

고성능 에폭시/폴리설피론 블렌드의 열적 성질

윤 태 성* · 이 두 성†

성균관대학교 고분자공학과, *섬유공학과

(1996년 9월 5일 접수)

Thermal Properties of High Performance Epoxy/Polysulfone Blends

Taesusung Yoon* and Doo Sung Lee†

Dept. of Polym. Sci. & Eng., *Dept. of Textile Eng., Sung Kyun Kwan Univ., Suwon 440-746, Korea

(Received September 5, 1996)

요약: 고성능 에폭시/폴리설피론 (EP/PSF) 블렌드의 열적 성질을 DSC, FT-IR, DMA 및 TGA를 사용하여 조사하였다. PSF 함량이 증가할수록 경화반응이 느려졌고 경화반응 중의 에테르화반응이 적게 일어났다. 또한, 경화온도가 220 °C로 높을 때, 에폭시의 열분해가 많았지만, 높은 T_g 와 점도를 갖는 PSF의 첨가에 의해 열분해가 억제되었다. 따라서 가교된 에폭시의 최종 T_g 의 감소를 억제시켰다. 한편, 경화온도가 180 °C로 낮았을 때, 에폭시의 에테르화는 거의 일어나지 않았다. 또한, EP-리치 상의 최종 T_g 감소도 보이지 않았다. 이는 균일한 가교밀도를 갖은 가교된 에폭시가 얻어졌기 때문이라 생각된다. 경화온도가 낮아질수록, PSF함량이 증가할수록, 계의 열안정성이 증가하였다.

ABSTRACT: Thermal properties of high performance epoxy/polysulfone (EP/PSF) blends were investigated by DSC, FT-IR, DMA, and TGA. With increasing the PSF content, the rate of cure reaction and the etherification was decreased during cure reaction. When the cure temperature was high, 220 °C, the thermal degradation of epoxy by the etherification reaction was large, but this degradation was suppressed by adding PSF having high T_g and viscosity. Consequently, the crosslinked epoxy was suppressed the decrease of final T_g . When the cure temperature was low, 180 °C, the etherification of epoxy was little occurred. Also the decrease of final T_g of EP-rich phase did not shown. It seems that the crosslinked epoxy was obtained to have the homogeneous crosslinking density. The thermal stability of system was increased by increasing the PSF content and by lowering the cure temperature.

Keywords: cure reaction, etherification, thermal degradation, thermal stability.

서 론

에폭시 수지는 경화 전의 선상구조가 경화과정을 통해 3차원적인 망상구조로 변하는 대표적인 열경화성 수지로서, 내열성, 내부식성, 접착력, 전기절연성 등의 우수한 물성 때문에 코팅제, 접착제, 전기전자 재료, 복합재료 등 그 용도 및 응용분야가 매우 다양하며 수지 및 경화제의 종류가 다양해 각 용도에 요

구되는 물성을 제공해 줄 수 있다는 장점을 가지고 있다.

선진 복합재료에는 높은 가교 밀도를 얻을 수 있는 4관능성 수지를 사용해야 하는데, 현재 가장 많이 사용되고 있는 것은 TGDDM (tetraglycidyl diamino diphenyl methane)에 경화제로 DDS (diaminodiphenyl sulfone)를 사용한 TGDDM/DDS계이다. TGDDM/DDS계는 경화반응 속도론에서부터 복합재

료로의 응용에 이르기까지 많은 연구가 이루어져 왔으나¹⁻⁹ 높은 T_g 와 우수한 물성에도 불구하고 고온습윤특성 (hot/wet property)이 좋지 않고, 높은 가교 밀도 때문에 상당히 취약하여 순간적인 충격에 약하다는 단점을 가지고 있다. 따라서 선진복합재료용 에폭시 수지에 대한 최근 연구방향은 이 수지 자체의 최대 결점인 고온 습윤특성향상과 취약성의 개선에 역점을 두고 있다.¹⁰⁻¹²

