

고성능 다층 PVC pipe의 물성

신 용 진[†] · 양 경 승* · 김 성 현**

조선대학교 물리·화학부, *고리기술연구소, **광주-전남 중소기업청
(1999년 3월 23일 접수, 1999년 6월 9일 채택)

Physical Properties of High Performance Multilayered PVC Pipe

Yong-Jin Shin[†], Kyung-Seung Ryang*, and Sung-Hyun Kim**

Division of Physics & Chemistry, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

*GOLEE Institute of Technology, 504-2 Hanam-dong, Kwangju, 506-250, Korea

**Kwangju-Chonnam Small and Medium Business Administration, Kwangju 502-200, Korea

(Received March 23, 1999; accepted June 9, 1999)

요약: 다층구조 고분자 재료의 비결정성 영역에서의 파괴 역학 변형과정을 통하여 ductile 및 brittle층을 동시에 함유하는 다층 구조 가공물을 이용하여 단층 구조물과의 물성을 비교, 조사하였다. 그 결과 거의 유사한 유리 전이온도(T_g) 및 동일한 dimension에서 다층 구조물의 충격강도가 단일층 구조물보다 현격히 높게 나타났으며, toughness는 약 2배 이상 향상됨을 알 수 있었다. 이것은 ductile층과 brittle층의 두께 비에는 임계값이 있으며, 그 이하에서는 brittle한 재료이더라도 ductile하게 나타날 수 있다는 toughening 원리가 본 실험의 측정 속도 영역 및 온도 범위에서 적용되고 있음을 의미한다. 또한 고속 균열이 진행되는 경우의 운동 응력(kinetic stress wave) 효과를 해석하기 위하여 충격과동 중첩의 원리(superposition principle of impact pulse)를 도입하였다. 그 결과 다층 구조물의 최종 toughness 향상은 ductile/brittle 비율의 최적설계에 있음을 알 수 있었다.

Abstract: A multilayer-structure material containing ductile and brittle layer simultaneously was examined and compared with a single layer material using fracture mechanical properties. We found that impact strength of multilayer structure material was considerably higher than single layer's and toughness was enhanced by about two times or higher in similar glass transition temperature(T_g) region and the same dimension. The superposition principle of impact pulse was used for interpretation of kinetic stress wave as a high-velocity crack proceeds in the plastic. It was understood that the optimum condition of ductile/brittle thickness ratio could be designed in the final toughness enhancement of multilayer.

Keywords: Superposition principle, Impact pulse, Brittle, Ductile, Toughness

1. 서 론

일반적으로 딱딱한 플라스틱의 경우 충격강도(impact strength ; I. S.)가 높으면 인장강도(tensile strength ; T. S.) 및 편평 하중(flatting weight ; F. W.)이 낮고, 반대로 인장강도와 편평 하중이 높으면 충격강도가 낮아지는 역비례(inverse proportion) 관계의 특성을 가지므로 열가소성 고분자 단일 물질 자체로서는 충격강도와 인장강도를 동시에 충족시키는 데는 한계점이 있게 된다[1]. 특히 플라스틱의 변형 과정은[2] crazing과 shear yielding과정을 통해 일어나는데 crazing이란 연성이 매우 낮은(brittle) 열가소성 수지에서 일어나는 현상으로서 인장 축에 수직 방향으로 형성되는 조그마한 균열(crack)과 같은 것을 말하며, shear yielding은 단단한(tough) 열가소성 수지나 열 경화성 수지에서 일어나는 인장 축에 대략 45° 정도로 배향된 고분자 체인들이 전단(sheared)되는 영역을 말한다. crazing과 shear yielding은 에너지 흡수 과정을 동반하게 되는데, 여기서 고분자의 toughening방법[3]이란 고분자를 변화시켜 더 많은 crazing과 shear yielding이 일어나게 하는 방법을 말한다.

Griffith[4]에 의해 1920년에 처음으로 시작된 파괴 역학 이론은 어떤 새로운 균열 표면을 만들기 위해서는 에너지가 투입되어야 한다는 이론이었다. 그러나, 현재는 변형 에너지 흡수율(strain energy release rate) 또는 파괴 에너지(fracture energy)로 표시되는 G_c 와 응력 강도 인자(stress intensity factor) K_{Ic} 로 나타낼 수 있는데 외부로부터 충격 에너지가 흡수된 것이 고분자 재료의 fracture toughness G_c 를 넘으면 균열이 생기고, 탄성 재료의 날카로운 균열 주위의 응력장이 fracture toughness K_{Ic} 를 넘으면 균열이 발생된다는 원리이다. 이들은 서로 (1)식으로 표현될 수 있으며, toughness에 미치는 영향으로는 고분자 구조, 배향, 테스트 속도와 온도 같은 외부 인자들이 있다.

$$G_c = \frac{K_{Ic}^2}{E} \quad (E : \text{Young's modulus}) \quad (1)$$

본 연구에서는 toughness 향상 방법 중의 하나로 알려진 다층 구조 고분자 재료를 공압출(coextrusion) 가공법을 통하여 준비하였다. 공압출의 장점으로는 전환(변환) 거동의 향상 및 품질 향상(quality improvement) 등이 있으나, 여기에서는 특히 기계적 성질에 미치는 다층 구조의 효과에 대하여 파괴변형도가 고분자 재료의 두께에 따라 다르게 나타남을 이론적으로 임계두께로 설명하고, 고분자 entangled network에 대한 외부 충격을 하나의 물질 파동

[†] 주 저자 (e-mail: yjshin@mail.chosun.ac.kr)

으로 봄으로써 다층구조에서 충격파동 중첩의 원리에 의하여 충격 에너지가 분산과 감쇠가 될 수 있음을 수학적으로 규명하였다. 이러한 이론을 바탕으로 여러 가지 실험을 통하여 구조-물성 (structure-property) 관계를 규명하였다.

