

Poly(butadiene-*g*-acrylonitrile-styrene) Core/Shell

고무에 의한 에폭시 수지의 강인화

손 성 균·김 성 태·홍 성 일·김 준 경*†·최 철 림*

서울대학교 섬유고분자공학과, *한국과학기술연구원 고분자부

(1996년 1월 20일 접수)

Toughening of Epoxy Resin by Inclusion of Poly(butadiene-*g*-acrylonitrile-styrene) Core/Shell Rubber

Sung Kyun Son, Sung Tae Kim, Sung Ill Hong, Junkyung Kim*†, and Chul Rim Choe*

Dept. of Fiber and Polymer Science, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

*Div. of Polymer Research, Korea Institute of Science & Technology, Seoul 136-791, Korea

(Received January 20, 1996)

요약: Poly(butadiene-*g*-acrylonitrile-styrene) core/shell 분말을 합성하여 이들의 shell의 화학적 조성 및 core와의 상대적 조성이 에폭시의 강인화에 미치는 영향을 검토하였다. Shell을 구성하는 acrylonitrile (AN)과 styrene (ST)의 화학적 조성은 에폭시와의 친화성에 영향을 미쳐 입자의 분산상태를 조절하며 최종 강인화도를 결정한다. 개질된 에폭시의 강인화도는 AN/ST의 조성이 15/85에서 가장 큰 값을 나타내며, 강인화재 분말을 10 wt% 첨가한 경우 20배 이상의 강인화도의 증가를 보인다. 또 개질된 에폭시의 강인화도는 core와 shell의 상대적 조성에 의해서도 영향을 받는다. 즉 고무상인 core에 대한 열가소성 수지인 shell의 상대적 조성이 증가함에 따라 고무상의 절대적 조성이 감소함에도 불구하고 강인화 에너지가 증가하며 이는 본 강인화계에서 일어나는 강인화기구들인 crack bridging과 cavitation/plastic deformation의 상호작용에 따른 상승효과에 의한 것으로 믿어진다.

ABSTRACT: Poly(butadiene-*g*-acrylonitrile-styrene) core-shell rubber particles were synthesized for the toughening of epoxy. The effects of chemical composition of shell and relative composition of core and shell were mainly investigated. The chemical composition of shell components, acrylonitrile (AN) and styrene (ST), has been found to affect the dispersion of core-shell particles, which finally control the toughness of modified epoxies. The maximum toughness was obtained at composition of 15 wt% AN with more than 20 fold increase. The toughness of modified epoxies also has been affected by the relative composition of core and shell. With an increase of the relative shell composition, the toughness increased in spite of lowering of rubbery phase composition, which might be due to the positive interaction of toughening mechanisms, such as crack bridging and cavitation/plastic deformation.

Keywords: toughening, core-shell rubber, dispersion and composition effect, toughening mechanisms.

서론

실험

에폭시 수지는 기계적 물성이 우수하고, 내약품성, 치수 안정성 등이 뛰어나기 때문에 복합재료의 매트릭스, 접착제, 전기전자 재료 등에 널리 이용되고 있다.^{1,2} 그러나 이런 여러가지 장점에도 불구하고 에폭시 수지는 강인화도, 즉 크랙의 진행에 대한 저항성이 취약하기 때문에 고성능 구조재료로의 사용에는 많은 제약을 받아 왔다. 그러므로, 고성능 구조재료로의 응용을 위하여 에폭시 수지를 강인화 시키기 위한 많은 연구가 최근 수십년간 활발히 수행되어 왔다.

에폭시 수지의 강인화는 고무, 무기 경질 입자, 열가소성 수지 등 2차 분산상을 도입하는 방법이 일반적이며, 그 중에서 고무상을 이용한 강인화 방법이 지금까지 보고된 것 중에서 가장 높은 강인화도의 증가를 보여 주고 있다.³⁻⁸ 그러나 단순 고무상의 첨가는 공정상에 어려움이 있으며, 첨가되는 고무의 취약한 물성으로 인하여 에폭시 수지의 탄성율, 항복강도 등의 기계적 물성과 유리 전이 온도의 손실을 수반한다. 그러므로 최근에는 core-shell 형태의 고무상 분말을 이용하여 에폭시 수지를 강인화 시키는 방법이 연구, 이용되고 있다. 일반적으로 core-shell 형태의 고무상 분말은 고무상인 core에 열가소성 수지로 shell을 입힌 형태로 유화 중합법에 의해 제조되며, 중합조건에 따라 분말입자 크기, core의 가교밀도, shell을 이루는 열가소성 수지의 조성 등을 독립적으로 변화시킬 수 있다. 그러므로 core-shell 형태의 고무를 이용한 강인화는 열가소성 수지인 shell의 도입으로 공정이 매우 간편해 졌으며, 강인화제를 분말상으로 첨가하기 때문에 원하는 고무상 입자크기 및 형태구조, core의 가교밀도 등을 원하는 대로 쉽게 조절할 수 있다는 장점이 있다. 더욱이 열가소성 수지인 shell의 도입으로 고무상의 첨가에 의해 발생하는 에폭시의 물성 손실을 최소화 할 수 있는 장점도 있다.

