

그라프트중합에 의한 개질운모 강화플라스틱의 역학적 성상(II)

정 창 남 · 김 원 택

한양대학교 공과대학 공업화학과
(1985년 9월 28일 접수)

Mechanical Properties of Graft-Modified Mica Reinforced Plastics (II)

Chang-Nam Jeong and Won-Taik Kim

*Dept. of Industrial Chemistry, College of Engineering,
Hanyang Univ. Seoul 133, Korea
(Received September 28, 1985)*

Abstract: Various properties of composite materials containing grafted mica were studied. These modified mica were used to reinforce HDPE and PP. Tensile strength, impact strength, and modulus of the grafted mica composites are improved rather than silane coupling agent-treated mica composite. The dynamic mechanical properties, the storage modulus E' of grafted mica composite are increased more than silane treated mica system and $\tan \delta_{\max}$ are decreased. Crystallinity of these composite are found to be increased in following order mica \approx vinyl-silane treated mica \ll MMA-g-mica system. MMA grafted-mica fillers exhibited more reinforcing effects on HDPE and PP resin than the silane modified mica.

1. 서 론

열가소성수지 복합재의 충전재로 입상 무기 충전재의 사용이 증가하고 있으며, 이러한 입상충전재 중에서 운모는 높은 굴곡탄성율과 치수안정성 외에도 전기적 성질 및 화학안정성 등이 양호하고 가격면에서 유리하여 폴리 올레핀계 복합재의 충전재로 많이 이용되고 있다¹.

입상충전복합재는 입자의 형태, morphology, 폴리머 제9권 제6호 1985년 12월

및 계면특성에 의해 물성이 좌우되며, 가장 큰 영향을 주는 것은 계면접착성이다². 충전재-기재의 계면접착력을 높이기 위한 방법으로 충전재의 결합제 처리와 기재의 개질^{4,5}이 행해지며, 효과적이고 보편화된 것은 실란 결합제에 의한 표면처리이다. 최근에는 유기물 그라프트에 의한 무기충전재의 표면개질이 보고되고있다^{6~11}.

충전재의 표면개질에 이용되는 실란 결합제는 무기물과 폴리머 사이의 다리 역할을 하므로

써 무기물의 물성을 기재에 전하여 복합재의 물성을 증진시킨다. 실란과 반응성 열가소성수지 및 열경화성수지와와의 결합은 화학결합³을 이루나, 실란과 비반응성 열가소성수지와와의 반응기구^{12~16}는 아직 충분히 설명되지 않았다. 최근 Pluedemann¹⁷은 쇠결속(chain entrapment)에 의한 Interpenetrating Polymer Network(IPN)형성의 결과로 보고했으며, 매우 포괄적인 이론으로 받아들여지고 있다. 또한 충전재의 그래프트개질의 경우, 복합재의 보강성^{12,13}이 보고 되었으나, 그래프트물과, 기재간의 결합기구는 아직 밝혀지지 않고 있다.

본 보문은 그래프트개질충전재의 비반응성 열가소성수지에서의 보강성과 결합기구를 검토하고자, 운모의 표면을 methyl methacrylate (MMA)로 그래프트시켜 개질하고, 이 개질 운모를 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 및 폴리프로필렌(PP)에 압축성형하여 복합재의 물성과 동력학적 거동, 결정화도 및 morphology 등을 고찰한 것이다.

2. 실험

2-1. 시료 및 시약

본 실험에 사용한 고분자 기재로는 비반응성 열가소성수지인 HDPE와 PP이고, 충전재는 무기입상 충전재인 muscovite계 운모이다. 충전재 표면개질에는 비닐 실란계 결합제를 사용하였다(Table 1).

충전재의 표면개질에 사용한 공중합용 모노머는 MMA로 5% -NaOH 수용액으로 씻어 사용하고, 개시제는 벤조일 퍼옥사이드(BPO)를 사용하였다.

2-2. 운모의 표면처리

vinyl tris(2-methoxyethoxy) silane (이하 VS라 한다.)을 메탄올 수용액(메탄올:물 = 9:1)에 1wt%로 첨가 용해시킨 후, 아세트산으로 pH 3.5로 조절하여 가수분해시키고, 운모를 30분 침지시킨 후, 여과하고 24시간 상온 건

조하고 다시 80°C로 2시간 건조하여 사용하였다.

2-3. 그래프트중합

내압 중합용기에 MMA 600g과 BPO (0.04 mol/l)를 넣어 용해시키고, VS 처리 운모 500g을 넣어 질소기류에서 80°C로 12시간 반응시켰다. 얻어진 개질운모는 호모폴리머를 아세톤으로 5회 이상 용해 추출하여 제거하고 다시 대형 soxhlet 추출기를 이용하여 아세톤으로 72시간 추출후 진공건조시켰다.

공중합 여부는 적외선 분석기(FTIR, 5-MX, Nicolet 사)에 의해 확인하고, 그래프트율은 열시차-열무게 분석기(DTA-TG, Shimazu-DT 30, Shimazu 사)로 중량감량% 곡선으로 부티구하였다.

