Polymer(Korea) Vol. 18, No. 5, pp 754－764 (1994)

고강도 Epoxy/Polysulfone 블렌드의 혼화도 조절(I)

이두성† · 윤태성 * · 박연흠 * · 김진환
성균관 대학교 고분자공학과, * 섬유공학과
(1994. 5. 19 접수)

Miscibility Control of High Performance Epoxy/Polysulfone Blends(I)

Doo Sung Lee† · Taesung Yoon * · Yun Heum Park * · Jinhwan Kim
*Dept. of Polymer Sci. and Eng., * Dept. of Textile Eng.*
Sung Kyun Kwan Univ., Suwon, 440-746, Korea
(Received May 19, 1994)

요 약 : 본 연구에서는 에폭시/폴리썰폰 복합체를 경화온도와 조성비를 변화하며 제조하여 시간에 따른 상분리 과정, 모폴로지, 전환율, 그리고 T_g의 변화를 관찰하였다. 경화온도의 범위는 180-240℃까지 변화하였으며, 에폭시/폴리썰폰의 조성변화는 80/20-40/60의 범위에서 관찰하였다. 제조된 시료는 경화반응 전에는 전 조성에서 균일하고 투명하지만, 경화가 진행됨에 따라 에폭시의 분자량이 증가하여 상분리가 일어났다. 에폭시/폴리썰폰의 조성이 같은 경우에는 경화반응속도가 증가할수록 분리된 상의 크기가 증가하였고, 같은 경화온도에서는 에폭시의 함량이 증가할수록 분리된 상의 크기가 증가하였다. 위에 언급한 경화온도와 조성변화의 범위에서 조성변화가 분리된 상의 크기에 더 큰 변화를 주었다. 모든 경우 폴리썰폰이 매트릭스를 구성하였으며, 광산란 결과와 현미경에 의한 모폴로지 결과는 잘 일치하였다. 또한 에폭시 전환율과 T_g변화, 그리고 폴리썰폰의 분자량 변화에 관한 효과도 관찰하였다.

Abstract : A series of high performance epoxy/polysulfone blends were prepared with varying curing temperature and composition. The phase separation process, morphology, conversion of epoxy, and T_g were observed for the sample prepared. The curing temperature range was 180-240℃ and the composition of epoxy/polysulfone was varied within 80/20-40/60. Before the curing reaction, the solution casting sample was homogeneous and transparent in all composition range. And the phase separation was occurred due to the molecular weight increase during curing reaction. At fixed epoxy/polysulfone composition, the size of phase separated domains increased with increasing curing temperature. And at fixed curing temperature, the size of domains increased with increasing epoxy composition. The composition variation was more effective to controlling the size of phase separated domains than the change of curing temperature within which was mentioned above. Polysulfone was a continuous matrix in all composition range. The scattering data agrees well with the morphology results by optical microscope and SEM. The relation of epoxy conversion and T_g, the effect of molecular weight of polysulfone were also observed.

Keywords : epoxy, curing, light scattering, phase separation, polysulfone.

서 론

에폭시 수지는 경화제의 사용에 의해 불용성의 고체가 되는 대표적인 열경화성 수지이다. 이들은 주로 접착제, 코팅제, 전기 절연체, 그리고 복합재료의 매트릭스(matrix)등으로 사용되고 있다. 고분자 복합재료 분야에서 에폭시수지는 중요한 매트릭스이지만 폭넓은 사용에도 불구하고, 항공기 같은 경량 구조 재료에 응용했을때 심각한 문제를 야기시킨다. 이중 가장 심각한 문제는 취성(brittleness)으로 알려져있다. 따라서 최근들어 취성을 개선하기 위하여, 딱딱한 열경화성 수지와 연성 열가소성 고분자의 블렌드에서 구조와 물성에 관하여 조사하는 연구가 활발히 진행중이다.[1,2]

열경화성 고분자의 복합체도 일반적인 고분자 블렌드에서와 마찬가지로, 제조할때 가장 중요한 인자는 조성 고분자 간의 상용성이며, 이 인자에 의해 복합체 물질의 혼화성의 변화로 인하여 모폴로지와 물성이 달라진다.[3,4]

열경화성 수지와 열가소성 고분자의 복합체는 경화반응이 진행됨에 따라 열경화성 수지의 분자량이 증가하기 때문에, 열가소성 고분자가 열경화성 고분자 매트릭스 안으로의 침전에 의해 상분리가 일어난다. 분리된 상의 크기와 입자수는 성분고분자의 상용성과 열경화성 고분자의 경화반응속도와 상분리속도, 그리고 겔화(gelation)와 가교에 의한 모폴로지 고정시간의 함수이다. 이들에 영향을 주는 주요 인자로는 성분 고분자의 비, 경화온도, 그리고 가교도 등이 있다.[5~8] 이와같이 열경화성 고분-열가소성 고분자의 복합체에 있어서의 구성 고분자간의 혼화도는 상용성 외에 제조방법과 제조조건에 의해서도 조절될 수 있다.

최근에는 이미 많은 연구가 진행된 ATBN (amine-terminated butadiene-acrylonitrile)과 CTBN(carboxyl-terminated butadiene-acrylo-nitrile) 등의 고무를 이용한 연구 외에, 강인성(toughness)과 굴곡강도 등은 열경화성 수지에 비해 월등이 우수하고 굴곡 탄성율과 유리전이온도(T_g) 등은 비슷한 열가소성 고분자인 엔지니어링 플라스틱을 사용하여, 열경화성 수지 고유의 물성은 유지하면서 강인성은 증진시킬 수 있는 방향으로 연구가 활발히 진행중이다. 이러한 목적에 사용되는 대표적인 열가소성 고분자로는 polyethersulfone, polysulfone, polyetherimide나 polyimide 등이 알려져 있다.[7~17] 이와같이 열경화성 수지로 에폭시를 사용하는 경우, 에폭시의 경화반응속도와 상분리속도의 상대속도 영향에 의해 구성 고분자간의 화학적 구조를 변화시키지않는 혼화도의 조절방법[18-23] 에 관한 체계적인 연구가 필요하다. 또한 에폭시 강인화를 위한 최적조건을 알아내기 위해서 조성 변화에 따른 물리적 구조변화와 가장 적절한 경화온도 및 시간 등에 관한 연구는 매우 중요하다.

