

개발된 열가소성 고분자를 이용한 에폭시 수지 개발과 탄소섬유 복합재료에의 응용

이광기, 김민영, 김원호*, 안병현**, 황병선***

Development of epoxy resin with modified thermoplastic polymer and application to the carbon fiber composites

K.K.Lee, M.Y.Kim, W.H.Kim*, B.H.Ahn**, B.S.Hwang***

Key Words: Epoxy Resin, Amine terminated PEI, Carbon Fiber Composites.

Abstract

Amine terminated polyetherimide(ATPEI) has been synthesized by bisphthalic anhydride and m-phenylenediamine, after that characterized by differential scanning calorimetry(DSC), thermogravimetric analyzer(TGA), Fourier transform (FT-IR) spectroscopy and gel permeation chromatography(GPC). ATPEI was blend to improve the toughness of bisphenol-A type epoxy resin which was cured by nadic methyl anhydride(NMA). The fracture toughness and the morphology of the toughened epoxy resin was evaluated. The toughness of ATPEI modified epoxy resin was higher than that of the PEI modified epoxy resin. In addition, carbon fiber/ATPEI modified epoxy resin composites were fabricated and the mechanical properties of the resulted composites were investigated.

1. 서론

고분자를 기지재료로 사용한 섬유강화 복합재료는 다른 재료들에 비하여 비강도와 비탄성율이 우수하지만, 응용범위의 확대를 위하여 이러한 기본 물성외에도 강인성, 내열성 및 난연성 등의 특성이 요구되어지고 있다. 탄소섬유 에폭시 복합재료는 우수한 열적특성과 접착특성, 마찰저항성 및 내화학성이 뛰어나 고분자 복합재료 분야에서 광범위하게 사용되고 있으나 낮은 강인성에 의한 문제점을 해결해야 한다.

즉, 에폭시 수지를 매트릭스로 사용할 경우 우수한 접착특성, 기계적 특성 및 열안정성을 부여할 수 있지만, 열경화성 수지가 가지는 경화 후 3차

원 망상구조 형성에 의한 강인성의 저하가 나타나는 것이다.

섬유강화 복합재료의 강인성은 섬유와 섬유사이의 층간 기지재료의 영향이 크기 때문에 매트릭스로 사용되는 열경화성 수지 또는 열가소성 수지의 특성 향상이 필수적이다.

따라서, 본 연구에서는 에폭시 수지의 강인성을 향상시키기 위해 아민 말단기를 갖는 PEI를 합성하여 에폭시 수지에 블렌드하여 강인성을 평가하였다.

2. 실험

2.1 실험재료

에폭시수지는 실온에서 액상인 diglycidyl ether of bisphenol A(DGEBA, YD128)를 사용하였으며, 경화제는 고온경화형 재료인 nadic methyl anhydride(NMA)계인 KBH-1085, 또한 에폭시 수지와 경화제의 반응을 촉진시키기 위해서 2,4,6

* 부산대학교 화학공학과

** 부경대학교 재료공학과

*** 한국기계연구원

tris(dimethylaminomethyl)phenol계인 KH-30을 모두 국도화학(주)으로부터 구입하여 사용하였다. 강인화제로 사용되는 열가소성 수지의 경우, polyetherimide(PEI)는 General Electric Co.의 ULTEM 1000 제품을 사용하였고, NH₂말단기를 가지는 amine terminated polyetherimide(ATPEI)는 본 실험실에서 합성하여 사용하였다. 복합재료의 수지로 사용되는 탄소섬유는 Toray Co.의 T700SC 12K unidirectional carbon fiber를 사용하였다.

