

## 폴리페닐렌옥사이드/에폭시 수지 블렌드의 경화거동 및 파괴인성에서 폴리페닐렌옥사이드가 미치는 영향

박수진<sup>†</sup> · 정효진 · 나창운\*

한국화학연구원 화학소재연구부  
305-600 대전시 유성구 장동 100

\*진북대학교 고분자공학과  
561-756 전북 진주시 덕진구 덕진동 1가 664-14  
(2003년 1월 15일 접수, 2003년 3월 25일 채택)

## Effect of Poly(phenylene oxide) on Cure Behavior and Fracture Toughness of Poly(phenylene oxide)/Epoxy Blends

Soo-Jin Park<sup>†</sup>, Hyo-Jin Jeong and Changwoon Nah\*

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, 100 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

\*Department of Polymer Science and Engineering, Chonbuk National University,

664-14 1ga Duckjin-dong, Duckjin-gu, Jeonju, Jeonbuk 561-756, Korea

(Received 15 January 2003; accepted 25 March 2003)

### 요 약

본 실험에서는 4관능성 에폭시 수지(4EP)와 Poly (phenylene oxide) (PPO) 블렌드의 경화거동, 열 안정성 그리고 기계적 계면특성을 알아보았다. PPO의 조성비는 0, 5, 10, 15, 20 phr로 하였다. 4EP/PPO 블렌드물의 경화거동은 근적외선 분광법과 시차주사열량계를 통해 관찰하였고, 열 안정성은 열분해 개시온도(IDT), 열안정성 인자 그리고 적분 열분해 진행온도(IPDT)에 의해 관찰하였다. 시편의 기계적 계면특성을 고찰하기 위해서 파괴인성 실험을 수행하였고, 시편의 파괴단면을 주사전자현미경으로 분석하였다. 그 실험결과, 진화율은 5 phr에서 높은 값을 나타내었고, 경화 활성화 에너지( $E_a$ )는 5 phr에서 PPO에 의해 경화가 가속화되어 감소되는 경향을 나타내었다. 열안정성은 분자내 PPO의 페닐그룹의 존재로 인해 PPO의 함량이 증가함에 따라 증가하였다. 또한 파괴인성 인자( $K_{IC}$ ,  $G_{IC}$ )는 5 phr에서 고분자 사슬 분자사이의 계면 결합력의 향상으로 인해 가장 높은 값을 나타내었다.

**Abstract** – In this work, the effect of poly (phenylene oxide) (PPO) in tetrafunctional epoxy resin (4EP) was investigated in terms of cure kinetics, thermal properties, and mechanical interfacial properties of the blends. The content of PPO was varied within 0, 5, 10, 15, and 20 phr to neat 4EP. The cure kinetics of 4EP/PPO blend system are examined by near-IR and DSC measurements. And the thermal stabilities were determined by initial decomposed temperature (IDT), thermal stability factors, and integral procedural decomposition temperature (IPDT) of the blends. For the mechanical interfacial properties of the casting specimens, the fracture toughness test was performed, and their fractured surfaces were examined by SEM. As a result, the conversion ( $\alpha$ ) is indicated in high value at 5 phr of PPO and, the cure activation energy ( $E_a$ ) is decreased at 5 phr PPO, due to the plasticized PPO polymer molecule in epoxy resins. The thermal stabilities were increased, which can be explained by the presence of phenyl group of PPO in intermolecular chains. Also the fracture toughness parameters ( $K_{IC}$ ,  $G_{IC}$ ) show high values at 5 phr PPO. This result is interpreted in the development of interfacial adhesion force between intermolecules of the polymer chains.

Key words: Tetrafunctional Epoxy Resin, Poly (Phenylene Oxide), Cure Behavior, Mechanical Interfacial Properties

### 1. 서 론

유기 고분자 재료는 우수한 전기 절연성, 기계적 강도, 가공 용이성, 가연성, 화학적 안정성 등의 특성을 가지고 있으며, 이 점을 이용하여

유기 고분자 재료는 산업적으로 널리 사용되어 왔고 각 요구되는 특성에 따라 부가제를 적절히 선택 첨가함으로써 그 성질을 인위적으로 제어하는 연구가 활발히 진행되고 있다[1, 2]. 그 중 에폭시 수지는 경화 과정을 통해 선상구조가 3차원적 망상구조를 형성하게 되는 대표적인 열경화성 수지로서, 1940년대 상품화가 된 후 접착력, 기계적 물성, 내화학적, 절연성, 내열성, 내부식성 등이 우수하고 수축변형이 적으며 경화반응시 부산물이 생성되지 않는다는 장점으로 인해 접착제, 전자재료,

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: psjin@kriect.re.kr

코팅, 복합재료 등의 다양한 분야에 응용되고 있고 그 소모량 또한 년 20%씩 증가하고 있는 공업적으로 중요한 위치를 차지하고 있는 물질이다[3-5].

일반적으로 에폭시 수지 중 가장 널리 사용되고 있는 것은 이관능성 수지인 diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA)인데, 이 DGEBA 계 수지는 가교밀도가 낮고 고온에서의 기계적 성질 및 열안정성 등이 떨어지기 때문에 최근의 연구자들은 이관능성 수지보다 비교적 높은 가교밀도와 우수한 열적·기계적 성질을 지닌 사관능성 에폭시 수지인 tetraglycidyl diamine diphenyl methane (TGDDM)을 고성능 복합재료의 매트릭스 수지로 사용하고 있다[6-8]. 하지만 이러한 우수한 물성에도 불구하고 TGDDM계는 높은 가교밀도로 인해서 순간적인 충격에 매우 취약하고 고온/습윤 특성(hot/wet property)이 좋지 못한 결점을 가지고 있어 이를 개선하기 위한 방법으로 강인화제를 사용해서 경화시키는 방법이 필요하다고 알려져 있다.

