

고강도 에폭시/폴리설폰 블렌드의 혼화도 조절(II)

박 병 렬**·윤 태 성*·김 진 환·이 두 성†

성균관대학교 고분자공학과, *섬유공학과, **LG화학
(1994년 11월 10일 접수)

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

Byoung Lyoul Park**, Taesung Yoon*, Jinhwan Kim, and Doo Sung Lee†

Dept. of Polymer Sci. and Eng., *Dept. of Textile Eng.,

Sung Kyun Kwan Univ., Suwon 440-746, Korea

**LG Chemicals LTD

(Received November 10, 1994)

요약: 첨단복합재료의 매트릭스 수지로 사용되는 에폭시수지의 강인성 향상에 필수적인 혼화도 조절에 관한 기초연구를 하기 위하여, 에폭시수지로는 2종류의 4관능성인 EPON HPT 1071 (이하 EP71)과 1072 (이하 EP72)를, 경화제로는 EPON HPT 1062 (이하 CA62)를 선택하여 polysulfone (이하 PSF)으로 강인화시켰다. 시편은 solution casting 방법을 사용하여 제조하였으며, 제조된 시편은 전 조성에서 투명한 균일 혼합물로서 상분리가 관찰되지 않았다. 블렌드 시편의 경화반응 특성은 DSC로, 경화반응 중의 상분리 현상은 광산란 장치로, 최종 모폴로지는 광학현미경으로 관찰하였다. (EP72/EP71)/PSF로 구성된 블렌드는 EP71의 조성비가 클수록 상분리 시작 시간이 느리게 나타나고, 최종 분산상의 크기도 작아지며, 겔화시간과 모폴로지 고정시간과의 차이가 커짐을 관찰하였다. 에폭시 조성비가 크거나 경화온도가 높을수록 상분리속도가 빠르며 domain correlation length가 커진다.

ABSTRACT: The phase separation behavior during curing reaction of epoxy/ polysulfone blend was investigated by using light scattering, differential scanning calorimetry, and optical microscopy. Epoxy resins employed were tetrafunctional type, EPON HPT 1071 and 1072. The EPON HPT 1062, an aromatic diamine, was used as a curing agent. The phase separation was not observed from uncured mixtures. The phase separation behavior was studied as a function of composition and curing temperature. It was observed that the phase separation rate was slowed down with increasing the content of EP71 in (EP72/EP71)/PSF blends. As the content of EP71 increased, the domain size on the final morphology decreased and the difference between the gelation time and the time for the arrest of domain growth increased. In addition, an increase in overall epoxy content and/or the cure temperature resulted in an increase in the phase separation rate and the domain correlation length.

Keywords: phase separation, curing, morphology, gelation.

서 론

에폭시수지는 경화제의 사용에 의해 불용성의 고체가 되는 대표적인 열경화성 수지로서, 그 광범위한

용도에도 불구하고 brittle하다는 가장 큰 결점 때문에 항공기나 자동차같은 경량구조재료 등으로 응용시 심각한 문제점을 야기시킬 수 있어서 산업응용면에 제약을 받고 있다.

이러한 단점의 개선에 관한 연구동향은; (1) 고무 입자를 미세한 상으로 첨가 분산시켜 물리적 혼화도를 향상시키는 연구, (2) 공단량체의 사용에 의한 경화수축율의 조절연구, (3) 제 2세대 고신율에폭시 개발 등으로 나열할 수 있다.¹⁻³ 이중 (1)의 방법은 많은 연구자들에 의하여 연구되었으며, 물성개선의 정도는 고무상의 크기 및 분산정도, 그리고 매트릭스와 분산된 고무상간의 계면흡착 등에 의존한다고^{4,5} 보고된 바 있지만, 고무상의 고유한 열적 불안정성 때문에 고온에서의 이용은 어렵다. 따라서 최근에는 고무대신에 열가소성 고분자를 이용한 강인화에 관한 연구가 많이 진행되고 있다.

구성 고분자간의 물리적인 결합만으로 복합체를 제조하는 경우, 가장 중요한 인자는 조성 고분자 간의 상용성이며, 이에 따라 블렌드의 혼화성 (miscibility)이 변하여 모폴로지 및 물성에 큰 영향을 미치게 된다.⁶⁻¹⁰ 이러한 혼화성은 제조조건 및 방법에 따라 크게 변화될 수 있으며,¹¹⁻¹⁴ 이들은 결국 에폭시의 경화반응속도와 상분리속도의 상대속도에 영향을 준다. 따라서 조성 고분자간의 화학적 구조변화없이 최종 혼화도를 조절하는 방법, 에폭시 강인화를 위한 적절한 경화온도 및 시간 등에 대한 연구는 매우 중요하다.¹⁵⁻²⁰

본 연구에서는 전보에서^{21,22} 발표한 혼화성이 비교적 낮은 에폭시 (EPON HPT 1072)/폴리설피론 (PSF)과 혼화성이 좋은 에폭시 (EPON HPT 1071)/PSF를 혼합하여 상분리 정도를 조절해 보고자 한다. 에폭시 수지중 EP72/EP71의 함량과 에폭시/PSF의 함량을 조절하여 경화반응속도, 상분리 유형 및 속도 등을 관찰하고, 또한 모폴로지가 복합체의 물리적 성질에 미치는 영향은²³ 매우 크므로 경화반응 후의 모폴로지 및 혼화도를 측정하여 반응시의 여러 조건과 경화반응속도와 상분리속도 간의 상대속도, 제조된 시편의 혼화도와와의 상관관계를 밝혀 에폭시 강인화를 위한 혼화도 조절 방법을 검증하고자 한다.

