

폴리프로필렌/에틸렌-프로필렌 공중합체 블렌드의 온도변화에 따른 기계적 성질 및 미세구조

최영대·전병철*†·홍성일

서울대학교 섬유고분자공학과, *수원대학교 고분자공학과

(1995년 2월 7일 접수)

Polypropylene/Ethylene-Propylene Copolymer Blends : Temperature Effect on the Mechanical Properties and Their Corresponding Microstructures

Youngdae Choi, Byoung Chul Chun*†, and Sung Il Hong

Department of Fiber and Polymer Science, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

*Department of Polymer Engineering, The University of Suwon, Hwasung, Kyonggi 445-743, Korea

(Received February 7, 1995)

요약 : 두 종류의 에틸렌-프로필렌 공중합체 (EPM)의 양을 달리하여 폴리프로필렌 (PP)과 용융블렌드한 다음 온도변화에 따르는 인장성질의 변화와 인장시험에 의해 얻어진 파단면의 미세구조 형태를 살펴보았다. PP/EPM 블렌드의 항복응력과 영률은 온도상승에 따라 감소하였고 항복변형률과 파단신장률은 온도상승에 따라 증가하였다. 이러한 온도의 상승은 결정영역의 열적 활성화에 따른 변형에 영향을 미쳐 전단항복과 크레이징을 유발하였으며, 이는 강인성 (toughness)의 증가를 가져오는 원인이 되었다. 이러한 전단항복과 크레이징의 발생은 주사전자현미경 (scanning electron microscopy)에 의한 인장시험 파단면의 형태관찰로 확인되었으며, EPM의 함량증가 또한 PP 매트릭스의 전단항복과 이에 따른 배향강화현상을 가져옴이 확인되었다.

Abstract : Two types of ethylene-propylene copolymers (EPM) were melt blended with polypropylene (PP), and their tensile properties and their corresponding microstructures at various temperatures were investigated. From the tensile test, the yield stress and the Young's modulus decreased as the testing temperature increased, however the yield strain and the elongation at break increased. Generally, higher temperature affects the deformation of crystalline region by thermal activation. This induced shear yielding and crazing more easily, and resulted in an increase of toughness. From the tensile fractured surface observations via scanning electron microscopy (SEM), shear yielding and crazing were also found. The tensile fractured surfaces showed that as the EPM content increased, the shear yielding of PP matrix became dominant and resulted in an orientation hardening of PP/EPM blends.

Keywords : PP/EPM blends, tensile properties, microstructure, shear yielding, crazing.

서 론

폴리프로필렌 (PP)은 범용성 플라스틱중 하나로 여러가지 용도에 널리 쓰이고 있다. 이러한 PP는 그 우수한 물성에도 불구하고, 저온에서의 내충격성이 낮다는 단점을 지니고 있어 그 응용에 제한을 받고 있다. 이에 따라 에틸렌과의 공중합을 통해 에틸렌-프로필렌 공중합체 (EPM)를 만들어 내충격성을 개선하기도 하고, 또는 이에 따른 고온에서의 물성저하를 방지하기 위해 다시 PP와 EPM을 블렌드하여 PP의 충격강도를 증가시키는 등의 연구가 지난 수십년간 이루어져 왔다. 또한 이러한 PP/EPM 블렌드 및 PP와 다른 탄성체들과의 블렌드의 물성과 미세구조에 관한 연구도 많이 이루어져 왔다.¹⁻⁷

고분자 재료의 변형 메카니즘은 크레이징과 전단항복 (shear yielding)의 두가지 방법으로 설명된다. 크레이징은 재료가 외부의 힘을 받았을 때 응력의 수직방향으로 수 μm 크기의 뿔친 피브릴 (fibril)과 동공 (cavity)의 반복구조가 형성되는 것으로 응력백화 (stress whitening)현상이나, 넥킹을 수반하지 않는 신장을 설명하는 메카니즘이며, 전단항복은 항복점 이상의 응력에 의한 재료의 형태변화로서 부피변화를 수반하지 않으므로 넥킹현상을 설명할 수 있다.⁸

PP와 같은 결정성 고분자나 이를 매트릭스로 하는 블렌드에 있어서는 주된 변형메카니즘이 전단항복으로 설명되어지며,⁹⁻¹² 이는 결정영역의 slip, twinning 등의 형태로 이루어진다.¹³⁻¹⁴ 이러한 전단항복에 의해 외부의 충격을 받았을 때 에너지가 분산되는 것으로 여겨진다. 이렇게 분산되는 에너지의 양은 분산상으로 존재하는 탄성체에 의하여 조절되는데 PP/EPM 블렌드에 있어서는 PP와 EPM이 서로 섞임성이 없어 두 개의 상을 이루며 EPM의 함량이 적은 경우 EPM이 이러한 분산상 탄성체의 역할을 한다.¹⁵⁻¹⁹

본 연구에서는 저온에서 상온까지의 인장시험을 통해 온도변화에 따른 PP/EPM 블렌드의 여러가

지 물성변화에 대해 살펴보고 이에 의해 얻어진 파단면의 형태를 살펴봄으로써 그 변형거동을 고찰하였다. 이 외에도 저온의 경우에 있어서 PP/EPM 블렌드의 인장성질에 미치는, EPM의 종류를 달리 함에 따른 PP와의 상용성의 차이의 영향과 EPM의 함량변화에 따른 영향을 살펴보았다.

