

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

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

이창수*, 강병일, 조길원, 황은봉 (포항공과대학교)
C. S. Lee, B. I. Kang, K. W. Cho, W. Hwang (Postech)

Abstract

The toughening mechanism and fracture behavior of rubber/polymer composites were investigated with respect to two factors: (i) the composition ratio of polymers(PPO and PS, which have a different chain flexibility) and (ii) the rubber particle size in PPO/PS blend system. 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 (shear yielding and crazing) of these materials.

1. 서론

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 전단파괴 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 고무 입자가 들어가면 craze가 더 쉽게 일어난다는 보고를 한 바 있다. 전단변형에 의한 강인화가 일

어나기 위해서는 어느 정도의 응력에서 고무입자 주위에 동공(cavitation)이 발생하여 응력 상태가 평면 변형을 상태에서 평면응력 상태로 전환되어야 하며, 동공이 발생하지 않거나 아주 높은 응력에서 동공이 발생하면 고무는 강인화체로서의 효과가 떨어지게 된다. 이 때 고무 입자의 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 2-3 μm 인 반면, 연성체인 polyphenylene oxide(PPO)는 0.2-0.3 μm 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.[5-7]

본 연구에서는 고무/폴리머 복합재료의 충격실험을 통하여 폴리머의 물성과 고무입자의 크기에 따른 충격강도의 변화를 측정하고, 파단면의 전자현미경

분석을 통하여 파괴기구를 고찰하였다. 기지 고분자로는 PPO와 PS를 사용하였는데, 이 두 물질은 아주 작은 단위까지 서로 잘 섞이는 특성을 가지며, 최적 고무입자 크기의 차이가 많이 나는 잇점이 있다. 다양한 고무/폴리머 복합재료의 강인화를 위한 최적 고무입자 크기를 구하기 위한 기초 연구로서 유한요소 해석을 수행하였다.

2. 실험

기지재로 사용한 PPO와 PS는 각각 Asahi Chemical의 P402와 제일모직의 GPPS HR2390을 사용하였다. 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 core-shell 형태의 강인화제를 제조하고 이를 기지 물질과 혼합함으로써 고무 입자의 크기와 함량이 조절된 알로이를 제조하였다.[8]

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 따랐다.

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

3. 유한요소해석

두 가지 기지재에 대한 고무 입자 주위의 비선형 응력 해석을 수행하였다. 유한요소로는 2차원 3절점 및 4절점 평면변형률 요소를 사용하여 모델링하였으며, 수치계산에는 ABAQUS finite element code[9]를 이용하였다. 비선형 해석을 위한 물성은 Fig. 1에 나타난 실험데이터를 사용하였으며, 해석은 단축인장 변형률을 가하여 수행하였다.

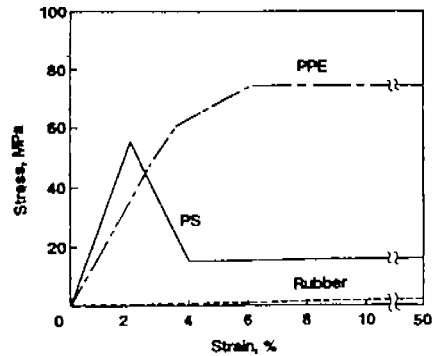


Fig. 1 Stress-strain curve used for FEM analysis (for PPO and PS matrices and rubber particles)

4. 결과 및 고찰

4.1. 충격강도

PPO/PS의 블렌드 비에 따른 충격강도의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. Neat-system에서 PPO의 함량이 증가할수록 연성화되어 높은 충격강도를 보이나, 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.

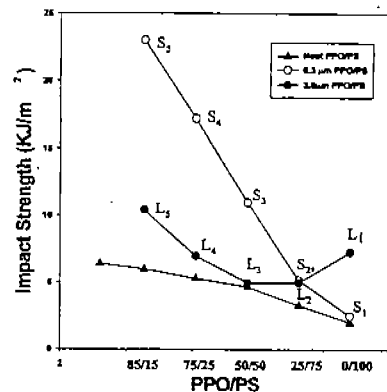


Fig. 2 Notched Izod impact strength as a function of PPO/PS blend ratio

4.2. 파괴기구

충격실험에 의해 파단된 시편의 파단면을 3000 배로 확대하여 Fig. 3에 나타내었다.

