

高分子複合材料의 配向性에 미치는 filler의 效果

(Effect of Filler on Orientation of Polymeric Composite)

任 承 淳*

1. 緒 言

最近의 科學技術의 發展에 寄與, 支持한 energy, 情報, 材料를 3大 基本要素라 부르고 있다. 그 중에서도 材料를 보다 確固한 基本要素로 成立시키기 위한 많은 研究와 努力이 부단하게 경주되어져, 오늘 날에 이르러서는 目的에 適合한 材料를 設計할 수 있는 領域에까지 發展하여 왔다. 여기에서 말하는 材料의 設計란, 使用 目的, 使用 場所에 따라 材料를 選擇하여, 適切한 構造材料, 機能材料를 만들어 내는 材料開發과 그 背景인 素材의 性質을 構造와 關聯지어 研究하는 材料科學과의 兩者에 立脚하는 것임을 뜻한다.

近年, 材料 物性에 對한 要求는 점점 高度化하고 多樣化하여 가는 한편, 省資源의 要請에 依하여 보다 有効한 材料의 活用이 要求되어 지고 있다. 이와같이 相反하는 要求에의 應答 可能한 材料를 開發하는 手段으로서, 2種以上의 性質이 다른 素材를 組合하여 物理的으로도, 化學的으로도 完全히 다른 別個의 相을 形成하므로서 構成 素材의 特性을 相互 補完하여 새롭고 有効한 機能을 갖는 材料를 만들어 내고자하는 複合思想이 태어나게 되었다. 이 複合思想의 歷史는 옛부터 存在하였으나, 현재 일컬어지고 있는 複合材料로서 技術的인 體系가 確立되어진 것은 1940年 後半에 出現한 Glass Fiber Reinforced Plastics(GFRP)이 最初이다. 그리고 GFRP는 近代 複合材料 發展의 문을 열과 동시에,

지금 현재 가장 넓게 實用되고 있는 代表的 複合材料이다. 또 高分子에 直接 分散粒子를 充填하여 押出成形하는 複合材料 製作法이 極히 加工 效率이 높은 方法으로서 確立되어, 分散粒子에 依한 충분한 強化 效果가 있음이 認定되어진 以來, 分散粒子系 複合材料의 研究도^{1~4} 活潑하게 進行되어져 왔다. 그 위에 새로운 纖維로서 Al₂O₃ 單結晶⁵, Boron, Carbon⁶, 炭化 纖維, steel의 各纖維와 有機纖維인 Kevlar-49⁷ 등이 高比 彈性, 高比 強度를 가지며 耐熱性 또한 優秀한 纖維로서 1960年代 後半에 걸쳐 開發되어져, 이들 纖維로 強化한 高分子系 複合材料는 航空機, 宇宙船機體를 비롯하여 넓게 이용되게 되었다. 따라서 이들 纖維強化型, 分散粒子強化型 高分子系 複合材料에 關한 研究는 아주 活潑하여, 例를 들면 彈性率^{8,9,10}, poisson's ratio¹¹, 引張強度¹² 伸度¹³, 應力緩和(stress relaxation) creep,¹⁵ 疲勞¹⁶, 破壞機構^{17,18}, 그리고 動力學¹⁹ 등 넓은 範圍에 걸쳐 理論的 解析 및 實驗的 研究가 行하여져 왔다.

그러나, 이들 大部分은 母體(matrix) 인 高分子가 熱硬化성이거나, 熱可塑性(大部分의 熱可塑性 高分子는 結晶性 高分子이다.) 이더라도 bulk 狀態의 것이었다. 즉, 母體인 高分子가 無配向 狀態에서의 複合材料에 關한 것이었다. 그러나 結晶性 高分子일 경우에는, 延伸하여 分子配向을 부여함으로써, 비로소 高分子 本來의 特有한 力學的 性質이 發揮되게 된다는 것은 잘 알려진 事實이다. 그럼에도 불구하고 現在로서는 配向된 結晶性 高分子를 母體로 하는 複合材料는 實用化되지 않고 있으며, 그에 對한 研究 또한

*韓國化學研究所 (Sang Soon Im, Korea Research Institute of Chemical Technology)

거의 없는 것이 實情이다. 本 總說에서는 高分子系 複合材料의 하나의 可能性을 추구하기 위하여, 結晶性 高分子-유리粒子系에 있어서 延伸性和 配向에 끼치는 filler의 影響과 高分子鎖의 配向測定에 관하여 概略적인 技術을 하겠다.

2. 高分子系 複合材料의 延伸性

高分子系 複合材料에 있어서, 配向高分子를 matrix로 갖는 複合材料를 얻기 위한 製造技術은, 熔融狀態 및 液狀의 高分子와 接着改善을 위해 各種 silane coupling agent로 處理한 filler와 適當한 混合機械를 使用하여 混合한 뒤, 無配向狀態의 film 또는 棒狀으로 成形한 것을 冷延伸 (融點 以下の 溫度에서 行하는 延伸을 意味한다.)하는 方法 뿐이다. 이 延伸에 依하여 matrix인 高分子가 延伸方向에 一軸 配向되어 配向複合材料로 된다. 또 이 延伸은, 高分子 延伸에서 가끔 나타나는 neck를 수반하므로 通常의 表現을 빌리면 necking 延伸이며, necking 延伸이란 大變形 (large deformation)을 뜻한다. 이제까지의 高分子複合系의 strain에 關한 研究로서는, Smith²⁰가 球狀粒子의 packing 狀態를 考慮하여 strain을 filler의 體積分率의 函數로 다음과 같은 式을 提案하였다.

$$\epsilon_c = \epsilon_0(1 - 1.105V_f^{1/3}) \quad (1)$$

여기에서 ϵ_c, ϵ_0 는 複合材料 및 matrix의 strain, V_f 는 filler의 體積分率이다.

