

고분자재료의 피로과정에서의 비선형 점탄특성 해석

조 남 주

1. 서 론

인간의 욕구에 따른 과학기술의 발달로 인간사회의 여러 분야의 소재로서 고분자 재료가 앞을 다투어 개발되어 왔다. 그 중에서도 구조재료 및 우주·항공산업 등에 사용되는 고성능 고분자도 눈부신 발전을 거듭해 왔다. 그러나, 재료 개발에만 급급한 나머지, 고성능 고분자의 안전성 면에 대한 면밀한 연구가 행해지지 않아 여러 가지 문제점들이 대두되고 있다. 이런 시점에서 고분자재료의 안전성과 직접적으로 연관된 피로파괴가 일어나는 원인을 체계적으로 밝히고, 나아가 새로운 고성능 고분자의 분자설계에 대한 지침을 제공하는 것은 더 없이 중요한 일이다.

피로(fatigue)란 기계적인 반복하중·변형 하에서 재료에 생기는 균열의 발생·성장, 파단, 파괴에 이를 때까지의 응력의 저하 등의 비가역적 변화를 의미하며, 보다 일반적으로는 그때 발생하는 재료의 물리적, 화학적 구조의 변화과정을 말한다. 고분자재료의 경우에는, 금속재료에 비해, 현상적으로는 점탄성체이기 때문에 반복 변형에 의한 열 축적의 효과 및 히스테리시스의 영향 등을 고려하지 않으면 안된다. 또, 고분자의 역학적 현상으로 이 들 재료가 크게 변형할 수 있다는 점에서 필연적으로 선형 점탄성적으로 응답하는 미소변형의 가정이 성립되지 않으며, 비선형 점탄성 거동이 현저히 나타나게 된다. 따라서, 고분자재료의 피로파괴 메커니즘을 규명하기 위해서는 비선형 점탄성 항을 반드시 고려해야 한다

지금까지 몇 안되는 연구자에 의해 비선형 점탄특성에 대한 연구가 행해져 왔다. Onogi와 Matsumoto 등은 용액중의 고체입자 분산계의 비선형 점탄특성을 해석하여, 분산계에서는 미소 변형 하에서도 비선형 점탄특성이 두드러지게 나타나며, 고체입자간 인력이 강한 분산계에서

는 master curve의 고무 plateau보다 낮은 주파수 영역 또는 장시간 쪽에서 나타나는 장시간 완화 거동이 현저해 짐을 보고하였다. 또, 고체입자 분산계에 대한 장시간 완화의 비선형 점탄특성에 대해 조사하여, 분산계의 장시간 완화 메커니즘은 변형 정도에 관계없이 일정한 완화 시간에 특정적으로 나타난다는 사실을 밝혔다.¹⁻⁴ 한편, 고체 고분자의 비선형 점탄특성에 관해서, So와 Chen은 고체 입자 충전고무의 크리프와 응력완화에 대해 연구하여 4개의 비선형 요소로 구성된 비선형 역학적 모델을 제시하였다.⁵ 또한, Prevorsek 등은 나일론 섬유의 비선형 점탄 특성을 탄성률의 변화, 내부 마찰력의 변화 및 구조변화를 기초로 하여 평가하였다.^{6,7} Tieghi 등은 가교된 폴리 에스테르 수지의 단순 신장에서의 비선형 응력완화에 대해 검토하였다.⁸ 또, Onogi와 Tanaka 등은 결정성 고분자의 동적 비선형 점탄특성과 동적 복굴절의 동시측정을 통하여 결정성 고체 고분자의 비선형 점탄특성 발현 메커니즘에 대하여 연구하였다.^{9,10} 그 결과, 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)을 이용한 경우에 293~303K에서는 무정형 사슬의 배향(주가 됨)과 미결정의 미끄러짐(구정의 미시적 파괴)에 기인한 비선형 점탄성이, 343K에서는 미결정의 배향과 미리 파괴된 미결정의 미끄러짐에 기인한 비



조남주

- 1986 부산대학교 고분자공학과(학사)
- 1989 日本九州(Kyushu)대학교
응용화학전공(공학석사)
- 1994 日本九州(Kyushu)대학교
응용화학전공(공학박사)
- 1996~ 현재 부산대학교 고분자공학과
전임강사

Analysis of Nonlinear Viscoelasticity for Polymeric Materials During Fatigue Process

부산대학교 고분자공학과(Nam-Ju Jo, Department of Polymer Science & Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea)

선형 점탄성이 발현된다고 보고하였다. 그리고, 에틸 분자로 인해 매우 느슨한 결정을 갖는 수소화 폴리부타디엔(HPBD)의 경우에는 결정구조가 느슨하므로 결정구조의 미시적이고 부분적인 파괴(미끄러짐 등)를 동반하지 않고서도 미결정의 배향이 일어날 수 있기 때문에 비선형성은 작아지게 된다는 사실을 밝혔다. 이와 같이, 비선형 점탄특성은 인가된 변형에 의한 불가역적인 구조변화와 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다.

따라서, 이러한 비선형 점탄특성이 피로거동을 해석하는 데에도 매우 중요한 인자임을 알 수 있다. 이에 본 연구자는 피로과정에서의 비선형 점탄특성을 평가할 수 있는 새로운 장치 및 해석방법을 고안하여, 비선형 점탄특성이 고분자재료의 피로거동에 미치는 영향을 조사하고, 재료의 형태학적 변화, 고차구조변화 등을 면밀히 검토하여 비선형 점탄특성의 발현 메커니즘을 규명하였다.

2. 피로과정에서의 비선형 점탄특성 평가법

2.1 고분자재료의 피로거동

피로수명은 특정한 진동조건하에서 시료의 파손을 일으키는데 필요한 변형 cycle 수로서 정의된다. 따라서, 피로시험에 의해 고분자재료의 반복변형에 견딜 수 있는 능력을 평가할 수 있다.

