J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry,
Vol.5, No.1, February 1994, 54-62

MBS상용화제를 사용한 PC/PET Alloy의 제조와 그 물성

이 용 무 · 강 두 환

단국대학교 고분자공학과
(1993년 6월 25일 접수, 1993년 10월 18일 채택)

Preparation of Properties of PC/PET Alloy Using MBS Compatibility

Yong-Moo Lee and Doo-Whan Kang

Dept. of Polym. Sci. and Eng., Dankook Univ., Seoul 140-714, Korea
(*Received June 25, 1993, Accepted October 18, 1993*)

요 약 : 비결정성인 PC와 결정성인 PET를 블렌드하여 PC/PET 합금을 제조하는데 있어서 PC 및 PET와 혼화성이 우수한 methylmethacrylate와 butadiene, 그리고 내충격성이 우수한 polystyrene의 block unite를 갖는 methylmethacrylate-butadiene-styrene(MBS) 공중합체를 상용화제로 사용함으로써 강인성과 내충격강도가 우수하고 PC의 함량을 15parts 이상 사용하여도 혼화성이 우수한 PC/PET 합금을 얻었다. 열적 특성으로 PC/PET에 MBS를 첨가하여 얻은 alloy에 대한 PC와 PET의 Tg 차이가 60℃ 정도로 좁아지고 Tcc도 150℃로 낮아짐으로써 혼화성이 향상되었으며 또한 PC의 함량이 15parts 이상으로 증가하여도 고속충격강도가 우수하였고 Morphology에서도 입자구조가 조밀하고 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있었다.

Abstract: Bisphenol A polycarbonate(PC) and polyethylene terephthalate(PET) was blended with methylmethacrylate-butadiene-styrene(MBS) copolymer for the improvement of impact resistance strength. PC/PET alloy blending with PC more than 15 parts to 100 parts of PET usually have poor compatability, but increased the compatability characteristics of PC/PET alloy prepared by addition of MBS compatabilizer. The compatability of PC and PET using compatabilizer, MBS was determined by measuring the thermal characteristics of Tg difference between PC and PET, and crystallization temperature, Tcc. As the Tg difference becoming narrow to 60℃, and Tcc decreasing to 150℃, the compatability of PC and PET was increased. And also high rate impact strength to PC/PET alloy using MBS was increased, in case more than 15 parts of PC being blended to PET.

1. 서 론

엔지니어링 플라스틱(EP)을 강인화하거나 고기능화하는데는 단일 폴리머에 대해서는 한계가 있으므로 이종 폴리머와 합금을 시키거나 또는 공중합시켜 그 특성을 향상시키는 연구가 활발히 진행되고 있다[1-3]. EP로 많이 이용되고 있는 폴리카보네이트(PC)는 우수한 전기적 성질, 기계적 강도, 자기소화성 등을 가지고 있어 널리 사용되고 있으나 용융점도가 높아 가공이 어려울 뿐만 아니라 성형시 형성된 응력으로 인하여 깨짐이 발생하는 등 많은 문제점이 제기되고 있다. 이와 같은 결점을 보완하기 위하여 Paul[4-6]은 내충격성이나 내마모성 등이 우수한 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)를 블렌드시킬 경우 용융점도가 낮아져 가공성이나 충격강도가 향상된다는 보고를 하였다. 그러나 PC를 기본 수지로 한 PC/PET

합금에서는 PET의 배합비율이 낮은 경우에는 혼화성이 있으나 10parts 이상이 되면 혼화성이 떨어져 블렌드물의 기계적 특성이 급격히 감소하는 경향을 나타내게 된다. 이는 고온에서 블렌드하는 동안 PC의 카보네이트기와 PET의 에스테르기 사이에 에스테르 교환반응이 일어나기 때문에 부분적으로 혼화성을 가지는 것으로 알려져 있으며[6-11] 고온에서 장시간 머물게 되는 경우 에스테르 교환반응이 많이 일어나고, 또한 PC의 분해로 발생되는 기체로 인하여 블렌드물에 기공이 형성되어 기계적 특성이 저하됨은 물론, 혼화성이 나빠지는 것으로 알려져 있다[12-14].

따라서 본 연구에서는 강인성과 내충격성을 갖는 PC/PET 합금을 제조하는데 있어서 메틸메타크리레이트-부타디엔-스티렌(MBS)공중합체인 상용화제를 사용함으로서 고분자-고분자 사이에 molecular diffusion에 의한 interlocking에 의해 고분자 사슬을 결합시킴으로써 PC/PET의 상용성을 향상시키고 또한 블렌드시 적절한 에스테르 교환반응을 유도시켜 기계적 물성을 향상시켰으며, PC/PET 합금에 대한 혼화성, 열적 특성, 기계적 강도, 모포로지 등을 관찰하였다.