또 Narkis와 Nicolais²¹는 Smith의 理論을 SAN (styrene-acrylonitrile)과 glass beads 複合系의 strain 評價에 應用, 檢討하였고 이것은 다시 Nielsen²²에 의하여 보다 넓은 充填濃度範圍까지 擴張, 應用되어 다음의 (2)式과 같이 表現되었다.

$$\epsilon_0 = \epsilon_c / (1 - V_f^{1/3}) \quad (2)$$

그러나, (1), (2)式 모두 strain의 量이 아주 작은 範圍의 것으로서 大變形을 論하기에는 適合치 못하다. 이에 任²³等은 PP/glass particle 複合系의 延伸倍率에 미치는 filler의 影響을 검토하였다. Figure 1이 延伸倍率을 充填率에 대하여 나타낸 것이다. 그림에서 연신배율은 充填量에 따라 單調롭게 減少하여 가는 傾向을 나타내며

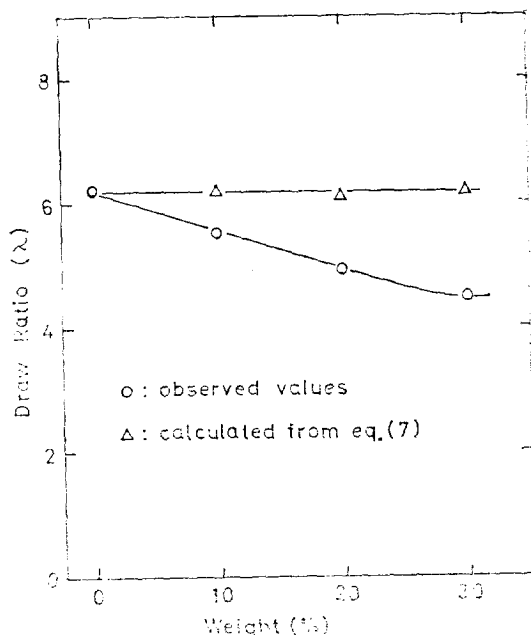


Figure 1. Effect of filler content of draw ratio achieved at necking part of glass filled polypropylene.

이것은 PE/glass beads 複合系에 있어서도 같은 傾向을 나타낸다. necking 延伸試料에 있어서는 matrix인 高分子가 纖維構造로 完全히 變換되어 지는 것이 一般의 으로 알려져 있으므로 延伸은 主로 高分子 成分의 伸張에 依한 것이라 생각할 수 있다. 그러나 filler를 포함하는 系에서는 延伸中, filler의 舉動에 關한 知見을 얻을 수 없으므로 高分子成分에 만 注目하여 延伸率을 推定하는 것은 困難하다. 따라서 Figure 2^{23,45}와 같은 模式的인 model에 따라 展開하여 보기로 한다. A의 部分은 filler에 전혀 影響을 받지 않고, 즉 引張方向에 對하여 試料의 一端에서 他端까지 高分子가 連續된 部分에 對應하는 것이며, B는 理想的으로 引張方向에 對하여 filler와 高分子가 直列配置를 하고 있는 部分이라고 假定한다. A와 B는 filler의 延伸에 依한 高分子成分의 伸張에 對한 2가지의 極端的인 效果에 該當하며, 高分子成分만의 延伸에 依한 塑性的인 strain을 ϵ_p 라 하면, 이것은 試料에 주어진 strain, ϵ_s 각각 다음과 같이 關係가 成立한다.

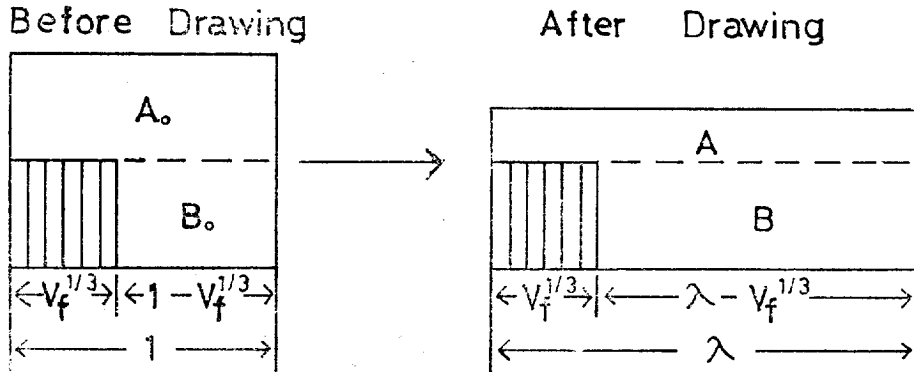


Figure 2. Schematic representation of draw ability in filled system.

$$\epsilon_{pA} = \epsilon_s \quad \text{for A (3)}$$

$$\epsilon_{pB} = \epsilon_s / (1 - V_f^{1/3}) \quad \text{for B (4)}$$

그런데 延伸後의 Figure 2의 B部分을 構成하는 高分子의 量은 延伸前의 B₀에 比하여 增加함을 알 수 있다. 이와 같은 점을 考慮하여, 延伸物의 斷面積分率을 나타내면 다음의 (5), (6)式과 같다.

$$S_A = \frac{1/\lambda - V_f^{2/3}}{1/\lambda} = 1 - V_f^{2/3} \cdot \lambda \quad \text{for A (5)}$$

$$S_B = \frac{V_f^{2/3}}{\{1/(\lambda - V_f^{1/3})\}} = \lambda V_f^{2/3} - V_f \quad \text{for B (6)}$$

여기에서 (5), (6)式으로 주어진 S_A, S_B를 각각 (3), (4)式에 곱하여 合을 求하면 高分子成分의 平均 strain을 얻을 수가 있다.

$$\langle \epsilon_p \rangle = \epsilon_s \cdot \left[1 + \frac{\epsilon_s V_f}{1 - V_f^{1/3}} \right] \quad (7)$$

ε_s에 Figure 1의 값을 넣어, <ε_p>를 計算하여 Figure 1에 △로 表示하였다. 즉, 複合系에 있어서, 高分子成分의 necking 延伸倍率は filler의 存在 有無에 無關係하게 一定值를 取함을 알 수가 있다 (7)式의 結果는 妥當하기는 하지만, 假定에 있어 無理한 點이 있어 構造의인 立場에서는 本質的인 意味는 없다고 생각되나 延伸倍率에 끼치는 filler의 效果에 關한 式으로서는 아주 便利한 것임을 指摘하여 둔다.

