

고성능 에폭시 수지의 강인성 향상 : 1. 열가소성 수지에 의한 개질화

정 호 순 · 장 정 식* · 심 정 섭*

애경산업 중앙연구소, *서울대학교 공과대학 공업화학과
(1993년 4월 13일 접수)

Toughness Improvement of High Performance Epoxy Resin : 1. Modification with Thermoplastics

Ho-Soon Jung, Jyongsik Jang*, and Jyong-Sup Shim*

Central Research Center, Aekyung Industry

*Department of Chemical Technology, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

(Received April 13, 1993)

요 약 : 고성능 에폭시 수지인 EPON HPT 1071과 diaminodiphenyl sulfone(DDS) 경화제를 이용하여, 경화된 에폭시 수지의 강인성을 향상시킬 목적으로 열가소성 고분자인 polyetherimide(PEI)를 도입하여, PEI 개질화에 따른 기계적 물성의 변화를 고찰하였다. PEI의 개질화반응의 경우, PEI의 처리시간이 증가함에 따라 카르복실기와 2° amine기가 점진적으로 증가하였다. HPT 1071/DDS/개질 PEI계의 경우, 미개질 PEI계에 비해 에폭시 경화물의 기계적 물성이 월등히 증가하였다. 또한 개질 PEI의 농도와 PEI의 개질처리시간에 따른 HPT 1071/DDS/개질 PEI계의 기계적 물성에 대한 상관관계도 함께 고찰하였다.

Abstract : In order to improve the fracture toughness and mechanical properties of EPON HPT 1071/DDS system, modified polyetherimide(PEI) was incorporated in the resin system. During the hydrolysis of PEI, the formation of new carboxylic acid and secondary amine increased gradually with increasing the treatment time of neat PEI. Compared to the HPT 1071/DDS/neat PEI system, the mechanical properties of modified PEI system was superior to that of neat PEI system. In addition, investigation of the relationship between the concentration of modified PEI and the mechanical properties was undertaken in HPT 1071/DDS/modified PEI system.

서 론

에폭시 수지는 경화과정을 통해 선상구조가 3차원적인 망상구조를 갖는 대표적인 열경화성 수지로서, 1940년대에 상품화가 된 이후 내열성, 내부식성, 접

착력, 절연성 등의 물성이 우수하고, 코팅, 접착제, 전기 전자재료, 복합재료 등 그 용도 및 응용분야가 다양해 소모량이 년 20% 이상 증가하고 있는 공업적으로 매우 중요한 위치를 점하고 있는 소재이다.^{1~6} 복합재료는 신소재 개발과 기존의 재료를 대체할 수

있다는 측면에서 비상한 관심을 불러 일으키고 있는 분야이며, 특히 선진 복합재료는 우주항공, 자동차 산업분야 등에서 기존의 금속재료를 대체할 수 있는 고강도의 구조재료라는 잇점 때문에, 최근 선진 복합재료의 매트릭스인 에폭시 수지에 관한 연구가 집중되고 있다.^{7~12}

에폭시 수지는 수지 및 경화제의 종류가 다양해 여러 가지 물성을 제공할 수 있으며, 접착력, 기계적 물성, 내화학성이 좋고 경화시 수축변형이 적으며 경화반응시 부산물이 생성되지 않는 장점이 있어 고분자 복합재료의 매트릭스로서 중요하게 사용되어 왔다.¹³

그러나 선진 복합재료분야에 사용되는 에폭시 수지는 상당히 제한되어 있다. 에폭시 수지중 가장 범용적인 DGEBA(diglycidyl ether of bisphenol-A)형 수지는 가교밀도가 낮아 고온에서의 기계적 성질이 좋지 못하기 때문에 선진 복합재료에 적용하기에는 곤란하다고 알려져 있다. 따라서 연구자들은 이관능성에 비하여 가교밀도가 높은 사관능성 수지를 도입하여 이러한 문제점의 해결을 시도하였으며, 대표적인 사관능성 수지계로는 TGDDM(tetraglycidyl diamino diphenyl methane)/DDS계가 잘 알려져 있다. TGDDM/DDS계는 높은 유리전이온도, 우수한 물성과 가공특성으로 인해 현재 대부분의 선진 복합재료에 대한 매트릭스 수지로 사용되고 있다. 그러나 이계는 상기의 우수한 물성에도 불구하고 고온습윤특성(hot/wet property)이 좋지 않다는 결점과 고밀도의 가교도 때문에 상당히 brittle한 물성을 지니고 있어 가벼운 충격에도 쉽게 파쇄되는 단점이 있다.^{14~23}

에폭시 수지에 대한 최근의 연구방향은 이 수지의 최대 결점인 brittleness 개선과 고온습윤특성의 향상에 초점을 두고 있으며 많은 연구자들이 이에 주력하고 있다.^{20~23} Brittleness 개선은 에폭시 수지뿐만 아니라 다른 대부분의 열경화성 수지연구의 최대 과제로서, CTBN(carboxyl terminated butadiene acrylonitrile)과 ATBN(amine terminated butadiene acrylonitrile) 등의 반응성 고무를 열경화

