論文

고무입자의 크기와 폴리머의 물성이 고무/폴리머 복합재료의 충격강도 및 파괴거동에 미치는 영향

이창수*, 강병일**, 조길원**, 황운봉*

Effect of Rubber Particle Size and Polymer Properties on Impact Strength and Fracture Behavior of Rubber/Polymer Composites

C. S. Lee* B. I. Kang**, K. W. Cho** and W. Hwang*

ABATRACT

The impact strength and fracture behavior of rubber/polymer composites were investigated with respect to two factors: (i) characteristic ratio, C_∞ as a measure of chain flexibility of the polymer matrix and (ii) the rubber particle size in polymer blend system. In this study C_∞ was controlled by the composition ratio of polyphenylene oxide (PPO) and polystyene (PS). Izod impact test and fractographic observation of the fracture surface using scanning electron microscope were conducted. Finite element analysis were carried out to gain understanding of plastic deformation mechanism (shear yielding and crazing) of these materials. Shear yielding was found to be enhanced when the flexibility of matrix polymer was relatively low and the rubber particles were small.

초 록

고무/폴리머 복합재료의 충격강도와 파괴 기구를 기지재의 체인 유연성을 나타내는 특성비 C_∞ 와 강화고무의 입자 크기의 두 가지 관점에서 연구하였다. 본 연구에서 특성비는 PPO와 PS 폴리머의 조성비에 의하여 조절하였다. 아이조드 충격 시험과 주사전자현미경에 의한 파단면 관찰을 수행하였다. 전단항복과 크레이징으로 대별되는 소성변형 기구의 이해를 넓히기 위해 유한요소해석을 수행하였다. 전단항복은 폴리머의 유연성이 상대적으로 낮거나 고무의 입자 크기가 작은 경우에 잘 나타났다.

1. 서 론

고분자 재료의 대표적인 변형기구로서 전단파괴(shear yielding)와 crazing이 있다. 전단변형과 craze 변형은 서로 경쟁적으로 일어나며, 실험 온도, 변형률 속도, 실험 방법, 시편의 형상 등의 많은 변수에 의해 영향을 받는다. 순수한 유리질의 고분자재료(glassy polymer)에 있어서 취성이 있는 경우에 crazing이 발생하고, 연성이 강할 때 전단 파괴가 일어나는 것으로 알려져 있다 [1]. 그러나 어떤 고분자 물질에서 전단파

* 정회원, 포항공과대학교 기계공학과
** 포항공과대학교 화학공학과

괴 또는 crazing이 일어나는지 잘 규명되지 않고 있다.

유리질의 고분자에 고무를 상분리된 형태로 첨가하여 강인화된 고분자 복합재료를 제조하는 연구가 많이 수행되고 있다 [1-4]. 고무입자는 응력집중에 의한 기지재의 변형을 유발하여 multiple craze의 생성에 기여함으로써 파괴에너지를 흡수하여 복합재의 강인화가 일어나게 된다 [1,2]. Pavan 등[3]은 한 개의 고무 입자가 들어 있는 PMMA의 항복지수를 계산하여 고무입자가 들어가면 craze가 더 쉽게 일어난다는 보고를 한 바 있다. 전단변형에 의한 강인화가 일어나기 위해서는 어느 정도의 응력에서 고무입자 주위에 동공(cavitation)이 발생하여 응력 상태가 평면변형률 상태에서 평면응력 상태로 전환되어야 되며, 동공이 발생하지 않거나 아주 높은 응력에서 동공이 발생하면 고무는 강인화제로서의 효과가 떨어지게 된다. 이 때 고무입자의 크기가 클수록 동공을 일으키기 쉽다 [4]. 고분자 재료의 강인화에서 최대의 강인화 효과를 나타내는 강인화제 입자의 크기는 기지 고분자의 기계적 성질에 큰 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 취성재료 고분자인 polystyrene(PS)인 경우, 최대 강인화 효과를 나타내는 고무 입자의 크기는 2-3μm인 반면, 연성재인 polyphenylene oxide(PPO)는 0.2-0.3μm 정도로 알려져 있다. 이와 같이 고무/고분자 복합재료에 있어서 최적 입자 크기를 결정하는 문제의 중요성이 부각되고 있으나, 지금까지의 연구는 제조 및 실험에 집중되어 있고, 수치적 해석 결과는 몇몇 연구자에 국한하여 발표되고 있다 [5-8].