2. 실 험

2. 1. 시료

폴리카보네이트수지는 제인화성사제 L-1225, 폴리에틸렌테레프탈레이트는 선경화학사제 HI-2152, 메틸메타크리레이트-부타디엔-스티렌 공중합체는 신아화학사제 850(Mn=3,200)을 구입하여 사용하기 전, 80℃에서 열풍으로 건조하여 수분을 건조한 다음 사용하였다.

2. 2. PC/PET alloy 제조

PC, PET 및 MBS을 Table 1에 주어진 중량비로 Henschel mixer에 취하고 10분간 혼합한 다음 독일 Brabender사제 압출기(Model PL 2000 ; L/D=25 : 1)를 사용하여 280℃에서 용융 압출시켜 얻은 pellet을 110℃에서 4시간 이상 건조시켰다. 이 시료를 일본 Fanuc사제 사출기(Model B, 용량 6 Oz)를 사용하여 각종 시험편을 제조하였다.

2. 3. 기기분석

IR분석 : IR분석은 시료를 film으로 하여 Perkin-Elmer사제 IR spectroscopy Model 283B로 측정하였다.

열분석 : 열분석은 Du pont사제 DSC Model R910을 사용하여 Tg와 Tm을 측정하였다.

Table 1. Sample Preparation of PC/PET Alloy

Sample No.	PC	PET	MBS
1-1-1	0	100	0
1-1-2	0	100	3
1-1-3	0	100	9
1-2-1	15	85	0
1-2-2	15	85	3
1-2-3	15	85	9
1-2-1	25	75	0
1-2-2	25	75	3
1-2-3	25	75	9
1-3-1	50	50	0
1-3-2	50	50	3
1-3-3	50	50	9
1-4-1	75	25	0
1-4-2	75	25	3
1-4-3	75	25	9
1-2-1	85	15	0
1-2-2	85	15	3
1-2-3	85	15	9
1-5-1	100	0	0
1-5-2	100	0	3
1-5-3	100	0	9

2. 4. 기계적 특성 측정

인장강도시험은 Instron사제 Universal Testing Machine Model 1123을 사용하여 측정하였으며, 하중범위는 최대 인장하중이 기록계 눈금범위의 15-85% 이내에 들어오도록 택하였다. 시험기의 하중보정은 시험시마다 하였으며 인장속도는 5㎜/min, Grip간의 거리는 115㎜, 시험온도는 20±2℃에서 실시하고 파단시의 인장강도 값을 구하였다.

충격강도시험은 Yasuda Seiki사제 Universal impact tester with refrigerator Model 195-LFR을 사용하여 KS M 3055의 규정에 따라 측정하였다.

고속충격시험은 충격속도를 넓은 범위에서 조절할 수 있는 Rheometric사제 High Rate Impact Tester RIT-8000을 이용하여 측정하였다. 시험편을 고정시

킨 후 1/2inch 직경의 반구형 probe로 고속충격을 주어 시료에 완전히 침투해 들어가도록 한 후 파괴가 일어날 때의 하중과 변형에너지를 측정하였으며, 시험온도 20℃에서 충격속도 5m/sec로 시험하였다.

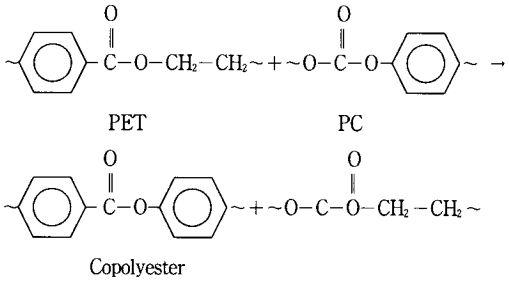
2.5. Morphology 측정

시료의 구조는 Akashi사제 Scanning Electron Microscope Model DS-130을 사용하여 관찰하였다. 이때 배율은 1.5Kx 이상이고 가속전압은 19KV이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PC와 PET 블렌드의 characterization

PC를 PET와 블렌드할 때 용융공정에서 에스테르 교환반응은 다음 Scheme 1에 나타낸 것과 같이 일어나는 것으로 알려져 있다. 이는 Wang[15, 16] 등의 연구에서 잘 밝혀져 있으며 이로 인해 PC와 PET의 블렌드에서 PC가 많은 상에서는 혼화성이 좋지 않을 뿐만 아니라 블렌드시 블렌드물에 기공이 발생되므로 인해 기계적 강도도 급격히 저하되는 것으로 알려져 있다.



Scheme 1. Transesterification between ester and carbonate group.

