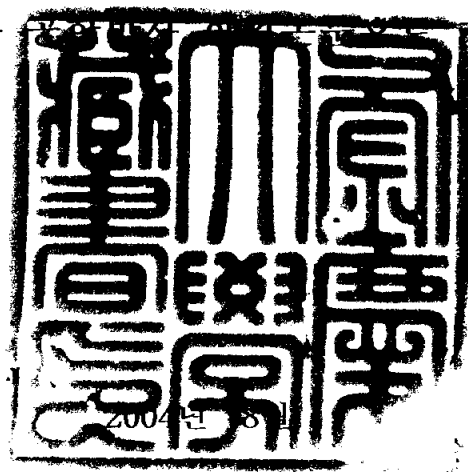


공학박사 학위논문

반응성 폴리에테르이미드의 합성과 에폭시 수지의 강인화

지도교수 안 병 현

이 논문을 공학박사 학위논문으로 제출함



부 경 대 학 교 대 학 원

기계공학 학연협동

이 신 득

이신득의 공학박사 학위논문을 인준함

2004년 6월 18일

주 심 공학박사 문 창 권



부 심 공학박사 남 기 우 인

위 원 공학박사 안 석 환



위 원 공학박사 김 진 욱



위 원 공학박사 안 병 현



차 례

Abstract

제1장 서 론	1
---------	---

제2장 이론적 배경

2. 1 에폭시 수지의 개요	5
2. 2 에폭시 수지의 합성	5
2. 3 경화제	7
2. 4 경화된 수지의 구조와 물성의 관계	8
2. 5 에폭시 수지의 파괴거동	11
2. 6 에폭시 수지의 강인화	15
2. 7 고무 및 탄성체에 의한 에폭시 수지의 강인화	17
2. 8 열가소성 수지에 의한 강인화	22
2. 9 무기미립자 첨가에 의한 강인화	24
2. 10 에폭시 수지의 강인화 메커니즘	25
2. 11 반응성 열가소성 수지에 의한 강인화	30

제3장 반응성 폴리에테르이미드의 합성

3. 1 서론	36
3. 2 실험	
3. 2. 1 시약	36

3. 2. 2 아민말단 PEI 합성 -----	40
3. 2. 3 PEI-CTBN-PEI 블록공중합체의 합성 -----	40
3. 2. 4 PEI-CTBN 블록공중합체의 합성 -----	41
3. 2. 5 Carboxylated PEI의 합성 -----	41
3. 2. 6 분석 -----	42
3. 3 결과 및 고찰	
3. 3. 1 아민말단 PEI의 합성 -----	42
3. 3. 2 PEI-CTBN-PEI 블록공중합체 -----	46
3. 3. 3 Carboxylated PEI의 합성 -----	51

제4장 반응성 폴리에테르이미드로 강인화된

에폭시 수지의 제조

4. 1 서론 -----	60
4. 2 실험	
4. 2. 1 재료 -----	61
4. 2. 2 에폭시 수지 혼합액 제조 -----	62
4. 2. 3 에폭시 수지의 경화 -----	63
4. 2. 4 열적 특성 측정 -----	63
4. 2. 5 파괴인성 측정 -----	64
4. 2. 6 내용매성 측정 -----	64

4. 3 결과 및 고찰

4. 3. 1 에폭시 수지 혼합액 제조 및

경화 공정 ----- 64

4. 3. 2 에폭시 수지의 열적 특성 평가 ----- 68

4. 3. 3 파괴인성 측정 ----- 68

4. 3. 4 모폴로지 ----- 87

4. 3. 5 내용매성 평가 ----- 110

제5장 결 론

5. 1. 반응성 PEI의 합성 ----- 112

5. 2. 강인화된 에폭시 수지의 제조 및

강인성 평가 ----- 112

참 고 문 헌 ----- 115

Synthesis of Reactive Polyetherimide and Toughening of Epoxy Resin

Sin Deuk Lee

*Department of UR Interdisciplinary Program of Mechanical Engineering
Graduate School
Pukyong National University*

Abstract

Amine terminated polyetherimide was synthesized by the reaction of bis[4-(3,4-dicarboxyphenoxy)phenyl]propane dianhydride (BPADA) and *m*-phenylenediamine. The amine terminated polyetherimide was then utilized to synthesize PEI-CTBN-PEI block copolymer and PEI-CTBN block copolymer. Carboxylated polyetherimide was also prepared by reacting BPADA with *m*-phenylenediamine and 3,5-diaminobenzoic acid. Those reactive polyetherimides were characterized by differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analyzer (TGA) and Fourier transform (FT-IR) spectroscopy.

The reactive polyetherimides were used as toughening agent to improve the toughness of epoxy resins, based on the diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA). The fracture toughness

(K_{IC}), morphology and solvent resistance of the toughened epoxy resins were evaluated. The K_{IC} of reactive polyetherimides toughened epoxy resins were higher than that of the polyetherimide toughened epoxy resin and particularly the PEI-CTBN-PEI block copolymer toughened epoxy resin exhibited much higher K_{IC} than neat epoxy resin.

Scanning electron microscopy (SEM) was used to investigate the relationship between the morphology of fractured epoxy resin and fracture toughness. In reactive polyetherimide toughened epoxy resin, the size of dispersed phase within cured epoxy resins was smaller than that of polyetherimide toughened epoxy resin and the dispersed particle had a indistinguishable boundary line. The solvent resistance of reactive polyetherimide toughened epoxy resin to dichloromethane was higher than that of polyetherimide toughened epoxy resin.

제1장 서론

에폭시 수지는 우수한 열안정성, 내부식성, 내화학적, 절연성, 접착특성 및 기계적 특성으로 인하여 코팅, 접착제, 전기전자재료, 복합재료용 매트릭스 수지로 널리 사용되고 있다.¹ 하지만 에폭시 수지는 경화과정을 통해 선상구조가 3차원 망상구조로 변하는 대표적인 열경화성 수지로서 높은 가교도로 인하여 취성을 지니게 된다. 따라서 낮은 강인성에 의한 에폭시 수지의 사용이 제한되므로, 이러한 취성의 개선을 위해 많은 연구가 진행되어왔다.²

에폭시 수지의 파괴인성을 향상시키기 위하여 일반적으로 다음과 같은 방법이 연구되었다. 에폭시 수지의 강인화를 위해 가장 먼저 연구된 방법은 에폭시 수지를 탄성체로 강인화 하는 방법이다.³⁻¹⁹ 주로 carboxyl terminated acrylonitrile butadiene copolymer (CTBN) 또는 amine terminated acrylonitrile butadiene copolymer (ATBN) 등의 액상 고무를 첨가하여 에폭시 수지의 파괴인성을 상당히 증가시킬 수 있다. 하지만 우수한 강인성 향상에 반하여 고무의 첨가로 인한 유리전이온도 (T_g), 열분해온도 및 기계적 물성 저하로 인하여 고온에서의 사용이 어렵고, 특히 고성능 재료가 요구되는 우주항공분야와 같은 선진 복합재료의 응용에 제한을 받고 있다.

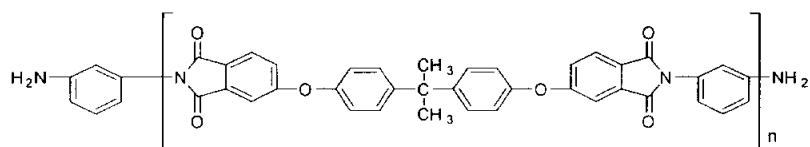
고무 첨가에 의한 물성 저하를 극복하기위하여 고성능 열가소성 고분자인 폴리선피론 (PSF) 및 폴리에테르이미드 (PEI)의 사용이 시작되었다.²⁰⁻²⁶ 이들의 강인성 향상 효과는 고무에 비하여 다소 낮았

지만 열분해온도나 기계적 특성 등의 저하는 매우 적었다. 하지만 열가소성 고분자의 높은 분자량으로 인하여 에폭시 수지에 분산이 어려우며, 분산된 후에도 높은 점도로 인해 가공성을 크게 저하시키는 문제점을 가지고 있다. 또한 열가소성 고분자는 에폭시 수지와 반응성이 없어 에폭시 수지가 형성하는 망상구조의 일부분이 되지 못하기 때문에 내용매성이 저하되는 문제점이 있다.²⁷

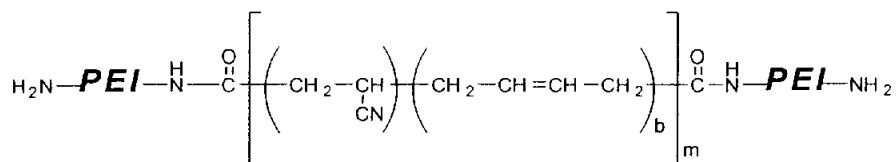
강인화제인 열가소성 수지와 에폭시 수지 사이의 계면접착력을 증가시켜 강인화 효과를 높이고 내용매성을 향상시키기 위해 사슬의 말단이나 중간에 에폭시 수지와 반응할 수 있는 아민기 또는 카르복시기 등의 관능기를 갖는 반응성 열가소성 수지들이 합성되었다.²⁸⁻³² 이와 같은 반응성 열가소성 수지를 에폭시 수지의 강인화를 위해 사용하였을 때 이러한 반응성 열가소성 수지는 우수한 강인성의 향상 효과를 얻을 수 있는 것으로 보고되었다.

본 연구에서는 에폭시 수지의 우수한 특성 및 내용매성, 가공성 등을 저하시키지 않고 강인성을 향상시키기 위하여, 높은 유리전이온도와 우수한 기계적 특성을 가지며 에폭시 수지와 반응할 수 있는 관능기를 갖는 반응성 PEI를 합성하고 이들을 사용하여 에폭시 수지를 강인화 하고자 하였다. 우선 사슬 양말단에 아민 말단기를 가지는 아민말단 PEI를 합성하였고, 합성된 아민말단 PEI를 CTBN과 반응시켜 PEI-CTBN-PEI 블록공중합체 및 PEI-CTBN 블록공중합체를 합성하였다. 그리고 사슬 중간에 카르복시기를 갖는 carboxylated PEI도 합성하였다. 합성한 반응성 PEI의 구조는 Figure 1과 같다. 에폭시 수지에 합성한 반응성 PEI를 첨가한 후

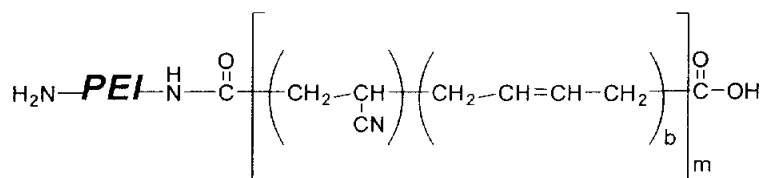
경화시켜 강인화된 에폭시 수지를 제조하였고, 강인화된 에폭시 수지의 열적 특성, 강인성 및 내용매성을 비교 검토 하였다.



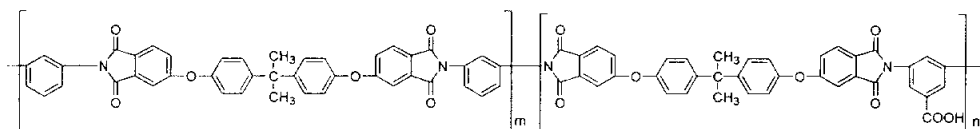
(a)



(b)



(c)



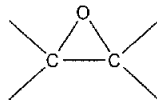
(d)

Figure 1. Structure of the reactive PEI. (a) amine terminated PEI; (b) PEI-CTBN-PEI block copolymer; (c) PEI-CTBN block copolymer; (d) carboxylated PEI.

제2장 이론적 배경

2. 1 에폭시 수지의 개요

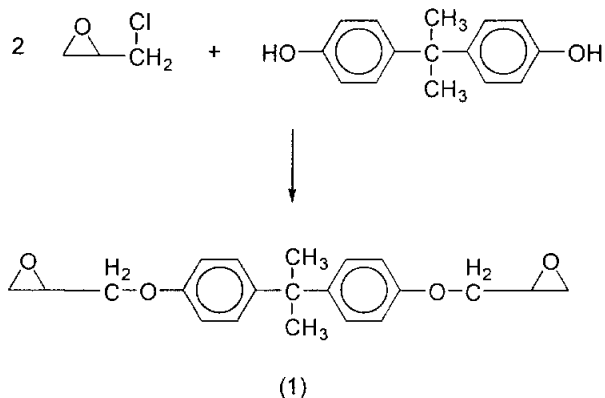
에폭시 수지는 에폭시기로 알려진 반응성이 강한 3각형 고리를 가지는 고분자이다. 에폭시기는 여러 종류의 물질과 반응할 수 있기 때문에 에폭시 수지의 물성도 다양하다. 에폭시 수지에 경화시키면 불용, 불용의 경화된 에폭시 수지가 얻어진다.



에폭시 수지는 1891년에 이미 합성이 되었지만 1940년대에 비로소 상용화 되었다. 초기의 에폭시 수지는 bisphenol-A와 epichlorohydrin의 반응에 의해 제조되었는데 이 에폭시 수지는 현재에도 가장 많이 사용되고 있는 에폭시 수지이다. 에폭시 수지의 주 용도는 코팅 분야이지만 라미네이트나 복합재료, 공구, 몰딩, 캐스팅, 접착제 등에도 적용되고 있다. 에폭시 수지는 높은 내화학성 및 내부식성, 우수한 기계 및 열적 특성, 다양한 재료에 대한 우수한 접착성, 경화시 낮은 수축율, 유연성, 우수한 전기적 특성, 그리고 다양한 조건에서의 가공성 등을 갖는다.

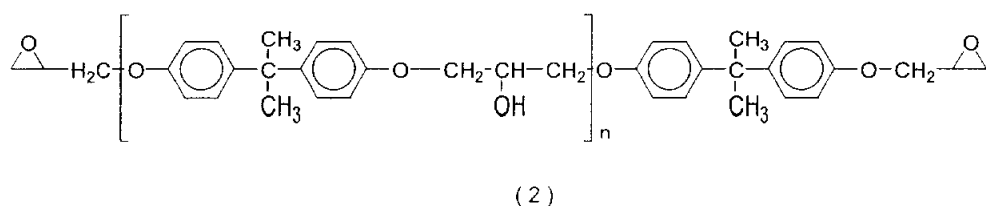
2. 2 에폭시 수지의 합성

가장 많이 사용되는 에폭시 수지는 과량의 epichlorohydrin과 bisphenol-A의 반응에 의해 얻어지는 액상의 bisphenol-A의



diglycidyl ether (DGEBA) (1)이다. Epichlorohydrin은 프로필렌을 염소화한 후 hypochlorous acid와 반응시켜 glycerol dichlorohydrin을 얻고 이를 NaOH로 탈염화수소화 시켜 합성한다. Bisphenol-A는 2몰의 페놀과 1몰의 아세톤을 반응시켜 제조한다. 상용 DGEBA의 제조에서는 분자량이 상승하는 것을 방지하기 위하여 과량의 epichlorohydrin을 사용한다. 따라서 최종 제품의 80% 정도는 중합도가 0인 DGEBA가 얻어진다.³³

고상의 고분자량 에폭시 수지 (2)는 중합도가 2-30 정도이며 반복단위에 2차 히드록시기를 갖고, 양말단에 에폭시기가 존재한다.



이와 같은 고분자량 에폭시 수지는 주로 2가지 방법으로 제조된다. 첫 번째는 epichlorohydrin과 Bisphenol-A를 직접 반응시키는 것

으로 이때 NaOH를 촉매로 첨가한다. 이 방법에서는 과량 첨가된 epichlorohydrin의 양에 의해 분자량이 조절되지만 높은 분자량을 얻기는 어렵다. 두 번째 방법은 액상의 저분자량 DGEBA를 Bisphenol-A로 사슬 연장시키는 것이다.

2. 3 경화제

에폭시 수지를 불용, 불용의 3차원 가교구조로 경화시키기 위해서는 경화제가 필요하다.³⁴ 경화는 촉매형 경화제의 개시 반응에 의한 중합반응 또는 다관능기를 갖는 반응물 경화제의 부가 및 공중합 반응에 의해 진행된다. 경화제의 종류는 용도, 수지의 점도, pot life, gel point, 경화온도, 요구되는 물성, 독성, 환경 규제 및 가격 등에 의해 결정된다.

일차 및 이차 지방족 폴리아민은 DGEBA형 수지의 상온 경화제로 사용된다. 에폭시 수지를 과량의 디아민과 반응시키면 수지형 부가물이 얻어지는데 이 부가물은 증기압이 낮고 냄새가 적으며 수지와 경화제의 비율을 조절하기가 쉬우며 경화된 상태에서 수분 흡수율이 적고 가공이 용이해진다. 고리형 지방족 아민은 고온 경화에 주로 사용되는데 색상 안정성이 높고 점도가 낮으며 내화학성이 우수하다. 폴리아미드는 이량화 또는 삼량화된 식물성 오일 지방산과 폴리아민과의 반응에 의해 제조된다. 폴리아미드는 매우 다양한 경화제인데 우수한 기계적 특성과 적당한 pot life을 가지며 온화한 조건에서 사용된다. 방향족 아민은 상온에서 에폭시 수지와 천천히 반응하기 때문에 경화시 높은 온도가 요구된다. 하지

만 방향족 아민은 지방족 아민에 비해 보다 우수한 열적, 화학적 특성을 부여한다. 4,4'-Diaminodiphenylmethane (DDM), 4,4'-diaminodiphenylsulfone (DDS) 및 *m*-phenylenediamine이 주로 사용되는 경화제인데, 고상이고 에폭시 수지에 잘 용해되지 않는다.

많은 다양한 종류의 무수산도 경화제로 사용된다. 상업적으로 중요한 무수산 경화제는 cyclophthalic 구조를 갖는다. 경화된 에폭시 수지가 적절한 물성을 갖기 위해서는 높은 경화 온도가 요구된다. 에폭시-무수산 시스템은 점도가 낮고, pot life가 길며, 고온에서 경화되어도 수축이 많이 일어나지 않는다. 경화된 수지는 우수한 기계, 전기적 물성을 가지며 filament wound 에폭시 파이프나 캐스팅된 전기 부품으로 사용된다. 일반적으로 무수산 경화 시스템은 아민 경화 시스템 보다 우수한 열안정성을 가진다.

2. 4 경화된 수지의 구조와 물성의 관계

에폭시 수지의 경화 특성은 Figure 2와 같이 time-temperature-transformation (TTT) diagram으로 나타낼 수 있다.³⁵ 경화 사이클은 수지의 레올로지를 시간과 온도의 함수로 표현된다. S자 형태의 겔화 곡선과 유리화 곡선은 시간-온도 그래프를 액상, 겔화 고무상, 겔화되지 않은 유리상, 겔화된 유리상의 4가지로 구분한다. T_{g0} 는 미반응 수지의 유리전이온도이고, $T_{g\infty}$ 는 완전히 경화된 수지의 유리전이온도이며 T_g 는 겔화점에서의 수지의 유리전이온도이다.

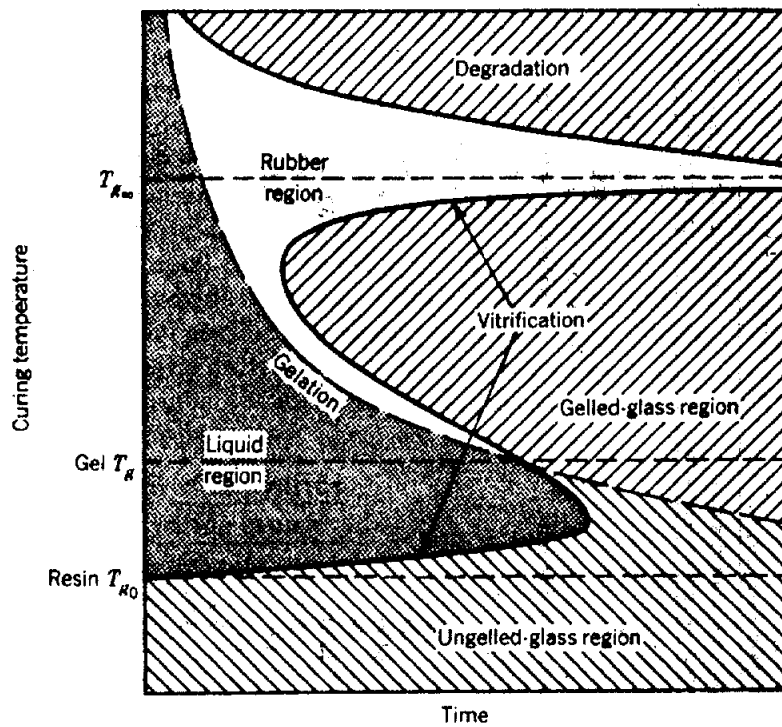


Figure 2. Time-temperature-transformation (TTT) diagram.

겔화와 유리화 시간은 torsional braid analysis에 의해 측정된다. 경화 온도가 $T_{g\infty}$ 보다 상당히 낮을 때는 반응이 완결되지 못한다. 경화가 진행됨에 따라 분자량이 증가하고 점도도 증가한다. 따라서 반응은 확산에 의해 제어되며 물질이 유리화함에 따라 반응은 정지된다. 반응이 정지된 후 온도를 증가시키면 수율도 증가된다. TTT diagram으로부터 완전히 경화된 에폭시 수지의 화학구조와 물성과의 관계를 알 수 있다. 경화된 열경화성 수지는 불용, 불용이기 때문에 분석하기가 매우 어렵다. 경화된 에폭시 수지의 최종 물성은 에폭시 수지와 경화제의 화학구조, 가교반응 중 형성되는 에폭시 수지와 경화제 사이의 공유결합의 특성, 가교밀도 등에 의해 결정된다.

이관능성인 DGEBA 수지는 다양한 분자량을 갖는데, 분자량이 증가함에 따라 에폭시기 사이의 길이도 증가하게 되고 따라서 경화 후에 가교밀도는 감소한다. 고분자량 에폭시 수지는 2차 히드록시기의 반응에 의해 경화되기도 한다. 다관능성 에폭시 수지는 2-5의 관능기를 갖는데 같은 정도로 경화되었을 경우 이관능성 수지보다 가교밀도와 유리전이온도가 상승한다. 가교점 사이의 화학구조와 거리도 중요한 특성이 된다. Dicarboxylic acid anhydride는 내산화성이 좋은 폴리에스테르 구조를 형성하지만 습기에는 약하다. 아민 가교 시스템은 비누화에는 강하지만 내산화성은 좋지 않다. 수지와 경화제의 비율은 경화된 수지의 구조와 물성에 큰 영향을 미친다. 여러 가지 다른 비율로부터 다양한 제품이 얻어진

다.³⁶ 2관능성 에폭시 수지와 4관능성 에폭시 수지의 네트워크 형성은 Figure 3과 같다.

2. 5 에폭시 수지의 파괴거동

취성을 갖는 재료에 있어서 균열 파괴를 야기 시키는 응력의 크기는 이론적으로 Young 탄성율의 1/10 정도로 알려져 있다. 그리고 에폭시 수지의 일반적인 탄성율이 3GPa 정도이기 때문에 이론적으로 300MPa의 하중에 파괴가 일어날 수 있지만 실제 실험에서의 에폭시 수지의 파괴강도는 이 값의 1/3을 초과하지 못한다. 현재의 선형탄성 파괴역학은 두개의 서로 연관된 파괴조건 즉 에너지 분석 (G 접근법)과 국소 응력장 접근법 (K 접근법)에 기초하고 있다. 전자는 새로운 파괴면의 형성에 필요한 에너지가 크랙으로 공급되어질 때 파괴가 일어난다고 가정한다. 선형탄성 파괴역학은 Hooke의 법칙을 따르는 재료에 적용될 수 있다. 모든 에폭시 수지는 크랙선단에서 극히 국부적으로 비탄성 변형을 보이지만, 큰 범위에서 보면 탄성적으로 거동하므로 이 분석법을 사용할 수 있다.³⁷

두께가 B인 시편에 하중이 가해질 때 파괴가 일어날 때의 한계 변형 에너지 해방율 G_c 는 다음 식과 같다.

$$G_c = \frac{P_C^2}{2B} \frac{\partial C}{\partial a} \quad (1)$$

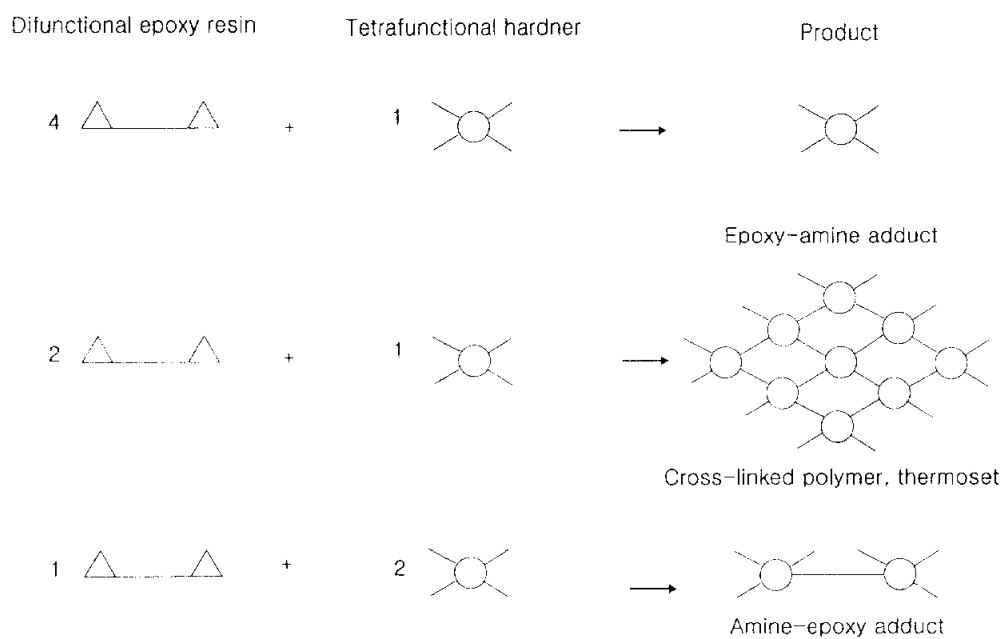


Figure 3. Formation of resin-curing agent networks.

