

폴리아미드이미드 수지를 이용한 4 관능성 에폭시 수지의 강인화 향상

박수진[†] · 허건영 · 이재락 · 홍영택 · 최길영

한국화학연구원 화학소재연구부

(2002년 5월 22일 접수, 2002년 7월 2일 채택)

Improvement of Toughness of Tetrafunctional Epoxy (TGDDM) Resin Using Polyamideimide (PAI) Resin

Soo-Jin Park[†], Gun-Young Heo, Jae-Rock Lee, Young-Taik Hong, and Kil-Yeong Choi

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,

P.O. BOX 107, Yusong, Taejeon 305-600, Korea

[†]e-mail: psjin@pado.kriict.re.kr

(Received May 22, 2002; accepted July 2, 2002)

요약: 본 연구에서는 DDS로 경화된 4관능성 에폭시 (TGDDM)/폴리아미드이미드 (PAI) 블렌드의 PAI 함량에 따른 블렌드계의 열적, 기계적 및 형태학적 특성에 대해 연구하였다. 경화된 시편의 경화거동과 열안정성은 DSC와 TGA로 각각 조사하였다. 또한 K_{IC} 는 UTM을 사용하여 측정하였으며, TGDDM/PAI 블렌드의 상거동과 최종 모폴로지는 SEM을 사용하여 관찰하였다. 그 결과 PAI 함량이 증가할수록 경화온도와 경화활성화 에너지는 감소하였다. 경화온도와 경화활성화 에너지의 감소는 PAI 주쇄의 2차 아민이 co-initiator로서 사용되었기 때문인 것으로 사료된다. 그러나 분해활성화 에너지와 K_{IC} 값은 각각 PAI 함량 5, 10 phr까지 증가하다 그 이상의 함량에서는 감소하는 경향을 보였다. 이러한 결과들은 에테르화에 의한 사슬절단 반응에 기초하여 설명되었다. 그리고 SEM에 의한 모폴로지 관찰로부터 블렌드계의 co-continuous 구조가 확인되었다.

ABSTRACT : In this study, 4,4'-tetraglycidyl diaminodiphenyl methane (TGDDM)/polyamide-imide (PAI) blends were cured using diaminodiphenyl sulfone (DDS). And the effect of addition of different PAI contents to neat TGDDM was investigated in the thermal, mechanical, and morphological properties of the blends. The cure behavior and thermal stability of the cured specimens were monitored by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA), respectively. Also, the critical stress intensity factor (K_{IC}) was measured in UTM, and the phase separation behavior and final morphology of TGDDM/PAI blends were examined in scanning electron microscopy (SEM). As a result, the cure temperature and cure activation energy (E_a) were decreased with increasing the PAI content. The decreasing of cure temperature and cure activation energy were probably due to the presence of secondary amine group of PAI backbone used as co-initiator. But, the decomposition activation energy (E_d) and K_{IC} value were increased up to 5, 10 phr of PAI content, respectively and they were decreased above the PAI contents. These results were explained on the basis of chain scission reaction by etherification. And morphology of blends observed from SEM was confirmed in co-continuous structures.

Keywords : polyamideimide, cure behavior, thermal stability, secondary amine group, chain scission reaction, etherification.

서 론

유기 고분자를 매트릭스로 하여 고강도 탄소 섬유와 같은 강화제로 강화시킨 선진 복합재료 (advanced composite materials, ACM)는 높은 강도와 초경량 등의 장점을 가진 구조재료로서 기존의 금속을 대체해 우주항공을 비롯한 첨단 산업에 이르기까지 다양한 용도로 사용될 수 있다는 응용성 때문에 현재 주목받고 있다.^{1,2} 이러한 ACM에 있어서 현재 진행되고 있는 연구는 기존 재료의 블렌딩에 의한 고성능의 신소재 개발이 주를 이루는데, 이때 ACM의 매트릭스로 쓰이는 에폭시 수지에 관한 연구가 활발히 수행되고 있다.^{3,4}

에폭시 수지는 대표적인 열경화성 수지로 1940년대에 상품화가 된 이후 내열성, 절연성, 접착력 등의 우수한 물성으로 코팅, 전자 및 접착제 분야 등의 산업 전반에 걸쳐 다양한 용도로 널리 사용되고 있으며 단독으로 사용되기보다는 경화제와 함께 경화시켜 3차원 망상 구조의 경화물로 사용되게 된다.⁵ 에폭시 경화물의 물성은 이 3차원 망상 구조에 의해 결정되며 이러한 구조적 특성과 우수한 물성으로 ACM의 매트릭스로 사용되게 되었다.^{5,6}

