

## 충전재와 고분자 기재의 표면개질과 복합재료의 보강효과

# Surface Modifications of Fillers and Polymer Matrix and Reinforcing Effects in Polymer Composites

金 源 澤\*

### 서 론

고분자 복합재료는 물리·화학적 성질이 서로 다른 소재를 고분자기재 (polymer matrix) 중에 기계적으로 복합시켜 유효한 기능과 재료역학적 강도를 발휘케 하는 재료이다. 지금까지 고분자 기재나 충전재와 같은 복합소재의 개발이나 복합공정의 개발과 개선 또는 보강효과의 향상에 관한 많은 연구들이 이루어져 왔으며, 많은 분야에 걸쳐 실용화 되어왔다<sup>1~3</sup>.

더우기 최근에는 구조재료로서의 응용 이외에도 음향재료, 내약품성재료, 전자기 차폐재료, 전도성 재료 또는 내방사선 재료등과 같은 기능성 재료로서의 복합재료의 응용분야 개척이 활발히 진행되고 있다<sup>4</sup>.

복합재료의 물성은 고분자 기재와 충전재 (또는 보강재) 각 성분의 고유물성과 충전재의 형태<sup>5</sup>, 크기<sup>6</sup>, 충전시의 배열상태, 응집상태 또는 함량등과 같은 가공물성에 의해서 결정된다. 따라서 이러한 가공인자를 고려한 체계화된 복합이론에 의해서 다양한 재료설계가 가능한 것이 복합재료의 특성이라고 할 수 있다<sup>7</sup>. 그러나 응력전달은 고분자 기재와 충전재의 계면을 통하여 일어나게 되므로 복합재료의 기계적 물성이나 기능적 물성은 고분자기재 / 충전재 사이의 계면접착력 또는 경계층의 성질에 의해서 큰 영향을 받는다. 유리섬유<sup>8</sup>, 탄소섬유<sup>9</sup> 또는 다른 여러가지 고분자

계 섬유보강재는 매우 짧은 단섬유상을 제외하고는 일반적으로 설계상에 가까운 보강효과를 표시하나, 탄산칼슘, 실리카, 운모, 카본블랙, 탈크, 금속분말이나 금속박판과 같은 판상이나 입상의 충전재<sup>10~14</sup>들은 고분자 기재에 충전시킬 경우 고분자기재 / 충전재 간의 계면 crack 발생이나 분산성의 저하 등에 의해서 인장강도, 충격강도 또는 굴곡강도와 같은 고분자 기재의 고유물성을 저하시켜 기능성 및 구조재료로서의 응용에 제한적 요소로 작용한다. 특히 고분자 기재가 비극성인 폴리에틸렌계 (LDPE, HDPE, PP 등)인 경우는 기재 / 충전재 사이의 계면접착력이 약해 효과적인 응력전달이 일어나지 못하므로 물성의 저하가 현저하다. 따라서 다른 고분자 수지에 비해 가격이 저렴하면서 내약품성, 내충격성, 가공성, 재생성 등 우수한 물성을 갖는 이들 올레핀계 수지의 고유물성을 유지하고, 복합재료로서의 물성저하를 억제하거나 보강효과를 향상시키는 것은 이들 소재를 이용한 기능성 복합재료의 개발이란 관점에서 중요하다고 볼 수 있다<sup>15~17</sup> 고분자기재 / 충전재 사이의 계면접착력이나 상용성을 향상시켜 유효한 보강효과를 얻기 위하여 충전재의 표면처리나 고분자기재의 표면개질등이 연구되어 왔으며,

1) 충전재와 기재폴리머의 계면에서 다리 역할을 할 수 있는 실란결합제 (silane coupling agent) 에 의한 무기충전재의 표면처리<sup>18~19</sup>.

2) 계면에서 체결속을 향상시키기 위한 무기

\*한양대학교 공과대학 공업화학과 (Kim, Won Taik, Dept. of Industrial Chemistry Hanyang University, Seoul 133, Korea)

충전재의 표면그래프트(grafting reaction)<sup>20,21</sup>.

3) 비극성 폴리올레핀계 폴리머 연체에 그래프트반응에 의한 극성기 도입등으로 분류할 수 있다<sup>22,23</sup>.

본고에서는 이들 소재의 표면개질이나 표면처리에 의한 보강효과의 향상에 관한 연구들을 중심으로하여 기술한다.

