

잠재성 양이온 개시제를 이용한 DGEBA/PMR-15 블렌드계의 열안정성 및 기계적 계면 특성에 관한 연구

박수진[†] · 이화영 · 한미정 · 홍성권*

Thermal Stability and Mechanical Interfacial Properties of DGEBA/PMR-15 Blend System Initiated by Cationic Latent Thermal Catalyst

Soo-Jin Park[†], Hwa-Young Lee, Mijeong Han, and Sung-Kwon Hong*

요약

본 연구에서는 DSC와 DMA를 이용하여 잠재성 양이온 개시제인 BPH에 의해 개시된 DGEBA/PMR-15 블렌드계의 경화거동에 대해 연구하였다. 본 블렌드계의 열안정성과 기계적 계면 특성은 TGA 분석과 임계 응력 세기 인자(K_{IC}) 측정을 통하여 고찰하였다. 본 실험 결과, DSC 측정을 통하여 Ozawa 방정식으로부터 구한 경화 활성화 에너지(E_a)와 DMA 측정을 통하여 구한 relaxation 활성화 에너지(E_r)는 PMR-15의 함량이 증가함에 따라 증가하는 것을 알 수 있었다. 적분 열분해 온도(IPDT)와 유리전이온도(T_g)로 알아본 열안정성은 PMR-15의 우수한 내열성으로 인해 PMR-15의 함량이 증가함에 따라 크게 증가하였다. 기계적 계면 특성인 K_{IC} 또한 경화 활성화 에너지와 같은 경향을 나타내는 것을 알 수 있었는데, 이는 블렌드계의 분자들간의 수소 결합 또는 계면 결합력이 증가되었기 때문인 것으로 사료된다.

ABSTRACT

In this work, the cure behaviors of the DGEBA/PMR-15 blends initiated by N-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate (BPH) as a cationic latent catalyst were performed in DSC and DMA analyses. And, the thermal stabilities were carried out by TGA analysis and their mechanical interfacial properties of blends were measured in the context of critical stress intensity factor (K_{IC}). As a result, the curing activation energy (E_a) determined from Ozawa's equation in DSC and the relaxation activation energy (E_r) from DMA were increased with increasing PMR-15 content. Also, the thermal stabilities obtained from the integral pro-

• 2003년 11월 12일 접수(received), 2004년 2월 7일 채택(accepted)

• 한국화학연구원 화학소재연구부(Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea)

*충남대학교 고분자공학과(Department of Polymer Science and Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea)

[†]주저자(Corresponding author): e-mail: psjin@kriict.re.kr

cedural decomposition temperature (IPDT) and the glass transition temperature (T_g) were highly improved with increasing the PMR-15 content, which were probably due to the high heat resistance. And, the K_{IC} showed a similar behavior with E_a , which was attributed to the improving of the interfacial adhesion or hydrogen bondings between intermolecular chains.

KEYWORDS : DGEBA, PMR-15, CATIONIC LATENT CATALYST, THERMAL STABILITY, MECHANICAL INTERFACIAL PROPERTIES

1. 서 론

대표적인 에폭시 수지인 diglycidylether of bisphenol A (DGEBA)계 에폭시의 골격은 강한 구조를 지니고 있기 때문에 강인성과 고온 특성이 우수하며, 방향족과 에테르 결합이 주성분이므로 내약품성이 우수하다. 또한 주사슬 중의 에테르 결합은 자유 회전이 가능하기 때문에 가소성을 부여할 수 있으며 친수성인 수산기와 소수성인 탄화수소가 규칙적으로 분포하고 있으므로 접착성과 반응성이 우수하다.^[1-3] 그러나, 이러한 장점에도 불구하고 구조적인 취성으로 인하여 높은 충격강도가 요구되는 고성능 구조재료로의 이용에 제약을 받아왔다. 이러한 에폭시 수지의 취성을 개선하기 위한 연구로서, 반응성 고무체를 도입하는 방법 등이 연구되어왔지만, 대부분의 경우 내충격성이 일부 증진하는 대신 에폭시 고유의 내열성 및 기계적 물성 등의 우수한 물성이 저하되는 문제점이 발생하였다.^[3,4]

한편, 고무 첨가에 의한 물성 저하를 극복하고자 고성능 열가소성 고분자 블렌딩에 의한 에폭시 강인화에 대한 연구가 진행되고 있지만, 열가소성 고분자의 높은 분자량으로 인하여 에폭시 수지에 용해가 어려우며, 용해된 후에도 높은 점도로 인하여 가공성을 크게 저하시키는 문제점을 가지고 있다.^[5,6] 또한 열가소성 고분자는 에폭시 수지와 반응성이 없어 경화과정을 통해 상분리 거동을 보임으로써 에폭시 수지가 형성하는 망상구조의 일부분이 되지 못하기 때문에 내용매성이 저하되는 문제점이 있다. 이러한 결점을 보완하는 방법으로 열경화성 수지를 이용한 상호 침투형 고분자 형식 (IPN)에 의한 개질화를 들 수 있는데, 이는 경화과정을 통해 고분자 사슬간의 굳은 결합력이 형성되어, 우수한 물성치를 기대할 수 있다.^[7]

