

에폭시 복합체의 표면 및 기계적 특성에 미치는 액상고무의 효과

추 정 민·이 은 경·최 세 영[†]

청주대학교 응용화학과

(2008년 4월 14일 접수, 2008년 4월 30일 수정 및 채택)

Influences of Liquid Rubber on the Surficial and Mechanical Properties of Epoxy Composites

Jeoung-Min Chu, Eun-Kyoung Lee, and Sei-Young Choi[†]

Department of Applied Chemistry, Cheongju University, Cheongju 360-764, Korea

(Received April 14, 2008, Revised & Accepted April 30, 2008)

요 약 : 에폭시 수지는 우수한 접착력, 높은 강도, 내크리프성, 내열성, 내화학성을 나타내는 열경화성 고분자이지만, 매우 깨지기 쉬우며 균열성장에 대한 낮은 저항성을 보여 낮은 충격강도를 보인다. 그러므로 본 연구에서는 에폭시 수지에 carboxyl-terminated butadiene acrylonitrile (CTBN) 및 amine-terminated butadiene acrylonitrile(ATBN)을 변량 첨가하여 에폭시 수지의 낮은 충격강도를 향상시키고자 한다. 에폭시/CTBN, 에폭시/ATBN복합체의 충격강도(impact strength)가 큰 값을 나타낼 때 표면자유에너지(surface free energy)의 비극성 값 또한 가장 큰 값을 보였으며, 반면에 인장강도와 유리전이온도는 감소함을 보였다. CTBN 및 ATBN을 각각 15 phr 첨가한 에폭시 복합체가 높은 표면자유에너지와 충격강도를 보였다. 결론적으로 액상고무의 첨가로 에폭시 수지의 취성을 향상시켰으며, 에폭시/CTBN보다는 에폭시/ATBN복합체의 물성이 더 우수하다고 사료된다.

ABSTRACT : Epoxy resins are thermoset polymers that exhibit good adhesion, creep resistance, heat resistance, and chemical resistance. These polymers, however, give poor resistance to crack propagation and low impact strength.

In this study, epoxy/carboxyl-terminated butadiene acrylonitrile (CTBN) and epoxy/amine-terminated butadiene acrylonitrile (ATBN) composites were prepared with different ratio of CTBN and ATBN to improve low impact strength of epoxy resin.

The impact strength of epoxy/elastomeric composites shows high values with increasing nonpolar surface free energy while the tensile strength and the glass transition are decreased. The highest surface free energy, impact strength observed when 15 phr CTBN and 15 phr ATBN added, respectively. It can be concluded that as liquid rubber to improve impact strength of epoxy resin, ATBN is more preferable to CTBN.

Keywords : epoxy resin, liquid rubber, amine-terminated butadiene acrylonitrile (ATBN), carboxyl-terminated butadiene acrylonitrile(CTBN), Surface free energy

[†] 대표저자(e-mail : sychoi@cju.ac.kr)

I. 서 론

일반적으로 에폭시 수지는 단독으로 사용하지 않고 경화제를 첨가하여 열경화성의 물질로 변화시킨 상태로 사용된다. 이 에폭시 수지에 디아민, 트리아민, 이미다졸 또는 프탈산무수물과 같은 산무수물을 경화제로 첨가하여 가열한 경우, 에폭시기의 고리 열림에 의한 중축합반응에 의해 3차원 네트워크 구조를 형성하여 망상고분자가 된다. 경화제는 에폭시 수지와 반응하기 쉬운 화합물이 일반적으로 사용되며, 경화제에 따라 현저한 물성 차이를 보인다. 경화반응은 발열반응으로 진행되는 것이 보통이지만 반응을 개시하기 위해 가열을 필요로 하는 경우가 많으나, 화학반응성이 큰 특수한 경화제를 사용할 경우 실온에서 경화반응이 가능하다. 반응은 가열온도에 비례하여 경화반응의 시간을 단축할 수 있지만 고온에서 경화시킨 수지는 강도가 저하되는 경향이 크다. 에폭시 수지의 경화물은 강도, 전기저항성, 내화학성, 내마모성, 접착력 및 광택이 우수하며, 사용용도에 따른 표면조각과 색상선택이 용이하고 경화반응시 경화속도 조절이 용이한 장점을 가지고 있다. 또한 경화시 부산물이 없으며, 경화 수축률이 적고 작업특성에 따라 수지의 형태를 용이하게 변화시킬 수 있어 각종 산업 소재 분야에 널리 사용된다. 주 용도는 중방식용, 자동차용, 공업도료, 분체도료, 건축용 도료 등의 코팅 재료로서 가장 많이 쓰이고, PCB기판 등의 전기절연재료, 적층구조물, 도로포장, 콘크리트 구조물, 충전재, 접착제 등 다양하게 사용되며 지속적인 연구가 진행 중이다.¹

대표적인 에폭시 수지인 diglycidylether of bisphenol-A(DGEBA)계 골격은 강인한 구조를 지니고 있기 때문에 강인성과 고온 특성이 우수하며 방향족과 에테르 결합이 주성분이므로 내약품성이 우수한 것으로 알려져 왔다. 또한 주사슬 중의 에테르 결합은 자유회전이 가능하기 때문에 가소성을 부여할 수 있으며 친수성인 수산기와 소수성인 탄화수소가 규칙적으로 분포하고 있으므로 접착성과 반응성이 우수하다. 또한 에폭시 경화물은 높은 가교 밀도로 우수한 강도를 제공하지만, 취성에 약한

