

유기 건축 복합재용 불포화폴리에스테르/알루미나 복합재료의 물성향상 : (I) 충전재의 표면처리에 따른 고찰

최 철 림·장 정 식*

한국과학기술연구원 고분자구조재료연구실, * 서울대학교 공과대학 공업화학과
(1993년 8월 20일 접수)

Performance Improvement of Unsaturated Polyester/Alumina Composites for Organic Building Material : (I) Surface Treatment of Filler

Chul Rim Choe and Jyong Sik Jang*

High Performance Polymer Material Lab. Korea Institute of Science and Technology
**Department of Chemical Technology, College of Engineering, Seoul National University*
(Received August 20, 1993)

요 약 : 유기건축 복합재료의 대표적인 수지인 orthophthalic계 불포화 폴리에스테르를 매트릭스 수지로 사용하여 불포화 폴리에스테르/알루미나 복합재료를 제조하였다. 충전재인 알루미나의 표면을 실란 카플링제의 농도 변화에 따라 처리하여 충전재/매트릭스 수지의 계면 개질화를 시도하였으며, FT-IR DRIFT 방법에 의해 알루미나 표면을 분석하였다. 실란 카플링제로 알루미나 표면을 처리시 미처리 알루미나의 경우에 비해 불포화 폴리에스테르/알루미나 복합재료의 기계적 물성이 증가하였으며, 실란 카플링제의 종류에 관계없이 기계적 물성의 최대치를 나타내는 최적 실란농도가 존재하였다. 또한 실란 카플링제의 농도와 복합재료의 기계적 물성에 대한 상관관계도 고찰하였다.

Abstract : In order to apply for organic building material, unsaturated polyester/alumina composites have been fabricated using orthophthalic unsaturated polyester matrix resin. Alumina, as a filler, was surface treated with variation of silane concentration and the modified alumina surface was analyzed by FT-IR DRIFT method. Compared with untreated alumina/unsaturated polyester composite, surface treated alumina/unsaturated polyester composites have retained the increased mechanical properties and optimum silane concentration, which shows the maximum mechanical properties of unsaturated polyester/alumina composite, exists irrespective of the type of silane coupling agent. In addition, the relationship between silane concentration and the mechanical properties of unsaturated polyester/alumina composites was also discussed.

서 론

실 험

합성 고분자 재료를 건축재료로서 개발하고 사용하고 온 것은 합성 고분자재료의 자체연구 개발과 동시에 이루어져 왔다.¹⁻² 최근 들어서는 고분자 건축재료의 제조에 섬유강화 플라스틱 등 각종 재료가 다양하게 적용되고 있으며, 특히 고분자 재료의 특성을 활용한 건축재료의 개발이 활발히 추진되어, 선진국에서는 고분자 건재의 사용량이 매년 약 20% 이상씩 증가 추세에 있다.³ 사용분야도 다양화되어 섬유강화 복합재료, 구조용 고분자 발포제, 고분자 함침 콘크리트, 섬유강화 콘크리트, 접착제 및 밀폐제, 나아가서 태양열 주택의 각종 기능재에 이르기까지 개발되어 있으며, 사용되는 수지의 종류도 범용수지로부터 특수 엔지니어링 플라스틱까지 광범위하게 적용되고 있다.⁴ 불포화 폴리에스테르 수지는 에폭시 수지와 함께 고분자 복합재료의 대표적인 매트릭스로 많이 사용되어져 왔으며, 가격이 저렴하고 제조방법이 용이하여 그 용도가 크게 증가하고 있는 추세이다.⁵⁻²⁰ 특히 유기건축 복합재료의 경우 불포화 폴리에스테르 수지는 인조대리석, 욕조, 세면대, 카운터, 오닉스용 재료 등에 적용되며, 그 이용 추세가 점진적으로 증가하고 있다. 더우기 성형이 용이하고, 다양한 형태의 가공이 가능하며, 경량으로 적당한 강도를 유지할 수 있고 착색에 의해 외관이 미려하고 각종 섬유 및 충전재의 보강에 의해 건축 구조재로서의 용도를 확장시킬 수 있어 이에 대한 연구가 요구되는 실정이다. 고분자 복합재료를 유기 복합건축재의 용도로 적용할 경우, 매트릭스 수지와 충전재 사이의 계면 접착 불량으로 인한 최종 가공제품의 기계적 물성의 저하로 적용 범위가 크게 제한을 받고 있다.²¹⁻²⁵

