

셀룰로오스 분말을 이용한 에폭시 수지의 강인화

김 준 경[†] · 이 명 천* · 임 순 호 · 최 철 림

한국과학기술연구원, *동국대학교 화학공학과

(1995년 9월 28일 접수)

Toughening of Epoxy by Inclusion of Cellulose Particles

Junkyung Kim[†], Myungchun Lee*, Soonho Lim, and Chul Rim Choe

Division of Polymer Research, Korea Institute of Science and Technology

*Department of Chemical Engineering, Dong Kook University

(Received September 28, 1995)

요약: 분말상 셀룰로오스를 이용한 에폭시 수지 강인화의 경우 강인화제의 첨가에 따른 에폭시 고유의 탄성률이나 항복강도 등의 물성 손실은 발생하지 않는 반면 강인화도는 큰 증가를 보였다. 셀룰로오스에 의한 강인화 효과는 에폭시 수지의 가교밀도에 영향을 받지 않으나 사용된 분말의 aspect ratio에 따라 크게 좌우되며 aspect ratio 8에서 최대 강인화 효과를 나타낸다. 분말상 셀룰로오스에 의한 주된 강인화 기구는 크랙 bridging 및 입자의 뿔뿔현상으로 믿어지며 매트릭스의 소성변형을 동반하는 강인화 기구는 일어나지 않는다. 이 외에 강인화에 기여하는 기구로는 크랙 bifurcation, ductile fracture of cellulose, 그리고 defibrillation 등이 있다.

ABSTRACT: By inclusion of cellulose particles, the fracture toughness of modified epoxies was considerably enhanced without loss of its inherent properties, such as modulus and yield stress. The fracture toughness of modified epoxies is not affected by the crosslinking density of epoxy but affected by aspect ratio of cellulose particles. The maximum fracture toughness can be obtained by using cellulose particles with aspect ratio 8. The increase in toughness in this system seems to arise from a combination of processes that include crack bifurcation, crack bridging, ductile fracture of cellulose, particle pull-out, and defibrillation. Among them, crack bridging and pull-out mechanisms are suggested as dominant toughening mechanisms for cellulose-modified epoxies.

Keyword: epoxy, cellulose, toughening, thermoplastic toughener, toughening mechanisms.

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 분야뿐 아니라 자동차, 항공기 분야 등에서 그 이용이 확산되고 있다.¹ 그러나 에폭시 수지는 위에 언급한 여러가지 장점에도 불구하고 낮은 강인성으로 인하여 고성능 구조재료로서의 이용에 크게 제약받아 왔으므로 그 강인화도를 증

가시키기 위한 연구가 집중적으로 수행되어 왔다.

에폭시를 강인화 시키는 방법으로는 2차 분산상을 도입하는 방법이 일반적이며, 고무나^{2~5} 열가소성수지^{6~10} 이용한 방법이 가장 많이 연구되고 있다. 고무상을 이용한 에폭시의 강인화는 지금까지 보고된 것 중에서 가장 높은 강인화도의 증가를 보여주고 있으나 에폭시의 기계적 물성과 유리전이온도를 떨어뜨리며 에폭시의 가교밀도가 높아질수록 그 효과가 감소하는 단점이 있다.^{3,11} 최근에는 이러한 단점을 극복하기 위하여 열가소성 수지를 이용한 에폭시의 강

타내었다. 이 관능성 에폭시는 80 °C에서 2시간 경화시킨 후 150 °C에서 2시간 후경화시켰으며, 사관능성 에폭시는 150 °C에서 2시간, 180 °C에서 2시간 후경화시켰다.

