

## 복합재료 기지재용 무정형 PEEK 필름의 Self-Bonding에 따르는 계면 미세 조직 연구

조 범 래

계명대학교 공과대학 재료공학과

### Microstructural Study of Self-Bonded Interface in Amorphous PEEK Matrix Resin for High Performance Composites

Bum-Rae Cho

Department of Materials Engineering, Keimyung University, Taegu 704-701

(1998년 2월 19일 받음, 1998년 3월 11일 최종수정본 받음)

초 록 무정형 PEEK 필름의 self-bonding 공정 시에 일어나는 결정화 현상이 접합 면에서 개발되어지는 self-bonding 강도에 미치는 영향을 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 고찰하였다. 무정형 PEEK 필름의 결정화 현상은 접합 시의 공정변수에 따라 변화하며, self-bonding 공정 동안 접합 면을 가로질러 PEEK의 결정들이 성장함에 따라 접합이 일어남을 알 수 있었다. 접합은도가 높을수록 접합 면을 가로지르는 결정들의 성장 정도가 낮은 온도에서 접합시켰을 때의 경우보다 훨씬 커서 결과적으로 높은 self-bonding 강도를 보였다. 각각의 시편들을 전단 파괴시킨 후 행한 파단면 관찰에서는 self-bonding 강도가 점차 높아짐에 따라 더욱 조밀한 물결무늬 파면과 dimple 형태와 유사한 파면 형상들이 관찰되는 것으로 보아 접합공정 시 접합 면을 가로지르는 PEEK 결정들의 성장 정도가 self-bonding 강도에 크다면 영향을 미친다고 판단되었다.

**Abstract** Scanning Electron Microscopy was applied to describe the internal feature of the bond area and to investigate the fractured bond area of the self-bonded amorphous PEEK specimens. SEM analysis revealed that amorphous PEEK films are self-bonded by crystalline growth after diffusion and entanglement of the polymer chains across the interface. The crystalline growth rate across the interface is much higher at higher temperatures, leading to a higher self-bonding strength. The fracture surface observation also supports the above result. The PEEK specimens showing the higher self-bonding strengths exhibit much denser striations and deeper dimple-like patterns in the fracture surface, arising from much more crystalline across the interface.

### 1. 서 론

현대 산업 사회의 고도 성장과 함께 지금까지 사용되던 구조물들의 경량화에 의한 에너지 효율의 극대화를 위하여 새로운 개념의 신소재 개발에 많은 관심이 집중되고 있다. 이에 따라 열가소성 수지를 이용한 세라믹스 강화 복합체의 제조 방법과 응용 분야에도 많은 연구가 진행되고 있으며, 그 중 세라믹스 강화 복합체의 제조 시 기지재로 사용되는 열가소성 수지의 접합에 관한 연구가 중요한 몫을 차지하여 이에 관한 다수의 연구 결과가 발표되고 있다.<sup>1-4)</sup> 현재 항공기를 포함하는 여러 구조물들의 접합 방법으로 많이 사용되고 있는 리벳 접합은 내, 외적 응력 변화에 의하여 크랙이 발생할 때 접합을 위하여 만들어진 리벳 홀(hole)이 크랙 발생 지점으로 작용하는 단점을 안고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 구조물의 접합 시 홀을 만들지 않고 접합시키는 방법의 개발이 시급하다고 할 수 있다. 지금까지 소개된 선진 고온 열가소성 수지(advanced high temperature thermoplastic resins)들 중 세라믹스 강화 복합재료의 기지재로서 각광 받고 있는 poly(ether ether ketone)

[PEEK]는 그 유리 전이 온도(143℃)와 용융점(335℃) 사이의 온도에서 어떠한 접착제의 사용 없이 단지 시간의 함수로서 self-bonding이 이루어지는 가능성이 제기되고 있다. 이러한 PEEK의 self-bonding 현상은 접합 시 접합 계면을 통한 PEEK 체인들의 상호 확산과 뒤엉킴 후에 일어나는 결정화 현상으로 설명될 수 있으며, PEEK의 결정화 정도는 self-bonding 시의 접합 공정 변수(시간, 온도, 압력)와 밀접한 관계가 있다고 보고하고 있다.<sup>5-9)</sup>

따라서 본 연구에서는 주사전자현미경을 이용하여 PEEK 필름의 self-bonding 공정 시 공정 변수 변화에 따라 접합 계면에서 일어나는 PEEK 결정들의 형상 변화를 관찰하고, 또한 각각의 접합조건에서 self-bonding된 PEEK 시편들을 전단 파괴시킨 후 파단면 관찰을 행하여 self-bonding 강도가 증가함에 따라 변화하는 파면 형상을 관찰함으로써 PEEK의 self-bonding 과정을 고찰하고자 하였다.

