

## 강인화된 Poly(Methyl Methacrylate)에서 입자의 Modulus가 강인화도에 미치는 영향

조 길 원  
포항공과대학 화학공학과  
(1993년 1월 18일 접수)

### The Effect of Modulus of the Dispersed Particle On Fracture Toughness of Toughened Poly(Methyl Methacrylate)

Kilwon Cho

*Department of Chemical Engineering, Pohang Institute of Science and Technology, Pohang 790-600, Korea  
(Received January 18, 1993)*

**요 약 :** 상분리된 Poly(methyl methacrylate) 알로이에서 분산상 입자의 modulus가 알로이의 강인화도 및 강인화 메카니즘에 미치는 영향을 살펴보았다. Matrix 물질로는 PMMA를, 분산상 입자로는 유화중합으로 합성한 200~250 nm 크기의 가교화된 poly(ethyl acrylate), poly(methyl acrylate) 및 poly(n-butyl methacrylate)를 사용하여 유화상태에서 블렌딩하여 PMMA계 고분자 알로이를 제조하였다. 온도를  $-30^{\circ}\text{C}$ 에서  $80^{\circ}\text{C}$ 까지 변화시키며 three-point bending test로 파괴인성,  $K_{Ic}$ 를 측정할 결과, 분산상 입자가 고무상으로 되는 온도영역에서  $K_{Ic}$ 가 급격히 증가하는 전이영역이 나타나는 것을 실험한 세가지 알로이에서 발견하였다. 이 때 crack tip 주위에 stress whitening 현상을 동반한 plastic deformation이 관찰되며, 광학현미경 및 전자현미경 관찰 결과 고무상의 입자가 함유된 PMMA 알로이의 미세변형 메카니즘은 shear yielding에 의한 것으로 추정되었다. 또한 유리질의 딱딱한 분산상을 함유하는 brittle matrix/glassy domain 형태의 알로이의 경우 딱딱한 분산상의 함량이 증가함에 따라 계면접착력에 관계없이 파괴인성은 급격히 감소하였다.

**Abstract :** The effect of modulus of the dispersed particle on the fracture toughness and toughening mechanism of the toughened PMMA was studied. Various kinds of crosslinked acrylic particles (ethyl, methyl acrylate and n-butyl methacrylate) of the order of 200 to 300 nm were prepared and compared as toughening agents for PMMA. For the rigid dispersed particle/PMMA alloys, the fracture toughness decreased rapidly with the addition of rigid particles regardless of interfacial adhesion. However, the fracture toughness of the alloy increased gradually and leveled off as the modulus ratio between matrix and dispersed particle increases, which suggests that adequate modulus ratio is required to promote plastic deformation of the matrix near the particles, which results in increases in toughness. Optical and electron microscopy revealed that the deformation mechanism of PMMA alloy is shear yielding of the matrix PMMA.

서 론

낮은 충격강도를 지니는 brittle한 고분자에 고무상의 고분자를 첨가하여 상분리시켜 강인화된 고분자를 만드는 것은 널리 알려진 사실로서<sup>1~6</sup> 대표적인 예로 HIPS, ABS 및 강인화된 에폭시 등을 들 수 있다. 강인화제(Toughening agent)로서는 고무상의 고분자가 주로 사용되며 이 경우 강인화 정도는 크게 증가하나 항복강도와 modulus가 낮아지며 강인화된 물질의 사용 용도 및 온도 범위에 제약이 따르게 된다. 따라서 최근에 고무상의 고분자 이외에도 열가소성 수지를 강인화제로 사용하여 brittle한 matrix를 강인화시키는 시도가 행해지고 있다.<sup>7~12</sup> 이 경우 modulus의 저하를 방지할 수 있으며 공정상의 큰 어려움없이 기존의 다양한 열가소성 수지를 그대로 사용할 수 있는 장점이 있으나 강인화 정도의 증가는 그리 크지 않은 것으로 알려져 있다.

강인화된 고분자에서 상분리가 일어나 고무입자가 분산상으로 되어있을 경우 강인화 메카니즘은 일반적으로 고무입자의 변형,<sup>13,14</sup> 고무입자와 matrix수지 사이의 modulus 차이로 인한 응력으로부터 유도되는 matrix 수지의 shear yielding<sup>15~17</sup> 및 crazing<sup>18~20</sup> 등이 알려져 있다. 그러나 열가소성 수지가 강인화제로 사용되어 brittle한 matrix에 rigid한 분산상을 이루는 경우 matrix와 분산상 사이의 modulus 차이가 적어 고무입자가 분산상으로 되어있는 경우의 강인화 메카니즘과는 상당히 다른 것으로 알려져 있다. 이에 관해 Kurauch,<sup>21</sup> Angolar<sup>12</sup> 및 Inoue<sup>9</sup> 등은 딱딱한 분산입자들이 cold drawing되면서 즉, plastic deformation되면서 강인화가 이루어진다고 주장하고 있으며 이러한 cold drawing을 유발시키기 위한 입자주위의 응력 및 이러한 이론이 적용되는 고분자쌍을 제시하고 있다. 또한 Yee<sup>22</sup> 등은 TEM 등을 사용하여 강인화된 고분자 알로이의 파괴표면 및 파괴가 일어난 주위부분의 관찰을 통하여 변형 및 강인화 메카니즘을 추정하고 있으나 아직 이에 대한 체계적인 연구가 미미한 상태이다. 따라서 본 연구에서는 상분리된 고분자 알로이에서 분산상

의 modulus가 강인화된 고분자의 강인화 정도 및 미세변형에 미치는 영향을 체계적으로 규명하기 위하여 model 실험을 행하였다.

