

고성능 에폭시/폴리설향 블렌드의 상구조 형성에 대한 상용화제의 효과

윤태성* · 최형기* · 김봉섭** · 남재도 · 이두성†

성균관대학교 고분자공학과, *국립기술품질원 화학부, **선경인더스트리 R&D 센터

(1997년 12월 31일 접수)

Effect of Compatibilizer on the Structure Development of High Performance Epoxy/Polysulfone Blends

Taesusung Yoon*, Heyong Ki Choi*, Bong Sup Kim**, Jae Do Nam, and Doo Sung Lee†

Center for Advanced Functional Polymers, Department of Polymer Science and

Engineering, Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746, Korea

*Department of Chemistry, National Institute of Technology & Quality, Kwachun 427-010, Korea

**Sunkyoung Industries Ltd., R&D Center, Suwon 440-745, Korea

†e-mail : dslee@yurim.skku.ac.kr

(Received December 31, 1997)

요약: 에폭시/폴리설향 (EP/PSF) 블렌드의 상분리 구조형성에 있어서 상용화제로서 반응성 폴리설향 (PSF-COOH)을 첨가하여 그 함량 및 -COOH기의 농도에 대한 영향을 살펴보았다. 에폭시/폴리설향 블렌드는 전형적인 하한임계온도 (lower critical solution temperature, LCST) 형태의 상분리거동을 보여주었고, 경화반응 초기에는 전 조성에서 균일하고 투명한 상태를 보였지만, 경화반응이 진행됨에 따라 에폭시의 분자량이 증가하여 상분리가 일어났다. 반응성 폴리설향 첨가에 의하여 하한임계온도가 고온 쪽으로 이동하여 넓은 영역에 걸쳐 단일상 영역을 보여주었다. 반응성 폴리설향의 함량이 증가할수록 상분리된 분산상의 크기가 작아졌는데, 이는 EP와 반응성 PSF간의 화학반응으로 인한 in-situ formed EP-PSF 그라프트 공중합체가 생성되어, 상분리 초기과정에서 두 상간의 계면장력을 감소시키는 것과 동시에 EP rich상에서 겔화에 의하여 상분리 구조가 고정되는 것으로 생각된다.

ABSTRACT: The effect of composition and reactive group (-COOH) content of reactive polysulfone (PSF) on the structure development of epoxy (EP)/PSF blends was investigated. The EP/PSF mixture exhibited a LCST-type phase behavior. The morphology was measured by optical microscope. At the early stage of curing, the EP/PSF mixtures were homogeneous and transparent. By adding reactive PSF, the LCST shifts to high temperature region. It is caused by the increase of miscibility between the two phase due to in-situ formation of EP-PSF graft copolymer via the reaction of EP with reactive PSF. The phase-separated structure having small periodic distance was obtained by adding reactive PSF. The structure coarsening at final stage is delayed by in-situ formation of PSF-EP graft copolymer so that the phase-separated structure can be fixed at the early stage of spinodal decomposition by the gelation of EP-rich phase.

Keywords: phase-separation, gelation, reactive PSF, in-situ formed EP-PSF graft copolymer.

서 론

에폭시 강인화 연구의 시도로써, 1980년대에 들어 CTBN (carboxyl-terminated butadiene acrylonitrile random copolymer)이나 ATBN (amine-terminated butadiene acrylonitrile random copolymer)과 같은 액상고무에 의한 강인화 연구가 이루어져 왔다.¹⁻⁹ 이 개질 방법에 의한 상분리 구조는 고무성분의 첨가에 의한 열가소성 고분자의 강인성을 보여주는 HIPS (high impact polystyrene)나 ABS (acrylonitrile butadiene-styrene terpolymer)와 비슷한 상구조로서 에폭시 매트릭스에 액상고무가 분산되어 있는 상구조를 보여주고 있다. 그러나, 액상고무에 의한 에폭시 수지의 강인화로 내충격성은 어느 정도 향상되었으나 에폭시 매트릭스에 액상고무가 분산되어 있는 관계로, 에폭시 수지 고유의 특성인 탄성을 및 내열성을 저하시키는 결과를 초래하였다. 이에 1980년대 후반에, 연성적인 열가소성 고분자를 강성 고분자 매트릭스에 분산시킴으로써 강인화 효과를 내는 방법의 연구가 활발히 진행중이다. 이 방법은 액상고무에 의한 개질과는 달리 에폭시 수지의 특성인 탄성과 내열성을 저하시키지 않고 강인성을 향상시킬 수 있는 방법으로 주목을 받기 시작했다. 대표적인 열가소성 고분자로는 polycarbonate, poly(ether sulfone), poly(ether imide), poly(ether ether ketone) 등이 알려져 있다.¹⁰⁻¹⁹

