

論文

이관능성 에폭시/폴리메틸메타크릴레이트 블랜드의 열적 및 기계적 계면 특성

박수진^{*,}, 김기석^{*}, 이재락^{*}, 민병각^{**}, 김영근^{***}

A Study on Thermal and Mechanical Interfacial Properties of Difunctional Epoxy/PMMA Blends

Soo-Jin Park^{*,}, Ki-Seok Kim^{*}, Jae-Rock Lee^{*}, Byung-Gak Min^{**}, and Yeung-Keun Kim^{***}

ABSTRACT

In this work, the blend system prepared from epoxy(DGEBA)/polymethylmethacrylate(PMMA) was investigated in thermal and mechanical interfacial property measurements. The thermal properties were carried out by DSC, DMA, and TGA measurements. Also, the surface free energy and fracture toughness were determined by contact angle and critical stress intensity factor(K_{IC}), respectively. And the fracture surface was observed by SEM after K_{IC} tests. As experimental results, the curing temperature and glass transition temperature were slightly increased in addition of PMMA. Surface free energy of the blends showed an improved value at low contents of PMMA which could be attributed to the both increasings of London dispersive and polar components. From measurement of K_{IC} of the blends, the highest value was found at 5 phr. This was due to the increasing of compatibility or physical interaction in macromolecular chains between DGEBA and PMMA of the blends.

초 록

본 연구에서는 이관능성 에폭시(DGEBA)와 polymethylmethacrylate(PMMA)를 블렌딩하여 열적 특성과 기계적 계면특성을 측정하였다. 열적 특성은 DSC, DMA, 그리고 TGA를 이용하였으며, 블랜드의 기계적 계면특성을 측정하기 위해 contact angle로 표면자유에너지를 조사하였고, 파괴인성은 K_{IC} 로 측정하고 K_{IC} 실험 후 파괴단면을 SEM을 이용하여 관찰하였다. 실험 결과, 경화 온도와 유리전이 온도는 PMMA의 첨가에 의해 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 블랜드의 표면자유에너지는 PMMA의 저함량에서 높은 값을 나타내었고, 이는 비극성 요소의 증가와 극성 요소의 존재에 의한 것으로 판단된다. 블랜드의 파괴인성 측정 결과 5 phr에서 최대값을 나타내었다. 이는 DGEBA/PMMA 간의 상용성 또는 거대분자 사슬에서 물리적 결합의 증가에 기인하는 것으로 판단된다.

Key Words : 열적 특성(thermal properties), 기계적 계면거동(mechanical interfacial behaviors), 물리적 결합(physical interaction)

1. 서 론

중요한 열경화성 고분자 중의 하나인 에폭시 수지는 높은 인장강도, 내화학성, 치수안정성, 열안정성, 그리고 접착

*+ 한국화학연구원 화학소재연구부, 교신저자(E-mail:psjin@kriect.re.kr)

* 한국화학연구원 화학소재연구부

** 충주대학교 고분자공학과

*** 위강남전공

성 등과 같은 우수한 물성들로 인하여 접착제, 봉지제, 고성능 섬유 강화 복합재료용 매트릭스 수지 및 전자 산업에서의 전기 절연체, 전자 부품재료와 같은 여러 가지 용도에서 사용이 되고 있다[1-3]. 그러나 에폭시 수지는 경화반응 후 냉각이 되면서 일어나는 내부응력의 저하와 높은 가교밀도로 갖게 되는 낮은 강인성으로 인하여 내충격성이 요구되는 고성능 구조재료의 사용에 제약을 받아왔다[4]. 이러한 에폭시 수지의 단점을 보완하기 위해 에폭시 수지 자체의 화학적 구조를 변화시키거나 제 2성분으로서 고무나 열가소성 고분자와 블랜딩 하는 방법이 있는데, 이는 강인화제로 사용되는 고분자 물질이 에폭시 수지와 완전히 혼합된다면 효과적인 강성의 향상과 다양한 물성의 변화를 이룰 수 있기 때문이다[5-7].

에폭시 수지의 낮은 강인성을 향상시키기 위해 고무를 사용하는 방법은 가장 성공적인 방법의 하나로써 많은 연구가 진행되어 왔다[8]. 그러나 우수한 강인성 효과에 반하여 고무 첨가제의 사용에 의한 낮은 유리전이온도, 낮은 열분해온도 및 기계적 물성저하로 인하여 고온에서 사용이 제한되는 단점이 있어 새로운 첨가제에 대한 연구가 요구되어 졌다[9-11]. 따라서 고무 첨가에 의한 물성저하를 극복하고자 최근에는 열가소성 고분자들에 대한 많은 연구가 진행되었는데, 열가소성 고분자를 첨가함으로써 수지의 강인성 향상은 고무에 비해 다소 떨어지지만 열분해온도, 기계적 특성 등의 저하가 작은 장점이 있다고 알려져 있다. 그리고 최근에는 고성능 열가소성 고분자인 polysulfone [12], polyimide [13] 및 poly(ether imide) [14] 등을 사용한 연구들이 활발히 진행되고 있다[2]. 하지만 열가소성 고분자의 사용은 높은 분자량으로 인하여 에폭시 수지에 용해가 어렵고, 수지와 반응성이 없어 에폭시 수지가 형성하는 망상구조의 일부분이 되지 못하기 때문에 내용매성이 저하되는 문제점이 있다[15].