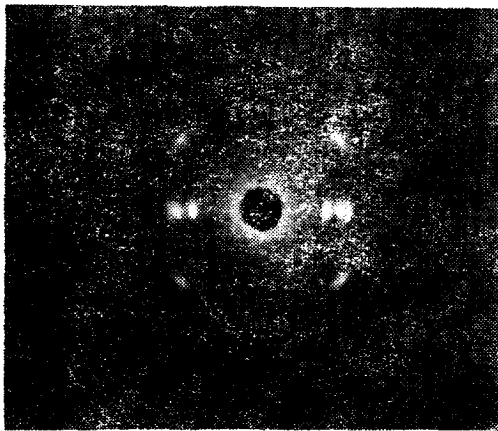
3. 高分子成分의 配向

一般적으로 分子鎖의 配向은 複屈折, 二色性, 赤外二色性, 螢光 그리고 X線等の 여러가지 方法으로 決定지을 수 있다. 그러나 充填試料에 있어서는, 不透明하여 지는등의 材料性格으로 螢光反射法이나 X線回折에 의하는 方法뿐이다.

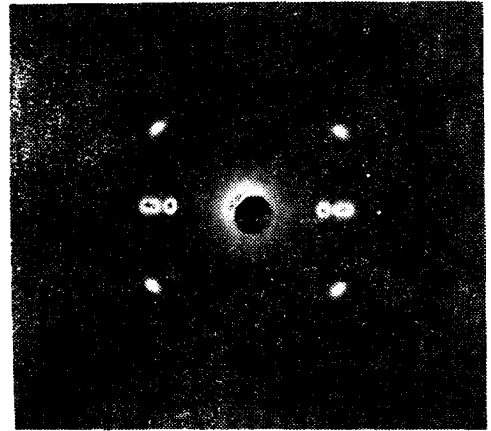
3.1. X線 回折法에 依한 分子配向

X線 測定에서는 結晶領域 즉 Crystallite의 空間的 方位가 決定되어짐으로, 分子鎖 配向뿐이 아니고 任意의 結晶面의 空間的 分布狀態를 測定할 수가 있으며, 最近에는 極點 圖形 (pole figure)도 自動적으로 記錄하는 裝置도 있다. 本 總說에서는 주로 PP에 關하여 論하기로 하고, 보다 一般的인 配向의 表現法과 解析法에 對하여는 Roe^{24~26} 등의 研究를 參照해 주기 바란다.

Figure 3에 it-PP/metallic glass particles 混合系의 典型的인 廣角 X線 回折 寫眞을 나타냈다. 이것은 理學電氣(株)製 封管式 X線 回折裝置 D 3-F에서 Ni filter로 濾過한 Cu-Kα線을 利用하여 撮影한 것인데 (a)는 未充填試料, (b)는 30wt% 充填試料이다. (a)와 (b)는 모두 完全한 纖維配向 pattern을 나타내고 있음을 알 수가 있으나, (b)에서 完全配向 pattern과 더불어 debye



(a) non-filler



(b) 30 wt%

Figure 3. X-ray diffraction photographs for drawn samples of glass filled polypropylene.

(a) non-filler; (b) filled with 30 weight % glass filler.

The draw ratios for these samples are shown in Figure 1

ring이 나타나고 있다. 이는 necking 延伸에 의하여 高分子 成分은 充分히 纖維構造에 移行하고 있으나, 充填試料일 경우에는 無配向인 狀態로 存在하는 部分이 있음을 시사하는 것으로 Figure 1의 結果와 잘 match하고 있다. 이것은 PE/glass beads系에²⁷ 있어서도 同一하게 觀測되어진다. 이와 같은 配向度의 低下를 定量的으로 나타내기 위하여 上記의 裝置로 赤道線으로부터 子午線까지의 方位角方向 90°間을 4~10° 간격으로 半徑方向 (Bragg角 2θ 方向)의 走査를 행하여 單斜晶 PP의 (110) 回折 및 (040) 回折, 2개의 回折面을 利用한 Wilchinsky²⁸가 提案한 다음과 같은 式을 사용하여 結晶 C軸의 配向係數 f_c 를 求한다. it-PP 結晶의 單斜角 β는 99°21'인데, a*, b 및 C軸을 3主軸으로 取하면 一軸 配向係數는 (8), (9)式으로 주어진다.

$$\overline{\cos^2\alpha} = 1 - \frac{(1-2\sin^2\theta_{110})\overline{\cos^2\phi_{040}}}{\sin^2\theta_{040}-\sin^2\theta_{110}} - \frac{(1-2\sin^2\theta_{040})\overline{\cos^2\phi_{110}}}{\sin^2\theta_{040}-\sin^2\theta_{110}} \quad (8)$$

$$f_c = \frac{1}{2}(3\overline{\cos^2\alpha}-1) \quad (9)$$

여기에서 θ_{040} , θ_{110} 는 單斜晶의 (040)面, (110)面의 法線이 b軸과 이루는 角으로, 각각 0°와 72.5°이다.

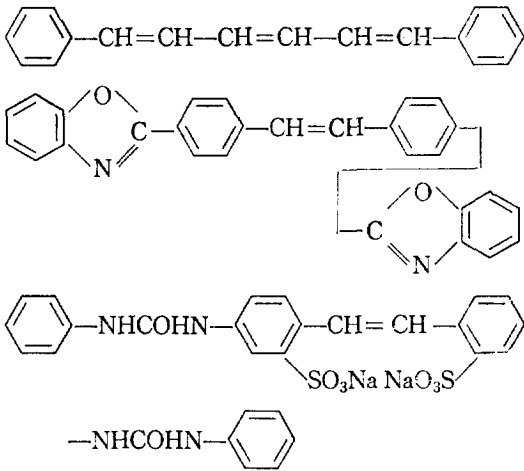
(8), (9)式에 依한 結果의 一例를 表 I에 表示

하여 보면, necking 延伸에 의하여 일어나는 結晶의 配向度는 filler의 充填에 의하여 低下하나, 그 低下는 거의 無視할 수 있을 程度로 작은 것임을 나타낸다.