2-4. 시편제작

열가소성수지인 HDPE 및 PP 분말에 무기입상충전재인 운모를 조건별, 체적분율별로 각각 혼합하여 균일분산시키고, HDPE는 160°C에서 PP는 180°C에서 250kg/cm²으로 압축성형하였다.

2-5. 물성측정

인장강도 및 인장탄성율은 ASTM 규격에 의해 제작하고, instron(UTM-4000)으로 측정하였으며, 이때 cross head speed는 5mm/min이었다. 충격강도는 charpy impact machine (Y. S. S. Tester Co.)으로 측정하고, 이의 파단면을 주사전자현미경(Edax Co.)으로 관찰하였다.

2-6. 동력학적 고찰

동력학적 특성은 rheovibron(DDV-II-C, Toyo Baldwin Co., LTD)로 11Hz에서 -150°C부터 150°C까지 1.5°C/min로 승온시켜 측정하였다.

2-7. 결정화도

고분자 기재의 충전재에 따른 결정화도는 시차 주사 열량계법(differential scanning calorimetry, DSC, Deini Seikosa Model SSC 560)으로 분당 10°C씩 승온시키면서 측정하였

다. 시료는 $10 \pm 1 \text{ mg}$ 으로 하고 용해열법으로 결정화도를 계산하였다¹⁸.

3. 결과 및 고찰

3-1. 그라프트운모의 정성 및 정량

적외선 흡수 스펙트럼에 의해 실란처리 운모에 대한 MMA의 그라프트 여부를 Fig. 1과 같이 확인하였다. 1720 cm^{-1} 에서 MMA의 특성 흡수대인 카르보닐기를 보이므로 MMA가 운모에 그라프트된 것을 알 수 있었다. DTA-TG에 의해 그라프트율을 Fig. 2와 같이 무게감량 곡선으로 부터 얻었으며, 8% 정도의 그라프트율을 갖는 개질운모가 시료로 사용되었다.

3-2. 복합재의 기계적 물성

MMA 그라프트 개질 운모의 충전에 따른 HDPE 및 PP 복합재의 물성을 고찰하였다. Fig. 3 및 Fig. 4는 운모의 충전함량에 따른 HDPE 및 PP 복합재의 인장강도를 보인 것이다. 도시된 바와 같이 운모의 함량증가에 의해 복합재의 인장강도는 저하하고 있다. 그러나, 이러한 강도저하는 운모의 표면개질에 의해 개선되어 VS 결합제처리 및 MMA 그라프트개질 운모 복합재의 인장강도는 무처리 운모 복합재의 강도값 보다 증가되었다. 이것은 실란결합제 처리에 의해 운모는 비반응성 열가소성수지 복합재에서 어느 정도 물성의 증가를 가지며, 또한 그라프트화에 의해서도 강도가 증가되는

것을 보인 것이다. 표면개질에 따른 인장강도의 향상을 보면, 그라프트개질 > VS 처리 > 무처리 순으로, 그라프트운모 복합재의 인장강도가 가장 크다. Fig. 5 및 Fig. 6은 표면개질에 따른 HDPE 및 PP 복합재의 인장탄성율을 도시한 것이다. 높은 탄성율을 갖는 운모의 충전함

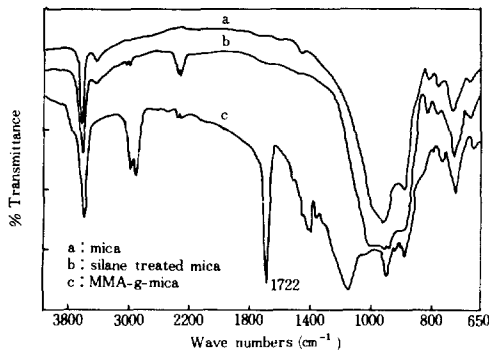


Fig. 1. Infrared spectra of modified mica.

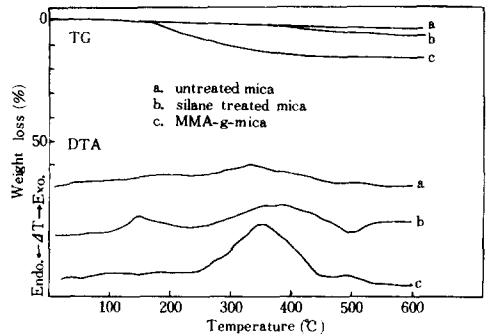


Fig. 2. DTA-TG curves for MMA-g-mica in N_2 flow of 50 ml/min and at a heating rate of 10 deg/min .

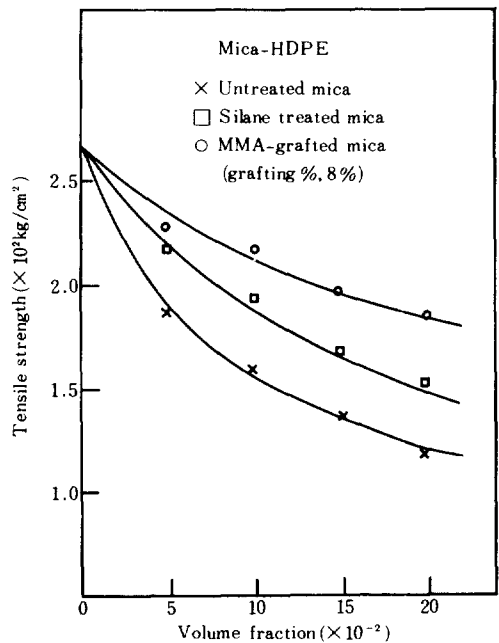


Fig. 3. Comparison of tensile strength of HDPE filled with untreated, silane treated, and graft-modified mica.

