

경화제 사슬길이가 경화된 에폭시 수지의 물성 및 파단특성에 미치는 영향

이 재 락 · 김 준 형 · 이 광 섭* · 이 성 구*

한국화학연구소 고분자 제4연구실 · *한국화학연구소 고분자 제2연구실

(1990년 4월 26일 접수)

Effect of the Chain Length of the Hardener on the Physical Properties and the Fracture Behavior of the Cured Epoxy Resin

Jae-Rock Lee, Joon-Hyung Kim, Kwang-Sup Lee,* and Sung Ku Lee*

Polymer Lab. 4, *Polymer Lab. 2 of Korea Research Institute of Chemical Technology P. O. Box 9,
Daedeog Danji, Daejeon, 305-606, Korea

(Received April 26, 1990)

요 약 : 저점도용 에폭시 수지인 국도화학 YD115를 실험실에서 합성된 alkenyl succinic anhydride (ASA)계이고, 사슬의 탄소수가 8개, 12개, 16개인 경화제로 경화한 것과 상업적인 경화제 tetrahydrophthalic anhydride(THPA)를 경화한 것을 비교 검토하면서, 사슬길이가 경화된 에폭시 수지의 비중, 유리전이온도, 인장강도, 인장시험에 의한 파괴시 최대신률 및 충격강도에 미치는 영향과 network의 미세구조가 충격 및 인장시험하에서의 파단면 형성에 미치는 영향을 조사하였다. 경화제의 사슬길이가 길어지면 비중, 유리전이온도 및 인장강도는 비례적으로 저하되나, 최대신률 및 충격강도는 local micro-deformation 및 fracture surface의 넓이가 많은 영향을 미친다.

Abstract : Low viscosity epoxy resin YD115 from Kookdo Co. was hardened by alkenyl succinic anhydride (ASA) hardeners which have been synthesized in the laboratory. They have 8, 12, 16 carbon atoms in their chains. YD115 was also hardened by commercial tetrahydrophthalic anhydride (THPA). The effect of the chain length of the hardeners on the density, glass transition temperature (T_g), tensile strength, deformation at break, the impact strength also influenced by the local micro-deformation and the fracture surface area.

서 론

에폭시 수지는 1947년경에 상업적으로 생산되기 시작한 이래로 분체 도료용, 코우팅제, 접착제, 전기절연재, 전자회로 봉지제 및 섬유강화 복합재료 등의 다양한 용도로 많은 양이 소비되고 있는 매우

중요한 공업용 수지로서 그 특성에 대한 연구가 활발히 수행되어 있다.^{1~5} 경화된 에폭시 수지는 상온에서 치밀하게 가교된 미세구조를 가진 유리체와 같이 단단한 물질로 특징 지워지는데, 이 경화된 에폭시 수지의 열적·기계적 특성은 수지와 경화제의 구조, 관능기의 수, 촉매 및 기타 첨가제의 영향을 받는다.

정상적인 사용 조건하에서 경화된 에폭시 수지는 brittle fracture의 형태를 보이기 때문에 경화된 에폭시 수지의 파괴현상에 대한 연구는 주로 crack propagation을 중심으로 수행되어 왔다.^{6~10} 경화제의 종류 및 경화조건에 따라 경화된 에폭시 수지의 내부구조가 변화하는 것에 연구가 근자에 많이 수행되었으나,^{5,11~17} 그동안의 많은 연구에도 불구하고 glassy fracture에 대한 network의 미세구조에 의한 영향은 거의 밝혀지지 않고 있다.¹¹ 이는 잘 특성화된 가교구조를 가진 시스템에 대한 연구가 결여된 결과이고, 다른 한편으로는 상업적인 경화제 및 수지 배합물을 사용하는데서 기인한 매우 복잡한 미세구조에 의한 것이라 볼 수 있다. 따라서, 인장 및 충격시험 등에 있어서 경화된 에폭시 수지의 파단특성과 network의 구조와의 관계는 제대로 규명된 바가 없다.

