Polymer (Korea) Vol. 26, No. 6, pp 767 777 (2002)

4관능성 에폭시/생분해성 MAP 블렌드의 경화 거동 및 유변학적 특성에 관한 연구

박수진†, 김승학, 이재락, 김봉섭*, 홍성권**
한국화학연구원 화학소재연구부, *Huvis R&D 센터, **충남대학교 고분자공학과
(2002년 4월 4일 접수, 2002년 10월 2일 채택)

Studies on Cure Behavior and Rheological Properties of Tetrafunctional Epoxy/Biodegradable MAP Blends

Soo-Jin Park†, Seung-Hak Kim, Jae-Rock Lee, Bong-Sup Kim*, and Sung-Kwon Hong**
Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,
P.O. BOX 107, Yusong, Taejon 305-600, Korea
**Huvis R&D Center, Chonju 561-200, Korea*
***Polymer Science and Engineering, Chungnam National University,*
Yusung, Taejon 305-764, Korea
†*e-mail: psjin@krict.re.kr*
(Received April 4, 2002;accepted October 2, 2002)

요 약 : 본 실험에서는 4관능성 에폭시 수지 (4EP)와 생분해성 modified aliphatic polyester (MAP) 블렌드의 경화 거동, 열안전성, 유변학적 특성, 그리고 기계적 특성을 살펴보았다. DSC 측정 결과, 경화 활성화 에너지 (E_a)는 4EP에 대한 MAP의 비율이 10 wt%로 증가함에 따라 증가하였다. 이는 4EP와 MAP 사이의 분자상호작용이 증가하였기 때문으로 사료된다. 열안정성과 관련있는 분해 활성화 에너지 (E_t)는 Coats - Redfern 방법을 이용하여 구하였으며 MAP의 함량비가 10에서 30 wt% 내에서 증가하였다. 이는 블렌드 시스템에서의 가교 밀도의 증가 때문으로 사료된다. 유변학적 특성은 레오미터를 이용하여 등온 조건하에서 검토하였고, 겔화 시간과 경화 온도를 이용한 Arrhenius 방정식을 적용하여 가교 활성화 에너지 (E_c)를 검토한 결과, E_a와 유사한 경향을 나타내었다. 기계적 계면특성인 파괴인성 (K_{IC})은 시편의 semi - IPN 구조 거동으로 고찰하였다.

ABSTRACT : In this work, biodegradable modified aliphatic polyester (MAP) in tetrafunctional epoxy (4EP) resin was investigated in terms of cure kinetics, thermal stabilities, rheological properties, and mechanical interfacial properties. DSC results of the blends show that the cure activation energies (E_a) were increased in 10 wt% of MAP compared with neat 4EP, due to the increasing intermolecular interaction between 4EP and MAP. The decomposed activation energies (E_t) derived from Coats - Redfern method, were increased within the 10 30 wt% composition range of MAP contents, resulting from increasing the cross - linking density of the blend system. Rheological properties of the blend system were investigated under isothermal condition using a rheometer. Cross - linking activation energies (E_c) were determined from the Arrhenius equation based on gel time and curing temperature. As a result, the E_c showed a similar behavior with E_a. The fracture toughness (K_{IC}) of the mechanical interfacial properties was discussed in semi - IPN behaviors of the casting specimen.

Keywords : *tetrafunctional epoxy resin, cure kinetics, thermal stabilities, rheological properties, mechanical interfacial properties.*

서 론

에폭시 수지는 코팅제, 접착제, 절연체, 그리고 복합재료의 매트릭스 등의 고분자 산업에 있어서 광범위하게 사용되어지고 있는 중요한 물질 중의 하나로 diglycidyl ether of bisphenol A(DGEBA)는 경화 후에의 유동성, 물리적인 강도 등과 적은 비용으로 인해 산업에 있어서 중요한 위치를 차지하고 있다.[1]

최근에는, 항공기와 항공산업에서 선진 복합재료의 적용에 있어서 tetrafunctional epoxy(4EP)의 사용이 증가하고 있고 고온에서 높은 강도와 탄성률을 보유하고 있는 우수한 4EP는 이러한 곳의 응용에 적합한 것으로 알려져 있다. 그러나 이러한 장점에도 불구하고 구조적인 취성으로 잘 깨지는 성질로 인하여 높은 충격강도가 요구되는 고성능 구조재료의 이용에 있어서 제약을 받아온 것은 주지의 사실이다.[2] 이러한 에폭시 수지의 취성을 개선하기 위해서 충격강도를 증가시킬 수 있는 고무 등과 같은 강인화제를 혼합하여 경화시키는 방법이 사용되기도 한다. 이 강인화제가 에폭시 수지의 망상구조 내에 들어가는 과정을 살펴보면, 강인화제와 에폭시 수지를 균일하게 혼합시킨 다음 경화반응이 일어날 수 있는 온도까지 올리면 에폭시 매트릭스의 분자량은 경화과정을 통해 증가하게 되고, 경화된 수지 내에서 상분리가 일어나 매트릭스 수지 내에 미세한 분산상을 형성하여 에폭시의 망상구조 내에 분산되어 있는 탄성영역의 크랙의 진행을 방해하는 역할을 하게 되어서 에폭시 수지의 취성을 개선하게 된다고 알려져 있다.[3]

최근에는 상분리 구조에 있어서 계면 간의 접착력을 향상시킬 목적으로 열가소성 고분자의 말단 또는 주쇄 중에 반응성기를 도입시켜 열경화성 수지와의 화학반응으로 생성된 *in-situ* 블록 또는 그래프트 공중합체에 의한 강인화 방법과 열경화성 수지와 열가소성 고분자에 직접 상용화제를 넣어 강인화시키는 방법들이 최근 활발히 전개되고 있다.[4]

최근에는 열가소성 수지를 이용한 에폭시의 강인화에 대한 연구가 많이 진행되고 있는데 이는 열가소성 수지를 이용할 경우 고무나 무기경질입자를 이용한 강인화에서 나타나는 단점을 극복할 수 있기 때문이다. 또한 지방족 생분해성 고분자가 우리의 생활과 직접적인 연관이 되어지고 있고 경제적이며 가공특성이 우수한 장점을 가지고 있는 생분해성 고분자로 사용영역이 넓어지고 있는데,[5] 구조상 내열특성 및 기계적 특성이 일반 고분자에 비하여 떨어지지만 생분해성과 우수한 물성을 동시에 갖는 생분해성 고분자의 제조를 위해 용융블렌딩과 공중합에 의한 새로운 생분해성 고분자에 대한 연구가 활발하게 진행되어지고 있다.[6]

