

열잠재성 촉매에 의한 에폭시/폴리우레탄 블렌드계의 경화거동, 유변학적 및 기계적 물성에 관한 연구

姜俊吉¹ · 權洙漢¹ · 朴秀進^{*}

¹충북대학교 화학과

한국화학연구원 화학소재연구부

(2002. 3. 19 접수)

Studies on Cure Behaviors and Rheological and Mechanical Properties of Epoxy/Polyurethane Blend System Initiated by Latent Thermal Catalyst

Jun-Gil Kang¹, Soo-Han Kwon¹, and Soo-Jin Park^{*}

^{*}Department of Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Yusong, Daejeon 305-600, Korea

(Received March 19, 2002)

요약. 본 연구에서는 잠제성 양이온 개시제 (*N*-benzyl pyrazinium hexafluoroantimonate, BPH)를 이용한 에폭시-폴리우레탄 블렌드계의 혼합 조성에 따른 경화거동과 유변학적 특성 그리고 기계적 물성 변화에 대하여 연구하였다. 블렌드계의 반응성은 DSC를 이용하여 반응 온도에 따른 전환율을 구하여 측정하였으며, 유변학적 특성은 레오미터를 이용한 등온 실험을 통하여 측정하였고, 가교 활성화에너지(E_c)는 겔화 시간과 경화 온도를 이용하여 Arrhenius 방정식으로 구하였다. 한편, 경화된 시편의 기계적 물성은 충격강도 실험을 통하여 측정하였다. 실험결과, 블렌드계의 열잠제성 촉매로 사용된 BPH는 어떤 공개시제 없이도 우수한 촉매 특성을 나타내었다. 본 블렌드계의 가교 활성화에너지 및 충격강도는 PU가 30 wt% 첨가되었을 때 최대를 나타내었는데, 이는 EP와 PU간의 수소결합으로 인한 치밀한 가교밀도의 증가 때문이라고 사료된다.

주제어: 열 잠제성 촉매, 에폭시-폴리우레탄 블렌드, 가교 활성화에너지, 충격강도, 가교밀도

ABSTRACT. In this work, the cure kinetics and rheological and mechanical properties of diglycidylether of bisphenol A (DGEBA, EP)/polyurethane (PU) blends were investigated. The 1 wt% *N*-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate (BPH) was used as a latent thermal catalyst. Latent properties were performed by measurement of the conversion as a function of reaction temperature using DSC. And the rheological properties of the blend systems were investigated under isothermal conditions using a rheometer. Crosslinking activating energies (E_c) were also determined from the Arrhenius equation based on gel time and curing temperature. The impact strengths were measured as mechanical properties of the casting specimens. The BPH in the blend systems could be an excellent latent thermal catalyst without any co-initiator. The rheological results showed that T_{ic} was highest when PU content was 30 wt% which was in good agreement with the impact strengths. This was probably due to the intermolecular hydrogen bonding between the hydroxyl group in PU and EP, resulting in increasing the crosslinking density.

Keywords: Latent Thermal Catalyst, DGEBA/PU Blends, Crosslinking Activating Energy, Impact Strength, Crosslinking Density

서 론

에폭시 수지는 열 경화성 수지중의 하나이며 뛰어난 인장강도와 탄성률, 치수 안정성, 내열성, 내약품성, 그리고 용매 안정성 등에 대하여 우수한 불성을 가지기 때문에 코팅제, 절연체, 전기전자재료, 복합재료의 매트릭스 등에 폭넓게 사용되고 있다.¹ 하지만, 에폭시 수지는 높은 가교밀도로 인하여 나타나는 취성(brittleness), 낮은 강인함(toughness), 균열 저항(crack resistance) 때문에 사용에 많은 제약을 받아왔다.^{2,3} 따라서, 에폭시 수지의 유리전이온도, 강도(strength), 강성도(stiffness), 강인함을 향상시키기 위하여 에폭시 네트워크에 3차원 망상 구조(interpenetrates polymer network, IPNs)를 형성할 수 있는 비닐에스테르, 불포화폴리에스테르, 폴리우레탄 등 열가소성 매트릭스와⁴ 액상고분자를 도입한 블렌드 시스템의 필요성이 요구되고 있다.⁵⁻⁸

한편, 폴리우레탄은 플라스틱, 섬유, 접착제, 고무, 도료 등과 같은 다양한 형태의 물성을 가진 재료들을 합성할 수 있는 장점을 가지고 있기 때문에 공업적으로나 상업적으로 그 관심이 점점 높아지고 있다.⁹ 우레탄기(R-NHCOO-R')를 가지고 있는 폴리우레탄의 기본적인 화학구조는 질소 원자가 강하게 전자를 제공하는 경향이 있어 수소 원자는 다른 산소원자와 수소 결합을 형성하여 물리적 가교를 일으키게 된다. 따라서, 고분자 사슬에 연질성 분질(soft segment)와 경질성 분질(hard segment)이 도입되며 연질성 분질은 상분리와 관련되어 유리전이온도와 탄성률에 영향을 주며, 경질성 분질은 고분자 강화에 영향을 준다.¹⁰

