

Polyarylate와 Polystyrene으로 이루어진 고분자 알로이의 미세변형 및 파괴거동

조 길 원
포항공과대학 화학공학과
(1993년 1월 11일 접수)

Microdeformation and Fracture Behavior of Polymer Alloy Containing Polyarylate and Polystyrene

Kilwon Cho

Department of Chemical Engineering, Pohang Institute of Science and Technology, Pohang 790-600, Korea

(Received January 11, 1993)

요 약 : Ductile한 polyarylate(PAr)와 brittle한 polystyrene(PS)이 matrix와 domain으로 상분리된 고분자 알로이의 미세변형 및 파괴거동을 얇은 필름을 사용하여 살펴보았다. Polyarylate와 polystyrene을 dichloromethane에 녹인 고분자 용액으로부터 균일한 두께(약 $0.5\mu\text{m}$) 및 안정된 morphology를 지니는 필름을 제조하였으며, DSC와 SEM을 사용하여 상분리됨을 확인하였다. 만들어진 필름을 용매 증기를 이용하여 copper grid위에 접착 고정시킨 후, 인장실험을 행하였으며 광학현미경 및 TEM을 사용하여 미시적 변형 및 파괴거동을 살펴보았다. 그 결과 PAr/PS(30/70) 즉, ductile domain/brittle matrix 형태의 고분자 알로이의 파괴과정은 matrix인 PS에 먼저 craze가 일어나며, PS craze가 진행되는 과정에 ductile한 고분자인 PAr domain을 만나게 되면 craze pinning 현상을 일으킨다. PAr/PS(70/30) 즉, ductile matrix/brittle domain 형태의 파괴과정은 PAr/PS계면에서부터 crack이 생성되어 matrix 쪽으로 crack이 진행된다. 그러나 PAr-PS 공중합체를 상용화제로 이용하여 계면접착력을 증가시킨 경우, 계면에서가 아닌 PS domain 내부에서부터 craze가 시작되었다. 이상의 실험 결과로부터 상분리가 일어난 고분자 알로이의 파괴거동은 matrix와 domain의 구성고분자 및 domain과 matrix간의 계면 접착력과 밀접한 연관성을 갖고 있음을 알 수 있었다.

Abstract : Microdeformation and fracture behavior of phase separated polymer alloy containing polyarylate(PAr) and polystyrene(PS) have been studied using thin film. Thin films were produced by solution casting and bonded to copper grids. The films on the copper grid were strained under uniaxial tension and examined using optical and transmission electron microscopy. Two kinds of specimen were used, i. e. ductile inclusion in brittle matrix and brittle inclusion in ductile matrix. For PAr/PS (70/30) alloy, i. e. brittle inclusion in ductile matrix, fracture initiated at the PAr-PS phase boundary and propagated through the matrix. By the addition of PAr-PS block copolymer the initiation point of fracture was changed from the PAr-PS phase boundary to the inside of the brittle PS inclusion ; crazes initiated first within the PS inclusion and grew out to the PAr matrix. As PS crazes encounte-

red PAr matrix, the craze tip blunted and the mode of plastic deformation was changed from crazing to the mixed mode of crazing and shear yielding.

서 론

높은 충격강도 및 강인화도는 고분자 물질이 산업용 구조재료로서 사용될 때 가장 중요시되는 요소이나 일반적으로 구조재료로 사용되는 고분자의 대부분이 glassy 상태에서 낮은 충격강도를 지니 깨어지기 쉬운 단점이 있다. 충격강도 향상을 위한 대표적 방법으로는 유리전이 온도가 비교적 낮은 고무상의 고분자 물질인 반응성 고무(reactive liquid rubber)를 섞어 반응이 진행됨에 따라 상분리가 일어나는 다상고분자(multiphase polymer) 물질을 제조하는 방법이 널리 사용되고 있으며¹⁻⁶ 이 경우 brittle한 고분자가 matrix로, 고무상이 domain으로 상분리가 일어나게 된다. 그러나 반응성고무를 사용하여 강인화하는 경우 강인화 정도는 크게 증가하나 modulus가 저하되며 강인화된 물질의 사용용도 및 온도범위에 따라 반응성고무의 선택에 상당한 제약이 따르게 된다. 따라서 최근에 반응성고무 이외에 강인화시킬 수 있는 다른 종류의 강인화제(toughening agent)의 필요성이 생겨나고 있다.

한편 열가소성 고분자를 강인화제로 이용하여 brittle한 matrix에 ductile한 domain을 이룰 경우 강인화 정도의 증가는 그리 크지 않으나 modulus의 저하를 방지할 수 있으며 기존의 다양한 열가소성 고분자를 그대로 사용할 수 있는 이점이 있어 최근 이에 관한 연구가 시도되고 있으나,⁷⁻¹⁰ 강인화제로 사용되는 열가소성 고분자의 선정, 강인화 및 변형 메카니즘 등의 규명에 관한 연구는 미미한 상태이다.

