

Siloxane을 포함한 ETSO-DDM/BPH계 에폭시 시스템의 경화동력학 및 기계적 특성 분석

김효미 · 김종민* · 한중근** · 김주현†

중앙대학교 화학신소재 공학부, *중앙대학교 기계공학부, **중앙대학교 건설환경공학부
(2009년 3월 16일 접수, 2009년 4월 2일 수정, 2009년 4월 13일 채택)

Curing Kinetics and Mechanical Properties for Siloxane Contained ETSO-DDM/BPH Epoxy System

Hyo-Mi Kim, Jong-Min Kim*, Jung-Geun Han**, and Joo-Heon Kim†

School of Chemical Engineering & Material Science, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

*School of Mechanical Engineering, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

**Department of Civil Engineering, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

(Received March 16, 2009; Revised April 2, 2009; Accepted April 13, 2009)

초록: 본 연구에서는 ETSO-DDM(epoxy terminated siloxane-diaminodiphenylmethane) 복합 경화제상 siloxane 함량 변화에 따른 bisphenol계 레진(BPH)과의 경화 특성 변화와 이에 따른 기계적 특성 변화를 고찰해 보았다. ETSO-DDM/BPH 복합재료의 경화 특성 변화는 DSC를 통해 관찰하였으며, 만능 물성기의 인장 시험과 굴곡 시험을 통해 기계적 특성 변화를 측정하였다. ETSO-DDM/BPH 시스템의 경화 활성화 에너지는 ETSO의 함량이 감소함에 따라 지속적으로 증가하는 경향을 보였다. 이는 ETSO 함량이 감소함에 따라 합성된 ETSO-DDM 공단량체의 사슬길이가 짧아지게 되고 이로 인해 ETSO-DDM/BPH간의 가교거리 역시 짧아지게 되어 결국 가교밀도를 증가시켰기 때문으로 판단된다. ETSO 함량이 감소할수록 인장강도, 인장탄성률, 굴곡강도 및 굴곡탄성률 등의 기계적 특성은 증가를 보이는데 이는 짧은 사슬길이의 ETSO-DDM 공단량체가 rigid한 구조를 형성하여 공간상 존재하는 분자구조의 에너지 상태가 최소가 되도록 packing하였기 때문으로 사료된다.

Abstract: The curing kinetics and mechanical properties of siloxane-diaminodiphenylmethane (ETSO-DDM) on the two kinds of bisphenol (BPH) system which are DGEBA and DGEBAF were investigated with the different contents of ETSO. To investigate the curing kinetics of the ETSO-DDM/BPH systems, differential scanning calorimeter (DSC) was used. The mechanical properties of ETSO-DDM/BPH systems were also examined by universal testing machine (UTM), tensile test and flexural test. From experimental results, the activation energies and mechanical properties of ETSO-DDM/BPH were improved with the decrease contents of ETSO. This was due to the high cross-linking density made from short length of ETSO-DDM, resulting in improving the mechanical inter-locking between ETSO-DDM and BPH in these systems.

Keywords: epoxy terminated siloxane, epoxy resin, mechanical property, curing behaviors.

서 론

에폭시 수지는 전기적 성질, 접착력, 인장강도, 탄성률, 기계적 강도, 내열성 그리고 내약품성 등이 우수하기 때문에 우주항공 부품, 반도체의 봉지재, 배터리 절연재, 접착제, 복합재료의 매트릭스, 코팅 컴파운드 등의 넓은 범위에서 다양한 용도로 사용되고 있다.^{1,2} 그러나, 여러 가지 장점에도 불구하고 상온에서 높은 열팽창계수 및 고밀도의 가교도 때문에 가벼운 충격에도 쉽게 파단되는 단점으로 인해 이용에 제약을 받아왔다. 에폭시 수지의 취성(brittleness)을 개선하기 위해

서 다양한 방법들이 개진되었는데, 이 중 에폭시 수지에 CTBN(carboxyl-terminated butadiene acrylonitrile random copolymer), ATBN(amine-terminated butadiene acrylonitrile random copolymer)과 같은 액상고무를 첨가함으로써 유연성을 부과하는 방향으로 많은 연구가 이루어졌다.^{3,4} 그러나, 이 개질 방법은 에폭시 수지의 내충격성 향상은 가져왔으나, 에폭시 고유의 특성인 탄성률을 저하시키는 결과를 초래하여 그 적용이 제한적으로 이루어지고 있다. 이에 에폭시 수지 고유의 내열성과 기계적 특성을 저하시키지 않는 범위 내에서 강인성을 증진시키는 방법이 요구되고 있다.⁵

실록산 개질 에폭시 올리고머는 에폭시 화합물과 거의 동일한 기계적 강도나 강성도를 가짐과 동시에 실록산의 내열, 내습, 내산화, 내후성

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jooheonkim@cau.ac.kr

및 전기적 특성을 지니고 있으며, 사슬의 회전이 가능한 Si-O-Si의 구조적 특성으로 인해 뛰어난 유연성과 높은 굴곡강도를 가지고 있다.⁶⁻⁸ 따라서, 본 연구에서는 기존 BPH계 에폭시 수지에 실록산 개질된 에폭시 공중합체를 블렌드함으로써 에폭시 수지의 단점을 개선함과 동시에 우수한 가공성을 부여하여 소재분야로의 응용 범위를 넓히고자 한다.

