

## Liquid Rubber를 이용한 Epoxy Resin의 개질

최 세 영 · 김 영 준 · 윤 주 호  
청주대학교 이공대학 화학과

### The Modification of Epoxy Resins with Liquid Rubbers

Sei-Young Choi, Young-Jun Kim, Ju-Ho Yun  
Dept. of Chemistry, Chongju University, Chongju, Korea

#### ABSTRACT

In order to improve the fracture toughness of epoxy resin system, liquid chloroprene rubber (LCR) and liquid butadiene rubber (LBR) which have hydroxy group were used in the brittle epoxy system.

Mechanical and toughness characterization of the modified epoxy resins were investigated as a function of liquid rubbers content.

Epoxy resins modified with both of the liquid rubbers showed complete phase-separation microstructure : In all of the LCR content, it was observed that the domain size of LCR dispersed in the epoxy matrix ranging from  $2\mu\text{m}$  to  $5\mu\text{m}$ .

It was found that fracture toughness,  $K_{Ic}$ , of the modified LCR system was enhanced continuously as increasing LCR content. However around 10phr of LBR system showed maximum fracture toughness.

Specifically, when BPA add to the modified LCR system, thermal and mechanical properties increased than neat epoxy. At the same time, fracture toughness was enhanced.

#### I. 서 론

에폭시 수지는 경화과정을 통해 3차원 망상구조를 이루게 되는 대표적인 열경화성 수지로서 1948년대에 상품화가 된 이후 기계적 물성, 내열성, 내부식성, 접착력 및 절연성 등의 물성이 우수하여 코팅, 접착제, 전기 전자재료, 복합재료 등 그 용도 및 응용분야가 다양해 수요가 꾸준히 증가하고 있는 추세이다. 하지

만 이런 우수한 물성에도 불구하고 높은 가교밀도로 인해 상당히 취약하여 순간적인 충격에 약하다는 단점을 가지고 있다. 따라서 에폭시 수지에 대한 최근 연구 방향은 이 수지 자체의 최대 결점인 취약성(brittleness)의 개선에 역점을 두고 있다.<sup>1-4</sup>

에폭시 수지를 강인화 시키는 방법으로는 반응성 액상 고무 또는 열가소성 수지 등의 2차 분산상을 도입하는 것을 들 수 있다. 액상 고무를 이용하여 에폭시

수지의 강인성(toughness)을 증가시키기 위해서는 개질제(modifier)로 CTBN(carboxyl terminated butadiene acrylonitrile)과 ATBN(amine terminated butadiene acrylonitrile)과 같은 반응성 액상 고무를 주로 사용한다. 경화된 액상 고무 개질 에폭시 수지는 미세하게 분산된 고무입자(약 0.1~0.5 $\mu$ m)가 epoxy matrix와 결합되어 수지에 유연성을 부여함과 동시에 외부에서 가해지는 충격을 흡수해서 강인성을 증가시키는 것으로 보고되고 있다.<sup>5-7</sup>

일반적으로 epoxy matrix와 액상 고무와의 혼화성(compatibility)은 강인화도를 증가시키는 중요한 요소가 된다. 이 혼화성은 개질제로 투입되는 액상 고무의 분자량, 화학적 조성, 반응기의 종류 등에 의해 결정된다. 또한 개질된 에폭시 수지내의 고무의 입자 크기, 부피 분율, 분산된 상의 분포도 그리고 epoxy matrix와 고무입자와의 화학적 구조에 따라서도 개질된 에폭시 수지의 물성에 큰 영향을 미친다.<sup>8-10</sup>

CTBN, ATBN과 같은 반응성 액상 고무를 사용할 경우 개질된 에폭시 수지의 강인화도는 증가하지만 미개질된 에폭시 수지보다 열적, 기계적 강도 등의 고유의 물성은 다소 저하되는 역효과를 가져온다는 보고가 있다.<sup>11-16</sup>

본 연구에서는 강인성을 향상시킬 목적으로 관능기로서 수산기(-OH)를 갖는 낮은 분자량의 반응성 고무체인 LCR(liquid chloroprene rubber)과 LBR(liq-

