

# 고무 변성 에폭시의 고인화 메카니즘

이 덕보\*·최 낙삼\*

## The Toughening Mechanism of the Rubber-Modified Epoxy Resin

Lee Deok-Bo, Choi Nak-Sam

**Key Words:** Fracture Mechanics, Fracture Toughness, Damage zone, High polymer material, Adhesive

### Abstract

In this work, we investigate the toughening mechanism of the rubber-modified epoxy resin. The fracture toughness( $K_{IC}$ ) is measured using CT specimens for three kinds of rubber-modified epoxy resin with different rubber content. The damage zone and rubber particles around a crack tip of a damaged specimen just before fracture are observed by a polarization microscope and an atomic force microscope(AFM). Both the fracture energy( $G_{IC}$ ) and the size of damage zone increase with the rubber content below 15wt%. The size of the rubber particles can be qualitatively correlated with the  $G_{IC}$  and the size of damage zone. The cavitation of the rubber particles inside the damage zone is observed, which is expected to be main toughening mechanism by rubber particles. the stress which causes the cavitation of rubber particles is estimated by the Dugdale model.

### 1. 서 론

에폭시수지는 내열성, 절연성, 접착성 및 기계적 성질이 우수하므로, 다양한 용도로 폭넓게 사용되고, 열 경화성 수지 중에서도 중요한 재료의 하나이다. 그러나 에폭시는 취성 재료라는 결점을 가지고 있어, 이 결점을 개선하기 위해, 고인화 방법에 대한 많은 연구가 진행되었다<sup>(1)~(4)</sup>. 특히, 고무 입자를 에폭시 수지에 혼합시킨 고무 변성 에폭시 수지에 대해서는 첨가한 고무 입자에 의해 파괴인성치가 현저히 개선할 수 있다는 많은 연구 보고가 있다. 고무 변성 수지에 있어서 파괴인성에 영향을 주는 인자로서는 여러 가지 있지만, 그 중에서도 고무 성분 함유량은 특히 중요한 인자이다<sup>(2)~(4)</sup>.

그래서, 본 연구에서는 고무 성분 함유량을 변화시킨 고무 변성 에폭시 수지의 Compact Tension (CT) 시험편을 제작하고, 파괴인성치의 측정과 편광현미경에 의한 균열선단 부근에서 형

성된 손상역 및 손상역 내부의 케비테이션(cavitation)을 관찰했다. 또한 원자간력 현미경(AFM: Atomic Force Microscope)을 이용해 고무 입자의 변형에 대해서도 관찰했다. 이들 결과를 이용해 고무 변성 에폭시 수지의 고무 성분 함유량 변화에 의한 파괴인성치, 균열선단 손상역, 손상역의 내부와 외부의 고무 입경변화 및 균열선단으로부터 손상역 말단까지의 케비테이션 분포상태를 조사하고, 고무 입자의 첨가에 의한 고무 변성 에폭시의 고인화 메카니즘에 대해서 고찰하고자 한다.

### 2. 실험

#### 2.1 재료

본 연구에서 사용한 에폭시수지는 비스페놀 A형(DGBA) 액상 에폭시 수지(AER250, AER260, 장뢰 치바(주), 일본)이고, 첨가물 및 경화제로는 말단 부에 칼복실기를 갖는 아크로 니트릴 부타디엔 고무(CTBN;CTBN1300×8, 우부용산(주), 일본) 및 피페리딘(HY956, 장뢰 치바(주), 일본)을 사용했다. 고무 변성 에폭시 수지는 비스페놀

\* 한양대학교 기계공학부

A형(DGBA) 액상 에폭시 수지에 CTBN을 첨가하고, 진공 용기 속에서 모터로 약 10분간 200~300rpm으로 탈포해 가면서 혼합했다. 이 혼합물에 경화제인 피페리딘을 넣고, 진공 용기 속에서 탈포해 가면서 수동으로 10분간 혼합하여 120°C로 예열한 주형에 넣고, 120°C로 16시간 경화시켜, 두께 5mm의 성형판을 제작했다. CTBN과 경화제의 중량함유량은 CTBN을 0, 5, 15wt%로 변화시켰고, 경화제는 모두 5wt%로 했다. 여기에서 CTBN과 경화제의 중량함유율(wt%)은 기준이 되는 에폭시 수지의 중량을 100wt%로 한 상대 중량함유율이다. 표 1은 각 고무 변성 에폭시 수지의 CTBN과 경화제의 중량 함유량을 나타냈다.

