

사슬구조가 다른 폴리에스터카보네이트들의 Notch 민감성

조 재 영[†] · 민 성 식

서울대학교 공업화학과

(1996년 4월 24일 접수)

Notch Sensitivity of Polyestercarbonates with Different Chain Structures

Jae Young Jho[†] and Sung Sig Min

Department of Chemical Technology, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

(Received April 24, 1996)

요 약: 엔지니어링 플라스틱들의 notch 민감성의 원인을 규명하려는 목적으로 사슬구조가 다른 폴리에스터카보네이트(PEC)들을 합성하고 이들의 notch 민감성을 살펴보았다. Notch 민감성이 큰 고분자들의 사슬 구조가 그렇지 않은 고분자들에 비해 선형적인 것에 주목하여, 선형인 PC의 사슬 구조에 terephthalate, isophthalate, phthalate기를 도입하여 사슬의 구부러진 정도와 notch 민감성의 관계를 관찰하였다. 용액 축중합을 통해 PEC들을 합성하였으며, 이차완화운동을 보장하기 위해 충분히 긴 PC의 반복단위를 확보하였다. Notch 반지름을 다른 것인 파괴강인성 측정 결과, 사슬의 구부러진 정도와 notch 민감성의 관계를 확인하였다. 구부러진 구조의 isophthalate, phthalate기를 포함한 PEC들이 선형의 terephthalate기를 포함한 PEC에 비해 notch 민감성이 더 작음을 관찰하였다.

ABSTRACT: To study the origin of notch sensitivity observed in engineering plastics, notch sensitivities of the polyestercarbonates (PEC) with different chain structures were examined. Based on the observation that the chain structures of notch sensitive polymers are generally linear, it was assumed that the notch sensitivities of PECs would be dependent on the chain structures. PECs with terephthalate, isophthalate, and phthalate groups were prepared by solution copolycondensation method. The number of carbonate repeat units between ester groups was maintained over seven to enable the secondary relaxation motion. Fracture toughness test results with the specimens having different notch tip radii showed that the notch sensitivity of PEC is related to the linearity of chain structure. The notch sensitivities of PECs with isophthalate and phthalate groups were lower than that of PEC with terephthalate group.

Keywords: polycarbonate, polyestercarbonate, notch sensitivity, fracture toughness.

서 론

폴리카보네이트(bisphenol A polycarbonate, 이하 PC)를 비롯한 엔지니어링 플라스틱들은 범용 고분자재료들에 비해 notch 민감성이 크다고 얘기되고 있다. Notch 민감성이란 표면에 날카로운 notch 혹은 균열이 존재할 때의 충격강도나 강인성이 무딘

notch나 균열이 있을 때 혹은 없을 때에 비해 저하되는 정도를 표현하는 말로 쓰이고 있다. 기계적 성질이 가장 우수한 재료중의 하나인 PC를 예로 들면, 표면에 notch가 있을 경우, notch가 없을 때에 비해 강인성이나 충격강도가 현저히 떨어지는 경향을 보이고 있다. 물론 notch가 있을 때에도 다른 범용 고분자재료에 비해서는 높은 충격강도를 가지지만 notch

에 대한 큰 민감성이 PC의 용도를 제한하고 있는 것이 사실이다. 특히 사용 중 빛 등의 사용조건이나 용매의 영향으로 표면에 흠이 생기거나 열화가 일어나게 되면 이에 따라 강인성이나 충격강도가 저하되므로, 극한 환경에서는 PC의 사용이 어렵게 된다.^{1,2} 이러한 notch 민감성은 PC에서 특히 뚜렷이 나타나며, 폴리설편 등의 주사슬 엔지니어링 플라스틱들에서도 공통적으로 나타나고 있다.

Notch 민감성은 PC의 기계적 성질의 또 하나의 특성으로 알려져있는 충격강도의 두께의존성과도 관계있는 것으로 보인다. 재료의 파괴거동에서 시편의 두께가 두꺼워지면서 단위면적당 충격강도가 갑자기 떨어지는 두께에서의 연성-취성 전이가 관찰되는데, 이는 파괴시의 응력상태가 평면응력조건에서 평면변형조건으로 바뀌는 때문으로 알려져 있다.³ 평면변형 조건에서는 notch 혹은 균열 끝에 집중된 응력에 의한 소성영역의 크기가 작아져 쉽게 취성파괴를 일으키게 되는데, 이는 모든 재료의 파괴거동에서 공통적으로 나타나는 현상이다. PC에서는 이러한 현상이 일반적으로 충격시험이 행해지는 조건 즉, 시편의 두께가 1/8 inch에서 1/4 inch로 바뀔 때 관찰되므로 다른 재료에 비해 두께의존성이 큰 것으로 보인다. 다만 이러한 충격시험이 notch가 있는 상태에서 행해지므로 PC의 notch 민감성이 여기에 관련되어 있다고 할 수 있다.

