

PES-CTBN-PES 공중합체를 이용한 에폭시 수지의 강인성 향상 연구

김형륜 · 명범영 · 송경현* · 육종일** · 윤태호†

광주과학기술원 신소재공학과, *배재대학교 자연과학부, **국방과학연구소
(2000년 8월 7일 접수)

Toughening of Epoxy Resin with PES-CTBN-PES Triblock Copolymers

H. R. Kim, B. Y. Myoung, K. H. Song*, J. I. Yuck**, and T. H. Yoon†

Department of Materials Science and Engineering,

Kwangju Institute of Science and Technology, Kwangju, Korea

*Department of Clothing and Textiles, PaiChai University, Taejon, Korea

**Agency for Defence Development, Taejon, Korea

†e-mail : thyoon@kjist.ac.kr

(Received August 7, 2000)

요약: 아민 말단기를 가지는 PES(6 k) 올리고머와 상용 CTBN(1300×13)으로부터 분자량이 15000 g/mol인 PES-CTBN-PES 공중합체를 합성하였으며, 이를 에폭시 수지의 강인화제로 사용하였다. DDS를 경화제로 사용하였으며, 공중합체로 강인화된 에폭시 수지의 열특성, 강인성, 굴곡 강도 및 내용매성을 측정하여, PES/CTBN 블렌드로 강인화된 에폭시 수지의 특성과 비교하였다. 공중합체는 용매의 사용없이 에폭시 수지에 40 wt% 까지 첨가가 가능하였으며, 굴곡강도 및 내용 매성의 저하 없이 40 wt%에서 $2.21 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ 의 아주 높은 강인성을 보였다. 하지만 PES/CTBN 블렌드로 강인화된 에폭시 수지는 공중합체로 강인화된 시편보다 다소 낮은 강인성, 굴곡강 도 및 내용매성을 보였다.

ABSTRACT: Amine terminated PES-CTBN-PES triblock copolymer was synthesized from PES oligomer and commercial CBN rubber (CTBN 1300×13), and molecular weight of the copolymer was controlled to be 15000 g/mole. The copolymer was utilized to toughen diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA) epoxy resin which was cured with 4,4'-diaminodiphenylsulfone (DDS) and subjected to the measurement of thermal properties, fracture toughness (K_{IC}), flexural properties and solvent resistance. The properties were compared with those from the samples modified by CBN/PES blends. The maximum loading of copolymer into the epoxy resin was 40 wt% without utilizing solvent, at which K_{IC} fracture toughness of $2.21 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ was obtained without sacrificing flexural properties and chemical resistance. However, the epoxy resin modified with PES/CTBN blend exhibited much lower K_{IC} and flexural properties compared to the epoxy resins toughened by PES-CTBN-PES copolymers.

Keywords: epoxy resin, PES-CTBN-PES copolymers, fracture toughness, flexural properties, chemical resistance.

서 론

에폭시 수지는 우수한 접착특성, 열안정성, 치수안정성 및 기계적 특성으로 인하여 접착제, 코팅제 및 복합재료용 메트릭스 수지로 널리 사용되고 있다. 하지만 에폭시 수지는 낮은 강인성으로 인하여 그 사용이 제한되고 있다. 따라서 지난 1960년대 이래로 에폭시 수지의 강인성 향상을 위한 많은 연구가 진행되어 왔다. 에폭시 수지의 강인성 향상을 위하여 McGarry 등에 의하여 고무의 사용이 시작된 이래 고무의 사용에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다.¹⁻³ 고무 첨가제로는 carboxylic-terminated acrylonitrile butadiene (CTBN) 및 amine-terminated acrylonitrile butadiene (ATBN)이 널리 사용되고 있으며, 에폭시 수지의 강인성 향상에 우수한 효과가 있는 것으로 알려지고 있다. 하지만 우수한 강인성 향상에 반하여 고무 첨가제로 인한 낮은 유리전이온도, 낮은 열분해온도 및 기계적 물성 저하로 인하여 고온에서의 사용이 제한되며, 특히 고성능 재료가 요구되는 우주항공 분야에서의 응용에 제한을 받고 있다.

고무 첨가에 의한 물성 저하를 극복하고자 고성능 열가소성 고분자인 poly(arylene ether sulfone) 및 poly(ether imide)의 사용이 시작되었으며,⁴⁻⁷ 이들은 강인성 향상효과는 고무에 비하여 다소 낮았지만 열분해온도, 기계적 특성 등의 저하는 매우 적었다. 하지만 열가소성 고분자의 높은 분자량으로 인하여 에폭시 수지에 용해가 어려우며, 용해된 후에도 높은 점도로 인하여 가공성을 크게 저하시키는 문제점을 가지고 있다. 또한 열가소성 고분자는 에폭시 수지와 반응성이 없어 에폭시 수지가 형성하는 망상구조의 일부분이 되지 못하기 때문에 내용매성이 저하되는 문제점이 있다.

