

폴리카보네이트/폴리에스터카보네이트 블렌드의 파괴 거동

이용범 · 이춘수 · 김대식 · 김종현 · 조재영* · 이상수**†

현대 · 기아자동차 연구개발총괄본부 고분자재료연구팀,

*서울대학교 화학생물공학부, **한국과학기술연구원 고분자하이브리드센터

(2011년 4월 5일 접수, 2011년 5월 3일 수정, 2011년 5월 16일 채택)

Fracture Behavior of Polycarbonate/Polyestercarbonate Blends

Yong Bum Lee, Choon Soo Lee, Dae Sik Kim, Jong Hyun Kim, Jae Young Jho*, and Sang-Soo Lee**†

*Polymeric Materials Research Team, Hyundai · Kia Motors R&D Division,
772-1, Janduk-Dong, Hwaseong-Si, Gyeonggi-Do 445-706, Korea*

**School of Chemical and Biological Engineering, Seoul National University,
San 56-1, Shinlim-dong, Kwank-gu, Seoul 151-744, Korea*

***Polymer Hybrid Research Center,*

Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-796, Korea

(Received April 5, 2011; Revised May 3, 2011; Accepted May 16, 2011)

초록: 폴리카보네이트(PC)에서 문제되는, 내충격성에서의 취약한 두께민감성을 보완하고자, PC와 구조적 유사성을 지니며 내충격성에서의 두께민감성은 보완된 폴리에스터카보네이트(PEC)와 PC의 블렌드를 제조하였다. 다양한 조성의 PEC를 합성하여 PC/PEC 블렌드의 T_g 를 측정된 결과, 카보네이트 구조의 함량이 10 mol% 정도로 적은 경우를 제외한 모든 PEC가 PC와 상용성을 보였으며, 그 중 카보네이트 단위와 방향족 에스터인 아릴레이트 단위의 함량비가 1:1인 PEC5와 PC의 블렌드에 대해 파괴 거동을 고찰한 결과, 3 mm 두께 시편에서는 PEC5의 함량이 증가함에 따라 충격강도가 낮아졌으나, 이보다 두꺼운 6 mm 시편에서는 PEC5 함량이 많은 조성에서 PC와 PEC5 각각보다 향상된 충격강도 결과가 발견되었다.

Abstract: Fracture behaviors of polycarbonate (PC)/polyestercarbonate (PEC) blends and their miscibility have been examined to find out the mechanism of ductile–brittle transition of fracture behavior which would be a main governing factor on the thickness sensitivity of impact strength of PC. T_g measurement showed that PEC with a carbonate content higher than 30 mol% was miscible with PC. In the notched Izod impact test of PC, ductile–brittle transition occurred in the range of 4 to 5 mm thickness. The impact strength of miscible PC/PEC5 blends ductile–fractured in the thin specimens decreased with increasing PEC5 content, which was in accordance with the decrease of elongation at break in tensile test. In the brittle fracture of the thick specimens, the impact strength was well correlated with the plastic zone size in the vicinity of the notch tip.

Keywords: polycarbonate, polyestercarbonate, blend, thickness sensitivity, ductile–brittle transition.

서론

통상적으로 내충격성이 우수하다고 알려진 폴리카보네이트(bisphenol-A polycarbonate; PC)도 특정 온도 이하에서는 연성 파괴에서 취성 파괴로 전이가 일어나며, 이때의 연성–취성 전이(ductile–brittle transition) 온도는 분자량과 충격시험 시편의 노치(notch) 반경이 작을수록 높아진다.^{1,2} 이외에도 PC는 열처리 조건, 시편 치수 등의 조건이 변함에 따라 연성–취성 전이 현상의 발현에 변화가 나타나며, 이러한 여러 변수들이 복합적으로 작용하여 PC의 파괴 양상을 결정한다. PC를 유리전이온도(T_g) 이하의 온도에서 열처리하면 밀도와 항복응력의 상승을 수반하며, 이 때의 온도가 높을수록 그리고 PC의 분자량이 작을수

록 충격시험에서 연성 파괴에서 취성 파괴로의 전이를 유도함에 소요되는 열처리 시간이 짧아진다.^{3,4} 또한 일반적으로 시편의 노치 반경이 작아질수록 노치 끝에서의 응력 집중과 함께 부분적인 변형속도가 더욱 증가하게 되며, 이에 따라 연성파괴에서 취성파괴로의 전이가 일어나게 된다.^{1,5} 이러한 파괴 메커니즘의 전이 현상 중 PC는 다른 엔지니어링 플라스틱과는 달리 시편의 두께가 증가하는 경우 충격강도가 급격히 감소하는 심각한 두께민감성을 보인다.^{6,7} 이러한 현상은 얇은 시편에서는 평면 응력(plane stress) 조건이 우선이지만, 두꺼운 시편에서는 평면 변형(plane strain) 조건이 우선하여 외부 충격에 반응하기 때문으로 이해되고 있다.

