

論文

2관능성 에폭시/생분해성 폴리부틸렌 숙시네이트 블렌드의 유변학적 특성 및 경화거동에 관한 연구

박수진^{*,*}, 김승학^{*}, 이재락^{*}, 민병각^{**}

Studies on Rheological Properties and Cure Behaviors of Difunctional Epoxy/Biodegradable Poly(butylene succinate) Blends

Soo-Jin Park^{*,*}, Seung-Hak Kim^{*}, Jae-Rock Lee^{*}, and Byung-Gak Min^{**}

ABSTRACT

In this work, the effect of biodegradable poly(butylene succinate)(PBS) in difunctional epoxy(2EP) resin was investigated in terms of rheological properties, cure kinetics, thermal stabilities, and mechanical interfacial properties. Rheological properties of the blend system were measured under isothermal condition using a rheometer. Cross-linking activation energies(E_c) were determined from the Arrhenius equation based on gel time and curing temperature. The E_c was increased in the presence of 10 wt% PBS as compared with neat 2EP. From the DSC results of the blends, the cure activation energies(E_a) showed a similar behavior with E_c due to the increased intermolecular interaction between 2EP and PBS. The decomposed activation energies(E_d) for the thermal stability derived from the integral method of Horowitz-Metzger equation, were also increased in 10 wt% PBS. In addition, 20 wt% PBS showed the highest critical stress intensity factor(K_{Ic}), which was explained by increasing the fracture toughness of the 2EP/PBS blend systems.

초 록

본 실험에서는 2관능성 에폭시 수지(2EP)와 생분해성 poly(butylene succinate)(PBS) 블렌드의 유변학적 특성, 경화거동, 열안정성 그리고 기계적 특성을 살펴보았다. 유변학적 특성은 레오미터를 이용하여 등온 조건 하에서 검토하였고, 겔화 시간과 경화 온도를 이용한 Arrhenius 방정식을 적용하여 가교 활성화 에너지(E_c)를 구하였다. E_c 는 2EP에 대한 PBS의 비율이 10 wt%로 증가함에 따라 증가하였다. DSC 측정 결과, 경화 활성화 에너지(E_a)는 E_c 와 유사한 경향을 나타내었는데 이는 2EP와 PBS 사이의 분자상호작용이 증가하였기 때문으로 사료된다. 그리고 열안정성과 관련하여 분해 활성화 에너지(E_d)는 Horowitz-Metzger식을 이용한 적분법을 사용하여 구하였는데 PBS 10 wt%에서 증가하였다. 그리고 20 wt% PBS일 때 가장 높은 임계응력세기 인자를 보이는데, 이는 2EP/PBS 블렌드 시스템의 파괴인성이 증가하였기 때문으로 사료된다.

1. 서 론

에폭시 수지는 대표적인 열경화성 수지의 하나로 열적,

기계적, 화학적 그리고 전기적 성질이 우수하고 높은 인장 강도와 탄성률을 가지며 내열성, 내약품성 및 치수 안정성이 우수하여 접착제로부터 봉지제 및 도료, 전기절연체, 전

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

* 한국화학연구원 화학소재연구부

** 충주대학교 고분자공학전공

자부품재료, 토목, 건축용 및 복합재료의 매트릭스 등에 널리 사용되고 있다[1-3].

그러나 이러한 장점에도 불구하고 경화반응 후 냉각에 따른 내부응력의 발생 및 높은 가교밀도에 의해 구조적으로 잘 깨지는 취성(brittleness)으로 인하여 높은 충격강도가 요구되는 고성능 구조재료의 이용에 있어서 제약을 받아왔다[4].

이러한 에폭시 수지의 취성적인 성질을 개선하기 위하여 에폭시 수지 자체의 화학적 구조를 변화시켜 내부응력을 떨어뜨리는 방법과 고무성분이나 무기물과 같은 강인화제와의 블렌딩에 의한 방법이 알려져 왔다. 전자의 경우에는 에폭시 수지 자체에 극성기를 도입하거나 에폭시 주쇄의 페닐기 대신 바이페닐기 및 나프탈렌기의 도입으로 가능하며, 후자의 경우는 제 2성분과의 블렌딩으로 열팽창계수나 탄성계수를 감소시키게 되는데, 이 강인화제가 에폭시 수지의 망상구조 내에 들어가는 과정을 살펴보면, 강인화제와 에폭시 수지를 균일하게 혼합 시킨 다음 경화반응이 일어날 수 있는 온도까지 올리면 에폭시 매트릭스의 분자량은 경화과정을 통해 증가하게 되고, 경화된 수지 내에서 상분리가 일어나 매트릭스 수지 내에 미세한 분산상을 형성하여 에폭시의 망상구조 내에 분산되어 있는 탄성영역의 크랙의 진행을 방해하는 역할을 하게 되어서 에폭시 수지의 취성을 개선하게 된다고 알려져 있다[5,6].

