

에폭시 대두유로 개질된 에폭시 수지의 특성 2: 열적, 기계적 물성 및 모폴로지

이상목[†] 

단국대학교 화학공학과

(2018년 2월 4일 접수, 2018년 3월 15일 수정, 2018년 3월 16일 채택)

Properties of Epoxidized Soybean Oil Modified Epoxy Resins 2: Thermal, Mechanical, and Morphological Properties

Sangmook Lee[†] 

Division of Chemical Engineering, Dankook University, 126, Jukjeon-dong, Suji-gu, Gyeonggi-do 16890, Korea

(Received February 4, 2018; Revised March 15, 2018; Accepted March 16, 2018)

초록: 에폭시 대두유(ESO)로 개질된 에폭시 수지를 지환형 산무수물로 경화시켰다. 경화한 에폭시 수지의 열적, 기계적 물성 및 모폴로지를 TGA, DMA, UTM, impact tester, SEM을 이용하여 조사하였다. ESO 함량이 증가함에 따라 인장강도, 굴곡강도 및 충격강도가 증가하였는데 모두 ESO 함량이 10 wt% 일 때 최대값을 보였다. 모폴로지를 관찰한 결과 충격강도의 증가는 에폭시 망상구조에 유연한 ESO의 지방족 분자사슬이 도입됨으로써 파단시 거친 표면을 생성시켜 충격 에너지를 흡수하는데 기인한다고 판단되었다. 이에 반응성 에폭시 대두유를 지환형 에폭시 수지에 소량 첨가함으로써 우수한 내후성과 경제성은 물론 개선된 기계적 특성 및 친환경 특성을 갖는 에폭시 수지를 제조할 수 있으리라 사료된다.

Abstract: Cycloaliphatic epoxy resins were mixed with epoxidized soybean oil (ESO) and cured with cycloaliphatic anhydride. Thermal, mechanical properties and morphology of the epoxy resins were investigated by TGA, DMA, UTM, impact tester, and SEM. As ESO content increased, the tensile, flexural, and impact strengths of the epoxy resins increased and had maximum values at 10 wt% of ESO content. The morphology revealed that the impact strength increase was due to the flexible ESO aliphatic chain introduced into the epoxy network, which caused the rough fractured surface and absorbed the impact energy. Therefore it was thought that the epoxy resins with improved mechanical properties and good weatherability as well as environment friendliness and economic feasibility can be manufactured by adding a small amount of reactive ESO into cycloaliphatic epoxy resins.

Keywords: epoxidized soybean oil, cycloaliphatic epoxy, cycloaliphatic anhydride, weatherability.

서 론

환경문제에 대한 관심이 높아지는 가운데 지구환경의 지속성과 지구온난화 기체의 감소에 기여하는 재생가능한 자원으로부터 유도된 바이오소재의 사용이 증가하고 있다. 이용가능한 천연자원 중에서 식물성 오일이 고분자의 제조 및 개질에 신재생 원료로서 널리 사용되고 있으며 특히, 열경화성 수지의 합성에 활발하게 응용되고 있다.^{1,2}

식물성 오일인 대두유는 풍부한 재생가능한 자원이다. 그러나 대두유는 반응성이 낮기 때문에 경화하기 위해서는 가

교가 가능한 적당한 관능기를 갖도록 화학적으로 개질해야만 한다. 몇몇 연구자들은 이러한 대두유를 강직하거나 유연한 가교 폴리메르로 개질시키는 다양한 시도를 하였다.^{3,4}

대두유는 에폭시화하여 개질할 수도 있는데^{5,6} 이렇게 지방산의 이중 결합을 에폭시화시킨 에폭시 대두유(ESO, epoxidized soybean oil)는 석유계의 에폭시 수지배합의 특성과 물성을 나타낼 수 있는 공업적으로 값싸고 재생가능한 물질이다.⁴

에폭시 수지는 낮은 제조압력, 저수축성 등 가공성 뿐만 아니라 기계적, 화학적, 전기적인 모든 특성이 우수하여 여러 산업분야에 널리 사용되고 있으나, 소재가 경화된 상태에서는 파단에너지가 낮아 잘 깨지는 단점이 있다. 이러한 약한 내충격성을 개선하기 위해 많은 연구가 진행되고 있는데 최근에는 에폭시 수지와 같은 열경화성 수지에 ESO를 반응성

[†]To whom correspondence should be addressed.
s_mlee@naver.com, ORCID[®]0000-0001-8965-3590
©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

개질제로서 응용하는 방법도 제시되고 있다.^{7,8}

본 연구에서는 상용화된 ESO를 지환형 에폭시 수지에 혼합하여 유연성이 우수한 에폭시 수지로 개량하고 산무수물 경화제와 이미다졸 반응촉진제를 사용하여 경화한 에폭시 복합체의 기계적 특성과 열적 특성 등에 대하여 고찰하고자 한다.

