

폴리에테르설폰이 도입된 에폭시 복합재의 열 안정성 및 기계적 특성

이시은 · 박미선 · 정의경* · 이만영* · 이민경* · 이영석†

충남대학교 정밀응용화학과, *국방과학연구소

(2014년 8월 27일 접수, 2014년 9월 22일 수정, 2014년 10월 5일 채택)

Mechanical Property and Thermal Stability of Epoxy Composites Containing Poly(ether sulfone)

Si-Eun Lee, Mi-Seon Park, Euigyung Jeong*, Man Young Lee*, Min-Kyung Lee*, and Young-Seak Lee†

Department of Applied Chemistry and Biological Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

*The 4th R&D Institute-4, Agency for Defense Development, Daejeon 305-600, Korea

(Received August 27, 2014; Revised September 22, 2014; Accepted October 5, 2014)

초록: Poly(ether sulfone) (PES)가 첨가된 비스페놀-A 에폭시 복합재가 그 기계적 특성 및 열 안정성을 증진하기 위하여 제조되었다. 인장강도, 굽힘강도 및 충격강도 등의 기계적 강도가 PES 함량에 따라 의미있게 변화하였다. 특히 그 파괴인성 값은 약 24%의 정도 크게 향상되었다. 적분 열분해 진행온도를 통하여 계산된 PES/에폭시 복합재의 열 안정성은 PES 미첨가 에폭시와 비교하여 12%의 향상을 보였다. 또한 DSC 분석 결과 PES 함량이 증가함에 따라 경화온도와 경화열이 점점 감소함을 확인하였다. 이러한 현상은 에폭시 수지와 선형 PES가 가교구조(semi-interpenetrating polymer networks; semi-IPNs)를 형성하고 잘 분산되었기 때문으로 판단된다.

Abstract: Poly(ether sulfone) (PES) embedded diglycidylether of bisphenol-A (DGEBA) epoxy composites were fabricated for improving its mechanical properties and thermal stability. The mechanical properties such as tensile, flexural and impact strength of the composites changed significantly with the introduction of PES. The value of the fracture toughness of this composite also was increased remarkably about 24%. Thermal stability of PES/epoxy composites also improved 12%, which was calculated with integral procedural decomposition temperature (IPDT). From the differential scanning calorimeter (DSC) result, the curing temperature and curing heat decreased according to the increase of PES contents. These were attributed to the good distribution and the formation of the semi-interpenetrating polymer networks (semi-IPNs) composed of the epoxy network and linear PES.

Keywords: epoxy, polyether sulfone, mechanical properties, thermal stability, fracture toughness.

서 론

최근, 고분자 복합재는 자동차의 차체 혹은 부품, 항공모함, 그리고 군수용품 등 다양하게 이용되고 있으며, 고분자 복합재의 우수한 강도 및 충격저항성, 내식성, 높은 인성 그리고 높은 열 안정성은 금속과 같은 기존의 재료를 대체할 수 있어 다양한 분야에서 각광받고 있다.^{1,2} 특히, 에폭시 수지는 가공이 용이하며 접착성이 우수하고 전기 절연성 및 화학적, 기계적, 그리고 열적 특성이 뛰어나 코팅, 고성능 접착용으로 이용될 뿐만 아니라 다양한 복합재의 기지재로서 항공기 소재, 전기전자 산업용 등으로 다양하게 이용되고 있다.³⁻⁵ 그러나 에폭시 수지와 같은 열경화성 고분자의 높은 가교반

응은 에폭시 복합재의 취성을 높여 순간적인 충격에 매우 취약하고 고온, 습윤 특성이 저하된다는 단점을 가지고 있어 이를 개선하기 위한 방법으로 강인화제를 사용하여 경화시키는 방법이 연구되고 있다.⁵

따라서 에폭시 수지의 파괴인성을 향상시키기 위하여 말단 관능기에 카복실기(-COOH) 또는 아미노기(-NH₂)가 존재하는 아크릴로나이트릴 부타디엔과 같은 고무 입자나^{6,7} 무기질 입자,⁸ 열가소성 수지^{9,10} 등을 첨가하여 에폭시 수지의 인성을 향상시키는 연구가 많이 진행되고 있다. 가장 일반적인 방법은 탄성체 즉, 고무 첨가제를 사용하여 강인성 향상 효과를 얻는 방법으로 고무가 에폭시 수지의 망상 구조 내로 들어가 경화된 수지 내에서 상분리가 일어나게 되어 결과적으로 에폭시 수지의 망상구조 내 분산되어 있는 탄성 영역이 크랙의 진행을 방해하는 역할을 하게 되어 에폭시 수지의 강인성을 향상시키게 되는 것이나 이는 가교밀도를 저하시켜

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: youngslee@cnu.ac.kr

©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

복합재를 제조하였을 때, 고온에서의 사용이 제한되며 기계적 물성의 저하 등에 의해 우주항공 분야에 실질적으로 사용하는데 문제가 된다.^{6,7} 또한 무기질 입자의 경우 강인화 효과가 높지는 않으나 기계적 물성, 내열성의 저하가 없는 장점을 가지고 있으나 에폭시 수지와 무기질 입자의 큰 밀도차이로 다루기 어렵다는 단점이 있다.

