

# 강인한 열가소성 수지가 혼합된 에폭시 수지의 경화반응에 의한 상분리 현상

김진환·김태호·김태균\*·안정범\*·이두성

성균관대학교 고분자공학과, \*화학공학과

(1993년 6월 1일 접수)

## Curing Induced Phase Separation for the Mixtures of Epoxy and the Tough Thermoplastic

Jinhwan Kim, Tae Ho Kim, Tae-Kyun Kim\*, Jung Bum Ahn\*, and Doo Sung Lee

Dept. of Polymer Sci. and Eng., Sungkyunkwan Univ., Suwon, 440-746, Korea

\*Dept. of Chemical Eng.

(Received June 1, 1993)

**요약** : 선진복합재료에 사용되는 열경화성 수지/열가소성 수지 블렌드의 강인성 증진에 필수적인 모폴로지 조절에 관한 기초연구를 하기 위하여 열경화성 수지로는 사관능성 에폭시인 HPT 1072를, 경화제로는 방향족 아민계인 HPT 1062를 선택하였다. 강화제로 Polycarbonate(PC), Tetramethyl-polycarbonate(TMPC)와 Polysulfone(PSF)를 선택하여 에폭시/강화제 블렌드에서 경화반응에 의한 상분리를 연구하였다. 경화반응 중의 상분리 진행과정은 광산란 장치를 이용하여 관찰하였고 SEM을 이용하여 최종 모폴로지를 관찰하였다. 용액 캐스팅 방법을 사용하여 시편을 제조하였으며 제조된 시편은 전 조성에서 상분리가 관찰되지 않았다. PC나 TMPC가 혼합된 블렌드의 경우 220 °C에서 2시간 경화하여도 상분리가 일어나지 않았으나, PSF가 혼합된 경화반응이 진행됨에 따라 상분리가 관찰되었다. 에폭시/PSF 블렌드의 경우 에폭시의 함량이 줄거나 경화온도가 낮아질수록 상분리가 처음 관찰되는 시간과 모폴로지가 고정되는 시간이 지연되고 최종 분산상의 크기도 작아짐을 발견하였다.

**Abstract** : The phase separation behaviors for the thermoset/thermoplastic blends were investigated. The thermoset resin employed was a tetrafunctional epoxy, EPON HPT 1072. An aromatic diamine, EPON HPT 1062, was used as a curing agent. Polycarbonate(PC), Tetramethyl-polycarbonate (TMPC), or Polysulfone (PSF) were used as thermoplastics. Blend of epoxy and a thermoplastic was prepared by solution casting method. No separation was observed for the uncured specimen for all the blends investigated. Separation was induced with curing of the thermoset. The phase separation behaviors were investigated using a light scattering apparatus and the final morphologies were observed by the optical microscope and the scanning electron microscope. It was found that the chemical miscibility between epoxy and thermoplastic has very profound effects on the phase separation behaviors of blends. No separation was observed for the blends in which either PC or TMPC was emplo-

yed as a thermoplastic because its chemical structure is very similar to that of epoxy. But, separation was observed for the blends in which PSF was employed. The effects of composition and the curing temperature on the phase separation behaviors and the final morphology were investigated for various epoxy/PSF mixtures. It was found that, as decreasing the epoxy content and the curing temperature, the separation was slowed down and the domain size became smaller.

## 서 론

에폭시 등의 유기 고분자를 매트릭스를 이루는 물질로 사용하고 이에 탄소섬유 등과 같은 고강력 섬유를 강화제로 사용하여 강화시킨 선진복합재료(Advanced Composite Materials)는 우주항공 및 자동차 산업 등에서 기존의 금속재료를 대체할 수 있는 고강도 경량 구조재료라는 점에서 현재 이의 응용 및 개발에 많은 관심이 모아지고 있다.<sup>1</sup>

선진복합재료의 매트릭스 수지로는 현재 에폭시 수지가 가장 많이 사용되고 있으나, 높은 가교밀도 때문에 상당히 취약(brittle)하여 순간적인 충격(impact)에 약하다는 단점을 지니고 있다. 취약성(brittleness) 개선은 에폭시 수지 뿐만 아니라 대부분의 열경화성 수지의 물성 개선에 있어서 해결되어야 할 최대 과제 중의 하나로, 현재 상업적으로는 경화되지 않은 수지에 충격강도를 증가시킬 수 있는 강인화제(toughening agent)를 혼합하여 경화시킴으로써 이를 개선하는 방법이 사용되고 있다. 이는 첨가한 강인화제가 매트릭스 수지 내에 미세한 분산상을 형성해 외부에서 가해지는 충격을 흡수하는 역할을 담당하기 때문이며, 분산상의 크기나 분산정도 등의 모폴로지가 강인성을 결정하는 주요 인자로 알려져 있다.<sup>1~4</sup>

강인화제는 반응성 고무계와 열가소성 수지계로 크게 구별되어진다. 고무계로는 CTBN(carboxyl-terminated butadiene acrylonitrile)과 ATBN(amine-terminated butadiene acrylonitrile)이 많이 사용되며, 이들을 사용했을 경우, 충격강도는 증가되지만 열적 성질 및 기계적 강도가 떨어지는 역효과가 나타난다.<sup>5~7</sup> 따라서, 최근에는 강인성(toughness)과 굴곡강도 등은 에폭시 수지에 비해 월등히 우수하고

굴곡탄성율과 유리전이온도( $T_g$ ) 등은 비슷한 열가소성 고분자인 엔지니어링 플라스틱을 사용하여, 에폭시 수지 고유의 물성은 유지하면서 강인성은 증진시킬 수 있는 방향으로 연구가 활발히 진행 중이다. 이러한 목적에 사용되는 대표적인 열가소성 고분자로는 polysulfone이나 polyimide 등이 알려져 있다.<sup>8~18</sup>

위와 같이 열경화성 수지에 혼화성(miscibility)이 없는 열가소성 고분자를 혼합할 경우, 두 물질 사이의 화학적 비혼화성(immiscibility) 때문에 상분리가 필연적으로 일어나므로, 최종 모폴로지가 상분리 진행과정 및 정도에 의해 결정되어지고 그에 따라 강인성 또한 결정되어진다. 하지만, 경화반응이 진행됨에 따라 열경화성 고분자의 화학구조가 계속적으로 변하게 되고 그에 따른 모폴로지도 연속적으로 변화하는 등, 열가소성 수지만으로 이루어진 블렌드에 비하여 상분리 거동이 매우 복잡한 양상을 나타내게 되어,<sup>19~20</sup> 블렌드를 이루는 구성 화학물의 구조 및 경화온도 등과 같은 여러 인자들과 상분리 현상 및 그에 따른 최종 모폴로지의 상호 연관성에 대한 명확한 이해가 아직은 매우 미흡한 실정이다.