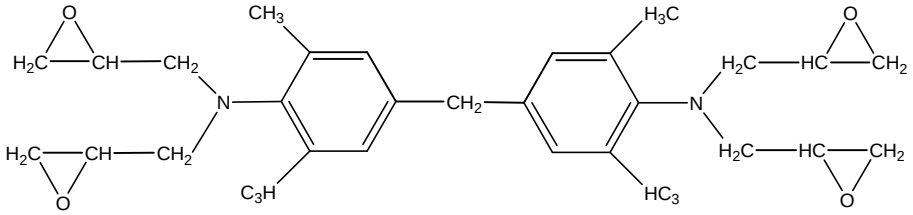
지방족 폴리에스터는 수산기를 함유하지 않기 때문에 4EP와는 다른 반응성 및 경화 특성을 보여준다고 알려져 있는데,[7,8] 이러한 지방족 폴리에스터는 최종 산물에 유연성을 부여하며, 방향족 에폭시 수지보다 낮은 취성을 갖는다.[9] 따라서 4EP의 단점인 취성을 개선시킴과 동시에 우수한 가공성을 부여하기 위해 개질 지방족 폴리에스테르와 블렌드함으로써 그 응용범위를 넓혀 나갈 수 있을 것으로 사료된다. 이러한 에폭시 블렌드계의 충격 강도의 개선을 에폭시 경화반응 중에 일어나는 현상 즉, 겔화, 유리화 등과 밀접한 관계가 있는데 이들은 경화 온도, 압력, 조성비 등의 경화 반응 조건에 의해 영향을 받는다.

본 실험에서는 4EP와 용융블렌딩과 공중합에 의해 제조한 생분해성 MAP 그리고 4,4'-diamino diphenyl methane (DDM) 경화제를 도입하여, 혼합조성비에 따라서 DSC와 TGA에 의한 열분석으로 통해서 경화동력학과 열안정성에 대하여 조사하고 레오미터를 통해서 유변학적 특성을 알아보았다. 그리고 기계적 물성을 알아보기 위하여 K_{IC} 측정으로 파괴인성을 살펴보았다.

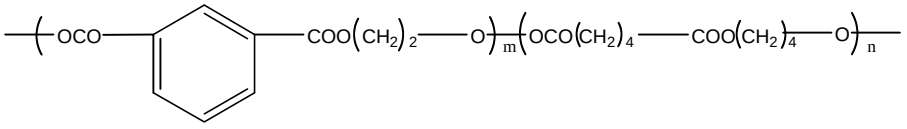
실 험

재 료. 4EP는 LG화학의 LER 430 (점도 8000 14000 cps, E. E. W=110 130 g/eq)를 사용하였고, modified aliphatic polyester (MAP)는 Huvis에서 제공받았다. 경화제로는 일본 동경화성 제품인 4,4'-DDM (융점=89 91 ℃, 활성 수소 당량 = 49.5)을 사용하였다. 사용된 LER 430, MAP, 그리고 DDM의 화학구조를 Figure 1에 나타내었다.

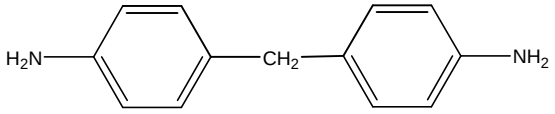
시료 제조. 4EP와 경화제(DDM)를 당량비율 1:1로 혼합하여 사용하였으며, 4EP와 MAP 비율을 100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 그리고 60:40 wt%까지 변화시켰다. 먼저 MAP를 dichloromethane (CH_2Cl_2)에 완



LER 430 (viscosity: 8,000~14,000 cps, E.E.W=110~130 g/eq)



MAP (modified aliphatic polyester)



4,4' - diaminodiphenyl - methane (DDM)

Figure 1. Chemical structures of (a) 4EP, (b) MAP, and (c) DDM.

전히 녹인 후 70 ℃의 온도에서 4EP와 경화제를 혼합하였다. 제조된 혼합물은 80 ℃에서 진공펌프에서 감압하여 탈기시켜 잔류하는 유기용매 및 기포 등을 제거하였다.

경화 동력학. 4EP/MAP/DDM 혼합물의 경화 반응 속도는 시차주사 열량계(diffrential scanning calorimeter, DSC) Perkin Elmer DSC-6을 사용하였으며, 보정은 아연과 인듐에 의해 수행하였으며, 질소 분위기 하에서 분석을 진행하였다. 동적 DSC 실험의 승온 속도는 다중 scan 방법 중 승온 속도에 따른 조성별 블렌드 시스템의 영향에 대해 알아보기 위하여 2, 5, 10, 그리고 20 ℃/min의 속도로 실험하였다. 등온 DSC는 100, 115, 그리고 130 ℃에서의 전화량 (α)과 전환속도 ($d\alpha/dt$)를 측정하였다.

열안정성. 4EP/MAP/DDM 혼합물의 급격한 경화를 방지하기 위하여 convection oven에서 70 ℃ (30 min), 140 ℃ (2 h) 그리고 200 ℃ (1 h)의 경화 사이클로 열경화시킨 후 열중량 분석기 (Dupont, TGA-2950)를 사용하여 온도 범위 30 800 ℃, 승온 속도 10 ℃/min, 그리고 질소 분위기 하에서 혼합 조성비가 최대 열분해 속도시의 온도 (T_{max}), 분해 활성화 에너지, 그리고 열안정성에 어떠한 영향을 미치는지 살펴보았다.

유변학적 특성. 4EP/MAP/DDM 혼합물의 조성비와 경화 온도가 겔화 시간과 가교 활성화 에너지에 미치는 영향을 알아보기 위하여 저장탄성율과 손실탄성율 그리고 damping factor (tanδ)로 이들을 구하기 위하여 평행 원판형 레오미터인 Rheolab MC100을 사용하여 등온조건 하에서 실험을 행하였으며, 이때 평형판 간의 간격은 0.5 mm, 진동수는 5 Hz로 고정하였다.

