

고무-폴리설폰 공중합체에 의한 에폭시 수지의 강인화 연구

김형륜, 명범영, 육종일*, 윤태호

광주과학기술원 신소재공학과, *국방과학연구소

1. 서론

에폭시 수지는 가공성이 우수하고 기계적 강도와 내약품성이 우수하여 코팅, 접착 및 고분자 복합재료 분야에 널리 사용되고 있다.¹ 하지만 낮은 강인성으로 인하여 사용에 제한을 받고 있다. 에폭시 수지의 강인화는 일반적으로 고무 첨가제(CTBN, ATBN 등)에 의한 방법^{2,3}, 고성능 열가소성 고분자(PES, 폴리이미드 등)를 에폭시 수지에 첨가시키는 방법^{4,5}, 고무/열가소성 고분자 블렌드(CTBN/PES 등)에 의한 방법⁶ 사용되고 있다. 하지만 고무 첨가제는 강인성 향상 효과는 얻을 수 있으나, 낮은 유리 전이온도를 갖는 고무상 때문에 고온에서의 사용이 제한되며, 기계적 물성의 저하 등에 의해 우주항공분야에 실질적으로 사용하는 데 문제가 있다. 또한 상용 고성능 열가소성 고분자는 강인성 향상에는 효과가 있으나 에폭시 수지와 화학적 결합을 이루지 못하기 때문에 내식성이 떨어지며, 높은 분자량으로 인하여 용해에 어려움이 따른다. 고무와 상용 열가소성 수지를 혼용하면 강인성 및 열안정성 등의 향상은 있으나 두 첨가제에 의한 공정의 복잡화 및 반응성 부재로 인한 내식성 저하 등의 단점이 있다.

고성능 고분자의 첨가에서 결핍돌이 되고있는 내약품성은 고분자에 반응성 말단기를 도입하여 에폭시 수지와 화학적 결합을 형성시키는 방법이 사용되고 있으며, 우수한 효과가 있는 것으로 보고되고 있다.⁷⁻⁹ 하지만 고분자 수지는 분자량이 높아 에폭시 수지에 용해도가 낮기 때문에 많은 양을 첨가하기는 어려운 형편이다. 따라서 본 연구에서는 높은 유리전이온도와 우수한 기계적 물성을 가지는 고성능 기능성 PES-NH₂와 고무(CTBN)를 이용하여 CTBN-PES-NH₂ 공중합체를 합성하고 이를 강인화제로 사용함으로써 내식성의 감소 없이 에폭시 수지의 최대 단점인 강인성을 최적 수준으로 개선시킬 뿐만 아니라 고무 첨가제의 문제점인 열안정도 동시에 증가시키고자 하였다. 또한 본 연구실에서 합성된 PES-NH₂, 또는 상용 고분자인 Udel[®] P-1700과 ATBN의 블렌드를 사용하여 결과를 비교하였다.

2. 실험

실험에 사용된 에폭시 수지는 DGEBA(Epikote 828, EEW=188 ; KumHo-Shell Co.)로서 액상의 수지이며, 경화제로는 고온경화제인 4,4'-diaminodiphenyl sulfone(DDS, Aldrich)를 사용하였다. 강인화제로 반응성 폴리설폰과 고무의 공중합체(γHN-PES-CTBN-PES-NH₂, M_n=16,000g/mole)를 합성하여 사용하였으며, 비교시료로 사용하기 위한 블렌드 제조용으로 아민 말단기를 가지는 poly(arylene ether sulfone)(PES-NH₂, M_n=15,000, 20,000g/mole)과, 상용고분자인 Udel[®] P-1700을 사용하였다. 또한 고무 첨가제로 액상의 amine-terminated acrylonitrile butadiene(ATBN, Hycar 1300x21 ; BF-Goodrich)을 사용하였다.

경화 반응은 2 단계 반응으로 130℃에서 4시간, 220℃에서 2시간 더 반응을 진행시킨 후, oven내에서 서서히 냉각시켰다. 첨가제 함량은 5-20wt.%까지 변화시켰으며, ATBN+PES-NH₂ 또는 ATBN+Udel P-1700 블렌드에서는 두 강인화제의 비율을 25/75, 50/50 및 75/25로 변화시켜 강인성의 변화를 측정하였다. 강인화된 에폭시 수지의 강인성은 ASTM Standard D-5045-91에 따라 SENB 시편으로 Instron 5567을 이용하여 12.5mm/min의 시험속도로 측정하였으며, 열특성은 TGA-2950 및 DSC-2910로 분석하였다. 또한 SEM을 이용하여 수지의 상분리 현상을 분석하여 CTBN-PES-NH₂ 공중합체 및 ATBN+PES-NH₂ 블렌드에 의한 강인성 향상 mechanism을 규명하고자 하였다.

