

고 분 자 복 합 재 료(I)

Polymer Composite Materials

張 宸 偉

1. 序 言

1.1 複合 材料의 定義(Composites, Composite Materials, Complex Materials, Hetero-Phase Materials)

複合材料란 2種 以上の 素材를 複合하여 物理的으로도, 化學的으로도 다른 相(phase)을 形成하여 有効한 機能을 發揮하는 材料를 意味한다. 또 이를 보다 工學的인 면에서 생각하면 어떤 材料를 特殊한 形態 또는 微小形으로 하여, 다른 材料속에 많은 量을 잘 混合 分散시킨 것을 複合材料라 하며, 前者를 分散相(材)(dispersed phase), 強化材(reinforcement) 또는 不連續相(discontinuous phase), 後者를 母相(材)(matrix phase) 또는 連續相(continuous phase)이라 한다. 이를 分散相 또는 強化材의 形態에는 粒子(particle), 纖維(fiber), 板狀片(flake), 織布(cloth)와 骨格材(skeletal materials) 등이 있으며, matrix에는 同一 材質(有機, 無機와 金屬材料)의 것이 많으나, 充填材를 包含하는 것도 있다.

이와 같은 複合材料 全般에 있어서 크게는 分散材의 形態와 母相의 種類에 따라 分類되며 작

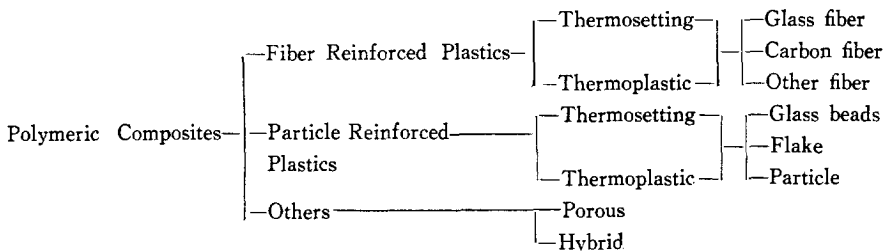
게는 母相의 種類에 따라 分散材의 形態를 고려한 分類도 行하여지고 있다.

특히 高分子를 母材로 하는 複合材料에는 고무系를 제외한 plastic系에 着目하여 分類하여 보면 Table I과 같다.

1.2 高分子 複合材料의 必要性 및 可能性

高分子 材料는 成形에 의하여 어떠한 形態로 하든지 혹은 다른 材料와 함께 加工하여 使用目的에 符合되게 하는 것 등이 最近까지의 一般의인 傾向으로 이들의 使用形態는 汎用性 高分子에 關하여서는 film sheet, pipe, leather, fiber, 日用雜貨, flooring sheet 등이며 熱硬化性 高分子의 경우 不飽和 polyester를 中心으로 한 pipe, boat, 日用雜貨, 機械器具 등으로 用途는 多樣하나, 이들 用途로 보는 한 工業材料로서보다는 加工度가 比較的 낮고 부가가치가 낮은 分野에서 消費되어지고 있는 듯이 생각되어진다. 이와 같은 기존 plastic工業의 現狀을 보다 高度로 發展시키기 위하여서도 製品의 使用分野를 産業資材에 보다 큰 比重을 두는 편이 活路의 開拓이라고 생각된다. 즉, 종이, 木材, 金屬等の 分野에의 進出이며 이는 輸送分野, 住宅分野, 海洋開發電, 氣通信을 비롯한 電氣産業 등의 諸分

Table I. Classification of Polymeric Composites.



野에의 進出을 目標로 함을 뜻한다.

이와 같은 目的에 맞도록 材料의 性能向上을 促進과 同時에 加工法의 開發도 行하여져야 한다. 材料의 性能向上을 機械的 性質에 限定하면 目標로서 생각되어지는 項目은 “가볍고도 강한 것”, “高硬度이나 brittle 하지 않을 것”과 “高溫에서도 toughness가 있을 것” 등을 들 수 있는데, 이 以外에 “耐食, 耐油, 耐藥品性이란 化學的 安定性”, “큰 成形加工性”을 鑑比하여야 한다.

이상의 目標가 實現되면 이제까지의 補助的인 産業材料로서뿐 아니라, 中~高程度의 強度를 갖는 2次 構造副材나 경우에 따라서는 主要 構造材로서의 地位를 차지하게끔 되어 材料의 利用範圍는 飛躍的으로 擴大되리라 여겨진다. 그러나 單一材料로서는 이미 既述한 바와 같이, 相反되는 要求를 滿足하는 性能을 갖는 材料의 實現은 不可能하다. 이에, 이들 相反하는 各 目標를 補完하는 複合技術이 發展되었다. 즉 複合材料의 機能은 素材의 bulk 性質 뿐 아니고, 그 狀態와 形態, 複合 process의 選擇 및 그들이 綜合되어진 結果로서의 複合構造에 크게 依存하므로 複合材料의 製造 및 機能의 研究는 1. 各 素材, 2. 複合成形 process, 3. 複合構造와 效果의 적어도 3가지 觀點에서 다루어져야 한다. 上記 1~3은 매우 多樣하여 複合材料의 無限한 可能性의 根源이 된다. 그러나 本稿에서는 3.의 複合構造와 效果를 理論 내지는 經驗에 의한 複合則으로 代身하고 2.의 複合成形 process는 簡單하게 論하는 것으로 하고 1.의 各 素材는 다음 기회로 미루기로 하겠다.

2. 複合理論

物性의 複合에 依하여 새로운 材料의 開發을 行하고, 또 만들어진 複合材料의 效果나 그 構造의 特性을 調査, 評價하기 위한 基礎가 되는 것이 複合材料工學의 重要한 目的이다. 複合材料工學의 基礎인 複合理論에 關하여서는 오늘날 아직도 發展過程에 있으나 그 중에서도 複合材料 全般에 걸쳐 普遍的인 理論으로서 比較的 定立되어져 있는 것이 力學的物性에 對한 複合理

論이다.

첫째 이에 對하여 論하고, 약간의 다른 物性의 複合에 關한 基礎를 論한다.

2.1 粒子 強化系

2.1.1 彈性定數

2.1.1.1 球形 粒子의 경우

粒子強化複合材料는 어떠한 強化材를 使用하든지 均一한 分散을 促進하는 것이 材料 特性을 均一하게 하는 有效한 方法임은 말할 나위도 없다. 따라서 液體中の 粒子 懸濁液의 流動特性은 粒子強化系에 있어서는 매우 重要한 因子이며 이는 高分子 複合材料系에 있어 原料 resin의 溶融 또는 溶液狀態에서 粒子의 分散 操作을 行하여 設計된 形狀치수를 부여하는 것이 一般的인 工程과 同一視된다. 粒子 充填에 依한 溶融體의 物性變化는 粘性率이나 전단 彈性率에 즉각적으로 反映되어 變形이 작고 또 材質의 變化가 없으면 未充填의 경우와 比較하여 相對的인 變化로서 나타낼 수 있다. 즉

$$(\eta_c/\eta_m) = (G_c/G_m) \dots\dots\dots (1)$$

여기에서 η 와 G 는 粘性率과 전단彈性率이며, c 와 m 은 각각 強化系와 matrix系를 뜻한다.

式 (1)은 上記의 條件이 滿足되면 彈性定數의 相對的인 變化를 나타내지만 粒子가 完全 分散 또 母材와의 界面接着이 完全할 때에 限定되는 것은 明白하다. 이러한 思考方式은 고무에 딱딱한 球形粒子를 充填한 材料의 引張變形에 關한 Smallwood¹의 檢討나 carbon black을 充填했을 때의 強化機構에 關한 Guth²의 結果로부터 導入된 것이다. Guth의 考察은 colloid 懸濁 또는 乳濁液의 粘性을, 流體力學的인 解析으로 檢討한 有名한 Einstein³의 粘度式으로부터 始作되었다.

$$\eta_c = \eta_m(1 + K_E \phi_2) \dots\dots\dots (2)$$

단, K_E 는 Einstein係數, ϕ_2 는 粒子의 體積分率이다. 式 (2)로부터 誘導된 Guth의 式은 다음과 같다.

$$G_c = G_m(1 + 2.5 V_f) \dots\dots\dots (3)$$

단, G_c , G_m 은 각각 composite 및 matrix의

전단탄성률, V_f 는 粒子의 體積分率이다.