여기서 C 는 크랙 길이가 a 일 때의 컴플라이언스이고, P_c 는 크랙을 발생시키는 한계 하중이 된다. 크랙의 길이에 따른 시편의 컴플라이언스 변화를 알면 식 (1)에 의해 G_c 를 계산할 수 있다. 컴플라이언스와 크랙 길이의 상관관계는 시편의 복잡성에 따라 분석적 또는 실험적으로 측정할 수 있다.

실제로 발생하는 모든 유형의 하중은 Mode I, II, III의 기본 형태로 분해될 수 있다. Mode I은 tensile opening, Mode II는 inplane shear, inplane shear, Mode III는 antiplane shear에 해당된다. Mode I, II, III 변형에 연계된 파괴에너지는 G_{IC} , G_{IIC} , G_{IIIC} 로 각각 표시된다. 그중에서도 Mode I이 가장 많이 일어나는 변형이고 파괴에너지가 가장 낮다. Mode I의 하중은 실험적으로 가장 용이한데 일반적인 시편의 모양은 Figure 4와 같다.

에폭시 수지의 파괴저항을 측정하는 방법은 응력확대계수 분석법이다. 선형탄성재료에서 날카로운 크랙 주위의 하중 field는 응력확대계수 K_I (Mode I 하중)에 의해 정의될 수 있다. 일반적인 균열에 수직되는 방향으로 응력 σ 를 받는 경우 (Mode I)의 응력확대계수는 식 (2)와 같다.

$$K_I = Y\sigma \sqrt{\pi a} \quad (2)$$

여기서 Y 는 시편의 크기를 고려한 형상인자이고, a 는 크랙의 길이이며, σ 는 가해진 공칭응력이다. 그리고 K_I 가 한계치인 K_{IC} 에 도달하면 파괴가 일어난다.^{38,39}

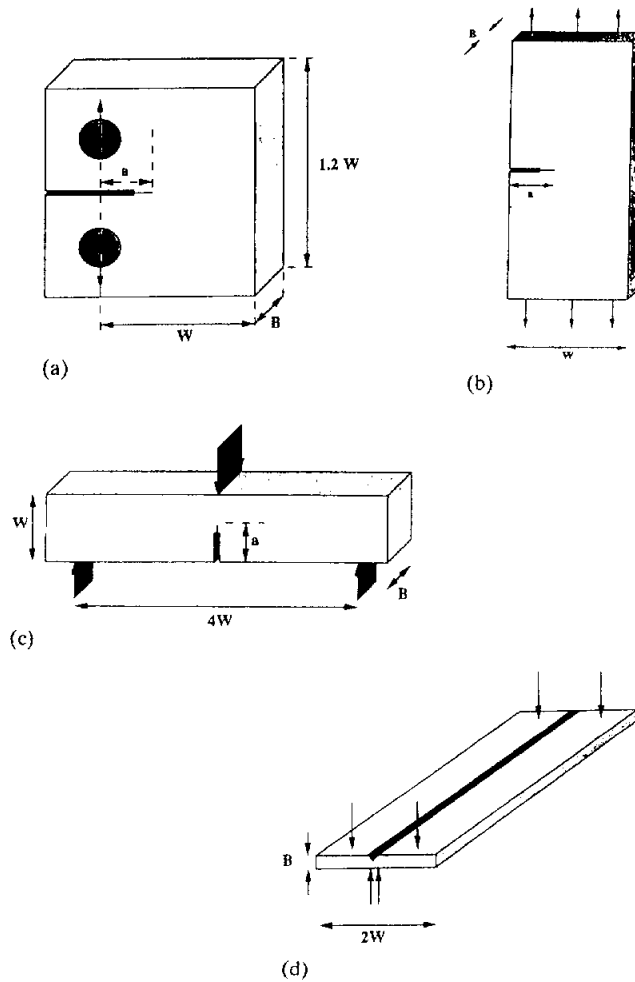


Figure 4. Typical test geometries used for characterizing the mode I fracture toughness of epoxy. (a) compact tension; (b) single edge notch; (c) single edge notch bend; (d) double torsion .

2. 6 에폭시 수지의 강인화

에폭시 수지는 반응초기에서는 선상의 저분자량 화합물이 단독 또는 경화제와의 혼합물의 가열 등에 의해 분자간의 가교반응 (경화반응)이 진행하고 3차원 구조를 가진 불용·불용의 수지 (경화수지)가 된다. 그런데 Figure 5에 나타난 것처럼 경화과정 및 경화종료 후의 냉각과정에서 체적이 수축하므로, 에폭시 수지는 수지내부에 응력 (내부응력)을 가진 구조로 된다. 이런 수지에 외력을 가하면 내부응력에 의한 크랙의 발생 및 3차원 구조에 의한 신장량의 감소로 인해 취성 재료의 파괴거동을 나타낸다.

재료의 파괴는 크랙이나 크랙의 역할을 하는 미소결함이 성장해서 진행하여 일어난다. 이런 크랙발생이나 크랙의 성장에 대항하는 저항력을 부여하면 에폭시 수지의 강인화가 달성된다. 또 수지와 이종재료와의 사이에 계면이 존재하는 경우 양자의 열팽창계수의 차에 의해 발생하는 내부응력을 경감하는 것으로 크랙발생이 제어된다.

에폭시 수지의 강인화 방법으로서 수지나 경화제를 개량하는 방법, 그리고 강인화제의 첨가에 의한 개량이 있다. 수지나 경화제를 개량하는 방법은 종래 사용되고 있는 수지나 경화제보다 강직한 골격이나 사슬을 가진 것을 사용하여 경화된 에폭시 수지의 강인성 향상을 도모하는 것이다. 강인화제의 첨가는 유연성을 가진 고무, 탄성체 또는 강인한 열가소성 수지를 첨가해서 에폭시 수지를 강인화 하는 방법이다.

고무나 탄성체 등의 강인화제가 수지와 상용한 경화구조로 되면

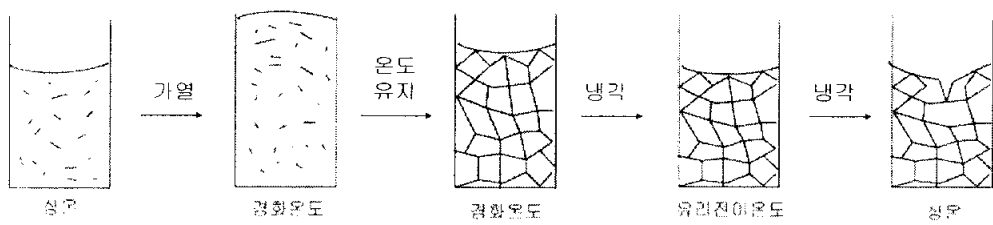


Figure 5. The changes of structure and volume of epoxy resin during curing.

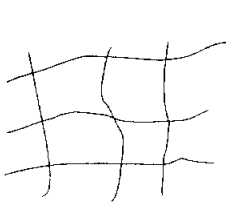
경화수지의 신장은 증대하지만 강도나 내열성 등은 큰 폭으로 저하하는 것이 많다. 강인화제가 미립자로서 수지 중에 분산하거나 역으로 개질제 중에 경화 수지가 미립자로서 분산한 것처럼 마이크로 상분리 구조로 되는 경우, 열경화성 수지 본래의 기계적, 열적 특성을 유지하여 강인화가 가능하게 된다. 이와 같은 강인화의 개념은 Figure 6과 같다.

2. 7 고무 및 탄성체에 의한 에폭시 수지의 강인화

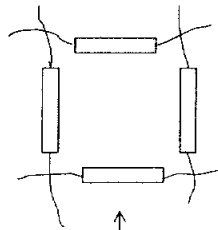
고무나 탄성체를 첨가하여 에폭시 수지를 강인화 하는 경우 경화하기 전에는 상분리가 되지 않지만 경화반응의 진행 (수지의 고분자화)과 함께 상분리 (스피노달 분해)가 시작되어 최종적으로는 에폭시 수지 매트릭스 중에 강인화제 미립자가 분산되어 마이크로 상분리 구조를 형성한다. 이와 같은 경우 사용되는 개질제로서는 말단이나 측쇄에 에폭시 수지와 반응 가능한 관능기를 가진 부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체 (CTBN, ATBN), 아크릴고무, 실리콘 고무 등이 있다.

마이크로 상분리에 의한 에폭시 수지의 강인화를 지배하는 인자로서는 매트릭스 중에 분산되어 있는 고무나 탄성체의 성질, 분산 입자의 크기, 부피분율, 계면에서의 매트릭스 수지와 화학결합의 유무 등이 있다. 또 에폭시 수지 매트릭스의 가교밀도도 큰 영향을 미친다. 실제로 유효한 강인화를 하기 위해서는 강인화제를 유리전이온도, 용해도 상수 및 반응성 관능기의 유무 등을 기초로 하여

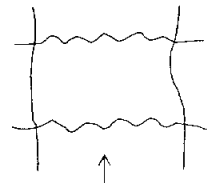
수지 및 경화제의 개선



미개질



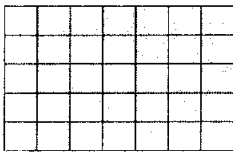
강직한 사슬 도입
가교밀도 저하



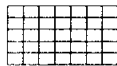
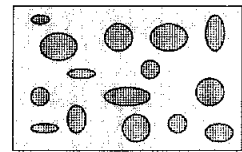
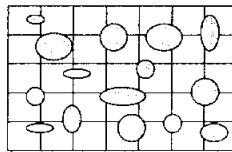
유연한 사슬 도입

개질제의 첨가

상용형



분산형



경화수지

개질제

Figure 6. Toughening methods of epoxy resin.

결정해야하고 첨가량, 경화조건 등을 최적화된 마이크로 상분리 구조를 조절하는 것이 필요하다. 에폭시 수지가 반응의 진행과 더불어 고분자화 하고, 강인화제와의 상용성이 저하되면 상분리가 시작된다. 상분리 속도는 개질제의 용해도 상수나 분자량 뿐만 아니라 에폭시 수지의 점도에도 영향을 강하게 받는다. 수지의 반응 속도와 점도 변화는 경화 온도의 지배를 받지만 특히 점도가 온도 변화에 민감하다. 그 때문에 고온 경화에서는 상분리가 고분자화보다 빨리 진행하고 큰 분산 입자를 포함하는 매크로 상분리 구조가 되는 경우가 있다. 그리고 강인화제가 에폭시 수지의 상분리에 크게 영향을 미치기 때문에 관능기량을 최적화 하는 것도 중요하다. 카르복시기 말단 또는 아미노기 말단 부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체에 의한 개질의 경우, 그 용해도 상수를 고찰하여 사용하는 것이 필요하다. 이 용해도 상수는 CTBN 중의 아크릴로니트릴의 함량에 의해 조절되는데, 아크릴로니트릴의 함량의 10, 17, 27%로 증가함에 따라 CTBN의 용해도 상수는 각각 8.5, 8.8, 9.1로 되어 DGEBA의 용해도 상수인 9.4에 접근하게 된다. Triazine을 경화제로 사용한 DGEBA의 강인화에서는 아크릴로니트릴의 함량이 10% 또는 17%인 CTBN이 유효하다. CTBN을 10~30% 정도 첨가하면 고무 입자가 수 μm 의 크기로 분산된 마이크로 상분리형 구조를 가진 경화된 에폭시 수지가 얻어지고 K_{IC} 가 약 3배로 증가한다. 에폭시 수지의 T_g 는 거의 변화가 없고 강인화에 의한 내열성의 저하도 없다.

CTBN은 에폭시 수지의 강인화에 유효한 강인화제이지만 반드시 모든 에폭시 수지 시스템에 대하여 유효하다고는 말할 수 없다. DDS에 의한 경화의 경우, 분자량이 1000 이상인 에폭시 수지의 개질에는 유효하지만 분자량이 340~500인 에폭시 수지에 대해서는 유효하지 않다. 가교밀도가 낮은 에폭시 수지의 파괴단면에서는 에폭시 매트릭스 중에 분산한 고무 입자의 공동화와 매트릭스의 큰 소성변화가 보이고 그것에 의해 크랙성장이 제어되는 것을 알 수 있다 (Figure 7). 그러나 저분자 에폭시 수지의 경우 매트릭스의 가교밀도가 높고, 고무 입자나 매트릭스의 큰 소성변형은 관찰되지 않으며 CTBN의 첨가에 의한 파괴에너지 G_{IC} 의 증가는 작다. 그러나 이런 가교밀도의 저하를 동반하는 강인화에서는 경화수지의 내열성의 저하를 피할 수 없는 점이 단점이다.

폴리에틸렌프탈레이트는 가교밀도가 높은 에폭시 수지에 대하여서도 유효한 강인화제가 된다. 이 강인화제는 보통 탄성체 강인화제보다 높은 T_g 를 가지고 있으며 분자량 10000 정도의 고분자를 DGEBA/DDS계에 20%첨가하면 K_{IC} 는 0.7부터 $1.4\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 로 증가한다. 강인화된 에폭시 수지의 T_g 및 강도는 강인화되지 않은 경우와는 거의 같고 에폭시 수지 본래의 특성은 충분히 유지된다.

에폭시 수지의 경우, 일반적으로 탄성체 입자가 수 μm 의 크기로 분산된 마이크로 상분리에 의해 유효한 강인화가 달성된다. 그러나 이러한 스피노달 상분리에 의한 마이크로 분산상형으로 탄성체를 분산시키는 경우, 경화조건 등으로 탄성체 미립자의 크기 등이 변화하는 경우도 많고 강인화제로서 가교된 탄성체를 사용하면

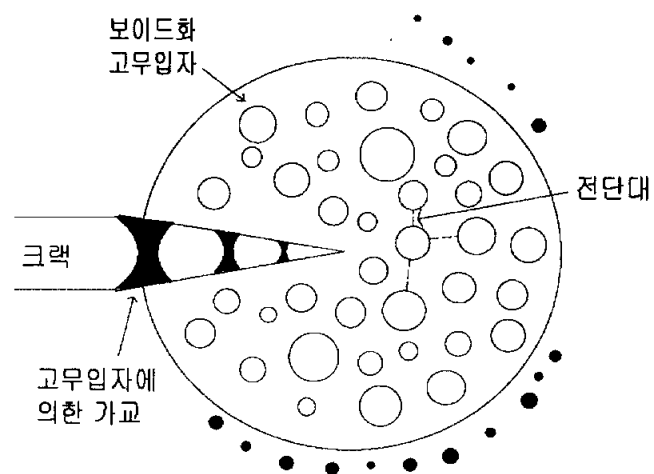


Figure 7. Toughening mechanism of epoxy toughened with elastomer.

경화전에 탄성체 미립자가 상분리되어 경화조건 등에 좌우되지 않고 거의 일정한 크기의 분산입자를 함유하는 마이크로 상분리 구조를 형성할 수 있는 이점이 있다. NBR과 같은 가교고무 미립자 개질제는 CTBN 등의 액상 고무에 비교해볼 때 상당히 작은 50~70nm의 미립자로서 에폭시 매트릭스 중에 분산되어 가교도가 높은 에폭시 수지의 강인화에 액상 고무보다 유효한 강인화제로 작용한다.

2. 8 열가소성 수지에 의한 강인화

탄소섬유 프리프레그 용에 사용되는 에폭시 수지에는 내열성, 고강성율, 강인성이 요구된다. 탄성체에 의한 개질에는 요구되어진 내열성을 발현할 수 없는 경우와 강성율의 저하를 동반하는 경우가 많고 비교적 높은 T_g 과 탄성율을 가진 강인한 열가소성 수지가 강인화제로서 사용된다. 실제로 폴리설피론 (Udel, $K_{Ic}=2.4\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$, $T_g=190^\circ\text{C}$), 폴리에테르설피론 (Viktrex, $T_g=225^\circ\text{C}$), 폴리에테르케톤, 폴리에테르이미드 (Ultem, $K_{Ic}=3.6\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$, $T_g=221^\circ\text{C}$), 폴리페닐렌 에테르, 폴리카보네이트 등이 유효한 강인화제가 된다. 이러한 시스템에서는 고분자량의 열가소성 수지가 에폭시 수지에 용해되기 어렵기 때문에 dichloromethane 등의 용제를 이용해서 용해하고 그 후 용제를 제거해서 균일혼합계로서 경화제를 첨가한다. 이때 강인성은 상당히 높게 향상하지만 열가소성 수지를 함유한 에폭시 수지의 점도가 높아 작업성이 좋지 않다.

양말단에 수소를 갖는 폴리설피폰과 아미노기를 함유한 폴리에테르케톤에 의한 에폭시기 수지의 강인화의 경우, 저분자량의 열가소성 수지를 20~40% 첨가하거나 M_n 이 10,000 이상인 열가소성 수지를 15% 첨가하면 K_{IC} 는 2~3배 증가하고 얻어진 에폭시 수지의 T_g 는 거의 변화하지 않거나 약간 높게 된다. 또 강인화제의 첨가에 의한 탄성율의 저하는 상당히 작다.

폴리에테르이미드 (Ultem)은 에폭시 수지의 강인화제로서 뛰어난 열가소성 수지다. 4,4'-Tetracyclicdiaminodiphenyl methane (TGDDM)/DDS계에 Ultem 1000을 30% 첨가하면 K_{IC} 는 0.48에서 $1.53\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 로 증가한다.

3관능기인 *p*-아미노페놀형 에폭시 수지 (ELM-100)/DGEBA 혼합 시스템에 Ultem을 첨가했을때 K_{IC} 는 약 2배 증가하지만 탄성체에 의한 강인화에서와 같은 가교밀도의 저하에 의한 K_{IC} 의 대폭적인 증가는 관찰되지 않는다. 이는 열가소성 수지에 의한 에폭시 수지의 강인화가 전자의 경우와 다른 메커니즘으로 진행되는 것을 시사하고 있다. 즉 열가소성 수지에 의해 강인화된 에폭시 수지에서는 열가소성 수지 매트릭스상의 연성적 항복에 의해 파괴에 대한 저항이 증가하기 때문에 강인화 되어진다고 추측된다.

열가소성 수지에 의한 개질의 경우, 소량의 첨가에서는 탄성체에 의한 개질의 경우와 같이 에폭시 매트릭스 중에 열가소성 수지가 분산된 구조로 되지만, 20~40% 첨가의 경우에는 열가소성 수지상이 매트릭스로 되고 에폭시 수지가 분산된 모폴로지를 나타내기도 하고 에폭시 수지 상과 열가소성 수지 상의 양쪽이 서로 연결

된 형태의 공연속상을 형성하기도 한다. Ultem으로 강인화된 에폭시 수지의 파단면을 SEM으로 관찰한 결과, 경화된 에폭시 수지가 연결된 미립자로서 존재하고 있는 것이 관찰되었다.

열가소성 수지 성형가공 시에는 고온가열을 필요로 하는 경우가 많다. 폴리페닐렌에테르의 경우는 300~350℃로 가열할 필요가 있지만 에폭시 수지를 40~60% 첨가하면 175℃ 정도에서 균일하게 혼련되고 유동성이 증가하기 때문에 저온에서의 성형이 가능하게 된다. 이 시스템에 반응성이 낮은 경화제를 첨가해서 에폭시 수지를 경화시키면 폴리페닐렌에테르 연속상 중에 가교된 에폭시 수지가 미립자로서 분산된 역해도형의 마이크로 상분리 구조로 된다. 결과적으로는 에폭시 수지의 강인화가 이와 같은 메커니즘으로 달성되고, G_{IC} 는 0.23kJ/m²으로부터 3.8~4.3kJ/m²으로 대폭적으로 증가한다.

에폭시 수지에 결정성 고분자를 분말상으로 혼합해도 강인화가 달성된다. 평균입경 3~75μm의 폴리부틸렌테레프탈레이트 (PBT), 나일론 6, 폴리 (염화비닐리덴) (PVDF) 등을 20% 첨가하면 K_{IC} 는 1.7~2.4배, G_{IC} 는 2.5~5.5배 증가한다. 이러한 결정성 고분자는 반력유기변태를 일으키고 크랙의 성장을 제한한다고 알려져 있다.

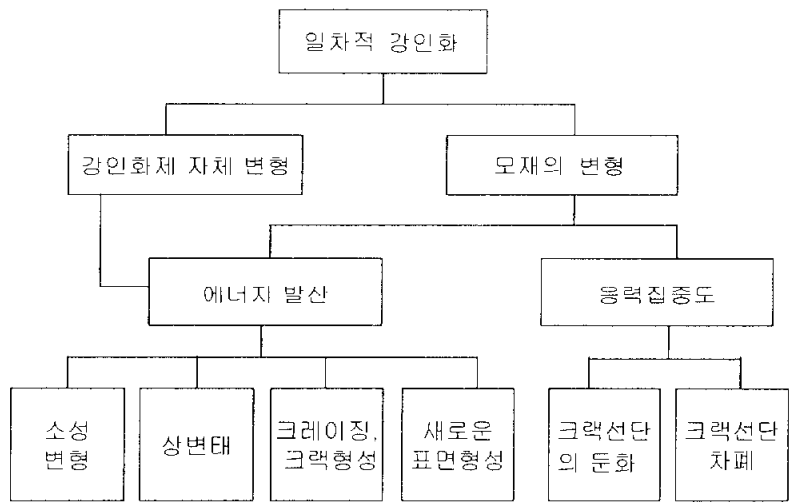
2.9 무기미립자 첨가에 의한 강인화

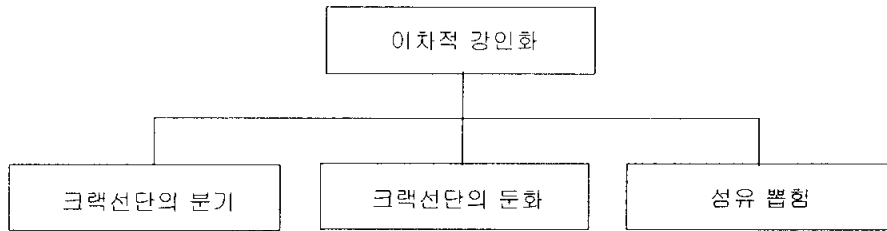
실리카나 알루미늄과 같은 딱딱한 미립자를 에폭시 수지에 다량 첨가하는 것도 강인화가 달성된다.⁴⁰⁻⁴⁵ 피페리딘 구조와 나프탈렌 구조를 가진 에폭시 수지는 저점도로 실리카의 다량충전이 가능하

고 IC 봉지제용으로 사용된다. 이 경우 미립자의 크기가 큰 쪽이 강인화에 더 유효하다. 입자 크기가 큰 경우는 크랙의 성장이 입자를 우회하기도 하고, 입자 자신의 파괴에 의해 유발되는 크랙선단 영역에서의 소성변형 때문에 에너지가 흡수되어 크랙의 성장이 제한되기 때문으로 여겨진다.

2. 10 에폭시 수지의 강인화 메커니즘

고분자 강인화 기구는 일차적 강인화 (primary toughening)와 이차적 강인화 (secondary toughening)로 나눌 수 있다. 일반적으로 고분자재료의 파괴는 특정 강인화 메커니즘에 의해서만 일어나는 것이 아니라 여러 메커니즘에 의해서 동시에 일어나며 이러한 각 메커니즘 사이의 연합적 효과에 의해 그 재료의 강인화도가 결정된다.⁴⁶ 그러나 작용하는 각 메커니즘들의 기여도를 정량적으로 계산하기는 어려우며 다만 정성적으로 주된 강인화 기구를 평가할 수 있을 뿐이다.





일반적으로 고무에 의한 강인화 메커니즘에는, 분산되어 있는 고무상의 변형 외에, high impact polystyrene (HIPS)의 경우는 크레이징이 주된 강인화 메커니즘으로, 그리고 acrylonitrile-butadiene styrene (ABS), 고무강화 polymethylmethacrylate (PMMA), 고무강화 에폭시 수지 등은 전단 항복 (shear yielding)과 같은 기지재료의 소성변형이 주된 강인화 메커니즘으로 알려져 있다. 그러나 첨가되는 고무상의 크기, 계면강도, 파괴방법에 따라 강인화 메커니즘의 변화가 일어날 수 있다. 기지재료보다 단단한 유리구슬이나 알루미늄 실리케이트 같은 무기 경질 입자에 의한 강인화 메커니즘은 크랙차폐 (crack shielding)에 의한 선형에너지의 증가가 주된 메커니즘으로 알려져 있다. 그러나 그 외, 크랙선단이 지나간 후에도 절단되지 않은 채로 남아 있는 강인화제의 후면에서 크랙이 다시 만날 때 응력장의 비대칭에 의해 생성되는 welt에 의한 secondary crack bridging 등의 강인화 기구도 강인화도의 향상에 크게 기여하리라 예측된다. 강인화도가 큰 열가소성 수지가 강인화제로 이용된 경우에는 그 강인화제의 소성변형 및 크랙차폐 등이

강인화 기구로 알려져 있으며, 응력하에서 부피 증가를 동반한 상변형을 일으키는 결정성 고분자를 이용한 경우에는 상변형 강인화가 그 주된 강인화 메커니즘이 된다.

