

이미다졸(2E4MZ-CN) 촉매 첨가에 의한 에폭시/폴리아미드/MPD 반응성 블렌드의 경화 반응, 형태학적 특징 및 접착력 향상 연구

송헌우 · 강학수 · 김원호 · 스테판 말지* · 김병민** · 최영선†

부산대학교 화학공학과, *프라운호퍼-IFAM, **부산대학교 기계공학부
(2008년 10월 24일 접수, 2009년 2월 4일 수정, 2009년 2월 6일 채택)

Characterizations of Adhesion Property, Morphology and Cure Reaction of Epoxy/Polyamide/MPD Reactive Blend with Imidazole(2E4MZ-CN) Catalyst

Hyun-Woo Song, Hak-Su Kang, Won-Ho Kim, Stephan Marzi*, Byung-Min Kim**, and Youngson Choe†

Department of Chemical Engineering,

Pusan National University, Busan 609-735, Korea

*LS-DYNA Simulations Group, Fraunhofer-IFAM, Bremen, Germany

**Department of Mechanical Engineering,

Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received October 24, 2008; Revised February 4, 2009; Accepted February 6, 2009)

초록: 본 연구에서는 에폭시(DGEBA)/폴리아미드/MPD/2E4MZ-CN 반응성 블렌드의 경화 촉진제 함량에 따른 블렌드계의 형태학적 특징 및 기계적 물성에 대해 고찰하였다. 본 블렌드계의 경화거동은 DSC, 기계적 강도는 UTM, 형태학적 특징 변화는 SEM을 사용하여 관찰하였다. 이미다졸(2E4MZ-CN) 경화 촉진제의 함량을 0~3 phr까지 조절하였으며, 경화 반응 온도는 170 °C에서 30분간 유지하였다. 경화 촉진제의 함량이 증가함에 따라 최대 발열 온도가 미세하게 감소하는 경향을 보였으며, 이는 에폭시와의 상용성이 우수한 폴리아미드에 의해 경화 반응이 거의 방해받지 않았음을 보여 준다. 폴리아미드 함량이 20 phr인 조건에서 에폭시 블렌드계는 co-continuous 분산상을 보이며, 이 조건에서 경화 촉진제의 첨가에 의해 더욱 균일한 co-continuous 분산상이 나타났다. 상압 플라즈마 표면처리에 의해 표면장력이 증가되어 접착력이 향상되었으며, 경화 촉진제의 함량이 2 phr에서 가장 우수한 접착력을 보여 20% 이상의 접착력 향상 효과가 있었다. 이것은 경화 촉진제에 의한 블렌드계의 형태학적 조절을 고려하면 구조용 접착제에서 보다 향상된 접착력과 연신율을 동시에 기대할 수 있음을 보여 준다.

Abstract: The morphology and mechanical properties of epoxy/polyamide/MPD/2E4MZ-CN reactive blends with various amount of catalyst were investigated. The cure behaviors, mechanical strengths, and morphological changes of the epoxy blend systems were analyzed by using DSC, UTM, and SEM, respectively. The amount of catalyst ranged from 0 to 3 phr, and the cure reaction occurred at 170°C for 30 min. The maximum peaks in heat flow during cure reactions appeared at slightly lower temperature with increasing catalyst content, indicating that the cure reactions start at lower temperature by adding catalyst and polyamide rarely hinders the cure reaction paths. The co-continuous morphology was found in epoxy/polyamide (20 phr) blends and by adding catalyst to the blends much clearer and uniform co-continuous phase was observed. The surface tension of the mechanical test specimen was increased due to the AP plasma surface treatment, and then adhesion strength was increased by over 20% by adding 2 phr of catalyst to the blends. When considering morphological tuning of the blends by means of catalyst incorporation, it is expected that the increased elongation and adhesion strength can be achieved in the structural adhesive systems.

Keywords: epoxy, polyamide, AP plasma treatment, structural adhesive, morphology.

서 론

에폭시 수지는 경화제와 반응하여 에폭시 수지 본래의 선상구조가 3차원 망상구조로 변하는 열경화성 수지이며, 에폭시 수지의 관능성

기 개수에 따라 가교 밀도가 조절되며 가교 밀도가 높을수록 강직한 기계적 물성을 가진다.¹⁻⁵ 또한, 에폭시 수지는 금속 재료와의 접착성이 우수하여 구조물용 접착제로도 적용되고 있으며, 최근에는 전단 접착력이 향상되고 저온의 환경에서도 기계적 물성이 일정 부분 유지되는 구조물용 접착제가 연구되고 있다. 이러한 구조물용 접착제로 사용되기 위해서는 에폭시 수지의 강직한 성질을 개선하기 위하여 일반