물성의 측정. 지조된 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 편도칼로 인위적으로 만들었다. DT 시험에는 Instron을 사용하였으며 이 때 전단 속도는 1 mm/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. DT 방법으로 측정되는 강인화도, 즉 stress intensity factor(K_{IC})와 strain energy releasing rate(G_{IC})는 아래의 식 (1)²⁴, (2)²⁵로부터 각각 계산하였다.

$$K_{IC} = P_C W_n [3(1+\nu)/W t_3 t_n]^{1/2} \quad (1)$$

$$G_{IC} = (E G_C)^{1/2} \quad (2)$$

여기서 W , t , t_n 는 각각 시편의 폭, 두께, 실제 절단이 일어나는 두께를 나타내며, W_n 은 하중점 간의 거리, ν 는 포아송비, 그리고 E 는 탄성율을 나타낸다.

항복강도 및 탄성율은 일축압축실험을 하여 측정하

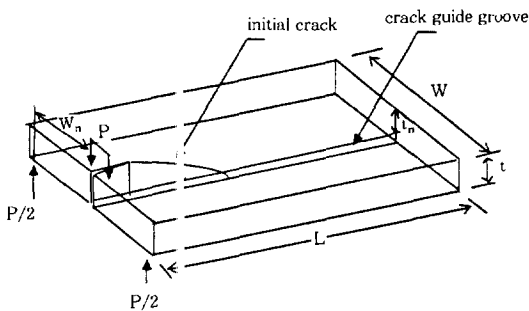


Fig. 3. Double torsion specimen geometry.

였으며 시편은 직육면체로 높이와 폭의 비는 약 2:1이었다. 측정기기는 Instron을 사용하였으며 이 때 시험속도는 0.5 mm/min이었다.

Fractographic Study. DT 방법으로 파괴된 순수 에폭시와 강화 에폭시의 절단면을 scanning electron microscope (SEM)를 이용하여 관찰함으로써 강인화재의 분포상태 및 강인화 기구를 조사하였다. 전자들이 시편의 절단면에 하전되는 것을 방지하기 위하여 시료 표면을 gold/palladium으로 코팅하여 사용하였다.

결과 및 고찰

이 관능성 에폭시인 DGEBA의 유리전이온도, 항복강도, 탄성율, 그리고 강인화도는 각각 153 °C, 111 MPa, 2.6 GPa, 그리고 195 J/m²을 나타내었다. 반면에 사관능성 에폭시인 HPT1071의 유리전이온도, 항복강도, 탄성율은 각각 230 °C, 140 MPa, 2.9 GPa로 이 관능성의 에폭시에 비해크나 강인화도는 60 J/m²로 이관능성의 에폭시에 비해 매우 작은 값을 나타내는데 이는 사관능성 에폭시의 상대적으로 큰 가교밀도 때문이다. 이차상으로 고무와 같은 탄성체를 첨가한 강인화 에폭시는 그 첨가량의 증가에 따라 유리전이온도 등의 열적성질과 항복강도, 탄성율 등의 기계적 물성이 연속적으로 감소한다.^{2~5} 그러나 본 실험에서와 같이 열적, 기계적 물성이 우수한 셀룰로오스를 강인화재로 첨가한 경우 에폭시수지의 가교밀도에 관계가 없이 강인화재의 첨가에 따른 강화 에폭시의 유리전이온도와 같은 열적 성질과 탄성율, 항복강도와 같은 기계적 물성의 손실이 나타나지 않는 것을 알 수 있다 (Fig. 4 참조). 이는 열가소성 수지를 분말상으로 사용한 강인화재의 장점으로 강인화재 분말의 탄성율등이 매트릭스인 에폭시와 크게 차이가 나지 않기 때문이며, 또 강인화재를 분말상으로 첨가함으로써 매트릭스와 분자 차원에서 섞이지 않아 매트릭스의 유리상 전이온도같은 고유물성에 영향을 미치지 않는다.

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

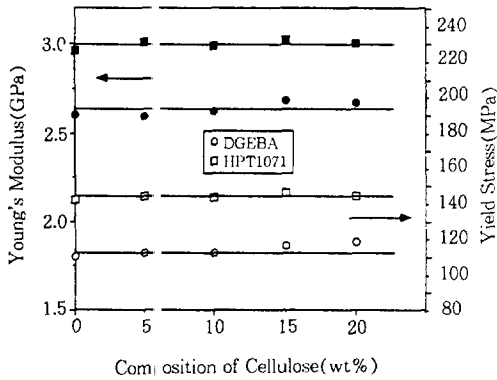


Fig. 4. Modulus and yield stress of modified epoxies.

