

열가소성 수지 분말을 이용한 에폭시 수지의 강인화 : 에폭시 가교도 및 분말 형태구조 효과

김준경[†] · 김성태 · 최철림 · 노승언* · 이명천*

한국과학 기술 연구원, *동국대학교 화학공학과

(1994년 8월 31일 접수)

Toughening of Epoxy by Inclusion of Thermoplastic Particles : Effect of Crosslinking Density of Epoxy and of Particle Morphology

Junkyung Kim[†], Sung Tae Kim, Chul Rim Choe, Sunguen Rho*, and Myungchun Lee*

Korea Institute of Science and Technology

*Department of Chemical Engineering, Dong Kook University

(Received August 31, 1994)

요 약 : 에폭시 수지의 강인화를 위하여 용해-결정화법으로 제조한 폴리부틸렌테레프탈레이트와 나일론 분말을 강인화제로 사용하였다. 이 경우 에폭시 고유의 탄성율이나 항복강도 등의 물성 손실 없이 강인화제의 첨가량이 증가할수록 강인화도가 증가하였으며 이용된 열가소성 수지 분말들의 미세 형태구조, 각 수지들의 에폭시와의 친화성, 그리고 에폭시 수지의 점도 및 가교도가 강인화 및 강인화 기구에 미치는 영향을 각각 검토하였다. 열가소성 수지 분말을 이용한 강인화의 경우 효과적인 강인화를 위하여 강인화제 분말의 치밀한 형태구조가 요구되며 그 형태구조가 치밀하지 않는 경우, 에폭시 수지와의 친화력이 클수록, 그리고 에폭시 수지의 점도가 작을수록 강인화 효과가 감소함을 알았다.

Abstract : Poly(butylene terephthalate) and nylon 6 particles made by the dissolution - recrystallization method were used for toughening of brittle epoxies. With inclusion of these particles, the fracture toughness of epoxy was enhanced without loss of its inherent properties, such as modulus and yield stress. Factors affecting the toughness of epoxies are investigated, which are crosslinking density of epoxy, morphology of particles, and their compatibility with epoxy. Dense structure of thermoplastic particles are essentially required for effective toughening. When the particles have a coarse structure, the toughening effect decreases with an increase of compatibility with epoxy.

Keywords : toughening, thermoplastic particles, epoxy.

서 론

에폭시 수지는 기계적 물성이 우수하며 내화학성, 치수안정성 등이 탁월하여 지난 20년 동안 섬유강화 복합재료의 매트릭스로 각광을 받아왔으며 그 우수한 물성을 이용하여 일반 레저 분야 뿐 아니라 자동차, 항공기 분야 등에도 그 이용이 확산되고 있다.¹ 그러나 에폭시 수지는 위에 언급한 여

러가지 장점에도 불구하고 낮은 강인성으로 인하여 고성능 구조재료로의 이용에 크게 제약을 받아 왔으므로 그 강인화도를 증가시키기 위한 연구가 집중적으로 수행되어 왔다.

에폭시를 강인화 시키는 방법으로는 2차 분산상을 도입하는 방법이 일반적이며, 사용되는 물질에 따라 고무,^{3~6} 무기경질 입자,^{7~11} 열가소성수지^{2,12~15}

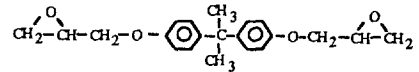
등으로 나눌 수 있다. 고무상을 이용한 에폭시의 강인화는 지금까지 보고된 것 중에서 가장 높은 강인화도의 증가를 보여주고 있다. 그러나 고무상의 첨가는 에폭시의 기계적 물성과 유리전이온도를 떨어뜨리며 에폭시의 가교밀도가 높아질수록 그 효과가 감소하는 단점이 있다.^{4,16} 무기경질 입자는 높은 강인화 효과는 없으나 기계적 물성이나 유리전이온도의 손실을 수반하지 않으며 열팽창계수의 감소 등과 같은 장점이 있다.⁹ 그러나 에폭시와 무기경질입자의 큰 밀도차이 때문에 발생하는 공정의 어려움이 큰 단점으로 알려져 있다.⁷

최근에는 열가소성수지를 이용한 에폭시의 강인화에 대한 연구가 많이 진행되고 있는 데 이는 열가소성 수지를 이용할 경우 고무나 무기경질입자를 이용한 강인화에서 나타나는 단점을 극복할 수 있기 때문이다.^{2,13,26~29} 열가소성 수지를 이용한 강인화중 효과가 있는 것으로 보고된 방법은 수지를 분말 상으로 첨가하는 방법으로 그 장점은 강인화제 분말의 형태 구조 및 물성 조절의 용이성과 공정의 간편성에 있으나 분말의 제조 공정이 복잡하며 대량생산이 어렵다는 단점이 있다.

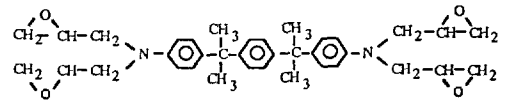
본 실험에서는 새로운 분말제조 방법인 용해-결정화법¹⁷으로 만들어진 폴리부틸렌테레프탈레이트와 나일론 분말을 에폭시 수지의 강인화에 이용하였으며 분말 미세 구조 및 에폭시 가교밀도가 강인화에 미치는 영향을 연구, 검토 하였다.

