

실란 커플링제로 처리된 실리카가 탄성에폭시의 경화온도 및 기계적 물성에 미치는 영향

최 선 미·이 은 경·최 세 영[†]

청주대학교 응용화학과

(2008년 4월 4일 접수, 2008년 5월 2일 수정, 2008년 6월 10일 채택)

Effects of Silane-treated Silica on the Cure Temperature and Mechanical Properties of Elastomeric Epoxy

Sun-Mi Choi, Eun-Kyoung Lee, and Seo-Young Choi[†]

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

(Received April 4, 2008, Revised May 2, 2008, Accepted June 10, 2008)

요약 : 본 연구에서는 실란 커플링제를 변량 배합하여 습식법과 건식법으로 실리카를 전처리하여 epoxy/carboxyl-terminated butadiene acrylonitrile (EP/CTBN) 복합체를 제조하였다. EP/CTBN 복합체의 경화특성 및 표면자유에너지, 인장강도 및 충격강도의 기계적 특성과 계면 특성을 건식법과 습식법에 따라 고찰하였다. Differential scanning calorimetry(DSC)의 결과 실란 커플링제의 양이 증가함에 따라 실리카의 기공을 막아 경화제의 양을 증가시켜 경화온도가 감소되었으며, 건식법보다는 습식법이 EP/CTBN 복합체의 경화온도를 감소시킬 수 있었다. 또한 실란커플링제의 양이 증가함에 따라 표면자유에너지와 충격강도가 증가되었으나, 인장강도는 실란커플링제의 양이 4 wt%일 때 감소되었으며, 습식법보다는 건식법이 더 물성을 향상시킬 수 있었다.

ABSTRACT : In this work, epoxy/carboxyl-terminated butadiene acrylonitrile (EP/CTBN) composites were prepared by employing a reinforcing filler, silica treated with silane coupling agent in different ratio by dry and wet method. Their curing characteristics, surface free energy, interface morphologies and mechanical properties such as tensile strength and impact resistance were carefully investigated. Differential scanning calorimetry(DSC) results showed that curing temperature was lowered with the increase of silane coupling agent because of the increase of relative curing agent content by filling the pores of silica. Wet method was proved to be more effective for lowering curing temperature of EP/CTBN composite. In general, surface free energy and impact resistance were increased with the increase of silane coupling agent in this work. Tensile strength, however, was observed to be decreased at 4 wt% of silane coupling agent. It was found that the dry method was proved to be preferable for pretreatment of silica with coupling agent.

Keywords : epoxy resin, carboxyl terminated butadiene acrylonitrile(CTBN), surface energy, mechanical properties, interface morphologies

[†] 대표저자(e-mail : sychoi@cju.ac.kr)

I. 서 론

Diglycidylether of bisphenol-A(DGEBA)는 두 개 이상의 에폭시기를 가지는 화합물로서, 에폭시기의 강한 반응성으로 인하여 여러 화합물들과의 반응을 통해 다양한 물성의 고분자를 합성할 수 있다. 1940년부터 산업에 응용되기 시작하여 널리 사용되고 있는 에폭시 수지는 고온 특성과 내화학성이 우수하고, 접착성과 반응성이 우수하여 섬유복합재료의 매트릭스, 코팅, 구조용 접착제 및 전기 전자 부품 재료 등에 널리 사용되고 있다.^{1,2} 또한 사용 용도에 따른 표면조직과 색상선택이 용이하고, 경화 반응시 경화속도 조절이 용이한 장점을 가지고 있다. 에폭시 수지는 폴리에스테르 수지, 페놀 수지, 요소 수지 및 멜라민 수지 등과 비교하여 반응 수축률이 매우 작고, 경화과정에서 휘발물질이 발생하지 않으며 기계적 성질과 전기절연성이 매우 우수하다. 그러나 에폭시 수지는 높은 유리전이 온도(glass transition temperature: T_g)와 우수한 물성에도 불구하고 고온 흡습성과 높은 가교밀도로 인해서 순간적인 충격에 쉽게 파괴되는 단점을 가지고 있다. 흡습성은 에폭시 전구체나 경화제의 분자 내에 소수성기를 도입하여 화학구조를 바꾸는 방법을 통해서 개선시킬 수 있으나, 순간적인 충격에 취약한 성질은 에폭시 수지 뿐만 아니라 다른 대부분의 열경화성 수지에서도 해결해야 할 과제중 하나이다.

에폭시 수지는 강인성을 필요로 하는 구조재료로서의 사용이 제한되어 인성을 향상시킨 변성 에폭시 수지가 필요하게 된다. 따라서 강인성이 요구되는 기존 에폭시와 같은 취성 고분자에 carboxyl-terminated butadiene acrylonitrile(CTBN)이나 amine-terminated butadiene acrylonitrile(ATBN)과 같은 개질제를 첨가시킬 경우, 액상고무의 말단기에 존재하는 카르복실기와 에폭시기가 반응함으로써 고무상 입자의 크기를 최적으로 유지하는 역할을 하게 된다. 또한 분산된 고무상과 매트릭스인 에폭시간의 계면 접착력을 증대시켜 크레이징 또는 매트릭스의 소성변형을 유도하여 강인화 효과를 증대시킨다.³⁻⁶ 이때의 강인화(toughness) 정도는 첨가되는

고무상의 양과 크기, 계면강도 및 응력조건과 같은 강인화 기구에 따라서 달라지게 된다.

