

산 무수물계 및 아민계 경화제를 이용한 열경화성 에폭시 섬유 제조 및 물성

신평수* · 김종현* · 박하승* · 백영민* · 권동준** · 박종만**†

Manufacturing and Mechanical Properties of Epoxy Fibers Spinning using Anhydride and Amine Hardeners

Pyeong-Su Shin*, Jong-Hyun Kim*, Ha-Seung Park*, Yeong-Min Baek*,
Dong-Jun Kwon**, Joung-Man Park**†

ABSTRACT: Commonly-used polymers are manufactured as versatile forms. Furthermore, continuous polymer fibers are recently manufactured using nylon or aramid fiber. One of common epoxy was also used to make polymer fibers. Bisphenol-A type was used as base epoxy whereas amine and anhydride were used as hardeners. Epoxy fibers was cured by stepping up the temperature to maintain the shape of epoxy fiber. Surface energy was measured to confirm the degree of interfacial adhesion by modified static contact angle method. After mechanical properties were measured via fiber tensile test, the evaluation of fiber fracture was proceeded. Tensile strength of epoxy fiber using amine type hardener was higher as 138 MPa than anhydride case as 70 MPa. Fractured surface exhibited different failure patterns at the cross-section.

초 록: 흔히 사용되는 고분자는 다양한 형태로 제조되고 있다. 더 나아가, 나일론, 아라미드와 같은 연속적인 고분자 섬유가 최근에 제조되고 있다. 이번 실험에서 에폭시를 이용하여 고분자 섬유를 제조하였다. 비스페놀-A 타입의 에폭시가 사용되었고, 아민계 및 산 무수물계 경화제가 사용되었다. 에폭시 형상을 유지하기 위해 단계적 승온방식을 이용하여 에폭시 섬유를 경화했다. 계면접착력을 확인하기 위하여 두 섬유에 대한 상대적인 표면에너지가 수정된 정적 접촉각 방식으로 확인하였다. 인장실험을 통하여 기계적인 실험을 실시하였다. 인장실험 후에 파단형태가 경화제에 따라 달라지는 것을 확인하였다. 아민계 경화제를 사용한 에폭시 섬유의 경우 인장강도가 138 MPa로 70 MPa인 산 무수물계 경화제를 사용한 에폭시 섬유보다 더 좋은 것을 확인하였다.

Key Words: 에폭시 섬유(Epoxy fiber), 산 무수물(Acid anhydride), 아민(Amine), 경화제(Hardener), 미세 크랙(Micro crack)

Received 16 December 2016, received in revised form 31 December 2016, accepted 31 December 2016

* Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Center for Creative Human Resource & Convergence Materials, Research Institute for Green Energy Convergence Technology, Gyeongsang National University

** Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Research Institute for Green Energy Convergence Technology, Gyeongsang National University

**† Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Research Institute for Green Energy Convergence Technology, Gyeongsang National University, Corresponding author (E-mail: jmpark@gnu.ac.kr)

1. 서 론

최근에 구조물을 사용하는데 가벼운 재료를 요구한다. 더 나아가 연속적인 섬유를 이용할 때 높은 인장력이 제공되어야 한다[1]. 현재 강도가 좋은 유리섬유 및 탄소섬유와 같은 세라믹 섬유가 이용되고 있지만, 세라믹 섬유가 가지고 있는 취성으로 쉽게 깨질 수 있는 단점이 있다[2,3]. 이를 해결하기 위하여 나일론, 케블라, 노멕스 등의 고분자 섬유가 대두되고 있다[4]. 고분자 섬유는 고분자 체인이 전기가 통하지 않기 때문에 절연 재료로도 많이 사용된다[5].

고분자는 주로 긴 사슬모양의 분자들의 얽힘 구조로 이루어져 있다. 고분자 섬유가 방사를 통하여 배열하게 되면 이에 잔류응력이 남게 된다. 이는 고분자 섬유에 열 등의 충격 등을 받게 되었을 때 쉽게 변형될 수 있다[6].