본 연구에서는 polybutadiene core에 acrylonitrile/styrene shell을 grafting시킨 core-shell 분말을 합성하여 에폭시 수지의 강인화에 사용하였으며, shell의 화학적 조성 및 shell과 core의 상대적 조성이 강인화에 미치는 영향을 강인화 기구의 관점에서 고찰하였다.

시약. 고무상 core는 polybutadiene 라텍스(제일합성)를, shell은 acrylonitrile (AN, Junsei chem.)과 styrene (ST, Aldrich chem.)를 사용하였으며 개시제는 cumene hydroperoxide (Aldrich chem.)를 사용하였다. 에폭시는 이관능성인 DGEBA 에폭시인 YD-128 (국도 화학)을 사용하였으며, 경화제로는 piperidine (Junsei chem.)을 사용하였다.

고무상 입자의 제조. Core-shell type 분말을 제조하기 위하여 유화 중합법을 사용하였으며, polybutadiene 라텍스, 탈이온수, 유화제, 개시제를 반응기에 넣고 질소 기류하에서 단량체들을 적가하면서 70 °C에서 3시간 동안 교반하며 중합을 진행하였다. 이때, shell의 조성을 변화시키기 위하여 AN과 ST의 첨가비를 35/65, 25/75, 15/85, 5/95, 0/100 (wt%)으로 변화시키며 중합을 하였다. 그리고, shell 두께의 영향을 고찰하기 위하여 core인 polybutadiene과 shell을 구성하는 단량체의 함량비를 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70 (wt%)로 각각 변화시키며 중합하였다. 중합이 끝난 후, calcium chloride 용액을 첨가하여 65 °C에서 5분간 처리하여 용집시킨 다음 증류수로 수차례 세척하고 24시간 동안 진공 건조하여 core-shell 형태의 고무상 입자를 얻었다. 입자의 합성은 적외선 흡광 분석을 하여 확인하였으며, 제조된 입자의 크기는 Malvern Autosizer를 사용하여 측정하였다.

시편제조 및 물성 평가. 에폭시 수지에 합성된 core-shell 고무 입자를 첨가하여 150 °C에서 2시간 동안 혼합하였다. 여기에 5 part의 piperidine을 경화제로 넣고 혼합 후 진공 하에서 미세기포를 제거한 다음 미리 예열시킨 틀에 부어 120 °C에서 16시간 동안 경화시켰다. 경화가 완료된 에폭시 수지의 고무상 전이온도는 95 °C이며 강인화 입자의 첨가에 의해 영향을 받지않았다. 본 연구에서는 core-shell 고무 입자의 화학적, 물리적 구조에 따른 강인화 효과를 검토하고자 하므로 첨가되는 입자의 조성은 10 wt%로 고정하였다.

본 연구에서 강인화에너지 (strain energy release rate, G_{IC})는 single-edge notched (SEN) 시편 (4 × 11 × 100 mm)을 제조하여 three-point bending

(3PB) 방법을 사용하여 시험한 후 다음의 식에 의해 구하였다.⁹

$$U = G_C \times B \times D \times \phi$$

$$\phi = 0.5 \times (a/D) + (1/18\pi) \times (2L/D) \times (a/D)^{-1}$$

여기서 U 는 하중-변형 곡선에서의 과단 에너지이고, B 는 시료의 두께, D 는 시료의 폭, a 는 초기 크랙의 길이, L 은 하중점간의 거리를 각각 나타낸다. SEN 시편의 notch는 diamond saw로 만든 pre-notch에 액체질소에 담가두었던 면도날을 삽입하여 tapping에 의해 만들었다. 3PB 시험은 Instron을 사용하였으며, 전단 속도는 50 mm/min로 고정하였다. 시편의 항복 응력과 탄성율은 일축 압축 시험을 통해 구하였다. 시험에 사용된 시료는 높이와 폭의 비가 2:1인 직육면체로 제조하였으며, Instron을 사용하여 0.5 mm/min의 전단 속도로 시험하였다.

Core-shell 고무의 합성을 확인하기 위해 투과전자현미경 (TEM)을 사용하였으며, 시편의 과단면을 관찰하여 강인화제의 분산과 강인화기구를 조사하기 위하여 전자주사현미경 (SEM)을 사용하였다. 이때 시료의 표면에 전자가 하전되는 것을 방지하기 위해 gold/palladium으로 시료 표면을 코팅하여 관찰하였다. 크랙 전단에서의 소성변형 영역 및 cavitation 영역을 관찰하기 위해 double-notched four-point bending (DN-4PB) 방법을 사용하였으며 Fig. 1에 시료의 크기와 하중 배치 형태를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 동일한 길이의 두개의 크랙을 만든 후, 하중을 가하면 두개의 크랙에 동일한 응력이 집중되며 계속 하중이 증가하면 두개의 크랙중 어느 한쪽만 과단이 일어나고 나머지 한쪽의 크랙은 진행

을 멈추게 된다. 이 정지된 크랙이 있는 시편을 petrographic polishing 방법¹³ 사용하여 박편 시편을 만들어 광학 현미경으로 관찰하였다.