특성을 보여 충격이나 진동에 약한 단점을 가지고 있다. 그러므로 강인성을 필요로 하는 구조재로서의 사용이 제한되어 인성을 향상시킨 변성 에폭시 수지가 필요하게 된다. 변성된 에폭시를 제조하기 위해서는 블렌딩 방법에 의한 poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO)와 폴리스티렌(PS)의 블렌드가 용융 흐름성을 향상을 위해 쓰이며, PVC와 아트리로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체(ABS)와의 블렌드는 주형수축을 감소시키며 강인성을 증가시킨다.^{2,5} 그리고 비닐 에스테르 불포화 폴리에스테르 등의 열경화성 매트릭스와 CTBN, ATBN, hydroxylterminated butadiene acrylonitrile(HTBN), chloroprene rubber(CR)과 같은 액상고무를 첨가하여 취성을 개선할 수 있다.⁶ CTBN은 1970년대에 Goodrich사에서 plastilock 717B란 상품명으로 개발되어 Rockheed사의 Tristar기 조립시에 처음으로 사용되었으며, polymer alloy형의 일종이나 무용제 상인 것이 특징이다. 그러나 CTBN은 고온에서만 에폭시 수지와 반응하는 사용상 제약이 있어, 상온에서도 에폭시와 반응이 가능한 ATBN의 액상고무가 많이 사용되고 있다.⁷ 에폭시 수지의 망상 구조내에 침투하는 과정을 살펴보면, 우선 반응성 액상고무와 수지, 경화제를 되도록 저온에서 균일하게 조합하여 경화반응이 일어날 수 있는 온도까지 상승시키면 에폭시 매트릭스의 분자량은 경화과정을 통해 증가하게 되고 탄성체는 경화된 수지내에서 상분리가 일어나 제 2의 분산상을 형성하게 된다. 결과적으로 에폭시의 망상 구조내에 분산되어 있는 탄성 영역이 크랙의 진행을 방해하는 역할을 함으로써 에폭시 수지에 강인성을 부여하게 된다.⁸⁻¹²

물리화학적으로 고체상 표면 또는 계면특성이라고 하면 두 가지 서로 다른 조성 사이에 일어나는 분자간의 인력으로 동일시 할 수 있으며, 이를 표면 자유에너지 또는 과잉 자유에너지라 일컫는다. 이러한 계면에서의 결합은 분자간력과 표면 자유에너지의 관점에서 기술될 수 있으며, 고체의 표면 자유에너지를 측정하는데 이용되는 방법 가운데 접촉각 측정방법은 여러 공정 중에 일어나는 고체의 흡착, 젖음 및 접착 현상 등을 예측가능하게 한

다.¹³ 일반적으로 CTBN과 DGEBA형 에폭시 수지와와의 상용성은 CTBN내의 아크릴로 니트릴 농도가 증가할수록 증가하여, 에폭시 수지가 최적의 강인성을 얻기 위해서는 약 12~18%의 아크릴로 니트릴 농도를 가지는 CTBN을 개질제로 사용하는 것이 바람직하다고 보고되어 있다.^{14,15} 그러므로 본 연구에서는 아크릴로 니트릴의 농도가 18%인 CTBN과 이와 아크릴 농도가 같은 ATBN을 선별하여 에폭시 수지와 CTBN 및 ATBN을 변량 블렌딩하여 에폭시가 가지고 있는 취성을 개선 하고자 한다. 이에 따른 에폭시와 액상고무간의 계면 현상을 SEM을 통하여 고찰하였으며, 열적 특성, 기계적 물성과 표면 자유에너지와의 관계를 고찰하고자 한다.

II. 실험

1. 재 료

에폭시 수지는 국도화학의 YD-128 (DGEBA형)을 사용하였으며, 경화제로는 국도화학의 DMA-150 상온경화제를 사용하였다. 첨가된 액상고무는 BF goodrich 사의 저분자상 액상 고무계 폴리머 Hycar 1300×8 CTBN과 Hycar 1300×16 ATBN을 사용하였다. 충전제는 한국 반도체소재(주)의 silica powder (Han-Sil)를 사용하였다.

2. EP/CTBN 와 EP/ATBN 복합체 제조방법

에폭시 수지와 CTBN 및 ATBN을 반응기에 첨가한 후 교반속도를 500 rpm으로 고정시켜 온도를 95℃에서 10분간 교반 하였다. 실리카를 첨가하여 500 rpm으로 고정시켜 온도를 95℃에서 20분 동안 교반 한 후, 90℃에서 녹인 경화제를 첨가하여 2~3분간 교반하였다. 이때 진공 로타리 펌프를 사용하여 30분 동안 진공 탈포한 후 틀에 부어 120℃에서 1시간 동안 1차 경화를, 150℃에서 2시간 동안 2차 경화를 수행하였다. Table 1에 EP/CTBN와 EP/ATBN 복합체의 배합표를 나타내었다.

Table. 1. The composition and contents of the EP/CTBN and EP/ATBN composites. unit (phr)

Ingredient Item	Epoxy	CTBN	ATBN	Silica	DDM
ES	100	0	-	10	36
EC5	100	5	-	10	36
EC10	100	10	-	10	36
EC15	100	15	-	10	36
EC20	100	20	-	10	36
EC25	100	25	-	10	36
EA5	100	-	5	10	36
EA10	100	-	10	10	36
EA15	100	-	15	10	36
EA20	100	-	20	10	36
EA25	100	-	25	10	36

3. 열적특성

에폭시 경화시험편의 유리전이온도 (glass transition temperature: T_g)를 측정하기 위하여 DSC(differential scanning calorimeter, Shimadzu DSC-60)를 사용하였으며, 50 mg의 시료를 알루미늄셀에 넣고 0℃~200℃ 범위에서 10℃/min으로 승온시키면서 질소 기류하에서 진행하였다. 또한 에폭시 경화시험편의 열변형온도는 CEAST사의 ISO 75-1을 사용하였으며, KS M3065 A 규격에 의거하여 18.5 kgf/cm² 하중으로 분석을 실시하였다.