### 2. 실험 방법

실험에 사용된 무정형 PEEK 필름은 영국 ICI사에서 공급되는 두께 20 mils의 Stabar K200이었다. 실험을 위하

여 무정형 PEEK 필름을 적절한 크기로 사이징 후 single lap-shear joint 시편으로 제작하고,<sup>10)</sup> 제작된 시편들을 원하는 접합 온도까지 이미 예열된 몰드 속에 장입하여 일정 압력 하에서 원하는 접합 시간이 경과 후 몰드 속에서 상온까지 천천히 냉각시켜 self-bonding 시켰다. 접합 온도 구간은 무정형 PEEK 필름의 유리 전이 온도( $T_g=143^\circ\text{C}$ ) 이후부터 cold crystallization이 일어나기 전까지의 영역 (Region I), 결정화가 활발히 진행되는 cold crystallization 영역 (Region II), 그리고 cold crystallization 이후부터 용융점( $T_m=335^\circ\text{C}$ )까지의 영역 (Region III)의 3영역으로 구분하고 각 영역에서 적절한 접합 온도를 선택하였다. 선택된 각각의 접합 온도에서 20분에서 10시간까지 접합 시간을 변화시켰으며, 접합 공정 동안의 압력은 17 psi로 일정하게 유지시켰다. 각 접합 조건에서의 self-bonding 강도는 self-bonding된 시편들을 상온에서 Instron을 사용하여 전단 파괴 시험 (shear fracture test)을 행하여 얻어진 전단 응력 (shear stress)으로 표시하였다.

전단 파괴 시험 후 얻어진 결과를 토대로 하여 접합 온도와 시간에 따라 변화하는 self-bonding 강도 값에 있어 현격한 차이를 나타내는 접합 조건을 선택하여 self-bonding 강도가 증가함에 따라 변화하는 접합 면에서의 미세 조직 변화를 Hitachi S-400 주사 전자 현미경을 이용하여 관찰하였다. 이를 위하여 선택된 조건에서 접합된 시편들을 그림 1의 형태로 절단하여 마운팅 후 일차적으로 사포를 이용하여 거친 연마를 행하였고 마지막 단계로  $0.3\mu\text{m}$  알루미나 분말을 이용하여 연마하였다. 연마 후 주사 전자 현미경 하에서 PEEK 결정들의 분포 및 형태 변화 관찰을 위하여 시편들을 Olley 등이 제시한 Permanganic etching solution 법에 의하여 적절하게 에칭하고 관찰 면을 얇게 금으로 코팅하였다.<sup>11,12)</sup> 또한 접합 조건 변화에 따라 변화하는 접합 면에서의 미세 조직 변화와 self-bonding 강도와의 관계를 규명하기 위하여 전단 파괴 시험 후 파단된 시편들의 파단

면을 주사 전자 현미경을 이용하여 관찰하였다.

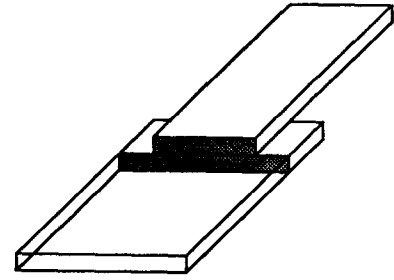


Fig. 1. Specific area of the specimen observed by SEM.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 Self-Bonding 강도

접합 조건 변화에 따르는 self-bonding 강도 변화는 전보에서와 같이,<sup>13)</sup> 10시간의 접합 시간의 경우에 있어 접합 온도가  $150^\circ\text{C}$ 에서  $270^\circ\text{C}$ 로 증가함에 따라 self-bonding 강도는 77.6 psi에서 1702.3 psi로 증가하였으며, 또한 각각의 접합 온도에서 self-bonding 강도의 증가 정도에는 차이가 있지만 접합 시간이 길어짐에 따라 증가함을 알 수 있다 (표 1). 그러나  $300^\circ\text{C}$ 에서 접합된 시편들의 경우 접합 시간에 관계없이 3000 psi 이상의 매우 높은 self-bonding 강도를 보여 주었으나, 이들 시편 모두 Instron을 이용한 전단 파괴 시험 시, 전단 변형에 의한 파괴가 일어나기 전에 시편들의 overlap된 부분의 끝에서 인장 파괴가 일어나 이 온도에서 접합된 PEEK 시편의 실제 self-bonding 강도값은 측정이 불가능하였다. 이 사실로 미루어 보아  $300^\circ\text{C}$ 에서의 실제 self-bonding 강도는 3000 psi 보다 훨씬 높은 모재의 강도 값과 거의 일치하는 값을 가진다고 판단되었다.

#### 3.2 PEEK 접합 면의 미세구조 관찰

일반적으로 무정형 PEEK의 결정화 현상은 결정화 조건에 따라 변화하여 약 35% 정도까지 결정화가 일어난다고

Table 1. Self-bonding strength at various bonding conditions (psi). (under a constant pressure of 17 psi)

Region	Temp. ( $^\circ\text{C}$ )	Time				
		20 min	1 hr	3.5 hrs	7 hrs	10 hrs
I	150	51.2	61.8	70.8	77.5	77.6
	160	50.1	62.1	71.2	76.9	78.0
II	175	60.3	78.5	89.4	91.8	102.5
III	200	98.3	127.4	165.0	203.8	225.8
	250	344.0	440.5	598.7	721.0	790.0
	270	730.5 <sup>a</sup>	960.3 <sup>a</sup>	1298.5 <sup>a</sup>	1550.6 <sup>a</sup>	1702.3 <sup>a</sup>
	300	2988.5 <sup>b</sup>	3280.2 <sup>b</sup>	3344.0 <sup>b</sup>	3392.8 <sup>b</sup>	3384.3 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> the bonding area of the specimen was half of the original.