본 연구에서는 열경화성 수지/열가소성 고분자 블렌드의 경화온도와 조성비 변화에 따른 구조와 물성을 관찰함으로써 모폴로지와 혼화도 조절에 관한 방법을 알아보았다. 연구에 사용된 에폭시/폴리썰폰 블렌드는 에폭시 성분이 가교된 구조이고 폴리썰폰 성분이 선형인 구조로서 semi-IPN의 일종이다. 에폭시 경화반응을 진행하며 광산란 장치를 이용하여 산란각에 따른 산란광도를 측정[24~28]하여 폴리썰폰 상의 형성과 상분리 과정을 알아보았다. 또한, 폴리썰폰의 조성과 경화온도의 변화에 따른 domain correlation length의 영향을 살펴보았다. 그리고 여러 실험조건에 따른 반응이 끝난 후, 이들의 최종 모폴로지를 광학현미경과 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였으며, 일정 경화온도에서 경화가 진행됨에 따른 모폴로지의 변화도 관찰하였다.

실 험

재 료. 본 연구에 사용한 에폭시 수지와 경화제는 Shell Chemical사에서 최근 개발한 것으로, 에폭시의 상품명은 EPON HPT 1072(이하 에폭시), 경화제의 상품명은 EPON HPT 1062(이하

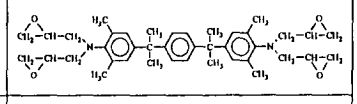
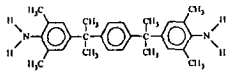
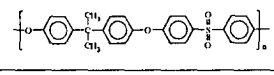
Description	Structure
EPOXY (EPON HPT 1072)	
CURING AGENT (EPON HPT 1062)	
POLYSULFONE (UDEL 1700, UDEL 3500)	
Dichloromethane	CH_2Cl_2

Fig. 1. Materials.

경화제)이며, 이 물질들은 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 열가소성 고분자로는 Amoco사에서 개발한 폴리썰폰(이하 PSF)으로 상품명 UDEL 1700을 정제하지 않고 사용하였다.

본 연구에 사용된 물질들의 구조를 Fig. 1에 나타내었다.

에폭시와 열가소성 고분자의 블렌드 시편을 제조하기 위해 두 물질의 공용매인 시약용 dichloromethane(이하 DCM)을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

시편 제조. 에폭시와 경화제는 문헌에 보고된 당량 비율인 에폭시:경화제 100.0:53.2 로 혼합하였다(이후 EP). PSF를 첨가한 경우에는 정해진 양의 에폭시와 경화제, 그리고 PSF를 측량한 후, 이에 공용매인 DCM을 첨가하여 중량비 5% 용액을 제조하였다. 이후 PSF가 혼합된 블렌드의 조성은 당량비로 혼합된 에폭시와 경화제의 중량의 비로 표시한다. 예를들어 EP/PSF 50/50은 당량비로 혼합된 에폭시와 경화제의 전체 중량과 첨가된 강인화제의 중량비가 50:50임을 뜻한다.

제조된 용액은 교반 후, cover glass에 일회용 스포이드를 사용하여 2~3방울 떨어뜨린 다음, 상온에서 15시간 이상 진공건조하여 잔류용매를 제거하여 블랜드 시료를 얻었다. 이렇게 제조된 시편을 광산란 실험에 사용하였으며, 제조된 시편은 전 조성에서 육안으로 투명하였고 광학 현미경으로 관찰하여도 상분리가 일어난 것을 발견할 수 없었다.

광산란 실험. 각 조성에서의 상분리 현상에 대한 정량적 데이타를 얻기 위하여, 본 실험실에서 자체 제작한 광산란 장치를 이용하였으며, 광산란 장치의 광원으로는 파장이 6328Å인 He/Ne laser를 사용하였으며, 산란되는 빛을 검출하기 위한 photodiode는 stepping motor와 연결된 축 위에 고정시켜서 stepping motor가 설정된 각도를 따라 구동되면서 산란되는 빛의 세기를 측정하도록 고안되었다. 자세한 장치 설명 및 실험방법은 이미 발표된 논문에 기록하였다.[29]

모폴로지 관찰. 각 실험변수에 의해 제조된 시료로 광산란 장치를 이용하여 상분리 과정을 관찰한 후, 이들 시료의 모폴로지를 광학현미경을 사용하여 관찰하였고, 일정 경화온도에서 경화가 진행됨에 따른 각 조성에서의 모폴로지의 변화를 관찰하여 광산란 실험의 결과와 비교 검토하였다. 또한 시료의 표면과 내부의 모폴로지를 보다 더 세밀히 관찰하기 위하여 주사 전자현미경 (이하 SEM)을 사용하였다. SEM 사진은 경화된 시료를 액체질소 안에 담근 후, 꺼내어 절단한 면을 촬영하였으며, 기기는 ISI-DS 130을 사용하였다.

에폭시의 전환율과 T_g 변화. 위의 시편 제조방법으로 제조된 시료는 hermitic 시료팬에 5-10mg 정도의 시료를 넣어 프레스기로 봉합한 다음, 시차주사열량계(differential scanning calorimetry, 이하 DSC) 측정을 하였다. DSC 측정은 DuPont 910 DSC를 사용하였으며, 데이타는 DuPont 9900 컴퓨터를 이용하여 디스켓에 저장한 후 분석을 하였다. DSC의 셀 상수(cell constant)를 측정하기 위하여 고순도의 indium을 사용하였고, 기준선 기울기(baseline slope)는 0.05 mW 범위 내에 있도록 조절하였으며, 참고팬(reference pan)으로는 시료가 들어있지 않은 빈 팬을 사용하였다.

혼합물의 조성에 따라 180-240℃까지 각기 다른 온도에서 등온실험을 수행하였다. DSC 셀이 지정된 온도에서 열평형에 도달하였을때, 셀 뚜껑을 열어 시료팬을 넣은 후, 미리 입력된 방법을 실

행시키면, 즉시 열흐름(thermogram) 데이타를 얻기 시작하였다.