폴리이미드는 일반적으로 aromatic/hetero-

cyclic 구조를 가지고 있기 때문에 열안정성이 뛰어나고, 내구성, 내마찰성, 내연성, 전기 절연성 및 저온 안정성이 뛰어나 항공, 우주산업, 전기·전자산업등에 응용되고 있다. 부가반응형 폴리이미드 중에서 가장 성공적인 것으로 꼽히는 PMR-15는 특유의 고내열성으로 우주 항공산업에서 섬유 강화 복합재료의 매트릭스 수지로써 많이 이용되고 있다. 그러나, 폴리이미드는 기계적 성질과 열안정성이 우수한 반면에 가공성과 형태 변형성이 거의 없다는 단점을 가지고 있다.^[8,9]

일반적인 에폭시/아민계와 비교하여 이온성 경화제를 사용한 경화 시스템은 에폭시 수지 내의 관능기와 활성화된 이온 사이의 상호 작용과 에폭시와 경화제가 가지고 있는 자체 성질에 의해서 영향을 받게 되며 경화 반응이 급격히 진행되는 특성을 나타낸다. 잠재성 양이온 개시제는 일반적인 조건에서 반응하지 않다가 열 또는 빛 등 일정한 외부 자극에 의해 개시되도록 설계된 물질로서 개시 단계의 제어가 용이하고, 저온에서 단시간 경화가 진행되며 상온에서 가사 시간이 수개월 이상 지속되는 특성을 지닌다.^[10-13] Lee 등은 SbF_6^- 계열의 새로운 촉매를 합성하여 diglycidyl phenyl ether에 대한 열잠재성을 확인하였으며, 이 촉매가 DGEBA계 에폭시 수지에 대해서도 고온에서 열잠재성을 가지고 있음이 확인되었다.^[12,13]

따라서, 본 연구에서는 에폭시 고유의 내열성 및 기계적 특성을 저하시키지 않고, 가교 시 함께 망상구조의 일부를 형성할 수 있는 열경화성 PMR-15 수지를 전구체인 polyamicacid (PAA)의 형태로 도입하여 강인성 및 내열성의 향상을 도모하고 앞서 언급한 잠재성 촉매 (BPH)를 경화제로 사용하여 블렌드계의 잠재특성 및 열에 대한 반응 특성, 경화 거동, 열안정성, 그리고 기계적 특성 등에 관해 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 재 료

본 연구에서는 매트릭스로 diglycidylether of bisphenol A (DGEBA)계의 이관능성 에폭시 수지인 국도화학의 YD-128 (epoxy equivalent weight (E.E.W.)=185~190 g/eq, $d=1.16$ g/cm³, $\mu=12000$ cps)을 사용하였고, 경화제로 사용한 잠재성 양이온 개시제인 *N*-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate (BPH)는 이미 보고된 바와 같이, pyrazine과 benzyl bromide를 출발물질로 하여 합성하였으며,^[14] 합성된 BPH의 화학적 구조를 NMR 및 FT-IR을 다음과 같이 확인하였다.

¹H NMR (ppm) : 9.3-9.38, 9.65-9.70
(pyridine ring), 7.70-7.47
(aromatic ring), 6.18 (-CH₂-)
FT-IR (cm⁻¹) : 1514, 1358, 1223, 1073,
1015, 767, 726, 662

Figure 1에 본 실험에서 사용된 DGEBA 에폭시, PMR-15, 그리고 양이온 개시제인 BPH의 화학적 구조를 나타내었다.

2.2. PMR-15의 합성 및 시편 제조

강인화제로 사용된 PMR-15는 3,3'-4,4'-benzophenone-tetracarboxylic acid dimethyl ester (BTDE)와 DDM을 1:1.5의 몰비로 혼합한 후 BTDE와 같은 몰비의 5-norbornene-2,3-dicarboxylic acid monomethyl ester (NE)를 end-capper로 사용하여 메탄올 용매에서 solid content가 50%인 PMR-15 solution을 제조하였다. 이미드의 생성 여부는 FT-IR을 통하여 확인하였으며, amicacid 상태의 spectrum에서는 COOH와 CONH의 특성밴드가 각각 2900~3500 cm⁻¹과 1660 cm⁻¹에서 관찰되지만, 이미드화 후에는 amicacid의 특성밴드가 사라지고, 이미드의 특성밴드인 1722, 1778 cm⁻¹ (C=O)와 1372 cm⁻¹ (C-N)이 나타나는 것을 확인하였다.

분석에 사용될 시편은 DGEBA 수지 내에 amicacid 상태의 PMR-15를 0, 2, 5, 10, 그리

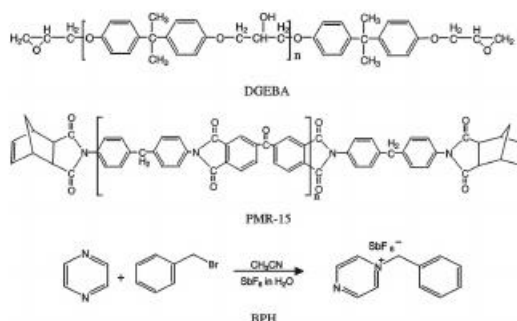


Figure 1. Chemical structures of DGEBA, PMR-15 and BPH.

