

論文

DDM 으로 경화된 에폭시 수지의 굴곡
파단면에 대한 연구

이재락* · 김준형*

Study of Fractography for DDM-Cured Epoxy
Systems in Flexural Test

Jae-Rock Lee* and Joon-Hyung Kim*

ABSTRACT

The fractography of DDM cured epoxy resins MY 720, YD 115 and YD 128 in three points flexural tests was studied. The chosen ratios of loading span to the thickness of specimen were 5:1, 10:1 and 15:1 to know the combination effect of shear stress with tensile or compressive stress on the fracture surface formation.

The ratio of loading span to the thickness of specimen had a great importance on the fracture surface. The difference of the resins resulted in the different fracture surface due to the different internal structures in cured epoxy resins.

요 약

DDM을 경화제로 사용하여 MY 720, YD 115 및 YD 128을 경화시켜서 시편을 성형하여 shear stress가 많이 작용되는 loading span과 시편의 두께비가 5:1, 10:1, 15:1인 경우에 있어서 three points flexural test에 의한 굴곡파단면을 광학현미경을 사용하여 관찰하였다. Loading span과 시편 두께의 비가 굴곡파단면의 형태에 지대한 영향을 끼치며, 또한, 에폭시수지 자체의 특성에 따라 경화된 내부구조가 달라지며, 이러한 내부구조의 차이로 인하여 에폭시수지가 변화되는 경우의 파단면 형태에 많은 차이가 발생한다.

* 정회원, 한국화학연구소

1. 서 론

Fractography 는 1944년에 금속재료의 내부구조와 파괴현상에 수반된 micromechanics 에 대한 고찰을 위해 도입된 이래로 주로 금속재료에 대한 필수적인 연구분야로 정착되어 왔다. 이러한 Fractography 는 비교적 최근에야 고분자 물질과 고분자 복합재료의 파괴현상을 연구하는데 도입되었다. 따라서 고분자물질 및 고분자 복합재료의 파단면 및 micromechanism 에 대한 해석이 금속에서 일어나는 현상에 익숙한 연구자에 의해 주로 진행되어 용어상의 혼란 및 실제현상의 해석에 많은 문제점을 초래하였다. 따라서 매우 brittle 한 특성을 가지고 있어서 금속학적인 방법이 많이 적용되고 있는 경화된 에폭시수지에 대한 연구를 통하여 실제적인 현상을 심도있게 관찰 할 필요가 대두된다. 일반적으로 glassy 하다고 여겨지는 경화된 에폭시수지의 fractography 를 해석하는 데에도 polymer science 에 대한 많은 이해가 요구된다는 것이 몇몇 연구자들에 의해 지적된 바 있다[1—3]. 왜냐하면 에폭시수지 자체의 종류도 매우 다양할 뿐 더러 에폭시수지를 경화시키는 경화제의 종류도 수백종에 달하고 있으며, 실제 사용시에는 여러가지 요구되는 물성 및 가공성을 충족시키기 위하여 에폭시수지를 여러종류 혼합 할 뿐만 아니라 여러가지의 경화제 및 첨가제를 동시에 조합하여 사용하기 때문에 이러한 배경을 무시한 연구는 실제적으로는 무의미한 연구가 되기 쉽다. 그러나 경화된 에폭시수지 및 복합재료에 대한 에폭시 매트릭스의 파단면에 대한 연구들에 있어서 위에서 언급한 금속학적인 접근 방법이 주로 적용되어 많은 연구가 주로 crack propagation 및 단순한 기계적 물성들을 측정하는데 그치고 있다[4—12].

근자에 Morgan[13]에 의해 인장하중하에서의 경화된 에폭시수지 및 에폭시 매트릭스의 파괴현상에 대한 연구논문 23편이 종합적으로 검토되었는데, 여기에서도 주로 crack 의 생성 및 발전에 대한 plastic flow 의 영향이 주로 고찰되었다.

