

고무상 복합물로 표면처리한 실리카를 충전한 에폭시 수지 경화물의 열적 특성

崔 相 久 · 徐 源 東

全北産業大學校 工業化學科

Thermal Properties of Cured Epoxy Resin Filled with Rubber Complex-Treated Silica

Sang-Goo Choi and Won-Dong Suh

Dept. of Chemical Technology, Chonbuk Sanup University, Kunsan

ABSTRACT

γ -Glycidoxy propyl trimethoxy silane, CTBN rubber(carboxyl terminated butadiene acrylonitrile rubber) and GMA(glycidyl methacrylate) were reacted on the surface of silica one by one in existence of TEA(triethylamine) or BPO(benzoyl peroxide). The amount of reactant was 2.5~5.8% of treated silica weight. The treated silica was mixed with epoxy resin and MTHPA(methyl tetrahydro phthalic anhydride) in the range of 0~60% (wt.%) of total component. The thermal properties were tested for cured products. By using silica treated with silane/rubber or silane/rubber/vinyl, comparing with 3% of rubber mixed directly, it had 13% higher T_g and 10% lower thermal expansion coefficient at 35~55% of silica contents.

I. 서 론

에폭시 수지는 기계적 성질, 열적 성질, 접착성질 등 제반 물성이 우수하여 전기 및 전자재료로 널리 사용되고 있다.¹⁻⁵⁾ 충전재로는 열적, 전기적 성질이 우수한 결정성 실리카가 주로 사용되고 있다.⁶⁻⁸⁾ 에폭시 수지는 가공시 경화온도가 보통 150°C 이상으로 높기 때문에 상온으로 성형되어 나온 경화물에는 잔유열응력⁹⁻¹⁰⁾이 존재하게 된다. 이러한 잔유열응력은 부피팽창이나 열응력 집중을 일으키므로 경화물 내부에 크랙 이즈나 크랙을 발생시킬 소지가 많다.¹¹⁻¹²⁾ 그러한 문

제점을 해결하기 위한 방법 중의 한가지는 에폭시 수지에 고무나 실리콘 수지와 같은 탄성체를 혼합하는 것이다.¹³⁻¹⁴⁾ 이러한 경우 일반적으로 T_g 의 저하가 일어나는데, T_g 가 낮은 경우에는 경화물의 가교밀도가 떨어져 내열성, 내습성, 기계적 물성 등이 떨어지게 된다. 또한 경화물의 선팽창계수는 증가하여 사출시 수축율이 커지고 제품의 치수안정성이 떨어지게 된다. 그러므로 최근에는 탄성체를 에폭시 수지와 직접 반응시켜 이것을 일부 사용하여 경화물 내부에 상호침투구조(IPN's, interpenetrating polymer networks)¹⁵⁾나 도해(sea and island)구조¹⁶⁾를 형성시키는 방법 등이

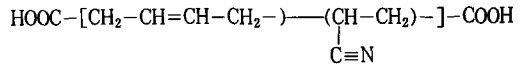
연구되고 있다. 하지만 이 방법도 여전히 T_g 의 저하, 상분리, 금형의 오염 등 문제점을 남기고 있다. 또 다른 방법으로는 혼합물의 경화시 경화축매를 바꾸는 것인데, 일반적으로 사용하고 있는 아민이나 이미다졸 축매 보다는 아민염, 유기산염, 금속염 등을 사용하여 저온에서 경화시키거나 저 발열을 유도하는 것이다. 그러나 이 경우에도 T_g 가 떨어지고 기계적 물성이 떨어지는 것이 문제로 되어 있다.

이상의 여러가지 방법상에 따른 문제점을 조사해본 결과, 문제점을 개선하기 위해서는 탄성체를 직접 충전체에 반응시켜 사용하는 것¹⁷⁾이 가장 적합하다고 판단하였다. 본 연구에서는 충전재로 사용하는 결정성 실리카의 표면을 실란, 액상고무, 비닐단량체 등으로 차례로 반응시켜 표면처리 실리카를 제조한 다음 에폭시 수지에 0~36%(부피%)로 혼합하였다. 산무수물(MTHPA) 및 아민(DICY) 경화제로 혼합물을 경화시킨 다음 경화물에 대하여 유리전이온도(T_g), 선풍창계수, 열충격 시험, 내비등수성 등의 열적 성질을 시험하였다.

