

플라스틱의 強靱化 機構 II. 結晶性 플라스틱의 破壞舉動

Toughening Mechanism of Plastics II. Fracture Behavior of Semi-Crystalline Plastics

이 상 순*, 정 규 상*, 여 중 기*

I. 서 론

고분자 재료에 대한 연구분야에서 가장 중요한 주제중의 하나는 결정성 고분자의 변형기구(deformation mechanism)와 파괴거동(fracture behavior)에 대한 이해라 할 수 있다. 결정성 고분자는 결정성상과 비결정성상으로 구성되어 있고, 미시구조(microstructure)가 매우 복잡하기 때문에 역학적 거동을 정확히 파악하는 일이 용이하지 않다. 또한 고분자 재료가 용융상태로부터 냉각되어 결정화되는 과정에서 미시구조를 임의로 조절한다는 것은 거의 불가능하며 시간이나 온도 등의 외부적인 요인에 의하여도 변형반응이 크게 달라지게 된다.

고분자 재료의 파괴과정은 조건에 따라 취성(brittle)이나 연성(ductile), 또는 이들의 혼합형태로 나타난다. 결정성 고분자에서 파괴기구(fracture mechanism)와 경로(fracture path)는 다음 3종류의 변수에 의해 좌우된다. 즉 i) 열 이력(thermal history) ii) 화학적 구조(chain chemistry), 분자량, 결합의 정도 iii) 실험 조건이 그것이다.

본 총설에서는 주제의 전개를 효율적으로 하기 위해 내용을 크게 다음의 3단계로 나누었다. 제 II 장에서는 결정성 고분자의 미시구조와 미시구조에 영향을 주는 변수들을 다루었고 제 III 장에서

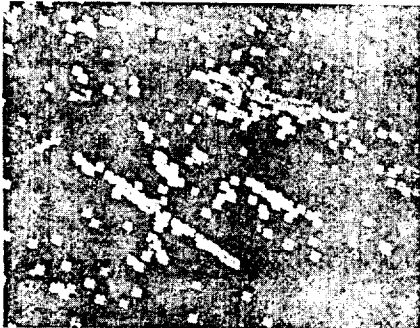
는 결정성 고분자의 파괴 과정에서 미시구조의 거동에 대해 살펴 보았으며 제 IV, V 장에서는 결정성 고분자에서 관찰되는 크레이즈와 전단대 등에 대해 기술하였다. 단, 내용이 너무 확산되는 것을 막기 위해 결정성 고분자 섬유, 고무나 유리 섬유 등이 보강된 재료에 관한 내용은 포함시키지 않는 것을 원칙으로 하였다.

II. 결정성 고분자의 미시구조

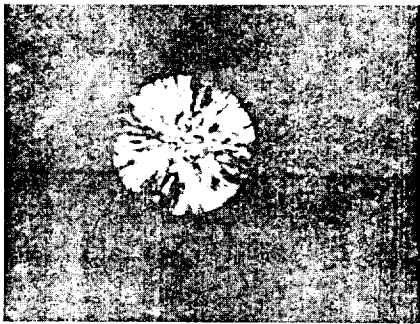
미시구조의 형태

결정성 고분자에서 결정성상과 비결정상이 배열되는 방법은 용융체에 작용하는 열이력에 큰 영향을 받는다. 외부로부터 아무런 변형이 가해지지 않은 상태에서 결정화가 진행될 때, 용융체(melt)내의 여러 곳에서 결정핵들(crystal nuclei)이 형성되기 시작한다. 이 과정에서 리본 모양의 결정충들이 각 핵으로부터 방사상으로 성장하면서 구정(spherulite)들이 만들어진다(Fig.1). 각각의 구정은 인접한 구정들을 만나게 될 때 성장을 멈추는데 최종 모양은 Fig.2와 같이 다각형의 배열을 한다. 구정은 방사상의 리본 모양의 결정리멜러(lamellar crystals)들과 러멜러들 사이의 비결정충으로 구성되는데, 각 러멜러의 체인은 러멜러 성장 방향에 대해 수직이다.(Fig.3) 체인들

* (株)럭키 中央研究所 高分子研究部門(Sang Soon Lee, Kyu Sang Jung, and Jong Kee Yeo, Polymer Dept., Lucky Central Research Institute, Dae-jeon 300-31, Korea)

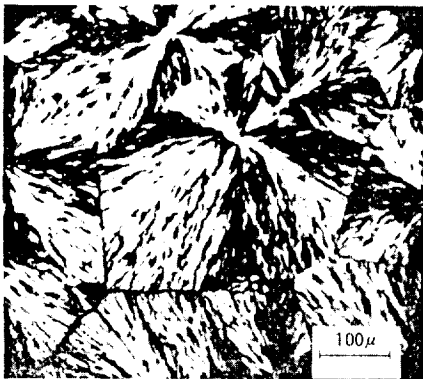


(a)

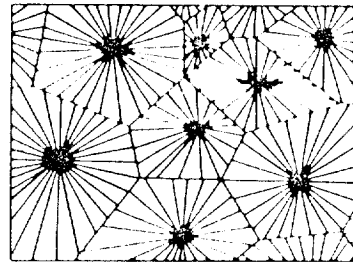


(b)

Fig.1. a. Spherulites of polypropylene growing isothermally at 165°C under a polarizing microscope . b. Higher magnification of polypropylene spherulites growing isothermally at 153°C(1).

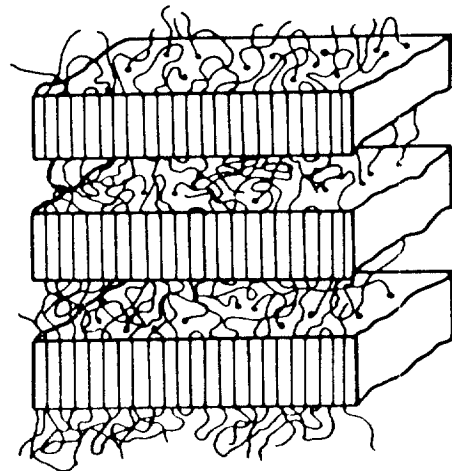


(a)

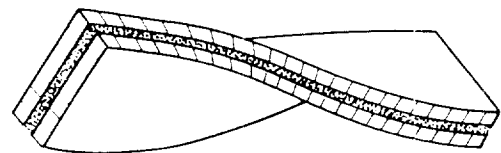


(b)

Fig. 2. a. Structure of isotactic crystalline polypropylene on the condition of crystallization ; heating time of the melt at 180°C is 60 sec(2).
b. Model of spherulite(3).



(a)



(b)

Fig. 3. a. Sketch of the basic crystallite microstructure of semicrystalline polymers. The layers separating crystallites are composed of chain ends, tie chains, and fully included chains. The chain axis within a crystallite lies along its thin direction .
b. Sketch of polymer ribbons twisting along their length(3).

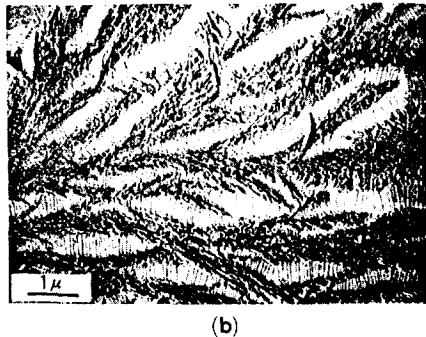
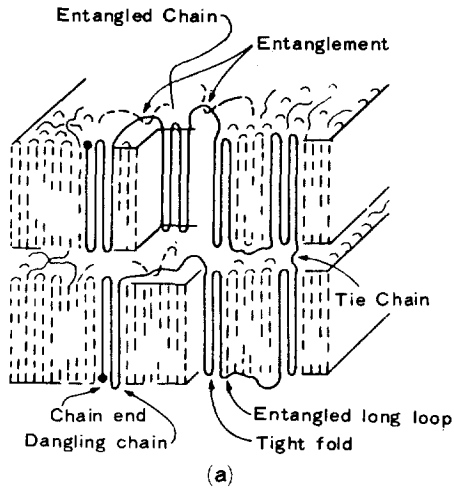


Fig. 4. a. Schematic representation of morphology based on an entangled-chain crystal model(4).
b. Intercrystalline links in polyethylene crystallized from the melt(2).

의 대부분은 러멜러 표면에서 꺾여 젖혀지지만 일부 체인은 러멜러 안으로 바로 들어가지 않고 자유체인(free chain ends)형태로 비결정층에 남아 있거나, 비결정층에 헐거운 고리 모양을 형성하다가 원래의 러멜러로 들어간다. 또 일부는 비결정층을 지나 인접한 러멜러로 들어가는데 이를 '결합체인(fie chain)'이라 한다. 앞으로 언급하겠지만 결합체인은 구정의 역학적 거동에 매우 중요하다(Fig.4).

결정성 고분자의 역학적 반응을 기술하는데 있어서 미시구조의 개개 특성을 명확히 하는 것이 중요하다. 즉, i) 체인 세그먼트의 차원(0.1~1.0nm) ii) 결정층과 비결정층의 두께 차원(100Å의 차

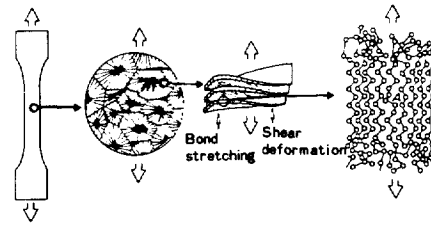


Fig. 5. Illustration of the levels of microstructure which must be considered in describing the failure behavior of semicrystalline polymers(3).

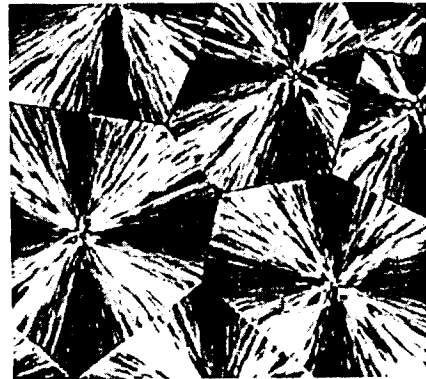


Fig. 6. Voids developing between boundaries of spherulites (2).