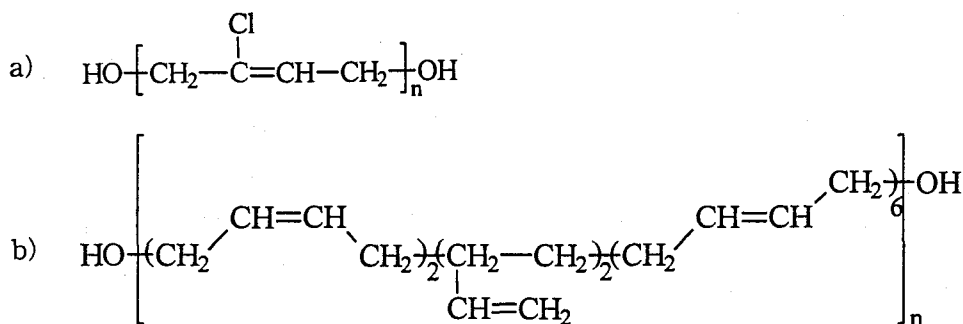
uid butadiene rubber)를 2-관능성 에폭시인 DGEBA(diglycidyl ether of bisphenol-A)에 도입한 뒤, piperidine을 경화제로 사용하여 경화시켰다. 이때 액상 고무의 함량을 달리하여 경화시킨 개질 에폭시 수지의 물성변화를 고찰하고 미개질된 에폭시 수지의 고유물성과도 비교 검토하였다.

## II. 실험

### 1. 재 료

본 연구에서 사용한 수지는 국도화학사의 2-관능성 에폭시인 DGEBA(상품명: YD128)이며 경화제로는 Janssen사의 piperidine을 사용하였다. 각 재료의 특성을 보면 에폭시 당량은 184-194, 밀도는 1.16g/cm<sup>3</sup>이고 경화제로 쓰인 piperidine의 평균 분자량은 85.15, 융점은 -13 $^{\circ}$ C이다. 또한 고무 입자의 분포와 크기를 조절하고 혼화성을 증가시킬 목적으로 Samchun사의 Bisphenol-A(이하 BPA)를 사용하였다.

에폭시 수지의 강인성을 향상시킬 목적의 액상 고무는 일본 출광석유(주)사의 liquid butadiene rubber(이하 LBR, 상품명: R-45HT)와 Denka사의 liquid chloroprene rubber(이하 LCR, 상품명: FH-050)를 사용하였으며, 이의 구조를 Scheme 1에 도시하였고 기본적인 성질을 Table 1에 나타내었다.



Scheme 1. The structure of reactive liquid rubbers. [a) LCR(FH-050), B) LBR(R-45HT)]

Table 1. Typical properties of reactive liquid rubbers

Rubber	Viscosity (10 <sup>4</sup> CPs, 25°C)	Molecular weight	Functional group
LCR (FH-050)	4-8	1500-2500	-OH
LBR (R-45HT)	0.5	2800	-OH

## 2. 시험방법

### 2.1 시편제조 및 가공

액상 고무의 농도에 따른 개질 에폭시 수지의 제조 배합표를 Table 2에 나타내었다. a)는 LCR의 배합표를 나타낸 것이며 b)는 LBR의 배합표를 나타낸 것이다.

에폭시 수지에 액상 고무를 혼합하여 70°C로 유지되는 water bath에서 약 20분간 교반하여 에폭시 수지의 oxirane ring과 액상 고무 수산기의 반응성을 높였다. CP-5의 경우 수지와 고무간의 혼화성을 향상시키기 위해 BPA를 첨가하였다. LBR의 경우 에폭시 수지와 혼화성이 좋지 않아 모든 배합에 BPA를 첨가했다. 경화제는 BPA가 완전히 용해된 후에 첨가하여 10분간 교반하였다. 성형용 mold는 알루미늄

판에 테프론 테잎을 넣고 Shin-Etsu Chemical Co.의 이형제(KF96SP)로 처리한 후 예열된 mold에 에폭시 혼합물을 부어 100°C로 유지된 진공 oven에 넣고 기포를 완전히 제거하였다. 기포를 제거한 후 150°C에서 1시간, 175°C에서 1시간, 200°C에서 2시간 동안 경화를 시켰다. 경화된 시편의 크기는 190×150×6mm 크기로 diamond wheel을 이용하여 절단 가공하였다.

### 2.2 열분석

Differential scanning calorimetry(DSC)를 이용하여 질소 분위기에서 T<sub>g</sub>를 측정하였다. 시료 100mg을 알루미늄 pan에 넣고 승온 속도 10°C/min로 상온에서부터 300°C까지 측정하였다. 사용한 DSC는 DuPont 910 differential scanning calorimeter이다.

### 2.3 Morphology

Scanning electron microscopy(SEM)를 이용하여 시편의 morphology를 조사하였다. 시편은 액체질소로 동결(-196°C)한 후 파괴하여 파단면을 ion sputter로 gold-coating한 후 20kV로 SEM을 관찰하였다. 사용한 SEM은 Philips사의 Model XL-30이다.