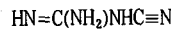
II. 실험

1. 재료 및 시약

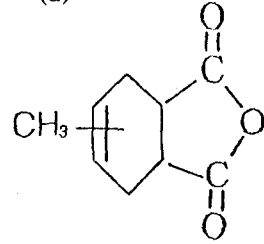
실리카는 한국화인세라믹(주)의 silica filler 200 F (평균입자크기: 8~9 μ m)을 사용하였고, 실란은 U.C.C.의 A 187(γ -Glycidoxy propyl trimethoxy silane)을 사용하였다. 고무로는 Fig. 1과 같은 구조를 가진 B. F. Good Rich Co.의 CTBNx8(carboxyl terminated butadiene acrylonitrile rubber, 분자량: 3500)을 사용하였고, 비닐단량체는 서울화성(주)의 GMA(glycidyl methacrylate)을 사용하였다. 에폭시 수지로는 비스페놀 A형 액상 에폭시 수지인 고려화학(주)의 Korepoxy R-8828(당량 189~191)을 사용하였다. 에폭시 수지에 대한 경화제로는 Nippon Zeon Co.의 MTHPA(methyl tetrahydro phthalic anhydride)와 Dorado Co.의 DICY(dicyandiamide)



(a)



(b)



(c)

Fig. 1. Structures of main materials :

(a) CTBNx8; (b) DICY; (c) MTHPA.

를 사용하였으며, 경화 촉진제로는 서울화성(주)의 1B2MZ(1-benzyl 2-imidazole)을 사용하였다. 소포제로는 신월실리콘(주)의 KS 603을 사용하였다.

2. 실리카의 표면처리¹⁸⁻¹⁹⁾

2.1 실리카의 실란(A 187)처리

(1) 이소프로판올 100g, p-디옥산 35.0g, 증류수 15g, 실란(A-187) 1.0g을 4구 플라스크에 차례대로 넣고 교반하여 혼합한 다음, 빙초산 5.7g으로 용액의 pH를 3~5로 조절하고, 65±5℃에서 1시간, 75±5℃에서 1시간 동안 실란을 가수분해시켰다. (2) 실리카 100.0g을 덩어리가 생기지 않도록 소량씩 교반시키면서 넣은 다음, 75±5℃에서 30분 동안 실리카의 표면에 실란을 표면흡착시켰다. (3) 액상성분을 반응물의 윗면으로부터 분리시킨 후 젖은 실리카를 상온에서 1일 건조시킨 다음, 120±5℃의 건조로에서 진공도 3~5torr로 3시간 동안 감압건조시켰다. (4) 막자 사발을 이용하여 분쇄하고 300mesh채로 걸러 통과분을 밀봉포장하였다.

2.2 실란처리된 실리카의 액상고무(CTBNx8) 처리

(1) m-크실렌 50.0g, CTBNx8 4.0g, TEA(triethylamine) 0.5~2.0g을 차례대로 넣고 실란 처리된 실리카 100.0 g을 덩어리가 생기지 않도록 소량씩 교반하면서 넣었다. (2) 140~150℃에서 3시간 동안

반응시켰다. (3) 과량의 m-크실렌으로 실리카의 표면에 묻어있는 미반응물을 제거한 다음, 실란처리에서와 같은 방법으로 건조 및 분쇄하고 포장하였다.

2.3 실란/액상고무 처리된 실리카의 비닐단량체 (GMA) 처리

(1) m-크실렌 50.0g, GMA 3.0g, DMA(N,N'-dimethylaniline) 0.05g, BPO(benzoyl peroxide) 0.1~2.0g을 넣고 실란/고무처리된 실리카 100.0g을 덩어리가 생기지 않도록 소량씩 교반하면서 넣었다. (2) 125±5℃에서 3시간동안 반응시켰다. (3) 과량의 m-크실렌으로 반응축매 및 미반응물을 충분히 제거한 다음, 실란처리에서와 같은 방법으로 건조 및 분쇄하고 포장하였다.

3. 혼합물의 분산 및 경화

3.1 표면처리 실리카를 충전한 에폭시 수지

R-8828/MTHPA/1B2MZ/KS 603/을 50/45/0.4/0.5로 하여 300rpm에서 2분간 균일하게 혼합하였다. 전체혼합물 중 0~60%가 되도록 표면처리된 실리카를 넣고 300rpm에서 30분간 고속분산기로 분산시킨 다음, 진공도 3torr로 40±5℃에서 30분간 감압탈포시켰다. 간격 3.2±0.1mm의 유리판 성형기에 혼합액을 붓고 건조로에서 80±5℃에서 2시간 동안 경화시킨다음, 120±5℃에서 2시간 동안 후경화시켰다.

3.2 CTBNx8고무 혼합 에폭시 수지

산무수물계인 MTHPA 경화제를 사용했을 때에는 R-8828/MTHPA/1B2MZ/KS 603의 비를 50/45/0.4/0.5로 하고 아민계인 DICY 경화제를 사용했을 때에는 R-8828/DICY/1B2MZ/KS 603의 비를 95/6/0.4/0.5로 하여 혼합하였다. 여기에 CTBNx8 고무 단독 또는 CTBNx8고무를 R-8828 에폭시 수지와 40/60(중량비)의 비로 150℃에서 3시간 동안 산가 1이하로 반응시켜 얻은 CTBNx8 고무 변성 에폭시 수지를 고무가 전체 액상성분 중 0~25%를 차지하도록 추가하여 혼합하였다. 표면처리 실리카를 충전한

에폭시 수지 때와 마찬가지로 방법으로 분산, 탈포, 성형과정을 거친 후, MTHPA 경화제를 사용했을 때에는 80℃에서 2시간 동안 경화시키고 120℃에 2시간 동안 후경화시켰으며, DICY 경화제의 경우에는 170℃에서 2시간 동안 경화시켰다.

