

고무재료 강도학

장 영 옥



1. 서 론

고무는 여타 재료와 마찬가지로 성형과정중 또는 망상구조내의 구조적 요인에 의해 결함을 가질 수밖에 없다. 고무의 파괴는 가장 약한 어떤 결함에 외부 응력의 몇 배에 해당되는 응력이 집중되고 이 값이 한계 값에 도달할 때 크랙으로 성장되어가는 과정이라 할 수 있다. 고무에 있어 크랙선단에서의 응력의 크기를 정확하게 알 수는 없지만 크랙선단에서 일어나는 변화가 크랙의 성장거동을 결정하게 될 것이다. 다시말하면 어떤 요인에 의해 크랙선단이 뚱뚱해졌다거나 가한 응력의 일부가 크랙 선단에서 비가역적인 분자운동에 의해 손실된다면 크랙 선단에서 고분자사슬이 받게 되는 응력의 크기가 작아지고 따라서 크랙을 성장시키는데 더 큰 에너지가 필요하여 강도는 증가될 것이다.

본 고에서는 고무의 파괴강도를 결정함에 있어서 파괴역학적 개념이 어떻게 적용되는지를 검토하고 파괴강도를 결정하는 주요메커니즘을 분자론적인 측면에서 고찰하고자 한다.

2. 파괴역학의 개념과 적용

재료가 결함을 포함하고 있다고 가정하여 파괴기준을 결정하는 학문을 파괴역학이라 한다. Inglis는 길이 c 인 가장자리 크랙을 갖는 얇은 판재에 있어 외부 응력 σ 와 크랙선단에서의 응력 σ_1 와의 비 즉, 응력확대계수를 다음과 같이 구하였다.¹⁾

$$\sigma_1 / \sigma = [1 + 2(c/r)^{1/2}] \quad (1)$$

여기서, r 은 크랙선단의 반경을 나타낸다. 이 식으로부터 매우 날카롭고 길이가 긴 크랙선단에서의 응력은 주어진 외부응력에 대해 몇 배로 커지며 따라서 외부에서 가해진 응력이 작더라도 크랙이 성장할 가능성이 있다는 것을 알 수 있다. 그러나 고무에 있어 파괴기준을 크랙선단에서의 응력의 크기로부터 결정하고자 하는 것은 크랙의 형태나 크기를 명확하게 정의할 수 없다는 어려움이 따르게 된다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 Griffith는 에너지 수지개념을 도입하였다. Griffith에 따르면 응력이 가해졌을 때 재료에 탄성적으로 저장되었던 에너지 W 의 감소가 단면적 A 를 갖는 새로운 파괴단면을 만드는 데 필요한 에너지 G 와 같거나 더 클 경우에만 크랙이 성장하게 되

한양대학교 공학대학, 화학공학과 교수, 공학박사

며 이러한 개념은 다음식과 같이 나타낼 수 있다.^{2,3)}

$$-(\partial W/\partial A) \geq G \quad (2)$$

여기서, G는 파괴에너지(fracture energy) 또는 임계연신에너지방출속도(critical strain energy release rate)라 하며 단위면적당 에너지(J/m²)로 나타낸다. 이러한 에너지 수치개념을 이용하면 다양한 형태의 시험편으로부터 파괴에너지를 쉽게 구할 수 있다.

2.1 Trouser tear

Fig. 1에 고무의 파괴에너지를 결정하는 가장 대표적인 방법중의 하나인 trouser tear 시험편을 나타내었다. 두께가 t인 고무의 (I)부분이 변형되지 않게 하면 가해진 응력 F에 대해 크랙이 Δc만큼 증가되기 위해서 소모되는 에너지 W는 F·2(Δc)이고, 생성된 크랙의 단면적 A는 Δc·t이므로 식 (2)를 적용하면 다음 식이 얻어진다.

$$G = 2F/t \quad (3)$$

2.2 Pure shear

Fig. 2에 나타낸 시험편을 pure shear 시험편이라 하며 응력을 너비에 수직방향으로 가할 때 시험편의 너비가

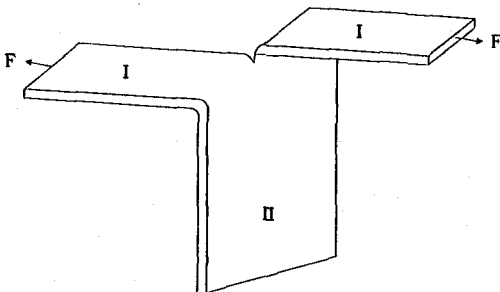


Fig. 1. Trouser tear test specimen.

