

## 論文

## DGEBF/방향족아민 경화제의 벤젠링 사이에 위치한 Methyl기와 Sulfone기가 유발하는 물성변화에 대한 연구

명인호<sup>+</sup>, 이재락<sup>\*\*</sup>

### Chemo-Mechanical Analysis of Bifunctional Linear DGEBF/Aromatic Amine Resin Casting Systems

In-Ho Myung<sup>+</sup>, Jae-Rock Lee<sup>\*\*</sup>

#### ABSTRACT

To determine the effect of chemical structure of aromatic amine curing agents on thermal and mechanical properties, standard epoxy resin DGEBF (diglycidylether of bisphenol F) was cured with diaminodiphenyl methane (DDM) and diaminodiphenyl sulphone (DDS) in a stoichiometrically equivalent ratio. From this work, the effect of aromatic amine curing agents on the thermal and mechanical properties is significantly influenced by the chemical structure of curing agents. In contrast, the results show that the DGEBF/DDS system having the sulfone structure between the benzene rings had higher values in the thermal stability, density, shrinkage (%), thermal expansion coefficient, tensile modulus and strength, flexural modulus and strength than the DGEBF/DDM system having methylene structure between the benzene rings, whereas the DGEBF/DDS system presented low values in maximum exothermic temperature, conversion of epoxide, and glass transition temperature. These results are caused by the relative effects of sulfone group having strong electronegativity and methylene group having (+) repulsive property. The result of fractography shows that the grain distribution of DGEBF/DDS system is more irregular than that of the DGEBF/DDM system.

#### 초 록

방향족아민 경화제의 벤젠링 사이의 관능기 변화가 반응특성, 기계적특성 및 열적특성에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 범용 에폭시수지인 DGEBF와 방향족아민 경화제 DDM, DDS 각각을 1:1의 당량비로 혼합하여 동일한 조건으로 경화하였다. 그 결과 에폭시수지 경화물의 특성은 경화제의 벤젠링 사이의 관능기 구조에 따라 매우 큰 영향을 받았다. 즉, 벤젠링 사이에 길이가 길고 bulky한 술폰기를 포함한 DDS는 반응성, 열안정성, 밀도, shrinkage(%), 선팽창계수, 인장탄성율, 인장강도, 굴곡탄성율, 굴곡강도의 값이 벤젠링 사이에 메틸기를 가지는 DDM 경화물계 보다 높게 나타났지만, epoxide기의 전환율, 유리전이온도의 값은 낮게 나타났다. 이것은 술폰기의 강한 전기음성도와 메틸기의 전기 양성적인 repulsive한 성질의 차이에 의한 영향인 것으로 판단된다. 굴곡 파단면의 관찰 결과는 DDS 경화물계의 각개 grain 이 불규칙적으로 분포되어 있음을 확연하게 보여준다.

**Key Words:** 이관능성에폭시(DGEBF), 디아미노디페닐메탄(DDM), 디아미노디페닐설폰(DDS), 열적특성(thermal properties), 기계적물성(mechanical properties)

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

\*\* 한국화학연구소 화학소재연구단

## 1. 서론

에폭시수지는 1940년 대부터 산업에 응용되기 시작하여 현재 코팅컴파운드, 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]. 특히 Bisphenol-F 계 에폭시의 골격은 Bisphenol-A 계 보다 좀 더 강직한 구조를 가지고 있기 때문에 고온특성과 강인성(toughness)이 우수하고, 주사슬 중 친수성인 수산기와 소수성인 탄화수소가 규칙적으로 분포되어 있어서 반응성과 접착성이 좋기 때문에 반도체용 등으로 그 수요가 증가하고 있다. 경화된 에폭시수지는 상온에서 조밀하게 가교하는 유리와 같이 매우 brittle한 물질이며, 망상구조의 가교밀도를 높게 제어할수록 경화물은 brittle 해지고[3,4] 높은 유리전이온도를 나타내는 것으로 알려졌다[5-7]. 또한 에폭시수지의 종류, 경화제의 종류나 경화시간의 영향을 유리전이온도나 열분해온도 뿐만 아니라 열분해를 속도론적으로 고찰하는 것은 경화물의 망상구조의 해석에 효과적인 수단이 될 것이다.

