

크롬산용액의 온도가 비닐에스테르수지 적층판의 열화에 미치는 영향

최 상 구 · 성 덕 훈

전북대학교 공과대학 공업화학과

(1992년 3월 2일 접수)

Influence of the Temperature of Chromic Acid Solution on the Degradation of Laminated Vinylester

Sang-Goo Choi and Duk-Hun Sung

Department of Chemical Technology, Chonbuk National University, Chonju 560-756, Korea

(Received March 2, 1992)

요 약 : 20% (중량%) 크롬산용액에 유리섬유로 강화된 비닐에스테르수지 적층판을 침지시키고 용액의 온도변화(10~70°C)에 따른 열화거동을 연구하였다. 적층판의 열화는 50°C 이하의 낮은 온도에서는 주로 용액의 침투속도에 영향을 받았으며 그 이상의 온도에서는 가수분해되는 속도에 영향을 받았다. 크롬산용액의 초기확산계수는 순수한 물보다 낮은 값을 나타내었고, 평형확산량은 0.43% (중량%)였으며, 확산에 대한 활성화에너지는 6.1 Kcal/mol이었다. 시험편의 단위시간당 중량감소는 크롬산용액의 온도가 높을수록 크게 나타났으며, 굴곡강도는 유리섬유에 처리된 실란이 가수분해되었을 때 급격하게 감소하였다.

Abstract : Glass fiber-laminated vinylester resin was immersed in a 20 wt.% chromic acid solution. Degradation behavior was studied in the range of solution temperatures of 10~70°C. It was mostly controlled by penetration rate of solution at temperatures below 50°C and by hydrolyzed rate above 50°C. It was also found that the diffusion coefficients of the chromic acid solution was lower than that of pure water. Equilibrium sorption value for the chromic acid solution was 0.43 wt.% and activation energy for diffusion was 6.1 Kcal/mol. The rate of weight loss of specimen immersed in the chromic acid solution increased with temperature. Flexural strength decreased rapidly due to the silane groups at the interface between the resin and glass fiber.

서 론

비닐에스테르수지^{1~2}는 일반적으로 에폭시수지에 메타크릴산을 부가반응시키고 이것을 스티렌에 희석

시켜 제조한다. 이것은 일반 프탈산계의 불포화 폴리에스테르수지에 비하여 내식성이 뛰어나 유리섬유나 탄소섬유를 보강시킨 FRP로서 화학약품의약품 저장탱크에 특수하게 사용되고 있다. 크롬산은 강산

이며 피혁공업에서 가죽처리용으로 많이 사용되고 있다.

크롬산은 금속에 대한 부식력이 대단히 크기 때문에 약품 저장탱크의 재질로 주로 사용되는 합금을 사용할 수가 없다. 비닐에스테르수지는 크롬산에 대하여 내식성이 금속보다는 강하지만 그래도 비교적 약한 편으로 되어 있다. 그러한 이유로 사용업체에서는 크롬산에 견디는 비닐에스테르수지가 개발되길 원하고 있다.

화학 약품에 의한 FRP의 열화에 대한 연구로는 대개 열화기구 및 열화거동에 관한 것들이 많다. 대표적인 예를들면 Ashbee의 물에 의한 폴리에스테르수지의 열화 연구,³ Springer의 환경액의 확산 연구,⁴ Menges와 Putz의 환경액에 의한 물리적 노화 연구⁵가 있다. 비닐에스테르수지 적층판의 열화에 대해서는 Allen의 노화현상에 관한 연구⁶가 있다.

본 연구에서는 크롬산에 견디는 내식성 비닐에스테르수지를 연구하기 위한 준비단계로서 일차적으로 비닐에스테르수지 적층판이 크롬산용액에 의해서 열화되는 거동 및 열화상태를 조사하였다.

환경액의 확산에 관한 이론^{7~9}

FRP의 열화는 환경액의 확산거동 및 가수분해 반응에 의해서 지배를 받는다. 일반적으로 환경액의 확산거동은 고분자재료와 환경액사이에서 일어나는 물리 화학적 특성에 따라 좌우된다. FRP에 대한 확산은 Fick의 이상확산식¹⁰이 엄밀하게 적용되지는 않지만 확산의 수식적 표현을 위해서 근사적으로 이러한 이상확산식을 이용하는 경우가 많다. Fick의 확산에 대한 제 2법칙 식은 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial C}{\partial x} \right] \quad (1)$$

C : 재료중의 환경액의 농도

$\partial C / \partial x$: 시험편표면으로부터 x방향으로의 농도 기울기

D : 확산계수

만약 확산계수가 환경액의 농도에 영향을 받지 않는다고 가정하면 (1)식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\partial C / \partial t = D (\partial^2 C / \partial x^2) \quad (2)$$