본 연구에 사용된 model 고분자 알로이를 Fig. 1에 나타내었다. 고분자쌍으로서 matrix 물질로는 상온에서 brittle한 성질을 나타내는 poly(methyl methacrylate)를 분산상으로는 matrix와 분산상의 modulus 비를 변화시키기 위해 가교화된 polyethyl acrylate(X-PEA), polymethyl acrylate(X-PMA), poly-n-butyl methacrylate(X-PnBMA) 및 polymethyl methacrylate(X-PMMA)와 가교화된 polystyrene(X-PS)을 사용하였다. 이러한 고분자쌍으로부터 어떤 특정한 온도에서 분산상의 modulus가 딱딱한 유리상으로부터 부드러운 고무상으로까지 변화가 가능하여 brittle matrix/glassy domain으로부터 glassy matrix/rubbery domain 까지의 고분자 알로이를 얻을 수 있어 matrix와 분산상의 modulus 비율 변화에 따른 강인화 효과를 체계적으로 살펴볼 수 있으며 아울러 계면 접착력의 변화에 따른 강인화 효과도 살펴볼 수 있어 본 model 실험에 적합하다 하겠다.

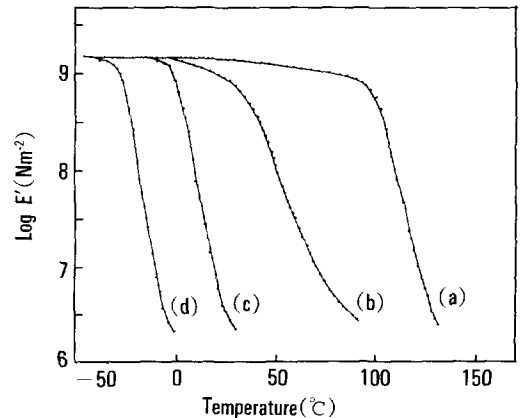


Fig. 1. Storage modulus, E' for (a) matrix PMMA and various acrylic inclusions : (b) X-PnBMA, (c) X-PMA, and (d) X-PEA.

실 험

**시 약.** 단량체들은 neutral alumina를 채운 chromatography관을 사용하여 단량체에 녹아있는 중합억제제를 제거한 후 사용하였다. 나머지 시약들은 특급시약을 정제없이 그대로 사용하였으며 유화중합 시 물은 이온을 제거하여 사용하였다.

**유화 중합.** Matrix인 PMMA 및 가교화된 여러 acrylate 고분자는 유화제 사용이 없는 유화중합 (Emulsifier free emulsion polymerization) 방법을 사용하여 합성하였다.<sup>23</sup> 증류수 510 g을 70°C로 조절된 1L 방울기 안에 넣고 30분간 질소를 불어넣어 증류수에 녹아있는 산소를 제거한 후, 단량체 60 g, 15 mg의 증류수에 녹인 potassium peroxodisulfate 0.15 g과 sodium disulfate 0.051 g을 넣어 70°C, 교반 속도 300 RPM, 질소분위기 속에서 8시간동안 반응시켰다. 반응 완료후 유화상태의 용액을 200 mesh 체로 걸러 농축된 덩어리를 제거하고 용액중의 유화입자를 사용하였다.

**가교화된 고분자 입자의 제조.** 분산상용 입자로서 가교화된 poly(ethyl acrylate), poly(methyl acrylate) 및 poly(n-butyl methacrylate) 입자를 PMMA 경우와 동일하게 부유화제 유화중합법으로 제조하였다. Acrylate의 경우 가교제로서 1,4-butanediol-diacrylate를, methacrylate의 경우 1,4-butanediol-dimethacrylate를 단량체 농도의 3 wt%로 사용하여 가교화된 유화입자들을 합성하였다. 입도분석계(Malvern zeta sizer IIc)로 측정된 가교화된 입자의 크기는 약 200-250 nm이었다.

**시편 제조.** Matrix용 PMMA와 분산상용 가교화된 고분자를 고흡물의 무게비에 따라 유화상태에서 섞은 다음 거름종이에 걸러 상온에서 48시간 진공건조 하였다. 건조된 블렌드 물질들 mold 속에 넣고 160°C에서 compression molding하여 파괴인성측정 및 동적 점탄성측정용 시편을 만들었다.

**동적 점탄성 측정.** 고분자 알로이의 온도에 따른 modulus 변화 및 유리 전이온도를 살펴보기 위하여 dynamic mechanical test를 행하여 storage modu-

lus, E' 와 tan 를 측정하였다. 기기는 Polymer Laboratory사의 DMTA MK-II를 사용하였으며 측정은 tensile mode 또는 bending mode로 1HZ에서 행하였다. 시편의 크기는 bending 시편의 경우 길이 27 mm, 두께 3 mm, 폭 10 mm, 인장시편의 경우 길이 14 mm, 폭 6.3 mm 두께 0.42 mm 이었다.

**파괴인성(Fracture Toughness) 측정.** 파괴인성 ( $K_{IC}$ )은 three-point bending test를 사용하여 측정하였다. 시편의 크기는 ASTM E399 에 따라 길이 30 mm, 폭 6 mm, 두께 3 mm로 하고, crack tip은 미리 톱으로 자른 다음 면도날을 이용하여 날카로운 pre-crack을 만들었다. 실험은 span 길이 24 mm, cross-head 속도 1.28 mm/min로 -30°C에서 80°C까지 온도를 변화시켜가며 인장실험기(Instron 6400)를 사용하여 행하였다.  $K_{IC}$ 는 다음 식(1)으로 구하였다.

$$K_{IC} = (P \cdot S/B \cdot W^{3/2}) \cdot f(a/w) \quad (1)$$

$f(a/w) =$

$$\frac{3(a/w)^{1/2} [1.99 - (a/w)(1 - a/w)(2.15 - 3.93a/w + 2.7a^2/w^2)]}{2(1 - 2a^2/w^2)(1 - a/w)^{3/2}}$$

여기서 P : crack이 진행될 때의 최대 하중

B : 시료의 두께

S : span

w : 시료의 폭

a : crack의 길이

이다.

