

섬유직경과 섬유표면처리가 계면전단강도에 미치는 영향

문 창 권 · 엄 윤 성

부산수산대학교 공과대학 재료공학과

(1991년 1월 19일 접수)

The Effect of Fiber Diameter and Surface Treatment on the Interfacial Shear Strength

Chang Kwon Moon and Yoon Sung Um

Dept. of Material Sci. and Eng., Pusan National Fisheries Univ., Pusan 608-737, Korea

(Received January 19, 1991)

요 약 : 본 연구는 유리섬유와 epoxy 수지 및 PE수지간의 섬유의 표면처리와 섬유직경이 계면강도에 미치는 영향에 대해서 microbonding법과 solution microbonding법을 이용한 pull-out 시험법으로 비교 검토하였다. 표면처리의 종류에 관계없이 epoxy 수지, PE수지 모두 섬유직경이 작을수록 계면강도는 커지고, 섬유직경이 클수록 계면강도는 낮게 나타나는 경향을 보였다.

Abstract : This paper has been studied by a single fiber pull-out test about the effect of diameter and the surface treatment of glass fiber on the interfacial shear strength between fiber and matrix resin (epoxy and PE resin). Pull-out experiments have been carried out using microbonding and solution microbonding test method. The results of test were shown that, as the fiber diameter increases, the interfacial shear strength decreases regardless of the kind of fiber surface treatment, epoxy and PE resin.

서 론

섬유강화 복합재료에서 섬유와 matrix간의 계면형성조건은 복합재의 최종물성에 큰 영향을 미치므로, 복합화할때 이들 재료간의 계면성질의 검토는 매우 중요하다. 실제로 계면성질은 복합재료의 기계적 성질에 큰 영향을 미치므로^{1,2} 설계시 요구되는 재료의 성능에 따라 적절히 제어할 필요성이 있다. 섬유-수지간의 계면강도는 주로 섬유의 표면처리, 섬유 또는 matrix수지의 선택등에 의해서 제어가 가능하다.

그리고 계면강도를 제어하기 위해서는 계면강도의 평가방법이 무엇보다도 중요하다. 다시 말해서 어떤 섬유와 matrix에는 어떤 표면처리제를 사용하여야 계면 강도를 크게 혹은 작게 할 수 있는가 하는 기본 data가 필요할 것이고 이 기본 data는 정확한 계면강도의 측정법에 의해서 평가되어야 한다.

한편 계면강도를 평가하는 방법에 있어서 철근 및 철사와 같이 직경이 큰 경우에는 계면강도 평가용의 시험편 제작에 어려움이 없으나 탄소섬유 및 유리섬유와 같이 섬유직경이 10 μm 정도로 작은 경우에는 시험편제작이 매우 어렵다. 그래서 지금까지 여러가

지 시험방법등^{3~7}이 제안되어왔으나, 시험편 제작상의 어려움이나 meniscus의 영향이 크므로 계면강도를 정확하게 평가하기란 어려운 실정이다. 이러한 결점을 보완한 방법이 Miller등에 의해 고안된 microbonding시험법⁸이다.

그러나 이들 시험방법은 주로 열경화성수지일 경우에 적용 가능한 방법이며, 상온에서 고체 상태인 열가소성수지의 경우에는 적용하기가 매우 어려운 방법이다. 그래서 열가소성수지를 이용한 pull-out 시험방법등^{9,10}이 제안되어 왔지만 이는 섬유직경이 어느 정도 큰 경우에만 적용 가능한 방법이다.

그러나 최근에 제안된 "Solution microbond method"¹¹는 시험편 제작이 용이할 뿐만 아니라 용매에 용해하는 모든 열가소성수지에 쉽게 적용 가능한 방법이다. 그래서 본 연구에서는 섬유는 섬유직경이 다른 세 종류의 유리섬유를, matrix수지로는 열경화성인 epoxy 수지와 열가소성인 polyethylene수지를 사용하여 microbonding법과 solution microbonding법을 이용하여 시험편을 제작하고, 섬유직경과 섬유의 표면처리가 계면강도에 미치는 영향에 대해 pull-out시험으로 비교 검토 하였다.

실험 및 방법

시험편

본 연구에서 사용된 유리섬유는 한국화이바(주)에서 생산되는 E-glass fiber를 사용했다. 유리섬유의 밀도는 2.54g/cm^3 이며 섬유직경과 섬유인장강도는 Table 1에 나타내고 있다. 섬유직경은 섬유의 밀도와 선밀도로 부터 계산한 평균섬유직경을 나타내며 섬유의 인장강도는 단섬유 (single fiber)의 인장시험으로 인장속도 1.5mm/min 로 측정된 것으로 시험

편은 각각 100개 정도를 사용했다. Matrix수지는 열경화성인 epoxy수지[서울에폭시(SEC #MF)]와 열가소성인 high density polyethylene(HDPE)수지(분자량 200,000)를 사용했다. 그리고 epoxy 수지의 경화조건은 130°C , 2hr으로 하였다.