본 연구에서 사용된 PMMA는 Woo 등에 [1,16] 의해 보고된 것과 같이, 에폭시 수지와 블랜딩에 있어서 여러 가지 특징적인 물성을 보이는 것으로 알려져 있다. 무정형 고분자인 PMMA와 에폭시 수지는 가교 전 뛰어난 용해성과 분산성을 나타내며, 이 용액은 220 °C에서 오랜 가열 후에도 서로 반응을 하지 않는다. 그 동안 다른 고분자에 비해 낮은 T_g 를 가진 PMMA는 에폭시 수지에 대한 강인화제로서 기피되어 왔지만, 이러한 물성으로 인하여 에폭시 수지의 강인화제로서 특징적인 고분자로 판단되어 일부 연구가 진행되어 왔다[17]. 또한 PMMA는 다른 무정형 고분자인 PS, PC보다 내스크레치 특성이 뛰어나며[18], 이러한 특징으로 PMMA와 블랜딩된 에폭시 수지는 광학적으로 투명하고 강인화된 광·전자재료로서의 적용이 가능하다. 이러한 에폭시 수지의 물성에 대한 연구는 이미 여러 연구자들에 의하여 보고된 바 있지만[7,19], 블랜드의 상거동에 대한 연구에 비하여 에폭시 수지의 강인화제로서 PMMA가

첨가된 블랜드 시스템의 열적 특성, 기계적 계면특성에 대한 연구는 부족한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 에폭시 수지와 PMMA 블랜드의 열적 특성과 기계적 계면특성에 대하여 고찰하고자 하였다. 열적특성은 DSC, DMA 그리고 TGA로 조사하였으며, 계면특성을 조사하기 위해 접촉각을 이용하여 그로부터 표면자유에너지를 알아보았다. 그리고 기계적 물성의 하나로 파괴인성을 K_{IC} 로 조사하였고, 파괴 단면을 SEM으로 고찰하였다.

2. 실험

2.1 재료

본 연구에서 사용된 에폭시 수지는 이관능성 에폭시 올리고머인 diglycidyl ether of bisphenol A(DGEBA: 국도화학(주) YD-128, E.E.W=185~190 g/mol, 밀도 1.16 g/cm³)를 사용하였고, 경화제는 4,4'-diaminodiphenyl-methane(DDM: 분자량 198.27 g/mol, 융점 89~91 °C)을, 강인화제로 사용한 PMMA는 LG MMA(IH 830)의 pellet상을 사용하였다. 그리고 DGEBA/PMMA의 블랜딩을 위한 공용매로는 dichloromethane(DCM)을 사용하였다. 본 실험에서 사용된 DGEBA, 경화제, 그리고 PMMA의 화학구조를 Fig. 1에 나타내었다.

2.2 시편제조

DGEBA/PMMA의 블랜드는 다음과 같이 준비되었다. 강인화제 PMMA는 DGEBA 100에 대하여 0, 2, 5, 10 및 15 phr까지 변화시켰고, 각 당량별로 무게를 측정하여 용매 DCM에 용해시켰다. DGEBA에 PMMA 용액을 첨가하고, 수지가 완전히 혼합될 때까지 80 °C에서 교반하였으며, 사용된 용매는 80 °C의 진공 오븐에서 하루 동안 방치하여 제거하였다. 경화제는 DGEBA에 대한 당량비 1:1의 비율로 무게를 재어 DGEBA/PMMA 혼합물에 첨가하고, 80 °C 오븐에서 약 5~10분간 블랜딩 한 뒤 바로 예비 가열된 몰드에 붓고 경화단계를 거쳐 시편을 제조하였다.

혼합물의 경화 시스템은 세 단계로 나누어 실험하였다. 예비경화로서 80 °C에서 3시간, 두 번째 단계로 140 °C에서 1시간 반, 그리고 마지막으로 200 °C에서 2시간 동안 경화하여 시편을 제조하였다[19].

