

극한물성을 갖는 유기/무기계 열경화성수지

김 봉 섭

1. 서 론

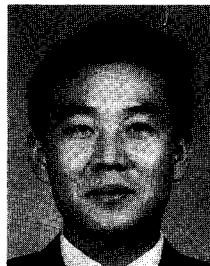
근래 고분자과학의 발전에 따라 고분자재료에 있어서도 우주, 항공 및 의료분야를 시작으로 비약적으로 발전하고 있는데, 이에따라 고분자재료의 구조물성적 측면에 있어서도 기계적 특성, 전기적 특성 및 화학적 특성 등에서 극한물성이 요구되고 있는 실정이다. 특히, 항공용 소재로서 요구되고 있는 극한물성으로는 고강성, 내마모성 등의 기계적인 특성과 강산이나 강알칼리에 견디는 내화학약품 안정성과 우주공간 등 극한 외부환경에서 견딜 수 있는 내열성 등이 요구되고 있다. 이러한 극한구조물성을 충족하기 위한 시도로써 종래에 많이 사용되어 왔던 에폭시수지나 페놀수지에서 벗어나 요즈음은 비닐에스터수지, 비스말레이미드수지, 시아네이트에스터수지 등이 연구개발되고 있다. 또한, 최근에는 앞서 서술한 에폭시수지, 페놀수지, 비스말레이미드수지 등과 같은 유기계 열경화성수지 외에 실록시레인수지와 같은 유기-무기계 열경화성수지를 사용한 연구개발이 한창인데, 본고에서는 아직은 생소한 감이 있긴 하지만 유기-무기계 열경화성수지인 실록시레인수지의 경화반응에서부터 그 우수한 극한물성을 유기계 열경화성수지와 비교하여 서술하고자 한다.

2. 유기계 열경화성수지

2.1 에폭시수지

에폭시수지는 일반적으로 열적, 기계적, 화학적 및

전기적 성질이 우수하여 코팅제, 접착제, 전기절연체 그리고 복합재료의 매트릭스 등에 널리 사용되고 있다.^{1,2} 그러나, 불행하게도 이러한 많은 장점에도 불구하고 경화반응시 격렬한 발열반응에 따른 경화물의 연소현상이나 경화반응 후의 체적수축으로 인한 내부응력의 발생에 따른 구조물의 파괴현상 및 가교밀도가 높은 관계로 인한 구조적으로 잘 깨지는 성질(취성) 때문에 내충격성이 요구되는 고성능 구조재료의 용도나 내연소성이 요구되는 전자재료 등의 용도에 제약을 받아왔다. 보통 항공소재로써 사용되기 위해서는 -35℃에서 150℃의 광범위한 온도범위에서 기계적 특성을 유지해야 하며, 특히 미사일 소재로 사용될 경우에는 미사일 발사시의 표면온도인 260℃이상의 온도에서 3분간 강도를 유지해야 한다고 한다. 이러한 기계적 특성을 높이기 위한 방법의 하나로서 가교밀도가 높은 다관능성 에폭시수지들이 개발되고 있다. 한편, 구조적으로 수산기를 많이 갖고 있는 에폭시수지의 경우, 경화과정에서 내부에 있던 수분이 증기로 변하면서 구조내부에서



김봉섭

1984 성균관대학교 섬유공학과 (공학사)
1986 성균관대학교 섬유공학과 (공학석사)
1986~1990 KIST 고분자연구부 연구원
1994 동경공업대학원 유기재료공학과 (공학박사)
1995~ 현재 SK케미칼 화학연구소 책임연구원

Organic/Inorganic Thermoset Resin Having Extreme Properties

SK케미칼 화학연구소 고분자연구실 (BongSup Kim, Polymer Lab., Chemical Research Institute, SK Chemical, 600 Jungja-Dong, Changan-Ku, Suwon-Si, Kyungki-Do 440-745, Korea)