3. 결과 및 고찰

경화된 에폭시 수지의 열분석 결과 CTBN-PES-NH₂ 공중합체 및 ATBN+PES-NH₂ 블렌드에 의해 강인화된 에폭시 수지는 고무만을 첨가제로 사용하였을 경우보다 PES-NH₂ 부분의 T_g의 저하는 크지 않았다. TGA 분석결과 ATBN+PES-NH₂ 블렌드에 의해 강인화된 에폭시 수지는 강인화되지 않은 에폭시 수지보다 열안정성이 낮음을 알 수 있었으며, 고무 첨가제의 함량이 증가할수록 분해 시작온도는 저하되었다.

ATBN+PES-NH₂ 블렌드가 첨가된 에폭시 수지의 강인성은 ATBN+PES-NH₂의 첨가량이 증가함에 따라 블렌드 비율에 관계없이 증가하는 경향을 보였다(Fig. 1-a). 하지만 고무만이 첨가된 시편과는 비슷하거나 낮은 강인성을 보였으나, PES-NH₂만이 첨가된 시편보다는 높은 강인성을 보였다. ATBN+PES-NH₂ 블렌드가 첨가된 에폭시 수지의 강인성은 ATBN의 비율이 증가함에 따라 감소하였다. 이러한 결과는 강인화제의 상분리 현상과 관련이 있는 것으로 판단되며, 더 많은 연구가 필요한 것으로 사료된다. ATBN+PES-NH₂ 블렌드를 이용한 에폭시 수지의 강인화에서 25:75의 비율이 가장 높은 강인성을 보였기 때문에 40 wt.% 까지 첨가량을 증가시키면서 강인성 변화를 고찰한 결과 0.57 (0%)에서 2.1 MPa·m^{0.5} (40 wt.%) 정도로 크게 증가함을 알 수 있었다(Fig. 1-b). 하지만 ATBN+Udel 블렌드 사용에서는 25 wt.%까지 첨가가 가능하였으며, 강인성은 20 wt.%까지는 증가하다가 25 wt.%에서는 감소하였다. 이러한 현상은 Udel 고분자가 반응성이 없기 때문으로 보여진다. CTBN-PES-NH₂ 공중합체로 (10 wt.%) 강인화된 에폭시 수지는 1.1 MPa·m^{0.5} 정도의 강인성을 보였으며, 이는 PES-NH₂, ATBN, 및 ATBN+PES-NH₂ 블렌드가 첨가된 에폭시 수지 보다 높은 값이다 (Fig. 1-c). CTBN-PES-NH₂ 공중합체가 가장 높은 강인성 향상을 보이는 것은 에폭시 매트릭스 내에서 형성된 2차상의 형태와 밀접한 관계가 있는 것으로 보여진다.

SEM 분석 결과 PES-NH₂ (10 wt.%)가 사용된 에폭시 수지는 약 0.5 μ m 정도의 작은 2차상을 보인데 반하여 (Fig. 2-a), ATBN (10 wt.%)으로 강인화된 시편은 40-50 μ m의 큰 것과 10 μ m 내외의 작은 2차상이 공존하고 있었으며 (Fig. 2-b), 모든 시편에서 에폭시 매트릭스와 2차상 사이에 갈라진 틈이 없는 것으로 보아 접착력이 우수한 것으로 보여진다. 하지만 ATBN+PES-NH₂ 블렌드가 첨가된 시편은 5-20 μ m 정도의 2차상이 존재하며 대부분의 2차상은 매트릭스인 에폭시 수지와 접착력이 낮은 것으로 판단된다 (Fig. 2-c). 하지만 CTBN-PES-NH₂ 공중합체로 강인화된 에폭시 시편은 2 μ m 정도의 2차상을 보이며 (Fig. 2-d), 2차상 가장자리가 평면보다 낮은 것으로 보이는데 이는 강인성이 높고 반응성이 있는 고분자로 강인화된 에폭시 수지에서 발견되는 전형적인 현상이다⁷. 따라서 강인화제, 경화제 및 경화 조건에 따른 강인성 변화의 고찰이 필요한 것으로 사료된다.

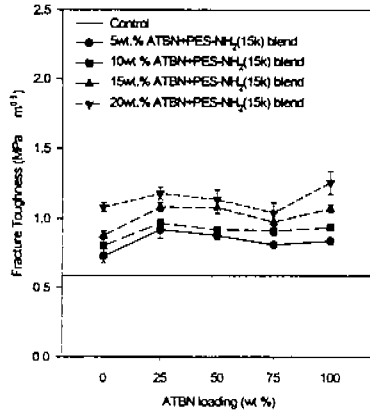
4. 결론

CTBN과 PES-NH₂를 이용하여 합성된 공중합체를 사용하여 에폭시 수지의 강인성 향상을 연구하였으며, ATBN, PES-NH₂, ATBN+PES-NH₂ 블렌드를 사용한 시편과 비교하였다. 사용된 CTBN-PES-NH₂, ATBN, PES-NH₂, ATBN+PES-NH₂ 블렌드 강인화제중 CTBN-PES-NH₂ 공중합체가 가장 우수한 강인성 향상효과가 있었으며 (10 wt.%), ATBN+PES-NH₂ 블렌드, ATBN, PES-NH₂ 순으로 감소하였다. 에폭시 수지의 강인성 향상 효과는 강인화제의 반응성 유무와 경화제 및 경화 조건과 밀접한 관계가 있는 것으로 사료되며, 따라서 이에 대한 연구가 더 필요하다 하겠다.

