

## 폴리올레핀 복합재료의 파괴인성 메커니즘 및 기계적 특성

원종일<sup>†</sup>

한국화학연구원 신뢰성평가센터

(2006년 11월 8일 접수, 2007년 2월 15일 채택)

## Toughening Mechanism and Mechanical Property in Thermoplastic Polyolefin-Based Composite Systems

Jong-Il Weon<sup>†</sup>

Reliability Assessment Center, Korea Research Institute of Chemical Technology,

P.O. Box 107, Yuseong, Daejeon 305-343, Korea

(Received November 8, 2006; accepted February 15, 2007)

**초록 :** 세 종류의 폴리올레핀 복합재료의 기계적인 특성과 파괴인성 메커니즘이 연구되었다. 기계적 특성을 조사하기 위해 인장 시험 및 아이조드 충격 시험이 수행되었다. 균열 선단 주위의 파손 메커니즘을 정확히 조사하기 위해 2노치-4점 굽힘 기법이 도입/적용되었다. 광학현미경과 투과형 전자현미경을 이용하여, 폴리올레핀 복합재료의 균열 선단 주변 국부적인 파괴인성 특성들이 관찰되었다. 이를 통한 구체적인 관찰은, 폴리올레핀 복합재료의 균열 선단 주변에 전단밴딩, 크레이즈, 입자-수지간 분리, 고무입자의 캐비테이션, 크랙 휨 및 크랙 분기 등과 같은 다양한 파괴인성 메커니즘들이 존재함을 보여주었다. 이러한 파괴인성 메커니즘들은 아이조드 충격 시험에서 보여진 파괴인성 값의 증가에 대한 실질적인 원인으로 보여진다. 본 연구를 바탕으로, 2노치-4점 굽힘 기법은 폴리올레핀 복합재료의 파괴 거동과 그와 관련된 파괴인성 메커니즘을 기술할 수 있는 충분한 정보를 제공하였다.

**Abstract :** Toughening mechanisms and mechanical properties of three different polyolefin-based composite systems are studied using the tensile, Izod impact and double-notch four-point-bending (DN-4PB) test, which is well known to be an effective tool for probing the failure mechanism(s) around the sub-critically propagated crack tip. Microscopy observations such as optical microscopy and transmission electron microscopy were carried out for the test samples. A detailed investigation clearly shows that a variety of toughening mechanisms, i.e., shear yielding, craze, particle-matrix debonding, rubber particle cavitation, crack deflection and bifurcation, are observed around crack tip damage zone. These toughening mechanisms are responsible for the observed, improved fracture toughness. Based on this study, DN-4PB technique is sufficient to obtain the information needed to describe the fracture behavior of polyolefin-based composites as well as their corresponding toughening mechanisms.

**Keywords :** polyolefin, toughening mechanism, fracture toughness, shear banding, craze.

### 서 론

2노치-4점굽힘(Double-Notch Four-Point-Bending, DN-4PB) 기법은 파괴인성화된 폴리머 블렌드의 파손 메커니즘을 설명할 수 있는 매우 효과적인 방법으로 알려져 있다.<sup>1-3</sup> 따라서, DN-4PB 기법은 폴리머 재료의 균열 선단에서 실질적으로 발생하는 관련 파괴 인성 현상들을 정확히 관찰하여, 새로운 신소재 개발과 범용 폴리머를 엔지니어링 폴리머 수준의 물성 향상을 가능하게 할 수 있다.<sup>3-7</sup>

열가소성 폴리올레핀(thermoplastic polyolefin, TPO) 계열의

수지는 우수한 물리적/기계적 특성뿐 아니라, 가격적인 이점과 재사용이 가능하다는 장점으로 자동차산업을 비롯한 다양한 산업분야의 소재로 널리 이용되고 있다.<sup>8-12</sup> 하지만, 현재까지도 폴리올레핀 수지를 각종 산업분야에 적용하기 위해서는 많은 개선점들이 요구되고 있다. 특히, 계속적인 증가 추세에 있는 자동차산업 분야의 요구를 충족하기 위해서는 저온에서의 파괴인성과 스크래치 특성을 개선할 필요가 있다.<sup>5</sup>

이러한 폴리머 재료의 파괴인성치를 개선하기 위해 가장 보편적인 접근 방법으로, 폴리머 기지에 제 2의 입자를 분산시키는 것이다.<sup>13-22</sup> 이 중 고무입자를 폴리머 기지에 분산시키는 방법은 가장 손쉽게 파괴인성을 높이는 방법이지만, 부수적으로 재료의 탄성계수 감소로 인한 스크래치 특성의 저하를 초래하는 약점을 가지고 있다. 이러한 문제점은 자동차산업 분야에 폴리올레핀 블렌드의 적용

