

고분자 재료에서의 파괴역학

김 엄 기

Fracture Mechanics in Polymers

Amkee Kim



- 김엄기 (공주대 기계공학과)
- 1958년생
- 파괴역학을 전공하였으며, 고분자재료 및 복합재료 파괴역학에 관심을 가지고 있다.

1. 머리말

최근 합성 고분자 재료로 만든 제품들이 우리의 일상생활에 널리 이용되고 있다. 플라스틱 가정용품은 물론이고 강도가 요구되는 기계제품 또는 구조물 등에도 그 내구성의 신뢰와 함께 사용량과 범위가 계속 확대되고 있다. 따라서 고분자 재료 관련 공학 설계에서 재료강도학의 중요성이 강조된다.

자동차와 항공기에 사용되는 고분자 재료는 오염된 환경에서 표면 균열발생에 취약하고, 기계적 마모에 의하여 침식되므로 이에 대한 적절한 저항력이 필요하다. 페인트 코팅은 사용중 균열발생이 용이하지 않고 벗겨지지 말아야 하며, 고분자 섬유는 직물 제조에 사용되므로 많은 반복응력에 견디어야 한다. 고분자 재료를 접합제(binder)로 사용하는 복합재료의 강도는 그 복합재료가 응력을 받을 때 접합제의 접착력과 내구성에 의존한다. 그 예로 유리, 흑연(graphite) 또는 붕소(boron) 섬유로 구성된 구조용 복합재료의 강도는 접합제인 경한 고분자 재료의 균

열발생과 접합제와 섬유(fiber) 사이의 박리(debonding)에 대한 저항력에 의해 결정된다.

앞서 언급한 바와 같이 고강도 합성 고분자 재료의 개발과 병행하여 고분자 재료의 강도 특성을 평가하는 유용한 해석적 수단의 연구가 중요하다. 그러나 불행하게도 고분자 재료의 파괴강도에 대한 해석적 수단의 연구는 기술적인 어려움으로 인하여 아직 발전 단계에 머무르고 있다. 앞으로 발전된 고분자 재료 파괴역학이 궁극적으로 고분자 재료 강도설계에 해석적 수단으로 자리잡게 될 것을 기대하며 본문에서는 지금까지의 고분자 재료 파괴역학 연구의 진행과정과 문제점 그리고 앞으로의 전망을 고찰해본다.

2. 고분자 재료 파괴연구의 접근방법

고체를 연구할 때 고체를 고유한 성질의 원자, 분자의 집합체로서 취급하면 편리할 때가 있고, 반면에 원자 또는 분자 집합체의 거시적 평균값이 그 고체의 성질을 대표하는 연속체로 생각하는 경우가 편리할 때가 있

다. 예를 들어 응력하에서 고분자 재료의 시간의존성을 분자체인의 시간에 따른 운동으로 취급할 수도 있고, 응력완화(relaxation) 또는 크리프(creep) 함수에 의한 현상학적, 거시적 성질로 측정할 수도 있다. 따라서 고분자 재료에서의 파괴역학 연구도 조사대상이 분자크기 규모의 파손으로부터 연속체의 거시적 파괴거동에 걸쳐 다양하게 이루어질 수 있다.

- (1) 분자크기 규모의 파손 연구 : 주연구 관심은 파괴과정중 일어나는 분자구조의 변화에 집중된다.
- (2) 연속체 역학에 기초한 파괴역학연구 : 고분자 고체의 특성화된 거시적, 평균적 물성을 연속체 역학에 적용하여 파괴문제를 해결한다.
- (3) 분자크기 규모의 파손현상과 파괴역학을 연결하는 연구 : 분자규모 파손의 역학개념을 확대하여 고체의 거시적인 파괴거동을 예측한다.
- (4) 현상학적 파괴연구 : 파괴순간에 측정된 응력이나 변형값이 주어진 변형이력 하에서 단순한 절차에 의해 얻어진다. 파단점에서 응력과 변형이 변형률함수로써 측정된다. 이 값은 시험편형상과 시험방법에 따라 변화한다. 이같은 연구의 기본목적은 분자구조와 고분자 재료의 거시적 파괴관계를 정성적으로 연구하는 데 있다.

본문에서는 주로 (1)과 (2)를 중심으로 고찰하며 (3)과 (4)의 설명은 가급적 피하고자 한다.

