

에폭시/엘라스토머 블렌드의 열적, 구조적 특성

이 경용, 이 관우, 최 용성, 박 대희
원광대학교 전기전자 및 정보공학부

Thermal and Structural Properties of Epoxy/Elastomer Blend

K. Y. Lee, K. W. Lee, Y. S. Choi, and D. H. Park
Wonkwang University

Abstract - In this paper, the elastic epoxy added elastomer having viscoelasticity to existing epoxy was measured thermal, structural properties by DSC (Differential Scanning Calorimetry) and FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscope). Specimens were made of dumbbell forms by the ratio of 5, 10, 15, and 20[phr] by regulation with elastomer contents. The measurement temperature dimensions of DSC were -20[°C] to 150[°C] and rising temperature was 4 [°C/min]. Also we observed structure through FESEM at the magnification of 1000 times with the voltage of 15[kV] after breaking by quenching specimens. As experimental results, we could know that thermal and structural properties were improved quantity according to decrease of elastomer contents. Namely, it increased glass transition temperature, high temperature, and matrix structure. In general, thermal, structural properties of 15[phr] was excellent among the specimens.

1. 서 론

에폭시 수지란 분자 내에 에폭사이드기를 하나 이상 가지고 있는 prepolymer와 경화된 수지를 일컬으며, 경화반응을 통해 2차원적인 선상 구조가 3차원적인 망상 구조로 바뀌는 대표적인 열경화성 고분자 화합물이다. 경화된 에폭시 수지는 내열성, 내부식성, 전착력, 전기 절연성 등의 물성이 우수하므로 접착제, 코팅제, 전기 전자재료, 섬유 강화 복합재료 등 그 용도 및 응용 분야가 다양해 최근에 그 수요량이 계속 증가하고 있는 추세이다. 또한, 에폭시 prepolymer 및 경화제의 종류가 다양하여 여러 가지 물성을 발현할 수 있으며, 기계적 특성 및 내화학성이 우수하고, 경화 반응할 때 물과 같은 부산물이 생성되지 않고 성형시 수축변형이 적은 장점으로 인해서 고분자 복합재료의 매트릭스로서 중요하게 사용되어 왔다 [1~3].

그러나, 에폭시 수지는 높은 유리전이온도 (Tg)와 우수한 물성에도 불구하고 고온 흡습성 및 높은 가교 밀도로 인해서 순간적인 충격에 쉽게 파괴되는 단점을 가지고 있다. 흡습성은 에폭시 prepolymer나 경화제의 분자 내에 소수성기를 도입하여 화학구조를 바꾸는 방법을 통해서 개선시킬 수 있으나, 순간적인 충격에 취약한 성질은 에폭시 수지 뿐만 아니라 다른 대부분의 열경화성 수지에서도 해결해야 할 최대과제 중의 하나이다 [1, 2].

사실 에폭시 수지의 취성을 개선하기 위한 강인화 연구는 과거부터 수행되어 왔다. 그러나, 에폭시 수지의 고유물성을 감소하는 역효과를 발생하게 되었다. 예를 들어 엘라스토머의 말단에 존재하는 카르복실기는 에폭시기와 반응함으로써 엘라스토머 입자의 크기를 최적으로 유지하는 역할과 분산된 엘라스토머와 에폭시간의 계면 접착력을 증대시킴으로써 강인화 효과를 증대하는 역

향을 하게 된다. 그러나, 반응성 액상 고무의 도입으로 수지의 강인성이 향상되는 반면, 액상 고무 내의 열안정성과 산화안정성이 감소하여 탄성률, 유리전이온도, 내열성 등 에폭시 수지 고유의 물성을 저하시키는 역효과를 초래하게 된다.

따라서, 본 논문에서는 에폭시 수지의 취성을 개선하기 위한 강인화를 위하여 에폭시와 상용성을 갖는 액상 엘라스토머의 최적의 혼합조건을 구하기 위하여 유리전이온도, 내열성 등의 물성 감소를 최소화하는 최적의 값을 구하고자 하였다.