최근에는 열가소성 수지를 이용한 에폭시의 강인화에 대한 연구가 많이 진행되고 있는데 이는 열가소성 수지를 이용할 경우 고무나 무기 경질입자를 이용한 강인화에서 나타나는 단점을 극복할 수 있기 때문이다. 또한 생분해성 고분자가 우리의 생활과 직접적인 연관이 되어지고 있고 경제적이며 가공특성이 우수한 장점을 가지고 있는 생분해성 고분자로 사용영역이 넓어지고 있다[7,8]. 이러한 지방족 폴리에스테르와 에폭시의 블렌드는 최종 산물에 유연성을 부여하며, 방향족 에폭시 수지보다 낮은 취성을 갖는다고

알려져 있다[9]. 따라서 2EP의 단점인 취성을 개선시키고 동시에 우수한 가공성을 부여하기 위해 지방족 폴리에스테르와 블렌드함으로써 그 응용 범위를 고성능 구조재료로 넓혀 나갈 수 있을 것으로 사료된다. 이러한 에폭시 블렌드계의 충격 강도의 개선을 에폭시 경화 반응 중에 일어나는 현상 즉, 겔화, 유리화 등과 밀접한 관계가 있는데 이들은 경화 온도, 압력, 조성비 등의 경화 반응 조건에 의해 영향을 받게 된다.

본 연구에서는 2EP와 PBS 그리고 4,4'-diamino diphenyl methane(DDM) 경화제를 도입하여, 레오미터를 통해서 유변학적 특성을 알아보았고, 혼합조성비에 따른 DSC와 TGA에 의한 열분석을 통하여 경화동력학과 열안정성에 대하여 조사하였으며, 기계적 계면 특성을 알아보기 위하여 K_{Ic} 측정으로 파괴인성을 살펴보았다.

2. 실험

2.1 재료

본 연구에서는 매트릭스로 diglycidylether of bisphenol a (DGEBA)계의 이판능성 에폭시 수지인 국도화학의 YD-128 (E.E.W=185-190 g/cq, 점도=12000 cps, $d=1.16 \text{ g/cm}^3$)을 사용하였고, 생분해성 폴리에스테르 poly(butylene succinate) (PBS) (융점=115°C)를 (주)유니테크에서 제공받았으며, 경화제로는 일본 동경화학 제품인 4,4'-DDM(융점=89-91°C, 활성 수소 당량=49.5)을 사용하였다. 사용된 2EP와 PBS 그리고 DDM의 화학구조를 Fig. 1에 나타내었다.

2.2 시료제조

2EP와 경화제(DDM)를 당량비를 1:1로 혼합하였으며, 2EP에 대하여 PBS를 0, 10, 20, 30 그리고 40 wt%까지 변화시켰다. 먼저 PBS를 n,n-dimethylacetamide($\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$)

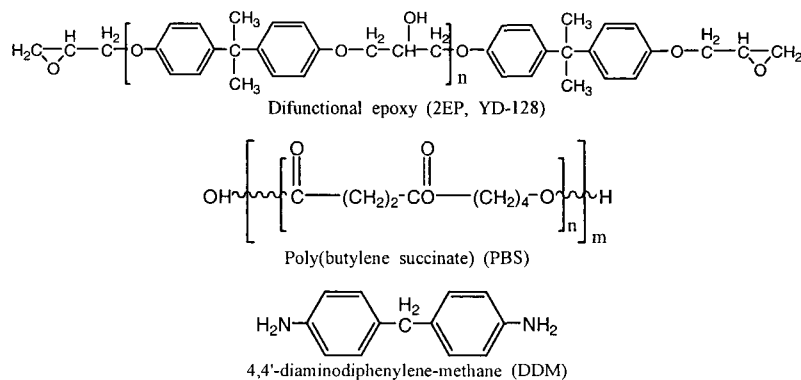


Fig. 1 Chemical structures of 2EP, PBS, and DDM.

