

에폭시 수지의 물성에 미치는 환경노화의 영향

송영진, 이승구, 백두현
충남대학교 공과대학 섬유공학과

1. 서 론

섬유강화 복합재료에 사용되는 수지의 기계적 성질, 열적 성질 및 화학적 성질 등은 사용 중에 노출되는 외부 환경에 따라 변화하게 된다¹. 한편 이러한 성질의 변화는 단기간에 나타나는 것이 아니고 상당한 시간 동안에 걸쳐서 서서히 나타나는 것이 보통이다. 그러나, 장기간에 걸쳐 일어나는 물성의 변화를 실측하여 평가하는 것은 현실적으로 불가능하기 때문에 단기간에 적용 가능한 실험조건을 수립하고 그에 따라 복합재료의 외부 환경에 대한 저항성을 평가하는 것이 필요하다. 복합재료용 수지에서 재료의 노화 요인으로 작용할 수 있는 외부 환경으로는 여러 가지가 있으나 중요한 것으로는 고온에 의한 노화, 열충격에 의한 노화 그리고 수분흡수에 의한 노화의 세 가지를 들 수 있다. 이상의 세 가지 노화환경에 대해서는 단기간에 적용 가능한 노화 실험방법이 잘 알려져 있다^{2~3}. 한편 재료는 환경에 의해 노화될 수도 있지만 사용온도가 실온보다 높거나 낮을 경우에는 실온에서와는 다른 물성이 나타날 수 있으므로 저온과 고온에서의 재료물성의 평가가 필요하다.

본 연구에서는 내열성과 공정성이 우수하여 복합재료 구조물에 사용가능한 국산 에폭시 수지인 YD-127의 물성에 환경노화가 미치는 영향과 사용온도에 따른 수지의 물성변화를 고찰하고자 하였으며, 비교기준으로는 유사한 조성을 가지며 널리 사용되는 미국 Shell Chemicals의 Epon 826을 사용하여 평가하였다. 특히, 환경노화 조건에 따른 인장, 파괴인성, 동적 물성 등을 중점으로 비교고찰하였다.

2. 실험

2.1 시료

에폭시 수지의 조성은 YD-127 (diglycidyl ether of bisphenol A, DGEBA, 국도화학)을 주제로 하여 희석제로 ED-503 (diglycidyl ether of 1,6-butanediol)을 첨가하고 아민계 경화제 KH-100 (diethyltoluenediamine)을 YD-127 : KH-100 : ED-503 = 100 : 32 : 20 phr의 비율로 사용하였다. Epon 826 (DGEBA)은 희석제로 RD-2 (diglycidyl ether of 1,4-butanediol)와 경화제로 Tonox 60-40 (40% m-phenylenediamine - 60% 4,4'-methylenedianiline)을 첨가하였는데, 조성비는 Epon 826 : Tonox 60-40 : RD-2 를 100 : 30 : 25 phr로 하였다. YD-127과 Epon 826 수지 모두 경화 중에 기포의 발생을 제거하기 위해 탈포제로서 1 phr 정도의 BYK-515를 사용하였으며, 동일한 조건으로 100℃ 오븐에서 1시간 경화한 후 다시 150℃ 오븐에서 4시간 경화시켰다. 이들의 화학구조는 Fig. 1에 나타내었다.