2.3 열적성질 측정

DGEBA의 PMMA 함량에 따른 경화온도의 측정을 위해 시차주사 열량계(differential scanning calorimeter: DSC, Perkin Elmer, DSC-6)를 사용하였으며, 30~300 °C 온도범위 하에서

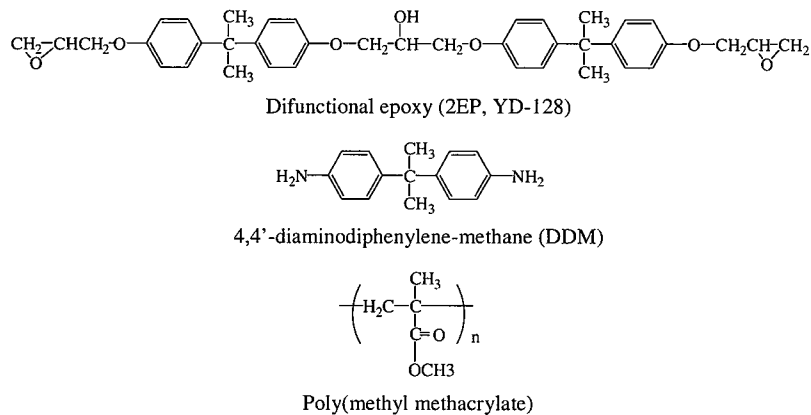


Fig. 1 Chemical structures of DGEBA, DDM, and PMMA.

질소를 30 ml/min의 속도로 공급하며 측정하였다. 동적 점탄성을 구하기 위하여 동역학적 열분석 (dynamic mechanical analyzer: Rheometrics사 RDS-II)을 이용하여 5 °C/min의 승온 속도로 30~250 °C까지, 그리고 주파수는 1 Hz 하에서 온도에 대한 $\tan\delta$ 와 손실탄성률을 측정하였다. 또한 열분해 개시 온도(IDT), 최대 무게감량 온도(T_{\max}), 그리고 분해 활성화에너지(E_a) 등의 열안정성 인자의 측정을 위하여 열중량 분석기(thermogravimetric analyzer: TGA 2950)를 이용하여 30~850 °C까지 10 °C/min의 승온 속도로 질소 분위기 하에서 측정하였다.

2.4 접촉각 측정

고분자의 표면 특성 중 표면자유에너지는 표면 장력을 알고 있는 용매와 고분자간의 접촉각을 측정함으로써 얻을 수 있다. 본 연구에서는 표면자유에너지를 알아보기 위하여 Rame-Hart goniometer를 이용한 sessile drop method를 이용하여 접촉각을 실온 하에서 측정하였다. 그리고 접촉각의 측정은 임계 표면장력을 측정하기 위하여 젖음액을 떨어뜨린 후 형성된 각을 5초 이내에 측정하였다[10]. 본 연구에서 접촉각 측정에 사용된 젖음액은 diiodomethane과 증류수를 사용하였으며, 각 시편에 대하여 다른 위치에서 10 번 이상 측정 후 평균값을 취하였고, 이를 이용하여 DGEBA/PMMA의 표면자유에너지의 요소를 구하였다.

2.5 기계적 계면 특성

기계적 계면특성을 측정하기 위하여 임계응력 세기인자(critical stress intensity factor, K_{IC})를 구하였고, 시편은 다이아몬드 톱을 이용하여 $60 \times 12 \times 6 \text{ mm}^3$ 의 크기로 제조하였다. DGEBA/PMMA의 조성에 따라 시편은 가운데에 notch를 준 single edge notched bending(SENB) 시편 5개씩을 준비하여

실험에 사용하였고, 제조된 SENB 시편은 만능 시험기(UTM: Instron Model 1125)를 사용하여 ASTM D 5045-91에 준하여 측정 하였다.

2.6 파단면 분석

DGEBA의 PMMA 조성에 따른 각 시편의 파단 시험 후 파단 특성을 관찰하기 위하여 주사 전자현미경 (scanning electron microscope: SEM)을 사용하여 500배의 배율로 파단면을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 경화 거동

DSC를 이용한 열분석 방법에는 등온 실험 방법과 동적 실험 방법이 있는데, 본 연구에서는 동적 DSC를 이용하여 DGEBA/PMMA 블랜드에 대한 PMMA의 각 조성이 수지의 경화 반응에 미치는 영향을 살펴보았다.

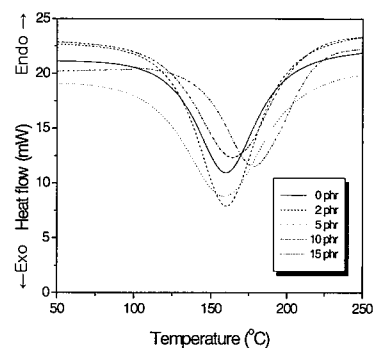


Fig. 2 Dynamic DSC thermograms of DGEBA/PMMA blend system.

Fig. 2는 DGEBA/PMMA 블렌드의 각 조성별 동적 DSC 열분석도를 나타낸 것으로, PMMA의 함량이 적은 2와 5 phr에서는 발열 피크가 158~160 °C에서 나타났으며 이 값은 순수 DGEBA의 발열 피크와 거의 유사한 것을 알 수 있었다. 이것으로 보아 PMMA의 저함량은 경화 온도에는 거의 영향을 주지 않는 것으로 판단된다. 그러나 10 phr 이상으로 PMMA 함량의 증가와 함께 경화 온도는 10과 15 phr에서 164와 178 °C로 증가하는 것을 볼 수 있었고, 이는 DGEBA와 비반응성인 고함량의 PMMA 첨가는 경화 반응시 DGEBA의 활성기들의 회박 효과를 유발하여 블렌드의 경화반응을 지연시키기 때문으로 관찰된다[7,15].