PC가 연성파괴된 경우와 취성파괴된 경우 각각의 파괴 단면에는 상당한 차이가 있으므로 파괴 단면의 분석은 파괴 메커니즘을 이해하는데 도움을 준다.^{1,8-10} 연성 파괴 시에는 응력이 가해지면 시편 전반에 걸

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: s-slee@kist.re.kr

쳐 전단 항복에 의해 소성 변형이 일어나면서 노치 끝(tip)에서 찢김(tearing)에 의해 균열이 발생하며, 찢김이 완료되면 시편 전반에 걸쳐 줄무늬(striation)와 측면함몰(lateral contraction)이 나타난다. 취성과 파괴 시에는 전단 항복에 의해 발생한 소성 영역의 끝에서 크레이즈(craze)가 발생하여 균열이 진행되므로 측면함몰이 없는 평평한 파괴 단면이 관찰된다.

PC의 카보네이트 단위와 방향족 에스터 구조 즉, 아릴레이트 단위가 공중합된 폴리에스터카보네이트(polyestercarbonate; PEC)는 PC에 준하는 투명성을 유지하면서 PC에 비해 두께민감성과 노치민감성, 그리고 열변형과 에이징에 대한 저항성 및 저온에서의 기계적 강인성에서 PC보다 향상된 물성을 보이며, 각 물성의 변화는 PEC를 구성하는 카보네이트 단위와 아릴레이트 단위의 함량 비에 영향을 받는다.¹¹⁻¹⁶ 그러나 PEC 자체도 극복해야 할 내재적 문제점이 있으며, PC에 비하여 증가된 방향족 성분으로 인하여 UV 안정성이 취약하고, 약하게나마 노란색상을 띠며, 물성 대비 가격 조건에서 PC에 비해 불리하다. 결국 PEC 단독으로 PC를 대체하는 것보다는 PC에서 문제되는, 내충격성에서의 취약한 두께민감성을 보완하고자, PC와 구조적 유사성을 지니며 내충격성에서의 두께민감성이 보완된 PEC와 PC의 블렌드를 추진하는 것이 의미있는 분야로 전망되었으며, 이러한 연구의 일환으로 Belfoure와 Miller는 PC/PEC 블렌드를 Izod 충격 시험하여 PC의 두께 민감성이 블렌드를 형성함에 의하여 감소하는 현상을 보고한 바 있다.¹³

일반적으로 고분자의 충격 시험은 온도와 같은 시험 조건의 변화와 그에 따른 파괴 양상의 변화를 현상학적으로 관찰하는데 주된 관심이 있었으므로, 두께 변화에 따른 충격강도의 급격한 감소에 대한 메커니즘적 이해는 대부분 다루어지지 않은 상태이다. 마찬가지로 PC를 PEC와 블렌드하였을 때 충격강도의 두께민감성이 현저히 감소하는 현상의 원인을 밝히는 바에 대한 연구는 여전히 보고된 바가 없다. 이에 본 연구에서는 PC/PEC 블렌드를 다양한 조성 별로 충격 시험하여, 조성에 따른 충격강도의 경향성을 확인하고, 파괴단면 관찰, 인장 시험 등을 통하여 그 경향성의 메커니즘을 밝히고자 하였다.

실 험

재료. PC는 GE Plastic의 Lexan 141-111이며, polyarylate (PAr)는 Unitika의 U-Polymer U-100으로, 모두 100 °C에서 3시간 건조한 후 사용하였다. PEC는 Bisphenol-A(BPA; Kumho Shell Chemical, 99,93%), terephthaloyl dichloride(TPC; Aldrich, 99+%), isophthaloyl dichloride(IPC; Aldrich, 98+%), phosgene(Matheson, 99.999%)을 단량체로 하여 합성하였다. TPC와 IPC는 가열 조건 하에서 *n*-hexane(동양화학, EP)에 녹인 후, 거름종이로 걸러 불순물인 카르복실산을 제거하고, 최종 감압 증류하는 방법으로 정제하여 사용하였으며, BPA와 phosgene은 정제하지 않고 사용하였다. 용매인 tetrahydrofuran(THF; 동양화학, EP)는 sodium metal 존재 하에 72시간 동안 환류하여 수분을 제거한 후 사용하였다. 촉매인 triethylamine(TEA; Junsei, EP)는 ninhydrin 존재 하에 24시간 환류시킨 후 증류하여 사용하였다.

합성 및 분석. PEC 합성에는 에스터 교환반응, 계면 중합, 용액 중합 등의 방법이 알려져 있으며, 이 중 용액 중합은 단량체를 용액에 고르게 분산시켜 반응을 진행시키므로 균일한 조성과 분자량분포를 얻는

데 용이한 것으로 알려져 있다.^{17,18} 본 연구에서는 단량체의 비를 조절하면서 PEC를 용액 중합으로 합성하였으며 다음은 조성비가 carbonate : isophthalate : terephthalate : 50 : 25 : 25로 의도한 PEC5의 중합 방법이다.

