

에폭시/엘라스토머 블렌드의 열적 및 구조적 특성에 관한 연구

論 文

53C-11-2

Study on Thermal and Structural Properties of Epoxy/Elastomer Blend

李慶龍[†] · 李琯雨^{*} · 崔龍成^{**} · 朴大熙^{***}

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

Abstract - In this paper, thermal and structural properties of epoxy/elastomer blend were measured by DSC, TGA and FESEM. Specimens were made of dumbbell forms by the ratio of 5, 10, 15, and 20[phr] by changing elastomer content. The measuring temperature ranges of DSC were from -20[°C] to 150[°C] and heating rate was 4[°C/min]. And the measuring temperature ranges of TGA were from 0[°C] to 800[°C], and heating rate was 5[°C/min]. Also we observed structure of specimens through FESEM with magnification of 1000 times and voltage of 15[kV] by breaking quenched specimens. As experimental results, we could know that thermal and structural properties were improved according to decrease of elastomer content. Because it increased glass transition temperature, high temperature and structure of elastic epoxy.

Key Words : Elastic epoxy, Glass Transition Temperature, High Temperature, Elastic Factor

1. 서 론

최근 산업이 고도화, 대형화 및 다양화되고 도시가 과밀화됨에 따라 전력계통이 대용량, 초고압화되어가고 있으므로 각종 전기기의 고성능, 소형 경량화에 대한 요구가 한층 증가되고 있는 추세에 있다. 따라서 고전압용 절연재료로서 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 (Tg)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 중

의 하나이다 [1~4].

사실, 에폭시 수지의 취성을 개선하기 위한 강인화에 대한 연구는 과거부터 수행되어 왔다. 그러나 에폭시 수지의 고유 물성을 감소하는 역효과를 발생하게 되었다. 예를 들어, 엘라스토머의 말단기에 존재하는 카르복실기는 에폭시기와 반응함으로써 고무상 입자의 크기를 최적으로 유지하는 역할과 분산된 고무상과 매트릭스인 에폭시간의 계면 접착력을 증대 시킴으로서 강인화 효과를 증대하는 역할을 하게 된다. 그러나 반응성 액상 고무의 도입으로 수지의 내충격성이 향상되는 반면, 액상 고무 내의 열안정성과 산화안정성이 감소하여 유리전이온도, 내열성, 인장강도, 유전특성 등 에폭시 수지 고유의 물성을 저하시키는 역효과를 초래하게 된다 [1~4].

따라서, 본 논문에서는 에폭시와 상용성을 갖는 액상 엘라스토머를 첨가함으로써 나타나는 열적, 구조적 특성등의 물성 감소를 최소화하는 절충점을 구해 내충격성이 우수한 시편을 선정하고자 하였다.

2. 시료 및 실험방법

2.1 시편 제작

본 실험에 사용된 시편은 Bisphenol A형 에폭시와 상용성을 갖는 액상 엘라스토머를 첨가하여 경화를 진행시켜 제작되었다. 우리는 제작된 시편들을 점탄성형 에폭시라고 명명하였다. 엘라스토머는 5, 10, 15, 20 [phr]의 비율로 해서 에폭시와 장시간 교반하였다. 그리고 충전제와 경화제를 첨가한 후 약 30분간 0.05 [Torr]에서 탈포를 실시하였다. 준비된 시편금형에 탈포가 완료된 에폭시와 엘라스토머의 혼합액을 투입한 후, 기포가 없어질 때까지 다시 진공 탈포 과정을 약 30분동안 수행하였다. 일반적으로 치밀한 경화를

[†] 교신저자, 學生會員 : 圓光大 電子材料工學部 碩士課程
E-mail : leeky@wonkwang.ac.kr

^{*} 正 會 員 : 圓光大 電子材料工學部 博士課程

^{**} 正 會 員 : 圓光大 電氣電子및情報工學部 教授 · 工博

^{***} 終身會員 : 圓光大 電氣電子및情報工學部 教授 · 工博

接受日字 : 2004年 7月 29日

最終完了 : 2004年 9月 30日

위해서 고온에서 순간적인 경화를 수행하는 것 보다 저온에서 서서히 경화를 진행시켜야 치밀한 가교가 이루어진다. 또한, 혼합액의 미반응 물질들의 완전한 경화를 유도하기 위해서 두번의 경화 과정을 수행하였다. 따라서 1차 경화는 130[°C]에서 3시간, 2차 경화는 120[°C]에서 12시간으로 하여 시편을 제작하였다.