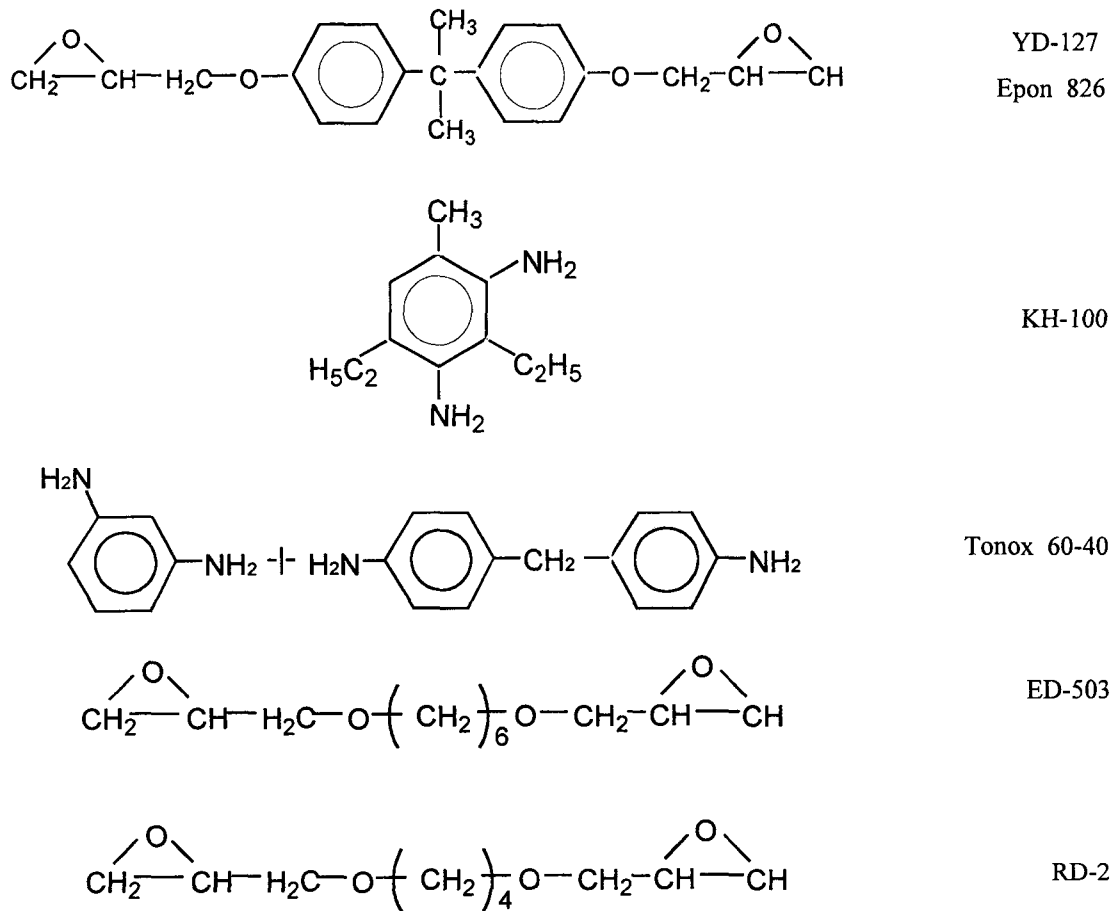


Fig. 1 Schemes of epoxy resin and additives.

2.2 환경노화실험

경화된 YD-127과 Epon 826 에폭시 수지의 환경노화실험은 세 가지 형태로 이루어졌다. 수분흡수 노화 실험은 물에 장시간 침수되거나 강우 환경에서 발생할 수 있는 노화를 평가하기 위한 것으로 70°C 물 속에 2주간 침지시켰을 때의 물성변화를 측정하였다. 고온 노화 실험은 재료를 장시간 열에 노출시켰을 때의 물성 변화를 평가하는 것으로 100°C 오븐에서 2주간 방치하였다. 열충격 노화 실험은 저온과 고온이 번갈아 가해질 때 재료가 받는 충격을 평가하는 것으로서 -40°C와 70°C를 하루씩 교대로 일주일간 처리하였다.

2.3 물성 측정 및 평가

물성의 측정 및 평가는 경화된 YD-127과 Epon 826 수지를 앞서의 세 가지 환경노화 조건으로 노화시킨 후, 사용온도에 따른 물성변화도 아울러 알아보기 위해 실온과 -40°C의 저온 및 70°C 고온에서 물성을 측정하였다. 인장물성은 ASTM D638에 의거하여 Instron

4467을 사용하여 크로스헤드 속도 2mm/min으로 측정하였는데 이때, 실온시험에서는 Clip-on type Extensometer를 사용하여 변형률을 측정하였다. 파괴인성(K_{IC})은 ASTM E399를 기준으로 시험하였고 크로스헤드 속도 0.2mm/min으로 Instron 4467을 사용하여 측정하였다. 동적 물성은 DMA 983(TA Instruments)을 사용하여 주파수 1Hz에서 승온속도 5°C/min으로 50°C에서 250°C 범위에서 측정하였고, 결과 데이터로부터 가교점간 평균분자량을 계산하였다⁴.