### 충전재의 silane coupling agent 처리

Coupling agent는 titanate계, zirconium계, silane계 등 몇 종류가 제품화 되어있으나 silane계가 가장 널리 사용되고 있다. silane계 coupling agent의 분자구조는 무기계 충전재의 hydroxyl group이나 alkoxy group과 oxane bond를 형성할 수 있는 silanol group과 고분자 수지와 반응할 수 있는 유기 작용기로 구성 되어 있다<sup>24</sup> (Table 1참조). Silanol group은 주로 물과 알코올등의 혼합용매중에서 methoxy 또는 ethoxy group의 가수분해에 의해서 얻어진다. Fig.1과

Fig.2는 유기작용기로 vinyl group인 (vinyl function silane) silane결합제의 가수분해와 운모 표면에서의 흡착거동을 FT-IR로 분석한 것이다<sup>25</sup>. Fig.1의 (A) spectrum에서 Si-O-C의 비대칭 신축진동인 1190, 1167, 1089cm<sup>-1</sup>의 peak가 (B)에서와 같이 가수분해과정으로 거의 소멸되고 대신 Si-O-H에 의한 927cm<sup>-1</sup> 및 848cm<sup>-1</sup>가 나타나 silanol group이 생성되고 있음을 알 수 있다. Fig.2의 (C)는 FT digital subtraction법에 의해서 운모표면에 흡착된 silane결합제의 spectrum이다. 893cm<sup>-1</sup>의 silanol이 소량 존재하며 1602cm<sup>-1</sup>와 1410cm<sup>-1</sup>의 vinyl특성 흡수대로 확인할 수 있다.

무기충전재의 표면에서 결합제의 흡착거동은 충전재의 종류, 용매, pH등에 따라 다르며<sup>26</sup> Fig.3과 같이 일반적으로 polysiloxane구조의 불균일한 multilayer 형태로 흡착이 이루어 지는 것으로 알려져 있다. Fig.4와 Fig.5는 각기 다른 유기관능기 실란의 농도에 따른 운모와 glass plate의

Table 1. Molecular Formula of Coupling Agent

Nomenclature	Formula	Trade Name	Functional Group
Vinyltries (2-methoxyethoxy) silane	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$	A-172	Vinyl
gamma-Methacryloxypropyl triethoxy silane	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{H}_3)\text{C}(\text{O})-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	A-174	Vinyl
gamma-Glycidoxypropyl trimethoxy silane	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	A-187	Epoxide
gamma-Aminopropyl triethoxy silane	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$	A-1100	Amine

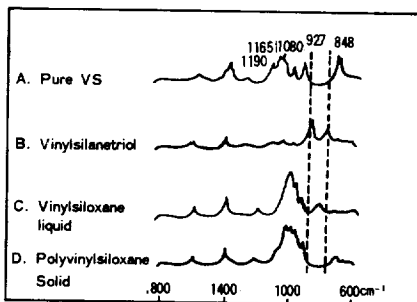


Fig. 1. FT-IR spectra of various state of vinyl functional silane.

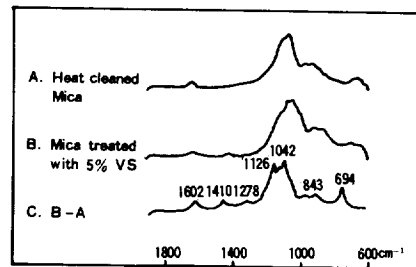


Fig. 2. FT-Infrared spectra of Mica/coupling agent system.

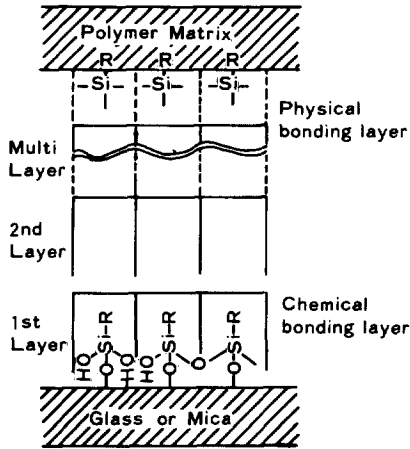


Fig. 3. Bonding scheme of polymers to the mineral surfaces through silanes.

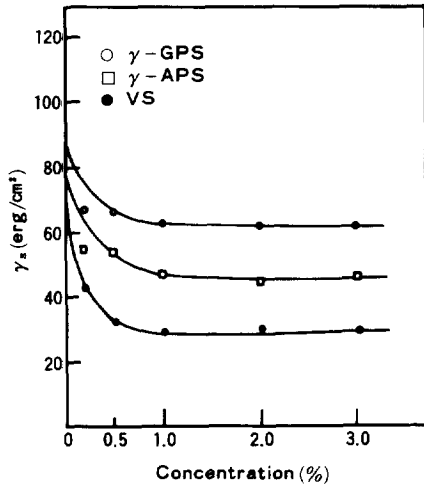


Fig. 4. Concentration (wt%) dependence of surface energy  $\gamma_s$  for coupling agent treated mica at 20°C.