3. 2. 染料의 螢光二色性

纖維 및 皮膜等 高分子 固體에 있어서 分子配向 舉動을 螢光의 偏光特性으로부터 測定하기 위하여는, 試料中の 高分子鎖가 螢光性基를 갖고 있거나 혹은 分子鎖의 配向을 正確하게 反映할 수 있는 螢光性分子가 試料中에 分散되어져 있는 것이 必要하다. 高分子鎖의 一部에 共役二重結合連鎖 (polyen)를 形成하는 것은 PVC 등의 紫外線照射나 PVA의 熱處理時 發生하는 것으로 알려져 있는데, 이와 같은 Polyene은 螢光性이며, 또 分子鎖에 따라서 그의 吸收와 螢光發光의 電子振動軸을 갖는 것도 있다^{29~32}. 또 stilbene 誘導體가 混入되어진 polyamide 등도 分子軸에 따라 振動軸을 갖는 螢光性高分子이다³³. 非螢光性 高分子 試料에는 다음과 같은 螢光性 分子를 選擇 導入할 수가 있다. 이 때 螢光性分子의 濃度は 10⁻⁶~10⁻⁵mole/l 程度가 適當하다. 또 結晶性 高分子의 試料에 있어서는 이들 螢光性分子는 一般的으로 結晶領域밖에 分散된다고 생각되어지고 있다^{34~37}.

螢光의 偏光成分強度의 角度分布를 測定하는



裝置의 光學系의 一例를 Figure 4에 나타냈다. 光源(S)로부터의 빛은 lens系(L)에 의하여 平行光束으로 되고, 勵起光波長의 單色光 filter (F₁)를 지나, 偏光子(P₁)에 의해 線偏光勵起光으로 되어 試料(O)에 入射한다. 試料가 發生시키는 螢光의 偏光成分은 檢光子를 통하여 測定하는데, 光電子增倍管(MP)의 앞에 勵起光波長의 빛은 차단하고 螢光만을 透過시키는 cut off filter(F₂)를 둔다. P₁과 P₂의 偏光軸을 平行으로 하고 F₁를 直交로 하면 I₁가 측정된다. 角度分布는 試料를 回轉시키면서 回轉角 γ에 對하여 強度를 記錄하므로써 얻을 수 있는데, 3次元의인 配向樣式에 관한 知見을 얻기 위하여서는 Figure. 4에 表示한 바와 같이 試料를 θ만큼 기울인 面內에서 回轉시켜 偏光成分強度의 角度分布를 3次元의으로 測定한다.^{38, 39}

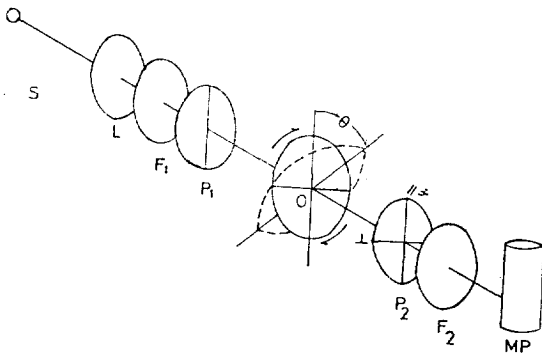


Figure 4. System for testing molecular orientation by fluorescence methods.

偏光螢光強度의 角度分布의 平行成分은 4次的 配向係數와 2次的 配向係數의 函數로서 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$I_{11}(\gamma) = K/35[8P_4(\gamma) \cdot P_4(\theta)A_{400} + 20P_2(\gamma) \cdot P_4(\theta)A_{200} + 7] \quad (10)$$

여기에서 A₄₀₀, A₂₀₀는 각각 다음식과 같다.

$$A_{400} = \frac{1}{8} \{35\overline{\cos^4\theta} - 30\overline{\cos^2\theta} + 3\} \quad (11)$$

$$A_{200} = \frac{1}{2} (\overline{3\cos^2\theta} - 1) \quad (12)$$

단, K; 染料에 依해 決定되는 比例定數, γ; 偏光子와 檢光子의 座標의 回轉角, θ; 分子鎖에 對한 染料의 染着角, θ; 分子鎖의 平均 配向角이다.

高分子 複合系中, PE/glass beads系에 있어서의 filler의 充塡率과 延伸倍率과의 關係⁴⁶를 Figure 5에 PP/metallic glass particle系에 있어서는 necking 延伸試料의 充塡率效果를 Figure 6²³에 표시하였다. 그림에서부터 試料의 配向度는 filler의 充塡에 의하여 크게 影響을 받고 있음을 알며, 즉 filler의 充塡에 따라 分子鎖의 配向度가 顯著하게 低下하는 것을 示唆한다. 이들로 부터 얻어지는 2色比(長軸, 즉 纖維軸方向과 短軸, 즉 纖維軸에 垂直인 方向과의 比)로 分子鎖의 配向係數를 다음과 같이 하여 구할 수 있다. 즉, Figure 6의 偏光螢光強度의 分布曲線은 完全히 配向한 成分 (f=1)과 完全히 random한 無配向 (f=0)의 2개의 成分으로 成立한다고 假定한다면 (10)式的 配向係數에 1과 0을 代入한 것에 對應하며 各各의 分率을 l, m 이라 하면

$$l + m = 1 \quad (13)$$

實測強度의 0°와 90°의 값과 (10)式 및 (13)式으로부터 配向成分의 分率 l을 求할 수가 있다. 이와같이 얻어진 配向成分의 分率 l은 假定에 의하여 非晶域의 分子鎖의 配向係數를 나타내게 된다. PP/metallic glass particle의 例를 結晶의 配向도와 함께 表 1에 표시한다. 이 값은 상당히 낮은 값으로 filler로의 添加에 따라 非晶域 分子鎖의 配向도는 顯著하게 低下됨을 알 수 있다.

