

경화조건에 따른 DGEBA-MDA/AI 계의 기계적 특성

조영신 · 심미자* · 김상욱
서울시립대학교 화학공학과, *생명과학과

Mechanical Properties of DGEBA-MDA/AI System with Curing Conditions.

Young Shin Cho, Mi Ja Shim*, Sang Wook Kim
Dept. of Chem. Eng., *Dept. of Life Sci., Seoul City Univ.

서 론

플라스틱은 우수한 단열성 및 전기 절연성을 가지고 있으며, 또한 가공이 용이하고 가격이 저렴하여 전기·전자 기기의 하우징 및 부품 등 많은 부분에서 금속을 대체하여 사용되어 왔다. 그러나 플라스틱의 전자파에 대한 투명성 때문에 전자파 간섭현상(EMI)에 의하여 기기가 오동작을 일으키고 인체에 해를 미치는 것으로 알려져 있다. 이러한 전자파 장해는 금후 다발할 가능성이 높고 그 규제가 강화되고 있다. 따라서 전자파에 의한 장해는 플라스틱 소재산업에 있어서 해결하여야 할 중요한 과제이며 그중에서 금속과 고분자의 복합재료에 의한 차폐방법이 고려되고 있다. 특히 플라스틱에 전도성 충전재를 혼합하는 방법은 산화의 염려가 작고 표면박리현상이 없기 때문에 반영구적으로 전자파 차폐효과를 나타내는 것으로 알려져 있다. 특히 금속분말이 충전된 경우에는 분산성이 양호하고 가공 또는 사용 중에 전도성 충전재 끼리 상호 연결되어 형성된 망상의 전도도가 파괴될 염려가 적기 때문에 그 관심이 증가하고 있다. 이러한 복합재료의 특성에 영향을 미치는 인자로는 충전재의 종류, 분산성, 입도분포 외에도 경화조건에 따라서 그 특성이 매우 달라진다. 이에 본 연구에서는 DGEBA-MDA/AI 계의 경화조건에 따른 기계적 물성의 변화를 연구하였다.

실 험

본 실험에서 제작된 시편은 금속-고분자 복합재료로서, 고분자 매트릭스는 30 phr의 MDA(4,4'-methylene dianiline)로 경화된 DGEBA(diglycidyl ether of bisphenol A)를 사용하였으며, 금속 충전재는 평균입경이 27.40 μm 인 알루미늄 분말을 사용하였다. 양호한 분산성을 얻기 위하여 80°C에서 50분간 탈포와 교반을 동시에 진행시켜 겔 상태가 된 반응물을 80°C로 예열된 몰드에 주형(gel→80°C)시킨 뒤 80°C에서 40분간 반응시키고 3.5°C/min의 승온속도로 150°C까지 서서히 승온시켜 1시간 동안 2차 경화시켰다. 또한 겔상태의 반응물을 150°C로 예열된 몰드에 주형(gel→150°C)하여 1시간 동안 급격히 경화시켰다. 각각의 조건에서 제작된 dumbel형 시편을 만능시험기를 사용하여 cross-head speed 10 mm/min에서 영률과 인장강도를 측정하였다. 그리고 CAHN DSC를 이용하여 질소 분위기와 10°C/min의 승온속도에서 열적 특성변화를 관찰하고 그 결과로부터 기계적 물성의 변화에 대한 해석을 시도하였다.

결과 및 토론

고분자 매트릭스와 충전재간의 표면흡착 또는 인력관계는 보다 강한 기계적 성질을 갖는 복합재의 생산기술에 필요한 자료를 제공할 수 있으며 일보 나아가서는 전기적인 성질 즉 EMI방지의 효과에도 영향을 줄 수 있다. 외장재 및 구조재로서 사용되는 복합재료에 있어서 기계적인 강도는 특히 중요하며 사용중에