따라서 본 연구에서는 유기건축 복합재료의 대표적인 수지인 불포화 폴리에스테르 수지를 매트릭스로 사용하고, 충전재인 알루미늄 표면은 다양한 화학적 처리를 통해 충전재/매트릭스 수지의 계면 개질화를 시도하였으며, 이를 통해 유기건축 복합재료의 기계적 물성 향상 및 충전재의 표면처리 및 물성의 상관 관계를 체계적으로 비교 검토하였다.

실험재료

충전재 : 본 연구에서 사용한 충전재로는 일본 쇼와 덴코사 제품인 오닉스용 알루미늄(hydroxide H-10)을 사용하였으며, 알루미늄은 화학적인 전처리를 하지 않은 상태에서 사용전에 110°C 건조기에서 24시간 동안 건조하여 사용하였다.

수지 : 불포화 폴리에스테르 수지는 기능상으로 볼 때 그 종류가 매우 다양하나, 본 연구에서는 이들 중 국내 내쇼날 합성에서 생산하는 orthophthalic type 인 M700A를 사용하였다. 매트릭스 수지로 사용된 불포화 폴리에스테르 수지의 물성은 Table 1에 나타내었다.

개시제 및 촉진제 : 본 실험에서 사용된 개시제는 methyl ethyl ketone peroxide를 사용하였으며, 촉진제는 cobalt naphthenate를 사용하였다. 불포화 폴리에스테르 수지를 경화시키기 위해 사용한 개시제 및 촉진제의 함량은 각각 1.0 phr이었다. 사용온도는 반응시간을 단축하기 위하여 60°C에서 1시간동안 경화반응을 시켰다. 불포화 폴리에스테르 수지에 충전재가 함유된 상태에서 경화반응을 시도하였으며, 효과적인 열전달을 위해 mechanical convection oven을 사용하였다.

실란 카플링제 : 알루미늄 충전재에 표면 개질화를 위하여 실란 카플링제를 처리하였다. 실란 카플링제의 종류는 Table 2와 같으며, 사용된 실란 카플링제의 농도는 0.25, 0.50, 1.00 wt% 였다.

실란 카플링제의 처리방법으로는 pH 3.5인 수용액하에 일정농도의 실란 카플링제를 넣고, 1시간동안 가수분해한 후 충전재 표면에 도입하여 충전재

Table 1. Unsaturated Polyester Resin Used in This Study

제조 회사	제품명	점도(cps at 25°C)	고형분 (wt%)	Gel time* (min)	최고발열 온도(°C)
내쇼날 합성	M700A	6.95	69	11.5	140

* initiator : MEKPO(1.0 phr)
accelerator : cobalt naphthenate(1.0 phr)

Table 2. Silane Coupling Agents Used in This Study

Silane	Chemical formula
γ-MPS	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CO}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$
Allyl silane	$\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-Si}(\text{OCH}_3)_3$
Styryl silane	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\cdot\text{HCl}$

표면을 개질화하였다.

이 때 충전재의 표면이 효과적으로 건조되기 위해 물/노르말 부탄올 공용매를 사용하였으며, 부피비는 5 : 95로 사용하였다. 표면처리된 충전재는 40℃의 오븐에서 6시간 동안 건조한 후 불포화 폴리에스테르 수지에 적용하여 사용하였다.

