

플라스틱의 강인화 기구 - I. 비결정성 플라스틱

Toughening Mechanism of Plastics - I. Noncrystalline Plastics

이상순*·정규상*·여종기*

1. 서 론

고분자 물질의 강인화(toughening)는 오랜 관심사이며 최근에 이르기까지 활발한 연구가 진행되고 있는 주제이다. 왜냐하면 강인성(toughness)은 때로 재료의 선택과정에서 결정적인 인자가 되기 때문이다. 플라스틱의 강인성을 개선하는 방안으로는 그래프트공중합, 블록공중합, mechanical blending 등의 기술을 통한 rubber-modified 플라스틱의 설계가 주류를 이루고, 현재 이러한 기술을 통하여 실용화 되어 있는 것들로서는 PVC, PMMA, PC, Polysulfone, PPO, Epoxy 수지, PP, Nylon, PBT 등에 이르기까지 매우 다양하다. 이러한 rubber-modified 플라스틱의 강인성기구(toughening mechanism)를 규명하는데 있어서 크레이징(crazing)과 전단항복(shear yielding)의 현상에 대한 개념의 파악이 매우 중요하다. 크레이징과 전단항복은 외부에서 가해지는 응력(stress)에 의해 재료가 큰 변형을 일으킬때 나타나는 항복현상으로, 대부분의 경우에는 이러한 두 기구중의 하나가 지배적으로 작용하지만, 특별한 경우에는 두 기구가 거의 동등한 수준으로 동시에 발생하기도 한다.

본고에서는 rubber-modified 플라스틱의 강인성기구를 크레이즈(craze), 전단대(shear band)

의 현상과 관련지어 개괄적으로 설명하고자 한다. 고무(rubber)가 혼합된 고분자 재료의 여러가지 특성 즉, 뛰어난 강인성, 큰 신장률(elongation), 응력-백화(stress-whitening) 현상 그리고 네킹(necking) 현상등이 왜 발생하는가를 살펴보고, 강인성의 크기에 영향을 주는 인자들에 대해서 기술하고자 한다.

본 총설의 구성은 편의상 다음과 같이 분류된다. 우선 모재(matrix)에 분산되어 있는 고무입자 주변의 응력 상태를 조사하여 고무입자와 재료의 항복 사이의 관계를 알아 보고(2장), 크레이징과 전단항복에 대하여 간단하게 서술하였다(3장). 다음으로 강인성에 대한 이론들을 살펴봄으로써 이 분야의 연구가 진전되어 온 과정을 더듬어 보고 강인성의 기구가 어떻게 이루어지는가를 알아 보았다(4장). 5장에서는 강인성에 영향을 주는 인자를 항목별로 분류하여 각각에 대해 설명하였는데 재료나 시험조건 등에 따라 크레이징과 전단항복의 상대적인 기여도가 어떻게 변하는가를 기술하였다. 끝으로 6장에서는 강인성 연구에 큰 도움이 되는 몇 가지 기법을 소개하였다.

2. 고무입자 주변의 응력상태

rubber-modified 고분자의 변형거동을 이해하기 위해서는 우선 모재에 분산되어 있는 고무

* (주) 럭키 중앙연구소 고분자연구부(Sang Soon Lee, Kyu Sang Jung, and Jong Kee Yeo, Polymer Dept., Lucky Central Research Institute, Dae-jeon 300-31, Korea)

입자 주변의 응력상태를 알아보는 것이 필요하다. 고무입자는 모재보다 낮은 전단탄성계수를 갖기 때문에 응력집중원(stress concentrator)으로서 작용하게 된다. 즉 고무입자 주변은 매우 높은 응력상태에 있게 된다. 따라서 크레이징이나 전단항복 등이 고무입자와 모재 경계면에서 쉽게 발생하여 성장해 나간다. 그러나 고무입자 주변의 응력상태를 이론적으로 밝히는 일은 두가지 난제가 있어 용이하지 않다.

첫째, 고무입자는 대부분의 경우에 있어서 복잡한 구조를 지니고 있고 형태도 매우 다양하며, 모재내에서 고무입자의 탄성계수 값이 불명확하다.

둘째, 모재내에 널리 분포되어 있기 때문에 각 입자에서 발생하는 응력상태가 이웃하는 입자들의 것과 중첩되므로 매우 복잡한 형태를 취한다.

J. N. Goodier는 rubber-modified 플라스틱에 대한 가장 단순한 모델로서 다음과 같은 가정을 세워 이론적인 해석을 하였다¹. 가정,

- a) 모재는 등방성(isotropic)이다.
- b) 고무입자는 균일(homogeneous)하고 등방성이다.
- c) 고무입자와 모재간의 결합은 완전하다.

위와같은 가정아래 고무입자 주변의 응력상태는 다음과 같이 표현 되었다.

Goodier의 방정식

$$\sigma_{rr} = 2G_m \left(\frac{2A}{r^3} - \frac{2\nu_m C}{(1-2\nu_m)r^3} + \frac{12B}{r^5} + \left[-\frac{2(5-\nu_m)C}{(1-2\nu_m)r^3} + \frac{36B}{r^5} \right] \cos 2\theta \right)$$

$$\sigma_{\theta\theta} = 2G_m \left(-\frac{A}{r^3} - \frac{2\nu_m C}{(1-2\nu_m)r^3} - \frac{3B}{r^5} + \left[\frac{C}{r^3} - \frac{21B}{r^5} \right] \cos 2\theta \right)$$

$$\sigma_{\psi\psi} = 2G_m \left(-\frac{A}{r^3} - \frac{2(1-\nu_m)C}{(1-2\nu_m)r^3} - \frac{9B}{r^5} + \left[\frac{3C}{r^3} - \frac{15B}{r^5} \right] \cos 2\theta \right)$$

$$\sigma_{r\theta} = 2G_m \left(-\frac{2(1+\nu_m)C}{(1-2\nu_m)r^3} + \frac{24B}{r^5} \right) \sin 2\theta$$

여기서,

$$\frac{A}{R^3} = \frac{\sigma}{4G_m} \left\{ \frac{\left[(1-\nu_m) \left(\frac{1+\nu_i}{1+\nu_m} \right) - \nu_i \right] G_i - (1-2\nu_i) G_m}{(1-2\nu_i) 2G_m + (1+\nu_i) G_i} \right\} - \frac{\sigma D \left[(1-2\nu_m)(6-5\nu_m) 2G_m + (3+19\nu_i-20\nu_m\nu_i) G_i \right]}{(1-2\nu_i) 2G_m + (1+\nu_i) G_i}$$

$$B = \sigma R^5 D$$

$$C = 5\sigma R^3 D (1-2\nu_m)$$

$$D = \frac{G_m - G_i}{8G_m \left[(7-5\nu_m) G_m + (8-10\nu_m) G_i \right]}$$

$\sigma_{rr}, \sigma_{\theta\theta}, \sigma_{\psi\psi}$: 수직응력(normal stress)

$\sigma_{r\theta}$: 전단응력(shear stress)

G_m : 모재(matrix)의 전단 탄성계수

G_i : 고무입자의 전단 탄성계수

ν_m : 모재의 포아송의 비(poisson's ratio)

ν_i : 고무입자의 포아송의 비.

