

접합 조건에 따른 무정형 동중 고분자 접합면의 접착강도에 관한 연구

정 언 호 · 강 두 환 · 강 호 중[†]

단국대학교 고분자공학과

(1997년 2월 11일 접수)

Autoadhesion Strength of Symmetric Amorphous Interface in Polymer Welding Process

Youn-Ho Jeong, Doo Whan Kang, and Ho-Jong Kang[†]

Department of Polymer Sci. & Eng., Dankook Univ., Seoul 140-714, Korea

(Received February 11, 1997)

요약: 고분자 welding 가공시 무정형 고분자 계면의 autoadhesion 현상을 butt joints 실험을 통하여 가공조건에 따른 접착강도의 변화로서 살펴보았다. 접착온도의 증가에 따라 접착강도가 증가하였으며 이러한 증가는 온도의 의존성을 갖는 주쇄의 계면 확산에 기인함을 알 수 있었다. 접착강도는 접착시간에 $1/4$ 승에 비례하며 접착시간이 증가하여도 더 이상 강도가 증가하지 않는 cohesive strength를 갖음을 알 수 있었으며 이러한 cohesive strength는 접착가공시 냉각조건을 조절함에 따라 증가시킬 수 있음을 확인하였다. 접착압력은 상대적으로 접착시간에 비하여 접착강도에 미치는 영향이 적으며 임계 압력이 존재함을 알 수 있었다. 아울러 분자량이 작을수록 접착강도가 증가되나 이러한 분자량은 최소 entanglement molecular weight 이상 되어야함을 확인하였다.

ABSTRACT: Autoadhesion phenomena in the amorphous polymer interface was investigated by the consideration of welding parameter dependency on autoadhesion strength using butt joint tests. Increasing welding temperature made better molecular diffusion in the interface resulting in the higher autoadhesion strength. Autoadhesion strength had a linear dependency on $t_{1/4}$ (contact time). The cohesive strength which is invariant with the contact time was obtained and it could be controlled by the cooling procedure in the polymer welding. The effect of welding pressure on autoadhesion strength was less than that of contact time since the area of contact at the interface was increased with increasing pressure until full intimated contact was achieved. Above the entanglement molecular weight, the interface with less molecular weight resulted in better autoadhesion strength.

Keywords: autoadhesion strength, polymer interface, butt joint, molecular diffusion.

서 론

고분자의 welding 혹은 crack healing시 발현되는 autoadhesion 현상이란 서로 화학적인 구조가 같은 고분자 표면이 유리전이온도 이상에서 일정한 압력 하에 접촉할 때 일정시간이 경과하면 chain segments가 서로의 계면을 지나 결합하여 이들의 계면

자체가 없어지는 현상을 의미한다.^{1,2} 따라서 autoadhesion은 금속-고분자의 결합과 같이 화학적으로 서로 다른 물질에서의 chemical bonding에³ 의한 adhesion과는 달리 고분자 주쇄의 유리전이온도 이상에서 분자의 free volume의 증가에 따른 자유로운 움직임에 따른 결과이다. 이러한 현상은 계면간의 접촉압력, 접촉시간, 그리고 접촉온도와 밀접한 관계

를 갖으며 고분자의 분자량, 확산성 및 점탄성적인 물성까지도 연관이 있다.

Autoadhesion 현상에서 발견되는 이러한 고분자 주쇄의 움직임은 이론적 및 실험적으로 검증되어 왔다. 이론적으로는 de Gennes와^{4,5} Edward의⁶ reptation 이론, 즉 random-coil chain이 양쪽 끝이 열려진 튜브 내에서 시간이 경과함에 따라 초기 튜브의 위치에서 벗어나 reptation time이 되면 초기의 위치 및 배열을 잊고 새로운 configuration을 형성한다는 이론에 의해 모델화 되어 설명되어 왔다. 이에 대한 실험적인 검증은 주로 고분자 계면의 기계적 강도의 측정으로 수행되어져 왔고 많이 사용되는 방법으로는 compact tension test,⁷⁻⁹ double cantilever beam,⁷⁻¹⁰ wedge cleavage test,¹¹ peel test^{12,13} 등과 같은 mode I 시험방법, tensile fracture 시험과 lap shear와¹⁴ 같은 mode II shear 시험법에 의하여 수행되어져 왔다. Autoadhesion 강도를 측정하기 위한 이러한 실험들은 fracture mechanism에 관한 Griffith 이론에 의하여 fracture energy 혹은 stress intensity factor로 표시될 수 있으며 따라서 이를 이용하여 계면의 microscopic 변형 해석이 가능하다.

이에 반하여 본 연구에서 사용한 butt joint test¹⁵ 방법은 얻어진 계면에서의 tensile strength를 이론적으로 해석할 방법이 없으며 실험상 fracture 현상이 계면에서 발생하지 않을 수도 있다는 문제점에 의하여 상대적으로 등한시 되어왔다.