결과 및 고찰

에폭시 수지의 강인화를 위하여 유화 중합법에 의해 poly(butadiene-*g*-acrylonitrile-styrene) core-shell 고무상 강인화제 입자를 합성하였으며, 제조된 입자의 조성과 성질은 Table 1에 나타내었다. Shell의 조성을 변화시키기 위하여 AN과 ST의 공급비를 달리하여 중합하였으며 그 조성에 따른 변화는 Fig. 2의 IR spectra에서 확인할 수 있다. 그림에서 보는 바와 같이 2225 cm⁻¹에서 AN의 nitrile stretching에 의한 특성 피이크와 2950 cm⁻¹와 3050 cm⁻¹에서 지방족과 ST의 방향족 C-H stretching에 의한 특성 피이크를 확인할 수 있다. AN의 함량이 증가할수록 2225 cm⁻¹에서의 특성 피이크의 강도가 강해지고 있음을 알 수 있으며, 이로부터 서로 다른 조성의 shell을 가지는 입자가 합성되었음을 간접적으로 확인할 수 있다. 합성된 입자들은 Fig. 3의 TEM 사진에서 볼 수 있는 바와 같이 구형을 이루고 있으며 또 의도한대로 core와 shell로 이루어져 있음을 볼 수 있다. 합성된 입자들은 300-350 nm 사이의 크기로 비교적 크기 분포가 균일하며 shell을 구성하는 AN과 ST의

Table 1. The Compositions of the Core-Shell Rubber Particles

Rubber code	Core/ Shell ^a	AN	ST	Solubility parameter ^b δ [(cal/cm ³) ^{1/2}] ^c	Particle size (nm)
C50AN0	50/50	0	100	9.05	322
C50AN5	50/50	5	95	9.23	322
C50AN15	50/50	15	85	9.59	321
C50AN25	50/50	25	75	9.94	322
C50AN35	50/50	35	65	10.30	323
C70AN25	70/30	25	75	9.94	304
C60AN25	60/40	25	75	9.94	316
C40AN25	40/60	25	75	9.94	330
C30AN25	30/70	25	75	9.94	336
Neat				9.66	
DGEBA					

^{a,b} Weight %.

^c Obtained by Small group method.¹⁰

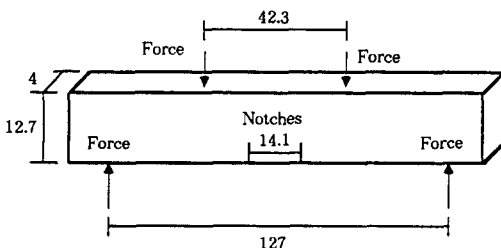


Figure 1. DN-4PB specimen geometry (unit: mm).

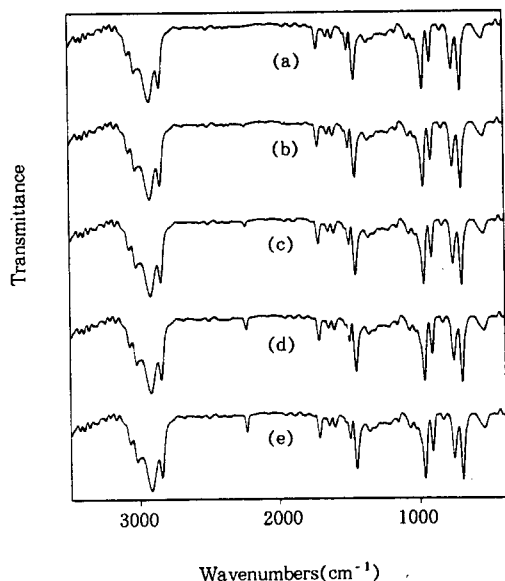


Figure 2. FT-IR spectra of core-shell rubbers with different AN content. (a) 0 wt%, (b) 5 wt%, (c) 15 wt%, (d) 25 wt%, and (e) 35 wt%.

양을 증가시키면 상대적으로 두꺼운 shell을 갖는 입자를 합성할 수 있다.

합성된 core-shell 형태 고무상 입자로 강인화된 에폭시 수지의 기계적 물성변화를 Fig. 4와 5에 나타내었다. 강인화제를 첨가하지 않은 에폭시 수지의 탄성율과 항복응력은 각각 3 GPa와 91.7 MPa을 나타내나 합성한 core-shell 고무입자 10 wt%를 첨가하면 탄성율은 약 20%, 항복응력은 10% 정도의 손실이 있다. 이러한 물성의 손실은 고무상 강인화제에서 나타나는 일반적인 현상으로, 첨가되는 고무상의 상대적으로 낮은 물성에 기인한다. 그러나 core-shell 형태의 고무를 첨가한 경우 열가소성 수지의 성질을 갖는 shell의 도입으로 인하여 polybutadiene rubber 등과 같은 순수 고무상만 첨가한 경우에 비해 물성의 손실이 적으며 이는 core-shell 고무상입자 강인화의 장점이다. Core-shell 형태의 고무상 강인화 에폭시의 경우 Fig. 4에서 보는 바와 같이 shell의 화학적 조성변화에 따라서는 에폭시의 탄성율과 항복강도가 영향을 받지 않는다.