본 연구는 에폭시 수지 및 경화제에 열가소성 고분자를 혼합한 물질을 열경화성 수지/열가소성 수지 블렌드의 모델 화합물로 선택하여, 경화반응에 따른 상분리 진행과정을 광산란 장치를 이용하여 관찰하고 그 결과를 블렌드의 최종 모폴로지와 비교분석하여, 열경화성 수지/열가소성 수지 블렌드의 화학구조 및 경화조건과 최종 모폴로지의 상호 관계를 규명하고자 하였다.

## 실 험

### 재 료.

**에폭시 수지 및 경화제 :** 본 연구에 사용한 에폭시 수지와 경화제는 Shell Chemical사에서 최근 개발한 것으로, 에폭시의 상품명은 EPON HPT 1072(이하 에폭시), 경화제의 상품명은 EPON HPT 1062(이하 경화제)이며, 이 물질들은 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 이들의 화학명은 각각 N,N,N',N'-tetraglycidyl- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -bis-(4-amino-3,5-dimethyl-phenyl)-p-diisopropylbenzene과  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -bis-(3,5-dimethyl-4-aminophenyl)-p-diisopropylbenzene이며, 구조를 Fig. 1에 나타내었다.<sup>10</sup>

**열가소성 고분자 :** 강인화제의 화학구조가 상분리에 미치는 영향을 연구하기 위하여, Fig. 1에 나타낸 바와 같이 주쇄에 ester기를 가진 Polycarbonate(이하 PC), 주쇄에 ester기와 benzene 고리에 4개의

methyl기를 가진 Tetramethyl-bisphenol-A-polycarbonate(이하 TMPC)와 주쇄에 sulfone기를 가진 Polysulfone(이하 PSF) 세 종류를 선택하였다. 본 연구에 사용한 PC와 TMPC, 그리고 PSF는 각각 일본 Teijin사, 서독 BASF사, 미국 Amoco사의 제품으로 PSF의 상품명은 Udel 3500이며 이 물질들을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

**용 매 :** 에폭시와 열가소성 수지의 블렌드 시편을 제작하기 위하여 두 물질의 공용매인 시약용 dichloromethane(이하 DCM)을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

**시편 제조.** 에폭시와 경화제는 문헌<sup>10</sup>에 보고된 당량비율인 100.0 : 53.2 에폭시 : 경화제로 혼합하였다. 강인화제를 첨가한 경우에는 정해진 양의 에폭시와 경화제, 그리고 강인화제를 측량한 후 이에 공용매인 DCM을 첨가하여 중량비 7% 용액을 제조한 후 5시간 이상 교반하였다. 이후 강인화제가 혼합된 블렌드의 조성은 당량비로 혼합된 에폭시와 경화제의 전체 중량에 첨가된 강인화제의 중량의 비로 표시한다. 예를 들어 50/50 에폭시/PSF는 당량비로 혼합된 에폭시와 경화제의 전체 중량과 첨가된 강인화제의 중량비가 50 : 50임을 뜻한다. 제조된 용액은 교반 후 cover glass(두께 0.15 mm, 넓이 18×18 mm<sup>2</sup>)에 일회용 스프이더를 사용하여 2~3방울 정도 떨어뜨린 다음, 상온에서 용매를 증발시킨 후 12시간 동안 0.1 mm Hg에서 진공건조하여 잔류 용매를 제거하여 블렌드 시료를 얻었다. 한편, 실험중 시료의 산화(oxidation)를 막기 위해 다른 cover glass에 시료가 닿는 부분을 제외한 바깥부분에 두께가 25 $\mu$ m 인 polyimide film(DuPont사의 Kapton film)을 silicone 접착제를 사용하여 붙인 후, 48시간 동안 방치하여 silicone이 충분히 경화되도록 한다. 이렇게 만든 윗 부분의 cover glass를 앞에서 만든 시료가 casting되어 있는 cover glass 위에 덮어 시료가 두 cover glass와 polyimide film에 의해 공기와 접촉하지 못하도록 하였다. 제조된 시편은 저온에서 48시간 동안 방치하여 접착제가 경화되도록 하였다. 이렇게 제조된 시편을 광산란 실험에 사용하였으며, 제조된

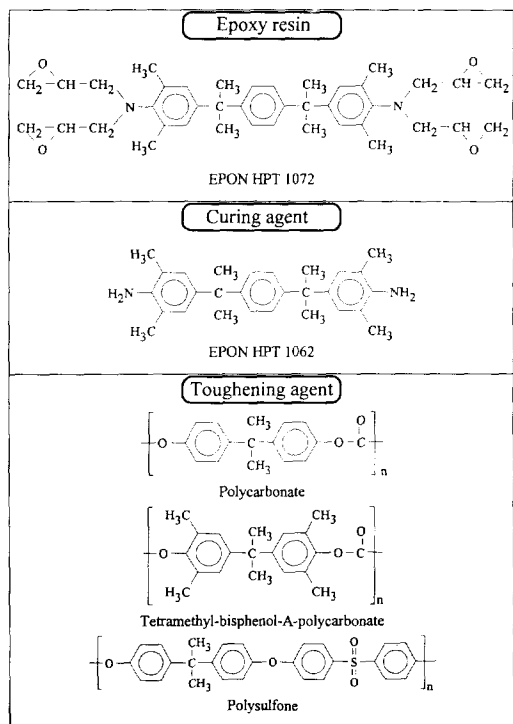


Fig. 1. The structures of materials employed in this study.

블렌드 만의 두께는 50~70 μm가 된다. 제조된 시편은 전 조성에서 육안으로 투명하였고 광학 현미경으로 관찰해도 상분리가 일어난 것을 발견할 수 없었다.