하지만 실제 welding 및 crack healing 공정 후 이들 접합부위의 tensile strength 값은 정량적으로 매우 중요한 의미를 갖는다. 본 연구에서는 rod형 모양으로 tensile butt joint에 의하여 접합된 폴리스티렌/폴리스티렌 (PS/PS) 및 폴리메틸메타아크릴레이트/폴리메틸메타아크릴레이트 (PMMA/PMMA) 동종고분자의 접합시 발견하는 autoadhesion strength를 측정하고 접촉 방법 및 조건 그리고 고분자의 분자량이 autoadhesion strength에 미치는 영향에 대하여 고찰하여 보았다.

실 험

시료 및 시편제작. 본 연구에서 사용한 무정형 고분자는 미원유화의 polystyrene GP-150과 LG 화학

의 poly(methyl methacrylate) HI835S를 사용하였다. 이들 시료는 rod형 테프론 die를 장착한 Killion사의 25 mm single screw extruder에 의하여 rod형으로 압출하고 이를 선반가공을 통하여 길이 30 mm, 직경 10 mm의 butt joint 시편으로 제작하였다. 가공된 시편은 100 °C의 hot oven 내에서 5 시간 동안 충분히 relaxation시켜 압출 및 선반가공시의 잔류응력을 제거하였다. 또한 PS의 경우 분자량에 따른 autoadhesion strength의 변화를 고찰하기 위해 Aldrich사의 단분산 PS를 toluene에 녹여 10 wt%의 solution을 제조한 후 제작된 시편의 표면에 일정량을 도포하여 80 °C의 vacuum oven내에서 2시간 이상 방치하여 용매를 완전히 제거하여 사용하였다. Table 1에 사용된 PS 및 PMMA의 분자량 및 분자량 분포를 나타내었다.

Autoadhesion Test Cell의 제작. 제작된 시편을 접착시키기 위하여 rod형 시편을 등온 및 등압을 유지시킬 수 있는 test cell을 Fig. 1에서 보는 바와 같이 제작하였다. Test cell의 재료로는 열전도율이 좋은 알루미늄을 사용하였으며 크기는 가로 58 mm, 세로 52 mm, 높이 150 mm였으며 내부 중심부에 제작된 2개의 rod시편을 장착할 수 있도록 깊이 85 mm, 내경 10.2 mm의 공간을 만들고 이를 두 부분으로 분리시켜 시편을 용이하게 test cell에서 분리시킬 수 있도록 제작하였다. 시편의 접착시 온도의 정확한 조절을 위하여 test cell의 양쪽에 heater를 장착하고 thermocouple을 rod pair의 계면 주위에 꽂아 시편의 계면온도를 일정하게 유지시킬 수 있도록 설계하였다.

실험 방법. Fig. 1에서와 같이 제작된 test cell을 영국 Lloyd사의 UTM LR10K에 장착하고 PS의 경우 95-140 °C 그리고 PMMA의 경우 115-125 °C로 접착온도를 설정하였다. 온도가 평형에 도달하면

Table 1. Characteristics of Polymers Used

polymer	$\overline{M}_w (\times 10^{-4})$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	source
PS	2.80	2.4	MTWON Co.
PS	3.0	1.02	Aldrich Chem.
PS	11.0	1.04	Aldrich Chem.
PS	60.0	1.06	Aldrich Chem.
PMMA	12.0	2.0	LG Chem.

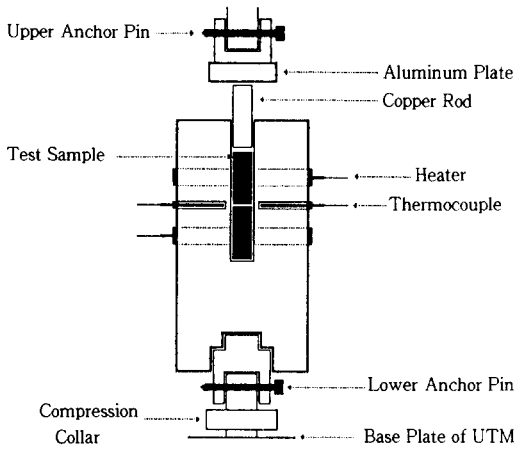
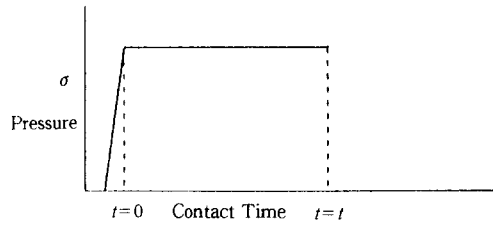


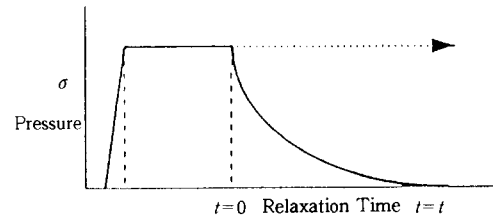
Figure 1. Schematic of autoadhesion strength measurement system.