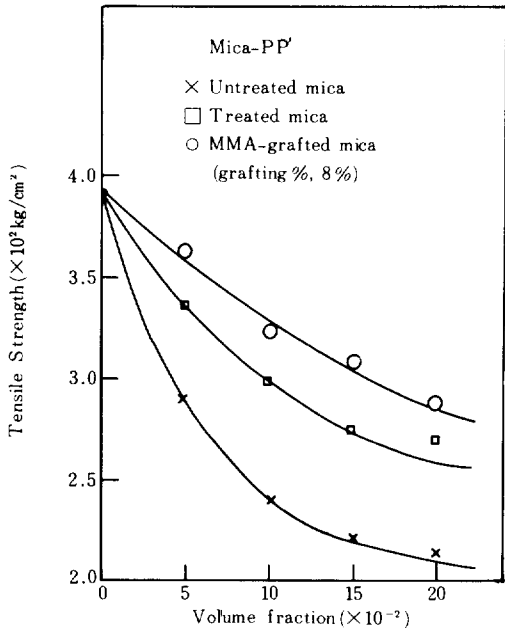


Fig. 4. Comparison of tensile strength of PP filled with untreated, silane treated, and graft-modified mica.

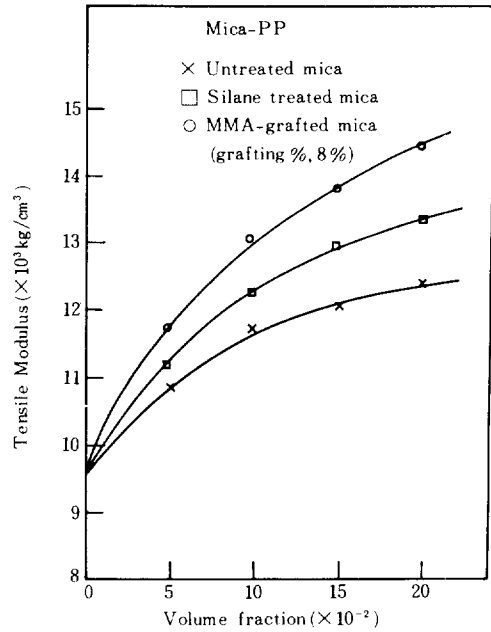


Fig. 6. Comparison of tensile modulus of PP filled with untreated, silane treated, and graft-modified mica.

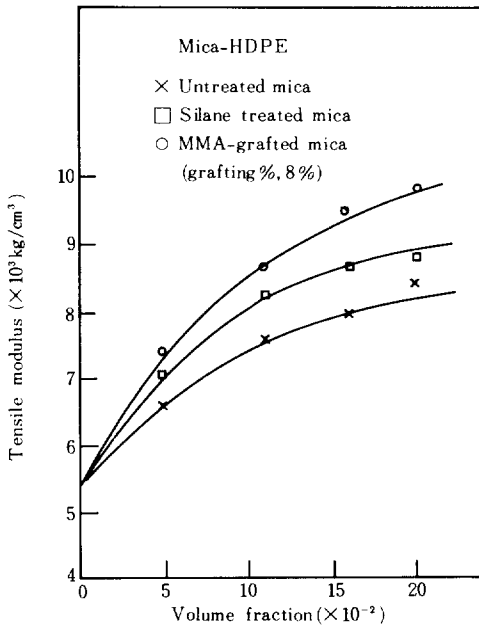


Fig. 5. Comparison of tensile modulus of HDPE filled with untreated, silane treated, and graft-modified mica.

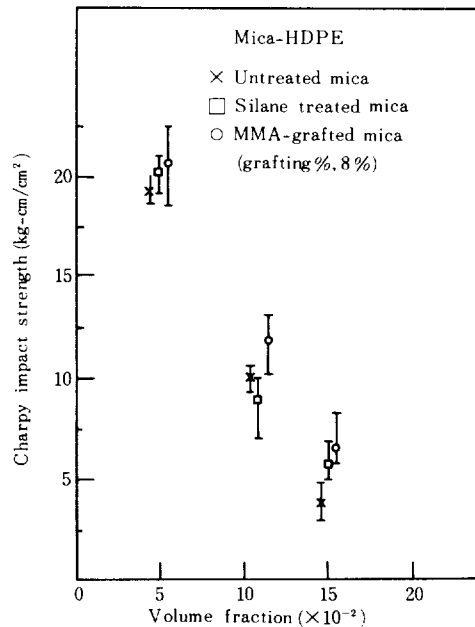


Fig. 7. Comparison of Charpy impact strength of HDPE filled with untreated, silane treated, and graft-modified mica.

