

# DGEBA에 대한 폴리트리아졸술폰의 강인화 효과 연구

## Effect of Polytriazolesulfone Addition on Fracture Toughness of DGEBA Epoxy Resin

### \*Corresponding author

Euigyung Jeong  
(wolfpack@knu.ac.kr)

권웅, 이민규, 한민우, 정의경\*

경북대학교 섬유시스템공학과

Woong Kwon, Minkyu Lee, Minwoo Han and Euigyung Jeong\*

Department of Textile System Engineering, Kyungpook National University, Daegu, Korea

Received\_May 13, 2019

Revised\_May 22, 2019

Accepted\_June 10, 2019

### Textile Coloration and Finishing

TCF 31-2/2019-06/118-126

©2019 The Korean Society of Dyers and Finishers

**Abstract** This study aims to investigate the effect of polytriazolesulfone(PTS) addition on fracture toughness of diglycidyl ether of bisphenol A(DGEBA) and 4,4'-diaminodiphenylsulfone(DDS). Various amounts of PTS were added to DGEBA/4,4'-DDS in diazide and dialkyne monomer forms and polymerized during the epoxy curing process. Fracture toughness( $K_{IC}$ ), tensile properties and thermal stability of the PTS added epoxy resin were evaluated and compared with those of PES, the conventional high Tg toughening agent, added epoxy resin. Fracture toughness of the PTS added epoxy resin was dramatically improved up to 133%, as the amount of PTS added increased, whereas that of the PES added epoxy resin was improved by only 67%. The tensile strength of PTS added DGEBA/4,4'-DDS was similar to the epoxy resin without PTS and tensile modulus was improved by 20%. And thermal stability of the PTS added epoxy resin was improved up to 14%. Therefore, PTS addition to DGEBA/4,4'-DDS, as a toughening agent, is very effective way to improve its fracture toughness without any lowering in other properties.

**Keywords** toughening agent, polytriazolesulfone, DGEBA, fracture toughness, tensile properties

## 1. 서 론

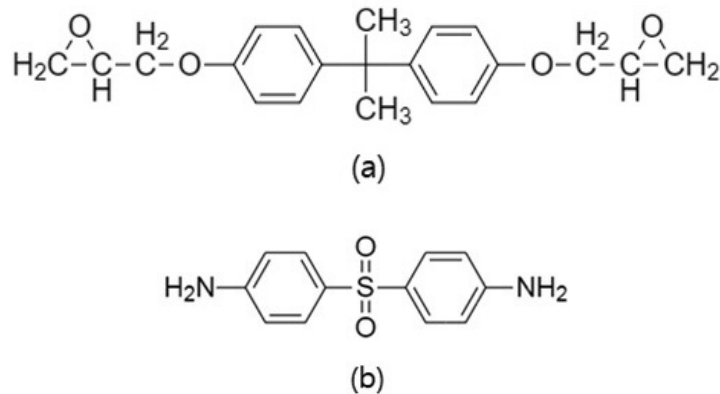
최근 환경문제로 인하여 자동차 등 운송기기의 무게를 낮추기 위한 노력으로 기존에 사용되던 금속소재를 탄소섬유강화 복합재료와 같은 경량소재로 대체하려고 있다<sup>1-3)</sup>. 탄소섬유강화 복합재료의 기지재료는 주로 에폭시 수지와 같은 열경화성 수지와 Polyamide(PA)와 같은 열가소성 수지가 주로 사용된다<sup>4,5)</sup>. 특히 열경화성 에폭시 수지는 우수한 내열성, 내화학성, 기계적 특성을 가지고 있어 자동차, 항공 산업분야에서 주로 사용되고 있다<sup>6)</sup>.

탄소섬유강화 에폭시 복합재료는 항공용 구조재료와 같이 고내열성을 요구하는 산업 분야에서는 방향족 다

관능성 에폭시 수지를 사용하여 내열성을 향상시키지만, 높은 가교밀도 때문에 취성이 나타나 강인성이 저하된다는 단점을 가지고 있다<sup>7)</sup>. 에폭시 수지의 강인성 저하는 낮은 충격강도와 크랙 성장에 대한 저항성을 초래하여 복합재료의 내구성이 낮아지게 되므로 자동차, 항공 산업 등의 구조재료로의 사용이 제한되도록 한다.

따라서 이를 극복하고자 에폭시 수지의 강인성을 향상시키기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다. 에폭시 수지의 강인성을 향상시키는 방법으로는 에폭시 수지 내에 엘라스토퍼, 입자상 충전제, 열가소성 수지 등 다양한 종류의 첨가제를 넣어 강인성을 향상시키는 연구가 진행되고 있다<sup>8-12)</sup>.

에폭시 수지에 사용되는 강인화제는 가교로 인해 형



**Figure 1.** Chemical structures of DGEBA and 4,4' -DDS: (a) DGEBA, (b) 4,4' -DDS.

성된 에폭시 수지 망상가교구조 내에 들어가 외부 충격이 가해졌을 때 강인화제가 크랙의 진행을 막아 강인성이 향상되는 원리로 엘라스토머를 강인화제로 사용하는 경우 강인화 효과는 우수하지만 내열성 및 탄성률이 떨어지며<sup>8)</sup>, 실리카와 같은 입자상의 충전제는 내열성 및 탄성률의 저하는 적지만 강인화 효과가 낮다는 단점이 있다. 열가소성 수지 계열의 강인화제는 우수한 내열성을 가지는 폴리이써술폰(Polyethersulfone, PES) 등을 이용하여 내열성의 저하 없이 우수한 강인화 효과를 나타내는 것으로 알려져 있으나 수지가 가지는 높은 분자량으로 인해 에폭시 수지의 점도가 증가하여 복합재료 제조 공정이 제한되는 문제점이 있다<sup>13-15)</sup>.

