

PDMS계 첨가제와 Grain pattern에 따른 PP Compound의 내스크래치성 연구

이 용 희 · 남 병 옥[†] · 임 재 곤* · 최 치 훈**

한국기술교육대학교, *삼성토탈, **현대자동차

(2008년 7월 31일 접수, 2008년 9월 9일 수정, 2008년 9월 11일 채택)

A Study on the Scratch Resistance by Additives of PDMS and Grain Pattern

Yong-Hee Lee, Byeong-Uk Nam[†], Jae-Gon Lim*,
and Chi-Hoon Choi**

Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education,
307 Gajeon-ri, Byeongcheon-myeon, Cheonan, Chungnam 330-708

*Samsung Total Petrochemical Co., Seosan city, Chungnam, Korea

**Hyundai-Kia Motor Co., Hwaseong city, Gyeonggi-do, Korea

(Received July 31, 2008, Revised September 9, 2008, Accepted September 11, 2008)

요 약 : 본 연구에서는 polypropylene 복합재료의 내스크래치성을 향상 시키기 위한 연구를 수행하였다. 내스크래치성 개선을 위하여 PP의 분자량이 다른 두 종류의 PDMS계 M/B를 제조하여 각각의 함량에 따른 기계적 물성과 내스크래치성을 평가 하였다. 더 좋은 물성을 보인 마스터배치를 선택하여 grain pattern에 따른 내스크래치성을 평가 하였다. UTM과 편광현미경을 통하여 기계적 물성과 스크래치성을 평가 하였다. Color 3D laser Scanning microscope로 표면 grain pattern 형상을 관찰하였다. 마스터배치의 분자량과 함량에 따른 기계적 물성의 차이는 비교적 적은것으로 평가 되었으며 내스크래치 평가에서는 고분자량의 M/B를 첨가함에 따라 내스크래치성이 향상 되는 것으로 나타났다. Grain pattern에 따른 스크래치 평가에서는 grain pattern이 깊이가 깊고 불규칙하며 그 형태도 크고, 둥근형일 때 내스크래치성이 우수한 것으로 나타났다.

ABSTRACT : In this study, we have investigated mechanical properties and scratch resistance of polypropylene compounds by two types of masterbatch with different molecular weight of PP. Masterbatches were prepared with polypropylene(PP) and polydimethylsiloxane(PDMS) by melt mixing. Mechanical properties and scratch behavior were examined with UTM and polarizing microscope. The morphology surface of grain pattern was investigated Color 3D Laser Scanning Microscope.

Mechanical properties of two masterbatches containing PP compounds showed a little bit difference in accordance with amount of M/B. Scratch resistance was much improved by adding masterbatches used high-molecular weight PP. Scratch resistance was excellent when grain pattern of the surface is deep, large, round and irregular.

Keywords : scratch resistance, PDMS, grain pattern, polypropylene(PP), mechanical properties

[†] 대표저자(e-mail : bunam@kut.ac.kr)

I. 서 론

고분자 재료는 elastic modulus, yield stress, fracture toughness 등과 같은 기계적 특성을 향상 시키기 위한 여러 가지 연구가 많이 시도되어 왔다. 이러한 시도는 고분자 분산상에 filler를 첨가하거나 고분자 자체의 블렌딩등을 통한 다양한 특성을 향상 시키는 방법으로 연구가 시도 되고 있다.¹⁻⁴

한편, 최근에 주목 받기 시작한 특성중에 하나가 바로 내스크래치성이다. 고분자는 금속이나 콘크리트에 비해 상대적으로 낮은 기계적 물성을 가지고 있기 때문에 표면 스크래치 손상에 더 민감하다. 이러한 내스크래치성을 개선하기 위한 연구가 자동차, 전기전자 부품용 소재를 중심으로 현재 많이 진행 되고 있다.⁵⁻¹⁶

Thermoplastic olefins(TPO)는 가벼우면서 뛰어난 충격강도, 용이한 재활용성과 낮은 가격 때문에 자동차 내장재와 외장재용 고분자 재료로 사용되고 있지만¹⁷⁻¹⁸ TPO는 다른 엔지니어링 고분자와 비교하여 상대적으로 낮은 내스크래치성을 가진다.¹⁹