우선 질소 기체로 purging한 500 mL 용량의 2구 둥근 플라스크에 THF 250 mL를 넣은 후 dry ice/acetone bath에서 -70 °C 정도를 유지하면서 phosgene 27.2 g(0.275 mol)을 녹인 후 0 °C 이하에서 보관하였다. 기계적 교반기가 장착된 2 L 용량의 3구 둥근 플라스크를 질소 기체로 purging한 후 ice/water bath에 넣고 BPA 104.6 g(0.458 mol)과 TPC, IPC 각각 23.1 g(0.114 mol) 그리고 THF 800 mL를 넣은 다음 교반하였다. 모든 단량체들이 다 녹은 것을 확인한 후 THF 250 mL에 TEA 101 g(1.00 mol)을 섞은 용액을 투입하여 3시간 동안 교반한 후 반응기에 dry ice/acetone condenser를 장착하고 저온에서 보관했던 phosgene 용액을 반응기에 투입한 후 12시간 동안 계속 반응시켰다. 반응하지 않고 남아 있는 phosgene은 감압 하에 수산화나트륨 수용액이 충전된 트랩을 통과시켜 제거하였다. 플라스크 내의 불투명한 용액을 거름종이로 걸러 TEAH⁺Cl⁻ 염을 제거한 후 얻은 연한 노란색의 맑은 용액을 10배 과량의 메탄올에 천천히 투입하여 고분자 침전물을 얻었다. 최종적으로 얻은 침전물은 상온에서 24시간 동안 방치한 후 100 °C 진공오븐에서 72시간 건조시켰다. 다른 조성의 PEC들도 이와 같은 방법으로 합성하였으며 수율은 75% 정도였다.

¹H NMR (Bruker AMX-500)을 통하여 합성한 고분자의 조성을 분석하였고, 폴리스티렌 표준물질을 기준으로 GPC(Viscotek Model 250)를 통해 분자량과 분자량 분포를 측정하였으며, DSC(Perkin Elmer DSC-4)를 이용하여 20 °C/min로 승온하여 T_g를 측정하였다.

블렌드 제조. 상용성 관찰을 위한 PC/PEC 블렌드는 THF를 용매로 용액법으로 제조하였다. PEC_n(*n*=1, 3, 5, 7, 9) 각각에 대하여 PC와 PEC_n 고분자 시료를 9/1, 7/3, 5/5, 3/7, 1/9의 조성으로 50 mg/mL의 농도로 용매인 THF에 녹여 1시간 동안 교반한 후 10배 과량의 메탄올에 천천히 부어서 침전물 형태로 PC/PEC 블렌드를 얻었다. DSC로 블렌드 시료의 T_g를 측정하여 PC와 PEC의 상용성 여부를 관찰하였다. 파괴 거동 관찰을 위한 PC/PEC5 블렌드는 9/1, 7/3, 5/5, 3/7, 1/9의 조성으로 Haake Rheocord 90 internal mixer를 이용하여 용액법으로 제조하였다. 블렌드 효과를 유지하면서 에스터 교환반응을 최대한 억제하기 위해 240 °C에서 5분 동안 60 rpm으로 용융 가공하였다.

기계적 물성 시험. Izod 충격 시험용 시편은 앞서 용액법으로 제조된 PC/PEC5 블렌드를 260 °C에서 10분 동안 가열하여 재료의 유동성을 확보한 다음 5분 동안 압축한 후 대략 20 °C/min의 속도로 냉각시켜 성형한 것을 ASTM D256 Type A의 규격에 따라 만들었다. 노치를 내는 과정에서 마찰열의 영향을 최소화하기 위해 시편을 얼음물에 10분 정도 담근 후 꺼내어 Yasuda Seiki의 model 189-PAL을 이용하여 노치를 내었다. 충격강도를 측정하기 위해 Yasuda Seiki의 충격 시험기를 사용하여 PC/PEC5 블렌드 조성 별로 각각 10개의 시편을 상온에서 시험하였다.

인장 시험용 시편은 260 °C에서 두께 1.2±0.1 mm로 압축 성형한 길이 50 mm, 폭 12 mm의 시편을 밀링머신을 사용하여 ASTM D638 Type V의 규격에 의해 dumbbell 형태로 절삭 가공하였다. 인장 시험은 Lloyd Instruments의 LR 10 K 만능 시험기를 사용하였다. Cross-head speed를 20 mm/min으로 하여 PC/PEC5 블렌드 조성 별로 각각 15회

시험하였다. Extensometer를 장착하여 true strain을 측정하였으며 gauge section 밖이나 extensometer grip 부위에서 끊어진 시편의 데이터는 모두 버리고 나머지 시편의 데이터를 평균하여 결과를 도출하였다.

파괴거동 관찰. Izod 충격 시험과 삼점 굽힘 시험을 행한 시편의 파괴 단면과 소성 영역의 크기를 광학현미경(Leitz LaborLux 12Pols)을 이용하여 관찰하였다. Izod 충격 시험에서 파괴된 시편은 투과광으로 파괴 단면을 관찰하였다.

