

범퍼 커버용 열가소성 폴리올레핀 수지의 개발:

1. 폴리프로필렌 매트릭스의 영향

최 치 훈[†] · 유 태 욱 · 홍 존 회 · 노 문 환 · 임 양 수

현대자동차 승용제품개발1연구소 비금속소재기술팀

(1995년 12월 18일 접수)

Development of Thermoplastic Polyolefins for Bumper Cover :

1. Effect of Polypropylene Matrix

Chi-Hoon Choi[†], Tae-Wook Yoo, John-Hee Hong, Moon-Hwan Ro, and Yang-Soo Lim

Passenger Car Engineering & Research Center 1, Hyundai Motor Company, Ulsan 681-791, Korea

(Received December 18, 1995)

요 약: 폴리프로필렌 (PP)/에틸렌-프로필렌 고무 블렌드에서 형태학적, 유변학적, 기계적 물성에 미치는 PP 블록공중합체의 점도 및 에틸렌함량 효과에 관하여 연구하였다. 고무함량을 40 wt%까지 변화시키면서 이축압출기를 사용하여 용융블렌딩을 행하였다. 주사전자현미경 사진에서 입자크기는 PP의 점도가 증가할수록 감소하는 것을 관찰하였다. 에틸렌 함량이 12%인 PP를 매트릭스로 사용하면 6%인 PP를 사용하는 것보다 EPR의 분산상태가 좋았다. 용융지수, 인장강도, 굴곡탄성률 및 열변형온도는 고무함량에 따라 감소하였으며, 신율 및 충격강도는 고무함량 10~20 wt% 범위에서 급격히 증가하였다. 복합점도는 고무함량에 따라 단조증가하였다. Cole-Cole plot에서 70/30 및 60/40 블렌드는 반원형태로부터 벗어남을 관찰하였다.

ABSTRACT: The effect of viscosity and ethylene content of polypropylene (PP) block copolymer on morphology, rheology, and mechanical properties of PP/ethylene-propylene rubber (EPR) blends was studied. Melt blends were prepared in a twin-screw extruder varying EPR content up to 40 wt%. Scanning electron micrographs (SEM) of blends showed that the particle size was decreased with increasing the viscosity of PP. The state of EPR dispersion in matrix PP having 12% ethylene was better than that having 6% ethylene. Melt index(MI), tensile strength, flexural modulus and heat distortion temperature were decreased with rubber content, however, elongation at break and impact strength at room temperature were drastically increased at 10~20 wt% rubber addition. Complex viscosities of PP/EPR blends increased monotonically with EPR content. Cole-Cole plot showed a deviation from the semi-circle in 70/30 and 60/40 blends.

Keywords: polypropylene block copolymer, ethylene-propylene rubber, morphology, rheology.

서 론

폴리프로필렌 (PP)은 비중이 낮고, 가격에 비해 기계적 물성이나 가공성이 우수하여 공업적으로 널리 사용되고 있는 수지이다. 그러나 PP는 유리전이온도가 0 °C 부근으로 저온충격강도가 낮다는 단점을 가지

고 있다.^{1,2} PP의 저온충격강도를 보완하기 위한 방법은 크게 두가지로 나눌 수 있다. 첫번째 방법으로는 중합공정중에 에틸렌 단량체를 부가하여 에틸렌 블록 또는 에틸렌-프로필렌 고무 (EPR)상을 형성시키는 것이다.^{3,4} 내충격성을 향상시켜 시판되고 있는 PP 블록공중합체는 에틸렌 함량이 10 wt% 부근에

서 조절된다. 그리고 에틸렌 함량을 20 wt% 부근으로 조절하여 상온에서는 non-break (NB) 거동을 나타내며 저온에서는 충격강도가 우수한 열가소성 폴리올레핀 (reactor TPO라 부름)도 상품화되어 있다. 두번째 방법으로는 기계적 방법으로 PP와 고무를 용융블렌딩하는 것이다.⁵⁻⁷ 고무로서는 EPR 또는 에틸렌-프로필렌-디엔 공중합체 (EPDM)가 가장 보편적으로 사용되고 있다. 컴파운딩 장비로서는 이축압출기 또는 banbury mixer가 사용된다.