본 연구에서는 상기한 한계성을 극복하기 위하여 일반적으로 사용되는 산무수물계 경화제인 tetrahydrophthalic anhydride(THPA)를 사용하여 에폭시 수지를 경화시켜 물성과 파단면을 관찰한 뒤, 본 연구를 위하여 실험실적으로 특별히 제조된 alkenyl succinic anhydride(ASA)계 경화제를 사용하여 경화제의 사슬길이가 경화된 에폭시 수지의 물성과 파단면에 미치는 영향을 상기한 경우와 비교·검토하였다.

실 험

실험재료

에폭시 수지로는 국도화학 제품인 diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA)계 저점도용 YD115를 사용하였고, THPA는 Aldrich사 제품을 사용하였으며, 경화촉진제로는 상기사의 triphenylphosphine (TPP)을 사용하였다. 그리고 본 연구에 사용한 ASA계 경화제는 무수말레인산과 과량의 올레핀을 200℃에서 반응시켜 실험실적으로 제조하였다.^{18,19} YD115의 에폭시 당량은 194이고, 수지와 경화제 배합시의 당량비는 항상 1:1을 유지하도록 하였으며,

경화촉진제는 에폭시 100 part에 대해서 0.1 part를 첨가하였다.

시편제조 및 실험조건

에폭시 수지와 경화제 및 경화촉진제를 40℃에서 균일하게 혼합하고 기포를 제거한 연후에 스테인레스 강으로 된 틀속에 넣어진 실리콘 몰드에 부어서, air-circulating oven에 넣고, 승온속도 10℃/min로 가열하다가 80℃에서 2시간, 120℃에서 15시간, 150℃에서 24시간 유지시켜 완전히 경화시킨 뒤,¹⁸ 서서히 냉각시켜 두께 3mm의 평판을 제조하였다. 제조된 평판은 tensil-kut을 사용하여 ASTM 규격에 맞추어 인장 및 충격시편을 제조하였다. 비중계를 사용하여 비중을 측정하고, DSC를 이용하여 유리전이온도를 측정하였는데, 이 때의 승온속도는 10℃/min였다. 인장시험은 Instron을 사용하여 cross-head speed를 10mm/min로 고정하여 시행하였고, 각 조성에 대해 7개의 시편을 사용하였다. 충격시험은 Tenius Olden Impact Tester를 사용하여 notch를 내지 않은 시편으로 실험하였는데, 각 조성에 대해 12개의 시편을 사용하여 결과를 얻었다.

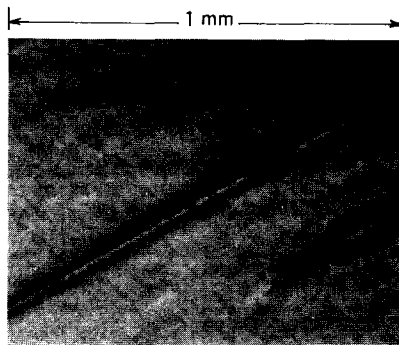
결과 및 고찰

경화된 에폭시 수지의 가교밀도는 열적·기계적 성질에 많은 영향을 미치는데,^{1~4} 본 연구에서는 가교밀도를 조절하기 위하여 경화제 사슬의 탄소수가 8개인 2-octenyl succinic anhydride (2-OSA), 12개인 2-dodecenyl succinic anhydride (2-DSA), 16개인 2-hexadecenyl succinic anhydride (2-HSA)를 합성하여 사용하였고, 그 결과를 상업적인 경화제 THPA를 사용한 경우와 비교하였다. 경화된 에폭시 수지의 비중, 유리전이온도, 파괴시의 신률, 인장강도, 충격강도 등의 측정결과를 다음 Table 1에 요약하였다.

Table 1에서 보는 바와 같이 가교밀도의 변화에 따른 비중차이는 유리전이온도와 인장강도와 직접적인 연관관계를 가짐을 알 수 있다. 이는 경화제의 사슬길이가 길어지면, 단위체적당 가교밀도가 감소

Table 1. Characteristics of the Hardened Epoxies

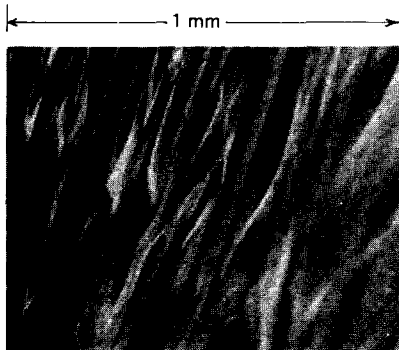
Hardener	Density (g/cm ³)	Glass Transition Temperature, T _g (°C)	Maximum Elongation(%)	Tensile Strength (kg/cm ²)	Impact Strength (kg·cm/cm)
THPA	1.247	100	6.1	822	23.6
2-OSA	1.132	34	25.1	127	58.0
2-DSA	1.103	24	19.1	54	55.2
2-HSA	1.072	10	25.8	20	40.3