복합재료의 제조방법. 표면처리된 다양한 종류의 충전재를 불포화 폴리에스테르 수지에 50 wt% 함량으로 도입하여, mechanical stirrer로 충분히 mixing한 후 60℃에서 1시간 동안 경화하여 제조하였다. 시편의 두께는 10 mm로 하였으며, 제조된 복합재는 상온에서 충분히 둔 후, 실험목적에 맞게 다이아몬드톱이 부착된 절삭기를 이용하여 절단하여 사용하였다. 불포화 폴리에스테르 수지는 상온에서 개시제인 methyl ethyl ketone peroxide와 촉진제 cobalt naphthenate를 미리 넣어 혼합시킨 후, 곧바로 충전재를 도입하여 충분히 교반시켜 주었다.

분석 및 평가

적외선 분광분석 : 시료표면의 효과적인 적외선 분광분석을 위하여 액체질소로 냉각되는 MCT detector가 부착된 Digilab사의 FTS-60 타입의 FT-IR을 사용하였다. Resolution 2 cm⁻¹로 32 scan을 하여 분석을 행하였으며, Digilab DRA-100 타입의 hemispherical diffuse reflectance attachment를 사용하였다. 얻어진 스펙트럼은 Kubelka-Munk function에 의해 보정하여 얻었으며, 스펙트로미터는 대기중의 수분을 제거하기 위해 건조된 공기로 지속적으로 샘플 챔버에 불어 넣어 주었다.

기계적 물성평가. 제조된 유기 복합재의 물성 평가를 위해 인장강도(T.S.), 인장탄성율(T.M.), 굴곡강도(F.S.)와 굴곡탄성율(F.M.)을 UTM

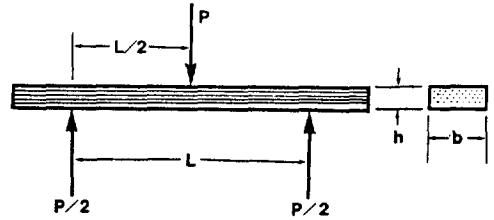


Fig. 1. Specimen for three-point flexural test.

(Universal Testing Machine, Instron 4201)을 사용하여 측정하였다.

인장강도 및 탄성율을 측정하기 위해 ASTM D638 방법을 사용하였으며, 사용된 시편의 크기는 3.0 mm×30.0 mm였으며 사용된 load cell은 50 kg이었다. 시편의 굴곡강도 및 탄성율을 측정하기 위하여 Fig. 1과 같은 형태로 three point bending test에 의해 측정하였다. 사용된 support span은 30 mm로 고정하였으며 support span과 시편 두께의 비(L/d)는 약 16이 되도록 고정하였다. 측정에 사용된 load cell은 50 kg이었으며 head 속도를 0.5 mm/min이었다. 굴곡 탄성율은 stress-strain 곡선의 초기 기울기를 이용하여 다음 공식을 통해 구하였다.²⁶

$$E_B = L^3 m / 4bd^3$$

E_B : modulus of elasticity bending(kg/mm²)

L : support span(mm)

m : slope of the tangent to the initial straight line portion of the load deflection curve (kg/mm)

b : width of specimen tested(mm)

d : depth of specimen tested(mm)

결과 및 고찰

본 연구에서 사용된 충전재 알루미나와 불포화 폴리에스테르 수지 그리고 표면처리제 실란 카플링제의 계면에서의 반응을 추정하기 위해 FT-IR의 분석테크닉 중 Diffuse Reflectance(DRIFT)방법을 사용하여 분석하였다. DRIFT 방법은 특히 섬유상이나 분

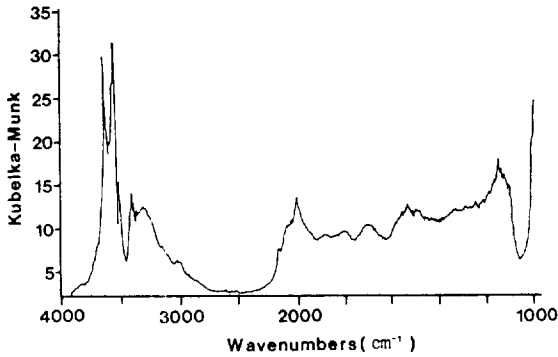


Fig. 2. DRIFT spectrum of alumina surface.