3. 결과

미처리 시료에서는 YD-127과 Epon 826이 유사한 응력과 신율을 보였지만 환경노화된 시료에 있어서는 모든 노화조건과 측정조건에서 YD-127이 Epon 826보다 높은 최대하중응력과 최대하중신율을 나타냈다. 그러나, 인장탄성률은 모든 경우에서 Epon 826이 YD-127보다 높은 값을 보였다. 한편 노화가 인장성질에 미치는 효과를 평가한 결과 수분흡수노화가 가장 심각한 물성 저하를 유발한 반면에 열충격노화와 고온노화는 그 감소효과가 크지 않은 것으로 나타났다(Table 1).

파괴인성 시험에 있어서는 전체적으로 Epon 826의 K_{IC}값이 YD-127보다 높게 나타났다. K_{IC}값의 시험온도의 영향은 고온으로 갈수록 높은 값을 보이는데 이는 파괴에너지가 brittle할 때보다 ductile할 때 더 크다는 것에서 비롯된다⁵. 환경노화가 시료의 파괴인성에 미치는 효과를 정리하면 수분흡수노화가 가장 심각한 영향을 미쳤고, 열충격과 고온노화의 효과는 크지 않았다. 특히 수분흡수노화의 영향은 YD-127보다 Epon 826에서 더욱 심각한 것으로 나타났다. YD-127과 Epon 826의 K_{IC}값을 비교하면 모든 시료에서 Epon 826이 YD-127보다 큰 K_{IC}값을 나타내었는데, 이는 파괴인성 측면에서 Epon 826이 YD-127보다 우수한 것을 의미한다(Table 2).

가교점간의 평균분자량 측정에서는 Epon 826 수지가 작은 값을 보이므로 가교구조가 더욱 치밀함을 알 수 있다. 이러한 가교밀도의 차이는 역학적 물성에 영향을 주는 것으로 판단된다(Table 3).

Table 1. Results of tensile test at room temperature

Samples		Stress (kgf/mm ²)	Strain (%)	Modulus (kgf/mm ²)
YD-127	Control	6.135	3.097	289.615
	Water Absorption	4.594	1.989	311.580
	High Temp.	5.529	2.539	311.218
	Thermal Impact	6.532	3.448	315.893
Epon 826	Control	6.440	3.007	329.190
	Water Absorption	3.574	1.196	363.780
	High Temp.	4.273	1.386	441.529
	Thermal Impact	4.598	1.541	363.991

Table 2. Results of fracture toughness test at various conditions

Samples	$K_{Ic}(\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5})$			
	Room Temp.	-40°C	+70°C	
YD-127	Control	0.748	0.687	0.784
	Water Absorption	0.649	0.505	0.765
	High Temp.	0.681	—	0.858
	Thermal Impact	0.803	—	0.636
Epon826	Control	1.057	0.787	1.106
	Water Absorption	0.674	0.540	0.851
	High Temp.	0.988	—	1.029
	Thermal Impact	0.990	—	1.034

Table 3. Molecular weight between crosslinks

Samples	$\tan \delta$	E_r	M_c	
	(°C)	(GPa)	(g/mol)	
YD-127	Control	171.0	0.02914	414
	Water Absorption	164.3	0.02757	432
	High Temp.	171.6	0.02601	464
	Thermal Impact	169.9	0.02657	453
Epon 826	Control	161.6	0.03849	308
	Water Absorption	148.3	0.03413	337
	High Temp.	165.5	0.03332	358
	Thermal Impact	161.8	0.03741	317

4. 참고문헌

1. S.G.Springer (Ed.), *Environmental Effects on Composite Materials*, Technomic Publishing Company, 1987
2. MIL-STD-810D
3. MIL-HDBK-17B
4. J.A.Schroeder, P.A.Madsen and R.T.Foister, *Polymer*, **28**, 929, 1987
5. W.Brostow and R.D.Corneliussen, *Failure of Plastics*, Hanser Publishers, 1986