↑
Crack propagation
(a) YD 115 + THPA



↑
Crack propagation
(b) YD 115 + 2-OSA



Crack propagation→
(c) YD 115 + 2-DSA



Crack propagation→
(d) YD 115 + 2-HSA

Fig. 1. Fracture surface of the cured epoxy in the case of impact test.

하여 비중이 감소하고, 점차로 덜 딱딱한 구조를 가지는데 기인한다. 이러한 관점에서 본다면 최대신율과 충격강도가 비중에 반비례해야 되는데, 이러한 경향을 보이기는 하나, 정확히 일치하지 않는 것은

다른 요인이 있음을 알 수 있다. 이러한 요인은 주로 fracture mechanism에 연계된 경우가 많으므로, 충격시험에 의한 파단면에 광학현미경으로 살펴보고, 그 결과를 Fig. 1에 제시하였다. 본 연구에서는 충

격시험편에 notch를 내지않았는데, 그 이유는 경화된 에폭시 수지에 crack을 유발시키지 않고, notch를 내기가 어렵고, 경화된 에폭시 수지는 brittle fracture를 보이기 때문이다.

THPA로 경화된 에폭시 수지는 Fig. 1의 (a)에서 보는 바와 같이 매끄러운 파단면을 보이는 반면, 2-OSA로 경화된 에폭시 수지는 brittle 하면서도 매우 요철이 심한 파단면을 보인다. 이 경우의 fracture surface는 THPA로 경화된 경우보다 훨씬 넓게 된다. 따라서 fracture surface가 충격강도에 큰 영향을 미침을 알 수 있다. 2-DSA로 경화된 에폭시 수지의 경우 brittle fracture 파단면을 보이나, 그 요철의 강도가 2-OSA로 경화된 에폭시 수지의 경우보다 적으므로, 상대적으로 fracture surface의 넓이가 적고, 이는 또한, 충격강도의 감소로 이어진다. 2-HSA로 경화된 에폭시 수지는 2-OSA로 경화된 에폭

시 수지에 비하여 비교적 규칙적인 파단형태를 보인다. 이 경우의 fracture surface의 넓이는 위의 두 경우보다 적으므로 충격강도도 저하됨을 볼 수 있다. 따라서 경화된 에폭시 수지의 충격강도는 가교밀도의 차이에 의한 비중이나 유리전이온도 보다는 fracture surface의 총 면적과 밀접한 관계를 가짐을 알 수 있다. 인장시험에 의한 파단면은 Fig. 2~5에 제시하였다. 인장시험시에는 한쪽 측면에서 먼저 crack이 발생되어 시편 중앙부를 관통해서 다른 한쪽 측면에 도달함으로써 파괴가 일어난다. Crack이 시작된 측면의 파단상태를 (a)에 제시하였고, (b)에는 시편 중앙부의 파단상태를, (c)에는 crack이 최종적으로 도달한 측면의 파단상태를 제시하였다. THPA로 경화된 에폭시 수지의 인장시험하에서의 파단면은 Fig. 2에 제시하였는 바, 파단상태가 매우 brittle 하면서 줄무늬와 같은 형태를 보이는데, 이는 에폭시