<sup>b</sup> the bonding area of the specimen was half of the original and it fractured at the edge of the overlap.

알려져 있으며, Seferis 등은 결정화 온도가 높아질수록, 일정온도에서 유지 시간이 길어질수록 결정화도가 커진다고 보고하고 있다.<sup>14,15)</sup> 결정화가 일어난 PEEK에 있어 결정들의 형상은 그림 2와 같은 구정 구조 (spherulite structure) 형태를 보이며, Blundell 등은 실험을 통하여 PEEK

의 결정들이 결정화가 일어나는 동안 구정 구조 형태로 변화하는 과정을 제시하였다.<sup>15)</sup> 본 실험에서의 SEM 관찰을 통하여 접합 조건 변화에 따라 접합 면에서 일어나는 PEEK 결정들의 형상과 분포 상태 변화는 결과적으로 self-bonding 강도 변화와 밀접한 관계가 있다고 판단되었으

며, PEEK 결정들의 형상은 접합 온도가 높아질수록 더욱 선명한 구정 구조 형상을 보여 주었다.

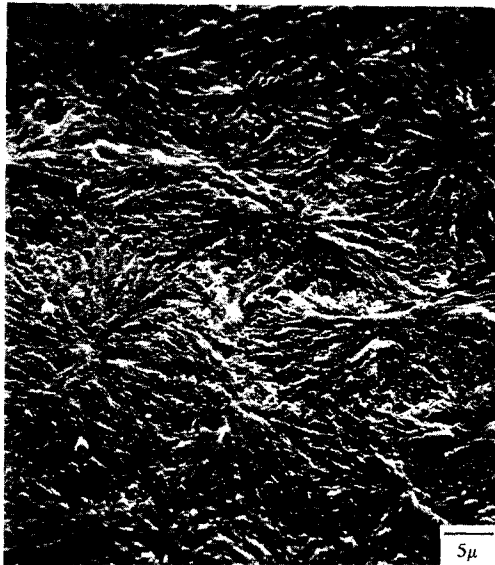


Fig. 2. General spherulitic patterns in a PEEK specimen

### 3.2.1 접합 면에서의 PEEK 결정 형상과 Self-Bonding 강도와의 관계

무정형 PEEK 필름의 self-bonding 현상을 고찰하는데 있어 완전한 접합이 이루어지기 위해서는 두 개의 서로 다른 PEEK 필름 사이에 존재하는 접합 경계면이 접합 후에는 완전히 사라져야 한다. 따라서 본 실험에서는 접합 후 두 개의 PEEK 필름 사이에 존재하는 접합 경계면의 존재 유무를 완전한 접합 조건의 판단 기준으로 삼았다.

각각의 접합 조건에서 self-bonding 후 SEM 관찰을 위하여 선택된 시편들을 에칭하지 않은 상태에서 광학 현미경으로 관찰하였을 때 모든 조건에서 접합 경계면은 관찰되지 않았으나 에칭 후 SEM 관찰을 하였을 때 낮은 self-bonding 강도 값을 보인 접합 조건에서 접합된 시편들의 경우에는 선명한 접합 경계면이 다시 관찰되었고, 접합 온도가 높아질수록, 접합 시간이 길어질수록 접합 경계면이 점점 사라지는 것을 관찰할 수 있었다. 이와 같은 사실로 미루어 낮은 self-bonding 강도 값을 가지는 시편의 경우에는 접합 경계면이 모재보다 약한 결합을 하고 있어 에칭시 모재 부분보다 더욱 쉽게 에칭되었다고 해석되었다.

그림 3은 접합 온도 160°C에서 1시간 동안 self-bonding시킨 시편에 있어 접합 경계면 부근에서의 SEM 사진으로 그림에서 보는 바와 같이 에칭에 의하여 접합 경계면이 선명하게 나타나 있으며, 개발된 PEEK 결정들이 아직까지 완전한 구정 구조로 성장하지 않았으며 또한 접합 경계면을 가로질러 성장한 증거는 관찰되지 않았다. 그림 4는 그림 3의 경우보다 조금 더 높은 175°C에서 10시간 동안 self-bonding시켰을 때 나타나는 접합 경계면 부근에서의 SEM 사진을 보여 주고 있다. 선명한 접합 경계면을 중심으로 양쪽에서 구정 구조를 보이는 PEEK 결정들이 관찰되고 있으나 그림 3의 경우와 마찬가지로 아직까지 접합 경