式 (3)은 固體의 경우에 있어서 構成相間의 接着이 完全하고 粒子가 低充填되었을 때에 한한다. 溶融體의 特性變化를 檢討한 것은 이以外에도 고무系 材料^{4,5}에서 볼 수 있으나 주로 2成分系를 對象으로 한 것이 많다. 多成分系에 있어서는 母材에 分散된 個個의 相에 표를 하여 各各의 特性을 考慮한 위에 複合系의 特性을 記述하는 것이 一般의이다. 그 代表的인 例로서 Bruggeman⁶, Goodler⁷ 등의 結果로부터 Kerner^{8,9}는 多成分系의 彈性 및 熱彈性問題를 「分散體로부터 어떤 距離에 있어서는 不均一系를 均一體로 간주할 수 있다」는 假定下에서 應力の 平均化를 行하여 一組의 彈性變式을 算出하였다. 即 i 番相의 粒子相의 體積分率을 V_{fi} 라 하고, 그 前단彈性率을 G_{fi} 라 하면 複合系의 平均 前단彈性率은

$$G_c = \frac{\sum \frac{G_{fi} - V_{fi}}{(7-5\nu_m)G_m + (8-10\nu_m)G_{fi}} + \frac{V_m}{15(1-\nu_m)}}{\sum \frac{G_m \cdot V_{fi}}{(7-5\nu_m)G_m + (8-10\nu_m)G_{fi}} + \frac{V_m}{15(1-\nu_m)}} \quad \dots\dots\dots(4)$$

但, ν_m 은 母材의 Poisson's ratio를 G_m 은 母材의 前단彈性率, V_m 은 母材의 體積分率이다.

高分子系에 利用되는 粒子는 母材보다 훨씬 딱딱한 即 $G_f \gg G_m$ 이므로 (4)式은 簡單하게 되어 2成分系에서는 다음 (5)式과 같다.

$$G_c = G_m \left[1 + \left\{ \frac{15(1-\nu_m)}{8-10\nu_m} \right\} V_f \right] \quad \dots\dots\dots(5)$$

한편 上村¹⁰은 2相系의 前단彈性率에 關하여 Kerner와 類似한 結果를 誘導하여 粒子가 母材보다 딱딱한 경우, $G_f \gg G_m$ 일 때는

$$G_c = G_m \left[1 + \frac{15(1-\nu_m)}{2(4-5\nu_m)} V_f \right] \quad \dots\dots\dots(6)$$

반대로 $G_m \gg G_f$ 와 같이 母材中에 氣泡가 分布하는 foam 材에서는

$$G_c = G_m \left[1 + \frac{15(1-\nu_m)}{7-5\nu_m} V_f \right] \quad \dots\dots\dots(7)$$

로 되어 Mackenzie¹¹의 式과 一致한다. 또 母材가 非壓縮性 즉 $\nu_m = \nu_f = 0.5$ 일 때 彈性率은

$$E_c = E_m \{ 3E_m + 2E_f - 3(E_m - E_f)V_f \} / \{ 3E_m + 2E_f + 2(E_m - E_f)V_f \} \quad \dots\dots(8)$$

母材—粒子 界面은 完全하게 接着되어 있다고는 생각하기 어려우므로 極端인 경우 딱딱한 粒子의 充填에도 不拘하고, V_f 의 增加에 따라 E_c 는 오히려 低下하는 경우조차 있다. 이는 境界 條件의 變化에 依한 것이므로 製品製作에 큰 問題를 일으킨다. 溶融狀態에 이와 같은 條件을 對應시키면 粒子가 母材에 wetting 하지 않고, 미끄럼 現象(sliding motion)을 일으키는 경우에 相當한다. Einstein은 이와 같은 條件下의 問題도 檢討하여 粘性 대신에 2相間에 接着이 없는 固體의 경우에 적용하여

$$G_c = G_m(1 + V_f) \quad \dots\dots\dots(9)$$

Kerner의 式에서도 같은 條件의 2成分系에 있어서

$$\frac{1}{G_c} = \frac{1}{G_m} \left[1 + \frac{V_f}{V_m} \left\{ \frac{15(1-\nu_m)}{7-5\nu_m} \right\} \right] \quad \dots\dots(10)$$

으로 되어 ν_m 의 0.2~0.5變化에 對하여 { } 속은 2.00으로부터 1.67까지 밖에 變化하지 않는다. 母材—粒子間의 接着이 弱하면, 材料에 外力이 加하여질 때 接着部分이 破壞되어져 母材에 보다 큰 變形을 일으켜 橢圓形空孔 또는 void가 粒子 周圍에 形成되는 것을 생각할 수 있는데 이 경우에 關한 연구로는 界面效果를 無視하여 誘導한 佐藤^{12,13} 등의 式이 있으므로 參考바란다.

또한 粒子의 凝集作用도 母材—粒子 界面과 同一하게 材料의 力學的 特性에 크게 影響을 미친다. 즉 體積分率이 增加하면 分散의 不均一性으로부터 粒子間의 接觸部分이 생겨 void나 空孔의 發生으로 體積分率은 眞값보다 크게 된다. 이 效果는 粒子가 딱딱할 경우는 彈性率 增加, 부드러운 경우는 反對로 된다.

이와 같은 粒子의 凝集作用에 依한 融體의 粘性率變化를 Mooney¹⁴는 겔 보기體積에 對한 眞體積의 比, ϕ_m 를 補正係數로 하여 다음과 같이 評價하였다.

$$l_n(\eta_c/\eta_m) = \frac{2.5V_f}{1 - \frac{V_f}{\phi_m}} \dots\dots\dots (11)$$

여기의 ϕ_m 은 몇가지 경우에 있어서 理論値가 알려져 있으나 일반적으로는 沈降測定法이나 진동운동하에서 乾式粒子의 最密集狀態로부터 얻어진다. 理論으로, ϕ_m 의 최대치는 hexagonal close packing에서 球形粒子일 경우 0.74이나, 實際로는 球狀粒子의 random close packing일 경우 0.67, cubic packing일 경우 0.524¹이다. table II에 packing狀態別 ϕ_m 을 나타낸다.

Table II. Maximum Packing Fractions ϕ_m

粒 子	Type of Packing	ϕ_m
球 形	Hexagonal Close Packing	0.7405
"	Face Centered Cubic	0.7405
"	Body Centered Cubic	0.60
"	Simple Cubic	0.5236
"	Random Close Packing	0.637
"	Random Loose Packing	0.601

粘性係數의 實測値와 計算値가 잘 一致되는 경우는 V_f 가 0.5이상일 때, $\phi_m=0.7143$ 으로 되는 것을 Rutgere⁵가 確認하고 있다. 또 Eilers¹⁵는

$$\eta_c/\eta_m = \left(1 + \frac{1.25V_f}{1 - 1.28V_f}\right)^2 \dots\dots\dots (12)$$

또 Brinkman¹⁶은 簡單한 다음 式을 提案하고 있다.

$$\eta_c/\eta_m = (1 - V_f)^{5/2} \dots\dots\dots (13)$$

Fig. 1⁷은 粒子 充填에 依한 G_c/G_m 또는 E_c/E_m 의 變化(曲線 B는 ν_m 이 0.5일 때의 結果)를 나타낸 것이다. Fig.에서 V_f 가 커질수록 Guth-Smallwood의 式은 Kerner의 式보다 높은 強化를 算出하나 低體積分率에서 兩者는 Einstein의 式에 가까워지는 것을 알 수 있다. Fig. 2는 母材와 粒子의 彈性率 등 力學的 特性이 아주 다른 경우를 檢討한 것이다.

粒子 充填에 依한 融體 物性的 變化는 複合材料 物性的 相對的인 變化로 適用할 수 있음을 이미 論하였는데, 例를 들어 式 (1)의 경우도 대

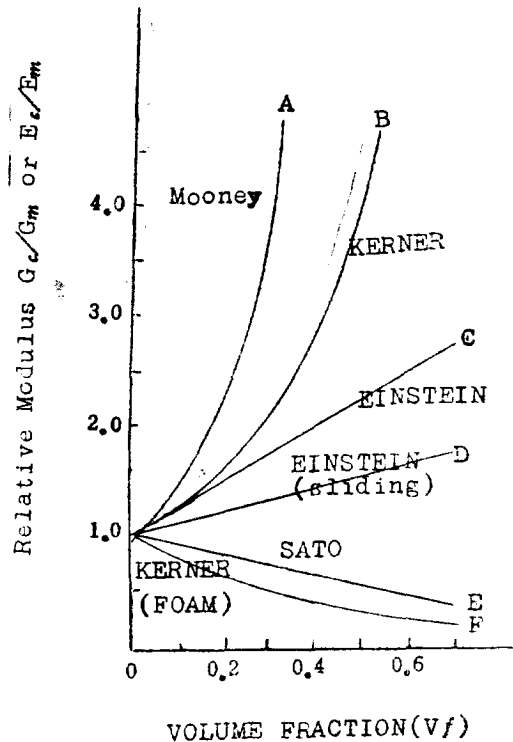


Figure 1. 充填率과 彈性率과의關係

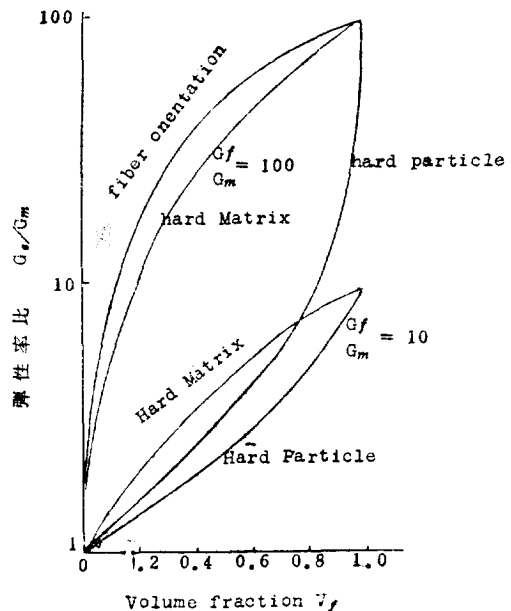


Figure 2. 充填率과 彈性率의 G_f/G_m 에 의한 變化.

