

# DGEBA/PMR-15 블렌드계의 표면특성 변화가 기계적 계면특성에 미치는 영향

박수진<sup>†</sup> · 이화영 · 한미정 · 홍성권\*

## A Study on Surface Properties of Mechanical Interfacial Behavior of DGEBA/PMR-15 Blends

Soo-Jin Park<sup>†</sup>, Hwa-Young Lee, Mijeong Han, and Sung-Kwon Hong\*

### 요약

본 연구에서는 이관능성 에폭시와 PMR-15 블렌드계의 접촉각 측정과 파괴인성 측정을 통하여 PMR-15 조성비에 따른 표면자유에너지가 기계적 계면특성에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. 블렌드계의 FT-IR 분석 결과, PMR-15의 이미드화에 따른 특성 밴드가 1,722, 1,778  $\text{cm}^{-1}$  (C=O)와 1,372  $\text{cm}^{-1}$  (C-N)에서 나타났고, 에폭시의 개환 반응에 따른 -OH peak는 PMR-15 10 phr의 함량에서 가장 크게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 증류수와 diiodomethane을 젖음액으로 사용하여 sessile drop 방법으로 접촉각을 측정한 결과, 표면자유에너지는 극성 요소의 증가에 의해서 PMR-15의 함량이 10 phr일 때 최고값을 나타내었다. 또한, 기계적 계면특성을 파괴인성 측정을 통하여 알아본 결과,  $K_{IC}$ 와  $G_{IC}$  또한 표면자유에너지와 유사한 경향을 나타내는 것을 알 수 있었는데, 이는 PMR-15 10 phr의 조성에서 수소결합의 증가에 의한 블렌드계의 극성요소가 증가함에 따라 분자들간의 계면결합력이 증가했기 때문인 것으로 관찰된다.

### ABSTRACT

In this work, the effect of PMR-15 content on the variation of surface free energy of the DGEBA/PMR-15 blend system was investigated in terms of contact angles and mechanical interfacial tests. Based on FT-IR result of the blend system, C=O (1,772, 1,778  $\text{cm}^{-1}$ ) and C-N (1,372  $\text{cm}^{-1}$ ) peaks appeared with imidization of PMR-15 and -OH (3,500  $\text{cm}^{-1}$ ) peak showed broadly at 10 phr of PMR-15 by ring-opening of epoxy. Contact angle measurements were performed by using deionized water and diiodomethane as testing liquids. As a result, the surface free energy of the blends gave a maximum value at 10 phr of PMR-15, due to the significant increasing of specific component. The mechanical interfacial properties measured

· 2002년 12월 12일 접수(received), 2003년 1월 29일 채택(accepted)  
· 한국화학연구원 화학소재연구부, 충남대학교 고분자공학과\*(Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Yusong, Daejeon 305-600, Korea, \*Department of Polymer Science and Engineering, Chungnam National University, Daejeon, 305-764, Korea)  
<sup>†</sup>주저자(Corresponding author): e-mail: psjin@kriict.re.kr

from the critical stress intensity factor ( $K_{IC}$ ) and the critical strain energy release rate ( $G_{IC}$ ) showed a similar behavior with the results of surface energetics. This behavior was probably attributed to the improving of the interfacial adhesion between intermolecules, resulting from increasing the hydrogen bondings of the blends.

**KEYWORDS: DIFUNCTIONAL EPOXY RESIN, PMR-15 POLYIMIDE, SURFACE FREE ENERGY, FRACTURE TOUGHNESS**

## 1. 서 론

선진 복합재료의 매트릭스 수지로서 널리 사용되고 있는 에폭시 수지는 반응성이 있는 에폭사이드기의 영향으로 인하여 단량체로부터 중합체를 형성하는데 많은 반응 베키니즘이 알려져 있으며 높은 인장 강도와 탄성률 및 내약품성과 전기적 특성 그리고 치수 안정성 등과 같은 우수한 물성을 갖기 때문에 코팅 컴파운드, 구조용 접착제, 절연 재료, 전자 부품, 고기능성 복합재료의 매트릭스와 강화 플라스틱 등의 용도로 사용되는 중요한 열경화성 고분자 중의 하나이다.<sup>[1-3]</sup>