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: choe@pusan.ac.kr

적으로 열가소성수지 및 고무 계열의 수지를 에폭시계에 도입하여 강인성(toughness)을 부여하게 된다.⁶⁻⁸

일반적인 에폭시 수지는 2관능성 수지인 diglycidyl ether of bisphenol-A(DGEBA)이며, 이 DGEBA는 가교밀도가 상대적으로 낮아 기계적 및 열적 성질이 떨어지기 때문에 2관능성 수지에 비해 비교적 높은 가교밀도를 가지는 4관능성 에폭시 수지인 tetraglycidyl diamine diphenyl methane(TGDDM)을 사용하기도 한다. 에폭시 단독으로 사용할 경우 에폭시 수지의 취약한 충격 또는 저온 특성을 개선하기 위하여 저온에서도 강인성을 유지하게 하는 강인화제(toughening agent)를 사용하게 된다.²³ 강인화제는 주로 에폭시 수지와 블렌딩하여 사용하게 되며, 에폭시 수지 내에 첨가한 강인화제가 에폭시 수지와 상용성이 없는 경우는 에폭시 수지 내에 미세한 분산상을 형성하게 된다. 이렇게 형성된 분산상이 기계적 물성에 영향을 주어 강인성을 향상시키며, co-continuous한 형태학적 특징을 가질 경우 접착력 향상은 강인화제의 종류와 분산상의 크기 등의 형태학적인 특징에 의해 결정된다.¹⁻⁸

강인화제의 종류로는, 고무계로서 carboxyl terminated butadiene acrylonitrile(CTBN)과 amine terminated butadiene acrylonitrile(ATBN) 등이 널리 사용되고 있으며, 열가소성 수지계로서 polyethersulfone, polyetherimide, polycarbonate, polyimide, polyamide 등이 연구되고 있다.⁹⁻²⁸ 일반적으로 사용되는 강인화제가 에폭시와의 상용성이 없을 경우 경화 반응 시에 상이 분리되면서 분산상을 가지게 되는데 이 때 분산상의 경계면이 뚜렷하게 나타난다. 이러한 경향은 저온 환경에서 충격 특성과 전단 접착력 향상을 기대하기 어렵다. 따라서, 저온에서의 기계적 물성을 향상시키기 위하여 섬세한 강인화제의 선택과 형태학적인 특징 조절이 요구된다.

에폭시/폴리아미드 반응성 블렌드에서 촉매의 도입에 의해서 폴리아미드 첨가에 의한 경화 반응 지연을 효과적으로 조절할 수 있으며, 적정량의 촉매 도입에 의해 폴리아미드 함량에 따른 최고 발열 온도를 어느 정도 일정하게 유지하게 된다. 그러나, 촉매의 첨가에 의한 형태학적 특징 변화에 대한 연구를 통하여 에폭시/폴리아미드 반응성 블렌드가 구조용 접착제로 적용되기 위한 형태학적 특징 조절이 중요하다. 블렌드계에서 분리된 상의 경계면이 뚜렷하지 않는 co-continuous한 상을 형성할 경우 접착 강도가 우수한 것으로 보고되고 있어, 이러한 블렌드계에서 적절한 촉매의 사용으로 경화 온도도 조절할 수 있으며, 아울러 반응속도 조절에 의한 형태학적인 특징이 조절될 수 있는 가능성이 보고되고 있다.^{24,33-35}

한편, 표면에서의 접착력 향상을 위한 수단으로 상압 플라즈마 표면처리가 도입되는 경향이 두드러지게 나타나고 있으며, 상압 플라즈마 표면처리에 의하여 대부분의 물질에서 표면장력의 증가가 확인되고, 이로 인하여 표면에서의 젖음성(wettability)이 촉진되어 접착제에 의한 접착력이 증가하는 효과를 기대할 수 있다. 또한, 대부분의 상압 플라즈마 표면처리에서 표면이 활성화되며, 어떤 경우에는 새로운 산소를 함유하는 반응성기 또는 관능성기의 생성으로 표면이 화학적으로 개질되는 경우도 있다. 고분자 물질의 경우에는, 플라즈마에 의해서 표면에서 산소에 의한 반응이 일어나서 표면 토폴로지에도 영향을 준다. 즉, 표면이 거칠게 되어 접착제와의 접촉 면적이 증가되어 접착력 향상의 효과를 기대할 수 있다.²⁹⁻³² 금속 물질의 경우에는 표면 형태학적 특징 변화는 관찰되지 않지만 표면장력의 증가로 표

면에서의 젖음성이 향상되어 접착력 향상 효과를 기대할 수 있다. 플라즈마 표면처리에 의한 접착력 향상 효과는 주로 전단 강도 측정을 통하여 평가된다.

본 연구에서, 구조용으로 사용될 수 있는 에폭시/열가소성 수지 블렌드계의 형태학적 및 접착력 특성 연구를 위하여 에폭시 수지로는 2관능성 수지인 DGEBA를 사용하고, 강인성과 접착력 향상을 위하여 상용성이 개선된 폴리아미드를 사용한 에폭시/폴리아미드/*m*-phenylenediamine(MPD) 블렌드계에 경화 촉진제인 1-cyanoethyl-2-ethyl-4-methylimidazole(2E4MZ-CN)를 첨가하였을 때 경화 촉진제의 함량에 따른 형태학적 특징 및 기계적 물성을 고찰하였다. 또한, 표면에서의 전단 접착력 향상을 위하여 아세톤 세척과 상압 플라즈마를 이용하여 표면처리를 하여 접착력을 비교하고자 하였다.

