

# 양이온 열개시제로 경화된 에폭시수지와 탄소섬유의 접착성 연구

강현민, 이재락\*, 윤태호

광주과학기술원 신소재공학과, 한국화학연구소 화학소재연구단\*

## 1. 서론

고분자 복합재료는 높은 비강도 등 우수한 물성으로 인하여 항공기, 자동차 등 여러 분야에서 널리 사용되고 있으며, 계속 증가 추세에 있다. 고분자 복합재료의 물성은 수지 및 보강섬유의 물성 그리고 수지와 보강섬유간의 계면접착력에 크게 좌우된다 (1-2). 에폭시 수지는 가공성이 우수하고 기계적 강도와 전기절연성 및 내약품성이 우수하여 복합재료 분야 뿐만 아니라 코팅제 및 접착제로도 널리 사용되고 있다 (3). 하지만, 에폭시 수지는 낮은 내열성 및 내산화 안전성과 높은 경화수축률, 그리고 탄소섬유나 유리섬유와 같은 보강재와의 낮은 접착력으로 인하여 고성능 고분자 복합재료 분야에 사용이 제한되고 있다 (4). 이러한 문제점을 해결하기 위하여 아민계 경화제 및 anhydride계 경화제 보다는 열안정성이 뛰어나며, 수축율이 낮은 촉매형 경화제에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다 (5). 촉매형 경화제는 소량의 사용으로 경제성이 있으나, UV에 의하여 경화 반응이 진행되기 때문에 이에 대한 주의가 요구된다.

본 연구에서는 열잠재성 양이온 촉매형 경화제인 *N*-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate (BPH)로 경화된 에폭시 수지와 탄소섬유와의 접착력을 micro-droplet 시험법을 이용하여 연구하였다. 접착 메커니즘을 분석하기 위하여 micro-droplet 시험 후 탄소섬유의 표면을 SEM (Jeol-JSM 5600)을 이용하여 분석하였다.

## 2. 실험

실험에 사용된 에폭시 수지는 이관능성 에폭시 수지인 diglycidyl ether of bisphenol A(DGEBA: YD-128, Epoxy equivalent weight(E.E.W.)=185~190g·eq<sup>1</sup>, 밀도=1.16g·cm<sup>3</sup>)으로 국도화학(주) 제품이며, 경화제로 사용된 양이온 열개시제 *N*-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate(이하 BPH)는 한국화학연구소에서 제공받아 사용하였다. BPH와 비교하기 위하여 piperidine (Lancaster synthesis, Inc.)을 구매하여 사용하였다. 탄소섬유는 Unsized AS-4 carbon fibers (Hercules Inc.)를 사용하였다. 사용된 에폭시 수지와 경화제의 화학구조는 Scheme. 1에 각각 나타내었다.

BPH는 DGEBA에 쉽게 녹지 않기 때문에 분말상의 BPH를 2~3배 정도의 아세톤에 넣어 잘 녹인 후 여기에 DGEBA를 혼합하였다. 그리고 약 30분간 교반시킨 후 25°C로 유지되는 진공 오븐 내에서 1시간 동안 유지시켜 DGEBA내에 잔류한 유기용제와 수분 등을 제거시키는 방법으로 BPH가 0.5, 1, 2, 3 wt% 첨가된 시료를 준비하였다. 이를 이용하여 탄소섬유에 micro-droplet을 만들어 상온에서 120°C 까지 5°C/min으로 가열한 후 120°C에서 1시간, 150°C에서 2시간, 그리고 180°C에서 2시간 경화 시켰다 (6). 하지만 비교시료로 사용된 piperidine은 액체상태로 DGEBA와 혼합이 용이하므로 다른 과정 없이 바로 DGEBA에 혼합한 후 piperidine의 손실을 최소화하기 위하여 freeze & thaw 방법으로 수지 내에 잔류한

불순물을 제거하여 piperidine이 5phr, 7phr, 10phr 첨가된 시료를 준비하였다. Piperidine의 경화조건은 120°C에서 16시간으로 하였다 (7).