발상의 시료분석에 매우 효과적이며, 분석을 위해 시료에 대한 처리가 전혀 요구되지 않으며 광학적 접촉이 없는 유용한 분석방법이다.

Fig. 2는 충전재로 사용한 알루미늄의 DRIFT 스펙트럼이다. 전형적인 알루미늄의 스펙트럼을 나타내고 있으며, 3500~3700 cm⁻¹에 free hydroxy기가 강하게 나타나고 있다. 이 hydroxy기는 실란 처리시 알루미늄 표면에서 강하게 나타나고 있다. 이 hydroxy기는 실란 처리시 알루미늄 표면에서 효과적으로 반응할 것으로 생각되며, 축합반응을 통해 공유 결합이 형성되어 알루미늄/불포화 폴리에스터 수지의 계면 물질이 크게 향상될 것으로 예측된다.

Fig. 3은 미처리 알루미늄의 DRIFT 스펙트럼에서 서로 다른 실란 카플링제를 도입하여 표면 처리한 알루미늄 스펙트럼을 뺀 subtraction 스펙트럼이다. Subtraction 스펙트럼에 존재하는 free hydroxy기는 실제 반응에 참여한 관능기 부분으로서, 알루미늄 표면과 효과적으로 공유 결합을 형성한 양을 나타내고 있다. Fig. 3A는 메타크릴레이트기를 가진 γ -MPS를 처리하였을 때의 알루미늄 표면의 subtraction 스펙트럼으로서, 알루미늄이 가지고 있던 free hydroxy기가 실란의 hydroxy기와 축합반응을 통해 스펙트럼에 나타난 양만큼 크게 감소하였음을 알 수 있다. Allyl silane을 알루미늄 표면에 처리한 경우는 Fig. 3B에 나타나 있으며, 이 경우에는 알루미늄이 가지는 free hydroxy기는 감소하였으나, γ -MPS의 경우보다는 다소 적게 반응한 것을 알 수 있다. 이는 allyl silane의 화학적 구조가 γ -MPS에 비해, 축합반

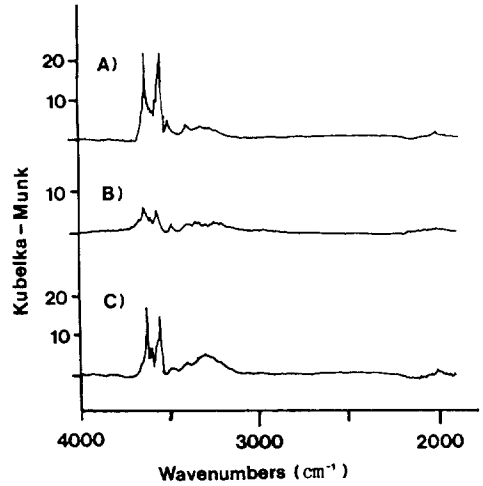


Fig. 3. Subtraction DRIFT spectra of silane treated alumina surface(silane concentration : 0.1 wt %). A) γ -MPS, B) allyl silane, C) styryl silane.

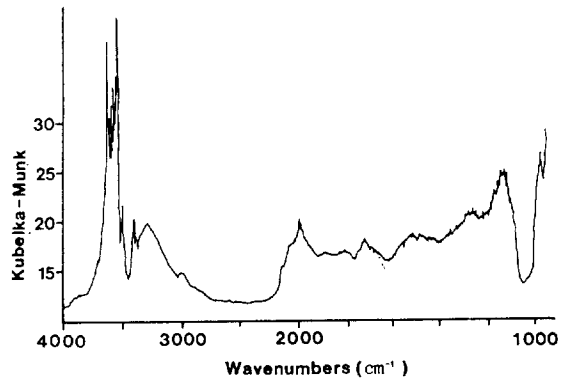


Fig. 4. DRIFT spectrum of unsaturated polyester/untreated alumina surface.