**파괴표면 및 변형부분 관찰.** Three-point bending test로 파괴된 시료의 표면을 300Å 두께의 금을 입힌 뒤 SEM(Hitachi S-570)을 이용하여 20 KeV에서 관찰하였다. Crack tip 부위의 stress whitening이 일어난 부분을 잘라내어 액체 질소 분위기에서 microtome으로 약 0.5 m 두께로 자른 뒤 TEM(Hitachi H-300)으로 변형된 부분을 관찰하였다.

결과 및 고찰

**동적 점탄성 및 고분자 알로이의 Morphology.**  
 Matrix 및 분산상을 이루는 고분자와 블렌드된 고분자 알로이의 온도에 따른 modulus 변화를 살펴보기 위하여 dynamic mechanical test를 행하여 storage modulus( $E'$ )와 loss tangent ( $\tan \delta$ )를 측정하였다. Fig. 1에 합성된 acrylate의 온도변화에 따른  $E'$  변화를 나타내었다. 선형 PMMA의 경우 비교적 좁은 온도범위에서 modulus값이 급격히 감소하는 데 비하여 가교화된 고분자의 경우(X-PEA, X-PMA 및 X-PnBMA)는 선형의 PMMA보다 다소 넓은 온도범위에서 modulus가 완만히 감소하는 것을 알 수 있다. 따라서 PMMA를 matrix로 하고 가교화된 어떤 특정한 고분자를 분산상으로 하는 고분자 알로이의 경우 가교화된 고분자의 전이구간이 비교적 넓은 온도에 걸쳐있으므로 이 온도 범위에서 matrix와 분산상의 modulus가 glassy/glassy 상태로 부터 glassy/rubbery 상태까지 변화할 수 있게 된다. 또한 측정 온도를 어떤 특정온도로 고정시키고 분산상을 이루는 가교화된 고분자의 종류를 바꾸게 되면 분산상이 다양한 modulus를 나타내게 된다. 예를 들어, 실온에서 PMMA/X-PEA알로이는 glassy/rubbery, PMMA/X-PMA알로이는 glassy/transition, PMMA/X-PnBMA 및 PMMA/X-PMMA 알로이의 경우는 glassy/glassy가 되어 matrix와 분산상의 modulus비가 다양하게 변화할 수 있어, 본 연구에 사용한 고분자 알로이 계열이 matrix와 분산상의 modulus변화에 따른 상분리된 고분자 알로이의 미세변형 및 강인화 정도를 살펴볼 수 있는 이상적인 system이라 할 수 있다.

Fig. 2에 PMMA가 matrix로 분산상으로는 가교화된 고분자를 20 wt % 함유하는 고분자 알로이의  $E'$  및  $\tan \delta$ 를 나타내었다. PMMA/X-PMA 20 알로이의 경우, X-PMA의 유리전이 온도가 20°C 부근에서 PMMA의  $T_g$ 가 120°C 부근에서 나타나는 것으로 보아 이 고분자 알로이가 matrix와 분산상의 두상으로 상분리되어 있음을 알 수 있다. 이는 PMMA와

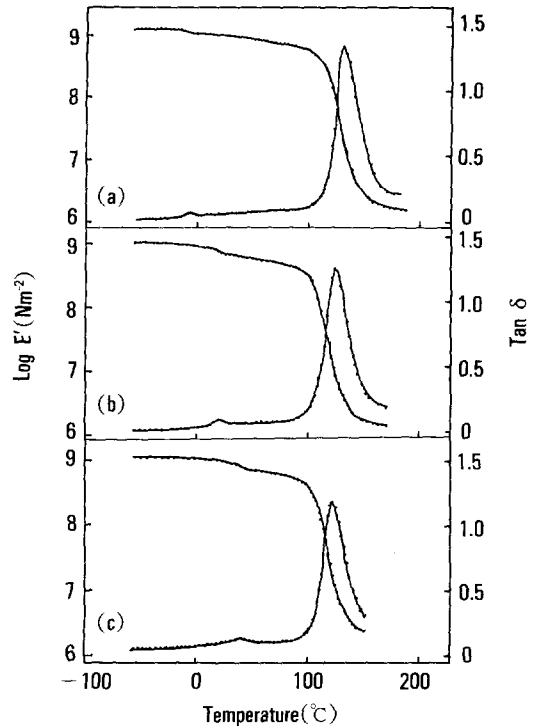


Fig. 2. Storage modulus and tan for (a) PMMA/X-PEA 20, (b) PMMA/X-PMA 20, and (c) PMMA/X-PnBMA 20 alloy.

PMA는 서로 상용성이 작으며<sup>24</sup> 또 PMA가 약간 가교화 되어 시편의 compression molding 온도인 160°C에서도 matrix를 이루는 PMMA 사슬과 PMA 사슬이 서로 상호 확산(mutual diffusion)이 일어남이 적어 처음에 넣어준 분산상이 그대로 존재하여 dynamic test 결과 상분리된 형태로 나타나는 것으로 추정된다. 이 고분자 알로이를 액체질소 속에서 microtome으로 얇게 잘라 투과전자현미경으로 관찰한 Fig. 3에서 X-PMA분산상이 구형의 형태로 잘 분산되어 있음을 살펴볼 수 있다. 따라서 유리전이온도가 낮은 분산상 입자들이 matrix를 이루는 PMMA입자와 compression molding 될 때도 구형의 제 모습을 유지하며 matrix 내에 잘 분산되어 있음을 확인할 수 있다. PMMA/X-PEA 20 및 MMA/X-PnBMA 20의 경우도 (Fig. 2)분산상과 matrix의 유리전이온도 두개가 뚜렷이 나타나 고분자 알로이가