탄소섬유와 에폭시 수지의 접착성은 micro-droplet 시험법을 이용한 계면전단강도 측정으로 분석하였으며, 저울이 부착된 Instron 5567을 이용하여 0.3mm/min의 속도로 측정하였다 (8-9). 계면전단 강도는 30개 이상의 시편을 측정하여 평균을 취하였으며, 접착 메커니즘을 규명하기 위하여 micro-droplet 시험 후 탄소섬유의 파단면을 SEM (Jeol-JSM 5600)을 이용하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

BPH로 경화된 micro-droplet의 크기는 30-80  $\mu\text{m}$  정도였으며, 모두 약간 타원형의 형태를 보였다. BPH의 함량이 증가함에 따라 계면전단강도는  $16.0 \pm 8.6$  MPa (BPH 0.5wt%),  $26.3 \pm 12.8$  MPa (BPH 1wt%),  $47.4 \pm 3.2$  MPa (BPH 2wt%),  $56.4 \pm 4.7$  MPa (BPH 3wt%) 순으로 증가하는 경향을 보였다 (Table 1). 이는 BPH 함량 증가에 따른 내부 망목상 구조의 치밀화와 관련이 있는 것으로 사료된다. SEM 분석 결과 BPH가 0.5wt% 및 1wt% 함유된 시편에서는 시험전과 비교하여 아무런 변화도 관측되지 않았다. 이는 BPH의 함량이 낮아 완전한 경화가 일어나지 못하여, 시험후에 droplet이 원래의 상태로 되돌아갔기 때문으로 사료되어진다. 이와는 대조적으로 BPH가 2wt% 및 3wt% 함유된 시편에서는 뚜렷한 차이를 발견할 수 있었다. 높은 계면전단강도를 보인 BPH가 3wt% 함유된 시편에서는 탄소섬유 표면에 에폭시수지로 보이는 고분자가 묻어있는 것을 관측할 수 있었으며, 이는 높은 접착력으로 인하여 파괴가 에폭시수지에서 일어나는 것을 나타내는 것으로 사료된다. 하지만, BPH가 2wt% 사용된 시편에서는 깨끗한 표면을 관찰할 수 있었으며, 이것은 파괴가 에폭시수지와 탄소섬유의 계면에서 일어났기 때문으로 보여진다 (Figure 1).

Piperidine으로 경화된 시편의 계면전단강도는  $73.6 \pm 2.9$  MPa (5 phr) 및  $77.3 \pm 2.9$  MPa (7 phr)로 BPH 3wt.%로 경화된 시편 보다는 높은 값을 보였으나, piperidine이 10 phr 함유된 시편은  $36.3 \pm 8.2$  MPa (10 phr)로 매우 낮은 값을 보였다 (Table 1). 이러한 경향은 경화도 및 수축율과 밀접한 관계가 있는 것으로 판단된다. 시편을 SEM으로 관측한 결과 모든 시편에서 에폭시수지로 보이는 고분자가 묻어있는 것을 관찰할 수 있었으며, 묻어있는 양은 piperidine의 함량이 증가함에 따라 증가하는 것을 관찰할 수 있었다 (Figure 2). 시험 후 탄소섬유의 표면에 남아있는 에폭시 수지는 에폭시 수지와 탄소섬유간의 우수한 접착력을 나타내는 것으로 보여지나, piperidine이 10 phr 첨가된 시편은 매우 낮은 계면전단강도를 나타내고 있다. 이것은 piperidine 첨가량이 많아 에폭시 수지의 경화도가 너무 높아 취성(brittleness)이 높아졌기 때문으로 사료된다.

### 4. 결론

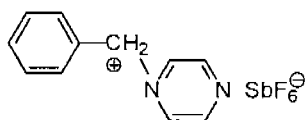
연구에서는 열잠재성 양이온 촉매형 경화제인 *N*-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate (BPH)를 이용하여 경화된 에폭시 수지와 탄소섬유와의 접착력을 micro-droplet 시험법을 이용하여 측정하였으며, piperidine으로 경화된 시편과 비교하였다. BPH의 첨가량이 증가함에 따라 계면전단강도는 증가하였으며, 파괴양상도 계면파괴에서 에폭시 수지의 파괴로 변하였다. Piperidine으로 경화된 시편은 5, 7 phr에서는 BPH (3wt.%)로 경화된 시편보다 높은 계면전단강도를 보였지만, 10 phr로 경화된 시편은 낮은 값을 보였다. 이러한 차이는 경화 mechanism 및 수축율과 밀접한 관계가 있는 것으로 판단된다.

