Polymer (Korea) Vol. 26, No. 3, pp 344 352 (2002)

촉매형 개시제로 경화된 이관능성 에폭시 수지의 열적 특성 및 파괴인성

박수진†ㆍ허건영ㆍ이재락
한국화학연구원 화학소재연구부
(2002년 2월 14일 접수, 2002년 3월 15일 채택)

Thermal Properties and Fracture Toughness of Difunctional Epoxy Resins Cured by Catalytic Initiators

Soo-Jin Park†, Gun-Young Heo, and Jae-Rock Lee
Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology
P.O. Box 107, Yusong, Taejon 305-600, Korea
†e-mail: psjin@krict.re.kr
(Received February 14, 2002;accepted March 15, 2002)

요 약 : 본 연구에서는 두 가지 열잠재성 양이온 촉매인 triphenyl benzyl phosphoinium hexafluoroantimonate (TBPH)와 benzyl 2-methylpyrazinium hexafluoroantimonate (BMPH)를 새로이 합성하였다. 그리고 TBPH 혹은 BMPH 1 phr에 의해 개시되어진 이관능성 에폭시 수지 (diglycidylether of bisphenol A, DGEBA)의 열 및 기계적 특성들을 연구하였다. 그 실험적인 결과들로서, 에폭시/TBPH 시스템은 에폭시/BMPH 시스템 보다 더 높은 경화 온도와 임계응력 세기인자 (K_{IC}) 값을 보였다. 이것은 TBPH에서 4개의 페닐기의 느린 열확산 속도와 벌크 구조 때문으로 사료된다. 그러나, Coats-Redfern 방법에 의하여 결정된 분해 활성화 에너지는 TBPH의 경우가 더 낮게 나타났다. 이러한 결과는 TBPH의 입체장애에 의해서 끊어진 짧은 사슬 구조가 발달되었기 때문인 것으로 사료된다.

ABSTRACT : In this work, two thermal cationic latent catalysts, i.e., triphenyl benzyl phosphonium hexafluoroantimonate (TBPH) and benzyl 2-methylpyrazinium hexafluoroantimonate (BMPH) were newly synthesized. And the thermal and mechanical properties of difunctional epoxy (diglycidylether of bisphenol A, DGEBA) resins initiated by 1 phr of either TBPH or BMPH catalyst were investigated. As experimental results, the epoxy/TBPH system showed higher curing temperature and critical stress intensity factor (K_{IC}) than those of epoxy/BMPH. This could be interpreted in terms of slow thermal diffusion rate and bulk structure of four phenyl groups in TBPH. However, the decomposed activation energy determined from Coats-Redfern method was lower in the case of epoxy/TBPH. This result was probably due to the fact that broken short chain structure was developed by steric hindrance of TBPH.

Keywords **:** *thermal cationic latent catalyst, critical stress intensity factor, bulk structure, Coats-Redfern, steric hindrance.*

서 론

고분자 복합재료는 성질이 다른 여러 가지 고분자 재료를 혼합하여, 사용하는 목적에 유용하게 그 특성을 발현하도록 만든 재료로서, 비강도, 비경량, 비탄성율, 내약품성, 그리고 전기절연성 등의 우수한 물성을 가지고 있다. 따라서 항공 우주 관련 분야에서부터 고분자 자체를 소재로 사용하는 분자전자학, 인공장기를 활용하는 의료용 재료에 이르기까지 일상생활에 있어서 관계되지 않은 분야가 없을 정도로 광범위하며 첨단 과학의 기초소재로서 그 중요성이 확대되고 있다.[1,2]

고분자를 기지재로 사용하는 고분자 복합재료는 기지재의 우수한 특성을 그대로 지닐 뿐 아니라 복잡한 성형을 할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 기지재는 강화재를 적절히 결속시켜 강화재의 특성이 효율적으로 복합재료로 전환되게 하는 역할을 하며 강화재의 표면이 기계적으로 마모되는 것을 막아 준다. 기지재의 요건 중에서 가장 먼저 생각하여야 할 것이 강화재와의 접착력인데 이러한 관점에서 열경화성 수지가 대표적으로 고려될 수 있다.[3]

대표적인 열경화성 수지인 에폭시 수지는 전기적 기계적 성질뿐 아니라 치수 안정성, 내마모성 그리고 내약품성 등이 우수하기 때문에 산업전반에 걸쳐 널리 사용되고 있다. 하지만 이 에폭시 수지는 단독으로 사용되는 경우는 거의 없고 경화제와 반응하여 3차원 망상 구조를 형성시켜 사용하게 되는데,[4] 이 3차원 망상구조에 의해 에폭시 경화물의 물성이 좌우되며, 3차원 망상구조의 가교밀도를 높게 제어할수록 경화물은 brittle해지고 높은 유리전이온도 (T_g)를 갖는 것으로 보고되어진 바 있다.[5,6] 따라서 최근 들어 에폭시 경화물의 특성을 제어하기 위한 경화제의 연구가 증대되고 있다.