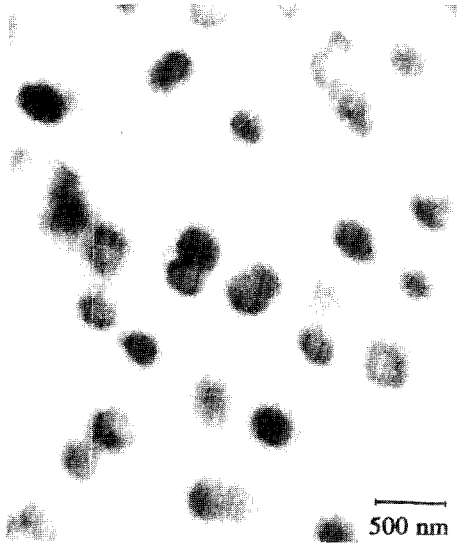


Fig. 3. Transmission electron micrograph of a ultra-thin section of PMMA/X-PMA 20 alloy.

두개의 상으로 이루어져 있음을 알 수 있다.

딱딱한 분산상이 함유된 경우, Brittle한 matrix에 유리질의 딱딱한 입자들이 분산상으로 함유된 PMMA/X-PS 및 PMMA/X-PMMA 알로이의 분산상의 함량변화에 따른 파괴인성변화를 상온에서 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. 이때 계면접착력 효과를 동시에 살펴보기 위하여 분산상으로 matrix PMMA와 상용성이 크게 차이가 나는 가교화된 PS (X-PS)와 matrix와 동일한 물질인 가교화된 PMMA (X-PMMA)를 사용하였다.

Fig. 4에서 보면 계면접착력이 비교적 좋은 PMMA/X-PMMA 알로이가 PMMA/X-PS 알로이보다  $K_{IC}$ 값이 약간 크게 나타나나 두 알로이의 경우 모두 분산상의 함량증가에 따라  $K_{IC}$ 값이 급격히 감소하는 것을 살펴볼 수 있다. 이러한 결과는, crack이 진행될 때 crack tip 앞부분에 가해지는 응력이 분산상에 가해지면 분산상이 딱딱하기 때문에 자체 변형이 어려우므로 입자와 matrix 사이에 debonding이 발생하며 일단 debonding이 일어난 입자는 matrix를 crazing 또는 yielding 등과 같이 더 이상 변형시킬 수 없고 오히려 debonding에 의해 crack 발생이 유도되기 때문에 matrix보다 파괴인성이 크

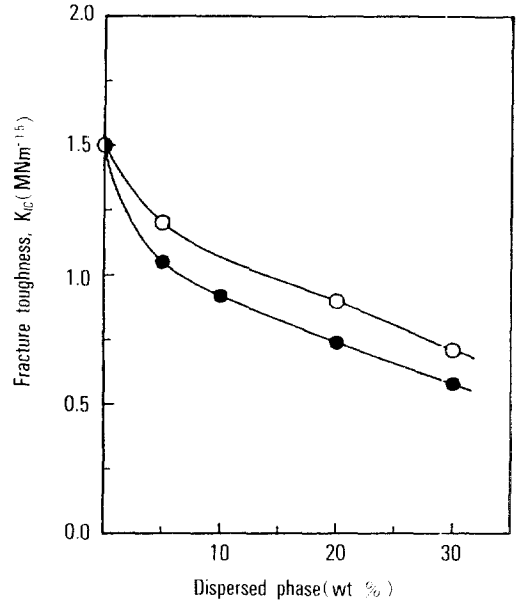
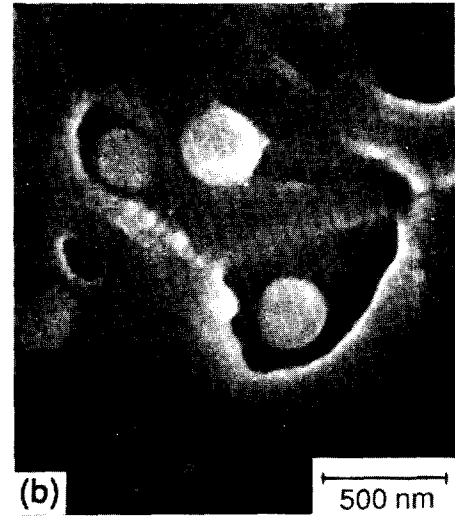
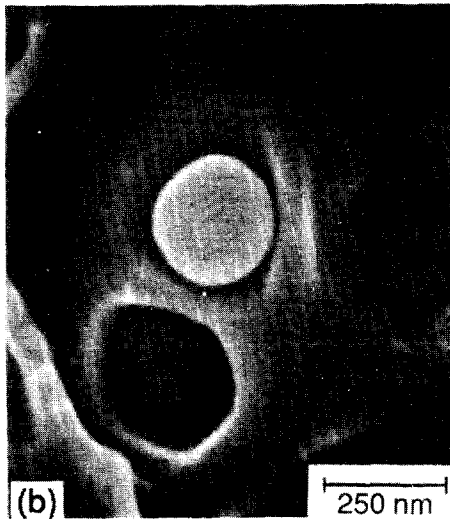
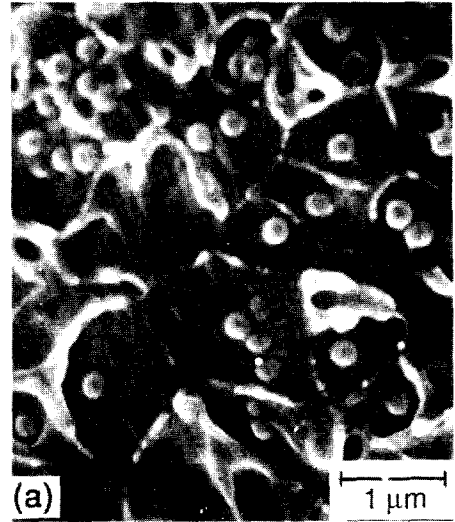
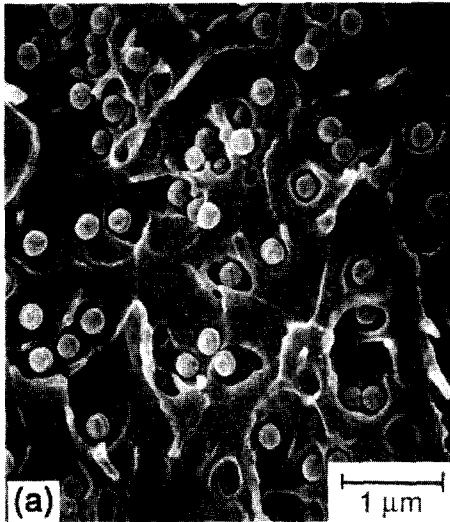