실 험

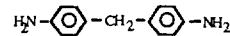
원 료. 에폭시 매트릭스로는 이관능성 에폭시인 DGEBA(국도화학 : YD128)와 사관능성 에폭시(Shell사 : HPT1071)를 사용하였다. 이관능성 및 사관능성 에폭시에 사용된 경화제로는 4,4'-diaminodiphenylmethane (DDM)과 Shell사의 HPT1062를 사용하였으며 각각의 최적혼합비는 20phr 과 65phr이다. 사용된 에폭시와 경화제의 화학식은 Fig. 1에 나타내었다. 에폭시 수지의 강인화를 위하여 사용된 강인화제는 결정성 열가소성



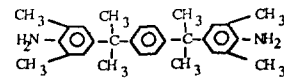
DGEBA : diglycidyl ether of Bisphenol A



HTP1071



DDM: 4,4'-diamino diphenyl methane



HTP1062

	Composition	Curing schedule
Difunctional Epoxy	DGEBA(100)/	80 °C (2hr)/
	DDM(20)	150 °C (2hr)
Tetrafunctional Epoxy	HTP1071(100)/	150 °C (2hr)/
	HTP1062(65)	180 °C (2hr)

Fig. 1. Chemical structures of materials.

수지인 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT)와 나일론 6를 용해-결정화법으로 분말상 제조하여 사용하였다.¹⁷ 용해-결정화법은 분말을 만들고자 하는 수지를 고온에서 용매에 녹인 후 냉각과정에서 재결정화하여 상분리시킨 다음 용매만을 세척용 용매로 세척하여 분말을 만드는 방법이다. 각 수지는 재결정시 분리된 구정으로 상분리가 일어나기 때문에 용매만을 세척하여 얻은 분말은 Fig. 2에서 보는 바와 같이 구형을 하고 있다. 각각의 분말은 각각 독립된 구정이며 이는 각 분말이 편광현미경 하에서 Maltes cross를 보이는 사실로서 확인된다. 냉각시 구정의 생성을 방해하지 않기 위하여 교반은 하지 않았으며 냉각속도는 분당 10 °C 였다. 본 실험에는 평균 15 μm의 크기를 가지는 분말을 사용하였으며 에폭시와는 상온에서 혼합하였다. 이관능성 에폭시는 80 °C에서 2시간 경화 시킨 후 150 °C에서 2시간 후경화시켰으며, 사관능성 에폭시는 150 °C에서 2시간, 180 °C에서 2시간 후경화시켰다.

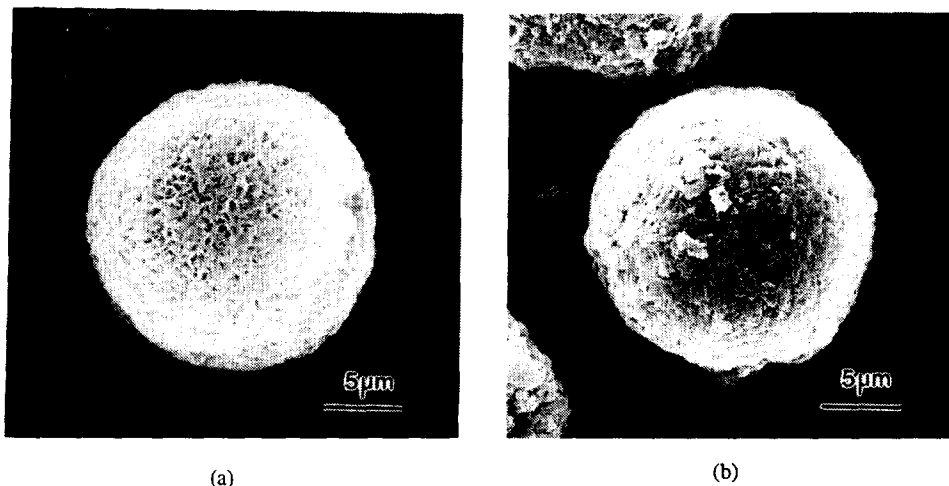


Fig. 2. Scanning electron micrographs of (a) PBT and (b) nylon particles made by dissolution recrystallization method.

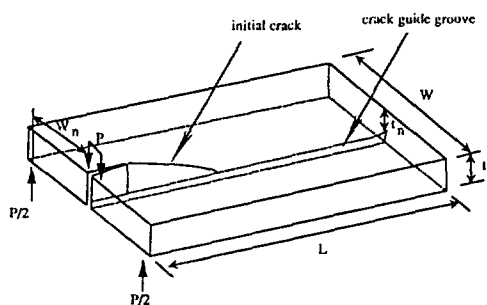


Fig. 3. Double torsion specimen geometry.

물성의 측정. 제조된 매트릭스의 강인화도는 double torsion (DT) 시험방법을 사용하여 측정하였다. Fig. 3에 DT 시편의 형태와 하중의 배치모양을 도식화하였다. 그림에서 보는 바와 같이 크랙의 진행을 유도하기 위하여 시편의 한쪽면 중앙에 crack guiding groove를 시편두께의 절반정도의 깊이로 파내었으며 초기크랙은 면도칼로 인위적으로 만들었다. DT 시험에는 Instron을 사용하였으며 이 때 전단 속도는 1mm/min로 고정하였다. DT 시험방법은 강인화도를 시편의 크랙길이에 관계없이 측정할 수 있는 장점이 있으며 강인화도는

하중-변형 곡선의 최대 절단하중값, P_c 로부터 쉽게 구할 수 있다.^{2,5,13} DT 방법으로 측정되는 강인화도, 즉 stress intensity factor (K_{IC})와 strain energy releasing rate (G_{IC})는 아래의 식 (1), (2)로부터 각각 계산하였다.

$$K_{IC} = P_c W_n [3(1+\nu)/Wt_n^3]^{1/2} \quad (1)$$

$$G_{IC} = (EP_c)^2 / 2 \quad (2)$$

여기서 W , t , t_n 은 각각 시편의 폭, 두께, 실제 절단이 일어나는 두께를 나타내며 W_n 은 하중점 간의 거리, ν 는 poisson's ratio, 그리고 E 는 Young's modulus 를 나타낸다 .

