

論文

DGEBF/선형아민 계에서의 경화제 주쇄에 포함된 에틸기에 결합된 질소원자 개수에 따른 물성변화 연구

명인호^{*,+}, 이재락^{**}

Property Changes due to Numbers of Nitrogen Atom Bonded at Ethyl Group, Included in Main Chain of Curing Agents of DGEGBF/Linear Amine Systems

In-Ho Myung^{*,+}, Jae-Rock Lee^{**}

ABSTRACT

To determine the effect of numbers of nitrogen atom bonded at ethyl group included in main chain of linear amine curing agents of epoxy-cure systems on the thermal and mechanical properties, standard epoxy resin DGEBF was cured with DETA, TETA and TEPA in a stoichiometrically equivalent ratio. From this work, the effect of curing agents of the DGEBF/amine systems on the thermal and mechanical properties was significantly influenced by numbers of nitrogen atom of curing agents. The results showed that heat of reaction increased, and maximum exothermic temperature decreased with the decrease of numbers of nitrogen atom. In case of cured systems, density and maximum conversion(%) had no relation to numbers of nitrogen atom, but flexural modulus and tensile modulus increased with the decrease of numbers of nitrogen atom in main chain. Thermal stability, shrinkage(%), Tg, tensile and flexural strength showed irregular tendency having nothing to do with numbers of nitrogen atom at a sight. This findings imply that the differences in the maximum conversion(%) about the chain length of curing agents affect the thermal and mechanical properties.

초 록

에폭시 경화계에서 말단 관능기가 같은 선형아민 경화제의 주쇄에 포함된 에틸기에 결합된 질소원자 개수가 반응특성 및 열적, 기계적특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 범용 에폭시수지인 DGEBF (diglycidyl ether of bisphenol F)를 DETA (diethylenetriamine), TETA (triethylenetetraamine) 그리고 TEPA (tetraethylenepentaamine)와 1:1 당량비로 경화하였다. 이 연구에서 DGEBF/아민계에서 경화제 주쇄의 질소원자 개수에 의하여 반응특성 및 열적성질, 기계적특성에 중대하게 영향을 미쳤다. 즉, 주쇄의 질소원자 개수가 작을수록 반응열이 많고 최대발열온도가 낮아졌다. 경화물의 경우 밀도와 최대반응전환률은 주쇄의 질소원자 개수와는 큰 관계가 없으나, 굴곡탄성률과 인장탄성률은 주쇄의 질소원자 개수가 작을수록 크다. 그 외의 열안정성, 부피수축률(%), 유리전이온도, 인장강도, 굴곡강도는 주쇄의 질소원자 개수와는 일견 무관한 불규칙한 경향을 보인다. 이는 최대반응전환률(%)의 차이가 이러한 특성에 영향을 미치는 것을 나타낸다.

Key Words: 이관능성 에폭시(DGEBF), 디에틸렌트리아민(DETA), 트리에틸렌테트라아민(TETA), 테트라에틸렌펜타아민(TEPA), 열적, 기계적물성(thermal and mechanical properties)

*+ 국방품질관리소 서울분소, 교신저자(E-mail:ihmyung@dqa.mil.kr)

** 한국화학연구소 화학소재연구단

1. 서론

에폭시수지는 내열성, 내부식성, 접착력, 전기절연성, 기계적강도, 치수안정성 등의 물성이 우수하여 1940년대부터 산업에 응용되기 시작하여 현재 코우팅제, 접착제, 전기절연재료, 전자회로의 봉지제, 섬유강화 복합재료 등 다양한 용도에 대규모로 소비되고 있는 매우 중요한 공업수지로서 그 특성에 관한 연구가 오랫동안 지속적으로 진행되어 왔다[1,2]. 그러나 일반적으로 시판되는 수많은 종류의 공업용 에폭시수지 시스템에는 경화제 이외의 경화촉진제, 희석제, 난연제, 염료 등 성상이나 특성이 다른 첨가물들이 혼합되어 있기 때문에, 순수한 수지와 경화제의 반응에 의한 경화특성, 경화물의 망상구조, 여러 물성간의 기초적인 상관 관계를 밝히는데 한계가 있다.

따라서 본 연구에서는, 에폭시수지의 3차원 망목상구조 형성에 관한 근본적인 화학구조에 바탕을 둔 미세구조 및 물성발현에 대한 실험연구의 일환으로, 양쪽 말단관능기가 동일하고 주쇄에 포함된 질소 및 탄소원자의 개수만 서로 다른 선형의 아민경화제 3종[diethylenetriamine (DETA), triethylenetetraamine (TETA), tetraethylenepentaamine (TEPA)]을 선택하고, 가장 기본적인 에폭시구조를 갖는 수지로서 국도화학(주)에서 판매하고 있는 선형구조 이관능성 DGEBF (diglycidyl ether of bisphenol F, YDF-170)를 주쇄로 선택하였다. DGEBF의 경우, 제조한 뒤 오랜 시간이 경과되면 수분의 영향으로 부가중합반응이 일어나 침전물이 생길 수 있으므로, 이를 막기 위하여 신선한 상태의 에폭시수지가 원활히 공급되어야 하기 때문에 국도화학(주)의 DGEBF를 선택하였다.