따라서 본 실험에서는 두 상 즉, matrix와 domain으로 상분리가 이루어지는 고분자 알로이의 matrix와 domain의 ductile 또는 brittle한 성질을 각각 변화시켜 ductile/brittle 및 brittle/ductile계 고분자 알로이를 제조하고 matrix와 domain의 brittle 또는 ductile한 특성변화, morphology 및 계면접착력 변화에 따른 미세변형과 파괴거동 및 강인화 메카니

즘을 살펴보고자 모델 실험을 행하였다.

본 실험에 사용된 모델 고분자알로이 및 계면접착력 변화를 위해 사용된 PAr-PS 공중합체를 Fig. 1에 나타내었다. 고분자쌍으로는 brittle한 고분자로는 polystyrene(PS)을 ductile한 고분자로는 polyarylate(PAr)를 선정하였다. 이 두 고분자는 변형 및 파괴거동에서 ductility와 brittleness가 크게 차이나며 상용성이 거의 없어서 상분리가 일어나고, morphology가 쉽게 조절될 수 있으며 또한 PAr-PS블럭 공중합체를 쉽게 제조할 수 있어 상분리된 고분자알로이의 계면 접착력 변화를 시도할 수 있는 이점이 있어 본 실험에 적합하다 하겠다.

실 험

재 료

Polyarylate는 Unitika사의 U-100($\bar{M}_w=51,400$), polystyrene은 한남화학의 GP-125($\bar{M}_n=116,900$)를 사용하였다. PAr-PS블럭공중합체는 이미 알려진 방

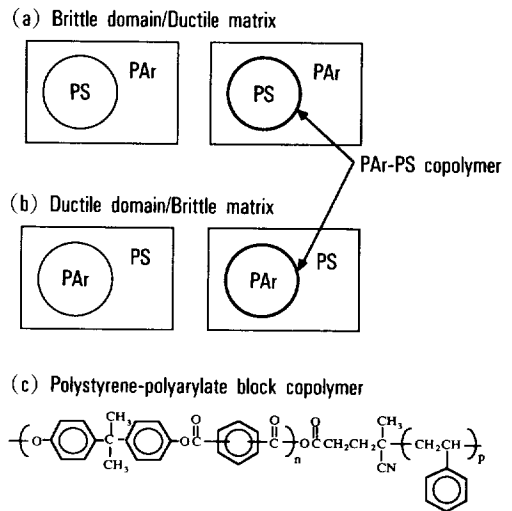


Fig. 1. Schematic diagram of the model phase separated polymer alloys.

법에 따라¹¹ 합성하였다. (PAr블록 $\bar{M}_n=3,800$, $T_g=156^\circ\text{C}$)

용액블렌딩 및 열분석

PAr과 PS를 dichloromethane을 사용하여 용액블렌딩 하였다. 용매의 양은 시료의 5 w/v%로 하였으며, PAr/PS=100%, 90%, 70%, 30%, 10%, 0%의 조성으로 블렌딩하였다. 블렌드된 시료 약 20 mg을 250°C까지 가열한 후, 상온까지 급냉시킨 다음 20°C/min로 승온시키면서 블렌드물의 T_g 를 측정하였다. 기기는 Perkin-Elmer DSC-7을 사용하였다.

인장실험용 시편의 제조

조성별로 블렌딩한 고분자 용액에 slide glass를 넣고 일정한 속도로 잡아당겨 고분자 필름을 만들어 공기중에서 건조시켰다. (두께 약 0.5 μm) 이렇게 제조된 얇은 필름을 slide glass를 물속에 담귀 물위에 띄운 후 copper grid 위에 건져 올려 공기중에서 말린 다음, 용매인 dichloromethane을 사용하여 고분자 필름을 copper grid에 잘 붙여 24시간 이상 진공 건조하였다. Copper grid는 격자가 약 1 mm²인 것을 사용하였다.

인장실험

소형 인장실험기(Polymer Laboratories Inc.)를 사용하여 copper grid를 일정한 속도(0.01 mm/min)로 잡아당기며 인장실험을 행하였다. 이때 동시에 광학현미경을 사용하여 변형과정을 관찰하였다. 변형은 copper grid격자 모습 변화로부터 구하였다.

전자현미경 관찰

Morphology는 블렌드한 시료를 액체질소로 냉각시킨 후 파괴하여 파괴단면을 300Å 두께의 금을 입힌 후 주사전자현미경(SEM, Hitachi S-570)을 이용하여 전압 20 KeV로 관찰하였다. 또한 인장실험을 행한 시편을 변형된 상태에서 투과 전자현미경(TEM)으로 변형 및 파괴거동을 살펴보았다. 기기는 Jeol사의 JEM-120 EX를 사용하였다.

결과 및 고찰

유리전이온도 및 Morphology

PAr과 PS의 상용성을 조사하기 위하여 시차열분석법(DSC)으로 블렌드물의 유리전이온도(T_g)를 측정하여 PAr/PS 조성에 따른 T_g 변화를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2를 통하여 거의 전 범위에 걸쳐 두 개의 T_g 가 나타남을 알 수 있으며, 이로부터 상분리가 일어남을 알 수 있다. PAr의 경우 PS의 조성비가 증가함에 따라 T_g 가 약간 떨어지는데 이는 PAr에 PS가 녹아들어가서 생기는 현상이라 추측된다.