최근, 열경화성 고분자 내에 연성이 있는 열가소성 수지를 분산시켜 강인성을 향상시키는 방법의 연구가 진행되고 있다. Polyetherimide^{9,11} polyether,¹² poly(ether ether ketone)¹³ polyimide,¹⁴ 그리고 poly(ether sulfone)과¹⁵⁻¹⁸ 같은 우수한 특성을 지니는 엔지니어링 열가소성 고분자를 첨가하여 복합재를 제조한 경우, 열가소성 고분자의 높은 탄성률과 유리전이 온도는 에폭시 수지의 인성을 향상시켜 보다 우수한 기계적 강도를 가지는 복합재를 얻을 수 있다. 특히, poly(ether sulfone) (PES)의 경우 우수한 열적 그리고 기계적 특성을 가지는 엔지니어링 열가소성 고분자로 잘 알려져 있으며 PES가 가지는 우수한 특성은 에폭시 수지에 첨가제로 이용되었을 경우 탄성률 또는 유리전이온도의 저하 없이 에폭시 복합재의 기계적 및 내열 특성을 향상시킬 수 있다.¹⁹

본 연구에서는, 에폭시 복합재의 기계적 특성과 열 안정성을 향상시키기 위하여 에폭시 수지에 다양한 함량으로 엔지니어링 열가소성 고분자인 PES를 첨가하였다. PES의 함량에 따른 기계적 특성은 인장, 굽힘 그리고 충격시험으로 조사되었고, 열 안정성 및 경화거동은 TGA, DSC로 변화를 관찰하였고 PES 첨가에 따른 강인성 향상을 확인하기 위하여 파괴인성 분석을 실시하였다.

실 험

재료. 본 연구에서는 diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) (YD128, viscosity: 11500~13500 cps, Kukdo Chemical Co Ltd., Korea)를 에폭시 단량체로 사용하였고 아민계 경화제(G-640, viscosity: 11500~13500 cps, Kukdo Chemical Co Ltd., Korea)를 사용하여 고분자 매트릭스로 이용하였다. 기계적 강도 그리고 열적 특성을 향상시키기 위한 첨가체로서 PES(polyethersulfone; Mw: 50000, particle size: <120 μm, Ultrason E2020 P SR micro, BASF Chemical Co., USA)가 이용되었다.

복합재의 제조. 다양한 함량(0~15 phr)의 PES를 에폭시 수지에 혼합하고 30분간 고속의 교반기를 이용해 PES를 분산시켜주었고 이후, 3시간 동안 초음파 분산기로 효과적인 분산을 시켜주었다. 분산이 완료된 에폭시 수지에 에폭시 경화제를 2:1의 비율로 첨가하여 혼합한 뒤, 혼합과정에서 생성된 기포를 제거하기 위하여 30분간 진공펌프를 이용하여 탈포 과정을 거쳤다. 혼합과정에서 생성된 기포는 최종적으로 만들어진 복합재 내에 기공을 형성하여 복합재의 강도를 약

화시키기 때문이다.²⁰ 기포를 제거한 후, PES/에폭시 수지는 금형(mold)을 이용하여 ASTM 규격에 적합한 복합재의 형틀을 완성하고 100 °C의 오븐에서 1시간 동안 경화를 실시하였다. 상기 조건으로 PES를 에폭시 수지에 첨가하였고 에폭시 수지 100 g 중량대비 PES가 첨가된 함량에 따라 제조된 복합재를 각각 0, 3, 5, 10 phr 그리고 15 phr로 명명하였다.

복합재의 특성 평가. PES/에폭시 복합재의 파단면을 관찰하기 위하여 scanning electron microscopy(SEM; Hitachi, Japan, S-5500)를 이용하여 에폭시 수지 내 PES의 분산 정도에 따른 파단거동을 확인하였다.

PES/에폭시 복합재의 기계적 특성을 확인하기 위하여 먼저, 인장강도는 Instron 8500 servohydraulic을 이용하여 ASTM D 638 규격에 따라 200 mm/min의 속도로 진행되었다. 인장강도 시험 시편 크기는 165×19×3.2 mm이다. 굽힘강도는 ASTM D 790 규격에 따라 3점 굽힘 시험을 실시하였으며 1.3 mm/min의 속도로 진행되었고 굽힘강도 시험 시편 크기는 80×25×3.2 mm이다. 마지막으로 충격강도는 아이조드 시험법을 이용하였으며 ASTM D 256 규격에 따라 2 mm/min의 속도로 진행되었고 시편 크기는 63×12.7 mm이다. 각 조건마다 최소 5번 이상의 시험을 거쳐 얻은 결과의 평균을 각각의 강도 시험 결과로 나타내었다.

