

고분자 강인화기술

김 준 경 · 최 철 립

서 론

강인성(toughness)은 하중을 받는데 이용되는 구조물질에 요구되는 가장 중요한 성질 중의 하나이며, 크랙(crack)의 발생이나 진행에 대한 그 물질의 고유한 저항성이라 정의할 수 있다. 이제까지 대부분의 구조재는 금속이나 무기재료들이 차지해 왔으나 최근에 들어서 이들을 강인한 고분자 재료들이 가벼운 무게, 낮은 생산비, 우수한 가공성 등의 특성으로 인하여 점차적으로 대체하고 있다. 특히 일반 레저 분야를 넘어서 자동차, 항공기, 건축재 분야에 있어서 많은 부분들이 그에 상응하는 고분자 물질로 대체되고 있다. 자동차 분야에서는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 생산성 향상, 연료비 절감 등의 해결책으로 엔진을 제외한 모든 부분을 가벼운 고분자 알로이(alloy)나 섬유강화 복합재료로 대체 사용하고 있으며, 항공기 분야에서도 부분적으로 머리나 날개, 그리고 경비행기의 경우에는 동체에까지 고분자 복합재료가 널리 이용되고 있다.

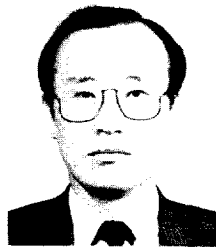
이러한 구조재용 고분자 알로이나 섬유강화복합 재료에 이용 가능한 고분자 물질은 높은 강인성외에 높은 유리상 전이 온도, 높은 수치 안정성, 우수한 가공성, 고강성도, 고탄성율, 고강도 등의 물성이 요구된다. 이러한 요구에 비추어 이용 가능성이 있는 물질로는 나일론, 폴리부티렌테레프타레이트, 폴리 카보네이트 등의 열가소성 수지나 삼차원 망상구조를 가지는 에폭시, 불포화 폴리에스터, 비닐에스터

등의 열경화성 수지를 들 수가 있다. 그러나 이런 고분자 재료들 중에서, 특히 유리상 고분자나 에폭시 같은 열경화성 수지들은 여러가지 우수한 물성들을 가지고 있으나 Table 1에서 볼 수 있는 바와 같이 그 구조에 따르는 낮은 강인성의 약점으로 인하여 그 이용이 크게 제한을 받고 있다. 그러므로 이들 물질의 고유한 물성의 손실없이 강인성을 효과있게 증진시키는 강인화 기술이 절실히 요구되고 있는 실정이다.



김 준 경

- 1980 서울대 섬유공학과 (공학사)
- 1982 서울대 섬유공학과 (공학석사)
- 1990 미국 Univ. of Michigan 고분자공학과(공학박사)
- 1990~1991 미국 Univ. of Michigan 재료공학과(research fellow)
- 1991~ 한국과학기술연구원 현재 고분자구조재료연구실 (선임연구원)



최 철 립

- 1970 서울대 화학공학과 (공학사)
- 1976 한국과학원 화학공학과 (공학석사)
- 1982 서독 Karlsruhe 공과대학 화학공학과(공학박사)
- 1971~ 한국과학기술연구원 현재 고분자구조재료연구실장

Toughening of Polymers

한국과학기술연구원 고분자구조재료연구실(Junkyung Kim and Chul Rim Choe, Korea Institute of Science and Technology, High Performance Polymers Lab., P. O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea)

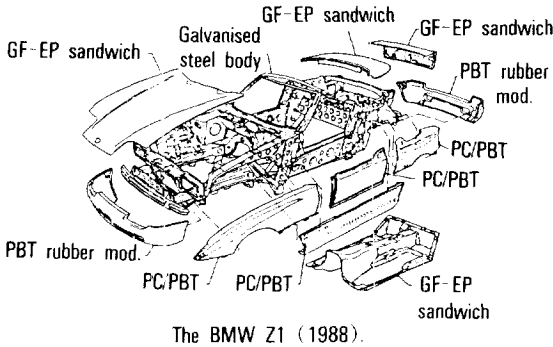


Fig. 1. A schematic diagrams of proposed model of the BMW Z1.

Table 1. Typical Values of G_{IC} and K_{IC} for various materials

Material	Young's modulus, E(GPa)	G_{IC} (kJ m^{-2})	K_{IC} ($\text{MN m}^{-3/2}$)
Rubber	0.001	13	-
Polyethylene	0.15	20(J_{IC})	-
Polystyrene	3	0.4	1.1
High-impact polystyrene	2.1	15.8(J_{IC})	-
PMMA	2.5	0.5	1.1
Epoxy	2.8	0.1	0.5
Rubber-toughened epoxy	2.4	2	2.2
Glass-reinforced thermoset	7	7	7
Glass	70	0.007	0.7
Wood	2.1	0.12	0.5
Aluminium-alloy	69	20	37
Steel-mild	210	12	50
Steel-alloy	210	107	150

고분자 물질의 강인화에는 이차상(second phase)을 도입시키는 것이 가장 일반적인 방법이며 이 때 도입되는 이차상으로는 고무, 경질 입자, 열가소성 수지등을 들 수가 있다. 고분자의 강인화 방법 중에서 최초로 시도되었으며 그 반응기구가 잘 알려져 있는 방법은 고무상을 도입시키는 것으로서,¹⁻¹¹ 그 중에 가장 일반적인 예로는 내충격 폴리스티렌