고 15 phr의 함량으로 고르게 분산시키고 2 wt%의 BPH를 혼합하여 교반하였다. 용해 과정에서 생긴 미량의 기포를 제거하기 위해 다시 60°C 진공펌프에서 탈기시킨 후 분석에 사용할 시편을 만들기 위하여 탈기된 혼합물을 6 mm 두께의 spacer로 만든 몰드에 주입하여 질소 분위기 하에 승온속도 5°C/min로 80°C (30 min), 150°C (2 h), 180°C (2 h), 그리고 200°C (1 h)의 경화 cycle에 따라 열경화시켜 최종 시편을 얻었다.

2.3. 경화 특성

BPH 촉매의 잠재성 여부를 알아보기 위하여 DGEBA/PMR-15의 각 조성에 대하여 경화제를 아민계 (4,4'-diamino diphenyl methane, DDM, Aldrich)와 BPH로 각각 나누어 혼합한 후, 시차주사열량계 (differential scanning calorimeter, Perkin Elmer, DSC6)를 사용하여 경화 온도에 따른 전환율의 관계를 구한 후 잠재성 여부를 평가하였다.

DGEBA/PMR-15 블렌드계의 반응 형태와 혼화성, 최대 발열 온도 (T_m) 그리고 활성화 에너지 등을 동적 DSC를 통해 알아보았다. 동적 DSC에서 승온 속도는 다중 주사 방법 중 조성비가 승온 속도에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 질소 분위기 하에서 2, 5, 10, 15, 그리고 20°C/min의 승온 속도로 30~350°C의 온도 범위에서 실험하였다.

2.4. 열안정성

DGEBA/PMR-15 블렌드계의 경화 반응에 대

한 열안정성을 알아보기 위하여 열중량분석기 (du Pont, TGA-2950)를 사용하여 초기 열분해 온도 (IDT), 적분 열분해 온도 (IPDT) 및 최대 무게 감량 온도 (T_{max}) 등에 대해 질소 분위기 하에 30~800°C까지 10°C/min의 승온 속도로 분석하였다.

2.5. 동적기계적 특성

DGEBA/PMR-15 블렌드계의 동적 점탄성적 특성을 알아보기 위하여 DMA (Rheometrics, RDS-III)를 이용하여 5°C/min의 승온속도로 온도범위 30~250°C까지 측정하였으며, relaxation 활성화 에너지를 구하기 위한 frequency는 각각 1, 2, 5, 그리고 10 Hz로 변화시켰다.

2.6. 기계적 계면 특성

제조된 시료의 기계적 계면 특성은 파괴인성 parameters 중의 하나인 임계 응력 세기 인자 (critical stress intensity factor, K_{IC}) 측정을 통하여 알아보았다. K_{IC} 는 single edge notched bending (SENB) 시편을 ASTM E399에 준하여 노치의 깊이를 두께의 1/2로 고정하고 cross-head speed는 1 mm/min, span-to-depth ratio는 4:1로 고정하여 측정하였다. 파괴 인성 측정 후 시편의 파단특성을 조사하기 위하여 scanning electron microscopy (SEM, JEOL, 840A)를 사용하여 500배의 배율로 파단면을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 잠재 특성

Figure 2에 DGEBA/PMR-15의 조성비에 대한 경화제로서 각각 BPH와 DDM을 사용한 경우의 경화 온도에 따른 전화량의 관계를 나타내었다. 그 결과 PMR-15가 첨가되지 않은 0 phr의 조성에서는 BPH와 DDM 모두 급격한 활성을 나타내었지만, BPH 개시제의 경우는 200°C 부근에서 급격한 활성을 나타낸 반면, 아민류 경화제인 DDM은 낮은 온도에서 활성을 보이기 시작하여 BPH의 경우보다 약 100°C 정도 낮은