취약성 개선은 에폭시 수지뿐만 아니라 다른 대부분의 열경화성 수지의 물성 개선에 있어서 해결되어야 할 최대 과제 중의 하나로, 경화되지 않은 수지에 충격강도를 증가시킬 수 있는 강인화제를 혼합하여 경화시킴으로서 이를 개선하는 방법이 사용되고 있다. 강인화제는 반응성 고무계와 열가소성 수지계로 크게 구별되어진다. 고무를 사용했을 경우, 첨가된 고무가 에폭시 매트릭스 내에 미세한 분산상을 형성함으로써 외부에서 가해지는 충격을 흡수하는 역할을 하여 충격강도는 증가되지만, 첨가된 고무 때문에 최종 복합재료의 열적 성질 및 기계적 강도가 떨어지는 역효과가 나타난다. 이러한 물성저하를 개선시키기 위해 강인성과 굴곡강도 등은 에폭시 수지에 비해 우수하고, 굴곡탄성율과 T_g 등은 비슷한 열가소성 고분자를 사용하여 에폭시 수지 고유의 물성을 유지하면서 강인성 등을 증진시킬 수 있는 방향으로 연구가 활발히 진행 중이다.¹³⁻²²

이와 같이 열경화성 수지에 혼화성이 없는 열가소성 고분자를 혼합할 경우 두 물질 사이의 화학적 비혼화성 때문에 상분리현상이 나타나는 것이 일반적이며, 경화조건 및 구성혼합물의 조성비 등의 인자들에 의해 상분리현상, 및 최종 물폴로지와 기계적 성질과의 상호연관성에 관한 연구는 많이 보고된 바 있다.²³⁻²⁵

본 연구에서는 에폭시 수지의 경화반응 중의 T_g 변화, 전환율 및 열안정성 등을 관찰하여 블렌드 물질의 혼화성과 열안정성에 미치는 화학구조적 영향을 살펴보고, 이들의 상호연관성을 규명하고자 한다.

실 험

재료 및 시편제조. 본 연구에 사용한 에폭시 수지와 경화제는 Shell Chemical사에서 고온습윤특성

(hot-wet property)을 개선하기 위해 개발된 것으로, 에폭시의 상품명은 EPON HPT1072, 경화제의 상품명은 EPON HPT1062이며 강인화제로는 Amoco사에서 제조된 폴리설폰으로 상품명은 Udel1700인 엔지니어링 플라스틱을 사용하였다. 자세한 화학구조식과 시편제조 방법은 전보에²⁶ 나타내었다.

DSC와 DMA분석. 순수한 에폭시와 EP/PSF 블렌드의 경화반응과 경화시간에 따른 전환율의 변화를 관찰하기 위해 등은 DSC법을 사용하였고, 이들 물질의 경화시간에 따른 T_g 변화를 살펴보기 위해 동적 DSC법을 사용하였다. 또한 EP와 EP/PSF 블렌드 물의 최종 T_g 를 DMA를 사용하여 관찰하였다. 이들 실험방법은 전보에서^{27,28} 자세히 설명하였다.

FT-IR Spectroscopy. FT-IR 분광기를 통하여 순수한 에폭시의 고온경화시 발생하는 열분해 (thermal degradation)에 따른 화학구조의 변화와 폴리설폰이 첨가된 블렌드물질의 열안정성과 혼화성을 살펴보았다. FT-IR 분석은 Unicam사의 모델 Mattson5000을 사용하여 2 cm^{-1} 의 분해능 (resolution)에서 32회씩 scan하여 spectrum을 얻어 분석하였다. 측정 시편은 KBr pellet 위에 제조된 혼합용액을 2-3방울 떨어뜨린 다음 48시간 동안 진공건조시켜 제조하였고, 이를 hot stage에서 경화온도 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 경화시간별로 등온경화시킨 후 분광기로 scanning하였다. 이렇게 해서 얻어진 spectrum들은 시편의 농도차이와 상관없이 각각 비교분석이 가능하기 위해 1510 cm^{-1} 부근에서 나타나는 aromatic stretching bond peak의 intensity로 균일화 (normalize)시켰다.

TGA에 의한 열안정성. TGA (thermogravimetric) 분석을 통하여 에폭시 혼합물의 경화시 발생하는 열분해와 에폭시/폴리설폰 블렌드물질의 열안정성 (thermal stability)을 살펴보았다. 열분석기로는 Perkin Elmer사 모델 TGA7을 이용하였고, 측정시료량은 약 10-12 mg 정도로 하여 가열로를 1분 동안 정해진 온도로 가열한 후 계속 등온을 유지시키면서 시료의 무게 손실량을 관찰하였다.