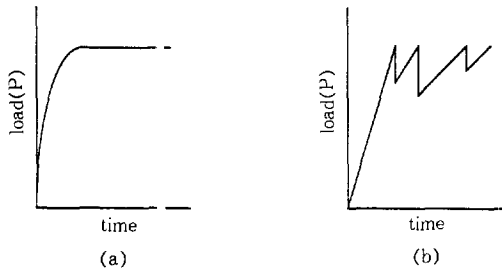


Fig. 5. Schematic load-time curves for double torsion (DT) specimens (a) Stable crack propagation and (b) Unstable crack propagation.

사용한 에폭시와 경화제의 종류, 경화제의 양, 경화 온도, 그리고 경화시간뿐 아니라, 시험조건에 의해서 변하기도 한다.¹⁶⁻²⁰ 연속적이며 안정한 크랙 성장거동은 대개 에폭시의 가교밀도가 높거나, 빠른 시험속도, 그리고 낮은 온도와 같은 시험조건에서 발생하는 경향이 있으며 불안정한 크랙 성장거동은 이와 반대 조건인 비교적 적은 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 때문으로 알려져 있다.¹⁹ 본 실험에 이용된 이 관능성 에폭시는 Fig. 5b와 같은 불안정한 크랙 성장 형태를 보이며 가교밀도가 높은 사 관능성 에폭시의 경우 높은 가교밀도에 따른 낮은 항복강도로 인하여 Fig. 5a와 같은 안정한 크랙 성장 형태를 나타낸다.

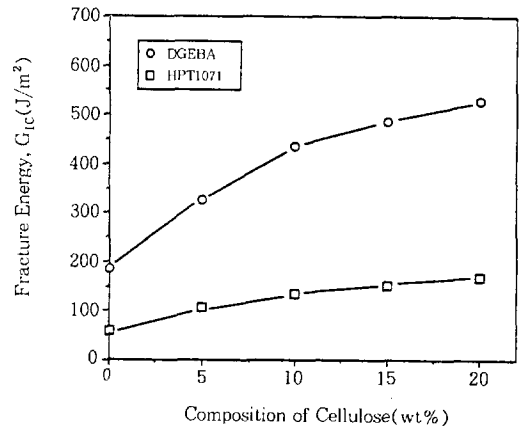


Fig. 6. Fracture toughness of cellulose-modified epoxies with different crosslinking density (aspect ratio of particles : 6).

강인화도의 경우 Fig. 6에서 보는 바와 같이 셀룰로오스 분말의 첨가량이 증가할수록 에폭시의 가교밀도에 상관 없이 강인화 에너지가 증가한다. 그림에서 보는 바와 같이 20 wt% 첨가한 경우 이 관능성 에폭시의 경우 540 J/m², 사 관능성 에폭시의 경우 170 J/m²의 강인화를 나타내며, 강인화재 양이 증가함에 따라 함량에 따른 증가속도는 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 입자를 강인화재로 이용한 경우에 일반적으로 나타나는 현상으로 강인화재 입자의 수가 일정 조성을 넘는 경우 각 입자에 의한 강인화 기구가 상호 영향을 미쳐 충분한 효과를 내지 못하기 때문이다. 본 실험조건 내에서는 조성에 따른 강인화도가 최대값에 도달하지는 않았으나 그 경향으로 미루어 보아 30 wt% 부근에서 얻을 수 있으리라 예상된다. 본 실험에 사용된 각 에폭시에 있어서 셀룰로오스 분말의 첨가에 따른 상대적 강인화 효과, 즉 개질된 에폭시의 강인화도를 순수한 에폭시의 강인화도로 나눈 값을 각 조성 별로 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 매트릭스인 에폭시의 가교밀도에 관계없이 셀룰로오스의 조성에 따른 강인화 효과는 일정한 것을 알 수 있다. 이는 셀룰로오스 분말을 이용한 강인화에 있어서 에폭시의 가교밀도에 영향을 받는 강인화 기구, 즉 매트릭스의 소성 변형을 수반하는 강인화 기구인 plastic dilatation이나 shear band formation 등은 주된 강인화 기구가 아님을 시

