JFMSE, 30(2), pp. 643~650 2018.
수산해양교육연구, 제30권 제2호, 통권92호, 2018.
www.ksfme.or.kr
https://doi.org/10.13000/JFMSE.2018.04.30.2.643

Poly-DCPD형 복합에폭시수지의 무기물 충전재별 특성에 관한 연구

이준호 · 정봉규†
(부경대학교)

A Study on the Properties of Inorganic Fillers of Poly-DCPD Type a Composite Epoxy Resin

Jun-Ho LEE · Bong-Kyu JUNG†
(Pukyong National University)

Abstract

Poly-DCPD type epoxy resin and composite materials were prepared reaction injection molding(RIM) polymerization from polyamide based curing agents(G-5022:G-0930) with inorganic filler(SiO_2, Cu_2O, CuO and CaO). and the effects of composite on the impact strength, flexural strength and surface hardness of the reinforced poly-DCPD type epoxy resin were experimentally examined.

Impact strength and flexural strength increased as the amount of SiO_2 added increased. but decreased at more than 0.6wt%. also surface hardness showed a constant value regardless of the addition amount. and impact strength and flexural strength increased as the size of SiO_2 particles was smaller. it was found that the surface hardness had little effect.

The impact strength, flexural strength and surface hardness were highest when Cu_2O was used as a filler. SiO_2 and CuO were similar to each other. and the curing temperature was increased, impact strength, flexural strength and surface hardness did not changed.

Key Words : Poly-DCPD type epoxy resin, Inorganic fillers, Impact strength, Flexural strength, Surface hardness

Ⅰ. 서 론

오늘날 각종 산업의 고속화 및 고도화로 인하여 여러 분야에서 각종 재료에 대한 고성능화 및 고기능화의 요구가 증가되고 있다(Hwang Seo Nil, 2003). 이러한 산업적 요구를 충족시키기 위해 단일소재가 아닌 2종류 이상의 소재를 결합시킨 복합재료에 관한 연구가 미국, 일본 등 선진국에서 끊임없이 활발하게 진행되고 있다(Hong Chae Hwan et. al., 2006; G. Galgali et. al., 2001; N. Hasegawa et. al., 2004; Kim Eun Bong et. al., 2014; Na Seok En, 2012; Cho Mi Suk et. al., 2006).

특히, 조선·해양산업분야에서의 선박을 비롯한 각종 장비 및 장구의 발전과 함께 다양한 특성의 재료적 요구가 이어지고 있는 상황이다. 이를테면, 생존 장비 및 장구에의 적용, 가볍고 강한 경도의 선체 플랫폼, 해상에서의 긴급 보수 및 수리를 위한 부속재료 등 많은 분야에서의 이용 및 활용이 증가하고 있다.

† Corresponding author : ※개인정보 표시제한 pkm262@hanmail.net,

이렇게 여러 산업분야에서 다양한 용도로 적용되고 있는 재료 중에서 고분자 재료는 금속재료에 비해 가격이 저렴하고, 경량화가 가능하며, 화학적으로 매우 안정되어 있기 때문에 복합재료의 기지 재료(matrix materials)로 널리 사용되고 있다(Lee Jeon Kyu, 2010).

이러한 고분자 재료 가운데 에폭시수지는 기계적 성질 및 가공성이 우수하여 각종 유·무기 첨가제를 첨가하여 사용할 수 있으며, 내화학성이 또한 우수한 것으로 잘 알려져 있다(R. S. Bauer, 1979; Kim Jae Koo et. al., 1999). 그리고 에폭시수지는 2몰의 에피클로로히드린(Epichlorohydrin; ECH)과 비스페놀(Bisphenol) A 1몰을 반응시켜 디에폭사이드(Diepoxide)를 합성하고, 다시 비스페놀(Bisphenol) A를 적당한 조건으로 반응시켜 고분자량의 에폭시수지를 합성하고, 여기에 아민 등의 경화제를 첨가하여 그물구조의 안전한 형태로 제조할 수 있다(Ahn Chun Gi, 1996).