실 험

재료. 에폭시 블렌드계에 사용된 에폭시 수지는 2관능성 에폭시 수지인 diglycidyl ether of bisphenol-A로서 Kukdo Chemical의 YD-128(DGEBA, E. E. W=184~190 g/eq.)이며, 강인화제로는 열가소성 수지인 폴리아미드를 사용하였다. 폴리아미드는 카프로락탐, hexamethylene diamine, adipic acid 등을 공중합하여 알코올에 용해성을 가지는 폴리아미드(Dupont 및 Henkel: 연화점 130~150 °C)를 구성 성분으로 하는 다성분계 폴리아미드 블렌드를 사용하였다. 에폭시의 경화제로는 Aldrich사의 특급시약인 *m*-phenylenediamine(MPD)를 사용하였다. 경화촉진제로는 ILDONG Chemical의 1-cyanoethyl-2-ethyl-4-methylimidazole(2E4MZ-CN)을 사용하였다. 에폭시 수지, 폴리아미드, 경화제 및 경화 촉진제의 화학 구조식은 Figure 1에 나타내었다.

에폭시 블렌드계 제조. 본 실험에서 폴리아미드 수지의 함량을 DGEBA에 대하여 20 phr로 고정시켜 약 180 °C에서 에폭시 수지와 혼합하여 제조하였다. 본 실험에 사용된 폴리아미드는 액체 상태에서 DGEBA와 상용성이 우수하여 별도의 용매를 이용한 혼합 공정이 필요하지 않다. MPD는 불활성을 사용하여 1~2 μm의 고운 입자상으로 만들어 사용하였다. 당량비로 준비한 MPD를 예열된 에폭시/폴리아미

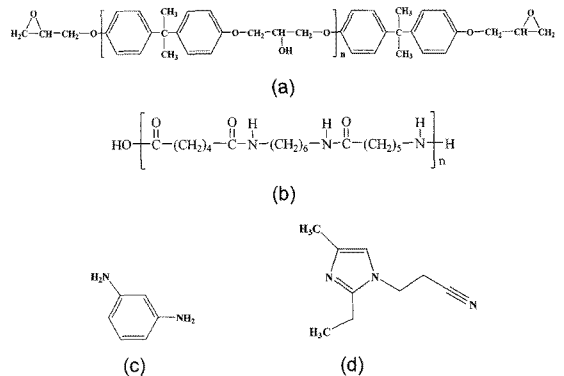


Figure 1. Chemical structures of diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA) (a); polyamide (b); *m*-phenylene diamine (MPD) (c); 1-cyanoethyl-2-ethyl-4-methylimidazole (d).

드 및 경화 촉진제의 혼합하여 오븐에서 170 °C로 30분간 반응시켰다. 경화 촉진제의 함량은 에폭시 수지 기준으로 0~3 phr로 조절되었다.

경화 반응 관찰 및 주사전자 현미경 분석. 경화 반응을 관찰하기 위하여 에폭시/폴리아미드/MPD 블렌드를 제작하고, 경화 반응 온도 범위를 관찰하기 위하여 시차주사열량계(differential scanning calorimeter, DSC: Perkin-Elmer Phis-1)를 사용하였으며 질소 분위기에서 승온 속도는 10 °C/min으로, 측정은 30~200 °C의 온도 범위에서 실행하였다. 본 에폭시 블렌드계의 형태학적 특징을 고찰하기 위하여 경화 반응된 시편을 액체 질소에 급랭시킨 후 파단면을 주사 전자 현미경(scanning electron microscopy, SEM, Phillips XL30)을 사용하여 관찰하였다.

상압 플라즈마 표면처리 및 접착력 측정. 시편의 전단 접착력 형상을 위하여 상압 플라즈마를 사용한 표면처리를 수행하였으며, 상압 플라즈마 발생기는 파워를 200 W에 고정하고 질소와 산소를 혼합 가스로 사용하였으며, 산소 흐름량은 30 sccm으로, 표면처리 시간은 100초로 고정시켰다. 또한, 표면 접촉각 변화를 관찰하여 표면에서의 젖음성을 판단하였다.

본 에폭시 블렌드계의 기계적 물성 특성을 알아보기 위해서 구조용 접착제에서 가장 중요시되는 전단(lap shear) 강도와 T-peel 강도를 측정하였다. 각각의 시편 형상을 Figure 2에 보였다. 시편의 재질은 SPRC 440 강판이며 표면에는 방청유가 도포되어 있다. 시편의 표면을 아세톤으로 세정한 후 상압 플라즈마 표면처리를 거친 후 에폭시계 접착제를 시편의 표면에 도포하여 오븐에서 170 °C로 30분간 경화시켰다. 제조한 시편을 전단 강도, T-peel 강도 측정을 위하여 각각 ASTM D 1002과 ASTM D 1876-01에 준하여 UTM(united

