

유기 복합 건축재용 불포화 폴리에스테르/석분 복합재료의 물성향상

장 정 식[†] · 김 세 종 · 김 병 철*

서울대학교 공과대학 공업화학과, *한국과학기술연구원 섬유고분자연구실
(1994년 2월 18일 접수)

Performance Improvement of Unsaturated Polyester/Rock-Crush Composites for Organic Building Materials

Jyongsik Jang[†], Sejong Kim, and Byungchul Kim*

Department of Chemical Technology, College of Engineering, Seoul National University

*Synthetic Fiber Lab. Korea Institute of Science and Technology

(Received February 18, 1994)

요 약: 유기 복합 건축재에 적용하기 위하여 불포화 폴리에스테르/석분 복합재료에 기계적 물성과 접착성이 우수한 poly(vinyl alcohol) (PVA) 섬유를 도입하여 복합재료를 제조하여 기계적 물성을 평가하였다. 표면처리용 실란 카플링제로서 γ -methacryloxy propyl trimethoxy silane(γ -MPS)을 강화재 표면에 처리하여 실란 카플링제의 농도 변화에 따른 폴리비닐 알콜 섬유 강화 복합재료의 기계적 물성을 추적하였다. 강화재의 표면처리에 의한 복합재료의 기계적 물성은 현저히 증가하였으며, 적정 실란 처리농도에서 최대값이 나타났다. M700A/석분 복합재의 경우, 실란 처리 농도 0.8wt% 에서 굴곡탄성율의 최대값이 나타났으며, 석분 함량 40wt% 일 때 굴곡탄성율 1.26 GPa 로서 미처리시에 비해 28.5% 증가하였으며, M700A/PVA 의 경우 폴리비닐 알콜 섬유 첨가량에 관계없이 실란 처리농도 0.6wt% 에서 굴곡탄성율의 최대값이 나타났다.

Abstract : Rock-crush filled unsaturated polyester composites was reinforced with polyvinyl alcohol(PVA) short fiber, and their mechanical properties were evaluated. γ -Methacryloxy-propyl trimethoxy silane(γ -MPS) was used for surface modification of reinforcement fiber and fillers. In the case of surface treated reinforcement, the mechanical properties of these composites were drastically increased compared to the untreated composites and showed maximum value at the optimum concentration of γ -MPS. Maximum flexural modulus of M700A/PVA composite showed at the γ -MPS concentration of 0.6wt%, M700A/rock-crush composite showed maximum flexural modulus value(1.26 GPa) at 0.8 wt% solution concentration of γ -MPS.

서 론

유기 복합 건축재는 성형이 용이하고 경량이며 적당한 강도를 가지고 있으며, 착색성이 뛰어나며 재생이 가능하다. 또, 각종 섬유 강화재의 보강에 의해 구조재로까지 용도를 넓힐 수 있으며, 고분자

의 특성을 이용하면 각종 첨가제를 사용하여 난연성, 내후성, 내한성, 방음성 및 단열성 등을 높일 수 있고, 압출, 사출 등 다양한 가공기술로 대량생산이 가능하여 용도에 따라 가격과 성능을 최적화한 제품의 개발 역시 가능하다.¹

이와 같은 유기 복합 건축재의 매트릭스 수지로

는 불포화 폴리에스테르가 가장 많이 사용되어져 왔으며, 가격이 저렴하고 성형이 용이하여 인조대리석, 욕조, 세면대, 등에 적용되고 있으며 용도가 크게 증가하고 있는 실정이다.²⁻⁵

고분자 복합재료의 기계적 물성을 향상시키는 역할을 하는 강화재는 섬유상 강화재가 주종을 이루는데 특히 최근에 개발되어 각광받고 있는 폴리비닐 알콜 섬유는 고강도 섬유로서 매트릭스 수지와의 접착성이 뛰어나고, 높은 기계적 물성, 내화학성, 경량성 등의 장점을 갖고있어 건축용 복합재료의 활용이 증대되고 있는 실정이다.