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: jiweon@kriect.re.kr

을 제한하는 원인이 되고 있다. 최근 문헌에 따르면, 스크래치 특성의 감소 없이 폴리올레핀 수지의 파괴인성을 높이는 방법들이 다양하게 시도되고 있다.<sup>5,22,23</sup> 그 중 한 방법이 무기물 입자(inorganic filler)를 폴리올레핀 수지에 분산시켜 강성(rigidity)뿐 아니라, 파괴인성도 증가시키는 것이다. 특히, 최근 들어 활발히 연구되고 있는 나노복합재료 기술(nanocomposite technology)이 도입되어 다양한 재료적 물성의 개선이 이루어지고 있다.<sup>23-25</sup> 이러한 재료 물성의 개선 정도는 분산된 입자의 크기, 모양, 분산상태, 그리고 수지-입자간의 계면접합력 등 여러 가지 요인에 의해 결정된다.<sup>26-28</sup>

본 연구의 목적은 폴리올레핀 수지를 엔지니어링 폴리머로 적용하기 위한 기초 노력으로, 파괴인성치와 스크래치 특성을 동시에 개선시킬 수 있는 방법을 제시하기 위해 마이크로 수준(micro-scale)의 파괴인성 메커니즘과 기계적인 거동을 알아 보고자 한다. 따라서, 본 연구에서는 세 가지 폴리올레핀 복합재료를 이용하여 기계적 물성을 평가하고, 그들의 근본적인 파괴인성 메커니즘을 규명하고자 한다. 폴리올레핀 복합재료의 파괴인성 특성을 고찰하기 위해 DN-4PB 기법이 도입되었고, 다양한 현미경 관찰이 부수적으로 수행되었다. 또한 파괴인성치와 스크래치 특성을 동시에 개선시킬 수 있는 접근법이 토의되었다.

## 실 험

**재료.** 본 연구에서는 세 가지 다른 폴리올레핀 복합재료가 다음과 같이 준비되었다.

(1) System I : BP Chemicals사로부터 제공받은 실험적인 폴리올레핀 (elastomeric polyethylene-toughened polypropylene; e-TPO), (2) System II : 폴리머 수지는 BP Chemicals사의 높은 결정화도 폴리프로필렌(Accpro® 9346, high crystallinity PP; hcPP), 무기물 입자는 Luzenac사의 표면 처리된 talc 입자(R7-talc,  $\rho$  : 2.780 g/cc, 평균 입자크기: 약 2  $\mu\text{m}$ ), 그리고 (3) System III: 폴리머 수지는 Basell사의 범용 폴리프로필렌, 무기물 입자는 Guang Ping Nano Technology 그룹으로부터 제공된  $\text{CaCO}_3$  나노입자( $\rho$  : 2.660 g/cc, 평균 입자크기: 약 44 nm).

System II과 System III은 각각 11.7 vol%의 talc와 11.9 vol%의  $\text{CaCO}_3$ 의 함량으로 이중(twin-screw)압출기를 이용하여 용융 혼합되었다. 혼합온도는 180  $^{\circ}\text{C}$ 이고 로터 속도는 60 rpm이었다.

**기계적 물성 측정.** ASTM D 638에 따라 인장시험이 수행되었다. 시험편 크기는 63.5×5.2 mm이며, 게이지 길이는 25.4 mm이다. 압출-성형 방향과 평행한 방향의 시험편이 준비되었다. 만능재료시험기(Sintech II)를 이용하여 0.085 mm/s의 속도로 시험되었다. 최소 5개의 시험편이 시험된 후 평균값과 표준편차 값이 표시되었다.

아이조드 충격 시험은 진자 충격 시험기(TMI 43-02)를 이용하여 ASTM D 256에 따라 진행되었다. 시험 전 시험편의 두께 및 폭을 측정하였다. 최소 5개의 시험편이 시험된 후 평균값과 표준편차 값이 계산되었다.

**파괴인성 메커니즘 및 현미경 관찰.** 2노치-4점굽힘(DN-4PB) 시험편은 63.5×12.7×3.5 mm 크기로 가공된 후, 반지름이 250

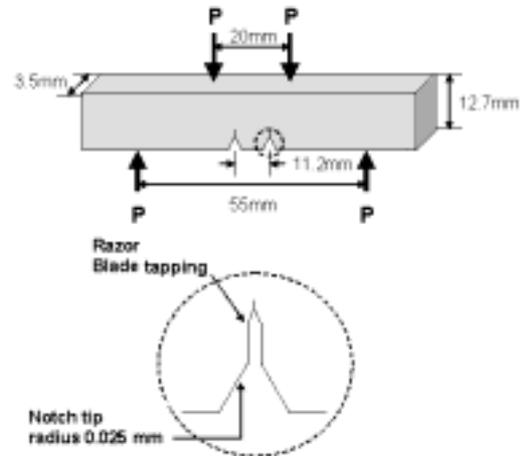


Figure 1. Details of the DN-4PB test specimen.

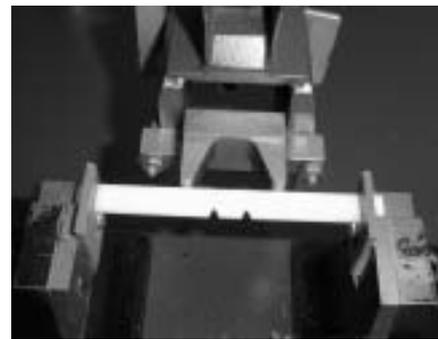


Figure 2. Geometry and fixture of the DN-4PB Charpy impact test.