실 험

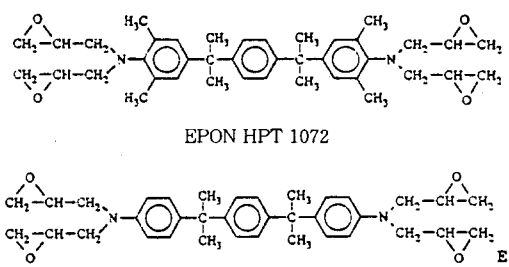
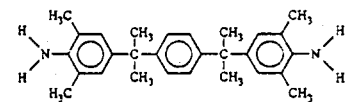
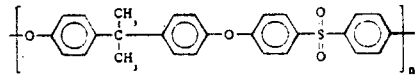
재 료. 본 연구에 사용된 재료의 화학적 구조를 Table 1에 나타내었다. 에폭시 수지로 *N,N,N',N'*-tetraglycidyl- α,α' -bis-(4-amino-3,5-dimethylphenyl)

-*p*-diiso-propylbenzene (상품명 : EPON HPT 1072)과 *N,N,N',N'*-tetraglycidyl- α,α' -bis-(4-amino-3,5-dimethylphenyl)-*p*-diisopropylbenzene (상품명 : EPON HPT 1071)을 사용하였다. 경화제는 방향족아민 경화제인 α,α' -bis-(3,5-dimethyl-4-amino-phenyl)-*p*-diisopropylbenzene (Shell 사 : EPON HPT 1062)를 사용하였다. 에폭시 수지와 경화제는 Shell Chem. Co.에서 최근에 개발한 것으로 모두 4관능성이며 경화된 후의 T_g 가 220 °C 부근인 고온고강도 수지이다. 강인화제로는 범용 엔지니어링 플라스틱인 폴리설피론 (상품명 : Udel 1700, Amoco Co.)을 사용하였고, 이들의 공용매로 dichloromethane (이하 DCM)을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

시편제조. EP72와 EP71을 무게비 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100으로, EP72와 CA62를 당량무게비 (epoxy equivalent weight percent, EEW%) 100 : 53.2로, EP71과 CA62를 100 : 61로 혼합한 다음, 다시 전체 에폭시 부분 (EP72 + EP71 + CA62, 이하 EP)과 PSF를 무게비 90/10, 80/20, 70/30, 60/40으로 혼합하여 공용매인 DCM으로 7 wt% 혼합용액을 제조하였다. 이와같이 제조한 용액을 cover glass 위에 casting한 다음 15시간, 상온, 진공하에서 용매를 제거하여 광산란 실험을 하였고, 또한 위와 동일하게 제조된 용액을 petri-dish에 붓고 72시간 동안 상온, 진공하에서 용매를 제거한 뒤, 에폭시 경화특성 실험을 하였다. 이와 같이 제조된 시편은 상온에서도 미약하나마 경화반응이 진행되므로 실험오차를 최소화하기 위하여 용매를 제거하는 즉시 실험을 하였으며 실험 대기 상태의 시편들은 수분의 영향 등을 고려하여 밀봉한 다음 -20 °C의 냉동고에 보관하였다.

광산란 장치 및 실험. 본 실험실에서 자체 제작하여 사용된 광산란 장치 모식도는 전보와^{21,22} 동일하다. 입사광원으로는 파장이 632.8 nm인 He/Ne Laser (4 mW)를 사용하였으며, 산란광은 60° 까지 scanning하였다. 이와같이 제작된 광산란 장치를 이용하여 경화온도와 조성을 변화시키면서 산란각도에 대한 산란광도의 변화를 측정하였고, 그 결과 각 조업 변수가 경화반응에 따른 상분리 현상 및 그 특성에 어떠한 영향을 미치는가에 대하여 조사하였다.

Table 1. Chemical Structure of the Materials Used

Description	Structure
EPOXY RESIN	 <p style="text-align: center;">EPON HPT 1072</p> <p style="text-align: center;">EPON HPT 1071</p>
CURING AGENT	 <p style="text-align: center;">EPON HPT 1062</p>
THERMO-PLASTICS	 <p style="text-align: center;">POLYSULFONE</p>
COSOLVENT	<p style="text-align: center;">CH_2Cl_2 Dichloromethane</p>

에폭시 등은 경화 특성 실험. 에폭시 등은 열경화 특성은 DuPont 910 DSC (differential scanning calorimetry) 와 DuPont 9900 system 을 이용하여 혼합물의 조성에 따라 190-240 °C 까지 각기 다른 온도에서 조사하였다. 발열곡선의 열흐름 데이터를 연속적으로 관찰하여 열흐름 데이터의 감소가 더 이상 없을 때 경화반응이 끝난 것으로 간주하였으며, 이렇게 얻어진 결과로 경화반응속도, 경화도, 겔화점, 그리고 겔화 시간 등을 program에 의하여 분석하였다.

모폴로지 관찰. 광산란 실험후의 시편은 모폴로지가 고정된 것으로서 이러한 시료의 표면 모폴로지를 광학현미경(Nikon opiphot-2, Nikon Co.)으로 편광시키지않고 관찰하였다. 상분리가 종결된 후의 모폴로지를 관찰함으로써 조업변수가 블렌드의 최종 혼화도에 미치는 영향을 광산란 실험결과와 비교, 검증하였다.

결과 및 고찰

EP (EP72/EP71)/PSF 블렌드의 경화반응중의 상분리 특성. 에폭시 경화반응에 따른 상분리 현상을 광산란 장치를 이용하여 관찰한 전형적인 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 제조된 경화전 시편은 모든 조성에서 투명한 균일 혼합물로서 상분리가 관찰되지 않았으나, 등은 경화시킬 경우 에폭시의 경화반응이 진행됨에 따라 일정 시간에 도달하면 상분리에 의한 산란광이 검출되기 시작하였으며, 최대 산란광 세기 (이하 I_m)가 나타나는 각도가 작아지는 전형적인 상분리 진행과정을 보여주었다. 이후 산란광의 세기가 변하지 않는, 즉 상분리 종결에 따른 모폴로지의 고정상태에 도달하였으며, 그러한 종결시간은 경화온도가 높을수록 빠르다는 것을 알 수 있다.