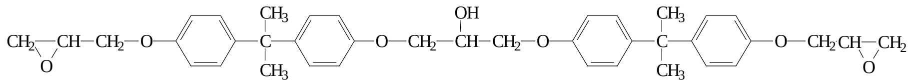
에폭시 수지와 반응하여 열경화성 물질로 경화시키며 3차원 망상구조의 형성에 영향을 주는 대표적인 경화제로는 산무수물류와 아민류 등을 들 수 있는데, 산무수물류는 낮은 반응성으로 인해 장시간 경화에 따른 에너지 손실이 크고,[7] 아민류는 유독성 가스를 발생시켜 환경과 인체에 유해하기 때문에[8] 이러한 문제점들을 해결할 수 있는 촉매형 경화제로서의 잠재성 양이온 촉매가 연구되어졌다.[9] 이러한 촉매형 경화제는 일반적인 저장조건에서의 우수한 안정성과 소량으로도 경화가 가능하다는 등의 장점 때문에 주목받고 있다.[10] 에폭시 수지의 경화 반응에 있어서 전형적인 잠재성 개시제로는 BF_4^-, PF_6^-, AsF_6^-, SbF_6^- 등의 metal halide 음이온을 함유하고 있는 aromatic onium 염 등을 들 수 있다.[9-11]

본 연구에서는 triphenyl phosphine을 사용하여 SbF_6^-을 함유하고 있는 잠재성 양이온 촉매인 tri-phenyl benzyl phosphonium hexafluoroantimonate (TBPH)를 합성하였다. 그리고 pyrazine을 출발물질로 하여 합성된 잠재성 양이온 촉매 중의 하나인 benzyl-2-methylpyrazinium hexafluoroantimonate (BMPH)와 본 실험에서 합성된 TBPH를 개시제로 하여, 이관능성 에폭시 수지 (diglycidylether of bisphenol A, DGEBA)에 각각 첨가하여 시차주사 열량계와 열중량 분석기를 통해 열적 특성을 알아보았다. 또한 파괴인성실험 (K_{IC})을 통해서 기계적 물리적 특성을, 그리고 주사전자 현미경을 사용하여 파단면의 파단특성을 연구하였다.

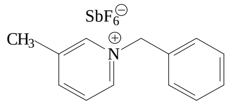
실 험

재 료. 잠재성 양이온 촉매로 사용된 BMPH는 전보에[12] 나타낸 합성법을 바탕으로 합성한 것을 사용하였으며, 본 실험에서는 TBPH만을 순도 99%인 tri-phenyl phosphine으로부터 합성하였다. TBPH 합성의 유도체로는 순도 98%인 benzyl bromide를 사용하였으며, 염교환 반응의 염으로는 metal halide 음이온을 함유하고 있는 aromatic onium 염인 $NaSbF_6$ (sodium hexafluoroantimonate)를 사용하였다. 이때 사용된 시약은 모두 특별한 정제 없이 Aldrich에서 구입한 것을 그대로 사용하였으며, 용매로는 acetonitrile, ether, 그리고 methanol 용매를 사용하였다. 이관능성 에폭시 수지로는 국도화학의 diglycidylether of bisphenol A (DGEBA, 국도화학(주) : YD-128, 점도 12000 cps, 밀도 1.16 g/cm^3, E.E.W=185 190 g/eq)를 사용하였고, 사용된 재료의 화학 구조식은 Figure 1에 나타내었다.

촉매 합성 [TBPH]. 실온에서 triphenyl phosphine (13 g, 0.05 mol)을 acetonitrile (40 mL)에 용해시킨 후 benzyl bromide (19 g, 0.11 mol)을 넣고 1

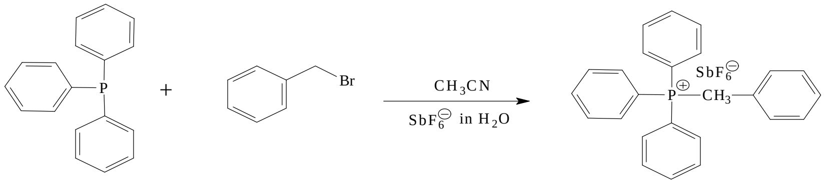


DGEBA



BMPH

Figure 1. Structures of DGEBA (YD - 128) and BMPH.



Triphenyl phosphine Benzyl bromide

Triphenyl benzyl phosphonium hexafluoroantimonate (TBPH)

Figure 2. Synthesis mechanism of TBPH.