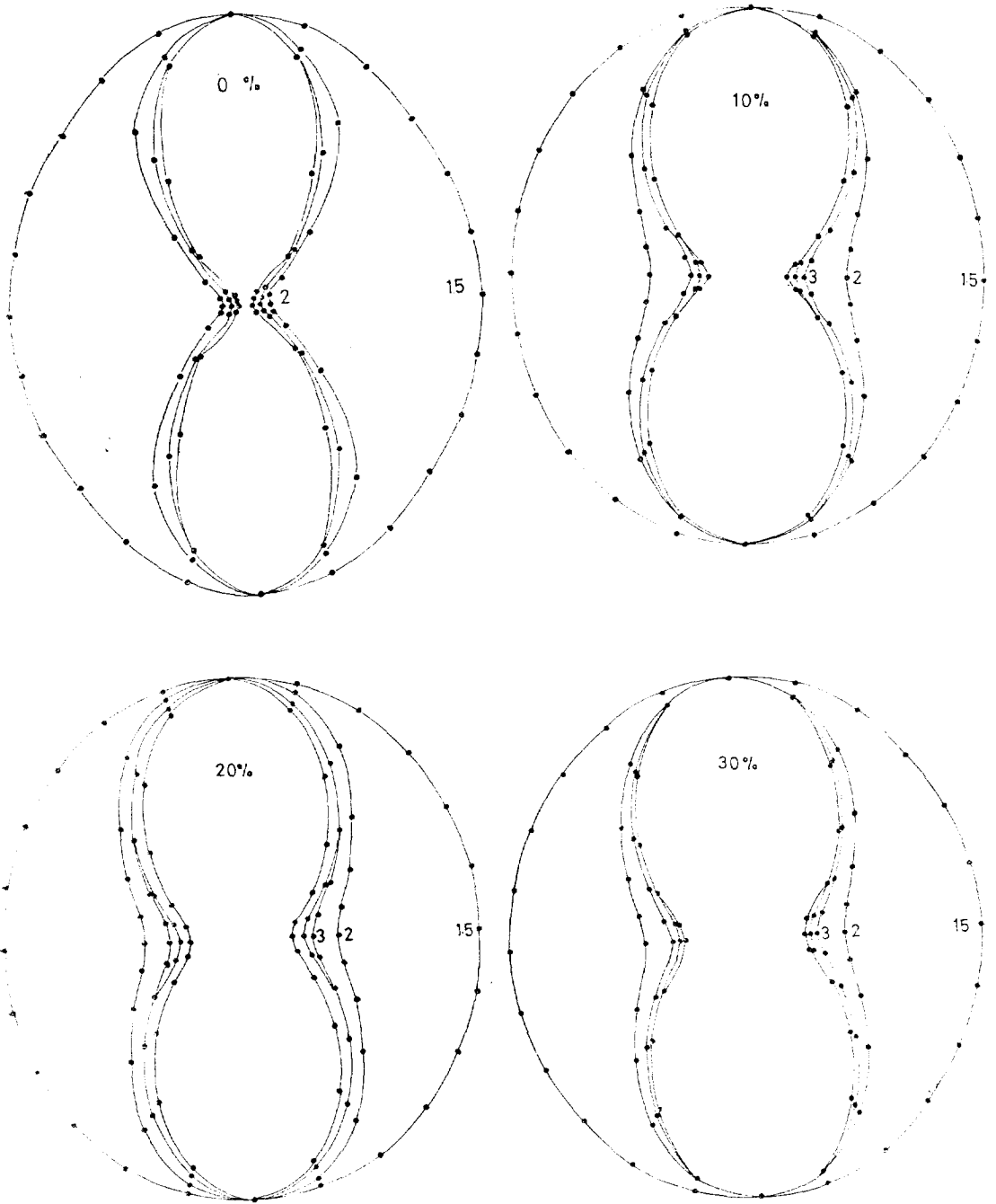


Figure 5. Effect of filler and draw ratios on angular distribution of the parallel component of fluorescence intensity for polyethylene/glass beads composites. Filler contents are indicated by wt %, and draw ratios by numbers.

단지 위와 같은 解析에서는 一般的으로 I 의 값을 낮게 評價하는 傾向이 알려져 있음을 밝혀 둔다.

以上과 같이 filler의 添加에 依한 配向度の 低下는 延伸後도 延伸되지 않고 無配向인 態로 存在하는 高分子 部分이 있음을 시사하고 있으며, 이것은 (1) filler의 存在에 의하여 分子鎖의 配向이 直接的으로 妨害되는 경우와, (2) filler의 界面에 高分子가 吸着되어진 것과 같은, 通常고 무 領域에서 boundary rubber⁴⁰라고 불리우고 있는 高分子 成分이 filler 界面에 形成되어, 그 部分은 延伸되지 않고 無配向狀態로 存在하는 間接的인 効果의 2가지 効果에 의한다고 생각할 수 있다.

4. Boundary region의 評價

3節에서 論한 바와 같은 配向度の 低下는, filler 充塡試料에 있어서 延伸後도 延伸을 받지 않고 存在하는 高分子 部分의 영향이라고 생각하였는데 그 量은 다음과 같이 評價할 수 있다.

(7)式을 變形하여 나타내보면

$$(\epsilon_p/\epsilon_s) - 1 = \frac{V_f'}{1 - V_f'} \quad (14)$$

단, ϵ_p, ϵ_s 는 각각 未充塡, 充塡試料의 延伸에 의한 strain, V_f' 는 延伸後도 延伸되지 않고 남는 高分子 部分 (通常 boundary region이라 한다.) 과 實際로 添加한 filler의 充塡率을 함께 고려한 總積分率이다. (14)式에 의하여 PP/glass particle 系에 있어서의 V_f' 를 充塡量에 對하여 Figure 7에 plot하였다⁴⁵. V_f' 는 充塡量과 더불어 增加하나 Table I의 配向係數와 比較하면 그 量은 아주 적으므로 配向係數로부터 推定되는 無配向分率을 說明하는 것은 困難하다.

또 다른 하나의 評價 方法은 다음과 같다, 結晶性 高分子의 延伸時에 나타나는 大變形過程에서의 necking 現象에 있어서는 引張速度를 無限小로 하여도 一定한 引張應力이 存在하고, 이 以下의 應力에서는 necking은 傳播하지 않는 것이 알려져 있다⁴¹. 이 應力을 飯田⁴²는 necking 延伸에 있어서의 臨界應力이라 칭하고 다음과 같은 式을 提示하고 있다.

Table I. Relation between Filler Contents and Degree of Orientation.
 f_c , Degree of Crystalline Region;
 f_a , Degree of Amorphous Region.