크레이즈 및 크랙발생 등 파괴현상의 원인이 되고 있다는 단점이 지적되고 있다. 한편 구조적으로 기계적 특성을 높이기 위하여 다관능성 에폭시수지들이 개발되고 있는 반면, 이들은 외부장력에 의한 내충격성이 떨어지는데 이러한 내충격성을 향상시키기 위한 일련의 연구를 보면 다음과 같다. 1980년대에 들어 CTBN(carboxyl-terminated butadiene-acrylonitrile random copolymer)이나 ATBN(amine-terminated butadiene-acrylonitrile random copolymer)과 같은 액상고무에 의한 개질로부터,³⁻⁵ 최근에는 poly(ethylene terephthalate), poly(ether sulfone), poly(ether imide), poly(ether ether ketone) 등과 같은 엔지니어링 또는 슈퍼엔지니어링 열가소성수지에 의한 강인화 방법⁶⁻¹⁰ 활발히 연구되고 있다. 전자의 특징으로는 고무강화 플라스틱인 HIPS(high-impact polystyrene)나 ABS(acrylonitrile-butadiene-styrene)와 비슷한 상구조를 보여주고 있어 내충격성 면에서 많이 개선된 효과가 있는 반면, 낮은 유리전이온도를 갖는 액상고무의 첨가로 인하여 에폭시수지의 고유특성인 고탄성율과 고내열성 및 내연소성을 떨어뜨리는 결과를 초래하는 단점이 지적되고 있다. 특히 적층판, 봉지재 등의 주요한 전기, 전자재료 및 복합재료 등은 내충격성과 동시에 고내열성 및 고내연소성이 요구되고 있는 실정이다. 한편, 후자에 의한 방법은 열가

소성수지끼리의 블렌딩에서 새롭게 제기된 보강방법으로 연성인 고분자 연속상에 강성인 고분자를 입자상으로 분산시켜 얻는 상분리구조에 의한 강인화 개념을 열경화성수지에 확장시킨 것으로서, 열경화성수지가 갖는 기계적 특성을 유지하면서 강인성을 향상시키는 방법으로 각광을 받기 시작했다.

그림 1은 에폭시수지와 경화제인 지방족아민과의 경화반응 구조물로서 에폭시 자체의 수산기와 에폭 사이드기가 개환반응하면서 생기는 수산기로 인하여 경화반응 후에도 수산기가 많이 존재하게 되어 고온에서의 수분열화에 의한 파괴현상이 일어날 수 있음을 보여주고 있는 그림이다.

2.2 페놀수지

페놀수지 역시 우수한 내열성, 내약품성 및 형태 안정성이 특징인 열경화성수지의 대표적인 수지로서 접착제, 절연체, 전기 및 전자재료, 강화재료 등 광범위하게 사용되고 있다.¹¹ 그러나 이 수지 역시 높은 가교밀도로 인하여 내충격성이 요구되는 용도에는 사용이 제한되어 왔다. 이러한 내충격성을 보완하기 위한 일련의 페놀수지의 강인화 연구를 보면 다음과 같다. 알킬티타네이트 및 하이드록시페닐말레이미드 등에 의하여 굴곡강도 및 내열성을 향상시킨 결과가 알려져 있다.¹² 그러나 이 수지의 가장 큰 단점은 페놀수지와 경화제와의 경화반응시 부산물로 발생되는 암모니아가스 또는 수분을 충분히 제거해

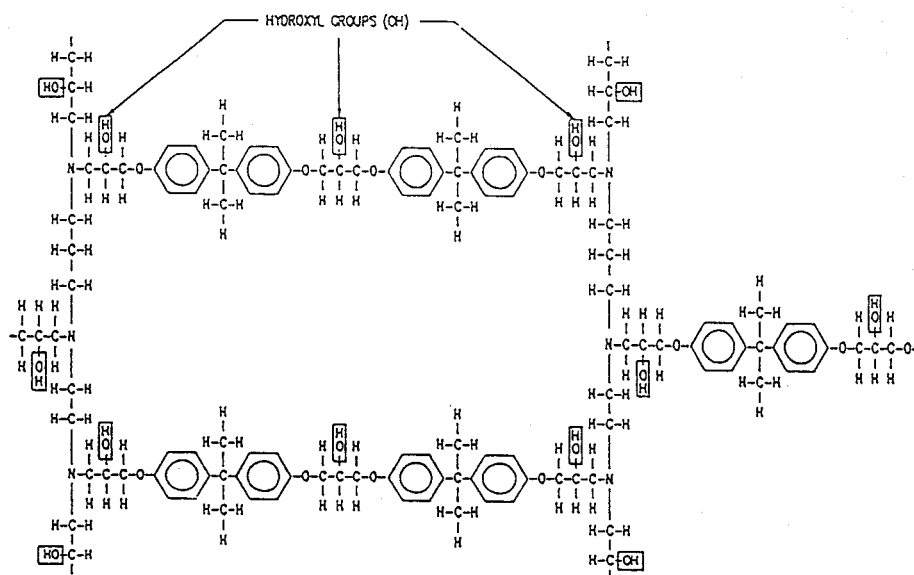


그림 1. Crosslinking structure having hydroxyl groups.