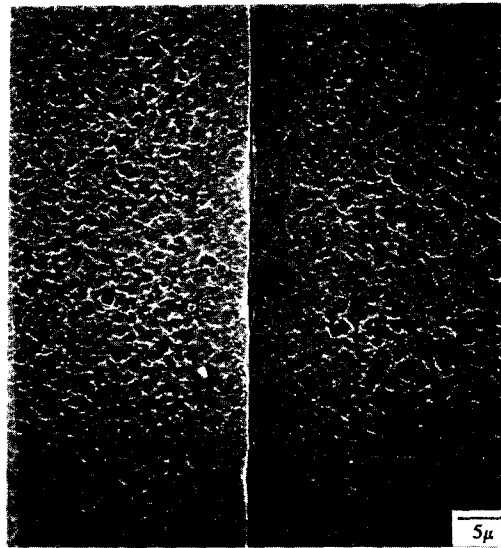


Fig. 3. Microstructure around the interface of a specimen bonded at 160°C for 1 hour under the pressure of 17 psi

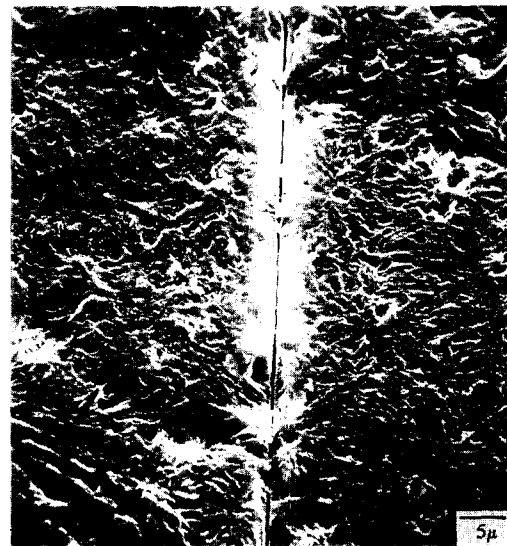


Fig. 4. Microstructure around the interface of a specimen bonded at 175°C for 10 hours under the pressure of 17 psi

계면을 가로질러 성장한 결정들은 관찰되지 않았다. 그러나 높은 접합 온도 영역 III에서 self-bonding된 시편들의 경우에는 낮은 온도 영역 I과 II에서 접합된 시편들의 경우와는 다른 양상을 보여 주고 있다. 그림 5는 250°C에서 1시간 동안 self-bonding시킨 시편의 접합 경계면 부근의 사진으로 그림 3과 그림 4의 경우에서와 같이 에칭 후 여전히 접합 경계면이 관찰되고 있으나, 이전의 두 그림의 경우와는 달리 매우 희미하고 선명하지 않은 경계면으로 나타나고 더욱 발달된 구정 구조를 보이고 있음을 알 수 있다. 그림 5와 같은 250°C의 접합 온도에서 접합되었으나 접합 시간을 길게 하여 10시간 동안 self-bonding시킨 시편의 접합 경계면은 그림 6에서 보여 주고 있다. 그림에서의 위 부분은 접합 경계면 부근 미세 조직을 관찰한 것이며 사진의 아래 부분은 위 부분에서의 흰색 사각형 부분을 고배율로 확대하여 관찰한 것으로서 그림 중앙에 위치하고 있는

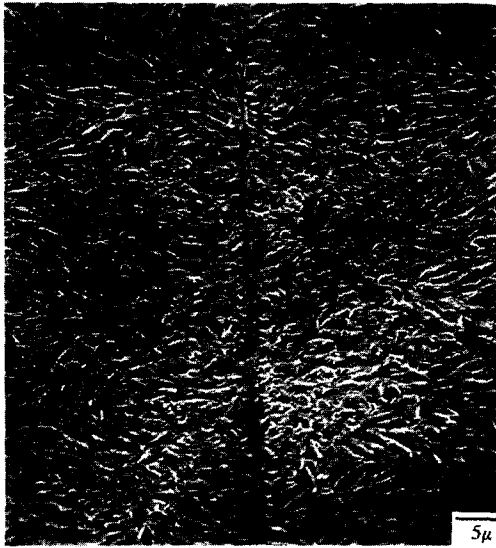


Fig. 5. Microstructure around the interface of a specimen bonded at 250°C for 1 hour under the pressure of 17 psi

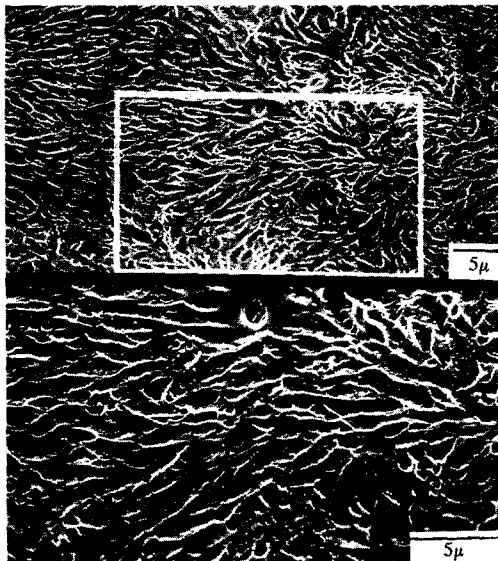


Fig. 6. Microstructure around the interface of a specimen bonded at 250°C for 10 hours under the pressure of 17 psi