(Goodier의 방정식은 Fig. 1에 표시한 바와 같은 구좌표계(spherical polar coordinate)를 사용함) Goodier의 방정식에 의하면 최대응력은 고무입자의 적도 즉, $r=R$, $\theta=90^\circ$ 에서 발생한

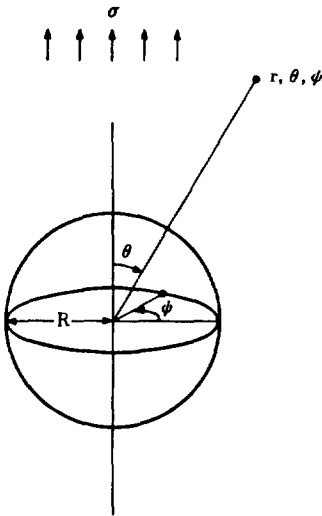


Fig. 1. Spherical polar coordinates used by Goodier.

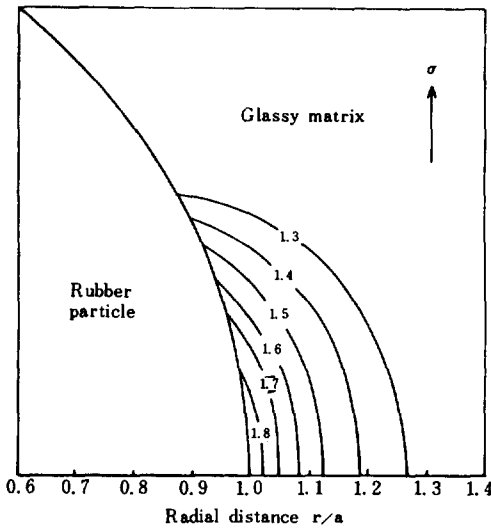


Fig. 2. Contour map showing stress concentrations, calculated using Goodier's equations, near the equator of an isolated rubber particle under uniaxial tension.

다. Fig. 2는 응력집중 상태를 표시한 것이다. (그림에서 숫자는 입자 주위의 최대 응력과 외부 응력의 비를 나타냄). Fig. 2에 나타난 바와 같이 응력의 크기는 입자 표면으로부터의 거리에 따라 급격히 저하되며, 입자 표면에서의 응력이 매우 크기 때문에 크레이즈나 전단대가 입자와 모재의 경계면에서 용이하게 발생한다. 말하자면 강인성을 증가시킬 목적으로 모재에 분산시키고 고무입자가 모재의 큰 변형거동, 즉 크레이즈나 전단대를 쉽게 유발시키는 결과를 가져오는데 강인성 기구는 이러한 관점에서 이해되어야 한다.

3. 크레이즈와 전단대^{2~11}

재료의 내부나 표면에 존재하는 결함(flaws, microvoids, microcracks 등) 또는 응력집중을 야기시킬 수 있는 여러 요인에 의하여 응력이 충분히 커지면 재료는 항복점(yield point)에 도달하게 된다. 항복 형태는 수직응력항복(Fig. 3-a)과 전단항복(Fig. 3-b) 두가지가 있는데, 항복이 발생하면 사슬 세그먼트(chain segments)의 집단유동이 일어나 사슬의 구조가 변한다.

Fig. 4와 같이 인장응력 σ_0 가 시편에 작용하면 수직단면 $0-0'$ 에 대해 각 θ 를 이루는 A-A' 단면 위의 응력상태는 다음과 같이 표시된다.¹²

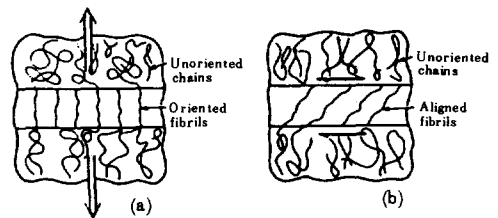


Fig. 3. Schema showing the two modes of yielding in glassy polymers : (a) Normal stress yielding (b) Shear yielding (from ref. 2)

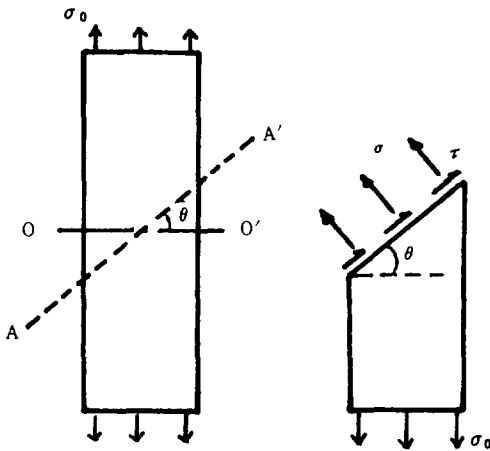


Fig. 4. Stress components acting on A-A' face.

수직응력

$$\sigma(\theta) = \frac{\sigma_0}{2}(1 + \cos 2\theta)$$

$$\text{전단응력 } \tau(\theta) = -\frac{\sigma_0}{2} \sin 2\theta$$

(σ 는 A-A'면에 수직으로 작용하는 응력
 τ 는 A-A'면에 평행으로 작용하는 응력)
 윗식에서 $\theta=0$ 일때 즉, 인장응력축에 수직인 단면에서 수직응력이 최대이며 그 값은 $\sigma = \sigma_{max} = \sigma_0$ 이다. 또 전단응력은 $\theta=45^\circ$ 즉 인장응력축에 대해 45° 인 단면에서 최대이며 $\tau_{max} = \frac{\sigma_0}{2}$ 가 된다.

시편에 인장응력이 작용하면 수직응력이 최대인 면, 즉 인장응력방향에 수직인 평면에 자그마한 동공들이 발생하는데 금속의 경우처럼 동공들이 합체되어 곧바로 균열(crack)이 형성되는 것이 아니고, 인장응력축 방향으로 배향된 가는섬유(fibrill)가 보이드(void)의 양면에 연결되어 보이드가 넓어지는 것을 막는다(Fig. 5). 이와같이 보이드들과 배향된 가는섬유(약 $10\sim 40\mu m$ 의 직경)로 구성된 망상구조(network structure)를 크레이즈라 부르는데, 두께는 약 $0.1\sim 1.0\mu m$ 이며 정교한 크레이즈의 선단은 두께가 약 10 nm 일때도 있다.

한편 전단응력은 인장응력축에 45° 되는 평면

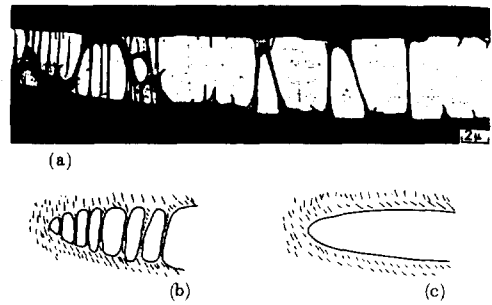


Fig. 5. Schematic difference between a crack and a craze.

(a) Failure along the craze interface. The crack has propagated alternatively along the two interfaces.

(b) craze

(c) crack (from ref. 6)

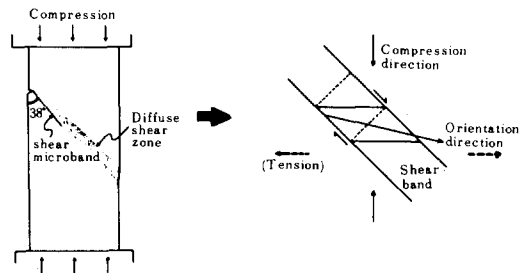


Fig. 6. (a) Drawing illustrating the extent of localized and diffuse shear yielding at the general yield point in a notched bar of polystyrene under uniaxial compression.