일반적으로 에폭시 수지 중 가장 널리 사용되고 있는 것은 범용수지로 잘 알려진 2관능성 수지인 diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA)인데, 이 DGEBA는 가교밀도가 낮고 고온에서의 기계적 성질 및 열안정성 등이 떨어지기 때문에 최근의 연구자들은 2관능성 수지에 비해서 비교적 높은 가교밀도와 우수한 열적, 기계적 성질 등을 지닌 4관능성 에폭시 수지인 tetraglycidyl diamine diphenyl methane (TGDDM)을 ACM의 매트릭스 수지로 사용하고 있다.⁶⁻⁸ 하지만 이러한 우수한 물성에도 불구하고 TGDDM계는 높은 가교밀도로 인해서 순간적인 충격에 매우 취약하고 고온 흡수특성 (hot/wet properties)이 좋지 못한 결점을 가지고 있어 이를 개선하기 위한 방법으로 강인화제 (toughening agent)를 사용한 블렌딩 시스템이 필요하게 되었다.^{9,10} 이는 매트릭스인 에폭시 수지 내에 첨가한 강인화제가 미세한 분산상을 형성하여 외부로부터의 충격을 흡수하기 때문이며, 따라서 에폭시 수지의 최종 강인성은 분산상의 크기나 분산정도 등의 모폴로지에 의해 결정되어

진고 할 수 있다.¹¹

에폭시의 강화제로는 크게 반응성 고무계와 열가소성 수지로 나누어지는데 고무계로는 carboxyl terminated butadiene acrylonitrile (CTBN)과 amine terminated butadiene acrylonitrile (ATBN) 등이 널리 사용되고 있으며 이들을 사용하면 충격강도는 향상되는 반면 열적, 기계적 물성이 떨어지는 효과가 나타난다.^{4,11,12} 그러나 그에 비해 굴곡강도와 강인성 등이 에폭시 수지에 비해 월등히 우수하고 유리전이 온도 (T_g) 등은 비슷한 열가소성 수지를 사용할 경우 에폭시 수지의 고유한 물성은 유지하면서 강인성을 향상시킬 수 있으며,¹³⁻¹⁵ 대표적인 열가소성 강화제로는 polysulfone과 polyimide 등을 들 수 있다.

본 연구에서는 열경화성 매트릭스 수지인 4관능성 수지에 강인성을 향상해줄 목적으로 열가소성 수지인 polyamideimide (PAI)를 블렌드하여 PAI에 함량 변화에 따른 에폭시 수지계의 열적, 기계적 특성과 최종 모폴로지를 고찰하였다.

실 험

재 료. 에폭시 블렌드계에 사용된 에폭시 수지는 LG화학의 4관능성 에폭시 올리고머인 tetraglycidyl-4,4'-diamino diphenylmethane (TGDDM, LG화학 (주): LER-430, 점도 14000 cps, 밀도 1.17 g/cm³, E.E.W=110~130 g/eq.)을 사용하였고, 강인화제로는 열가소성 수지인 polyamideimide (PAI)를 Hong 등에¹⁶ 의해 연구된 방법으로 합성하여 사용하였다. 에폭시의 경화제로는 diamino diphenyl sulfone (DDS) PAI의 용매로는 dimethylacetamide (DMAc)를 사용하였고, 재료의 화학구조식은 Figure 1에 나타내었다

시편의 제조. 본 블렌드는 TGDDM 함량을 100으로 일정하게 유지한 후, PAI 수지의 함량을 TGDDM에 대하여 각각 5, 10, 20 그리고 30 phr로 변화시켜 용매인 DMAc에 녹인 후 혼합하여 제조하였다. 경화제로 사용한 DDS는 아세톤 용매에 녹여 사용하였다. 당량비로 용매에 녹인 DDS를 에폭시 블렌드계에 첨가하여 이를 적당한 온도에서 교반시킨 후 80 °C로 유지되는 진공오븐 속에서 잔류 유기용매, 기포 및 수분 등을 함께 제거한 후 블렌드의 경화특성 실험을 행하였다. 이 에폭시 블렌드물을 Airtec사 이형제

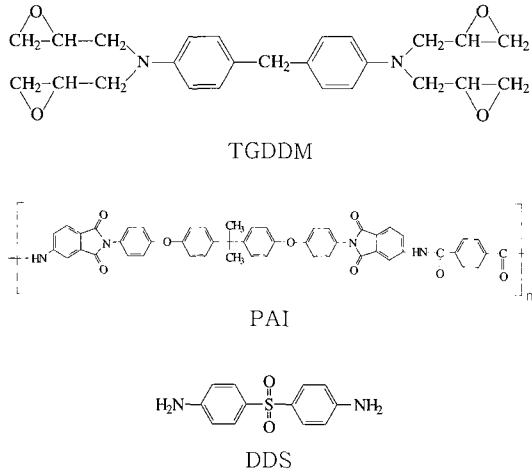


Figure 1. Structures of TGDDM, PAI, and DDS.

Release #19로 처리한 후 80 °C로 예열시킨 실리콘 고무 spacer로 구성되어 있는 성형용 몰드에 서서히 채운 후 오븐에서 150 °C (2시간), 200 °C (2시간)의 경화사이클로 경화시편을 제조했다.