2. 이 론

2.1. 다층 구조에서의 Toughening Mechanism

비결정성 유리 상태 고분자의 toughening mechanism[5]으로 가장 잘 알려진 것은 잘 분산된 고무상 입자를 2차 위상으로 첨가시킴으로서 국부적 변형을 조절하는 기술이다. 본 연구에서는 3-ply 외부 층의 toughening이 여기에 속한다. 그러나 더욱 중요한 것은 적어도 한 층 이상의 연성(ductile)층을 포함하는 다층 구조에서 파괴 변형도(strain to break)가 고분자 재료의 미세구조 내의 국부적 두께에 밀접한 관계가 있다는 점이다. 이것은 비결정성 유리 고분자 재료에서는 연성이 매우 낮은 고분자라도 임계두께 이하에서는 연성을 갖게 된다는 사실과 일치하는 결과이기도 하다. 임계두께의 효과에 대해 좀더 구체적으로 살펴보는 것이 필요하다. 고무 탄성학 이론[6]에 의하면, 어느 entangled network의 최대 연신률(λ_{max})은 entanglement 분자들의 분자량(M_e)에 비례하며 다음 (2)식으로 나타낼 수 있다. 여기서, 분자량이 클수록 entanglement 확률은 높아지기 때문에 λ_{max} 는 증가할 것이다.

$$\lambda_{max} \sim M_e^{1/2} \quad (2)$$

실험적인 최대 연신률은 이론적인 최대 연신률의 60% 정도로 나타난다. 최대 연성을 얻기 위해서는 network의 두께가 되도록 얇아야 하는데, 각 재료의 network 밀도에 영향을 받는 임계두께(critical thickness : T_c)는 다음과 같이 (3)식으로 나타낼 수 있다.

$$T_c = \frac{6(\gamma + k_1 \nu^{1/2}) E_1}{k^2 \nu^{1/2} \sigma_y^2} \quad (3)$$

여기에서 γ 는 van der Waals surface energy, ν 는 entanglement density, E_1 는 Young's modulus, $k_1 = 7.13 \times 10^{-15}$ chains $^{-1/2}$ m $^{-1/2}$, $k^2 = 2.36 \times 10^{13}$ chains $^{1/2}$ m $^{-3/2}$, 그리고 σ_y 는 yield stress 이다.

(3) 식에 의하면 고분자 network의 유리 전이온도(glass transition temperature: T_g) 이하에서 변형률(strain rate)과 온도가 임계두께(T_c)에 미치는 가장 큰 영향은 yield stress 이며 Young's 모듈러스에 대한 의존도는 yield stress에 비하여 훨씬 작기 때문에 무시할 수 있다고 가정하자. 여기에서, Eyring의 점도 이론[7]에 의하면 yield stress의 변형률과 온도에 대한 의존성은 (4)식으로 나타낼 수 있다,

$$\dot{\epsilon} = A_E \exp \left[- \frac{(\Delta E^* - V^* |\sigma_y|)}{RT} \right] \quad (4)$$

여기에서 $\dot{\epsilon}$ 는 strain rate, V^* 는 activation volume, A_E 는 constant, R은 gas constant, ΔE^* 는 activation energy, 그리고 T는 absolute temperature 이다. 따라서, (3)식과 (4)식에 의하면, 임계두께는 변형률이 감소할수록 그리고 온도가 상승할수록 커짐을 알 수 있다.

2.2. 3-ply PVC pipe에서 충격파동 중첩의 원리

3-ply PVC pipe(3중벽구조 내충격 수도관; HI-3P)[8,9]는 내·외부층과 중심층의 물성을 다르게 3중벽의 구성을 취하여 외부의 충

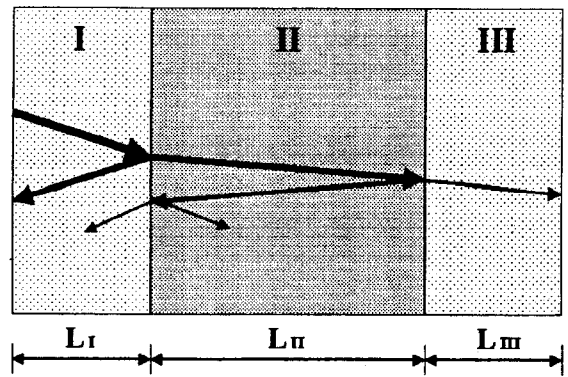
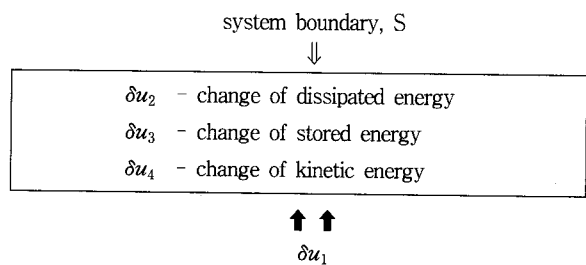


Figure 1. Incident, reflected and transmitted wave.

격에 대한 파동의 펄스가 그 파형을 바꿀 수 있도록 고인장 경질층(내부 마찰에 해당)을 내부와 외부층 사이에 형성함으로써 매질의 물성 차이에 기인한 충격파동 중첩의 원리(superposition principle of impact pulse)[10]에 입각하고 있다.