에폭시 수지의 강인화에 있어서 고무상의 도입은 ABS 등과 같이 고무입자의 표면에 고분자를 그래프트 중합시켜 도입하는 방법과 HIPS나 고무 강화 에폭시와 같이 고무를 단순 혼합하여 상분리를 유도, 상의 입자를 균일하게 분산하여 도입시키는 방법이 있다. 강인화에 미치는 영향은 후자의 방법이 어느 정도의 계면효과를 가질 경우, 크게 차이가 없는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 고무상 도입에 의한 강인화 기구는 HIPS에서 보여주는 다발 크레이징에 의한 강인화 외에는 대부분의 경우 고무상에 의해 유도되는 기지재료의 전단변형에 기인한다. 고무 강화 고분자의 경우, 그 시편을 절단했을 때 그 절단면이 하얗게 보이는 백화현상이 일어나는데 이는 분산되어 있는 고무 입자들이 크랙선단의 삼축 인장 응력 (triaxial tensile stress)에 의해 고무 내부의 공동화 (cavitation) 및 고무 입자 외부 기지재료의 크레이즈에 의한 빛의 산란에 기인하는 것이다.⁴⁷ 이러한 공동화 현상이 강인화도의 증가에 미치는 영향에 대해서는 아직까지도 명확한 결론이 없으나 최근의 연구들에 의하면 고무상의 공동화는 그 자체에 의한 에너지의 흡수가 강인화에 직접 기여하기 보다는 크랙선단의 응력장의 변화를 일으켜 그에 따른 매트릭스의 전단변형을 유도하여 강인화에 간접적으로 기여하는 것으로 보고되고 있다. 고무상의 공동화는 생성된 공동 (cavity)의 주위에 응력집중현상을 일으키며 동시에 삼축 인장 응

력을 완화시켜 전단 띠 형성 같은 변형을 촉진시킨다. 이 강인화 기구에 따르면 공동화가 일어나는 시기가 매우 중요하며 고무상 강인화제의 기계적 물성이나 계면강도 등의 조절이 중요한 변수로 작용한다. 또 이러한 강인화 기구들은 일반적으로 첨가되는 고무상의 분산 정도나 그 크기에 영향을 받는 것으로 알려져 있으며 최근에는 core-shell 형태나 bimodal 형태의 고무상 첨가에 의해 가공 공정을 용이하게 하거나 상승효과를 얻고자 하는 노력이 진행되고 있다.

경질 입자에 의한 강인화는 열경화성 수지에 한하여 효과가 있으며 그 주된 강인화 메커니즘은 크랙차폐 기구로 알려져 있다. 이 강인화 기구에서는 진행하고 있는 크랙이 그 선단에 분산되어 있는 경질 입자를 만났을 때 그 입자를 뚫고 지나가지 못하고 그 주위를 돌아나가게 되는데 이 때 발생하는 크랙전파의 길이의 증가에 따른 선형에너지의 증가가 주된 메커니즘으로 보고되고 있다. 크랙차폐 메커니즘의 증거로는 경질 입자 주위를 돌아간 크랙이 입자의 후면에서 다시 만날 때 응력장 비대칭에 의해 서로 다른 위치에서 만나기 때문에 생성되는 step이나 welt 등을 들 수 있다. 이 선형에너지의 증가를 정성적으로 평가하고자 하는 노력이 많이 진행되어 왔으나 이 메커니즘이 강인화도에 전체적으로 미치는 기여도는 아직까지 의문으로 남아 있다. 일반적으로 선형에너지의 증가 외에 크랙선단이 지나간 후에도 절단되지 않은 채로 남아 있는 경질 입자에 의한 primary crack bridging, 그리고 입자 후면에 생성되는 welt에 의한 secondary crack bridging, 그리고 welt의 형성

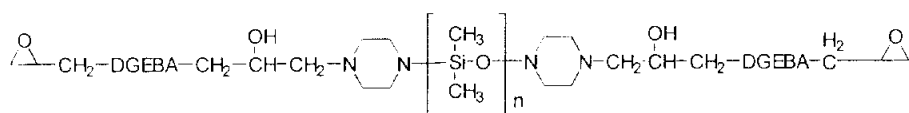
에 기인한 소성변형 등도 강인화도의 증가에 크게 기여하리라 예측된다. 이 강인화 방법은 첨가되는 경질 입자와 경화 전의 열경화성 수지와의 큰 밀도 차이에 의한 혼합 공정의 어려움이 그 단점으로 지적되고 있어서 실용화에 어려움이 있다.

열가소성 수지의 첨가에 의한 강인화는 열경화성 수지의 물성 손실 없이 가공성을 개선하고 강인화도를 향상시키기 위하여 경화 전의 수지와 친화성이 있는 열가소성 수지를 첨가하는 방법으로 최근에 많은 연구가 시도되고 있다.⁴⁸ 이 방법은 경화 전의 수지에 열가소성 수지를 고온에서 용융 혼합시킨 후 냉각과정이나 경화 중에 일어나는 상분리에 의해 열가소성 수지를 일정 크기로 균일하게 분산시켜 에폭시 수지를 강인화 하는 방법이다. 이 방법에 있어서 가장 중요한 점은 좋은 계면강도와 균일한 상분리를 갖는 것인데 이를 위하여 에폭시와 그 화학적 구조가 비슷한 폴리설폰이나 폴리이미드 계통의 수지를 사용하는 것이 일반적이지만 에폭시와의 상용성이 적은 폴리페닐렌옥사이드의 경우 균일 상분리를 위하여 상용화제를 사용하기도 한다. 그러나 최근에는 경화 전의 수지와 어느 정도 친화성이 있는 나일론 같은 범용 수지를 분말상으로 첨가하여 강인화도를 증가시키는 방법이 효과적인 것으로 보고되고 있다. 일반적으로 분말상 열가소성 수지의 양을 증가시키에 따라 강인화도는 증가하지만 그에 따른 원래 물성의 손실은 없다. 이 방법의 강인화 메커니즘은 첨가하는 열가소성 수지의 종류와 분산상태에 따라 다르며 여러 가지 강인화 메커니즘이 동시에 일어나므로 주된 메커니즘을 찾아내는 것은 용이하지 않다. 이 시스

템에서 일어날 수 있는 강인화 메커니즘으로는 크랙차폐, primary and secondary crack bridging, 다중 크래킹, 첨가된 열가소성 수지의 소성변형 등을 들 수 있다.

2. 11 반응성 열가소성 수지에 의한 강인화

Yorkgitis 등은 아민 말단을 갖는 poly(dimethyl-co-methyl-trifluoropropyl siloxane) 및 poly(dimethyl-diphenyl siloxane)를 diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA)와 반응시켜 실록산 반응성 DGEBA (3)를 합성하였다. 이 반응성 DGEBA를 사용하여 제조된 에폭시 수지는 실록산의 농도가 증가할수록 강인성과 탄성율이 증가한다고 보고하였다.⁴⁹

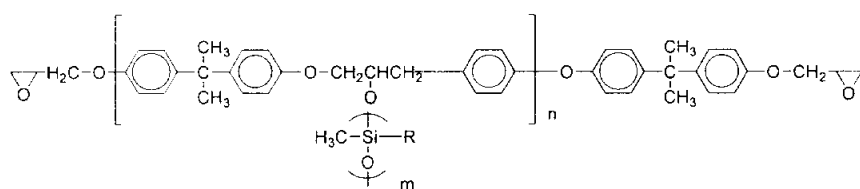


(3)

Decker 등은 주사슬에 아민기가 도입된 반응성 폴리실록산을 합성하고 4,4'-tetraglycidyl diaminodiphenyl methane (TGDDM)/diaminodiphenyl sulfone (DDS) 에폭시 수지의 강화제로 적용하였다. 에폭시 수지의 G_{IC} 값은 반응성 폴리실록산의 함량에 따라 증가하였으며 실록산 함량이 20wt% 일 때 G_{IC} 값은 약 2.5배 정도

향상되었다. 폴리실록산의 첨가에 따른 굴곡탄성율의 변화는 아주 적었다.⁵⁰

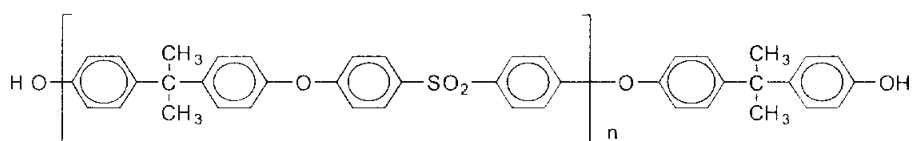
Lin 등은 히드록시 말단 polymethyldisulfone가 그래프트 된 DGEBA (4)를 합성하고 이를 사용하여 에폭시 수지를 제조하였다. 얻어진 에폭시 수지의 충격강도는 2~3배 증가하였으며 내열성도 향상되었다.⁵¹



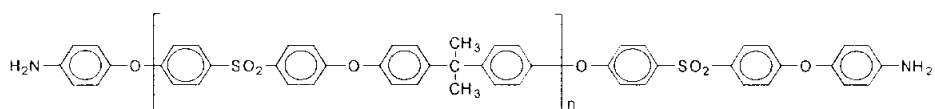
(4)

Bucknall 등은 폴리설피폰을 에폭시 수지와 단지 물리적으로 섞기만 하면 강인성은 크게 향상되지 않는다고 보고하였다. 폴리설피폰은 극성 물질이고 실제로 에폭시 수지보다 높은 용해도 상수를 가진다. 따라서 용해도 상수 차이는 상분리를 촉진시키지만 계면접착력을 감소시켜 결과적으로 강인성의 감소를 가져온다고 하였다.

Hedrick 등은 양말단에 도입된 페놀기 (5) 또는 아민기를 가진 폴리설피폰 (6)을 에폭시 수지 (DGEBA/DDS)의 강인화제로 사용하였다. 페놀 말단 폴리설피폰을 15wt% 첨가한 경우 K_{IC} 는 2배 증가하였고 T_g 는 거의 변화하지 않았으며 탄성율의 저하는 상당히 작았다.

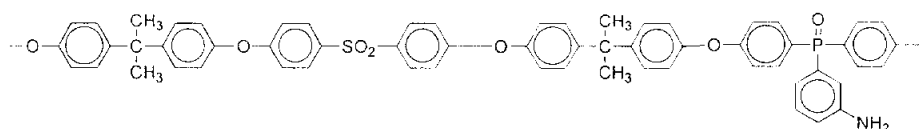


(5)



(6)

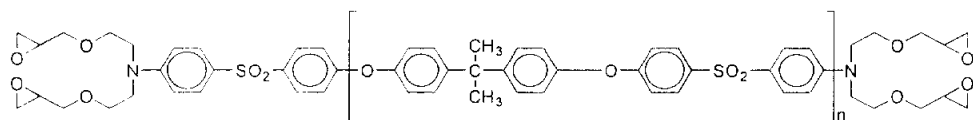
Park 등은 아민기가 작용기로 달려있는 폴리설폰 (7)을 합성하고 이를 이용하여 에폭시 수지를 강인화 하였다. 이 경우 폴리설폰의 분자량과 아민의 함량을 각각 독립적으로 조절할 수 있었다. 2.5 wt%의 아민을 갖는 폴리설폰 ($M_n=17,000$)을 2.5wt% 첨가한 경우 에폭시 수지 (DGEBA/DDS)의 K_{IC} 는 $2.28\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 이었다.⁵²



(7)

Iijima 등은 tetraglycidyl 말단기를 갖는 폴리설폰 (8)을 합성하고 이를 에폭시 수지 (DGDBA/4,4'-DDS)의 강인화에 사용하였다. 하지만 이 경우에는 반응성되지 않은 폴리설폰보다도 덜 효과적이었

는데 이는 tetraglycidyl 말단기 때문에 폴리설폰과 에폭시 수지의 상용성이 증가되어 상분리가 일어나지 않았기 때문이다.⁵³



(8)

Min 등은 페놀 말단기를 갖는 폴리설폰을 사용한 에폭시 수지의 강인화에 있어서 모폴로지와 파괴인성과의 관계를 연구하였다. 반응성된 수지의 모폴로지는 경화조건에 좌우 되었으며 상역전 구조가 수지의 강인화에 가장 좋다고 보고하였다.⁵⁴

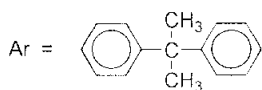
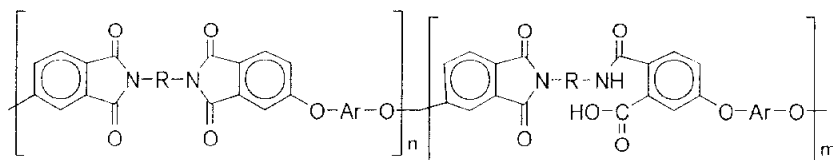
MacKinnon 등은 아민 말단기 및 에폭시 말단기를 갖는 폴리설폰 및 히드록시 말단기를 갖는 상업용 폴리설폰 (ICI PES 5003P) 으로 강인화된 에폭시 수지 (TGAC/DDS)의 물성에 대해 연구하였다.⁵⁵ K_{IC} 및 G_{IC} 값은 폴리설폰의 함량이 20wt%가 될 때 급격한 증가가 있었고 40wt%까지 계속 증가하였다.

Yee 등은 폴리설폰과 polybutadiene core-PMMA shell 형태의 고무 입자를 사용하여 DGEBA/DDS 에폭시 수지를 강인화하였다. 폴리설폰을 단독으로 사용한 경우에는 K_{IC} 값의 변화가 거의 없었으나 10wt%의 고무 입자를 첨가한 경우 K_{IC} 값이 폴리설폰의 함량에 따라 $1.4\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 까지 증가하였다. 이는 고무 첨가에 따른

공동형성과 열가소성 수지의 소성변형이 차례로 일어나 강인화 효과가 증가된다고 설명하였다.⁵⁶

폴리에테르이미드 (PEI)도 폴리설폰과 더불어 에폭시 수지의 개질제로서 많은 연구가 보고되고 있다. Bucknall 등은 TGDDM/DDS 에폭시 수지에 PEI (Ultem 1000)을 30wt% 첨가한 경우 K_{IC} 는 0.48에서 $1.53\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 로 증가하였다고 보고하였다.⁵⁷

PEI에 의한 개질의 경우도 에폭시 수지와 반응할 수 있는 관능기가 존재하면 강인화가 향상된다고 알려져 있다. Jang 등은 폴리에테르이미드를 가수분해하여 얻은 아미노산기 함유 반응성 폴리에테르이미드 (9)를 Epon HPT 1071/Epon HPT 1061M 에폭시 수지의 강인화에 사용하였다. 이때 에폭시 수지의 강인성은 PEI의 가수분해시간이 길어짐에 따라 증가하다가 일정시간 후에는 감소하였다. 이는 일정량의 아미노산기는 분산상과 연속상 사이의 계면접착력을 향상시켜 강인성이 증가되지만 아미노산의 양이 너무 많아지면 상분리가 용이하지 않아 강인화 효과가 감소되기 때문이다.^{58,59}



(9)

Chen 등은 PEI를 니트로화시켜 주쇄에 니트로기를 갖는 반응성 PEI를 합성하고 이를 3관능기를 가진 에폭시 수지 (triglycidylpara-aminophenol/3,3'-DDS)의 강인화에 적용시켰다. 반응성 PEI가 10 wt% 정도 첨가될 때는 강인성이 증가하였으나 25wt% 정도 첨가 되면 상분리가 잘 되지 않아서 반응성 PEI의 강인화 효과가 감소하였다.⁶⁰

Kishi 등은 polydimethylsiloxane과 2,2-bis(aminophenoxyphenyl) hexafluoropropane기를 갖는 아민말단 PEI를 에폭시 수지의 강인화에 사용하였는데, 아민말단 PEI 매트릭스에 에폭시 수지가 분산된 구조를 가지며 G_{IC} 는 9배 증가하였다. 페닐말단 PEI ($M_n=19,500$) 10wt%와 아민말단 PEI ($M_n=19,500$) 10wt%를 혼합한 hybrid 강인화제의 경우 K_{IC} 는 130%로 증가하였으며 굴곡강도의 저하는 없었다.⁶¹

제3장 반응성 폴리에테르이미드의 합성

3. 1 서론

에폭시 수지의 강인성을 향상시키기 위해 에폭시 수지의 경화시 첨가할 강인화제로서 3 종류의 반응성 폴리에테르이미드 들을 합성하였다. Bis[4-(3,4-dicarboxyphenoxy)phenyl]propane dianhydride (BPADA)와 *m*-phenylene diamine을 반응시켜 사슬의 양말단에 아민기를 갖는 아민말단 PEI를 합성하였다. 그리고 합성된 아민말단 PEI와 carboxyl terminated acrylonitrile butadiene copolymer (CTBN)을 반응시켜 PEI-CTBN-PEI 블록공중합체 및 PEI-CTBN 블록공중합체를 합성하였다. 그리고 carboxy기를 갖는 3,5-diamino benzoic acid를 *m*-phenylenediamine과 함께 BPADA와 반응시켜 사슬 중간에 carboxy기를 갖는 carboxylated PEI를 합성하였다. 합성된 반응성 폴리에테르이미드 들은 FT-IR로 구조를 확인하였고 DSC 및 TGA를 사용하여 열적 특성을 조사하였다.

3. 2 실험

3. 2. 1 시약

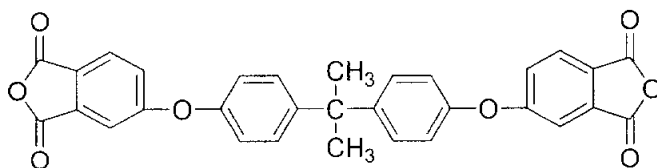
Bis[4-(3,4-dicarboxyphenoxy)phenyl]propane dianhydride (BPADA)

공급처: Aldrich

분자량 (g/mole): 520.49

m.p., °C: 191-193

구조:



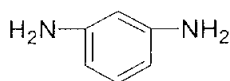
정제: 교반기, 온도계 및 질소 유입구가 장치된 1000mL 3구 플라스크에 100g의 BPADA, 500g의 톨루엔 및 50g의 acetic anhydride를 첨가하였다. 반응 혼합물을 환류시킨 후 천천히 냉각시켜 침전된 BPADA을 얻었다. BPADA를 여과한 후 다시 플라스크에 넣고 500g의 톨루엔 및 10g의 acetic anhydride에 녹인 후 재결정시켜 순수한 BPADA를 얻었다.

m-Phenylenediamine

공급처: Aldrich

분자량 (g/mole): 108.14

m.p., °C: 66



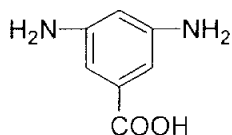
정제: 감압하에(~5 torr) 약 65°C 에서 승화시켜 사용하였다.

3,5-Diaminobenzoic acid

공급처: Aldrich

분자량 (g/mole): 152.15

m.p., °C: 66



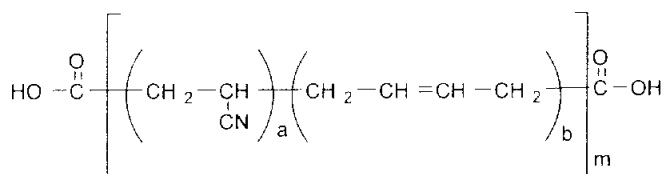
정제: 구입한대로 사용하였다.

Carboxyl terminated acrylonitrile butadiene copolymer (CTBN)

공급처: Aldrich

분자량 (g/mole): 3,600

acrylonitrile: 18wt%



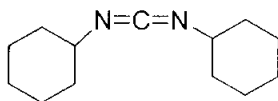
CTBN

1,3-Dicyclohexylcarbodiimide (DCC)

공급처: Aldrich

분자량 (g/mole): 206.33

m.p., °C: 34 ~ 35

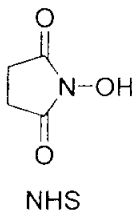


N-Hydroxysuccinimide (NHS)

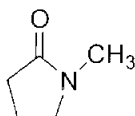
공급처: Aldrich

분자량 (g/mole): 115.09

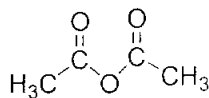
m.p., °C: 95 ~ 98



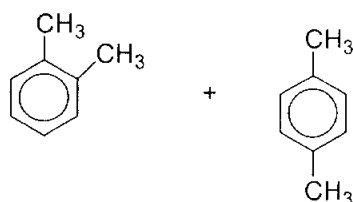
1-Methyl-2-pyrrolidinone (NMP, Aldrich)은 무수급을 구입한대로 사용하였다.



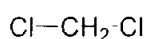
Acetic anhydride (Aldrich)은 무수급을 구입한대로 사용하였다.



Xylene (Aldrich)은 무수급을 구입한대로 사용하였다.



Dichloromethane (Junsei)은 구입한 그대로 사용하였다.



3. 2. 2 아민말단 PEI 합성

교반기, 온도계 및 질소 유입구가 장치된 1000mL 3구 플라스크에 *m*-phenylenediamine과 NMP를 넣고 질소 분위기에서 diamine이 NMP에 완전히 녹을 때까지 교반하였다. Diamine이 완전히 용해된 후, BPADA를 투입하고 0℃에서 3시간 반응시킨 후 상온에서 24시간 교반하여 아민말단 폴리아미드산 용액을 합성하였다. 합성된 폴리아미드산 용액에 xylene을 주입한 후 24시간 동안 환류시켜 폴리아미드산을 PEI로 전환시켰다.

3. 2. 3 PEI-CTBN-PEI 블록공중합체의 합성

교반기, 온도계 및 질소 유입구가 장치된 1000mL 3구 플라스크에 정량의 CTBN (Mn=3,500, CN=18%)과 dichloromethane을 넣고

상온에서 교반시켰다. CTBN이 완전히 용해되었을 때 CTBN 대비 4배의 몰비에 해당하는 DCC 및 NHS를 첨가하고 반응 온도를 0℃로 낮추었다. 1시간 정도 교반 후 콜로이드 상태의 하얀 침전물이 생성되었는데, 이 때 CTBN의 0.5배에 해당하는 아민말단 PEI를 dichloromethane에 용해시켜 반응물에 첨가한 후 상온에서 12시간 교반시켜 갈색 용액을 얻었다. 이 용액을 MeOH/H₂O에 침전시키고, 얻어진 침전물을 여과한 후 건조시켜 PEI-CTBN-PEI 블록공중합체를 얻었다.

3. 2. 4 PEI-CTBN 블록공중합체의 합성

PEI-CTBN 블록공중합체도 CTBN과 아민말단 PEI를 1:1로 반응시켜 PEI-CTBN-PEI 블록공중합체와 같은 방법으로 합성하였다.

3. 2. 5 Carboxylated PEI의 합성

교반기, 온도계 및 질소유입구가 장치된 1000mL 3구 플라스크에 *m*-phenylenediamine, 3,5-diaminobenzoic acid 및 NMP를 넣고 질소분위기에서 diamine들이 NMP에 완전히 녹을 때까지 교반하였다. Diamine들이 완전히 용해된 후, BPADA를 넣고 0℃에서 3시간 반응시킨 후 상온에서 24시간 교반하여 폴리아미드산을 얻었다. 폴리아미드산의 이미드화는 아민말단 PEI와 같은 방법을 사용하였다.

3. 2. 6 분석

시차주사열량분석 (DSC)는 Perkin-Elmer DSC 7을 이용하여 승온속도는 5℃/min, 온도 범위는 50~300℃까지 질소 분위기하에서 실시하였다. 열중량분석 (TGA)는 Perkin Elmer TGA-2를 이용하여 승온속도 10℃/min으로 질소 및 공기 기류 하에서 측정하였다. 합성된 반응성 PEI의 수평균 분자량 (M_n)은 말단기 분석법으로 측정하였다. 적정액은 HBr을 약 0.02 N의 농도로 acetic acid에 희석시킨 후 potassium hydrogen phthalate로 표준화하여 사용하였다. 반응성 PEI 시료는 dichloromethane/acetic acid (5:1, v/v)에 완전히 녹였고, 적정액의 부피-전위 곡선의 1차 미분값이 최대가 되는 점을 당량점으로 정하였다. 합성된 반응성 PEI의 점도는 Ubbelohde 점도계를 사용하여 25±1℃에서 측정하였다. 용매는 dichloromethane를 사용하였다.

