

취성 개량형 탄성 에폭시의 구조 및 열적특성에 관한 연구

이경용, 이관우, 민지영, 최용성, 박대희  
원광대학교 전기전자 및 정보공학부

Study on the Structural and Thermal Properties of Modified Elastic Epoxy with Brittleness

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

**Abstract** - As toughness-investigation to improve brittleness of existing epoxy resin, elastic-factor of elastic epoxy using TMA (Thermomechanical Analysis), DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analysis) and FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscope) for structure-images analysis were investigated. A range of measurement temperature of the TMA, DMTA was changed from -20[°C] to 200[°C]. When modifier was ratio of 0[phr], 20[phr], 35[phr], glass transition temperature (Tg) of elastic epoxy was measured through thermal analysis devices. Also, it was investigated thermal expansion coefficient ( $\alpha$ ), modulus and loss factor through DMTA. In addition, it was analyzed structure through FESEM and made sure elastic-factor of elastic epoxy visually. As thermal analysis results, 20[phr] was superior than 30[phr] thermally and mechanically. Specially, thermal expansion coefficient, modulus, damping properties were excellent. By structure-images analysis through FESEM, we found elastic-factor of elastic epoxy that is not existing epoxy, and proved high impact.

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, 접착력, 전기 절연성 등의 물성이 우수하므로 접착제, 코팅제, 전기 전자재료, 섬유 강화 복합재료 등 그 용도 및 응용 분야가 다양해 최근 그 수요량이 계속 증가하고 있는 추세이다. 또한, 에폭시 prepolymer 및 경화제의 종류가 다양하여 여러 가지 물성을 발휘할 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.

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<sup>1,3)</sup>.

사실 에폭시 수지의 취성을 개선하기 위한 강인화 연구는 과거부터 수행되어 왔다. 그러나, 에폭시 수지의 고유물성을 감소하는 역효과를 발생하게 되었다. 예를 들어 개질제의 말단에 존재하는 카르복실기는 에폭시기

와 반응함으로써 고무상 입자의 크기를 최적으로 유지하는 역할과 분산된 고무상과 매트릭스인 에폭시간의 계면 접착력을 증대시킴으로서 강인화 효과를 증대하는 역할을 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<sup>1,2)</sup>.

따라서, 본 논문에서는 에폭시에 상용성을 지니는 액상 개질제를 첨가하여 취성이 개선된 에폭시를 강인화하며, 이에 수반되어 나타나는 유리전이온도, 탄성률, 내열성 등의 물성 감소를 최소화하는 최적의 값을 구하기 위하여, TMA와 DMTA를 이용하여 열적 특성과 FESEM을 이용하여 탄성 입자의 구조를 해석하였다.

2. 시료 및 실험방법

2.1 시편 제작

대표적인 에폭시로 알려진 Bisphenol A형 에폭시와 상용성을 갖는 액상 개질제를 첨가하여 경화를 진행하였다. 개질제는 0[phr], 20[phr] 및 35[phr]의 비율로 해서 에폭시와 개질제를 장시간 교반하였다. 그리고, 충전제와 경화제를 첨가한 후 약 30분간 0.05[Torr]에서 탈포를 실시하였다. 준비된 시편금형에 탈포가 완료된 에폭시와 개질제의 혼합액을 투입한 후, 기포가 없어질 때까지 다 시 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

재료의 열적 거동을 알아보기 위해 사용된 열분석 장비는 TMA (TA, TMA2940)와 DMTA (Polymer Laboratories, DMTA Mark2 Comb.)이다. 두 열분석 장비의 온도범위는 -20[°C]에서 200[°C]까지 변화시켰고, 승온 속도는 4[°C/min]로 하였다. 그리고, TMA의 하중은 0.05[N]을 인가하였고, 주파수에 의해 탄성거동을 알아보는 DMTA의 주파수는 1[Hz]이었다. TMA는 주로 열팽창계수를 알아보기 위한 장비이지만 이번 실험에서는 유리전이온도도 함께 측정하였고, DMTA를 사용하여 탄성계수와 기계적 감쇠 특성인  $Tan\delta$ 를 측정하였다. 탄성입자의 시각적인 구조를 분석하기 위해서 FESEM (Hitachi, S-4300)을 도입하였다. 시편은 상온에서 파단할 경우 파단면의 변형이 발생할 우려가 있어서 액체질소에 급냉시켜 파단한 후, 100배 및 5000배의 배율과 15[kV]의 전압에서 구조를 관찰하였다.

