

Amine terminated polyetherimide/Epoxy 블렌드의 경화공정과 고강인성 복합재료에의 응용

김민영* · 김성호* · 이광기* · 김원호* · 안병현 **

Curing Kinetics of Amine Terminated Polyetherimide/Epoxy Resin Blends and Its Application on the High Toughness Composites

Minyoung Kim, Sungho Kim, Kwanggi Lee, Wonho Kim, Byunghyun Ahn

KEY WORDS : Amine terminated PEI, Epoxy, Kinetics, Fracture Toughness

ABSTRACT

The investigation of cure kinetics, morphology, and fracture toughness studies on epoxy resin/amine terminated PEI/Anhydride system were performed by differential scanning calorimetry and scanning electron microscopy. Modified autocatalytic kinetics model was applied by isothermal scan test. The fracture toughness for the neat epoxy resin was 2.15 MPa m^{0.5} and the fracture toughness was improved 45% as neat epoxy resin system. The generation of secondary phase of AT-PEI was observed and its size was grown up by increasing contents of PEI.

기호설명

a=cure conversion
t=time
a_c=critical conversion
k_a, k₁, k₂ = reaction constant
m₁, m₂, n = reaction order
C = diffusion parameter
K_{IC}=stress intensity factor

1. 서 론

에폭시 수지는 접착력이 뛰어나고 기계적 성질, 내화학성 등이 우수하여 고분자 복합재료의 매트릭스 수지로 널리 사용되고 있으나 고온 습윤 특성이 좋지 않고, 내열성과 강인성이 낮다는 단점을 가지고 있다. 이러한 에폭시 수지의 강인성을 향상시키기 위해 많은 연구가 진행되어 왔는데 말단에 관능기를 갖는 고무나 열가소성 고분자 또는 경질 입자를 첨가하는 방법이 주를 이루고 있다. CTBN 과 같은 고무를 첨가하는 경우 에폭시 수지의 강인성은 크게 증가시킬 수 있으나 유리전이온도가 낮아지고 기계적 강도 및 내열성이 떨어진다.

한편 CTBN 등은 대부분의 탄성체에 비해 T_g 가 비교적 높아 상온이하에서는 적용하기가 어렵고 고분자 주쇄에 이중결합이 존재하므로 고온에서 산화가 일어나기 쉽다. 폴리실록산을 개질제로 사용하면 CTBN 의 단점을 개선할 수 있고 내열성, 내후성, 내산화성 및 내흡수성 등의 장점이 있다.

폴리실폰이나 PEI 와 같은 열가소성 고분자를 첨가하는 경우 내열성이나 기계적 강도를 저하시키지 않으면서 강인성을 크게 증가시킬 수 있어서 현재 가장 좋은 방법으로 알려져 있다. 그런데 열가소성 고분자에 에폭시 수지와 반응할 수 있는 관능기가 존재하지 않을 경우에는 상분리가 공연속상 또는 열가소성 수지 연속상으로 일어나야 강인성 증가된다고 알려져 있으며, 열가소성 수지 입자가 에폭시 수지 연속상에 분산되어 있을 경우에는 계면접착력이 낮아서 강인화가 거의 일어나지 않는다. 열가소성 수지 연속상은 쉽게 만들 수 있으나 내용제성, 내 creep 성 등이 저하된다. 따라서 에폭시 수지와 반응할 수 있는 관능기를 가진 열가소성 수지를 에폭시 수지에 분산시키는 것이 에폭시수지의 강인화에 가장 효과적이다. 한편 고무와 열가소성 수지를 동시에 사용하면 각각을 단독으로 사용한 경우보다 강인성 증가가 많이 된다

고 보고되었다.

본 연구에서는 에폭시 수지의 강인화에 사용될 수 있는 아민 말단 PEI 을 합성하고, 에폭시 수지와와의 경화공정을 kinetics 연구를 통하여 확립하고, 아민말단 PEI 를 첨가함에 따른 이차 상 형성과 파괴인성에 대한 연구를 실시하여 복합재료에의 응용 가능성을 타진하고자 하였다.

2. 실험

재료

에폭시 수지는 국도화학에서 제공받은 이관능성 DGEBA 계 수지인 YD128 을 사용하였으며, 경화제는 국도화학의 Anhydride 계인 nadic methyl anhydride (NMA)를 사용하였다. 경화촉진제는 국도화학의 삼차아민계 경화촉진제로서 2,4,6 tris-dimethylaminomethyl phenol 인 K54 를 사용하였다.