Fig. 4. Fracture toughness,  $K_{IC}$  of polymer alloy as a function of wt% of dispersed phase : ○, PMMA/X-PMMA ; ●, PMMA/X-PS.

게 떨어지는 것으로 추정된다.<sup>25,26</sup>

Fig. 5에 나타난 PMMA/X-PS 알로이의 파괴표면을 나타낸 SEM 사진에서 보면 crack이 X-PS 입자를 뚫고 나간 파괴의 흔적이나 변형은 살펴볼 수 없으며 입자의 계면에서 debonding이 일어난 것처럼 보이는 것은 위의 추측을 뒷받침해 주고 있다. 이와 비슷한 결과가 유리입자를 에폭시에 첨가한 경우에도 에폭시의 파괴인성이 급격히 감소되는 것으로 나타나고 있다.<sup>27</sup>

PMMA/X-PMMA의 파괴표면은(Fig. 6) 전반적으로 PMMA/X-PS 알로이와 거의 비슷한 형태의 파괴표면을 지니고 있을 수 있으며 또한 PMMA 입자가 파괴 또는 변형된 모습은 살펴볼 수 없다. 그러나 계면이 PMMA/X-PS 알로이의 경우보다 더 좋은 것으로 나타나고 있다. 이와같이 계면접착력이 비교적 좋은 것으로 기대되는 PMMA/X-PMMA 알로이의 경우도 X-PMMA 입자의 첨가량이 늘어남에 따라 파괴인성이 급격히 감소하는 것으로 보아 PMMA/X-PMMA 알로이의 경우 Lange와 Radford<sup>28</sup> 등이 주장하는 crack pinning에 의한 파괴인성 증가가 기



**Fig. 5.** Scanning electron micrograph of fracture surface of (a) PMMA/X-PS 10 alloy and (b) Higher magnification of (a) (fractured by three point bending test at room temperature).

**Fig. 6.** Scanning electron micrograph of fracture surface of (a) PMMA/X-PMMA 10 alloy and (b) Higher magnification of (a) (fractured by three point bending test at room temperature).

의 없는 것으로 추정된다.

**온도의 영향.** Fig. 7에 제조된 고분자 알로이의 온도에 따른 파괴인성변화를 나타내었다. 실험한 온도범위인  $-30^{\circ}\text{C}$ 에서  $80^{\circ}\text{C}$ 까지 PMMA/X-PEA 알로이가 가장 파괴인성이 높으며 PMMA/X-PMA 알로이의 경우는 PMMA/X-PEA 알로이보다 약간 낮으

나 matrix PMMA보다는 약간 높은 값을 나타내고 있다. 한편 PMMA/X-PnBMA 알로이의 경우는 실험한 온도 범위에서 위의 두 알로이보다 훨씬 낮은 값을 보여주고 있다.

특기할만한 사실은 실험한 세종류의 알로이들이 모두  $K_{IC}$  값이 전이(transition)가 있는 것처럼 보이

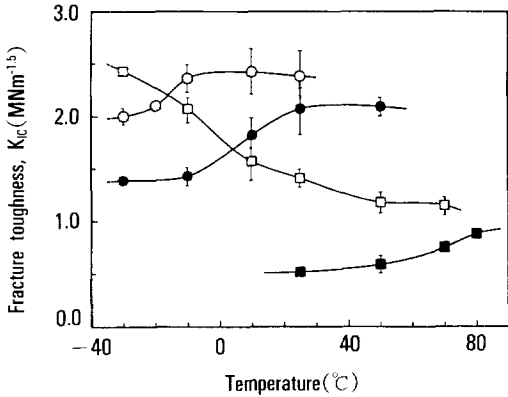


Fig. 7. Fracture toughness of polymer alloy containing 20 wt% of the dispersed phase as a function of test temperature : ○, PMMA/X-PEA 20 ; ●, PMMA/X-PMA 20 ; □, PMMA homopolymer ; and ■, PMMA/X-PnBMA 20.