한편, 상분리 구조에 있어서 계면간의 접착력을 향상시킬 목적으로 열가소성 고분자의 말단 또는 주쇄 중에 반응성기를 도입시켜 열경화성 수지와 화학반응으로 생성된 in-situ 블록 또는 그라프트 공중합체 (block and/or graft copolymers)에 의한 강인화 방법과²⁰⁻²⁸ 열경화성 수지와 열가소성 고분자에 직접 상용화제를 넣어 강인화시키는 방법들이 최근 활발히 전개되고 있다.²⁹ 전자에 의한 방법은 Kim 등에²⁰ 의하여 제안된 방법으로 에폭시 수지와 아민 말단 또는 하이드록실 말단 PES 간의 화학반응으로 인하여 생성된 in-situ 에폭시 수지-PES block copolymer가 상용화제의 역할을 하는 것이고, 후자에 의한 방법은 Pearson 등에²⁹ 의하여 제안된 방법으로 에폭시 수지와 폴리페닐렌옥사이드 (PPO)에 직접 상용화제로 SMA (styrene-maleic anhydride copolymer)를 혼

합한 방법으로 SMA의 maleic anhydride 성분은 에폭시 수지와 화학반응을 하고, SMA의 styrene 성분은 PPO와 상용성을 보임으로써 상구조의 제어를 가능케 하는 방법이다. 이러한 강인화 방법은 in-situ 또는 premade에 의하여 생성된 블록 또는 그라프트 공중합체가 두 상간의 계면장력을 감소시킴으로써 상분리 구조를 제어케 하는 것이다. 이처럼 열가소성/열가소성 고분자 블렌드에 사용된 상용화제의 개념을 열경화성/열가소성 고분자의 블렌드에 도입한다면 계면접착력이 향상된 열경화성 고분자/열가소성 고분자 블렌드의 다양한 상구조 조절이 가능하리라 본다.

본 연구에서는 이미 보고된 에폭시/폴리설펜 블렌드에³⁰⁻³² 상용화제로서 PSF 주쇄에 반응성기 (-COOH)가 치환된 폴리설펜을 첨가하여 상용화제의 함량과 -COOH의 몰농도에 따른 에폭시/폴리설펜 블렌드의 상구조 형성에 미치는 영향을 살펴보고자 한다.

실험

시 료. 에폭시 수지는 고온 습윤 특성이 우수한 4관능성 에폭시 올리고머인 *N,N,N',N'*-tetraglycidyl- α,α' -bis(4-amino-3,5-dimethylphenyl)-*p*-diisopropylbenzene (Shell사: EPON HPT1072, MW=624, epoxy equivalent wt.=188 g/mol, $T_g=41^\circ\text{C}$)을, 경화제로는 방향족 아민경화제인 α,α' -bis(3,5-dimethyl-4-aminophenyl)-*p*-diisopropyl benzene (Shell사: EPON HPT 1062, MW=400 g/mol, melting point=151-154 $^\circ\text{C}$)를 사용하였다. 에폭시 수지의 강인화제로는 폴리설펜 (PSF) (Amoco사: Udel 1700, $M_w=30\text{ K}$, $T_g=180^\circ\text{C}$)을 사용하였다. 또한 주쇄에 반응성기 (-COOH)가 각각 5 mol%, 7.9 mol% 도입된 PSF (PSF-COOH) (BASF사 실험실에서 구함, $M_w=33.5\text{ K}$)을 개질제로 선택하였는데, 이는 PSF 주쇄에 있는 COOH기가 에폭시와 반응하여 에폭시-PSF 공중합체를 형성하여 에폭시/PSF 블렌드에 있어서 상용화제 역할을 할 것으로 기대되기 때문이다. 본 연구에 사용된 물질들의 구조를 Fig. 1에 나타내었다.

