

## 엘라스토머 함량 변화에 따른 탄성에폭시의 열적, 구조적 특성

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

### Thermal and Structural Properties of Elastic Epoxy According to Content Changes of Elastomer

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

#### Abstract

In this paper, the elastic epoxy added elastomer having viscoelasticity to existing epoxy was measured thermal, structural properties through TGA (Thermogravimetric Analysis) and FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscope). Specimens were made of dumbbell forms by the ratio of 5[phr], 10[phr], 15[phr], and 20[phr] by regulation with elastomer contents. The measurement temperature dimensions of TGA were 0[°C] to 800[°C], and rising temperature was 5[°C/min]. And we observed structure through FESEM at the magnification of 1000times with the voltage of 15[kV] after breaking by quenching specimens. As thermal analysis results, we could know that thermal and structural properties was improved quantity according to decrease of elastomer contents. In general, thermal, structural properties of 15[phr] was excellent among the specimens.

**Key Words** : Elastic Epoxy, Thermal Properties, Structural Properties, Elastomer

### 1. 서 론

에폭시 수지란 분자 내에 에폭사이드기를 하나 이상 가지고 있는 예비중합체와 경화된 수지를 일컬으며, 경화반응을 통해 2차원적인 선상 구조가 3차원적인 망상 구조로 바뀌는 대표적인 열경화성 고분자 화합물이다 [1].

경화된 에폭시 수지는 내열성, 내부식성, 접착력, 전기 절연성 등의 물성이 우수하므로 접착제, 코팅제, 전기전자재료, 섬유 강화 복합재료 등 그 용도 및 응용분야가 다양해 최근에 그 수요량이 계속 증가하고 있는 추세이다.

또한, 에폭시 예비중합체 및 경화제의 종류가 다양하여 여러 가지 물성을 발현할 수 있으며, 기계적 물성, 내화학성이 우수하고 경화 반응시 물과 같은 부산물이 생성되지 않고 성형시 수축변형이 적은 장점으로 인해서 고분자 복합재료의 매트릭스로서 중요하게 사용되어 왔다.

그러나, 에폭시 수지는 높은 유리전이온도 (T<sub>g</sub>)와 우수한 물성에도 불구하고 고온 흡습성 및 높은 가교 밀도로 인해서 순간적인 충격에 쉽게 파괴되는 단점을 가지고 있다. 흡습성은 에폭시 예비중합체나 경화제의 분자 내에 소수 성기를 도입하여 화학구조를 바꾸는 방법을 통해서 개선시킬 수 있으나, 순간적인 충격에 취약한 성질은 에폭시 수지 뿐만 아니라 다른 대부분의 열경화성 수지에서도 해결해야 할 과제 중의 하나이다. 비단, 이러한 취성특성은 구조적인 시스템에서의 제약뿐만 아니라 절연부품으로서 많은 제약을 주어 고압용 전기재료의 이용에 한계성을 나타내었다 [2].

따라서, 본 논문에서는 취성이 개선된 고전압용 에폭시의 적정 탄성률과 개질제의 혼합 조건을 얻기 위하여 TGA 및 FESEM의 방법을 이용하여 열적, 구조적 특성이 개선된 에폭시에 대하여 조사하였다.

## 2. 시료 및 실험방법

### 2.1 시편 제작

에폭시 시편은 비스페놀 A형의 에폭시에 개질제를 첨가한 형태로서 주제를 제작하였다. 개질제의 비율은 5[phr], 10[phr], 15[phr], 20[phr]의 비율로 하였으며, 개질제와 에폭시를 충분히 반응시킨 상태에서 경화제 및 충전제를 첨가한 후, 0.05[Torr]에서 약 30분간 탈포하였다. 이후, 예열된 시편 금형에 탈포가 끝난 혼합액을 주입한 후, 기포가 없어질 때까지 다시 진공 탈포하였다.

그리고, 1차 경화 및 2차 경화를 실시하였다. 경화를 2차로 나누어서 하는 이유는 1차 경화시 에폭시기가 완전히 반응이 일어나지 않기 때문이며, 다시 온도를 변화시키어 경화반응을 일으킬 경우 잔여 에폭시기가 재반응을 일으키기 때문이다.

그러므로 1차 및 2차 반응시간과 향후 온도에 따른 반응 조건도 추후 연구할 필요가 있을 것으로 생각된다. 시료 제작시는 이 조건을 생략하고, 온도 조건 및 시간을 1차 경화는 130[°C]에서 3시간, 2차 경화는 120[°C]에서 12시간으로 정한 상태에서 시편을 제작하였다.