3. 3 결과 및 고찰

3. 3. 1 아민말단 PEI의 합성

아민말단 PEI는 Figure 8과 같이 BPADA를 *m*-phenylenediamine과 반응시켜 합성하였다. 반응은 폴리아미드산을 먼저 합성한 후 이를 열이미드화 시키는 일반적인 폴리이미드 합성법을 사용하였고 열이미드화 단계에서는 xylene을 drying agent로 사용하여 열이미드화 시 발생하는 물을 제거하였다. 이때 *m*-phenylenediamine을 과량으로 반응시켜 PEI의 양쪽 말단에 아민기가 남아 있도록 하였

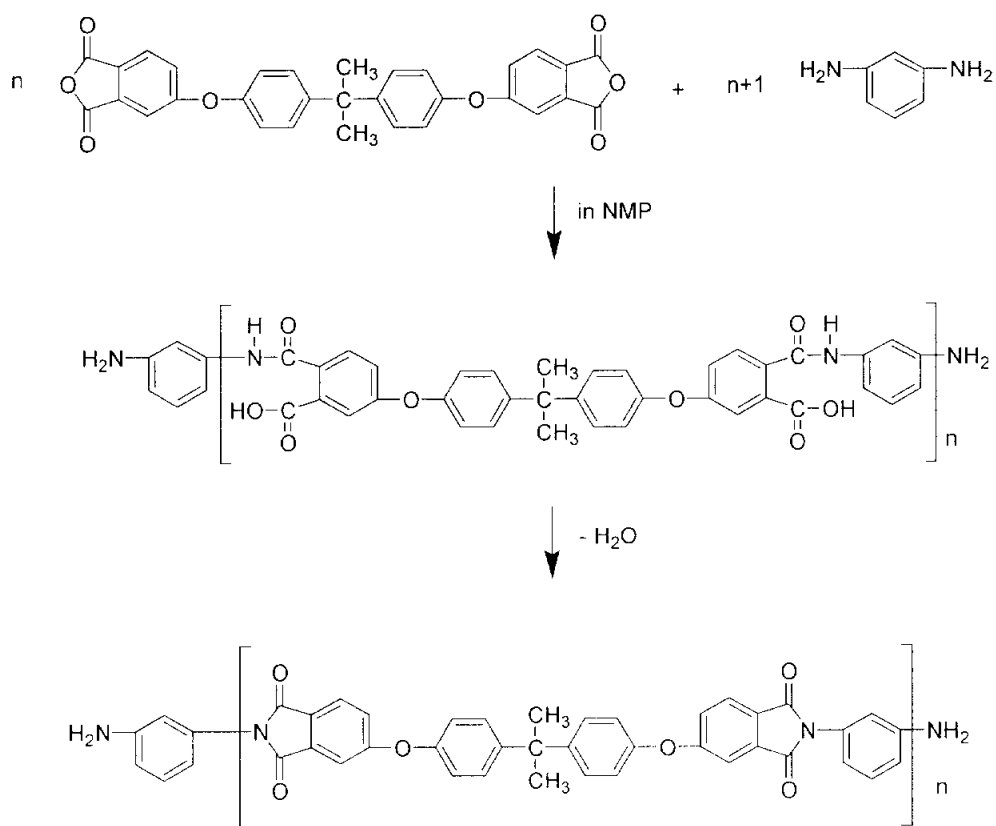


Figure 8. Synthesis of amine terminated PEI.

으며, BPADA와 *m*-phenylenediamine의 비율을 변화시켜 분자량을 조절하였다. 축합반응으로 중합되는 고분자의 분자량은 다음과 같이 Carothers 식 (3)에 의해 계산될 수 있다.

$$X_n = \frac{1}{2} \frac{(1+r)}{(1-r)} \quad (3)$$

$$M_n = X_n \times M_0$$

X_n : number average degree of polymerization

r : stoichiometric imbalance

M_0 : weight of repeating unit

합성된 아민말단 PEI의 분자량은 말단기 분석법으로 측정하였는데, 그 결과는 Table 1과 같다. BPADA와 *m*-phenylenediamine의 비가 0.90, 0.95, 0.97로 증가함에 따라 분자량과 점도가 증가하였으며, 말단기 분석법에 의해 측정된 수평균 분자량은 계산값과 거의 유사한 값을 나타내었다. 그런데, ATPEI90 ($r=0.9$)의 경우, 에폭시 수지의 강인화제로 사용되기에는 분자량이 너무 낮았으며, ATPEI97 ($r=0.97$)은 오히려 점도가 너무 높아서 가공성에 문제점을 나타내었다. 상용 PEI ($M_n=18,000$)보다 높은 강인성을 부여하고 공정을 용이하게 하기 위해서는 ATPEI95 ($r=0.95$)를 최적의 강인화제로 판단되었다.

Table 1. Characteristics of Amine Terminated PEI

Sample	r	M_n (calculated)	M_n (end group analysis)	Inherent viscosity (dL/g)
ATPEI90	0.90	5,624	6,204	0.28
ATPEI95	0.95	11,544	11,591	0.32
ATPEI97	0.97	19,437	16,351	0.41

합성된 아민말단 PEI의 구조를 확인하기 위하여 FT-IR 분석을 하였다. Figure 9는 FT-IR 분석 결과로써 3500cm^{-1} , 3100cm^{-1} 부근에서 말단 아민의 N-H 흡수 밴드와 1750cm^{-1} 과 720cm^{-1} 에서 이미드 고리의 특성 흡수 밴드가 나타남으로써 아민말단 PEI를 확인할 수 있었다.

합성한 아민말단 PEI의 열적 특성을 DSC를 사용하여 측정하였다. 얻어진 DSC thermogram은 Figure 10와 같다. 200°C 부근에서 T_g 에 해당되는 불연속 구간을 관찰할 수 있었으며, 이것은 상용PEI의 220°C 에 비해 20°C 정도 낮은 온도로서 말단 아민기에 의해 유리전이온도가 감소된 것으로 판단되었다.

Thermogravimetric analyzer(TGA)를 사용하여 합성한 아민말단 PEI의 열안정성을 측정하였다. Figure 11에 나타난 것처럼 200°C 부근에서 약 4%의 중량 감소가 일어났는데 이는 아민말단 PEI에 남아있던 NMP의 증발로 추정되며, 약 550°C 부근에서 열분해로 인한 중량 감소가 시작되었다.

3. 3. 2 PEI-CTBN-PEI 블록공중합체

PEI-CTBN-PEI 블록공중합체는 Figure 12와 같이 CTBN을 아민말단 PEI와 반응시켜 합성하였다. 이 때 반응 용매는 dichloromethane을 사용하였으며, 우선 DCC 및 NHS를 사용하여 CTBN의 말단 카르복시기의 반응성을 향상시킨 후 아민말단 PEI의 말단 아민과 반응시켰다.

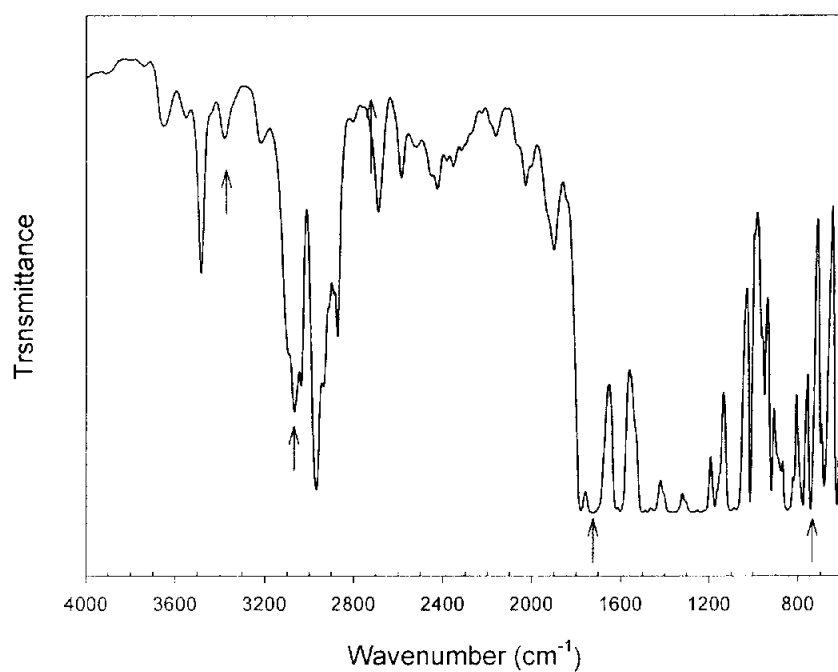


Figure 9. FT-IR spectrum of amine terminated PEI.

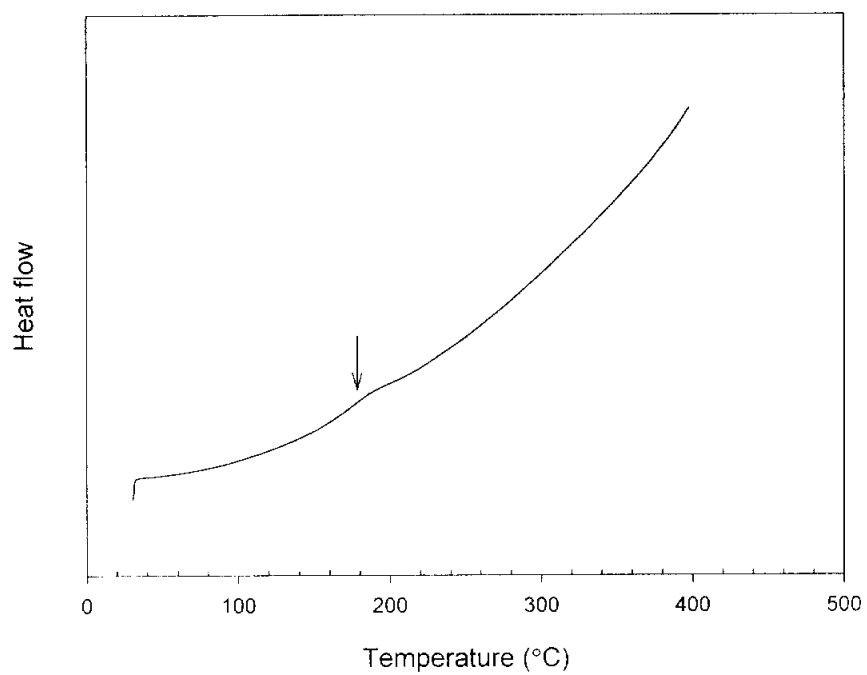


Figure 10. DSC thermogram of amine terminated PEI.

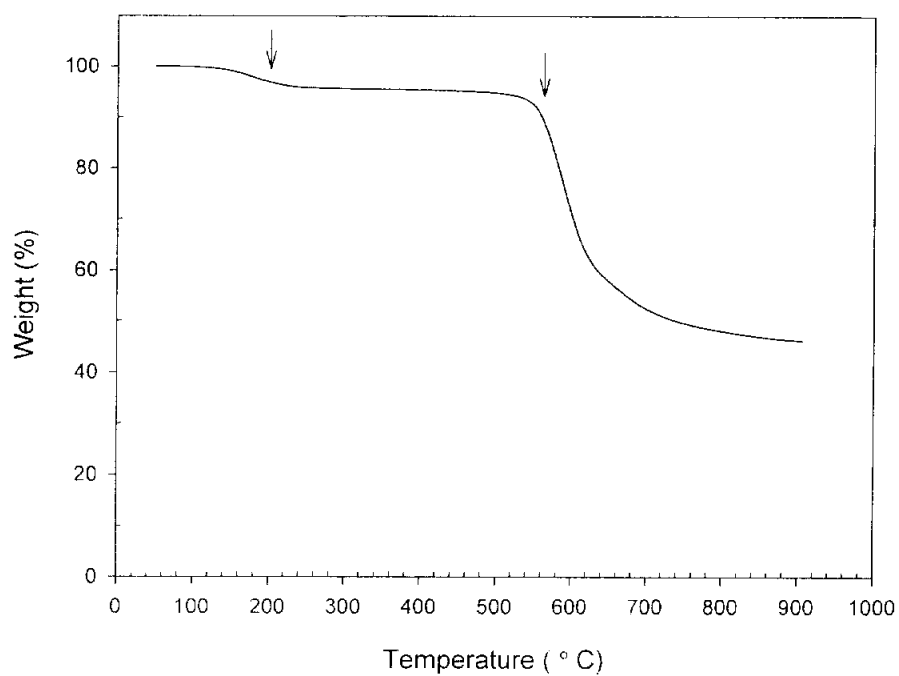


Figure 11. TGA thermogram of amine terminated PEI.

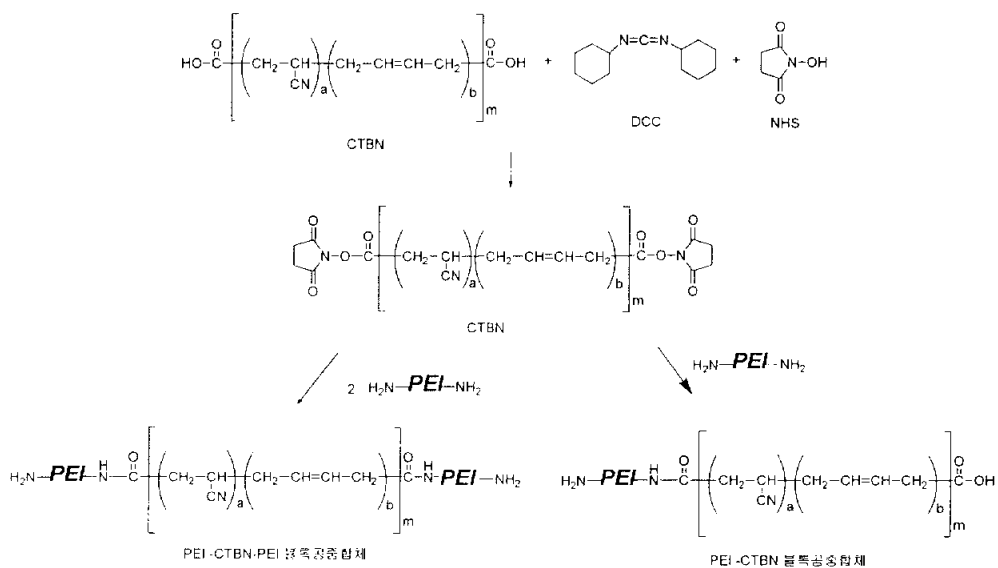


Figure 12. Synthesis of PEI-CTBN-PEI block copolymer and PEI-CTBN block copolymer.

합성된 PEI-CTBN-PEI 블록공중합체의 구조를 확인하기 위하여 FT-IR 분석을 하였다. Figure 13은 FT-IR 분석 결과로써 1720cm^{-1} 부근에서는 CTBN의 카보닐기에 해당되는 흡수 피크가 관찰되었으며, 1610cm^{-1} 에서는 CTBN의 이중결합에 해당되는 흡수 밴드가 보였다. 또한 $3000\sim 3700\text{cm}^{-1}$ 부근에서 넓은 폭으로 나타나는 CTBN 말단의 OH 특성 피크가 나타나지 않음으로 아민말단 PEI의 말단 아민과 CTBN의 카르복시기가 반응한 것으로 판단되었다.

Figure 14는 PEI-CTBN-PEI 블록공중합체의 DSC thermogram으로서 -47°C 와 200°C 부근에서 각 block의 T_g 에 해당되는 2개의 thermogram 불연속을 관찰할 수 있었다. Figure 15는 PEI-CTBN-PEI 블록공중합체의 TGA thermogram으로서 160°C 부근에서 CTBN 블록의 열분해로 추정되는 중량 감소를 관찰할 수 있었고 550°C 부근에서 PEI 블록의 열분해가 해당되는 중량 감소가 보였다.

3. 3. 3 Carboxylated PEI의 합성

측쇄에 carboxy 기를 갖는 carboxylated PEI는 Figure 16과 같이 BPADA를 *m*-phenylenediamine 및 3,5-diaminobenzoic acid와 반응시켜 합성하였다. 이 경우에도 아민말단 PEI와 같이 2단계 폴리이미드 중합법을 사용하였고 열이미드화 방법에 의해 폴리아미드산을 폴리아미드로 전환시켰다. BPADA와 diamine들과의 비는 0.95:1 로 유지시켜 양쪽 말단에 아민기가 남아있게 하였다. 그런데 carboxylated PEI는 carboxy기의 양이 증가할수록 dichloromethane

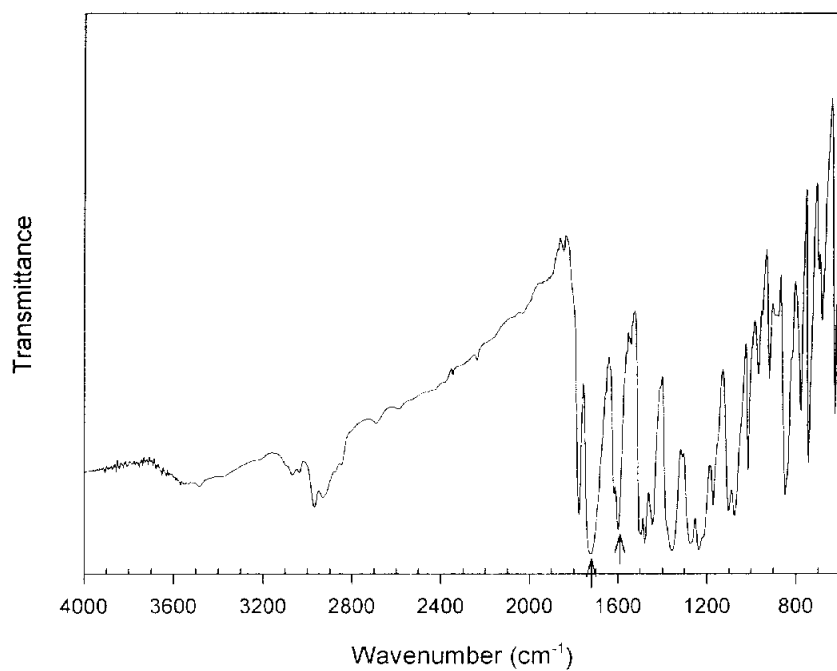


Figure 13. FT-IR spectrum of PEI-CTBN-PEI block copolymer.

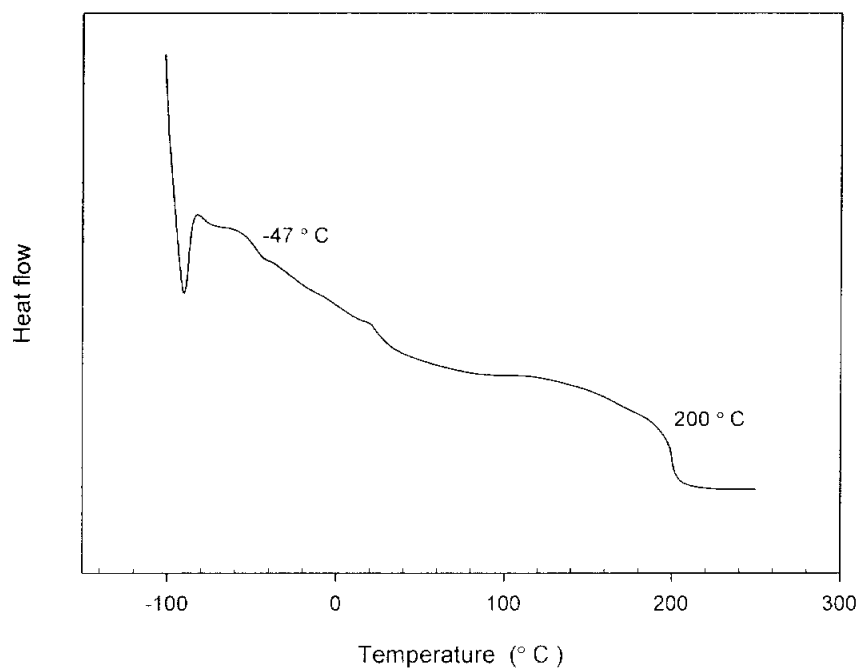


Figure 14. DSC thermogram of PEI-CTBN-PEI block copolymer.

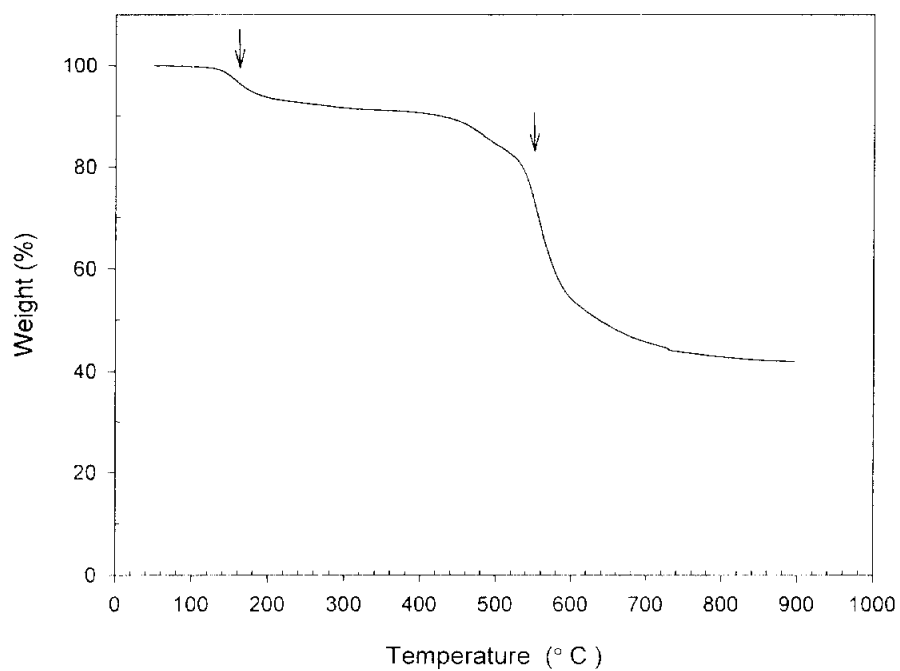
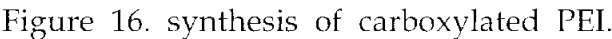


Figure 15. TGA thermogram of PEI-CTBN-PEI block copolymer.



용매에 용해가 잘 되지 않기 때문에 3,5-diaminobenzoic acid의 비율을 전체 아민의 20wt%로 조절하였다.

합성된 carboxylated PEI의 구조를 확인하기 위하여 FT-IR 분석을 하였다. Figure 17은 FT-IR 분석 결과로써 아민말단 PEI의 FT-IR 스펙트럼과 유사하게 나타났지만 1700cm^{-1} 부근에서 carbonyl기의 특성 피크로 추정되는 흡수 밴드가 관찰되어 PEI에 carboxy기가 포함되었음을 알 수 있었다. 그리고 3300cm^{-1} 주변에는 수소결합에 의해 broad한 흡수 밴드가 관찰되었다.

Figure 18은 carboxylated PEI의 DSC thermogram 인데 T_g 에 해당하는 thermogram의 불연속은 관찰되지 않았다. 이는 carboxy기의 도입에 의하여 주사슬이 딱딱해졌기 때문으로 추측된다. Figure 19는 carboxylated PEI의 TGA thermogram 인데 140°C 와 290°C 사이에서 carboxy기의 열분해로 추정되는 중량 감소가 관찰되었다.

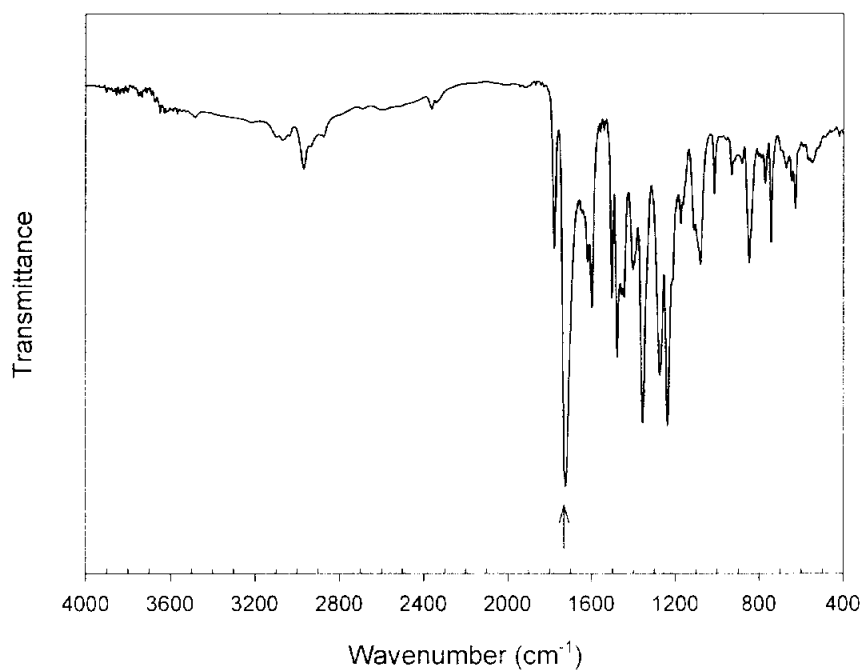


Figure 17. FT-IR spectrum of carboxylated PEI.