3. 분자크기 규모에서의 파괴연구

비결정 고분자 재료를 예를 들어 고분자 재료의 구조를 살펴보면 고분자 재료는 그림 1에서 보는 바와 같이 길고 서로 얽힌 일련의 원자의 다발로 구성되어 있다. 이 엉킨 형태로 존재하는 고분자 체인의 마디(seg-

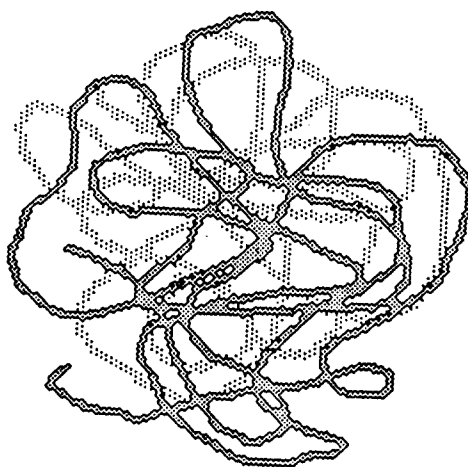


그림 1 비결정 고분자 재료의 구조

ment)들은 유리 전이온도 GTT (glass transition temperature) 이상의 온도에서 활발한 열적운동을 한다. 이와 반대로 GTT 이하 온도에서는 운동이 거의 어렵다.

거시적 변형이 고분자 고체에 가해져 고분자체인의 재정렬이 진행될 때 앞서 언급한 열적운동의 작용으로 GTT 이상의 온도에서의 재정렬이 GTT 이하에서보다 쉽고 빠르게 이루어진다. 이같은 분자 재정렬의 속도 차이는 고분자 재료 파괴현상에서 두 가지의 중요한 결과로 나타나게 된다. 첫번째 결과로 GTT 이하 온도에서 변형에 의해 각 고분자 체인이 받게 되는 힘은 통계적 형태의 체인분포로 인하여 불균일하게 된다. 반대로 GTT 이상의 온도에서는 빠른 고분자 체인의 운동으로 인한 평균적이고 균일한 힘이 분포된다.^(1,2) 따라서 GTT 이하 온도에서 고르지 못한 힘의 분포로 인한 국부적 응력 집중에 의한 고분자 체인의 파손 가능성을 기대할 수 있다. 즉 고분자 체인의 재정렬이 충분히 진행되기 이전에 파단이 발생할 확률이 크다. 두번째 결과로 GTT 이상 온도에서 체인이 파단될 때 고분자의 활발한 열적운동이 기(radical)를 발생시키는데 이것이 파단부와 다른 고분자의 끝단과의 재결합을

유도한다. 이같은 고분자 체인 정렬거동은 분자크기 규모의 파손과정에서 매우 중요한 부분으로 고분자 재료의 시간 의존적인 파괴 현상에 영향을 준다.⁽³⁻⁵⁾

고분자 체인 파단의 정량적 표현이 화학반응 이론에 기초하여 모델화되었다. 시간과 응력과의 관계가 지수함수 관계로 표현된다. 즉 아직 파단되지 않은 결합이 수 N 의 시간적 변화량은 그 결합의 수에 비례한다.^(2,6,7)

$$\frac{dN}{dt} = -KN \quad (1)$$

여기서, K 는 변화율 상수(rate factor)로서 다음과 같이 나타낸다.^(7,8-10)

$$K = \frac{1}{\tau_0} \exp\{-[E_0 - F(\sigma)]/kT\} \quad (2)$$

여기서, k , T , E_0 는 각 Boltzman 상수, 절대온도, 활성화에너지(activation energy)이고 τ_0 는 상수이다. $F(\sigma)$ 는 가해진 단축 응력(진 응력)의 함수이다. 여기서 $F(\sigma)$ 는 많은 경우에서 $\lambda \cdot \sigma$ 로 가정된다. λ 는 상수이다. 그러나 식 (1)과 (2)는 $F(\sigma)=0$ 인 상황에서도 결합의 파단이 일어나는 모순을 갖고 있으므로 주어진 응력이 충분히 큰 경우에 적용해야 하는 결점을 지니고 있다.