수) iii) 구정 크기의 차원(0.1~100 μm)등 3영역에 대하여 똑같은 고려가 있어야 한다(Fig.5). 구정 영역에서 볼때 균열은 구정간의 경계면과 결절점(nodal point)에서 발달한다. 여기서 결절점이란 세개 이상의 구정이 만날때 형성되는 점으로 보이드(void)가 발생하기 쉬운장소이다(Fig.6). 동시에 구정은 굽힘(bending), 회전(rotation) 또는 결정성층의 파괴에 의해 변형된다. 결정층과 비결정층 크기 수준에서 볼때 비결정성층은 잡아당겨지고, 러멜러내에서 전단변형이 일어난다. 가장 작은 영역인 0.1~1.0nm수준에서 보면, 결정결합이 있는 부분에서는 전단변형이 쉽게 발생하므로 구정의 항복강도(yielding strength)가 낮아지게 된다.

미시구조에 영향을 주는 변수들

열 이력(Thermal History) : 결정성 고분자의 미시구조는 열 이력에 의해 큰 영향을 받는다.

결정성 고분자의 구정의 직경은 부피기핵율(volumetric nucleation rate)에 의존하는데, 여기서 부피 기핵율이란 단위 부피의 용융체(melt)에서 단위 시간당 발생하는 결정핵의 수를 말한다. 용융체내에 기핵 장소로 이용될 수 있는 이물질이 없을 때 부피기핵율은 열적 변동에 의해 영향을 받게 된다. 그러나 실제의 경우에는 용융체 내에 잔류 결정핵이 존재하거나 용융체가 금형표면에 접하기때문에 위와같은 이상상태는 얻을 수 없다.

고분자 재료를 용융온도 이상으로 올린다고 해서 결정체의 흔적이 곧바로 사라지는 것이 아니고 점진적으로 없어지는데, 온도가 높을수록 이러한 변화율이나 정도가 커진다. 결정화된 시편을 평형용융온도 T_m° 보다 높은 T_1 까지 올릴때, T_1 이 크면 클수록 남아있는 결정핵들의 수는 점점 적어진다. 이때 T_1 으로부터 등온 결정화온도 $T_2 (< T_m^\circ)$ 로 급냉(quenching)시키면, T_1 이 클수록 구정의 평균직경이 커진다. Fig.7은 polypropylene에 있어서 T_1 과 구정의 평균 직경과의 관계를 나타내고 있다($T_2=130^\circ\text{C}$, 140°C). 결정화 온도 자체도 구정의 크기를 조절한다. 기핵율은 용융온도 아래의 냉각온도가 낮을수록 증가하므로, 최종 구정의 크기는 냉각온도가 낮을수록 감소한다. 이것은 구정의 크기를 조절하는 가장 일반적인 방법이지만 미시구조의 다른 부분이

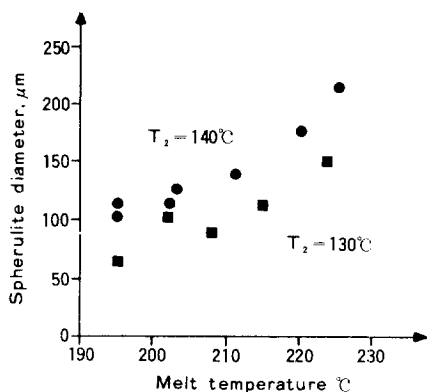


Fig.7. The spherulite size of isotactic polypropylene specimens crystallized isothermally at 130 and 140°C vs. the melt temperature(3).

동시에 변하게 되므로 많은 주의를 요한다.

부피 기핵율은 이물질에 상당히 민감하다. 용융체 내에 이물질이 존재하면, 이물질 표면에서 기핵 가능성이 크므로 결과적으로 미세한 크기의 구정들이 얻어진다. Fig.8-1은 polypropylene에 sodium benzoate의 양을 증가시킴에 따라 구정이 보다 미세해짐을 보인다. Fig.8-2는 polypropylene에 indigo 1%를 첨가한 경우인데 유사한 결과를 보이고 있다. 입자 기핵제 외에도 보강섬유(reinforced fiber)나 금형표면 등도 기핵율을 증가시키는 역할을 한다. 이때 구정은 이러한 표면에서 급격히 형성하는데, 표면으로 부터 바깥쪽으로 배향된 'Transcrystalline' 층의 모양을 갖는다 (Fig.9).

두개의 구정을 분리하고 있는 경계면(spherulite boundary)의 특성도 열이력에 의해 변화된다. 특히 중요한 것은 불완전하게 결정화되거나 결정화되지 못한 물질들이 구정의 경계면에 존재하고 있다는 사실이다. 구정이 용융상태에서 성장함에 따라 결정화가 진행중인 선두 부분에서 덜 결정화된 물질이 구정 바깥쪽으로 밀리게 되고, 두개 또는 그 이상의 구정이 만나는 경계면에 이러한

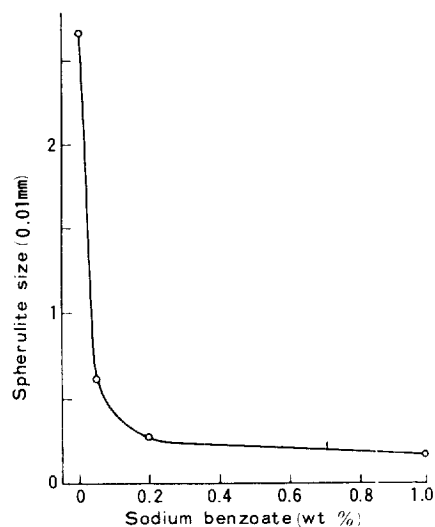


Fig.8-1. The refinement of the spherulite diameter of isotactic polypropylene through addition of sodium benzoate as a nucleating agent(3).

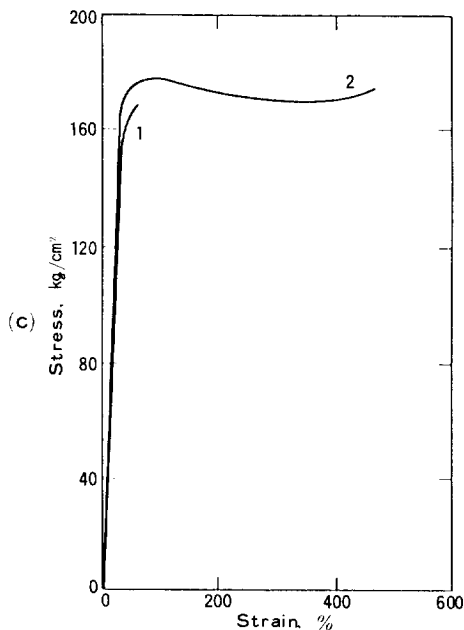
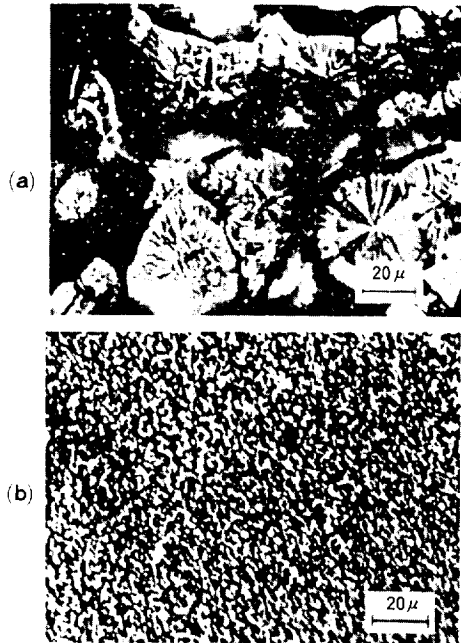


Fig. 8-2. Effect of adding artificial nucleating agents to a polymer on its supermolecular structure :
a. polypropylene without nucleating agents ;
b. polypropylene with 1% indigo.
c. Stress-strain diagrams of specimen from (a) and (b) (Curves 1 and 2, respectively). (2).



Fig. 9. Polarizing optical micrograph of natural rubber crystallized against an aluminum mold wall. A transcrystalline layer runs from the surface into the material to a depth of some 30μ (1).

물질이 모인다. 두개의 구정계가 상이한 기핵 밀도하에서 똑같은 율로 성장하는 경우, 높은 기핵 밀도계에서는 작은 구정들이 형성되는 반면, 낮은 기핵 밀도계에서는 큰 구정들이 형성되고 보다 많은 비결정화 물질이 구정의 경계면에 모이는데, 후자의 경우 경계면은 재료의 기계역학적 성질에 매우 좋지못한 영향을 끼친다(Fig.10).

열 이력은 결정성층의 두께에도 영향을 미친다. 결정성층의 두께는 결정화 온도가 높을수록 커진다는 사실이 SAXS(small angle X-ray scattering)과 TEM(transmission electron microscory) 등에 의해 밝혀졌다(Fig.11). 일반적으로 결정성 고분자는 특별한 두께에서 직접 결정화된다. 이러한 두께는 결정화 온도가 클수록 증가한다. 더우기 결정성층의 표면 에너지는 결정화 온도가 유지되는 상태에서 결정성층의 두께를 증가시키는 작용을 한다. 즉 처음에 형성된 얇은 결정성층이 결정성층들 사이에 있는 비결정성층으로 성장한다. 결정화 온도에서 상온으로 냉각시키면 결정성층이 충분히 커지고 전체적인 결정화온도가 증가하게 된다. 풀림(annealing)과정에서 미시구조의 배열은 다음과 같은 세 단계로 발달한다. 첫번째 단계에서는 결정성층 표면의 가역적인 용융으로

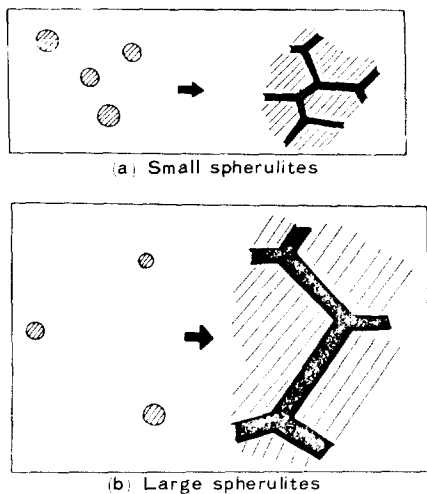


Fig.10. Sketch of the role of spherulite size in controlling the thickness of spherulite boundary "impurity" layers(3).