PES/에폭시 복합재의 파괴인성 인자인 임계응력 세기인자(critical stress intensity factor, K_{Ic})를 확인하였고 이는 ASTM 5045 규격에 따라 10 mm/min의 속도로 진행되었으며 시험시편의 크기는 63×12.7 mm로 single edge notched bending (SENB) 시편으로 준비하여 지지대간 거리와 시편 두께와의 비(span-to-depth ratio)는 4:1로 고정하고 만능시험 측정기(universal testing machine; UTM)를 사용하여 측정하였다.

PES/에폭시 복합재의 열적 안정성을 조사하기 위하여 TGA-SDT 2960 thermo gravimetric analyzer를 사용하였으며 30에서 1000 °C까지 5 °C/min의 속도로 분석이 진행되었다. 또한 PES/에폭시 복합재의 경화거동을 확인하기 위하여 DSC (Mettler-Toledo DSC 1) 분석기기를 이용하여 10 °C/min의 속도로 0에서 300 °C까지 진행되었다.

결과 및 토론

PES 함량에 따른 PES/에폭시 복합재의 파단 표면 특성. 에폭시 복합재의 파단면은 SEM으로 분석하였고 PES 함량에 따른 파단 특성을 확인하였다. PES 미첨가 에폭시는 보다 부드럽고 매끄러운 파단면을 나타내며 크랙의 분포가 하중방향으로 배열되어 있는 형태로 취성파괴 특성을 보임을 확인할 수 있으며 Figure 1(a)에서 확인할 수 있다.²¹ PES 함량이 증가할수록 파단 표면의 거칠기는 증가하였으며 파단 시 크랙 저항을 많이 받아 불규칙한 형태의 크랙 분포를 관찰할 수 있다. Figure 1(c)는 5 phr의 PES가 첨가된 에폭시 복합재

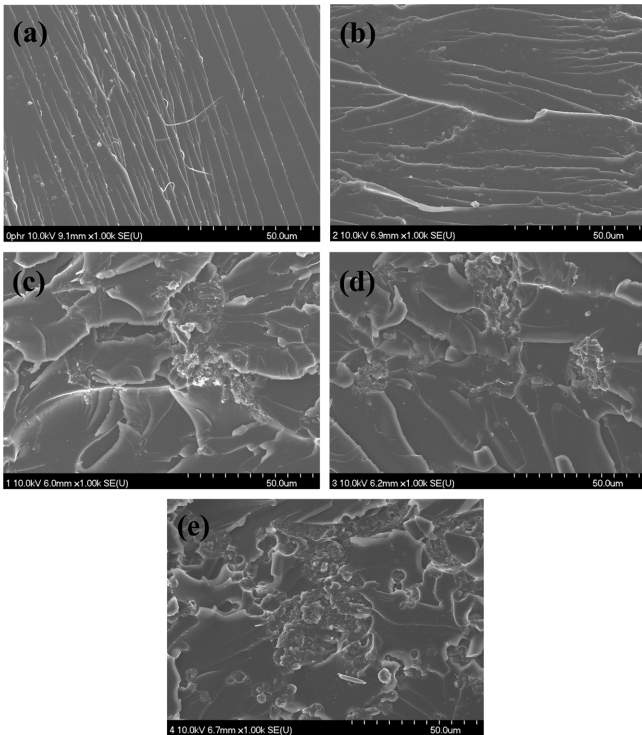


Figure 1. SEM images of fracture surfaces of PES/epoxy composites: (a) 0 phr; (b) 3 phr; (c) 5 phr; (d) 10 phr; (e) 15 phr.

로 작은 덩어리의 PES들이 곳곳에 분산되어있음을 나타내고 있으며 Figure 1(e)는 가장 높은 함량의 PES(15 phr)가 첨가된 PES/에폭시 복합재의 파단면으로 비교적 큰 PES 응집체를 확인할 수 있다. 결과적으로 과량의 PES 첨가는 PES는 에폭시 수지 내 불균일한 상을 형성하며 이에 따라 기계적 특성 또한 저하되는 것을 확인할 수 있다.

PES/에폭시 복합재의 기계적 특성 평가. PES/에폭시 복합재의 기계적 특성을 평가하기 위하여 인장, 굽힘 그리고 충격 시험을 실시하였다. 먼저 인장시험으로부터 고분자 복합재의 응력-변형률 거동을 확인할 수 있으며 이를 Figure 2에 나타내었다. 모든 시편은 인장 응력이 최고점이 되었을 때 파단되었고 최고점 이전의 응력-변형률 그래프는 곡선의 형태를 나타내었다. 모든 시편은 최소 다섯 번 이상의 시험을 실시하였으며 시험 후 평균 값을 Table 1에 나타내었다. PES 미첨가 에폭시 복합재의 인장강도는 38.3 MPa이며 5 phr의 PES/에폭시 복합재의 경우 인장강도는 43 MPa으로 가장 높은 강도를 나타냈으며 PES 미첨가 에폭시와 비교하여 약 11% 향상됨을 확인하였다. 또한 PES 첨가 함량에 따른 PES/에폭시 복합재의 함량이 탄성률 값에 미치는 영향을 알아보기 위하여 탄성률의 변화를 측정하였고 탄성률의 계산은 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$E = \sigma / \varepsilon \quad (1)$$