특히 소형선박 등에 주로 사용되는 에폭시수지는 유리섬유를 강화시킨 유리섬유강화플라스틱(Glass fiber reinforced plastic) 형태로 주로 사용하고 있지만, 작업환경이 열악하고 사용 후 환경문제를 발생시킨다는 점에서 점차 사용량이 줄어들고 있는 추세이다.

그래서 이런 유리섬유강화플라스틱 형태의 에폭시수지를 대체하기 위하여 저온에서 내충격성이 높고, 경화시간이 짧으며, 충격강도와 굴곡강도가 매우 우수하고, 수분 투과율이 낮은 Dicyclopentadiene(DCPD)소재를 제조하기 위하여, DCPD에 주촉매제로 WCl6와 활성제(보조촉매제)로 Diethyaluminumchloride를 사용하여 개환중합반응(Ring opening metathsis polymerization)으로 poly-DCPD를 제조한 후, 여기에 실리케이트 나노입자를 첨가제로 첨가하여 poly-DCPD/실리케이트 나노복합재료의 제조 연구 결과를 보고 하였다(Hong Chae Hwan et. al., 2006).

하지만 poly-DCPD 제조 시, 대기 중에 노출되면 주촉매제가 활성을 떨어뜨려 개환중합반응이 부분적(겔(Gel) 또는 졸(Sol) 형태)으로 진행되며, 보조촉매제는 공기 중의 수분과 반응 시 폭발의 위험이 있으므로, 공기를 완전히 차단시킨 상태에서 제조해야 하는 단점이 있다.

따라서 본 연구에서는 소형 레저용 보트, 연안작업형 소형어선 및 기타 특수 선박에 적용하기 위한 보다 안전하고 기계적·화학적 특징을 가진 poly-DCPD형 복합에폭시수지를 제조하여 선박의 견고성을 증진시키고, 특히 선체의 수면 하 부분의 해양생물 부착방지 및 선체저항 감소를 목적으로 실험하였다. 또한 무기물 충전재인 합성실리카, 산화구리 및 생석회를 사용한 poly-DCPD형 복합에폭시수지를 제조한 후, 무기물 충전재의 종류, 첨가량, 경화온도 및 실험 이행시간 등이 실험목적의 결정요소인 표면경도, 충격강도 및 굴곡강도 등에 미치는 영향을 실험하고 충전재의 재료별 특성을 연구하였다.

Ⅱ. 재료 및 방법

1. 기계적 특성 계산

충격강도 특성을 측정하기 위하여 시편을 80±2mm(길이)x10.0±0.2mm(너비)x4.0±0.2mm(두께)로 제작하고 Izod Impact Test(Oriental Co.)를 사용하여 측정하였다. 충격강도 계산은 식 (1)을 이용하였다(KSM ISO 180, 2012).

$$\text{아이조드 충격강도} = \frac{E}{a \times b} \quad \cdots\cdots (1)$$

여기서,

E : 충격에너지(kg_f·cm)
a : 시편의 두께(cm)
b : 시편의 너비(cm)

굴곡강도 특성을 측정하기 위하여 80±2mm(길이)x10.0±0.2mm(너비)x4.0±0.2mm(두께)로 제작하

고 만능테스트기(Shimadzu corporation, UH-F100A)를 사용하여 측정하였다. 충격강도 계산은 식 (2)를 이용하였다(KSM ISO 170, 2012).

$$\text{굴곡강도} = \frac{3PL}{2b \times d^2} \quad \cdots\cdots (2)$$

여기서,

P : 가해진 힘(kg_f), L : 시편 길이(cm)
b : 시편 너비(cm), d : 시편 두께(cm)

표면경도 특성은 시편을 50±2mm(가로) × 50±0.2mm(세로) × 5.0±0.2mm(두께)로 제작하여 Durometer(TECLOCK Co.)를 사용하여 측정하였다(ASTM D2240, 2005).