이와 같이 notch 민감성은 고분자재료의 파괴거동의 중요한 요소이며 민감성이 있는 고분자의 용도를 제한하는 원인이 되나, 그 본질에 대해서는 아직 설득력있는 설명이 없는 상태이며, 체계적으로 수행된 연구도 많지 않다. 다만 몇몇 연구자들에 의해 각기 다른 방법으로 고분자재료들의 상대적인 notch 민감성이 정의되고 비교되었다. 우선 ASTM D256의 충격시험방법에 notch 민감성이 정의되어 있는데, 이에 의하면 notch 반지름을 변화시켜가면서 충격시험을 하여 notch 반지름이 작아짐에 따른 충격강도의 변화정도를 notch 민감성이라고 정해 놓았다.⁴ 이 방법에 의해 여러 가지 고분자들을 시험한 Vincent는 ABS, polymethylmethacrylate 등에 비해 polyoxymethylene, nylon, polyvinylchloride 등이 notch에 더 민감하다고 보고하였다.⁵ Plati와 Williams는 소성변형영역의 반지름보다 큰 반지름의 무

던 notch를 준 시편에 대해 충격시험을 행하여 이때의 충격강도가 notch 반경과 직선관계를 이룬다는 것을 보이고 얻어진 직선으로부터 파괴에너지와 notch 민감성을 정의하고 여러 가지 고분자들에 대해 비교하였다.⁶ 이 보고에서 notch 민감성이 큰 것으로 분류된 고분자들은 Vincent에 의한 분류와 일치하지 않으나 연성이 큰 고분자들이 주로 포함되어 있다.

Takano와 Nielsen은 서로 다른 notch를 준 시편과 주지 않은 시편의 인장강도와 인장강인성을 비교하여 이를 notch 민감성으로 정의하고 여러 고분자들을 비교하였다.⁷ 이 연구결과에 의한 고분자의 분류는 위의 두 연구에서의 분류와 공통적인 경향을 찾기 어렵다. 이는 notch 민감성을 파괴거동이 아닌 인장거동에서 정의한 문제점에도 이유가 있는 것으로 보인다. Notch 민감성이라는 용어를 쓰지는 않았으나 Wu는 notch가 있을 때와 없을 때의 강인성의 차이를 균열 개시와 균열 전파로 나누어 설명하고 있다.⁸ PC나 nylon과 같이 연성이 우수한 고분자는 취성 고분자와 비교할 때 균열 전파에너지는 비슷하나 균열 개시에너지가 크며, notch가 있으면 개시에너지가 낮아져 강인성이 작아진다는 것이다.

위의 보고들에서⁵⁻⁸ 보는 바와 같이 notch 민감성은 연구자에 따라 다르게 정의되고 사용되어 민감성의 상호비교는 불가능하며, 민감성의 크고작음에 따른 고분자의 분류에도 일치하지 않는 점들이 있다. 다만 기계적 성질이 우수한 엔지니어링 플라스틱들이 민감성이 큰 편에 속한다는 경향은 관찰할 수 있다. 범용고분자들과 ABS 같은 둘 이상의 상이 존재하는 재료에서는 notch 민감성이 작은 것으로 나타나 있다.

본 연구에서는 notch 민감성이 큰 것으로 분류된 고분자들이 그렇지 않은 고분자들에 비해 뾰뾰하고 선형적인 사슬구조를 가지고 있는 것에 주목하여, notch 민감성의 원인을 사슬구조의 선형성에서 찾고자 하였다. 일반적으로 엔지니어링 플라스틱들은 주사슬 고분자이며 또 주사슬에 방향족 기들을 가지고 있다. 이 방향족 기들은 사슬에 강직성을 주게 되어, 사슬의 모양이 뾰뾰한 선형구조를 가지게 된다. 예를 들어 PC는 bisphenol A 단위가 carbonate기로 연결되어 있는 반복단위로 구성되어 있다. 모델 화합물

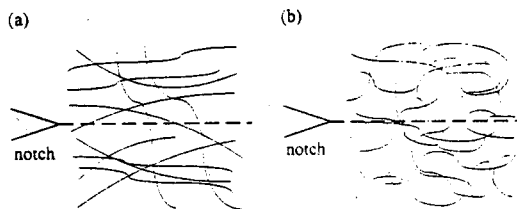


Figure 1. Hypothetical crack path (dotted lines) through polymer chains (solid lines); (a) linear chains and (b) non-linear chains.