### 3 실험 결과

#### 3.1 TMA 분석

그림 1은 -20[°C]에서 200[°C]까지의 온도범위에서 시편에 따른 열팽창계수 ( $\alpha$ ) 변화를 나타낸 것이다. 0.05[N]의 하중을 가하면서 실험한 결과, 20[phr]가 열팽창계수 변화율이 가장 적은 62.8[ $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ ]로 나타났다. 일반적으로 열팽창계수는 유리전이온도 전후에 발생한다. 개질제 비율에 따른 유리전이온도와 열팽창계수를 표 1에 나타내었다. 표 1에서 열팽창계수가 유리전이온도 전에 가장 적게 나타난 것은 35[phr]이었으며, 유리전이온도 후에 가장 높게 나타난 것도 35[phr]이었다.

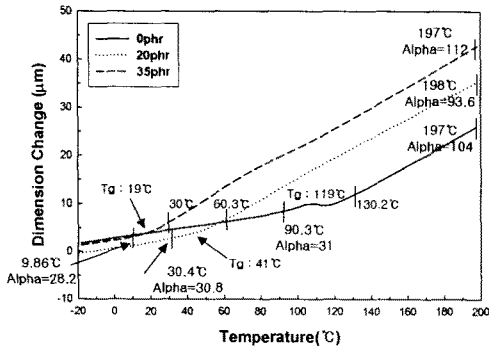


Fig.1. Length changes according to temperature of different phr

그러나, 전체적인 열팽창계수의 변화율은 그림 2에서 알 수 있듯이, 0[phr]가 가장 크고, 20[phr]가 가장 작다. 따라서, 0[phr]의 경우, 재료의 열팽창률이 크기 때문에 외력에 대한 순간적인 충격을 견디지 못하고 파단되는 취성 (brittleness) 특성을 보이게 된다. 이것은 금속과의 계면 특성에서 기계적인 손상을 유발하여 평균수명을 단축시킬 수 있다. 반면, 개질제를 첨가하여 구조적으로 매트릭스를 형성한 20[phr]의 경우, 다른 시편에 비해서 내충격성이 상당히 진전이 되었다는 것을 예상할 수 있다. 또한, 실험에서 개질제가 증가할 수록 유리전이온도가 감소하여 열팽창률이 다소 증가하는 것을 발견할 수 있다. 따라서, 적절한 개질제의 선택이 요구됨을 알 수 있다.

Table1. Thermal expansion coefficient and Tg values by different phr

phr & Tg	0 phr		20 phr		35 phr	
	119 °C		41 °C		19 °C	
$\alpha$ ( $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ )	전	후	전	후	전	후
	31	104	30.8	93.6	28.2	112

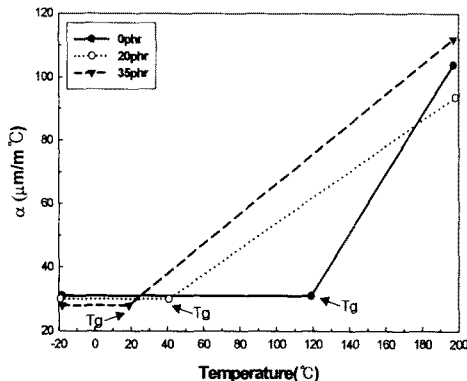


Fig.2. Thermal expansion coefficient and Tg changes according to temperature of different phr