$\mu\text{m}$ 인 노치 커터를 이용하여 깊이 3.18 mm의 두 개의 노치를 생성하였다. 두 노치 사이의 간격은 11.2 mm이다. 그런 다음, 액체질소에 온도적 평형이 될 때까지 담금 면도날을 이용하여 두 노치 부분에 같은 길이의 날카로운 균열(sharp cracks)을 생성시켰다. DN-4PB 시험편의 자세한 치수 및 형상은 Figure 1에 나타내었다. DN-4PB 시험은 준비된 폴리올레핀 복합재료의 하중속도에 따른 파괴특성을 고려하여, 만능재료시험기(Instron Model 1125)에서 0.508 mm/min 속도의 준정적 하중(quasi-static loading)과 두 개의 헤드 스트라이커를 가진 진자 충격 시험기(TMI 43-02)에서 샤르피 충격하중(Charpy impact loading)을 부하하여 실시되었다(Figure 2). 먼저 파단된 균열 면은 버리고, 반대 편, 즉 내부적으로 미소한 균열 진전을 포함하는 균열선단(crack tip)의 손상면(damage zone)을 다이아몬드 절단기(saw)를 이용하여 Figure 3과 같이 균열 진전방향을 따라 조심스럽게 채취하였다. 이때 시험편의 중앙부, 즉 균열선단의 플랜스트레인(plane strain) 조건인 부분이 광학현미경(optical microscopy, OM)과 투과형 전자현미경(transmission electron microscopy, TEM) 관찰을 위한 박편 시험편으로 준비된다.

전체적인 균열 선단의 손상면과 모폴로지를 관찰하기 위해 Olympus BX60과 Nikon SMZ-10 광학현미경이 사용되었다. 균열 선단의 손상면은 약 40~80  $\mu\text{m}$  정도의 두께로 연마한 박



**Figure 3.** Schematic of the DN-4PB specimen used for OM and TEM observation.

편(thin section)을 만들어 bright field와 cross-polarized field조건에서 모폴로지를 관찰하였다.<sup>29</sup>

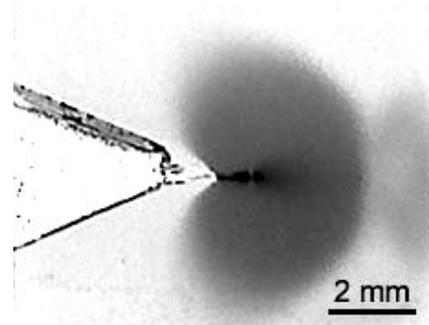
투과형 전자현미경(JEOL JEM1200EX) 관찰을 위해 균열 선단을 포함하는 손상면을 적당한 크기(5×5 mm<sup>2</sup>)로 채취하여 DGEBA epoxy/diethylenetriamine를 이용하여 TEM용 성형 몰드에 고정시켰다. 충분히 경화 후, 균열 선단의 손상면을 다시 0.3×0.3 mm<sup>2</sup> 정도의 크기로 조심스럽게 트리밍하였다. 이렇게 준비된 블록은 TEM용 다이아몬드 칼날(diamond knife)로 손상면의 정면부를 평탄하게(face-off)한 후 RuO<sub>4</sub>을 이용하여 착색(stain)시켰다. Reichert-Jung Ultracut E microtome을 이용하여 60~90 nm 두께의 박편을 얻었다. 박편은 200 mesh formvar-coated copper grid에 보관되었다.

**결과 및 토론**

**기계적 물성.** 실험된 세 종류의 폴리올레핀 복합재료의 기계적인 물성을 Table 1에 정리하였다. System I의 경우, 0 °C 아이즈드 충격 실험을 실시했음에도 불구하고 비교적 높은 충격강도를 가짐을 알 수 있다. 실제 육안으로도 스트레스-화이트닝(stress-whitening)현상과 큰 소성 손상면을 확인할 수 있었다. System II의 경우, hcPP/talc 복합재료는 hcPP 수지보다 약 200% 증가된 탄성계수와 다소 낮은 항복강도를 보였다. 이러한 탄성계수의 증가는 talc 입자의 비교적 높은 측면비(aspect ratio)와 사출성형(injection-molding) 과정에서 발생하는 talc 입자의 방향성(orientation)에 기인한 것으로 보인다. 이런 탄성계수의 증가는 가해진 외력에 대해 hcPP 수지에서부터 talc 입자로의 효과적인 응력 전달이 있음을 암시한다. 또한 충격강도 면에서도 hcPP/talc 복합재료는 hcPP 수지와 거의 동등한 값을 유지하는 흥미로운 결과를 보였다. 이는 폴리머 분자체인이 표면 처리된 talc 입자 표면 주변에 결속점(tethering point)을 형성하며 성장하는 즉, 분자체인 한정(molecular chain confinement) 효과에 기인한 것으로 보인다.<sup>30,31</sup> System III의 경우, PP/CaCO<sub>3</sub> 복합재료는 PP 수지에 비해 약 63% 증가된 탄성계수뿐 아니라 133% 이상의 높은 충격강도를 보였다. 이러한 충격강도의 증가는 다음 장에서 OM과 TEM 사진을 보며 자세히 설명되었다. hcPP/talc와 PP/CaCO<sub>3</sub> 복합재료에서

