

소각 X-선 산란을 이용한 고무입자로 강인화된 폴리카보네이트의 변형에 관한 연구

조길원[†] · 최재승 · 양재호 · 강병일

Small Angle X-ray Scattering Studies on Deformation Behavior of Rubber Toughened Polycarbonate

Kilwon Cho[†], Jaeseung Choi, Jaeho Yang, and Byoung Il Kang

요약

고무입자로 강인화된 폴리카보네이트의 강인화 메커니즘을 연구하기 위하여 synchrotron X-선을 이용한 소각 X-선 산란법을 이용하여 실시간으로 변형 과정에서의 폴리카보네이트 내의 micro-void의 생성과 성장과정을 조사하였다. 시료는 직경 0.3 μm 의 가교화된 아크릴 고무입자로 강인화된 폴리카보네이트이며 wedge test 방식으로 시료에 변형을 가하면서 X-선을 조사하여 산란빔의 세기 변화를 살펴보았다. 변형이 증가함에 따라 산란빔의 세기가 증가하며 이는 폴리카보네이트 매트릭스 내의 micro-void의 생성에 의한 것으로 추정된다. 이러한 micro-void는 폴리카보네이트 매트릭스 내부에 생성된 것으로서 이는 고무입자와 매트릭스간의 계면분리 현상이나 고무입자 내부의 cavitation에 의한 void는 아닌 것으로 추정된다. 이 micro-void는 큰 void들과는 달리 특정한 변형 정도에 이르러 일정한 크기를 갖고 생성되기 시작하며 변형 정도가 증가하여도 그 크기는 증가하지 않고 단지 그 양만이 계속적으로 증가함을 알 수 있다.

ABSTRACT

In order to study the toughening mechanism of rubber modified polycarbonate, the sequence of development of micro-voids was investigated by real-time small angle X-ray scattering with Synchrotron radiation (SR-SAXS). The used test method was wedge test. The scattering intensity increases with increasing penetration depth of wedge, i.e. applied strain. The increase is due to the micro-void formation during deformation. This micro-void was uniformly developed in matrix and was different from large-void due to internal cavitation of rubber particle and/or debonding between rubber particle and polycarbonate matrix. The micro-void was developed at the critical strain and the radius of micro-void is around 660 Å.

• 2002년 11월 4일 접수(received), 2002년 12월 2일 채택(accepted)
• 포항공과대학교 화학공학과/고분자 연구소, 전자컴퓨터공학과 고분자 계면 및 접착 연구실 (Polymer Interface and Adhesion Laboratory, Department of Chemical Engineering, Pohang University of Science and Technology)

[†]주저자(Corresponding author): e-mail : kwcho@postech.ac.kr

Above the critical strain the size of micro-void remains almost constant with increasing applied strain. However, the population of micro-void increased with applied strain.

KEYWORDS : POLYCARBONATE, TOUGHENING, X-RAY SCATTERING, MICRO-VOID

1. 서 론

고분자 물질이 구조 재료로 쓰이는 경우가 늘어남에 따라 고분자의 파괴 인성을 증가시키는 방법에 대해서 많은 연구가 진행되어 왔다. 폴리 카보네이트(polycarbonate, PC)는 강인한 고분자이지만 시편의 두께가 두꺼운 경우와 저온에서 brittle하게 파괴가 일어나며 notch 민감성을 지니고 있어 그 사용 범위에 제한을 가지고 있다. 이러한 제한을 극복하고 파괴 및 충격 인성을 증가시키는 방법으로 여러 가지 연구가 진행되어져 왔으며 일반적으로 충격보강재를 사용하는 방법이 연구되어져 왔다. 이러한 충격보강재로는 polyolefin,^[1,2] ABS,^[3,4] 및 core-shell 고무입자^[5,6]가 사용되어져 왔다. 이 중 core-shell 고무입자는 고무상의 core는 낮은 온도에서 충격에 대한 저항성을 높여주고 graft된 glassy한 shell은 매트릭스 재료와의 상호 친화성을 증진시켜줄 뿐만 아니라 고무입자의 모양과 고른 분산, 분산량을 임의로 조절할 수 있는 이점을 지니고 있다. 또한 입자의 조성, 모폴로지, 크기 등의 입자 인자를 조절함으로써 요구되어지는 충격강도의 조절이 가능하다. 이러한 이유로 core-shell 고무입자에 관한 연구가 많이 이루어져 왔다.