Table 1. Formulation of various epoxy materials

Resin system	Designation	Compositoin(wt%)		
		Epoxy	CTBN	Piperidine
AER250	AER250	100	0	5
	AER250-5	100	5	5
	AER250-15	100	15	5
AER260	AER260	100	0	5
	AER260-5	100	5	5
	AER260-15	100	15	5
AER250+AER260	AER250+260	100	0	5
	AER250+260-5	100	5	5
	AER250+260-15	100	15	5

Table 2. Material properties of rubber-modified epoxies

Resin system	E (GPa)	$K_{IC}$ (MPa·m <sup>1/2</sup> )	$G_{IC}$ (KJ·m <sup>-2</sup> )
AER250	3.84	1.01	0.23
AER250-5	3.60	1.58	0.61
AER250-15	2.58	1.46	0.72
AER260	3.93	1.13	0.28
AER260-5	3.51	1.67	0.69
AER260-15	2.50	1.76	1.07
AER250+260	4.30	0.84	0.14
AER250+260-5	4.23	0.87	0.16
AER250+260-15	2.42	1.75	1.10

## 2.2 파괴 실험 및 현미경 관찰

각 CT 시험편에 대해서 모드 I 파괴실험을 했다. CT 시험편의 노치는 두께 1mm의 메탈 소(metal saw)를 사용해 기계가공 했다. 각 시험편의 파괴인성치( $K_{IC}$ )는 ASTM E399에 준하여 산출했다. 표2는 각 시험편의 파괴인성치와 재료정수를 나타낸 것이다.

고무 변성 에폭시 수지의 데미지 존의 형상을 관찰하기 위해, CT 시험편을 파괴 직전까지 하중을 가 한 후, 하중을 멈추고, 시험편의 균열 선단부분을 저속 절단기로 절단하여, 박편(thin section)화 했다. 이 박편(두께 약 100 $\mu$ m)을 이용해 균열선단부의 데미지 존과 데미지 존 내부의 고무입자에 형성되어 있는 케비테이션을 편광현미경과 AFM을 사용해서 관찰했다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 고무 성분 함유량이 파괴인성치에 미치는 영향

고무 성분 함유량에 의한 파괴 에너지( $G_{IC}$ )의 변화를 그림 1에 나타냈다. 그림 1에 나타낸 것과 같이, 에폭시 수지에 CTBN을 첨가하는 것에 의해, 각 고무 변성 에폭시의 파괴 에너지( $G_{IC}$ )는 미 변성 에폭시 수지에 비해, 고무 성분 함유량 5wt%에서는 약 1~2배, 15wt%에서는 3~7배정도 향상된 것을 알 수 있다.

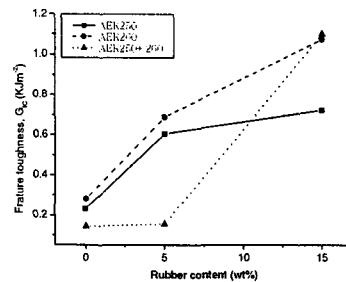


Fig. 1 Variation of fracture energy( $G_{IC}$ ) with rubber content

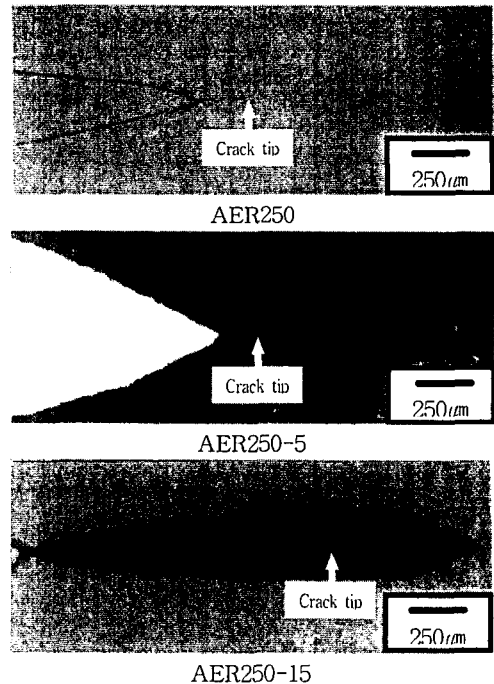


Fig. 2 Damage zone around a crack tip observed by a polarization microscope

### 3.2 균열 선단부의 데미지 존의 크기가 파괴인성치에 미치는 영향

그림 2는 대표적인 예로서 AER250에 대해 편

광현미경을 사용해서 관찰한 각 시험편의 균열선단 데미지 존 사진을 나타냈다. 그림 2를 보면, 미 변성 에폭시 수지의 균열선단에서는 데미지 존의 형성이 관찰되지 않았지만, 고무 변성 에폭시 수지의 균열 선단부에서는 데미지 존이 형성되어 있는 것을 알 수 있다. 이 데미지 존에 의한 에너지 발산으로 미 에폭시 수지 보다 고무연성 에폭시가 더 높은 파괴인성치를 나타낸다고 사료된다.