(2)식을 $x=0$ 및 $x=h$ 일 때, $C=C_0$ 인 경계조건과 $t=0$ 및 $0 < x < h$ 일 때, $C=0$ 인 초기조건을 이용하여 적분하면 다음과 같은 근사적인 확산거동식을 얻을 수 있다.^{11~13}

$$M_t = 4M_\infty \left[\frac{Dt}{h^2} \right]^{1/2} \left[\frac{1}{\pi^{1/2}} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \operatorname{erf} \left[\frac{mh}{2(Dt)^{1/2}} \right] \right] \quad (3)$$

M_t : 시간 t에서의 확산량

M_∞ : 평형확산량

h : 시험편의 두께

$\operatorname{erf}[\{mh\}/\{2(Dt)^{1/2}\}]$: error function

(3)식에서 확산의 초기거동에 대한 표현을 위해 오른쪽 첫째항만을 고려하면 다음과 같이 된다.

$$M_t = \frac{4M_\infty}{h} \left[\frac{Dt}{\pi} \right]^{1/2} \quad (4)$$

따라서 확산속도에 대한 식은 다음과 같다.

$$\partial M_t / \partial t = \frac{2M_\infty}{h} \left[\frac{D}{\pi t} \right]^{1/2} \quad (5)$$

(4)식을 확산계수 D에 대해서 정리하면 (6)식과 같이 된다.

$$D = \pi \left[\frac{h}{4M_\infty} \right]^2 \left[\frac{M_t^2}{t} \right] \quad (6)$$

또한 확산계수의 온도에 대한 의존성은 다음과 같이 Arrhenius식¹⁴의 형태로 표현할 수 있다.

$$D = D_0 \exp[-E_d/RT] \quad (7)$$

D_0 : 확산인자

E_d : 확산에 대한 활성화 에너지

R : 기체상수

T : 절대온도

여기서 D_0 는 확산인자로서 재료 및 환경액의 종류에 따라 다르다. 이때, 확산에 대한 활성화에너지가 작은 온도변화에 대해서 일정하다고 가정한다면, (7)식을 대수로 처리한 아래 (8)식의 $-\ln D$ vs. $1/T$ 의 도식으로부터 D_0 및 E_d 를 구할 수 있다.

$$-\ln D = \left(\frac{E_d}{R} \right) \left(\frac{1}{T} \right) - \ln D_0 \quad (8)$$

실 험

재 료

비닐에스테르수지로는 서울미원(주)의 EPO-MICA RF 1001(점도 : 2 poise, SM : 45%)을 사용하였고, 보강재로는 (주)럭키의 유리섬유(E-glass, 30~450g/m²)를 사용하였다. 경화 촉매로는 MEKPO(methyl ethyl ketone peroxide, 55% in dioctylphthalate)를 사용하였고, 경화촉진제로는 Co-octoate(8% in toluene)와 N,N dimethylaniline(DMA, 5% in toluene)를 사용하였다. 환경액으로는 Aldrich Chem. Co.의 크롬산을 20%로 희석시켜 사용하였고, 적층판 제작시 이형제로는 실리콘계 오일인 신월실리콘(주)의 KP 357을 사용하였다.

적층판의 제작^{15~16}

비닐에스테르수지 100g, DMA 1.0g, Co-octoate 1.0g, MEKPO 1.3g을 차례대로 혼합하였다. 길이 50cm, 폭 50cm, 두께 3.2 ± 0.2 mm 성형판에서 hand lay-up법으로 유리섬유가 전체 중량의 30 ± 2 %가 되도록 Fig. 1과 같이 적층하여 24시간 동안 상온에서 경화시켰다. 수지의 완전한 경화를 위하여 120℃에서 2시간 동안 후경화시켰다.

열화시험

ASTM C 581에 따라 길이 40cm, 폭 20cm로 적층판을 절단하였다. 시험편을 물에 20%로 희석된 10~70℃의 크롬산용액 속에 150~1,500시간 동안 침지시켰다. 분석 및 물성시험을 위하여 시험편을 꺼낸 후 마른 형상으로 닦고 50℃의 건조로에서 완전히 건조시켰다.

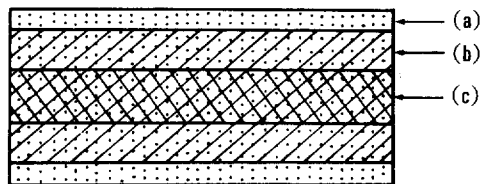


Fig. 1. Structure of glass fiber-laminated vinyl ester : (a) resin ; (b) surface mat 2ply ; (c) chopped strand mat 2ply. Glass content : 30 wt.%.

분석 및 물성시험

DSC 와 TGA는 DUPONT 9900 열분석기를 사용하여 측정하였다. 열화의 진행정도는 IR(Perkin-Elmer 283 B)로 조사하였고, 열화된 시험편의 상태는 전자현미경(Hitachi S-510)을 사용하여 조사하였다. 굴곡강도는 ASTM D 790에 따라 시험편을 제작한 후 용량 15ton의 만능시험기(Instron)로 측정하였다.