그러나 에폭시 수지는 이러한 여러 장점에도 불구하고 구조적인 취성으로 인하여 높은 충격강도가 요구되는 고성능 구조재료로의 이용에 제약을 받아왔다. 이러한 에폭시 수지의 취성을 개선하기 위한 연구로서,<sup>[4-6]</sup> 반응성 고무계를 도입하는 방법 등이 연구되어왔지만,<sup>[7,8]</sup> 대부분의 경우 내충격성이 일부 증진하는 대신 에폭시 고유의 내열성 및 기계적 물성 저하로 인하여 고온에서의 사용이 제한되며, 특히 고성능 재료가 요구되는 우주항공 분야에서의 응용에 제한을 받고 있다.

한편, 고무 첨가에 의한 물성 저하를 극복하고자 고성능 열가소성 고분자 블렌딩에 의한 에폭시 강인화에 대한 연구가 진행되고 있지만,<sup>[9,10]</sup> 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 일부만이 되지 못하기 때문에 내용매성이 저하되는 문제점이 있다.

폴리이미드는 일반적으로 aromatic/heterocyclic 구조를 가지고 있기 때문에 열안정성이 뛰어나고, 내구성, 내마찰성, 내열성, 전기 절연성 및 저온 안정성이 뛰어나 항공, 우주산업, 전기·

전자산업 등에 응용되고 있다. 부가반응형 폴리이미드 중에서 가장 성공적인 것으로 꼽히는 PMR-15는 특유의 고내열성으로 우주 항공산업에서 섬유 강화복합재료의 매트릭스 수지로서 많이 이용되고 있다.<sup>[11,12]</sup> 그러나, 폴리이미드는 기계적 성질과 열안정성이 우수한 반면에 가공성과 형태 변형성이 좋지 않은 단점을 가지고 있다.

일반적인 블렌드계의 물성은 매트릭스를 이루는 고분자와 블렌드계에 도입된 고분자의 중간 물성을 나타낸다고 볼 수 있다. 하지만 실제 블렌드계의 물성은 각각의 고유 물성보다는 매트릭스와 강화제 사이의 계면 결합력에 의해 많이 결정된다고 할 수 있다. 이는 매트릭스와 강화제 각각은 강한 화학적 또는 일차적 결합을 하고 있지만, 그 계면은 물리적 또는 이차적 결합을 하고 있어 상대적으로 결합력이 낮기 때문이다.<sup>[13-15]</sup>

따라서 본 연구에서는 이관능성 에폭시인 DGEBA에 PMR-15 폴리이미드를 도입하여 조성비에 따른 DGEBA/PMR-15 블렌드계의 물리화학적 계면현상을 표면자유에너지를 통하여 고찰하고 기계적 계면특성과의 관계를 알아보고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1. 재 료

본 연구에서는 매트릭스로 diglycidylether of bisphenol A (DGEBA)계의 이관능성 에폭시 수지인 국도화학의 YD-128 (epoxy equivalent weight (E.E.W.)=185~190 g/eq, d=1.16 g/cm<sup>3</sup>,  $\mu$ =12,000 cps)을 사용하였고, 경화제는 4,4'-diamino diphenyl methane (DDM)을 사용하였다. 에폭시 수지의 강화제로는 자체적으로 합성한 PMR-15를 사용하였다. 본 실험에 사용된 에폭시, PMR-15, 그리고 경화제 DDM의

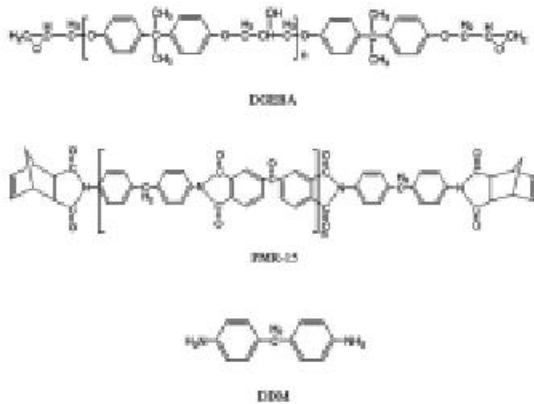


Figure 1. Chemical structures of DGEBA, PMR-15, and DDM.