**Table 1. Mechanical Properties of Polyolefin Composites**

Sample	Experimental temperature (°C)	Elastic modulus (GPa)	Yield stress (MPa)	Impact strength (J/m)
<b>System I</b>				
e-TPO	0±2	-	-	47.7±5.1
<b>System II</b>				
Neat hcPP	23±2	2.1±0.1	38.1±0.2	29.3±2.2
hcPP/talc		4.3±0.4	34.9±0.3	29.5±1.8
<b>System III</b>				
Neat PP	23±2	1.6±0.2	27.4±0.4	55.2±2.0
PP/CaCO <sub>3</sub>		2.6±0.1	24.3±0.2	128.6±9.9

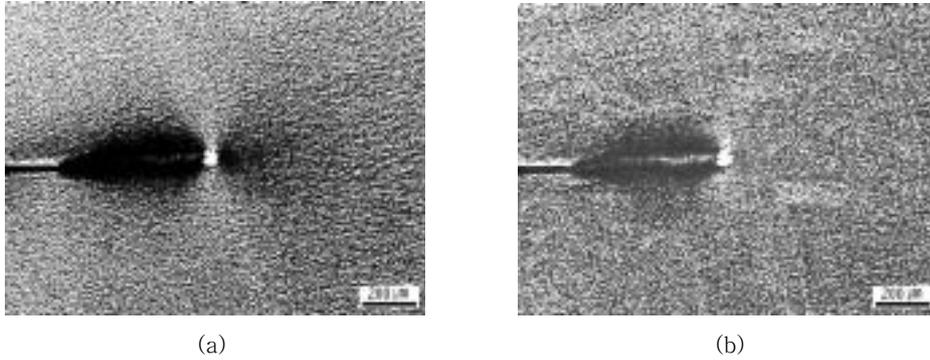


**Figure 4.** Transmitted optical stereo-micrograph of e-TPO.

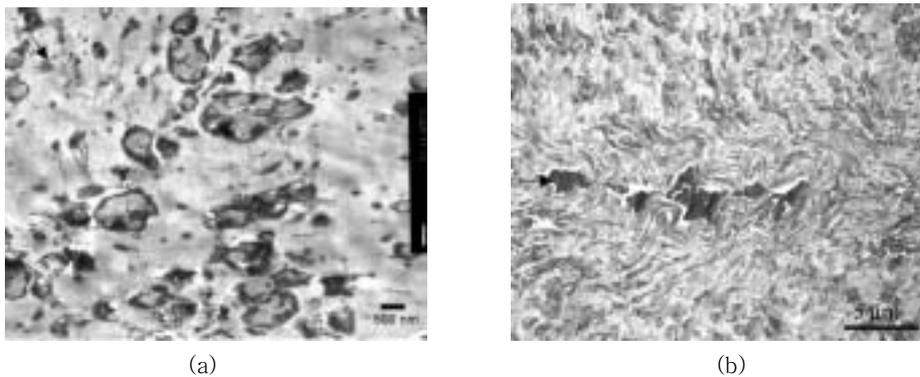
보여지는 항복강도의 감소는 입자-수지간 분리(debonding)에서 비롯된 것으로 보인다.

**시스템 I의 파괴인성 메커니즘.** e-TPO에 대한 0 °C에서 수행된 DN-4PB 샤르피 충격 시험 후 전체 균열 선단의 손상면을 광학스테레오 현미경으로 관찰하였다(Figure 4). 투과형 모드로 관찰 시, 손상면은 손상을 받지 않은 면에 비해 더 어두워 보였다. 이것은 손상면에 강한 빛의 흩어짐(light scattering)이 발생하는 광범위한 캐비테이션 프로세스가 진행되었음을 의미한다. Figure 5에 보여지는 TOM(transmission optical microscope) 그림은 e-TPO의 좀더 자세한 파괴인성 메커니즘을 보여준다. Bright field 모드의 TOM 그림은 균열 선단 주위에 광범위한 캐비테이션 현상을 명확히 보여준다(Figure 5(a)). 더욱이, cross-polarized field 모드에서 관찰된 Figure 5(b)는 일반적인 크레이지 패턴과 더불어 균열 진전면(crack wake)을 따라 광범위한 복굴절(birefringence) 현상을 보여준다. 이런 현상은 e-TPO의 균열 선단의 손상면 내부에 전단밴딩 메커니즘이 발생했음을 알려준다.