표면에너지 변화를 접촉각 측정법으로 Owens-Wendt式<sup>27</sup>에 의해서 산출한 것이다. silane 농도 0.5~1.0wt%와 침적시간 30분 정도에서 표면에너지가 일정한 값으로 유지되며, 더우기 표면에너지 값이 각각의 실란의 유기관능기의 값과 일치한다<sup>28</sup>. 이것은 Fig. 3에서와 같이 silanetriol이 무기 표면에 결합하고, 유기 작용기쪽은 외부 쪽으로 배열되며 표면배열이 안정된 후에는 최외각 흡착층에서는 silane분자의 흡착과 탈착이 평

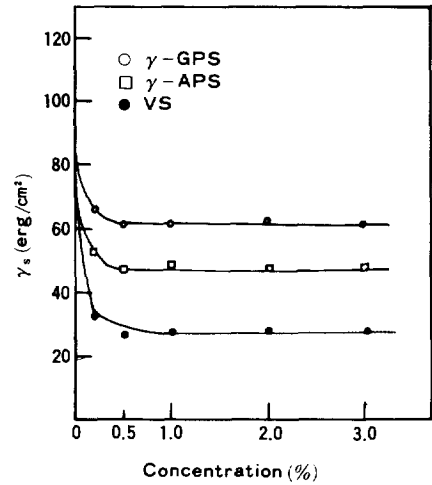


Fig. 5. Concentration (wt%) dependence of surface energy  $\gamma_s$  for coupling agent treated glass at 20°C.

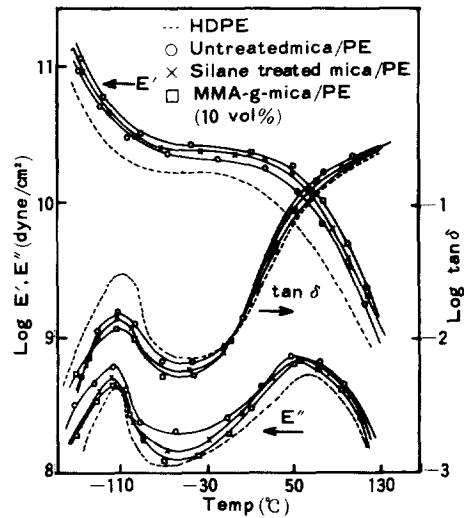


Fig. 6. Influence of modified filler on the dynamic mechanical properties for mica-HDPE composite.

형상태를 이루는 것으로 예측 할 수 있다.

silane결합제로 처리된 무기충전재의 표면에는 유기층이 형성되므로 고분자 기재와 상용성, 복합 공정에서 충전성, 분산성, 가공성등의 향상을 기대 할 수 있으며 실란결합제와 폴리머 연쇄와의 결합에 관해서 많은 mechanism이 제안되고 있으나, 고분자 기재가 결정성 열가소성 수지인 경우에 있어서는 Plueddemann의 IPN(쇄결속)형성

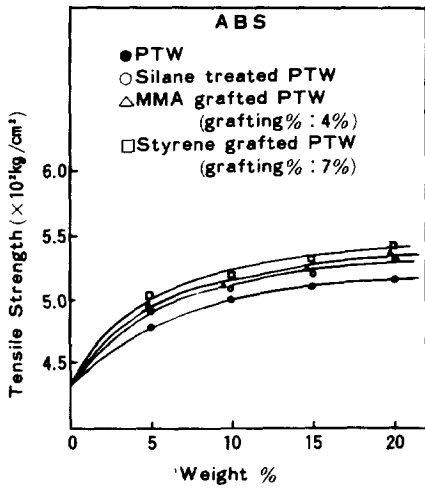


Fig. 7. Comparison of tensile strength of ABS filled with untreated, silane treated, MMA grafted and styrene grafted PTW.

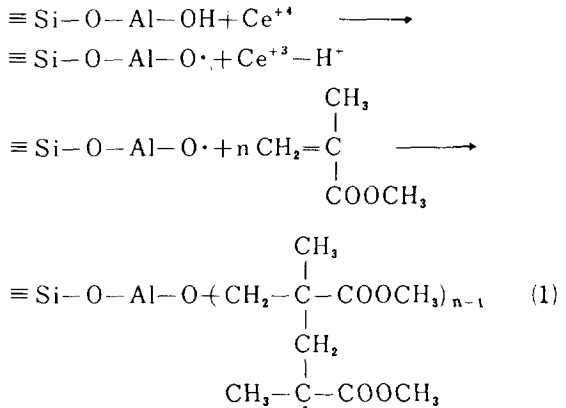
mechanism이 가장 포괄적인 것으로 여겨진다<sup>29</sup>. Fig. 6은 표면처리된 운모와 HDPE의 계면에서의 동력학적 거동을 Rheovibron으로 측정한 것이다<sup>30</sup>. 저장탄성율E'과 tan δ<sub>max</sub>값이 silane처리된 운모쪽이 적어 내부 마찰에 의한 에너지 손실이 적음을 알 수 있다. Fig. 7은 titanate whisker를 vinyl silane으로 처리 하였을때 물성의 변화를 표시 한 것이다. 보강효과의 향상을 알 수 있다<sup>31</sup>.