에 완전히 녹인 후 2EP와 경화제를 혼합하였다. 제조된 혼합물은 진공펌프에서 감압하여 탈기 시켜 잔류하는 유기용매 및 기포 등이 제거된 시료를 사용하였고, 2EP/PBS/DDM 혼합물의 급격한 경화를 방지하기 위하여 convection oven에서 70°C (30 min), 140°C (2 h) 그리고 200°C (1 h)의 경화 사이클로 열경화 시킨 후 얻어 각 분석에 사용하였다.

2.3 유변학적 특성

2EP/PBS/DDM 혼합물의 조성비와 경화온도가 겔화 시간과 가교활성화 에너지에 미치는 영향을 알아보기 위해 저장탄성률(G')과 손실탄성률(G'') 그리고 damping factor ($\tan \delta$)로 이들을 구하기 위하여 평행 원판형 레오미터인 Physica(Rheo Lab. MC100)를 사용하여 등온조건 하에서 실험을 행하였으며, 이 때 평행판 간의 게이지는 0.5 mm, 진동수는 5 Hz로 고정하였다.

2.4 경화 동역학

2EP/PBS/DDM 혼합물의 경화반응속도는 시차주사 열량계(differential scanning calorimeter, DSC) Perkin Elmer DSC-6을 사용하였고, 보정은 아연과 인듐 reference에 의해 수행하였으며, 질소 기류 하에서 분석을 진행하였다. 동적 DSC 실험의 승온 속도는 다중 scan 방법 중 승온 속도에 따른 조성별 블렌드 시스템의 영향에 대해 알아보기 위하여 5, 10, 15 그리고 20 °C/min의 속도로 실험하였다.

2.5 열안정성

열중량 분석기(Dupont, TGA-2950)를 사용하여 온도 범위 30~800 °C, 승온 속도 10 °C/min, 그리고 질소 분위기 하에서 혼합 조성비가 최대 열분해 속도시의 온도(T_{max}), 분해 활성화 에너지, 그리고 열안정성에 어떠한 영향을 미치는지 살펴보았다.

2.6 기계적 계면 특성

제조된 시료의 기계적 계면 특성은 파괴 인성(K_{IC}) 측정을 통하여 알아보았다. K_{IC} 는 single edge notched bending (SENB) 시편을 ASTM E399에 준하여 노치의 깊이를 두께의 1/2로 고정하고 cross-head speed는 1 mm/min, span-to-depth ratio는 4:1로 고정하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 유변학적 특성

전형적으로 등은 경화중에 재료의 탄성특성을 나타내는 저장 탄성률(G')과 점성 특성과 관계가 있는 손실 탄성률(G'')은 일정 주파수 하에서 경화시간의 함수로 측정되는데 [10], 고분자 물질의 경우 완벽한 탄성도 완벽한 점성도 아닌 이 두 가지 물질의 중간 성격에 해당하는 거동을 보이므로 점탄성을 지니고 있다고 말할 수 있는데 보이는 물질

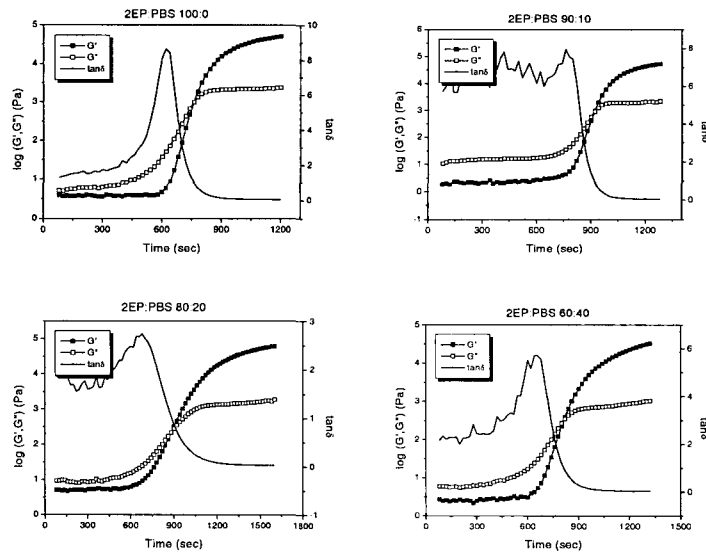


Fig. 2 Plots of G' , G'' and $\tan \delta$ at 150°C for 2EP/PBS.