결과 및 토론

PEC의 합성. 합성한 PEC 공중합체의 조성, 분자량, 분자량 분포 그리고 T_g 를 Table 1에 나타내었다. 이를 보면 카보네이트 구조보다 강직하다고 여겨지는 아릴레이트 구조의 함량이 많아질수록 T_g 가 증가하는 것을 확인하였고, 공중합체들은 모두 의도한 것과 유사한 조성으로 합성되었음을 추정할 수 있었다.

PC/PEC 블렌드의 상용성. 잘 알려진 대로 고분자 블렌드의 상용성은 기계적 성질에 지대한 영향을 미친다. Mondragon과 Nazabal은²¹ PC/PAr 블렌드의 연구를 통해 PC와 PAr은 용액 블렌딩을 하였을 때 모든 조성에서 상용성이 없으나, 용융 블렌딩에 의해 에스터 교환반응이 일어난 경우 PC-PAr 공중합체가 새로 형성된 영향으로 하나의 T_g 를 나타내면서 비상용성인 PC/PAr 블렌드에 비해 기계적 성질이 향상됨을 보고한 바 있다. PC-PAr 공중합체의 형성이 불가능한, 용액 블렌딩한 PC/PAr 블렌드의 경우 앞선 보고와 마찬가지로 PC와 PAr 각각의 T_g 가 독립적으로 관찰되었으며, 이로부터 PC/PAr 블렌드의 비상용성을 본 연구에서도 재차 확인하였다. 그러나 PAr에 카보네이트 단위가 첨가된 경우 그 함량비에 따라 PC와의 블렌드 상용성에 많은 변화가 일어났다. Table 2는 PC와 PEC의 상용성을 이해하기 위해 용액 블렌딩

한 시료의 T_g 를 DSC를 통해 측정된 결과를 나타낸 것으로, 합성한 PEC 중 PAr 단위의 함량이 가장 많은 PEC1의 경우 PC의 함량이 30 wt%와 50 wt%인 블렌드 조성에서 2개의 T_g 가 관찰되었으며, 그 외 다른 PEC 공중합체들과 PC의 블렌드 모두에서는 단일 T_g 가 관찰되었다. 이는 기존에 보고된 바와 일치하는 결과로서,^{14,16,18} 이로부터 PEC1을 제외하고, PAr 단위의 함량이 비교적 적은 PEC는 PC와 상용성이 존재함을 확인하였다. 이에 더하여 용액 블렌딩된 시편의 투명성을 확인해본 결과 모든 조성의 PC/PEC5 블렌드는 PC와 PEC5 각각의 무정형 고분자가 갖는 투명성과 동등한 투명성을 보였으며 이를 통해서도 PC/PEC5 블렌드가 single phase를 갖는 상용성 블렌드 계임을 추가적으로 확인할 수 있었다. 이를 바탕으로 PC/PEC 블렌드의 파괴 거동 고찰에, 상용성이 있는 PC/PEC5 블렌드를 선택하여 비상용성에 의한 영향을 배제하고자 하였다. Internal mixer를 이용하여 용융 블렌딩한 PC/PEC5 블렌드도 DSC를 통해 용액 블렌딩한 경우와 비교하여 동일한 유리전이 결과를 확인하였으며 압축 성형한 시편이 모두 투명한 사실로부터도 그 상용성을 재확인할 수 있었다.

두께민감성 및 파괴 거동. PC의 두께민감성을 확인하기 위하여 다양한 두께로 압축 성형한 시편을 상온에서 Izod 충격 시험을 하여 Figure 1에 나타내었다. 두께가 증가하면서 충격강도는 대략 790에서 120 J/m로 크게 감소하였다. 이러한 현상은 시편이 두꺼워짐에 따라 시편 내의 응력 분포가 평면응력 조건에서 평면변형 조건으로 전이이 일어나면서 파괴 거동이 달라지기 때문이다.

PC/PEC5 블렌드를 3 mm와 6 mm 두께로 압축 성형한 시편에 대해 상온에서 충격 시험한 결과를 Figure 2에 나타내었다. 이를 보면 3 mm 두께에서의 충격강도는 PEC5 함량이 증가함에 따라 감소하였고, 6 mm 두께에서 PEC5는 PC보다 높은 충격강도를 보였으며 PEC5보다 높은 충격강도를 보이는 블렌드도 관찰되었다. 이로부터 PC에 비해 PEC5는 두께민감성이 현저히 낮음을 알 수 있으며, 아울러 PC에 PEC5가 더해질수록 두께민감성을 낮출 수 있음을 알 수 있다.

