

나일론 단섬유 강화고무의 기계적 성질

정택용* · 문창권** · 조현욱*** · 이진국 · 이장우

부산대학교 공과대학 고분자공학과 · *현대자동차 재료기술부

부산수산대학교 공과대학 재료공학과 · *부산대학교 공과대학 섬유공학과

(1989년 11월 20일 접수)

Mechanical Properties of Rubbers Reinforced with Nylon Short Fiber

T. Y. Chung,* C. K. Moon,** H. H. Cho,*** J. K. Lee, and J. O. Lee

Dept. of Polymer Sci. & Eng., Pusan National Univ., Pusan 609-735, Korea

**Material Eng. & Test Dept., Hyundai Motor Co., Ulsan 681-380, Korea*

***Dept. of Materials Sci. & Eng., Pusan National Fisheries Univ., Pusan 608-737, Korea*

****Dept. of Textile Eng., Pusan National Univ., Pusan 609-735, Korea*

(Received November 20, 1989)

요약 : Matrix로서 합성고무인 ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM)와 천연고무인 standard Malaysia rubber (SMR CV50) (이하 NR)을 강화섬유로서는 나일론 섬유 (L/D=36)를 선택하여 섬유함량을 10phr (parts per hundred)로 고정하여 복합재료를 만들었으며, 섬유표면에 resorcinol-formaldehyde latex (RFL)로 처리한 효과가 복합재료의 기계적 성질 및 동적 점탄성에 미치는 영향을 검토하였다. 강화섬유인 나일론 섬유표면에 RFL처리를 한 경우가 기계적성질이 향상되었고, 그 효과는 EPDM보다 천연고무쪽이 뚜렷하였으며, 이러한 이유를 SEM으로 섬유와 고무계면의 접착상태로 확인할 수 있었다. 복합재료의 온도에 따른 동적 점탄성(G')을 측정한 결과, G' 도 RFL처리를 한 경우가 보다 큰 값을 나타내었으며, $\tan \delta$ 의 값은 각 matrix에 대하여 비상용계의 특징인 고무 및 섬유의 유리전이온도(T_g)에 해당하는 peak를 나타내었다. 또한 천연고무의 경우에는 RFL 처리에 따른 증가된 계면 접착력의 효과로 명확하지는 않으나 제3의 peak같은 것이 관측되었다.

Abstract : Both mechanical properties and dynamic viscoelastic properties of composites of short nylon fiber (at a loading of 10 phr) and NR or EPDM rubber have been measured and the effect of the surface treatment of the fiber with resorcinol-formaldehyde latex (RFL) bonding agent on the properties has been analysed. Some improvement in mechanical properties (tensile strength and elongation at break) has been observed owing to the RFL treatment of fiber, the tendency being more pronounced in case of NR(polar) composite than the EPDM(nonpolar) case, as expected from the state of interfacial bonding between fiber and matrix through SEM observation. From the measurements of temperature dispersions of the shear storage and loss moduli, G' and G'' , and the mechanical damping, $\tan \delta$ for nylon-NR and nylon-EPDM composites with unidirectional short fibers, we have found that the values of G' have slightly increased by the RFL treatment for both cases. In addition, the $\tan \delta$ curve exhibited two main peaks corresponding to the respective glass transition temperatures (T_g 's) of rubber and fiber, characteristic of a hetero-

geneous system: in particular, an additional peak at a temperature between two peaks has been observed for the NR composite probably due to the relaxation of the interface region between fiber and matrix.