에폭시 수지를 강인화 시키는 방법으로는 2차 분상상을 도입하는 방법이 있는데 사용하는 물질에 따라 고무[9, 10], 무기경질 입자[11], 열가소성 수지[12] 등으로 나눌 수 있다. 가장 일반적인 방법은 탄성체(주로 반응성 고무)를 수지에 첨가하는 것인데 그 과정을 살펴보면 반응성 고무가 에폭시 수지의 망상구조내로 들어가 경화된 수지내에서 상분리가 일어나게 되어 제2분상상을 형성하게 되는데 결과적으로 에폭시 망상구조내에 분산되어 있는 탄성 영역이 크랙의 진행을 방해하는 역할을 하게 되어 에폭시 수지의 강인성을 향상시키게 된다. 하지만 이는 가교밀도를 저하시켜 기계적 강도와 내열성이 저하되는 결과가 나타나 고성능 복합재료 적용의 제한점으로 작용하고 있다[9, 10]. 또한 무기경질 입자의 경우 강인화 효과가 높지는 않으나 기계적 물성, 내열성의 저하가 없는 장점을 가지고 있어 연구가 되어왔다[11]. 하지만 에폭시와 무기경질 입자의 큰 밀도차이 때문에 공정상 어려움이 있는 단점을 가지고 있다[13].

최근 들어 딱딱한 열경화성 고분자 매트릭스에 연성이 있는 열가소성 수지 들을 분산시킴으로써 강인화 효과를 나타내는 방법의 연구가 진행 중인데 고성능 엔지니어링 열가소성 폴리머인 polysulfone (PSF) [14], poly (ether sulfone) (PES) [15], poly (ether imide) (PEI) [16], polyimide (PI) [17]가 사용되고 있다. 강인화 효과를 위해 열가소성 수지를 블렌딩 할 경우 고무나 무기경질 입자에서 보였던 단점을 극복하고 강인성을 향상시킬 수 있어서 주목받고 있는데, 그 중 poly (phenylene oxide) (PPO)는 용융점도가 크기 때문에 성형온도가 높아져 가공성은 낮지만 210 °C의 높은 유리전이온도와 기계적 특성, 내충격성이 좋고 작은 흡수율과 전기적 성질이 우수하여 에폭시의 강인성을 향상시킬 수 있는 특징을 가지고 있다.

따라서 본 연구에서는 내열성이 좋은 PPO를 사관능성 에폭시에 함량별로 블렌드하여 경화시켰을 때 각 블렌드물의 경화 거동 및 열적·기계적 계면특성에 PPO가 미치는 영향에 대해 조사해 보았다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2-1. 시료

본 연구에서는 매트릭스로 tetraglycidyl-4,4'-diamino diphenylmethane (TGDDM)계의 사관능성 에폭시 수지인 LG화학(주)의 LER-430 (E.E.W=110-130 g/eq, 점도 14,000 cps, 밀도 1.17 g/cm<sup>3</sup>)을 사용하였고, 강인화제로 사용한 열가소성 플라스틱인 poly (phenylene oxide) (PPO)는 GE Plastics Korea(주)에서 제공받았다. 경화제로는 일본 동경화성 제품인 4,4'-diaminodiphenylmethane (DDM, 용점=89-91 °C, 활성 수소 당량=49.5)을 사용하였고 PPO의 용매로는 tetrahydrofuran (THF)을 사용하였다. 사용된 TGDDM과 PPO 그리고 DDM의 화학구조를 Fig. 1에 나타내었다.

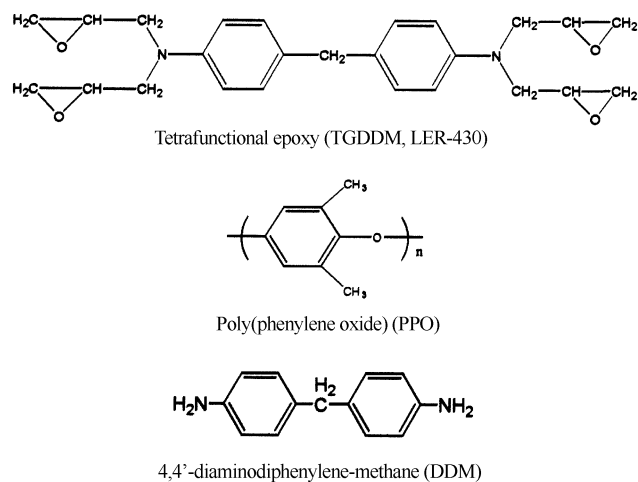


Fig. 1. Chemical structures of TGDDM, PPO, and DDM.