결과 및 고찰

열화된 시험편의 분석

Fig. 2는 비닐에스테르수지를 크롬산용액에 침지하기 전과 70℃에서 720시간 동안 침지한 후의 시험편을 IR로 비교분석한 것이다. 비닐에스테르수지는 Fig. 3에서 보는 바와 같이 분자내에 2개의 에스테르 결합을 가지고 있기 때문에 크롬산에 의해서 가수분해되어 카르복실산이나 저분자물의 형태로 용액중에 용출된다.^{17~19} 이와 같은 사실은 $1,720\text{cm}^{-1}$ 부근에서 나타나는 에스테르결합 중의 C=O 신축진동에 의한 흡수 peak가 감소되는 것으로 알 수 있었다. 또한 에스테르의 가수분해반응에 의하여 카르복실산이 생성되었음은 1560cm^{-1} 및 1400cm^{-1} 부근에서 나타나는 카르복실산의 C=O 신축진동에 의한 흡수 peak가 약간 변화된 것으로부터 알 수 있었다. peak의 증가폭이 적게 나타난 것은 생성된 카르복실산의 일부가 역반응을 통해 에스테르로 환원되었기 때문인 것으로 추정된다.

Fig. 4는 비닐에스테르수지 적층판의 열안정성을

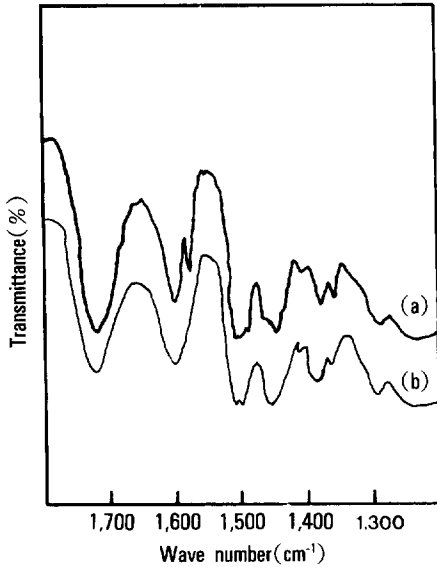


Fig. 2. IR spectra of laminated vinylester immersed in 20wt.% chromic acid solution : (a) before immersion ; (b) after immersion for 720 hours at 70°C.

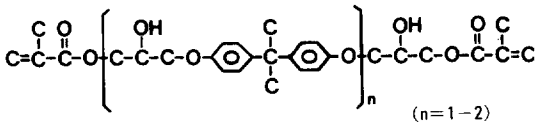


Fig. 3. Main structure of vinylester resin(RF 1001).

DSC로 측정한 것이다. (a)는 후경화시키지 않은 시험편으로 온도가 올라감에 따라 미반응된 반응기들이 발열과 함께 경화반응되는 것을 관찰할 수 있었다. (b) 와(d)는 각각 유리섬유를 함유하지 않은 것과 유리섬유를 30%(중량%) 함유한 것의 열특성곡선이다. 이때 유리섬유를 함유한 시험편의 Tg가 약 5°C 높게 나타난 것은 유리섬유가 보강됨에 따라 적층판의 열안정성이 그만큼 높아졌기 때문이다.^{20~21} (c)는 10°C의 크롬산용액속에 2,160시간 동안 침지한 시험편의 것인데, (c) 와(d)를 비교해보면 열화된 후 Tg가 약 14°C 정도 낮아졌음을 알 수 있었다.

Fig. 5는 열화 전과 후 시험편의 TGA 열분석 곡선이다. 침지 전의 시험편은 약 427°C부터 중량감소를 나타내었고, 침지 후 시험편은 약 300°C부터 중량감소를 나타내었다. 열화 후 시험편의 열분해온도

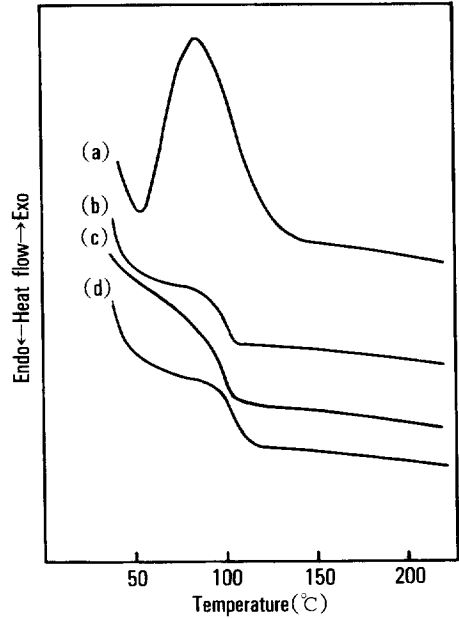


Fig. 4. DSC thermograms of vinylester : (a) laminated, uncured ; (b) clear-casted, cured ; (c) laminated, immersed in 20wt.% chromic acid solution for 2,160 hours at 10°C ; (d) laminated, cured. Glass transition temperature : (a) - ; (b) 111°C ; (c) 116°C ; (d) 102°C.