그동안 많은 문헌에서 경화된 에폭시 수지의 굴곡

강도 및 탄성률에 대하여 보고된 바 있으나 굴곡하중 조건하에서의 파괴현상에 대한 규명에 대한 노력은 거의 전무한 실정이다. 인장, 압축응력 및 shear stress 가 동시에 작용되는 굴곡하중 조건하에서의 경화된 에폭시수지의 파단현상은 매우 흥미로운 연구재료가 될 수 있다. 따라서 저자는 고정된 loading span 과 시편 두께의 비를 유지하면서 경화제의 변화에 따른 경화된 에폭시 수지의 굴곡하중 조건하에서의 파단면 형성에 대한 연구를 수행한 바 있다[14]. 파단면의 관찰은 전자현미경 (SEM)을 이용하여 수행하였다[15]. 이 경우 굴곡 파단면의 형태는 경화제에 따른 yield plastic flow 의 변화에 의한 것으로 판명되었다. 파단면의 관찰을 통하여 전자현미경의 배율이 30배 정도의 저배율인 경우에 굴곡파단면의 특징을 일목요연하게 관찰할 수 있음을 알게 되었다.

본 연구에서는 그 응용도가 비교적 큰 Diaminodiphenyl Methane(DDM)으로 경화된 여러가지 에폭시수지를 사용하여 인장, 압축응력 및 shear stress 가 동시에 작용하는 경우의 굴곡 파단면을 광원과 사진기가 부착된 광학현미경을 사용하여 fractography 적인 측면에서 분석하였다.

2. 실 험

2.1. 실험재료

에폭시수지로서는 극도화합제품인 Diglycidyl Ether of Bisphenol A(DGEBA)계 에폭시수지인 저점도 일반용 YD 115와 대표적인 기본수지 YD 128 및 Tetraglycidyl 4,4'-Diaminodiphenyl Methane(TGDDM)계 에폭시 수지인 Ciba-Geigy 사의 특수용 MY 720을 사용하였다. 이에 대한 제원은 다음 표 1과 같고 그 구조식은 다음 그림 1에 도시하였다. 경화제로 사용된 Diaminodiphenyl Methane(DDM)은 Aldrich 사 제품으로 그 구조식은 역시 그림 1에 도시하였다.

상기한 에폭시수지를 비이커의 적정량(200g 정도)을 넣고 서서히 가열하면서 분말상으로 된 DDM 을 소량씩 첨가하면서 교반하였다. 첨가된 DDM 의

양은 에폭시수지와 당량상으로 일치하도록 조절하였다. YD 115와 YD 128과 DDM의 무게비는 100 : 30이었고, MY 720과 DDM의 무게비는 100 : 27이었다. 에폭시수지와 DDM의 혼합물을 80°C까지 가열하여 완전히 용액으로 만든 후에 vacuum oven에서 30분에서 1시간동안 유지하여 내부에 존재하는 기포를 제거한 연후에 실리콘 고무로 만든 형틀에 부어서 3mm 정도 두께의 평판을 성형하였다. 경화조건은 YD 115+DDM과 YD 128+DDM의 경우 90°C에서 2시간 150°C에서 1시간을 유지시켰고 MY 720+DDM의 경우 120°C에서 30분 175°C에서 3시간 유지하였다.

표 1. 사용된 에폭시수지의 제원

종류	특성 점도(cps)	비 중 (g/cm ³)	에폭시 당 량 (g/eq.)	염 소 함유량
MY 720	16,000-25,000 (at 70°)	1.17 (at 70°)	122-135	0.25%
YD 115	700-1,100 (at 25°)	1.14 (at 20°)	180-194	0.1 %
YD 128	11,000-14,000 (at 25°)	1.17 (at 20°)	180-194	0.1 %