발열곡선의 열흐름 데이타를 연속적으로 관찰하여 열흐름 데이타의 감소가 더 이상 없을 때, 경화반응이 끝난 것으로 간주하여 실험을 종료하였는데, 실험 종료시간 결정을 위한 경화반응 종료 확인은 다음 3가지 이유를 들어 결정하였다. (1) 등온 실험후 동적 실험을 하였을 때, 후경화 특성이 관찰되지 않을것, (2) 등온실험시 기준선(base-line) 수평 외삽 부분의 열흐름 범위가 0.005W/g 내에 있을것, 그리고 (3) 등온 실험시 3회 이상의 동일 실험으로 허용 오차가 모두 3% 범위 내에 있을 것 등이다.

기준선은 발열반응의 마지막 열흐름 데이타점을 초기의 시작부분으로 수평 외삽시켜 결정하였으며 수평 외삽에 의하여 얻어진 기준선과 발열 곡선 사이의 면적으로부터 등온 경화열을 계산하였다. 이렇게하여 얻어진 결과로 부터, 경화반응속도와 전환율을 계산하여 분석하였다. 또한 경화반응 시간에 따른 T_g 의 변화를 관찰하였다.

결과 및 고찰

에폭시/폴리썰폰 블렌드의 조성 및 경화온도가 상분리에 미치는 영향을 알아보기 위하여 경화 온도를 180~240℃ 범위에서 10℃ 간격으로, 블렌드의 조성은 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 그리고 40/60을 선택하여 등온 경화실험을 수행하면서, 광산란 장치로 상분리 과정과 상분리된 분산상의 크기(D_m)를, 광학현미경을 이용하여 상분리 과정을 보다 더 세밀하게 관찰하였고, 상분리가 일어나는 경우는 경화시간에 따른 모폴로지의 변화를 CCD 카메라를 광학현미경에 부착하여 관찰하였다. 모든 조성에서 경화반응 전에는 상분리가 관찰되지 않았으나, 일부 조성에서 경화반응 중의 상분리가 관찰되었으며, 등온 경화온도가 높아질수록 상분리가 관찰되는 영역이 넓어짐을 알 수 있었다.

광산란 실험. Fig. 2는 EP/PSF 70/30 조성에

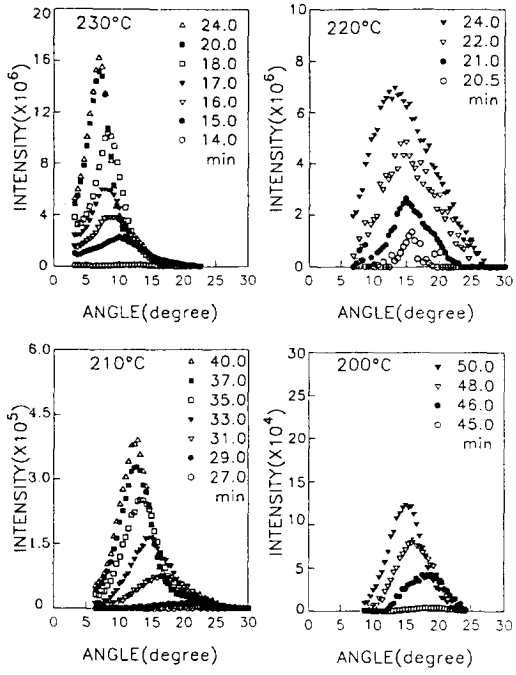


Fig. 2. Scattered light intensity vs. angle for the various curing temperature at EP/PSF 70/30.

서 각 경화온도에 대한 산란광도의 변화를 나타낸 그림이다. 그림에서 가장 높은 산란광도를 나타내는 Im과, Im의 산란각도로 부터 θ_m을 구하고, Bragg's law를 응용하여 D_m (domain correlation length)을 구하였다.

경화 전에는 상분리가 없는 균일한 혼합물이므로 산란광이 검출되지 않았으나, 전 실험온도 범위에서 등온 경화실험을 수행하면 에폭시의 경화반응이 진행됨에 따라 상분리에 의한 산란광이 검출되기 시작한다. 이후 시간이 경과함에 따라 산란광의 세기가 증가하고 최대 산란광 세기(I_m)가 검출되는 산란각이 감소하는 상분리 성장과정을 보여주고 있다. 그림으로 부터 경화온도가 증가할수록 반응속도가 빨라지며 상분리의 진행속도가 빨라지는 것을 볼 수 있다. 어느정도 상분리가 진행된 후 산란광의 세기가 증가하지않고 고정되며, 경화온도가 증가할수록 이 고정되는 시간이 짧아지는 것을 알 수 있다. 또한 산란광의 세기가 고정되는 지점의 산란

각, θ_m이 경화온도의 증가에 따라 감소한다. 이는 경화온도 증가에 따라 상분리된 최종 분산상의 크기가 증가한다는 것을 의미한다.

이러한 결과는 다음과 같이 설명될 수 있다. 열역학적인 관점에서는 경화온도 증가가 일반적인 LCST(lower critical solution temperature) 상평형도로 부터 상분리의 추진력을 증가시키는 것을 알 수 있으며, 또한 반응속도의 증가로 인한 분자량 증가속도에 기인한 상분리의 추진력도 고려할 수 있다.

동력학적인 관점에서는 경화온도의 증가가 반응혼합물의 점도를 낮추며 분자의 유동성이 증가하여 상분리 속도를 증가시키게 된다. 그리고 경화온도의 증가는 반응속도를 증가하여 망상구조의 형성속도를 빠르게 하여 상분리를 억제하는 효과를 동시에 가질 수 있다. 최종 반응물의 상분리 정도는 위에 설명한 동력학적인 상분리속도와 망상구조 형성속도의 상대적인 속도비에 따라 크거나 작게될 수 있다.