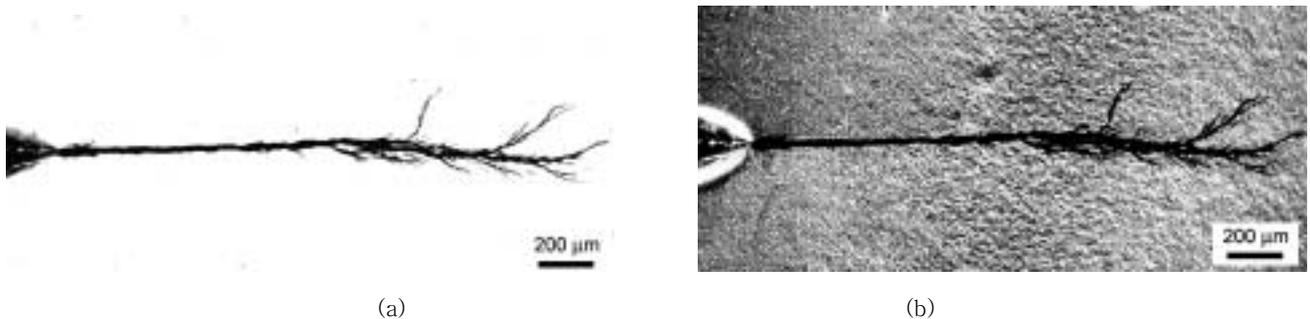
TEM 관찰은 좀더 자세한 파괴인성 메커니즘과 모폴로지적 현상(morphological features)을 조사하기 위해 실행되었다. Figure 6(a)는 균열 선단 100 μm 아래 손상면을 보여준다. 고무 입자와 입자 사이에 균열 진전 방향과 평행한 크레이즈 메커니즘이 관찰된다. 또한 고무입자의 캐비테이션 현상과 입자-수지간의 분리 현상도 보여진다. 하지만 이러한 입자-수지간의 분리 현상은 TEM용 박편 준비 시 발생한 인위적인 결합일 가능성도 있다. Figure 6(b)는 정확히 균열 선단 주변의 모폴로지적 현상을 보여준다. 균열 선단 주변의 고무입자들은 원래의 모양을 잃어 버리고 심하게



**Figure 5.** TOM of DN4-PB for Charpy impact-tested e-TPO specimen: (a) bright field and (b) cross-polarized field. The crack propagates from left to right.



**Figure 6.** TEM micrograph of DN-4PB Charpy impact-tested e-TPO specimen: (a) 100  $\mu\text{m}$  beneath the crack surface and (b) at the crack surface. The arrow indicates the crack propagation direction.



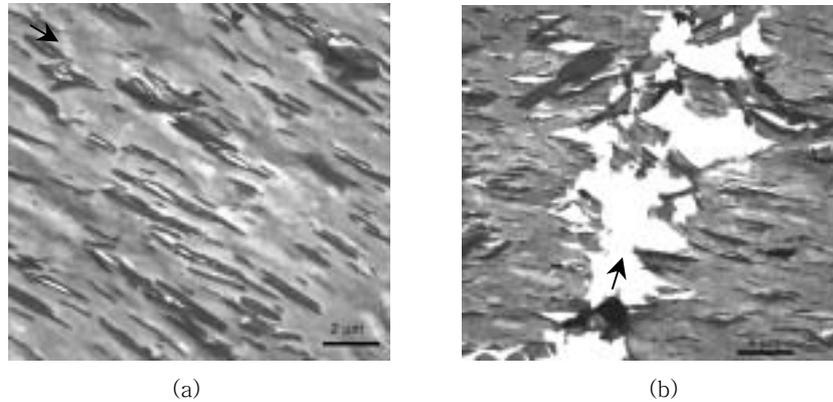
**Figure 7.** TOM of DN-4PB(0.508 mm/min) for hcPP/talc specimen: (a) bright field and (b) cross-polarized field. The crack propagates from left to right.

왜곡되어 있다. 이것은 균열 선단에 광범위하게 전단밴딩 메커니즘이 존재하고 있음을 나타낸다. 이러한 결과는 앞에서 기술한 TOM 결과와 잘 일치하며, 전단밴딩의 존재는 앞서 제시된 TOM 관찰 시 나타났던 복굴절 현상의 원인이 된다.

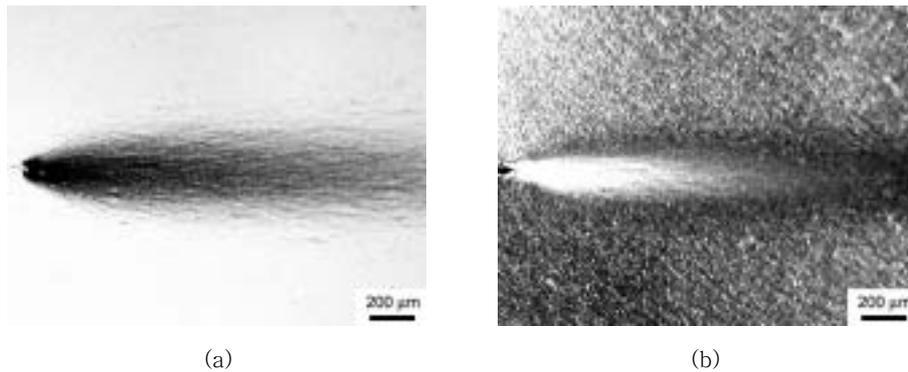
**시스템 II의 파괴인성 메커니즘.** hcPP/talc 복합재료의 DN-4PB 시험은 만능재료시험기를 이용하여 0.508 mm/min. 속도로 수행되었다. Figure 7은 hcPP/talc 복합재료의 DN-4PB 시험 후의 TOM 사진을 보여준다. TOM 사진들은 균열이 진전함에 따라 균열 휨(crack deflection), 마이크로 크랙킹(microcracking) 및

균열 분기(bifurcation) 현상 등 다양한 파괴인성 메커니즘을 보여 준다. Cross-polarized field 모드에서, 균열 선단의 손상면에 어떠한 복굴절도 관찰되지 않았다(Figure 7(b)). 이것은 talc 입자가 hcPP 수지에 분산되었을 때, hcPP 수지를 더욱 취성화(brittleness) 하여 비교적 낮은 파괴인성을 초래할 것으로 보인다.