2. 실험

2.1 재료

본 실험에서 사용된 에폭시수지는 선형 이관능성 올리고머인 diglycidylether of bisphenol F (DGEBF, 국도화학(주): YDF-170, epoxy equivalent weight (e.e.w.)=160~180 g/eq., 밀도 1.20 g/cm³)를 사용하였다. 경화제는 선형의 아민계인 diethylenetriamine (DETA, 일본 Tosho Co., e.e.w.=20.6 g/eq.), triethylenetetraamine (TETA, 일본 Tosho Co., e.e.w.=24.3 g/eq.), tetraethylenepentaamine (TEPA, 일본 Tosho Co., e.e.w.= 27 g/eq.)의 3종을 구입한 그대로 사용하였다. 본 연구에서 사용한 에폭시수지와 경화제의 화학구조를 Fig. 1에 참고로 도시했다. 에폭시수지와 경화제의 화학구조를 Fig. 1(a)에, HyperChem 5.0의 소프트웨어로 계산된 화학구조와 분자 사슬 길이를 각각 Fig. 1(b)에 나타내었다. HyperChem 5.0 software에 의한 conformation structure와 사슬길이는 Molecular Mechanic force field의 Method MM+ 방법을 이용하였다.

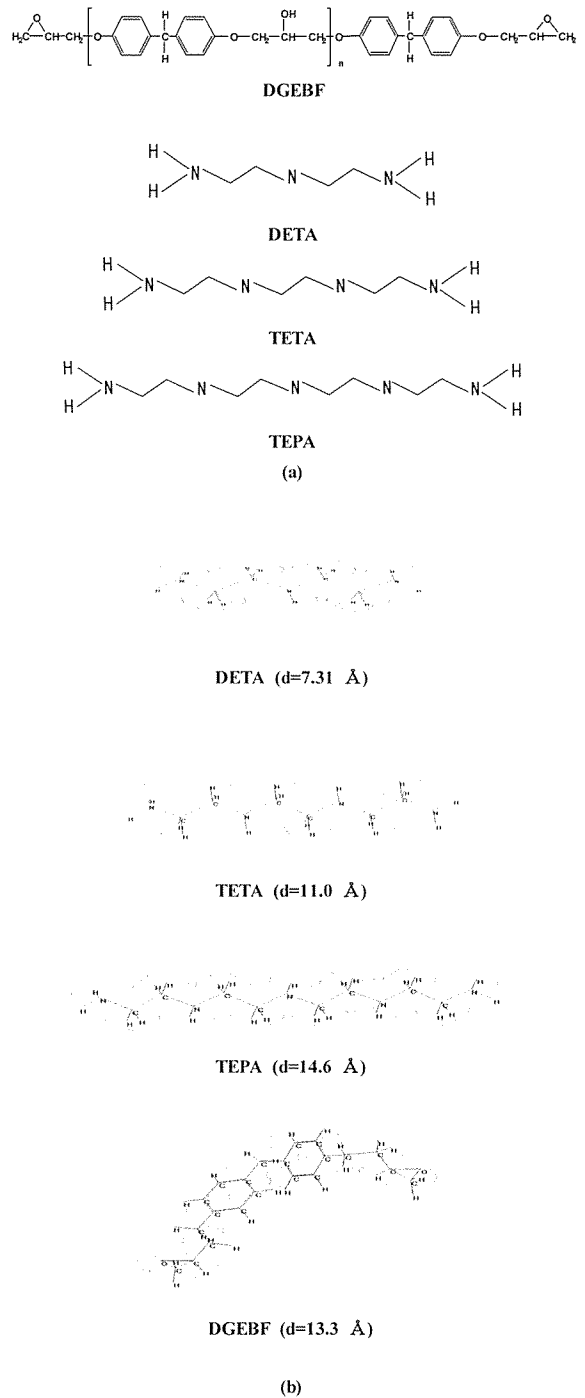


Fig. 1 Chemical structure of the epoxy and amine curing agents: (a) skeleton structure; (b) calculated structure obtained by HyperChem 5.0 software.

2.2 Resin Casting 및 실험조건

DGEBF (YDF-170) 에폭시수지는 진공오븐 속에서 2시간 감압하여 수지 내 잔류한 수분과 유기용제 등을 제거한 후 바로 사용하였다. 상온에서 경화제 3종(DETA, TETA, TEPA) 각각과 에폭시수지를 1:1 당량 비로 배합하여 10분간 교반하여 완전히 혼합한 뒤, 진공오븐 속에서 15분간 감압하였다. 몰ULD는 200 x 190 mm²의 스테인레스 판상 슈이트와 3 mm 두께의 실리콘 고무 spacer로 구성되어 있고, Airtek사 제품인 release #19 이형제로 처리한 몰ULD에 액체혼합물을 서서히 주입하여 기포가 생기지 않도록 채운다. 수지가 채워진 몰ULD는 convection oven에서 다음과 같은 경화조건으로 경화되었다:

예비경화조건: 80 °C/4hr,

후 경화조건: 80 °C/4hr + 120 °C/4hr

Convection oven의 가열속도는 6 °C/min였으며, 냉각 시에도 6 °C/min로 냉각했다.

경화된 에폭시수지 시편은 diamond cutter를 사용하여 다음과 같은 크기로 절단하였다:

인장시험 시편: 140 x 10 x 3 mm³

굴곡시험 시편: 80 x 10 x 3 mm³

2.3 실험 측정

인장시험, 3점 굴곡시험은 각 조건 당 5개의 시편을 사용하였다. 인장시험은 Instron 4206 장비를 이용하였으며, gauge length는 50 mm, cross head speed는 1 mm/min로 하였다. 시편 양쪽에 유리섬유로 도포된 FRP 제질의 25도 경사의 tab를 25 x 10 x 3 mm³ 크기로 하여 접착하여 시험하였다. 굴곡시험은 Instron 4510 장비를 사용하였으며, 시편 두께와 지지간의 거리 비는 1:16, cross head speed는 1 mm/min으로 하였고, ASTM D790의 시험방법에 의거하였다. 굴곡시험편의 파단면 관찰은 120배의 광학현미경 Optical Microscopy PLM (A Leiz, Model Laborlux 12 Pols)을 사용하였다. 밀도는 ASTM D3800시험방법으로 측정하여 5개의 평균값을 취하였다. DSC결과는 Du Pont TA (thermal analyzer) 2000이 장착된 Du Pont DSC 2010 장비를 이용하여 측정하여 얻었다. 이때 질소 분위기 하에서 승온속도는 10 °C/min로 하고 최대 측정온도를 350 °C로 하였다.

