

자동차 범퍼빔용 일방향 유리섬유 프리프레그의 제조 및 특성평가

김형석^a, 김진우^a, 서진^b, 이동기^a, 심재기^{a*}

Fabrication and Characterization Evaluation of Prepreg with Unidirectional Glass Fibers for Use of Automobile Bumper Beams

Hyoung-Seok Kim^a, Jin-Woo Kim^a, Jin Seo^b, Dong-Gi Lee^a, Jae-Ki Sim^{a*}^a Department of Mechatronics Engineering, Chosun University, 375 Seosuk-Dong, Dong-Gu, Gwangju, 501-759, Republic of Korea^b Department of Advanced Parts and Materials Engineering, Chosun University Graduate School, 375 Seosuk-Dong, Dong-Gu, Gwangju, 501-759, Republic of Korea

ARTICLE INFO

Article history:

Received	15	July	2013
Revised	26	August	2013
Accepted	4	September	2013

Keywords:

Unidirection glass fiber prepreg
Pultrusion process
Fiber content ratio
Compression ratio
Degree of impregnation

ABSTRACT

In this study, to prevent the nonhomogeneity of fiber orientation during the molding of GFRP composites, GFRP prepreg was fabricated using roving fiber and polypropylene resin. Analyses on the degree of impregnation, tensile strength, and microstructure were conducted on the fabricated prepreps. A lower pulling speed, higher resin temperature, and longer die length showed a greater degree of impregnation of the prepreg. The scanning electron microscope (SEM) micrograph showed, a homogeneous fiber orientation. As a result, fundamental techniques for improved productivity were suggested for the manufacturing field.

1. 서론

현재, 자동차용 GFRP (Glass Fiber Reinforced Plastic) 복합 재료로 실용화되어 폭 넓게 이용되고 있는 복합판재는 모재 (Matrix)를 플라스틱, 강화재를 유리섬유로 한 유리섬유강화 플라스틱 복합재료인 GMT (Glass Mat reinforced Thermoplastic) Sheet가 있다. 종래의 FRP (Fiber Reinforced Plastic)나 SMC (Sheet Molding Compound) 대신 프레스 성형재료로써, 열가소 성수지를 모재로 하여 유리섬유로 강화한 하이브리드 성형재료이다. GMT Sheet는 자동차의 경량화를 위해, 자동차 내·외장 주요 부품인 범퍼, 헤드램프 커버, 흡반이, 시트 프레임, 차체 등으로 사용된다^[1]. GMT Sheet의 가장 큰 문제점은 고온압축 프레스 성형

시, 모재와 강화재의 유동속도 차가 발생하는 것이다. 이로 인해, 성형품이 불균질하게 되고, 섬유배향이 이방성이 되며, GMT Sheet 성형품의 강도나 특성에 변화가 생긴다.

이와 같은 문제점과 관련하여, GMT-sheet의 랩 접합 성형에서 강도와 효율에서 랜덤제는 유동방향으로 섬유가 배향되기 때문에 일방향제보다 랩 접합이음효율이 유리함을 밝혔으며, GMT-Sheet의 접합에 있어서 기계적 성질에 미치는 성형조건의 영향에서 단위 면적 당 섬유함유율이 높을수록 랩 접합이음효율이 저하함을 밝혔다. GFRP 복합재료의 피로 수명에 대한 응력비율의 효과에서 UD 복합재료가 BD, TRI 복합재료보다 인장강도와 탄성계수 값이 높았으며, 랜덤 방향 단섬유 GFRP 복합재료 압축성형의 가공성에 대한 공정 및 섬유 함유율 효과에서 가공된 가장 자리의 모재 손상

* Corresponding author. Tel.: +82-62-230-7012

Fax: +82-62-233-7905

E-mail address: jgsim@chosun.ac.kr (Jae-Ki Sim).