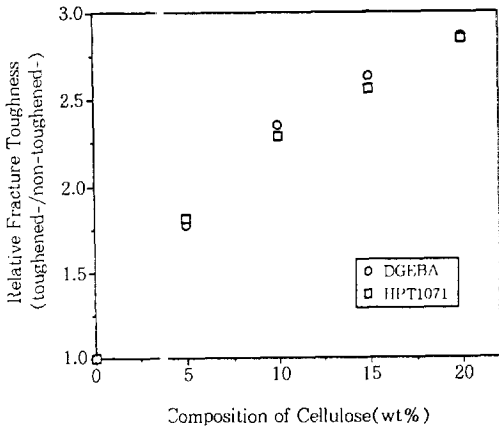


Fig. 7. Relative fracture toughness enhancement of modified epoxies with different crosslinking density.

사해 준다.

셀룰로오스 분말로 강인화한 에폭시의 경우 그 강인화도는 Fig. 8에서 보는 바와 같이 분말의 aspect ratio에 크게 영향을 받는다. 에폭시의 강인화도는 분말의 aspect ratio 6까지는 큰 변화를 보이지 않으나 그 이상에서는 급격한 증가를 보이며 aspect ratio 8에서 최대값을 나타낸다. 그 후 약간의 감소를 보이다 11 이상에서는 강인화 효과가 급격히 감소한다. 이와 같이 강인화도가 강인화재의 aspect ratio에 영향을 주는 경우는 단섬유를 보강제로 이용한 경우에 볼 수 있는 현상이다.^{21,22} 단섬유 강화 에폭시에 있어서 aspect ratio에 따른 강인화도는 섬유상의 길이가 어떤 임계길이에 도달할 때까지 증가하다가 그 임계길이를 넘어서면 급격히 감소하여 일정값을 유지한다. 이는 임계길이 전에는 섬유의 뽑힘현상 (pull-out)으로 인하여 파괴 에너지를 흡수하므로 그 길이가 길수록 더 많은 에너지를 흡수하기 때문이며, 임계길이 이상에서는 에너지 흡수가 작은 섬유의 파괴가 일어나기 때문으로 보고되고 있다. 본 연구에 이용된 셀룰로오스 분말은 직경이 일정하고 길이를 쉽게 변화시킬 수 있는 유리섬유나 탄소섬유 등에 비하여 체계적으로 aspect ratio를 변화시킨 것은 아니나 그에 따른 효과가 나타내는 것으로 미루어 보아 단섬유 보강제와 유사한 파괴/강인화 기구가 일어남을 예측할 수 있다.

일반적으로 강화 에폭시의 절단면의 형태구조로 부

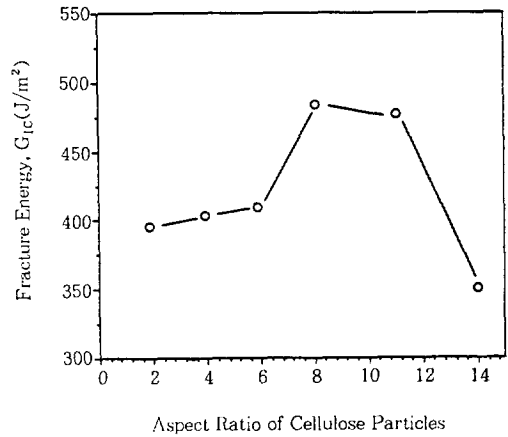


Fig. 8. Effect of aspect ratio of cellulose particles on fracture toughness of modified DGEBA epoxy (10 wt % of modifier).