(b) Relationship between compression (or tension) direction, direction of molecular orientation and angle of shear band of a glassy polymer.

에서 최대이므로 45° 방향으로 전단대가 발생하게 되나, 전단대가 발생하면 선단부분이 이방성을 가지게 되고 미소한 부피 변화가 수반되므로 실제로는 $38^\circ\sim 45^\circ$ 방향으로 성장하여 나가는데, 전단대 내부에는 인장응력축에 거의 근사한 방향으로 분자배향이 발생한다(Fig. 6). 그리고 전단대의 두께는 보통 $1\mu m$ 정도이나, 온도, 변형률(strain rate), 열이력(thermal history :

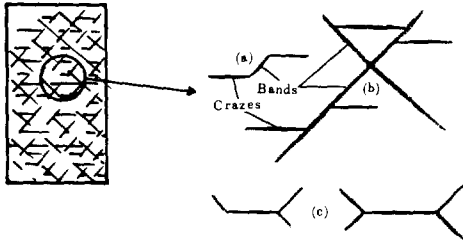


Fig. 7. Schema showing interactions of crazes with shear bands (from ref. 2).

quenching, annealing), 분자량 등에 따라 전단대는 큰 두께를 갖는 전단변형으로 확산(diffuse shear zone)될 수 있으며 그때의 성장방향은 응력축에 대해 45° 방향을 갖는다.

재료의 조성이나 응력의 상태에 따라 크레이즈와 전단대가 동시에 발생할 수 있고, 그들 사이의 상호작용도 가능하다¹. 즉, 크레이즈가 인접해 있는 전단대를 만나게 되면, 전단대 내의 분자 배향성 때문에 크레이즈는 성장을 멈추게 된다. 또, 크레이즈 선단은 높은 응력상태에 있기 때문에 전단대가 크레이즈 선단에서 형성될 수 있는데 이러한 경우에도 크레이즈는 성장을 멈추게 된다(Fig. 7).

이러한 상호 작용에 영향을 미치는 인자로는 응력의 상태 및 크기, 온도, 변형률 등이 있다.

4. 강인성 기구에 대한 이론들

강인성 이론은 강인화된 플라스틱에서 발생하는 다음과 같은 몇 가지 현상을 설명할 수 있어야 한다.

- 1) 항복 현상
- 2) 큰 인장신장률
- 3) 큰 충격강도
- 4) 응력-백화(stress-whitening) 현상
- 5) 넥킹(necking) 현상

초기의 강인성 이론들은 고무입자가 에너지를 흡수함으로써 강인성이 증가된다고 보았다. 이러한 생각을 구체화 한 사람은 E. H. Merz인데 그에 의하면 고무입자는 모재보다 신장률이 크

기때문에 균열의 전파시에 에너지의 대부분을 입자들이 흡수하고, 균열의 양면을 잇는 입자들은 균열의 성장을 멈추게 하여 균열의 길이가 임계치 이하로 유지되게 함으로써 재료의 강인성이 개선된다고 주장하였다¹³. 그러나 후에 Newman과 stella 등에 의하여 Merz의 논리는 잘못임이 입증되었다¹⁴. 그들에 의하면, 고무입자는 모재내에서 응력집중원으로 작용하여 모재의 항복을 유발시키므로, 모재가 항복되는 과정에서 외부 에너지의 대부분이 흡수되고 고무입자는 소량의 에너지만을 흡수한다.

Kambour, Bucknall, Smith 등은 변형된 고분자에서 관찰되는 응력-백화현상을 크레이징과 연관시킨 최초의 사람들이다. 재료의 전반에 걸쳐 분산 되어있는 고무입자들 주변에서 발생한 크레이즈들은 성장하는 과정에서 외부 에너지를 흡수하므로 강인성이 증가된다는 이른바 'MULTIPLE CRAZING 이론'을 주장하였다. 고무입자는 크레이즈들의 발생을 용이하게 할 뿐만 아니라, 크레이즈가 인접한 고무입자를 만나면 고무입자는 크레이즈 선단 부분의 응력을 흡수하므로 크레이즈 선단의 응력은 임계치 이하로 낮아져 성장을 멈춘다. 이러한 과정을 통하여 크레이즈의 크기는 임계치 이하를 유지하게 되고, 또 크레이즈들은 재료의 전반에 걸쳐 발생하므로 변형에너지밀도(strain energy density)가 매우 커져 파괴인성(fracture toughness)이 증가된다. 고무입자가 아닌 유리구슬(glass bead)의 경우에도 모재와의 탄성계수 차이로 인해 응력집중원이 되므로 크레이즈들의 발생이 용이하며, 응력-백화현상도 관찰된다. 그러나 실제로 유리구슬이 분산된 플라스틱의 강인성은 별로 크지 않다. 유리구슬은 크레이즈들의 발생을 용이하게 할 수는 있지만 구슬 자체의 큰 탄성계수로 인해 크레이즈 선단의 높은 응력을 완화시키지 못한다. 따라서 한번 발생한 크레이즈는 아무런 제한없이 계속 성장하여 균열(crack)로 변하고 결국 파단(fracture)에 이르게 된다. 이러한 관점에서 강인성은 크레

이징의 발생정도에 의존하는 것이 아니라 발생한 크레이즈의 크기를 임계치 이하로 유지시킬 수 있는 능력에 크게 좌우된다는 것을 알 수 있다. 이와같은 과정을 살펴볼때 고무입자의 크기나 양은 재료의 강인성에 매우 중요한 인자가 된다.

전단항복은 연성(ductile)의 고분자에서 관찰된 강인성 증가의 원인이다. polycarbonate 같은 연성의 고분자에서 일어나는 외부에너지 흡수과정은 앞에서 말한 전단대에 의해 이루어진다. Newman과 Strella¹⁴⁻¹⁵ 등은 ABS에 대한 인장시험후에 광학현미경을 통하여 고무입자의 비틀림(distortion)을 관찰한 후, 강인성기구가 전단항복에 의해 주도될 가능성을 시사하였다. 그러나 전단항복으로는 응력-백화, 밀도변화를 설명할 수가 없기 때문에 강인성이 전단항복에만 의존한다는 이론은 수정되어야 했다. 가장 합리적이고 타당한 이론은 강인성이 크레이징과 전단항복의 두 기구에 의해 복합적으로 결정된다는 것이다. 즉 모든 강인성기구는 크레이징과 전단항복의 기여도의 차이에 따라 설명될 수 있다. 예를들어 HIPS (high impact polystyrene)와 같이 모재가 취성(brittle)이면 강인성기구는 주로 크레이징에 의해 이루어지며, 강인화된

PVC와 같이 모재가 연성이면 전단항복이 지배적이다. ABS와 같은 경우는 크레이징과 전단항복의 상호작용에 의해 설명될 수 있다. 다음의 Table 1은 지금까지 설명한 내용을 요약한 것이다.

5. 강인성기구에 영향을 주는 요인들

강인성에 영향을 주는 다음의 8 가지 사항에 관하여 세부내용을 검토하기로 한다.