본 연구에서는 아주 작은 단위까지 서로 잘 섞이는 특성을 가지며, 최적 고무입자 크기의 차이가 많이 나는 잇점이 있는 PPO와 PS를 기지재로 사용하였다. 고무/폴리머 복합재료의 충격실험을 통하여 폴리머의 물성과 고무입자의 크기에 따른 충격강도의 변화를 측정하고, 파단면의 전자현미경 분석을 통하여 파괴기구를 고찰하였다. 다양한 고무/폴리머 복합재료의 강인화를 위한 최적 고무입자 크기를 구하기 위한 기초 연구로서 유한요소해석을 수행하고 실험 결과와 비교하였다.

2. 실험방법

일반적으로 고분자 알로이를 제조할 경우, 고무 입자의 크기와 함량 그리고 계면접착력을 동시에 독립적으로 변화시키기는 어려운 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 seeded 유화 중화법에 의해 고무 입자의 크기와 계면 접착력이 고정된 Fig. 1과 같은 core-shell 형태의 강인화제를 제조하고, 이를 기지 물질과 혼합함으로써 고무 입자의 크기와 함량이 조절된 알로이를 제조하였다 [9]. 기지재로 사용한 PPO와 PS는 각각 Asahi Chemical의 P402와 제일모직의 GPPS HR2390을 사용하였으며, 강인화재로 사용된 고무는 poly-butyl acrylate (PBA)이다. 유화중화법에 사용된 개시제(initiator)는 물, potassium persulfate (KPS), asobisisobutylonitrile (AIBN)이며, 유화제(emulsifier)는 sodium dodecylsulfate (SDS)이며, 가교제(cross linking agent)로는 1,4-butanedioldiacrylate (BDA)가 사용되었다. Fig. 2에 제조된 두 종류의 core-shell 입자의 현미경 사진을 나타내었으며, 비교적 균일한 크기의 입자가 제조되었다. 고무 입자의 크기는 0.3μ와 3.0μm의 두 종류로 하였다. PPO/PS의 함량비를 100/0, 85/15, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100로 하였으며, core-shell을 만들 때 PS가 사용되므로 100/0의 함량비를 가진 고무 입자 강화 복합재료는 제조될 수 없다.

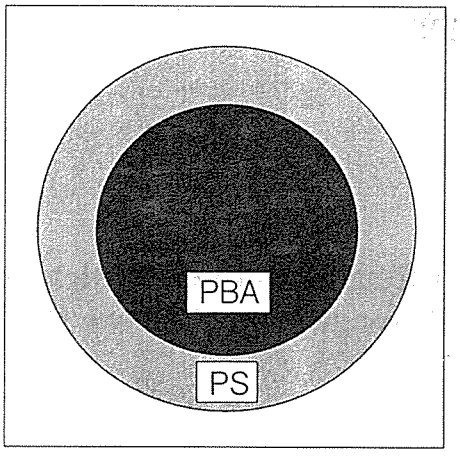
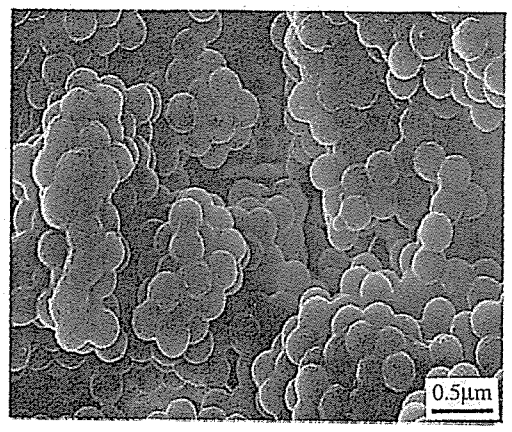
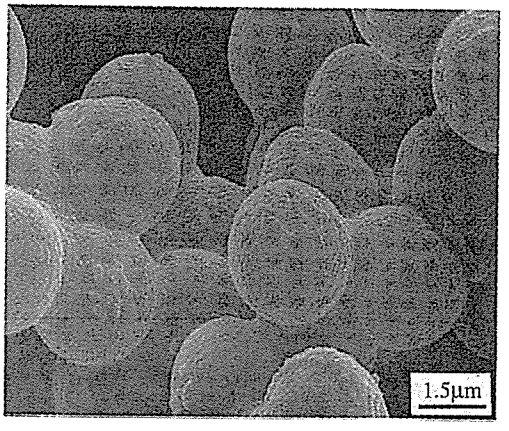