연성파괴에 의한 시편은 측면함몰이 일어나면서 단면에 줄무늬(striation)가 관찰된다. 이러한 형태학적 특징은 평면응력 조건에서 시편 전면에 걸쳐 전단항복에 의한 변형이 충분히 일어나면서 파괴가 진행

Table 1. Characteristics of Polymers

Material	Composition (mol%) ^a			M_w (g/mol)	M_w/M_n	T_g (°C)
	Carbonate	Isophthalate	Terephthalate			
PAr	0	-	-	43000	2.00	193
PEC1	9.9	42.6	47.5	36500	2.07	189
PEC3	32.3	34.0	33.7	29100	2.25	174
PEC5	51.9	24.2	23.9	36300	2.07	171
PEC7	71.7	14.5	13.7	40300	2.11	163
PEC9	90.4	4.8	4.8	28800	2.31	150
PC	100	0	0	42900	2.05	150

^aThe composition was extracted from the ¹H NMR data.

Table 2. Glass Transition Temperature of the Blends of PC/PAr and PC/PECs

PC Content (wt%)	T_g (°C)						
	PC/PAr	PC/PEC1	PC/PEC3	PC/PEC5	PC/PEC7	PC/PEC9	
0	193	189	174	171	163	150	
10	158,189	183	173	169	163	150	
30	156,188	159,181	167	162	160	150	
50	155,188	155,180	160	158	156	150	
70	153,188	152	155	153	152	150	
90	152	151	151	150	150	150	
100	150	150	150	150	150	150	

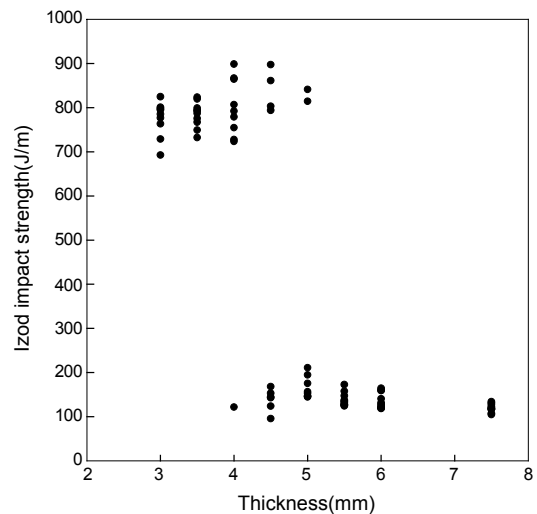


Figure 1. Thickness sensitivity of PC in Izod impact test at room temperature.

되기 때문에 이해할 수 있다. 취성파괴 거동을 보이는 시편은 연성파괴 때와는 달리 측면함몰은 거의 관찰되지 않으며 파괴가 일어난 표면은 굴곡이 없이 평평하다. 이는 평면변형 조건에 의해 발생한 삼축인장 (triaxial tension)에 의해 소성억제(plastic constraint)가 일어나면서 노치 앞쪽에서 형성된 크레이즈에서 파괴가 진행되어 평평한 파괴단면이 얻어지기 때문이다.

Figure 3은 파괴된, 두께 3 mm 시편들에 대한 노치 부분에서의 파괴 단면을 광학현미경으로 관찰한 사진으로, 이 중에서 PC와 PC/PEC5 블렌드에 대한 결과인 Figure 3의 (a),(b),(c) 각각은 연성파괴가 주된 파

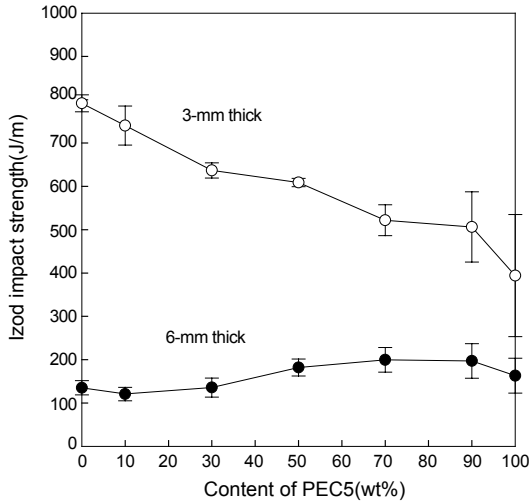


Figure 2. Impact strength of PC/PEC5 blends against the weight percent of PEC5 in the Izod impact test with the specimen thickness of 3 and 6 mm.

괴 메커니즘인 경우의 전형적인 파괴단면 이미지로, 파괴된 단면에 걸쳐 전단항복 이후 찢김에 의하여 파괴가 일어나는 모습을 보여주고 있다. 이처럼 3 mm 두께 시편에서 PC를 비롯한 모든 PC/PEC5 블렌드 시편은 연성파괴 거동을 보였으나, 블렌드 내 PEC5의 함량이 증가할수록 파괴단면의 굴곡이 완만해져 가는 것이 발견되었으며, 이와 함께 측면함몰 정도도 줄어드는, 취성파괴에 가까운 형태로 변형된 파괴 거동이 일어남이 관찰되었다. Figure 3(d)는 두께 3 mm PEC5 단독인 시편의 파괴단면으로 전단항복에 의한 찢김을 보이는 다른 경우와는 달리 실험한 10개의 시편 중 5개는 연성파괴 거동을 보이나, 나머지는 변형된 파괴 거동의 모습을 보임으로써, 연성파괴에서 취성파괴로의 전이 발현을 드러내는 결과가 얻어졌다.