잠재성 양이온 개시제는 촉매 반응형 경화제로 상온 또는 햇빛과 같은 일반적인 조건에서는 활성을 나타내지 않으며, 가열 또는 광조사와 같은 외부 자극에 의해 그 활성이 나타나도록 설계 되어있는 물질로서,¹¹⁻¹³ 경화과정을 one-pot curing system으로 간단히 할 수 있기 때문에 열 경화성 수지의 저장 안정성과 취급의 편리성을 향상시키는 데 이용되고 있다. 따라서 열경화성 수지의 새로운 경화시스템을 개발하기 위해 광 빛 열 잠재성을 가지는 개시제를 열경화성 수지에 적용하려는 노력의 일환으로 Gu 등과¹¹ Merio 등은¹⁵ aliphatic sulfonium염의 BF₃, PF₆ 착체가 에폭시 수지의 경화반응에서 공개시제 없이도 우수한 열잠재성을 보여줌을 확인하였고, Crivello¹나 Abu-Abdou¹² 등은 triaryl-selenonium salts나 phenacyltrithenyl phosphonium salts의

metal halide 착체에 관한 연구를 보고한 바 있다. 그리고 이러한 잠재성 촉매는 접착제, 페인트, 코팅제, 잉크 그리고 포토레지스트와 같은 산업 분야에서 널리 사용되고 있다.¹⁷ 특히 Hexafluoroantimonate를 함유하고 있는 BPH를 잠재성 촉매로 사용한 양이온 중합은 반응 속도가 빠르고 라디칼 중합으로 얻을 수 없는 에폭시, 락톤, 아세탈 등의 화합물의 중합도 가능하기 때문에 다양한 구조의 고분자를 얻을 수 있다.¹⁸ 또한 다른 이온성 중합 개시제와는 달리 아세톤 등의 극성 용매에 대한 안정성이 우수하기 때문에 용매 선택성이 크고 라디칼 경화반응에 비해 수축현상이 적고 독성과 유해성이 적다는 장점을 가지고 있다.¹⁸

따라서, 본 연구에서는 잠재성 촉매인 BPH를 이용하여 에폭시 폴리우레탄 블렌드계의 semi-IPNs 구조를 도입하고, 시차주사열량계와 레오미터를 이용하여 혼합 조성비에 따른 BPH의 잠재특성과 에폭시-폴리우레탄 블렌드계의 열적·유변학적 특성 및 기계적 불성을 알아보고자 하였다.

실험방법

시료. 본 연구에 사용한 에폭시수지(EP)는 국도화학의 YD-128(DGEBA, 점도 12,000 cps, E.E.W-185-190 g eq, 밀도 1.16 g cm³)를, 폴리우레탄(PU)은 Uniroyal chemical company의 ADIPRINE I-100(점도 18,000 cps, NCO 함량 4.1%)를 정제 없이 사용하였다. 잠재성 양이온 개시제로 사용한 BPH는 benzyl bromide와 pyrazine를 출발물질로 자체 합성하여 사용하였다.¹⁹ 합성된 BPH는 사용 전 진공오븐에서 1시간 동안 상온 건조 후 사용하였다. 본 연구에 사용된 에폭시와 폴리우레탄, 그리고 BPH의 화학구조를 Fig. 1에 나타내었다. 혼합조성은 에폭시 100에 대하여 폴리우레탄을 10, 20, 30, 그리고 40 wt%로 변화시켰으며 준비된 재료를 70°C oil bath에서 교반 하였다. 또한, BPH는 무게비로 2-3배 되는 아세톤에 용해시킨 후 EP/PU 블렌드계에 첨가하였다. 준비된 샘플을 30분간 교반시킨 후 혼합 과정에서 생기는 기포를 제거하기 위하여 실온에서 진공 감압하여 5시간 탈기시켰다. 기계적 물성 분석을 위한 경화시편의 제조는 위에서 제조된 시료를 대류오븐에서 승온속도 5°C min로 하여 120°C(1 h), 150°C(2 h), 그리고 180°C(2 h)의 경화사이클을 유지하고 후경화로 200°C에서 5시간 동안 열경화 시켰다. 또한, 경

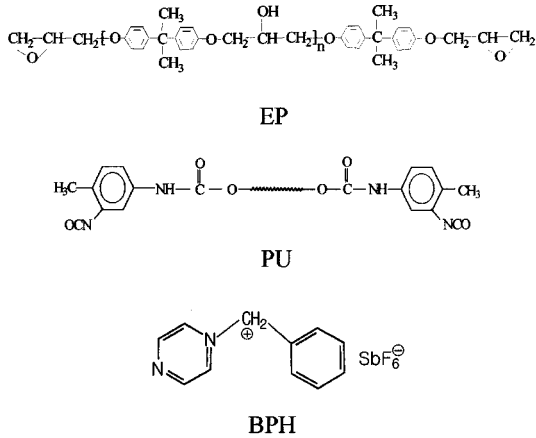


Fig. 1. Chemical structures of EP, PU, and BPH.

화 후 충격 강도용 시험은 ASTM D 256에 따라 준비하였다.