따라서, TPO의 내스크래치성을 높이는 방법으로는 필러를 개질하는 것과 특별한 첨가물을 첨가하는 방법이 있는데²⁰⁻²⁴ 최근에는 TPO에 talc를 첨가하면 stiffness와 scratch hardness가 향상되고 생산품의 원료 단가도 감소 되는 특성이 잘 알려져 있다.²⁴ Talc는 고분자 matrix와 낮은 결합력을 가지고

있기 때문에 표면의 변형과 손상에 의해 쉽게 분리된다. 노출된 하얀색의 talc 입자는 빛의 반사에 의해 scratch visibility가 증가하게 된다.²² 이러한 talc의 표면을 개질 하여 고분자 matrix와의 결합력을 높임으로서 내스크래치성을 향상 시킬수 있다.

내스크래치성을 향상 시키기 위한 또 다른 방법으로는 slip agent를 첨가하여 표면의 마찰계수를 줄여 내스크래치성을 향상 시킬 수 있다.

Polydimethylsiloxane(PDMS)은 표면장력이 매우 작기 때문에 컴파운딩후 사출하게되면 시편 표면에 주로 분포하는 특징을 가지고 있기 때문에 표면의 마찰계수를 줄이기 위한 첨가제로 많이 사용되고 있다.²⁵

본 연구에서는 그 성능이 입증된 초고분자량의 PDMS를 분자량이 다른 두 가지 PP와 50대 50으로 마스터배치(M/B)를 제조하였다. 즉, PP의 분자량과 M/B의 함량에 따른 PP/Rubber/Talc 성분으로 구성된 TPO 소재에서 기계적 물성의 차이와 내스크래치성의 개선을 시도하였고 이를 편광현미경 및 Color 3D Laser Scanning Microscope를 사용하여 표면의 Grain Pattern에 따라 그 결과를 평가 하였다.

II. 실험

1. 재 료

본 연구에 사용된 고분자는 PP와 Rubber이고 무기물로는 Talc를 사용하였고 Table 1에 원부원료의

Table 1. The Polymers and Additives Used.

Materials	Product Name	Melt Flow Index (230℃/2.16kg)	Remarks
PP	BJ760 (Samsung-Total)	36 g/10min	Block-PP Broad MWD (PI=10)
Rubber	Engage8842 (Dupont Dow Elastomer)	2 g/10min	Ethylene-octene copolymer elastomer. MI=1.0g/10min(190℃/2.16kg)
Talc	KR8500		Average particle size 4.15um
PDMS Masterbatches	M/B-01	19 g/10min	Ultra-high molecular weight siloxane polymer. Siloxane content : 50% Organic resin : PP(Homo-type, MI=12, H360F, SK energy)
	M/B-02	31 g/10min	Ultra-high molecular weight siloxane polymer. Siloxane content: 50% Oranic resin : PP(Homo-type, MI=35, H890V, SK energy)

특성을 나타내었다. 그리고 PP 매트릭스와의 상용성을 고려하여 PP와 PDMS가 50%씩 함유된 Masterbatch(M/B)를 2가지 제조하였다. PP 분자량에 따른 물성변화와 내스크래치성을 관찰하기 위하여 PP의 분자량이 다른 두 종류의 첨가제를 M/B형태로 사용하였다.

M/B는 용융지수가 다른 두 종류의 Homo-PP와 초고분자량의 PDMS를 50대 50으로 하여 고체상태 믹싱 후 W&P사의 ZSK-25 이축압출기(L/D=25, 25Φ)에 투입하였고 가공온도는 200~230℃, 스크류 rpm은 180으로 제조 하였다. M/B-01은 H360F(SK energy, MI=12)를 사용하였으며 M/B-02는 H890V(SK energy, MI=35)를 사용하여 마스터배치를 제조 하였다.