경화 동력학. 경화 동력학을 위한 시편은, 우선 폴리아미드 수지를 dimethylacetamide에 녹인 후 경화제와 함께 에폭시에 혼합한 후, 이를 적당한 온도에서 교반시킨 후 실온의 진공오븐에서 상온 감압 건조시켜 에폭시내의 잔류 유기용매 및 기포 등을 제거한 후 사용하였다. 시차주사열량계 (differential scanning calorimeter, DSC)는 Perkin Elmer DSC-6을 사용하였으며 질소 기류 하에서 승온속도는 10 °C/min으로, 측정범위는 30~300 °C의 온도범위에서 실행하였다.

열분석 실험. 동일 혼합물의 열안정성을 측정하기 위해서 열중량 분석기 (thermogravimetric analysis, TGA: du Pont, TGA-2590)를 사용하여 DSC와 동일한 분위기와 승온속도로 측정범위는 30~850 °C의 온도범위에서 실행하였다.

기계적 특성. 본 에폭시 블렌드 경화 시스템의 기계적 특성을 알아보기 위해서, 파괴인성 요소 중 하나인 임계응력 세기인자 (critical stress intensity factor, K_{IC})를 측정하기 위해 조성에 따라 각각 제조한 시편을 ASTM D 5045-95 1a에 준하여 5개의 single edge notched bending (SENB) 시편으로 준

비한 뒤 UTM (united test machine, Lloyd)을 사용하여 측정하였다. 지지대간 거리와 시편 두께와의 비 (span-to-depth ratio)는 4:1로 고정하고 cross-head speed는 1 mm/min로 유지하였다.

주사 전자 현미경 분석. 블렌드계의 파단 특성을 알아보기 위하여 K_{IC} 측정 후 시편의 파단면을 주사 전자 현미경 (scanning electron microscopy, SEM, JEOL JXA 840A)을 사용하여 5000배의 배율로 관찰하였다.

결과 및 고찰

경화 동력학. 4개의 관능기를 가진 에폭시 수지 (TGDDM)에 PAI를 혼합하여 PAI의 함량비가 에폭시 블렌드 시스템의 경화 반응 기구에 어떠한 영향을 미치는가를 동적 DSC 열분석을 통해 조사하였으며, 얻어진 DSC thermogram을 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에서 보는 바와 같이 PAI 함량에 관계없이 TGDDM/PAI 블렌드 시스템의 경화온도는 모두 150 °C에서 나타났다. 그러나 최대발열 피크는 순수한 TGDDM이 가장 높은 온도를 보였으며 PAI의 함량이 증가할수록 낮아지는 경향을 보였는데, 이것은 PAI 주사슬 말단에 존재하는 이차 아민에 의해 초기 에폭사이드의 개환 반응이 빨라졌기 때문으로 사료된다.¹⁷

본 연구에서는 동적 경화 동력학 분석을 위해 최대 발열온도와 승온속도 관계에 기인해 활성화 에너지를 구하는 방법인 식 (1)의 Ozawa 식을¹⁸ 사용하여 경화활성화 에너지 (E_a)를 계산하였다.

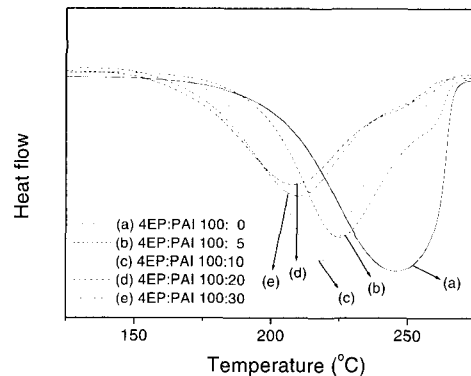


Figure 2. Dynamic DSC thermograms of TGDDM/PAI blends.

$$\frac{1}{2.303} \ln \beta = -0.4567 \frac{E_a}{RT_m} + \left(\log \frac{AE_a}{R} - \log F(x) - 2.315 \right) \quad (1)$$

여기서 β 는 승온속도, R 은 기체상수, T_m 은 최대발열 피이크에서의 온도, A 는 상수, 그리고 $F(x)$ 은 conversion dependent term이다.

따라서 각 승온속도와 이에 따른 최대발열 피이크에서의 온도를 식 (1)에 적용시켜 $\ln(\beta)$ vs $1/T_m$ 를 도식하고 그 그래프의 기울기인 $-(2.303 \times 0.4567)E_a/R$ 을 구한 다음, $-R/(2.303 \times 0.4567)$ 를 곱해서 활성화 에너지를 구할 수 있다.