TGA 결과는 Du Pont TA (thermal analyzer) 2200이 장착된 Du Pont TGA 951 장비를 사용하여 측정하였다. 이때 질소 분위기에서 승온속도는 10 °C/min로 하고 최대측정온도는 800 °C 이었다.

적외선분광분석 시험은 에폭사이드의 전환율 측정을 위해 시행되었으며, FT-IR (Fourier transform infrared spectroscopy)

장비로는 Bomem, Model MB 100-C15 분광기를 이용하였다. Scan횟수는 20회, scan범위는 400~4000 cm⁻¹ 그리고 resolution은 4 cm⁻¹ 이었다.

TMA 결과는 Du Pont TA instrument 2940을 사용하여 측정하였다. 유리전이온도(°C)와 선행창계수(μm/m°C) 등이 측정되었으며 승온속도는 10 °C/min로 일정하게 하였고, 최고측정온도는 300 °C 이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 열적 반응특성 분석

일반적으로 무촉매 하에서의 에폭시기와 아민기의 경화 반응은 아래의 Fig. 2와 같은 경화반응 기구를 갖는다[3]. DGEBF/아민경화 계의 반응초기온도와 최대발열온도를 알아보기 위하여 DSC 열분석을 시행하였다. 그 결과를 Fig. 3에 도시하였다. Fig. 3은 동적 DSC에 의한 미반응 액체혼합물의 DGEBA/아민경화 계에서 경화제의 주쇄에 포함된

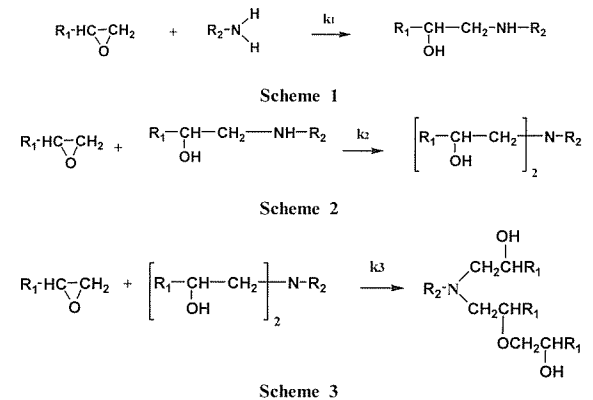


Fig. 2 Chemical reaction mechanism of the epoxy/amine cure systems.

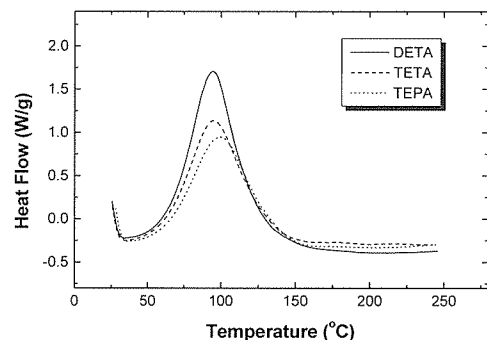


Fig. 3 DSC thermograms of the untreated sample in the DGEBF/amine systems.

질소 및 탄소원자의 개수(사슬길이) 변화에 따른 발열반응 곡선 변화를 도시한 그림이다.

상은 경화제인 DETA와 TETA를 사용했을 경우의 곡선은 비슷한 발열피크 양상을 나타내었으나, TEPA 곡선은 다소 다른 발열피크 특성을 보였다. 즉 DETA, TETA 그리고 TEPA는 각각 94.7, 95.3, 그리고 99.6 °C에서 최대의 발열반응 형태를 보였다. 발열피크 면적의 크기는 DETA > TETA > TEPA 의 순서이었고, 각각 반응열은 485, 375, 그리고 351 J/g 이었다.

이 결과로부터 DETA 경화제는 3차원 망목상 구조를 상대적으로 많이 형성할 수 있고, 이에 따라 보다 치밀한 구조를 갖게 되어 보다 우수한 기계적물성을 갖게될 것임을 예측할 수 있다. 전반적으로 경화제의 사슬길이에 따른 최대발열온도는 사슬길이가 길어질수록 약간 증가하다가 급격히 상승하는 추세를 보였다. DGEBF/DETA 경화제가 최대발열온도에서 상대적으로 낮은 값을 보여 상대적으로 반응성이 우수함을 알 수 있었다. 이는 경화제의 사슬길이가 길어지면 단위체적당 가교밀도가 감소하여 점차로 덜 딱딱한 구조를 가지는데 기인 한다[4].

3.2 열안정성 연구

열적안정성을 알아보기 위하여 TGA 열분석을 시행하였다.

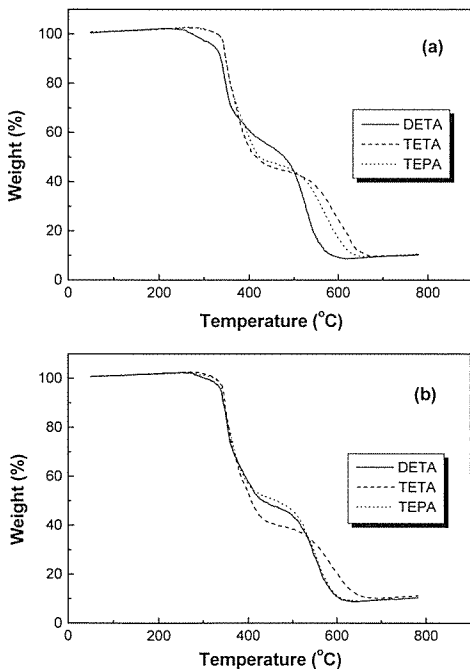


Fig. 4 TGA thermograms of the DGEBF/linear amine cure systems: (a) preliminary-cured; (b) post-cured.