실 험

원료. 에폭시 수지는 지환형으로 당량이 164~177 g/mol인 하진켄텍의 ES602를 정제하지 않고 그대로 사용하였으며, 에폭시 대두유는 당량이 232 g/mol인 사조해표의 E-03을 사용하였다. 경화제로는 당량이 166 g/mol인 하진켄텍의 HJ5500 (methyl hexahydrophthalic anhydride)를 사용하였고, 반응 촉진제는 일본 시코쿠카세이(四國化成)의 1-cyanoethyl-2-ethyl-4-methyl imidazole(2E4MZ-CN)을 사용하였다. 본 연구에서 사용한 물질의 구조식은 Figure 1과 같다.

에폭시 대두유 혼합 에폭시 수지의 제조. 시료의 혼합은 Table 1에 수록한 배합비로 실온에서 400 rpm의 회전속도로 15분간 혼합한 후에 진공 오븐에서 15분간 감압하여 수지 내의 기포를 제거하였다. 여기에서 에폭시 대두유로 개질된 에

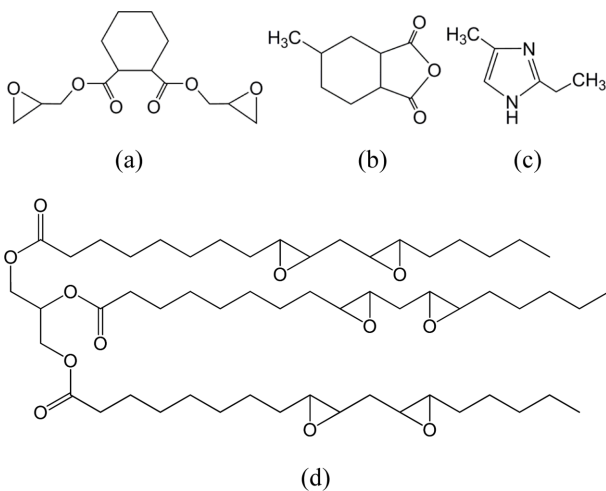


Figure 1. Chemical structures of materials used in this study: (a) Epoxy (ES602); (b) hardener (HJ5500); (c) accelerator (2E4MZ-CN); (d) ESO (E-03).

Table 1. Formulation of the ESO Modified Epoxy Resins at Different ESO Contents (wt%)

Sample	Epoxy	ESO	Hardener	Accelerator
EME0	100	0	105	1
EME10	90	10	102	1
EME20	80	20	98	1
EME30	70	30	95	1

폭시 수지(epoxidized soybean modified epoxy resin)를 EME로 줄여서 표기하였다. 이렇게 준비된 미경화 혼합물을 철제 시편 금형에 탈포된 혼합수지를 주형한 후, 다시 금형을 진공 오븐 내에서 감압 하에 15분간 탈포를 시키고 경화오븐에서 150 °C에서 18시간 경화시킨 후에 시편을 탈형하여 상온에서 냉각시켜 기계적 물성 시편을 제작하였다. 인장강도 시편은 게이지 간격이 20 mm인 100×25×2 mm의 인장크리프형이고, 굴곡과 아이조드 충격강도 시편은 120×10×4 mm, DMA 시편은 60×10×2 mm의 크기로 제작하여 실험하였다.

열적 특성 분석. 경화물의 열안정성은 열중량 분석기(TGA, TGA2950, TA Instrument)를 사용하여 질소조건 하에서 50~700 °C까지 10 °C/min의 승온속도로 측정하였다. 경화물의 온도 변화에 따른 기계적인 물성 변화는 동역학적 분석기(DMA Q800, TA Instrument)로 35~200 °C까지 1 Hz frequency, 5 °C/min의 승온속도로 측정하였다.