들을 이용한 분자동력학적 계산이나⁹ 산란실험¹⁰ 등의 결과로부터 고체상태에서 PC 사슬은 상당한 거리에 걸쳐서 바나나와 같은 뾰뚱한 선형구조를 가지고 있음이 제안되었으며, 이는 bisphenol A의 높은 방향족 특성과 carbonate기에 걸쳐있는 부분적인 이중 결합성에 기인하는 것으로 이해되고 있다. 또한 화학 구조상으로 보면 PC는 충분히 결정을 이룰 수 있을 것으로 보이나, 매우 제한적인 결정화 조건에서만 결정성을 보이며, 일반적인 가공조건에서는 우수한 투명성을 보이는 무정형의 고분자로 존재한다. 결정화가 쉽게 되지 않는 것은 결정구조에 쉽게 맞추어 들어가지 못하기 때문으로, 이는 사슬구조가 뾰뚱함을 반증한다. 이러한 사슬의 강직성은 높은 entanglement 밀도와 함께 PC의 우수한 열안정성과 기계적 성질의 원인이 되기도 한다.

이러한 사슬의 선형성의 비교는 notch 민감성에 대한 단서를 제공한다. 지방족 탄소간의 결합으로 이루어진 비닐계 범용고분자들의 사슬은 엔지니어링 플라스틱들의 특히 PC의 사슬에 비해 쉽게 구부러질 수 있어 선형을 유지하지 않고 있다. Fig. 1에 도식적으로 나타낸 바와 같이 notch에서 출발한 균열이 진행할 때 선형의 사슬 사이를 지나가는 것이 그렇지 않은 경우보다 쉬울 것으로 생각할 수 있었으며, 이것이 PC를 비롯한 선형구조의 엔지니어링 플라스틱들의 notch 민감성이 범용고분자들이나 다른 상이 존재하는 합금들에 비해 상대적으로 크게 관찰되는 이유일 것으로 생각하였다.

이 가설은 균열의 진행에 대한 사슬의 저항을 notch 민감성의 이유로 제시하는 것으로, 균열 개시보다는 균열 전파에 더 크게 관여하는 것이라 할 수 있다. 이는 notch 민감성의 원인을 균열 개시에너지

의 차이로만 설명하는 Wu의 주장과⁸ 배치된다. 물론 notch의 유무나 tip의 반지름은 균열 전파보다는 우선 균열 개시에 더 관계가 있을 것으로 생각할 수 있다. 그러나 균열의 전파에도 에너지가 필요하며 균열의 개시와 전파에 대한 저항이 파괴강인성이나 충격 강도로 나타나게 된다. 균열 전파속도를 다르게 하는 등의 방법으로 전파의 정도를 측정할 수는 있으나, 강인성에 대한 개시와 전파의 기여를 분리하는 것은 쉽지 않다. Wu의 주장은 개시와 전파에너지를 분리한 결과에 의한 것이 아니라 여러 고분자들의 craze stress, 항복강도, entanglement 밀도, (계산된) 특성비 등을 비교한 결과로 정량적인 의미는 가지지 않는 것으로 생각된다. 직접적인 증거는 될 수 없으나, 두 개 이상의 상으로 이루어진 고분자합금들의 notch 민감성이 작다는 것도⁵ notch 민감성과 균열 전파와의 관련성을 시사한다.

여기서 제시된 가설은 선형의 고분자 사슬들이 사슬방향으로 정렬을 하기 쉽다는 또 하나의 가설을 전제로 하고 있다. 이는 무정형 고분자의 구조에 어느 정도의 규칙성 (order)이 존재하고 있는가에 대한 논란과 관계되는 것이다. 선형인 사슬이 사슬방향으로 정렬하여 국지적인 규칙성을 형성한다는 주장은¹¹ 무정형 고분자에는 이러한 규모의 규칙성은 존재하지 않는다는 주장에¹² 맞서 논란이 계속되고 있으나 현재까지 결론은 내려지지 않고 있다. 다만 phenylene기를 가지는 고분자들에서는 vinyl계 고분자들에서는 보이지 않는 특별한 규칙성이 관찰되며,¹³ 이는 phenylene기 사이의 규칙적인 정렬의 결과일 것으로 생각되고 있다.