실 험

재 료. 본 실험에서는 시판되고 있는 PP와 EPM을 사용하였다. PP는 (주)유공의 H730F로서 수평균분자량이 60,000 g/mole이고 무게평균분자량은 350,000 g/mole이다. EPM은 두 종류로서 EPM1, EPM2는 각각 (주)금호이피코무의 KEP020p와 KEP070p이다. PP와 EPM의 기본성질은 Table 1에 제시하였다. 각 재료의 유리전이온도(T_g)는 시차주사열량계 (Perkin-Elmer DSC 7)를 사용하여 측정한 값이다.

블렌딩. PP와 EPM을 먼저 건조블렌딩한 다음

Table 1. Properties of PP and EPM's

	Melt Flow Index ^a (g/10min)	Ethylene Content (wt%)	Glass Transition Temperature (°C)
PP	4.82	—	- 9.6
EPM1	3.23	74	-41.0
EPM2	0.69	73	-39.1

^a : at 230°C, 2160g.

Table 2. Composition of Blends

Code	PP (wt%)	EPM1 (wt%)	EPM2 (wt%)
00	100	—	—
11	90	10	—
12	80	20	—
13	70	30	—
15	50	50	—
21	90	—	10
22	80	—	20
23	70	—	30
25	50	—	50

twin screw extruder가 달린 Brabender사의 Plasti-corder PLE 651로 용융블렌드하였다. 스�크류 회전속도는 65 rpm으로 고정하였고 가공온도는 각 zone이 200, 210, 220, 220°C가 되게 하였다. 각 블렌드의 조성과 그 코드는 Table 2에 나타내었다.

시편제작. 사출성형기 (ENGEL ES 240/75P)를 사용하여 인장시험용 시편을 얻었다. 각 시편의 폭은 12.8 mm, 두께는 3.25 mm이고 gauge length는 75 mm로 하였다. 물성시험전에, 사출된 시편들의 잔류응력을 제거하기 위하여 모든 시편들을 50°C에서 24시간동안 상태조절 하였다.

인장시험. 인장시험은 ASTM D-638에 의거하여 Lloyd LR50K 인장시험기를 이용하여 행하였으며 crosshead speed는 분당 50 mm로 하였다. 인장시험온도는, 액체질소를 냉매로 이용하여 각각 -50, -25, 0, 25°C로 하였다. 각 시료에 대하여 5회이상의 반복실험을 행하여 응력-변형률곡선으로부터 항복응력, 항복변형률, 영률 (Young's modulus, 인장탄성률) 그리고 파단신장률을 구하여 최고값과 최저값을 제외한 나머지를 평균하였다. 또한 각 시편의 규격이 일정하므로 파단시까지 한 일의 양도 구하였다.

모폴로지 관찰. PP/EPM 블렌드의 인장시험결과 얻어진 파단면을 에칭하지 않은 상태에서 금으로 진공증착후 주사전자현미경 (Hitachi S-2500C)을 사용하여 여러 배율에서 관찰하였다.

결과 및 고찰

PP/EPM 블렌드의 인장성질. PP/EPM1 블렌드에 있어서 항복응력은 인장시험온도가 증가함에 따라 직선적인 감소경향을 보였다 (Fig. 1). 이러한 경향은 PP와 EPM1의 조성비가 달라지더라도 마찬가지였는데 순수한 PP의 경우도 같은 경향을 보였다. 같은 인장시험온도에서 EPM1의 함량이 증가하면 항복응력은 감소하였다.

