

폴리프로필렌/에틸렌-프로필렌 공중합체 혼합물의 기계적 특성

이 성 훈 · 윤 진 산 · 오 원 학* · 김 인 복**
인하대학교 고분자공학과 · *SKC 분석실험실 · **호남정유(주) PP시험개발부
(1990년 6월 4일 접수)

Mechanical Properties of Polypropylene/Ethylene-Propylene Copolymer Blends

Seong-Hun Lee, Jin-San Yoon, Won-Hak Oh,* and In-Bok Kim**

Department of Polymer Sci. & Tech., Inha Univ. 402-751 Incheon Korea

**SKC Ltd., #673 Chongja-dong, Suwon 440-300, Korea*

***Honam Oil Refinery Co. Ltd., Yeochun 550-600, Korea*

(Received June 4, 1990)

요 약 : 폴리프로필렌과 조성이 유사한 에틸렌-프로필렌계 공중합체 rubber를 용융 블렌드하여 그 물성을 조사하였다. Rubber의 함량에 따라 충격강도는 증가하였으나 인장 및 굴곡강도와 탄성율은 감소하였다. 충격강도의 향상은 구멍의 크기 변화보다는 분산적의 크기에 의존하였으며 직경이 0.3 μm 에 이를 때까지 충격강도가 계속 상승하였다. 분산적의 크기는 rubber와 폴리프로필렌의 용융 점도비가 유사할 수록 더 작았으며 분산분포도 더 균일하였다. 블렌드의 상전이는 rubber의 점도가 높을 수록 더 낮은 rubber 함량에서 관찰되었고 충격강도의 급작한 상승은 두 상이 cocontinuous phase를 이룰 때 나타났다.

Abstract : Polypropylene and rubbers of ethylene-propylene copolymer of similar compositions were melt blended to examine their mechanical and morphological properties. With increase in rubber content, the Izod impact strength rose, while tensile and flexural strength and their moduli decreased. Improvement of impact strength was ascribed to the size and distribution of the rubber particles rather than those of spherulites. Impact strength increased until the size of the rubber particles diminished down to 0.3 μm . The lower was the melt viscosity of the rubber, the smaller became the size of the dispersed particles. Amelioration of impact strength appeared more evidently at higher test temperatures and its abrupt increase seemed to be due to the formation of cocontinuous phase of the two components, which was observed at a lower rubber content as the melt viscosity of the rubber increased.

서 론

폴리프로필렌은 기계적인 강도, 내약품성 및 연신성과 같은 우수한 물성을 가지고 있어 그 생산량이 최근 크게 증가하고 있다. 이에 따른 공급과잉을 해소하기 위하여 폴리프로필렌의 새로운 용도를 개발하거나 개질을 통하여 다른 플라스틱제품을 대체하기 위한 연구가 필요하게 되었다. 폴리프로필렌은 그 유리전이온도가 비교적 높아 고무상 수지와 함께 블렌드함으로써 내충격성과 brittleness를 보완하여 저온에서의 용도에 응용한다.¹

폴리프로필렌/rubber 블렌드의 물성은 분산상의 크기, 분포 및 두 물질간의 접착력에 따라 좌우된다.^{2~7} 특히 블렌드의 내충격성이 향상되는 것은 분산상인 rubber 입자가 외부에서 가해지는 응력을 흡수하거나 새로운 crack을 형성함으로써 응력을 소모하기 때문이며, 또 rubber 입자가 폴리프로필렌의 기핵제로 작용함으로써 spherulite의 크기를 감소시킬 뿐만 아니라 보다 안정한 α -형태의 결정체를 형성하기 때문이라고 알려져 있다.⁴

Riew등⁶에 의하면 toughening mechanism은 crazing과 shear banding에 주로 의하며 이 두 mechanism은 matrix 수지의 ductility 및 분산상의 크기에 따라 그 일어나는 정도가 다르므로 내충격성을 위한 최적의 분산상 크기는 수지의 종류에 의존한다고 보고하였다. Stehling등⁸은 우수한 내충격성을 위하여 블렌드가 2개의 상으로 이루어져야 할 뿐만 아니라 계면의 접착력이 우수하여 두 물질 간에 응력전달이 효과적이어야 하므로 폴리프로필렌과 rubber의 solubility parameter 차이는 $0.3(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 수준이 최적이라고 보고하였다.

