

표면처리된 실리카를 충전한 에폭시 수지계의 물성에 관한 연구

I. 실리카의 표면처리 및 혼합 골성

홍 석 표 · 최 상 구

전북대학교 공과대학 공업화학과
(1990년 8월 27일 접수)

A Study on Physical Properties of Epoxy Resin Filled with Surface-treated Silica:

I. Surface-treating of Silica and Properties of Mixtures

Suk-Pyo Hong and Sang-Goo Choi

Department of Chemical Technology, Chonbuk National University, Chonju 560-756, Korea
(Received August 27, 1990)

요 약

결정성 실리카의 표면을 아민(TEA, CTMAB, BETAC) 및 과산화물(BPO) 촉매를 사용하여 실란(A 187), 액상고무(CTBNx8), 비닐단량체(AA, MMA, 2-HEA, GMA) 등으로 차례로 반응시켜 새로운 표면처리 실리카를 제조하였다. 표면처리 효과를 검토하기 위하여 실리카를 에폭시 수지에 전체 혼합물 중 0~36%(부피 %)의 범위로 혼합하여 혼합 점도 및 침전율의 변화를 시험하였다. 실험 결과 표면 피복량은 반응 촉매의 양과 종류에 의존하였으며, 촉매량 0.1~20%에서 실리카에 대한 피복량은 2.5~5.8% 범위의 값을 표시하였고, 실리카의 표면이 실란/고무, 실란/고무/비닐로 점차 처리됨에 따라서 무처리물이나 실란처리물에 비하여 점도가 저하되었으며, 침전율도 낮은 값을 표시하였다. 표면처리 상태는 처리제의 종류에 따라서 각기 다른 특성을 나타내었다.

Abstract : Surface of crystalline silica was sequentially reacted with silane(A 187), liquid rubber(CTBNx8) and vinyl monomer(AA, MMA, 2-HEA, GMA) in existence of amines(TEA, CTMAB, BETAC) or peroxide(BPO). By mixing it with epoxy resin at a ratio 0~36%(volume %) of total component, liquid properties of mixtures was investigated experimentally.

- i) Coating ratio depended on quantity and sorts of catalyst.
- ii) Total coating of 2.5~5.8% was attained by using 0.1~2.0% of catalyst.
- iii) Treated surfaces represented each different features in according to sorts of treatment.
- iv) Silane/rubber or silane/rubber/vinyl represented lower viscosity and settling than non-treated or silane-treated.

1. 서 론

에폭시 수지는 기계적 성질, 열적 성질, 접착 성

질이 우수한 관계로 전기나 전자산업의 재료로서 많이 사용되고 있으며, 충전재로는 열적 성질이 우수한 결정성 실리카를 주로 사용하고 있다. 그러나 에폭시

수지는 성형시 150°C 이상의 높은 온도[1,2]에서 경화시키며, 생산성 향상을 위하여 사출품을 급냉각시키는 관계로 인하여 경화물내에 발생하는 잔유열응력[3,4]에 의하여 미세한 크레이즈[5]나 크랙[6,7]이 형성되어 제품의 신뢰성을 떨어뜨리는 문제로 되어 있다.

이러한 문제점을 최소화하기 위한 방법으로서 수지의 개질 및 충전재의 표면 개질 방법이 연구되고 있다.

첫째, 수지의 개질로는 탄성체의 투입에 의한 재료의 저 탄성율화[8,9]가 연구되고 있는데, McGarry[10], Rowe[11], Sibert[12], Cunliffe[13] 등은 에폭시 수지에 실리콘 고무나 부타디엔 고무와 같은 탄성체를 직접 혼합하는 방법을 연구한 바 있으나 이러한 경우 잔유열응력의 감소는 가능하지만 고무의 보강에 따른 기계적 강도의 저하, 성형기의 오염에 의한 표면불량, 상분리 현상에 의한 제품의 불균일성, 사출기내에서의 흐름성의 불량 등을 발생시키는 문제점들을 가지고 있다.

둘째, 충전재의 표면개질로는 티탄[14,16]이나 실란계통[17,18]의 커플링제, 습윤제[19] 등으로 충전재의 표면을 처리하는 방법인데, 커플링제를 처리한 충전재를 사용할 때에는 탄성율이 증가하여 내부응력이 커지므로 열충격에 따른 크랙 발생율이 높아지는 단점이 있으며, 습윤제를 첨가하는 경우에는 유기물과 충전재간의 부착성이 저하되며 이로 인하여 내수성이 크게 떨어지고 경화 후 크랙이 발생되어 강도가 현저하게 떨어지는 단점이 있다.

위와 같은 두 가지의 문제점을 해결하기 위한 방법으로서, 본 연구에서는 충전재의 표면을 실란 및 비닐을 포함한 고무상 복합물로 화학반응시켜 새로운 탄성실리카를 제조하여 이것을 에폭시 수지와 혼합하는 방법을 사용하였는데, 이러한 방법은 경화물의 사출시 온도편차에 의한 열충격으로 인한 응력을 실리카 주위의 탄성체가 흡수하므로 크랙 발생율의 감소는 물론이며, 성형시 이형성의 양호함, 재료의 저탄성율화, 내수성의 개량도 가능할 것이라고 예측하였다.