하지만 변성 에폭시에 충전제를 첨가하면 보강 효과는 부여되지만, 충전제와 고무분자 또는 매트릭스 세그먼트 사이에 약한 결합 에너지의 물리적인 흡착이 일어나지만 화학적 흡착을 형성하는 경우가 드물다.⁷ 물리적인 흡착이나 화학적 흡착의 정도는 충전제와 탄성체의 성질에 따라 다르며, 화학적 결합을 형성하는 경우는 결합력과 젖음성, 분산성이 향상된다. 충전제로 사용되는 실리카는 실라놀기(Si-OH)로 인해 소수성인 고무와 잘 섞이지 않으며 수분을 흡수하려는 성질과 실리카 입자끼리 서로 응집하려는 성질 때문에 낮은 분산성을 야기시켜 마찰이 심할 뿐만 아니라 점도를 상승시킨다. 또한 카본블랙처럼 많은 양을 첨가하기 어렵기 때문에 여러 종류의 실란 커플링제에 대한 연구가 진행중에 있다.¹⁰⁻¹²

따라서 에폭시와 충전제와의 화학적 흡착을 위해 충전제 표면을 유기 실란 화합물로 처리하면 친유성이 증가하고, 젖음성과 결합력이 향상되며 이러한 실란 화합물은 열처리 방법이나 촉진제에 의한 방법처럼 큰 효과를 나타낸다.⁸⁻⁹

무기물인 실리카의 경우 유기물인 고무와는 화학적 결합이 아닌 단순한 흡착성 상호반응을 하므로 물성의 증가에는 한계가 있다. 그러므로 실리카 표면을 화학적으로 개질시키면 고무와의 화학결합을 형성하므로 분산성과 표면의 젖음성이 개선되어 인장강도가 증가하고 에너지 손실이 줄어들어 동적특성의 개선을 기대할 수 있다.^{13,14} 실리카를 화학적으로 개질시키기 위한 방법에는 건식법과 습식법이 주로 사용되고 있다.¹⁵ 건식법의 경우 실란 커플링제를 직접 실리카에 첨가하기 때문에 처리 방법이 간단하나, 100% 실리카와 반응하지 않고 유리된 상태로 실란 커플링제가 존재하여 매트릭스의 물성이 저하될 수 있다. 습식법의 경우 용매에 분산시켜 실리카에 균일하게 코팅함으로써 저장 안정성과 수분에도 안정한 실리카를 얻을 수 있다.¹⁶ 그러므로 본 연구에서는 충전제로 열적, 전기적 성질이 우수한 결정성 실리카를 사용하여 실란 커플링제를 직접 충전제와 혼합하여 결합시키

는 건식법과 실란 커플링제를 용매에 희석시킨 후 충전제에 결합시키는 습식법으로 전처리 방법을 달리하여 표면을 실란 커플링제로 처리하였다. 또한 실란 커플링제로 전처리 한 후, EP/CTBN과 블랜딩하여 에폭시 복합체를 제조하여, 인장강도 및 내충격성과 EP/CTBN 매트릭스에 분산된 실리카의 분산성과 표면 자유에너지와의 관계를 고찰하고, DSC를 이용해 경화온도를 알아보았다. 또한 EP/CTBN 매트릭스의 표면을 관찰하여 전처리된 실리카 입자의 분산성을 비교하였다.

II. 실험

1. 재 료

에폭시 수지는 이관능성 에폭시 올리고머인 diglycidyl ether of bisphenol A(DGEBA)는 국도화학의 YD-128을 사용하였다. CTBN은 B.F. Goodrich사의 Hycar 1300×8 CTBN을 사용하였으며, 충전제인 실리카는 (주)한국반도체소재의 평균입자가 6-9 μm 인 것을 사용하였다. 실리카를 전처리하기 위한 실란 커플링제는 Sigma사의 3-(trimethoxy silyl)propyl methacrylate(MPS), 순도 98% 을 사용하였다. 경화제는 국도화학의 MDA-150 을 사용하였다. 실리카의 pH 조절을 위해 SHINYO PURE CHEMICAL사의 1급 시약을 사용하였다. 용매 및 세척을 하기 위해 메탄올은 JIN CHEMICAL사의 공업용 시약을 사용하였으며, 용매로 1차 증류수를 사용하였다.

2. 실리카의 전처리

실리카 전처리는 건식법과 습식법의 두 가지 방법으로 처리하였다. 건식법은 실리카에 직접 실란 커플링제를 가하여 교반하고, 습식법은 메탄올 용액에 실란 커플링제를 첨가한 뒤, pH 4.0에서 가수분해 시켰다. 실리카를 가수분해된 용액에 담지하여 여과 후 건조하여 사용하였다.

3. 에폭시 수지와 CTBN 블랜딩

에폭시 수지와 CTBN을 블랜딩하기 위하여 500 ml kettle에 에폭시 수지와 CTBN을 첨가하여 90°C에서 30분 동안 교반한 후 전처리된 실리카를 첨

가하여 80°C에서 20분간 교반하였다. 충분한 분산이 이루어진 뒤, 경화제를 90°C에서 중탕하여 첨가하였다. 교반후 발생한 기포는 진공펌프를 이용하여 20분동안 진공 탈포하였다. 120°C에서 1시간 동안 1차 경화 후, 150°C에서 2시간 동안 2차 경화를 시켰다.

4. 경화 특성

제조한 EP/CTBN 복합체의 경화 특성을 알아보기 위하여 DSC (differential scanning calorimeter, Shimadzu DSC-50)을 이용하여 질소 분위기 하에서 승온 속도는 10°C/min로, 측정온도 범위는 0°C~250°C로 측정하였다.