높이(h)에 비해 충분히 작다면 크랙선단에서 멀리 떨어진 부분이 단순전단(pure shear) 상태에 있게 된다. 이 시험편에 대해 크랙이 Δc만큼 증가되기 위해서 소모되는 에너지 W는 U·(hΔc t)이며, 여기서 U는 단순전단응력상태에 있는 부분에서 단위부피당 에너지의 크기이며 크랙을 갖지 않은 같은 모양의 시험편에 대한 응력-변형곡선의 면적을 계산함으로써 얻을 수 있다. 생성된 크랙의 단면적 A는 Δc·t이므로 식 (2)를 적용하면 다음 식이 얻어진다.

$$G = U \cdot h \quad (4)$$

2.3 Simple tension

가장자리에 길이 c인 크랙을 갖는 두께 t인 시험편에 인장응력 σ가 가해지는 경우(Fig. 3) 크랙이 Δc만큼 증가됨으로써 감소되는 에너지는 U·(2kcΔct)이며, U는 크랙을 갖지 않은 시험편이 인장응력을 받을 때 단위부피당 저장된 에너지의 크기이다. 생성된 크랙의 단면적은 Δc·t이므로 식 (2)를 적용하여 다음 식을 얻을 수 있다.

$$G = 2kcU \quad (5)$$

k는 신장률 ε에 따라 약간 감소하는 경향을 보이며 $k = \frac{\pi}{(1+\varepsilon)^{0.5}}$ 와 같은 관계를 갖는다.⁴⁾

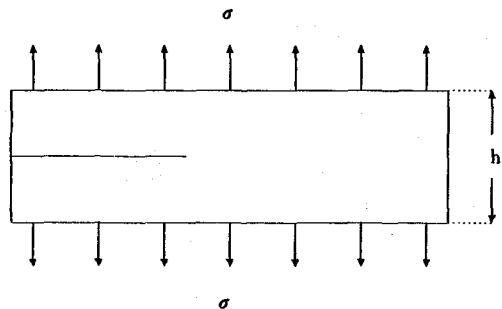


Fig. 2. Pure shear test specimen.

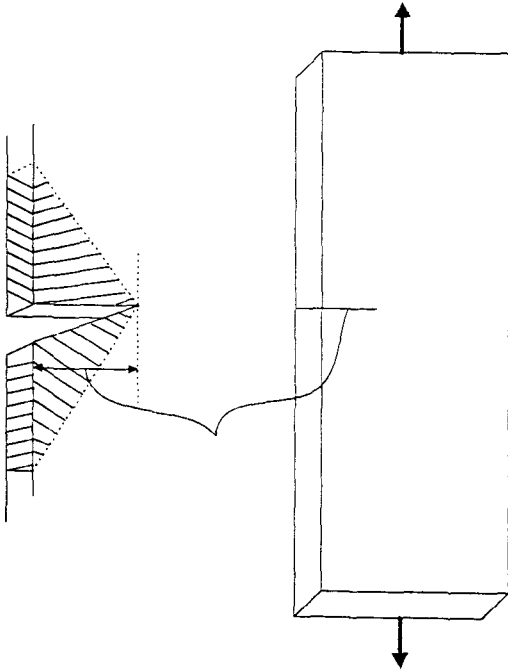


Fig. 3. Simple tension test specimen.

3. 파괴에너지

일반적인 시험 조건에서 얻은 파괴에너지 G 값은 시편의 형태에 관계없이 같은데 이는 발산된 에너지가 크랙선단에 한정되며 G 가 재료의 특성값임을 나타낸다. 파괴에너지 G 는 어떤 파괴단면을 통과하는 고분자 주쇄결합 또는 고분자주쇄간의 이차결합을 절단하는데 필요한 에너지인 G_0 와 크랙선단에서의 점탄성이나 소성변형과 같은 에너지의 분산을 나타내는 ϕ 의 합이라 할 수 있으며 고무재료의 강도를 나타내는 척도로 사용된다. G_0 는 재료의 화학적 구조에 의해서만 결정되므로 실험조건에 의존하지 않는 재료의 고유강도이다. 이에 반해 크랙선단에서의 에너지분산을 나타내는 ϕ 는 실험조건에 따라 크게 달라지는 값이다. 대부분의 경우는 ϕ 는 G_0 에 비해 훨씬 크기 때문에 재료의 강도 즉 파괴에너지 G 는 측정조건에 크게 의존한다. Gent 등에 의하면, 가교된 고무에 있어 ϕ 는 고유강도 G_0 와 무관하지 않으며 다음과 같은 관계식으