2. 2. 실험방법

경화된 에폭시수지는 Rockwell 경도계로 경도를 측정하여 경화상태를 점검하고 문헌치[16]와 비교한 후 폭 10mm의 적당한 길이를 가지는 직육면체가 되도록 Diamond Cutter로 절단한 후에 절단면을 grinding 하였다. 마련된 시편은 Instron 1125 시험기를 이용하여 three points flexural test로 실험하여 굴곡강도를 측정하였다. 이때의 cross-head speed는 1mm/min 이고 loading span과 시편두께의 비는 5 : 1, 10 : 1 및 15 : 1로 변화시켜 그에 따른 파단면의 변화를 광원과 카메라가 부착된 광학현미경을 이용하여 관찰하고 관심이 집중되는 부분의 사진을 150배의 배율하에서 얻었다.

각 실험조건에 대하여 5개씩의 시편을 사용하였고 사용된 광학현미경은 Nikon AFX-II이었다.

3. 결과 및 토론

경화된 에폭시수지의 경도를 Rockwell 경도계의 M scale로 측정하면 YD 115+DDM의 경우 110, YD 128+DDM의 경우는 101, MY 720+DDM의 경우는 120을 나타내었다. 따라서 MY 720+

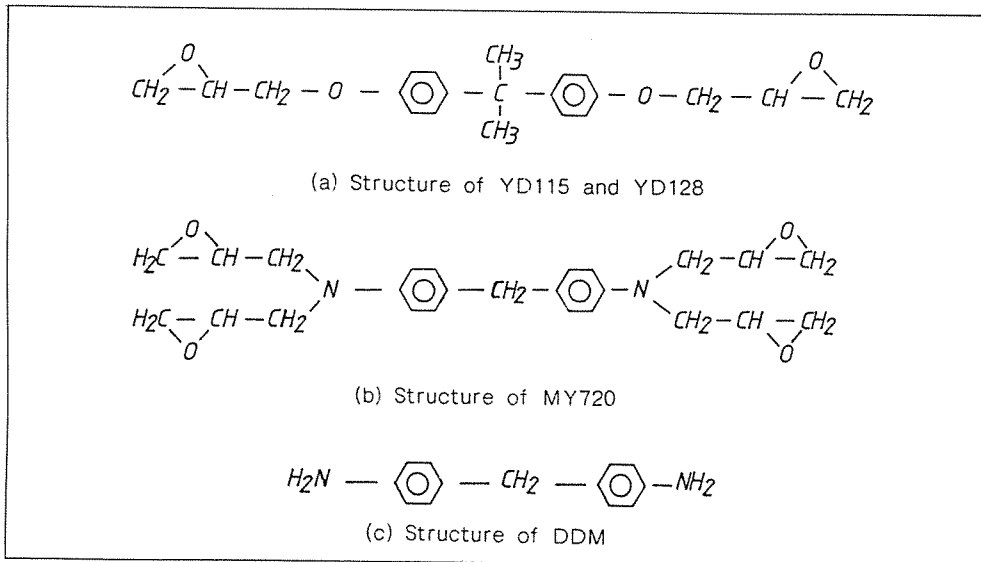


Fig. 1 Structure of epoxy resins and hardener

DDM 이 가장 brittle 하고 YD 115+DDM 이 YD 128+DDM 보다 약간 더 brittle 하다. 따라서 에폭시수지 자체의 특성이 경화 후의 물성에 많은 영향을 미침을 알 수 있다. 경화된 에폭시수지로 된 시편의 three points flexural test 하에서의 load deflection curve는 파괴시까지 일반적으로 linear 한 형태를 나타낸다.

본 연구에서 선택된 loading span 과 시편 두께의 비가 5 : 1, 10 : 1, 15 : 1인 경우에도 load-deflection curve는 파괴시까지 linear 한 형태를 보였으므로 굴곡강도를 ASTM 에 의해 제시된 식을 사용하여 계산하였고[17, 18] 이에 대한 결과를 다음 표 2에 요약하였다.

$$\sigma \max = \frac{3PL}{2bd^2} \dots \dots \dots (1)$$

- $\sigma \max$: 굴곡강도
- P : 최대하중
- L : loading span
- b : 시편의 폭
- d : 시편의 두께

표 2에서 살펴본 바와 같이 loading span 과 시편 두께의 비가 커질 수록 굴곡강도가 급격히 저하됨을 알 수 있다. 따라서 굴곡시험에 있어서 loading span 과 시편두께의 비는 신중히 선택되어야 함을 알 수 있다.