2. 용융 블렌딩

본 연구에서는 PP/rubber/talc의 조성은 상업적으로 유용한 70/20/10의 중량%로 고정하고 M/B의 함량을 0~5 phr로 달리 하면서 블렌드를 수행하였다. 블렌딩은 BAUTEK사의 BA-19 이축압출기(L/D=42, 19Φ)를 사용하였고 압출 온도는 170~210℃의 범위로 스크류 rpm은 250으로 수행하였다. 용융 혼합된 블렌드는 80℃에서 24시간 건조후 여러가지 물성조사를 위한 시편 제조에 사용 하였다. 시편 제조는 ASTM 표준시편 금형이 장착된 사출성형기(동신유압, 150MT)를 사용하였고, 사출온도는 210~230℃, 금형온도는 40℃로 하였다. 제조한 시편은 항온항습실에서 24시간 방치후 물성평가에 사용하였다.

3. 물성 평가

3-1 기계적성질

블렌드물을 건조한 후 사출기(동신유압, Promax 150)를 이용하여 미국표준시험법(ASTM)에 맞는 시편금형에 사출 성형하여 시편을 제조하였다. 사출 성형시 실린더 온도구배는 210~230℃이고 금형온도는 40℃로 세팅하였다. 기계적 물성으로는 인장강도(Tensile Strength, TS)(ASTM D638), 굴곡탄성율(Flexural Modulus, FM)(ASTM D790), 굴곡강도(Flexural Strength, FS)(ASTM D790), 인장신율

(Tensile Elongation, EL)(ASTM D 790) 및 아이조드 충격강도(Izod Impact Strength, IS)(ASTM D256)를 측정하였다.

3-2 연필경도 측정

ASTM D 3363의 연필경도 테스트는 45도의 각도로 세워진 연필에 1 kg의 하중을 가하여 샘플의 내스크래치성을 측정하는 것으로 4B, 3B, 2B, B등 연필의 종류에 따라 내스크래치성을 측정하는 방법이다. 연필경도 수치는 4B에서 B로 갈수록 연필심의 경도가 높아지므로 시편 표면의 물성도 내스크래치성이 증가하는 결과를 나타낸다. 이는 CORETECH사의 전동식연필경도계(CT-PC2)를 이용하여 제시된 규격에 맞게 시험하였다.

3-3 내스크래치성 관찰

M/B의 함량에 따른 내스크래치성을 관찰하기 위하여 Figure 1과 같은 조건의 다이아몬드심이 장착된 스크래치 측정장비(조립품, 삼성토탈(주))를 사용하여 스크래치를 평가하였다. 이때 사용한 시편은 3 mm 두께의 사출시편을 사용하였으며 하중 값은 0.5 kgf이다. 두 종류 M/B를 각각 함량을 1, 2, 3, 5 phr로 증가시키면서 내스크래치성을 편광현미경 관찰로 평가하였다.

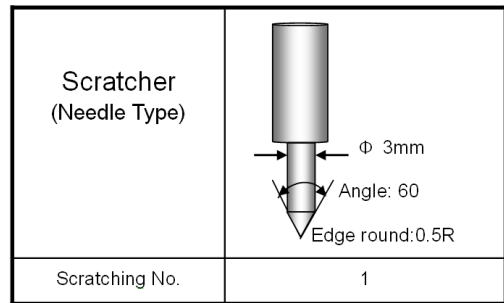


Figure 1. Schematic picture of needle type scratcher for scratch testing

3-4 표면 grain pattern 에 따른 내스크래치성

상대적으로 좋은 성능을 보인 M/B 1종을 선택하여 현재 자동차 내·외장재에 많이 쓰이고 있는 3종의 grain pattern에 따른 내스크래치성을 평가 하였다. Color 3D Laser Scanning Microscope(Keyence,

VK-9700)를 이용하여 10배 배율로 표면 grain pattern을 분석하였으며 grain pattern에 따른 내스크래치성을 확인 하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 기계적성질

M/B의 분자량에 따른 기계적 물성의 차이를 알아 보고자 PP의 분자량이 다른 2종의 M/B를 가지고 기계적 물성을 평가하였으며 그 결과를 Table 2 와 3에 나타내었다. Grade 명명에서 PTR은 순서대로 PP, talc, rubber를 나타내며 M1은 분자량이 높은 PP, M2는 분자량이 낮은 PP와 PDMS를 용융블렌딩하여 제조한 M/B를 나타내고 뒤의 숫자는 M/B의 함량을 phr로 나타내는 것을 의미한다.