섬유의 표면상태

유리섬유의 표면 상태는 한국화이바로 부터 받은 제품 (silane계 표면처리가 된 섬유) 그대로, silane계 표면처리가 된 섬유를 아세톤으로 상온에서 1hr, 세척후 80°C 에서 3hr, 동안 진공건조로에서 건조시킨 섬유 및 아세톤으로 세척한 섬유를 다시 HDPE 분자량 20만과 toluene의 혼합 용액 (0.5wt%)에 1초 동안 표면처리한후 120°C , 1hr, 동안 진공건조로에서 toluene을 증발시킨 3종류의 섬유를 사용하였다.

Resin Droplet의 성형

표면상태와 섬유직경이 다른 유리섬유 상에 Fig. 1과 같이 resin droplet을 성형시켰다. epoxy 수지는 80°C 정도의 온도로 가열하면 점도가 물과 같이 낮아지게 된다. 이 점도가 낮아진 에폭시 수지에 아몰파스 금속섬유 (직경 $40\mu\text{m}$ 정도)로 섬유상에 resin droplet을 형성시킨 후 가열경화하여 완전한 micro droplet를 형성시켰다. 그리고 열가소성수지인 PE수지는 상온에서 고체상태이므로 epoxy 수지와 같은 방법으로는 성형이 불가능하다. 그래서 solution microbond법¹²을 사용하였으며, droplet 내부와 표면에 남아 있는 용매를 확산 증발시키기 위해 150°C , 2hr, 동안 진공건조로에서 열처리를 하였다. 전술한 두 방법으로 유리섬유 상에 섬유분할길이가 $50\sim 500\mu\text{m}$ 의 resin droplet를 성형시켜서 pull-out시험용 시험편을 제작했다.

Pull-out시험

Pull-out의 시험은 섬유상에 형성된 resin droplet을 microvis에 고정시키고 섬유축 방향으로 하중을 가하여 섬유-matrix계면에 전단하중을 발생시켜 계면강도를 측정하는 방법을 사용했다. Pull-out시험에서 시험편의 수는 각각 $50\sim 60$ 개를 사용했으며 인장속도는 1.5mm/min 으로 행하였다.

Fig. 1은 유리섬유와 epoxy 수지의 pull-out시험의

Table 1. The Diameter and Tensile Strength of Glass Fiber

섬유직경 (μm)	9.6	12.1	19.5
인장강도 (kgf/mm^2)	224.2	202.6	169.1
(std. dev.)	± 40.9	± 43.3	± 41.6

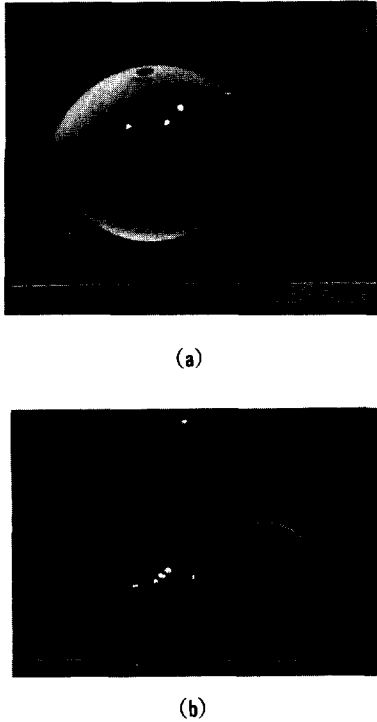


Fig. 1. Typical resin droplet : (a) before pull-out test, (b) after pull-out test.

전 후를 나타낸 전자현미경 사진으로 pull-out후에도 resin droplet은 변형되지 않은 것을 알 수 있으며 윗부분에 남아있는 meniscus는 섬유물힘길이에 비해서 무시 할 수 있을 정도로 작은 것을 알 수 있다.