2일 동안 교반시킨 후 1차 생성물을 얻었다. 이 얻어진 1차 생성물을 감압하에서 acetonitrile로 세척한 후 잔류용매 등을 제거하기 위해 진공오븐을 사용하여 건조시켰다. 이 감압 건조시킨 생성물을 ether로 정제하여 불순물 등을 제거하고 무게를 잰 후, 동일한 몰비의 $NaSbF_6$ (sodium hexafluoroantimonate)를 증류수에 천천히 조금씩 가하면서 용해시킨 후 정제된 생성물을 첨가하여 용해시켰다. 이것을 다시 정제한 후 methanol/증류수 (95:5)로 재결정하여 흰색 결정을 얻었다. 반응 메카니즘은 Figure 2에 나타내었다.

시편제조. 에폭시 수지는 80 ℃로 유지되는 진공오븐 속에서 잔류한 유기용제와 수분 등을 1차로 제거한 뒤 사용하였고, 개시제로 사용한 촉매 BMPH와 TBPH는 에폭시에 직접 녹지 않으므로 아세톤 용매에 녹여 사용하였다. 용매에 녹인 BMPH와 TBPH를 각각 에폭시에 1 phr 첨가하여 이를 적당한 온도에서 교반시킨 다음 실온의 진공오븐에서 상온 감압 건조시켜 에폭시내의 잔류 유기용매 및 기포 등을 제거하였다. 이 에폭시 혼합물들을, Airtec사 이형제 Rease #19로 처리한 후 80 ℃로 예열시킨 6 mm 두께의 실리콘 고무 spacer로 구성되어 있는 각각의 성형용 몰드에 서서히 채운 후 대류오븐에서 180 ℃ (2시간), 220 ℃ (2시간)의 경화조건으로 시편을 제조하였다.

열분석 실험. BMPH와 TBPH 각각 1 phr을 첨가하고 잔류 유기용매 및 기포 등을 제거한 에폭시 경화물을 시차주사 열량계 (differential scanning calorimeter, DSC: Perkin Elmer DSC - 6)를 사용하여 질소 분위기 하에서 승온속도는 10 ℃/min으로, 측정범위는 30 400 ℃의 온도범위에서 실행하였다. 또한 동일 혼합물의 열안정성을 측정하기 위해서 열중량 분석기 (thermogravimetric analysis, TGA: du Pont, TGA - 2590)를 사용하여 DSC와 동일한 분위기와 승온속도로 측정범위는 30 850 ℃의 온도범위에서 실행하였다.

기계적 특성. 본 에폭시 경화 시스템의 기계적 특성을 알아보기 위해서 파괴인성 요소 중 하나인 임계응력세기인자 (critical stress intensity factor, K_{IC})를 측정하였다. BMPH와 TBPH로 경화된 시편을 ASTM D 5045 - 95 1a에 준하여 5개의 SENB (single edge notched bending) 시편으로 준비한 뒤 UTM (united test machine, Lloyd)을 사용하여 측정하였다. 지지대간 거리와 시편 두께와의 비 (span - to - depth ratio)는 4:1로 고정하였으며, cross - head speed는 1 mm/min로 유지하였고 K_{IC} 값은 평균값을 사용하였다.

주사 전자 현미경 분석. 잠재성 양이온 촉매인 BMPH와 TBPH에 의해 경화된 시편의 파단특성을 알아보기 위하여, K_{IC} 테스트에 의하여 파단된 시편의 파단면을 주사 전자 현미경 (scanning electron micro - scopy, SEM, JEOL JXA 840A)을 사용하여 5000배의 배율로 관찰하였다.

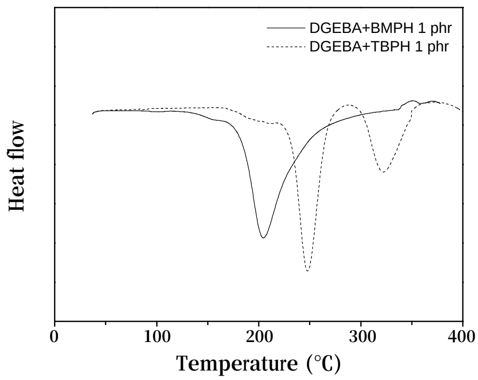


Figure 3. DSC thermograms of DGEBA/BMPH and DGEBA/TBPH systems.