피로 시험법에는 1) 일정 응력을 반복 인가시키는 방법과, 2) 일정 변위를 인가시키는 방법으로 대별된다. 또, 피로시험양식으로는 그림 1에 나타난 바와 같이 3종류의 동적 변형양식을 생각할 수 있다. 여기서, ϵ_d 는 동적 변형진폭, ϵ_s 는 정적 변형진폭, ϵ_{min} 은 최소 변형진폭을 말한다. 그림 1의 (a)는 인장형으로 미리 정적변형을 가하여 최소변형, ϵ_{min} 이 0이 되도록 하여, 정적변형, ϵ_s 가 동적 변형, ϵ_d 와 같도록 한 변형 인가양식이며, (b)는 인장-압축형으로 정적변형을 가하지 않고, 평균변형이 0이 되도록 한 변형 인가양식이다. 또, (c)는 압축형으로 최대변형이 0이 되도록 반복변형을 가한다. 한편, 피로시험기는 시험기의 원리에 따라 응력일정형 피로시험기와 변위일정형 피로시험기로 분류된다. 또, 응력 또는 변형의 종류에 따라, 1) 굽힘 피로시험기, 2) 인장압축 피로시험기, 3) 비틀림 피로시험기 및 4) 복합응력 피로시험기로 분류된다.¹¹ 그리고, 진동형태, 구동방식에 따라서도 여러 종류의 시험기가 있어 재료의 응용성 및 연구목적에 적합한 피로시험기를 선택하게 된다.

고분자재료의 피로파손양식은 피로과정에서의 점탄성 관수의 변화에 따라 두 가지 형태로 분류된다.¹²⁻¹⁵ 그림 2에 이 두 파손양식인 (a) 취성파괴(brittle failure)와 (b) 연성파괴(ductile(thermal) failure)를 나타내는 고분자재료의 저장탄성률, E' , 역학적 손실정점, $\tan \delta$ 및 시료표면온도, T_s 의 피로시간의존성.

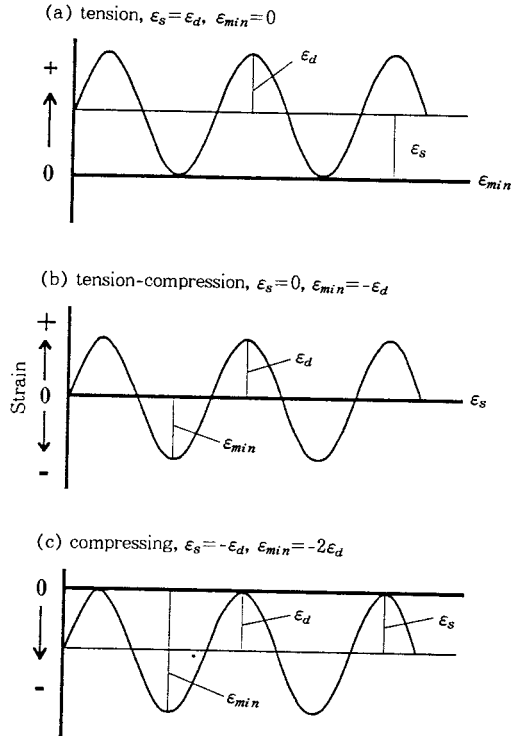


그림 1. 피로시험양식: (a) 인장형, (b) 인장-압축형, (c) 압축형.

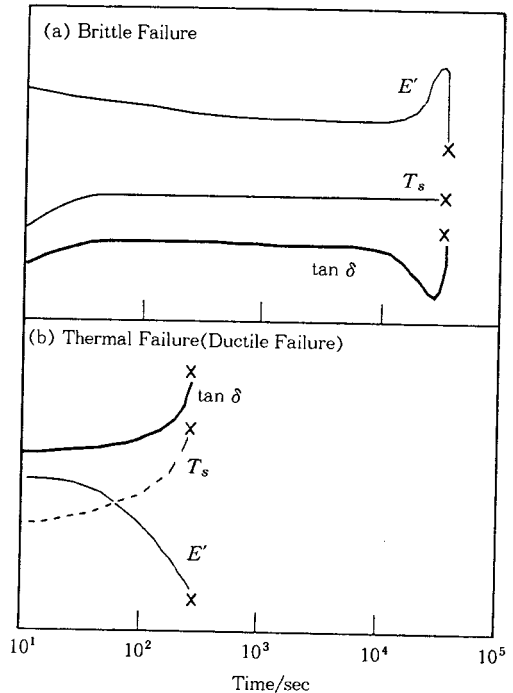


그림 2. 취성파괴(a) 및 연성파괴(b)에 대한 저장탄성률, E' , 역학적 손실정점, $\tan \delta$ 및 시료표면온도, T_s 의 피로시간의존성.

시료표면온도, T_s 의 전형적인 피로시간의존성을 나타내었다. 취성파괴의 경우, T_s 는 피로초기에 약간 상승한 뒤, 일정온도에서 반복변형을 받은 후 crack이 급속하게 전파하여 파단된다. 또, 파단직전에 E' 은 극대, $\tan \delta$ 는 극소를 이뤄 재료가 매우 탄성적인 상태에서 파단됨을 시사하고 있다. 이 취성파괴는 작은 변형진폭, 낮은 주위온도 및 시료에서 발생된 열이 잘 방출될 수 있는 조건하에서 관찰된다. 한편, 연성파괴의 경우에는 피로시험개시 직후부터 E' 은 감소, $\tan \delta$ 와 T_s 는 계속 증가하여 파단에 이른다. 연성파괴는 큰 변형진폭, 높은 주위온도 및 방열 효과가 낮은 매체 중에 있을 경우에 주로 관찰된다. 또, 연성파괴를 나타내는 경우의 피로수명은 취성파괴의 경우에 비해 매우 짧아진다.

2.2 피로과정에서의 비선형 점탄특성 측정장치

그림 3에 시험편에 일정한 정현변위를 주는 일정변형 인장형으로 피로시험을 행할 수 있고, 비선형 점탄특성을 연속적으로 측정할 수 있는 피로시험기의 blockdiagram을 나타내었다. 동적 변형진폭은 구동 축의 반도체 위치 센서로부터 검출하고, 그 응답 응력은 반대축의 load cell로 검출한다. 또, 양자의 위상 차를 측정하여 역학적 손실점점, $\tan \delta$ 를 평가한다. 피로과정에서의 비선형 점탄특성의 평가를 행하기 위하여 변형 및 응력신호를 증폭한 후, A-D 변환기에 파형을 기억시킨다. A-D 변환기는 대용량의 random access memory (RAM)를 갖고 있으므로, digital memory로 사용할 수 있다. Digital memory에 기억시킨 data를 personal computer에 전송하여, Fourier 해석법에 기초한 비선형 점탄특성의 해석을 행한다.