Matrix 수지의 선팽창계수가 rubber 수지의 경우보다 작으면 블렌드 후의 냉각과정에서 두 상의 분리가 일어날 수 있다. 폴리프로필렌은 선팽창계수가 작지만 무정형 고분자와는 달리 결정화에 의한 수축이 가능하므로 두 상의 접착이 개선될 수 있다.⁹

Ethylene-propylene random 또는 block copolymer의 프로필렌 함량은 두 상간의 miscibility에 영

향을 미치므로 분산적의 분포정도를 결정하는 요인이 될 수 있으며 Karger등¹에 의하면 이 함량이 높을수록 작은 크기의 분산적이 분포된다.

Mixing 과정에서는 일반적으로 강한 shear field가 발생하여 rubber를 분산시키므로 matrix 수지와 rubber의 용융점도도 분산상의 분산정도와 형태를 결정하는 중요한 인자이다.^{4, 10, 11~14}

본 연구에서는 공중합 조성 및 인장강도가 유사하며 용융점도가 다른 EPDM(ethylene-propylene-diene rubber)와 EPM(ethylene-propylene random copolymer)를 폴리프로필렌에 혼합함으로써 분산상의 크기를 조절하였으며 이에 따른 블렌드의 형태와 기계적인 특성을 조사하였다.

재료 및 방법

실험재료 : 폴리프로필렌은 호남정유(주)의 H540을 사용하였으며 EP Rubber는 금호 EP(주)의 EPDM(KEP570P), EPM(KEP070P)와 EPM(KEP020P)의 pellet상을 사용하였다.

BLENDING : Baker Perkins의 30mm ϕ Twin Screw (L/D=25) Extruder를 이용하여 200 rpm에서 용융혼합하였으며 Extruder Cylinder 및 die의 온도는 180/200/210/220/210 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지하였다.

시편의 제작 : Cincinnati Milacron 사출성형기(8온스)로써 KSM 3055, KSM 3006 및 KSM 3008에 의거하여 충격특성, 인장특성 및 굴곡특성용 시편을 각각 제작하였다.

충격특성 시험 : 각 시편의 충격특성은 -40°C , -20°C , 0°C 및 $+20^{\circ}\text{C}$ 에서 Yasuda Seiki Seisakusho사의 low temperature impact tester를 사용하여 측정하였으며 시편의 조임치는 1~2 Kg로 하였다.

인장특성 시험 : Instron 4206을 사용하여 200 mm/min의 인장속도로 $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 로 유지되는 항온실에서 인장강도를 측정하였으며 인장탄성율은 100 mm/min의 조건으로 측정하였다.

굴곡특성 시험 : Instron 6022를 사용하여 10 mm/min의 시험속도로 $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 로 유지되는 항온실

Table 1. Izod Impact Strength of Rubber Filled Polypropylene

		(Kg _f cm/cm ²)						
	고무	0%	6%	10%	15%	20%	25%	40%
20℃	EPDM	1.4±0.1	2.1±0.06	2.4±0.29	3.0±0.39	3.6±0.17	3.7±0.18	10.8±0.42
	EPMH	1.4±0.1	2.6±0.06	3.2±0.23	5.3±0.4	6.3±0.32	7.3±0.29	— *
	EPML	1.4±0.1	3.5±0.32	5.1±0.75	5.9±0.5	7.2±0.15	10.1±0.35	— *
0℃	EPDM	1.2±0.06	1.9±0	2.2±0.06	2.2±0.29	2.4±0.06	3.0±0.17	6.7±0.32
	EPMH	1.2±0.06	1.9±0.29	2.2±0.12	2.7±0.06	3.4±0.12	3.6±0.2	— *
	EPML	1.2±0.06	1.6±0.4	1.7±0.32	2.5±0.65	2.6±0.42	4.3±0.44	— *
-20℃	EPDM	1.1±0.1	1.8±0.3	2.0±0.21	2.1±0.19	2.4±0.16	2.5±0.21	6.0±0.42
	EPMH	1.1±0.1	2.0±0.31	1.9±0.06	2.0±0.15	2.1±0.14	2.9±0.26	— *
	EPML	1.1±0.1	1.3±0	1.4±0	2.1±0.23	2.1±0.3	1.8±0.15	7.1±0.22
-40℃	EPDM	1.2±0	2.0±0.06	1.9±0.25	1.9±0.37	2.2±0.06	2.2±0.06	3.7±0.53
	EPMH	1.2±0	1.5±0.35	1.8±0.27	2.0±0.06	2.0±0	2.4±0.06	4.4±0.23
	EPML	1.2±0	1.3±0.1	1.2±0.06	1.6±0.06	1.6±0.1	1.8±0	4.1±0.17

*Not Broken

에서 측정하였으며 span의 거리는 40mm로 하였다.

