

로 實驗曲線의 힘 F는 時間과 伸長率이 等價인 故로 時間과 길이 變化(L-L₀)의 關數로 나타내었다. 이 實驗曲線을 Strain ε에 對한 Stress δ의 曲線으로 變更되면 應力은 單位斷面積當의 힘이며 Strain은 單位길이當의 길이變化임으로 두 曲線의 形態는 類似하다. 따라서 時間의 關數인 Strain은 다음 式에 依하여 算出된다.

$$\epsilon = \frac{L-L_0}{L_0} = \frac{Kt}{L_0} \dots\dots\dots ①$$

但 K는 inch/sec로 表示한 伸長速度이다.

一般的으로 試驗途中 任意의 時刻에 있어서의 應力은 元來의 斷面積을 基礎로하여 計算되지만 試料의 斷面積은 試料가 伸長됨에 따라 적어짐으로 眞應力은 普通 計算되는 應力보다 크다. 眞應力은 任意의 時刻(或은 伸長)에 있어서의 單位斷面積當의 힘으로 만일 Poisson比가 0.5에 가까우면 任意의 時刻에 있어서의 面積 A는 다음 式에 依하여 元來의 面積 A₀에서 計算될 수 있다.

$$A = \frac{A_0 L_0}{L} \dots\dots\dots ②$$

때로는 $\epsilon = \Delta L/L_0$ 로써 定義하는 Strain 보다,

$$\epsilon = \ln(L/L_0) \dots\dots\dots ③$$

로 定義하는 所謂 眞 Strain을 使用하는 편이 더 좋다. <表 1>을 보면 Strain에 對한 두 개의 定義가 있는데 伸長이 아주 적은 경우에는 同一하나 伸長이 커질수록 差가

<表 1> Strain 定義의 比較

$\Delta L/L_0$	$\Delta L/L$	$\ln(L/L_0)$	$\frac{1}{3}[L/L_0 - (L_0/L)^2]$
0	0	0	0
0.010	0.0099	0.00995	0.00990
0.050	0.0476	0.0488	0.0477
0.100	0.0909	0.0953	0.0912
0.200	0.167	0.1823	0.1685
0.500	0.333	0.4055	0.3518
1.000	0.500	0.6932	0.583

르다는 것을 알 수 있다. 眞 Strain의 定義

는 다음 式으로 算出하는 것이 合理的이다.

$$\epsilon = \int_{L_0}^L \frac{dL}{L} = \ln(L/L_0) \dots\dots\dots ④$$

引張彈性率(Tensile modulus) 即, Young 率 E, 隔伏應力(Yield stress) δ_y, 降伏點에 있어서의 伸長率 ε_y, 極限強度(Ultimate strength) 即, 引張強度 δ_B, 極限伸長(Ultimate elongation) 即, 破壞伸長(Elongation at break) ε_B 등의 術語를 잘 알므로써 Stress-strain 曲線을 잘 理解하기가 쉽다. 極大值가 될 때 생기지만 明白한 極大值가 아니고 曲線의 變曲點 또는 平坦部로 나타나는 例가 많고 極限值는 試料가 破壞되는 點으로 決定된다. 軟質材料는 一般的으로 降伏點에서 破壞되던가 또는 그에 到達하기 前에 破壞되는데 이러한 材料는 Stress-strain 曲線이 아주 簡單하며 特히 (그림 1)에 表示한 曲線의 最初部分의 直線이 그러하다. Young 率은 Stress-strain 曲線의 最初 直線部에서 計算할 수 있다. 即, 引張彈性率은 이 直線의 傾斜角으로서 다음과 같다.

$$E = \frac{d\delta}{d\epsilon} = \frac{\delta L}{\epsilon L} \dots\dots\dots ⑤$$

Stress-strain의 曲線型

高分子材料에서 Stress-strain 曲線型을 Car-

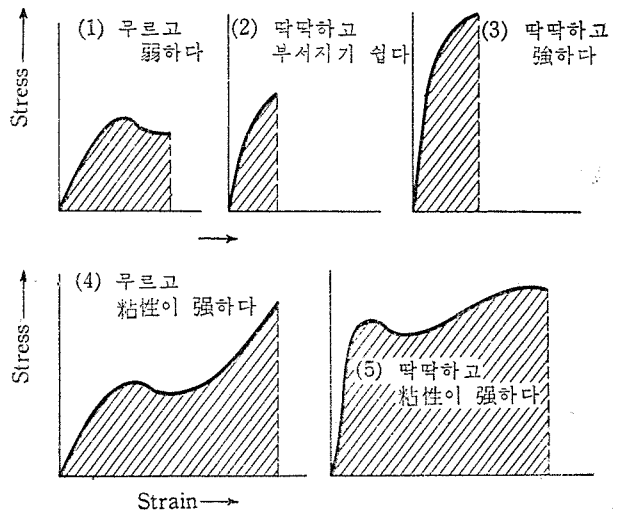


그림 2 Stress-Strain의 曲線型

swell 과 Nason⁷⁾은 다음 (그림 2)에서와 같이 5種으로 分類하고 있다.