터 파괴시 작용하는 각 강인화 기구들을 알 수 있다. 셀룰로오스 분말을 이용한 강인화의 경우 절단면으로부터 예측할 수 있는 강인화 기구들로는 (1) crack bifurcation, (2) primary & secondary crack bridging, (3) ductile fracture of cellulose, (4) fiber full-out, (5) defibrillation 등을 들 수 있다. Figs. 9~11은 10 wt% 셀룰로오스 분말로 강인화한 에폭시의 절단면의 SEM 사진들로서 위에 언급한 강인화 기구들을 보여준다. 셀룰로오스 입자와 에폭시 간의 계면에서는 파괴 후 debonding이 전혀 보이지 않으며 이로 미루어 보아 특별한 표면 처리를 거치지 않더라도 계면 접착력은 매우 우수하다는 것을 알 수가 있다. Fig. 9a는 crack bifurcation, primary & secondary crack bridging 등의 강인화 기구를 보여준다. 그림에서 보는 바와 같이 첨가된 입자의 뒷쪽에 꼬리형태의 crack bifurcation line이 형성된 것을 볼 수 있는데, 이러한 crack bifurcation line은 크랙이 진행 중 분산되어 있는 강인화재를 만났을 때 그 강인화재를 뚫고 지나가지 못하고 돌아나간 크랙이 응력장의 변화 때문에 입자의 후면에서 서로 다른 높이에서 만나기 때문에 생성된다.²³ 크랙이 돌아나간 후에 절단되지 않은 입자는 절단된 크랙의 양면을 붙잡아줌으로서 크랙의 진행을 억제하며, 크랙 전단의 응력을 감소시키는 1차 크랙 bridging 효과를 나타낸다. 1차 크랙 bridging 효과는 입자와 매트릭



Fig. 9. Scanning electron micrographs of fracture surface of modified DGEBA epoxy showing (a) crack bifurcation and crack bridging mechanisms (Arrows indicate the crack propagation direction) (b) ductile fracture of cellulose particles.

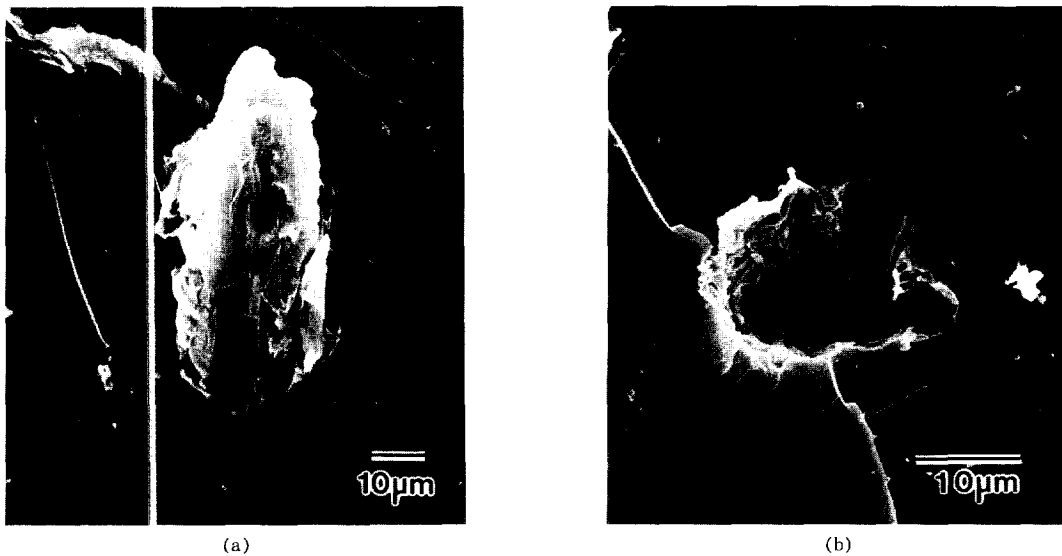


Fig. 10. Scanning electron micrographs of fracture surface of modified DGEBA epoxy showing particle pull-out mechanism.