(HIPS)이나 ABS 수지를 들 수가 있다. 그 외에 이 방법으로 강인화시킬 수 있는 것으로 알려진 고분자 물질로는 폴리비닐크로라이드, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리카보네이트, 폴리프로필렌, 나일론 그리고 에폭시 같은 열경화성 수지들이 있다. 그러나 이 방법은 첨가되는 고부의 낮은 기계적 물성으로 인하여 고분자 물질의 기존의 우수했던 항복강도나 탄성율등이 손실되는 단점이 있으며 더욱이 가교밀도가 높은 열경화성 수지의 강인화에는 큰 효과가 없다. 그러므로 이러한 단점을 극복하기 위하여 무기 경질입자를 첨가하는 강인화 방법이 연구, 제안되었으나¹²⁻²⁶ 이 방법은 에폭시나 불포화 폴리에스터 같은 열경화성 수지에는 효과가 있으나 어느 정도 강인화도가 좋은 폴리페닐렌옥사이드나 나일론같은 열가소성 수지의 경우에는 오히려 강인화도 및 다른 기계적 물성을 저하시키는 단점이 있다. 더욱이 이 방법으로는 강인화도의 큰 증가는 기대하기 어려우며 또 무기 경질입자의 높은 밀도 때문에 경화전 액상으로 존재하는 열경화성 수지와 혼합공정에 많은 어려움이 있다. 그래서, 원래 물성의 손실이나 공정 상의 어려움없이 열경화성 수지의 강인화를 위하여 최근에는 경화전의 열경화성 수지와 친화성이 있으며 강인화도가 큰 열가소성 수지들, 즉 폴리술폰, 폴리이미드, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아마이드 등을 이용한 강인화 방법이 활발히 연구되고 있다.²⁷⁻³¹ 그러나 아직까지 강인화도의 큰 향상은 보고되지 않고 있다.

또 다른 강인화 방법에는 상변형 강인화(Phase transformation toughening) 방법이 있는데 최근까지 고분자의 경우에는 알려지지 않은 방법이다. 이 상변형 강인화는 지르코니아(Zirconia)를 함유하는 세라믹(ceramic)물질에 알려진 방법으로서 응력을 받으면 부피의 증가와 함께 상변형을 하는 지르코니아의 특성을 이용한 방법이다.³²⁻⁴⁰ 이 방법의 고분자로의 적용 가능성은 지르코니아와 유사한 특성을 보이는 결정성 고분자를 강인화재로 사용한 고분자 계에서 확인된 바 있다.⁴¹ 상변형 강인화는 고부를 이용한 강인화 방법이 큰 효과를 보이지 않고

있는 가교밀도가 큰 열경화성 수지의 강인화에 특히 효과가 크며 강인화에 따른 원래 물성의 손실이 전혀 없다는 장점이 있다.

본 고에서는 고분자 및 복합재료의 강인화도 측정 방법, 그리고 앞에서 언급한 각 강인화 방법의 장단점과 강인화 기구에 대하여 좀 더 자세하고 관찰하고 최종 복합재료로의 적용 가능성을 검토하고자 한다.

강인화도 측정

강인화도는 에너지 측면에서 단위 면적의 절단에 필요한 에너지를 측정하여 이를 파괴 에너지 또는 변형 에너지 방출 속도(strain energy release rate)라 부르며 G_c 로 나타낸다.⁴² 또 다른 방법으로는 크랙 전단에서의 응력장(stress field)을 응력 강도 인자(stress intensity factor) K 로 나타내며, K 값이 어떤 임계값 K_{IC} 를 넘을 경우 파괴가 일어나는데 이때 그 임계값 K_{IC} 를 파괴 강인화도의 척도로 이용한다.⁴³ 변형에너지 방출 속도나 응력 강도 인자 등은 그 측정하고자 하는 물질이 파괴 전까지 하중과 변형이 일직선으로 비례하는 선형 탄성 파괴기구(linear elastic fracture mechanics)를 가정하여 정의되었으며 비선형 탄성 거동을 나타내는 물질들은 크랙전단 부분에서의 에너지 흐름으로 정의되는 J-contour integral로 나타낸다.^{44~45} 선형 탄성 파괴 기구에 있어서 G_c 와 K_{IC} 사이에는 다음과 같은 관계가 있다.

$$G_c = \left(\frac{1-\nu^2}{E}\right)K_{IC}^2 + \left(\frac{1-\nu^2}{E}\right)K_{IIc}^2 + \left(\frac{1-\nu^2}{E}\right)K_{IIIc}^2$$

$$G_c = G_{IC} + G_{IIc} + G_{IIIc}$$

이때 E 는 Young's modulus, ν 는 포아송비, 그리고 I, II, III는 각각 model I, II, III를 나타내며 포아송비 ν 는 Plain stress의 경우에는 0이 된다.

일반적으로 강인화도가 낮은 취약한 고분자 물질들은 선형 탄성 파괴기구를 가정하여 K_{IC} 값을 측정하여 강인화도를 나타내는데 그 측정 방법에는 Fig.

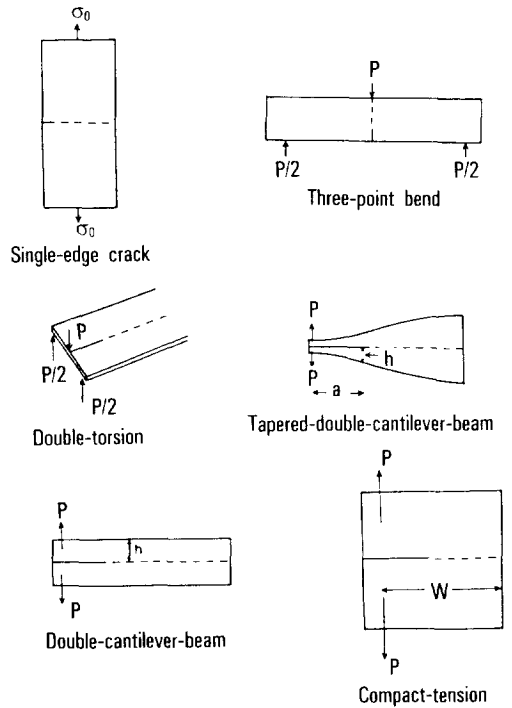


Fig. 2. Sketches of various fracture mechanics specimens employed with rigid polymers.