### 실험 방법

#### 광산란 실험.

**광산란 장치 :** 각 조성에서의 상분리 현상에 대한 정량적 데이터를 얻기 위하여 본 실험실에서 자체 제작한 광산란 장치를 이용하였으며, 실험에 사용한 장치의 모식도를 Fig. 2에 나타내었다. 광산란 장치의 광원으로는 파장이 632.8 nm인 He/Ne laser를 사용하였으며, photodiode를 stepping motor와 연결된 축 위에 고정시켜 stepping motor가 설정된 각도를 따라 구동되면서 산란되는 빛의 세기를 측정하도록 고안되었다. 이때 photodiode에서 감지되는 산란

광은 증폭기를 통과하면서 증폭된 후 컴퓨터에 내장된 A/D converter에 의하여 디지털 신호로 바꾼 다음 데이터 파일에 저장시켰다. 산란광의 세기에 따라 증폭기에 부착된 저항을 적절히 변환시켜 증폭 정도를 달리할 수 있도록 고안하였다. 온도조절이 가능하도록 제작된 heating block안에 시편을 삽입해 시료의 온도를 조절하였으며, heating block의 열원으로는 cartridge heater를 사용하였고 온도 제어기를 사용하여 온도를 조절하였다. 시료의 산화를 막기 위하여 heating block 안으로 질소를 불어넣을 수 있게 고안하였다. Stepping motor, 온도 제어기, photodiode는 개인용 컴퓨터에 연결되어, 모든 동작의 제어 및 데이터 수집이 컴퓨터에 의하여 수행되도록 하였으며, 자체 제작한 프로그램을 이용하여 시료의 온도진행경로(thermal history), stepping motor의 시간당 구동횟수 및 각도 등을 실험조건에 맞게 설정하였다.

**광산란 실험 데이터의 처리 과정 :** 광산란 장치를 통하여 측정되는 산란광은 측정되기 전까지 빛이 서로 다른 종류의 매질들을 통과하는 과정에서 실제 분산상에 의한 산란광과는 각도 및 광의 세기에 차이가 있게 된다. 따라서, 광산란 장치로부터 직접 얻어지는 일차적 데이터들을 정량적인 분석에 사용하기 위해서 다음과 같은 보정을 수행하였다.<sup>21</sup>

1) 측정된 산란각( $\theta_{obs}$ )을 실제 산란각( $\theta$ )으로 보정

시료는 일정한 굴절률(refractive index)을 갖고 있어 측정되는 산란각( $\theta_{obs}$ )은 실제 산란각( $\theta$ )과 차이가 있게 된다. 이 경우 두 산란각 사이에는 다음과 같은 관계가 성립한다.

$$n \sin\theta = \sin\theta_{obs}$$

여기에서,  $n$ 은 시료의 굴절률을 나타내며 본 연구에 사용한 물질의 경우 블렌드의 조성에 따라 다른 값을 가진다. PSF가 첨가된 블렌드의 경우 각 조성에서  $n$ 은 측정치 대신 계산치를 사용하였고 계산 과정은 다음과 같다.

본 실험에서 사용한 예폭시 수지와 PSF의 굴절률

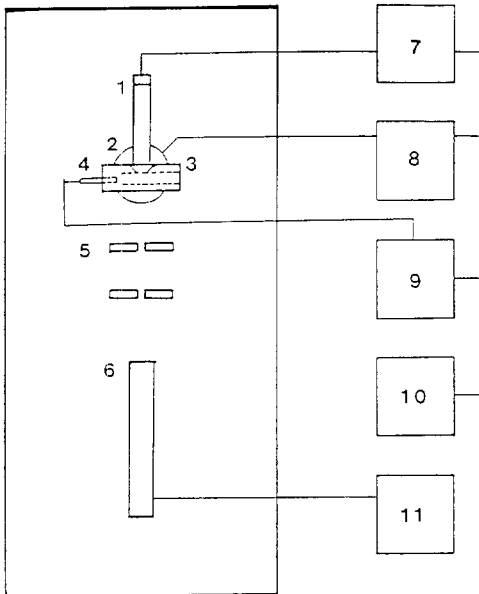


Fig. 2. Schematic diagram for the light scattering apparatus : (1) Photo diode ; (2) Stepping motor ; (3) Heating block ; (4) Cartridge heater ; (5) Slit ; (6) He/Ne Laser ; (7) Amplifier ; (8) Motor driver ; (9) Temperature controller ; (10) Personal computer ; and (11) Power supplier for the laser.

은 각각 1.575와 1.633이며, 보통 heterogeneous한 고분자 블렌드의 굴절률은 각 고분자물간의 굴절률 차이가 0.2이하인 경우 아래 식으로부터 계산된다.

$$n = \sum v_i n_i$$

여기에서,  $n_i$ 와  $v_i$ 는  $i$  고분자물의 굴절률과 부피 분율이다. 그리고 본 실험에서는 중량비를 사용하였으므로, 이를 에폭시와 PSF의 밀도를 사용하여 부피비로 바꾸어 주었다. 계산에 사용한 밀도는 각각  $1.117 \text{ g/cm}^3$ 과  $1.270 \text{ g/cm}^3$ 이며, 이렇게 계산된 각 조성에서의 굴절률을 이후의 계산에 사용하였다.<sup>22, 23</sup>

위에서 보정된 산란각( $\theta$ )을 산란벡터(scattering vector)  $q$ 를 얻는데 사용하였다.  $q$ 는 다음 식으로 정의된다.

$$q = 4\pi \sin(\theta/2)/\lambda$$

여기에서,  $\lambda$ 는 실험에 사용된 광원의 파장을 나타내며 본 실험에 사용된 광산란 장치의 광원인 He/Ne laser의 파장은 632.8 nm이다.

### 2) 탁도(turbidity) 보정

상분리가 진행되면 시료의 투명도는 떨어지며 그로 인해 측정되는 산란광의 세기는 실제 산란광의 세기와 차이가 있게 된다. 이러한 광세기의 손실을 보정해 주는 상수  $k$ 는 다음 식으로부터 얻어지며 이 값을 실험에서 직접 얻은 산란광의 세기에 곱해 주었다.

$$k = (-\ln T)(1/\cos\theta - 1)/(T - T^{1/\cos\theta})$$

여기에서,  $T$ 는 투과비(transmission ratio)로 시료가 없는 상태에서의 투과광의 세기에 대한 시료의 투과광의 세기의 비이다.