3.2 동적 점탄성

동역학적 열분석(DMA)은 온도의 함수로서 DSC보다 더 정밀한 분석법으로 알려져 있으며 저장탄성률과 손실탄성률을 측정하고, 또한 혼합물의 미세구조를 알아보는 데도 이용이 되며[7], DMA 분석에 의한 DGEBA/PMMA 블렌드의 온도에 대한 $\tan\delta$ 와 손실탄성률의 관계를 Fig. 3과 4에 각각 나타내었다.

Fig. 3의 $\tan\delta$ vs. 온도 곡선에서 알 수 있듯이 DGEBA/PMMA 시스템의 유리전이온도(T_g)는 5 phr에서 208°C로 가장 높은 값을 나타내는 것을 알 수 있었고, 이는 DGEBA/PMMA 시스템에서의 우수한 상용성과 함께 분자간의 수소결합에 기인하는 것으로 관찰된다. 또한 상대적으로 고함량인 10, 15 phr의 PMMA가 첨가되는 경우, 다시 T_g 는 감소하는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 DGEBA/PMMA 블렌드 시스템에서의 두 수지간의 상용성 저하와 비반응성에 의한 것으로 판단된다[15,17,20]. 그러나 같은 조건 하에서 경화된 DGEBA/PMMA 블렌드 시스템에서 두 분자 간에 화학적 반응성이 없어 T_g 의 변화는 열적 특성에 있어서 큰 의미는 없는 것으로 판단된다[16].

Fig. 4의 온도와 손실탄성률의 관계 역시 T_g 값과 같은 경향을 갖는 것을 볼 수 있었는데, 5 phr에서 약 184 °C까지의 안정한 손실탄성률을 나타내었고 15 phr에서는 약 130 °C까지의 급격한 손실탄성률의 저하를 나타내었다. 이 역시 DGEBA/PMMA 블렌드 시스템에서 두 분자간의 상호 비반응성, 상용성 저하 및 물리적 결합에 의한 아민류 경화제와 DGEBA 사이의 방해된 경화반응에 의한 것으로 판단된다.

3.3 열분해 활성화에너지

블렌드 시스템의 열분해 온도에 따른 중량 감소의 측정을 위해 TGA 열분석법을 이용하였다. TGA 열분석도를 이용하여 열분해 개시 온도(IDT)와 최대 무게감량 온도(T_{max}) 등의 열안정성 인자를 구하였으며 Table 1에 그 값들을 정리하였다.

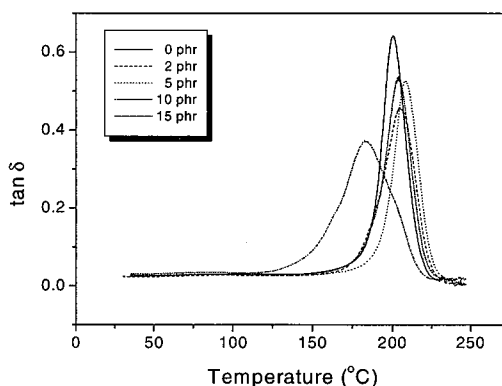


Fig. 3 $\tan\delta$ vs. temperature plot of DGEBA with different contents of PMMA.

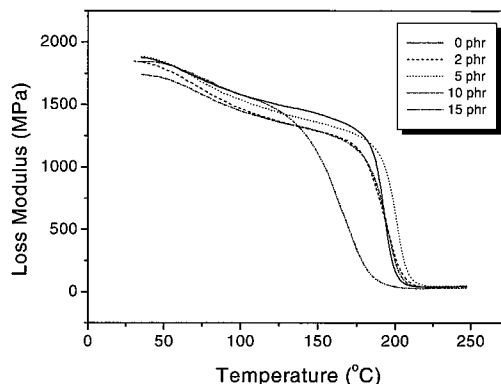


Fig. 4 Loss modulus vs. temperature plot of DGEBA with different contents of PMMA.

Table 1 Thermal stabilities of blend systems measured from TGA

system	IDT (°C)	T_{max} (°C)
0	379	407
2	377	406
5	375	404
10	372	404
15	371	404

열분해는 가수분해, 열적산화, 가교구조의 절단 등으로 인한 과정을 통해 이루어지는 것으로 알려져 있는데, E_a 는 열분해에 대한 유용한 정보를 제공하고 열안정성에 있어서 중요한 인자이다[21].