사슬의 선형성과 notch 민감성의 관계를 실험적으로 관찰할 목적으로, PC의 선형 사슬구조에 구부러진 정도가 다른 구조단위를 도입하여 이 구부러진 정도에 의해 notch 민감성이 변화하는지를 살펴보았다. PC 사슬에 terephthalate, isophthalate, phthalate기들을 도입하여 Fig. 2에 도식적으로 보인 바와 같이 구부러진 정도가 다른 polyestercarbonate (PEC)들을 합성하고, 이들의 파괴강인성을 notch 반지름을 다르게 하여 측정하여 notch 민감성을 비교하여 사슬구조와의 관계를 규명하고자 하였다.

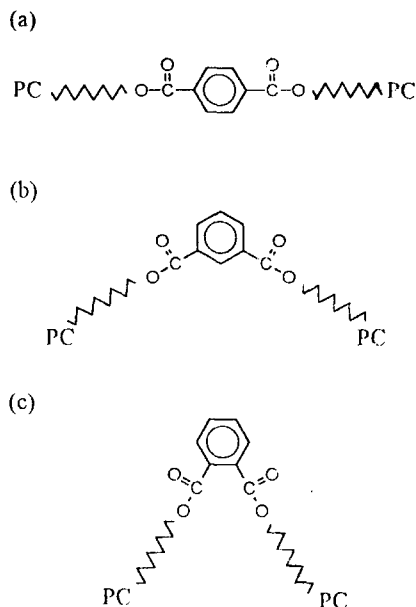


Figure 2. Schematic chain structures of PECs with; (a) terephthalate unit (TPEC), (b) isophthalate unit (IPEC), and (c) phthalate unit (PPEC).

실 험

시약 및 재료. 공중합 원료인 bisphenol A (BPA; Aldrich, 99+%), triphosgene (Aldrich, 98%), terephthaloyl dichloride (TPC; Aldrich, 99+%), isophthaloyl dichloride (IPC; Aldrich, 98%), phthaloyl dichloride (PPC; Aldrich, 95%)는 정제하지 않고 그대로 사용하였으며, 용매인 tetrahydrofuran (THF; J. T. Baker, HPLC급)은 4A molecular sieve에 담귀 3일 이상 건조하여 사용하였다. 합성촉매 triethylamine (TEA; Aldrich, 99+%)는 ninhydrine 하에서 환류, 증류한 후 활성화된 4A molecular sieve에 담귀 3일 이상 건조하여 사용하였다. 시험에 사용한 상업용 PC는 삼양사의 PC3022IR을 재침전법으로 분말상태로 만들어 합성한 공중합체와 같은 조건으로 성형하였다.

공중합체의 합성. 세종류의 공중합체는 같은 방법으로 합성하였으며, terephthalate를 도입한 PEC의 합성방법을 기술한다. 용량 1 L의 3구 플라스크에 BPA 45.66 g (0.2 mol), TEA 61.05 mL를 넣고

200 mL의 THF로 녹인 후, TPC 4.06 g (0.02 mol)을 150 mL의 THF에 녹인 용액을 천천히 투입하며 3시간 동안 계속 교반하면서 반응시켰다. 염이 형성된 후 dry ice/acetone 콘덴서를 장치하고 THF에 triphosgene 17.81 g (0.06 mol)을 녹인 용액을 천천히 투입하였다. 반응의 완결을 위해 충분한 시간동안 반응시킨 후, 감압을 이용하여 미반응 triphosgene을 완전히 제거하였다. 메탄올을 사용한 침전과 세척 과정, 그리고 진공건조 과정을 거쳐 공중합체를 얻었다.

분석 및 시험. 공중합체의 점도 측정은 20.0 ± 0.2 °C로 맞춰진 항온조에서 dichloromethane을 용매로 하여 측정하였다. 시차열분석은 Perkin Elmer DSC 4를 사용하여 20 °C/min의 승온과정에서 행하였다. 적외선분광분석은 Perkin Elmer 750X FT-IR을 사용하였으며, 시료는 dichloromethane에 녹인 후 KBr 디스크 위에 박막 형태로 캐스팅하여 제조하였다. 핵자기공명분석은 Bruker AMX-500 FT-NMR을 사용하여 상온, 상압에서 행하였다. 용매로 dichloromethane- d_2 (Aldrich, 100.0 atom%), 내부 표준 물질로 tetramethylsilane을 사용하였다.