물론 각각 고분자가 가지고 있는 결정형 및 무정형 특징에 따라서 섬유의 형태가 달라질 수 있다[7]. 이러한 고분자를 방사했을 때 완벽하게 연신이 되는 섬유가 되거나 부분적으로만 연신이 되는 고분자가 만들어질 수 있다. 이는 같은 고분자이더라도 섬유의 강도, 모듈러스, 그리고 신율 등에 영향을 미칠 수 있다[8].

섬유의 방사의 종류로는 건식방사, 습식방사, 용융방사, 용액방사 등이 있다. 최근에는 전기방사를 통한 섬유 제조에 대한 연구가 진행중이다[9]. 이러한 방사를 하기 위하여 섬유를 형성하는 고분자의 점도가 높거나 높은 농도를 지니고 있어야 한다. 그리고 이러한 분자들은 높은 분자량을 가지고 있어야 한다. 또한, 각 방사의 굵기는 균일해야 한다[10].

대부분의 고분자 섬유는 열가소성 섬유로, 세라믹 섬유에 비하여 열적 특성이 나쁘다[11,12]. 내열 특성을 좋게 하는 섬유가 나오고는 있지만 열가소성 특성으로 열을 받게

되면 섬유가 변형이 일어나게 되고 이는 구조재로서의 역할을 못하게 될 수 있다.

본 연구에서는 기존의 열가소성 섬유와는 다르게 에폭시 수지를 이용하여 열경화성 섬유를 제조하였다. 에폭시로는 비스페놀 A계를 사용하였고, 경화제로는 산 무수물계 및 아민계를 사용하여 최적의 에폭시 섬유 제조 조건을 파악하였다. 섬유 제조 후 표면 상태를 확인하여 두 종류의 섬유 사이에 물방울을 떨어뜨려 상대적인 젖음성을 평가하였다. 각 섬유에 대하여 인장실험을 통하여 강도의 차이를 확인하였다. 섬유 파단 후에 광학 현미경을 통하여 각 섬유에 대한 파단 형태를 확인하였고, 섬유의 특성을 파악하였다.

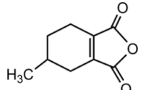
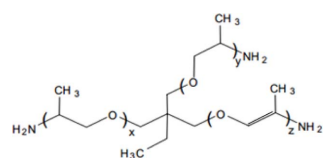
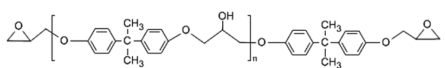
2. 실 험

2.1 시편 제작

본 논문에서 사용한 복합재료는 2관능기 비스페놀 A계 에폭시(KFR-121, (주)국도화학, 한국), 산 무수물계 경화제(KBH-1089, (주)국도화학, 한국), 아민계 경화제(KFH-141, (주)국도화학, 한국)을 사용하였다. 재료에 대한 모델 및 화학구조는 Table 1로 정리하였다.

Fig. 1, 2는 에폭시 섬유를 제조 방법 및 에폭시 섬유의 경화 온도 사이클을 나타낸 그래프이다. 에폭시와 아민계 경화제의 비율은 100 : 30, 에폭시와 산 무수물계 경화제의 비율은 100 : 100 비율로 섞은 후에 80°C 조건에서 먼저 90분 경화를 시켜 점도를 높인다. 점도가 높아질 때 에폭시는 B-stage로 강도는 아직 약한 고체상태로 되는데, 그 순간 수지를 50 mm/min의 속도로 올리게 되면 섬유가 방사가 된다. 아직은 반 경화상태이기 때문에 급격하게 온도를 올리게 되면 자체변형이 일어나기 때문에 40°C부터 80°C까지 10°C 간격으로 각각 1시간씩 승온하여 경화를 시켰다.

Table 1. Chemical structures of two epoxies and three hardeners

Types	Chemical structure	Model	Manufacture
Acid Anhydride	 <p>Methyl tetrahydro phthalic anhydride</p>	KBH-1089	Kukdo Co.
Amine	 <p>(1E,1'E,1''E)-1,1',1''-(ethane-1,1,1-triyltris(oxy))triprop-1-en-2-amine</p>	KFH-141	Kukdo Co.
Bisphenol A epoxy	 <p>Diglycidyl ether of bisphenol A</p>	KFR-121	Kukdo Co.