PP/EPM 블렌드에 있어서 인장시험은 재료의 연신을 유발한다. Gleiter 등에 따르면 폴리에틸렌과

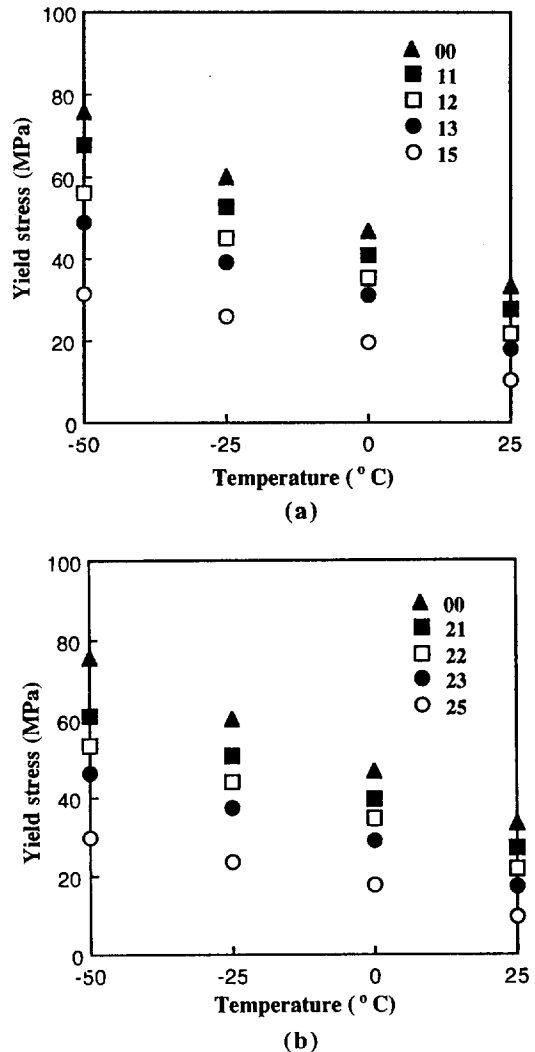


Fig. 1. Yield stress vs. temperature at various compositions in (a) PP/EPM1 and (b) PP/EPM2 blends.

같은 결정성고분자에 있어서 연신과정의 온도가 높을수록 열적으로 활성화된 분자들의 자리옮김에 의한 재배열이 쉽게 일어난다고 한다.²⁰⁻²² PP/EPM 블렌드의 경우도 결정성고분자로서 이와 같은 현상이 있을 것으로 보이므로 온도가 높을수록 낮은 응력에서도 활성화된 분자들의 자리옮김에 의한 변형이 쉬워져 항복거동을 한 것으로 생각된다.

EPM의 함량이 증가할수록 항복응력이 감소한

원인은 EPM 자체의 항복거동에 의한 것보다 EPM이 분산상으로 존재함에 따른 PP 매트릭스의 감소에 있는것으로 보이며 EPM의 함량증가에 따른 PP 매트릭스의 결정화도의 저하²³에도 원인이 있는것으로 보인다. 그러나, EPM의 함량이 50 wt%에 이르는 경우는 PP가 더 이상 매트릭스로 존재하기 어려우므로 EPM 자체의 변형과 항복거동이 영향을 미쳤다고 볼 수 있다.

항복변형률은 인장시험온도가 증가할수록 증가

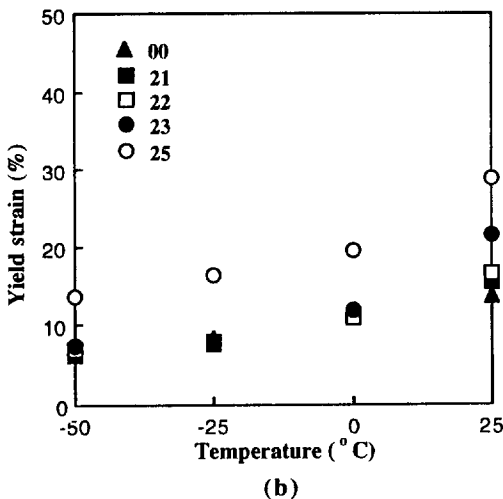
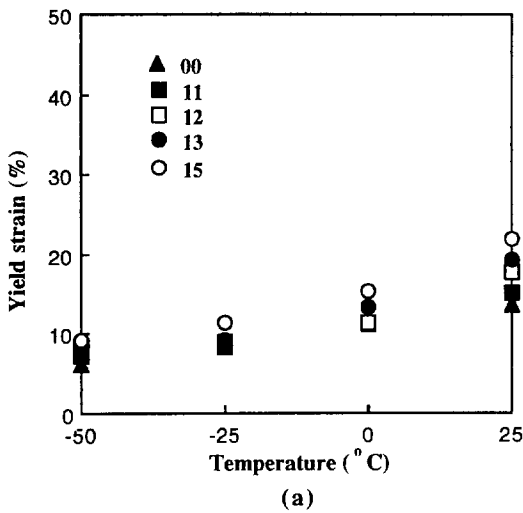


Fig. 2. Yield strain vs. temperature at various compositions in (a) PP/EPM1 and (b) PP/EPM2 blends.