### 2-2. 시편의 제조

본 복합재료는 TGDDM의 함량을 100으로 일정하게 유지한 후, PPO의 함량을 TGDDM에 대하여 각각 0, 5, 10, 15 그리고 20 phr로 변화시켜 용매인 THF에 완전히 녹인 후 TGDDM과 경화제를 혼합하였다. 이를 적당한 온도에서 교반시킨 후 약 80 °C로 유지되는 진공오븐 속에서 감압, 탈기시켜 잔류하는 유기 용매 및 기포 등을 제거시켰다. 이 에폭시 블렌드물을 Airtec사 이형제인 Release #19로 처리한 후 80 °C로 예열시킨 실리콘 고무와 유리판으로 구성되어 있는 성형용 몰드에 서서히 채운 후 오븐에서 150 °C(1 h), 180 °C(1 h), 200 °C(2 h)의 경화 사이클로 시편을 경화시킨 다음 각 분석에 사용하였다.

### 2-3. 경화 동력학 측정

제조한 복합재료의 열경화 특성을 분석하기 위하여 시차주사열량계(Perkin Elmer DSC-6, DSC)를 사용하였다. 약 10 mg의 시료를 stainless sample pan에 담고 밀봉하여 DSC cell 내부에 위치시킨 후 일정환경 하에서 실험을 진행시키기 위하여 실험이 진행되는 동안 DSC cell 내부로 질소가스를 30 ml/min의 속도로 공급하였다. 동적 DSC 실험은 30-350 °C 온도범위에서 5, 10, 15, 그리고 20 °C/min의 가열속도로 실험하였다.

### 2-4. 경화거동 측정

경화 반응에 의해 생성된 생성물의 물리적 기계적 특성은 경화공정에 의해 결정지어지기 때문에 경화 공정을 분석하는 기법이 매우 중요하다[18]. 따라서 본 경화시스템에서는 가시광선과 중간적외선 영역(400-1,400 cm<sup>-1</sup>) 사이에서 나타나는 흡수밴드를 측정하는 근적외선 분광법(near-infrared spectroscopy, NIRS)을 통해 경화반응의 동력학을 측정하였다. 이에 사용된 기기는 Perstorp Analytical NIR system 6,500이며 광섬유 탐침자로 NIR 스펙트럼을 사용하여 분석하였다.

### 2-5. 열분석 실험

복합재료의 열안정성을 측정하기 위해서 열중량 분석기(du Pont, TGA2950)를 사용하여 질소 분위기 하에서 30 °C부터 850 °C까지 10 °C/min의 승온속도를 유지하면서 온도상승에 따른 중량의 감소를 분석하였다.

### 2-6. 기계적 계면특성 및 파단면 관찰

제조된 복합재료의 기계적 계면특성을 알아보기 위해서 파괴인성 인

자인 임계응력 세기인자(critical stress intensity factor,  $K_{IC}$ )와 임계 변형에너지 방출속도(critical strain energy release rate,  $G_{IC}$ )를 측정하였다. PPO 함량별로 시편을 각각 제조한 후 diamond saw를 이용해서 ASTM D5045-91a에 준하는  $52 \times 10 \times 5 \text{ mm}^3$ 의 치수로 시편을 절단하여 4개의 single edge notched bending (SENB) 시편으로 준비하였다. 지지대간 거리와 시편 두께와의 비(span-to-depth ratio)는 4:1로 고정하고 cross-head speed는  $1 \text{ mm/min}$ 으로 유지한 채 만능시험 측정기(#1125, Lloyd LR 5k, UTM)을 사용하여 측정하였다. 파괴인성 측정 후 시편의 파단면을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(JEOL Model 840A, SEM)을 사용하여 파단 특성을 조사하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 경화 동력학 측정

경화반응 동력학을 분석하는 방법으로는 IR, UV spectroscopy 및 chromatography 등을 사용하여 말단기를 측정함으로써 모노머 농도를 직접 측정하는 방법과 반응량과 함수 관계가 있는 물리적 성질을 측정하여 간접적으로 분석하는 방법이 있다[19, 20]. 이 때 측정되는 물리적 성질로는 유변학, 전기전도도, DSC 및 DTA에 의한 발열량을 들 수 있는데, 이중 DSC는 상변화 등의 물성 변화 및 균일계 또는 불균일계 화학 반응의 동력학을 연구하는데 긴요하게 사용되어 왔다. 일반적으로 DSC의 동적 경화 동력학 분석에는 단일 동적 실험[21]과 다중 동적 실험[22-24] 두 가지 방법이 있는데, 이 중에서 동적 DSC로부터 구해진 피크가 최대 반응 속도시 얻어진 것이라는 가정 하에서 전개된 Kissinger 식을[23] 동적 동력학 인자들을 결정할 때 많이 사용하며 식은  $n$ 차 반응 매커니즘을 따르는 고형의 분해식에서 유도된 것으로서 최종적으로 식 (1)과 같이 나타낸다.

$$\ln \left[ \frac{\phi}{T_m^2} \right] = \ln \left[ \frac{AR}{E_a} \right] - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_m} \quad (1)$$

이 식에서  $\phi$ 는 승온속도,  $T_m$ 는 최대 발열 온도,  $A$ 는 속도 상수,  $R$ 은 기체 상수 그리고  $E_a$ 는 경화 활성화 에너지를 나타낸다.  $T_m$ 은 각기 다른 승온속도에서 동적 열분석도들로부터 직접 얻을 수 있으며, 경화 활성화 에너지( $E_a$ )는  $\ln[\phi/T_m^2]$   $1/T_m$  그래프의 기울기로부터 구할 수 있다.