또한, 일반적으로 고온 경화 에폭시 수지용 경화제로 사용되고 있는 방향족 아민계 경화제는 높은 경화 열경화 특성 및 경화신축도로 인해 널리 사용되고 있으나, 고점도의 문제로 인해 공정상 적용에 제한을 받고 있는 것으로 알려져 있다.^{1,9-11} 이에 본 연구에서는 실록산 개질 에폭시 올리고머와 아민계열의 경화제 4,4'-diaminodiphenylmethane(DDM)을 공중합시킴으로써 경화제의 점도를 획기적으로 낮춤과 동시에 상온에서 가사시간이 지속되고, 높은 경화 온도를 유지할 수 있도록 할 예정이다. 또한, ETSO-DDM/BPH 에폭시 시스템의 ETSO-DDM 함량 변화에 따른 가교 밀도 변화와 기계적 특성을 조사함과 동시에 에폭시 필름의 파단면을 조사함으로써 siloxane을 포함한 ETSO-DDM공중합체가 ETSO-DDM/BPH 에폭시 시스템의 물리적 특성에 미치는 영향을 정량적으로 관찰, 분석하고자 한다.

실 험

실험재료. 본 연구에 사용된 에폭시는 diglycidyl ether of bisphenol A(DGEBA) 계열의 에폭시인 YD-128(국도화학)과 diglycidyl ether of bisphenol F(DGEBF) 계열의 에폭시인 YD-170(국도화학)가 사용되었으며, 에폭시 당량은 각각 184.8 g/eq과 166 g/eq을 기준으로 하였다. 구입한 에폭시 수지는 정제를 위하여 2시간 이상 진공오븐 속에서 감압하여 수지 내 잔류한 수분과 유기 용제 등을 제거한 후 즉시 사용하였다. 경화제로는 대칭성 방향족 아민인 4,4'-diaminodiphenylmethane(DDM, TCI-Korea)과 양 말단에 에폭시가 도입된 실록산 올리고머(KF-105, 신에츠 실리콘)가 사용되었으며, 더 이상의 정제 없이 ETSO-DDM 공중합체를 만들었다.

ETSO-DDM 합성. 에폭시 수지와 실록산 올리고머의 상용성을 높이기 위하여 양 말단에 에폭시 그룹을 갖는 실록산 올리고머(epoxy terminated siloxane oligomer, ETSO)와 DDM을 사용하여 ETSO-DDM 공중합체를 합성하였다. 전체 에폭시 당량과 아민의 당량을 고정하여 DDM 양을 정한 후, ETSO를 bisphenol(BPH)과 질량비로 각각 90, 70, 50%로 조절하여 DDM과 100 °C에서 질소 분위기하에서 6시간 반응시켜 ETSO-DDM 공중합체 합성하였다.

ETSO-DDM/BPH 에폭시 시스템. 합성된 ETSO-DDM 공중합체와 에폭시 수지는 혼합 후 50 °C 교반기 위에서 30분간 교반하여 제조하였다. 또한, 이때 발생한 기포의 제거를 위하여 교반 후 실온의 진공오븐에서 2시간 동안 기포를 제거하였다.

ETSO-DDM/BPH 시편의 제작. 기포가 완전히 제거된 수지를 200 °C로 예열된 금형 조립체내에 부어 1시간 경화시켜 ASTM D790 규격에 맞는 경화시편을 제조하였다.

FT-IR 및 ¹H-NMR 스펙트럼. 합성된 ETSO-DDM 구조 확인을 위하여 FT-IR(Magna 75, Nicolet, USA)을 이용하였으며, 이때 측정된 파장대는 400~4000 cm⁻¹ 영역에서 이루어졌다. ¹H-NMR 스펙트럼은 Varian사의 Gemini 2000을 이용하여 실온에서 CDCl₃을

용매로 ETSO-DDM 공중합체의 분자 구조를 측정하였으며, 기준물질로 TMS가 사용되었다.

경화 동력학 및 경화 거동. ETSO-DDM/BPH(DGEBA, DGEBF) 시스템의 최대 발열온도(T_p)와 경화 활성화 에너지(E) 분석을 위하여 DDM과 에폭시(ETSO+BPH) 간의 당량비를 1:1로 고정 후, ETSO와 BPH간의 질량비를 각각 50/50, 70/30, 90/10로 달리하여 동적 조건에서의 반응열 변화를 관찰하였다. 이때 사용된 DSC는 TA사의 Q-100이 사용되었으며, 모든 측정은 8~12 mg의 질량 범위에서, 5, 10, 15, 및 20 °C/min의 각기 다른 승온속도로 30~300 °C 범위 내에서 이루어졌다.