PC/PET 합금제조에서 상용화제인 MBS를 사용함으로써 에스테르 교환반응에 미치는 영향을 알아보기 위해 IR을 측정하고 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 즉 IR 흡수피크에서 테레프탈레이트 에스테르의 C=O out-of-plane bending과 CH out-of-plane bending의 결합의 흡수대가[17] 727cm^{-1}에서 나타나고 PC의 방향족 카르보네이트에 기인된 카르보닐기의 특성 흡수대가 1780cm^{-1} 그리고 에스테르 교환반응에 의해 생성된 방향족 에스테르에 기인된 카르보닐기의 (C(=O)-O-C) 특성 흡수대가[18] 1070cm^{-1}에 나타나 있

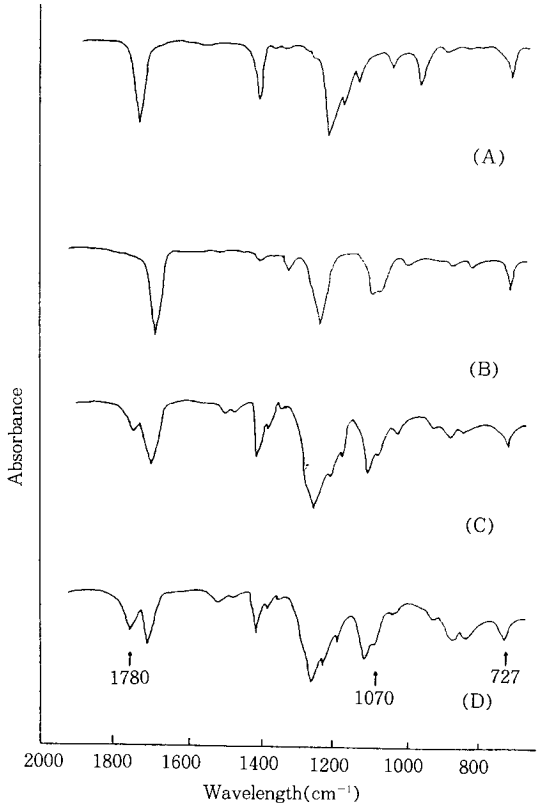


Fig. 1. The characteristic of IR absorption bands of PC/PET alloys A) PC, B) PET, C) PC50/PET50, D) PC50/PET50/MBS9.

으며 이들 각 특성 흡수대의 흡광도비, 즉 A1780/A727, A1070/A727을 측정함으로써 에스테르 교환반응의 비율을 예측할 수 있다. Fig. 2에서 보면 에스테르 교환반응의 율을 나타내는 A1070/A727의 경우 PC/PET 50:50으로 하여 280℃에서 블렌드시킨 시료에 대해서는 열처리시간에 대해서는 흡광도의 비율이 처음 5분의 0.6에서 계속적으로 증가되고 있는데 비해 PC/PET/MBS를 50:50:9으로 하여 동일한 조건에서 블렌드시킨 시료에 대해서는 흡광도의 비율이 처음 5분에서 0.44로 낮게 나타나다 20분 정도에서 0.5 정도에 도달된 다음에는 열처리시간에 대해서 거의 변화가 없는 균일한 상태가 되었다.

결과적으로 PC/PET 합금의 제조에서 PC의 혼합량을 15parts 이상 사용하면 혼화성이 좋지 않다는 종래의 결과 이상에서도 상용화제인 MBS를 사용함

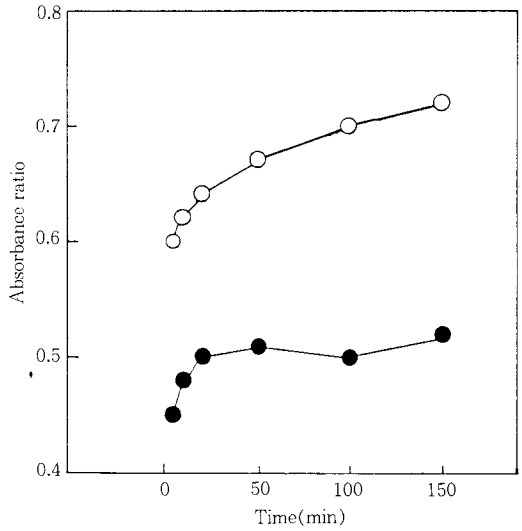


Fig. 2. Transesterification ratio of PC/PET alloy(○) : PC50/PET50, ● : PC50/PET50/MBS9).

으로써 적절한 정도의 에스테르 교환반응이 일어나게 되어 혼화성이 증가되는 것으로 생각된다.