강인화제를 첨가하지 않은 에폭시의 경우 mode I 파괴에 따른 강인화도는 185 J/m² 정도에 그치나,

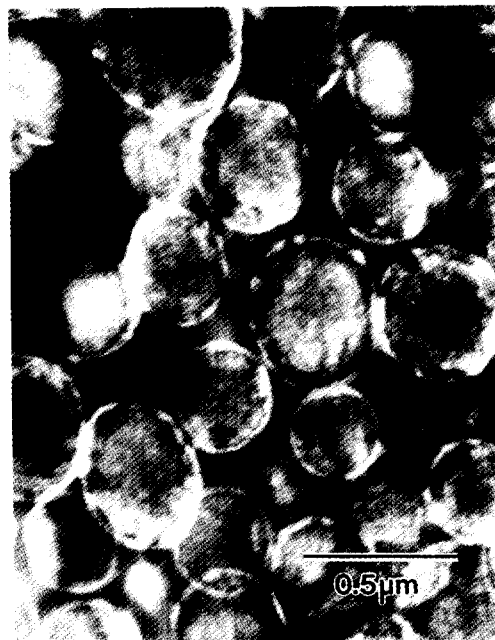


Figure 3. Transmission electron micrograph of synthesized core-shell rubber.

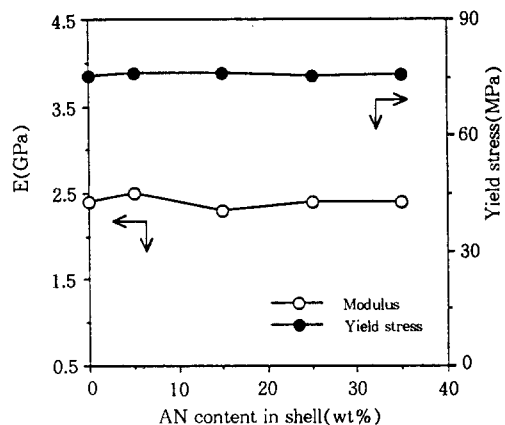


Figure 4. Effects of AN content in shell on modulus and yield stress of modified epoxies.

본 연구에서 합성한 core-shell 고무상 입자로 강인화한 경우 강인화제 함량 10 wt%에서 강인화도는 최대 20배까지 증가한다. 그러나 이 경우 증가한 강인화도는 Fig. 5에서 보는 바와 같이 강인화제 입자의 shell의 화학적 조성에 영향을 받는다. 강인화

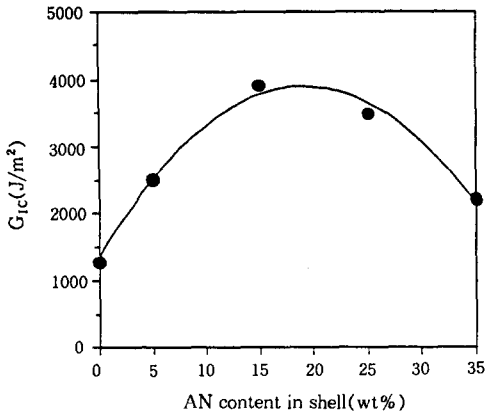


Figure 5. Effects of AN content in shell on the fracture toughness of modified epoxies.

에폭시의 강인화도는 shell에서의 AN의 함량이 증가할수록 커지다가 AN/ST의 조성이 15/85에서 가장 큰 값을 나타내며 그 이상에서는 다시 감소하는 경향을 나타낸다. 그 이유는 shell의 화학적 조성에 따른 입자의 분산상태 변화 때문으로 믿어지며 자세한 고찰은 뒤의 파단면과 그의 subsurface의 fractographic study에서 하고자 한다.

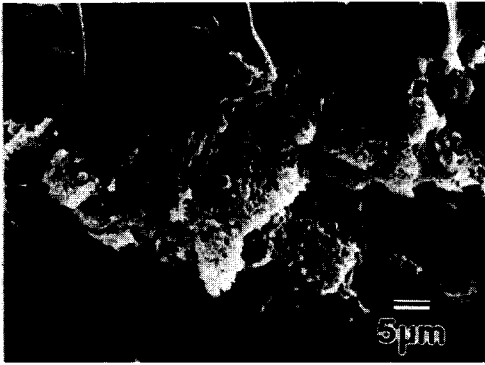
합성된 고무 입자로 강화된 에폭시의 절단면의 전자 현미경 사진을 Fig. 6에 나타내었으며 이 절단면의 형태구조는 본 강인화계에서 작용하는 여러 강인화기구를 시사해 준다. 일반적으로 보고된 바에 의하면 고무 입자의 도입에 의한 에폭시 수지 강인화의 경우, 주된 강인화 기구는 고무 입자의 공동화와 그에 따른 매트릭스의 소성변형으로 알려져 있다.⁸ 본 강인화계에서도 그림에서 보는 바와 같이, core-shell 고무 입자들의 공동화에 따른 많은 동공들을 볼 수 있으며, 그 동공이 크기가 첨가한 입자의 크기에 비해 매우 큰 것으로 미루어 보아 매트릭스인 에폭시의 소성 변형이 크게 일어났음을 알 수 있다. 그리고, 고무상 입자에 의한 crack bifurcation 현상을 볼 수 있는 데, 이는 입자의 뒷쪽에 형성된 꼬리 형태의 crack bifurcation line이 형성된 사실로부터 알 수가 있다. 이런 crack bifurcation line은 크랙이 진행 중 분산되어 있는 입자를 만났을 때 그 입자를 뚫고 지나가지 못하고 돌아간단 크랙이 응력장의 변화 때문에 입자의 후면에서 서로 다른 높이에서