Content (%)	0	10	20	30
Draw ratios	8	7	6.3	5.75
f_c	0.992	0.985	0.980	0.974
R		10	4.875	4.01
f_a	1	0.643	0.408	0.375

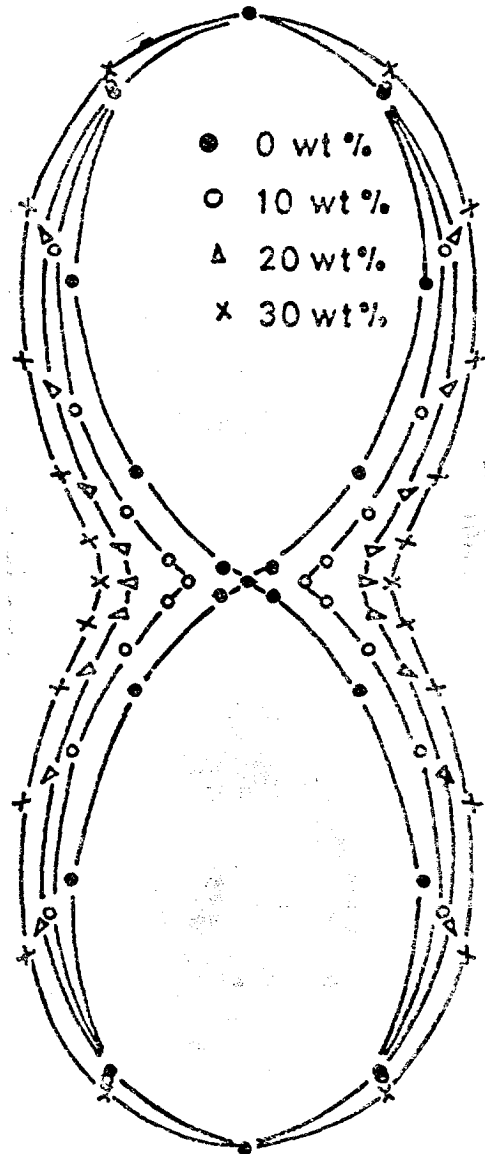


Figure 6. Effect of filler on angular distribution of the parallel component of fluorescence intensity for the drawn composites. (PP/glass particle)
Numbers in wt % show the filler contents.

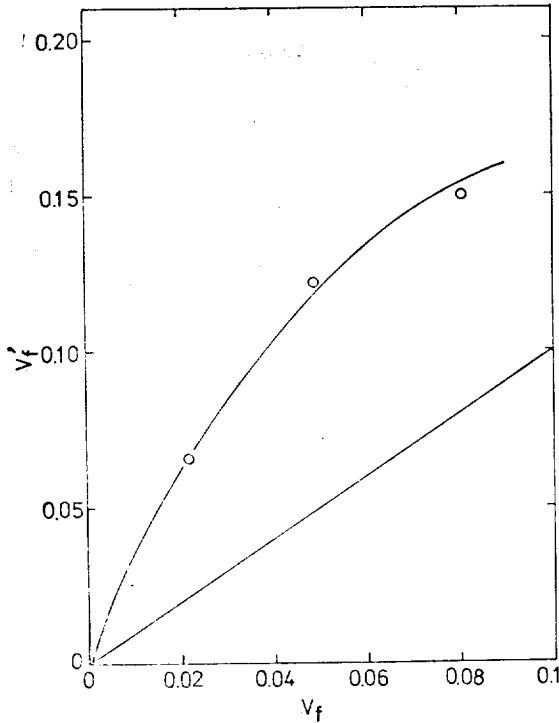


Figure 7. Effect of volume fraction of filler on values of V_f' calculated from eq. (7).

$$\sigma_c = \frac{X_c \cdot (T_m - T) \Delta S_m}{\lambda - 1} \quad (15)$$

여기에서 σ_c 는 臨界 necking 應力, X_c 는 結晶化度, T_m 은 融解溫度, T 는 延伸溫度, ΔS_m 은 融解 entropy, λ 는 固有延伸比이다.

그리고 (15)式的 關係로부터 結晶은 neck 延伸 過程中 破壞되어 一種의 融解過程을 거쳐, 配向 再結晶化 하는 것을 示唆하였다. 充填高分子系에 있어서, X_c 와 ΔS_m 이 變化가 없는 것으로부터^{43,44}(15)式을 使用할 수 있다.

臨界 necking 應力은 necking 應力-引張速度-溫도의 關係에서 引張速度 0에 外插하여 求할 수 있다. 一般的으로 充填率과 함께 necking 應力은 增加한다⁴⁵. 그러나, 充填試料에서는 matrix인 高分子와 함께 filler도 應力을 負擔하므로 이와 같이 하여 얻어진 necking 應力으로부터 filler에 걸리는 應力을 眞正한 necking 應力 σ_c 로서 評價하여야 한다. 그러나 빼어야 할 應力은 filler가 matrix인 高分子中에서 어떠한 分布를 하고 있는 가에 대한 情報도 없고, 그 위에 filler 근방에 있어서의 複雜한 應力分布때문에

