95.
- 5) L. Schecter, J. Wymstra, and R. E. Kurkky, *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 48, 1956, pp. 94; *ibid.*, Vol. 49, 1957, pp. 1107.
- 6) W. J. Schultz, *International Encyclopedia of Composites*, Ed. By S. M. Lee, Vol. 2, VCH Pub. Inc., New York, 1990, pp. 77.
- 7) M. R. Kamal and B. Huang, *Handbook of Polymer Degradation*, ed. By S. H. Hamid, M. B. Amin, and A. G. Maadhah, Marcel Dekker Inc., New York, 1992, p. 127-168.
- 8) Y. G. Lin, H. Sautereau, and J. P. Pascault, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, Vol. 24, 1986, pp. 2171.
- 9) X. Wang and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 43, 1991, pp. 2267.
- 10) T. P. Skourlis and R. L. Mccullough, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 62, 1996, pp. 481.
- 11) J. R. Lee, J. H. Kim, K. S. Lee, and S. G. Lee, *J. Kor. Soc. for Com. Mat.*, Vol. 14, 1990, pp. 590.
- 12) J. B. Enns, *The cure of thermosetting epoxy/amine systems*, Chap. 5, University Microfilms International, Ann Arbor, Michigan, 1982.
- 13) K. P. Pang and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 37, 1989, pp. 1969.
- 14) J. R. Lee and J. H. Kim, *J. Kor. Soc. for Com. Mat.*, Vol. 1, 1988, pp. 10.