Fig. 1 Structure of core-shell type particle

기지재인 PPO/PS 고분자와 core-shell 강인화제를 brabender internal mixer를 사용하여 용융 블렌딩한 후, compression molding에 의해 시편을 제조하였다. 고무의 조성은 15w%로 일정하게 하고, 판형 시편의 두께는 5mm로 하였으며, single notched Izod impact test에 의해 충격강도를 측정하였다. 시편의 규격은 ASTM D256에 따라 Fig. 3과 같이 제조하였다.



(a) 0.3 μm



(b) 3.0 μm

Fig. 2 Core-shell type particle

파괴기구를 분석하기 위하여 주사전자현미경(scanning electron microscope)을 이용하여 notch tip 주위의 파단면을 관찰하였다.

3. 유한요소해석

두 가지 기지재에 대한 고무 입자 주위의 2차원 비선형 응력 해석을 수행하였다. 수치계산에는 ABAQUS finite element code[10]를 사용하였으며,

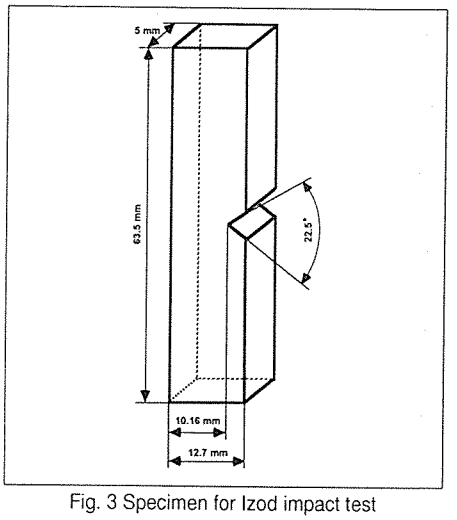


Fig. 3 Specimen for Izod impact test

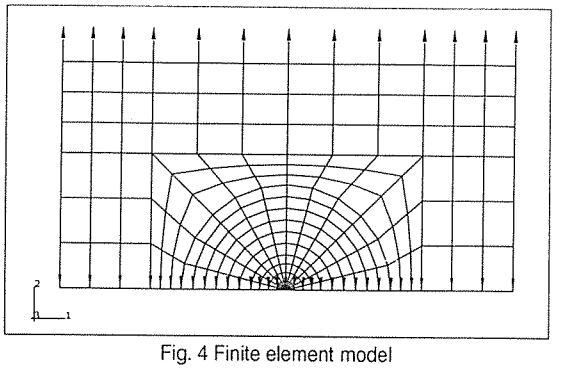


Fig. 4 Finite element model

3 절점 및 4 절점 평면변형률 요소인 CPE3와 CPE4를 사용하여 Fig. 4와 같이 모델링 하였다. 해석모델에서 고무 입자와 기지재의 면적비를 계산하여 고무의 조성이 15w%가 되도록 하였다. 비선형 해석을 위한 물성은 Fig. 5에 나타낸 실험데이타를 사용하였으며, 해석은 중립면 고정 변위 조건하에서 단축인장 변형률을 가하여 수행하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 충격강도