2.2 실험 방법

탄성형 에폭시의 열적 거동을 알아보기 위해 사용된 열분석 장비는 DSC (Differential Scanning Calorimetry, TA, DSC2920)와 TGA (Thermogravimetric Analysis, TA, TGA 2960)이다. DSC의 온도범위는 -20 [°C]에서 150 [°C]까지 변화시켰고, 승온 속도는 4 [°C/min]로 하였다. 그리고 TGA의 온도범위는 0 [°C]에서 800 [°C]까지 변화시켰고, 승온 속도는 5 [°C/min]로 하였다. 열분석 실험에서는 DSC를 통해 유리전이온도를 측정하였다. 그리고 열분해 개시온도와 열중량 손실은 TGA를 통해 측정하였다.

또한 탄성입자의 구조를 분석하기 위해서 FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscope, Hitachi, S-4300)을 사용하였다. 시편은 상온에서 파단할 경우 파단면의 변형이 발생할 우려가 있어서 액체질소에 급냉시켜 파단한 후, 1000배의 배율과 15 [kV]의 전압에서 구조를 관찰하였다.

참고로 본 논문에서는 전기적 특성 실험을 수행하지 못했다. 그러나 참고문헌 3을 통해 그 특성들을 알 수 있다.

3. 결과 및 검토

3.1 DSC 분석

그림 1은 -20 [°C]에서 150 [°C]까지의 온도범위에서 여러 시편의 열적 특성을 나타낸 것이다. 일반적으로 DSC는 재료의 유리전이온도를 측정하기 위해 범용적으로 사용된다. 왜냐하면 다른 열 분석 장비에 비해서 신뢰성이 높기 때문이다. 따라서 이번실험에서 시편들의 정확한 유리전이온도를 측정할 수 있었다.

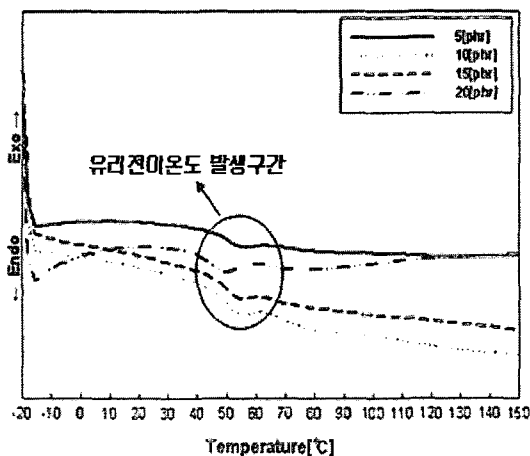


그림 1. 여러 시편들의 온도에 따른 열적 특성
Fig. 1 Thermal properties of different specimens according to temperature

우선 유리전이온도의 정의를 간단히 살펴보도록 하겠다. 재료들은 특성상 유리전이온도 이하에서는 탄성도가 우수한 유리상으로 존재하며, 유리전이온도 이상에서는 점성도가 높은 고무상 형태로 존재한다. 즉, 재료들은 온도가 상승함에 따라 내부적으로 주사슬들의 분절운동 (마이크로 브라운 운동)이 발생하는 온도 지점이 있다. 이 지점에서의 온도를 유리전이온도라고 하며 이 온도에서 재료들의 고유물성들이 결정된다 [5~7].

따라서 유리전이온도가 상온에서 존재하는 재료의 경우 고무처럼 항상 유연성을 유지하게 되며 열에 대해 취약한 특성을 보인다. 하지만 고온에서 존재 할 경우 내부적으로 주사슬들이 강한 결합을 이루고 있어서 열에 대해 저항성이 우수하다. 따라서 우리는 점탄성형 에폭시의 열적 특성을 알아보기 위해서 유리전이온도를 측정하였다.