Table 1에서 보는 바와 같이, IDT와 T_{max} 는 PMMA의 첨가와 함께 비슷한 값을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 또한 본 실험에서는, PMMA의 함량에 따른 열분해 반응의

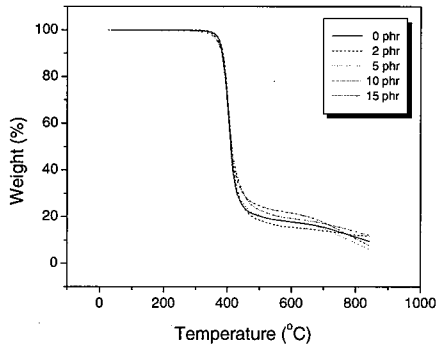


Fig. 5 TGA thermograms of DGEBA/PMMA blends.

속도론적 고찰을 열안정성 인자를 통하여 아래와 같은 Horowitz-Metzger[22]의 적분식을 통해서 E_t 값을 구하였다.

$$\ln[(1-a)^{-1}] = \frac{E_t \theta}{RT_s^2} \quad (1)$$

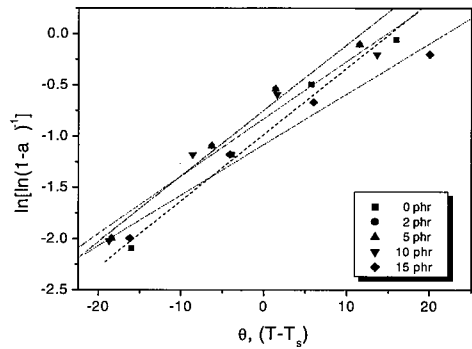
여기서, a 는 분해율, E_t 는 열분해 활성화에너지, θ 는 $T-T_s$, R 은 기체상수, T_s 는 최대 열분해온도를 각각 나타낸다.

Fig. 5와 위의 식 (1)로부터 도식한 $\ln[\ln(1-a)^{-1}]$ 와 θ 의 관계를 구하여 Fig. 6에 나타내었고, 이 그래프의 기울기로부터 E_t 를 구하여 Table 2에 그 값들을 정리하였다. 분해 활성화 에너지는 고분자 블랜드가 열등의 외부 에너지에 의해 분자 결합이 분해될 때 요구되는 온도이므로 높은 값을 가질수록 열안정성이 좋다고 할 수 있다. 실험 결과 PMMA 함량이 증가할수록 E_t 값은 감소하는 것을 확인할 수 있었고, 이는 DGEBA와 고온에서도 반응하지 않는 PMMA의 함량의 증가와 함께 두 수지간의 상용성 저하와 물리적 결합 및 상호간의 부반응에 의한 DGEBA와 아민 경화제의 가교반응을 방해하여 PMMA의 함량이 늘어날수록 수지의 E_t 의 값은 감소되는 것으로 판단된다.

3.4 접촉각 측정

본 연구에서는 DGEBA/PMMA의 물리적 및 기계적 물성을 알아보는데 중요한 역할을 하는 표면자유 에너지를 접촉각의 측정을 통하여 알아보았다[9]. Fowkes[23]는 1960년 초반에 비극성 요소와 극성요소를 이용하여 표면자유에너지의 개념을 보고하였고, 접촉각 측정시 크게 다른 특성을 갖는 두 가지 이상의 액체를 사용할 경우, Owens와 Wendt, 그리고 Wu[24]는 geometric mean method에 Fowkes의 개념을 도입하여 아래 식 (2)를 유도 하였다.

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_L^L \cdot \gamma_s^L)^{1/2} + 2(\gamma_L^{SP} \cdot \gamma_s^{SP})^{1/2} \quad (2)$$

Fig. 6 Plot of $\ln[\ln(1-a)^{-1}]$ vs. θ for DGEBA/PMMA blends.Table 2 Decomposed activation energies(E_t) of DGEBA/PMMA blend systems

System	$\ln[\ln(1-a)^{-1}]$	θ	E_t/RT_s^2	E_t (kJ/mol)
0	-1.51	-10.4	0.061	235
	-1.03	-4.4		
	-0.37	6.1		
	-0.09	12.9		
2	-1.49	-10.5	0.057	220
	-1.04	-4.4		
	-0.36	6.7		
	-0.09	14.1		
5	-1.50	-10.4	0.056	213
	-1.03	-4		
	-0.36	7.4		
	-0.09	15		
10	-1.50	-10.7	0.052	197
	-1.03	-4		
	-0.37	8.1		
	-0.09	16.7		
15	-1.52	-10.1	0.047	178
	-1.04	-3.2		
	-0.37	10.2		
	-0.09	20.6		

여기서, a 는 액체, S 는 고체를 나타며, 위 식 (2)에 따라 두 가지 액체에 대하여 식을 연립하여 풀면 추정하고자 하는 고체의 표면자유에너지인 γ_s^L 과 γ_s^{SP} 를 구할 수 있다.