4. 물성시험

T_g와 선팅창계수는 Dupont 9900 열분석기로 측정하였는데 승온속도는 2℃/min.로 하였다. 내열충격성은 ASTM D709의 시험방법에 따라 중심에 직경 10mm의 전기용 금속보울트를 수직으로 세운 후 주위에 에폭시 혼합물을 부어 120℃에서 2시간 동안 열경화시켜 얻은 직경 50mm, 높이 50mm의 원통형 경화물을 150℃에서 2시간, -10℃에서 2시간 동안 반복하여 여러번 열충격을 가한 후 표면상태를 관찰하였다. 내비등수성은 ASTM D 570의 시험방법에 따라 끓는 물에 100mm×100mm×3mm의 경화시험편을 침지시킨 후 시간별로 흡수율을 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 유리전이온도

Fig. 2는 표면처리 실리카를 에폭시 수지에 0~60%로 혼합하여 T_g를 측정한 것이다. 고무처리물을 제외하고는 전체적으로 충전재 함량이 많아짐에 따라 T_g가 증가하였지만 충전재 함량 50% 이상에서는 급격한 감소현상을 보였다. A187/CTBNx8 처리물이 충전재의 함량증가에 따라 낮은 T_g를 보이는 것은 충전재의 함량이 증가함에 따라 상대적으로 고무의 함량도 증가하여 전체적으로 에폭시 수지의 가교밀도 저하를 가져오기 때문인 것으로 풀이된다. 고충전시에 T_g가 떨어지는 것은 충전재와 수지간의 불균일접착에 의한 불연속상의 생성으로 인하여 충전재의 효과를 그만큼 떨어뜨리기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 3은 A 187/CTBNx8 및 A 187/CTBNx8/GMA로 각각 처리한 실리카를 에폭시 수지에 혼합하

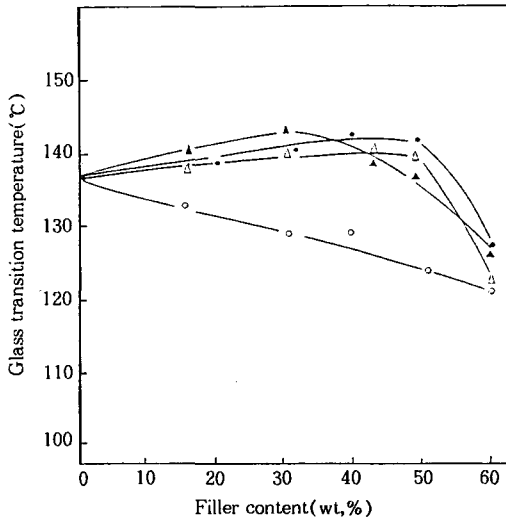


Fig. 2. Glass transition temperature vs. filler content : (△)untreated; (▲)A 187 treated; (○)A 187/CTBNx8 treated; (●)A 187/CTBNx8/GMA treated. Resin composition : R 8828/MTHPA/1B2MZ/KS603 = 50/45/0.4/0.5. Cure condition : 80°C×2hrs and 120°C×2hrs.

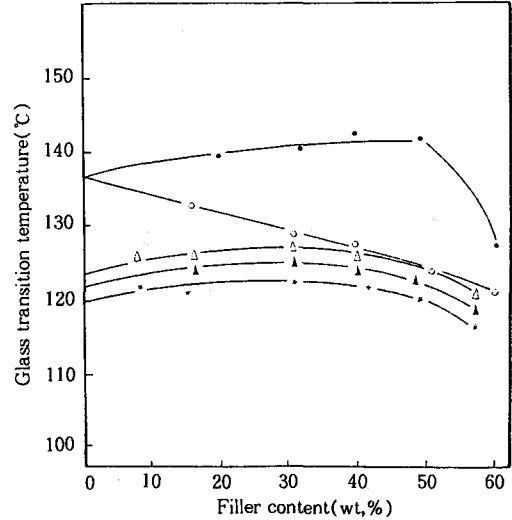


Fig. 3. Glass transition temperature vs. filler content : (△)untreated; (▲)A 187 treated; (○)A 187/CTBNx8 treated; (●)A 187/CTBNx8/GMA treated. Resin composition : R 8828/MTHPA/1B2MZ/KS603 = 50/45/0.4/0.5. Cure condition : 80°C×2hrs and 120°C×2hrs.