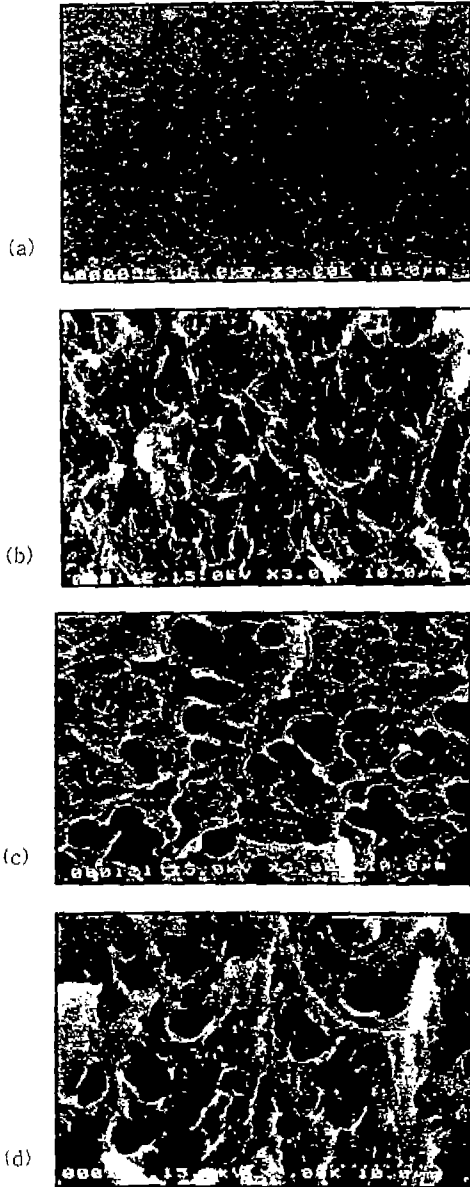


Fig. 3 SEM micrographs of fracture surface at the point of (a) S₁, (b) S₅, (c) L₁ and (d) L₅

Fig. 3(a)와 Fig. 3(b)는 작은 입자 강화에서 기지재의 변화에 따른 충격강도 값을 비교한 것으로 기지재의 변형에 의해 파단이 주도되므로 연성도와 충격강도는 비례한다. 큰 입자 강화에 대한 파단면인 Fig. 3(c)와 Fig. 3(d)에서도 기지재의 변형이 충격강도의 향상을 가져오는 것으로 분석되지만, 전자에 비해 작은 영향을 받는다. 같은 기지재에 대한 입자의 크기 영향을 나타낸 Fig. 3(a)와 Fig. 3(c) 및 Fig. 3(b)와 Fig. 3(d)의 비교에서 취성을 나타내는 기지재에서는 입자의 크기가 큰 쪽이 기지재의 crazing을 지연시켜 충격강도의 향상을 보이며, 연성을 나타내는 기지재에서는 입자의 크기가 작은 쪽이 기지재의 충분한 변형을 가능하게 하여 더 큰 충격강도를 보이는 것으로 판단된다.

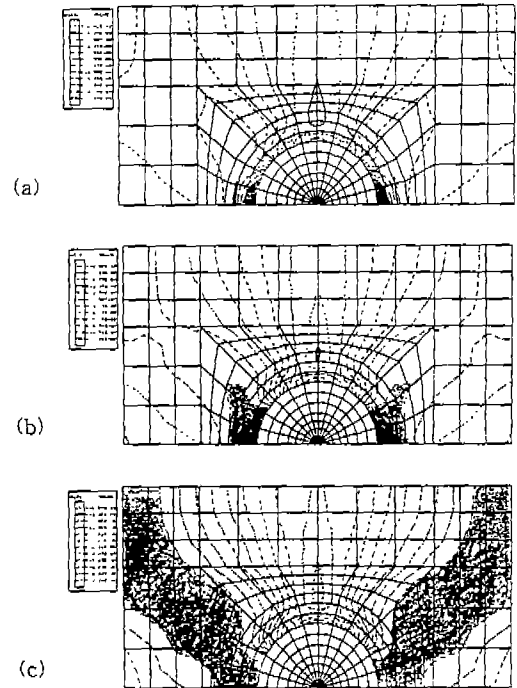


Fig. 4 Expansion of yielding zone around a rubber particle in PPO matrix, with increase of applied strain. In Figure, applied strains of (a), (b), and (c) are 1.5%, 2% and 3%, respectively.

Fig. 4에 순수 PPO에 고무 입자를 강화한 경우에 유한요소해석에 의한 고무입자주위의 응력분포를 나타내었다. 변형률이 증가함에 따라 입자 주위에서 항복영역이 증가하여 파단에 이르게 됨을 알 수 있다.

Fig. 5는 순수 PS에 고무 입자를 강화한 경우로 항복이 입자 주위가 아닌 입자와 입자 사이의 영역에서 일어나는 것으로 취성재의 crazing에 의한 파괴기구를 유한요소해석에 의해서도 분석 가능함을 알 수 있다.

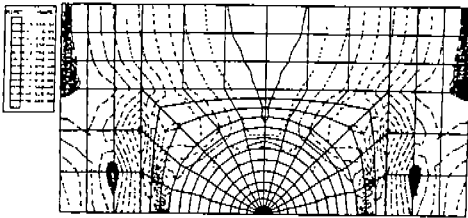


Fig. 5 Yielding zone around a rubber particle in PS matrix, under applied strains of 2%

5. 결론

1. PPO의 함량이 증가할수록 기지재가 연성화되어 대체로 높은 충격강도를 보이며, 고무 강인화제를 첨가한 경우가 그렇지 않은 경우보다 높은 충격강도를 나타내나, 고무입자의 크기가 상대적으로 큰 L-system의 경우에는 기지재의 조성비에 따라 감소 또는 증가하는 경향을 나타낸다.
2. 파괴기구는 기지재의 연성 또는 취성에 의해 큰 영향을 받으며, 이는 유한요소해석에 의해서도 분석될 수 있다.

6. 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. 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.
8. 강병일, 강인화된 고분자에서 매트릭스 고분자의 성질에 따른 고무입자의 크기가 강인화에 미치는 영향, 포항공과대학교 공학석사학위논문, 1999.
9. ABAQUS User's Manual, Hibbit, Karlsson & Sorensen, Inc., 1998.