PAr에 PS가 녹아들어가 있는 정도를 Fox 식¹²을 이용하여 유도한 다음과 같은 식으로 계산하여 보았다.

$$W_1' = \frac{T_{g1}(T_{g1b} - T_{g2})}{T_{g1b}(T_{g1} - T_{g2})} \tag{1}$$

여기서 T_{g1} , T_{g2} 는 순수한 고분자 1과 고분자 2의 유리전이온도이고 W_1' 과 T_{g1b} 는 고분자 1이 많은 상에서 고분자 1의 겉보기 무게분율과 고분자 1의 유리전이온도이다.

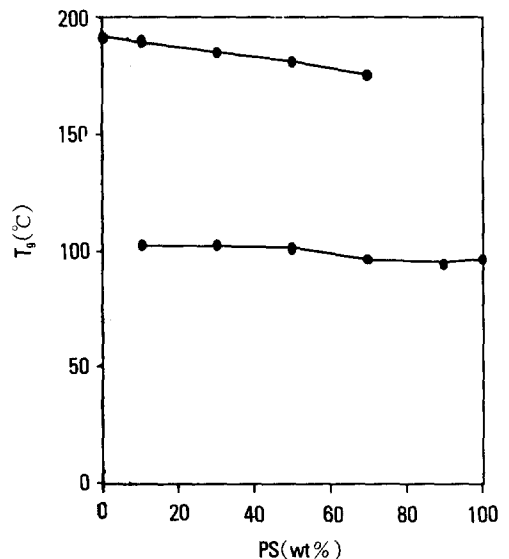


Fig. 2. Glass transition temperature as a function of PS content in PAr/PS alloy.

본 실험에서 사용한 조성비의 한 종류인 PAR/PS (70/30)의 경우 W_1 값은 96.2%가 되므로 3.8%의 PS가 PAR에 녹아들어간 것으로 측정된다. 또한, Fig. 2에서 보면 PS가 70% 이상의 조성에서는 PAR의 T_g 가 나오지 않으나 이는 DSC의 측정한계로 인한 것으로 추정된다. Fig. 3에 나타낸 SEM사진으로 상분리가 일어나 있음을 확실히 알 수 있으며 PAR과 PS 사이에 뚜렷한 계면을 보이는 것으로 보아 계면접착이 좋지 않음을 알 수 있다.

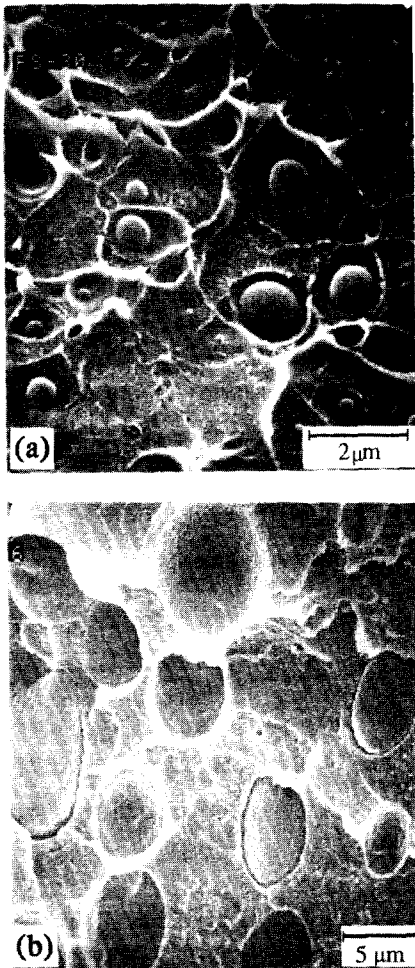


Fig. 3. Scanning electron micrographs obtained from the cryogenically fractured surfaces of PAR/PS alloys : (a) PAR/PS(70/30) and (b) PAR/PS(30/70).

미세변형 및 파괴거동

Ductile matrix에 brittle domain형태의 고분자 알로이와 이와 반대 형태인 brittle matrix에 ductile domain형태의 고분자 알로이의 미세변형이 어떻게 다를 것인가 하는 것은 고분자 알로이의 변형 및 파괴 메카니즘을 이해하는 핵심적인 문제이다. 이를 위하여 PAR matrix/PS domain(ductile matrix/brittle domain)의 경우와 PAR domain/PS matrix(ductile domain/brittle matrix)의 경우, 인장실험에 의한 파괴거동을 낮은 배율로 전반적으로 살펴보았다 (Fig. 4). 이 사진에서 나타나는 주변 테두리는 cop-