초기의 무게감소 현상은 일반적으로 미반응물질과 흡수된 약간의 수분들이 방출되고, 제대로 성장하지 못한 고분자사슬들이 붕괴되는 데에 그 원인이 있다[5]. 그 이후에 일어나는 중량감소는 3차원 망목상구조를 형성했던 고분자사슬들이 분자결합의 절단 및 연쇄이동 반응으로 인하여 일어나는 것으로 실질적인 열분해가 일어나는 것으로 판단된다[6].

Fig. 4(a)은 DGEBF/아민경화 계에서의 TGA 분석결과, 경화제의 주쇄에 포함된 질소 및 탄소원자의 개수(사슬길이)에 따른 중량감소 변화를 도시한 그림이다. 각각의 경화제는 2차레에 걸쳐서 무게가 급격히 감소하는 형태를 보였다.

Fig.4(b)은 DETA, TETA, 그리고 TEPA의 후경화계에서 주쇄 분자에 포함된 질소 및 탄소원자의 개수가 커질수록 열안정성이 증가하다가 감소하는 것을 보여주었다. 경화조건에 따른 열안정성을 관찰해 보면, 주쇄의 사슬길이가 가장 짧은 DETA 경화제는 후경화한 경우가 예비경화한 경우 보다 열안정성이 우수하였으나 주쇄의 사슬길이가 긴 TEPA의 경화제는 후경화한 경우가 예비경화한 경우보다 낮은 값을 나타내었다. 즉, 열안정성의 지표가 되는 초기열분해온도(T_i)는 예비경화의 경우, DETA, TETA, 그리고 TEPA를 사용한 경우가 각각 322 °C, 344 °C, 그리고 344 °C이었으나 후경화의 경우, 340 °C, 344 °C, 그리고 341 °C 이었고, 또한 열안정성을 나타내는 최대열분해온도(T_d)도 예비경화의 경우, DETA, TETA, 그리고 TEPA는 각각 343 °C, 350 °C, 그리고 348 °C이었으나 후경화의 경우, 347 °C, 352 °C, 그리고 345 °C이었다.

3.3 에폭사이드기의 전환을 측정을 위한 FT-IR 분석

에폭시/아민경화 계의 여러 FT-IR 실험 결과들[7-9]로부터 방향족 수소 즉, 벤젠고리 내의 C-H 분자진동에 기인한 피크는 1510 cm⁻¹에서 나타나고 이 피크는 경화반응에 참여하지 않기 때문에 에폭사이드의 전환율을 계산할 때 기준 피크로 이용된다. C-O 피크의 경우는 1000 cm⁻¹와 1200 cm⁻¹ 사이에서 나타나고, 수산화기의 피크는 3500 cm⁻¹에서 나타난다. 미반응 에폭사이드 피크는 913cm⁻¹에서 나타난다. 수산화기의 FT-IR 결과는 수소결합의 존재로 인하여, 일반적으로 피크 해석이 복잡한 것으로 알려져 있다. 에폭사이드 피크 변화로부터 에폭사이드의 전환율을 계산할 수 있는데 계산은 아래의 식과 같다.

$$\alpha_E = 1 - \frac{\left(\frac{A_{913}}{A_{1510}} \right)_{cured}}{\left(\frac{A_{913}}{A_{1510}} \right)_{liquid\ mixture}}$$

Table 1. Physical properties of DGEBA/linear amine cured systems

Item	Curing condition	DETA (M.W.= 103g/mol)	TETA (M.W.= 146g/mol)	TEPA (M.W.= 189g/mol)
Conversion (%)	preliminary-cured post-cured	90 93	92 95	93 94
Density (g/cm ³)	liquid mixture preliminary-cured post-cured	1.167 1.225 1.216	1.160 1.208 1.220	1.179 1.220 1.212
Shrinkage (%)	preliminary-cured post-cured	5.0 4.2	4.1 5.2	3.5 2.8
Thermal expansion coeff. (m/m°C)	preliminary-cured post-cured	249 161	214 128	216 167
Glass transition temperature (°C)	preliminary-cured post-cured	95 103	103 116	105 115
Tensile modulus (GPa)	preliminary-cured post-cured	3.8 3.6	3.5 3.4	3.9 3.4
Tensile strength (MPa)	preliminary-cured post-cured	39 46	39 32	36 50
Flexural modulus (GPa)	preliminary-cured post-cured	3.6 3.8	3.8 3.4	3.9 3.1
Flexural strength (MPa)	preliminary-cured post-cured	117 127	128 107	132 112

여기서, A₉₁₃ 과 A₁₅₁₀은 각 에폭사이드기와 방향족 벤젠 고리 내의 C-H 분자진동의 피크를 나타낸다.

Table 1은 경화제의 주쇄에 포함된 질소 및 탄소원자의 개수(사슬길이)와 경화조건이 DGEBA/아민경화 계에서의 에폭사이드의 전환율에 미치는 영향을 보여준다.