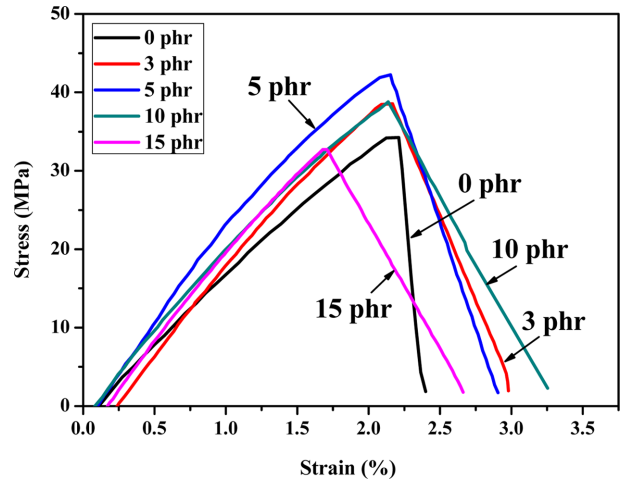


Figure 2. Comparison of stress-strain curves from tensile tests of PES/epoxy composites.

Table 1. Tensile Test Results of PES/Epoxy Composites for PES Contents

	0 phr	3 phr	5 phr	10 phr	15 phr
Tensile strength at Max. load (MPa)	38.3	42.1	43.0	42.7	32.3
Tensile strain at Max. load (%)	2.2	2.2	2.2	2.3	1.6
Tensile modulus (GPa)	1.74	1.91	1.95	1.86	2.01

여기에서, E 는 재료의 탄성률, σ 는 응력, 그리고 ε 는 신장률을 나타낸다.

이는 Table 1에서 확인할 수 있으며 15 phr에서의 탄성률은 PES 미첨가 에폭시와 비교하여 약 11%의 향상을 나타내며 가장 우수한 탄성률을 확인할 수 있었다.

다음으로 굽힘시험으로부터 고분자 복합재의 응력-변형률 거동을 확인할 수 있으며 이는 Figure 3에 나타내었다. 모든 시편은 굽힘 응력이 최고점이 되었을 때, 파단되었고 최고점 이전의 응력-변형률 그래프는 곡선의 형태를 나타내었다. 모든 시편은 최소 다섯 번 이상의 시험을 실시하였으며 시험 후 평균 값을 Table 2에 나타내었으며 굽힘강도는 식 (2)로 계산된다.²²

$$\text{Flexural strength} = \frac{3PL}{2bt^2} \quad (2)$$

여기서, P 는 최대하중, L 은 지지대 간의 거리, t 는 시편의 두께 그리고 b 는 시편의 너비를 나타낸다.

굽힘강도 시험결과 PES 미첨가 에폭시의 굽힘강도는 58 MPa이고, 인장강도와 마찬가지로 5 phr PES/에폭시 복합재의 경우 67 MPa로 가장 높은 강도 값을 나타냈으며 약 13% 향상됨을 확인할 수 있었다. 굽힘 탄성률 역시 PES 미첨가

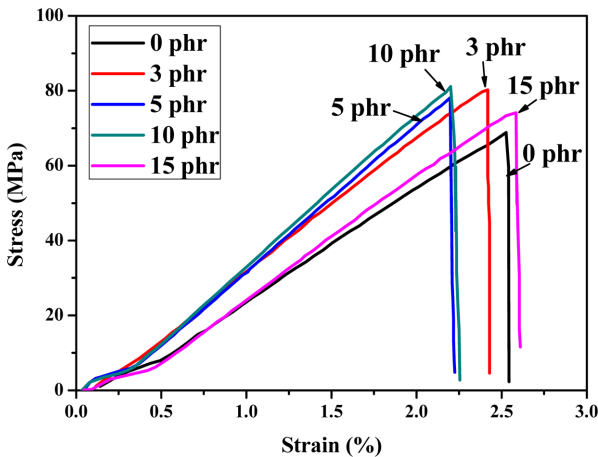


Figure 3. Comparison of stress-strain curves from flexural tests of PES/epoxy composites.

Table 2. Flexural Test Results of PES/Epoxy Composites for PES Contents

	0 phr	3 phr	5 phr	10 phr	15 phr
Flexural strength at Max. load (MPa)	58	65	67	65	62
Flexural strain at Max. load (%)	2.5	2.6	2.3	2.3	2.6
Flexural modulus (GPa)	2.3	2.5	2.9	2.8	1.6

에폭시와 비교하여 5 phr의 조건에서 약 21%의 향상을 나타내며 가장 우수한 탄성률을 확인할 수 있었다.