### Grafting 반응에 의한 무기충전재의 화학적 표면개질

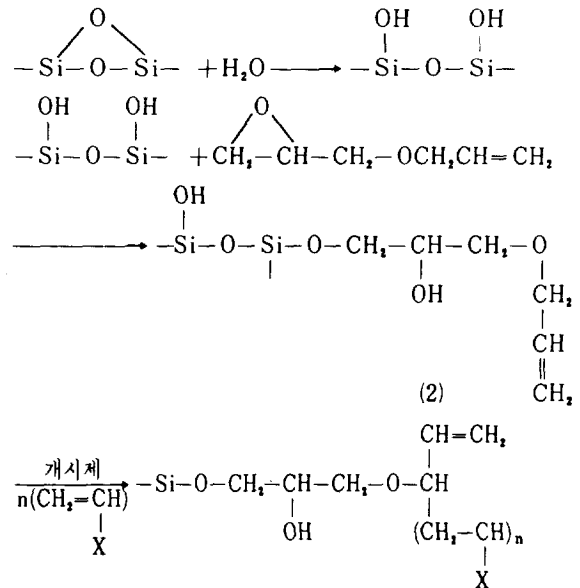
Silane계 결합제의 화학흡착과는 달리 유기계 단량체나 폴리머를 graft시켜 기재폴리머와 섀결속과 상용성증대, 극성결합등에 의해서 보강효과를 유도한다<sup>32</sup>. 무기물에 대한 유기계 단량체나 폴리머의 graft는 그 대상의 이질성으로 인해 용이하지 않다. 그러나 대부분의 충전재가 그 표면에 hydroxyl기를 갖는 친수성이 많아 수소결합에 의한 monomer complex<sup>33</sup>, hydroxyl기와 반응할 수 있는 반응성기의 이용<sup>34</sup>, 또는 전단력에 의해서 생성되는 활성점을 이용할 수 있으므로 무기물 표면에 직접 graft 중합<sup>35</sup>을 시킬 수 있다. 최근에는 무기물 표면에 graft중합이 가능하도록 표

면처리를 한 후 이것을 활성점으로 하여 graft중합을 시키는 방법도 실시되고 있다<sup>36</sup>.

式(1)은 운모의 hydroxyl group을 Ce<sup>4+</sup>에 의해서 유리 radical을 형성시킨 다음 vinyl계 단량체로 충전재 표면에 직접 graft반응시킨 예를 표시한 것이다<sup>37</sup>.



glass fiber와 같은 비결정성 물질은 열수처리(30~100°C, 1~15hr)로 silanol group을 형성시킬수 있으며, 이곳을 활성점으로 하여 graft반응을 진행시킬수 있다<sup>38</sup>.



carbon black의 경우는 BPO와 같은 개시제로 처리하면 카본블랙 입자표면에 퀴논형 radical이나 벤젠환내의 부대전자가 생성되며 이곳을 활성점으로 하여 graft반응이 가능하다<sup>39</sup>.

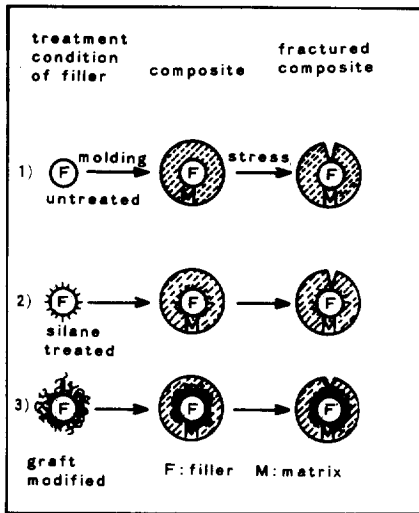
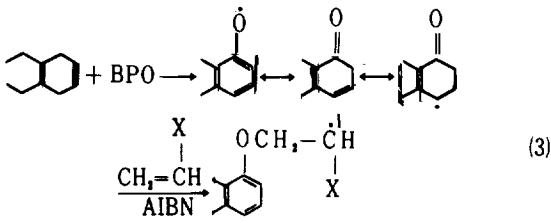


Fig. 8. Model of fracture in a filler-matrix.