3. 2. 열적 특성

폴리머의 용융거동은 모포로지와 결정형태에 의존하므로 고분자의 사슬의 규칙성은 결정형태와 용융거동에 큰 영향을 미친다. 결정성 폴리머의 블렌드에서 용융거동은 고분자간 혼화성에 의해 조정되며 상분리된 경우에는 용융온도가 이동되는 것을 기대하기 힘들다. PC는 매우 느리게 결정화되므로 결정화온도를 DSC분석으로는 측정하기가 어려우며 PET는 열이력에 크게 의존하는 결정성 고분자이기 때문에 블렌드시 유리전이 온도가 생기는 피크의 위치와 크기는 무정형상이 차지하는 분율에 따라 좌우되므로 상용성에 따라 유리전이 온도의 변화가 나타나게 된다.

PC/PET의 각종 블렌드물에 대해 상용제를 가해준 경우와 사용하지 않을 경우에 대한 PC 및 PET의 Tg와 PET의 Tm과 Tcc 변화를 측정하고 그 결과를 요약하여 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보면 순수한 PC의 유리전이온도는 149℃이며, 순수한 PET는 유리전이 온도가 75℃, 용융온도가 256℃를 나타내고 있다.

PC의 함량을 15, 25, 50, 75, 85로 증가시켜 블렌드 화합물에 대한 Tg의 변화를 보면 PC와 PET의 Tg 차이가 70±7℃로 나타나는데 비하여 동일한 조성의 화합물에 MBS를 9parts혼합하여 사용하는 경우 PC와 PET의 Tg차이가 65±5℃로 나타나 Tg가 안쪽으로 모이는 경향을 나타내게 되어 혼화성이 잘 이루어지는 것으로 사료된다. 또한 냉각시키면서 이루어지는 결정화온도(Tcc)의 경우에서도 PET는 결정화 속도가 빠르기 때문에 냉각시 결정피크가 195℃에서 예리하게 나타난다. 결정화온도가 낮아지거나 완만하게 나타날 경우 두 개의 고분자간의 엔탈피가 감소함으로 혼화성이 우수하게 되는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 Table에서 보면 상용화제를 사용하지 않고 PC와 PET 블렌드를 제조하여 얻은 시료에 대한 결정화온도의 변화를 보면 PC의 농도가 낮은 15parts를 첨가하여 제조한 시료에 대한 Tcc는 180℃이고 PC가 50parts가 첨가된 경우 170℃로 약간 감소하였다가 PC함량이 높은 85parts를 첨가한 경우 180℃로 거의 변화가 없어 블렌드가 잘 이루어지지 않고 있음을 알 수 있다. 반면에 MBS의 상용화제를 사용하여 PC와 PET블렌드를 제조하는 경우 PC가 적은

Table 2. Glass Transtion, Melting, and Crystalline Temperature of PC/PET Alloy

Temperature / Sample	Tg, PC		Tg, PET		Tm, PET		Tcc, PET	
	None	MBS	None	MBS	None	MBS	None	MBS
PC100/PET 0	149	146	–	–	–	–	–	–
PC 85/PET 15	142	135	60	63	255	253	180	175
PC 75/PET 25	147	135	70	60	252	253	180	158
PC 50/PET 50	145	135	75	70	255	253	170	150
PC 25/PET 85	140	137	77	72	255	256	160	154
PC 15/PET 85	145	134	73	70	254	254	180	178
PC 0/PET100	–	–	75	75	257	257	195	202

MBS was added 9 parts

15parts에서는 결정화온도(Tcc)가 178℃로 PET에 비해 25 정도 감소되어 예리하게 나타나고 PC의 함량이 50parts로 첨가될 때까지 150℃로 계속적으로 낮게 나타나는 반면 PC의 함량이 85parts로 첨가된 경우 다시 상승되고 피크도 완만하게 나타나는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 현상은 사용한 상용화제의 MBS에서 PC와 친화성이 우수한 MMA부분과 또한 PET와 친화성이 우수한 부타디엔 부분이 서로 혼화성을 증대시켜 PC와 PET의 cohesive 에너지를 감소시킴으로써 PC와 PET의 혼화성이 증대되는 것으로 사료된다. 또한 이밖에도 PC와 PET의 에스테르 교환 반응에 의해 사슬의 길이가 짧아지므로 결정화온도도 낮아지게 되고, 또한 결정화 피크도 완만하게 나타나게 된다.