4. 표면 자유에너지 측정

에폭시와 CTBN 및 ATBN 복합체의 표면자유에너지 (γ_s)는 표면장력을 알고 있는 액체와 고체간의 접촉각을 측정함으로써 구할 수 있다.

본 실험에서는 접촉각 측정을 하기 위해서 Seo 300A 접촉각 측정기를 사용하여 sessile drop method¹⁶ 로 측정하였다. 접촉각 측정을 위하여 사용된 젖음액으로는 극성용매 증류수와 비극성용매 diiodomethane을 사용하며, 각 시편에 대해 5번 측정하였다.

Table. 2 에 본 실험에 사용한 용액에 대한 계면장력과 각각의 성분들의 특성 값을 나타내었다.

Table 2. Surface free energy characteristics of testing liquid.

Wetting liquid	γ_L^L [mJ/m ²]	γ_L^{SP} [mJ/m ²]	γ_L [mJ/m ²]
Water	21.8	51.0	72.8
Diiodomethane	50.42	0.38	50.8

γ_L^L : London dispersive component

γ_L^{SP} : Specific(or polar) component

γ_L : Surface energy

5. 기계적 특성

기계적 특성은 충격강도와 인장강도를 측정하였으며, 충격강도는 CEAST사의 Izod Resil impactor를 사용하여 ASTM D256-73A 규격에 의거하여 5개의 충격강도 시편을 사용하여 측정하였다. 인장강도를 측정하기 위하여 UTM(United calibration SFM-10)을 사용하였으며, ASTM638 시험법에 의거하여 cross head speed는 5mm/min으로 하여 측정하였다.

6. 표면분석

에폭시와 CTBN, ATBN 그리고 실리카의 블렌딩된 표면을 분석하기 위하여 Scanning Electron Microscope(SEM, Jeol JSM-5300)을 사용하였으며, 배율 ×1500으로 측정하였다

III. 결과 및 고찰

1. 열적 특성

고분자 물질에 있어서 T_g 의 중요성은 이미 잘 알려져 있으며 T_g 에 따라 고분자 재료의 실제 적용온도 및 적용분야가 달라진다. 또한 가교 결합된 고분자는 일반적으로 분자간에 밀집된 형태를 가지고 있어 고분자 사슬사이의 자유부피를 감소시켜 세그먼트의 유동성이 감소되고 T_g 를 증가시킨다.

Figure 1과 Figure 2은 CTBN 및 ATBN의 함량에 따라 T_g 를 나타내고 있다. 에폭시에 CTBN 및 ATBN이 첨가됨에 따라 T_g 는 감소하는 경향을 볼 수 있다. 이는 에폭시 복합체에 분산되어진 CTBN

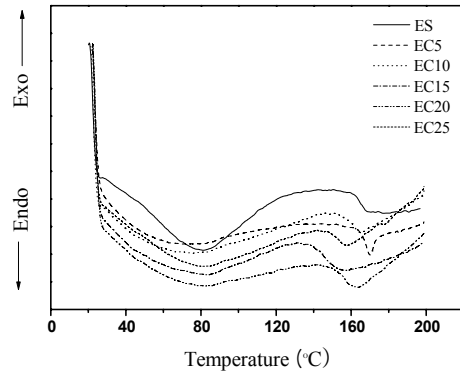


Figure 1. Variation of glass transition temperature of the EP/CTBN composites at a function of CTBN content.

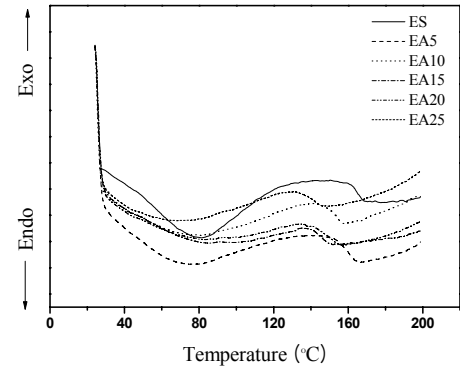


Figure 2. Variation of glass transition temperature of the EP/ATBN composites at a function of ATBN content.

및 ATBN이 유동성을 좋게 하여 가공성을 향상시키며, 딱딱하고 약한 유리질의 고체를 연하고 가소성 있는 강인한 재료로 변화시키는 가소제 역할¹⁷을 하여 세그먼트의 유동성이 증가함으로써 자유부피가 증가되어 T_g 가 감소한 것으로 해석된다. 또한, CTBN보다는 ATBN의 T_g 가 더 낮은 값을 보이고 있으며, 이는 CTBN보다는 ATBN이 효과적인 가소제 역할을 한 것으로 해석할 수 있다.

열변형 온도란 특정용도로 사용될 수 있고 최고 한계온도를 보여주는 척도로서 일정부하에서 임의 양만큼의 변형이 일어나는 온도를 나타낸다. 에폭시 복합체 안에 CTBN 및 ATBN이 블렌딩된 구

조에서 CTBN 및 ATBN이 첨가량이 증가할수록 에폭시 복합체의 가교결합밀도가 감소된다.¹⁸⁻¹⁹ 또한 CTBN 및 ATBN의 함량에 따른 T_g와 열변형 온도를 비교한 그래프이다. 제시된 바와 같이 CTBN 및 ATBN 함량이 증가할수록 열변형 온도는 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 에폭시 복합체 안에 CTBN 및 ATBN이 첨가됨에 따라 가교결합밀도가 감소하기 때문에 열변형 온도가 감소하는 것으로 사료된다. Figure 3과 Figure 4에 제시된 바와 같이 EP/CTBN 복합체보다 EP/ATBN복합체가 낮은 열변형온도를 나타내며, 이는 EP/ATBN 복합체가 EP/CTBN 복합체보다 낮은 가교결합밀도를 가지고 있는 것으로 해석할 수 있다.