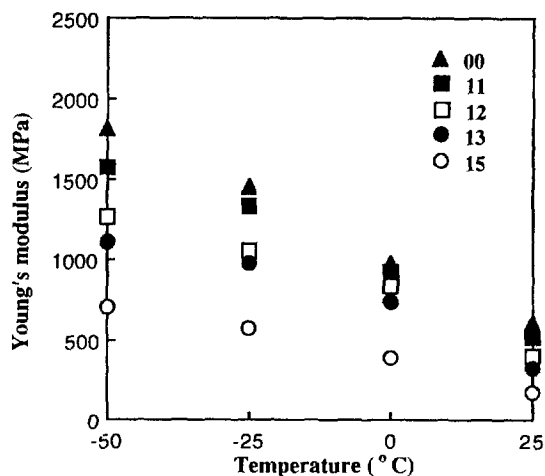
하였다 (Fig. 2). 이러한 결과는 결정성 고분자의 변형에 있어서 온도가 낮아지게 되면 무정형영역의 이동성이 떨어지므로²⁴ 탄성변형을 할 수 있는 변형률의 범위가 줄어들어 기인한 것으로 보인다.

Fig. 2에서 PP/EPM1 블렌드의 경우같은 인장 시험온도에서 EPM1의 함량이 증가할수록 항복 변형률은 조금씩만 증가하였다. 또한 PP/EPM2 블렌드의 경우는 상온인 25℃의 경우를 제외하고는 EPM2의 함량이 30 wt%에 이를때까지 별다른 변화가 없다가 50 wt%가 되면 급격히 증가하였다. 즉 EPM의 함량증가가 항복변형률의 증가에 별다른 영향을 미치지 않았다. 이러한 결과는, EPM이 분산상으로 존재할 때에는 외부의 힘에 대하여 항복점에 이를 때까지 EPM이 지속적인 변형을 하지 않기 때문인 것으로 보인다. 다만 어느 정도 수준까지의 변형 후 cavitation등을 일으켜 PP 매트릭스의 전단항복을 유발하는 것으로 생각된다.

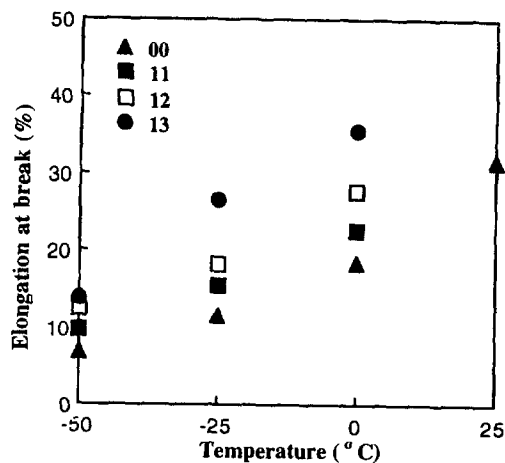
Fig. 2의 (a)와 (b)를 비교해보면 EPM이 더 이상 분산상이 아닌 블렌드15와 블렌드25의 항복 변형률이, 25℃의 경우에 각각 22, 29%인 등 전체 온도범위에 걸쳐서 블렌드25의 항복변형률이 더 큰 것을 알 수있는데 이 경우는 EPM2 자체의 항복거동이 EPM1의 항복거동보다 더 큰 변형률에서 일어남으로 인한 것이다.

순수한 PP와 PP/EPM 블렌드 모두 영률은 인장시험온도증가에 따라 직선적인 감소 경향을 보였다 (Fig. 3). 그러나, 그 저하폭은 크지 않아서 순수한 PP의 경우 상온인 25℃의 영률이 -50℃의 영률의 약 34% 수준에 이르렀다. EPM이 분산상을 이루지 않고 PP와 공히 매트릭스를 이루는 블렌드15와 블렌드25의 경우에도 25℃에서의 영률이 -50℃의 약 24% 수준에 이르렀다.

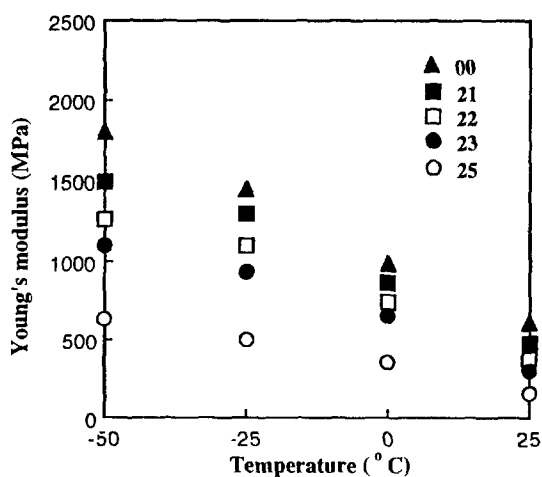
무정형고분자의 경우는 T_g 이상에서 그 영률이 1/1000로 감소한다고 보고되었는데, Table 1에서 제시하였듯이 PP와 EPM들의 T_g 가 각각 -9.6, -41.0, -39.1℃ 임을 감안하면 결정성고분자의 경우는 완전히 다른 거동을 보임을 알 수 있다. PP 및 PP/EPM 블렌드의 결정화도가 40% 이상 70%에