기존의 연구에 의하면 매트릭스 고분자가 brittle한 경우 고무입자의 내부 cavitation 또는 고무입자 주위의 계면 파괴로부터 유도되는 매트릭스 고분자의 shear yielding 또는 crazing이 주된 메커니즘으로 알려져 있다.^[1,2] 그러나 매트릭스 고분자가 비교적 ductile한 경우 고무입자 내부의 cavitation 또는 고무입자 주위의 계면 파괴가 매트릭스 고분자의 shear yielding을 유발시키는데 필요한 것인지에 대해서는 논란이 되고 있다. 따라서 고무입자의 내부 cavitation, 고무입자 주위의 계면 파괴 또는 매트릭스 고분자의 micro-void가 형성되면 stress whitening현상이 나타나며 이는 강인화 메커니즘과 밀접한 관계를 가지고 있다. 이러한 이유로 고무입자의 주위 또는 매트릭스 내부에 형성되는 micro-void

의 생성 및 성장 과정을 조사하면 강인화된 고분자의 변형 메커니즘에 의한 정보를 얻을 수 있다.

일반적으로 고분자의 강인화 메커니즘을 규명하기 위해 주사전자현미경이나 투과전자현미경의 미세관찰법이 사용되어져 왔다. 그러나 전자현미경을 이용한 방법^[8,9]은 파괴가 진행된 후의 시편을 관찰하므로 micro-void의 생성 과정과 같은 고분자의 변형 과정을 연구하는 데에 있어서 한계점을 가지고 있다. 이에 반하여 방사광 가속기를 이용한 실시간 소각 X-선 산란 실험 방법(SR-SAXS)은 가속기의 강한 X-선 beam을 이용하여 시료 변형 과정 중의 X-선 산란형태를 관찰함으로써 고분자 변형 과정에 관한 직접적인 정보를 얻을 수가 있다. 이러한 방사광 가속기를 이용한 고분자 변형에 관한 연구는 최근에 이르러 많이 수행되고 있다.^[10-15]

Bubeck 등^[10]은 SR-SAXS를 이용하여 High-impact polystyrene(HIPS)의 tensile impact 실험 과정중의 craze 생성에 관하여 연구를 하여 craze의 부피가 변형 속도가 증가함에 따라 줄어들음을 관찰하였으며, poly(acrylonitril-butadiene-styrene) (ABS)/polycarbonate(PC) 블렌드의 주된 강인화 메커니즘은 ABS 고무입자의 cavitation과 관련된 PC 매트릭스의 shear yielding이라고 주장하였다. Lovell 등^[11]은 고무입자로 강인화된 poly(methyl methacrylate)(PMMA)의 변형 과정을 SR-SAXS 실험을 통해 관찰한 결과 인장 변형에 있어서는 shear yielding 이전에 고무입자의 cavitation이 먼저 일어나며, notch를 가지는 3점지지 휨 실험에 있어서는 micro-crazing이 변형의 주된 메커니즘임을 관찰하였다. Ijichi^[12]는 나일론/poly(phenyl ether)(PPE)/고무입자의 블렌드와 HIPS의 인장 변형 과정을 SR-SAXS로 조사하였는데 변형 중 yield point를 바로 지나 10 nm~수백 nm의 크기를 갖는 micro-void가 PPE domain 내부의 고무입자에 생성됨을 관찰하였다.

본 실험에서는 고무입자로 강인화된 고분자의 micro-void 형성과 강인화 메커니즘의 연관성을

조사하기 위하여 강인화된 PC에 대하여 방사광 가속기를 이용한 실시간 소각 X-선 산란 방법을 사용하여 변형 과정에서의 micro-void의 생성과 그 성장과정을 조사하여 강인화된 고분자의 변형 및 파괴거동을 연구하였다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

2.1.1. 사용 물질

Polycarbonate(PC)는 GE사의 LEXAN 141을 사용하였다. Methyl methacrylate(MMA)와 n-butyl acrylate(BA) 단량체는 중합억제제를 제거하기 위하여 10 wt%의 NaOH 수용액을 사용하여 세척한 후 사용하였다. Potassium persulfate(KPS), azobisisobutyronitrile(AIBN)과 sodium dodecylsulfate(SDS)는 정제하지 않고 사용하였다. Core-shell 입자의 core인 PBA와 shell인 PMMA의 가교제는 각각 1,4-butanediol diacrylate(BDA)와 1,4-butanediol dimethacrylate(BDMA)를 사용하였다.