Table 1은  $\ln[\phi/T_m^2]$ 과  $1/T_m$  그래프의 기울기와 외삽값으로부터 경화 활성화 에너지와 상수값을 구하여 나타낸 것이다. 경화 활성화 에너지는 TGDDM 단일 조성보다 PPO를 5 phr 첨가하였을 경우 활성화 에너지가 감소하는 경향을 나타내었다가 PPO의 함량이 증가함에 따라 경화 활성화 에너지도 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 경화 활성화 에너지가 경화 반응속도에 크게 의존하기 때문에 소량의 PPO가 반응을 촉진시켜 경화 활성화 에너지가 감소하는 것으로 판단되며, 그 후 PPO의 혼합으로 인한 가교화에 영향을 주어 경화 반응속도가 지연되고

반응물의 점도도 증가하여 10, 15, 20 phr에서는 활성화 에너지가 다시 증가하는 것으로 관찰되어 진다.

#### 3-2. 경화거동 분석

근적외선 분광법(NIRS)을 이용하여 경화반응에 의한 관능기의 변화를 확인하였고, 이것으로부터 경화반응의 전화율을 분석하였다. 에폭시 수지의 특징적인 피크로는 수지의 화학적 구조와 관계된 정보를 가지고 있는  $4,000\text{-}4,900 \text{ cm}^{-1}$ 의 finger print 영역, 수분함량 측정에 사용되는 피크와 경화반응에 참여하지 않는 기준 피크가 존재하는  $5,000\text{-}6,000 \text{ cm}^{-1}$  영역 그리고 수산화기 영역인  $7,000 \text{ cm}^{-1}$ 이 있는 것으로 알려져 있다[18]. 이것을 기본으로 본 연구에서는 PPO 함량에 따른 복합재료의 경화 전·후의 근적외선 분광분석 결과를 Fig. 2와 3에 나타내었으며, 근적외선 분광 분석에서 나타나는 특성 피크를 Table 2에 나타내었다.

Fig. 2는 TGDDM/PPO 블렌드계의 경화 전 근적외선 스펙트럼을 나타낸 것으로서 그림에서 보는 바와 같이 에폭사이드 피크는  $4,530 \text{ cm}^{-1}$  영역에서 확인되었으며, 이 에폭사이드기는 개시제와 반응하여 개환되어 수산화기를 생성함으로써 3차원 망상구조를 형성하게 되는 것으로 알려져 있다[18]. 따라서 경화 후의 피크인 Fig. 3에서 나타낸 바와 같이 경화가 진행될수록 이 피크는 규칙적으로 감소하게 되는데 이 줄어드는 에폭사이드 면적 변화를 분석해 최종 전화율을 구할 수 있다. 에폭사이드 면적 변화에 의한 최종 전화율은 식 (2)을 사용하여 구하였다.

$$\text{Conversion}(\alpha)(\%) = 1 - \frac{A_{\text{cure}}}{A_{\text{uncure}}} \times 100 \quad (2)$$

여기서  $\alpha$ 는 전화율,  $A_{\text{cure}}$ 는 경화된 샘플의 에폭사이드 면적 그리고  $A_{\text{uncure}}$ 는 경화전 샘플의 에폭사이드 면적이다.

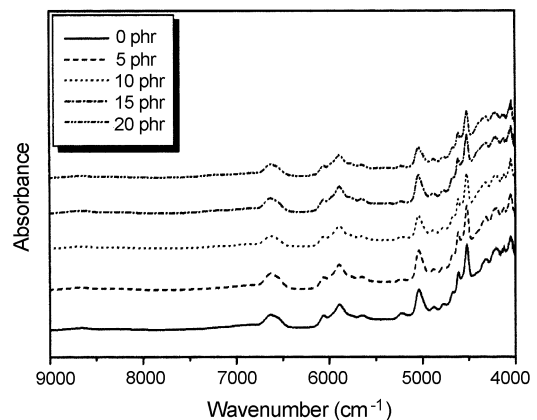


Fig. 2. Near-IR spectrum of TGDDM/PPO blend system before curing.

Table 1. Cure activation energies ( $E_a$ ) of TGDDM/PPO blend system

Compositions	Kinetic factor	Heating rate ( $^{\circ}\text{C/min}$ )				$E_a$ (kJ/mol)
		5	10	15	20	
Pure 4EP	$1/T_m (\times 10^3)$	2.34	2.25	2.19	2.15	52.8
	$\ln[\phi/T_m^2]$	-10.49	-9.88	-9.53	-9.28	
PPO 5 phr	$1/T_m (\times 10^3)$	2.38	2.26	2.21	2.16	45.9
	$\ln[\phi/T_m^2]$	-10.47	-9.87	-9.51	-9.27	
PPO 10 phr	$1/T_m (\times 10^3)$	2.35	2.25	2.20	2.15	51.5
	$\ln[\phi/T_m^2]$	-10.49	-9.88	-9.52	-9.27	
PPO 15 phr	$1/T_m (\times 10^3)$	2.33	2.26	2.22	2.15	58.2
	$\ln[\phi/T_m^2]$	-10.51	-9.87	-9.50	-9.27	
PPO 20 phr	$1/T_m (\times 10^3)$	2.35	2.29	2.23	2.18	59.6
	$\ln[\phi/T_m^2]$	-10.49	-9.84	-9.50	-9.25	

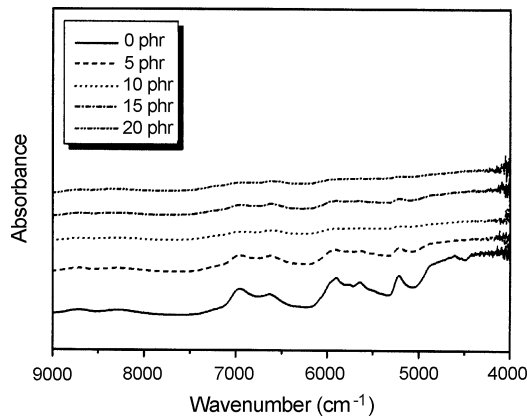


Fig. 3. Near-IR spectrum of TGDDM/PPO after curing.