DETA, TETA 및 TEPA의 경화제의 반응전환율은 예비경화와 후경화가 각각 90, 92 및 93%과 93, 95 및 94%이었다. 경화조건에 따른 영향은 후경화물의 에폭사이드기 전환율이 예비경화물의 전환율보다 전반적으로 컸다. 이는 예비경화물의 미반응 에폭사이드기나 혹은 완전하게 경화되지 않았던 분자사슬과 아민기가 후경화 과정에서 에너지를 흡수함으로 경화반응이 예비경화인 경우보다 좀더 진행되었기 때문이다. 이로써 가교밀도와 유리전이온도가 높아지게 되리라 예측된다. DETA 경화제는 TETA와 TEPA의 경화제 보다 낮은 전환율을 보였고 예비 및 후경화물의 전환율은 질소원자 개수가 많은 화학 구조일수록 높은 전환율을 보였다.

3.4 밀도 및 부피수축률 분석

경화제의 주쇄에 포함된 질소 및 탄소원자의 개수(사슬길이)와 경화조건 변화에 따른 밀도변화의 결과를 Table 1

에 나타내었다. 액체혼합물, 예비경화물 그리고 후경화물의 밀도 범위는 각각 1.160-1.179 g/cm³, 1.208-1.225 g/cm³ 및 1.212-1.220 g/cm³이었다. 대체적으로 밀도는 주쇄의 사슬길이와는 큰 관계가 없었다. 예비경화 조건에서는 사슬길이 가 짧은 DETA 경화제의 밀도가 크게 나타났고, 후경화 조건에서는 양말단기 사이에 질소원자가 2개이고 탄소원자가 6개를 가지는 TETA 경화 계가 질소원자가 3개이고 탄소원자가 8개를 가지는 TEPA 경화제보다 높게 나타났는데, 이러한 현상은 후경화 조건에서의 최대반응전환율이 TETA 계가 가장 큰 95%를 나타나는 것과 무관하지 않다. 즉 예비경화 과정에서 반응하지 못한 관능기들이 TETA 계가 TEPA 계보다 더 많이 반응에 기여하여 치밀한 가교구조를 형성했기 때문인 것으로 사료된다. 미경화 액체혼합물에서 예비경화물로 변화하면서 경화반응에 의한 부피수축으로 밀도가 모두 증가했으며, 특히 DETA 경화제는 큰 폭으로 밀도가 상승되는 것을 볼 수 있다. 그러나 예비경화물에서 후경화물로 변화할 때 DETA와 TEPA의 경화제는 밀도가 감소했으나 TETA 계는 밀도가 증가하였다. 이는 Gillham과 Enns[10]의 열경화물에 대한 물성연구 결과와 유사하다. 그 내용을 살펴보면 다음과 같다. 반응이 진행됨에 따라 가교구조가 생성되고 이에 따라 유리전이온도가 상승하는데, 이때 경화 전의 액체혼합물에서 시작되어 1단계 경화를 거치면 밀도가 증가하는 부피수축 현상이 일어나고, 1단계 경화에서 2단계 경화로 변화하게 되면 밀도가 감소하면서 부피가 팽창하는 현상을 경험했다고 했다. 그러나 TETA는 후경화 과정을 이행함에도 불구하고 계속하여 밀도가 증가하는 1단계 경화 특성을 유지한다고 하였다.

밀도의 결과로부터 액체혼합물을 기준으로 예비경화물과 후경화물로 변화하는 과정에서 일어나는 부피수축률(%)를 Table 1에 나타내었다. DETA, TETA 그리고 TEPA의 부피수축 범위는 예비경화 및 후경화 조건에서 각각 3.5~5.0% 및 2.8~5.2%이었다. 양말단기 사이에 질소원자 1개와 탄소원자 4개를 가지는 DETA 경화제는 낮은 반응전환율에도 불구하고 예비경화의 부피수축률이 주쇄에 질소원자 2개와 탄소원자 6개 및 질소원자 3개와 탄소원자 8개를 가지는 TETA 및 TEPA 보다 비교적 크게 나타났다. 이것은 질소원자 1개와 탄소원자 4개를 가지는 DETA는 주쇄가 짧은 관계로 반응참여 및 이동성이 용이하여 경화과정 중 단위체적 당 분자사슬의 packing이 초기에 매우 급속도로 가장 잘 일어나기 때문인 것으로 사료된다. 예비경화에서 후경화로 변화할 때 DETA와 TEPA는 부피가 팽창하는 특성을 보이는 반면에 TETA는 부피가 수축하는 특성을 보였다.

3.5 TMA 결과 분석

Table 1로부터 경화제의 주쇄에 포함된 질소 및 탄소원자의 개수(사슬길이)와 경화조건이 열팽창계수에 미치는

영향을 다음과 같이 알 수가 있었다. 예비경화와 후경화의 열팽창계수의 범위는 각각 214~249 $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ 와 128~167 $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ 이었다. 예비경화에서 분자구조상에 질소원자 1개와 탄소원자 4개 가지는 DETA 경화계가 상대적으로 다른 경화계보다 큰 폭으로 높은 값을 보였다. 예비경화물이 후경화물보다 높은 열팽창계수를 보였다. 유리전이온도(T_g)는 small molecules가 약 50개 정도의 단위로 열에 의해 움직이기 시작하는 온도로서 미소구조의 변화를 유발하는 특징을 갖고 있다. 이러한 분자사슬의 미소구조의 변화가 시작하는 온도를 찾기 위해 TMA 분석을 행하였는데, 그 결과를 Table 1의 유리전이온도 항에 나타내었다. 예비경화와 후경화의 유리전이온도 범위는 각각 95~105 $^\circ\text{C}$ 및 103~116 $^\circ\text{C}$ 이었다. 후경화물이 예비경화물보다 크게 나타났다. 이는 후경화물의 반응전환률이 예비경화물의 전환률보다 높게 나타난 것과 무관하지 않다. 즉 예비경화물에 남아있던 미반응 관능기가 경화반응에 기여하여 가교밀도를 증가시켰기 때문이다. 일반적으로 사슬길이가 길면 유리전이온도가 낮아진다고 알려져 있다. 그러나, 사슬길이가 짧은 DETA가 사슬길이가 긴 TETA와 TEPA 보다 낮은 값을 보였다. 이것은 질소원자 1개와 탄소원자 4개를 가지는 DETA의 반응전환률이 질소원자 2개와 4개를 가지는 TETA와 TEPA 보다 낮은 값을 가지기 때문이다. 즉 DETA는 미반응 분자말단기와 완전하게 결합하지 못한 분자사슬들이 상대적으로 많이 존재하여 열에 의한 미소구조의 변화가 쉽게 일어나기 때문이다.