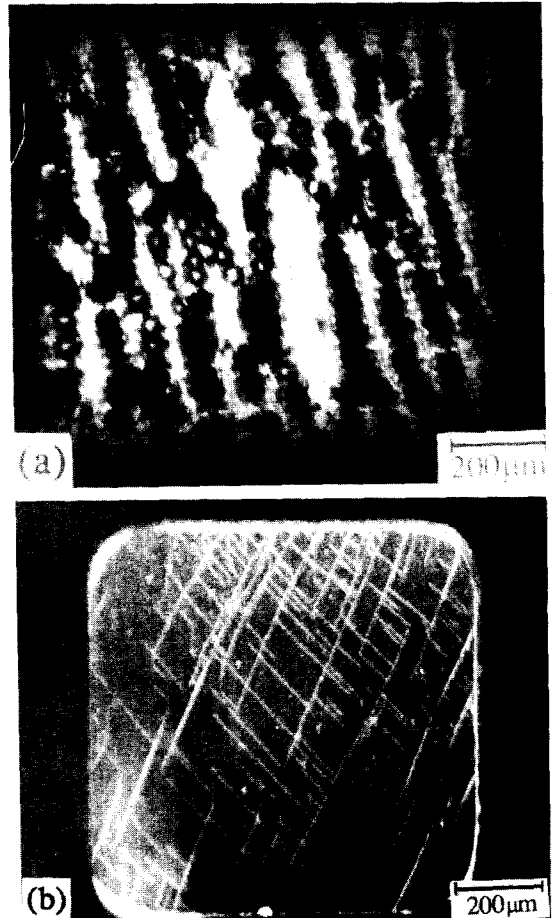


Fig. 4. Transmission electron micrographs showing the overall fracture behavior of PAR/PS alloy : (a) PAR/PS(70/30) and (b) PAR/PS(30/70).

per grid이다.

Fig. 4(a)에 나타낸 PAr/PS(70/30), 즉 ductile matrix/brittle domain의 형태의 고분자 알로이에서는 파괴가 PS domain(사진에서 회색 나타나는 부분)에서부터 시작되어 PAr matrix 쪽으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 한편, PAr/PS(30/70), 즉 brittle matrix/ductile domain의 형태를 갖는 경우에서는 (Fig. 4-b) 깨어지기 쉬운 PS가 matrix를 차지하고 있어, 파괴는 PS matrix에서부터 시작하여 stress방향과 약 45°의 각도를 유지한 사선방향으로 파괴가 이루어짐을 볼 수 있다. 즉 (a) (b) 경우 모든 파괴의 시작은 PS가 domain 또는 matrix 어디에 있건 상관없이 brittle한 PS에서 시작되나 파괴는 아주 다른 형태로 진행됨을 볼 수 있다.

PAr과 PS는 Fig. 2 및 Fig. 3에서 살펴본 바와 같이 상용성이 없으므로 계면에서의 접착력은 작으리라 기대된다. Fig. 4에서 살펴 본 PAr matrix/PS domain 알로이 및 PS matrix/PAr domain 알로이 형태의 파괴거동은 모두 계면에서의 접착력이 작은 경우에 해당된다.

계면접착력이 상분리된 고분자 알로이의 파괴거동

에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 PAr-PS블럭공중합체를 사용하여 계면 접착력을 증가시킨 후 인장시킬 때의 파괴거동을 살펴보았다.

Fig. 5에 ductile한 PAr이 matrix, brittle한 PS가 domain으로 구성된 고분자 알로이의 인장실험 후 변형된 모습을 찍은 투과전자현미경 사진을 나타내었다. 사진에서 matrix인 PAr은 검게, domain인 PS 및 파괴가 일어난 부분은 회색 나타난다. Fig. 5(a)에는 블럭공중합체를 사용하지 않았을 때 즉, 계면 접착력이 약한 경우를 나타내었으며, 이때는 파괴가 domain과 matrix의 계면에서 시작되어 계면을 따라 계속 진행되며 곳곳에서 brittle한 PS domain이 깨어져 있는 것을 볼 수 있다. 즉, 파괴는 PS와 PAr 사이의 계면접착력이 약하기 때문에 계면에서 시작되어 계면을 따라 진행되며 또한 응력이 집중되는 곳에서는 brittle한 PS domain이 파괴 변형을 견디지 못해 domain 자체가 깨어져 나가는 것으로 추정된다. 이에 반해서 상용화제로 PAr-PS 블럭공중합체를 사용할 경우 (Fig. 5-b) 계면접착력이 비교적 강하기 때문에 파괴는 계면에서가 아니라 PS domain의 내부에서 시작되어 PS domain의 바깥쪽으로 뻗