그림 1의 유리전이온도 발생구간을 나타낸 표 1을 보면 5~15 [phr]의 경우 대체적으로 비슷한 구간들을 보이고 있다. 그러나 엘라스토머 함량이 가장 많은 20 [phr]는 가장 낮은 온도를 나타내고 있다. 이것은 첨가된 엘라스토머의 유리전이온도가 상당히 낮기 때문이다. 즉 엘라스토머의 함량이 증가할 수록 유리전이온도가 감소하는 것을 알 수 있었다.

표 1. 여러 시편들의 유리전이온도

Table 1. Glass transition temperature of different specimens

엘라스토머 [phr]	5	10	15	20
유리전이온도 [°C]	48.65	49.57	48.43	42.46

3.2 TGA 분석

그림 2와 표2는 여러 시료들의 열 중량 분석결과를 나타낸 것이다. 공통적으로 약 360 [°C]까지의 온도까지는 온도 가변에 대한 중량의 변화를 보이지 않았으나 약 360 [°C] 이후 시료의 엘라스토머 함량이 증가 할 수록 최대 무게 감량시의 온도가 낮아짐을 알 수 있다.

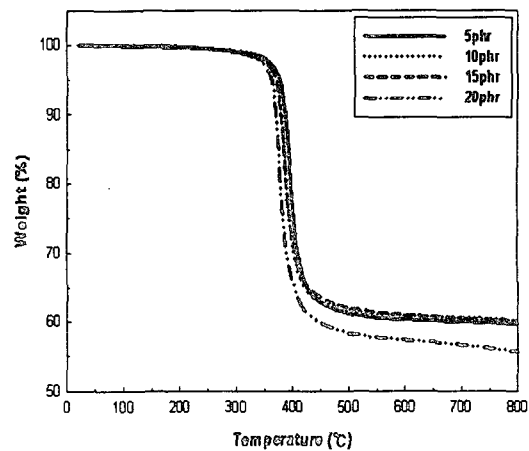


그림 2. 여러 시편들의 온도에 따른 열적 특성
Fig. 2 Thermal properties of different specimens according to temperature

엘라스토머 함량이 20 [phr]인 경우 최대 무게 감량시의 온도가 363.97 [°C]로 5, 10, 15 [phr]와 비교해 보았을 때 열 안정성의 저하가 비교적 큰 것으로 나타났다. 개질제 함유량이 커질수록 최대 무게 감량시 온도가 저하되는 것은 유리전이온도가 낮은 엘라스토머가 에폭시와 블렌딩 됨으로써 에폭시 고유의 유리전이온도를 저하시키는 것으로 사료된다 [7, 8].

최대 무게 감량시의 온도를 기점으로 시료들이 약 360 [°C] 전후로 열 중량의 감소를 보여주고 있다. 표 3에서는 시료별 중량 손실율을 최대 무게 감량시의 온도와 비교하여 보았다. 15 [phr]의 경우 39.81 [%]의 중량손실율을 보여 가장 적은 중량손실율을 보이고 있다.

이와 같은 결과는 적절한 엘라스토머의 함량으로 인하여 에폭시의 구조적 안정을 형성함으로써 열적 안정성이 증가한 것으로 사료된다 [4~8]. 20 [phr]의 열적 안정성이 감소하는 것은 에폭시 매트릭스 형성에 있어서, 엘라스토머 함량이 증가하면서 시료의 점도 증가로 인해 탄성 에폭시 시스템이 불완전한 매트릭스 구조를 이루기 때문이라고 사료된다.