test machine, Instron Series IX)을 사용하였다.¹⁹⁾

결과 및 토론

2E4MZ-CN 촉매 함량 변화에 따른 블렌드계의 경화 반응 관찰. 반응성 에폭시 블렌드계에서 DSC를 이용하면 경화 반응에 의한 열흐름 피크 형상으로부터 에폭시 경화 반응의 경향과 반응 시작 온도 및 종결 온도를 알 수 있다. 에폭시 수지와 불용성인 일반적인 나일론 계열은 나일론의 함량이 증가하면서 발열 반응 시작온도가 조금씩 올라가고, 최대 발열 온도도²²⁾ 상승하게 된다. 이것은 불용성인 나일론이 에폭시 반응 경로를 방해하는 요인으로 작용하기 때문이다. 본 연구에서 사용된 폴리아미드는 일반적인 나일론과는 달리 에폭시와의 상용성이 고려되어 합성 제조되어 상용성이 개선된 폴리아미드로서 에폭시/폴리아미드 블렌드계의 온도를 약 180 °C까지 상승시키면 균일한 액상이 만들어 진다. 이후, 경화제와 경화 촉진제를 첨가하여 무용제로 제조된 에폭시/폴리아미드/MPD 블렌드계의 경화 반응을 DSC를 이용하여 관찰한 결과를 Figure 3에 나타내었다. 이전 연구의 결과에 의해서, 에폭시 블렌드계 내의 폴리아미드의 함량은 에폭시 수지 함량 기준으로 20 phr로 조절하였으며, 이 함량에서 에폭시/폴리아미드/MPD 블렌드계의 형태학적 특징이 co-continuous 상이 관찰되었다. 이러한 형태학적인 특징을 가지는 폴리아미드 함량에서 가장 우수한 접착력을 얻을 수 있었다.^{24,33)} 이런 결과를 바탕으로 에폭시/폴리아미드/MPD 블렌드계에 경화 촉진제인 2E4MZ-CN를 첨가하여 경화 반응 특성 및 형태학적인 변화 특징을 고찰하였다. DSC 결과에 의하면 경화 반응은 발열하는 반응이며, 경화 촉진제인 2E4MZ-CN의 함량이 증가하면 발열 반응의 시작 온도와 최대 발열 온도가 미세하게 낮아지는 경향을 보여 준다. 일반적으로 에폭시/폴리아미드/

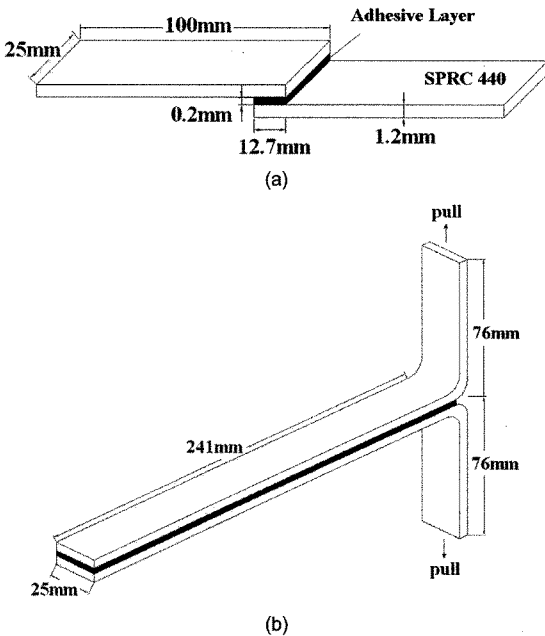


Figure 2. Specimen diagrams of lap shear test (ASTM D 1002) (a) and T-peel test (ASTM D 1876-01) (b).

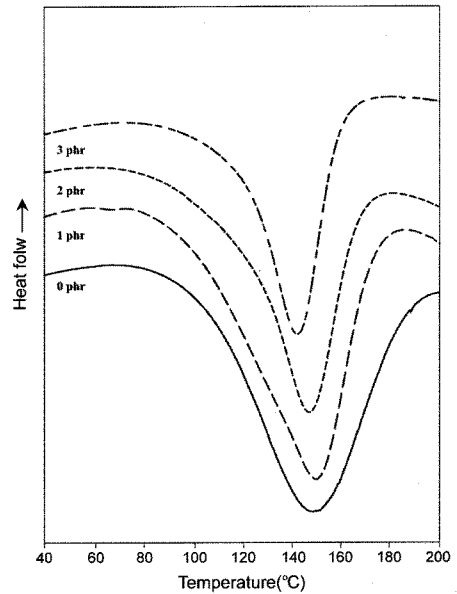


Figure 3. DSC thermograms of epoxy/polyamide (20 phr)/MPD/2E4MZ-CN reactive blends with various contents of catalyst.