**최종 모폴로지 확인.** 광산란 장치 안에서 2시간 동안 경화시킨 시료의 상분리된 모양을 광학 현미경으로 관찰한 후, 필요한 경우 대표적인 부분의 최종 모폴로지를 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope ; SEM)으로 촬영하였다. SEM사진은 경화된 시료를 액체 질소안에서 담근 후 꺼내어 절단한 후 파쇄 단면을 금으로 코팅한 후 가속전압 20

KV로 촬영하였으며 기기는 STEREOSCAN 240을 사용하였다.

## 결과 및 고찰

**에폭시/PSF 블렌드의 상평형도.** 에폭시/PSF 블렌드의 조성 및 경화온도가 상분리에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 경화온도로 220, 200, 180, 160, 그리고 140°C를 선택하고 블렌드의 조성을 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 그리고 30/70을 선택하여 2시간 동안 등온경화실험을 수행한 후 광학현미경을 이용하여 상분리 유무를 관찰하였고, 그 결과를 Fig. 3에 제시하였다. 모든 조성에서 경화반응 전에는 상분리가 관찰되지 않았으나 일부 조성에서는 경화반응 후 상분리가 관찰되었으며, 경화온도가 높아질수록 상분리가 관찰되는 영역이 넓어짐을 알 수 있다. 본 연구에 사용된 에폭시 처럼 화학반응이 일어나는 물질이 포함된 블렌드의 경우 상평형을 논의하는 것은 무리가 있으나, Fig. 3에 제시된 결과에 의하면 본 연구에 사용된 에폭시/PSF 블렌드는 온도가 높아질수록 상분리 영역이 넓어지는 LCST(Lower Critical Solution Temperature)를 나타내는 것으로 생각되어진다. Yamanaka와 Inoue는<sup>19</sup> 경화제가 포함되지 않은 DGEBA(Diglycidyl ether of bisphenol A)형 에폭시와 Poly(ether sulfone)(이하 PES)의 이성분계 블렌드의 경우 LCST를 가짐을 보고하였다. 본 연구에 사용된 에폭시의 경우 경화제를 포함시키지 않은 상태로 PSF와 혼합

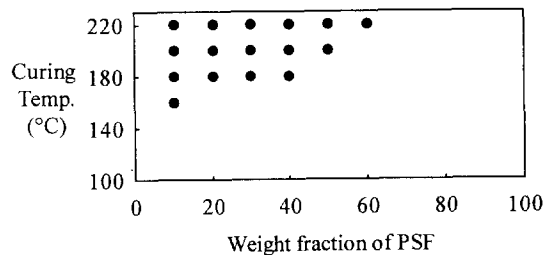


Fig. 3. Diagram showing the compositions and curing temperatures at which the phase separation was observed for various epoxy/PSF blends.

하여 cloud point를 측정하였으나 전 조성에서 280°C 이하에서는 상분리를 관찰할 수 없었다.

열경화성 수지/열가소성 수지 블렌드의 상분리를 결정하는 주요 인자. 경화반응에 따른 상분리 진행과정을 광산란장치를 이용하여 관찰한 전형적 결과를 Fig. 4에 제시하였다. 80/20 에폭시/PSF 블렌드의 경우 경화 전에는 상분리가 없는 균일 혼합물이므로 산란광이 검출되지 않았으나 220°C에서 등온경화실험을 수행하면 에폭시의 경화반응이 진행됨에 따라 13분부터 상분리에 의한 산란광이 검출되기 시작한다. 이후 시간이 경과함에 따라 산란광의 세기가 증가하고 최대 산란광세기( $I_m$ )가 검출되는  $q$ 의 값( $q_m$ )이 감소하는 전형적인 상분리 성장과정을 보여주고 있다. 하지만, 23분 이후에는 산란광의 세기가 변하지 않아 더 이상 상분리가 진행되지 않음을, 즉 포화상태가 고정됨을 보여주고 있다. 위와 같은 상분리 진행과정은 Fig. 5에 제시된 시간에 따른  $I_m$  및  $q_m$ 의 변화를 보면 더욱 쉽게 이해할 수 있다.

위와 같은 현상을 설명하기 위하여 열경화성 수지/열가소성 수지 블렌드에서 경화반응이 진행됨에 따라 상분리가 진행되는 과정의 도식도를 Fig. 6에 제시하였다. 열경화성 수지/열가소성 수지 블렌드의 계를 이루고 있는 분자들이 경화전에 완전한 혼화성

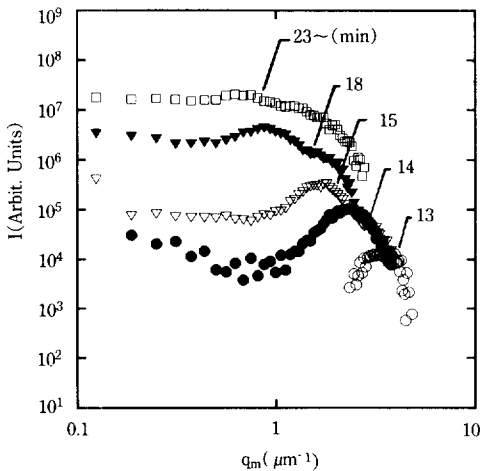


Fig. 4. Change of the scattered light intensity for the 80/20 epoxy/PSF blend when cured at 220°C.

