

Poly(amic acid) (PAA)를 함유한 에폭시 수지의 제조 및 물성 향상

이용택[†] · 배성호 · 박병천*

경희대학교 환경·응용화학부, *삼성전기(주)

(2000년 10월 6일 접수)

Preparation and Properties Enhancement of Epoxy Resin Employing Poly(amic acid) (PAA)

Yong Taek Lee[†], Sung Ho Bae, and Byung Chun Park*

College of Environment and Applied Chemistry, Kyung Hee University, Gyeonggi-Do 449-701, Korea

*Samsung Electro-mechanics Co. Ltd., Yongin-Si, Gyeonggi-Do 449-701, Korea

[†]e-mail : yongtaelee@khu.ac.kr

(Received October 6, 2000)

요약: 전자재료 및 복합재료의 매질 등에 널리 사용되고 있는 에폭시 수지중 *N,N'*-diglycidylaniline에 폴리이미드의 전구체로서 poly(amic acid) (PAA)를 도입하여 에폭시의 물성을 향상시키기 위해, PAA의 함량과 이미드화 정도를 조절하여 상호 침투형 고분자 형식 (IPN's)으로 중합하였다. FT-IR과 고유점도 측정으로 반응을 확인하였으며 TGA, DSC, TMA, UTM, SEM을 사용하여 열적, 기계적 특성 및 표면구조를 측정하였다. 그 결과 PAA함량의 증가에 따라 내열성의 향상과 유리전이온도의 감소 및 열팽창계수의 감소를 나타내었으며, PAA첨가후 에폭시의 기계적 특성이 향상되었다. 내충격성은 PAA 함량에 따라 920~2412 J/m의 값을 나타내었고 PAA 분절들이 에폭시 네트워크에서의 강인화제로서 내충격성을 향상시켰음을 알 수 있었다.

ABSTRACT: Epoxy resin based upon the *N,N'*-diglycidylaniline which is widely used in optic, electronic and composite material. We modified this epoxy resin with poly(amic acid) (PAA) that is a precursor of polyimide. To improve the mechanical property we controlled PAA content and imidization ratio. PI-modified epoxy blends were prepared for the formation of IPN structure. The possible reaction in the epoxy resin/PAA blends were investigated by FT-IR and inherent viscosity techniques. Thermal properties are measured by TGA, DSC, and TMA. Mechanical properties are measured by UTM and impact test machine. Morphology is investigated by SEM. Thermal stability improved with increasing the content of PAA in blends. As the content of PAA increases in blend, the glass transition temperature and thermal expansion coefficient decreases. Increasing impact strengths in J/m in the range of 920~2412 were observed in blends. The PAA segment may act as a toughening agent in the epoxy networks, thus contributing the impact strength improvement of the blends.

Keywords: epoxy blends, polyamic acid, polyimide, mechanical property, IPN.

서 론

에폭시 수지는 대표적인 열경화성 수지의 하나로 열적, 기계적, 화학적 그리고 전기적 성질이 우수하

고 높은 인장강도와 탄성률을 가지며 내열성, 내약품성 및 치수 안정성이 우수하여 접착제로부터 봉지재 및 도료, 전기절연체, 전자부품재료, 토목, 건축용 및 복합재료의 매질 등에 널리 사용되고 있다.¹⁻⁴ 그러나

에폭시 수지는 경화반응 후 냉각에 따른 내부응력의 발생 및 높은 가교밀도에 의해 구조적으로 잘 깨지는 성질 때문에 내충격성이 요구되는 고성능 구조재료의 용도에 제약을 받아왔다. 이러한 에폭시 수지의 취성적인 성질을 개선하기 위해 에폭시 수지 자체의 화학적 구조를 변화시켜 내부응력을 떨어뜨리는 방법과,^{3,4} 고무성분이나 무기물과 같은 제 2성분과의 블렌딩에 의한 방법이 알려져 왔다. 전자의 경우는 에폭시 수지 자체에 극성기를 도입하거나 에폭시 주쇄의 페닐기 대신 바이페닐기 및 나프탈렌기의 도입으로 가능하며, 후자의 경우는 제 2성분과의 블렌딩으로 열팽창계수나 탄성계수를 감소시킨다. 그러나 탄성체의 경우 불포화 이중결합으로 인해 열 안정성과 산화 안정성이 낮아지므로 경화물의 물성저하가 발생, 즉 낮은 유리전이온도를 갖는 액상고무의 첨가로 인해 에폭시 수지의 고유특성인 고탄성률과 고내열성을 저하시키는 결과를 초래하였다.⁵⁻¹³ 일반적으로 반도체 봉지재 및 적층판 등의 주요한 전기, 전자재료 및 복합재료 등은 내충격성과 동시에 고내열성이 요구되고 있다.

현재 열경화성 에폭시 수지의 개질에 있어서 열경화성 수지를 사용하는 것은 에폭시 수지 자체의 내열성을 떨어뜨리지 않지만, 에폭시 수지의 경화반응에 따른 내부응력 증가를 낮출 수 없기 때문에 내충격재료로 부적합하다. 또한 전기적 성질(낮은 유전율) 및 열적 성질(높은 유리전이온도)이 우수한 열가소성 수지인 폴리에테르설폰과의 블렌딩은 반도체의 인쇄회로기판 봉지재의 재료로서의 응용성을 갖는다. 하지만 경화과정을 통해 상분리 거동을 보임으로써 광학적으로 투명하면서 강인화된 광·전자재료로서는 부적합하다고 알려져 있다.¹⁴⁻¹⁶ 하지만 이러한 결점을 보완하는 방법으로 상호 침투형 고분자 형식에 의한 개질화를 들 수 있는데, 이는 경화과정을 통해 고분자 사슬간의 굳은 결합력이 형성되어, 우수한 물성치를 기대할 수 있다고 본다.