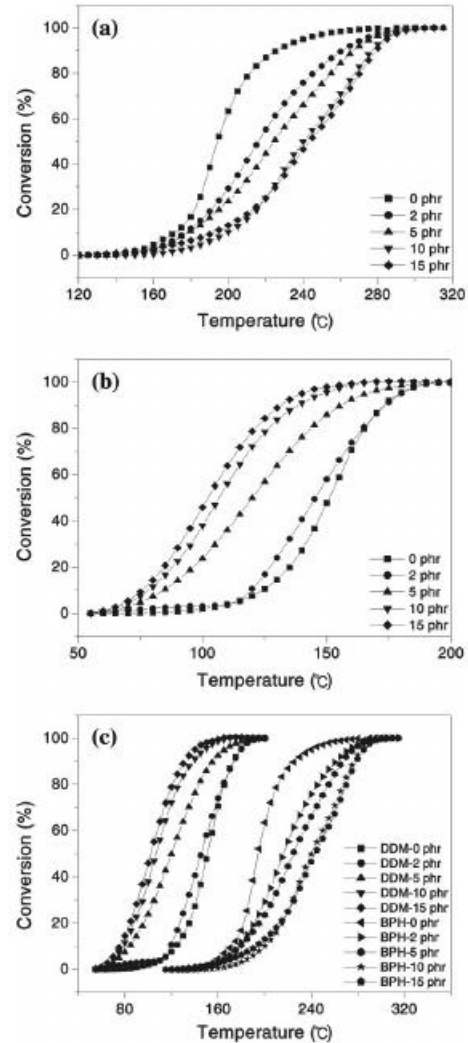


Figure 2. Conversions of DGEBA/PMR-15 with various curing agents as a function of temperature; (a) BPH, (b) DDM, and (c) DDM vs. BPH.

150°C 근처에서 급격한 반응이 진행되는 것을 볼 수 있다. 그러나, PMR-15가 첨가됨에 따라 전화율의 거동은 BPH와 DDM에서 서로 다르게 나타났는데, DDM 경화제의 경우 PMR-15의 함량이 증가함에 따라 경화 온도가 점점 낮아지는 반면, BPH의 경우 경화 온도가 고온으로 전이되는 것을 볼 수 있다. DGEBA/PMR-15 블렌드계의 아민 경화의 경우 PMR-15 amicacid 내에 동종의 아민 모노머인 DDM을 함유하고 있기 때문에 과다한 DDM의 공급으로 인하여 예폭시 단

독 조성에서보다 더 낮은 온도에서 개시가 시작되었을 것으로 보여진다. 반면에 BPH에 의한 개시의 경우 PMR-15 내의 DDM의 공급이 에폭시 경화를 개시할만큼 충분하지 못했기 때문에 낮은 온도에서 개시가 일어나지 못하고, BPH의 개시 온도인 200℃ 부근에서 개시가 시작되었으며, PMR-15가 경화되기 위해서 에폭시 단독 수지에서보다 더 높은 온도를 필요로 하기 때문에 전체적인 블렌드계의 경화 온도가 고온으로 전이된 것으로 사료된다. 따라서, DGEBA/PMR-15 블렌드 시스템에 사용된 BPH는 아민 경화제인 DDM보다 더욱 우수한 열잠재성과 저장 안정성을 보이며 어느 일정 조건 하에서 활성이 우수한 경화제임을 알 수 있다.

3.2. 경화 활성화 에너지

Figure 3에 DGEBA/PMR-15 블렌드계의 각 조성별 동적 DSC 열분석도를 나타내었다. DGEBA만의 조성에서는 narrow한 단일 피크를 나타내다가 PMR-15의 함량이 증가할수록 에폭시 경화 피크는 점점 broad해지며 고온쪽의 또 하나의 발열 피크가 뚜렷해지는 것을 알 수 있다. 이는 DGEBA 단일 조성에서는 DGEBA 수지내의 수산기와 BPH, 그리고 에폭사이드와 BPH간의 complex 형성에 의해 생성되는 에폭시 경화에 의한 단독 발열피크로 해석될 수 있으며, 블렌드 내에 높은 경화온도를 필요로 하는 PMR-15의 함량이 증가할수록 PMR-15 경화를 위한 발열피크가 생성되어 점점 고온쪽으로 전이되기 때문인 것으로 판단된다.

일정한 승온 속도로 에폭시계를 가열하여 분석을 행하는 동적 실험은 매우 간단하게 동적 반응 속도식을 얻을 수 있다.⁽¹⁵⁻¹⁸⁾ Ozawa 식은 동적 경화 동력학 분석의 한가지 방법으로 전화량의 정도에 따른 활성화 에너지를 얻을 수 있으며 Doyle의 적분 속도 방정식을 사용하지만 등온 접근법인 $\ln t = A + E_a/RT$ (여기서, t : 경화시간, A : 상수)와 같은 전제 하에서 유도된 식이므로 낮은 전화량에서는 등온 실험의 경우와 비슷한 상수와 활성화 에너지를 갖는다는 특성이 있다.⁽¹⁷⁾

$$\log \phi = A' - 0.4567 \frac{E_a}{RT_p} \quad (1)$$

여기서, ϕ 는 승온속도, A' 는 상수, E_a 는 경화

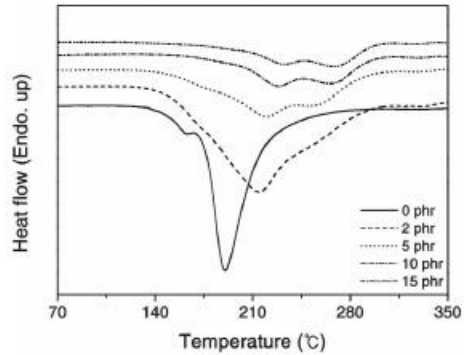


Figure 3. DSC thermograms of DGEBA/PMR-15 blend system.