Zhurkov는 섬유형태의 고분자 재료를 포함한 다양한 재료에 단축응력(진 응력)을 가하고 이때의 파단수명을 다음 식으로 나타내었다.⁽⁵⁾

$$\tau = \tau_0 \exp\{(E_0 - \lambda\sigma)/kT\} \quad (3)$$

여기서 τ_0 , E_0 , λ , k 와 T 는 전과 동일한 의미를 갖는다. 이 연구결과에서 얻어진 E_0 는 고분자 재료의 결합에너지와 같은 수준을 나타내고 있어 흥미롭다. 이같은 분자크기 규모에서의 파괴연구는 공학설계에서 주로 이용되는 연속체 역학적 접근법과는 거리는 있지만 위에서 보인 변화율 개념이 시간에 의존하는 파괴현상의 연속체역학 모델 연구에 부분적으로 응용되고 특히 고분자 재료 파괴

거동에 미치는 분자변수(parameter)들의 역할에 관한 지식을 제공한다.

4. 균열전파(파괴역학)에 관한 연구

일반적으로 재료들은 변형률 이력과 온도가 주어지면 변형률에 따라 다른 반응을 보인다. 금속, 무기재료 그리고 고분자 재료 등 거의 세상의 모든 재료가 이에 포함된다. 그러나 고분자 재료의 변형률에 대한 민감성은 타재료에 비하여 훨씬 크게 나타난다. 따라서 금속을 포함한 일반적인 공학재료에 대한 변형률 효과는 고분자 재료에 비추어 무시된다. 여기에서 우리는 고분자 재료를 변형률에 민감한 재료로 금속을 포함한 일반적 재료를 변형률에 무감한 재료로 규정한다.

변형률에 무감한 재료에서의 균열성장의 안정성은 동적균열이 발생하여 빠른 속도로 전파하면 불안정한 것으로 취급된다. Griffith는 균열안정성의 경계를 가상의(virtual) 균열성장이 그 이상의 균열전파를 유발시키는지 판단하는데⁽¹¹⁾ 이 Griffith의 기준(criterion)은 선형 파괴역학에서 응력 확대 계수 SIF(stress intensity factor)가 임계값에 도달하는 것과 동일한 의미를 갖는다. Barenblatt은 균열의 안정성을 균열선단에서의 힘평형에 기초하여 정의된 응집계수(cohesion modulus)가 임계값에 도달했을 때로 판정한다.(그림 2 참조)⁽¹²⁾ SIF나 응집계수는 파괴과정에 관계없이 균열전파 직전의 형상에 대한 응력해석으로부터 얻을 수 있다. 이같은 맥락에서 COD, J-적분 등이 연성고체에서의 파괴기준으로 사용된다. 균열의 안정성에 대한 이같은 파괴기준들을 변형률에 민감한 점탄성 고분자 재료에까지 확대 적용하려는 시도가 있으나 그 타당성은 의문시된다. 고분자 재료내의 균열안정성 해석에 있어서 주요 어려움은 균열선단에 형성된 균열모양의 소성변형 구역과 그를 둘러싼 주위의 변형거동이 연속체 역학에 기초한 수

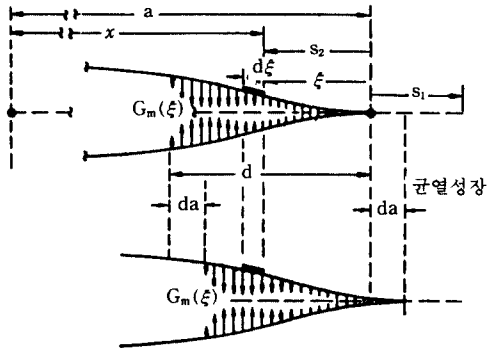


그림 2 Barenblatt 모델에서의 균열전파

식화를 어렵게 하는데 있다. 고분자 재료의 변형거동이 응력 및 변형률 이력의 functional이기 때문에 문제의 해결은 더욱 어렵다. 금속의 탄성 및 소성거동에 비교하여 고분자 재료의 비선형 점탄성 거동(경우에 따라서는 점탄소성, 점소성 또는 시간 의존성 소성거동으로 알려졌음)에 관한 지식은 아직도 크게 부족하다.