응을 보다 용이하게 할 수 없기 때문으로 사료되어진다. Fig. 3C는 styryl silane을 알루미늄 표면에 처리한 경우로서, 이 경우에는 알루미늄의 free hydroxy기가 상당량 축합반응에 참여함으로써, 알루미늄 표면의 화학적 개질화가 효과적으로 진행되었음을 알 수 있다.

충전재인 알루미늄의 표면과 불포화 폴리에스테르 수지를 직접 알루미늄에 도입 후 DRIFT 방법으로 표면 분석을 행하였다. Fig. 4는 알루미늄 표면에 불포화 폴리에스테르 수지를 도입 후 FT-IR로 분석

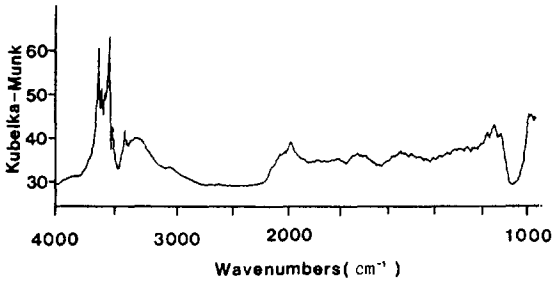


Fig. 5. DRIFT spectrum of unsaturated polyester/ γ -MPS/alumina surface.

한 스펙트럼이다. 실란 카플링제로 알루미나를 표면 처리한 경우에는 알루미나 표면은 free hydroxy기가 실란 카플링제와 효과적으로 축합반응을 통해 공유 결합을 형성한 반면, 이 경우에는 알루미나 표면에 존재하는 대부분의 free hydroxy기가 미반응 상태로 그대로 존재함을 알 수 있다. 알루미나 표면에는 불포화 폴리에스테르 수지와 반응할 수 있는 관능기가 존재하지 않아, 알루미나/불포화 폴리에스테르 수지의 계면 결합력이 불량하여 최종 가공된 복합재료의 우수한 기계적 물성을 기대하기 어렵다고 사료된다.

Fig. 5는 알루미나 표면에 실란 카플링제인 γ -MPS처리 후 불포화 폴리에스테르 수지를 도입하여 표면분석을 행한 DRIFT 스펙트럼이다. 1650 cm^{-1} 에 나타났던 C=C 이중결합이 거의 보이지 않음으로써 불포화 폴리에스테르 수지가 실란 카플링제의 이중결합과 잘 반응하여 알루미나/불포화 폴리에스테르 수지 계면을 개질화시켰음을 알 수 있다. 알루미나와 실란 카플링제의 계면의 경우 알루미나 표면의 free hydroxy기의 감소를 통해 화학적인 공유결합이 강하게 형성되었음을 확인할 수 있다.

Fig. 6은 불포화 폴리에스테르/실란 처리된 알루미나의 DRIFT 스펙트럼에서 알루미나의 DRIFT 스펙트럼을 뺀 subtraction 스펙트럼을 나타내었다. 본 연구에서 사용한 γ -MPS 실란, 알릴 실란과 스티릴 실란은 모두 $1700\sim 1720\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 흡광 특성을 가지는 C=C 결합을 가지고 있는 실란 카플링제로서 불포화 폴리에스테르의 이중결합과 반응할 수 있는 관능기이다. γ -MPS의 경우 불포화 폴리에스테르와 반응하여 대부분의 이중결합이 사라지고 미반응 이