기계적 강도 측정. 인장 및 굴곡시험은 만능시험기(UTM, LR-5K, Lloyd Instrument)를 사용하여 각각 5, 2 mm/min 속도로 모든 시편에 대하여 측정하였다. 시편은 각각 ASTM D638, ASTM D790을 만족하는 시편으로 제작하였고 아이조드 충격시험은 notch를 1.5 mm×0.25R로 가공하여 이태리 CEAST사의 충격시험기를 사용하여 ASTM D256에 의거하여 측정하였다.

모폴로지. 아이조드 충격강도의 파단면은 주사 전자 현미경(SEM, scanning electron microscopy)으로 조사하였다. 일본제 JEOL JSM-6010을 사용하였고, 모든 시편의 표면은 분석 전에 금증착(sputtered gold)을 하였다. 가속전압은 15 kV을 사용하였다.

결과 및 토론

열안정성. ESO 혼합 에폭시의 열안정성을 TGA 분석을 통하여 조사하였다. Figure 2는 온도가 증가함에 따라 질량감소 곡선을 도시한 것으로 300 °C까지는 대체로 열적으로 안정하다가 그 이후(300~460 °C)에는 단일 단계의 분해거동을 보였다. 이와 유사한 거동이 다른 연구자의 보고에도 나타나 있다.^{9,11} 전체적으로 ESO 함량이 증가할수록 더 낮은 온도에서 분해가 시작되는 것을 볼 수 있다.

TGA 결과를 정리한 Table 2를 보면 5 wt% 분해온도는 ESO가 10 wt% 첨가됨에 따라 28 °C 정도 낮아졌고 그 이상의 첨가량에 대해서는 큰 변화가 없었다. 이는 비교적 열에 약한 ESO의 긴 지방족 사슬 및 그에 따른 불완전한 경화반응으로 가교밀도가 저하되었기 때문으로 사료된다.¹² 분해속도가 최대인 온도, T_{max} 를 보면 433 °C 부근으로 ESO 함량에 거의 무관한 것을 볼 수 있으나 dW/dT 곡선을 보면 ESO 첨가량이 증가함에 따라 낮은 온도에서 피크가 나타나는 것을 볼 수 있다. 이는 ESO에 따른 피크가 하나 더 있는 것으로

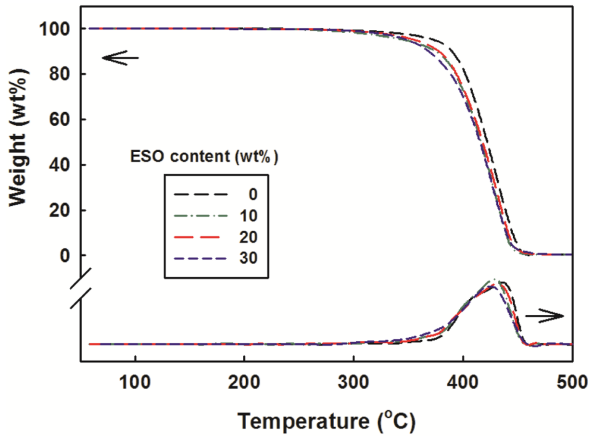


Figure 2. TGA thermograms of EMEs at different ESO contents.

Table 2. TGA Results of EMEs

Sample code	Residue (wt%)	$T_{5 \text{ wt\% loss}}$ (°C)	T_{max} (°C)	E_a (kJ/mol)	IPDT (°C)
EME0	0.49	375	433	226	368
EME10	0.31	347	432	207	359
EME20	0.37	355	432	202	362
EME30	0.51	350	432	188	360

사료되었는데 실제로 360 °C 부근에서 약간의 쇼울더를 관찰할 수 있었고 ESO 함량이 증가함에 따라 더욱 현저하였다.

이상과 같이 ESO 혼합 에폭시의 열분해는 가수 분해, 열적 산화, 그리고 가교구조의 절단으로 이어지는 일련의 과정을 통하여 일어난다. 분해반응의 거동은 Horowitz and Metzger의 적분식을 이용하여 분해 활성화 에너지를 구할 수 있다.^{13,14}

$$\ln[\ln(1-\alpha)^{-1}] = E_a \theta / (RT_{\text{max}}^2) \quad (1)$$

여기에서, α 는 분해분율, E_a 는 열분해 활성화 에너지, T_{max} 는 최대분해 속도에서의 온도, $\theta = T - T_{\text{max}}$ 이고 R 은 이상기체상수이다.