Table 2. a) Recipe for LCR-modified epoxy resins

Amount of Epoxy (phr)	Amount of Piperidine (phr)	Amount of		Designation	T <sub>g</sub> (°C)
		LCR (phr)	BPA (phr)		
100	5	0	-	E-0	80.50
100	5	5	-	C-5	77.20
100	5	10	-	C-10	72.74
100	5	15	-	C-15	63.58
100	5	20	-	C-20	58.34
100	5	5	5	CP-5	83.74

b) Recipe for LCR-modified epoxy resins

Amount of Epoxy (phr)	Amount of Piperidine (phr)	Amount of		Designation	T <sub>g</sub> (°C)
		LCR (phr)	BPA (phr)		
100	5	5	5	B-5	78.70
100	5	10	10	B-10	57.00
100	5	15	15	B-15	85.13
100	5	20	20	B-20	82.68

## 2.4 기계적 특성

## 1) 인장강도

인장강도는 United사의 Universal Testing Machine(Model SFM-20)을 이용하여 측정하였다. 시편은 ASTM D638에 의거하여 가공한 후 시험하였다. cross head speed는 2mm/min로 하였다.

## 2) 굴곡강도

굴곡강도는 United사의 Universal Testing Machine(Model SFM-20)을 이용하여 측정하였다. 시편은 T=6mm, W=10mm, L=80mm의 크기로 가공하였으며 ASTM D790의 시험방법 I의 3점 굴곡 시험방법에 따라 측정하였다. 지지거리는 50.8mm이며 지지점의 직경은 3.7mm, 하중점의 직경은 6.25mm로서 상온에서 2mm/min의 변형속도로 측정하였다.

## 2.5 Fracture toughness

Fracture toughness( $K_{Ic}$ )는 compact-tension specimens(75×72×6mm)을 사용하여 20℃에서 측정하였다(Fig. 1). 시험기는 인장시험에서 사용한 것과 동일한 것으로 사용하였고 1mm/min의 cross head speed로 하중을 주었다. Fracture toughness ( $K_{Ic}$ )는 다음 식에 의하여 계산하였다.

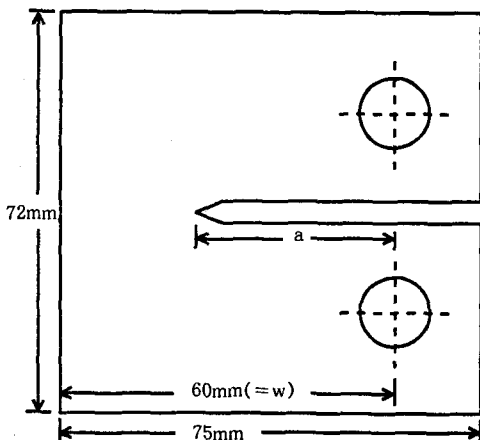


Fig. 1. Compact tension specimen used for determining the fracture toughness( $K_{Ic}$ )

$$K_{Ic} = \frac{P_c}{BW^{3/2}} Y(a/W)$$

$P_c$ =load at crack initiation

$B$ =thickness of specimen

$w$ =width of specimen, as defined in Figure 1

$a$ =crack length

$Y$ =geometrical correction factor

$$Y(a/W) = [29.6(a/w)^{1/2} - 185.5(a/w)^{3/2} + 655.7(a/w)^{5/2} - 1017(a/w)^{7/2} + 638.9(a/w)^{9/2}]$$

## III. 결과 및 고찰

## 1. 열분석

각각의 시료들을 동일한 시간과 온도로 경화시켜 유리전이온도( $T_g$ ) 및 미반응물에 의한 잔여 발열량을 조사하기 위해 10℃/min의 속도로 DSC 측정을 하였다. 각 시료들의 조성에 따른  $T_g$  변화를 Fig. 2, 3에 나타내었다. 모든 시료는  $T_g$  이상에서 matrix내에 있는 미반응기의 반응에 의한 발열 peak가 관찰되지 않아 대부분의 관능기가 반응하여 경화된 것으로 판단된다.

Fig. 2, 3에서 LCR, LBR 모두 고무의 농도가 증가 할 수록  $T_g$ 가 약간씩 낮아지는 경향을 나타내는데 이것으로 보아 matrix내에 고무입자는 가교 밀도를 낮추는 것으로 알 수 있다.

그러나 Fig. 2에서 BPA 5%를 첨가한 CP-5는 미개질된 에폭시 수지보다 약간 높은  $T_g$ 를 보여 matrix와 BPA의 반응으로 가교밀도를 높여준 것으로 판단된다. 또한 Fig. 3의 LBR은 고무의 농도가 증가 할 수록  $T_g$ 는 떨어지다가 B-15이상에서는 E보다 높은 값을 보여 BAP가 고무입자보다는 matrix를 개질시켜 가교밀도를 증가시킨 것으로 판단된다.