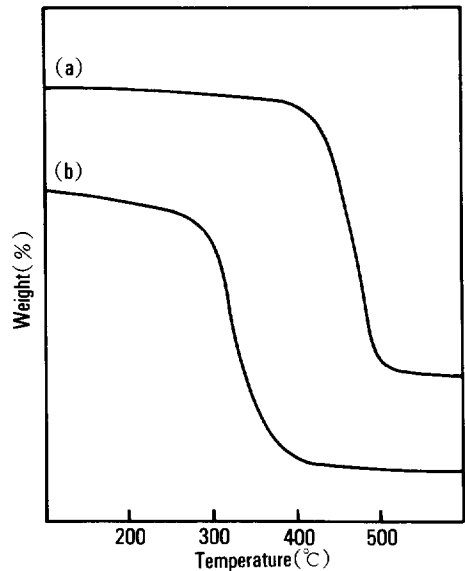


Fig. 5. TGA thermograms of vinylester : (a) before immersion ; (b) immersed in 20 wt.% chromic acid solution for 2,160 hours at 70°C.

가 열화 전보다 약 127°C 정도 낮은 값을 나타낸 것은 적층판이 크롬산용액에서 열화되어 비닐에스테르 수지의 결합들이 열화되거나 일부 끊어짐에 따라 열안정성이 그만큼 줄어들었기 때문이다.

약액의 확산 및 흡수

Fig. 6은 순수한 물이 시험편 내부로 확산되는 양을 나타낸 것이고, Fig. 7은 크롬산용액이 확산되는 양을 나타낸 것이다. 확산되는 양은 용액의 온도가 높아질수록 침지시간이 길어질수록 높게 나타났다. 적층판 내부로 확산된 평형확산량은 순수한 물의 경우에는 0.83 wt. % 였고 크롬산용액의 경우에는 0.43 wt. % 였다. 이와 같이 크롬산용액이 순수한 물보다 평형확산량이 작은 것은 크롬산 용액에서는 크롬산이 물에 이온화되어 생긴 크롬산 이온이 일부 수지와 염(organo metal)을 형성하여 이것들이 적층판의 내부에 존재하는 미세기공이나 열화로 형성된 크레이즈에 채워져 용액의 통로를 차단하기 때문이라고 생각된다. 평형확산량은 일반적으로 온도에 관계없이 일정하고 단지 열화액의 종류와 열화 재질에 대해서만 영향을 받는 것으로 되어 있다.²²

Fig. 8은 순수한 물과 크롬산용액의 $-\ln D$ (확산계수)를 온도에 따라 나타낸 것이다. 확산계수(D)는 10~50°C의 비교적 온도가 낮은 크롬산용액 속에 시험편을 침지시킨 후 초기 15시간까지의 확산량을 측정하였고 이것을 다른 인자들과 함께 (6)식에 대입하여 구하였는데 얻은 값은 Table 1과 같

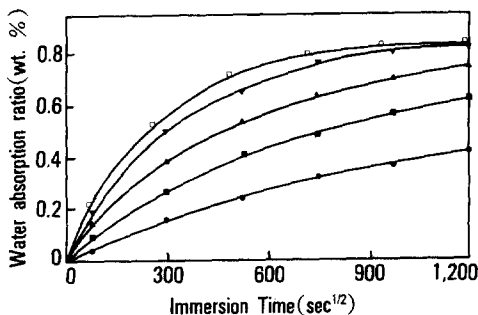


Fig. 6. Water absorption ratio of laminated vinylester in distilled water : (●) 10°C ; (■) 30°C ; (▲) 50°C ; (▼) 70°C ; (□) 80°C.

다. 70°C의 경우에는 침지초기부터 적층판에 손상이 발생하였기 때문에 확산거동을 고찰하는데 의미가 없다고 생각하였다. 크롬산 용액에 대한 활성화에너지와 확산인자는 (6)식을 대수로 처리하여 얻은 (8)