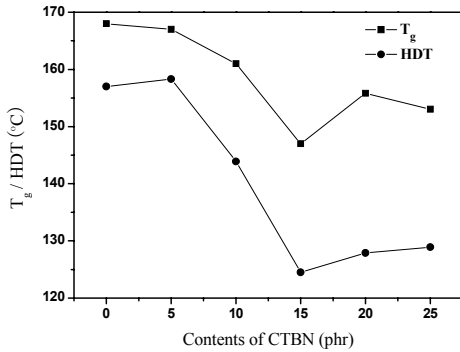


Figure 3. Variation of glass transition temperature and heat distortion temperature of the EP/CTBN composites at a function of CTBN content.

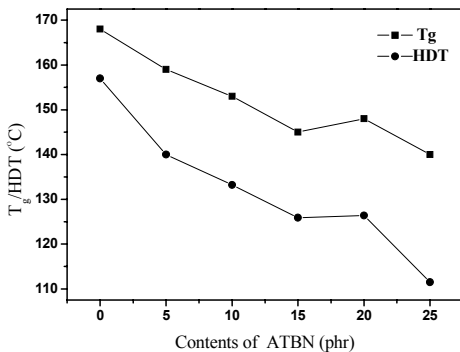


Figure 4. Variation of glass transition temperature and heat distortion temperature of the EP/ATBN composites at a function of ATBN content.

2. 표면 자유에너지

고분자 재료에 관한 표면화학에는 각종의 극성과 비극성 액체를 이용한 접촉각 측정²⁰⁻²²으로부터 hydrophilic-hydrophobic 특성, 산-염기 상호작용, electron acceptor-donor parameter, van der Waals 힘, 열역학적 파라미터 등을 알아보는 중요한 역할을 한다.

표면장력, 표면 자유에너지, 접촉각에 관한 식에 대해 살펴보면, 1960년대 Fowkes²² 는 극성 액체의 표면장력과 극성 고체의 표면 자유에너지에 대하여 다음과 같은 식을 제안하였다.

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^i + \gamma^o + \gamma^h + \gamma^\pi + \Lambda$$

여기에서, γ 는 액체의 표면장력 또는 고체 표면 자유에너지, d는 분산성, i는 유도쌍극자-쌍극자, o는 쌍극자-쌍극자, h는 수소결합, π 는 π 결합을 나타낸다.

위 식을 다음과 같이 London 비극성 요소(위첨자: L)와 극성(specific or polar, SP)요소로 나눌 수 있다.

$$\gamma_s = \gamma_s^L + \gamma_s^{SP}$$

여기에서 γ_s 는 표면자유에너지, γ_s^L 는 London 인력에 대한 van der Waals 힘을 나타내며, γ_s^{SP} 는 물리적 상호작용(Debye 및 Keesom 인력에 대한 van der Waals, 수소결합 그리고 다른 작은 극성 효과)의 모든 극성 요소를 나타낸다.

고체표면상에서 크게 다른 특성을 가진 두 가지 이상의 액체를 사용하여 얻은 접촉각을 Owens와 Wendt²³ 그리고 Wu²⁴은 Fowkes의 개념을 도입하여 다음과 같은 식을 유도하였다.

$$\gamma_L = 2\sqrt{\gamma_L^L \cdot \gamma_L^L} + 2\sqrt{\gamma_L^{SP} \cdot \gamma_S^{SP}}$$

하첨자는 L은 액체, S는 고체를 나타낸다.

두 가지 액체에 대하여 상기 식들을 연립하여 정리하면 구하고자 하는 에폭시의 표면자유에너지인 γ_L^L 과 γ_S^L 에 대한 식을 다음과 같이 얻을 수 있다.²⁵

$$\gamma_S^L = \frac{1}{4} \left[\frac{(1 + \cos \theta_1) \gamma_{L1} \cdot (\gamma_{L2}^{SP})^{1/2} - (1 + \cos \theta_2) \gamma_{L2} \cdot (\gamma_{L1}^{SP})^{1/2}}{(\gamma_{L1}^L \cdot \gamma_{L2}^{SP})^{1/2} - (\gamma_{L2}^L \cdot \gamma_{L1}^{SP})^{1/2}} \right]^2$$

$$\gamma_S^{SP} = \frac{1}{4} \left[\frac{(1 + \cos \theta_2) \gamma_{L2} \cdot (\gamma_{L1}^{SP})^{1/2} - (1 + \cos \theta_1) \gamma_{L1} \cdot (\gamma_{L2}^{SP})^{1/2}}{(\gamma_{L1}^L \cdot \gamma_{L2}^{SP})^{1/2} - (\gamma_{L2}^L \cdot \gamma_{L1}^{SP})^{1/2}} \right]^2$$

여기에서, θ 는 접촉각을 나타낸다.

Figure 5과 Figure 6은 CTBN 및 ATBN의 함량에 따른 에폭시의 표면 자유에너지에 대한 그래프를 나타내고 있다. 표면 자유에너지 그래프에서 제시된 것과 같이 CTBN 및 ATBN의 함량이 15 phr 일 경우 높은 표면 자유에너지 값을 나타내었으며, 표면 자유에너지 값의 증가에 따라 비극성 요소 값도 증가함을 알 수 있다. 이러한 결과는 극성 요소

보다는 비극성 요소가 에폭시와 CTBN 및 ATBN 분자간 상호확산의 분산력에 더 크게 작용하여 표면 자유에너지 값이 향상된 것으로 사료된다. 그 이상의 함량에서는 에폭시 수지의 표면 자유에너지 값이 감소함을 보이고 있다. 이는 에폭시와 CTBN 및 ATBN의 과도한 사슬 엉김 현상으로 분자간 상호확산이 감소됨에 따라 분산력이 감소되고 이에 따라 표면 자유에너지 값이 감소된 것으로 사료된다.²⁶

그러므로 본 연구에서 나타난 표면 자유에너지 그래프로부터 EP/CTBN 및 EP/ATBN의 복합체를 제조하기 위하여 필요한 CTBN 및 ATBN의 함량은 각각 15 phr가 최적의 함량임을 결정할 수 있었다. EP/CTBN 보다 EP/ATBN의 복합체의 표면 자유에너지 값과 비극성 요소 값이 더 높은 값을 나타내는 것으로 보아 ATBN이 에폭시와 상호확산의 분산력이 더 우수한 것으로 사료된다.