본 연구에서는 무기물과 비교하여 비교적 낮은 수분 흡수율, 높은 유전 파괴능, 내충격성과 동시에 좋은 열적·기계적 성질을 가지고 있는 열경화성 폴리이미드의 전구체인 폴리아미산을 사용하여,¹⁷⁻¹⁹ 상호 침투형 고분자 형식으로²⁰ 반응시킨 후 에폭시 수지 자체의 특성을 변화시키지 않고, 내충격성과 동시에

고내열성이 요구되는 고성능 구조재료 및 전기·전자재료로서의 개질화된 에폭시 수지를 제조하여 열적·기계적 특성을 향상시키는 것을 목적으로 하고 있다.

실 험

재 료. 폴리이미드(PI)의 전구체인 폴리아미산(PAA)을 합성하기 위해서 디아민으로는 4,4'-oxydianiline (Aldrich Chem. Co., 98% ; ODA)를 선택하였으며, 산무수물로는 pyromellitic dianhydride (Aldrich Chem. Co., 97% ; PMDA)를 선택하여 각각 THF 및 무수초산에서 재결정한 후, 충분히 탈용매시키고 70 °C에서 3일간 감압 건조하여 잔존 용매를 완전히 제거한 후 사용하였다. 에폭시 수지로는 폴리아미산과의 상용성에 실험적으로 가장 적합하다고 판단된, 개질화된 액상 형태의 *N,N'*-diglycidylaniline (GAN, Nipon Kayacu Co.)과 oxiranemethanamine (GOT, Nipon Kayacu Co.)를, 경화제로는 4,4'-diamino-3,3'-diethyldicyclohexylmethane (KAYAHARD A-A, Nipon Kayacu Co.)를 사용하였으며 그 구조를 Figure 1에 나타내었다.

합 성.

PAA의 합성: PMDA와 ODA간의 반응시 발열반응이 일어나므로, 중합열의 용이한 분산과 반응물의 균일한 분포를 위하여 용액중합을 하였으며, 반응시 단량체의 농도는 겔 효과의 방지와 반응성의 향상을 위하여 용매에 대하여 10 wt%의 농도로 실행하였다. PI의 전구체인 PAA의 합성경로에 따라 PMDA와 용매 *N*-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) 중의 미량 수분과의 부반응을 방지하기 위해, 먼저 ODA를 질소 분위기, 상온 하에서 NMP와 함께 10

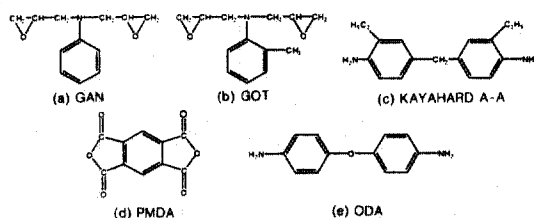


Figure 1. Structure of chemicals used in this study; (a) GAN, (b) GOT, (c) KAYAHARD A-A, (d) PMDA, and (e) ODA.

분간 교반하여 완전히 용해시킨 후, PMDA와 ODA의 몰비를 1.0 : 1.2, 1.0 : 1.1, 1.0 : 1.0, 1.0 : 0.95, 1.0 : 0.9로 하여 중합하면서 반응시간을 결정하기 위해 고유점도를 측정하였다.

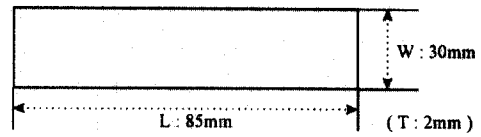
에폭시 수지 (GAYA)의 중합: 경화제인 KAYAHARD A-A의 몰비에 따른 개질 에폭시 수지인 GAN의 반응성을 확인하기 위하여 경화제의 각 몰비 (0.5~2.0 mol)에 따른 경화온도 및 TGA를 측정하여 최적의 반응 몰비를 정하였다. 그 결과 1.0 : 0.8 (에폭시 : 경화제 몰비)에서 가장 좋은 내열성 및 투명도를 나타내었고 이때의 경화온도 및 시간은 160 °C, 2 hr였다. 여기서 얻은 에폭시 경화물을 GAYA로 명칭하였다.

에폭시 수지 (GOYA)의 중합: 에폭시 수지 GOT에 경화제인 KAYAHARD A-A의 첨가량을 결정하기 위하여 화학 양론적 계산에 의해 첨가량 (PHR)을 결정하였으며 이에 따라 1.0 : 0.6의 몰비로 에폭시와 경화제를 혼합한 후 160 °C-2시간의 경화조건으로 얻은 에폭시 경화물을 GOYA로 명칭하였다.