실험방법으로는 결정성 실리카의 표면에 에폭시 실란(A 187), 액상고무(CTBNx8), 비닐단량체(AA, MMA, 2-HEA, GMA) 등을 사용하여 차례로 화학반응시켜 표면처리 실리카를 제조하여 소결감량법, IR, 전자현미경 등으로 피복율 및 처리상태를 확인

하였다. 그리고 이것을 에폭시 수지(R-8828)에 전체 혼합물 중 0~36%(부피 %)로 혼합하여 표면처리에 따른 가공시 유동특성의 변화를 보기 위한 목적으로 액상 혼합물의 점도를 비교하였으며, 제품의 균일성 및 저장성 측정을 위한 방법으로 충전재의 침전율 등을 시험하였다.

2. 실험

2. 1. 재료 및 시약

결정성 실리카로는 한국화인세라믹(주)의 Silica filler 200F(평균 입자 사이즈: 8~9 μ m, 비중: 2.22)을 사용하였고, 실란으로는 U.C.C의 A 187(γ -glycidoxypropyl trimethoxy silane)을 사용하였고, 액상고무로는 B.F.GOOD RICH의 CTBNx8(carboxyl terminated butadiene acrylonitrile rubber, 분자량 3500)을 사용하였고, 비닐단량체로는 서울화성(주)의 GMA(glycidyl methacrylate), MMA(methyl methacrylate), AA(acrylic acid), 2-HEA(2-hydroxy ethyl acrylate)를 사용하였고, 반응 촉매로는 서울화성(주)의 TEA(triethylamine), FIUKA의 CTMAB(cetyl trimethyl ammonium bromide)와 BETAC(benzyl triethyl ammonium bromide)을 각각 사용하였으며, 침전을 시험을 위한 시약으로는 고려화학(주)의 에폭시 수지 R-8828(당량 182~192)과 NIPPON ZEON의 산무수물 경화제 MTHPA(methyl tetrahydro phthalic anhydride)를 사용하였다.

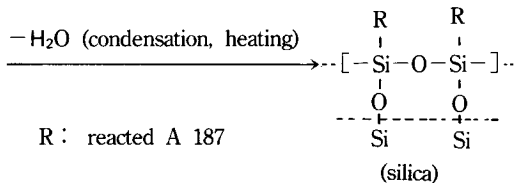
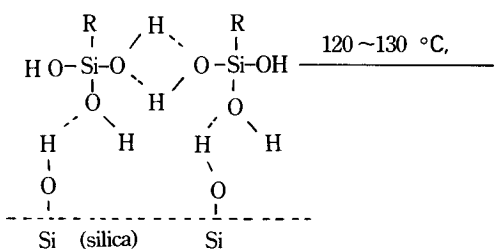
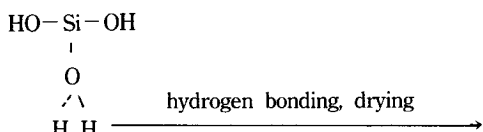
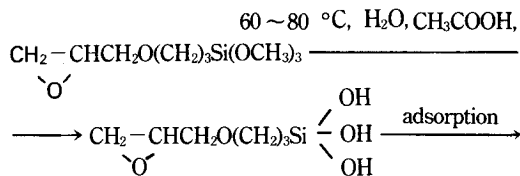
2. 2. 실리카의 표면처리

2. 2. 1. 실리카의 실란처리

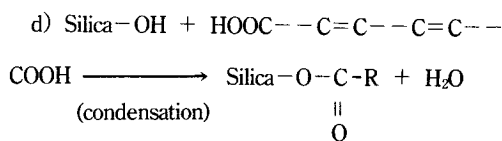
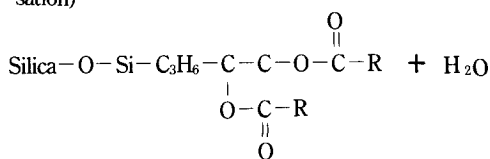
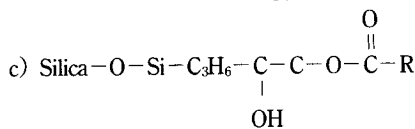
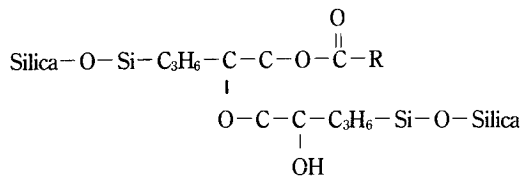
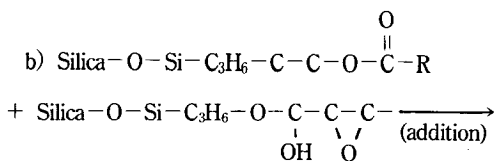
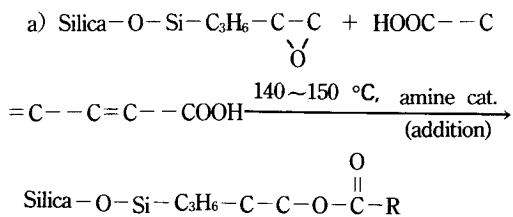
Table 1에 명시된 이소프로판올, 디옥산, 증류수, A 187 등의 액상 원료를 차례대로 투입하고 나서 빙초산으로 용액의 pH를 3~7로 조절하고 65 \pm 5°C에서 2시간, 75 \pm 5°C에서 1시간 동안 가수분해 반응을 시키고, 실리카를 덩어리가 생기지 않도록 소량씩 교반시키면서 투입한 다음, 75 \pm 5°C에서 30분 동안 실리카의 표면에 가수분해된 실란을 표면 흡착시킨 후, 반응물을 상온에서 1일 건조 후 120 \pm 5°C의 건조로에서 진공도 3~5 torr로 3시간 동안 감압 건조시킨 다음, 막자사발을 이용하여 분쇄하고 300mesh 체로 걸러 통과분을 밀봉 포장하였다.