部分 成立하지 않는다¹⁸. 이는 式 (1)의 適用 條件이 粒子의 剛性は 母相에 比하여 크며, $\nu_m = 0.5$ 라 假定하고 있기 때문이다. 따라서 Nielsen¹⁹은 Kerner의 式에 立脚하여 위와 같은 점을 補完, 다음 式 (14)를 算出하였다.

$$\frac{\eta_c}{\eta_m} - 1 = \frac{25(8-10\nu_m)}{15(1-\nu_m)} \left(\frac{G_c}{G_m} - 1 \right) \dots (14)$$

強化粒子의 分散狀態가 良好하며, 材料가 巨視的으로 等方性이며 均質로 간주할 수 있을 때, 材料의 彈性的인 特性을 記述하는데는 最低 2個의 彈性定數를 알면 다른 하나는 다음 關係式으로부터 얻어진다.

$$E_c = 2G_c(1+\nu_c) = 3K_c(1-2\nu_c) \dots (15)$$

以外에 熱硬化性樹脂^{20,21} 및 熱可塑性樹脂에 球形粒子를 混入할 때의 利點, 3要素系의 彈性定數에 關한 報告^{23~26}나 또 分散系材料의 彈性率을 各成分系의 特性으로부터 說明한 Hashin²⁷의 總說도 있으나 參照바란다.

2.1.1.2 粒子가 球形이 아닌 경우

強化粒子의 形狀이 力學的性質에 미치는 影響을 다른 因子, 例를 들면 凝集作用, 母材와의 接着條件등으로 明確하게 分離하여 檢討한 研究는 거의 없다. 여기서는 球形粒子의 測定結果에도 適應시킬 수 있는 것에 대하여 약간 論한다.

Kuhn, Kuhn²⁸은 長楕圓體 및 棒狀粒子가 random하게 分散된 懸濁液의 粘度를 算出하였다.

$$l_n \frac{G_c}{G_m} = \frac{2.5V_f + 0.407(p-1)^{1.508}V_f}{1-SV_f} \dots (16)$$

但, p 는 장타원체 粒子의 軸比, S 는 相對的인 沈澱體積으로 球形에 對하여 1.35, 長圓에 對하여 1.91의 값을 취한다. S 의 增加에 依한 效果를 除外하면, 軸比가 클 때 粒子形狀에 依한 效果가 현저하다는 것을 시사한다. 以外에 粒子形狀이 均一하고 分散狀態가 良好한 경우^{29,30}, 또 粒子形狀도 均一하지도 않고 分散狀態가 좋지 않을 때의^{31,32} 理論도 있다.

2.1.2 Stress-Strain

粒子分散系 材料의 S - S 舉動의 理論은 고무系

材料를 除外하면 매우 적어 定立된 理論은 없다. 一般的으로 粒子와 母材와의 良好한 接着이 있는 한 粒子의 充塡과 더불어 彈性率은 增大하나 破斷伸度는 急激히 低下하여 材料의 引張強度는 低下한다. 이러한 特性과 直接 關係있는 接着界面 特性을 나타내는 하나의 因子로서 比容積이 있으나, 이는 構成要素의 比容積의 直線的인 增加關係가 아닌, 가끔 예상 값보다 큰 密度를 나타내 組成物質이나 製造技術에 依한 依存성은 豫想보다 작다.

그러나 S - S 舉動은 一般的으로 密度에 敏感한 函數關係에 있으며, 混合程度나 形式, 粒子 表面處理의 差異에 依하여 密度變化나 나타난다. 一般的으로는 密度上昇과 더불어 引張強度는 增加하며, 反對로 void가 들어 있을 때의 極端的인 경우가 多孔質材料로 된다.

Passmore³³ 등은 引張強度를 多孔性的인 函數로서 다음의 經驗式을 提案하였다.

$$\sigma_t = \sigma_{t0} e^{-\alpha V_v} \dots (17)$$

但, σ_{t0} 는 材料에 void 등이 없는 경우의 引張強度, V_v 는 void 등의 體積分率, α 는 定數

材料의 引張試驗中에는 薄離現象이 觀察되는데 이는 弱한 界面接着이나 低強度 集合體의 破壞로 일어나 材料의 伸張中에 void가 形成된다. 引張強度 및 強性率은 薄離가 一旦 形成되면, 急激하게 低下하여 體積의 增加(膨脹)가 伸張에 따라 일어난다.

그러나 V_f 의 增加와 함께 伸張은 減少되며 減少가 일어나기 쉽게 된다³⁴.

또 Nielsen³⁵은 많은 粒子系의 S - S 舉動을 半定量的인 方法으로 說明하였다. 즉 Mullin 效果를 說明하기 위하여 Bueche³⁶가 使用한 計算結果와 同一하게 高分子의 진실한 微視的인 strain과 粒子系에서 觀測된 strain과의 比에 注目하여, 母材와 粒子 複合系와 末充塡 試料 모두 같은 strain에서 破壞한다고 假定하면

$$\epsilon_c \approx \epsilon_m (1 - V_f^{1/3}) \dots (18)$$

로 된다. 그리고 破壞 strain, 引張強度, 衝擊強度에 대하여 複合系와 母材와의 比와 V_f 와의 關係를 完全接着과 不完全接着의 경우에 있어서

比較하고 Kerner 및 Eilers 와 Van Dijk¹⁵의 式으로부터 算出되는 結果와 比較檢討하고 있다. 또 接着이 없는 경우, 豫測되는 引張強度比는 다음 式으로 나타난다.

$$\sigma_c/\sigma_m \simeq (1 - V_f^{2/3})S \dots \dots \dots (19)$$

여기에서 S 는 應力集中係數로 이것이 없는 경우는 最大值 1.0, 普通은 0.5程度이다.

粒子強化系의 S - S 舉動, 粒子-母材 界面의 薄離나 破壞 現象에 關連있는 重要한 因子는 粒子和 母材와의 熱膨脹係數³⁷⁻⁴⁰의 差異이다. 卽 粒子 周圍에 어떤 種類의 stress가 等方性(isotropic) 母材에 돌려 쌓여 發生되어, 이 stress는 成形後, 溶融 溫度나 熱處理溫度로부터 냉각됨에 따라 점차 커지게 된다.

한편 母材인 高分子의 S - S 舉動은 넓은 範圍의 應力에 對하여는 非線形으로, 彈性率은 stress가 增大함에 따라 減少한다.

따라서 粒子界面에 있는 E_m 은 末充填의 E_m 보다 낮게 되며 그 差는 溫度上昇과 더불어 減少하게 된다. 材料의 使用溫度條件을 決定할 때 問題로 되는 彈性率比(E_c/E_m)에 溫度依存性이 생기는 것은 溫度變化에 依한 母材 高分子의 Poisson 比의 變化와 함께 이러한 現象^{8, 37}이 있기 때문이라고 Nielsen⁴¹ 등은 指摘하고 있다.

Nielsen은 粒子界面에서의 應力 σ 를 粒子間 相互作用이 없는 低混入率에서 考察하고, 그는

$$\sigma = E_{m0} \cdot (\alpha_1 - \alpha_2) \cdot (T_0 - T)k \dots \dots \dots (20)$$

가 됨을 誘導하였다. 여기서 $(\alpha_1 - \alpha_2)$ 는 粒子和 母材의 熱膨脹係數의 差, $(T_0 - T)$ 는 glass polymer 일 때 glass 轉移溫度 또 결정성 高分子일 때 溶融溫도와 測定溫도와의 差, E_{m0} 는 stress가 생기지 않는 狀態에서의 彈性率이며, 定數 k 는 球形粒子的 경우⁴²

$$k = \frac{1}{2} \left(\frac{1 + \nu_m}{2} + \frac{1 - 2\nu_f}{E_f/E_{m0}} \right) \dots \dots \dots (21)$$

윗項에 關聯된 報告로는 S - S 舉動에서는 polyurethan-glass 球系를 여러 溫度에서 測定하여 strain 速度 依存性을 V_f 와의 關係로부터 檢討한

것⁴³, epoxy resin Al 粉系의 粒徑 依存性을 S - S 舉動, 引張速度, 破壞應力-strain 關係로부터 檢討한 것⁴⁴, PS-glass balloon 系의 引張, 屈曲, 壓縮 등의 力學的性質의 V_f 依存성과 電子현미경에 의한 破斷面 觀察을 行한 報告⁴⁵ 등 많다.