2.3 피로과정에서의 비선형 점탄특성 평가방법

본 평가방법은 가해진 변형파에 대한 응답응력파의 선형성과의 차이를 직접 측정함으로써, 실질적인 비선형성을 평가하는 것이다. 가해진 변형이 (1)식과 같은 동적 정현파 변형과 정적 변형으로 이루어진 정현 함수($\epsilon(t)$)로 주어진다면,

$$\epsilon(t) = \epsilon_s + \epsilon_0 \sin \omega t \quad (1)$$

큰 변형이 가해지는 경우의 응답응력파는 그림 4에 나타난 바와 같이 선형성의 기본응력파에서 벗어나 차이가 생기게 된다. 그 결과, 응답응력파($\sigma(t)$)는 고조파 성분을 포함하게 되며, 다음과 같은 Fourier 급수로 나타내어진다.

$$\sigma(t) = \frac{a_0}{2} + a_1 \cos \omega t + a_2 \cos 2\omega t + a_3 \cos 3\omega t + \dots + b_1 \sin \omega t + b_2 \sin 2\omega t + b_3 \sin 3\omega t + \dots \quad (2)$$

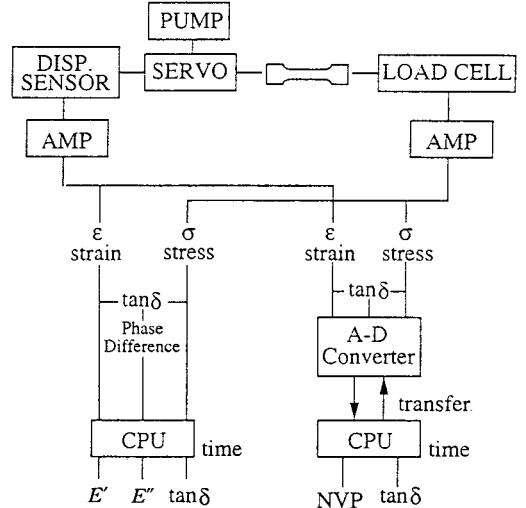


그림 3. 피로과정에서의 비선형 점탄특성의 연속 측정이 가능한 피로 시험기의 blockdiagram.

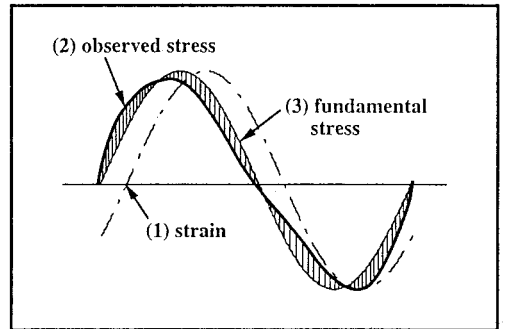


그림 4. 일정한 정현함수로 주어진 변형파에 대한 응답응력파의 비선형성.

여기서, Fourier 급수의 계수, a_0 , a_n 과 b_n 은 각각 (3), (4) 및 (5)식에서 구해진다.

$$a_0 = \frac{\omega}{\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \sigma(t) dt \quad (3)$$

$$a_n = \frac{\omega}{\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \sigma(t) \cos(n\omega t) dt \quad (4)$$

$$b_n = \frac{\omega}{\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \sigma(t) \sin(n\omega t) dt \quad (5)$$

$$(n=1, 2, 3, \dots)$$

이들 계수를 실험상에서 구하는 방법은 A-D 변환기에 기억시킨 변형 파형에서 주기를 구하고, 1주기의 응력 파형의 수치적분을 행하여 (3), (4) 및 (5)식의 a_0 , a_n

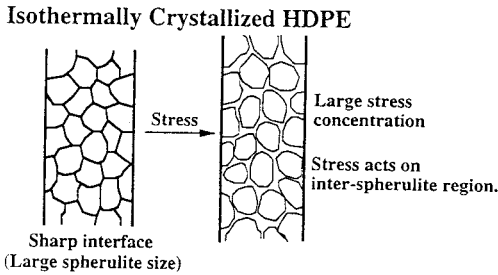
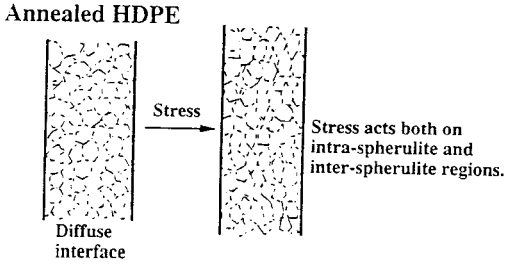


그림 5. 열처리 및 등온결정화 HDPE의 구성상태에 대한 모식도와 응력집중영역.

및 b_n 을 구한다. 기본과 성분 응력파(그림 4의 곡선 (3))는 a_1 과 b_1 의 계수로 이루어진다($\sigma(\theta) = a_1 \cos \theta + b_1 \sin \theta$). 이 기본과 성분만으로 이루어진 응력신호와 고조파 성분을 포함하는 실제의 응답응력신호(그림 4의 곡선 (2))와의 차이, 즉 그림 4에 사선으로 표시한 부분이 역학적 비선형성의 정도를 나타낸다. 이것을 규격화하여, 피로과정에서의 비선형 점탄특성을 평가하는 관수로서, 비선형 점탄성 파라미터, NVP(nonlinear viscoelastic parameter)라 명명하고, (6)식에 나타난 바와 같이 각 고조파 성분의 계수와 기본과 성분의 계수와와의 비의 합으로 정의하였다.

$$NVP = \frac{\sqrt{a_2^2 + b_2^2} + \sqrt{a_3^2 + b_3^2} + \dots + \sqrt{a_{10}^2 + b_{10}^2}}{\sqrt{a_1^2 + b_1^2}} \quad (6)$$

여기서, 11차이상의 계수는 매우 작은 값으로 비선형 점탄특성에의 기여도도 매우 작으므로 무시하였다. 이 NVP를 고분자재료의 피로과정에서의 비선형 점탄특성을 평가하는 파라미터로 사용하였다.