서 론

최근 국내외적으로 관심의 대상이 되고 있는 첨단 신소재 개발분야의 일환으로 고강도, 고탄성율등과 같은 고성능을 가진 고분자 복합재료의 개발연구에 관한 연구는 그 광범위한 응용성 때문에 학문적으로 뿐만아니라 상업적으로도 매우 중요하다. 복합재료에서 장섬유 강화복합재료에 대한 연구와 실용화는 상당히 진척되어 있으나 단섬유 강화복합재료에 대한 연구는 국내외적으로 아직 미흡한 실정이다. 단섬유를 강화섬유로 사용할 경우, 성형의 용이성, 치수 안정성 및 가공성이 용이하며 폐사이용등의 경제적 잇점등이 있어 최근 각광을 받기 시작하고 있는 실정이며, 단섬유 강화의 경우 matrix 내의 섬유의 분산은 섬유길이가 짧을 수록 양호하나 너무 짧으면 충분한 응력전달이 되지 못하므로 강화제로서 요구되는 기능을 발휘 할 수 없는 결점^{1,2}이 있다. 특히 단섬유 강화복합재료에서는 섬유와 matrix의 계면접착력이 복합재료의 기계적 성질에 미치는 영향은 지대하다.^{3~7}

그래서 본 연구에서는 강화섬유로서 길이 6mm의 나일론 섬유, matrix로서 합성고무 (EPDM) 및 천연고무(NR)를 이용한 복합재료를 제작하여 섬유의 표면처리와 matrix종류가 복합재료의 기계적 성질 및 동적 점탄성에 미치는 영향을 비교 검토하고, 전자현미경 파단면 사진을 통하여 섬유의 분산상태와 계면접착성등을 고찰하였다.

복합재료 제작

섬유와 Matrix

강화용 섬유는 나일론섬유 (동양 나일론 (주))로 직경 169 μm , 섬유길이는 6mm의 단섬유(L/D=36)를 사용하였고, matrix는 인조고무인 EPDM (ethyl-

ene-propylene-diene terpolymer; 일본 Sumitomo 사제)과 천연고무 (natural rubber; NR)인 SMR CV 50 (standard Malaysia rubber)을 사용하였으며 그 기본적인 성질은 Table 1과 같다.

섬유의 표면처리

나일론섬유는 섬유자체를 그대로, 또한 각 matrix (EPDM, NR)와의 접착강도를 개선하기 위하여 섬유를 표면처리한 것도 사용하였다. 섬유의 표면처리는 RFL (resorcinol- formaldehyde latex) 용액에 섬유를 침적 시킨후 진공건조기에서 실온 상태로 24 시간동안 섬유를 건조시켰다.

상술한 RFL 용액은 먼저 resorcinol 1 phr(parts per hundred), 35%-formaline 수용액 2 phr, 10 %-가성소오다 수용액 1 phr 및 물 46 phr을 혼합시켜 25°C에서 6시간 숙성시킨 다음, 이 혼합액을 다시 천연고무 latex (고형분 60%) 2 phr, SBR (styrene-butadiene rubber) latex (고형분 40%) 4 phr, vinylpyridine latex (고형분 40%) 4 phr과 혼합시킨 latex 용액에 혼합하여 다시 25°C에서 4시간 숙성시켜서 섬유의 표면처리 용액으로 사용하였으며 제조 방법의 개략도는 Fig. 1에 나타난 것과 같다.

섬유강화고무의 성형

섬유강화고무의 제조를 위한 고무 배합은 먼저 Esprene 512 F EPDM 100 phr에 대하여 보강제인

Table 1. Properties and Sources of Rubber and Nylon Fiber Used in the Investigation

	Grade	Specification*
NR	SMR CV 50	ML ₁₊₄ (100°C) : 50
EPDM	Esprene 512F	ML ₁₊₄ (121°C) : 65 (ENB Type)
Nylon Fiber	Dong Yang Nylon Co. 840D/140F	Sp. Gr. : 0.89

*Refer to ASTM D 1646.