2. Poly-DCPD형 복합에폭시수지의 무기물 충전재

본 연구에서 사용한 대기 중에서 안정적으로 poly-DCPD형 복합에폭시수지를 제조하기 위하여, DCPD를 대기 중에서 안정화 시킨 poly-DCPD형 에폭시수지(KDCP-130, powder type, KUKDO Chem.)와 경화제는 폴리아미드 경화제(G-5022, G-0930, KUKDO Chem.)를 사용하였다.

에폭시-충전재 가교반응에서 고분자 재료에 합성실리카, 생석회, 카본블랙 등의 무기물 충전재를 첨가하면 충전재가 고분자사슬과 약한 공유결합을 형성하여 가교역할로 인한 인장강도 및 연신율 등의 기계적 특성 값을 증가시킨다(Harry R. Allcock, 2004).

또한 합성실리카를 폴리우레탄수지에 첨가하면 실리카와 폴리올의 하이드록실기(-OH)가 결합하여 실리카/폴리올을 형성하고, 경화제로 Isocyanate를 첨가하면 실리카와 폴리우레탄 가교결합을 형성한다(Y. K. Yang et. al., 2006)

본 연구에서는 무기물 충전재로 합성실리카(0.014㎛, 0.007㎛, 순도 98%, Aldrich), 제1산화구리(1㎛, 순도 99.99%, Aldrich), 제2산화구리(5㎛, 순도 97%, Aldrich) 및 생석회(1~5㎛, 순도 99.7%, Aldrich) 4종류를 사용하였다. 이들 충전재에 대한 화학구조 및 물리적 특성 값을 <Table 1>에서 보여주고 있다.

<Table 1> The properties of DCPD type Epoxy, Hardener

Material / Property	Copper(Ⅰ) oxide	Copper(Ⅱ) oxide
Chemical Formula	Cu_2O	CuO
Molar mass	143.09	79.55
Appearance	brownish-red solid	black to brown powder
Density(g/cm3)	6.0	6.315
Melting point(℃)	1232	1326
Boiling point(℃)	1800	2000
Solubility in water	insoluble	insoluble
Crystal structure	cubic	monoclinic
	Fumed Silica(Si)	
Particle size(㎛)	0.014	0.007
Surface area(m2/g)	200~25	390~40
Density(g/cm3)	190	160
	Calcium oxide(CaO)	
Boiling point(℃)	2850	
Density(g/cm3)	3.3	

(Source : Wikipedia, The Free Encyclopedia, 2016.)

3. Poly-DCPD형 복합에폭시수지의 제조방법

Poly-DCPD형 복합에폭시수지를 제조하기 위한 실험을 위해 [Fig. 1]과와 같은 장치를 구성하여 진행하였다.

[Fig. 1]에서와 같이 제시된 실험 장치는 500ml 저장고(A, B 용액 저장) 2개와 500ml 혼합기 1개, 혼합된 A, B 용액을 몰드에 주입시키기 위한 에어 컴프레서(Air Compressor)로 구성되어 있다.

먼저 500ml beaker(SUS 304)에 DCPD가 함유된 에폭시수지를 넣고, 온도를 80~90℃를 유지하면서 완전히 용해시켜 A 용액을 만들고, 이어서 500ml 비이커(beaker)(SUS 304)에 경화제(폴리아미드수지)와 무기물 충전재를 넣고 80~90℃에서 60~100rpm으로 1시간 정도 충분히 분산시켜 B 용액을 만든다.

이후 반응 액체 A와 B를 각각의 저장고에 투입하고, 밸브를 열어 혼합기로 주입한다. 혼합기(사출성형기, 80~100rpm)에서는 A, B 용액의 투입과 동시에, 미리 50℃로 예열되어 있는 몰드로 주입하여 동일 온도에서 1시간 정도 경화시켰다.