상분리 거동을 추적하기 위해 PSF를 dichloromethane에 용해시킨 후 에폭시 수지와 경화제를 당량비로 혼합 (이하 EP)한 것을 각 조성별로

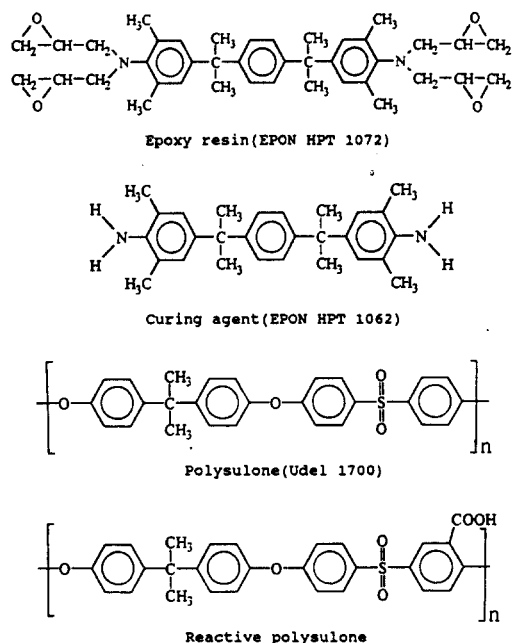


Figure 1. Chemical structure of materials used in this study.

첨가하여 5 wt% 용액을 제조하였다. 제조된 용액은 교반 후, cover glass에 캐스팅한 후 상온에서 15시간 이상 진공 건조하여 잔류용매를 제거하여 광산란 실험과 모폴로지 관찰에 사용하였다.

상 도. 에폭시/폴리설폰 블렌드와 에폭시/반응성 폴리설폰 블렌드의 상도를 작성하기 위하여 광산란 장치를 사용하여 상분리 시작점 (cloud point)을 구하였다. 여기에 사용된 블렌드는 경화제를 포함하지 않도록 제조하여 측정하였다. Cover glass에 캐스팅된 각 조성의 에폭시/PSF 필름을 세 가지의 다른 승온속도 (1, 2, 5 °C/min)로 온도를 올리는 동안 균일상에서 불균일상으로 변하는 온도를 구해 승온속도 0으로 외삽하여 구하였다. 본 연구에 사용한 광산란 실험장치는 이미 발표된 논문과 동일하였다.³³

모폴로지 관찰. Nikon사의 광학 현미경 (model Optiphot-2)에 일반 카메라와 VTR에 영상을 전해 줄 수 있는 감시용 카메라를 장착하여 일정 경화온도에서 경화반응 시간에 따른 각 조성에서의 상분리 구조형성과 상분리 기구를 관찰하였다.

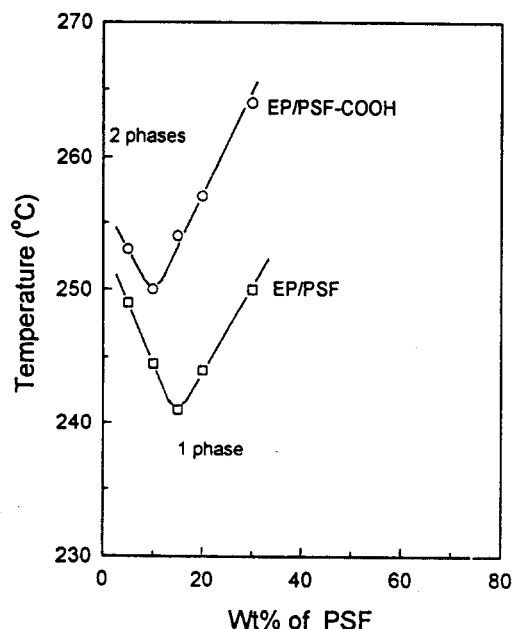


Figure 2. Phase diagram of EP/PSF and EP/PSF-COOH blends.

결과 및 고찰

EP/PSF 블렌드에 반응성 PSF를 첨가하여 EP와 반응성 PSF의 반응에 의하여 in-situ formed graft 공중합체를 생성시켜, 이 공중합체가 EP/PSF 블렌드의 상구조 형성에 미치는 영향을 살펴보았다. 반응성 PSF는 PSF 주쇄에 -COOH기가 7.9 mol% 도입된 것 (이하 PSF-H)과 5 mol% 도입된 것 (이하 PSF-L)을 사용하였다. EP/PSF 블렌드의 조성비는 90/10, 80/20, 70/30 그리고 60/40 wt%로 변화시켰으며, PSF-COOH의 농도는 0, 7.5, 15, 22.5 wt%로 변화시켰다.