2.1.3 其他 力學的 性質

2.1.3.1 Creep 와 Stress 緩和

딱딱한 粒子는 完全 接着이면 creep 의 彈性和 粘性 모두 減少시키는 傾向이 있다. 複合系의 creep compliance 의 減少는 S - S 舉動이나 動力學試驗에 의하여 測定되는 같은 系에 있어서의 相對的인 彈性率의 逆數로 近似된다^{46, 47}.

$$\varepsilon(t)/\varepsilon_1(t) \simeq E_1/E \dots \dots \dots (22)$$

式 (22)는 粒子가 몇가지의 高分子 特有의 性質은 變化시키지 못함을 나타낸다. 예를 들면 retardation time 의 分布는 變함이 없다.

高伸張, 긴 時間 그리고 高充填率에서 粒子表面의 dewetting 이 發生하면 creep 와 creep 速度가 현저하게 增加되어 式 (22)와는 一致하지 않게 된다.

複合系의 stress relaxation 舉動은 creep 舉動으로부터 豫測되어 stress relaxation modulus $E_r(t)$ 는 粒子에 의하여 增加되며 stress relaxation 의 rate 도 增加한다. 이와 같은 項目的 研究도 多數있다⁴⁸⁻⁵⁵.

2.1.3.2 Impact Strength

一般的으로 rigid polymer 에 딱딱한 粒子가 充填된 경우, 高分子의 impact strength 는 減少한다⁵⁶. 물론 몇가지의 例外도 있으나 그 原因은 明白하지 않아도 주로 dewetting 이나 crazing 現象에 의하여 결정된다고 생각된다.

Fig. 3의 A에서 보는 바와 같이 引張強度는 球形粒子的 兩끝에서 dewetting 이나 cavitation에 의한 어떤 種類의 stress 集中을 일으킨다^{7, 57-58}.

Dewetting 이 일단 發生하면 stress 集中의 性質은 Fig. 3 B에 나타난 바와 같이 粒子 中心部에서 crack 이나 crazing 을 일으키는 것과 같은 變化를 한다. 한편, rigid polymer 에 elastomeric 粒子를 充填한 경우, 2相間에 接着이 完全하면 impact strength 는 增加한다.

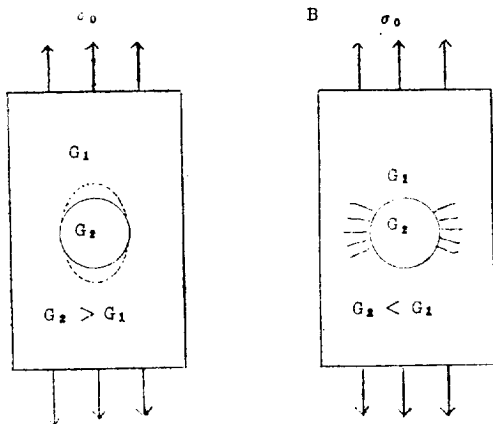


Figure 3. A : Dewetting of a rigid filler particle in a matrix.
B : Crazing of a polymer around a filler particle.

2.1.3.3 熱變形溫度

一般的으로 粒子는 材料의 熱變形溫度를 增加시킨다.^{59~62} 이와 같은 增加는 彈性率의 增加에 依한 것이며, 또한 Tg의 큰 增加에 依한 것보다는 高溫 creep의 減少에 依한 것이다. 一般的으로 非晶形의 高分子보다 結晶性 高分子나 架橋 高分子에서보다 많이 增加하는데 이는 彈性率의 增加에 依한 것이다. Table IV에 2가지 應力 level에서의 熱變形溫度를 나타낸다.

Table III. PE의 熱變形溫度

Polymer	Locid (P _s)	熱變形溫 (°C)
未 充 填	57	90
充 充 填	57	114
未 充 填	137	72
充 充 填	137	99

2.2 纖維強化系

複合材料하면 곧 纖維強化系를 指稱하리만큼 一般化되었다. 이는 glass fiber(GF) polyester나 epoxy, glass fabric laminate 또 filament-wound vessel 등을 包含한다. 最近에는 boron이나 graphite 纖維, 그리고 耐熱性 高分子인 poly-

imide의 fiber도 使用하고 있으며, 아주 강한 alumina나 silicon carbide의 微細한 單結晶纖維 (whisker)도 쓰여져 宇宙産業에 使用되고 있다.^{63~65} 이미 부연한 바와 같이 이들의 比強度와 比 彈性率 등이 金屬의 그것에 同一 내지는 증가하기 때문이다. 大部分의 纖維強化系는 一方向에 매우 강한 強度를 갖는 異方性 物質로 適當한 設計에 의하여 特別한 用途에 適合하다. 여기서 는 力學的性質의 一般論으로서 展開하겠다.

2.2.1 彈性定數

2.2.1.1 一般異方性體 및 直交異方性體의 彈性定數

3次元의인 均質異方性 複合材料를 생각하여, 彈性的 對稱軸이 없다고 하고 x, y, z 軸 直交座標를 利用해서 應力成分 $\{\sigma\}$ 와 strain成分 $\{\epsilon\}$ 의 比例 關係를 matrix形式으로 나타내면 다음과 같다.

$$\begin{pmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \\ \tau_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_{11} & E_{12} & E_{13} & E_{14} & E_{15} & E_{16} \\ E_{21} & & & & & E_{26} \\ E_{31} & & & & & E_{36} \\ E_{41} & \cdots & E_{ij} & \cdots & & E_{46} \\ E_{51} & & & & E_{56} & \\ E_{61} & E_{62} & E_{63} & E_{64} & E_{65} & E_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_x \\ \epsilon_y \\ \epsilon_z \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} \\ \gamma_{xy} \end{pmatrix} \quad (23)$$

여기서, E_{ij} 는 彈性定數로 36個이나 彈性變形이 等溫變化하면 單位容積當의 彈性 potential(彈性 strain energy 函數) V 가 存在하게 되어

$$\delta_x = \partial V / \partial \epsilon_x, \delta_y = \partial V / \partial \epsilon_y, \cdots \tau_{xy} = \partial V / \partial \epsilon_{xy} \cdots (24)$$

로 나타나, 式 (24)로부터 알 수 있는 바와 같이

$$\partial \delta_x / \partial \epsilon_y = \partial \delta_y / \partial \epsilon_x, \partial \delta_z = \partial \delta_z / \epsilon_x, \cdots \cdots (25)$$

등의 關係가 있으므로 彈性定數 E_{ij} 사이에는

$$E_{ij} = E_{ji} \quad (i, j = 1, 2, \cdots 6) \cdots \cdots (26)$$

의 關係가 成立하여 結局은 $36 - 15 = 21$ 個의 獨點인 彈性定數가 存在하게 된다. 그러나 實際의 複合材料에서는 彈性定數의 數는 더욱 減少한다.

一般的으로 工業上 利用되고 있는 複合材料는 彈性的對稱軸을 갖고 있는 것이 많아 例를 들면 一方向 纖維強化材는 纖維方向軸에 關하여 彈性特性은 對稱인데, α 의 角度로 잘은 FW材와 같

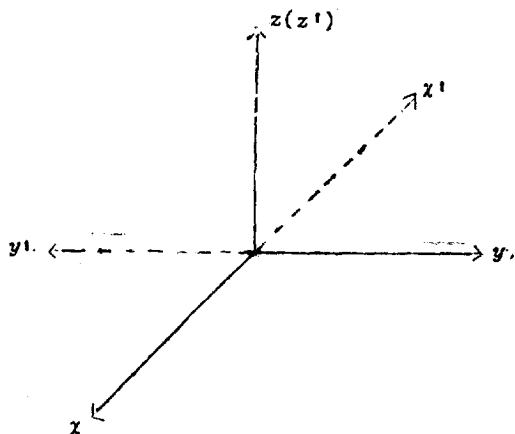


Figure 4.

은 것도 Fig. 4에 表示한 바와 같이 交角의 2等分線 方向에 關하여 對稱이다.