무르고 弱한 材料는 彈性率 및 引張強度가 낮고 破壞伸長이 中程度로서 Gel 및 Cheesy 狀인 軟한 高分子의 特征이다.

딱딱하고 부서지기쉬운 材料는 高彈性率, 高引張強度 및 降伏點이 없는 低伸長率(2% 以下)로서 Polystyrene, Polymethylmethacrylate 및 Phenolformaldehyde 樹脂등이 이에 屬한다. 딱딱하고 強한 材料는 高 Young 率, 高引張強度 및 約 5%의 破壞伸長을 가지며 曲線은 降伏點이라고 豫想되는 場所 근처에서 破壞된 것처럼 보이는 경우가 많은 것으로 硬質 P.V.C. 加工品 및 Polystyrene 및 Polyblend 등이 있다.

무르고 粘性이 強한 材料는 彈性率과 降伏值 혹은 平坦部가 낮으며 伸長率이 大端히 크고(20~1000%) 破壞強度가 比較的 높다. 고무 및 可塑化된 P.V.C.가 이에 屬한다.

딱하고, 粘性이 強한 材料는 彈性率, 降伏值 및 引張強度가 높고 伸長率이 크다. Cellulose acetate, Cellulose nitrate 및 Nylon 과 같은 것은 伸長途中 冷延伸(Cold drawing) 혹은 Necking 을 나타낸다.⁸⁾ 冷延伸은 纖維工業에서 纖維의 強度를 測定하는 重要한 方法으로 많이 利用된다.

보통 粘性이 強하다는 語意는 알지만 科學的 測定方法은 不完全하다. 그 定義의 하나로서 材料를 破壞하는데 必要한 에너지로 Stress-strain 曲線의 下面積과 同一하다. 即 破壞 에너지 = $\int_0^{\epsilon_B} \delta d\epsilon$ 로서 가장 粘性이 強한 材料는 大端히 큰 破壞伸長率과 큰 引張強度를 同時에 가져야하고 반드시 降伏點이 있어야 한다.

Stress-strain 試驗은 引張과 同一하게 壓縮

으로서도 行해지는데 引張試驗에서 부서지기쉬운 것이 壓縮試驗에서는 柔軟하며 降伏點을 나타내는데 Polystyrene 이 代表的인 例로서⁹⁾ 極限強度로 引張試驗때 보다 크다.

Flxure 試驗에서는 試料의 一部가 引張되고 一部는 壓縮되지만 極限強度의 값은 引張時와 壓縮時의 中間 값이 된다.

引張試驗은 普通 一軸試驗(Uniaxial test)으로서 힘이 試料의 한쪽 方向에 加해지나 二軸試驗(Biaxial test)는 相互垂直인 두 應力이 同時에 試料에 加해지는 것으로 필름, 시이트, 파이프, 管, 包裝袋, 風船(Balloon) 등에 많이 利用된다. (例로서 水壓試驗, 破裂試驗 등이 이에 屬함) 二軸性 Stress-strain 曲線은 一軸性時와는 다르고 大部分의 材料가 二軸性應力을 받을 때는 보다 부서지기 쉽고¹⁰⁾¹¹⁾ 破壞伸長率이 적으며 極限強度가 커진다. 이와같은 一般性에서 大端히 例外的인 事實을 Miklowitz 가 나일론에서 認定하고 있다¹²⁾ 一軸試驗에서는 Stress-strain 曲線의 初期部分이 $\delta = E\epsilon$ 가 되지만 二軸試驗에서는¹³⁾

$$\delta = \frac{E\epsilon}{1-\nu} \dots\dots\dots \textcircled{6}$$

이 되며 Poisson 比가 0.5 인 極端的인 경우에는 引張하는 두 方向의 各方向의 應力이 一軸試驗에서 同一 伸長에 對한 값의 2배가 된다.