항복강도 및 탄성율은 일축압축실험을 하여 측정하였으며 시편은 직육면체로 높이와 폭의 비는 약 2:1이었다. 측정기기는 Instron을 사용하였으며 이 때 시험속도는 0.5mm/min이었다.

용해-결정화법으로 제조된 PBT와 나일론 6 분말의 열적성질의 변화는 Differential Scanning Calorimeter(DSC)를 이용하여 조사하였으며 이 때 가열속도는 10°C/min이었다. 유리전이온도는 Dynamic Mechanical Thermal Analyzer(DMTA)를 이용하였으며 이 때 진동수는 10 Hz 였다.

Table 1. Thermal Properties of PBT and Nylon 6 Resins before and after Powder Making Process

	PBT		Nylon 6	
	Resin	Powder	Resin	Powder
Heat of Fusion (J/g)	15.1	21.6	19.2	34.5
Melting Temperature (°C)	227.9	227.3	225.9	225.6

Fractographic study. DT 시험방법에서 만들어진 순수 에폭시와 두가지 열가소성 수지 분말을 이용한 강화 에폭시의 절단면을 Scanning electron microscopy(SEM)를 이용하여 관찰함으로써 강인화제의 분포상태 및 강인화 기구를 조사하였다. 전자들이 시편의 절단면에 하전되는 것을 방지하기 위하여 시료 표면을 Gold/Palladium으로 코팅하여 사용하였다.

결과 및 고찰

본 실험에서 사용된 PBT와 나일론 6의 분말을 제조하는데 사용된 용해-결정화법은 균일한 크기 분포, 분말의 크기 제어, 간편한 공정, 그리고 대량 생산이 가능한 장점이 있다.¹⁷ Fig. 2 에서 보는 바와 같이 제조된 분말은 모두 구형을 하고 있으나 그 입자 구조가 매우 거친 것을 볼 수가 있다. DSC로 측정한 PBT와 나일론 6의 원수지와 제조된 분말의 용융온도와 용융열을 Table 1에 나타내었다. 표에서 보는 바와 같이 분말제조 공정 후의 PBT와 나일론 6의 용융온도는 변화가 없는 것을 알 수 있으나, 용융열은 원수지보다 PBT의 경우에는 약 45%, 나일론 6의 경우에는 약 80%가 증가했다. 이것은 용해-결정화법으로 만들어진 분말이 용액 상에서 결정화가 이루어지기 때문에 용융 상에서 결정화된 원수지보다 결정화도가 크기 때문이다.

이관능성 에폭시인 DGEBA의 유리전이온도, 항복강도, 탄성율, 그리고 강인화도는 각각 153°C, 111MPa, 2.6GPa, 그리고 200J/m²을 나타낸다.

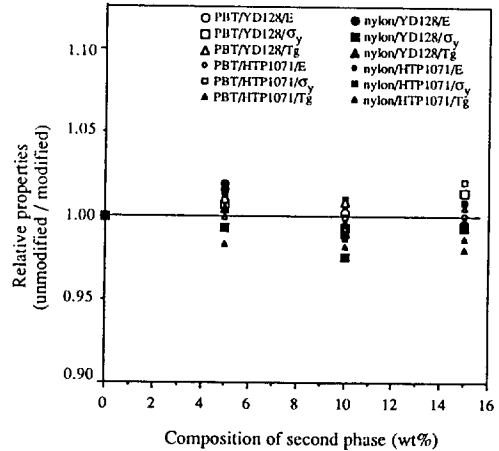


Fig. 4. Relative property changes of toughened epoxies (E : modulus, T_g : glass transition temperature, σ_y : yield stress).

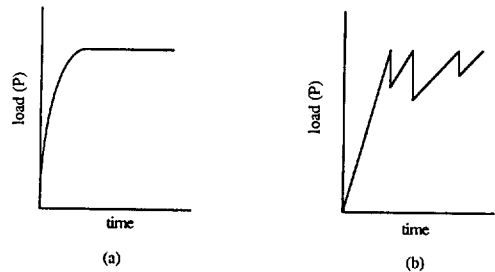


Fig. 5. Schematic load-time curves for double torsion(DT) specimens : (a) stable crack propagation and (b) unstable crack propagation.

사관능성 에폭시인 HPT1071의 유리전이온도, 항복강도, 탄성율은 각각 230°C, 140MPa, 2.9GPa로 이관능성의 에폭시에 비해 크나 강인화도는 50J/m²로 이관능성의 에폭시에 비해 작은 값을 나타내는데 이는 사관능성 에폭시의 상대적으로 큰 가교밀도 때문이다.

이차상으로 고무를 첨가한 강인화 에폭시는 그 첨가량의 증가에 따라 유리전이온도 등의 열적성질과 항복강도, 탄성율 등의 기계적 물성이 연속적으로 감소한다.^{3~6} 그러나 본 실험에서와 같이 열적, 기계적 물성이 우수한 열가소성수지들을 강인화제로 첨가한 경우 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 에폭시

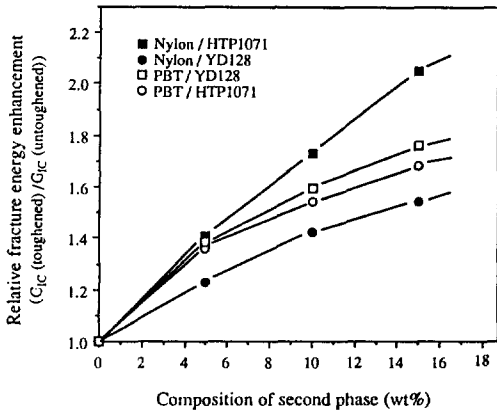


Fig. 6. Relative fracture toughness enhancement of toughened epoxies.