2에서 보는 바와 같이 여러가지가 있으며 K_{IC} 값은 파괴하중, 크랙의 길이, 그리고 실험시편의 치수에 의해 결정된다. Table 2는 각 실험 방법에 따른 K 값과 여러 변수와의 관계를 보여준다.^{46~50} 그러나 불행하게도 아직까지 실험 시편의 종류나 치수 그리고 실험 조건에 무관한 측정 방법이 없으므로 각 실험 방법에 의해 측정된 강인화도는 Table 3에서 보는 바와 같이 서로 절대값을 비교할 수가 없다.⁵¹

고분자 강인화 기구

(Toughening mechanisms of polymer)

고분자 강인화 기구는 Fig. 3에서와 같이 크게 본질적 강인화(Intrinsic toughening)와 비본질적 강인화(extrinsic toughening)로 나눌 수가 있다. 한 고분자 재료의 절단에 있어서 하나의 강인화 기구만이 일어나는 것이 아니라 여러 기구들이 동시에

Table 2. Expression for K_{Ic} for Fracture mechanics Specimens Used to Study Crack Growth in Rigid Polymers

Geometry	Expression for K_I	Comments
Single-edge crack	$K_I = Q\sigma_c a^{1/2}$ $Q = \left[1.99 - 0.41 \left(\frac{a}{w} \right) + 18.70 \left(\frac{a}{w} \right)^2 - 38.48 \left(\frac{a}{w} \right)^3 + 53.85 \left(\frac{a}{w} \right)^4 \right]$	(see eqn. 3.38) w = Width of specimen
Three-point bend	$K_I = \frac{Ps}{bw^{3/2}} \left[2.9 \left(\frac{a}{w} \right)^{1/2} - 4.6 \left(\frac{a}{w} \right)^{3/2} + 21.8 \left(\frac{a}{w} \right)^{5/2} - 37.6 \left(\frac{a}{w} \right)^{7/2} + 38.7 \left(\frac{a}{w} \right)^{9/2} \right]$	P = Applied load s = Span between supports = 4w b = Sheet thickness
Double-torsion	$K_I = Pl_m \left[\frac{3(1+\nu)}{lb^3b_n} \right]^{1/2} \quad (\text{Plane stress})$ $K_I = Pl_m \left[\frac{3}{lb^3b_n(1-\nu)} \right]^{1/2} \quad (\text{Plane strain})$ <p>(l/2 > b)</p>	l _m = Length of moment arm b _n = Sheet thickness in plane of crack, i. e. for grooved specimen ν = Poisson's ratio
Tapered-double-cantilever beam	$K_I = 2P \left(\frac{r_1}{bb_n} \right)^{1/2}$	$m_1 = \frac{3a^2}{h^3} + \frac{1}{h}$ specimen is contoured such that m ₁ is constant h = Height of specimen edge from fracture plane
Double-cantilever beam	$K_I = \frac{2P}{(bb_n)^{1/2}} \left[\frac{3a^2}{h^3} + \frac{1}{h} \right]^{1/2}$	
Compact-tension	$K_I = \frac{P}{bw^{1/2}} \left[29.6 \left(\frac{a}{w} \right)^{1/2} - 185.5 \left(\frac{a}{w} \right)^{3/2} + 655.7 \left(\frac{a}{w} \right)^{5/2} - 1017 \left(\frac{a}{w} \right)^{7/2} + 638.9 \left(\frac{a}{w} \right)^{9/2} \right]$	

일어나며 그들의 연합 효과에 의하여 그 재료의 강인화도가 결정된다. 그러나 작용하는 각 기구들의 기여도를 정량적으로 계산하기는 어려우며 다만 정성적으로 주된 강인화 기구를 평가할 수 있을 뿐이다. 일반적으로 고무에 의한 강인화에 알려진 기구에는 분산되어 있는 고무상의 변형에 HIPS는 크

레이징(crazing)이 주된 강인화 기구로,⁵²⁻⁵⁴ 그리고 ABS,⁵⁵ 고무강화 PMMA,⁵⁶ 고무 강화 에폭시⁸⁻¹¹ 등은 전단 항복같은 매트릭스의 소성 변형이 주된 강인화 기구로 알려져 있다. 그러나 첨가되는 고무상의 크기, 계면 강도, 파괴 방법에 따라 강인화 기구들이 변화가 일어날 수 있다. 매트릭스보다 단

Table 3. G_{IK} Values Obtained in Different Tests (kJ/m^2)

Epoxies	Adhesive	Bulk	Rectangular CTS	Round CTS
HHPA-cured	0.116	0.136	$0.181 \pm 0.09^a(7)^b$	--
Piperidine cured	0.121	0.154	$0.187 \pm 0.12(8)$	0.171
4.5% CTBN	--	1.60	$1.35 \pm 0.14(9)$	--
4.5% CTBN	2.07	2.14	$2.20 \pm 0.81(7)$	--
10% CTBN	2.72	3.43	--	--
15% CTBN	3.52	4.12	$4.78 \pm 1.0(9)$	--

^a Standard deviation.

^b Number of specimens.

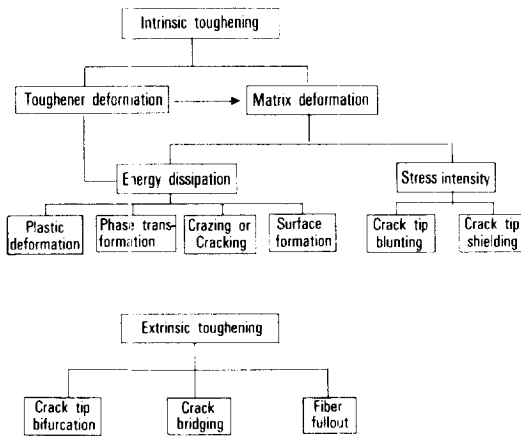


Fig. 3. Intrinsic and extrinsic toughening mechanisms.

단한 유리 구슬이나 알루미늄 실리케이트 같은 무기 경질 입자에 의한 강인화 기구는 Fig. 4에서 보는 바와 같은 크랙 차폐(crack shielding)에 의한 선형 에너지의 증가가 주된 기구로 알려져 있다.^{12~16} 그러나 그 외에도 크랙 전단이 지나간 후에도 절단되지 않은 채로 남아 있는 강인화재에 의한 primary crack bridging, 그리고 강인화재 주위를 돌아나간 크랙이 강인화재의 후면에서 다시 만날 때 응력장의 비대칭에 의해 생성되는 welt(Fig. 5)에 의한 secondary crack bridging 등의 강인화 기구도 강인화도의 향상에 크게 기여하리라 예측된다. 강인화도가 큰 열가소성 수지가 강인화재로 이용된 경우에는 그 강인화재의 소성변형 및 크랙 차폐 등이 강인화 기구로

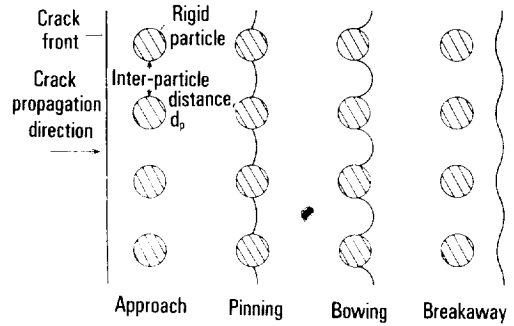


Fig. 4. A schematic representation of the crack shielding mechanism.