로 나타낼 수 있다.⁵⁻⁷⁾

$$\phi = G_0 f(a, T, e) \quad (6)$$

여기서 f 는 손실함수이며 이는 변형속도 a , 측정온도 T , 그리고 변형의 크기 e 에 따라 결정된다. 따라서, G 는 다음과 같이 분자구조에만 의존하는 항(고유에너지)와 크랙선단에서 열의 형태로 손실되는 에너지의 항으로 분리하여 나타낼 수 있다.

$$G = G[1 + f(a, T, e)] = G_0 \Phi(a, T, e) \quad (7)$$

이 식은 크랙선단에서 에너지손실이 무시할 정도로 작을 경우, Φ 는 1이고 $G = G_0$ 가 되므로 에너지손실이 무시될 수 있는 조건에서 파괴에너지를 측정하면 고무의 고유강도 G_0 를 구할 수 있다는 것을 의미한다. 또한, 에너지손실이 수반되는 일반적인 측정조건에서 얻어진 G 값으로부터 $\Phi (=G/G_0)$ 를 구하면, 에너지손실이 실제강도에 미치는 영향을 정량화할 수 있다는 것을 알 수 있다.

4. 고무의 고유강도

고무에 응력을 가했을 때 이 응력의 크기가 어떤 임계값보다 작을 경우에는 응력만에 의해서는 크랙이 생성되지 않는다. 이와같은 파괴에 필요한 최소한의 에너지를 그 고무재료의 고유강도(intrinsic energy) 또는 임계파괴에너지(threshold fracture energy)라고 부른다. 고무의 고유강도는 크랙이 진행될 때 새로운 파괴단면을 통과하는 고분자 주쇄결합 또는 고분자주쇄간 이차결합을 절단하는데 필요한 에너지이다. 따라서 G_0 는 온도나 변형속도같은 측정조건에 따라 달라지지 않고 측정고무의 주쇄구조, 가교밀도 그리고 가교형태에 의해서 결정된다.

고무의 고유강도가 존재한다는 것은 Lake와 Lindley가 동적피로실험을 통하여 처음으로 증명하였다.⁸⁾

그후 Gent등은 에너지손실이 최소화하는 조건 즉, 높은 온도, 아주 느린 변형속도에서 파라핀 오일에 팽윤된 고무를 이용하여 인열이나 접착등의 파괴현상에 대해서도 고무의 고유강도를 측정하였다. 실험적으로 측정된 고유강도는 탄화수소 고무의 경우 가교밀도가 가교형태에 따라 약 $20 \sim 100 \text{ J/m}^2$ 범위의 값을 보이며 이는 측정조건에서 얻은 미충진 고무의 파괴에너지 값인 $10^3 \sim 10^5 \text{ J/m}^2$ 에 비해 훨씬 작은 값이다.⁹⁻¹²⁾

한편, 일반적인 가황고무에 있어 파괴단면을 지나는 고분자사슬의 탄소-탄소 결합을 끊는데 요구되는 이론적인 에너지는 약 1 J/m^2 으로 실험적으로 측정된 고유강도에 비해 아주 작은 값이다. 이러한 차이는 고무의 망상구조가 고분자로 이루어져 있어 파괴단면을 지나는 분자사슬중 하나의 탄소-탄소 결합을 깨기 위해서는 분자쇄를 이루는 많은 결합이 동시에 변형을 받아야 하기 때문인 것으로 설명된다.¹³⁾ 그러므로 고무의 일차결합의 수 그리고 일차결합의 결합에너지의 곱으로 나타낼 수 있는데 이를 고무망상구조와 관련시켜 표현하면 다음 식으로 나타내어진다.