특성비 C_∞ (PPO/PS의 블렌드 비)에 따른 충격강도의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. PPO는 연성재이고, PS는 취성이 강한 재질이므로 neat PPO/PS재에서

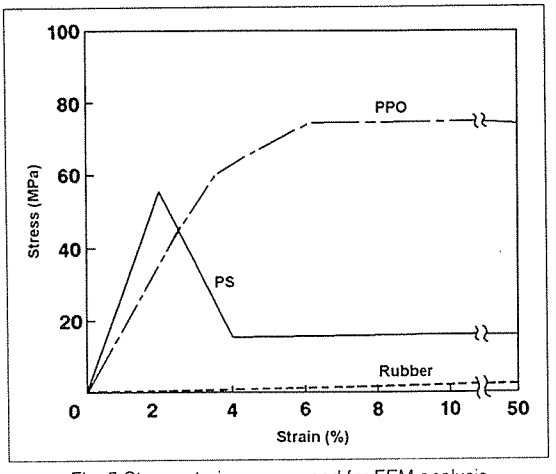


Fig. 5 Stress-strain curves used for FEM analysis

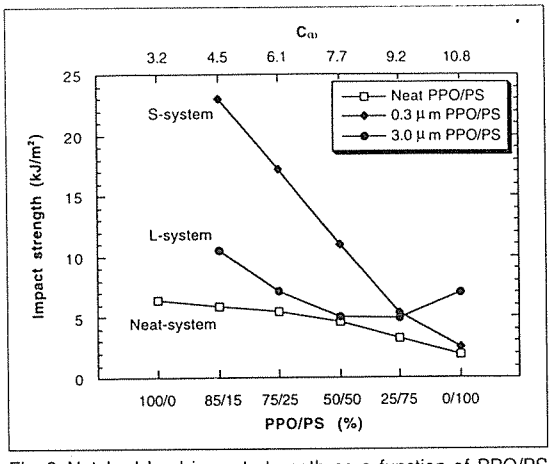


Fig. 6. Notched Izod impact strength as a function of PPO/PS blend ratio

PPO의 함량이 증가할수록 연성화되어 높은 충격강도를 나타내나, 강인화제가 있는 경우보다 현저히 낮은 값을 보인다. 고무 입자의 크기가 작은 S-system의 경우에 PPO의 함량이 증가할수록 매우 높은 충격강도의 향상을 보이며, 입자의 크기가 상대적으로 큰 L-system의 경우에는 일정 조성까지 감소하다가 증가하는 경향을 나타낸다.