3. 3. 기계적 강도 특성

PC/PET 합금의 인장강도를 측정한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig에서 보면 MBS가 첨가되지 않은 경우 PC의 함량이 15parts에서 감소하였다가 PC 함량비가 증가할수록 인장강도는 증가하는 경향을 나타내며, PC의 함량이 75parts에서 최대의 인장강도를 가지고 있는 반면에 PC의 함량이 85parts 이상으로 되면 감소됨을 볼 수 있다. PC/PET에 MBS상용화제가 첨가되어 얻어진 합금의 경우에는 MBS의 첨가

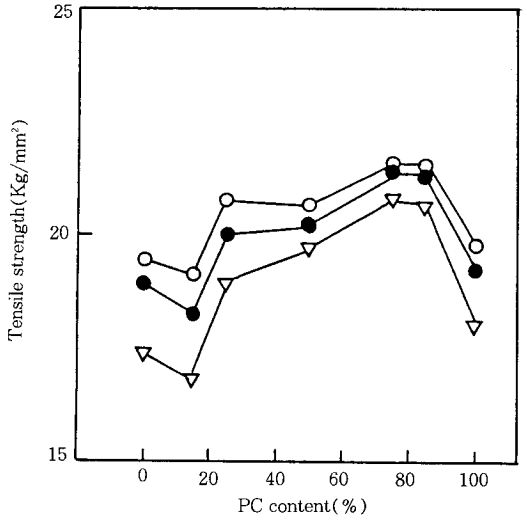


Fig. 3. Tensile strength of PC/PET alloy according to PC contents(○ : none, ● : MBS 3parts, ▽ : MBS 9parts).

량이 증가하면 증가할수록 인장강도가 다소 감소됨을 볼 수 있었다.

충격강도는 블렌드물 매트릭스의 결정화도를 포함한 구조특성, 매트릭스 고분자 사슬의 배향, 측정시 온도, 및 충격 하중 속도 등에 대해 영향을 가지고 있다. 본 실험에서는 충격 하중 속도에 따라 에너지를 산출하여 다음과 같은 식을 이용하여 Ductility index(DI)값을 구하였다[17].

$$E=\int Fv\,dt \quad (1)$$

$$Et=Ei+Ep \quad (2)$$

여기서 Fv는 속도에 대한 강도이며 Et는 전체에너지이다.

$$DI=\frac{Ep}{Ei} \quad (3)$$

여기서 Ep는 propagation 에너지이며 Ei는 initiation 에너지이다. PC는 brittle fracture특성으로 Ei값이 큰데 비해 Ep값이 작기 때문에 DI값이 낮게 나타내고 있으며 PET는 ductile fracture 특성을 가지고 있어 Ei값이 작고 Ep값이 상대적으로 크기 때문에 DI값이 높게 나타나며, PC/PET 합금(Fig. 4)에서 PET가 많은 영역에서는 MBS을 첨가시 Ep값이 증가함에도 불구하고 Ei값이 상대적으로 증가하기 때문에 DI값이 낮게 나타남을 알 수 있다. PC가 많은 영역에서는 MBS를 첨가함에 따라 DI값이 커지는 것은 MBS가 PC와 상승작용으로 인하여 Ep값의 감소로 DI값이 감소되는 것으로 생각된다. Ei값의 증가는 고분자 합금의 fracture toughness가 증가한다고 말할 수 있다. Ei값은 최대강도에서의 충격에너지와 변형거리에 크게 좌우된다. PC/PET 합금의 경우 5m/sec의 고속으로 충격을 주어 최대점에서의 충격강도와 변형거리를 측정한 결과를 Fig. 5와 6에 나타내었다. Fig에서 보면 PC/PET 합금에 MBS를 첨가하지 않은 경우에는 PC 함량이 증가하면 증가할수록 충격강도와 변형거리는 증가됨을 볼 수 있으며, MBS를 첨가한 경우 MBS가 첨가량이 증가하면 변형거리가 증가하고 충격강도도 증가됨을 볼 수 있다. 특히 PC 함량이 적은 15parts영역에서는 MBS의 첨가량이 증가할수록 급격히 상승된다.

Izod impact 실험결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 보면 PC의 함량이 적은 25parts까지의 영역에서는 MBS를 첨가하여도 충격에너지의 변화를 볼 수 없으나 PC함량이 50parts 이상에서는 MBS를 첨가

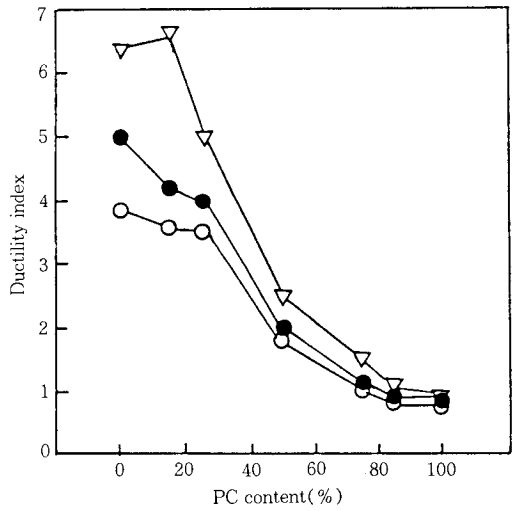


Fig. 4. Ductility Index of PC/PET alloy according to PC contents(○ : none, ● : MBS 3parts, ▽ : MBS 9parts).