$$Go = \alpha Mc^{0.5} \quad (8)$$

여기서 α 는 고무사슬의 분자구조에 따라 결정되는 상수값으로써 고무의 밀도, 분자쇄의 유연도, 탄소-탄소 결합의 투영길이, 탄소-탄소결합의 결합에너지, 단량체의 분자량에 따라 결정되는 상수값이다. 그리고 Mc 는 가교점사이의 분자량으로 한개의 탄소-탄소결합을 깨기 위해서 변형을 받는 분자쇄의 길이를 나타낸다. 가교점사이의 길이가 길어져 응력을 받는 일차결합의 수가 증가하면 Go 값은 증가되지만 사슬이 길어질수록 임의의 판단면을 지나는 사슬의 갯수는 감소한다. 이들 서로 반대되는 효과는 상쇄되지 않으며 고유강도는 가교점사이의 길이 Mc 의 0.5제곱에 의존하게 된다. 그러므로 주어진 고무에 대해 가교점사이의 사슬길이가 길수록 즉, 가교밀도가 낮아질수록 고무의 고유강도는 커진다는 것을 알 수 있다.

5. 고무의 에너지분산과 강도

고무에서 파괴에 필요한 에너지는 고무의 고유강도보다 훨씬 클 뿐만 아니라 측정조건에 크게 의존하는 경향을 보인다. 예를 들어 미충진된 비결정성 고무의 경우 평형조건(높은온도, 낮은 변형속도 그리고 팽윤된 상태)에서 측정된 고무의 인열강도는 약 50 J/m^2 정도로 아주 작지만 온도가 낮아지고 변형속도가 커질수록 강도는 계속 증가하며 유리전이온도부근에서는 10^5 J/m^2 정도의 큰 에너지값을 갖는다. 파괴에너지가 이같은 경향을 보이는 이유는 파괴가 진행되는 과정에서 가해진 많은 양의 에너지가 내부마찰과 그 이외의 기계적인 히스테레시스에 의해 소모되기 때문이다. 미정형 유리상 고분자나 결정질 고분자의 경우는 shear yielding이나 크레이징 등의 소형변형을 통하여 에너지가 분산되는데 반해 고무에서는 내부마찰, 인장에 의해 유도되는 결정화 또는 충전제와의 상호작용등을 통하여 에너지를 분산시킨다. 모든 고무 즉, 충전 또는 미충진된 결정성/비결정성 고무에서 어떤 메커니즘에 의해 에너지가 손실되는지에 관계없이 파단에 소모되는 에너지 U_b 와 분산에너지의 크기 H_b 사이에 다음과 같은 관계가 성립된다는 것이 실험적으로 밝혀졌다.¹⁴⁾

$$U_b = K(H_b)^{2/3} \quad (9)$$

이는 변형중에 많은 에너지가 손실될수록 고무의 강도가 커진다는 것을 의미한다.

5.1 가교밀도에 의한 영향

고무의 제반물성은 고무의 가교밀도에 따라 크게 달라진다. 모듈러스나 경도는 가교밀도에 따라 연속적으로 증가하는데 반하여 인장강도나 인열강도같은 고무의 파괴강도는 가교밀도에 따라 초기에는 증가하다가 최대값을 보인 후 감소하는 경향을 보인다.¹⁵⁾ 이같은 현상은 가교밀도에 따른 고무의 점탄성적인 성질의 변

화로써 설명될 수 있다. 미가황고무의 경우 응력을 받으면, 고무사슬이 미끄러지면서 점성적인 흐름이 일어나므로 낮은 응력에 의해서도 쉽게 파괴가 일어난다. 고무에 약간의 가교결합이 도입되면 가교결합이 고무사슬의 흐름을 방지할 뿐만 아니라 파괴단면을 만들기 위해서는 가교결합이 끊어져야 하므로 고무의 강도는 증가하게 된다. 그러나 가교밀도가 높아 질수록 고무의 탄성적인 성질이 증가되어 히스테리시스에 의한 에너지분산이 감소되므로 고무의 강도는 가교밀도가 어느 이상 증가하면 다시 감소하기 시작한다. 즉, 고무가 최적의 강도를 갖기 위해서는 가교밀도는 사슬간의 흐름을 방지할 수 있을 만큼은 높아야 하지만 히스테리시스에 의한 에너지분산이 충분히 일어날 수 있을 만큼 작아야 한다.