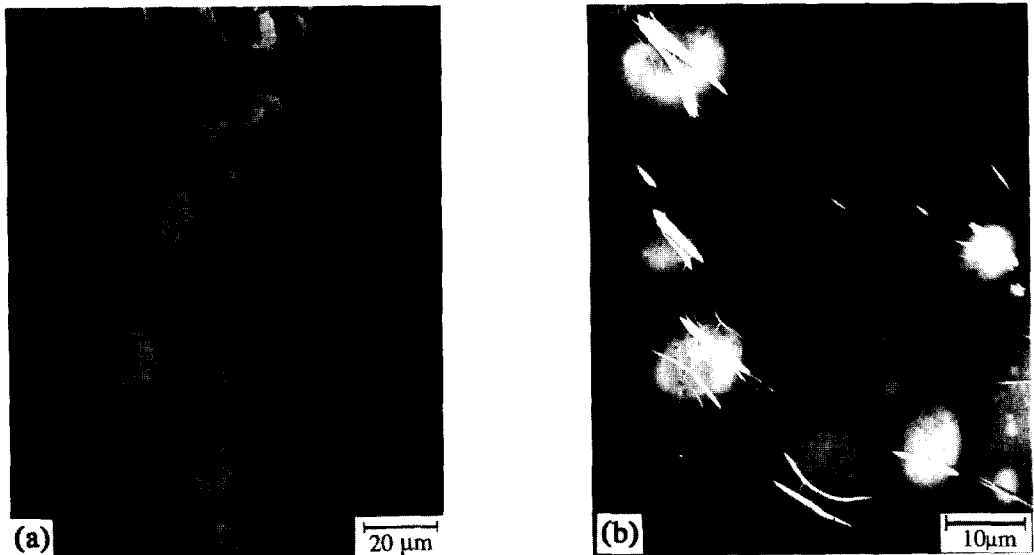


Fig. 5. Transmission electron micrographs showing fracture behavior around PS domain in PAr/PS alloy : (a) PAr/PS(70/30) and (b) PAr/PS/Par-PS Copolymer(70/30/5).

어나가 PAr matrix까지 날카로운 형태로 진행되고 있는 것을 볼 수 있다.

Fig. 6, 7은 Fig. 5에 나타낸 PAr/PS(70/30) 알로이의 파괴거동을 좀 더 자세하게 관찰한 사진으로, 날카로운 흰선으로 보이는 부분은 파괴가 이미 일어난 부분이며 그 주위로 PAr matrix가 있고 안쪽으로는 원형의 PS domain이 있다.

Fig. 6(a) 및 6(b) 모두 계면접착력이 매우 약한 경우로서, 파괴는 계면에서부터 시작되어 void가 형성됨을 분명히 보여주고 있다. Fig. 7은 PAr-PS 블럭공중합체를 5 wt% 첨가하여 PAr matrix와 PS domain사이의 계면접착력을 증가시킨 경우로서, 파괴가 계면에서 시작되지 않고 PS domain내부에서 시작되어 외부로 뻗어나가 ductile한 matrix까지 뻗



Fig. 6-(a),(b). Transmission electron micrograph showing cracks around PS domain in PAr/PS(70/30) alloy.

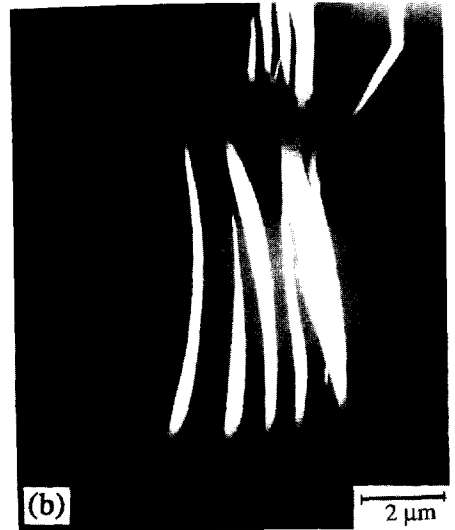


Fig. 7. Transmission electron micrograph showing crazes in the PS domain for PAr/PS/PAr-PS Copolymer(70/30/5) alloy.