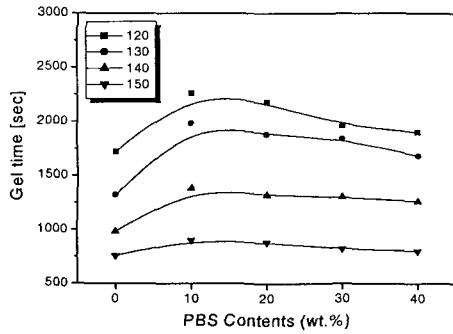


Fig. 3 Gel time of 2EP/PBS blend system for reaction temperature (°C).

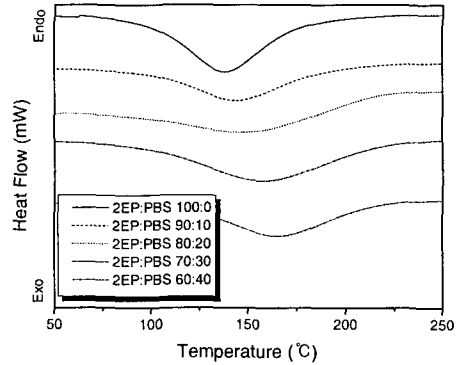


Fig. 5 Dynamic DSC thermograms for different 2EP/PBS compositions (10 °C/min).

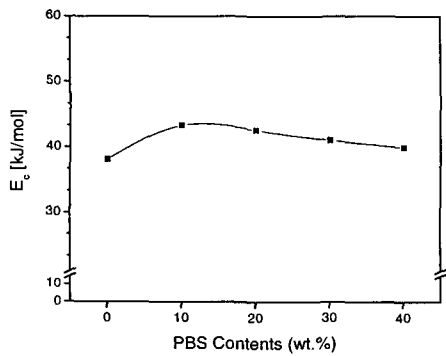


Fig. 4 Cross-linking activation energies (Ec) of 2EP/PBS blend system.

에서는 응력이 변형과 시간의 함수로서 나타나는 비선형 점탄성 거동을 보이지만 본 실험에서는 변형의 크기가 상대적으로 작은 범위에 속하기 때문에 선형 점탄성을 가정하여 유변학적 특성을 측정하였다[11]. Tung 등이[12] 제안한 바와 같이 겔 타임은 주파수에 독립적인데 G' 과 G'' 이 겹쳐지는 점으로 damping factor ($\tan \delta$)가 1이 될 때의 시간을 말하며, 이 점에서 에폭시 블렌드의 3차원 가교 구조가 이루어진다고 말할 수 있다[13]. Fig. 2는 150°C 온도 하에서 2EP/PBS 혼합물의 조성비에 따른 G' 과 G'' 그리고 겔 타임에 대한 결과를 나타낸 것으로 G' 은 등온 경화시 반응 시간에 따라 G'' 과 만나는 점에서 급격한 증가를 보였으며, 겔 타임은 감소하였다. 또한, PBS의 10 wt%의 함량에서 겔 타임이 최대이고 점차 감소하는 것은 2EP에 PBS가 첨가됨으로 가교도가 지연되어 겔 타임이 증가한 것으로 사료된다. Fig. 3은 Fig. 2를 이용하여 온도에 따른

겔 타임을 조성별로 나타낸 것으로 겔화 시간이 경화 온도가 증가할수록 단축된 것을 알 수 있는데 이는 고온에서의 경화가 분자의 운동을 증가시켜 경화 반응이 빠르게 일어난 것으로 온도에 의존적임을 알 수 있었다.

이러한 에폭시의 가교 반응에서는 각기 다른 온도에서의 겔화 시간을 통하여 활성화 에너지의 계산이 가능한다[14], 겔화점 이전의 가교 중합은 동력학적인 제어를 받게 되며 그 가교 구조는 전환율의 함수로서 나타낼 수 있다. 따라서 아래와 같은 식에 의해 동력학 반응식을 구할 수 있다.

$$\ln t_c = \left[\ln \left(\int_0^{\alpha_c} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \right) - \ln A \right] + E_c / RT \quad (1)$$

겔화점에서의 전환량은 온도와 무관하고 상수 값을 갖는다고 예상되므로[15] 식 (1)은 다음과 같이 단순화 될 수 있다.

$$\ln t_c = \frac{E_c}{RT} + C \quad (2)$$

여기서, t_c 는 gel time, E_c 는 cross-linking activation energy, R은 기체상수, 그리고 T는 경화 온도를 각각 나타낸다.