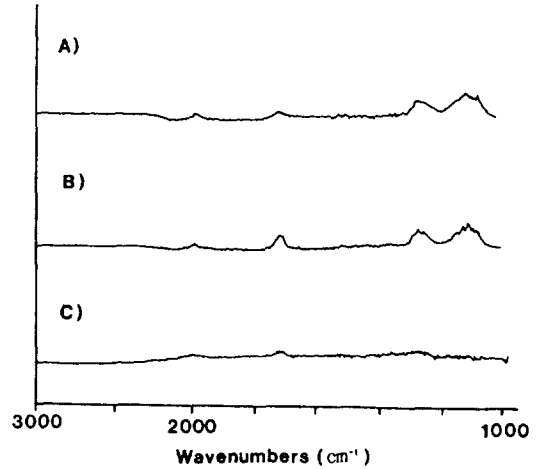


Fig. 6. Subtraction spectra of unsaturated polyester/silane/alumina. A) γ -MPS, B) allyl silane, C) styryl silane.

Table 3. Flexural Strength of Unsaturated Polyester/Alumina Composites

Silane concentration (wt%)	γ -MPS		Allyl silane		Styryl silane	
	F.S. (MPa)	% improvement	F.S. (MPa)	% improvement	F.S. (MPa)	% improvement
0	73.0	—	73.0	—	73.0	—
0.25	92.1	26.2	87.4	19.7	96.5	32.2
0.50	120.3	64.8	99.3	36.0	125.4	71.8
1.00	102.4	40.2	91.4	25.2	104.7	43.4

중결합이 일부 잔존하는 반면 알릴 실란의 경우에는 C=C 결합이 γ -MPS에 비해 보다 더 많이 잔존하고 있다. 스티릴 실란의 경우에는 거의 대부분이 경화 반응에 참가하고 미량의 관능기가 잔존하고 있음을 알 수 있다.

유기 복합건축재에서 일반적으로 중요하게 다루는 기계적 물성중 대표적인 물성으로 굴곡강도 및 탄성율이 있다. Table 3은 알루미나 충전재에 서로 다른 실란 카플링제로 표면처리한 후, 불포화 폴리에스테르 수지를 부피분율로 50% 도입하여 제조한 유기복합재료의 굴곡강도를 나타내고 있다.

굴곡강도의 경우, 알루미나 표면에 아무런 처리를 하지 않은 복합재료의 경우는 물성치가 73.0 MPa로 낮았으며, 실란 카플링제로 알루미나 표면을 처리시

굴곡강도의 값은 처리농도가 증가함에 따라 증가하였다. 서로 다른 실란 카플링제를 사용한 경우, 스티릴 실란 카플링제가 다른 실란 카플링제에 비해 굴곡강도 및 탄성율이 우수한 것으로 나타났다. 이는 전술한 FT-IR DRIFT 스펙트럼에서도 보았듯이 알릴 실란 카플링제의 경우 C=C 및 free hydroxy기의 미 반응물이 많이 잔존하였으나, γ -MPS 실란의 경우에는 미량의 미 반응물만이 잔존하였으며, styryl silane의 경우는 거의 대부분이 불포화 폴리에스테르 수지와 반응에 참가하여 소모됨으로써, 알루미늄/불포화 폴리에스테르 수지 복합재료의 계면 결합력이 향상되었음을 알 수 있다.

이와 같은 계면 결합력의 증진은 가공된 복합재료의 굴곡강도의 향상에 직접적인 요인으로 작용함을 알 수 있다. 서로 다른 실란 카플링제로 알루미늄 표면을 처리시 불포화 폴리에스테르/알루미늄 복합재료의 굴곡탄성율을 Table 4에 나타내었다. 굴곡탄성율의 경우에도, 알루미늄 표면을 미처리시에는 1.46 GPa 정도의 낮은 값을 나타내지만, 실란 카플링제로 표면을 처리시 굴곡탄성율이 증가하였으며, 실란 카플링제의 종류에 관계없이 0.50 wt% 실란농도에서 최대치를 나타내며, 그 이상에선 다소 감소하는 추세를 나타내고 있다. 이와같은 현상은 알루미늄 표면에 표면개질제인 실란 카플링제가 적정농도 이하로 존재시에는 불포화 폴리에스테르 수지와 효과적인 화학결합을 형성하는 반면, 적정농도 이상에서는 실란 카플링제의 일부가 매트릭스 수지와 공유결합을 형성하지 못하고 알루미늄 표면에서 윤회작용을 하게 되어 굴곡탄성율의 저하를 야기하는 것으로

