

高衝擊 폴리스티렌 물성에 미치는 고무相 구조의 영향

The Effect of Rubber Phase Structure on Physical Properties in High Impact Polystyrene

閔 丙 權*

2. 相分離 및 相轉換

1. 서 론

rigid polymer가 elastomer에 의하여 물성이 변화되는 것은 오랫동안 알려진 사실이다. rigidity를 많이 잃지않고 toughness가 증가되는 예를 들어 高衝擊 폴리스티렌은 플라스틱계에서 중요한 위치를 차지하고 있다.

고무로 강화된 폴리스티렌인 高衝擊 폴리스티렌에서 고무는 폴리스티렌의 matrix안에 불연속적인 입자로 분산되어 있다. 이 고무의 성질 그리고 입자와 matrix간의 복잡한 문제가 물성에 미치는 영향은 매우 크다.

고무입자는 graft되어 있고 crosslink되어 있는 고무분자의 網狀組織(network)으로 되어 있다^{4,5}.

고무입자는 고무용액이 중합하는 과정에서 相轉換(phase inversion) 후 형성되는데 일부의 폴리스티렌이 고무입자 내에 occlude된다. 이 occlude된 폴리스티렌은 고무相의 부피를 증가시켜 최종수지의 물성에 유익한 효과를 준다.

相轉換 및 고무입자의 형성과정을 관찰하고 고무상의 구조가 高衝擊 폴리스티렌의 물성에 어떻게 영향을 미치는가 연구하고자 한다.

고무가 스티렌 모노머에 용해된 용액은 무색 투명하다. 중합이 시작되면 폴리스티렌이 형성되며 곧 반응용액은 불투명하게 되는데 이 현상은 흔히 두 중합체가 한 용제에 용해되었을 때 두개의 相(phase)으로 분리되는 특이성 때문에 일어나는 것이다. 이 相分離는 고무-스티렌 및 폴리스티렌-스티렌 相들의 oil-in-oil emulsion의 형태이다^{1~3}.

중합이 시작되었을 때의 두 용액의 혼합을 분석하면,

1. 고무가 스티렌에 용해된 용액은 continuous phase이며,

2. 형성된 폴리스티렌이 스티렌에 용해된 용액은 작은 droplet로써 고무용액 중에 懸濁되어 있는 상태인 dispersed phase이다.

중합이 진행됨에 따라 폴리스티렌 용액의 양이 점점 증가되며 마침내는 폴리스티렌의 부피가 고무의 부피보다 더 커진다. 이때 相轉換이 일어나는데 보통은 스티렌이 약 15% 중합되었을 때 이 현상이 일어난다.

相轉換이 일어나면 지금까지 dispersed phase였던 폴리스티렌 용액이 continuous phase가

* 한국화학연구소 고분자 4 연구실(Byung Kwon Min, Korea Research Institute of Chemical Technology, Changdong, Chung-ku, Daejeon, Chung Nam, Korea)

되고 continuous phase였던 고무 용액이 작은 droplet로써 懸濁된 상태가 되는 dispersed phase를 이루게 된다⁶⁻⁹.

이 相轉換 현상이 일어날 때 용액점도가 급격하게 저하되는데 그 이유는 새로 형성된 continuous phase인 폴리스티렌 용액이 相轉換 이전의 continuous phase인 고무용액보다 점도가 아주 낮기 때문이다. 相轉換이 완료된 후에는 중합이 진행됨에 따라 다시 점도가 상승하기 시작한다(Fig. 1 참조).

두 相 즉, continuous phase와 dispersed phase가 안정하게 공존하는 이유는 첫째, 반응 용액이 계속해서 攪拌되어지고 있고, 둘째로 고무의 backbone에 graft된 폴리스티렌 부분이 stabilizer의 역할을 하기 때문이다. 이것은 마치 oil-in-water emulsion에서 soap가 stabilizer 역할을 하는 것과 같다.

그리고 서로 혼합되지 않는 중합체 용액에서 graft된 共重合體가 乳化劑 역할을 한다고 간주되기 때문에 이 emulsion은 polymeric oil-in-oil emulsion(POO emulsion)이라 불려지고 있다.