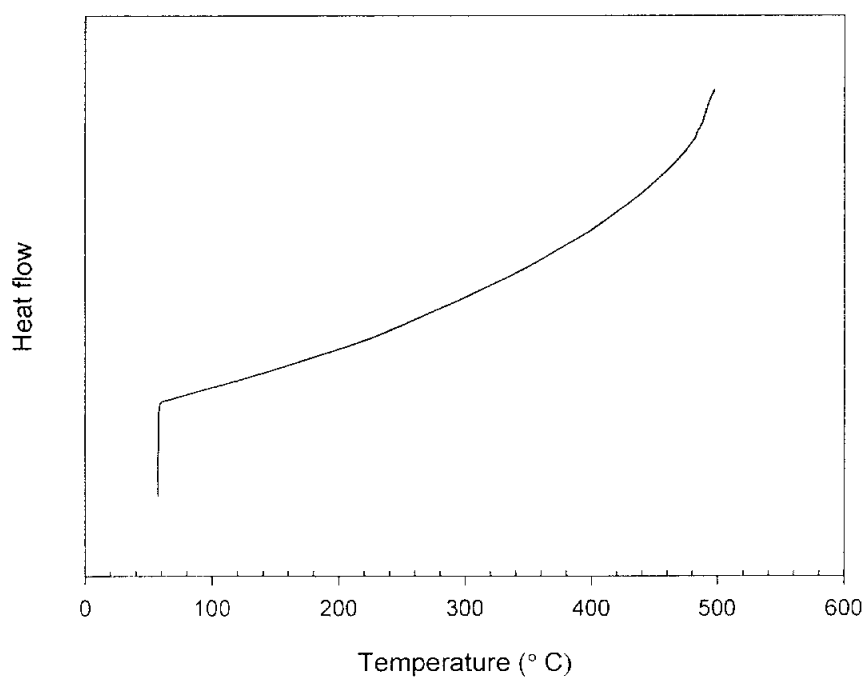


Figure 18. DSC thermogram of carboxylated PEI.

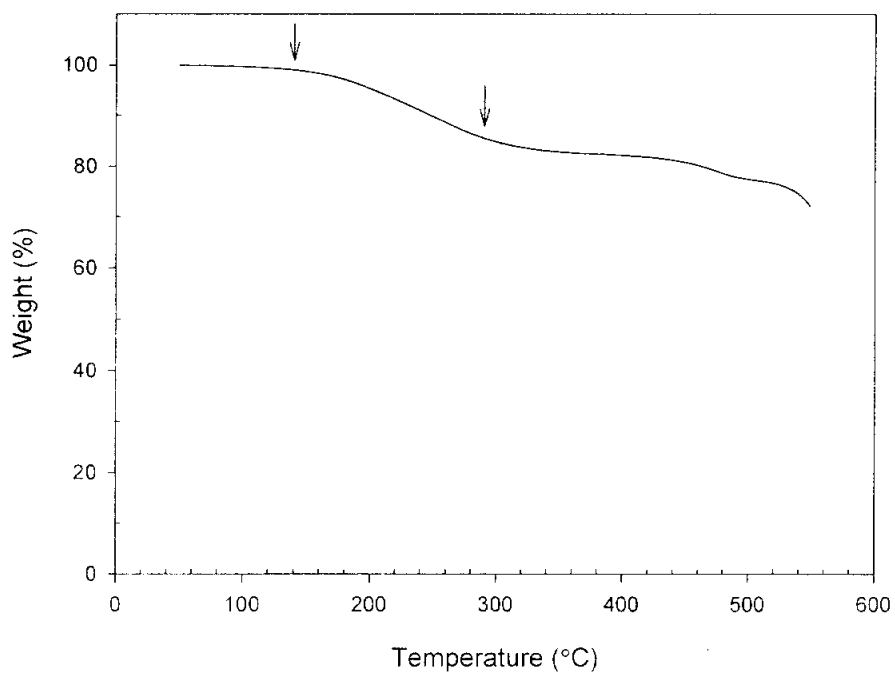


Figure 19. TGA thermogram of carboxylated PEI.

제4장 반응성 폴리에테르이미드로 강인화된 에폭시 수지의 제조

4. 1 서론

합성된 반응성 PEI를 사용하여 강인화된 에폭시 수지를 제조하였다. 이때 반응성 PEI의 농도는 5, 10 및 20phr로 조절하였으며 강인화된 에폭시 수지의 열적 특성, 강인화도 및 내용매성을 측정하였다.

일반적으로 열가소성 수지를 사용한 열경화성 수지의 강인성 증대는 열가소성 수지를 고온에서 용융 혼합시킨 후 냉각과정이나 경화 중에 일어나는 상분리에 의해 열가소성 수지를 일정 크기로 균일하게 분산시켜 강인화 하는 방법이므로 가장 중요한 점은 좋은 계면강도와 균일한 상분리를 갖는 것이다. 이 방법의 강인화 메커니즘은 첨가하는 열가소성 수지의 종류와 분산상태에 따라 다르며 여러 가지 강인화 메커니즘이 동시에 일어나서 주된 메커니즘을 찾아내는 것은 용이하지 않다. 강인화 메커니즘인 크랙차폐, primary and secondary crack bridging, 다중 크래킹, 첨가된 열가소성 수지의 소성변형을 관찰하기 위해 SEM을 이용하여 모폴로지를 관찰하였고 동역학적 분석과 파괴인성의 측정값에 대한 연관성을 유추할 수 있는 자료를 제시하였다.

4. 2 실험

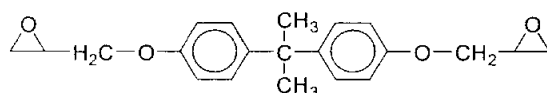
4. 2. 1 재료

Bisphenol-A의 diglycidyl ether (DGEBA)

공급처: 국도화학

분자량 (g/mole): 520.49

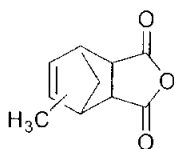
m.p., °C: 191-193



Nadic methyl anhydride (NMA)

공급처: 국도화학 (KBH-1085)

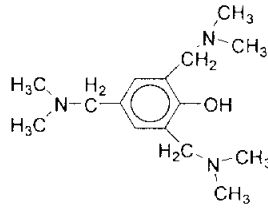
분자량 (g/mole): 178.19



2,4,6 Tris(dimethylaminomethyl)phenol

공급처: 국도화학 (KH-30)

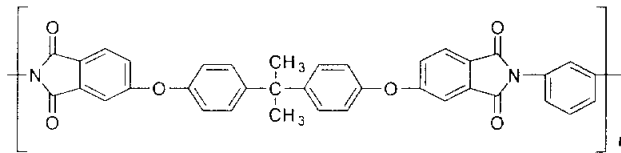
분자량 (g/mole): 265.40



상용 PEI

공급처: General Electric (ULTEM 1000)

분자량 (g/mole): 약 10,000



4. 2. 2 에폭시 수지 혼합액 제조

PEI 및 합성된 반응성 PEI는 진공오븐에서 건조시켜 수분을 제거한 후 dichloromethane에 용해시켰다. 이 PEI 용액에 DGEBA에 첨가한 후 상온에서 2시간동안 교반하여 강인화제가 첨가된 에폭시 수지 혼합액을 얻었다. 이 에폭시 수지 혼합액을 80℃에서 24시간 교반하고, 다시 80℃의 진공오븐에서 24시간 동안 가열하여 dichloromethane을 완전히 제거하였다.

4. 2. 3 에폭시 수지의 경화

에폭시 수지 혼합액에 경화제와 촉매를 첨가하고 상온에서 2시간 동안 교반하였다. 교반된 에폭시 수지 혼합액을 실리콘 주형에 투입하고 단계공정으로 에폭시 수지를 경화시켰다. 우선 기계적 교반으로 인하여 발생된 다량의 기포를 제거하기 위해 상온에서 2시간 동안 방치하였다. 그리고 다시 80℃ 진공오븐에서 2시간 동안 유지하여 에폭시 수지 혼합액에 유동성을 부여하면서 남아 있던 기포를 제거하였다. 두 번째 단계에서는 온도를 120℃로 상승시켜 2시간 동안 경화시키고, 150℃까지 온도를 상승시켜 1시간 동안 경화시킨 후, 완전 경화를 위해 180℃에서 24시간 동안 유지시켰다.

그러나 10phr 이상의 강인화제를 포함하는 혼합물의 경우 점도 상승으로 인해 에폭시 수지의 제조가 어려워지므로 50℃ 정도로 온도를 올려 유동성을 부여한 후 경화시켰다. 또한 20phr의 강인화제를 포함하는 혼합물에서는 혼합뿐만 아니라 높은 점도로 인하여 기포제거에도 상당한 문제점이 제기되어 50℃까지 가열한 후 다시 80℃에서 5시간 가열하면서 기포를 제거하였다.

4. 2. 4 열적 특성 측정

경화된 에폭시 수지의 유리전이온도는 dynamic mechanical analyser (Perkin-Elmer, DMA 7)를 사용하여 측정하였다. 시편의 크기는 가로 20mm, 세로 2mm, 두께 5mm이며, 스패의 간격은 15mm, 승온속도는 10℃/min, 온도 범위는 50~300℃까지 질소 분위기 하에서 실시하였다.

4. 2. 5 파괴인성 측정

강인화된 에폭시 수지의 파괴인성은 만능시험기인 Instron 4485를 사용하여 ASTM D5045 Three point short beam test법에 의해 평가하였다.

4. 2. 6 내용매성 측정

각각의 경화된 시편을 20mm×10mm×3mm의 크기로 제작하여 100mL의 dichloromethane 속에 침지시킨 후 시간이 경과하면서 dichloromethane에 의해 시편이 용해되거나 균열이 형성되는 시간을 측정하였다.

4. 3 결과 및 고찰

4. 3. 1 에폭시 수지 혼합액 제조 및 경화 공정

강인화제와 에폭시 수지의 혼합은 우선 강인화제를 dichloromethane에 용해시킨 후 이를 에폭시 수지와 혼합하고, 완전히 혼합이 된 후 dichloromethane을 제거하였다. 강인화제와 혼합된 에폭시 수지에 경화제와 촉진제를 첨가하고 실리콘 주형에 부었다. 에폭시 수지와 경화제, 경화촉진제 및 강인화제의 비는 Table 2와 같다. 전체 공정은 Figure 20과 같다. 강인화제가 첨가된 에폭시 수지 혼합액으로 충전된 실리콘 주형은 Figure 21과 같은 단계로 가열하여 경화시켰다.

Table 2. Composition of Epoxy Resin Blend

DGEBA	100
Curing agent	85
Catalyst	0.5
Toughening agent	5, 10, 15, 20

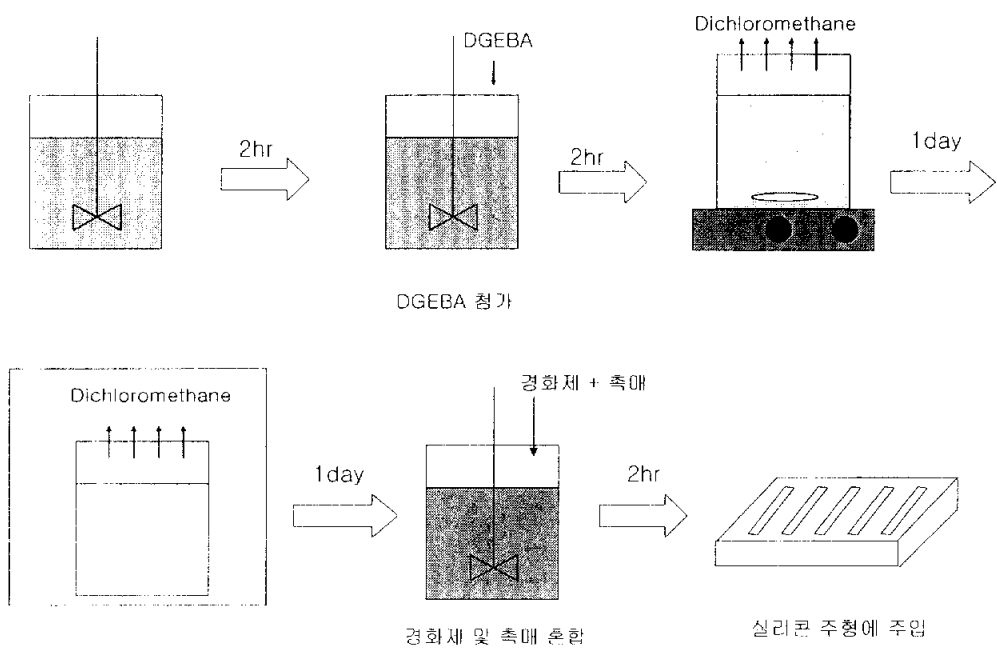


Figure 20. Preparation of epoxy resin/toughening agent blend.

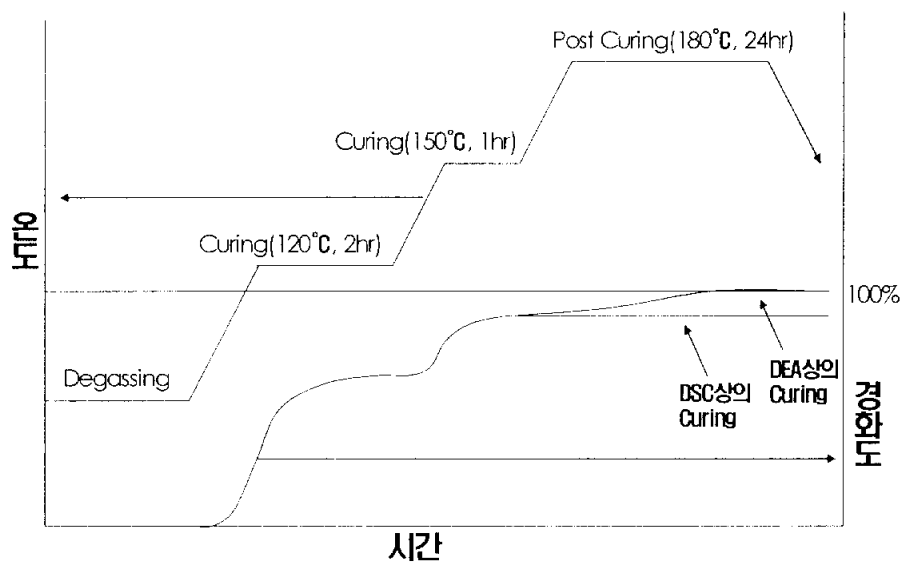


Figure 21. Step curing process.

4. 3. 2 에폭시 수지의 열적 특성 평가

강인화제로서 PEI 및 반응성 PEI의 첨가량에 따른 에폭시 수지의 T_g 변화를 Figure 22~26에 나타내었다. 강인화제를 5~20phr을 첨가함에 따라서 T_g 는 약 10~20℃ 정도 상승하였으며, CTBN이 함유된 PEI-CTBN-PEI 블록공중합체 및 PEI-CTBN 블록공중합체보다 아민말단 PEI와 carboxylated PEI를 첨가한 경우에 T_g 가 더 상승하였다. 이처럼 블록공중합체들은 CTBN의 고무 특성에 의해 거의 비슷한 양상을 보여주었고, 같은 함량에서는 PEI-CTBN-PEI 블록공중합체와 PEI-CTBN 블록공중합체의 T_g 가 덜 증가한 것으로 판단되어지며, 블록공중합체에 의한 에폭시 수지를 강인화 할 경우에도 에폭시 수지의 T_g 에는 큰 영향을 미치지 않은 것으로 예상되었다.

4. 3. 3 파괴인성 측정

K로 표시되는 파괴인성치는 시험편 치수, 특히 판두께에 민감하다. 소규모 항복조건을 만족하는 시험편에 대해서 판두께를 증가시키면 파괴인성치는 점차적으로 감소하고, 상당히 두껍거나 어느 두께 이상에서는 거의 일정한 재료특성치라 생각되는 값에 수렴한다. 판두께가 상당히 얇은 경우의 파괴는 경사형 (slant)이 되고 판두께가 두껍게 되면 판두께 중앙부에 평탄한 직각형 (square)이 존재하며, 판두께에 따라 시험편 표면부의 전단형과의 비율은 변화한다. 이것은 판두께의 증가와 함께 변형을 구속이 강한 판두께 중앙부에서는 평면변형을, 표면부에서는 평면응력의 상태로 되고, 그 비율이

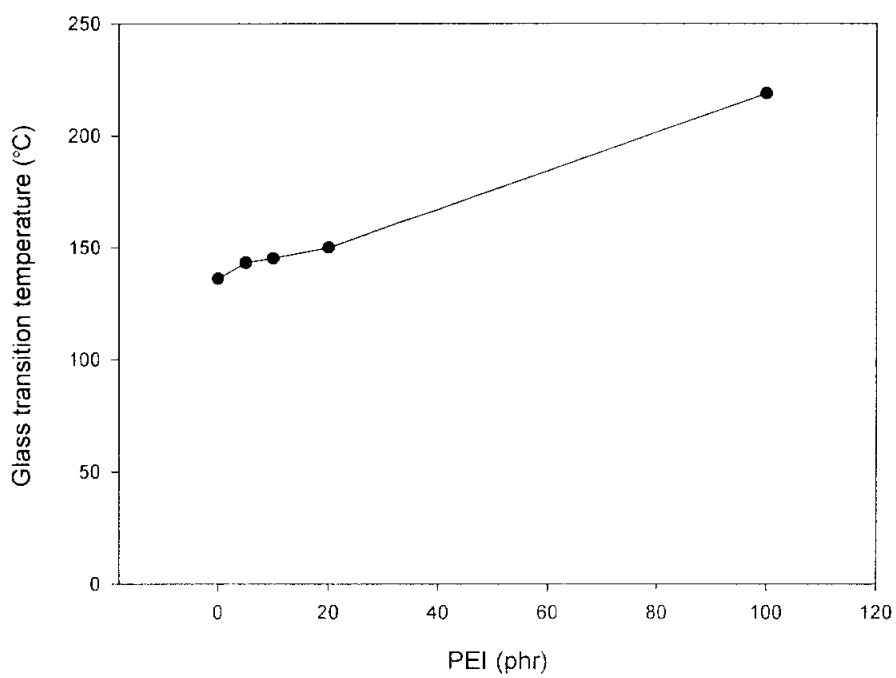


Figure 22. Glass transition temperature of epoxy resin toughened with PEI.

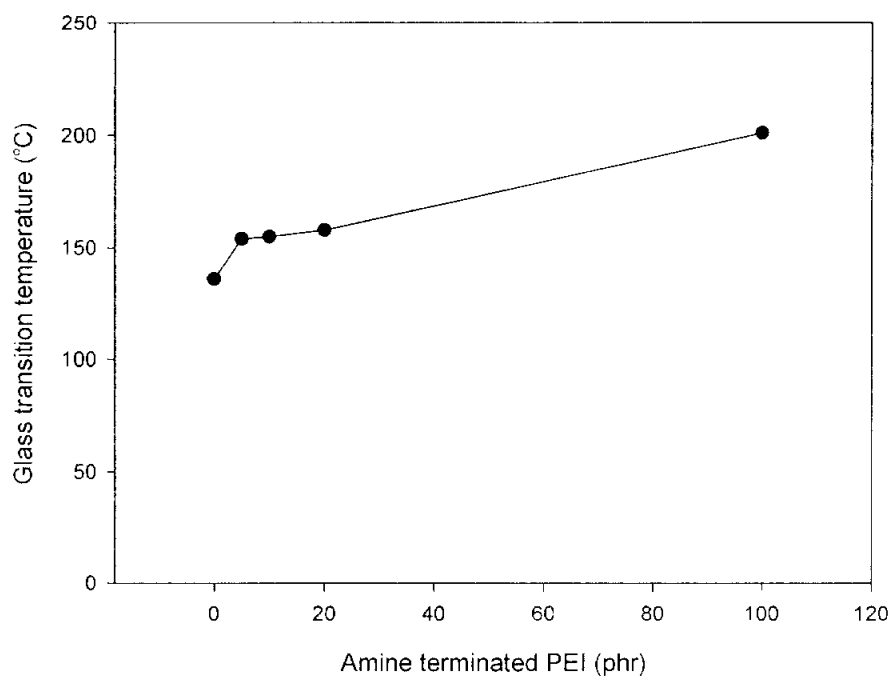


Figure 23. Glass transition temperature of epoxy resin toughened with amine terminated PEI.

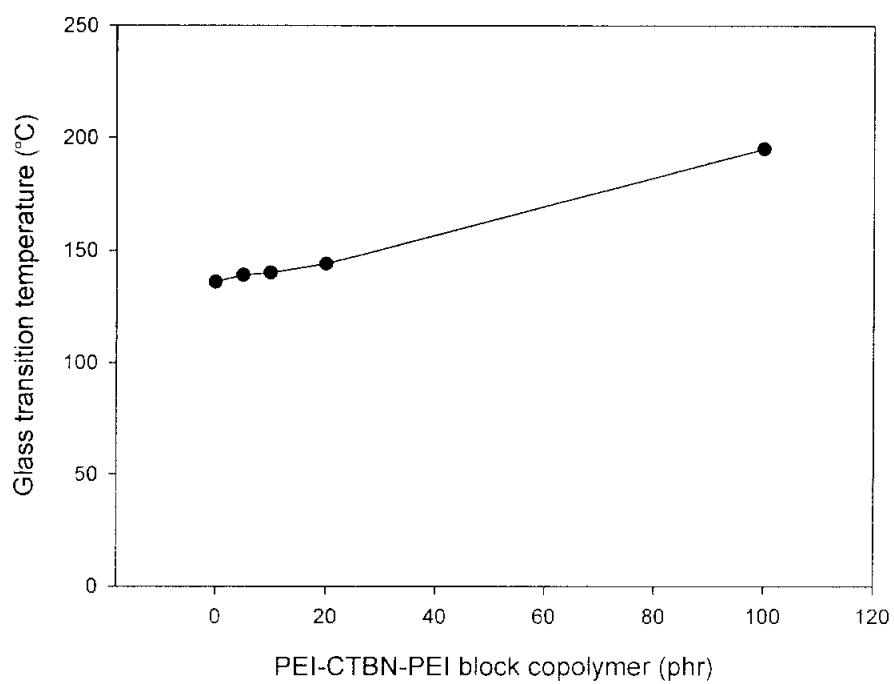


Figure 24. Glass transition temperature of epoxy resin toughened with PEI-CTBN-PEI block copolymer.

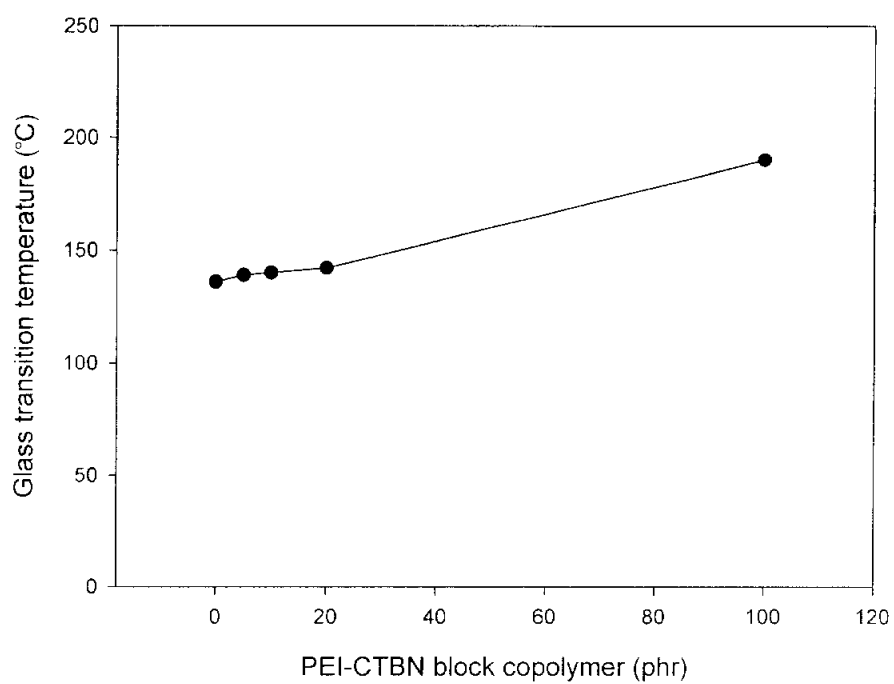


Figure 25. Glass transition temperature of epoxy resin toughened with PEI-CTBN block copolymer.

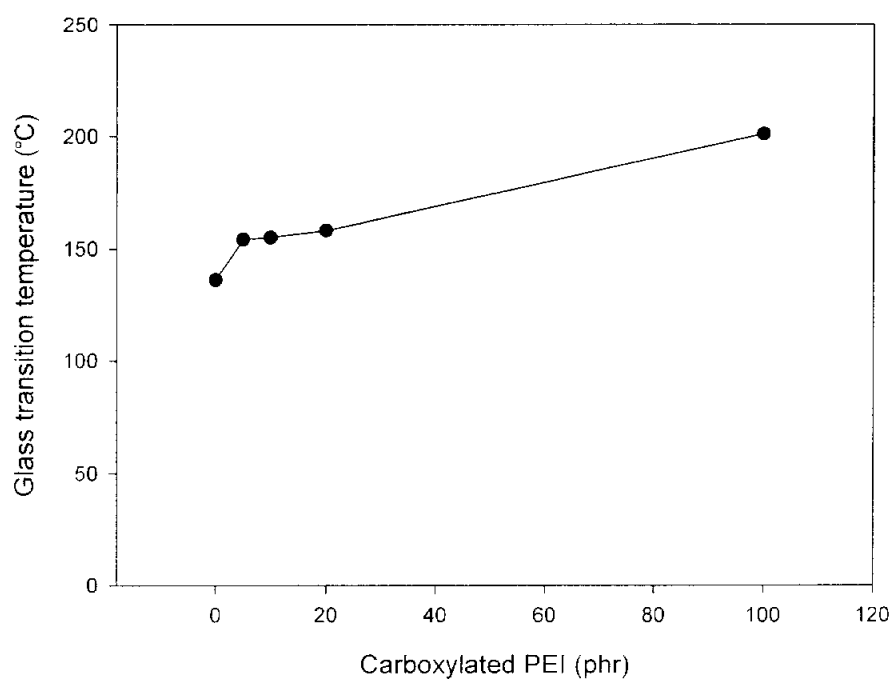


Figure 26. Glass transition temperature of epoxy resin toughened with carboxylated PEI.