과 섬유 돌출은 섬유 함유율 증가에 따라 감소했으며, 폴리우레탄 폼의 역학적 거동에 대한 유리섬유 강화의 효과에서 강화재는 영구 변형 및 균열발생에 대해 충격저항을 향상시킨다. FRP의 사출성형 동안의 섬유배향과 섬유함유율 분포에서 섬유함유율의 영향 보다는 섬유배향함수 값이 급격히 변화하는 부분에서 파괴됨을 밝혔으며, 섬유강화 고분자 복합재료 사출성형품의 섬유배향 분포에서 유동방향과 직각방향으로 섬유의 역배향이 이루어져 성형품의 특성을 감소시킴을 밝혔다^[2-7]. 그러나 유리섬유강화 플라스틱 복합재료의 압축성형 시, 모재와 유리섬유의 유동성이 우수하고, 불균질한 섬유배향이 없는 GFRP 복합재료 개발에 관한 체계적인 연구 결과는 미흡한 실정이다^[8-9].

따라서 본 연구의 목적은 GFRP 복합재료를 이용하여, 자동차 부품 성형 시 발생하는 불균질한 섬유배향의 발생을 없애기 위함이다. 본 연구에서는 섬유의 유동성이 뛰어나고, 섬유배향의 구조 안정성, 함침도 및 기계적 성질이 우수한 일방향 유리섬유 프리프레그의 제조와 특성평가를 수행했다. 본 연구의 결과로부터 얻어진 일방향 유리섬유 프리프레그는 수직교차형 직조방법을 적용시켜, 섬유의 유동성이 우수한 GFRP 복합재료를 제조할 수 있다.

2. 이론

2.1 함침도

모재와 섬유의 함침도를 계산하기 위해, 미세조직 관찰을 위한 시편은 마운팅을 한다. 마운팅 된 시편은 SEM 측정을 위해, 폴리싱을 한다. 진동 연마를 통해 표면을 깨끗하게 한 후, 최종 연마된 시편은 Pt 코팅을 한다. 이와 같이 제조된 시편을 주사전자현미경 (FE-SEM: Field Emission Scanning Electron Microscope)으로 관찰하여, 시편에 함침된 섬유 수를 센다.

시편의 함침도(D_i)는 다음과 같다^[10].

$$D_i = \frac{\text{시편의 함침된 섬유 수}}{\text{시편의 전체 섬유 수}} \quad (1)$$

2.2 프리프레그의 강도

프리프레그의 섬유 길이 방향으로의 강도는 섬유와 모재의 강도를 고려하여, 프리프레그의 섬유체적비로부터 계산할 수 있다^[11].

$$\sigma = v_f \sigma_f + (1 - v_f) \sigma_m \quad (2)$$

여기서 v_f 는 섬유체적함유율, σ 에 붙은 첨자인 f, m 은 섬유와 모재를 나타낸다.

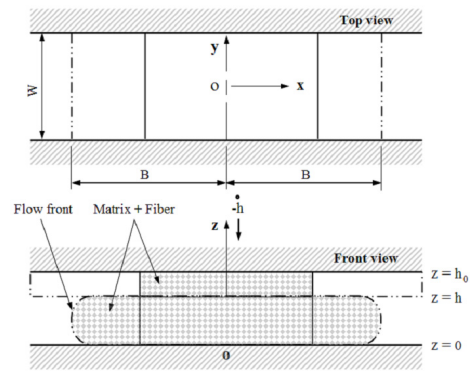


Fig. 1 Nomenclature for slab-shaped part compression molding

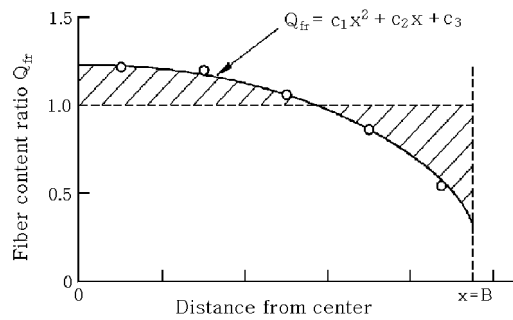


Fig. 2 Distribution of the fiber content ratio

2.3 압축비 및 섬유함유율비

프리프레그 섬유 길이 방향에 수직 방향으로 유동하도록, 재료를 Fig. 1과 같이 평행판 사이에 끼운다. y 방향(폭: 60 mm)의 흐름을 구속하여, 하중을 가해 초기두께 h_0 를 h 까지 압축성형한 경우의 압축비(R_{cr})는 다음과 같다^[12].

$$R_{cr} = 1 - \frac{h}{h_0} \quad (3)$$

섬유함유율비(Q_{fr})는 다음과 같다^[13].

$$Q_{fr} = \frac{q_f}{q_{f0}} \quad (4)$$

여기서 q_{f0}, q_f 는 성형 전·후의 섬유중량함유율이다.