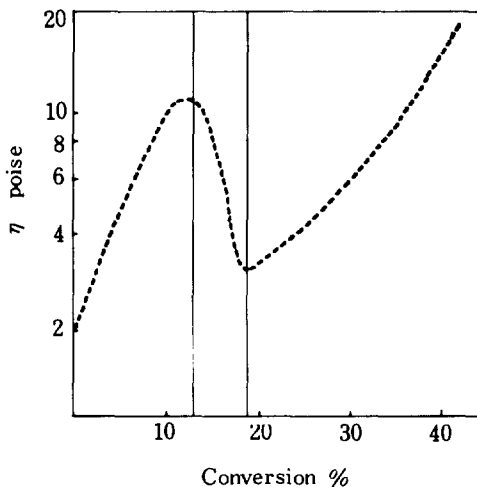


Fig. 1. Viscosity changes in the mass cycle.

중합중의 相分離는 phase contrast microscope가 없이는 분명히 보이지 않을 때가 많다. 왜냐하면 POO emulsion이 극히 안정하여 중합체 용액에서 두개의 층이 형성되는 것이 잘 관찰되지 않기 때문이다.

고무가 스티렌에 용해된 용액이 중합할 때 중요한 변수는 두 phase volume ratio인데 이것은 다음 식과 같이 구해진다.

$$\psi = \frac{\text{고무 相의 부피}}{\text{폴리스티렌 相의 부피}}$$

중합이 진행될 때 phase volume ratio를 결정하기 위해서는 중합도가 다른 시점에서 sample을 취하여 응고하여야 한다. 그러나 이 방법은 매우 불편할 뿐 아니라, 때로는 POO emulsion이 극히 안정하기 때문에 응고되기가 매우 어렵다. 그래서 "simulated sample"을 만드는데 그 방법으로는 실제 중합할 때 얻는 sample과 구성이 동일하면서 graft된 고무만이 포함되어 있지 않은 것이다. simulated sample은 POO emulsifier가 없기 때문에 원심분리를 하지않고 분리하여 phase volume ratio를 빨리 결정할 수가 있다³.

Fig. 2는 고무용액이 중합할 때의 대표적인 phase volume ratio를 나타내는 곡선이다. 이 그림에서 tube의 상부에 분리된 것이 고무상이며 하부의 것이 폴리스티렌 相이다.

일반적으로 phase volume ratio는 vinyl polymer/vinyl monomer, 고무의 종류 및 양에 의하여 변화하지만 곡선의 모양은 모든 system이 다 같다.

그러나 vinyl polymer/vinyl monomer system의 영향이 고무의 종류나 양보다 더 크게 미친다.

고무가 스티렌에 용해된 용액이 중합할 때는 고무의 농도가 약 10%까지는 相轉換현상이 중합도가 15~18% 진행되었을 때 일어난다. 그리고 주어진 system에서 相轉換이 2~3% 범위 내에서 보통 재현(reproducible)될 수 있다.

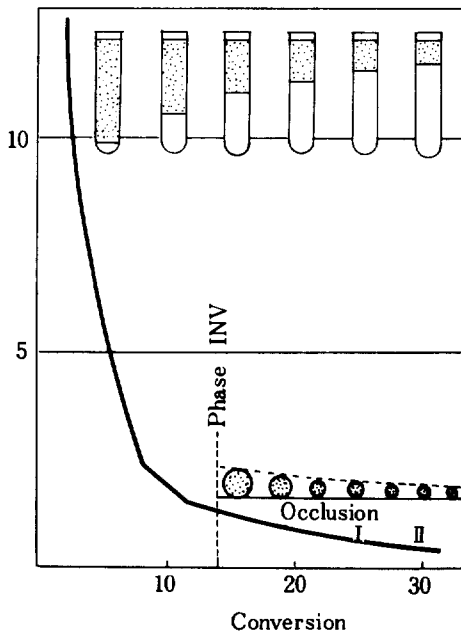


Fig. 2. Phase volume ratio.

3. 相轉換의 逆轉性

相轉換현상후 system에 원래의 고무용액을 가하여 회석하면 相轉換현상 이전의 어떤 중합도의 구성으로 다시 돌아간다. 이 점에서 다시 중합이 계속되면 相轉換현상이 다시 일어날 수가 있다. 중합과 회석의 단계를 반복하면서 변경하면 相轉換과 再相轉換 (re-inversion)을 반복할 수가 있다.