최근에는 기존 강인화제가 갖는 내열성 저하, 점도 증가 등의 문제점을 해결하기 위하여 단량체 상태로 에폭시 수지에 적용하여 수지 경화 과정에서 중합되는 폴리트리아졸술폰(polytriazolesulfone, PTS) 강인화제가 보고된 바 있다<sup>16,17)</sup>. 고내열 에폭시 수지에 PTS를 강인화제로 사용 시 수지의 종류에 상관없이 강인화 효과가 나타나고 점도 증가는 없는 것으로 보고되었으나, 3관능성 에폭시 수지인 triglycidyl *p*-aminophenol (TGAP)에 적용 시에는 강인성이 최대 약 100%까지 향상되는 반면에<sup>16)</sup>, 2관능성 에폭시 수지 diglycidyl ether of bisphenol A(DGEBA)에 적용하여 VIP 성형법으로 복합재료 제조 후 강인화 효과를 알아본 연구에서는 강인성이 약 19%까지만 향상되어 TGAP 대비 매우 낮은 강인화 효과를 나타내었다<sup>17)</sup>.

따라서 본 연구에서는 PTS의 DGEBA 에폭시 수지에 대한 강인화 효과를 고찰하고자 다양한 함량의 PTS가 첨가된 DGEBA 경화물을 제조하고 그에 따른 강인

성의 변화를 연구하였다. 또한, PTS 첨가량에 따른 DGEBA 경화물의 내열성 및 인장 특성을 비교하여 PTS 첨가 DGEBA의 최적 강인화 조건을 고찰하였다.

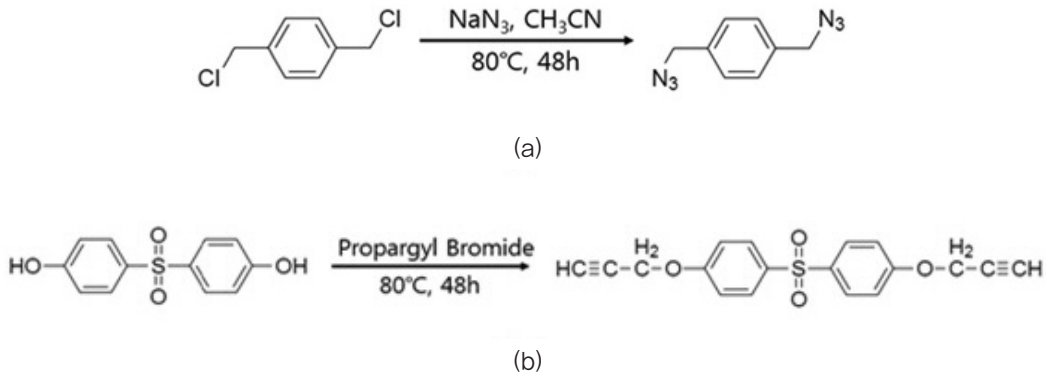
## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

본 연구에서는 2관능성 에폭시 수지인 DGEBA (diglycidyl ether of bisphenol A, Kukdo Chemical : YD-128, Korea)와 방향족 아민계 경화제인 4,4' -DDS (4,4' -diaminodiphenyl sulfone, WAKAYAMA SEIKA KOTYO CO., LTD., Japan)를 사용하였으며 그 구조를 Figure 1에 나타내었다. 열가소성 수지인 PES(polyethersulfone, BASF)는 PTS와의 비교를 위한 기존 강인화제로 사용하였다. PTS의 단량체 합성에 사용된 시약으로는  $\alpha$ ,  $\alpha'$  -dichloro-*p*-xylene(Tokyo Chemical Industry CO., LTD., Japan), acetonitrile(DUKSAN, Korea), sodium azide(Sigma Aldrich, USA), 4,4' -sulfonyldiphenol(Sigma Aldrich, USA), propargyl bromide(Tokyo Chemical Industry CO., LTD., Japan), acetone(DUKSAN, Korea)을 사용하였다.

### 2.2 Diazide 단량체의 합성

2구 플라스크에 Acetonitrile 700mL와 1,4-bis(chloromethyl)benzene 20g(0.114mol), sodium azide 29.64g(0.456mol)을 넣고 78℃의 온도에서 48h 동안 교반하였다. 반응 후 여과지를 이용하여 여과하고 40℃의 온도에서 감압증류 하여 반응에 사용된



**Figure 2.** The reaction schemes of diazide(*p*-BAB) and dialkyne(SPB) monomers: (a) *p*-BAB, (b) SPB.

용매를 증발시킨 후 반응물을 증류수와 dichloromethane을 사용하여 분액 깔대기로 추출하였다. 추출된 반응물을 과량의 황산마그네슘으로 건조하고 column chromatography를 통해 불순물을 제거한 뒤 70°C의 오븐에서 24h 동안 건조하여 diazide기를 가지는 액상의 단량체인 *p*-BAB(1,4-bis(azidomethyl)benzene)를 합성하였다.

### 2.3 Dialkyne 단량체의 합성

3구 플라스크에 acetone 600mL, 4,4'-sulfonyldiphenol 40g(0.1598mol), 탄산칼륨 109.18g(0.7895mol)을 넣고 propargyl bromide 59.84mL(0.7896mol)을 서서히 적하하며 80°C의 온도에서 48h 동안 교반하였다. 반응 후 여과지를 이용하여 불순물을 여과하고 30°C의 온도에서 감압증류 하여 반응물을 얻은 후 methanol로 미반응물을 제거하였다.