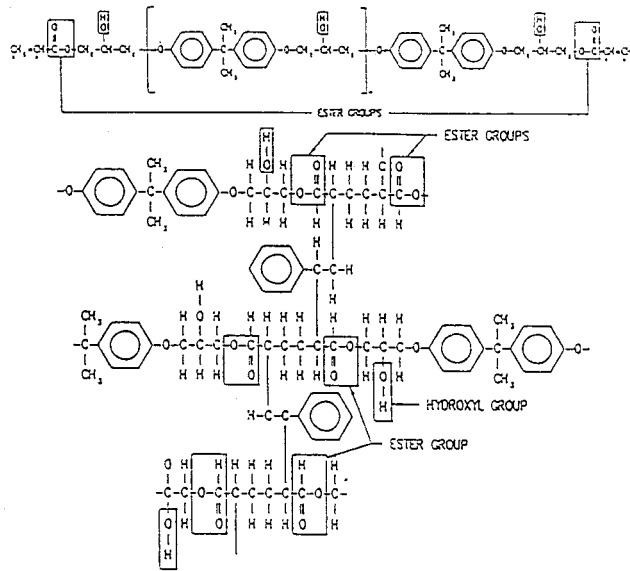


그림 2. Bisphenol A epoxy-based vinylester resin and cross-linked ladder-like structure.

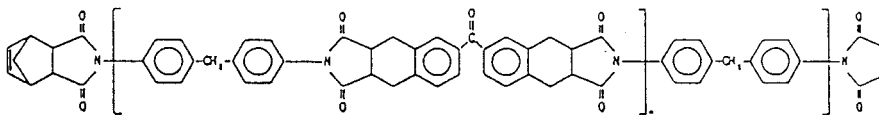


그림 3. Structure of PMR-15 polyimide.

주어야 하는 장치가 요구된다는 것이다.

2.3 비닐에스터수지

비닐에스터수지는 폴리에스터수지의 내화학약품성을 개선할 목적으로 개발한 수지로 양말단에 있는 에스터기중 한쪽의 에스터기를 비닐기로 치환한 구조를 갖는다.

그림 2는 비스페놀 A형 비닐에스터수지의 화학구조와 가교결합된 비닐에스터수지의 화학구조를 보여주고 있다. 그림에서 보는 바와 같이 비닐에스터수지 역시 에폭시수지처럼 사다리(ladder) 결합구조를 가지고 있다.

2.4 폴리이미드/비스말레이미드수지

폴리이미드수지는 美항공우주국(NASA)이 내열성을 부여할 목적으로 개발한 수지로 그림 3에 PMR-15이라고 불리우는 수지의 화학구조를 나타내었다. 이 수지의 열변형온도(HDT)는 316 ℃로 지금까지 개발된 수지로서는 최고의 내열성을 보이는 반면, 다소 취성적인 성질과 흡습성이 높다는 점(5-8%) 그리고 경화온도(343 ℃)가 다소 높아 가공하기 어렵다는 단점을 가지고 있다.

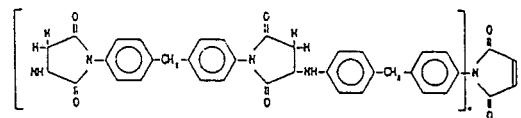


그림 4. Structure of a commercial bismaleimide.

한편, 이러한 폴리이미드수지의 가공성을 용이하게 하기 위하여 개발한 수지가 그림 4에 제시한 비스말레이미드수지로 이 수지는 열변형온도가 222 ℃로 폴리이미드에 비하여 가공온도를 100 ℃정도 낮춰졌음을 알 수 있다. 그러나 이 수지 역시 폴리이미드수지와 같이 주쇄가 방향족으로 되어 있어 다소 취성적인 성질이 있는 것이 단점으로 지적되고 있어 강인화연구가 필요한 실정이다.

3. 유기/무기계 열경화성수지

3.1 실록시레인수지

실록시레인수지(Siloxirane)란 1990도에 미국 Advanced Polymer Science사에서 항공우주 및 군

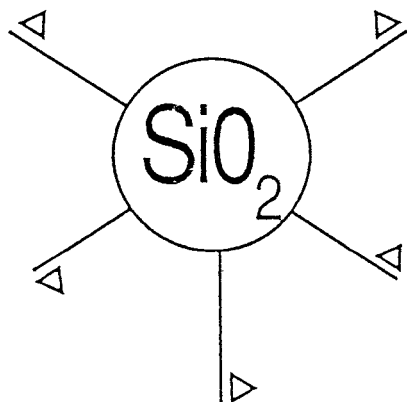


그림 5. Siloxirane resin structure.