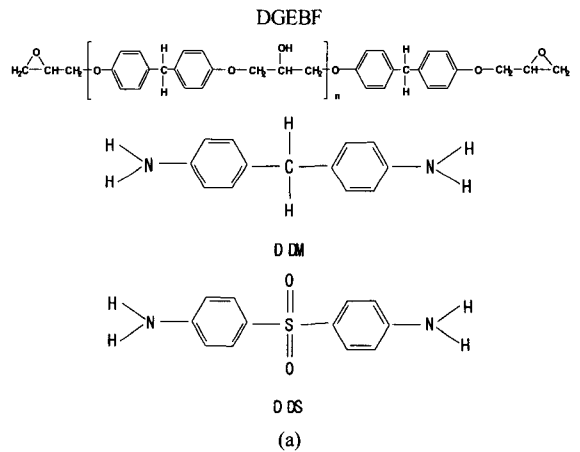
현재까지의 연구는 주로 개별적인 응용목적에 따라 개발된 에폭시 시스템, 즉 특정 에폭시에 맞게 선정된 특수 경화제와 이에 따라 선택된 특정 첨가물에 대한 영향 등의 좁은 범위 내에서 연구가 주로 진행되어 왔다. 즉, 특정한 에폭시수지를 합성하여 그 특성을 규명하거나 실용화 측면에서 특정 경화제를 사용하여 경화조건과 혼합비에 따른 단편적인 특성연구가 진행되어 왔다. 그래서 chemo-mechanical한 관점에서의 에폭시 경화제의 변화에 따른 수지경화물의 체계적인 물성연구는 아직까지 매우 미진하다.

따라서 본 연구에서는, 에폭시수지의 삼차원 망상구조 형성에 관한 근본적이고 화학구조에 바탕을 둔 미세구조 및 물성발현에 대한 실험연구의 일환으로, 양쪽 말단관능기가 동일하고 단지 벤젠링 사이에 관능기가 다른 방향족 아민 경화제 2종(DDM, DDS)을 선택하였다. 에폭시수지로서 선형구조를 가지고 양쪽 말단기에 에폭시 관능기를 가지는 이관능성 DGEBF (diglycidyl ether of bisphenol F, YDF-170)을 선택하였다. 일반적으로 고내열, 고강도를 요구하는 매트릭스 수지로서는 Y자 형태의 3관능성 에폭시수지와 X자 형태의 4관능성 에폭시수지를 사용한다. 그러나 이 경우에는 공간구조 상의 결합구조가 매우 복잡하기 때문에 본 연구에서는 공간구조 상의 결합구조가 비교적 단순할 것으로 사료되는 단순한 선형구조의 에폭시와 선형구조의 경화제를 사용하였다.

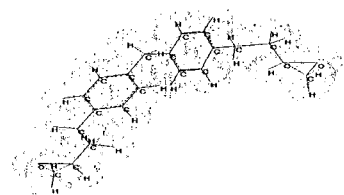
## 2. 실험

### 2.1 실험재료

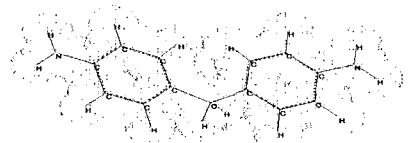
본 실험에서 사용된 에폭시수지는 DGEBF (diglycidylether of bisphenol F, 국도화학(주):YDF-170, epoxy equivalent weight (e.e.w.)=160~180 g/eq., 밀도 1.20 g/cm<sup>3</sup>)를 사용하였다. 국도화학(주)에서 제조하여 수시 조달이 용이한 선형구조의 이관능성 DGEBF를 선택하였다. DGEBF의 경우, 제조한 뒤 오랜 시간이 경과되면 수분의 영향으로 부가중합반응이 일어나서 침전물이 생기므로 이를 막기 위하여 신선한 상태의 에폭시수지가 원활히 공급되어야 하기 때문에 국내산 시료를 택하였다. 경화제는 diaminodiphenyl methane (DDM, 일본 미쓰이 Chemical Co., 49.5 g/eq.), diaminodiphenyl sulphone (DDS, Ciba-Geigy Co., 62 g/eq.)의 2종을 제품 그대로 사용하였다. 아래에 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.