#### 3.2 DMTA 분석

그림 3은 1[Hz]의 주파수에서 온도를 점차적으로 상승시켰을 때 나타나는 각 시편들의 탄성계수를 나타낸 것이다. 그림 3에서 알 수 있듯이, 세 가지 조성비중에서 35[phr]의 에폭시가 초기 탄성계수가 가장 높고 0[phr]가 가장 낮은 것으로 나타났다. 이것은 에폭시에 첨가한 개질제의 유리전이온도의 영향으로 생각된다. 첨가된 개질제는 유리전이온도가 상온보다 훨씬 낮은 저온 (약 -30[°C]) 영역이다. 재료들은 특성상 유리전이온도 이하에서는 탄성도가 우수한 유리상으로 존재하며, 유리전이온도 이상에서는 점성도가 높은 고무상 형태로 존재한다. 따라서, 개질제 함량이 가장 많은 35[phr] 탄성에폭시의 경우, 유리전이온도 이하에서는 탄성도가 가장 높은 유리상으로 존재하기 때문에 초기탄성계수가 가장 높은 11.45[GPa]로 나타났다. 20[phr] 탄성에폭시의 경우, 35[phr]보다 개질제의 함량이 적지만 0[phr]인 기존의 에폭시 보다 초기 탄성계수가 11.34[GPa]로 높게 나타났다. 그러나, 초기 탄성계수의 변화는 온도를 상승시킴에 따라 반전되는 것을 알 수 있다. 이렇게 재료들의 탄성계수가 급격히 감소하는 온도가 상기 설명한 유리전이온도가 발생하는 개시점이다.

그림 3과 같이 탄성계수가 갑자기 급감하는 이유는 시편들이 유리전이온도 이상에서는 유리상이 아니라 점성도가 높아 에너지 손실이 높은 고무상으로 존재하기 때문이다. 이와 같은 탄성계수를 소위, 손실 또는 점성 탄성계수라고 한다. 그래서, 개질제 함량이 가장 많고 유리전이온도가 가장 낮은 35[phr]의 탄성에폭시의 탄성계수가 가장 빨리 감소하고, 다음으로 35[phr]보다 개질제 함량이 적어서 다소 유리전이온도가 상온보다 높게 나타나는 20[phr]의 탄성계수 변화가 약간 늦게 나타났다. 기존 에폭시인 0[phr]의 경우에는 유리전이온도가 매우 높아서 약 100[°C] 부근에서 탄성계수가 급감하는 현상이 일어났다. 이것은 기존 에폭시가 매우 높은 가교밀도를 갖고, 분자량이 크기 때문이다. 따라서, 외부 에너지 (주파수, 온도)에 대한 각 시편의 탄성계수 변화에서 개질제를 20[phr] 첨가한 탄성에폭시는 35[phr]을 첨가한 탄성에폭시 보다 고온에서 탄성계수의 변화가 발생하는 것을 알 수 있다. 이것은 20[phr] 탄성에폭시가 기계적으로 우수하다는 것을 시사하는 것이다.

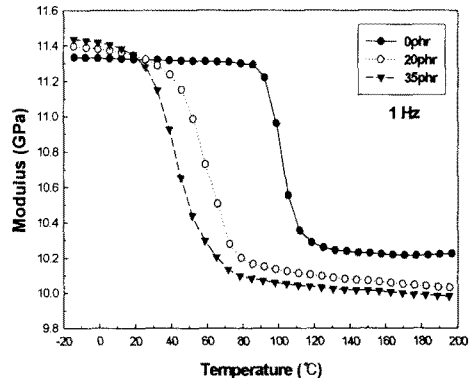


Fig.3. Modulus changes of different phr by frequency 1[Hz]

그림 4는 1[Hz]의 주파수에서 -20[°C]에서 200[°C]까지 온도를 4[°C/min]로 상승시켰을 때 발생하는 여러 시편의  $\text{Tan}\delta$ 를 나타낸 것이다. 그림 4에서 0phr 에폭시의  $\text{Tan}\delta$ 가 가장 높은 0.56으로 나타났으며, 나머지 탄성에폭시의 경우에는 35[phr]의  $\text{Tan}\delta$ 가 20[phr]보다 높은 0.46으로 나타났다.