test cell의 직경과 시편 직경의 여유공간을 최소화하여 압축시 시편의 변형을 최소화시켜 주기 위하여 두 개의 rod시편을 알루미늄 호일로 싸 test cell에 장착하고 직경 10 mm, 길이 45 mm의 copper봉을 test cell에 삽입하여 분당 30 mm/min 속도로 이를 압축하여 PS의 경우 20-35 MPa, PMMA의 경우 13-25 MPa의 평형압력에 도달하면 이를 유지하면서 Fig. 2에서와 같이 일정시간 동안 압축하여 시편을 접합시켰다. 시편의 냉각방법에 따른 autoadhesion strength의 변화를 살펴보기 위하여 압력을 제거 후 시편을 test cell에서 꺼내어 급냉시키는 방법과 test cell 안에서 서서히 온도를 낮추어 Fig. 2b에서와 같이 열 수축에 의하여 압력이 감소하도록 시편을 서냉시키는 방법을 사용하였다.

얻어진 접합 rod형 시편의 접착강도 측정방법인 butt joints test에 의하여 인장강도시험법 ASTM D2095-72에 의거하여 10 mm/min의 속도로 tensile test하여 autoadhesion strength를 구하였다. 시험결과와 오차를 최소한 줄이기 위하여 반복실험을 통하여 data의 정확성 및 반복성을 확인하였다. 파단시 발현하는 계면의 파단 메커니즘을 확인하기 위하여 파단면의 표면분석을 JSM-5200 주사 전자현미경을 사용하여 수행하였다.



(a)



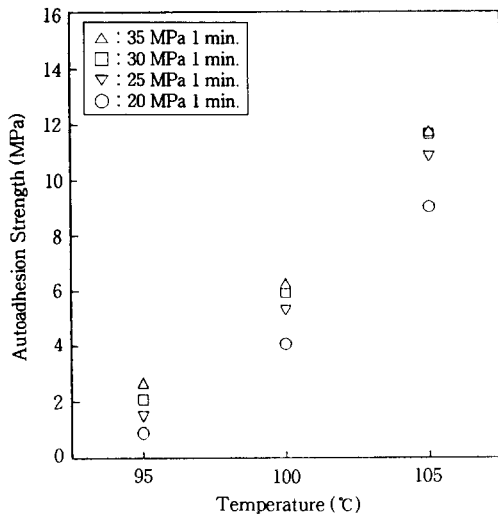
(b)

Figure 2. Schematic of compression welding method. (a) Contact time as processing parameter and (b) relaxation time as processing parameter.

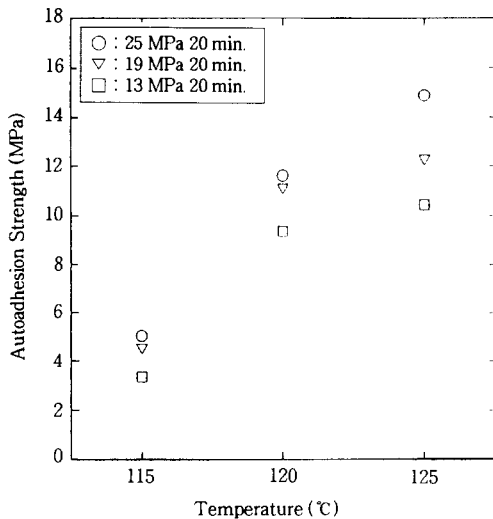
결과 및 고찰

접착온도가 Autoadhesion Strength에 미치는 영향. Fig. 3a는 PS-PS계의 접촉온도에 따른 autoadhesion strength의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 compression시 접촉계면의 온도가 증가함에 따라 접착강도가 큰 폭으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 polystyrene이 유리전이온도 부근 이상에서 free volume의 증가에 따른 주쇄의 유연성이 증가되어 계면에서의 주쇄의 interpenetration의 증가에 따른 결과이다. Wool은^{8,9,11} 고분자의 chain entanglement density가 고분자-고분자 계면에서 bulk's entanglement density와 같은 영향을 미친다는 가정 하에 de Gennes의 reptation 이론을 고분자-고분자 계면에서의 고분자의 움직임에 대한 적용으로 확장하였고 그 결과 식 (1)과 같이 autoadhesion strength는 interpenetration length (l)의 제곱근에 비례하며 또한 interpenetration depth (X)에 비례함을 이론적 및 실험적으로 보였다.

$$\text{Autoadhesion strength} \approx \langle l^2 \rangle^{1/2} \approx \langle X^2 \rangle \quad (1)$$



(a)



(b)

Figure 3. Effects of welding temperatures on autoadhesion strength for (a) PS/PS interface and (b) PMMA/PMMA interface.