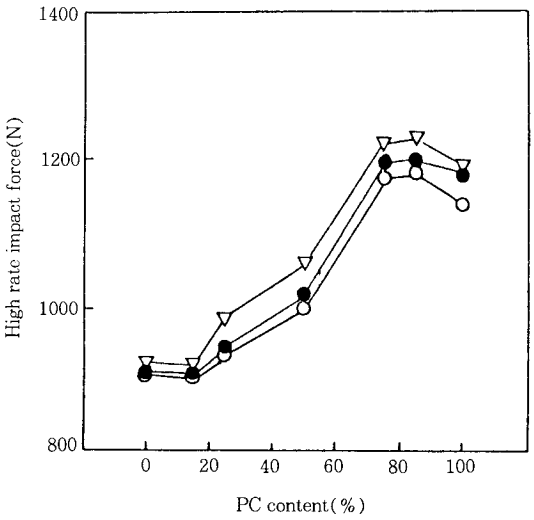


Fig. 5. High rate impact maximum load of PC/PET alloy according to PC contents(○ : none, ● : MBS 3parts, ▽ : MBS 9parts).

할수록 충격에너지가 월등히 증가함을 볼 수 있다. High rate impact와 izod impact로 충격에너지를 비교해본 결과 PC함량이 적은 15parts 영역에서는 high rate impact의 충격에너지가 높게 나오는 반면에 izod impact에서는 충격에너지가 낮게 나타남을 볼 수 있

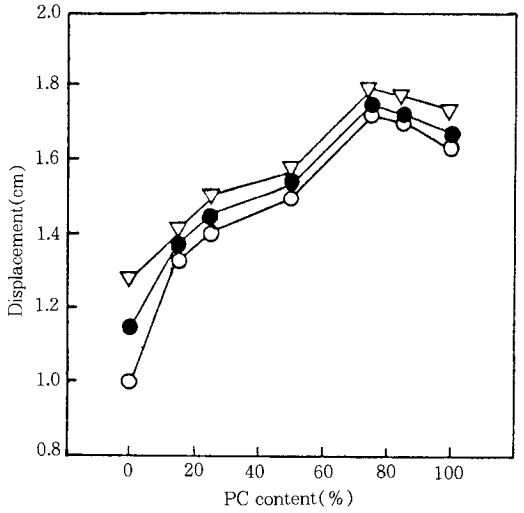


Fig. 6. Displacement of PC/PET alloy according to PC contents at high rate impact maximum load(○ : none, ● : MBS 3parts, ▽ : MBS 9parts).

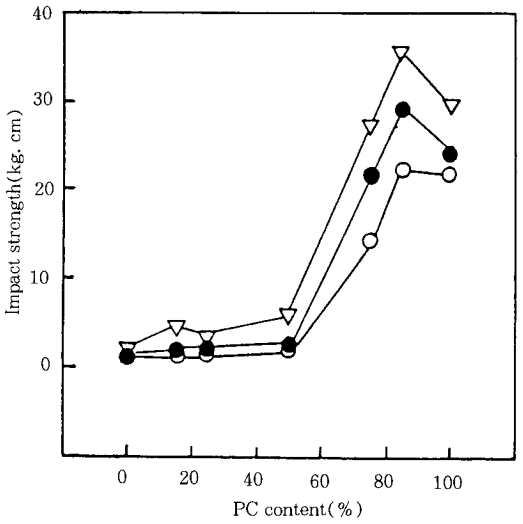


Fig. 7. Izod impact strength of PC/PET alloy according to PC contents(○ : none, ● : MBS 3parts, ▽ : MBS 9parts).

으며, 또한 MBS 함량을 증가시킬 경우 high rate impact에서는 충격에너지가 월등하게 증가되나 izod impact에서는 충격에너지의 변화를 볼 수 없다.