여 경화시킨 경화물과 CTBNx8 고무를 직접 에폭시 수지 혼합물 중에 1%, 3%, 5% 혼합하고 여기에 A 187처리 실리카를 충전하여 경화시킨 경화물의 T_g 를 비교한 것이다. A 187/CTBNx8처리물을 제외하고는 거의 유사한 경향을 나타내었다. 전체적으로는 실리카 함량 40%까지는 T_g 가 서서히 증가하였는데 이와 같은 입자충전시 T_g 의 증가는 탄성율의 증가에 의한 것이며 또한 고온 creep의 감소에 의한 것으로 되어 있다.²⁰⁻²¹⁾ CTBNx8처리물은 충전재 함량이 증가함에 따라 T_g 가 감소하였는데 이것은 충전재 함량이 증가함에 따라 고무의 함량도 상대적으로 증가하기 때문에 고무가 경화물의 T_g 를 떨어뜨린다고 생각한다. 실리카의 표면을 CTBNx8로 표면처리시킨 것이 CTBNx8를 직접 에폭시 수지에 혼합한 것보다 평균 10% 정도 높은 T_g 를 가지는 것은 고무의 분산에 있어서 표면처리한 것이 직접 혼합한 것보다 더 작은 입자로 균일하게 분산되어 상호침투구조인 IPN's (interpenetrating polymer networks)보다는 도해

구도인 sea and island구조를 이루기 때문인 것으로 풀이된다. 충전재 함량 50% 이상에서 T_g 가 급격히 떨어지는 경향을 보이는 것은 충전재가 고충전됨에 따라 유동성의 부족으로 수지액이 충전재 표면에 충분히 침투 확산되지 못하였거나 또는 충전재 표면에 존재하는 반응성 관능기들과 에폭시 수지가 반응하여 경화시간이 단축되는 것 등에 그 원인이 있는 것으로 생각된다. CTBNx8 고무를 직접 에폭시 수지에 1%, 3%, 5%로 혼합한 것이 CTBNx8고무의 함량이 증가할수록 더 낮은 T_g 값을 나타낸 것은 고무의 증량에 따른 가교밀도의 부족 때문인 것으로 생각된다. 그리고 충전재 함량 40%까지는 함량이 증가할수록 서서히 증가하다가 그 이후에는 감소하는 현상을 보였는데 이것은 고밀도에 의한 분산성 불량 및 섞임성 부족에서 생겨나는 기포발생에 그 원인이 있는 것으로 판단된다.

Fig. 4는 A 187로 표면처리한 실리카를 50% 포함하는 에폭시 혼합물을 MTHPA나 DICY로 경화시킨 후 CTBNx8 고무 함량별로 T_g 를 측정된 것이다.

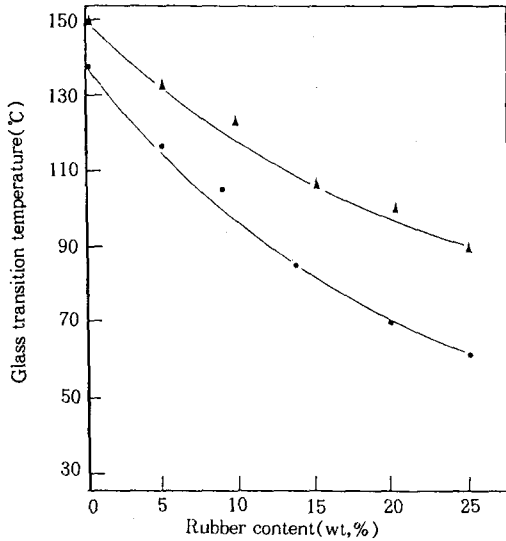


Fig. 4. Glass transition temperature vs. rubber content on hardner : (●)MTHPA; (▲)DICY. Resin composition : i)R 8828/MTHPA/1B2MZ/KS603/CTBNx8=50/45/0.4/0.5/0~32. ii)R 8828 / DICY / 1B2MZ / KS603 / CTBNx8=100/6/0.4/0.5/0~35. Hardner and cure condition : i)MTHPA, 80°C×2hrs and 120°C×2hrs, ii) DICY, 170°C×2hrs.

MTHPA에 비하여 DICY가 더 높은 값을 나타내었으며 고무함량 10%까지는 급격하게 감소되었지만 그 이후에는 떨어지는 폭이 적게 나타났다. MTHPA에 2염기성산인 CTBNx8고무를 첨가한 경우는 당량비면에서 볼 때 에폭시/산무수물의 비가 1/1.96으로서 산무수물이 과량인 배합에 유기산인 고무가 첨가됨에 따라서 반응되지 않고 미반응으로 많이 남게되어 낮은 값을 나타낸 것으로 보인다. DICY의 경우는 당량비면에서 볼 때 1/0.51로서 아민이 에폭시에 비하여 적어 고무의 반응율이 높아져 가교밀도의 저하가 작게 일어난 것으로 풀이된다.