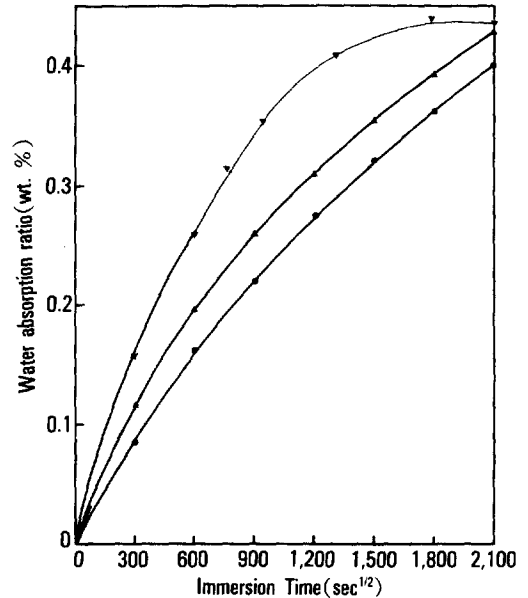


Fig. 7. Water absorption ratio of laminated vinylester in 20 wt.% chromic acid solution : (●) 10°C ; (▲) 30°C ; (▼) 50°C.

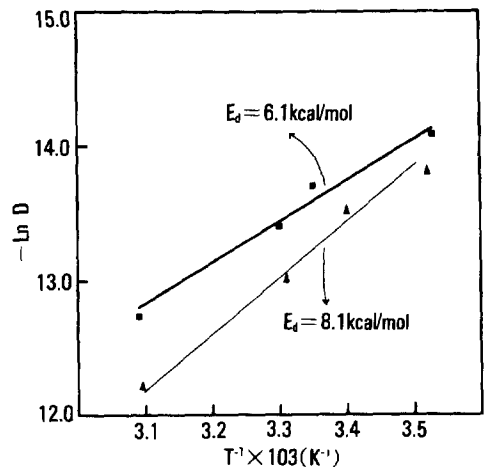


Fig. 8. Diffusion coefficients of corrosion solution on temperature : (▲) pure water ; (■) 20 wt.% chromic acid solution. D : diffusion coefficients.

Table 1. Diffusion Coefficients of Water and 20% Chromic Acid Solution at Various Immersion Temperatures

Immersion temperature(°C)		10	20	30	40	50	60	70
Diffusion coefficient (mm ² /sec)	Water	9.21 × 10 ⁻⁷	1.54 × 10 ⁻⁶	2.77 × 10 ⁻⁶	4.33 × 10 ⁻⁶	6.47 × 10 ⁻⁶	8.86 × 10 ⁻⁶	1.13 × 10 ⁻⁵
	20% Chromic acid	7.75 × 10 ⁻⁷	0.81 × 10 ⁻⁶	1.49 × 10 ⁻⁶	2.42 × 10 ⁻⁶	2.92 × 10 ⁻⁶	—	—

식을 $-\ln D$ 와 $1/T$ 에 대하여 도시한 다음 그래프의 기울기 와 세로축의 절편으로부터 구하였다. 순수한 물에 대한 활성화에너지와 확산인자는 8.1 Kcal/mol 와 $0.75 \times 10^{-5} \text{mm}^2/\text{sec}$ 였으며 크롬산용액은 6.1 Kcal/mol 와 $0.37 \times 10^{-5} \text{mm}^2/\text{sec}$ 였다. 순수한 물이 활성화에너지와 확산인자에서 더 큰 값을 나타내었는데 이것으로 보아 순수한 물이 크롬산용액보다 확산이 더 활발하다는 것을 알 수 있었다. 순수한 물과 크롬산용액에 대한 확산속도는 (7)식을 (5)식에 대입하여 얻을 수 있었는데 크롬산용액의 확산속도는 순수한 물의 확산속도보다 작은 값을 나타내었다. 이것은 전해질용액인 크롬산용액은 이온과 고분자 사이에 상호작용이 작용하므로 순수한 물에 비하여 확산이 더 어렵기 때문이라고 생각된다.¹²

Fig. 9는 침지시간에 따른 시험편의 중량감소를 나타낸 것이다. 10°C의 경우에는 약 1,800시간까지는 중량변화가 없었고 30~50°C의 경우에는 초기 400시간까지 중량감소가 3%미만이었으며 70°C의 경우에는 침지초기부터 현저한 중량감소가 일어났다. 10~30°C의 낮은 온도에서는 미세기공이나 크레이즈를 통한 용액의 침투속도가 열화를 지배한다고 생각되었다. 이것은 열화된 시험편의 표면을 전자현미경으로 조사하였을 때 가수분해된 시험편에서 발견되는 크레이즈나 크랙이 보이지 않고 기공이나 모세관을 통한 팽윤현상만 발견되었기 때문이다. 가수분해가 원활하게 일어나지 않은 것은 낮은 온도에서는 가수분해에 필요한 활성화에너지가 충분히 공급되지 못했기 때문이라고 생각된다. 또한 비닐에스테르수지의 열변형온도는 80~90°C로 높기 때문에 10~30°C의 낮은 온도에서는 수지분자 상호간의 미끄러짐에