기계적 특성 및 형태학적인 특성 분석. ETSO-DDM/BPH 에폭시 시스템의 기계적 물성 평가를 위하여 ASTM D638 규격에 따라 Instron사의 UTM(universal testing machine) 3360 series를 사용하여 측정하였으며, 시험편에 기재된 인장속도는 5 mm/min로 실온에서 인장탄성률과 인장강도를 측정하였다. 각각의 시편은 5회 실시하여 파괴시 표점간 거리를 벗어 나가거나, 표면 결함이 있는 경우를 제외한 평균값을 취하였다.

ETSO-DDM/BPH 에폭시 시스템의 굴곡강도와 굴곡탄성률은 ASTM D790에 준해 시편 제작 후, UTM을 이용한 3점 굽힘 시험을 통해 측정하였으며, 이때, span-to-depth는 16:1로, cross-head speed는 5 mm/min로 측정하였다. 이에 굴곡강도 및 굴곡탄성률을 구하는 식은 다음과 같다.¹²

$$S = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (1)$$

P = 최대 하중(N)

L = span 길이(m)

b = 시편의 폭(m)

d = 시편의 두께(m)

$$E = \frac{L^3 m}{4bd^3} \quad (2)$$

m = 하중-변형 곡선에서의 초기 직선부분의 기울기(N/m)

시편의 파단면 관찰을 위하여 ETSO-DDM/BPH 시편을 액체 질소 분위기에서 동결시킨 후 파단하였으며, 파단면은 platinum으로 코팅한 후 SEM(scanning electron microscope, Hitachi, S-3400 N)을 이용하여 600배 배율로 관찰하였다.

결과 및 토론

적외선 분광 분석 및 ¹H-NMR 스펙트럼 분석. 본 연구에서 합성한 ETSO-DDM의 구조 확인을 위하여 FT-IR과 ¹H-NMR 분석을 수행하였다. Figure 1은 ETSO와 ETSO-DDM의 FT-IR 분석 결과로서, Figure 1에서 보는 바와 같이 ETSO, ETSO-DDM 모두에서 1020~1100 cm⁻¹ 부근의 Si-O-Si 피크와 914 cm⁻¹에서의 에폭시 피크가 나타남을 알 수 있다. 그러나, ETSO와는 달리 ETSO-DDM 공중합체의 경우, 3400~3500 cm⁻¹ 부근에서 아민 결합에 의한 N-H 피크를, 1640~1650 cm⁻¹ 부근에서 O-H 피크를 관찰할 수 있었다. 또한, 1360 cm⁻¹ 대에서 C-H 피크를 관찰함으로써 ETSO-

DDM이 성공적으로 합성되었음을 확인할 수 있었다.

또한, ¹H-NMR 분석을 통하여 ETSO-DDM의 합성을 재확인할 수 있는데 이를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에서 보는 바와 같이 δ=6.9와 δ=6.5(a, b)에서 방향족 CH 피크와 δ=4.0(c)에서 NH 피크, δ=3.8-3.5(d)에서 CH 피크와 δ=3.5-3.0(e)에서 히드록시기(f)에 의해 옮겨진 CH 및 δ=0.5(g)에서 Si-CH₃ 피크로 보아 ETSO-DDM이 합성되었음을 다시 한번 확인할 수 있었다.

경화 거동 분석. 일반적으로 무촉매 하에서 에폭시기와 아민기의 경화반응은 2차 아민을 거쳐, 3차 아민을 형성하게 되는데 이때 반응 중 생성된 히드록시기는 에폭시기와 수소 결합을 형성한 후 친핵성 아민기가 공격하는 S_N2 반응(Scheme 1)으로 진행되는 전형적인 자촉매 반응으로 알려져 있다.¹³ 이러한 경화반응의 초기에는 반응계 중에 포함되어 있는 양성자 공여분자(에폭시 수지 중의 히드록시기, 습기, 불순물)에 의하여 반응이 촉진되고, 일단 반응이 진행되면 경화반응 중 생성된 히드록시기에 따라 반응은 가속화 된다.¹⁴

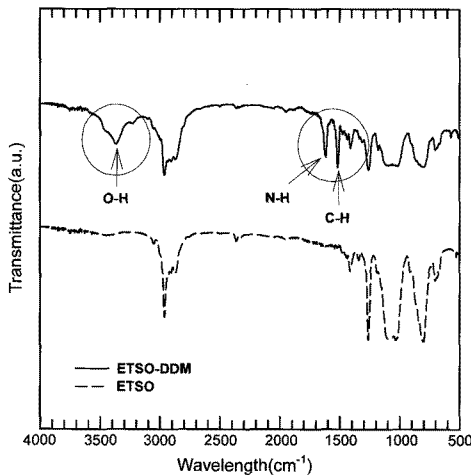


Figure 1. FT-IR spectrum of ETSO-DDM copolymer.