Fig. 1과 같이 압축성형한 GFRP 복합재료는 모재와 유리섬유의 분리가 심할수록 불균질하게 되어, Fig. 2와 같이 섬유함유율비와 유동거리의 관계를 2차함수 그래프로 나타낼 수 있다. Fig. 2에서 성형품은 모재와 유리섬유의 분리가 심해질수록, 사선 부분의 영역이 더 크게 되어, 불균질함을 알 수 있다.

2.4 섬유의 분리방정식

프리프레그의 압축성형에 있어서 유리섬유를 고체, 수지를 액체

로 하여, 2상인 고·액 혼합류를 하나의 유동으로 하고, 섬유는 구로 가정한다.

x, y 방향에 비해 z 방향의 속도는 무시하는, 1차원 사각형 관재의 압축유동에서 분리계수와 x 방향의 평균속도의 관계를 고찰한다. 프리프레그의 속도(V_f)와 모재의 속도(V_m)가 같다고 가정하면, 모재의 x 방향 평균속도($\overline{V_m}$)는 다음과 같다^[14].

$$\overline{V_m} = \frac{2}{h} \int_0^{\frac{h}{2}} V_m dz = \frac{hx}{h} \quad (5)$$

시험편 전체에 걸쳐서 장섬유가 길게 존재하므로, 각 섬유의 속도를 결정하기에는 어렵기 때문에, 평균속도를 구하여 사용했다. GFRP 복합재료인 프리프레그의 평균속도($\overline{V_c}$)는 다음과 같다^[14].

$$\overline{V_c} = \frac{1}{B} \int_0^B \frac{hx}{h} dx = \frac{Bh}{2h} \quad (6)$$

단, B는 성형품 길이의 1/2에 해당한다.

3. 실험

3.1 프리프레그 제조

일방향 유리섬유 프리프레그를 제조할 때 사용되는 펄트루전 성형장치를 Fig. 3에 나타냈다. 펄트루전은 높은 섬유함유율을 가지는 일방향 유리섬유 프리프레그를 제조하기 위해 사용하는 연속공정이다. 펄트루전 성형작업은 Fig. 3과 같이 로빙 스펀(Spool), 수지함침장치(Resin Bath), 형상제어장치(Shape Preformer), 가열금형(Heated Die), 당김장치(Puller) 및 절단기(Cut-off) 등으로 구성된다. 형상제어장치의 길이는 1.5 m, 가열다이의 길이는 6 m, 다이 노즐 두께는 조절할 수 있도록 제작했다.

스풀로부터 공급되는 로빙 섬유(Filament diameter: 24 μ m, Roving linear weight: 2,310 tex)가 통과하는 수지함침장치 속에는 브레이크 바(Break Bar)가 있다. 브레이크 바는 섬유의 진행 방향을 바꿔, 수지의 함침을 촉진시킨다. 로빙 섬유의 각 필라멘트를 약간 흩어지게 하여, 수지가 섬유 내부로 잘 흡수되도록 한다.

수지가 함침된 로빙 섬유는 형상제어장치를 거치면서, 펄트루전될 제품의 모양에 가깝도록 점진적으로 변형된다. 그리고 가열된 금형을 통과하면서 프리프레그로 경화된다. 금형을 빠져나온 프리프레그는 당김장치에 의해 연속적으로 당겨진다. 성형된 프리프레그는 크릴(Creel)에 감겨진 후, 절단되어 최종 완성된다.