일반적으로 에폭시수지는 경화제를 첨가한 상태에서 열을 가하게 되면 분자사이에 가교결합이 일어나서 망상구조를 형성하게 된다[19]. 흔히 경화된 에폭시수지는 균일한 가교밀도를 가진다고 생각하기 쉬우나 전체에 걸쳐서 균질한 가교밀도를 가진다는 것은 불가능하다[20]. Gupta[21]에 의해 경화된 에폭시수지 내에 발생하는 heterogeneity의 크기

에 대한 각종 연구가 고찰된 바에 의하면 경화된 에폭시수지에는 5-100nm 크기의 heterogeneity가 무수히 존재하는데 그 크기는 경화제의 종류 및 양, 경화조건 및 post-curing 등에 의해 달라진다. 이 heterogeneity는 그 부분의 가교밀도가 주위에 비하여 높기 때문에 fracture path가 heterogeneity부분을 관통하지 못하고 그 주위를 지나는 것으로 알려 졌으며 Microtome, SEM, X-ray 및 Light Scattering 방법들에 의해 살펴보면 이러한 heterogeneity들이 방향성을 가지고 배열된 듯한 형상을 보여준다. 그러나 이러한 미세구조적 특징이 복잡한 응력조건하에서 어떻게 작용하는지에 대해서는 알려진 바가 없다.

따라서 본 연구에서는 인장, 압축응력 및 shear stress가 동시에 작용하는 loading span 과 시편두께의 비가 비교적 작은 경우에 대하여 실험을 수행하였다. 이 경우의 응력분포 상태를 다음 그림 2에 개괄적으로 도시하였다. 그림 2에서 살펴 본 바와 같이 하중을 가한다면 그 반대되는 면의 응력상태가 전혀 다르므로 파단면을 관찰할 때의 혼란을 방지하기 위하여 굴곡실험시 시편의 윗부분과 아랫부분에 각기 다른 색깔로 표시를 하여 혼동을 피하였다. 파단면의 관찰은 주로 mid-plan 및 시편 중앙을 중심으로 이루어지도록 현미경을 조작하였다. 현미경 배율은 150배 정도가 사진을 찍는데에 가장 적절한 것으로 밝혀졌다.

표 2. DDM 으로 경화된 에폭시수지의 굴곡강도

종류 L : d	굴곡강도 (kg / mm ²)		
	YD115+ DDM	YD128+ DDM	MY720+ DDM
5 : 1	92.0	94.5	97.0
10 : 1	27.1	37.2	35.3
15 : 1	20.5	21.7	18.4