5. 표면 자유에너지 측정

표면 자유에너지 (γ_s) 는 표면장력을 알고 있는 액체와 고체간의 접촉각을 측정함으로써 구할 수 있다. 본 실험에서는 sessile drop 방법¹⁷ (SEO 300A model SEO Co.)을 사용하여 실란 커플링제를 첨가한 EP/CTBN 복합체의 표면 자유에너지를 측정하였다. 이때 접촉각 측정을 위해 사용된 젖음액은 증류수 그리고 diiodomethane을 사용하였으며 Table 1에 본 실험에서 표면 자유에너지를 구하기 위하여 사용한 용액에 대한 계면장력과 각각의 성분들의 특성 값을 나타내었다.

6. 기계적 특성

인장강도와 내충격성을 시험하기 위하여 UTM (Universal Testing Machine, Huntington Beach Co.)을 사용하여 ASTM D638-76에 따라 시험편을 제

Table 1. Physical Properties of the CTBN used

Item	Hycar 1300×8 CTBN
Acrylonitrile content (%)	18
Carboxyl Content Acid Number	29
EPHR(Equivalents per hundred rubber)	0.052
Brookfield Viscosity (cps at 27°C)	135,000
Glass transition temperaturen (°C)	-52
Functionality	1.8
Molecular Weight (Mn)	3,550

작하여, head speed 10 mm/min로 인장강도를 측정하였다.

내충격성은 Izod(CEAST Co.) 충격시험기로 ASTM D256-73A에 따라 시험편을 제작하여 측정하였다.

6. 표면 관찰

표면관찰을 위한 시편은 블랜딩한 EP/CTBN 을 몰드를 이용하여 경화 시킨뒤 제작하였다. 실란처리 에 따른 실리카의 EP/CTBN 복합체내에 분산정도를 관찰하기 위하여 경화된 EP/CTBN 복합재료의 표면을 주사전자현미경(SEM, JSM-5300 JEOL Co.)을 사용하여 관찰하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 경화특성

실란커플링제의 양을 변량하여 습식법과 건식법으로 실리카를 처리하여 첨가한 EP/CTBN 복합체의 경화온도를 나타내었다.

실리카를 실란커플링제로 처리한 결과 건식법과 습식법 모두 경화온도가 낮아졌다.

Figure 1는 습식법으로 처리된 실리카가 첨가된 EP/CTBN 복합체의 경화온도 변화이다. 실란 커플링제 미처리시의 경화온도는 147℃였으며, 2%~6% 실란 커플링제 처리시 경화온도는 145℃이하로 모두 이동하였다. 이는 실란 커플링제 처리시 실란 커플링제가 실리카의 미세한 홀들을 막아 EP/CTBN 복합체내에서 경화제 등의 열적 손실을 발생시키지 않게 되어 경화온도가 감소된 것으로 사료된다. 또한 경화온도까지의 발열량 크기는 실란 커플링제를 3 wt% 처리하였을 때가 가장 높았다. 이는 실란 커플링제 처리가 3 wt%일 때 메타크릴기와 카르복실기가 가장 안정하게 결합하여 발열량이 가장 높아진 것으로 사료된다. 4 wt% 이상의 실란 처리는 과도한 양의 실란 커플링제 처리로 실리카 입자에 결합되고 남은 미반응물이 EP/CTBN 복합체 내에서 영향을 미쳐 오히려 발열량이 감소된 것으로 사료된다. Figure 2는 건식법으로 처리된 실리카를 충전한 EP/CTBN 복합체의 경화온도를 나타내었다. 제시된 바와 같이 실란 커플링제의 양

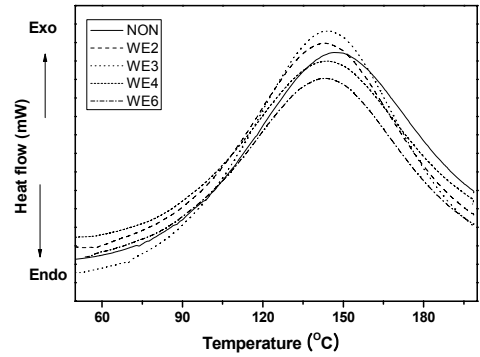


Figure 1. Variation of the curing temperature of the EP/CTBN with silica treated by wet method

Table 2. Content of the silane coupling agent adsorbed on the surface of silica for the EP/CTBN composites.

Wet method			
	Silica (g)	3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate (MPS) (wt%)	Solvent (ml)
NON	30	-	-
WE2	30	2	100
WE3	30	3	100
WE4	30	4	100
WE6	30	6	100
Dry method			
	Silica (g)	3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate (MPS) (wt%)	Solvent (ml)
DE2	30	2	-
DE3	30	3	-
DE4	30	4	-
DE6	30	6	-

에 따른 EP/CTBN 복합체의 경화온도는 큰 차이를 보이지 않았다. 발열량의 크기는 Figure 1과 같이 실란 커플링제를 3 wt% 처리한 경우가 가장 높게 나타났는데, 이는 3 wt%일 때 고무의 카르복실기와 실란 커플링제의 메타크릴기의 결합력이 가장 향상되어 발열량이 높게 나타난 것으로 사료된다. Figure 3에서는 건식법과 습식법 처리시 발열량이 높았던 3 wt% 처리시의 EP/CTBN 복합체의 경화온도의 변화를 나타내었다. 제시된 바와 같이 습식법으로 처리한 실리카를 첨가한 EP/CTBN 복합체