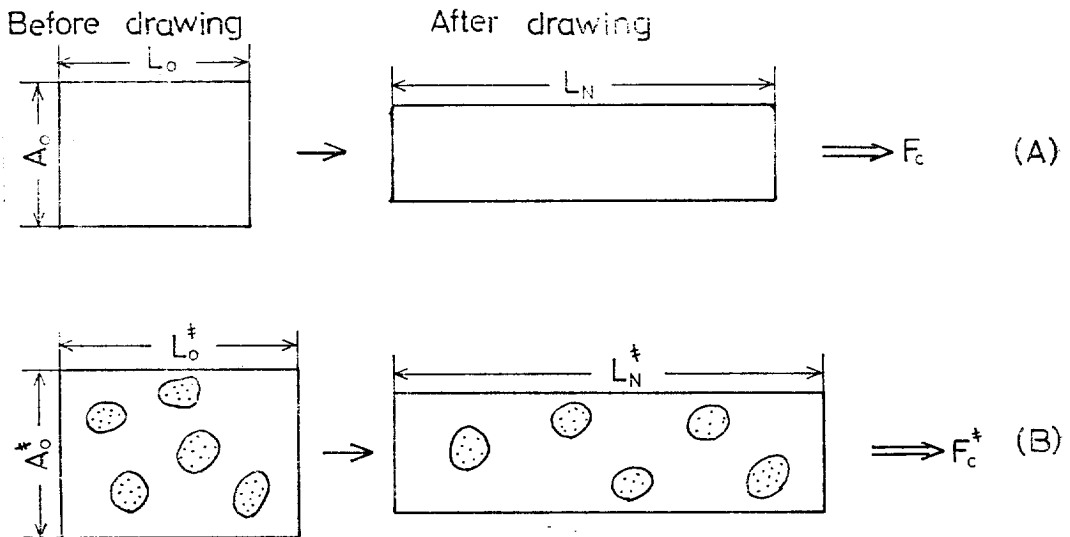


Figure 8. Models for obtaining critical necking stress of composite material. L_0 and L_0^* mean length before drawing. L_N and L_N^* mean length after drawing. A_0 and A_0^* mean surface area before drawing. $*$ indicates composite sample.

Figure 8과 같은 간단한 model 計算에 의하여 決定하기로 한다.

Figure 8의 (A)는 高分子만의(未充填) neck 延伸, (B)는 (A)와 同量의 高分子에 filler를 充填한 試料의 neck 延伸에 있어서의 試料 크기와 그에 加하여진 힘(無限히 늦은 引張速度에 있어서의 힘)을 표시하였다. (A) 및 (B)에 있어서 neck 延伸에 要한 일량을 W 및 W^* 로 하면

$$W = F_c(L_N - L_0) \quad (16)$$

$$W^* = E_c^*(L_N^* - L_0^*) \quad (17)$$

여기서 充填試料의 neck 延伸過程에서는 matrix 인 高分子만 變形하고, filler는 變形되지 않고 變位만 일으킬 뿐이라고 假定하면, 無限히 늦은 引張速度에서는 filler의 變位가 수반하는 摩擦은 無視할 수 있으므로 일은 주로 高分子의 變形에 依한 것으로 同量의 高分子를 포함하는 (A), (B)에 있어서

$$W = W^* \quad (18)$$

의 關係가 成立하게 된다.

여기에서 (A), (B)에 있어 各各 다음과 같은 關係가 있다고 定義하면

$$\sigma_c = F_c/A_0, \quad \sigma_c^* = F_c^*/A_0^* \quad (19)$$

$$\lambda = L_N/L_0, \quad \lambda^* = L_N^*/L_0^* \quad (20)$$

그러면

$$\frac{A_0 L_0}{A_0^* L_0^*} = \frac{V_0}{V_0^*} = \frac{V_0}{V_0 + V_{f0}} = V_p = 1 - V_f \quad (21)$$

단, W 는 일량, F_c 는 neck 延伸時의 張力의 臨界值, L_0, A_0 는 各各 延伸前의 試料長과 斷面積, L_N 은 neck 延伸後의 試料長, σ_c 는 高分子만의 臨界 necking 應力, λ 는 高分子만의 neck 延伸比, V_0 는 高分子의 體積, V_{f0} 는 filler의 體積이다. 또 V_p, V_f 는 充填試料에 있어서의 高分子와 filler의 體積分率이다. 各文字의 *표는 充填試料를 意味한다.

(15)式과 (16)~(21)式을 組合하여 定理하면 (22)式이 얻어진다.

$$\sigma_c^* = \sigma_c \cdot \frac{\lambda - 1}{\lambda^* - 1} \cdot (1 - V_f) \quad (22)$$

(22)式을 變形하면 다음의 (23)式과 같다.

$$V_f = 1 - [(\sigma_c^*/\sigma_c) / \{(\lambda - 1)/(\lambda^* - 1)\}] \quad (23)$$

(23)式에 PP/metallic glass particle 複合系에 있어서의 測定值 $\sigma_c^*, \sigma_c, \lambda^*, \lambda$ 를 넣어, 延伸後도 無配向인 高分子 부분과 filler 充填量과의 合인 V_f' 를 얻을 수 있다. 이것을 filler 充填率에 대하여 plot한 것이 Figure 9이다⁴⁵. Figure 7의 結果와 同一하게 充填量과 더불어 增大하여 간다.

이와 같이 전혀 다른 手法으로 결정한 filler 界面에 吸着되어 延伸에 寄與하지 않고 남는 高分子의 量이 거의 같은 값을 취하는 것은, 위와같은 解析이 正當함을 뜻한다.

5. 問題點과 結言

以上에서 간단하게 高分子複合系의 配向特性에 關한 filler의 影響에 대하여 기술하여 보았다.

一般적으로 結晶域, 非晶域의 配向度는 filler의 添加에 의하여 低下하나, 結晶域의 配向도에 비하여 非晶域의 配向도가 보다 크게 低下한다. 이는 잘 알려진 바와같이 結晶性 高分子의 彈性

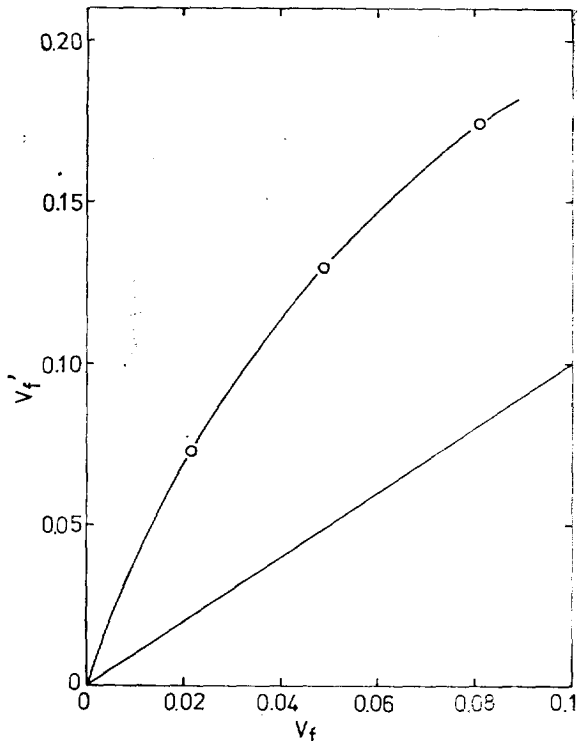


Figure 9. Effect of volume fraction of filler on values of V_f' calculated from eq. (23).