성 수지계에 도입하여 강인성(toughness)을 향상시키는 연구가 많이 이루어져 왔다.^{24~29} 이러한 반응성 고무는 에폭시 매트릭스 내에서 미세한 입자의 분산상을 형성함으로써, 수지에 유연성을 부여함과 동시에 외부에서 가해지는 충격을 흡수하는 역할을 하게 된다. 그러나 반응성 고무의 도입은 수지의 강인성은 향상되는 반면에 굴곡강도, 굴곡 탄성율, 유리전이온도 등 수지 고유의 물성을 저하시키는 역효과를 초래하게 된다. 따라서 최근에는 열가소성 고분자를 열경화성 수지계에 도입하여 강인성을 부여하려는 연구가 시도되고 있다.^{30~40} 대표적인 열가소성 고분자로는 polyetherimide, polyethersulfone과 polyhydantoin 등이 알려져 있다. 이들 열가소성 고분자의 강인성과 굴곡강도 등은 에폭시 수지에 비하여 월등히 우수하며, 굴곡탄성율, 유리전이온도 등은 비슷한 값을 가지기 때문에 에폭시 수지계에 도입되었을 경우, 수지 고유의 물성은 유지되면서 강인성 및 굴곡강도 등을 증진시킬 수 있을 것으로 기대된다.

고온흡습성은 에폭시 수지의 구조적인 문제로서 현재 사용되고 있는 TGDDM/DDS 계에 비해 보다 소수성 구조를 갖는 수지와 경화제를 개발함으로써 이러한 결점을 개선시킬 수 있다.

최근 Shell chemical사에서는 TGDDM/DDS 계의 고온흡습성을 개선할 목적으로 EPON HPT 1071, EPON HPT 1072 수지들과 EPON HPT 1061, EPON HPT 1062 경화제 등을 개발하였으나 아직 이들에 관한 연구라고는 복합재료에의 응용에 관한 수편의 preprint를 제외하고는 거의 없는 실정이다.^{41~44}

따라서 본 연구에서는 기존의 경화제 가운데 방향족 디아민계 DDS를 선정하여, EPON HPT 1071/DDS계에 강인성을 향상시켜 줄 목적으로 열가소성 고분자인 polyetherimide(PEI)를 도입하여, PEI 수지의 개질화에 따른 고성능 에폭시 수지의 물성 변화를 고찰하였다. 또한 개질된 PEI를 고성능 에폭시 수지계에 도입시 경화된 에폭시 수지의 고온습윤강도 및 내충격성 향상에 대해 미개질된 PEI계와 비교

검토하였다.

2. 실험

실험 재료.

에폭시 수지 및 경화제. 본 연구에서 사용한 EPON HPT™ 1071(이하 HPT 1071) 에폭시 수지는 Shell Chemical사에서 제공 받았으며, 화학명은 N,N,N',N'-tetraglycidyl- μ a, α -bis(4-aminophenyl)-p-diisopropylbenzene이며 기본물성을 Table 1에, 구조를 Fig. 1에 나타내었다. Diaminodiphenyl sulfone(이하 DDS) 경화제는 Ciba Geigy사로부터 Hardner HT 976을 제공받아 사용하였으며 기본물성을 Table 1에, 구조를 Fig. 1에 도시하였다.

열 가소성 고분자. 에폭시 수지의 강인성(toughness)을 향상시킬 목적으로 General Electric사의 수평균 분자량이 20,000인 polyetherimide(이하 PEI, 상품명: ULTEM 1000)를 사용하였으며, 이의 구조를 Fig. 1에 도시하였고 기본적인 성질을 Table 2에 나타내었다.

용매. Dichloromethane은 공업용을 소량의 P₂O₅를 넣고 3시간동안 환류시킨 후 증류하여 사용하였다. 공업용 dioxane은 소량의 Na를 가하여 4시간동안 환류시키고 나서 증류하여 사용하였다. N,N-Di-

methylformamide(이하 DMF)는 공업용에 소량의 nin hydrin과 phthalic anhydride를 가한 후 3~4시간 동안 환류시키고 나서 증류하여 사용하였으며, 사용 중에는 4Å molecular sieve를 담귀 보관하였다. 이외에 사용한 시약들은 공업용을 증류하여 사용하였다.

PEI의 개질.

PEI의 분말화. Chip 형태의 PEI 10 g을 무게조성비가 1 : 1인 dichloromethane과 dioxane의 공용매 200 g에 녹인 후 이 용액을 1000 ml의 n-hexane에 서서히 가하여 침상형태의 침전물을 얻었으며, 이 침전물을 여과하여 n-hexane을 제거한 후 여과물을 80℃로 유지되는 진공 건조기에서 무게 변화가 없을 때까지 건조시켜 미세한 분말형태의 PEI를 얻었다.