충격강도 시험으로부터 PES 함량에 따른 에폭시 복합재의 강도를 확인할 수 있으며 이를 Figure 4와 Table 3에 나타내었다. PES 미첨가 에폭시의 경우 13.7 J/m의 값을 나타내었으며 5 phr의 PES가 첨가된 에폭시 복합재는 15.8 J/m으로 가장 높은 강도값을 확인할 수 있었으며 PES 미첨가 에폭시와 비교하여 약 13%가 향상됨을 확인하였다.

위의 결과로부터, 에폭시 수지에 적절한 함량의 PES가 첨가되면서 형성된 균일한 형태의 상과 에폭시 수지와 PES 분자의 반응으로부터 형성된 가교 구조(semi-INP)로부터 하중 응력을 분산시켜 인장, 굽힘 그리고 충격강도와 같은 기계적 특성을 향상시켰을 것으로 판단된다.²³ 하지만, 10 phr 이상의 과량 PES가 첨가되었을 경우, 기계적 강도 값의 감소를 확인할 수 있는데 이는 에폭시 수지 내 PES의 불균일한 상의 형성으로 인하여 기계적 특성이 저하되는 것으로 판단된다.²⁴

PES/에폭시 복합재의 파괴인성 평가. PES 함량에 따른 에폭시 복합재의 기계적 계면 특성을 알아보기 위하여 크랙 성장 저항(crack growth resistance)을 나타내는 임계응력 세기인자(critical stress intensity factor, K_{IC})를 통하여 확인하였다. 임계응력 세기인자(K_{IC})는 시편의 형태, 크랙의 형태 그리고 적용된 하중 값에 따른 크랙 끝 부근의 응력의 상태로 서술

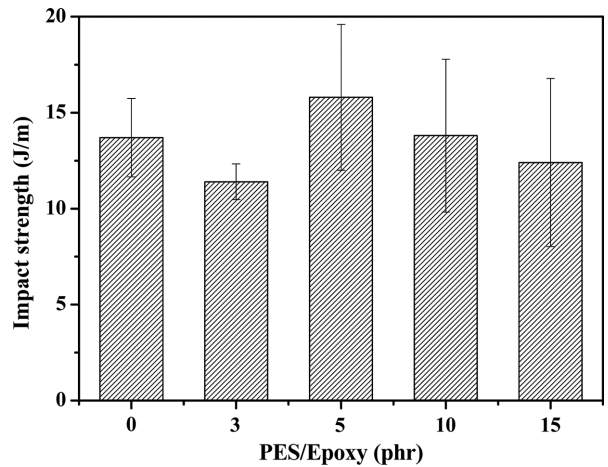


Figure 4. Comparison of results from impact tests of PES/epoxy composites.

Table 3. Impact Test Results of PES/Epoxy Composites for PES Contents

	0 phr	3 phr	5 phr	10 phr	15 phr
Impact strength (J/m)	13.7	11.4	15.8	13.8	12.4

되는 강인성 인자 중 하나로써, 식 (3)으로부터 그 값을 구할 수 있다.²⁵

$$K_{IC} = \frac{P \cdot S}{B \cdot w^{3/2}} \cdot Y \quad (3)$$

여기서, P 는 하중 S 는 span간의 거리, B 는 시편의 두께, w 는 시편의 너비를 나타낸다. 또한 Y 는 크랙의 길이, 크랙의 위치, 하중 방법에 의존하는 기하학적 계수이며 식 (4)와 같이 나타낼 수 있다.²⁵

$$Y = \frac{3(a/w)^{1/2} \left[1.99 - \left(\frac{a}{w}\right) \left(1 - \frac{a}{w}\right) \left\{ 2.15 - 3.93 \left(\frac{a}{w}\right) + 2.7 \left(\frac{a}{w}\right)^2 \right\} \right]}{2 \left\{ 1 + 2 \left(\frac{a}{w}\right) \right\} \left(1 - a/w\right)^{3/2}} \quad (4)$$

여기서, a 는 크랙의 길이를 나타낸다.

Figure 5와 Table 4에서 PES 함량에 따른 에폭시 복합재의 K_{IC} 값을 나타내었고 그 결과 PES 함량이 10 phr일 때의 특성이 가장 좋은 것으로 나타났다. 이는 PES를 10 phr 첨가하였을 경우 에폭시 수지 내 PES는 균일한 상을 형성하며 또한, 에폭시와 PES 분자가 반응하여 가교구조를 형성하게 됨에 따라 고분자 사슬 분자 사이의 계면 결합력이 향상되게 되어 기계적 특성이 증가되는 것으로 관찰된다.²³ 하지만, 그 이상의 PES가 첨가될 시에는 K_{IC} 값이 감소됨을 관찰할 수