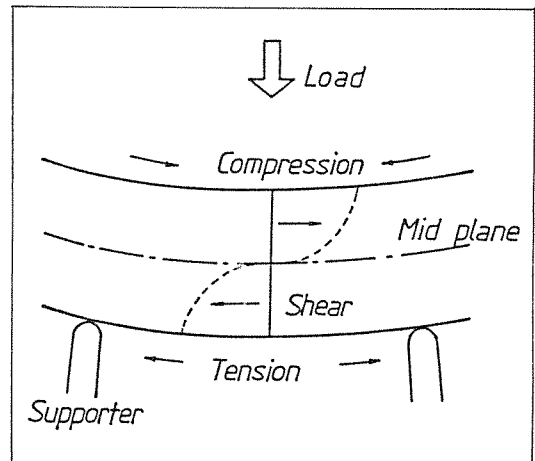


Fig. 2 Stress distribution in the three points flexural test

MY 720+DDM의 mid-plane을 중심으로 한 굴곡파단면의 형태들을 그림 3에 제시하였다. Loading span과 시편두께의 비가 5:1인 경우 mid-plane은 사진중앙선에서 -20° 방향으로, 10:1인 경우에는 40° , 15:1인 경우에는 120° 방향으로 존재한다. 사진에서 보는 바와 같이 압축응력과 shear stress를 받는 경우에는 많은 깃털들이 배열한 듯한 형태의 파단면을 가지고 인장응력과 shear stress를 받는 경우에는 방향성을 가지는 scarp를 형성함을 알 수 있다. 이와같은 mid-plane을 중심으로 파단형태가 달라지는 데에는 shear stress의 역할이 큼을 알 수 있고 이러한 연구결과는 여지껏 보고된 바가 없다.

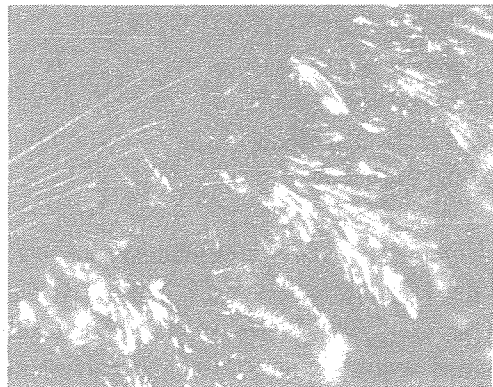
그러나 loading span과 시편두께의 비가 15:1인 경우에는 위와 같은 형태가 아닌 전혀 다른 river making의 파단형태를 나타낸다. 이 경우에는 시편 자체내의 heterogeneity보다는 plastic flow가 특히 강조된 때문이라고 하겠다. 즉 plastic flow가 매우 강조되면 시편의 파단면은 각 부분의 micro-structure가 제나름대로의 특성을 크게 발휘하지 못하고 부분적으로 줄무늬를 나타나게 하는데 그치고 있다.

YD 115+DDM의 mid-plane을 중심으로 한 파단면들을 그림 4에 제시하였다. Loading span과 시편두께의 비가 5:1인 경우에 mid-plane은 사진 중앙선에서 -10° 방향, 10:1인 경우 60° , 15:1인 경우 40° 방향으로 존재한다. 사진에서 보는 바와 같이 세가지 경우 모두 mid-plane의 흔적이 남아 있는 것을 알 수 있다. 그러나 YD 115+DDM의 경우에는 MY 720+DDM의 경우와는 달리 mid-plane을 중심으로 파단형태가 크게 달라지지 않고 전반적으로 매우 glassy한 형태의 파단면을 보여주고 있다. 즉 shear stress와 압축 또는 인장응력과의 조합효과가 별로 나타나지 않고 heterogeneity에 의한 crazing의 다발 현상보다는 crack propagation이 주된 형태를 이루고 있다.

YD 128+DDM의 경우에 있어서 mid-plane을 중심으로 한 파단면들을 그림 5에 제시하였다.