수지의 가교밀도에 관계가 없이 강인화제의 첨가에 따른 강화 에폭시의 유리전이온도와 같은 열적 성질과 탄성을, 항복강도와 같은 기계적 물성의 손실이 나타나지 않는 것을 알 수 있다.

DT 시험에 의한 에폭시의 파괴거동의 예를 Fig. 5에 도식화하였다. 그림에서 보는 바와 같이 크랙의 성장은 연속적인 안정한 형태와 불연속적인 불안정한 형태로 나눌 수 있다. 이러한 에폭시의 파괴거동은 사용한 에폭시와 경화제의 종류, 경화제의 양, 경화온도, 그리고 경화시간같이 물성에 영향을 미치는 조건 뿐 아니라, 시험조건에 의해서 변하기도 한다.^{19~23} 연속적이며 안정한 크랙 성장 거동은 대개 에폭시의 가교밀도가 높거나, 빠른 시험속도, 그리고 낮은 온도와 같은 시험조건에서 발생하는 경향이 있으며 불안정한 크랙 성장거동은 이와 반대조건인 비교적 작은 가교밀도를 갖는 에폭시나, 낮은 시험속도와 높은 온도에서 발생하는 경향이 있다. 이것은 에폭시의 항복강도가 낮은 시험속도와 높은 온도에서 감소하므로 크랙의 진행이 시작되기 전에 크랙전단에서 많은 에너지를 흡수하는 소성변형이 용이하게 일어나기 때문인 것으로 알려져 있다.²² 본 실험에 이용된 이관능성 에폭시는 Fig. 5(b)와 같은 불안정한 크랙 성장 형태를 보이며 가교밀도가 높은 사관능성 에폭시의 경우, 높은 가교밀도에 따른 높은 항복강도로 인하여

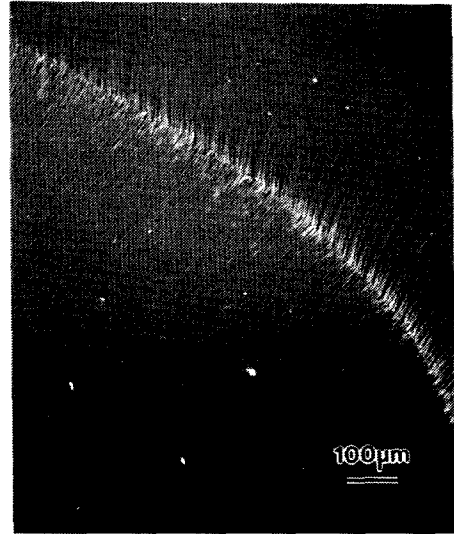


Fig. 7. Scanning electron micrograph of fracture surface of DGEBA epoxy broken by DT test.

Fig. 5(a)와 같은 안정한 크랙 성장 형태를 나타낸다.

강인화도의 경우, Fig. 6에서 보는 바와 같이 PBT와 나일론 6 분말의 첨가량이 증가할수록 에폭시의 강인화 에너지가 증가한다. 본 강인화제에 있어서 강인화 효과는 그림에서 보는 바와 같이 일 반적인 경향과 반대로 가교밀도가 낮은 이관능성 에폭시의 경우보다 가교밀도가 높은 사관능성 에폭시의 경우에 강인화 효과가 더 큰 것을 볼 수가 있는데 이에 대한 자세한 고찰은 뒤의 절단면의 형태와 연관하여 자세히 언급하고자 한다.

Fig. 7은 DT 시험방법으로 절단된 이관능성 에폭시 매트릭스의 파괴면의 SEM 사진으로 crack arrest band를 보여준다. 불안정한 파괴거동을 보였던 이관능성 에폭시의 경우 그 절단면에 여러개의 crack arrest band가 나타나며 각 band는 Fig. 5(b)의 하중-변형 곡선의 각 최대점과 1 : 1 대응한다. 그러나 안정한 형태의 파괴거동을 보였던 사관능성 에폭시의 경우 절단면에서의 crack arrest band는 찾아보기 어렵다.

Figs. 8과 9는 10wt%의 PBT 분말을 첨가한 강화 에폭시의 절단면을 찍은 SEM 사진들이다.