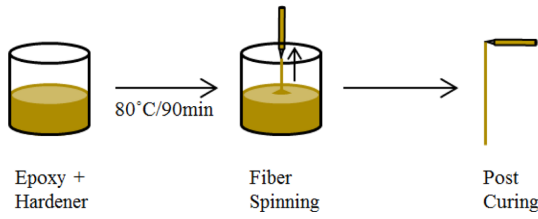


Fig. 1. Manufacture of epoxy fiber

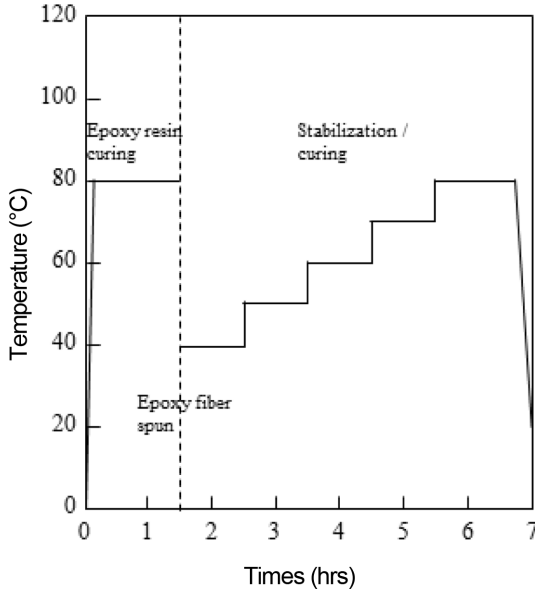


Fig. 2. Curing and spinning about epoxy fiber

2.2 실험 방법

2.2.1 에폭시 섬유를 구성하는 화학적 구성

각 에폭시의 화학적 조성을 보기위하여 적외선분광기(IS5, 피셔 사이언티픽, 미국) 기기를 이용하여 분석하였다.

2.2.2 표면분석

에폭시 섬유의 표면상태를 확인하기 위하여 전자방출형 전자현미경(JSM-7610E, 제이비오엘, 미국)으로 관찰하였다. 각 에폭시 섬유의 젖음성을 파악하기 위해 두 개의 섬유 사이에 물방울을 떨어뜨린 후 섬유와 물간의 정적 접촉각을 측정하였다.

2.2.3 단섬유 인장강도 측정 및 분석

기계적 물성을 측정하기 위하여 단섬유 인장시험을 실시했다. 시편의 측정 길이는 20 mm로 고정하였다. 인장시험은 만능재료시험기(H1KS, 로이드, 미국)를 사용하여 시험하였다. 기계적 시험의 조건은 변위속도 1 mm/분으로 하였다.

섬유 인장실험으로 인한 파단 후에 광학 현미경을 통하여 각 섬유에 대한 파단 형태를 확인하였고, 섬유의 특성을 파악하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 각 에폭시 섬유를 구성하는 에폭시 수지 및 경화제의 화학적 구조

Fig. 3는 에폭시 섬유에 사용되는 에폭시 수지 및 경화제에 대한 화학적 구조를 나타낸 그래프이다. 산 무수물계 경화제의 경우 C=O 피크인 1750 cm⁻¹, C-O 피크인 1250 cm⁻¹ 영역에서 형성되었다. 아민계 경화제의 경우 N-H 피크인 3500 cm⁻¹ 영역에서 분포되고 C-O 피크인 1250 cm⁻¹ 영역에서 형성, 그리고 3치환기 알칸기를 나타내는 피크가 800 cm⁻¹ 영역에서 형성 되었다. 그리고 비스페놀 A 에폭시 수지의 경우 C-O-C 피크인 1200 cm⁻¹ 영역에서 형성되었다. 각 IR 피크를 통하여 에폭시 수지의 화학적 구조를 파악할 수 있었다.

실험을 위해 사용한 아민계 경화제는 3치환기인 알칸기를 띠고 있고 각 알칸기에 -NH₂기가 각각 포함되어 가교 고분자를 형성한다. 반면에 산 무수물계 경화제는 하나의 경화제에 2개의 반응기를 가지고 있어 선형 고분자를 형성한다.