5.2 가교형태에 의한 영향

고무의 강도는 같은 가교밀도에서는 가교구조에 따라 많은 영향을 받는데 가교구조가 polysulfide결합, disulfide결합, monosulfide결합 그리고 C-C 결합으로 갈수록 고무의 기계적인 성질은 저하된다. 이는 가교결합의 결합에너지와는 반대 경향으로써 결합력은 C-C 본드가 가장 크다. 약한 가교결합을 가진 고무가 높은 강도를 보이는 이유에 대해서는 두가지 관점에서 설명할 수 있다. 첫째로 황가황고무의 경우 sulfide가교결합의 강도가 주쇄의 탄소-탄소결합보다 작음으로 인해 외부에서 응력이 가해질 때 주쇄결합이 끊어지기 전에 가교결합이 먼저 끊어짐으로써 응력이 분산된다고 생각할 수 있다.¹⁶⁾ 결합력의 세기가 매우 약한 이온가교가 도입된 고무가 높은 강도를 보이는 것도 같은 이유로 설명될 수 있다. 둘째로는 황가교된 고무의 경우 망상구조가 형성되는 동안 sulfide교환반응이 일어나는 과정에서 내부응력이 방출되고 퍼옥사이드가교 고무에 비해서 내부응력이 작아짐으로써 더 강한 고무가 된다고 생각할 수 있다. 또한 고무의 가교구조는 고무의 고유강도에도 영향을 주는 것으로 보고되었다. 즉, polysulfide 결합을 가진 고무의 고유강도는

monosulfide, disulfide, C-C결합을 가진 고무보다 훨씬 크다. 또한 가교밀도가 같은 여러 비정형고무의 인열고유강도에 있어서 황으로 가황시킨 고무의 강도가 퍼옥사이드로 가교시킨 고무보다 2배정도 크다.¹¹⁾

5.3 비결정성 고무

SBR과 같은 비결정성고무의 경우 강도는 측정온도가 감소할수록 또는 변형속도를 증가시킬수록 증가하는데, 이와같은 온도, 속도의존성은 온도나 측정조건에 따른 고분자물질의 유동성(또는 점도)의 변화를 잘 설명하는 Williams-Landel-Ferry(WLF)식으로 잘 설명될 수 있다.¹⁷⁾

$$\log a_T = -C_2(T-T_g) / [C_1 + ((T-T_g))] \quad (10)$$

여기서 이동계수 a_T 는 어떤 온도와 기준온도에서의 점도값의 상대적인 비로 정의되고, C_1 과 C_2 값은 분자구조에 따라 조금씩 다른 상수로서 이 상수들의 보편값(universal constant)은 각각 17.4와 51.6이다.

비결정성고무의 G를 여러 온도 및 변형속도에서 측정 후 WLF식을 이용하여 기준온도(일반적으로 T_g)에 대해 변환시키면 전 측정구간에서 하나의 마스터 곡선을 얻을 수가 있다. 바꾸어 말하면 어떤 일정한 조건에서 구한 강도값을 알고 있으면 다른 측정온도나 변형속도에서의 파괴에너지를 예측할 수 있게 된다. 여러 비결정성고무의 상대적인 파괴에너지값(G/G_0 , 변형중에 분산된 에너지)을 동일한 유동성을 갖는 조건하에서 비교하여 보면 고무의 종류에 관계없이 전 측정구간에서 거의 일정한 값을 나타낸다.¹⁸⁾ 이는 비정형고무에 있어 강도 및 강도의 온도/측정속도 의존성은 사슬의 유동성 다시 말하면, 사슬끼리의 마찰에 의한 에너지 발산정도에 따라서만 결정된다는 것을 단적으로 나타낸다. 즉, 온도가 낮거나 측정속도가 매우 빠르면 사슬의 유동성이 줄어들고 응력이 가해질때 사슬사이의 마찰력이 커져 에너지가 많이 분산되어 강도가 증가하게 된다.