DGEBF ( $d = 13.3 \text{ \AA}$ )



DDM ( $d = 10.8 \text{ \AA}$ )



DDS ( $d = 10.9 \text{ \AA}$ )

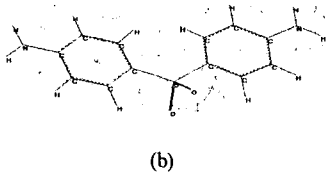


Fig. 1 Chemical structures of the epoxy and aromatic amine curing agents: (a) skeleton structure; (b) calculated structure obtained by HyprChem 5.0 software.

## 2.2 수지경화 및 실험조건

DGEBF 에폭시수지는 진공오븐 속에서 감압하여 수지 내 잔류한 수분과 유기용제 등을 30분 이상 제거한 후 즉시 사용하였다. 상기한 에폭시수지를 200 ml 정도 비커에 넣고 서서히 가열하면서 분말상으로 된 고온 경화제 2종(DDM, DDS) 각각을 소량씩 첨가하면서 교반 하였다. 첨가된 DDM과 DDS의 양은 에폭시수지와 당량상으로 일치하도록 조절하였다. 에폭시수지와 DDM의 혼합물은 80 °C까지, DDS 수지혼합물은 180 °C까지 가열하여 완전히 용액으로 만든 후에 진공오븐 속에서 내부에 존재하는 기포를 제거하였다. 몰드는 200 x 190 mm<sup>2</sup>의 스테인레스 판상쉬이트와 3 mm 두께의 실리콘고무 spacer로 구성되어 있고 Airtek사 제품인 release #19 이형제로 처리한 후 DDM 수지혼합물은 90 °C로, DDS 수지혼합물은 180 °C로 예열하였다. 이것을 몰드에 액체혼합물을 서서히 주입하여 기포가 생기지 않도록 채워 3 mm 정도 두께의 평판을 형성하였다. 경화조건은 대류 오븐에서 YDF 170 + DDM과 YDF 170 + DDS의 경우 모두 180 °C에서 2시간, 200 °C에서 2시간 유지하였다. 이때의 가열속도는 6 °C/min로 유지하였다. 냉각 시에는 가능한 한 일정한 속도인 6 °C/min로 냉각했다. 경화된 에폭시수지 시편은 다이아몬드 톱을 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 실험측정

인장시험, 3점 굴곡시험은 각 조건 당 5개의 시편을 사용하였다. 인장시험은 Instron 4206 장비를 이용하였으며, 규격 길이는 50mm, crosshead 속도는 1 mm/min로 하였다. 굴곡시험은 Instron 4510 장비를 이용하였으며, 시편두께와 지지간의 거리비는 1:16, crosshead 속도는 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 D3800시험방법으로 측정하여 각각의 조건에서 5개를 측정하였다. DSC측정은 Du Pont TA (Thermal

Analyzer) 2000이 장착된 Du Pont DSC 2010 장비를 이용하였고, 질소분위기에서 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. 질소분위기에서 승온속도는 10 °C/min로 하고 최대 측정온도는 800 °C였다. 적외선분광분석 시험은 에폭사이드의 전환을 계산을 위해 사용하였으며 FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) 장비는 Bomem, Model MB 100-C15분광기를 이용하였다. Scan 횟수는 20회, scan 범위는 400 ~ 4000cm<sup>-1</sup> 그리고 resolution은 4cm<sup>-1</sup>이었다. TMA 측정은 Du Pont TA instrument 2940을 사용하여 유리전이온도(°C)와 선팽창계수,  $\alpha$  (µm/m °C)을 측정하기 위해 사용하였으며 승온속도, 10 °C/min로 일정하게 하였으며 최대측정온도는 300 °C이었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 열적반응 특성 분석

일반적으로 무촉매 하에서의 에폭시기와 아민기의 경화반응은 이차 아민을 거쳐, 삼차 아민을 형성하며, 반응중 생성된 수산기는 에폭시기와 수소결합을 형성한 후 친핵성 아민기가 공격하는 S<sub>N</sub>2반응으로 진행되는 전형적인 자동촉매반응으로 알려졌다[8]. 이러한 경화반응의 초기에는 반응계중에 포함되어 있는 양성자 공여분자(에폭시수지 중의 수산기, 습기, 불순물)에 의하여 촉진되고, 일단 반응이 진행되면 경화반응중 생성된 수산기에 따라 반응은 가속화 된다.