60°C의 온도에서 진공건조를 통해 남은 용매를 증발시키고 dialkyne기를 가지는 고상의 단량체인 SPB(4,4'-sulfonyl bis(prop-2-ynyloxy)benzene)를 합성하였다. 합성한 *p*-BAB 및 SPB의 반응 구조식은 Figure 2에 나타내었다.

### 2.4 에폭시 수지 시편 제조

DGEBA와 4,4'-DDS의 당량비를 1 : 1, PTS 및 기존 열가소성 강인화제인 PES의 첨가량을 5, 10, 20phr로 하여 함께 첨가하였으며, 30분간 교반을 통해 분산시키고 진공오븐에서 30분간 탈포를 진행하였다. 탈포 후 실리콘 몰드에 혼합물을 넣고 탈포를 추가로 진행한 뒤 180°C 1시간, 230°C 2시간의 경화조건

으로 에폭시 수지를 경화하여 강인화제가 첨가된 에폭시 수지 시편을 제조하였다.

### 2.5 PTS 단량체의 구조 분석

*p*-BAB, SPB를 DMSO-d<sub>6</sub>(Sigma Aldrich, USA) 용매에 용해하여 <sup>1</sup>H-NMR (Bruker, AVANCE III 500) 분석을 통하여 그 구조를 확인하였다. 또한 FT-IR(Thermo Scientific, IS-5) 분석으로 *p*-BAB, SPB와 전구체 사이의 작용기 변화를 관찰하여 단량체의 합성 여부를 교차 확인하였다.

### 2.6 강인화제 첨가에 따른 에폭시 수지의 열적 특성 분석

에폭시 수지의 열적 특성에 PTS 강인화제가 미치는 영향을 확인하기 위하여 TGA(Thermo Gravimetric Analysis, TA Instrument, Q500)을 통해 분석하였으며, 분석 조건은 질소분위기 하에서 10°C/min의 승온속도로 20°C~800°C의 온도 범위에서 측정하였다.

### 2.7 에폭시 수지의 기계적 물성 평가

PTS가 첨가된 에폭시 수지 시편의 인장강도 및 파괴인성을 UTM(Universal Testing Machine, Shimadzu, AG-250kNX, Japan)를 통하여 측정하였으며, 인장강도는 ASTM D638 규격을 이용하여 2mm/min의 속도로, 파괴인성은 ASTM D5045 규격을 따라 SENB(Single Edge Notched Bending) 시편을 제작하여 1mm/min의 속도로 측정하였다.