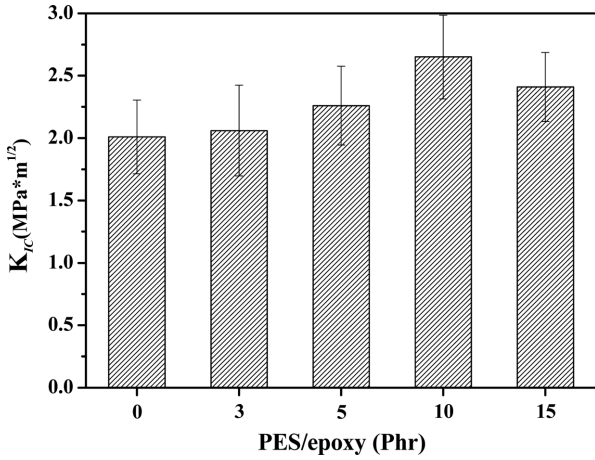


Figure 5. Critical stress intensity factors of PES/epoxy composites.

Table 4. Fracture Toughness of PES/Epoxy Composites Depending on PES Contents

	0 phr	3 phr	5 phr	10 phr	15 phr
Fracture toughness at Max. load (MPa · m ^{1/2})	2.01	2.06	2.26	2.65	2.41

있는데 이는 과량의 PES가 에폭시 내에서 불균일한 상을 형성하여 기계적 계면 특성을 저하시킨 것으로 판단된다.

PES/에폭시 복합재의 열적 안정성 평가. PES 첨가량에 따른 PES/에폭시 복합재의 열 안정성을 확인하기 위하여 TGA를 이용하여 N₂ 분위기, 30부터 1000 °C의 온도 범위에서 5 °C/min으로 분석을 진행하였고 이를 Figure 6에 나타내었다. 에폭시 복합재의 열 안정성을 향상시키기 위하여 첨가된 PES는 약 400 °C에서 분해가 시작되며 1000 °C까지 지속적으로 분해가 일어난다. PES의 높은 유리전이온도는 에폭시 복합재의 열 안정성에 기여하고 이는 PES/에폭시 복합재에 PES의 함량이 증가함에 따라 분해온도의 향상을 가져올 수 있다.

또한 비스페놀-A 타입 에폭시 수지의 전형적인 열분해 곡선을 Figure 6에서 확인할 수 있다. 약 270에서 350 °C 부근에서 초기 중량 감소를 확인할 수 있는데 이는 에폭시 수지 내 프로필렌 사슬의 하이드록실 기의 감소로부터 올레핀 형태가 분해되어 나타난다.²⁶ 다음 단계로 약 360 °C 부근에서 급격한 중량 감소를 확인할 수 있으며 이는 비스페놀-A 형태의 에폭시 고분자의 저하에 의한 현상으로 설명할 수 있다.²⁷ PES/에폭시 복합재는 PES 미첨가 에폭시 수지와 비교하여, 600 °C 이상의 온도에서 잔류량의 증가와 함께 열 안정성이 향상됨을 확인할 수 있다.

Table 5는 Figure 6로부터 열분해 개시온도(IDT), 열안정성 지수(A, K) 그리고 적분 열분해 진행온도(IPDT)를 구하여 나타내었다. 이때, IPDT는 Doyle²⁸ 식 (5)~(7)로부터 구하였다.

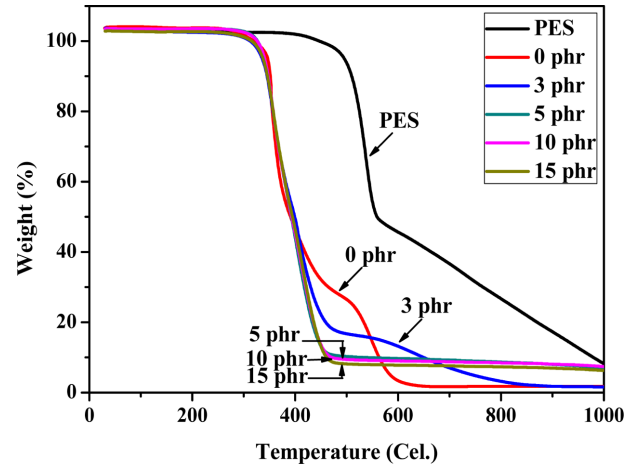


Figure 6. TGA thermograms of PES/epoxy composites.

Table 5. Thermal Stability of PES/Epoxy Composites Depending on PES Contents

Contents of PES (phr)	IDT(°C)	IPDT(°C)	A · K	T _{max}
0	345	451	0.435	353
3	330	464	0.448	355
5	340	508	0.493	357
10	327	510	0.496	356
15	351	514	0.500	358

$$IPDT(°C) = A \cdot K \cdot (T_f - T_i) + T_i \quad (5)$$

$$A = \frac{S_1 + S_2}{S_1 + S_2 + S_3} \quad (6)$$

$$K = \frac{S_1 + S_2}{S_1} \quad (7)$$

여기서, A는 잔류량과 온도를 고려한 평균화된 곡선 면적, K는 열 안정성 지수, T_i는 초기 실험온도이고, T_f는 최종 실험온도이다. IPDT는 열중량 곡선으로부터 잔류량 감소 곡선 부분의 면적 S₁과 최종 잔류량의 면적 S₂의 합을 전체면적 S₁+S₂+S₃의 비로 나타낸 A와 열중량 곡선의 전체면적 S₁+S₂을 S₁의 비로 나타낸 K와 같은 열 안정성 지수에 의존하는 함수로서 열 안정성을 평가하는 중요한 인자 중 하나이다.