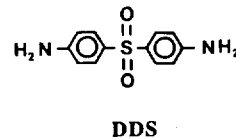
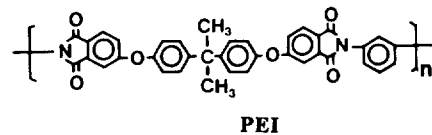
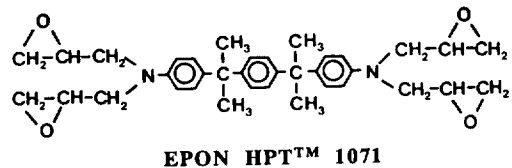


Table 1. Typical Properties of EPON HPT Resin 1071 and DDS Curing Agent

	Resin	Curing agent
		crystalline solid
Physical form	Dark	
Epoxy equivalent weight	150~170	
Melting point*	50℃	175~176℃
Melting viscosity (110℃)	18~22poise (Brook field)	
Glass transition temperature	22.8℃ (DSC)	
Equivalent weight/active hydrogen		61.6

* ASTM D3461, Mettler, 1℃/min

Fig. 1. The structure illustration of EPON HPT™ resin 1071, DDS curing agent, and polyetherimide.

Table 2. Typical Properties of Polyetherimide at Room Temperature

Molecular Weight	20,000
Tensile Strength[MPa]	104.88
Flexural Modulus[GPa]	3.3
Flexural Strength[MPa]	150
Fracture Energy[kJ/m ²]	2.5

* ULTEM 1000

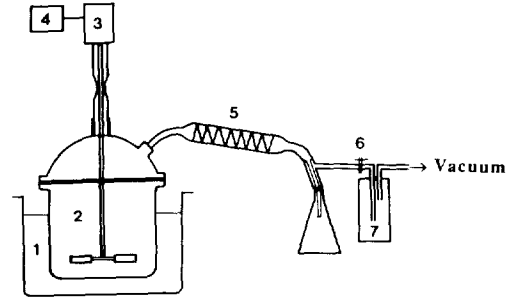
PEI의 개질반응. 앞에서 제조한 PEI분말을 70℃의 증류수에 충분히 분산시킨 후, 이 용액에 일정량의 NaOH수용액을 가하여 70℃에서 일정 시간동안 반응시킨 다음 생성된 침전물을 여과하였다. 잔존하는 NaOH를 제거하기 위해 여과물을 5회이상 증류수로 세척한 후 80℃의 진공 건조기에서 무게변화가 없을 때까지 건조시켜 개질된 PEI를 얻었다.

점도측정. 개질된 PEI(이하 mPEI)와 미개질 PEI(이하 uPEI)를 DMF의 희박용액(농도 : 0.05, 0.1, 0.15, 0.2 gPEI/100 ml DMF)으로 만든 다음, Ostwald 점도계를 사용하여 30℃가 유지되는 항온조에서 각각의 고유점도를 측정하였다.

에폭시 수지의 캐스팅과 경화. HPT 1071/DDS계, HPT 1071/DDS/uPEI계, HPT 1071/DDS/mPEI계를 각각 다른 방법으로 캐스팅하였다.

HPT 1071/DDS계. HPT 1071 수지를 150℃에서 녹인 다음, 용융된 수지와 DDS 경화제를 180℃로 유지되는 oil bath에서 20분간 격렬하게 교반하여 mixing하였다. 수지와 경화제의 혼합물을 175℃, 39 mmHg의 진공건조기에 넣고 교반하는 동안 주입된 개스들을 완전히 제거한 다음 150℃로 예열된 알루미늄 몰드에 캐스팅하였다. 캐스팅한 수지와 경화제의 혼합물을 열순환 오븐내에서 150℃에서 2시간, 200℃에서 4시간 동안 경화시켰다. HPT 1071/DDS계의 에폭사이드에 대한 아민의 당량비는 0.54로 고정하였다.

HPT 1071/DDS/uPEI계. HPT 1071 수지와 PEI를 상온에서 dichloromethane에 녹이고, 50℃의 Hot plate위에서 용매를 일부 제거한 다음, 용융된 수지와 PEI의 혼합물에 DDS를 가한 후, Fig. 2의 반응기에서 170℃, 100 mmHg의 조건에서 30분간 기계적으로 교반하면서 잔류용매를 완전히 제거하였다. 동일한 조건의 진공건조기에서 5분동안, 교반 중에 혼합물속에 주입된 공기방울을 완전히 제거하였다. 180℃로 예열된 알루미늄 몰드에 공기방울을 제거한 혼합물을 캐스팅하였으며, 캐스팅한 시편을 열순환 오븐내에서 180℃에서 2시간, 200℃에서 4시간 동안 경화시켰다.



1. Oil bath 2. Reaction flask 3. Motor
4. Transformer 5. Condenser 6. Three way valve
7. Trap

Fig. 2. Mixing apparatus for HPT 1071/DDS/PEI system.

HPT 1071/DDS/mPEI계. DDS와 개질한 PEI를 120℃에서 DMF에 녹이고, 여기에 미리 150℃에서 용융된 HPT 1071 수지를 가한 후, Fig. 2의 반응기에서 170℃, 100 mmHg의 조건으로 30분간 기계적으로 교반하면서 DMF를 완전히 제거한 다음, 동일한 조건의 진공건조기에서 공기방울을 제거하였으며, 그 다음은 HPT 1071/DDS/PEI계와 동일한 실험을 진행하였다.

기기분석.

시차열량분석(DSC). Dupont DSC를 이용하여 5~15 mg 정도의 소량의 시편을 crimped 알루미늄 cell을 사용하여 질소분위기 하에서 열분석을 행하였으며, 고순도 Indium으로 기기의 온도 및 열량을 보정하였고 reference cell로는 빈 알루미늄 cell을 사용하였다.