2. 2. 2. 실란처리 실리카의 액상고무처리

(i) Treatment of silane



(ii) Treatment of rubber



R : reacted CTBNx8

(iii) Treatment of vinyl monomer

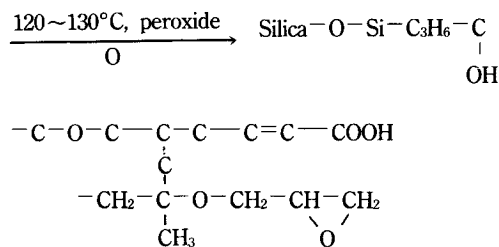
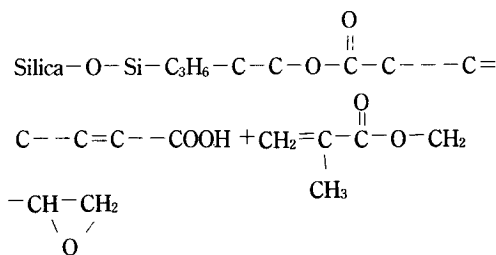


Fig. 1. Main reactions on surface-treating of silica.

Table 3에 명시된 크실렌, CTBNx8, 반응촉매 (TEA, BETAC, CTMAB)를 차례대로 투입하고 나서 실란을

처리한 실리카를 덩어리가 발생되지 않도록 소량씩 교반시키면서 투입한 다음, 140~150°C에서 3시간 동안 반응시키고, 크실렌으로 미반응물을 수세시킨 후 실란처리에서와 같은 방법으로 건조 및 분쇄하고 포장하였다.

2. 2. 3. 실란/액상고무처리 실리카의 비닐단량체 처리

Table 4에 명시된 크실렌, 비닐단량체, DMA, BPO 등을 차례대로 투입하고 나서 실란/액상고무처리 실리카를 덩어리가 발생되지 않도록 소량씩 교반시키면서 투입한 다음, 125±5°C에서 3시간 동안 반응시키고, 크실렌으로 미반응물을 수세시킨 후 실란처리에서와 같은 방법으로 건조 및 분쇄하고 포장하였다.

2. 2. 4. 혼합물의 분산

R-8828에 표면처리 실리카를 전체 혼합물 중 0 ~ 36%(부피 %)가 되도록 투입하고, 3000 rpm에서 30분간 고속분산기로 분산시킨 다음, 3~5 torr로 25°C에서 30분간 감압 탈포시켰다.

2. 2. 5. 물성시험

반응물이 실리카의 표면에 양호하게 반응되었는지의 확인은 IR 및 전자 현미경을 사용하였고, 표면피복량은 표면처리한 실리카를 연소로(700~800°C)에서 20분간 소결시킨 후 처음 무게에 대한 감량분을 백분율로 측정하였으며, 혼합점도의 측정은 B형 점도계를 사용하였으며, 침전율은 직경 10mm, 길이 100mm의 유리 시험관에 시료를 3/4 채운 후 시간에 따른 충전재층의 감소 길이를 처음 길이에 대한 백분율로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 실리카의 표면처리

실리카의 표면을 실란 등의 유기물로 표면처리시킬 때에는 실리카의 표면적, 실리카 표면의 반응기의 수, 처리제의 양, 반응액의 pH, 반응속매, 반응온도 등이 중요한 인자로 되어있다[22,21].

본 연구에서와 같이 실리카의 표면을 실란, 액상고무, 비닐 모노머 등으로 처리시키고자 할 때에도 표면 침투 및 흡착 등과 같은 물리적인 작용과 각각의 원료가 가지고 있는 고유 반응기에 의한 화학 반응이 Fig. 1에 명시한 반응들을 포함하여 복합적으로 일어날 것이라고 생각하였다.

Table 1은 혼합액의 pH 3~7에서 A 187을 실리카에 대하여 1 phr 사용했을 때의 피복율을 측정된 것으로서 전체적으로는 0.38 ~ 0.85%의 피복율을 보여주고 있으며 pH 4에서 표면처리율이 0.85%로 가장 높았는데 pH 4 이상의 경우에는 빙초산의 소모량이 너무 많아 비 경제적이며 pH 6 이하에서는 가수분해 효율이 낮아 피복율이 현저하게 떨어짐을 알 수 있었다. 이것은 이소프로판올 등이 혼합되어 있어 염기성을 나타내는 실리카 혼합물이 강산의 투입에 의하여 산성으로 바뀌며 산성 분위기 하에서 가수분해는 양호하게 이루어지고 중성으로 갈수록 그 효율은 떨어진다는 것을 나타내고 있다.