분석. BPH 개시제를 사용한 EP/PU 블렌드계에서 폴리우레탄의 함량에 따른 잠재 특성을 알아보기 위하여 열분석 실험은 시차주사열량계(differential scanning calorimeter, DSC) Perkin Elmer DSC6을 사용하여 승온속도 2 °C min으로 실시하였다. 보정은 아연과 인듐에 의해서 수행되었으며, 30 ml/min의 속도로 질소를 공급하면서 분석을 진행하였다. 저장탄성률(storage modulus), 손실탄성률(loss modulus), 그리고 damping factor 등을 측정하여 EP/PU 블렌드계의 시간에 따른 점도변화와 가교시간에 따른 활성화에너지를 알아보기 위하여, 원판형 레오미터인 Rheolab MC100을 사용하였으며 plate 간격은 0.5 mm, frequency는 5 Hz로 고정하였다. 그리고, Izod method를 이용한 충격강도는 ASTM D 256에 의거하여 Timus Olsel Model 66 Izod Impact Tester를 이용하여 측정하였고, 주사전자현미경(SEM, Hitachi S-2400)을 사용하여 혼합 조성비에 따른 EP/PU 복합재료의 파단면을 관찰하였다.

결과 및 고찰

잠재 특성. 잠재성 양이온 경화제는 촉매 반응형 경화제로 실온 또는 내부광 같은 일반적인 조건에서 활성을 나타내지 않으며, UV와 같은 광의 조사, 가열, 습기, 압력 등의 외부 자극에 의해 양이온 활성종을 생산해 내는 물질로서, 개시 단계를 제어할 수 있다는 특성을 지니고 있으며, 외부 자극을 받기 전에는 활성을 나타

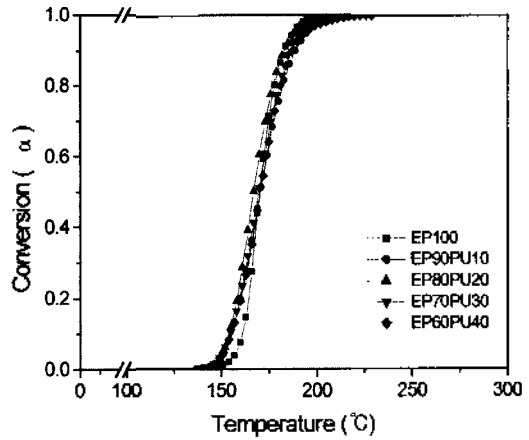


Fig. 2. Conversion of EP initiated by BPH as a function of temperature.

내지 않는 안정성을 나타낸다.^{12,16,20} 경화제의 지장 안정성은 가사 시간(pot life)을 통하여 조사하였는데, 아민류 경화제의 가사시간은 1시간 이내이며 비교적 저장 안정성이 있다고 알려진 산무수물계가 5일을 넘기지 못하는에 비하여, BPH 개시제의 경우에는 혼합 조성에 따라 2개월에서 6개월 정도의 지장 안정성을 나타내었다.²¹

Fig. 2는 1 wt% BPH 촉매를 함유한 EP/PU 블렌드계의 승온 DSC 열분석에 의해 시간이 흐름에 따라 일정하게 증가하는 경화온도에서의 전환률을 나타내었다. 실험 결과로부터 EP/PU/BPH 블렌드계에서 PU의 첨가량에 크게 좌우되지 않고 150 °C에서 온도에서 급격한 활성을 나타내며 높은 전환률을 나타내었다. 이상의 결과로부터 지온으로부터 활성을 나타내는 일반적인 아민계 경화제와 다르게²² BPH는 EP/PU 블렌드계에서도 우수한 열 잠재성과 저장 안정성을 나타내었으며, 특정 온도에서 활성이 우수한 촉매형 경화제임을 확인할 수 있었다.

점도 특성. 경화제로 열 잠재성 촉매를 이용할 경우, 에폭시와 같은 열경화성 수지는 경화반응을 통하여 낮은 분자량을 갖는 올리고머에서 가지 달린 망상구조로 전환되는데 이 과정에서 점도는 일정온도에서 반응시간에 따라 급격히 증가한다.

Fig. 3은 반응온도가 160 °C인 EP/PU 블렌드계에서 반응시간에 따라 PU 함량 변화에 따른 점도 변화를 나타낸 것이다. 반응 초기에는 PU의 함량에 관계없이 점도 변화가 거의 없었으나, 일정 시간 이후 점도가 급격

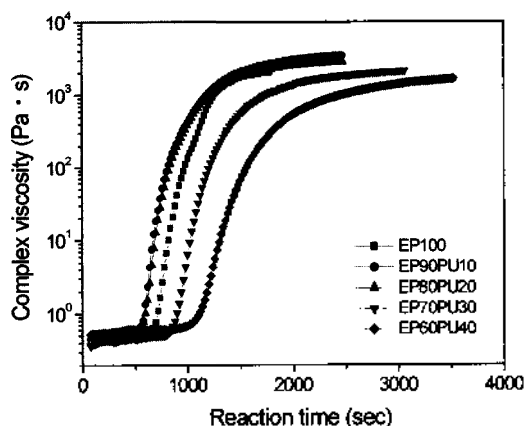


Fig. 3. Viscosity profile of EP/PU blends initiated by BPH at 160 °C.