식 (1)로부터 구한 동력학 인자 $\ln(\beta)$ vs $1/T_m$ 의 선형적 관계를 Figure 3에, 경화활성화 에너지를 Table 1에 나타내었다. Figure 3과 Table 1에서 보는 바와 같이 PAI의 함량이 증가할수록 $\ln(\beta)$ vs $1/T_m$ 의 기울기가 감소하고, 그로 인해 계산된 경화 활성화 에너지 값이 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 이는 앞서의 DSC thermogram에서의 설명한 것처럼 PAI의 관능기에 의해 TGDDM/PAI 블렌드 시스템의 경화 반응 기구가 영향을 받기 때문이다.¹⁷ 일반적으로 에폭시 수지와 아민 경화제, 본 실험에서 사용한 DDS

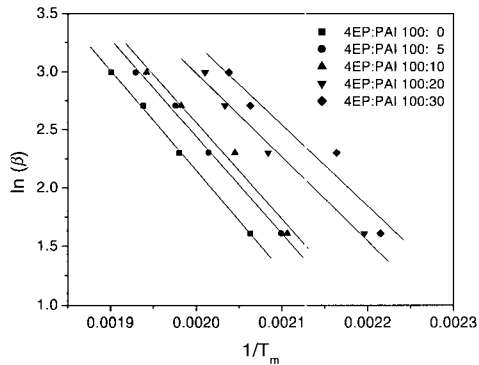
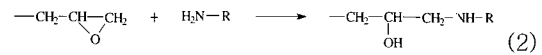


Figure 3. Plot of $\ln(\beta)$ vs $1/T_m$.

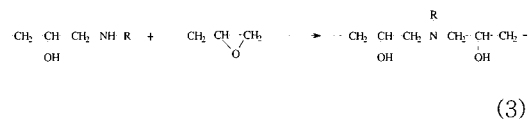
Table 1. Cure Activation Energy (E_a) of TGDDM/PAI Blend System Derived from Ozawa Method

PAI content (phr)	E_a (KJ/mol)
0	63.3
5	61.1
10	60.6
20	52.1
30	50.1

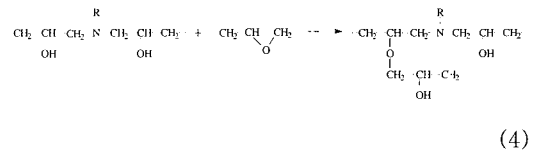
와 같은 경화제와의 경화반응은 크게 3가지의 반응으로 진행되는 것으로 알려져 있는데,¹⁸ 그 첫 번째 반응은 에폭사이드기와 DDS와 같은 아민 경화제의 말단에 있는 1차 아민과의 반응을 통한 선형화 반응으로 다음과 같다.



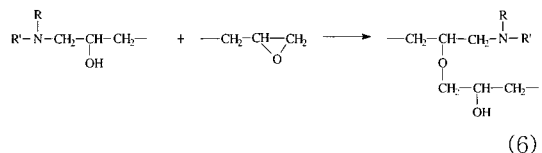
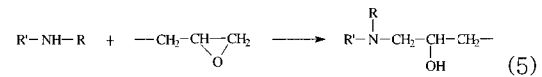
에폭시와 아민 경화제의 반응 초기에는 위의 식 (2)와 같은 1차 아민과의 반응을 통한 선형화 반응이 일어나다가 1차 아민의 활성 수소가 다 소모될 때쯤, 두 번째 반응인 식 (3)과 같은 에폭사이드기와 2차 아민과의 반응을 통한 가지화 반응이 진행된다.



식 (2)와 식 (3)과 같은 반응이 진행된 후 에폭사이드기와 아민과의 반응으로 생성된 하이드록실기와 에폭사이드기의 반응인 에테르화를 통한 가교화 반응이 진행되며 다음의 식 (4)의 반응이 진행될 수 있다.



따라서 PAI 함량이 증가할수록 경화활성화 에너지가 감소하는 것은 PAI의 주사슬에 있는 2차 아민에 의해 에폭사이드기가 개환되어 가지화 반응이 촉진되기 때문인 것으로 사료되며,^{17,18} PAI의 2차 아민에 의해 일어날 수 있는 반응은 다음과 같다.



본 TGDDM/PAI 블렌드 시스템에서는 반응초기

는 경화제인 DDS에 의한 경화가 진행되다가 PAI를 첨가할수록 경화제에 의한 가지화 반응뿐 아니라 PAI의 2차 아민에 의한 가지화 반응과 에테르화 반응을 통한 가교화 반응이 촉진되어 경화 초기 온도가 PAI 함량에 관계없이 비슷함에도 불구하고 PAI함량이 증가할수록 경화시 최대발열 피이크의 온도가 감소하고 경화활성화 에너지가 낮아지는 경향을 보였다. 이것은 Figure 2의 DSC thermogram에서 고온으로 갈수록 순수한 TGDDM의 발열 곡선보다 브로드한 발열 피이크를 보이며 고온 영역에서 또 하나의 미세한 발열 피이크가 나타나는 것으로 확인되었다.