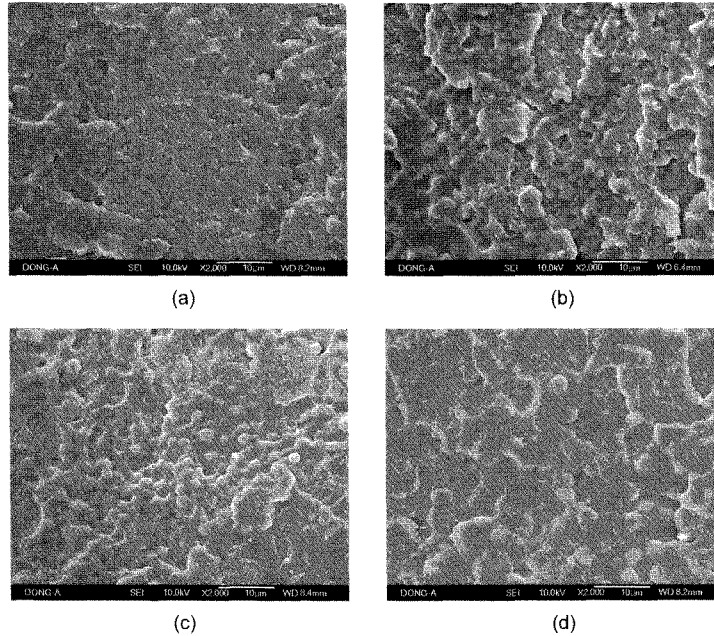


Figure 4. SEM images of epoxy/polyamide(20 phr)/MPD/ 2E4MZ-CN reactive blends with 0 phr (a); 1 phr (b); 2 phr (c); 3 phr (d) content of catalyst.

경화제 블렌드계에서의 경화 반응은 조성에 매우 의존적이며 나일론 또는 폴리아미드 함량이 증가하면서 최대 발열 온도가 점진적으로 증가하게 된다.¹⁸ 이러한 현상은 에폭시와의 상용성이 없는 나일론 또는 폴리아미드 분산상이 에폭시의 발열 반응 경로를 방해하여 발열 최고 온도 도달을 어렵게 만드는데 기인한다. 그러나, 본 연구에서 에폭시 블렌드계는 경화 촉진제에 의해서 최대 발열 온도가 미세하게 낮아짐을 알 수 있다. 이것은 경화 촉진제의 첨가에 의해 보다 낮은 온도에서 반응이 시작되어 결과적으로 반응 온도가 낮아진 것으로 해석된다. 그러나, 에폭시와의 상용성이 보유했던 폴리아미드의 경우 폴리아미드 함량 변화에 따른 발열 최고 온도가 상승하는 경향을 보인다.^{24,33} 이것은 온도가 상승하면서 폴리아미드가 상용성을 가지는 액상으로 변하여 경화제 MPD의 확산을 방해하는 요소가 적어 수월하게 반응이 일어날 수 있음을 의미한다. 한편, 에폭시/폴리아미드 블렌드계에 경화 촉진제를 첨가하게 되면 비록 경화 온도 조건은 좁은 온도 범위에서 낮아지는 것으로 보여도 형태학적인 특징 변화 고찰은 기계적 물성과의 연관성이 크기 때문에 매우 중요하다.

형태학적 특징 관찰. 에폭시/폴리아미드/MPD/2E4MZ-CN 블렌드계의 형태학적 특징을 SEM을 이용하여 관찰하였으며, Figure 4에 에폭시/폴리아미드(20 phr)/MPD/2E4MZ-CN 블렌드계에 경화 촉진제인 2E4MZ-CN을 0~3 phr로 함량을 변화시키면서 나타난 형태학적 특징을 보여 주고 있다. 경화 촉진제가 첨가되지 않은 에폭시/폴리아미드(20 phr)/MPD 블렌드계에서는 에폭시와 폴리아미드의 경계면이 불분명한 co-continuous 상이 주로 관찰된다. 그러나, 2E4MZ-CN의 함량이 1, 2, 그리고 3 phr로 증가되면서 여전히 에폭시와 폴리아미드의 경계면은 구분이 어렵지만 co-continuous 상이 뚜렷하

게 나타나기 시작한다. 확대한 SEM 이미지를 Figure 5에 나타내었다. 이 희미한 구형의 co-continuous 상의 크기는 2E4MZ-CN의 함량 1 phr일 때 1 μm 정도이며, 2E4MZ-CN의 함량이 2~3 phr로 증가하면서 경계가 희미한 co-continuous 분산상의 크기도 약 2~3 μm 로 커지는 경향을 나타낸다. 기계적 물성이 가장 우수하였던 폴리아미드의 함량이 20 phr인 조건에 국한하여 관찰하였을 경우, 경화 촉진제의 첨가에 의해서 형태학적인 특징은 여전히 co-continuous 한 형태학적인 특징을 유지하였으며, 함량이 증가할수록 균일하면서 뚜렷한 co-continuous 한 분산상이 관찰된다. 일반적인 에폭시/열가소성 수지 블렌드계에서 분산상의 경계면 구분이 어려워지고 co-continuous 한 분산상이 관찰되는 경우는 주로 경화촉진제를 사용하였을 경우 경화제와의 반응보다 경화촉진제에 의한 반응이 먼저 일어나,^{20,21} 반응에 참여한 일부 열가소성 수지가 열가소성 수지 분산상으로 확산 이동되는 과정이 제약을 받아 나타나는 결과로 경계면이 불분명하여 진다. 이와 동일한 현상은 반응성 말단기로 치환된 열가소성 수지를 에폭시 수지와 블렌드계를 만들었을 때도 나타날 수 있다.²³ 그러나, 에폭시/열가소성 수지 블렌드계에서 주로 보고되는 연구 결과에서는 상분리된 경계면이 선명하며, 플라스틱의 함량이 증가하면서 co-continuous 상이 특징의 조성비에서 관찰되기도 하는데, 대부분 수 μm 에서 수십 μm 의 크기 규모를 보여 준다. 본 연구에서는 에폭시와의 부분적 상용성을 가지는 폴리아미드를 사용하여 상대적으로 크기가 작고 조밀하게 분산된 상이 나타나는 것이 기존의 에폭시/열가소성 수지 반응성 블렌드계와의 차이점이라고 할 수 있다. 본 연구에서는 경화 촉진제인 2E4MZ-CN 함량이 2 phr에서 조밀하면서 보다 균일성을 가지는 2~3 μm 크기의 co-continuous 영역이 관찰되