3.6 기계적 물성 분석

경화제의 주쇄에 포함된 질소 및 탄소원자 개수의 미소인장응력 변화에 대한 stress relaxation과 stress concentration의 영향을 알아보기 위하여 인장시험을 시행하였다. 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

인장탄성률인 경우, 예비경화 및 후경화의 인장탄성률 범위는 각각 3.5~3.9 GPa 및 3.4~3.6 GPa이었다. 후경화물 계에서 양말단기 사이에 질소원자 1개와 탄소원자 4개를 가지는 DETA 계가 상대적으로 다른 경화계보다 높은 값을 나타냈다. 이러한 현상은 단위체적당 분자사슬의 packing 상태가 다른 경화계보다 더 크기 때문이고 이는 부피수축률(%)이 큰 것보다 깊은 관련이 있다. 따라서 초기응력에 대한 변형저항성 즉 강성이 상대적으로 크게 나타날 수 있다. 예비경화물 영역이 후경화물 영역보다 크게 나타났다. 이것은 예비경화물 영역은 망상구조에서의 반응되지 않은 불완전한 사슬집점인 dangling point가 많이 분포되어 있어서, 외부의 미소응력을 쉽게 흡수하여, stress relaxation 효과를 초래하기 때문인 것으로 사료된다.

인장강도인 경우, 예비경화와 후경화의 인장강도 범위는 각각 36~39 MPa 및 32~50 MPa이었다. 후경화물 계에서 인장강도 크기는 TEPA > DETA > TETA 이다. 이는 질소

원자 개수가 많은 TEPA 계가 cross-linking unit에 미치는 힘이 사슬주위에 넓게 분산될 수 있어서, 인장응력에 의한 미세 crack의 발생확률을 낮출 수 있었기 때문이다. 그리고 TETA의 계에서는 예비경화물이 후경화물 보다 높게 나타나서 인장탄성률의 경향과 일치하였으나 DETA와 TEPA의 계는 그 반대로 나타났다. 이는 예비경화와 후경화의 부피수축률(%) 경향과 관련이 있을 것으로 판단된다.

DGBEF/아민 경화제에서 주쇄의 사슬길이에 따른 shear deformation에 저항하는 능력을 알아보기 위하여 3점 굴곡탄성률과 굴곡강도의 결과치를 ASTM D790에 제시된 식을 이용하여 구하였다. 굴곡탄성률의 경우, 예비경화와 후경화의 굴곡탄성률 범위는 각각 3.6~3.9 GPa 및 3.1~3.8 GPa이었다. 예비경화물에서 주쇄의 사슬길이가 길어질수록 커지는 경향을 보인다. 이는 최대반응전환률의 차이가 이러한 특성에 영향을 미치는 것을 나타낸다. 주쇄에 질소원자 1개와 탄소원자 4개를 가지는 DETA 계가 최대반응전환율이 낮음에도 불구하고 후경화 계에서 비교적 큰 값을 보였다. 이것은 단위체적당 분자사슬의 packing 상태가 다른 경화계보다 더 크기 때문이고 이는 부피수축률이 비교적 큰 것보다 깊은 관련이 있다. 따라서 초기응력에 대한 shear 비틀림에 대한 저항이 상대적으로 강하게 작용할 수 있기 때문이다. 후경화조건에서, TETA가 TEPA 보다 크게 나타났다. 이러한 결과는 TETA의 전환율, 밀도와 부피수축률(%)가 상대적으로 TEPA 보다 높은 것과 일치한다. 3차원 망목상구조의 굴곡탄성률은 경화조건에 따라 형성된 불완전한 network 집점(dangling chains)에 의해 영향을 받는데 예비경화물이 대체로 큰 값을 나타냈다. 이는 예비경화의 경우 자유로운 dangling chains이 상대적으로 많이 존재하여, 굴곡변형의 에너지를 쉽게 흡수하게 되고, 이에 따라 crack 전파에 대한 완충 역할을 하기 때문인 것으로 생각된다.

굴곡강도의 경우, 예비경화와 후경화의 굴곡강도 범위는 각각 117~132 MPa 및 107~127 MPa이었다. 예비경화에서 주쇄의 사슬길이가 길어질수록 커지는 경향을 보인다. 이는 굴곡탄성률에서와 같이 최대반응전환률의 차이가 이러한 특성에 영향을 미치는 것을 나타낸다. TETA와 TEPA는 예비경화물이 후경화물 계 보다 높은 값을 보였다. 예비경화에 비해 고온에서 반응하는 후경화물의 경우에는 상대적으로 높은 온도에서 장시간 반응하게 되므로, 분자사슬 간의 결합과 절단현상이 동시에 일어나는 경쟁반응[6]을 하게 되는데, 위의 경우에는 상대적으로 절단반응이 우세하게 작용하기 때문인 것으로 생각된다. 이러한 현상은 몇몇 학자들에 의한 에폭시/아민경화 계에 대한 연구결과와 일치한다[11,12]. 문헌에 의하면 DMA 분석결과에서 rubbery region에서는 후경화물의 탄성계수가 예비경화물의 탄성계수보다 크게 나타나나, glassy region에서는 이와 반대로 후경화물이 작게 나타내는 거동을 한다고 했다. 그러나 DETA는 그 반대의 현상이 나타났다. 이는 최대반응전환률

이 낮아 분자사슬 간의 결합이 상대적으로 우세하게 작용하기 때문인 것으로 사료된다.