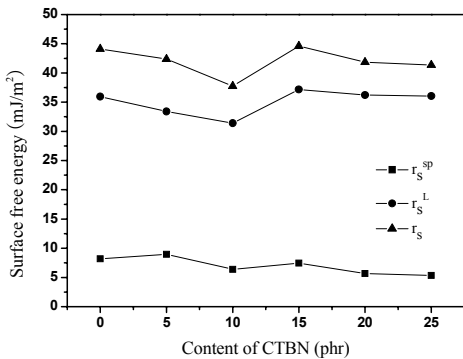


Figure 5. Variation of Surface free energy of EP/CTBN composites at a fuction of CTBN content.

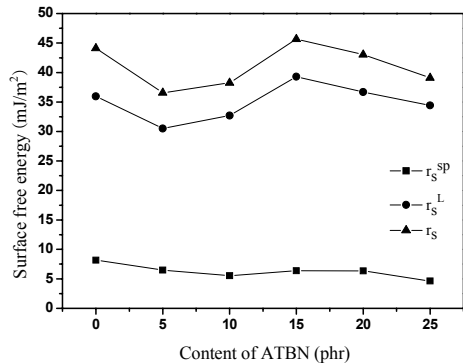


Figure 6. Variation of Surface free energy of EP/ATBN composites at a fuction of ATBN content.

3. 기계적 물성

충격 에너지는 네트워크내 짧은 분절의 진동수와 하중속도의 진동수가 일치할 때 흡수되므로 일정한 시간 내에 흡수된 충격 에너지가 클수록 일시적인 van der Waals 결합을 보다 쉽게 깨뜨릴 수 있으며, 이때 에너지 흡수력은 분자간 결합, 분자구조 그리고 짧은 분절들의 일시적인 움직임 등에 의해 결정되는 것으로 알려져 있다.²⁷ 에폭시와 같은 취성 재료들은 항복강도, 인장강도, 파괴강도의 구분이 없다. 즉 취성재료들은 소성 영역이 존재하지 않기 때문에 항복강도에 도달하기도 전에 파괴가 일어나며 낮은 파괴인성을 나타내고 있다.²⁸ Figure 7은 CTBN 및 ATBN의 함량에 따른 충격강도를 나타내고 있다. CTBN 및 ATBN의 함량이 15 phr일 경우 높은 충격강도를 나타내고 있다. 이러

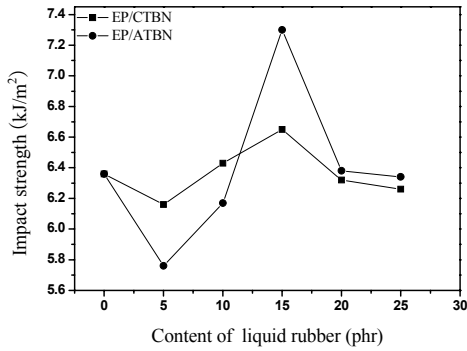


Figure 7. Variation of the impact strength of the EP/CTBN and EP/ATBN composites at a function of CTBN and ATBN content, respectively.

한 결과는 에폭시 수지에 첨가된 CTBN 또는 ATBN은 응력을 집중시키며, 에폭시 복합체에 소성변형을 일어나게 해줌으로써 충격강도가 증가한 것으로 해석된다.²⁹ 이는 Figure 5과 Figure 6의 표면자유에너지의 그래프에서 볼 수 있듯이 15 phr 일 경우, 높은 비극성 요소 값을 나타내며 이로 인해 에폭시 수지와 액상고무 분자간의 상호 확산이 증가하여 에폭시 망상 구조내에 탄성을 지닌 CTBN 및 ATBN 입자가 잘 분산되어 크랙의 진행을 방해하는 역할을 하기 때문에 가장 높은 내충격성을 갖는 것으로 해석 할 수 있다. 또한 CTBN 보다 ATBN을 15 phr을 첨가한 에폭시 복합체의 충격강도가 더욱 향상되었으며, 이는 Figure 5와 Figure 6의 표면 자유에너지의 그래프에서 볼 수 있듯이 CTBN과 ATBN을 첨가한 에폭시 복합체의 비극성 요소가 더 큰 값을 나타낸다. 이는 에폭시와 ATBN 분자간의 상호 확산이 활발하게 되어 크랙의 진행을 CTBN을 첨가한 것 보다 더 효율적으로 막아준 것으로 사료된다.