- 1) 고무입자와 모재간의 결합상태
- 2) 고무입자의 크기
- 3) 고무입자의 가교도(degree of cross-linking)
- 4) 응력과 변형률의 크기
- 5) 모재의 조성(composition)
- 6) 고무의 유리전이온도(T_g)
- 7) 고무의 함량
- 8) 시편의 두께

5-1. 고무입자와 모재간의 결합상태¹.

고무입자와 모재사이의 결합이 약하면 크레이즈 크기를 조절하는 능력이 저하된다. 결합이 약하면 모재로부터 고무입자가 뿔어져 나와 동공을 발생시키므로 크레이즈는 임계값 이상으로

Table 1. Qualitative Theories of Toughening

이론	내용	특징
1. 초기 이론-미세균열 (Micro cracking) 이론	○고무입자들이 에너지의 대부분을 흡수한다. ○응력-백화현상은 미세균열의 발생으로 인함.	○응력-백화현상, 큰 인장신율 등을 설명. ○모재의 차이에 따른 파괴거동의 차이를 설명못함.
2. 크레이징 이론 (multiple crazing theory)	○모재가 에너지의 대부분을 흡수한다. ○많은 크레이즈들이 발생한다.	○응력-백화현상, 큰 인장신율, 큰 충격강도 등을 설명. ○네킹현상을 만족스럽게 설명 못함.
3. 전단 항복 이론	○강인성 기구는 모재의 전단 항복에 의한다.	○네킹현상 설명 ○응력-백화현상, 밀도변화 등을 설명치 못함.
4. 크레이징과 전단 항복의 상대적 기여도	○강인성 증가는 크레이징과 전단항복에 의한다. ○모재의 종류, 온도, 변형을 등에 따라 두 강인성기구의 기여도가 다르다.	○강인화된 재료에서 나타나는 모든 현상 설명가능.

켜져 균열로 변한다. 앞에서 설명한 바와 같이 강인성 효과는 크레이즈들의 발생정도보다는 크레이즈의 크기를 임계치 이하로 조절할 수 있는 능력에 더 크게 영향을 받으므로 두 물질사이의 충분한 결합이 바람직하다. 예를들어 HIP S의 경우, 폴리부타디엔과 폴리스티렌을 단순히 기계적 혼합을 시킬 경우는 결합상태가 좋지 않아 충격강도등이 낮으나, 그래프팅 방법을 통하여 얻어진 그레이드(grade)는 두 재료의 결합을 개선시켰으므로 강인성이 뛰어나다.

5- 2. 고무입자의 크기^{1.16}

고무입자는 크레이즈들을 유발시킬 뿐만 아니라 크레이즈 정지기능을 수행하므로, 입자가 너무 작으면 크레이즈 정지기능이 저하되어 비효율적이다. 입자가 너무 크면 제품의 표면이 양호하지 못하고, 고무 함량이 일정할 경우 입자가 커짐에 따라 입자간의 간격이 커지므로 크레이즈 크기가 임계치를 넘을 가능성이 높아진다. 재료에 따라 최적의 고무입자 크기가 존재하는데, 예를들면 HIPS의 경우 0.8 μ m, ABS의 경우 0.4 μ m, 강인화된 PVC에 대해서는 0.2 μ m 등이다. 또 polycarbonate와 실리콘블록공중합체의 경우는 0.5 μ m가 최적인 것으로 알려져 있다. 대체로 모재가 연성일수록 고무입자의 크기가 작아지는 경향이 있다. 취성의 모재의 경우에는 전단대의 발생이 거의 없거나 범위가 작으므로 크레이즈의 크기는 고무입자들에 의해 조절되는 반면, 모재가 연성일수록 전단대들이 많이 발생하고, 3장에서 설명한 것처럼 전단대들도 크레이즈의 성장을 억제하는 기능을 하므로, 고무입자들과 전단대들이 크레이즈 크기를 조절하는 기능을 분담하게 된다. 따라서 연성의 모재에서는 고무입자의 크기가 작다. polycarbonate의 경우는 전단대들이 매우 많이 발생하므로 크레이즈의 생성이 억제되는데, 이때는 고무입자의 크레이즈 정지기능이 거의 필요치 않고 단지 전단항복을 유발시키는 기능을 수행하면 되므로 입자 크기는 매우 작아진다.

5- 3. 고무입자의 가교도^{1.16}

1) 가교되어 있지않거나 빈약하게 가교되어
 폴리머 제 9 권 제 5 호 1985년 10월

있는 고무입자의 경우

외부 하중하에서 고무입자는 큰 변형을 나타내는데 가교 상태가 빈약하면 고무입자의 빠른 유동을 제한하거나 억제할 수 없어서 모재의 크레이즈같은 가는섬유(fibril)의 형성이 거의 없고 강도도 약하여 쉽게 파단된다. 또 용융 과정에서 입자가 잘 깨어져 임계크기보다 작아지는 경향이 있으며, 압출 또는 사출 성형시에 고무입자가 납작한 얇은 판으로 변형되어 찢어짐등이 발생하므로 좋지 않다.

2) 지나치게 가교된 고무입자의 경우

지나치게 가교되어 있으면, 고무입자의 유동성이 크게 감소하고 전단탄성계수나 인장탄성계수가 증가하여 크레이즈 정지기능이 크게 저하된다. 따라서 최대의 강인성 증대 효과를 얻기 위하여는 고무 성분의 가교도를 적절히 설계할 필요가 있다.

5- 4. 응력과 변형률의 크기^{1.16}

가는섬유와 보이드로 구성된 크레이즈에서 보이드가 차지하는 부피는 약 50% 정도이기 때문에, 크레이징은 고분자의 부피를 증가시킨다. 더우기 부피 변화의 크기는 형성된 크레이즈들의 양에 직접 비례한다. 반면 전단항복은 부피변화를 일으키지 않는다. 이러한 원리를 처음 응용한 사람은 Bucknall과 Clayton이었다. Fig. 8에서와 같이 인장응력을 받는 단위부피의 정육면체를 생각하면 부피 변형은

$$\Delta V = \frac{V - V_0}{V_0} = \frac{V}{V_0} - 1 = \lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 - 1 \dots\dots\dots ①$$

물질이 횡단면을 통하여 등방성이면 $\lambda_1 = \lambda_2$ 이고, $(\lambda_1 - 1) = e_1$, $(\lambda_3 - 1) = e_3$ 라 하면 ①식에서,

$$\Delta V = 2e_1 + e_3 + e_1^2 + 2e_1e_3 + e_1e_3 \dots\dots\dots ②$$

②식에서 e_1 이 매우 작다고 하면,

$$e_3 = \Delta V - 2e_1 = \Delta V - \Delta A \dots\dots\dots ③$$

식③에서 변형초기의 탄성변형을 빼면, 시간에 따른 길이 신장은 크레이징에 의한 부피변형과 전단항복에 의한 단면적 수축의 합이다.

$$\text{즉 } e_3(t) - e_3(o) = \Delta V(t) - \Delta V(o) - (\Delta A(t) -$$

$\Delta A(o)$

(단면적 수축으로 인해 ΔA 의 부호는 (-)이므로 $-\Delta A$ 는 (+)값이 된다).