Figure 3은 $\ln[\ln\{1/(1-\alpha)\}]$ 와 $\theta = T - T_{\text{max}}$ 를 plot한 것으로 기울기가 E_a/RT_{max}^2 이 되고 Table 2의 T_{max} 값을 사용하면 E_a 를 구할 수 있다. 이 값을 Table 2에 추가하여 정리하였다. 전체적으로 ESO 함량이 증가함에 따라 E_a 는 감소하는 경향이 있음을 알 수 있다.

한편, 열안정성을 면적비로 얻어지는 정량적인 수치로 나타내는 적분 열분해 진행온도(IPDT, integral procedural decomposition temperature)는 Doyle에 의해 식 (2)로 제안되었다.¹⁵

$$\text{IPDT} = \frac{(S_1 + S_2)^2}{S_1(S_1 + S_2 + S_3)} \times (T_f - T_i) + T_i \quad (2)$$

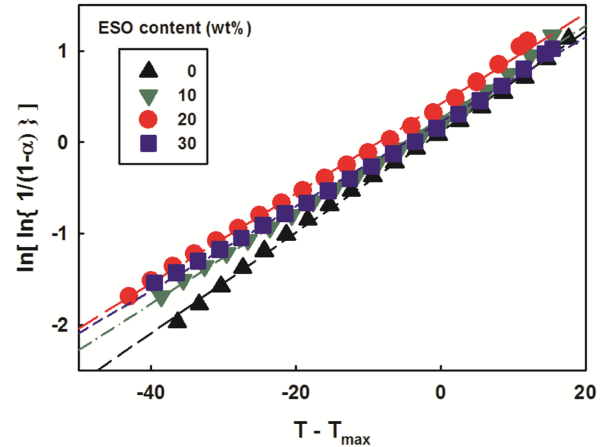


Figure 3. Kinetics of thermal decomposition of EMEs by using Horowitz-Metzger method.

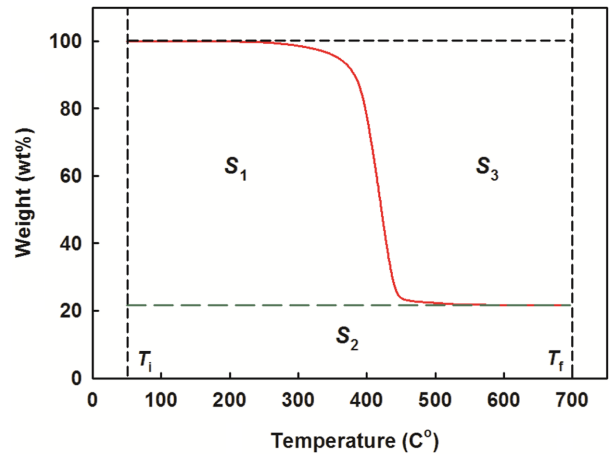


Figure 4. Schematic diagram of the Doyle's method for determining the IPDT.

여기서, T_i 와 T_f 는 각각 실험초기와 최종온도인데 본 연구에서는 각각 50 °C와 700 °C이다. S_1 , S_2 및 S_3 는 Figure 4에서와 같이 실험구간에서의 질량과 온도 구간의 곱을 나타내는 것으로 그림에서 면적에 해당한다. S_2 는 회분량과 온도구간의 곱으로 정의되며 S_1 은 분해곡선 아래면적에서 S_2 를 뺀 값이고 S_3 는 전체면적에서 분해곡선 아래면적을 제외한 면적으로 정의된다.

Figure 5에 ESO 함량에 따라 Doyle의 식으로 구한 IPDT와 함께 Horowitz와 Metzger 적분식으로 구한 활성화 에너지를 도시하였다. ESO 함량이 증가함에 따라 열안정성을 면적비로 얻어지는 정량적인 수치로 나타내는 IPDT는 근소하게 감소한 반면에 E_a 는 비교적 크게 감소하였다. ESO 첨가량에 따른 E_a 와 IPDT의 저하는 ESO의 내열성이 순수 에폭시보다 낮기 때문으로 사료된다.

동력학적 특성. ESO의 Figure 6은 ESO 함량에 따른 저장

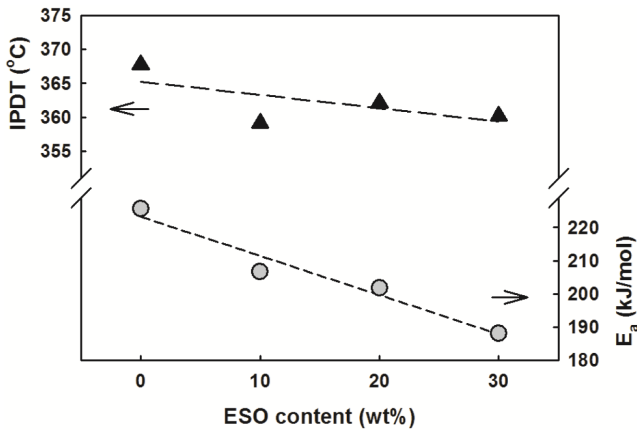


Figure 5. IPDTs and activation energies at different ESO contents.