본 연구에서 나타난 결과는 경화온도의 증가가 상대적으로 상분리속도에 더 많은 영향을 주어, 높은 경화온도에서 상분리가 크게 일어났다고 설명할 수 있다. 이와는 반대되는 결과가 보고된 바가 있으며, 이는 동력학적인 두가지 상충되는 속도를 조절하여 얻을 수 있는 효과이다.[6, 30] 여기에 반응이 진행됨에 따라 반응물의 T_g가 상승하게 되며, 이 T_g가 반응온도보다 높아지게 되면 반응물의 유리화(vitrification)가 일어나며, 경화반응이 진행되어도 더 이상의 상분리는 일어나지 않는다. 이러한 반응중의 반응물의 유리화는 에폭시 반응에 고려해야할 또 하나의 인자로 알려져있다.

Fig. 3은 220℃ 경화온도에서 각 조성에 대한 산란광도의 변화를 나타낸 그림이다. 에폭시의 함량이 증가할수록 상분리가 빨리 일어나며, 최종 분산상의 크기가 커졌다. 이는 에폭시 성분의 함량이 증가하면 저 분자량의 에폭시 수지에 기인한 혼합물의 유동성 증가와 반응물의 농도 증가로 인한 경화반응속도가 증가하는 두가지 측면에 영향을 미

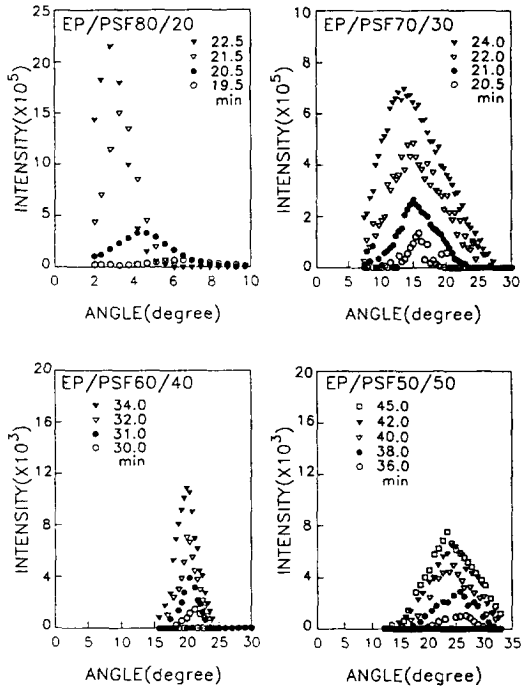


Fig. 3. Scattered light intensity vs. angle for the various mixtures when cured at 220℃.

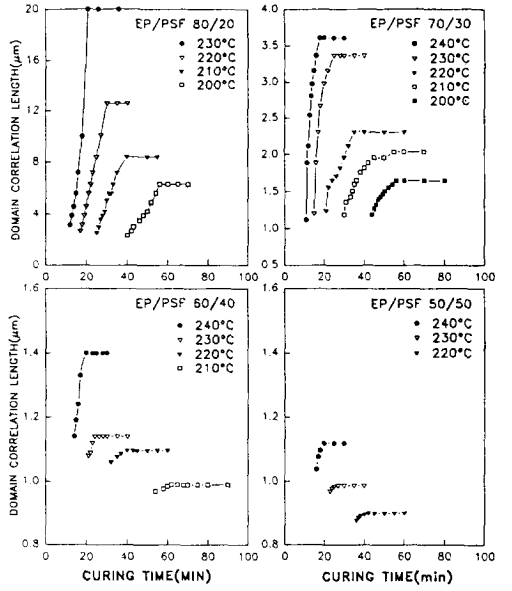


Fig. 4. Domain correlation length vs. curing time for the various mixtures and curing temperatures.

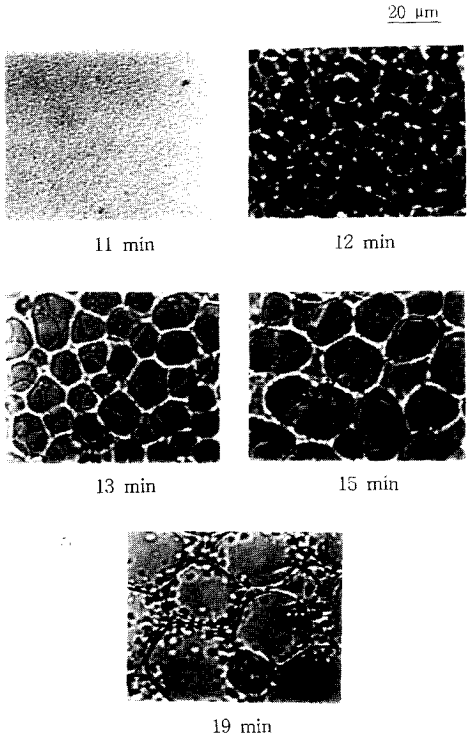


Fig. 5. Morphological development by optical microscope for EP/PSF 80/20 when cured at 240℃.

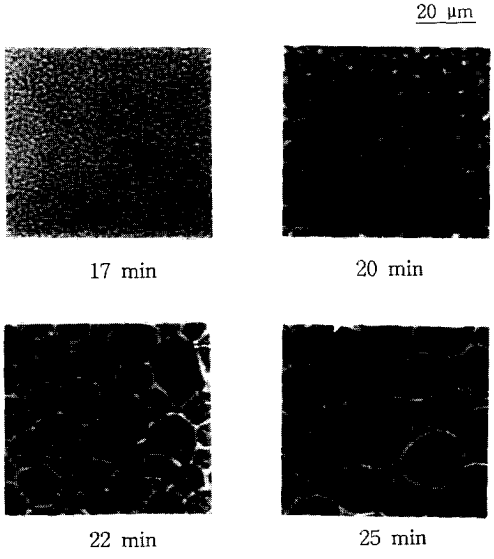


Fig. 6. Morphological development by optical microscope for EP/PSF 80/20 when cured at 220℃.

친다. 이중 유동성의 증가는 상분리속도, 경화반응속도는 망상구조 형성속도에 관련되어 있으며, 에폭시 함량의 증가는 경화온도의 증가와 같은 효과, 즉 상대적으로 망상구조 형성속도보다 상분리 속도에 더 큰 영향을 주었다고 설명될 수 있다.