Table 2 와 3에서 볼 수 있듯이 PDMS M/B의 함량이 증가함에 따른 물성의 변화는 ductile한 특성이 증가하는 경향을 보였다. 즉, M/B의 함량이 증가함에 따라 인장신율과 아이조드 충격강도는 증가하였고 나머지 특성은 대체적으로 감소 하였다. 특히 상대적으로 저분자량의 PP를 사용하여 제조한 M/B-02의 경우, 그 함량 증가에 따라 굴곡탄성율의 저하가 상대적으로 크게 평가된 것을 확인하였다. 이는 저분자량의 PP가 PDMS 존재하에서 결정화가 더 크게 방해 받는것에 기인하는 것으로 판단된다.

한편 M/B내의 PP의 분자량에 따른 기계적 물성을 Table 2와 3에서 비교해 보면 PDMS의 함량의 증가에 따라 2, 5 phr 처방된 경우, M/B-01이 보다 우수함을 알 수 있다.

Table 2. Mechanical Properties of M/B-01 used PP Compounds.

GRADE	PTR-M1-0	PTR-M1-1	PTR-M1-2	PTR-M1-3	PTR-M1-5
FM(Mpa)	2300	2280	2270	2210	2130
FS(Mpa)	38	38	37	37	34
TS(Mpa)	23	23	22	21	21
EL(%)	48	54	64	68	78
IS@23℃(J/m)	59	58	70	72	77

Table 3. Mechanical Properties of M/B-02 used PP Compounds.

GRADE	PTR-M2-0	PTR-M2-1	PTR-M2-2	PTR-M2-3	PTR-M2-5
FM(Mpa)	2300	2230	2100	1980	1820
FS(Mpa)	38	38	37	36	33
TS(Mpa)	23	23	22	22	21
EL(%)	48	50	56	60	68
IS@23℃(J/m)	59	61	65	64	69

같은 함량의 PDMS M/B를 첨가 하였을 경우 고분자량의 PDMS M/B를 첨가 했을때가 저분자량의 PDMS M/B를 첨가 했을 때 보다 특히, 굴곡탄성율과 인장강도, 충격강도에서 더 좋은 물성을 나타내었다. 한편, PDMS M/B의 함량이 높은 경우, PDMS 자체의 ductile한 특성의 영향을 받아 인장 변형시 시편의 yielding 거동이 약화되어 인장강도가 유사하게 평가되는 결과를 얻었다.

2. 연필경도 평가

일반적으로 PP복합수지의 경도는 탈크와 같은 무기물의 함량이 증가할수록 증가하고 고무성분이 증가하면 감소하는 경향이 있다.²⁶ 본 연구에서는 탈크와 고무의 함량을 각각 20%, 10%로 고정하여 일반적 로크웰 경도값은 차이가 없게 하였다. 따라서 PDMS M/B의 종류 및 함량에 따른 연필경도를 측정하였고 이는 표면의 내스크래치성을 평가하는 수단중의 하나이다. 본 실험의 연구 결과 Table 4 에서 보는 바와 같이 PDMS M/B의 함량이 초기 1~2 phr 영역에서 종류에 따른 성능 차이를 발견하였다. 즉, PDMS M/B의 분자량이 높은 경우가 우수 하였다.

즉, M/B-02 대비 M/B-01 에 사용된 Homo-poly propylene의 분자량 차이에 기인한다고 볼 수 있다.

Table 4. Pensil Hardness of M/B-01 and M/B-02 used PP Compounds.

M/B종류 \ M/B함량	0phr	1phr	2phr	3phr	5phr
M/B-01	4B	3B	3B	3B	3B
M/B-02	4B	4B	3B	3B	3B

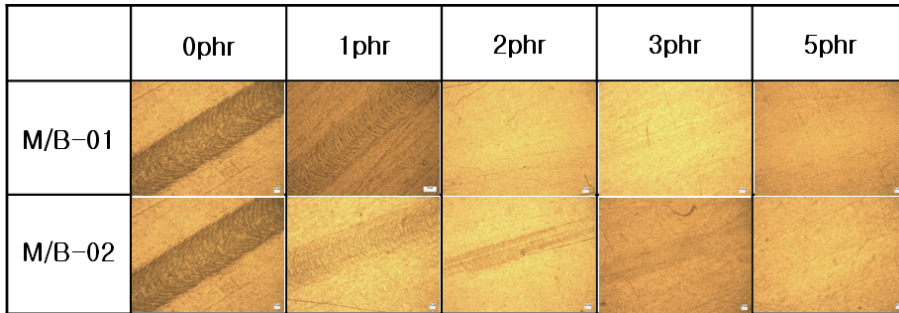


Figure 2. Scratch of images of polarized microscopy with type and amount of PDMS M/B.