활성화 에너지, R 은 기체상수, 그리고 T_p 는 최대 발열 피크에서의 온도로서 이 경우 발열 피크는 각기 다른 승온 속도에서의 동적 thermogram으로부터 직접 구할 수 있다.

Table 1에 조성별로 각각의 승온 속도에 대한 동력학 인자와 경화 활성화 에너지를 나타내었다. 가교 구조를 형성하는데 소요되는 경화 활성화 에너지는 DGEBA 단일 조성에 비해 PMR-15의 함량이 증가될수록 증가됨을 알 수 있고, PMR-15 15 phr의 함량에서 약 90% 이상 크게 증가되는 것 알 수 있다. 이는 DGEBA 단일 조성의 경우 BPH와 반응성이 좋은 수산기의 존재로 인해 반응이 촉진되어 빠른 시간동안 경화반응이 진행되어 가교구조를 이루는데 반해, PMR-15의 함량이 증가함에 따라 블렌드계 내에 비교적 열에 안정한 aromatic 링의 도입과 PMR-15의 경화는 DGEBA에 비해 비교적 고온을 요구하므로 전체적인 경화온도가 증가되고, 그로 인해 가교구조 형성에 필요한 경화 활성화 에너지가 크게 증가하는 것으로 관찰된다.

3.3. 열안정성

Figure 4는 DGEBA/PMR-15 TGA thermogram을 나타내며, 이로부터 열분해 개시온도 (initial decomposition temperature, IDT), 최대 무게 감량 온도 (temperature of maximum rate of weight loss, T_{max}), 열안정성 지수 $A^* \cdot K^*$, 그리고 적분 열분해 진행 온도 (integral procedural decomposition temperature, IPDT)를 구하여 Table 2에 나타내었다.^(19,20) Figure 4와 Table 2에서 보는 바와

Table 1. Cure Activation Energies (E_a) of DGEBA/PMR-15 Blend System

Compositions (phr)	Cure activation energy (kJ/mol)	Frequency factor
0 phr	74.3	9.8
2 phr	102.0	12.5
5 phr	112.7	13.5
10 phr	130.6	15.3
15 phr	138.5	15.5

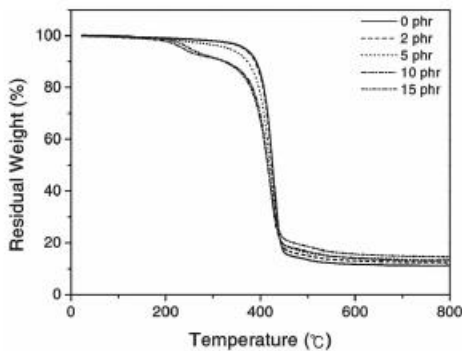


Figure 4. TGA thermograms of DGEBA/PMR-15 blend system.

같이 PMR-15의 함량이 증가함에 따라 IDT와 T_{max} 는 다소 감소하였고, 열분해 후 잔여량 및 $A^* \cdot K^*$ 그리고 IPDT는 증가함을 알 수 있다.

앞선 연구들을 통하여 BPH를 개시제로 이용한 에폭시 경화의 경우가 DDM에 의한 경화보다 더욱 우수한 열안정성을 갖는 것을 알 수 있다. 열분해 개시온도인 IDT의 경우, BPH를 이용한 에폭시 경화에서는 약 350°C 부근에서 열분해가 시작되는 반면 DDM을 이용한 에폭시 경화에서는 약 100°C 정도 낮은 250°C에서 IDT가 관찰됨을 알 수 있다.^[20] Table 2에서 보는 바와 같이, IDT 및 T_{max} 는 PMR-15의 함량이 증가함에 따라 감소하였는데, 이는 위에서 언급한 PMR-15 amicacid solution에 존재하는 DDM의 일부가 에폭시와 반응하여 경화를 이루었기 때문에 그로 인해 전체 블렌드계의 IDT 및 T_{max} 가 감소한 것으로 판단된다.

반면에, TGA thermogram의 면적비로 얻어지는 정량적인 값으로 열안정성에 대해 매우 재현성 있는 방법인 Doyle에 의해 제안된 적분 열분해 온도인 IPDT, $A^* \cdot K^*$ 및 열분해 후 잔여

Table 2. Thermal Stabilities of DGEBA/PMR-15 Blend System

Compositions (phr)	IDT (°C)	T_{max} (°C)	$A^* \cdot K^*$	IPDT (°C)
0 phr	368.5	427	0.706	573
2 phr	366.4	426	0.727	589
5 phr	333.8	423	0.731	591
10 phr	238.7	421	0.744	602
15 phr	253.0	420	0.760	614

량 등은 PMR-15의 함량이 증가함에 따라 모두 증가하는 것을 알 수 있는데, 이는 본래 벌크하고 공명구조로 이루어진 aromatic ring으로 인해 열적으로 안정한 DGEBA와 우수한 내열특성과 매우 안정한 이미드 구조를 지닌 PMR-15의 상호작용으로 인하여 블렌드계의 내부구조로 유입되는 열을 흡수함으로써 열전달 및 확산을 제한한 것으로 사료된다.