Fig. 4는 광산란 실험을 통해 구한 D_m의 변화를 나타낸 그림으로 경화온도와 에폭시 성분의 함량이 증가할수록 상분리된 상의 크기가 증가함을 알 수 있었다. D_m의 크기는 에폭시 함량이 적은 EP/PSF 50/50 에서는 약 1㎛이며, 함량이 많은 EP/PSF 80/20은 4~20㎛의 크기로, 에폭시 함량이 많을수록 경화온도에 따른 최종 분산상의 D_m의 크기변화도 크게 나타났다.

모폴로지 관찰. 광산란 결과를 확인하기 위하여 경화된 시료로 광학현미경을 사용하여 최종 모폴로지와 경화 시간에 따른 모폴로지 변화를 관찰하였다.

Fig. 5와 6은 EP/PSF 80/20 조성에서 240℃와 220℃ 경화온도에서의 경화시간에 따른 상분리와 모폴로지의 변화를 나타낸 그림이다. 경화가 진행됨에 따라 상분리가 진행되는데, 상분리 초기에는 미세한 상이 고르게 분산되어 있는 모폴로지를 보이지만, 경화가 더 진행되면 분산되어있는 상들이 점점 커지고(ripening), 다시 주위 상들과 결합이 일어나는(coarsening) 상분리 최종 단계까지 진행됨을 알 수 있었다. 그리고 광산란 실험 결과에서와 같이 경화시간이 경과됨에 따라 상분리된 분산상의 크기가 커지는 것을 광학현미경에 의한 모폴로지의 변화실험을 통해 확인하였다. 또한 경화온도가 높을수록 상분리 시작시간이 빠르고 최종 상분리된 분산상의 크기가 커짐을 확인하였다.

Fig.7은 EP/PSF 60/40 조성의 220℃ 경화온도에서의 경화시간에 따른 상분리와 모폴로지의 변화를 나타낸 그림으로, 상분리 초기에 미세한 상들이 고르게 분산되어 있는것은 EP/PSF 80/20 조성에서와 같지만, 이 조성에서는 경화반응이 진행되어도 분산된 상이 EP/PSF 80/20 조성에서보다 상이 커지거나 주위 상들과 결합되는 정도가 적

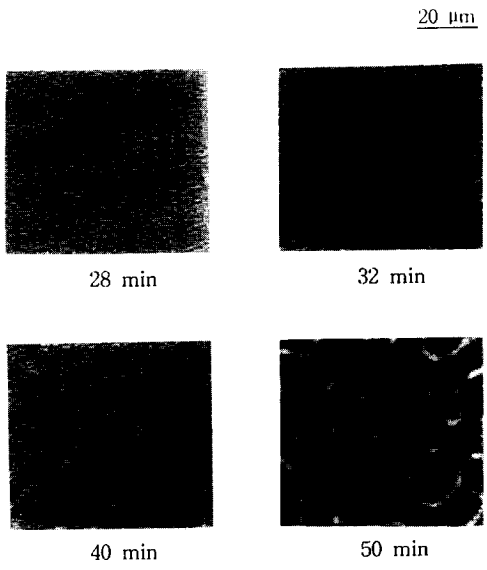


Fig. 7. Morphological development by optical microscope for EP/PSF 60/40 when cured at 220℃.

었다. 이는 첨가된 열가소성 고분자의 함량이 많을수록, 반응하는 에폭시의 농도가 낮아져 경화반응 속도가 느려지는 정도보다 혼합물의 유동성이 낮아짐에 기인한 상분리속도의 변화가 상대적으로 더 느려져서, 최종적으로 상분리된 분산상의 크기가 작아짐을 알수 있었다.

Fig. 8은 경화반응이 끝난 시료를 절단하여, SEM을 이용하여 단면 모폴로지를 관찰한 그림이다. 220℃에서 등온경화시킨 시료들로서, 에폭시의 함량이 증가할수록 상분리된 분산상의 크기가 증가함을 최종적으로 확인하였다. 광산란 실험에 의하면, EP/PSF 80/20은 약 14μm, EP/PSF 70/30은 2.3 μm, EP/PSF 60/40은 1.1μm, EP/PSF 50/50은 0.9μm으로 SEM 사진의 상 크기와 잘 일치하였다.

이와같이 열경화성 수지/열가소성 고분자 블렌드의 경우에는 열경화성 수지를 경화시킴에 따라 열경화성 수지의 분자량, 그에 따른 점도 등이 계속적으로 변화하게 되므로 열역학적 비혼화성 뿐만 아니라, 그 이외의 여러 인자들을 고려해야만 모폴로지 조절이 가능하게 된다. 따라서 열경화성 수지/열가소성 고분자 블렌드의 경화반응에 따른 최종 모폴로지는 구성 고분자 간의 열역학적 혼화성을 제외한다면 일차적으로 열경화성 수지의 경화반응 속도에 따라 결정되어진다.

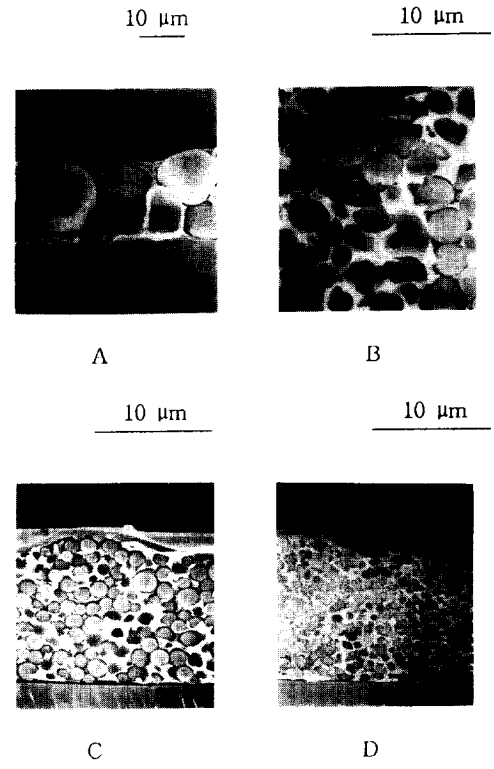


Fig. 8. Scanning electron micrographs of fractured surface for the various mixtures when cured at 220 ℃: (A) EP/PSF 80/20; (B) EP/PSF 70/30; (C) EP/PSF 60/40; (D) EP/PSF 50/50.