수용으로 개발된 유기/무기계 열경화성수지로 에폭 사이드와 실리콘옥사이드 고분자가 촉매에 의해 3차원적으로 고밀도 가교화된 수지이다.¹³ 이 수지는 실리콘옥사이드 관능기에 의한 탁월한 내부식성과 내열성, 그리고 에폭사이드 관능기가 갖고 있는 강한 결합력을 동시에 발휘시키게 하는 특수수지이다.

일반적으로 실록시레인수지는 에폭시수지, 페놀수지, 비닐에스터수지와 달리 구조내에 수분열화에 약한 수산기나 에스터 관능기가 없고, 가교결합도가 높아 우수한 내화성을 가지고 있다. 이밖에 실록시레인의 특성을 보면 다음과 같다. pH 1-14범위의 강산이나 강알칼리 및 각종 유기용제에 대한 내약품성이 우수하다. 또한 내열 및 내한성이 우수할 뿐만 아니라 자외선에 대한 저항성도 우수하여 한번 코팅하면 40년 이상 강도를 유지할 수 있다. 그리고 우수한 인장강도, 굴곡강도 및 충격강도를 보임에도 불구하고 탁월한 유연성을 가지고 있어 스프레이, 붓, 롤러 등을 사용하여 시공이 가능하다는 점이다. 마지막으로 시공시 유기용제를 전혀 사용치 않아 휘발성 유기화합물질(VOC) 배출량, 중금속 함유량 등이 미국환경규제(EPA기준)에 적합한 환경친화적인 수지로 1회 시공으로 최소 20년 동안 내부식성이 유지되므로 수시로 보수코팅이 필요한 다른 열경화성수지에 비하여 경제적이다.

그림 5는 실록시레인수지의 화학구조를 보여주는 그림으로, 실리콘에 사이클릭구조를 갖게 하여 유연성을 부여하였으며, 높은 가교밀도를 주기 위하여 다관능기를 붙여 유기계 고분자와의 가교결합을 할 수 있는 관능기를 도입하게 되었다.

그림 6은 이러한 다관능성 유기계 고분자와 실리콘계 고분자와의 가교결합에 의한 3차원 망상구조물

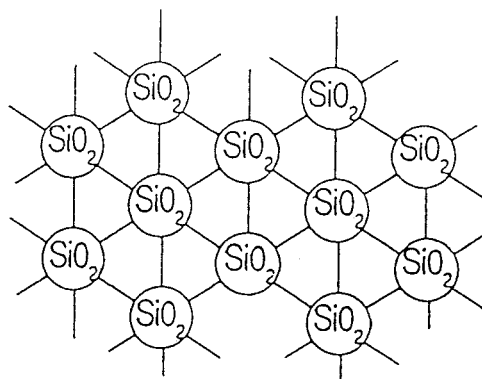


그림 6. Three-dimensional crosslinked structure of siloxirane.

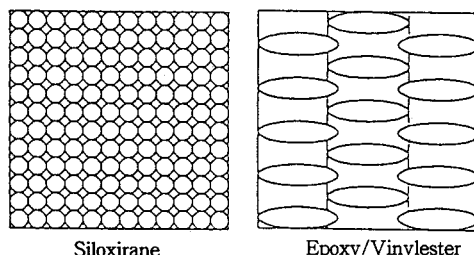


그림 7. Comparison of crosslink density between siloxirane and epoxy/vinylester resins.

을 보여주는 그림이다.

그림 7은 실록시레인수지와 에폭시/비닐에스터수지의 3차원 망상구조물에 있어서 단위체적당 가교결합의 정도를 나타내는 가교밀도를 비교한 그림이다. 그림에서 볼 수 있듯이 실록시레인수지의 가교구조물이 에폭시/비닐에스터수지 가교구조물보다 훨씬 더 가교밀도가 높아 우수한 내마모성과 내열성이 기대된다.

표 1은 실록시레인수지와 각종 열경화성수지 구조물의 화학적 안정성을 비교한 표로서 50℃에서 30일간 각종 약품에 침적 후 무게변화를 측정한 결과이다. 표에서 볼 수 있듯이 실록시레인수지가 각종 열경화성수지(에폭시수지, 비닐에스터, 비스말레이미드)에 비하여 황산, 가성소다, 각종 용제에 대한 화학안정성이 우수한 것을 알 수 있다.