화학구조를 Figure 1에 나타내었다.

## 2.2. PMR-15의 합성 및 시편 제조

강인화제로 사용된 PMR-15는 3,3'-4,4'-benzophenone-tetracarboxylic acid dimethyl ester (BTDE)와 DDM을 1:1.5의 몰비로 혼합한 후 BTDE와 같은 몰비의 5-norbornene-2,3-dicarboxylic acid monomethyl ester (NE)를 end-capper로 메탄올 용매에서 solid content가 50%인 PMR-15 solution을 제조하였다. 이미드의 생성 여부는 FT-IR을 통하여 확인하였으며, amicacid 상태의 spectrum에서는 COOH와 CONH의 특성밴드가 각각  $2,900\sim 3,500\text{ cm}^{-1}$ 과  $1660\text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰되지만, 이미드화 후에는 amicacid의 특성밴드가 사라지고, 이미드의 특성밴드인  $1722, 1778\text{ cm}^{-1}$  (C=O)와  $1372\text{ cm}^{-1}$  (C-N)이 나타나는 것을 확인하였다.

분석에 사용될 시편은 DGEBA 수지 내에 amicacid 상태의 PMR-15를 0, 5, 10, 15 그리고 20 phr의 함량으로 고르게 분산시켜 PMR-15의 용매로 사용된 메탄올을  $70^\circ\text{C}$  진공오븐에서 제거한 후, 에폭시와 당량비 1:1 비율의 DDM을 혼합하여 제조하였다. 용해 과정 중 혼합물에서 생긴 미량의 기포를 제거하기 위해 다시  $80^\circ\text{C}$  진공펌프에서 탈기시킨 후 분석에 사용할 시편을 만들기 위하여 탈기된 혼합물을 6 mm 두께의 spacer로 만든 볼드에 주입하여 질소 분위기 하에 24시간을 상온 경화시킨 후, 승온속도  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로  $180^\circ\text{C}$  (2 h)와  $200^\circ\text{C}$  (1 h)의 경화 cycle에 따라 열경화시켜 최종 시편을 얻었다.

## 2.3. FT-IR 분석

에폭시이드의 개환과 PMR-15의 이미드화에 따른 관능기 변화를 FT-IR 분광기 (MIDAC Co., M2000)를 통하여 관찰하였다. FT-IR 분석은 각각의 경화 시편을 KBr 분말과 혼합하여 가압하여 KBr pellet을 만들어 행하였고, scan 횟수는 8, scan 범위는  $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 에서 분석하였다.

## 2.4. 접촉각 측정

블렌드계의 표면자유에너지를 알아보기 위한 접촉각 측정은 Rame-Hart goniometer를 이용하여 sessile drop method로 상온에서 측정하였다. 접촉각 측정을 위한 젖음액으로는 증류수와 di-iodomethane을 이용하였으며, 젖음액을 떨어뜨린 후 형성된 각을 5초 이내에 10회 이상 측정하여 그 평균값을 이용하여 표면 자유에너지를 구하였다.

## 2.5. 기계적 계면특성

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

## 2.6. 주사 전자 현미경 분석

파괴인성 측정을 통하여 판단된 시편의 판단 특성을 알아보기 위하여 각 시편의 판단면을 주사 전자 현미경 (SEM, JEOL JXA 840A)을 사용하여 2,000배의 배율로 관찰하였다.

# 3. 결과 및 고찰

## 3.1. FT-IR 분석

에폭시와 폴리이미드는 모두 열경화성 수지로써 경화과정에 따라 가교화를 이루어 본래의 구조와는 다른 관능기들을 갖게된다. 에폭시/아민

제의 여러 FT-IR 실험결과들로부터 경화 전의 에폭사이드 피크는  $913\text{ cm}^{-1}$ 에서, 경화 후의 하이드록실기의 피크는  $3,500\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 것을 알 수 있다.<sup>[16]</sup> 또한, 본 실험에서 에폭시의 강화제로 쓰인 PMR-15는 amicacid 상태에서 COOH와 CONH의 특성밴드가  $2,900\sim 3,500\text{ cm}^{-1}$ 과  $1,660\text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰되고, 이미드화 후에는 C=O와 C-N의 특성밴드가  $1,722, 1,778\text{ cm}^{-1}$ 와  $1,372\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 것을 확인하였다.