표 2. 여러 시편들의 열 안정성

Table 2. Thermal stabilities of different specimens

엘라스토머 [phr]	최대 무게 감량시의 온도 [°C]	중량 손실 [%]
5	380.46	40.32
10	372.64	39.90
15	372.02	39.81
20	363.97	44.34

3.3 FESEM 분석

그림 3~6은 탄성형 에폭시에 분포하는 엘라스토머 입자를 구조적으로 관찰하기 위한 1000배에서의 FESEM 사진을 나타낸 것이다. 일반적으로 에폭시내에 분산된 엘라스토머 입자 (보이드 형태)는 계면접착력을 증진시킴으로써 강인화 효과를 증대하는데 결정적인 역할을 한다. 따라서, 분산된 엘라스토머 입자의 분포형태와 성장과정을 관찰하기 위해 FESEM (전계방사형 주사전자현미경)을 사용하였다.

그림 3은 엘라스토머가 5 [phr] 첨가된 탄성형 에폭시의 파단면을 보여주고 있다. 엘라스토머 함량이 가장 적은 5 [phr]는 입자들의 분포가 적게 나타나는 것을 알 수 있다. 그러므로 다른 시편들에 비해 연성이 없어서 순간적인 충격에 쉽게 파단되는 취성특성이 상당히 클 것으로 사료된다.

그림 4는 개질제를 10 [phr] 첨가한 탄성형 에폭시의 파단면을 보여주고 있다. 엘라스토머 함량이 5 [phr]보다 많은 10 [phr]은 미세하긴 하지만 파단면의 계면특성에 유연성이 부가되어진 느낌을 받을 수가 있다.

그림 5는 개질제를 15 [phr] 첨가한 탄성형 에폭시의 파단면을 보여주고 있다. 5, 10 [phr]보다 엘라스토머 함량이 많은 15 [phr]는 입자들의 생성과 분포가 고르게 분포되어 있는 것을 알 수 있다. 일반적으로 분산상 입자의 크기가 커지고 밀집될수록 내충격성이 떨어지고, 분산상의 입자가 매트릭스에 고르게 분포되어 있으면 내충격성이 증가되는 것으로 알려져 있다 [9, 10]. 15 [phr]의 경우 고무상 입자들이 방사적으로 분포되어 있어서 5, 10 [phr]에 비해 내충격성이 더욱 우수 할 것으로 사료된다.

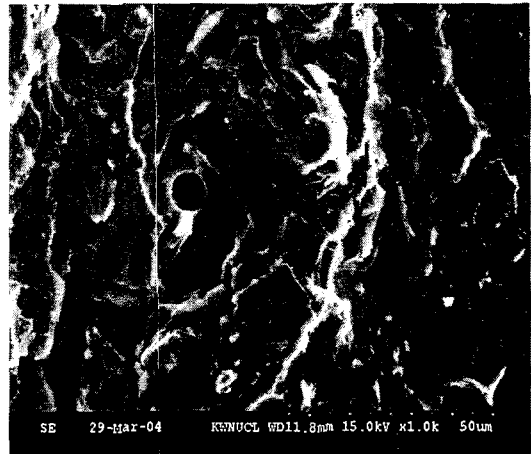


그림 3. 5[phr]의 파단면에 대한 FESEM 사진
Fig. 3 FESEM images for the fracture sections of 5[phr]

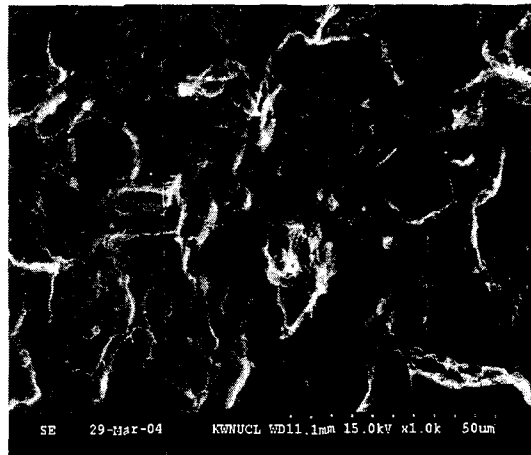


그림 4. 10[phr]의 파단면에 대한 FESEM 사진
Fig. 4 FESEM images for the fracture sections of 10[phr]