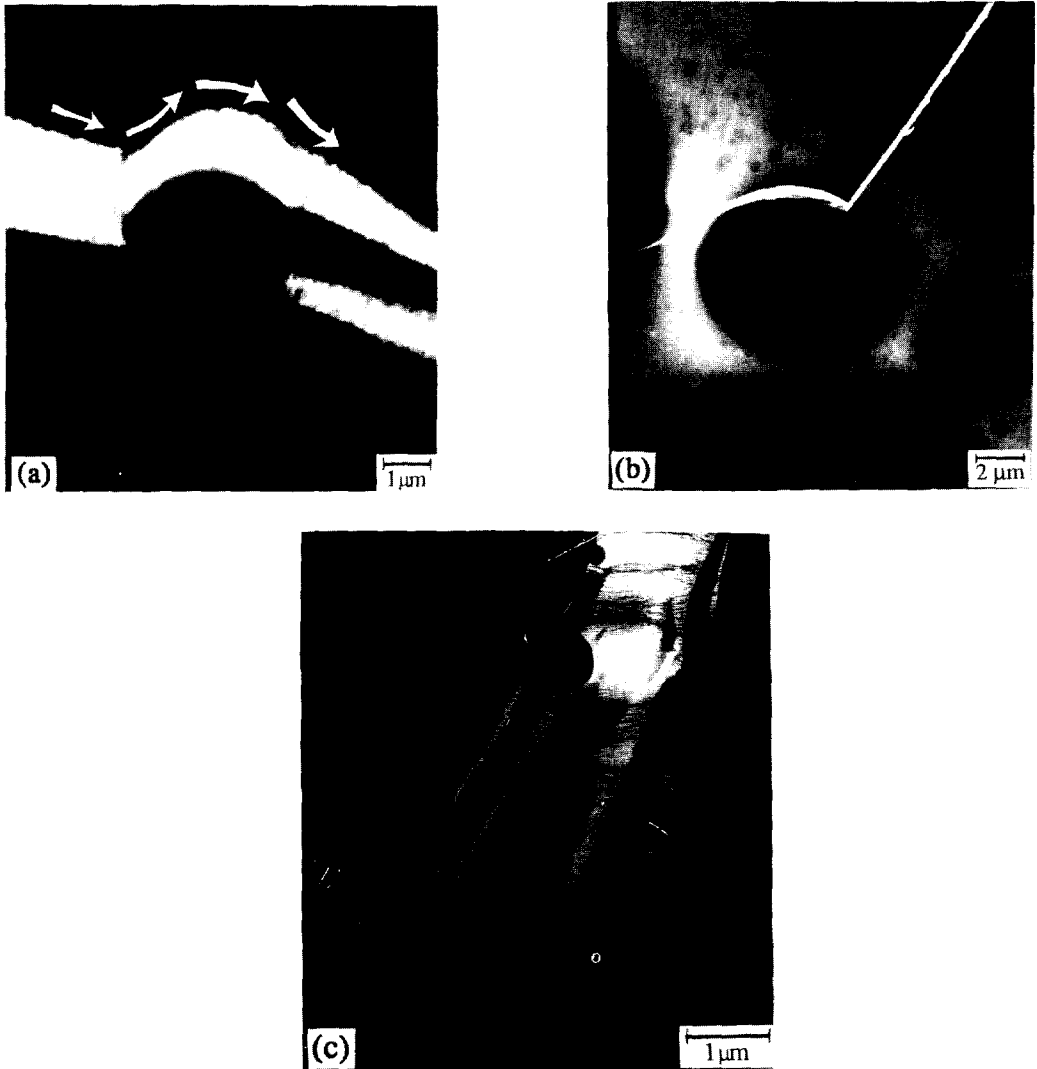


Fig. 8. Transmission electron micrograph showing (a), (b) craze pinning around PAR domain and (c) multiple crazing for PS matrix in PAR/PS(30/70) alloy. Arrows point the craze tip.

어나가 있음을 보여주고 있다.

Fig. 7에 나타낸 PS domain 내부의 파괴된 흰부분을 자세히 살펴보면 많은 fibril들을 관찰할 수 있어 이 부분은 완전히 파괴가 이루어진 crack이 아니고 craze임을 알 수 있다. 또한 PS domain내부에서 보여지는 craze의 최대 두께가 1 μ m이하로 craze내부의 fibril들이 끊어지는 최대 craze 두께인 약 6 μ m보다

^{13,14} 작아 crazing이 일어난 fibril들이 파괴되지 않고 있음을 알 수 있다. 주목할만한 사실은 PS domain 내부의 craze들이 PS domain을 벗어나 PAR matrix 입구에서 멈춰서 더 이상 파괴가 PAR matrix로 진행되지 않음을 살펴볼 수 있으며 대체적으로 craze끝 부분이 뭉툭해져 있는 것을 살펴볼 수 있다. 이는 brittle한 PS는 crazing으로 파괴가 일어나지만 날카

로운 PS craze tip이 ductile한 PAR을 만나 yielding으로 파괴 메카니즘이 변화하는 것에 기인한다고 생각된다.

Ductile domain/brittle matrix 알로이의 경우 파괴거동은 이미 Fig. 4-b에서 살펴본 바와 같이 PS matrix에 직선형태의 craze가 시료 전체에 걸쳐 생겨남을 알 수 있었다. 이를 Fig. 8에 높은 배율로 다시 나타내었다. 이 그림에서 보면 파괴는 brittle한 PS matrix에서 일어나서 진행되다가 비교적 큰 크기(2~3 μm 이상)의 ductile한 PAR domain을 만나면 domain을 통과하지 못하고 domain을 돌아가는 'craze pinning'현상을 보이고 있다. 이러한 pinning현상은 Lange와 Radford에¹⁵ 의해 에폭시 수지에 딱딱한 입자를 첨가했을 경우에 처음 발견된 것으로 이러한 pinning에 의해 파괴인성이 증가했음을 보고하고 있다. 본 실험의 PS matrix/PAR domain의 경우도 craze pinning 현상에 의해 파괴인성의 증가가 추정되나 이에 대해 정확한 정량적 실험이 요구된다. 특기할만한 사항은 Fig. 8-(c)에서와 같이 PS matrix에 생겨난 craze가 나무뿌리처럼 잔가지처럼 뻗으며 진행되는 현상이 나타나는데 이는 PS파괴의 큰 특징인 multiple crazing현상에 기인한다.¹⁶ 한편 PAR-PS 블럭 공중합체를 사용하여 matrix와 domain 사이의 계면접착력을 증가시킨 경우 블럭 공중합체의 상용화제 역할에 의해 domain의 크기가 감소되는 것이 관찰된다. 이와 같이 brittle한 matrix속에 비교적 작은 크기(0.5 μm 이하)의 ductile한 domain이 있을 경우 PS matrix의 craze 진행경로에 ductile한 domain이 별로 영향을 주지 못하는 것으로 나타난다 (Fig. 9).