회석에 의하여 얻어진 POO emulsion과 중합에 의하여 얻어진 POO emulsion을 서로 비교할 때 microscope로는 구분할 수가 없다. 즉, 相轉換현상의 위치는 재현(reproducible)할 수가 있고 두개의 相이 아직 유동체 상태의 중합도 내에서는 相轉換 현상은 逆轉性(reversible)이 있다. 그리고 emulsion 상태는 system의 구성에만 의지하고 그 구성이 이루어진 과정에는 아무 관계가 없다.

相轉換의 逆轉性和 항상 같은 중합도에서 이 현상이 일어나는 것은 마치 한 액체혼합 system

이 고유한 비등점을 소유하고 있는 것과 같으며 주어진 system에서 相轉換은 고유한 것이다.

4. 攪拌의 중요성

중합을 수행할 때 攪拌하면서 할때와 攪拌없이 할 때 얻어진 중합물의 얇은 cross section을 microscope로 비교 관찰하면 攪拌하면서 중합한 sample만이 폴리스티렌의 continuous phase 속에 불연속적인 입자의 형태로 고무가 분산되어 있으며 攪拌없이 중합한 sample의 고무형태는 전혀 달라서 스펀지와 같이 continuous 고무상과 continuous 폴리스티렌 相의 두 continuous 相이 서로 뒤섞인 網狀組織(network)으로 존재한다고 말할 수 있다.

즉 攪拌없는 system은 相轉換이 일어나지 않고 POO emulsion이 응고된다. 그러므로 相轉換이 일어나기 위해서는 攪拌은 꼭 필요하다. 그러나 攪拌은 相轉換이 일어나는 원인은 아니다. 相轉換의 원인이 되는 요소들은 외부에서 system에 유도되는 것이 아니고 그 system에 고유하게 존재하는 것이다. 相轉換점의 위치에 영향을 주는 고유의 요소들은 phase volume ratio와 graft된 고무의 양이다.

攪拌없이 고무용액이 중합될 때에는 고무 相의 점도가 높아 轉換 속도가 매우 느리다. 그래서 相轉換이 일어나기 전에 중합이 많이 진행되었기 때문에 emulsion이 그대로 응고되어 고무는 continuous phase로 남고 스펀지 같은 網狀組織을 형성한다. 이 網狀組織은 extrusion에 의하여 깨어지고 圓形의 입자가 아니고 불규칙적인 모양의 고무입자로 된다.

攪拌이 되고있는 system에서는 攪拌이 轉換 속도를 증가시켜 相轉換이 3% 중합 이내에서 빨리 일어난다. 이처럼 攪拌이 촉매와 같은 역할을 하는 이유는 攪拌된 emulsion은 droplet가 계속해서 coalescence하고 re-formation하는 dynamic system이기 때문이다. 攪拌되지 않는 system에서는 coalescence 및 re-formation이 열운동에 의해서만 생긴다.

중합체용액의 높은 점도는 droplet의 coalescence와 re-formation을 방해하는 효과가 있다. 특히 고무용액은 점도가 높아 相轉換에 미치는 그 방해효과가 매우 높기 때문에 相轉換이 전적으로 방해된다.

5. 고무입자의 형성

고무입자의 형성은 相轉換 후에 dispersed phase인 고무가 스티렌에 용해된 용액의 deformable한 droplet에서 이루어진다. 이때 고무상이나 폴리스티렌 상은 아직 액체상태이다.

相轉換 후에 취해진 sample에서는 multiple emulsion이 대부분의 system에서 관찰된다. 이때의 multiple emulsion은 emulsion 내에 또다른 emulsion이 있는것을 말한다.

攪拌이 아주 심하지 않으면 multiple emulsion은 그대로 유지되고 최종 수지의 고무입자 속에 폴리스티렌의 occlusion을 형성한다. 이러한 고무 droplet의 내부는 근본적으로 相轉換 이전의 system의 emulsion 상태에 근원을 두고 있다.

occlusion은 폴리스티렌 상의 한 부분이 고무상의 droplet 속에 내포되는 것이니 고무상의 "effective" 부피(고무상 + 폴리스티렌상 occlusion)는 phase volume ratio에서 나타난 고무의 "real"부피와 동일하지 않다.