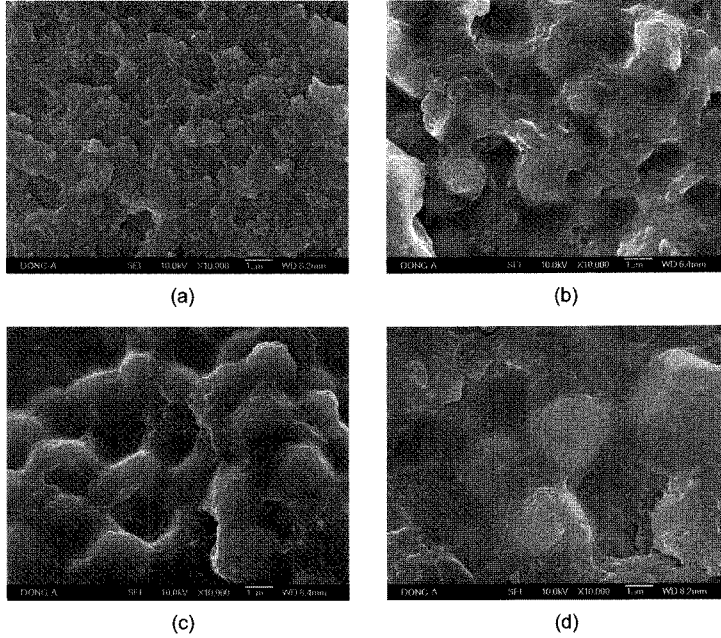


Figure 5. Enlarge SEM images of epoxy/polyamide(20 phr)/MPD reactive blends with 0 phr (a); 1 phr (b); 2 phr (c); 3 phr (d) content of catalyst.

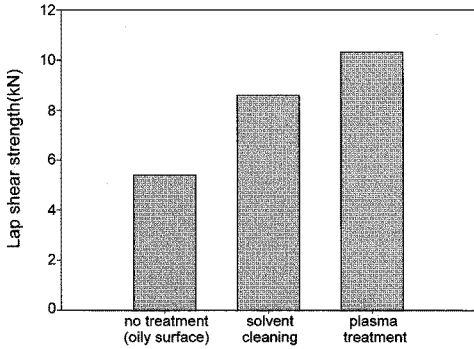


Figure 6. Lap shear strengths of epoxy/polyamide(20 phr)/MPD/2E4MZ-CN blends with no surface treatment, acetone cleaning, and AP plasma surface treatment.

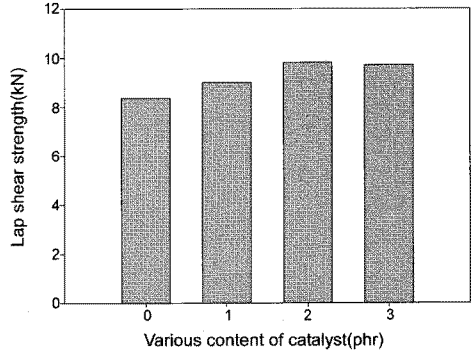


Figure 7. Lap shear strengths of epoxy/polyamide(20 phr)/MPD/2E4MZ-CN reactive blends with various content of catalyst.

었다. 에폭시 블렌드계에 경화 촉진제가 첨가되었을 때 나타나는 미세한 형태학적인 특장을 비교하고, 최적의 접착력 특성을 가지는 형태학적인 조건을 고려하는 것이 첨단 구조용 접착제에 매우 중요하다.