이와같은 상분리 진행과정은 Fig. 2에 나타난 바와 같이 I_m 의 변화와 I_m 이 나타나는 각도로부터 계산

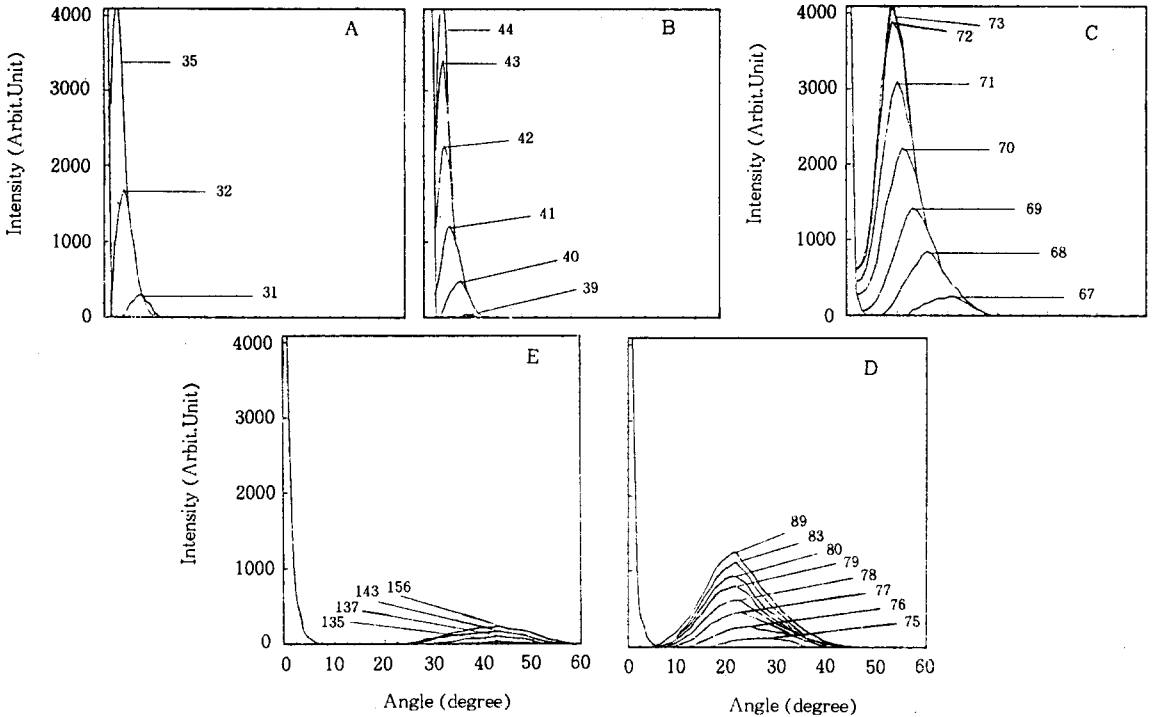


Figure 1. Scattered light intensity profile for the 80(75/25)/20 EP(EP72/EP71)/PSF blend when cured isothermally at (°C). A : 200, B : 190, C : 180, D : 170, E : 160.

된 domain correlation length (이하 D_m)의 변화로 더욱 쉽게 이해할 수 있다. D_m 은 매트릭스 내에 배열되어 있는 domain 사이의 거리로 상분리된 분산상의 크기를 나타내며 다음 식과 같다.

$$D_m = \frac{\lambda}{2n \sin(\theta_m/2)}$$

여기서 λ 는 입사되는 광의 파장, n 은 혼합물의 굴절율, 그리고 θ_m 은 가장 센 산란광도가 나타나는 각을 나타낸다.

열경화성 수지의 분자량의 증가와 더불어 발생하는 혼화도의 감소는 상분리를 일으키는 주된 요인으로 고려되며, 이후 상분리는 더욱 진행되어 모폴로지가 연속적으로 변화하다가 network의 형성으로 구성성분의 확산도(diffusivity)가 계속 감소하면서 겔화를 전후로 상분리는 종결되며 모폴로지가 고정되게 된다. 이 블렌드의 상분리는 경화반응과 분자량 증가에

기인하기 때문에 반응이 수반되지 않는 블렌드의 상분리 특성에 나타나는 말기상태 (later stage)와 흡사한 형태를 보인다. 이러한 결과는 전보에^{21,22} EP72/PSF에 대해 설명한 것과 같은 양상으로 상분리가 진행되어 가는 것을 알 수 있다.

에폭시 수지의 화학구조 및 경화속도의 영향. 열경화성/열가소성 수지 블렌드의 경우, 상분리의 주요요인은 열경화성 수지의 분자량 증가에 의한 상용성 감소이다. 더불어, 열가소성 수지간의 블렌드에서와 마찬가지로, 계를 이루고 있는 구성 고분자의 화학구조 차이에 기인한 열역학적 비혼화성 (immiscibility) 역시 열경화성/열가소성 수지 블렌드의 경우에도 상분리 현상 및 모폴로지에 영향을 미친다. 본 연구에 사용된 EP72는 EP71보다 화학구조상 side group으로 존재하는 methyl group의 수가 4개 더 많으며, 그 입체적인 요인으로 유동성이 낮다. 두 에폭시수지의 조성 변화에 따른 열경화 특성거동을 Fig. 3에 나타내었다. 반응속도는 초기에 시간에 따라 증가하

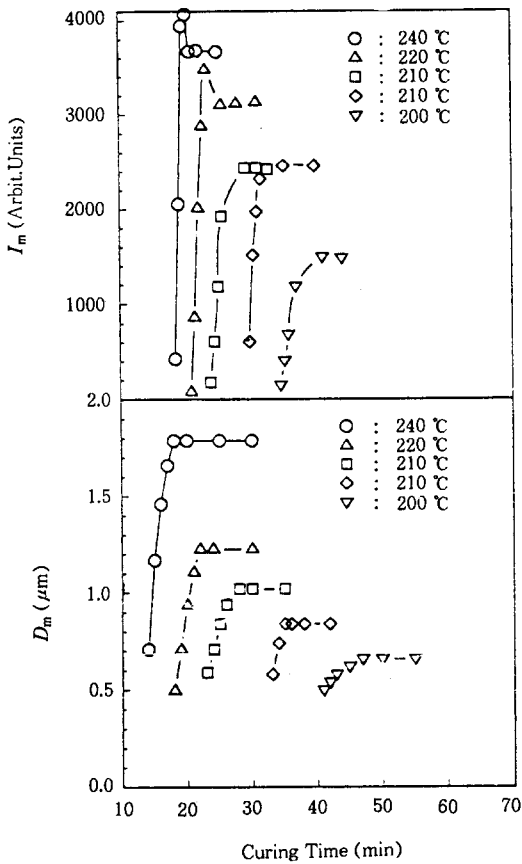


Figure 2. I_m and D_m as a function of curing time for the 70(75/25)/30 EP(EP72/EP71)/PSF blend.