결과 및 고찰

열분석 실험. 잠재성 양이온 촉매인 TBPH에 의한 DGEBA 경화 시스템의 동적 DSC 열분석도를 Figure 3에 나타내었다. 일반적으로 양이온 촉매에 의한 경화 반응은 에폭시 수지 내에 균일하게 분자 수준으로 존재하는 양이온 촉매가 열이나 UV 등의 외부 에너지를 받음으로써 강산이 생성되고, 그 때 활성화된 양이온이 에폭시 수지 내 에폭사이드기와 반응하여 개환 반응을 일으키게 된다.[13] 또한 개환 반응 후 메카니즘은 에폭시 수지 내의 수산화기와의 반응에 의해 일어날 수 있는 에폭사이드기의 개환 반응 (activated monomer, AM)과, 활성화된 사슬말단과 에폭사이드기와의 반응 (activated chain - end, ACE),[13,14] 에폭시 수지내의 수산화기와 반응하여 생성된 $H^+SbF_6^-$의 루이스 산 공정에 의한 활성화된 aromatic onium 염과 에폭사이드와의 반응 (activated onium salt, AOS), 그리고 3차원 망목상 구조를 이루는 에스테르화 반응이 일어나게 된다. Figure 4에 이와 같은 TBPH 경화 메카니즘의 결과를 나타내었다. Figure 3에서 보는바와 같이 DGEBA에 BMPH를 혼합하여 경화시킨 경우 최대 발열 피이크가 203 ℃ 정도의 고온에서 나타났으며, 비교적 고온으로 갈수록 피이크가 완만해지는 것을 확인할 수 있었다. 반면 TBPH를 혼합하여 경화시킨 경우는, 최대 발열 피이크가 250 ℃ 이상의 고온에서 나타났으며 비교적 좁은 온도 범위에서 급격히 경화하는 경향을 보였다. 이것은 TBPH가 BMPH에 비해 구조적으로 4개의 phenyl기를 가지고 있어 구조적 입체장애가 크고 열확산이 제한되어 그로 인해 안정성이 높아지기 때문인 것으로 사료된다.[15] 또한 TBPH의 경우 발열 피이크가 두 개 이상 나타나는 것으로 보아 TBPH의 경화 시스템은 두 개 이상의 반응 경로로 반응이 진행되는 것으로 사료된다.[16] 즉, Figure 4에서 나타내는 바와 같이 TBPH의 경우 DSC 열분석도의 250 ℃에서 생성된 피이크는 친전자성과 친핵성 공격이 모두 가능한 활성화된 양이온이 에폭사이드 및 수산화기와 반응해서 생긴 것으로 사료되며, 뒤이어 나타난 300 ℃ 이상의 고온에서의 발열 피이크는 이 활성점을 이어받은 에폭사이드기가 다른 단량체들을 공격함으로써 3차원 망상 구조를 이루는 성장 반응에 의한 발열 피이크로 보여진다. 그리고 TBPH 경화 시스템의 분해과정은 이 고온의 발열 피이크가 나타난 후 바로 시작됨을 확인하였다.

열적 안정성을 알아보기 위하여 열중량 분석기 (TGA)를 사용하였고 분석결과인 TGA 열분석도를 Figure 5에 나타내었다. Figure 5에서 보는 바와 같이 BMPH의 분해 초기 온도 (IDT)는 365 ℃이고 TBPH의 IDT는 350 ℃로 BMPH의 경우가 약 15 ℃ 정도 높게 나타났으며, 무게 감소 현상이 활발히 진행되는, 즉 분해 속도가 가장 빠르게 진행되는 온도인 T_{max}는 BMPH가 433 ℃, TBPH가 444 ℃로 초기 분해 온도와는 다르게 TBPH의 경우가 약 11 ℃가 높게 나타났다. 이것은 TBPH의 경우가 BMPH에 비하여 초기 분해는 빨리 시작되지만 분해가 시작된 후에는 구조적인 영향으로, 즉 TBPH가 BMPH보다 페