Figure 8은 CTBN 및 ATBN 함량에 따른 인장강도 그래프를 나타내고 있다. CTBN 및 ATBN의 양을 15 phr을 첨가한 경우 최대값을 보이지만, 그 이외의 함량에서는 인장강도의 감소를 보이고 있다. 이는 인장강도가 에폭시와 CTBN과 ATBN와의 상용성에 의존하고 있어 상용성이 좋을수록 높은 인장강도를 나타내며, 이외 앞에서 고찰한 표면자유에너지 값이 15 phr일 때 최대값을 보이는 것으

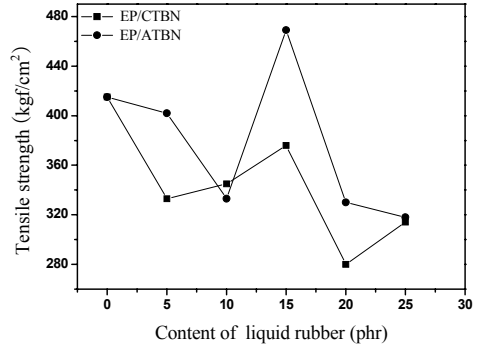


Figure 8. Variation of the tensile strength of the EP/CTBN and EP/ATBN composites at a function of CTBN and ATBN content, respectively.

로 해석 할 수 있다.³⁰⁻³¹ CTBN 및 ATBN이 첨가됨에 따라 표면 자유에너지가 증가하였고 이에 따라 London 비극성 요소도 같이 증가하였다. 특히 CTBN 및 ATBN을 15 phr를 첨가한 에폭시 복합체가 최대 표면자유에너지 값을 갖는 것을 확인하였다. 이에 반해 20 phr 이상 첨가시에는 오히려 표면 자유에너지 값이 감소됨을 확인하였다. 즉, 앞에서 구한 EP/CTBN과 EP/ATBN 복합체의 표면 자유에너지와 인장강도는 밀접한 관계가 성립함을 알 수 있다. 이를 통하여 표면 자유에너지의 London 비극성 요소는 에폭시와 CTBN 및 ATBN 분자 사슬간 상호 확산에 해당하는 분산력이 인장강도에 영향을 미치는 주요 인자임을 확인할 수 있다.

4. 표면특성

일반적으로 에폭시 내에 분산된 CTBN 및 ATBN 입자는 계면접착력을 증진시킴으로써 취성을 향상 시키는데 중요한 역할을 한다. 따라서 분산된 CTBN, ATBN 및 실리카의 분포형태를 관찰하기 위해 EP/CTBN과 EP/ATBN의 파단면을 사용하였다. Figure 9는 CTBN의 함량에 따른 SEM 사진을 나타내고 있다. (a)는 CTBN을 첨가하지 않은 에폭시 표면으로 불균일한 에폭시 균열 선단 부분을 관찰 할 수 있다. (b)와 (c)는 에폭시 복합체의 표면에 구형 형태의 고무 입자가 연속적으로 확산되어있으며, 울퉁불퉁한 표면을 관찰 할 수 있다. (d)는 균일한 고무입자의 분포로 인한 매끈한 표면을

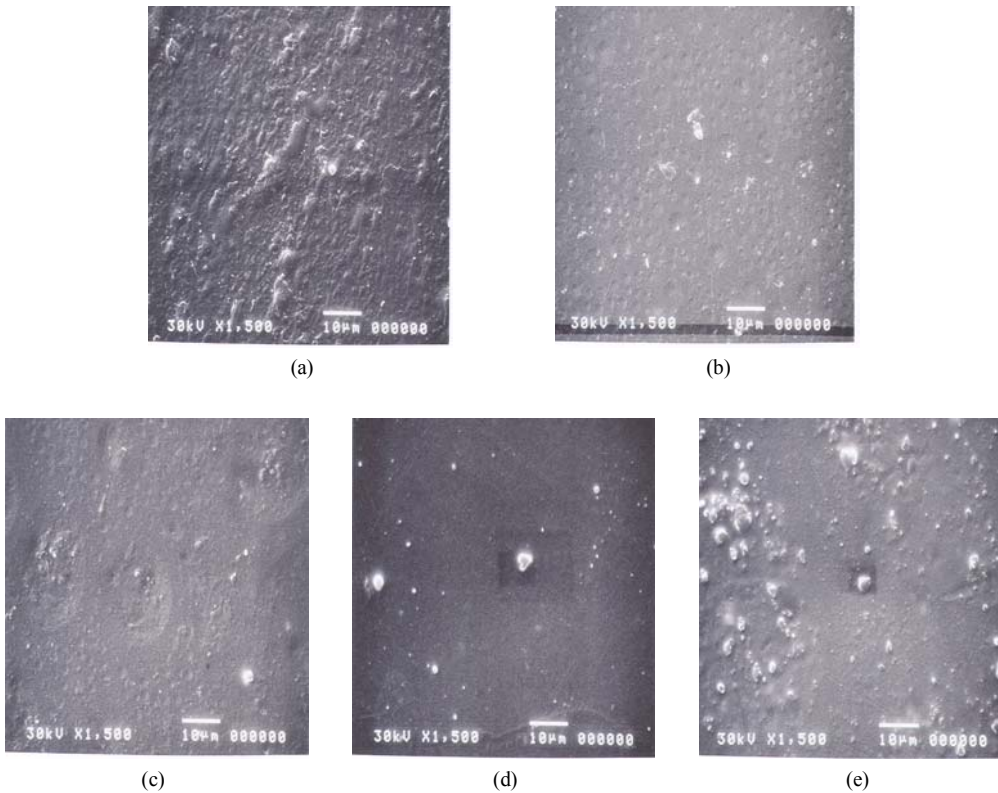


Figure 9. SEM photographs for the fracture surfaces of the EP/CTBN composites at a function of CTBN contents: (a) 0 phr (b) 5 phr (c) 10 phr (d) 15 phr (e) 20 phr.