자동차용 재료로서 PP/EPR 블렌드는 범퍼 커버용으로 많이 사용되고 있는데, 흔히 TPO (thermoplastic polyolefins) 또는 EMPP (EPDM modified PP)로 불리운다. 자동차 범퍼 커버용 수지로서는 TPO 이외에도 폴리우레탄 reaction injection molding (RIM), 폴리카보네이트 (PC)/폴리부틸렌테레프탈레이트 (PBT) 블렌드가 사용되고 있으나, 향후 TPO 범퍼의 수요가 계속 증가할 것으로 예상된다.⁸ 범퍼 커버의 최근 연구동향을 살펴보면 non-trichloroethane (TCE), 저수축/저선팽창계수형, non-primer형, 그리고 non-painting형 재료의 개발이 주를 이루고 있다.⁹ 도장처리공정에서 세정제로 사용되어 온 TCE는 오존층 파괴물질로 규제되어 세계적으로 1996년부터 사용금지 되었다. TCE 세정제의 대체물질로서는 산 또는 알칼리를 사용한 수계세정액이 개발되어 적용중에 있다. 한편 일본의 도요타자동차에서는 super olefin polymer (SOP)라 부르는 고유동성/고탄성율의 범퍼 커버용 수지를 개발하였는데, 이는 분자레벨의 미세 모폴로지를 조절함으로써 기존의 TPO에 비하여 굴곡탄성율 및 열변형온도 (HDT)를 상당히 개선시켰다고 한다.^{10,11}

TPO의 물성은 사용하는 원료수지의 종류 및 배합비에 따라 결정되는데, 일반적으로 범퍼 커버에 사용되는 수지는 고무함량은 20~30 wt% 범위에서 조절되고 있다.¹⁰ 대부분의 경우 충격강도가 높은 PP 블록공중합체를 매트릭스로 사용하며, 고무의 함량 및 종류, 충전제, 첨가제에 의해 최종물성을 조절하게 된다.

본 실험에서는 에틸렌 함량이 같으나 용융지수 (MI)가 다른 수지 및 MI는 비슷하나 에틸렌 함량이 다른 PP 블록공중합체를 선정하여 PP/EPR 조성이 100/0~60/40인 블렌드를 제조하였다. MI 및 에틸

렌 함량에 따른 PP/EPR 블렌드의 형태학적, 유변학적 및 기계적 물성을 관찰하고자 하였다. 본 연구의 목적은 PP 매트릭스의 종류가 블렌드의 물성에 미치는 영향을 고찰하는데 있으며, 새로운 범퍼 커버용 수지의 개발 및 적용에 있어 기초자료를 제공하는 데에 있다.

실 험

원료물질. PP는 블록형태의 공중합체 (사출용 grade)를 3종 선정하여 매트릭스로 사용하였다. PP1 및 PP2는 에틸렌함량이 6 wt%이고 MI가 각각 20 및 8인 수지이고, PP3은 에틸렌함량이 12 wt%이고 MI가 10인 수지였다. 고무로서는 MI가 0.9이고 에틸렌함량이 54 wt%인 EPR (V878, Exxon)을 사용하였다.

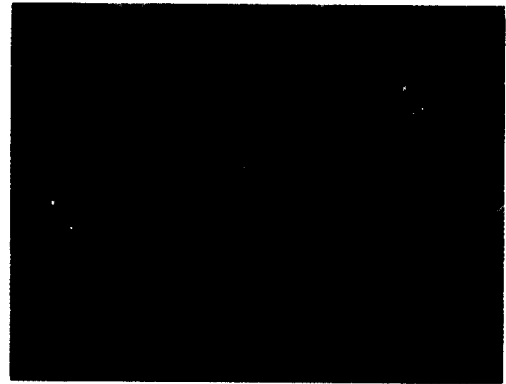
컴파운딩 및 시편제조. PP/EPR 블렌드의 조성비는 100/0~60/40 wt% 범위내에서 조절하였다. 조성비에 따라 원료수지를 super mixer로 균일하게 혼합한 후, 동방향 이축압출기 (ZE 25, Berstorff)를 사용하여 220 °C, 200 rpm으로 가공하였다. 압출가공시의 열노화를 방지하기 위해 열안정제 및 산화방지제를 0.2 part 공통치방하였다. 블렌드의 물성을 조사하기 위하여 압출물을 80 °C의 열풍건조기에서 5시간 건조한 후, 220 °C에서 사출성형하여 시편을 제조하였다.