5.4 결정성 고무

천연고무같이 결정화가 가능한 고무들은 비결정성 고무에 비해 응력에 의해 결정형성이 가능한 측정조건에서 훨씬 높은 강도를 나타낸다. 이는 결정화될 수 있는 고무들의 경우 변형시 응력이 집중되는 크랙선단에서 분자쇄의 배향에 의해 생성된 결정이 크랙선단이 이동하면서 분자쇄가 배향에 의해 생성된 결정이 크랙선단이 이동하면서 분자쇄가 다시 수축됨으로써 용융되고 이 과정에서 크랙선단에서의 에너지가 분산되기 때문이다.¹⁹⁾ 결정형고무에서의 파괴에너지 G 는 내부 마찰에 의한 히스테리시스와 달리 온도와 측정속도에 대한 의존성이 크지 않다.²⁰⁾ 그 이유는 측정온도가 결정의 용융온도보다 높으면 결정이 생성될 수 없고 또한 온도가 아주 낮거나 측정속도가 매우 빠르면 응력이 가해지는 동안 분자사슬이 배향되어 결정화될 수 있을만큼 유동성이 없기 때문이다. 이와같이 결정화가 일어날 수 없는 구간에서 결정성고무의 강도는 비결정 고무와 같이 내부마찰에 의한 에너지 분산효과에 의해서만 결정된다.

5.5 카본블랙 충전 고무

고무의 강도는 카본블랙의 첨가에 따라 수 십배 정도 증가하는데 이는 카본블랙의 표면과 고무사슬간의 상호작용으로 에너지가 효과적으로 분산될 수 있기 때문이다.²¹⁾ 응력을 받아 일시적으로 끊어진 사슬은 카본블랙의 표면에 다시 결합됨으로써 하중을 견딜 수 있게 된다. 만약 끊어진 사슬이 다시 결합을 하지 못한다면, 이 사슬에 가해졌던 하중이 이웃하는 사슬로 옮겨가서 일정한 하중을 더 적은 수의 사슬이 견디어야 하므로 응력집중이 점점 심화되어 고무는 파괴로 이어지게 된다. 이는 가교구조내의 카본블랙 입자의 비표면적과 표면활성이 클수록 충분한 보강효과를 나타낼 수 있다는 사실로부터 뒷받침되고 있다. 그러나 충전제의 크기가 $1\mu\text{m}$ 보다 크면 충전제와 고무사이의 흡착력이 좋은 경우일지라도 카본블랙 입자의 비표면

적이 작아 보강효과는 그리 크지 않다.

카본블랙 충전고무에 있어 응력집중의 완화가 일어나는 또 다른 이유는 망상구조에 참여하지 못했던 사슬말단이 카본블랙에 흡착되기 때문이다. 응력을 받을 수 없던 사슬 말단이 카본블랙 표면에 흡착됨으로써 하중을 견딜 수 있는 구조가 되고 또한 응력을 받을 때 흡착된 사슬이 표면에서 미끄러지면서 고무와 카본블랙사이의 마찰이 생기기 때문이라고 설명할 수 있다. 카본블랙과 고분자사슬과의 결합력을 너무 크게 하면 고분자사슬의 미끄러짐이 잘 일어나지 못하는 반면 너무 결합력이 약하면 표면에서의 사슬이 미끄러짐은 쉽게 일어나지만 생기는 마찰이 충분치 못해 에너지분산이 거의 일어나지 않는다. 이는 충분한 보강효과를 얻기 위해서는 카본블랙입자와 고무와의 결합력이 최적값을 가져야 한다는 것을 의미한다.²²⁾

또한 충분한 보강효과를 얻기 위해서는 카본블랙의 크기와 표면활성도 이외에 고분자사슬 자체의 유동성을 고려해야 한다. 다시 말하면 카본블랙은 사슬의 유동성이 충분히 커서 사슬간의 내부마찰이 작아 에너지 분산능력이 그리 크지 않은 경우에만 보강효과를 나타낸다. 카본블랙이 첨가되면 고무의 유동성이 줄어들어 전체적으로 고무의 유리전이온도가 약간 상승하며 입자의 표면에 결합되어 분자의 움직임이 제한되고 이는 응력이 가해질 때 내부 마찰을 증가시켜 에너지의 분산을 증가시켜 강도를 증가시킨다. 따라서 카본블랙 보강효과는 일정한 변형속도와 온도구간에서만 관측할 수가 있으며 이 구간은 충전제와 고무의 종류에 따라 결정된다.