3.4. 동적·기계적 특성

Relaxation 활성화 에너지란 액체 분자나 고분자 사슬의 한 부분이 현재의 위치에서 바로 옆 위치의 빈 공간으로 움직이는데 필요한 에너지를 의미한다.^[21] Rial 등의 연구 논문에 의하면 섬유와 고분자간의 강한 상호 작용은 본질적으로 interphase내 고분자 chain의 mobility를 변화시키고 결국 이러한 결과는 계면의 상호 작용과 상대적인 interphase의 성능에 영향을 준다고 하였다.^[22] 다시 말하면, 복합재 또는 블렌드계의 활성화 에너지가 높다는 것은 두 물질 사이에 한 분자가 움직이는데 그 만큼 에너지가 많이 필요하다는 것을 의미한다. 결과적으로 활성화 에너지가 높은 복합재 또는 블렌드계는 고분자와 충전제 간의 분산성이 우수하고 계면 접착력이 강함을 의미한다고 볼 수 있다. 아래의 Arrhenius equation을 이용하여 복합재의 relaxation 활성화 에너지를 계산하였다.^[23]

$$f = f_0 \exp(-E_a/RT) \quad (2)$$

여기서, f 는 frequency, f_0 는 상수, R 은 기체 상수, 그리고 E_a 는 활성화 에너지를 나타낸다.

따라서, 위 (2)식으로부터 relaxation 활성화 에너지는 각 주파수별 relaxation peak tem-

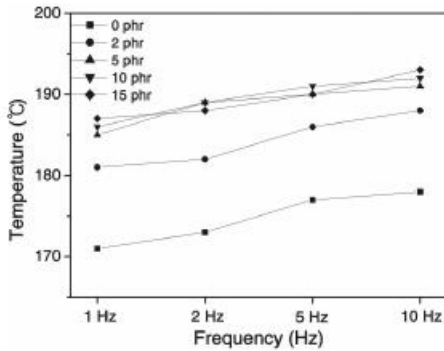


Figure 5. T_g of DGEBA/PMR-15 blend system at various frequencies.

perature 또는 유리전이 온도와 frequency의 선형적 관계에서 그 기울기와 외삽값에 의해 결정될 수 있다.

Figure 5에 서로 다른 주파수에 따른 DGEBA/PMR-15 블렌드계의 T_g 의 변화를 나타내었으며, 그 결과 블렌드계의 T_g 는 PMR-15의 함량이 증가함에 따라 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이 aromatic ring을 지닌 DGEBA와 우수한 내열특성을 지닌 PMR-15의 상호작용으로 인하여 블렌드계의 내부구조로 유입되는 열을 흡수함으로써 내부응력과 crack 발생이 감소하여 결과적으로 블렌드계 전체의 T_g 를 향상시키는 것으로 사료된다.

Figure 5의 DGEBA/PMR-15 조성 변화에 따른 T_g 변화의 그래프로부터 $\log f$ vs. $1/T_g$ 의 그래프를 구할 수 있으며, 직선의 기울기로부터 relaxation activation energy를 구하여 Table 3에 나타내었다. 그 결과 PMR-15의 함량이 증가할수록 활성화 에너지가 증가하는 것을 알 수 있는데, 이는 DGEBA와 PMR-15의 강한 수소결합에 의해 계면간의 강한 상호작용으로 T_g 를 감소시키고 두 고분자 chain의 mobility를 감소시켰기 때문이라고 판단된다.

3.5. 기계적 계면 특성

DGEBA/PMR-15의 조성별 시편에 대한 크랙 성장 저항 (crack growth resistance)을 나타내는 임계응력세기 인자 (critical stress intensity factor, K_{IC})는 다음 식 (3)으로부터 그 값을 구할 수 있다.^[24,25]

Table 3. Relaxation Activation Energies of DGEBA/PMR-15 Blend System

Compositions (phr)	Relaxation activation energy (kJ/mol)
0 phr	218
2 phr	228
5 phr	272
10 phr	287
15 phr	289

$$K_{IC} = \frac{P \cdot S}{B \cdot w^{3/2}} \cdot Y \quad (3)$$

여기서, P 는 하중, S 는 span간의 거리, B 는 시편의 두께, w 는 시편의 너비, 그리고 Y 는 크랙의 길이, 크랙의 위치, 하중 방법에 의존하는 geometric factor를 나타내며 다음 식 (4)와 같이 나타낼 수 있다.

$$Y = \frac{3(a/w)^{3/2} [1.99 - (a/w)(1 - a/w) \{2.15 - 3.93(a/w) + 2.7(a/w)^2\}]}{2(1 + 2(a/w))(1 - a/w)^{3/2}} \quad (4)$$

여기서, a 는 크랙의 길이를 나타낸다.