(a) L:d=5:1

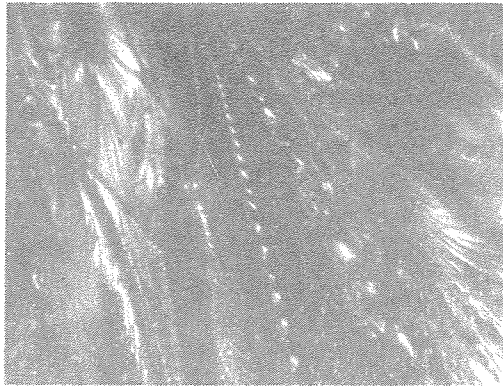


(b) L:d=10:1

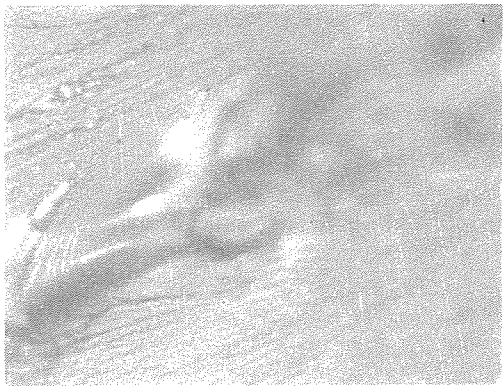


(c) L:d=15:1

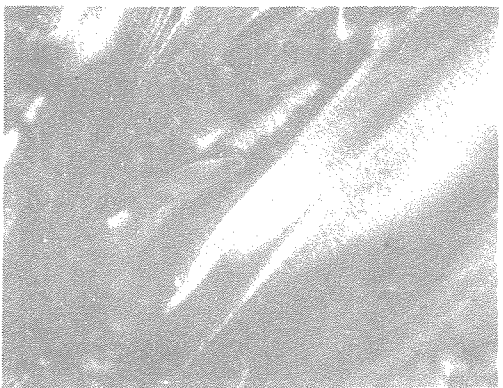
Fig. 3. Fracture surface near the Mid-plane (MY720+DDM)



(a) L:d=5:1



(b) L:d=10:1

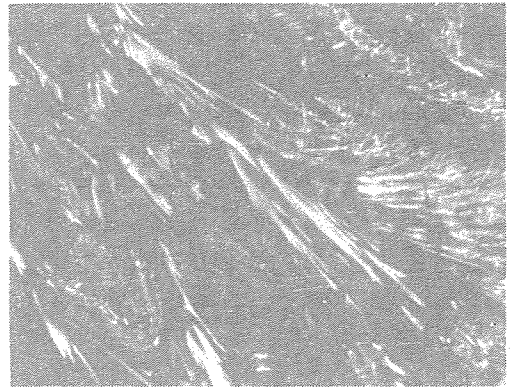


(c) L:d=15:1

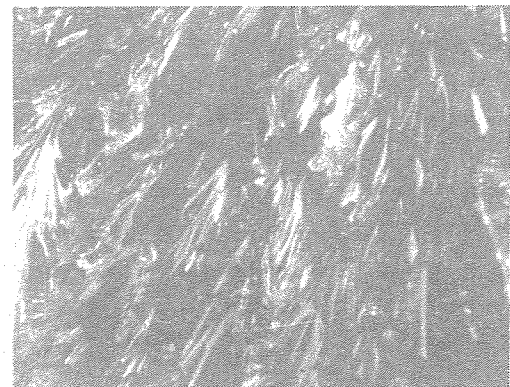
Fig. 4 Fracture surface near the Mid-plant (YD115+DDM)

Loading span 과 시편두께의 비가 5 : 1인 경우에 있어서 mid-plane 은 사진 중앙선에 대해 -40° , 10 : 1인 경우에는 20° 방향으로 존재하였다.

앞서의 YD 115+DDM 의 경우와는 전혀 다른 양상의 파단면을 보이거나 mid-plane 을 중심으로 하여 파단면의 변화가 거의 없는 점에서는 유사하다. YD 128+DDM 의 경우에는 YD 115+DDM 및 MY 720+DDM 의 경우에는 달리 mid-plane 의 흔적을 발견하기가 어렵다. Loading span 과 시편두께의 비가 15 : 1인 경우는 대체로 10 : 1인 경우와 유사하나 파단면의 요철이 심하여 사진을 얻지는 못하였다. YD 128+DDM 의 경우에는 mid-plane 주위