열분석. TGDDM/PAI 블렌드 시스템의 열안정성을 알아보기 위해서 열중량 분석기 (TGA)를 사용하였고, PAI 함량에 따른 TGA thermogram을 Figure 4에 나타내었다. Figure 4의 TGA thermogram에서 보는 바와 같이 PAI의 함량이 증가할수록 초기 무게 감소가 빨리 나타나는 것을 확인할 수 있으며 이는 PAI의 첨가에 의해 에테르화 반응이 촉진되어 열분석시의 높은 온도에서 식 (7)과 같은 탈수반응과 산화반응이 일어나는 한편 가교화까지 이르지 못한 절단된 미반응 사슬들이 열분석시 가해진 열에 의해 쉽게 분해되기 때문인 것으로 사료된다.^{17,18} 하지만 열분석이 진행될수록 PAI 함량에 관계없이 거의 일정한 초기 무게 감소가 있는 후에는 PAI 블렌드 시스템의 초기 분해 후 존재하는 미반응 사슬과 절단된 사슬이 재가교되어 PAI를 첨가하지 않은 순수한 TGDDM 경화 시스템보다 PAI 블렌드 시스템의 가교구조가 더 치밀해지기 때문에 PAI의 함량이 증가할수록 잔존량이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

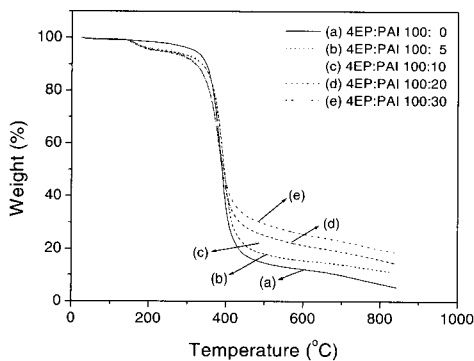
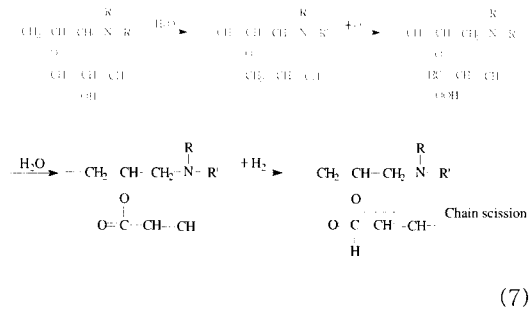


Figure 4. TGA thermograms of TGDDM/PAI blends.



TGA로부터 얻은 thermogram의 분석을 통하여 삼차원 망상 구조를 가지는 고분자 물질의 사슬이 외부 에너지에 의해 분해될 때 요구되는 에너지인 열분해 활성화 에너지 (E_a)를 구할 수 있다.¹⁹ 이 열분해 활성화 에너지로 고분자 물질의 열안정성과 속도론적 고찰을 평가할 수 있는데 본 실험에서는 적분법을 사용하여 분해활성화 에너지를 정의한 Horowitz-Metzger 방법을²⁰ 사용하여 단순히 초기 열분해에 의한 열안정성이 아닌 최대 분해시의 온도를 도입하여 속도론적 고찰까지 적용한 열분해 활성화 에너지를 구하여 열안정성을 평가하였다. 열분해 활성화 에너지를 구하는 식은 다음과 같다.

$$\ln[\ln(1-\alpha)^{-1}] = \frac{E_a \theta}{RT_s^2} \tag{8}$$

여기서 $(1-\alpha)$ 는 분해분율, T_s 는 최대 분해 속도시 온도, R 은 기체상수, θ 는 $T-T_s$ 를 나타낸다.

따라서 식 (8)를 사용하여 $\ln[\ln(1-\alpha)^{-1}]$ vs θ 의 값을 도식해 그 기울기를 구한 다음, R 과 T_s^2 을 곱해서 분해활성화 에너지 (E_a)를 구할 수 있다. 식 (8)을 사용하여 구한 분해활성화 에너지를 Figure 5에 나타내었다. Figure 5에서 보는 바와 같이 PAI 함량이 증가할수록 분해활성화 에너지가 증가하다가 다시 감소하는 경향이 나타나는데, 이는 PAI의 양이 일정 수준을 넘으면 분자 내 절단 현상을 가져오기 때문이며, 이로 인해 오히려 열안정성의 감소를 가져오는 것을 알 수 있었다.^{17,18,21} 즉 PAI 함량이 5, 10 phr 일때는 에테르 반응은 어느 정도 일어나지만 분자사슬 절단 반응까지는 진행되지 않지만 PAI 함량이 10 phr을 넘어서는 PAI의 2차 아민에 의해서 식 (5)와 식 (6)의 반응이 증가하는 한편 식 (7)의 분자사슬 절

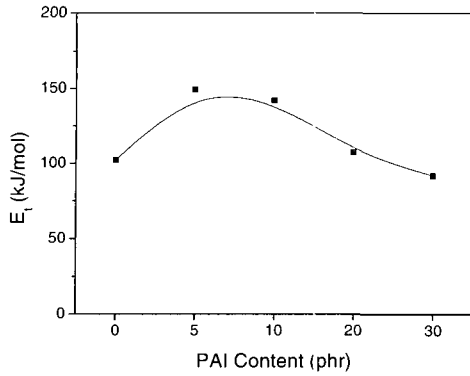


Figure 5. Decomposition activation energy (E_d) of TGDDM/PAI blends.