Figure 2는 DGEBA/PMR-15 블렌드계의 PMR-15 함량에 따른 각 시편의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그 결과, PMR-15의 함량이 10 phr일 때  $3,500\text{ cm}^{-1}$  부근에서 나타나는 하이드록실기의 피크가 가장 크게 나타남을 알 수 있었고 또한,  $1,722, 1,778\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 C=O 피크 또한 비교적 크게 나타나는 것을 알 수 있었다. 이는 PMR-15 10 phr의 함량에서, 보다 많은 분자들간의 상호작용에 의한 에폭시의 개환반응과 PMR-15의 이미드화가 활발하게 진행되어 경화반응 후의 관능기 형성에 많은 영향을 주었기 때문으로 사료되며, 그 이상의 함량에서는 개환반응과 이미드화 외에 반응성이 좋은 에폭시링과 PMR-15의 아미드기 및 산성기의 부반응으로 인하여 상대적으로 에폭시링의 개환을 감소시킨 것으로 관찰된다.

### 3.2. 표면자유에너지

접촉각 측정법은 1960년대 이래로 고체의 표면 자유에너지를 결정하는데 가장 많이 사용되어 왔으며,<sup>[17]</sup> Owens 와 Wendt,<sup>[18]</sup> 그리고 Wu<sup>[19]</sup>는 두 가지 이상의 액체를 사용하여 geometric mean method를 이용하여 다음과 같은 식 (1)을 유도해냈다.

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

여기서, 아래첨자 L은 액체를, S는 고체를 나타내며,  $\gamma$ 는 표면자유에너지,  $\gamma^L$ 은 London 인력에 대한 van der Waals 힘, 그리고  $\gamma^{SP}$ 는 물리적 상호작용 (Debye, Keesom 인력에 대한 van der Waals 힘, 수소결합, 그리고 다른 작은 극성 효과) 등의 모든 극성 요소를 나타낸다.

PMR-15 첨가량에 따른 각각의 시편에 대하여 사용된 젖음액에 대한 표면 장력과 각각의 성분

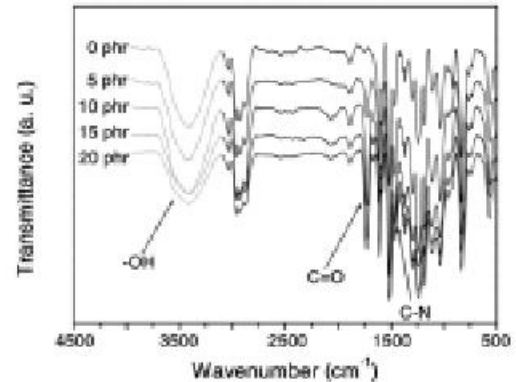


Figure 2. FT-IR spectra of DGEBA/PMR-15 blend system.

Table 1. London Dispersive ( $\gamma_L^L$ ) and Specific ( $\gamma_L^{SP}$ ) Components of Surface Tension ( $\gamma_L$ ) in Wetting Liquids (subscript: L), Measured at 25°C

Wetting liquids	$\gamma_L^L$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_L^{SP}$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_L$ (mJ/m <sup>2</sup> )
Water	21.8	51.0	72.8
diiodomethane	50.42	0.38	50.8

Table 2. Contact Angle Determination (in degree) of DGEBA/PMR-15 with the Content of PMR-15

	0 phr	5 phr	10 phr	15 phr	20 phr
Water	77.8	73.3	58.3	64.9	65.9
diiodomethane	27.0	22.8	27.3	28.9	28.7

들의 값을 Table 1에 나타냈으며,<sup>[20]</sup> 이를 사용하여 측정된 접촉각을 Table 2에 나타내었다. 접촉각 측정 결과, London 비극성 요소 (dispersive component)가 큰 diiodomethane 보다 극성 요소 (specific component)가 큰 물과의 PMR-15 첨가량에 따른 DGEBA/PMR-15의 접촉각 변화가 큰 것으로 미루어 분산력에 의해서 보다는 극성기에 의한 영향이 클 것으로 관찰된다.