한편 BPA는 chain extender로서 matrix를 개선

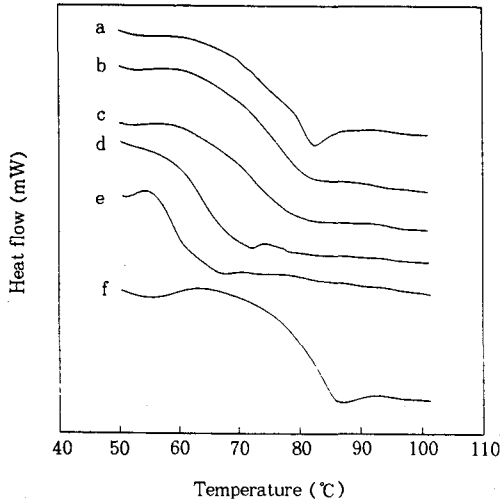


Fig. 2. DSC thermograms for E-0(a), C-5(b), C-10(c), C-15(d), C-20(e), CP-5(f), heating rate : 10°C/min

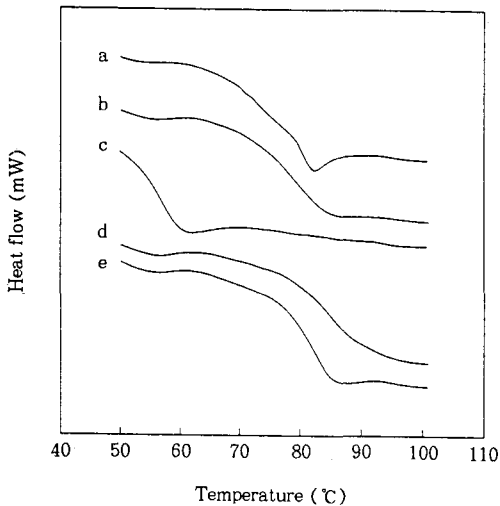


Fig. 3. DSC thermograms for E-0(a), B-5(b), B-10(c), B-15(d), B-20(e), heating rate : 10°C/min

하는 효과를 보이고 있는 것을 관찰 할 수 있었다.

## 2. Morphology

Fig. 4와 Fig. 5는 액상고무의 농도를 증가시키며 고무입자의 크기, 분산상태, 파단면의 특성을 보기 위

해 morphology를 관찰한 것이다.

Fig. 4에서 E는 미개질된 epoxy resin으로서 매끄러운 파단면을 보이고 있다. C-5에서 C-20으로 갈수록 domain의 수는 증가하고 형태는 원형상태를 보이고 있다. 그러나 LCR의 농도는 증가하더라도 입자의 size는 약 2~5 $\mu\text{m}$ 로 거의 일정하게 유지하는 것으로 보아 LCR의 모든 농도에서 compatibility가 이루어진 것으로 추측할 수 있다.

또한 파단면은 농도가 증가할수록 거칠어지는 것을 볼 수 있으며 craze가 인접한 고무 입자와 만나면 우회하거나 정지하는 것으로 보아 고무입자는 craze선단 부분의 응력을 흡수하거나 분산시키기 때문에 craze선단의 응력은 임계치 이하로 낮아져 진행을 멈추게 되며 deformation energy density가 매우 커져서 fracture toughness가 증가할 것으로 생각된다.

CP-5의 경우 C-5와 같은 양의 LCR에 BPA 5%를 첨가한 것으로 C-5는 matrix내에 craze가 잘게 있는 것을 관찰할 수 있으나 CP-5는 craze가 보이지 않고 잘 분산된 domain과 약간 거친 파단면을 관찰할 수 있다. 따라서 BPA는 고무를 분산시켜 epoxy matrix와의 반응으로 점도를 증가시켜 물성의 향상을 가져올 수 있다고 보여진다.

Fig. 5는 LBR과 BPA를 같은 비율로 혼합하여 농도를 증가시키며 관찰한 파단면이다. B-5에서 B-20으로 갈수록 domainsize는 커지는 경향으로 B-5와 B-10은 5~20 $\mu\text{m}$ 의 size로 약간 거친 파단면을 보이는 반면 B-15와 B-20의 경우 20~30 $\mu\text{m}$ 로 LCR에 비해 상당히 큰 size를 보이고 있다. 이것은 고무가 epoxy matrix내에 용해되지 않고 고무입자끼리 뭉쳐져 있는 것으로 볼 수 있고, 파단면은 LCR보다 전체적으로 매끄러운 면을 가지고 있다. 또한 BPA 15% 이상 배합한 경우 blend의 물성 저하를 가져온다.