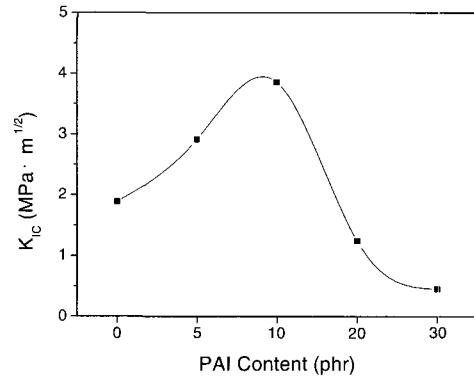


Figure 6. Critical stress intensity factor (K_{IC}) of TGDDM/PAI blends.

단 반응이 일어나 열안정성이 감소함을 알 수 있었다.

기계적 특성. 본 TGDDM/PAI 블렌드 시스템의 PAI 함량에 따른 기계적 특성 변화를 알아보기 위해 조성에 따라 각각 제조한 시편을 ASTM D 5045-95 1a에 준하여 UTM을 사용하여 측정하였다. 경화 시편의 크랙성장 저항 (crack growth resistance)을 나타내는 임계응력 세기인자 (K_{IC})는 다음과 같은 식 (9)를 사용하여 구하였다.²²

$$K_{IC} = \frac{P \cdot L}{b \cdot d^2} \cdot Y \quad (9)$$

여기서 P 는 하중, L 은 span간의 거리, b 는 시편의 넓이, d 는 시편의 두께, 그리고 Y 는 크랙 길이, 크랙 위치, 하중 방법에 의존하는 geometric factor를 나타낸다.

식 (9)의 geometric factor인 Y 는 다음과 같은 식 (10)로 나타낼 수 있다.

$$Y = \frac{3(a/d)^{1/2} [1.99 - (a/d)(1-a/d)(2.15 - 3.93a/d + 2.7a^2/d^2)]}{2(1+2a/d)(1-a/d)^{3/2}} \quad (10)$$

여기서 a 는 크랙의 길이를 나타낸다.

식 (9)와 식 (10)에 의해 구해진 PAI 함량에 따른 경화시편의 파괴인성 값을 Figure 6에 나타내었다. Figure 6에서 나타내는 바와 같이 PAI 함량이 증가할수록 파괴인성 값이 증가하다가 PAI 함량이 10 phr일 때 순수한 TGDDM 경화 시편의 파괴인성 값

보다 두 배정도의 높은 파괴인성 값을 보인 후 10 phr이 넘어서는 오히려 순수한 TGDDM 경화 시편의 파괴인성 값보다 떨어지는 경향을 보였다. 이러한 경향은 크게 반응기구에 기인한 것으로 사료된다.²³ 즉 PAI 함량이 10 phr을 넘어서는 경화 반응에서 탈수반응과 산화반응이 일어나 경화 시편의 내부에 크랙이 생성되어 파괴인성 값을 저하시키기 때문이다.^{17,18}

주사 전자 현미경 분석. TGDDM과 PAI의 혼화성을 알아보기 위해서 파괴인성 값을 알아보기 위해 수행한 K_{IC} 테스트 후의 파단된 시편을 주사 전자 현미경을 사용하여 5000배의 배율로 관찰하였고 그 결과를 Figure 7에 나타내었다. 에폭시와 같은 열경화성 수지와 PAI와 같은 열가소성인 수지 블렌드계의 강인화를 결정하는 최종 모폴로지는 크게 경화반응의 진행에 따른 두 수지간의 상용성과 열경화성 수지의 경화 반응속도, 그리고 각각의 수지의 유동성에 영향을 받게 된다.²⁴ 에폭시와 같이 경화반응 후 화학구조도 바뀌게 되는 경우에 있어서는 상분리에 미치는 화학구조의 변화에 의한 영향은 블렌드에 의한 분자량 증가에 의한 영향에 비하여 매우 적다고 판단되어져 왔다.²⁵ 본 TGDDM/PAI 블렌드 시스템의 최종 모폴로지는 Figure 7에서 보는 바와 같이 co-continuous 구조의 한 종류인 globule 구조를²⁶ 나타냈으며 PAI 함량이 증가할수록 domain 크기가 커지는 것을 확인하였다. 이는 앞서 설명한 크게 두 가지 요인으로 설명할 수 있는데 그 중 하나는 PAI 함량이 증가할수록 PAI의 2차 아민이 경화반응을 도와 에폭시 네트워크의 가교도는 증가시키지만 에테르화 반응 또한