결과 및 고찰

경화특성. DSC를 이용하여 각 경화온도 및 조성에

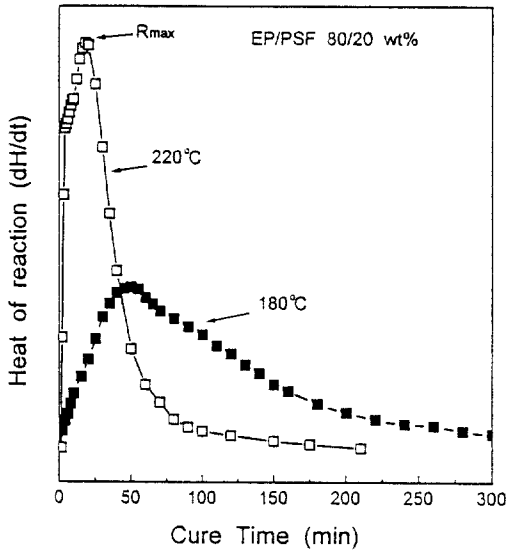


Figure 1. DSC thermograms of EP/PSF 80/20 wt% blends cured at 220 °C and 180 °C. R_{max} shows a reaction rate at maximum.

서 발생하는 발열량의 변화를 관찰하여 순수한 에폭시와 EP/PSF 블렌드의 경화특성을 비교하였다.

Fig. 1에 EP/PSF 80/20 wt% 블렌드의 경화온도 220 °C와 180 °C에서의 경화시간에 따른 발열곡선의 변화를 나타내었다. 경화온도 220 °C의 발열반응 곡선면적에 비하여 경화온도 180 °C의 경우 발열반응 곡선면적이 감소하였고, 경화온도가 감소할수록 최대 반응속도 (R_{max})에 이르는 시간이 다소 늦어지고, 기울기도 낮아졌는데, 이는 경화온도의 감소로 인해서 계의 반응물의 점도가 높아져 반응속도가 지연되는 것으로 생각된다. Fig. 1의 등온경화 실험을 통해 얻은 발열곡선을 경화시간에 따라 적분하여 경화시간에 따른 전환율을 다음 식에 의거하여 구하였다.

$$\text{conversion}(\%) = \frac{\Delta H(t)}{\Delta H_{\text{total}}} \times 100$$

여기서 ΔH_{total} 과 $\Delta H(t)$ 는 각각 전체 발열량과 시작점부터 어느 시간 t 까지의 발열량을 의미한다.

Fig. 2는 Fig. 1의 등온열처리시의 발열반응 곡선으로부터 위의 식을 이용하여 계산한 EP/PSF 80/20 wt% 블렌드의 경화시간에 따른 전환율을 나타낸

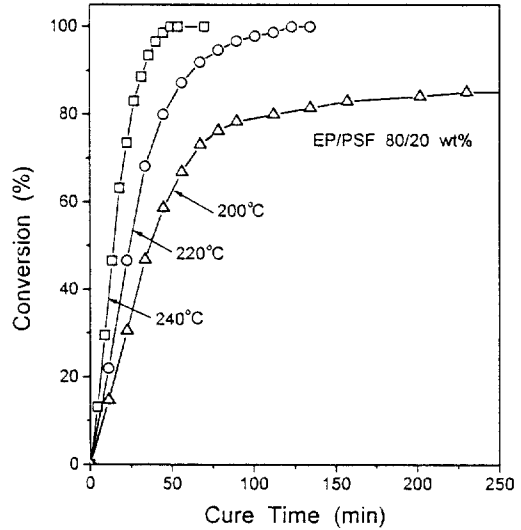


Figure 2. Time-conversion curves of EP/PSF 80/20 wt% blends with various cure temperatures.