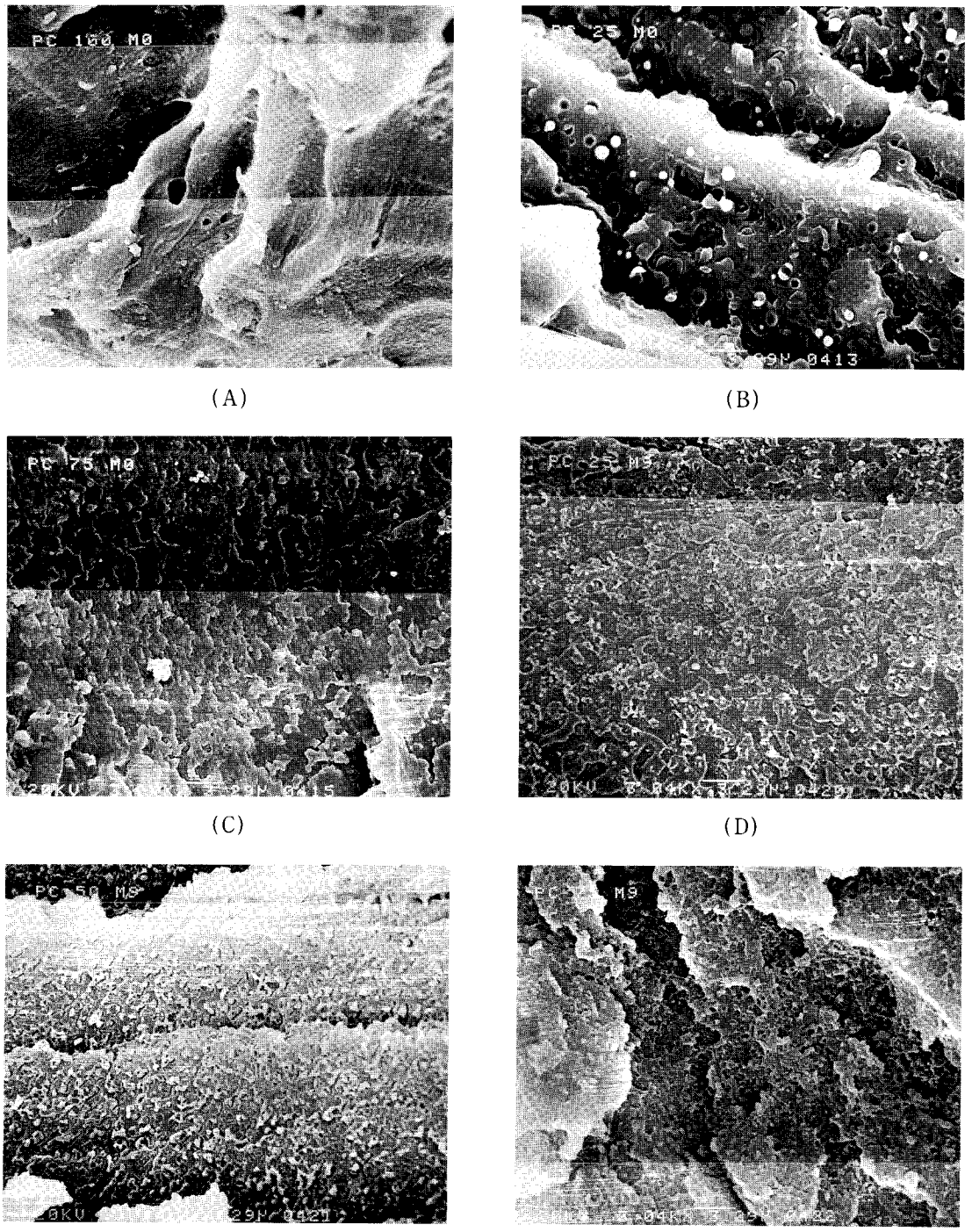


Fig. 8. Scanning electron micrograph of PC/PET alloy(A : PC100, B : PC50/PET50, C : PC75/25, D : PC25/PET75/MBS9, E : PC50/PET50/MBS9, F : PC75/PET25/MBS9).

3. 4. Morphology

PC/PET alloy를 액체질소로 급냉시킨 후 절단된 파단면을 전자현미경으로 조직을 관찰한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 A의 경우는 순수한 PC이고 B는 PC/PET가 25 : 75, C는 PC/PET가 75 : 25로 블렌드시켜 얻은 화합물에 대한 SEM 사진인데 A의 경우 순수한 PC의 특성인 ductile 형태의 상구조를 가지고 있음을 볼 수 있다. 또한 B, C의 경우 domain이 매트릭스 내에 구형의 형태로 분포되어 있음을 볼 수 있다. PC 함량이 75Parts에서는 PET domain이 미세구형입자로 고르게 균일하게 분포되어 있고 미세구형입자 크기는 0.2㎛을 볼 수 있으며 PET 함량비가 증가할수록 매트릭스에 분산된 domain크기가 증가하며 상분리 현상을 볼 수 있어 PC/PET 블렌드는 비혼화성임을 보여주고 있다.