3. 고차구조가 다른 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)의 비선형 점탄특성과 피로거동¹⁶⁾

3.1 열처리 및 등온결정화 HDPE의 결정상태

고차구조가 다른 HDPE를 얻기 위하여 열처리 또는 등온결정화를 행하였다. 이 두 시료의 결정상태를 광각 X선 회절(WAXD) 및 편광현미경(POM)으로 관찰해

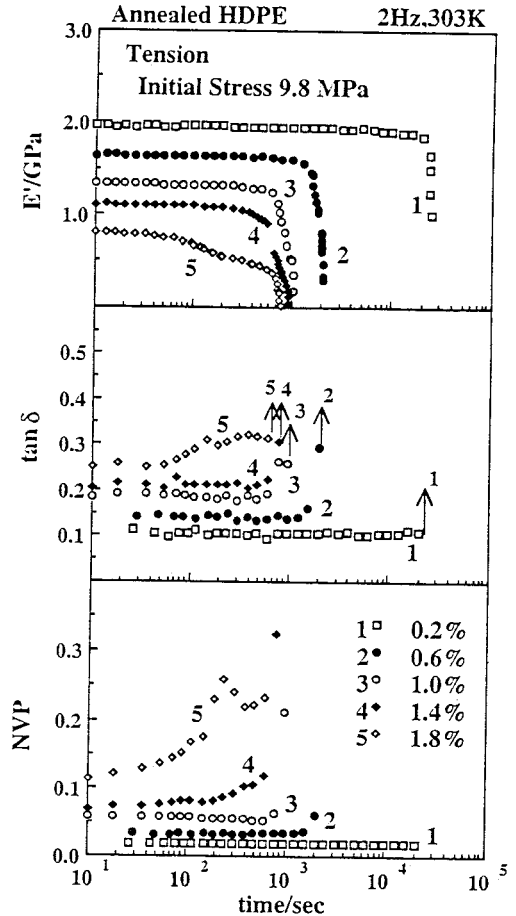


그림 6. 여러 반복변형진폭 하에서의 열처리 HDPE의 E' , $\tan \delta$ 및 NVP의 피로시간의존성.

보면 그림 5와 같은 결과가 얻어진다. 즉, 열처리한 HDPE는 결정과 결정간의 계면이 분명하지 않고 구정의 크기도 등온결정화 HDPE에 비해 작아, 가해진 변형이 구정 및 구정 계면 양쪽에 작용하여 구정의 변형이 생긴다. 한편, 등온결정화 HDPE는 구정의 크기도 열처리 HDPE보다 크고 구정의 계면도 명확함을 알 수 있다. 따라서, 가해진 변형이 구정계면에 집중하게 되고 구정의 계면영역에서 피로파괴가 일어나게 된다.

3.2 열처리 및 등온결정화 HDPE의 비선형 점탄특성과 피로거동

그림 6은 열처리 HDPE에 동적 변형진폭을 0.2에서 1.8%까지 변화시킨 경우의 피로과정에서의 저장탄성률, E' , 역학적 손실점접, $\tan \delta$ 및 비선형 점탄성 파라미터, NVP의 피로시간 의존성이다. E' 및 $\tan \delta$ 은 고조파 성분을 포함한 결보기 값이다. 시료의 체적에 대한 표면적이 크므로 표면온도상승은 거의 일어나지 않는다고 볼 수 있다. 따라서, 피로과정에서의 E' , $\tan \delta$ 및 NVP의 변화는 주로 구조변화에 기인한 것이다. 변형진

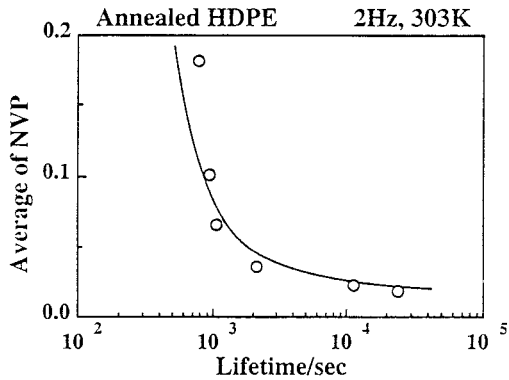


그림 7. 열처리 HDPE의 NVP 평균치와 피로수명과의 관계.

폭의 증가와 더불어 E' 은 감소하였고, $\tan \delta$ 은 증가하였다. $\tan \delta$ 의 증가는 비선형 점탄성항의 기여에 의한 것이다. 왜냐하면, 반복변형 하에서의 시료온도가 거의 일정하므로 역학적 손실인자에 기여하는 점성항의 증가는 무시되기 때문이다. NVP값은 변형진폭의 증가와 함께 증가하였고, 변형진폭이 큰 경우에 비선형 점탄특성 거동이 현저해 짐을 알 수 있었다.

그림 7에 열처리 HDPE의 피로수명과 피로시험개시에서 파단에 이르기까지의 NVP의 평균값과의 관계를 나타내었다. NVP가 증가함에 따라 피로수명은 급격히 감소하였다. 따라서, 열처리 HDPE의 피로강도는 반복변형하의 비선형 점탄성 항의 기여가 클수록 저하한다는 사실이 명백해졌다. 또한, NVP값이 고체고분자의 피로강도를 평가하는 지표로서 사용될 수 있다는 것이 확인되었다.

그림 8은 열처리 및 등온결정화 HDPE의 피로시험 개시 10초 후의 NVP값과 변형진폭과의 관계를 나타낸 것이다. 같은 변형진폭을 인가한 경우, 등온결정화 HDPE의 NVP값이 열처리 HDPE의 값보다 큼을 알 수 있다. 이것은 구정 또는 결정의 계면이 불분명한 열처리 HDPE에서는 가해진 반복변형이 구정과 구정의 계면 양쪽 모두에 작용하지만, 구정 또는 결정의 계면이 명확한 등온결정화 HDPE에서는 반복변형이 구정 또는 결정의 계면에 집중하기 때문에 등온결정화 HDPE의 NVP값이 열처리 HDPE의 값보다 커졌다. 따라서, 피로과정에서의 비선형 점탄특성은 구정 또는 결정의 계면에의 반복변형의 집중정도에 크게 의존한다는 사실이 명백해졌다.