기계적 계면특성. 제조된 시료의 기계적 계면 특성은 파괴 인성(K_{IC}) 측정을 통하여 알아보았다. K_{IC}는 single edge notched bending (SENB) 시편을 ASTM E399에 준하여 노치의 깊이를 두께의 1/2로 고정하고 cross-head speed는 1 mm/min, span-to-depth ratio는 4:1로 고정하여 측정한 후 시편의 파단면을 SEM을 통하여 살펴보았다.

결과 및 고찰

Figure 2는 4EP/MAP 블렌드의 각 조성별 동적 DSC 열분석도를 나타낸 것으로, DDM에 의한 발열 피크가 150 ℃ 이상에서 나타났으며 MAP의 양이 많아질수록 발열피크가 오른쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있었다. 이는 MAP를 혼합함으로써 에폭시 수지가 효과적으로 블렌딩이 되어 경화를 지연시키는 것으로 사료된다.

동적 DSC의 실험으로부터 얻은 반응 속도 데이터를 처리하는 방법으로는 단일 주사 방법과 다중 주사 방법이 있다. 본 실험에서는 단일 주사 방법의 유리화 진행 시에 일어날 수 있는 여러 난점들을 피할 수 있는 이점이 장점으로 알려진 half-width 방법을 이용하여 분석하였다. Half-width 방법은 각 승온 속도에 따른 최대 발열 온도와 발열 피크의 half-height에서의 최적 온도에서 최대 발열 피크까지의 거리는 시간과의 관계를 이용하여 경화 활성화 에너지(E_a)를 구하는 방법으로, half-height에서의 half-width는 실험적으로 결정되어지는 값이다. 일반적으로 한 조성에서 승온 속도가 증가하면 half-width는 감소하게 된다.

온도의 함수로서 속도상수가 Arrhenius식을 따른다고 가정하면 다음의 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$k = A\exp(-E_a / RT) \quad (1)$$

여기에서 식 (1)은 식 (2)로 나타낼 수 있다.

$$\ln t_{1/2} = E_a / RT - \ln A \quad (2)$$

여기서, $t_{1/2}$는 half-width time, A는 상수, E_a는 경화 활성화 에너지, R은 기체상수 그리고 T는 경화 온도를 각각 나타낸다.

따라서 각 승온 속도에 따른 최대 발열 온도를 구한 후 식 (2)에 적용시켜 $\ln t_{1/2}$ vs. $1/T$의 관계를 도시하여 기울기로부터 E_a를 구하여 Figure 3에 나타내었다. E_a는 4EP 단일 조성보다 MAP 10 wt%의 함량에서 최대값을 나타내었고 MAP의 함량이 증가할수록 감소했지만 큰 차이는 보이지 않았다. 이는 MAP가 10 wt%일 때 분자들의 상호작용이 증가하여 가교구조를 형성하는데 높은 에너지를 요구하게 되며, 결국 E_a가 증가된 것으로 사료된다.

일반적으로 데이터 분석이나 동력학 인자 등을 유도해 내는데 있어서 등온 모드가 동적 모드보다 단순성과 신뢰성을 기대할 수 있다고 알려져 있다.[10] 등온 발열량과 잔여량의 합이 같은 반응에서는 동적 발열량보다 작아지기 때문에 전체 반응열 ΔH_t을 동적 DSC 분석에 의해 구한 발열량으로 하여 반응 속도와 전환율을 구하였다.[11] Figure 4는 4EP/MAP 블렌드의 조성비에 따른 전환량과 전환 속도와의 관계를 나타낸 것으로 일정 조성에서 경화 온도가 높을수록 높은 전환율을 보이며, 짧은 시간에 평형상태에 이르는 것을 볼 수 있는데, 이를 통하여 전환율이 경화 온도

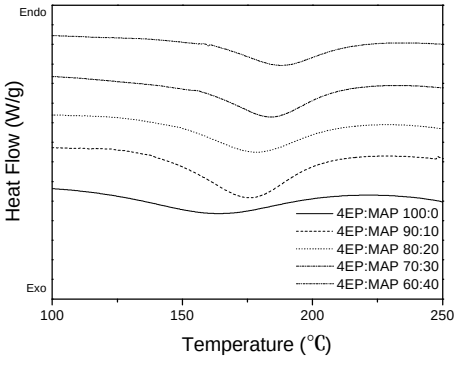


Figure 2. Dynamic DSC thermograms for different 4EP/MAP compositions (10 ℃/min).

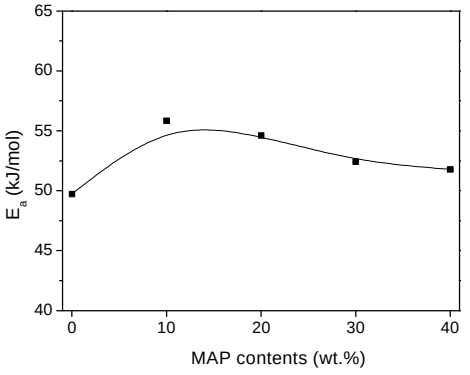


Figure 3. Cure activation energy (E_a) for different MAP contents.