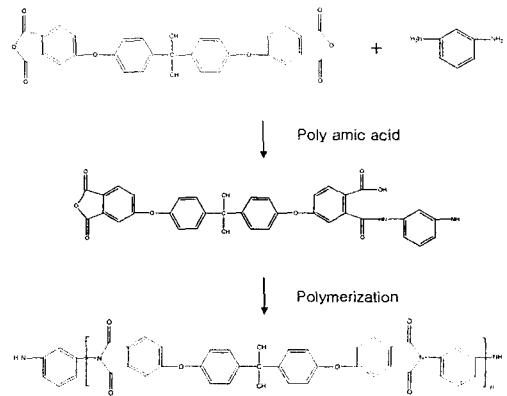
2.2 AT-PEI의 합성 및 분석

아민 말단기를 가지는 ATPEI를 얻기 위하여 문헌에서 발표된 이미드법을 이용하여 합성하였다. (1) 교반기, 질소유입구가 장치된 250ml 3구 플라스크에 m-phenylenediamine과 NMP를 넣고 질소 분위기에서 diamine이 NMP에 완전히 녹을 때까지 교반하였다. Diamine이 완전히 녹은 후, 4,4'-(4,4'-isopropylidenediphenoxy)bisphthalic anhydride를 넣고 0℃에서 3시간 반응시킨 후 상온에서 24시간 교반하여 폴리아미드산을 얻었다. 이 경우, 본 실험에서는 amine과 bisphthalic anhydride를 양론비로 1 : 0.95로 적용하였다.

폴리아미드산의 이미드화는 용액법을 사용하였는데 xylene을 첨가하여 반응에서 생성된 물의 제거를 용이하게 하였고, 폴리아미드산 용액은 200℃에서 24시간 반응시켜 열적으로 이미드화하는 방법을 이용하였다. 반응 후 cooling하여 메탄올에 침전시켜 분말상태의 고분자를 얻었다. 그리고 불순물을 제거하기 위해 CH₂Cl₂ 용매를 이용하여 속실렛법으로 처리하였고 다시 용매를 제거하는 방법을 이용하였다. PEI 말단의 아민기를 확인하기 위하여 FT-IR분석을 하였고, DSC, TGA에 의한 열적특성을 평가하였다.

2.3 시편과 prepreg 제조

열경화성 수지인 에폭시 수지는 수지내에 존재하는 에폭시기와 경화제 및 촉매의 화학적 반응에 의해 경화반응이 이루어진다. 본 실험에서는 에폭시 수지에 경화제를 85phr과 경화촉진제 0.5phr로 고정하여 반응시켰다. 에폭시 수지의 강인성 향상을 위하여 강인화제를 5에서 20phr까지 첨가하였는데, 이 경우 기계적인 교반을 하게 되어 상온에서 2시간 동안 안정화를 시켰다. 또



Scheme 1. Synthetic of ATPEI

한 점성이 큰 혼합물의 경우는 안정화를 위한 유동성을 주기 위해 80℃에서 1hr 유지한 후 경화를 실시하였다. 120℃에서 1hr, 150℃에서 2hr, 그리고 180℃에서 후경화를 위해 1day의 경화 조건을 적용하여 시편을 제작하였다.

복합재료 제조를 위한 prepreg는 에폭시 매트릭스에 강인화제를 20phr 첨가하여 hand lay-up 방법으로 제조하였다. 적용된 경화조건은 80℃에서 1hr, 120℃에서 1hr, 150℃에서 2hr 그리고 180℃ 1hr의 조건으로 유압프레스에서 작업하였다.

2.4 강인화된 수지와 prepreg의 특성분석

강인화된 에폭시 수지는 ASTM D5045에 따라 single edge notch bend (SENB) 시편을 3mm × 6mm × 50mm 크기로 제조한 후 액체 질소에 냉각시킨 면도칼로 날카로운 크랙을 주었다. 강인성 평가를 위해 5개의 시편을 준비하여 Instron 4485를 이용해 crosshead speed 1.2mm/min 속도로 측정하였다.

복합재료용 prepreg의 특성을 평가하기 위해 인장시험편을 ASTM D3039에 따라 0° 방향으로 8plies를 적층하여 15mm × 3mm × 250mm의 크기와 90° 방향으로 16plies를 적층하여 25mm × 3mm × 175mm의 크기로 시편을 제조한 후 Instron 8501을 이용해 test speed 2mm/min의 속도로 측정하였다. 전단시험편은 ASTM D5379에 따라 0° 방향과 90° 방향으로 각각 16plies를 적층하여 20mm × 3mm × 76mm 크기의 V notched beam 시편을 제작하였고, Instron 5567을 이용해 test speed