따라서 고무와 열가소성 고분자의 장점을 살리고자 제안된 방법이 core shell과 고무/고분자의 블렌드이다. 고무와 열가소성 고분자를 이용하여 합성된 core shell은 우수한 강인화 특성으로 인하여 패키징용 에폭시 수지에서 널리 사용되고 있으나, 에폭시 수지내에 균일한 분산이 어렵다는 문제점이 제기되고 있으며,⁸⁻⁹ 고무/고분자 블렌드의 사용은 우수한 강인성 및 가공성을 얻을 수 있으나, 고분자의 반응성 부재로 인한 내용매성 저하의 문제점은 극복하지 못하였

다.¹⁰ McGrath 등은 반응성을 가지는 고분자를 사용함으로써 내용매성의 저하없이 우수한 강인성 향상효과를 얻을 수 있는 것으로 보고하였다.¹¹⁻¹³ 하지만 이들도 고분자 첨가에 따른 점도 증가에 의한 가공성 저하 문제는 극복하지 못하였다.

따라서 본 연구에서는 에폭시 수지의 우수한 특성 및 내용매성, 가공성 등의 저하 없이 강인성 향상을 최적 수준으로 향상시키기 위하여 높은 T_g 와 우수한 기계적 특성을 가지며 아민 말단기를 가지는 고성능 폴리설폰 (PES-NH₂)과 액상 고무인 CTBN을 이용하여 아민 말단기를 가지는 공중합체를 합성하였으며, 이를 에폭시 수지의 강인화제로 사용하고자 하였다. 강인화된 에폭시 수지의 열특성, 강인성, 굴곡강도 및 내용매성을 측정하였으며, 이를 PES/CTBN 블렌드로 강인화된 에폭시 수지와 비교하였다.

실 험

재료. 시편제조용으로 DGEBA (Epikote 828, EEW=188) 에폭시 수지를 Kumho-Shell로부터 제공받았으며, 경화제로는 고온 경화제인 4,4'-diaminodiphenyl sulfone (DDS, Aldrich)을 사용하였다. 강인화제로 상용 CTBN (Hycar 1300×13, 3200 g/mol; A.N.(acrylonitrile)=26%, BF-Goodrich)와 본 연구실에서 합성된 PES-NH₂ (5929 g/mol) 및 NH₂ 말단기를 가지는 PES-CTBN-PES 공중합체 (15000 g/mol)를 사용하였다. 또한 비교를 위하여 PES-NH₂/CTBN (2 : 1, 중량비)의 블렌드를 강인화제로 사용하였다.

PES-CTBN-PES 공중합체의 합성 및 분석. 분자량이 15000 g/mol인 PES-CTBN-PES 공중합체의 합성을 위하여 먼저 아민 말단기를 가지며 분자량이 5929 g/mol인 폴리설폰을 문헌에 발표된 방법으로 합성하였다.¹¹ 아민 말단기를 가지는 PES-CTBN-PES 공중합체는 미리 합성된 폴리설폰과 상용 액상 고무인 CTBN ($M_n=3200$ g/mol)을 2 : 1 (몰비)로 반응시켜 합성하였으며 (Figure 1), 폴리설폰의 분자량 (5929 g/mol)에 따라 공중합체의 분자량은 대략 15000 g/mole로 제어되었다. 삼구 플라스크에 교반기, 온도계 및 질소 도입관을 설치하고 건조된 질소 분위기에서 분젠버너로 수분을 제거한 다음, 정량의

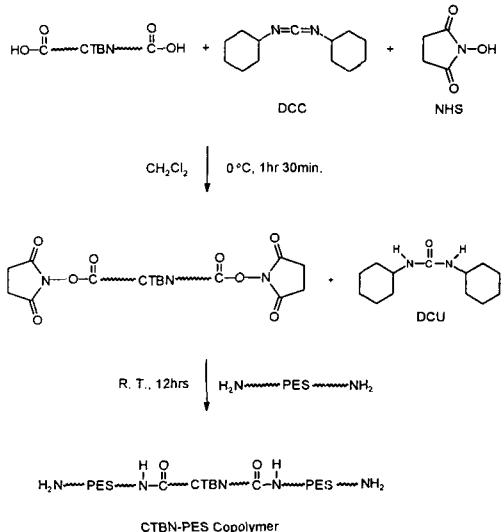


Figure 1. Synthetic scheme of PES-CTBN-PES copolymer.