다가 최대점을 지난 다음 감소하는 등 자동촉매 반응이 지배적이며 전형적인 열경화 특성을 보이고 있지만, EP72의 조성이 증가할수록 단위시간에 있어서의 전환율 즉, 반응속도가 느려짐을 알 수 있다. 다시말해, methyl 치환체의 함량이 증가할수록 유동성이 낮아져 network 형성속도가 느려지게 된다. 이러한 methyl 치환체는 열경화 특성뿐만 아니라 Fig. 4와 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 상분리 특성에도 영향을 미친다. Fig. 5의 상분리 시작시간은 광산란 실험시 초기 피크가 나타나는 시간을 기준으로하여 얻어진 값으로 엄격한 의미에서의 상분리 시작시간은 아니라 하더라도 동일조건에서 얻어진 것이므로 상대적인 비교기준은 될 수 있다. 이들 두 그림에서 EP72의 함량이 증가할수록 D_m 은 커지고 반응속도가 느림에도

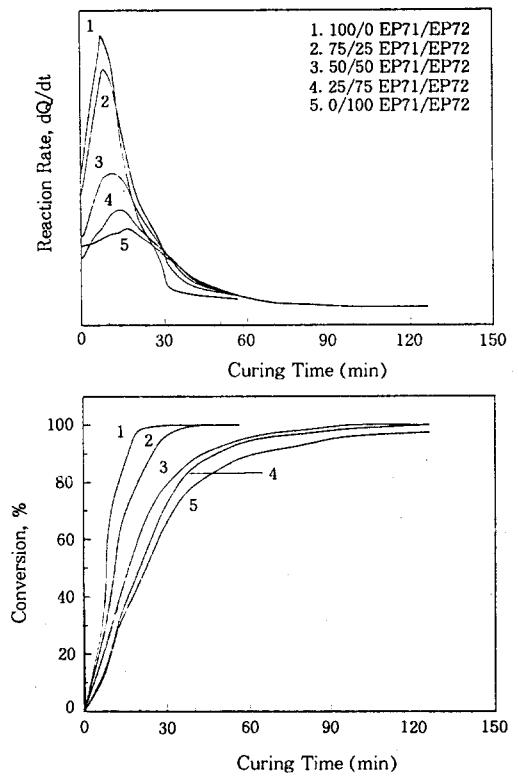


Figure 3. Reaction rate and conversion with curing time for various compositions of EP72/EP71 at 70/30 EP/PSF blend when cured isothermally at 220 °C.

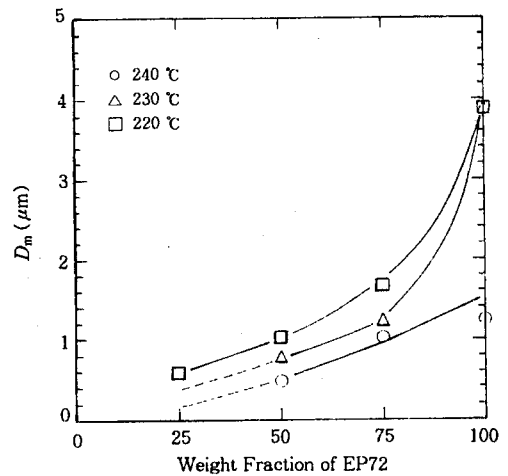


Figure 4. D_m as a function of EP72/EP71 composition for the 70/30 EP/PSF blend.

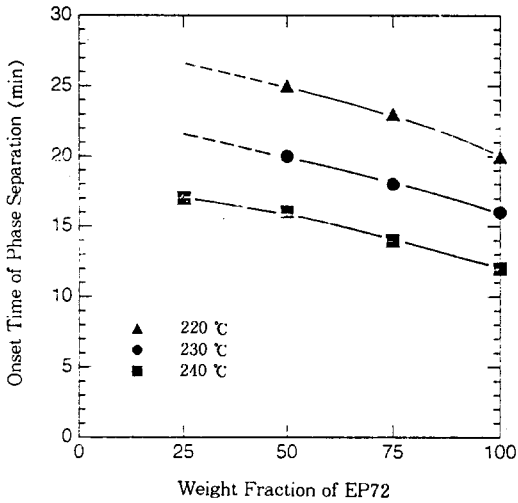


Figure 5. Onset time of phase separation vs. EP72/EP71 composition for the 70/30 EP/PSF blend.

불구하고 상분리 시작시간은 빨라짐을 알 수 있다. 결국, methyl 치환체의 성분함량이 증가할수록 혼화성은 감소한다. 이를 확인하기 위하여 광산란 실험 후의 시료로 최종 모폴로지를 관찰한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그림의 (A, B), (C, D)는 EP/PSF 조성 및 경화온도를 각각 (80/20, 200 °C), (70/30, 220 °C)로 고정된 상태에서 에폭시 성분 내의 EP72/EP71의 조성을 변화시켜 경화한 다음, 최종 시료의 모폴로지를 관찰한 것으로 (A, B), (C, D) 두 경우 모두 EP72의 성분함량이 적을수록 상분리된 분산상의 크기가 작았다. 이는 광산란 실험에서 얻어진 결과와 거의 일치하는 결과이다. 이로써, methyl group의 유무에 따른 화학구조의 차이가 블렌드계의 상용성에 미치는 영향은 에폭시의 반응중 분자량 증가에 따른 영향보다 적지만 확실히 존재함을 확인하