(a) L:d=5:1



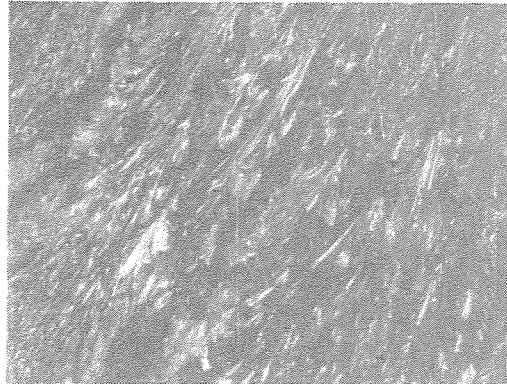
(b) L:d=10:1

Fig. 5 Fracture surface near the Mid-plane (YD128+DDM)

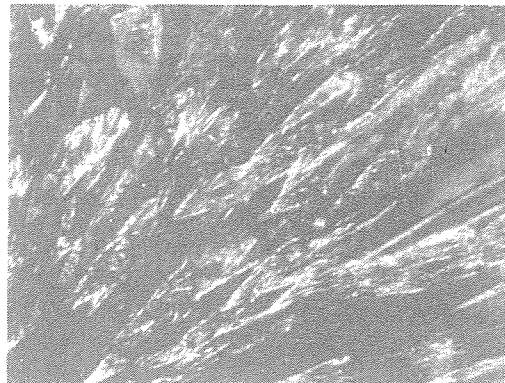
의 파단형태가 YD 115+DDM의 경우와는 달리 crack propagation이 주된 역할을 하는 것이 아니라 전반적으로 crazing에 의한 crack의 동시 다발 형태를 보이는 것이라 하겠다. 이와같이 유사한 구조를 가지는 YD 115와 YD 128의 경우에 있어서도 파단형태가 달라진다. 이는 YD 115와 YD 128의 분자량 분포 차이에 기인한 경화메카니즘의 변화와 경화된 뒤의 망상구조가 다른 데에 기인한다고 하겠다.

일반적으로 경화된 에폭시수지의 굴곡파단면을 살펴보면 굴곡하중이 가해진 점에서 crazing이 발생하고 또 그 부분에 최초의 응력이 가해지게 되므로 그 부분에서의 파단형태를 살펴 보는 것이 중요하다 할 수 있다. 특히 loading span과 시편두께의 비가 아주 작은 경우에는 상당히 많은 하중이 가해지기 때문에 다른 부분과 달리 특이한 형태를 가지고 그것의 사진을 뚜렷하게 얻기가 쉽다. 다음 그림 6에 loading span과 시편두께의 비가 5:1인 경우의 굴곡하중점에서 가까운 부분의 파단형태를 제시하였다. 그림 6을 살펴보면 굴곡하중점에 가까운 파단면은 예외없이 새의 깃털에 가까운 형태를 가짐을 알 수 있다. MY 720+DDM의 경우 사진의 중앙선과 하중방향은 30°, YD 115+DDM은 40°, YD 128+DDM은 60° 각도를 이루고 있다. 위 사진에서 보는 바와 같이 수지의 종류에 따라 깃털 하나하나의 크기가 달라짐을 알 수 있다. 이는 결국 경화된 수지의 망상구조의 차이에 따른 것이라 하겠다. 또한 MY 720+DDM은 굴곡하중점에서부터 mid-plane까지의 파괴형태가 유사하나 YD 115+DDM과 YD 128+DDM은 굴곡하중점과 mid-plane 부근의 파괴형태가 상이하다는 것을 알려 준다.

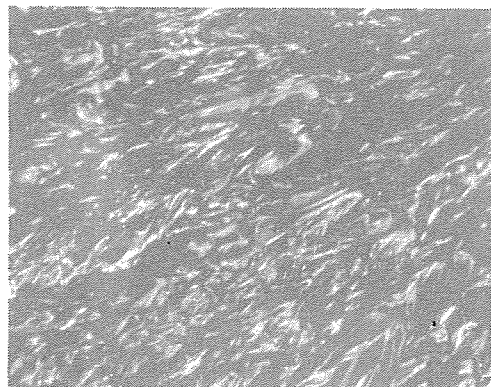
이러한 여러가지 결과를 종합해 볼 때 수지 및 경화제의 종류, loading span과 시편두께의 비 등의 주어진 외부적인 요인과 경화된 시편내부의 미세구조에 의한 내부적 요인이 복합적으로 파단면의 형성에 관여함을 알 수 있다. 따라서 이에 대한 더욱 활발한 연구가 요망되는 바이다.