$\text{Tan}\delta$ 는 손실탄성계수와 저장탄성계수의 비로서 이 값은 유리전이온도 영역에서 가장 높게 나타난다. 그리고, 두 탄성계수 중에서도 손실탄성계수가 가장 큰 값을 나타낸다.

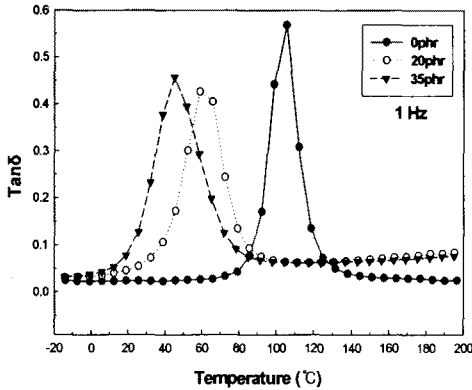


Fig.4.  $Tan\delta$  changes of different phr by frequency 1[Hz]

다시 말해서, 재료의 점성도가 증가하고 탄성도가 감소하였다는 것이다. 이러한 이유에서  $Tan\delta$ 를 loss factor라고 부르기도 한다. 따라서,  $Tan\delta$ 가 커지면 손실탄성계수가 증가하기 때문에, 에너지 손실량, 즉 에너지의 외부 방출이 많아지므로 댐핑 특성이 커지게 된다. 따라서, 재료의 탄성도를 향상시키기 위해서는  $Tan\delta$ 값을 낮게 조절하는 것이 좋다. 이 실험에서 얻고자 하는 것은  $Tan\delta$ 측정에 의한 재료의 댐핑 거동을 알아냄으로서 기계적으로 우수한 재료를 찾는 것이다. 그러므로,  $Tan\delta$ 가 가장 낮고, 댐핑 특성이 우수한 20[phr]가 다른 재료들보다 우수한 기계적 특성을 보였다.

### 3.3 SEM 분석

그림 5는 탄성예폭시에 분포하는 고무상 입자를 시각적으로 관찰하기 위한 SEM사진을 나타낸 것이다. 서론에서 언급하였듯이 매트릭스에 분산된 고무상 입자는 계면접착력을 증진시킴으로써 강인화 효과를 증대하는데 결정적인 역할을 하게 된다. 따라서, 분산된 고무상 입자의 분포형태와 성장과정을 관찰하기 위해서 FESEM (전계방사형 주사전자현미경)을 사용하였다. 열전자 검출 방식인 normal SEM은 시편에 손상을 입힐 우려가 있어서 전계방사형 검출방식인 FESEM을 사용하게 되었다.

그림 5 (a)는 0[phr]의 파단면을 나타낸 SEM 이미지이다. 가교밀도가 매우 높은 0[phr]는 다른 취성 고분자들과 유사한 연성이 없는 거친 단면 특성을 나타내고 있다. 고무상 입자들의 분포가 보이지 않는 0[phr]의 경우, 가교밀도가 높아서 순간적인 충격에 쉽게 파괴되는 취성을 갖고 있다.

그림 5 (b)는 개질제를 20[phr] 첨가한 탄성예폭시의 파단면을 보여주고 있다. 가운데와 측면에서 부분적으로 예폭시 매트릭스에 고무상 입자들이 분포하는 것을 볼 수 있다. 그리고, 0[phr]에 비해 파단면의 계면 특성은 유연성이 부가되어서 느낌을 받을 수 있다. 분산상 입자들은 외부 충격에너지를 흡수하여 예폭시 수지의 강인성을 향상시키는 것으로 알려져 있다. 분산상 입자를 5000 배로 확대시켰을 때 대체적으로 입자의 직경이 약 1.5  $\mu$ m 정도이었다.

그림 5 (c)는 개질제를 35[phr] 첨가한 탄성예폭시의 파단면을 보여주고 있다. 가운데 부근에 고무상 입자가 많이 밀집되어 있고, 측면으로 갈수록 부분적으로 분포하는 것을 알 수 있다. 파단면의 계면특성도 상당한 유연성을 보여주고 있다. 35[phr]의 개질제가 첨가된 탄성예폭시가 20[phr] 첨가된 탄성예폭시와 다른 분산상을 보여주는 것은 매트릭스와 개질제간의 상전환율과 상용성의 차이 때문이다.