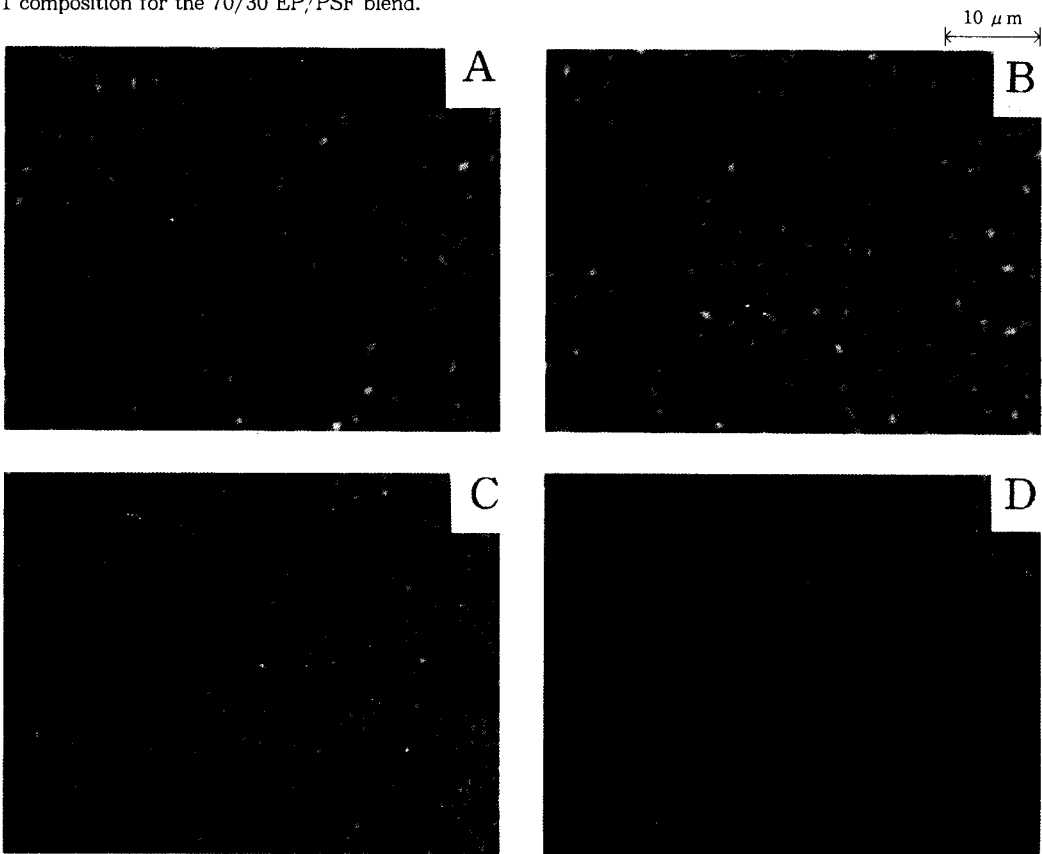


Figure 6. Optical micrographs for the EP(EP72/EP71)/PSF blend when cured isothermally at 200 °C(A,B) and 220 °C(C,D). A : 80(75/25)/20, B : 80(50/50)/20, C : 70(75/25)/30, D : 70(50/50)/30.

였다.

에폭시 경화온도의 영향. D_m 의 크기와 경화온도와
의 상관관계를 나타낸 Fig. 7을 살펴보면 동일한 조
성 (EP72/EP71)에서 경화온도가 증가할수록 D_m 은
빠른 속도로 증가하였다. 열경화성 수지는 일반적으
로 경화온도가 높을수록 network 형성속도가 빨라져
단편적으로는 혼화도가 증가할 것으로 생각되지만,
그 반면 반응계의 점도가 낮아져 혼합물의 mobility
가 증가하므로 상분리를 위한 확산속도 또한 그 만큼
빨라지게 된다. 따라서 network 형성속도 (경화반응
속도)와 상분리속도 간의 상대속도가 모폴로지를 결
정하는 중요한 인자가 되는데, 본 연구의 블렌드 조
성의 경우, 경화온도의 증가가 경화반응속도보다 상
분리속도에 더 많은 영향을 미치는 것으로 생각된다.

이로써 경화반응이 종결된 후의 최종 D_m 의 크기는
경화온도가 높을수록 커지게 됨을 쉽게 예측할 수 있

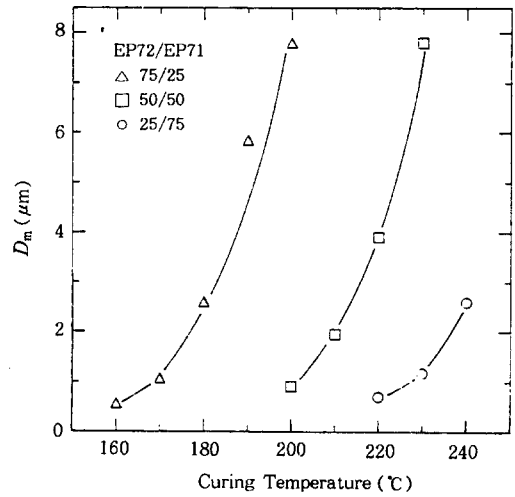


Figure 7. D_m vs. curing temperature with varying EP72/EP71 compositions at 80/20 EP/PSF blend.