불포화 폴리에스테르 수지에 적용되는 충전제로는 주로 석분, 알루미나 등이 유기 복합 건축재용으로 많이 이용되고 있으나, 충전제/불포화 폴리에스테르 계면의 접착강도가 낮아, 외부에서 응력을 받을 경우 계면부위가 취약하여, 구조용으로 사용되기에는 그 용도 및 목적에 따라 기계적 물성의 향상이 요구되어지고 있다.⁶⁻¹⁰

이와 같이 계면이 취약한 복합재료의 계면강도를 증진시키는 데는 카플링제가 매우 효과적이며, 카플링제는 매트릭스와 강화재를 연결하는 교량역할을 하여 계면에서 응력전달의 증진, 물분자의 배제, 가공 중 점도 감소, 표면 촉매 효과, 충전제의 분산 증진 등의 역할을 하게된다.

본 연구에서는 유기 건축 복합재에 적용하기 위한 연구로서, 불포화 폴리에스테르 수지에 충전제로서 석분, 섬유 강화재로서 폴리비닐 알콜 섬유를 도입하여 복합재료를 제조하여, 강화재 표면처리에 의한 기계적 물성의 최적화에 대해 고찰하였다.

실 험

실험 재료.

매트릭스 수지 : 내쇼날 합성사의 orthophthalic 계 불포화 폴리에스테르 수지인 M700A 를 사용하였으며, 사용된 수지의 기본 물성은 Table 1 에 나타내었다.

충전제 : 충전제로는 국내 시판용 석분(rock-

Table 1. Basic Properties of Unsaturated Polyester Resin Used in This Study

Name	Type	Viscosity at 25°C (cps)	Solid content (wt%)	Max. ex- otherm. temp.(°C)
M700A	Ortho-phthalic	695	69	140

crush)을 사용하였으며, 사용전에 110℃ 에서 24 시간 동안 건조한 후, 실란 카플링제의 농도변화에 따라 충전제 표면을 처리하여 사용하였다. 실란 카플링제로 화학적 처리시 충전제 표면을 60℃ 에서 3 시간 동안 건조하여 매트릭스 수지와 혼합하여 사용하였다.

개시제 및 촉진제 : 본 연구에서 사용된 개시제는 Methyl ethyl ketone peroxide(MEKPO)이며, 반응시간을 단축시키고 사용온도를 낮추기위해 촉진제로서 Cobalt naphthenate 를 사용하였다. 개시제 및 촉진제의 사용된 함량은 불포화 폴리에스테르 수지에 대해 개시제(55% MEKPO 용액) 1.5 phr (part per hundred)과 촉진제 1.5 phr 를 사용하였으며, 경화온도는 60℃ 에서 약 2 시간동안 경화시켰다.

실란 카플링제 : 충전제와 강화재의 표면을 개질시키기 위하여 실란 카플링제를 사용하였다. 본 실험에서 사용된 실란 카플링제는 Petrach 사의 γ -methacryloxy propyl trimethoxy silane (γ -MPS)으로서 이의 구조식은 Table 2 에 나타내었다.

폴리비닐 알콜 섬유 : 유기복합재의 강화재로서 사용된 폴리비닐 알콜 섬유는 일본 구라레이(kuraray)사의 PVA RM182 를 사용하였으며, 섬유의 굵기는 1.8 denier, 강도는 13 g/denier, 신도는

Table 2. The Structure of γ -Methacryloxypropyl-trimethoxy Silane

Silane	Chemical formula
γ -MPS	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{CO}}}(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

7%, 길이는 4mm이다. 폴리비닐 알콜 섬유는 불포화 폴리에스테르 수지에 도입하기 전에 60℃에서 2시간 건조하여 분산시킨 후 적용하였다.

표면 처리 및 경화 반응.

실란 가수분해 : 본 실험에서 사용된 실란 카플링제인 γ -MPS는 물과 노르말 부탄올 공용매에 각각 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0wt%로 첨가하여 25℃에서 1시간 동안 교반하며 가수분해하였으며, 효과적인 가수분해 반응을 시키기위해 초산으로 물의 pH를 3.5로 유지시켰다.

물/노르말부탄올 공용매의 부피비는 2 : 98이었으며, 공용매를 사용한 목적은 실란 카플링제를 충전제 표면에 균일하게 처리하고, 표면처리된 충전제를 효과적으로 건조시키기 위해서이다.