Table 1. Coating Ratio of A 187 on Changes of pH

Materials and properties	Formulation. No				
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
Silica (non-treated)	100				
A 187	1				
Isopropanol	100				
Dioxane	35				
Acetic acid	38.4	5.7	1.0	0.1	0.05
Distilled water	15				
pH	3	4	5	6	7
Coating ratio(%)	0.83	0.85	0.78	0.53	0.38

Reaction condition: 65°C×2 hrs/75°C×1 hrs.

Drying condition: 125°C×3 hrs.

Table. 2는 표면처리 효율이 높은 pH 4에서 A 187의 함량별 피복율을 조사한 것인데 전체적으로는 0.85~0.95%의 피복율을 보여주고 있으며, 2 phr 사용했을 때 피복율이 0.95%로 가장 높은 값을 나타내고 있다. 그리고 A 187 함량 1.2 phr까지는 투입량이 증가할수록 피복량도 증가하였으나 1.2 phr 이상에서는 피복율은 더 이상 증가하지 않음을 알 수 있었다. 이러한 결과로 볼 때 가수분해된 실라놀의 실리카 표면에의 흡착량은 한계량 이상에서는 흡착되지 않거나 흡착되더라도 수세 과정에서 일부 떨어져 나간다고 판단된다.

Table 2. Coating Ratio on A 187 Content at pH 4

Materials and properties	Formulation. No				
	A-2	A-6	A-7	A-8	A-9
Silica (non-treated)	100				
A 187	1	1.2	1.5	1.8	2.0
Isopropanol	100				
Dioxane	35				
Acetic acid	5.7				
Distilled water	15				
pH	4				
Coating ratio (%)	0.85	0.95	0.94	0.94	0.93

Reaction condition: 65°C×2 hrs/75°C×1 hrs.
Drying condition: 125°C×3 hrs.

플라스틱에 액상고무를 혼합하면 전기적 성질 및 마모, 충격 등의 성질이 좋아진다고 되어 있는데[22], A 187과 CTBNx8 고무와의 반응은 에폭사이드와 유기산, 수산기와 에폭사이드, 수산기와 카르복실기, 실라놀과 카르복실기의 반응과 같은 복합적인 반응 과정을 생각할 수 있지만, 주로 일어나는 반응은 에폭사이드와 카르복실기간의 반응이라고 생각할 수 있다.

본 연구에서는 에스테르화 촉매로서 TEA, BETAC, CTMAB 등의 3급 아민 및 3급 아민염을 사용하였는데, 145±5°C에서 CTBNx8 고무를 3phr 반응시켰을 때의 촉매 종류 및 함량별에 따른 피복량을 Table. 3 및 Fig. 2에 나타내었다.

전체적인 경향은 TEA > BETAC > CTMAB의 순으로 반응성이 좋으며 피복율은 1.05 ~ 2.51%의 범위를 나타내었는데, 촉매함량 1.0phr까지는 TEA가 BETAC나 CTMAB에 비하여 현저하게 피복율이 높고 2.0 phr에서는 거의 유사한 피복율을 보였으며, 실험결과로 볼 때 최고의 피복을 이루어지기 위해서는 적어도 TEA의 경우 1.0 phr, BETAC의 경우에는 1.5 phr, CTMAB의 경우에는 2.0 phr을 사용해야 할 것으로 판단된다.

Table. 4는 분자 내에 이중결합을 가지면서 동시에 서로 다른 관능기를 갖고 있으며 에폭시 수지 및 CTBN 고무와 유사한 용해성 파라미터 8~12의 값을

Table 3. Coating Ratio of CTBNx8 on Catalysts

Materials and properties	Formulation. No											
	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	B-9	B-10	B-11	B-12
Silica (treated with A187)	100											
Xylene	50											
CTBNx8	3											
TEA	0.5	1	1.5	2								
BETAC					0.5	1	1.5	2				
CTMAB									0.5	1	1.5	2
Coating ratio (%)	2.05	2.50	2.48	2.47	1.50	1.80	2.51	2.49	1.05	1.50	2.10	2.50

Reaction condition: 145°C×3 hrs.
Drying condition: 125°C×3 hrs.

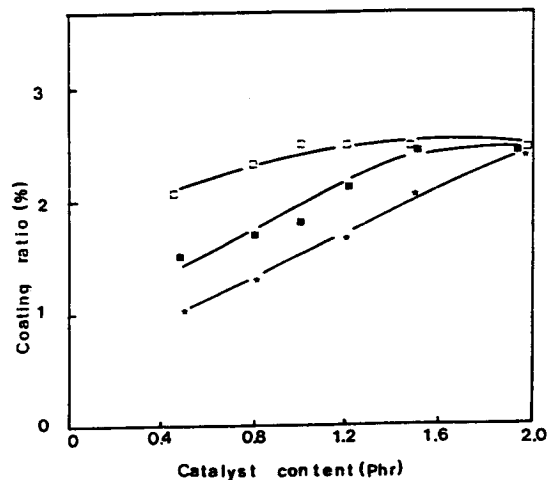


Fig. 2. Coating ratio of CTBNx8 vs. catalyst content:(□) TEA ; (■)BETACP ; (★)CTMAB.