Figure 1에는 다층 구조에서 충격 에너지 흡수 작용의 모델을 제시하였다[11]. 적어도 한 개 이상의 연성이 있는 ductile층을 함유한 다층 구조의 경우에는 외부의 충격에 대한 파동의 펄스(pulse)가 그 파형을 바꿀 수 있기 때문에 Figure 2의 충격파동 중첩의 원리에 의하여 충격 에너지가 분산(dispersion)과 감쇠(attenuation)될 수 있다는 논리이다. 다시 말해서, 고분자 entangled network에 대한 외부 충격을 하나의 물질 파동(충격파)으로 봄으로써 충격 에너지가 분산과 감쇠 과정을 통하여 매질 내에서 흡수된다는 원리이다. 즉, 충격파동이 매질을 진행할 때 외부층(ductile) 매질 내에서 이미 분산될 뿐만 아니라 중심층(brittle) 매질로 입사하는 펄스는 매질경계면(interface)에서 반사 펄스와 투과 펄스로 나뉘어지게 된다[12]. 따라서, 반사 펄스는 펄스의 형태가 뒤집혀서 입사파의 방향과 반대 방향으로 진행하게 되기 때문에 입사 펄스와 중첩이 이루어지게 되어 서로 상쇄되므로써 에너지 흡수 과정이 일어나게 된다. 한편, 투과 펄스는 다시 중심층(brittle) 매질에서 그 다음 내부층(ductile) 매질과의 경계 면에서 다시 반사 펄스와 투과 펄스로 분리·진행하여 2차 감쇠 현상을 나타내게 된다.

지금까지 우리는 비교적 낮은 속도의 균열이 진행되는 경우에 대하여 논의하였다. 그러나, 고속으로 균열이 진행되는 경우에는 역동효과(dynamic effect)[13]를 반드시 고려해야 하는데, 대표적인 예를 들면 고압의 파이프라인의 경우이다. 왜냐하면, 대부분의 고압 파이프의 경우 균열이 고속으로 발전 진행되기 때문인데, 이 경우에는 운동 에너지(kinetic energy) 효과와 응력파(stress wave)가 가장 중요한 인자(factor)로서 작용하게 된다. 이론적으로 살펴보면, 다음과 같은 고립 계에서



만약 에너지 δu_1 이 계(system)에 전달되면, δu_1 은 δu_2 , δu_3 및 δu_4 로 나뉘게 된다. δu_2 는 대개 플라스틱이 점성 흐름으로 흡

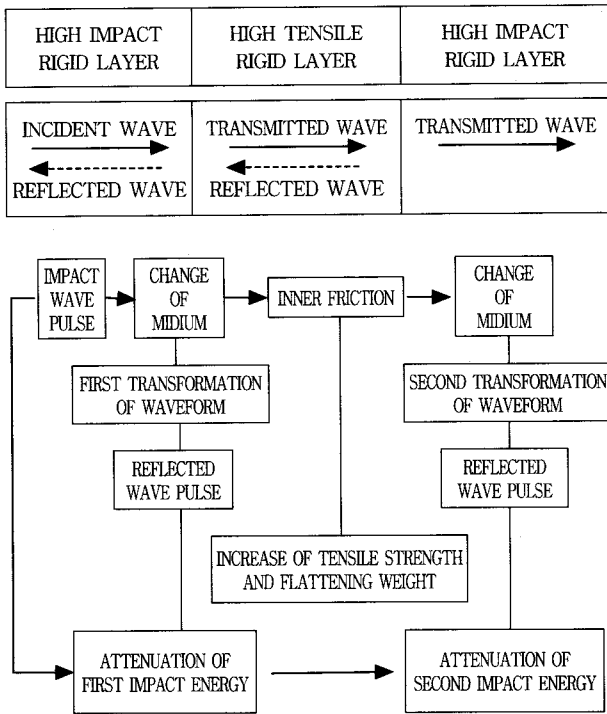


Figure 2. Diagram for the superposition principle of impact pulse.

어지는 에너지이며, 열로 변환된다. δu_3 은 시스템 내의 잠재된 탄성에너지를 의미하지만 잠재된 열에너지를 포함할 수 있다. 따라서 모든 파괴 역학의 기본이 되는 에너지 균형은 다음 (5)식과 같다. 여기서, 에너지 전달 속도는 균열 속도, 하중(부하) 속도 및 응력파 등의 이동 인자들이 있는데, 고속의 균열 진행 과정에서는 응력파 효과가 특히 중요하다. 그러므로 응력파 측면에서 살펴보고자 한다.

$$\delta u_1 - \delta u_2 = \delta u_3 + \delta u_4 \quad (5)$$

Figure 1과 2에서 외부 내충격 경질층은 I 매질 영역으로, 고인장 중심층은 II 매질 영역으로, 그리고 내부 내충격 경질층은 III 매질 영역으로 표현하였다. 고분자 물질의 분자량을 I, III 매질 영역은 같게, 그리고 II 매질 영역은 I, III 매질 영역과는 다르게 구성하였기 때문에 외부 내충격 경질층에 입사된 충격파동 펄스는 소한 매질(I 영역)에서 밀한 매질(II 영역)로, 밀한 매질(II 영역)에서 다시 소한 매질(III 영역)로 진행하게 되는데 이때 각 매질 사이의 경계면에서 반사 및 투과를 하게 된다[14].