Amine Terminated PEI 의 합성

교반기, 질소유입구가 장치된 250 mL 3 구 플라스크에 *m*-phenylenediamine 과 NMP 를 넣고 질소분위기에서 diamine 이 NMP 에 완전히 녹을 때까지 교반하였다. Diamine 이 완전히 녹은후 4,4'-(4,4'-isopropylidenediphenoxy)bisphthalic anhydride (BPADA)를 넣고 0 °C에서 3 시간 반응시킨 후 상온에서 24 시간 교반하여 폴리아미드산을 얻었다. 폴리아미드산의 이미드화는 화학적 이미드화법을 사용하였다. 교반기 및 질소유입구가 장착된 250 mL 3 구 플라스크에 폴리아미드산, NMP, acetic anhydride 및 pyridine 을 넣고 질소분위기에 상온에서 12 시간 교반하였다. 반응이 끝난 후 반응물을 에탄올에 침전시킨 후 여과 건조시켰다.

블렌딩 공정

에폭시 수지/ Amine Terminated PEI(AT-PEI) blend 는 epoxy neat resin 과 AT-PEI 5phr, 10phr, 15phr 을 첨가하여 blend 하였다. AT-PEI 는 오븐에서 건조하여 수분을 제거한 후 dichloromethane 에서 완전 용해시킨 후 에폭시 수지를 넣고 다시 약 2 시간 정도 교반시켜 10 wt%의 AT-PEI solution 을 제조하였다. 교반시킨 blend 를 회전식 진공 증발기에서 80°C에서 2 시간정도 solvent 를 제거시킨 후 냉각하고, 경화제 및 경화 촉진제를 첨가하여 상온에서 충분히 교반시켰다.

열분석

Kinetic 분석을 위하여 DSC 는 Perkin-Elmer 사의 Pyris 1 을 사용하였으며 상승속도를 2.5°C/min, 5°C/min, 7.5°C/min, 10°C/min 으로 질소 분위기 하에서 50°C~250°C범위의 dynamic DSC Test 를 실시하였다. 등은 실험은 120°C, 130°C, 140°C에서 실시하였으며, 시간-경화도, 시간-반응 속도 데이터를 얻을 수 있었다.

시편 제작 및 Fracture Toughness 측정

블렌딩이 끝난 blend 를 몰드에 투입하여 80°C에서 진공상태로 degassing 및 solvent 를 제거시킨다. 그 후, 120°C로 온도를 상승시켜 2 시간 동안 경화시키고, 마지막으로 140°C에서 2 시간 동안 후경화 후 자연냉각 시킨다. 몰드에서 경화물을 제거한 후, ASTM E-399 에 따라 규격에 맞게 절단하였다.

3. 결과

Kinetics 분석

Fig.에 AT-PEI/Epoxy resin system 의 시간-전화율, 시간-반응속도 그래프를 나타내었다. AT-PEI/Epoxy resin system 의 경우, 두 개의 반응 피크가 나타나는 것으로 보아, PEI 의 양쪽 말단에 위치한 amine 기의 경화제 작용으로 amine 반응과 anhydride 반응이 경쟁적으로 일어난다고 추정할 수 있다. AT-PEI/Epoxy resin system 에서의 반응 mechanism 은 기존의 에폭시 수지 경화반응의 등은 모델식과 서로 다르기 때문에 다음과 같은 모델식을 개발하여 kinetics parameter 를 구하였다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{(k_a + k_1\alpha^{m_1} + k_2\alpha^{m_2})(1-\alpha)^n}{1 + \exp(c(\alpha - \alpha_c))}$$

위의 식에서 $k_1\alpha^{m_1}$ 항과 $k_2\alpha^{m_2}$ 항은 각각 anhydride 와 amine 기에 의한 반응으로 생각되며, 위 모델식은 실제 실험결과와 잘 맞음을 Fig. 를 통하여 잘 알 수 있다.

SEM Micriscopy-파단면관찰

일반적으로 열가소성/열경화성 수지의 toughness 증대는 열가소성 수지를 고온에서 용융 혼합시킨 후 냉각과정이나 경화 중에 일어나는 상분리에 의해 열가소성 수지를 일정 크기로 균일하게 분산시켜 강인화 하는 방법이다. 이 방법에 있어서 가장 중요한 점은 좋은 계면 강도와 균일한

* 부산대학교 화학공학과

** 부경대학교 재료공학부

참고문헌

- (1) Chen C. Su and Eamor M. Woo, *Polymer*, Vol 36, 2883-2892(1995)
- (2) C. C. Riccardi, J. Dupuy, R. J. J. Williams, *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, Vol. 35, 2799~2805(1999)
- (3) R. J. Varley, J. H. Hodgkin, D. G. Hawthorne, G. P. Simon, D. McCulloch, *Polymer*, Vol. 41, 3425~3436(2000)
- (4) Soo-Jin Park, Min-Kang Seo, Jae-Rock Lee, *Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry*, Vol. 38, 2945~2956(2000)

상분리를 갖는 것인데 이를 위하여 에폭시와 그 화학적 구조가 비슷한 폴리설폰이나 폴리이미드 계통의 수지를 사용하는 것이 일반적이다. 이 방법의 강인화 메커니즘은 첨가하는 열가소성 수지의 종류와 분산상태에 따라 다르며 여러 가지 강인화 메커니즘이 동시에 일어나며, 주된 메커니즘을 찾아내는 것은 용이하지 않다. 이 시스템에서 일어날 수 있는 강인화 메커니즘으로는 크랙 차폐, primary and secondary crack bridging, 다중 크래킹, 첨가된 열가소성 수지의 소성 변형 등을 들 수 있다.