HPT 1071/DDS계 경화물의 경화정도를 알아보기 위하여 경화물의 일부를 취하여 10.0℃/min로 300℃까지 승온시켜서 얻은 DSC thermogram으로부터 잔열을 구하였다.

개질 처리 시간에 따른 PEI의 유리전이온도(T_g) 변화를 알아보기 위하여 10.0℃/min로 300℃까지 승온시켜서 얻은 DSC thermogram으로부터 T_g 를 구하였다. 개질한 PEI는 분말상을 30℃의 진공건조기에서 무게변화가 없을 때까지 건조시켜 시편을 제조

하였다. 또한 개질한 PEI와 HPT 1071 수지 사이의 반응여부를 확인하기 위하여 10.0°C/min로 300°C까지 승온시켜서 얻은 DSC thermogram으로부터 경화 반응열을 구하였다. DMF에 수지와 개질한 PEI를 녹인 다음 60°C 진공건조기에서 DMF를 제거하여 시편을 제조하였다.

적외선 분광분석. 시료를 KBr과 함께 분말로 만들어서 200 kg/m²의 압력으로 약 0.1 mm 두께의 필름으로 제조하였고, 측정기기는 Digilab사의 FTS-60을 사용하였으며 2 cm⁻¹ 분해능으로 16 scan하여 분석하였다.

주사 전자 현미경(SEM) 관찰. 시료를 상온에서 파쇄하여 파쇄단면을 ion sputter로 300Å의 두께의 금을 코팅한 후 가속전압 15 kV로 주사전자현미경 관찰을 하였으며 기기는 JEOL사의 JSM-35CF를 사용하였다.

기계적 성질.

강인성 시험. ASTM STP 381에 의거하여 1.0 mm/min의 cross head speed로 상온에서 7회 측정하여 평균 값을 취하였다.²⁸ 시편의 모양을 Fig. 3에 도시하였고, 측정기기는 Instron 1123을 사용하였다.

Fig. 3의 compact tension 시험으로부터 fracture toughness(K_{IC})는 다음의 식으로 구하였다.²⁸

$$K_{IC} = P_C \cdot Y \cdot a^{3/2} / (B \cdot W)$$

$$Y : 29.6 - 185.5(a/W) + 655.7(a/W)^2 - 1017(a/W)^3 + 638.9(a/W)^4$$

P_C : load at crack initiation

W : width of specimen

B : thickness of specimen

a : crack length, Y : correction factor

K_{IC}값은 다음 식에 의해 fracture energy(G_{IC})값으로 전환하였다.³⁰

$$G_{IC} = \frac{K_{IC}^2}{E} (1 - \nu)^2$$

E는 탄성률이고 ν는 Poisson's ratio(=0.4)이다.

굴곡시험. 시편은 ASTM D790에 의거하여 상온에서 1.0 mm/min의 변형속도로 측정하였고 시편모양을 Fig. 3에 도시하였으며 측정기기는 강인성시험 때와 동일한 것을 사용하였다.²⁹

굴곡 성질은 Fig. 3에서 시편을 W=25 mm, L=80 mm, T=3.2 mm의 크기로 제조하여 측정하였다.²⁹ 굴곡강도 및 굴곡탄성률을 구하는 식은 다음과 같다.

$$S = 3PL/2bd^2$$

P : load at a given point on the load-deflection curve

L : support span

b : width of beam tested

d : depth of beam tested

$$E = L^3 m / 4bd^3$$

m : slope of the tangent to the initial straight-line portion of the load-deflection curve

결과 및 고찰

Polyetherimide를 실험에서 소개한 방법에 의해

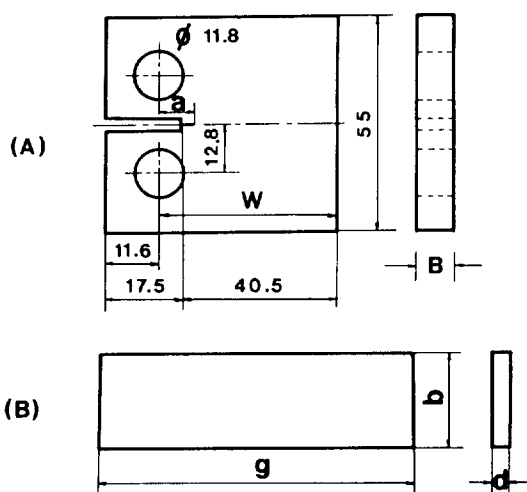


Fig. 3. Specimen dimension for the fracture toughness (A) and flexural properties measurements (B).

분말로 만든 다음, 분말 PEI를 일정 농도의 NaOH 수용액에서 70°C의 반응온도에서 30분, 90분, 180분 간 각각 반응시켜 개질하였고, PEI의 가수분해반응에 의해 예상되는 구조는 Fig. 4와 같다.

개질하지 않은 PEI를 uPEI, 30분, 90분, 180분간 처리하여 개질된 PEI를 각각 mPEI-30, mPEI-90, mPEI-180으로 명명하였고, 그림으로부터 PEI 주쇄에 카르복실기와 2°아민의 반응기가 도입된 것을 볼 수 있으며 이를 적외선 분광분석으로 확인하였다.