첫째, I 매질 영역의 입사파는 I 매질 영역에 최초로 입사한 파가 (6)식의 입사파가 되며,

$$Y_{I,inc} = Y_0 \cos(\omega t - k_I x) \quad (6)$$

반사파로는 I, II 매질 경계 면에서 반사된 파인 (7)식과, I 매질에서 II 매질로 투과된 후 II, III 매질 경계에서 II 매질 쪽으로 반사되어 II 매질에서 I 매질로 투과된 파 (8)식의 두 개의 반사파가 있게 되나 (8)식의 경우에는 진폭이 매우 작아지게 되므로 무시한다.

$$Y_{I,ref} = R_{12} Y_0 \cos(\omega t + k_I x) \quad (7)$$

$$Y_{I,inc}' = T_{12} R_{23} T_{21} Y_0 \cos(\omega t + k_I x - 2k_{II} L_{II}) \quad (8)$$

따라서, 합성파는 (9)식과 같이 되며 서로 다른 진폭과 위상을 가졌기 때문에 중첩이 일어나 1차 충격에너지 감쇠가 있게 된다.

$$Y_I = Y_{I,inc} + Y_{I,ref} = Y_0 \cos(\omega t - k_I x) + R_{12} Y_0 \cos(\omega t + k_I x) \quad (9)$$

둘째, II 매질 영역에서의 입사파로는 I 매질에서 II 매질로 투과된 파가 II 매질에서의 입사파 (10)식이 되며, 이 입사파가 II, III 매질 경계 면에서 반사되어 I 매질 쪽으로 진행하다가 II, I 매질 경계 면에서 재 반사된 파 (11)식의 두 입사파가 있게 되나 (11)식의 경우에는 I 매질에서처럼 진폭이 매우 미약하게 되므로 무시할 수 있다.

$$Y_{II,inc} = Y_{I,II,inc} = T_{12} Y_0 \cos(\omega t - k_{II} x) \quad (10)$$

$$Y_{II,inc}' = T_{12} R_{23} T_{21} R_{21} Y_0 \cos(\omega t + k_{II} x - 2k_{II} L_{II}) \quad (11)$$

반사파로는 II 매질의 입사파가 II, III 매질 경계 면에서 반사된 (12)식과 같다.

$$Y_{II,ref} = T_{12} R_{23} Y_0 \cos(\omega t + k_{II} x) \quad (12)$$

따라서, II 매질에서의 합성파는 (13)식과 같으며 I 매질 영역의 합성파에서처럼 진폭과 위상이 서로 다르므로 중첩이 일어나 2차 충격 에너지 감쇠가 있게 된다.

$$Y_{II} = Y_{II,inc} + Y_{II,ref} = T_{12} Y_0 \cos(\omega t - k_{II} x) + T_{12} R_{23} Y_0 \cos(\omega t + k_{II} x) \quad (13)$$

여기서, 경계 조건[15] 즉, I, II 매질 경계 면에서 연속이어야 한다는 조건을 통하여 반사 계수 R과 투과 계수 T의 관계를 구할 수 있다.

$$R_{12} = \frac{Z_1 - Z_2}{Z_1 + Z_2} \quad (14)$$

$$T_{12} = 1 + R_{12} \quad (15)$$

셋째, III 매질 영역에서 살펴보면, I 매질에서 II 매질로, II 매질에서 다시 III 매질로 투과한 파가 III 매질에서의 입사파 (16)식이 된다.

$$Y_{III,inc} = Y_{I,II,III,inc} = T_{12} T_{23} Y_0 \cos(\omega t - k_I x) \quad (16)$$

그리고 III 매질 끝부분에서 반사파 (17)식이 있게 되나 진폭이 급격히 줄어들게 되므로 무시한다.

$$Y_{III,ref} = R_{1air} T_{12} T_{23} Y_0 \cos(\omega t - k_I x) \quad (17)$$

따라서 최종 합성파는 (18)식과 같이 된다.

$$Y_{III} = Y_{III,inc} = T_{12} T_{23} Y_0 \cos(\omega t - k_I x) \quad (18)$$

결국, 충격파동 원리에 의하여 충격 에너지가 1차, 2차 두 번에 걸쳐 감쇄된 후 진폭이 매우 작아진 합성파만이 내부로 진행하게 된다.

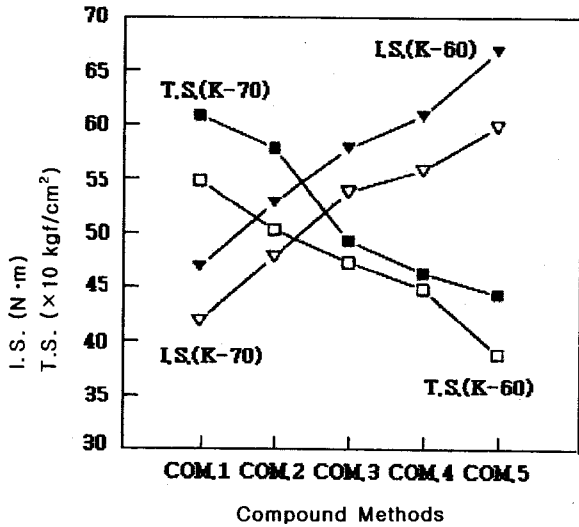


Figure 3. Impact and tensile strength according to PVC compositions.

3. 실험

3-ply PVC pipe(HI-3P)의 제조공정은 기존의 PVC pipe의 성형 가공과는 상당한 차이점을 갖고 있다. 먼저 내·외부의 내충격 경질층과 중심부의 고인장 경질층에 사용되는 수지의 중합도(분자량) 차이에 따른 용점, 비중, 입도, 점성의 변화와 각종 첨가제의 특성에 따른 원료의 배합을 각각 다른 슈퍼-믹서(super-mixer)에서 가열하여 배합한다. 이와 같이 배합된 원료를 2대의 압출기로 내충격 경질층과 고인장 중심층의 서로 다른 배합원료의 점성도(viscosity)를 두 개의 스크류 회전수 및 실린더의 온도와 회전수 차이로 흐름을 같게 하는 연동화시스템(synchronization system)의 구축이 필요하다. 또한, 합성수지의 특성상 용융상태의 수지 흐름이 딱딱한 것을 coextrusion의 첫 번째 금형(die)에서 두 성분이 용융 상태에서 자연스럽게 만나 3중벽(3-ply)구조가 단일층과같이 매끄러운 형상을 이루고 3개 층간의 간격이 일정하게 형성되는 다중공압출공법을 통해서 가능하다.