2. 시료 및 실험방법

2.1 시편 제작

본 실험에 사용된 시편은 Bisphenol A형 에폭시와 상용성을 갖는 액상 엘라스토머를 첨가하여 경화를 진행함으로써 제작되었다. 우리는 제작된 시편들을 탄성형 에폭시라고 명명하였다. 엘라스토머는 5, 10, 15, 20[phr]의 비율로 해서 에폭시와 장시간 교반하였다. 그리고 충진제와 경화제를 첨가한 후 약 30분간 0.05[Torr]에서 탈포를 실시하였다. 준비된 시편금형에 탈포가 완료된 에폭시와 엘라스토머의 혼합액을 투입한 후, 기포가 없어질 때까지 다시 진공 탈포 과정을 수행하였다. 일반적으로 치밀한 경화를 위해서 고온에서 순간적인 경화를 수행하는 것 보다 저온에서 서서히 경화를 진행시켜야 치밀한 가교가 이루어진다. 또한, 혼합액의 미반응 물질들의 완전한 경화를 유도하기 위해서 두번의 경화과정을 수행하였다. 따라서 1차 경화는 130[°C]에서 3시간, 2차 경화는 120[°C]에서 12시간으로 하여 시편을 제작하였다.

2.2 실험 방법

탄성형 에폭시의 열적 거동을 알아보기 위해 사용된 열분석 장비는 DSC (TA, DSC2920)이다. DSC의 온도 범위는 -20[°C]에서 150[°C]까지 변화시켰고, 승온 속도는 4[°C/min]로 하였다. 열분석 실험에서는 DSC를 통해 유리전이온도를 측정하고자 하였다. 또한 탄성입자의 구조를 분석하기 위해서 FESEM (Hitachi, S-4300)을 도입하였다. 시편은 상온에서 파단할 경우 파단면의 변형이 발생할 우려가 있어서 액체질소에 급냉시켜 파단한 후, 1000배의 배율과 15[kV]의 전압에서 구조를 관찰하였다.

3. 실험 결과

3.1 DSC 분석

그림 1은 -20[°C]에서 150[°C]까지의 온도범위에서 5~20[phr] 시편의 열적 특성을 나타낸 것이다. 일반적으로 DSC는 재료의 유리전이온도를 측정하기 위해 범용적으로 사용된다. 왜냐하면 다른 열 분석 장비에 비해서 신뢰성이 높기 때문이다. 따라서 이번 실험에서 시편들의

정확한 유리전이온도를 측정할 수 있었다. 우선 유리전이온도의 정의를 간단히 살펴보도록 하자. 재료들은 특성상 유리전이온도 이하에서는 탄성도가 우수한 유리상으로 존재하며, 유리전이온도 이상에서는 점성도가 높은 고무상 형태로 존재한다. 즉, 재료들은 온도가 상승함에 따라 내부적으로 주사슬들의 분절운동(마이크로 브라운 운동)이 발생하는 온도 지점이 있다. 이 지점에서의 온도를 유리전이온도라고 하며 이 온도에서 재료들의 고유물성들이 결정된다 [4]. 따라서 유리전이온도가 상온에서 존재하는 재료의 경우 고무처럼 항상 유연성을 유지하게 되며 열에 대해 취약한 특성을 보인다. 하지만 고온에서 존재할 경우 내부적으로 주사슬들이 강한 결합을 이루고 있어서 열에 대해 저항성이 우수하다. 따라서 우리는 탄성형 에폭시의 열적 특성을 알아보기 위해서 유리전이온도를 측정하였다.