[Fig. 1] A picture of experiment device (1. Control Box 2. Air Compressor 3. Solution Storage A 4. Solution Storage B 5. Mixer 6. Mold).

Ⅲ. 결과 및 고찰

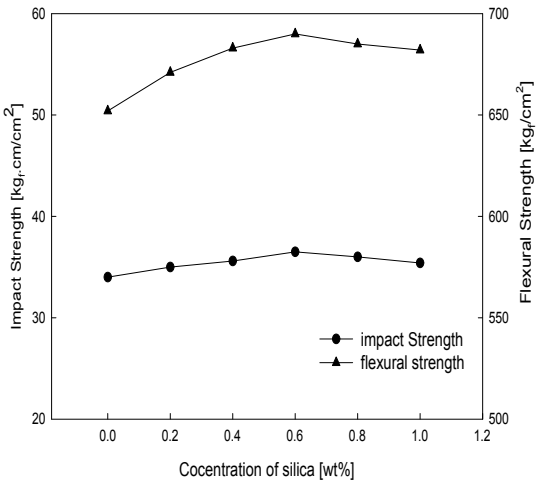
1. 충전 양에 따른 특성 변화

무기물 충전재인 실리카는 천연에서 산출되는 것은 결정성을 지니고 있지만, 인공적으로 합성한 실리카는 무정형의 형태를 가지고 있다. 여러 분야의 산업현장에서도 최종제품의 고부가가치화 및 특수한 목적의 용도로 사용되는 대부분의 실리카는 인공적으로 합성한 무정형 실리카를 가장 많이 사용하고 있다.

따라서 본 연구에서도 가장 많이 사용되는 합성 실리카(무정형 형태, 0.014㎛)를 충전재로 사용하여 poly-DCPD형 복합에폭시수지를 제조하고, 그에 대한 기계적 특성 값을 측정하였다.

DCPD함유 에폭시수지 300gr, 경화제 G-0930과 G-5022를 각각 90gr으로 고정하고, 여기에 각각 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 및 1.0wt%[1]의 비율로 실리카를 첨가하고, 실리카 함량에 따른 표면경도, 충격강도 및 굴곡강도를 측정하여 그 결과를 [Fig. 2, 3]에 나타내었다.

[Fig. 2]에서도 알 수 있듯이 0.6wt% 함량을 첨가하였을 때, 첨가 전에 비해 충격강도는 34kgf·cm/cm^{2}에서 36.5kgf·cm/cm^{2}로, 굴곡강도는 652kgf/cm^{2}에서 690kgf/cm^{2}로 증가 하였다. 즉 합성실리카의 함량이 증가할수록 poly-DCPD형 복합에폭시수지의 충격강도, 굴곡강도는 증가하였다. 그러나 0.6wt% 함량 이상으로 첨가한 경우는 다소 감소하는 결과를 나타내었다.



[Fig. 2] The effect of silica concentration on the impact strength, flexural strength of poly-DCPD type a composite epoxy resin.

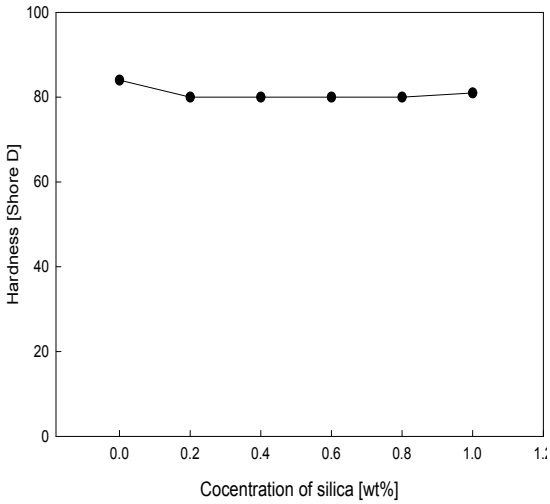
첨가된 합성실리카가 DCPD를 함유한 에폭시수지의 사슬과 약한 공유결합을 형성시키고 가교역할을 하여 그물형태의 구조를 만들어 충격강도, 굴곡강도 및 표면경도 등의 기계적 특성 값을 증가 시킨 것으로 판단된다.