유리 전이온도(GTT) 이하에서는 uncross-link 고분자 재료(열 가소성; PMMA와 polystyrene 등)의 균열선단에 크래지(craze)가 형성되고 변형률에 민감한 균열성장 거동을 한다.^(13,14) 이에 반하여 cross-link 고분자(열 경화성; epoxy 등)는 세라믹과 비슷한 취성 파괴거동을 보인다. GTT 이상의 온도에서는 cross-link 고분자 재료에서도 파괴과정이 큰 시간 의존성을 보인다. Uncross-link 고분자 재료는 체인의 얽힘(entanglement)에 기인하는 높은 변형률을 보여 마치 탄성체(elastomer)처럼 거동하기도 한다.

고분자 재료의 균열은 응력집중에 의하여 미소한 개재물, void, 결함(flaw), 또는 표면결함으로부터 발생한다. 생성된 균열은 전파하기까지 일정기간이 소요되는데 이 기간을 균열전파 발생(initiation) 기간이라고 한다. 이 기간에 관한 이론적 해석이 선형 점탄성 고체의 가정하에 수행되어졌다.^(15~17) 균열이 전파하는 때의 응력과 결함 크기의

관계는 다음의 Griffith 식으로 표현된다.⁽¹¹⁾

$$\sigma_c^2 a = \frac{2E\gamma}{\pi(1-\nu^2)} \quad (\text{평면변형}) \quad (4)$$

여기서, σ_c 는 무한판에서의 임계응력, a 는 균열길이의 반, γ 는 파괴에너지, ν 는 포아송 비, E 는 탄성계수이다. 시간의존적 파괴현상에 있어서의 탄성계수는 응력완화계수(relaxation modulus)와 경계조건이 포함된 functional로 대체될 수 있다. 만일 탄성계수가 응력완화계수(relaxation modulus)로 대체되면 균열의 불안정성은 식 (4)로부터 예측될 수 있다. 그러나 식 (4)에서의 파괴에너지 γ 는 점소성 변형 및 체인의 정렬 이동에 의한 에너지의 변화도 고려해야 마땅하다. 이것은 고분자 재료의 파단면의 관찰로부터 분명하게 확인되는데 크래지의 형성이 좋은 예이다. 유리형태(glassy)의 고분자 재료에서의 취성파괴를 제외하고 대부분의 고분자 재료에서는 낮은 응력에서도 저속의 균열전파가 발생되고 있다.^(18,19) PMMA (polymethylmetacrylate) 등에 대한 파괴에너지(파괴 표면에너지) 측정실험으로부터 균열전파 속도에 따른 파괴에너지 변화를 확인한 바 있다.⁽¹⁸⁾ 따라서 기존의 취성파괴에서의 재료 상수값인 파괴 표면에너지는 파괴에너지 γ 가 균열전파 속도의 함수로 표시되는 보다 일반화된 식 (4)의 극한적인 경우임을 알 수 있다.

앞서 유리 형태의 플라스틱에서 새로운 균열표면의 생성과 관련된 크래지를 언급한 바있다. 크래지는 그림 3에서 나타난 것같이 인장응력하에서 uncross-link 고분자재료 내에 형성되는 얇고 균열같이 생긴 국부적인 소성변형 영역을 말한다. 크래지는 균열과는 달라서 크래지면이 변형(변태)된 재료에 의하여 서로 연결되어 있다.⁽²⁰⁾ 크래지는 균열선단에서 응력집중에 의하여 형성되고 용매(solvent)의 존재에도 민감하다. 균열의 성장은 크래지부위의 변태된 재료가