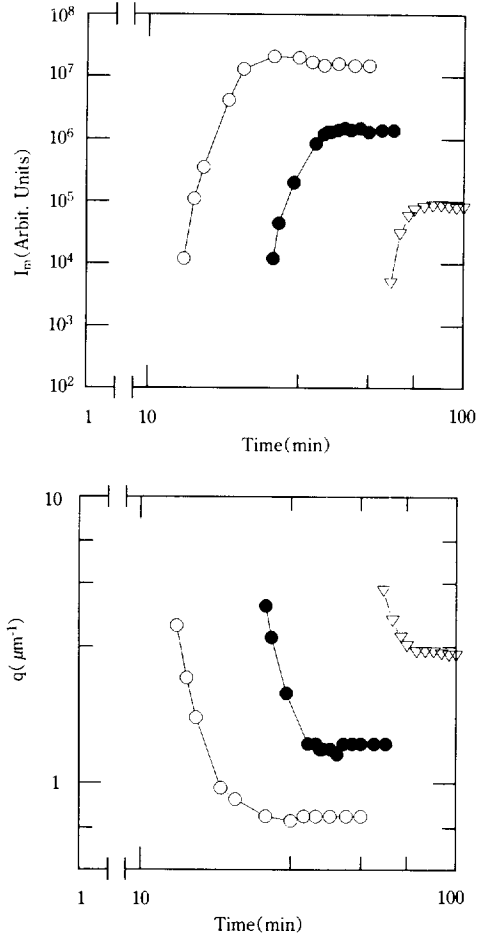
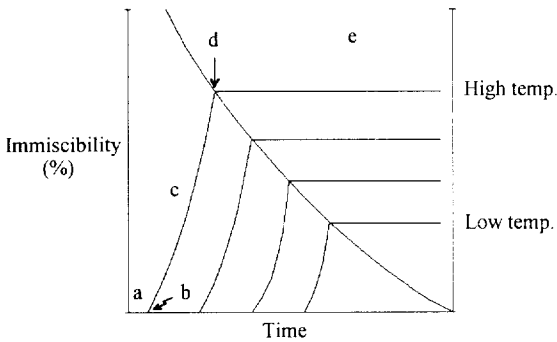


Fig. 5. Variation of  $I_m$  and  $q_m$  with curing time for the 80/20 epoxy/PSF blend when cured at (○) 220°C, (●) 200°C, and (▽) 180°C.

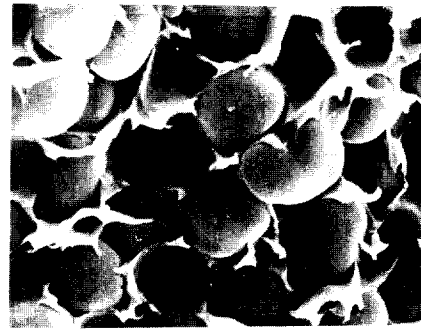
이 있더라도(그림의 a), 경화반응이 진행됨에 따라 열경화성 수지의 분자량은 증가하여 열가소성 수지와의 혼화도가 감소하게 되므로 그림의 b점과 같은 일정 시간 이후부터 상분리가 관찰되기 시작된다. 경화반응이 더욱 진행됨에 따라 상분리는 계속되나(그림의 c), gel point에 도달하여 network 구조를 형성하게 되거나  $T_g$  상승에 의하여 vitrification이 되면(그림의 d), 경화반응이 진행되더라도 더 이상의 상분리는 불가능하게 된다(그림의 e).

화학 반응이 관계되지 않는 다성분계 열가소성 수

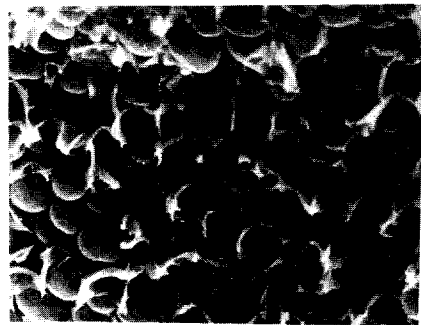


**Fig. 6.** Schematic diagram showing the phase separation and the network formation processes with curing for the thermoset/thermoplastic blend : (a) Mixture stays homogeneous ; (b) Onset of phase separation ; (c) Phase separation progresses ; (d) Gelation or vitrification prohibits further separation ; (e) Time-independent morphology.

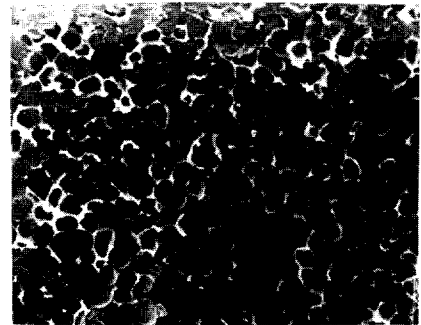
지/열가소성 수지 블렌드의 경우에는 성분 고분자의 열역학적 비혼화성이 분산상의 모폴로지를 결정하는 주요 인자이다. 하지만, 열경화성 수지/열가소성 수지 블렌드의 경우에는 열경화성 수지를 경화시킴에 따라 열경화성 수지의 분자량, 그에 따른 점도 등이 계속적으로 변화하게 되므로 열역학적 비혼화성 뿐만 아니라 그 외의 여러 인자들을 고려해야만 모폴로지 조절이 가능하게 된다. 따라서, 열경화성/열가소성 블렌드의 경화반응에 따른 최종 모폴로지는 구성 고분자간의 열역학적 혼화성을 제외한다면 일차적으로 열경화성 수지의 경화반응속도에 따라 결정되어진다. 한편, 상분리가 시작되어 계속 진행되기 위해서는 혼합된 영역에 있던 분자들이 움직여 각각의 상으로 이동하여야 한다. 따라서, 계를 이루고 있는 분자들의 확산(diffusion) 혹은 유동성(mobility) 정도에 따라 상분리 정도가 영향을 받는다. 이상에서 본 바와 같이 열경화성 수지/열가소성 수지 블렌드의 강인화를 결정하는 주요 인자인 최종 모폴로지는 다음과 같은 인자들의 영향을 받게 된다 : (i) 경화반응 진행에 따른 열경화성 수지와 열가소성 수지의 상용성 ; (ii) 열경화성 수지의 경화반응 속도 ; (iii) 열경화성 수지 및 열가소성 수지의 유동성.



a



b



c

**Fig. 7.** Scanning electron micrographs for the fracture surfaces of the 80/20 epoxy/PSF blends after 2 hrs curing at (a) 220°C, (b) 200°C, and (c) 180°C.