작은 홀은 접합 시 접합 면에 존재하였던 작은 먼지 등과 같은 불순물에 의하여 생겨난 것으로 판단되어 이 부분이 접합 전의 접합 경계면으로 추정되었다. 그림에서 보는 바와 같이 접합 경계면은 전혀 관찰되지 않으며 수많은 구정 구조 형태를 보이는 PEEK 결정들의 가지들이 접합 경계면을 가로질러 서로 엉켜 성장하였음을 알 수 있다. 그림 7은 270°C에서 1시간 동안 self-bonding시킨 시편으로 접합 경계면은 거의 관찰할 수 없었으나 극히 일부에서 그림에서 보는 바와 같이 접합 경계면이 관찰되었다. 그림에서처럼 접합 경계면 주위에 잘 발달된 구정 구조를 가지는 PEEK 결정들의 가지들이 접합 경계면을 가로질러 성장하고 있음을 알 수 있으며, 가지 사이사이에서 접합이 완전하지 못한 경계면이 관찰되고 있다. 그림 8은 270°C에서 10시간 동안 self-bonding시킨 시편으로 예상되었던 바와 같

이 접합 경계면 양쪽에서 매우 발달한 구정 구조 형태의 PEEK 결정들이 서로 뒤엉켜 있어 접합 경계면은 더 이상 구별되지 않았다.

이와 같은 사실로 미루어 무정형 PEEK 필름의 접합 공정 시 접합 경계면을 가로지르며 일어나는 PEEK 체인들의 확산과 뒤엉킴 후의 결정화 현상이 접합 면에서의 self-bonding 강도 개발에 커다란 영향을 주었다고 판단되었다.

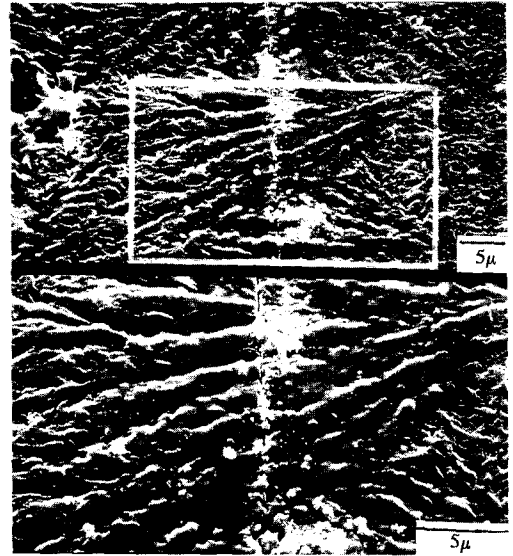


Fig. 7. Microstructure around the interface of a specimen bonded at 270°C for 1 hour under the pressure of 17 psi

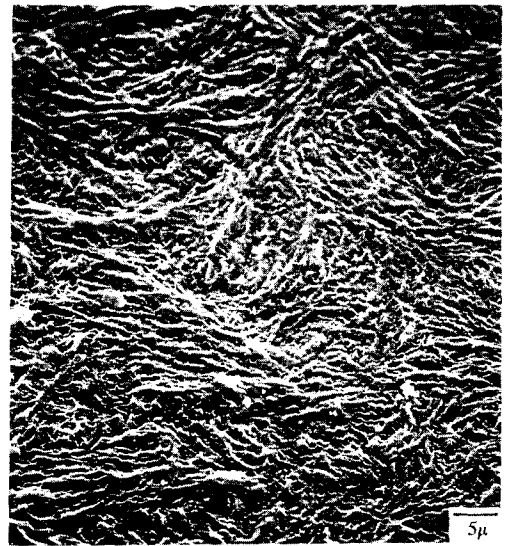


Fig. 8. Microstructure around the interface of a specimen bonded at 270°C for 10 hours under the pressure of 17 psi

### 3.2.2 전단 파괴 후 파단면 관찰

그림 9에서 그림 13까지의 SEM 사진들은 각기 다른 접합 조건에서 self-bonding된 시편들을 전단 파괴시킨 후 관찰한 파단면 사진이며, 그림 오른쪽 상단의 화살표는 전단 파괴 시의 하중 방향을 표시하고 있다. 그림 9의 (a)와 (b)는 제일 낮은 self-bonding 강도를 보였던 160°C에서 각각 1시간과 10시간 동안 self-bonding시킨 후 파단된