### 2.8 에폭시 수지에 대한 PTS의 분산성 분석

PTS의 첨가량에 따른 에폭시 수지에 대한 분산성을

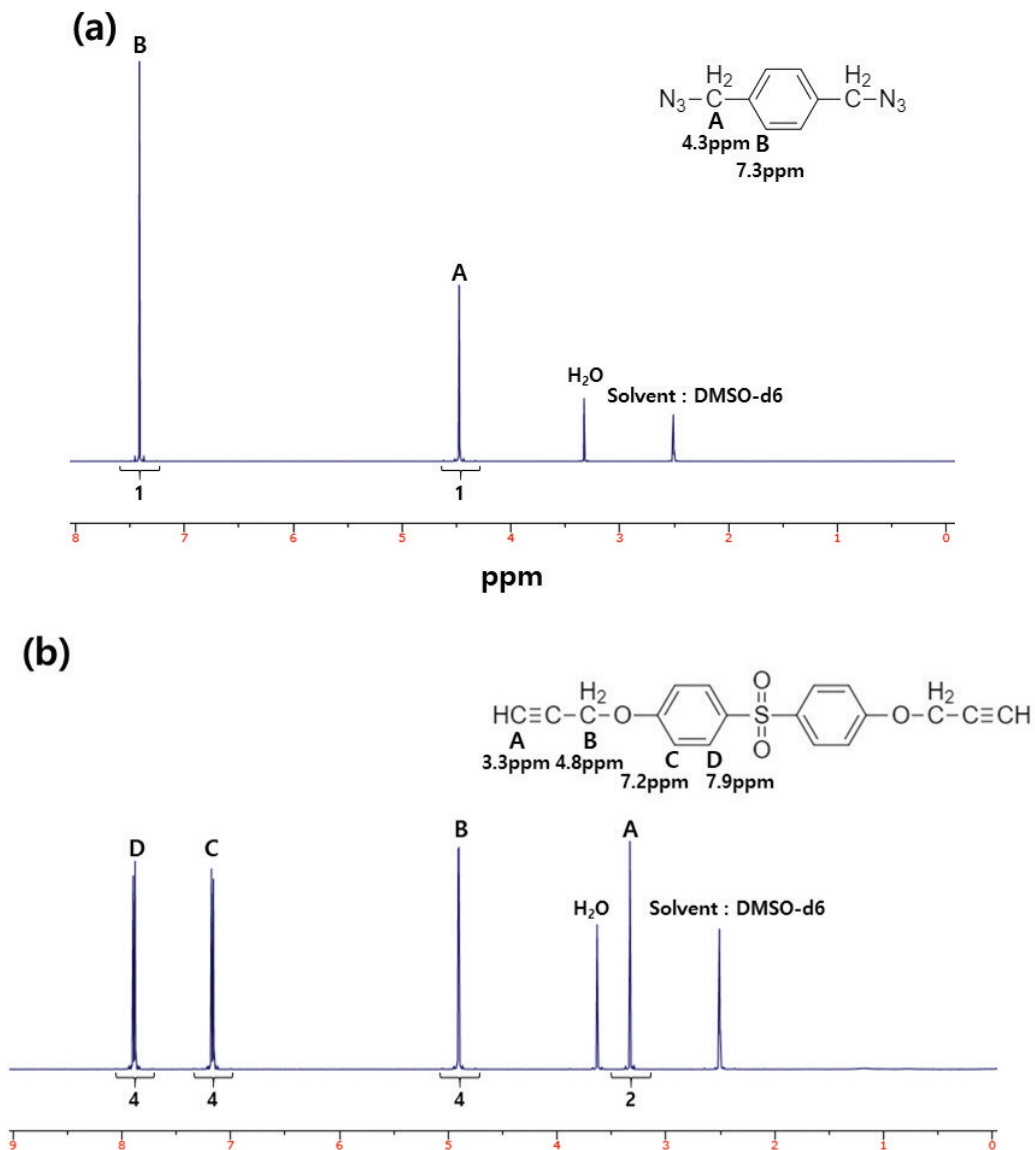


Figure 3.  $^1\text{H-NMR}$  spectra of *p*-BAB and SPB monomers: (a) *p*-BAB, (b) SPB.

확인하기 위하여 PTS의 고상의 단량체인 SPB 5, 10, 20phr을 에폭시 수지에 첨가 후 시편 제조와 동일한 조건으로 에폭시 수지, SPB 혼합물을 제조하고 이를 광학현미경(NIKON, SMZ 100, Japan)으로 300 배율로 관찰하였다.

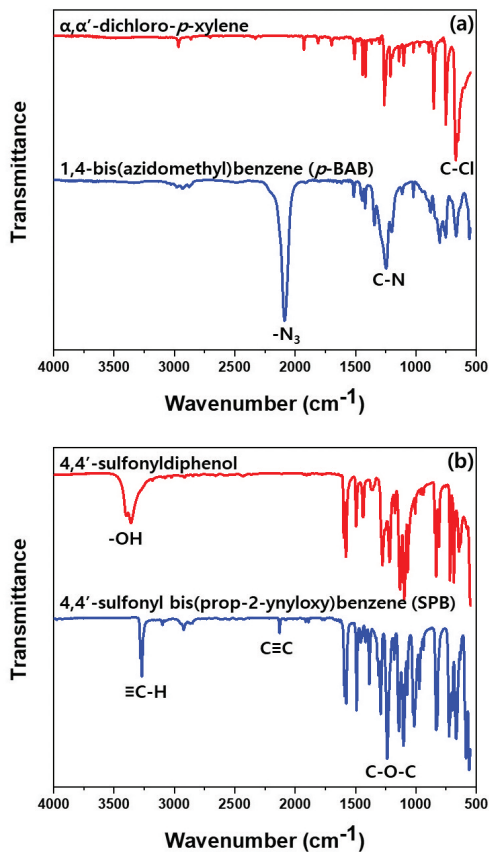
### 3. 결과 및 토론

#### 3.1 PTS 단량체의 구조 분석

합성한 *p*-BAB, SPB 단량체의 구조분석을 위해  $^1\text{H-NMR}$ 을 사용하였고 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. *p*-BAB의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼에서 methylene

기와 aromatic의 수소를 나타내는 피크가 각각 4.3ppm, 7.3ppm에서 확인되었고 각 피크의 적분비는 methylene H(4.3ppm):aromatic H(7.3ppm)=1:1로 이론값과 일치하였다. SPB의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼에서 acetylene, methylene의 수소를 나타내는 피크가 각각 3.3ppm, 4.8ppm 그리고 aromatic의 수소 피크가 7.2ppm, 7.9ppm에서 확인되었으며, 각 피크의 적분비는 acetylene H(3.3ppm):methylene H(4.8ppm):aromatic H(7.2ppm):aromatic H(7.9ppm) = 1:2:2:2로 이론값과 일치하였다.

PTS의 전구체인  $\alpha, \alpha'$ -dichloro-*p*-xylene과 4,4'-sulfonyldiphenol 및 이를 이용하여 합성한 *p*-