3.2 에폭시 섬유의 표면 관찰 및 분석

Fig. 4는 전자현미경을 통한 에폭시 섬유를 나타내었다. 산 무수물계 경화제를 사용한 에폭시 섬유의 경우 표면이 거친 것을 확인하였다. 반면에 아민계 경화제를 사용한 에폭시 섬유의 경우 상대적으로 표면이 매끄러운 것을 확인 하였다.

Fig. 5는 각 에폭시 섬유에 따른 정적 접촉각의 그림이다. 섬유간 0.5 mm 사이 떨어진 간격에 물방울을 떨어뜨렸다. 각 각도를 측정하기 위하여 피타고라스 방식을 이용하여 접촉각의 오차를 줄였다. 이를 통하여 상대적인 각도를 측정 할 수 있었다. 각각 직경이 같은 섬유이지만, 고분자가 가

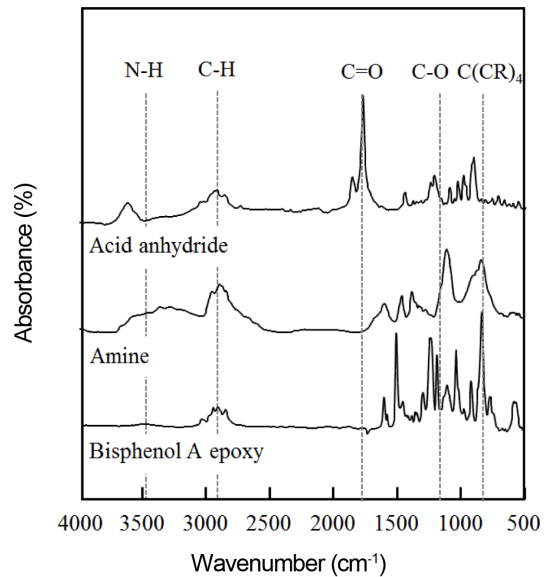


Fig. 3. FT-IR test of epoxy resin and hardeners

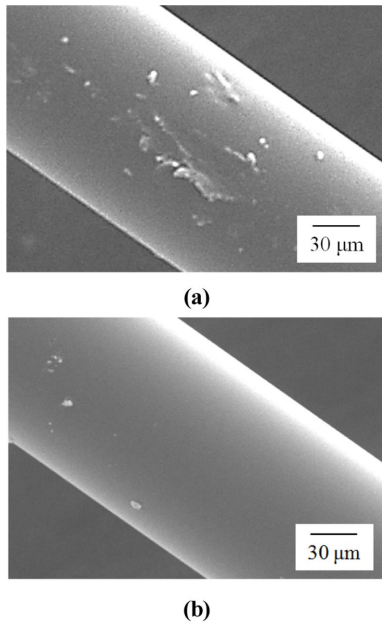


Fig. 4. FE-SEM of epoxy fiber using different hardener: (a) anhydride/epoxy fiber; and (b) amine/epoxy fiber

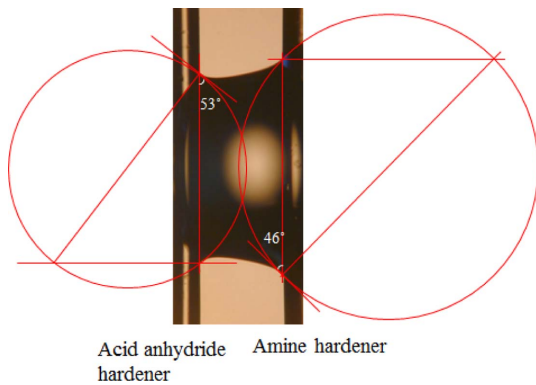


Fig. 5. Static contact angle about acid anhydride and amine hardener epoxy fibers

지고 있는 화학적 구조 차이로 물과 섬유가 닿는 면적이 다르게 되고 닿는 면적이 커질수록 물의 접촉각이 달라지는 것을 확인하였다.

산 무수물계 경화제/에폭시 섬유의 접촉각이 53°로 46°인 아민계 경화제/에폭시 섬유의 접촉각보다 큰 것을 확인하였다. 접촉각이 작다는 것은 젖음성이 크다고 할 수 있고, 물질을 잡아당기려는 힘이 상대적으로 크다고 할 수 있다.