히 증가하였다. 이는 겔화의 초기단계에서 분자량은 블렌드계의 사슬 성장의 결과 천천히 증가하였으나, 가교가 진행됨에 따라 블렌드계의 3차원적 고분자 네트워크가 형성됨에 따라 점도가 급격히 증가하는 현상으로 보인다. 이와 같은 현상은 경화제로 사용한 열 잠재성 촉매인 BPH가 주어진 온도에서 일정 시간이 경과한 후 급격한 활성을 나타냄에 따라 전환량이 크게 증가하는 경화가 진행되기 때문이다. 따라서 주어진 온도에서 일정 시간이 경과한 후 급격한 점도 변화를 나타내며 진행되는 경화반응은 EP/PU 블렌드계에서 촉매형 경화제인 BPH의 열 잠재 특성과 관련이 있음을 알 수 있다.

Fig. 4는 폴리우레탄의 혼합조성비가 30 wt%인 에폭

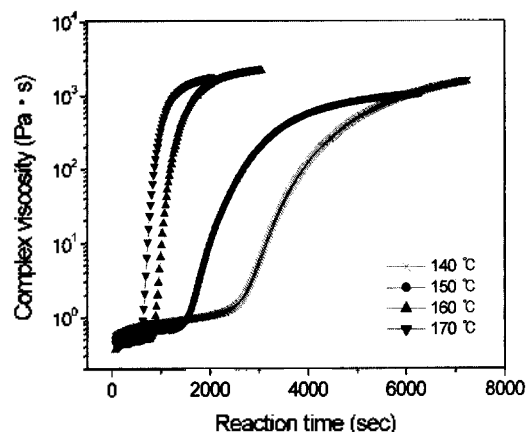


Fig. 4. Viscosity profile of EP/PU (70:30 wt%) blends initiated by BPH.

시 폴리우레탄 블렌드계에서 반응시간에 따라 140, 150, 160, 그리고 170 °C에서의 점도변화를 나타낸 것이다. 온도별 급격한 점도 변화에 이르는 시간은 온도가 높을수록 짧아졌는데 이는 온도가 높을수록 겔화가 시작되는 시간이 빨라지기 때문이다. 또한 반응 온도가 높을수록 반응시간에 따라 EP/PU 블렌드계의 점도 변화가 급격히 진행되었는데 이와 같은 열 잠재성 촉매를 이용한 경화 반응의 온도 의존성은 경화가 진행됨에 따라 변화하는 EP/PU 블렌드계의 가교 구조의 변화와 관계 있다.²¹

유변학적 성질. 가교 고분자의 겔화점은 과학적이고 기술적인 견지에서 매우 중요한 인자로서 적절한 유변학적 측정법에 의해 정확히 결정될 수 있다. 전형적인 등온경화에서 재료의 탄성 특성을 나타내는 저장탄성률(G')과 점성 특성과 관계가 있는 손실 탄성률(G'')은 밀링 주파수 하에서 경화시간의 함수인 dynamic time에 의해 시간의 함수로 측정된다. 겔화점을 결정하는 유변학적 방법은 많이 연구된바 있는데, 그 중에서 Winter²³에 의해 제안된 겔화점을 결정하는 방법은 스케일링 이론(scaling theory)에 기초를 두고 있다. 겔화점에서 네트워크 고분자의 응력 거동은 다음의 power law를 따른다.

$$G(t) - St^{-n_r} = p - p_c \quad (1)$$

여기서, S 는 겔의 강도, t 는 반응 시간, n_r 은 완화지수 ($0 < n_r < 1$), p 는 반응(진척)도, 그리고 p_c 는 겔화점에서 반응도를 나타낸다.

위 식 (1)의 S 는 분자 사슬과 가교의 유연성과 가교 밀도에 의존적인 값이며, 완화지수 n_r 은 겔화점에서 존재하는 클러스터(cluster)의 기하학적 구조에 의존적인 인자이다. 식 (1)으로부터 겔화점에서 진동수에 의존적인 동적 전단 탄성률(dynamic shear moduli)은 식 (2)와 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$G'(w) = I'(1 - n_r) \cdot \cos(n_r \pi/2) \cdot S w^{n_r} \quad (2)$$

$$G''(w) = I'(1 - n_r) \cdot \sin(n_r \pi/2) \cdot S w^{n_r} \quad (3)$$

겔화점에서 loss tangent($\tan \delta$)는 frequency에 독립적인데 Tung과 Dynes²⁴은 G' 와 G'' 가 접치는 점($\tan \delta = 1$)을 겔화점으로 정의하였다. 따라서 겔화점은 식 (4)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} = \tan(n\pi/2) \quad (4)$$