식③을 이용하여, Bucknall과 Clayton은 ABS에 대한 크리프(creep) 시험에서 e_3 와 e_1 을 측정하여 ΔV 와 $-\Delta A$ 를 구하였다^{1,12}. 인장 크리프의 변형기구에 응력의 영향이 Fig. 9에

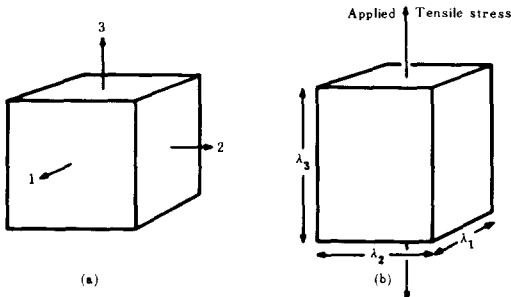


Fig. 8. Tensile deformation of cube of unit dimensions : (a) unstressed ; (b) under uniaxial tension.

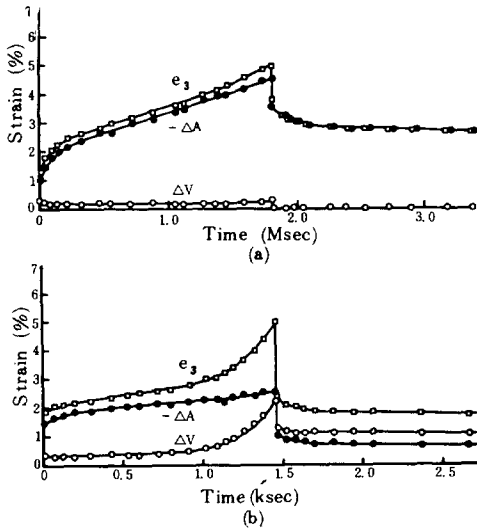


Fig. 9. Creep and recovery of ABS polymer at two stress levels :

(a) 26.5 MN/m^2 ; (b) 34.5 MN/m^2
 (□) Elongation e_3 ; (●) area strain-
 ΔA ; (○) Volume strain ΔV (from ref.
 16).

도해되었다. Fig. 9는 전형적인 ABS수지에 대한 크리프와 리커버리(recovery) 데이터를 보여주고 있다. 26.5 MN/m^2 의 응력상태에서는 시간의 경과에 따른 부피변화가 없고, 하중제거 후에도 이렇다 할 잔유부피 변형이 관찰되지 않는데, 이러한 응력수준에서는 크리프에 크레이징의 기여도가 거의 없고 전단항복이 지배적이다. 34.5 MN/m^2 의 응력에서는 다른 거동을 보인다. 초기에 약간의 시간이 경과한 후에 부피 변형은 빠르게 증가하는데 이는 크레이징 형성이 가속화됨을 의미한다. 말하자면 응력이 26.5 MN/m^2 에서 34.5 MN/m^2 로 커짐에 따라 전단항복에서 크레이징으로 전환된다. 변형기구와 응력사이의 관계를 보다 명확히 나타낸 것이 Fig.

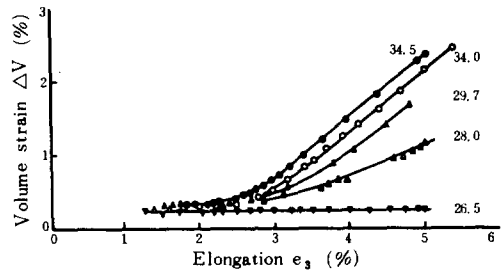


Fig. 10. Relationship between ΔV and e_3 , showing mechanism of creep at 20°C as a function of elongation at five different stresses (MN/m^2) (from ref. 16).

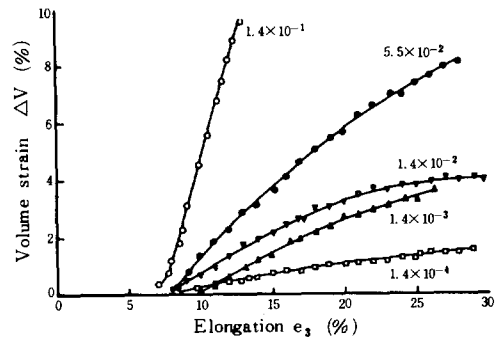


Fig. 11. Relationship between ΔV and e_3 , showing mechanism of tensile deformation as a function of strain and strain rate (from ref. 16).

10이다. 26.5MN/m^2 에서 그래프의 기울기가 0인데, 이는 크레이징이 거의 없고 전단항복이 지배적이라는 것을 보여준다. 응력이 점점 커졌을때, 초기 크리이프에서는(약2.5% 변형까지) 여전히 전단항복이 지배적이나 변형이 커짐에 따라 변형의 주 기구는 크레이징으로 전환되고 있다.

Truss와 Chadwick의 ABS에 대한 인장시험에서도 유사한 결과를 보여주고 있다(Fig. 11). 변형률을 증가시키에 따라 변형기구는 약 10%의 크레이징으로부터 100%의 크레이징으로 전환되고 있다. 또 변형이 약 15%를 넘어서면 기울기가 감소되고 있다. 이와같이 응력과 변형률에 따라 변형기구가 변하는 현상에 대해서 가장 간단하게 설명할 수 있는 방법중의 하나는 크레이징과 전단항복을 서로 독립적인 과정으로 보는 것이다. 즉 두 기구의 키네틱스(Kinetics)는 완전히 다르고 시험조건에 변화는 두 기구 사이의 균형을 변경시킨다. 다음 Table 2는 주요 차이점을 요약한 것이다.

크레이징은 느리게 시작한다. 외부하중이 작용한 직후에 시편의 부피가 거의 일정하게 유지되는 유도기간(induction period)이 존재한다. 대조적으로 전단항복은 처음에 크레이징에 비해 매우 빠르게 증가하다가 시간이 경과함에 따라 점점 느려진다. 크리이프의 제 2기 동안에는 두 과정이 거의 일정한 율로 진행된다. 마지막인 제 3기에서는 크레이징의 발생율이 감소되는데, 그 이유는 크레이즈들이 발생할 장소가 거의 다 소모되었기 때문이다. 한편 전단항복의 율은 증가되는 경향을 보이는데 그 이유중의 하나는 변형연화(strain softening)에 기인한 것이고, 또 하나는 재료의 단면적이 감소되

고 있기 때문이다. 그러므로 전단항복은 크리이프의 초기에 지배적인 반면, 제 2기 동안에는 크레이징의 기여도가 매우 커지며 크레이즈와 전단항복의 기여도의 비율이 거의 일정하므로 부피변형은 e_3 에 대해 선형적으로 증가된다. 제 3기 동안에 전단항복은 가속화되고 크레이징은 감속화되므로 전단항복의 기여도는 점점 커진다.