가교 활성화 에너지는 식(2)를 이용하여 겔 타임과 경화 온도 그래프의 기울기를 구할 수 있으며 Fig. 4에 조성별 가교 활성화 에너지를 나타내었다. 본 결과로부터 다양한 조성의 PBS와 블렌드 함에 따라 에폭시만의 조성비보다는 대체로 큰 가교활성화 에너지를 나타내었고, PBS가

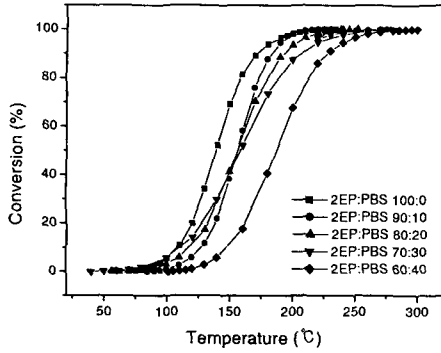


Fig. 6 Conversion (%) of 2EP/PBS blends.

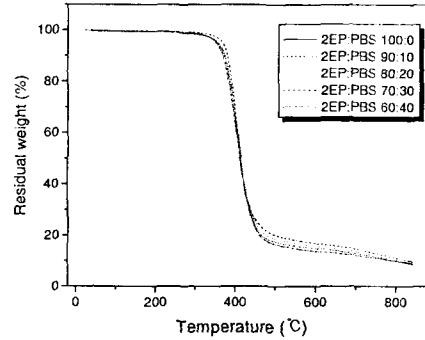


Fig. 7 TGA thermograms of 2EP/PBS blends.

10 wt% 혼합되었을 때 가교활성화 에너지에 있어서 가장 큰 값을 나타내었는데, 이는 10 wt%에서 2EP의 가교 결합이 PBS의 첨가로 인하여 지연되고, 점차 PBS 양의 증가로 2EP에 PBS가 잘 혼합하여 가교가 상당부분 이루어지지 못하고 경화하여, 가교 활성화 에너지가 감소하는 것으로 사료된다.

3.2 경화 동력학

에폭시 수지의 경우 최적의 물성을 갖게 하기 위해서는 경화 속도식의 분석이 필수적인데 이는 일반적으로 시차주사열량계 (DSC)에 의해 수행될 수 있다. DSC를 이용한 경화 속도론의 연구는 동적 실험과 등온 실험으로 나뉘어지는데 일정한 승온속도로 에폭시계를 가열하여 분석을 행하는 동적 실험은 매우 간단하게 동적 반응 속도식을 얻을 수 있다.

Fig. 5는 2EP/PBS 블렌드의 각 조성별 동적 DSC 열분석도를 나타낸 것으로, DDM에 의한 발열피크가 150°C 이상에서 나타났으며 PBS의 양이 많아질수록 발열피크가 오른쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있었다. 이는 PBS를 혼합함으로써 에폭시 수지가 효과적으로 블렌딩이 되어 경화를 지연

시키는 것으로 사료된다.

$$\ln\left[\frac{\phi}{T_m^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{E_a}\right] - \left(\frac{E_a}{R} \frac{1}{T_m}\right) \tag{3}$$

DSC를 이용하여 각 승온 속도에 따른 최대 발열 온도를 구한 후 Kissinger equation을 이용한 식(3)에 적용시켜 $\ln[\phi/T_m^2]$ vs. $1/T_m$ 의 관계를 나타내어 그래프의 기울기를 구하고 기울기로부터 경화 활성화 에너지와 상수값을 구하여 Table 1에 나타내었다. 경화 활성화 에너지는 2EP 단일 조성보다 PBS 10 wt%의 함량에서 최대값을 나타내었고 PBS가 증가할수록 다소 감소하였다. 이는 PBS 10 wt%일 때 분자들의 상호작용이 많기 때문에 가교구조를 형성하는데 높은 에너지를 요구하게 되며, 결국 경화 활성화 에너지가 증가되는 것으로 사료된다.