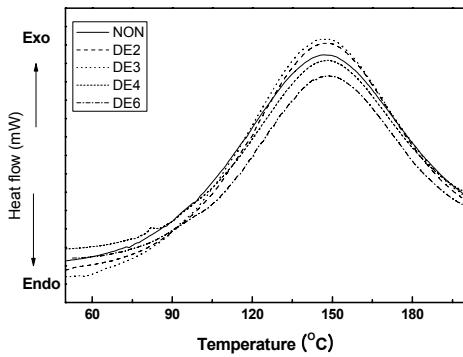


Figure 2. Variation of the curing temperature of the EP/CTBN with silica treated by dry method

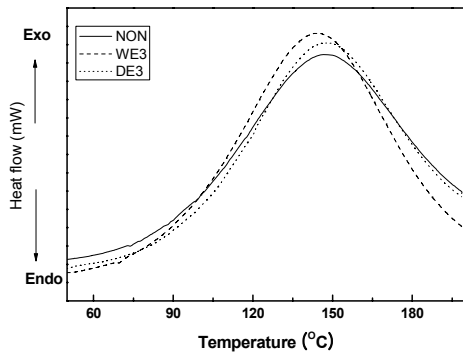


Figure 3. Effects of the silica surface treatment methods on the curing temperature of the EP/CTBN with 3 wt% silane coupling agent

의 경화온도는 건식법으로 처리된 실리카를 첨가한 EP/CTBN 복합체보다 감소됨을 확인할 수 있었다. 이는 실리카의 습식전처리가 건식전처리보다 더 균일하고 미세하게 실리카 입자에 처리됨에 따라 EP/CTBN 복합체와 경화제간의 열적손실을 감소시켜 경화온도가 감소된 것으로 보인다.

2. 표면 자유에너지

표면 자유에너지는 표면장력을 알고 있는 액체

와 고체간의 접촉각을 측정함으로써 구할 수 있다.¹³ 접촉각을 측정하는 방법으로는 크게 sessile drop method 과 wilhelmy plate method 의 두 가지 방법이 알려져 있으며^{14,18} 이 중 sessile drop method 는 액을 고체위에 떨어뜨려 이로 인해 생기는 각을 측정하는 것으로 접촉각이 형성되기 위해서는 액체, 고체 그리고 고체간의 여러 상호 작용에 기인된다고 알려져 있다. 접촉각은 주로 젖음성을 이용하여 고체 물질의 친수성 소수성 등의 물성을 측정할 수 있다.^{19,20}

복합재료의 흡착, 젖음성, 표면현상은 계면 또는 표면 자유에너지의 영향을 크게 받으며, 이것은 물리적 및 기계적 특성을 알아보는데 중요한 역할을 한다. 1960년대 초반에 Fowkes는 표면 자유에너지의 개념을 보고 하였으며, 여기에서 표면 자유에너지는 아래의 식 (1)과 같이 London 비극성 요소와 극성 요소로 나눌 수 있다.

$$r = r^L + r^{SP} \quad (1)$$

여기서 r 는 표면 자유 에너지, r^L 은 London 인력에 대한 van der Waals힘을 나타내며, r^{SP} 는 물리적 상호작용 등의 모든 극성 요소를 나타낸다.²¹

고체 표면상에서 크게 다른 특성을 가진 두 가지 이상의 액체를 사용하여 접촉각을 측정할 때, Owens와 Wendt,²² 그리고 Wu²³는 geometric mean method를 이용한 위의 Fowkes의 개념을 도입하여 다음과 같은 식 (2)를 유도해 냈다.

$$r_L(1 + \cos \Theta) = 2(r_L^L \cdot r_S^L)^{1/2} + 2(r_L^{SP} \cdot r_S^{SP})^{1/2} \quad (2)$$

여기서, 아래 첨자 L 은 액체를, S 는 고체를 나타낸다.

$$r_S^L = \frac{1}{4} \left\{ \frac{(1 + \cos \Theta_1)r_{L1} \cdot (r_{L2}^{SP})^{1/2} - (1 + \cos \Theta_2)r_{L2} \cdot (r_{L1}^{SP})^{1/2}}{(r_{L1}^L \cdot r_{L2}^{SP})^{1/2} - (r_{L2}^L \cdot r_{L1}^{SP})^{1/2}} \right\}^2 \quad (3)$$

$$r_S^{SP} = \frac{1}{4} \left\{ \frac{(1 + \cos \Theta_2)r_{L2} \cdot (r_{L1}^{SP})^{1/2} - (1 + \cos \Theta_1)r_{L1} \cdot (r_{L2}^L)^{1/2}}{(r_{L1}^L \cdot r_{L2}^{SP})^{1/2} - (r_{L2}^L \cdot r_{L1}^{SP})^{1/2}} \right\}^2$$

Table 3. Surface Free Energy Characteristic of Testing Liquids¹⁷

Wetting liquid	r_L^{SP} [mJ · m ⁻²]	r_L^L [mJ · m ⁻²]	r_L [mJ · m ⁻²]
Water	51	21.8	72.8
Diiodomethane	1.3	49.5	50.8

r_L^L : London dispersive component

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

r_L : Surface energy

다시, 식(2)에 따라 두 가지 액체에 대하여 식을 연립하여 풀면 추정하고자 하는 고체의 표면 자유 에너지인 r_S^L 과 r_S^{SP} 를 구할 수 있다.^{17,24}

Figures 4와 5는 습식법과 건식법으로 처리된 실리카를 첨가한 EP/CTBN 복합체의 표면 자유에너지 값이다. 실란 커플링제로 처리된 실리카를 첨가한 EP/CTBN 복합체의 표면 자유에너지가 실란 커플링제로 처리하지 않은 EP/CTBN 복합체의 표면 자유에너지 보다 높은 값을 보였으며, 실란 커플링제의 양이 증가 할수록 표면 자유에너지의 비극성 값이 증가하였다. 이는 실란 커플링제의 처리로 비극성 관능기인 메타크릴기가 실리카에 도입되어 실리카 입자간의 상호작용을 감소시켜 분산력을 향상시켜 비극성 값이 증가된 것으로 사료된다.