CTBN과 CH_2Cl_2 을 반응기에 넣고 천천히 교반하여 준다. 다음으로 CTBN 대비 4배의 몰비에 해당하는 1,3-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) 및 *N*-hydroxysuccinimide (NHS)를 첨가한 후, 부반응을 방지하기 위하여 온도를 0°C 로 유지시켜 준다. DCC 및 NHS는 CTBN의 COOH를 활성화시켜 PES의 NH_2 와 반응성을 향상시키기 위하여 사용되었다.¹⁴ 1시간정도 반응 후 콜로이드 상태의 하얀 침전물이 생성되면 CTBN 대비 2몰의 PES- NH_2 를 CH_2Cl_2 와 함께 반응기에 넣어준 다음 상온에서 12시간 추가로 반응시켜 노란 갈색의 점성용액을 얻는다. 이 용액을 부산물인 *N,N*-dicyclohexylurea (DCU)와 잔류 DCC 및 NHS를 제거하기 위하여 여과시킨 후 침전($\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$)-여과-건조(상온 -80°C /진공오븐) 과정을 거쳐 분말상태의 고분자를 얻는다. 부산물의 완벽한 제거를 위하여 CH_2Cl_2 에 녹인 후 여과-침전-여과-건조 과정을 반복한 다음 FT-IR (Perkin Elmer 2000), 밀단기분석 (Metrohm 670), 점도 측정 (Canon Ubbelohde Viscometer) 및 GPC (Waters M510, M77251)로 분석하였다. 또한 T_g 는 DSC (TA-2010)를 이용하여 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 측정하였으며, 공중합체의 열안정성은 TGA (TA-2050)를 이용하여 공기분위기에서 $10^\circ\text{C}/\text{min}$

의 승온 속도로 분석하였다.

에폭시 수지의 강인화 및 물성분석. 모든 에폭시의 경화 반응은 에폭시 수지 내의 에폭시기와 경화제 및 강인화제의 아민기 사이에 완벽한 화학적 당량비 ($1:1$)를 맞추어 경화된 에폭시 수지가 최적의 열적 기계적 특성 및 내용매성을 갖도록 하였다. 에폭시 수지는 미리 최적화된 130°C 에서 5시간, 그리고 220°C 에서 2시간의 경화 조건을 사용하였다. 강인화제의 함량은 5 wt%에서 40 wt%까지 변화시켰으며, CTBN/PES 블렌드에서는 두 강인화제의 비율을 $1:2$ 로 조절하여 공중합체내에서 CTBN/PES의 비율과 일치하도록 하였다. 강인화된 에폭시 수지는 DSC (TA-2910), TGA (TA-2950) 및 DMA (TA-983)를 이용하여 열특성을 분석하였으며, CHCl_3 에 3일 동안 담구어 내용매성을 측정하였다. 또한 SEM (JEOL, JSM-5600)을 이용하여 강인화된 에폭시 수지의 상분리 현상을 분석하여 PES-CTBN-PES 공중합체 및 CTBN/PES 블렌드에 의한 강인성 향상 메카니즘을 규명하고자 하였다. 에폭시 수지의 강인성은 ASTM D-5045-91에 따라 single-edge-notched bending (SENB) 시편으로 Instron 5567을 이용하여 $12.5\text{ mm}/\text{min}$ 의 속도로 측정하였으며, 시험 전에 사포로 미리 매끈하게 다듬어 사각형 형태 ($3\text{ mm} \times 6\text{ mm} \times 40\text{ mm}$)로 준비된 시편에 액체 질소로 냉각된 면도날을 이용하여 날카로운 initial crack을 형성시켜 준비하였다 (Figure 2). 강인성 측정은 10개 정도의 시편을 측정하여 평균치를 사용하였다. 굽곡강도는 ASTM D-790에 따라 $3\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 60\text{ mm}$ 크기의 시편을 준비하여 $1.2\text{ mm}/\text{min}$ 의 속도로 3 point-bending 방법으로 측정하였으며, 최소 5개의 시편을 측정하여 평균값을 사용하였다.

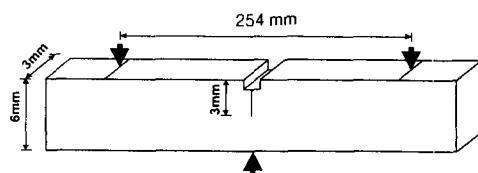


Figure 2. Schematic diagram of SENB specimen for fracture toughness testing.