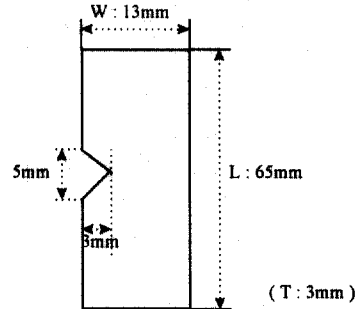
무게비에 따른 에폭시 수지와 PAA의 혼합: 에폭시 수지 (GAN)와 10 wt % PAA[PMDA : ODA (1.1 : 1.0)] solution을 무게비에 따라 교반시킨 후, 경화제를 첨가하였으며, 수분과의 부반응을 방지하기 위하여 질소 분위기, 상온하에서 실험을 행하였다. 또한 교반시간을 정하기 위해 교반시간에 따른 고유점도를 측정하였다. 점도 측정결과, PMDA/ODA (1.1 : 1)의 경우 5시간의 교반시간을 통해 더 이상의 점도 변화는 없었으며, 이에 따라 최적 반응시간을 5시간으로 정하였고, 경화과정을 통해 물성 측정용 시편을 제작하여 사용하였다.

에폭시 수지중 PAA의 이미드화 정도 조절: 이미드가 에폭시 수지의 내열성에 미치는 영향을 알아보기 위해 GAN과 물성이 거의 유사한 GOT에 20 wt %로 PMDA : ODA (1.1 : 1.0)의 PAA를 혼합한 후 경화과정 중 최종 이미드화 온도를 달리하여 (160, 180, 200, 220 °C) PAA의 이미드화 정도를 조절하였다. 이미드화 정도는 FT-IR spectrum 분석을 통하여 온도에 따른 PAA [PMDA : ODA (1.1 : 1.0)]의 상대적인 이미드화 정도를 구하였다.

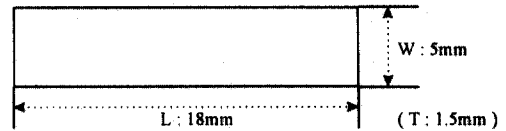
시편제조: 폴리이미드로 개질화된 에폭시 수지계의 열적·기계적 특성을 측정하기 위해 각 시편을 측정



(a) UTM (tensile strength and elongation at break)



(b) Impact test specimen



(c) TMA (coefficient of thermal expansion)

Figure 2. Test specimens of PI-modified epoxy resin system (W: width, L: length, T: thickness).

기기에 따라 표준 규격으로 제작하였으며, 시편의 모양은 Figure 2에 나타내었다.

물성측정. 반응시간에 따른 중합체의 고유점도의 변화를 측정하기 위하여, PAA를 정제한 무수 메탄올에 침적시켜 미반응 단량체를 제거한 후 여과하였다. 이를 50 °C에서 6시간 동안 감압건조시켜 완전히 탈용매시킨 후, 정제된 NMP에 0.5 g/dL의 농도로 용해시킨 후 30 °C에서 Ostwald 점도계를 사용하여 측정하였다. 중합체의 분자량은 분말상태의 PAA와 GAYA를 DMF에 용해시켜 0.47 μ m polypropylene membrane filter로 여과한 후 polystyrene을 표준시료로 GPC (Waters Co., Model 440)를 사용하여 측정하였다. 에폭시 수지와 PI의 경화과정을 통한 흡수대의 변화를 관찰하기 위해 FT-IR (Perkin-Elmer Co., System 2000)을 이용하여 500~4000 cm^{-1} 의 범위에서 측정하였다. 에폭시 수

지는 최적 반응물비의 경화제와 교반시킨 후, 경화온도를 알기 위해 온도에 따른 흡수대의 변화를 관찰하였고, PAA는 무수페탄올로 정제하여 정제된 분말을 KBr법으로 시편을 제작하여 온도와 시간에 따른 흡수대의 변화를 관찰하였다. 또한 폴리이미드로 개질된 에폭시 수지계는 경화 전과 경화 후, 이미드화 후의 흡수대의 변화를 온도와 시간에 따라 측정하였다. 열적 특성을 조사하기 위하여 TGA (Perkin-Elmer Co., TGA7)를 사용하였고, 조건은 승온속도 10 °C/min으로 질소 기류 하에서 측정하였다. 유리전이온도의 변화를 조사하기 위하여 시차 주사 열량계를 사용하여 40에서 300 °C의 온도 범위에서 승온속도 10 °C/min으로 질소 기류하에서 측정하였다. 열팽창계수를 측정하기 위하여 TMA (Shimadzu Co., TMA-50)를 사용했으며, 조건은 승온속도 10 °C/min으로 50에서 200 °C까지 질소 하에서 측정하였다. 인장강도와 신장률을 측정하기 위하여 UTM (Instron Co., Model 5566)을 사용하였다. 실험조건은 온도 25 °C, 상대습도 50%에서 cross-head speed 5 mm/min으로 측정하였으며 내충격성을 측정하기 위하여 내충격 시험기를 사용하였다. 실험조건은 온도 25 °C, 상대습도 50%에서 측정하였다. Impact propagation surface와 morphology를 측정하기 위하여 시편을 금 증착한 후 SEM (Leica Cambridge, Model Stereoscan 440)을 이용하여 5000~35000배로 관찰하였다.