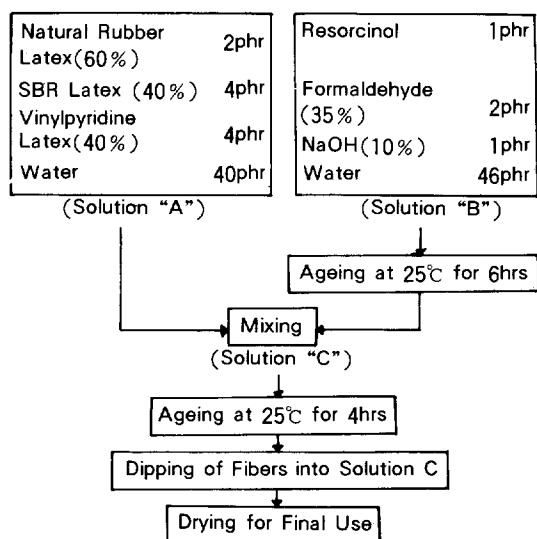


Fig. 1. Schematic diagram showing formulation of RFL bonding agent and pretreatment of fiber by using it.

carbon black (FEF) 35 phr, 가공 조제인 ZnO 5.0 phr과 stearic acid 1.0 phr, 가황 촉진제인 TS (tetra methyl thiuram monosulfide) 1.5 phr과 M (2-mecaptobenzothiazole) 1.5 phr, 가황제인 유황을 1.0 phr 넣었으며, NR에 대해서는 가황촉진제인 CZ (N-cyclohexyl-2-benzothiazyl sulfonamide)를 0.8 phr로 변경하고 유황량을 2.0 phr로 증량한 것과 CZ 양을 0.8 phr를 넣은 것을 제외하고는 EPDM과 동일하며 강화섬유인 나일론섬유를 각 고무에 대하여 10 phr로 고정하여 배합 하였다. Table 2는 base matrix인 EPDM과 NR의 배합표를 나타낸 것이다.

배합순서는 base matrix인 고무를 rpm이 50 : 44.5로 조절된 banbury mixer (Kobe사)에 투입하여 약 3분간 소련작업(mastication)을 실시한 후 나머지 약품과 섬유를 투입하여 약 6분간 혼련작업(mixing)을 실시하였다. 이때 혼합기 내의 온도는 100°C가 넘지 않도록 조절하였다. 혼련작업이 끝난 배합고무내에서 섬유의 분산을 좋게 하기 위하여 회전비가 1 : 1.4로 조절된 8" open roll(Toyo Seiki 사)을 사용하여 약 15분간 정도 분산을 실시한 후

Table 2. Compound Recipe (phr)

Ingredients	EPDM	NR
Matrix rubber	100.0	100.0
ZnO	5.0	5.0
Stearic acid	1.0	1.0
Carbon black (FEF)	35.0	35.0
Process oil (N-oil)	5.0	5.0
TS ^{a)}	1.5	
M ^{b)}	1.5	
S (Sulfur)	1.0	2.0
CZ ^{c)}		0.8
Nylon fiber	10.0	10.0

a) Tetra methyl thiuram monosulfide

b) 2-Mercapto benzothiazole

c) N-cyclohexyl-2-benzothiazylsulfenamide

sheeting (milling 방향)하여 compression molding 기를 사용하여 EPDM은 155°C×15분, NR은 160°C×10분으로 압축·성형시켜서 중량섬유함유율 (wt %) 10%의 sheet를 만들었다.

실 험

시험편

섬유강화고무의 인장시험편은 KSM 6518에 의해서 제작하였으며 섬유의 배향성을 고려하여 섬유배향방향 (milling 방향)을 L방향 (longitudinal direction)으로 하고 milling 방향과 90° 방향을 T 방향 (transverse direction)으로 하였다. 인장용 시험편은 각 matrix별로 하여 RFL 처리 및 미처리, L 방향과 T 방향으로 각각 4개씩을 dumbell 13호 타발기 (puncher)로 타발하여 시험편을 Fig. 2와 같이 제조하였으며, 동적 점탄성율용 시험편은 가황한 sheet에서 RFL 처리 및 미처리 별로하여 EPDM은 L 방향, NR은 T 방향 60×13×2.5mm로 절단, 채취하였다. 또 전자현미경 (SEM) 사진용 시험편은 L 방향과 T 방향을 -90°C에서 파단시켜서 Au로 ion-sputtering 하여 사용하였다.