2.1.2. 강인화제 입자제조

강인화제로 사용한 core-shell 입자는 seed 유화 중합법으로 제조하였다. Core 부분인 PBA는 매트릭스로 사용한 PMMA와 서로 용융블렌드와 시편을 제조하기 위한 compression molding 등의 가공에서 입자의 모양과 크기가 변하지 않도록 하기 위하여 BDA를 사용하여 소량 가교를 시켰다. PBA core의 제조는 먼저 seed 유화 중합을 이용하지 않고 단지 중합 조건을 변화시켜 입자의 크기가 작은 입자(0.25 μm)를 제조한 뒤 이 작은 입자를 seed 입자로 사용하여 이를 seed 유화중합법으로 성장시켜 제조하였다. 유화 중합은 질소 분위기에서 실시하였으며 정량 주입 펌프를 사용하여 단량체를 반응기에 주입하는 속도를 조절하였다. 크기가 작은 강인화제 입자(0.25 μm)의 제조는 다음과 같이 행하였다. 먼저 preemulsion charge에 있는 물질들을 질소 분위기의 상온에서 격렬히 교반하여 monomer-in-water emulsion(이하 preemulsion)을 만들었다. 반응기에 물을 넣고 80 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열한 다음

정량의 KPS를 5 wt% 수용액으로 만들어 반응기에 투입하였다. 그 이후에 preemulsion을 6시간 동안 일정한 속도로 반응기에 투입하였으며 투입이 끝난 후 2시간 더 반응시켰다. 큰 입자의 제조는 위와 같이 만들어진 seed latex와 물을 반응기에 투입한 후 80 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하여 seed 유화 중합법을 이용하였다. preemulsion은 6시간 동안 일정한 속도로 반응기에 투입하였으며 투입이 끝난 이후에 2시간 더 반응시켰다. 큰 입자를 제조할 때에는 반응 개시제를 KPS대신 AIBN을 사용하였다. KPS를 개시제로 사용 할 경우에는 1 μm 이상의 큰 입자는 제조할 수 없는 것으로 알려져 있다.^[16]

PBA core에 PMMA shell을 제조하는 방법은 다음과 같다. 250 g의 PBA latex(PBA 고형물의 무게는 100 g)과 250 g의 증류수를 반응기에 투입하고 80 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하였다. MMA 150 g, BDA 0.75 g, AIBN 1.71 g, SDS 0.75 g과 증류수 220 g을 격렬하게 교반하여 preemulsion을 제조하였다. 제조한 preemulsion을 반응기에 4시간 동안 일정한 속도로 투입한 후 2시간 동안 더 반응시켰다. 제조한 latex를 응고시킨 후 증류수로 세척하여 유화제를 제거하였다. 강인화제 입자는 60 $^{\circ}\text{C}$ 의 진공 오븐에서 72시간 이상 건조하여 사용하였다. 제조한 입자의 크기와 입자의 크기 분포는 주사 전자현미경(SEM)으로 관찰하여 측정하였다. PBA core의 입자의 크기는 core-shell 입자를 주사 전자현미경으로 관찰한 다음 계산으로 구하였다. Core-shell 입자는 40%의 고무상을 포함하고 있다. Dynamic mechanical thermal analyzer(DMTA)로 측정한 PBA core의 유리전이온도 (T_g)는 -40 $^{\circ}\text{C}$ 였다.

2.1.3. 시편의 제조

PC와 core-shell 입자의 블렌딩은 Brabender internal mixer를 이용하여 220 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10분간 행하였다. Core-shell 입자를 10 wt% 포함시켜 블렌드함으로써 고무상 부분인 PBA의 함량은 4 wt%로 고정하였다. 블렌드 후 compression molding하여 4 mm의 판형시편을 제조하여 이를 가공하여 정사각판형(15 mm \times 15 mm \times 4 mm)을 만든 뒤 다이아몬드톱과 면도날을 이용하여 wedge를 만들어 miniature testing machine용 wedge 시편을 제작하였다(Figure 1-b).