본 실험에서 가열부의 다이온도를 일정하게 유지하기 위해, 예열

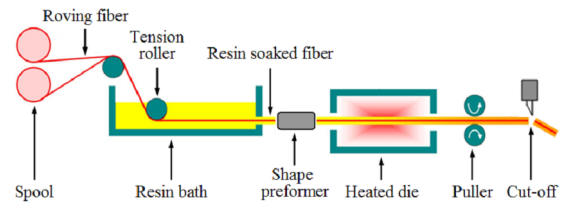


Fig. 3 Schematic diagram of the pultrusion process

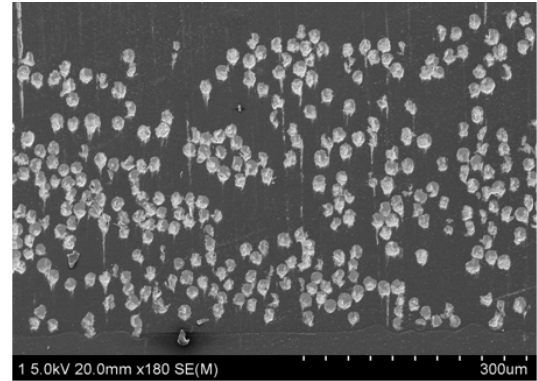


Photo. 1 SEM photograph of prepreg (Fiber content 40 wt%)

한 후 실험했다. 로빙 섬유의 각 필라멘트 사이에 수지가 함침이 잘 되는 조건을 찾기 위해, 프리프레그의 두께와 다이온도 및 당김 속도를 변화시키면서 실험했다. 프리프레그의 섬유함유율은 40 wt%이며, 제품의 두께는 약 1 mm, 폭은 10 mm로 했다.

펄트루전 공정에 의해 제조된, 프리프레그의 모재와 유리섬유가 함침된 단면을 SEM 사진으로 Photo 1에 나타냈다.

3.2 섬유함유율비 계산 방법

본 연구에서 제조한 프리프레그와 시판되는 GFRP 복합재료의 섬유함유율비를 구했다. 각각의 압축성형 시, 성형온도는 200°C, 압축속도는 20 mm/s이다. 프리프레그와 시판되는 GFRP 복합재료는 열압축 프레스(30 ton)를 이용하여 압축성형했다.

프리프레그의 섬유함유율비는 주사전자현미경(FE-SEM, Hitachi, Japan, S-4800)으로 관찰하여 구했다. Fig. 1과 같이 프리프레그를 2차원 평판 압축한 성형품의 섬유함유율 분포를 구하기 위해, Fig. 4와 같이 시편을 채취했다. 이 때, 프리프레그의 폭이 10 mm 이므로 보다 정확한 섬유함유율 분포를 구하기 위해, 섬유 길이 방향을 구속하여 폭 방향으로 유동하도록 했으며, 시험편의 채취 부분은 5 mm(가로)×5 mm(세로) 간격으로 관찰했다.

또한, 시판되는 GFRP 복합재료의 섬유함유율비는 연소법으로 구했다. 시판되는 GFRP 복합재료의 모재는 폴리프로필렌, 강화재는 유리섬유매트, 섬유함유율은 40 wt%, 두께는 3.8 mm이다. 섬유의 밀도는 2.55 g/cm³, 폴리프로필렌의 밀도는 0.9 g/cm³이다.

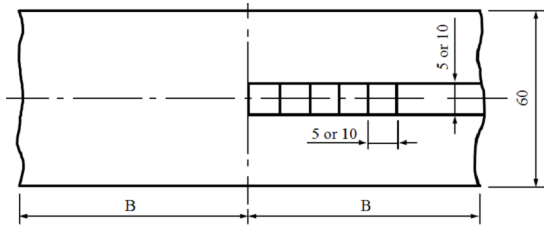


Fig. 4 Part for measuring fiber content ratio Q_{fr}

시험편의 형상은 직사각형(60 mm(폭)×70 mm(길이)×3.8 mm(두께))이며, 금형 캐비티의 치수는 60 mm(폭)×200 mm(길이)이다.

시편되는 GFRP 복합재료를 열압축 프레스 성형 후, 연소 시의 채취부분을 Fig. 4에 나타냈다. 중립면에서 x축을 따라 10 mm(가로)×10 mm(세로)를 채취하여, 전기로에서 해당 영역을 620℃로 30분간 가열 및 연소했다.