파단면의 관찰 : 파단된 시편을 끓는 *n*-hexane으로 10초 동안 etching 시킨 후 Hitachi X-650 SEM으로 관찰하였다.

Spherulite의 관찰 : Nikon (Model POH-II) 편광 현미경을 이용하여 27℃/min로 180℃까지 승온시킨 후 5분 뒤 95℃까지 14℃/min로 냉각시킨 후 등온결정화 시키면서 구정의 형태변화를 관찰하였다.

결과 및 고찰

PP에 에틸렌-프로필렌계 rubber를 블렌드하여 충격강도를 측정한 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 2에는 사용한 PP 및 rubber의 특성을 수록하였다. EPM으로 블렌드된 PP가 더 높은 충격강도를 나타내며 EPDM의 경우 함량이 25 wt % 미만에서는 충격강도가 크게 향상되지는 않았다. 그러나 40 wt % 부근에서는 충격강도가 급격히 상승하며 EPM을 혼합한 PP는 이 조성에서 파단되지 않았다. Deformation에 따른 yield는 블렌드의 연속상이 brittle할 경우 crazing에 의하여, ductile polymer가 연속상일

Table 2. Characteristics of PP and EPR

Polymer	PP content (wt %)	MI(230℃, 2.16Kg)	Mooney 점도 ML ₁₋₄ (100℃)	Remarks
PP	100	8.0	—	—
EPDM	27	0.4	88	ENB 15.0 (I ₂ Value)
EPMH	27	0.7	70	EPM (High Viscosity)
EPML	26	3.5	24	EPM (Low Viscosity)

경우에는 shear yielding에 의하여 주로 이루어지는 것으로 알려져 있으므로¹⁵ 상온 부근에서 어느 정도 ductile한 polymer인 PP에는 이 두 현상이 동시에 일어난다고 볼 수 있다. 그러나 충격시험과 같이 shear rate가 매우 높은 경우에는 crazing이 더 중요한 deformation mechanism이다.⁹

파단 온도가 높을 수록 내충격성이 높고 rubber 함량에 따른 충격강도의 향상폭도 더 크게 나타났으며 충격강도의 rubber 종류에 따른 의존성 역시 더 분명하게 나타났다. Rubber입자의 craze-nucleating 능력은 분산상과 연속상의 탄성율차에 의한 응력집

중에 의존하며^{16~19} 파단온도가 높을수록 rubber상의 탄성율이 연속상의 탄성율과 상이하게 되므로 응력의 집중현상이 증가하기 때문에 내충격성이 상승한다. 파단온도 0°C~20°C에서 충격강도가 더 큰 폭으로 증가한 것은 PP의 유리전이온도가 이 온도 범위 내에 존재하여 PP 자체의 ductile 거동이 증가하였기 때문으로 보인다.

Fig. 1은 각 블렌드의 파단면을 etching시킨 것을 나타낸다. EPM으로 변성된 PP에서 EPM 함량이 40 wt%일 때 파단되지 않을 정도로 큰 충격강도를 나타내는 것은 이 조성에서 PP와 rubber가 공히 연속상을 이루는 것이 한 원인인 것으로 보인다. EPDM의 경우는 EPM보다는 낮은 25 wt%에서도 두 상이 모두 연속상을 이루고 있는 것을 관찰할 수 있다. 이는 rubber의 점도가 크면 rubber의 cylindrical

strand가 mixing 과정에서 break-up 되기 힘들기 때문에 더 낮은 rubber 함량에서도 cocontinuous phase를 이루기 때문이다.²⁰ Onogi등²¹은 60~70 wt%일 때 Duvdevani 등²²은 20~75 wt%일 때 그리고 Kresge는²³ 85 wt%일 때 연속상을 이룬다고 보고하였다. Karger등²⁰도 EPDM의 PP내 분산은 EPDM의 에틸렌 함량이 낮을 때 좁은 분산을 나타내며 점도가 낮은 EP block 공중합체에 비하여 더 낮은 rubber 함량에서 cocontinuous의 형태가 나타남을 보고하였다.