이는 PP의 분자량 차이가 크게 되면 저분자량 PP 대비 고분자량 PP의 연필경도 값이 더 우수하게 나오는 특징과 잘 부합된다.

3. 내스크래치성 평가

다이아몬드심이 장착된 스크래치 측정장비(90°, 0.5 kgf 하중)를 사용하여 3 mm 두께의 사출 시편을 사용하여 두가지 M/B의 함량에 따른 스크래치 평가를 Figure 2에 나타내었다.

Figure 2에서 보듯이 PDMS M/B를 첨가함으로써 표면의 내스크래치성이 향상 되는 것을 편광현미경상에서 뚜렷이 확인할 수 있다. 이는 PDMS의 함량이 증가함에 따라 사출품 표면의 마찰계수가 줄어 들어 내스크래치성이 좋아지는 것에 기인하는 것으로 볼 수 있었다. 분자량이 높은 PDMS M/B(M/B-01)를 사용한 경우 내스크래치성이 더 향상 되는 것을 볼 수 있었다.²⁵ 분자량이 높은 PDMS M/B를 사용한 경우 2 phr 첨가 됐을 때 스크래치 자국이 사라짐을 볼 수 있지만, 분자량이 낮은 PDMS M/B를 첨가한 경우는 3 phr을 첨가 했을 때에도 약간의 스크래치가 나타나는 것을 볼 수 있었다.

스크래치성 평가와 연필경도 평가 결과는 정량적으로 연결할 수 없으나 내스크래치성 관점의 정성적 평가결과에 있어서 유사한 결과로 나타났다. 즉, 고분자량의 PDMS M/B가 더 높은 내스크래치성능을 보였다.

4. 표면 grain pattern 에 따른 내스크래치성

Grain pattern이 깊이에 있어서 불규칙적이며 그 형태도 크고, round형일 때 내스크래치성이 우수한 것으로 알려져 있다.²⁷ Color 3D Laser Scanning Microscope를 통하여 각각의 grain pattern을 분석하였으며 grain pattern별 내스크래치성을 평가하였다.

Figure 3 에서 보듯이 (a)는 grain pattern 간 평균 거리는 약 300 μm 이고 평균 높이 차이는 45 μm 이다. (b)의 grain pattern 간 평균 거리는 약 380 μm 이고 평균 높이 차이는 55 μm 이며 (c)는 grain pattern 간 평균 거리는 약 480 μm 이고 평균 높이 차이는 90 μm 이다.

위의 그림에서 알 수 있듯이 (a)에서 (c)로 갈수록 grain pattern간의 거리가 증가 하는 것과 높이가 더 높아지는 것을 볼 수 있으며 형태 또한 (c)가 가장 round형인 것을 확인 할 수 있었다. Figure 4 와 같이 일반적으로 표면의 roughness가 증가 할수록 표면에 닿는 물리적인 면적이 줄어들기 때문에 표면의 마찰계수는 감소하는 경향을 나타낸다.²⁷

이와 같이, 표면 roughness와 표면 마찰계수에 관한 여러 연구가 진행되고 있다. 본 연구 결과 같은 실험 조건하에서는 표면 roughness가 증가 할수록 표면의 마찰계수는 감소 하는 것으로 나타났다. 이는 표면의 마찰계수가 감소하면 내스크래치성이 좋아지는 것으로 확인 되었다.²⁷⁻²⁸