Figure 3에 two-liquid geometric method를 이용한 식으로부터<sup>[21]</sup> 각각의 시편에 대한 표면자유에너지를 나타내었다. 표면자유에너지 ( $\gamma_S$ )는 PMR-15의 함량이 증가할수록 증가함을 보이다가 PMR-15 10 phr에서 최대값을 나타내었고, 그 이상 첨가시 감소하는 경향을 보였다. 이

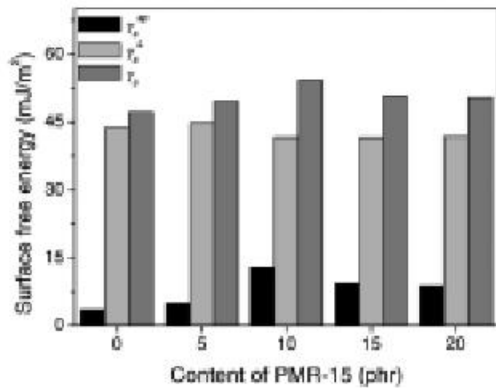


Figure 3. Surface free energies (in  $\text{mJ}/\text{m}^2$ ) of DGEBA/PMR-15 with the content of PMR-15 using a two-liquid geometric method.

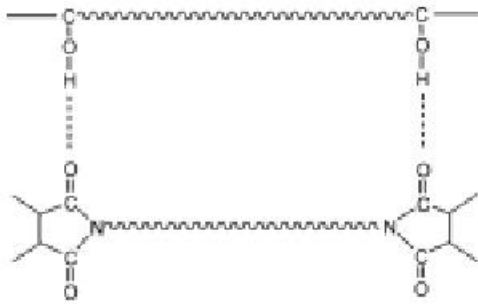


Figure 4. Intermolecular hydrogen bond between DGEBA and PMR-15.

러한 결과는 Figure 4에서처럼 경화반응이 진행되어 에폭사이드가 개환되면서 에폭시의 하이드록실기와 PMR-15의 이미드링 사이에서의 수소결합에 의해서 계면결합력이 증가하다가 PMR-15가 10 phr 이상 첨가될 경우, 에폭사이드 개환 반응 외에 에폭사이드기와 아민 경화제, 그리고 반응성이 좋은 PMR-15 amicacid의 이미드기와 산성기의 부반응에 의해 수소결합을 감소시켜 상대적으로 치밀한 가교 구조를 형성하지 못하기 때문으로 관찰된다.

### 3.3. 기계적 계면특성

우수한 기계적 특성 및 내구성을 얻기 위해서는 블렌드 시스템을 이루는 각 재료의 강한 화학적 결합력과 구성 요소들 사이의 물리적 계면접착력이 더욱 요구되어진다고 할 수 있으며, 특히

블렌드 시스템에 있어서의 기계적 특성 및 내구성은 각 상 간의 계면접착력에 큰 영향을 받는다는 것은 주지의 사실이다.<sup>[22]</sup> 따라서 본 연구에서는 PMR-15 첨가에 따른 DGEBA/PMR-15 계면에서의 기계적 물성을 임계응력 세기인자 (critical stress intensity factor,  $K_{IC}$ )와 그에 따른 임계변형에너지 방출속도 (critical strain energy release rate,  $G_{IC}$ )로 측정하였다.  $K_{IC}$ 는 식 (2)로부터 그 값을 구할 수 있다.<sup>[23,24]</sup>

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

여기서,  $P$ 는 하중,  $S$ 는 span간의 거리,  $B$ 는 시편의 두께,  $w$ 는 시편의 너비, 그리고  $Y$ 는 크랙의 길이, 크랙의 위치, 하중 방법에 의존하는 geometric factor를 나타낸다.