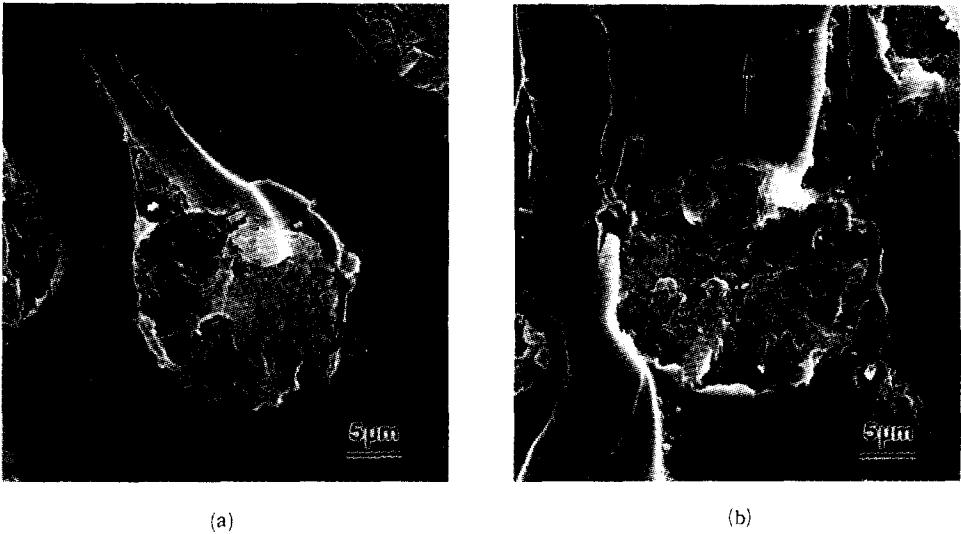


Fig. 8. Scanning electron micrographs of fracture surface of PBT-toughened epoxy : (a) YD 128 system and (b) HPT 1701 system(Arrows indicate the crack propagation directions).

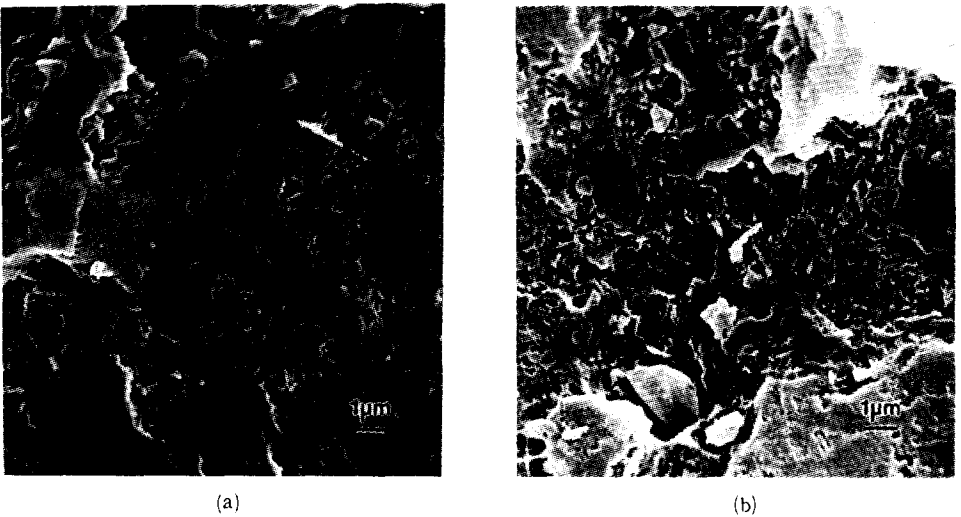


Fig. 9. Scanning electron micrographs showing ductile fracture of PBT particles in toughened epoxies : (a) YD 128 system and (b) HPT 1071 system.

Fig. 8에서 보는 바와 같이 PBT와 에폭시 간의 계면 접착력은 매우 우수하며 PBT 입자의 뒷쪽에 꼬리형태의 crack bifurcation line이 형성된 것을 볼 수 있다. 이러한 crack bifurcation line은 크랙이 진행 중 분산되어 있는 강인화제를 만났을 때

그 강인화제를 뚫고 지나가지 못하고 돌아나간 크랙이 응력장의 변화 때문에 입자의 후면에서 서로 다른 높이에서 만나기 때문에 생성되며 step과 welt로 구성되어 있다.²⁴ 크랙이 돌아나간 후에 절단되지 않은 입자는 절단된 크랙의 양면을 붙잡아

중으로서 크랙의 진행을 억제하며, 크랙 전단의 응력을 감소시키는 1차 크랙 bridging 효과를 나타낸다. 1차 크랙 bridging 효과는 입자와 매트릭스의 계면결합력과 입자의 강도가 주요인자로 작용한다.²

Crack bifurcation line을 구성하는 welt는 크랙이 충분히 열려 완전한 절단이 일어나기 전까지 크랙의 양면을 붙잡고 크랙의 진행을 억제하는 2차 크랙 bridging 효과를 나타내는 것으로 알려져 있으며 welt는 생성될 때 매트릭스의 소성변형을 동반한다.¹³ 용매-비용매법으로 만들어진 PBT 분말은 크랙과 만났을 때 에너지 흡수가 큰 자체의 소성변형을 일으킨다고 보고되었다.^{2,13} 그러나 이와 달리 용해-결정화법으로 제조된 PBT 분말은 절단시 Fig. 9에서 보는 바와 같이 pull-out 같은 입자 자체 소성변형이 작게 일어난다. 이로 미루어 용해-결정화법으로 제조된 PBT 분말은 크랙에 대한 저항성이 용매-비용매법으로 제조된 입자에 비해 약한 것으로 믿어지며 이는 용해-결정화법으로 제조된 PBT 분말에 의한 강인화도가 용매-비용매법으로 제조된 분말에 의한 강인화도에 비해 작다는 사실과 일치한다.