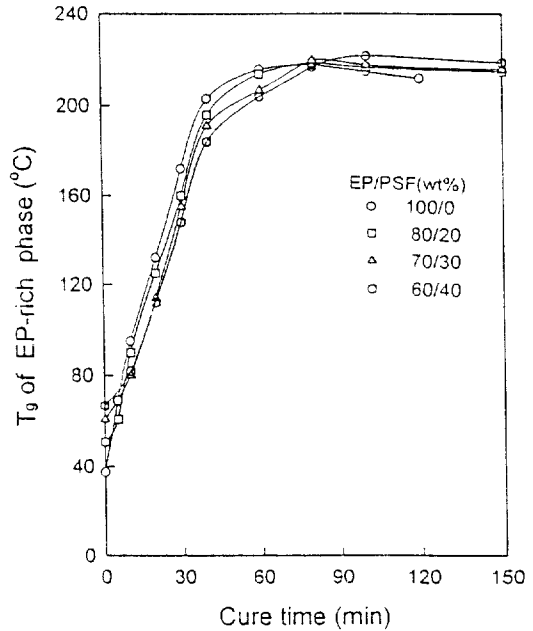


Figure 3. Time variation of T_g in EP-rich phase of EP/PSF blends during cure at 220 °C.

그림으로, 경화온도가 감소할수록 경화반응속도 및 전환율이 늦어짐을 알 수 있는데, 이는 앞에서도 언급한 것처럼 경화온도가 낮아질수록 반응초기의 반응

물 점도가 낮아져 계의 유동성이 떨어지기 때문이라고 생각된다.

Fig. 3에 EP와 EP/PSF 혼합물에 있어서 경화 온도 220 °C에서의 경화시간에 따른 에폭시-리치 상의 유리전이온도 (T_g)의 변화를 나타내었다. PSF함량이 증가할수록 경화시간에 따른 T_g 의 증가가 느리게 나타났는데, 이는 고점도의 PSF를 혼합함으로써 인하여 반응속도가 느려졌기 때문이라 생각된다. 한편, 경화 반응 후기에서의 T_g 변화를 보면, PSF를 첨가한 것이 덜 감소하였는데, 이는 EP에 PSF를 혼합함으로써 인해 분자쇄 절단반응으로 이어지는 에테르화 반응을 억제시켰기 때문이라 생각된다.

이러한 에테르화 반응이 일어날 경우, 최종 에폭시 경화물의 물성저하를 초래하는 열분해 메커니즘을 Fig. 4에 나타내었다. 에테르화 반응에 의해 생성된 에테르 구조를 가진 화합물이 높은 경화온도에 의해서 탈수반응 (dehydration)과 산화반응 (oxidation)이 연속적으로 일어나 결국 망상구조가 절단되는 열분해 현상이 나타나게 된다.²⁹ 이러한 열분해는 높은 T_g 와 점도를 갖는 PSF를 첨가함으로써 해서 에폭시의 경화반응 중에 일어나는 에테르화 반응이 억제되어 감소하리라 생각된다.

에폭시의 열분해. 에폭시의 경화반응 중의 에테르화 반응으로 인한 열분해 현상을 화학구조 변화로 확인하

기 위해 FT-IR분광기를 이용하여 관찰하였다. 에폭시 화합물의 에테르화 부반응에 의한 열분해시 나타나는 화학구조의 변화 중에 주목할 만한 것은 높은 경화 온도에 따른 탈수 반응에 의한 탄소이중결합 (C=C) 과 카르보닐기의 생성이다. 이를 확인하기 위해 FT-IR spectrum을 관찰하였으며, 이를 Fig. 5와 6에 나타내었다. Fig. 5에 순수한 EP의 경화온도 220 °C에서의 등온 열처리 시간별 FT-IR spectrum을 나타내었다. 경화 전에 보이지 않던 탄소이중결합 (1680~1690 cm^{-1})과 카르보닐기 (1730~1740 cm^{-1})의 stretching band가 경화반응이 진행되는 가운데 생성되고 경화시간에 따라 그 intensity가 증가함을 알 수 있다.