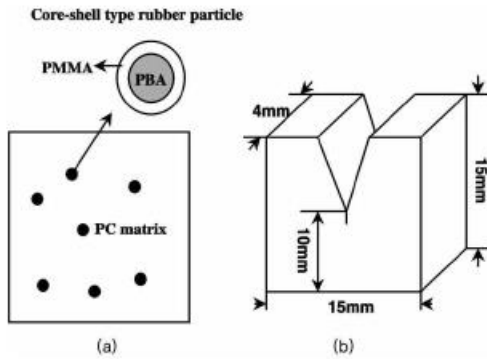


Figure 1. The schematic drawing of test specimen.

2.2. 실험장치

2.2.1. X-선 산란장치

X-선원은 포항 방사광가속기연구소의 소각 X-선 산란라인(4C2-beam line)을 이용하였으며 Figure 2는 이러한 X-선 산란 장치의 개략도이다. 방사광 저장링에서 방출되는 X-선을 Si(111) 분광기를 사용하여 원하는 파장을 골라내고 pinhole collimator를 통과한 다음 입사되는 X-선의 세기를 알기 위해 Ionization chamber를 통과시킨다. Sample stage에서 산란된 X-선은 1-D photo-diode array(1-D PDA)검출기에 도달하게 되고, 이 정보는 다시 OMAIII interface box를 거쳐 PC에 전달되게 된다. Sample stage와 검출기 사이에는 시편에서 산란된 X-선이 검출기까지 도달하는 동안 공기에 의하여 생기는 산란을 방지하기 위해 진공 tube가 설치되어 있고 검출기를 강한 primary beam으로부터 보호하기 위하여 Pb beam stopper를 설치하였다. 사용된 검출기는 EG&G 사의 1-dimensional silicon array 검출기로 1024개의 채널로 이루어져 있으며 1 inch(25.4 mm)의 크기를 가지고 있다. 검출기의 dark current noise는 검출기의 온도에 의해 크게 영향을 받으며 온도가 높을수록 그 정도가 심해지게 되므로 검출기 주변을 냉각수를 이용하여 2~3°C 정도로 유지하였다.

2.2.2. 시편 stage

본 실험에서 사용된 wedge test를 행하기 위한 sample stage로 사용된 것은 Polymer Laboratory사의 miniature testing machine

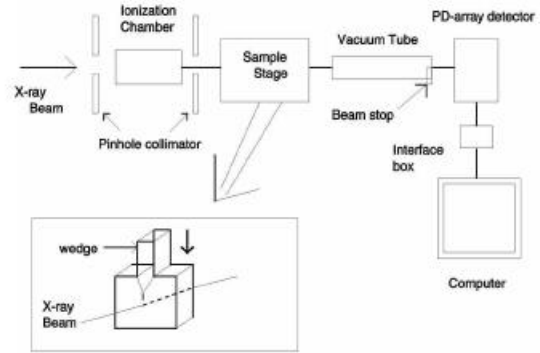


Figure 2. The schematic diagram of the 3C2 beamline at Pohang Accelerator Laboratory and test specimen stage.

이다. 시편이 물려진 grid는 양쪽 모두 모터에 의해 구동되는 것이 아니고 한쪽의 grid만이 구동됨으로 인장 및 압축 실험은 물론 3점지지 bending 실험, wedge 실험도 가능하도록 만들어져 있다.

2.3. 실험 방법

2.3.1. 변형에 관한 실시간 X-선 산란 실험

Miniature testing machine에 시편을 장착한 후 0.2 mm/min의 일정한 속도로 wedge를 진행시켜 wedge 실험을 행하였다. 시편은 바닥이 고정되어 있는 상태에서 wedge를 진행시키고 X-선은 시편의 응력 집중이 유도된 부분에 고정시켜 조사하였다. 먼저 wedge를 30초 진행시켜 0.1 mm 진행시킨 후 진행을 멈추고 wedge가 진행되어 있는 상태에서 15초 동안 X-선을 조사하여 산란된 X-선의 pattern을 얻어내는 방법을 반복적으로 실시하여 wedge를 진행시킴에 따른 산란된 X-선의 pattern의 변화를 살펴보았다. Wedge 진행에 따라 시편의 변형 정도는 동일하게 커지게 되므로 얻어진 X-선 pattern의 profile은 시편의 변형 정도에 따른 X-선 pattern의 변화로 볼 수 있다.