Table 1. Characteristics of PES-CTBN-PES Copolymers

	target (Mn)	end group	tit. (Mn) ^a	[η] (dL/g) ^b	T _g (°C) ^c	T _d (°C) ^d
copolymers (PES-CTBN13-PES)	15000	NH ₂	17072	0.17	-26, 142	398
PES-NH ₂	5000	NH ₂	5929	0.15	167	447
CTBN 1300×13	-	COOH	3200	0.16	-30	330

^a Auto-titrator, Metrohm. ^b 25 °C, in CHCl₃. ^c T_g by DSC, 2nd heat in N₂. ^d T_d by TGA, 5 wt% loss in air.

결과 및 고찰

공중합체의 구조 및 특성. 합성된 PES-CTBN-PES 공중합체 및 폴리설폰의 분자량은 말단기 분석 및 점도 측정으로 분석하였다 (Table 1). 폴리설폰의 분자량은 5929 g/mol로 목표로 하였던 6000 g/mol에 근접함을 알 수 있었으며, 이를 이용하여 합성된 PES-CTBN-PES의 분자량 또한 17072 g/mol로 목표 분자량 15000 g/mol과 비슷한 값을 보였다. 점도 측정에서도 폴리설폰 (6 k)의 점도가 0.15 dL/g이었으며, 이를 이용하여 합성된 공중합체의 점도는 0.17 dL/g으로 예상보다 다소 낮은 값을 보였는데 이는 공중합체 내의 유연한 CTBN 때문인 것으로 생각된다. Figure 3의 GPC 결과에서 보는 바와 같이 PES-CTBN-PES 공중합체의 피크가 CTBN 및 PES의 피크보다 뒤에 나온 것과, GPC 피크가 가우시안 타입의 곡선을 보이는 것으로 보아 목표로 하였던 공중합체가 합성된 것으로 판단되며, 또한 GPC로 측정된 분자량은 14967 g/mole로 말단기 분석에 의한 결과보다는 다소 낮지만 목표로 한 15000 g/mole에는 근접한 결과이다.

합성된 PES-CTBN-PES 공중합체의 구조를 확인하기 위하여 FT-IR에 의한 분석을 실시하였으며, CTBN의 COOH와 PES의 NH₂와의 반응에 의한 아미드 카보닐 (C=O) 특성 피크를 확인하였다. CTBN의 카보닐에 의한 피크는 1712 cm⁻¹에서 나타났으며, 공중합체의 카보닐 피크가 1690 cm⁻¹에서 나타났다. 이러한 카보닐 피크의 변화는 CTBN의 COOH와 PES의 NH₂가 반응하여 아미드 카보닐 본드를 형성하였기 때문으로 판단된다. 또한 1636 cm⁻¹에서 나타나는 CTBN의 이중결합 피크 및 3381 cm⁻¹

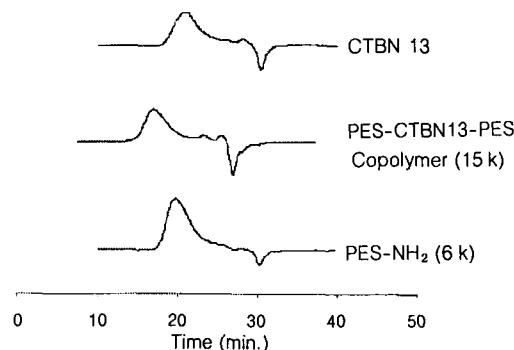


Figure 3. GPC profile of PES-CTBN-PES copolymer.

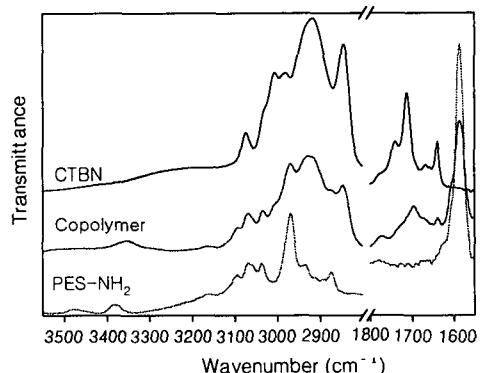


Figure 4. FT-IR spectra of PES-CTBN-PES copolymer.

에서의 PES의 N-H피크가 공중합체 합성으로 약화되었으며, 3150 cm⁻¹에서부터 넓게 나타나는 OH 피크가 공중합체 반응 후에는 없어진 것은 공중합체의 합성을 뒷받침하고 있다.