위의 occlusion은 대개 圓形인데 이것을 type I occlusion이라고 부른다. 고무입자 및 occlusion입자가 다 圓形이라는 것은 고무나 occlusion입자의 system이 아직 액체상태에서 생겼기 때문에 圓形을 형성할 수 있었다는 것을 표시한다.

최종 수지에 type I occlusion이 존재하고 있으면 고무용액의 중합에 의하여 만들어진 것을 나타낸다. 그러나 type I occlusion이 최종 수지에 존재하지 않는다고 해서 그것이 반드시 고무용액의 중합에 의하여 얻어지지 않았다고 말할 수가 없다. 왜냐하면 심한 攪拌은 multiple emulsion을 파괴할 수가 있기 때문이다.

相轉換현상 직후의 고무용액의 droplet 크기

는 최종 수지의 고무입자 크기보다 크다. 相轉換 후 중합이 약간 진행되는 사이에 droplet는 급히 축소되어 일정한 크기로 된다. 즉, phase volume ratio가 거의 일정한 중합도의 시점에서 최종 고무입자의 크기가 형성된다. 이 현상이 Fig. 2에 잘 예시되어 있다.

입자크기나 phase volume ratio가 일정하게 될 때까지는 system은 아직 액체상태이며 이것은 고무가 스티렌에 진하게 용해된 용액이라 볼 수 있다. 용제의 역할을 하는 이 스티렌은 중합이 진행됨에 따라 그 자체가 폴리스티렌이 된다. 그리하여 고무상 내에서 相分離가 생긴다. 새로 형성된 이러한 폴리스티렌은 고무상 내에서 스티렌에 용해된 폴리스티렌 용액의 형태로서 존재한다. 결국 용제인 스티렌은 고무상에서 두가지 방법 즉, 폴리스티렌으로서, 그리고 새로 형성된 폴리스티렌의 용제로서 소멸된다.

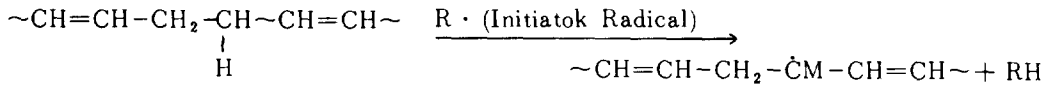
고무의 점도가 극히 높기 때문에 새로 형성된 폴리스티렌 용액은 고무상을 이탈할 수가 없다. 그리하여 고무입자 내에서 새로운 type의 occlusion을 형성하는데 이것을 type II occlusion이라 한다. 이 Type II occlusion은 phase contrast microscope로도 관찰할 수가 없을 정도로 작다. 그러나 electron microscope로는 관찰이 가능하다.

Type II occlusion의 폴리스티렌의 특징은 형태가 불규칙적이며 작다는 것이다. 이것은 occlusion의 입자가 圓形이 되지 못할 정도의 점도조건에서 형성된 것을 나타낸다.

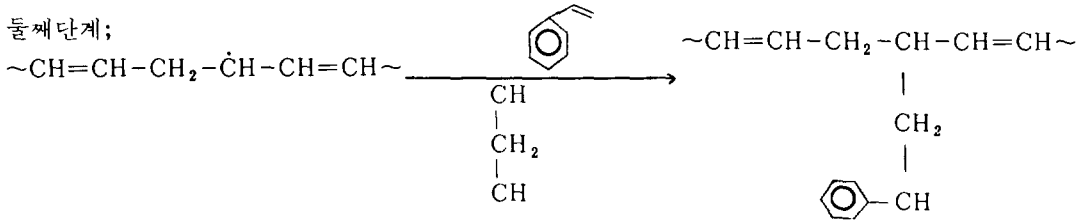
보통 공업적으로 제조되는 高衝擊 폴리스티렌은 무게로 3~10%의 polybutadiene을 포함하고 있으나 고무입자 내의 occlusion된 폴리스티렌은 부피로 고무상을 10~40%까지 증가시키고 있다.

중합 과정에서 폴리스티렌의 일부가 고무의 backbone에 부착되는 grafting은 고무의 외면에 모이는 경향이 있다. 이 graft chain은 최종 수지에서 두 상 사이의 energy 이전을 가능하게 하며 수지의 충격강도가 높아지게 한다.