Fig. 6은 2EP/PBS 블렌드의 각 조성별 승온속도를 10 °C/min로 하였을 때의 전환율을 나타낸 것인데, 2EP 단일 조성일 때는 120~170°C, PBS 10~30 wt%일 때는 130~190°C, 그리고 PBS 40 wt%에서는 160~220°C에서 급격한 전환율을 보임을 알 수 있다. 그리고 PBS 10 wt%에서는 초기

Table 1 Cure activation energies (Ea) of 2EP/PBS blend system

Compositons [2EP:PBS]	[100:0]		[90:10]		[80:20]		[70:30]		[60:40]		
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	
Kinetic factor	5	2.43	10.43	2.33	10.51	2.33	10.51	2.32	10.52	2.28	10.56
Heating rate [°C/min]	10	2.33	9.82	2.25	9.82	2.23	9.90	2.22	9.92	2.18	9.95
	15	2.26	9.48	2.20	9.53	2.18	9.55	2.15	9.57	2.10	9.62
	20	2.21	9.24	2.14	9.30	2.13	9.33	2.11	9.32	2.07	9.37
Linear fit	-5.31		-6.35		5.93		5.79		5.70		
E _a [kJ/mol]	44		53		49		48		46		

A = 1/T_m
B = -ln[φ/T_m²]

Table 2 Thermal stabilities of 2EP/PBS blend system

Compositons [2EP:PBS]	[100:0]	[90:10]	[80:20]	[70:30]	[60:40]
IDT [°C]	360	368	358	355	352
T _{max}	407	404	406	405	403
A·K*	5.46	5.49	5.43	5.45	5.31
IPDT [°C]	475	479	473	470	464

전환율은 낮지만 온도가 증가함에 따라 점점 증가함을 알 수가 있다. 이는 2EP와 PBS의 상분리 과정에서 초기에는 상분리 속도와 경화반응 속도가 비슷하기 때문에 전환율이 서서히 증가하다가 온도가 증가하면서 경화반응속도가 상분리 속도보다 증가하여 경화되어지는 것이고, 10 wt%이후에서 전환율이 감소하는 것은 반응이 시작될 때 PBS의 함량이 증가함에 따라 유동성이 떨어져 온도가 증가하여도 경화반응이 원활하게 진행되지 못하기 때문으로 사료된다.

3.3 열안정성

Fig. 7은 TGA 결과를 나타낸 것으로 2EP/PBS 혼합물의 열분해 개시온도(initial decomposition temperature, IDT), 최대 중량 감소시의 온도 (temperature of maximum weight loss, T_{max}), 열안정 지수(A·K*), 그리고 적분 열분해 진행 온도 (integral procedural decomposition temper-ature, IPDT) 등[16] 열안정 인자들을 구하여 Table 2에 나타내었다[17]. IDT와 IPDT는 PBS 10 wt%에서 각각 368과 479°C로 가장 높은 값을 나타내었고 PBS의 함량이 20~40 wt%로 증가함에 따라 감소하여 순수한 2EP의 보다도 더 낮은 값을 나타내었다. 이를 통하여 PBS 10 wt%에서의 열안정성이 가장 우수함을 알 수 있고 20 wt%부터는 2EP 자체보다 열적으로 더 안정하지 못함을 알 수 있었다. 이것은 PBS 10 wt%의 경우에 순수한 에폭시보다 발달된 3차원 가교 구조를 형성하여 분해 개시 온도가 지연되며 잔여량이 증가한 것이고, PBS의 함량이 20~40 wt%로 증가함에 따라 혼합물의 유동성이 낮아져 가교가 불완전하게 이루어졌기 때문으로 사료된다.

에폭시의 열분해는 부반응의 일종인 가수분해나 열적 산화, 그리고 결국에는 고분자 네트워크의 절단으로 이어지는 일련의 과정을 통해 이루어지는데[18], 에폭시 분해 반응의 속도론적 고찰은 식(4)와 같은 Horowitz-Metzger의 적분식[19]을 통하여 가능해진다. 이 식은 TGA thermogram 으로부터 구한 분해 분율(α)과 최고 분해 속도에서의 온도 (T_{max}) 등으로 유도되어지는데 이 식을 통하여 구할 수 있는 분해 활성화 에너지(E_a)는 열분해에 대한 유용한 정보를 제공함과 동시에 열안정성에 대한 중요한 인자로 작용한다 [19].

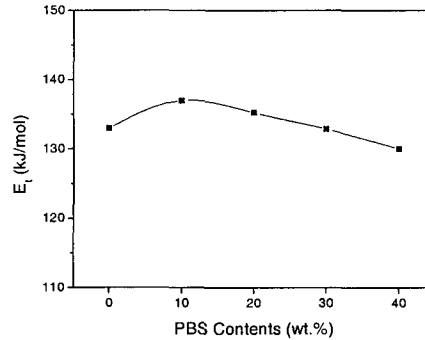


Fig 8. Decomposed activation energies (E_a) of 2EP/PBS blend system.

$$\ln[\ln(1-\alpha)^{-1}] = \frac{E_a \theta}{RT_{max}^2} \tag{4}$$

여기서, α는 분해분율, E_a는 분해활성화 에너지, θ는 (T-T_{max}), T_{max}는 최대 분해 속도시의 절대온도, 그리고 R은 기체 상수를 각각 나타낸다.