한편, 일반적으로  $G$ 로 표시되며, 계면 특성을 나타내는 요소로  $K_{IC}$ 와 밀접한 관계가 있는 임계변형에너지 방출속도 ( $G_{IC}$ )는 탄성에너지에 의해 크랙으로부터 새로운 파단면이 형성될 때 크랙의 가장자리로부터 전달되는 단위길이에 따른 에너지를 의미하며, Irwin relationship<sup>[25]</sup>에 따라 동일한 파괴인성 측정 조건하의 응력 (stress)과 변형 (strain)에 따라  $K_{IC}$ 와 이론적으로 다음과 같은 관계를 갖는다.<sup>[26]</sup>

$$G_{IC} = \frac{(1-\nu^2) K_{IC}^2}{E} \quad (\text{for plane strain}) \quad (3)$$

$$G_{IC} = \frac{K_{IC}^2}{E} \quad (\text{for plane stress}) \quad (4)$$

여기서,  $\nu$ 는 Poisson's ratio ( $\nu \approx 0.3$ ), 그리고  $E$ 는 파괴인성 측정 조건에서의 tensile modulus를 나타낸다. 본 실험에서는, 동일한 응력 (strain)조건에서 측정된  $K_{IC}$ 라는 전제 하에 식 (3)을 통하여  $G_{IC}$ 를 구하였다.

Figure 5는 DGEBA/PMR-15의 각 조성별 시편에 대한  $K_{IC}$ 와  $G_{IC}$ 를 나타낸 것이다. 그 결과, PMR-15의 조성비가 10 phr일 때 가장 우수한 계면특성을 나타내는 것을 알 수 있었고, PMR-15 10 phr 이상에서는 부반응 등에 의해 오히려  $K_{IC}$ 와  $G_{IC}$  값이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 앞에서 논의하였던 표면자유에너지와 매우 유사한 경향을 나타내는 것으로, 이로 인

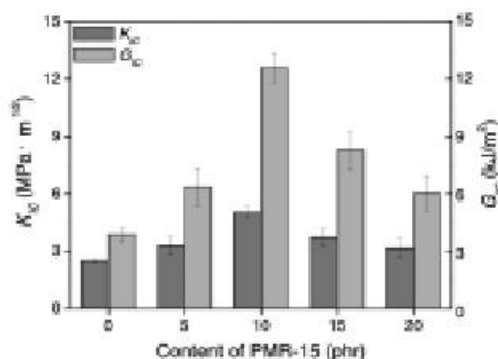


Figure 5.  $K_{IC}$  and  $G_{IC}$  values of DGEBA/PMR-15 blend system as a function of PMR-15 content.

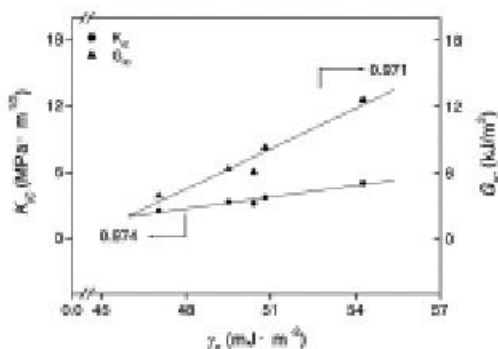


Figure 6. Dependence of  $K_{IC}$  and  $G_{IC}$  on surface free energy ( $\gamma_s$ ).

해 고분자 블렌드계에서 기계적 물성은 계면 사이의 물리적 결합을 이루는 요소 중 극성 요소들의 영향이 매우 크다는 것을 확인할 수 있었다.

Figure 6은 앞서 논의한 DGEBA/PMR-15의 표면자유에너지의  $\gamma_s$ ,  $K_{IC}$ , 그리고  $G_{IC}$ 와의 상관관계를 나타낸 것이다. 그 결과, 표면자유에너지와 기계적 계면특성  $K_{IC}$ , 그리고  $G_{IC}$  값이 서로 일직선상에 나타나는 것으로 보아 서로 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다. 또한 DGEBA/PMR-15 블렌드계에서 기계적 계면특성의 증가는 블렌드계의 극성 요소 증가에 의한 표면자유에너지의 증가와 관계가 있음을 확인할 수 있었다.