4. HDPE 배향물의 비선형 점탄특성과 피로거동에 미치는 주위온도의 영향¹⁷

4.1 주위온도에 따른 고체 고분자의 변형 메커니즘

고분자재료의 피로강도는 매체, 온도, 습도 등의 주위

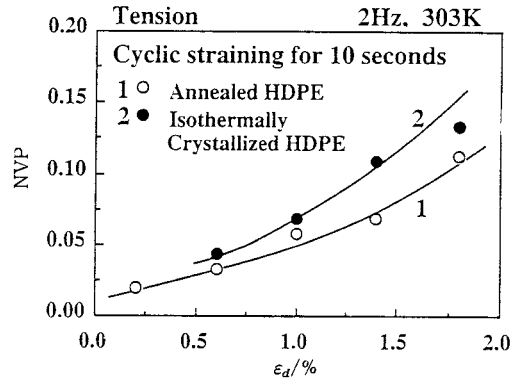
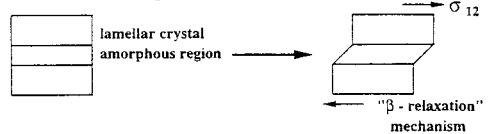
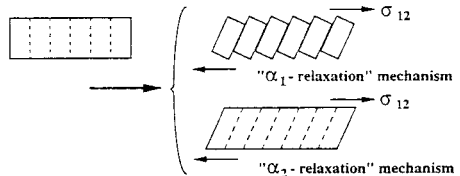


그림 8. 열처리 및 등온결정화 HDPE의 피로시험 개시 10초 후의 NVP값과 반복변형진폭과의 관계.

1. 1st kind of amorphous state :



2. 2nd kind of amorphous state :



3. Actual deformation :

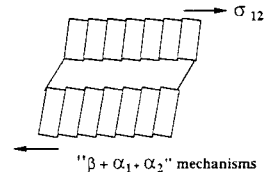


그림 9. β , α_1 - 및 α_2 -완화 메커니즘.

환경에 상당한 영향을 받는다. 특히, 고분자재료의 분자 사슬의 열 운동성은 주위온도에 강하게 의존하므로 주위 온도는 매우 중요한 인자이다. 그림 9는 β , α_1 - 및 α_2 -완화 메커니즘에 기인한 변형양식이다.¹⁸⁻²⁰ 라멜라간의 무정형 사슬의 마이크로 브라운 운동이 일어나는 HDPE의 β -결정완화영역(약 253K)에서는 라멜라간의 미끄러짐 또는 라멜라간의 무정형영역의 변형이 주로 일어난다. α_1 -결정완화영역에서는 흐트러진 분자쇄의 형태변화를 동반하는 mosaic block간의 변형이 라멜라간의 변형보다 우선적으로 일어난다. Mosaic block간의 영역은 정적 또는 동적 변형에 민감하여, α_1 -결정완화영역에서는 라멜라 결정이 작은 mosaic block으로 붕괴되고, mosaic block의 계면에서 microcraze 또는 microcrack이 우선적으로 일어난다. 한편, α_2 -결정완화영역에서는 라멜라

결정의 전단 변형이 일어나, 라멜라 결정이 큰 mosaic block으로 붕괴되며 정적 또는 동적 변형에 영향을 거의 받지 않는다. 또한, 수증 등의 주위매체의 열 용량이 크고 주위온도가 낮은 경우에는 주위로의 열 전달속도가 증가함으로 고분자재료의 피로강도는 증가하고 취성적 인자가 증가하게 된다. 한편, 주위매체의 열 용량이 작고 주위온도가 증가하면 연성파괴(열파손)가 우선적으로 일어나며 피로수명은 짧아진다.^{12,13} 이와 같이, 주위온도에 따라 고분자재료의 피로거동은 달라지며, 이는 피로과정에서의 비선형 점탄특성과 밀접한 관계가 있으리라 본다.

4.2 HDPE 배향물의 피로과정에서의 비선형 점탄특성에 미치는 주위온도의 영향

그림 10은 결정연신법으로 제작한 HDPE 배향물($T_d = 353K$, $\lambda = 5.3$)에 동적 변형진폭을 2.0% 인가하고, 주위온도를 실온(300K), α_1 -결정완화영역인 323K 및 α_2 -결정완화영역인 350K로 변화시킨 경우의 E' , $\tan \delta$ 및 NVP의 피로시간의존성이다. 주위온도의 상승에 따라 E' 은 감소하였다. 이것은 온도의 증가와 함께 결정영역의 열 운동성이 증가하여 결정영역의 점성 항이 증가하였기 때문이다. 결정영역의 점성항의 증가에도 불구하고 $\tan \delta$ 은 주위온도의 상승에 따라 감소하였으며, 이는 비선형 점탄성항의 감소에 의한 것이라 사려된다. α_1 -결정완화영역인 323K에서의 NVP값은 300K에서의 값에 비해 작았다. 이것은 반복변형의 무정형영역 또는 미결정의 계면에서의 응력집중의 저하, 즉, mosaic block간의 미끄러짐이 일어나는 α_1 -결정완화영역에서는 반복변형이 라멜라간의 무정형영역뿐만 아니라 mosaic block간에도 인가되기 때문이다. 또, 323K에서의 피로수명은 300K에 비해 저하하였다. 이는 반복변형이 microcraze 또는 microcrack이 우선적으로 일어나는 mosaic block간에 인가되어 이곳이 crack의 성장원이 되어 파단 되기 때문이다. 한편, α_2 -결정완화영역인 350K에서는 라멜라 결정이 점탄성적인 거동을 하므로 무정형영역 및 결정영역이 함께 변형을 받게 된다. 따라서, NVP값은 변형이 무정형영역에만 집중하는 실온에서의 NVP값보다 작아졌다. 또, 350K에서의 피로수명은 응력이 비교적 균일하게 가해지므로 α_1 -결정완화영역인 323K에서 보다 높게 나타났다.