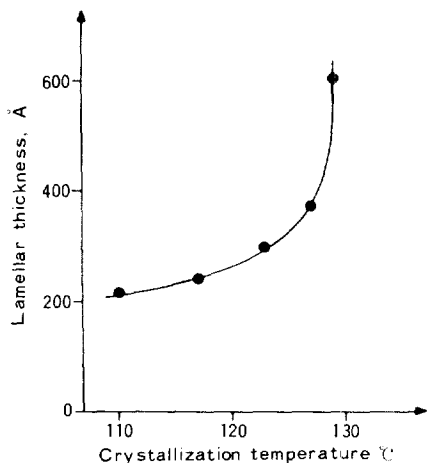


Fig.11. Variation of lamellar thickness d with crystallization temperature for a linear polyethylene (3).

인해 밀도의 감소가 나타난다. 두번째 단계는 일정한 온도상태에서 결정화도가 점차로 증가한다. 세째 단계에서는, 상온까지 냉각하는 동안 결정화도가 크게 증가한다. 풀림온도에 도착했을때 초기에 관찰되는 부분적인 용융은 결정성층 표면의 재용융과 관련되는 것으로 나타난다. 이러한 용융이 발생했을때 인접한 결정들이 비결정성층으로 성장해 간다. 충분한 결정성층 두께가 형성

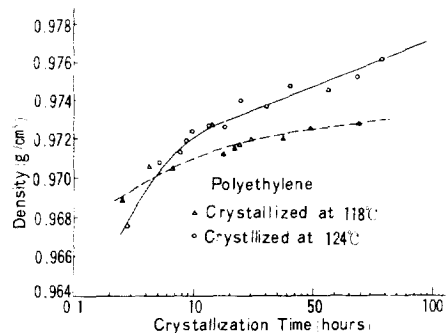


Fig.12. Specific gravity at room temperature vs. crystallization time, for two temperatures of isothermal crystallization for a linear polyethylene (3).

되면 비결정성층은 매우 얇아지므로 결정성층은 더이상 발달할 수 없게된다. 이러한 과정에서 초기에 얇은 결정성층들은 연결하던 많은 결합체인들이 결정성층 표면의 재용융 과정에서 제거되므로 결정성층의 두께가 충분히 발달될때 결합체인의 평균 밀도는 감소한다. 결합체인은 결정성 고분자의 역학적 성질에 매우 중요하다.

상온에서 결정상태로 존재하는 양은 결정화 온도뿐만 아니라 결정화 시간 또는 풀림 시간이 길수록 많다. Fig.12는 결정화 온도가 높거나 결정화 시간이 길수록 polyethylene의 상온 밀도 즉 결정화도가 커짐을 나타내고 있다.

체인(Chain) : 체인 인자도 결정성층의 미세 구조에 중요한 영향력을 갖는다. 주어진 온도에서 동온적 결정화도는 분자량이 클수록 낮아진다(Fig.13). 분자량에 따라 결정화도가 감소되는 경향은 계속적으로 냉각시킬 때도 나타난다. 결정성층의 두께는 분자량이 클수록 크다(Fig.13). 결정 리멜러에 체인 결함(chain defects)이 있는지의 여부에 따라 기동은 크게 달라진다. 체인 결함이란 결정 리멜러 내에서 체인의 주기적인 교대를 방해하는 단위체를 말하는데, 종류로는 wrong-handed 단위체, 짧은 가지들(branches), comonomer 단위체, wrong-directed 단위체 등이 있다. 이와같은 결함들이 결정성층 내에 존재하기 위해서는 많은 에너지가 필요하다. 왜냐하면 고

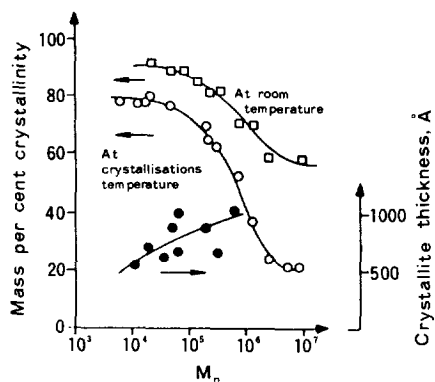


Fig. 13. Degree of crystallinity and crystallite thickness vs. the molecular weight of narrow linear polyethylene fractions(3).

분자 체인의 연결성(connectivity)으로 인해 체인 방향에 나타나는 임의의 부적합한 배열은 결정성층 전체 길이에 걸쳐 영향을 주기 때문이다. 따라서 결정성층 내에 결함이 존재할 가능성은 그렇게 높지 않다. 아무렇게나 위치하고 있는 조그만 양의 결함이 성장 표면위에 축적될때 계는 결정성층 내에 포함시킬지 또는 제외시킬지의 여부를 결정해야만 한다. 실험적인 결과로 볼때 대부분의 결함들은 제외되는 것이 보통이다. 결함들이 합병되면 러멜러는 부분적으로 확대되며 체인 축에 수직하게 배열되어 있는 결정성층 길이의 연결성이 부분 부분에 걸쳐 저하된다. 동시에 결정성층의 두께는 얇아지고 불규칙하다. 결함이 러멜러 내에 들어오게 되는 경우 결정성층의 두께가 얇아지는 이유는 길이가 짧은 체인에는 긴 체인에 비하여 결함이 존재하지 않을 가능성이 크고, 결정성층 내에는 짧은 체인들이 결합하게 되기 때문이다. Fig.14는 체인 결함이 있는 결정성 고분자 재료의 결정 구조를 나타내고 있다. 결함들로 인하여 재료의 밀도가 낮아지면 결정성층과 비결정성층의 탄성계수값이 작아진다. 즉 재료의 강성(stiffness)이 떨어진다. 또 재료의 항복강도(yield strength)에도 영향을 미치게 된다.

주변 온도 : 주변 온도는 비결정성층에 큰 영향을 미친다. 온도가 낮을수록 비결정성층의 변

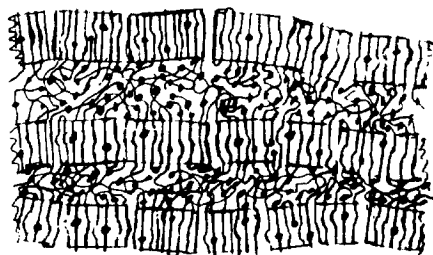


Fig. 14. Sketch of crystallites containing defective chains.

Two effects are to be noted : the segregation of defects to the intercrystalline regions and the effective breakup of the crystallites into small coherent blocks(3).

형은 작아진다. 더우기 비결정성층은 결정성층에 비해 매우 얇기 때문에 T_g 에 접근하기 전에는 그들 내에 새로운 결정성층을 형성할 가능성은 작다. 비결정성은 낮은 온도에서 글래시(glassy)하므로 탄성 계수는 크게 증가한다. 결정성층과 비결정성층으로 구성된 구정의 절대 탄성 계수와 구정의 비등방성(anisotropy)은 온도의 영향을 받으며, T_g 에 접근함에 따라 급격한 변화를 나타낸다. 나중에 언급하겠지만 이러한 현상은 크레이즈나 전단대(shear band)의 형성 및 성장과정에 큰 차이를 보여준다. 이상적인 비결정성 재료는 무질서하게 엉키고 곱슬러있으며 체인 세그먼트당 자유부피(free volume)는 온도에 의해서만 결정된다. 자유부피는 체인 세그먼트가 움직일 때 이용할 수 있는 국소적인 공간의 지표인데, 고분자 재료의 기계적 성질을 결정한다. 임계 온도 범위 위에서는 자유부피가 충분히 커서 재료는 부분 유동을 할 수 있으나 그러한 범위 아래서는 자유부피가 매우 작아서 부분유동이 일어나지 않으므로 재료는 취성(brittle)거동을 보인다. 점성유동과 취성거동을 구분하는 범위내에 T_g 가 존재한다. T_g 로부터 매우 멀리 떨어져 있지 않은 범위 내에서는, 재료는 시간에 따라 변하는 불균일한 변형을 나타내는데, 크레이징(crazing)이나 전단대(shear band)형태를 갖는다. 비결정성 재료를 체인 세그먼트 유동가능성이 큰 높은 온도

에 유지 시켰다가 낮은 온도로 급격히 냉각시킬 때 낮은 온도 특성의 성질이 곧바로 나타나지 않고, 오히려 서서히 낮은 온도조건으로 변하여 간다. 유동성은 재료의 이완(relaxation)이 진행됨에 따라 감소하므로, 전체과정은 긴 시간에 걸쳐 나타난다. 결정성 고분자에서 자유부피가 점차 작아져 가는 이러한 이완 과정은, 열처리 한 후 상온에서 오랫동안 보관하였을 때 재료의 경도가 증가하는 물리적 노화(physical aging)현상에서 명백히 나타난다. 노화현상은 대부분의 결정성 고분자에서 관찰되지만, 특히 isotactic polypropylene에서 두드러진다. 역학적인 인장상태에서 시편을 유지하고 있다가 놓아주면, 시편은 높은 온도에 유지하다가 급냉시키는 것과 유사한 결과를 나타낸다. 두 경우에 있어서 비결정성층은 상대적으로 큰 자유부피에서 작은 자유부피를 갖는 새로운 평형상태로 변해간다. 결정성 고분자에서 항복(yielding)후에 하중을 완전히 제거하면 재료는 잡아 당겼던 방향에서 원래의 길이로 움추려 든다. 만약 하중을 제로로 한 상태에서 시편 양끝을 일정한 길이 상태로 고정시키면, 시간이 경과함에 따라 시편내에는 인장응력이 발생하여 점차적으로 증가하는데, 그렇게 생겨난 응력은 시편을 파괴시킬만큼 충분히 클 수도 있다. 고온-연신(warm-drawing)과 풀림작업(annealing) 후에 상온에 방치하여 둔 결정성 고분자 재료의 탄성계수가 현저하게 회복되는 것은 위에서 설명한 비결정성 고분자의 이완현상과 유사하다.