그러나 첨가량이 증가하면 DCPD를 함유한 에폭시수지의 사슬과 공유결합을 형성하지 못하고,

1) wt%는 질량백분율 단위로 특정물질량/전체질량*100 으로 계산된다.

잔존하는 합성실리카 입자들이 그물구조사이에 불균일하게 분산되어 DCPD를 함유한 에폭시수지의 사슬에 있어 격자간격을 증가시켜서 오히려 기계적 특성 값을 떨어뜨리는 원인으로 작용한 것으로 예상된다.

[Fig. 3]에서의 표면경도는 84에서 80으로 오히려 감소하였으며, 충전재의 첨가량에 관계없이 일정한 값을 나타내고 있다.

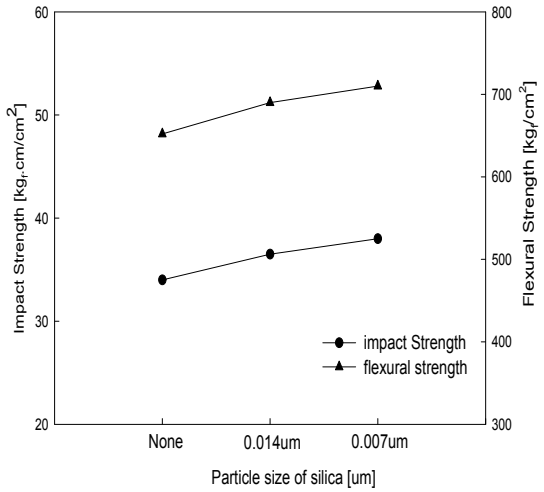


[Fig. 3] The effect of silica concentration on the surface hardness of poly-DCPD type a composite epoxy resin.

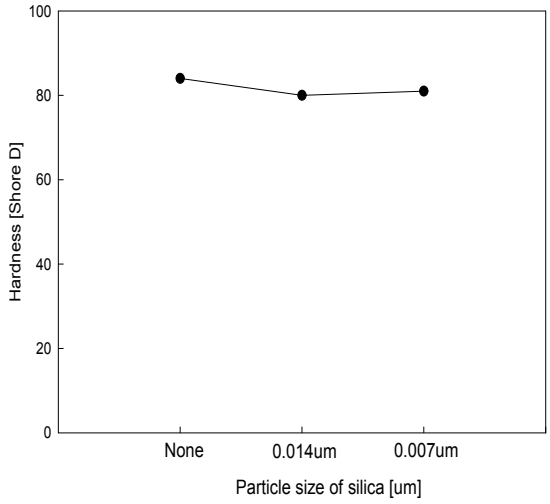
2. 입자크기에 따른 특성 변화

DCPD를 함유한 에폭시수지 300gr, 경화제 G-0930과 G-5022를 각각 90gr, 합성실리카 충전양을 0.6wt%로 고정하고, 합성실리카의 입자크기를 0.014㎛와 0.007㎛로 변화시켜 poly-DCPD형 복합에폭시수지의 충격강도, 굴곡강도 및 표면경도에 미치는 결과를 [Fig. 4~5]에 나타내고 있다.

먼저, [Fig. 4]를 보면 충격강도, 굴곡강도 모두 합성실리카의 입자크기가 적을수록 높은 결과를 나타내고 있다. [Fig. 5]에서의 표면경도는 입자크기에 관계없이 일정한 결과를 나타내고 있다. 이러한 실험결과는 첨가된 충전재의 입자크기가 적을수록 비표면적이 증가하여 DCPD를 함유한 에폭시수지의 사슬과 충전재 사이의 공유결합이 잘 형성되었고, DCPD를 함유한 에폭시수지의 사슬 격자간격을 감소시켜 오히려 기계적 특성 값을 증가 시킨 것으로 판단된다.