상 도. Fig. 2에 EP/PSF와 EP/PSF-COOH (7.9 mol%) 블렌드의 상도를 나타내었다. 두 블렌드 모두 저온에서는 서로 섞이고 고온에서는 서로 섞이지 않는 전형적인 LCST (241 °C)형 상도를 보여주고 있다. 다만, 상용화제로서 PSF-COOH를 첨가한 경우, EP와 PSF간의 반응으로 인하여 생성된 EP-PSF 그라프트 공중합체가 상용화제 역할을 하여 EP/PSF보다 더 넓은 영역에 걸쳐 균일상 영역 (LCST : 250 °C)을 보여주는 것으로 생각된다.

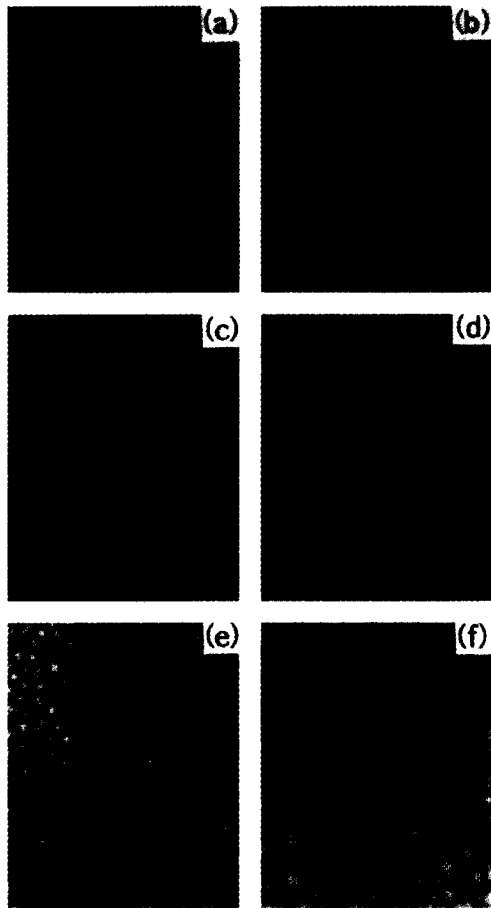


Figure 3. Morphological development of EP/PSF/PSF-H (70/30/0 wt%) and (70/7.5/22.5 wt%) during cure at 220 °C by optical microscope: 70/7.5/22.5 wt%: (a) 17 min; (b) 20 min; (c) 30 min; 70/30/0 wt%: (d) 15 min; (e) 20 min; (f) 25 min.

상구조 형성. Fig. 3은 EP/PSF 블렌드에 있어서 반응성 PSF가 상분리구조 형성과정에 미치는 영향을 알아보기 위하여 경화온도 220 °C에서 경화반응 시간에 따른 상분리 과정을 관찰한 것이다. Fig. 3 (a)~(c)는 반응성 PSF를 22.5 wt% 첨가한 것이고, Fig. 3(d)~(f)는 반응성 PSF를 첨가하지 않은 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 반응성 PSF를 첨가한 블렌드물에서는 반응성 PSF를 첨가하지 않은 블렌드물에 비하여 상분리 시작시간이 늦어졌으며 경화반응 시간 30분이 지난 후의 사진에서도 반응성

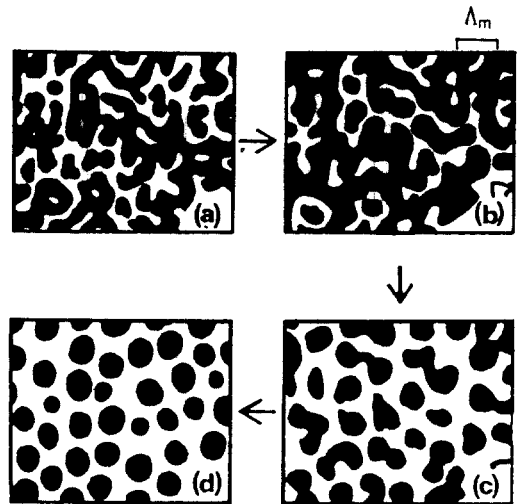


Figure 4. Schematic representation of phase separation scheme. *co*-continuous structure (a) develops at the early stage of spinodal decomposition and it grows self-similarly to yield the similar structure with longer periodic distance (b). Then the phase connectivity is interrupted to be converted to a fragmented structure (c) and further to the spherical domain structure (d).