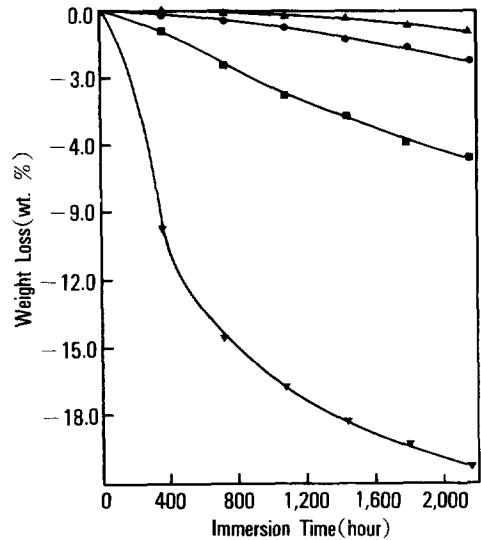


Fig. 9. Weight loss of laminated vinylester in 20 wt.% chromic acid solution : (▲) 10°C ; (●) 30°C ; (■) 50°C ; (▼) 70°C.

의해 생겨나는 크레이즈나 크랙의 발생량이 적어 용액의 침투속도도 그만큼 떨어졌기 때문이다. 70°C의 경우에는 초기 400시간 동안 중량감소가 9%로 비교적 크게 나타났는데 이것은 용액의 온도가 상대적으로 높아 수지 분자간의 거리가 멀어지고 수지와 유리섬유사이의 계면이 팽창되므로 그만큼 환경액의 침투가 용이하여 가수분해가 원활하게 일어났기 때문이라고 판단된다. 열화된 시험편의 표면에는 슬릿지가 덮혀 있었는데 이것은 시험편 내부의 크랙이나 편홀에서 생긴 열화생성물이 용출되어 밖으로 나온 것이라고 생각되었다.^{23~24}

Fig. 10은 침지 시간에 따른 굴곡강도의 보존율을 나타낸 것이다. 굴곡강도는 온도가 높을수록 시간이

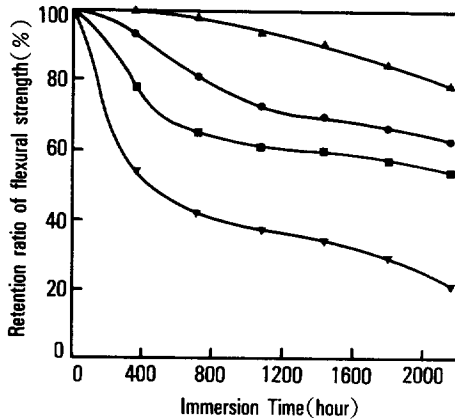
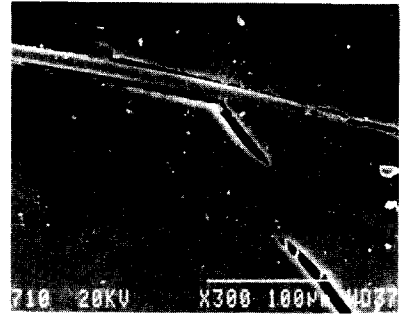


Fig. 10. Flexural strength of laminated vinylester immersed in 20 wt.% chromic acid solution : (▲) 10 °C ; (●) 30°C ; (■) 50°C ; (▼) 70°C.

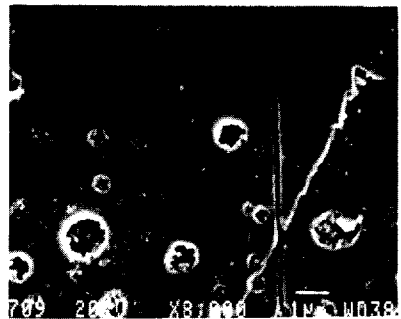
경과할수록 떨어졌으며 특히 유리섬유와 수지사이에 존재하는 실란이 가수분해되었을 때 현저하게 떨어졌다. 대개 이러한 강도변화는 보통 3단계로 구분할 수 있다. 1단계는 강도의 감소가 없는 상태로 단순히 환경액이 시험편내로 침입하는 경우로 화학적 손상이 거의 일어나지 않는 단계이고, 2단계는 액의 확산에 의한 팽윤과 화학적 노화가 서서히 일어나 강도의 감소가 발생하기 시작하는 단계이며, 3단계는 시편의 물리 화학적 노화가 극대화되어 강도의 감소가 현저하게 일어나는 단계이다.¹⁴ 10°C의 경우에 1단계는 약 350시간까지이며, 2단계는 약 350시간에서 시작되어 1,000시간이 되면 확실하게 나타나고, 3단계는 1,200시간에서 나타남을 볼 수 있었다. 일반적으로 2단계와 3단계를 각각 제1노화영역 및 제2노화영역이라 하는데 70°C의 경우에는 침지초기부터 강도의 감소가 현저하게 일어나 이러한 노화영역을 구분할 수 없었다. 그리고 70°C의 경우에는 약 5,600 시간 이후에는 강도보존율이 거의 일정하게 유지되었는데 이것은 수지의 영향보다는 유리섬유의 영향으로 볼 수 있었다.