## 5. 참고문헌

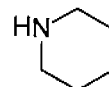
1. V. Rao and L. T. Drzal, *Polymer Composites*, 12(1), 48-56 (1991)
2. J. B. Donnet and R. C. Bansal, *Carbon Fibers*, 2nd Ed., Chapter 1 (1990)
3. G. Odian, "Principles of Polymerization", 3rd, Chapter 7, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1982)
4. H. Ishida and H. Y. Low., *Macromolecules*, 30, 1099 (1992)
5. S. P. Pappas and L. W. Hill, *J. Coat. Tech.*, 53(43), (1981)
6. 이재락, 권 현, 박수진, 이상봉, *Polymer(Korea)*, 22(3), 435-445 (1998)
7. P. J. Pearce, C. E. M. Morris and B. C. Ennis, *Polymer*, 37(7), 1137-1150 (1996)
8. P. C. Commercon and J. P. Wightman, *J. Adhesion*, 47, 257-268 (1994)
9. T. H. Yoon and I. C. Kim, *7th International Conference on Composite Interface(ICCI-VII)*, p.11-12 (1998)

Table 1. Interfacial shear strength between epoxy resin and carbon fiber

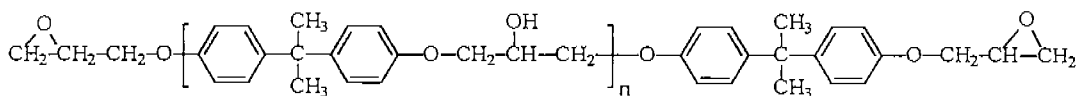
Resin	Curing agent		계면전단강도(MPa)
Epoxy (YD-128)	BPH	0.5 wt%	16.0 ± 8.6
		1 wt%	26.3 ± 12.8
		2 wt%	47.4 ± 3.2
		3 wt%	56.4 ± 4.7
	Piperidine	5 phr	73.6 ± 5.2
		7 phr	77.3 ± 2.9
		10 phr	36.3 ± 8.2



N-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate (BPH)

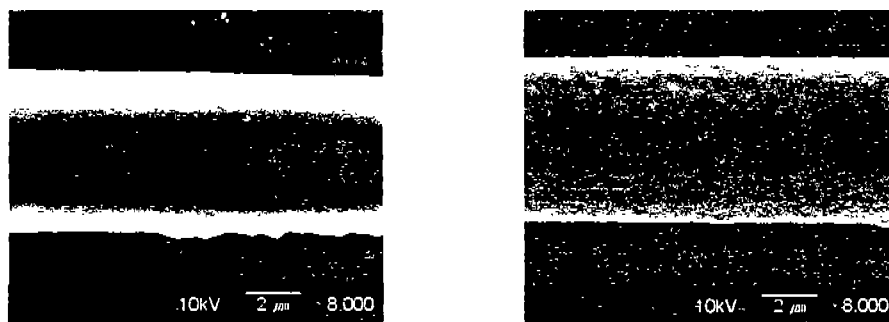


Piperidine



Epoxy Resin

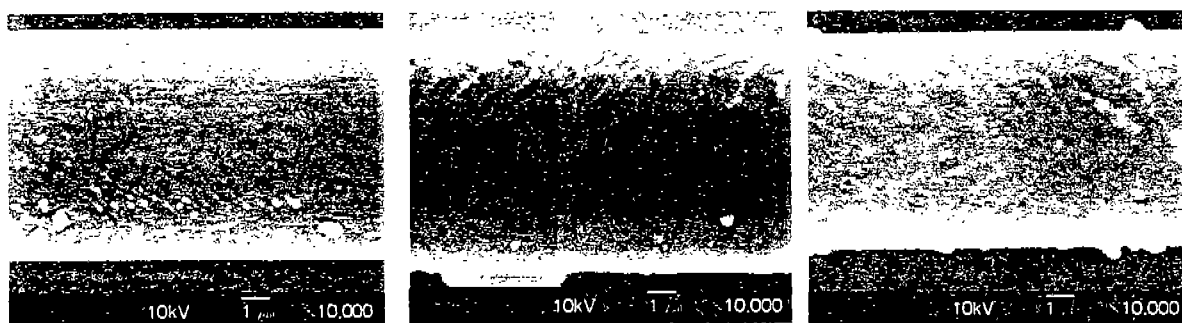
Scheme 1 Chemical structure of BPH, piperidine, and Epoxy resin



(a) BPH 2 wt%

(b) BPH 3 wt%

Figure 1. SEM micrograph of carbon fiber surface after micro-droplet test



(a) piperidine 5 phr

(b) piperidine 7 phr

(c) piperidine 10 phr

Figure 2. SEM micrograph of carbon fiber surface after micro-droplet test