연소 후의 무게를 정밀전자저울(Ohaus, Switzerland, AP250D)로 측정했다. 여기서, GFRP 복합재료의 실험값은 편차가 심하기 때문에, 5회 실험 후 평균을 구했다.

3.3 미세조직 관찰

로빙 섬유는 유리섬유의 생산공정 시, 필라멘트를 꼬임 없이 여러 가닥으로 뽑아낸 Direct Roving을 사용하였다. 실험값은 시편당 5회 관찰 후 평균을 구했다. 섬유함유율비 및 함침도를 구하기 위해, 시편의 미세조직을 관찰했다.

모재와 섬유의 함침도를 계산하기 위해, 미세조직 관찰을 위한 시편은 에폭시 수지(Epofix Resin)와 경화제(Epofix Hardener)를 약 7:1 비율로 섞어 마운팅을 했다. 마운팅 된 시편은 1,000 grit의 SiC 연마까지 단계적으로 연마 후, 초음파 세척했다. 최종 연마된 시편은 GFRP 복합재료이기 때문에, 전도성을 주어야 SEM 관찰이 가능하다. 이온 증착기(Hitachi, Japan, E-1030)를 이용하여, 시편을 3~5 nm로 Pt 코팅했다. 모재와 섬유의 함침을 관찰하기 위해, 이와 같이 제조된 시편의 표면부와 절단면 등의 조직을 주사전자현미경으로 관찰했다.

4. 결과 및 고찰

다이온도가 220℃인 경우에서 함침도와 당김속도의 관계를 Fig. 5에 나타냈다. 연속적으로 유리섬유와 폴리프로필렌을 함침시킬 경우, 프리프레그의 함침에 영향을 미치는 주요 인자는 당김속도임을 알 수 있다. 함침되는 시간과 밀접한 관계가 있는 당김속도가 수지온도보다 더 지배적임을 알 수 있다. 즉, 당김속도가 낮고, 수지온도가 높을수록 유리섬유와 폴리프로필렌의 함침이 잘 되는 것을 알 수 있다.

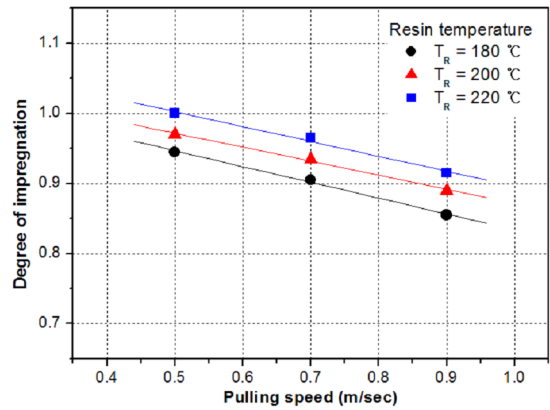


Fig. 5 Relationship between degree of impregnation and pulling speed (Die temperature $T_D=220^\circ\text{C}$)

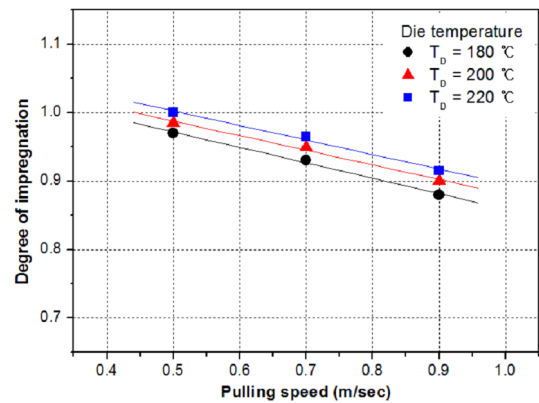


Fig. 6 Relationship between degree of impregnation and pulling speed (Resin temperature $T_R=220^\circ\text{C}$)

Fig. 6은 수지온도가 220℃인 경우에서 함침도와 당김속도의 관계이다. 유리섬유와 폴리프로필렌의 함침에 영향을 미치는 주요 인자는 당김속도임을 알 수 있다. 즉, 연속적으로 프리프레그를 제조할 경우, 다이온도의 영향보다는 당김속도가 더 지배적임을 알 수 있다.