2. 선팅창계수

Fig. 5는 표면처리제의 종류에 따른 선팅창계수를 측정된 것이다. A 187/CTBNx8 처리물을 제외하고는 충전재 함량 35%까지는 초기값인 70 $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ 을 유지하고 있으며 그 이후에는 A 187/CTBNx8 처리

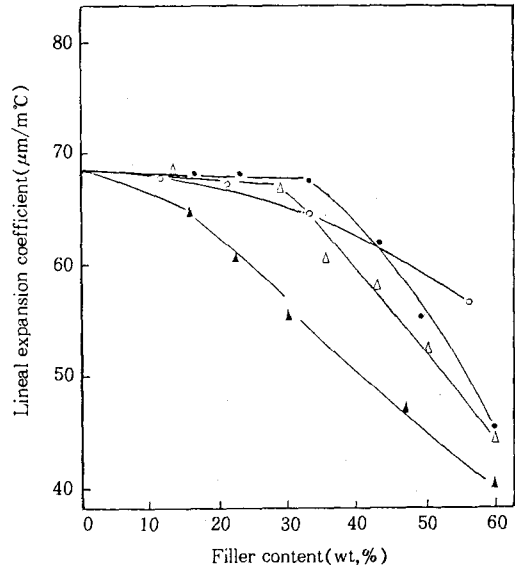


Fig. 5. Lineal expansion coefficient vs. filler content : (Δ)untreated; (▲)A 187 treated; (○)A 187/CTBNx8 treated; (●)A 187/CTBNx8/GMA treated. Resin composition : R 8828/MTHPA/1B2MZ/KS603=50/45/0.4/0.5. Cure condition : 80°C×2hrs and 120°C×2hrs. Test range : 40~80°C.

>A 187/CTBNx8/GMA처리>무처리>A 187처리의 순으로 높은 강도값을 보여 주었다. 충전재의 양이 증가할수록 선팅창계수가 작아지는 것은 선팅창계수가 작은 실리카(0.54 $\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$)의 함량이 증가함에 따라서 경화물의 선팅창계수가 상대적으로 작아지기 때문이다. A 187처리물이 가장 낮은 값을 가지는 것은 유기실란이 실리카 및 에폭시 수지와 결합되어 있어 재료의 팽창이 억제되고 또한 실란 자체가 열에 대한 안정성이 크기 때문인 것으로 풀이된다. 그리고 실리카 함량 35%이상에서 값이 크게 떨어지는 것은 실리카를 고충전하였기 때문에 재료의 팽창이 실리카에 의하여 접촉면으로부터 불연속상으로 심하게 차단되는데 그 원인이 있다고 생각된다.

Fig. 6은 A 187/CTBNx8 및 A 187/CTBNx8/GMA로 각각 처리한 실리카를 에폭시 수지에 혼합하여 경화시킨 경화물과 고무를 에폭시수지 혼합물에 적

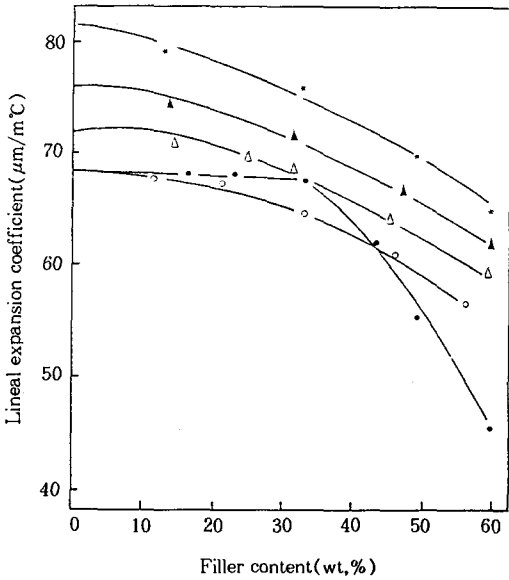


Fig. 6. Lineal expansion coefficient vs. filler content on addition type of rubber : (○)A 187/CTBNx8 treated silica; (●)A 187/CTBNx8/GMA treated silica; (△)direct-mixed with CTBNx8 rubber 1%, (▲)direct-mixed with CTBNx8 rubber 3%; (★) direct-mixed with CTBNx8 rubber 5%. Cure condition : 80°C × 2hrs and 120°C × 2hrs. Test range : 40~80°C.

접 1%, 3%, 5% 혼합하고 여기에 A 187처리 실리카를 첨가하여 경화시킨 경화물의 선팽창계수를 40~80°C의 온도범위에서 평균값으로 측정하였다. 전체적으로는 실리카의 함량이 증량됨에 따라 경화물의 선팽창계수는 감소하였으며, 고무의 함량이 1%, 3%, 5%로 증가함에 따라 선팽창계수는 높은 값을 보여 주었다. 그리고 CTBNx8고무를 실리카의 표면에 처리한 것이 직접 에폭시 수지에 혼합한 것보다 충전재 함량 35~55%에서 평균 10% 정도 낮은 선팽창계수를 가지며 충전재 함량의 증가에 대한 선팽창계수의 저하폭도 훨씬 크게 나타났다. 이것은 실리카의 표면에 반응된 고무가 직접 에폭시 수지에 혼합시킨 고무보다 더 강인하게 에폭시 수지 및 실리카와 결합되어 있어 열에 의한 팽창이 적게 일어나고 고무의 분산상