여기에서 Fig. 4의 紙面에 直角方向으로 Z軸을 잡고, Z軸이 對稱軸으로 $180^\circ (360^\circ/n : n$ 價의 對稱軸이라 稱하고 이 경우는 $n=2$ 價의 對稱軸) 回轉시켜도 같은 性質을 갖는다고 假定하여 回轉後의 座標를 $x', y', z(=z')$ 軸이라 하면

$$\left. \begin{aligned} \gamma'_{yz} &= -\gamma_{yz}, \quad \gamma'_{zx} = -\gamma_{zx} \\ \tau'_{yz} &= -\tau_{yz}, \quad \tau'_{zx} = -\tau_{zx} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (27)$$

만의 符號가 變化한다. 이 式 (27)을 式 (23)에 代入하여 項이 變化하면 彈性的性質이 同一하다는 것과 矛盾이 생기므로 이들의 項의 係數는 다음과 같이 0이 되어야 한다.

$$E_{14}=E_{15}=E_{24}=E_{25}=E_{34}=E_{35}=E_{46}=E_{56}=0 \dots\dots\dots (28)$$

따라서, 獨立的인 彈性定數는 $21-8=13$ 個로 減少한다.

同一하게 3次元的인 對稱軸이면 x, y, z 軸을 모두 180° 回轉하여도 같은 性質이니까

$$E_{16}=E_{26}=E_{36}=E_{45}=0 \dots\dots\dots (29)$$

로 되어 獨立的인 彈性定數는 $13-4=9$ 個로 減少한다.

이와 같은 材料는 直交異方性體(orthogonally anisotropic body)로 結晶學에 있어서 斜方晶系에 屬한다. 결국 式 (23)은 對稱座標軸을 X, Y, Z

의 大文字로 나타내면

$$\begin{Bmatrix} \delta_x \\ \delta_y \\ \delta_z \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \\ \tau_{xy} \end{Bmatrix} = \begin{pmatrix} E_{11} & E_{12} & E_{13} & 0 & 0 & 0 \\ E_{12} & E_{22} & E_{23} & 0 & 0 & 0 \\ E_{13} & E_{23} & E_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & E_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & E_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_{66} \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} \\ \gamma_{xy} \end{Bmatrix} \quad (30)$$

한편 FRP 材에 있어서 補強纖維 cloth 材를 使用한 경우는 結晶學的인 分類로 하며 正方晶系에 屬하게 되어 彈性定數는 6個로 減少한다.

2.2.1.2. 複合系의 彈性定數

既述한 바와 같이 纖維複合系는 異方性으로 적어도 5個 내지 6個의 獨立的인 彈性定數를 갖고 있어 各 方向마다 性質이 달라진다.

Fig. 5에 나타낸 바와 같이 한 方向으로 配列된 纖維는 一軸 延伸材料와 같으며 5個나 6個의 彈性率中 4個가 가장 重要하다. 이들은 다음과 같다.

1. 纖維에 平行한 荷重이 걸렸을 때의 longi-

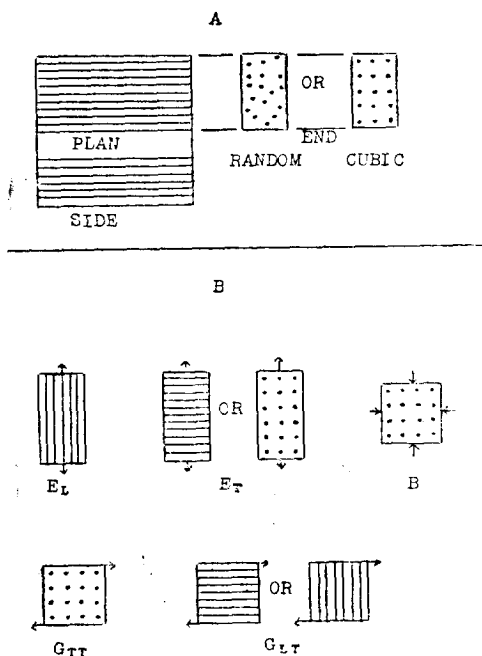


Figure 5. A. Uniaxial oriented anisotropic material. B. The elastic moduli of uniaxial oriented materials.

tudinal 한 Young's modulus, E_L

2. 纖維에 垂直으로 荷重이 걸렸을 때의 transverse Young's modulus, E_T

3. 高分子에 걸리는 전단응력이 纖維方向으로 작용할 때 longitudinal-transverse shear modulus, G_{LT}

4. Shear stress가 纖維에 直角으로 작용할 때의 transverse shear stress, G_{TT}

이러한 彈性率을 評價하기 위한 많은 式이 提案되었다^{66~78}. 이들 一軸 延伸系에 있어서 가장 簡單하고 正確性있는 理論에 對하여 論하겠다.

Longitudinal 方向에 있어서, tensile force는 纖維와 母材를 同一量만큼 延伸하는 傾向이 있으므로 매우 긴 纖維의 경우, longitudinal modulus는

$$E_L = E_m \phi_m + E_f \phi_f \dots \dots \dots (31)$$

여기서 E_m, E_f 는 각각 母材와 纖維의 彈性率 ϕ_m, ϕ_f 는 각각 母材와 纖維의 體積分率이다.

Transverse Young's modulus, E_T 는 많은 理論式^{66~76}에 의하여 求할 수 있으나, 가장 便利한 式은 Halpin-Tsai^{72~74}의 式을 Nielsen^{79, 80}이 修正 補完한 式이다.

$$\frac{E_T}{E_m} = \frac{1 + AB\phi_f}{1 - B\Psi\phi_f} \dots \dots \dots (32)$$

여기서

$$A = 0.5, \quad B = \frac{\phi_f / \phi_m - 1}{\phi_f / \phi_m + A} \dots \dots \dots (33)$$

$$\Psi \approx 1 + \left(\frac{1 - \phi_s}{\phi_s^2} \right) \phi_f \dots \dots \dots (34)$$

因子 Ψ 는 纖維의 maximum packing fraction ϕ_s 를 考慮한 것으로 ϕ_s 는 2.1.1.1의 項目에서 論한 바와 같다.

Longitudinal-transverse shear modulus, G_{LT} 는 다음과 같이 評價된다^{72~74, 79}.

$$G_{LT}/G_m = (1 + AB\phi_m) / (1 - B\Psi\phi_m) \dots (35)$$

여기에서 $A=1.0$ 이며, B 와 Ψ 는 式(33), (34)에서 規定한 바와 같다.

Transverse shear modulus, G_{TT} 는 다음과 같이

$$G_{TT}/G_m = (1 + AB\phi_m) / (1 - B\Psi\phi_m) \dots (36)$$

여기에서 $A=0.5$ 이다.

一般的인 複合理論, 式 (31)은 長纖維의 경우 longitudinal Young's modulus, E_L 에 對하여서만 成立하며, 配向시킨 短纖維는 작은 彈性率을 나타낸다.

式 (31), (32)는 試驗方向을 90° 로 回轉시켰을 때, 彈性率이 크게 變化함을 나타낸다. 纖維方向으로 부터 어떤 角 θ 에서의 Young's Modulus를 豫見하는 式은 다음과 같다⁸¹.

$$\frac{1}{E_\theta} = \frac{\cos^4 \theta}{E_L} + \frac{\sin^4 \theta}{E_T} + \left(\frac{1}{G_{LT}} - \frac{2\nu_{LT}}{E_L} \right) \sin^2 \theta \cos^2 \theta \dots \dots \dots (37)$$

但, ν_{LT} 는 纖維에 平行하게 引張荷重이 加하여졌을 때의 複合系の Poisson 比이다.