열화된 시험편의 상태

Fig. 11은 360시간 동안 크롬산용액에 침지한 비닐에스테르수지 적층판 표면의 전자현미경 사진이다. (a)를 보면 열화는 수지와 유리섬유를 연결하는



(a)



(b)

Fig. 11. Surface of laminated vinylester immersed in 20 wt.% chromic acid solution at various temperature for 360hours : (a) 10°C ; (b) 30°C.

접착계면에 존재하는 실란의 가수분해반응²⁵으로부터 시작되어 크랙이 발생하고 Griffith의 원리²⁶에 따라 성장하는 것을 볼 수 있었다. (b)를 볼 때 적층판 표면의 수지부분에서 직경 1μm 이하의 많은 핀홀들을 관찰할 수 있었는데, 핀홀이 생기는 위치는 적층판 제작시 미처 소포되지 못한 기포가 있었던 곳이나 가수분해에 의한 에스테르결합이 존재하였던 부위로 판단되었다.

Fig. 12는 1,800시간동안 크롬산용액에 침지한 비닐에스테르수지 적층판의 전자현미경사진이다. 크롬산 용액에서 초기에 생성되는 크랙은 아세테이트류와는 달리 수지의 용출됨이 없이 길이 2μm 이하의 크기로 조밀하게 크랙이 형성되지 않고 표면의 수지가 용출되면서 유리섬유와 수지의 계면에서 길이 5~7μm의 비교적 긴 크랙이 발생되었다. 환경액의 온도가 높을수록 수지와 유리섬유의 계면에서의 크

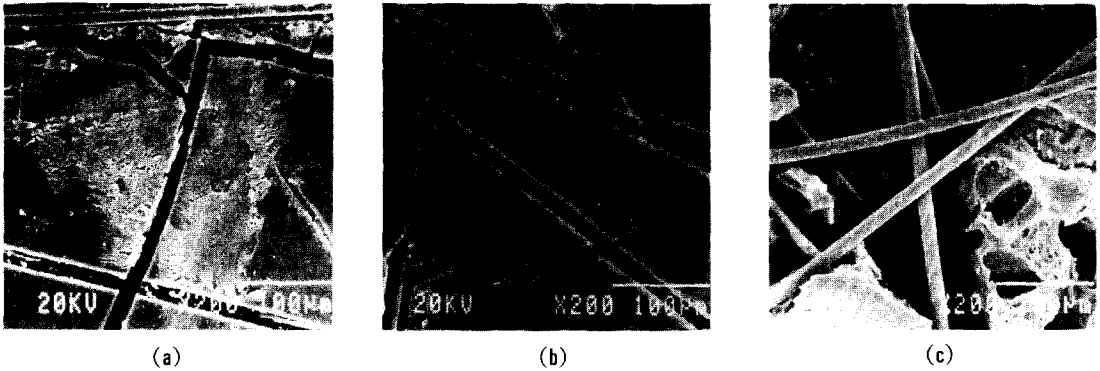


Fig. 12. Surface of laminated vinylester immersed in 20 wt.% chromic acid solution at various temperature for 1,800hours : (a) 10°C ; (b) 30°C ; (c) 70°C.

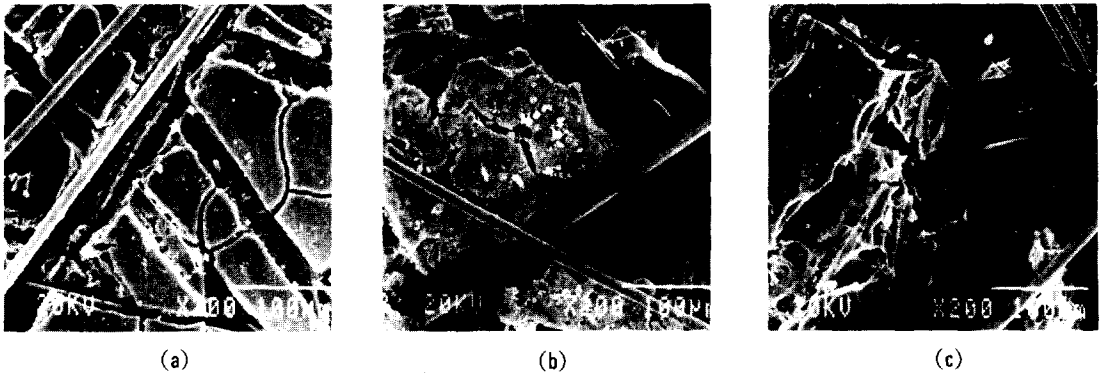


Fig. 13. Surface of laminated vinylester immersed in 20wt.% chromic acid solution at 70°C : (a) 148hours ; (b) 720hours ; (c) 1,440hours.