2.3.2. 변형된 영역의 관찰

Wedge 실험 방법에 의해 파괴된 시편의 파괴 단면을 조사하기 위하여 주사전자현미경(FE-SEM, Hitachi S-4200)으로 관찰하였다. 시편의 표면은 charging을 막기 위하여 Pt coating을 시켰다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Wedge의 진행거리에 따른 X-선 산란 pattern의 profile

Figure 3은 wedge의 진행에 따른 X-선 산란 pattern의 profile의 보여주고 있다. 이 실험에 사용된 시편은 4 wt%의 고무상 함량을 가지며 core PBA의 크기가 0.32 μm 를 갖는 core-shell 입자를 사용하였다. Wedge의 진행 거리는 매 pattern당 0.1 mm씩 증가시켰다. 이 wedge의 진행 거리는 시편의 변형에 직접적으로 관련되므로 진행 거리가 증가할수록 시편의 변형 정도도 증가하게 된다. Channel 번호는 산란각을 의미하며 channel 번호가 클수록 소각임을 나타낸다. Wedge의 진행에 따른 pattern을 보면 먼저 초기에는 산란을 보이지 않고 있다가 일정 거리의 wedge가 진행된 후 peak이 증가하기 시작하여 wedge의 진행 거리가 증가할수록 peak이 급격히 증가하는 모습을 보여준다. 이는 변형 초기의 과정에는 변형 이전의 pattern과 동일한 pattern을 보여 peak이 나타나지 않고 있다가 일정 변형 정도에 이르러 산란이 일어나고 그 산란의 강도가 변형에 따라 증가함을 나타낸다. X-선 산란 현상은 2상계(two phase system)에서 상간의 전자 밀도의 차이의 제곱에 비례하게 된다.

본 실험의 시편은 polycarbonate(PC)와 core-shell 고무입자의 블렌드 시편이다. 이 고무입자로 강인화된 고분자의 경우 변형이 되면 void들이 생성되어 엄격한 2상계는 아니다. 하지만 전자밀도 차이를 생각하여 보자. 변형에 의해 생겨난 void들의 전자 밀도가 공기의 전자밀도와 동일하다는 가정을 해보면 고무입자와 매트릭스의 전자밀도는 void의 전자밀도 차이에 비해 약 2 order 이상의 차이를 보이며 이는 X-선 산란 pattern에 있어서 2상계로 볼 수 있다. 따라서 산란의 주된 요인은 변형에 의해 생겨난 void에 의한 것이다. 이러한 사실로부터 Figure 3을 살펴보면 산란의 원인이 되는 micro-void가 일정 변형 이전까지는 생성되지 않고, 특정 변형 정도에 이르러 생성되기 시작하여 변형 정도에 따라 점점 더 산란을 크게 일으키고 있다는 것을 알 수 있다.

각 pattern들은 일반적인 SAXS pattern에서

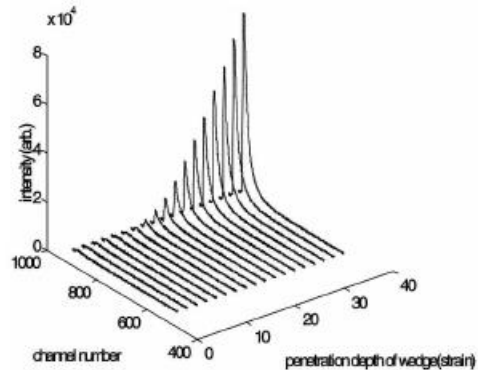


Figure 3. The typical scattering profile with different penetration depth of wedge (strain).

나타나는 것과는 달리 peak의 완전한 모습을 보이지 않고 peak의 중심은 훨씬 더 소각에 위치하고 있어 실험의 pattern에서는 관찰되지 않고 있다. 이러한 산란 강도를 자세히 보여주기 위하여 각 pattern의 최대 산란강도를 wedge의 진행 거리에 따라서 나타낸 것이 Figure 4이다. Figure 4도 마찬가지로 wedge의 진행 거리가 1.7 mm 진행하였을 때 산란이 일어나기 시작하여 그 이후에 급격히 산란이 증가하기 시작하는 Figure 3과 동일한 양상을 보여주고 있다.