첫째 단계;



둘째 단계;



grafting의 mechanism은 두 단계로 나타나는데 첫째 단계는 allylic hydrogen이 고무의 backbone에서 제거되고, 둘째 단계는 backbone radical이 스티렌과 더불어 보통 propagation reaction을 하는 것이다.

중합이 진행됨에 따라 반응용액의 점도가 증가하며 고무상의 droplet는 less deformable하게 된다.

중합이 약 80% 정도 진행될때까지는 반응 mixture가 스티렌에 완전히 용해되며 이 때의 용액은 투명하다. 그러나 중합이 더욱 진행되면 고무분자는 cross link하기 시작한다. 이것은 스티렌의 양이 감소되면서 고무의 backbone에 작용하는 개시제 radical의 기회가 증가하기 때문에 폴리스티렌 chain이 두개의 고무분자와 반응하였을 때 생기는 cross link가 증가하는 것이다.

그래서 고무입자는 graft되어 있고 cross link되어 있는 polybutadiene 분자의 網狀組織을 이룬다.

6. 고무보강의 Mechanism

高衝擊 폴리스티렌이 변형되면 “stress-whiten” 혹은 “crazes”가 시작된다. 이것은 중합물 내에 수많은 micro-crack가 형성되어서 생기는 결과이다.

高衝擊 폴리스티렌의 견고성 즉, 충격강도가

높은 것은 craze의 형성 과정에서 많은 energy를 흡수할 수 있는 능력이 있기 때문이다. 고무 입자는 그 표면에서 radiating되는 새 craze가 시작되는 장소의 역할을 함으로서 crystal polystyrene에서 흔히 수지가 파괴되는데 이르는 macro-crack의 형성을 방지한다.

만약 새 craze가 원래의 stress에서 나오는 energy를 충분히 흡수하지 못하면 다른 고무입자를 만나 새 craze의 초점이 된다.

고무입자가 craze 개시장소의 역할을 할 수 있는 능력은 다음과 같은 요소들과 관계가 있다.

- ① 고무의 type 및 양
- ② graft된 폴리스티렌의 양
- ③ occlusion의 양
- ④ 고무입자의 크기

보통 크기가 1 μ 이하의 입자는 craze propagation을 감소하는데 효과가 없고 고무가 수지를 강화하는 역할을 못한다고 알려져 있다.

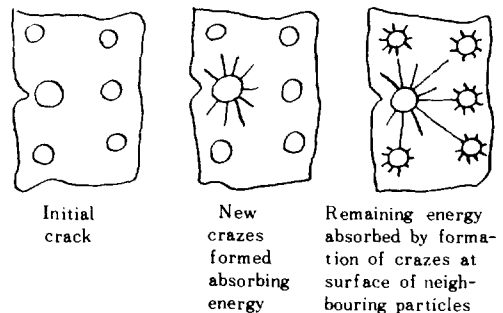


Fig. 3. Rubber reinforcement.

7. 고무양의 영향

고무가 glassy polystyrene에 미치는 일반적인 영향은 softer, tougher, more ductile한 종합 물성을 얻는 것이다.

결과적으로 高衝擊 폴리스티렌 수지의 인장강도는 비교적 낮고 elongation은 비교적 높다. 충격저항을 측정하는 수지의 toughness는 고무의 양 증가에 따라 높아진다. Table 1에 표시된 물성은 고무의 양 변화에 따르는 대표적인 수치이다¹¹.

현재 공업적으로 생산되고 있는 많은 폴리스티렌의 Izod충격강도와 elongation이 고무의 양 변화에 따라 Fig. 4에 표시되어 있다.

어떤 sample의 Izod충격강도나 elongation이 Fig. 4의 plot에 근사하게 측정이 되면 그 sample은 고무상을 효과적으로 활용하고 있는 것으로 간주할 수 있다.