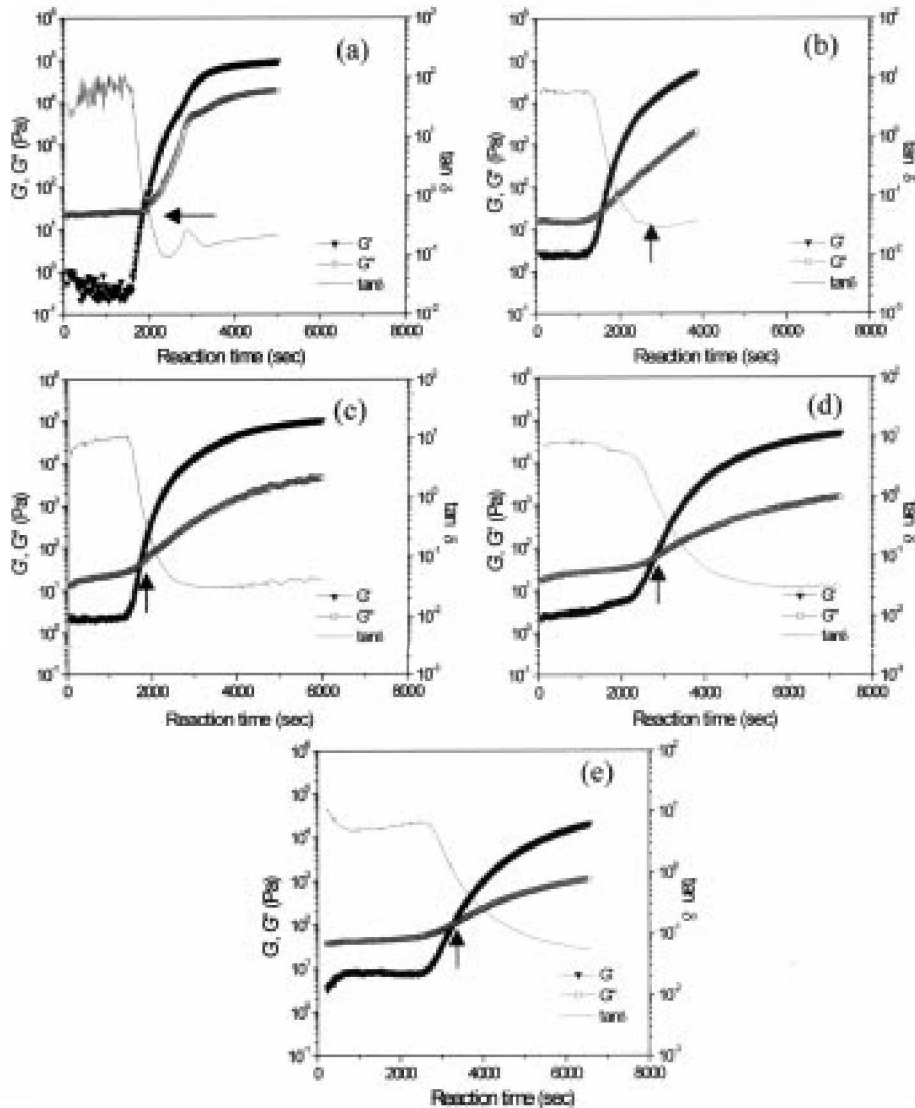


Fig. 5. Plots of G' , G'' and $\tan \delta$ as a function of the reaction time measured at 140°C with mixing ratio of (a) EP100, (b) EP90PU10, (c) EP80PU20, (d) EP70PU30, (e) EP60PU40.

G''/G' 의 비는 액상일 경우 1보다 큰 값을 보이는 반면, 탄성 고체에서는 1보다 작은 값을 보여준다. 이는 경화반응 초기에는 액상 특성이 지배하여 G' 성분이 높게 나타나다가 반응이 진행되면서 탄성 고체의 성질에 가까워지면서 G'' 가 지배하는 전환점이 오게 되며 이 점을 겔화점이라 하며, 이때 경화제는 3차원 가교구조를 형성하기 시작한다.

Fig. 5는 140°C 의 등온경화 조건에서 EP:PU 블렌드의 조성 변화에 의한 경화시간에 따른 저장 탄성률

(G'), 손실 탄성률 (G'') 그리고 $\tan \delta$ 의 변화를 나타낸 것이다. 일반적으로 단계중합에 의해 일어나는 물질의 경우, 겔화점은 G' 와 G'' 가 같아지는 점, 즉 $\tan \delta$ 가 1이 되는 시간으로 정의되는데,²⁵ Fig. 5의 등온경화에서 겔화점은 화살표로 표시하였다. 기존의 아민계 경화제인 DDM(4,4'-diaminodiphenylene-methane)을 사용한 에폭시 수지의 경화 반응에서는 DDM이 일정 온도에서 반응 초기부터 활성을 나타내어 느리게 가교가 진행됨에 따라 G' , G'' 가 시간이 지남에 따라 서서히 변화하며 따

라서 겔화점 부근에서 $\tan \delta$ 도 완만히 감소하는 현상을 나타낸다.²⁹ 그러나 Fig. 5로부터 BPI를 경화제로 사용한 EP/PU 블렌드계에서는 PU 함량에 관계없이 반응시간 초기에는 G', G''에는 거의 변화가 없다가 겔화점에 가까워짐에 따라 급격히 증가하며 따라서 $\tan \delta$ 도 급격히 감소하는 현상을 나타낸다.

Table 1은 등온경화 조건에서 EP/PU 블렌드계의 조성별 겔화점을 나타내었는데, 겔화시간은 온도가 낮을수록 길어지고, 폴리우레탄의 함량이 증가할수록 길어지는 것으로 보아 온도와 혼합 조성비에 의존적임을 알 수 있다.

가교 활성화에너지. 가교 반응에 있어서 활성화에너지는 각기 다른 온도에서 겔화 시간을 측정하여 구할 수 있다고 알려져 있다.²⁶ 겔화점에서의 화학적 전환율은 온도와 무관하고 상수값을 갖는다고 가정하면,²⁷ 겔화 시간(t_g)은 식 (5)과 같이 반응의 kinetic constant(k)와 관련지을 수 있다.

$$t_g = c \cdot \frac{1}{k} \quad (5)$$

위 식 (5)에서 반응의 kinetic constant를 Arrhenius 식에 의해 온도의 함수로 나타내면 다음의 식으로 표현된다.