[Fig. 4] The effect of silica particle size on the impact strength, flexural strength of poly-DCPD type a composite epoxy resin.



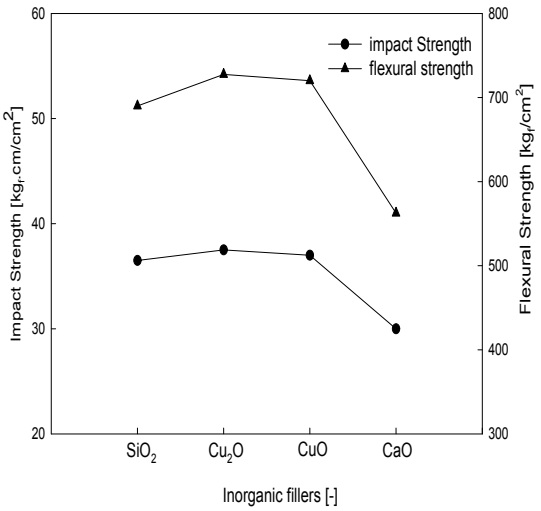
[Fig. 5] The effect of silica particle size on the surface hardness of poly-DCPD type a composite epoxy resin.

3. 무기물 충전재 종류에 따른 특성 변화

다양한 무기물 충전재가 충격강도, 굴곡강도 및 표면경도에 미치는 영향을 조사하기 위하여, KDCP-130 300gr, 경화제 G-0930과 G-5022를 각각 90gr으로 고정하고, 무기물 충전제로는 SiO_2, Cu_2O, CuO 및 CaO를 각각 0.6wt%로 첨가하여 제조한 poly-DCPD형 복합에폭시수지의 충격강도, 굴곡강도 및 표면경도의 측정 결과를 Fig. 6~7에 나타내었다.

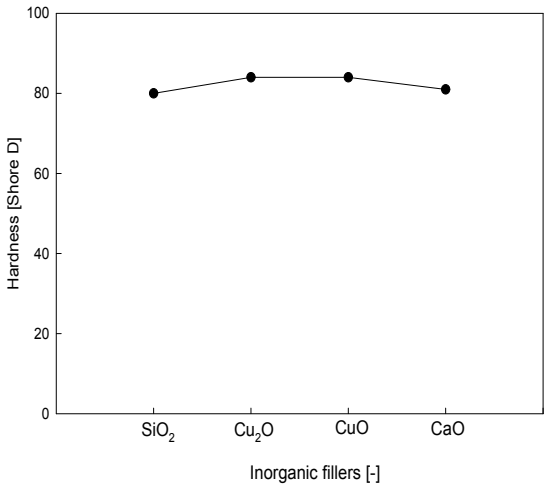
[Fig. 6]을 보면 충격강도는 Cu_2O을 첨가한 경우 37.5kg_f·cm/cm^2로 가장 높았고, CaO는 30.0kg_f·cm/cm^2로 가장 낮게 나타났다. SiO_2와 CuO의 경우는 각각 36.5kg_f·cm/cm^2와37.0kg_f·cm/cm^2로 비슷하게 나타났다. 굴곡강도는 충격강도와 동일하게 Cu_2O가 727.5kg_f/cm^2로 가장 높았고, CaO가 562.5kg_f/cm^2로 가장 낮게 나타내고 있다.

[Fig. 7]을 보면 표면경도의 경우는 Cu_2O 및 CuO가 84로 가장 높았고, SiO_2와 CaO는 80으로 동일한 값을 나타내었다.



[Fig. 6] The effect of inorganic filler types on the impact strength, flexural strength of poly-DCPD type a composite epoxy resin.

충전재의 입자크기와 입자형태가 poly-DCPD형 복합에폭시수지의 기계적 특성 값에 미치는 영향을 확인 하였다.