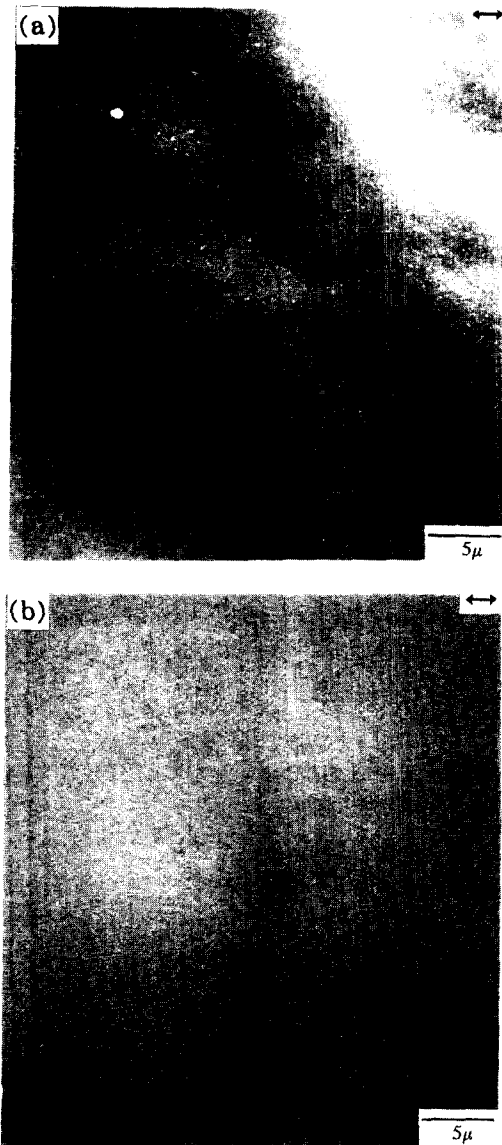


Fig. 9. SEM micrographs of the fracture surfaces bonded at 160 °C under the pressure of 17 psi (a) for 1 hour (b) for 10 hours

파단면을 보여주고 있으며 접합 시간에 상관없이 두 경우 모두 접합 경계면에서의 매우 약한 결합으로 인하여 특별한 파단면 형상을 보이지 않고 매우 평탄하고 매끄러운 면을 가지고 있다. 175 °C에서 각각 1시간과 10시간 동안 self-bonding시킨 후 파단된 파단면을 보여주는 그림 10의 (a)와 (b) 역시 그림 9의 파단면 형상과 유사한 파단면을 보여주고 있으나 175 °C에서 10시간 동안 접합 후 파단된 (b)의 파단면에서는 매우 작은 불규칙한 형태를 가지는 부분들이 전체적으로 분포하고 있음이 관찰되었다. 그림 9와 그림 10의 경우와는 달리 높은 접합 온도에서 접합된 시편들의 파단면의 경우에는 이보다 훨씬 복잡한 형상을 보여주고 있다. 그림 11 (a)는 200 °C에서 1시간 동안 접합시킨 후 파단된 시편으로 파단면 전반에 걸쳐 곰보 자국 형태들이 관찰되고 있다. 같은 파단면에서 곰보 자국 형태의 크기가 동일하지 않은 것은 self-bonding 공정동안 접합 면에서 개발되어지는 결합력에 있어서의 부분적인 차이에 기

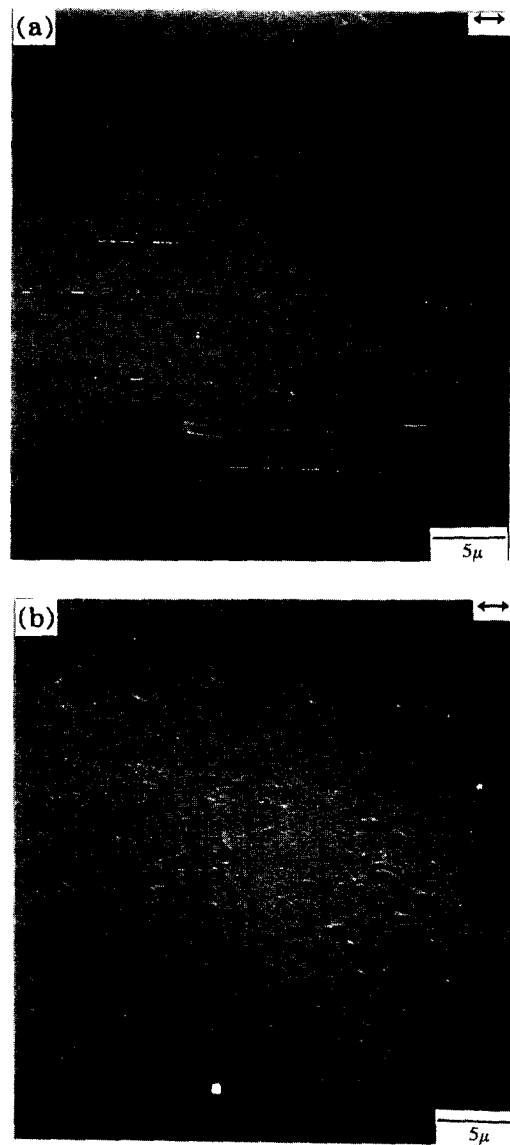


Fig. 10. SEM micrographs of the fracture surfaces bonded at 175 °C under the pressure of 17 psi (a) for 1 hour (b) for 10 hours