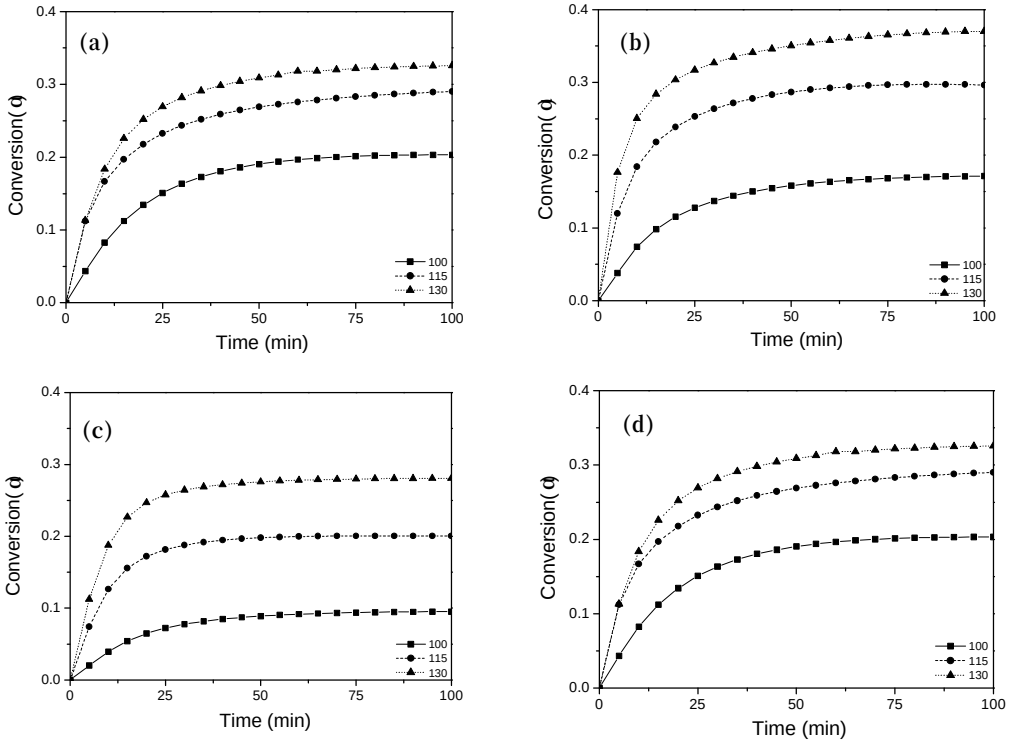


Figure 4. Conversion as a function of time at different temperatures : (a) MAP 0 wt%, (b) MAP 10 wt%, (c) MAP 20 wt%, and (d) MAP 40 wt%.

에 의존적임을 알 수 있다. MAP 10 wt%에서는 초기의 전환율은 낮지만 시간이 지남에 따라 점점 증가함을 알 수가 있다. 이는 에폭시와 MAP의 상분리 과정에서 초기에는 상분리 속도와 경화 반응 속도가 비슷하기 때문에 전환율이 서서히 증가하다가 시간이 지나면서 경화 반응 속도가 상분리 속도보다 증가하여 경화되어지는 것이고, 10 wt% 이후에서 전환율이 감소하는 것은 MAP의 함량의 증가로 혼합물의 분자량 증가로 유동성이 떨어져 시간이 경과하여도 경화 반응이 진행되지 못하기 때문이라 사료된다. 그리고 반응속도에 있어서 고온의 등온 경화 반응이 저온보다 빠른 속도를 보이며, MAP의 함량이 증가할수록 반응속도가 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이 혼합물의 분자량 증가로 유동성이 낮아져 가교 형성 속도가 느려지기 때문으로 사료된다.

Figure 5는 4EP에 대한 MAP의 함량비를 다르게 한 후 시간에 따른 반응 속도를 나타내었다. 에폭시 수지는 일반적으로 경화되어질 때 온도가 낮으면 분절운동이 감소하게 되고, 화학적인 반응을 감소시켜, 결국 전체 반응 속도가 감소하게 된다고 보고된 바 있다.[12] 따라서 Figure 5에서처럼 고온의 경화 반응일수록 최대의 반응 속도에서 시작되고 시간이 지남에 따라 반응 속도가 감소된다. MAP의 함량의 증가는 계의 유동성을 낮게 하여 형성 속도가 느려지고 특히, MAP의 함량이 10 wt%인 경우에 효과적으로 블렌딩이 되어 반응 속도가 가장 낮았고, 10 wt%에서 온도 조건의 변화에 따라 반응 속도의 변화가 크지 않았다. 이는 초기의 상분리 속도와 경화 반응 속도가 비슷하여 전환 속도가 작아진 것으로 사료되며, 10 wt% 이상에서는 전환 속도가 커지다 시간이 지남에 따라 작아지는데 이는 계의 유동성의 낮아져 네트워크 형성 속도가 느려지는 것으로 사료된다.

Figure 6은 TGA 결과를 나타낸 것으로 4EP/MAP 혼합물의 적분 열분해 진행 온도 (IPDT), 최대 중량

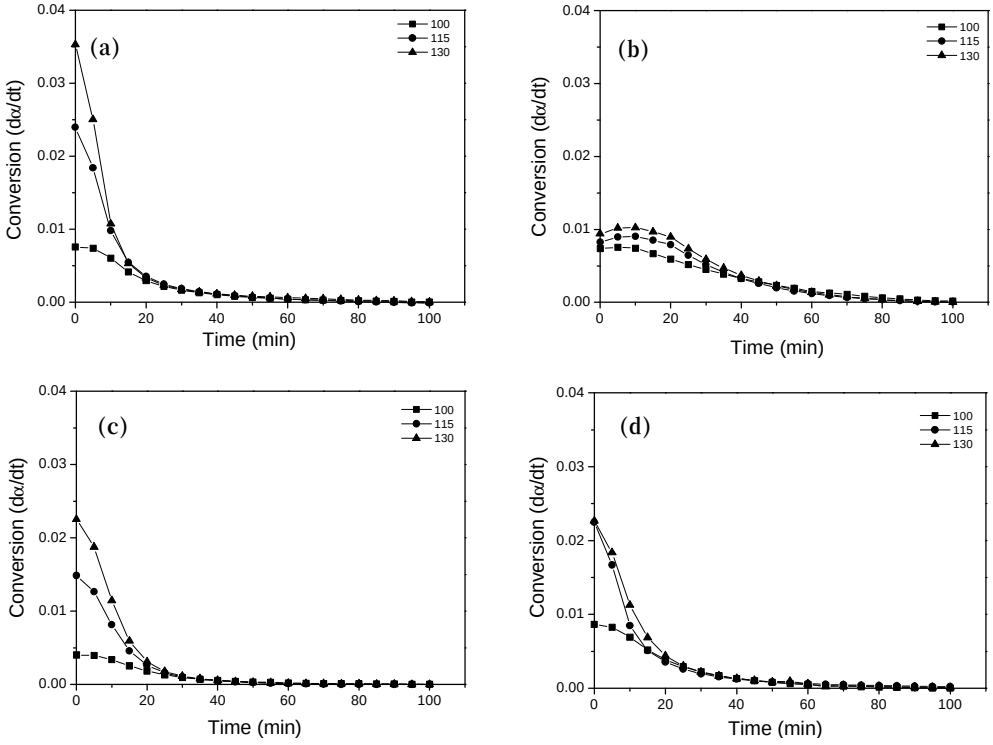


Figure 5. Conversion rate as a function of time at different temperatures : (a) MAP 0 wt%, (b) MAP 10 wt%, (c) MAP 20 wt%, and (d) MAP 40 wt%.