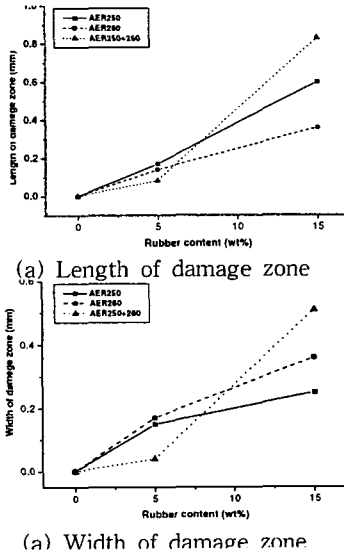
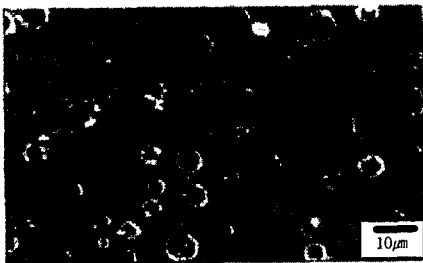
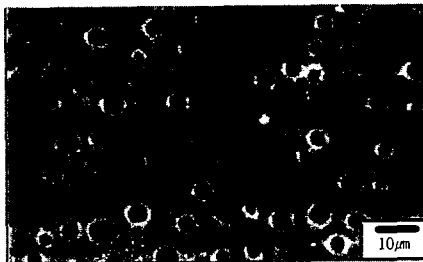


Fig. 3 Length and Width of damage zone with several rubber content



(a) Inside of damage zone



(b) Outside of damage zone

Fig. 4 Dispersed rubber particles inside and outsider of a damage zone observed by AFM (AER250-15)

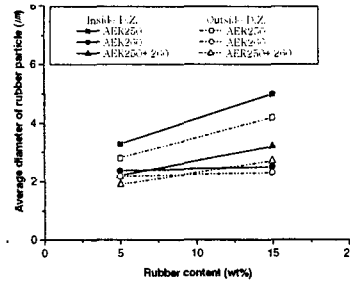
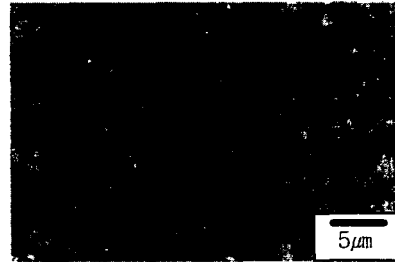
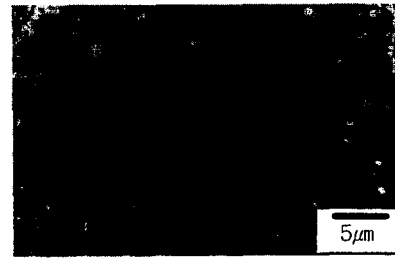


Fig. 5 Average diameter of rubber particles for rubber-modified epoxies



(a) Inside of damage zone



(b) Outside of damage zone

Fig. 6 Dispersed rubber particles inside and outsider of a damage zone observed by a polarization microscope

균열선단부의 데미지 존 크기와 파괴인성치의 상관관계를 조사하기 위해, 균열 선단부에서부터 데미지 존 말단까지의 길이(Length)와 길이의 수직 방향에 대한 폭의 최대치(Width)를 측정하고, 그 결과를 그림 3(a),(b)에 나타냈다. 그림 3을 보면, 각 시험편의 데미지 존의 길이와 폭은 고무 성분 함유량의 증가와 함께 크게 되는 것을 알 수 있다. 또한 AER250와 AER260의 경우, 데미지 존의 길이는 AER250 쪽이 길지만, 폭은 반대로 AER260 쪽이 넓다. 이들 결과와 파괴 인성치를 비교해 보면, 파괴인성치는 데미지 존 길이 보다 폭 쪽이 보다 밀접한 상관관계를 보인다고 사료된다.

### 3.3 고무 입자 크기와 데미지 존 크기와와의 관계

그림 4(a)와(b)는 AER250-15의 데미지 존 영역 내부와 외부의 고무입자를 AFM으로 관찰한 결과이고, 그림 5는 편광현미경사진과 AFM사진을 이용해 데미지 존 내부와 외부의 고무입경을

측정한 결과이다. 그림 4와 5를 보면, 데미지 존 영역 내부의 고무 입자의 크기는 데미지 존 외부의 고무 입자 보다 크다는 것을 알 수 있다. 이것은 데미지 존 내부에 있는 고무입자가 메케비테이션 생성과 함께 고무 주위의 매트릭스재 변형에 의해 고무 입경이 증대했기 때문으로 생각된다.