며 그 전이가 분산상들의 유리전이온도 부근에서 나타난다. 즉 PMMA/X-PEA 알로이는  $-20^{\circ}\text{C}$  부근에서, PMMA/X-PMA 알로이의 경우에는  $10^{\circ}\text{C}$  부근에서, PMMA/X-PnBMA 알로이의 경우  $55^{\circ}\text{C}$  부근에서  $K_{IC}$  값이 전이가 나타난다. 그러나 전이점을 전후한 온도에서  $K_{IC}$  값이 큰 차이를 보이지 않고 예측한 것보다 비교적 작은 차이를 나타내는 것은 PMMA homopolymer의 파괴인성이 온도가 낮아짐에 따라 증가되는 것<sup>29</sup>에 기인된다고 추정된다. 즉, PMMA/X-PEA알로이의 경우 X-PEA의 유리전이온도인  $-10^{\circ}\text{C}$  아래에서는 분산상인 X-PEA가 유리상이 되어 이미 Fig. 4에서 살펴본 것과 같이 homo PMMA의 상온에서의  $K_{IC}$  값인  $1.4 \text{ MNm}^{-1.5}$ 보다 훨씬 낮은 파괴인성을 가질 것이라 추정되나 PMMA homopolymer가 Fig. 7에서 보는 바와 같이 온도가 낮아짐에 따라 파괴인성이 증가하여 유리상의 딱딱한 분산상이 함유된 효과가 상쇄되는 것에 기인한다고 사료된다. PMMA/X-PMA알로이의 경우도 PMMA/X-PEA 알로이의 경우와 같은 원인으로 전이온도 부근에서  $K_{IC}$  값이 급격한 차이를 보이지 않고 작은 차이를 나타내는 것이라 추정된다.

분산상의 유리전이온도 부근에서  $K_{IC}$  값이 전이점을 지남을 확실히 살펴보기 위하여 Fig. 8에 온도에

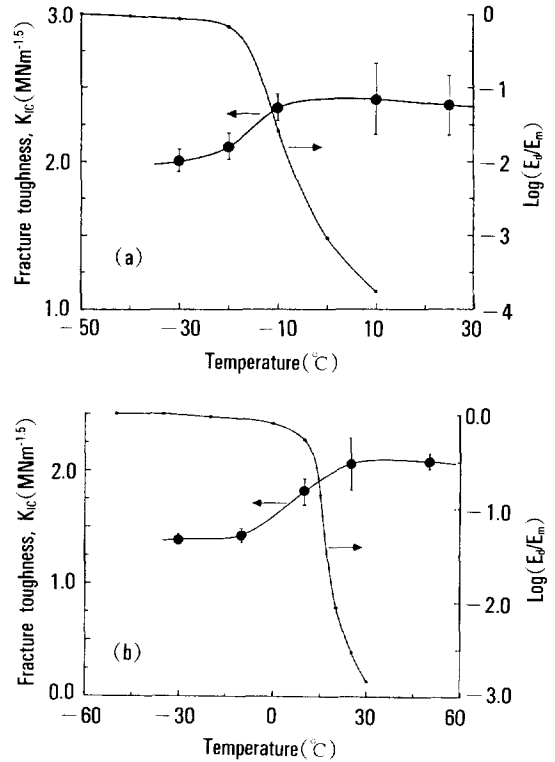


Fig. 8. Fracture toughness,  $K_{IC}$  and log modulus ratio between dispersed phase and matrix,  $\log(E_d/E_m)$  for polymer alloy : (a) PMMA/X-PEA 20 and (b) PMMA/X-PMA 20.

따른 파괴인성( $K_{IC}$ ), 및 분산상과 matrix의 modulus 비율( $E_d/E_m$ )을 도시하였다. Fig. 8-a에 나타난 PMMA/X-PEA 알로이의 경우, 파괴인성의 전이온도와 분산상과 matrix의 modulus비율이 급격히 감소하는 온도가 거의 같은 온도 영역임을 확실히 알 수 있다. 즉 분산상인 X-PEA의 modulus 값은  $-20^{\circ}\text{C}$ 를 넘어서서 급격히 감소하기 시작하여  $-10^{\circ}\text{C}$  부근에서 전이점을 나타내고 있으나 matrix인 PMMA는 이 온도 범위에서 딱딱한 유리 상태이므로 분산상과 matrix의 modulus 비율은 분산상의 전이온도 부근에서 급격히 감소하고 있다. 따라서 분산상의 modulus가 급격히 감소하여 분산상이 rubbery해짐으로써 분산상 주위에 응력집중으로 인한 dilatational stress가 형성되게 되며 이것이 matrix의 crazing

또는 shear yielding 등의 미세변형을 유도하여 파괴 인성이 증가하는 것으로 추정된다. 이러한 Fig. 7의 결과는 온도에 따른 내충격성 polystyrene의  $K_{IC}$ 를 측정하여  $K_{IC}$ 가 최대가 되는 온도가 분산상의  $T_g$  부근 즉, 최대의 viscoelastic loss가 생기는 영역이라 보고한 Parvin과 Williams의 실험 결과<sup>30</sup>와 일치되고 있다.

**변형 및 강인화 메커니즘.** Fig. 9-(a), (b)에 PMMA/X-PMA 알로이를  $-30^{\circ}\text{C}$  및 상온에서 three-point bending test를 행하여 파괴한 시편의 주사전자현미경 사진을 나타내었다.  $-30^{\circ}\text{C}$  및 상온 모두 파괴표면의 굴곡이 심하며 거칠게 보인다. 특히 상온의 경우가  $-30^{\circ}\text{C}$  보다 표면의 거칠기가 더욱 심하며 구멍이 많으며 큰 규모의 fibrillation 이 심하게 일어난 것처럼 나타난다. 분산상들은 뚜렷하지는 않지만 큰 fibril의 줄기 속에 묻혀있거나 또는 줄기 끝에 위치하는 것처럼 나타난다. 특이한 점은 큰 규모의 fibril들이 보통 다른 고분자의 plastic deformation시 나타나는 fibril과 같이 독립적으로 하나 하나 떨어진 것이 아니고 서로 연결되어 있으며 직경 0.2-1.0  $\mu\text{m}$  정도의 많은 구멍을 지니는 다공성 물질같은 모습을 보이고 있다. 상온에서의 파괴표면이 더욱 거칠며 다공성 구조를 지니는 것으로 보아 상온에서 matrix의 plastic deformation이 더욱 심하게 일어난 것처럼 추정되며 이는 상온에서가  $-30^{\circ}\text{C}$ 보다 파괴 인성이 높은 것과 잘 일치되고 있다.