### 2.2 실험 방법

재료의 열적 거동을 알아보기 위해 사용된 열분석 장비는 TGA (TA, TGA2960) 및 FESEM(전계 방사형 주사 전자현미경)이다. TGA는 열 무게 측정분석장치로서 일정한 시간으로 온도를 상승시켰을 때 일정시간 동안에 일어난 구분자의 분해반응, 산화반응, 기화, 승화, 및 탈착과 같은 물리적 변화인 시료 무게의 변화를 측정하여 열이 가해졌을 때의 무게 변화를 측정하는 방법이다.

TGA의 온도범위는 0[°C]에서 800[°C]까지 변화시켰고, 승온 속도는 5[°C/min]로 었다. 그리고 탄성입자의 시각적인 구조를 분석하기 위해서 FESEM (Hitachi, S-4300)을 도입하였다. 시편은 상온에서 파단할 경우 파단면의 변형이 발생할 우려가 있어서 액체질소에 급냉시켜 파단한 후, 1000배의 배율과 15[kV]의 전압에서 구조를 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 TGA 분석

그림 1과 표1은 개질제 함유량 5[phr], 10[phr], 15[phr], 20[phr] 각각의 시료들의 열 중량 분석결과를 나타낸 것이다. 공통적으로 약 360[°C]까지의 온도까지는 온도 가변에 대한 중량의 변화를 보이지 않았으나 약 360[°C] 이후 시료의 개질제 농도가 클수록 미세하게 최대 무게 감량시의 온도가 낮아짐을 알 수 있었다.

개질제 함유량이 20[phr]인 경우 최대 무게 감량시의 온도가 363.97[°C]로 5[phr], 10[phr], 15[phr]와 비교해 보았을 때 열 안정성의 저하가 비교적 큰 것으로 나타났다. 개질제 함유량이 커질수록 최대 무게 감량시 온도가 저하되는 것은 시료 제작시 사용되는 개질제가 액상고무의 형질로 유리전이온도가 낮아 에폭시 고유의 유리전이온도 특성을 저하시키는 것으로 사료된다 [3, 4].

최대 무게 감량시의 온도를 기점으로 시료들이 약 360[°C]전후로 열 중량의 감소를 보여주고 있다. 표 1에서는 시료별 중량 손실율을 최대 무게 감량시의 온도와 비교하여 보았다. 15[phr]의 경우 39.81[%]의 중량손실율을 보여 가장 적은 중량손실율을 보이고 있다.

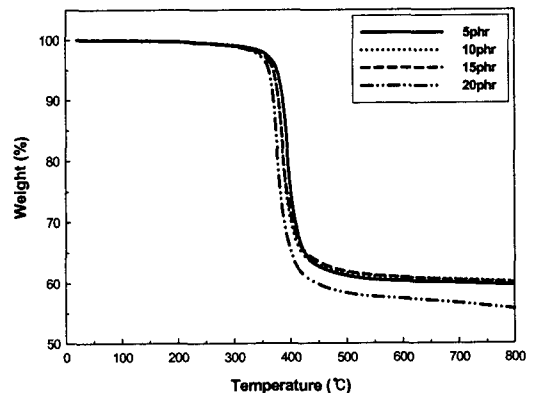


그림 1. 여러 시편의 온도에 따른 중량 변화.

이와 같은 결과는 최대 무게 감량시의 온도에서와 같이 개질제 함유량에 따른 저하와는 달리 적절한 개질제의 함유량으로 인하여 에폭시의 구조적 안정을 형성하여 열 안정성의 증가한 것으로 사료된다 [3~5]. 20[phr]의 경우 개질제 함유량이 증가하면서 매트릭스 형성에 있어서 시료의 점도 증가로

인한 혼합도의 저하로 탄성에폭시 시스템이 불안한 매트릭스 구조를 이루기 때문이라고 사료된다. 이로서 15[phr]이 다른 시료에 비해 열 안정성이 가장 우수한 것을 알 수 있었다.