인한다고 해석되었다. 그림 11 (b)는 200 °C에서 10시간 동안 접합 후 파단된 시편으로 부분적으로 곰보 자국 형태와 함께 피로 파괴에서 주로 관찰되는 물결 무늬 형태와 유사한 파면 형상이 전단 파괴 시의 하중 방향에 수직하여 나타나고 있음을 보여주고 있다. 이후 self-bonding 강도가 점차 증가함에 따라 그림 12의 (a)와 (b)에서와 같이 더욱 조밀한 물결 무늬 형태의 파단면과 함께 일반적으로 소성 파괴 파단면에서 주로 나타나는 dimple 형태와 유사한 파면 형상이 하중 방향과 동일한 방향으로 나타나고 있다. 그림 13의 (a)는 270 °C에서 1시간 동안 접합시킨 후의 파단면으로서 물결 무늬 형태와 함께 그림 12의 경우보다 더욱 선명한 dimple 형태의 파면 형상을 보여 주고 있다. 그림 13의 (b)는 (a)의 파단면 균테균테에서 관찰되는 접합 표면으로부터 찢겨져 일어난 부분을 확대하여 본 그림으로 접합 공정 동안 결합이 일어난 부분에서 전단 파괴 시 강제적으로 찢겨 떨어진 부분임을 알 수 있다. 그림 13의 (c)

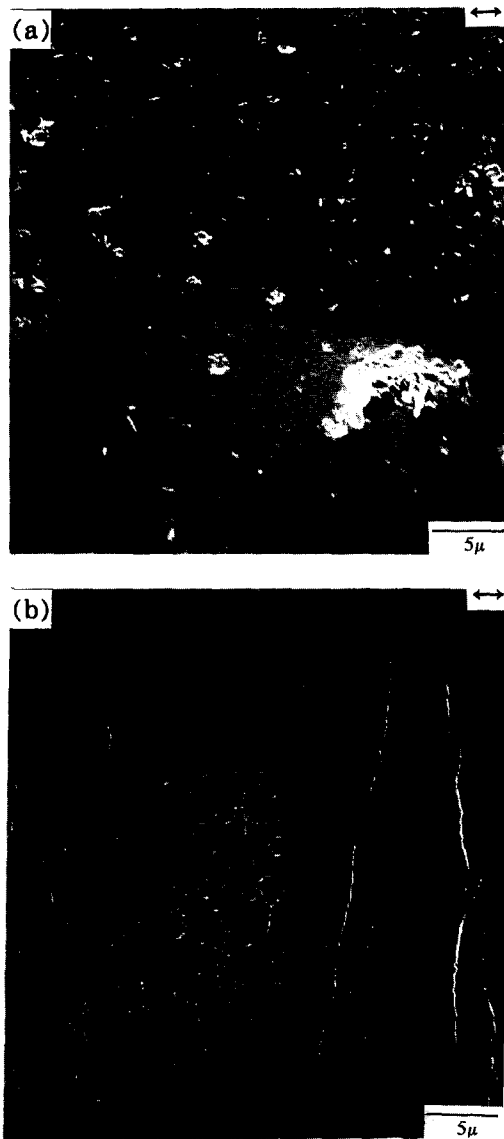


Fig. 11. SEM micrographs of the fracture surfaces bonded at 200°C under the pressure of 17 psi (a) for 1 hour (b) for 10 hours

는 270°C에서 10시간 동안 접합시킨 후 파단된 시편의 파면 사진으로 파단면 전체에 걸쳐 dimple 형태와 유사한 파면 형상이 파단면 전체에 걸쳐 선명하고 일정하게 분포되어 있음을 보여주고 있다.

접합 면에서 파괴가 일어날 때 나타나는 파면 형상은 접합 면에서의 self-bonding 강도와 밀접한 관계가 있다. 각기 다른 접합 조건에서의 self-bonding 강도와 파면 형상과의 관계를 고찰하여 보면 강도가 증가함에 따라 파단면은 평탄한 파면 형태에서 곰보 자국 형태, 물결 무늬 형태를 거쳐 dimple 형태와 유사한 파면 형상으로 변화하였다. 앞 절에서 보고한 바와 같이 접합 강도가 증가함에 따라 더욱 더 많은 PEEK 결정들이 접합 경계면을 가로질러 성장한다는 사실로 미루어 접합 경계면 부근에서 보이는 PEEK 결정들의 형상 및 분포 상태가 결과적인 파면 형상과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다. 즉, 전단 파괴 시 하중이 증가함에 따라 접합 경계면에서 생겨난 크랙이 경계면을 따라