Figure 5에서 볼 수 있듯이 (a)-(c)의 평균 스크래치 폭은 각각 480 μm , 400 μm , 325 μm 이고 평균

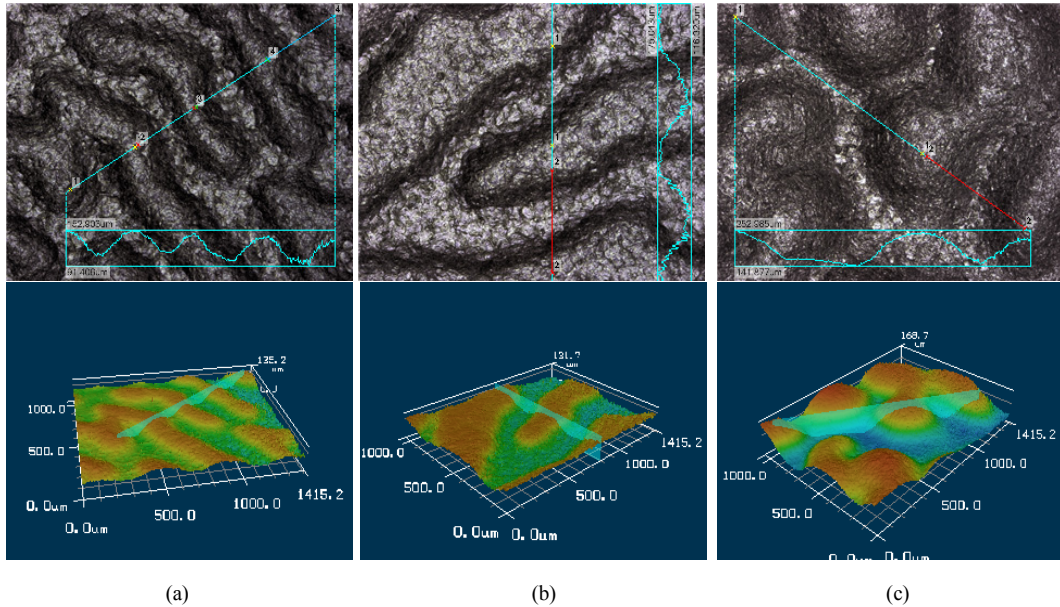


Figure 3. Color 3D Laser scanning microscopy image of the surface with a variation of grain pattern.

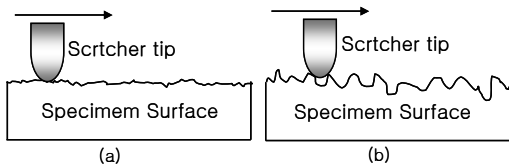


Figure 4. Illustration of roughness effect on the contact area of a smooth sliding tip surface with: (a) low surface roughness and (b) high surface roughness.

스크래치 깊이는 각각 60 μm, 55 μm, 35 μm 이다. 이는 Grain pattern 간의 거리가 멀고 깊을수록 표면 roughness 가 증가하는 특성을 갖게 되어 외부의 스크래치에 대한 표면의 마찰계수가 감소하여 내스크래치성이 향상되는 것으로 볼 수 있는데 이는 2차원 및 3차원 평면 관찰을 통해 평가 할 수 있었다.

IV. 결 론

PP 복합소재의 내스크래치성을 향상 시키기 위한 첨가제를 선정하기 위하여 연구를 진행하였다. 첨가제의 분자량에 따른 기계적 물성과 내스크래

치성을 평가하기 위하여 PP의 분자량이 다른 두 종류의 M/B를 사용하여 용융블렌딩을 통한 기계적 물성과 내스크래치성을 평가 하였다. 더 좋은 물성을 보인 M/B를 선정하여 표면 grain pattern에 따른 내스크래치성을 평가 하였다.

기계적 물성 측정결과 M/B의 분자량에 따른 기계적 물성의 변화는 미비 하였으나 고분자량의 M/B를 첨가 하였을 때 물성이 향상되는 것을 볼 수 있었다.

내스크래치성 평가에서는 M/B의 함량이 증가 할수록 내스크래치성이 좋아지는 것으로 나타났다. 고분자량의 PP를 사용하여 제조한 M/B를 사용한 경우가 저분자량의 PP를 사용하여 제조한 M/B보다 내스크래치성이 향상 되는 것을 볼 수 있었다. 표면 grain pattern에 따른 내스크래치성 연구에서는 grain pattern이 불규칙적이며 형태가 크고, round형일수록 내스크래치성이 우수한 것으로 나타났다. 이는 표면의 roughness가 증가 할수록 표면의 마찰계수는 줄어드는 경향을 나타내는 것에 기인하는 것으로 생각된다.