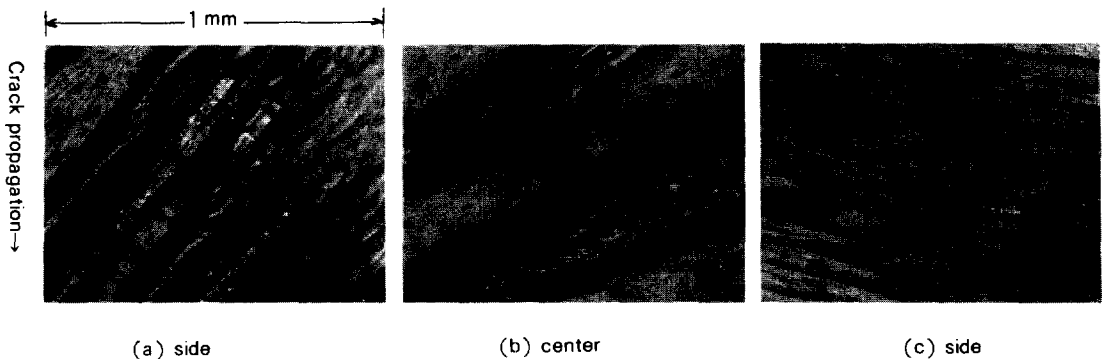


Fig. 2. Fracture surface cured epoxy (YD115+THPA) in the case of tensile test.

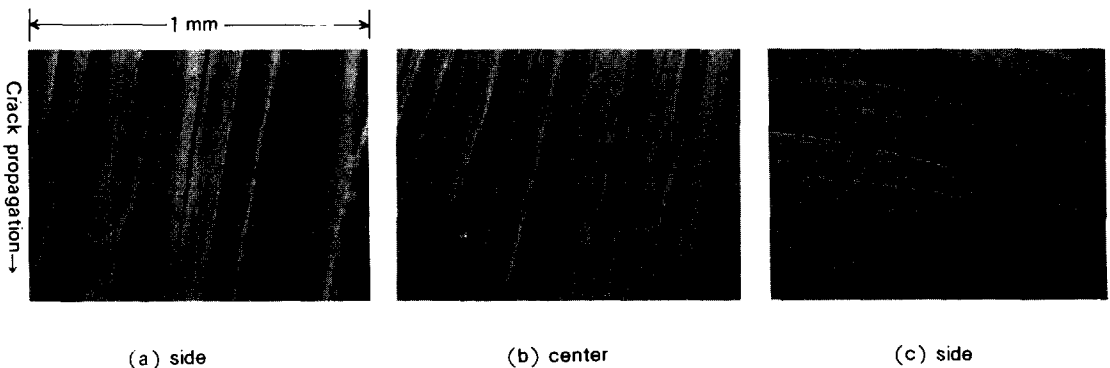


Fig. 3. Fracture surface cured epoxy (YD115+2-OSA) in the case of tensile test.

수지의 특성에 기인한다고 볼 수 있다.^{20,21}

2-OSA로 경화된 에폭시 수지의 인장시험하에서의 파단면은 Fig. 3에 도시하였다. 이 경우의 파단면은 river mark와 유사한 string의 형태를 남기며, crack이 전파하다가 smooth ribs에 가까운 형태로 최종파단이 일어난다.²⁰ Fig. 2와 Fig. 3에 지시된 파단면을 비교해 보면, Fig. 3의 경우는 crack 전파에 따른 파면이 굴곡지게 형성되면서 움푹 패인면을 보여주고, crack이 매우 빠르게 전파된 곳에서는 마치 손등이 튼 것처럼 좁고 깊은 부수적 균열이 발생됨을 볼 수 있는데, 이는 crack 전파에 따른 파단 에너지가 파단면 주위에서 흡수되어 sub-fracture surface를 형성하기 때문이라고 볼 수 있다. 그 반면 Fig. 2에서는 이러한 현상은 관찰되지 않고, 파단면에서만 파단에너지가 흡수되는 전형적인 brittle failure의 특성을 보인다. 이러한 현상은 Fig. 3의 경우가 Fig. 2의 경우보다 더욱 ductile 함을 보여주는 것이라 할 수 있다. 이러한 ductility는 network를 형성하는 경화제의 사슬길이가 길어짐으로써 발생하는 미세한 plastic deformation이 주로 파단초기에 일어나는데에 기인한다고 볼 수 있다. 이러한 미세한 plastic deformation으로 인하여 Table 1에서 보는 바와 같이 파괴시의 신률이 크게 증대되는 반면 인장강도는 크게 저하되는 것을 볼 수 있다.