물성측정. 모폴로지는 액체질소내에서 인장시편을 냉동파쇄하여 단면을 끊는 헤파탄내에서 10분간 담구어 고무를 에칭한 후 gold coating하여 주사전자현미경 (scanning electron microscope, ISI-DS130C)으로서 관찰하였다. MI는 ASTM D 1238에 따라 230 °C, 2.16 kgf 하중하에서 반자동 melt indexer (Toyoseiki)를 사용하여 측정하였다. 유변물성은 rheometrics mechanical spectrometer (RMS, Rheometrics)를 사용하여 측정하였다. Parallel plate fixture로써 스트레인을 10% 가하여 각속도 0.1~100 rad/sec 범위에서 측정하였다. Gap은 1.5 mm로 고정하였으며, 측정온도는 MI의 측정온도와 동일한 230 °C였다. 인장물성은 ASTM D 638에 따라 3.2 mm 두께의 type II 시편으로 만능시험기 (Shimazu)를 사용하여 50 mm/min의 크로스헤드

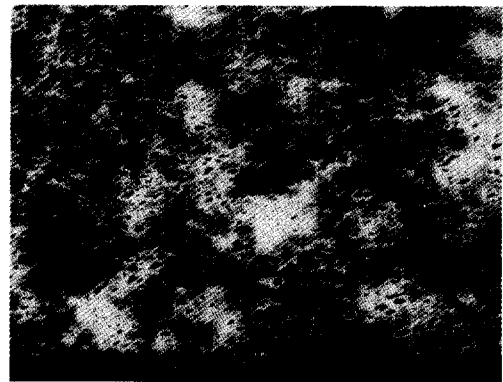
속도로 측정하였다. 굴곡탄성율은 ASTM D 790에 따라 폭 12.7 mm, 길이 127 mm, 두께 6.4 mm인 시편을 사용하여 10 mm/min의 크로스헤드 속도로 측정하였다. 충격강도는 ASTM D 256에 따라 충격 시험기(TMI)로 측정하였다. 단 시험편은 notch를 내었으며, 저온시험시에는 -30 °C의 냉동기내에서 3 시간동안 유지하여 꺼낸 후 5초 이내에 시험을 행하였다. HDT는 ASTM D 648에 따라 두께 6.4 mm인 시험편을 4.6 kgf 하중하에서 열변형시험기로서 측정하였다.

결과 및 고찰

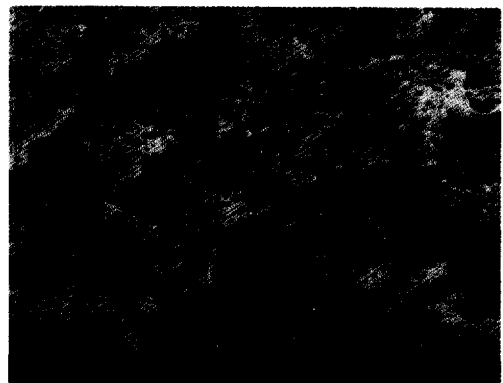
모폴로지. Fig. 1에 PP/EPR 블렌드의 SEM 사진을 나타내었다. 고무상은 헵탄으로 추출하였으므로 파단면에서 검은 hole으로 뚜렷이 관찰되었다. PP1/EPR(70/30) 블렌드에서 고무상은 약 1 μ m 정도의 고무가 매트릭스인 PP에 원형으로 잘 분산되어 있었으며, PP2/EPR(70/30) 및 PP3/EPR(70/30) 블렌드에서는 대부분 0.5 μ m 이하의 고무입자들이 원형 또는 타원형 형태로 분산되어 있었다. 블렌드에 사용한 PP의 MI가 낮을수록(점도가 높을수록) 분산상의 입자크기는 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 압출기내에서 용융혼련시 분산상인 EPR의 점도는 일정하나 매트릭스인 PP의 점도가 클수록 고무상에 전달되는 전단응력이 증가하여 break-up이 효과적으로 일어나기 때문으로 생각된다. 이성분계 고분자블렌드에서 분산상의 입자크기는 일차적으로 성분간의 용해도 파라미터차이에 기인하여 나타나는 상용성(계면장력)에 의해 결정되고, 이차적으로는 성분들의 분자 파라미터(분자량, 분자량분포) 및 가공조건(유동장, 온도, 전단속도) 등에 의해 결정된다고 한다.¹² PP3/EPR(70/30) 블렌드에서 PP2/EPR(70/30) 보다 고무입자의 크기가 더 작고 잘 분포되어 있음을 관찰할 수 있는데, 이는 PP3 내의 에틸렌 함량이 PP2보다 높아 계면장력이 감소하기 때문으로 설명할 수 있다. 즉, 비상용계 블렌드에서 성분간의 화학적인 친화성이 적을수록(계면장력이 커질수록) 분산상의 응집이 쉽게 일어날 수 있다.¹³ 그러므로 고무상의 입자크기는 매트릭스의 점도가 클수록 감소하고, 분산 및 분포상태는 계면장력이 작을수록



(a)



(b)



(c)

Figure 1. SEM micrographs of PP/EPR blends ; (a) PP1/EPR(70/30), (b) PP2/EPR(70/30), and (c) PP3/EPR(70/30).