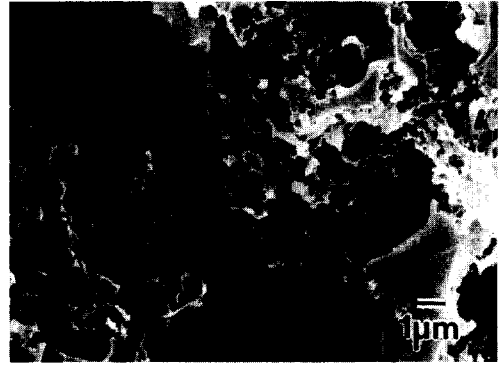
Figure 6. Scanning electron micrograph of the fracture surface of core-shell rubber modified epoxy (core/shell; 50/50 wt%, AN content in shell; 25 wt%).

만나기 때문에 생성되며 step과 welt로 구성되어 있다. 크랙이 지나간 뒤에도 절단되지 않은 입자는 진행하고자 하는 크랙의 양면을 붙잡아 줌으로서 크랙의 진행을 억제하며, 크랙 전단의 응력을 감소시키는 1차 crack bridging 효과를 나타낸다. 또 crack bifurcation line을 형성하는 welt는 크랙의 완전 절단이 일어나기 전까지 크랙을 잡아주는 2차 crack bridging 효과가 있으며 welt는 생성시 매트릭스의 소성 변형을 수반한다.

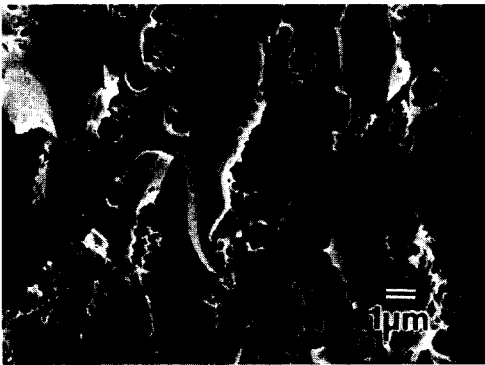
입자강화 에폭시의 경우 그 강인화도는 강인화 입자의 분산에 영향을 받는데, 일반적으로 입자가 고르게 매트릭스에 분산된 경우에 최적 강인화 효과를 기대할 수 있다. 즉, 입자의 분산 상태가 좋지 못하여 입자들이 매트릭스 내에서 뭉쳐져 있게 되면, 파괴시 크랙이 강인화제가 분산되지 않은 취약한 부분을 따라 진행되며, 고무상 강인화제의 경우 크랙 전단에서의 공동화가 충분히 일어나지 않는다. 본 강인화계에 있어서는 Fig. 7에서 보는 바와 같이 입자의 shell에서 AN 함량에 따라 입자의 분산 상태가 다를



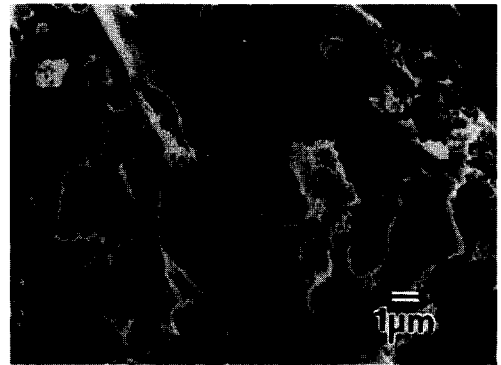
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 7. Scanning electron micrographs of the fracture surface of modified epoxy with various AN content in shell(crack propagates upwards). (a) 0 wt%, (b) 5 wt%, (c) 15 wt%, and (d) 25 wt%.

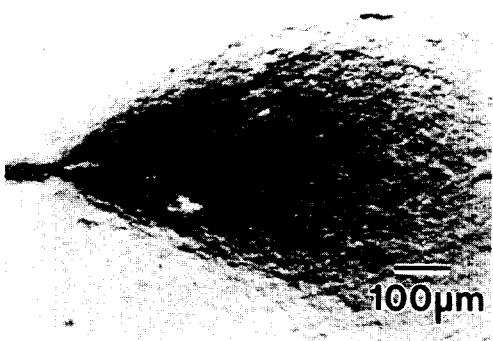
관찰할 수 있다. 입자의 분산 상태는 매트릭스와 입자 표면의 친화성에 따라 좌우된다고 할 수 있으며, 본 core-shell 형태의 입자의 경우 매트릭스와 shell의 용해도 인자 차이 및 도입된 관능기와의 용해도 인자의 변화로써 그 친화성 및 분산상태를 추론할 수 있다. 일반적으로 고분자 블렌드에 있어서 구성 고분자들 사이의 용해도 인자의 차이가 작을수록 친화성이 증가하는데, core-shell 입자강화 에폭시의 경우 매트릭스인 DGEBA 에폭시와 AN과 ST으로 구성된 shell의 용해도 인자의 차이가 작을수록 입자와 매트릭스 사이의 친화도가 증가하여 고른 분산을 얻을 수 있으리라 예측된다. Table 1의 small group method에¹⁰ 의해서 구한 각기 조성이 다른 shell의 용해도 인자를 살펴보면, AN 함량이 증가할수록 그 값이 증가하며 AN의 함량이 15 wt% 일때 shell과