Fig. 6에는 EP/PSF (80/20 wt%) 블렌드의 등온 열처리 시간별 FT-IR spectrum을 나타내었다. 순수한 EP와 마찬가지로 경화반응이 진행됨에 따라 탄소이중결합과 카르보닐기의 stretching band가 보이지만, 그 정도가 상당히 줄어들었음을 알 수 있었고, 특히 카르보닐기의 stretching band가 거의 보이지 않았다. 경화반응이 진행되어도 분자쇄 절단에 의한 열분해가 급격히 감소하였음을 알 수 있었다. 이는, 이미 전보의²⁸ 동적DSC 분석법에도 설명한 바 있다. 경화반응에 의해 변화하지 않는 benzene ring의 stretching band (1500~1510 cm^{-1})를 표준 피이크

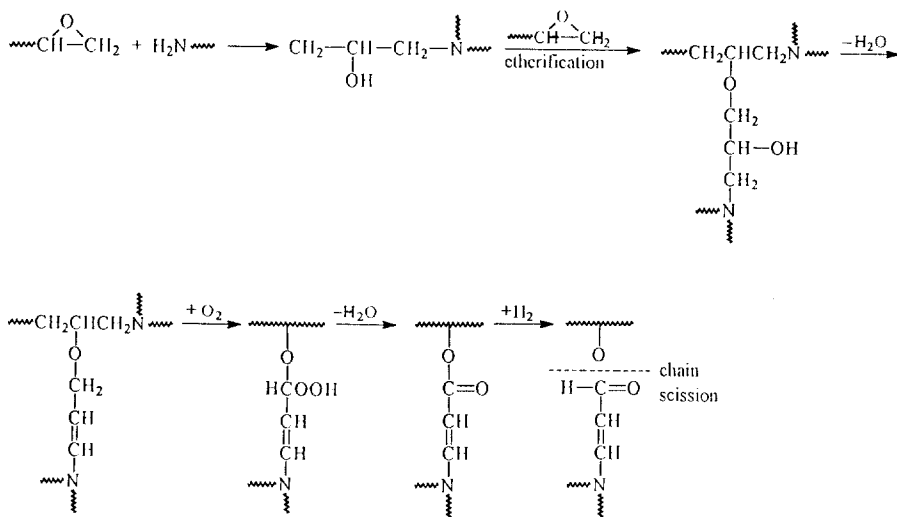


Figure 4. Thermal degradation scheme of epoxy resin.

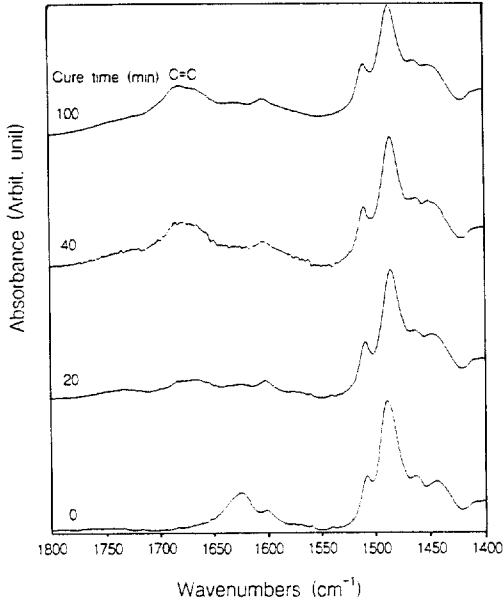


Figure 5. Change of FT-IR spectra of EP as a function of cure time cured at 220 °C.

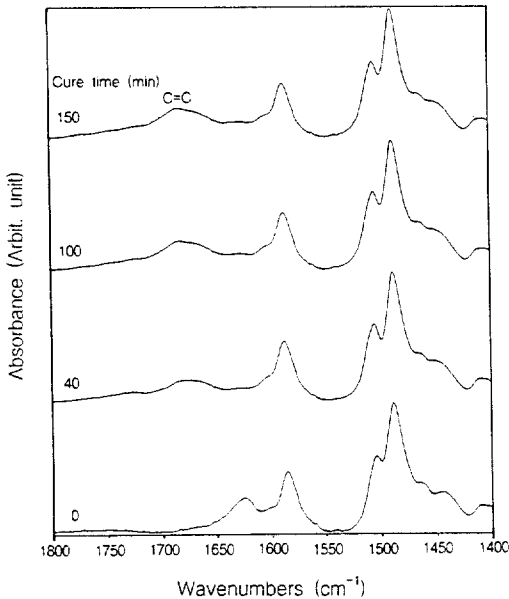


Figure 6. Change of FT-IR spectra of EP/PSF (80/20 wt%) as a function of cure time cured at 220 °C.