실험 방법

기계적 성질을 관찰하기 전에 각 matrix별로 RFL 처리 및 미처리 복합재료의 경화거동을 측정하였으며, 인장시험은 Shimadzu-Autograph TG-5000 A를 사용하여 인장속도 50 ± 2.5 mm/min, chart 속도는 60 mm/min로 행하였다. 또 각 시험편은 4개씩 측정하여 그 평균값을 측정치로 하였다. 그리고 동적 점탄성율은 Rheometric사의 RMS-605를 사용하여 주파수 2.0 Hz, 진동 진폭 $\pm 0.1\%$, 온도범위 $-70^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 에서 $\tan \delta$, G' , G'' 를 측정하였으며, 강화섬유의 배향성과 matrix와의 계면접착상태를 관측하기

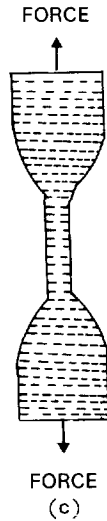
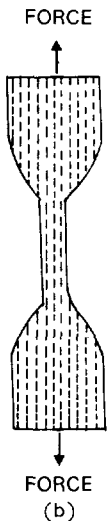
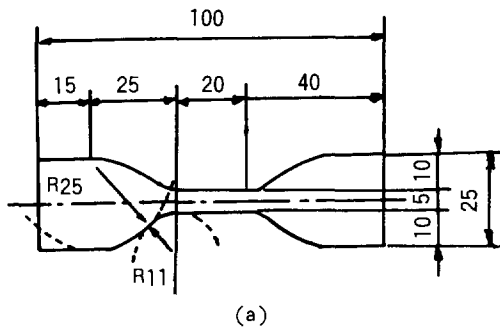


Fig. 2. Specification of tensile specimen based on KSM 6518 (a), and shapes of tensile specimen in the longitudinal direction (b) and in the transverse direction (c).

위하여 Akashi사 (일본) 주사전자현미경 (SEM)을 이용하여 200~2000배로 촬영하였다.

결과 및 고찰

경화 거동

RFL 처리 섬유 및 미처리 섬유와 각 matrix와의 복합재료의 경화거동 (cure rheograph)에 대하여 측정한 결과를 Fig. 3에 나타내었는데, EPDM이나 NR 둘다 RFL로 처리한 복합재료가 미처리 복합재료보다 torque 값이 높은 것은 RFL 용액에 의하여 base matrix와 섬유와의 계면접착강도의 영향이 높은 것으로 생각되며, 국부적가황(scorch time)은 NR의 경우가 EPDM 보다 길기때문에 더욱 안정성이 있다는 것을 알 수 있다. 그리고 EPDM 복합재료가 NR 복합재료보다 torque가 높은것은 base matrix에 기인된 것으로 생각되며, 전체적인 경화거동곡선을 볼때 EPDM 복합재료보다 NR 복합재료쪽이 시간의 경과에 따라 평탄성을 유지하고 있음을 알 수 있다.

기계적 성질

Fig. 4는 EPDM 복합재료의 인장곡선을 나타낸 것으로 L 방향, T 방향 둘다 RFL 처리한 경우가 미처리한 경우 보다 초기탄성율 및 연신을 100% 일때의 인장응력이 높았으며, L 방향에서의 RFL 처리효과는 T 방향에 비해 적다는 것을 알 수 있다.

또한, matrix가 NR인 경우의 인장곡선은 Fig. 5

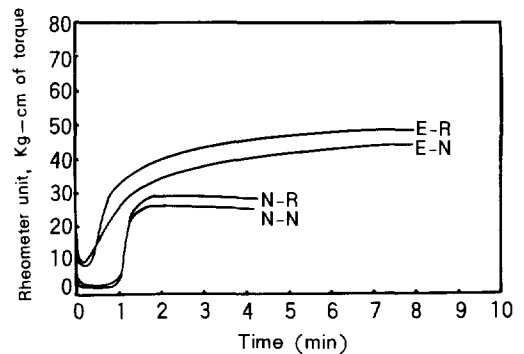


Fig. 3. Cure rheograph of EPDM(E) and NR (N) rubber composites with RFL-treated (R) and-non-treated (N) nylon fibers (10 phr).