그러나 운모와 같이 결정성 무기 충전재의 경우에는 (1)식과 같은 직접적인 grafting reaction만으로는 graft ratio가 비교적 낮다. 이러한 경우에는 Table 1과 같은 silane 결합체 처리에 의해서 vinyl, amine, 또는 epoxide group을 충전재 표면에 화학흡착을 시키고, 이곳을 활성점으로 하여 식(2)와 같이 grafting 반응을 유도하는 것이 보다 더 효과적이다<sup>30</sup>. Fig. 8은 이 반응을 모형적으로 표시한 것이다. 계면층의 형성이 용이하고 폴리머기재와의 체결속이 silane처리의 경우보다 증진될 수 있다. Table 2에 유리섬유/epoxy 결합체의 물성을 표면개질별로 비교 표시하였다<sup>38</sup>. Fig. 6은 충전재인 운모의 표면처리별로 고분자기재와의 계면에서의 동력학적 거동을 표시한 것이다. 손실 및 저장탄성율과  $\tan \delta_{max}$  값이 무처리 > silane처리 > graft처리 순으로 나타나고 있어서 silane처리후 graft반응을 시킨쪽이 내부마찰에 의한 에너지 손실이 가장 적음을 알

Table 2. Mechanical Properties of Grafted Glass Cloth-Reinforced Epoxy Resin Composites

Glass cloth treatment	Flexural strength ((N/m <sup>2</sup> ) × 10 <sup>-7</sup> )	Flexural modulus ((N/m <sup>2</sup> ) × 10 <sup>-7</sup> )	Interlaminar shear strength ((N/m <sup>2</sup> ) × 10 <sup>-7</sup> )
None	53.4 (52.0)	2479 (2355)	4.8 (3.8)
MMA-grafted	(a) 57.8 (53.0)	2508 (2408)	5.4 (4.0)
	(b) 58.2 (54.4)	2530 (2440)	5.8 (4.0)
	(c) 58.0 (57.2)	2558 (2515)	6.0 (5.6)
St-grafted	(d) 56.8 (53.1)	2510 (2410)	5.2 (3.9)
	(e) 58.0 (54.8)	2574 (2430)	5.8 (4.1)
	(f) 60.2 (59.4)	2635 (2594)	6.2 (6.0)
PolyMMA-coated	(g) 55.3 (52.4)	2485 (2360)	5.0 (3.8)
PolySt-coated	(h) 55.6 (52.5)	2490 (2370)	5.0 (3.8)

( ) : Boiling test for 72h, at 100°C. (a) Grafting, 3.2%; (b) grafting 9.5%; (c) MMA\*MAA (90 : 10) grafted; grafting 4.2%; (d) grafting 2.8%; (e) grafting 8.6%; (f) St-GMA (95 : 5) grafted; grafting 5.6%; (g) coating 7.5wt% to a hydrothermal-treated glass cloth; (h) coating 8.2wt% to a hydrothermal treated glass cloth.

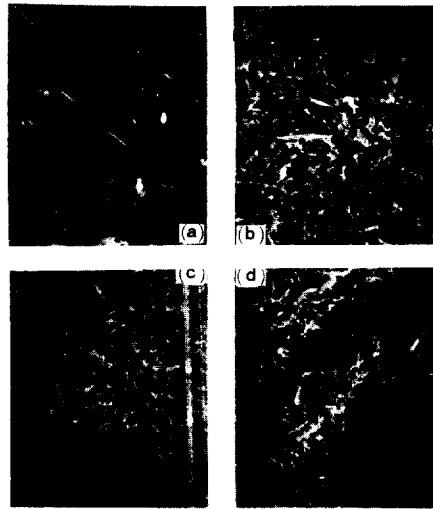


Photo 1. Scanning electron micrographs of fractured surfaced of mica reinforced unsaturated polyester (X100); (A) unsaturated polyester, (B) untreated mica filled, (C) coupling agent treated mica filled, (D) MMA-g-mica filled.

수 있다. 이것은 기재폴리머 / 충전재간의 계면 접착력 증가로 내부마찰이 감소한 것을 의미한다<sup>30</sup>.

Photo 1은 불포화폴리에스테르 수지에 각각의

표면처리별로 운모를 20wt% 충전 시킨후 Charpy충격 시험뒤 파단면의 전자현미경 사진이다<sup>40</sup>. (b)의 무처리 경우와는 달리 (c)의 silane결합제 처리의 경우와 (d)의 MMA-graft개질운모의 경우에는 파단면의 굴곡이 완만해지며 운모입자의 표면돌출이 감소하는 경향을 표시하고 있어 crack 진행이 운모 /수지의 계면이 아니라 graft경계면에서 일어나고 있음을 알 수 있다.

### 비닐단량체 graft에 의한 고분자 기재의 개질과 보강효과

LDPE, HDPE 및 PP와 같은 비극성 폴리머 연쇄에 말레산 무수물이나 아크릴제모노머등을 graft시켜 극성기를 도입시키면 폴리머기재의 표면에너지는 무기충전재의 표면에너지 값과 같은 수준으로 증가되어 상용성이 향상된다. 열<sup>41,42</sup>이나 UV<sup>43</sup>를 이용하여 graft반응을 유도 할 수 있으나 용액<sup>44,45</sup>중에서 개시제에 의한 grafting방법이 가장 균일한 개질 polymer를 얻을수 있다. graft 반응기구는 단량체나 기재폴리머의 종류 및 반응 조건에 따라 다르며 정량적인 분석이 어렵다. 식 (4)에서 말레산 무수물의 graft반응기구를 표시하였다.