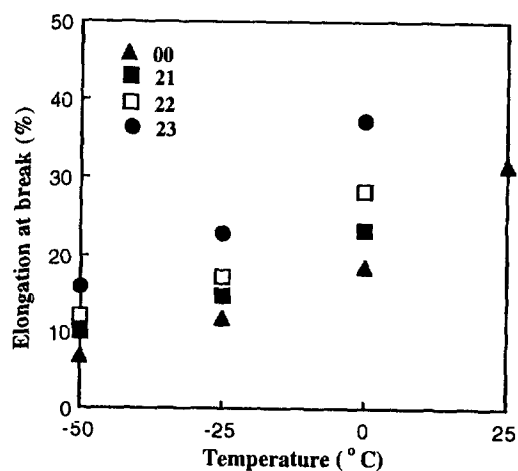
(a)



(a)



(b)



(b)

Fig. 3. Young's modulus vs. temperature at various compositions in (a) PP/EPM1 and (b) PP/EPM2 blends.

까지 이르므로²³ T_g 이상에서 무정형영역의 탄성 변형이 결정영역에 의해 억제되어 영률의 급격한 저하가 일어나지 않는 것으로 생각된다.

EPM의 함량증가는 일정온도에서 영률의 감소를 가져왔는데 이는 항복응력의 저하와 마찬가지로 PP 매트릭스의 감소와 결정화도의 저하가 원인인 것으로 보인다. 블렌드15와 블렌드25의 경우는 EPM이 PP와 공히 매트릭스를 이루어 변형을 하므로

Fig. 4. Elongation at break vs. temperature at various compositions in (a) PP/EPM1 and (b) PP/EPM2 blends.

EPM 자체의 영률이 낮아도 원인이 있다. 한편 EPM의 종류에 따라서는 영률이 큰 차이를 나타내지 않았다.

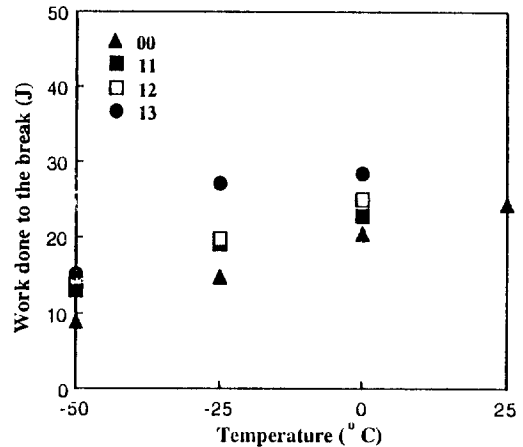
PP/EPM1 블렌드 및 순수한 PP의 파단신장률은 온도증가에 따라 증가하였으며 이러한 경향은 PP/EPM2 블렌드의 경우도 같았다 (Fig. 4). 이러한 파단신장률은 EPM의 함량이 증가할수록 증가하였다. 이러한 EPM의 함량증가는 PP 매트릭스의 함

복점 이후의 소성변형을 주로 유도함을 알 수 있는데 상온인 25°C의 경우는 순수한 PP에 비해 PP/EPM 블렌드들의 파단신장률이 급격히 증가하여 측정가능범위를 넘어섰다. 이는 EPM 분산상에 의한 PP 매트릭스의 전단항복이 쉽게 유도되어 넥킹 현상이 발생하면서 배향강화²⁶가 일어남에 의한 것이다. EPM이 직접 변형을 하게 되는 블렌드15와 블렌드25의 경우는 -50°C의 경우등 저온에서도 이러한 현상이 발생하여 파단신장률이 급격히 증가함에 따라 측정가능범위를 넘어섰다.