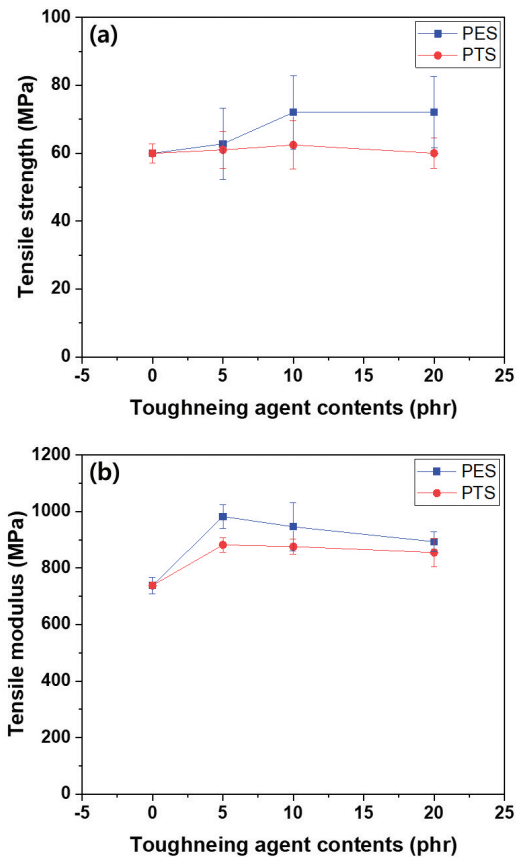


**Figure 4.** FT-IR spectra of *p*-BAB, SPB, and their starting materials: (a) *p*-BAB, (b) SPB.

BAB 및 SPB의 작용기를 FT-IR을 사용하여 확인하였고 Figure 4에 나타내었다. *p*-BAB의 FT-IR 스펙트럼에서 약  $700\text{cm}^{-1}$ 에서 전구체인  $\alpha, \alpha'$ -dichloro-*p*-xylene의 C-Cl기 피크가 사라지고 약  $2100\text{cm}^{-1}$ 에서  $\text{N}_3$  피크,  $1250\text{cm}^{-1}$ 에서 C-N 피크가 확인되어 azide기를 가지는 *p*-BAB가 합성되었음을 확인하였다. 또한 SPB의 FT-IR 스펙트럼에서 약  $3400\text{cm}^{-1}$ 에서 전구체인 4,4'-sulfonyldiphenol의 O-H기 피크가 사라지고 약  $2000\text{cm}^{-1}$ ,  $3200\text{cm}^{-1}$ 에서 각각 C=C,  $\equiv\text{C-H}$  피크가 확인되어 alkyne기를 가지는 SPB가 합성되었음을 확인하였다.

### 3.2 PTS 강인화 에폭시 수지의 기계적 물성

인장 및 파괴인성 시험을 진행하여 PTS의 첨가량이 DGEBA의 기계적 물성에 미치는 영향을 확인하였고 이를 기존 열가소성 강인화제인 PES가 첨가된 DGEBA의 기계적 물성과 비교하여 Figure 5와 Fig-



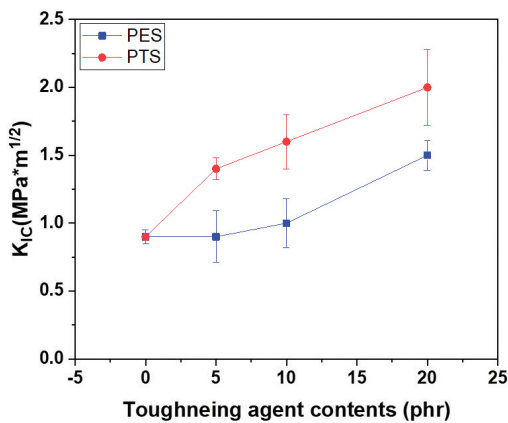
**Figure 5.** Tensile properties of DGEBA/4,4'-DDS epoxy resin with various amounts of PTS or PES(0, 5, 10, 20phr): (a) Tensile strength, (b) Tensile modulus.

ure 6에 나타내었다.

Figure 5에서 보여지는 바와 같이 PTS가 첨가되지 않은 에폭시 수지 경화물의 인장강도와 PTS가 첨가된 에폭시 수지 경화물의 인장강도는 PTS의 첨가량에 상관없이 유사한 것으로 나타났다. 반면에 PES가 첨가된 에폭시 수지 경화물은 첨가량의 증가에 따라 인장강도가 약 20%까지 향상됨을 확인하였다.

인장 탄성률은 PTS의 함량이 5phr 첨가되었을 때는 약 20% 증가하였으나, 이후에는 함량이 증가할수록 소폭 감소함을 확인하였다. PES가 첨가된 에폭시 수지는 5phr 첨가 시 가장 높은 약 33%의 인장 탄성률 증가를 보였지만 이후 함량이 증가할수록 탄성률 증가량이 감소함을 확인하였다.

따라서 PES 첨가 시 DGEBA 에폭시 수지의 인장강도 및 탄성률은 증가하지만 PTS 첨가 시에는 DGEBA 에폭시 수지의 인장강도는 유지되고 탄성률은 미첨가 에폭시 수지보다 증가하기는 하나 PES 대비 낮은 증가



**Figure 6.** Fracture toughness of DGEBA/4,4'-DDS epoxy resin with various amounts of PTS or PES(0, 5, 10, 20phr).

량을 보이는 것으로 나타났다.

에폭시 수지의 강인성을 확인하기 위해 크랙 성장에 대한 저항을 나타내는 인자인 임계응력세기인자 (Critical stress intensity factor, K<sub>1c</sub>)를 통하여 에폭시 수지의 파괴인성을 확인하였고 파괴인성에 대한 식을 식(1)과 식(2)에 나타내었다<sup>18)</sup>.

$$K_{1c} = K_Q = \left(\frac{P_Q}{BW^{1/2}}\right)f(x) \dots\dots\dots (1)$$

$$f(x) = 6x^{1/2} \frac{1.99 - [x(1-x)(2.15 - 3.93x + 2.7x^2)]}{(1+2x)(1-x)^{3/2}} \dots (2)$$

where,

- P : Fracture load
- B : Specimen thickness
- W : Specimen width
- x : a/W
- a : Crack length

Figure 6은 위 식을 이용하여 계산한 에폭시 수지의 파괴인성(K<sub>1c</sub>)을 나타낸 결과이다. DGEBA에 PTS를 첨가하면 그 함량의 증가에 따라 파괴인성이 56~122% 향상되었으며, PES를 첨가하면 그 함량의 증가에 따라 0~67% 파괴인성이 증가하였다.