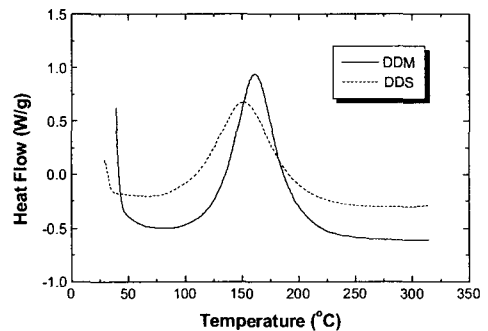


Fig. 2 DSC thermograms of the fresh sample in the DGEBF/aromatic amine systems.

Fig. 2은 동적 DSC에 의한 미반응 액체혼합물의 DGEBF/방향족아민 경화물계에서 경화제의 벤젠링 사이의 관능기 변화에 따른 발열반응곡선 변화를 도시한 그림이다. DDM 및 DDS는 모두 반응메커니즘이 한가지임을 시사해 주는 단일 발열피크 곡선을 나타내었고, 최대발열온도와 반응열은 각각 161°C 및 152 °C와 425 J/g 및 349 J/g이었다. DDS가 DDM

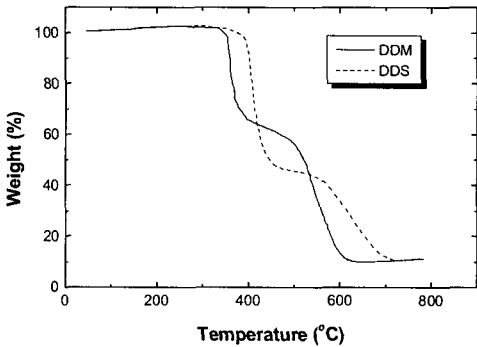


Fig. 3 TGA thermograms for the DGEBF/ aromatic amine post-cured systems.

보다 최대발열온도가 낮게 나타났다. 이는 DDS 술폰기의 강한 전기음성도에 의한 수소결합 유발이 상대적으로 우세하여 약간 낮은 온도에서 반응이 시작되어 점진적으로 반응성을 확산시켰기 때문인 것으로 생각된다. 그 반면 DDM의 메틸기에 존재하는 수소는 수산기와 에폭시기의 결합을 약간 더 강하게 유발하여 격렬한 반응이 일어나게 한다. 즉 반응유발 메커니즘의 차이가 최대발열온도 및 반응열의 차이로 나타나는 것을 알 수 있다.

3.2 열안정성 연구

고온에서 에폭시수지 경화물의 열적 안정성은 망상구조와 밀접한 관계를 갖는 것으로 예상된다. 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[9]. 그 이후에 일어나는 중량감소는 삼차원 망상구조를 형성했던 고분자사슬들이 분자결합의 절단 및 연쇄이동 반응으로 인하여 일어나는 것으로 실질적인 열분해가 일어나는 것으로 판단된다[10].

Fig. 3은 DGEBF/ 방향족아민 경화물계에서의 TGA 분석결과, 경화제의 벤젠링 사이의 관능기 변화에 따른 중량감소 변화를 도시한 그림이다. 각각의 경화물계는 two step으로 즉 1차 및 2차 열분해 과정을 보여준다. 1차 열분해 반응이 상당히 이루어지면서 벤젠링의 고내열 특성의 작용으로 분자사슬 재배열이 이루어져 2차 열분해 과정을 거치게 된다. 이는 1차 열분해 반응이 σ 분자결합의 분해로 이루어지며 그 과정에서 벤젠링 농도가 큰 구조로 재배열된 다음 최종적으로 벤젠링이 분해되는 것이 2차 열분해 과정이다. 열분해 개시온도는 DDM가 DDS 보다 상당히 낮다. 이는 DDS의 경화반응으로 형성된 망상구조의 사슬길이가 DDM의 경화반응으로 형성된 망상구조의 사슬길이보다 짧은 것들이 많음을 보여주는 것이다. 즉 DDS의 경화반응으로 형성된 망상구조 중 사슬길이가 짧은