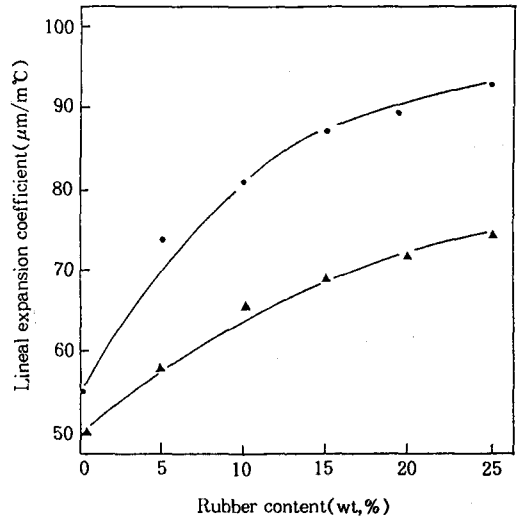


Fig. 7. Lineal expansion coefficient vs. rubber content : (●)MTHPA; (▲)DICY. Resin composition : i)R8828 / MTHPA / 1B2MZ / KS603/CTBNx8=50/45/0.4/0.5/0~32. ii) R 8828/DICY/1B2MZ/KS603/CTBNx8=100/6/0.4/0.5/0~35. Hardner and cure condition : i)MTHPA, 80°C × 2hrs and 120°C × 2hrs, ii) DICY, 170°C × 2hrs. Test range : 40~80°C.

태도 sea and island 구조로 존재하게 되어 팽창이 적게 일어나기 때문이라고 풀이된다.

Fig. 7은 A 187처리 실리카를 50%을 포함하는 에폭시 수지 혼합물에 대하여 MTHPA나 DICY로 경화시킨 후 CTBNx8고무 함량별로 선팽창계수를 40~80°C의 범위에서 측정하였다. 경화제 사용량이 많고 결합상으로는 에스테르결합을 이루는 MTHPA에 비하여 경화제의 사용량이 적고 에테르결합이나 아미드결합을 갖는 DICY가 가교밀도가 높은 관계로 보다 더 낮은 선팽창계수값을 보여 주었다. 그리고 고무의 양이 증량될수록 MTHPA의 경우에는 미반응 고무의 양이 많아지므로 경화물내 또는 표면에 가소제 형태로 존재하게 되어 신율이 크게 나타났다.

3. 내열충격성

Fig. 8은 표면처리 실리카를 충전시킨 에폭시 수지

경화물을 150°C에서 2시간, -10°C에서 2시간 동안 급가열 및 급냉각시키는 것을 1cycle로 하여 반복 열 충격에 따른 크랙의 발생시기를 충전재 함량별로 시험한 것이다. 전체적으로는 충전재의 함량이 증가함에 따라 내열충격성이 우수하였으며 표면처리실리카 종류별로는 A 187/CTBNx8처리>A 187/CTBNx8/GMA 처리>A 187처리>무처리의 순으로 양호하였다. 실제로 충전재 함량 20%까지는 실리카의 종류에 의한 차이는 거의 없었으나 충전재 함량 50~60%에서는 CTBNx8이 처리된 것이 무처리물이나 실란처리물에 비하여 보다 늦게 크랙이 발생하였다. 충전재 함량이 증가함에 따라서 내열충격성이 우수한 것은 충전재 입자가 크랙의 연속적인 성장을 차단하기 때문인 것으로 보이며 그러한 이유로 충전재가 포함된 것은 단위길이가 5~10mm인 불연속상의 짧은 크랙을 만들었고, 충전재가 포함되지 않은 것은 단위길이가 20~

30mm인 연속상의 보다 더 긴 크랙을 만들었다. 크랙은 보울트의 주위로부터 시작되었으며 가열과 냉각이 반복됨에 따라 보울트를 중심으로 방사형으로 급속도로 커져 25cycle 이상에서는 길이가 50mm나 되는 긴 크랙을 만들었다. CTBNx8이 처리된 실리카를 충전시킨 에폭시 수지는 고온(150°C)에서 보다는 -10°C의 저온에서 크랙의 성장속도가 3배는 더 컸다. 이것은 열에 의하여 이미 팽창된 고무는 열전도율이 낮기 때문에 저온에서 쉽게 냉각되지 않아 수축되는 에폭시 수지에 하중을 주게 되고 결국 에너지를 감소시키는 측면에서 크랙을 발생시키는 것으로 생각된다.