Figure 8(a)는 hcPP/talc 복합재료의 외부로부터 어떠한 외력도 받지 않은 영역의 TEM 사진을 보여준다. talc 입자의 평균 측면비는 약 31정도이며, talc 입자가 hcPP 수지 내에 비교적 잘 분산되어 있다. 더욱이, talc 입자는 사출성형 방향과 평행하게 잘 정렬되



**Figure 8.** TEM micrographs of DN-4PB(0.508 mm/min) for hcPP/talc composite: (a) undamaged region and (b) at the crack tip. The arrows indicate the injection-molding direction in (a) and the crack propagation direction in (b).



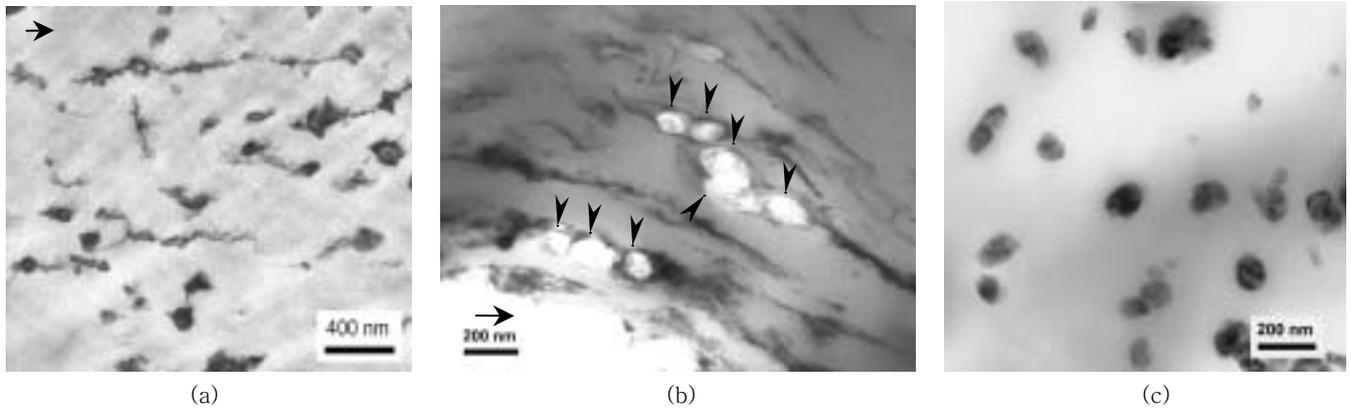
**Figure 9.** TOM of DN-4PB for Charpy impact-tested PP/CaCO<sub>3</sub> specimen: (a) bright field and (b) cross-polarized field. The crack propagates from left to right.

어 있음이 확인되었다. 이러한 talc 입자의 정렬은 hcPP/talc 복합재료의 기계적인 특성 향상에 도움을 줄 것으로 보인다. 특히, 앞서 보여진 hcPP/talc 복합재료의 충격강도에 있어, hcPP 수지와 동등한 값을 유지하는 원인도 이러한 talc 입자의 정렬과 좋은 분산에 기인한 것으로 판단된다. 또한, TOM 결과에서 보여지는 균열 휨이나 균열 분기 등의 파괴인성 메커니즘도 이러한 talc 입자의 정렬과 좋은 분산에 영향을 받은 것으로 판단된다. Figure 8(b)는 hcPP/talc 복합재료의 균열 선단의 파손거동을 보여준다. 균열 선단 주변은 취성 형태의 균열 진전을 보인다. 좀더 세밀한 관찰은 완전히 분산되지 않고 겹쳐져 있는 talc 층(layer) 구조가 확인된다. 또한, talc 입자와 hcPP 수지간의 분리 현상도 발견된다. 이것은 이들의 결합력이 서로 강하지 않음을 나타낸다. 결론적으로, 잘 분산/정렬된 talc 입자는 hcPP 수지 내에서 효과적인 균열 휨과 균열 분기 및 마이크로 균열 등과 같은 메커니즘을 유발하여 비교적 안정된 파괴인성을 유지한다.