블렌드계의 접착력 측정. 에폭시 블렌드계의 접착력 평가를 위하여, 먼저 상압 플라즈마 표면처리를 거친 후 에폭시/폴리아미드(20 phr)/MPD/2E4MZ-CN 반응성 블렌드계를 준비된 시편에 도포하여 측정된 전단 강도 값을 Figure 6에 나타내었다. 시편을 아세톤으로 세척하는 표면처리에 의해 약 40%의 전단 강도 증가가 있었으며, 여기에 플라즈마 표면처리를 추가하였을 경우 플라즈마 처리를 하지 않은 경우보다 약 20%의 전단 강도 향상을 보였다. 이것은 플라즈마

표면처리에 의한 표면장력 및 젖음성 향상이 접착 강도에 직접적으로 영향을 주었음을 나타낸다. 모든 시편에 상압 플라즈마로 표면처리를 거친 후, 에폭시 블렌드계에서 경화 촉진제인 2E4MZ-CN 함량 별로 측정된 전단 강도의 변화를 Figure 7에 나타내었다. 결과에서 보듯이 2E4MZ-CN 함량이 2 phr에서 가장 높은 전단 강도 값을 보였다. 이전 연구 결과에서, 이것은 에폭시 블렌드계의 형태학적 특성에 기인하는 것으로 판단되며, 폴리아미드의 함량이 20 phr에서 에폭시와 폴리아미드의 경계면이 구분이 모호한 분산상 즉, co-continuous 상을 갖게 되는데 이러한 상에서 가장 높은 기계적 물성을 기대할 수 있는 것으로 판단된다. 좀더 섬세한 형태학적인 조절을 위하여 경화

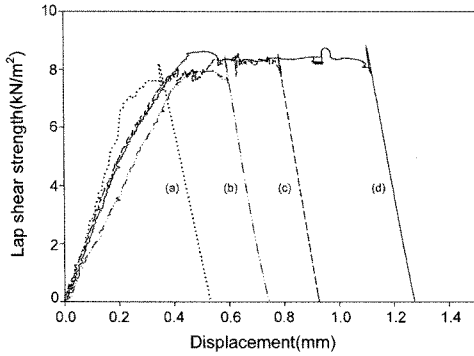


Figure 8. Lap shear strength vs. displacement of epoxy/polyamide (20 phr)/MPD/2E4MZ-CN reactive blends with 0 phr (a); 1 phr (b); 3 phr (c); and 2 phr (d) content of catalyst.

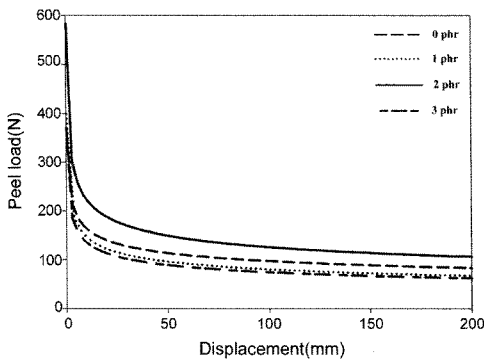


Figure 9. T-peel strengths of epoxy/polyamide(20 phr)/MPD/2E4MZ-CN reactive blends with various content of catalyst.

촉진제인 2E4MZ-CN를 도입하였는데 결과적으로 co-continuous한 형태학적 특징을 그대로 유지하면서 co-continuous한 영역의 크기가 2~3 μm로 균일하면서 조밀하게 나타날 때가 가장 우수한 접착력을 보여 주었다. 이 때의 경화 촉진제 함량 조건이 2 phr이었다. 특이한 점은 이러한 co-continuous 상을 가지는 에폭시 블렌드계 접착제에서 높은 연신율을 나타내어 형태학적인 특징이 강인성에도 기여한다고 판단된다. 전단 강도 측정에서 나타난 연신율을 비교한 결과를 Figure 8에 나타내었다. 이러한 결과는 T-peel 강도 측정 결과에서도 뚜렷하게 나타나는데 결과를 Figure 9에 보였다. 경화 촉진제인 2E4MZ-CN의 함량이 2 phr에서 가장 높은 T-peel 강도 값을 나타내었다. 결과적으로 에폭시 블렌드계를 이용한 구조용 접착제에서 형태학적으로 미세하게 조절된 co-continuous 상을 갖는 경우 20% 이상의 접착력 향상을 기대할 수 있었다. 이렇게 상압 플라즈마에 의한 표면처리와 경화 촉진제에 의한 형태학적 조절을 동시에 고려하고 또한, 에폭시와의 상용성이 개선된 열가소성 수지의 첨가에 의하여 보다 향상된 기계적 물성을 기대할 수 있다.

결 론

에폭시/폴리아미드(20 phr)/MPD 블렌드계에서 경화 촉진제인

2E4MZ-CN의 첨가에 따라 경화 반응 특성에서 반응 시작 온도 및 최대 발열 온도는 미세하게 감소하였으며, 형태학적 특징 측면에서 경화 촉진제의 함량이 2 phr일 때 가장 균일한 co-continuous한 분산상이 관찰되었다. 또한, 상압 플라즈마 표면처리에 의해 표면장력이 증가되어 접착력이 향상되었으며, 경화 촉진제의 함량이 2 phr에서 가장 우수한 전단 강도 및 T-peel 강도 값을 보였으며, 전체적으로 20% 이상의 접착력 향상 효과가 있었다. 이것은 에폭시 블렌드계에서 경화 촉진제에 의한 형태학적 특징 조절을 고려하면 구조용 접착제로 적용하였을 때 접착제의 보다 향상된 접착력을 기대할 수 있음을 보여 준다.