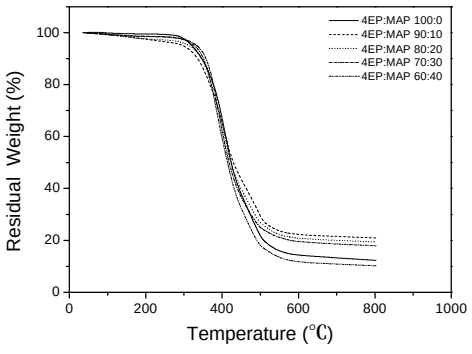


Figure 6. TGA thermograms of 4EP/MAP blends.

감소시의 온도 (temperature of maximum weight loss, T_{max}), 열안정 지수 (A^*, K^*), 그리고 열분해 개시온도 (initial decomposition temperature, IDT) 등 열안정 인자들을 구하여 Table 1에 나타내었다.[13] 본 블렌드 시스템에 대한 열중량 분석 결과 (thermogravimetric analysis, TGA)는 Table 1에 나타

Table 1. Thermal Stabilities of 4EP/MAP Blend System

composition [4EP/MAP]	IPDT [℃]	T_{max} [℃]	A^*, K^*	IDT [℃]
100:0	597	403	0.69	256
90:10	755	407	0.89	277
80:20	728	406	0.86	248
70:30	698	388	0.82	281
60:40	556	386	0.64	273

낸 것처럼 각 조성물의 IPDT와 A^*, K^* 값은 4EP와 MAP의 함량이 10 wt%에서 열안정성이 가장 우수하였고, 20, 30에서는 점차 감소하고, 40 wt%에서는 에폭시 자체의 값보다도 열적으로 더 안정하지 못함을 알 수 있었다. 이것은 MAP 10 wt%의 경우에 semi-IPN 구조로[14] 열에 대한 안정성이 우수하고, MAP의 함량이 조금만 증가하여도 혼합물의 유동성이 낮아져 혼화도의 증가로 인하여 가교가 불완전하게 이루어지기 때문이라 사료된다.

에폭시의 열분해는 부반응의 일종인 가수분해나 열

적 산화, 그리고 결국에는 고분자 가교의 절단으로 이어지는 일련의 과정을 통하여 이루어지는데,[15] 이러한 가수분해 반응의 속도론적 고찰은 Coats-Redfern 방법을[16] 통하여 가능하여지고 Figure 6의 4EP/MAP 조성 변화에 따른 thermogram으로부터 구한 분해 분율 (a)과 최고 분해 속도에서의 온도 (T_{max}) 등으로 유도되어진다. 이 식을 통하여 구하는 분해 활성화 에너지 (E_t)는 $\ln(\alpha/T^2)$vs. $1/T$ 그래프의 기울기로부터 선형 맞춤법(linear fitting)된 일차 직선의 기울기로부터 구할 수 있다.

$$\ln(a/T^2) = \ln(AR/bE_t)[1-(2RT/E_t)] - (E_t/RT) \quad (3)$$

여기서 A는 지수 앞자리 인자, b는 승온속도 dt/dT, E_t는 분해 활성화 에너지, T는 최대 분해 속도시의 절대온도, 그리고 R은 기체 상수를 각각 나타낸다. Figure 6의 thermogram으로부터 $\ln(\alpha/T^2)$과 $1/T$ 의 관계를 통하여 이 직선의 기울기로부터 E_t를 구하고 Figure 7에 나타내었다. E_t는 3차원 가교구조를 이루고 있는 고분자 물질이 열 등의 외부 에너지에 의해 분자 결합이 분해될 때 요구되는 에너지 값이므로 높은 값을 가질수록 열분해 진행 속도가 늦어진다고 할 수 있다. Figure 7에서와 같이 E_t는 10 wt%까지만 증가하다가 함량이 증가할수록 감소하는 것을 볼 수 있는데, 앞에서와 같이 MAP가 많아지면서 semi-IPN 구조형성에 있어서 MAP와 4EP가 불완전한 가교결합으로 인하여 E_t가 감소한 것으로 사료된다.

점도나 동적 탄성율과 같은 유변물성들은 경화 시스템의 물리적, 기계적 특성과 직접 연관되는데, 열경화성 수지의 유변학적 거동은 수지와 경화제 사이의 상호작용과 경화제의 종류에 따라 영향을 받게 된다. 저장 탄성율(G')은 재료의 탄성 특성을 나타내며, 손실 탄성율(G'')은 점성 특성과 관계가 있다.[17] 고분자 물질의 경우 완벽한 탄성도 완벽한 점성도 아닌 이 두 가지 물질의 중간 성격에 해당하는 거동을 보이므로 점탄성을 지니고 있다고 말할 수 있는데 점탄성을 보이는 물질에서는 응력이 변형과 시간의 함수로서 나타나는 비선형 점탄성 거동을 보이지만 본 실험에서는 변형의 크기가 상대적으로 작은 범위에 속하기 때문에 선형 점탄성을 가정하여 유변학적 특성을 측정하였다.[18] 전형적으로 등온 경화에서 재료의 탄성 특성을 나타내는 G'과 점성 특성과 관계가 있는 G''은 일정 진동하에서 경화 시간의 함수로 측정되는 동적 시간에 의해 진행된다. 이러한 실험결과를 Figure 8에 조성별로 나타내었는데 반응초기에는 G'' 값이 높게 나타나다가 반응이 진행되면서 G'이 G''에 비해 높은 값을 나타내는 전환점이 존재하게 되는 것을 알 수 있다. 이 전환점은 Tung과 Dynes이[19] 제안한 바와 같이 G'과 G''이 일치하는 점 ($\tan\delta=1$)을 겔화점으로 정의할 수 있으며 식 (4)로 나타낼 수 있고 이 점에서 에폭시 블렌드의 3차원 가교 구조가 이루어진다고 말할 수 있다.[20]