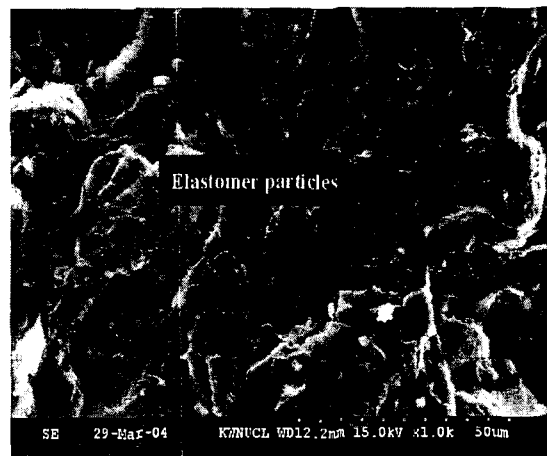


그림 5. 15[phr]의 파단면에 대한 FESEM 사진
Fig. 5 FESEM images for the fracture sections of 15[phr]

그림 6은 20 [phr]의 파단면을 보여주고 있다. 20 [phr]의 경우 15 [phr]와 비교하였을 때 엘라스토머가 방사적으로 퍼져있어서 15 [phr]와 형태적으로 비슷한 경향

을 보인다. 하지만 15 [phr]에서 엘라스토머 입자들이 더 많이 발견된 것을 알 수 있다. 이것은 내충격성을 향상시키는 인자로 알려진 엘라스토머가 방사적으로 많이 분포된 15 [phr]가 우수함을 시사하는 것이다. 따라서 위의 FESEM을 통한 구조상 분석 결과로부터 15 [phr]가 다른 시편들에 비해 내충격성이 대체적으로 우수한 것을 알 수 있다.

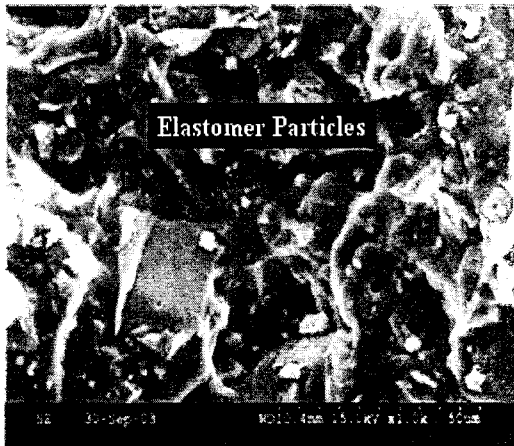


그림 6. 20[phr]의 파단면에 대한 FESEM 사진
Fig. 6 FESEM images for the fracture sections of 20[phr]

4. 결 론

위와 같이 열적 및 구조적 실험 결과로부터, DSC와 TGA 열 분석을 통하여 유리전이온도를 여러번 언급한 이유는 고분자의 물성에 상당한 영향을 주기 때문이다. 유리전이온도가 상온이나 그 부근에서 머물면 고분자는 열적 및 전기적 특성이 다소 감소를 한다. 그러나 순간적인 충격을 흡수하는 내충격성이 우수하다. 내충격성의 인자로는 본 논문의 FESEM을 통해 확인할 수 있었다.

따라서 이러한 경향성을 이용하여 우수한 내충격성을 갖는 시편을 선정하고자 하였다. 그래서 지금까지 탄성형 에폭시의 열 분석과 구조상 분석을 수행하였으며 다음의 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) DSC 열분석 결과로부터 유리전이온도가 48.43 [°C]로 20 [phr]보다 높고 5, 10 [phr]와 비슷한 15 [phr]가 가장 우수하였다.
- (2) TGA 열분석 결과로부터 5 [phr]의 최대 무게 감량시의 온도가 380.46 [°C]로서 가장 높게 나타났다. 10 [phr]은 327.64 [°C], 15 [phr]은 372.02 [°C], 20 [phr]은 363.97 [°C]로서 개질제 함유량에 따라 최대 무게 감량시 온도가 낮아지는 것을 알 수 있었다. 또한 0~800 [°C]까지 온도를 가변시켜 알아 본 중량 손실율은 15 [phr]이 39.81 (%)로 5 [phr]의 40.32 (%), 10 [phr]의 39.80 (%), 20 [phr]의 44.34 (%)와 비교하였을 때 열적 안정성이 우수함을 알 수 있었다.