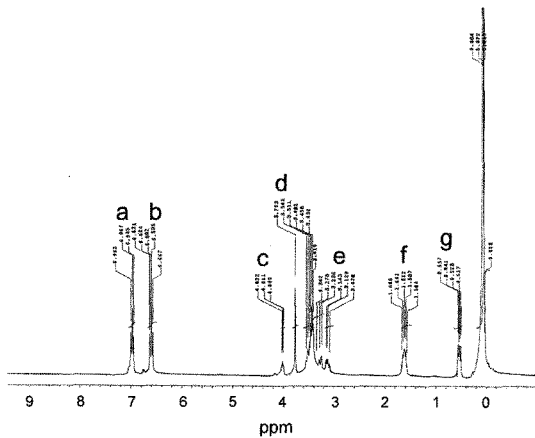
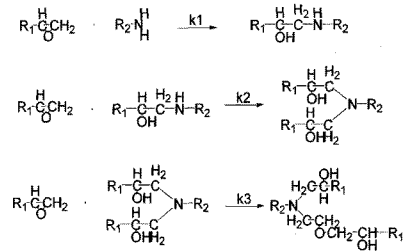


Figure 2. ¹H-NMR spectrum of ETSO-DDM copolymer.

Figure 3은 ETSO-DDM/BPH=50/50 에폭시 시스템의 경화 반응을 통해 나타나는 발열피크를 승온속도를 달리하여 측정하여 나타내었다. ETSO-DDM/DGEBA, ETSO-DDM/DGEBF 두 개에



Scheme 1. Curing mechanism of the epoxy resins by amine curing agent.

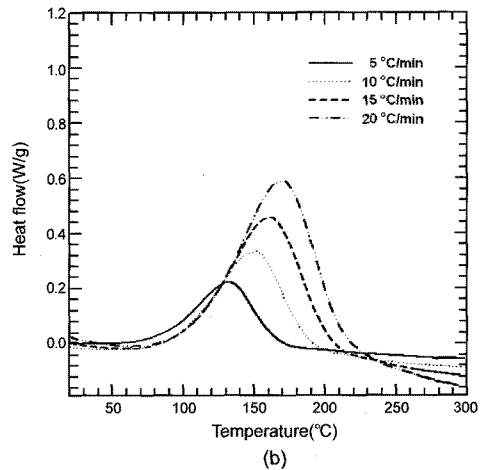
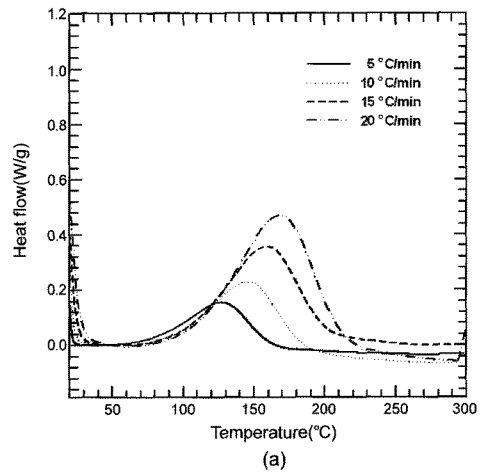


Figure 3. DSC thermograms with various heating rates of (a) ETSO-DDM/DGEBA and (b) ETSO-DDM/DEGEBF weight rate of 70/30.

Table 1. Heat of Reaction of ETSO-DDM/DGEBA and ETSO-DDM/DGEBF Copolymer Blends Measured by Dynamic Mode of DSC

Composition	q (°C/min)	ETSO-DDM/DGEBA	ETSO-DDM/DGEBF
		T_p (°C)	
50/50	5	132.1	129.0
	10	151.1	147.0
	15	160.7	157.0
	20	171.5	165.0
70/30	5	132.2	132.0
	10	153.5	151.0
	15	165.1	163.0
	20	176.3	170.8
90/10	5	143.5	149.0
	10	164.9	172.0
	15	174.7	188.0
	20	194.4	199.0

폭시 시스템 모두에서 승온속도와는 상관없이 단일 발열피크 곡선을 나타냄을 관찰할 수 있는데, 이는 DGEBA와 DGEBF의 반응 메커니즘이 동일 메커니즘임을 시사해 준다.