충격흡수에 따른 craze의 성장을 방지하기 위하여는 분산상의 rubber 입자가 craze의 두께와 최소한 일치하여야 한다. 입자의 크기가 craze의 두께보다 매우 크면 craze가 rubber 입자에 부딪칠 확률이 줄어들며⁵ shear band가 craze의 propagation을 방해

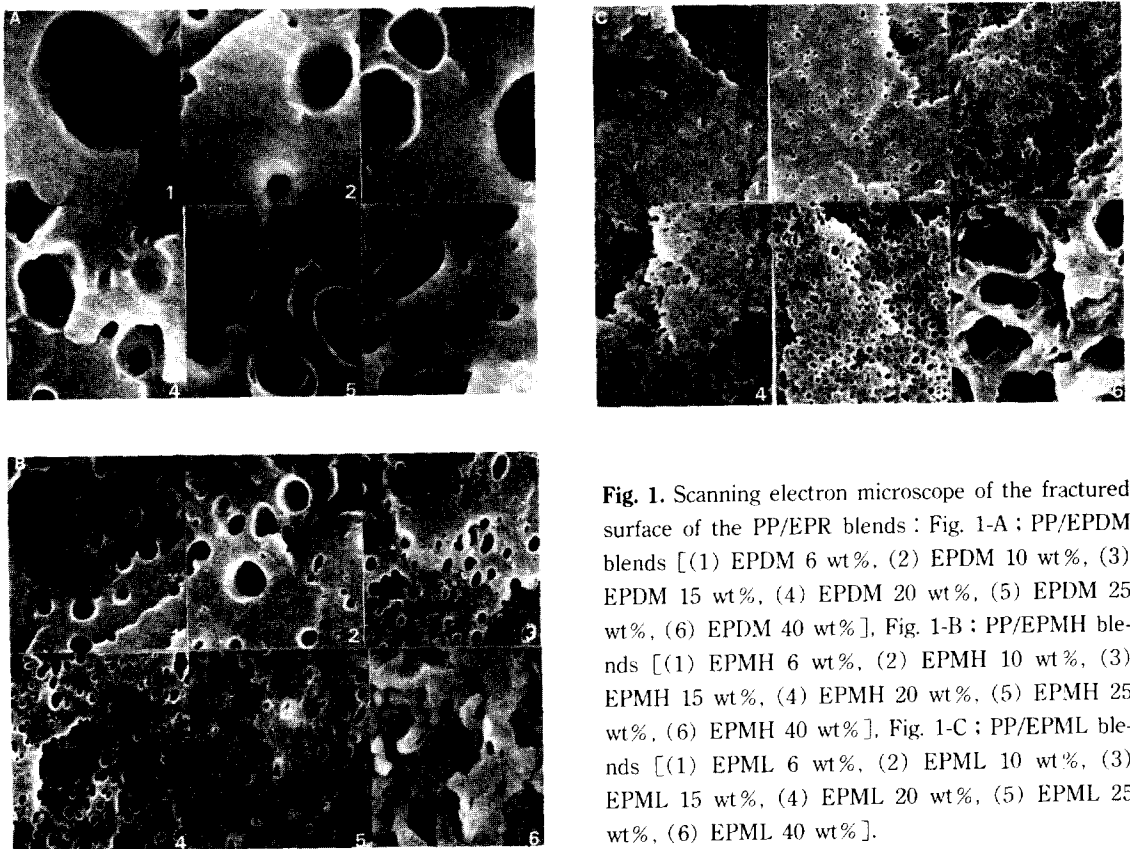


Fig. 1. Scanning electron microscope of the fractured surface of the PP/EPR blends : Fig. 1-A : PP/EPDM blends [(1) EPDM 6 wt%, (2) EPDM 10 wt%, (3) EPDM 15 wt%, (4) EPDM 20 wt%, (5) EPDM 25 wt%, (6) EPDM 40 wt%], Fig. 1-B : PP/EPMH blends [(1) EPMH 6 wt%, (2) EPMH 10 wt%, (3) EPMH 15 wt%, (4) EPMH 20 wt%, (5) EPMH 25 wt%, (6) EPMH 40 wt%], Fig. 1-C : PP/EPML blends [(1) EPML 6 wt%, (2) EPML 10 wt%, (3) EPML 15 wt%, (4) EPML 20 wt%, (5) EPML 25 wt%, (6) EPML 40 wt%].