4. 내비등수성

Fig. 9는 표면처리 실리카의 종류에 따른 실리카 함량별 수분흡수율을 측정한 것이다. 실험값을 보면 전체적으로는 충전재 함량이 증가할수록 흡수율은 증가하는 경향을 보이고 있으며 무처리>A 187처리>

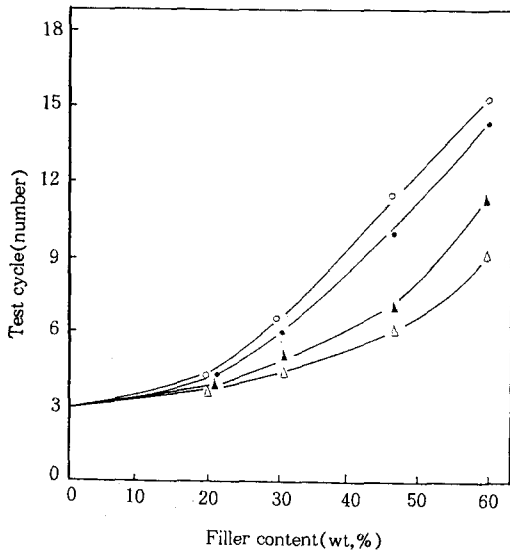


Fig. 8. Cycle forming initial crack vs. filler content : (△)untreated; (▲)A 187 treated; (○) A 187/CTBNx8 treated; (●)A 187/CTBNx8/GMA treated. Resin composition : R 8828/MTHPA/1B2MZ/KS603=50/45/0.4/0.5. Cure condition : 80°C×2hrs and 120°C×2hrs. Test method : cycle test(1 cycle; 150°C×2hrs and -10°C×2hrs).

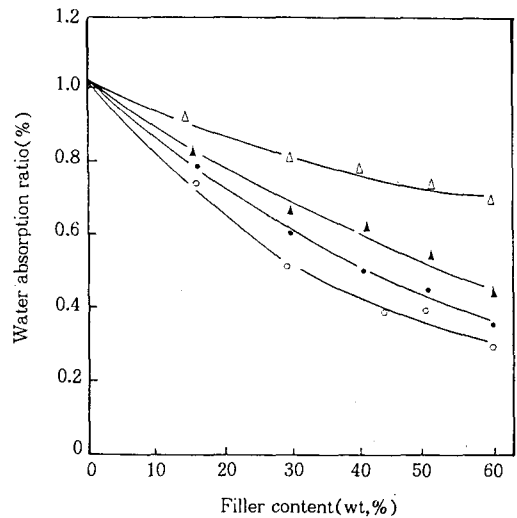


Fig. 9. Water absorption ratio vs. filler content: (△)untreated; (▲)A 187 treated; (○)A 187/CTBNx8 treated; (●) A 187/CTBNx8/GMA treated. Resin composition: R 8828/MTHPA/1B2MZ/KS603=50/45/0.4/0.5. Cure condition : 80°C×2hrs and 120°C×2hrs. Test method : soaking for 36hrs in distilled boiling water.

A 187/CTBNx8/GMA 처리 > A 187/CTBNx8 처리의 순으로 높은 값을 보이고 있다. 일반적으로 산무수물 경화제를 사용했을 때가 아민 경화제를 사용했을 때보다 내수성이 나빠지는 것은 에폭시 수지가 산무수물 경화제와 물에 약한 에스테르결합을 형성하기 때문이며 충전재의 함량이 증가되면 에스테르결합도 상대적으로 그만큼 더 줄어들기 때문이라고 생각된다. 결과적으로 실리카 함량 60%의 것은 무충전물에 비하여 평균 1/4의 적은 흡수율을 보였다. 그리고 충전재 함량 30% 이상에서는 CTBNx8 고무를 처리한 것이 무처리물이나 실란처리물에 비하여 현저히 낮은 흡수율을 보였는데 이것은 충전재 함량이 증가함에 따라 내수성이 좋은 고무의 양도 상대적으로 증가했기 때문이며 또한 실리카 표면이 고무상 복합물로 완전하게 피복되어 소수성을 띠기 때문에 그만큼 물에 의한 가수분해가 적게 일어나기 때문이라고 생각된다.

Fig. 10은 표면처리 실리카를 전체 혼합물속에 50

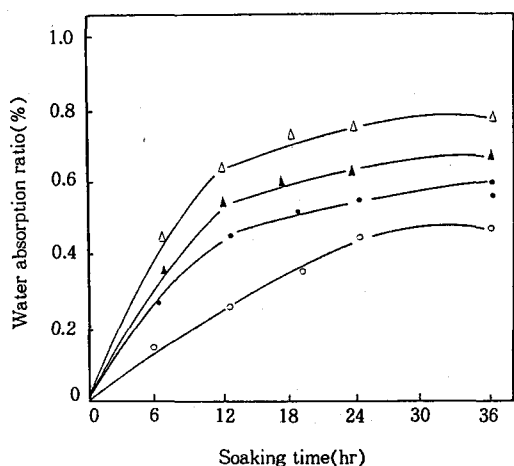


Fig. 10. Water absorption ratio vs. soaking time: (△)untreated; (▲)A 187 treated; (○) A 187/CTBNx8 treated; (●)A 187/CTBNx8/GMA treated. Resin composition : R 8828/MTHPA/1B2MZ/KS603 = 50/45/0.4/0.5, silica content : 50% (wt. %). Cure condition : 80°C × 2hrs and 120°C × 2hrs. Test method : soaking in distilled boiling water.