경화 동력학. Figure 3과 동일한 방식으로 ETSO-DDM/BPH 에폭시 시스템의 함량이 70/30, 90/10에서의 발열 피크를 측정 후 이를 Table 1에 정리하여 나타내었다. ETSO-DDM/DGEBA와 ETSO-DDM/DGEBF 시스템 모두에서 ETSO 함량이 증가할수록 T_p 는 증가하는 것을 관찰할 수 있는데 이는 ETSO의 함량증가로 인해 생성된 ETSO-DDM 공중합체의 사슬 길이가 길어짐에 따라 분자간 packing이 어려워져 느슨한 형태의 3차원 망상 구조를 생성하기 때문으로 사료된다. 그러나, ETSO-DDM/DGEBA와 ETSO-DDM/DGEBF의 동일 ETSO-DDM 함량에서의 T_p 를 비교 관찰해 보면, ETSO-DDM/BPH 혼합비가 50/50과 70/30인 경우 DGEBA가 DGEBF 보다 높거나 또는 거의 동일한 T_p 를 나타내는 반면 90/10일 때는 DGEBF의 T_p 가 DGEBA의 T_p 보다 높아짐을 관찰할 수 있는데 이는 ETSO의 함량이 증가함에 따라 아민기에 의한 경화보다 반응 중 생성된 히드록시기에 의한 경화가 더 우세하여 DGEBF의 T_p 가 더 높아지게 되는 것이다. 또한, 낮은 ETSO 함량에서의 DEGBA의 높은 T_p 는 분자구조 해석을 통해 설명이 가능하다. 초기 ETSO의 함량이 적을 시에는 DGEBA의 메틸기의 입체상 방해로 인해 DGEBF 보다 상대적으로 높은 T_p 를 보이게 되나 ETSO의 함량이 증가함에 따라 구조적 특성으로 인한 입체상 장애보다는 경화에 참가하는 작용기의 증가가 T_p 의 증가에 보다 큰 영향을 주기 때문이다. DEGBA와 DGEBF 시스템의 가교 활성화 에너지(E)는 Kissinger method와 Flynn-wall-Ozawa method를 사용하여 정량화하였다.^{15,16} 일반적으로 Kissinger method는 승온속도에 따른 반응 피크의 움직임으로부터 경화반응의 반응속도(K)를 구하는 방법으로 다음과 같이 나타냈다.¹⁷

$$\frac{d[\ln(q/T_p^2)]}{d(1/T_p)} = -\frac{E}{R} \quad (3)$$

여기서, T_p 는 최대 발열온도(K), q 는 승온속도($^{\circ}C/min$), R 은 기체상

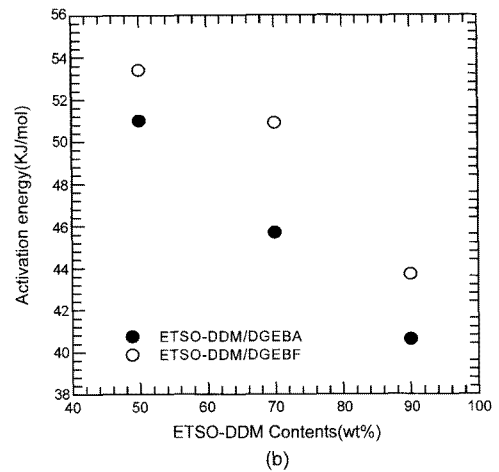
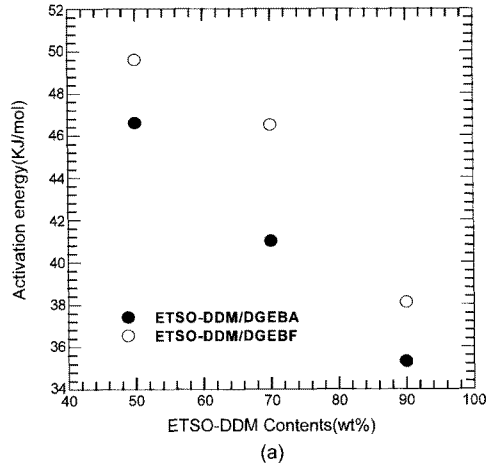


Figure 4. Activation energy of ETSO-DDM/BPH system obtained by (a) Kissinger method and (b) Ozawa-Flynn-Wall method.

수, 그리고 E 는 활성화 에너지를 나타낸다.

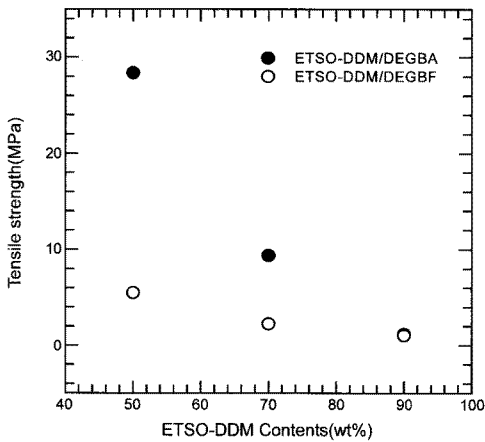
각 승온속도에 따른 최대 발열온도를 구한 후 식 (3)에 기초하여 $\ln(q/T_p^2)$ vs. $1/T_p$ 의 그래프의 외삽값으로부터 구한 경화 활성화 에너지를 Figure 4(a)에 나타내었으며, 각 반응의 전환율에 따른 활성화 에너지 비교를 위하여 식 (4)의 Ozawa-Flynn-Wall method를 통해 계산된 경화 활성화 에너지를 Figure 4(b)에 나타내었다.