PSF를 첨가하지 않은 블렌드물의 경화반응 시간 17분과 같은 모폴로지를 보여주고 있으며 구조주기 (periodic distance) 또한 상당히 작아졌음을 알 수 있다. 이는 반응성 PSF를 첨가함으로써 EP와 반응하여 EP-PSF 그라프트 공중합체 또는 블록 공중합체가 형성되었고, 이 생성된 공중합체에 의해 상분리 초기과정에서 계면장력이 감소된 상태에서 EP의 젤화에 의해 구조가 고정된 결과로 스피노달 초기의 상분리 구조가 얻어졌다. 공중합체 형성에 의한 상용성 향상에 대하여는 Okamoto 등에 의해 발표된 바 있다.³⁴

이러한 PSF와 EP와의 경화반응과 상분리의 경쟁반응에 따른 상구조 형성과정을 Inoue 등이¹⁵ 제시한 스피노달 상분리 형성과정의 개략도 (Fig. 4)를 가지고 해석하면 다음과 같다. 경화반응의 초기에는 균일한 혼합물이 스피노달 분해 양식으로 상분리가 개시, 서로 연결된 상분리 구조(*co*-continuous structure)를 보이며 (a), 경화반응의 진행과 함께 그 상분리 구조는 자기 상이적(*self*-similarly)으로 성장하다가 (b), 계면장력의 증가에 의해 상의 연속성은 서

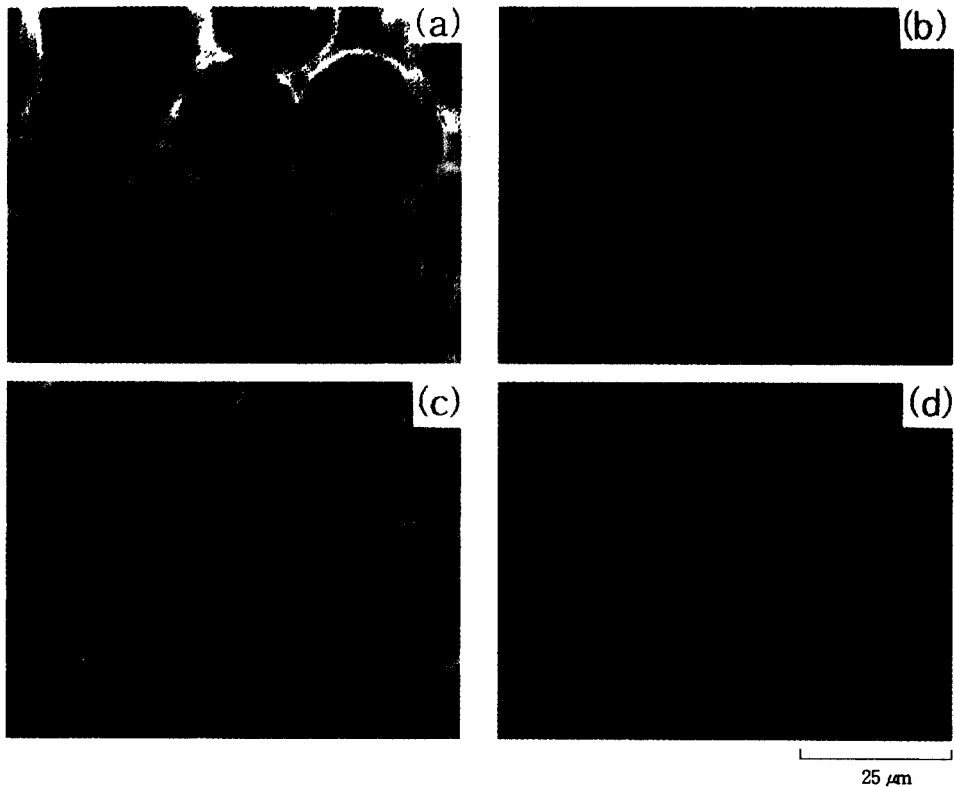


Figure 5. Optical micrographs of EP/(PSF/PSF-H) (80/(20) wt%) blend cured at 240 °C with various PSF/PSF-H composition : (a) 20/0 ; (b) 15/5 ; (c) 10/10 ; (d) 5/15.

서히 잃어버려지고 (c), (d), 이후 coarsening 과정에 들어가 최종적으로는 3차원적으로 규칙성 있게 분산된 구조를 보여주고 있다. 따라서 Fig. 3(b)는 반응성 PSF를 첨가함으로 인하여 Fig. 4의 (c)에서 (d)로 진행하는 단계에서 계면장력의 감소에 의하여 상의 연속성을 유지한 채 EP의 겔화에 의하여 구조가 고정되지 않았나 생각된다.