양호하게 된다. 이러한 경향은 이론적인 거동과도 일치한다. 단순전단흐름 하에서 분산입자의 변형정도

(D)는 capillary number(κ)와 점도비(λ)로 표현할 수 있다.¹⁴

$$D = (\kappa/2)[(19\lambda+16)/(16\lambda+16)] \quad (1)$$

$$\kappa = \sigma \cdot d/\nu_{12} \quad (2)$$

$$\lambda = \eta_d/\eta_m \quad (3)$$

여기서 σ 는 외부에서 가해지는 전단응력($=\eta_m \times \gamma$), d 는 분산입자의 직경, ν_{12} 는 계면장력, η_d 및 η_m 은 분산상과 매트릭스의 점도를 각각 나타낸다. 식(1)에서 κ 가 증가할수록, 즉 η_m 이 증가하거나 ν_{12} 가 작을수록 D 는 증가함을 알 수 있다. 여기서 σ 는 입자를 연신시키려는 힘이고 d/ν_{12} 는 입자를 구형으로 유지하려는 힘이라고 볼 수 있다. 만약 σ 가 d/ν_{12} 보다 크면 변형에 의해 입자크기는 감소한다.

유변물성. Fig. 2는 EPR 함량에 따른 블렌드의 MI 거동을 나타낸 그림이다. 전반적으로 고무함량에 따라 MI는 감소하는 거동을 나타내었다. 매트릭스 PP의 MI가 높은 PP1/EPR 블렌드계에서 MI 감소 폭이 더 컸으나 상대적으로 높은 값을 유지하고 있으므로 PP2 및 PP3 블렌드에 비하여 가공성 면에서 유리하다고 할 수 있다. MI는 일종의 모세관점도계로서 주어진 시간, 하중하에서 압출되는 수지의 질량을 측정하는 장비이다. MI는 점도의 역수와 관련되는 값으로 가공성을 나타내는 척도로 사용할 수 있으

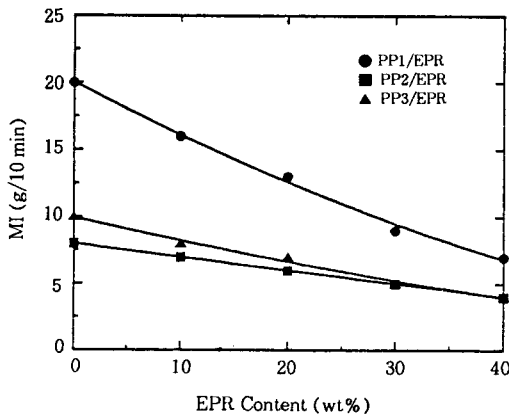
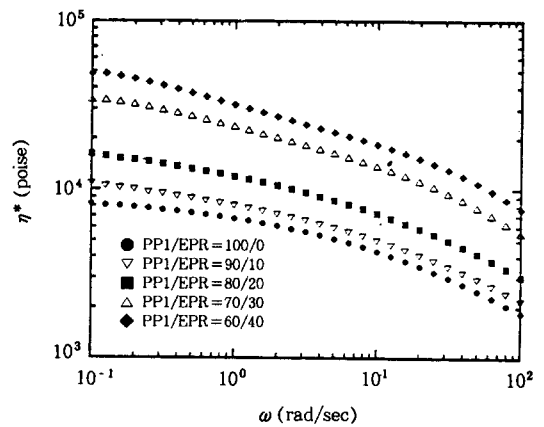


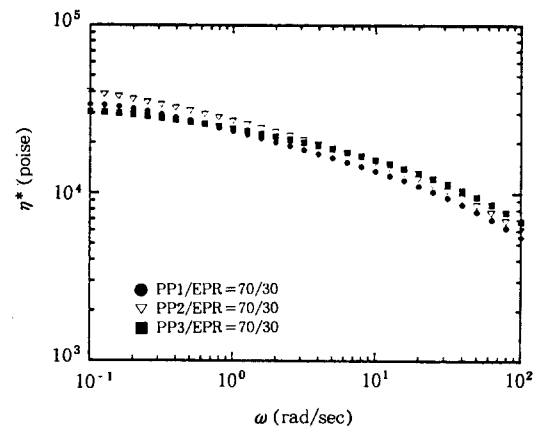
Figure 2. MI vs. EPR content for PP/EPR blends.