한편, 상분리가 시작되어 계속 진행되기 위해서는 혼화된 영역에 있던 분자들이 움직여 각각의 상으로 이동하여야 한다. 따라서, 계(system)를 이루고 있는 분자들의 확산(diffusion) 혹은 유동성(mobility) 정도에 따라 상분리 정도가 영향을 받는다.

이상에서 본 바와 같이 열경화성 수지/열가소성 고분자 블렌드의 강인화를 결정하는 주요 인자인 최종 모폴로지는 다음과 같은 인자들의 영향을 받

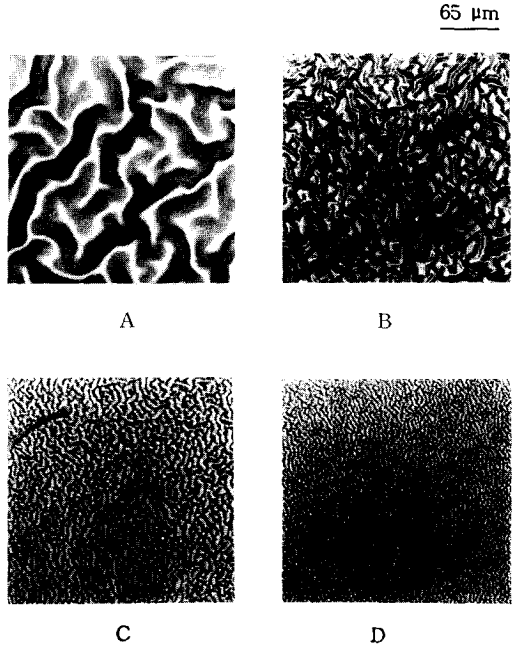


Fig. 9. Optical micrographs of final morphology for the various resin/curing agent ratio of EP/PSF 50/50 when cured at 220℃(by the Nomarsky prism): (A)2:4; (B)2:3; (C)3:2; (D)4:2.

게 된다.

(1) 경화반응 진행에 따른 열경화성 수지와 열가소성 고분자의 상용성

(2) 열경화성 수지의 경화반응 속도

(3) 열경화성 수지 및 열가소성 고분자의 유동성.

Fig. 7의 50 min의 사진과 Fig. 8의 C와 D에서 관찰할 수 있는 바와같이 40wt% 이상의 열가소성 고분자를 함유한 조성에서는 경화반응에 의해 상분리가 어느 정도 진행 되어진 후에 표면에 굴곡이 고르게 나타나는데, 이 굴곡의 크기는 경화온도가 증가할수록 커지고, 첨가된 열가소성 고분자의 함량이 많아질수록 작아졌다. 이러한 표면 굴곡이 생기는 이유는 에폭시 수지의 부피수축(volume shrinkage)의 크기에 기인한 결과라고 생각되며, 이 원인을 알아보기 위하여 다음과 같은 영향을 고려해 보았다.

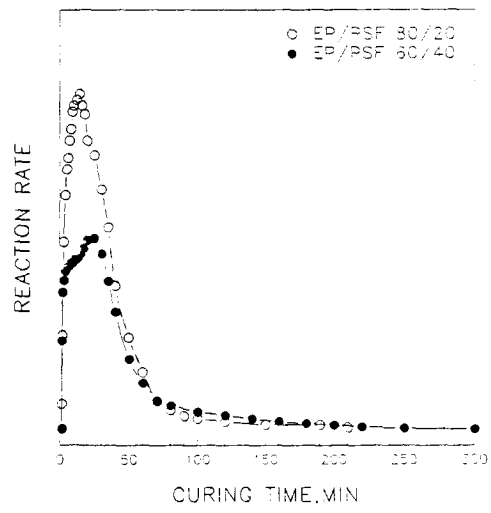


Fig. 10. Reaction rate vs. curing time for the various mixtures when cured at 220℃.

(1) 경화반응 중에 수분의 도입

(2) 경화반응 중의 산소의 도입

(3) 수지와 경화제의 함량비 조절

이중에서 (1)과 (2)에 대한 실험에 의하여는 뚜렷한 변화를 보이지 않으나, (3)에서는 상당한 영향을 받음을 실험을 통해 알 수 있었다.

Fig. 9는 수지와 경화제의 비율을 달리한 EP/PSF 50/50 조성의 최종 경화된 시료의 Nomarsky prism에 의한 광학현미경 사진이다. 경화제의 함량이 많아질수록 굴곡이 크게 나타남을 알수 있는데, 이는 미반응 에폭시 수지가 많을수록 굴곡이 작음을 보이는 결과이다. 본 실험에서 첨가된 열가소성 고분자의 함량이 많을수록 경화반응속도와 상분리 속도가 느려지며, 혼합물 내에 미반응 에폭시 수지가 많이 남게되어 상대적으로 부피수축이 적게되어 굴곡이 작게 나타나는 것으로 설명될 수 있다. 미반응 에폭시 수지의 의미는 4관능성 에폭시 수지의 부분적인 미반응을 포함하는 의미이다. 열가소성 고분자의 함량이 적은 경우는 경화반응속도와 상분리속도는 빠르지만 혼합물의 점도가 낮아 경화중에 생기는 내부응력(internal stress)에 거의 영향을 받지않는 것으로 생각되어진다.

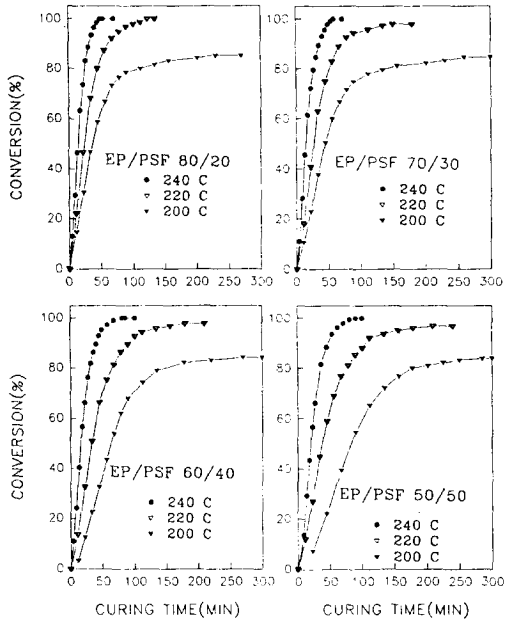


Fig. 11. Conversion vs. curing time for the various mixtures and curing temperature.