하므로 충격강도가 낮다.²⁴ 따라서 분산상의 입자 크기는 craze thickness의 크기 중심으로 좁게 분산되어 있을 때 내충격성이 크다고 할 수 있다.^{4,5}

EPDM의 첨가량에 따른 입자의 크기는 Yang등²의 결과와는 달리 거의 변화하지 않았으며 EPM의 경우보다 큰 분산적을 나타내었다. EPDM의 충격강도가 EPM에 비하여 더 낮게 나타나는 것은 분산상의 크기에 기인하는 것으로 보인다.

용융점도가 낮은 EPML은 가장 작은 분산적의 입자를 이루었으며 rubber 함량에 무관하게 거의 같은 크기를 나타내었다. 그러나 EPMH의 입자의 크기는 rubber 함량에 따라 감소하다가 일정해지며 EPML의 경우보다는 더 큰 것으로 관찰되었다.

Brittle plastic의 toughening을 위한 rubber particle의 optimum size는 matrix plastics의 특성을 따라 0.1~3 μ m 범위인 것으로 알려져 있다.¹⁶ PVC와 같이 ductile한 polymer는 shear yielding에 의하여 deform되므로 0.2 μ m수준에서, 폴리스티렌과 같이 brittle한 plastic은 crazing이 주된 yielding mechanism이므로 보다 큰 0.8 μ m수준의 분산적에서 optimum toughening을 이룬다.⁸

PP/rubber 블렌드의 충격강도와 분산적의 크기와 상관계는 Speri등⁴에 의하여 처음 조사되었다. 이들은 분산적의 크기를 서로 다른 분자량의 PP를 이용하여 조절하였으며 0.5 μ m에서 최대충격강도를 얻었다고 보고하였다. Dao¹⁴에 의하면 PP의 분자량에 따른 충격강도와 yield strength에 차이가 없으므로 Speri등⁴의 결과에서 PP의 분자량 변화에 따른 영향은 배제할 수 있다. 한편 Stehling등⁸은 0.6 μ m이 최적 분산적의 크기라고 발표하였다. 그러나 본 연구의 결과는 분산적의 크기가 0.3 μ m수준에 이르기까지 충격강도가 계속적으로 상승함을 보여주고 있다.

일반적으로 분산상 입자의 크기는 PP와 rubber의 점도비에 의하여 결정되는 것으로 알려져 있으며,³ 이는 분산상의 점도가 연속상의 점도와 유사할 때는 연속상이 겪는 변형과 같은 수준의 변형을 겪는 반면 분산상의 점도가 크면 연속상이 겪는 변형보다

더 작은 변형을 겪기 때문에 큰 분산적으로 분산되기 때문이다. 또한 mixing 과정에서 rubber 입자와 연속상 수지의 접착력이 클수록 rubber의 cylindrical strand가 더 쉽게 stretched 될 수 있어 fine dispersion을 이룰 수 있으므로 polymer 간의 상용성도 분산상의 크기에 영향을 미친다고 할 수 있다.

Fig. 2 및 3에 각 블렌드의 조성에 따른 굴곡강도 및 탄성율과 인장강도 및 탄성율을 각각 나타내었다.

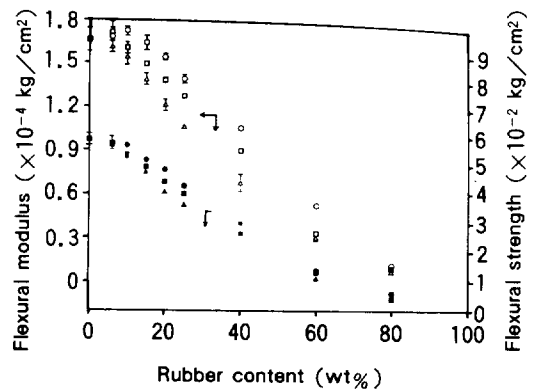


Fig. 2. Flexural modulus and strength of the PP/EPR blends as a function of rubber content : (●, ○) flexural strength and modulus of PP/EPDM, (■, □) flexural strength and modulus of PP/EPMH, (▲, △) flexural strength and modulus of PP/EPML.