따라서 접착온도의 증가가 계면에서의 chain의 interpenetration을 증가시키므로 그 결과 autoadhesion strength의 증가는 필연적이다. 또한 같은 관점에서 온도가 높을수록 압력의 변화에 따른 autoadhesion strength의 변화의 폭이 심함을 알 수 있다. Fig. 3b는 PMMA-PMMA계의 결과이며 PS-

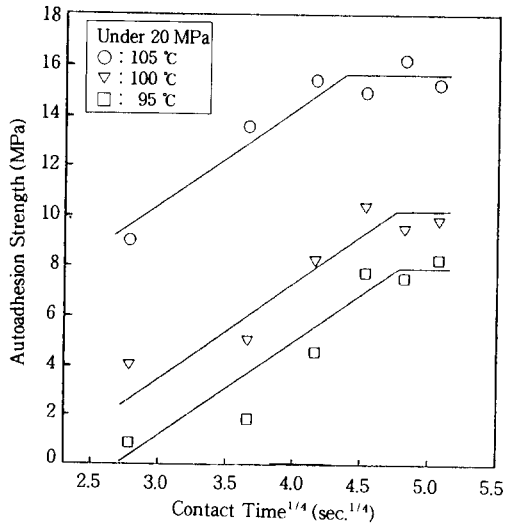
PS계와 유사한 경향을 보여준다.

접착시간이 Autoadhesion Strength에 미치는 영향. Fig. 4a와 4b에 PS-PS와 PMMA-PMMA계의 접착시간과 autoadhesion strength의 상관관계를 접착시간의 1/4승으로 도시하였다. 보는 바와 같이 접착시간에 관계없이 고온에서 높은 접착강도를 보임을 알 수 있었으며 접착시간이 증가할수록 autoadhesion strength는 선형적으로 증가하며 일정시간이 지나면 더 이상 autoadhesion strength가 증가하지 않는 평형상태 즉 cohesive strength에 도달함을 알 수 있다. 이러한 결과는 Wool과 Jud가 실험 및 이론적인 고찰을 통하여 strain energy approach에 의한 접착강도가 접착시간에 1/4승에 비례함과 잘 일치하는 결과임을 알 수 있다. 또한 같은 접합조건 하에서 penetration될 수 있는 chain length는 그 한계가 있음을 확인할 수 있다. 일반적으로 접착온도가 높을수록 짧은 시간 내에 cohesive strength를 얻을 수 있으며 Fig. 4b의 PMMA-PMMA계에서 알 수 있듯이 낮은 온도의 경우 충분치 못한 접착시간에 의하여 cohesive strength를 얻지 못함을 알 수 있다. 궁극적으로 이러한 cohesive strength는 접합 조건에 관계없이 일정한 값을 가져야 한다. 그러한 본 실험에서는 접합온도와 시간을 증가시켜도 서로 다른 값을 갖음을 알 수 있다. 이는 고분자 welding시 성형체의 형상을 유지시키기 위하여 접합온도를 유리전이온도 근처로 사용했기 때문에 주쇄의 유연성이 상대적으로 낮아 접합시간을 증가시켜도 주쇄가 계면을 통과하는 정도에 한계가 있어 일정한 cohesive strength에 도달하지 못함을 의미한다.

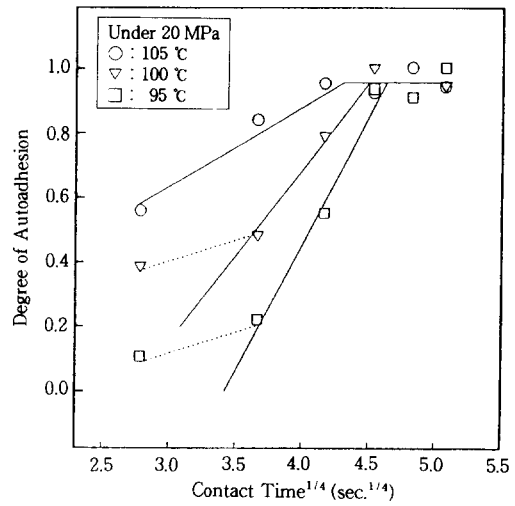
접합온도와 시간에 따른 접착강도에 대한 영향을 동시에 살펴보기 위해서는 time-temperature superposition을 적용시켜야 하나 본 연구에서 사용한 접합 온도 및 tensile test의 온도가 유리전이온도 이하이므로 이를 적용할 수 없었다. 따라서 접착강도를 식 (2)와 같이 cohesive strength와 각 접착시간에 있어서 autoadhesion strength의 비 (D_{AU})로 나타내었다.

$$D_{AU} = A_u(t_c, T)/A_u(t_{oor}, T) \quad (2)$$

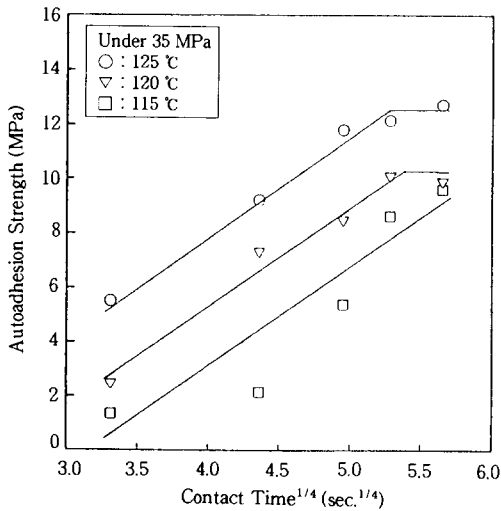
따라서 Fig. 4를 다시 도시하면 Fig. 5와 Fig. 6으로 나타낼 수 있고 접착시간과 D_{AU} 의 관계를 수식으로