응력이 증가되면 두 과정의 발생률은 증가되거나 크레이징에 대한 영향력이 더 크다. 유도기간이 짧아지고 따라서 크레이징은 크리이프 그래프의 초기점에서 나타난다. 이러한 결과는 Fig. 10에서 명백하다. 응력이 커짐에 따라 유도기간이 급격히 감소하고 크레이징률이 전단항복률에 비해 크게 증가한다. 이러한 점은 물성시험시의 변형 거동을 설명하는데 매우 중요하다. 어떤 ABS에 있어서는, 인장시험 초기에는 변형이 전단항복에 의해 지배되므로 약간의 네킹현상을 보이다가, 응력이 커짐에 따라 크레이즈가 많이 발생하게 되는데, 네킹이 일어난 부분에서 응력-백화현상이 두드러지게 나타난다. 이러한 경우에는 네킹이 발생한 부분에서 전단대가 발달하기 전에 크레이즈가 많이 발생하므로 시편의 길이가 커지기 전에 네킹과 단을 일으킨다. 그러나 충격시험에서와 같이 변형률이 매우 크면 크레이징에 의해 변형이 크게 발생하므로 충격강도가 높다. 따라서 ABS의 경우는 인장시험시 다른 강인화된 고분자에 비해서 신률이 크지 않으나 충격강도는 크다. ABS이외의 고분자 물질에서도 응력이나 변형률에 따른 변형기구의 변화를 관찰할 수 있다. HIPS에 대한 인장시험에서 변형은 거의가 크레이징에 의해 이루어지나, 크리이프 시험시 낮은 하중 상태에서는 전단항복이 나타나며, 강인화된 PVC의 경우에는 크리이프 시험시에는 아무런 부피 변화를 보이지 않으나 변형률이 매우 커지면 응력-백화현상이 관찰된다.

5-5. 모재조성의 영향¹

모재의 구조나 조성은 크레이즈들이나 전단항복의 크기에 중요한 역할을 한다. Table 3은

Table 2. Differences in the Kinetics of Crazeing and Shear Yielding

	크레이징의 증가율	전단대의 증가율
제 1기	느림(유도 기간)	감 속 화
제 2기	거의 일정	거의 일정
제 3기	느리게 감속화	가 속 화

Table 3. Composition of HIPS/PS/PPO Blends (percentage by weight)

Blend	HIPS	PS	PPO
A	50	50	10
B	50	37.5	12.5
C	50	25	25
D	50	12.5	37.5
E	50	0	50

Fig. 12와 Fig. 13의 실험에 사용된 HIPS/PS/PPO 블렌드의 조성을 나타내고 있다. 각 블렌드는 HIPS를 50%씩 포함하고 있기 때문에, 고무입자의 크기, 크기분포는 똑같다. 오직 모재의 조성이 변하고 있다. Fig. 12는 모재조성에 따른 크리이프 특성이 어떻게 변하는가를 보여주고 있다. Fig. 12(a)는 전형적인 HIPS의 특성을 나타낸다. 변형은 시험의 초기단계에서 느리게 증가하다가, 크레이즈들의 발생으로 인해 가속화된다. 전단항복은 무시할 정도로 작아진다. PS를 줄이고 PPO를 증가시키면 (Fig. 12-(b)) 그래프는 직선거동을 보이고, 대신 PPO로 완전히 대체하면 (Fig. 12-(c)) 그래프의 기울기는 감소하고 있다 (PPO가 증가될수록 모재는 연성화된다). 모재가 연성화될수록 전단항복의 기여도는 점차 커진다. 즉 모재의 조성에 따라 변형 기구를 조절할 수 있다. Fig. 13은 Table 3의 블렌드에 대한 인장시험 결과이다. HIPS와 같이 변형이 거의 크레이징에 의해 지배를 받게 될때 항복강하(yield drop) 현상이 확실하게 나타나지만, PPO 등이 첨가된 HIPS/PS/PPO에서는 모재가 점차 연성화되고 전단항복 등이 발생하여 변형 기구의 키네틱스가 변함으로 항복강하 현상도 없어진다. 모재가 연성화될수록 전단항복이 많이 발생하여 크레이즈들의 성장을 방해함으로써, 전체적으로 크레이즈들의 크기는 줄어들고, 재료 전체에 걸쳐 크레이징과 전단항복의 상호작용으로 인해 변형에너지 밀도가 증가하게 됨으로 파단시에 신율이 매우 커진다. 모재의 조성을 조절하여 크레이즈들과 전단항복의 상호작용을 최적상태

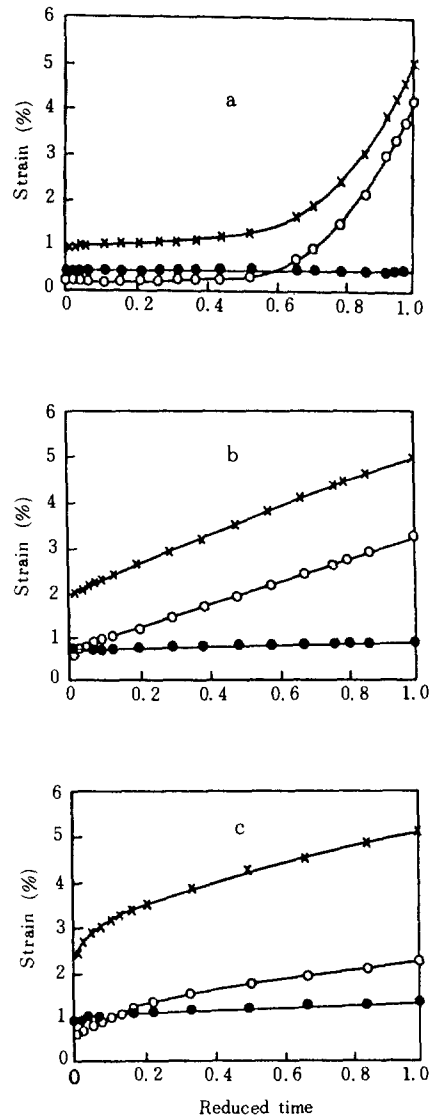


Fig. 12. Tensile creep curves for HIPS/PS/PPO blends: (a) 50 : 50 : 0 blend; (b) 50 : 25 : 25; (c) 50 : 0 : 50. (○) volume strain ΔV ; (●) lateral strain e_1 ; (×) longitudinal strain e_3 . (from ref. 1).

가 되도록 함으로써 신율 등을 크게 증가시킬 수 있다.

Fig. 14는 모재 연성이 충격강도에 미치는 영향을 보여주고 있다. PVC/ABS 블렌드의

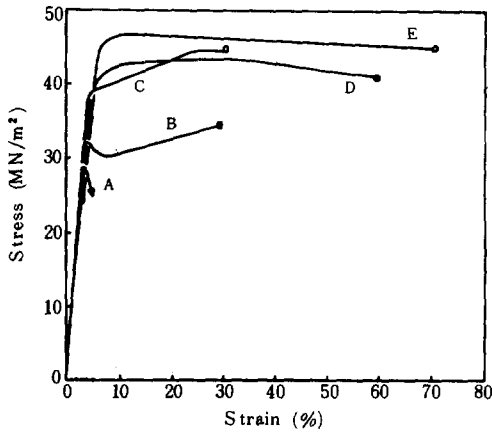


Fig. 13. Tensile test results for HIPS/PS/PPO blends showing the effects of matrix composition on properties. Test temperature 20°C ; strain rate $4.0 \times 10^{-4} \text{ S}^{-1}$ compositions as shown in Table 3. (from ref. 1).