Table 2. Band assignment for chemical groups from NIR absorption spectra of cure system

Wavenumber (cm <sup>-1</sup> )	Chemical group
7,000	-OH overtone and combination bands
6,067	Firsts overtone of terminal (methylene) -CH fundamental stratching vibration
5,990	Phenyl C-H stretching overtone band
5,890	Aromatic CH band
5,240	CH <sub>2</sub> , -CH combination band
4,682-4,619	Combination band of the conjugated C=C stretching with the aromatic -CH fundamental stretching
4,530	Conjugated epoxy CH <sub>2</sub> deformation band
4,530	Amine group NH <sub>2</sub>

Table 3. Conversion ratio of TGDDM/PPO blend system

Composites	Conversion ratio (%)
0 phr	89.3
5 phr	92.0
10 phr	89.0
15 phr	87.7
20 phr	87.1

Table 3은 식 (2)를 사용해서 PPO 함량에 따른 전화율을 나타낸 것이다. 최종 전화율은 PPO를 5 phr 첨가하였을 경우 TGDDM 단일 조성보다 높은 92%의 전화율을 나타내다가 PPO의 함량이 증가하면 89%, 87.7%, 87.1%로 전화율은 다시 감소하라는 경향이 나타났다. 이는 에폭시와 비혼화성인 PPO를 소량 첨가하였을 경우 가교화에 영향을 받아 에폭시와 PPO가 반응하여 semi-IPN 구조를 형성하게 되어 그 전화율이 상승되는 것으로 판단된다. 하지만 그 이상으로 첨가하게 되면 PPO 주쇄구조 안에 있는 phenyl기로 인해 사슬간의 운동성을 저하시키게 되고 계의 유동성이 감소하여 반응물의 집도가 증가하게 된다[25]. 결과적으로 5 phr이상의 PPO는 경화반응을 방해하여 전화율을 감소시키는 것으로 관찰되어 진다.

Table 4. Thermal stabilities of TGDDM/PPO blend system

Content of PPO	IDT [°C]*	T <sub>max</sub> [°C]	A*·K	IPDT [°C]	Residual weight [%]
0 phr	375	404.0	0.686	558.7	10.9
5 phr	378	403.2	0.707	577.7	12.0
10 phr	378	403.9	0.730	595.1	12.8
15 phr	376	404.0	0.755	614.8	13.9
20 phr	376	404.2	0.760	618.4	14.3

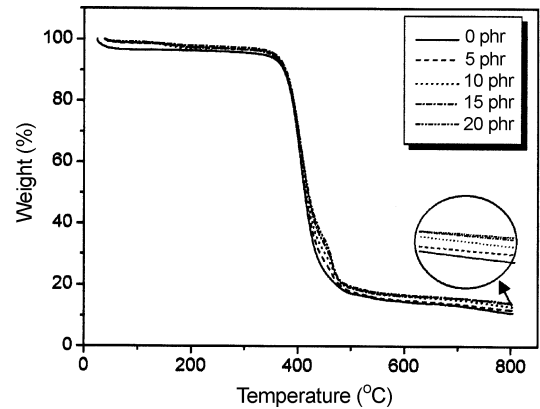


Fig. 4. TGA thermograms of TGDDM/PPO blend system.

### 3-3. 열안정성

열중량분석(thermogravimetric analysis, TGA)은 조성의 분석, 공중합물의 분석, 열안정성 등을 측정할 수 있는 방법인데, 특히 열분해 개시 온도(initial decomposition temperature, IDT), 적분 열분해 온도(integral procedural decomposition temperature, IPDT)는 열안정성 측정에 매우 유용한 정량적인 분석 기술이다. 이 중에서 적분 열분해 온도는 정량적인 열안정성에 대해서 논의하기 위하여 Doyle에 의해 제안된 온도로서 TGA에 의해서 얻어진 각 면적비로부터 나타내는 정량적인 값이기 때문에 열안정성에 대해 매우 재현성 있는 유용한 정보를 제공해 준다고 알려져 있다[26, 27].

$$\text{IPDT}(\text{°C}) = A \cdot K \cdot (T_f - T_i) + T_i \quad (3)$$

여기서 A\*는 TGA의 전체 면적에 대한 곡선의 면적비이고, K\*는 A\*의 계수, T<sub>i</sub>는 초기 실험온도이고 T<sub>f</sub>는 최종 실험온도를 나타내는 것이다.

Fig. 4는 TGDDM/PPO 블렌드계의 TGA 곡선을 나타낸 것이며, 이로부터 열분해 개시온도(IDT), 열안정성 지수(A\*·K\*) 그리고 적분 열분해 진행 온도(IPDT)를 구하여 Table 4에 나타내었다[27]. Fig. 4의 결과 PPO의 함량이 증가함에 따라 TGDDM/PPO 블렌드물의 열분해 잔존량은 증가함을 확인할 수 있었으며, Table 4에서 보는 바와 같이 PPO의 함량이 증가함에 따라 IDT는 유사한 반면 A\*·K\*와 IPDT 등의 열안정성 인자들은 증가함을 알 수 있었다. 이는 aromatic ring을 가진 TGDDM과 PPO 분자내 존재하는 페닐그룹 등의 구조적인 안정성과 이들의 우수한 내열특성으로 인해 블렌드계의 내부로 유입되는 열을 흡수하고 열전달 확산을 제한하여 열안정성이 증가되는 것으로 판단된다.