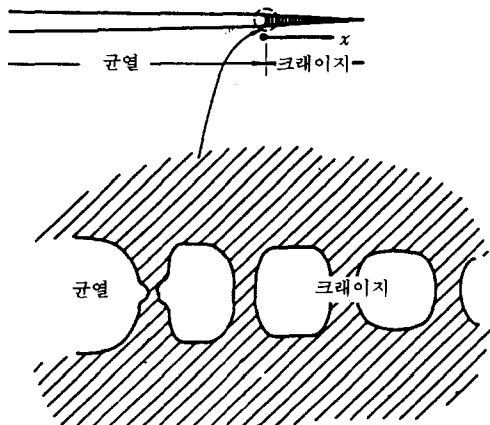


그림 3 균열선단에 형성된 크래이지

점진적으로 쇠퇴하여 더이상 변형에 저항하지 못하고 파단되어 발생하게 된다. 먼저 void가 크래이지 부위에 나타나고 그 void가 기존의 균열과 합쳐져 균열확장으로 발전한다. 이 때 균열선단부에는 다시 크래이지가 형성되며 이같은 과정이 반복되어 균열이 연속적으로 전파하게 된다.⁽²⁰⁾ 파괴역학 개념에 기초한 시간의존성 파괴역학 모델을 살펴보면 Barenblatt 등의 연구가 있다. Barenblatt 모델에서는 변형된 크래이지면을 따라 작용하는 응집력(cohesion force)이 상하 두 면을 밀착시키려 한다(그림 2 참조). 탄성고체에서는 균열이 성장할 때 제하(unloading)되는 균열선단에서의 힘에 의해 행해진 일의 의미하는 파괴에너지를 단순히 응집계수(cohesion modulus)의 항으로 나타낼 수 있었지만 점탄성체에서는 이 응집 계수가 순간적인 균열속도의 함수로 가정된다.^(21,22) Barenblatt은 Zhurkov의 변화율 이론을 도입하여 응집계수 함수를 가정하고 균열선단에서의 시간에 따른 파괴거동을 예측하였다. 최근에도 Barenblatt의 연구와 유사한 점탄성 균열성장 모델이 연구되고 있다.^(23~25) 한편 Barenblatt의 모델에 균열 선단부의 재료 변태에너지를 추가 고려한 새로운 형태의 열역학적 균열성장 모델이 Chudnovsky에 의

하여 개발되어 관심을 끈다.⁽²⁶⁾ 이 모델에 의하면 균열이 포함된 고체의 열역학적 포텐셜 에너지(Gibbs potential energy)을 계산할 수 있고 균열거동은 열역학 법칙을 따라 진행된다.

5. 균열선단부에서의 변형에 의한 열 발생

고분자 재료의 기계적 성질은 온도에 민감한 함수이고 특히 유리 전이온도 이상에서 더욱 민감하다.⁽²⁷⁾ 응력완화(relaxation)와 크리프과정은 온도가 높으면 높을수록 빠른 속도로 진행된다. 만일 온도구배가 고분자 재료 내에 존재하면 응력완화와 크리프현상은 재료내의 국부적 온도에 대응하여 반응할 것이다. 따라서 재료가 마치 비균질체 같이 변형하게 되고 그 비균질 변형으로 인한 국부적인 열의 발생은 결과적으로 재료 내의 온도분포를 더욱 불균일하게 한다. 성장하는 균열에서도 균열선단부의 재료 변형으로 인한 열의 생성이 있다. 고분자 재료 파괴역학에서 균열성장으로 인한 열의 생성 및 소멸이 균열전파 거동에 작지 않은 영향을 주는 것이 확실하지만 유감스럽게도 균열선단에서의 온도분포 측정의 어려움과 함께 열역학적 현상의 파괴역학적 고려가 기술적으로 어려운 관계로 대부분의 연구에서 무시되고 있다.

일반적으로 온도변화의 측정은 온도에 따라 색깔이 변화하는 액정을 이용한 방법이 사용되고 있으나 색깔의 변화가 온도에 따라 시간적으로 다르게 지연되어 나타나는 결점이 지적되고 있어 최근에는 적외선 온도측정기에 의한 연구가 활발하다.

6. 균열전파에 대한 환경의 영향

자동차 타이어의 옆면에 발생하는 균열은 반복되는 하중에서 강한 산화제를 포함한 자

동차 배기가스에 노출될 때 쉽게 발생 성장하게 된다. 오존 또는 다른 활성화가스는 균열선단부에 영구 변형을 야기시켜 재료의 저항을 급속히 약화시킨다.^(28,29) 비록 오존은 응력이 없는 상태에서도 고무를 부식시키지만 균열성장이 가속되려면 최소한의 응력은 필요하다. 그러나 균열선단부 재료의 열화가 배기가스의 확산에 의한 것인지 균열선단부의 균열면이 크게 노출된 때문인지 확실하지 않다. 단지 균열면 노출의 가능성이 균열선단에서의 재료가 온전한 재료에서보다 기포 형태를 더 가지고 있는 것을 고려할 때 타당한 것으로 믿어진다. 분자체인의 파단저항을 저하시키는 활성화가스 또는 액체분위기에 비하여 용매(solvent)는 직접 분자간의 결합력에는 영향을 주지 않고 대신 이웃한 고분자 체인의 마디 상호간에 작용하는 인력을 약화시킨다.⁽³⁰⁾ 따라서 용매에 부푼(solvent swollen) 재료의 균열성장률은 재료의 점도가 감소하여 증가하게 된다.⁽³¹⁾ 또한 유리 형태의 uncross-link 고분자에서는 약간의 용매나 세척제가 포함된 물에 의하여 크라이지 형성된다.⁽³²⁾ 이 때 용매와 응력은 서로 크라이지형성에 강한 상승효과가 있다. 재료의 용해도는 인장응력을 받고 있을 때 증가한다. 균열이 크라이지형성의 결과로서 전파되기 때문에 용매분위기에서의 균열전파율은 균열선단부에서의 용매의 확산율에 지배받게 된다.⁽³³⁾