Shear modulus, G_θ 역시 角度에 따라 變化하여

$$\frac{1}{G_\theta} = \frac{1}{G_{LT}} + 4 \left(\frac{1 + \nu_{LT}}{E_L} + \frac{1 + \nu_{TL}}{E_T} - \frac{1}{G_{LT}} \right) \sin^2 \theta \cos^2 \theta \dots \dots \dots (38)$$

但, ν_{TL} 은 荷重이 纖維方向에 直角으로 加하여졌을 때의 複合系の Poisson 比이며, 2個의 Poisson 比와 彈性率은 다음과 같은 相關關係가 있다.

$$\nu_{LT}/\nu_{TL} = E_L/E_T$$

一軸 配向 纖維 強化系가 一方向으로 큰 modulus를 나타내는데 比하여, 다른 方向의 modulus는 작아진다. 그러나 實際應用時 큰 stress가 단지 一方向으로만 作用케 하는 部品을 設計하는 것은 매우 곤란한 作業이다. 따라서 적어도 2~3의 方向에서 좋은 性質을 얻기 위하여는 fiber를 random하게 混入하거나 一軸 配向 纖維를 여러 層으로 積層하거나, 여러 角度로 cross-playing시킨다. 長纖維가 어떤 한 面에 random하게 配向된 複合材料는 이 面에 對하여 모든 方向에서 加하여진 荷重에 對하여 큰 Young's modulus를 갖는다. Nielsen과 Chen⁸²은 그러한 複合系の Young's modulus를 計算하는 方法을 誘導하였는데 몇 가지의 實驗値와 잘 match되었다⁸³. 물론 實驗値와는 많이 다른 結果도 있다^{84~86}. Tsai⁸⁷는 어느 一面에 random하

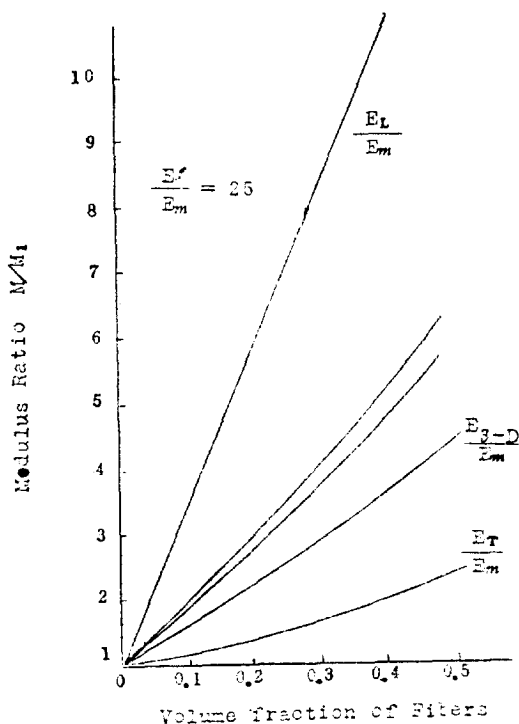


Figure 6. Relative moduli as a function of fiber concentration for $E_f/E_m=25$.

게 配列된 纖維複合系の Young's modulus 를 計算하는 簡單한 方法을 展開하였는데

$$E_{2D} \approx \frac{3}{8}E_L + \frac{5}{8}E_T \quad \text{.....(40)}$$

Fig. 6은 fiber 가 母材 彈性率의 25배, 즉, $E_f/E_m=25$ 의 경우에 있어서 一面에 random 하게 配向한 長纖維를 포함하는 複合系와 一軸配向 纖維複合系를 比較한 것이다. Random 複合系の 彈性率이 母材의 그것보다는 크지만 一軸配向 複合系の E_L 보다는 작다. 따라서 一面에 對하여 모든 方向에 있어 높은 彈性率을 갖게 하기 위하여서는 最大可能 彈性率, E_L 을 줄여야 한다.

一面에 纖維가 random 하게 配向된 composite 의 shear modulus⁸⁷는

$$G_{2D} \approx \frac{1}{8}E_L + \frac{1}{4}E_T \quad \text{.....(41)}$$

G_{2D}/G_m 의 plot 도 Fig. 6에 表示하였다. 纖維에 對하여 실제로 適用시키기는 어려우나, 3次元

으로 random 하게 分布시켜 適用하면 等方性 物質이 얻어진다.

이때의 Young's modulus 를 求하는 式³⁶은

$$E_{3D} \approx \frac{1}{5}E_L + \frac{4}{5}E_T \quad \text{.....(42)}$$

이 역시 Fig. 6에 나타났다.

纖維複合系の modulus 에 關한 많은 實驗的인 研究가 行하여져 上記한 大部分의 理論式은 尙 當히 正確하다는 것이 立證되었다^{78, 79, 83, 85, 88}.

2.2.2. 強度

2.2.2.1. 一軸 配向 纖維 複合系

纖維複合系の 強度 및 S-S舉動은 工業的으로 이용할 때 매우 重要한 因子임에도 不拘하고 彈性率만큼 研究되지 않고 있다. 纖維複合系の 破斷現象은 異方性 heterogeneity 뿐만 아니고 破斷樣式의 多樣性, 界面接着性, dewetting 纖維配列의 完全性, 纖維 末端에서의 應力集中, 인접 纖維 末端과의 接觸, 그리고 素材가 brittle 하거나 ductile 한 것 등 때문에 매우 複雜하다. 無限히 긴 纖維를 一方向으로 配列했을 경우, 簡單한 複合理論이 成立되어

$$\delta_{BL} = \delta_{Bm}\phi_m + \delta_{Ef}\phi_f \quad \text{.....(43)}$$

여기에서 δ_{Bm} , δ_{Bf} 는 각각 母材와 fiber 의 引張強度, δ_{BL} 은 複合系の longitudinal 한 引張強度이다.

一軸配向 纖維複合系에 있어서 적어도 3가지의 破斷形式과 3가지의 強度가 重要한데, 強度에 있어서는 longitudinal 한 引張強度 δ_{BL} , transverse 引張強度 δ_{BT} , 그리고 전단강도 δ_{BS} 이며, 이들은 여러 因子중에서도 纖維와 加하여진 荷重方向과의 角度에 比較的 크게 依存한다. 0° 와 引張荷重이 fiber 에 比較的 平行한 5° 以內에서, longitudinal 引張強度는 破斷 形式을 決定짓는 重要한 因子이다. 5° 와 45° 사이에서, 破斷形式과 強度를 決定하는 것은 전단 強度이고, 45° 以上에서는 transverse 引張強度가 破斷形式을 決定한다. 大部分의 纖維複合系에 있어서, δ_{BL} 은 fiber 가 破斷된 후에도 母材의 引張強度 δ_{Bm} 보다 크다. 複合系の strength 는 母材의 shear

strength와 비슷하며, transverse 引張強度는 一般的으로 母材의 그것보다 적어 $\delta_{Bm}/2$ 정도이다. 이러한 모든 因子를 考慮함과 함께 配向角 θ 의 函數로 나타낸 式은 實驗 data와도 잘 match되어 다음과 같다.

$$\frac{1}{\delta_{B\theta}^2} = \frac{\cos^4\theta}{\delta_{BL}^2} + \left(\frac{1}{\delta_{BS}^2} - \frac{1}{\delta_{BL}^2} \right) \sin^2\theta \cos^2\theta + \frac{\sin^4\theta}{\delta_{BT}^2} \dots\dots\dots (44)$$

여기서, $\delta_{B\theta}$ 는 fiber 方向과 加하여진 荷重方向과의 角 θ 에서의 引張強度이다. 式 (44)는 引張強度가 θ 의 增加와 더불어 크게 減少하는 것을 시사하나, 式 (44)가 모든 實驗 結果와 恒常 match되는 것은 아니어서 다음과 같은 式도 提案되고 있다⁹⁰.

$$\delta_{B\theta} = \delta_{BT} / \sin \theta \dots\dots\dots (45)$$

但, 式 (45)는 $\theta \geq 10^\circ$ 인 경우에 한하여 成立한다.

複合材料의 引張強度는 纖維混入量, 配列度 및 void 등에 의하여 크게 영향을 받는다. Paul과 Thomson⁹¹은 filament wound composite의 longitudinal strength가 void를 除去함으로써 2倍로 되는 경우를 發表하였다.

또한 短纖維를 充填한 複合系에 關한 實驗的, 理論的 報告도 많으나 紙面關係로 參考 文獻만 소개하겠다. 理論的인 研究로는 Dow⁹², Sutton⁹³, Outoater⁹⁴, Kelly⁹⁵, Rosen⁹⁶, Chen⁹⁷, Allen⁹⁸, Cottrell⁹⁹, Riley¹⁰¹, Pigott¹⁰², Rosen과 Dow¹⁰² 등이 있으며 實驗室的 考察에는 Sutton, Rosen과 Flom⁶³, Anderson과 Lavengood⁹⁰ 그리고 Lavengood와 Ishai¹⁰³가 있다.

2.2.2.2 Random 配向섬유複合系와 laminate 強度

一般的으로 Young's modulus와 tensile strength는 섬유充填에 의하여 크게 增加하나, 長纖維는 添加한 경우보다는 크지 않다. Impact strength를 除外한 모든 力學的性質은 非晶形의 母材보다는 結晶形의 母材를 使用했을 때보다 크게 向上된다. 이와 같은 random 配向 섬유複合系의 強度에 關한 理論的인 考察은 거의 없고 大部分이 實驗室的인 것이다.

2.2.3 其他物性

2.2.3.1. Creep

Creep은 fiber充填에 의하여 크게 減少된다. 未充填 高分子의 creep과 比較하여 複合系의 creep을 一次近似值로 나타내면 素材의 各 modulus의 比와 같은 同一한 因子에 의하여 減少되며 2.1.3.1項의 式 (22)와 같게 된다. 그러나 이미 부언한 바와 같이 一般的인 것은 아니다.