사료된다.²⁷

유기복합재료의 인장 물성 또한 중요한 기계적 물성중의 하나이다. Table 5는 불포화 폴리에스테르수지와 실란 카플링제로 표면처리한 알루미늄으로 제조한 복합재료의 인장강도를 나타내고 있다. 인장강도의 경우, 실란 카플링제를 처리하지 않은 복합재료에 비해 알루미늄 표면을 처리했을 경우 기계적 물성이 크게 증가함을 나타내고 있으며, 실란 카플링제의 농도가 증가할 때 인장강도도 증가하나 0.5 wt%를 최대치로 그 이상에선 다소 감소하는 추세를 나타내고 있다. 이는 실란 카플링제가 알루미늄 표면에 적정농도 이하로 존재할 때에는 불포화 폴리에스테르와 공유결합을 효과적으로 이룰 수 있지만, 적정농도 이상에서는 많은 실란 카플링제가 반응에 참가하지 못하며, 미 반응 실란 카플링제가 알루미늄 표면에서 윤회작용을 하게 되어 인장강도를 저하시키기 때문인 것으로 생각된다. 실란 카플링제의 종류에 따른 복합재료의 인장강도 값은 스티릴 실란, γ -MPS, 알릴 실란 순이며, 이는 굴곡강도 및 탄성율의 추세와도 비슷하다.

Table 6은 불포화 폴리에스테르/알루미늄 복합재료의 인장 탄성율을 나타내었다. 복합재료의 인장 탄성율은 실란 카플링제로 알루미늄 표면을 처리하지 않은 경우 3.2 GPa의 값을 나타내는 반면, 실란 카플링제의 농도가 증가할 때 최대 56.3%의 인장탄성율의 증가를 보여주고 있다. 이 경우에도 유기 복합재료의 인장탄성율은 실란카플링제의 농도가 0.50 wt%에서 최대값을 나타내고 있다.

이상의 기계적 물성자료를 고찰해 볼 때, 불포화

Table 4. Flexural Modulus of Unsaturated Polyester/Alumina Composites

Silane concentration (wt%)	γ -MPS		Allyl silane		Styryl silane	
	F.M. (GPa)	% improvement	F.M. (GPa)	% improvement	F.M. (GPa)	% improvement
0	1.46	—	1.46	—	1.46	—
0.25	2.30	57.5	2.08	42.5	2.65	81.5
0.50	2.77	89.7	2.57	76.0	3.08	110.9
1.00	2.44	67.1	2.36	61.6	2.87	96.6

Table 5. Tensile Strength of Unsaturated Polyester/Alumina Composites

Silane concentration (wt%)	γ -MPS		Allyl silane		Styryl silane	
	T.S. (MPa)	% improvement	T.S. (MPa)	% improvement	T.S. (MPa)	% improvement
0	83.2	—	83.2	—	83.2	—
0.25	101.5	22.0	96.4	15.9	107.3	29.0
0.50	122.3	47.0	116.2	39.7	132.4	59.1
1.00	110.3	32.6	102.6	23.3	115.5	38.8

Table 6. Tensile Modulus of Unsaturated Polyester/ Alumina Composites

Silane concentration (wt%)	γ-MPS		Allyl silane		Styryl silane	
	T.M. (GPa)	% improvement	T.M. (GPa)	% improvement	T.M. (GPa)	% improvement
0	3.2	-	3.2	-	3.2	-
0.25	3.9	21.9	3.7	15.6	4.2	31.3
0.50	4.4	37.5	4.1	28.1	5.0	56.3
1.00	4.0	25.0	3.8	18.8	4.4	37.5

폴리에스테르/알루미나 복합재료의 경우, 매트릭스/충전재 계면의 효과적인 화학결합이 최종물성의 증진에 중요한 역할을 함을 알 수 있었으며, 표면 개질제인 실란 카플링제의 최적농도가 존재함을 확인할 수 있었다.