### 3-4. 기계적 계면특성

TGDDM/PPO의 조성별 시편에 대한 기계적 계면특성을 알아보기 위해서 크랙성장 저항(crack growth resistance)을 나타내는 임계응력세기 인자(critical stress intensity factor, K<sub>IC</sub>)와 임계 변형에너지 방출속도(critical strain energy release rate, G<sub>IC</sub>)를 통하여 알아보았다. 임계응력세기 인자(K<sub>IC</sub>)는 시편의 형태, 크랙의 형태 그리고 적용된 하중값에 따른 크랙 끝 부근의 응력의 상태로 서술되는 강인성 인자 중의 하나로써, 다

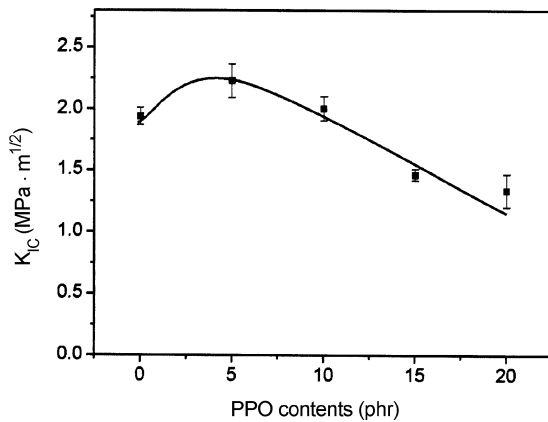


Fig. 5. Critical stress intensity of TGDDM/PPO blend system.

음 식 (4)로부터 그 값을 구할 수 있다[28, 29].

$$K_{IC} = \frac{P \cdot S}{B \cdot w^{3/2}} \cdot Y \quad (4)$$

여기서 P는 하중, S는 span간의 거리, B는 시편의 두께, w는 시편의 너비를 나타낸다. 또한 Y는 크랙의 길이, 크랙의 위치, 하중 방법에 의존하는 geometric factor이며 다음 식 (5)와 같이 나타낼 수 있다.

$$Y = \frac{3(a/w)^{1/2} [1.99 - (a/w)(1 - a/w) \{2.15 - 3.93(a/w) + 2.7(a/w)^2\}]}{2 \{1 + 2(a/w)\} (1 - a/w)^{3/2}} \quad (5)$$

여기서 a는 크랙의 길이를 나타낸다.

또한  $G_{IC}$ 는 탄성에너지에 의해 크랙으로부터 새로운 파단면이 형성될 때 크랙의 가장자리로부터 전달되는 단위길이에 따른 에너지를 의미하며  $K_{IC}$ 와 밀접한 관계가 있는데 이  $G_{IC}$ 는 다음 식 (6)을 통하여 구할 수 있다.

$$G_{IC} = \frac{(1 - \nu^2) K_{IC}^2}{E} \quad (6)$$

여기서  $\nu$ 는 Poisson's ratio( $\nu=0.35$ ) 그리고 E는 파괴인성 측정 조건에서의 tensile modulus를 나타낸다.

Fig. 5는 TGDDM/PPO 블렌드물의 각 조성별 시편에 대한  $K_{IC}$ 값을

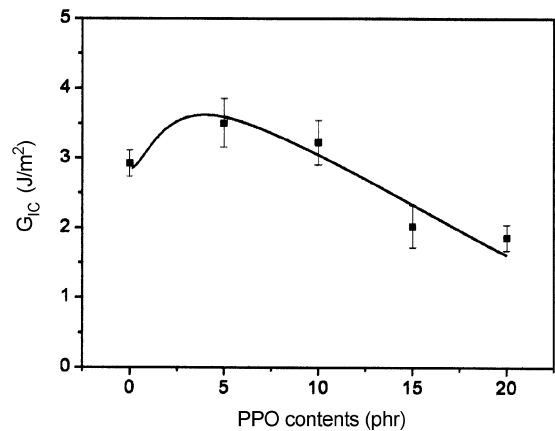


Fig. 6. Critical strain energy release rate of TGDDM/PPO blend system.

나타낸 것이고 Fig. 6은  $G_{IC}$  결과를 나타낸 것이다. 그 결과 PPO의 함량이 5 phr일 때의 계면특성이 가장 좋은 것으로 나타났다. 보고된 바에 따르면  $K_{IC}$ 와  $G_{IC}$ 의 결과는 전화율에 의존적이라고 보고되어 있다[30]. 따라서 이 결과는 앞서 경화거동에서 언급한 바와 같이 PPO를 5 phr 첨가하였을 경우 에폭시와 PPO 분자가 반응하여 semi-IPN 구조를 형성해 발달된 가교구조를 형성하게 됨에 따라 고분자 사슬 분자사이의 계면 결합력이 향상되게 되어 기계적 계면특성이 증가되는 것으로 관찰되어 진다. 하지만 그 이상으로 첨가될 시에는  $K_{IC}$ ,  $G_{IC}$  값이 감소되는 것이 관찰되었는데 이는 상분리 현상으로 인해서 기계적 계면특성이 저하되는 것으로 판단된다.