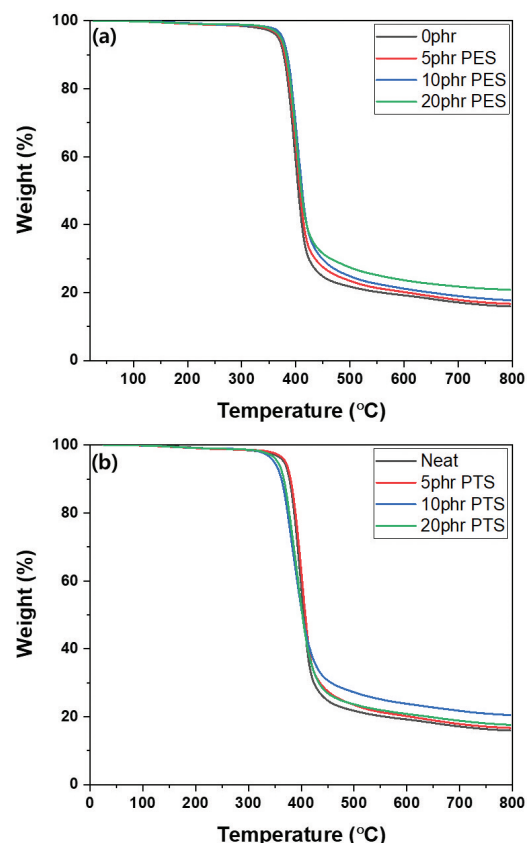
따라서 DGEBA 에폭시 수지에 PTS를 첨가하면 5phr의 낮은 함량으로도 56% 증가된 1.4 MPa · m<sup>1/2</sup>의 파괴인성을 나타내는 반면, PES를 첨가하면 20phr

의 높은 함량으로도 67% 증가된 1.5MPa · m<sup>1/2</sup>의 파괴인성을 나타내어 PTS의 강인화 효과가 기존의 강인화제인 PES보다 높음을 알 수 있다. 이는 PTS가 단량체 상태인 p-BAB와 SPB로 첨가되어 DGEBA와 4,4'-DDS의 경화 반응 중에 아지드-알킨 클릭반응으로 중합되므로 에폭시 수지 내에서 semi-IPN(semi-interpenetrating polymer network)구조를 형성하기 때문인 것으로 확인된다<sup>16)</sup>.

### 3.3 PTS 강인화 에폭시 수지의 열적 특성

다양한 함량의 PES 또는 PTS가 첨가된 에폭시 수지의 내열성 변화를 고찰하기 위하여 수행한 TGA 결과를 Figure 7에 나타내었고 이를 기반으로 각각의 열분해 개시온도, 열 안정성 지수, 적분 열분해 진행온도를 계산하여 Table 1에 나타내었다.

Table 1에 나타난 적분 열분해 진행온도(IPDT)는 TGA 그래프의 면적비를 이용해 구할 수 있는 열 안정



**Figure 7.** TGA curves of DGEBA/4,4'-DDS epoxy resin with various amounts of PTS or PES(0, 5, 10, 20phr).

**Table 1.** Thermal stabilities of DGEBA/4,4'-DDS epoxy resin with various amounts of PTS or PES(0, 5, 10, 20phr)

Toughening agent	Content (phr)	A* · K*	IDT (°C)	IPDT (°C)	Residual weight(%)
-	0	0.7999	377.46	641.91	15.93
PES	5	0.8216	379.47	658.69	16.7
	10	0.8519	382.35	681.89	17.76
	20	0.9267	381.00	739.54	20.85
PTS	5	0.8216	369.34	658.69	17.59
	10	0.9097	357.56	726.49	20.53
	20	0.8367	363.14	670.30	17.64

성에 대한 정량적인 값으로 열 안정성 지수인 A\*, K\*와 TGA 분석 상의 초기 온도 및 최종 온도를 이용하여 계산할 수 있다<sup>19)</sup>. 적분 열분해 진행온도(IPDT)를 계산하는 Doyle 식은 식(3)~식(5)에 나타내었다<sup>19)</sup>.

$$IPDT(°C) = A^* \cdot K^*(T_r - T_i) + T_i \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$A^* = \frac{A_1 + A_2}{A_1 + A_2 + A_3} \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$K^* = \frac{A_1 + A_2}{A_1} \quad \dots\dots\dots (5)$$

식(3)의 A\*는 TGA 그래프 상의 전체 면적과 곡선의 면적 비를 나타내며, K\*는 남은 시료의 면적을 제외한 곡선에 대한 면적 비를 나타낸 수치로 이 수치를 이용한 A\* · K\*는 시료의 고유 열 안정성 지수를 나타내고, 열 안정성 지수와 실험 진행 온도 간의 관계식을 통해 적분열분해온도를 계산할 수 있다.

열 안정성 지수(A\* · K\*)를 계산하기 위한 영역별 면적의 그래프는 Figure 8에 나타내었다.

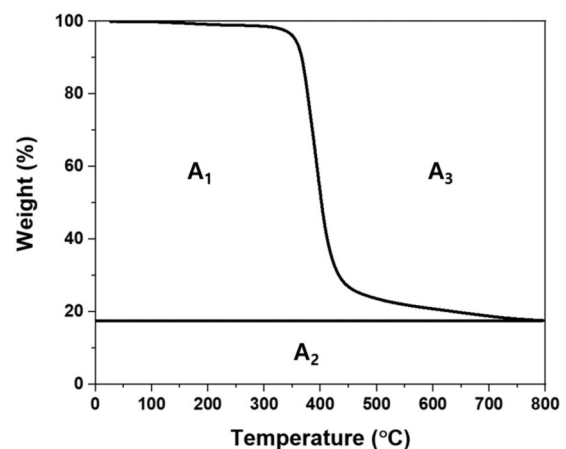
Figure 7과 Table 1에 나타난 바와 같이 PES 첨가된 에폭시 수지는 강인화제의 함량이 증가함에 따라 열 안정성 지수와 적분열분해온도가 증가하여 열안정성이 향상되었음을 알 수 있었다.