4.2 파괴기구

충격실험에 의해 파단된 시편의 파단면을 3000 배로 확대하여 Fig. 7과 Fig. 8에 나타내었다. 파단면의

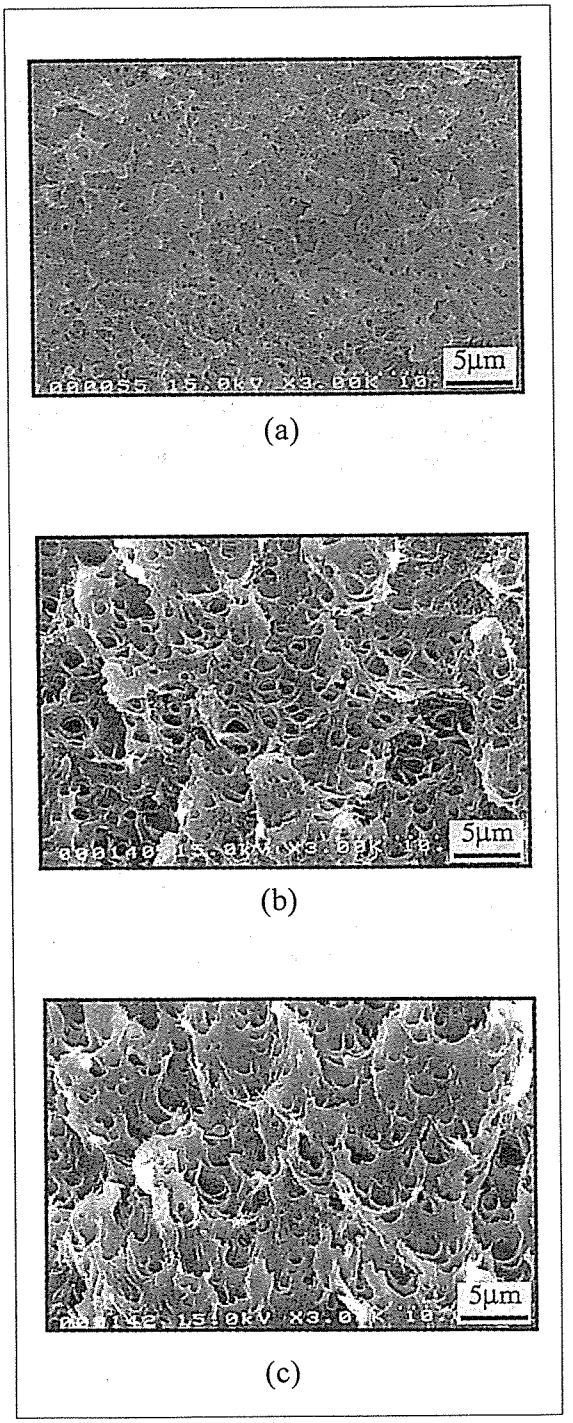
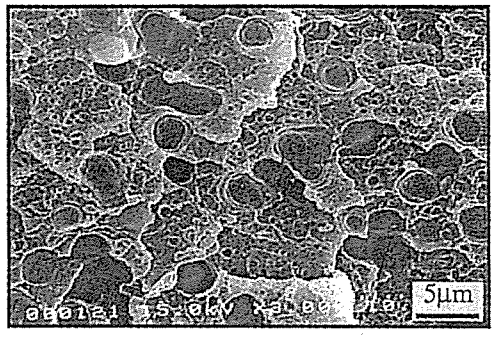
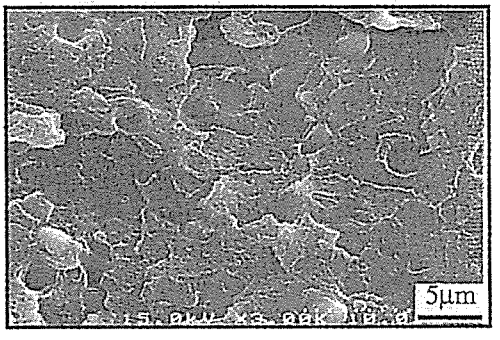


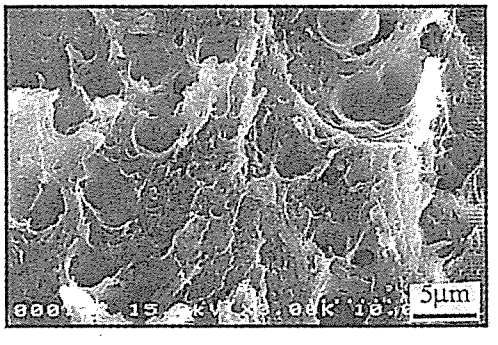
Fig. 7. SEM micrographs of fracture surface at the point of (a) S_1, (b) S_3, and (c) S_5



(a)



(b)



(c)

Fig. 8. SEM micrographs of fracture surface at the point of (a) L_1, (b) L_3, and (c) L_5

분석에 앞서 복합체 내의 고무 입자의 역할을 살펴보면 다음과 같다. 먼저 취성 기지재 내의 고무는 기지재에 수많은 sub-crack을 형성되게 하고, 연성 기지재 내의 고무는 기지재의 충분한 변형을 유도하여 강도의 향상을 가져오는 반면, 고무는 폴리머에 비해 낮은 강도를 가지므로 고무의 존재에 의해 줄어든 기지재의 부피감소에 따른 강도의 저하를 초래할 수도 있다. 이와 같은 두 가지의 상반된 역할은 기지재인 폴리머의 종류와 고무 입자의 크기에 따라 결정된다. 본 연구에서는 입자의 크기에 따른 충격강도의 뚜렷한 변화 양상을 관찰할 수 있었다.