## 3. 기계적 특성

고무 농도에 따른 인장강도를 Fig. 6에 나타내었다. 인장강도는 LCR, LBR 모두 농도가 증가 할 수록 감

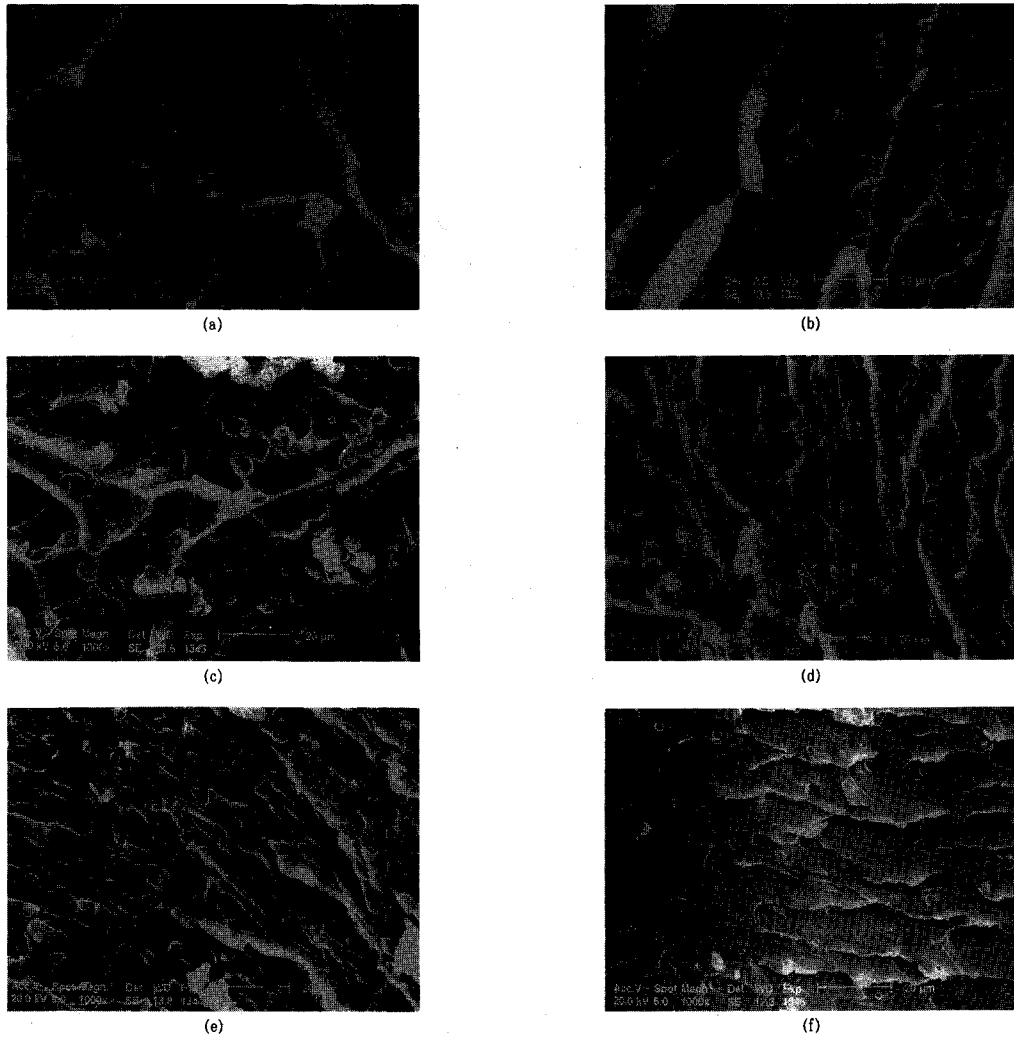


Fig. 4. Fracture surfaces of unmodified epoxy resin and LCR-modified epoxy resins. (a) E, (b) C-5, (c) C-10, (d) C-15, (e) C-20, (f) CP-5.

소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 것은 고무입자로 인한 matrix내의 분자 사이의 결합력이 일부 상실되고 또한 밀도가 감소되어 인장시에 고무입자가 defect로 작용하기 때문인 것으로 보여진다. 그러나 BPA를 첨가했을때 미개질된 epoxy resin과 비슷한 인장강도를 보이고 있다. LBR 보다는 LCR이 높은 인장강도를 나타내는 것으로 보아 LCR이 morphology에서 관찰한것 처럼 고른 입자분포와 에폭시 ma-

trix와의 compatibility가 우수한 결과로 볼 수 있다.

또한 인장 탄성률은 Fig. 7에서 나타낸 것처럼 고무의 농도가 증가할 수 록 탄성률은 5%까지는 감소하다 그 이후는 증가하는 경향을 보이고 있으며 LBR보다는 LCR이 더 높은 값을 보이고 있다.