**에폭시 수지와 열가소성 수지의 혼화성.** 경화반응에 따른 상분리의 주요 요인은 열경화성 수지의 분자량 증가에 의한 상용성 감소이다. 하지만, 에폭시 수지의 경우 경화반응이 진행됨에 따라 화학구조도 바뀌게 된다. 물론 화학구조의 변화가 열가소성 수지와와의 상용성에 미치는 영향은 분자량 증가에 의한 영향에 비하여 매우 적다고 간주할 수 있다. 만일

그 영향이 무시할 수 없을 정도로 클 경우에도, 그를 정량적으로 측정, 분석하기는 현실적으로 매우 어렵다. 따라서, 본 연구에서는 열경화성 수지의 화학구조 변화가 혼화성에 미치는 영향은 무시할 수 있다고 가정하였다. 대신에 주쇄에 sulfone기를 가진 PSF와는 화학구조가 다른 열가소성 수지를 사용하여 사용하는 물질의 화학구조가 혼화성에 미치는 영향을 연구하였으며, 이러한 목적을 위하여 PC와 TMPC를 선택하였다. 주쇄에 ester기를 가진 PC와 주쇄에 ester기가 있는 것은 PC와 동일하나 PC에 비하여 benzene 고리에 methyl기가 있는 TMPC를 당량비의 에폭시와 혼합한 블렌드를 진 조성에 걸쳐 제조하여, PSF를 사용한 블렌드에서 상분리를 관찰할 수 있었던 영역이 가장 넓었던 220°C를 경화온도로 선택하여 경화반응을 수행하였다. 그 결과, PSF를 사용한 블렌드에서는 상분리가 관찰되었음에도 불구하고 PC와 TMPC를 사용한 블렌드의 경우 상분리 여부를 광학현미경을 사용하여 관찰한 결과 어떠한 조성에서도 상분리가 관찰할 수 없었다. 이는 Fig. 1을 보면 알 수 있듯이 ester기를 지닌 PC와 TMPC의 화학구조가 Epoxy 수지나 경화제의 화학구조와 유사하여 혼화성이 좋은 반면 주쇄에 sulfone기를 지닌 PSF는 PC 및 TMPC와 비교했을 때 혼화성이 나쁘기 때문으로 추측되며, 이에 관하여 향후 계속적인 연구가 필요하다. 위와 같은 결과로부터 반응물의 화학구조가 상분리에 영향을 미치는 결정적인 인자라는 결론을 얻었으며, 이에 관하여 계속적인 연구를 수행 중이다.

**경화온도의 영향.** 상분리가 관찰되는 영역을 나타낸 Fig. 3과 경화온도에 따른  $I_m$ 과  $q_m$ 의 변화를 보여준 Fig. 5를 살펴보면 경화온도가 상분리에 미치는 영향에 관하여 다음과 같은 사실을 알 수 있다. Fig. 3은 경화온도가 낮아질수록 상분리 영역이 좁아짐을 Fig. 5는 동일한 조성에서 경화온도가 낮아질수록 상분리가 처음 관찰되는 시간과 모폴로지가 고정되는 시간이 지연됨을 보여주고 있다. 이와 같이 경화온도가 낮아짐에 따라 상분리 성장이 느려지는 것은 분자들의 유동성이 낮아지는 것이 주된 요인이

다. 또한, 경화온도가 낮아질수록 경화반응속도가 낮아져 상분리를 일으킬 만큼 혼화도가 나빠질 때까지 걸리는 시간이 증가하는 것도 한 요인이다. 따라서, 경화시간에 따라 상분리 성장 정도를 나타내는  $I_m$ 는 감소하고 분리된 상사이의 평균거리에 관련되는  $q_m$ 은 증가하게 된다. 이를 확인하기 위하여 2시간 경화반응 후의 최종 모폴로지를 SEM으로 관찰하였고 그 결과를 Fig. 7에 제시하였다. 그림에서 경화온도가 낮아질수록 옅은 색의 PSF 연속상에 구형으

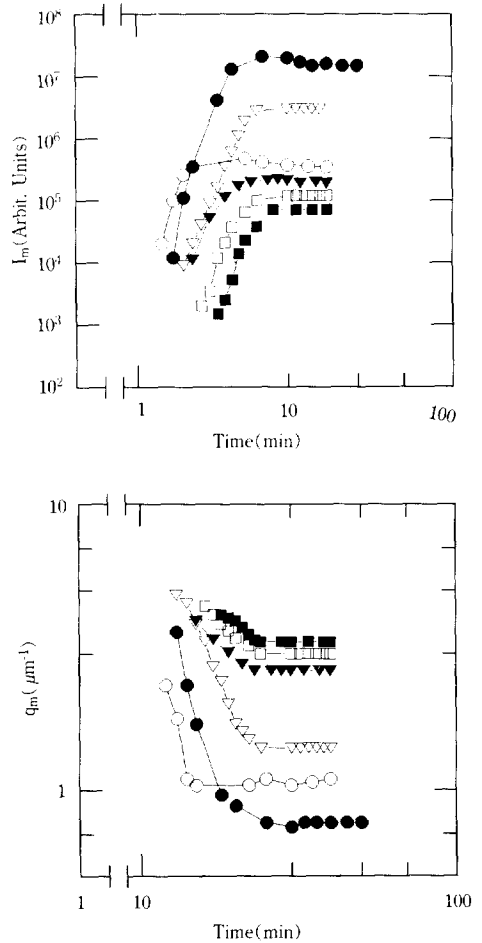


Fig. 8. Variation of  $I_m$  and  $q_m$  with curing time for (○) 90/10, (●) 80/20, (▽) 75/25, (▼) 70/30, (□) 65/35, and (■) 60/40 epoxy/PSF blends when cured at 220°C.



로 분산되어 있는 짙은 색의 에폭시 상의 크기가 작아짐을 볼 수 있으며, 이는 광산란 실험결과와 정확히 일치한다. 이러한 경향은 조성에 상관없이 전 조성에서 동일하게 관찰되었다. 위의 결과로부터 경화온도에 따라 경화반응속도와 유동성이 결정되며 그로 인하여 최종 모폴로지도 결정된다는 결론을 얻었다.