Fig. 7은 크기가 작은 고무 입자의 강화에서 기지재의 변화에 따른 충격강도를 비교한 것으로 기지재의 변형에 의해 파단이 주도되므로 연성도와 충격강도는 비례한다. 크기가 큰 고무 입자의 강화에 대한 파단면인 Fig. 8에서도 기지재의 변형이 충격강도의 향상을 가져오는 것으로 분석되지만, 전자에 비해 작은 영향을 받는다.

Fig. 7과 Fig. 8에서 같은 기지재에 대한 입자의 크기 영향을 비교해 보면 취성을 나타내는 기지재에서는 입자의 크기가 큰 쪽이 기지재의 crazing을 지연시켜 충격강도의 향상을 보이며[9], 연성 기지재에서는 입자의 크기가 작은 쪽이 기지재의 충분한 변형을 가능하게 하여 더 큰 충격강도를 보이는 것으로 판단된다.

Fig. 9와 Fig. 10에 순수 PPO 및 순수 PS에 각각 고무 입자를 강화한 경우에 대하여 유한요소해석에 의한 von-Mises 응력분포를 나타내었다. 본 연구에서는 각 부분의 응력값보다 항복영역이 더 중요하므로 그림에서는 항복영역을 용이하게 알 수 있도록 나타내었다. Fig. 9는 순수 PPO에 고무 입자를 강화한 경우로 변형률이 증가함에 따라 고무 입자 주위에서 항복영역이 증가하여 파단에 이르게 됨을 알 수 있다.

Fig. 10은 순수 PS에 고무 입자를 강화한 경우로 항복이 입자 주위가 아닌 입자와 입자 사이의 영역에서 일어나는 것으로 취성재의 crazing에 의한 파단기구를 유한요소해석에 의해서도 분석 가능함을 알 수 있다.

5. 결 론

본 연구를 통하여 고무 입자의 크기와 기지재의 성질에 따른 강도 강화 효과를 정량적, 정성적으로 분석할 수 있었다. PPO의 함량이 증가할수록 기지재가 연

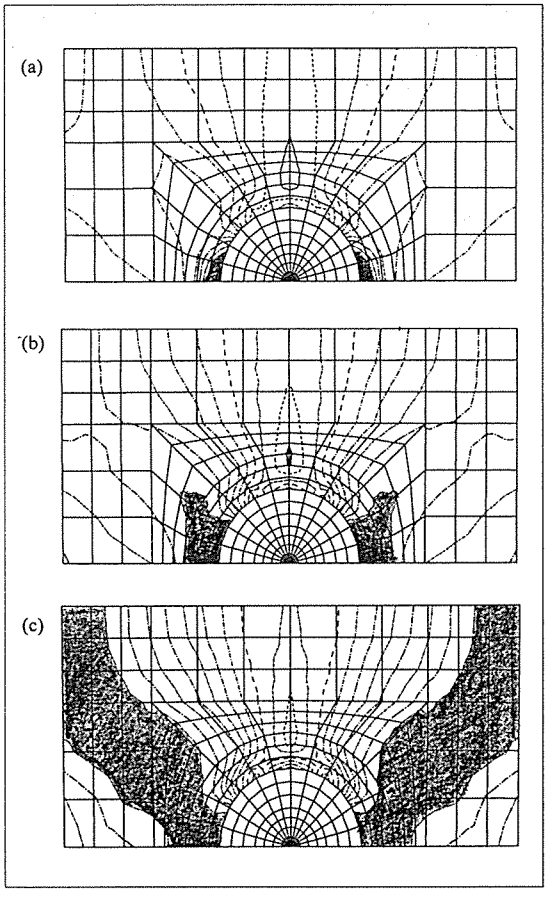


Fig. 9. Expansion of yielding zone around a rubber particle in PPO matrix, with increase of applied strain; (a) 1.5 %, (b) 2 % and (c) 3 %