2-DSA로 경화된 에폭시 수지의 인장시험하에서의 파단면은 Fig. 4에 제시하였다. 이 경우 초기에 crack이 발생한 측면에서는 비틀리면서 균열이 생기

는 파단형태를 볼 수 있고, crack이 관통해가는 시편 중앙부와 다른 한쪽 측면의 파단형태는 골이 규칙적으로 파인 형태를 동반한 smooth ribs의 형태를 보인다. 이는 초기에 stress가 집중된 부분에서 활발한 local plastic deformation이 발생하여 그 결과 crack 전파시 일종의 stress fluctuation이 초래된 결과로 추정된다. 따라서 Fig. 3에 비하여 더욱 ductile한 구조를 가지는 Fig. 4의 경우에 있어서 Fig. 3에서 발생하였던 현상 즉, crack propagation에 의한 파단면 발생시 일반적인 flat fracture surface가 아닌 sub-fracture surface가 발생하는 경향이 강화되는데, 이 현상이 앞에서 기술한 stress fluctuation과 더불어 더욱 깊은 골을 파이게 하는 형태로 sub-fracture surface를 발생시켜 파단면 주위로의 응력분산을 크게 저해한다. 그 결과 network의 flexibility가 증가된 구조를 가짐에도 불구하고, 파괴시의 신률이 오히려 2-OSA로 경화된 경우보다 약간 감소하였다.

2-HSA로 경화된 에폭시 수지의 인장시험하에서의 파단면은 Fig. 5에 지시하였다. 초기에 crack이 생성되는 측면에서는 깃털과 같은 형태를 보이면서 흠처럼 파진 부분이 규칙적으로 존재한다. 이는 앞에서 살펴본 바와 같이 local plastic deformation에 의한 것임을 알 수 있다. 이 경우에는 crack이 관통하는 시편의 중앙부 및 다른 측면에 이르기까지 smooth rib이라 할 수 있는 것이 관찰되지 않고 있으며, 이 부분에 흠처럼 파인 부분의 깊이가 2-DSA로 경화된 경우에 비하여 미미함을 볼 수 있다. 이는

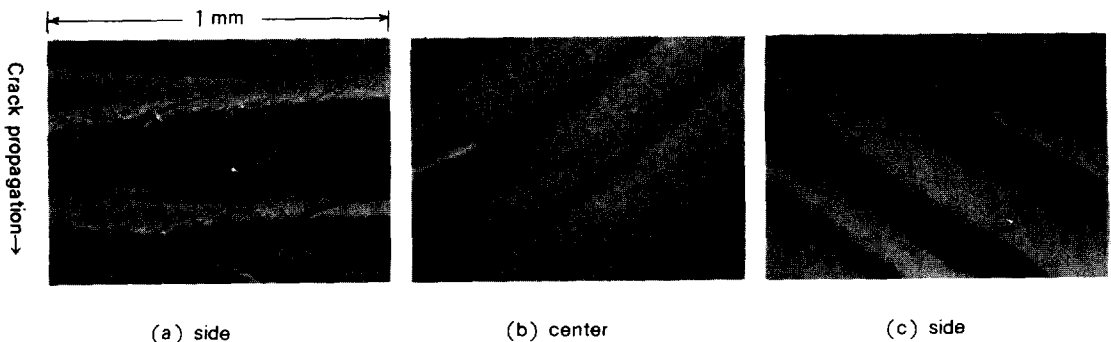


Fig. 4. Fracture surface cured epoxy (YD115+2-DSA) in the case of tensile test.

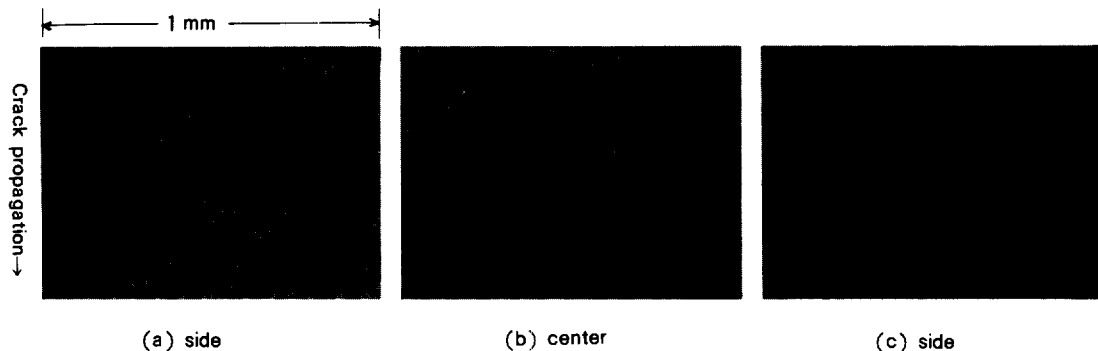


Fig. 5. Fracture surface cured epoxy (YD115+2-HSA) in the case of tensile test.