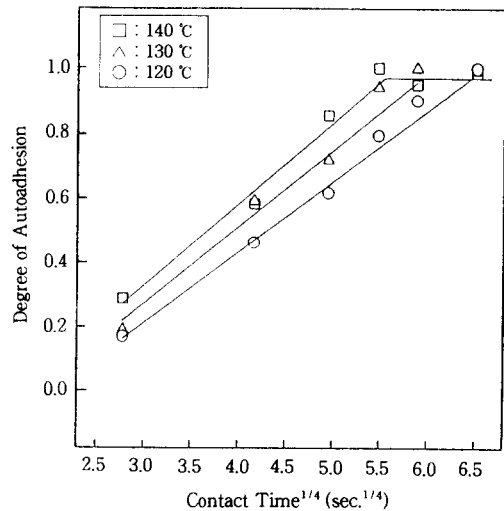
(a)



(a)



(b)



(b)

Figure 4. Autoadhesion strength versus fourth root of contact time for welding data of (a) PS/PS interface and (b) PMMA/PMMA interface.

로 표시하면 식 (3)과 같이 표시할 수 있다.

$$D_{Au} = D_{Au0} + k(T) t_c^{1/4} \quad (3)$$

여기서 D_{Au0} 는 접촉시간이 0인 경우 autoadhesion strength값이며 $k(T)$ 는 autoadhesion strength의

Figure 5. Plot of degree of autoadhesion versus fourth root of contact time for PS/PS interface (a) near glass transition temperatures and (b) above glass transition temperatures.

비의 온도 의존상수이다. Fig. 5a에서 알 수 있듯이 유리전이온도 근처에서의 접착강도는 짧은 접촉시간의 경우 선형적이지 못함을 보이고 있으며 D_{Au0} 또한 0을 갖지 못함을 알 수 있다. 이는 접촉초기 낮은 온도에서 접촉시간이 증가하여도 접촉강도가 증가하

지 않기 때문이다. 이는 접촉면의 접촉강도의 증가는 고분자 주쇄가 계면에 충분히 wetting되어져야 발현할 수 있으며 따라서 유리전이온도 근방의 낮은 온도에서 고분자의 유연성이 떨어져 wetting 시간이 높은 온도에 비하여 더 필요함에 기인한다. 물론 이러한 wetting 문제는 계면의 표면조도와도 밀접한 관계를 갖고 있으나 본 실험에서는 같은 표면조도에서의 접촉온도에 따른 영향만을 고려하였다. Fig. 6의 PMMA-PMMA의 경우도 이러한 wetting 문제에 의한 비선형적인 관계를 확인할 수 있었다. 반면 Fig. 5b에서 보는 바와 같이 고온의 경우에는 접촉시간에 관계없이 선형적인 관계를 갖음을 알 수 있다. 이 경우 Jud는 실험적으로 주쇄의 거시적 확산계수 (D)가 접촉강도와 접촉시간의 $1/4$ 승간의 slope에 비례함을 발견하였고 이를 Arrhenius식에 의하여 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$D(T) = D_0 \exp(-E_a/kT) \quad (4)$$

여기서 E_a 는 activation energy, k 는 Boltzman 상수 그리고 T 는 절대온도를 의미한다. 따라서 위의 온도 의존상수 $k(T)$ 는 확산계수와 비례함으로 아래와 같이 표시할 수 있다.

$$k(T) = k_0 \exp(-E_a/kT) \quad (5)$$

Fig. 7은 PS-PS계의 고온실험의 경우 얻은 $k(T)$ 값을 로그-로그 plot 상에서 $1/T$ 로 도시한 그림이다. 그 결과 기울기와 절편으로부터 $k_0=2.44$, $E_a=8.215 \times 10^{-3}$ Joules를 얻을 수 있었다. 이러한 실험적 결과는 고온접착시 시간에 따른 degree of autoadhesion 값을 예측할 수 있으리라 생각된다.

Relaxation 시간이 Autoadhesion Strength에 미치는 영향. Fig. 8은 Fig. 2b에서와 같은 방법으로 cohesive strength가 얻어지는 접촉시간 후 접촉온도를 서서히 낮추어 얻은 시편의 접착강도를 측정한 결과이다. 이 경우 계면이 접착된 시편은 냉각됨에 따라 수축에 의하여 가해진 압력이 서서히 감소하며 상대적으로 또한 주쇄가 충분히 relax될 수 있는 시간적인 여유를 갖음에 따라 계면을 통과한 주쇄들이 entanglement할 수 있으며 이와 함께 압력에 의하여