III. 결정성 고분자의 파괴과정에서 미시구조의 거동

구 정(Spherulite)

재료의 항복이나 파괴 과정에 구정의 크기나 경계면의 특성은 큰 영향을 미친다. 이러한 영향은 일반 물성측정에서 뿐만아니라 파단 경로에 대한 미시적 관찰에서도 명백하게 드러난다. 그러나 불행하게도 구정의 크기만의 영향을 결정할 수 없다. 아직까지는 구정의 크기, 경계면의 성질 그리고 구정들 사이에 있는 불순물층 등 각각이 실제 관찰결과에 어느정도 기여하는지에 대해서는 명백하지 않다. 거시적인 관점에서 항복강도를 구정의 평균직경과 연관시키려는 시도는 많았다. 대부분의 연구 결과에 의하면, 매우 미세한 구정은 재료의 연성, 항복강도, 충격강도를 증가시켜준다(Fig.15). 구정의 크기를 조절하기 위해서는 일반적으로 결정화 온도나 냉각속도를 변경시키는데, 이러한 방법을 통하여 미세한 구정이 형성될 때, 동시에 결정층 두께가 작아지고 결정화도가 떨어진다. 결정층 두께가 작아지고 결정화도가 낮아지면 재료는 연성거동을 나타내므로, 구정의 크기가 작으면 연성이나 항복강도가 증가된다고 결론짓기는 곤란하다. 얇은 필름 등에서 관찰된 바에 의하면 큰 구정을 가진 계는 구정의 경계면에서 균열이 발생되고, 작은 구정의 계는 구정내의 소성변형으로 인해 연성거동을 보인다. 일반 결정성 고분자에서 경계면에서 파괴가 시작될 조건은 구정이 크거나 변형율(deformation

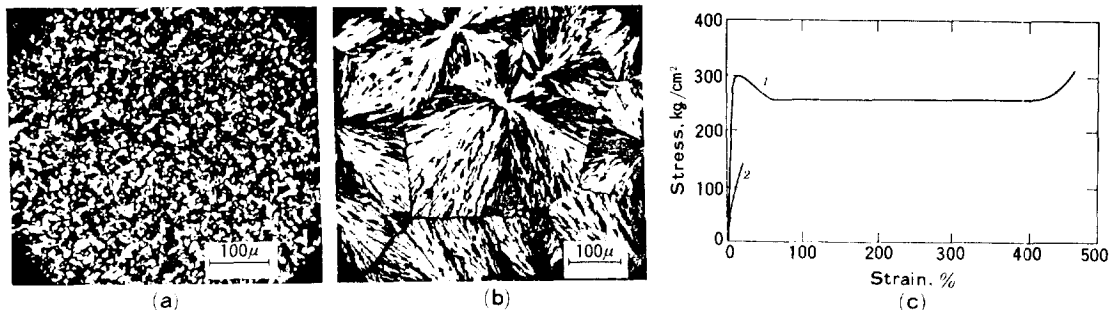


Fig.15. Dependence of supermolecular structure of isotactic crystallization : heating time of the melt at 180°C is 5 sec for (a) and 60 sec for (b). c. Stress-strain diagrams of the specimens from (a) and (b)(curves 1 and 2, respectively)

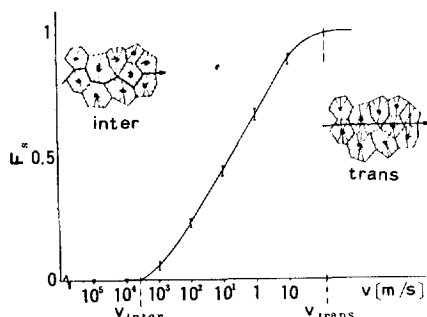


Fig. 16. Changes in fracture surfaces and fracture path in similar isotactic polypropylene specimens deformed at different strain rates at room temperature(3).

rate)이 낮을 때이다. Fig.16은 비슷한 크기의 구정을 갖는 isotactic polypropylene의 파단면이 변형률에 따라 달라지는 것을 보여주고 있다. 구정 경계면은 이물질이 많이 모여 있으므로 파괴가 시작되기 쉬운데도, 변형률이 증가하면 구정 경계면에서의 파괴 가능성은 줄어든다. 결정성 고분자의 상온 변형에 대해 구정 크기의 영향이 많이 관찰되지만, 보다 심한 영향은 결정화 온도와 연관된다. 상온 변형에서 구정 크기는 러멜러 두께나 결정화도에 비해 오히려 이차적인 영향력을 갖는다. 낮은 온도 변형에 대해서 미시구조들의 고유한 역할이 강조되어야 하는데, 아직까지는 미시구조의 상호관계가 충분히 연구되어 있지 않다.

결정성층과 비결정성층

결정성층도 비결정성층처럼 소성 변형을 할 수 있을뿐만 아니라 결정 파괴를 나타낼 경우도 있다. 균열이 발생하기 전에 결정성층이 소성변형을 보인다면, 계는 점성유동, 전단변형 및 크레이징에 의해 연성거동을 보이며 파괴된다. 전단대나 크레이징이 발생하면 계에는 동공화(cavitation)나 큰 연신이 나타난다. 구정 크기의 영향을 받음이 없이 러멜러의 영향만을 고려하는 문제는 매우 어렵기 때문에 결정성층의 역할을 명백하게 이해한다는 것은 쉽지 않다. 러멜러의 역할을 효과적으로 파악하기 위해 구정을 결정성층과 비결정성층으로 구성된 복합재로 하는 모델이 많이

쓰인다. 복합재 모델에 의해 결정성층과 비결정성층 각각의 탄성계수와 부피로부터 복합재의 탄성계수를 얻을 수 있다. 이러한 모델에 의해 얻어진 결과에 의하면, 탄성계수는 결정성층의 양뿐만 아니라 결정성층의 두께와 길이에 따라 증가되고, 체인결합이 증가할수록 감소한다. 경도가 감소하는 이유는 앞에서 밝힌 것처럼 결합이 결정성층내에 합병되면 결정성층의 길이를 따라 연결성이 불량해지고 연결성이 불량한 면에서 전단 변형이 쉽게 유발되기 때문이다. 또 체인결합이 많을 경우 결정성층의 두께가 얇아지므로 결정성층이 두꺼울때보다 전단변형이 쉽게 발생하므로 항복강도가 낮아진다.

구정내의 물질의 변형은 결합체인 탄성적으로 잡아당겨지는 것만으로는 결코 이루어질 수 없다는 것을 이해하는 것이 중요하다. 리본모양의 러멜러는 길이를 따라 비틀려 있다. 인장응력이 리본축에 대해 수직 방향으로 작용하면 인장응력 방향에 수직하게 놓여있는 비결정성층내에 있는 결합체인들이 잡아 당겨지고, 동시에 인장응력 방향에 평행하게 놓여있는 결정성층의 체인들 간의 전단 미끄러짐에 의해 탄성변형을 일으킬 수 있다. 인장변형과 전단변형은 다른 시간대에서 반응한다. 즉 각 변형의 이완 시간이 다르다. 구정을 소성역까지 잡아당겼다가 곧바로 하중을 제거하면, 단순히 인장변형된 비결정성층은 빠른 시간대에 원래 상태로 회복되나, 전단 변형된 부분은 보다 느리게 회복한다. 느린 회복기간 중에 재료를 일정한 길이로 고정시키면 재료내부에 큰 응력이 발생하여 파단이 일어날 수도 있다. 비결정성층 뿐만 아니라 결정성층에서도 전단변형으로 부터 회복되는 부분이 있음을 관찰할 수 있다. 앞에서 기술한 바와같이 결정성층의 두께가 얇거나 길이를 따라 연결성이 불량하면 결정성층내에서 전단변형이 쉽게 발생하는데, 이러한 미시구조의 특징들은 재료의 변형과 회복을 연구하는데 매우 중요하다.