3.3 에폭시 섬유에 대한 기계적 물성

Fig. 6는 각 에폭시 섬유에 대한 인장실험 결과를 나타낸 그래프이다. 산 무수물계 경화제를 사용한 에폭시 섬유의 경우 70 MPa이고, 아민계 경화제를 사용한 에폭시 섬유의 인장강도는 138 MPa이다. 신율 또한 산 무수물계를 사용한 에폭시 섬유는 2.2%인데 반해 아민계를 사용한 에폭시 섬

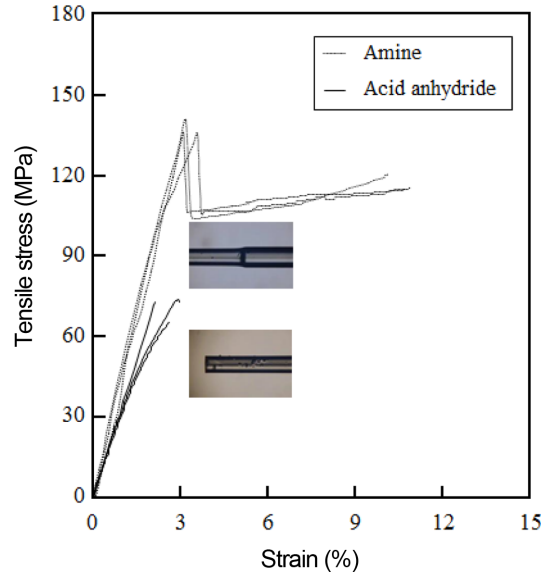


Fig. 6. Tensile test about acid anhydride and amine hardener

Table 2. Tensile properties of epoxy fibers

	Tensile Strength (MPa)	Elongation (%)	Modulus (MPa)
Amine	138 (3.0)	11.0 (0.4)	4604 (218)
Acid Anhydride	70 (4.7)	2.2 (0.2)	3184 (508)

유는 약 11.0%까지 늘어나는 것을 확인하였다.

인장실험 후 섬유를 확인했을 때, 산 무수물계 섬유의 경우 바로 파단이 일어나는데 반해 아민계 섬유의 경우 네킹 현상이 일어난 것을 확인하였다. 이는 산 무수물계 에폭시는 버티지 못하고 취성이 생긴데 반해, 아민계 에폭시는 버틸 수 있는 힘이 있어 상대적으로 탄성을 띤다고 할 수 있다.

3.4 에폭시 섬유의 파괴단면 관찰

Fig. 7는 각 에폭시 섬유에 대한 인장실험 후 단면을 나타낸 그림이다. 각 에폭시 섬유 종류에 따라 파단 형태 또한 달라지는 것을 확인하였다. 산 무수물계 경화제를 사용한 에폭시 섬유의 경우 전형적인 취성이 강한 세라믹 섬유 등의 파단 형태와 매우 유사한 것을 확인하였다. 미세 크랙으로 응력 집중을 받게 되어 한 지점으로부터 본격적인 파단이 시작되었고, 이러한 크랙이 전파가 되는 형태를 관찰하였다. 어느정도 크랙이 전파된 후, 아직 붙어있는 부분이 응력을 견디지 못하게 될 때 크랙 전파는 끝이 나고 바로 부서지는 형태를 관찰하였다. 취성이 강한 재료에서는 크랙의 전파 형태가 규칙적인데 반해, 아민계 경화제를 사용한 에폭시 섬유의 경우 파단 형태가 불규칙한 것을 관찰하였다. 아민계 경화제를 사용한 에폭시 섬유 또한 미세 크랙 등에 의하여 파단이 일어나게 된다. 그러나 크랙의 전파를 방해하는 고분자 성질에 크랙이 성장하기가 어렵다. 대신에,