반복변형 하에서의 비선형 점탄특성과 고차구조변화와의 관계를 알아보기 위해 피로파괴 후의 시료의 결정상태를 WAXD 및 소각 X선 산란(SAXS)을 이용하여 평가하였다. 표 1에 300, 323 및 350K에서 피로 파괴된 시료의 피로수명, 110방향의 미결정의 크기, D_{110} , 산란인자, g_{110} 장주기, L 및 SAXS의 peak 강도를 나타내었다. α_1 -결정완화영역인 323K에서 피로 파괴된 시료는 다른 시료에 비해 D_{110} , SAXS의 peak 강도 및 장주기는 작고 g_{110} 는 커졌다. 따라서, α_1 -결정완화영역에서는

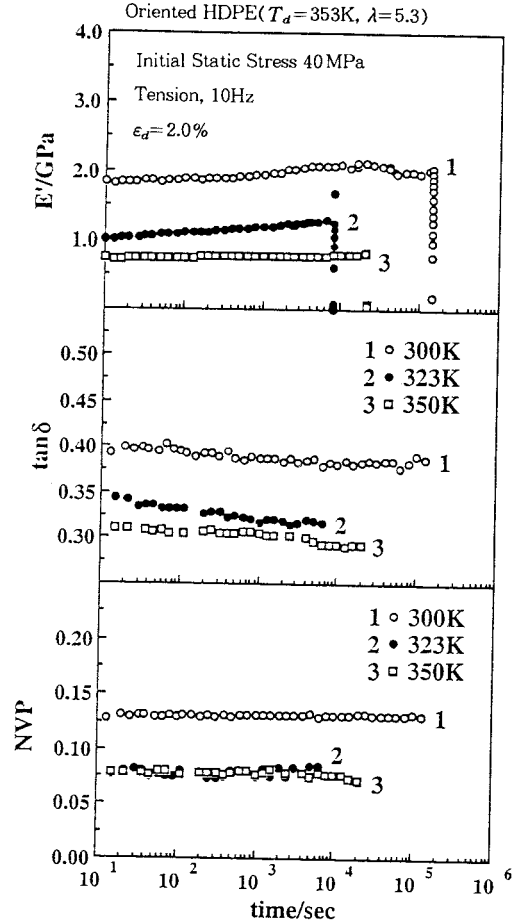


그림 10. 변형 메커니즘이 다른 주위온도에서의 HDPE 배향물의 E' , $\tan \delta$ 및 NVP의 피로시간의존성.

표 1. HDPE 배향물의 피로수명과 피로파단 후의 결정구조

| ambient temperature | ϵ_d /% | t_f /sec | D_{110} /nm | g_{110} /% | SAXS peak intensity/a.u. | L /nm |
|---------------------|-----------------|------------|---------------|--------------|--------------------------|---------|
| 300K | 2.0 | 143500 | 12.5 | 1.49 | 7.93 | 22.7 |
| 323K | 2.0 | 7900 | 10.9 | 1.52 | 7.61 | 20.9 |
| 350K | 2.0 | 21600 | 13.4 | 1.34 | 8.82 | 23.4 |

반복변형에 의해 라멜라 결정이 작은 mosaic block으로 붕괴되고, 이 작은 mosaic block 결정간이 crack의 성장원이 되어 피로수명이 다른 주위온도에서의 피로수명에 비해 짧아진 것이다. 한편, α_2 -결정완화영역인 350K에서 피로 파괴된 시료의 D_{110} , SAXS의 peak 강도 및 장주기는 α_1 -결정완화영역에서의 값보다 크고 g_{110} 는 작았다. 따라서, α_2 -결정완화영역에서는 시료가 보다 균일한 변형을 받게되어 라멜라 결정이 큰 mosaic block 결정으로 붕괴되며 피로수명은 α_1 -결정완화영역에서의 피로수명보다 높아지게 된다.

5. HDPE 배향물의 비선형 점탄특성과 피로거동에 미치는 분자쇄 응집상태의 영향²¹

5.1 HDPE 배향물의 분자쇄 응집상태

실온(300K), α_2 -결정완화온도인 353K 및 α_2 -결정완화온도이상의 383K에서 연신($\lambda=5.3$)을 행하여 분자쇄의 응집상태가 다른 HDPE 배향물을 얻었다. 표 2에 각 시료의 WAXD 강도 profile을 Hosemann paracrystal 해석법으로²² 평가한 110 및 200 방향의 미결정 크기, D_{110} 와 D_{200} , 산란인자, g_{110} 와 g_{200} , 그리고 SAXS 측정으로부터 구한 장주기, L 및 산란 peak 강도를 나타내었다. 표 2에서 알 수 있는 바와 같이 냉연신물(실온에서 연신한 HDPE 배향물)은 다른 HDPE 배향물에 비해 미결정 크기가 작고 결정학적 산란도도 매우 크다. 따라서, 냉연신물은 결정상과 무정형상의 전자밀도 차가 작아 결정영역과 무정형영역이 불분명한 균일한 고차구조를 갖고 있음을 알 수 있다. 한편, α_2 -결정완화온도이상에서 연신한 HDPE 배향물($T_d=383K$)은 미결정 크기가 가장 크고 산란인자는 가장 작은 값을 나타내었다. 또, 장주기와 산란 적분강도도 가장 크게 나타났다. 따라서, 연신 온도가 높아지면 고차조직의 재편성이 용이하게 되어 결정상과 무정형상의 경계가 명확해짐을 시사하고 있다.²³

5.2 HDPE 배향물의 비선형 점탄특성과 피로강도와의 관계

그림 11은 HDPE 배향물의 피로시험 개시에서 파단에 이르기까지의 NVP값의 평균치와 피로수명과의 관계이다. 분자쇄 응집상태에 관계없이 모든 HDPE 배향물의 피로강도는 NVP 평균치의 증가와 더불어 감소하였다. 따라서, 비선형 점탄성 향이 HDPE 배향물의 피로강도에 미치는 영향이 크다는 사실을 알 수 있으며, NVP 평균치와 피로수명과의 상관성은 3절에서 언급된 열처리 및 등온결정화 HDPE의 경우에도 관찰되었다. 그러므로, 비선형 점탄성 파라미터, NVP는 고체 고분자의 피로강도를 예측하는 지표로서 사용 가능성이 더욱 분명해졌다. 또한, NVP값이 같은 경우에는 α_2 -결정완화영역에서 연신한 HDPE 배향물($T_d=353K$)의 피로강도가 가장 크게 나타났다. 이는 냉연신물($T_d=300K$)의 경우에는 결정학적 산란도가 커서 피로피해를 받기 쉬우며, α_2 -결정완화온도이상에서 연신한 HDPE 배향물($T_d=383K$)의 경우에는 결정의 완전성은 높지만 파인 성장된 결정영역에서 취성파괴가 일어나기 쉬운데 반해, α_2 -결정완화영역에서 연신한 HDPE 배향물($T_d=353K$)은 가장 안정된 결정구조를 갖고 있기 때문에 생각된다.