전도성 망상구조의 전도도가 파괴되어 그 특성이 저하될 수 있으므로 인장특성을 살펴보는 것은 상당히 중요하다. Fig. 1은 충전재의 함량과 경화조건에 따른 인장강도 시험 결과이다. 서서히 경화된 경우(●)에는 충전량이 증가함에 따라 인장강도는 급격히 감소하였다. 한편 급격히 경화된 경우(○)에는 4 phr까지는 서서히 경화된 경우보다 더 낮은 값을 나타내었지만 6 phr 이상 첨가된 경우에는 더 높은 값을 나타내었으며 완만하게 감소하였다. 이것은 급격히 경화반응이 진행되면서 성형수축이 일어나 내부적으로 발생한 응력에 의하여 크랙이 생성되고 이에 기계적인 응력이 가하여졌을 때 크랙이나 보이드 선단에 응력이 증폭되어 임계응력파괴세기 값을 넘어섰을 때 크랙이 전파되어 파괴되기 때문에 낮은 값을 나타내지만 충전재의 함량이 증가함에 따라 성형 수축률도 감소되어 크랙 발생도 줄어들고 고온에서 장시간 경화되어 가교반응이 더 진행됨에 따라 더 안정한 화합물이 되었기 때문에 서서히 경화된 경우보다 더 높은 값을 나타낸 것으로 생각된다.

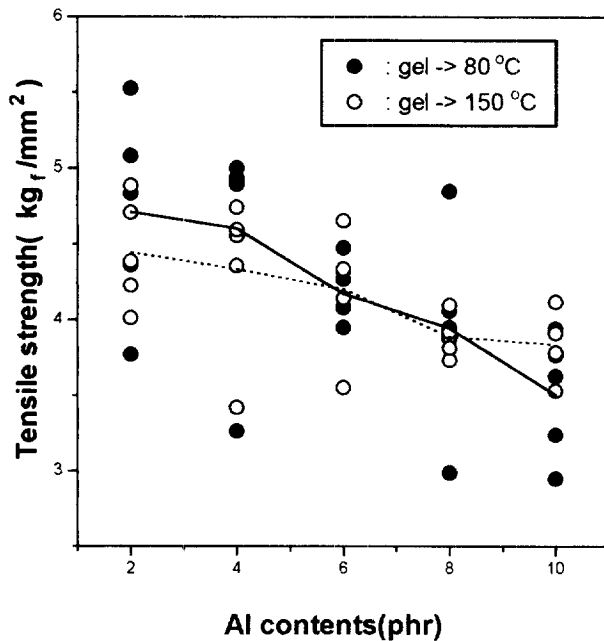


Fig. 1. The effects of content of Al powder on the tensile strength in DGEBA-MDA/Al powder composite with curing condition.

한편 각각의 시편 제작조건에 대해서 Al 분말의 함량에 따른 영률을 측정된 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 서서히 경화가 진행된 경우(●)에는 Al의 함량이 증가함에 따라 영률이 서서히 증가하다가 6 phr 이상 첨가된 경우에는 급격히 증가하였으며 이것은 Al의 함량이 증가함에 따라 재료가 더 brittle해진 것으로 생각되며 예상했던 결과와 같다. 그러나 급격히 경화된 경우(○)에는 충전재의 함량에 관계없이 거의 일정한 값을 나타내었으며 서서히 경화된 경우보다 모두 높은 값을 나타내었다. 이것은 gel 상태의 반응물을 150°C로 주형하여 급격히 경화 반응시킴에 따라 가교밀도가 증가하고 유연성이 감소하기 때문에 80°C

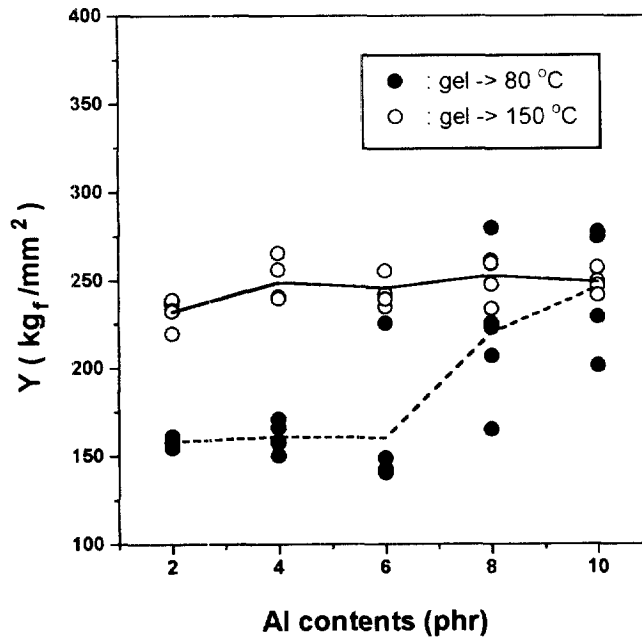


Fig. 2. The effects of the content of Al powder on the Young's modulus of DGEBA-MDA/Al powder composite with curing condition.