7. 맺음말

지금까지 고분자 재료에서의 일반적인 파괴역학 연구실태를 집약해보았다. 이 분야의 연구결과들은 금속의 파괴역학 문제와는 다른 새로운 문제점을 지니고 있었다. 우리는 여기서 잘 짜여진 문제의 해를 구했다기 보다는 문제를 정의하는 수준에 있음을 느낄 수 있었다. 더욱이 고려되고 있는 문제들조차 서로 독립적으로 연관성을 보이고 있지

못하다. 접근방법이 너무 이론적이어서 실제 상황에 적합하지 않거나 실험적인 검증이 요구되고, 경우에 따라서는 경험적이어서 해석적인 정량화가 필요한 경우가 많다. 의심할 바 없이 이것이 고분자재료 파괴역학의 현실이며 앞으로 좀더 많은 해석적, 실험적 연구가 이루어져 상황이 개선될 것으로 믿는다.

참고문헌

- (1) DeVries, K. L. and Farris, R. J., 1970, "Strain Inhomogeneities, Molecular Chain Scission and Stress-Deformation in Polymers," *Intl. J. of Fracture Mechanics*, Vol. 6, p. 411.
- (2) DeVries, K. L., Lloyd, B. A. and Williams, M. L., 1971, "Reaction-rate Model for Fracture in Polymeric Fibers," *J. of Applied Physics*, Vol. 42, p. 4644.
- (3) Kausch, H. H. and Hsiao, C. C., 1968, "Behavior of Elastic Networks of Various Degrees of Orientation in the Kinetic Theory of Fracture," *J. of Applied Physics*, Vol. 39, p. 4915.
- (4) Kausch, H. H., 1969, "A Note on the Paper of V. R. Regel and A. M. Leksovsky, "A Study of Fatigue within the Framework of the Kinetic Concept of Fracture," *Intl. Fracture Mechanics*, Vol. 5, p. 9.
- (5) Zhurkov, S. N., 1965, "Kinetic Concept of the Strength of Solid," *Intl. J. of Fracture Mechanics*, Vol. 1, p. 311.
- (6) Tobolsky, A. and Eyring, H., 1943, "Mechanical Properties of Polymeric Materials," *J. of Chemical Physics*, Vol. 11, p. 125.
- (7) Henderson, C. B., Graham, P. H. and Robinson, C. N., 1970, "A Comparison of Reaction Rate Models for the Fracture of Solids," *Intl. J. of Fracture Mechanics*,