와 같으며, EPDM의 경우와 같은 경향을 나타내고 있으나 L, T 방향 둘다 RFL 처리 효과가 크게 나타남을 알 수 있다. 그리고 표면처리한 것과 표면처리하지 않는 것, L, T 방향에 관계없이 같은 연신에 대한 응력은 matrix가 NR인 경우가 EPDM인 경우보다 크게 나타남을 볼 수 있다. 이것은 matrix가 NR인 경우가 EPDM의 경우보다 섬유와 matrix의 계면접착력이 크게 나타난 결과로 생각된다.

Figs. 4, 5 그리고 Table 3에서 섬유의 표면상태 및 matrix의 종류에 따라서 섬유-matrix 계면의 접착력

이 크다, 작다고 말할 수 있는 것을 이론적으로 고찰하면 다음과 같다.

단섬유 강화복합재료의 탄성율(E_c)과 인장강도(σ_c)는 다음식⁴으로 낼 수 있으며,

$$\begin{aligned} E_c &= n_o n_L E_f V_f + E_m (1 - V_f) \\ \sigma_c &= C_o C_L \sigma_f V_f + \sigma_m (1 - V_f) \end{aligned} \quad (1)$$

(1)식에서 E_f , σ_f 는 각각 섬유의 탄성율, 섬유의 인장강도이며 E_m , σ_m 은 각각 matrix의 탄성율, matrix의 인장강도를 나타낸다. n_o , C_o 는 섬유배향 계수이며 섬유가 한 방향으로 배향되어 있으면 $n_o = C_o = 1$ 이 되며, V_f 는 섬유함유율을 나타낸다. 그리고 n_L 과 C_L 은 섬유길이의 효과를 나타내며 n_L 은 다음식으로 나타낼 수 있으며,

$$n_L = 1 - \frac{\tanh(nS)}{nS} \quad (2)$$

(2)식에서 S 는 섬유길이를 직경으로 나눈 aspect 비(L/D_f)이고, n 은 다음식으로 나타낼 수 있으며,

$$n = \left[\frac{2E_m}{E_f(1 + \nu_m) \ln(P_f/V_f)} \right]^{1/2}$$

ν_m 은 matrix의 포아송비이고 P_f 는 섬유 충전율이 다. (한 방향 육방배열일 때 $P_f = 2\pi/\sqrt{3}$) 그리고

Table 3. Mechanical Properties in the Longitudinal and Tranverse Directions of Fibers for Rubber Composites with RFL-Treated and Nontreated Nylon Fibers (10 phr)

Base Matrix	Fiber Orientation	Surface* Treatment on Nylon	Tensile Strength (Kg/cm ²)	Elongation at Break (%)
EPDM	L	O	60	300
		X	50	200
	T	O	50	100
		X	45	90
NR	L	O	120	420
		X	82	350
	T	O	77	220
		X	69	130

*Marks "O" and "X" denote RFL-treatment and non-treatment, respectively.

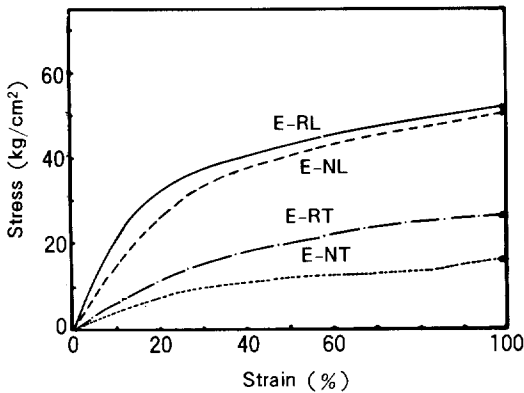


Fig. 4. Stress-strain curves in the longitudinal (—, —) and transverse (— · —, — · —) directions of fiber for EPDM composites with RFL-treated and -nontreated nylon fibers, respectively (10 phr).