이 식을 통하여 구하는 분해활성화 에너지 (E_a)는 ln[ln(1-α)⁻¹] vs. θ(T-T_{max}) 그래프의 선형 맞춤법(linear fitting)된 일차 직선의 기울기를 이용하여 구하였으며 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 열분해 활성화 에너지는 3차원 가교구조를 이루고 있는 고분자 물질이 열 등의 외부 에너지에 의해 분자 결합이 분해될 때 요구되는 에너지 값이므로 높은 값을 가질수록 열분해 진행 속도가 늦어진다고 할 수 있는데, Fig. 8에서와 같이 열분해 활성화 에너지가 10 wt%에서만 증가하다가 함량이 증가할수록 감소하는 것을 볼 수 있다. 앞서서와 같이 PBS가 많아지면서 2EP와의 불완전한 가교결합으로 인하여 열분해 활성화 에너지가 감소한 것으로 사료된다.

3.4 기계적 계면 특성

2EP/PBS 함량별로 블렌드하여 제조한 시편의 크랙성장 저항 (crack growth resistance)을 나타내는 임계응력세기 인자 (critical stress intensity factor, K_{IC})는 다음 식(5)로부터 그 값을 구할 수 있다[20].

$$K_{IC} = \frac{P \cdot L}{b \cdot d^{3/2}} \cdot Y \tag{5}$$

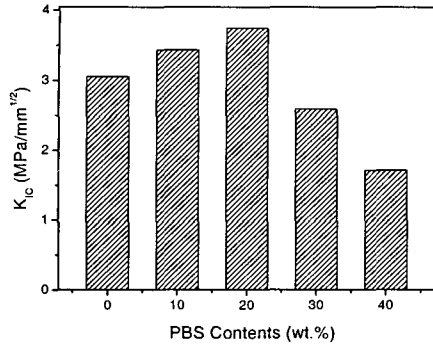


Fig. 9 Fracture toughness of the 2EP/PBS blends.

여기서, P는 하중, L은 span간의 거리, b는 시편의 넓이, d는 시편의 두께, 그리고 Y는 크랙의 길이, 크랙의 위치, 하중 방법에 의존하는 geometric factor를 나타내며 다음 식 (6)과 같이 나타낼 수 있다.

$$Y = \frac{3c^{1/2} \{1.99 - c(1-c)(2.15 - 3.93c + 2.7c^2)\}}{2\{1 + 2c(1-c)^{3/2}\}} \quad (6)$$

여기서, a는 크랙의 길이를 나타내고 c는 a/b이다.

Fig. 9는 2EP/PBS 시편의 K_{1c}를 나타낸 것으로 그 결과, 20 wt%에서의 기계적 계면 특성이 가장 좋은 것으로 나타났고, 함량이 증가할수록 서서히 감소하는 경향을 보였는데 이는 BPS 10 wt%에서는 순수한 에폭시보다 발달된 가교구조를 이루지만 파괴인성이 부족하여 BPS 20 wt%에서 오히려 기계적 계면 특성이 좋게 나타난 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 DDM 경화제를 이용하여 100:0~60:40 wt%까지 변화시킨 2EP/PBS 블렌드의 유변학적 특성, 경화동력학, 열안정성, 그리고 기계적 계면 특성들에 대하여 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻을 수가 있었다. 레오미터 분석에 있어서는 일정 온도에서 10 wt%에서 겔 타임이 가장 지연되었고, 온도가 높을수록 겔 타임이 단축되었다. 승온 DSC 실험에서 DDM 경화제를 사용한 결과, 150°C 이상에서 2EP의 경화거동이 나타났고 경화 활성화 에너지(E_a)는 10 wt%에서의 경우가 가장 좋았고 함량이 증가할수록 오히려 감소하였다. TGA 분석결과 IDT, T_{max}, IPDT, 그리고 열분해 활성화에너지(E_d) 등의 열 안정성 인자들은 PBS

의 함량이 10 wt%에서 가장 높은 값을 나타내었으며, 10 wt% 이상에서는 감소되는 경향을 나타내었다. 2EP/PBS 시편의 K_{1c} 결과, 20 wt%에서의 기계적 계면 특성이 가장 좋은 것으로 나타났고, 함량이 증가할수록 서서히 감소하는 경향을 보였다.