Fig. 10에 crack이 진행될 때 crack tip 부근을 관찰한 편광 광학현미경 사진을 나타내었다. Crack tip 주위에서 심하게 stress whitening이 일어나 커다란 plastic deformation zone이 형성된 것을 관찰할 수 있다. 이와 같은 stress whitening은 시료내부의 voiding이나 crazing에 의한 빛의 산란에 기인한다.<sup>31,32</sup> 그러나 Fig. 9에 나타난 파괴표면에서 craze는 살펴볼 수 없고 작은 크기의 void들만 살펴볼 수 있어 Fig. 10에서 보여지는 stress whitening은 변형된 시료내부의 void에 의한 빛의 산란이 주된 원인을 알 수 있다. 이를 더욱 확실하게 살펴보기 위하여 변형된 부분을 microtome으로 얇게 잘라 (0.5  $\mu\text{m}$ ) 투

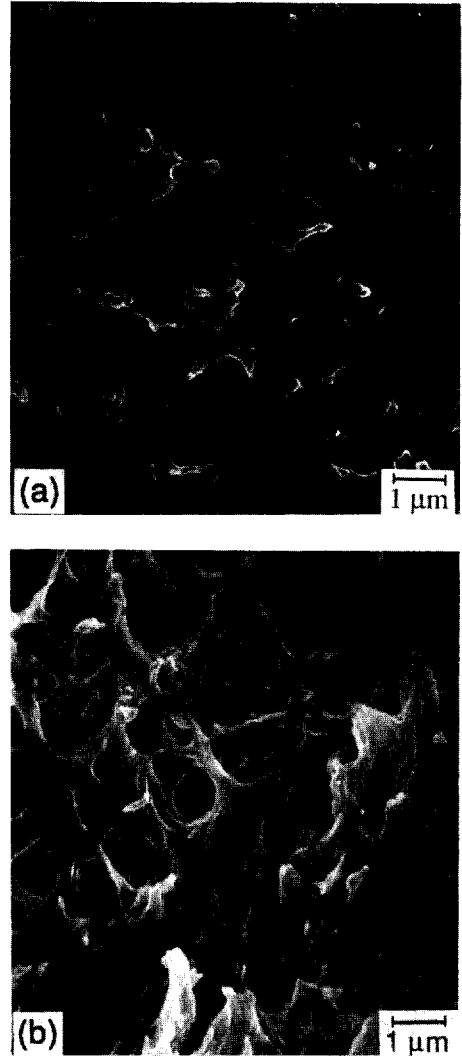
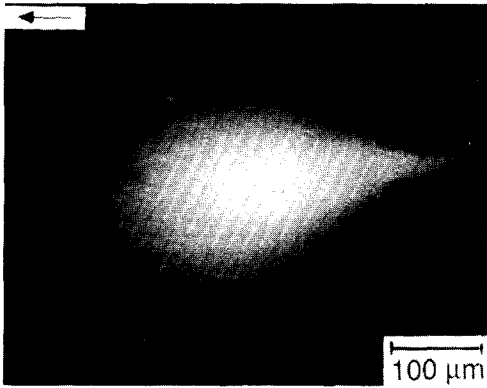


Fig. 9. Scanning electron micrograph of the fracture surface of PMMA/X-PEA 20 alloy. Fractured at (a)  $-30^{\circ}\text{C}$  and (b)  $25^{\circ}\text{C}$  by three point bending test.

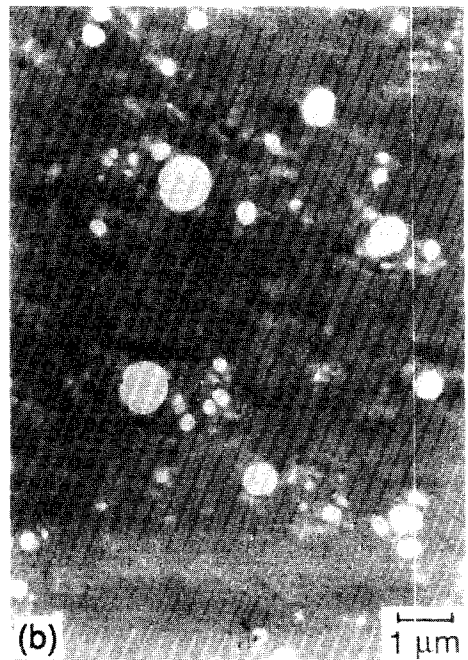
과전자 현미경으로 관찰하여 Fig. 11에 나타내었다. 변형이 일어나기 전(Fig. 11-(a))에는 분산상 입자들이 잘 분포되어 있음을 알 수 있다. 변형이 일어난 부분(Fig. 11-(b))에서는 PMMA의 파괴에서 전형적으로 나타나는 craze는 살펴볼 수 없고 약 0.1-1.0  $\mu\text{m}$  정도의 void가 분산상 주위에 있는 것을 살펴볼 수 있어 시료내부에 void가 존재하는 것을 더욱 확