결합체인

결정성층의 표면에서 뺀어온 결합체인의 밀도

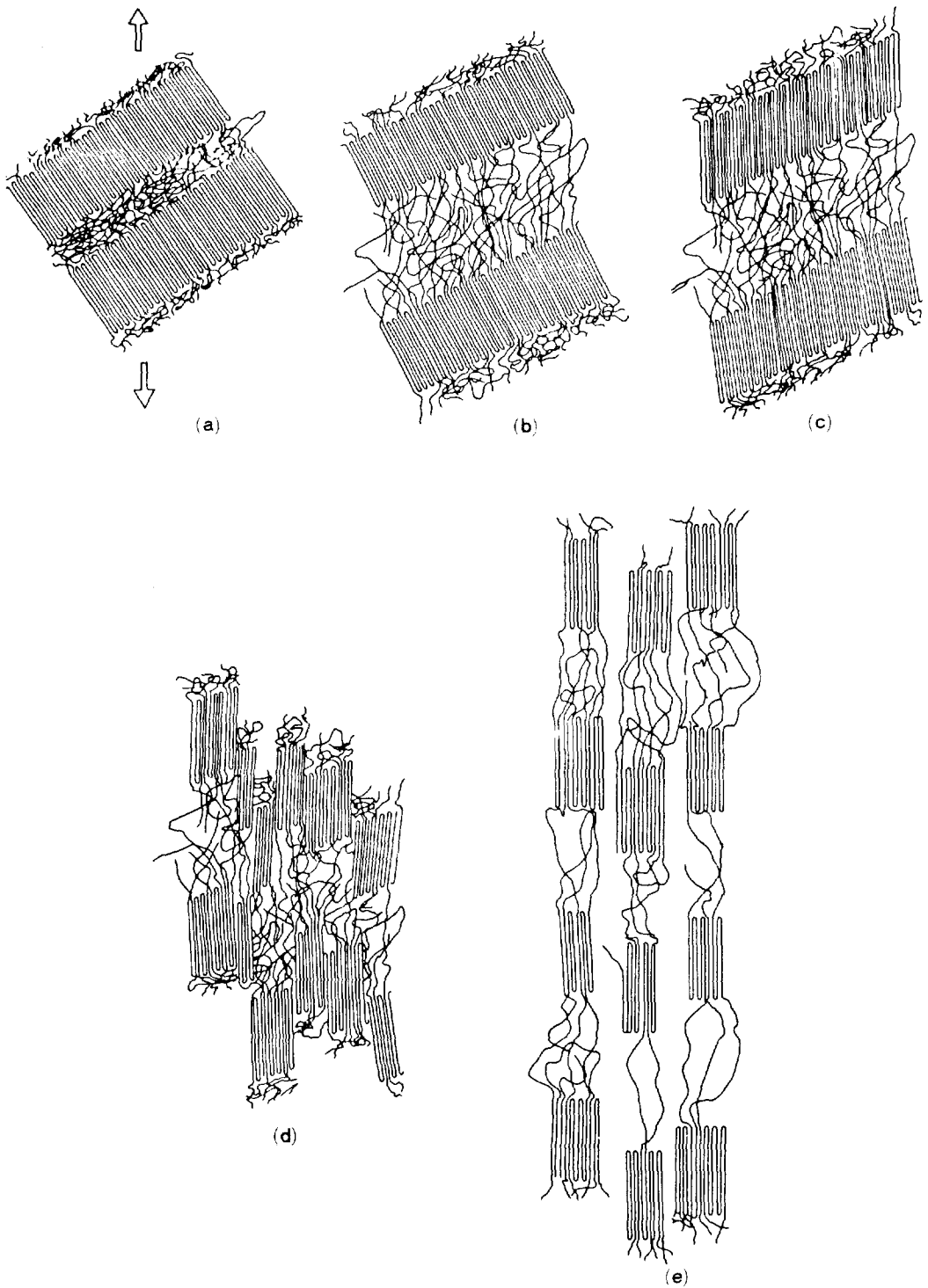


Fig. 17. Steps in the deformation of semicrystalline polymers(5).

는 두가지 의미에서 중요하다. 첫째 비교적 낮은 외부에너지에서도 분열이 시작될 수 있는 장소가 된다는 점이고, 둘째로는 결정성층간의 하중 전달 작용을 한다는 것이다. 비결정성층에 비해 결정성층의 밀도가 높기때문에 결정성층내의 모든 체인들이 용융되면 인접면은 매우 큰 압력상태에 있게된다. 그러므로 많은 체인들이 용융체 속을 제멋대로 해매임이 없이 결정성층으로 다시 들어간다. 따라서 단위 면적당 체인수는 결정성층과 비결정성층 사이에서 급격히 감소한다. 낮은 온도에서 하중은 결합체인이 지나가는 비결정성층에서 흡수될 수 없기때문에 체인밀도가 가장 낮은 결정성층과 비결정성층의 경계 근방에서 균열이 발생한다. 그러므로 낮은 온도에서 러멜러들 사이의 파괴는 결합체인의 영향이라고 볼수있다. 결합체인이 재료의 파괴거동에 미치는 영향은 분자량과 파괴응력 사이의 관계에서도 알 수 있다. 분자 길이가 작아짐에 따라 결합체인이 형성될 가능성은 작아진다. 분자량이 낮을수록 파괴응력과 파괴인성(fracture toughness)은 떨어진다. T_g 이상의 온도에서는, 결합체인은 결정성층간의 하중을 전달할 수 있다. 결합체인이 밀도가 감소함에 따라 하중은 결정성층 표면에서 밀도가 낮은 곳들에 집중된다. 응력은 집중되어 크게 증가하므로 이러한 위치에서 결정성층내로 침투한 체인은 결정성층내에서 쉽게 미끄러질 수 있다(Fig.17). 즉, 소수의 결정체인위에 하중이 집중되면 결정성층은 쉽게 전단변형된다. 따라서 결정성층의 항복과 결합체인 간의 관계는 매우 중요하다 하겠다.

IV. 결정성 고분자에서의 크레이징

낮은 온도에서의 크레이즈

크레이즈의 미시구조 : 결정성 고분자가 T_g 이하의 온도에서 임계 인장응력에 이룰때 발생하는 크레이즈의 외양은 비결정성 고분자에서 관찰되는 것과 유사하다. 크레이즈는 외부하중에 대해 수직인 방향으로 성장해 나가고 그들의 밀도와 길이는 시편이 파단될때까지 급격히 증가한다. 그들의 길이는 구정들의 직경보다 훨씬 큰데, 미세한 구정들의

경우에 더욱 두드러진다. 크레이즈가 미세한 구정을 지닌 시편에서 성장할때는 구정내의 결정성층을 통하여 뺏어 나가는데, 부분적인 러멜러 배향의 차이에 큰 영향을 받지 않는다(Fig.18-a). 큰 구정과 작은구정이 혼합되어 있는 경우 크레이즈 성장 방향이 큰 구정의 러멜러 배향과 크게 다른 경우에 멈추게 된다(Fig.18-b). 완전히 큰 구정들로 구성되어 있는 경우 크레이즈는 구정의 할선 평면을 따라 성장한다(Fig.18-c). 낮은 온도에서는 구정들의 경계면에서 크레이즈가 성장할 수 없다. 일반적인

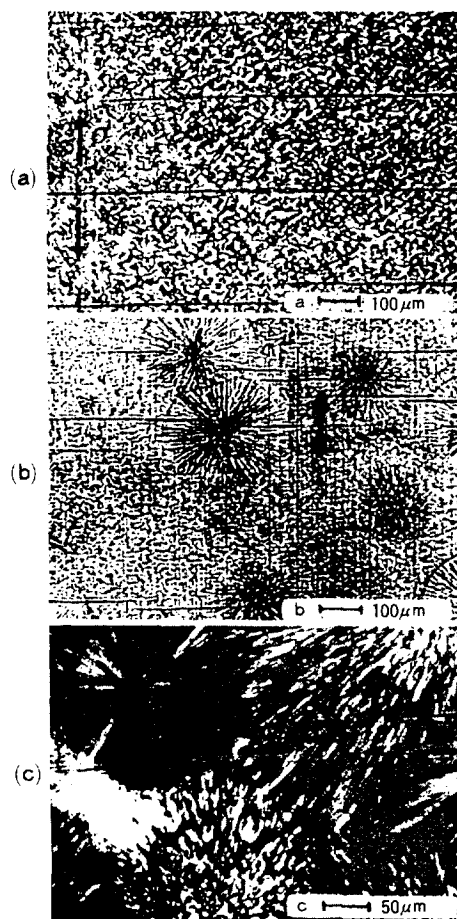


Fig. 18. Thin sections of pp-tensile bars containing low temperature crazes in different morphologies : a. finespherulitic structure (arrow = stress direction) : b. partially coarse spherulitic structure : c. completely coarse spherulitic structure (6).

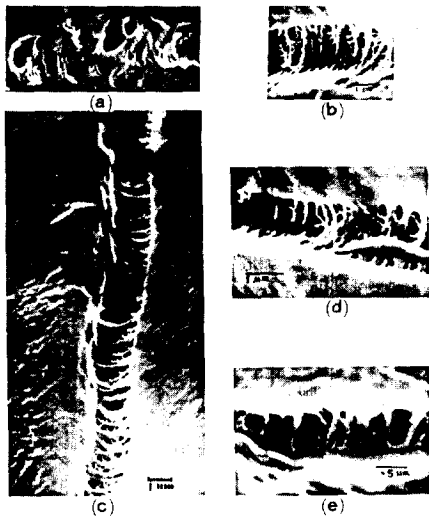


Fig. 19. SEM photographs showing craze morphology of polypropylene. (a) PP specimen polished with diamond knife ; (b) and (c) polished with diamond knife and treated with P-xylene ; (d) and (e) polished and treated with benzene(7).

로 낮은 온도에서 발생하는 크레이즈 구조는 평균 직경 15~40nm의 가는 섬유와 보이드들로 구성되어 있다. 크레이즈 두께는 1~3 μ m이며 크레이즈 내부의 섬유부피는 35~55%이다(Fig.19). 일반적으로 polypropylene에서 관찰되는 위와같은 데이터는 비결정성 고분자에서 관찰되는 형태와 거의 유사한 특징을 갖는다. 결정성 고분자에서 크레이즈가 형성되는 과정은 비결정성 고분자의 경우와 같이 3단계의 과정을 거친다. 차이가 있다면 부분적으로 정돈되어 있는 미시구조이다. 결정성 고분자에서 크레이즈는 다음과 같은 단계로 발달한다(Fig.20).

1) 외부 하중에 대해 45 $^{\circ}$ C이하로 배향된 비결정층이나 시편에 존재하는 보이드들은 응력 집중원으로 작용하는데, 응력집중이 발생하는 곳에 인접해 있는 러멜러내에서 부분적인 전단 미끄럼이 발생한다. 이 단계에서 변형은 거의 모두 결정성층 사이에 있는 비결정성에 의해 야기된다. 이때 결정들은 그들의 방향을 바꾸고, 결정성층의 체인축 방향으로 작용하는 응력은 증가되는 반면 전단응력성분은 감소한다.

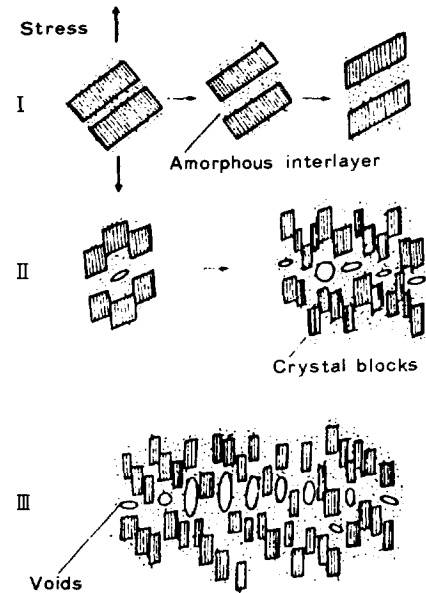


Fig. 20. Schematic steps of crazes formation in a semi-crystalline polymer structure(6).