% 비율로 혼합하여 표면처리 실리카 종류별로 침지 시간의 경과에 따라 흡수율을 측정할 것이다. CTBNx8 고무로 처리된 실리카를 사용한 것이 가장 낮은 흡수율을 나타내었다. 이것은 CTBNx8 고무가 본래 내수성을 지닌데다가 분자 중에 극성인 아크릴로니트릴을 15~20% 가지고 있기 때문에 에폭시 수지와와의 섞임성이 다른 고무에 비하여 상당히 양호한 편이므로 계면사이의 동공발생량이 줄어들어 물에 의한 침투가 그만큼 더 힘들어지기 때문이라고 생각된다. 전체적인 경향으로 볼 때 흡수율은 초기 12시간 동안에는 40~60%, 12~24시간 동안에는 5~10%, 24~36시간 동안에는 1~2%의 증가를 나타내었다. 이와 같은 결과로 볼 때 초기 12시간 동안은 흡수에 의한 재료의 팽윤이 일어나 체적이 증가하는 시기라고 생각되며 그 이후에는 분해반응도 함께 수반된다고 생각된다.

IV. 결 론

결정성 실리카의 표면을 실란(A 187, γ -glycidoxy propyl trimethoxy silane), 액상 고무(CTBNx8, carboxyl terminated butadiene acrylonitrile rubber), 비닐단량체(GMA, glycidyl methacrylate) 등으로 복합적으로 처리하여 에폭시 수지에 0~60% (부피 또는 중량%)의 범위로 충전하여 경화물의 열적 성질을 연구한 결론은 다음과 같다.

1. 실리카를 충전한 에폭시 수지의 T_g 는 일반적으로 표면처리 실리카의 함량이 30~50% (중량 %)일 때 가장 높았다.

2. 실리카의 함량이 증가함에 따라 선팅창계수는 더 낮아지고 내열충격성 및 내비등수성은 높아졌다.

3. 고무 및 비닐단량체로 처리된 실리카를 충전한 에폭시 수지는 고무를 직접 혼합한 것보다 고무양이 3%이고 충전재함량이 30~50% (중량 %)일 때 T_g 는 평균 13% 높고, 선팅창계수는 평균 10% 낮은 값을 나타내었다.

4. 고무 및 비닐단량체를 실리카의 표면에 반응시켜 사용함으로써 고무를 직접 에폭시 수지에 혼합할 때발 생되는 섞임성 부족에 의한 상분리, 혼합물의 유동성 부족, T_g 의 현저한 저하 등을 개선할 수 있었다.

5. 에폭시 수지에 실란/고무 또는 실란/고무/비닐 단량체로 처리된 실리카를 사용한 것은 무처리물이나 실란처리물을 사용한 것에 비하여 내열충격성, 내비등 수성에서 더 우수하였다.

참 고 문 헌

1. JP Pat. 130,625(1988).
2. R. C. Landis, *Machanical Engrg.*, **65**, Oct. (1986).
3. S. Oizumi, "Stress Analysis of the Silicon Chip-Plastic Encapsulation Interface", Ref. 12537, 1987.
4. C. B. Bucknall and A. H. Gilbert, "Toughened Plastics", Applied Science Publishers LTD, 1977.
5. C. B. Bucknall and A. H. Gilbert, "Toughening Tetrafunctional Epoxy Resin Using Polyesterimide", *Polymer*, **30**, 213(1989).
6. J. E. Moreland, "Handbook of Filler and Reinforcements for Plastics", Van Nostrand, New York, Chap. 8, 1978.
7. Korea Fine Ceramics, Technical Bulletin, 1988.
8. D. H. Klein and E. D. Goldberg, "Mercury, Marin Environment", *Environ. Sci. Technol.*, **4**, 765(1970).
9. G. R. Dillimore, R. F. Stukki and D. Kasper, *J. SPE.*, **20**, 544(1964).
10. S. B. Jang, *Polymer(Korea)*, **4**, 115(1980).
11. S. S. Lee, K. S. Jung and J. K. Yee, *Polymer (Korea)*, **11**, 2(1987).
12. E. H. Merz, G. C. Glaver and M. Baer, *J. Polym. Sci.*, **22**, 325(1956).
13. A. K. Gilbert and S. W. Kantor, *J. Polym. Sci.*, **40**, 35(1959).
14. R. R. Jay, *Chemistry*, **36**, 667(1964).
15. J. G. Lee, *Luckey Polymer Tech.*, **5**, 60(1988).
16. 高田憲一, "Nikkei new materials" 325(1987).
17. 洪錫杓, 崔相久, 韓國고무學會誌, **26**, 296(1991).
18. L. Shechter and G. Sugerman, 38th Ann. Tech. Conf., "Reinforced Plastics/Composite Inst.", SPI, Section 3-c, 1983.
19. W. A. Zisman, "Contact Angle, and Adhesion", Am. Chem. Soc., p. 1(1984).
20. W. J. Frissell, *Plast. Techn.*, **2**, 135(1962).
21. F. G. Krautz, *J. SPE.*, **27**, 74(1971).