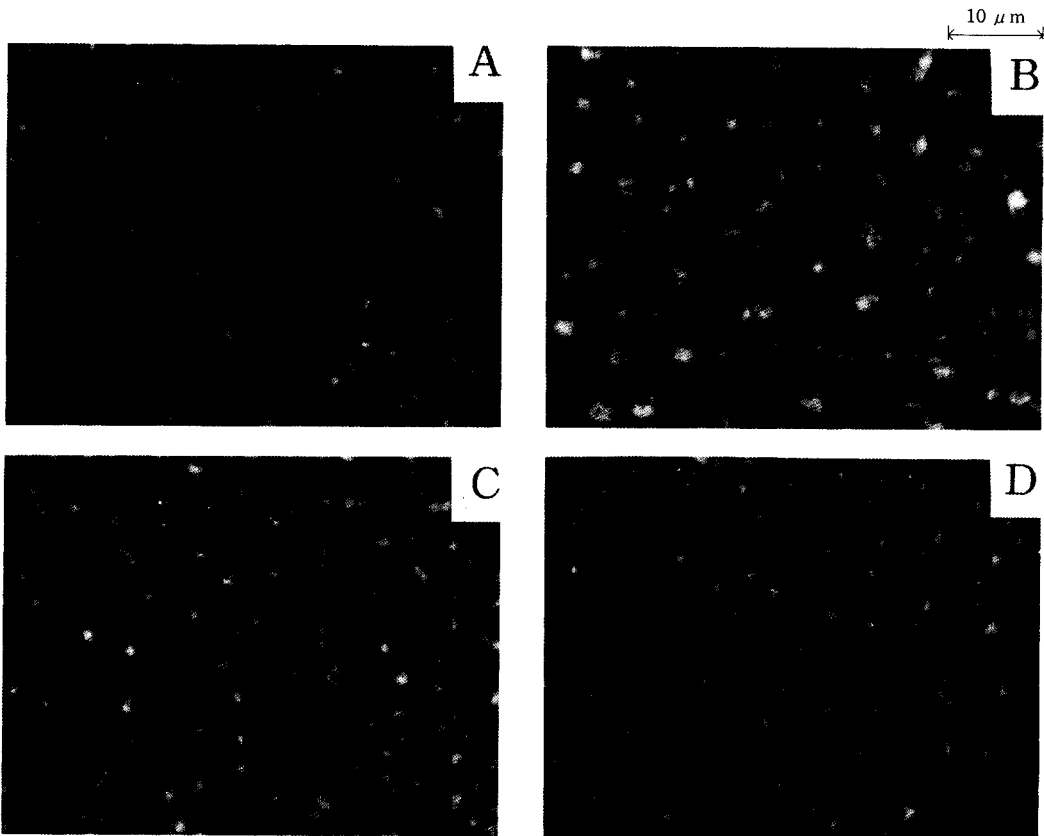


Figure 8. Optical micrographs for the 80(75/25)/20 EP(EP72/EP71)/PSF blend when cured isothermally at (°C). A : 200, B : 180, C : 170, D : 160.

Table 2. The Onset Time of Phase Separation

comp.	72/71	T_{cure} (°C)								
EP/PSF		240	230	220	210	200	190	180	170	160
	75/25				42	50	53	70		
90/10	50/50	21	23	34	35					
	75/25				31	39	67	75	135	
80/20	50/50	12	23	20	45					
	25/75	11	15	20						
	75/25	14	18	23	33	41	51			
70/30	50/50	16	20	25						
	25/75	17								
60/40	75/25	11	17	27	35					

T_{cure} : Curing temperature, 71 : Epon HPT 1071, 72 : Epon HPT 1072.

Table 3. Domain Correlation Length, D_m , of Final Morphology

comp.	72/71	T_{cure} (°C)								
EP/PSF		240	230	220	210	200	190	180	170	160
	75/25				11.77	6.73	3.62	1.13		
90/10	50/50	4.71	4.29	3.93	1.13					
	75/25				7.80	5.85	2.60	1.07	0.56	
80/20	50/50	7.80	3.90	1.95	0.91					
	25/75	2.6	1.18	0.70						
	75/25	1.66	1.23	1.02	0.84	0.66	0.46			
70/30	50/50	1.02	0.78	0.48						
	25/75	0.59								
60/40	75/25	1.45	1.16	0.71	0.56					

또한, 경화온도 증가로 인한 상분리속도의 상대속도 증가는 Table 2와 Fig. 9에 나타낸 바와 같이 EP/PSF 90/10 조성을 제외하고 상분리가 처음 관찰되는 시간을 빠르게 한다. Fig. 9는 Table 2의 전체적인 경향을 알기 쉽게 나타낸 것으로 동일한 경화온도에서 에폭시 전체 함량이 감소할수록 초기 상분리 관찰시간이 지연되고 있다. 이는 에폭시 함량이 감소할수록, 다시말해 PSF의 함량이 증가할수록 반응계의 mobility가 떨어지며 반응물의 농도가 낮아져 network 형성속도가 상분리속도에 비해 상대적으로 빨라지기 때문이고, 그 결과, Table 3에 나타낸 것처럼 분리된 상의 크기 또한 작아지게 된다. 본 연구에서, 경화온도 240 °C 이상에서는 경화반응 중에 에폭시의 열분해가 일어날 수 있기 때문에 실험하지 않았으며, 에폭시 80 wt% 이상의 조성에서는 Table 3에 기록된 온도보다 높은 온도에서도 상분리가 관찰되지만, 본 광산란 장치로는 최종 산란각도의 관찰이 불가능하였으며, 모든 실험조성에서 기록된 온도보다 낮은 온도에서는 산란각도가 너무 크거나 상분리 관찰이 되지않는 경우이다. 또한 에폭시 전체 함량 50 wt% 이하의 경우는 상분리가 일어나지 않았거나 산란광도가 극히 미약하여 더 이상의 관찰은 하지 않았다.

겔화의 영향. 상분리되는 상의 부피분율, domain의 크기, 입자수 등은 에폭시와 열가소성 고분자 간의 상용성, domain 성장속도, 경화온도 이외에도 겔화의 함수가 된다. 에폭시-아민계의 반응인 본 연구에서 겔화점에서의 전환율, α_{gel} 은 0.57735인데 이 값은 다음식에 의하여 구하였다.²⁴

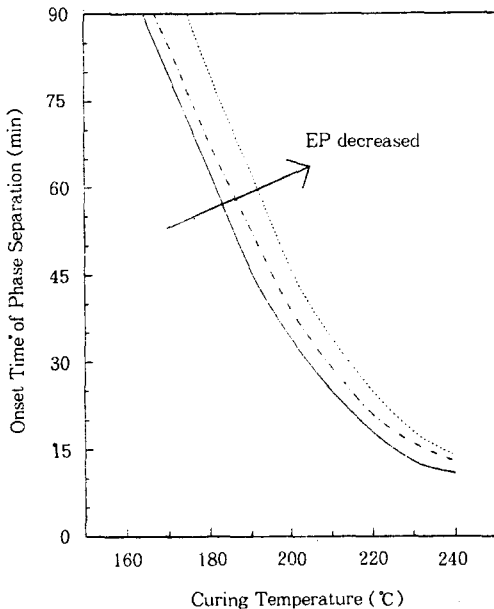


Figure 9. The onset time of phase separation vs. curing temperature with varying composition of EP/PSF blend. Solid line : 80/20, dashed-dotted line : 70/30, broken line : 60/40.

는데, Fig. 8의 최종 모폴로지는 이러한 사실을 확인시켜 주고있다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 경화가 가능한 온도범위 내에서 경화온도가 낮을수록 PSF 연속상에 분산되어있는 에폭시 상의 크기가 작아짐을 확인하였다. 이러한 경향은 전술한 Fig. 1의 광산란 실험결과와 정확히 일치한다.