Fig. 5와 Fig. 6으로부터 함침도를 높이는 주요 인자는 수지온도의 증가와 당김속도의 감소임을 알 수 있다. 또한, 함침도에 미치는 수지온도와 다이온도의 영향을 비교하면, 수지온도가 다이온도보다 크게 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

Fig. 7은 수지온도가 220℃, 다이온도가 220℃, 함침도가 1인 경우에서 프리프레그의 두께와 당김속도의 관계이다. 함침이 잘 되는 프리프레그 두께는 당김속도에 영향을 크게 받고 있음을 알 수 있다.

Fig. 7에서 프리프레그의 두께(t_p)와 당김속도(V_p)의 관계식은 다음과 같다.

$$t_p \text{ (mm)} = 1.8325 - (2.35 \times V_p) + (1.25 \times V_p^2) \quad (7)$$

Table 1 Tensile strength of prepreg (40 wt%)

Theoretical tensile strength	Experimental tensile strength
295.96 MPa	293.57 MPa

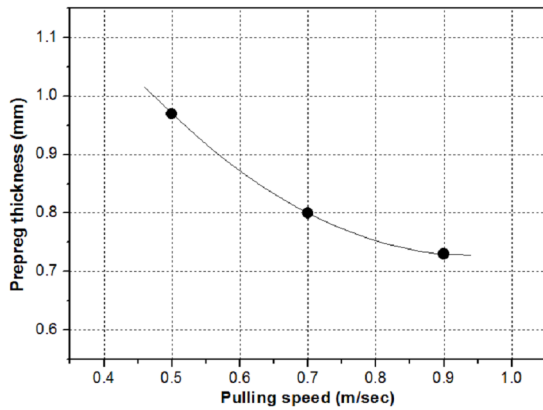


Fig. 7 Relationship between prepreg thickness and pulling speed (Resin temperature $T_R=220^\circ\text{C}$, Die temperature $T_D=220^\circ\text{C}$)

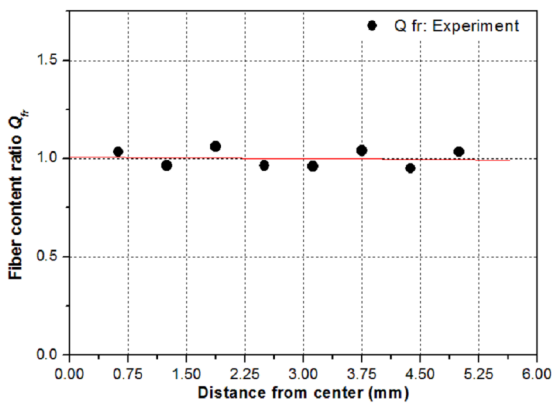


Fig. 8 Relationship between fiber content ratio and distance from center (40 wt% Prepreg, $R_{cr}=0$)

이 프리프레그 두께와 당김속도의 관계식으로부터, 산업현장의 생산성 향상에 기여할 수 있는 기초자료를 마련했다.

본 실험에서 제작한 프리프레그의 섬유 길이 방향 인장강도의 이론 및 실험 값을 Table 1에 나타냈다. 이론식 (2)와 실험으로 구한 인장강도 값을 비교했다. 오차가 0.81 %로 비교적 잘 일치하게 나타났다.

섬유함유율이 40 wt%인 프리프레그(Photo 1)를 주사전자현미경으로 관찰하여, 섬유함유율비와 성형품 중심으로부터 거리의 실험결과를 Fig. 8에 나타냈다. 이 결과로부터 로빙 섬유에 수지가 잘 함침되어, 섬유함유율 분포가 균질함을 알 수 있다.

Photo 2는 섬유함유율이 40 wt%인 프리프레그의 압축성형(압축비 0.8) 후, 주사전자현미경으로 관찰한 SEM 사진이다.