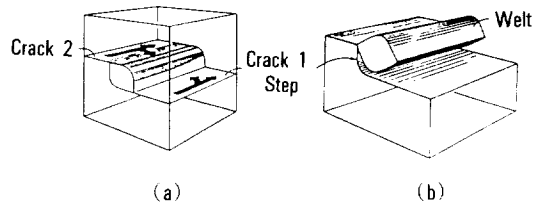


Fig. 5. The mechanism for formation of (a) step and (b) welt.

알려져 있으며, 응력하에서 파괴 증가를 동반한 상변형을 일으키는 결정성 고분자를 이용한 경우에는 상변형 강인화가 그 주된 강인화 기구가 된다.⁴¹

고무상 도입에 의한 강인화

이 강인화 방법에 있어서 고무상의 도입은 ABS 등과 같이 고분자의 주쇄나 측쇄에 화학적 결합으로 도입시키는 방법과 IHPS나 고무 강화 에폭시와 같이 고무상을 단순 혼합에 따르는 상분리를 통하여 일정 크기로 균일하게 분산, 도입시키는 방법이 있다. 강인화에 미치는 영향은 후자의 방법이 어느 정도의 계면장력을 가지는 한 크게 차이가 없는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 고무상 도입에 의한 강인화 기구는 HIPS에서 보여주는 다발 크레이징(multi-crazing)에 의한 강인화외에는 대부분의 경우가 고무상에 의해 유도되는 매트릭스의 전단변형에 기인한다.^{8~11,55,56} 고무강화 고분자의 경우 그 시편을 절단했을 때 그 절단면이 하얗게 보이는 백화(whitening)현상이 일어나는데 이는 분산되어 있는 고무들이 크랙 전단의 삼축 인장응력(triaxial tensile st-

ress)에 의해 내부로부터 찢어지는 공동화(cavitation) 및 크레이즈에 의한 빛의 산란으로 인한 것이다. 이러한 공동화 현상이 강인화도의 증가에 미치는 영향에 대해서는 아직까지도 명확한 결론이 없으나 최근의 연구들에 의하면 고무상의 공동화는 그 자체에 의한 에너지의 흡수가 강인화에 직접 기여하기 보다는 크랙 전단의 응력장의 변화를 일으켜 그에 따른 매트릭스의 전단변형을 유도하여 강인화에 간접적으로 기여하는 것으로 보고되고 있다.^{8,9} 고무상의 공동화는 생성된 공동(cavity)의 주위에 응력 집중 현상을 일으키며 동시에 삼축 인장응력을 완화시켜 전단 시 형성 같은 전단변형을 촉진시킨다. 이 강인화 기구에 따르면 공동화가 일어나는 시기가 매우 중요하며 고무상 강인화제의 기계적 물성이나 계면강도등의 조절이 중요한 변수로 작용한다. 또 이러한 강인화 기구들은 일반적으로 첨가되는 고무상의 분산 정도나 그 크기에 영향을 받는 것으로 알려져 있으며 최근에는 core-shell 형태나 bimodal 형태의 고무상의 첨가에 의해 가공 공정을 용이하게 하거나 상승 효과를 얻고자 하는 노력이 진행되고 있다.³⁷ 고무상을 이용한 강인화에서는 Fig. 6에서 보는 바와 같이 첨가되는 고무상의 양이 증가할수록 강인화도는 계속적으로 증가하며 그 증가되는 양은 매트릭스와 고무상 물질의 물성에 따라 크게 좌우된다. 고무상 도입에 의한 강인화 방법은 강인화도의 증가만을 고려할 때에 가장 효과적인 방법으로 알려져 있으나 Fig. 7에서 보는 바와 같이 고무상의 첨가로 인한 다른 물성의 저하로 인하여 그 사용에 제한을 받고 있다.

경질 입자에 의한 강인화

경질 입자에 의한 강인화는 열경화성 수지에 한하여 효과가 있으며 그 주된 강인화 기구는 크랙 차폐 기구로 알려져 왔다.^{12~16} 이 강인화 기구에서는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 진행하고 있는 크랙이 그 전단에 분산되어 있는 경질 입자를 만났을때 그 입자를 뚫고 지나가지 못하고 그 주위를 돌아나가게 되는데 이 때 발생하는 크랙전단의 길이의 증가에 따른 선형 에너지의 증가가 주된 기구로 보고되고

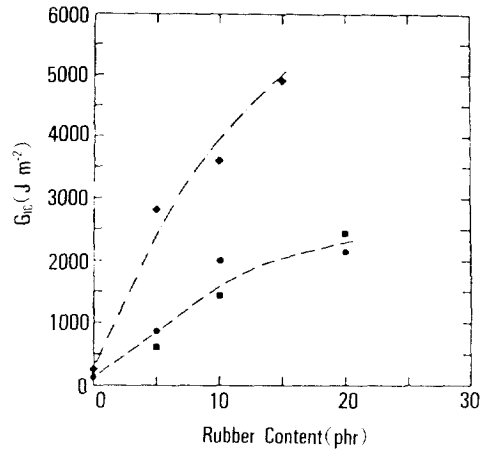


Fig. 6. Fracture energy G_{IIc} against rubber content for three types of modifier (diamond : 828-BPA-8, square : 828-15, circle : 828-8).