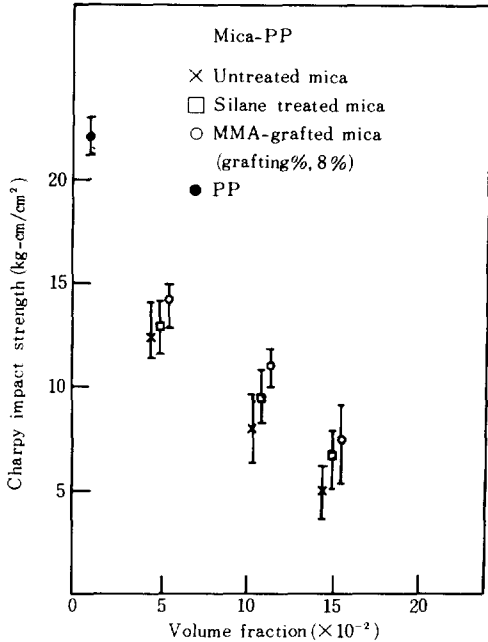


Fig. 8. Comparison of Charpy impact strength of PP filled with untreated, silane treated, and graft-modified mica.

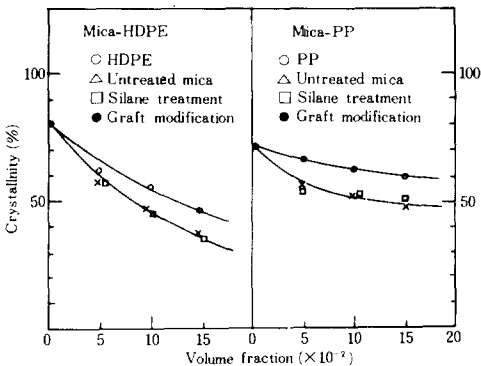


Fig. 9. Crystallinity of Mica-HDPE and Mica-PP.

량에 따라 인장탄성율이 증가함을 보인다. 인장 강도에서와 같이 운모의 표면처리에 따라 복합재의 탄성율은 영향을 받아서, VS 결합제처리 및 MMA 그래프트개질운모 복합재의 탄성율이 무처리 운모 복합재 보다 증가폭이 크고, 그래프트화에 의한 것이 가장 큰 증가를 보였다. 그

라프트개질운모 복합재의 값이 증가한 이유는, 그래프트물이 충전재-기재 계면사이의 접촉력을 향상시켜 운모의 탄성율을 보다 많이 기재에 전달하여, 복합재의 탄성율이 증가한 것으로 생각된다. Fig. 7 및 Fig. 8 에서 샤르피 충격강도의 향상 정도를 볼 수 있다. 운모의 충전함량에 따라 HDPE 및 PP 복합재의 충격강도는 감소한다. VS 결합제처리 및 그래프트개질운모의 복합재는 다소 향상되어 충전함량에 따른 감소율이 둔화되며, 그래프트 개질운모의 복합재가 가장 감소율이 적었다. 또한, 인장강도나 인장탄성율의 경우처럼 그래프트개질에 의해 샤르피 충격강도가 향상됨을 보였으나, 인장강도나 인장탄성율에 비해 샤르피 충격값이 소폭으로 증가하는 것은 그래프트물이 충격을 흡수 할 만큼 충분하지 못하기 때문이다.

3-3. 동력학적 특성

앞 절에서 운모-HDPE 및 PP 복합재의 물성이 충전재의 MMA 그래프트 개질에 의해 향상되는 것을 보았다. 이것은 충전재-기재의 접촉력 향상에 그래프트물이 기여한 것으로 사료되며, 본 절에서는 그래프트 개질에 따른 계면의 동력학적 거동을 관찰하였다.

Fig. 10, 11, 12 및 Fig. 13은 운모-HDPE 및 PP의 rheovibron에 의한 저장탄성율(E'), 손실탄성율(E'') 및 손실지수인 $\tan \delta$ 를 도시한 것이다. Fig. 10 및 Fig. 11에서 충전함량에 따라 E' 는 증가한다. 또한 표면개질에 따라서 E' 의 변화를 보면 Fig. 12 및 Fig. 13에서와 같이 무처리 < VS 처리 < 그래프트개질 순으로 증가한다. $\tan \delta_{\max}^{19}$ 을 비교하면 무처리 > VS 처리 > 그래프트개질 운모 복합재 순으로 내부마찰에 의한 에너지손실이 가장 적음을 알 수 있다. 이는 계면접착력의 증가로 기재와 충전재간의 내부마찰이 감소한 것이다. Fig. 12에서 $\tan \delta$ 의 α 와 E' 로 완화현상²⁰을 검토하면 표면개질에 의해 E' 가 증가하나 α 의 위치(T_g)는 거의 변화가 없으므로 운모-HDPE 복합재는 단순한 강도증가를 지나 완화현상은 거의 보이지 않