계산된 IPDT 값은 Table 5에 나타내었고 PES/에폭시 복합재의 IPDT 값은 PES 미첨가 에폭시와 비교하여 약 12% 향상되었으며 이는 PES가 에폭시 복합재의 열 안정성 향상에 기여함을 나타낸다. 따라서 PES 첨가 에폭시 복합재의 IPDT 값이 높아짐에 따라 열 안정성도 향상되었다고 판단된다.

PES/에폭시 복합재의 경화거동 평가. PES 미첨가 에폭시

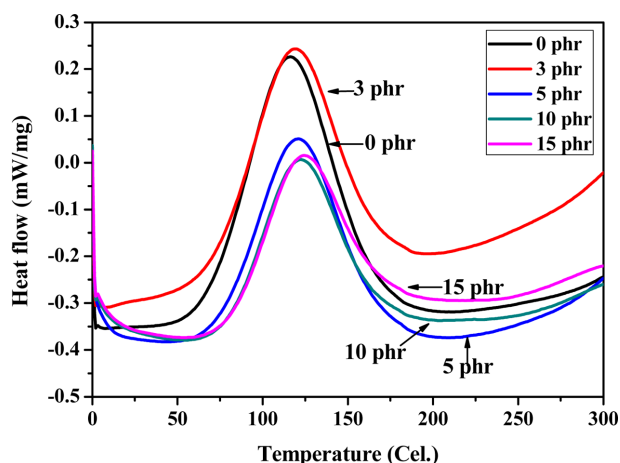


Figure 7. Dynamic DSC thermograms of PES/epoxy composites.

Table 6. Thermal Degradation Parameters of Cured PES/Epoxy Composites Depending on PES Contents

Contents of PES (phr)	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)	T_{endset} (°C)	ΔH (J/g)
0	68.16	116.21	166.09	206.50
3	70.51	118.72	167.15	175.71
5	74.90	120.84	168.69	151.45
10	80.54	122.17	166.99	120.97
15	82.69	123.67	169.97	119.84

수지와 PES가 첨가된 에폭시 복합재의 경화거동을 평가하기 위하여 DSC로 0부터 300 °C의 온도 범위에서 10 °C/min의 속도로 분석을 진행하였다. Figure 7에 PES 증가에 따른 DSC 곡선을 나타내었고 발열 곡선의 아래 면적으로 경화열(ΔH)을 계산하였으며 Table 6에 경화열과 개시온도 그리고 마감 온도를 나타내었다. PES 미첨가 에폭시 수지의 경화열은 206.5 J/g이고 PES 함량이 최대로 첨가되었을 때의 경화열은 119.8 J/g으로 약 42% 감소하였다. 에폭시 수지 내 PES 함량이 증가할수록 최대 발열 피크가 높은 온도로 이동됨을 확인하였고 PES 미첨가 에폭시 수지의 경우 116.2 °C에서 PES 함량이 최대로 첨가되었을 때 123.7 °C로 약 7.5 °C의 온도 증가를 확인하였다. 이는 에폭시 수지의 경화 온도가 PES의 함량이 증가함에 따라 증가한다는 것을 나타내며 이러한 현상은 점도 증가²⁹ 또는 반응부분의 밀도 감소와 같은 물리적 효과에 의해 나타난다.³⁰ 또한 에폭시 수지 내 PES 함량 증가는 경화열의 감소를 가져오며 이러한 현상의 원인은 경화과정에서 화학양론적 불균형에 의해 나타나거나 PES와의 상 분리 후 남아있는 에폭시 수지는 정량의 에폭시 수지 경화반응과 비교하여 보다 낮은 전체 엔탈피를 가지기 때문으로 판단할 수 있다.³¹

결론

에폭시 수지에 다양한 함량의 PES를 첨가하여 함량에 따른 PES/에폭시 복합재의 기계적 특성을 파악하기 위하여 인장, 굽힘, 충격 강도 시험을 실시하였고 파괴인성 분석을 통하여 에폭시 수지와 PES 사이의 기계적 계면특성을 확인하였으며 TGA 및 시차주사 DSC를 통하여 PES 함량에 따른 에폭시 복합재의 열 안정성을 확인하였다.