3.7 파단 특성

열경화성 수지가 경화된 후의 분자내부구조를 알아내는 데에는 많은 문제점이 있다. 이때 가장 간편하게 도입될 수 있는 방법으로서 fractography를 들 수 있다. 일반적으로 고려될 수 있는 하중조건으로는 인장, 굴곡, 충격 하중 등을 들 수 있다. 이 중에서 굴곡파단은 3차원 망목상구조 형성시 발생하는 dangling chains에 의해서 생성된 일종의 network defect zone에서 확률적인 crack 전파에 의한 것임을 추정할 수 있다. 이러한 dangling chains에 의해 생성된 network defect zone의 경화제의 종류와 경화조건에 따라 굴곡형태에 미치는 영향을 알아보기 위하여 굴곡 파단면을 관찰하였다. 이 경우에 resin casting 시편 윗면에 가해지는 압축응력과 시편 아랫면에 가해지는 인장응력과 함께 시편 중심 내부에 약간의 전단응력이 발생하여, 비교적 brittle한 물질인 경화된 에폭시수지의 굴곡변화에 따른 미세구조를 가시적으로 나타낼 수 있도록 하기 위해서 굴곡 하중을 이용하였다[13].

Fig. 5와 Fig. 6은 각각 예비 및 후경화한 DGEGBF/DETA, DGEGBF/TETA 및 DGEGBA/TETA 경화계의 시편을 굴곡 파단 부위에서 광학현미경으로 120배 확대하여 관찰한 사진들이다. 이것은 파단 상태가 매우 brittle하면서 비늘모양의 줄무늬와 같은 형태를 보이는데, 이러한 형태학적인 결과는 일반적인 에폭시수지의 파단 형태와 유사하다[13,14]. 이러한 파단은 river making한 파단형태의 plastic flow보다는 시편자체의 heterogeneity에 의해 micro-crack의 발생과 propagation이 주된 파괴의 원인이 되는 파단면을 보여주고 있다[9]. 이 결과로부터 domain crack propagation에 의한 것이 아니라 동시다발적으로 다수의 crack이 발생하는 crazing의 형태를 보이는 것이라 하겠다. TETA와 TEPA의 경화계에서는 후경화한 경우가 예비경화한 경우보다 더 brittle한 형태를 보였다. 이것은 Table 1에서와 같이, 굴곡탄성률과 굴곡강도가 예비경화한 경우보다 후경화한 경우에서 더 낮은 값을 나타내는 현상과 일치한다. 이러한 현상은 미세구조 형성의 pattern과 관련이 있다. 즉, TEPA 계를 살펴보면 예비경화한 경우의 미세구조가 후경화한 것보다 크게 형성된 것을 볼 수 있는데, 이는 미세구조의 형성이 후경화계에서는 일부 억제되고 예비경화 계에서는 촉진되었음을 의미하고 그 결과 예비경화계의 굴곡탄성률과 굴곡강도가 다른 경화계에 비교하여 상대적으로 높아졌음을 알 수 있다.

경화제 종류에 따른 영향을 살펴보면, Fig. 5의 예비경화물에서 TEPA 경화계는 domain structure가 길고 넓게 분포함을 보여주고 DETA와 TETA 경화계는 둥글고 작은 형태의 domain을 많이 보여주고 있고 TETA가 DETA 경화계보다

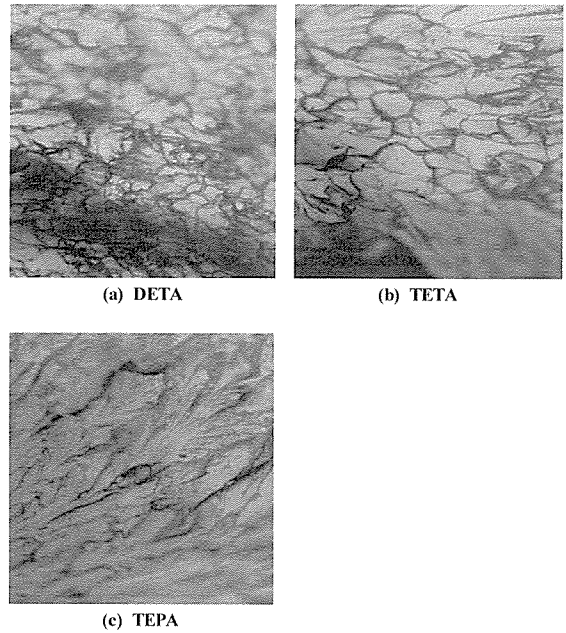


Fig. 5 The fracture surfaces ($\times 120$) of resin castings obtained by flexural test: (a) DETA/DGEGBF; (b) TETA/DGEGBF; (c) TEPA/DGEGBF preliminary-cured systems.