溫度 및 可塑劑의 影響

高分子의 Stress-strain 特性은 다른 力學的 試驗에서와 같이 溫度에 敏感한 것으로 特徵的인 影響을 (그림 3)에 表示한다.⁷⁾ 彈性率, 降伏強度, 引張強度는 一般的으로 溫度의 低下로 增大하고 伸長은 硬質 高分子에서는 一般的으로 溫度의 低下로 減少하지만 고무는 反對로 增大하는 경우가 있다. (그림 3

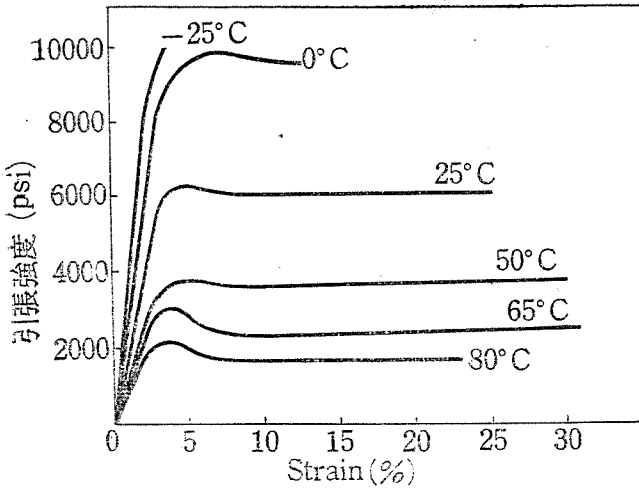


그림 3 Cellulose acetate의 Stress-strain 특성에 미치는 溫도의 影響

에서 보면 溫도의 上昇에 따라 Stress-strain 曲線이 딱딱하고 부서지기 쉬운 型에서 딱딱하고 粘性이 強한 型으로 되어 다음에는 무르고 粘性이 強한 型으로 된 다음 最後에는 무르고 粘性이 強한 型으로 變化하는 것을 알 수 있다.

無定形高分子의 彈性率은 溫度가 玻璃溫度(Glass temperature)에 接近할 때까지는 거의 一定하지만 玻璃轉移點에서부터는 溫度를 2~3度만 上昇시켜도 彈性率은 1/1000 程度로 低下하며 結晶性高分子(結晶度 約 50%)는 玻璃轉移領域을 通할 때는 彈性率이 $\frac{1}{10}$ 정도로 低下하나 融點附近에서는 溫度에 따라 漸次 低下하여 融點에서는 再次 크게 下落한다. 架橋되지 않은 고무의 彈性率은 溫도와 더불어 急激히 低下하나 架橋된 고무는 溫度에 全히 鈍感하거나 若干 增大한다.

破壞伸長은 一般적으로 引張彈性率과는 反對로 例컨데 無定形高分子는 玻璃溫度 以下에서는 적지만 玻璃溫度부근에서는 溫度 上昇에 따라 急激히 增大하여 極大에 達한 후에는 다시 減少한다. (14)(15)(16)

高分子의 彈性率과 伸長率은 1000 倍 程度로 變化하지만 引張強度는 10 倍 以上 變化

하는 일이 드물어 大部分의 高分子는 20~700 kg/cm²의 引張強度를 나타내는데 冷延伸, 分子配向 및 充填劑의 使用으로 큰 強度를 나타낼 수 있으나 架橋가 적은 고무는 70 kg/cm² 以下를 나타낸다. 降伏應力도 彈性率 또는 伸長率에 比하여 적은 變化로 高分子가 降伏點을 가질 때 보통 140~700 kg/cm²의 降伏應力을 나타낸다.

要略컨데 玻璃溫度를 갖는 無定形材料의 彈性率(Stress-strain 曲線의 初期傾斜角)과 引張強度를 溫度에 따라 點結하면 S字形的 曲線이 되는데 破壞伸長은 溫度가 變化할 때 顯著하게 極大을 나타내고 極限伸長의 極大은 引張強度의 S字形曲線이 最大傾斜角을 갖는 溫도와 大略 同一한 溫度에서 나타낸다.

高分子材料에 可塑劑를 添加할 때의 效果는 溫度上昇의 效果와 아주 類似하다. (17)

材料의 諸性質은 試驗溫도와 玻璃溫度의 差에 依存되는데 試驗溫도의 上昇과 玻璃溫度의 下降은 同一한 影響을 나타낸다. 그러나 大部分의 可塑劑는 轉移溫度를 下降시키고 轉移領域의 幅을 넓히므로 可塑劑의 影響이 溫도의 變化와는 正確하게 同一하지는 않다. 可塑劑의 이와같은 二次的인 影響은 結晶性物質 및 數個의 轉移를 갖는 高分子의 경우에서는 顯著하다.