관찰 할 수 있다. (e)는 첨가된 CTBN의 양이 많아 고무입자간의 응집이 발생함을 관찰 할 수 있다. Figure 9. (a), (b), (c), (d) 및 (e)를 관찰한 결과 15 phr을 첨가한 (c)는 균일하게 분산되어진 고무입자의 크랙성장에 저항성을 보여 에폭시 수지의 충격강도를 향상시킨다. 또한 Figure 5의 표면 자유에너지에서 볼 수 있듯이 CTBN의 함량이 15 phr일 경우 높은 비극성 값을 나타내어 분자간 상호확산이 증가하여 CTBN이 균일하게 분포되어 있는 것을 확인 할 수 있었다. 20 phr을 첨가한(e)는 과량으로 인한 CTBN의 응집이 발생함에 따라 충격강도가 감소하게 된다.³² 이는 Figure 5에 나타난 표면 자유에너지에서 볼 수 있듯이 낮은 비극성 값으로 인한 사슬엉킴이 발생하여 CTBN이 제대로 분산되지 못하고 서로 뭉쳐 있는 것으로 사료된다. Figure 10은 ATBN의 함량에 따른 SEM 사진을 나

타내고 있으며 앞서 고찰한 Figure 9와 같은 경향을 나타낸다. Figure 10. (d)는 균일한 ATBN입자의 분포로 인한 매끈한 표면을 고찰할 수 있으며, 이는 Figure 6의 표면 자유에너지에서 볼 수 있듯이 ATBN의 함량이 15 phr 일 경우 높은 비극성 값을 나타내어 분자간 상호확산이 증가하여 ATBN이 균일하게 분포하고 있다. 또한 더 높은 비극성 값을 나타내는 EP/ATBN 복합체의 표면이 EP/CTBN 복합체보다 더 균일한 것을 확인할 수 있었다

IV. 결 론

본 연구에서는 에폭시 수지가 지니고 있는 취성을 개선하기 위하여 반응성고무 CTBN 및 ATBN을 첨가하여 EP/CTBN 및 EP/ATBN 복합체를 제조하였다. 제조된 EP/CTBN 및 EP/ATBN의 복합체의

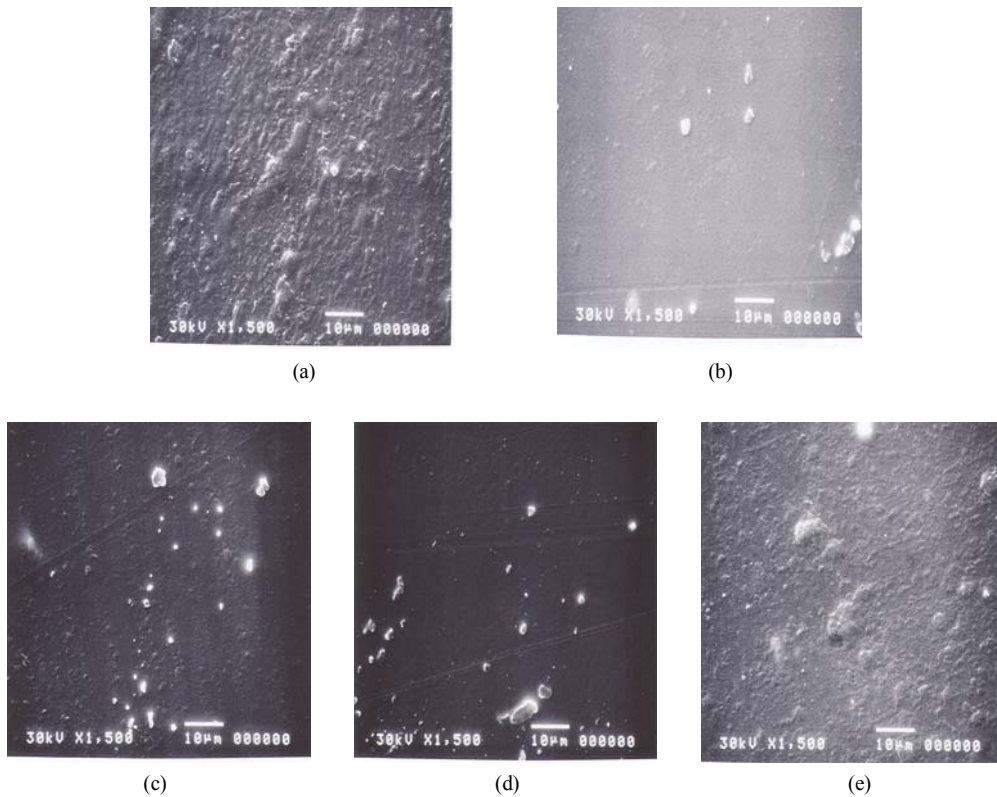


Figure 10. SEM photographs for the fracture surfaces of the EP/ATBN composites at a function of ATBN contents: (a) 0 phr (b) 5 phr (c) 10 phr (d) 15phr (e) 20 phr.

충격강도는 향상되었으며, 각각 15 phr 경우 높은 충격강도를 나타냈다. 이는 15 phr일 경우 높은 비극성 값을 나타내어 EP/CTBN 및 EP/ATBN 각 분자간의 상호확산의 분산력의 증가로 크랙성장에 대한 저항성을 향상시켰기 때문이다. 복합체의 유리전이온도와 열변형온도는 CTBN, ATBN이 첨가될수록 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 CTBN 및 ATBN의 첨가로 인해 가교 결합밀도가 감소하여 열변형온도가 감소함을 알 수 있다. 복합체의 표면 분석은 함량이 15 phr일 경우 에폭시 매트릭스와 CTBN 및 ATBN의 영김이 없이 균일한 고무 표면을 관찰 할 수 있으며, 이 결과 역시 함량이 15 phr일 경우 높은 비극성 값으로 인한 EP/CTBN 및 EP/ATBN의 상호 확산의 분산력 증가로 균일한 표면을 나타냈다. 그러므로 본 연구에서는 EP/CTBN 및 EP/ATBN 복합체는 CTBN 및 ATBN을 15 phr

을 첨가 하였을 때 최적의 물성을 얻을 수 있을 것으로 사료되며, EP/CTBN보다는 EP/ATBN이 더 우수한 물성을 나타낼 것으로 사료된다.