스의 계면결합력과 입자의 강도가 주요인자로 작용한다. Crack bifurcation line을 구성하는 well는 크랙이 충분히 열려 완전한 절단이 일어나기 전까지 크랙

의 양면을 붙잡고 크랙의 진행을 억제하는 2차 크랙 bridging 효과를 나타내는 것으로 알려져 있으며 well는 생성될 때 매트릭스의 소성변형을 동반한다.⁸

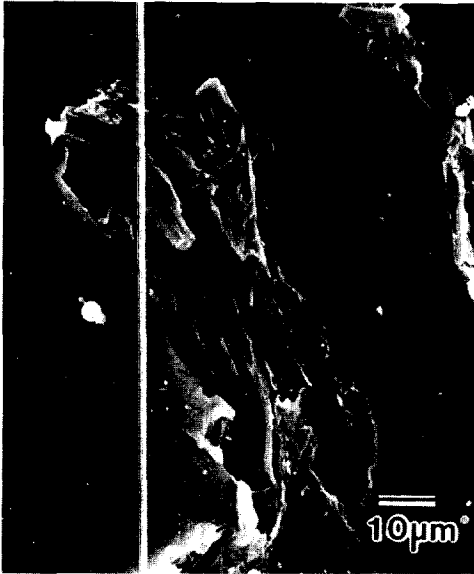


Fig. 11. Scanning electron micrograph of fracture surface of modified DGEBA epoxy showing defibrillation mechanism

크랙의 진행에 따라 1차 크랙 bridging에 참여한 셀룰로오스 분말 자체의 절단이 일어나는데 이 때 에너지 흡수가 큰 자체의 소성변형을 일으킨다. Fig. 9b에서는 파괴된 셀룰로오스 입자의 절단면으로서 섬유소들이 크게 뿔어져 나온 것을 볼 수 있는데, 이는 소성변형의 대표적인 예로서 일반적으로 많은 파괴 에너지를 흡수하는 것으로 알려져 있다. 1차 크랙 bridging에 참여한 셀룰로오스 분말 중 절단이 일어나는 대신에 뿔혀 나온 입자와 그에 의한 생긴 동공으로 확인할 수 있다. 입자의 뿔힘과정 중 입자의 부분적인 파괴 및 변형이 발생하며, 그림에서 보는 바와 같이 동공 내부가 매끄럽지 않은 것으로 미루어 보아 매트릭스의 소성변형 어느 정도 일어나는 것을 알 수 있다. 이런 입자의 뿔힘현상은 입자의 길이 방향이 파괴 하중의 방향과 어느 정도 평행하여야 발생하며, 입자의 길이 방향이 하중과 수직에 가까운 경우 defibrillation이 일어난다. Fig. 11에서 보는 바와 같이 파괴면에 수평으로 누워있는 입자는 파괴시 일종의 섬유소의 박리현상인 defibrillation이 일어나며 그에 따른 파괴에너지의 흡수는 다른 강인화 기구에

비해 매우 작은 것으로 사료된다. 셀룰로오스 분말을 이용한 강인화에 있어서 위에 언급한 여러가지 강인화 기구들이 동시에 일어나며 그 중에서도 크랙 bridging 현상과 그에 따른 입자의 뿔힘현상이 주된 강인화 기구로 믿어진다.