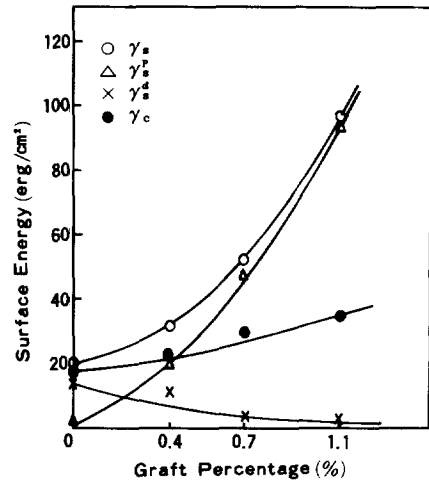
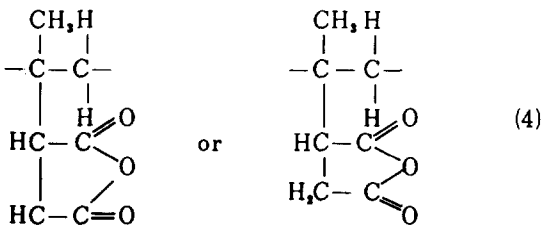
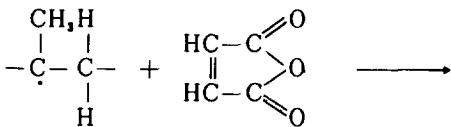
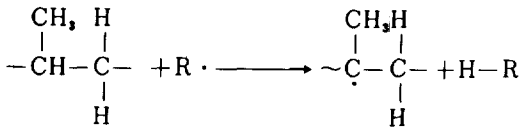


Fig. 9. Dependence of  $\gamma_s$ (○),  $\gamma_s^p$ (△),  $\gamma_s^d$ (×) and  $\gamma_c$ (●) upon the graft percentage.

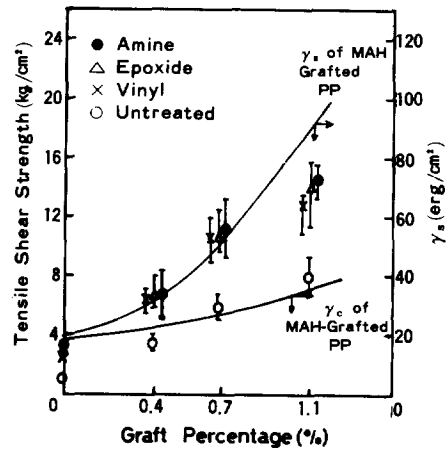


Fig. 10. Effect of graft percentage on tensile shear strength of glass plate-grafted PP-glass plate sandwich type sample.

Fig.9는 말레산 무수물 그래프트PP(이하 MAH-g-pp)의 표면에너지  $\gamma_s$ 와 그 성분력 및 Zisman plot에 의해서 산출한 임계표면장력  $\gamma_c$ 의 변화를 그래프트율에따라 표시한 것이다.(여기서  $\gamma_s = \gamma_p + \gamma_d$ ,  $\gamma_d$ 는 분산력 성분,  $\gamma_p$ 는 극성성분력이다)<sup>28</sup>.

1 wt% 정도의 graft로 PP의 표면에너지값이 glass fiber나 운모의 표면에너지값 (85~90erg/m<sup>2</sup>)과 같은 수준으로 증가되어 있으며 특히 극성 성분력의 증가( $\gamma_s$ 의 90%차지)가 현저함을 알 수 있다. 계면화학적 측면에서 고분자기재 및 충전

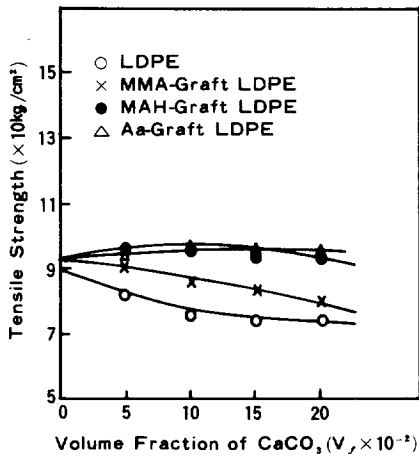


Fig. 11. Comparison of tensile strengths of LDPE and 3 kinds of monomers-grafted LDPE filled with CaCO<sub>3</sub>.