충전제 및 강화재 표면처리 : 사용된 표면처리 방법은 습식 전처리법으로서, 가수분해된 실란 용액은 충전제인 석분과 알루미늄 나노 그리고 강화재인 폴리비닐 알콜 섬유와 각각 혼합하여 슬러리상으로 만든 후 25℃, 1기압 하에서 24시간 동안 건조하였다.

경화 반응 : PVA 섬유, 불포화 폴리에스테르 수지, 경화제, 촉진제를 일정함량으로 도입한 후, 혼합시켜 경화용 몰드에 주입하여, mechanical convection oven에서 2시간 동안 60℃에서 경화하여 제조하였다. 시편의 두께는 약 3mm로 하였으며, 제조된 복합재는 다이아몬드 톱이 부착된 절삭기를 이용하여 절단하여 사용하였다.

기계적 물성 평가. 제조된 유기복합재의 물성평가를 위해 인장탄성율과 굴곡탄성율을 UTM(Universal Testing Machine)을 이용하여 측정하였다. 사용된 장비는 Instron 4201이었으며, 인장탄성율을 측정하기 위해 사용된 시편의 크기는 3.0mm × 30.0mm이었다.

굴곡탄성율은 Fig. 1과 같은 형태로 three point flexural test 법에 의해 측정하였다. Support span과 시편 두께의 비(L/t)는 약 16이 되도록 고정하였다. 측정에 사용된 load cell은 500kg이었으며, cross head 속도는 2mm/min였다.

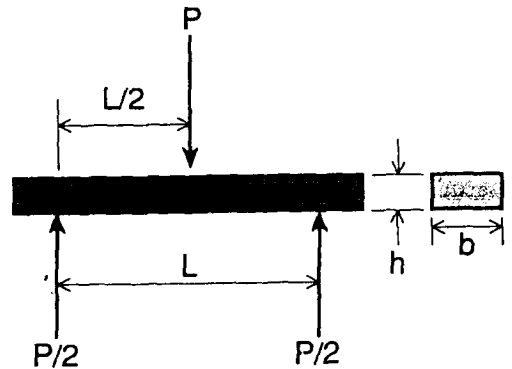


Fig. 1. Specimen for three point flexural test.

굴곡 탄성율은 stress-strain 곡선의 초기 기울기를 이용하여 다음 공식을 통해 구하였다.

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

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

일반적으로 고분자 복합재료는 강화재/매트릭스 수지의 계면접착이 불량하여 기계적 강도의 저하를 초래하게 되며, 기계적 물성향상을 위해 계면을 효과적으로 개질화시키는 방법이 지속적으로 연구되어져 왔다.^{11~18}

사용된 충전제는 석분(Rock-crush)이고 강화재는 폴리비닐 알콜 단섬유이며, 이들의 표면을 실란 카플링제로 처리하면 불포화 폴리에스테르 복합재료의 계면 접착력이 증진될 것으로 사료된다.

Table 3은 표면을 처리하지 않은 석분과 폴리비닐 알콜 단섬유의 함량 변화에 따른 복합재의 굴

Table 3. Flexural Modulus of M700A/Untreated Rock-Crush/Untreated PVA

Rock-crush content(wt %)	PVA content (wt %)			
	0	3	6	9
0	0.52	1.04	1.19	1.41
20	0.68	1.33	1.54	1.79
40	0.92	1.55	1.78	1.98

곡탄성율을 나타내었다. 불포화 폴리에스테르 수지에 강화재인 석분과 폴리비닐 알콜 섬유를 도입하지 않은 control의 경우 0.52 GPa를 나타내는 반면, 석분의 함량이 증가할수록 유기복합재의 굴곡탄성율은 점진적으로 증가하였다. 이는 복합재에서 일반적으로 적용되는 혼합법칙(mixture rule)에 의거한 것이며, 고강도 폴리비닐 알콜 섬유 함량이 증가할수록 급진적으로 굴곡탄성율이 증가함을 알 수 있다.