폴리설폰의 T_g는 167 °C인 반면에 CTBN은 -36 °C를 보였는데, 이를 사용하여 합성된 PES-CTBN-PES 공중합체 (15000 g/mol)는 -26, 160 °C 두 개의 T_g를 보였다 (Figure 5). 공중합체에서의 뚜렷한 두 개의 T_g는 상분리가 일어났음을 말하고 있으며, 반면에 공중합체 내의 CTBN의 T_g가 -26 °C로 CTBN 자체의 T_g (-36 °C)에 비하여 높은 것과 PES의 T_g (167 °C)에 비하여 공중합체의 PES T_g가 160 °C인 것은 공중합체가 상분리 현상을 나타내고 있지만 완벽한 상분리가 아닌 약간의 상혼합이 있기 때문으로 생각된다. Figure 6에서 보는 바와 같이 TGA

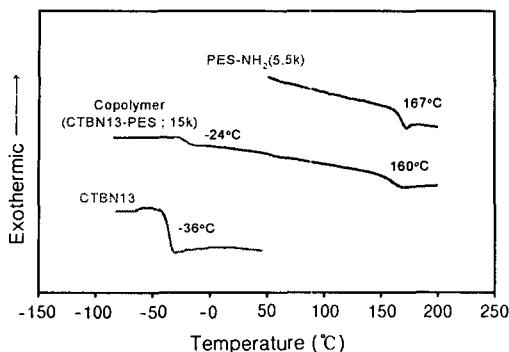


Figure 5. DSC of PES-CTBN-PES copolymer.

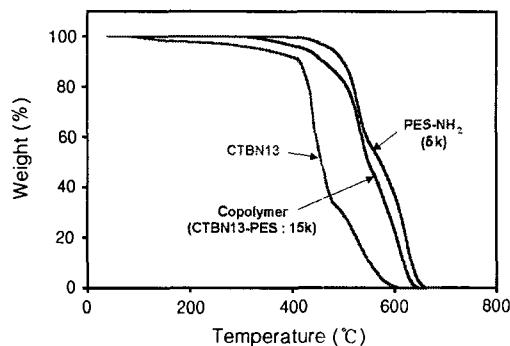


Figure 6. TGA of PES-CTBN-PES copolymer.

분석에서 폴리설폰의 열분해 시작온도가 약 450 °C인 반면, PES-CTBN-PES 공중합체는 400 °C로 폴리설폰의 열안정성보다는 약간 낮으나, CTBN의 330 °C보다는 우수한 열안정성을 나타내고 있다.

강인화된 에폭시 수지의 열적 특성 및 내용매성. DMA 분석에서 에폭시 시편은 223 °C의 T_g 를 보인 반면에 PES-CTBN-PES 공중합체로 강인화된 에폭시 수지는 두 개의 T_g 를 보였는데, 상온이하의 T_g 는 고무의 T_g 로 보여지나, 200 °C 부근의 T_g 는 폴리설폰과 에폭시 수지의 T_g 가 비슷하기 때문에 하나의 T_g 로 나타난 것으로 보여진다 (Table 2). 또한 공중합체의 첨가량이 증가할수록 T_g 가 조금씩 낮아지는 데, 이는 공중합체의 첨가량이 증가함에 따라 에폭시 수지내의 CTBN 양이 증가하고 따라서 CTBN의 상분리가 증가하기 때문에 CTBN의 본래 T_g (-36 °C)에 접근하는 것으로 사료된다. 반면에 PES/에폭시 수지의 T_g 저하는 공중합체의 증가에 따라 PES가

Table 2. T_g of Cured Epoxy Samples Determined by DMA

tougheners loading (wt%)	CTBN 1300×13 (6 k)	PES-NH ₂ (6 k)	blend (CTBN+6 k PES, 1:2) (PES-CTBN-PES)	copolymer (15 k)
0	223	223	223	223
10	-10, 213	217	-9, 214	-9, 218
20	-15, 185	215	-13, 209	-12, 217
30		204	-18, 197	-15, 208

* Measured by DMA at 5 °C/min.

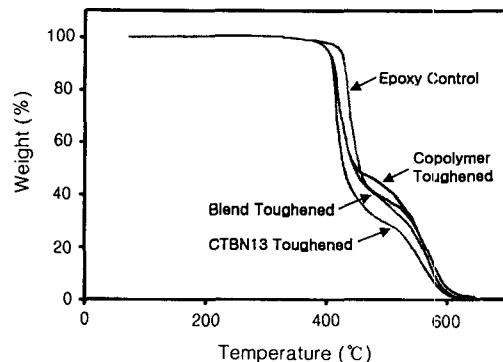


Figure 7. TGA of toughened epoxy samples.