있다. 크랙차폐 기구의 증기로는 Fig. 5에서 보이는 바와 같이 경질 입자 주위를 돌아나간 크랙이 입자의 후면에서 다시 만날 때 응력장의 비대칭에 의해 서로 다른 위치에서 만나기 때문에 생성되는 step이나 welt 등을 들 수 있다. 이 선형에너지의 증가를 정성적으로 평가하고자 하는 노력이 많이 진행되어 왔으나 그의 전체적인 강인화도에 대한 기여도는 아직까지 의문으로 남아 있다. 일반적으로 선형에너지의 증가외에 크랙 전단이 지나간 후에도 전단되지 않은 채로 남아있는 경질입자에 의한 primary crack bridging, 그리고 입자후면에 생성되는 welt에 의한 secondary crack bridging, 그리고 welt의 형성에 따르는 소성 변형 등도 강인화도의 증가에 크게 기여하리라 예측된다. 이 경질 입자에 의한 강인화는 Fig. 8에서 보는 바와 같이 강인화도의 극대화를 위한 적정 혼합비가 있으며 입자와 매트릭스간의 좋은 계면 강도를 필수조건으로 한다.^{23~26} 이 방법에 의한 강인화도의 증가는 Fig. 9에서 보는 바와 같이 이론적으로는 입자간의 간격 대 입자 지름의 비가 작아짐에 따라 커지는 것으로 보고되어 있다.³⁸ 이 강인화 방법은 첨가되는 경질입자와 경화전의 열경화성 수지와와의 큰 밀도 차이에 의한 혼합 공정의 어려움이 그 단점으로 지적되고 있어서 실용화에

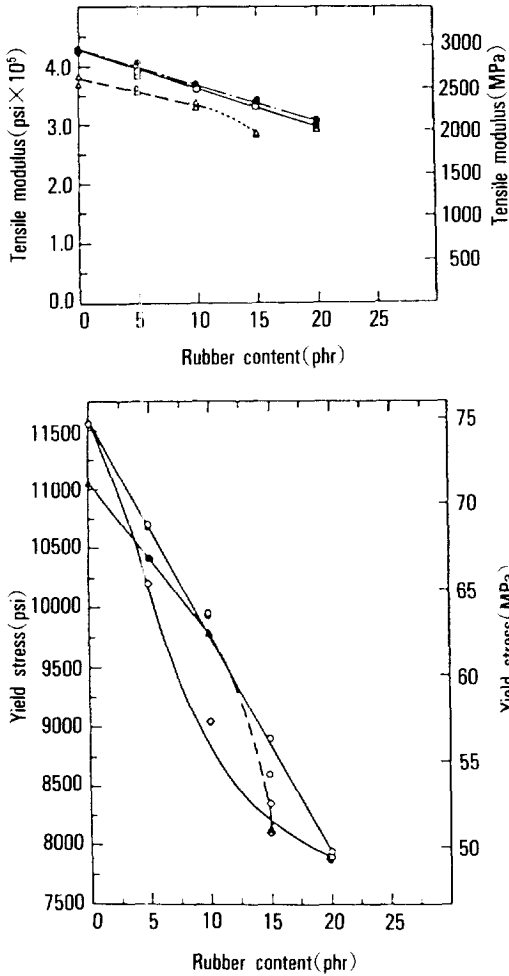


Fig. 7. Tensile modulus and yield stress against rubber content for three types of modifier(diamond : 828-BPA-8, square : 828-15, circle : 828-8).

어려움이 있다.

열가소성 수지의 첨가에 의한 강인화

열경화성 수지에 의한 강인화에 있어서 원래 물성의 손실없이 가공성을 개선하고 강인화도를 향상시키기 위하여 경화 전의 수지와 친화성이 있는 열가소성 수지를 첨가하는 방법에 관한 연구가 최근에 들어 시도되고 있다.^{27~31,59} 이 방법은 경화전의 수지에 열가소성 수지를 고온에서 용융 혼합시킨 후 냉각 과정이나 경화중에 일어나는 상분리를 의해

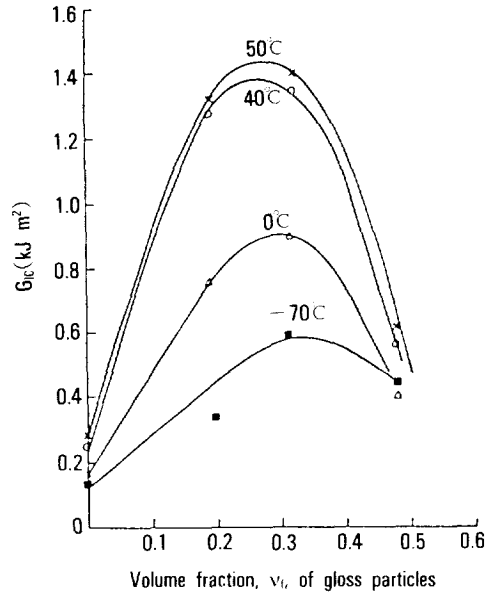


Fig. 8. Fracture energy G_{IC} against volume fraction of glass particles for epoxy.

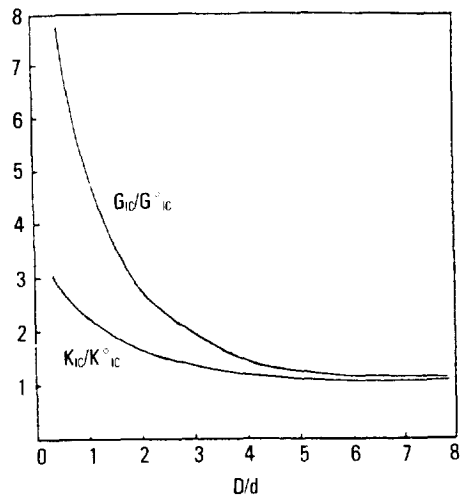


Fig. 9. The theoretical calculation for crack shielding mechanism(G_{IC} and G_{IC}^0 are fracture energy for rigid particle-toughened and untoughened resin respectively).