### 3-5. 주사전자현미경 관찰결과

TGDDM/PPO 블렌드의 파괴인성 시험 후 생성된 파단면을 주사전자현미경으로 관찰한 후 Fig. 7에서 나타내었다. 순수 에폭시의 파괴단면을 나타낸 Fig. 7(a)의 경우를 보면 매끄러운 표면을 나타내고 크랙의 분포가 하중 방향으로 배열되어 있는 전형적인 취성파괴특성을 보임을 확인할 수 있었다[31]. 반면 5 phr의 PPO가 첨가된 Fig. 7(b)는 파단시 크랙저항을 많이 받아 불규칙하고 길이가 많은 크랙의 분포를 확인할 수 있었다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 에폭시와 PPO의 분자가 반응하여 형성된 semi-IPN 구조로 인해 전단응력을 분산시켜 연성파괴특

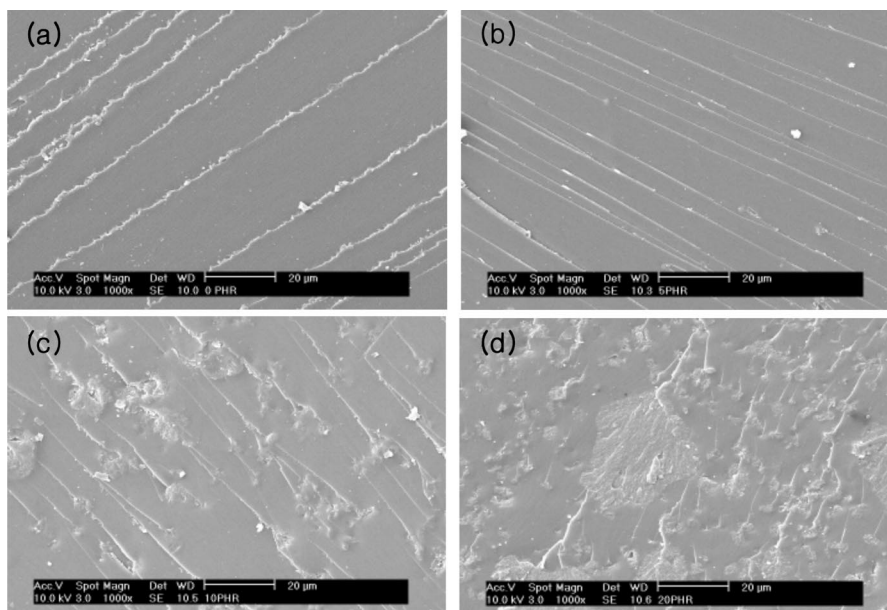


Fig. 7. SEM micrograph of TGDDM/PPO blend (a) 0 phr (b) 5 phr (c) 10 phr (d) 20 phr.

성을 보인것으로 사료된다. 하지만 PPO의 함량이 10, 20 phr로 증가된 Fig. 7(c), (d)를 보면 PPO가 에폭시 수지안에 불균일한 상분리 현상이 발생하고 이에 따라 기계적 계면특성 또한 저하되는 것을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 기지수지로서 널리 사용되고 있는 4관능성 에폭시에 PPO를 함량별로 블렌드한 후 이 블렌드계의 경화거동, 열안정성과 기계적 계면특성을 고찰하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 근적외선 분광분석과 DSC를 통해 확인할 결과 5 phr의 PPO를 첨가한 경우 반응을 가소화시켜 활성화 에너지 값은 감소하고 전화율은 증가함을 나타내었고 기계적 계면특성 또한 5 phr에서 분자사이의 계면 결합력이 최대가 되어 가장 높은 특성을 나타내었다. 반면 열적 특성은 PPO 분자 내의 페닐그룹의 존재로 인해서 열전달 확산을 제한함으로써 인해서 PPO의 함량이 증가함에 따라 열안정성은 증가하는 것으로 나타났다.