Table 1. Gel time of EP/PU blend system

Compositions EP/PU	Reaction temperature (°C)	Gel time (sec)
100:0	140	1840
	150	1180
	160	740
	170	500
90:10	140	1580
	150	1020
	160	580
	170	400
80:20	140	1720
	150	1160
	160	600
	170	440
70:20	140	2800
	150	1640
	160	900
	170	660
60:40	140	3280
	150	1940
	160	1160
	170	800

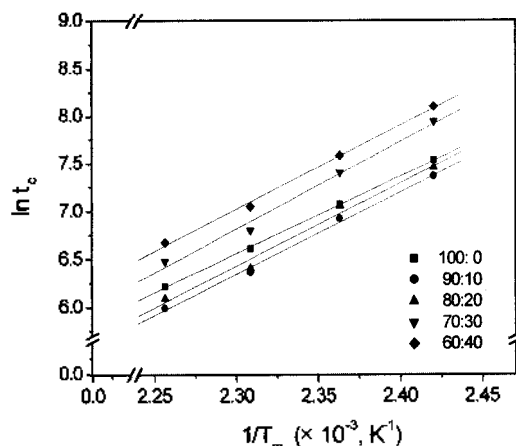


Fig. 6. Polts of gel time vs. curing temperature for EP/PU blends.

$$k = k' \cdot \exp\left(-\frac{E_c}{R \cdot T}\right) \quad (6)$$

이를 재정리하여 나타내면 다음과 같다.

$$\ln t_g = \frac{E_c}{R} \cdot \frac{1}{T} + C' \quad (7)$$

여기서, E_c 는 가교 활성화에너지, R 은 기체상수, 그리고 T 는 경화온도를 나타낸다.

Fig. 6는 EP/PU 블렌드계의 겔화 시간과 경화 온도의와의 관계를 나타내었으며 이 그림의 기울기로부터 식 (7)를 이용하여 경화 활성화에너지를 구하여 Table 2에 조성별 활성화 에너지를 나타내었다. Table 2로부터 EP/PU 블렌드에서 가교 활성화에너지는 PU의 조성에 따라 67.1 ~ 75.9 kJ/mol을 나타냈으며, Sung²⁸ 등이 보고한 아민계 경화제인 DDIS(4,4'-Diaminophenyl sulfone)를 이용한 에폭시수지의 가교 활성화에너지 61.9 kJ/mol보다 높은 값을 나타내었다. 그리고 EP/PU 블렌드에서 PU의 조성비가 증가함에 따라 가교 활성화에너지가 증가하는 것은 EP/PU의 semi-IPNs에서 PU의 불활 효과(dilution effect)와 응고 효과(solidification effect)에 의해 가교 구조의 형성이 지연되기 때문이라고 사료된다.²⁹ 특히 PU 30 wt%에서 가교 활성화에너지가 75.9 kJ/mol로 최대값을 나타내었으며, 이는 30 wt% 조성에서 최적의 혼화성에 따른 분자간 상호작용에 의해 지연된 가교 구조를 형성하기 때문이라고 사료되어 진다.

기계적 특성 및 현미경(SEM) 관찰. 충격 에너지는 망목 구조내의 짧은 분질의 진동수와 하중 속도의 진동

Table 2. Cross-linking activation energies (E_c) of EP/PU blend system

Compositions EP/PU	T (10^{-3} K)	ln t	E_c (kJ/mol)
100:0	2.54	7.52	67.1
	2.48	7.07	
	2.42	6.60	
	2.36	6.21	
90:10	2.54	7.36	71.3
	2.48	6.92	
	2.42	6.36	
	2.36	5.99	
80:20	2.54	7.45	72.3
	2.48	7.05	
	2.42	6.39	
	2.36	6.08	
70:20	2.54	7.93	75.9
	2.48	7.40	
	2.42	6.80	
	2.36	6.47	
60:40	2.54	8.09	73.2
	2.48	7.57	
	2.42	7.03	
	2.36	6.65	

수가 일치할 때 흡수되므로 일정한 시간 내에 흡수된 충격에너지가 클수록 일시적인 van der Waals 결합을 보다 쉽게 깨뜨릴 수 있으며, 이 때 에너지의 흡수력은 분자간 결합, 분자구조, 짧은 분질들의 일시적인 움직임 등에 의해 결정되는 것으로 알려져 있다.³⁰

Fig. 7은 Izod 방법을 이용하여 얻은 EP/PU 블렌드계

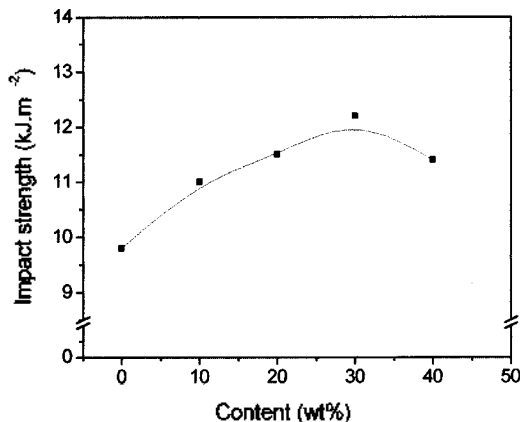


Fig. 7. Impact strengths with the content of PU at room temperature.