Fig. 5에 uPEI 및 mPEI의 적외선 분광분석 스펙트럼을 표시하였다. Fig. 5A는 미개질 PEI의 transmission spectrum을 나타낸다. C-O stretching mode가 1240 cm⁻¹에 나타나고 있으며, 1280 cm⁻¹에 aromatic C-N vibration이, 그리고 1606 cm⁻¹에 aromatic C=C vibration이 나타나고 있다. 또한 CO-N-CO peak가 1730 cm⁻¹ 위치에 나타나고, 1365 cm⁻¹와 1450 cm⁻¹에 각각 C-(CH₃)₂와 C-CH₃의 peak가 나타나고 있다.

PEI의 개질화 시간이 30분에서 180분으로 증가함에 따라(Fig. 5B-D), 3600~3200 cm⁻¹ 영역에 새롭게 carboxylic acid의 OH stretching peak가 증가함을 알 수 있다. 이는 PEI의 가수분해가 진행함에 따라 imide ring의 일부가 chain scission에 의해 car-

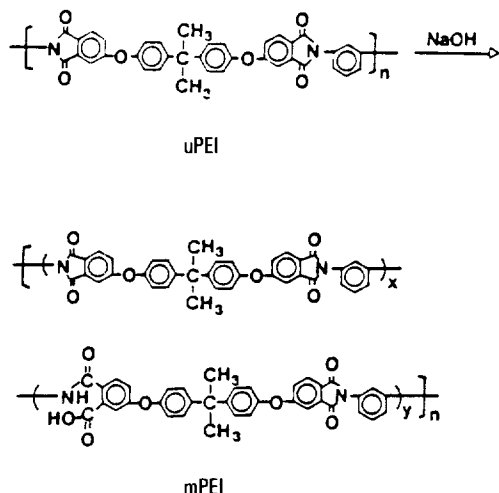


Fig. 4. Schematic diagram for the hydrolysis of polyetherimide.

boxylic acid로 변하기 때문이다. 이 때 함께 형성되는 2° amine은 3600~3200 cm⁻¹ 영역에 약하게 나타나게 되는데 스펙트럼상에서 OH peak와 중첩되게 나타나 구별하기가 어렵다. 또한 1240 cm⁻¹ 영역에 나타나는 C-O stretching도 PEI의 개질화가 진행됨에 따라 intensity가 증가함을 알 수 있다. 이상의 특성피크를 통해 PEI의 개질화에 따라 imide ring의 개환반응으로 인해 새로운 carboxylic acid와 2° amine이 형성되었음을 확인할 수 있으며, 이들의 생성량도 처리시간이 증가할 수록 함께 증가함을 알 수 있다.

PEI의 개질반응에서 이미드 고리가 개환되면 amide 결합이 형성되기 때문에 본 실험의 조건에서는 이 amide 결합이 안정할 것으로 생각되나, 이것을 확인하기 위하여 uPEI 및 mPEI의 고유점도를 측정하여 Table 3에 나타내었다. 표에서 볼 수 있듯이 uPEI와 mPEI의 고유점도값들이 거의 비슷한 값

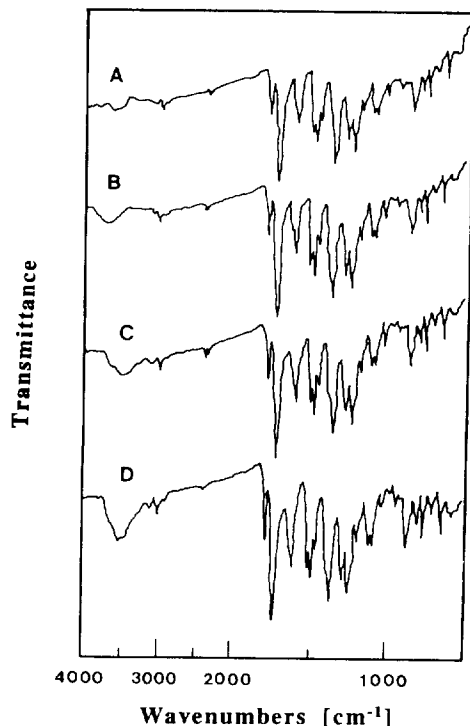


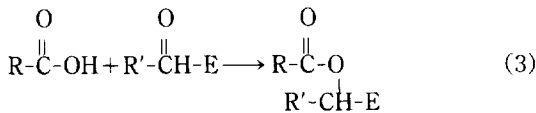
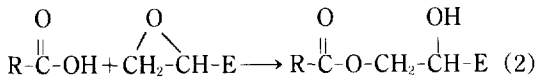
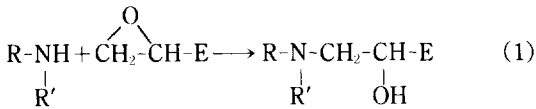
Fig. 5. Infrared spectra of uPEI (A), mPEI-30 (B), mPEI-90 (C), and mPEI-180 (D).