2mm/min의 속도로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 AT-PEI의 특성 분석

아민 말단을 가지는 polyetherimide를 합성하여 그 특성을 분석하기 위해 작용기, 유리전이온도, 열분해특성을 평가하였다. 아민 말단 PEI의 구조를 확인하기 위하여 FT-IR 분석을 하였다. FT-IR 스펙트럼에서 3500cm⁻¹, 3100cm⁻¹ 부근에서의 말단 아민의 N-H 흡수 밴드가 관찰되고, 1750cm⁻¹과 720cm⁻¹에서 이미드 고리의 특성 흡수 밴드가 나타남으로써 아민 말단의 PEI를 확인할 수 있었다. Differential scanning calorimetry(DSC)를 이용하여 합성한 아민 말단 PEI의 유리전이온도(Tg)를 측정하였다. 질소분위기에서 승온 속도 20°C/min으로 400°C까지 온도를 상승시킨 후 급냉시킨 다음, 2차로 승온하여 얻어진 DSC thermogram으로부터 Tg를 199°C 부근에서 관찰할 수 있었다. 이는 상용 PEI를 이용하여 측정된 Tg 218°C와 비교할 때 20°C 정도 낮은 값을 나타내었다. 또한 Thermogravimetric analyzer(TGA)를 이용하여 합성한 폴리이미드의 열안정성을 측정하였다. 승온속도 10°C/min로 질소분위기에서의 TGA 분석 결과 약 200°C 부근에서 중량 감소가 4%정도 일어났는데, 이는 PEI에 남아있던 용매의 증발로 추정되며, 약 550°C 부근에서 열분해로 추정되는 중량 감소가 시작되었다. PEI의 중량 감소 곡선과 비교할 때 ATPEI의 열적 안정성은 비교적 안정된 것으로 판단되었다.

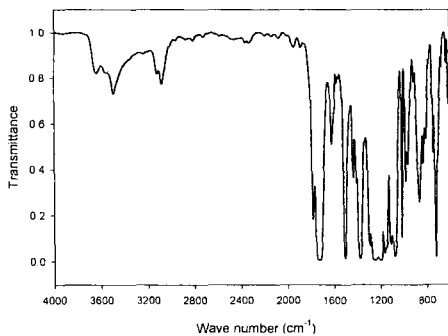


Fig. 1 FT-IR spectrum of ATPEI

3.2 에폭시 수지의 강인성

PEI 및 합성된 AT-PEI를 이용한 에폭시 수지의 강인성을 측정된 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 강인화제는 20phr까지 첨가하였는데 ATPEI의 경우, PEI보다 점도가 비교적 낮아 블렌딩 공정이 용이하였다. 그래프에서 나타난 것처럼 강인화제의 함량이 증가함에 따라 강인성이 향상됨을 알 수 있으며, 같은 함량에서 ATPEI가 PEI보다 더 높은 수치를 보여 ATPEI의 말단에 존재하는 아민기가 수지내에서 반응하여 접착력을 향상시켜 강인성 향상에 영향을 준 것으로 판단되었다.

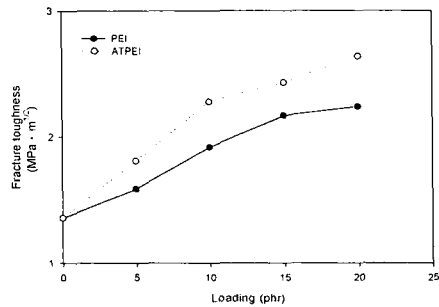


Fig. 2 K_{IC} of ATPEI toughened epoxy resin

3.3 강인화된 시편의 파단면 분석

각 시편의 파단면을 주사전자현미경(SEM; scanning electron microscopy)를 이용하여 관찰한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 PEI로 강인화된 에폭시의 경우, 1~2μm 정도의 2차 분산상이 나타났으며, 분산상 주위에서 크랙의 진행이 멈추는 것을 볼 수 있었다. 그리고 함량이 증가할수록 분산상들이 더 많이 분포하였는데 이러한 2차상은 크랙의 진로방향에서 차폐효과와 크랙 진행 에너지의 감소를 가져와 전체적인 강인화에 기여한 것으로 보여진다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 ATPEI를 강인화제로 사용한 경우에는 PEI와 같은 2차상에 의한 뚜렷한 계면이 나타나지 않았고, 에폭시 수지와 부분적으로 용화된 형태가 전체적으로 나타났다. 함량이 적은 경우는 희미한 분산형태를 나타냈지만, 함량의 증가와 함께 일정한 크기의 2차 분산상의 형태를 나타내었다.