감사의 글: 본 연구는 2008년도 국제과학기술협력재단(K2060 1000004-08E0100-00430)과 교육과학기술부와 한국산업기술평화단의 지역혁신 인력양성 사업으로 수행된 연구결과임.

참 고 문 헌

1. D. G. Kim, S. Y. Park, and C. R. Park, *Polymer(Korea)*, **24**, 58 (2000).
2. J. P. Pascault, H. Sautereau, J. Verdu, and R. J. J. Williams, *Thermosetting Polymers, Plastics Engineering Series/64*, Marcel-Dekker Inc., New York, p 226 (2002).
3. C. C. Su, E. M. Woo, and Y. P. Huang, *Polym. Eng. Sci.*, **45**, 1 (2005).
4. D. Lahlali, M. Naffakh, and M. Dumon, *Polym. Eng. Sci.*, **45**, 1581 (2005).
5. S. G. Prologo, M. Buron, and J. Rodriguez, *J. Therm. Anal. Cal.*, **87**, 269 (2007).
6. S. G. Prologo and M. G. Prologon, *J. Therm. Anal. Cal.*, **87**, 259 (2007).
7. S. G. Prologo, T. Fine, and J. P. Pascault, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 2678 (2004).
8. C. Arribas, R. M. Masegosa, C. Salom, E. Arévalo, S. G. Prolongo, and M. G. Prolongo, *J. Therm. Anal. Cal.*, **86**, 693 (2006).
9. C. B. Bucknall, C. M. Gomez, and I. Quitard, *Polymer*, **35**, 353 (1994).
10. B. S. Kim, T. China, and T. Inoue, *Polymer*, **36**, 43 (1995).
11. C. B. Bucknall and I. K. Partridge, *Polymer*, **24**, 639 (1983).
12. R. W. Venderbosch, H. E. H. Meijer, and P. J. Lemstra, *Polymer*, **35**, 4349 (1994).
13. A. Bonnet, J. P. Pascault, H. Sautereau, M. Taha, and Y. Camberlin, *Macromolecules*, **32**, 8517 (1999).
14. R. W. Venderbosch, H. E. H. Meijer, and P. J. Lemstra, *Polymer*, **36**, 1167 (1995).
15. B. S. Kim, D. S. Lee, and S. W. Hyun, *J. Ind. Eng. Chem.*, **7**, 449 (2001).
16. Y. C. Kim, S. J. Park, and S. R. Lee, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **8**, 960 (1997).
17. S. D. Lee, B. H. An, K. K. Lee, and W. H. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **5**, 640 (2004).
18. Z. Zhong and Q. Guo, *Polymer*, **39**, 3451 (1998).

19. ASTM D1002 edition, ASTM International (2005).
20. Y. C Chen and W. Y. Chiu, *Polymer*, **42**, 5439 (2001).
21. J. M. Barton, I. Hamerton, B. J. Howlin, J. R. Jones, and S. Liu, *Polymer*, **30**, 1929 (1998).
22. S. J. Kim, K. Y. Huh, J. R. Lee, Y. T. Hong, and K. Y. Choi, *Polymer(Korea)*, **26**, 599 (2002).
23. S. D. Lee, B. H. Ahn, K. G. Lee, and W. H. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**, 646 (2004).
24. S. H. Park, T. V. Phuong, H. W. Song, K. N. Park, B. M. Kim, and Y. Choe, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**, 471 (2008).
25. M. Y. Kim, W. H. Kim, Y. Choe, J. M. Park, and I. S. Park, *Polym. Int.*, **51**, 1353 (2002).
26. W. H. Kim, Y. Choe, J. O. Beak, and D. H. Kim, *Korean J. Chem. Eng.*, **22**, 755 (2005).
27. W. H. Kim, Y. Choe, D. H. Kim, M. Y. Kim, and S. C. Hwang, *J. Chem. Eng. Japan*, **38**, 623 (2005).
28. Y. Choe and W. H. Kim, *Macromol. Res.*, **10**, 259 (2002).
29. M. Noeske, J. Degenhardt, S. Strudthoff, and U. Lommatzsch, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **24**, 171 (2004).
30. M. D. Green, F. J. Guild, and R. D. Adams, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **81**, 22 (2002).
31. E. Liston, L. Martinu, and M. R. Wertheimer, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **7**, 1091 (1993).
32. Tang, O. J. Kwon, N. Lu, and H. S. Choi, *Sur. Coat. Technol.*, **195**, 298 (2005).
33. H. W. Song, K. N. Park, S. H. Park, H. S. Kang, T. V. Phuong, T. N. Nguyen, S. K. Natarajan, W. H. Kim, B. M. Kim, and Y. Choe, *Polymer(Korea)*, submitted.
34. S. K. Ooi, W. D. Cook, G. P. Simon, and C. H. Such, *Polymer*, **41**, 3639 (2000).
35. D. S. Kim, J. K. Lee, and E. J. Choi, *Polymer(Korea)*, **23**, 569 (1999).