참고 문헌

1. C. K. An, “에폭시 수지의 화학, 합성과 응용”, *Elastomer*, **31**, 130 (1996).
2. Olabisi, Robeson, and Shaw, “Polymer-Polymer Miscibility”, Academic Press, New York, 1982.
3. Paul and Bucknall, “Polymer-Blends”, John Wiley & Sons, New York, 2000.
4. C. A. May, “Epoxy Resins: Chemistry and Technology”, 2nd Ed., Marcel Dekker, New York, 1998.
5. S. V. Rosato, D. P. Dimattia, and D. V. Rosato, “Disigning with Plastics and Composites”, Nostrand Reinhold, New York, 1991.

6. Kunz SC, Sayre JA, and Assink RA. "Morphology and toughness characterization of epoxy resin modified with amine and carboxyl-terminated rubbers", *Polymer*, **23**, 906 (1982).
7. J. H. Lee, "고분자 재료화학", 삼광출판사, 2002.
8. H. S. Jung, J. S. Jang, and J. S. Shim, "Toughness Improvement of High performance Epoxy Resin: II. Morphology Study of Modified Epoxy Resin", *Polymer*, **17**, 513 (1993).
9. L. T. Manzione, J. K. Gillham, and C. A. McPherson, "Rubber-modified epoxies. I. Transitions and morphology", *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 889 (1981).
10. L. T. Manzione, J. K. Gillham, and C. A. McPherson, "Rubber-modified epoxies. II. Morphology and mechanical properties", *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 907 (1981).
11. A. J. Kinloch, S. J. Shaw, D. A. Tod, and D. L. Hunston. "Deformation and fracture behaviour of rubber-toughened epoxy: 1. Microstructure and fracture studies", *Polymer*, **24**, 1341 (1983).
12. A. J. Kinloch, S. J. Shaw, D. A. Tod, and D. L. Hunston. "Deformation and fracture behaviour of rubber-toughened epoxy: 2. Failure criteria", *Polymer*, **24**, 1355 (1983).
13. S. J. Park, "Interfacial Forces and Fields: Theory and Applications", ed. by J. p. Hsu, P. 385, Marcel Dekker, New York, 1999.
14. P. Bartlet, J. P. Pascault, and H. Sautereau, "Relationships between structure and mechanical properties of rubber modified epoxy networks cure with dicyanodiamide hardner". *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2955 (1985).
15. Alan C. Meeks, "Fracture and mechanical properties of epoxy resins and rubber-modified epoxy resins", *Polymer*, **15**, 675 (1974).
16. A. W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", 5edited by A.W.Adamson, John wiley, New York, 1990.
17. C. W. Wise, W. D. Cook, and A. A. Goodwin. "CTBN rubber phase precipitation in model epoxy resins" *Polymer*, **41**. 4625 (2000).
18. Raja Thomas, Sebastien Durix, Christophe Sinturel, Tolib Omonov, sara Goossens, Gabriel Groeninckx, paula Moldenears, Sabu Thomas, *Polymer*, **48**, 1965 (2007).
19. K. Dinakaran, M. Alagar, R and Suresh Kumar, "Preparation and characterization of bismaleimide/1,3-dicyanatobenzene modified epoxy intercross-linked matrices", *J. Euro. Polym.*, **39**, 2225 (2003).
20. S. J. Park, in "Interfacial Forces and Field Theory and Applications", edited by J. P. Hsu, Marcel Dekker, New York, 1999.
21. J. N. Israelachvili, "Intermolecular and Surface Forces", Academic Press, edited by J. N. Israelachvili, San Diego, 1962.
22. F. M. Fowkes, D. C. McCarthy, and M. A. Mostafa, "Contact angles and the equilibrium spreading pressures of liquids on hydrophobic solids", *J. Colloid Interf. Sci.*, **78**, 200 (1980).
23. D. K. Owens and R. C. Wendnt, "Estimation of the surface free energy of polymers", *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 741 (1969).
24. S. Wu, "Polymer Interface and adhesion", edited by S. Wu, Marcel Dekker, New York, 1982.
25. S. J. Park, M. K. Seo, and H. B. Shim, "Effect of fiber shapes on physical characteristics of non-circular carbon fibers-reinforced composites", *Mater. Sci. Eng. A*, **352**, 34 (2003).
26. E. K. Lee, S. Y. Choi, and S. J. Park. "Stablization of chlorosulfonated polyethylene (CSM) Rubber Emulsion with surfactant mixture", *Elastomer*, **36**, 246 (2001).
27. Shyue-Tzoo Lin, Steve K. Huang, "Synthesis and impact properties of siloxane-DGEBA epoxy copolymers", *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.*, **34**, 1907 (1996).
28. Rolf E. Humel, "Understanding materials science", edited by C.G. Joe, O. Lee, D. S. Seo, springer, 2001.
29. R. Bagheri, R.A. Pearson, "Role of particle cavitation in rubber-toughened epoxies: II. Inter-particle distance", *Polymer*, **41**, 269 (2000)
30. N. Chiki, S. Fellahi, M. Baker, "Modification of epoxy resin using reactive liquid (ATBN) rubber", *Eur. Polym. J.*, **38**, 251 (2002)
31. Ochi M, Bell JP, "Rubber-modified epoxy resins coating high funtionality acrylic elastomers", *J.*

- Appl. Polym. Sci.*, **29**, 1381 (1984)
32. D. Ratna, "Phase separation in liquid rubber modified epoxy mixture. Relationship between curing conditions, morphology and ultimate behavior", *Polymer*, **42**, 4209 (2001).