PC/PET에 MBS 첨가하여 제조한 합금(Fig. 8-d, e, f)의 입자표면에 대해서는 젖음성을 볼 수 있으며 PC domain이 매트릭스 내에 균일하게 잘 분포되어서 나타나고 있는 것으로 보아 MBS와 PC의 함량이 25, 50, 75parts로 PET와 혼합된 합금에서도 PC/PET와의 상호작용이 우수함을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 상용제인 MBS에 의하여 입자와 입자간에 결합을 유도하여 입자 표면에 block interface activity를 낮아지게 하므로 PC/PET 블렌드시 부분적으로 상용화됨을 볼 수 있다. 일반적으로 고분자 합금에서 상용화제인 MBS를 첨가할 경우 MBS에 의한 인장강도는 약간 감소되나 상이 고르고 작게 분포되어 충격강도가 크게 향상됨을 알 수 있다.

4. 결 론

내충격강도를 향상시키기 위해서 비결정성인 PC수지와 결정성인 PET수지를 블렌드하여 PC/PET 합금을 제조하는데 있어서 PC와 혼화성이 우수한 MMA와 PET에 혼화성이 우수한 부타디엔 및 내충격성이 우수한 폴리스티렌으로 된 메틸메타클리레이트-부타디엔-스티렌 공중합체인 상용화제를 사용함으로서 얻어진 블렌드물의 특성을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PC/PET 합금에서 상용화제로서 MBS을 첨가하므로서 PC의 함량이 25parts 이상에서도 조절된 에스테르 교환반응이 일어나 혼화성이 향상되었다.

2. PC/PET에 MBS 첨가하여 합금을 제조하는 경우 PC와 PET의 Tg차가 60℃로 좁아지고 Tcc도 150℃로 낮아짐으로써 혼화성이 향상되었다.

3. PC/PET 합금에서 상용화제로서 MBS을 첨가하여 얻은 합금에서는 PC가 75parts에서도 고속충격강도가 1280N, Izod 충격강도가 38kg/㎝로 기계적 강도가 우수하였다.

4. 전자현미경으로 구조를 관찰한 결과 PC 함량 및 PET 함량이 적은 PC/PET 합금에서 입자구조가 조밀하고 균일하게 분포되어 있으며 MBS는 PC와 PET상에 침입이 우수하였다.

참고문헌

1. P. Godard, J. M. Dekoninck, V. Devlesaver, and J. Devaux, *J. Polym. Sci.*, **24**, 3301(1986).
2. J. F. O'Gara, D. J. Williams, W. J. Macknight, and F. E. Karaz, *J. Polym. Sci. Phys. Ed.*, **25**, 1519(1987).
3. D. R. Paul, D. C. Wahrmund, and J. W. Barlow, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 2155(1978).
4. D. R. Paul, T. R. Nassar, and J. W. Barlow, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 85(1979).
5. R. L. Imken, D. R. Paul, and J. W. Barlow, *Poly. Eng. Sci.*, **16**, 593(1976).
6. S. R. Murff, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Appl. Poly. Sci.*, **29**, 3231(1984).
7. W. N. Kim and C. M. Burns, *Macromolecules*, **20**, 1876(1987).
8. T. Suzuki, H. Tanaka, and T. Nishi, *Polym.*, **30**, 1287(1989).
9. T. O. Ahn, S. M. Lee, and H. M. Jeong, *Eur. Poly. J.*, **25**, 95(1989).
10. J Devaux, P. Godard, and J. P Mercier, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 229(1982).
11. W. N. Kim and C. M. Burns, *J. Macromol Sci. Phys.*, **B28**, 1409(1990).
12. A. G lovoy, M. F Cheng, K. R Carduner, and M. J. Rokose, *Polym. Bulletin*, **21**, 327(1989).
13. R. L. Miller, R. V. Brooks, and J. E. Briddell, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 59(1990).
14. S. M. Aharoni, *J. Macromol. Sci-Phys*, **B22**, 813 (1983).
15. L. Wang, Z. Huang, and T. Hong, *J. Macromol.*

Sci. Phys., **B29**, 155(1990).
16. L. Wang, M. Lu, and X. Yang, *J. Macromol Sci. Phys.*, **B29**, 171(1990).
17. F. J. Boerio and S. K. Bahl, *J. Polym. Sci., Polymer Physics Ed.*, **14**, 1029(1976).
18. J. Devaux, P. Godard, and J. P. Mercier, *J. Polym. Sci., Polmer Physics Ed.*, **20**, 1881(1982).
19. S. L. Kessler, "Instrumented Impact Testing of Plastics of and Composite Materials," pp. 163-186(1987).