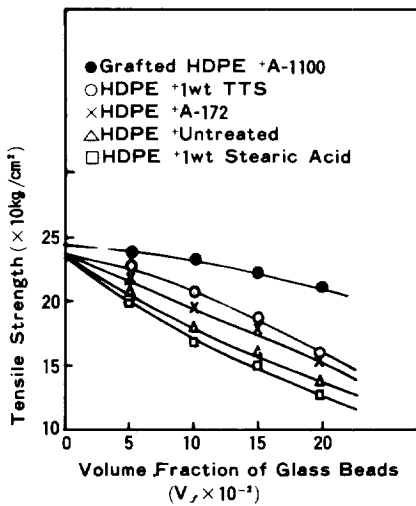


Fig. 12. Comparison of tensile strengths of HDPE filled with untreated, stearic acid, A-172 and TTS coupling agents-treated glass beads, and acrylic acid-grafted HDPE filled with A-1100 coupling agent-treated glass beads.

재의 표면에너지와 보강효과와의 관련성을 검토하기 위하여 MAH-g-pp와 glass plate의 계면접착력을 계면전단력으로 측정된 결과를 Fig.10에 표시하였다. 그림중의 두 실선은 Fig.10중의 gra-

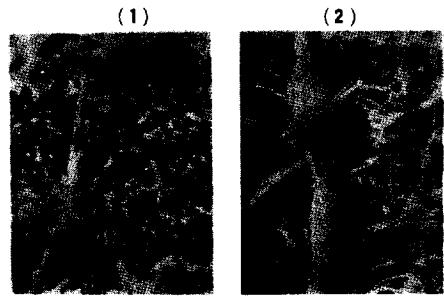


Photo 2. Scanning electron micrographs of fractured surfaces of LDPE(1) and acrylic acid-grafted LDPE(2) filled with 10% CaCO<sub>3</sub>. (×1000).

ft울에 따른 MAH-g-pp의  $\gamma_s$ 와  $\gamma_c$ 값이다. 1 wt% graft에서 계면전단력이 70%이상 향상되고 있음을 알수 있으며, 특히 glass plate를 silane계 결합제로 처리한 경우에는 수백%이상 향상되고 있음을 알수있다. 그러나 silane결합제의 유기작용기 종류에 따른 전단력의 의존성이 나타나지 않으며 전단력의 편차가 큰점으로 미루어보아 전단 파괴기구는 무기충전제의 표면에 결합 또는 흡착된 결합제층 내부에서 일어나는 것으로 예측된다. Fig.11에 여러종류의 단량체를 graft시킨 LDPE에 CaCO<sub>3</sub>를 충전시켰을때의 인장강도의 변화를 표시한 것이다<sup>46,47</sup>. 약15~25% 정도의 물성의 향상을 나타내고 있으며 Fig.12는 glass beads를 충전시켰을때 graft효과 및 표면처리의 효과를 비교한 것이다. Photo. 2는 CaCO<sub>3</sub>-LDPE 혼합제의 파단면이다. graft-LDPE의 경우 파괴가 polymer 기재쪽에서 진행되고 있음을 알수있다<sup>48,49</sup>.

### 맺는 말

충전제와 고분자기재의 계면에서 결합제 또는 그라프트 폴리머의 역할과 기능을 평가하고 정의하기 위해서는 정량적인 계면분석이 이루어져야 한다. 현재 이용되고 있는 계면분석법으로는 x-ray fluorescence<sup>50</sup>, Auger electron spectroscopy(AES), Electron spectroscopy for chemical analysis(ESCA)<sup>52</sup>, Ion scattering spectroscopy(ISS)<sup>53</sup> 및 FT-IR<sup>54</sup>등이며, 이들기기의

이용으로 원소의 화학결합, 질량측정 및 잔유량 측정등이 가능하여졌으나, 계면에서의 화학반응을 정의하기에는 아직까지 한계가 있는것으로 여겨져 앞으로 연구가 기대된다. 또한 지금까지 언급한 화학적개질에 의한 복합재의 물성을 향상시키기 위한 연구 외에도, 최근에는 플라즈마처리나 플라즈마 중합등과 같은 물리적처리에 대한 연구가 활발히 진행되고있다. 이 분야에 대해서는 전보<sup>55</sup>에서 검토되었기에 본고에서는 포함시키지 않았다.