의 충격강도 시험 결과를 나타낸 것이다. 시험 결과 순수한 에폭시수지보다는 폴리우레탄이 첨가됨에 따라 충격강도는 증가하였다. 이는 EP와 PU가 semi-IPNs을 형성 시, 두 고분자의 혼화성에 증가에 따라 단일 고분자에 존재하는 결점을 보완함으로써 블렌드의 가교밀도를 증가시키고 또한 semi-IPN 구조에서 PU의 선형 연결성 분질이 물리적 가교점(Physical crosslinking point)에 의해 EP의 3차원 망상구조에 치밀하게 가교됨으로서, 효과적으로 충격 에너지를 흡수하기 때문이다.³¹ 또한 PU 함량에 따른 충격강도의 변화는 아민계 경화제인 DDM으로 경화시킨 EP/PU 블렌드에서와 유사한 경향이 나타났으며, DDM 경화시보다 다소 높은 충격강도 값을 나타내었다.³² 특히 PU가 30 wt% 함유된 EP/PU 블렌드의 충격강도는 12 kJ·m⁻²로 최대값을 나타내는데 이는 EP/PU 블렌드에 PU의 함량이 30 wt%일 때 나타나는 최적의 혼화성에 따른 PU-PU와 EP-PU간 형성된 수소결합에 의한 가교밀도 증가 때문이라고 사료되어 진다.^{31,32}

Fig. 8은 충격강도 시험 후 EP/PU 복합재료의 파단면을 SEM으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다. Fig. 8(a)의 순수 EP의 파단면의 경우 비교적 부드러운 표면이 나타내며, Fig. 8(b-c)와 같이 PU의 함량이 증가함에 따라 치밀한 망상구조가 잘 발달된 것을 확인할 수 있었는데, 이로 인하여 연성 파괴거동이 나타내는 것으로 사료된다. 따라서, Fig. 8(d)의 가장 잘 발달된 방사형의 연성 파괴의 형태학적 거동은 PU 30 wt%일 때 EP와 PU간 치밀한 망상구조를 형성한 결과 경화물의 파괴 시 우수한 연성 파괴 메커니즘으로 파괴거동이 진행되어 최대의 충격강도를 나타내었다고 사료되어 진다.

결 론

본 연구에서는 열 장재성 촉매인 BPH를 사용하여 EP/PU 블렌드계의 경화거동, 유연학적 특성, 그리고 기계적 물성에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 본 블렌드 시스템에서 BPH는 우수한 열장재 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있었으며, 폴리우레탄의 함량이 증가할수록 반응시간이 지연되었으며 점도는 서서히 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 가교활성화에너지는 30 wt% 폴리우레탄을 함유한 EP/PU 블렌드계에서 가장 높게 나타났으며, 이것은 EP/PU 블렌드계에서