열가소성 수지를 일정 크기로 균일하게 분산시켜 강인화시키는 방법이다. 이 방법에 있어서 가장 중요한 점은 좋은 계면 강도와 균일한 상분리를 갖는

것인데 이를 위하여 에폭시와 그 화학적 구조가 비슷한 폴리술폰이나 폴리이미드 계통의 수지를 쓰는 것이 일반적이다.^{27,28} 에폭시와 상용성이 적은 폴리페닐렌옥사이드의 경우에는 균일 상분리를 위하여 상용화제(compatibilizer)를 사용하기도 한다.⁵⁹ 그러나 최근에는 경화전의 수지와 어느정도 친화성이 있는 나일론 같은 범용 수지를 분말상으로 첨가하여 강인화도를 증가시키는 방법이 효과가 큰 것으로 보고되고 있다.²⁹ 이 방법은 Fig. 10, 11에 보이는 바와 같이 첨가되는 분말상 수지의 양이 증가함에 따라 강인화도는 증가하나 그에 따른 원래 물성의 손실은 없다. 이 방법의 강인화 기구는 그 첨가하는 열가소성 수지의 종류와 그 분산상태에 따라 다르며 여러가지의 강인화 기구가 동시에 일어나므로 그 주된 기구를 찾아내는 일은 용이치 않다. 이 계에서 일어날 수 있는 강인화 기구로는 크랙 차폐, primary & secondary crack bridging, 다중 크레킹, 첨가된 열가소성 수지의 소성변형 등을 들 수가 있다.

상변형 강인화

이 강인화 방법은 지르코니아(Zirconia)를 함유하는 세라믹 물질의 강인화에 잘 알려진 방법으로서 고온에서는 안정하나 상온에서는 불안정한 지르코니아의 테트라고날(tetragonal)상이 크랙 전단에서 응력을 받게 되면 안정한 구조인 모노클리닉(monoclinic)상으로 부피의 증가를 수반하는 상변형이 일어나는 특성을 이용한 방법이다.^{32,40} 이 방법의 주된

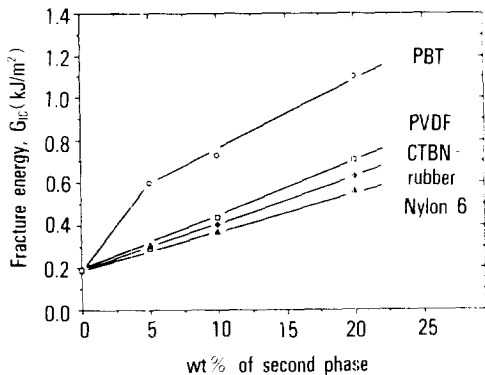


Fig. 10. Fracture energy G_{IC} against composition of second phases for epoxy.

강인화 기구는 상변형에 따른 에너지의 흡수 및 미세크랙의 다발 생성, 그리고 부피 증가에 따른 압축응력에 의한 크랙 진행의 억제에 그 주된 강인화 기구로 알려져 있다. 이 방법은 고분자의 경우에는 최근까지 시도되지 않은 방법이었으나 지르코니아 같이 응력에 의한 부피 증가를 수반하는 상변형 특성이 있는 결정성 고분자를 강인화제로 이용하면 고분자의 강인화에도 적용 가능하다. 기존의 결정성 고분자중에서 지르코니아와 가장 유사한 특성을 보이는 것은 폴리부틸렌테레프탈레이트로서 안정한 α -구조가 응력을 받았을 때 β -구조로 상변형이 일어나며 동시에 부피증가를 수반한다.⁶⁰⁻⁶⁵ 폴리부틸렌테레프탈레이트를 강인화제로 이용한 에폭시계에 있어서 강인화도의 큰 향상이 보고되고 있다.⁴¹ 이 계에 있어서의 강인화 기구는 상변형 강인화에 수반되는 기구들 외에 열가소성 수지의 첨가에서 보

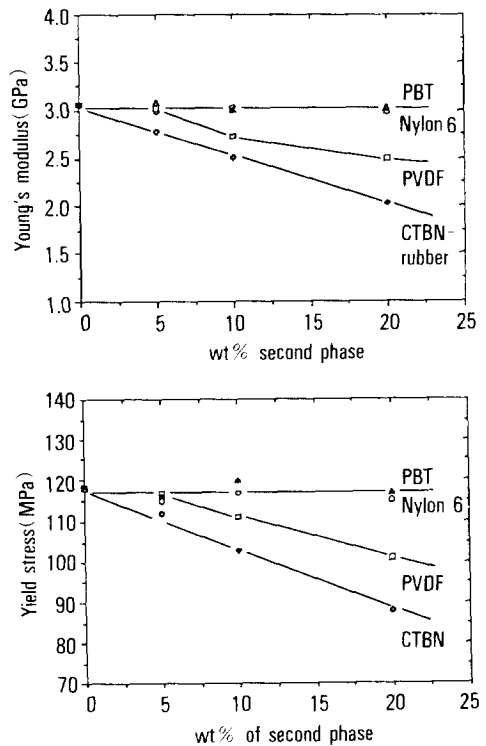


Fig. 11. Tensile modulus and yield stress against composition of second phases for epoxy.

여주는 강인화 기구들도 보여지며 그 여러 기구들의 혼합 작용으로 인하여 그 효과가 매우 크다. 이 방법은 고무를 이용한 강인화 방법이 큰 효과가 없는 고가교 밀도 열경화성 수지에도 효과가 크며 강인화에 따른 원래 물성의 손실이 전혀 없다는 장점이 있으므로 앞으로도 많은 발전이 기대되는 방법이다.

섬유 강화 복합재료의 강인화

일반적으로 강화 복합재료의 섬유 중간 강인화도의 증가는 매트릭스로 이용되는 고분자 물질의 강인화도의 증가와 비례하지 않는다. 어떤 주어진 고분자 재료에 있어서 강인화도의 척도로 이용되는 절단 에너지는 $G_{IC} = \rho \sigma_y$ 의 관계에 의해 크랙 전단에 형성되는 소성 변형 영역(plastic zone)에 비례하며 이 때 ρ 은 소성 변형 영역의 두께, σ_y 는 인장 항복 강도(tensile yield strength)를 나타낸다. 고무상의 첨가에 의한 강인화의 경우 Table 4에서 보는 바와 같이 고무 첨가량의 증가에 따라 매트릭스 수지의 강인화도 및 소성 변형 영역의 크기는 크게 증가하나 강화 복합재료의 강인화도의 증가는 수지 자체의 증가에 비해 매우 미미하며 더욱이 소성 변형 영역의 크기는 고무상의 첨가에 따른 변화가 전혀 없으며 섬유간 간격과 같다.⁶⁶ 그러므로 이 같은 관계에 비추어 강인한 매트릭스를 가지는 복합재료의 낮은 강인화도의 원인은 여러가지로 생각해 볼 수가 있다.