Fig. 5에 경화온도 240 °C에서의 EP/PSFs (PSF/PSF-H) (80/20 wt%) 블렌드에 있어서 반응성 폴리설폰 함량이 상분리 구조에 미치는 영향을 알아보기 위해 반응성 PSF 0, 5, 10, 15 wt%로 변화시켜 가며 얻은 경화물의 최종 모폴로지이다. PSF-H의 함량이 0, 5, 10, 15 wt%로 증가할수록 상분리된 분산상의 크기가 작아졌다. 이는 에폭시 수지와 PSF-H와의 반응으로 생성된 in-situ EP-PSF 그라프트 공중합체가 EP와 PSF간에 상용화제 역할을 하여 상분리 속도를 지연시키고 에폭시 수지의 겔화

에 의해 상분리 초기에 구조가 고정되었기 때문이라 생각된다. 각 조성에서의 상분리 구조를 보면, EP/PSF/PSF-H (80/20/0 wt%)는 PSF 매트릭스에 에폭시가 분산상을 이루고 있는 spherical 구조이며, EP/PSF/PSF-H (80/15/5 wt%)는 dual phase로 크게는 PSF 매트릭스 구조에 에폭시가 분산상을 이루는 spherical 구조를 보이며, 다시 에폭시 리치상에서 과냉각도의 변화에 따른 제2 상분리가 일어나 PSF가 분산되어 있는 구조를 보여주고 있다. 한편 EP/PSF/PSF-H (80/10/10 wt%)와 (80/5/15 wt%)는 에폭시 매트릭스에 PSF가 분산상을 이루는 spherical 구조를 보이고 있다. 이 결과는 PSF-H의 첨가는 상들의 계면장력에 영향을 주어, 상전환 (phase inversion)이 일어나는 조성비가 바뀌게 된다는 것을 알 수 있다.

Fig. 6은 EP/PSF (90/10 wt%) 블렌드에 있어서 반응성 PSF의 -COOH 몰농도 (5 mol% 및 7.9

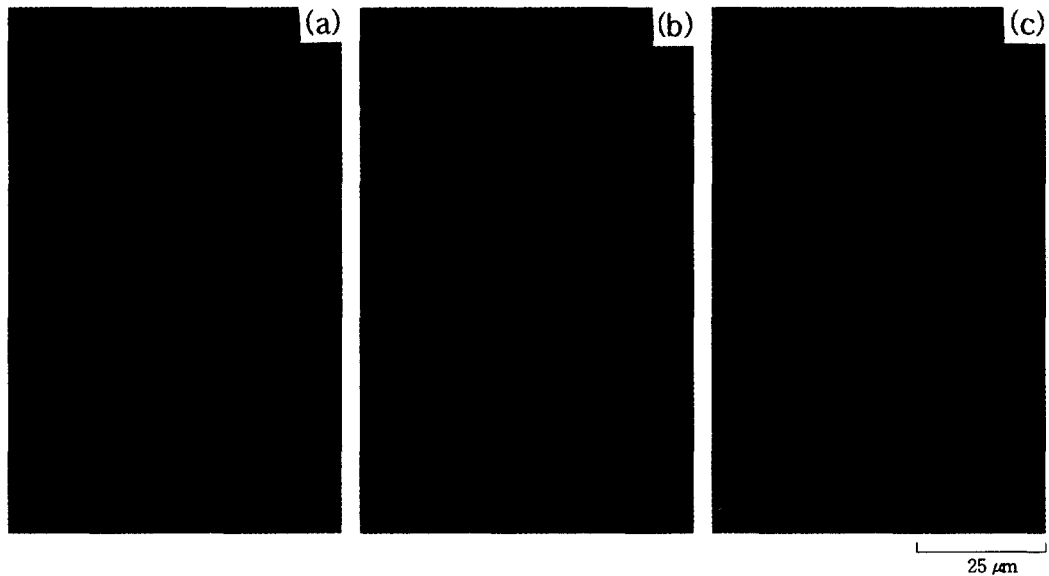


Figure 6. Optical micrographs of EP/(PSF/PSF-COOH) (90/(5/5) wt%) and (90/(10/0) wt%) blend cured at 220 °C with different PSF-COOH mole concentration : (a) PSF-H(-COOH 7.9 mol%) ; (b) PSF-L(-COOH 5 mol%) ; (c) EP/PSF (90/10 wt%) (none PSF-COOH).