Table 1. Effect of Rubber Level

Rubber level (%)	Tensile strength at break PSI	Izod impact 1/4" BAR FT-LBS/IN	Elongation at break %	Flexural modulus PSI
0	7,900	0.33	3	437,000
6	3,300	1.51	46	289,000
7	2,480	1.54	52	268,000
10	4,780	2.58	52	263,000

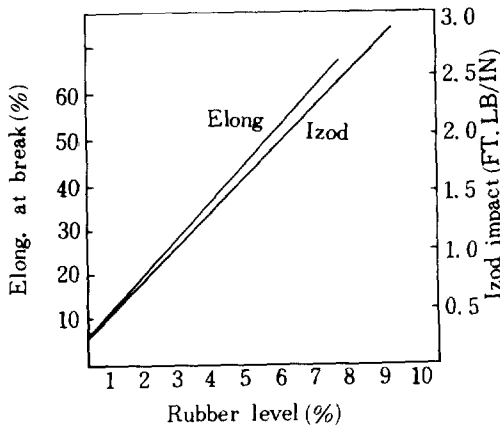


Fig. 4. Rubber efficiency.

8. Graft, Crosslink, 고무입자 크기

高衝擊 폴리스티렌의 고무의 양이나 분자량이 주어진 응용도에는 적합하나 그의 외관이나 성능이 만족스럽지 못할 경우가 있다. 그럴 때는 대체로 graft이나 crosslink의 level을 조절하거나 고무입자 크기를 변경하면 만족스러운 결과를 얻을 수가 있다.

수지는 대체로 응용도가 제품제작 과정에 따라서 물성의 체적 균형을 추구하여야 하는데 아래와 같은 현상에 의해서 불균형이 온다.

- 가. graft 과소...충격강도 및 elongation의 저하
- 나. graft 과다...충격강도의 저하
- 다. crosslink 과소...process stability가 약하다. high shear 조건하에 고무입자가 파괴 됨.
- 라. crosslink 과다...충격강도 및 elongation의 저하.
- 마. 고무입자 과소...충격강도의 손실
- 바. 고무입자 과대...외면성격, gross의 저하

9. Graft, Crosslink의 조절

graft 중합체의 역할은 고무입자와 matrix 폴리스티렌에 굳은 연결을 시켜줌으로써 craze의 개시를 증진하는 것이고 crosslink는 제품 제작 과정에서 고무입자가 파괴되는 것을 방지하는 역할을 한다.

graft나 crosslink가 과다하면 고무가 효율적으로 기능발휘를 하지 못함으로 충격강도나 elongation 같은 물성이 저하된다. 반면 crosslink가 과소하면 high shear인 injection molding이나 extrusion과정 중에서 고무입자가 파괴되어 물성이 나빠진다. graft나 crosslink는 고무의 종류에 따라 영향을 받는다. thermal polymerization에서는 같은 조건하에서 high-cis polybutadiene이 low-cis polybutadiene보다 graft가 적게 된다. 그러나 공업생산에서는 개시제를 사용하는 제조과정인데 이 때는 high

-cis type 이 low-cis type 보다 graft가 더 높다. Table 2는 peroxide 개시제를 사용할 경우의 대표적인 graft 및 crosslink (swelling index로 표시 됨)의 수치이다¹¹.

Table 2. Effect of Rubber Type: Catalyzed Polymerization

Rubber type 6 % level	Graft: Rubber ratio	Swelling index
High cis	2.75 : 1	16.2
Low cis	2.63 : 1	12.6

graft의 mechanism을 고려할 때 graft의 level에 미치는 개시제 radical의 강한 영향 때문에 개시제의 종류 및 양에 따라 graft level이 달라진다는 것은 자명한 사실이다. crosslink는 열적과정의 영향을 많이 받는다. 예를들면 고온에서 오랫동안 있으면 crosslink가 과다하게 된다.

10. 고무입자의 크기 조절

공업적으로 제조되고 있는 폴리스티렌 수지의 고무입자 크기는 1 μ 보다 작은 것부터 10 μ 가 넘는 범위이며 평균 크기는 1~5 μ 이다.

고무입자는 craze propagation의 핵심 역할을 함으로써 高衝擊 폴리스티렌 수지의 견고성 (toughness)을 강화 시킨다. 이때 고무입자가 너무 작으면 큰 craze 형성을 방지하지 못하여 수지가 충격조건에서 쉽게 부서지지만, 고무입자가 너무 크면 제품제조 과정에서 파괴되어 물성에 변화를 일으킨다.