반면에 PTS 첨가된 에폭시 수지는 10phr 함량까지는 열안정성 지수와 적분열분해온도가 증가하였으나, 20phr 함량에서는 오히려 열안정성 지수와 적분열분해온도가 감소하여 열안정성이 10phr 함량까지는 향상되고 20phr 함량부터는 저하되는 것으로 나타났다.

PES와 PTS 첨가된 에폭시 수지의 내열성 향상 거동에 차이가 발생하는 이유를 고찰하기 위하여 광학현미경으로 DGEBA 에폭시 수지와 PTS 단량체 중에 액체 상태인 p-BAB를 제외하고 고체 상태인 SPB의 혼합물을 SPB 함량별로 제조하고 이를 광학현미경으로 분석하고 그 결과를 Figure 9에 나타내었다.

Figure 9에서 보이는 바와 같이 PTS의 고체 상태의 단량체인 SPB의 함량이 증가할수록 관찰되는 SPB 입자의 수와 크기가 증가하였다. 이는 SPB 함량이 5phr로 소량일 때는 DGEBA 에폭시 수지 내에 고르게 분산되지만 SPB의 함량이 10 또는 20phr로 증가할수록 SPB 간의 응집이 일어나 입자의 크기가 증가하기 때문인 것으로 판단된다.

따라서 SPB의 함량이 증가할수록 DGEBA 내에서의 분산성이 저하되는 것으로 여겨진다. DGEBA 내 SPB의 분산성이 저하되어 입자크기가 커지면 에폭시 경화 중에 발생하는 아지드-알킨 클릭 반응 시 p-BAB



**Figure 8.** Schematic representation of A1, A2, and A3.

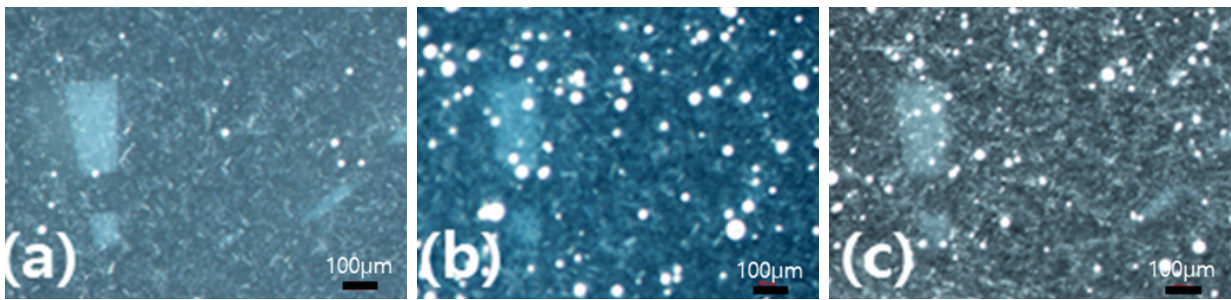


Figure 9. Optical microscopic images of DGEBA with SPB: (a) 5phr SPB, (b) 10phr SPB, (c) 20phr SPB.

와 SPB 단량체간의 접촉이 어려워 PTS로의 중합반응이 제한될 것으로 판단된다. 그래서 고분자량의 PTS를 얻지 못하므로 PTS 단량체의 함량이 높은 20phr PTS 첨가 에폭시 수지의 열안정성이 저하되는 것으로 사료된다. 또한, PES 첨가 에폭시 수지 대비 PTS 첨가 에폭시 수지의 파괴인성은 우수한 반면 인장특성과 열안정성은 낮은 것으로 보아 PTS의 화학구조에 존재하는 methylene 기의 영향으로 PTS 자체의 인장특성과 열안정성이 PES 보다 낮으며 에폭시 수지의 경화중에 중합되는 PTS의 반응의 특성으로 인하여 PES 대비 PTS의 분자량이 낮은 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 PTS의 DGEBA 에폭시 수지에 대한 강인화 효과를 고찰하고자 다양한 함량의 PTS가 첨가된 DGEBA 경화물을 제조하고 그에 따른 강인성의 변화를 연구하고 내열성 및 인장 특성을 비교하여 PTS 첨가 DGEBA의 최적 강인화 조건을 고찰하였다. PTS를 DGEBA에 강인화제로 첨가 시에는 함량에 상관없이 인장 강도는 미첨가 수지와 유사하였으며 탄성률은 10phr 첨가 시 약 20% 증가하였고 파괴인성은 PTS의 첨가량 증가에 따라 최대 123%까지 증가하였다. 또한, 열안정성은 10phr의 PTS를 첨가 시 적분열분해온도와 열안정성 지수가 각각 13%와 14% 증가하여 향상되었다. 반면에, PES를 DGEBA에 강인화제로 첨가 시에는 파괴인성과 열안정성이 모두 PES 함량 증가에 따라 각각 77%와 16% 향상되었고 인장강도와 인장탄성률은 10phr까지는 함량 증가에 따라 각각 20%와 33% 향상되고 20phr 첨가 시에는 10phr 첨가 DGEBA와 유사하였다. 기존의 PES 강인화제는 고분자 상태로 적용되므로 인장 특성과 열안정성의 향상 효과는

PTS 보다 높으나 파괴인성 향상 효과는 낮은 것으로 나타났다. 특히, PES 강인화제로 DGEBA의 파괴인성을 PTS 강인화 DGEBA만큼 향상시키려면 약 4배의 첨가량이 필요한 것으로 나타났다.