$$\log(q) = \log\left[\frac{AE}{g(\alpha)R}\right] - 2.315 - \frac{0.457E}{RT_p} \quad (4)$$

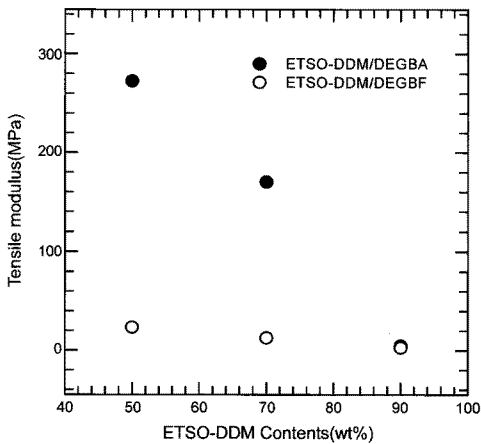
이때 A 는 지수알 인자, q 는 승온속도, R 은 기체 상수, E 는 활성화 에너지 그리고 $g(\alpha)$ 는 전환율에 의존하는 항을 나타낸다.

Figure 4(a)와 (b)를 보면, 두 그래프 모두에서 ETSO-DDM/DGEBA계가 ETSO-DDM/DGEBF 보다 낮은 활성화 에너지 값을 보임을 관찰할 수 있는데, 이는 반응계에 포함된 양성자 공여분자가

DGEBA의 bisphenol A에 존재하는 2개의 methyl기가 갖는 입체상장에 효과보다 더 큰 영향을 주기 때문으로 기인한다. Figure 4(a)와 Figure 4(b)의 활성화 에너지에 있어서 Kissinger model로 계산된 활성화 에너지가 Ozawa-Flynn-Wall model로 계산된 경우보다 다소 낮은 값을 가짐을 관찰할 수 있는데, 이는 두 개 모델의 활성화 에너지를 구하는 방법적 차이에 기인한 것으로 Kissinger model의 경우 반응 차수를 1차로 가정하여 열분해 반응을 계산하나, Ozawa-Flynn-Wall model는 식 (4)에서와 같이 반응 차수를 1차로 가정하지 않고 활성화 에너지와 속도 상수를 구하기 때문이다.¹⁸ 그러나, 이러한 방법적 차이와는 상관없이 두 모델 모두에서 ETSO 함량이 증가할수록 활성화 에너지의 감소는 지속적으로 관찰된다. 이는 ETSO 함량이 증가할수록 ETSO-DDM 내의 1차 및 2차 아민기의 비율은 감소하는 반면 3차 아민기의 비율은 증가하여 아민기에 의한 경화보다 반응 도중 생성되는 히드록시기에 의한 자촉매 반응이 우세하기 때문으로 해석할 수 있다.



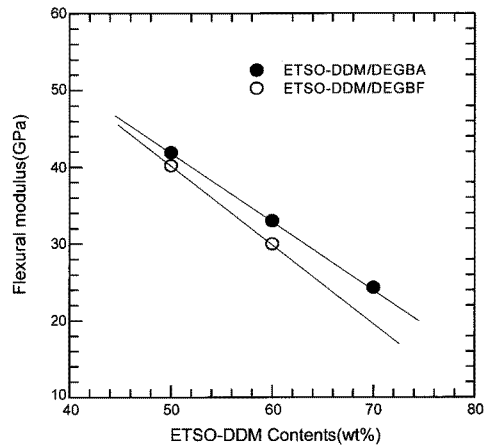
(a)



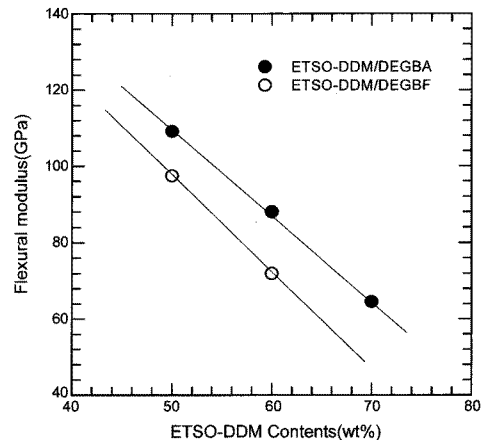
(b)

Figure 5. Tensile strength and tensile modulus of ETSO-DDM/BPH specimens cured at 200 °C for 1 hr: (a) tensile strength; (b) tensile modulus.