Fig. 8에서는 LBR이 도입된 계에 비해 LCR계가 비교적 높은 굴곡강도를 나타내고 있음을 알 수 있다. 이는 분산상의 LCR입자와 epoxy matrix와의 고른

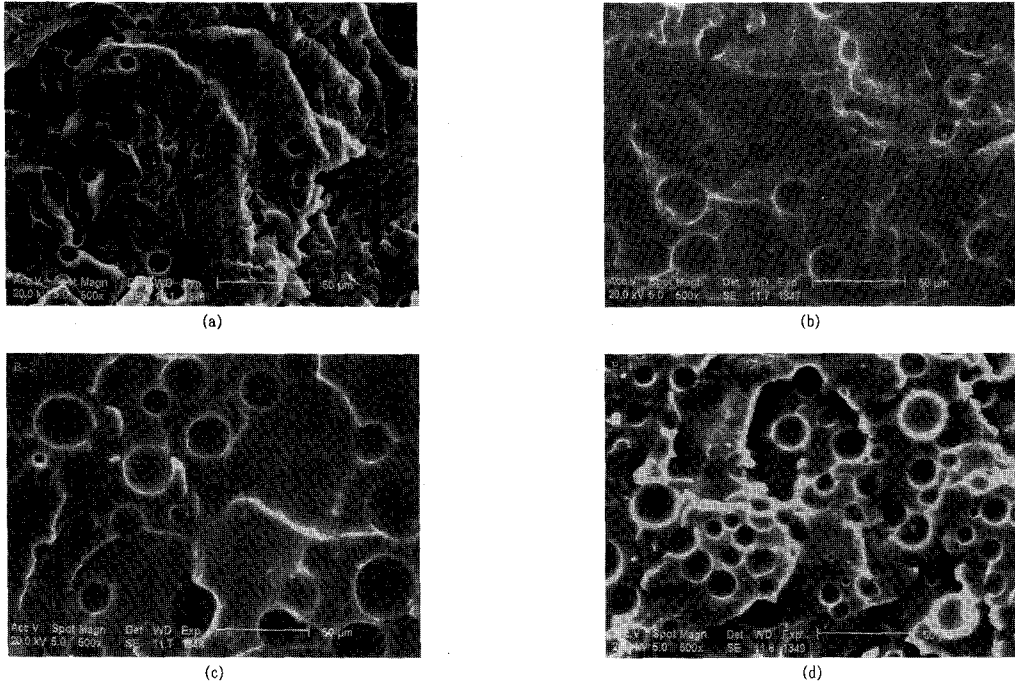


Fig. 5. Fracture surfaces of the LBR-modified epoxy resins. (a) B-5, (b) B-10, (c) B-15, (d) B-20.

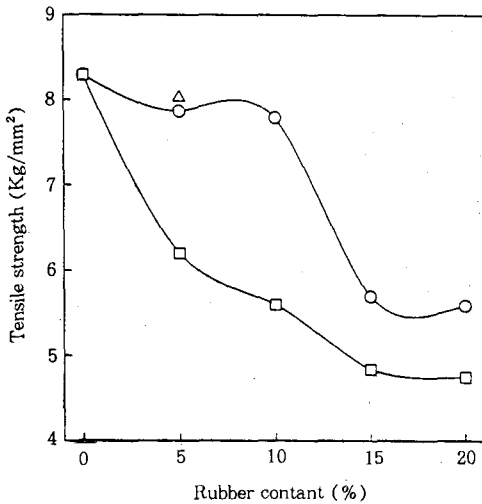


Fig. 6. Tensile strength as a function of rubber content for LCR(○) LBR(□), BPA(△)

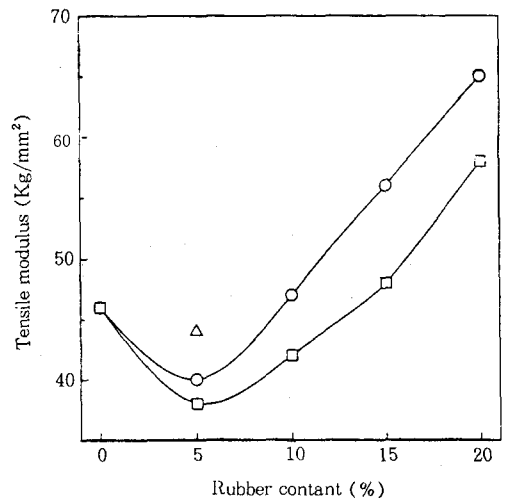


Fig. 7. Tensile modulus as a function of rubber content for LCR(○) LBR(□), BPA(△)

화학적 결합으로 인한 결과로 생각된다.