$$\tan d = \frac{G''}{G'} = \tan(np/2) \quad (4)$$

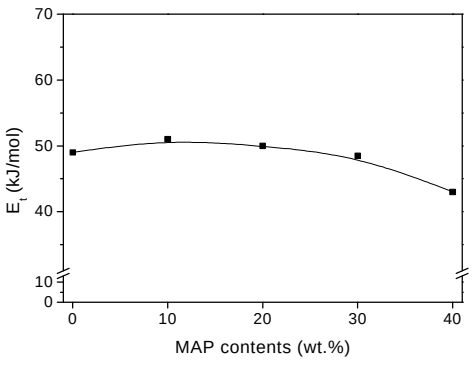


Figure 7. Decomposed activation energies (E_t) for different MAP contents.

Figure 8은 120 ℃에서 4EP/MAP 혼합물의 조성비에 따른 G'과 G'' 그리고 겔화 시간에 대한 결과를 나타낸 것으로 G'은 등온 경화시 반응 시간에 따라 G''과 만나는 점에서 급격한 증가를 보였으며, 겔화 시간은 감소하였다. 또한, MAP의 10 wt%의 함량에서 겔화 시간이 최대이고 점차 감소하는 것은 4EP에 MAP가 첨가됨으로 가교화가 지연되어 겔화 시간이 증가한 것으로 사료되며, 40 wt%에서는 4EP만의 가교 시간보다 겔화 시간이 더 감소하는 것은 MAP가 증가하여 4EP가 가교를 이루지 못하고 MAP내에 분산되어 경화되어지므로 겔화 시간이 감소하는 현상으로 사료된다. Figure 9는 Figure 8을 이용하여 온

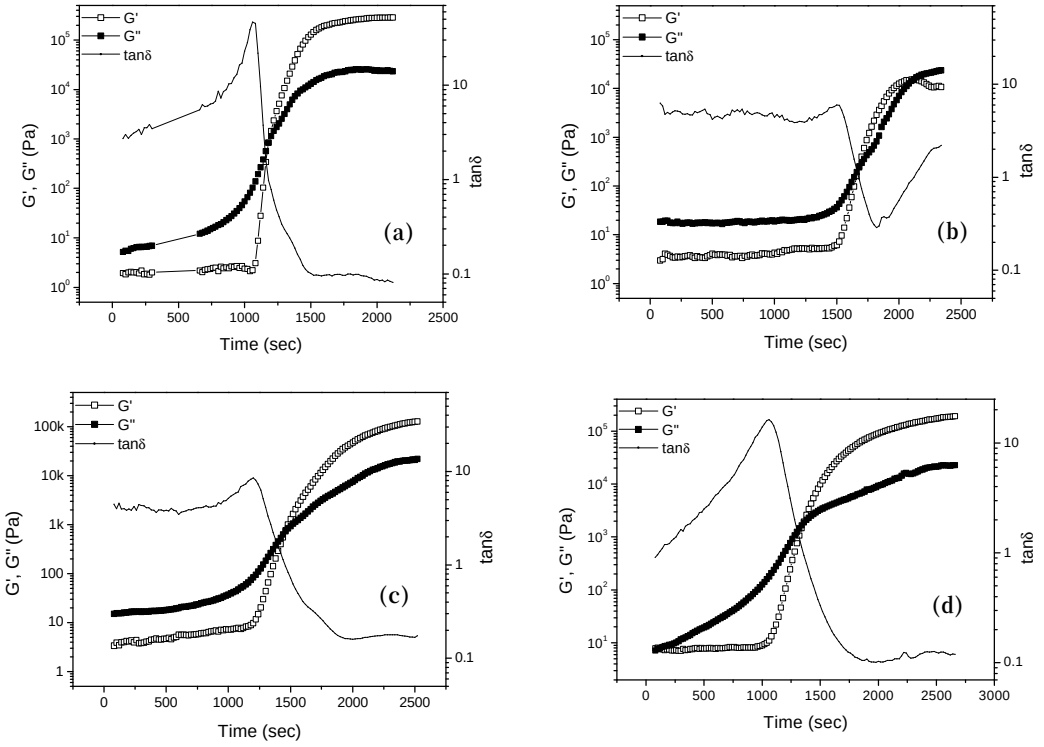


Figure 8. Plots of G', G'', and tanδ at 120 ℃ for 4EP/MAP : (a)100:0, (b) 90:10, (c) 80:20, and (d) 60:40.

도에 따른 겔화 시간을 조성별로 나타낸 것이다. 본 결과로부터 예상되듯이 겔화 시간은 온도에 의존적임을 알 수 있었고, MAP의 함량이 증가할수록 에폭시만의 겔화 시간보다 지연되었으며, 실험 온도가 높을수록 겔화 시간이 단축되었다. 가교 반응에 있어서 활성화 에너지는 각기 다른 온도에서의 겔화 시간을

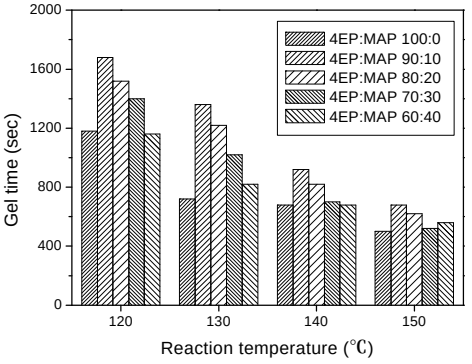


Figure 9. Gel times of 4EP/MAP blend system.

측정하여 구할 수 있으며,[21] 겔화점 이전의 가교 중합은 동력학적인 제어를 받게 되며 그 망상 구조는 전환율의 함수로서 나타낼 수 있다. 따라서 아래와 같은 식에 의해 동력학 반응식을 구할 수 있다.

$$\ln t_c = \left[\ln\left(\int_0^{a_c} \frac{da}{f(a)} - \ln A\right] + E_c / RT \right. \quad (5)$$

겔화점에서의 전화량은 온도와 무관하고 상수 값을 갖는다고 예상되어지므로[22] 식 (4)는 다음과 같이 단순화 될 수 있다.

$$\ln t_c = \frac{E_c}{RT} + C \quad (6)$$

여기서, t_c는 겔화 시간, E_c는 가교 활성화 에너지, R은 기체상수, 그리고 T는 경화 온도를 각각 나타낸다.