로 하여 1급 아민(NH_2 , $1600\sim 1680\text{ cm}^{-1}$)과 탄소 이중결합($\text{C}=\text{C}$, $1680\sim 1690\text{ cm}^{-1}$) 피이크의 in-

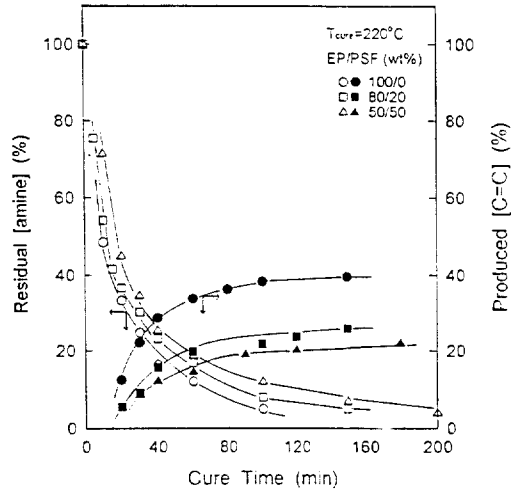


Figure 7. Time variation of normalized NH_2 and $\text{C}=\text{C}$ concentration of EP/PSF blends during cure at 220 °C.

tensity (농도)비로 균일화(normalize)시켜 경화시간에 따른 균일화시킨 특성 피이크의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7은 경화온도 220 °C에서 EP/PSF 블렌드의 경화시간에 따른 균일화시킨 특성 피이크의 변화로서, 첨가된 PSF함량이 증가할수록 동일 경화시간에서 1급 아민의 잔류농도가 높는데, 이는 경화반응속도가 느려짐을 나타내는 결과이다. 또한, 경화반응에 의해 생성되는 탄소이중결합은 PSF함량이 증가할수록 적게 생성됨을 보이고 있다. 이로 부터 높은 T_g 와 점도를 갖는 PSF를 첨가함으로써 에폭시의 분자쇄 절단에 의한 열분해가 적게 일어남을 알 수 있다.

에폭시의 열안정성. FT-IR분석에 의한 결과를 뒷받침하기 위해 순수한 EP와 EP/PSF 블렌드의 에폭시-리치 상의 T_g 를 DMA로 경화시간에 따른 무게 감소를 TGA로 분석한 결과를 Fig. 8과 9에 나타내었다. Fig. 8에 경화온도 220 °C (150분 경화)와 180 °C (300분 경화)에서 경화된 EP/PSF 블렌드의 최종 T_g 를 나타내었다. 경화온도 220 °C의 경우, PSF 함량이 증가할수록 T_g 가 증가했는데, 이는 PSF의 첨가에 의해 경화반응 중에 열분해의 원인이 되는 에테르화 반응을 억제시켰기 때문이라 생각된다. 이와는 반대로, 경화온도 180 °C의 경우는 PSF 함량이 증가할수록 T_g 가 감소하였는데, 이는 경화온

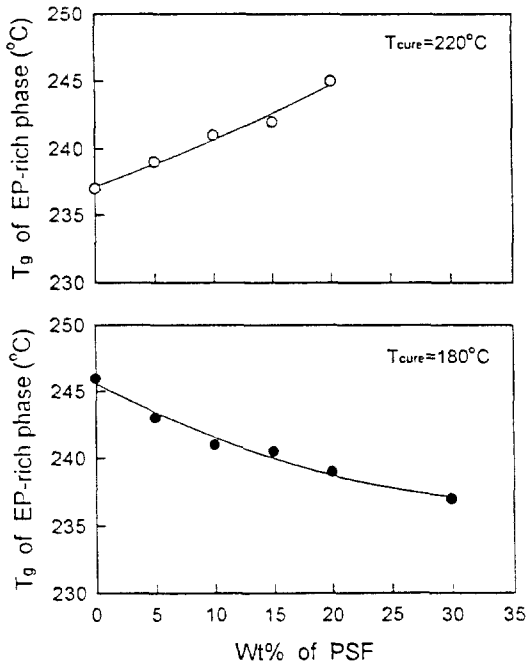


Figure 8. T_g of EP-rich phase in EP/PSF blends cured at 200 and 180 °C.