**조성의 영향.** 조성에 따른 상분리 현상 및 모폴로지를 관찰하기 위한 광산란 실험의 대표적 결과인 220°C 경화 실험결과를 Fig. 8에 제시하였다. 그림에서 알 수 있듯이 전 조성에서 에폭시의 조성이 감소할수록 상분리가 처음 관찰되는 시간과 모폴로지가 고정되는 시간이 지연됨을 알 수 있다. 이러한 현상은 전 경화온도에서 동일하게 관찰되었다. 또한, 90/10 조성을 제외하고는 에폭시의 양이 감소할수록 최종  $I_m$  값은 감소하고 최종  $q_m$ 의 값은 증가하였다. 이는 경화온도가 같을 경우 에폭시의 함량이 감소할수록, 즉 PSF의 함량이 증가할수록 계의 유동성이 떨어져 상분리가 처음 관찰되는 시간이 지연되며 상분리 진행도 느려지고 모폴로지가 고정되는 시간도 지연되고 분리된 상의 크기 또한 작아짐을 뜻한다. 에폭시의 함량이 감소에 따라 경화반응속도가 느려지는 것<sup>24</sup> 또한 상분리 성장 지연에 한 요인으로 작용한다. 한편, 90/10 조성의 경우 에폭시의 함량이 가장 커 경화반응이 가장 빠르게 진행되므로 상분리가 처음 관찰되는 시간과 모폴로지가 고정되는 시간이 가장 이르게 관찰되었다. 하지만, 80/20 조성에 비하여  $I_m$  값은 낮고  $q_m$  값은 크다. 이는 90/10과 80/20 이하 조성의 상분리 기구(mechanism)가 달라지는 것으로 추측되며 이러한 경향은 다른 모든 온도에서 동일하게 관찰되었다. 이를 확인하기 위하여 90/10, 80/20, 70/30 및 60/40 에폭시/PSF 블렌드를 220°C에서 2시간 동안 경화시킨 후의 최종 모폴로지를 SEM으로 관찰하였으며 그 결과를 Fig. 9에 제시하였다. Fig. 9에서 90/10 조성을 제외하면 에폭시의 함량이 감소할수록 구형으로 분산되어 있는 짙은 색의 에폭시 상의 크기가 작아짐을 볼 수 있으며, 이는 광산란 실험 결과와 잘 일치함을 알 수

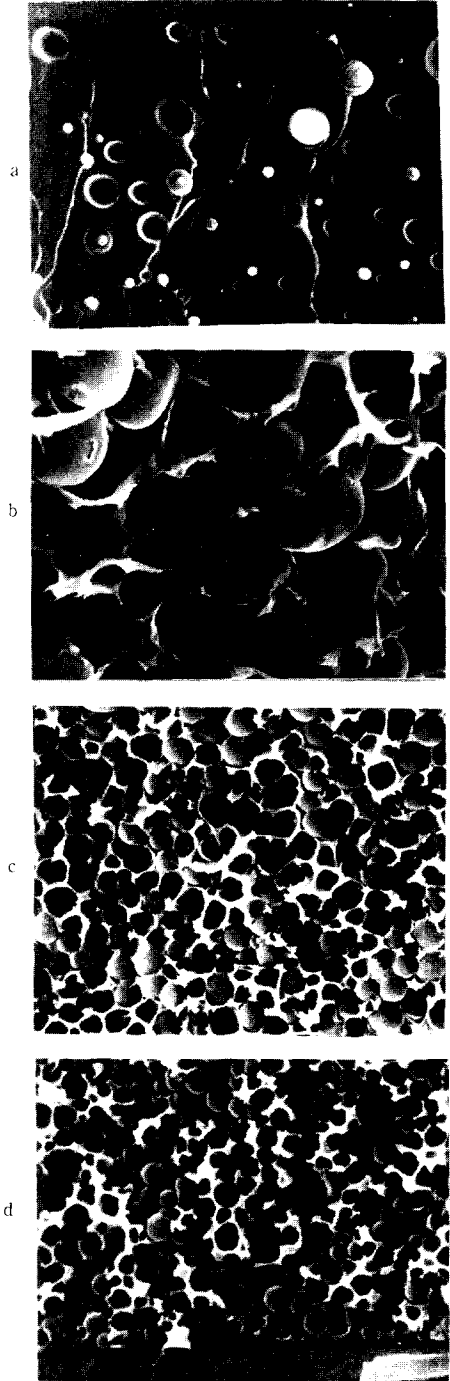


Fig. 9. Scanning electron micrographs for the fracture surfaces of (a) 90/10, (b) 80/20, (c) 70/30, and (d) 60/40 epoxy/PSF blends after 2 hrs curing at 220°C. The scale is the same as in Fig. 7.

있다. 90/10 조성의 경우 에폭시 매트릭스에 PSF가 분산상을 이루고 있음을 볼 수 있다. 따라서, 조성에 따라 상전환(phase inversion)이 일어나 상분리 기구가 달라졌다는 결론을 얻을 수 있다.

**상분리 기구.** Fig. 8과 9의 결과로부터 80/20 조성을 중심으로 상분리 기구가 달라짐을 알 수 있었다. 80/20 이하 조성의 경우 최종 모폴로지는 PSF 연속상에 에폭시가 분산되어 있음을 보여주고 있다. Yamanaka와 Inoue<sup>19</sup> DGEBA/PES의 경우 상분리가 초기단계에서 spinodal decomposition(SD)으로 시작되면 열경화성 수지의 gelation이나 vitrification 때문에 상분리가 나중단계로 충분히 진행되지 못하고 멈추기 때문에 열가소성 수지인 PES와 에폭시 두가지 모두가 각각의 연속상을 이루는 co-continuous 구조를 가진다고 보고하였다. 본 연구의 경우 80/20 이하 조성의 최종 모폴로지 SEM 사진 결과 co-continuous 구조를 가지는 부분이 일부 존재함을 보여주고 있어 SD에 의하여 상분리가 진행되었음을 추측할 수 있다. 한편, PSF 연속상에 에폭시가 분산되어 있는 구조가 대부분인 것은 본 연구에 사용된 에폭시가 DGEBA에 비하여 경화속도가 느려 상분리가 나중단계까지 충분히 진행되기 때문으로 추측된다. 하지만, Fig. 8에서 볼 수 있듯이 시간에 따른  $I_m$ 과  $q_m$ 의 기울기가 열가소성 고분자만의 블렌드에 비하여 매우 급격히 변화하는 등 상분리가 통상의 SD에 비하여 너무 빨리 진행되기 때문에 현재로서는 상분리 초기단계(early stage)의 상분리 기구가 어떠한지를 명백히 설명할 수 없다. 따라서, 여기에 제시된 광산란 실험결과는 상분리 중간단계와 나중단계에 해당하는 것으로 생각되며, 이에 관하여 향후 계속적인 연구가 필요하다. 90/10 조성의 경우 80/20에 비하여 에폭시의 함량이 많음으로 경화속도가 빠르다. 따라서, 90/10 조성의 경우 SD에 의하여 상분리가 시작되었다면 빠른 경화속도 때문에 모폴로지가 일찍 고정되어 co-continuous 구조가 많이 관찰되어야 한다. 하지만, 최종 모폴로지는 에폭시 연속상에 PSF가 분산상으로 존재함을 보여주고 있다. 따라서, 90/10 조성의 경우 SD가 아닌 nucleation과

growth(NG)에 의하여 상분리가 일어남을 추측할 수 있으나, 이 경우 또한 상분리가 너무 빨리 진행되어 정확한 상분리 기구를 규명할 수 없었다.