Figures 4와 5에 나타난 바와 같이 습식법과 건식법으로 실리카를 처리한 EP/CTBN 복합체의 표면 자유에너지는 습식법은 4 wt%일 때, 건식법은 3 wt% 가장 큰 값을 나타내었고, 비극성 값 또한 습식법은 4 wt%, 건식법은 3 wt%가장 크게 나타났다. 또한 실란커플링제의 양이 증가할수록 비극성 값이 증가하였는데 이는 표면 자유에너지 증가 요인이 비극성 값인 것을 확인할 수 있었다. 또한 습식법은 4 wt%까지 표면 자유 에너지가 증가 하였으며 건식법 실란 커플링제 3 wt% 처리시까지 표면 자유에너지가 증가 하였는데 이러한 차이는 습식방법에 있어서 실란처리시 용매를 사용함으로써 실리카와의 결합에 조금의 수세 역할을 하여 실란 커플링제 양의 감소를 초래하여 이러한 경향이 나타난 것으로 사료된다. 또한 극성 값에서는 표면 자유에너지의 증가에 영향 미치지 않았으며,

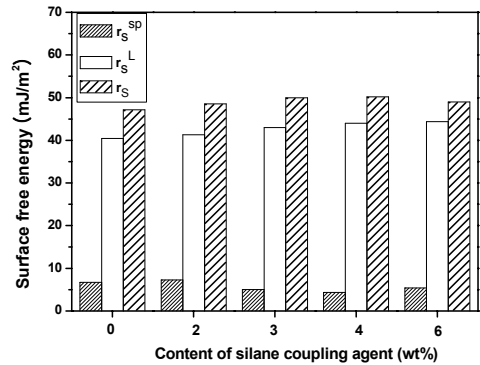


Figure 4. Variation of the surface free energy of the EP/CTBN composites as a function of the content of the silica treated by wet method

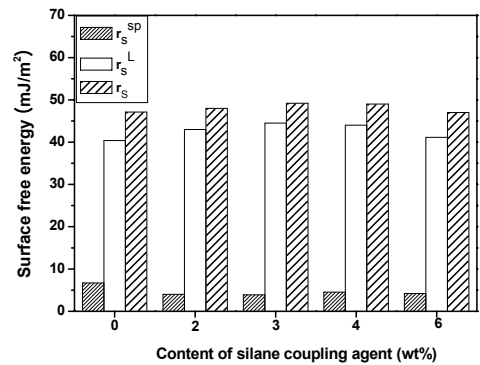


Figure 5. Variation of the surface free energy of the EP/CTBN composites as a function of the content of the silica treated by dry method

실란커플링제의 증가로 인한 비극성 값의 증가는 실리카 입자간의 상호작용이 감소됨에 따라 실리카의 분산력이 향상되어 비극성 요소가 증가된 것으로 해석 할 수 있다. 하지만 실리카의 양이 습식법은 6 wt%에서 건식법은 4 wt% 이상에서 표면 자유에너지 값이 감소하였는데, 이는 실리카의 입자를 코팅하고 남은 실란 커플링제가 오히려 실리카 입자들의 젖음성을 향상시켜 EP/CTBN 복합체 내에 실리카 입자들의 분산성을 감소시켜 표면 자유에너지가 감소된 것으로 사료된다.

3. 기계적 특성

실리카의 표면을 실란 커플링제로 전처리하게

되면 에폭시 복합체와 실리카의 결합이 단순한 흡착성 상호작용이 아닌 화학적인 결합을 이루게 된다. 따라서 실란 커플링제가 실리카에 처리됨에 따라 EP/CTBN 복합체와의 화학결합을 형성하게 되어 기계적 물성에 영향을 미치게 된다.²⁴