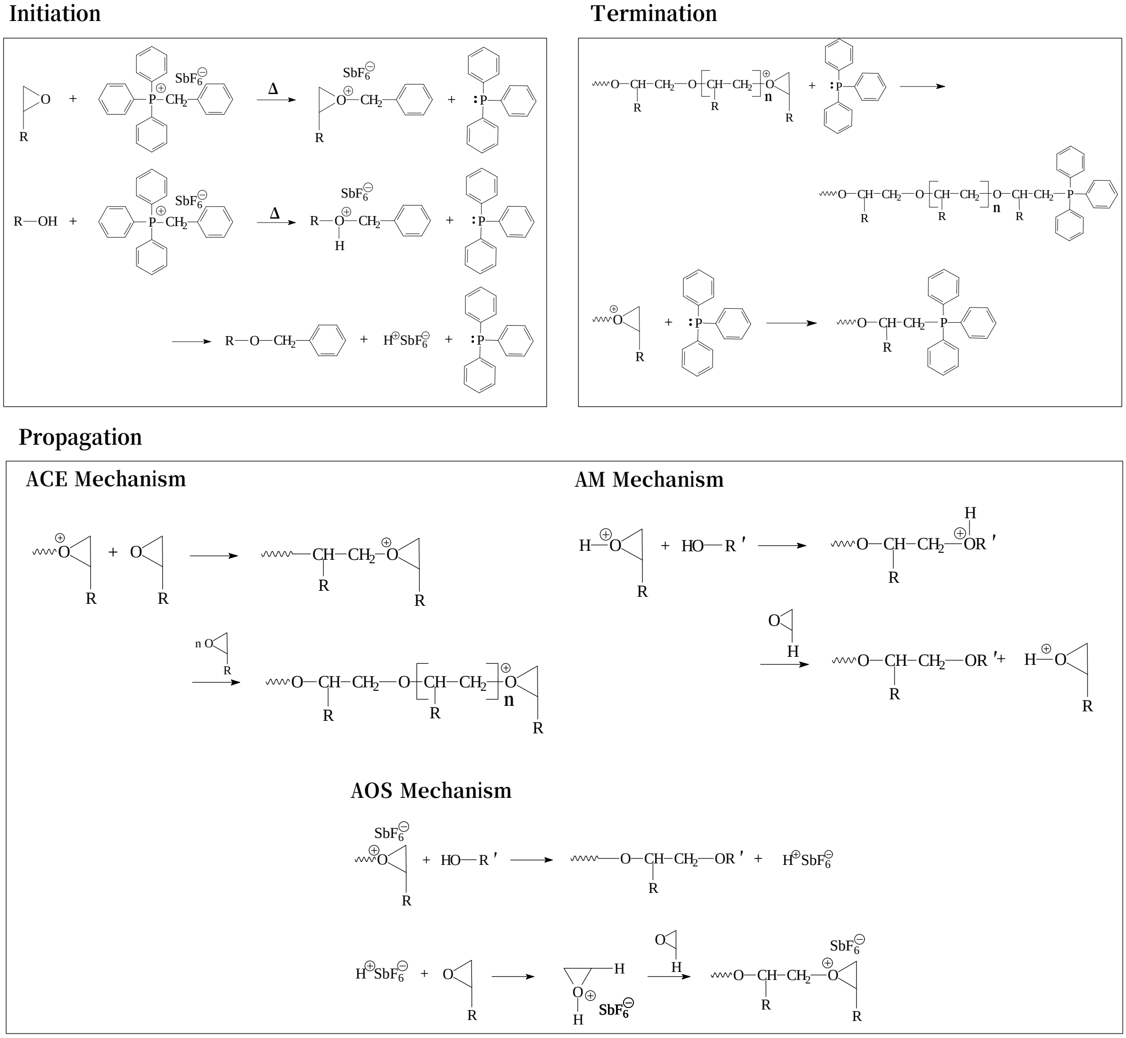


Figure 4. Suggested cure mechanism of DGEBA/ TBPH system.

닐기가 상대적으로 많아 벌크한 구조를 가지기 때문에 열확산이 제한되었기 때문인 것으로 사료된다.[17] 따라서 어느 일정 온도를 지나서는 온도에 따라 무게가 감소하는 양이 TBPH의 경우가 BMPH보다 작게 나타나게 되고 Figure 5의 TGA 열분석도의 일정 온도 구간의 기울기로부터 그 사실을 확인할 수 있었다. 그러나 열확산이 제한되었음에도 불구하고 분해가 안정화되는 점은 BMPH의 경우가 TBPH보다 더 빨리 나타나 열분석 후 잔존량은 TBPH가 BMPH보다 비교적 더 낮음을 확인할 수 있었다. 이것은 TBPH가 짧은 사슬들을 더 많이 가졌기 때문에 온도가 올라갈수록 계속해서 그 짧은 곁사슬들이 분해되기 때문인 것으로 사료된다.

한편 열분해되기 어려운 정도를 나타내는 한 척도로 열분해 활성화 에너지를 들 수 있는데 이를 사용하면 속도론적 고찰 또한 가능해진다. 분해활성화 에너지는 3차원 가교구조를 가지는 고분자 물질이 외부의 에너지에 의해 분자 결합이 분해될 때 요구되는 에너지이므로 높은 값을 가질수록 열안정성이 우수하다고 볼 수 있다.[18] 본 실험에서는 열분해활성화 에너

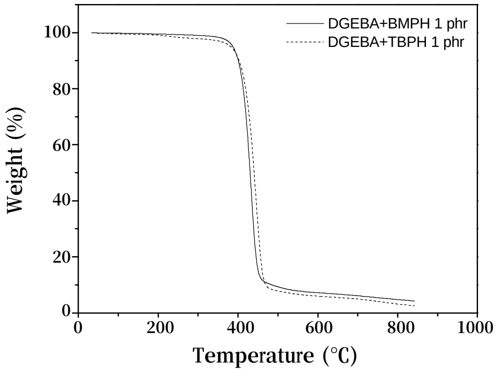


Figure 5. TGA thermograms of DGEBA/BMPH and DGEBA/TBPH systems.