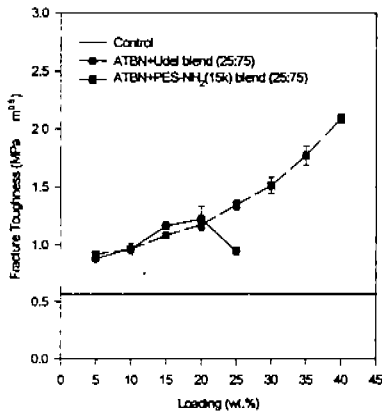
5. 참고문헌

1. R. S. Bauer, "Epoxy Resin Chemistry", ACS Advances in Chemistry Series #114, American Chemical Society, Washington DC.(1979)
2. C. K. Riew and J. K. Gillham, 'Rubber Modified Thermoset Resins', Advances in Chemistry Series #208, American Chemical Society, Washington D.C.(1984)
3. A. A. Collyer, Rubber Toughened Engineering Plastics, Chapman & Hall, 182-189(1994)
4. C. B. Bucknall and I. K. Partridge, *Polymer*, 24, 639(1983)

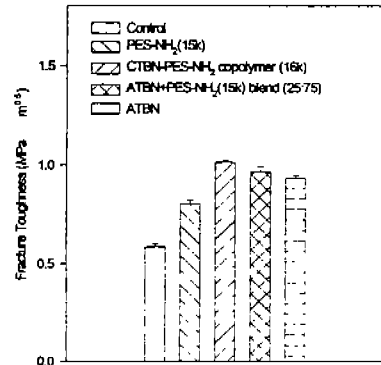
5. K. Yamanaka and T. Inoue, *Polymer*, 30, 662(1989)
6. S. T. Kim, J. K. Kim, C. R. Choe, and S. I. Hong, *Journal of Materials Science*, 31, 3523(1996)
7. T. H. Yoon, D. B. Priddy Jr., G. D. Lyle and J. E. McGrath, *Macromol. Sym.*, 98, 673(1995)
8. T. H. Yoon, S. C. Liptak, D. B. Priddy Jr. and J. E. McGrath, *Journal of Adhesion*, 45, 191(1994)
9. J. Cecere and J. E. McGrath, *Polymer Preprint*, 27, 299(1986)



(a)

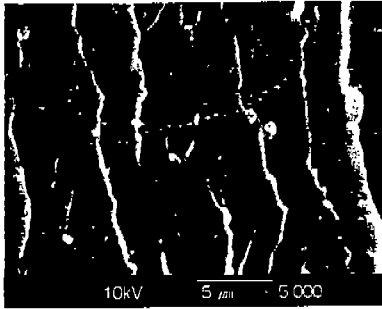


(b)

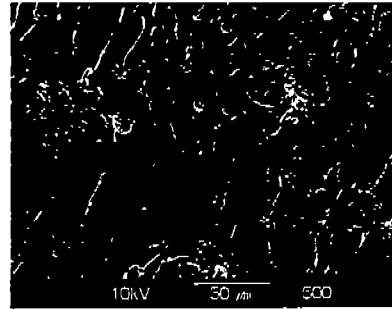


(c)

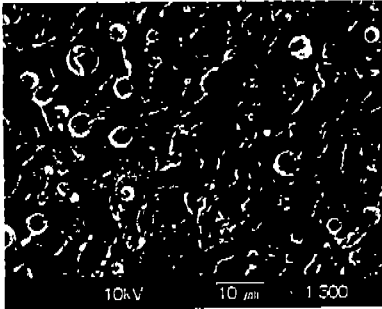
Figure 1. K_{IC} fracture toughness of toughened epoxy resins. (a) Effect of loading and blend ratio (ATBN+PES-NH₂(15k) blend), (b) Effect of loading ATBN+Udel, ATBN+PES-NH₂(15k) blend (25:75), (c) Comparison of modifiers (10wt.%)



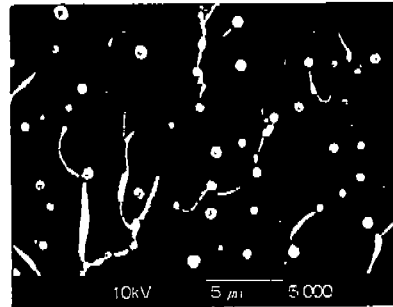
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 2. SEM Micrograph of toughened epoxy resins (10wt.%). (a) PES-NH₂(15k), (b) ATBN, (c) ATBN+PES-NH₂(15k) (25:75), (d) CTBN-PES-NH₂ copolymer (16k)