2) 두번째 단계에서, 위치에 따라 인장응력 크기가 항복을 일으킬만한 임계 값에 도달하면, 10~30nm정도 크기의 결정블록들이 결정성층으로부터 잡아당겨진다. 이러한 부분적인 항복과정에서 타원 형상을 갖는 미시적 결함 또는 미시보이드들이 러멜러들 사이에서 발생한다. 이러한 보이드의 경우 장축 반지름은 10~50nm 정도이고 단축 반지름은 2~6nm이다. 미시보이드들은 아직 크레이즈보다 작긴 하지만 그 자체가 응력집중원이 됨으로써 점차 커지게 되고, 보이드내에는 가는섬유의 발생이 증가한다. 이때 가는섬유는 부분적으로 인장된 결합체인들로 구성되는데, 결합체인들 사이에는 러멜러로부터 밀려나온 결정블록이 존재한다.

3) 변형이 더욱 커지면, 결정블록들을 연결하던 결합체인들이 완전히 당겨진다. 분자들의 배열때문에, 결합체인들은 랜덤하게 분포되어 있는 결정블록들의 항복응력보다 1~2차수(orders)더 커야한다. 이때의 결합체인들은 미시보이드를 안정화 시킬수 있으므로, 인접한 보이드들이 연결

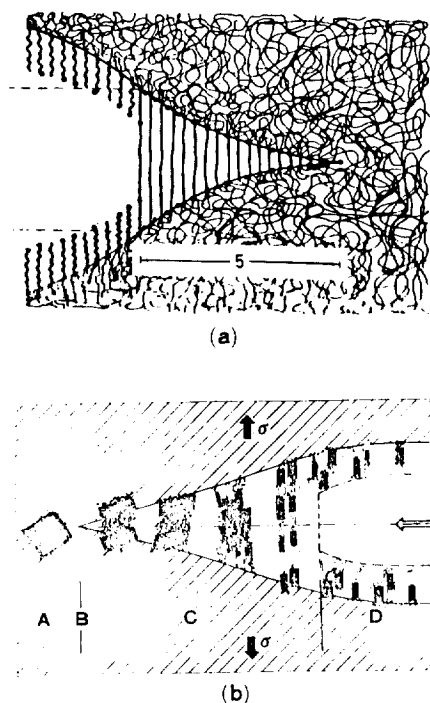


Fig.21. Model of craze and propagation :

a. Glassy polymer ; b. Semi-crystalline polymer.
(A. elastically strained region, B. region of void nucleation and fibril formation, C. craze growth due to fibril extension and continued fibrillation, D. transformation of craze into crack(6)).

되면 크레이즈가 형성된다.

파괴기구 : Fig.21-b는 결정성 고분자에 있어서 크레이즈 형성 성장 및 균열(cracks)의 발생을 보여주고 있다. 그림에서 A~D 4단계는 크레이즈 강도와 파단에 분자인자가 미치는 영향을 잘 나타내고 있다. 높은 온도의 경우에는 가는 섬유들이 잡아 당겨지는 동안 열적 활성화로 인한 재배열이 일어나나, 낮은 온도의 경우에는 가는 섬유들이 완전히 잡아당겨져 있다가 분자들의 결합이 파단되어 끊어진다.

1) 분자량이 증가함에 따라 결정화도는 감소한다. 따라서 크레이즈가 발생할 수 있는 비결정상

의 부피가 커진다. 분자량이 커지면 크레이즈의 수는 많아진다. 특히 급냉에 의해 결정화도가 떨어지고 구멍이 작아지면 크레이즈들이 많이 발생한다. 분자량의 영향은 등은 결정화로 만들어진 큰 구멍의 경우에는 비교적 덜 심하다. 분자량은 재료의 탄성적 변형단계(A단계)나 크레이즈들이 발생하는 단계(B단계)에서는 별 영향을 미치지 않는다.

2) 크레이즈가 발생되면 내부에 강한 섬유들이 형성되는데, 그것의 길이는 분자량이 클수록 크다. 결과적으로 C구역은 분자량이 클수록 커진다. 따라서 파단시 변형도(strain)는 분자량이 클수록 크다.

3) 분자량이 클수록 결정블록들 사이에 있는 비결정상의 영킴이 증가하므로, 분자량이 커지면 구역C에서 전달되는 힘은 증가한다.

4) 구역D는 크레이즈를 구성하는 섬유들이 파단되어 균열로 친이되는 단계이다. 이때 균열의 파단면을 관찰하면 냉간연신(cold-drawing)된 섬유들이 잔물결 모양을 이루고 있다. 균열이 성장해 나가다 임계크기에 이르면 성장속도는 가속화되어 취성파괴(brittle fracture)가 발생한다. 균열이 안정하게 성장할 때는 대개 크레이즈 섬유들의 중앙부분에서 파단이 일어나지만, 가속화되어 불안정하게 성장할 때는 크레이즈와 모재(matrix)의 경계면에서 파단이 발생한다.

요약하면, 균열이 안정된 상태로 성장할때 파단면은 잔물결 모양을 나타내고, 매우 빠르게 가속화되면 반듯한 단면을 보인다(Fig.22). 분자량이 커지면 파단면에서 관찰되는 물결모양이 두꺼워 지는데, 이는 분자량에 따라 크레이즈 두께가 커진다는 사실에 대한 간접적인 증거가 된다.

상은 이상에서의 크레이즈

일반적으로 결정성 고분자는 노치(notch)에 매우 민감하여, 노치나 미세균열 등이 있으면 취성 거동을 나타낸다. Fig.23은 노치가 있는 HDPE 시편에 하중을 가했을때 나타나는 현상을 보여주고 있다. 변형이 크게 발생한 구역은 많은 크레이즈들이 뺨뺨하게 모여 있으며, 시편 표면에서

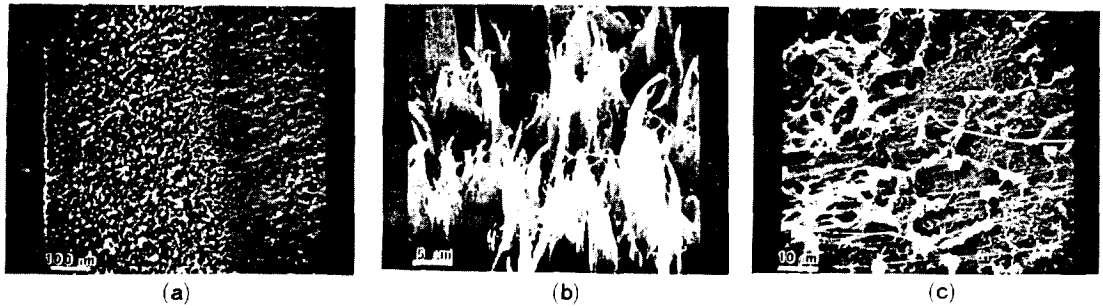


Fig. 22. a. Scanning electron micrograph of PE23061 coupling, slowcrack growth specimen, showing slow crack region at left($2 \cdot 10^{-5}$ in/h) and high-speed region on right (impact zone). b. Low speed. C. Impact region (8).

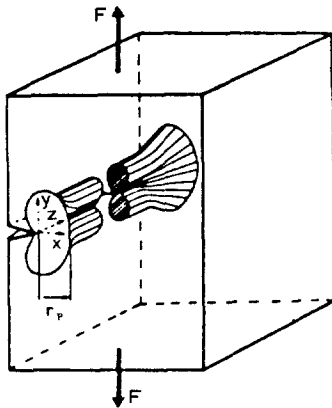


Fig. 23. Variation of plastic zone size in a 5mm thick SEN-specimen of HDPE. Dog bone model of plastic zone radius r_p . vs. SEN-specimen thickness(F =load) (6).

내부로 갈수록 변형의 크기는 작아진다. 이러한 형태는 평면응력조건 아래서 변형되는 시편에서 전형적으로 나타난다. 파괴역학 이론에 의하면 소성변형구역의 반지름 γ_p 는

$$\gamma_p = \frac{K_{IC}^2}{2\pi\sigma_y^2} \quad (\text{표면의 경우})$$

$$\gamma_p = \frac{K_{IC}^2(1-2\nu)^2}{2\pi\sigma_y^2} \quad (\text{내부의 경우})$$

여기서 σ_y 는 재료의 항복응력, ν 는 Poisson's ratio, K_{IC} 는 임계 응력확대계수(critical stress intensity factor)이다.

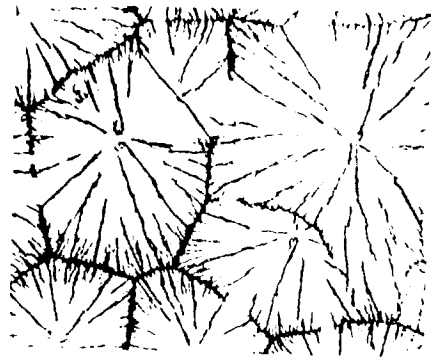


Fig. 24. Cracks in polyethylene directed peripherally in interspherulitic boundaries and radially through spherulites (2).

이러한 균열선단의 소성역을 자세히 관찰하면, 각 크레이즈들은 낮은 온도 크레이즈에 비해 덜 직선적이다. 이것은 결정성 고분자의 미세구조가 크레이즈 형성에 큰 영향을 미침을 나타낸다. 대부분의 크레이즈들은 구정의 경계면 뿐만 아니라 비결정성층을 따라 성장한다(Fig.24). 실제로 이러한 두 장소는 결정성 고분자에서 가장 취약한 부분이다. 앞에서 설명한 것처럼 구정경계면은 러멜러의 짧은 끝부분이나 비결정화된 물질들이 모여있다. 구정의 비결정성층은 결합체인의 영향으로 구정경계면보다는 조금 더 강하다. 그러나, 적어도 미세한 구정들에서는, 위와같은 지역중의 어느 곳에서 형성된 크레이즈는 충분한 강도를 지니고 있으므로 계속 성장이 가능하며 전체적으로 많은 크레이즈들이 발달하여 외부에너지를 흡

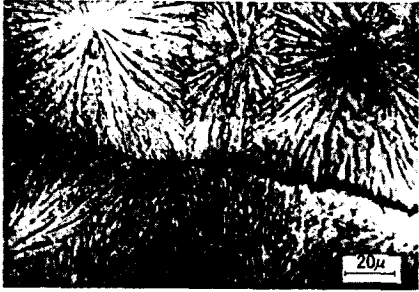


Fig. 25. Development of a crack along spherulitic boundaries (2).