2.2.3.2 熱變形溫度

纖維強化系의 큰 特徵中的 하나가 熱變形溫度의 增加이다. 粒子強化系와 同一하게 熱變形溫度의 增加는 非晶形의 母材보다는 結晶形의 母材일 때 더욱 뚜렷하다. 熱變形溫度를 決定짓는 重要한 因子는 彈性率-溫度 曲線의 形態와 彈性率 自體이다.

Reference

1. H. M. Smallwood, "Limiting Law of the Reinforcement of Rubber," *J. Appl. Phys.*, Vol. 15, No. 11, 1944, p. 758
2. E. Guth, "Theory of Filler Reinforcement," *J. Appl. Phys.*, Vol. 16, No. 1, 1945, p. 20.
3. A. Einstein, "Über die Von der Molekularkinetischen Theorie der Wärme Geforderte Bewegung von in Ruhenden Flüssigkeiten Suspensionen Teilchen," *Ann. d. Physik*, Vol. 17, 1905, p. 549.
"Eine Neue Bestimmung der Moleküldimensionen," *Ann. d. Physik*, Vol. 19, 1906, p. 289.
"Berichtigung zu Meiner Arbeit: Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen," *Ann. d. Physik*, Vol. 34, 1911, p. 591.
4. H. L. Frisch and R. Simha, "The Viscosity of Colloidal Suspensions and Macromolecular Solutions Rheology, Chap. 14, Vol. 1, 1956, ed. by F. R. Eirich.
5. R. Rutgers, "Relative Viscosity of Suspensions of Rigid Spheres in Newtonian Li-

- quids," *Rheol. Acta*, Vol. 2, p. 202.
- "Relative Viscosity and Concentration," *ibid.*, p. 305.
6. D. A. G. Bruggeman, "Berechnung Verschiedener Physikalischer Konstanten von Heterogenen Substanzen: I. Die Lektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus Isotropen Substanzen," *Ann. d. Phys. Lpz.*, Vol. 24, 1935, p. 636.
 - "III. Die Elastischen Konstanten der Quasiisotropen Mischkörper aus Isotropen Substanzen," *Ann. d. Phys. Lpz.*, Vol. 29, 1937, p. 160.
 7. J. N. Goodier, "Concentration of Stress Around Spherical and Cylindrical Inclusions and Flaws," *J. Appl. Mech. Trans. ASME*, Vol. 55, 1933, APM 55-7, p. 39.
 8. E. H. Kerner, "The Elastic and Thermoelastic Properties of Composite Media," *Proc. Phys. Soc.*, Vol. 69-B, 1956, p. 808.
 9. E. H. Kerner, "The Electrical Conductivity of Composite Media," *Proc. Phys. Soc.*, Vol. 69-B, 1956, p. 802.
 10. S. Uemura and M. Takayanagi, "Application of the Theory of Elasticity and Viscosity of Two-Phase Systems to Polymer Blends," *JAPS*, Vol. 10, 1966, p. 113.
 11. J. K. Mackenzie, "The Elastic Constants of a Solid Containing Spherical Holes," *Proc. Phys. Soc.*, Series B. Vol. 63, 1950, p. 2.
 12. Y. Sato, and J. Furukawa, "A Molecular Theory of Filler Reinforcement Based on the Concept of Internal Deformation," *Rubber Chem. Tech.*, Vol. 35, 1962, p. 857.
 13. Y. Sato, and J. Furukawa, "A Rough Approximation of the Internal Deformation," *Rubber Chem. Tech.*, Vol. 36, 1963, p. 1081.
 14. M. Mooney, "The Viscosity of a Concentrated Suspension of Spherical Particles," *J. Colloid Sci.*, Vol. 6, 1951, p. 162.
 15. H. Eilers, "Die Viskosität von Emulsionen Hochviskoser Stoffe als Funktion der Konzentration," *Kolloid Z.*, Band 97, 1941, p. 313.
 16. H. C. Brinkman, "The Viscosity of Concentrated Suspensions and Solutions," *J. Chem. Phys.*, Vol. 20, 1952, p. 571.
 17. L. E. Nielsen, "Mechanical Properties of Particulate-Filled Systems," *JCM*, Vol. 1, 1967, p. 100.
 18. R. F. Landel and T. Smith, "Viscoelastic Properties of Rubberlike Composite Propellants and Filled Elastomers," *ARS J.*, Vol. 31, 1961, p. 599.
 19. L. E. Nielsen, "The Relation between Viscosity and Moduli of Filled Systems," *JCM*, Vol. 2, 1968, p. 120.
 20. H. Wells, 22nd Annual SPI Conference Reinforced Plastics, 1967.
 21. F. R. Barent and Jr. Cuevas, 21st Annual Conference Reinforced Plastics, 1966.
 22. H. Keskkula, S. G. Turley, and R. F. Boyer, "The Significance of the Rubber Damping Peak in Rubber-Modified Polymers," *JAPS*, Vol. 15, 1971, p. 351.
 23. V. A. Matonis, and N. C. Small, "A Macroscopic Analysis of Composites Containing Layered Spherical Inclusions" *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 9, 1969, p. 90.
 24. R. A. Dickie, "On the Modulus of Three-Component Particulate-Filled Composites," *Appl. Polym. Symposium*, Vol. 17, 1973, p. 2509.
 25. J. E. Ashton, J. C. Halpin, and P. H. Petit, "Primer on Composite Materials Analysis," Technomic Publishing Co., 1969, Chap. 5.
 26. G. Cigna, "Dynamic Mechanical Properties, Structure, and Composition of Impact Polystyrene," *JAPS*, Vol. 14, 1970, p. 1781.
 27. Z. Hashin, "Mechanics of Composite Materials," ed. by F. Wendt, H. Liebowitz,

- N. Perone, Pergamon Press, 1970, p. 201.
28. W. Kuhn, and H. Kuhn, "Dependence of Viscosity on Velocity Gradient in Very Dilute Suspensions and Solutions," *Helv. Chim. Acta.* Vol. 28, 1945, p. 97.
29. R. Hill: "Continuum Micro-Mechanics of Elastoplastic Polycrystals," *J. Mech. Phys. of Solids*, Vol. 13, 1965, p. 89.
30. K. C. Valanis: "Elastic Materials with Particle Interactions of Finite Range," *JCM*, Vol. 3, 1969, p. 294.
31. 林毅: 「纖維強化材料の力學」, *JSME*, Vol. 71, 1968, p. 771.
32. Z. Hashin, "Theory of Mechanical Behavior of Heterogeneous Media," *Appl. Mech. Rev.*, Vol. 17, 1964, p. 1.
33. E. M. Passmore, R. M. Spriggs, and T. Vasilos, "Strength-Grain Size-Porosity Relations in Alumina," *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 48, 1965, p. 1.
34. R. Sabia, and F. R. Eirich, "Viscoelastic Behavior of Plasticized Polyvinyl Chloride at Large Deformations. III. The Effect of Filler," *JPS*, Vol. A-2, 1964, p. 1909.
35. L. E. Nielsen, "Simple Theory of Stress-Strain Properties of Filled Polymers," *JAPS*, Vol. 10, 1966, p. 97.
36. F. Bueche, "Molecular Basis for the Mullins Effect," *JAPS*, Vol. 4, 1960, p. 107.
37. Z. Hashin and S. Shtrikman, "A Variational Approach to the Theory of The Elastic Behavior of Multiphase Materials," *J. Mech. Phys.* Vol. 11, 1963, p. 127.
38. G. Gerard and A. C. Gilbert, "Photothermoelasticity, An Exploratory Study," *J. Appl. Mech.*, Vol. 24, 1957, p. 355.
39. I. M. Dariiel and A. J. Durelli, *Proc. 16th Conf. SPI Reinforced Plastics Division*, Sect. 19-A, 1961.
40. D. C. West and J. O. Outwater, *ibid*, Sect. 19-B.
41. L. E. Nielsen and T. B. Lewis, "Temperature Dependence of Relative Modulus in Filled Polymer Systems," *JPS*, Part A-2 Vol. 7, 1969, p. 1705.
42. W. J. Frey and J. D. Mackenzie, "Mechanical Properties of Selected Glass Crystal Composites," *J. Materials Sci.*, Vol. 2, 1967, p. 124.
43. K. W. Bills, Jr., K. H. Sweeny, and F. S. Salcedo, "The Tensile Properties of Highly Filled Polymers. Effect of Filler Concentrations," *JAPS*, Vol. 4, 1960, p. 249.
44. H. Alter, "Filler Particle Size and Mechanical Properties of Polymers," *JAPS*, Vol. 9, 1965, p. 1525.
45. W. J. Eakins, "Initiation of Failure Mechanisms in Glass Resin Composites," *NASA CR-518*, 1966.
46. L. E. Nielsen, *Trans. Soc. Rheol.*, **13**, 141(1969).
47. L. C. Cessna, *Polymer Eng. Sci.*, **11**, 211 (1971).
48. R. F. Landel and T. L. Smith, *ARS J.*, **31**, 599(1961).
49. L. C. E. Struik, H. W. Bree, and F. R. Schwarzl, *Proc. Internat. Rubber Conf., Brighton, Maclaren & Sons*, London, 1967, p. 205.
50. S. N. Ganz and V. D. Parkhomenko, *Polymer Mech. (Engl. Transl.)* **1**, 3# 39(1966)
51. F. R. Schwarzl and H. W. Bree, *U.S. Dept. Commerce Rept.*, AD 700700(1969).
52. L. E. Nielsen, *J. Appl. Polymer Sci.*, **13**, 1800(1969).
53. E. G. Bobalek and R. M. Evans, *SPE Trans.*, **1**, 93(1961).
54. G. R. Cotten and B. B. Boonstra, *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 3395(1965).
55. K. C. Rusch, *J. Macromol. Sci.*, **B2**, 421 (1968).
56. G. P. Larson, *Modern Plast.*, **35**, 157(May