PBT를 이용한 강인화의 경우, 작용하는 강인화 기구들로는 (1) crack bifurcation, (2) primary & secondary crack bridging, (3) ductile fracture of PBT, 그리고 (4) phase transformation toughening 등으로 알려져 있다.^{2,13} 그러나 본 실험에 이용된 용해-결정화법으로 제조된 PBT 입자에 의한 강인화도의 증가는 용매-비용매법으로 제조된 분말에 의한 강인화도 증가의 약 20% 정도에 머물고 있으며,² 위에 언급한 기구들의 강인화에 대한 기여도 역시 매우 작은 것을 볼 수 있다. 이러한 강인화 효과의 감소 및 강인화 기구의 억제 이유로서 두가지 가능성들을 고려할 수 있다. 첫째는, 분말의 제조 시 분자량의 감소에 따른 강도 등의 기계적 물성의 손실이 발생하여 강인화제의 효과가 감소하는 경우를 들 수 있다. 제조된 분말 자체의 기계적 물성을 측정하는 것은 실제적으로

불가능하다. 그러나 Fig. 8에서 보는 바와 같이 PBT 입자 뒤에 crack bifurcation line이 생성되는 것으로 미루어 보아 충분한 crack shielding 효과가 있는 것으로 믿어지며, 또 Table 1에서 보는 바와 같이 열적 성질의 손실이 전혀 없다는 사실을 고려해 볼 때 첫번째 가능성은 배제할 수 있다. 둘째는, PBT 입자에 의한 강인화 기구가 어떤 이유로 인하여 억제되는 경우를 고려할 수 있다. 용해-결정화법으로 제조된 입자는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 치밀하지 못한 구조를 가지고 있으므로 혼합 및 경화과정 중 에폭시 단분자들이 입자의 부정형 부분이나 치밀하지 못한 구조 사이로 침투해 들어 갈 가능성이 매우 크다. 이 경우 경화과정 중 PBT 입자 안에서도 경화가 일어나 3차원 망상구조를 형성하며 이로 인하여 PBT 입자 자체가 취약해져 강인화제로서의 역할을 제대로 수행하지 못하게 된다.

위에서 언급한 두번째 가능성은 PBT의 강인화 효과가 가교밀도가 큰 사관능성 에폭시에 더 큰 사실과 그 절단면의 형태구조로부터 간접적으로 확인될 수가 있다. Fig. 6에서 보듯이 사관능성 에폭시의 경우 이관능성 에폭시에 비해 높은 가교밀도 때문에 절대 강인화도는 작으나 PBT에 의한 강인화 효과는 오히려 약 10% 정도 크다. 이는 사관능성 에폭시의 경우, 그 분자량이 이관능성 에폭시보다 크므로 PBT 입자 속으로 침투가 이관능성 에폭시에 비해 상대적으로 어렵기 때문에 강인화 기구의 억제효과가 작으며 그에 따라 강인화 효과가 크게 나타나는 것으로 믿어진다. 또 Fig. 9의 SEM 사진에서 보는 바와 같이 경화 후 사관능성 에폭시 내에서의 PBT 입자 절단면의 morphology는 이관능성 에폭시 계에 비해 PBT 입자의 절단에 따른 소성변형이 더 큰 것을 볼 수가 있는데 이는 위에서 언급한 대로 에폭시의 입자 속으로의 침투가 어렵기 때문이다.

에폭시가 PBT 입자 속으로 침투하여 3차원 망상구조를 생성한 경우에 위에 언급한 여러 강인화 기구의 억제외에 PBT의 주된 강인화 기구로 알려

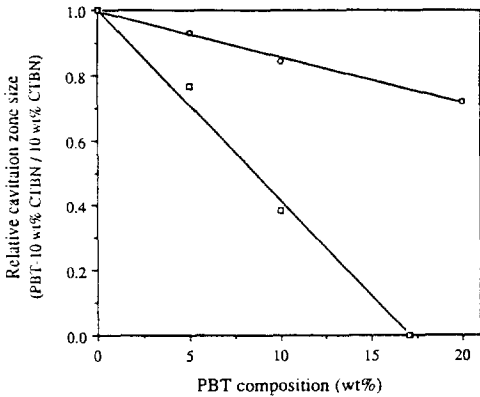
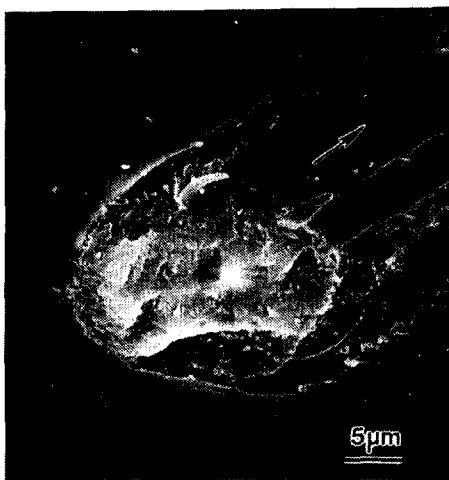


Fig. 10. Relative cavitation zone size of PBT/CTBN-toughened epoxies: (o) particles made by dissolution-recrystallization method and (□) particles made by solvent-nonsolvent method (data from reference 13).

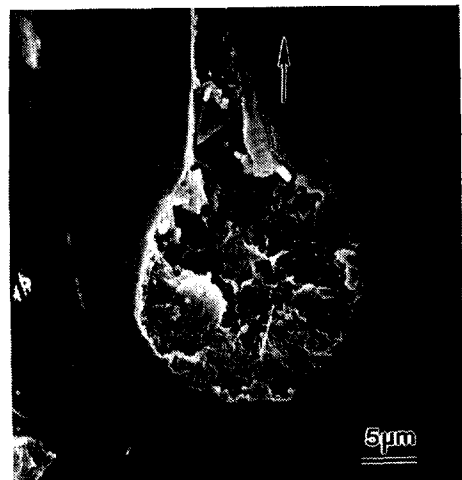
져 있는 상변형 강인화 기구^{2,13}가 크게 억제되며 이것이 강인화 효과 감소의 주된 원인으로 믿어진다. 상변형 강인화 기구는 zirconium oxide를 이용한 세라믹 물질의 강인화에서 발견된 기구로서 한 결정구조가 가해지는 응력에 의해 다른 결정구조로 부피증가를 수반하며 상변형이 일어나는 경우에 나