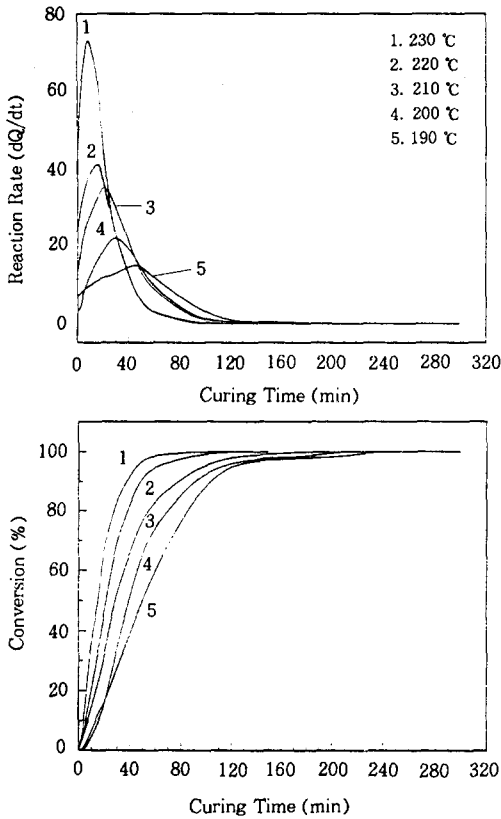


Figure 10. Reaction rate and conversion vs. curing time for the 70(75/25)/30 EP(EP72/EP71)/PSF blend at different curing temperatures.

Table 4. The Observed Factors from DSC Thermograms with Varying Cure Temperature for the 70(75/25)/30 EP(EP72/EP71)/PSF Composition

$T_{cure} (^{\circ}C)$	t_i^a	t_f^b	$t_{q,p}^c$	$\alpha_{s,t}^d$	t_{gel}^e
230	18	22	11.00	0.586	18.03
220	23	32	16.60	0.562	23.74
210	33	42	23.38	0.539	34.85
200	41	52	33.50	0.526	45.07
190	51	63	48.85	0.509	57.09

^a t_i : The onset of phase separation.
^b t_f : Time for domain growth termination.
^c $t_{q,p}$: Time when access to exothermic peak point.
^d $\alpha_{s,t}$: Conversion at onset of phase separation.
^e t_{gel} : Gelation time.

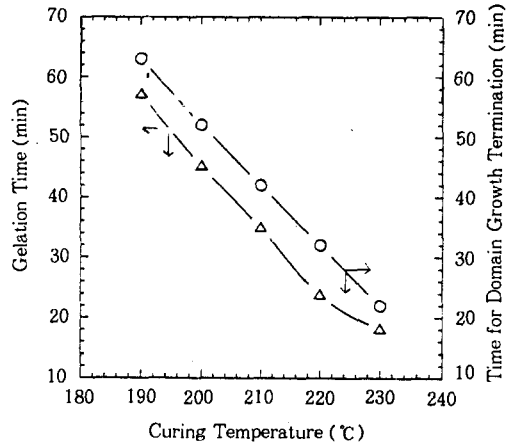


Figure 11. Gelation time and time for domain growth termination vs. curing temperature for the 70(75/25)/30 EP(EP72/EP71)/PSF blend.

$$(\alpha_{gel})^2 = (B/3)$$

B = 반응 전의 아민의 수소/에폭사이드의 당량비
 = 1, 반응물이 1 : 1 당량비로 혼합되었을 때

경화온도와 시간에 따른 전환율을 나타내는 DSC thermogram을 Fig. 10에 나타내었다. 전술한 바와 마찬가지로, 반응속도는 경화온도가 높을수록 빨라지는데, 이는 열경화성 수지에 공통적으로 나타나는 사실이다. 반응식 (1)과 열분석 결과를 근거로하여 경화온도와 관련된 여러 항목들을 Table 4에 정리하였다.

Table 4를 살펴보면, 경화온도가 증가할수록 상분리 시작시간이 빠르고 상분리 시작시간에서의 전환율도 더 높게 나타나고 있는데, 이는 본 블렌드 조성에서는 경화온도가 증가할수록 경화반응속도의 증가가 상분리속도의 증가보다 상대적으로 크기 때문이다. 또한 경화온도가 높을수록 겔화에 도달하는 시간은 짧아지게 되고 그에 따라 모폴로지 고정시간도 짧아지게 되는데, Fig. 11은 이러한 관계를 잘 나타내고 있다. 중합계의 초기점도 (medium viscosity)는 경화온도가 높을수록 낮아지며 확산속도는 온도에 비례하고 점도에 반비례한다. 이러한 확산속도는 상분리 시작시간에 영향을 줄 수 있으며, 경화반응이 진행됨에 따른 점도의 상승으로 상분리속도는 계속 감소하게 된다. 그리고 점도는 겔화 부근에서 급격히

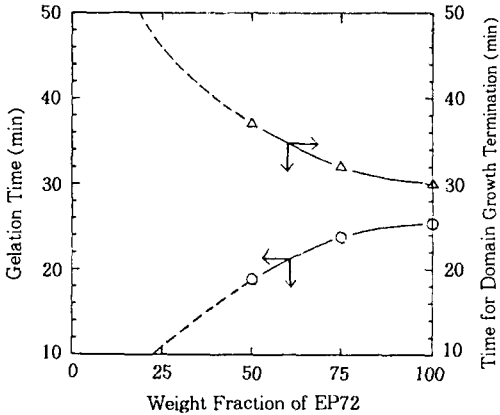


Figure 12. Gelation time and time for domain growth termination vs. weight fraction EP72 of blended with the 70/30 EP/PSF when Cured isothermally at 220 °C.

Table 5. The Observed Factors from DSC Thermograms with Varying EP72/EP71 Composition in the 70/30 EP/PSF Blends when Cured Isothermally at 220 °C

EP72/EP71	t_i	t_f	$t_{q,p}$	$\alpha_{s,t}$	t_{gel}
100/0	20	30	17.3	0.538	25.34
75/25	23	32	16.6	0.562	23.74
50/50	25	37	11.2	0.702	18.84

증가하며, 일반적으로는 겔화점에서 모폴로지가 고정된다고 알려져 있다.^{13,14} 그러나 Fig. 11에서 domain 크기의 성장은 겔화점을 지나 약 4-8분 후에 정지되는데, 이는 network 형성시간 이후에도 부분적인 상분리가 진행될 수 있다는 것을 의미한다.