Fig. 9는 굴곡 탄성률을 도시한 것으로 LCR의 농도가 증가함에 따라 거의 일정한 굴곡 탄성률을 보이

는 반면 LBR은 B-10이상에서 일정한 탄성률을 가지는 것을 관찰 할 수 있다. 따라서 입자의 size가 작은 LBR은 epoxy matrix와 compatibility가 이루어져

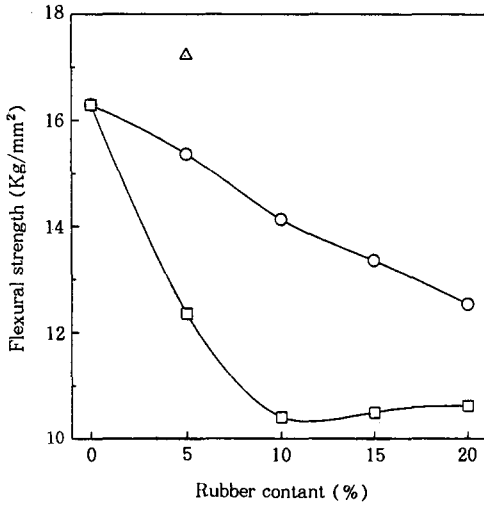


Fig. 8. Flexural strength as a function of rubber content for LCR(○) LBR(□), BPA(△)

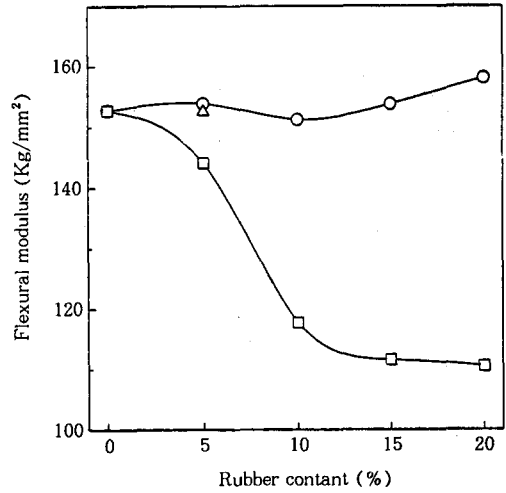


Fig. 9. Flexural modulus as a function of rubber content for LCR(○) LBR(□), BPA(△)

E-0와 비슷한 물성을 보이는 반면 LBR은 10% 이상에서 고무가 더 이상 matrix에 용해 되지 않고 BPA의 증가와 함께 LBR의 한계 값에 도달하여 LBR의 농도가 증가하더라도 굴곡 탄성률은 변화가 없는 것이라고 생각된다.

반응성 액상고무의 도입은 수지의 강인성을 향상시키는 반면에 굴곡강도, 굴곡 탄성률등의 수지 고유의 물성을 저하시키는 역효과를 가져오는 것이 일반적이지만 LCR에 BPA 5%를 첨가한 CP-5는 미개질된 epoxy와 비슷한 굴곡 탄성률을 나타내고 또한 굴곡강도는 다소 높아지는 효과를 보임을 확인할 수 있었다.

#### 4. Fracture Toughness

Fig. 10에서는 액상 고무 LCR과 LBR을 각각 첨가한 개질 epoxy 수지의 fracture toughness값을 고무농도의 함수로 도시하였다.

그림에서 볼 수 있듯이 개질제인 액상 고무를 10% 첨가까지는 비슷한 fracture toughness값을 보이나 그 이상 첨가되면서 부터는 LBR의 경우 10%까지는 증가하다 그 이상부터는 오히려 감소하는 경향을 보인다. 그러나 LCR의 경우 fracture toughness값이

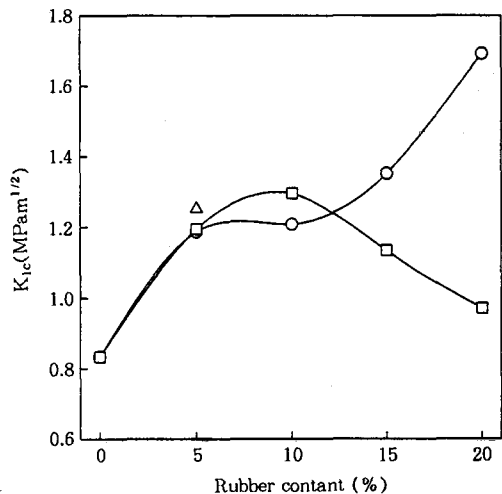


Fig. 10. Fracture toughness as function of rubber content for LCR(○) LBR(□), BPA(△)

계속적으로 증가하는 경향을 보이고 있다.

Bascom 등은<sup>17</sup> DGEBA-CTBN계에서 CTBN농도가 15% 일때까지는 epoxy matrix내에서 CTBN이 입자를 형성하지만 그 이상의 농도에서는 CTBN과 DGEBA의 blend가 되기 때문에 toughness는 감소한다고 하였다.

LCR과 LBR은 모두 경화과정에서 상분리가 일어



나며, 최종적으로 분산상의 입자를 형성하지만 LBR을 개질제로 사용한 경우는 고무입자와 epoxy matrix가 10% 농도까지는 높은 상용성을 나타내며 부분적으로 화학적인 결합을 하는 것으로 보여진다.