지를 구하기 위해서 다음과 같은 Coats와 Redfern 방법을[19] 사용하였다.

$$\ln[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2}] = \ln\frac{AR}{bE_t}(1-\frac{2RT}{E_t}) - \frac{E_t}{RT} \quad (1)$$

여기서 α는 분해분율, A는 지수 앞자리 인자, β는 승온속도 dt/dT, E_t는 활성화 에너지(J/mol), R은 기체상수, 그리고 T는 절대온도 (K)이다.

따라서 식 (1)의 $\ln[-\ln(1-\alpha)/T^2]$ vs $1/T$ 그래프의 기울기를 구한 다음, R을 곱하면 분해 활성화 에너지 (E_t)를 구할 수 있다.

(1)식의 $\ln[-\ln(1-\alpha)/T^2]$에 대하여 $1/T$의 값을 도시해 그 기울기로부터 구한 활성화 에너지를 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 보는바와 같이 본 실험에서 합성된 잠재성 양이온 촉매인 BMPH와 TBPH를 개시제로 한 DGEBA의 분해 활성화 에너지 값은 각각 237 및 196 kJ/mol로 계산되었다. 이것은 경화시 TBPH가 짧은 곁사슬들을 많이 만들기 때문에 초기 분해가 빨리 시작되고 넓은 온도 범위에서 분해가 계속적으로 일어나 결국 잔존량 또한 작은 값을 가지게 되기 때문인 것으로 사료된다.

열분해 활성화 에너지와 함께 본 실험에서는 Doyle에[20] 의해 제안된 온도인 적분열분해 진행온도 (integral procedural decomposition temperature, IPDT)를 구해 정량적인 열안정성을 알아보았으며, 이는 Doyle에 의해 제안된 이 방법이 열안정성을 고찰함에 있어서

Table 1. Decomposition Activation Energy (E_t) of DGEBA/BMPH and DGEBA/TBPH Curing System by Coats-Redfern Method

curing system	E_t (kJ/mol)
DGEBA/BMPH	237
DGEBA/TBPH	196

Table 2. Thermal Stabilities of DGEBA/BMPH and DGEBA/TBPH Curing System

	IDT (℃)	T_{max}(℃)	A^*·K^*	IPDT (℃)
DGEBA/BMPH	365	433	0.565	490
DGEBA/TBPH	350	444	0.542	474

면적비로 얻어지는 정량적인 값을 사용하기 때문에 열분해 공정에 관계없이 매우 재현성있는 방법이기에 사용하였다.[21] 열안정성을 알아보기 위한 IPDT를 구하는 식은 다음과 같다.

$$IPDT\ (℃) = A^* \cdot K^*\ (T_f - T_i) \quad (2)$$

여기서 A^*는 TGA 열분석도의 전체면적에 대한 커브의 면적비 $[(A_1+A_2)/(A_1+A_2+A_3)]$이고, K^*는 A_1에 대한 커브의 면적비 $[(A_1+A_2)/A_1]$, T_i는 초기 실험온도, 그리고 T_f는 최종 실험온도를 나타낸다.

식 (2)와 TGA 열분석도로부터 얻어진 분해초기온도(initial decomposition temperature, IDT)와, 최대 무게 감량 온도(temperature of maximum rate of weight loss, T_{max}), 열안정지수인 A^*·K^* 그리고 IPDT를 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서 나타나는 바와 같이 IPDT가 BMPH는 490 ℃, TBPH는 474 ℃로 비교적 비슷한 값을 나타내었는데, BMPH의 경우가 약간 더 높은 온도를 가짐을 확인할 수 있었다. 이것은 Figure 5의 TGA 열분석도에서 살펴본 바와 같이 TBPH를 개시제로 한 DGEBA 경화 시스템의 열분석 후 잔존량이 BMPH보다 작은 값을 나타내는 것에 기인하는데 이러한 근본적 원인은 경화시 성장반응에 의해서 곁사슬과 주사슬이 모두 가교반응을 하여 3차원 망상구조는 형성하였으나 TBPH의 페닐기에 의한 입체장애가 나타나 가교들이 치밀하게 연결되지 못하고 짧은 사슬 형태의 망상구조를 이루기 때문으로 사료된다.[15,22] 따라서 그로 인해 열분해시 어느 정도의 고온에서는 가해준

열에 의해 사슬이 쉽게 끊어지고 그 끊어진 사슬이 모두 분해되기 때문인 것으로 사료된다.[22]

파괴인성. 본 경화시스템으로 얻어진 경화 시편의 크랙성장 저항 (crack growth resistance)을 나타내는 임계응력 세기인자 (K_{IC})는 다음과 같은 식 (3)으로부터 그 값을 구하였다.[23]

$$K_{IC} = \frac{P \cdot L}{b \cdot d^{\frac{3}{2}}} \cdot Y \quad (3)$$

여기서 P는 하중, L은 span간의 거리, b는 시편의 넓이, d는 시편의 두께, 그리고 Y는 크랙 길이, 크랙 위치, 하중 방법에 의존하는 geometric factor를 나타낸다.