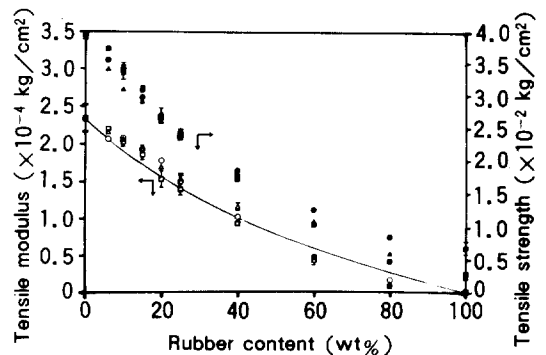


Fig. 3. Tensile strength and modulus of the PP/EPR blends : (●, ○) tensile strength and modulus of PP/EPDM, (■, □) tensile strength and modulus of PP/EPMH, (▲, △) tensile strength and modulus of PP/EPML, (—) model prediction of tensile moduli using Kerner's theory.²⁶

이 물성들은 rubber의 첨가량에 따라 감소하며 충격 강도가 큰 시료일 수록 더 낮은 값을 나타내었다. 이러한 현상은 굴곡시험에서 어느정도 더 분명하게 나타났으며 rubber의 종류에 따른 인장특성의 변화는 크지 않았다. 이들 시험은 충격시험에 비하여 그 shear rate가 높지 않으므로 상온에서 shear deformation에 의한 yielding도 크게 일어났을 것으로 보이며 따라서 interfacial adhesion이 덜 중요하므로 rubber의 종류에 따른 차이가 크게 나타나지 않았다고 할 수 있다. EPMH는 EPML보다 더 큰 용융점을 나타냄에도 불구하고 순수 rubber의 인장강도와 탄성율은 상호 유사하였으며 굴곡강도와 탄성율도 큰 차이가 없을 것으로 예상되었다.

Fig. 3의 실선은 폴리프로필렌과 EPDM 및 EPM의 인장탄성율과 Poisson's ratio에 관한 데이터⁹를 이용하여 Kerner's theory²⁵로써 blend물의 인장탄성율을 예측한 것이다. EPDM과 EPM의 인장탄성율 및 Poisson's ratio는 상호 유사하므로 한 개의 곡선으로 나타나며 실험 결과와 잘 일치한다고 할 수 있다.

Fig. 4는 블렌드내의 PP에 대한 용해열을 나타내고 있다. Rubber 함량에 따라 EPDM의 경우 큰 변화가 없었으나 EPM의 블렌드는 높은 rubber 함량에서 약간 저하하는 경향을 보이고 있어 PP상에 rubber 분자의 부분혼합이 존재하였다고 보아진다.

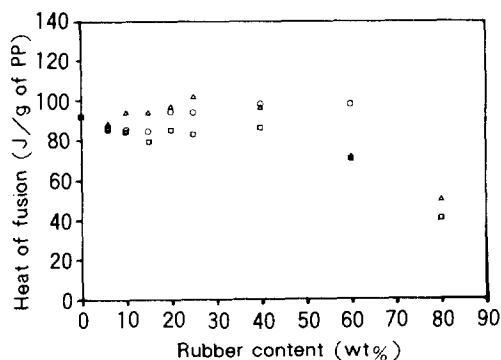


Fig. 4. Rubber content dependence of heat of fusion of the PP/EPR blends : (○) PP/EPDM, (□) PP/EPMH, (△) PP/EPML.

Way²⁶도 PP/EPDM 블렌드의 용해열이 rubber 함량에 무관함을 보고하였다.

Spherulite내의 rubber 분산적의 존재에 대하여 많은 연구가 있었으나 rubber 분산적이 spherulite의 경계에 존재한다는 보고²⁷와 spherulite 내에 존재한다는 논문^{1,28} 및 spherulite 내외에 공히 존재한다는²⁹ 상반된 연구 결과가 발표되어 있으며 Martuscelli등은 rubber의 종류에 따라 그 위치가 다르다고 보고하였다. 일반적으로 결정화속도가 높을 경우 PP의 결정체의 성장이 빠르므로 rubber 입자들이 spherulite내에 포함되게 된다. Rubber 분산적이 spherulite내에 분포될 때 결정내에서 성장하는 craze와 마주칠 수 있으므로 crack의 성장을 더 용이하게 방지하거나 지연시킬 수 있다고 할 수 있다.²⁶

각 블렌드의 spherulite 성장을 편광현미경으로 관찰한 결과 rubber의 분산적은 spherulite 내에 존재하였으며 rubber 함량에 따른 spherulite의 크기에는 변화가 없었다. 일반적으로 rubber의 함량이 증가함에 따라 rubber 상이 기핵제로 작용하여 spherulite의 수를 증가시키기 때문에 spherulite의 크기를 작게한다고 알려져 있으나,^{1,9,30} 본 연구에서와 같이 결정화온도(95°C)가 낮아 결정화속도가 매우 빠를 때는 이러한 현상이 가려져 나타나지 않은 것으로 보인다.