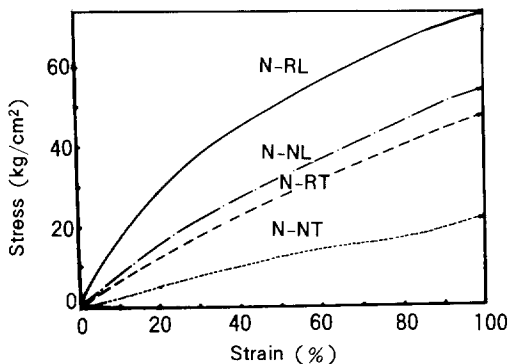


Fig. 5. Stress-strain curves in the longitudinal (—, —) and transverse (— · —, — · —) directions of fiber for NR composites with RFL-treated and -nontreated nylon fibers, respectively (10 phr).

C_L 은 Slip 이론에 의하면 다음식⁷으로 나타낼 수 있다.

$$C_L = 1 - \frac{L_c}{2L} \quad (L > L_c)$$

$$= \frac{L}{2L_c} \quad (L < L_c) \quad (3)$$

(3)식에서 L 은 섬유길이 이고 L_c 는 임계섬유길이 를 나타내며 다음식⁸으로 표시된다.

$$L_c = \frac{\sigma_f D_f}{2 \tau_1} \quad (4)$$

(4)식에서 τ_1 는 계면전단강도 이고 D_f 는 섬유의 직경을 나타낸다. (4)식으로 부터 임계섬유길이(L_c)와 계면전단강도는 반비례 관계가 있는 것을 알 수 있다.

(2)식과 (3)식에서 임계섬유길이가 일정할때, 섬유길이가 길어지면 n_L 과 C_L 은 크게 되어지는 것을 알 수 있으며, 섬유길이가 어느정도 이상으로 길어지면 n_L 과 C_L 은 1에 가까와 짐을 알 수 있다. 그리고 섬유길이가 일정할 때 임계섬유길이가 작으면 섬유길이의 효과계수 C_L 은 크게 되어 결국 인장강도가 크게 된다는 것을 알 수 있다. 즉, 단섬유 강화복합재료에서 섬유의 종류, matrix의 종류, 섬유함유율 및 섬유길이가 일정할 경우 인장강도가 크다는 것은 계면전단강도 (τ_1)가 크다는 것을 의미하고 계면전단강도가 크다는 것은 결국 섬유-matrix의 계면 접착력이 크다고 말할 수 있는 것이다.

Table 3은 RFL 용액으로 표면처리 및 처리하지 않은 나일론섬유와 matrix 간의 인장강도 (ultimate strength) 및 파괴신장율의 측정치를 나타낸 것으로, L, T 방향에 관계없이 RFL로 처리한 복합재료가 미처리한 경우보다 인장강도 및 파괴신장율이 높은 것을 알 수 있고 matrix가 EPDM인 경우에는 인장곡선에서 나타난 바와 같이 RFL 처리효과가 NR 경우에 비하여 증가폭이 작았다. 이러한 현상은 RFL 용액의 조성에도 문제가 있겠지만 더 중요한 요인은 극성인 NR의 경우가 비극성인 EPDM보다 자체 불순물로 함유되어 있는 물질 특히 단백질 (protein) 등에 의해 접착상승효과를 가져온 것으로 생각된다.