PES의 함량이 5 phr일 때, 가장 높은 기계적 강도 값을 나타내었으며 이때, PES 미첨가 에폭시와 비교하여 인장, 굽힘 그리고 충격강도는 각각 11, 13 그리고 13%가 증가하였다. 파괴인성은 10 phr의 조건에서 가장 높은 강도 값을 나타내었으며 PES 미첨가 에폭시와 비교하여 24%의 향상을 보였다. TGA 분석결과 IPDT는 PES 미첨가 에폭시와 비교하여 12% 향상되었고 DSC 분석결과 PES 함량이 증가할수록 경화온도와 경화 반응열은 감소하였다. 따라서, PES 함량이 증가할수록 PES/에폭시 복합재의 열 안정성 역시 향상됨을 확인하였다.

결론적으로, 고분자 복합재의 기계적 특성 및 파괴인성, 그리고 열 안정성은 에폭시 내 PES의 첨가에 따라 크게 향상됨을 알 수 있었으며, 적절한 함량의 PES 첨가는 에폭시 내 균일한 분산의 형태를 보이며 에폭시와 PES 사이에 형성된 가교구조(semi-IPNs)와 함께 고분자 복합재의 특성을 향상시켜 고분자 복합재의 응용이 보다 다양한 분야에서 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글: 본 연구는 방위사업청과 국방과학연구소에서 지원하는 UE135112GD의 연구수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다.

참고 문헌

1. B. Ellis, *Chemistry and Technology of Epoxy Resin*, Blackie Acad. Prof., Glasgow, 1993.
2. M. O. Ansari, S. P. Ansari, S. K. Yadav, T. Anwer, M. H. Cho, and F. Mohammad, *J. Ind. Eng. Chem.*, **20**, 2010 (2014).
3. S. E. Lee, S. Cho, and Y. S. Lee, *Carbon Lett.*, **15**, 32 (2014).
4. M. Zaidi, S. Joshi, M. Kumar, D. Sharma, A. Kumar, S. Alam, and P. Sah, *Carbon Lett.*, **14**, 218 (2013).
5. H. Lee and K. Neville, *Handbook of Epoxy Resin*, McGraw-Hill, New York, 1967.
6. S. M. Moschior, C. C. Riccardi, R. J. J. Williams, D. Verchere, H. Santerean, and J. P. Pascanit, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 717 (1991).
7. S. J. Wu, T. K. Lin, and S. S. Shyn, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 26 (2000).
8. M. Ochi, R. Takahashi, and A. Terauchi, *Polymer*, **42**, 5151 (2001).
9. C. B. Bucknall and H. G. Adrian, *Polymer*, **30**, 213 (1989).

10. M. A. Andres, J. Garmendia, A. Valea, A. Eceiza, and I. Mondragon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 183 (1998).
11. D. J. Hourston and J. M. Lane, *Polymer*, **33**, 1379 (1992).
12. F. L. Jin and S. J. Park, *J. Ind. Eng. Chem.*, **14**, 564 (2014).
13. G. S. Bennett, R. J. Farris, and S. A. Thompson, *Polymer*, **32**, 1633 (1991).
14. N. Biolley, T. Pascal, and B. Sillion, *Polymer*, **35**, 558 (1994).
15. K. Kubotera and A. F. Yee, *ANTEC*, **92**, 2610 (1992).
16. J. L. Hedrick, I. Yilgor, M. Jurek, J. C. Hedrick, G. L. Wilkes, and J. E. McGrath, *Polymer*, **32**, 2020 (1991).
17. T. H. Yoon, S. C. Liptak, D. Priddy, and J. E. McGrath, *ANTEC*, **93**, 3011 (1993).
18. K. Yamanaka and T. Inoue, *Polymer*, **30**, 662 (1989).
19. C. B. Buckall and I. K. Partridge, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 54 (1986).
20. Y. K. Choi, K. Sugimoto, S. M. Song, Y. Gotoh, Y. Ohkoshi, and M. Endo, *Carbon*, **43**, 2199 (2005).
21. S. Zheng, J. Wang, Q. Guo, J. Wei, and J. Li, *Polymer*, **37**, 4667 (1996).
22. ASTM Standard D790, ASTM, West Conshohocken, DA, USA.
23. N. Tanaka, T. Iijima, W. Fukuda, and M. Tomoi, *Polym. Int.*, **42**, 95 (1997).
24. H. Kishi, Y. B. Shi, J. Huang, and A. F. Yee, *J. Mater. Sci.*, **32**, 761 (1997).
25. W. F. Brown Jr. and J. E. Srawley, *ASTM STP*, **410**, 13 (1966).
26. N. H. Nieu, T. T. Tan, and N. L. Huong, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 2259 (1996).
27. J. S. Saito, *J. Polym. Sci.*, **A-2**, 1297 (1968).
28. C. D. Doyle, *Anal. Chem.*, **33**, 77 (1961).
29. W. Jenniger, J. E. K. Schawe, and I. Alig, *Polymer*, **41**, 1577 (2000).
30. K. Mimura, H. Ito, and H. Fujioka, *Polymer*, **41**, 4451 (2000).
31. B. Fernandez, M. A. Corcuera, C. Marieta, and I. Mondragon, *Eur. Polym. J.*, **37**, 1863 (2001).