Figure 6은 건식법과 습식법으로 실리카를 처리한 EP/CTBN 복합체의 인장강도를 나타내었다. 건식법으로 실란 커플링제를 3 wt% 첨가시 최대값을 보이고, 습식법은 실란 커플링제를 4 wt% 첨가시 최대값을 보였지만, 그 이후에는 인장강도가 감소하였다. 또한 4 wt% 이상에서는 건식법, 습식법 모두 감소하는 경향이 나타났는데 이는 4 wt% 이상으로 사용될 경우 실리카 표면의 반응성 실라놀기(Si-OH)와 일정 비율로 반응하고 남은 커플링제가 EP/CTBN 복합체내에 불필요한 잔여물로 존재하게 되어 입자사이의 분산성을 떨어 뜨려 물성의 감소를 초래한 것으로 사료된다. Figure 7은 건식법과 습식법으로 실리카를 처리한 EP/CTBN 복합체의 내충격성을 나타내었다. Figure 7에 제시된 바와 같이 인장강도와 유사한 경향을 보이며 건식처리시 3 wt% 일 때 최대값을 보이고, 습식처리시 4 wt%에서 최대 값을 보이며 그 이후에서는 감소됨을 확인할 수 있었다. 이런 경향성은 앞에서 이미 고찰한 표면 자유에너지로 해석 할 수 있다. 실란 커플링제가 첨가됨에 따라 London 비극성 요소가 증가하였고 이에 따라 표면 자유에너지도 증가하였다. 특히 실란 커플링제가 3 wt% 일 때 최대값을 갖는것을 확인하였다. 이에 반해 4 wt%, 6 wt% 이상을 첨가시에는 표면 자유에너지 값이 서서히 감소됨을 확인하였다. 즉 앞에서 구한 표면 자유에너지와 인장강도는 밀접한 관계가 성립함을 알 수 있다. 이를 통하여 실란 커플링제가 실리카의 분산력을 향상시켜 인장강도와 내충격성에 영향을 미치는 주요 인자임을 확인할 수 있었다. 인장강도와 내충격성 모두 습식법보다는 건식법에서 물성이 우수하였으며, 이는 습식법의 경우 실란 커플링제의 일정량만이 실리카에 흡착되고 나머지는 분산매에 미 반응물로 잔존한 것으로 보인다. 건식법과 습식법 모두 4 wt% 이상의 실란 커플링제 처리는 실리카 입자사이의 분산력을 떨어뜨려 오히려

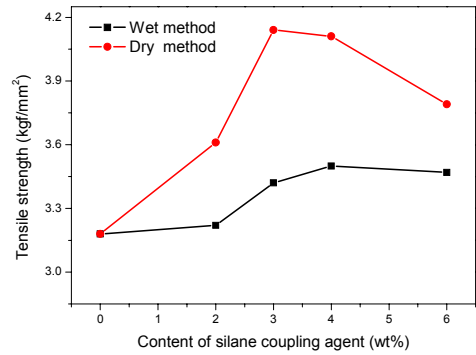


Figure 6. Variation of the tensile strength of the EP/CTBN composites as a function of silane coupling agent content

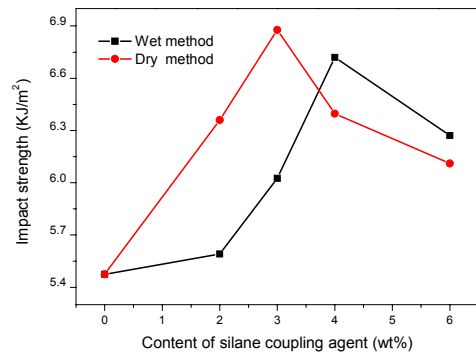
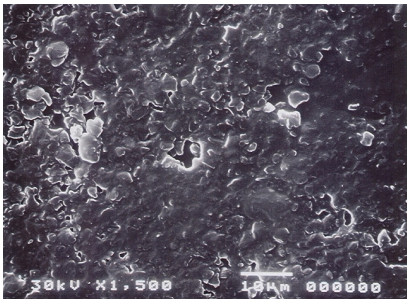


Figure 7. Variation of the tensile strength of the EP/CTBN composites as a function of silane coupling agent content

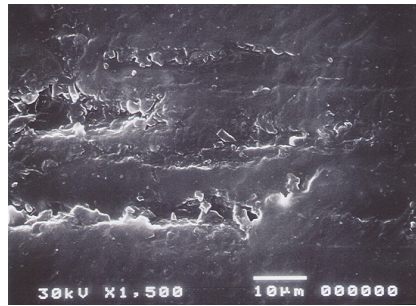
려 물성을 저하시켰다. 이는 4 wt% 이상의 실란 처리는 오히려 EP/CTBN 복합체내에 분산보다 실리카 입자들 사이의 젖음성을 향상시켜 EP/CTBN 복합체내의 분산성이 저하된 것으로 사료된다.

4. 표면관찰

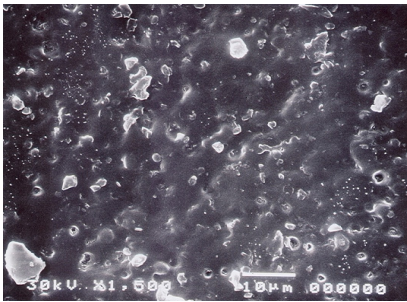
Figures. 8, 9 및 10은 전처리 실리카를 포함한 EP/CTBN 복합체의 표면을 관찰한 것이다. Figure 8은 실란을 처리하지 않은 표면과 물성이 우수한 3 wt%일때의 습식법과 3 wt%의 건식법 표면을 비교해 놓았다. Figures 8 (a)는 실란 커플링제로 처리하지 않은 EP/CTBN복합체 표면으로 에폭시 매트릭스 내에서 실리카 입자끼리 상호 뭉침 현상이 나타났으며, Figures. 8 (c)는 물성이 우수했던 3



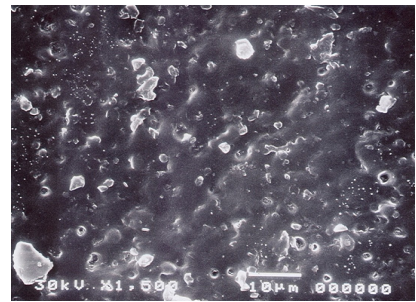
(a)



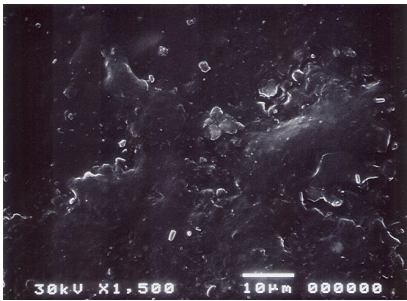
(a)