Craze에서 crack의 생성 및 진행되는 과정을 Fig. 10 및 Fig. 11에 나타내었다. Fig. 10은 ductile domain/brittle matrix(PAR/PS : 30/70) 알로이에서 craze들이 서로 만나고 있는 것을 나타낸 것으로서, 낮은 배율로 나타낸 Fig. 10-(a)에서 보면 PS matrix에 파괴가 상당히 진행되어 타원형의 커다란 void가 생겨나 있는 것을 볼 수 있으며 그 주위로 선상 형태의 PS craze들을 관찰할 수 있다. Fig. 10-

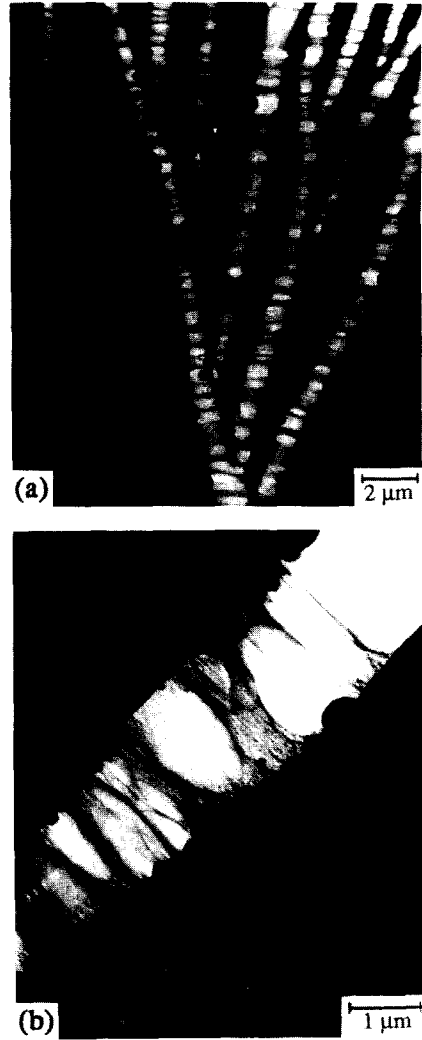


Fig. 9. Transmission electron micrograph showing propagation of PS crazes in PAR/PS/PAR-PS Copolymer(30/70/5) alloy.

(b)는 Fig. 10-(a)의 상자속 부분을 확대한 것으로서 craze line들이 서로 만나고 있으며, 이러한 craze line들이 서로 교차된 부분에서, craze fibril들이 다른 craze 부분보다 많이 늘어나 있으며, 또한 craze fibril이 차지하는 부피분율이 현저히 낮아져 있는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 2개의 craze line이 교차한 부분을 확대한 Fig. 11에서 더욱 분명히 살

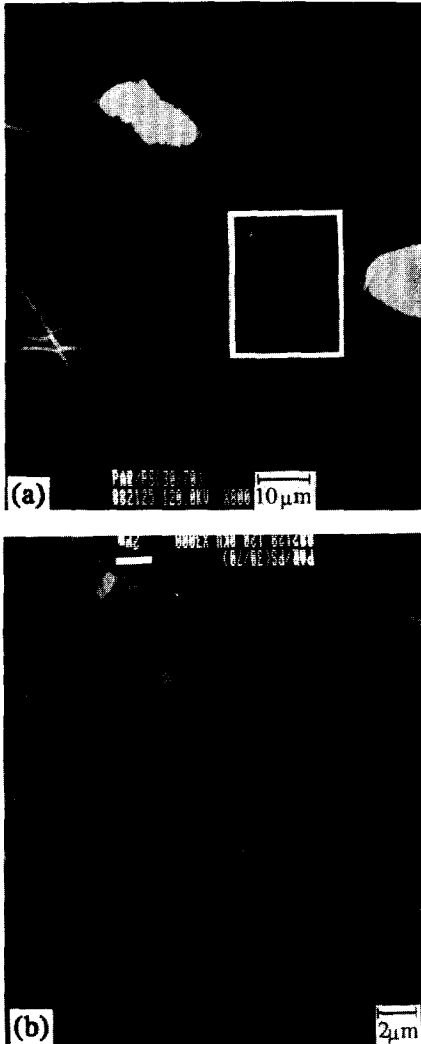


Fig. 10. (a) Transmission electron micrographs showing intersection of crazes, (b) slightly higher magnification of the boxed region of (a).

퍼볼 수 있으며 이 부분은 낮은 fibril 분율 및 fibril들의 높은 연신율로 인하여 시료 전체가 인장력을 더 받을 경우 이곳에서 voiding이 일어나 crack이 시작된다고 생각된다. 이러한 결과는 craze끼리 서로 만나는 곳에서 void가 생겨 이곳에서 crack이 진행되는 것을 관찰한 Kramer¹⁷ 등의 결과와 일치되고 있다.