나타내는 AA(-COOH), GMA($\overset{\ominus}{\text{C}}-\overset{\ominus}{\text{C}}$), 2-HEA (-OH), MMA 등 4종 비닐 단량체의 종류별 피복율을 측정된 것인데, 피복율은 전체적으로는 1.05 ~ 1.75%의 값을 가지며 GMA > 2-HEA > AA > MMA의 순이고 GMA 처리시 1.75%로 가장 높은 값을 가졌다. 이것은 GMA가 다른 단량체들에 비하여 CTBNx8 고무와의 상용성이 좋으며 에폭시환을 가지고

Table 4. Coating Ratio on Vinyl Monomers

Materials and properties	Formulation. No			
	AA	GMA	2-HEA	MMA
Silica (treated with A187/CTBNx8)	100	→		
Xylene	50	→		
Vinyl monomer	3	→		
DMA	0.05	→		
BPO	0.1	→		
Coating ratio(%)	1.25	1.75	1.34	1.05

Reaction condition: 125°C×3 hrs.

Drying condition: 125°C×3 hrs.

있는 관계로 고무의 미반응 -COOH와 일부 반응하였기 때문인 것으로 생각되며, 또 분자량이 다른 것들에 비하여 큰 것도 한가지 요인이 된다고 생각된다.

Table. 5는 BPO의 사용량에 따른 피복량을 조사한 것인데, BPO 함량 1.0 phr까지는 피복율이 급격히 상승하였으나 그 이상에서는 거의 같은 피복율을 유지하였으므로 최고의 피복율을 갖기 위해서는 적어도 1.0 phr이상의 양을 사용해야 한다고 판단된다.

Table 5. Coating Ratio of Vinyl Monomer on BPO Content

Materials and properties	Formulation. No				
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5
Silica (treated with A187/CTBNx8)	100	→			
Xylene	50	→			
GMA	3	→			
DMA	0.05	→			
BPO	0.1	0.5	1.0	1.5	2.0
Coating ratio(%)	1.75	2.00	2.42	2.41	2.42

Reaction condition: 125°C×3 hrs.

Drying condition: 125°C×3 hrs.

3. 2. 실리카의 표면처리 상태의 확인

Fig. 3은 표면처리 실리카의 IR spectra로서 (B)는

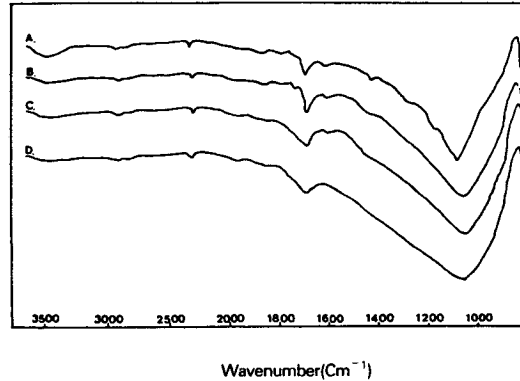


Fig. 3. IR spectra of surface-treated silica:

(A) non-treated;

(B) A 187;

(C) A 187/CTBNx8;

(D) A 187/CTBNx8/GMA.

A 187을 처리한 실리카의 것인데 그 결과를 보면 실란처리 전(A)보다 854~1400cm⁻¹에서 완만한 증가를 볼 수 있다. 이것은 실란이 실리카의 표면에 완전하게 흡착되어 실록산(-Si-O-Si-)이 형성되면서 생성되는 -Si-O-Si- 또는 -Si-C-결합의 특성 흡수대들이 겹쳐서 이 부분이 나타나기 때문인 것으로 판단되며, 그리고 3500cm⁻¹ 근처에서 나타나는 -OH 특성흡수대의 점차적인 감소 현상을 볼 수 있는데 이것은 실리카 표면에 존재하는 -SiOH가 반응되어 실록산으로 됨에 따라서 감소하는 것으로 판단된다. (C)는 A187 처리된 실리카에 대하여 CTBNx8을 처리한 것인데 그 결과를 보면 CTBNx8 고무의 반응에 따른 뚜렷한 특성 흡수대는 보이지 않지만 고무의 -HC=CH-(970~1000cm⁻¹), -CH₂-(1450~1470cm⁻¹), -C=O(1725~1705cm⁻¹)의 흡수대가 보이는 1000~1700cm⁻¹에서 보다 완만하게 증가된 형태를 보여 준다. (D)는 A 187/CTBNx8/GMA처리 실리카의 것인데 그 결과를 보면 유기물이 복합적으로 처리되었기 때문에 비닐 단량체의 특성 흡수대를 확인하기는 어려웠지만 1000~1700cm⁻¹에서 약간 더 완만한 증가를 한 것으로 보아 반응된 비닐 단량체에 존재하는 -C-C-, -C-O-C-, -C-O-등의 흡수대가 겹쳐서 나타나는 것으로 판단된다.