Fig. 2는 강화재인 폴리비닐 알콜 미도입시, 실란 카플링제인 γ -MPS의 농도변화에 따른 유기복합재의 굴곡 탄성율을 나타내고 있다. γ -MPS는 불포화 폴리에스테르 수지와 상용성이 매우 좋고, radical에 의한 중합반응시, 불포화 폴리에스테르 수지에 용매로서 포함되어있는 스티렌 단량체와의 반응성이 커서 불포화 폴리에스테르 수지를 매트릭스로 사용한 복합재료의 강화재 표면처리제로서 사용되어왔다.³⁵⁻³⁶ 석분함량이 20wt%인 경우, 석분 표면에 실란 카플링제를 처리시, 실란 카플링제의 농도가 증가할수록 굴곡 탄성율은 증가하다가 실란 카플링제 농도가 0.8wt%인 점에서 최대치를 나타내며, 그 이상의 농도에서 점진적으로 감소하는 경향을 보여주고 있다. 실란 카플링제의 농도가 증가함에 따라 인장탄성율이 증가하는 것은 계면접착강도의 증가에 기인하는 것으로 여겨진다. 일반적으로 계면접착강도의 증가요인은 화학적 결합, 수지 함침성, mechanical interlocking에 의한 것으로, 본 실험의 경우는 주로 화학적 결합과 수지함침성이 주요인으로 작용한다고 생각된다. 충전제의 표면을 화학적으로 처리시 기계적 물성이 최대를 나

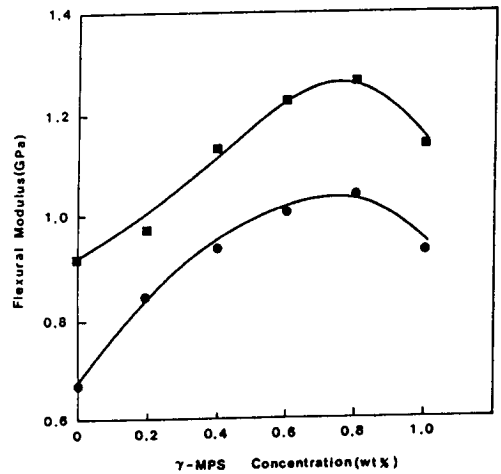


Fig. 2. Flexural modulus of M700A/rock-crush; (●) rock-crush 20wt%, (■) rock-crush 40wt%.

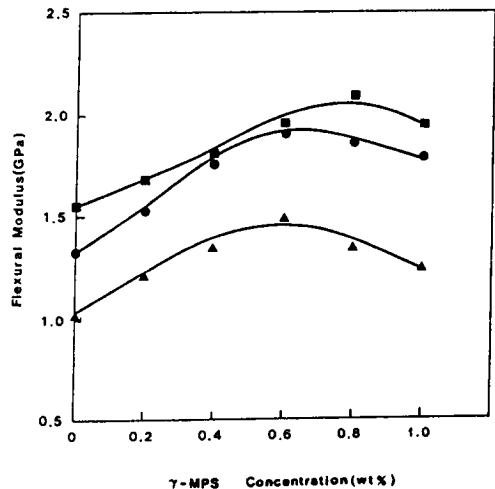


Fig. 3. Flexural modulus of M700A/rock-crush; (▲) rock-crush 0wt%, (●) rock-crush 20wt%, (■) rock-crush 40wt%.

타내는 최적농도가 일반적으로 존재하게 되며, 이는 충전제의 형태, 표면조도, 표면조성, 개질재의 관능기 종류, 표면처리 조건 및 온도 등에 의해 영향을 받게 된다.²¹⁻²⁶

석분함량이 40wt%인 경우도 실란 카플링제의 농도가 0.8 wt%일 때 굴곡탄성율이 최대치를 나타

내고 있으며, 전반적인 증가추세는 석분함량 20 wt% 와 유사하였다.

폴리비닐 알콜 농도가 3 wt% 인 경우, 실란 카플링제의 농도변화에 따른 유기복합재의 굴곡탄성율을 Fig. 3 에 나타내었다. 석분함량이 20 wt% 까지는 굴곡탄성율의 최대치가 실란 카플링제 농도 0.6 wt% 에서 나타났으며, 석분함량이 증가하여 40 wt% 인 경우 최적농도가 0.8 wt% 에서 나타났다. 이는 석분 함량이 20 wt% 까지는, 폴리비닐 알콜 섬유에 의한 굴곡탄성율의 증대효과가 큰 반면, 석분 40 wt% 인 경우는 석분의 함량 증가로 인해 석분에 의한 굴곡탄성율 증가효과가 더 크기 때문으로 사료된다.