따라서 3-ply PVC 샘플 제작은 Figure 3에서와 같이 주요 부자재의 함량을 서로 다르게 하여 중합도 K-60(한화 P-800)과 중합도 K-70(한화 P-1200)의 PVC 수지에 각각 5가지의 주요 부자재를 첨가·배합을 하여 호칭 150 mm(직경 165 mm/두께 9.5mm)의 관에 단일층으로 조성하여 20±3 °C에서 실험한 결과이다. 여기에서 첨가하는 주요 부자재인 Dow Chemical CPE 3615 충격보강제(impact modifier; I), Kaneka PA-30 가공조제(processing aid; P), 단석산업의 Tin계 복합안정제(nontoxic complex stabilizer; S)와 Omia T-1 충전제(filler; F) 등의 첨가비율(phr)을 COM.1에서는 (I:P:S:F = 2:1:3:5), COM.2는 (I:P:S:F = 5:1:3:5), COM.3은 (I:P:S:F = 7:1:3:5), COM.4는 (I:P:S:F = 10:1:3:3), COM.5에서는 (I:P:S:F = 15:1:3:3)으로 선택, 배합하였다. 인장강도는 [10 kgf/cm²], 충격강도는 [N·m]의 단위로 한 그래프 상에 나타내었다. 충격보강제가 증가함에 따라 충격강도는 증가하는 반면 인장강도는 급속히 감소하며, 인장강도는 중합도가 높은 K-70이, 충격강도는 낮은 K-60이 각 배합에서 상위값을 가짐을 보여주고 있다. 따라서 두 수지 각각에서 인장강도 또는 충격강도가 현저히 낮은 배합 COM.1과 COM.5 및 중간 값을 갖는 COM.3을 버리고, 충격강도 및 인장강도를 상호 보완해 줄 수 있는 배합

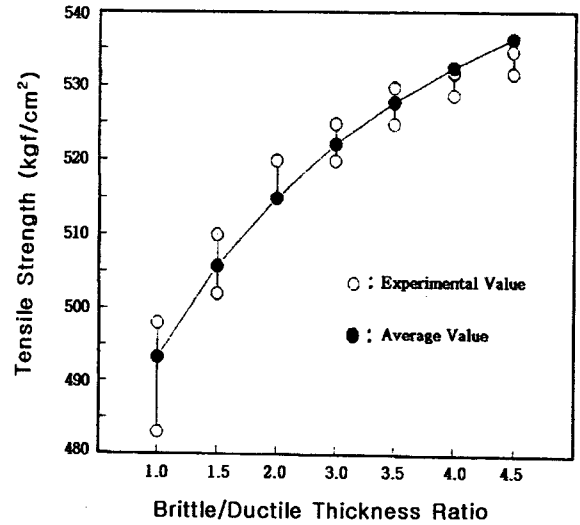


Figure 4. Tensile strength of thickness rate.

번호 COM.2와 COM.4를 택해, 인장강도가 높은 배합 COM.2 (T.S.=580 kgf/cm²)는 중심층에 그리고 충격강도가 높은 배합 COM.4 (I.S.=61N·m)는 내·외부층에 선택하여 3-ply로 구성하였다.

4. 결과 및 고찰

충격강도와 인장강도를 동시에 만족시킬 수 있는 배합(중심층에 배합번호 COM.2와 내·외부층에 COM.4)을 위 실험(Figure 3)으로부터 구한 다음 파이프의 호칭별로 내·외부층/중심층의 두께 비를 1.0~4.0의 변화를 주면서 실시한 인장강도의 이론값 및 덤벨형 시편을 제작하여 만능재료시험기로 측정된 실험 결과 값은 Figure 4에서 보는 바와 같다. 여기에서 첫째, 이론 값은 [(외부층 두께×외부층인장강도 + 중간층두께×중간층인장강도 + 내부층두께×내부층인장강도) / 전체두께비]에 의하여 구하며, 이러한 이론 값을 비교하여 보면 관의 외경이나 전체 두께에는 무관하며 3층 구조의 두께비만에 의존함을 볼 수 있다. 둘째, 실험 값은 만능재료 시험기를 사용하여 플라스틱 인장성 측정방법(KS M3006)에 준하였다. 덤벨형 시편을 제작하여 10±2 mm/min 속도에서 인장 시험한 것을 평균하고 20 °C에서 온도 보정한 값을 구하였다. 여기에서 두께비가 증가함에 따라 인장강도가 증가함을 보여주고 있다.

충격강도 실험은 내충격 수도관 충격강도 실험방법(KS M 3401)을 기준으로 실시하였다. 샘플을 0±2 °C에서 60분 이상 방치 한 후 실험온도 20±3 °C에서 최악의 조건, 즉 시험 규정보다 추 무게를 더 무겁게 하고 그 추 모양은 원주상 평저형이 아닌 원추형(삼각추)을 사용하여 각 호칭별로 두께비 및 중력 위치 에너지(gravitational potential energy; GPE)에 변화를 준 후의 실험 결과 값을 나타내고 있다.