network의 flexibility가 매우 증대되어, brittle fracture의 특성이 상대적으로 저하되어 ductile fracture의 특성도 일부 가지게 되기 때문이다. 따라서 이 경우 2-DSA로 경화된 경우에 비해 인장강도는 저하되나, 파단시 신률이 증대됨을 볼 수 있다.

결 론

THPA, 2-OSA, 2-DSA 및 HSA로 경화된 저점도 DGEBA의 경우 경화제의 사슬길이가 길어지면 경화 밀도가 저하되어 비중 및 유리전이온도가 저하된다. 인장강도, 충격강도 및 파괴시의 신률은 경화밀도에 대체적으로 비례하나, 경화된 에폭시 수지의 network의 flexibility에 따른 local micro-deformation이 중요한 역할을 하여, 경화제의 사슬길이가 길어진다 고 해도 충격강도 및 파단시 최대신률이 오히려 감소되는 경우도 있다.

참 고 문 헌

1. C. A. May, "Epoxy Resins", Marcel Dekker, New York, 1988.
2. H. Lee and K. Neville, "Handbook of Epoxy Resins", McGrawHill, New York, 1980.
3. 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 p225-382, John Wiley & Sons, New York, 1986.
4. K. Dusek, "Epoxy Resins and Composites", Springer Verlag, Berlin, 1986.
5. S. H. Goodman, "Handbook of Thermoset Plastics", vol. 5 p132-182, Noyes Publications, New York, 1986.
6. A. J. Kinloch, "Mechanics and Mechanisms of Fracture of Thermosetting Epoxy Polymer" in Epoxy Resins and Composites Vol I. ed. by K. Dušek, Springer-Verlag, Berlin, 1986.
7. J. D. Lemay, B. J. Swetlin, and F. N. Kelley, *J. of Poly. Sci., : Poly. Phys. Ed.* **24**, 165 (1986).
8. J. G. Williams, "Fracture Mechanics of Polymers", p162-167, Ellis Horwood, New York, 1984.
9. A. J. Kinloch and R. J. Young, "Fracture Behavior of Polymers", p286-323, Elsevier Appl. Sci. Publishers, London, 1983.
10. J. D. Lemay, B. J. Swetlin, and F. N. Kelley, "Structure and Fracture of Highly Cross-linked Networks", in Characterization of Highly Cross-linked Polymers ed. by S. S. Labana and R. A. Dickie, ACS Symp. Series 243, 1984.
11. J. D. Lemay and F. N. Kelley, "Structure and Ultimate Properties of Epoxy Resins", in Epoxy Resins and Composites vol III. ed. by K. Dušek, Springer Verlag, Berlin, 1986.
12. T. Kamon and H. Furukawa, "Curing Mechanisms and Mechanical Properties of Cured Epoxy Resins", *ibis*. vol IV.

13. D. C. Tim, A. J. Ayorinde, and R. F. Foral, *British Poly. J.*, **17**, 227 (1985).
14. M. Ochi, M. Iesako, S. Nakajima, and M. Shimbo, *J. of Poly. Sci., : Poly. Phys. Ed.*, **24**, 251 (1986).
15. M. Shimbo, M. Ochi, and M. Iesako, *ibis*, **22**, 1461 (1984).
16. M. Ochi, M. Iesako, S. Nakajima, and M. Shimbo, *ibis*, **24**, 251 (1986).
17. M. Shimbo and N. Nishitani, *J. of Appl. Poly. Sci.*, **29**, 1709 (1984).
18. K. S. Lee and S. K. Lee, Report KRICT BS SR-0080-20, 1988.
19. K. S. Lee, S. K. Lee and J. C. Jung, in preparation.
20. 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.
21. J. R. Lee and J. H. Kim, *Composites (Korea)*, **1**, 10 (1988).