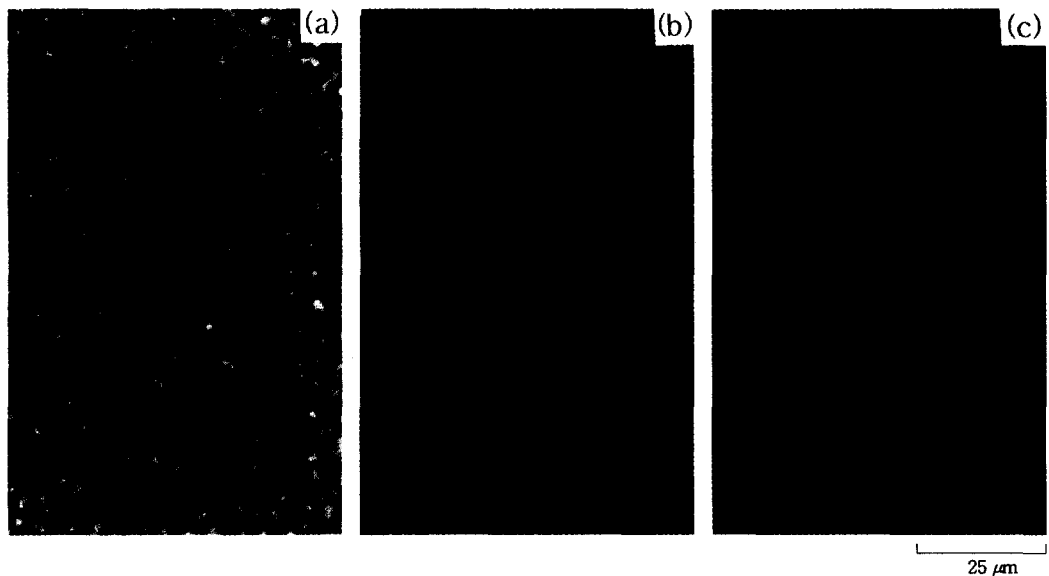


Figure 6. Optical micrographs of EP/(PSF/PSF-COOH) (90/(5/5) wt%) and (90/(10/0) wt%) blend cured at 220 °C with different PSF-COOH mole concentration : (a) PSF-H(-COOH 7.9 mol%) ; (b) PSF-L(-COOH 5 mol%) ; (c) EP/PSF (90/10 wt%) (none PSF-COOH).

mol%)에 따른 상분리 구조를 알아보기 위하여 경화 온도 220 °C에서 경화시켜 얻은 경화물의 최종 모폴

로지이다. -COOH가 7.9 mol% 치환된 PSF-H와 5 mol% 치환된 PSF-L간의 효과를 비교해 보면,

PSF-H가 PSF-L보다 분산상의 크기가 작았는데, 이는 EP와 반응할 수 있는 반응성기의 농도가 증가한 만큼 in-situ 에폭시-PSF 그래프트 공중합체가 많이 생성되어 두 상간의 계면접착력을 증가시키는 상용화제의 효과가 증가되었기 때문이라 생각된다. 참고로 반응성 PSF가 첨가되지 않은 EP/PSF (90/10 wt%) 블렌드와 비교했을 때, 첨가된 경우가 상 분리된 분산상의 크기가 작았다.

Fig. 7에 EP/PSF/PSF-H (60/20/20 wt%) 블렌드에 있어서 반응성 폴리설폰을 20 wt%로 고정시킨 후 경화온도에 따른 상분리 구조를 알아보기 위해 경화온도를 200~240 °C로 변화시켜가며 얻은 경화물의 최종 모폴로지이다. 경화온도가 낮아질수록 분산상의 크기가 작아졌는데, 이는 경화온도가 낮아짐에 따라 경화반응 속도에 비하여 상분리 속도의 감소가 커 상분리가 충분히 진행되기 전에 겔화가 되거나 경화반응에 따른 T_g 의 상승에 의한 계의 유리화(vitrification)로 구조가 동결되는 것으로 생각된다.

결 론

EP/PSF 블렌드의 상구조 형성에 있어서 반응성 PSF-COOH의 함량 및 -COOH 몰농도가 상분리 구조에 미치는 영향을 살펴보았다. EP/PSF 블렌드에 PSF-COOH를 첨가함으로써 인하여 상분리 시작점과 상분리된 분산상의 크기가 작아졌는데, 이는 EP와 PSF간의 반응으로 in-situ EP-PSF 그래프트 공중합체가 생성되어, 두 상간의 계면장력을 감소시켜 상분리를 지연시키기 때문이라 생각된다. 또한 경화온도가 낮아질수록 상분리된 분산상의 크기가 작아졌는데, 이는 경화반응 속도에 비해 상분리 속도의 감소가 크며, 이로 인해 상분리 초기에 에폭시 수지의 겔화에 의하여 상구조가 고정되었기 때문이라고 생각된다. EP/PSF/PSF-COOH 블렌드에서 PSF-COOH 몰농도가 증가할수록 상분리된 분산상의 크기가 작은 것으로 보아 반응성기의 농도증가에 따라 상용화제 효과가 증가하였음을 알 수 있었다.