것들이 열에너지를 받아 길게 전환되면서 전체적인 망상구조의 급격한 붕괴를 막는 것이 약 40 °C에 달하는 열분해 개시온도의 상승으로 나타난다. 그리고 DDM이 약 35%의 감량에서 변곡점이 나타난 반면 DDS는 약 55%의 감량에서 변곡점이 나타났다. 그리고 최저 잔류량이 나타난 온도는 DDS가 DDM에 비하여 약 100°C가 높다. 이는 그 만큼 사슬길이가 짧은 망상구조가 분자사슬 재배열에 중요한 역할을 한다는 것을 보여준다. 즉 2차 분해는 Fig. 3과 같이 DDS가 전반적인 탄화가 상대적으로 빠르게 일어나는 DDM 보다 사슬 재배열에 의해 붕괴가 점진적으로 느리게 진행되는 특성을 나타낸다.

3.3 FT-IR 분석에 의한 에폭사이드기의 전환을 계산

에폭시/아민경화계의 여러 FT-IR 실험 결과들[11-13]로부터 방향족수소의 피크는 1510cm<sup>-1</sup>에서 나타나고 이 피크는 경화반응에 참여하지 않기 때문에 에폭사이드의 전환율 계산시 기준 피크로 이용된다. 미반응 에폭사이드 피크는 913cm<sup>-1</sup>에서 나타난다. 에폭사이드 피크 변화로부터 에폭사이드의 전환율을 아래의 식(1)을 이용하여 계산할 수 있다.

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

여기서, A<sub>913</sub>과 A<sub>1510</sub>은 에폭사이드와 방향족 C-H의 피크를 나타낸다.

Table 1은 DGEBF/방향족아민계에서 경화제의 벤젠링 사이의 관능기변화에 따른 에폭사이드의 전환율 변화를 보여준다. 에폭사이드기의 최대 반응전환률은 DDM이 90%, DDS가 83%로 나타났다. 즉 경화반응이 격렬한 편이 최대 반응전환률을 높이는 주된 요인이라 여겨진다.

3.4 밀도 및 부피수축률 분석

Table 1에 경화제의 분자량과 벤젠링 사이의 관능기 변화에 따른 밀도와 수축률(%)의 변화에 대한 결과를 표시하였다. 분자량이 낮은 DDM이 DDS 보다 밀도와 수축률(%)가 낮게 나타났다. 즉 이것은 DDS의 경우에는 DDM 화학구조 보다 bulky한 구조의 반데르발스 힘이 용이하게 작용할 뿐만 아니라, O=S=O의 O<sup>-δ</sup>가 전기음성도의 영향과 그로 인한 이온의 힘으로 인해 다른 분자사슬을 당겨주는 강한 인력을 갖기 때문이다. 이러한 DDS의 전기음성도에 의한 인력은 결과적으로 수축률(%)를 높여주는 역할을 한다고 하겠다. 따라서 미경화 액체 혼합물에서 경화물로 변화하면서 경화반응에 의한 부피수

축으로 밀도가 모두 증가했으며, 자체 분자량이 높은 DDS는 주어진 공간에 더 많은 질량을 보유한 관계로 상대적으로 큰 폭으로 밀도가 상승되는 것을 볼 수 있다.