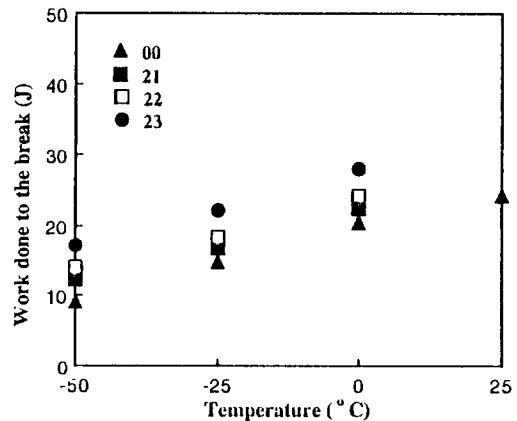
Fig. 5에 PP/EPM 블렌드의 파단시까지 한 일의 양을 나타내었다. 온도의 상승에 따라, EPM의 함량증가에 따라 파단일(work of rupture)은 증가하였는데 이는 충격특성시험에 의해 얻어진 각 온도별, 각 함량별 충격강도의 결과²⁷와 유사한 경향이였다. 섬유에 있어서 파단일이 강인성으로 정의되어²⁸ 급격한 충격에 대한 저항성의 정도로 나타내어지는 것과 유사하게 PP 및 PP/EPM 블렌드의 인장시험에 의해 얻어진 파단시까지 한 일의 양 또한 충격강도와 마찬가지로 강인성의 척도로 볼 수 있다고 생각된다. 이러한 강인성의 증가는 재료에 가해진 에너지를 분산시킴에 의한 것으로 크레이징이나 전단항복과 같은 변형거동의 정도가 주요한 원인이 된다.

PP/EPM 블렌드의 형태학적 특성. Fig. 6에 인장시험온도가 각각 0°C와 -50°C 인 경우에 있어서 순수한 PP의 파단면을 나타내었다. (a)의 0°C의 경우 두께가 1 μm 미만인 미세한 피브릴 형태를 볼 수 있는데 이는 인장시험과정에서 길게 늘어났다가 파단후 줄어들어 표면에 붙은 것으로 보인다. 또한 아래부분에 두께가 2 μm 정도가 되는 제법 긴 피브릴 형태도 나타나 있다.

이러한 피브릴 형태들은 PP가 응력을 받았을 때 생긴 동공이 크랙을 형성하지 않고, 배향된 PP재료의 피브릴에 의해 안정화됨으로 생긴 공소와 피브릴의 교호구조⁹를 형성했던 흔적으로 보인다. 따라서 크레이즈의 증거라 할 수 있다. 반면 (b)의 -50°C의 경우는 이러한 크레이즈의 흔적이 거의 보이지 않는다.



(a)



(b)

Fig. 5. Work done to the break vs. temperature at various compositions in (a) PP/EPM1 and (b) PP/EPM2 blends.

상온의 경우에 있어서는 PP와 같이 ductile한 고분자의 경우 변형메카니즘을 전단항복으로 주로 설명하지만 0°C이하의 저온에서는 brittle해지므로 어느정도 크레이즈의 발생이 있음을 발견할 수 있다. 순수한 PP에 있어서 온도의 증가에 따른 강인성의 증가는 저온의 경우에는 전단항복뿐만 아니라 이러한 크레이징 또한 영향을 미치며, 온도가 낮아질수록 크레이즈의 발생이 어려워짐을 알 수 있다.

PP/EPM1 블렌드의 경우엔 EPM1의 함량이 10 wt%인 경우 EPM1 입자 주위로 생성되는 크레이즈가

0℃에서는 EPM1 입자에 의해 어느 정도 효과적으로 제어되는 모습을 보이는 반면 -50℃가 되면 EPM1이 거의 아무런 역할을 못하고 있다 (Fig.7).

다만, Fig. 7의 (b)에서 보듯이 EPM1 입자 주위의 PP 매트릭스가 약간의 소성변형이 일어났음을 알 수 있다. 이러한 경향은 PP/EPM2 블렌드의

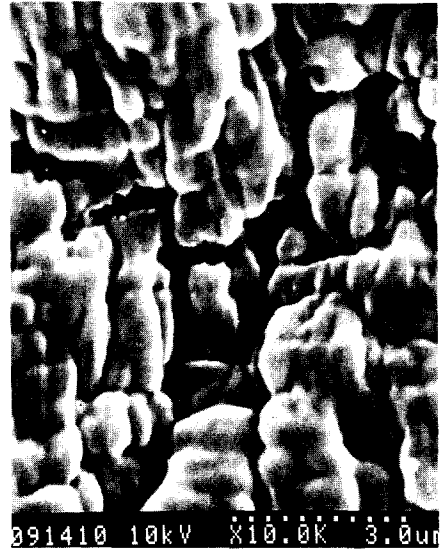


(a)



(b)

Fig. 6. Scanning electron micrographs of tensile fractured surfaces of polypropylene (code:00). Test temperature (a) 0℃ and (b) -50℃.



(a)



(b)

Fig. 7. Scanning electron micrographs of tensile fractured surfaces of PP/EPM1 blends (code:11). Test temperature (a) 0℃ and (b) -50℃.