고무입자의 크기는 물성 이외의 gloss 및 gel 과도 밀접한 관계가 있다. 같은 조건하에서 고무의 종류에 따라 고무입자의 크기가 달라진다. 이것은 고무의 종류에 따라 고무용액의 점도가 달라지니 당연한 결과이다. 예를 들어 high cis type 고무는 다른 고무보다 입자의 크기가 보통 약간 크다.

고무의 backbone에 graft된 폴리스티렌이 계면활성제 같은 역할을 수행하여 emulsion을 안정화 함으로 graft가 많을수록 고무입자 크기가 작게 된다.

다른 요소들이 동일하면 반응중 특히 相轉換 이후 shear가 높을수록 고무입자의 크기가 작아진다.

고무입자의 크기는 攪拌속도 및 개시제의 종류 및 양의 선택에 따라 조절이 가능한 것이다.

고무입자 크기와 攪拌속도 및 고무相 부피는 서로 연관이 되어 있다. Table 3에 고무입자 크기와 고무相 부피에 미치는 攪拌속도의 영향이 분명하게 나타나 있다. 즉, 攪拌속도가 감소되면 고무相 부피는 증가한다¹⁰.

Table 4는 수지의 물성에 미치는 고무相 부피의 영향을 나타낸다. 충격강도 및 elongation을 볼 때 이 경우에는 고무相 부피가 약 22%일 때 가장 좋은 물성을 나타낸다¹⁰.

이와같이 攪拌속도로 고무입자 크기를 조절할 때 고무相 부피의 변화를 고려하면서 가장 좋은 물성을 갖는 고무입자 크기를 선택하여야 한다.

Table 3. Effect of Agitation on Rubber Phase Volume

RPM	200	35	~
고무입자크기, μ	2	10	71,000
고무양, Vol, %	7	7	7
고무相부피, %	18	37	80
P.S 相부피, %	82	63	20

Table 4. Effect of Rubber Phase Volume

Phase Volume %	Tg ℃	Tensile modulus PSI $\times 10^{-3}$	Pendulum impact ft-lb/IN	Elonga- tion %
6	-110	400	5	3
12	-95	350	23	20
22	-87	280	140	45
30	-55	150	68	34
78	-	80	15	8

11. 결 론

高衝擊 폴리스티렌의 물성에 영향을 주는 요소들을 고려하였을 때 고무입자와 직접 관계가 있는것이 대부분인 것으로 관찰되었다.

즉, 입자의 크기, 고무相 부피, occlusion, graft, crosslink 등의 개념이 폴리스티렌을 제조하는 과정에서 도입되어야만 원하는 물성을 소유한 수지를 얻을 수가 있고 제품제조 과정에서 고무입자가 파괴되지 않고 좋은 물성을 유지할 수가 있는 것이다.

고무가 형성되는 과정 특히 相轉換 현상, graft, crosslink 및 occlusion의 mechanism을 완전히 이해하고 고무相 구조가 물성에 미치는 영향을 터득함으로써 적당한 고무를 선택하고 중합의 기술을 발전시킴으로서 보다 좋은 물성을 소유한 高衝擊 폴리스티렌 수지를 개발할 수가 있는 것이다.

References

1. B. W. Bender *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 2887 (1965).
2. Henno Keskkula and P. A. Taraylor, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 2361 (1967).
3. G. E. Molau and Henno Keskkula, *Appl. Polym. Sym.* **7**, 35, (1968).
4. B. M. E. Vander Hoff, *Appl. Polym. Sym.* **7**, 21, (1968).
5. G. Cigna, S. Matrarrese, and G. F. Biglione *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 2285 (1976).
6. G. E. Molau and H. Keskkula *J. Pol Sci., Part A-1*, **4**, 1595 (1966).
7. G. F. Freeguard and M. Karmarkar *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 1649 (1971).
8. G. F. Freeguard and M. Karmarkar, *J. Appl. Poly. Sci.*, **15**, 1657 (1971).
9. G. F. Freeguard, *Polymer*, **13**, 366 (1972).
10. R. R. Wagner and L. M. Robeson, *Rub. Chem. and Techn.*, **43**, 1129 (1970).
11. J. D. Van Dyke, Pri Conference, Brussels, Belgium Sept 29-Oct 1, (1976).