Table 3에 PMMA 첨가에 대해 diiodomethane과 증류수를 사용하여 two-liquid geometric method로부터 구한 시편의 표면자유에너지 인자들의 값을 나타내었다. 실험 결과, 블랜드의 비극성 요소는 PMMA의 첨가에 의해 지속적으로 증가하였고, 15 phr 첨가시 순수 PMMA와 같은 결과를 나타내었다. 이는 DGEBA와 비교하여 높은 소수성을 나타내는

Table 3 Variation of surface free energies of PMMA addition (mJ/m²)

System	γ_s	γ_s^L	γ_s^{SP}
0	51.8	30.7	21.1
2	60.2	35.6	24.5
5	59.8	36.5	23.3
10	59.3	38.2	21.1
15	55.9	38.3	17.6
PMMA	47.8	38.3	9.7

PMMA의 첨가로 인하여 블랜드의 비극성 요소가 증가된 것으로 판단된다. 표면자유에너지와 극성 요소는 PMMA가 2와 5 phr 첨가에서 증가된 값을 보였지만, 10 phr 이상 첨가시에는 감소하는 경향을 보였고, 이는 DGEBA와 PMMA 사이의 반응성은 없지만 저함량에서의 상용성과 두 분자간 수소결합의 존재로써 γ_s^{SP} 가 증가된 것으로 판단된다. 또한 10 phr 이상의 고함량의 PMMA의 첨가시에는 표면자유에너지와 극성 요소의 감소 폭이 크게 나타나는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 DGEBA와 상대적으로 고함량이 첨가된 PMMA의 상용성 저하와 두 물질간의 비반응성에 의한 결과로 판단된다[15,17,20].

3.5 기계적 계면특성

블랜드 시스템의 경우 기계적 특성 및 내구성은 각 상간의 계면 접착력에 큰 영향을 받는데, 경화된 블랜드에서 PMMA의 조성에 따른 크랙 성장저항(crack growth resistance)을 살펴보기 위하여, 파괴인성을 삼점 굴곡시험(three-point bending mode)방법을 이용하여 실온 하에서 알아보았다. 시험편의 notch 길이는 $0.45 < a/W < 0.55$ 이고, 여기에서 a 는 총 크랙 길이, W 는 시험편의 폭을 뜻한다. 그리고 지지대간 거리(span to depth)는 4:1로 고정하였고, cross head speed는 1 mm/min으로 유지하였다[17]. 실험에 의한 임계응력 세기인자(critical stress intensity factor; K_{IC})는 아래 식 (3)를 이용하여 구하였다[2].

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

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

Table 4 Average value blends of load and fracture toughness of DGEBA/PMMA

PMMA addition	Load value (kgf)	K_{IC} value (MPa·m ^{1/2})
0	20.4	2.3±0.03
2	25.9	2.9±0.02
5	28.2	3.1±0.06
10	25.3±0.03	2.8±0.03
15	24.6	2.7±0.02

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

여기서, c 는 a/w 를 의미하며, Table 4에 PMMA의 각 조성에 따른 블랜드의 K_{IC} 값을 정리하였다. 표를 보면 PMMA의 조성비가 증가하면서 K_{IC} 값이 증가하였고, 5 phr에서 3.1 MPa·m^{1/2}로서 기계적 물성이 가장 우수한 것을 확인할 수 있었다. 또한 10 phr 이상의 PMMA의 함량에서는 기계적 물성의 저하가 발생하였다. 이와 같이 상대적으로 PMMA가 저함량으로 첨가되는 경우 앞에서 언급하였던 표면자유에너지의 경향과 같이 향상된 기계적 물성을 나타내는 것을 관찰할 수 있었으며, 이는 DGEBA와 PMMA의 저함량에서의 상용성과 두 분자간의 사슬 엉킴이나 수소결합과 같은 상호 물리적 결합에 의한 것으로 판단된다.

3.6 파단면 분석

파괴인성 실험에 의하여 얻어진 각 시험편의 파단면을 SEM으로 관찰하여 Fig. 7에 나타내었다. K_{IC} 값은 저함량의 PMMA의 첨가와 함께 증가하였고, 파단면을 보면 파괴응력에 대한 저항성에 영향을 미치는 크랙과 함께 많은 결가지들을 관찰할 수 있었다. 이는 경화 시스템을 거치면서 DGEBA와 PMMA 간에 상호 반응은 없지만 분자간 사슬 엉킴 또는 수소결합과 같은 물리적 결합이 존재하여 크랙 저항성을 증가시켜 기계적물성 값에 영향을 주는 것으로 관찰된다. 그리고 10 phr 이상의 고함량에서는 K_{IC} 값이 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이는 tailing 효과에 의한 파괴인성에 대한 저항력의 저하와 위의 DSC와 접촉각 측정에 의해 보여진 것과 같이 상호 반응성이 없는 두 물질이 경화시 PMMA의 고함량에서의 상용성 저하 및 PMMA의 첨가가 아민류 경화제와 DGEBA의 경화 반응을 방해하기 때문에 관찰된다. 그리고 에폭시 분자들이 큰 분자량을 갖는 PMMA의 무정형 부분이나 치밀하지 못한 구조 사이로 침투하여 PMMA입자 안에서도 경화가 일어남으로써 DGEBA와 아민 경화제의 3차원 망상구조의 형성을 방해하고,