AT-PEI/Epoxy resin system 의 경우는 그 AT-PEI 입자 사이즈가 수백nm 정도로 일반적인 열가소성/열경화성 블렌드나 반응성 고무를 도입한 시스템보다 적게 나타났지만 10phr 과 15phr 에서 debonding 과 crack deflection 이 잘 나타나 강인성이 우수할 것으로 생각되었다. 즉, PEI 의 말단기에 아민기가 도입됨으로써 에폭시와의 계면강도가 증가한 것으로 생각되며, 이러한 사실은 K_{IC} 를 측정하여 증명할 수 있었다.

Fracture Toughness 측정

파괴인성 평가는 ASTM E399 의 삼점굽힘보드로 실시하였으며, 초기 크랙과는 수직 방향으로 실험하였다. Neat Epoxy 는 2.15Mpa m^{0.5} 정도 였으며 AT-PEI 를 첨가함에 따라서 약 45% 정도 증가하였다. 이러한 파괴인성 강화효과는 SEM 관찰에 잘 나타나 있듯이 AT-PEI 와 에폭시와의 계면강도 향상에 의한 결과라 생각된다.

4. 결 론

AT-PEI/Epoxy resin 시스템의 kinetics 분석을 통하여 경화공정을 확립하였으며 SEM 단면 관찰을 통하여 AT-PEI 에 의한 2 차상 도입으로 파괴의 진행이 방해되어 fracture toughness 가 증가함을 간접적으로 알 수 있었으며, fracture toughness 를 측정한 결과도 높은 값을 나타내었다.

후 기

본 연구는 국방과학연구소의 기초연구비 지원에 의한 결과임(과제번호 : ADD-00-09-01)

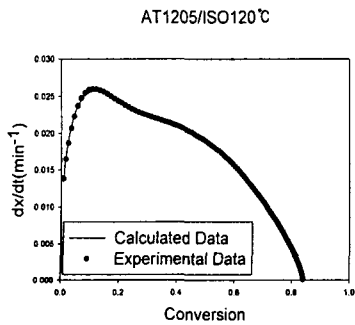
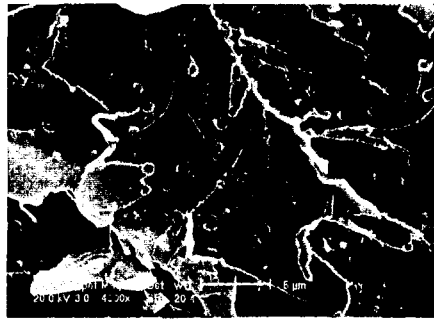


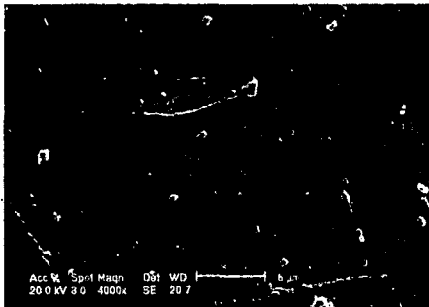
Fig. 1 Plot of conversion vs. reaction rate



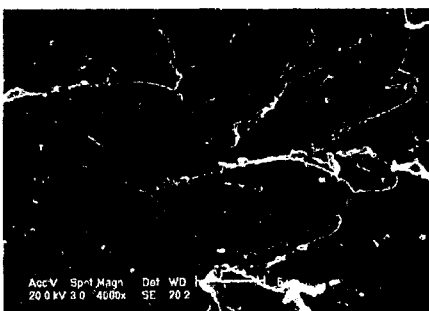
(c)

Fig. 2 Scanning electron micrographs of the Epoxy/AT-PEI system with various AT-PEI contents :

- (a) Epoxy/AT-PEI 5 p.h.r
- (b) Epoxy/AT-PEI 10 p.h.r.
- (c) Epoxy/AT-PEI 15 p.h.r.



(a)



(b)

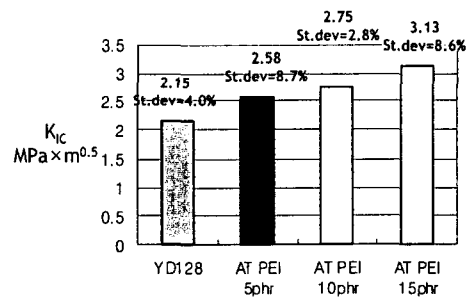


Fig. 3 Fracture toughness of the Epoxy/AT-PEI system with various PEI contents