표 2는 실록시레인수지와 각종 열경화성수지 구조물의 물리적 성질을 나타내주는 표로서 실록시레인수지가 각종 열경화성수지보다 우수한 기계적 성질과 열적 특성을 보유하는 것을 알 수 있다. 특히, 내열성의 척도인 열변형온도를 보면 에폭시수지, 비스

표 1. Comparison of Chemical Resistance

	10% H ₂ SO ₄	96% H ₂ SO ₄	20%NaOH	MEK
Epoxy	1.9	Disint.	1.1	7.2
Vinylester	0.9	Disint.	0.7	Disint.
Bismaleimide	0.9	Disint.	4.6	0.7
Siloxirane	0.01	0.07	0.01	0.02

표 2. Comparison of Physical Properties

	Epoxy	Vinylester	Bismaleimide	Siloxirane
Tensile Strength (KSI)	9.1	11.9	9.8	13.2
Flexural Strength (KSI)	20.1	18.0	21.0	18.4
Heat Dist. Temp. (°C)	155	100	222	304
Moisture Absorp. (%)	3.4	2.8	4.1	0.02

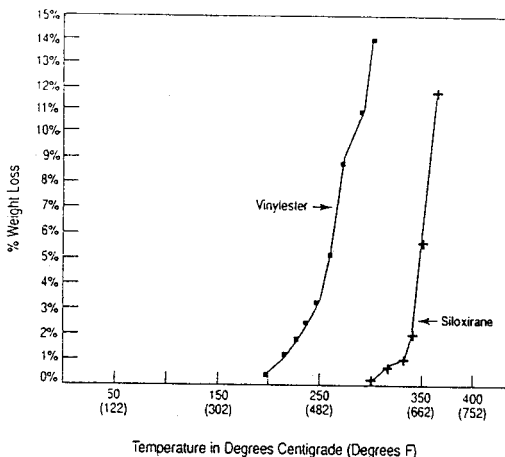


그림 8. Thermogravimetric diagrams of siloxirane and vinylester resins.

말레이미드수지에 비하여 훨씬 우수한 것을 알 수 있다.

그림 8은 열중량분석계(TGA)에 의한 실록시레인수지와 비닐에스터수지의 온도상승에 따른 중량감소율을 나타내주는 그림으로 비닐에스터의 중량감소가 일어나는 시점에 비하여 실록시레인수지의 경우, 상당히 고온쪽으로 이동되는, 즉 열안정성이 우수함을 보여주고 있다.

3. 결 론

지금까지 에폭시수지, 페놀수지, 비닐에스터수지, 비스말레이미드수지를 비롯하여 각종의 유기계 열경화성수지의 장·단점, 개발배경 및 연구동향을 살펴보았다. 그리고 최근 연구개발에 박차를 가하고 있는 극한 환경하에서 사용할 수 있고 내구성도 있는 실록시레인수지라고 불리는 유기/무기계 열경화성수지의 장·단점 및 개발배경에 대하여 살펴보았다. 사람들의 관심이 점점 지구권에서 우주밖으로 나아감에 따라 고분자재료에 있어서도 그러한 극한 외부환경에서도 견딜 수 있는 소재의 개발이 필수적이라 할 수 있다. 이러한 가운데 실록시레인수지가 말로 지금까지 개발된 항공소재중 내마모성, 내열성, 내한성 등 극한 외부환경에 있어 개발된 수지로 최적이 아닌가 싶다.

참 고 문 헌

1. R. S. Bauer, Ed., "Epoxy Resin Chemistry", ACS Advances in Chemistry Series No. 114, American Chemical Society, Washington DC, 1979.
2. H. Lee and K. Neville, Eds., "Handbook of Epoxy Resins", McGraw-Hill, New York, 1967.
3. C. B. Bucknall and T. Yoshii, *British Polym. J.*, **10**, 53 (1978).
4. P. Bartlet, J. P. Pascault, and H. Sautereau, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2955 (1985).
5. A. F. Yee and R. A. Pearson, *J. Mater. Sci.*, **21**, 2462 (1986).
6. C. B. Bucknall and I. K. Partridge, *Polymer*, **24**, 639 (1983).
7. R. S. Raghva, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **25**, 1017 (1987).
8. K. Yamanaka and T. Inoue, *Polymer*, **30**, 662 (1989).
9. B. S. Kim, and T. Inoue, *Polymer*, **36**, 1985 (1995).
10. H. Fujiwara, B. S. Kim, and T. Inoue, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 1541 (1996).
11. A. Knop and W. Scheib, "Chemistry and Application of Phenolic Resins", Springer-Verlag, New York, 1979.
12. B. S. Kim, G. Nakamura, and T. Inoue, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1829 (1998).
13. B. S. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 85 (1997).
14. D. J. Keehan, U.S. Patent 5,026,816 (1991); 5,169,912 (1992); 5,658,996 (1994); 5,874,501 (1996).