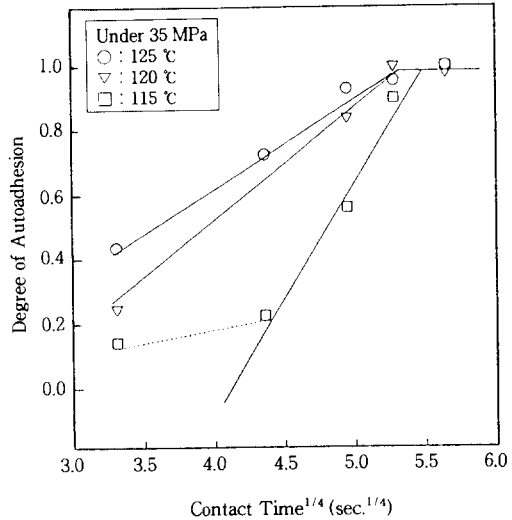


Figure 6. Plot of degree of autoadhesion versus fourth root of contact time for PMMA/PMMA interface near glass transition temperatures.

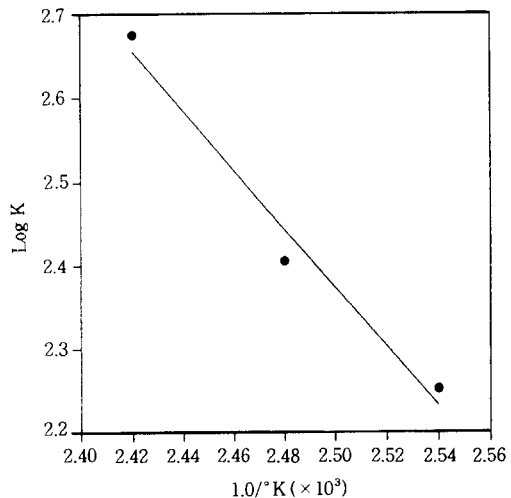


Figure 7. Determination of Arrhenius constant for welding temperature dependency.

가해진 계면의 잔류응력이 제거될 수 있을 것으로 사료된다. 따라서 접착시 얻어진 cohesive strength보다 높은 접착강도를 얻을 수 있었다. 하지만 이러한 접착강도의 증가는 Fig. 8에서 보는 바와 같이 일정 시간 이후에는 relaxation 시간을 증가하여도 더 이상 증가하지 않음을 알 수 있다. 이러한 결과로 미루

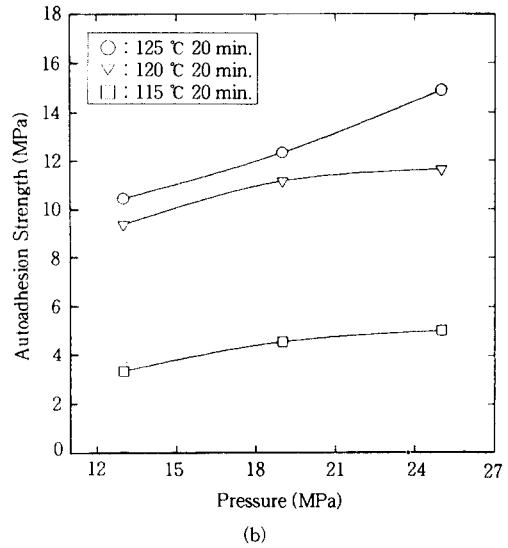
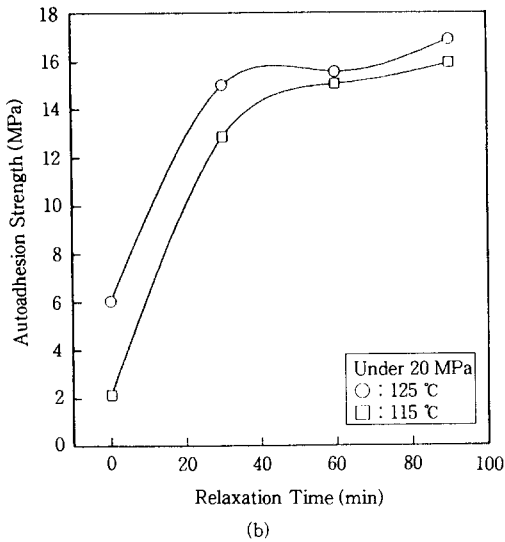
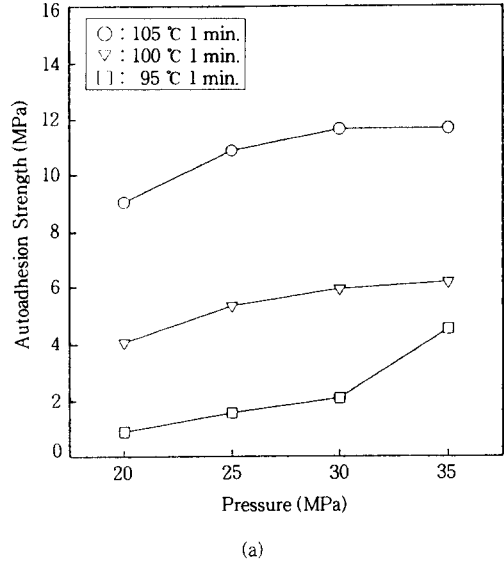
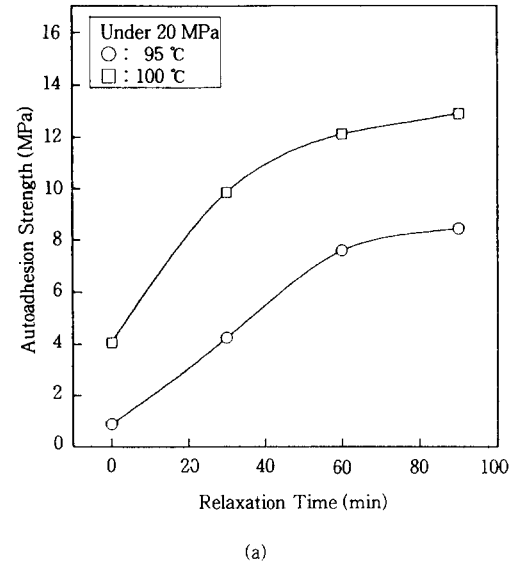