5.6 피로크랙성장

많은 경우 고무제품은 한번에 파괴에 이를 만큼 큰 응력을 받기 보다는, 그보다 훨씬 작은 응력을 장시간 반복적으로 받게 되며 이는 재료의 고유결함을 성장시킴으로서 강도를 약화시키며 결국 파괴로 이어진다. 따라서 고무의 피로파괴특성 즉, 반복횟수에 대한 크랙의 성장속도는 고무의 강도를 나타내는 중요한 척도

가 된다.²³⁾ 이와같은 피로파괴는 기계적응력뿐 아니라 산소, 오존, 자외선, 유기용제 등의 환경적요인에 의해 복합적으로 영향을 받는다. 결정화가 가능한 천연고무와 무정형인 SBR에 있어 반복적인 응력하에서의 크랙의 성장속도를 비교해보면 낮은 응력이 가해져 크랙의 성장속도가 낮은 경우에는 SBR의 피로파괴강도가 더 크며 큰 응력이 가해지는 조건에서는 이와 반대로 NR의 강도가 훨씬 더 크다. 즉, 기계적인 응력만이 고려될 수 있는 조건하에서는 결정화를 일으켜 크랙선단에서의 에너지를 잘 분산시킬 수 있는 NR이 높은 피로파괴강도를 보이며 낮은 응력이 반복적으로 장기간에 걸쳐 가해짐으로써 환경적인 영향을 무시할 수 없는 조건에서는 내환경성이 더 강한 SBR의 강도가 NR에 비해 더 크다. NR의 경우 장기간 낮은 응력을 반복적으로 받는 조건하에서는 카본블랙을 충전하여야 충분한 강도를 나타낸다. 이는 산소등의 공격에 의해 사슬이 끊어짐으로써 생성되는 라디칼을 카본블랙 표면에 재결합시킴으로써 크랙선단에서의 응력이 효과적으로 분산되기 때문이라고 생각할 수 있다.

참 고 문 헌

1. C. E. Inglis, *Trans. Inst. Naval Architects (London)*, **55**, 219 (1913).
2. A. A. Griffith, *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)*, Ser. A, **221**, 163 (1921).
3. A. A. Griffith, *Proc. Intl. Cong. Appl. Mech. Delft*, p. 55 (1924).
4. P. B. Lindley, *J. Strain. Anal.*, **7**, 132 (1972).
5. A. J. Kinloch and R. J. Young, "Fracture behavior of polymers", Elsevier, London (1983).
6. A. N. Gent and A. J. Kinloch, *J. Polym. Sci.*, **A2**, **9**, 659 (1971).
7. A. N. Gent and J. Schultz, *J. Adhesion*, **3**, 281 (1972).
8. G. J. Lake and P. B. Lindley, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 1233 (1965).
9. A. Ahagon and A. N. Gent, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **13**, 1903 (1975).
10. A. N. Gent and R. H. Tobias, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **20**, 2051 (1982).
11. A. K. Bhowmick, A. N. Gent and C. T. R. Pulford, *Rubb. Chem. & Technol.* **56**, 226 (1983).
12. H. W. Greensmith, M. Mullins and A. G. Thomas, "The Chemistry and Physics of Rubber-like Substances", L. Bateman Ed., Chap 10, Wiley, NY (1963).
13. G. J. Lake and A. G. Thomas, *Proc. R. Soc. (London)*, **A300**, 108 (1967).
14. K. A. Grosch, J. A. C. Harwood and A. R. Payne, *Nature*, **212**, 497 (1966).
15. F. Bueche and T. J. Dudek, *Rubb. Chem. & Technol.*, **36**, 1 (1963).
16. E. Southern, "Elastomers: Criteria for Engineering Design", C. Hepburn and R. J. W. Reynolds Eds., Applied Science Publishers, London (1979).
17. M. L. Williams, R. F. Landel and J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3701 (1955).
18. L. Mullins, *Trans. Inst. Rubb. Ind.*, **35**, 213 (1959).
19. E. H. Andrews, *J. Appl. Phys.*, **32**, 542 (1961).
20. H. W. Greensmith and A. G. Thomas, *J. Polym. Sci.*, **18**, 189 (1955).
21. E. M. Dannenberg, *Rubb. Chem. & Technol.*, **48**, 410 (1975).
22. G. R. Hamed, *Rubb. Chem. & Technol.*, **67**, 529 (1994).
23. M. D. Ellul, "Engineering with Rubber" A. N. Gent Ed., Chap 6, Hanser (1992).