**시스템 III의 파괴인성 메커니즘.** PP/CaCO<sub>3</sub> 복합재료를 DN-4PB 샤르피 충격 시험 후 균열 선단의 손상면을 광학 현미경으로 관찰하였다. Figure 9에는 DN-4PB 샤르피 충격 시험편의 TOM 사진을 나타낸다. TOM이 수행될 때, 관찰된 균열 선단 주변에 집단적인 크레이즈와 광범위한 소성변형(plastic deformation) 메커

니즘이 관찰되었다. 이런 강력한 소성변형은 빛의 흠어짐 현상을 보이는 캐비테이션 영역에 의해 둘러싸여진 복굴절 영역의 존재에 의해 확인된다. 이와 같은 파괴인성 특성은 다른 인성화된 고분자에서도 찾아 볼 수 있다.<sup>1-4</sup> 집단적인 크레이즈의 발생은 PP 수지 내에 소성 변형을 쉽게 유발시키는 효과가 있다. TEM 관찰은 이러한 추측을 확실하게 하기 위하여 수행되었다.

먼저, PP/CaCO<sub>3</sub> 복합재료의 초기 시점의 파괴인성 메커니즘을 알기 위해 균열 선단으로부터 먼 영역을 조사하였다. Figure 10(a)는 균열 선단으로부터 대략 120 μm 떨어진 영역의 TEM 사진이다. CaCO<sub>3</sub> 나노입자 주변으로 작지만, 광범위한 크레이즈들이 관찰된다. 흥미로운 점은 크레이즈의 생성이 CaCO<sub>3</sub> 나노입자 주변에서부터 시작된다는 점이다. 이것은 CaCO<sub>3</sub> 나노입자가 PP 수지 내에서 효과적인 응력집중매개체(stress concentrators)의 역할을 한다는 것을 의미한다. 보통 이런 응력집중매개체는 폴리머 수지 내에서 크레이즈를 유발/성장시키는 역할을 한다. 하지만, 위의 TEM 사진의 보면, CaCO<sub>3</sub> 나노입자가 크레이즈를 성장시키기 위해 PP 수지로부터 분리되는지 아닌지를 명확히 알 수가 없다. 왜냐하면, 관찰된 TEM 시험편은 이미 작용된 외부하중이 제거된 상태이고, 외부하중 작용 시 발생했을 줄 모르는 입자-수지간 분리 현상이 외부하중이 제거 시 PP 수지의 snap-back 현상으로 인해 완전히



**Figure 10.** TEM micrographs of DN-4PB Charpy impact-tested PP/CaCO<sub>3</sub> specimen: (a) 120 μm above the crack surface, (b) immediately above the crack surface, and (c) undamaged region. The arrow indicates the crack propagation direction.

회복될 수도 있기 때문이다. 특히, 균열 선단으로 먼 영역은 더욱 더 그런 가능성이 높다. 따라서, CaCO<sub>3</sub> 입자와 PP 수지간 분리 현상이 실질적으로 발생하는 지를 조사하기 위해 균열 선단 바로 주변 영역을 TEM으로 관찰하였다(Figure 9(b)). 이 부분에서는 크레이즈가 더욱 확산되었지만, 뒤이어 오는 전단밴딩 메커니즘으로 변환되어 크레이즈 현상이 확연히 구별되지 않는다. 하지만, 조심스러운 관찰은 CaCO<sub>3</sub> 나노입자가 PP 수지로부터 이탈되는 현상을 볼 수 있다. 이것은 Figure 10 (b)에 화살표로 나타내었다. 이러한 결과는 인장 하중 하에서 CaCO<sub>3</sub> 나노입자가 PP 수지로부터 분리되었다는 Chan 등의 연구와<sup>23</sup> 일치한다. 참조를 위해, 전혀 외부적인 손상을 받지 않은 영역의 TEM 사진을 Figure 10(c)에 나타내었다. CaCO<sub>3</sub> 나노입자가 PP 수지 내에 매우 잘 분산되어 있음을 보인다.

위의 결과를 정리해 보면, CaCO<sub>3</sub> 나노입자는 PP 수지 내에서 집단적인 크레이즈의 생성과 성장을 돕는 효과적인 응력집중매개체 역할을 한다. 다시 말해, 삼축 응력이 작용하는 플랜스트레인 영역에서, 먼저 균열 선단 주변의 캐비테이션 영역 내에 광범위한 크레이즈가 발생되고, 뒤이어 크레이즈들은 더 높은 파괴에너지를 흡수할 수 있는 전단밴딩 메커니즘으로 전환된다. 이 때 CaCO<sub>3</sub> 나노입자들은 응력집중매개체로 파괴에너지를 PP 수지 내로 잘 분산시키며 크레이즈 생성을 도와준다. 특히 CaCO<sub>3</sub> 나노입자 중앙부(equatorial region)에서 크레이즈가 시작된다는 점과 CaCO<sub>3</sub> 입자-PP 수지간 분리는 크레이즈가 생성되기 전 먼저 발생한다는 사실에 주목할 필요가 있다. 이런 사실은 다음과 같이 설명된다. 만일 CaCO<sub>3</sub> 입자가 PP 수지보다 더 무르다면, 입자 주변의 최대응력집중 지역은 입자의 중앙부가 되어, 입자 자체가 먼저 캐비테이션 프로세스를 경험할 것이다. 하지만, 실제로는 CaCO<sub>3</sub> 나노입자가 PP 수지보다 훨씬 더 높은 강성을 지니고 있기 때문에, PP 수지 내 크레이즈가 생성되기 이전에 CaCO<sub>3</sub> 나노입자는 PP 수지로부터 분리될 것이다.