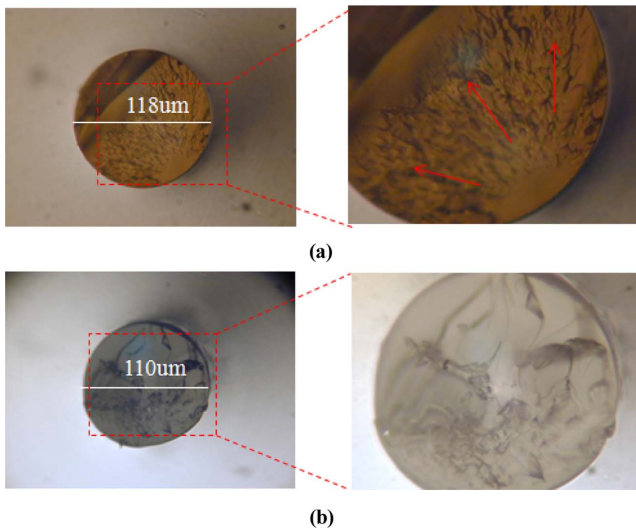


Fig. 7. Cross section about each epoxy fibers: (a) anhydride/epoxy fiber; and (b) amine/epoxy fiber

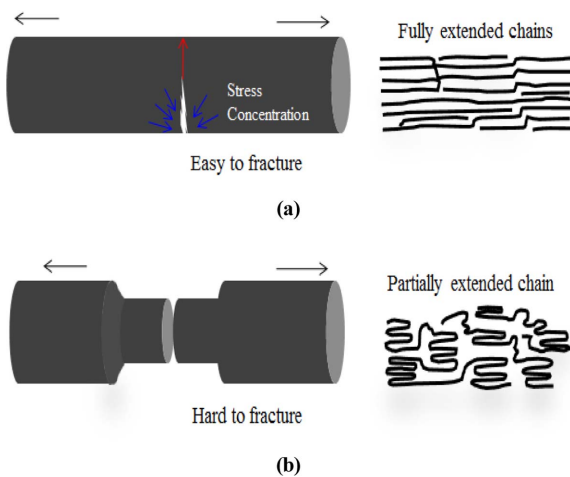


Fig. 8. Different type of fiber fracture: (a) tough fiber; (b) brittle fiber

여러 곳에서의 미세 크랙 등이 이 후에도 발생하기 때문에 여러 방향에서의 크랙의 전파가 일어남을 관찰할 수 있었다.

3.5 에폭시 섬유 구조 및 파괴 모델링

Fig. 8은 각 에폭시 섬유에 대한 사슬구조 및 파괴 메커니즘을 나타낸 모식도이다. 고분자는 주로 무정형 및 결정형으로 이루어져 있다. 이러한 재료가 섬유화 되고 인장에 의하여 파단이 일어나는 과정을 도시하였다[13].

결정형 고분자로 이루어진 섬유의 경우 섬유가 되었을 때 완벽하게 연신이 되어 있는 구조를 띄어 있다. 이러한 재료가 인장 등의 외력을 받게 되면 쉽게 미세크랙에 의하여 응력집중을 받게 되고 쉽게 파단이 일어나게 된다.

그러나 (b)와 같이 무정형 고분자로 이루어진 섬유의 경우 섬유가 되었을 때 부분 부분에 연신이 될 수 있는 여지

가 있다. 인장 외력을 받게 되면 넥킹현상이 일어나 신율이 증가하게 된다.

4. 결 론

본 연구에서는 에폭시 수지에 산 무수물계 및 아민계 경화제를 이용하여 열경화성 섬유를 제조하였다. 산 무수물계 경화제와 아민계 경화제의 화학적 구조 차이로 선형 및 가교고분자를 형성할 수 있었다. 산 무수물계 경화제를 사용한 에폭시의 접촉각은 53° 인데 반해 아민계 경화제를 사용한 에폭시의 접촉각은 46° 로 접촉각이 상대적으로 큰 것을 확인하였다. 이는 아민계 경화제를 사용한 에폭시 섬유가 잡아당기려는 힘이 더 크다고 할 수 있다. 인장강도는 산 무수물계 경화제를 사용한 에폭시 섬유의 인장강도는 70 MPa이지만, 아민계 경화제를 사용한 에폭시 섬유의 인장강도는 138 MPa인 것 확인하였다. 산 무수물계 경화제를 사용한 에폭시 섬유의 경우 취성이 강한 세라믹 섬유 등의 파단 형태와 매우 유사한 것을 확인하였다. 아민계 경화제를 사용한 에폭시 섬유의 경우 파단 형태가 불규칙 한 것을 확인하였다.