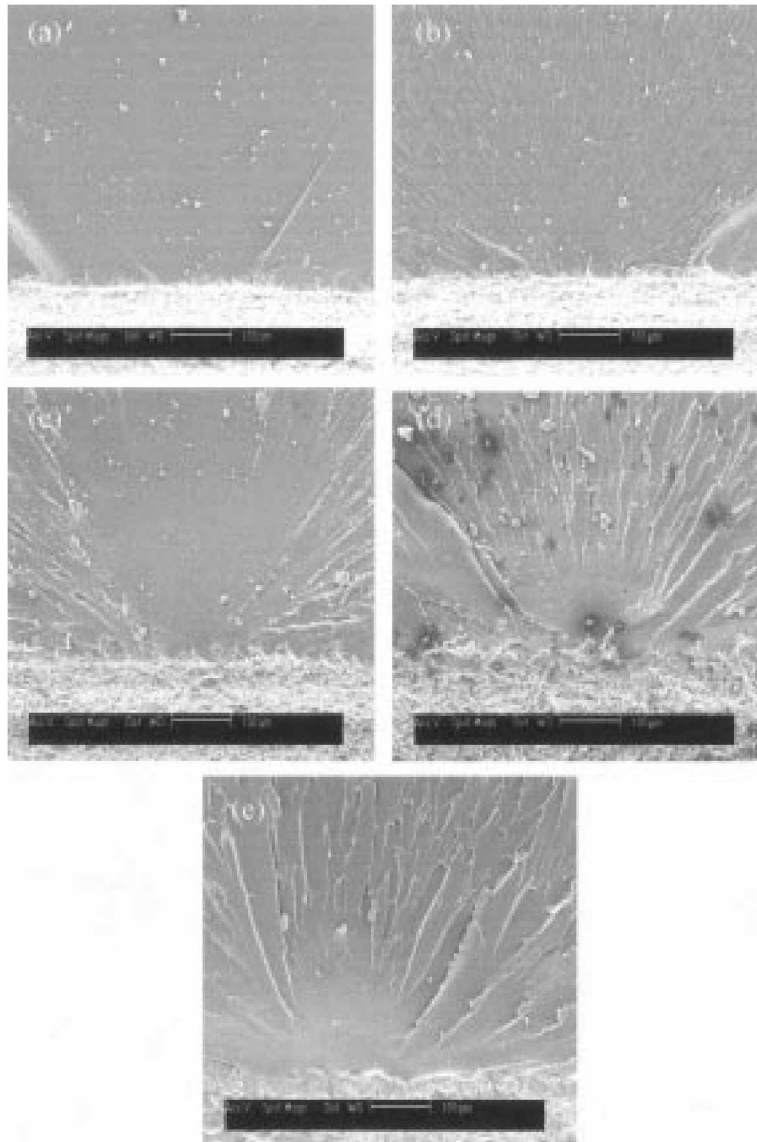


Fig. 8. SEM photographs of EP/PU blend systems (a) EP100, (b) EP90PU10, (c) EP80PU20, (d) EP70PU30, (e) EP60PU40.

혼합조성비가 70:30 wt%일 때 혼화성이 가장 우수하여 EP와 PU사이의 수소결합으로 인한 치밀한 가교구조를 형성함에 따라 최대의 가교 활성화에너지를 나타냄을 알 수 있다. 충격강도 역시 혼합 조성비가 70:30 wt%일 때 가장 큰 값을 나타내었는데 이는 SEM에서 관찰된 것과 같이 경화불의 파괴 시 치밀한 가교구조로 인하여 우수한 연성 파괴 메커니즘으로 파괴 기동이 진행되어 우수한 충격강도를 나타냄을 확인할 수 있었다.

인용문헌

1. Lee, H.; Neviles, K. Eds., *Handbook of Epoxy Resins*. McGraw-Hill: New York, 1967; 1.
2. May, C. A. *Epoxy resins, Chem. Technol.* Marcel Dekker: New York, 1988; 551.
3. Ng, H.; Manas-Zloczower, I. *Polym. Eng. Sci.* **1993**, 33, 211.
4. Park, S. J.; Park, W. B.; Lee, J. R. *Polym. J.* **1999**, 31, 28.

5. Han, X.; Wang, Y.; Pan, S.; Zheng, Q. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1991**, *65*, 222.
6. Sperling, L. H.; Carraher, C. E. *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1991**, *65*, 222.
7. Wise, C. W.; Cook, W. D.; Goodwin, A. A. *Polymer*, **2000**, *41*, 4625.
8. Kimoto, M.; Mizutani, K. *J. Mater. Sci.* **1997**, *32*, 2497.
9. Oertel, G. *Polyurethane Hand Book*; Hanser: New York, 1995.
10. Lin, S. B.; Hwang, K. S.; Tsay, S. Y.; Cooper, S. L. *Colloid & Polym. Sci.* **1985**, *263*, 128.
11. Crivello, J. V.; Lee, J. L. *Macromolecules*, **1981**, *14*, 1141.
12. Abu-Abdoun, I. I.; Ali, A. *Eur. Polym. J.* **1993**, *29*, 1439.
13. Pappas, S. P.; Lam, J. H. *J. Coat. Technol.* **1981**, *53*, 43.
14. Gu, J.; Narang, S. C.; Pearce, F. M. *J. Appl. Polym. Sci.* **1985**, *30*, 2977.
15. Morio, K.; Murase, H.; Tsuchiya, H. *J. Appl. Polym. Sci.* **1986**, *32*, 5727.
16. Crivello, J. V.; Lee, J. L. *Macromolecules*, **1981**, *14*, 1141.
17. Crivello, J. V. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 4241.
18. Rosato, S. V.; Dimattia, D. P.; Rosato, D. V. *Designing with Plastics and Composites*; Nostrand Reinhold: New York, 1991.
19. Lee, S. B.; Park, Y. S.; Lee, K. W.; Endo, T. *Chem. Lett.* **1995**, *16*, 287.
20. Park, S. J.; Kim, H. C.; Lee, H. I.; Suh, D. H. *Macromolecules*, **2001**, *34*, 7574.
21. Kim, Y. C.; Park, S. J.; Lee, J. R. *Polym. J.* **1997**, *29*, 759-763.
22. Ashok Kumar A.; Alagar M.; Rao R. M. V. G. K. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *81*, 2335.
23. Winter, H. H. *Encyclopedia of polymer science and engineering*, 2nd Ed.; John Wiley & Sons: 1989, 343.
24. Tung, C. M.; Dynes, P. J. *J. Appl. Polym. Sci.* **1982**, *27*, 569.
25. Winter, H. H. *Polym. Eng. Sci.* **1987**, *27*, 1698.
26. Oyanguren, P. A.; Williams, R. J. *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, *47*, 1361.
27. Takahama, T.; Geil, P. H. *J. Polym. Sci.* **1982**, *20*, 453.
28. Sung, C. S. P.; Pyum, E.; Sun, H. L. *Macromolecules*, **1986**, *19*, 2922.
29. Dean, K.; Cook, W. D.; Rey, L.; Galy, J.; Sautereay, H. *Macromolecules*, **2001**, *34*, 6624.
30. Lin, S. T.; Huang, S. K. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1996**, *34*, 1907.
31. Li, Y.; Mao, S. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *61*, 2062.
32. Park, S. J.; Jin, J. S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *82*, 779.