결과 및 고찰

고유점도에 의한 반응시간 측정. 시간에 따른 고유점도의 변화를 통해 에폭시 수지와 경화제의 반응시간 및 PAA 합성시의 반응시간을 확인하였다. 경화제 첨가 후 에폭시 수지의 고유점도는 상온에서 3시간을 기점으로 2.2에서 2.4 dL/g으로 약 0.2 dL/g의 증가된 값을 보여주었다. 이 점도의 증가로 경화전에 에폭시 수지와 경화제가 선행적으로 반응하여 어느정도 사슬이 성장한 것을 알 수 있었으며, 시간의 경과에 따라 더 이상의 점도의 변화 없는 최적 반응시간을 3시간으로 정하였다. 또한 PAA 경우 1.1 : 1.0 (PMDA/ODA 몰비)의 합성반응중 시간에 따른 중합체의 고유점도는 상온에서 4시간을 기점으로 최대

고유점도값인 0.92 dL/g의 PAA가 합성되었고, 그 이상의 시간이 경과하여도 고유점도는 크게 변화하지 않으므로 최적 반응시간을 4시간으로 정하였다. 이는 축중합반응시 반응시간에 따른 중합을 증가가 반응이 평형상태에 도달하게 되면 반응시간에 관계없이 더 이상의 분자량 증가는 없으며, 일부 역반응 반응시간 지연에 따른 불순물 유입 증가로 인한 부분적인 해중합 발생이 원인이라 판단된다. 한편 에폭시 수지와 PAA의 교반시간을 정하기 위하여 PAA의 함량에 따른 고유점도의 값을 측정하였다. PAA[PMDA : ODA (1.1 : 1.0)]의 경우 각 함량에 따라 고유점도의 값은 상온에서 5시간의 교반시간을 기점으로 0.47~0.55 dL/g의 범위에서 더 이상의 점도의 변화는 없었으며, 전체적으로 시간경과에 따라 고유점도값의 감소를 확인할 수 있었다. 여기서 두 물질간의 평균 고유점도값으로 두 물질간의 반응에 의한 분자량의 증가는 없는 것으로 보이며, 부반응에 의한 불렌드물의 분해는 일어나지 않는 것을 알 수 있었다. 이로서 두 물질의 최적 반응시간을 5시간으로 정하였고 다른 반응에 있어서도 같은 조건으로 실험하였다.

Gel Permeation Chromatography (GPC)에 의한 PAA 분자량 측정. Dianhydride와 diamine의 반응물비를 조절함으로써 PAA의 분자량을 조절하였다. 고유점도가 더 이상 증가하지 않을 시점을 반응시간으로 하여 각각의 분자량을 측정하여 Table 1에 결과를 나타내었다. PMDA 함량이 증가할수록 반응시간은 증가하였다. PAA의 분자량은 PMDA 함량이 증가할수록 증가하였으며 1.1 : 1.0 (PMDA/ODA 몰비)에서 $M_n=50000$, $M_w=53000$ 으로 가장 높게 나타났다.

IR Spectrum 분석. 에폭시 수지계와 폴리이미드의 경화반응 및 이미드화를 IR spectrum 분석을 통하여 알아보았다. 에폭시 수지의 온도에 따른 경화거동을 Figure 3에 나타내었다. Figure 3(a), (b)는 본 실험에 사용한 에폭시 GAN과 경화제 KAYAHARD A-A를 나타낸다. 에폭시와 경화제를 교반후 경화조건에 따른 두 혼합물의 IR spectrum을 Figure 3(c), (d), (e)에 나타내었다. 1256, 1086, 833 cm^{-1} 에서 나타나는 epoxide (C-O-C) 흡수대는 다른 흡수대에 묻혀 있으므로 914 cm^{-1} 의

Table 1. Molecular Weight Measurement of PAA

PMDA/ODA	M_n	M_w	reaction time (hr)
0.90	9672	9871	3
0.95	14589	16931	3
1.00	23752	26897	4
1.10	49822	52791	4
1.20	37654	42791	5

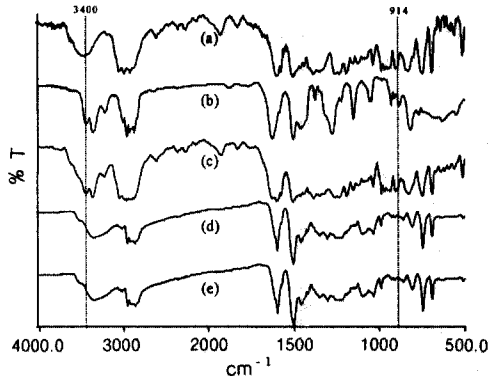


Figure 3. IR spectra of epoxy resin : (a) GAN, (b) KAYAHARD A-A, (c) GAYA 120 °C, (d) GAYA 160 °C, and (e) GAYA 220 °C.

epoxide (C-O-C) 흡수대로 에폭시의 경화반응을 확인할 수 있었다. Figure 3(c), (d)에 나타난 바와 같이 914 cm^{-1} 의 epoxide (C-O-C) 흡수대는 경화온도가 증가할수록 감소하다가, 160 °C 2시간의 경화조건을 기점으로 사라지는 것으로 나타났고 220 °C 1시간의 경화조건에서도 흡수대는 보여지지 않았다. 또한 3400 cm^{-1} 에서 나타나는 2차 아민의 흡수대는 경화온도가 증가할수록 1차 아민으로 변화한 것을 확인할 수 있었고 160 °C 2시간의 경화조건을 기점으로 220 °C 2시간의 경화조건과 비교할 때 더 이상 변화하지 않는 것을 보였다. 따라서 본 실험에서 에폭시의 경화조건을 160 °C 2시간으로 정하였다. Figure 4에서는 PAA의 이미드화 온도에 따른 IR spectrum을 나타내었다. Figure 4(a)에서 나타나는 3500과 3100 cm^{-1} 의 아민 (N-H) 흡수대는 이미드화 온도가 증가함에 따라 감소하다가 220 °C의 이미드화 온도를 기점으로 흡수대가 사라지는 것을 알 수 있었다. 또한 Figure 4(a)에 보이는 1650과 1670 cm^{-1} 사이의 amide carbonyl (C=O) 흡수대

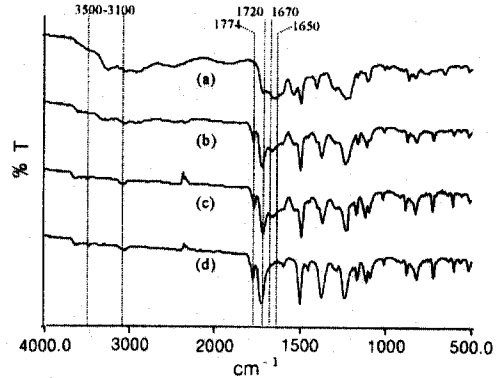


Figure 4. IR spectra of polyamic acid : (a) 80 °C (2 hr), (b) 160 °C (2 hr), (c) 220 °C (1 hr), and (d) 220 °C (4 hr).