**Table 1** Physical properties of the DGEBF/ aromatic amine post-cured systems

Item	DDM (M.W.=198 g/mol)	DDS (M.W.=248 g/mol)
Conversion (%)	90	83
Density (g/cm <sup>3</sup> )	1.220 (1.153) <sup>a</sup>	1.268 (1.191) <sup>b</sup>
Shrinkage (%)	5.81	6.47
Thermal expansion coefficient (μm/m°C)	126	307
Glass transition temperature (°C)	150	138
Tensile modulus (GPa)	3.21	3.96
Tensile strength (MPa)	25.1	33.8
Flexural modulus (GPa)	3.10	4.32
Flexural strength (MPa)	116	160

<sup>a,b</sup> The density of liquid mixture

### 3.5 TMA 결과 분석

Table 1에 경화제의 분자량과 벤젠링 사이의 관능기 변화가 선평창계수(linear thermal expansion coefficient)와 유리전이온도에 미치는 영향을 나타내었다. DDS가 DDM 보다 선평창계수는 높게 나타났다. 이는 DDS의 epoxide 미반응율이 높기 때문인 것으로 사료된다. 즉 DDS 경화제가 DDM 보다 상당히 낮은 최대반응전환율을 가진다. 이에 따라 미처 반응하지 못한 단량체가 복잡하게 엉켜있는 밀폐된 가교사슬들 사이에 존재하게 되는데, 이때 외부의 에너지를 받게 되면서 DDS의 많은 미반응 단량체가 대단히 큰 폭으로 팽창하기 때문일 것이다.

유리전이온도는 작은 분자들이 약 50개 정도의 단위로 열에 의해 움직이기 시작하는 온도로서 미소구조 변화를 유발하는 특징을 갖고 있다. 이러한 분자사슬의 미소구조 변화가 시작하는 온도를 찾기 위해 TMA 분석을 행하였는데 그 결과를 Table 1에 표시하였다. DDM가 DDS 보다 12°C 더 큰 값을 보였다. 이는 앞에서의 선평창계수 결과와 동일한 원인임을 확인해 주는 것이다.

### 3.6 기계적물성 분석

벤젠링 사이의 관능기 변화가 유발한 경화물에서의 기계적 특성변화에 미치는 영향을 알아보기 위하여 인장시험을 시행

하였고, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 기계적 강도에 영향을 주는 인자로는 온도와 하중을 가하는 형태와 속도, 형성된 망상구조의 특성 등이 있으며 이들의 영향으로 응력-변형률 곡선의 거동이 달라진다. 또한 인장탄성률로부터 3차원 망상구조 형성의 중요한 정보를 얻을 수 있다.

DDS가 DDM 보다 인장탄성률과 인장강도 모두 우수한 물성을 나타냈고, 이러한 경향은 밀도와 수축률 분석의 결과와 유사하다. 즉 가교단위 자체의 미소 강도가 물성발현에 가장 중요한 인자가 된다는 것을 보여주는 것이다. 또한 미 반응물 및 짧은 사슬길이를 가지는 망상구조로 인하여 인장시험에 의해 미치는 힘이 주위에 넓게 분산될 수 있어서 인장응력에 의한 미세 크랙의 발생 확률을 낮출 수 있기 때문이다.

DGEBF/방향족아민 경화물계에서 벤젠링 사이의 관능기 변화에 따라 생성된 망상구조물의 전단변형에 저항하는 능력의 차이를 알아보기 위하여 3점 굽곡시험을 행하였고, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. DDS로 경화된 경화물이 DDM로 경화된 경화물 보다 굽곡탄성률과 굽곡강도 모두가 높게 나타났고 이러한 경향은 인장시험 결과와 밀도 및 수축률 분석의 결과와 비슷하다. 굽곡탄성률의 경우 DDS가 DDM 보다 우수한 물성이 나타나는데 이것 또한 망상구조의 주요 사슬을 형성하는 주쇄가 DDS 자체의 분자량이 큰 관계로 더욱 강직한 구조를 가지고, 이것이 일차적인 힘을 받는 때문인 것으로 사료된다. 이로 인해 DDM 보다 전단힘에 대한 비틀림 저항이 커졌기 때문이다. 굽곡강도에서도 DDS의 경우는 상대적으로 높은 값을 보였다. 이것은 DDS에 의해 형성된 망상구조 자체의 응력 분산 능력에 의한 영향인 것으로 보여진다.