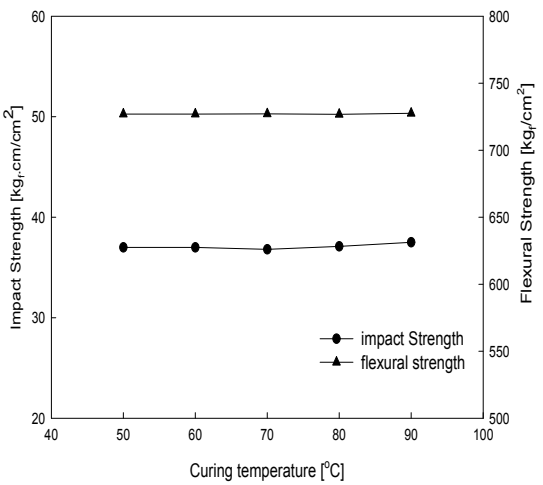
[Fig. 7] The effect of inorganic filler types on the surface hardness of poly-DCPD type a composite epoxy resin.

4. 경화온도에 따른 특성 변화

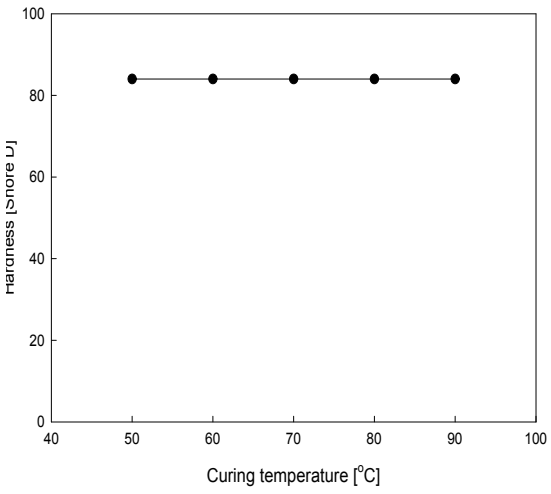
KDCP-130 300gr, 경화제 G-0930과 G-5022를 각각 90gr, 충전재로 Cu_2O 0.6wt% 첨가하여 제조한 poly-DCPD형 복합에폭시수지의 경화온도를 50, 60, 70, 80 및 90℃로 변화시키면서 1시간 동안 경화를 진행시킨 후, 충격강도, 굴곡강도 및 표면경도를 측정한 결과를 [Fig. 8~ 9]에서 나타내고 있다.

[Fig. 8]을 보면 충격강도는 최소 36.8kgf·cm/cm^2에서 최대 37.5kgf·cm/cm^2로 거의 변화가 없었으며, 굴곡강도의 경우도 726.8kgf/cm^2 ~ 727.6kgf/cm^2로 일정한 값을 나타내고 있다.

표면경도 또한 84로 역시 [Fig. 9]에서처럼 동일한 결과를 나타내었다. poly-DCPD형 복합에폭시수지 제조 시, 경화온도는 복합재료의 기계적 특성 값에 영향을 미치지 못하였다.



[Fig. 8] The effect of curing temperature on the impact strength, flexural strength of poly-DCPD type a composite epoxy resin.



[Fig. 9] The effect of curing temperature on the surface hardness of poly-DCPD type a composite epoxy resin.

Ⅳ. 결 론

소형 레저용 보트, 연안 작업형 소형어선 및 기타 특수목적 용도의 선박에 적용할 목적으로 기계적 특성 값이 우수하고, 수분 흡수율이 낮은 poly-DCPD형 복합에폭시수지를 제조하기 위하여, DCPD를 함유한 에폭시수지와 폴리아미드계 경화제를 무기물 충전재인 합성실리카(SiO_2), 산화구리(Cu_2O) 및 생석회(CaO)를 함께 사용하였다. 이러한 제조공정에서 이용된 무기물 첨가제의 종류, 첨가량, 경화온도 및 시간 등이 표면경도, 충격강도 및 굴곡강도 등에 미치는 영향을 조사한 결과는 다음과 같이 요약할 수 있다.