프리프레그의 압축성형 후, 섬유함유율비와 성형품 중심으로부터

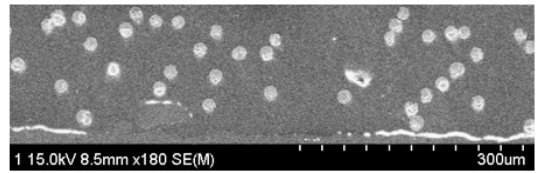


Photo 2 SEM photograph of prepreg after compression molding (40 wt% Prepreg, $R_{cr}=0.8$)

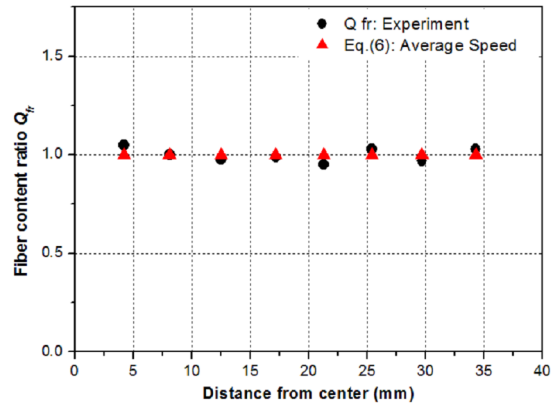


Fig. 9 Relationship between fiber content ratio and distance from center of prepreg (40 wt% Prepreg, $R_{cr}=0.8$)

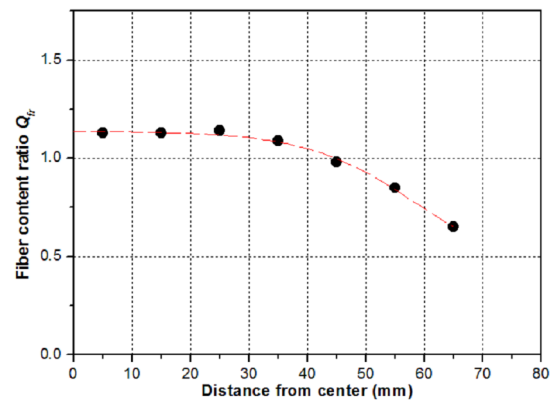


Fig. 10 Relationship between fiber content ratio and distance from center of GFRP composite ($R_{cr}=0.8$)

터 거리의 실험결과를 Fig. 9에 나타냈다. 식 (6)의 복합재료 평균 속도와 유사하며, 성형품의 중심으로부터의 거리에 따라 섬유함유율 분포가 일정함을 알 수 있다.

Photo 2의 SEM 사진과 Fig. 9에 섬유함유율비와 프리프레그 폭 방향의 중심으로부터 거리의 관계에서, 압축성형한 프리프레그는 모재와 유리섬유의 유동속도 차가 발생하지 않아 섬유의 유동성이 양호함을 알 수 있다. 즉, 본 실험에서 제작한 프리프레그를 이용한 2차부품 성형 시, 섬유의 배향 및 불균질성이 발생하지 않는 재료임을 알 수 있다.

즉, 섬유와 모재의 유동성이 뛰어나고, 섬유배향이 변하지 않음

을 알 수 있다. 유리섬유와 폴리프로필렌의 함침은 전 영역에서 잘 이루어졌으며, 균질한 섬유배향이 되었음을 알 수 있다.

본 연구에서 제작한 프리프레그와 다른 방법으로 제작되어 시판되는 GFRP 복합재료를 압축성형한 후, 섬유함유율비와 성형품 중심으로부터 거리의 실험결과를 나타낸 것이 Fig. 10이다. 모재와 섬유의 유동속도 차 때문에, 시험편 중앙 부분의 섬유함유율비는 성형 전보다 섬유함유율비가 높다. 또한, 섬유함유율비는 시험편의 끝으로 갈수록 저하함을 알 수 있다.

5. 결론

본 연구로부터 유리섬유와 폴리프로필렌 수지를 사용한 일방향 유리섬유 프리프레그를 제조하였다. 또한, 이 프리프레그의 특성 평가 및 미세조직을 관찰을 했으며, 아래와 같은 결과를 얻었다.