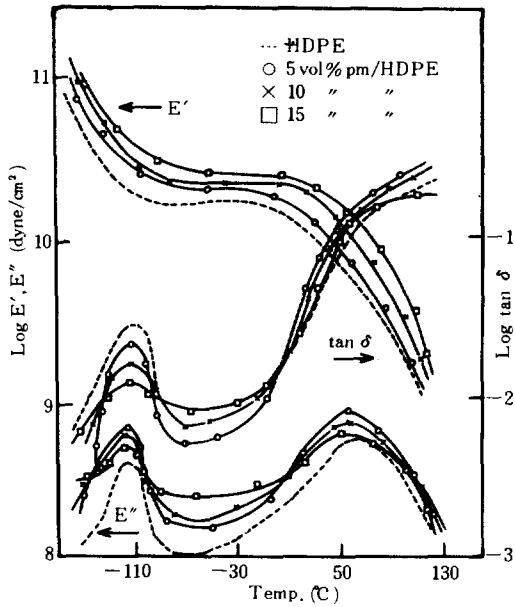


Fig. 10. Storage modulus E' , loss modulus E'' , and $\tan \delta$ curves of mica-HDPE composite with volume fraction.

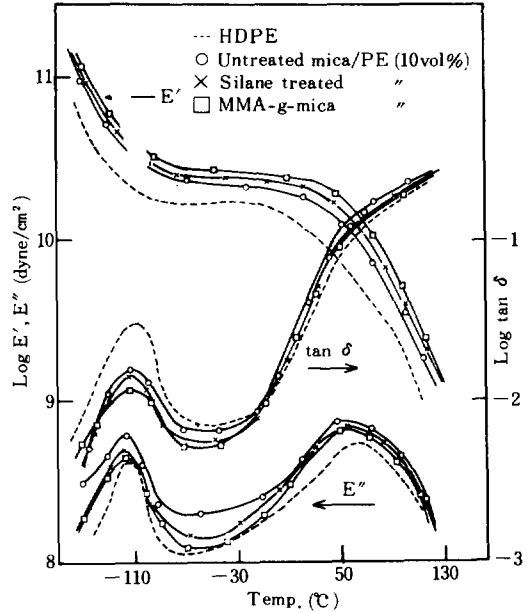


Fig. 12. Influence of modified filler on the dynamic mechanical properties for mica-HDPE composite.

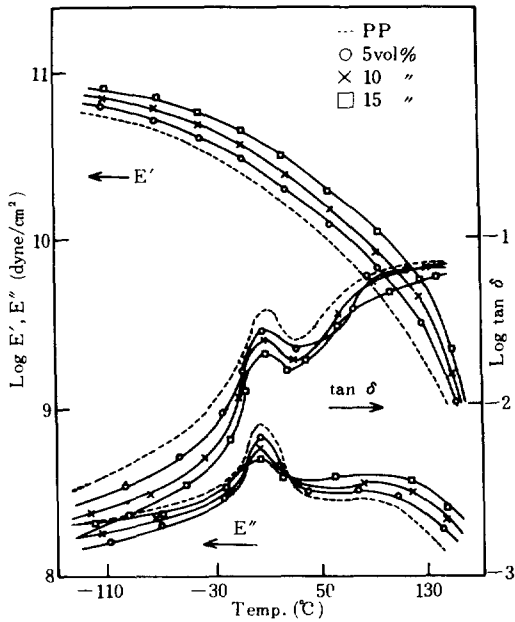


Fig. 11. Storage modulus E' , loss modulus E'' , and $\tan \delta$ curves of mica-PP composite with volume fraction.

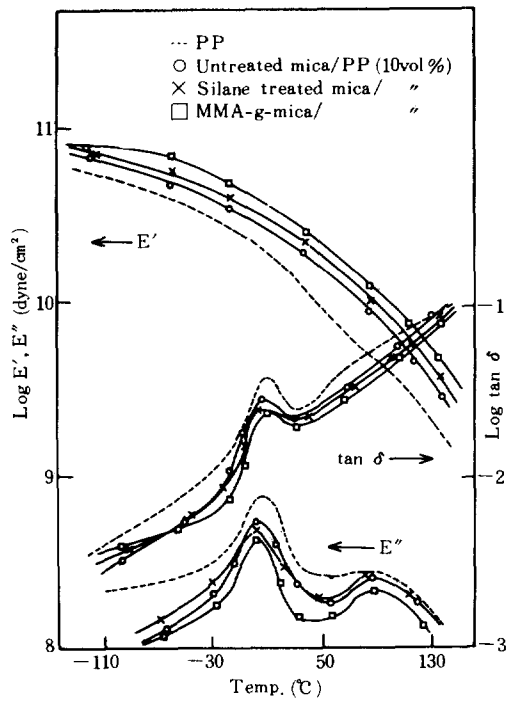


Fig. 13. Influence of modified filler on the dynamic mechanical properties for mica-PP composite.

는다. 운모-PP 복합재(Fig. 13)에서도 같은 거동을 보였다.