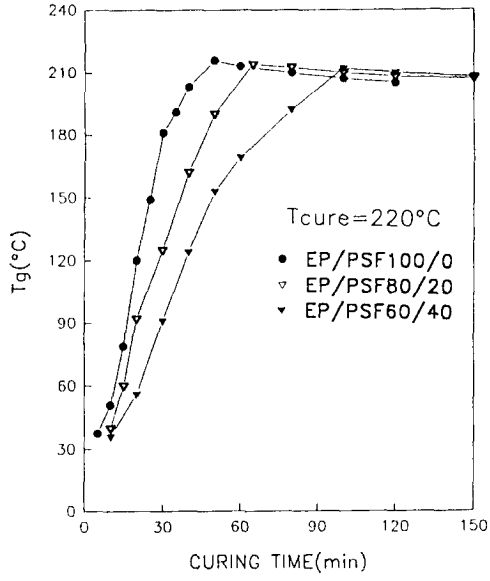


Fig. 12. T_g of epoxy component vs. curing time for the various mixtures when cured at 220℃.

에폭시의 전환율과 Tg의 변화. Fig. 10은 DSC를 이용하여 조성비를 달리하여 220℃에서 등온 경화반응 실험을 한 결과이다. 경화시간에 대한 발열 열흐름을 통해 반응속도는 반응초기에는 시간에 따라 증가하다가 최대점을 지난 다음 시간에 따라 감소하는 형태로 나타났다. 또한 에폭시 함량이 감소할수록 발열 peak의 높이는 낮아지며, 최고 반응속도가 관찰되는 시간이 긴 시간 쪽으로 이동함을 알 수 있었고, 발열 열흐름이 거의 일정하게 되어 경화반응이 완료되는 시간도 오래 걸림을 알 수 있었다. 이 결과로 에폭시의 함량이 감소할수록 경화반응속도가 느려지고 경화가 완료 될때까지 걸리는 시간도 길어짐을 알 수 있었다. 이러한 결과는 경화온도가 감소할 경우에도 마찬가지이다.

Fig. 11은 DSC 실험을 통해 얻은 결과를 이용하여 경화시간에 따른 전환율을 계산하여 조성별 경화온도의 영향을 나타낸 그림이다. 일정 조성에서 등온 경화온도가 증가할수록 최종 전환율에 이르는 시간이 짧아졌고, 같은 시간에서의 전환율은 높았다. 이는 경화온가 증가할수록 경화반응 속도가 빠름을 나타내는 결과이고, 일정 경화온도에서 에폭시의 함량이 증가함에 따른 결과도 마찬가지의 경향을 보임을 확인하였다.

그리고 220℃ 경화온도를 경계로, 그 이하의 등온 경화온도에서는 장시간 경화반응을 시켜도 완전히 경화되지 않았고, 또한 경화온도가 낮아질수록 최종 전환율이 작아짐을 알 수 있었다. 이는 경화가 진행됨에 따라 에폭시의 분자량이 증가하여 겔화와 유리화가 일어나게 되어 수지의 유동성이 감소하여, 더 이상 시간이 경과하여도 경화반응이 그다지 진행되지 못하기 때문이다.

Fig. 12는 220℃ 경화온도에서 경화시간에 따른 에폭시 성분의 T_g 변화를 조성별로 살펴본 그림이다. 여기에서도 앞의 실험 결과들과 마찬가지로 에폭시 성분의 함량이 증가할수록 T_g 의 증가가 빠름을 보여주며, 최대 T_g 에 도달하는 시간이 짧아졌고, 최대 T_g 가 220℃ 부근이였다.

분자량의 영향. 분자량이 상분리에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 화학구조는 완전히 동일하나 분자량만 다른 PSF(UDEL 3500)를 사용하여 비

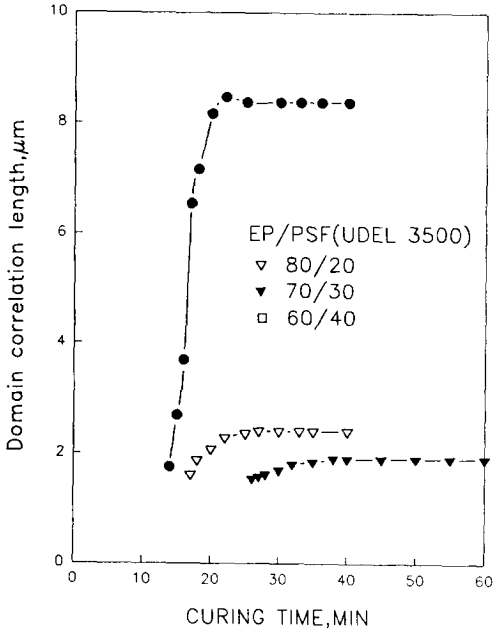


Fig. 13. Domain correlation length vs. curing time for the various mixtures(EP/PSF(UDEL 3500)) when cured at 220℃.

교하였다.

Fig. 13는 분자량이 높은 PSF(UDEL 3500)를 사용한 경우, 220℃ 경화온도에서 경화시간에 따른 D_m의 변화를 나타낸 그림이다. Fig. 4와 비교해 보면, 상분리가 관찰되는 시간은 그다지 차이가 없지만, 저분자량 PSF (UDEL 1700)이 약간 빨랐다. 또한 실험결과 이미 발표된 논문[29]의 Fig. 3에 나타나있는 상분리가 관찰되는 영역은 분자량의 차이에 그다지 영향을 받지 않지만, 상분리가 일어나는 경우에 분산상의 크기에는 약간의 차이를 보이고 있다.상분리된 분산상의 크기는 EP/PSF 70/30을 중심으로 에폭시 함량이 많은 경우는 저분자량 PSF가, PSF의 함량이 많은 경우는 고분자량 PSF가 더 크게 나타났다. 이는 혼합물의 상분리에는 유동성과 상용성이 서로 반대의 영향을 미치게 된다. 일반적으로 유동성이 좋은 것은 상분리를 증가시키며, 상용성이 좋은 것은 상분리를 감소시키는 효과가 있다고 설명할 수 있다. 저분자량 PSF가 고분자량 PSF보다 혼합물의 유동성과 상용성이 더 좋다. 에폭시의 함량이 증가할수록 혼합물의 유동성이 상용성보다 상분리에 더 큰 영향을 주기때문에 저분자량 PSF가 상분리된 분산상의 크기가 크며, 에폭시의 함량이 작은 경우에는 상용성이 유동성보다 더 큰 영향을미쳐 저분자량 PSF의 경우가 분산상의 크기가 작아지는 것으로 생각되어진다.