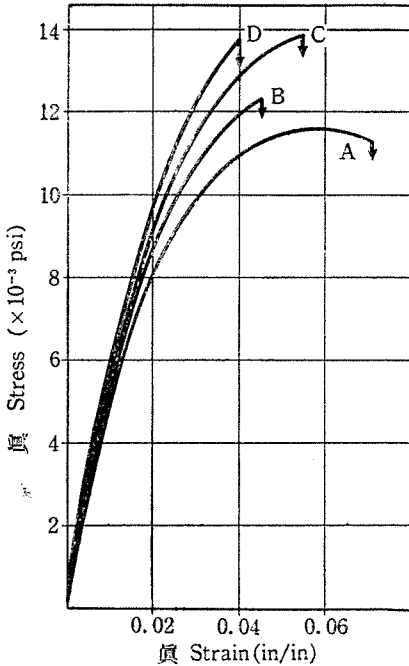
大部分의 高分子에 있어서 물이 또한 大端히 有効한 可塑劑가 되는데 Cellulose, Nylon, 및 Polyester 같은 有極性質은 물 혹은 蒸氣에 바래면 比較的 多量의 水分을 吸收하게 되고 高度로 架橋된 熱硬化性 플라스틱도 水分을 若干 吸收하여 25% 程度의 彈性率과 引張強度의 低下를 나타낸다.

Polystyrene 및 Polyethylene 등의 無極性質은 아주 少量의 水分을 吸收하는 고로 相對溫度

및 水接觸에 依한 影響이 거의 없다. 그러나 種種의 界面活性劑의 水溶液은 Polyethylene 에 Stress cracking 을 생기게 하여 強度가 低下된다.

試驗速度에 依한 影響

高分子材料의 Stress-strain 曲線은 試料를 伸長하는 試驗速度에 影響을 받는 것으로 典型的인 結果를 (그림 4)에 나타낸다.¹⁸⁾ 伸長速度가 增大하면 引張強度 및 彈性率이 增大된다.



曲線	Crosshead 速度) (ipm)
A	0.02
B	0.08
C	0.32
D	1.28

그림 4 Polymethyl methacrylate 의 Stress-strain 曲線에 미치는 試驗速度의 영향

普通 伸長速度는 0.01~20 in/min 지만 보다 늦거나 빠른 速度에서도 가끔 行한다.

Polymethyl methacrylate 같은 硬質 高分子

나 어떤 種類의 고무에서는 一般적으로 試驗速度의 增加로 破壞伸長이 低下한다.⁴⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾ 그러나 어떤 고무는 伸長速度가 增加하면 破壞伸長이 增大한다.¹⁵⁾⁽²⁰⁾ Smith¹⁵⁾는 Williams-Landel-Ferry²¹⁾의 換算變數法이 고무 및 硬質 플라스틱에 適用되며 彈性率과 同一하게 引張強度 및 伸長의 合成曲線(Master curve)을 얻을 수 있다고 했는데 이와같이 試驗速度를 높이는 것은 溫度를 低下시키는 것과 類似하다. 普通 試驗速度에서는 引張強度의 合成曲線이 글라스溫度부근의 溫度에서 急激히 低下하고 溫度가 보다 높아지면가 速度가 아주 늦어지면 引張強度는 다시 低下하여 變化하지 않게 된다.

Strella³⁾는 陰極線 Oscilloscope 를 使用하여 힘-時間의 曲線을 觀測함으로 5,000 in/min 의 速度까지 Stress-strain 曲線을 測定하여 試驗速度가 增加하면 應力 및 彈性率은 增大하나 伸長은 低下하며 Polyethylene 의 경우에서는 低速보다 急高速에서 顯著한 降伏點을 나타낸다. 意外的으로 어떤 種類의 Polyethylene 은 試驗速度가 180 in/min 일 때 極限伸長이 約 2%인데 反하여 0.05 in/min 일 때는 1%를 若干 上廻하는 伸長을 나타내었다.

고무의 Stress-strain

고무의 Stress-strain 特性은 廣範圍하게 研究²²⁾⁽²³⁾ 되었는데 고무는 대개 用途上 破壞없이 伸長이 큰 것을 必要로 하기 때문에 이 種類의 試驗이 加黃고무나 架橋고무에 對하여 行하여진 것은 當然한 것이다.