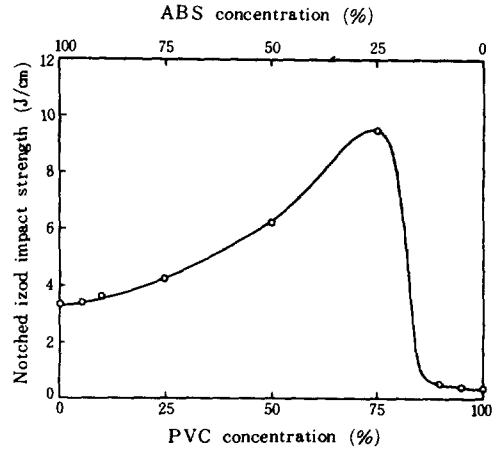


Fig. 14. Notched izod impact strength of PVC/ABS blends at 23°C showing the maximum in toughness achieved by balancing matrix ductility against rubber content (from ref. 1).

노치 Izod 충격시험 결과이다. ABS 에 PVC 를 첨가함에 따라 모재의 연성이 증가하나 동시에 고무양이 줄어든다. 충격강도는 PVC/ABS 비율에 따라 증가되는데 ABS 가 약 25%인 경우에 최대로 된다. PVC를 더욱 첨가하여 고무양이 줄어들면 충격강도는 급격히 하락한다. 충격강도가 최대인 점에서 크레이징과 전단항복 사이의 상호작용이 가장 최적이다. 상대적으로 연성인 모재에서 크레이징은 전단항복을 수반하게 되며, 강인성은 크레이징만으로 얻어지는 것보다 더 크다. 이러한 이유 때문에 효과적으로 강인화된 고분자는 연성의 모재에서 용이하게 얻어진다. 크리이프 시험 등에서 고도로 강인화된 고분자에는 크레이징 현상이 거의 나타나지 않으나 높은 변형률에서나 노치 등이 있는 경우에는 많은 크레이징이 발생한다. 이러한 현상은 매우 응용가치가 크다 하겠다. 낮은 정적(static) 또는 동적응력 하에서 물질은 단지 전단에 의해서만 변형됨으로 크레이즈 형성으로 인한 불리한 상황을 피할 수 있고, 충격시에는 많은 크레이즈가 발생하여 재료의 파단을 막을 수 있다.

5-6. 고무의 Tg¹

고무가 첨가된 플라스틱뿐 아니라 다른 모든 플라스틱의 경우에 있어서도 온도가 충격강도에 미치는 영향은 매우 크다. 매우 낮은 온도에서는 고무입자가 단단하고 글래시(glassy) 함으로 고무가 첨가된 플라스틱일지라도 대체로 취약하다. 온도가 상승하면 많은 크레이징이 활발해지고 충격강도는 상승한다. Fig. 15는 Bucknall, Street 등에 의해 두 종류의 HIPS 에 대해 실시된 노치 Izod 시험결과이다. HIPS 에 들어있는 고무는 polybutadiene과 poly(butadiene-co-styrene)이다. dynamic mechanical measurement 에 의하면 위의 두 고무는 각각 -98°C, -16°C 의 Tg를 갖는다. 낮은 온도의 충격 데이터는 이러한 Tg 값과 관련되어 있다. polybutadiene 을 포함하는 HIPS 의 경우 충격강도는 -90°C 에서 증가하기 시작하고, poly(butadiene-co-styrene) 을 포함하는 HIPS 의 경우는 -20°C 에서 상승한다. 노치의 끝부분에서 응력-백화현상이 이러한 온도에서부터 나타나기 시작한다. 온도가 상승하면 두 고분자는

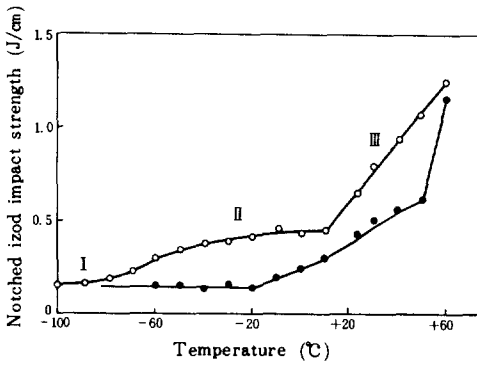


Fig. 15. Notched izod impact strength over a range of temperature for HIPS polymer : (○) toughened with polybutadiene; (●) toughened with poly(butadiene-co-styrene) (From Ref. 1)

보다 큰 상승을 보인다. 시편의 파단면에 대해 조사한 바에 의하면, 이러한 충격강도의 상승은 시편 파단면 전체에 걸쳐 백화현상이 관찰되는 온도와 관련이 있다. 이러한 제 2의 천이는 polybutadiene 을 포함하고 있는 HIPS 경우에 보다 낮은 온도에서 나타난다. 위 Fig. 15를 정리하면,

구역 I; 취성거동, 백화현상이 관찰되지 않음

구역 II; 노치선단 부근에 백화현상

구역 III; 전 파단면에 걸쳐 백화현상이 관찰

5-7. 고무의 함량¹

충격강도에 대한 고무함량의 영향을 Fig. 16에 표시하였다. Fig. 16은 6%, 10%, 14%, 20%의 polybutadiene 을 포함하는 ABS와 SAN (비교용으로)에 대한 시험결과이다. -75°C 이하에서 모든 재료는 취성이고 고무는 충격강도에 아무런 영향을 미치지 못한다. polybutadiene 의 T_g에서 ABS의 충격강도는 상승하기 시작하고 파단면에서는 노치 선단 부근에 응력-백화현상을 보이고 있다. 증가의 폭은 고무의 함량에 따라 커진다. 이러한 온도 범위에서는 충격에너지는 노치 선단 부근의 항복 양에 의해 조절된다. 약 -10°C에서 20% 고무의 ABS는 충격강도가 갑자기 상승하는데 파단면 전체에

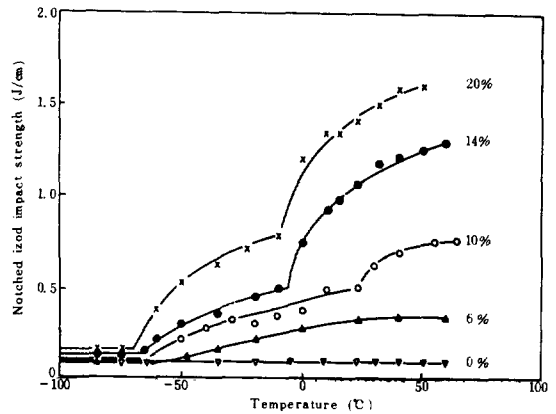


Fig. 16. Notched izod impact strength over a range of temperatures for SAN copolymer (0% rubber) and for a series of ABS polymers containing 6~20% polybutadiene (from ref. 1).

걸쳐 응력-백화현상을 보인다. 14% ABS는 -5°C에서, 10% ABS는 20°C에서 유사한 결과를 보이는데, 고무양은 충격시험시에 흡수되는 에너지양뿐만 아니라 흡수하는 방법에 영향을 미친다. 높은 고무 함량시에 상온에서 균열 전파때 흡수되는 에너지는 균열 초기 발생시에 시편에 축적된 탄성에너지보다 크므로 균열이 계속 전파되려면 외부로부터 더 많은 에너지를 받아야 한다. 고무 함량이 작을 때는 균열 전파시에 흡수하는 에너지 양이 작으므로, 초기의 탄성 에너지만으로도 시편을 파탄시킬 수 있다.