Fig4는 표면처리 실리카의 전자 현미경 사진으로서

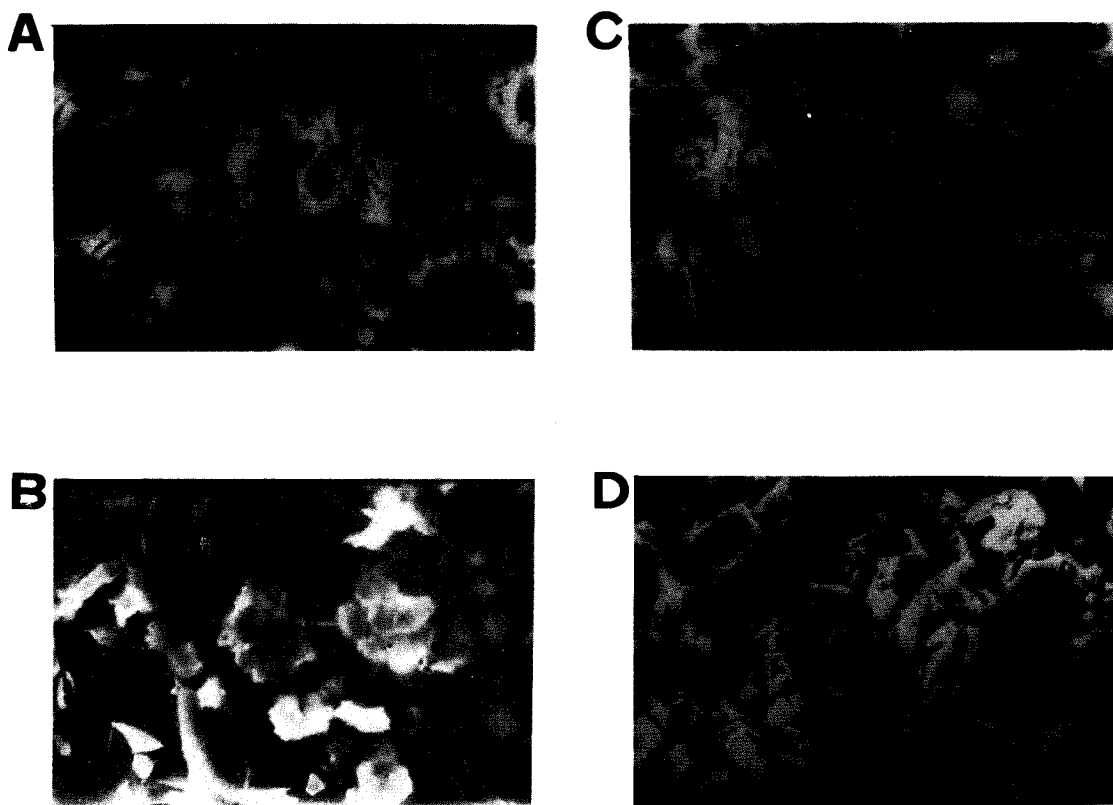


Fig. 4. (A) non-treated;
 (B) A 187;
 (C) A 187/CTBNx 8;
 (D) A 187/CTBNx8/GMA.

(B)는 실란처리 실리카의 것인데 그 결과를 보면 처리하지 않은 실리카(A)에 비하여 표면에 크기 0.3~0.5 μm 의 구형의 반응물이 새로이 생성되었음을 알 수 있었다. 그러나, 가수분해공정($64 \pm 5^\circ\text{C} \times 2\text{hrs}$)을 생략하거나, pH 조정이 안되었을 경우에는 가수분해효율이 떨어져 A 187의 처리가 양호하게 되지 않았다. (C)는 A 187 처리된 실리카를 CTBNx8 처리한 것인데, 그 결과를 보면 비교적 입자 크기가 작은 실리카의 표면에 고무가 주로 양호하게 처리되어 있음을 알 수 있었고, (D)는 A187/CTBN x8/GMA 처리의 것인데 그 결과를 보면 실리카의 입자 크기가 큰 경우에는

전체적으로 피복을 이루지 못하고 실리카의 표면에 1.0~2.5 μm 정도의 구형 반응물이 입자표면에 반응되어 있음을 알 수 있었다. 그리고 전자현미경 사진으로 나타난 처리상태는 소결감량법으로 측정된 피복율과 상대적으로 비례함을 알 수 있었다.

3. 3. 액상 혼합물의 특성

표면처리 실리카를 에폭시 수지에 0 ~ 35%의 부피분율로 3000rpm에서 30분간 고속분산기로 혼합 분산시켜 50°C의 혼합 점도를 측정하여 Fig5와 같이 로그그래프로 나타내었다. 혼합점도는 무처리 > A

187/CTBNx8 처리 > A ~ 187 처리 > A 187/CTBNx8/GMA 처리의 순으로 높게 나타나고 있으며, 대체적으로 실리카 함량 20%까지는 점도가 서서히 증가하였으나 그 이후에는 급격히 증가하였음을 알 수 있었다. 표면처리 실리카가 저 점도의 성질을 나타내는 것은 실리카의 표면이 유기물로 피복되어짐에 따라 에폭시 수지와와의 섞임성이 좋아져 그만큼 수지액의 원활한 침투가 이루어져 분산상태가 양호해졌기 때문인 것으로 풀이된다. A 187/CTBNx8 처리물의 점도가 높은 것은 실리카의 입자 표면에 붙은 고무가 수지에 의하여 팽윤이 일어나 전체적으로 입자 크기가 커져 충전재의 유동을 적게하기 때문인 것으로 풀이된다. A 187/CTBNx8/GMA 처리의 경우에는 표면 반응물이 구형으로 단단하게 고착되어 있기 때문에 비극성 실리카로서 유동시 적은 전단 저항으로 인하여 점도상승이 가장 작았다고 생각된다.