에서 1차 경화반응 시켰을 때 보다 증가한 것으로 생각된다. 그러나 10 phr 이상 첨가되었을 경우에는 큰 차이가 없을 것으로 생각된다.

인장응력하에서 고분자는 brittle파괴 또는 ductile파괴에 의하여 파괴된다. 가교밀도가 높은 에폭시 수지에서는 부서지기 쉬운 파괴가 일어나며 Al의 함량이 증가함에 따라 파괴강도는 감소하고 영률은 증가하게 된다. 이것은 Al의 함량이 증가함에 따라 매트릭스의 분율이 감소하면서 응력을 지탱하는 수지부분이 감소하기 때문이며, 이러한 특성의 차이를 명확히 확인하기 위해서 경화조건에 따른 DSC thermogram으로 부터 T_g를 측정된 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 시편은 모두 Al 이 10 phr 첨가된 것으로 서서히 경화된 경우(a)에는 146.7°C였으며 150°C이상으로 승온되었을 때는 미반응물이 경화반응에 더 참가하면서 발열현상이 관찰되었다. 그리고 미반응물은 미경화시의 총발열량과 비교하여 약 1% 정도였다. 그러나 고온에서 급격히 경화된 경우(b)에는 유리전이 온도가 10°C 정도 증가하였으며 발열현상은 관찰되지 않았다. 이것은 80°C에서 겔화된 반응물에서는 확산제한에 의해서 경화반응이 둔화되었다가 150°C로 온도를 상승시켰을 때 급격히 경화반응이 진행되어 가교밀도가 증가하고 열적으로 더 높은 값을 나타낸 것으로 생각된다. 그러나 기계적으로는 가교밀도가 너무 높아 깨지기 쉬우므로 더 낮은 값을 나타내었다. 반응물들이 모두 경화반응에 참여하여 열적으로 안정한 화합물이 되지만 성형수축률이 작은 에폭시 수지일지라도 급격히 경화반응이 진척됨에 따라 성형수축에 의해서 수지와 충전재 계면에서 박리현상이 일어나고 크랙이 발생되었을 것으로 생각되며 이러한 특성을 개선시키기 위해 coupling agent를 첨가하여 수지와 충전재의 계면접착강도를 증가시켜 기계적으로 더 안전한 복합재료를 제작할 수 있을 것으로 생각한다. 따라서 이에 대한

연구는 추후 연구주제로 하고자 한다.

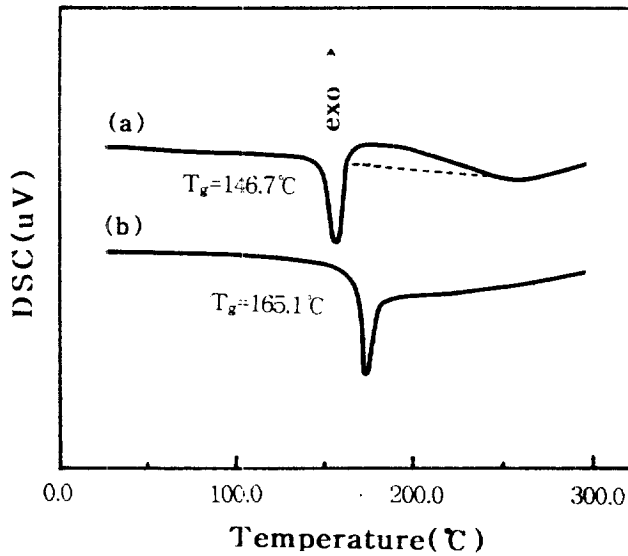


Fig. 3. The effects of curing condition on T_g of DGEBA-MDA/Al(10) system.
(a) gel \rightarrow 80 $^{\circ}\text{C}$ (b) gel \rightarrow 150 $^{\circ}\text{C}$

참고문헌

1. 家田正之 外, 電氣·電子材料ハンドブック, 朝倉書店, 42(1987).
2. Y. S. Cho, M. J. Shim, and S. W. Kim, J. Korean Ind. and Eng. Chem., **6**, 707(1995).
3. T. S. Oh, Pol. Sci. and Tech., **2**, 179(1991).
4. S. N. Maiti and P. K. Mahapatro, Pol. Comp., **13**, 47(1992).