고무의 Stress-strain 曲線은 (그림 2)에 나타낸 曲線 (4)와 類似한 것으로 대개의 고무製品은 降伏點을 나타내지 않는 故로 Stress-strain 曲線에 平坦部가 생기며 其後 應力은

急激히 增大한다. 伸長이 큰 곳에 曲線이 兩 쪽으로 꾸부러짐은 아마 分子配向으로 생기는 結晶化 또는 最大 길이 가까이 伸長된 分子鎖 Segment의 non-Gaussian에 의한 것으로 생각된다.²³⁾²⁴⁾

고무의 運動學的 理論에 依하면 Stress-strain 曲線은 다음 式으로 求해 진다.

$$\delta = \frac{dRT}{M_c} \left(1 - \frac{2M_c}{M_n}\right) \left[\frac{L}{L_0} - \left(\frac{L_0}{L}\right)^2\right] \quad \textcircled{7}$$

但 d ; 高分子의 密度

R ; Gas의 定數

T ; 絶對溫度

\bar{M}_n ; 架橋前 元來의 數平均分子量

M_c ; 架橋點間의 平均分子量

δ ; 伸長되지 않은 斷面積을 基礎로 計算한 應力

L ; 伸長된 길이

L_0 ; 伸長되기 前의 길이

$1 - \frac{2M_c}{M_n}$; 鎖의 末端에 依한 網目構造의

欠陷을 생각한 補正項으로 만약 最初의 分子量이 높던 材料가 高度로 架橋되어 있으면 이 補正項은 無視할 수 있다.

팔호내의 Strain은 伸長이 적을 때는 普通 Strain의 3倍와 同一하다.

Young 率 E 는 近似值로서

$$E = \frac{3dRT}{M_c} \dots \dots \dots \textcircled{8}$$

이 되며 剪斷彈性率 G 는

$$G = \frac{dRT}{M_c} \dots \dots \dots \textcircled{9}$$

가 된다. 왜냐하면 單純剪斷變形²³⁾에 있어서

$$\begin{aligned} \delta_s &= G \epsilon_s = \frac{dRT}{M_c} \left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0}{L}\right) \\ &= G \tan \theta \dots \dots \dots \textcircled{10} \end{aligned}$$

이 되기 때문이다. 但, 이러한 경우의 剪斷

應力 δ_s 는 變形된 치수를 基礎로 하고 있다. 시이트가 길이 方向과 垂直方向으로 同時에 伸長되는 均一한 二軸伸長時에 變形된 치수를 基礎로 하는 應力은 다음 式으로 求해진다.

$$\delta = \frac{E}{3} \left[\left(\frac{L}{L_0}\right)^2 - \left(\frac{L_0}{L}\right)^4 \right] \dots \dots \dots \textcircled{11}$$

이 式은 二軸伸長이 보통 Stress-strain 試驗에서와 같은 一軸伸長보다 困難함을 나타내고 있다. 一般的으로 試料는 伸長方向에 垂直되는 모든 方向으로 收縮되는데 二軸伸長에는 그 收縮傾向을 막기 위하여 餘分の 應力을 加하여야 하나 두께만은 自由로 減少할 수 있다.

고무의 運動學的 理論은 고무의 彈性率, 彈性率의 溫度依存性 및 Stress-strain 曲線의 最初部分의 形態를 豫示하는데 成功하였지만 豫示된 彈性率은 普通 實驗值보다 若干 낮은 것으로 그 原因의 하나는 一時的인 架橋로 彈性率의 增大에 基因된다고 볼 수 있다.

고무의 彈性率이 架橋도에 따라 增大하는 것은 理論에 依據 豫示되고 實驗으로도 證明되고 있지만 고무의 彈性理論이 다른 모든 Stress-strain 特性을 豫示할 수 있는 것은 아니다. 多數의 實驗에 依하면 架橋의 增加에 따라 破壞伸長은 連續적으로 低下되고 引張強度는 極大에 이르는데 그 典型的인 例를 <表 2>에 나타내었다.²⁵⁾ Yank²⁶⁾는 고무의 架橋도를 一定하게 維持하여 分子量變化에 따른 影響을 研究하였는데 彈性率과 引張強度는 分子量과 더불어 最初에는 增大하지만 分子量이 높아지면 變化하지 않으며 極限伸長은 分子量이 增加할 때 넓은 極大를 나타낸다.