또한 network 형성시간에서의 상용성이 좋을수록 상분리의 추진력이 작기 때문에 겔화시간과 domain 성장 정지시간과의 차이는 더욱 커질 것으로 예측할 수 있는데, Fig. 12는 이를 잘 나타내주고 있다. 전술한 설명에서, 동일한 경화온도와 PSF 조성에서 에폭시 성분 내의 EP72 성분함량이 적을수록, 반대로 EP71의 함량이 많을수록 혼화성이 증가하는 사실과 동일한 결과를 보여주고 있다. 이러한 EP71 함량증가에 따른 혼화성 증가는 Table 5에서도 잘 나타나 있는데, 겔화시간이 빠르게 나타남에도 불구하고 상분리 시작시간이 느리게 나타나고 상분리 시작시간에서의 전환을 또한 더 높게 나타나고 있다. 이는 EP71의 첨가로 인하여 혼합물의 혼화성이 증가하고

경화반응속도가 빨라져 상분리를 위해 더 큰 전환율이 요구되기 때문이다.

본 연구에서 EP/PSF 블렌드의 에폭시 성분은 EP72/EP71의 혼합물로서 두 에폭시수지는 methyl 치환체의 수가 다르다는 것 외에는 화학구조 상의 차이가 없는데, EP71가 포함되지 않은 EP72/PSF 블렌드계는 경화된 후의 상분리된 domain의 크기가 상당히 큰 반면, EP71/PSF 블렌드계는 완전히 경화된 후에도 상분리가 일어나지 않는 혼화성을 나타낸다. EP72와 EP71의 화학구조상의 차이가 본 블렌드계에 미치는 영향은 앞의 설명에서 세부적으로 검토되었지만, 결국 EP71의 부가는 EP72/PSF 블렌드계의 혼화성의 증진을 확인하였다. 따라서 혼화성이 서로 다른 에폭시수지의 공중합체 형성은 혼화성이 보다 좋은 에폭시수지의 첨가량 조절로 최종 혼화도의 조절이 가능하다 여겨진다.

결론

복합재료의 매트릭스 수지로 사용되는 에폭시수지의 강인성 향상에 필수적인 혼화도 조절에 관한 연구를 하기 위하여 혼화성이 서로 다른 두 종류의 4관능성 에폭시수지와 강인화제로 PSF를 선택하여, DSC로 경화반응 특성을 알아보고, 경화반응중의 상분리 진행과정을 광산란 장치로, 최종 모폴로지는 광학현미경으로 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 상분리된 domain의 크기가 큰 EP72/PSF 블렌드의 혼화도는 EP71의 첨가량을 변화시켜 조절할 수 있다. 동일한 조건에서 EP71의 성분 함량이 많을수록 network 형성속도가 빨라 혼화성이 증가하며, 최종 분산상의 크기가 작아지고 상분리 시작 시간이 느리게 나타난다.

2. 동일조건에서 경화온도가 증가할수록 D_m 의 성장속도와 상분리 시작시간이 빨라지고, 상분리된 최종 D_m 의 크기가 커진다. 열경화성/열가소성 블렌드의 경우 경화반응중의 상분리 현상에 있어서 network 형성속도와 상분리속도 간의 상대속도가 모폴로지를 결정하는 중요한 인자가 되는데, EP/PSF 블렌드의 경우는 경화온도의 증가가 network 형성속도 증가에 의한 상분리 억제효과보다 초기 점도의 감소로 인한 상분리속도에 더 많은 영향을 미친다.

3. 동일 조건에서 전체 에폭시 함량의 조성비가 클수록 초기 상분리 관찰시간이 빨라지고 최종 혼화도는 감소한다. 에폭시/PSF 블렌드의 반응계는 에폭시 함량이 증가할수록 초기 점도가 낮아져 상분리를 위한 확산속도가 빨라지게 된다.

4. 동일 조건에서 모폴로지는 겔화가 일어난 후, 4-8분 후 고정되며 에폭시/PSF 블렌드계 및 network 형성시간에서의 상용성이 좋을수록 겔화시간과 모폴로지 고정시간과의 차이가 커진다.

감사의 글: 본 연구는 1991년도 교육부 신소재분야 연구지원에 의해 이루어진 것으로 연구비 지원에 대한 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. C. B. Bucknall, "Toughened Plastics", Applied Science Publisher, 1977.
2. C. K. Riew, "Rubber-Toughened Plastics", American Chemical Society, 1989.
3. C. A. May, "Epoxy Resins", Marcel Dekker, 1988.
4. W. T. Gilwee and Z. Nir, "Rubber-Modified Thermoset Resin", American Chemical Society, 1984.
5. H. S. Lee and T. Kyu, *Macromolecules*, **23**, 459 (1990).
6. K. Yamanaka and T. Inoue, *Polymer*, **30**, 662 (1984).
7. T. Kyu and D. S. Lim, *J. Polym. Sci., Polym. Letters*, **27**, 421 (1989).
8. O. Olabisi, L. M. Robeson, and M. T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, 1979.
9. D. R. Paul and S. Newman, "Polymer Blends", Academic Press, 1978.
10. J. A. Manson and L. H. Sperling, "Polymer Blends and Composites", Plenum Press, 1976.
11. K. Solc, "Polymer Compatibility and Incompatibility", Harwood Academic Publishers, 1982.
12. D. R. Paul and L. H. Sperling, "Multicomponent Polymer Materials", American Chemical Society, 1986.
13. D. S. Lee and S. C. Kim, *Macromolecules*, **17**, 2193 (1984).
14. D. S. Lee and S. C. Kim, *Macromolecules*, **17**, 2222 (1984).
15. A. J. Ryan, *Polymer*, **31**, 707 (1990).
16. R. J. Gaymans and K. Dijkstra, *Polymer Letters*, **31**, 971 (1990).
17. K. P. Pang and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 909 (1990).
18. Henry S.-Y. Hsieh, *Polym. Eng. & Sci.*, **30**, 493 (1990).
19. Souheng W. U., *Polym. Eng. & Sci.*, **30**, 753 (1990).
20. J. Mizovic, J. H. Kim and J. Slaby, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 1449 (1984).
21. 김진환, 김태호, 김태균, 안정범, 이두성, *Polymer (Korea)*, **17**, 543 (1993)
22. 이두성, 윤태성, 박연홍, 김진환, *Polymer(Korea)*, **18**, 754 (1994)
23. D. Feldman, D. Banu, C. Luchian, and J. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 1307 (1991).
24. E. A. Turi, "Thermal Characterization of Polymeric Materials", Academic Press, 1981.