3.2. Wedge의 진행 거리에 따른 micro-void 크기의 변화

Wedge의 진행 거리에 따른 micro-void 크기의 변화가 Figure 5에 나타나 있다. 산란체인 micro-void의 크기는 그 peak이 매우 소각 부분에서 나타나므로 Guinier analysis를 이용, Guinier plot의 기울기로부터 micro-void의 크기를 구하였다 이 Guinier analysis는 충분한 소각의 지역에서만 적용될 수 있는 값으로 Guinier analysis에서 주어지는 산란강도 식은 (1)과 같다.

$$I(\epsilon) = N(\rho - \rho_0)^2 V^2 \exp\left[-\frac{4\pi^2 R_g^2 \epsilon^2}{3\lambda^2}\right] \quad (1)$$

위 식에서 N 은 산란을 야기하는 입자의 개수, $\rho - \rho_0$ 는 매트릭스와 산란 입자 간의 전자밀도 차이, V 는 산란 입자의 부피, λ 는 X-선의 파장, ϵ 는 산란각(2θ) 그리고 R_g 은 산란 입자의

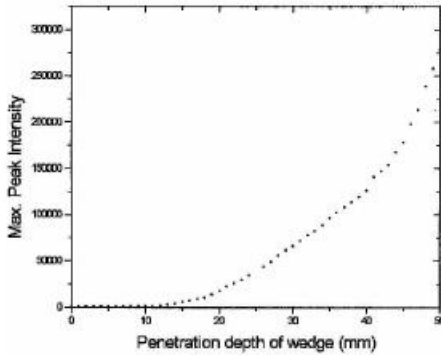


Figure 4. The variation of maximum peak intensity as function of penetration depth of wedge (strain).

radius of gyration을 나타낸다. 위 (1)의 양변에 로그를 취하게 되면 아래의 (2)와 같게 된다.

$$\ln[I(\epsilon)] = \ln[N(\rho - \rho_0)^2 V^2] - \left[\frac{4\pi^2 R^2}{3\lambda^2} \right] \epsilon^2 \quad (2)$$

위의 (2)로부터 실험에서 얻어진 X-선 pattern, 즉 산란강도, $I(\epsilon)$ 와 산란각, ϵ 의 pattern을 $\ln(I(\epsilon))$ 와 ϵ^2 그래프로 변환하여 나타내어 줌으로써 그래프의 기울기, a 의 값으로부터 산란 입자의 크기, r 을 구할 수 있다. 이 Guinier analysis는 소각 영역의 산란을 보이는 입자의 크기를 구하는데 일반적으로 사용되는 방법이다. 이를 살펴보면 산란을 보이지 않는 정도의 wedge 진행 깊이에서는 micro-void의 크기는 0이다. 하지만 산란을 보이기 시작하는 wedge의 깊이인 1.7 mm 이후에는 micro-void에 의한 산란이 발생하여 그 micro-void의 크기를 구할 수 있다. 여기서 구한 micro-void의 크기는 660 Å의 반지름을 가지고 있다.

주목할 만한 사실은 생성된 micro-void의 크기는 시편이 계속 응력을 받아 변형이 증가하더라도 일단 생성되고 나면 시편의 변형 정도와는 무관하게 더 이상 증가하지 않는다는 점이다. 특정 변형 정도인, wedge의 1.7 mm에 이르게 되면 이 micro-void들은 생기기 시작하여 X-선 산란을 야기하고 변형 정도가 커지게 되면 위에 언급한 대로 산란의 강도가 커지게 된다. 그러나 각각의 산란 pattern에서 구해진 micro-void의 크기는 변형 정도와는 무관하게 일정한 크기를 갖는 채로 변하지 않는다.

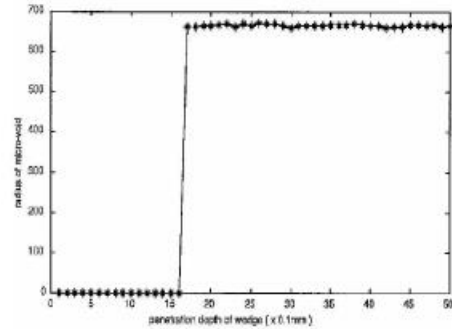


Figure 5. The variation of the micro-voids size as function of penetration depth of wedge (strain).