수한다. 크레이즈 두께가 20nm까지 커지면 크레이즈내의 배향된 섬유들은 직경이 200~650nm 정도가 되며 60~70%의 부피를 차지한다. 상온이상에서 형성된 섬유의 직경은 낮은 온도에서 형성된 것보다 약 10배이상 크다. 소성변형지역의 구조는 구정의 크기나 분포에도 영향을 받는다. 극단적인 경우가 Fig.25에 나타나 있다. 큰 구정의 결정성 고분자의 경우에 균열은 구정의 경계면을 따른다. 그러므로 균열선단의 방향은 위치에 따라 외부하중에 대해 수직이 아니고, 80° 정도까지 빗 뻗어간다. 균열은 구정 경계면의 크레이즈나 전단대를 통하여 가장 빠르게 성장한다. 큰 구정 경계면에 있는 크레이즈의 섬유는 미세한 구정에 대한 것과는 약간 차이가 난다. 그들의 밀도는 모재의 10~30%정도이고 섬유의 직경은 200~1500nm이다. 또 섬유 직경은 위치에 따라 차이가 나는데 결절점에서의 직경이 경계면 중앙부분의 것보다 크다. 경계면이 약한 것은 그러한 형태를 얻기까지 필요한 느린 결정화 과정에 연유한다. 첨가제, 불순물, 낮은 분자량의 고분자, 비결정화 체인들이 구정의 성장선단에서 밀려나와 경계면에 모이게 되므로 약해진다. 큰 구정의 경우는 대체로 결정화도가 크므로 전체 부피가 많이 수축되어 경계면을 따라 보이드 형성의 가능성이 더 커진다. 따라서, 균열성장은 저항이 작은 경계면을 따른다. 이와같은 관점에서 볼때 큰 구정을 갖는 polypropylene의 파괴인성 값은 작다. 전자현미경에 의해 파단면을 관찰하면 위의 사실이 확인된다.

미세한 구정은 부드러운 응력백화(stress whitening)을 보여준다. 이 현상은 뾰뾰하게 모여 있는 크레이즈들과 관련된다. 한편 큰 구정의 경우, 소성변형은 오직 경계면에서 발생하고 구정 자체는 거의 변형되지 않는다. 또 파괴 인성의 증가는 분자량을 증가시킴으로써 가능하다. 그 이유는 크레이즈내의 섬유밀도와 구정간의 연결 밀도가 커지기 때문이다. 그러므로 균열의 성장은 구정내외에서 방해받지 않아 미세한 구정뿐만 아니라 큰 구정에서도 파괴인성이 증가된다.

V. 결정성 고분자에 있어서 전단대

고분자 재료에서 전단대 현상

대부분의 비결정성 고분자는 상온의 낮은 변형 속도하에서 파단시까지 상당한 정도의 소성변형을 보인다. 이러한 변형은 불균일하게 즉 시편의 임의의 부분에 집중된다. 재료에 나타나는 변형 형태는 크게 전단항복(shear yielding)과 앞에서 기술한 수직응력항복 즉 크레이즈로 나눌 수 있다. 크레이즈에 비해 전단대에 관한 문헌은 많지 않다. 크레이즈와 전단대는 서로간에 영향을 끼친다. 비결정성 고분자에서 크레이즈들은 전단대를 만날때 성장을 멈춘다. 전단대는 외부 조건에 따라 미세한 전단대로 구성된 확산된 전단변형과 거칠고 큰 전단대로 나타난다(Fig.26). 대체적으로 큰 전단대는 낮은 온도, 큰 변형속도에서 발생한다. 넓게 확산된 전단변형 지역에서 관찰되는 미세한 전단대들은 높은 온도, 낮은 변형속도에서 나타난다. 재료의 역학적 거동에서 취성파괴는 파단까지 흡수하는 외부에너지가 작기때문에 좋지 않다. 이러한 취성파괴가 큰 전단대의 경우에 관찰된다. 반면 연성파괴는 확산된 변형지역과 관련된다. 또 전단대들이 서로 횡단할때 나타나는 현상도 매우 중요하다(결정성 고분자에 대한 전단대의 연구는 미미한 형편이다).

전단 변형지역의 구조

비결정성 고분자에서와 같이 결정성 고분자에서도 T_g 아래에서 압축하중을 가할때 전단대가 발

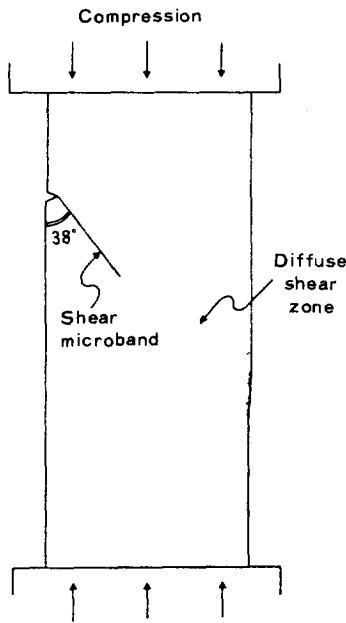


Fig. 26. Drawing illustrating the extent of localised and diffuse shear yielding at the general yield point in a notched bar under uniaxial compression (9).

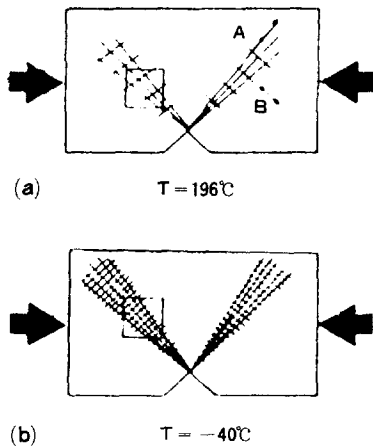


Fig. 27. Structure of the shear zone at various temperatures in PP: a. $T = -196^\circ\text{C}$, two sets of discrete shear band A and B, b. $T = -40^\circ\text{C}$, diffuse shear zone with quasi-homogeneous deformation of spherulites (6).

생하는데 2가지 종류, 즉 종류A, 종류B가 있다 (Fig.2). 전단대의 방향은 압축하중 방향에 대해 $35^\circ \sim 42^\circ$ 방향에서 성장하며 경로는 구정의 경계면을 따르거나 구정 내부로 향한다. 전단대가 발생하는 과정을 보면, 처음에는 짧은 전단대들이 시편에 나타나다가 나중에 노치전단에서 발생한 보다 긴 전단대들과 교차하게 된다. 특히 이러한 교차는 큰 구정을 갖는 시편에서 쉽게 관찰할 수 있다. 한편 외부 전단력 방향에 대해 거의 평행하게 놓여있는 구정경계면에는 전단변형이 집중되기 쉽다. 전단대 두께 $d (\approx 1 \mu\text{m})$ 와 전단대들 간의 교차점들의 변위 또는 전단대와 구정경계면 사이의 변위 X 는 쉽게 측정할 수 있다. 그러므로 하나의 전단대에서 소성변형도 ϵ_i 는 $\epsilon_i = X/d$ ($\epsilon_i \sim 160\%$)로써 계산될 수 있다. 이러한 값은 파단시 외부 변형도 ϵ_f 보다 차수(orders)가 1~2 정도 높다. 정확한 값은 시험 온도에 따라 달라진다. 온도가 높을수록 ϵ_i/ϵ_f 값은 낮아진다. 그러나 전단대들의 밀도는 온도에 따라 증가한다.

시험온도가 T_g 근처에 있게 되면, 개개의 거친 전단대 보다는 넓은 영역에 걸친 전단 변형 지역이 외부응력 방향에 대해 45° 의 각에서 성장한다. 이 변형지역내에 있는 구정은 균일하게 변형된다. 더우기 넓게 확산된 전단변형 지역은 가늘고 섬세한 전단대들로 구성되어 있다. 거친 전단대와 확산된 전단변형 형태중 어느 것이 지배적이라는 조건은 주로 T_g 에 대한 주변온도에 달려 있다. Fig.28은 전단계수(shear modulus) G 와 T/T_g 의 관계를 보여주고 있다. polypropylene이나 PB-1과 같은 결정성 고분자는 T/T_g 의 값이 0.75보다 작을때 크고 거친 전단대가 형성된다. $T/T_g = 0.75$ 부근에서 거친 전단대와 균일한 전단변형 사이의 천이가 나타난다. 물론 이러한 천이는 변형속도에 의존한다. 한편 $T/T_g = 1$ 이상에서는 확산된 전단변형이 지배적이다.

전단대 발생 응력과 파단시 변형도

Fig.29는 여러가지 온도에서 전단대 발생응력 σ_{BI} 와 볼트러스트 경도 Hk 에 재료 종류의 영향력을 나타내고 있다. 미세한 구정을 가진 결정성

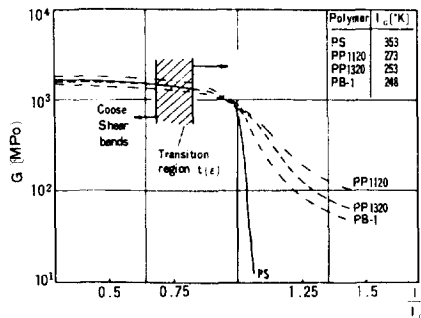


Fig. 28. Shear modulus, G , vs. ratio of undercooling, T/T_g (temperature in Kelvin), for various polymers. The modes of deformation which can predominate under compression are indicated (6).