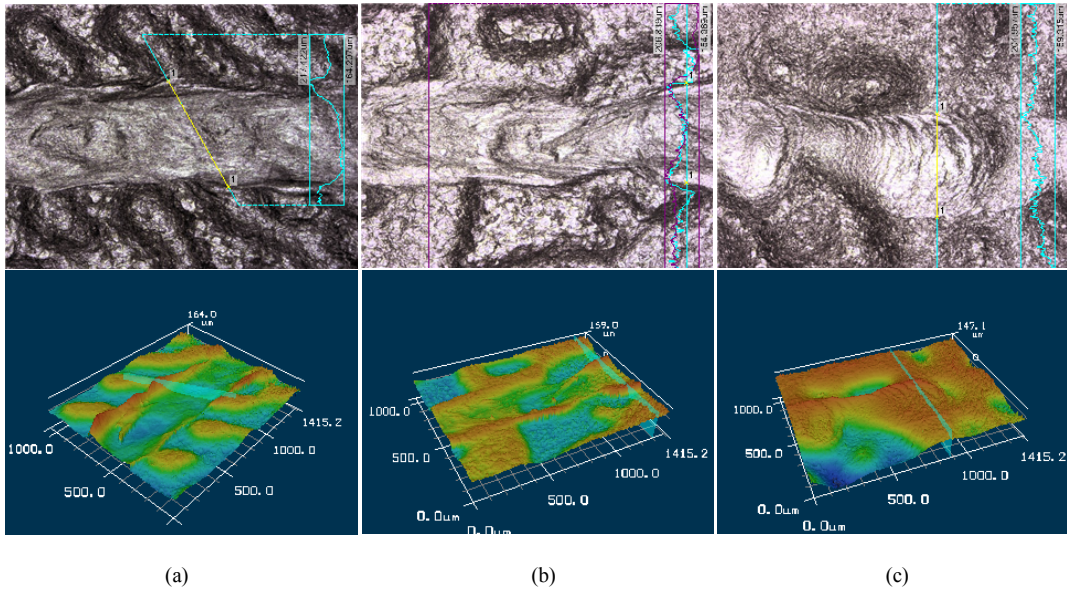


Figure 5. Color 3D Laser scanning microscopy image of grained surfaces after scratch behavior.

감사의 글

본 연구는 지식경제부에서 지원한 부품소재기술 개발사업(사업명: 자동차 고품질 내외장 화학소재)에 의해 수행되었음을 밝혀 둡니다.

참고 문헌

1. L. E. Nielsen, "Mechanical Properties of Polymers and Composites", ed. By Nielsen, 2nd ed., p. 544, Marcel Dekker, New York, 1984
2. P.L. Fernando, "Fracture toughness of filled polypropylene copolymer systems", *Poly. Eng. Sci.*, **28**, 806 (1998).
3. C. D. Han, C. Sanford, and H. J. Yoo, "Effects of titanate coupling agents on the rheological and mechanical properties of filled polyolefins", *Poly. Eng. Sci.*, **18**, 849 (1978).
4. Q. Fu, G. Wang, "Polyethylene toughened by rigid inorganic particles", *Poly. Eng. Sci.*, **32**, 94 (1992).
5. ASTM International, ASTM D7027-05, Annual Book of ASTM Standards, 2005.
6. J.A. Williams, "Analytical models of scratch hardness", *Tribol. Int.* **29**, 675 (1996).
7. B.J. Briscoe, A. Delfino, and E. Pelillo, "Single-pass pendulum scratching of poly(styrene) and poly(methylmethacrylate)", *Wear* **225-229**, 319 (1999).
8. G.T. Lim, J.N. Reddy, H.-J. Sue, in: M. Urban (Ed.), Chapter 10 in Stimuli-Responsive Polymeric Films and Coatings, Symposium Series, **912**, 166, (2005).
9. J. Chu, C. Xiang, H.-J. Sue, and R. Hollis, "Scratch resistance of mineral-filled polypropylene materials", *Poly. Eng. Sci.* **40**, 944 (2000).
10. C. Xiang, H.-J. Sue, J. Chu, and B. Coleman, "Scratch behavior and material property relationship in polymers", *J. Polym. Sci.: Part B* **39**, 47 (2001).
11. M. Wong, G.T. Lim, A. Moyse, J.N. Reddy, and H.-J. Sue, "A new test methodology for evaluating scratch resistance of polymers", *Wear* **256**, 1214 (2004).
12. G.T. Lim, M.Wong, J.N. Reddy, and H.-J. Sue, "An integrated approach towards the study of scratch damage of polymer", *J. Coat. Technol. Res.* **2**, 361 (2005).
13. M.H. Blee, G.B. Winkelman, A.R. Balkenende, J.M.J. den Toonder, "The effect of friction on scratch adhesion testing: application to a sol-gel