결 론

에폭시 수지, 경화제, 그리고 폴리썰폰의 혼합물로부터 에폭시의 경화반응 과정중에 일어나는 상분리 현상을 광산란 장치와 광학 현미경을 이용하여 관찰하고, DSC 결과와 비교 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

경화온도와 에폭시의 함량이 증가할수록 경화반응과 상분리가 빠르며, 혼합물의 점도도 낮아지고, 이로인한 혼합물의 유동성이 높아짐에 의해 혼화도가 감소하여 상의 크기가 증가한다. 또한 상분리가 일어나는 모든 경화온도와 조성에서 상분리 초기에 micro phase separation이 일어나 작고 균일한 크기의 상들이 고르게 분산되어 있다가 경화가 더 진행됨에 따라 분산된 상들이 커지고 커진 상들의 결합에 의해 상분리가 더 진행된다.

그리고 등온 경화온도가 낮아질수록, 첨가되는 열가소성 고분자의 함량이 증가할수록 혼합물의 유동성이 낮아져, 상분리 정도가 작아지며 최종 상분리된 분산상의 크기가 작아짐을 본 연구에서 확인할 수 있었다.

이 결과들로부터, 상의 크기, 경화반응속도, 그리고 상분리속도는 경화온도와 에폭시 성분의 함량에 비례하지만, 경화중의 혼합물의 점도에는 반비례 한다는 것을 알 수 있었다. 또한 경화반응속도와 상분리속도의 상대적인 비를 조절하여 모폴로지를 조절할 수 있음을 확인하였다.

감사의 글 : 본 연구는 1990년도 과학재단(KO-

SEF : 901-1005-002-2)의 연구비 지원에 의해 수행 되었기에 해당 연구기관에 감사하는 바이다.

참 고 문 헌

1. C. A. May, "Epoxy Resins Chemistry and Technology", 2nd Edn., Marcel Dekker, N. Y., 1988.
2. Keizo Yamanaka and Takashi Inoue, *Polymer*, 30, 662 (1989)
3. D. R. Paul and S. Newman, "Polymer Blend", Vol 1, 2, Academic, N. Y., 1978.
4. O. Olabisi, L. M. Robeson, and M. T. Shaw, Polymer-Polymer Miscibility", Academic, N. Y., 1979.
5. C. B. Bucknall, "Toughened Plastic", Applied Science, London, 1977.
6. C. K. Riew, "Rubber-Toughened Plastics", Advances In Chemistry Series, No. 222, ACS, Washington, 1989.
7. Takashi Inoue and Toshiaki Ougazawa, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A26(1)**, 147 (1989).
8. Jovan Mijovic, J. H. Kim, and John Slaby, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 1449 (1984).
9. R. S. Bauer, A. G. Filippov, L. M. Schlandt, and W. V. Breitigana, Proceedings of 32nd International SAMPE Symposium, April 6-9, 1104 (1987).
10. R. S. Bauer, Proceedings of 33rd International SAMPE Symposium, March 7-10, 1385 (1988).
11. R. S. Bauer, Proceedings of 34th International SAMPE Symposium, March 8-11, 889 (1989).
12. L. M. Schlandt, R. S. Bauer, and C. A. Blackburn, Proceedings of 34th International SAMPE Symposium, March 8-11, 917 (1989).
13. S. G. Chu, H. Jabloner, and B. J. Swetlin, U. S. Patent 4656207 (1987).
14. S. G. Chu, H. Jabloner, and T. T. Nguyen, Japanese Patent 1287112, 2000622 (1989).
15. S. G. Chu, H. Jabloner, and T. T. Nguyen, Japanese Patent 2135226, (1990).
16. S. G. Chu, H. Jabloner, and T. T. Nguyen, U. S. Patent 4946908, 4962161 (1990).
17. V. Altstadt, D. Gerth, H. G. Recker, and M. Stangle, *ACS. Polym, Prep.*, **33**, 400 (1992).
18. H. S. Lee and Thein Kyu, *Macromolecules*, **23**, 459 (1990).
19. D. S. Lee and S. C. Kim, *Macromolecules*, **17**, 268, 2193, 2222 (1984).
20. D. S. Lee and S. C. Kim, *Macromolecules*, **18**, 2173 (1985).
21. B. S. Kim, D. S. Lee, and S. C. Kim, *Macromolecules*, **19**, 2589 (1986).
22. D. S. Lee, T. M. Tak, G. S. Kim, and S. C. Kim, *Polymers for Advanced Technologies*, **1**, 231 (1990).
23. D. S. Lee and T. S. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 481 (1991).
24. Shuichi Nojima, Tatsuaki Tsutumi, and Takuhei Nose, *Polymer*, **14**, 225 (1982).
25. Takeji Hashimoto, Kouji Sasaki, and Hiromichi Kawai, *Macromolecules*, **17**, 2812 (1984).
26. Kouji Sasaki and Takeji Hashimoto, *ibid.*, **17**, 2818 (1984).
27. H. L. Snyder and P. Meakin, *J. Polym. Sci. Symp.*, **73**, 217 (1985).
28. N. C. Wang and C. M. Knobler, *J. Chem. Phys.*, **69**, 725 (1978).
29. 김진환, 김태호, 김태균, 안정범, 이두성, 폴리머, **17**, 543 (1993).
30. Bryan Ellis, "Chemistry and Technology of Epoxy/Resins", Ch. 4, ed. by S. J. Show, Chapman & Hall, Glasgow (1993)