감사의 글: 이 연구는 1996년도 학술진흥재단의 공동과제 연구비에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. C. B. Bucknall and T. Yoshii, *British Polym. J.*, **10**, 53 (1978).
2. T. T. Wang and H. M. Zupko, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 2391 (1981).
3. S. C. Kunz, J. A. Sayre, and R. A. Assink, *Polymer*, **23**, 1897 (1982).
4. P. Bartlet, J. P. Pascault, and H. Sautereau, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2955 (1985).
5. A. J. Kinloch, D. G. Gilbert, and S. J. Shaw, *J. Mater. Sci.*, **21**, 1051 (1986).
6. A. F. Yee and R. A. Pearson, *J. Mater. Sci.*, **21**, 2462 (1986).
7. A. Takemura, B. Tomita, and H. Mizumachi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 4031 (1985).
8. K. Yamanaka, Y. Takagi, and T. Inoue, *Polymer*, **30**, 1839 (1989).
9. S. M. Moschiar, C. C. Riccardi, R. J. J. Williams, D. Verchere, H. Sautereau, and J. P. Pascault, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 717 (1991).
10. K. Yamanaka and T. Inoue, *J. Mater. Sci.*, **25**, 241 (1990).
11. C. B. Bucknall and I. K. Patridge, *Polymer*, **24**, 639 (1983).
12. C. B. Bucknall and I. K. Patridge, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 54 (1986).
13. R. S. Raghava, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **25**, 1017 (1987).
14. C. B. Bucknall and A. H. Gilbert, *Polymer*, **30**, 213 (1989).
15. K. Yamanaka and T. Inoue, *Polymer*, **30**, 662 (1989).
16. D. J. Hourston and J. M. Lane, *Polymer*, **33**, 1379 (1992).
17. B. S. Kim, T. Chiba, and T. Inoue, *Polymer*, **34**, 2809 (1993).
18. C. M. Gomez and C. B. Bucknall, *Polymer*, **34**, 2111 (1993).
19. C. B. Bucknall, C. M. Gomez, and I. Quintard, *Polymer*, **35**, 353 (1994).
20. B. S. Kim, T. Chiba, and T. Inoue, *Polymer*, **35**, 67 (1995).
21. M. Akay and J. G. Cracknell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 663 (1994).
22. S. J. Pak, G. D. Lyle, R. Mercier, and J. E. McGrath,

- Polymer*, **34**, 885 (1993).
23. A. J. Mackinnon, S. D. Jenkins, P. T. McGrail, and R. A. Pethrick, *Polymer*, **34**, 3252 (1993).
24. T. Ohsoko, K. Nagura, and I. Nozue, *Polymer*, **34**, 5080 (1993).
25. G. S. Bennett, R. J. Farris, and S. A. Thompson, *Polymer*, **32**, 1663 (1991).
26. K. Kubotera and A. F. Yee, *SPE ANTEC'92*, 2610 (1992).
27. A. F. Yee and R. A. Pearson, *J. Mater. Sci.*, **21**, 2462 (1986).
28. J. L. Hedrick, I. Yilgor, G. L. Wilkes, and J. E. McGrath, *Polym. Bull.*, **13**, 201 (1985).
29. R. A. Pearson and A. F. Yee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1051 (1993).
30. T. Yoon, B. S. Kim, and D. S. Lee, *Polymer(Korea)*, **20**, 403, 412 (1996).
31. T. Yoon, J. Kim, Y. H. Park, and D. S. Lee, *Polymer(Korea)*, **18**, 754 (1994).
32. B. L. Park, T. Yoon, B. S. Kim, and D. S. Lee, *Polymer(Korea)*, **20**, 582 (1996).
33. J. Kim, T. H. Kim, T. K. Kim, J. B. Ahn, and D. S. Lee, *Polymer(Korea)*, **17**, 543 (1993).
34. M. Okamoto and K. Shiomi, *Polymer*, **35**, 4618 (1994).