- (3) FESEM 분석결과 엘라스토머 입자가 에폭시내에서 매트릭스를 취하고 있는 15 [phr]가 다른시편들에 비해 내충격성이 가장 우수 할 것으로 사료되었다.

그러므로 열적 특성의 손실이 적고 우수한 내충격성을 갖는 15 [phr]가 다른 시편들보다 대체적으로 우수하다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

- [1] 조수형, "에폭시 수지계 중성자 차폐재 제조 및 특성", 한국재료학회 논문지, Vol. 8, No. 5, pp. 457-463, 1998.
- [2] 김성철외, 고분자공학I, 회중당, Chap. 1~14, 1994.
- [3] 김석재, 전용식, 강성화, 박대회, 임기조, "탄성형 에폭시 유전특성의 온도 및 주파수 의존성", 대한전기학회 하계학술대회 논문집, 2004. 7.14~16.
- [4] 윤홍수 외, "아미노포스파젠 유도체에 의한 에폭시 수지의 경화와 열적성질", Journal of the Koean Society of Dyers and Finishers, Vol. 11, No. 6, pp. 7-17, 1999.
- [5] 윤태성, "고강도에폭시/폴리설피론 블렌드의 경화거동 (I): 등은 DSC 열분석", Polymer(Korea), Vol. 20, No. 3, pp. 403-411, 1996.
- [6] S. C. Santucci, S. Corezzi, D. Fioretto, S. Capaccioli, R. Casalini, M. Lucchesi, S. Presto, and P. A. Rolla, "Glass transition of an epoxy resin. A wideband dielectric investigation", IEEE Transactions on DEI, Vol. 8, No.3, June 2001.
- [7] 이경용, 민지영, 이관우, 최용성, 박대회, "탄성에폭시 블렌드 시스템의 열적 특성 및 내충격성에 관한 연구", 대한전기학회 논문지, Vol. 53C, No. 4, 2004.
- [8] 송영욱, 김상욱, "TGA 분석에 의한 DGEBA/MDA/PGE 계의 열분해 특성", 서울시립대학교 산업기술연구소논문집, Vol. 6, No. 1, pp. 117-120, 1998.
- [9] 박수진 외, "Bisphenol계 DGEBA/DGEBS 에폭시 블렌드 시스템의 열적 특성 및 파괴인성", Polymer (Korea), Vol. 27, No. 1, pp. 33-39, 2003.
- [10] J. Montesinos, R. S. Gorur, B. Mobasher, D. Kingsbury, "Mechanism of brittle fracture in nonceramic insulators", IEEE Transactions on DEI, Vol. 9, No. 2, April 2002.

저 자 소 개



이 경 용(李慶龍)

1976년 6월 7일생. 2003년 원광대학교 전기 전자및정보공학부 졸업. 2004년 현재 원광대학교 대학원 전자재료학과 석사과정.
Tel : 063-850-6349, Fax : 063-857-6890
E-mail : leeky@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 (공박). 1999년~2001년 JAIST Post-Doc.. 2001년~2003년 Osaka Univ. Post-Doc.. 2002년~현재 원광대학교 공업 기술개발연구소 교수. 2004년~현재 원광대학교 전기응용신기술연구센터 행정실장.
Tel : 063-850-6349, Fax : 063-857-6890
E-mail : biochips@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



박 대 희(朴大熙)

1954년 11월 10일생. 1979년 한양대학교 전기공학과 졸업(학사). 1983년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1989년 일본 오사카대학 대학원 졸업(공박). 1979년~1991년 LG전선연구소 선임연구원. 1992년~현재 원광대학교 전기전자및정보공학부 교수. 1999년~2000년 미국 미시시피 주립대학교 교환교수. 2004~현재 전기응용신기술연구센터 소장.
Tel : 063-850-6349, Fax : 063-857-6890
E-mail : parkdh@wonkwang.ac.kr