率이 結晶域의 配向度에 비하여 非晶域의 配向度에 크게 依存한다는 사실을 생각하여 볼 때, 一軸配向高分子 複合材料의 物性を 低下시키는 原因으로 된다. 이러한 製造上의 문제, 즉 複合材料의 延伸過程에서는 延伸方向에 따른 內部表面이 filler에 依하여 形成되고, 또 分子鎖의 配向뿐이 아니고 fibril 化등의 문제를 解決하는 製造方法의 開發이 必要하다. 이러한 製造法의 改善을 爲하여는, 基礎的인 情報임에도 불구하고 밝혀지지 않은 filler의 分散分布狀態, matrix와의 接着機構, 延伸時 filler의 舉動, filler 界面에서의 應力分布와 boundary region의 量등에 關한 研究가 必要하다.

또 이와 같은 一軸配向高分子 複合材料의 用途 및 工業的인 意味에 關한 研究도 아울러 行하여져야만 한다.

引用文獻

1. H. L. Cox, *Brit. J. Appl. Phys.*, **3**, 72 (1952).
2. A. Kelly, W.P. Tyson, *High Strength Materials*, John Wiley and Sons, 578 (1965).
3. T. Hayashi, *Proc. Inter. Symposium on Space Tech. and Sci. Tokyo* 683 (1963).
4. 福田, 河田, 東京大學宇宙航空研究所報告 **10**, 471 (1974).
5. S. S. Brenner, *J. Appl. Phys.*, **27**, 1484 (1956).
6. K. Kawamura and G. M. Jenkins, *J. Mater. Sci.*, **5**, 262 (1970).
7. 梶原: 日本複合材料學會誌, **3** 85 (1977).
8. Z. Hashin and B. W. Rosen, *J. Appl. Mech.*, **223** (1964).
9. B. Paul, *Trans. of AIME.*, **218**, 36 (1960).
10. S. Boucher, *J. Comp. Mater.*, **8**, 82, (1974).
11. 赤坂, 加部, 日本複合材料學會誌, **3**, 76 (1977).
12. H. Alter, *J. Appl. Poly. Sci.*, **9**, 1525 (1965).
13. Farris, *J. Appl. Poly. Sci.*, **8**, 25 (1964).
14. L. E. Nielsen and T. B. Lewis, *J. Poly. Sci.*, **7**, 1705 (1969).
15. K. C. Rusch, *Poly. Eng. Sci.*, **11**, 211 (1971).
16. E. Hagerup, *J. Appl. Poly. Sci.*, **7**, 1093 (1963).
17. M. Fila et al, *J. Mater. Sci.*, **7**, 983 (1972).
18. J. O. Outwater and M. C. Murphy, *Modern Plastics*, 160 (1973).
19. T. Hirai and D. E. Klin, *J. Comp. Mater.*, **7**, 160, (1973).
20. T. L. Smith, *Trans. Soc. Rheol.*, **3**, 113 (1959).
21. N. Narkis and L. Nicholais, *J. Appl. Poly. Sci.*, **15**, 469 (1971).
22. L. E. Nielsen, *J. Appl. Poly. Sci.*, **10**, 97 (1966).
23. 任承淳, 宮坂 啓象, 石川 欣造, 高分子 論文集, **33**, 463 (1976).
24. R. J. Roe, *J. Appl. Phys.*, **36**, 2024 (1965).
25. 高原弘和, 河合弘迪, 纖維學誌, **21**, S 120 (1965), S 177 (1965).
26. 河合弘迪, 野村春治, 高分子, **15**, 889 (1966).
27. 任承淳, 未發表 data.
28. Z. W. Wilchinsky, *J. Appl. Phys.*, **31**, 1969 (1960).
29. Y. Nishijima, M. Umegae, *Repts. Progr. Poly. Phys. Japan.*, **9**, 497 (1966).
30. Y. Nishijima, S. Oku, *Repts. Progr. Poly. Phys. Japan.*, **9**, 501 (1966).
31. Y. Nishijima, M. Yano, *Repts. Progr. Poly. Phys. Japan.*, **10**, 469 (1967).
32. M. Yamamoto, Y. Nishijima, *Repts. Progr. Poly. Phys. Japan.*, **11**, 499 (1968).
33. 關 淳次, 纖維學會誌, **24**, 555 (1968).
34. Y. Nishijima, Y. Onogi, *Repts. Progr. Poly. Phys. Japan.*, **11**, 407 (1968).

35. Y. Nishijima, Y. Onogi, *Repts. Progr. Poly. Phys. Japan.*, **11**, 411 (1968).
36. R. Yamazaki, Onogi, *Repts. Progr. Poly. Japan.*, **11**, 415 (1968).
37. R. Yamazaki, Y. Nishijima, *Repts. Progr. Poly. Phys., Japan.*, **12**, 439 (1969).
38. T. Fujimoto, Y. Nishijima *Repts. Progr. Poly. Phys. Japan.*, **9**, 457 (1966).
39. T. Asai, Y. Nishijima, *Repts. Progr. Poly. Phys. Japan.*, **11**, 391 (1968).
40. G. Kraus, Reinforcement elastomers, Chap. 4, Intersci. Publ., New York, (1965).
41. Y. Wada, *J. Appl. Poly. Sci.*, **15**, 183 (1971).
42. 飯田昌造, 坂見 宏, 高分子論集, **34**, 75 (1977).
43. 黒田敏彦, 福井節也, 高分子學會豫稿集, **25**, 885 (1976).
44. A. Sh. Goikman, NoI. Shat, *Vysokomol. Soyed. A13.*, No. 8 1844 (1971).
45. 任 承淳, 東京工業大學 博士論文 Ch. 3 (1978).
46. 任 承淳, 住田雅夫, 宮坂啓象, 石川欣造, 纖維學會秋季研究發表講演要旨集 77 (1974).