프리프레그의 제조 시, 당김속도가 낮고 수지온도가 높을수록 유리섬유와 폴리프로필렌의 함침이 잘 되고, 수지온도가 다이온도보다 크게 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 프리프레그의 프레스 압축 성형 시, 모재와 섬유의 분리 및 불균질한 섬유배향이 발생하지 않았다. 섬유 유동성이 뛰어나고, 함침도가 우수하며, 이론과 실험으로 구한 인장강도 값이 잘 일치하는 프리프레그를 제조했다. 프레스 압축성형 시 유동성이 뛰어난 재료임을 규명하였으며, 산업현장의 생산성 향상에 기여할 수 있는 기초자료를 마련했다.

후 기

이 논문은 2013학년도 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구되었음

References

- [1] Kim, H. S., Kim, J. W., Kim, Y. J., Lee, D. G., 2011, Impact of Fiber Projection from GMT-Sheet Moldings on Surface Unevenness, Journal of the Korean Society for Composite Materials 24:6 31-36.
- [2] Kim, J. W., Kim, H. S., Kim, T. I., Lee, D. G., Sim, J. K., 2012, Strength and Efficiency during Lap Joining Molding of GMT-sheet, Journal of the Korean Society of Manufacturing Technology Engineers 21:6 1018-1023.
- [3] Huh, Y. H., Lee, J. H., Kim, D. J., 2012, Effect of Stress Ratio on Fatigue Life of GFRP Composites for WT Blade, J. Mech. Sci. Technol. 26:7 2117-2120.
- [4] Kim, D., Kim, Y. H., Gururaja, S., Ramulu, M., 2010, Processing and Fiber Content Effects on the Machinability of Compression Moulded Random Direction Short GFRP Composites, Int. J. Automot. Technol. 11:6 849-855.
- [5] Han, D. S., Park, I. B., Kim, M. H., Noh, B. J., Kim, W. S., Lee, J. M., 2010, The Effects of Glass Fiber Reinforcement on The Mechanical Behavior of Polyurethane Foam, J. Mech. Sci. Technol. 24:1 263-266.
- [6] Lee, D. G., Sim, J. K., Kim, J. W., 2006, Study on the Fiber Orientation and Fiber Content Ratio Distribution during the Injection Molding for FRP, Transactions of the Korean Society of Machine Tool Engineers 15:4 1-7.
- [7] Lee, D. G., Sim, J. K., Kim, J. W., 2005, Fiber Orientation Distribution of Injection Molded Product on the Fiber-Reinforced Polymeric Composites, Transactions of the Korean Society of Machine Tool Engineers 14:1 73-80.
- [8] Kim, J. W., Lee, D. G., 2006, Measurement of Fiber Content in Glass Mat Reinforced Thermoplastic Sheet by Image Processing, Key Eng. Mater. 306-308 811-816.
- [9] Kim, J. W., Lee, D. G., 2007, The Effect of Compression Ratio on the Fiber Orientation during Compression Molding of Short-Fiber Reinforced Composites, Journal of Korea Foundry Society 27:6 258-262.
- [10] Roh, J. U., Choi, S. W., Lee, W. I., 2012, Assessment of Impregnation Characteristic of Unidirectional Glass Fiber Reinforced Polylactic acid (PLA), Proceedings of Spring Conference on the Korean Society of Composite Materials 33~34. (Seoul, Korea, May.)
- [11] Kalpakjian, S., 1991, Manufacturing Processes for Engineering Materials, Addison-Wesley Pub. Co., Illinois.
- [12] Kim, J. W., Lee, D. G., 2011, Creep and tensile properties of press molding joined GMT-Sheets, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 21:s1 s170-s174.
- [13] Kim, J. W., Kim, H. S., Lee, D. G., 2011, Study on fibre orientation of weld line parts during injection moulding of fibre reinforced plastic by image processing, Mater. Res. Innov. 15:s1 s303~s306.
- [14] Hojo, H., Kim, E. G., Tamakawa, K., 1987, The Fibre Content Distribution of Compression Molded Long Fibre-Reinforced Thermoplastic Products, Int. Polym. Process. 1:2 60-65.