(a) MY720+DDM



(b) YD115+DDM



(c) YD128+DDM

Fig. 6 Fracture surface near the loading point (L:d=5:1)

4. 결 론

MY 720+DDM의 경우 loading-span과 시편 두께의 비가 아주 적은 경우 mid-plane을 중심으로 파단형태가 변화하고 그 비가 큰 경우 plastic flow에 의해 그 비가 작은 경우와는 전혀 다른 파단 형태를 보인다.

YD 115+DDM의 경우 mid-plane을 중심으로 한 파단형태의 변화는 거의 없었으나 mid-plane의 흔적을 발견할 수 있었다. YD 128+DDM의 경우 YD 115+DDM과 마찬가지로 mid-plane을 중심으로 파단형태의 변화는 거의 없었으나 mid-plane의 흔적을 발견하기 어렵다.

결국 경화된 에폭시수지의 내부구조의 차이로 인하여 복잡한 응력 조건하에서 다양한 형태의 파단형상이 나타난다. 따라서 내부구조와 응력분포 및 집중에 따른 파괴현상은 새로이 해결되어야 할 연구분야라 하겠다.

감사문

본 논문에 발표된 연구결과는 국책과제 연구결과 의 일부분임을 밝혀둔다.

참고문헌

1. Ryder D.A., "The Elements of Fractography, AGARD AG-155-71 (1971).
2. Purslow D., *Composites*, 17, 4, 289(1986).
3. Kinloch A.J. and Young R.J., "Fracture Behaviour of Polymers", Elsevier Appl. Sci. Publ. London, 1983.
4. Purslow, D., *Composites*, 15, 1, 43(1984).
5. Pritchard G. and Rhoades, G.V., *Material Science and Engineering*, 26, 1(1976).
6. Young, R.J. and Beaumont, P.W.R., *J. Material Science Letter*, 11, 776(1976).
7. Gledhill, R.A., Kinloch, A.J., Yamini, S. and Young R.J., *Polymer*, 19, 574(1978).
8. Phillips, D.C., Scott, J.M. and Jones, M., *J. Material Science*, 13, 311(1978).
9. Yamini, S. and Young R.J., *J. Material Science*, 14, 1609(1979).
10. Kinloch, A.J. and Williams, J.G., *J. Material Science*, 15, 1823(1980).
11. Robertson, R.E., Mindroiu, V.E. and Cheung, M.F., *Composites Science and Technology*, 22, 197(1985).
12. Williams J.G., "Fracture Mechanics of Polymers", Ellis Horwood Limited, New York, 1984.
13. Morgan R.J., "Structure-Property Relations of Epoxies Used as Composite Materials", in Epoxy Resins and Composites ed. by Du Sëk K., Springer-Verlag, Berlin, 1986.
14. 이재락, 김준형, "Carbon/Epoxy Composite의 제작에 관한 연구", 한국화학연구소, 기초과제 보고서, 1987.
15. Gabriel B.L., "SEM: A User's Manual for Materials Science", American Society for Metals, 1985.
16. Lee H. and Neville K., "Handbook of Epoxy Resins", McGraw-Hill Book Co., New York, 1980.
17. ASTM D 790-71, 1971.
18. Jones, R.M., *J. Composite Materials*, 10, 342(1976).
19. May, C.A., "Epoxy Resins", Marcel Dekker Inc., New York, 1988.
20. May C.A., "Chemorheology of Thermosetting Polymers", ACS Symposium Series 227, 1983.
21. Gupta, V.B., Drzal, L.T., Adams, W.W. and Omlor R., *J. of Mateial Science*, 20, 3439(1985).