변화하기 때문이다. 시험편 표면부의 전단형 파괴부는 셰어립(shear lip)이라 부른다. 이 영역에서는 하중-변위곡선에 불연속인 곡선이 생긴다. 이 때 판두께 중앙부에서 균열이 급속히 진전하고, 파괴저항이 높은 평면응력의 표면부의 영향에 의해 즉시 정지한다. 판두께가 더욱 증가하고 파괴인성치가 거의 일정치에 수렴하는 영역에서는 약간의 셰어립이 존재하나 거의 직각형 파괴라 볼 수 있고, 평면변형률 상태가 지배적이다. 그래서 이 영역의 값을 평면변형률 파괴인성치(plane strain fracture toughness value)라 하고 K_{IC} 로 나타낸다.

금속재료일 경우에 있어서, 시험편에는 노치를 기하학적으로 예리한 균열로 하기 위해서 그 선단에 피로예비균열을 도입하며, 부하하력의 영향을 피하기 위하여 피로예비균열 도입시의 최대응력 확대계수 $K_{t,max}$ 가 K_{IC} 의 60%를 넘어서는 안되며 그 길이는 노치의 영향을 받지 않도록 충분히 길게 (0.025W 또는 1.3 mm 이상) 할 필요가 있다. 또 피로예비균열은 직선일 것이 요구되고, 판두께를 4등분하여 측정한 3개소에서의 균열길이의 차가 어느 것도 이들 3점의 평균균열길이의 10%를 넘어서는 안된다. 더욱이 양표면의 균열길이의 차가 3점 평균균열길이의 10% 이내이고, 또한 표면의 균열길이가 3점 평균균열길이와 15% 이상 차이가 있어도 안된다. 즉 K_{IC} 계산을 위해서 균열길이로서는 3점 평균길이를 채용한다. 이와 같이 준비된 시험편을 규격에 맞는 시험치구류를 사용해 부하하고 부하속도는 시험편에 관계없이 어느 경우도 응력확대계수의 증가율이 $0.55 \sim 2.75 \text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}/\text{s}$ 의 범위 이내가 되도록 규정되어 있다.

시험중에는 로드셀을 사용해서 측정된 하중 P와 클립-게이지(COD gage)를 사용해 측정된 변위 u의 관계를 자동기록한다. 얻어진 하중-변위곡선은 Figure 27과 같이 대개 Type I, II 또는 III중 어느 것에 속하게 된다. 파괴양식과 대응시키면 모든 연성파괴는 Type I, 팝-인(pop-in)이 생기는 경우는 Type II 및 전형적인 취성파괴의 경우는 Type III로 된다.

파괴인성 K_{IC} 산출을 위한 하중으로서는 직선 OA의 기울기보다 5% 기울기를 가지는 직선 OP₅ 사이의 최대하중 P_Q 를 구해 그것이 하중-변위곡선의 최대하중 P_{max} 에 대해 $P_{max} / P_Q \leq 1.10$ 이면 P_Q 를 채용한다. K_{IC} 치의 결정은 우선 P_Q 를 사용해 각 시험편마다 주어진 K 산출식에 의해 K_Q 를 구하고 이 값이 다음의 식 (4)를 만족하면 평면변형률 파괴인성치 K_{IC} 라 한다.

$$B, a \geq 2.5(K_Q / \sigma_{YS})^2 \quad (4)$$

여기서 B는 시험편 두께, a는 균열길이, σ_{YS} 는 0.2% 내력이다.

에폭시 수지의 파괴인성 측정에서 Figure 28과 같은 시편을 사용하였다. 시편을 만능시험기에 장착하고, 크로스헤드의 이동 속도를 1.2mm/min로 유지하면서 하중을 가하였다. 만능시험기에서 얻어진 하중-변위 곡선은 Figure 29 및 Figure 30과 같다. 에폭시 수지의 파괴인성 (K_Q)는 식 (5)에 의해 계산하였다.

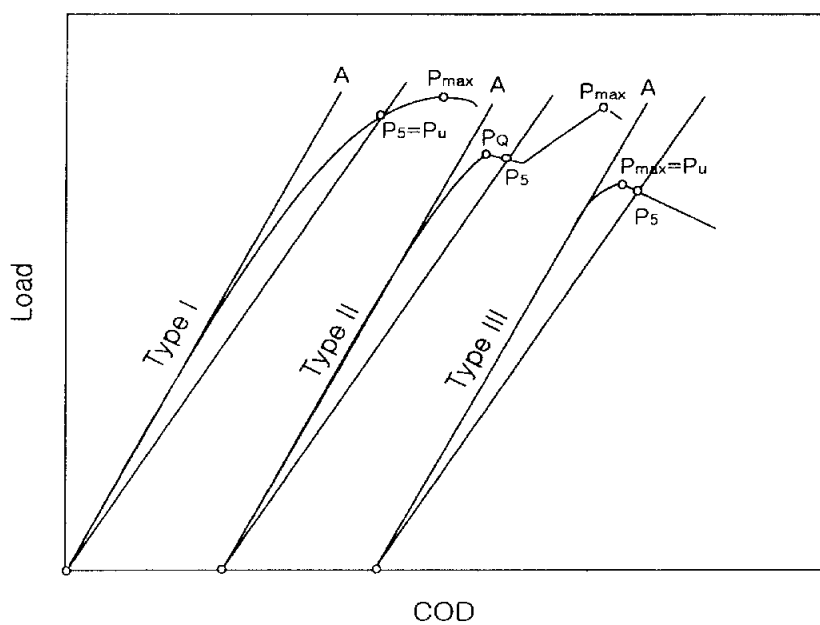
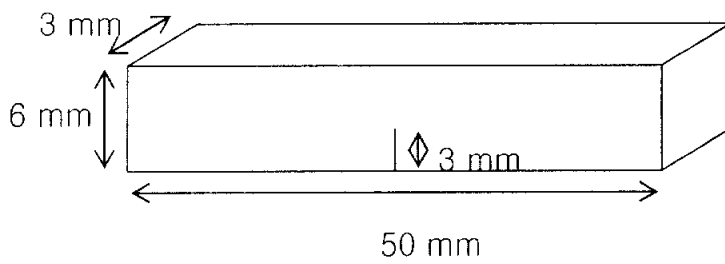
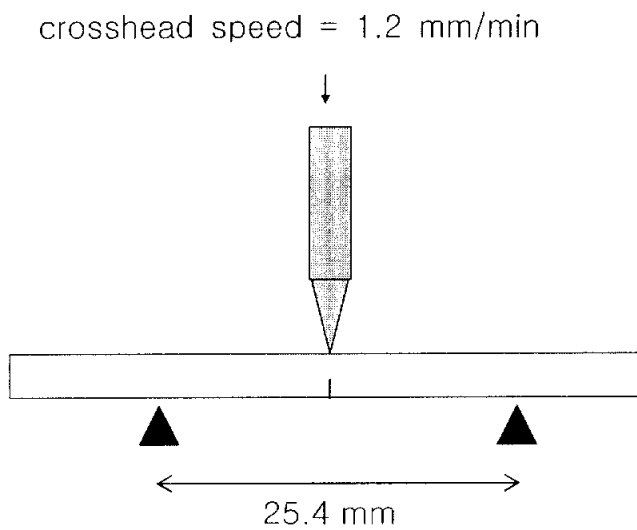


Figure 27. Load-COD curve



(a)



(b)

Figure 28. Schematic diagram of three point short beam test.

(a) specimen; (b) UTM test.

$$K_Q = \left(\frac{P_Q S}{BW^{\frac{3}{2}}} \right) f\left(\frac{a}{W}\right) \quad (5)$$

$$f\left(\frac{a}{W}\right) = \frac{3\left(\frac{a}{W}\right)^{\frac{1}{2}} \left(1.99 - \left(\frac{a}{W}\right) \left(1 - \frac{a}{W} \right) \left(2.15 - 3.93 \frac{a}{W} \right) + 2.7 \frac{a^2}{W^2} \right)}{2 \left(1 + 2 \frac{a}{W} \right) \left(1 - \frac{a}{W} \right)^{\frac{3}{2}}}$$

여기서, P_Q 는 하중변위 곡선에서 5% 기울기를 가지는 곡선의 최고 하중, B 와 W 는 시편의 두께와 넓이, S 는 시편을 지지하는 span의 간격, a 는 시편에 주어진 초기 크랙의 길이를 나타낸 것이다. 식 (5)에서 구한 K_Q 가 식 (4)를 만족하면 $K_Q=K_{IC}$ 가 성립된다. 그리고 실험 결과는 각 재료에 대해 5개의 시편으로 실험하여 얻은 평균 값으로부터 최종적인 파괴인성 K_{IC} 값을 얻을 수가 있었다. Figure 31의 그래프에 나타낸 것처럼 neat epoxy system의 응력확대계수는 약 $1.36\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 정도였으며, PEI를 20phr 첨가한 경우 약 64.7% 증가하였다. 그리고 Figure 32의 아민말단 PEI와 Figure 35에서의 carboxylated PEI의 경우는 20phr을 첨가하였을 때 약 110% 증가로 PEI-CTBN-PEI, PEI-CTBN 블록공중합체의 경우에는 각각 129% 증가와 116% 증가된 수치를 보여주었다. 따라서 neat epoxy와 상용 PEI에 비해 합성된 반응성 PEI로 강인화 된 에폭시 수지에서 전체적

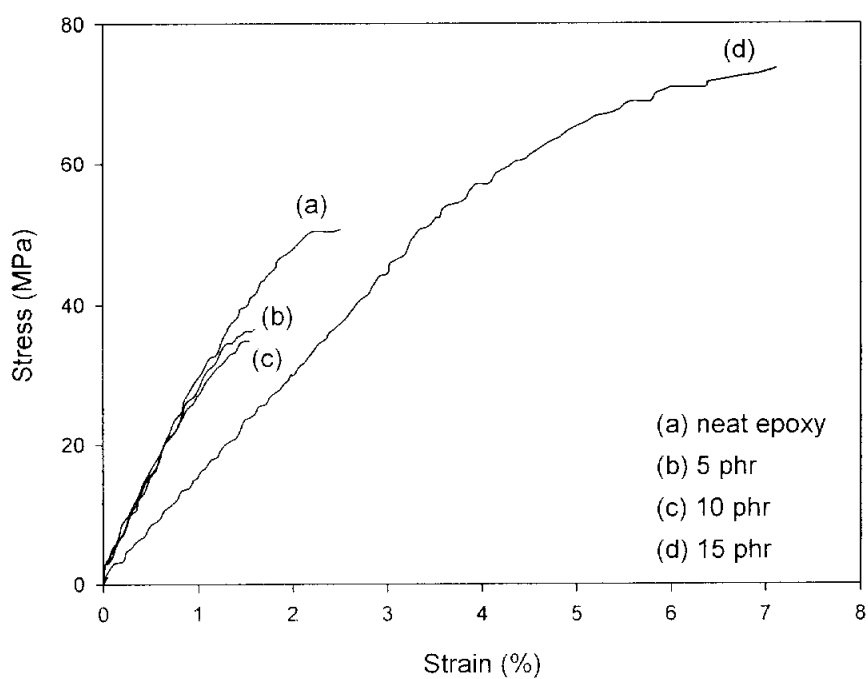


Figure 29. Stress-strain curve of PEI toughened epoxy.

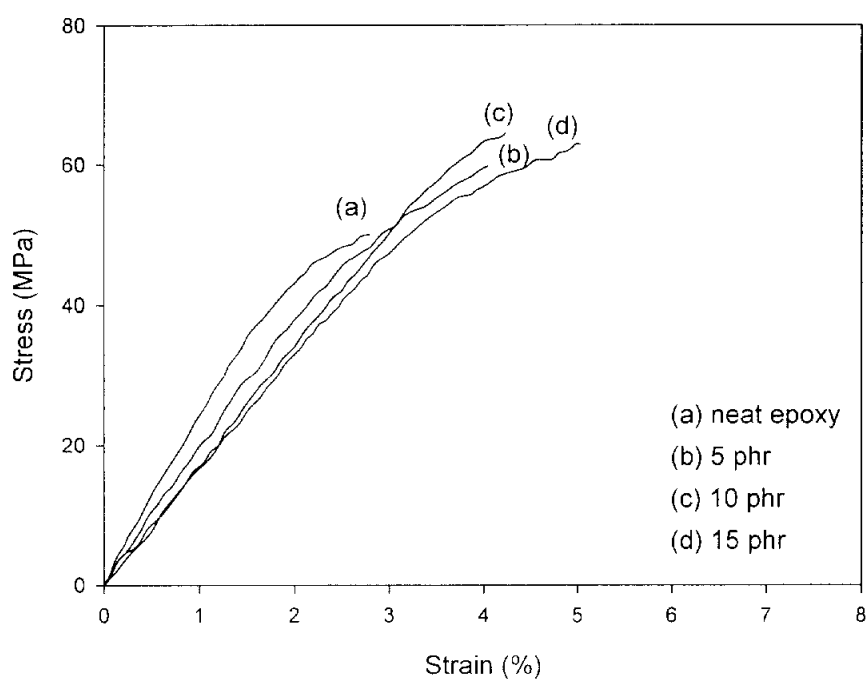


Figure 30. Stress-strain curve of amine terminated PEI toughened epoxy.

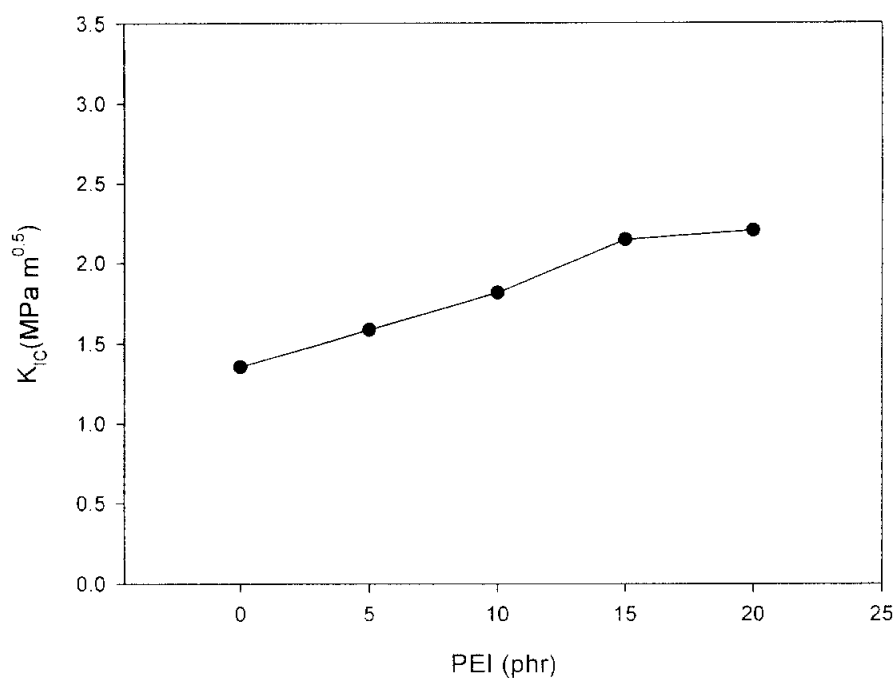


Figure 31. Fracture toughness of epoxy resin toughened with PEI.

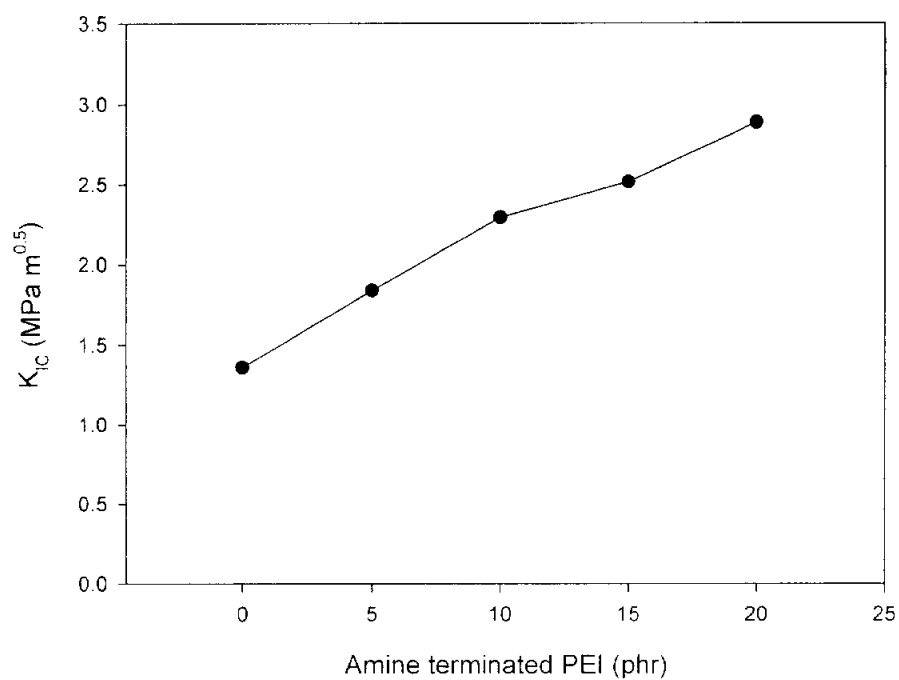


Figure 32. Fracture toughness of epoxy resin toughened with amine terminated PEI.

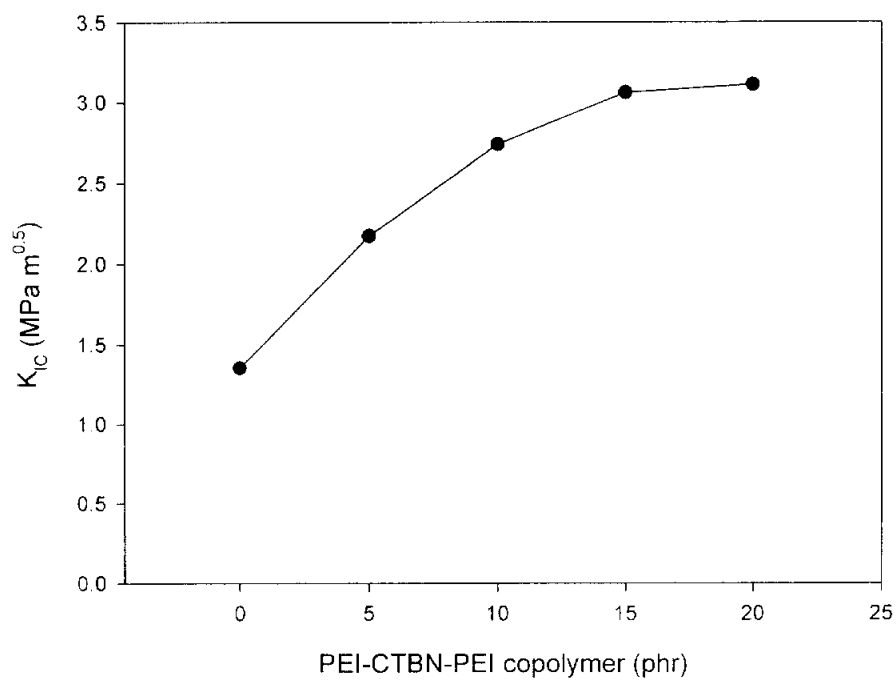


Figure 33. Fracture toughness of epoxy resin toughened with PEI-CTBN-PEI block copolymer.

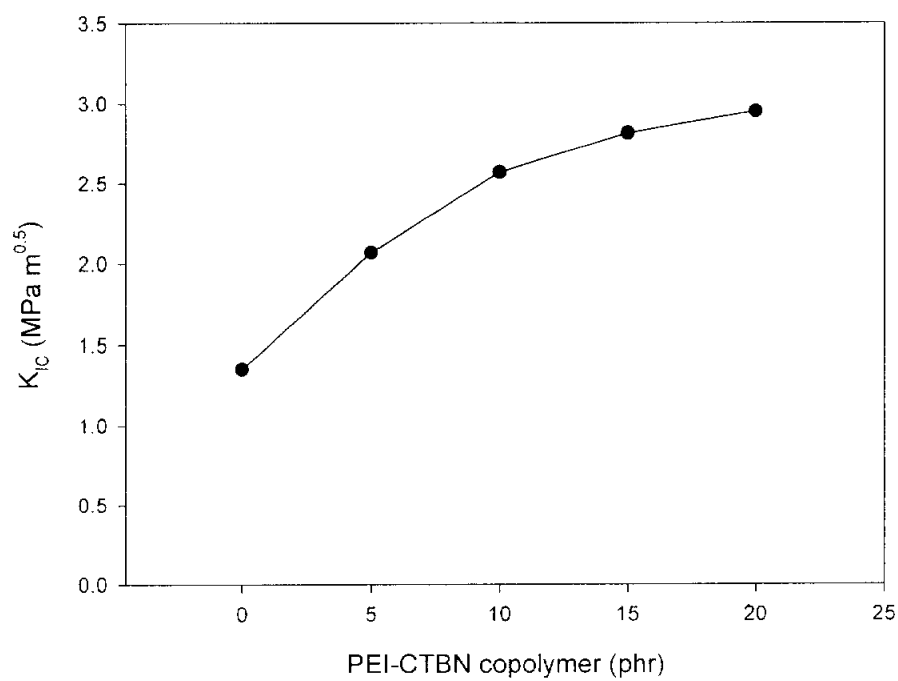


Figure 34. Fracture toughness of epoxy resin toughened with PEI-CTBN block copolymer.

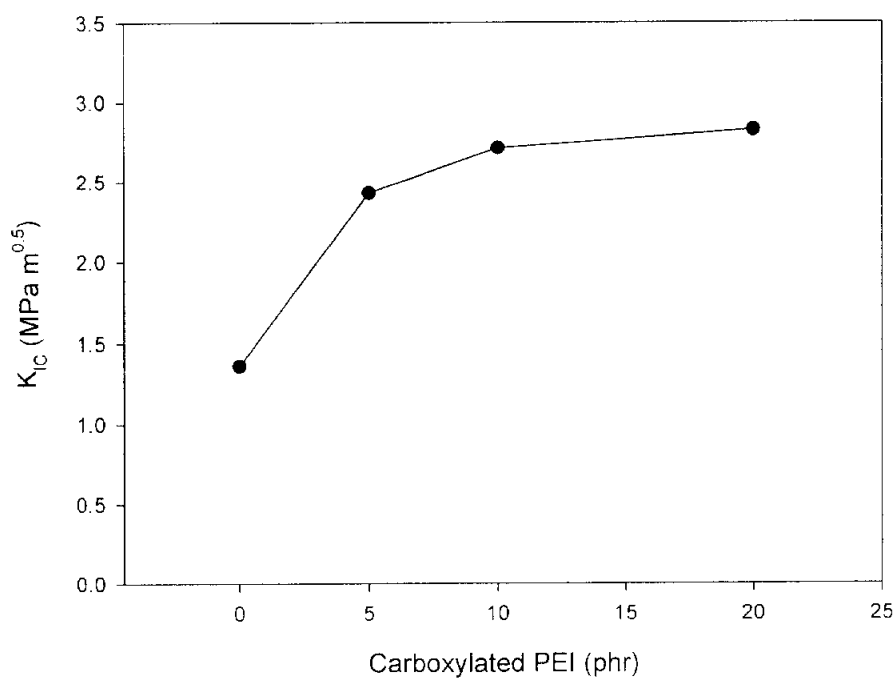


Figure 35. Fracture toughness of epoxy resin toughened with carboxylated PEI.

인 파괴인성의 향상이 이루어졌고, 특히 PEI-CTBN-PEI의 경우 K_{IC} 가 $3.12\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 로 가장 향상된 값을 나타내었다.

일반적으로 열경화성 수지와 열가소성 수지의 혼합에 의한 강인성 향상에서는 열경화성 수지 내에서 열가소성 고분자가 2차상으로 분산되는 상분리 메커니즘을 고려하게 되며, 이러한 경우에는 에폭시 수지 내에 존재하는 분산상의 크기나 입자의 부피분율에 큰 영향을 받게 된다.

PEI로 강인화 하는 경우 분산상의 성장으로 인한 크랙차폐가 진행경로를 증가시켜 강인화에 기여하는 것으로 알려져 있다. 그러나 아민말단 PEI의 경우에는 크랙차폐 외에도 아민 반응기에 의한 에폭시 수지와 화학적 결합으로 외부응력 전달을 감소시킨 것으로 판단되었다. 즉, 아민 반응기가 도입된 강인화제들은 2차 분산상의 성장과 함께 계면에서의 결합력이 K_{IC} 를 증가시키는 인자로 추측되었다. 이것은 CTBN 블록공중합체에도 적용이 되는데, 고무상 CTBN 입자에 의한 크랙에너지의 분산효과와 함께 아민말단 PEI의 결합력이 상승작용을 일으킨 것으로 판단되었다.