따라서 PTS는 DGEBA에 첨가 시 인장 특성과 열안정성의 저하 없이 5phr만의 첨가로도 파괴인성을 56% 향상 가능하므로 PES 보다 강인화 효과가 우수하며 10phr 첨가 시에는 파괴인성, 인장특성, 열안정성이 모두 향상되는 최적의 조건인 것으로 판단된다.

#### References

1. C. A. Mahieux, Cost Effective Manufacturing Process of Thermoplastic Matrix Composites for the Traditional Industry: the Example of Carbon-fiber Reinforced Thermoplastic Flywheel, *Composite Structure*, **52**(3), 517 (2001).
2. A. Toldy, B. Szolnoki, and G. Marosi, Flame Retardancy of Fibre-reinforced Epoxy Resin Composites for Aerospace Applications, *Polymer Degradation and Stability*, **96**(3), 371(2011).
3. H. Adam, Carbon Fiber in Automotive Applications, *Materials and Design*, **18**(4-6), 349(1997).
4. J. Njuguna, K. Pielichowski, and J. R. Alcock, Epoxy-Based Fibre Reinforced Nanocomposites, *Advanced Engineering Materials*, **9**(10), 835(2007).
5. H. J. An, J. S. Kim, K. Y. Kim, D. Y. Lim, and D. H. Kim, Mechanical and Thermal Properties of Long Carbon Fiber-reinforced Polyamide 6 Composites, *Fibers and Polymer*, **15**(11), 2355(2014).
6. C. Soutis, Carbon Fiber Reinforced Plastics in Aircraft Construction, *Materials Science and Engineering: A, Textile Coloration and Finishing*, Vol. 31, No. 2

- 412(1), 171(2005).
7. X. Cheng, Q. Wu, S. E. Morgan, and J. S. Wiggins, Morphologies and Mechanical Properties of Polyethersulfone Modified Epoxy Blends Through Multifunctional Epoxy Composition, *J. of Applied Polymer Science*, **134**(18), 44775(2017).
  8. H. R. Azimi and R. Pearson, A Mechanistic Understanding of Fatigue Crack Propagation Behavior of Rubber-Modified Epoxy Polymers, *J. of Materials Science*, **31**(14), 3777(1996).
  9. P. Rosso, L. Ye, K. Friedrich, and S. Sprenger, A Toughened Epoxy Resin by Silica Nanoparticle Reinforcement, *J. of Applied Polymer Science*, **100**(3), 1849(2006).
  10. T. H. Hsieh, A. J. Kinloch, K. Masania, A. C. Taylor, and S. Sprenger, The Mechanisms and Mechanics of the Toughening of Epoxy Polymers Modified with Silica Nanoparticles, *Polymer*, **51**(26), 6284(2010).
  11. J. B. Cho, J. W. Hwang, K. Cho, J. H. An, and C. E. Park, Effects of Morphology on Toughening of Tetrafunctional Epoxy Resins with Poly Ether Imide, *Polymer*, **34**(23), 4832(1993).
  12. R. D. Brooker, A. J. Kinloch, and A. C. Taylor, The Morphology and Fracture Properties of Thermoplastic-Toughened Epoxy Polymers, *The J. of Adhesion*, **86**(7), 726(2010).
  13. K. Mimura, H. Ito, and H. Fujioka, Improvement of Thermal and Mechanical Properties by Control of Morphologies in PES-modified Epoxy Resins, *Polymer*, **41**(12), 4451(2000).
  14. R. M. Perez, J. K. W. Sandler, V. Altstadt, T. Hoffmann, D. Pospiech, M. Ciesielski, M. Doring, U. Braun, A. I. Balabanovich, and B. Schartel, Novel Phosphorus-modified Polysulfone as a Combined Flame Retardant and Toughness Modifier for Epoxy Resins, *Polymer*, **48**(3), 778(2007).
  15. P. V. Velthem, W. Ballout, D. Dumont, D. Daoust, M. Sclavons, F. Cordenier, T. Pardoen, J. Devaux, and C. Bailly, Phenoxy Nanocomposite Carriers for Delivery of Nanofillers in Epoxy Matrix for Resin Transfer Molding(RTM)-Manufactured Composites, *Manufacturing*, **76**, 82(2015).
  16. W. B. Ying, H. S. Yang, D. S. Moon, M. W. Lee, N. Y. Ko, N. H. Kwak, B. Lee, J. Zhu, and R. Zhang, Epoxy Resins Toughened with In Situ Azide-Alkyne Polymerized Polysulfones, *J. of Applied Polymer Science*, **135**(5), 45790(2017).
  17. J. S. Bae, J. H. Bae, H. J. Woo, B. J. Lee, and E. G. Jeong, Novel Thermoplastic Toughening Agents in Epoxy Matrix for Vacuum Infusion Process Manufactured Composites, *Carbon Letters*, **21**(1), 76(2015).
  18. W. F. Brown and J. E. Srawley, Plane Strain Crack Toughness Testing of High Strength Metallic Materials, *ASTM*, **410**, 13(1966).
  19. C. D. Doyle, Estimating Thermal Stability of Experimental Polymers by Empirical Thermogravimetric Analysis, *Analytical Chemistry*, **33**(1), 77(1961).

## Authors

- 권웅 경북대학교 섬유시스템공학과 석사과정 학생  
 이민규 경북대학교 섬유시스템공학과 석사  
 한민우 경북대학교 섬유시스템공학과 석사과정 학생  
 정의경 경북대학교 섬유시스템공학과 교수