- coating on polypropylene”, *Thin Solid Films* **359**, 1 (2000).
14. R.S. Hadal, R.D.K. Misra, “Scratch deformation behavior of thermoplastic materials with significant differences in ductility”, *Mater. Sci. Eng. A* **398**, 252 (2005).
 15. H. Jiang, G.T. Lim, and J.N. Reddy, J.D. Whitcomb, H.-J. Sue, “Finite element method parametric study on scratch behavior of polymers”, *J. Polym. Sci.: Part B* **45**, 1435 (2007).
 16. R. Browning, G.T. Lim, A. Moyse, L. Sun, and H.-J. Sue, “Effects of slip agent and talc surface-treatment on the scratch behavior of thermoplastic olefins”, *Poly. Eng. Sci.* **46**, 601 (2006).
 17. J. Chu, L. Rumao, and B. Coleman, “Scratch and mar resistance of filled polypropylene materials”, *Poly. Eng. Sci.*, **38**, 1906 (1998).
 18. J. Chu, C. Xiang, H.-J. Sue, and R.D. Hollis, “Scratch resistance of mineral-filled polypropylene materials”, *Poly. Eng. Sci.*, **40**, 944 (2000).
 19. C. Xiang, H.-J. Sue, J. Chu, and B. Coleman, “Scratch behavior and material property relationship in polymers”, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **39**, 47 (2001).
 20. H. Tang and D.C. Martin, “Near-surface deformation under scratches in polypropylene blends, Part I: microscopic characterization of deformation”, *J. Mater. Sci.* **38**, 803-815 (2003).
 21. R. Hadal, A. Dasari, J. Rohmann, and R.D.K. Misra, “Susceptibility to scratch surface damage of wollastonite- and talc-containing polypropylene micrometric composites”, *Mater. Sci. Eng. A*, **380**, 326 (2004).
 22. C. Xiang, H.-J. Sue, J. Chu, and K. Masuda, “Roles of additives in scratch resistance of high crystallinity polypropylene copolymers”, *Poly. Eng. Sci.*, **41**, 23 (2001).
 23. R.D.K. Misra, R. Hadal, and S.J. Duncan, “Surface damage behavior during scratch deformation of mineral reinforced polymer composites”, *Acta Mater.*, **52**, 4363 (2004).
 24. M. Wong, G.T. Lim, Moyse, A.F. Lee, and H.-J. Sue, “Study of surface damage of polypropylene under progressive loading”, *J. Mater. Sci.* **39**, 3293 (2004).
 25. S. L. Zhang, A. H. Tsou, and J. C. M. Li, “Scratching Behavior of Elastomeric Poly(dimethylsiloxane) Coatings”, *J. Polym. Sci.: Part B* **40**, 1531 (2002).
 26. D. W. Nam, B. U. Nam, B. J. Cha, and B. J. Kim, “Preparation of UV-Curable poly-Urethane Modified Acrylate/SiO₂ Hybrid Film Using Sol-Gel Process”, *Polymer(korea)*, **31**, 115 (2007).
 27. H. Jiang, R. Browning, J. Fincher, A. Gasbarro, S. Jones, and H.-J. Sue, “Influence of surface roughness and contact load on friction coefficient and scratch behavior of thermoplastic olefins”, *Applied Surface Sci.* **254**, 4497 (2008).
 28. H. Jiang, G.T. Lim, J.N. Reddy, J.D. Whitcomb, and H.-J. Sue, “Finite element method parametric study on scratch behavior of polymers”, *J. Polym. Sci.: Part B* **45**, 1435 (2007).