동적기계적저동은 Polymer Laboratory의 Dynamic Mechanical Thermal Analyser MK-III를 사용하여 조사하였다. 측정 시편은 1.5 mm × 5.5 mm × 33 mm의 크기로 압축성형하여 만들었다. 제작한 시편을 bending mode에서 double cantilever 방식으로 -150 °C에서 200 °C까지 10 Hz의 진동수에서 2.5 °C/min의 속도로 승온하면서 측정하였다.

파괴강인성은 ASTM E399에 의거하여 Instron 4201 만능시험기로 측정하였다.¹⁴ 3 mm × 6 mm × 35 mm의 크기로 압축성형한 시편을 3-point bending을 위한 single-edge-notched 형태로 만들었다. Notch의 반지름을 다르게 하기 위하여 다이아몬드 톱(두께 0.30 mm)과 면도날로 각각 '무딘' notch와 '날카로운' notch를 주었다. Crosshead speed는 70 mm/min으로 하였으며, 이 속도에서 모든 시편은 취성파괴를 보였다.

결과 및 고찰

공중합체의 구조. 합성한 공중합체들의 분석결과를 Table 1에 보였다. Terephthalate, isophthalate,

Table 1. Characteristics of PECs Prepared and PC

Polymer	# carbonates ^a	[η] (dL/g)	T_g (°C)
TPEC	9.6	0.47	157
IPEC	10.5	0.75	153
PPEC	10.7	0.88	150
PC	—	0.52	150

^a Average number of consecutive PC repeat units between phthalates.

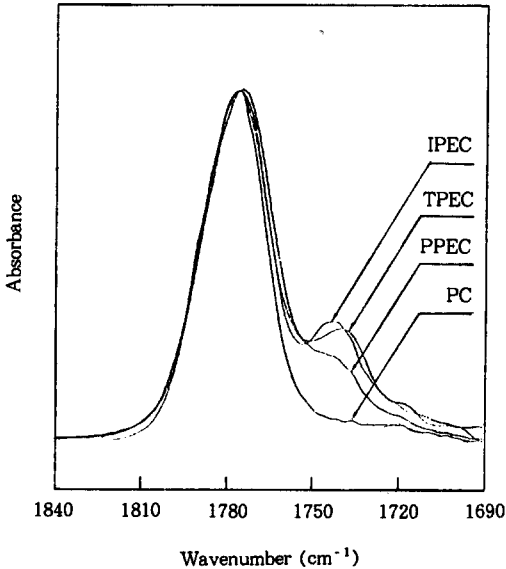


Figure 3. IR spectra of PECs and PC showing carbonyl stretching region.

phthalate를 포함하는 PEC를 각각 TPEC, IPEC, PPEC로 명명하였다. IR분석 결과 Fig. 3에 보인 바와 같이 1770 cm^{-1} 부근의 carbonate carbonyl 밴드와 1740 cm^{-1} 부근에서의 ester carbonyl 밴드들을 모든 공중합체에서 관찰하여 phthalate기가 도입되었음을 확인하였다. 각 공중합체 내에 도입된 phthalate기의 양과 분포는 NMR분석으로 구하였다. Fig. 4에 IPEC의 NMR spectrum을 보였다. 우선 phthalate기의 방향족수소의 양($a+a'+a''$)을 BPA기의 방향족수소의 양(b)과 비교하여 도입된 phthalate의 조성을 계산하였다.

PC에 phthalate기를 도입함에 따라 BPA기들은 세종류의 연결을 갖게 된다. 즉 carbonate-BPA-

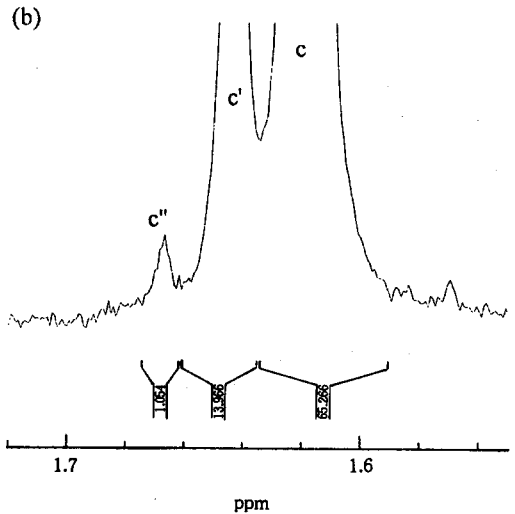
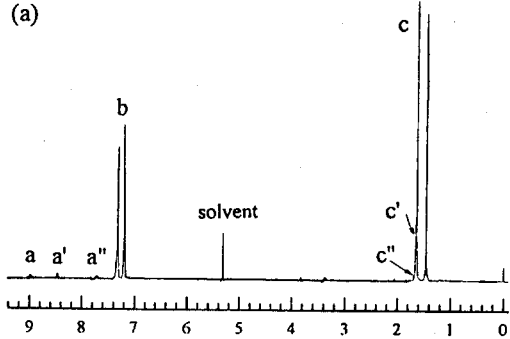
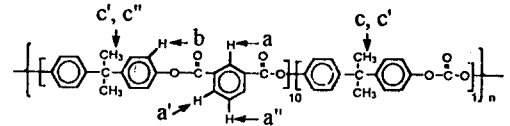