식 (3)과 Y는 다음과 같은 식 (4)로 나타낼 수 있다.

$$Y = \frac{3(a/d)^{1/2}[1.99-(a/d)(1-a/d)(2.15-3.93a/d+2.7a^2/d^2)]}{2(1+2a/d)(1-a/d)^{3/2}} \quad (4)$$

여기서 a는 크랙의 길이를 나타낸다.

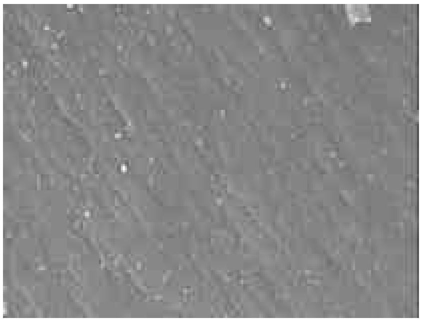
식 (3)과 식 (4)에 의해 구해진 경화시편의 파괴인성 값을 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 나타내는 바와 같이 BMPH와 TBPH의 파괴인성 값은 거의 비슷하지만 TBPH의 경우가 BMPH보다는 약간 높은 값을 보였다. 이것은 BMPH와 TBPH의 경우 모두 3차원 가교 구조를 형성하나 그 가교구조의 치밀함에 있어서는 차이가 있기 때문으로 사료된다.[21,23] 즉 BMPH에 비해 TBPH의 경우가 곁사슬 구조는 더 발달되었을 것으로 사료되나, BMPH보다는 더 짧은 사슬들로 이루어져 있고 페닐기에 의한 입체구조에 의해서 구조적 안정성을 가지기 위해 더 뒤틀리고 벌크한 구조를 가지기 때문에 K_{IC} 테스트 중에 가해준 응력이 잘 분산시켜 TBPH의 경우가 약간이나마 파괴인성 값이 더 크게 나타난 것으로 사료된다.[24]

Table 3. Critical Stress Intensity Factor (K_{IC}) of DGEBA/BMPH and DGEBA/TBPH Curing System by Coats-Redfern Method

curing system	K_{IC} (MPa · m$^{1/2}$)
DGEBA/BMPH	1.75
DGEBA/TBPH	1.99

주사 전자 현미경 분석. K_{IC} 테스트에 의하여 파단된 BMPH, TBPH 경화 시편의 파단특성을 알아보기 위해서 주사 전자 현미경을 사용하여 5000배의 배율로 관찰하였고 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. 그 결과 BMPH를 개시제로 한 경화시편의 경우 Figure 6의 (a)와 같은 매끈한 파단면이 나타나는 것을 확인할 수 있었는데 이것으로 보아 BMPH 경화물은 사슬이 규칙적이고 치밀한 망상구조를 이루고 있을 것으로 사료되고, 파괴특성 또한 전형적인 취성 파괴특성을 보일 것으로 사료된다.[14,24] 반면 TBPH를 개시제로 한 경화시편의 경우 파단면이 Figure 6의 (b)에서 나타내는 바와 같이 능선을 가지고 있는 것으로 보아 응력이 가해졌을 때 가해준 그 응력을 잘 분산시켜 크랙의 성장이 지연된 완곡하고 매끄럽지 못한 파단면을 형성하고 있음을 확인할 수 있었다. 이것으로부터 TBPH 경화물은 BMPH의 경화물과는 달리 곁가지가 많은 크랙분포와 비교적 높은 충격강

(a)



(b)

Figure 6. SEM images of fracture surfaces. (a) DGEBA/BMPH system and (b) DGEBA/TBPH system.

도를 갖는 연성 파괴 특성을 보인 것으로 사료된다.[14,24]

결 론

본 연구에서는 금속 할라이드 음이온인 SbF_6^-을 함유하고 있는 잠재성 양이온 촉매를 triphenyl phosphine으로부터 합성하였다. 그리고 합성된 잠재성 양이온 촉매인 TBPH와 또 다른 잠재성 양이온 촉매인 BMPH를 개시제로 사용하여, 이관능성 에폭시 수지에 각각 1 phr로 첨가하여 에폭시 경화 시스템의 열적 특성을 시차주사 열량계와 열중량 분석기로 고찰하였다. 또한 경화된 시편의 기계적 특성을 알아보기 위해서 파괴인성 (K_{IC})값을 구하였으며, 파괴인성 실험 후의 경화시편은 주사 전자 현미경을 사용하여 파단 특성을 연구하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