5.3 HDPE 배향물의 피로과정에서의 비선형 점탄특성과 고차구조변화

그림 12는 분자쇄 응집상태가 다른 HDPE 배향물들의 피로과정에서의 고차구조를 WAXD 및 SAXS로 측정할

표 2. 분자쇄 응집상태가 다른 HDPE 배향물의 결정구조

| sample | D_{110}/nm | D_{200}/nm | $g_{110}/\%$ | $g_{200}/\%$ | L/nm | SAXS peak intensity/a.u. |
|------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------|--------------------------|
| $T_d=300K$ | 8.2 | 4.6 | 4.39 | 1.75 | — | — |
| $T_d=353K$ | 11.3 | 9.4 | 1.74 | 1.55 | 21.3 | 7.90 |
| $T_d=383K$ | 16.0 | 14.6 | 1.23 | 1.46 | 29.2 | 9.22 |

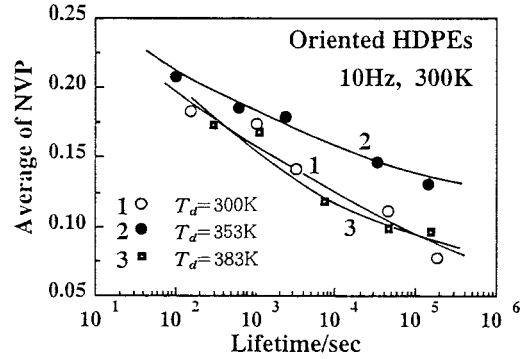


그림 11. 분자쇄 응집상태가 다른 HDPE 배향물들의 NVP 평균치와 피로수명과의 관계.

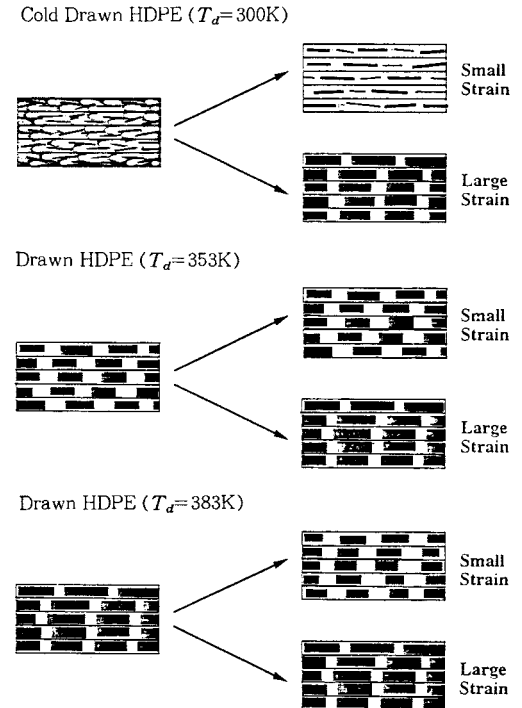


그림 12. 분자쇄 응집상태가 다른 HDPE 배향물들의 반복변형 하에서의 고차구조변화에 대한 모식도.

결과를 토대로 한 고차구조변화 모식도이다. 실온에서 연신한 HDPE 배향물($T_d=300K$)의 경우에는, 작은 변형 하에서도 반복변형에 의해 결정내부의 결함의 저하, 무정

형 사슬 및 미결정의 재배열이 일어나 균일상에서 결정 영역과 무정형 영역의 상분리가 일어난 2상구조로 되었고, 이 현상은 반복변형이 커짐에 따라 더욱 현저하게 나타났다. 결정완화온도에서 연신한 HDPE 배향물($T_d=353K$)의 경우에는, $\epsilon_d=3.0\%$ 이하의 작은 변형 하에서는 결정상태의 변화가 거의 일어나지 않았지만, 그 이상의 큰 변형 하에서는 무정형 사슬 및 미결정의 재배열이 일어나 미결정의 크기, 장주기 및 SAXS peak의 적분강도가 커졌다. 또한, 결정완화온도이상에서 연신한 HDPE 배향물($T_d=383K$)의 경우에는, 피로초기에 반복변형에 의한 라멜라 결정의 작은 fragment로의 붕괴가 일어났다. 또, 큰 변형 하에서는 반복변형에 의해 라멜라 결정이 작은 fragment로 붕괴된 후, 변형횟수(피로시간)의 증가와 함께 무정형 사슬 및 미결정의 재배열이 일어나 미결정의 크기, 장주기 및 SAXS peak의 적분강도는 다시 증가하였다.

한편, 피로과정에서의 비선형 점탄특성의 발현정도는 HDPE 배향물의 반복변형에 의한 고차구조변화와 잘 일치하고 있다. 그림 13에 HDPE 배향물에 가해진 반복변형의 진폭과 NVP 평균치와의 관계를 나타내었다. 변형 진폭이 낮은 $\epsilon_d=2.0\%$ 에서 NVP 평균치는 HDPE 배향물($T_d=353K$)의 경우가 가장 컸으며, HDPE 배향물($T_d=383K$), HDPE 배향물($T_d=300K$)의 순으로 나타났다. 낮은 변형진폭 하에서, HDPE 배향물($T_d=353K$)의 고차구조변화는 거의 일어나지 않았다. 이에 반해, HDPE 배향물($T_d=383K$)은 반복변형에 의해 결정이 작은 fragment로 붕괴되면서 무정형 영역 또는 미결정의 경계면의 응력집중이 저하하게 되어, NVP 평균치는 HDPE 배향물($T_d=353K$)보다 작아졌다. 한편, HDPE 배향물($T_d=300K$)은 반복변형에 의해 균일상에서 2상구조로의 구조변화가 일어나지만, 시료자체의 결정학적 산란도가 커서 아직 완전한 2상구조를 형성하지 못하게 됨으로, 결정 및 무정형 영역이 거의 균일한 변형을 받게 되어 NVP 평균치는 가장 작게 되었다. 그러나, $\epsilon_d=2.5\%$ 이상에서, HDPE 배향물($T_d=300K$)은 반복변형에 의해 라멜라 구조의 형성과 함께 결합이 저하되는 데 비해, HDPE 배향물($T_d=383K$)은 반복변형에 의해 피로초기에 라멜라 결정이 작은 fragment로 붕괴된다. 따라서, $\epsilon_d=2.5\%$ 이상에서의 무정형 또는 미결정의 경계면의 응력집중정도는 HDPE 배향물($T_d=383K$)보다 HDPE 배향물($T_d=300K$)의 경우가 높아져 NVP 평균치는 HDPE 배향물($T_d=300K$)이 크게 나타났다. 그러므로, 피로과정에서의 반복변형이 HDPE 배향물의 무정형 영역 또는 미결정의 경계면에 집중되면 될수록 NVP값은 커지고 비선형 점탄특성은 현저해 짐을 알 수 있다.