동적 점탄성

Fig. 6 및 Fig. 7은 EPDM (L 방향) 및 NR (T 방향) 복합재료의 온도분포에 따른 동적 점탄성 (dynamic shear viscoelastic parameters)의 측정결과를 나타낸 것으로, matrix가 EPDM 및 NR의 경우 둘다, RFL 처리한 쪽이, 동적 전단저장계수 (G')

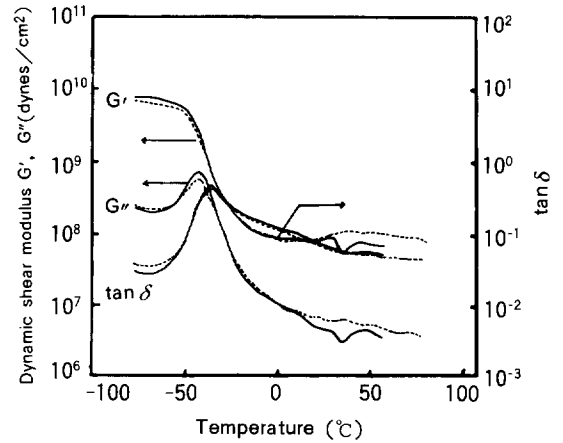


Fig. 6. Temperature dependence of dynamic shear moduli(G' , G'') and $\tan \delta$ at 2.00Hz in the longitudinal direction of fiber for EPDM composites with RFL-treated(—) and -nontreated (---) nylon fibers (10 phr).

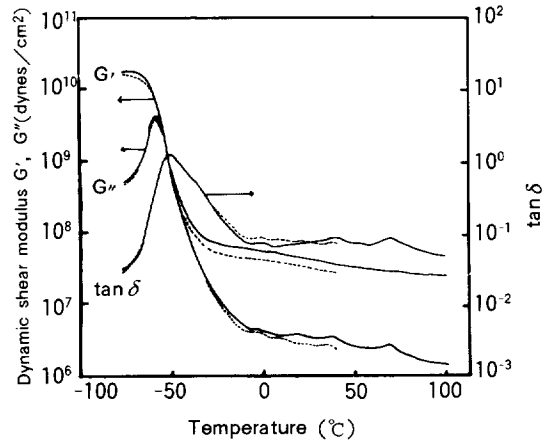
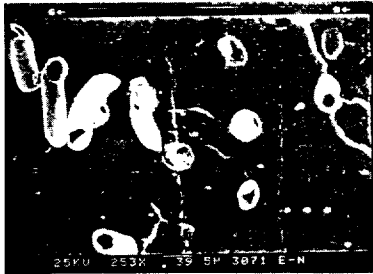


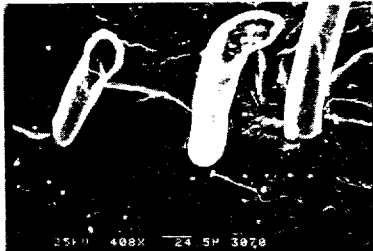
Fig. 7. Temperature dependence of dynamic shear moduli(G' , G'') and $\tan \delta$ at 2.00Hz in the transverse direction of fiber for NR composites with RFL-treated (—) and -nontreated (---) nylon fibers (10 phr).



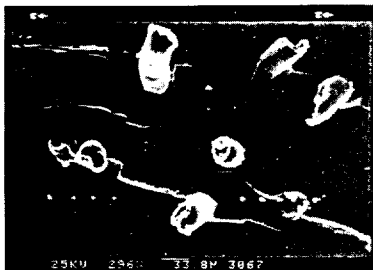
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 8. SEM microphotographs of fracture surface for nylon-EPDM composites with RFL-treated fibers (a), untreated ones (b), nylon-NR composites with RFL-treated fibers (c), and untreated ones (d).

를 약간 높게 갖는 경향을 나타내었고, 동적 전단손실계수(G'')는 뚜렷하게 일관된 차이를 나타내지 않았으며, 또 동적 손실율 ($\tan \delta = G''/G'$)의 온도분포는 복합재료내의 matrix의 T_g 를 잘 나타내었다. (EPDM의 $T_g \cong -35^\circ\text{C}$, NR의 $T_g \cong -68^\circ\text{C}$ 부근에서 나타남)

그리고 나일론의 T_g 는 NR복합재료의 경우 약 68°C 에서 나타났다. 이것은 전형적인 비상용계의 2 성분 T_g 거동을 나타낸 것이다. 특히, matrix가 NR의 경우는 RFL 처리에 따라 섬유와 고무 계면접착성의 증대로 인하여 제3의 peak를 약 40°C 부근에서 관찰할 수 있었다.⁹

