

## 실록산 변성 에폭시의 유변학적 · 물리적 특성 연구

박수진, 김현철\*, 이재덕\*, 박병기\*\*

한국화학연구원, \*(재)전북니트산업종합지원센터, \*\*전북대학교 섬유공학과

### Studies on Rheological and Mechanical Properties of Siloxane-modified Epoxy

Soo-Jin Park, Hyun-Chel Kim\*, Jea-Duk Lee\*, Pyong-Ki Pak\*\*

Korea Research Institute of Chemical Technology, Yusong, Taejeon, Korea

\*Jeollabuk-do Knit Industry Integrated Support Center, Iksan, Korea

\*\*Dept. of Textile Eng., Chonbuk National University, Chonju, Korea

#### 1. 서 론

선진 복합재료의 매트릭스 수지로서 가장 많이 사용되고 있는 에폭시는 수지 및 경화제의 종류에 따라 여러 가지 물성을 나타낼 수 있다. 에폭시 수지는 기계적 물성 및 내화학성이 우수하고 경화시 수축변형이 적은 장점이 있으나 높은 가교밀도 때문에 순간적인 충격에 취약하다는 단점을 지니고 있다. 따라서 이러한 에폭시 수지의 취성 (brittleness)을 개선하기 위해 충격강도를 증가시킬 수 있는 강인화제를 혼합하여 경화시키는 방법이 사용되고 있다[1]. 실록산 개질 에폭시 공중합체는 에폭시 화합물과 같은 기계적 강도나 강성도를 가짐과 동시에 실록산의 내열, 내습, 내산화, 내후성 및 전기적 특성을 지니며, 또한 사슬의 회전이 가능한 실록산의 Si-O-Si 구조의 특성으로 인하여 유연성이 뛰어나고 굴곡 강도의 향상도 예상된다[2].

따라서 본 연구에서는 실록산 올리고머를 예비 중합체 형태로 DDM (diamino diphenyl methan)과 합성한 후 에폭시 수지 조성물에 블렌드하여 그 조성 변화에 따른 유변학적 특성과 그리고 물리적 특성에 대하여 고찰하였다.

#### 2. 실 험

##### 2.1. 재료 및 블렌드 제조

본 연구에서 사용한 에폭시 수지는 diglycidyl ether bisphenol A (DGEBA)로 국도화학의 YD-128을 사용하였고 양말단에 에폭시기를 갖는 실록산 올리고머 (epoxy-terminated siloxane oligomer, ETSO)는 도시바 실리콘사의 TSL-9986 (에폭시 당량: 477 g/mol, 밀도: 0.99, Mw: 950)을 사용하였으며, 경화제로서 실록산 올리고머와 예비 중합체를 형성하는 DDM은 국도화학의 MAA-220 (아민 당량: 49.5 g/mol, Mw: 199)을 사용하였다.

DGEBA와 ETSO의 혼합 당량과 아민 당량을 1 : 1로 고정시켜 DDM의 양을 정한 후 삼각 플라스크에 넣고 90℃로 가열하여 녹인 다음 ETSO 0, 3, 5, 그리고 10 wt%를 첨가하여 140℃에서 1시간 정도 질소분위기 하에서 반응시켜 양말단에 DDM이 결합된 교대 공중합체 형태의 프리폴리머를 합성하였다. 이렇게 합성된 프리폴리머에 DGEBA를 90℃에서 교반한 후 기포를 진공오븐에서 30분 정도 탈기하여 90℃에서 1시간, 150℃에서 3시간 경화시켜 시편을 제조하였다.

##### 2.2. 유변학적 특성

유변학적 특성을 알아보기 위하여 합성된 프리폴리머에 DGEBA를 블렌드하여 평행 평판형 레오미

터 (Physica, Model : Rheo Lab. MC100)를 사용하여 시스템의 겔화 시간을 측정하였다. 평행판의 간격은 0.5mm로 고정하고 5Hz의 진동에서 실험하여 저장탄성률 (G')과 손실탄성률 (G'')을 구하였으며 겔화 시간과 각각의 실험 온도를 Arrhenius plot에 적용시켜 가교 활성화 에너지를 구하였다.

### 2.3. 물리적 특성

충격강도는 ASTM-73A 방법으로 Izod Impact Tester(Toyoseki사)를 사용하여 측정하였고 굴곡강도와 굴곡탄성율은 ASTM D790의 방법으로 UTM(Instron사, 5566)을 사용하여 지지대와 의 거리와 시편 두께와의 비를 16 : 1로 고정하였고 cross-head speed는 1.5mm/min으로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 유변학적 특성

3차원 네트워크를 형성하는 가교 반응에 있어서 활성화 에너지는 각기 다른 온도에서의 겔화 시간을 측정해 구할 수 있다고 알려져 있는데[3], 겔화점 이전의 가교 중합은 동력학적인 제어를 받게 되며 네트워크 구조는 전환율의 함수로서 나타낼 수 있다. Table 1에 겔화 시간과 반응온도의 그래프의 기울기로부터 조성별 가교 활성화 에너지를 나타내었다. 위의 결과로부터 ETSO 함량 5 wt%에서 겔화 시간과 가교 활성화 에너지가 최대값을 보였고 3차원 망상구조를 형성할 수 있는 최적의 조성비임을 알 수 있었다.

### 3.2. 물리적 특성

Figure 1은 ETSO 조성별 굴곡강도와 굴곡탄성율의 변화를 나타낸 것으로, 굴곡강도는 ETSO 함량이 5 wt%일 때 가장 높은 값을 보이다가 감소하는 경향을 보이고 있다. 또한 굴곡탄성율은 전체적으로 감소하는 경향을 보이는데 이는 프리폴리머의 함량이 증가할수록 매트릭스 수지와 의 상용성이 증대되면서 비균일 2차 상분리를 형성하지 못하고 녹아 들어가는 공-연속형태에 의해 기계적 강도를 감소시킨 것으로 사료된다. 충격강도는 ETSO 함량이 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었다.

## 4. 참고문헌

1. S. J. Park, M. K. Seo, and J. R. Lee, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 38, 2945(2000).
2. G. C. Tesoro, G. P. Rajendran, D. R. Uhlmann, and C. E. Park, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 1672 (1987).
3. P. A. Oyanguren and R. J. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, 47, 1361(1993).

Table 1. Cross-linking Activation Energies ( $E_c$ ) Obtained by Gel Times and Reaction Temperatures.

composition of ETSO (wt%)	$E_c$ (kJ/mol)
0	38
3	41
5	57
10	51

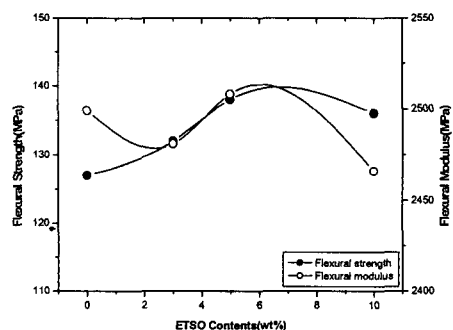


Figure 1. Flexural strength and modulus of different contents ETSO-containing DGEBA.