Fig. 4 는 폴리비닐 알콜 함량이 6wt% 인 경우 석분표면을 실란 카플링제 처리시 굴곡탄성율의 변화를 나타내고 있다. 강화재인 폴리비닐 알콜의 함량이 증가하였기 때문에 전반적인 굴곡탄성율은 증가하고 있다. 이 실험조건에서도 폴리비닐 알콜 섬유가 3 wt% 인 경우와 마찬가지로, 석분함량이 20 wt% 까지는 실란 카플링제 농도가 0.6 wt% 에서 굴곡탄성율이 최대치를 나타내었으며, 석분함량이 40 wt% 인 경우는 실란 카플링제 농도 0.8 wt% 에서 최적농도를 보여주고 있다. 적정 실란 농도 이상에서는 굴곡 탄성율이 최고값을 지나 다소 감소하는 추세를 나타내는데, 이는 실란 카플링제가 강화재 표면에 적정농도 이하로 존재할 때는 강화재 표면에 존재하는 관능기와 효과적인 화학결합을 이룰 수 있지만, 적정농도 이상에서는 많은 부분의 실란 카플링제가 강화재 표면과 결합하지 못하여, 미반응 실란 카플링제가 강화재 표면에 그대로 잔존함으로써 인해 가공 후 계면에서 윤활작용을 하여 기계적 물성을 저하시키는 요인으로 작용하기 때문으로 생각된다.²⁷ 그러므로 충전제의 표면을 화학적으로 개질시에는 최적조건을 선정해 주는 것이 기계적 강도를 향상시키는데 매우 중요하게 작용하게 된다.

폴리비닐 알콜 함량이 9 wt% 인 경우의 굴곡 탄성율을 Fig. 5 에 나타내었다. 매트릭스 수지인 불

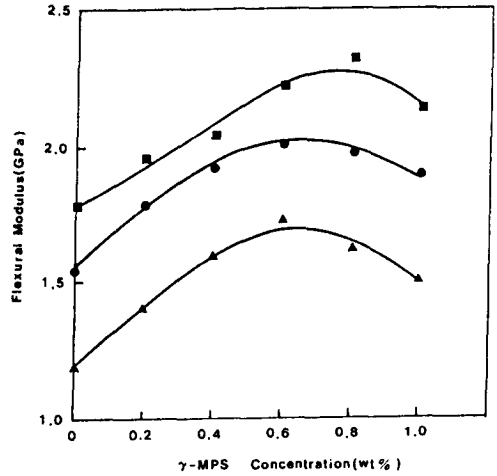


Fig. 4. Flexural modulus of M700A/rock-crush/PVA at PVA 6%; (▲) rock-crush 0wt%, (●) rock-crush 20wt%, (■) rock-crush 40wt%.

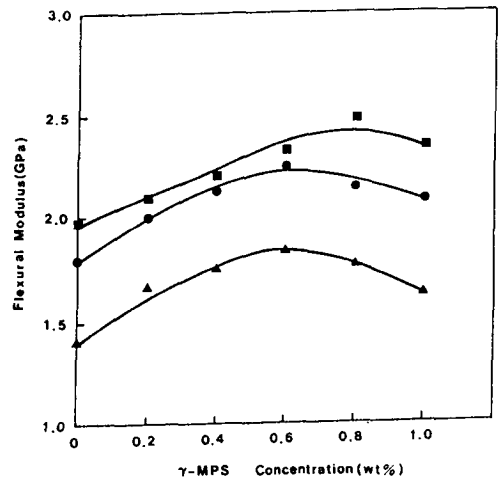


Fig. 5. Flexural modulus of M700A/rock-crush/PVA at PVA 9%; (▲) rock-crush 0wt%, (●) rock-crush 20wt%, (■) rock-crush 40wt%.