도가 낮아 경화반응 중에 에테르화 반응은 어느 정도 일어나지만, 분자쇄 절단반응까지는 진행되지 못하며, 고온경화시보다 균일한 가교밀도를 갖는 에폭시 구조물이 얻어지기 때문이다. 이는 전보와²⁸ Kim이³⁰ 고온경화시 에폭시 가교체의 불균일한 가교밀도로 인하여 저온쪽에서 ω 전이를 보이는 반면, 저온경화시에는 비교적 균일한 가교체가 얻어져 저온쪽에서 ω 전이가 보이지 않는다고 보고하였다. 또한, PSF 함량이 증가할수록 EP-리치 상의 T_g 가 감소하였는데, 이는 EP와 PSF간의 혼화도 증가에 따른 효과라 생각된다.

더불어, Fig. 9에 각 EP/PSF 블렌드의 여러 경화 온도에서의 등온열처리 시간에 따른 무게변화를 나타내었다. 일정 조성에서 경화온도가 낮아질수록, 일정 경화온도에서 PSF 함량이 증가할수록 무게감소가 적게 일어났다. 이는 경화온도가 낮을수록, PSF 함량이 증가할수록 에폭시의 부반응이 적게 일어나며, 이로 인한 열분해도 줄어들음을 나타내는 결과이다. 또한, 동일 경화시간에서의 무게감량이 적은 것으로 보아 열안정성도 좋을 것이라 생각된다.

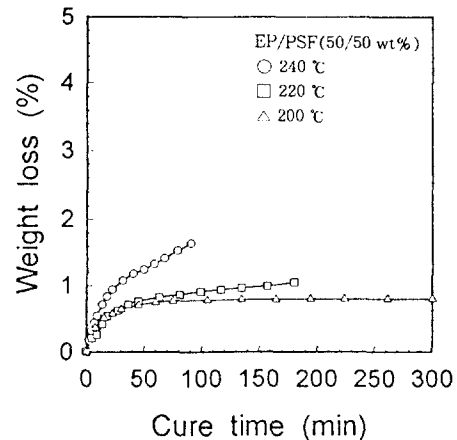
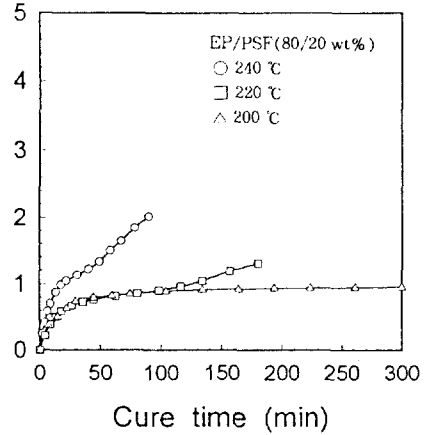
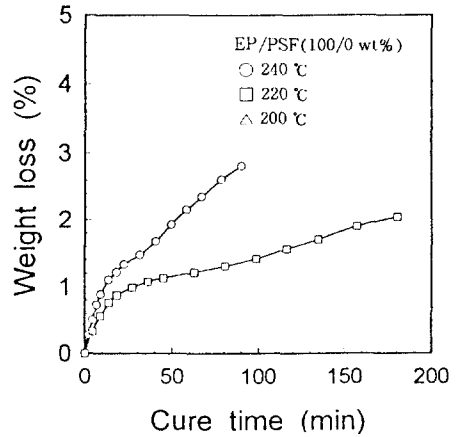


Figure 9. Time variation of weight loss at various EP/PSF composition and cure temperatures.

결 론

고성능 에폭시/폴리설피론 블렌드의 DSC, FT-IR, DMA 및 TGA 분석을 통해 경화반응 중의 열적 성질의 변화를 정성 및 정량 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

PSF 함량이 증가할수록 경화반응 속도가 느려졌고, 경화반응 중의 에테르화 반응이 적게 일어났다. 또한, 경화반응 중에 일어나는 에테르화 반응에 의해 열분해 현상이 나타났다. 고온 경화 (220 °C)시, 에폭시 수지의 열분해가 많이 일어나는데, 높은 T_g 와 점도를 갖는 PSF의 첨가에 의해 열분해의 원인이라 생각되는 에테르화 반응이 감소되어 에폭시 가교체의 최종 T_g 의 감소를 억제시켰다. 반면, 저온 경화 (180 °C)시, 에폭시의 에테르화 부반응이 적게 일어나며, 균일한 가교밀도를 갖는 가교체가 얻어져 에폭시 가교체의 최종 T_g 의 감소가 나타나지 않았다. 또한, PSF의 첨가에 의해 에폭시 가교체의 T_g 가 PSF 상의 T_g 쪽으로 이동하는 것으로 보아 혼화도가 증가하였음을 알 수 있었다. TGA 분석을 통해, 경화온도가 낮아질수록, PSF 함량이 증가할수록 열분해가 적게 일어나며, 최종 경화시의 무게감량을 통해 계의 열안정성이 증가되리라 생각된다.