는 이미드화 온도가 증가함에 따라 감소함을 보였으며 Figure 4(d)의 220 °C 4시간의 이미드화 조건에서 더 이상 변하지 않았다. 1774과 1720 cm^{-1} 의 imide carbonyl (C=O) 흡수대는 이미드화 온도의 증가에 따라 증가하였으며 220 °C 4시간을 기점으로 더 이상의 변화가 없었다. 이미드화 온도의 증가에 따른 amide carbonyl (C=O) 흡수대의 감소와 imide carbonyl (C=O) 흡수대의 증가로 이미드화가 진행되었음을 확인하였으므로 본 실험에서는 220 °C 4시간을 이미드화 조건으로 정하였다. Figure 5에서는 최종 이미드화 온도의 변화에 따른 이미드화 정도를 나타내었다. 이미드화도를 알아보기 위해서 반응과정을 통해 흡수대의 크기가 변하지 않는 1500 cm^{-1} 의 aromatic ring의 흡수대 (A_{1500})와 1774 cm^{-1} 의 imide carbonyl (C=O)의 흡수대 (A_{1774})의 크기 비를 측정하였다. 완전한 이미드화를 이루기 위해서는 300 °C 이상의 온도가 요구되나 PAA와 혼합된 에폭시 자체의 내열성의 문제로 인해 240 °C 4시간의 조건에서의 이미드화도에 대해 각 최종 이미드화 온도 (T)에 따른 상대적인 이미드화도 (relative imidization ratio, r (%))를 다음 식을 이용하여 구하였다.

Relative imidization ratio, r (%)

$$= (A_{1774}/A_{1500})_T / (A_{1774}/A_{1500})_{240^\circ\text{C}} \times 100$$

160 °C 2시간의 조건에서는 32%의 상대적 이미

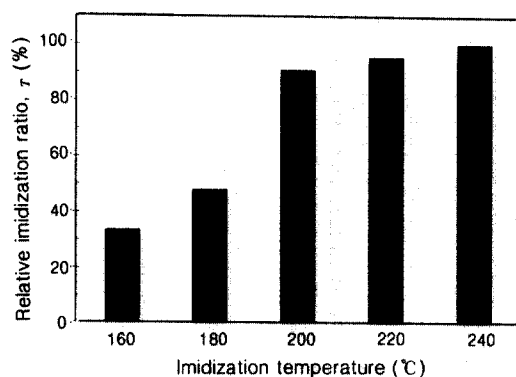


Figure 5. Relative imidization ratio, τ (%).

드화도를 나타내었고 180 °C 2시간의 조건을 거쳐 200 °C 2시간의 조건에서는 90%로 급격한 증가를 보였으며 220 °C 2시간의 조건에서는 95%의 상대적 이미드화도를 나타내었다.

열중량 분석에 의한 내열성 측정. 열중량 분석을 이용하여 개질화된 에폭시 수지의 내열성을 알아보았다. Figure 6에서 PAA 함량에 따른 개질화된 에폭시의 열중량 분석 결과를 나타냈다. 질량 10% 감소를 열분해 시작온도로 볼때 개질화 되기전의 에폭시는 350 °C에서 열분해를 시작하고 있다. 또한 PAA의 함량이 증가함에 따라 열분해 시작온도의 향상을 보이면서 50 wt%일 때 411 °C의 열분해 시작온도를 나타내었다. 그러나 함량이 60 wt%를 초과하면서 열분해 시작온도는 감소를 나타내었다. 이것은 경화과정을 통해 PAA에서 기화하는 용매와 물의 함량이 증가함에 따라 에폭시 수지 자체의 망상구조 형성을 방해함에 의한 것으로 보인다. Figure 7에서는 20 wt%로 에폭시에 첨가된 PAA의 이미드화도에 따른 개질화된 에폭시의 열중량분석 결과를 나타내었다. 최종 이미드화 조건의 조절에 따라 Figure 5에서 보였듯이 이미드화도의 차이를 나타내는데, Figure 7은 이미드화도의 증가에 따라 개질화된 에폭시의 내열성이 향상됨을 보여준다. 즉 Figure 6, Figure 7을 통해 볼 수 있듯이 열 안정성이 우수한 PI의 특성상, PAA의 함량과 이미드화 정도가 증가함에 따라 개질화된 에폭시 수지의 내열성이 향상되는 것을 볼 수 있다.