E_c는 식 (5)를 이용하여 겔화 시간과 경화 온도 그래프의 기울기를 Figure 10처럼 나타내어 구할 수

있으며 Figure 11에 조성별 E_c를 나타내었다. 본 결과로부터 에폭시만의 조성비보다는 대체로 큰 E_c를 나타내었고, MAP가 10 wt% 혼합되었을 때 E_c에 있어서 가장 큰 값을 나타내었는데, 이는 10 wt%에서 4EP의 가교 결합이 MAP의 첨가로 인하여 지연되고, 점차 MAP 양이 증가됨에 따라 4EP에 MAP가 잘 혼화되어 가교가 상당부분 이루어지지 못하고 경화되기 때문에 E_c가 감소하는 것으로 사료된다. 또한 E_c는 앞에서 언급한 E_a와 비교하여 다소 낮은 값을 갖는 것을 알 수 있는데, 이는 활성화 에너지가 경화속도와 반응 온도에 크게 좌우되는 값이며 서로 다른 경화 조건과 열이력을 받았기 때문으로 사료된다.

4EP/MAP 함량별로 블렌드하여 제조한 시편의 균열성장 저항(crack growth resistance)을 나타내는 임계응력세기 인자(critical stress intensity factor, K_{IC})는 다음 식 (6)으로부터 그 값을 구할 수 있다.[23,24]

$$K_{IC} = \frac{P \cdot L}{b \cdot d^{3/2}} \cdot Y \tag{6}$$

여기서, P는 하중, L은 span 간의 거리, b는 시편의 넓이, d는 시편의 두께, 그리고 Y는 균열의 길이, 균열의 위치, 하중 방법에 의존하는 geometric factor를 나타내며 다음 식 (7)과 같이 나타낼 수 있다.

$$Y = \frac{3(a/b)^{1/2}[1.99-(a/b)(1-a/b)\{2.15-3.93(a/b)+2.7(a/b)^2\}]}{2[1+2(a/b)\{1-(a/b)^{3/2}\}]} \tag{7}$$

여기서, a는 균열의 길이를 나타낸다.

Figure 12는 4EP/MAP 시편의 K_{IC}를 나타낸 것으로 그 결과, MAP 10 wt%에서의 기계적 계면 특성이 가장 좋은 것으로 나타났고, 함량이 증가할수록 서서히 감소하는 경향을 보였다. 이는 앞에서 논의하였듯이 MAP 10 wt%일 때 semi-IPN 구조이고 분자들의 상호작용이 많기 때문에 열에 대한 안정성이 우수하지만 MAP의 함량이 조금만 증가하여도 불완전한 네트워크 형성이 이루어지기 때문이라 사료된다.

Figure 13은 4EP/MAP 시편 파단면의 SEM 사진을 나타낸 것으로, 순수한 4EP의 경우 비교적 매끈한 표면을 보여주는 반면 MAP 10 wt%가 첨가된 경우 균열저항을 의미하는 거친 표면을 보이고 있는데 이는 MAP가 첨가됨으로써 에폭시와 semi-IPN 가교결합이 형성되어 파단시 저항이 커졌기 때문으로

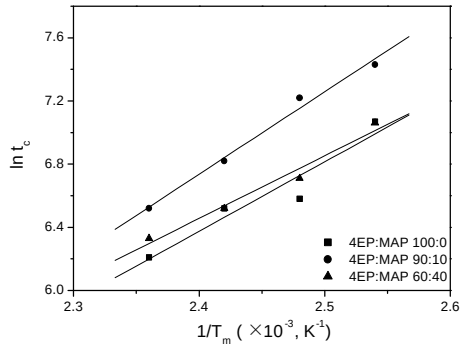


Figure 10. Plots of gel time vs. curing temperature for different 4EP/MAP compositions.

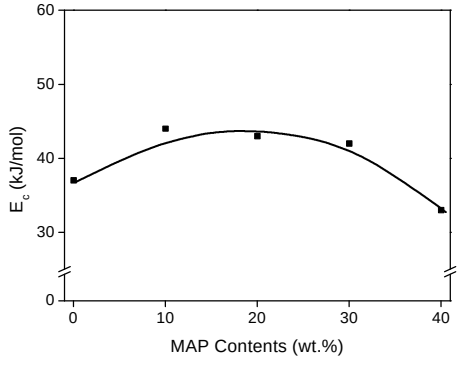


Figure 11. Cross-linking activation energy (E_c) for different MAP contents.

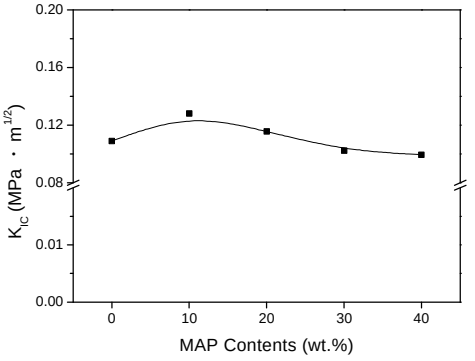


Figure 12. K_{IC} for different MAP contents.