3-4. 결정화도

본 보문의 기재로 사용한 HDPE 및 PP는 결정성 폴리머이다. 결정성 폴리머는 충전재와 기재간의 접착력 향상에 따른 보강증진효과 외에도 충전재 자체가 구핵제 역할을 하여 기재의

결정성을 증가시키고 이로 인해 복합재의 물성을 증진시키는 2 차적인 보강성을 가질 수도 있다. Gähde²¹는 실란처리 점토가 HDPE의 결정화도를 높이며 이로 인해 물성이 향상됨을 보였고, Binder²²는 PP에서 활석이 구핵제로 작용한 예를 보고하였다. 본 절에서는 그라프트 개질에 따른 결정화도와 복합재의 물성 관계를 고찰하였다.

Table 2-1. Crystallinity of Mica-HDPE Composite

Sample	Filler	Vol % of Filler	Heat of Fusion (cal/g)	Degree of Crystallinity (%)
HDPE	-	5	57.1	81
Pm/PE	mica ¹	5	40.7	58
"	"	10	33.1	47
"	"	15	25.9	37
Cm/PE	c-mica ²	5	40.7	58
"	"	10	31.4	45
"	"	15	23.2	34
MI/PE	G-mica ³	5	39.4	56
"	"	10	37.3	53
"	"	15	34.8	49

1. Untreated mica
2. Silane treated mica
3. MMA grafted mica

Table 2-1 및 2-2는 운모의 부피분율에 따른 HDPE 및 PP 복합재의 결정화도를 보인 것이다. MMA 그라프트 개질 운모는 무처리 운모에 비해 복합재의 결정화도가 증가하나 VS 처리 운모의 복합재는 증가하지 않는다. Fig. 3에서 Fig. 8까지 보면 VS 처리에 따라 물성의 증가를 보이나 Fig. 9에서와 같이 결정화도는 증가하지 않았다. 이는 표면처리에 따라 결정화도가 미치는 영향보다는 기재-충전재간의 접착력에 의한 보강이 더 큰 인자로 작용한 것으로 믿어진다. 또 그라프트 개질에 의한 결정화도의 증가율이 작는데 비해 물성증가율이 큰 것을 보면, 운모-HDPE 및 PP 복합재는 결정화도 보다 계면접착력이 보강의 큰 인자인 것으로 사료된다.

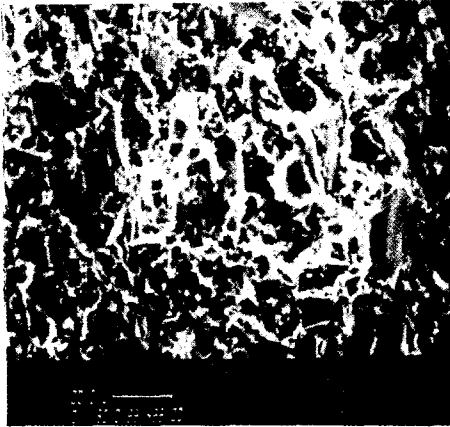
Table 2-2. Crystallinity of Mica-PP Composite

Sample	Filler	Vol % of Filler	Heat of Fusion (cal/g)	Degree of Crystallinity (%)
PP	-	-	28.3	70.8
Pm/PP	mica ¹	5	22.6	56.4
"	"	10	21.5	53.7
"	"	15	18.5	47
Cm/PP	c-mica ²	5	22.2	55.4
"	"	10	21.5	53.7
"	"	15	20.7	51.2
MI/PP	G-mica ³	5	27.0	67.5
"	"	10	26.4	66.1
"	"	15	26.3	65.3

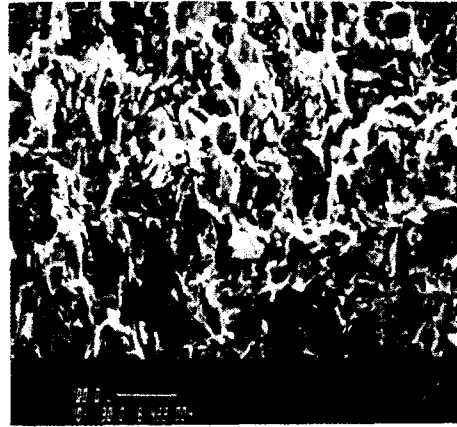
1. Untreated mica
2. Silane treated mica
3. MMA grafted mica

3-5. Morphology

운모와 비반응성 열가소성수지간의 계면접착력을 비교하고자 복합재를 파단시킨 후, 그 단면을 주사전자현미경으로 관찰하였다. Fig. 14는 운모-HDPE 복합재의 파단면이다. 무처리 운모의 파단면(a)은 실란처리(b)나 MMA-그라프트 개질 운모의 파단면(c)에 비해, 단위면적당 관찰되는 운모의 숫자가 많고 구별이 용이하나 (b)나 (c)는 운모의 양이 줄고 수지에 많은 양이 묻혀있다. 그라프트 개질의 경우(c)는 더욱 많은 양이 묻혀있다. Fig. 15는 운모-PP 복합재의 파단면들이다. 운모-HDPE와 같은 경향을 보인다. 이것은 표면개질에 의해, 충격에 의한 파단이 운모계면에서 보다는 수지층에서 일어난 빈도가 증가한 것으로, 그라프트 운모 복합재에서 더욱 증가한 것이다. 앞 절의 물성 및