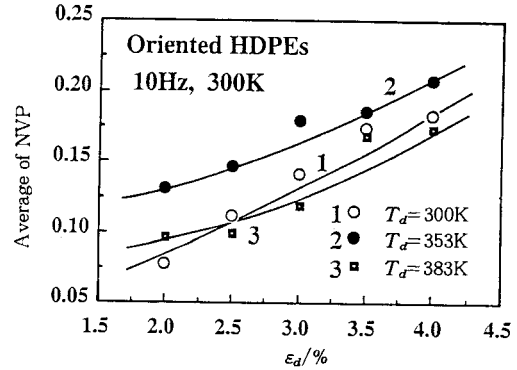


그림 13. 분자용집상태가 다른 HDPE 배향물들의 NVP 평균치와 반복변형진폭과의 관계.

6. 결 론

이상과 같이, 피로과정에서의 비선형 점탄특성의 발현은 고체 고분자의 피로강도에 지대한 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다. 그리고, 피로과정에서의 비선형 점탄특성의 발현정도를 나타내는 비선형 점탄성 파라미터, NVP를 고분자재료의 피로강도를 예측하는 지표로 사용할 수 있으리라 본다.

또한, 결정상태, 변형정도, 주위온도 등의 여러 조건에 따른 고분자재료의 피로과정에서의 비선형 점탄특성의 발현정도는 그 조건에서의 변형 메커니즘과 잘 일치하는 일관성 있는 결과가 얻어졌다. 즉, 반복변형에 의해 구조 또는 형태가 다른 두 상간의 경계면이 파괴·분산되지 않고 뚜렷해질수록 변형을 받기 쉬운 영역과 그 경계면으로의 응력집중정도가 커지게 되고 비선형 점탄특성은 현저해지며, 이로 인해 피로수명은 짧아지는 결과를 초래하였다. 이는 비단 미세구조가 다른 homopolymer에만 적용되는 것이 아니라, 오히려 상분리 정도가 크고 뚜렷한 고분자 블렌드, 고분자 복합재료 등에서는 비선형 점탄성 거동이 더욱 현저히 나타날 것이며 재료강도에 미치는 영향 또한 커질 것이다.

따라서, NVP를 이용한 고분자재료의 피로과정에서의 비선형 점탄특성의 평가와 그 발현 메커니즘을 규명하는 것은 고강도·고탄성률을 필요로 하는 고성능 고분자의 개발, 특히 안전성이 높은 구조재료의 개발에 많은 도움이 되리라 본다.

참 고 문 헌

1. S. Onogi, T. Masuda, and T. Matsumoto, *Trans. Soc. Rheol.*, **14**, 275 (1970).
2. T. Matsumoto, Y. Segawa, Y. Warashina, and S. Onogi,

- Trans. Soc. Rheol.*, **17**, 47 (1973).
3. 松本孝芳, 日本レオロジ-學會誌, **13**, 167 (1985).
 4. 八尾 滋, 宮川淑人, 松本孝芳, 日本レオロジ-學會誌, **14**, 77 (1986).
 5. H. So and U. D. Chen, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 410 (1991).
 6. D. C. Prevorsek, Y. D. Kwon, and R. K. Sharma, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B13**, 571 (1977).
 7. D. C. Prevorsek, Y. D. Kwon, and R. K. Sharma, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 2063 (1980).
 8. G. Tieghi, M. Levi, A. Fallini, and F. Danusso, *Polymer*, **32**, 39 (1991).
 9. A. Tanaka, M. Shinohara, N. Wakabayashi, and S. Onogi, *Rept. Progr. Polym. Phys. Jpn.*, **26**, 305 (1983).
 10. A. Tanaka, M. Fukuda, H. Nagai, M. Shinohara, and S. Onogi, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **27**, 2283 (1989).
 11. レオロジ-委員會, “レオロジ-測定法”, 高分子學會, 共立出版社, 東京, 1965, p. 13.
 12. A. Takahara, K. Yamada, T. Kajiyama, and M. Takayanagi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 597 (1980).
 13. A. Takahara, K. Yamada, T. Kajiyama, and M. Takayanagi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 1085 (1981).
 14. A. Takahara, K. Yamada, T. Kajiyama, and M. Takayanagi, *J. Mater. Sci.*, **15**, 2653 (1980).
 15. 梶山千里, 高原 淳, 日本ゴム協會誌, **59**, 33 (1986).
 16. N.-J. Jo, A. Takahara, and T. Kajiyama, *Polym. J.*, **25**, 721 (1993).
 17. N.-J. Jo, A. Takahara, and T. Kajiyama, *Polym. J.*, **26**, 1027 (1994).
 18. T. Kajiyama, T. Okada, A. Sakoda, and M. Takayanagi, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B7**, 583 (1973).
 19. T. Kajiyama, T. Okada, and M. Takayanagi, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B9**, 35 (1974).
 20. T. Kajiyama and M. Takayanagi, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B10**, 131 (1974).
 21. N.-J. Jo, A. Takahara, and T. Kajiyama, *Polymer*, 1997, in print.
 22. R. Hosemann and W. Wilke, *Makromol. Chem.*, **118**, 230 (1968).
 23. K. Suehiro, T. Terashima, and M. Takayanagi, *J. Mater. Sci.*, **9**, 1563 (1974).