성화되어 대체로 높은 충격강도를 보이며, 고무 입자를 첨가한 경우가 그렇지 않은 경우보다 높은 충격강도를 나타내나, 고무입자의 크기가 상대적으로 큰 경우에는 기지재의 조성비에 따라 감소 또는 증가하는 경향을 나타낸다. 파괴기구는 기지재의 연성 또는 취성에 의해 큰 영향을 받는다. 이는 유한요소해석에 의해서도 분석될 수 있었으며, 향후 강화된 폴리머재의 개발시에 유한요소해석에 의해 효과적인 재료의 설계가 가능할 것으로 판단된다.

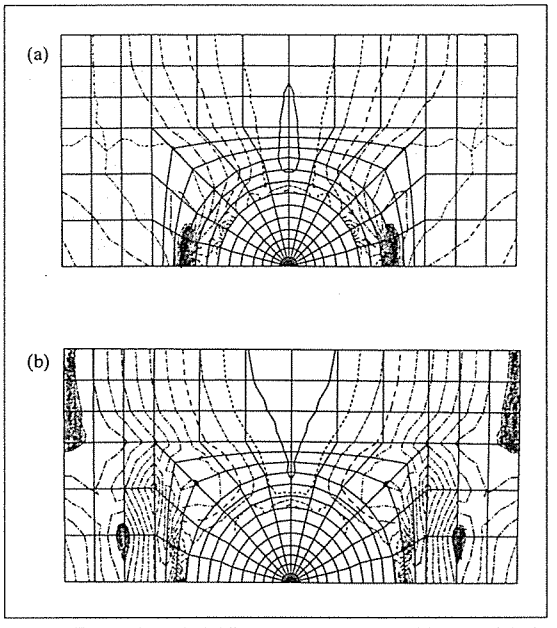


Fig. 10. Expansion of yielding zone around a rubber particle in PS matrix, with increase of applied strain; (a) 1.5 % and (b) 2 %

참고문헌

1. Kinloch, A. J. and Young, R. J., Fracture Behavior of Polymers, Applied Science, 1983.

2. Kaush, H. H., Advances in Polymer Science 52/52, Crazing in Polymers, Springer-Verlag, 1990.

3. Pavan, A. and Mercante, L., Makromol. Chem. Macromol. Symp., Vol. 48/49, 1991, p. 221.

4. Lazzeri, A. and Bucknall, C. B., J. Mater. Sci., Vol. 28, 1993, p. 679.

5. Fukui, T., Kikuchi, Y. and Inoue, T., "Elastic-Plastic Analysis of the Toughening Mechanism in Rubber-Modified Nylon: Matrix Yielding and Cavitation", Polymer, Vol. 32, No. 13, 1991, pp. 2367-2371.

6. Okamoto, Y. Miyagi, H., Uno, T. and Amemiya, Y., "Impact Toughening Mechanisms in Rubber-Dispersed Polymer Alloy", Polymer

Engineering and Science, Vol. 33, No. 24, 1993, pp. 1606-1610.

7. Sjogren, B. A. and Berglund, L. A., "Failure Mechanisms in Polypropylene with Glass Beads", Polymer Composites, Vol. 18, No. 1, 1997, pp. 1-8.

8. Asp, L. E., Sjogren, B. A. and Berglund, L. A., "Prediction of Failure Initiation in Polypropylene with Glass Beads", Polymer Composites, Vol. 18, No. 1, 1997, pp. 9-15.

9. 강병일, 강인화된 고분자에서 매트릭스 고분자의 성질에 따른 고무입자의 크기가 강인화에 미치는 영향, 포항공과대학교 공학석사학위논문, 1999.

10. ABAQUS User's Manual, Hibbit, Karlsson & Sorensen, Inc., 1998.