## 결 론

폴리올레핀 복합재료의 형태학적인 현상들과 파괴인성 메커니즘

이 2노치-4점굽힘 기법을 도입하여 조사되었다. 광학현미경과 투과형 전자현미경을 통한 관찰은 폴리올레핀 복합재료의 균열 선단 주변에 다양한 파괴인성 메커니즘(i.e., 전단밴딩, 크레이즈, 입자-수지간 분리, 고무입자의 캐비테이션, 크랙 휨 및 크랙 분기)이 존재함을 확인할 수 있었다. 이러한 파괴인성 메커니즘들은 폴리올레핀 복합재료의 파괴인성 값 증가에 도움을 주었다. 인장하중 방향을 따라 높은 측면비를 가진 talc 입자들의 정렬성은 매우 큰 탄성계수의 증가를 초래하였다. 또한, PP 수지에 CaCO<sub>3</sub> 나노입자의 도입은 상당히 흥미로운 결과를 초래하였다. CaCO<sub>3</sub> 나노입자는 PP 수지 내에서 응력집중매개체의 역할을 함으로써 높은 충격강도의 증가를 초래하였다. PP/CaCO<sub>3</sub> 복합재료의 주된 파괴인성 메커니즘은 집단적인 크레이즈와 그 뒤를 따르는 전단밴딩으로, 비교적 큰 소성변형을 동반하였다. 이런 PP/CaCO<sub>3</sub> 복합재료의 결과는 탄성계수와 파괴인성을 동시에 증가시킨 다기능성 폴리머 복합재료의 합성에 도움을 줄 것으로 보인다.

## 참 고 문 헌

1. W. C. J. Gaymans, C. Westzaan, J. Huetink, and R. J. Gaymans, *Polymer*, **44**, 261 (2003).
2. H.-J. Sue and A. F. Yee, *J. Mater. Sci.*, **28**, 2915 (1993).
3. H.-J. Sue, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 270 (1991).
4. H.-J. Sue and A. F. Yee, *J. Mater. Sci.*, **24**, 1447 (1989).
5. J. Lu, G.-X. Wei, H.-J. Sue, and J. Chu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 311 (2000).
6. J. Lu, C. K. Y. Li, G.-X. Wei, and H.-J. Sue, *J. Mater. Sci.*, **35**, 271 (2000).
7. G.-X. Wei and H.-J. Sue, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 2539 (1999).
8. A. Tabtiang and R. Venables, *Eur. Polym. J.*, **36**, 137 (2000).
9. C. A. Wah, L. Choong, and G. S. Neon, *Eur. Polym. J.*, **36**, 789 (2000).
10. K. Premphet and P. Horanot, *Polymer*, **41**, 9283 (2000).
11. Z. Bartczak, A. S. Argon, R. E. Cohen, and M. Weinberg,

- Polymer*, **40**, 2347 (1999).
12. J. Z. Liang and R. K. Y. Li, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 409 (2000).
  13. K. Mitsuishi, S. Kodama, and H. Kawasaki, *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 1069 (1985).
  14. G.-X. Wei and H.-J. Sue, *J. Mat. Sci.*, **35**, 555 (2000).
  15. J. Jancar and A. T. DiBenedetto, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 559 (1993).
  16. Z. Demjen, B. Pukanszky, and N. Jozsef, *Composites Part A*, **29**, 323 (1998).
  17. R. Rotheron, *Particulate-filled polymer composites*, Wiley, New York, NY, 1995.
  18. G.-X. Wei, H.-J. Sue, J. Chu, C. Huang, and K. Gong, *J. Mater. Sci.*, **35**, 555 (2000).
  19. H.-J. Sue, *J. Mater. Sci.*, **27**, 3098 (1992).
  20. G.-X. Wei and H.-J. Sue, *Polym. Eng. Sci.*, **40**, 1979 (2000).
  21. Y. Li, G.-X. Wei, and H.-J. Sue, *J. Mater. Sci.*, **37**, 2447 (2002).
  22. G.-X. Wei, H.-J. Sue, J. Chu, C. Huang, and K. Gong, *Polymer*, **41**, 2947 (2000).
  23. C. Chan, J. Wu, J. Li, and Y. Cheung, *Polymer*, **43**, 2981 (2002).
  24. M. Sumita, T. Shizuma, K. Miyasaka, and K. Ishikawa, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B22**, 601 (1983).
  25. M. Sumita, T. Tsukurmo, K. Miyasaka, and K. Ishikawa, *J. Mater. Sci.*, **18**, 1758 (1983).
  26. A. Usuki, M. Kato, A. Okada, and T. Kurauchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 137 (1997).
  27. M. Kato, A. Usuki, and A. Okada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1781 (1997).
  28. Y. Kurokawa, H. Yasuda, and A. Oya, *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 1481 (1996).
  29. A. S. Holik, R. P. Kambour, S. Y. Hobbs, and D. G. Fink, *Microstructure Sci.*, **7**, 357 (1979).
  30. A. Usuki, Y. Kojima, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, **8**, 1179 (1993).
  31. J.-I. Weon, Z.-Y. Xia, and H.-J. Sue, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **43**, 3555 (2005).