모듈러스의 온도 의존성을 보여준다. E'는 낮은 온도에서는 완만한 감소경향을 보이고 있으나 온도가 증가함에 따라 100~170°C 사이의 온도에서 급격히 감소하였는데 ESO 함량이 증가할수록 더욱 현저하였다. 이는 에폭시 사슬보다 긴 유연한 ESO 사슬이 에폭시 내에 증가함에 따라 분자사슬 운동성이 증가하기 때문으로 사료되며 급격한 감소 후 E'가 거의 0의 값을 보인 바, 높은 온도에서는 가교구조가 남아있지 않다고 판단된다.

Figure 6 안의 작은 그림은 35°C에서 ESO 함량에 따른 저장모듈러스를 나타내는데 ESO 10 wt%에서 제일 높은 값을 보였고 첨가량이 증가할수록 그 값이 낮아졌다. 이는 에폭시의 반응속도와 ESO의 반응속도 차이로 인해 불균일상 (heterogeneous phase)이 형성되는데 ESO 10 wt%의 경우는 에폭시와 ESO가 경화제와 연결된 분자들이 고분자 블렌드 상용화에서와 같이 상용화제 역할을 하였기 때문으로 사료된다.²⁰

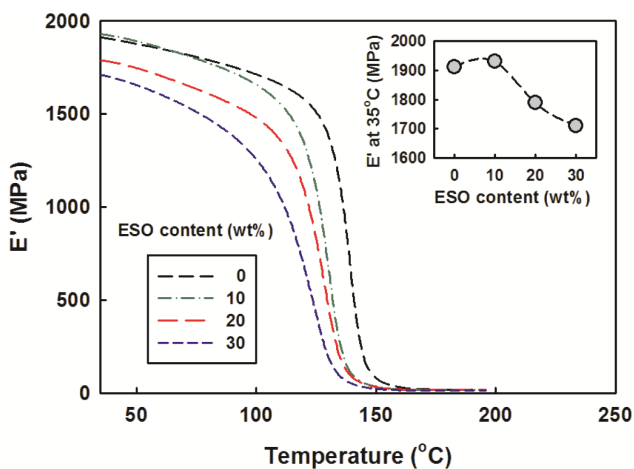


Figure 6. Storage modulus of EMEs at different ESO contents.

Figure 7에서 온도에 따른 감쇄율(damping factor, tan δ) 변화를 도시하였다. 가교고분자망의 유리전이에 해당되는 α 완화 피크가 130~150°C 사이에서 관찰되었다. 피크의 위치는 ESO 함량이 증가함에 따라 낮은 온도 방향으로 이동하였고 피크의 크기는 감소하였고 그 폭은 증가하는 경향을 보여주었다. 이는 불완전 경화로 인한 가교밀도의 감소¹⁶ 그리고 이에 따른 미반응 ESO의 긴 사슬이 가소제 역할을¹⁷ 하였기 때문이라고 판단된다.

Table 3에서 보는 바와 같이 DSC의 T_g와 같이 DMA의 T_g도 ESO 함량이 증가하면 감소하는 경향이 있다. 이러한 결과는 이전의 연구자들의 결과와 부합한다.^{18,19} 일반적으로 에폭시 수지는 당량이 작거나 반응기가 많은 경우에 가교 밀도가 높아져서 T_g 또한 높아지게 된다.²¹

한편, 가교밀도는 식 (3)으로부터 계산할 수 있다.²²

$$E' = 3 \nu_e RT \tag{3}$$

여기서, E', ν_e, R과 T는 각각 T_g+30°C에서의 저장 모듈러스, 가교밀도, 기체상수, 절대온도 이다. Table 3에서 보는 바와 같이 ESO 함량이 증가할수록 가교밀도가 감소하는 것을 볼 수 있는데 이는 긴 유연한 ESO의 분자사슬이 증가함에 따라