Figure 6은 DGEBA/PMR-15의 각 조성별 시편에 대한 K_{IC} 를 나타낸 것으로 그 결과, PMR-15의 함량이 10 phr일 때의 계면 특성이 가장 우수하게 나타났으며, 15 phr의 함량에서는 오히려 약간 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 열안정성의 경우와 마찬가지로 PMR-15의 함량이 증가할수록 블렌드계 내에 강직한 방향족기의 도입으로 DGEBA 단일조성에서보다 우수한 물성을 갖게 되고, 경화반응이 진행되어 에폭사이드기가 개환되면서 에폭시의 하이드록실기와 PMR-15의 강한 수소결합에 의해 블렌드계의 계면결합력을 증가시켰기 때문으로 판단된다.

DGEBA/PMR-15의 조성별 기계적 계면 특성을 살펴본 결과, DGEBA 단독 조성의 경우보다 PMR-15의 함량이 증가할수록 더욱 우수하게 나타나는 것을 알 수 있다. 측정을 통해 판단된 시편의 파단면을 SEM으로 관찰하여 Figure 7에 나타내었다. DGEBA 단일 조성의 경우 Figure 7의 (a)와 같이 비교적 매끈한 파단면을 나타내며 크랙의 분포가 규칙적이고 하중 방향으로 배열되어 있는 전형적인 취성 파괴의 특성을 보임

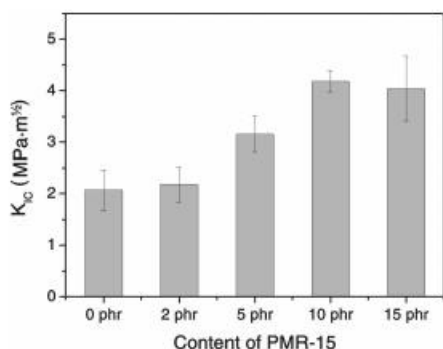


Figure 6. K_{IC} values of DGEBA/PMR-15 blend system as a function of PMR-15 content.

을 알 수 있다. 그러나 PMR-15의 함량이 10 phr 이상 첨가된 시편의 경우 Figure 7의 (d)와 (e)에 나타난 바와 같이 크랙 성장이 지연되어 완곡한 크랙 (tortuous crack)과 파단시의 크랙 저항의 흔적인 능선 (ridges)이 많이 발달되었고, 매끄럽지 않은 파단면을 형성하고 있으며, 불규칙하고 길가지가 많은 크랙분포를 확인할 수 있

다. 이는 앞의 결과들과 마찬가지로 PMR-15의 함량이 증가함에 따라 블렌드계 내부의 가교구조를 이루는 고분자 사슬 사이의 계면결합이 전단 응력을 분산시켰기 때문에 이로 인해 비교적 높은 충격강도를 갖는 연성 파괴 특성을 보인 것으로 관찰된다.^(26,27)

4. 결론

본 연구에서는 열잠재성 개시제로서 benzyl-pyrazinium 염을 사용한 DGEBA/PMR-15 블렌드계의 양이온 중합에 대해 잠재특성, 경화속도, 열안정성, 그리고 기계적 물성 등에 관한 연구 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 동적 DSC로부터 PMR-15의 함량이 증가할수록 전체적인 블렌드계의 발열 피크가 고온 쪽으로 전이되었는데 이는 높은 경화온도를 필요로 하는 PMR-15가 첨가됨에 따라 전체적인 블렌드계의 경화 온도가 상승하였기 때

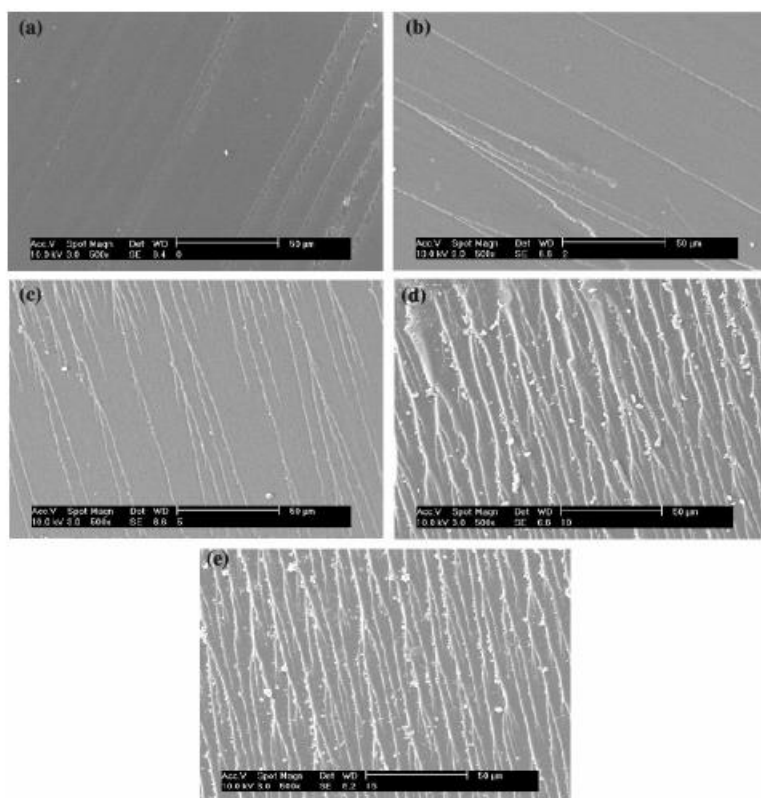


Figure 7. SEM images of fracture surfaces; (a) 0 phr, (b) 2 phr, (c) 5 phr, (d) 10 phr, and (e) 15 phr.