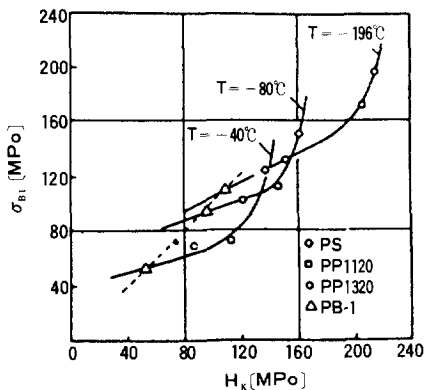


Fig. 29. Correlation between shear band initiation stress, σ_{BI} , and ball thrust hardness, H_k , for various polymers at different temperatures (6).

고분자 polypropylene, PB-1에 대해서 양 성질은 온도가 감소함에 따라 증가한다. 그림에 의하면 PB-1 → PP1320 → PP1120 순으로 증가되고 있다. 양 결과는 재료의 차이에 연관되는데, 아마도 분자체인과 전체 분자형태의 굴곡성에 영향이 있는 것 같다. 여기서 굴곡성이란 소성변형동안 각 분자 세그먼트 또는 결정블록들이 위치에 따라 미끄러질 수 있고 경우에 따라서는 슬립-틸팅(slip-tilting)될 수 있는 가능성의 정도를 나타낸다. 명백히 굴곡성은 전단계수 G 가 낮을수록 커진다. 결정성 고분자에서 굴곡성은 주로 결정화도에 의

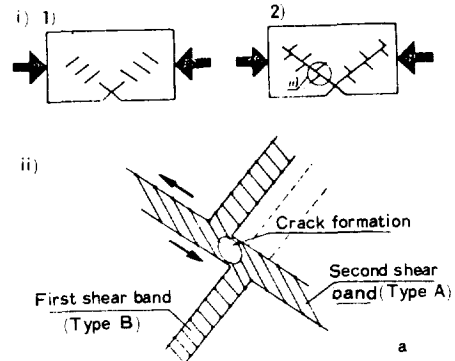


Fig. 30. Mechanism of crack formation at intersections of shear bands: (i) sequence of shear band formation, (ii), chain scission at the intersections (6).

해 영향을 받는다. 결정화도가 높을수록 강성이 커진다. 이 경향은 미세한 구정과 큰 구정에 대한 전단대 발생응력 σ_{BI} 를 비교할때 명백해진다. 보다 느린 결정화 과정때문에 큰 구정은 높은 결정화도를 유지하고 σ_{BI} 가 커진다. 반면 파단시 변형도 ϵ_f 는 결정화도가 클수록 감소한다. 결정화도가 높은 재료에서 전단대가 발생하면 그 이후에 발생하는 변형은 이 전단대에 집중되고, 매우 강성이 큰 주변지역에서 새로운 전단대가 발생할 가능성은 작다. 따라서 발생하는 전단대의 수는 적고 파단시 전체 변형도 ϵ_f 는 작다.

균열발생 기구와 전단대 파괴

각각의 전단대들에 의한 균열발생이 Fig.30에 나타나 있다. 처음에 형성된 전단대 내부의 섬유(그림에서 스케치된 부분)는 다른 전단대와 교차될 때 더욱 늘어난다. 이때 섬유들이 파단되고, 따라서 전단대들의 교차는 균열형성을 위한 핵을 만든다. 교차는 균열형성을 위한 핵을 만든다. 균열이 일단 발생되면, 균열선단은 응력집중원이 되므로 교차된 전단대를 따라 균열이 계속 성장해 간다. 균열의 발생은 서로 평행한 여러 전단대에서 동시에 나타날 수 있다. 이때 종류B의 전단대를 따라 크레이즈가 성장하고 균열이 발생하면 각 전단대의 균열들이 연결된다. 균열의 발생에 대한 전단대의 역할이외에도, 균열의 성장에

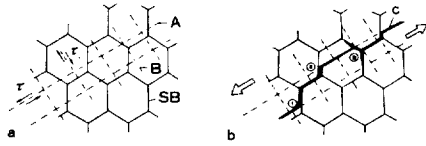


Fig. 31. (a) and (b). Crack initiation as a result of interactions between shear bands (A, B) and coarse spherulite boundaries (SB) : a. before crack initiation (τ = shear stress in the bands) ; b. after crack initiation (c) (6).

대한 구정 경계면의 영향이 고려되어야 한다. 위에서 설명한 것처럼 전단대의 임의의 점에서 발생한 균열이 계속 성장해 나갈때, 처음의 전단대를 따라 인접해 있는 구정 경계면으로 전파되어 간다(Fig.31). 이러한 현상은 큰 구정을 갖는 isotatic PP에서 관찰되는데, 경계면이 전단면에 의해 조그만 각도에서 절단될때 특히 가능하다. 균열의 경로는 전단대의 파괴 역학적 성질과 구정의 경계면 그리고 각 부분의 기하학적 조건에 따라 달라진다. 본래의 평면에서 실제 균열의 경로가 크게 벗어나면, 균열은 인접해 있는 평행한 전단대중의 하나를 따라 성장해 나간다(Fig.31). 전단 평면에서 종류B의 전단대 방향으로 점프가 나타날 수 있는데, 특히 인접한 경계면의 방향이 전단대의 방향과 거의 같을때 일어난다. 이러한 방법으로 위치에 따라 전단변형이 억제될 수 있다. 결과로써 인접한 구정 경계면에서 2차적인 균열이 형성되어 구정내 파괴를 유도할 수 있다.

맺는 말

결정성 고분자 재료의 미시적인 구조와 역학적 거동에 대한 이해는 그 중요성이 매우 크다. 재료설계를 위한 물성 측정에서 뿐만 아니라 디자인된 최종 제품에서 나타나는 여러가지 현상들을 정확히 이해하기 위하여는 재료의 역학적인 거동에 대한 규명이 필수적이라 생각되며 향후 필요성이 크게 부각될 신소재 분야의 개발을 위하여도 매우 중요한 과제라 하겠다. 최근 고분자 물

질의 고결정화를 통한 획기적인 물성 개량을 위한 연구가 활발히 전개되고 있는 것도 이러한 맥락에서 의미있는 일이라 하겠다. 비록 본고가 결정성 고분자의 파괴 거동 분야에 국한되고 본격적인 결정성 고분자의 강인화 기구에 관한 내용에는 미치지 못하였으나 지난 85년 본 학회지를 통하여 소개된 바 있는 비결정성 고분자의 강인화에 관한 내용과 더불어 관련 분야의 연구·개발에 다소나마 기여할 수 있기를 기대해 본다.

참 고 문 헌

1. S. S. Katti and J. M. Schultz, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 1002(1982).
2. N. M. Bikales, "Mechanical Properties of Polymers", Wiley Interscience(1971).
3. J. M. Schultz, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 774(1984).
4. A. E. Zachariades and R. S. Porter, "The Strength and Stiffness of Polymers", Marcel Dekker, Inc., New York and Basel(1983).
5. J. M. Schultz, "Polymer Materials Science", Prentice-Hall, Inc. (1974).
6. H. H. Kausch, "Advances in Polymer Science 52/53-Crazing in Polymers", Springer-Verlag (1983).
7. B. Z. Jang, D. R. Uhlmann and J. B. V. Sande, *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 98(1985).
8. C. S. Lee and M. M. Epstein, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 552(1982).
9. C. B. Bucknall, "Toughened Plastics", Applied Science Publishers, Ltd., London(1977).
10. M. Raab and F. Lednicky, *International Polym. Sci. Tech.*, **8**, 108(1981).
11. H. H. Kausch, J. A. Hassell and R. I. Jaffee, "Deformation and Fracture of High Polymers", Plenum Press(1973).
12. J. C. M. Li, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 750(1984).

13. R. D. Deanin and A.M. Crugnola, "Toughness and Brittleness of Plastics", American Chemical Society(1976).
14. E. V. Antwerpen and D. W. V. Krevelen, *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.*, **10**, 2423 (1972).
15. R. H. Boyd, *Polymer*, **26**, 1123(1985).
16. T. G. Ryan and P. D. Calvert, *Polymer*, **23**, 877(1982).
17. G. Lhymn and J. M. Schultz, *Polym. Composites* , **6**, 87(1985).
18. R. D. Goolsby and A. M. Chatterjee, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 117(1983).
19. E. S. Sherman, *Polym. Eng. Sci.*, **24**,895(1984).
20. S.K. Bhattacharya and N. Brown, *J. Material Science* , **20**, 2767(1985).
21. E. Martuscelli, M. Pracella, and W. P. Yue, *Polymer*, **25**, 1097(1984).
22. R. Alamo, J. G. Fatou and J. Guzman, *Polymer*, **23**, 379(1982).
23. A. L. Chang, R. M. Briber, E. L. Thomas, R. J. Zdrahala and F. E. Critchfield, *Polymer*, **23**, 1060(1982).
24. S. V. Meille, T. Konishi and P. H. Geil, *Polymer* **25**, 773(1984).
25. K. Sehanobish, A. Moet, A. Chudnovsky and P. P. Petro, *J. Materials Science Letters*, **4**, 890(1985).
26. E. Martuscelli, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 563 (1984).
27. E. Passaglis, *Polymer*, **23**, 754(1982).
28. H. Tadokoro, *Polymer*, **25**, 147(1984).
29. P. J. Hendra, J. Vile, H. A. Willis, V. Zichy and M. E. A. Cudby, *Polymer*, **25**, 785(1984).
30. E. Martuselli, F. Riva, C Sellitti and C. Silvestre , *Polymer*, **26**, 270(1985).
31. D. Broek, "Elementary Engineering Fracture Mechanics", Sijthoff & Noordhoff(1978).
32. J. F. Knott, "Fundamentals of Fracture Mechanics ", Butterworths (1973).
33. L. Mascia, "Thermoplastics : Materials Engineering ", Applied Science Publishers (1982).
34. D. C. Bassett, "Principles of Polymer Morphology ", Cambridge University Press (1981).
35. D. C. Basett, "Developments in Crystalline Polymers-1", Applied Science Publishers (1982).