표 1. 여러 시편의 열적 안정도

| 시 편     | 최대 무게 감량시의 온도 (°C) | 중량 손실 (%) |
|---------|--------------------|-----------|
| 5[phr]  | 380.46             | 40.32     |
| 10[phr] | 372.64             | 39.90     |
| 15[phr] | 372.02             | 39.81     |
| 20[phr] | 363.97             | 44.34     |

### 3.2 FESEM 분석

그림 2~5는 탄성형 에폭시에 첨가된 고무상 입자를 구조적으로 관찰하기 위해서 1000배의 파단면을 나타낸 것이다. 매트릭스에 분산된 고무상 입자는 계면접착력을 증진시킴으로써 강인화 효과를 증대하는데 결정적인 역할을 한다. 따라서 분산된 고무상 입자의 분포형태와 성장과정을 관찰하기 위해서 FESEM (전계방사형 주사 전자현미경)을 사용하였다. 열전자 검출방식인 Normal SEM은 시편에 손상을 입힐 우려가 있어서 전계방사형 검출방식인 FESEM을 사용하게 되었다.

그림 2는 5[phr]의 파단면을 나타낸 FESEM 이미지이다. 5[phr]의 시료는 10[phr], 15[phr], 20[phr]와 비교해 보았을 때 가교밀도가 비교적 높아 취성 고분자들과 유사한 연성이 없는 거친 단면 특성을 나타내고 있다. 고무상 입자들이 중앙 부분에 부분적으로 분포되어 있으나 가교밀도가 높아서 순간적인 충격에 쉽게 파괴되는 취성을 가지고 있다 [6].

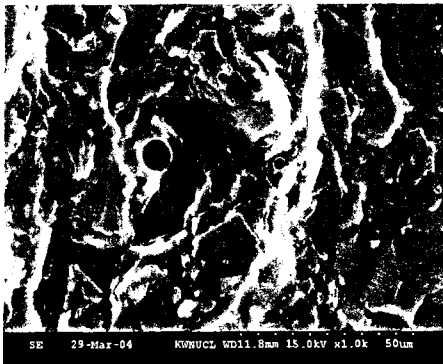


그림 2. 1000배의 배율에 따른 5[phr]의 파단면.

그림 3은 개질제를 10[phr] 첨가한 탄성에폭시의 파단면을 보여주고 있다. 에폭시 매트릭스에 고무상 입자들이 가운데 중앙부분과 측면쪽에 약간의 분산상을 나타내고 있는 것을 볼 수가 있다. 그리고 미세하긴 하지만 5[phr]에 비해 파단면의 계면 특성에 유연성이 부가되어진 느낌을 받을 수가 있었다. 분산되어져 있는 고무상 입자들은 외부로의 충격에너지를 흡수하여 에폭시 수지의 강인성을 향상시키는 것으로 알려져 있다.

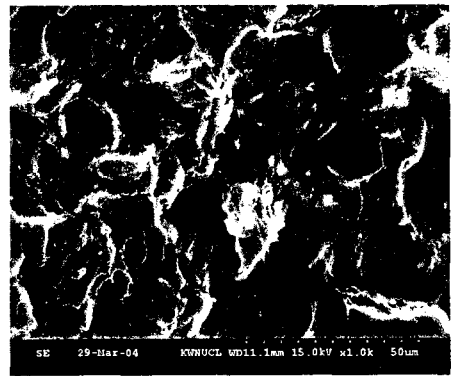


그림 3. 1000배의 배율에 따른 10[phr]의 파단면.

그림 4는 15[phr]의 파단면을 보여주고 있다. 고무상 입자들이 가운데 중앙 부분과 측면쪽에 고르게 분포되어 있어 구조적으로도 취성특성이 보다 개선되었음을 알 수 있다. 파단면의 계면특성도 5[phr]과 10[phr]과 비교하였을 때 보다 계면의 유연성이 부가되어진 모습을 알 수가 있다.

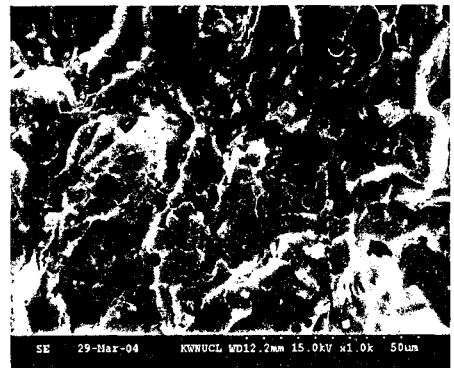


그림 4. 1000배의 배율에 따른 15[phr]의 파단면.

그림 5는 20[phr]의 파단면을 보여주고 있다. 20[phr]의 경우 15[phr]에 비하여 고무상 입자의 중앙이나 측면부분의 분포에는 많은 변화를 볼 수 없

었으나 파단면의 계면특성에서는 5[phr], 10[phr], 15[phr]과 비교 하였을 때 유연성이 크게 변한 것을 관찰 할 수 있다. 반응이 진행되면 에폭시 수지와 개질제의 분자량이 커지면서 상분리가 일어나게 되는데 이 때 개질제의 함량이 가장 큰 20[phr]의 경우 상용성이 증가하여 반응속도가 빨라진다.