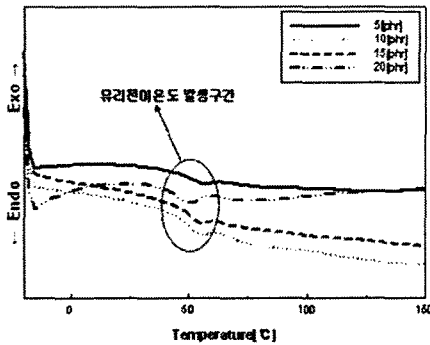


Fig. 1 Thermal properties of according to temperature of different specimens

그림 1의 유리전이온도 발생구간을 나타낸 표 1를 보면 5~15[phr] 에폭시의 경우 대체적으로 48~49[°C] 정도의 비슷한 구간들을 보이고 있다. 그러나 엘라스토머 함량이 가장 많은 20[phr]는 가장 낮은 온도인 42[°C] 정도를 나타내고 있다. 이것은 첨가된 엘라스토머의 유리전이온도가 상당히 낮기 때문이다. 즉 엘라스토머의 함량이 증가할수록 유리전이온도가 감소하는 것을 알 수 있었다.

Table 1. Glass transition temperature different specimens

종류	5[phr]	10[phr]	15[phr]	20[phr]
유리전이온도[°C]	48.65	49.57	48.43	42.46

그러나 5, 10[phr]보다 엘라스토머 함량이 많은 15[phr]의 온도가 다른 시편들과 비슷한 점을 감안할 때 이 함량까지는 어떤 외부 에너지에 대해서도 일정한 값을 유지될 것으로 사료된다. 따라서 재료의 점탄성에 관여하는 엘라스토머가 적절하게 첨가된 15[phr]의 열적특성이 가장 우수함을 알 수 있었다.

3.2 FESEM 분석

그림 2~5는 탄성형 에폭시에 분포하는 엘라스토머 입자를 구조적으로 관찰하기 위한 1000배에서의 FESEM 사진을 나타낸 것이다. 일반적으로 에폭시내에 분산된 엘라스토머 입자(보이드 형태)는 계면접착력을 증진시킴으로써 강인화 효과를 증대하는데 결정적인 역할을 한다. 따라서, 분산된 엘라스토머 입자의 분포형태와 성장과정을 관찰하기 위해 FESEM(전계방사형 주사전자현미경)을 사용하였다.

그림 2는 엘라스토머가 5[phr] 첨가된 탄성형 에폭시의 파단면을 보여주고 있다. 엘라스토머 함량이 가장 적은 5[phr]는 입자들의 분포가 적게 나타나는 것을 알 수

있다. 그러므로 다른 시편들에 비해 연성이 없어서 순간적인 충격에 쉽게 파단되는 취성특성이 상당히 클 것으로 사료된다.

그림 3은 개질제를 10[phr] 첨가한 탄성형 에폭시의 파단면을 보여주고 있다. 엘라스토머 함량이 5[phr]보다 많은 10[phr] 에폭시는 미세하기는 하지만 파단면의 계면특성에 유연성이 부가되어진 느낌을 받을 수가 있다.

그림 4는 개질제를 15[phr] 첨가한 탄성형 에폭시의 파단면을 보여주고 있다. 5 및 10[phr] 에폭시보다 엘라스토머 함량이 많은 15[phr] 에폭시는 입자들의 생성과 분포가 고르게 분포되어 있는 것을 알 수 있다. 일반적으로 분산상 입자의 크기가 커지고 밀집될수록 강인성이 떨어지고, 분산상의 입자가 매트릭스에 고르게 분포되어 있으면 강인성이 증가되는 것으로 알려져 있다 [5]. 15[phr] 에폭시의 경우 고무상 입자들이 방사적으로 분포되어 있어서 5 및 10[phr] 에폭시에 비해 내 충격성이 더욱 우수한 것을 알 수 있다.

그림 5는 20[phr] 에폭시의 파단면을 보여주고 있다. 20[phr] 에폭시의 경우 15[phr] 에폭시와 비교하였을 때 큰 차이점을 찾을 수 없었다. 즉, 15[phr] 에폭시와 구조적으로 비슷한 경향을 보인 것으로 사료된다. 이상의 FESEM을 통한 구조상 분석 결과로부터 15[phr]가 다른 시편들에 비해 내충격성이 가장 우수함을 알 수 있다.