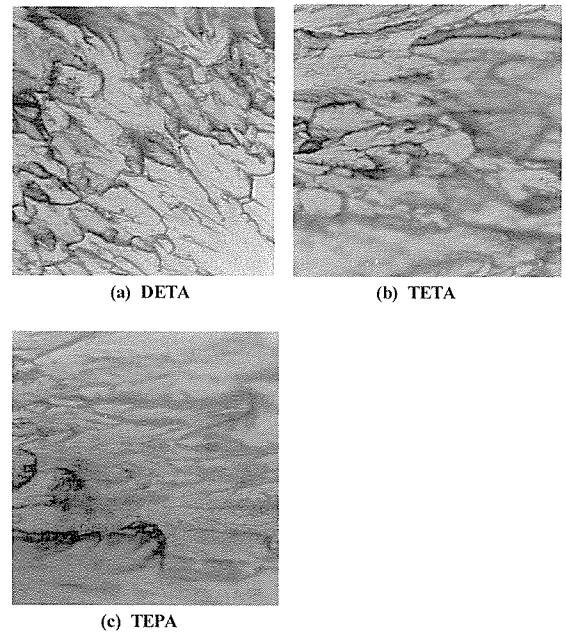


Fig. 6 The fracture surfaces ($\times 120$) of resin castings obtained by flexural test: (a) DETA/DGEGBF; (b) TETA/DGEGBF; (c) TEPA/DGEGBF post-cured systems.

등근 domain structure가 크게 형성되어 있다. 이러한 파단특성은 Table 1의 굴곡탄성률과 굴곡강도의 크기가 TEPA > TETA > DETA 순으로 나타나는 것과 무관하지 않다.

Fig. 6의 후경화물에서는 DETA 계는 비교적 다른 경화제보다 domain structure가 크고 긴 것으로 보아 미세구조의 형성이 잘되어 있음을 알 수 있다. 이는 Table 1에서와 같이 DETA 계의 굴곡탄성률과 굴곡강도가 다른 경화제보다 큰 값을 가지는 것과 일치한다. 또한 TETA가 TEPA보다 미세 domain structure가 크게 형성되었으나 TEPA는 TETA보다 불규칙하게 domain이 분포하고 있다. 이러한 파단특성은 Table 1의 굴곡탄성률과 굴곡강도에서와 같이 형성된 domain structure의 균일성은 굴곡탄성률에 크게 영향을 미치고, 굴곡강도는 미세 domain structure가 일부 분산되고 그 사이에 불규칙적 region을 가지는 것에 큰 값을 보임을 알 수 있다. 이러한 현상은 Lee의 연구결과[15]와 일치한다.

3. 결 론

선형의 이관능성 에폭시수지인 DGEBF와 선형의 아민 경화제 3종(DETA, TETA, TEPA)을 사용한 에폭시/아민 경화물계의 예비 및 후 경화조건에서 경화제의 주쇄에 포함된 질소 및 탄소원자의 개수 변화에 따른 반응특성, 열적 특성, 기계적 특성 등의 여러 가지 변화를 화학구조 결합에 의한 미세 기계적 특성 발현의 관점에서 고찰한 결과는 다음과 같다.

수지경화물의 특성은 경화제의 주쇄에 포함된 질소 및 탄소원자의 개수 즉 사슬길이가 화학구조에 따라 매우 큰 영향을 받는다. 즉 주쇄의 사슬길이가 짧을수록 반응열이 크고 최대 발열온도가 낮아진다. 경화물의 경우 밀도와 반응전환율은 주쇄의 사슬길이와는 큰 관계가 없으나, 인장탄성률과 굴곡탄성률은 주쇄의 사슬길이 짧을수록 크다. 그 외의 열안정성, 부피수축률(%), 유리전이온도, 인장강도, 굴곡강도는 주쇄의 사슬길이와는 일견 무관한 불규칙한 형태를 보인다. 이는 최대반응전환률의 차이가 이러한 특성에 큰 영향을 미치는 것을 나타낸다. 굴곡 파단특성은 최대반응전환률과 밀접한 관계를 나타내었다.

참고문헌

- 1) H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges and J. I. Kroschwitz, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd ed. Vol. 6, John Wiley & Sons, New York, 1986, pp. 225-382.
- 2) S. H. Goodman, *Handbook of Thermoset Plastics*, Vol. 5, Noyes Publications, New York, 1986, pp. 132-182.

- 3) I. T. Smith, *Polymer*, Vol. 2, 1961, pp. 95.
- 4) J. R. Lee, J. H. Kim, K. S. Lee, and S. G. Lee, *J. Kor. Soc. for Comp. Mat.*, Vol. 14, 1990, pp. 590.
- 5) W. J. Schultz, *International Encyclopedia of Composites*, ed. By S. M. Lee, Vol. 2, VCH Pub. Inc., New York, 1990, pp. 77.
- 6) M. R. Kamal and B. Huang, *Handbook of Polymer Degradation*, ed. By S. H. Hamid, M. B. Amin, and A. G. Maadhah, Marcel Dekker Inc., New York, 1992, pp. 127-168.
- 7) Y. G. Lin, H. Sautereau, and J. P. Pascault, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, Vol. 24, 1986, pp. 2171.
- 8) X. Wang and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 43, 1991, pp. 2267.
- 9) T. P. Skourlis and R. L. McCullough, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 62, 1996, pp. 481.
- 10) J. K. Gillham and J. B. Enns, *TRIP*, Vol. 2, 1994, pp. 406.
- 11) J. B. Enns, *The cure of thermosetting epoxy/amine systems*, Chap. 5, University Microfilms International, Ann Arbor, Michigan, 1982.
- 12) K. P. Pang and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 37, 1989, pp. 1969.
- 13) J. R. Lee, and J. H. Kin, *J. Kor. Soc. for Comp. Mat.*, Vol. 1, 1988, pp. 10.
- 14) D. T. Turner, "Fractographic Effect of Glassy Organic Networks, in Characterization of Highly Cross-linked Polymers," ed. By S. S. Labana and R. A. Dickie, *ACS Symp.*, Series 243, 1984.
- 15) J. R. Lee, J. Y. and Park, J. M. Lee, *J. Kor. Soc. for Comp. Mat.*, Vol. 7, 1994, pp. 26.