시차 주사 열량계 분석을 통한 유리전이온도 (T_g)

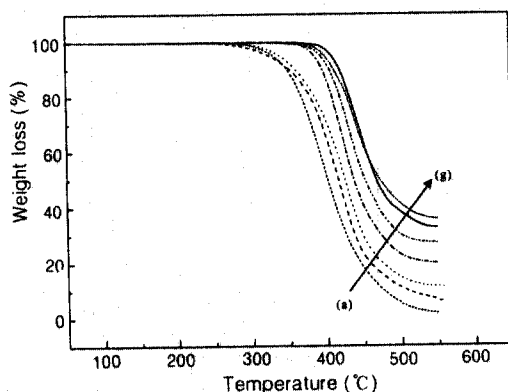


Figure 6. TGA thermograms : (a) GAYA, (b) PAA 10 wt%, (c) 20 wt%, (d) 30 wt%, (e) 40 wt%, (f) 50 wt%, and (g) 60 wt%.

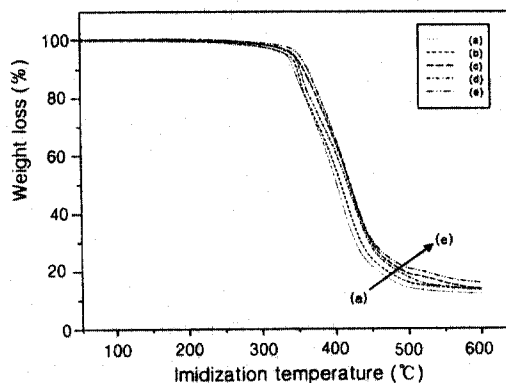


Figure 7. TGA thermograms : (a) GOYA, (b) 160 °C, (c) 180 °C, (d) 200 °C, and (e) 220 °C.

측정. 시차 주사 열량계를 사용하여 유리전이온도를 측정하여 Figure 8에 나타내었다. 에폭시의 유리전이온도는 PAA개질전 106 °C를 나타내나 개질후 PAA 함량의 증가에 따라 감소하여 PAA 함량 40 wt%에서 96 °C를 나타내었으며 그 이상의 PAA 함량에서 유리전이온도가 나타나지 않았다. 40 wt% 이상에서 유리전이온도의 소멸은 고분자-고분자간의 상호 침투에 의한 현상으로 보이며, PAA의 함량 증가에 따라 에폭시 수지가 완전히 고분자 망상구조안에 팽윤됨에 의해 나타나는 현상으로 보인다.²⁰ 40 wt%까지 PAA 함량 증가에 따른 유리전이온도의 감소는 에폭시 수지의 가교밀도를 떨어뜨림으로써 유동성

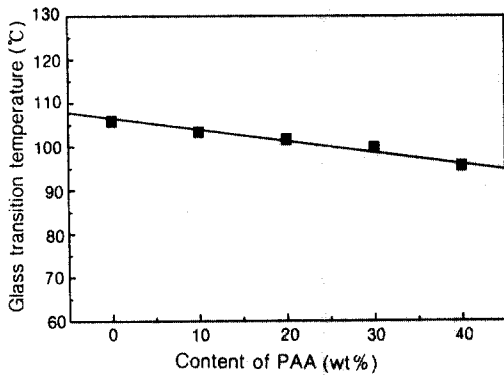


Figure 8. Relationship between T_g change and PAA content in the PI-modified epoxy resin system.

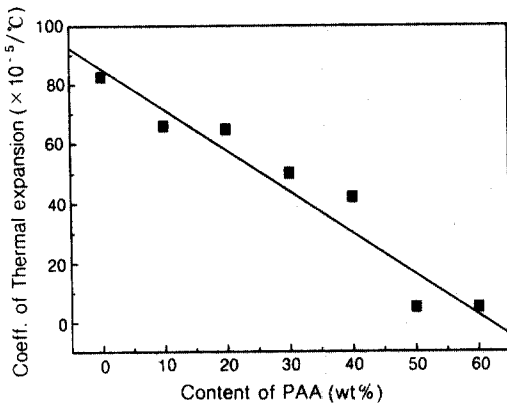


Figure 9. The plot of TMA according to the content change.

의 향상을 가져왔음을 알 수 있고, 이로 인해서 신장률과 내충격성의 향상을 예측할 수 있었다.

열팽창계수 분석기 (TMA)에 의한 열팽창계수 측정. 폴리이미드로 개질화된 에폭시 수지계의 열팽창계수의 변화는 TMA로 측정하여 Figure 9에 나타내었다. 그 결과 PAA의 함량증가에 따른 열팽창계수의 감소에서 PAA가 에폭시 수지 네트워크 안에서 저응력화제로서 작용하고 있음을 시사하고 있으며, 내열성의 증가와 내충격성의 향상을 예측할 수 있었다.

UTM에 의한 기계적 물성 측정. 폴리이미드로 개질화된 에폭시 수지계의 기계적 물성의 변화를 보기 위하여 ASTM D638M (인장강도, 신장률)과 D790-86 (내충격성)의 조건으로 실험을 수행하여

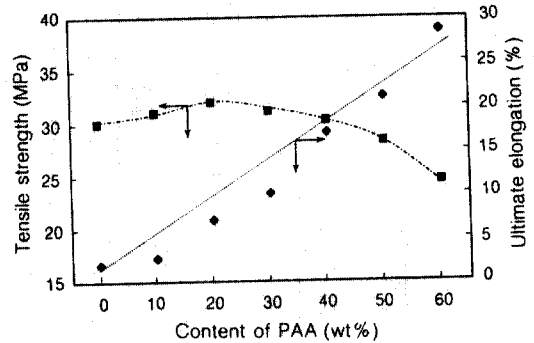


Figure 10. Tensile strength (◆) and ultimate elongation (■) of PI-modified epoxy resin system.