Figure 5는 두께 비가 1.0:1.5:1.0일 때의 각 호칭에 따른 GPE 값의 변화를 보여 주는 것으로서 호칭(외경)이 증가함에 따라 GPE값 또한 급격히 상승함을 보여 주고 있으며, Figure 6은 외경 89 mm에서의 중심/외부층(brittle/ductile layer)의 두께비 변화에 따른 파괴 율의 그림으로서 임계 두께비가 존재함을 알 수 있다. 따라서 Figure 7은 Figure 5 및 Figure 6을 통하여 인장강도를 최대한 높게 올릴 수 있는 두께비와 20 °C 및 0 °C에서의 충격 실험 결과 파괴되지 않는 최대 임계두께의 GPE값을 호칭별로 나타내었다. 따라서 충격파동 중첩의 원리에 의하여 최종 합성파가 ductile/

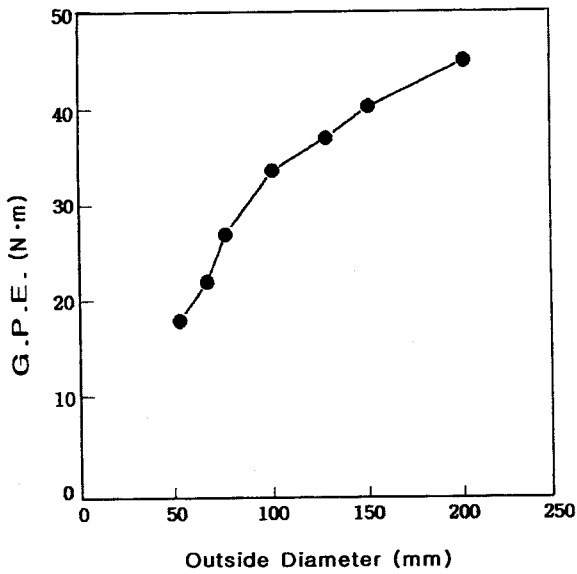


Figure 5. GPE vs nominal size(thickness rate 1.0:1.5:1.0).

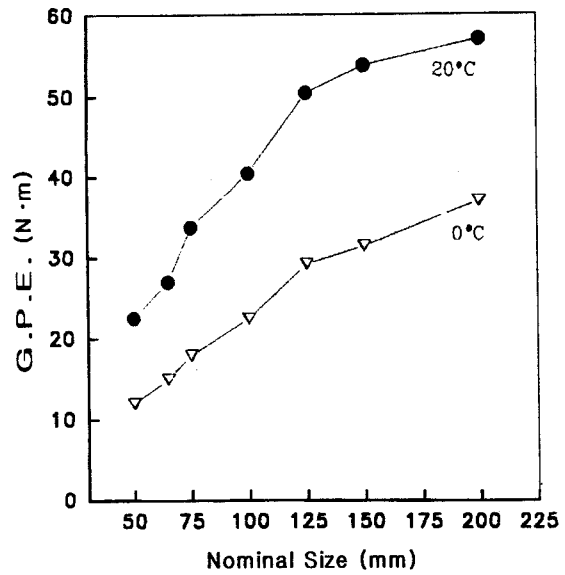


Figure 7. GPE vs nominal size(maximum critical thickness).

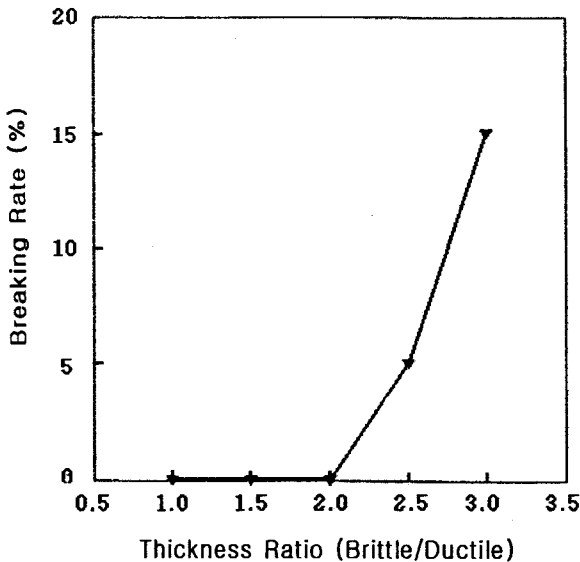


Figure 6. Breaking rate in the different thickness(outside diameter 89 mm).

brittle층 두께의 최적 설계에 따라 충격강도가 급격히 향상이 됨을 Figure 5와 Figure 6에서 보여주었고, 이러한 임계두께에서 brittle층을 최대로 하여 인장강도를 동시에 충족시킬 수 있음을 Figure 7에서 보여주고 있다.

Figure 8은 3-ply 내충격 파이프(HI-3P), 일본의 단일층 구조 고강도 내충격 파이프(JWWA; HI-VP) 및 단일층 구조 수도용 파이프(KS M 3401) 등의 3종류에 대해 0 °C에서 실시한 충격강도(I.S.; GPE) 실험 결과 값을 비교하여 제시하고 있다. 여기서 3-ply 파이프가 단연 뛰어난 충격강도를 가지고 있음을 알 수 있다.

다층(3-ply) 구조 PVC관의 연성(ductility) 증가를 더욱 체계적으로 분석하기 위하여 고속 충격 시험기(pneumatic impact tester)를 이용하여 brittle-ductile 전이 과정을 살펴보았다. 고속 충격 시험기로 V자형 받침 판을 이용하여 파이프 재료의 충격강도를 시험할 때에는 파이프의 호칭 또는 외경에 따라 물성이 달라질 수도

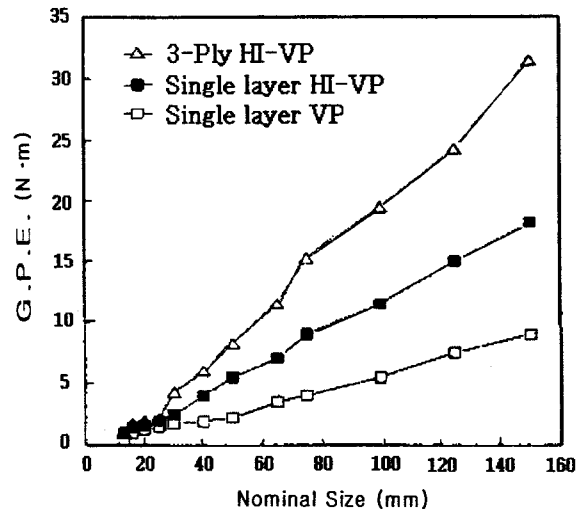


Figure 8. Comparison property of plastic water services pipes (Nominal Size vs GPE).