에폭시 수지와와의 용해도 인자 차이가 가장 작다. 따라서 이 조성에서 분산 상태가 가장 좋으리라 예상되며 실제로 Fig. 7의 전자 현미경 사진으로부터 확인할 수 있다. 그러나 AN이 15 wt% 이상의 조성에서 다시 용해도 인자의 값 차이는 커지나 분산 상태는 같은 값 차이를 가지는 15 wt% 이하인 조성의 경우에 비해 우수한 것을 볼 수 있는데 이는 AN group의 에폭시와의 specific polar interaction 때문으로 믿어진다.

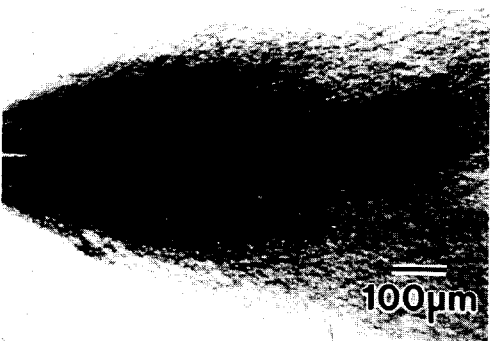
고무상 강인화계에 있어서 강인화재 입자의 분산은 그 주된 강인화 기구인 cavitation/plastic deformation에 영향을 미쳐 최종 강인화도를 결정하리라 예측되며, 이는 Fig. 8의 DN-4PB 시료의 박편 광학 현미경 사진들에서 확인할 수 있다. 그림에서 보면 크랙의 전단 부근에 어두운 영역이 존재하는데 이는



(a)



(b)



(c)

Figure 8. Optical micrographs of thin sections taken mid-plane and near the crack tip of DN-4PB samples of modified epoxy with various AN content in shell. (a) 0 wt%, (b) 5 wt%, and (c) 15 wt%.

고무상 입자의 공동화에 의해 생긴 동공에 의한 빛의 산란이 일어난 영역으로, 이는 cavitation zone이라 불린다. 일반적으로 cavitation zone의 크기는 소성

변형 영역보다는 크며 그 크기는 그 계의 강인화도와 비례한다. 즉, 큰 cavitation zone을 보이는 시편은 큰 강인화도를 나타낸다. 강인화 효과가 적은 분산이 좋지않은 시편의 경우 그림에서 보는 바와 같이 고무상의 공동화가 고르게 일어나지 못하고 뭉쳐진 형태로 일어나는 것을 알 수 있으며 그 크기도 상대적으로 작다. 그러나 위에서 언급한 바와 같이 매트릭스인 에폭시와의 우수한 친화성으로 인하여 분산이 가장 좋으며 가장 큰 강인화 효과를 보이는 시편의 경우 (Fig. 5 참조 : AN/ST : 15/85) 강인화도의 척도가 되는 cavitation zone의 크기가 가장 크며, 이러한 사실로서 분산이 강인화도를 결정하는 중요한 인자임을 확인할 수 있다.

본 연구에서 합성된 core-shell 고무상 분말을 이용한 강인화의 경우, 강인화된 에폭시의 물성은 core와 shell의 상대적 조성에 의해서도 큰 영향을 받는다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 고무상인 core에 대한 열가소성 수지인 shell의 상대적 조성이 증가함에 따라 탄성율과 항복응력이 증가하는 사실을 알 수 있는데, 이는 열가소성 수지인 shell의 조성이 증가함에 따라 상대적으로 고무상의 성질을 갖는 core 조성이 감소하기 때문으로 이 경우 강인화재 첨가에 따른 에폭시의 물성 손실을 최소화할 수 있다. 강인화도 역시 shell의 상대적 조성에 영향을 받는데 Fig. 10에서 보는 바와 같이 shell의 조성이 증가함에 따라 고무상의 절대적 조성이 감소함에도 불구하고 강인화 에너지가 증가한다. 이는 이계에서 일어나는 강인화 기구들의 positive interaction에 의한 상승작용에 의한 것으로 믿어지며 자세한 설명은 뒤에서 언급하기로 한다. 이러한 경향은 shell의 조성이 70 wt% 이상에서 변하는데, 이는 shell을 구성하는 단량체가 70 wt% 이상을 넘으면 shell의 형성에만 참여하는 것이 아니라 강인화에 기여도가 적은 그들 자체의 상도 형성하기 때문에 위에 언급한 상승효과의 손실로 강인화도가 감소하는 것으로 믿어진다.