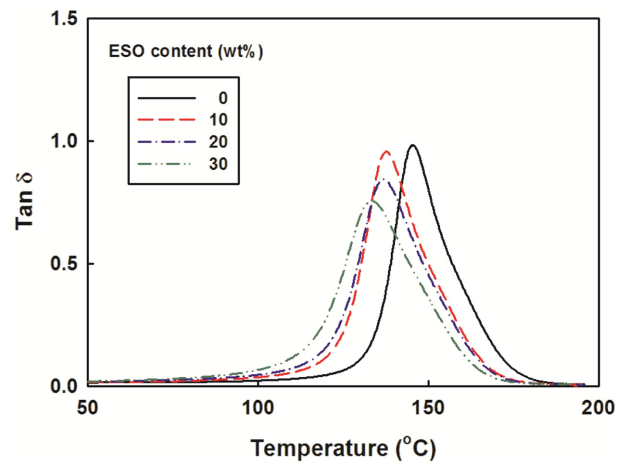


Figure 7. Tan δ of EMEs at different ESO contents.

Table 3. Thermo-mechanical Properties of EMEs at Different ESO Contents

Sample code	T _g DSC (°C)	T _g DMA (°C)	ν _e (mol/m ³)	E' at 35°C (MPa)	E' at T _g +30°C (MPa)
EME0	135	146	1608	1912	18
EME10	124	138	1522	1929	17
EME20	123	137	1539	1788	17
EME30	116	133	1312	1709	14

반응기 사이의 거리가 멀어지고, 불완전 경화로 인해 가교밀도가 낮아지는 것으로 생각된다.

기계적 물성. Figure 8에 ESO 함량에 따른 인장강도와 파단신율의 변화를 도시하였다. ESO 함량이 10 wt%가 될 때까지 인장강도가 증가하다가 그 이상에서는 다시 감소하는 경향을 보였으며 최대점에서는 약 20% 정도 인장강도가 향상된 81 MPa를 나타내었다. 이는 DMA의 결과 중 35 °C에서의 저장모듈러스 거동과 유사하였는데 이 또한 고분자 블렌드에서 볼 수 있는 상용화 거동으로 사료되는데,²⁰ 기지수 지인 에폭시 수지 내에 분산되어 있는 ESO 상과의 계면을 경화제를 통하여 결합된 에폭시-ESO가 충분히 존재하여 계면접착력을 향상시켰기 때문으로 판단된다. 그러나 ESO 함량이 증가함에 따라 상대적으로 인장강도가 약한 ESO 도메인이 많아지게 되고 ESO와 에폭시 사이의 계면의 면적도 늘어나게 된다. 반응으로 생성된 에폭시-ESO 결합의 양이 이렇게 증가된 표면을 적시기에 충분치 못할 뿐 아니라 유연한 긴 사슬을 가지고 있는 ESO의 상대적으로 낮은 강도 때문에 인장강도가 감소한 것으로 판단된다.

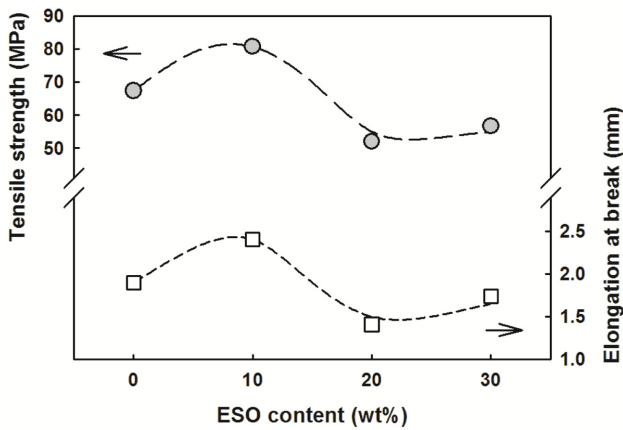


Figure 8. Tensile properties of EMEs at different ESO contents.

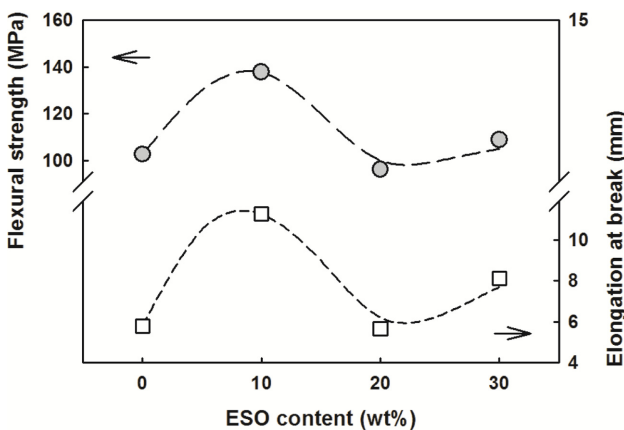


Figure 9. Flexural properties of EMEs at different ESO contents.