Figure 8. Effects of the relaxation time on autoadhesion strength in (a) PS/PS interface and (b) PMMA/PMMA interface.

여 보아 고분자 welding 가공시 접착후 냉각시간을 조절함에 의하여 보다 높은 접착강도를 얻을 수 있음을 확인하였다.

접착압력이 Autoadhesion Strength에 미치는 영향. Fig. 9는 각각 PS-PS, PMMA-PMMA계의 compression시의 압력변화에 따른 결과로서 접촉면의 압력이 autoadhesion strength의 증가에 미

Figure 9. Effects of welding pressure on autoadhesion strength in (a) PS/PS interface and (b) PMMA/PMMA interface.

치는 영향은 온도에 비하여 그리 크지 않음을 볼 수 있으며 압력을 증가시켜도 접착강도가 증가하지 않는 임계 압력이 존재함을 알 수 있다. 이러한 결과는 Wool과^{8,10} Voyutskii에서¹ 언급된 것과 같이 두 계면의 완전한 밀착(fully contact)을 위한 promotor로서 최소한의 압력이 요구되며 그 이상의 압력은 접착력 증가에 큰 영향을 미치지 않음을 보여준다.

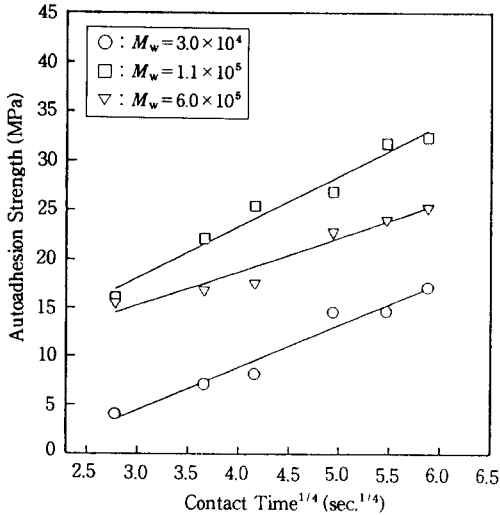
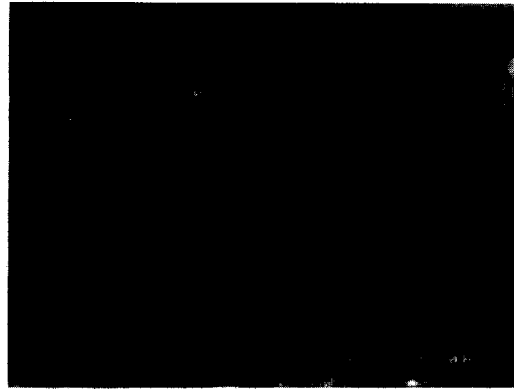
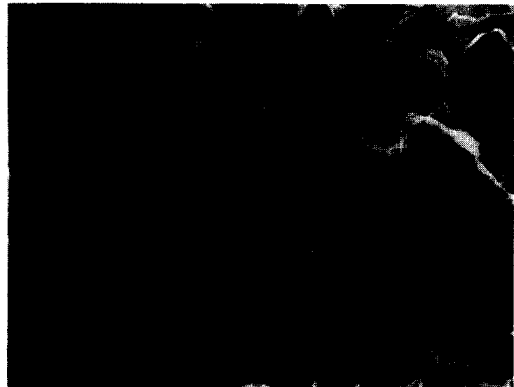


Figure 10. Autoadhesion strength versus fourth root of contact time for PS/PS interface for different molecular weight.