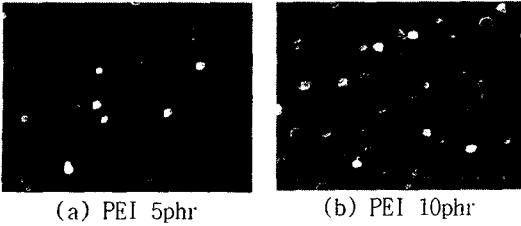


Fig. 3 Scanning electron micrographs ($\times 3K$) of Epoxy/PEI blend

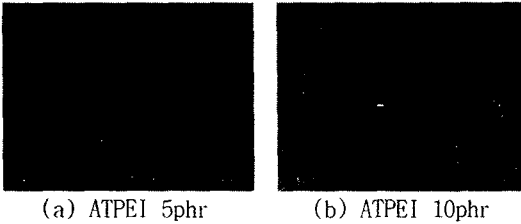


Fig. 4 Scanning electron micrographs ($\times 3K$) of Epoxy/ATPEI blend

Fig. 5 는 ATPEI입자를 확대한 것이다. Fig. 3 에서 PEI는 수지내에서 뚜렷한 계면을 가지는 상 분리 형태를 나타냈지만, ATPEI의 경우에는 매트릭스와 계면에서의 어느 정도 용화된 형태를 보여 주었다. 이것은 PEI 말단에 위치한 아민 말단기와 에폭시의 계면에서의 반응에 의한 것으로 수지의 접착성을 향상시키고, 파단면에서 나타난 것처럼 울퉁불퉁하게 뜯겨진 형태를 보여 tear 효과를 일으킨 것으로 판단되었다.



Fig. 3 Scanning electron micrographs ($\times 60K$) of an ATPEI particle in Epoxy/ATPEI blend

3.4 복합재료의 특성 평가

복합재료의 인장과 전단특성을 평가하기 위해 각 수지별로 길이방향과 축각방향 2가지의 시험편을 제조하여 Table 1 과 같은 결과를 얻었다.

일반적으로 0° 방향의 값은 섬유 자체와 계면의 성질에 따른 것으로서 섬유의 특성이 많이 좌우하는데, ATPEI의 경우는 NEAT EPOXY와 비교할 때 향상된 값을 보여줌으로 계면에서의 효과를

기대할 수 있었다. 또한 수지의 특성을 나타내는 90° 방향에서도 우수한 결과를 가지므로, ATPEI의 작용이 섬유내에서 물성 향상을 가져다 준 것으로 판단된다.

Table 1. Strength of composites(MPa)

		NEAT EPOXY	EPOXY/PEI (20phr)	EPOXY/ATPEI (20phr)
Tensile Strength	0°	1536	1242	1685
	90°	29	34	60
Shear Strength	0°	95	89	105
	90°	40	50	54

4. 결론

매트릭스로 사용되는 에폭시 수지의 특성을 향상시키기 위해 아민 말단기를 갖는 ATPEI를 합성하여 계면에서의 반응을 유도하였다. ATPEI는 에폭시 수지가 가지는 기본적인 물성의 감소 없이 에폭시 수지의 단점인 강인성을 향상시킬 수 있었고 몰포로지에서 나타난 것과 같이 도입된 반응기에 의한 계면에서의 반응을 기대할 수 있었다. 또한, 이렇게 개질된 에폭시 매트릭스를 탄소섬유에 적용할 경우 복합재료의 기계적 특성을 향상시킬 수 있었다.

따라서, 접착성이 우수한 것으로 알려진 아민기의 도입은 에폭시 수지와 강인화제, 매트릭스와 섬유간의 계면에서의 반응을 유도하여 전체적인 물성 향상을 가져다 준 것으로 판단된다.

합성된 ATPEI의 경우, 기존 PEI에 비해 낮은 점도를 가지므로 제조공정의 용이성을 향상시켜 복합재료에 응용을 확대할 수 있는 가능성을 제시하였다.

참고문헌

- (1) Malay, K. Ghosh and K. L. Mittal., Polyimide, 7-48 (1996)
- (2) S. C. Meeks, Polymer, 15, 675 (1984)
- (3) R. Frassine and A. Pavan, Composites Science and Technology, 54, 193-200, (1995)
- (4) C. B. Bucknall and I. K. Partidge, Polymer, 24, 639 (1983)