참고문헌

- 1) R. S. Bauer, *Epoxy Resin Chemistry*, ACS Advances in Chemistry Series No. 114, American Chemical Society, Washington DC, 1979.
- 2) M. M. Schwartz, *Composite Materials Handbook*, McGraw-Hill, New York, 1984.
- 3) H. G. Brinson, *Engineered Materials Handbook*, Vol. 1, ASM International, New York, 1987.
- 4) S. J. Park, *Interfacial Forces and Fields: Theory and Applications*, ed. By J. P. Hsu, Marcel Dekker, New York, 1999.
- 5) S. J. Park, W. B. Park, and J. R. Lee, "Roles of Unsaturated Polyester in the Epoxy Matrix System," *Polymer Journal*, Vol. 31, No. 1, 1999, pp. 28-31.
- 6) S. K. Ryu, B. J. Park, and S. J. Park, "XPS Analysis of Carbon Fiber Surfaces-Anodized and Interfacial Effects in Fiber-Epoxy Composites," *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 215, No. 1, 1999, pp. 167-169.
- 7) C. V. Benedict, W. J. Cook, P. Jarrett, J. A. Cameron, S. J. Juang, and J. P. Bell, "Fungal Degradation of polycaprolactones," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 28, No. 1, 1983, pp. 327-334.
- 8) Y. Doi, *Microbial Polyester*, VCH, New York, 1990.
- 9) E. Espuche, J. Galy, J. F. Gerard, J. P. Pascault, and H. Sautereau, "Influence of Crosslink Density and Chain Flexibility on Mechanical Properties of Medel Epoxy Networks," *Macromolecula Symposia*, Vol. 93, 1995, pp. 107-115.
- 10) J. O. Simpson and S. A. Bidstrup, "Rheological and Dielectric Changes During Isothermal Epoxy-Amine Cure," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 33, No. 1, 1995, pp. 55-62.
- 11) J. J. Aklonis and W. J. Macknight, *Introduction to Polymer Viscoelasticity*, 2nd Ed., Amherst, Los Angeles, 1982.
- 12) C. M. Tung and P. J. Dynes, "Relationship between Viscoelastic Properties and Gelation in Thermosetting Systems," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 27, No. 2, 1982, pp. 569-574.

- 13) S. J. Park, M. K. Seo, J. R. Lee, and D. R. Lee, "Isothermal Cure Kinetics of Epoxy/phenol-novolac Resin Blend System Initiated by Cationic Latent Thermal Catalyst," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 38, No. 16, 2000, pp. 2945-2956.
- 14) P. A. Oyanguren and R. J. William, "Cure of Epoxy Novolacs with Aromatic Diamines. I. Vitrification, Gelation, and Reaction Kinetics," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 47, No. 8, 1993, pp. 1361-1371.
- 15) T. Takahama and P. H. Geil, "Dynamic Mechanical Properties of Epoxy Resins," *Journal of Polymer Science: Polymer Letters*, Vol. 20, No. 8, 1982, pp. 453-458.
- 16) C. D. Doyle, "Estimating Thermal Stability of Experimental Polymers by Empirical Thermogravimetric Analysis," *Analytical Chemistry*, Vol. 33, No. 1, 1961, pp. 77-79.
- 17) S. J. Park and H. C. Kim, "Thermal stability and toughening of epoxy resin with polysulfone resin," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 39, No. 1, 2001, pp. 121-128.
- 18) N. Gupta, I. K. Varma, "Effect of Structure of Aromatic Diamines on Curing Characteristics Thermal Stability, and Mechanical Properties of Epoxy Resins. I," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 68, No. 11, 1965, pp. 1759-1766.
- 19) H. H. Horowitz and G. Metzger, "A New Analysis of Thermogravimetric Traces," *Analytical Chemistry*, Vol. 35, No. 10, 1963, pp. 1464-1468.
- 20) M. C. Chen, D. J. Hourston, and W. B. Sun, "The Morphology and Fracture Behavior of a Miscible Epoxy Resin-Polyetherimide blend," *European Polymer Journal*, Vol. 31, No. 2, 1995, pp. 199-201.