분자량이 Autoadhesion Strength에 미치는 영향. Fig. 10은 PS-PS계에서 분자량이 접착강도에 미치는 영향을 보여주고 있다. 분자량의 영향을 살펴보기 위해 계면에는 monodisperse standard sample을 적용하여 110 °C, 5 MPa에서의 접착실험 결과이다. 실험에 적용한 접촉시간의 scale내에서 분자량 6.0×10^5 보다 1.1×10^5 의 시료가 더 높은 접착강도를 나타내고 있다. 이러한 결과는 분자량이 chain의 확산성에 반비례하는 이론적 근거로 보아 고분자량에 의한 주쇄의 mobility가 저분자량에 비해 상대적으로 느려 같은 접촉시간 동안 contact area의 단위면적당, 계면에서 entangled되는 분자수가 적기 때문으로 해석할 수 있다. 반면에 3.0×10^4 의 경우, 가장 낮은 접착강도를 보이며 이는 polystyrene의 M_c , 즉 entanglement molecular weight가 대략 35000 이상인 점에 비추어 볼 때 계면에 존재하는 단분산 고분자가 self diffusion에 의해 서로 entangled되지 못하고 인장시험시에 chain이 뽑혀 나오는(chain pullout) 현상이 발생하는 것으로 생각된다. 따라서 이러한 실험결과는 동중고분자간의 autoadhesion시 M_c 이상의 분자량이 되어야 계면을 교차하는 분자간에 entanglement가 일어나 접착강도를 증가시킬 수 있음을 보여준다. 이러한 접착강도의 차이는 주사 전자현



(a)



(b)

Figure 11. SEM micrographs of polystyrene fracture surfaces with different molecular weight. (a) $M_w = 1.1 \times 10^5$ and (b) $M_w = 3.0 \times 10^4$.

미경 사진에서도 입증된다. Fig. 11(a)와 (b)는 각각 entanglement molecular weight를 기준으로 하여 그 위와 아래의 분자량을 갖는 두 계면을 각각 autoadhesion시킨 후의 파괴된 계면의 표면상태를 보여주고 있다. (a)에서 보이는 계면의 파괴된 입자는 저분자량을 처리한 (b)의 파괴된 입자에 비해 훨씬 큰 것을 알 수 있다. 따라서 entanglement molecular weight 이하의 분자량에서는 분자량이 감소하여도 접착강도가 증가하지 않음을 단적으로 보여주고 있다.

결 론

PS-PS, PMMA-PMMA의 무정형 계면의 butt

joints 접착시 계면의 접촉온도, 압력, 시간, 분자량 등과 같은 가공변수에 따른 접착강도의 변화를 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Autoadhesion strength는 계면의 온도가 증가함에 따라 큰 폭으로 증가하였고 유리전이온도 이상에서 autoadhesion strength는 접촉시간의 1/4승에 비례하며 접착강도가 cohesive strength 이상되면 더이상 접착강도의 증가가 일어나지 않음을 확인하였다. 이는 온도의 의존성을 갖는 주쇄의 확산계수와 밀접한 관계를 갖고 있음을 알 수 있었다

2. 접착시 발현되는 cohesive strength는 welding시 냉각조건의 조절 즉 고분자 주쇄의 relaxation에 의하여 증가될 수 있음을 확인하였다.

3. 동종계면의 접합시 계면이 완전히 밀착될 수 있는 최소한의 압력이 요구되며 그 이상의 압력은 계면의 접착강도에 큰 영향을 미치지 못함을 알았다.

4. 분자량이 적을수록 접착강도가 증가함을 알 수 있으며 이러한 접착력의 분자량에 대한 의존성은 분자쇄가 entanglement될 수 있는 임계 분자량 이상되었을 경우 적용됨을 알 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 1994년도 학술진흥재단 공모과제 (과제번호 : 01 E 0687)의 연구지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S. S. Voyutskii, "Autohesion and Adhesion of High Polymer", vol. 4, Polymer Review, Interscience Publishers, New York, 1963.
2. R. P. Wool, *J. Polym. Sci., Polym. Letters*, **20**, 7 (1982).
3. L. Pauling, "The Nature of Chemical Bonding", Cornell University Press, New York, 1960.
4. P. G. de Gennes, *J. Chem. Phys.*, **55**, 572 (1971).
5. P. G. de Gennes, *Physic Today*, June, 33 (1983).
6. S. F. Edward, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **92**, 9 (1967).
7. K. Jud, H. H. Kausch, and J. G. Williams, *J. Mat. Sci.*, **16**, 204 (1981).
8. R. P. Wool and K. M. O'Connor, *J. Appl. Phys.*, **52**, 5953 (1981).
9. R. P. Wool, *Rubber Chem. Tech.*, **57**, 307 (1983).
10. R. P. Wool, B. L. Yuan, and O. J. McGarel, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 1340 (1989).
11. K. M. O. Connor and R. P. Wool, *Bull. APS*, **30**, 389 (1985).
12. G. R. Hamed and C. H. Shieh, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **21**, 1415 (1983).
13. R. J. Chang, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **19**, 1619 (1981).
14. D. B. Kline and R. P. Wool, *Polym. Eng. Sci.*, **28**, 52 (1988).
15. ASTM Glossary of ASTM Definition, 2nd Ed., Amerecian Society of Testing and Materials, Philadelphia, 1973.