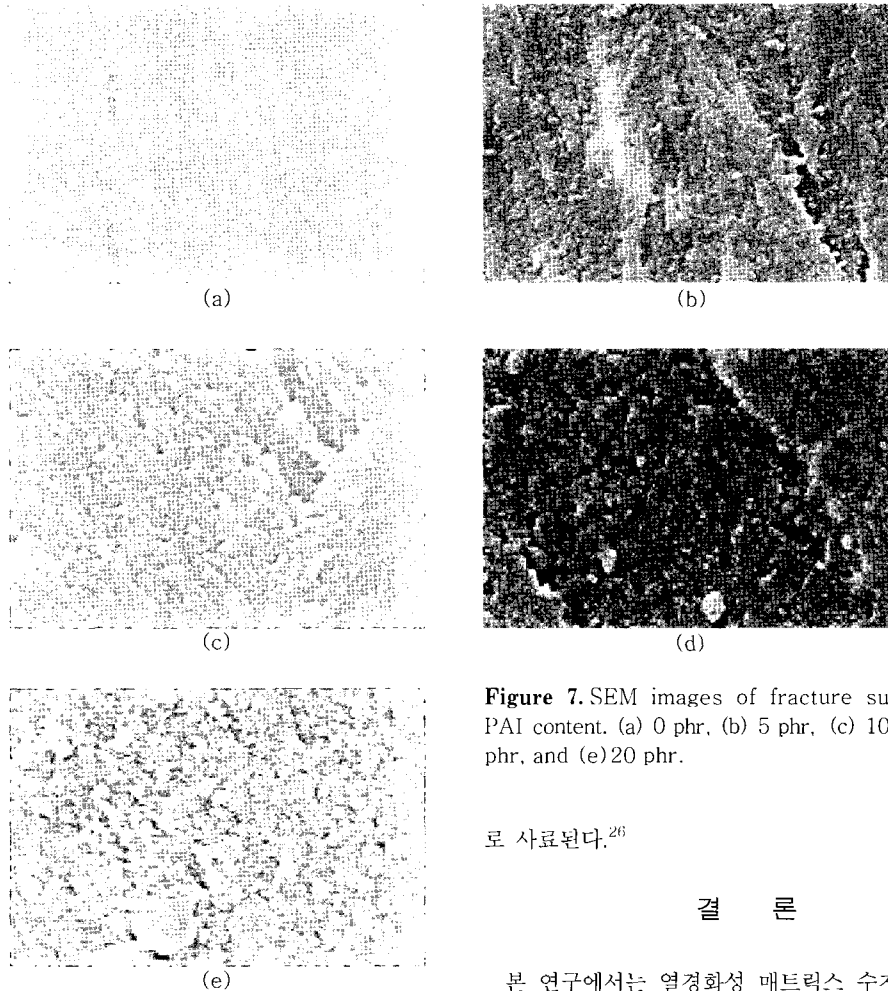


Figure 7. SEM images of fracture surfaces with PAI content. (a) 0 phr, (b) 5 phr, (c) 10 phr, (d) 15 phr, and (e) 20 phr.

로 사료된다.²⁶

결 론

본 연구에서는 열경화성 매트릭스 수지인 4관능성 수지에 강인성을 향상할 목적으로 열가소성 수지인 polyamideimide (PAI)를 블렌드하여 PAI의 함량변화에 따른 에폭시 수지계의 열적, 기계적 특성과 최종 모폴로지를 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

PAI의 함량이 증가할수록 PAI 말단의 2차 아민이 경화체인 DDS와 같이 경화반응에 참여해 경화반응시 최대발열 피크의 경화온도는 감소하였다. 하지만 경화발열 곡선이 끝나는 최종 경화온도는 PAI의 함량에 관계없이 거의 일정한 것을 확인할 수 있었다. 이것으로 보아 경화반응의 속도는 PAI 함량이 증가할수록 서서히 감소하는 것으로 사료되며, 고온에서 또 하나의 미세한 발열 피크가 나타나는 것은 PAI의 2차 아민에 의한 에테르화 반응 때문인 것으로 사료된다.