Figure 4. Proton NMR spectra of IPEC for; (a) composition determination and (b) sequence structure determination.

carbonate (c), carbonate-BPA-phthalate (c'), 그리고 phthalate-BPA-phthalate (c'')의 연결들이 가능하며, 이에 따라 BPA내의 methyl 수소도 세가지의 다른 chemical shift를 갖는다. 이들의 상대적인 양을 조사하여 PC 사슬 중 phthalate기의 분포를 알 수 있다. 분석결과 phthalate-BPA-phthalate (c'')의 양은 무시할 수 있을 정도로 작아 (2% 이하) 두 개의 phthalate기가 연속하여 연결된 구조는 거의 없으며, 따라서 phthalate기는 PC 사슬 내에

확률적으로 분포하고 있음을 확인하였다. c 의 양과 $c' + c''$ 의 양을 비교하여서도 phthalate의 조성을 알 수 있는데 이 결과는 위의 방향족 수소의 비로부터 구한 결과와 일치하였다. 구조분석결과를 종합하면 세 종류의 PEC에서 공통적으로, phthalate기가 PC 사슬을 따라 PC 반복단위 평균 10개당 한 개씩 분포하고 있는 것으로 나타났다.

공중합체의 고유점도는 상업용 PC와 비슷한 값들로 측정되었다. 점도로부터 절대분자량을 구할 수는 없었으나 기계적 성질을 측정하기에 충분한 고분자량은 확보된 것으로 생각되었다. 열분석에 의한 T_g 들도 Fox 식에서 벗어나지 않아 이를 뒷받침한다.

동적기계적 거동. Notch 민감성과 사슬의 선형성과의 관계를 조사하기 위해서는 사슬구조에 많은 phthalate를 도입하여 구부러진 정도가 크게 다른 PEC들을 재료로 하는 것이 바람직하나, 그럴 경우 PEC들의 강인성의 값들이 다른 범위에 있게 될 것이 우려되었다. 따라서 PEC들의 강인성을 비슷한 범위에 있게 하기 위해 강인성이 PC의 강인성에 비해 크게 저하되지 않도록 설계하였다. PC의 연성 혹은 강인성은 저온에서의 2차완화 거동과 밀접한 관련이 있으며, 이 2차완화 거동은 7개이상의 반복단위의 연관사슬운동의 결과인 것으로 보고되어 있다.¹⁵ 따라서 본 연구의 PEC들에서 연속되는 PC의 반복단위를 7개 이상으로 유지하였다. 이를 공중합체들의 동적기계적 거동을 조사하여 확인하였다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 PEC들의 2차완화 피크의 위치와 크기, 폭 등이 PC와 크게 다르지 않았다. 이로부터 PEC들의 연성이 비슷한 범위에 있어 이에 의한 강인성의 차이는 작을 것으로 기대하였다.

Notch 민감성. 서론에서 살펴본 바와 같이 notch 민감성에 대한 확실한 정의나 시험방법은 확립되어 있지 않다. Notch가 없을 때와 있을 때를 비교하기도 하고,⁷ notch 끝의 반지름이 작아짐에 따른 변화의 정도를 살피기도 한다.^{5,6} 측정하는 성질도 충격강도,⁵ 파괴에너지,⁶ 인장강도⁷ 등으로 통일되어 있지 않다. 본 연구에서는 합성한 공중합체들의 양이 충격 시험을 하기에는 충분하지 않아 notch 반지름을 다르게 한 파괴강인성 (K_{Ic}) 측정으로 조사하였다. 즉 notch 민감성을 notch 반지름의 감소에 따른 파괴강인성의 저하 정도로 정의하고 두 종류의 notch를 준