결 론

유기건축 복합재용 불포화 폴리에스테르/알루미나 복합재료의 기계적 물성을 향상시키기 위해 서로 다른 실란 카플링제와 농도 변화가 미치는 영향을 조사한 결과는 다음과 같았다.

1. 실란 카플링제로 알루미나 표면을 처리시, 미처리 알루미나의 경우에 비해 불포화 폴리에스테르/알루미나 복합재료의 기계적 물성이 크게 향상되었다.
2. 실란 카플링제로 알루미나 표면을 처리할 경우 축합반응에 의해 강한 공유결합이 형성되었으며, 실란 카플링제의 이중 결합이 불포화 폴리에스테르의 관능기와 효과적인 결합을 형성하였다.
3. 실란 카플링제의 종류에 관계없이 기계적 물성의 최대치를 나타내는 최적 실란 농도가 존재하였다.
4. 알루미나 표면을 실란 카플링제로 처리시 불포화 폴리에스테르/알루미나 복합재료의 기계적 물성은 스티릴 실란, γ-MPS, 알릴 실란 순서로 나타났다.

참 고 문 헌

1. W. Mutch, *Plastics World*, **45**, 31 (1987).
2. K. Shirayama, *Mater. Struct.*, **19**, 249 (1986).

3. D. Powell, in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", pp. 146~147; Vol. 4, 2nd. Ed., John Wiley and Sons, Inc., New York (1986).
4. D. Feldman, "Polymeric Building Materials", Elsevier Applied Science, London (1989).
5. C. D. Dudgeon, Proceeding of 34th International SAMPE Symposium, 2333 (1989).
6. I. H. Updegraff, in "Handbook of Composites", G. Lubin Ed., Van Nostrand Reinhold, Inc., New York (1982).
7. L. L. Thomas, "SPI Plastic Engineering Handbook", Van Nostrand Reinhold, Inc., New York (1990).
8. T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**, 1881 (1965).
9. T. Ozawa, *J. Ther. Anal.*, **2**, 301 (1970).
10. H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, **29**, 1702 (1957).
11. C. D. Doyle, *Anal. Chem.*, **33**, 77 (1961).
12. N. H. Horowitz and G. Metzger, *Anal. Chem.*, **35**, 1464 (1963).
13. R. B. Prime, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 365 (1973).
14. P. Peyser and W. D. Bascom, *Anal. Calorim.*, **3**, 357 (1974).
15. R. A. Fava, *Polymer*, **9**, 137 (1968).
16. D. Lee and C. D. Han, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 1235 (1987).
17. S. V. Muzumdar and L. J. Lee, *Polym. Eng. and Sci.*, **31**, 1547 (1991).
18. N. Dharmarajan and C. Vipulanandan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 601 (1991).
19. Y. S. Yang and L. J. Lee, *Polymer*, **29**, 1793 (1988).
20. C. D. Han and D. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 2859 (1987).
21. C. D. Dudgeon, Proceedings of the 34th International SAMPE Symposium, pp. 2333-2345 (1989).
22. L. R. Comstock and P. L. Smith, US Patent 4,284,736 (1981).
23. P. L. Smith and L. R. Comstock, US Patent 3,549,586 (1970).
24. C. N. Cucuras, Proceedings of the 43th Annual Conference, Composite Institute, The Society of the Plastics Industry, Inc., 13-B (1988).
25. C. D. Dudgeon, Engineered Materials Handbook, ASM Internation (1988).
26. American Society for Testing and Materials (ASTM) D 790M, 1987.
27. H. Ishida, "Molecular Characterization of Composite Interfaces", Plenum Press, pp. 25-50 (1985).