증가시켜 분자 사슬이 절단되어 가교점 사이가 멀어졌기 때문이다.^{17,18,21} 또 다른 요인으로는 PAI의 함량이 증가할수록 그에 따른 고온의 경화온도 구간이 넓어져 그만큼 PAI의 유동성이 증가하였기 때문인 것으로 사료된다. 이는 앞서의 DSC thermogram에서 설명한 바와 같이 PAI 함량이 증가할수록 최대발열 피크의 온도는 증가하지만 경화가 종료되는 시점의 온도는 PAI의 함량에 관계없이 일정한 것으로 확인할 수 있었다. 본 실험에 사용된 TGDDM과 PAI는 PAI의 2차 아민이 에폭시의 경화반응에 참여했기 때문에 에폭시와의 상용성은 우수할 것으로 사료되나 경화반응이 진행됨에 따라 경화반응의 메커니즘과 수지의 유동성 등에 따라 상거동은 비교적 복잡할 것

실험적 결과들로부터 PAI 함량이 일정 수준을 넘으면 분자 내 절단 현상을 가져오는 에테르화 반응에 기인한 탈수반응과 산화반응이 일어나기 때문에 오히려 열안정성과 물성의 감소를 가져오는 것을 알 수 있었다. 즉 PAI 함량이 10 phr까지는 에테르 반응은 어느 정도 일어나지만 분자사슬 절단 반응까지는 진행되지 않고 PAI 함량이 10 phr을 넘어서는 PAI의 2차 아민에 의해서 식 (5)와 식 (6)의 반응이 증가하는 한편 분자사슬 절단 반응이 일어나 열안정성과 물성이 감소함을 알 수 있었다.

또한 모폴로지 관찰로부터 본 블렌드 시스템은 co-continuous 구조의 한 종류인 globule 구조가 확인되었고 PAI 함량이 증가할수록 domain 크기가 증가함을 확인하였다. 이는 경화반응의 메카니즘과 수지의 유동성 등에 따른 것으로, 본 블렌드계는 이 두 가지 요인 등에 의해 상거동을 보인 것으로 사료된다.

감사의 글: 본 연구는 2001년도 21C 프론티어 연구개발사업인 "차세대 소재성형 기술개발 사업"에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S. V. Rosato, D. P. Dimattia, and D. V. Rosato, "Designing with Plastic and Composites", Nostrand Reinhold, New York, 1991.
2. Z. Zhang, Y. Liu, Y. Huang, L. Liu, and J. Bao, *Compos. Sci. Technol.*, **62**, 331 (2002).
3. J. H. Hodgkin, G. P. Simon, and R. J. Varley, *Polym. Adv. Technol.*, **9**, 3 (1993).
4. K. Mimura, H. Ito, and H. Fujioka, *Polymer*, **42**, 9223 (2001).
5. M. Ghaemy and M. H. Khandani, *Eur. Polym. J.*, **34**, 477 (1998).
6. Z. Zhong, S. Zheng, J. Huang, Q. Gue, and J. Wei, *Polymer*, **39**, 1075 (1998).
7. P. Musto, L. Mascia, G. Ragosta, G. Scarinzi, and P. Villano, *Polymer*, **41**, 565 (2000).
8. P. Musto, G. Ragosta, P. Russo, and L. Mascia, *Makromol. Chem. Phys.*, **18**, 202 (2001).
9. S. J. Park and J. S. Jin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 775 (2001).
10. B. Fernandez, M. A. Corcuera, C. Marieta, and I. Mondragon, *Eur. Polym. J.*, **37**, 1863 (2001).
11. X. Xie and H. Yang, *Mater. Design*, **22**, 7 (2001).
12. S. Li, B. L. Hsu, F. Li, C. Y. Li, F. W. Harris, and S. Z. D. Cheng, *Thermochim. Acta.*, **340**, 221 (1999).
13. R. J. Varley, J. H. Hodgkin, D. G. Hawthorne, and G. P. Simon, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **35**, 153 (1997).
14. S. J. Park and H. C. Kim, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **39**, 121 (2001).
15. S. K. Siddhamalli and T. Kyu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 1257 (2000).
16. Y. T. Hong, D. H. Suh, S. Y. Kim, and K. Y. Choi, *Angew. Makromol. Chem.*, **259**, 4534 (1998).
17. C. A. May, "Epoxy Resin Chemistry and Technology", 2nd Ed., Marcel Dekker Inc., New York, 1988.
18. C. S. Wang and C. H. Lin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 1635 (1999).
19. S. J. Park, T. J. Kim, and J. R. Lee, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **38**, 2114 (2000).
20. S. J. Park, T. J. Kim, and H. Y. Kim, *Polym. Int.*, **51**, 386 (2002).
21. N. Regnier, M. Fayos, P. Moreau, E. Lafontaine, and B. Mortaigne, *Polym. Adv. Technol.*, **10**, 637 (1999).
22. S. J. Park and H. C. Kim, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **39**, 121 (2001).
23. C. B. Bucknall and A. H. Gilbert, *Polymer*, **30**, 213 (1989).
24. E. G. Reydet, V. Vicard, J. P. Pascault, and H. Sautereau, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 2433 (1997).
25. J. H. Kim, T. H. Kim, T. K. Kim, J. B. Ahn, and D. S. Lee, *Polymer(Korea)*, **17**, 543 (1993).
26. X. Wu, J. Cui, Y. Ding, S. Li, B. Dong, and J. Wang, *Macromol. Rapid. Commun.*, **22**, 409 (2001).