포화 폴리에스테르에 강화재의 함량이 증가하게 되면 기계적 강도는 점진적으로 증가하는 경향을 나타내지만 단섬유인 폴리비닐 알콜 섬유의 도입이 어려워 굴곡 탄성율의 증가폭은 다소 둔화되는 경

향이 있다. 이는 강화재 함량이 과다하게 도입되었을 경우는 전체적인 유기복합재의 제조가 다소 용이하지 못하여 효과적인 혼합이 어려워져 유기복합재 내부에 미세한 기공(void)이 생길 우려가 있으며, 이와 같은 현상은 직접적으로 기계적 강도를 저하시키는 요인이 되기 때문이다. 또한 강화재의 함량증가로 인해 수지함침성이 용이하지 못하기 때문에 강화재/매트릭스 수지의 계면의 화학적 결합이 쉽지 않아 계면 접착강도의 감소를 초래할 수 있기 때문에 사료된다.

Table 4는 실란카플링제로 표면처리하지 않은 유기복합재의 인장탄성율을 나타내고 있다. Control의 경우 1.64GPa의 인장탄성율은 나타내는 반면 석분함량이 증가할수록 인장탄성율은 혼합법칙에 기인하여 점진적으로 증가한다. 또한, 폴리비닐 알콜함량이 증가할수록 인장탄성율은 다소 증가하나 굴곡탄성율의 증가에 비해선 완만한 경향을 보여주고 있다. 이는 매트릭스 수지인 불포화 폴리에스테르의 물성을 기준으로 할 때 강화재인 석분과 폴리비닐 알콜의 인장물성이 굴곡물성에 비해 증가폭이 다소 낮기 때문으로 사료된다. 폴리비닐 알콜 함량이 일정할 때 석분 함량이 증가함에 따라 인장탄성율은 유사한 경향을 보이면서 증가한다.

Fig. 6은 폴리비닐 알콜 미도입시 실란 카플링제의 농도에 따른 유기복합재의 인장탄성율을 나타내고 있으며, 석분 20wt%와 40wt% 공히 실란 카플링제 농도 0.8%에서 최대값이 나타났다. 이는 굴곡탄성율의 경우와 유사한 경향을 보여주고 있으며 화학적 결합에 의해 기계적 물성이 증가시 굴곡물성과 인장물성이 동시에 증가하는 경향이 많

Table 4. Tensile Modulus of M700A/Untreated Rock-Crush/Untreated PVA

Rock-crush content(wt%)	PVA content (wt%)			
	0	3	6	9
0	1.64	2.31	2.63	2.97
20	2.19	2.52	2.86	3.21
40	2.43	2.74	2.93	3.34

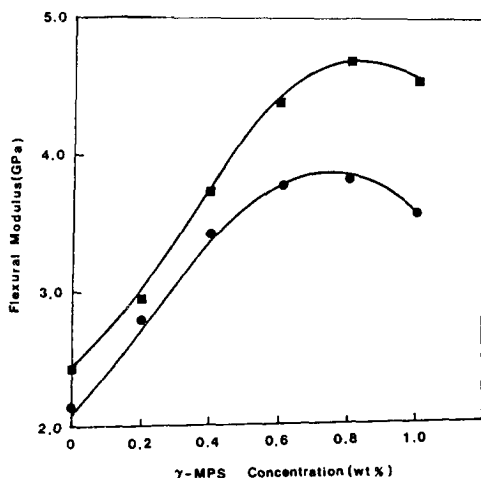


Fig. 6. Tensile modulus of M700A/rock-crush; (●) rock-crush 20wt%, (■) rock-crush 40wt%.

다고 보고되고 있다.

강화재인 폴리비닐 알콜이 3 wt% 도입시 유기복합재의 인장탄성율을 Fig. 7에 나타내었다. 폴리비닐 알콜이 도입되지 않은 Fig. 6에 비해 인장탄성율이 전체적으로 높으며, 석분 함량이 20 wt%까지는 0.6 wt%의 실란농도에서 최적농도를 나타내며, 40 wt% 석분 함량시는 실란농도가 0.8 wt%에서 최대 인장탄성율을 보여주고 있다.