감사의 말씀 : 이 논문은 1989년도 문교부지원 학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었습니다. 그리고 시험용 시편제작을 흔쾌히 허락해 주신 호남정유(주) 김진봉, 송영봉 학형께 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. J. Karger-Kocsis, A. Kallo, A. Szafner, G. Bodor, and Zs. Senyei, *Polymer*, **20**, 37 (1979).
2. D. Yang, B. Zhang, Y. Yang, Z. Fang, G. Sun, and Z. Feng, *Polym. Eng. Sci.*, **24**(8), 612 (1984).
3. J. Karger-Kocsis and A. Kallo, *Polymer*, **25**, 279

- 15(9), 668 (1975).
5. C. G. Bragaw, 'Advances in Chemistry, Ser. 99', 86, Am. Chem. Soc., Washington, D. C., 1971.
6. C. K. Riew, E. H. Rowe, and A. R. Siebert, 'Advances in Chemistry, Ser. 154', Am. Chem. Soc., Washington, D. C., 1976.
7. C. M. Kok and V. H. Yee, *Eur. Polym. J.*, **22**(4), 341 (1986).
8. F. C. Stehling, T. Huff, C. S. Speed, and G. Wissler, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 2693 (1981).
9. B. Z. Jang, D. R. Uhlmann, and J. B. Vander Sande, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2485 (1985).
10. Z. K. Walczak, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 169 (1973).
11. C. D. Han, C. A. Villamizar, and Y. W. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 353 (1977).
12. M. Baer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 1109 (1972).
13. F. Coppola, R. Greco, E. Martuscelli, H. W. Kammer, and C. Kummerloewe, *Polymer*, **28**, 47 (1987).
14. K. C. Dao, *Polymer*, **25**, 1527 (1984).
15. K. C. Dao, *J. Elastomers and Plastics*, **15**, 227 (1983).
16. C. B. Bucknall, 'Toughened Plastics', Appl. Sci. Publ., London, p. 39 (1977).
17. B. Z. Jang, Ph. D. Dissertation, Dept. Mater. Sci. Eng., MIT, Cambridge, MA, Sep., 1982.
18. R. H. Beck, S. Gratch, S. Newman, and K. C. Rusch, *Polym. Lett*, **6**, 707 (1968).
19. A. Pavan and T. Ricco, *J. Mater. Sci.*, **11**, 1180 (1976).
20. J. Karger-Kocsis, L. Kiss, and V. N. Kuleznev, *Polym. Communi.*, **25**, 122 (1984).
21. Sh. Onogi, T. Asada, and A. Tanaka, *J. Polym. Sci., A-2*, **7**, 171 (1969).
22. I. Duvdevani, R. D. Lundberg, and J. R. Alonzo, SPE ANTEC Preprints, **25**, 628 (1979).
23. E. N. Kresge, in 'Polymer Blends' D. R. Paul and S. Newman ed., Academic Press, New York, Ch. 20, 293, 1978.
24. J. Karger-Kocsis and I. Csikai, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 241 (1987).
25. C. B. Bucknall, 'Toughened Plastics', Appl. Sci. Publ., London, p. 121 (1977).
26. J. L. Way, J. R. Atkinson, and J. Nutting, *J. Mater. Sci.*, **9**, 293 (1974).
27. Th. Laus, *Makromol. Chem.*, **60/61**, 87 (1977).
28. E. Martuscelli, C. Silvestre, and G. Abate, *Polymer*, **23**, 229 (1982).
29. J. Karger-Kocsis and L. Kiss, *Polym. Eng. Sci.*, **27**(4), 254 (1987).
30. B. Z. Jang, D. R. Uhlmann, and J. B. Vander Sande, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 4377 (1984).