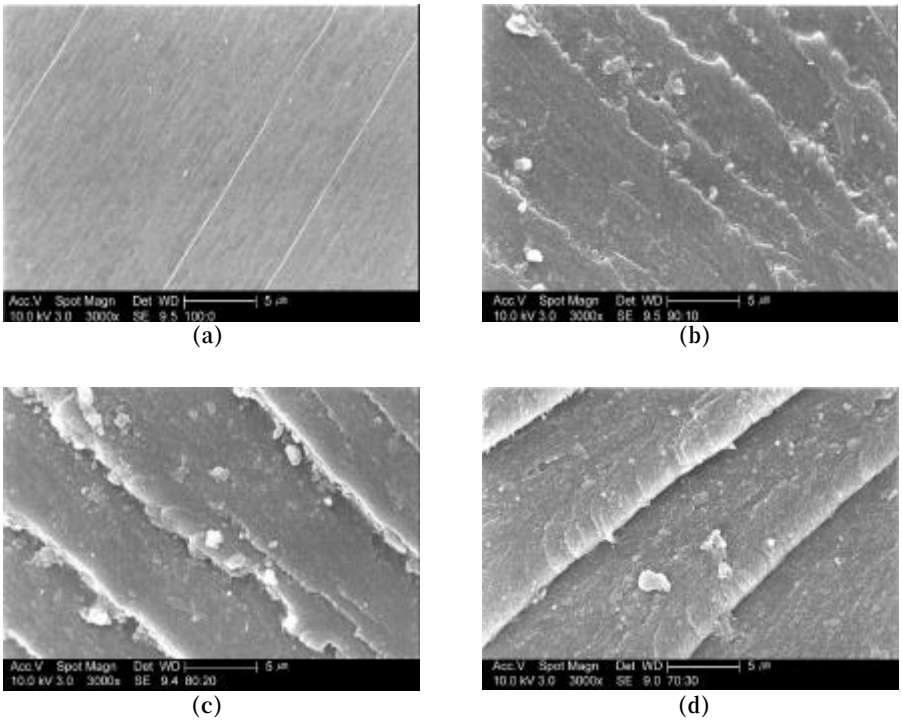


Figure 13. SEM photographs of fracture surfaces for 4EP/MAP blend system : (a)100:0, (b) 90:10, (c) 80:20, and (d) 70:30.

사료된다.

결 론

본 연구에서는 DDM 경화제를 이용하여 4EP/MAP를 사용하여 100:0 60:40 wt%까지 변화시켜 그들의 경화 동력학, 열안정성, 그리고 유변학적 특성들에 대하여 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수가 있었다. 승온 DSC에서 DDM 경화제를 사용한 결과 150 ℃이상에서 4EP의 경화 거동이 나타났고 E_a는 10 wt%에서의 경우가 가장 좋았고 함량이 증가할수록 오히려 감소하였다. 등온 DSC의 결과 전화량은 온도가 증가할수록 전화량도 증가하였다. 전환 속도는 10 wt%에서 가장 느린 반응속도와 긴 반응 시간을 나타냈는데, 이는 초기의 상분리 속도가 경화 속도보다 상대적으로 커서 초기의 전체적인 전환 속도가 작아진 것으로 사료된다. TGA 분석결과 IPDT, T_{max}, IDT, 그리고 E_t 등의 열 안정성 인자들은 MAP의 함량이 10 wt%에서 가장 높은 값을 나타내었으며, 10 wt% 이상에서는 약간 감소되는 것을 보였다. 레오미터 분석에 있어서 일정 온도에서 10 wt%에서 겔화 시간이 가장 지연되었고, 온도가 높을수록 겔화 시간이 단축되었다. 4EP/MAP 시편의 K_{IC} 결과, 10 wt%에서의 기계적 계면 특성이 가장 좋은 것으로 나타났고, 함량이 증가할수록 서서히 감소하는 경향을 보였다.

참 고 문 헌

1. H. Lee and K. Neville, “Handbook of Epoxy Resins”, McGraw - Hill, New York, 1990.
2. S. J. Park, “Interfacial Forces and Fields: Theory and Applications”, ed. by J. P. Hsu, Marcel Dekker, New York, 1999.
3. S. J. Park, W. B. Park, and J. R. Lee, *Polym. J.,* 31, 28(1999).
4. S. K. Ryu, B. J. Park, and S. J. Park, *J. Colloid. Interface Sci.,* 215, 167(1999).

5. C. V. Benedict, W. J. Cook, P. Jarrett, J. A. Cameron, S. J. Juang, and J. P. Bell, *J. Appl. Polym. Sci.,* 28, 327(1983).
6. M. Gada, R. A. Gross, and S. P. McCarthy, in "Biodegradable Plastics and Polymers", eds. by Y. Doi and K. Fukuda, p.177, Elsevier Sci., New York, 1994.
7. C. A. May, "Epoxy Resin", Marcel Dekker, New York 1998.
8 R. L. Wheeler, "The Epoxy Resin Formulators Training Manual", The Society of The Plastics Industry, New York, 1984.
9. E. Espuche, J. Galy, J. F. Gerard, J. P. Pascault, and H. Sautereau, *Macromol. Symp.,* 93, 107(1995).
10. H. H. Winter, *Polym. Eng. Sci*., 27, 1698 (1987).
11. D. N. Waters and L. P. John, *Anal. Chem*., 60, 53(1988).
12. J. M. Lazea, C. A. Julian, E. Larrauri, M. Rodriguez, and L. M. Leon, *Polymer,* 40, 39(1998).
13. S. J. Park and H. C. Kim, *J. Polym. Sci., Polym. Phys*., 39, 121(2001).
14. K. Mimura, H. Ito, and H. Fujioka, *Polymer*, 41, 4451(2000).
15. L. H. Lee, *J. Polym. Sci.,* 3, 895(1965).
16. M. J. Turk, A. S. Ansari, W. B. Alston, G. S. Gahn, A. A. Frimer, and D. A. Scheiman, *J. Polym. Sci., Polym. Chem*., 37, 3943(1999).
17. J. O. Simpson and S. A. Bidstrup, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.,* 33, 55(1995).
18. J. J. Aklonis and W. J. Macknight, "Introduction to Polymer Viscoelasticity", 2nd Ed., Amherst, Los Angeles, 1982.
19. C. M. Tung and P. J. Dynes, *J. Appl. Polym. Sci*., 27, 569 (1982).
20. S. J. Park, M. K. Seo, and J. R. Lee, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.,* 38, 2945(2000).
21. P. A. Oyanguren and R. J. William, *J. Appl. Polym. Sci.*, 47, 1361(1993).
22. T. Takahama and P. H. Geil, *J. Polym. Sci.,* 20, 453(1982).
23. M. C. Chen, D. J. Hourston, and W. B. Sun, *Eur. Polym. J*., 31, 199(1995)
24. P. Gopal, L. R. Dharani, and F. D. Blum, *Polym. & Polym. Compos*., 5, 327(1997).