나, end effect나 Rabinowitsch 보정을 하지 않으므로 정확하게 일치하지는 않는다. 또한 MI는 한 전단 속도에서의 점도에 대응하는 값으로 열가소성수지의 경우 점도는 전단속도에 따라 변하므로 절대적인 판단기준은 될 수 없다.¹⁵

Fig. 3은 PP1/EPR 블렌드의 주파수 대 복합점도(η^*) 거동을 나타내었다. PP는 열가소성수지의 전형적인 전단담화(shear-thinning) 거동을 나타내었다. EPR 함량 증가에 따라 블렌드의 복합점도는 전 각속도 영역에서 증가하는 거동을 나타내었다(Fig. 3(a)). $\omega < 5 \times 10^{-1}$ 영역에서는 70/30 블렌드의 η^* 가 PP3 블렌드 < PP1 블렌드 < PP2 블렌드 순이었



(a)



(b)

Figure 3. η^* vs. ω for PP/EPR blends; (a) PP1/EPR blends and (b) PP/EPR(70/30) blends.

으나, $\omega > 1 \times 10^1$ 영역에서는 PP1 블렌드 < PP2 블렌드 < PP3 블렌드 순이었다. MI 측정시 겔보기 전 단속도는 1×10^1 부근이므로 η^* 의 경향과 일치함을 알 수 있다(Fig. 3(b)). 점도거동은 고분자의 형태, 분자량, 분자량분포, 가지화의 정도 및 가교도 등에 의존한다.¹⁶ 일반적으로 높은 전단속도 영역에서의 점도는 평균분자량에 의존하고 분자량분포가 넓을수록 낮은 전단속도영역에서 뉴토니안 거동으로부터 많이 벗어나는 것으로 알려져 있다. 고무첨가에 따른 효과를 무시한다면 분자량은 PP1 < PP2 < PP3 순이고, 분자량분포는 PP1 $\cong$ PP2 < PP3 순임을 알 수 있다. 그러나, 비상용계 블렌드에서는 점도거동이 모

폴로지에 의존하므로 블렌드의 모폴로지 변화에 따른 점도 변화를 고려해야 한다.

Fig. 4는 η'' 대 η' 곡선(Cole-Cole plot)을 나타내었다. 저분자액체, 분자량분포가 좁은 고분자, 상용계 블렌드와 같이 용융상태의 완화메카니즘이 단순할 경우는 반원형태로 나타난다.¹⁷ 고무함량이 20 wt%까지는 이러한 완화거동을 나타내고 있다(Fig. 4(a)). 그러나 70/30 및 60/40 블렌드는 η'' 의 급격한 증가에 의해 반원형태에서 벗어나는 거동을 보이고 있다. 이는 긴 완화시간의 존재로 인하여 나타나는 현상으로 입자충전제, 섬유충전 복합재료, 고무보강 열가소성수지 및 비상용계 블렌드에서 흔히 관찰되는 현상이다.¹⁸⁻²⁰ PP2 및 PP3 70/30 블렌드에서는 변형된 반원형태를 나타내었으나, PP1 블렌드와 같은 η'' 의 급격한 증가(drift거동)는 관찰되지 않았다(Fig. 4(b)). PP3 블렌드에서는 고무입자들의 분산 및 분포가 양호하므로(Fig. 1(c)) 용융상태에서도 응집이 잘 일어나지 않아 모폴로지 변화에 의한 η'' 의 증가가 작다고 볼 수 있다. 그러나, PP1 블렌드의 경우 고무입자간의 상호인력이 크기 때문에 η'' 의 drift거동이 관찰된다고 생각된다.²⁰

기계적 물성. Fig. 5 및 6은 EPR 함량에 따른 블렌드의 굴곡탄성률 및 인장강도를 나타내었다. 고무 함량에 따라 굴곡탄성률 및 인장강도는 단조감소하는 거동을 나타내었으며, 매트릭스인 PP의 종류에 크게 영향을 받지 않음을 알 수 있었다. PP/EPR 블렌드의 조성에 따른 일반적인 물성변화는 크게 두 영역으로 나누어 설명할 수 있다. 즉, PP가 매트릭스인 조성에서는 고무함량 증가에 따라 물성이 감소하는 거동을 나타내나 상전이로 EPR이 매트릭스가 되면 물성은 급격하게 감소하여 고무물성과 유사한 거동을 한다.^{10,21} 본 실험에서 사용된 고무함량은 40 wt% 이하로서 PP가 전부 매트릭스를 형성하는 조성이므로, 굴곡탄성률 및 인장강도는 고무함량증가에 따라 거의 선형적으로 감소하는 거동을 보인다. Fig. 7 및 8은 EPR 함량에 따른 블렌드의 과단신율 및 상온, -30 °C에서의 충격강도를 나타내었다. 신율은 고무 10 wt% 첨가시에는 큰 변화가 없었으나, 20 wt% 이상 첨가시에는 급격히 증가하여 30 wt% 이상의 고무함량에서는 500% 이상의 신율을 나타내었다. 고무함량 20 wt%에서 블렌드의 신율을 비교하면