〈表 2〉 고무의 Stress-strain 特性에 미치는 架橋의 影響

架橋劑의 當量濃度	平均極限伸長率 (%)	平均引張強度 (kg/cm ²)
0.1	1000	64.7
0.2	940	124.7
0.3	920	160.8
0.4	850	200.1
0.5	830	203.3
1.0	680	218.1
1.5	570	205.6
2.0	490	186.6
2.5	440	165.4
3.0	400	143.3
3.2	350	104.5
3.5	280	68.1
4.0	250	59.6
6.0	130	38.9
8.0	90	46.0

各種高分子의 性質과 構造의 影響

高分子의 Stress-strain 은 試驗速度 그리고 글라스溫度와 比較할 때의 溫度 以外에 여러 가지 構造因子에도 依存한다.

分子量과 分子量分布도 Stress-strain 特性에 影響을 미치는데 一般的으로 最低分子量 以下에서는 諸性質의 값이 낮고, 어떤 分子量 範圍에서는 諸性質이 增大하여 分子量이 높을 때 最大值에 漸次 가까워 진다. Merz 와 그의 共同研究者²⁷⁾는 Polyethylene 의 重量平均分子量이 試料를 만들 수 있을 程度로 높아진다면 Stress-strain 特性은 主로 數平均重合度에 依存한다고 했다. 그러나 다른 사람들은 Polyethylene 의 諸性質이 主로 數平均分子量에 依存하지만 分子量分布가 좁을 수록 特定한 數平均分子量에 있어서의 引張特性이 나빠지기 때문에 重量平均分子量도 또한 影響을 받는다는 것을 설명하고 있다. 破壞強度 및 破壞伸長은 어느 것이나 數平均分子量이 20,000 과 50,000 사이에서는 零에 接近

되나 引張彈性率은 分子量이 大端히 낮을 때 까지 無關하다.

Sookne 와 Harris²⁸⁾는 Cellulose acetate 의 引張特性도 數平均分子量 \bar{M}_n 에 依存한다는 것을 알았다. 重合도가 50 以下에서는 引張強度가 零이며 數平均重合度 400 以下에서는 引張強度와 分子量은 無關係였고 切斷伸長은 重合度 1000 以下에서 零이지만 \bar{M}_n 가 增加함으로 急激히 最大值에 接近한다. 引張強度 δ_B 와 같은 Stress-strain 特性은 다음 式에 따른다.

$$\delta_B = A - \frac{B}{\bar{M}_n} \dots\dots\dots(12)$$

但 A 및 B 는 定數임

Flory²⁴⁾는 末端基가 引張特性에 나쁜 影響을 미친다는 前提下에 이러한 式이 適用된다고 했다.

Lawton, Balwit 및 Bueche²⁹⁾는 Polyethylene 의 引張特性이 \bar{M}_n 와 더불어 增大하여 分子量이 約 20,000 일 때 極大를 나타내고 \bar{M}_n 가 다시 增加함에 따라 徐徐히 低下한다고 했다. 그러나 結晶度도 역시 \bar{M}_n 와 함께 變化함으로 實驗結果가 分子量에만 依存한다고는 할 수 없는데 Sperati, Franta 및 Starkweather³⁰⁾는 Polyethylene 의 引張特性이 主로 結晶度 또는 密度에 依存하는 것으로 彈性和 降伏點은 密度에 따라 直線的으로 增大하지만 引張強度는 重量平均分子量과 함께 增大하고 破壞伸長은 分子量과 함께 增加하나 結晶度の 增加로 低下하는데 結晶性 高分子은 伸長하는 동안에 無定形相과 結晶相 모두가 配向을 일으킨다.

一般的으로 結晶性이 增加하면 부서지기 쉽고 彈性率이 높아지고 破壞伸長은 減少하는데 結晶性인 Polypropylene 이나 polystyrene 에서 잘 볼 수 있다.³¹⁾ 粘性이 強한 高分子

나 고무狀 高分子에서는 結晶性的 增加로 引張強度가 增大되지만 Isotactic polystyrene 및 Polyethylene terephthalate 처럼 부서지기가 쉬운 高分子는 結晶性으로 強度가 低下하는데 (高分子가 未配向性일 때) 微結晶은 應力集中體로서의 役割을 하는 故로 材料를 弱하게 한다.