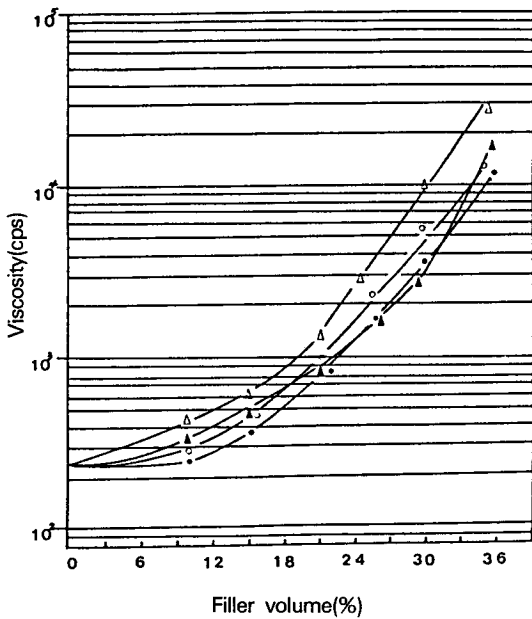


Fig. 5. Viscosity vs. filler content(vol. %) at 50°C: (Δ) non-treated; (▲) A 187; (○) A 187/CTBNx8; (●) A 187/CTBNx8/GMA. Composition: R8828 /silica = 100~64/0~36(vol). Test method: Brookfield viscometer.

입자의 침강속도는 매질의 밀도, 매질의 점도, 입자표면의 상태 등에 영향을 받는 것으로 되어 있는데 [19],

본 실험에서는 일반적으로 염기성이며 친수성을 가진 실리카를 실란, 고무, 비닐 단량체 등으로 처리하여 감에 따라서 친유성은 더 커진다고 보고, 복합재료 제조시 혼합액의 흐름성 및 제조품의 기계적 물성, 크랙의 발생 등에 지대한 영향을 미치는 중요한 인자중의 하나인 충전재의 침강속도를 시간에 따른 침전율로 측정하였다. Fig. 6 및 Fig. 7은 액상 에폭시 수지 (R 8828) 및 산무수물 경화제(MTHPA)에 중량비 50%로 표면처리 실리카를 혼합하고 1000 rpm에서 20분간 분산시켜 25°C에서의 침전율을 측정한 것인데, 침강속도는 에폭시 수지에서서보다 산무수물 속에서 4배 이상 빠르고 에폭시 수지에서는 침강이

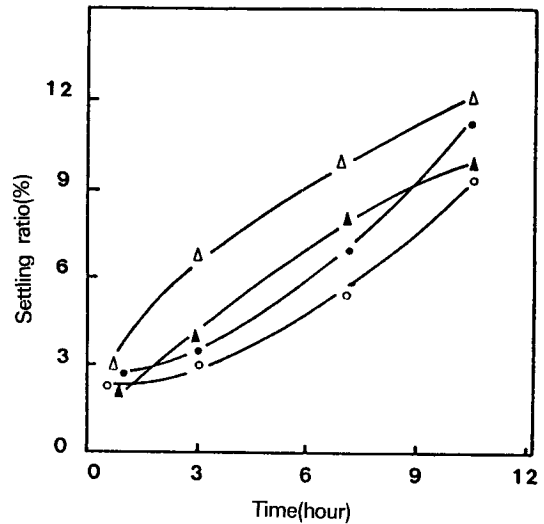


Fig. 6. Settling ratio of filler on the time in epoxy resin (R-8828):(Δ) non-treated; (▲) A 187; (○) A 187/CTBNx8; (●) A 187/CTBNx8/GMA.

시간에 비례하여 일어났지만 산무수물에서는 초기 5시간까지는 급속도로 증가하였고 그 후에는 증가속도가 느리게 나타났다. 이것은 용액의 점도면에서 에폭시 수지(110~140 poise, 25°C)가 산무수물(30~50 poise, 25°C) 보다 더 높으므로 부력이 커 한번 분산된 실리카의 재응집 속도가 에폭시 수지 속에서 더 작기 때문인 것으로 판단된다. 에폭시 수지에서는 무처리 > A 187 처리 > A 187/CTBNx8/GMA 처리 > A 187/CTBNx8 처리의 순서로 침강속도가 빠르는데, 이것은 A~187/CTBNx8 처리 및 A~187/CTBNx8/