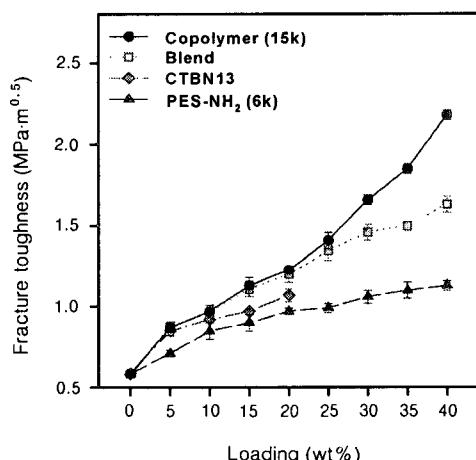
증가하지만, PES의 T_g 가 에폭시 수지의 T_g 보다 다소 낮기 때문에 PES/에폭시 수지의 T_g 가 낮아지는 것으로 판단된다. PES/CTBN 블렌드로 강인화된 에폭시 수지도 두 개의 T_g 를 보였으며, 공중합체로 강인화된 에폭시 수지와 비슷한 T_g 변화를 보였다.

공중합체로 강인화된 에폭시 수지의 열안정성은 CTBN에 의해 강인화된 시편보다 더 우수하였으며, CTBN/PES 블렌드로 강인화된 시편 및 강인화되지 않은 에폭시 수지와 비슷한 경향을 보였다 (Figure 7). 따라서 공중합체에 의한 에폭시 수지의 열안정성 저하는 없는 것으로 사료된다. CHCl_3 에서 3일 동안 실시된 강인화된 에폭시 수지의 내용매성 시험에서 아민 반응기를 가지는 PES-CTBN-PES 공중합체 및 PES를 이용하여 강인화된 시편은 거의 변화를 보이지 않는 반면에, PES/CTBN 블렌드로 강인화된 시편에서는 블렌드의 함유량이 30% 이상에서 그리고 CTBN만으로 강인화된 시편에서는 20% 이상에서 시편이 부서지면서 용액이 흰색으로 변하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 공중합체 의하여 강인화된 시편이 우수한 내용매성을 갖는 것을 확인할 수 있었

Table 3. Solvent Resistance of Cured Epoxy Samples

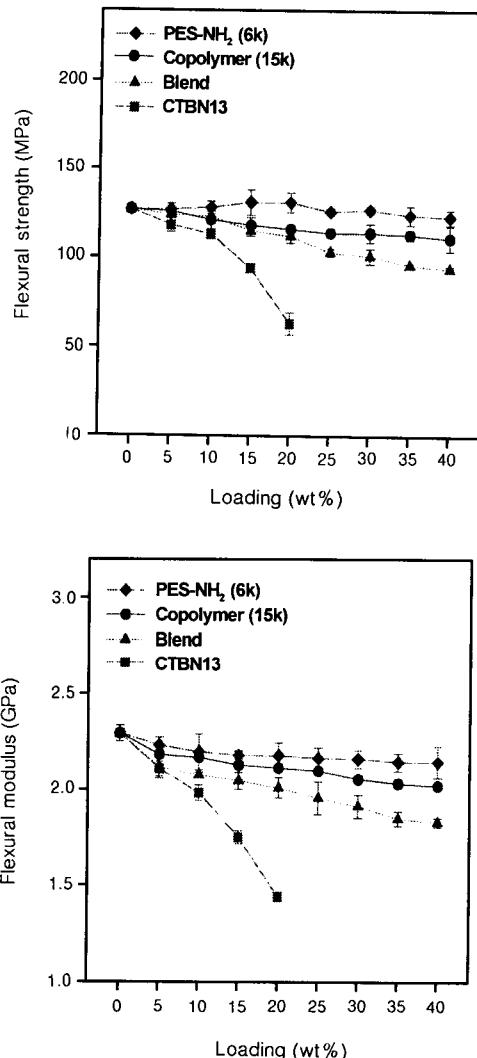
tougheners	CTBN13	PES-NH ₂ (6 k)	blend (CTBN+6 kPES, 1:2)	copolymer (PES-CTBN-PES)
loading (wt%)				
10	I	I	I	I
20	D	I	I	I
30	-	I	D	I
40	-	I	D	I

* I: insoluble, D: disintegration.

* Measured in CHCl₃ at 25 °C after 3 days.**Figure 8.** Fracture toughness (K_{IC}) of PES-CTBN-PES toughened epoxy sample.

다 (Table 3).