1. 합성실리카 첨가량이 증가할수록 충격강도 및 굴곡강도는 증가하였지만 0.6wt% 이상에서는 오히려 감소하였고, 표면경도는 첨가량에 관계없이 일정한 값을 나타내었다.

2. 합성실리카의 입자크기가 적을수록 충격강도, 굴곡강도는 증가하였지만, 표면경도는 거의 영향이 없는 것으로 나타내었다.

3. 충격강도, 굴곡강도 및 표면경도는 충전재로 Cu_2O를 사용한 경우에서 가장 높았고, CaO를 사용한 경우에서는 가장 낮게 나왔다. 그리고 SiO_2와 CuO는 서로 비슷한 경향을 보였다.

4. 경화온도를 변화시키는 과정에서의 충격강도, 굴곡강도 및 표면경도는 별다른 변화 없이 거의 일정한 값을 나타내었다.

추후 그 밖에 다른 무기물 충전재를 사용하여 계속적인 실험을 할 필요가 있고, poly-DCPD형 복합에폭시수지를 직접 또는 간접적으로 적용한 대상을 실제 해상에서 활용한 후, 그 결과를 조사·분석함으로써 더욱더 우수한 표면경도, 충격강도 및 굴곡강도를 가진 poly-DCPD형 복합에폭시수지를 찾을 수 있을 것이다.

References

Ahn, C. G.(1996). The Chemical Synthesis and Applications of Epoxy Resin, The Rubber Society of Korea 31(2), 130~146.

ASTM D2240(2005). Standard Test Method of Rubber Property-Durometer Hardness.

Cho, M. S.(2006). Polymer Nanocomposites Using Nano Clay, Prospectives Industrial Chemistry 9(6),

22~35.
G. Galgalic et. al.(2001). A rheological study on the kinetics of hybride formation in polypropylene nanocomposites, Macromolecules 34(4), 852~858.
Hwang, S. N.(2003). Technology Development Trend of Functional Composite Materials, Korea Institute of Science and Technology Information, 1~9.
Hong, C. H. et. al(2006). Preparation of Poly-DCPD/ Silicate Nanocomposites and Their Physical and Mechanical Properties, The Polymer Korea 30(4), 311~317.
Harry R. Allcock and James E. Mark(2004). Contemporary Polymer Chemical, SciTech, 681.
Kim, J. K. et. al.(1999). Mechanisms and Kinetics of Cure Reactions for a Tertiary Amine Accelerated-Epoxy/Anhydride System, The Polymer Korea 23(5), 645~654.
Kim, E. B. et. al.(2014). A Study on the Mechanical Properties of Composite Materials of Polyurethane Resin and CuO, The Korean Society for Power System Engineering 18(5), 106~114.
KSM ISO 180(2012). Plastics-Determination of Izod impact Strength.
KSM ISO 178(2012). Plastics-Determination of flexural properties.
Lee, J. K. et. al.(2010). Surface Resistance and Tensile Strength of Polyester Resin by Anti-static Agents, Korean Chemical Engineering Research 48(5), 638~642.
N. Hasegawa et. al.(2004). Silicate layer exfoliation in polyolefin clay nanocomposites based on maleic anhydride modified polyolefin and organophilic clay, Journal of Applied Polymer 93(1), 464~470.
Na, S. E. et. al.(2012). The Effect of Additives on the Mechanical Properties of Rigid Polyurethane, Korean Chemical Engineering Research 50(5), 783~788.
R. S. Bauer(1979). Epoxy Resin Chemistry, American Chemical Society 31, 125.
Y. K. Yang et. al.(2006). Preparation of Urethane Nanocomposites with Inorganic Nano Fillers and Their Physical Properties, The Polymer Korea 30(2), 129~134.

• Received : 19 January, 2018
• Revised : 20 February, 2018
• Accepted : 07 March, 2018