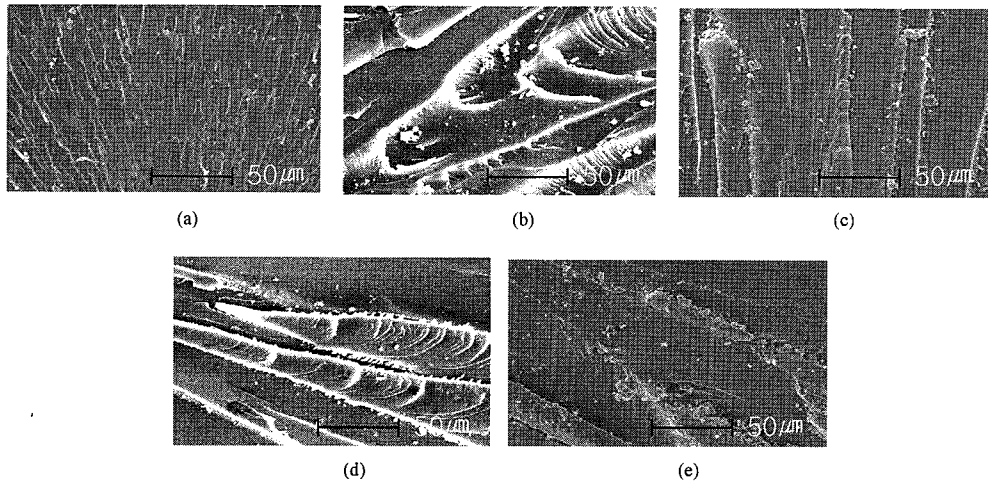


Fig. 7 SEM of fracture surfaces with DGEBA/PMMA (a) 0 phr, (b) 2 phr, (c) 5 phr, (d) 10 phr, (e) 15 phr.

PMMA의 강인화제로서의 역할을 방해하여 K_{IC} 값을 저하시키는 것으로 관찰된다.

4. 결 론

본 연구에서는 DGEBA/PMMA 블렌드 시스템의 열적 특성과 기계적 계면특성에 대하여 고찰하였다. 블렌드의 DSC 측정 결과에 의하면, PMMA의 고함량 첨가는 경화 반응에 영향을 주는 것을 알 수 있었다. DMA와 TGA에 의한 열안정성 측정으로부터, PMMA의 첨가와 함께 T_g 는 증가하였으나 전체적인 열안정성은 순수 DGEBA와 비슷한 것을 확인할 수 있었고, PMMA 함량이 늘어날수록 E_t 값은 떨어지는 것을 볼 수 있었다. 기계적 계면특성을 알아보기 위하여 접촉각 측정 결과 PMMA의 저함량에서 높은 값을 나타냄을 알 수 있었고, 이는 DGEBA/PMMA 블렌드의 계면결합력을 증진시켜 기계적 계면물성을 증가시킬 것으로 판단되며, K_{IC} 측정 결과 5 phr에서 최대값 $3.1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 을 나타내었다. K_{IC} 에서 사용된 시편의 파괴단면을 SEM을 통해 관찰한 결과 K_{IC} 의 값에 영향을 줄 것으로 사료되는 많은 크랙과 결가지를 볼 수 있었다. DGEBA/PMMA 블렌드의 이러한 물성들은 두 수지간의 상용성 향상과 수소결합 증가에 기인된 것으로 관찰된다.

참고문헌

1) C. S. Chean and E. M. Woo, "Cure Kinetics and Morphology of Amine-cured tetraglycidyl-4,4'-

diaminodiphenylmethane Epoxy Blends with poly(etherimide)," *Polymer*, Vol. 36, 1995, pp. 2883-2894.