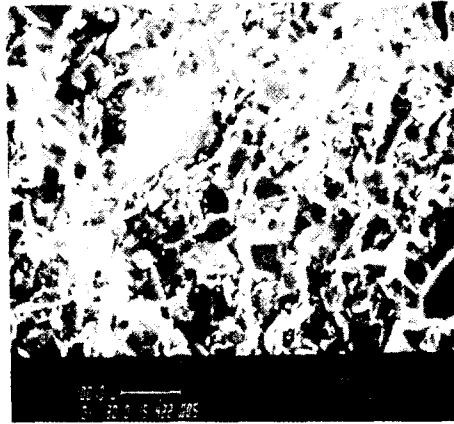
(a) Untreated mica



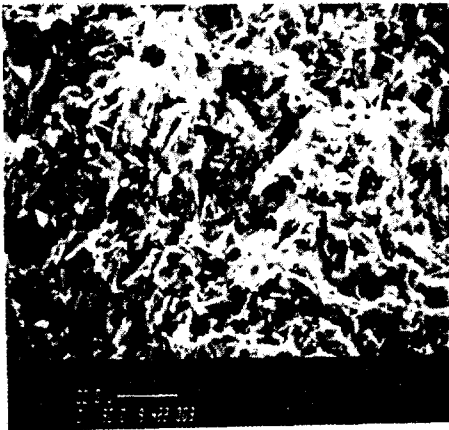
(a) Untreated mica



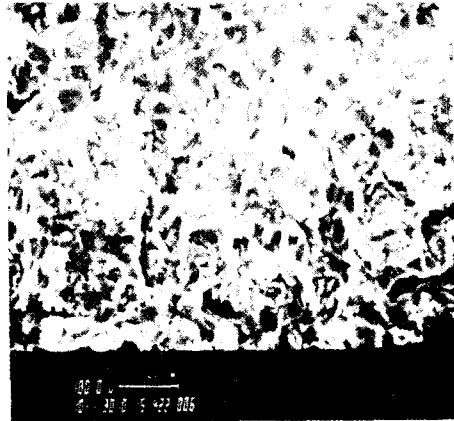
(b) Silane treated mica



(b) Silane treated mica



(c) MMA-grafted mica
(grafting %= 8)



(c) MMA-grafted mica
(grafting %= 8)

Fig. 14. Scanning electron micrographs of fracture surface of mica-HDPE composite ($\times 100$).

Fig. 15. Scanning electron micrographs of fracture surface of mica-PP composite ($\times 100$).

동력학적 검토결과와 이들 사진의 결과는 매우 일치한다. 즉, 무처리 운모 충전 HDPE 및 PP 복합재의 파괴는 충전재 제면에서 일어나며, 그라프트 개질 운모 복합재는 수지층에서 파괴의 빈도가 많아진 것이다. 비닐실란처리 운모는 무처리 운모보다 파단면에서 관찰되는 운모의 양이 적은 것으로 보아 수지층에서의 파괴가 증가되었으나 그라프트개질 보다는 적은 것을 알 수 있다.

4. 그라프트 개질 운모의 보강기구

MMA 그라프트 운모와 HDPE 및 PP와는 반응점을 가지고 있지 않으나 실란처리 운모의 복합재보다 물성이 증가했다. 이로부터 그라프트 개질에 따른 비반응성 열가소성 수지와와의 결합기구를 다음과 같이 고려할 수 있다.

- a. 그라프트 개질 운모에 남아 있는 비닐작용기와 기재와의 그라프트 가능성.
- b. 그라프트 개질에 의한 운모의 임계표면장력의 저하와 상용성 증대와 적심성 향상에 따른 복합재의 물성증가.
- c. 그라프트물과 기재와의 상용성에 의한 경계층에서의 IPN 형성.
- d. 그라프트 개질에 의한 기재의 결정성 증가에 의한 복합재의 물성증가.
- e. 성형온도에서 그라프트물과 기재와의 분자쇄 엉킴에 의한 IPN 형성.

위의 5 가지 가능성을 검토하면, 실란의 잔여 비닐기와 기재와의 그라프트 반응성은 거의 불가능하다. 즉, FTIR 고찰²³에서 그라프트 시킨 후에 운모에 존재하는 비닐기는 보이지 않았고, 또한 비닐기와 기재가 직접 화학반응에 의해 그라프트 된다면, 그 복합재의 최종 물성은 크게 증가되었을 것이나 실험결과는 반대로 MMA 그라프트개질의 경우에 더욱 증가되었기 때문이다.

두번째, 표면에너지에서 고찰하면, MMA의 그라프트화에 의해 운모의 임계표면장력은 저

하하고, 이로 인해 수지와와의 상용성이 증대²⁴되어 복합재의 물성이 증가될 수도 있으나, 실제로 상용성 인자만으로 기계적 성질이 증가되지 않으며, 복합재의 기계적 성질의 증가와 상용성을 직접 관련시키는 것은 무리이다.