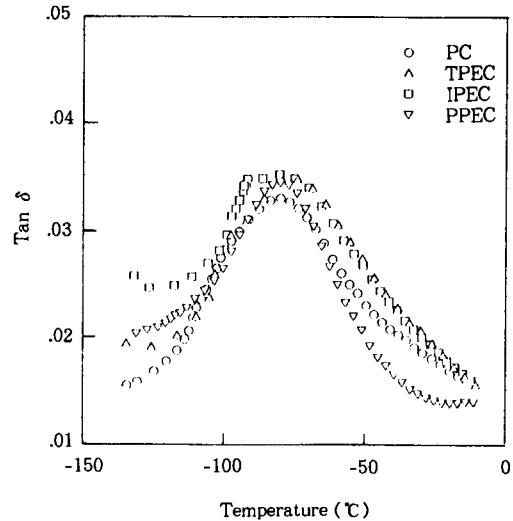


Figure 5. Dynamic mechanical spectra of PC and PECs in the secondary relaxation range.

시편의 파괴강인성을 측정하여 비교하였다.

파괴강인성시험은 ASTM E399에서 규정된 평면 변형의 조건에서 수행하였다. 평면변형조건이 보장되도록 충분히 두꺼운 시편을 사용하였으며, notch의 길이도 충분히 길게하였다. 두 종류의 notch는 다이아몬드 톱과 면도날로 주었는데, 이에 의해 만들어진 notch의 반지름을 수치로 나타낼 수 없었으므로 각각을 '무딘' notch, '날카로운' notch로 표현하였다.

사슬구조가 다른 PEC들과 PC에 대한 시험결과를 Table 2에 요약하였다. 예상한대로 각 고분자들이 날카로운 notch를 갖는 시편에서 무딘 notch를 갖는 시편에 비해 작은 K_{Ic} 값을 보였다. 강인성의 저하 정도를 notch 민감성으로 정의하고 비교한 결과, TPEC가 IPEC, PPEC에 비해 강인성의 저하가 큰, 즉 큰 notch 민감성을 보였다. 이러한 결과는 본 연구에서 가설로 제시한 notch 민감성과 사슬의 선형성의 관계를 부분적으로 확인해 준다.

Model 화합물들을 대상으로한 결정구조 조사와 분자 modeling 결과에 따르면,^{9,16} TPEC는 terephthalate단위가 도입되어 PC 사슬을 직선으로 잇고 있으며, IPEC는 도입된 isophthalate기가 PC 사슬을 구부러지게 한다(120° 정도). PPEC는 Chem 3D를 사용한 간단한 modeling 결과 phthalate 단위가 사슬을 더 심하게 (70° 정도) 구부러지게 하는 것을

Table 2. Fracture Toughnesses and Notch Sensitivities of PECs and PC

Polymer	K_{Ic} (MN/m ^{3/2}) with sharp notch	K_{Ic} (MN/m ^{3/2}) with blunt notch	$K_{Ic}(\text{sharp})$ $K_{Ic}(\text{blunt})$
TPEC	1.01±0.20	2.67±0.17	0.38
IPEC	0.75±0.07	1.53±0.09	0.49
PPEC	1.08±0.13	2.25±0.24	0.48
PC	2.35±0.12	4.51±0.18	0.52

관찰하였다. 따라서 IPEC나 PPEC에서 진행하려는 균열은 펼쳐진 구조의 TPEC에서보다 많은 사슬들에 의해 저항을 받게 되고 결과적으로 진행이 어렵게 되는 것으로 생각할 수 있었다.

이들 결과로부터 PEC들 간의 사슬구조와 notch 민감성의 관계는 확인할 수 있었으나 PC와의 민감성 비교는 예상과 부분적으로 다른 결과를 보였다. TPEC의 민감성이 PC보다 큰 것은 TPEC가 PC에 비해 펼쳐진 구조를 가지고 있으므로 예상한대로라고 할 수 있었다. 서론에서 언급하였듯이 PC 사슬은 carbonate기의 구조로 인해 전체적으로 바나나와 같이 약간 구부러진 선형구조를 가지고 있다. 이에 비해 TPEC는 위에 설명한대로 PC 사슬을 직선으로 연결하여 PC에 비해 더 큰 선형성을 가지고 있다고 할 수 있으며, 이에 의해 더 큰 notch 민감성을 보이는 것으로 이해된다.