3.3. Wedge의 진행 거리에 따른 Invariant 변화

Figure 6은 wedge의 진행 거리가 증가함에 따라 얻어진 각각의 X-선 pattern의 Invariant Q값을 wedge의 진행 거리에 따라 나타낸 것이다. Invariant Q는 산란을 일으키는 system이 정해지면 고정되어 영향을 받지 않는 값인 invariant로 주어지며 다음과 같은 식 (3)으로 주어진다.

$$Q = 4\pi \int_0^{\infty} I(S) S^2 ds \quad (3)$$

이 invariant Q는 전체 매트릭스 내에서 산란을 야기시키는 산란 입자의 전체적인 산란의 re-arrangement로 생각할 수 있다. 본 실험에서는 산란체가 micro-void이므로 Invariant Q는 micro-void에 의한 산란 power를 나타내며 micro-void의 생성시점과 생성량을 알 수 있는 척도로 쓸 수 있다. Figure 6을 살펴보면 Figure 3과 동일한 결과를 보여주고 있다. 즉, wedge가 진행하여 나감에 따라 산란의 강도가 wedge 진행 1.7 mm에서부터 증가하기 시작하며 그 값은 변형이 증가할수록 급격히 커졌다. 이로부터 micro-void의 생성 시점이 wedge 진행 1.7 mm인 것을 알 수 있으며 또한 Invariant Q의 증가는 wedge의 진행에 선형적으로 비례하지는 않았다.

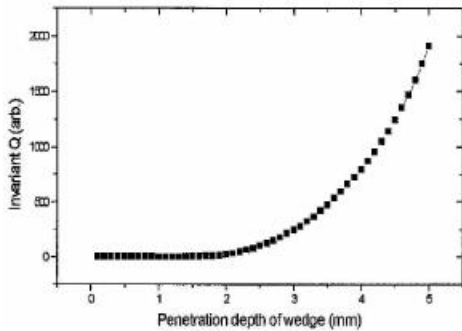


Figure 6. The Q value as function of penetration depth of wedge.

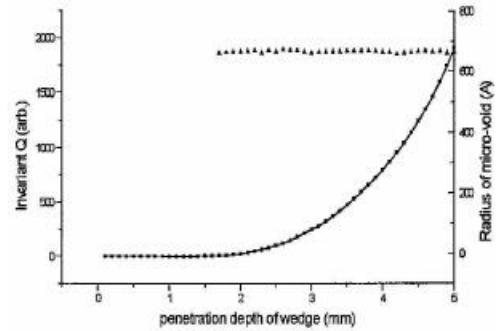


Figure 7. The Q value and size of micro-voids as function of penetration depth of wedge.

3.4. Invariant Q와 micro-void 크기의 상호비교

Figure 7은 wedge의 진행 거리에 따른 invariant Q와 micro-void의 크기를 나타내어준 그림으로 Figure 5와 Figure 6을 동시에 나타낸 그림이다. Figure 5와 산란강도를 함께 살펴보면 아래와 같은 결과를 도출해 낼 수 있다. Guinier analysis에서 산란강도에 영향을 주는 인자들은 전자밀도의 차이, 산란체의 개수, 산란체의 부피 등 3가지가 있다. 여기서 전자밀도의 차이는 고분자와 micro-void의 2상으로 고정되므로 각 X-선 산란 pattern이 동일한 시편으로부터 나온 것이므로 pattern간에 차이가 없다. 단지 산란 입자의 개수의 증가와 산란 입자의 전체 부피의 증가로 인하여 각 pattern간의 산란강도가 차이를 보이게 된다.

이 산란강도의 증가는 산란체인 micro-void 개수 증가의 요인과 그 개수 증가로 인한 전체 void 부피의 증가가 산란강도에 영향을 주는 경우, 또는 void 개수가 고정되고 생성된 void가 변형에 따라 성장함으로써 void 전체 부피의 증가만으로 산란강도가 증가하는 경우와 같이 두 가지 경우를 생각해 볼 수 있다. 이 두 가지의 경우를 이전의 invariant Q값에서는 구분할 수 없었다. 그러나, micro-void의 크기를 조사해 본 결과 산란체인 micro-void가 각각의 X-선 pattern에서 동일한 크기를 보이므로 변형 정도 증가에 따른 산란 intensity의 증가는 micro-void의 크기는 변하지 않고 micro-void의 개수 증가에 의한 것임을 알 수 있다.