- 문이며, 5 phr 이상에서는 에폭시 수지와 PMR-15의 비혼화성의 증가로 인한 고온 쪽의 또 하나의 발열 피크가 생성된 것을 확인할 수 있었다.
2. TGA 분석 결과, IPDT에 기인한 DGEBA/PMR-15 블렌드계의 열안정성은 PMR-15의 함량이 증가할수록 증가하였는데, 이러한 결과는 본래 벌크하고 공명구조로 이루어진 aromatic ring으로 인해 열적으로 안정한 DGEBA와 우수한 내열특성과 매우 안정한 이미드 구조를 지닌 PMR-15의 상호작용으로 인하여 블렌드계의 내부구조로 유입되는 열을 흡수함으로써 열전달, 가수분해, 열산화 및 확산 등의 열분해 전반적인 과정의 제한적 인자로 작용하였기 때문이다.
 3. 경화 시편의 동적·기계적 특성 측정 결과 PMR-15의 함량이 증가할수록 본 블렌드계 전체의 T_g 가 고온으로 전이되었으며, Arrhenius 식으로부터 유도된 relaxation activation energy 또한 매우 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 파괴인성 parameters 중의 하나인 K_{IC} 측정을 통해 알아본 기계적 계면 특성과, 파단면 SEM 관찰 결과 PMR-15의 함량이 증가할수록 본 에폭시 블렌드계의 가교밀도 증가에 의한 interphase 내 고분자 chain의 mobility 감소와 수소결합에 의한 전단응력 분산 효과로 인해 우수한 기계적 특성을 나타내는 것을 알 수 있었다.
7. J. W. Park and S. C. Kim, *J. Polym. Adv. Tech.*, **7**, 209 (1996).
 8. G. Odegard and M. Kumosa, *Comp. Sci. Technol.*, **60**, 2979 (2000).
 9. W. Xie, W. P. Pan, and K. C. Chuang, *Thermochim. Acta*, **367**, 143 (2001).
 10. J. V. Crivello and J. H. W. Lam, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 1021 (1980).
 11. T. Endo and H. Uno, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **23**, 359 (1985).
 12. S. B. Lee, Y. S. Park, K. W. Lee, and T. Endo, *Chem. Lett.*, **17**, 287 (1995).
 13. S. J. Park, M. K. Seo, and J. R. Lee, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **38**, 2945 (2000).
 14. Y. C. Kim, S. J. Park, and J. R. Lee, *Polym. J.*, **29**, 759 (1997).
 15. K. E. Barrett, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 1617 (1967).
 16. H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, **29**, 1702 (1957).
 17. T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**, 1881 (1965).
 18. T. Ojeda, S. Liberman, R. Amorim, and D. Samios, *J. Polym. Eng.*, **16**, 105 (1997).
 19. C. D. Doyle, *J. Appl. Polym. Sci.*, **5**, 285 (1961).
 20. S. J. Park, H. Y. Lee, M. Han, and S. K. Hong, *J. Colloid Interface Sci.*, in press.
 21. J. F. Carley, *Whittington's Dictionary of Plastics*, Technomic Publishing Co. (1933).
 22. T. G. Rials, M. P. Wolcott, and D. J. Gardner, *Characterizing the Wood Fiber/Polymer Interface*. In: *Techniques in Experimental Mechanics Applicable to Forest Products Research*, USDA Forest Service Southern Research Station General Technical Report SO-125 (1998).
 23. T. Heijboer, *Molecular Basis of Transitions and Relaxations*, Gordon and Breach, New York (1978).
 24. M. C. Chen, D. J. Hourston, and W. B. Sun, *Eur. Polym. J.*, **31**, 199 (1995).
 25. P. Gopal, L. R. Dharani, and F. D. Blum, *Polym. Polym. Compos.*, **5**, 327 (1997).
 26. S. Zheng, J. Wang, Q. Guo, J. Wei, and J. Li, *Polymer*, **37**, 4667 (1996).
 27. R. E. Peterson, *Stress Concentration Factors*, Wiley Interscience, New York (1974).

참 고 문 헌

1. H. Lee and K. Navile, *Handbook of Epoxy Resins*, McGraw-Hill, New York (1967).
2. S. J. Park, T. J. Kim, and J. R. Lee, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **38**, 2114 (2000).
3. J. Delmonte, J. T. Hoggatt, and C. A. May, *Epoxy Resin*, Marcel Dekker, New York (1988).
4. J. He, D. Raghram, D. Hoffman, and D. Huston, *Polymer*, **40**, 1923 (1999).
5. S. J. Park, W. B. Park, and J. R. Lee, *Polym. J.*, **31**, 28 (1999).
6. T. H. Yoon, S. C. Liptak, D. B. Priddy Jr., and J. E. McGrath, *J. Adhesion*, **45**, 191 (1994).