기계적 물성. ETSO-DDM/BPH 에폭시 내 ETSO 함량 변화에 따른 에폭시 시스템의 기계적 특성 변화를 관찰하기 위하여 인장시험 및 굴곡시험을 시행하고, 그 결과를 Figure 5와 Figure 6에 각각 나타내었다. 이때, 사용된 시편은 에폭시 당량과 DDM의 당량비를 1/1로 고정하여 200 °C에서 1시간 동안 경화하여 제작하였다. Figure 5는 ETSO-DDM/DGEBA 에폭시와 ETSO-DDM/DGEBF 에폭시 시스템에서의 인장강도와 인장 탄성률을 나타낸 것으로, 두 개 시스템 모두에서 ETSO 함량이 감소할수록 인장강도와 탄성률 모두 증가함을 관찰할 수 있다. 이는 에폭시 시스템에 있어 주어진 인장응력 변화에 대하여 ETSO의 분자길이가 짧아짐에 따라 ETSO-DDM의 공간상 존재하는 에너지 상태가 최소가 되도록 packing을 하게 되고 이에 의해 rigid한 망상구조를 형성하였기 때문으로 기인한다. 이러한 경향은 Figure 6의 굴곡강도와 굴곡탄성률 결과에서도 동일한 경향을 보이게 되는데, ETSO의 함량이 증가할수록 굴곡강도와 굴곡탄성률은 지속적으로 감소함을 알 수 있다. 이는 연질부를 함유한 ETSO



(a)



(b)

Figure 6. Flexural strength flexural modulus of ETSO-DDM/BPH specimens cured at 200 °C for 1 hr: (a) flexural strength; (b) flexural modulus.

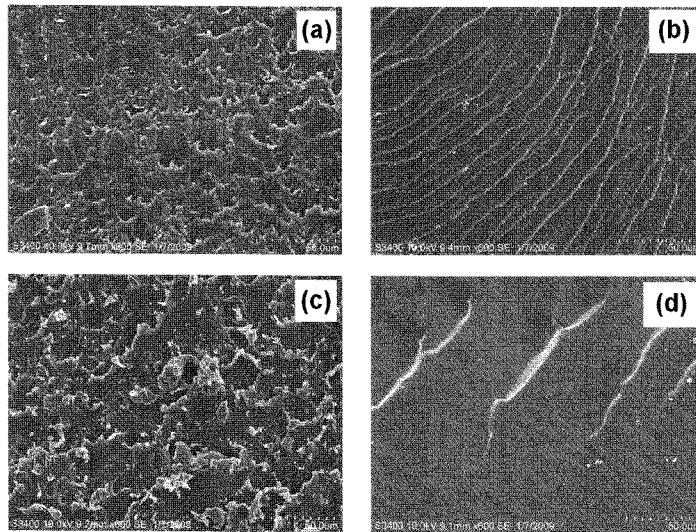


Figure 7. SEM image of ETSO-DDM/BPH system (a) ETSO-DDM/DGEBA=70/30; (b) ETSO-DDM/DGEBF=70/30; (c) ETSO-DDM/DGEBA=90/10; (d) ETSO-DDM/DGEBF=90/10.

함량이 증가할수록 ETSO-DDM/BPH 시스템의 연성이 좋아져 낮은 굴곡탄성률을 보이는 것으로 판단된다. 그러나, ETSO의 함량이 70 wt% 이상이 되면 매우 낮은 굴곡강도 및 탄성률로 인해 측정이 불가능하였다. 이와 같은 이유로, ETSO 함량에 따른 굴곡강도 및 굴곡탄성률의 경향성을 관찰하기 위하여 ETSO 함량이 60 wt%의 경우를 추가적으로 관찰하여 나타냈다. 또한, DGEBA와 DGEBF, 두 개 시스템의 인장강도, 인장탄성률, 굴곡강도 및 굴곡탄성률 비교, 관찰해 보았을 때 DGEBA에서 보다 우수한 특성이 관찰되었는데, 이러한 특성의 발현은 ETSO의 함량의 증가에 높은 의존성을 보였으며, ETSO의 함량이 90 wt% 이상에서는 DGEBA와 DGEBF간의 특성차이가 거의 없음을 알 수 있다.

이러한 현상은 앞에서 설명된 바와 같이 낮은 ETSO 함량에서는 DGEBA의 주사슬에 존재하는 메틸기로 인해 siloxane의 영향에도 불구하고 높은 기계적 특성을 보이나 ETSO의 함량이 90 wt% 이상이 되면 기계적 특성이 분자구조적 영향보다는 siloxane의 물리적 특성에 의해 특성 지어지기 때문이다.

파단특성. ETSO-DDM/DGEBA와 ETSO-DDM/DGEBF 경화시편의 파단특성을 알아보기 위해서 주사 전자 현미경을 사용하여 600배의 배율로 파단면을 관찰하여 그 결과를 Figure 7에 나타내었다.

Figure 7(a)와 (c)는 각각 ETSO-DDM/DGEBA=70/30와 ETSO-DDM/DGEBA=90/10의 경화시편의 파단면으로 ETSO의 함량과는 상관없이 파단면의 형태가 매우 brittle하면서 비늘모양의 줄무늬와 같은 형태를 보여주는, 즉 crazing의 crack이 동시 다발적으로 일어나는 양상을 보이는 반면, bisphenol F계 에폭시 레진인 ETSO-DDM/DGEBF=70/30(Figure 7(b))와 ETSO-DDM/DGEBF=90/10(Figure 7(d))에서는 DGEBA와는 달리 매끈하고 물결이 흐르는 구조 형태의 crack propagation의 파단 형태를 보여주고 있다.