있기 때문에, Figure 9와 Figure 10에는 단일층 구조 수도관(KS M 3401)과 3-ply 구조(HI-3P) 파이프의 평판(flat section)을 준비한 후에, 평판 받침(flat plate anvils)을 이용하여 같은 실험을 반복한 결과를 나타내었다. 여기에서 단일층 구조 파이프의 경우에는 매우 brittle하게 나타나고 있으며, 많은 작은 조각들로 깨어짐을 알 수 있었다. 그러나 3-ply 구조 파이프의 경우에는 아주 ductile하게 나타나기 때문에 각 시험 샘플에 대하여 내·외부층의 각 방향으로부터 두 번씩 테스트할 수 있었다. 관의 안쪽 방향(내부층)으로부터 바깥쪽 방향(외부층)으로 테스트할 경우에는 ductile 거동을 보인 후 ductile/brittle 거동을 보였으나, 그 반대의 경우, 바깥쪽(외부층)에서 안쪽(내부층)으로 테스트할 경우에는 모두 ductile하게 나타났다. 이것은 고분자 체인의 배향 및 내부 응력때문인 것으로 사료된다[16]. 따라서 고분자 재료의 충격강도를 결정짓는 변수는 고분자의 구조, 배향 및 시험 속도나 온도 같은 외부 변수들이 있지만, 위 실험의 결과에서 알 수 있는 것은 다층 구조가 충격 보강제를 통한 toughening보다 toughness 향상에 훨씬 더 효과적

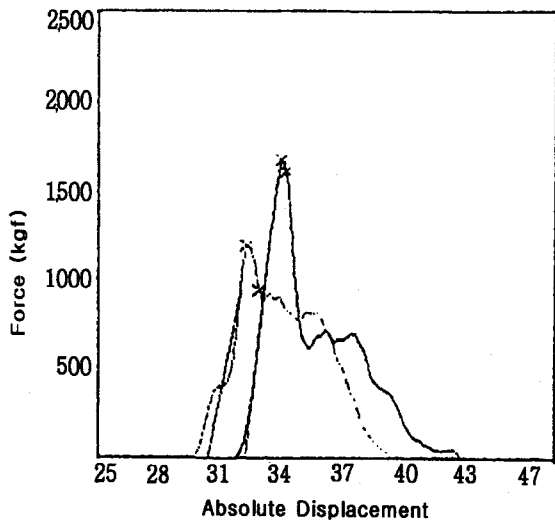


Figure 9. Impact test results of the single layer flat sections.

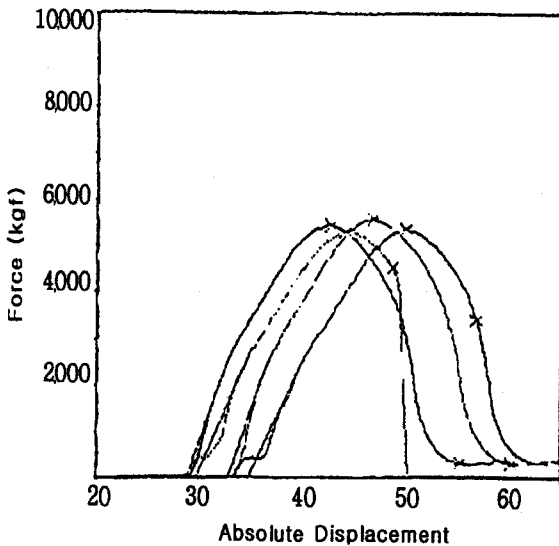


Figure 10. Impact test results of the 3-ply flat sections.

임을 나타내고 있다.

다음으로, 고분자 물질은 재료의 특성상 탄성과 점성을 동시에 공유하고 있는 점탄성 물질[17]이기 때문에 고분자 재료의 충격강도 데이터를 분석할 때에는 시험 속도나 온도 같은 외부 변수와 고분자 자체의 구조 인자들을 함께 고려해야 한다. Figure 11에서는 단일층과 3-ply구조를 갖는 재료의 하중-변위(force-displacement)거동을 나타내었다. 여기서, 하중-변위 곡선 아래의 총면적은 고분자 재료(PVC)가 파괴되는데 필요한 총 일량을 의미하여 toughness로 표현될 수 있는데, 3-ply 구조의 재료는 modulus, yield point, 인장강도 및 연신률이 높은 전형적인 hard tough 형태를, 단일층 재료는 hard brittle 및 hard strong의 중간 형태로서 나타남을 알 수 있다.

화학적인 방법을 통한 범용 수지(resin)의 고 기능화는 한계성을 갖기 때문에 본 연구에서는 배합(composition) 및 제품의 구조(structure of product)에 변화를 주면서 압출성형에 있어서의 기술성을 최대로 발휘한 다층공압출 공법(multilayer coextrusion)을 이용하여 범용 고분자 물질의 고기능화를 이루고자 하였다.