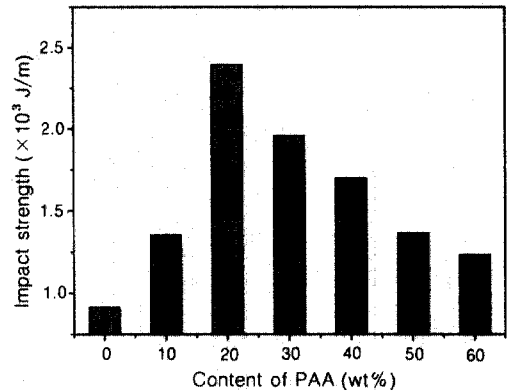


Figure 11. Impact properties of PI-modified epoxy resin system.

Figure 10, Figure 11에 나타내었다. Figure 10에서 보는 바와 같이 인장강도는 PAA의 함량이 10~20 wt%를 첨가하였을 경우 에폭시 수지만의 경화물에 비해서 약간 상승하는 경향을 보였으며, 30 wt% 이상에서 감소하는 경향을 보였다. 이 결과로 비교적 적은 양의 PAA가 첨가될 경우 에폭시 네트워크 주변의 자유부피를 감소시키며, 이로 인해 네트워크 내의 분절들의 유동성이 감소되고 네트워크간의 물리적인 interlock가 유발되어 네트워크 자체의 기계적 물성저하를 방지하는 것으로 생각된다. 또한 많은 양의 PAA가 첨가될 경우에는 PAA만의 domain의 형성으로 인한 상분리로 에폭시 네트워크의 형성 자체를 PAA가 방해하는 결과가 되어 물성이 저하되는 것으로 생각된다.²¹ PAA의 함량에 따른 신장율의 그래

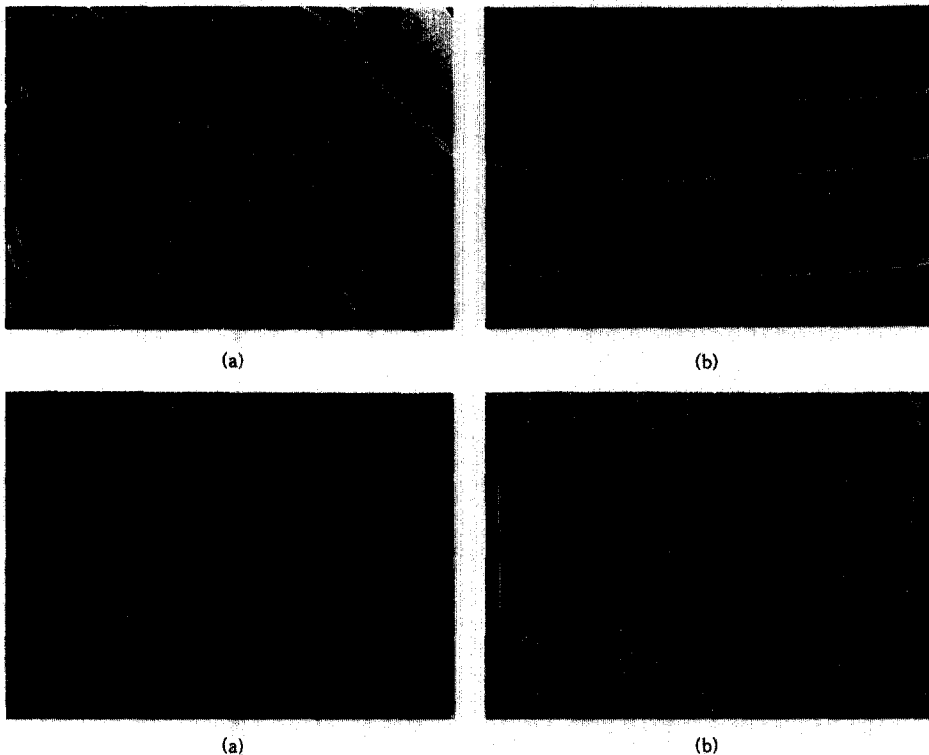


Figure 12. Scanning electron micrographs of impact propagation surface : (a) GAYA, (b) PAA 20 wt%, (c) PAA 30 wt%, and (d) PAA 40 wt%.

프에서 PAA함량이 증가함에 따라 신장율의 증가를 나타내었다. 이 결과는 PAA함량과 인장강도의 관계와 반대되는 경향성을 보여주는데 PAA의 함량증가에 따라 에폭시 네트워크의 자유부피가 증가하고, 이와 함께 고분자-고분자 사슬간의 유동성이 증가함에 따라 나타나는 현상으로 보인다. Figure 11의 내충격성은 PAA 함량 20 wt%에서 $2.38 \times 10^3 \text{ J/M}$ 으로 가장 높은 값을 나타내었고 PAA함량이 증가함에 따라 점차 감소하는 경향을 보임으로 PAA함량에 따른 인장강도와 비슷한 경향성을 보여준다. 이는 열팽창계수 및 신장률에 기인하여 비교적 많은 양의 PAA가 첨가되었을 경우에도 좋은 물성치를 나타내었다.