구체적으로 이는 mosaic domain 형태의 crack이 나타나는 DGEBA

형의 에폭시 레진이 river flow 형태의 crack propagation이 일어나는 DGEBF형 에폭시 레진보다 외부의 굴곡변형에 저항하는 능력이 상대적으로 크다는 것을 나타낸다. 이는 앞의 굴곡과 인장 특성에서 관찰된 결과인 DGEBA의 인장 및 굴곡특성이 DGEBF보다 큰 것과 잘 일치한다. 또한, ETSO의 함량이 증가함에 따라 각개 파단면에서 보이는 flow의 간격이나 mosaic domain의 크기가 증가함을 관찰할 수 있는데, 이 역시 앞의 기계적 특성 분석에서 확인된 바와 같이 ETSO의 증가에 따라 인장 및 굴곡강도가 감소하는 현상과 잘 일치함을 확인할 수 있었다.

결 론

본 연구에서는 ETSO 함량에 따른 ETSO-DDM/BPH 복합재료를 제조한 후, ETSO의 함량과 BPH의 종류에 따른 경화 동역학, 기계적 강도 및 파단특성을 알아보았다.

동적 DSC분석으로 알아본 결과 ETSO의 함량이 증가할수록 ETSO-DDM/BPH 복합재료의 활성화 에너지가 작아지는 것을 확인할 수 있었는데, 이는 ETSO의 함량이 증가할수록 생성되는 ETSO-DDM 공단량체의 사슬길이가 길어지면서 가교 밀도를 낮춰주기 때문이다. 또한, DGEBA와 DGEBF의 에폭시 레진 시스템에 있어, DGEBA의 활성화 에너지가 DGEBF의 활성화 에너지보다 낮은 값을 나타내었는데, 이는 DGEBA의 주사슬에 있는 2개의 메틸기로 인한 입체상 장애 효과보다 경화에 따른 양성자 공여 분자에 의한 경화 반응이 더 큰 영향을 미침을 알 수 있다.

두 개 에폭시 레진 시스템 모두에서 ETSO 함량이 감소할수록 인장강도, 인장탄성률, 굴곡강도 및 굴곡탄성률 모두 증가함을 관찰할 수 있는데 이는 짧은 ETSO-DDM 공단량체가 에폭시 레진과 경화 과정에서 rigid한 구조를 형성하여 공간상 존재하는 분자구조의 에너지 상태가 최소가 되도록 packing 하였고기 때문이다. 이러한 결과는 파

단특성을 통해 다시 한번 확인할 수 있다.

감사의 글: 이 논문은 2008년도 중앙대학교 연구장학기금 지원에 의한 것임.

참 고 문 헌

1. R. S. Bauer, *Epoxy resins chemistry*, American Chemical Society, Washington D.C., 1979.
2. C. A. May, *Epoxy Resins*, Marcel Pekker, New York, 1988.
3. G. Tripathi and D. Srivastava, *Material Science and Engineering A*, **443**, 262 (2007).
4. N. Chikhi, S. Fellahi, and M. Bakar, *Eur. Polym. J.*, **38**, 251 (2002).
5. S. J. Park, T. J. Kim, and J. R. Lee, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **10**, 7 (1999).
6. K. Matsukawa, K. Hasegawa, H. Inoue, A. Fukuda, and Y. Arita, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **30**, 2045 (1992).
7. J. D. Summers, C. A. Arnold, R. H. Bott, L. T. Taylor, T. C. Ward, and J. McGrath, *SAMPE Symp.*, **32**, 613 (1987).
8. G. C. Tesoro, G. P. Rajendran, D. R. Uhlmann, and C. E. Park, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1672 (1987).
9. B. A. Rozenberg, *Adv. in Polym. Sci.*, **75**, 113 (1985).
10. V. M. Gonzalez-Romero and N. Casillas, *ANTEC*, **87**, 1119 (1987).
11. E. Girard Reydet, C. C. Riccardi, H. Sautereau, and J. P. Pascault, *Macromolecules*, **28**, 23 (1995).
12. J. S. Shim, H. S. Jung, and J. S. Jang, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **1**, 2 (1990).
13. K. S. Maeng, K. S. Kim, D. K. Shin, and Y. C. Kim, *Polymer (Korea)*, **14**, 2, (1990).
14. I. H. Myung and J. L. Lee, *J. Kor. Soc. for Com. Mat.*, **18**, 4 (2005).
15. H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, **29**, 1702 (1957).
16. T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**, 1881 (1965).
17. T. Hatakeyama and Z. Liu, Editors, *Handbook of Thermal Analysis*, John Wiley&Sons, New York, 1998.
18. M. S. Kim, S. C. Oh, H. P. Lee, H. T. Kim, and K. O. Yoo, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **10**, 4 (1999).