## 결 론

선진복합재료에 사용되는 열경화성 수지/열가소성 수지 블렌드의 강인성 증진에 필수적인 모폴로지 조절에 관한 기초연구를 하기 위하여 사관능성 에폭시와 강화제로 PC, TMPC, 그리고 PSF를 모델 화합물로 선택하여 경화반응 중의 상분리 진행과정을 광산란 장치를 이용하여 관찰하고 SEM을 이용하여 최종 모폴로지를 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 에폭시/열가소성 수지 블렌드의 모폴로지는 (i) 경화반응 진행에 따른 에폭시와 열가소성 수지의 혼화성, (ii) 에폭시의 경화반응 속도, 그리고 (iii) 에폭시 및 열가소성 수지의 유동성에 따라 결정된다.
2. 열가소성 수지로 ester기를 가지는 PC와 ester기와 methyl기를 가지는 TMPC를 사용했을 경우 이들의 화학구조가 에폭시의 화학구조와 비슷하여 혼화성이 좋기 때문에 상분리가 일어나지 않지만 주쇄에 sulfone기를 가지는 PSF를 사용했을 경우는 혼화성이 나빠 상분리가 관찰되었다.
3. 동일한 조건에서 경화온도가 높을수록 상분리가 나타나는 영역이 넓어지는 것으로 보아 본 연구에 사용된 에폭시/PSF 블렌드는 LCST를 나타내는 것으로 밝혀졌다. 광산란 실험결과 경화온도가 높을수록 상분리가 처음 관찰되는 시간과 모폴로지가 고정되는 시간이 빨라지고 최종  $I_m$ 은 증가하며 최종  $q_m$ 은 감소하는 것으로 보아, 경화온도가 높아질수록 경화반응속도와 분자의 유동성이 빨라져 상분리가 빨리 진행되고 분산된 상의 크기도 커짐을 알 수 있었다.
4. 블렌드의 조성에 따라 상분리 기구가 달라지는 것으로 추측된다. 90/10 조성의 경우 에폭시 연속상에 PSF가 분산되어 있는 모폴로지를 가지나 80/20 이하 조성의 경우 PSF 연속상에 에폭시가 분산되어 있거나 co-continuous 구조를 보여 80/20을 중심으로

상분리 기구가 달라짐을 알 수 있었다. 하지만, 상분리가 너무 빨리 진행되어 정확한 상분리 기구를 규명할 수 없었으며 향후 이에 관한 연구가 수행되어야 한다.

감사의 글 : 본 연구는 1992년도 교육부 지원 한국 학술진흥재단의 대학부설연구소 과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었기에 이를 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. J. Delmonte, J. T. Hoggatt, and C. A. May, in *Epoxy Resins*(C. A. May, Ed.), Marcel Dekker, New York, 1988, Chap. 10.
2. R. Y. Ting, *Ibid.*, Chap. 5.
3. A. J. Kinloch, in *Rubber Toughened Plastics*(C. K. Riew, Ed.), *Advances in Chemistry 222*, Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1989, Chap.3.
4. S. Montarnal, J-P. Pascault, and H. Sautereau, *Ibid*, Chap. 8.
5. D. A. Shimp, F. A. Hudock, and W. S. Boho, *18th International SAMPE Technical Conference*, **18**, 851 (1986).
6. M. S. Selton, P. T. McGrail, J. A. Peacock, S. P. Wilkenson, R. A. Crick, M. Davies, and G. Almen, *19th International SAMPE Technical Conference*, **19**, 700 (1987).
7. H. D. Stenzenberger, P. Konig, M. Herzog, W. Romer, S. Pierce, and M.Canning, *32nd International SAMPE Symposium*, **32**, 44 (1987).
8. R. S. Bauer, A. G. Filippov, L. M. Schlandt, and W. V. Breitigana, *Proceedings of 32nd International SAMPE Symposium*, April 6-9, 1104 (1987).
9. R. S. Bauer, *Proceedings of 33rd International SAMPE Symposium*, March 7-10, 1385 (1988).
10. R. S. Bauer, *Proceedings of 34th International SAMPE Symposium*, March 7-11, 889 (1989).
11. L. M. Schlaudt, R. S. Bauer and C. A. Blackburn, *Proceedings of 34th International SAMPE Symposium*, May 8-11, 917 (1989).
12. S. G. Chu, H. Jabloner, and B. J. Swetlin, *U. S. Patent 4656207* (1987).
13. S. G. Chu, H. Jabloner, and T. T. Nguyen, *Japanese Patent 1287112* (1989).
14. S. G. Chu, H. Jabloner, and T. T. Nguyen, *Japanese Patent 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* (1990).
17. S. G. Chu, H. Jabloner, and T. T. Nguyen, *U. S. Patent 4962161* (1990).
18. V. Altstadt, D. Gerth, H. G. recker, and M. Stangle, *ACS. Polym. Prep.*, **33**, 400 (1992).
19. K. Yamanaka and T. Inoue, *Polymer*, **30**, 662 (1989).
20. D. J. Hourston and J. M. Lane, *Polymer*, **33**, 1379 (1992).
21. R. S. Stein and J. J. Keane, *J. Polym. Sci.*, **17**, 21 (1955).
22. J. C. Saferis, in *Polymer Handbook*(J. Bandrup and E. H. Immergut, Eds.), Wiley-Interscience, New York, 1989, pp. VI/451-461.
23. D. W. Van Krevelen, in *Properties of Polymers*(3rd Ed.), Elsevier, New York, 1990, p. 804.
24. J. Kim, T. K. Kim, and K. S. Choi, unpublished results.