SEM에 의한 폴리이미드로 개질화된 에폭시 수지계의 표면구조 관찰. 폴리이미드로 개질화된 에폭시 수지계의 impact propagation surface와 morphology를 SEM을 이용하여 관찰한 결과를 Figure 12에

나타내었다. Impact propagation surface는 PAA의 함량에 따라서 여러 가지 형태를 나타내었다. Figure 12(a)는 에폭시 경화물이 갖는 불규칙한 형태의 표면으로 인장 강도와 인장 탄성률은 좋으나 내충격성이나 신장률에 있어서는 좋지 않은 형태라고 보여진다. Figure 12(b)는 매끄러운 표면으로 관찰되었고 이때 기계적 특성도 좋게 나타났다. 그리고 Figure 12(c), (d)에서는 각각 찢어진 듯한 형태와 계단 형태의 표면으로, PAA의 함량이 증가함에 따른 부피수축의 결과 및 이미드화에 따른 이미드의 층간 분리현상으로 보여진다. 이상의 결과로 폴리이미드로 개질화된 에폭시 수지계는 용액 상태로 균질 상태에서 반응이 일어나므로 PAA의 함량에 따라 상용성의 영향을 크게 받지 않는 것으로 나타났다.

물성값의 비교. PAA함량 20 wt%일때의 물성값들의 결과를 폴리이미드로 개질화하기 전의 에폭시의 물성값과 비교하여 Table 2에 나타내었다. 열적 특

Table 2. Results of PI-modified Epoxy Resin System

	GAYA	PI-modified epoxy system (20 wt% of PAA contents)
tensile strength (MPa)	30	32
elongation at break (%)	1.7	6.5
impact strength (J/m)	920	2412
thermal stability (°C, 5 wt% loss)	331.8	342.2
T_g (°C)	105	100
thermal expansion coefficient ($\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$)	8.3	5.7
solvent resistance	excellent	excellent

성을 볼 때 내열성은 10.4 °C가 향상되었고 유리전이 온도는 5 °C가 감소되었으며 열팽창계수는 약 32%의 감소함을 보였다. 그리고 개질후 내충격성과 인장, 신장강도의 증가를 보였다. 이로써 PAA 함량 20 wt%에서 에폭시 자체의 특성을 손상시키지 않고 열적 특성 및 기계적 특성이 향상되었음을 알 수 있었다. 이상의 결과를 볼때 20 wt%의 PAA 함량에서 가장 좋은 기계적 물성치가 나타났다.

결 론

에폭시 수지의 개질에 있어 열경화성 수지의 사용은 에폭시 수지 자체의 내열성을 떨어뜨리지 않지만, 에폭시 수지의 경화반응에 따른 내부응력 증가를 낮춰 줄 수 없기 때문에 내충격 재료로 잘 사용되지 않고 있는 실정이다. 이에 비교적 낮은 수분 흡수율, 높은 유전파괴능, 내충격성과 동시에 좋은 기계적 성질을 가지고 있는 폴리이미드를 사용함으로써 열처리를 통해 유도되는 이미드화와 에폭시 경화물의 경화과정을 통해, 사슬간의 상호침투를 유도함으로써 물질간의 상용성 향상 및 두 상간의 계면 접착력이 우수하고, 내열성과 내충격성이 향상된 블렌드물을 얻었다.

참 고 문 헌

1. R. S. Bauer, "Epoxy Resin Chemistry", AGS Advances

- in Chemistry Series No. 114, American Chemical Society, Washington DC, 1979.
- H. Lee and K. Neville, "Handbook of Epoxy Resins", McGraw-Hill, New York, 1967.
- M. M. Schwartz, "Composite Materials Handbook", McGraw-Hill, New York, 1984.
- H. G. Brinson, "Engineered Materials Handbook", vol. 1, ASM International, New York, 1987.
- M. Ochi, *J. Adhe. Soc. Jap.*, **23**, 346 (1988).
- M. Ochi, M. Yoshizumi, K. Yamashita, and M. Shimbo, *J. Adhe. Soc. Jap.*, **25**, 222 (1989).
- Y. Nakamura, M. Yomauchi, K. Iko, M. Okubo, and T. Matsumoto, *J. Adhe. Soc. Jap.*, **26**, 295 (1990).
- C. B. Bucknall and T. Yoshii, *British Polym. J.*, **10**, 53 (1978).
- T. T. Wang and H. M. Zupko, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 2391 (1981).
- S. C. Kunz, J. A. Sayre, and R. A. Assink, *Polymer*, **23**, 1987 (1982).
- P. Bartlet, J. P. Pascault, and H. Sautereau, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2995 (1985).
- A. J. Kinloch, D. G. Gilbert, and S. J. Shaw, *J. Mater. Sci.*, **21**, 1051 (1986).
- A. F. Yee and R. A. Pearson, *J. Mater. Sci.*, **21**, 2462 (1986).
- K. Koo, T. Inoue, and K. Miyasaka, *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 741 (1985).
- J. C. Angola, Y. Fujita, T. Sakai, and T. Inoue, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **26**, 807 (1988).
- S. P. Wilkinson, T. C. Ward, and J. E. McGrath, *Polymer*, **34**(4), 870 (1993).
- K. L. Mittal, "Polyimides Synthesis, Characterization and Applications", p. 51, Plenum, New York, 1984.
- Y. Kawakami and T. Abe, *Polym. J.*, **24**, 1129 (1992).
- J. Y. Lai, M. H. Lee, and S. H. Chen, *Polym. J.*, **26**, 1360 (1994).
- "Advances in Interpenetrating Polymer Networks", eds. by D. Klempner and K. C. Frisch, vol. IV, Technomic Publishing Co., Inc., Pennsylvania, 1994.
- G. S. Mukherjee and M. N. Saraf, *J. Polym. Sci.; Polym. Phys.*, **33**, 855 (1995).