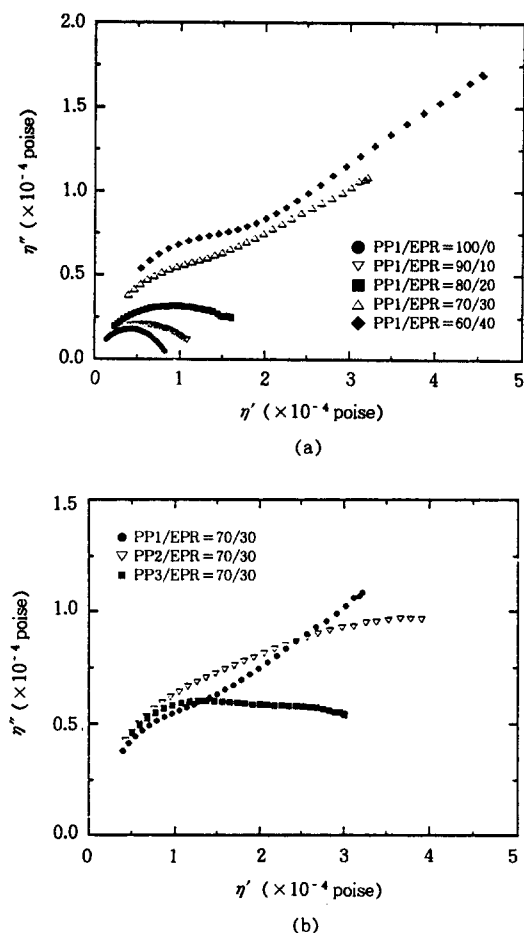


Figure 4. η'' vs. η' curve for PP/EPR blends; (a) PP1/EPR blends and (b) PP/EPR(70/30) blends.

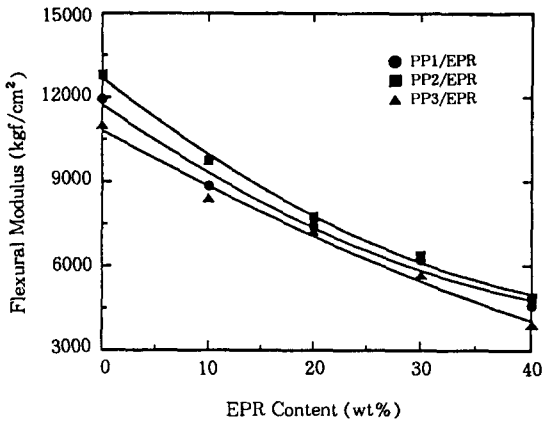


Figure 5. Flexural modulus vs. EPR content for PP/EPR blends.

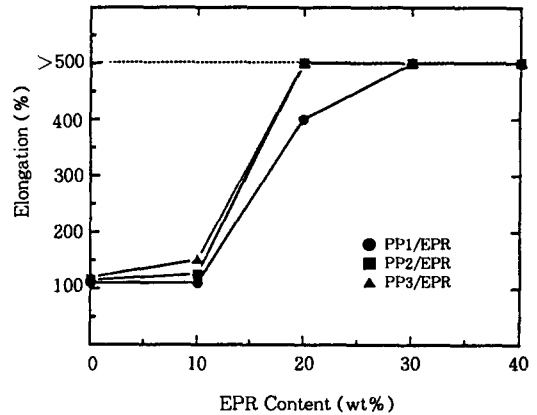


Figure 7. Elongation at break vs. EPR content for PP/EPR blends.

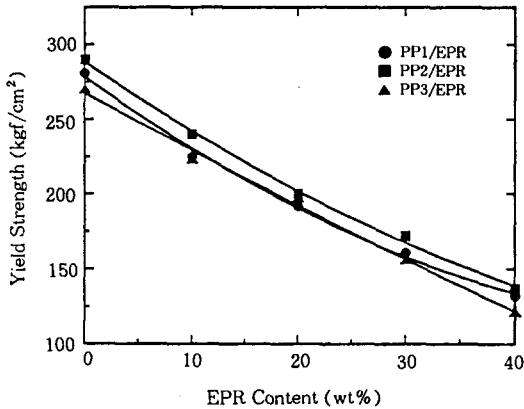


Figure 6. Yield strength vs. EPR content for PP/EPR blends.