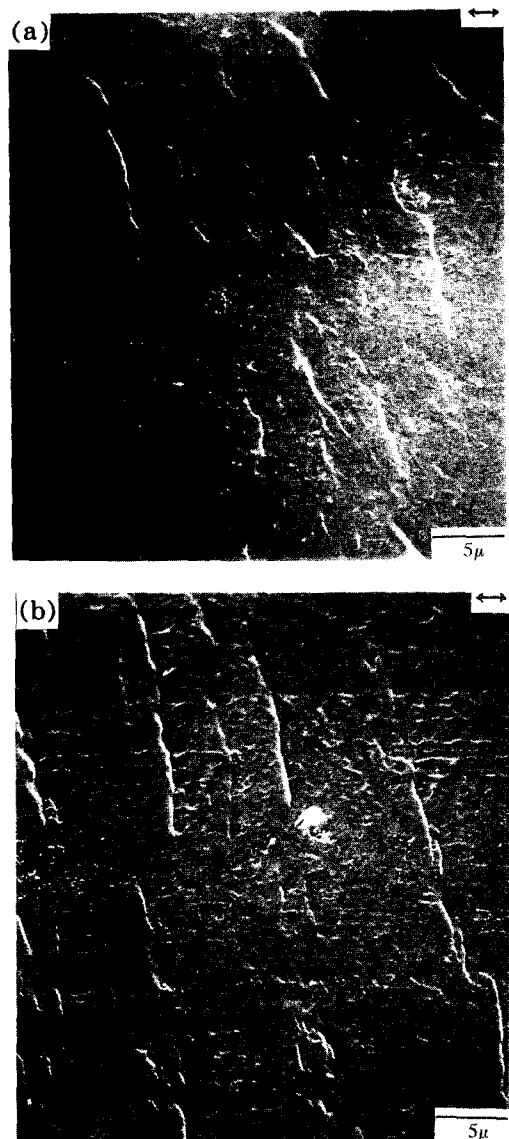


Fig. 12. SEM micrographs of the fracture surfaces bonded at 250°C under the pressure of 17 psi (a) for 1 hour (b) for 10 hours

전파될 때 경계면을 가로질러 성장한 PEEK 결정들이 크랙 전파를 방해하는 벽으로서 작용을 하며, 하중이 점차 증가함에 따라 크랙은 전파를 방해하는 PEEK 결정들의 저항을 극복하면서 소성 파괴를 일으키며 전파하게 된다. 이때 크랙 전파를 방해하는 PEEK 결정들의 저항력은 접합 계면에서의 self-bonding 강도의 크기에 의존하게 되며, 따라서 높은 self-bonding 강도를 가지는 시편의 경우일수록 소성 파괴 시 일어나는 파면 형상인 물결 무늬 형상과 dimple 형상과 유사한 파면 형태가 더욱 선명하게 관찰된다고 판단되었다.

#### 4. 결 론

여러 가지 접합 조건에서 무정형 PEEK 필름을 self-bonding 시킨 후 접합 경계면을 주사 전자 현미경으로 관찰하였을 때 접합 조건에 변화에 따라 접합 계면에서 일어나는 결정화 현상은 다른 양상으로 나타났다. 200°C 보다



Fig. 13. SEM micrographs of the fracture surfaces bonded at 270°C under the pressure of 17 psi (a), (b) for 1 hour (c) for 10 hours

낮은 온도에서 접합된 시편들의 경우에는 접합 시간에 상관 없이 접합 경계면을 가로질러 성장한 PEEK 결정들이 관찰되지 않고 접합 경계면이 뚜렷하게 관찰되었으나, 접합 온도가 높아짐에 따라 구멍 구조를 가지는 PEEK 결정들이 접합 계면을 가로질러 성장함에 따라 접합 경계면이 사라지면서 self-bonding 강도가 증가함을 알 수 있었다. 전 단 파괴 후의 파단면 관찰은 self-bonding 강도가 증가함에 따라 평평한 파단면에서 곰보 자국 형태, 물결 무늬 형태, dimple 형태와 유사한 파면 형상으로 점진적인 변화를 보였다. 따라서 계면에서 일어나는 PEEK 결정들의 크기, 성장 속도 및 분포 상태를 포함하는 결정화 현상은 접합 온도와 시간에 따라 변화하며 이러한 변화는 결과적으로 계면에서 개발되는 self-bonding 강도에 커다란 영향을 미치는 것으로 판단되었다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 계명대학교 비사연구기금으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. R. J. Crawford and Y. Tam, *J. Matls. Sci.*, **16**, 3275 (1981)
2. N. E. Rouse, *Machine Design*, April, **72** (1985)
3. R. J. Kinloch and C. M. Taig, *J. Adhesion*, **21**, 291 (1987)
4. V. K. Stoke, *Polymer Eng. Sci.*, **28**, 998 (1988)
5. P. G. de Gennes, *J. Chem. Phys.*, **55**, 572 (1971)
6. S. Prager and M. Tirrell, *J. Chem. Phys.*, **75**, 5194 (1981)
7. K. Jud, H. H. Kausch, and J. G. Williams, *J. Matls. Sci.*, **16**, 204 (1981)
8. Y. H. Kim and R. P. Wool, *Micromolecules*, **16**, 1115 (1983)
9. H. H. Kausch, "Polymer Fracture," 2nd Ed., Springer-Verlag, (1987)
10. D. B. Kline and R. P. Wool, *Polymer Eng. and Sci.*, **28**, 52 (1988)
11. R. H. Olley and D. C. Bassett, *Polymer*, **23**, 1707 (1982)
12. R. H. Olley, D. C. Bassett and D. J. Blundell, *Polymer*, **27**, 344 (1986)
13. 조범래, J. L. Kardos, *한국재료학회지*, **5**(2), 191 (1995)
14. D. J. Blundell, D. R. Beckett and P. H. Willcocks, *Polymer*, **22**, 704 (1981)
15. G. M. K. Ostberg and J. C. Seferis, *J. Appl. Poly. Sci.*, **33**, 29 (1987)
16. D. J. Blundell, R. A. Crick, B. Fife, J. Peacock, A. Keller and A. Waddon, *J. Matls. Sci.*, **24**, 2057 (1989)