### 3.4. 주사 전자 현미경 분석

표면자유에너지의 변화에 따른 기계적 계면특성을 살펴본 결과, PMR-15의 함량이 10 phr일 때 블렌드계의 극성요소 증가에 의해서 전체적인

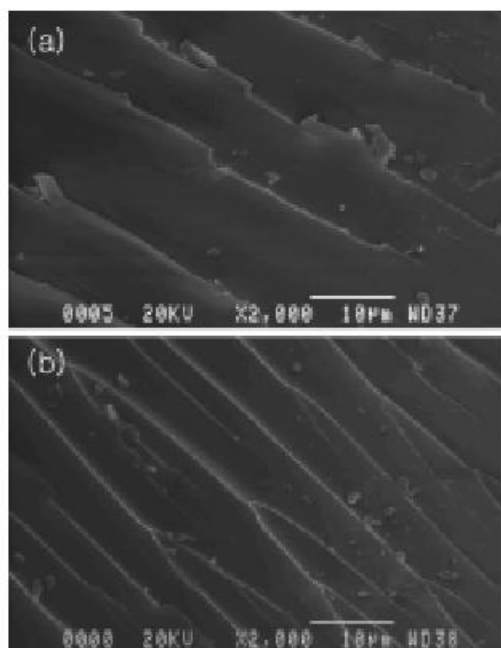


Figure 7. SEM images of fracture surfaces: (a) PMR-15, 0 phr and (b) PMR-15, 10 phr.

표면자유에너지와 기계적 계면특성이 모두 가장 우수한 것을 알 수 있었다.  $K_{IC}$  측정을 통해 파단된 시편의 파단면을 SEM으로 관찰하여 Figure 7에 나타내었다. Figure 7의 (a)와 (b)는 각각 PMR-15가 첨가되지 않은 것과 파단특성이 가장 우수하게 나타났던 PMR-15 10 phr일 때의 파단면의 SEM 결과를 나타낸 것이다. 순수한 에폭시만을 경화시킨 시편의 경우 Figure 7의 (a)와 같이 크랙성장이 드문 비교적 매끈하고 규칙적인 파단면을 형성하고 있는 것을 볼 수 있었다. 이 결과로부터 PMR-15가 첨가되지 않은 순수한 에폭시의 경우 전형적인 취성 파괴특성을 보일 것으로 관찰된다.<sup>[27,28]</sup> 반면 PMR-15의 함량이 10 phr일 때의 시편의 경우 (b)에서 나타난 바와 같이 파단시의 크랙저항의 흔적인 능선이 많이 발달되었고, 매끄럽지 못한 파단면을 형성하고 있으며, 불규칙하고 길이가 많은 크랙분포를 확인할 수 있었다. 이는 앞서 표면자유에너지 및 기계적 계면특성의 결과에서 논의하였던 하이드록실기의 발달에 따른 표면자유에너지의 극성 요소가 증가함에 따라 가교구조를 이루는 고분자 사슬 사이의 수소결합이 전단응력을 분산시키기 때문에, 이로 인해 비교적 높은 충격강도를 갖는 연성 파괴 특성을 보인 것으로 관찰된다.<sup>[27,28]</sup>

## 4. 결 론

본 연구에서는 이관능성 에폭시인 DGEBA에 PMR-15를 0, 5, 10, 15, 그리고 20 phr의 조성별로 변화시켜 블렌드한 후, PMR-15 함량에 따른 표면자유에너지의 변화와 그에 따른 기계적 계면특성을 조사하였다. FT-IR을 통해 블렌드계의 관능기 변화를 살펴본 결과, PMR-15의 이미드화에 따른 C=O와 C-N이 각각 1,722, 1,778  $\text{cm}^{-1}$ 와 1,372  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타남을 확인할 수 있었고, 에폭시의 개환에 의한 OH 및 PMR-15의 이미드화에 의한 C=O 관능기가 PMR-15 10 phr의 함량에서 가장 크게 나타나는 것을 알 수 있었다.

표면자유에너지는 PMR-15의 함량이 증가할수록 증가함을 보이다가 PMR-15 10 phr에서 최대값을 나타내었고, 그 이상 첨가 시 감소하는 경향을 보였다. 이는 경화반응이 진행되어 에폭사이드기가 개환되면서 에폭시의 하이드록실기와 PMR-15의 강한 수소결합에 의해서 에폭시와 PMR-15 사이의 계면결합력의 증가로 PMR-15의 함량이 증가할수록 블렌드계의 표면자유에너지도 함께 증가하다가 PMR-15가 10 phr 이상 첨가될 경우, 에폭사이드 개환 반응 외에 에폭사이드기와 아민 경화제, 그리고 반응성이 좋은 PMR-15와의 부반응으로 인해 상대적으로 하이드록실기의 발달이 치밀한 가교 구조를 형성하지 못했기 때문으로 사료된다.