#### 참고문헌

1. Ellis, B., Chemistry and Technology of Epoxy Resins, Blackie Academic and Professional, Chapman and Hall, London(1993).
2. Finzel, M. C., Delong, J. and Hawley, M. C., "Effect of Stoichiometry and Diffusion on an Epoxy/Amine Reaction Mechanism," *J. Polym. Sci. Chem.*, **33**(4), 673-690(1995).
3. May, C. A., Epoxy Resins: Chemistry and Technology, 2nd Ed., Marcel Dekker, New York(1988).
4. Park, S. J., Park, W. B. and Lee, J. R., "Roles of Unsaturated Polyester in the Epoxy Matrix System," *Polym. J.*, **31**(1), 28-31(1999).
5. Lee, H. and Nevile, K., Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill, New York(1967).
6. Musto, P., Martuscelli, E., Ragosta, G. and Mascia, L., "Cure Kinetics and Ultimate Properties of a Tetrafunctional Epoxy Resin Toughened by a Perfluoro-ether Oligomer," *Polymer*, **42**(12), 5189-5198(2001).
7. Lopez, J., Ramirez, C., Torres, A., Abad, M. J., Barral, L., Cano, J. and Diez, F. J., "Isothermal Curing by Dynamic Mechanical Analysis of Three Epoxy Resin Systems: Gelation and Vitrification," *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**(1), 78-85(2002).
8. Japon, S., Leterrier, Y. and Manson, J. A. E., "Reactive Processing of Poly(ethylene terephthalate) modified with Multiunctional Epoxy-Based Additives," *Polymer*, **41**(15), 5809-5818(2000).
9. Moschior, S. M., Riccardi, C. C., Williams, R. J. J., Verchere, D., Santerean, H. and Pascanit, J. P., "Rubber-Modified Epoxies III. Analysis of Experimental Trends through a Phase Separation," *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**(3), 717-736(1991).
10. Wu, S. J., Lin, T. K. and Shyn, S. S., "Cure Behavior, Morphology, and Mechanical Properties of the Melt Blends of Epoxy with Polyphenylene Oxide," *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**(1), 26-34(2000).
11. Ochi, M., Takahashi, R. and Terauchi, A., "Phase Structure and Mechanical and Adhesion Properties of Epoxy/Silica Hybrids," *Polymer*, **42**(12), 5151-5158(2001).
12. Varley, R. J., Hodgkin, J. H. and Simon, G. P., "Toughening of a Tri-functional Epoxy System: Part VI. Structure Property Relationships of the Thermoplastic Toughened System," *Polymer*, **42**(8), 3847-3858(2001).
13. Chang, S. S., "Temperature Gradient in Differential Scanning Calorimetry," *Thermochim. Acta*, **178**(12), 195-201(1991).
14. Ito, K. H. and Fugioika, H., "Improvement of Thermal and Mechanical Properties by Control of Morphologies in PES-Modified Epoxy Resins," *Polymer*, **41**(12), 4451-4459(2000).
15. Fernández, B., Corcuera, M. A., Marieta, C. and Mondragon, I., "Rheokinetic Variations During Curing of a Tetrafunctional Epoxy Resin Modified with Two Thermoplastics," *Eur. Polym. J.*, **37**(9), 1863-1869(2001).
16. Cho, J. B., Hwang, J. W., Cho, K., An, J. H. and Park, C. F., "Effects of Morphology on Toughening of Tetrafunctional Epoxy Resins with Poly(ether imide)," *Polymer*, **34**(23), 4832-4836(1993).
17. Liu, W. B., Kuo, W. F., Chiang, C. J. and Chang, F. C., "In situ Compatibilization of PBT/PPO Blends," *Eur. Polym. J.*, **32**(1), 91-99(1996).
18. Park, S. J., Kwak, G. H., Masao, S. and Lee, J. R., "Cure and Reaction Kinetics of an Anhydride-Cured Epoxy Resin Catalyzed by N-benzylpyrazinium Salts Using Near-Infrared Spectroscopy," *Polym. Eng. Sci.*, **40**(12), 2569-2576(2000).
19. Oh, J. H., Jang, J. and Lee, S. H., "Curing Behavior of Tetrafunctional Epoxy Resin/Hyperbranched Polymer System," *Polymer*, **42**(20), 8339-8347(2001).
20. Apicella, A., Nicolais, L., Nobile, M. R. and Castiglione-Morelli, M. A., "Effect of Processing Variables on the Durability of Epoxy Resins for Composite Systems," *Compos. Sci. Technol.*, **24**(2), 101-121(1985).
21. Barrett, K. E., "Determination of Rate of Thermal Decomposition of Polymerization Initiators with a Differential Scanning Calorimeter," *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**(9), 1617-1626(1967).
22. Osawa, T., "A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**(9), 1881-1886(1965).
23. Kissinger, H. E., "Variation of Peak Temperature with Heating Rate in Differential Thermal Analysis," *J. Res. Natl. Stand.*, **57**(4), 217-221(1956).
24. Ojeda, T., Liberman, S., Amorim, R. and Samios, D., "Propylene-Ethylene Copolymers: Ethylene Content Influence on Molecular and Thermomechanical Properties," *J. Polym. Eng.*, **16**(112), 105-120(1997).
25. Creton, C., Halary, J. L., Monnerie, L., "Plasticity of Polystyrene-Poly(2,6 dimethyle, 1,4 phenylene oxide) Blends," *Polymer*, **40**(1), 199-206(1998).
26. Doyle, C. D., "Kinetics Analysis of Thermogravimetric Data," *J. Appl. Polym. Sci.*, **5**(2), 285-291(1961).
27. Park, S. J. and Kim, H. C., "Thermal Stability and Toughening of Epoxy Resin with Polysulfone Resin," *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **39**(1), 121-128(2001).
28. Park, S. J., Kim, M. H., Lee, J. R. and Choi, S. W., "Effect of Fiber-Polymer Interactions on Fracture Toughness Behavior of Carbon Fiber-Reinforced Epoxy Matrix Composites," *J. Colloid Interface Sci.*, **228**(2), 287-291(2000).
29. Fdez de Nograro, F., Liaano-ponte, R. and Mondragon, I., "Dynamic and Mechanical Properties of Epoxy Networks Obtained with PPO Based Amines/mPDA Mixed Curing Agents," *Polymer*, **37**(9), 1589-1600(1996).
30. Jordan, C., Galy, J. and Pascault, J. P., "Measurement of the Extent of Reaction of an Epoxy-Cycloaliphatic System and Influence of the Extent of Reaction on Its Dynamic and Static Mechanical Properties," *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**(5), 859-872(1992).
31. Zheng, S., Wang, J., Guo, Q., Wei, J. and Li, J., "Miscibility, Morphology and Fracture Toughness of Epoxy Resin/Poly(styrene-co-acrylonitrile) Blends," *Polymer*, **37**(21), 4667-4673(1996).