일반적으로 분산상 입자의 크기가 커지고 밀집될 수록 강인성이 떨어지고, 분산상의 매트릭스에 고르게 분포되어 있으면 강인성이 증가되는 것으로 알려져 있다. 15[phr]의 경우 고무상 입자들이 방사적으로 분포되어 있어 국부적으로 분포되어 있는 5[phr], 10[phr]에 비하여 내 충격성이 더욱 우수한 것을 알 수 있었다.

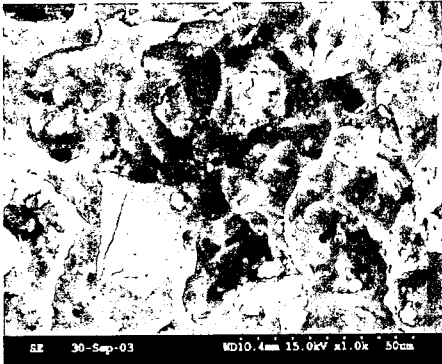


그림 5. 1000배의 배율에 따른 20[phr]의 파단면.

위의 FESEM을 통한 구조상 분석 결과로 15[phr]이 5[phr], 10[phr] 및 20[phr]에 비하여 내충격성이 우수한 것을 알 수 있었다.

### 3. 결 론

이상과 같은 연구 결과로 부터, 다음의 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) TGA 열분석 결과에서 5[phr]의 최대 무게 감량의 온도가 380.46[°C]로서 가장 높게 나타났다. 10[phr]은 327.64[°C], 15[phr]은 372.02[°C], 20[phr]은 363.97[°C]로서 개질제 함유량에 따라 최대 무게 감량시 온도가 낮아지는 것을 알 수 있었다. 또한 0~800[°C]까지 온도를 가변시켜 알아 본 중량 손실율은 15[phr]이 39.81(%)로 5[phr]의 40.32(%), 10[phr]의 39.80(%), 20[phr]의 44.34(%)와 비교 하였을

때 열적 안정성이 우수함을 알 수 있었다. 20[phr]의 경우는 최대 무게 감량시 온도나 중량손실에서 열적 특성의 저하로 개질제 함량의 변화가 에폭시의 열적 특성에 깊게 관련되어 있음을 알 수 있었다.

- (2) FESEM 구조 분석 결과 15[phr]의 탄성에폭시 시스템의 고무상 입자가 5[phr], 10[phr], 20[phr]의 탄성에폭시보다 치밀한 매트릭스 구조를 취하고 있다. 20[phr]과 비교해서는 구조적인 특징에서는 계면의 유연성을 제외하고는 큰 고무상 입자의 변화를 알 수 없었으나 15[phr]이 20[phr]에 비교하여 열 안정성이 우수함을 알 수 있었다. 이와 같이 15[phr]이 다른 시료들에 비하여 가장 우수한 열적, 구조적 특성을 나타내었다.

### 참 고 문 헌

- [1] 윤태성 외, "고강도 에폭시/폴리설피론 블렌드의 경화 거동(I): 등온DSC 열분석", Polymer(Korea), Vol. 20, No. 3, pp. 403-411, 1996.
- [2] 윤홍수 외, "아미노포스파젠 유도체에 의한 에폭시 수지의 경화와 열적성질", Journal of the Koean Society of Dyers and Finishers, Vol. 11, No. 6, pp. 7-17, 1999.
- [3] 이경용, 민지영, 이관우, 최용성, 박대희, "탄성 에폭시 블렌드 시스템의 열적 특성 및 내충격성에 관한 연구", 대한전기학회 논문지, Vol. 53C, No. 4, 2004.
- [4] 송영욱, 김상욱, "TGA 분석에 의한 DGEBA/MDA/PGE 계의 열분해 특성", 서울시립대학교 산업기술연구소 논문집, Vol. 6, No. 1, pp. 117-120, 1998.
- [5] 박수진 외, "Bisphenol계 DGEBA/DGEBS 에폭시 블렌드 시스템의 열적 특성 및 파괴인성", Polymer(Korea), Vol. 27, No. 1, pp. 33-39, 2003.
- [6] 정광섭 외, "에폭시 수지 시스템의 기계 및 열적 특성에 관한 연구", 한국 복합 재료학회 논문지 (복합재료), Vol. 10, No. 4, pp. 1-10, 1997.