Fig. 8과 9는 각각 폴리비닐 알콜 함유함량이 6 wt%와 9 wt% 일때의 유기복합재의 인장물성치를 보여주고 있다. 이 경우에도 폴리비닐 알콜 함량이 적을때와 유사한 경향을 나타내고 있으나 석분 함량이 증가함에 따라 인장탄성율의 증가는 다소 둔화되는 경향을 나타내고 있다. 이는 굴곡탄성율에서 보여 주는 추세와 유사하며 이는 많은 양의 충전제로 인해 복합재의 제조시 균일한 혼합이 어려워져 계면접착강도에 영향을 주는 수지함침성이 용이하지 못하기 때문으로 사료된다.

결 론

유기 복합 건축재의 기계적 물성을 향상시키기

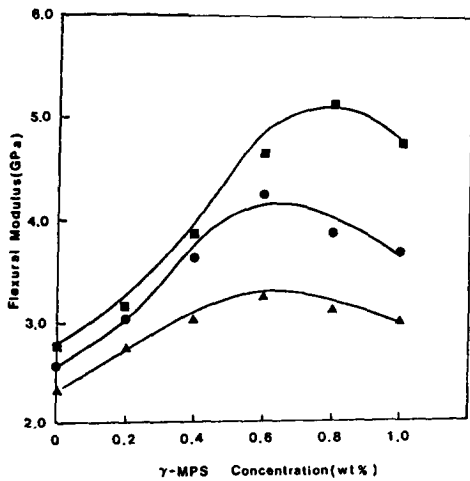


Fig. 7. Tensile modulus of M700A/rock-crush/PVA at PVA 3%; (▲) rock-crush 0 wt%, (●) rock-crush 20 wt%, (■) rock-crush 40 wt%.

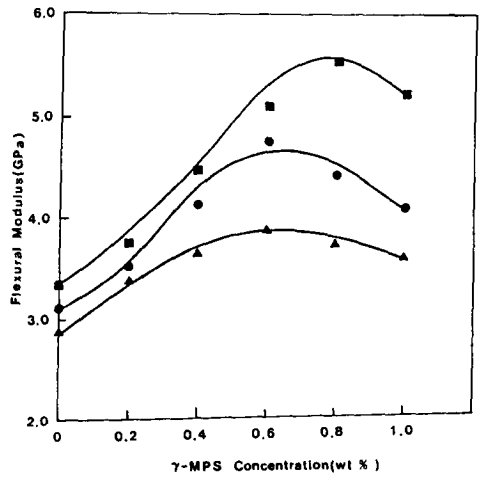


Fig. 9. Tensile modulus of M700A/rock-crush/PVA at PVA 9%; (▲) rock-crush 0 wt%, (●) rock-crush 20 wt%, (■) rock-crush 40 wt%.

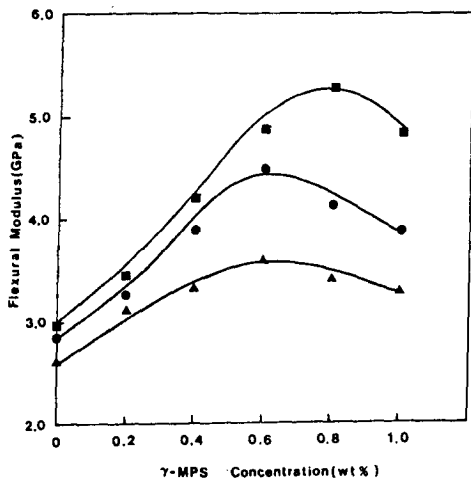


Fig. 8. Tensile modulus of M700A/rock-crush/PVA at PVA 6%; (▲) rock-crush 0wt%, (●) rock-crush 20wt%, (■) rock-crush 40wt%.

위해 매트릭스 수지인 불포화 폴리에스테르에 석분과 폴리비닐 알콜 단섬유를 도입하여 기계적 물성을 평가하였다. 또한, 강화재 표면을 실란 카플링제로 처리하여 표면개질화 정도가 복합재의 최종 물성에 미치는 영향을 추적하였으며, 이를 통해 복

합재 제조의 최적 조건을 결정하기 위해 여러 변수들에 대한 상관관계를 규명하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 불포화 폴리에스테르에 석분, 폴리비닐 알콜 섬유를 도입하여 제조한 복합재료는 석분의 함량이 증가할수록 굴곡탄성율 및 인장탄성율이 증가하였으며, 폴리 비닐 알콜 섬유 도입시 더욱 급진적인 증가를 보였다.