Figure 4는 6 mm 두께 시편에 대한 파괴 단면 이미지로서, 시편들의 노치 끝 부분의 파괴단면을 광학현미경으로 관찰한 결과이다. Figure 3과는 달리 모든 경우에서 크레이즈 개시 및 성장에 의한 파괴 거동, 즉 취성파괴가 주된 파괴 메커니즘인 경우의 전형적인 파괴단면 이미지를 보여주고 있다. 6 mm 두께에서는 PC, PEC5 및 모든 PC/PEC5 블렌드 시편이 이와 같은 취성파괴 거동의 특징을 보였다.

Figures 3과 4를 종합해보면 3 mm 두께에서는 평면응력 조건 하에서 연성파괴 거동을 보이다가 두께가 증가하면서 4~5 mm 두께 영역에서는 연성파괴-취성파괴 전이가 일어나고, 최종적으로 평면변형 조건이 확보된 후에는 취성파괴 거동을 보이며, PEC5의 함량이 증가할수록 연성파괴-취성파괴 전이가 발현되는 두께는 얇아질 것으로 추정되었다.

특별히 취성파괴 거동을 보인 파괴단면 고찰에서 특이하게 관찰된 것은, PEC5의 함량이 많은 블렌드의 경우 PC의 경우와는 달리 노치 끝 부분에서 상당한 연성 찢김이 발생한 것이다. 이는 노치 부분에 응력이 가해지면서 전단항복이 일어난 후 파단 신장률이 작은 PEC5는 연성 찢김이 일어나지만 파단 신장률이 큰 PC는 연성 찢김이 일어나기 전에 크

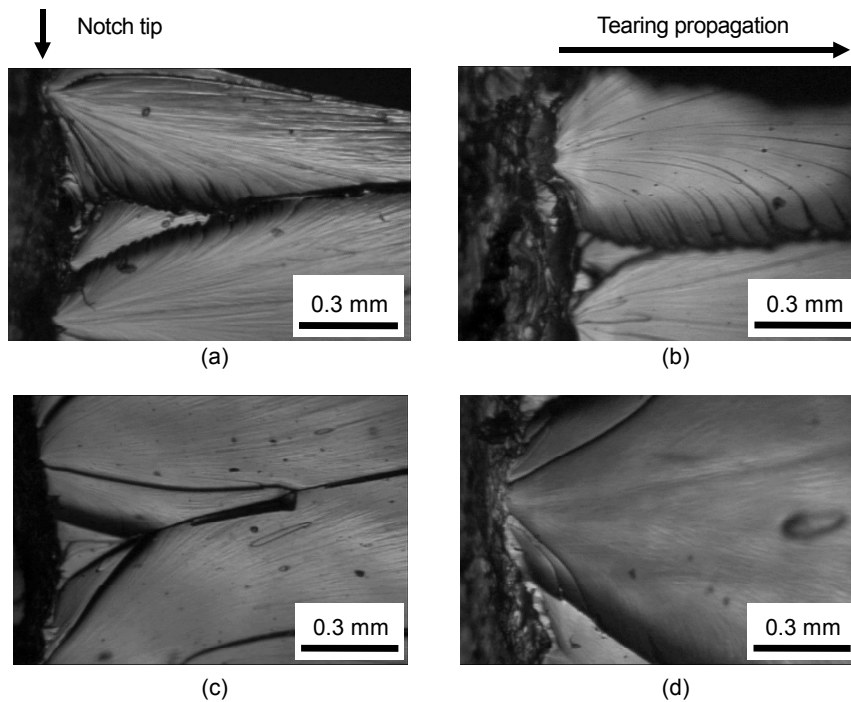


Figure 3. Ductile fracture morphology in Izod impact test: (a) PC; (b) PC/PEC5 9/1; (c) PC/PEC5 3/7; (d) PEC5.