LCR을 개질제로 사용한 경우는 모든 농도의 계에서 작용기인 -OH기와 에폭시기가 화학적 결합으로 비례적인 fracture toughness의 증가를 보여주고 있다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 epoxy resin(YD128)에 대한 개질제로 반응성 액상고무인 LCR과 LBR을 이용하여 epoxy resin의 강인성을 향상시키고자 했다.

배합되는 LCR과 LBR의 농도에 따른 epoxy resin의 유리전이온도 변화, SEM을 이용한 파단면 관찰, 기계적 물성의 변화와 강인성의 관계를 고찰하였으며 이를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 액상고무의 농도가 증가 할 수록 유리전이온도 ( $T_g$ )는 약간씩 낮아지는 경향을 보이나 BPA가 첨가될 경우 유리전이온도가 높아지는 것을 확인할 수 있었다.

2. 개질된 epoxy 수지의 파단면 관찰을 통해서 상분리가 일어난 것을 알 수 있었으며 LCR의 경우 일정한 size의 domain을 볼 수 있고, LBR의 경우는 domain의 크기가 LCR의 경우 보다 훨씬 큰 것을 확인할 수 있었다.

3. 개질된 epoxy 수지가 미개질된 epoxy 수지보다 대체로 기계적 물성이 약간씩 낮아지는 경향을 보이나, LBR 보다는 LCR이 배합된 경우의 기계적 물성이 훨씬 우수하였다. 특히 LCR에 BPA를 첨가한 CP-5의 경우 미개질된 epoxy 수지 보다 높은 기계적 물성을 보였다.

4. LCR이 배합된 epoxy 수지의 강인성은 고무의 농도가 증가 할 수록 점점 향상되는 것을 볼 수 있는 반면 LBR은 10phr에서 최댓값을 보이나 그 이상의

배합 부터는 감소하는 경향을 나타내었다.

이상의 결과로부터 LBR 보다는 LCR이 epoxy resin의 강인화를 위해서 더 효과적인 개질제로 볼 수 있으며 LCR로 개질된 epoxy resin에 BPA를 첨가할 경우 미개질 epoxy resin보다 증가된 기계적 성질과 열적 성질을 가지면서 강인성 또한 증가시킬 수 있다는 것을 확인하였다.

(이 논문은 1995학년도 청주대학교의 학술연구조성비(일반과제)에 의하여 연구되었음)

#### 참 고 문 헌

1. Rowe, E. H., Siebert, A. R. and Drake, R. S. *Mod. Plast.*, **47**, 110 (1970).
2. Sultan, J. M. and McGarry, F. J. *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 29 (1973).
3. Riew, C. K. and Gillham, J. K. *Adv. Chem. Ser.* 208, Am. Chem. Soc., Washington DC, (1984).
4. Montarnal, S., Pascault, J. P. and Sautereau, H. *Am. Chem. Soc.*, **222**, 193 (1989).
5. M. S. Selton, P. T. McGrail, J. A. Peacock, S. P. Wilkenson, R. A. Crick, M. Davies, G. Almen, 19th International SAMPE Technical Conference, **19**, 700 (1987).
6. D. A. Shimp, F. A. Hudock, W. S. Boho, 18th International SAMPE Technical Conference, **18**, 851 (1986).
7. P. Steriner, J. M. Browne, M. T. Blain, J. M. McKillen, *ibid.*, **18**, 851 (1986).
8. H. D. Stenzenberger, P. Konig, M. Herzog, W. Romer, S. Pierce, and M. Canning, 32nd International SAMPE Technical Conference, **32**, 44 (1987).
9. A. Okamoto, *Poym. Eng. Sic.*, **23**, 222 (1983).
10. E. M. Yorkgitis, N. S. Eiss, et al., in "Epoxy

- Resins and Composites I", K. Dusek, Ed., Springer Verlag, Berlin, pp. 79-109 (1986).
11. Bucknall, C. B.; Yoshii, T. Br. *Polym. J.*, **10**, 53 (1978).
  12. Manzione, L. T.; Gillham, J. K.; McPherson, C. A. J. *Appl. Polym. Sic.*, **26**, 889 (1981).
  13. Manzione, ; T.; Gillham, J. K.; McPherson, C. A. J. *Appl. Polym. Sic.*, **26**, 907 (1981).
  14. Kinloch, A. J.; Shaw, S. J.; Tod, D. A.; Hunstion, D. L. *Polymer*, **24**, 1341 (1983).
  15. Kinloch, A. J.; Shaw, S. J.; Hunstion, D. L. *Polymer*, **24**, 1355 (1983).
  16. Kunz-Douglass, S.; Beaumont, P. W. R.; Ashby, M. F. J. *Mater. Sic.*, **15**, 1109 (1980).
  17. Bascom, W. D.; Ting, R. Y.; Moulton, R. J.; Riew, C. K.; Siebert, A. R. J. *Mater. Sic.*, **16**, 2657 (1981).