첫째로 Fig. 12에 보이는 바와 같이 소성 변형 영역의 두께가 섬유간 간격보다 크다고 가정했을 때, 단단한 섬유 물질이 소성 변형 영역을 대치하여 그 첨가되는 부피만큼 효과가 감소할 수가 있다.

둘째로 복합재료의 낮은 강인화도는 열경화성 수

지의 경화로 인한 수축현상과 수지와 섬유 물질간의 열팽창계수의 차이에 의해 발생하는 잔류 응력에 의한 높은 유체 정역학 인장 강도(hydrostatic tensile strength)에 기인할 수 있다. 높은 유체 정역학 인장 강도는 에너지 흡수가 큰 전단 소성 변형보다는 에너지 흡수가 작은 크레이즈 등을 쉽게 일으키므로 강인화도의 증가가 적다.

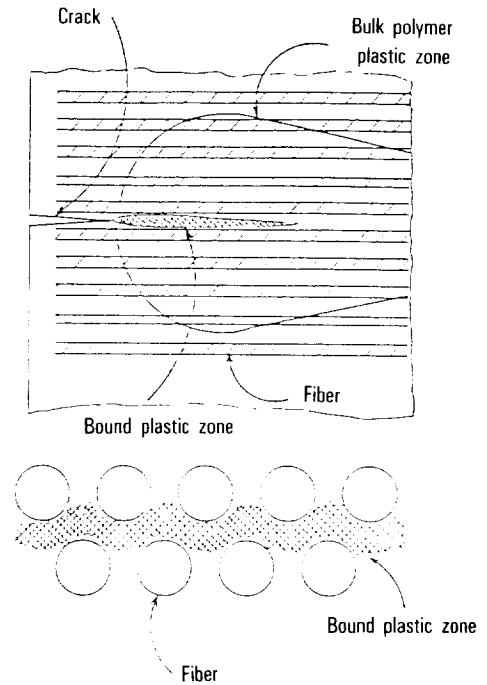


Fig. 12. A schematic diagrams showing the size of the plastic zone in a tough bulk polymer, and how these zone is reduced by the volume fraction of fibers. By assuming that the constraint imposed by the fibers inhibits plastic zone formation, the size of the bound plastic zone in confined to the interfibrillar space.

Table 4. The Calculated Plastic Zone Size ρ in the Neat Resin and the Composite

Resin System(DGEBA Epoxy)	Resin Properties		Composite Properties	
	G_{IC} (J/m ²)	ρ (10 ⁻⁶ m)	G_{IC} (J/m ²)	ρ (10 ⁻⁶ m)
MY 750	160	2.5	240	2.5
MY 750 : 3.2% CTBN	1400	33	370	2.6
MY 750 : 5.2% CTBN	2200	51	360	2.6
MY 750 : 9.0% CTBN	3200	78	490	2.4

셋째로 크랙 전단에 형성되는 소성 변형 영역의 크기가 크랙 전단을 싸고 있는 섬유들에 저항에 의해 크게 제한을 받아 Fig. 12에서 보는 바와 같이 섬유간 간격으로 제한될 수가 있으므로 매트릭스의 강인화와는 무관하게 강인화도가 결정된다. 그러므로 섬유 강화 복합재료의 강인화는 그 복합 재료의 매트릭스로 이용되는 고분자 재료의 강인화와는 다른 관점에서 연구되어야 하며 섬유 층간의 간격에 영향을 받지 않는 강인화 기구를 도입, 적용하여야 큰 효과를 기대할 수가 있다.⁶⁷

결 론

고분자 재료나 강화 복합재료들이 하중을 받는데 쓰이는 구조재료 이용되기 위해서는 강인화도의 향상이 필요 불가결하며 이들 물질의 강인화도를 효과있게 향상시키기 위해서는 우선적으로 이에 따른 강인화 기구에 대한 충분한 이해가 진행되어야 한다. 고분자 물질의 강인화 방법에는 고무, 무기 경질입자, 열경화성 수지, 그리고 응력에 의해 상변형을 일으키는 결정성 고분자를 강인화재로 이용한 방법들이 알려져 있는데 이들중 원래 물질의 보존 및 가공성의 관점에서 효과가 크며 앞으로 큰 향상이 기대되는 방법으로는 열가소성 수지를 이용한 방법과 상변형 강인화 방법을 들 수가 있다. 특히 이들 방법들은 섬유 강화 복합재료의 강인화에 큰 효과가 있을 것으로 기대되나 앞으로 많은 연구가 필요하다.