Table 3. The Limiting Viscosity Number of uPEI and mPEI

	uPEI	mPEI-30	mPEI-90	mPEI-180
limiting viscosity number	0.262	0.262	0.264	0.267

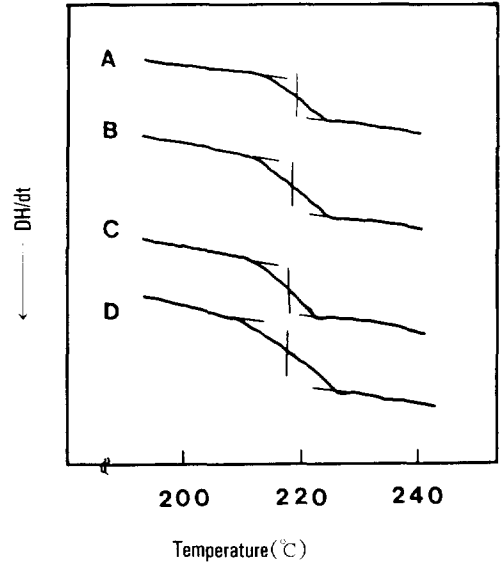
을 가지는 것으로 보아 주쇄에서의 분해는 일어나지 않았음을 알 수 있다. 또한 Fig. 6에 10°C/min로 scan한 uPEI, mPEI의 DSC thermogram을 도사하였다. 그림으로부터 모든 시료에 대해 T_g 가 거의 비슷한 값을 나타남을 볼 수 있다. 이로부터 역시 PEI의 개질반응동안 주쇄에서의 분해는 일어나지 않았다는 것을 확인할 수 있었다.

개질된 PEI에는 카르복실기와 2° 아민이 존재하므로 에폭시 수지와 다음의 반응이 일어날 수 있다.



식(1)은 2° 아민과 에폭사이드 반응을 나타내며, 식(2)와 (3)은 에스테르화 반응을 나타내고 있다.

개질한 PEI와 HPT 1071 수지와 반응이 일어나는지를 확인하기 위해 PEI 농도를 5 wt%로 고정시킨 HPT 1071/uPEI, HPT 1071/mPEI-30, 90, 180을 10.0°C/min으로 scan하였다. HPT 1071/uPEI계에서는 나타나지 않는 발열 피크가 HPT 1071/mPEI계에서는 173°C에서 나타났고, 개질화도가 증가할수록 발열피크는 증가하였으며 HPT 1071/mPEI-30는 0.17 cal/g, HPT 1071/mPEI-90는 0.77 cal/g, HPT 1071/mPEI-180는 0.84 cal/g의 값을 얻었다. 이상으로부터 PEI에 형성된 관능기들이 에폭시 경화반응

**Fig. 6.** DSC scans at heating rate of 10°C/min for uPEI (A), mPEI-30 (B), mPEI-90 (C), and mPEI-180 (D).

에 참여하여 화학적 결합을 형성함을 알 수 있었다.

일반적으로 에폭시 수지는 인장강도, 인장탄성률 등은 뛰어나나 파쇄에너지, 굴곡강도 등은 비교적 낮은 값을 갖는다(4). 본 실험에서 에폭시 수지의 개질제로 사용한 Polyetherimide의 경우 Table 2에서 보는 바와 같이 인장강도, 굴곡강도, 파쇄에너지 등은 매우 높은 값을 지니고 있다. 따라서 본 연구에서는 모든 계에 대해 에폭시 수지의 열등한 성질인 파쇄에너지, 굴곡강도 등에 관하여 고찰하였다.

Fig. 7에서 HD/mPEI계와 HD/uPEI의 fracture toughness 값을 PEI 농도의 함수로 도사하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 fracture toughness가 5 wt%의 mPEI 농도까지는 급격하게 증가하다가 이후 점진적으로 증가하는 경향을 보이고 있다. mPEI 중에서는 개질화도가 낮은 mPEI가 도입된 계열수록 fracture toughness 값이 비교적 큰 값을 가짐을 그림으로부터 볼 수 있다. PEI의 농도가 일정한 경우 HD3/uPEI계에 비해 HD3/mPEI계가 물성이 월등히 우수함을 알 수 있다. 경화가 진행됨에 따라 uPEI와 mPEI 둘다 상분리가 일어나며, 최종적으로 분산상의 입자를 형성하게 된다. uPEI계의 경우 분산상의

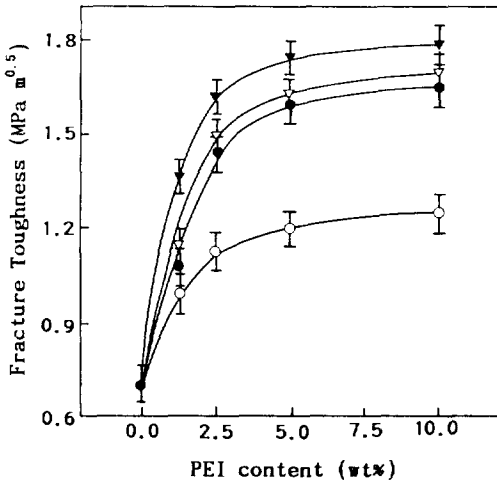


Fig. 7. Fracture toughness as a function of PEI content for HD/mPEI (○), HD/mPEI-30 (▼), HD/mPEI-90 (▽), and HD/mPEI-180 (●).