전체적인 K_{IC} 의 증대는 분산상의 성장과 도입 반응기의 화학적 결합에 따라 변화하는 것을 알 수 있었고 아민기가 도입된 시스템은 PEI에 비해 K_{IC} 가 높은 향상을 보였다. 반면 carboxylated PEI 처럼 많은 반응기를 도입하여 더 나은 향상을 기대한 경우에는 첨가량에 따라서 분산입자의 크기는 성장되지 않았고 다른 강인화제의 분산 입자와 비교할 때 오히려 같은 함량에서 상대적으로 그

크기가 작아 입자성장에 의한 강인화도의 증가는 한계가 있는 것으로 보였다.

4. 3. 4 모폴로지

상용 PEI로 강인화된 에폭시 수지 시편의 파괴단면을 Figure 36에 SEM사진으로 나타내었다. PEI는 1~2 μ m 이상의 입자상으로 존재하였는데, 그 함량이 증가함에 따라서 수지 내에 존재하는 PEI 입자는 조금씩 커지고 분산 입자의 수도 많아졌다. 또한 PEI 입자 주변으로는 crack deflection과 입자의 debonding 현상이 나타나 크랙 진행경로의 증가와 같은 강인화 메커니즘이 유도됨을 예측할 수 있었다.

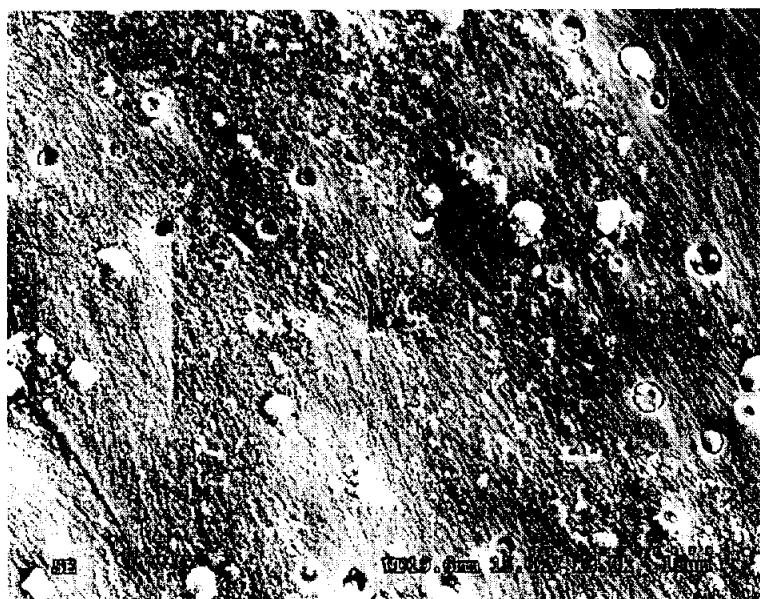
Figure 37에 나타난 아민말단 PEI의 경우에는 상분리된 입자가 수백 nm부터 존재하여 PEI에 비해 그 크기가 매우 작았으며, Figure 37 (d)에 나타난 아민말단 PEI 분산입자를 확대한 사진에서는 입자와 수지의 경계가 불분명한 것을 확인할 수 있었다. 이것은 PEI 말단에 도입된 아민기가 에폭시 수지와 반응하여 화학적 결합을 이루게 된 것으로 판단되었다. 그리고 아민말단 PEI의 함량을 증가시킬 경우 더 크고 많은 분산상이 나타나 그 성장한 입자상에 의해 crack deflection 효과가 증대될 것으로 추측되었다.

PEI-CTBN-PEI 블록공중합체와 PEI-CTBN 블록공중합체의 시편 파괴단면을 각각 Figure 38과 Figure 39에 나타내었다. PEI-CTBN-PEI 블록공중합체와 PEI-CTBN 블록공중합체의 두 경우는 조금 다른 파괴형태를 보여주었다. PEI-CTBN-PEI 블록공중합체의 경우

1 μ m 크기의 계면이 불분명한 입자가 분산되었고 그 파단면은 매우 거친 형태로 나타나 CTBN의 고무상 입자 특성과 아민기의 계면 접착력이 함께 상승작용을 일으킬 것으로 판단되었다. 반면 PEI-CTBN 블록공중합체는 거친 파단면을 보이기는 했지만, 전체적인 분산상의 크기가 1~3 μ m 이상의 매우 큰 입자를 나타내었다. 즉, PEI-CTBN-PEI 블록공중합체는 PEI-CTBN 블록공중합체에 비해 입자의 크기는 상대적으로 작았지만 다수의 반응기가 존재하여 계면에서 보다 많은 화학적 결합이 가능하므로, CTBN의 고무특성과 함께 보다 향상된 계면작용을 유도할 것으로 판단되며, PEI-CTBN 블록공중합체의 경우는 어느 정도의 계면작용은 기대되었지만 상분리 되는 정도와 분산상의 입자 크기가 3 μ m 정도까지 커지는 형태를 고려할 때 CTBN의 분산 입자 특성을 더 많이 나타낼 것으로 판단되었다.

Figure 40에 나타낸 carboxylated PEI의 경우, 비교적 작은 입자들의 분산상을 나타내었는데, 그 함량이 증가하면서 크기 변화는 거의 없었고, 단지 수지내의 부피분율만 증가함을 보였다.

전체적인 SEM 사진을 비교하면, PEI로 강인화된 에폭시 수지의 매끈한 파단면과는 다르게 반응기를 갖는 PEI로 강인화된 에폭시 수지의 파단면은 거칠고 굴곡이 있는 것을 알 수 있으며 입자들의 불분명한 경계면과 거친 크랙의 성장은 에폭시 수지와 계면에서의 반응을 고려할 수 있었다



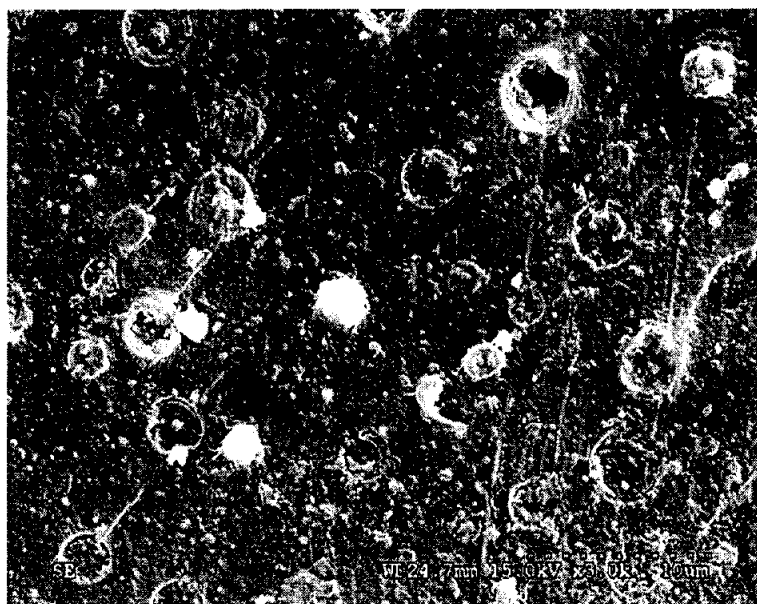
(a) PEI 5phr

Figure 36. Scanning electron micrographs of epoxy resin toughened with PEI.



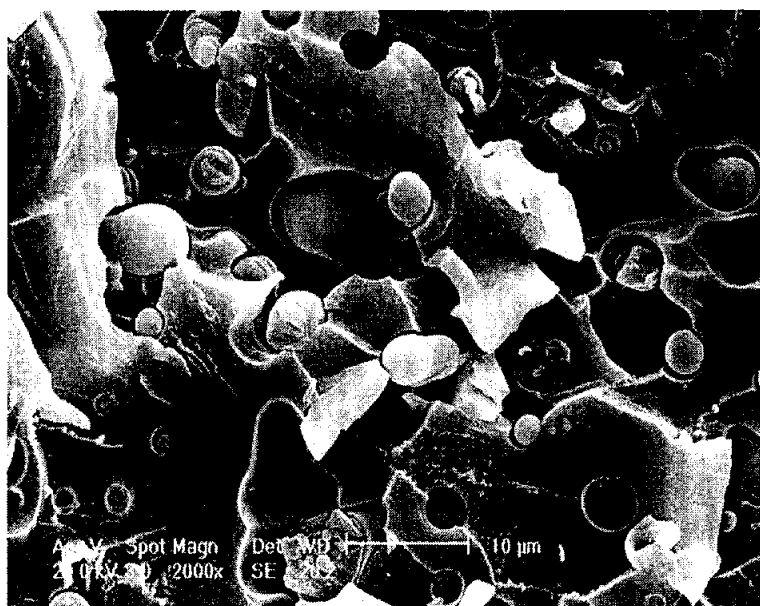
(b) PEI 10phr

Figure 36. Scanning electron micrographs of epoxy resin toughened with PEI.



(C) PEI 15phr

Figure 36. Scanning electron micrographs of epoxy resin toughened with PEI.



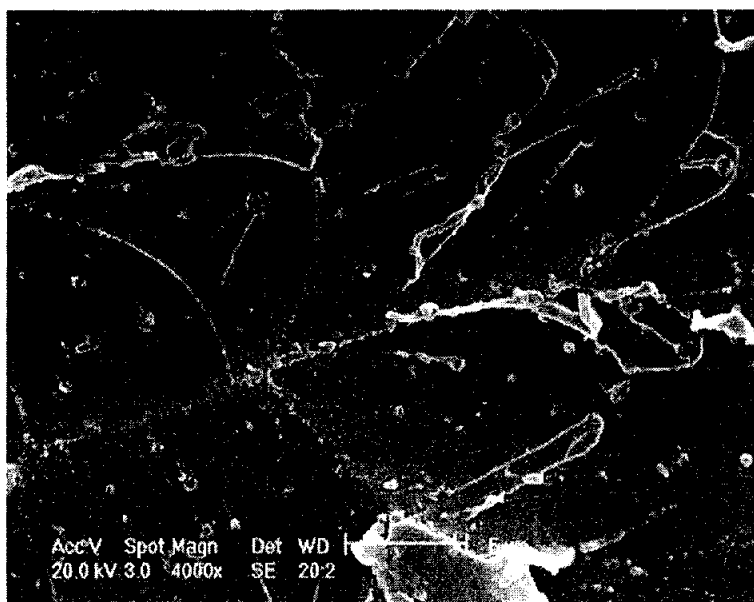
(d) PEI 20phr

Figure 36. Scanning electron micrographs of epoxy resin toughened with PEI.



(a) amine terminated PEI 5phr

Figure 37. Scanning electron micrographs of epoxy resin toughened with amine terminated PEI.



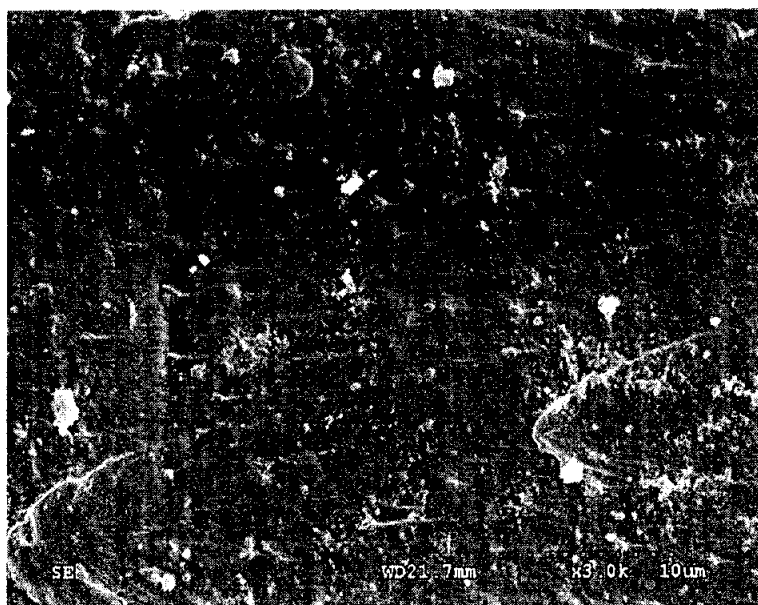
(b) amine terminated PEI 10phr

Figure 37. Scanning electron micrographs of epoxy resin toughened with amine terminated PEI.



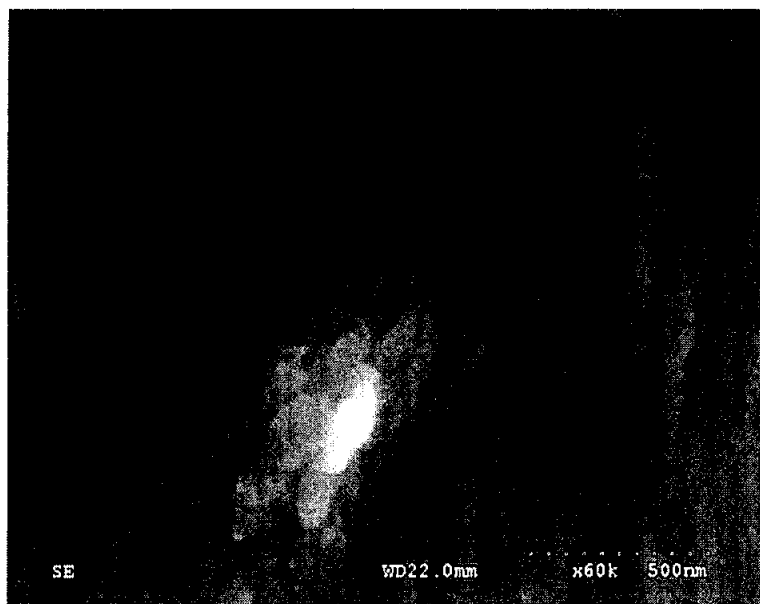
(c) amine terminated PEI 15phr

Figure 37. Scanning electron micrographs of epoxy resin toughened with amine terminated PEI.



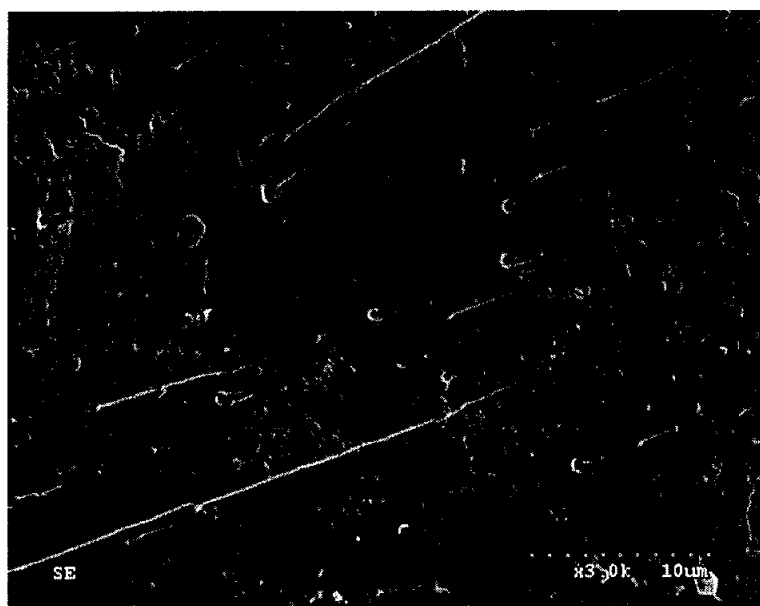
(d) amine terminated PEI 20phr

Figure 37. Scanning electron micrographs of epoxy resin toughened with amine terminated PEI.



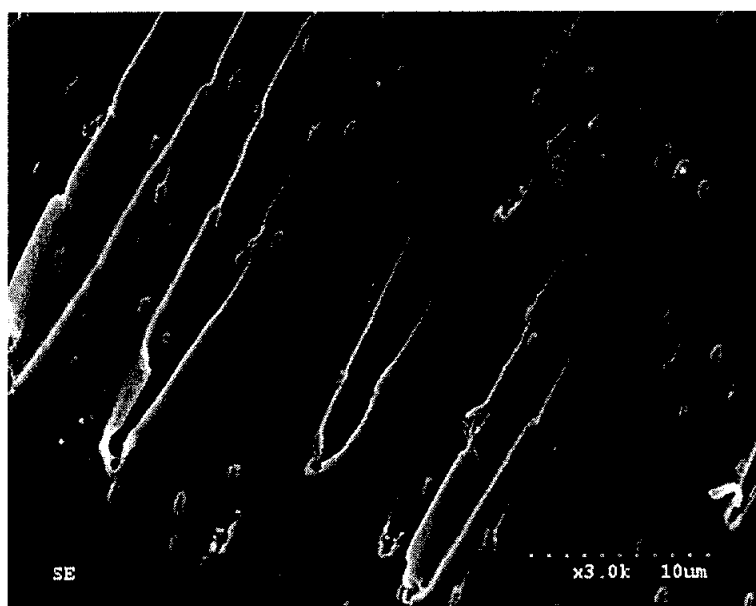
(e) amine terminated PEI particle ($\times 6000$)

Figure 37. Scanning electron micrographs of epoxy resin toughened with amine terminated PEI.



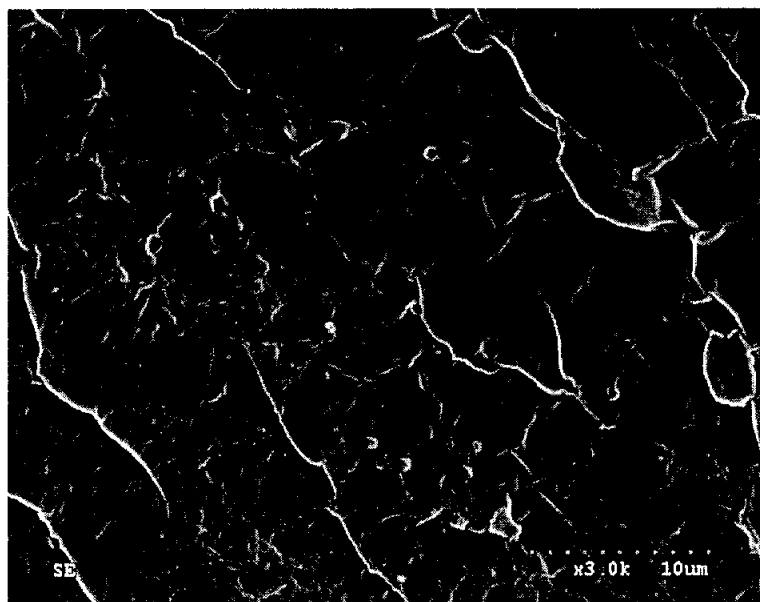
(a) PEI-CTBN-PEI block copolymer 5phr

Figure 38. Scanning electron micrographs of epoxy resin toughened with PEI-CTBN-PEI block copolymer.



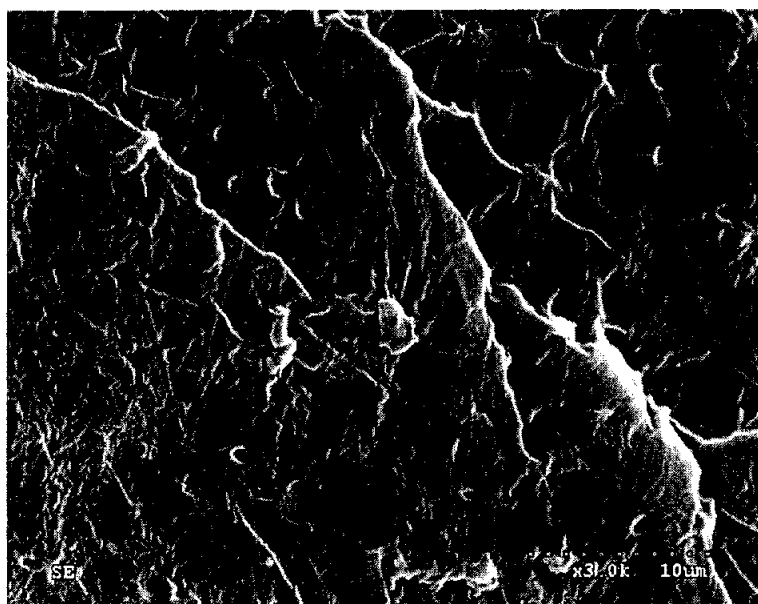
(b) PEI-CTBN-PEI block copolymer 10phr

Figure 38. Scanning electron micrographs of epoxy resin toughened with PEI-CTBN-PEI block copolymer.



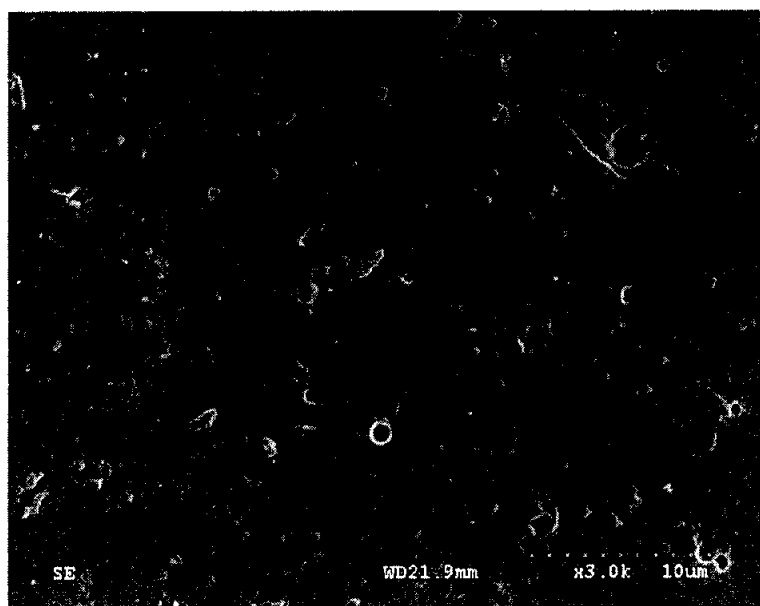
(c) PEI-CTBN-PEI block copolymer 15phr

Figure 38. Scanning electron micrographs of epoxy resin toughened with PEI-CTBN-PEI block copolymer.



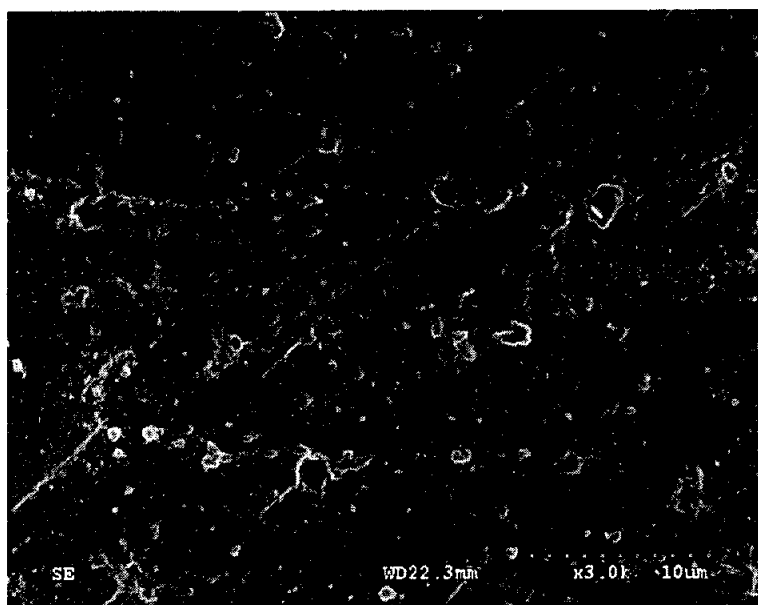
(d) PEI-CTBN-PEI block copolymer 20phr ($\times 3000$)

Figure 38. Scanning electron micrographs of epoxy resin toughened with PEI-CTBN-PEI block copolymer.



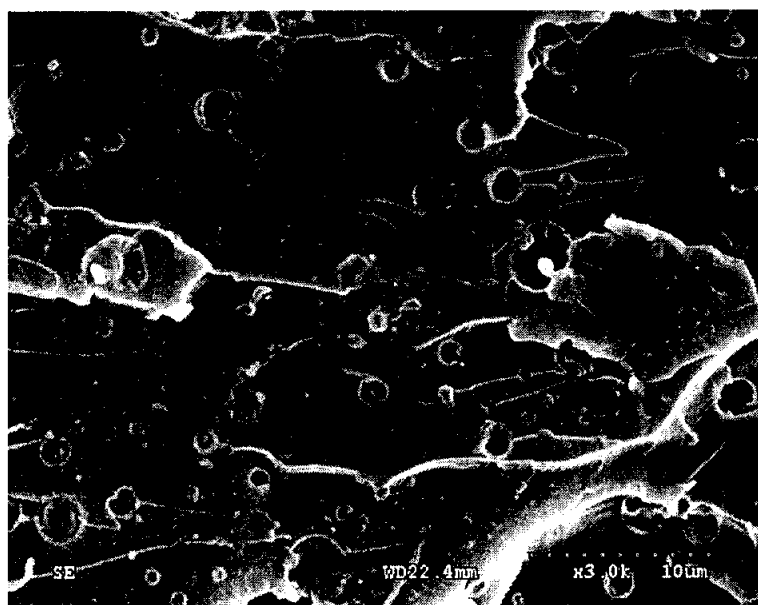
(a) PEI-CTBN block copolymer 5phr

Figure 39. Scanning electron micrographs of epoxy resin toughened with PEI-CTBN block copolymer.