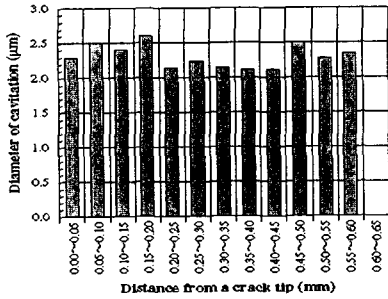


Fig. 7 Distribution of cavitated particles ahead of a crack tip in AER250-15

### 3.4 고 인화 기구

고무 변성 에폭시 수지의 고 인화 발현 메카니즘에 대해서는 다양한 가설이 있다. 대표적인 것으로서 고무 입자 내부에 발생한 케비테이션과 고무 입자 사이의 매트릭스재에 발생하는 전단 밴드(shear band)에 의한 고 인화 기구가 있다<sup>(1)</sup>.

그림 6은 AER250-15의 데미지 존 내부와 외부를 촬영한 사진이다. 그림 6에서는 고무입자 내부에서 케비테이션이 발생함을 확실히 알 수 있었다. 그러나, 전단밴드는 전혀 관찰되지 않았다. 따라서 본 연구에서 사용한 고무 변성 에폭시 수지의 고인화 메카니즘은 케비테이션에 의해 에너지를 발산하는 것으로 생각된다.

데미지 존 내부의 케비테이션 발생 상태를 보다 정량적으로 고찰하기 위해, AER250-15의 데미지 존영역 내부의 균열 선단에서부터 데미지 존 말단까지(0~0.6mm) 중심선 부근에 대한 고무 입자의 케비테이션 직경 분포를 측정하고, 그림 7에 그 결과를 나타내었다. 그림7을 보면, 데미지 존 내부의 케비테이션의 크기는 평균 2.3µm으로 데미지 존 내부에서 형성된 케비테이션의 크기는 거의 일정하다는 것을 알 수 있다. 이것으로부터 균열 전방 x축상의 응력은 데미지 존 내부에서 거의 일정하다고 사료된다. 그래서 균열 선단의 소성역 내부에서 응력이 항복응력과 같다고 하는 Dugdale 모델을 이용하여 데미지 존 내부의 x축상의 응력을 추정했다. 즉 Dugdale 모델에서는

$$K_{\sigma} + K'_{\sigma} = 0$$

여기에서,  $K_{\sigma}$ 와  $K'_{\sigma}$ 는 각각 내력에 의한 응력확대계수와 항복응력에 의한 결합력이다.

Dugdale 모델은 통상, 소성역 크기를 구해 응력확대계수를 수정하기 위해서 이용되지만, 여기에서는 항복역과 데미지 존이 일치한다고 가정하고, 데미지 존 길이로부터 항복응력을 추정했다. Dugdale 모델로 구한 항복응력은 41.2MPa였고, 평활재의 인장실험 결과에서 응력-변형률선도는 38.2MPa까지는 선형이었고, 그 이후에서는 비선형으로 변화하였으며, 42.5MPa에서 파괴되었다. 과단면은 전면에 걸쳐서 백화(white zone)한 상태였다. 평활재의 파괴 실험 결과와 Dugdale 모델에서 구한 항복응력의 결과는 거의 일치하였다. 이는 데미지 존 내부 응력이 거의 일정하다는 가정을 간접적으로 증명해 주는 것이라고 생각된다.

## 4. 결론

2종류의 에폭시 수지와 그들을 혼합한 에폭시 수지 합계 3종류의 고무 변성 에폭시 수지에 대한 고인화 메카니즘을 고찰한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 고무 변성 에폭시 수지의 고인화 메카니즘은 주로 케비테이션 발생에 의한 에너지 발산이라고 사료된다.
- (2) 고무 변성 에폭시 수지의 파괴인성치는 균열 선단에 형성된 데미지 존의 크기와 상관관계가 있고, 특히 데미지 존 폭과 밀접한 관계를 보였다.
- (3) 균열선단에 형성된 데미지 존 내부에 대한 고무 입자의 케비테이션 발생율과 직경을 측정했다. 그 결과 균열 선단 부근의 데미지 존 내부에 발생한 케비테이션 크기의 분포는 거의 일정하다는 것을 알았다. 이것으로부터 균열선단 소성역 내부 응력이 항복응력과 같다고 하는 Dugdale 모델을 이용해 데미지 존 내부에서 x축 방향의 응력을 추정했다.

## 참고문헌

- (1) Reza, B. and Raymond, A. P., *Polym.*, **37**(1996), pp. 4529-4538.
- (2) Yee, A. F. and Pearson, R. A., *J. Mater. Sci.*, **21**(1986), pp. 2462-2474.
- (3) Pearson, R. A. and Yee, A. F., *J. Mater. Sci.*, **21**(1986), pp. 2475-2488.
- (4) Chen, T. K. and Jan, Y. H., *J. Mater. Sci.*, **27**(1992), pp. 111-121.