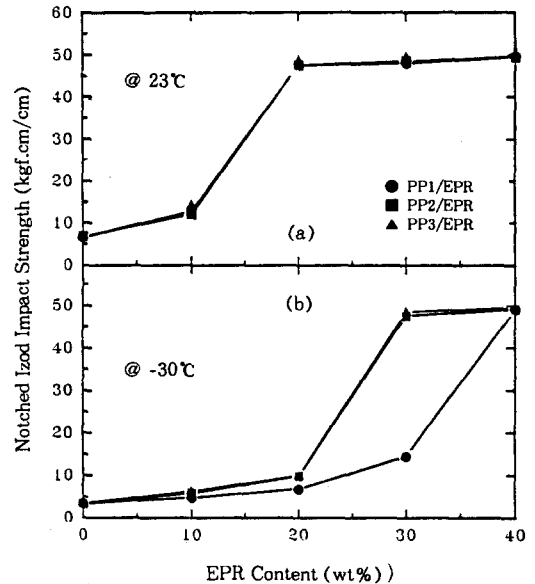


Figure 8. Izod impact strength vs. EPR content for PP/EPR blends; (a) at 23 °C and (b) at -30 °C.

PP1 블렌드 < PP2 블렌드 $\approx$ PP3 블렌드 순으로 증가하였다. 이는 SEM 사진에서 관찰한 결과와 일치한다. 즉, 고무입자의 분산 및 분포상태가 양호할수록 신율보강효과는 증가한다고 할 수 있다. 그러나 30% 이상의 고무함량에서는 신율이 500% 이상으로 측정이 곤란하였다. 상온에서의 고무함량에 따른 충격강도 거동은 신율거동과 유사하였다(Fig. 8). 고무함량 10% 이하에서는 충격보강이 일어나지 않으며, 20 wt% 이상에서는 NB 거동을 나타내었다. 즉, 고무함량 10~20 wt% 사이에서 brittle-ductile (BT) 전이가 일어남을 알 수 있었다. PP 매트릭스 변화에 따른 PP/EPR 블렌드의 조성에 따른 충격강도 변화

는 관찰되지 않았다. 이는 BT 전이가 일어나는 영역이 좁아 관찰이 되지 않은 것으로 생각된다. -30 °C에서의 충격강도 거동은 BT 전이가 일어나는 조성이 높은 고무함량 영역으로 이동함을 확인할 수 있다. EPR의 유리전이온도(T_g)는 -40~-50 °C 부근이므로, T_g 와 가까워질수록 고무상에서 흡수할 수 있는 에너지량이 상대적으로 감소하기 때문이라 생각된다. PP1 블렌드에서는 30~40 wt% 영역에서, PP2 및

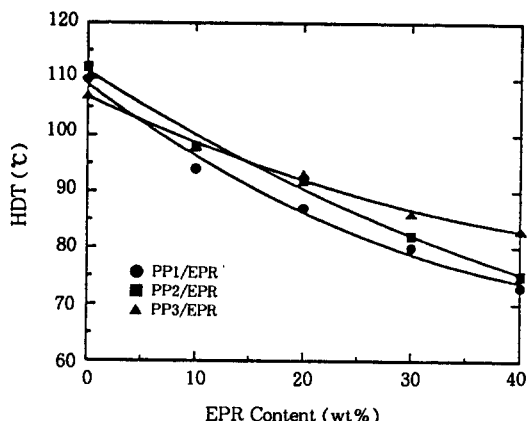


Figure 9. HDT vs. EPR content for PP/EPR blends.

PP3 블렌드에서는 20~30 wt% 영역에서 BT 전이가 일어났다. BT 전이영역은 고무의 종류, 입자크기, 농도 및 매트릭-고무간 계면접착력에 의존하며,²² Wu는 나이론-고무 블렌드에서 단지 입자간 거리에 의존한다고 보고하였다.²³ 고무보강 열가소성수지의 경우 매트릭스에 따라 최적의 입자크기가 존재하며, 일반적으로 고무입경이 작을수록, 고무함량이 많을수록 입자간 거리는 감소하므로 충격보강효과는 증가하게 된다. 이러한 거동은 본 연구의 결과와도 일치한다. 즉, 분자량이 높고 에틸렌함량이 높은 PP3를 사용하면 낮은 고무함량에서도 저온 충격강도가 우수하였다. Fig. 9는 고무함량에 따른 블렌드의 HDT를 나타내었다. PP의 HDT는 110 °C 부근이었으며, 고무 10 wt% 첨가에 따라 약 10 °C씩 감소하여 PP/EPR(60/40) 블렌드에서는 70 °C 부근으로 감소하였다. 범퍼 커버의 경우 도장 line에서 baking oven의 온도는 80~90 °C이므로 HDT는 높을수록 유리하다.