### 3.7 파단 특성

에폭시수지는 경화제를 첨가한 상태에서 열을 가하게 되면 주체인 에폭시수지와 경화제의 분자사이에 가교결합이 일어나서 망상구조를 형성하게 된다. 일반적으로 경화된 에폭시수지는 균일한 가교밀도를 가진다고 생각하기 쉬우나 전체에 걸쳐서 균일한 가교밀도를 가진다는 것은 불가능하다. Gupta [14]에 의해 경화 에폭시수지 내에서 발생하는 이질성분의 크기에 대한 각종 연구가 고찰된 바에 의하면 경화된 에폭시수지는 5~100nm 크기의 이질성분이 무수히 존재하는데 그 크기는 경화제의 종류와 양, 경화조건과 후경화 등에 의해 달라진다. 이 이질성분은 그 부분의 가교밀도가 주위에 비하여 높기 때문에 파쇄 path가 이질성분 부분을 관통하지 못하고 그 주위를 지나는 것으로 알려졌으며 주사전자현미경, 마이크로톰, Light Scattering 및 X-ray 방법들에 의해 살펴보면 이러한 이질성분들이 방향성을 가지고 배열된 듯한 형상을 보여준다. 이 경우에 가장 간편하게 도입될 수 있는 방법으로서 fractography를 들 수 있다. 일반적으로 고려될 수 있는 하중조건으로는 인장, 굽곡, 충격 하중 등을 들 수 있다. 이 중에서 굽곡 파단은 3차원 망상구조의 인장, 압축 및

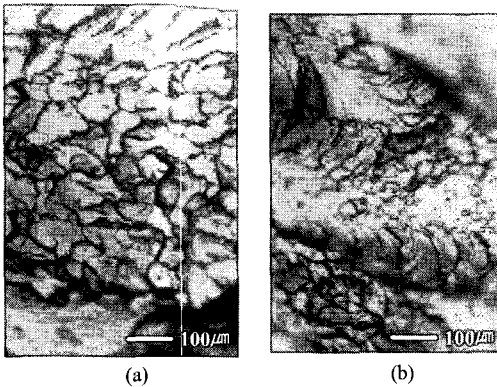


Fig. 4 Fracture surfaces (x120) of resin castings obtained by flexural test: (a) DGEBF/ DDM, (b) DGEBF/ DDS post-cured system.

전단응력에 의한 파단형상을 한꺼번에 표시시키기 때문에 brittle failure의 특성을 나타내는 에폭시수지 경화물에 있어서 경화제 등에 의한 영향을 다른 하중 조건에 비하여 비교적 뚜렷하게 나타낸다. 따라서 경화제의 벤젠링 사이의 관능기 변화에 따른 경화물의 굴곡형태의 변화를 알아보기 위하여 굴곡 파단면을 관찰하였다.

Fig. 4은 각각 DDM과 DDS 경화물계의 시편을 굴곡 파단 부위에서 광학현미경으로 120배 확대하여 관찰한 사진들이다. DDM의 경우에는 DDS에 비하여 상대적으로 비슷한 크기의 큰 도메인들을 보여주고 있다. DDS는 크고 작은 도메인들의 복잡한 복합형태로 이루어져 있음을 보여준다. 잘 경화된 에폭시 경화물의 파단 특징인 river making 파단 형태가 보이지 않고 DDS의 경우 plastic flow가 두드러지는 것은 비교적 낮은 경화도에 의해 초래된 결과로 보여진다[15]. 이 결과로부터 DDM 보다는 DDS가 더욱 연성결핍의 형태를 보이는 것이라 하겠다.

이러한 결과를 볼 때 경화제의 벤젠링 사이의 관능기 변화 등의 외부적인 요인과 경화된 시편내부의 마이크로 구조에 의한 내부적인 요인이 복합적으로 파단면의 형성에 관여함을 알 수 있다. 이러한 현상은 이전의 연구결과[16]와 일치한다.

#### 4. 결론

선형의 이관능성 에폭시수지인 DGEBF와 방향족아민 경화제 2종(DDM 및 DDS)과의 에폭시/아민 경화물계의 경화제의 벤젠링 사이의 변화에 따른 반응특성, 열안정성, 기계적특성 등의 여러 가지 변화를 화학구조 결합에 의한 미세 기계적 특성 발현의 관점에서 고찰한 결과는 다음과 같다.