감사의 글: 본 연구는 1996년도 성균관대학교 석천 연구비지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. E. T. Mones and R. J. Morgan, *Am. Chem. Soc. Prepr., Div. Polym. Chem.*, **22**, 249 (1982).
2. W. X. Zukas, W. J. Macnight, and N. S. Schnider, *Am. Chem. Soc., Org. Coat. Appl. Polym. Sci. Proc.*, **47**, 425 (1982).
3. G. L. Hagnauer, P. G. Pearce, B. R. Laliberte, and M. E. Roylance, *ibid.*, **47**, 429 (1982).
4. C. A. May, M. R. Ousi, J. S. Fritzn, D. K. Hadad, M. G. Maximovigh, and K. S. Thraser, *ibid.*, **47**, 419 (1982).
5. J. M. Oacanin, M. Cizmecidglu, F. Tsay, and A. Gupta, *ibid.*, **47**, 587 (1982).
6. E. T. Monse, C. M. Walkup, J. A. Happe, and R. J. Morgan, Proceeding of the 14th National SAMPE Technical Conference, Atlanta, GA., Oct., 89 (1982).
7. R. J. Morgan, J. A. Happe, and E. T. Monse, Paper Represented at the 28th National SAMPE Technical Symposium, Anaheim, Calif., April, 12 (1982).
8. J. Mijovic, J. Kim, and J. Slaby, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 1449 (1982).
9. J. Mijovic, *ibid.*, **31**, 1177 (1986).
10. C. E. Browning, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 16 (1978).
11. E. L. McKague, J. D. Reynold, and J. E. Haskin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 1643 (1978).
12. A. Apicella, L. Nicolais, G. Astarita, and E. Drioli, *Polymer*, **20**, 1143 (1979).
13. K. Yamanaka and T. Inoue, *J. Mater. Sci.*, **25**, 241 (1990).
14. C. B. Bucknall and I. K. Patridge, *Polymer*, **24**, 639 (1983).
15. C. B. Bucknall and I. K. Patridge, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 54 (1986).
16. R. S. Raghava, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **25**, 1017 (1987).
17. C. B. Bucknall and A. H. Gilbert, *Polymer*, **30**, 213 (1989).
18. K. Yamanaka and T. Inoue, *Polymer*, **30**, 662 (1989).
19. D. J. Hourston and J. M. Lane, *Polymer*, **33**, 1379 (1992).
20. B. S. Kim, T. Chiba, and T. Inoue, *Polymer*, **34**, 2809 (1993).
21. C. M. Gomez and C. B. Bucknail, *Polymer*, **34**, 2111 (1993).
22. C. B. Bucknall, C. M. Gomez, and I. Quintard, *Polymer*, **35**, 353 (1994).
23. Z. B. Ahmad, M. F. Ashby, and P. W. R. Beaumont, *Scr. Metall.*, **20**, 843 (1986).
24. K. T. Farber and A. G. Evans, *Acta Metall.*, **31**, 565 (1983).
25. A. G. Evans, *Phil. Mag.*, **26**, 1327 (1972).
26. D. S. Lee, T. Yoon, Y. H. Park, J. Kim, *Polymer (Korea)*, **18**, 754 (1994).
27. T. Yoon, B. S. Kim, J. Kin, and D. S. Lee, *Polymer (Korea)*, **20**, 403 (1996).
28. T. Yoon, B. S. Kim, J. Kin, and D. S. Lee, *Polymer (Korea)*, **20**, 412 (1996).
29. D. S. Lee, Y. Kim, B. Park, and J. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 1639 (1996).
30. B. S. Kim and T. Inoue, *Polymer*, **36**, 1985 (1995)