에폭시 수지의 강인성 및 굴곡특성. PES-CTBN-PES 공중합체 및 CTBN/PES 블렌드에 의해 강인화된 에폭시 수지의 강인성 (K_{IC} , fracture toughness)을 Figure 8에 나타내었다. PES-CTBN-PES 공중합체는 최대 40 wt% 까지 에폭시 수지에 용해시킬 수 있었으나, CTBN의 최대 용해도는 20 wt%였다. 일반적으로 강인화제의 첨가량이 증가함에 따라 에폭시 수지의 강인성이 증가함을 알 수 있었다. PES-CTBN-PES 공중합체 (15 k)로 강인화된 에폭시 수지는 $2.21 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ (40 wt%)의 강인성을 보였으며, 이는 CTBN/PES 블렌드 ($1.63 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$) 및 CTBN ($1.07 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$, 20 wt%)으로 강인화된 에폭시보다 우수한 결과이다. PES-CTBN-PES 공중합체로 강인화된 에폭시 수지 및 블렌드로 강인화

**Figure 9.** Flexural properties of PES-CTBN-PES toughened epoxy resins.

된 수지 모두 강인화제의 첨가량이 증가함에 따라 굴곡강도와 굴곡탄성률은 서서히 감소하였으며, 감소폭은 후자가 더 커졌다. 40 wt% 공중합체로 강인화된 시편의 굴곡강도 및 탄성률은 각각 120 MPa 및 2.1 GPa로, 40 wt% CTBN/PES 블렌드로 강인화된 시편 (105 MPa, 1.8 GPa) 및 20 wt% CTBN으로 강인화된 시편 (63 MPa, 1.4 GPa)보다는 높은 값을 보였으며, 에폭시 수지의 굴곡강도 130 MPa 및 탄성률 2.3 GPa에 비하여 큰 차이가 없었다 (Figure 9).

따라서 PES-CTBN-PES 공중합체를 첨가한 에폭시 수지의 경우 굴곡강도 및 탄성률의 감소는 두드러지지 않은 것으로 판단된다.

강인화된 시편의 파단면 분석. 강인화된 시편에서 공중합체의 첨가량이 10, 20 wt%에서는 에폭시 기지에 1-2 μm 크기의 2차상이 존재하며, 이들 2차상

은 PES-CTBN-PES 공중합체에 의한 것으로 판단된다 (Figure 10(a)). 30-40 wt%에서는 2차상을 형성하기 보다는 2-5 μm 크기의 상들이 서로 연결된 구조를 보이고 있다. 5000배의 배율에서 자세히 살펴보면 불규칙한 형태의 상들이 서로 연결되어 있으며, 그 중 일부는 움푹 파인 형태를 보여주고 있으며, 모든 상들은 1 μm 정도의 작은 상(2차상)으로 둘러싸인 구조를 보여주고 있다 (Figure 10(c)). 여기서 1차상은 에폭시 수지가, 2차상은 공중합체 (PES-CTBN-PES)가 주성분으로 판단된다.

그렇다면 왜 움푹 파인 형태의 1차상이 형성된 것 일까? 그 이유는 에폭시 수지가 주성분인 1차상 중에서 일부는 상대적으로 많은 고무 성분을 함유하고 있으며, 이들의 cavitation 때문에 발생한 것으로 사료된다. 공중합체에 의하여 강인화된 에폭시 수지는 대략 PES 연속상, 에폭시상 및 고무상 등 3개의 상으로 구성된 것으로 보여진다. 따라서, PES-CTBN-PES 공중합체가 사용된 에폭시 수지에서 강인성 향상 기구는 에폭시 기지내의 PES 연속상에 의한 ductile rupture 및 고무상들의 cavitation 때문에 사료되며, 또한 공중합체와 에폭시 수지와의 화학적 결합에 의한 우수한 계면 접착력이 복합적으로 작용한 것으로 판단된다.

결 론

에폭시 수지의 열안정성, 기계적 특성 및 내용매성의 큰 감소없이 강인성을 향상시키기 위하여 CTBN과 PES-NH₂로부터 PES-CTBN-PES 블럭 공중합체를 합성하였으며, 에폭시 수지의 강인성 향상에 사용하였으며, 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. CTBN과 PES-NH₂로부터 PES-CTBN-PES 블럭 공중합체를 합성하였으며, DSC, TGA, 점도측정기, 말단기 분석기, FT-IR 등을 이용하여 분석한 결과 아민 말단기를 가지는 공중합체가 합성되었음을 확인하였다.

2. PES-CTBN-PES 공중합체 (15 k)는 40 wt% 까지 에폭시 수지에 용해되었으며, 이때 2.21 MPa·m^{1/2}의 강인성을 보였는데, 강인성 향상 효과는 CTBN/PES 블렌드, CTBN, PES-NH₂ 순으로 감소하였다.