IPEC나 PPEC는 PC에 비해 구부러진 구조를 가지고 있으므로 민감성이 작아질 것으로 예상하였으나 결과는 비슷한 민감성을 보였다. 이에 대한 명확한 설명은 현재로서는 불가능하며, phthalate의 함량을 더 높은 PEC들의 관찰을 통해 확인될 수 있으리라 생각된다. 한가지의 가능한 설명으로는 충분한 길이의 PC 반복단위를 확보한 PEC는 강인성은 유지하면서 notch 민감성만 달라질 것으로 예측하였으나, 이와 달리 phthalate의 도입에 의해 물성의 변화가 일어난 때문으로 생각할 수 있다. PC 사슬은 뾰뾰한 구조이지만 반복단위구조의 각부분이 운동연관성을 가지고 비교적 큰 규모의 운동을 하는데 비해¹⁵ 도입된 isophthalate나 phthalate기는 아주 작은 운동밖에 할 수 없으므로⁹ PC사슬의 운동연관성을 이어주지 못하는 것으로 생각된다. PEC들의 파괴강인성들이 크지는 않으나 차이를 보이며 PC에 비해 작은 값을 보이는 것도 같은 이유 때문으로 생각할 수 있다.

이 설명은 비슷한 이차완화거동을 보인 동적기계적 거동이 일반적인 관찰과는 달리 강인성의 척도가 되지 못한다는 것을 의미한다.

결 론

PC의 사슬에 구부러진 정도가 다른 phthalate기들을 도입하여 notch 민감성의 변화를 조사하였다. 용액 공중합법에 의해 합성한 PEC들의 구조는 PC의 반복단위 평균 10개당 한 개의 phthalate기가 확률적으로 분포하고 있음을 확인하였으며, 용액점도와 열분석결과로 고분자량의 공중합체가 얻어졌음을 확인하였다. 동적기계적 거동으로부터 PEC들의 이차완화운동이 PC와 비슷한 범위에서 유지되리라고 생각하였다. Notch 반지름을 다르게 한 파괴강인성 시험으로 PEC들의 notch 민감성을 조사한 결과 구부러진 isophthalate, phthalate기를 도입한 PEC들이 퍼진 terephthalate기를 도입한 PEC에 비해 작은 notch 민감성을 보였다. 이 결과로부터 사슬구조가 다른 PEC에서의 notch 민감성과 사슬의 선형성과의 관계를 확인할 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 한국과학재단의 특정기초연구 (과제번호 94-0502-08-03-3)로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. A. Brydson, "Plastics Materials", 5th Ed., Chap. 20, Butterworths, London, 1989.
2. H. Ulrich, "Introduction to Industrial Polymers", 2nd Ed., p. 128, Hanser, Munich, 1993.
3. I. M. Ward, "Mechanical Properties of Solid Polymers", 2nd Ed., Chapt. 12, Wiley, Chichester, 1981.
4. ASTM Standards, American Society for Testing Materials, D256-92 (1992).
5. P. I. Vincent, cited in A. J. Kinloch, and R. J. Young, "Fracture Behaviour of Polymers", Chap. 6, Applied Science Publishers, London, 1983.
6. E. Plati and J. G. Williams, *Polym. Eng. Sci.*, **15**, 470 (1975).
7. M. Takano and L. E. Nielsen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**,

- 2193 (1976).
8. S. Wu, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 753 (1990).
9. J. Bicerano and H. A. Clark, *Macromolecules*, **21**, 585 (1988); J. Bicerano and H. A. Clark, *Macromolecules*, **21**, 597 (1988).
10. L. Cervinka and E. W. Fischer, *J. Non-crystalline Solid*, **106**, 343 (1988); B. Erman, D. C. Marvin, and P. A. Ervin, *Macromolecules*, **15**, 664 (1982).
11. R. L. Miller, R. F. Boyer, and J. Heijboer, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **22**, 2021 (1984).
12. G. R. Mitchell and A. H. Windle, *Polymer*, **25**, 906 (1984).
13. G. R. Mitchell, "Order in the Amorphous 'State' of Polymers", eds. by S. E. Keinath, R. C. Miller, and J. K. Rieke, p. 1-31, Plenum, New York, 1987.
14. ASTM Standards, American Society for Testing Materials, E399-92 (1992).
15. J. Y. Jho and A. F. Yee, *Macromolecules*, **24**, 1905 (1991); C. Xiao and A. F. Yee, *Macromolecules*, **25**, 6800 (1992).
16. P. Coulter and A. H. Windle, *Macromolecules*, **22**, 1129 (1989).