- 2) S. J. Park and H. C. Kim, "Thermal Stability and Toughening of Epoxy Resin with Polysulfone Resin," *J. Polym. Sci.:Part B: Polym. Phys.*, Vol. 39, 2001, pp. 121-128.
- 3) S. J. Park, H. C. Kim, H. I. Lee, and D. H. Suh, "Thermal Stability of Imidized Epoxy Blends Initiated by N-Benzylpyrazinium Hexafluoroantimonate Salt," *Macromolecules*, Vol. 34, 2001, pp. 7573-7575.
- 4) D. Verchere, J. P. Pascault, H. Sautereau, S. M. Moschiar, C.C. Riccardi, and R. J. J. Williams, "Rubber-Modified Epoxies. II. Influence of the Cure Schedule and Rubber Concentration on the Generated Morphology," *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 42, 1991, pp. 701-716.
- 5) H. F. Brinson, *Engineered Material Handbook*, Vol. 1, ASM International, New York, 1987.
- 6) I. Mondragon, P. M. Remiro, M. D. Martin, A. Valea, M. Franco, and V. Bellenger, "Viscoelastic Behaviour of Epoxy Resin Modified with Poly (methyl methacrylate)," *Polym. Int.*, Vol. 47, 1998, pp. 152-158.
- 7) P. M. Remiro, C. C. Riccardi, M. A. Corcuera, and I. Mondragon, "Design of Morphology in PMMA-Modified Epoxy Resin by Control of Curing Conditions. I. Phase Behavior," *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 74, 1999, pp. 772-780.
- 8) D. Ratna, "Phase Separation in Liquid Rubber Modified Epoxy Mixture. Relationship Between Curing Conditions, Morphology and Ultimate Behavior," *Polymer*, Vol. 42, 2001, pp. 4209-4218.

- 9) S. J. Park, W. B. Park, and J. R. Lee, "Roles of Unsaturated Polyester in the Epoxy Matrix System," *Polym. J.*, Vol. 31, 1999, pp. 28-31.
- 10) S. J. Park, T. J. Kim, and J. R. Lee, "Cure Behavior of Diglycidylether of Bisphenol A/Trimethylolpropane Triglycidylether Epoxy Blends Initiated by Thermal Latent Catalyst," *J. Polym. Sci.:Part B: Polym. Phys.*, Vol. 38, 2000, pp. 2114-2123.
- 11) S. M. Moschior, C. C. Riccardi, R. J. J. Williams, D. Verchere, H. Santerean, and J. P. Pascault, "Rubber-Modified Epoxies. III. Analysis of Experimental Trends through a Phase Separation Model," *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 42, 1991, pp. 717-735.
- 12) B. G. Min, J. H. Hodgkin, Z. H. Sachurski, "Reaction Mechanisms, Microstructure, and Fracure Properties of Thermoplastic Polysulfone-Modified Epoxy Resin," *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 50, 1993, pp. 1065-1073.
- 13) L. A. Laius, *Polyimide Thermally Stable Polymer*, Consultants Bureau, New York, 1987.
- 14) D. J. Hourston and J. M. Lane, N. A. MacBeath, "Toughening of Epoxy Resins with Thermoplastics. II. Tetrafunctional Epoxy Resin-Polyetherimide Blends," *Polym. Int.*, Vol. 26, 1991, pp. 17-21.
- 15) S. Ritzenthaler, E. Girard-Reydet, and J. P. Pascault, "Influence of Epoxy Hardner on Miscibility of Blends of Poly (methyl methacrylate) and Epoxy Networks," *Polymer*, Vol. 41, 2000, pp. 6375-6386.
- 16) E. M. Woo and M. N. Woo, "Blends of a Diglycidylether Epoxy with Bisphenol-A Polycarbonate or Poly (methyl methacrylate) : Cases of Miscibility with or without Specific Interactions," *Polymer*, Vol. 37, 1996, pp. 2485-2492.
- 17) M. J. Galante, P. A. Oyanguren, K. Andromaque, P.M. Frontini and R. J. J. Williams, "Blends of Epoxy/anhydride Thermosets with a high-molar-mass Poly (methylmethacrylate)," *Polym. Int.*, Vol. 48, 1999, pp. 642-648.
- 18) M. Okamoto, "Effect of Polycarbonate-Poly (methyl methacrylate) Graft Copolymer as a Modifier Improving the Surface Hardness of Polycarbonate," *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 83, 2002, pp. 2774-2779.
- 19) P. M. Remiro, C. C. Riccardi, M. A. Corcuera, and I. Mondragon, "Design of Morphology in PMMA-Modified Epoxy Resin by Control of Curing Conditions. I. Phase Behavior," *Polymer*, Vol. 42, 2001, pp 9909-9914.
- 20) K. Mimura, H. Ito, and H. Fujioka, "Toughning of epoxy Resin Modified with in situ polymerized Thermoplastic Polymers," *Polymer*, Vol. 42, 2001, pp. 9223-9233.
- 21) S. J. Park, M. S. Cho, "Thermal Stability of Carbon-MoSi₂-Carbon Composites by Thermogravimetric Analysis," *J. Mater. Sci.*, Vol. 35, 2000, pp 3525-3527.
- 22) H. H. Horowitz and G. Metzger, "A New Analysis of Thermogravimetric Traces," *Anal. Chem.*, Vol. 35, 1963, pp. 1464-1468.
- 23) F. M. Fowkes, "Ideal two-dimensional solutions. II. A new isotherm for soluble and "gaseous" monolayers," *J. Phys. Chem.*, Vol. 66, 1962, pp. 385-389.
- 24) S. Wu, *Polymer Interface and Adhesion*, Marcel Dekker, New York, 1982.