참 고 문 헌

1. E. H. Merz, G. C. Claver, and M. Baer, *J. Polym. Sci.*, **22**, 325 (1956).
2. R. P. Kambour, *Macromol. Rev.*, **7**, 1 (1973).
3. C. B. Bucknall, *Adv. Polym. Sci.*, **27**, 121 (1978).
4. J. N. Sultar, R. C. Laible, and F. J. McGarry, *J. Appl. Polym. Sci.*, **6**, 127 (1971).
5. W. D. Bascom, R. L. Cottingham, R. L. Jones, and P. Peyser, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2545 (1975).
6. A. J. Kinloch, S. J. Shaw, D. A. Tod, and D. L. Hunston, *Polymer*, **24**, 1341 (1983).
7. A. J. Kinloch, S. J. Shaw, and D. L. Hunston, *Polymer*, **24**, 1355 (1983).
8. R. A. Pearson and A. F. Yee, *J. Mater. Sci.*, **21**, 2475 (1986).
9. A. F. Yee and R. A. Pearson, *J. Mater. Sci.*, **21**, 2462 (1986).
10. A. J. Kinloch and D. L. Hunston, *J. Mater. Sci. letter*, **6**, 137 (1987).
11. A. F. Yee and R. A. Pearson, *J. Mater. Sci.*, **24**, 2571 (1989).
12. F. F. Lange, *Phil. Mag.*, **22**, 839 (1970).
13. F. F. Lange and K. C. Radford, *J. Mater. Sci.*, **54**, 614 (1971).
14. F. F. Lange, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **54**, 614 (1971).
15. L. J. Broutman and S. Sahu, *Mater. Sci. Eng.*, **8**, 98 (1971).
16. A. G. Evans, *J. Mater. Sci.*, **9**, 1145 (1974).
17. A. G. Evans and S. M. Wiederhorn, *J. Mater. Sci.*, **9**, 270 (1974).
18. R. J. Young and P. W. R. Beaumont, *J. Mater. Sci.*, **10**, 1343 (1975).
19. R. J. Young and P. W. R. Beaumont, *J. Mater. Sci.*, **12**, 684 (1977).
20. A. C. Moloney, H. H. Kausch, and H. R. Steiger, *J. Mater. Sci.*, **18**, 208 (1983).
21. J. Spanoudakis and R. J. Young, *J. Mater. Sci.*, **19**, 473 (1984).
22. J. Spanoudakis and R. J. Young, *J. Mater. Sci.*, **19**, 487 (1984).
23. D. L. Maxwell, R. J. Young, and A. J. Kinloch, *J. Mater. Sci. Lett.*, **3**, 9 (1984).
24. A. J. Kinloch, D. L. Maxwell, and R. J. Young, *J. Mater. Sci. Lett.*, **4**, 1276 (1985).
25. A. J. Kinloch, D. L. Maxwell, and R. J. Young, *J. Mater. Sci.*, **20**, 3797 (1985).
26. R. J. Young, D. L. Maxwell, and A. J. Kinloch, *J.*

- Mater. Sci.* **21**, 380 (1986).
27. C. B. Bucknall and L. K. Partridge, *Polymer*, **24**, 639 (1983).
 28. C. B. Bucknall and I. K. Partridge, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 54 (1986).
 29. J. K. Kim and R. E. Robertson, "The Toughening of Thermoset Polymers by Rigid Crystalline Particles", *J. Mater. Sci.*, accepted for publication (1991).
 30. J. K. Kim and R. E. Robertson, "The Preparation of PBT-Toughened Epoxies", in C. K. Riew and A. J. Kinloch, *Toughened Plastics*, American Chemical Society, Washington, DC, accepted for publication (1991).
 31. S. Kunz, P. W. R. Beaumont, and M. F. Ashby, *J. Mater. Sci.*, **15**, 1109 (1980).
 32. N. Claussen, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **59**, 49 (1976).
 33. R. H. J. Hannink, *J. Mater. Sci.*, **13**, 2487 (1978).
 34. D. L. Porter, A. G. Evans, and A. H. Heuer, *Acta Metall.*, **27**, 1649 (1979).
 35. P. F. Becher, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **64**, 37 (1981).
 36. R. M. McMeeking and A. G. Evans, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **65**, 242 (1982).
 37. D. B. Marshall, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **69**, 173 (1986).
 38. I-W Chen and P. E. Reyes-Morel, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **69**, 181 (1986).
 39. L. R. F. Ross and M. V. Swain, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **69**, 203 (1986).
 40. J. C. Lambropoulos, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **69**, 218 (1986).
 41. J. K. Kim and R. E. Robertson, "The Possible Phase Transformation Toughening", *J. Mater. Sci.*, accepted for publication (1991).
 42. E. Orowan, *Repts. Prog. Phys.*, **3**, 185 (1948).
 43. G. R. Irwin, *Appl. Mats. Res.*, **3**, 65 (1964).
 44. J. R. Rice in "Fracture, an Advanced Treatise", vol. 2, Ed. by H. Liebowitz, Academic Press, New York, p. 192 (1968)
 45. G. G. Chell in "Developments in Fracture Mechanics-I", Ed. by G. G. Chell, p. 67, Applied Science Publishers Ltd., London, 1979.
 46. W. F. Brown and J. E. Srawley, ASTM, STP 410, p. 12 (1966).
 47. ASTM E 399-78.
 48. R. J. Young and P. W. R. Beaumont, *J. Mater. Sci.*, **11**, 1113 (1976).
 49. P. B. Crosley, S. Mostovoy, and E. J. Ripling, *Eng. Fract. Mech.*, **3**, 421 (1971).
 50. S. Mostovoy, P. B. Crosley, and E. J. Ripling, *J. Mater. Sci.*, **2**, 661 (1967).
 51. R. Y. Ting and R. L. Cottingham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 1815 (1980).
 52. C. B. Bucknell and R. R. Smith, *Polymer*, **6**, 437 (1965).
 53. R. P. Kambour and D. R. Russell, *Polymer*, **12**, 237 (1971).
 54. P. Beaham, A. Thomas, and M. Bevis, *J. Mater. Sci.*, **11**, 1207 (1976).
 55. S. Newman and S. Strella, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 2297 (1965).
 56. C. B. Bucknall, I. K. Partridge, and M. V. Ward, *J. Mater. Sci.*, **19**, 2064 (1984).
 57. R. A. Pearson and A. F. Yee, "The Influence of Particle Size Distribution on the Toughening Mechanisms in Rubber Modified Epoxies", submitted to *J. Mater. Sci.*
 58. A. G. Evans, *Phil. Mag.*, **26**, 1327 (1972).
 59. R. A. Pearson and A. F. Yee, "Toughening of an Alloy of Epoxy and Polyphenylene Oxide" manuscript in preparation.
 60. I. M. Ward, M. A. Wilding, and H. J. Brody, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **14**, 41 (1976).
 61. I. M. Hall and M. G. Pass, *Polymer*, **17**, 807 (1976).
 62. I. S. Davidson, A. J. Manuel, and I. M. Ward, *Poly-*

- mer.* **24**, 30 (1983).
63. P. C. Gillett, J. B. Londo, and J. L. Koenig, *Polymer*, **26**, 253 (1985).
64. B. C. Perry, J. L. Koenig, and J. B. Lando, *Macromolecules*, **20**, 422 (1987).
65. B. C. Perry, R. B. Grasso, J. L. Koenig, and J. B. Lando, *Macromolecules*, **22**, 2014 (1989).
66. K. Nikpur and J. G. Williams, *Plastic and Rubber : Materials Application*, **3**, 163 (1978).
67. U. S. Patent 5,028,478.