- Vol. 6, p. 33.
- (8) Knauss, W. G., 1965, "The Time Dependent Fracture of Viscoelastic Materials," *Proceedings of the First Intl. Conference on Fracture*, Vol. 2, p. 1139.
- (9) Prevorsek, D. and Lyons, W. J. 1964, "Fatigue Fracture in Fibrous Polymers as a Brittle Crack-Nucleation Process," *J. of Applied Physics*, Vol. 35, p. 3152.
- (10) Graham, P. H., Robinson, C. N. and Henderson, C. B., 1969, "Analysis of Dilatational Failure of Heterogeneous Materials by Reaction Rate Theory," *Intl. J. of Fracture Mechanics*, Vol. 5, p. 57.
- (11) Griffith, A. A., 1921, "The Phenomena of Rupture and Flow in Solids," *Philosophical Transaction of the Royal Society Series A.*, Vol. 221, p. 163.
- (12) Bareblatt, G. I., 1962, "The Mathematical Theory of Equilibrium Cracks in Brittle Fracture," *Advances in Applied Mechanics*, Academic Press, Vol. 7, p. 55.
- (13) Kambour, R. P., 1968, "Stress-Strain Behavior of the Craze," *Polymer Engineering and Science*, Vol. 8, p. 281.
- (14) Kramer, E. J., 1984, "Craze Fibril Formation and Breakdown," *Polymer Engineering and Science*, Vol. 24, No. 10, pp. 761~769.
- (15) Wnuk, M. P. and Knauss, W. G., 1970, "Delayed Fracture in Viscoelastic-Plastic Solids," *Intl. J. of Solids and Structures*, No. 6, p. 995.
- (16) Williams, M. L. and Schapery, R. A., 1965, "Spherical Flaw Instability in Hydrostatic Tension," *Intl. J. of Fracture Mechanics*, Vol. 1, p. 64.
- (17) Williams, M. L., 1965, "Initiation and Growth of Viscoelastic Fracture," *Intl. J. of Fracture Mechanics*, Vol. 1, p. 292.
- (18) Atkins, A. G., Lee, C. S. and Caddell, R. M., 1975, "Time-Temperature Dependent Fracture Toughness of PMMA," *J. of Materials Science*, Vol. 10, pp. 1381~1393.
- (19) Kramer, E. J. and Hart, E. W., 1984, "Theory of Slow, Steady State Crack Growth in Polymer Glasses," *Polymer*, Vol. 25, pp. 1667~1678.
- (20) Kramer, E. J., 1983, "Microscopic and Molecular Fundamentals of Crazing," *Advances in Polymer Science*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, Vol. 52, pp. 1~56.
- (21) Barenblatt, G. I., Entov, V. M. and Salganik, R. L., 1970, "Some Problems of the Kinetics of Crack Propagation," *Inelastic Behavior of Solids, Materials Science and Engineering Series*, McGraw-Hill, London.
- (22) Knauss, 1970, "Delayed Failure — The Griffith Problem for Linearly Viscoelastic Materials," *Intl. J. of Fracture Mechanics*, Vol. 6, pp. 7~20.
- (23) Schapery, R. A., 1975, "A Theory of Crack Initiation and Growth in Viscoelastic Media I. Theoretical Development," *Intl. J. of Fracture Mechanics*, Vol. 11, No. 3, pp. 141~159.
- (24) Schapery, R. A., 1975, "A Theory of Crack Initiation and Growth in Viscoelastic Media II. Approximate Methods of Analysis," *Intl. J. of fracture Mechanics*, Vol. 11, No. 3, pp. 369~388.
- (25) McCartney, L. N., 1988, "Crack-Growth Predictions for Viscoelastic Materials Exhibiting Non-Uniform Craze Deformation," *Intl. J. of Fracture*, Vol. 37, pp. 279~301.
- (26) A. Stojimirovic and A. Chudnovsky 1992, "A New Thermodynamic Model for

- A Process Zone in Polymers," Vol. 57, pp. 281~289.
- (27) Williams, M. L., Landel, R. F. and Ferry, J. D., 1955, "The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glassforming Liquids," *J. of the American Chemical Society*, Vol. 77, p. 3701.
- (28) Andrews, E. H., 1969, *Fracture in Polymers*, American Elsevier, New York.
- (29) Braden, M. and Gent, A. N., 1960, "The Attack of Ozone on Stretched Rubber Vulcanizates, I. The Rate of Cut Growth; II. Conditions for Cut Growth," *J. of Applied Polymer Science*, No. 3, p. 90.
- (30) DeVries, K. L., Simonson, E. R. and Williams, M. L., 1970, "A Micro-Macro Correlation of Ozone-Induced Fracture in Rubber," *J. of Applied Polymer Science*, Vol. 14, p. 3049.
- (31) Kwei, T. K., 1966, "Strength of Epoxy Polymers, I. Effect of Chemical Structure and Environmental Conditions," *J. of Applied Polymer Science*, Vol. 10, p. 1647.
- (32) Gent, A. N., 1970, "Hypothetical Mechanism of Crazeing in Glassy Plastics," *J. of Materials Science*, Vol. 5, p. 925.
- (33) Marshall, G. P., Culver, L. E. and Williams, J. G., 1970, "Craze Growth in Polymethylmethacrylate: A Fracture Mechanics Approach," *Proceedings of the Royal Society of London, Series A* 319, p. 165. ■