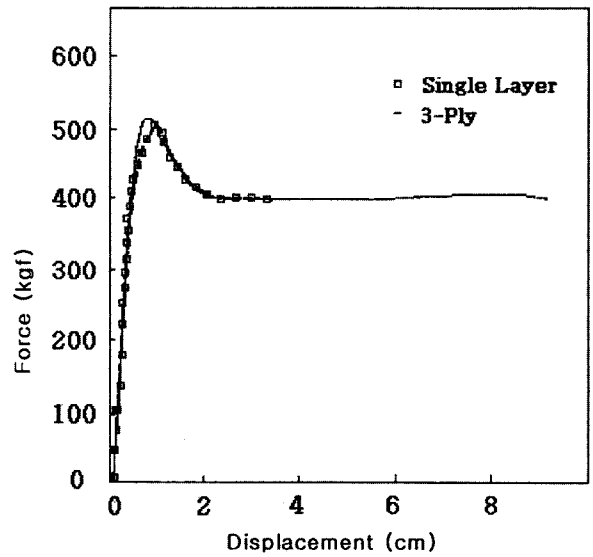


Figure 11. The diagram of Force vs Displacement for single layer and 3-ply.

위의 이론 및 실험결과에 의하여 플라스틱의 물리적 특징인 인장강도와 충격강도의 역비례 관계를 동시 충족시킬 수 있는 방법으로 3-ply 다층구조를 형성하는 것이다. 인장강도 실험에서는 화학적인 조성에 의한 이론 값과 실험 값은 거의 유사하게 brittle/ductile layer의 두께비가 증가함에 따라 강도가 증가함을 알 수 있었다.

단일층구조와 3-ply구조를 갖는 재료의 하중-변위(force-displacement)거동에 관한 실험으로부터 대부분의 유리상태(glass state) 고분자 재료에서는 변형 시에 yield stress 변화 폭이 작기 때문에 toughness가 가장 큰 영향을 주는 것이 entanglement network의 최대 연신 상태로 확장되어 파열되는 변형의 정도라는 사실과 일치함을 Figure 11에서 보여주고 있다. 특히 두 재료 모두 유리 전이온도(T_g)가 80 °C 부근에 위치하고 있어 상온에서 유리상태임을 나타내고 있으며, 유리 고분자의 toughening 거동에 있어서 물리적 성질은 단일층에서는 고유의 한계성이 있음에도 불구하고 제품의 구조를 3-ply로 변화시켜 줌으로써 물성의 한계성을 극복할 수 있음을 보여주고 있다.

5. 결 론

다층 구조 고분자 재료의 비결정성 영역에서의 파괴 역학 변형 과정을 구조 인자 및 환경 인자를 고려하여 조사하였다. 다층공압출(multilayer coextrusion)과정을 통하여 ductile 및 brittle 층을 동시에 함유하는 다층 구조 가공물을 준비하여 단층 구조물과의 물성 면에서 비교하였다. 그 결과 거의 유사한 유리 전이온도(T_g) 및 동일한 호칭(dimension)하에서 다층 구조물의 충격강도가 단일층 구조물보다 현격히 높게 나타났으며, toughness는 2배 이상 향상됨을 알 수 있었다. 이것은 외부 또는 내부층(ductile layer)과 중심(brittle layer)층의 두께비에는 임계값이 있으며, 그 이하에서는 brittle한 재료이더라도 ductile하게 나타날 수 있다는 toughening 원리가 본 테스트 속도 영역 및 테스트 온도 범위에서 적용되고 있음을 의미한다. 또한 고속 균열이 진행되는 경우의 운동 응력파(kinetic stress wave) 효과를 해석하기 위하여 충격파동 중첩의 원리를 도입하였다. 그 결과 다층 구조물의 최종 toughness 향상에서도 ductile/brittle 비율의 최적 설계(HI-3P의 외부·중심부·

내부층 두께 구성비; 1.0:2 ~ 3.0:1.0)가 가장 중요한 요소이며, 최적 설계 시에는 충격파동의 증첩에 의하여 물리적 물성이 향상될 수 있음을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 1996년도 조선대학교 대학연구비의 지원에 의해 이루어진 연구결과的一部分이며, 샘플제공 및 실험에 적극 협조해준 고려기술연구소 연구원들에게 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D. W. Van Krevelen, "Properties of Polymer," Elsevier Science (1990).
2. A. N. Gent and R. H. Tobias, *J. Polym. Sci., Polym. Physics Ed.*, **20**, 2051(1982).
3. C. B. Bucknall, "Toughened Plastics," Applied science, London (1977).
4. A. A. Griffith, *Philos. Trans. R. Soc.*, **A 221**, 163(1921).
5. M. Ma, J. Im and A. Hiltner, *E. Baer and J. Appl. Polym. sci.*, **40**, 669(1990).
6. M. Sanden and H. Meijer, *Polymer*, **35**, 2774(1990).
7. R. S. Rivlin and A. G. Thomas, *J. Polym. Sci.*, **10**, 271 (1953).
8. 신용진, 한국물리학회보, **11**, 119(1993).
9. 신용진, *Journal of K. W. W. A.*, **60**, 36(1993).
10. L. M. Brekhovskikh, "Waves in layered media," Academic Press (1993).
11. Frank S. Crawford, Jr., "Waves," Berkeley course vol. 3 (1994).
12. Samuel D. Bogan and Mark K. Hinders, "Interface Effects in Elastic Wave Scattering," Springer-Verlag (1994).
13. J. P. Berry, *J. Polym. Sci.*, **50**, 107(1961).
14. Jenkins and White, "Fundamentals of Optics", Magraw-Hill. Inc. 4th Edition (1976).
15. H. J. Pain, "The Physics of Vibrations and Waves," John Wiley & Sons (1993).
16. L. E. Nielsen and R. F. Landel, "Mechanical Properties of Polymers Composites," Marcel Dekker (1994).
17. H. Mavridis and R. N. Shroff, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 559(1994).