결론

점도 및 에틸렌함량이 다른 폴리프로필렌 블록공중합체를 사용하여 폴리프로필렌/에틸렌-프로필렌 고무 블렌드를 제조하고 형태학적, 유변학적, 기계적 물성을 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 분산상인 고무입자는 0.5~2 μm 정도의 크기를 가졌으며, PP 블록공중합체의 MI가 낮을수록 분산

상의 입자크기는 감소하였으며, PP내의 에틸렌함량이 높을수록 분산 및 분포가 양호하였다.

2. MI가 20인 PP1을 사용하여 제조한 블렌드의 MI는 고무함량이 40 wt%일 때 7정도까지 감소하였으며, MI가 8, 10인 PP2, PP3를 사용한 블렌드에서는 4정도까지 감소하였다. 만약 MI가 더 높은 고유동성의 PP를 사용한다면 블렌드의 가공성을 더 증가시킬 수 있다고 본다.

3. Cole-Cole plot에서 고무함량 20 wt%까지는 단순한 완화 메카니즘(반원형태)을 나타내었으나, 70/30 및 60/40 블렌드에서는 η'' 의 급격한 증가에 의해 반원형태에서 벗어나는 거동을 보였다. 이는 고무입자의 상호인력에 기인하는 것으로 해석하였다. PP2 및 PP3를 매트릭스로 사용하는 경우도 변형된 반원형태를 나타내었으나 그 정도는 줄어 들었다.

4. 굴곡탄성율, 인장강도, HDT는 고무함량증가에 따라 감소하였으며, PP의 종류에 따른 효과는 뚜렷하게 관찰되지 않았다. 신율은 고무함량 10~20 wt% 범위에서 급격하게 증가하였다.

5. 충격강도의 경우, 상온에서는 고무함량이 10~20 wt%에서 BT 전이거동을 나타내었으며, -30 °C의 저온에서는 20~40 wt% 범위에서 BT 전이를 하여 NB 거동을 나타내었다.

6. 에틸렌 함량이 높고 점도가 높은 PP 블록공중합체를 매트릭스로 사용함으로써, 기계적 강도 및 HDT의 감소를 최소화시키면서 신율 및 저온 충격강도가 우수한 PP/EPR 블렌드를 제조할 수 있었다.

참고문헌

1. W. Birley, B. Haworth, and J. Batchelor, "Physics of Plastics : Processing, Properties and Materials Engineering", p. 369, Hanser, New York, 1991.
2. N. M. Mathew and A. J. Tinker, *J. Nat. Rubb. Res.*, **1**, 240 (1986).
3. D. Domingham, "Plastics for Engineers", p. 105, Hanser, Munich, 1993.
4. H. G. Kim, J. H. An, and J. H. Kim, *Polymer(Korea)*, **19**, 798 (1995).
5. D. Hoppner and J. H. Wendorff, *Colloid Polym. Sci.*, **268**, 500 (1990).
6. K. C. Dao, *Polymer*, **25**, 1527 (1984).

7. N. K. Kalfoglou, *Angew. Macromol. Chem.*, **129**, 103 (1985).
8. J. Maxwell, "Plastics in the Automotive Industry", p. 106, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, 1994.
9. "Automotive Plastics Report 94", Market Search Inc., 1994.
10. T. Nishio, T. Nomura, T. Yokoi, H. Iwal, and N. Kawamura, SAE 920525, 121 (1992).
11. T. Nomura, T. Nishio, H. Sato, and H. Sano, *Kobunshi Ronbunshu*, **50**, 87 (1993).
12. S. Wu, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 796 (1988).
13. L. A. Utraki, M. M. Dumoulin, and P. Toma, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 34, (1986).
14. L. A. Utraki, "Two-Phase Polymer System", p. 171, Oxford University Press, New York, 1991.
15. K. Walters, "Rheometry : Industrial Application", p. 263, Research Studies Press, Chichester, 1980.
16. B. Schlund and L. A. Utraki, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 359 (1987).
17. C. Wisniewski, G. Marin, and Ph. Monge, *Eur. Polym. J.*, **20**, 691 (1984).
18. J. L. White, "Polymer Compatibility and Incompatibility : Principles and Practices", ed. by K. Solc, p. 423, MMI Press, New York, 1982.
19. H. K. Chung and C. D. Han, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2205 (1984).
20. G. S. Shin and B. K. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 945 (1993).
21. M. S. Lee and S. A. Chem, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 686 (1993).
22. J. H. Kim, H. Keskkula, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 1563 (1988).
23. S. Wu, *Polymer*, **26**, 1855 (1985).