Figure 9에 ESO 함량에 따른 굴곡강도와 이때의 파단신율을 도시하였는데 ESO 10 wt%에서 35% 향상된 138 MPa의 최대값을 보였고 전체적으로 Figure 8의 인장실험 결과와 유사한 경향을 보였다.

충격강도의 경우도 Figure 10과 같이 인장특성 및 굴곡특성과 유사한 결과를 나타내었다. ESO 함량이 증가함에 따라 충격강도가 증가하다가 ESO 10 wt%에서 약 5%의 충격강도가 향상된 12.6 kJ/m의 최대 값을 가졌다가 다시 감소하였다. ESO가 첨가된 경우는 전체적으로는 다소 충격강도가 개선된 것을 볼 수 있었는데 이는 유연한 긴사슬을 갖고 있는 ESO의 도입으로 가교밀도가 낮아져 그물망 구조의 내부응력의

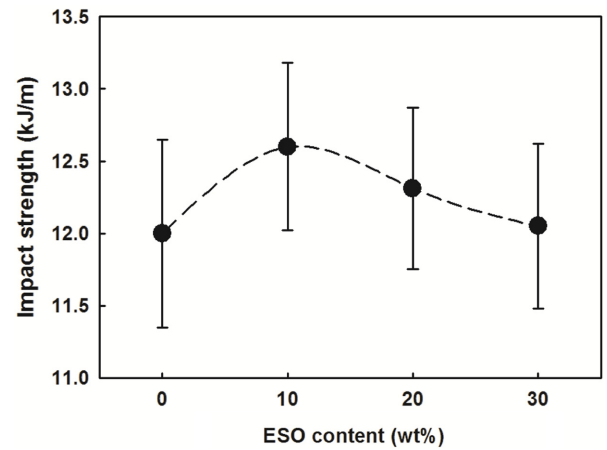


Figure 10. Izod impact strength of ESO mixed at different ESO contents.

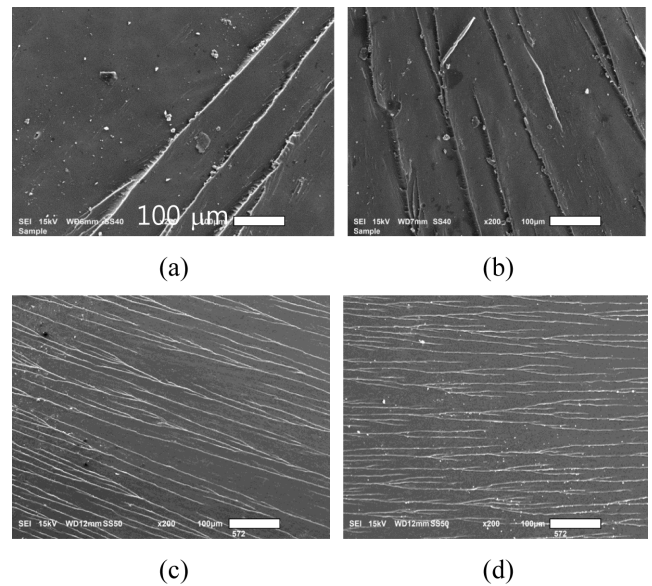


Figure 11. SEM micrographs of the failure impact surfaces of (a) EME0; (b) EME10; (c) EME20; (d) EME30.

소산(dissipation)이 원활했기 때문으로 사료된다.