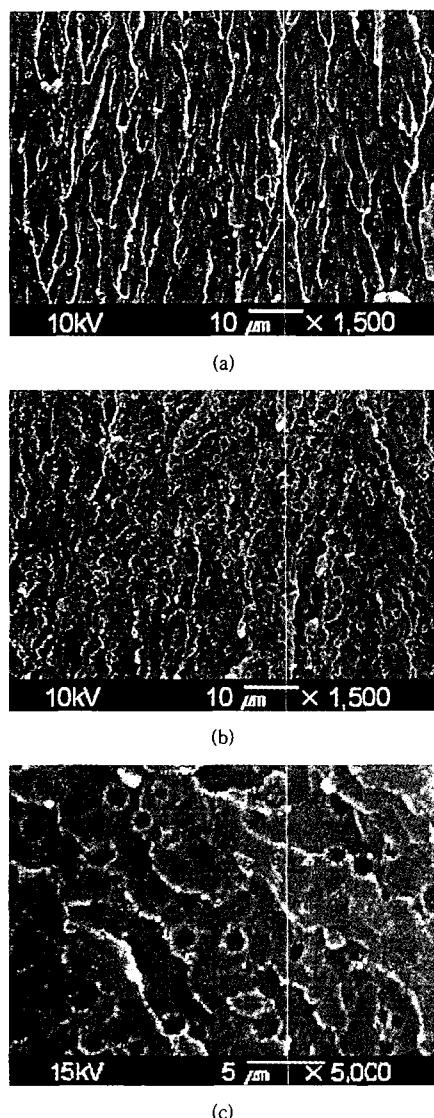


Figure 10. SEM micrographs of PES-CTBN-PES toughened epoxy resins. (a) 10 wt% ($\times 1500$), (b) 40 wt% ($\times 1500$), and (c) 40 wt% ($\times 5000$).

PES-CTBN-PES 공중합체를 이용한 에폭시 수지의 강인성 향상 연구

3. PES-CTBN-PES 공중합체로 강인화된 에폭시 수지는 CTCN/PES 블렌드로 강인화된 에폭시 수지에 비하여 우수한 열안정성 및 내용매성을 보였으며, 낮은 굴곡강도 및 굴곡탄성을 감소를 보였다.

4. 공중합체에 의한 에폭시 수지의 강인성 향상은 공중합체로부터 형성된 PES 연속상에 의한 ductile rupture 및 고무 상들의 cavitation 때문인 것으로 생각된다.

감사의 글: 이 논문은 1999년도 두뇌한국21사업에 의하여 지원되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 현

1. J. N. Sultan and F. J. McGrarry, *Polymer Eng. & Sci.*, **13**(1), 29 (1973).
2. C. K. Riew and J. K. Gillham, "Rubber Modified Thermoset Resins", Advances in Chemistry Series #208, American Chemical Society, Washington D.C., 1984.
3. C. K. Riew and A. J. Kinloch, "Toughened Plastics I", Advances in Chemistry Series #233, American Chemical Society, Washington D.C., 1984.
4. C. B. Bucknall and I. K. Partridge, *Polymer*, **24**, 639 (1983).
5. R. S. Bauer, H. D. Stenzenberger, and W. Romer, *SAMPE Proceeding*, **35**, 395 (1990).
6. K. Yamanaka and T. Inoue, *Polymer*, **30**, 662 (1989).
7. J. Diamont and R. J. Moulton, *SAMPE Proceeding*, **29**, 422 (1990).
8. J. Y. Qian, R. A. Pearson, V. L. Diamonie, O. L. Shaffer, and M. S. El-Aasser, *Polymer*, **38**(1), 21 (1997).
9. R. J. Day, P. A. Lovell, and D. Pierre, *Polymer International*, **44**, 288 (1997).
10. S. T. Kim, J. K. Kim, C. R. Choe, and S. I. Hong, *J. Materials Science*, **31**, 3523 (1996).
11. J. Cecere and J. E. McGrath, *Polymer Preprint*, **27**, 299 (1986).
12. J. L. Hedrick, I. Yilgor, M. Jurek, J. C. Hedrick, G. L. Wilkes, and J. E. McGrath, *Polymer*, **21**(11), 2020 (1991).
13. T. H. Yoon, S. C. Liptak, D. B. Priddy Jr., and J. E. McGrath, *J. Adhesion*, **45**, 191 (1994).
14. R. T. Morrison and R. N. Boyd, "Organic Chemistry", ch. 36, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1992.