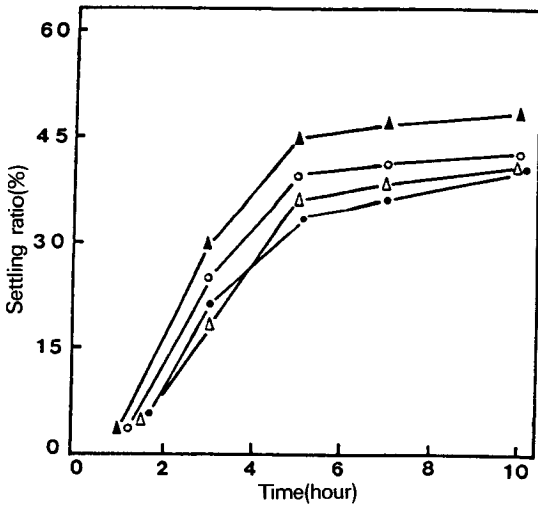


Fig. 7. Settling ratio of filler on the time in hardner (MTHPA):

(△) non-treated; (▲) A 187;
(○) A 187/CTBNx8; (●) A 187/CTBNx8/GMA;

GMA 처리물과 같이 실리카 표면의 유기물 피복량이 많을수록 상대적으로 실리카 표면의 상태가 부드러워지고 친유성이 증가하여 에폭시 수지와와의 섞임성이 좋아지기 때문이며, 산무수물 경화제에서는 A 187처리 > A 187/CTBNx8 처리 > 무 처리 > A 187/CTBNx8/GMA 처리의 순서로 침강속도가 빠른데 이것은 산무수물이 강한 극성을 가지고 있기 때문에 상대적으로 비극성의 것들과 섞임성이 나쁘기 때문이며, CTBNx8 처리물의 침강속도가 큰 것은 분산된 액상고무의 팽윤에 의한 재응집이 쉽게 일어나서 무거워지기 때문인 것으로 판단된다.

4. 결 론

결정성 실리카의 표면을 실란(A 187), 액상고무(CTBNx8), 비닐모노머(AA, GMA, 2-HEA, MMA)로 단계 반응시켜 표면처리 성질 및 에폭시 혼합물의 성질을 실험하였는데, 본 연구에서 얻어진 특징적인 결과는 다음과 같다.

1) 실리카의 표면에 실란, 고무, 비닐단량체 등을 아민 및 과산화물 촉매를 0.1~2.0% 사용하여 단계적으로 반응시킴으로써 표면처리 탄성 실리카를 제

조할 수 있었다.

2) AA, GMA, 2-HEA, MMA의 비닐모노머 중 GMA 처리시 가장 높은 피복율을 나타내었다.

3) 표면 피복율은 반응 촉매의 종류와 양에 의존하며 전체 피복량은 2.5 ~ 5.8%를 차지하였다.

4) A 187/CTBNx8/GMA 처리된 실리카 혼합물의 점도 및 침전율은 무처리물이나 실란처리물 또는 A 187/CTBNx8 처리물에 비하여 더 낮은 값을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. R.Fountain, *Poly. Eng. Sci.*, **14**, 597(1974).
2. A.E.Shear and A.A.Krupnik, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 2707(1965).
3. G.R.Dillimore, R.F.Stukki and D.Kasper, *Spe J.*, **20**, 544(1964).
4. S.B.Jang, *Polymer(Korea)*, **4**, 115(1980).
5. S.S.Lee, K.S.Jung and J.K.Yee, *Polymer(Korea)*, **11**, 2 (1987).
6. E.H.Merz, G.C.Glaver and M.Baer, *J. Polym. Sci.*, **22**, 325(1956).
7. W.T.Kim and S.D.Kim, *Polymer(Korea)*, **4**, 109 (1980).
8. 洪錫杓, 崔相久, 金有錫, 全北大學校 工學研究紙, 第20輯, 65, 1989.
9. 洪錫杓, 崔相久 全北大學校 論文集, 第31輯 自然科學編, 333 (1989).
10. J.N.Sultan, R.C.Laible and F.J.Mcgarrry, *Appl. Polym. Symp.*, **6**, 127(1971).
11. E.H.Rowe, A.R.Siebert and R.S.Drake, *Mod. Plast.*, **47**, 110(1970).
12. A.R.Siebert and C.K.Rien, *Ameri. Chem. Soc. Prepr., Organic coatings div.*, **31**, 555(1971).
13. A.V.Cunliffe, M.B.Huglin and D.H.Richards, *Polymer*, **16**, 659(1975).
14. S.J.Monte and G.Sugerman, "Ken-react Reference Manual" (1988).
15. J.E.Sohn *J. Adhesion*, **19**, 15(1985).
16. S.J.Monte and G.Sugerman, *38th Ann. Tech. Conf.*, "Reinforced plastics/composite inst.", SPI, Section 3-c, (1983).
17. 新越化學, "Silicone 技術資料" (1988).

18. Nippon united co., "Technical Imformation Bulle-
tion" (1980).
19. H.Ishida and J.L.Koeng, *J. Colloid Interface Sci.*,
64, 565(1978).
20. L.Shechter and J.Wynstra, *Ind. Eng. Chem.* **48**,
86(1956).
21. U.S Pat. 2, 395, 880.
22. A.C.Meeks, *Polymer*, **15**, 675(1974).