경우에 더 확실히 나타났다(Fig. 8). (a)의 0℃의 경우를 보면 EPM2 입자가 외부응력에 의해 변형을 하여 주위의 PP 매트릭스에 전단항복과 크레이



(a)



(b)

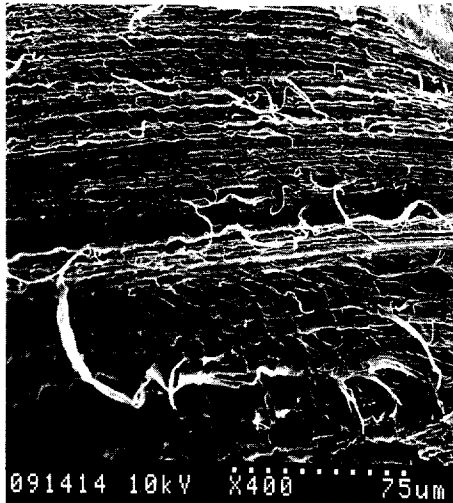
Fig. 8. Scanning electron micrographs of tensile fractured surfaces of PP/EPM1 blends(code:21). Test temperature (a)0℃ and (b)-50℃.

즈를 발생시켰음을 알 수 있다. 반면 (b)의 -50℃의 경우는 Fig. 7의 (b)와 마찬가지로 주위에 약간의 소성변형만 일으키고 있다.

Fig. 7과 Fig. 8의 (b)사진들을 비교하면 EPM의 종류에 따른 분산상의 입자크기가 확연히 나타나는데 PP/EPM1 블렌드는 분산상의 입자크기가 0.3 μm 수준인 반면 PP/EPM2 블렌드의 경우는 0.6 μm 정도로 PP/EPM1 블렌드가 더 분산이 잘 됨을 알 수 있다. 이는 PP와 각 EPM간의 용융흐름지수 (melt flow index)의 차이에 따라 달라지는 것으로 Table 1에서 제시한 바에 따르면 PP와 EPM1의 용융흐름지수의 차이가 PP와 EPM2의 경우보다 작아서 분산이 더 잘 된 것이다. 그러나, 이러한 분산정도가 달라짐에 따라 기계적 성질은 큰 차이가 없었다. 이는 어느정도 수준의 상용성을 보이면 그 안에서 분산정도에 따르는 물성의 차이가 거의 없음을 의미한다.

Fig. 9는 EPM1의 함량이 30 wt%인 경우에 있어서 PP/EPM1 블렌드의 인장시험 파단면이다. (a)의 0℃의 경우 두께가 10 μm 에까지 이르며 그 길이 또한 수십 μm 에 이르는 피브릴 형태가 보인다. 이는 단순한 크레이즈뿐만 아니라 PP 매트릭스의 전단항복에 이은 넥킹현상이 발생한 것으로 파단시편을 육안으로 보더라도 넥킹현상을 확인할 수 있다. 앞에서 말했듯이 PP와 EPM은 결합력이 거의 없으므로 PP 매트릭스가 일정수준의 배향을 하게 되면 EPM 분산상 사이의 PP 매트릭스의 두께가 얇아져 피브릴상으로 되어 평면변형거동에서 평면응력거동으로의 전이가 일어날 수 있을 것으로 생각된다. 즉 EPM의 함량증가는 이러한 전이가 일어날 PP 매트릭스의 영역을 증가시키는 효과가 있다.

Fig. 9(b)에서 보이는 것과 같이 -50℃의 경우는 앞의 EPM 함량이 10 wt%일 때 관찰되었던 EPM 입자 주위의 소성변형이 서로 겹침으로 인한 피브릴화의 흔적이 나타났다. 이 또한 평면변형거동으로부터 평면응력거동으로의 전이를 유발한 것으로 보인다. 즉 온도가 극히 낮은 경우에도 EPM의 함량이 증가하면 평면변형거동-평면응력거동 전이를 일으키는 PP 매트릭스의 영역을 증가시키는 효과가 있



(a)



(b)

Fig. 9. Scanning electron micrographs of tensile fractured surfaces of PP/EPM1 blends(code:13). Test temperature (a)0°C and (b)-50°C.

어 강인성을 증가시킬 수 있다. Fig. 10의 PP/EPM2 블렌드의 경우도 이와 같은 현상이 나타났으며 Fig. 10(a)의 0°C의 경우에는 완전한 배향구조를 볼 수 있다.

이상의 결과를 종합해 볼 때 순수한 PP나 PP/



(a)



(b)

Fig. 10. Scanning electron micrographs of tensile fractured surfaces of PP/EPM1 blends(code:23). Test temperature (a)0°C and (b)-50°C.