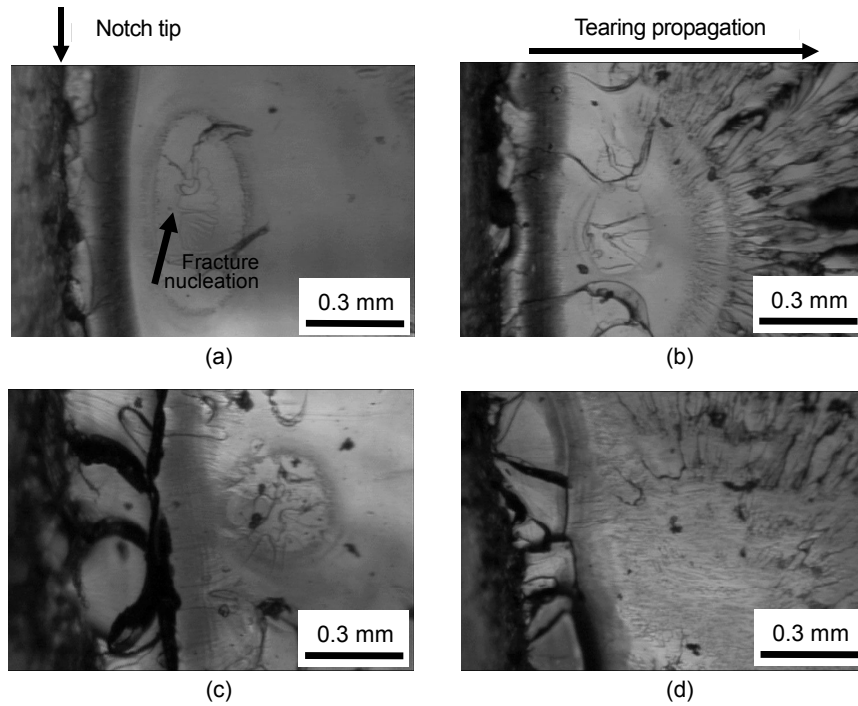


Figure 4. Brittle fracture morphology in Izod impact test: (a) PC; (b) PC/PEC5 7/3; (c) PC/PEC5 3/7; (d) PEC5.

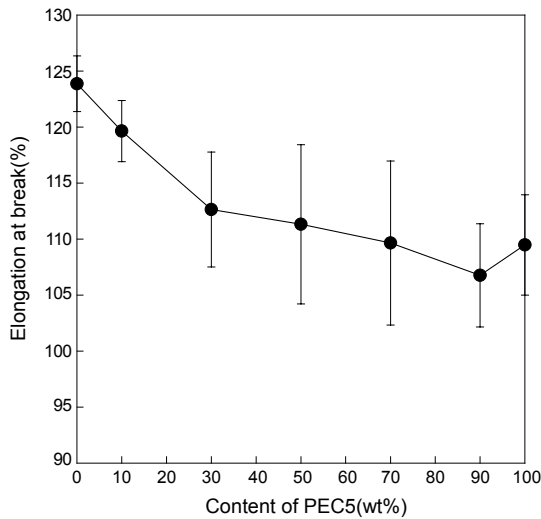


Figure 5. Elongation at break against the weight percent of PEC5 in the tensile test of PC/PEC5 blends.

레이즈에 의한 파괴에 영향을 받아 PEC5와 같은 찢김이 일어나지 않는 것으로 생각된다. 이러한 노치 끝에서의 연성 찢김은 충분한 변형 이후의 상태이므로 에너지 소모량이 월등히 많아지게 되고 노치 끝에서의 연성 찢김이 없는 경우보다는 더 높은 충격강도를 나타낼 것이다. 이에 따라 PC/PEC5 블렌드의 조성 비가 1/9나 3/7에서 PEC5보다 더 높은 취성 파괴 강도를 갖는 것은 노치 끝의 작은 영역에서 연성 파괴가 일어나서 더 많은 에너지를 소모하였기 때문으로 생각된다.

Markezich는 isophthalate 구조만으로 된 PEC 공중합체(IPEC)가 3.2 mm 두께에서 terephthalate 구조만으로 된 PEC 공중합체(TPEC)에 비해 더 높은 충격강도를 갖는 것을 보고하였으며,¹¹ Miller와 Belfoure

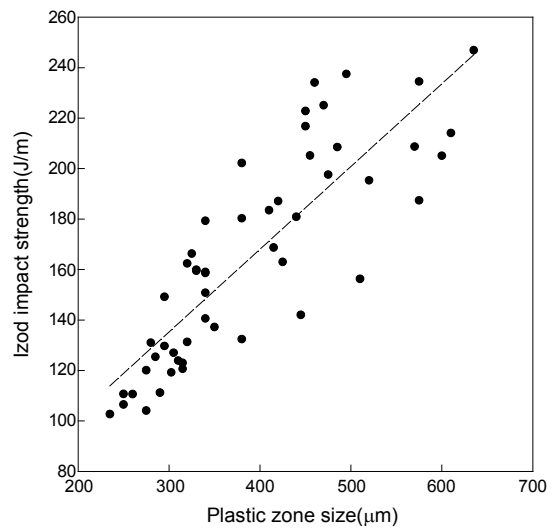


Figure 6. Impact strength against the plastic zone size on brittle fracture surfaces.

도 유사한 결과를 보고하였다.¹³ 아울러 Swart와 Kelyman, 그리고 Bosnyak 등은 TPEC에 비해 IPEC가 더 큰 파단 신장률을 보이는 것을 보고한 바 있다.^{12,19,20} 이를 바탕으로 파괴단면의 경향성은 전단항복에 의한 변형이 충분히 발현된 후 파괴가 진행되기 때문에 항복 후의 인장 거동 특히 파단 신장률과 관련이 있을 것으로 생각되어, 이를 살펴보고자 Figure 5에 인장 시험에서 구한 파단 신장률을 블렌드 조성에 따라 도시하였다. 이를 보면 파단 신장률의 블렌드 조성에 따른 변화가 3 mm 두께에서의 충격강도의 변화 거동과 유사함을 알 수 있다. 따라서 파단 신장률이 제일 큰 PC는 파단 신장률이 작은 PEC5에 비해 연성 파괴 시에 더 많은 변형을 수반하여 파괴단면의 굴곡이 훨씬 심한 것으로 생각할

수 있다.