타난다.^{30,31} PBT의 경우 응력에 의해 α -결정구조가 β -결정구조로 변하면서 부피증가를 수반하므로 상변형 강인화 기구가 작용한다.^{32~34} 이 상변형 강인화 기구의 억제는 Fig. 10에 보여주는 결과에서 확인될 수 있다. 그림에서의 relative cavitation zone size는 PBT/에폭시의 혼합물에 carboxyl-terminated butadiene and acrylonitrile copolymer (CTBN) rubber를 추가로 첨가한 시편의 절단 후의 CTBN에 의한 cavitation zone의 크기를 순수 CTBN 강화 에폭시의 cavitation zone 크기로 나눈 값으로서 그 값이 클 수록 PBT의 상변형이 적게 일어난 것을 간접적으로 시사해 준다.^{13,25} 그림에서 보는 바와 같이, 용해-결정화법으로 제조한 PBT 입자를 강인화제로 이용했을 경우 용매-비용매법으로 제조한 분말에 의한 강인화에 비해 매우 작은 상변형이 일어남을 알 수 있다. 그러므로 본 실험에서의 약화된 강인화 효과는 에폭시들이 PBT 입자 안으로 침투, 경화로 인하여 위에 언급한 강인화 기구들을 억제시키기 때문으로 결론지을 수 있다.

Figs. 11과 12는 나일론 분말을 첨가한 강화 에폭시의 절단면의 SEM 사진들로서 나일론 입자 뒤에 crack bifurcation line을 포함한 여러개의 이



(a)



(b)

Fig. 11. Scanning electron micrographs of fracture of nylon-toughened epoxy : (a) YD 128 system and (b) HPT 1071 system (Arrows indicate the crack propagation directions).

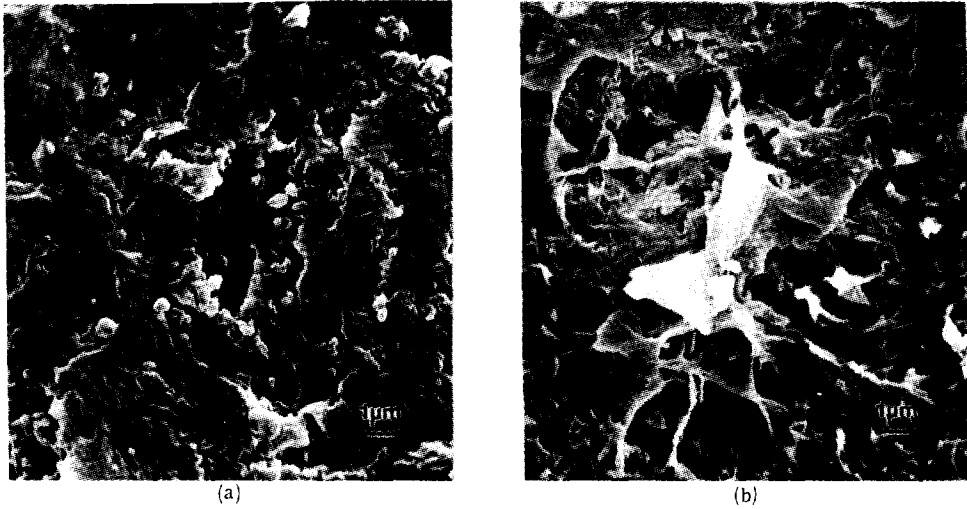


Fig. 12. Scanning electron micrographs showing ductile fracture of nylon particles in toughened epoxies: (a) YD 128 system and (b) HPT 1071 system.

차 crack이 나타나는 secondary fracturing기구를 볼 수 있다. 나일론을 이용한 강인화의 경우 알려진 강인화 기구들로는 (1) crack bifurcation, (2) primary & secondary crack bridging, (3) ductile fracture of nylon, 그리고 (4) secondary fracturing 등이 있으며 그 중에서 secondary fracturing이 가장 주된 강인화 기구로 보고되어 있다.² Fig. 11의 절단면의 SEM사진에서 위에 언급한 강인화 기구들이 일어난 것을 알 수 있으며 나일론 입자 자체의 소성변형은 PBT 강인화계와 마찬가지로 억제되어 있는 것을 볼 수 있다.

용해-결정화법으로 만든 나일론 분말에 의한 강인화도는 용매-비용매법으로 제조한 분말에 의한 강인화도의 약 80% 정도이며² 이러한 강인화 효과의 감소는 PBT의 경우와 마찬가지로 혼합 및 경화과정 중 입자 속으로 침투해 들어간 에폭시에 의하여 여러 강인화 기구가 억제되기 때문으로 믿어진다. 그러나 나일론의 경우 20% 정도의 강인화 효과 감소는 PBT의 80% 감소와 비교하면 상대적으로 우수한 값이다. 그 이유는, 첫째로 나일론-에폭시 간의 친화력이 PBT-에폭시 간의 친화력 보다 작으므로 에폭시의 나일론 입자 속으로의 침투

가 PBT의 경우에 비해 어려워 그에 따른 강인화 효과의 손실이 작기 때문이며, 둘째로 에폭시의 침투로 인해 PBT의 주 강인화 기구인 상변형 강인화 기구는 크게 억제되나 나일론의 주 강인화 기구인 secondary fracturing은 큰 영향을 받지 않기 때문이다. 이는 Figs. 8, 9, 11, 12의 SEM사진에서 나타나듯이 나일론의 경우 입자의 절단에 따른 입자 자체의 소성변형이 PBT에 비해 크다는 사실과 가교밀도가 큰 사관능성 에폭시에서 나일론에 의한 강인화 효과가 PBT의 경우에 비해 더 크다는 사실로서 추론될 수 있다. 나일론 입자 첨가에 의한 강인화 효과는 사관능성 에폭시가 이관능성 에폭시에 비해 80% 정도 크다. PBT 강화 에폭시의 경우에 그 차이는 10% 정도에 불과하며, 이는 PBT와 에폭시 간의 친화력이 크기 때문에 사관능성 에폭시와 이관능성 에폭시 간의 분자량 차이에 의한 침투효과가 상쇄되기 때문이다.