모폴로지. 아이조드 충격실험 후 파단된 파단면의 전자주사현미경 사진을 Figure 11에 도시하였다. ESO 함량이 증가함에 따라 아이조드 충격 파단면의 거칠기를 살펴보면 ESO 10 wt%가 가장 거칠었고 그보다 첨가량이 많으면 거칠기가 다소 완화된 것을 볼 수 있다. 거칠기는 변형과 크랙에 대한 저항성이 더 큰 것을 의미하는 바 앞의 인장특성 굴곡특성 및 충격강도 결과에 부합하였다.²³

결 론

옥외용 지환형 에폭시 수지에 에폭시 대두유를 혼합한 에폭시 수지를 지환형 산무수물로 경화시켜 에폭시 대두유로 개질된 에폭시 수지를 제조하였다. 이렇게 경화된 에폭시 수지의 열안정성을 TGA로 평가하였다. ESO 함량이 증가함에 따라 열분해 활성화 에너지와 IPDT 값이 감소하는 바 열안정성이 다소 저하되는 것을 알 수 있었고 DMA 분석결과 ESO 함량이 증가함에 $\tan \delta$ 피크온도가 낮아지는 것을 볼 수 있었는데 이는 에폭시 내에 유연한 ESO의 긴 사슬이 증가하여 에폭시 수지의 열분해 온도 및 유리전이온도를 낮추었기 때문이라 사료된다. 인장강도, 굴곡강도 및 충격강도같은 기계적 물성은 ESO 첨가에 따라 전체적으로 비슷한 경향을 보였는데 모두 ESO 함량이 10 wt%일 때 최대값을 보였다. 이는 고분자 블렌드에서 볼 수 있는 상용화 거동으로 사료되었다. 충격시험 후 파단면의 모폴로지를 관찰한 결과 10 wt%에서 제일 거친 표면을 보인 바 ESO가 첨가됨에 따라 파단 시 요철이 생겨 에너지를 흡수하기 때문이라 판단되었다. 따라서 에폭시 대두유를 지환형 에폭시수지에 소량 첨가하면 에폭시 수지의 내열성은 다소 저하되지만 강인성 및 충격강도 등 기계적 특성을 향상시킬 수 있을 뿐 아니라 저가의 식물성 대두유를 사용함으로써 높은 재료 원가 경쟁력과 함께 우수한 내후성과 친환경적인 재료의 특성도 지닌 에폭시 수지를 제조할 수 있으리라 생각된다.

감사의 글: 이 연구는 2017년도 단국대학교 대학연구비 지원으로 연구되었음(과제번호 R201700365).

참 고 문 헌

1. J. M. Raquez, M. Deleglise, M. F. Lacrampe, and P. Krawczak, *Progr. Polym. Sci.*, **35**, 487 (2010).
2. M. A. R. Meier, J. O. Metzger, and U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.*, **36**, 1788 (2007).
3. J. Lu, S. Khot, and R. P. Wool, *Polymer*, **46**, 71 (2005).
4. F. K. Li and R. C. Larock, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 658 (2001).
5. G. D. Yadav and D. V. Satoskar, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **74**, 397 (1997).
6. A. E. Gerbase, J. R. Gregorio, M. Martinelli, M. C. Brasil, and A. N. F. Mendes, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **79**, 179 (2002).
7. F. J. Jin and S. J. Park, *Polym. Int.*, **57**, 577 (2008).
8. P. Czub, *Macromol. Symp.*, **242**, 60 (2006).
9. A. Valea, I. Martinez, M. L. Gonzalez, A. Eceiza, and I. Mondragon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 2595 (1998).
10. R. G. Patel and S. R. Patel, *Thermochim. Acta*, **202**, 97 (1992).
11. H. N. Naé, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 1173 (1987).
12. A. Matsumoto and T. Kimura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1703 (1998).
13. M. Yadav and K. Y. Rhee, *Carbohydr. Polym.*, **90**, 165 (2012).
14. H. Horowitz and G. Metzger, *Anal. Chem.*, **35**, 1464 (1963).
15. C. D. Doyle, *Anal. Chem.*, **33**, 77 (1961).
16. S. Ritzenthaler, F. Court, E. Girard-Reydet, L. Leibler, and J. P. Pascault, *Macromolecules*, **36**, 118 (2003).
17. S. J. Park, T. J. Kim, and H. Y. Kim, *Polym. Int.*, **51**, 386 (2002).
18. S. G. Tan and W. S. Chow, *Polym.-Plast. Techn. Eng.*, **49**, 1581 (2010).
19. R. Wang and T. P. Schuman, *Expr. Polym. Lett.*, **7**, 272 (2013).
20. S. Lee, *Polym. Korea*, **40**, 471 (2016).
21. I. Ogura, *DIC Technical Review(in Japanese)*, **7**, 1 (2001).
22. H. Miyagawa, M. Misra, L. T. Drzal, and A. K. Mohanty, *Polymer*, **46**, 445 (2005).
23. R. A. Pearson and A. F. Yee, *Polymer*, **34**, 3658 (1993).