Craze에서 craze fibril들이 끊어져 voiding이 일어

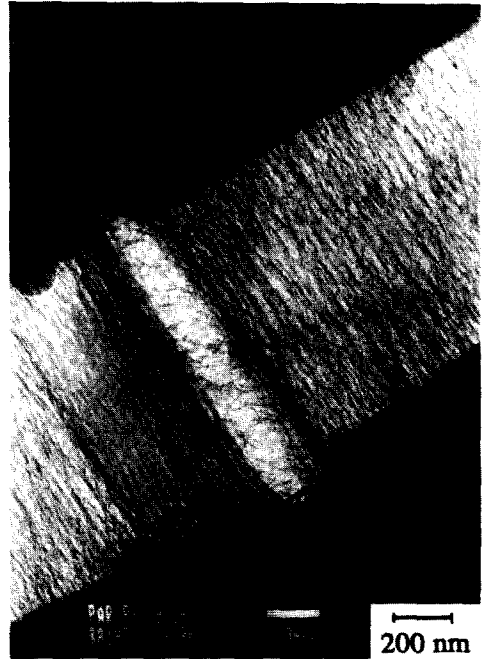


Fig. 11. Transmission electron micrograph showing intersection of crazes.

나 crack이 진행되는 과정을 확인하기 위해서는 인장실험을 행하며 동시에 전자현미경으로 관찰해야 하나 본 실험의 경우 그러한 in-situ 방법을 사용하지 못하였으며, 현재 본 실험실에서 방법은 개발 중에 있다.

결 론

본 실험에서는 ductile한 polyarylate와 brittle한 polystyrene이 matrix와 domain으로 상분리된 고분자 알로이의 변형 및 파괴거동을 얇은 필름을 사용하여 조사한 결과 다음과 같은 사실을 알았다.

1. PAr/PS(30/70) 즉, ductile domain/brittle matrix 형태의 알로이의 파괴과정은 matrix를 이루는 깨지기 쉽고 brittle한 고분자인 PS에 먼저 craze가 발생되며 craze가 진행되는 과정에 ductile한 고분자인 PAr domain을 만나게 되면 craze는 PAr domain과 PS matrix의 계면을 따라 돌게 되는 craze

pinning 현상이 관찰된다.

2. PAr/PS(70/30) 즉, ductile matrix/brittle domain 형태의 파괴과정은, PS와 PAr의 계면접착력이 약하기 때문에 PAr/PS의 계면에서 crack이 생성되어 PAr matrix쪽으로 뺏어나감을 알 수 있다.

3. PAr-PS 공중합체를 사용하여 matrix와 domain 사이의 계면접착력을 높인 경우, PAr/PS(70/30)-ductile matrix/brittle domain 알로이에서는 파괴의 시작이 domain과 matrix의 계면에서가 아니라 PS domain 내부에서 craze가 생성되어 PAr matrix쪽으로 뺏어나와 파괴가 이루어짐을 알 수 있었다.

이상의 실험결과를 통해 상분리되는 고분자알로이의 파괴거동은 domain과 matrix의 구성 및 domain과 matrix간의 계면접착력과 매우 밀접한 연관성을 갖고 있음을 알 수 있었다.

본 연구는 1989년도 교육부 신소재분야 연구지원에 의해 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. C. B. Bucknall, "Toughened Plastics", Applied Science Publishers, London, (1977).
2. C. K. Riew and J. K. Gilham, "Rubber-Modified Thermoset Resins", ACS Advances in Chemistry Series No. 208, American Chemical Society, Washington D. C. (1984).
3. A. F. Yee and R. A. Pearson, *J. Mater. Sci.*, **21**, 2462 (1986).
4. R. P. Kambour, *Macromol. Rev.*, **7**, 1 (1973).
5. C. B. Bucknall, *Adv. Polym. Sci.*, **27**, 121 (1978).
6. C. B. Bucknall and T. Yoshii, *Polym. J.*, **10**, 53 (1978).
7. K. K. Koo, T. Inoue and K. Miyasaki, *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 741 (1985).
8. S. C. Kim and H. R. Brown, *J. Mater. Sci.*, **22**, 2589 (1987).
9. J. Y. Liao, B. Z. Jang, L. R. Hwang, and R. C. Wilcox, *Plastics Engineering*, November, 33 (1988).
10. M. E. Dekkers and D. Heikens, *J. Mater. Sci. Letter*, **3**, 307 (1984).
11. T. O. Ahn, J. H. Kim, H. M. Jeong, S. W. Lee, and J. Y. Park, *Polymer(Korea)*, **14**, 417 (1990).
12. T. G. Fox, *Proc. Am. Phys. Soc.*, **1**, 123 (1956).
13. R. P. Kambour, *J. Polym. Sci., A-2*, **4**, 349 (1966).
14. B. D. Lauterwasser and E. J. Kramer, *Phil. Mag.*, **A39**, 369 (1979).
15. F. F. Lange and K. C. Radford, *J. Mater. Sci.*, **6**, 1197 (1971).
16. J. G. Williams, "Fracture Mechanics of Polymers", P 130, Wiley, New York, (1984).
17. P. S. King and E. J. Kramer, *J. Mater. Sci.*, **16**, 1843 (1981).