EPM 블렌드의 경우 저온에서는 전단항복뿐만 아니라 크레이징 또한 변형메카니즘으로 작용하며 온도가 내려갈수록 이러한 변형이 어려워짐을 알 수

있다. 같은 온도에서는 EPM의 함량이 증가할수록 크레이징이나 전단항복이 쉽게 유발되며 이것은 평면변형 거동-평면응력거동 전이를 일으키는 영역의 증가로 인한 것으로 보인다. 크레이징과 전단항복은 동시에 복합적으로 일어나므로 명확한 구분은 어려웠다.

결론

두 종류의 PP/EPM 블렌드의 저온에서의 온도변화에 따른 물성과 그 미세구조를 조사하였다. 이상의 결과와 고찰로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PP/EPM 블렌드의 항복응력과 영률은 인장시험온도가 상승함에 따라 감소하였다. 항복변형률과 파단신장률은 온도상승에 따라 증가하였다.

2. 파단시까지 한 일의 양은 인장시험온도가 상승함에 따라 증가하며 이는 충격 시험의 경향과 유사하여 강인성의 척도가 될 수 있음을 알 수 있었다.

3. PP/EPM 블렌드의 인장시험결과 얻어진 파단면의 형태는, 저온에 있어서 온도가 낮아질수록 EPM 입자가 PP 매트릭스의 크레이즈를 효과적으로 제어하지 못함을 보여주었다. 또한 EPM 함량이 증가할수록 EPM 입자의 도입에 의한 PP 매트릭스의 전단항복과 이에 따른 매트릭스의 배향에 의해 넥킹현상이 나타남을 알 수 있었다.

감사의 글 : 이 논문은 1993년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 심심한 사의를 표합니다. 또한 본 실험에 많은 도움을 주신 (주)유공 및 신경인더스트리 연구소에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. Jancar, A. DiAnselmo, A. T. DiBenedetto, and J. Kucera, *Polymer*, **34**, 1684 (1993).
2. L. D'Orazio, C. Mancarella, E. Martuscelli, and F. Polato, *Polymer*, **32**, 1186 (1991).

3. E. Martuscelli, C. Silvestre, and L. Bianchi, *Polymer*, **24**, 1453(1983).
4. S. Onogi, T. Asada, and A. Tanaka, *J. Polym. Sci. (A-2)*, **7**, 171(1969).
5. M. Kryszewski, A. Galeski, T. Pakula, J. Grebowicz, and P. Milezarek, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 1139(1971).
6. J. Karger-Kocsis, A. Kallo, and V. N. Kuleznev, *Acta Polym.*, **32**, 578(1981).
7. M. Kojima, *J. Macromol. Sci.-Phys. (B)*, **19**, 523 (1981).
8. C. B. Bucknall, "Toughened Plastics", Applied Science Publishers, London, 1977.
9. C. B. Bucknall, *Adv. Polym. Sci.*, **27**, 121(1978).
10. S. Wu, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **21**, 699(1983).
11. J. M. Schultz, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 770(1984).
12. B. Z. Jang, D. R. Uhlmann, and J. B. van der Sande, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3409(1984).
13. P. B. Bowden and R. J. Young, *J. Mater. Sci.*, **9**, 2034(1974).
14. R. J. Young, "Development in Polymer Fracture", Applied Science Publishers, London, 1979.
15. S. Dansei and R. Porter, *Polymer*, **19**, 448 (1978).
16. C. D. Han, J. W. Kinn, and G. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2831(1975).
17. B. L. Lee and J. White, *Trans. Soc. Rheol.*, **19**, 481(1975).
18. J. Karger-Kocsis, A. Kallo, A. Szafner, and G. Bodor, *Polymer*, **20**, 37(1979).
19. C. D. Han, "Multiphase Flow in Polymer Processing", Academic Press, New York, 1981.
20. H. Gleiter and J. Petermann, *J. Polym. Sci., Polymer Lett.*, **10**, 877(1972).
21. J. Petermann and H. Gleiter, *J. Polym. Sci., Polymer Phys.*, **10**, 2333(1972).
22. J. Petermann and H. Gleiter, *J. Polym. Sci., Polymer Phys.*, **11**, 359(1973).
23. 野村孝夫, 西尾武純, 守屋悟, 橋本幹夫, 高分子論文集, **51**, 569(1994).
24. J. W. Teh, J. R. White, and E. H. Andrews, *Polymer*, **20**, 755(1979).
25. A. J. Kinloch and R. J. Young, "Fracture Be-

- havior of Polymers", Elsevier Applied Science Publishers, London, 1983.
26. P. I. Vincent, "Proc. Conf. Physical Basis of Yield and Fracture", Oxford, Inst. Physics, London, 1966.
27. 이성훈, 윤진산, 오원학, 김원복, *Polymer(Korea)*, **14**, 434(1990).
28. 김상용, 장동호, 최영엽, "섬유물리학", 반도출판사, 서울, 1990.