uPEI 입자와 에폭시 매트릭스가 단지 물리적인 결합을 이루지만, mPEI계の場合は 식 (1), (2), (3)에 보는 바와 같이 화학적인 결합을 하므로 계면에서의 접착력이 상당히 향상된다. 따라서 이러한 이유로 기계적 및 형태학적인 물성 차이가 생긴다고 사료된다. Bascom은 반응성기가 없는 고무를 에폭시계에 도입하여 에폭시-CTBN 계와 비교한 결과 둘다 상분리가 일어나 비슷한 크기의 고무입자가 분산상에 존재하나 fracture toughness의 값은 에폭시-CTBN 계가 월등히 높다고 보고한 바 있으며, 그러한 차이는 분산상의 고무입자와 매트릭스 수지와의 계면접착력에 기인한다고 주장하였다(39).

Fig. 8에 HD/uPEI 및 HD/mPEI계의 굴곡강도를 PEI 농도의 함수로써 표시하였다. 그림에서 보듯이 uPEI가 도입된 계에 비해 mPEI계가 비교적 높은 굴곡강도를 나타내고 있음을 알 수 있다. 이는 HD3/mPEI의 fracture toughness가 HD3/uPEI계 보다 높은 값을 갖는 이유와 같다. 즉 분산상의 PEI 입자와 에폭시 매트릭스와의 계면접착력이 화학적 결합을 한 mPEI계가 보다 더 크기 때문에 굴곡강도는 증가한다고 생각된다.

한편 5 wt%의 mPEI 농도까지는 굴곡강도가 급격

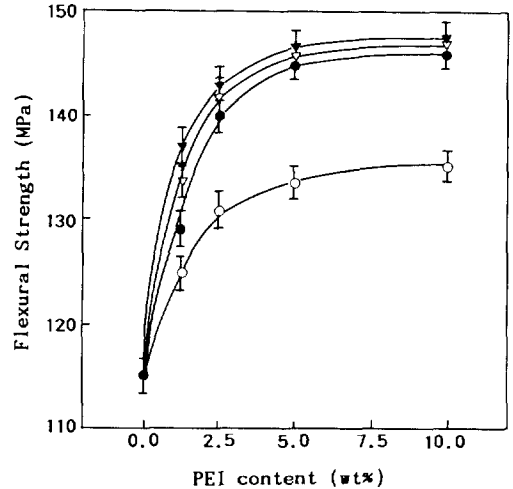


Fig. 8. Flexural strength as a function of PEI content for HD/PEI (○), HD/mPEI-30 (▼), HD/mPEI-90 (▽), and HD/mPEI-180 (●).

하게 증가하다가 그 이상의 농도에서는 비교적 완만하게 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 분산상에 존재하는 mPEI의 굴곡강도 값에 기인한다고 생각한다. 즉 일정농도까지는 분산상의 mPEI의 농도가 증가할수록 증가하나 그 값이 PEI의 고유한 값에 접근하게 되면 mPEI의 농도가 증가하더라도 큰 변화가 없게된다. 본 실험의 결과 약 5 wt%의 mPEI 농도에서 상기 현상이 나타남을 알 수 있었다.

결론

HPT 1071을 에폭시 수지로, DDS를 경화제로 선정하여 이 계에 열가소성 고분자인 PEI를 도입하여 강인성을 향상시키고자 했다. 이 계에 대하여 PEI 농도와 개질화도가 에폭시 경화물의 강인성과 기계적 물성에 미치는 영향을 고찰하였으며, 이들 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 에폭시 수지와의 반응성을 증가시키기 위해 PEI를 가수분해시켰으며, 개질된 PEI는 적외선 분광분석 결과 반응성기가 도입되었음을 확인하였다.
2. 개질 PEI는 점성도 및 유리전이온도를 측정하여 미개질 PEI와 비교시 거의 같은 값을 가지는 것

으로 보아 고분자 주쇄에서의 분해는 일어나지 않았음을 알 수 있었다.

3. 개질 PEI/에폭시계의 기계적 물성은 미개질 PEI/에폭시 계에 비해 월등히 우수하였다.

4. 개질 PEI/에폭시계에서 개질 PEI 농도가 증가할수록 기계적 물성은 향상 되었으며, 동일한 PEI 농도에서는 개질화도가 감소할수록 기계적 물성은 증가하였다.