세번째, 상용성에 의한 IPN 개념은 성형온도에서 HDPE 및 PP 기재와 MMA 그라프트물은 서로 상용성이 좋지않으며, 이로 인해 상호확산에 의한 IPN 형성이 용이하지 않다.

네번째, 결정성 증가에 따른 영향을 보면, MMA 그라프트개질에 의해 복합재의 결정성이 증가하나 실험결과 (3-4)와 같이 복합재의 물성에 끼치는 영향은 작다.

다섯번째, 쇄결속에 의한 결합기구는 기재와 그라프트물은 가공온도에서 서로 충분한 유동성을 가지게 되면, 각각의 분자쇄는 자유로워지고 또한, 엉킴의 빈도도 증가한다. 이러한 분자의 유동성은 냉각에 의해 상실되며 쇄영킴이 유지되는 소위 쇄결속이 일어난 물리적 IPN, 즉, 의사 IPN을 형성케 된다고 사료된다. 이 개념에 의해 충전재의 그라프트개질물은 기재와 쇄결속에 의해 의사 IPN을 형성하여 결합되고, 이로 인해 복합재의 물성이 향상된다고 사료된다.

5. 결 론

MMA 그라프트개질운모는 비반응성 열가소성수지(HDPE 및 PP) 복합재에서 그 보강기능을 갖는다.

1. 그라프트 개질에 의한 운모-HDPE 및 PP 복합재의 인장강도와 인장탄성율은 실란처리 운모 복합재에 비해 향상된다.
2. 충격강도의 소폭증가는 그라프트물이 충분한 충격흡수층이 아니기 때문이다.
3. 동력학적 검토에서 그라프트물은 강도의 단순증가를 보였으나 완화현상은 구별하기 어려웠다.
4. MMA 그라프트 개질에 의해 운모는 H

DPE 및 PP 복합재의 결정화도를 높인다.

5. 그래프트 개질에 의해 복합재의 파단은 수지층에서 일어나는 빈도가 많다.

6. 그래프트 개질 운모의 HDPE 및 PP 의 보강기구는 새결속에 의한 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. R.E. Godiwski 38th Annual Conference, Reinforced Plastics/Composites Institute, SPI, February 7-11, (1983).
2. Lawrence E. Nielsen, Mechanical Properties of Polymers and Composites, Marcel Derk. Inc. (1974).
3. Edwin P. Plueddemann, Silane Coupling Agents, Plenum Press (1982).
4. I. Sasaki, K. Ito, T. Kodama, and F. Ide, *Kobunshi Ronbunshu*, **33**, 122 (1976).
5. Robert R. Gallucci, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 425 (1982).
6. H. Solomon and B.C. Loft, *J. Appl. Polymer Sci.*, **12**, 1253 (1968).
7. Won Taik Kim, Si Tae Noh, and Deok Man Kang, *Research Report*, **17**, 149, Reserch Institute of Industrial Sci., Hanyang Univ., Korea (1984).
8. E.M. Dannenberg, *Rubber Chem. Tech.*, **48**, 410 (1975).
9. Koshiro Hashimoto, Tu Kao Fujisawa, Masahiro Kobayashi, and Ryutoku Yosomiya, *Polymer Sci.*, **27**, 4529 (1982).
10. Takuo Nakatsuka, Hitoshi Kawaski, and Katsuhiko Itadami, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **50**(10), 2829 (1977).
11. I. Sasaki, K. Ito, T. Kodama, and F. Ide, *Kobunshi Ronbunshu*, **33**, 162 (1976).
12. E.P. Plueddemann, Proc. 20th Ann. Tech. Conf., Reinforced Plastics Div., SPI, Section 19-A (1965).
13. Elain G. Shafrin and W.A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, **76**(22), 3259 (1972).
14. S. Sterman and J.G. Marsden, Proc. 21st Ann. Tech. Conf., Reinforced Plastics Div., SPI, Section 3-A (1966).
15. Raymond B. Seymour, Additives for Plastics, Vol. 1., Academic Press (1980).
16. B.D. Favis, M. Leclerc, R.E. Prudhomme, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 3565 (1983).
17. E.P. Plueddemann and G.L. Stark, Proc. 35th Ann. Tech. Conf., Reinforced Plastics/Composites Inst., SPI, Section 20-B (1980).
18. A.K. Gupto and N.P. urwar, *J. Appl. Polymer Sci.*, **29**, 1595 (1984).
19. Takayuki Murayama, Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Materials, Elsevier Scientific Publishing Co., (1978).
20. Rayne, A.R., *J. Appl. Polymer Sci.*, **3**, 127 (1960).
21. J. Gahde, *Plast Kautsch*, **22**(8), 626 (1975).
22. K. Binder, R. Sobell, and St. Vickovich, *Chem. Kunstst-Aktuell*, **29**(4), 168 (1975).
23. W.T. Kim, C.T. Noh, C.N. Jeong and S.K. Park, *Polymer*, **9**(1), 35 (1985).
24. Noh, Si-Tae, Jeong, Chang-Nam, and Cha, Doo-Kyung, *Research Reports*, **18**, 223, Research Institute of Industrial Sci., Hanyang Univ., Korea (1984).