후 기

본 연구는 중소기업청에서 지원하는 20년도 산학연협력 기술개발사업 (No. 2016R1D1A1B01012620)의 연구수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다.

REFERENCES

- Hufenus, R., Gottardo, L., Leal, A.A., Zemp, A., Heutschi, K., Schuetz, P., Meyer, V.R., and Heuberger, M., "Melt-Spun Polymer Fibers with Liquid Core Exhibit Enhanced Mechanical Damping," *Materials & Design*, Vol. 110, 2016, pp. 685-692.
- Li, D., Wu, D., Yang, Z., Zhou, Y., Wang, S., Duan, X., Jia, D., Zhu, Q., and Zhou, Y., "Effects of in situ Amorphous Graphite Coating on Ablation Resistance of SiC Fiber Reinforced SiBCN Ceramics in an Oxyacetylene Flame," *Corrosion Science*, Vol. 113, 2016, pp. 31-45.
- Wang, J., Duan, X., Yang, Z., Jia, D., and Zhou, Y., "Ablation Mechanism and Properties of SiCf/SiBCN Ceramic Composites under an Oxyacetylene Torch Environment," *Corrosion Science*, Vol. 82, 2014, pp. 101-107.
- He, Z., Xuan, H., Bai, C., Hu, Y., Cong, P., Bai, H., Miao, Y., and Hong, W., "Containment Tests and Analysis of Soft Wall Casing Fabricated by Wrapping Kevlar Fabric Around Thin Metal Ring," *Aerospace Science and Technology*, Vol. 61, 2017, pp. 35-44.
- Sharafi, S., and Li, G., "Multiscale Modeling of Vibration Damping Response of Shape Memory Polymer Fibers," *Composites Part B*, Vol. 91, 2016, pp. 306-314.

6. Sharafi, S., and Li, G., "Multiscale Modeling of Vibration Damping Response of Shape Memory Polymer Fibers," *Composites Part B*, Vol. 91, 2016, pp. 306-314.
7. Yang, W., Bin, Y., Yuan, Y., and Matsuo, M., "Evaluation for Most Probable Distance between Adjacent Amorphous Molecular Chains Taking Preferred Orientation with Respect to a Spinning Fiber," *Polymer*, Vol. 103, 2016, pp. 112-123.
8. Stajanca, P., Cetinkaya, O., Schukar, M., Mergo, P., Webb, D.J., and Krebber, K., "Molecular Alignment Relaxation in Polymer Optical Fibers for Sensing Applications," *Optical Fiber Technology*, Vol. 28, 2016, pp. 11-17.
9. Zhang, W., Xue, Z., Yan, M., Liu, J., and Xia, Y., "Effect of Epichlorohydrin on the Wet Spinning of Carrageenan Fibers under Optimal Parameter Conditions," *Carbohydrate Polymers*, Vol. 150, 2016, pp. 232-240.
10. Li, D., Chen, W., Sun, B., Li, H., Wu, T., Ke, Q., Huang, C., E-Hamshary, H., Al-Deyab, S.S., and Mo, X., "A Comparison of Nanoscale and Multiscale PCL/Gelatin Scaffolds Prepared by Disc-Electro spinning," *Colloids and Surface B: Biointerfaces*, Vol. 146, 2016, pp. 632-641.
11. Chen, R.S., Ahmad, S., Gan, S., Salleh, M.N., Ghani, M.H.A., and Tarawneh, M.A., "Effect of Polymer Blend Matrix Compatibility and Fibre Reinforcement Content on Thermal Stability and Flammability of Ecomposites Made from Waste Materials," *Thermochimica Acta*, Vol. 640, 2016, pp. 52-61.
12. Fang, H., Zhang, Y., Deng, J., and Rodrigue, D., "Effect of Fiber Treatment on the Water Absorption and Mechanical Properties of Hemp Fiber/Polyethylene Composites," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 127, 2013, pp. 942-949.
13. Ahmed, D., Hongpeng, Z., Haijuan, K., Jing, L., Yu, M., and Muhuo, Y., "Microstructural Developments of Poly (p-phenylene terephthalamide) Fibers During Heat Treatment Process: A Review," *Materials Research*, 2014, Vol. 7, pp. 1180-1200.