반응이 진행되면 예폭시 수지와 개질제의 분자량이 커지면서 상분리가 일어나게 되는데, 이때 개질제의 함량

이 가장 많은 35[phr]의 경우, 상용성이 증가하여 반응속도가 빨라진다. 따라서, 20[phr]에 비해 더 큰 분산상을 가지게 되는 것으로 생각이 된다. 일반적으로 분산상 입자의 크기와 분포가 커지고 밀집될 수록 강인성이 떨어지고, 분산상이 매트릭스에 고르게 분포되어 있으면 강인성이 증가하는 것으로 알려져 있다. 20[phr]의 경우 고무상 입자가 많이 발견되지는 않았지만 국부적으로 밀집되어 있는 35[phr]에 비해 방사적으로 퍼져있어서 내충격성이 더욱 우수하다는 것을 알 수 있다. 이와 같이 그림 5의 FESEM을 통한 구조상 분석 결과로부터 20[phr]의 예폭시는 0[phr] 및 35[phr] 예폭시에 비해 내충격성이 우수하다는 것을 알 수 있다.

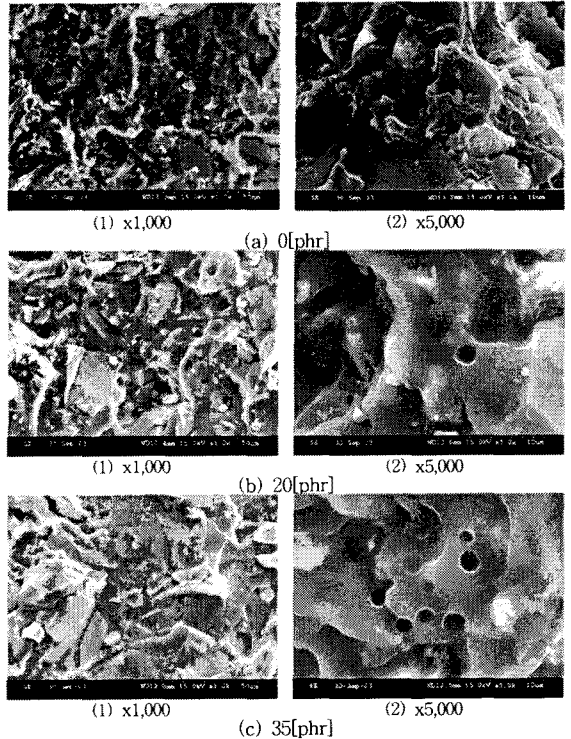


Fig.5. SEM images for the fracture surfaces of different phr

## 4. 결 론

지금까지 기존예폭시의 취성(brittleness)을 개선하기 위한 방법의 일환으로 열분석과 구조상분석을 수행하였다. 실험결과 탄성예폭시는 기존예폭시 보다 Modulus와 Tg 등의 물성이 감소하는 했지만, 이번 실험의 목적인 예폭시의 취성을 개선하여 강인화(toughness)를 도모하였다는데 의의가 있다. 따라서 고무상 입자가 매트릭스를 취하여 강인성을 보여준 20phr가 다른 시편들에 비해 내충격성이 가장 우수하였다.

향후, 개질제의 선택에 따른 예폭시 수지의 취성 개선에 대한 연구는 추가로 진행될 예정이다.

### [참 고 문 헌]

- [1] 김성철 외, "고분자공학I", 회중당, 1994.
- [2] 윤태성 외, "고강도예폭시/폴리설피론 블렌드의 경화거동(I): 등은 DSC 열분석", Polymer(Korea), Vol.20, No.3, pp.403-411, 1996.
- [3] 윤홍수 외, "아미노포스포겐 유도체에 의한 예폭시 수지의 경화와 열적성질", Journal of the Koean Society of Dyers and Finishers, Vol.11, No.6, pp.7-17, 1999.