에폭시수지 경화물의 특성은 경화제의 벤젠링 사이의 관능기 구조에 따라 매우 큰 영향을 받는다. 즉, 벤젠링 사이에 분자량이 크고 좀 더 bulky한 술폰기를 포함한 DDS는 반응성,

열안정성, 밀도, 수축률(%), 선행창계수, 인장탄성율, 인장강도, 굴곡탄성율, 굴곡강도의 값이 벤젠링 사이에 메틸기를 가지는 DDM 경화물계 보다 높게 나타났지만, epoxide기의 전환율, 유리전이온도의 값은 낮게 나타났다. 이것은 술폰기의 강한 전기 음성도와 메틸기의 전기 양성적으로 반발하는 수소의 성질의 차이에 의한 영향인 것으로 판단된다. 굴곡 파단면의 관찰결과는 DDS 경화물계의 각개 grain이 불규칙적으로 분포되어 있음을 확연하게 보여준다.

#### 참고문헌

- 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, John Wiley & Sons, New York, 1986, pp. 225-382.
- 2) S. H. Goodman, *Handbook of Thermoset Plastics*, Vol. 5, Noyes Publications, New York, 1986, pp. 132-182.
- 3) D. C. Phillips, J. M. Scott, and M. Jones, "Crack Propagation in an Amine-Cured Epoxide Resin", *J. Mater. Sci.*, Vol. 13, 1978, pp. 311-322.
- 4) J. M. Scott, G. M. Wells, and D. C. Phillips, "Low Temperature Crack Propagation in an Epoxide Resin", *J. Mater. Sci.*, Vol. 15, 1980, pp. 1436-1448.
- 5) R. J. Morgan, "The Effect of Thermal History and Strain Rate on the Mechanical Properties of Diethylenetriamine-Cured Bisphenol-A-Diglycidyl Ether Epoxides", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 23, 1980, pp. 2711-2717.
- 6) R. P. Krahling and D. E. Kline, "Thermal Conductivity, Specific Heat, and Dynamic Mechanical Behavior of Diglycidyl Ether of Bisphenol A Cured with m-Phenylenediamine", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 13, 1969, pp. 2411-2425.
- 7) H. N. Nae, "Cure and Thermal Properties of Brominated Epoxy Systems", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 33, 1987, pp. 1173-1185.
- 8) K. Horie, H. Hiura, M. Sawada, I. Mita, and H. Kanbe, "Calorimetric Investigation of Polymerization Reactions. III. Curing Reaction of Epoxides with Amines", *J. Polym. Sci., A-1*, Vol. 8, 1970, pp. 1357-1372.
- 9) W. J. Schultz, *International Encyclopedia of Composites*, ed. By S. M. Lee, Vol. 2, VCH Pub. Inc., New York, 1990, pp. 77.
- 10) 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, pp. 127-168.

- 11) Y. G. Lin, H. Sautereau, and J. P. Pascault, "BDMA-Catalyzed DDA-Epoxy Resin System: Temperature and Composition Effects on Curing Mechanism", *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, Vol. 24, 1986, pp. 2171-2184.
- 12) X. Wang and J. K. Gillham, "Competitive Primary Amine/Epoxy and Secondary Amine/Epoxy Reactions: Effect on the Isothermal Time-to-Vitrify", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 43, 1991, pp. 2267-2277.
- 13) T. P. Skourlis and R. L. Mccullough, "An Experimental Investigation of the Effect of Prepolymer Molecular Weight and Stoichiometry on Thermal and Tensile Properties of Epoxy Resins" *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 62, 1996, pp. 481-490.
- 14) V. B. Gupta, L. T. Drzal, W. W. Adams, and R. Omlor, "An Electron Microscopic Study of the Morphology of Cured Epoxy Resin", *J. of Material Science*, Vol. 20, 1985, pp. 3439-3452.
- 15) 이재락, 김준형, "DDM으로 경화된 에폭시 수지의 굴곡 파단면에 대한 연구", 한국복합재료학회지, 제1권, 제1호, 1988, pp. 10-17.
- 16) 이재락, 박정열, 이종문, "에폭시 수지 혼합물의 조성비와 경화조건이 경화물의 굴곡특성과 파단형태에 미치는 영향", 한국복합재료학회지, 제7권, 제1호, 1994, pp. 26-34.