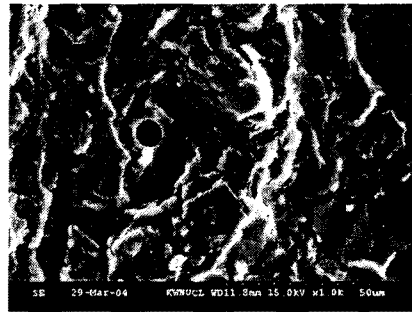


Fig. 2 FESEM images for the fracture surfaces of 5[phr]

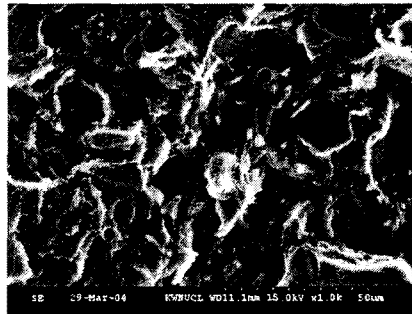


Fig. 3 FESEM images for the fracture surfaces of 10[phr]

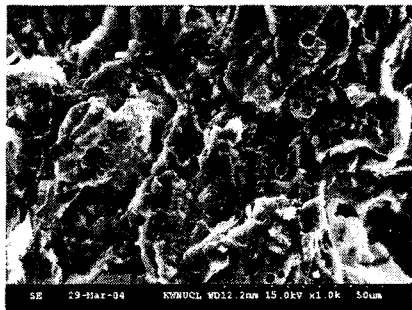


Fig. 4 FESEM images for the fracture surfaces of 15[phr]

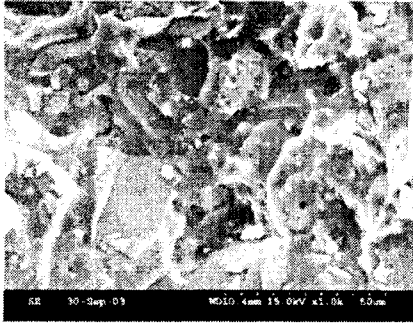


Fig. 5 FESEM images for the fracture surfaces of 20[phr]

4. 결 론

본 논문에서는 탄성형 에폭시의 열분석과 구조상 분석을 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 열분석으로부터 유리전이온도가 48.43[°C]로서, 20 [phr] 에폭시보다 높고 5 및 10[phr] 에폭시와 비슷한 15[phr] 에폭시가 가장 우수하였다.
2. 또한 FESEM에 의한 구조 분석으로부터, 엘라스토머 입자가 에폭시 내에서 매트릭스를 취하고 있는 15[phr] 에폭시가 다른 시편들에 비해 내충격성이 가장 우수함을 알 수 있었다.

이상의 결과들로부터 15[phr] 에폭시가 가장 우수한 열적 및 구조적 특성들을 나타내고 있음을 알 수 있다.

감사의 글

본문은 한국전력공사의 중기지원과제 R-2002- B-253의 지원에 의하여 수행되었음.

참 고 문 헌

- [1] 윤태성 외, "고강도 에폭시/폴리설피론 블렌드의 경화 거동(I): 등온DSC 열분석", Polymer(Korea), Vol. 20, No. 3, pp. 403-411, 1996.
- [2] 윤홍수 외, "아미노보스파켄 유도체에 의한 에폭시 수지의 경화와 열적성질", Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers, Vol.11, No. 6, pp. 7-17, 1999.
- [3] 이성용, 민지영, 이관우, 최용성, 박대회, "탄성에폭시 블렌드 시스템의 열적 특성 및 내충격성에 관한 연구", 대한전기학회 논문지, Vol. 53C, No. 4, pp.192-199, 2004.
- [4] 박수진 외, "Bisphenol계 DGEBA/DGEBS 에폭시 블렌드 시스템의 열적 특성 및 파괴인성", Polymer(Korea), Vol. 27, No. 1, pp. 33-39, 2003.
- [5] 정광섭 외, "에폭시 수지 시스템의 기계 및 열적 특성에 관한 연구", 한국 복합 재료학회 논문지 (복합재료), Vol. 10, No. 4, pp. 1-10, 1997.