- 1958).
57. J. Rehner, Jr., *Rubber Chem. Techn.*, **17**, 865(1944).
58. A.E. Oberth and R.S. Bruenner, *Trans. Soc. Rheol.*, **9**, 165(1965).
59. I.E. Neimark, A.A. Chuiko, and I.B. Slinyakova, *SPE Trans.*, **2**, 135(1962).
60. W.J. Frissell, *Plast. Techn.*, **2**, 723(1956).
61. E.A. Noga and R.T. Woodhams, *SPE J.*, **26**, #9, 23(1970).
62. F.G. Krautz, *SPE J.*, **27**, 8, 74(1971).
63. W.H. Sutton, B.W. Rosen, and D.G. Flom, *SPE J.*, **20**, 1203(1964).
64. R.L. Mehan, W.H. Sutton, and J.A. Herzog, *AIAA J.*, **4**, 1889(1966).
65. L.J. Broutman and R.H. Krock, *Modern Composite Materials*, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1967.
66. S.W. Tsai, *Structural Behavior of Composite Materials*, NASA Rept CR-71(1964).
67. Z. Hashin and B.W. Rosen, *J. Appl. Mech.*, **31E**, 223(1964).
68. Z. Hashin, *AIAA J.*, **4**, 1411(1966).
69. J.J. Hermans, *Proc. Koninkl. Nederl. Akademie Van Wetenschappen*, Amsterdam, **70B**, 1(1967).
70. J.M. Whitney, *Textile Res. J.*, **37**, 1008 (1967).
71. C.C. Chamis and G.P. Sendeckyj, *J. Composite Mater.*, **2**, 332(1968).
72. S.W. Tsai, *U.S. Dept. Commerce Rept.* AD 834851(1968).
73. J.E. Ashton, J.C. Halpin, and P.H. Petit, *Primer on Composite Analysis, Technomic, Stamford, Conn.*, 1969.
74. J.C. Halpin, *J. Composite Mater.*, **3**, 732 (1969).
75. T.S. Chow and J.J. Hermans, *J. Composite Mater.*, **3**, 382(1969).
76. B.W. Rosen, *Proc. Royal Soc.*, **A319**, 79 (1970).
77. G.P. Sendeckyj, *J. Composite Mater.*, **4**, 500(1970).
78. H.T. Corten, *Engineering Design for Plastics*, E. Baer. Ed., Van Nostrand Reinhold, New York, 1964, p.869.
79. L.E. Nielsen, *J. Appl. Phys.*, **41**, 4626 (1970).
80. T.B. Lewis and L.E. Nielsen, *J. Appl. Polymer Sci.*, **14**, 1449(1970).
81. N.J. Hoff, *Engineering Laminates*, A.G. H. Dietz, Ed., Wiley, New York, 1949, p.15.
82. L.E. Nielsen and P.E. Chen, *J. Mater.*, **3**, 352(1968).
83. E.A. Noga and R.T. Woodhams, *SPE J.*, **26**, #9, 23(1970).
84. J.C. Halpin and N.J. Pagano, *J. Composite Mater.*, **3**, 720(1969).
85. L-H. Lee, *Polymer Eng. Sci.*, **9**, 213(1969).
86. R.E. Lavengood and L.A. Goettler, *U.S. Dept. Commerce Rept.* AD886372(1971).
87. S.W. Tsai and N.J. Pagano, *Composite Materials Workshop*.
88. S.W. Tsai, J.C. Halpin and N.J. Pagano, Ed., *Technomic, Stamford, Conn* 1968, p.233.
89. S.W. Tsai, *Mechanics of Composite Materials*, Air Force Materials Lab. Rept. AF-ML-TR-66-149 (1966).
90. O. Ishai, R.M. Anderson, and R.E. Lavengood, *J. Mater.*, **5**, 184(1970).
91. J.T. Paul, Jr. and J.B. Thomson, *Modern Plastics*, **43**, #4 145(1965).
92. N.F. Dow, *General Electric Co., Rept.* TIS R63 SD61, 1963.
93. W.H. Sutton and J. Chorne, *Fiber Composite Materials*, Amer. Soc. for Metals, Metals Park, Ohio, 1965, p.173.
94. J.O. Outwater, Jr. *Modern Plastics*, **33**, #7 156(1956).
95. A Kelly and W.R. Tyson, *High Strength*

- Materials*, V.F Zackay, Ed., Wiley, New York, 1965, p. 578.
96. B.W. Rosen, *AIAA J.*, **2**, 1985(1964).
 97. P.E. Chen, *Polymer Eng. Sci.*, **11**, 51 (1971).
 98. H.G. Allen, *J. Phys.*, D5, 331(1972).
 99. A.H. Cottrell, *Proc. Royal Soc.*, A 282, 2(1964).
 100. V.R. Riley, *J. Composite Mater.*, **2**, 436 (1968).
 101. M.R. Piggott, *Acta Metallurgy*, **14**, 1429 (1966).
 102. B.W. Rosen and N.F. Dow, *Fracture*, Vol. 7, H. Liebowitz, Ed., Academic Press, New York, 1972, p. 611.
 103. R.E. Lavengood and O. Isahi, *J. Mater.*, **5**, 684(1970).

신 간 도 서

Durability of Macromolecular Material

저 자 : R. K. Eby,

출판사 : American Chemical Society

Washington DC 1979, 476 page

31개의 연구논문 발표(Symposium of September 11-14, 1978 in Miami, Florida, sponsored by ACS Macromolecular Secretariat, the Society of Plastics Engineers, and the American Physical Society at the 176th Meeting of the American Chemical Society) 원고를 기초로 하여 주로 macromolecular materials failure, polymer degradation 및 stabilization, polymer mechanochemistry 등에 관하여 논의 되었다. 이 이외에도 polymer degradation 및 physical factor, film photodegradation, fracture, creep failure 등에 관하여 특정한 수지(PVC, PMMA, PE, CPE, polyester-polyurethane elastomers, PU, 등)를 선택하여 논의 했다. 그러므로 이 책은 학술적인 면 특히 고분자 물리 및 화학 분야는 물론 실제 공장 실무자에게도 흥미있는 서적이라 하겠다.

wetting, Spreading, and Adhesion

저 자 : J.F. Paddy

출판사 : Ed. Academic, London. 1978 498 page

가 격 : 48.9\$

상기 책은 Society of Chemical Industry Symposium Sept. 27-29, 1976, Loughborough University, Leicestershire, Great Britain에서 발표된

연구논문을 기초로하여 wetting, spreading, Adhesion에 관하여 수록되었다. 주로 wetting, spreading, adhesion의 물리적 phenomena, wetting, spreading, synthetic fibers thin films (nylon 6), lithographic printing surface, epithelial surface에 관하여 논의 되었다.

Infrared Analysis of Polymers Resins and Additives An Atlas(English-German)

저 자 : Hummel/Scholl

출판사 : Carl Hanser Verlag, München Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. W. Germany

Vol. I : Plastics, Elastomers, Fibers, and Resins Spectra and Methods of Identification 615 page, 475 DM

Vol. II : Additives and Processing Aid Spectra and Methods of Identification

Vol. I 과 Vol. II로 나누어 수록된 상기 저서는 이미 제목에서 알 수있는 바와 같이 Vol. I에는 주로 plastics, elastomers, fibers 및 resins의 IR-spectra(약 1780개) 및 표, 등이 수록되어 있으며 Vol. II에는 plastics의 additive와 기타 processing aids 등의 분류 및 분석방법과 각각 그 물질들의 IR-spectra(약 3000개)를 볼 수있어 연구소 학교 및 공장 등에서 유용히 쓸수 있는 참고 서적이라 하겠다.