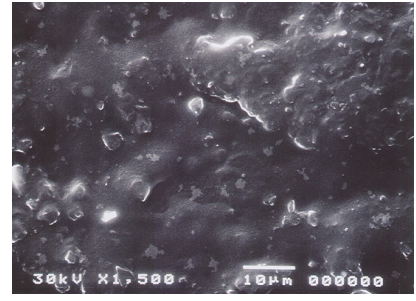
(c)



(b)



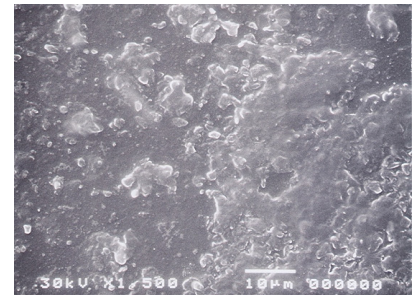
(b)



(c)

Figure 8. Interface morphologies by treatment methods. (a) non-treated silane, (b) 3 wt% silane treated by wet method and (c) dry method

wt%의 건식법으로 (a), (b)와 비교해 볼때 덩어리로 보이는 뭉침이 없음을 확인하였다. Figures 9와 10은 습식법과 건식법의 표면을 실란 커플링제의 양에 따라 관찰한 것이다. 습식법의 4 wt%로 처리된 Figure 9 (c)와 건식법의 3 wt%로 표면 처리한 Figure 10 (b)가 분산성이 가장 우수함을 확인할 수 있었다. 실란처리 양이 증가할수록 그 분산성이 향상되었지만, 4 wt% 이상에서는 분산성이 떨어지고,



(d)

Figure 9. Interface morphologies between epoxy matrix and silica treated with (a) 2 wt%, (b) 3 wt% and (c) 4 wt%, (d) 6 wt% silane coupling agent by wet method

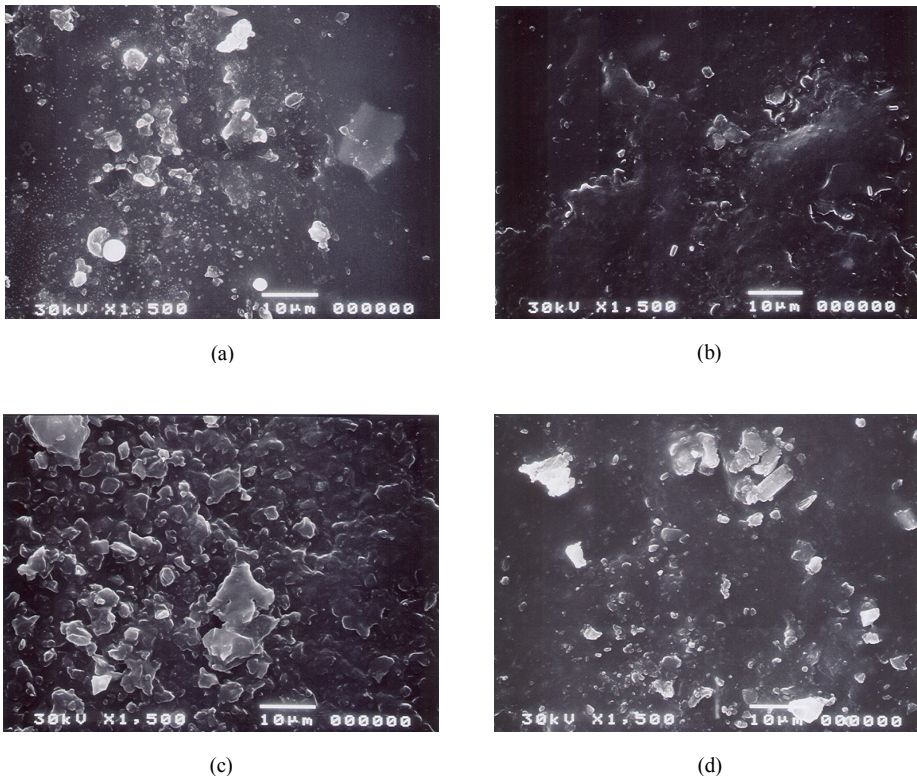


Figure 10. Interface morphologies between epoxy matrix and silica treated with (a) 2 wt%, (b) 3 wt% and (c) 4 wt%, (d) 6 wt% silane coupling agent by dry method

실리카 입자끼리 뭉쳐져 있는 것을 볼 수 있다. Figure 9에서는 (c)가 표면의 분산성이 가장 우수함을 보였다. 이는 3 wt%의 실란처리된 에폭시 복합체와 실리카 계면사이의 결합력을 높여주고 표면 자유에너지의 증가로 분산성이 향상된 것으로 사료된다. 또한 4 wt%의 실란처리된 입자들 사이의 젖음성이 향상되어 EP/CTBN 복합체내에서의 분산성이 저하되고, 실리카 입자끼리의 뭉침 현상이 나타남을 표면으로 관찰하였다. 표면 관찰 결과 실란 커플링제 양에 따른 표면의 분산정도는 3 wt%일 때 증가하는 표면 자유에너지와 기계적 특성에서 얻은 결과와 일치함을 알 수 있었다.