3.5. 변형 메커니즘

고무입자로 강인화된 PC를 변형시키면 두 가지 종류의 void가 생성되는데 하나는 고무입자 주변에서 고무입자와 매트릭스간의 debonding에 의해서 생기는 수 μm 크기의 큰 void들이고 다른 하나는 매트릭스 내부에 생겨나는 수백 Å 정도의 micro-void들이다.

Figure 8은 파괴 단면을 SEM으로 찍은 사진이다. 사진에 둥글게 보이는 입자가 core-shell type의 고무입자이고 그 주변의 커다란 void들은 고무입자와 매트릭스간의 debonding에 의하여 생긴 void들이다. 이 void들은 고무입자들과 유사한 정도의 크기를 갖기 때문에 SAXS로 측정 가능한 크기를 넘어선 것들이다. 본 실험에서 조사한 micro-void는 이들 큰 void와는 달리 매트릭스 자체 내에 생성된 것들이다.

5. 결론

본 실험에서 방사광가속기를 이용하여 실시간으로 고무입자로 강인화된 폴리카보네이트에 관하여 wedge 변형과정 중의 X-선 산란 pattern과 주사전자현미경을 이용, 파괴 단면의 최종 물질을 관찰하여 강인화된 고분자의 변형 메커니즘을 조사하였다. 각각의 X-선 pattern으로부터 산란세기를 나타내는 invariant Q를 계산하고 Guinier analysis를 이용하여 micro-void의 크기를 구하였다. 그 결과는 시편에 가해지는 응력이 증가하여 변형이 증가하면 어떤 임계응력 또는 임계변형에서 갑자기 반경 660 Å 정도의

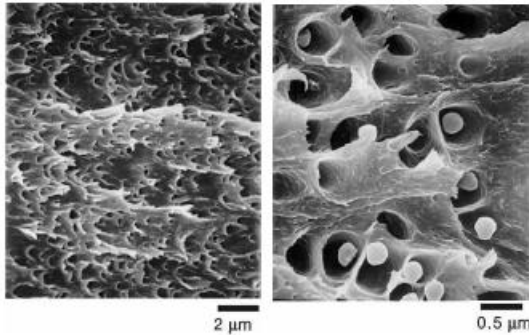


Figure 8. Scanning electron micrographs of the fracture surface.

micro-void가 생성되고 생성된 micro-void의 크기는 시편에 가해지는 응력이 증가하여도 증가하지 않고 그 양만 증가하는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 1998년도 한국학술진흥재단의 학술연구비에 의하여 지원되었으며 연구수행에 도움을 준 포항가속기연구소의 3C2 beamline에 감사드립니다.

참고 문헌

1. M. A. Maxwell and A. F. Yee, *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 205 (1981).
2. A. F. Yee, *J. Mater. Sci.*, **12**, 757 (1977).
3. M-P. Lee, A. Hiltner, and E. Baer, *Polymer*, **33**, 675 (1992).
4. M. Ishikawa and I. Chiba, *Polymer*, **31**, 1232 (1990).
5. D. W. Gilmore and M. J. Modic, *Plast. Eng.*, April, 51 (1989).
6. D. S. Parker, H. J. Sue, J. Huang, and A. F. Yee, *Polymer*, **31**, 2268 (1990).
7. H-J. Sue and A. F. Yee, *J. Mater. Sci.*, **24**, 1447 (1989).
8. E. Myer, Jr and D. McIntyre, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 176 (1973).
9. T. R. Steger and L. E. Nielsen, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed*, **16**, 613 (1978).
10. R. A. Bubeck, J. A. Blazy, and E. J. Kramer, *Polym. Commun.* **27**, 357 (1986).
11. R. A. Lovell, A. J. Ryan, M. N. Sherrat, and R. J. Young, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **70**, 155 (1994).
12. Y. Ijichi, T. Hojima, Y. Suzuki, T. Nishio, and M. Kakugo, *Macromol.* **26**, 829 (1993).
13. P. J. Mill, E. J. Kramer, and H. R. Brown, *J. Mater. Sci.*, **20**, 4413 (1985).
14. H. R. Brown, Y. Sindoni, E. J. Kramer, and P. J. Mill, *Polym. Eng. Sci.* **24**, 825 (1984).
15. H. R. Brown, P. J. Mill, and E. J. Kramer, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed*, **23**, 1857 (1985).
16. D. G. Cook, A. Rudin, and A. Plumtree, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 75 (1993).