Starkweather 와 그의 共同研究者³²⁾는 粘性이 強한 高分子의 一種인 Nylon(6-6 및 6-10)에 對하여 研究하였는데 Nylon 6-10(Polyhexamethylene sebacamide)에 있어서는 結晶度가 7~40% 範圍로 增加함에 따라 彈性率, 降伏值 및 引張強度가 增大하며 乾燥된 重合體에서는 다음 式이 成立한다.

$$E(\text{psi}) = 216,100 W_c + 53,100$$

$$\text{降伏應力}(\text{psi}) = \delta_y = 11,830 W_c + 4,670$$

$$\text{引張強度}(\text{psi}) = \delta_b = 9,760 W_c + 6,290$$

但 W_c 는 結晶度로서 0.07~0.40까지 變化하는데 結晶度가 보다 높을 때는 引張應力이 極大에 達한 後 低下할 것이 豫想된다. 一般的으로 Nylon類는 冷延伸되며 延伸部의 破壞伸長은 約 300%나 되고 結晶度가 높을 때는 延伸完了前에 破壞하는 傾向을 나타낸다. Nylon 6-10과 Nylon 6-6(Polyhexamethylene adipamide)이 結晶度가 同一하면 Young率 및 降伏應力은 거의 同一하다.

結晶性 高分子의 球晶構造는 強度特性에 있어서 結晶度에 依한 影響 以上으로 큰 影響이 미치는데 高分子의 熔融物을 急冷하면 작은 球晶이 生成되고 徐冷 및 Annealing으로 큰 球晶의 生成을 促進하는데 큰 球晶은 一般的으로 破壞伸長과 粘性의 크기를 低下시킨다. 分子配向은 Stress-strain特性에 大端히 큰 影響을 미치는 것으로 配向問題는 略하고 引張特性에 關해서는 概括적으로 다

음과 같이 말할 수 있다. 即, 加해지는 힘이 分子配向과 平行이면 彈性率 및 引張強度(때로는 伸長도)가 未配向高分子의 值數보다 커지며 配向에 따라 高分子는 부서지기 쉬운 材料에서 降伏點이 있는 延性材料로 變하고 垂直方向으로 힘이 加해지면 彈性率, 引張強度 및 伸長은 부서지기 쉬운 未配向材料의 值數보다 적어진다. 萬苦 未配向材料가 粘性이 強하고 延성이 豊富하면 分子配向에 對한 垂直方向의 破壞伸長이 平行方向의 것보다 클 때가 있다.

Stress-strain曲線의 本性은 高分子間 Van der Waal's의 힘의 強度에 依存한다는 것이 가끔 假定되는데 Cellulose 같은 有極性分子에 脂肪族의 側鎖를 부치면 Van der Waal's強度가 減少된다. Hagedorn과 Moeller³³⁾, Sheppard와 Newsome³⁴⁾, Malm과 그의 共同研究者³⁵⁾는 Cellulose主鎖에 긴 側鎖를 부쳐갈 때 Cellulose誘導體에 일어나는 變化를 <表 3>에 表示하였다. 관찰한 영향의 大部分이 分子間의 힘이 低下한 것인지 結晶度の 低下나 글라스溫度의 低下等 다른 要因도 役割했는지는 不確實하나 無極的인 側鎖가 길수록 引張強度는 低下하고 破壞伸長이 커진다는 것을 알 수 있다.

<表 3> Cellulose誘導體의 Stress-strain特性

高 分 子	引張強度 (kg/cm)	極限伸長率 (%)
Cellulose acetate	1050	20
Cellulose propionate	650	12
Cellulose butyrate	550	15
Cellulose valerate	450	25
Cellulose pelargonate	370	30
Cellulose caprate	220	65
Cellulose laurate	100	115
Cellulose stearate	50	145

고무³⁶⁾, Phenol-formaldehyde樹脂 및 其他

高分子에 加한 充填劑의 影響에 關하여는 많은 Data가 있다. 充填劑가 高分子 보다 큰 彈性率을 갖고 딱딱한 때는 混合物의 彈性率이 充填劑를 特히 부서지기 쉬운 高分子에 加할 때는 一般적으로 充填劑의 量이 增加함으로써 破壞伸長 및 極限強度가 低下하는데 Carbon black을 고무에 添加하면 有益함을 알 수 있는 것으로 Carbon black이 고무의 彈性率과 強度를 增大시키는 點에서 架橋와 同一한 性質을 가지고 있는 것이다.

크고 긴 充填劑 特히 強하면서 粘性이 強한 充填劑는 부서지기 쉬운 高分子의 強度特性을 크게 改善할 수 있다. 이와같은 充填劑는 0.1 inch 또는 그 以上の 글라스纖維 및 綿纖維등이 있으며 極端的으로 종이 나 織物도 使用되는데 이들은 粘性이 強한 積層物에 主로 使用된다.