감사의 글 : 본 연구는 1992년도 서울공대 교육연구재단의 대학발전기금에 의해 이루어 진 것입니다. 연구비를 지원하여 주신 서울공대 교육연구재단에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. C. A. May, "Epoxy Resin Chemistry and Technology", Ed. C. A. May, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, pp. 1-8 (1988).
2. R. S. Bauer, "Epoxy Resin Chemistry I", American Chemical Society, Washington, D. C. (1979).
3. R. S. Bauer, "Epoxy Resin Chemistry II", American Chemical Society, Washington, D. C. (1983).
4. May and Tanaka, "Epoxy Resins Chemistry and Technology", Marcel Dekker, Inc., New York and Basel (1983).
5. G. Lubin, "Handbook of Composite", Van Nostrand Reinhold Company, New York, pp. 57-58 (1984).
6. U. S. Tariff Commission, Synthetic Organic Chemicals : U. S. Production and Sales of Plastics and Resin Materials.
7. Modern Plastics, January issue (1968-1984).
8. C. E. Browning, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 16 (1978).
9. E. L. McKangue, J. D. Reynold, and J. E. Haskin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 1643 (1978).
10. A. Apicella, L. Nicolais, G. Astarita, and E. Drioli, *Polymer*, **20**(9), 1143 (1979).
11. J. Mijovic, J. Kim, and J. Slaby, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 144 (1984).
12. A. F. Yee and R. A. Pearson, "Toughening Mechanism in Elastomer Modified Epoxy Resins" NA-SACR-3718 (1983) and NASA-3852 (1984).
13. C. K. Riew, "Rubber-Toughened Plastics", American Chemical Society, Washington, D. C. (1989).
14. A. V. Pocius, W. J. Schultz and R. E. Adam, *Proc. Adhesion Soc.*, p. 4, Hilton Head (1986).
15. L. T. Manzione and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 889 (1981).
16. L. T. Manzione and J. K. Gillham, *ibid.*, **26**, 907 (1981).
17. H. N. Nae, S. Reich and Z. Nir, "Rubber-Modified Thermoset Resins", American Chemical Society, 218 (1984).
18. R. S. Bauer, 18th international SAMPE Technical Conference, October 7-9, pp. 510-519 (1986).
19. L. C. Chan, J. K. Gillham, A. J. Kinloch, and S. J. Shaw, "Rubber-Modified Thermoset Resins", American Chemical Society, p. 261 (1984).
20. S. Henry and Y. Hsieh, 34th International SAMPE Symposium May 8-11, 884 (1989).
21. H. Younghing, W. Huigong and Z. Xiping, 34th International SAMPE Symposium May 8-11, 875 (1989).
22. B. L. Riley, V8/GR. MK5 Air frame composite application, in proceedings of the second international conference on fiber reinforced composites, Inst. of Mech.Eng., Publication C33/86, p.153 (1986).
23. R. S. Rayhava, 28th National SAMPE Conference 28, 367 (1983).
24. M. S. Selton, P. T. McGrail, J. A. Peacock, S. P. Wilknsn, R. A. Crick, M. Davies, G. Almen, 19th International SAMPE Technical Conference, 19, 700 (1987).
25. D. A. Shimp, F. A. Hudock, W. S. Boho, 18th International SAMPE Technical Conference, 18, 851 (1986).
26. P. Steiner, J. M. Browne, M. T. Blain, J. M. McKillen, *ibid.*, **18**, 851 (1986).
27. H. D. Stenzenberger, P. Konig, M. Herzog, W. Romer, S. Pierce, and M. Canning, 32nd International SAMPE Symposium, 32, 44 (1987).
28. A. Okamoto, *Poym. Eng. Sci.*, **23**, 222 (1983).
29. E. M. Yorkgitis, N. S. Eiss, et al., in "Epoxy Resins and Composites I", K. Dusek, Ed., Springer-Verlag, Berlin, pp. 79-109 (1986).
30. A. R. Siebert and C. K. Riew, Paper presented at the 161st ACS Meeting, Org. Coat. Plast. Div., Los Angeles, Cal. (1971).

31. R. A. Pearson and A. F. Yee, *Polym. Mater. Sci. Eng. Prepr.*, 316 (1983).
32. C. A. Finch, S. Hashemi, A. J. Kinloch, *Commun.*, **28**, 322 (1987).
33. J. M. Barton, in "Epoxy Resins and Composites I", K. Dusek, Ed., Springer-Verlag, Berlin, pp. 111-154 (1986).
34. R. E. Fines and J. P. Bartolomucci, in "Engineering Plastics", J. N. Epel, S. Newman, and R. B. Seymour, Eds., ASM INTERNATIONAL, pp.156-158 (1988).
35. C. B. Bucknall, "Toughened Plastics", London, Applied Science (1977).
36. A. J. Kinloch, D. L. Hunston, *J. Mater. Sci. Lett.*, **6**, 137 (1987).
37. S. C. Kuns-Douglass, P. W. R. Beaumont, M. F. Ashby, *J. Mater. Sci.*, **15**, 1109 (1980).
38. R. B. Bauer, H. D. Stenzenberger, 34th International SAMPE Symposium, May 8-11, 899 (1989).
39. W. D. Bascom, R. Y. Ting, and R. J. Moulton, *J. Mat. Sci.*, **16**, 2697 (1981).
40. M. S. Sefton, P. T. McGrail, and J. A. Peacock, The Proceedings of International 32nd SAMPE Symposium, May, p. 700 (1987).
41. R. S. Bauer, A. G. Filippov, L. M. Sclandt, and W. V. Breitigana, The Proceedings of 32nd International SAMPE Symposium, April 6-9, pp. 1104-1113 (1987).
42. R. S. Bauer, The Proceedings of 33rd International SAMPE Symposium, March 7-10, pp. 1385-1393 (1988).
43. R. S. Bauer, The Proceedings of 34th International SAMPE Symposium, May 7-11, pp. 1889-1900 (1989).
44. L. M. Schlaudt, R. S. Bauer and C. A. Blackburn, The Proceedings of 34th International SAMPE Symposium, May 8-11, pp. 917-928 (1989).