IV. 결 론

본 연구에서는 에폭시의 강인성을 향상시킨 EP/

CTBN 복합체와 충전제간결합력을 향상시킬 수 있는 실란 커플링제를 충전제에 건식법과 습식법으로 전처리하여 이들의 경화온도, 표면 자유에너지 및 기계적 특성 그리고 표면특성을 고찰하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

DSC 열분석 결과 경화온도 면에서는 실란 커플링제로 처리하지 않은 에폭시 복합체보다 실란 커플링제로 처리한 EP/CTBN 복합체의 경화온도가 더 낮아졌으며, 건식법 전처리 보다는 습식법 전처리에서 경화온도 차이가 컸다. 또한 건식법보다는 습식법이 발열량이 더 컸으며, 이는 실란 커플링제 처리방법에 있어서 습식법이 더 미세하게 실리카를 EP/CTBN 복합체와 결합시켰기 때문이다. 실란 커플링제의 처리로 인해 실리카의 도입된 비극성 관능기가 실리카의 표면 자유에너지의 비극성 요소를 증가시켰다. 또한 인장강도 내충격성의 기계

적 특성은 실란 커플링제로 처리하지 않았을 때보다 증가되었고, 실란 커플링제의 양이 4 wt% 이상에서는 물성이 현저하게 감소하였다. 실란 커플링제의 분산성을 SEM을 통하여 표면 관찰한 결과에서 습식법의 4 wt%와 건식법의 3 wt%로 표면 처리한 실리카를 충전한 EP/CTBN 복합체의 경우가 분산성이 가장 좋았던 것을 확인할 수 있었다. 4 wt% 이상에서는 실란 커플링제가 EP/CTBN 복합체 내에서 입자끼리 뭉치는 현상이 나타났다.

참 고 문 헌

1. R. S. Bauca, "Epoxy Resin Chemistry", in *Advanced in Chemistry Series*, American Chemical Society, Washington DC, 1979.
2. H. Lee and K. neville, *Handbook of Epoxy resin*, McGraw-Hill, New York, 1967.
3. S. C. Kim, "Applications and Trends in Conducting Polymers", *Polym. Engi.*, 1994.
4. S. H. Joe, "Fabrication and Characteristics of Epoxy Resin-Type Based Neutron Shielding Materials", *J. Materials Research Society of Korea*, **8**, 457 (1998).
5. S. J. Kim, Y. S. Jeun, S. H. Kang, and D. H. Park, *J. Electrical Engineering & Technology*, **7**, 14 (2004).
6. H. S. Yoon, *J. "Curing of Epoxy Resins by Aminophosphazene Derivatives and Its Thermal Properties"*, *Koan Society of Dyers and Finishers*, **11**, 7 (1999).
7. A. Krystafkiewicz, B. Rager, M. Maik, and J. Szymanowski, "Formation of multihollow structures in crosslinked composite polymer particles", *Coll. & Poly. Sci.*, **272**, 1526 (1994).
8. Z. A. M. Ishak and A. A. Baker, "An investigation on the potential of rice husk ash as fillers for epoxidized natural rubber (ENR)", *Eur. Polym. J.*, **31**, 259 (1995).
9. S. Varughese and D. K. Tripathy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1847
10. PPG Industries, Inc., *Hi-Sil Bulletin*, **41**, (1971).
11. D. M. Schwaber and F. Rodriguez, "Applications of an azide sulfonyl silane as elastomer cross-linking and coupling agent", *Rubber Plast. Age*, **48**, 1081 (1967).
12. M. P. Wagner, *Rubber world*, **164**, 46 (1971)
13. S. J. Park, W. B. Park, and J. R. Lee, "Thermal Stabilities and Cure Kinetics of DGEBA/Cycloaliphatic Epoxy Blend System", *Polymer*, **23**, 2 (1999).
14. A. W. Adamson, "Physical Chemistry of Surface", 5th ed., John Wiley, New York, 1990.
15. N. Nishiyama, T. Asakura, and K. Horie, "Condensation behavior of a sulane coupling agent in the presence of colloidal silica studied by ²⁹Si and ¹³C NMR", *J. Colloid and Inter. Sci.*, **124**, 14 (1988).
16. J. B. Moon, J. "Influence of Silane Coupling Agent Treatments on Physical Properties of Rubbery Materials", *Elastomer*, **36**, 237 (2001).
17. E. K. Lee, S. Y. Choi, and S. J. Park, "Stabilization of Chlorosulfonated Polyethylene(CSM) Rubber Emulsion with Surfactant Mixture", *J. Elastomer.*, **34**, 4 (2001).
18. J. N. Israelachvili, "Intermolecular and Surface Force", 2nd ed., Academic Press., San Diego, 1991.
19. F. Hoecker and J. Karger-Kocsism, "Surface energetics of carbon fibers and its effects on the mechanical performance of CF/EP composites", *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 139 (1996).
20. K. Ma, T. S. Chung, and R. J. Good, "Surface energy of thermotropic liquid crystalline polyesters and polyesteramide", *J Polym. Sci., Part B*, **36**, 2327 (1998).
21. F. M. Fowkes, "Determination of interfacial tensions, contact angles, and dispersion forces in surfaces by assuming additivity of intermolecular interactions in surfaces", *J. Phys. Chem.*, **66**, 382 (1962).
22. D. K. Owens and R. C. Wendt, "Estimation of the surface free energy of polymers" *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1741 (1969).
23. S. Wu, "polymer interface and Adhesion", Marcel Dekker, New York, 1982.
24. S. C. Han, *Rubber Chem. Tech.*, **2**, 35 (2001).
25. S. Lee, "Satbilization and Characterization of Chlorosulfonated Polyethylene Rubber Emulsion", *J. Elastomer.*, **33**, 185 (1998).