기계적 계면 특성인  $K_{IC}$ 와  $G_{IC}$ 도 표면 자유에너지 변화와 유사한 경향을 나타내는 것을 알 수 있었다. 이로부터 고분자 블렌드계에서 기계적 물성은 계면 사이의 물리적 결합을 이루는 요소 중 극성 요소들의 영향이 매우 크다는 것을 확인할 수 있었다.

## 참 고 문 헌

1. J. Delmonte, J. T. Hoggatt, and C. A. May, Epoxy resin, Marcel Dekker, New York (1988).
2. R. S. Bauer, ACS Advances in chemistry Series No. 114: Epoxy resin chemistry, American Chemical Society, Washington DC (1979).
3. H. Lee and K. Neville, Handbook of epoxy resins, McGraw-Hill, New York (1967).
4. Y. C. Kim, S. J. Park, and J. R. Lee, *Polym. J.*, **29**, 759 (1997).
5. S. J. Park, T. J. Kim, and J. R. Lee, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **98**, 2114 (2000).
6. S. V. Rosato, D. P. Dimattia, and D. V. Rosato, *Designing with plastics and composites*, Nostrand Reinhold, New York (1991).
7. S. J. Park, W. B. Park, and J. R. Lee, *Polym. J.*, **31**, 28 (1999).
8. R. L. Wheeler, The epoxy resin formulators training manual, The Society of The Plastics Industry Inc., New York (1984).
9. J. Y. Qian, R. A. Pearson, V. L. Diamonie, O. L. Shaffer, and M. S. El-Aasser, *Polymer*, **38**, 21 (1997).
10. T. H. Yoon, S. C. Liptak, D. B. Priddy Jr., and J. E. McGrath, *J. Adhesion*, **45**, 191 (1994).
11. G. Odegard and M. Kumosa, *Compo. Sci. Technol.*, **60**, 2979 (2000).
12. W. Xie, W. P. Pan, and K. C. Chuang, *Thermochim. Acta*, **367**, 143 (2001).
13. S. J. Park, Encyclopedia of surface and colloid science: van der Waals interactions at surfaces, A. T. Hubbard ed., pp. 5570-5583, Marcel Dekker, New York (2002).
14. F. Hoecker and J. Karger-Kocsis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 139 (1996).
15. K. Ma, T. S. Chung, and R. J. Good, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **36**, 2327 (1998).
16. J. H. Oh, J. Jang, and S. H. Lee, *Polymer*, **42**, 8339 (2001).
17. F. M. Fowkes, *J. Phys. Chem.*, **66**, 382 (1962).
18. D. K. Owens and R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1741 (1969).
19. S. Wu, Polymer Interface and Adhesion, Marcel Dekker, New York (1982).
20. C. J. van Oss, Interfacial Forces in Aqueous Media, Marcel Dekker, New York (1994).
21. S. J. Park, D. I. Seo, and C. W. Nah, *J. Colloid Interface Sci.*, **225**, 251 (2002).
22. S. J. Park and H. C. Kim, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **39**, 121 (2001).
23. M. C. Chen, D. J. Hourston, and W. B. Sun, *Eur. Polym. J.*, **31**, 199 (1995).
24. P. Gopal, L. R. Dharani, and F. D. Blum, *Polym. Polym. Compo.*, **5**, 327 (1997).

25. G. R. Irwin, *Handbuch der physik: Fracture*, Vol. 5, Springer Verlag, Berlin (1958).
26. T. G. Pressly, H. Keskkula, and D. R. Paul, *Polymer*, **42**, 3043 (2001).
27. S. Zheng, J. Wang, Q. Guo, J. Wei, and J. Li, *Polymer*, **37**, 4667 (1996).
28. R. E. Peterson, *Stress Concentration Factors*, Willey Interscience, New York (1974).