결 론

에폭시 수지의 강인화를 위하여 용해-결정화법으로 제조한 PBT와 나일론의 분말상 강인화제는

탄성율이나 항복강도 등의 물성의 손실 없이 에폭시의 강인화도를 증가시켰음을 알았다. 열가소성 수지 분말을 이용한 강인화의 경우 효과적인 강인화를 위하여 강인화재 분말의 치밀한 형태구조가 기본적으로 요구된다. 그 형태구조가 치밀하지 않은 경우 에폭시 수지와 친화력이 클수록, 그리고 에폭시 수지의 점도가 작을수록 강인화 효과가 감소하는데 이는 입자의 치밀하지 못한 구조 사이로 혼합 및 경화 공정중 에폭시가 쉽게 침투해 들어가 입자가 취약해 지기 때문으로 믿어진다. 또 이로 인하여 강인화 기구들의 억제가 일어나며, 특히 PBT의 경우에는 주요한 강인화 메카니즘으로 알려져 있는 상변형 강인화 기구가 결정구조 안으로 침투된 에폭시의 경화로 인하여 크게 억제된다는 사실을 알았다. 그러므로 열가소성 수지 분말을 이용한 에폭시 수지 최적 강인화를 위해서는 에폭시의 강인화재 분말 내부로의 침투를 방지하는 것이 중요하며 이를 통하여 원하는 강인화 기구를 도입할 수 있다.

참 고 문 헌

1. N. G. McCrum, C. P. Buckley, and C. B. Bucknall, "Principle of Polymer Engineering", Oxford University Press, New York, 1988.
2. J. K. Kim and R. E. Robertson, *J. Mater. Sci.*, **27**, 161 (1992).
3. A. J. Kinloch, S.J. Shaw, D. A. Tod, and D. C. Hunston, *Polymer*, **24**, 1341 (1983).
4. S. H. Liu and E. B. Nauman, *J. Mater. Sci.*, **26**, 6581 (1991).
5. H. J. Sue, *ibid.*, **31**, 275 (1991).
6. R. A. Pearson and A. F. Yee, *ibid.*, **26**, 3828 (1991).
7. A. B. Owen, *ibid.*, **14**, 2521 (1979).
8. L. J. Broutman and S. Sahu, *Mater. Sci. Eng.*, **8**, 98 (1971).
9. W. J. Cantwell, J. W. Smith H. H. Kausch, and T. Kaiser, *J. Mater. Sci.*, **25**, 633 (1990).
10. G. Vokinis, P. W. R. Beaumont, G. Pritchard, and R. Wainwright, *ibid.*, **26**, 4527 (1991).

11. Y. Nakamura, M. Yamaguchi, and A. Kitayama, *Polymer*, **32**, 2221 (1991).
12. C. B. Buchnall and I. K. Partridge, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 54 (1986).
13. J. K. Kim and R. E. Robertson, *J. Mater. Sci.*, **27**, 3000 (1992).
14. K. Kubotera and A. F. Yee, ANTEC '92, 2610.
15. C. B. Buchnall and A. H. Gilbert, *Polymer*, **30**, 213 (1989).
16. G. Levita, S. D. Petris, A. Marchetti, and A. Lazzeri, *J. Mater. Sci.*, **26**, 2348 (1991).
17. J. K. Kim and C.R. Choe, to be published.
18. H. Peter, M. D. Soucek, and Jang, "Toughened Plastics", American Chemical Society, Washington D. C., 1993.
19. J. M. Scott, G. M. Wells, and D. C. Phillips, *J. Mater. Sci.*, **15**, 1436 (1980).
20. S. Yamini and R. J. Young, *ibid.*, **14**, 1609 (1979).
21. D. C. Phillips, J. M. Scotts, and M. Jones, *ibid.*, **13**, 311 (1978).
22. R. A. Gledhill, A. J. Kinloch, S. Yamini, and R. J. Young, *Polymer*, **19**, 574 (1978).
23. D. C. Philips and J. M. Scott, *J. Mater. Sci. Lett.*, **9**, 1202 (1974).
24. R. E. Robertson and V. E. Mindroui, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 55 (1987).
25. J. K. Kim, Ph.D. thesis, Univ. of Michigan, 1990.
26. C.B. Bucknall and I.K. Patridge, *Polymer*, **24**, 639 (1983).
27. S.C. Kim and H.R. Brown, *J. Mater. Sci.*, **22**, 2589 (1987).
28. R.S. Reghava, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **26**, 65 (1988).
29. R.A. Pearson and A.F. Yee, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **63**, 311 (1990).
30. N. Claussen, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **59**, 49 (1976).
31. I-W Chen and P. E. Reyes-Morel, *ibid.*, **69**, 181 (1986).
32. IM Ward, MA. Wilding, and HJ. Brody, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **14**, 41 (1976).
33. B. Stambaush, J.L. Koenig, and J.B. Lando, *ibid.*, **17**, 1063 (1979).
34. B.C. Perry, R.B. Grasso, J.L. Koenig, and J. B. Lando, *Macromolecules*, **22**, 2014 (1989).