DSC와 TGA를 통한 열분석 결과 BMPH가 TBPH보다 분해 활성화 에너지와 IPDT 값 모두 대체로 더 크게 나타났으며, IPDT 값의 경우는 비교적 작은 값의 차이를 보인 반면 분해 활성화 에너지 값의 경우는 그 값의 차이가 크게 나타남을 확인할 수 있었다. 이는 경화시 TBPH가 짧은 곁사슬들을 많이 만들기 때문에 초기 분해시 그 짧은 가지들이 쉽게 분해되고, TBPH의 구조적인 입체장애로 인해서 3차원 망상구조 형성시 이웃 사슬간의 간격이 벌어지고 뒤틀려 BMPH보다 더 벌크한 내부구조를 가지기 때문인 것으로 사료된다. 또한 TBPH의 경우 그러한 벌크한 구조로 인해 열확산 속도가 느려져 경화 온도가 높고, 분해 또한 넓은 온도 범위에서 일어나 작은 잔존량 값을 가지게 되는 것을 확인할 수 있었다.

한편 파괴인성 실험 결과로부터 TBPH의 경우는 입체 구조적 안정성을 가지기 위한 벌크한 내부 구조로 인하여 가해준 응력이 잘 분산되어 BMPH보다 파괴인성 값이 더 크게 나타난 것으로 사료된다. 또한 파단면의 관찰로부터 BMPH를 개시제로한 경화시편의 경우는 매끈한 파단면이 관찰되는 것으로 보아 파괴특성 또한 전형적인 취성 파괴특성을 보인 것으로 확인할 수 있었고, 반면 TBPH를 개시제로한 경화시편의 파단면에서는 크랙의 성장이 지연된 능선을 가진 완곡하고 매끄럽지 못한 파단면을 형성하고 있는 것으로 보아 가해준 응력을 잘 분산시켜 BMPH 경화물과는 달리 비교적 높은 충격강도를 갖는 연성 파괴 특성을 보인 것으로 확인할 수 있었다.

감사의 글 : 본 연구는 2001년도 21C 프론티어연구개발 사업비에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S. V. Rosato, D. P. Dimattia, and D. V. Rosato, "Disigning with Plastic and Composites", Nostrand Reinhold, New York, 1991.
2. G. H. Kwak, S. J. Park, and J. R. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, 78, 290 (2000).
3. S. Shin and J. Jang, *Polym. Bull.*, 39, 353 (1997).
4. M. Ghaemy and M. H. Khandani, *Eur. Polym. J.*, 34, 477 (1998).
5. Z. Zhong, S. Zheng, J. Huang, Q. Gue, and J. Wei, *Polymer*, 39, 1075 (1998).
6. C. B. Bucknall and A. H. Gilbert, *Polymer*, 30, 213 (1989).
7. W. H. Park and J. K. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, 67, 1101 (1998).
8. Y. C. Kim, S. J. Park, and J. R. Lee, *Polym. J.*, 29, 759 (1997).
9. J. V. Crivello, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 37, 4241 (1999).
10. S. Murai, Y. Nakano, and S. Hayase, *J. Appl. Polym. Sci.*, 80, 181 (2000).
11. T. Toneri, F. Sanda, and T. Endo, *Macromolecules,* 34, 1518, (2001).
12. S. J. Park, G. Y. Heo, J. R. Lee, S. Y. Shim, and D. H. Suh, *Polymer(Korea)*, 25, 558 (2001).
13. J. A. McGowen and L. J. Mathlas, *Polym. Compos.*, 13, 348 (1997).
14. S. J. Park, M. K. Seo, J. R. Lee, and D. R. Lee, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 39, 187 (2001).
15. R. J. Fessenden and J. S. Fessenden, "Organic Chemistry", 4nd Ed., p. 176, Brooks, Belmont, 1992.
16. R. H. Lin, C. L. Chen, L. H. Kao, and P. R. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 82, 3539 (2001).
17. H. J. Soscun Machado and A. Hinchliffe, *J. Molecular Struc.*, 339, 255 (1995).
18. S. J. Park, T. J. Kim, and J. R. Lee, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 38, 2114 (2000).

19. D. Mathew, C. P. R. Nair, K. Krishnan, and K. N. Ninan, *Polym. Sci., Polym. Chem*., 37, 1103 (1999).
20. C. D. Doyle, *J. Appl. Polym. Sci*., 5, 285 (1961).
21. S. J. Park and M. S. Cho, *J. Mater. Sci*., 35, 3525 (2000).
22. T. Glauser, M. Johansson, and A. Hult, *Macromol. Mater. Eng*., 274, 25 (2000).
23. S. J. Park and H. C. Kim, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.,* 39, 121 (2001).
24. R. E. Peterson, "Stress Concentration Factors", Willey Interscience, New York, 1974.