2. 강화재와 충전제를 γ -MPS로 표면처리한 경우, M700A/석분/폴리비닐 알콜 복합재료의 기계적 물성은 미처리시료에 비해 증가하였으며, 석분 함량 20%의 경우 실란 농도 0.6%에서 최대값을 나타내었으며, 석분 함량 40%의 경우 실란 농도 0.8%에서 최대값을 나타내었다.

3. 석분 함량이 40wt%의 경우, 폴리비닐 알콜 섬유가 유기복합재에 도입시 수지 함침성 및 혼합이 용이하지 못해 유기복합재의 물성증가폭이 다소 둔화되는 현상을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. D. Feldman, "Polymeric Building Materials", Elsevier Appl. Sci., London, 1989.
2. C. D. Dudgeon, Proceeding of 34th International SAMPE Symposium, 2333 (1989).
3. I. H. Updegraff, "Handbook of Composite", Ed. by G. Lubin, Van Nostrand Reinhold, Inc., New York, 1982.
4. L. L. Thomas, "SPI Plastic Engineering Handbook", Van Nostrand Reinhold, Inc., New York, 1990.
5. T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**, 1881 (1965).
6. C. D. Dudgeon, Proceedings of the 34th International SAMPE Symposium, pp. 2333-2345 (1989).
7. L. R. Comstock and P. L. Smith, *U. S. Patent*, **4**, 284,736 (1981).
8. P. L. Smith and L. R. Comstock, *U. S. Patent*, **3**, 549,586 (1970).
9. C. N. Cucuras, Proceedings of the 43th Annual Conference, Composite Institute, The Society of the Plastics Industry, Inc., 13-B (1988).
10. S. K. Refsnes, "ASM Engineered Materials Reference Book", ASM International (1989).
11. H. Ishida and J. L. Koenig, *J. Colloid Interface Sci.*, **64**, 555 (1978).
12. S. Wu, "Polymer Interface and Adhesion", Ed. by Marcel Dekker, Inc., New York, 1982.
13. E. P. Plueddemann, "Adhesion Through Silane-Coupling Agents", 25th Annu. Tech. Conf. SPI, 13-D (1970).
14. E. P. Plueddemann and G. Stark, "Adhesion to Silane-Treated Surfaces Through Interpenetrating Polymer Networks", 35th Annu. Tech. Conf. SPI, 20-B (1980).
15. S. Inubushi, T. Ikeda, and S. Tazuka, *J. Mater. Sci.*, **23**, 535 (1988).
16. G. R. Cotten, B. B. Boonstra, D. Rivin, and F. R. Williams, *Kautsch. Gummi*, **22**, 477 (1969).
17. H. G. G. Dekking, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 23 (1967).
18. K. Hashimoto, T. Fujisawa, M. Kobayashi, and R. Yosomiya, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4529 (1982).
19. E. P. Plueddemann and P. G. Pape, Proc. 40th Ann. Conf., Reinforced Plastics/Composites Inst., 17-F (1985).
20. E. P. Plueddemann, H. A. Clark, L. E. Nelson, and K. R. Hoffmann, *Mod. Plast.*, **39**, 136 (1962).
21. L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond", Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y. (1948).
22. E. P. Plueddemann, *Natl. SAMPE Tech. Conf.*, 453 (1969).
23. E. P. Plueddemann, *Mod. Plast.*, **47**, 92 (1970).
24. E. P. Plueddemann, 25th Ann. Conf. Reinforced Plast. Div., SPI, 13-D (1970).
25. J. Jang, H. Ishida, and E. P. Plueddemann, Proc. 41st Ann. Conf., Reinforced Plastics/Composites Inst., 21-F (1987).
26. J. Jang, H. Ishida, and E. P. Plueddemann, Proc. 41st Ann. Conf., Reinforced Plastics/Composites Inst., 2-C (1986).
27. H. Ishida and J. D. Miller, SPI. 38th Ann. Conf., Reinf. Plast. Compos., 4-E (1983).