랙이 생성되는 속도는 빨랐으며 유리섬유가 완전히 노출될 정도로 많은 양의 수지성분이 용출됨을 볼 수 있었다. 이러한 적층판의 노화에 대한 온도의 영향은 반응속도론적 영향과 확산에 의한 영향이 혼합된 형태로 해석할 수 있다.²⁷

Fig. 13은 70°C에서 침지한 시험편의 표면을 시간 경과에 따라 전자현미경으로 촬영한 사진이다. 148 시간 경과 후에는 적층판의 표면이 연녹색으로부터 황적색으로 변색되었고, 유리섬유와 수지의 계면에서 탈리가 일어나기 시작하면서 수지부분에 가느다란 크랙이 형성됨을 볼 수 있었다. 720시간 경과 후에는 수지분이 유리섬유로부터 상당히 벗어나 유리섬유 사이에 끼워져 있음을 볼 수 있었다. 1,440시간

경과 후에는 수지분이 유리섬유로부터 완전히 분리되거나 용출되어 존재하지 않음을 알 수 있었다.

결 론

증류수에 20%(중량%)로 희석된 크롬산용액에 비닐에스테르수지 적층판을 침지시키고, 용액의 온도변화(10~70°C)에 따른 열화거동을 연구한 결론은 다음과 같다. 적층판의 열화는 50°C이하의 낮은 온도에서는 주로 용액의 침투속도에 영향을 받았으며, 70°C의 고온에서는 주로 가수분해되는 속도에 영향을 받았다. 크롬산용액의 초기확산계수는 순수한 물보다 낮은 값을 나타내었고, 평형확산량은 0.43%(중

량%)였으며, 확산에 대한 활성화에너지는 6.1 Kcal/mol이었다. 적층판의 단위시간당 중량감소는 크롬산용액의 온도가 높을수록 크게 나타났으며 굴곡강도는 유리섬유 계면의 실란이 가수분해되었을 때 급격하게 감소하였다.

참 고 문 헌

1. Dow Chemical Co. Technical Bull., 1987.
2. U. S. Patent 3,301,743.
3. H. G. Ashbee, *Proc. Roy. Soc.*, **A300**, 415 (1967).
4. G. S. Springer, *J. Compos. Mater.*, **14**, 213 (1980).
5. G. Menges and D. Putz, *Kunststoffe*, **66**, 341 (1976).
6. R. C. Allen, *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 329 (1979).
7. H. P. Abeysinghe and W. Edwards, *Polymer*, **23**, 1787 (1982).
8. A. Apicella, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **20**, 138 (1981).
9. J. M. Sillwood, *Conf. on the Properties of Fiber Compos.*, NPL, **11** (1982).
10. G. A. Luoma and R. D. Rowland, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 5777 (1986).
11. R. Gopalan, *Polym. Degrad. Stab.*, **24**, 361 (1989).
12. Y. V. Moiseev and G. E. Zaikov, "Chemical Resistance of Polymer in Aggressive Media", Chapt 5, p. 112, Consultant Bureau, New York, 1987.
13. G. E. Zaikov and V. S. Livshits, *Polym. Degrad. Stab.*, **9**, 42 (1984).
14. G. V. Vinogradov and A. Ya. Malkin, "Rheology of Polymers", p. 106, Springer Verlag Berlin Heidelberg, New York, 1980.
15. S. L. Hillman, *Plast. Eng.*, **35**, 33 (1979).
16. JPN Patent 60, 184, 526 (1987).
17. H. Hojo and K. Tsuda, *Nippon Fukugo Zairyo Gakkaishi*, **12**, 16 (1986).
18. H. Hojo, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **53**, 475 (1985).
19. H. Hojo, *Proc. Int. Conf. Org. Coat. Sci. Tech.*, **3**, 429 (1977).
20. J. Brand, *J. Mater. Sci. Monger.*, **29**, 260 (1985).
21. L. Koski, *J. Therm. Anal.*, **25**, 167 (1982).
22. L. Liwen, *Proc. Int. Symp. on FRP/CM*, **2G**, 5 (1988).
23. G. Pritchard, *Proc., Annu. Conf., Reinf. Plast./Compos. Inst., Soc. Plast. Ind.*, **34**, 1 (1979).
24. A. Apicella and C. Migliaresi, *Compos*, **14**, 387 (1983).
25. H. Hojo, *Adv. Org. Coat. Sci. Tech. Ser.*, **1**, 227 (1979).
26. A. A. Griffith, "Phenomena of Rupture and Flow in Solid" A221, 163, *Phill. Trans. Royal Society*, 1921.
27. H. Hojo and B. Rijal, *Proc. Int. Symp. on FRP/CM*, **9G**, 4 (1988).