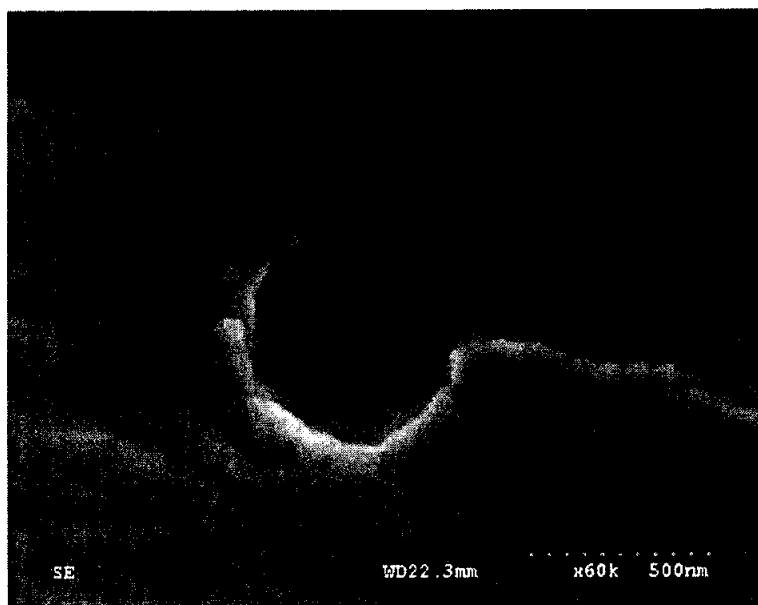
(b) PEI-CTBN block copolymer 10phr

Figure 39. Scanning electron micrographs of epoxy resin toughened with PEI-CTBN block copolymer.



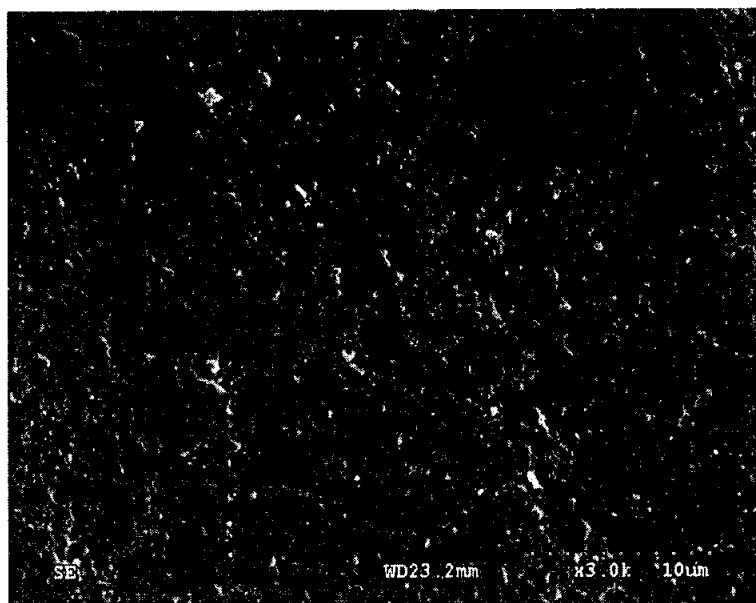
(c) PEI-CTBN block copolymer 20phr ($\times 3000$)

Figure 39. Scanning electron micrographs of epoxy resin toughened with PEI-CTBN block copolymer.



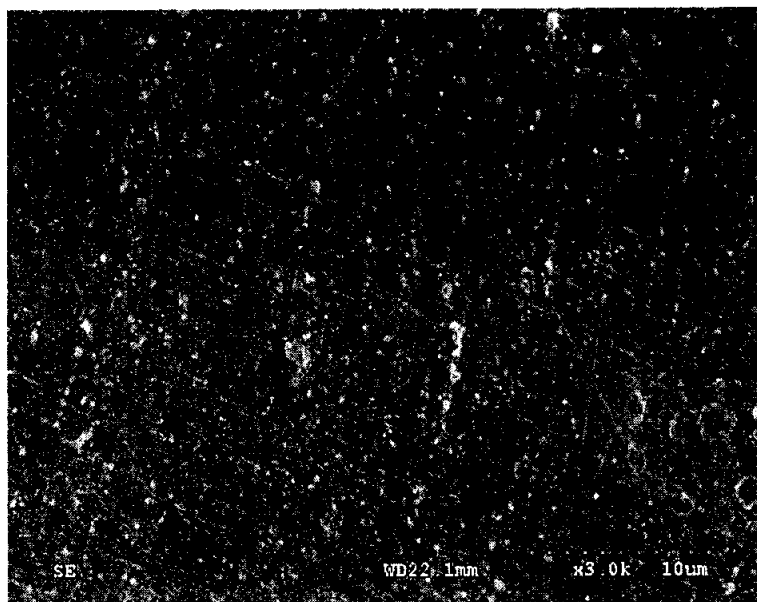
(d) PEI-CTBN block copolymer particle ($\times 6000$)

Figure 39. Scanning electron micrographs of epoxy resin toughened with PEI-CTBN block copolymer.



(a) carboxylated PEI 5phr

Figure 40. Scanning electron micrographs of epoxy resin toughened with carboxylated PEI.



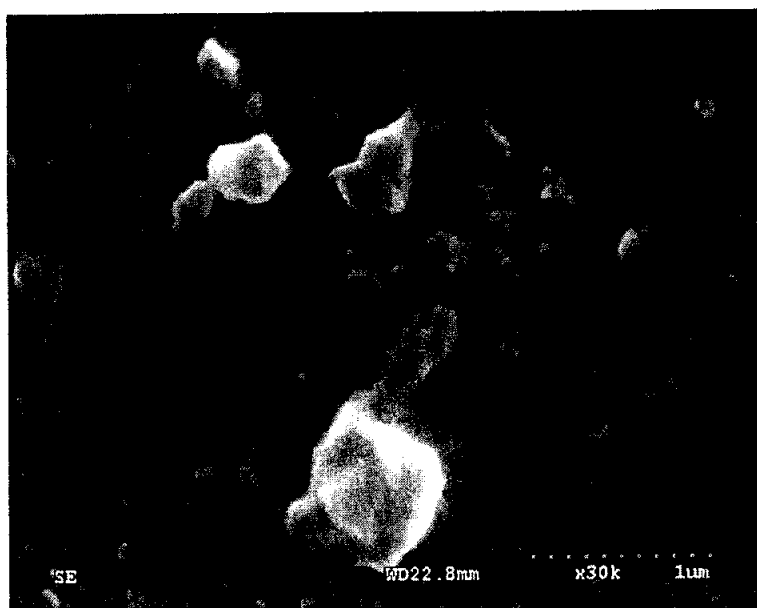
(b) carboxylated PEI 10phr

Figure 40. Scanning electron micrographs of epoxy resin toughened with carboxylated PEI.



(c) carboxylated PEI 20phr ($\times 3000$)

Figure 40. Scanning electron micrographs of epoxy resin toughened with carboxylated PEI.



(d) carboxylated PEI particle ($\times 6000$)

Figure 40. Scanning electron micrographs of epoxy resin toughened with carboxylated PEI.

4. 3. 5 내용매성 평가

에폭시 수지의 강인화를 위해 많은 강인화제들을 첨가하면, 비상용성 물질의 첨가에 의한 에폭시 수지의 불완전한 망상구조로 인하여 내용매성이 감소되는 문제가 발생한다. 강인화된 에폭시 수지의 내용매성을 평가하기 위해 dichloromethane에 강인화된 에폭시 수지를 침지시키고 크랙이 형성되는 시간을 측정하였다. Figure 41에서와 같이 neat resin의 경우 3일 동안 침지시켰으나 크랙이 형성되지 않았으나 다른 시편의 경우는 모두 크랙이 형성된 것을 알 수 있었다. 그런데, PEI로 강인화된 에폭시 수지의 경우 1시간 경과한 후 완전 용해되었지만 반응성 PEI로 강인화된 에폭시 수지의 경우에는 크랙에 의한 분해과정만 존재하여 강인화제들의 말단에 도입된 반응기의 작용과 관계된 것으로 판단되었다. 또한 카르복시기에 의해 좀 더 많은 계면반응을 유도한 carboxylated PEI의 경우를 비교할 때 크랙발생 시간이 상대적으로 긴 것은 반응에 의한 조밀한 그물구조가 크랙을 지연시킨 것 때문으로 판단되었다. 그리고 몰포로지 관찰에서 합성된 열가소성 수지 혼합물의 분산 입자 크기가 PEI로 강인화된 에폭시 수지의 분산 입자보다 작았으며, 강인화제 함량이 작을수록 입자 크기가 작았던 것을 고려하면 분산상의 입자가 작은 경우 지연이 더 심화된 것으로 판단되었다. 모든 경화물에서 크랙이 유도되었지만, 상용 PEI와 달리 용해되지 않았고, 크랙의 진행시간도 상당히 지연시켜 합성된 반응성 PEI로 강인화된 에폭시 수지의 경우 내용매성이 우수한 것으로 판단되었다.

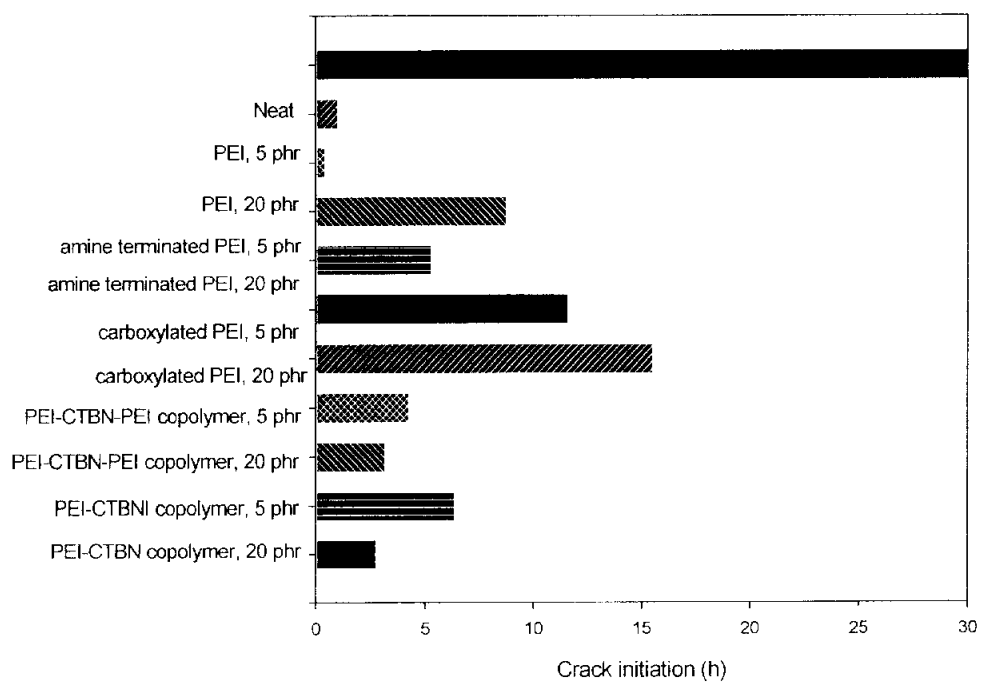


Figure 41. Crack initiation of toughened epoxy resin.

제5장 결 론

5. 1. 반응성 PEI의 합성

에폭시 수지의 강인화제로 사용하기 위해 반응성 PEI 들을 합성하였다. 먼저, *m*-phenylenediamine과 BPADA를 반응시켜 사슬 양 말단에 아민기를 갖는 개질한 아민말단 PEI를 합성하였다. 이렇게 합성된 아민말단 PEI를 CTBN과 반응시켜 PEI-CTBN-PEI 블록공중합체 및 PEI-CTBN 블록공중합체를 제조하였으며, 더 많은 계면작용을 유도하기 위해 carboxy기가 사슬 중간에 도입된 carboxylated PEI를 BPADA, *m*-phenylenediamine 및 3,5-diaminobenzoic acid의 반응에 의해 합성하였다.

5. 2. 강인화된 에폭시 수지의 제조 및 강인성 평가

합성된 반응성 PEI를 강인화제로 사용하여 강인화된 에폭시 수지를 제조하고 파괴인성을 측정하고 파단면을 SEM로 관찰하였다. 그리고 dichloromethane에 대한 내용매성도 평가하였다.

강인화제 함량이 증가함에 따라 분산입자의 크기와 부피분율이 증가하였고 이러한 2차 분산상의 성장은 K_{IC} 를 증가시켰다. 강인화되지 않은 에폭시 수지의 K_{IC} 는 약 $1.36\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 정도이며, PEI를 20phr 첨가한 경우 $2.24\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 로 약 64.7% 증가하였으나 동일 함량에서 아민말단 PEI로 강인화된 에폭시 수지의 K_{IC} 는 110%의 높은 증가를 보였다. 이는 말단에 도입된 아민기의 계면작용이 강인성 향상에 중요한 역할을 한 것 때문으로 판단되었다.

또한, 강인성 향상이 우수한 CTBN을 아민말단 PEI와 공중합을 시킨 PEI-CTBN-PEI 블록공중합체로 강인화된 에폭시 수지의 K_{IC} 는 129% 증가하였고, PEI-CTBN 블록공중합체의 경우는 116% 증가를 보여 분산상의 효과와 계면작용을 가장 효과적으로 나타낸 것으로 판단되었다. 반면, caboxylated PEI로 강인화된 경우에는 carboxy기의 도입으로 계면접착력은 상승되었으나 아민말단 PEI의 경우와 비슷한 K_{IC} 를 나타내었다. 이러한 강인화제의 부피분율과 입자성장 그리고 계면작용이 전체적인 강인화도에 영향을 주는 인자로 판단되어지며, PEI-CTBN-PEI 블록공중합체의 경우에는 입자성장과 계면작용이 가장 적절히 작용하여 K_{IC} 를 크게 향상시킨 것으로 판단되었다.

물포로지를 분석한 결과 제조된 에폭시 수지들은 모두 불분명한 계면을 나타내어 계면에서의 반응이 존재함을 확인할 수 있었고, 이러한 반응은 계면접착력을 향상시킨 것으로 판단되었다. 그리고 강인화제를 20phr까지 첨가함에 따라서 더 큰 입자상과 분산정도를 나타내어 계면접착력의 향상과 함께 2차 분산상에 의한 강인화 효과가 상승작용을 일으킨 것으로 판단되었다. PEI-CTBN-PEI 블록공중합체는 계면작용과 분산상의 입자성장 효과가 적절히 작용되었으나, PEI-CTBN 블록공중합체는 분산입자 크기가 $1\sim3\mu m$ 이상으로 크게 나타나 계면작용에 비해 CTBN 분산상의 특성을 더 많이 나타내었다. Carboxylated PEI의 경우는 carboxy기의 도입에 의해 분산특성과 함께 향상된 계면작용에 의한 강인화를 기대하였으

나 다른 개질제와 달리 입자의 크거나 분산상의 증가는 뚜렷하게 나타나지 않았다.

Dichloromethane에 대한 내용매성의 경우 아민말단 PEI로 강인화된 에폭시 수지는 최대 9시간까지 크랙이 형성되지 않았고, carboxylated PEI로 강인화된 에폭시 수지는 16시간까지 크랙발생을 지연시켰다.

참 고 문 헌

1. L. V. McAdams and J. A. Gannon, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", ed. by H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, vol.5, p. 322, Wiley, New York, 1988.
2. H. J. Sue and E. I. Garcia, "Polymer Toughening", ed. by C. D. Arends, p. 131, Marcel Dekker New York, 1996.
3. J. N. Sultan and F. J. McGrarry, *Polymer Eng. & Sci.*, **18**(1), 29 (1973).
4. W. D. Bascom, R. L. Cottingham, R. L. Jones, and P. Peyser, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2545 (1975).
5. S. Kuntz-Douglass, P. W. R. Beaumont, and M. E Ashby, *J. Mater. Sci.*, **16**, 2657 (1981).
6. S. Kuntz, PhD. thesis, University of Cambridge, Cambridge, England, 1978.
7. R. A. Pearson and A. E Yee, *J. Mater. Sci.*, **26**, 3828 (1991).
8. A. E Yee and R. A. Pearson, *J. Mater. Sci.*, **21**, 2462 (1986).
9. R. A. Pearson and A. E Yee, *J. Mater. Sci.*, **24**, 2571 (1989).
10. A. J. Kinloch, S. J. Shaw, D. A. Tod and D. L. Hunston, *Polymer*, **24**, 1341 (1983).

11. I. M. Low and Y. W. Mai, *Compos. Sci. Technol*, **33**, 191 (1988).
12. G. I. Levita, "Rubber-Toughened Plastics", ed. by C. K. Riew, Advances in Chemistry Series No. 222, American Chemical Society, Washington, DC, 1989.
13. A. J. Kinloch, "Toughened Plastics", ed. by C. K. Riew, Advances in Chemistry Series No. 222, American Chemical Society, Washington, DC, 1989.
14. R. A. Pearson and A. E Yee, *J. Mater. Sci.*, **21**, 2475 (1986).
15. A. E. Yee, R. A. Pearson and H.J. Sue, *7th Int. Conference on Fracture*, **4**, 2739 (1989).
16. D. S. Parker, H. J. Sue, J. Huang, and A. E Yee, *Polymer*, **31**, 2267 (1990).
17. H. J. Sue and A. E Yee, *J. Mater. Sci.*, **24**, 1447 (1989).
18. C. K. Reiw and J. K. Gillham, "Rubber Modified Thermoset Resins", Advances in Chemistry Series 208, American Chemical Society, Washington D.C., 1984.
19. C. K. Reiw and A. J. Kinloch, "Toughened Plastics I", Advances in Chemistry Series 223, American Chemical Society, Washington D.C., 1984.
20. C. B. Bucknall and I. K. Partridge, *Polymer*, **24**, 639 (1983).
21. C. B. Bucknall and I. K. Partridge, *Poymer Eng. and Sci.*, **26**, 5460 (1986).

22. J. L. Hedrick, G. L. Wilkes, and J. E. McGrath, *Polymer Bulletin*, **13**, 201 (1985).
23. R. A. Pearson and A. F. Yee, *Proc. of the 8th Int. Conf. on Deformation, Yield and Fracture of Polymer PRI paper*, 40 (1991).
24. R. S. Bauer, H. D. Stenzenberger, and W. Romer, *SAMPE Proceeding*, **35**, 395 (1990).
25. K. Yamanaka and T. Inuoe, *Polymer*, **30**, 662 (1989).
26. J. Diamont and R. J. Moulton, *SAMPE Proceeding*, **29**, 422 (1990).
27. J. Y. Qian, R. A. Pearson, V. L. Diamonie, O. L. Shaffer, and M. S. El-Aasser, *Polymer*, **38**(1), 21 (1997).
28. R. J. Day, P. A. Lovell, and D. Pierre, *Polymer International*, **44**, 288 (1997).
29. S. T. Kim, J. K. Kim, C. R. Choe, and S. I. Hong, *J. Materials Sci.*, **31**, 3523 (1996).
30. J. Cecere and J. E. McGrath, *Polymer Preprints*, **27**, 299 (1986).
31. J. L. Hedrick, I. Yilgor, M. Jurek, J. C. Hedrick, G. L. Wilkes, and J. E. McGrath, *Polymer*, **21**(11), 2020 (1991).
32. T. H. Yoon, S. C. Liptak, D. B. Priddy Jr., and J. E. McGrath, *J. Adhesion*, **45**, 191 (1994).
33. B. Ellis, "Chemistry and Technology of Epoxy Resin" ed. by B. Ellis, p. 1, Blackie, 1993.

34. A. W. Aschcroft, "Chemistry and Technology of Epoxy Resin" ed by B. Ellis, p. 37, Blackie, 1993.
35. J. K. Gilham, "The Role of Polymer Matrix in Processing and Structural Properties of Composites", ed. by J. C. Seferis and L. Nicolais, p. 127, Plenum Press, New York, 1983.
36. G. Fink and R. Rotter, *Angew.. Makromol. Chem.*, **94**, 25 (1981).
37. W. J. Cantwell and H. H. Kausch, "Chemistry and Technology of Epoxy Resin", ed. by B. Ellis, p 144, Blackie, 1993.
38. 오세욱, 윤한기, 차용훈, 남기우, 재료강도학, 원창출판사 1996.
39. N. G. McCrum. C. P. Buckley and C. B. Bucknall, Principles of Polymer Engineering, Oxford University Press, 1997.
40. A. C. Moloney, H. H. Kausch, and H. R. Sieger, *J. Materials Sci.*, **19**, 1125 (1984).
41. J. Spanoudakis and R. J. Young, *J. Materials Sci.*, **19**, 473 (1984).
42. A. C. Moloney, H. H. Kausch, T. Kaiser, and H. R. Beer, *J. Materials Sci.*, **22**, 381 (1987).
43. W. J. Cantwell, J. W. Smith, H. H. Kausch, and T. Kaiser, *J. Materials Sci.*, **25**, 633 (1990).
44. A. G. Evans, S. Williams, and P.W.R. Beaumont, *J. Materials Sci.*, **20**, 3668 (1985).

45. A. G. Evans, Z. D. Ahmad, D. G. Gilbert, and P.W.R. Beaumont, *Acta Metall.* **34**, 79 (1986).
46. 김성철, 고분자 공학, p.302 ~p.305.
47. H. R. Azimi, R. A. Pearson, and R. W. Hertzberg, *Proceedings of the ANTEC '95*, **2**, 1920 (1995).
48. B. S. Kim, T. Chiba, T. Inoue, *Polymer*, **36**, 354 (1995).
49. E. M. Yorkgitis, N. S. Eiss, Jr., C. Tran, G. L. Wilkes, and J. E. McGrath, "Epoxy Resins and Composite I", ed. by K. Dusek, p. 79, Springer-Verlag, Berlin, 1986.
50. G. T. Decker and G. A. Gornowicz, U. S. Patent 5,262,507 (1993).
51. S. Lin, and S. K. Huang, *J. Polym. Sci., Poly. Chem. Edn*, **34**, 869 (1996).
52. S. J. Pak, G. D. Lyle, R. Mercier and J. E. McGrath, *Polymer*, **34**, 885 (1993).
53. T. Iljima, H. Hiroka and M. Tomoi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 709 (1992).
54. B. G. Min, Z. H. Stachurski and J. H. Hodgkin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1511 (1993).
55. A. J. MacKinnon, S. D. Kenkins, P. T. McGrail and R. A. Pethrick, *Polymer*, **34**, 3252 (1993).
56. H. Kishi, T. B. Shi, J. Huang and A. F. Yee, *Proc. 4th Japan International SAMPE Symposium*, 40 (1995).

57. C. B. Bucknall and A. H. Gilbert, *Polymer*, **30**, 213 (1989).
58. H. Jung, J. Jang and J. Shim, *Polymer (Korea)*, **17**, 513 (1993).
59. J. Jang and S. Shin, *Polymer*, **36**, 1199 (1995).
60. M. C. Chen, D. J. Hourston, F. U. Schafer and T. N. Huckerby, *Polymer*, **36**, 3287 (1995).
61. H. Kishi, *Netsukoukasei Jushi*, **89**, 135 (1992).

감사의 글

급변하는 국제화시대에 발맞추어 학위를 받게 되어 무한한 영광으로 생각합니다.

본 논문이 완성될 수 있도록 세심한 관심과 지도로 많은 가르침을 주신 안병현 지도교수님께 고개 숙여 감사의 말씀을 올립니다. 아울러, 만학이지만 박사학위과정으로 이끌어주시고 항상 격려와 용기를 북돋아 주신 남기우 교수님의 은혜에 진심으로 감사를 드립니다.

논문심사는 물론 학위과정 동안 본 논문이 완성되기까지 많은 충고와 조언으로 지도해 주신 문창권 교수님, 바쁘신 가운데에도 귀중한 시간을 내시어 논문심사를 하여 주신 한국기계연구원의 김진욱 박사님, 그리고 논문의 최종 수정까지 애써주신 안석환 교수님께 깊은 감사의 말씀을 드립니다.

또한, 본 논문이 완성되기까지 주위에서 자상한 배려와 격려를 아끼지 않은 소중한 벗인 한국소방안전협회 대구지부 이시윤 지부장, 성형외과전문의 임광열 박사, 박사학위과정의 (주)미화실업 신현대 상무와 함께 이 기쁨을 함께 나누고 싶습니다. 그리고 양산대학 박재민 교수님의 관심에도 깊은 감사를 드립니다.

끝으로, 오늘이 있기까지 항상 걱정해 주시고 격려해 주신 존경하는 어머님께 무한한 감사를 드리오며, 또한 정성어린 관심을 주신 장모님께도 깊은 감사를 드립니다. 그리고 부족함이 많은 남편을 항상 헌신적이고 따뜻한 마음과 정성으로 내조해 준 사랑하는

아내 황미숙과 항상 아빠를 응원해 준 믿음직한 아들 승준, 성민과 사랑스런 딸 진희와 함께 이 기쁨을 나누고 싶습니다. 그리고 항상 저를 사랑해 주시는 형님 내외분과 동생 내외에게도 진심으로 감사의 말씀을 드립니다. 또한 오늘의 이 모든 기쁨과 결실로 이루어진 논문을 하늘에 계신 아버님의 영전에 삼가 바칩니다.

또 한번의 비상을 나래를 힘차게 펼쳐 오늘의 제가 있도록 진심으로 관심을 기울여 주신 모든 분들께 깊은 감사를 드립니다.

박사학위과정을 마무리하면서

2004 년 6 월

이 신득 배상