### 참 고 문 헌

1. B. M. Badran and A. Galeski, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 3669 (1982).
2. R. Kalinski and A. Galeski, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 4047 (1981).
3. W. J. McGill and J. Fourie, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 879 (1975).
4. 槇勉, 奥野健次, 藤井冽, *工業材料* **2**, 15 (1978).
5. Guth E, *J. Appl. Phys.*, **16**, 1045 (1978).
6. Harvey Alter, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 1525 (1965).
7. Stephen K. Brown, *The Brit. Polym. J.*, **12**, 24 (Mar., 1980).
8. T. Bessel and J. B. Shortall, *J. Mat. Sci.*, **10**, 2035 (1975).
9. 山木準, *高分子論文集*, **33**, 367 (1976).
10. V. P. Chacko et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2701 (1983).
11. Li Yu-Fu et al., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 3069 (1981).
12. G. E. Padawer, *Polym. Eng. Sci.*, **10**, 185 (1970).
13. Frank R. Sherliker, *The Brit. Polym. J.*, **12**, 85 (Sep., 1980).
14. H. Frommett, *Plast. Kant.*, **10**, 721 (1973).
15. S. Sahu and L. J. Broutman, *Polym. Eng. Sci.*, **15**, 91 (1972).
16. K. Okuno and R.T. Woodhams, *Polym. Eng. Sci.*, **15**, 308 (1975).
17. Hiroshi Inoue and Shigemi Kohama, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 1939 (1975).
18. B. D. Faris, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 3565 (1983).
19. Gerald A. Mcfarren et al., *Polym. Eng. Sci.*, **17**, 46 (1977).
20. E. G. Howard et al., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **20**, 421 (1981).
21. Takuo Nakatsuka et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 1985 (1975).
22. Robert R. Gallucci, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 425 (1982).
23. N. G. Gaylord, *J. Polym. Sci., Polym. Let. Et.*, **20**, 481 (1982).
24. E. P. Plueddemann, SPI, 20Th Ann. Tech. Conf., Reinforced Plastics/Composites, 19-A (1965).
25. S. K. Park, C. N. Jeong, C. T. Noh, and W. T. Kim, *Polymer (Korea)*, **9**, 35 (1985).
26. S. Naviroj, *J. Collid Interface*, **97**, 308 (1984).
27. D. K. Owens and R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 741 (1969).
28. S. T. Noh, C. N. Jeong, and D. K. Cha, Research Reports, 18, 223, Research Institute of Industrial Sci., Hanyang Univ., Korea (1984).
29. E. P. Plueddemann and G. L. Stark, SPI, 35Th. Ann. Tech. Conf., Reinforced Plastics/Composites, 20-B (1980).
30. C. N. Jeong, and W. T. Kim, *Polymer (Korea)*, **9**, 597 (1985).
31. W. T. Kim, C. T. Noh, C. N. Jeong, and C. K. Yoon, *Polymer (Korea)* **10**, 134 (1986).
32. D. G. Hawthorne, J. H. Hodgkin, B. C. Loft, and D. H. Soloman, *J. Macromol Sci.*, **A8**, 649 (1974).
33. H. Solomon and B. C. Loft, *J. Appl. Poly. Sci.*, **12**, 1253 (1968).
34. K. Panduranga Rao et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 3343 (1981).
35. E. M. Dannenberg, *Rubber Chem. Technol.*, **48**, 410 (1975).
36. Takuo Nakatsuka, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 1985 (1983).
37. W. T. Kim, S. T. Noh, and D. M. Kang,



- Research Reports, 17, 149, Research Institute of Industrial Sci., Hanyang Univ., Korea (1984).
38. K. Hashimoto, T. Fujisawa, M. Kobayashi, and R. Yosomiya, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4529 (1982).
  39. S. T. Noh and J. H. Seo, Research Reports, 22, 237, Research Institute of Industrial Sci., Hanyang Univ., Korea (1986).
  40. C. N. Jeong and W. T. Kim, Research Reports, 22, 109, Research Industrial Sci., Hanyang Univ., Korea (1986).
  41. L. L. Khokhiova and B. V. Yarlykov, *Polym. Sci. (U.S.S.R.)*, **22**, 1676 (1980).
  42. Robert R. Gallucci and Roses Going, *J. Appl. Sci.*, **27**, 425 (1982).
  43. Shinozo Yamakawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 13057 (1976).
  44. Wlodzimierz Gabara, *J. Polym. Sci.*, **A-1**, 5, 1539 (1967).
  45. *ibid*, 5, 1547 (1967).
  46. J. R. Song, Y. C. Noh, and W. T. Kim, *Polymer (Korea)*, **8**, 60 (1984).
  47. Y. C. Noh and W. T. Kim, *Polymer (Korea)*, **8**, 177 (1984).
  48. J. R. Song, Y. C. Noh, S. T. Noh, and W. T. Kim, *Polymer (Korea)*, **8**, 249 (1984).
  49. J. R. Song, Y. C. Noh, and W. T. Kim, *Polymer (Korea)*, **8**, 398 (1984).
  50. D. E. Lexden, G. H. Luttrell, *Anal. Chem.*, **47**, 1612 (1975).
  51. J. F. Cain, E. Sacher, *J. Colloid Interface Sci.*, **67**, 538 (1978).
  52. H. O. Finklev, K. W. Murray, *J. Phys. Chem.*, **83**, 353 (1979).
  53. O. X. Johannson, F. O. Stark, *J. Composite Mater.*, **1**, 278 (1967).
  54. H. Ishida, J. L. Koenig, *Appl. Spectros.*, **32**, 462 (1978).
  55. S. T. Noh, "Review", *Polymer (Korea)*, (57), (1986) in press.