원래 core/shell 고무 입자의 장점은 열가소성 수지인 shell의 도입으로 입자간의 응집을 방지하며 공정을 용이하게 하고자 하는 데 있다. 그러나 shell의 조성을 크게 하면 열가소성 수지 강인화계에 작용하는 새로운 강인화 기구를 도입 및 그에 따른 상승작용을 기대할 수 있다. 앞에서 언급한 바와 같이 고무

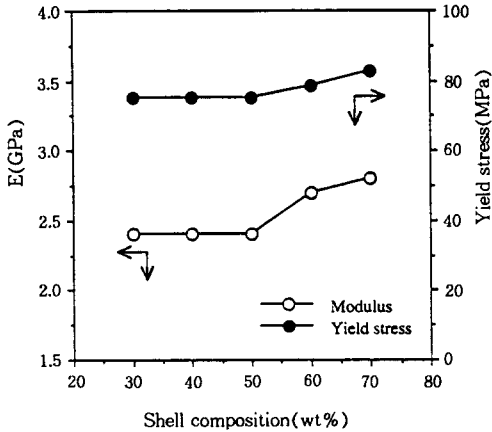


Figure 9. Effects of shell wt% in core-shell rubber on modulus and yield stress of modified epoxies.

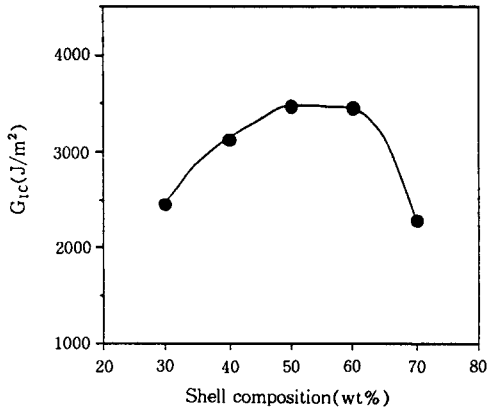


Figure 10. Effects of shell wt% in core-shell rubber on the fracture toughness of modified epoxies.

상 강인화제에 있어서 주된 강인화 기구는 고무상의 공동화와 매트릭스의 소성 변형으로 알려져 있다. 그러나 core-shell 고무상 입자에 의한 강인화제에 있어서 열가소성 수지인 shell의 조성이 커지면 shell에 의한 크랙의 진행을 저지하는 crack bridging 효과가 커지게 된다. 이렇게 shell에 의한 bridging 효과가 커지면 입자의 완전한 파단이 일어날 때 까지 크랙 전단에서의 hydrostatic stress component가 계속적으로 증가하게 된다. 이처럼 증가된 hydrostatic stress component는 비결정성 고분자인 에폭시의 항복 거동에 영향을 미치며, 그 변형 거동은 다음과 같이 변형된 Von Mises식으로부터 예측할 수 있다.¹¹

$$\tau_{vm} = \tau_y - \mu_m p$$

$$p = (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)/3$$

여기서 τ_{vm} 은 von Mises shear stress이고, τ_y 는 yield stress under pure shear, μ_m 은 물질 상수이고, p 는 hydrostatic stress를 나타낸다.¹² 위의 식에서 보는 바와 같이 shell의 bridging에 의해 크랙 전단에서의 hydrostatic stress component가 증가하게 되면 매트릭스인 에폭시의 소성 변형에 필요한 응력이 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 bridging에 의한 항복응력의 감소는 강인화도의 증가와 직결되며, 더 나아가 크랙 전단에 생기는 소성 변형 영역에 커다란 영향을 미친다. 즉 다음 식에서 보는 바와 같이 plastic zone의 크기는 항복응력의 제곱에 반비례한다.

$$(\sigma_{yu}/\sigma_{ym})^2 = r_{ym}/r_{yu}$$

여기서 σ_{yu} 와 σ_{ym} 은 순수 에폭시와 강인화된 에폭시 수지의 항복응력을, r_{yu} 과 r_{ym} 은 순수 에폭시와 강인화된 에폭시 수지의 plastic zone의 두께를 각각 나타낸다. 이런 bridging에 의한 상승작용은 Fig. 11에서 보는 바와 같이 소성 변형과 직접적인 관계가 있는 cavitation zone의 크기가 shell의 조성이 증가함에 따라 증가하는 사실로서 확인할 수 있다.

결론

유화중합법으로 합성한 poly(butadiene-*g*-styrene-acrylonitrile) core-shell 고무상 입자는 에폭시의 강인화에 우수한 효과를 나타낸다. 합성된 입자는 shell을 구성하는 AN과 ST의 화학적 조성 및 core에 대한 shell의 상대적 조성에 따라 각기 다른 강인화 효과를 나타낸다.