顯微鏡的인 微細 고무狀 充填劑를 硬質 플라스틱에 加하여 粘性이 強한 Polyblend를 만드는데 Polyblend는 硬質 플라스틱에 比하여 彈性率과 引張強度는 낮지만 降伏點을 가지며 破壞伸長이 아주 크다.

參 考 文 獻

- 1) Cheatham, R.G., Dietz, A.G.H.; Trans. Am. Soc. Mech. Eng., 74, 31(1952)
- 2) Reichardt, C.H., Schaevitz, H., Dillon, J.H.; Rev. Sci. Inst., 20, 509(1949)
- 3) Strella, S.; "High Speed Testing vol. 1"(1960)
- 4) Ely, R.E.; Plastics Tech., 3, 900(1957)
- 5) Oth, J.F.M., Flory, R.J.; J. Am. Chem. Soc., 80, 1297(1958)
- 6) Patterson, G.D., Miller, W.H.; J. Appl. Polymer Sci., 4, 291(1960)
- 7) Carswell, T. S., Nason, H.K.; Modern Plastics, 21, 121(June, 1944)
- 8) Vincent, P.I.; Polymer, 1, 7(1960)
- 9) Hsiao, C.C., Sauer, J.A.; ASTM, Bull. No. 172, 29 (Feb., 1951)
- 10) Boonstra, B.B.S.T.; J. Appl. Phys., 21, 1098(1951)
- 11) Hopkins, I.L., Baker, W.O., Howard, J.B.; J. App. l

- Phys., 21, 206(1950)
- 12) Miklowitz, J.; J. Collord Sci., 2, 217(1947)
- 13) McCrackin, F.L., Bersch, C.F.; Soc. Plastics Eng. J., 15, 791(1959)
- 14) Fromandi, G., Ecker, R., Heidemann, W.; "Proc. Intern. Rubber Conf." p. 177
- 15) Smith, T.L.; J. Polymer Sci. 32, 99(1958)
- 16) Smith, T.L., Stedry, P.J.; J. Appl. Phys., 31, 1892 (1960)
- 17) Nielsen, L.E., Buchdahl, R., Levreault, R.; J. Appl. Phys., 21, 607(1950)
- 18) Knowles, J.K., Dietz A.G.H.; Trans. Am. Soc. Mech. Eng., 77, 177(1955)
- 19) Amborski, L.E., Mecca, T.D.; J. Appl. Polyme Sci., 4, 332(1962)
- 20) Greensmith, H.W.; J. Appl. Polymer Sci., 3, 175 (1960)
- 21) Williams, M.L., Landel, R.F., Ferry, J.D.; J. Am. Chem. Soc., 77, 3701(1955)
- 22) Bueche, F.; Rubber Chem. and Tech., 32, 1069 (1959)
- 23) Treloar, L.R.G.; "Physics of Rubber Elasticity" (1958)
- 24) Flory, P.L.; "Principles of Polymer Chemistry" Chap. 11(1953)
- 25) Flory, P.J., Rabjohn, N., Schaffer, M.C.; J. Polymer Sci., 4, 435(1949)
- 26) Yanko, J.A., J. Polymer Sci., 3, 576(1948)
- 27) Merz, E.H., Nielson, L.E. Buchdahl, R.; Ind. Eng. Chem., 43, 1396(1951)
- 28) Sookne, A.M., Harris, M.; Ind. Eng. Chem., 37, 478 (1945)
- 29) Lawton, E.J., Balwit, J.S., Bueche, A.M.; Ind. Eng. Chem., 46, 1703(1946)
- 30) Sperati, C.A., Franta, W.A., Starkweather, H.W.; J. Am. Chem. Soc., 75, 6127(1953)
- 31) Wijga, P.W.O.; "Physical Properties of Polymers" p. 35(1959)
- 32) Starkweather, H.W. Moore, G.E., Mansen, J.E., Roder T.M., Brooks, R.E.; J. Polymer Sci., 21, 189(1956)
- 33) Hagedorn, M., Moeller, P.; Cellulose Chemie, 12, 29 (1931)
- 34) Sheppard, S.E., Newsome, P.T.; J. Phys. Chem., 39, 143(1935)
- 35) Malm, C.J., Mench, J.W., Kendall, D.L., Hiat, G.D.; Ind. Eng. Chem., 43, 688(1951)
- 36) Bills, K.W. Jr., Sweeny, K.H., Salcedo, F.S.; J. Appl. Polymer Sci., 4, 259(1960)

(筆者: 國立工業研究所 고무研究室勤務)