결 론

셀룰로오스를 강인화재로 첨가한 경우 에폭시 수지의 가교밀도에 관계없이 강인화재의 첨가에 따른 강화 에폭시의 유리전이온도와 같은 열적 성질과 탄성율, 항복강도와 같은 기계적 물성의 손실이 일어나지 않으며, 강인화도의 경우 분말의 첨가량이 증가할수록 강인화 에너지가 증가한다. 셀룰로오스 분말에 의한 강인화 효과는 매트릭스인 에폭시의 가교밀도에 관계없이 일정한 것을 알 수 있으며 이는 셀룰로오스 분말을 이용한 강인화에 있어서 에폭시의 가교밀도에 영향을 받는 강인화 기구, 즉 매트릭스의 소성 변형을 수반하는 강인화 기구인 plastic dilatation이나 shear band formation 등이 주된 기구가 아님을 시사해 준다. 또 셀룰로오스를 이용한 강인화계에 있어서 그 강인화도는 강인화재 분말의 aspect ratio에 크게 영향을 받으며 aspect ratio 8에서 최대 값을 나타낸다. 이는 본 강인화계에 있어서 셀룰로오스 입자가 그 aspect ratio에 따라 단섬유와 같은 역할을 하며, 그에 따른 입자의 뿔힘현상이 일어나기 때문이다.

셀룰로오스 분말을 이용한 강인화의 경우 예측할 수 있는 강인화 기구들로는 (1) crack bifurcation, (2) primary & secondary crack bridging, (3) ductile fracture of cellulose, (4) fiber full-out, (5) defibrillation 등을 들 수 있으며, 그 중에서도 크랙 bridging 현상과 그에 따른 입자의 뿔힘현상이 주된 강인화 기구로 믿어진다.

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. A. J. Kinloch, S. J. Shaw, D. A. Tod, and D. C.

- Hunston, *Polymer*, **24**, 1341 (1983).
3. S. H. Liu and E. B. Nauman, *J. Mater. Sci.*, **26**, 6581 (1991).
 4. H. J. Sue, *ibid.*, **31**, 275 (1991).
 5. R. A. Pearson and A. F. Yee, *ibid.*, **26**, 3828 (1991).
 6. J. K. Kim and R. E. Robertson, *ibid.*, **27**, 161 (1992).
 7. C. B. Buchnall and I. K. Partridge, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 54 (1986).
 8. J. K. Kim and R. E. Robertson, *J. Mater. Sci.*, **27**, 3000 (1992).
 9. K. Kubotera and A. F. Yee, *ANTEC '92*, 2610.
 10. C. B. Buchnall and A. H. Gilbert, *Polymer*, **30**, 213 (1989).
 11. G. Levita, S. D. Petris, A. Marchetti, and A. Lazzeri, *J. Mater. Sci.*, **26**, 2348 (1991).
 12. C. B. Bucknall and I. K. Partridge, *Polymer*, **24**, 639 (1983).
 13. S. C. Kim and H. R. Brown, *J. Mater. Sci.*, **22**, 2589 (1987).
 14. R. S. Reghava, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **26**, 65 (1988).
 15. R. A. Pearson and A. F. Yee, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **63**, 311 (1990).
 16. J. M. Scott, G. M. Wells, and D. C. Phillips, *J. Mater. Sci.*, **15**, 1436 (1980).
 17. S. Yamini and R. J. Young, *ibid.*, **14**, 1609 (1979).
 18. D. C. Phillips, J. M. Scotts, and M. Jones, *ibid.*, **13**, 311 (1978).
 19. R. A. Gledhill, A. J. Kinloch, S. Yamini, and R. J. Young, *Polymer*, **19**, 574 (1978).
 20. D. C. Phillips and J. M. Scott, *J. Mater. Sci. Lett.*, **9**, 1202 (1974).
 21. P. Hancock and R. C. Cutherson, *J. Mater. Sci.*, **5**, 762 (1970).
 22. A. C. Moloney, H. H. Kausch, T. Kaiser, and H. R. Beer, *ibid.*, **22**, 381 (1987).
 23. R. E. Robertson and V. E. Mindroiu, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 55 (1987).
 24. A. G. Evans and S. M. Wiederhoren, *J. Mater. Sci.*, **9**, 270 (1974).
 25. G. R. Irwin, *Appl. Mats. Res.*, **3**, 65 (1964).