**Fig. 10.** Optical micrograph of crack tip deformation zone. Arrow indicates the direction of crack propagation.

실히 알 수 있다. 이러한 void들은 PMMA matrix가 심하게 shear yielding이 일어나 형성되는 것으로 추정된다. 고무상의 acrylate를 분산상으로 함유하는 PMMA 알로이의 미세변형 메카니즘이 shear yielding이라는 것은 순수한 PMMA의 파괴 메카니즘이 crazing에 의한 것임을 고려할 때 아주 특이한 현상이라 할 수 있다. 그러나 이러한 결과는 많은 양의 분산상 입자가 함유된 경우에 있어서는 입자주위에서 생겨난 수 많은 cavity로 인하여 matrix 상에 plane stress 조건을 만들어 craze의 발생이 억제되며 shear yielding이 주로 일어난다고 주장하는 Donald와 Kramer<sup>16</sup>의 결과와 아주 유사하다. 또한 원래 brittle한 matrix라도 입자와 입자사이의 거리가 crazing을 일으킬 수 있는 임계입자 크기보다 작을 경우 matrix의 ductility가 증가한다는 Wu<sup>33,34</sup>의 추론도 본 실험결과를 설명 가능하다. 이에 대한 보다 정확한 해석을 위해서는 입자 함량 및 크기 변화에 대해 체계적 실험이 요구되며, 광학현미경 및 전자현미경 결과에 근거한 PMMA계 고분자 알로이의 미세변형 및 강인화 메카니즘에 관한 더욱 상세한 결과가 본 연구실에서 다룬 다음 보고서<sup>35</sup>에 상세히 논의될 예정이다.



**Fig. 11.** Transmission electron micrograph of PMMA/X-PMA 20 alloy (a) undeformed and (b) deformed.

결 론

1. Brittle matrix/glassy domain을 이루는 경우 분산상의 함량이 증가함에 따라 파괴인성은 급격히 감소하였으며 계면접착력은 파괴인성에 큰 영향을 주지 못하였다.

2. 제조된 PMMA 알로이를 온도를 변화시켜가며 파괴인성을 측정된 결과 파괴인성에 전이온도가 있는 것처럼 나타나며 이 전이온도는 분산상과 matrix의 modulus가 큰 차이가 나는 온도임을 확인할 수 있었다.

3. 고무상의 입자들이 함유된 PMMA 알로이의 파괴인성 증가는 matrix의 shear yielding에 의한 것으로 추정되었다.

감사의 글 : 본 연구는 1990년도 교육부 신소재분야 연구지원에 의해 이루어 졌으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. C. B. Bucknall, Toughened Plastics, Applied Science, London (1977).
2. C. K. Riew and J. K. Gillham Ed., Rubber Modified Thermoset Resin, Advances in Chemistry Series No. 208, American Chemical Society, Washington, D. C. (1984).
3. C. K. Riew Ed., Rubber Toughened Plastics, Advances in Chemistry Series No. 222, American Chemical Society, Washington, D. C. (1989).
4. R. P. Kambour, *Macromol. Rev.*, **7**, 1 (1973).
5. C. B. Bucknall, *Adv. Polym. Sci.*, **27**, 121 (1978).
6. A. F. Yee and R. A. Pearson, *J. Mater. Sci.*, **21**, 2462 (1986).
7. C. B. Bucknall and I. K. Partridge, *Polymer*, **24**, 639 (1983).
8. C. B. Bucknall and A. H. Gilbert, *Polymer*, **30**, 213 (1989).
9. K. K. Koo, T. Inoue and K. Miyasaka, *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 741 (1985).
10. A. J. Kinloch and J. G. Willihams., *J. Mater. Sci.*, **15**, 987 (1980).

11. S. C. Kim and H. R. Brown, *J. Mater. Sci.*, **3**, 307 (1984).
12. J. C. Angolar, Y. Fujita, T. Skai, and T. Inoue, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **26**, 807 (1988).
13. E. H. Merz, G. C. Claver and E. Baer, *J. Polym. Sci.*, **22**, 325 (1956).
14. S. Kunz, P. W. R. Beaumont, and M. F. Ashby, *J. Mater. Sci.*, **15**, 1109 (1980).
15. S. Newman and S. Strella, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 2297 (1965).
16. A. M. Donald and E. J. Kramer, *J. Mater. Sci.*, **17**, 1765 (1982).
17. W. D. Bascom, R. Y. Ting, R. J. Moulton, C. K. Riew, and A. R. Siebert, *J. Mater. Sci.*, **16**, 2657 (1981).
18. R. P. Kambour and D. R. Russell, *Polymer*, **12**, 237 (1971).
19. C. B. Bucknall, D. Clayton, and W. E. Keast, *J. Mater. Sci.*, **7**, 1443 (1972).
20. A. M. Donald and E. J. Kramer, *J. Mater. Sci.*, **17**, 2351 (1982).
21. T. Kurauchi and T. Ohta, *J. Mater. Sci.*, **19**, 1669 (1984).
22. A. F. Yee and H. J. Sue, *J. Mater. Sci.*, **24**, 1447 (1989).
23. H. Ono and H. Saeki, *Br. Polym. J.*, **7**, 22 (1975).
24. L. J. Hughes and G. E. Britt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 337 (1961).
25. A. B. Owen, *J. Mater. Sci.*, **14**, 2521 (1979).
26. A. J. Kinloch and R. J. Young, Fracture Behavior of Polymers, p 437, Elsevier Applied Science, London (1983).
27. A. S. Kenyon and H. J. Duffey, *Polym. Eng. Sci.*, **7**, 189 (1967).
28. F. F. Lange and K. C. Radford, *J. Mater. Sci.*, **6**, 1197 (1971).
29. M. Balzano and K. Ravi-Chander, *J. Mater. Sci.*, **26**, 1387 (1990).
30. M. Pavin and J. G. Williams, *J. Mater. Sci.*, **11**, 2045 (1976).
31. W. D. Bascom, R. L. Cottingham, R. L. Jones and P. Peyser, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2545 (1975).
32. Idem, *J. Adhesion*, **7**, 333 (1976).
33. S. Wu, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 753 (1990).
34. S. Wu, *Polym. Internl.*, **29**, 229 (1992).
35. K. Cho, M. S. Lee, and J. H. Yang, *J. Mater. Sci.*, submitted.