강인화제로 사용된 입자의 shell의 조성을 변화시키면 매트릭스인 에폭시와의 친화성의 변화로 입자의 분산 상태가 영향을 받으며, 입자의 분산은 그 주된 강인화 기구인 cavitation/plastic deformation에 영향을 미쳐 최종 강인화도를 결정한다. 강인화 효과가 적은 분산이 좋지 않은 시편의 경우 고무상의 공동화가 고르게 일어나지 못하고 뭉쳐

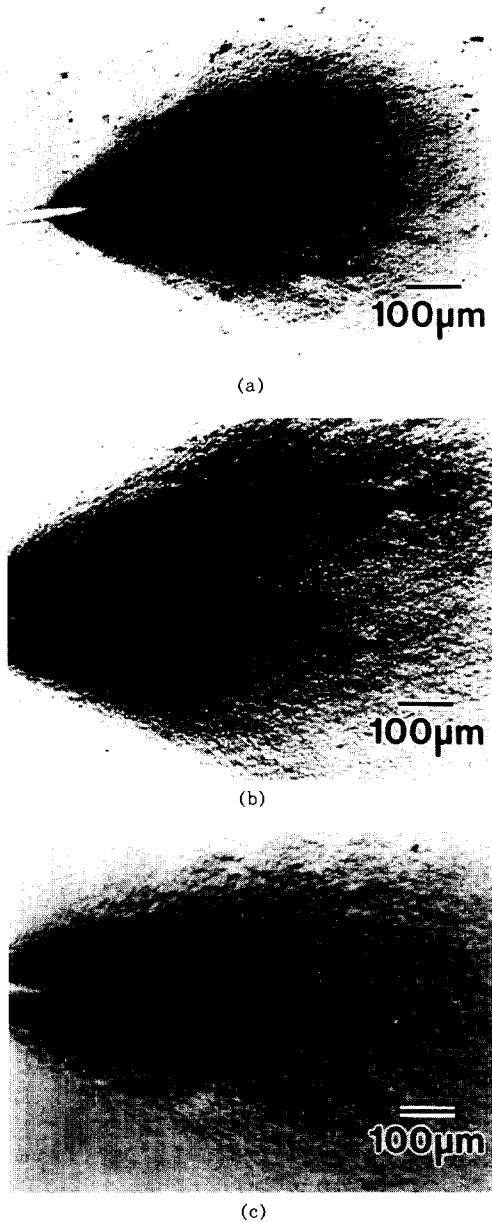


Figure 11. Optical micrographs of thin sections taken mid-plane and near the crack tip of DN-4PB samples of modified epoxy with various core/shell ratio. (a) 70/30, (b) 50/50, and (c) 30/70 (AN content in shell; 25 wt%).

진 띠 형태로 일어나며 그 영역의 크기도 상대적으로 작으나 분산이 우수하여 가장 큰 강인화 효과를 보이

는 시편의 경우 (AN/ST:15/85) 공동화가 균일하게 일어나며 그 영역의 크기가 가장 크다.

에폭시의 강인화도는 core에 대한 shell의 상대적 조성에 따라서도 영향을 받으며 shell의 조성이 증가함에 따라 고무상의 절대적 조성이 감소함에도 불구하고 강인화 에너지가 증가한다. 이는 이계에서 일어나는 강인화기구들인, 열가소성 수지인 shell에 의한 crack bridging mechanism과 고무상인 core에 의한 cavitation/plastic deformation mechanism의 positive interaction에 의한 상승작용에 의한 것으로 믿어진다.

원래 core/shell 고무 입자의 장점은 열가소성 수지인 shell의 도입으로 입자간의 응집을 방지하며 공정을 용이하게 하고자 하는데 있으나 본 연구에서와 같이 core-shell의 조성 제어를 통하여 최적 분산, 최대 강인화, 물성 손실의 최소화, 더 나아가 강인화 기구들의 상승작용 유도 등 또 다른 여러 장점을 부여할 수 있다.

참 고 문 헌

1. W. G. Potter, "Epoxy Resins", Springer, New York, 1970.
2. H. Lee and K. Neville, "Handbook of Epoxy Resins", McGrawhill, New York, 1967.
3. R. A. Pearson and A. F. Yee, *J. Mater. Sci.*, **21**, 2462 (1986).
4. R. A. Pearson and A. F. Yee, *J. Mater. Sci.*, **21**, 2475 (1986).
5. R. A. Pearson and A. F. Yee, *J. Mater. Sci.*, **21**, 2471 (1986).
6. K. Mizutani, *J. Mater. Sci.*, **28**, 2178 (1993).
7. W. D. Bascom, *J. Mater. Sci.*, **16**, 2657 (1981).
8. S. C. Kunz, *J. Mater. Sci.*, **16**, 3141 (1981).
9. E. Plati and J. G. Williams, *Polym. Eng. Sci.*, **15**, 470 (1975).
10. P. A. Small, *J. Appl. Chem.*, **3**, 71 (1953).
11. P. B. Bowden, in "The Physics of Glass Polymer", ed. by R. N. Haward, Applied Science Publishers Ltd., London, 1975.
12. J. N. Sultan and F. J. McGarry, *Polymer Eng. Sci.*, **13**, 29 (1973).
13. A. S. Holik, R. P. Kambour, S. Y. Hobbs, and D. G. Fink, *Microstruct. Sci.*, **7**, 357 (1979).