파단면 관찰

Fig. 8은 인장파단시킨 파단면의 전자현미경사진으로서 (a), (b)는 matrix가 EPDM이고 (c), (d)는 matrix가 NR을 나타낸다. (a)와 (c)는 섬유를 RFL 처리한 것이고, (b)와 (d)는 RFL 처리를 하지 않은 것이다. 섬유 분산상의 배향상태, 분포 상태는 관측하기가 어렵지만 대체적으로 배향이 한 방향으로 되어 있는 것을 알 수 있으며 섬유에 RFL로 표면처리를 한것은 표면처리를 하지 않은 것에 비해 pull-out된 섬유길이가 짧게 나타나 있는 것을 알 수 있다. 이것은 섬유와 matrix의 계면접착력과 관계가 있는것으로 접착력이 큰것은 pull-out된 섬유길이가 작아지고 접착력이 약한 것은 pull-out된 섬유길이가 커지기 때문에 이 사진으로 부터 matrix의 종류, 섬유 표면처리 유무에 따른 접착력의 대소를 알 수가 있다.

그리고 pull-out된 평균 섬유길이는 임계섬유장(L_c)의 1/4이 되는데,¹⁰ 그림 (a), (b), (c), (d)를 비교해 보면 섬유를 표면처리한 것이 실제로 L_c 가 작고, 표면처리하지 않은 것은 L_c 가 크게 나타나는 것을 알 수가 있다. 이것은 전술한 기계적 성질이나 동적 점탄성적 성질에서의 실험 결과와 일치하고 있다.

결 론

RFL의 처리효과에 따른 나일론 단섬유를 보강섬유로 한 EPDM 및 NR 고무 복합재료의 기계적 물성 및 morphology를 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 복합재료의 인장강도, modulus 및 신장율은 섬유배향 방향 및 수직방향, 모두 섬유를 RFL로 표면처리한 쪽이 높았으며, 특히 NR의 경우가 더욱 뚜렷하였다.

2. 복합재료에 대한 동적 점탄성의 온도분산을 조사한 결과

1) G' 의 경우는 EPDM 및 NR 둘다 섬유를 RFL로 표면 처리한 경우가 보다 큰 값을 나타내었다.

2) $\tan \delta$ 의 값은 두 종류의 matrix가 전형적인 비상용계의 특징인 고무 및 섬유의 T_g 에 해당하는 peak를 나타내었다.

3) NR의 경우에는 RFL 표면처리에 따른 증가된 계면접착력의 효과로 명확하지는 않으나 제3의 peak 같은 것이 관측되었다.

3. 인장과단면의 사진에서 섬유에 RFL 처리를 한 것이 처리를 하지 않은 것 보다, 또한 NR의 경우가 EPDM 경우보다 섬유와 고무 계면의 접착상태가 양

호하다는 것을 알 수 있으며, 또 물성 측정 결과를 비교 설명 할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. J. J. Leo and A. M. Johansson, U. S. Pat. 263, 184 (1981).
2. A. P. Fold, *Rubber Chem. Technol.*, **49**, 379 (1976).
3. A. R. Sanadi and M. R. Piggott, *J. Mater. Sci.*, **20**, 421 (1985).
4. A. R. Sanadi and M. R. Piggott, *J. Mater. Sci.*, **20**, 431 (1985).
5. R. K. Mittal and V. B. Gupta *J. Mater. Sci.*, **17**, 3179 (1982).
6. M. R. Piggott, *J. Mater. Sci.*, **13**, 1709 (1978).
7. M. R. Piggott, "Load Bearing fiber Composites", p. 62, Pergamon Oxford, London, 1985.
8. A. Kelly, *Pro. R. Soc, London.*, **A 319**, 95 (1970).
9. M. Ashida, T. Noguch, and S. Mashimo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 661 (1984).
10. G. A. Cooper. *J. Mater. Sci.*, **5**, 645, (1970).