Chang 등은 PC의 분자량을 변화시켜가며 저온에서 충격 시험을 하여 취성파괴 거동을 관찰하였으며 높은 분자량의 PC가 높은 충격강도를 나타내는 것을 보고하였다. 또한 충격강도가 클수록 균열개시 영역이 커짐을 관찰하고 균열의 개시가 취성파괴 시의 에너지 소모의 결정적 인자임을 주장하였다.² 이에 따라 PC/PEC 블렌드의 취성 파괴 시 충격강도의 경향성을 이해하기 위하여 취성파괴 거동을 보인 시편들의 파괴 단면을 관찰하여 노치 끝에서 크레이즈 개시 지점까지의 거리, 즉 소성영역의 크기를 측정하였고, 그 결과를 충격강도와 함께 Figure 6에 나타내었다. 이를 보면 충격강도와 소성영역의 크기가 비례하는 경향을 보임을 알 수 있다. 따라서 취성파괴 조건인 경우 대부분의 충격 에너지는 균열개시 전에 노치 끝부분에서의 전단항복과 크레이징을 통한 변형을 통해 흡수되는 것을 확인할 수 있었다.

결 론

PC/PEC5 블렌드의 Izod 충격 시험 결과, 3 mm 두께에서는 PC와 PC/PEC5 블렌드들이 모두 연성 파괴 거동을 보였으며 PEC5의 함량이 증가할수록 비례하여 충격강도가 낮아졌다. 6 mm 두께에서는 모든 시편이 취성 파괴의 특징을 보였으며, PEC5 함량이 많은 블렌드에서는 PC와 PEC5에 비해 충격강도가 다소 향상되었다. PC는 4~5 mm 두께에서 연성-취성 전이가 일어났으며, PEC5는 더 얇은 두께에서 전이가 일어날 것으로 예상되었다.

연성파괴 시 블렌드 조성에 따른 충격강도의 변화는 파단 신장률의 경향과 유사함을 확인하였으며, PC가 PEC5에 비해 파단 신장률이 크기 때문에 파괴 시 더 많은 변형을 수반하여 파괴단면의 굴곡이 심하게 된다고 생각할 수 있었다. 취성파괴 시에는 충격강도가 클수록 노치 앞에서의 소성영역의 크기가 큼을 관찰하였다. 노치 부분에 응력이 가해지면서 전단항복이 일어난 후 파단 신장률이 작은 PEC5는 연성 찢김이 일어나지만 파단 신장률이 큰 PC는 연성 찢김이 일어나기 전에 크레이즈에 의한 파괴에 영향을 받아 PEC5와 같은 찢김이 일어나지 않는 결과이며, 이로 인해 PC/PEC5 블렌드의 취성 파괴강도가 증가하였음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. F. C. Chang and L. H. Chu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1615 (1992).
2. F. C. Chang, J. S. Wu, and L. H. Chu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 491 (1992).
3. D. G. LeGrand, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 2129 (1969).
4. T. W. Cheng, H. Keskkula, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 531 (1992).
5. G. Allen, D. C. W. Morley, and T. Williams, *J. Mater. Sci.*, **8**, 1449 (1973).
6. P. So and L. J. Broutman *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 785 (1976).
7. R. C. Progelhof and J. L. Throne, *Polymer Engineering Principles*, Carl Hanser Verlag, New York, p.583 (1993).
8. D. Hull and T. W. Owen, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **11**, 2039 (1973).
9. N. J. Mills, *J. Mater. Sci.*, **11**, 363 (1976).
10. A. F. Yee, D. Li, and X. Li, *J. Mater. Sci.*, **28**, 6392 (1993).
11. R. L. Markezich and C. B. Quinn, U.S. Patent 4,238,597 (1980).
12. D. J. Swart and J. S. Kelyman, U.S. Patent 4,278,787 (1981).
13. E. L. Belfoure and K. F. Miller, U.S. Patent 4,469,850 (1984).
14. A. Bubeck, S. E. Bales, and H.-D. Lee, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 1142 (1984).
15. J. B. Byrne, U.S. Patent 4,710,548 (1987).
16. H. Domininghaus, *Plastics for Engineers*, Hanser, New York, pp 437-438 (1993).
17. D. C. Prevorsek, B. T. Debona, and Y. Kesten, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **18**, 75 (1980).
18. S. S. Lee, Ph. D. Thesis, Seoul National University (1995).
19. C. P. Bosnyak, I. W. Parsons, J. N. Hay, and R. N. Haward, *Polymer*, **21**, 1448 (1980).
20. C. P. Bosnyak, J. N. Hay, I. W. Parsons, and R. N. Haward, *Polymer*, **23**, 609 (1982).
21. I. Mondragon and J. Nazabal, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 6191 (1986).