5-8. 시편두께의 영향^{17, 18}

시편의 두께는 재료의 변형기구에 큰 영향을 미친다. Fig. 17-(a)에 나타난 바와 같이 시편

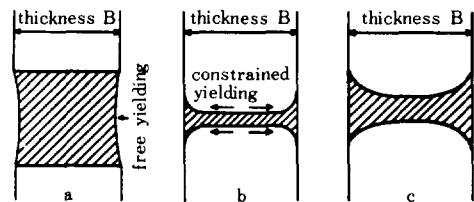


Fig. 17. (a) Yielding zone size in the order of the plate thickness; (b) Small yielding zone; (c) Intermediate size.

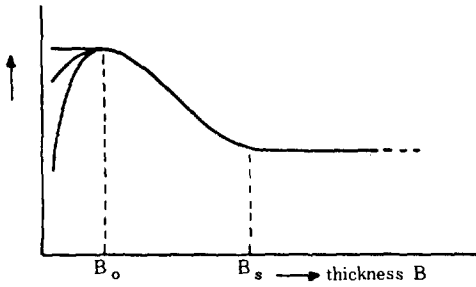


Fig. 18. Toughness as a function of thickness.

의 두께가 얇으면 항복시에 단면수축(즉, 두께 방향으로의 항복)이 용이하여 전단항복의 발생이 용이하다. 즉 항복영역 주변의 재료가 항복영역 안으로 쉽게 유동되어 가므로 두께 방향에서 항복이 큰 제약없이 발생한다. 따라서 네킹현상이 뚜렷히 관찰된다. 그러나 Fig. 17-(b)와 같이 두께가 임계치 이상으로 커지면, 두께 방향의 항복이 쉽게 발생하지 못한다. 즉 항복영역 주변에 있는 물질의 변형방해(constraint)로 인해 네킹이 원활하게 발생하지 못한다. 이러한 현상은 강인성 기구가 전단항복에 의해 주도되는 연성의 재료, 예를들어 polycarbonate 등에서 쉽게 관찰될 수 있다. Fig. 18은 두께에 따른 강인성 변화를 보여주는 그래프이다. 두께가 B_0 일 때 강인성의 크기가 최대나, 두께가 커지면 강인성은 임계두께 B_s 에 이를 때까지 감소하다가 B_s 에서부터 일정하게 된다. 보다 자세한 내용은 참고문헌^{11, 12}에서 잘 설명되고 있다.

6. 강인성 기구 연구에 중요한 기법¹⁶

Table 4는 강인성 기구에 관한 연구에 중요한 실험 기법들이다. 이러한 기법들은 강인성 기구에 대한 정량적인 정보를 얻는데 매우 유익하며, 이 분야의 연구 결과에 기여한 공헌도가 크다. 이러한 기법들을 이용하여 얻어진 정보는 여러가지 문제점을 해결하는데 큰 도움이 될 수 있으며, 새로운 물성을 지닌 소재를 개발하

Table 4. Forur Important Techniques Developed for Studying Rubber Toughening

테 크 니 크	기 능
1. 오스뮴 염색 (osmium staining)	○구조와 형태 즉, 입자크기, 크기분포, 고무입자의 부피 등에 대한 정보제공
2. 전자 현미경	○크레이즈와 전자대의 위치, 길이, 특성 등에 대한 정보제공
3. 부피변형 측정 (volumetric strain measurement)	○크레이징과 전단항복의 증가율, 주어진 변형에 대한 각 강인성 기구의 기여도에 관한 정보제공
4. 파괴 역학 (fracture mechanics)	○임계 변형 에너지 방출율 (critical strain energy release rate) 등의 개념에 의해, 파괴저항에 대한 새로운 정의를 확립 ○재료의 파괴저항에 관한 많은 정보제공

는 데도 유용하게 사용될 것이다.

7. 맺는 말

이상에서, 고분자 재료의 강인성 기구를 크레이징, 전단대 등과 관련지어 설명하였고 강인성 크기에 영향을 미치는 여러 인자들에 대하여 기술하였다. 본문의 내용이 비결정성 고분자에 치중하였고 크리이프, 인장, 충격시험 등에 국한시켜 설명이 되어 아쉬운 감은 있으나 기본적인 개념을 정리한다는 데 의의를 두고 싶다. 최근에는 파괴역학(fracture mechanics)이나 피로이론(fatigue theory) 등을 도입하여 고분자 재료의 변형거동에 관한 연구 등이 활발히 진행되고 있으며 결정성 고분자에 대한 연구 결과들도 많이 발표되고 있어서 앞으로 기대되는 바가 크다 하겠다. 그러나 유감스럽게도 해외의 연구 활동 상황과는 달리 이 분야에 대한 국내의 연구 활동이 미흡한 느낌이 든다. 가까운 장래에 국내 학제나 연구기관 등에서도 이 분야에 대한 연구가 적극적으로 진행되어 발전적인 토론의 장이 열렸으면 한다. 아울러 본고에서 함께 다루지 못한 결정성 플라스틱 분야에 관하여는 기

회가 닿는대로 소개할 예정으로 있음을 밝히며
본 총설을 끝맺고자 한다.

참 고 문 헌

1. C. B. Bucknall, Toughened Plastics, Applied Science Publishers., Ltd., London(1977).
2. R. W. Hertzberg and J. A. Manson, Fatigue of Engineerin Plastics, Academic Press (1980).
3. T. Juska and I. R. Harrison, A Criterion for Craze Formation, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 766(1982).
4. M. Raab and F. Lednický, Crack and Crazes in Polymers, *International Polym. Sci Tech.*, **8**, 108(1981).
5. E. J. Kraner, Craze Fibril Formation and Breakdown, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 761(1984).
6. H. H. Kausch, J. A. Hassell, and R. I. Jaffee, Deformation and Fracture of High Polymers, Plenum Press (1973).
7. S. S. Pang, Z. D. Zhang, S. S. Chern, and C. C. Hsiao, Energy Absorption in Polymer Crazing, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **23**, 683(1985).
8. W. V. Wang and E. J. Kramer, A Distributed Dislocation Stress Analysis for Crazes and Plastic Zones at Crack Tips, *J. Material Sci.*, **17**, 2013(1982).
9. J. C. M. Li, Behavior and Properties of Shear Bands, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 750(1984).
10. M. E. J. Dekkers and D. Heikens, Shear Bands Formation in Polycarbonate-Glass Bead Composites, *J. Material Sci.*, **19**, 3271(1984).
11. R. D. Deanin and A. M. Crugnola, Toughness and Brittleness of Plastics, American Chemical Society (1976).
12. S. H. Crandall, N. C. Dahl and T. J. Lardner, An Introduction to the Mechanics of Solids, McGraw-Hill, Inc. (1978).
13. E. H. Merz, G. C. Claver and M. Baer, Studies on Heterogeneous Polymeric Systems, *J. Polym. Sci.*, **22**, 325(1956).
14. S. Newman and S. Strella, Stress-Strain Behavior of Rubber-Reinforced Glassy Polymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 2297(1965).
15. S. Strella, Rubber Reinforcement of Glassy Polymers, **A2**, 527(1966).
16. D. R. Paul and S. Newman, Polymer Blends, Academic Press, Vol. **2**, 91 (1978).
17. D. Broek, Elementary Engineering Fracture Mechanics, Sijthoff & Noordhoff (1978).
18. J. F. Knott, Fundamentals of Fracture Mechanics, Butterworths (1973).