Fig. 2는 resin droplet형 pull-out시험의 전형적인 하중변위곡선을 나타낸것으로 F_d 점에서 섬유와 matrix간의 debonding이 일어나며, F_s 점은 debonding 후 섬유와 matrix간의 순수한 마찰력을 나타내고 있다. F_d 의 하중에서 계면전단강도(τ_d)를, F_s 의 하중에서 마찰전단강도(τ_s)¹²를 다음식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned}\tau_d &= \frac{F_d}{\pi D_f x} \\ \tau_s &= \frac{F_s}{\pi D_f x}\end{aligned}\quad (1)$$

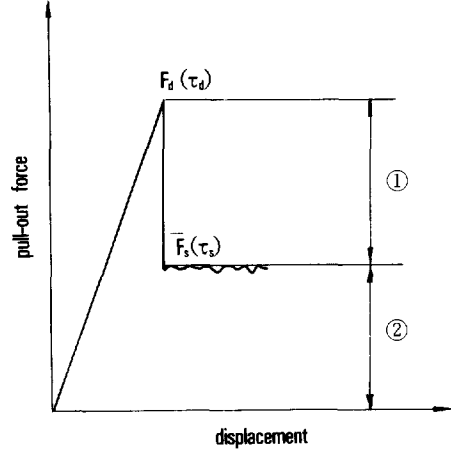


Fig. 2. Pull-out force vs. displacement : ① physical and chemical bond force, ② frictional force.

여기서 D_f 는 섬유직경, x 는 섬유물힘길이를 나타내며, τ_d 는 임계섬유물힘길(L_c)과 임계섬유장(ℓ_c)을 구하는데 사용되며 $\ell_c = 2L_c$ 이다. 그리고 τ_s 는 섬유강화 복합재료의 파괴일(fracture work) 중에서 가장 중요한 pull-out work를 계산하는데 사용되는 중요한 인자이다. 또 임계섬유장¹³은 다음식으로 구할 수 있다.

$$\ell_c = \frac{\sigma_{fu} D_f}{2 \tau_d} \quad (2)$$

윗식에서 σ_{fu} 는 섬유의 인장강도를 나타낸다.

조직 관찰

결정성인 PE수지와 유리섬유간의 계면의 조직을 편광현미경을 사용하여 관찰하였다. 편광현미경 관찰용 시험편은 Fig. 3과 같이 먼저 열판에 150°C로 cover glass 2장을 예열한 후 그 중 1장위에 PE수지를 용융시킨다. 용융된 PE수지 위에 섬유를 한가닥 걸친 후 다른 한 장의 예열된 cover glass를 그 위에 덮어서 일정한 두께가 되게 하기 위하여 500g 정도의 무게로 압력을 가하였다. 그리고 PE수지의 pull-out 시험편과 동일한 열처리 조건(150°C에서 2hr.)으로 처리하여 조직관찰용 시험편으로 사용하였다.

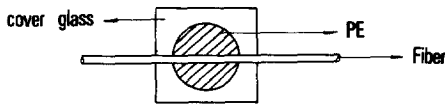


Fig. 3. The specimen of cross-polar optical microscope.

결과 및 고찰

Fig. 4는 단섬유 pull-out시험의 결과로 pull-out force와 섬유물힘길이와의 관계를 나타낸 것이다. Epoxy 수지와 섬유직경이 $19.5\ \mu\text{m}$ 인 유리섬유를 사용하였으며, 섬유표면 상태는 silane계로 표면처리된 것이다. 그림에서 ○표시는 섬유가 matrix로 부터 pull-out된 것으로 계면의 debonding하중을, +표시는 섬유가 pull-out되기 전에 파괴된 것으로 섬유의 파괴하중을, ●표시는 섬유와 matrix가 debonding 후 pull-out될 때의 섬유와 matrix간의 순수한 마찰력을 나타내고 있다.

Debonding 하중과 섬유물힘길이는 비례관계에 있는 것을 알 수 있으며 섬유물힘길이가 어느 한계에 이르면 섬유가 pull-out되기 전에 섬유자체가 파괴되고 있는 것을 알 수 있다. 이때의 섬유물힘 길이를 임계섬유물힘길이(L_c)라 하며 이 그림에서는 $500\ \mu\text{m}$ 정도임을 알 수가 있다. 그리고 debonding 후의 마찰력 또한 섬유물힘길이와 비례관계가 되어 있는 것을 알 수 있다. 그림의 기울기로 부터 평균계면전단강도와 평균마찰전단강도¹²를 구할 수 있다.

Fig. 5 역시 pull-out시험의 결과로 pull-out force와 섬유물힘길이와의 관계를 나타낸 것으로 PE수지와 Fig. 4와 같은 조건의 섬유를 사용한 것이다. 그림에서 debonding 하중과 섬유물힘길이는 Fig. 4와 마찬가지로 비례관계가 있음을 알 수 있으며, 마찰력 또한 섬유물힘길이에 비례관계가 있음을 알 수 있다. 이것 또한 기울기로 부터 τ_d 와 τ_s 를 구할 수 있다. Fig. 4는 임계섬유물힘길이가 잘 나타나 있는 반면 Fig. 5에서는 잘 나타나 있지 않다. 그것은 섬유물힘길이만 길어지면 임계섬유물힘길이가 나타나게 될 것이다. 이와 같이 섬유물힘길이가 충분히 길지 못할

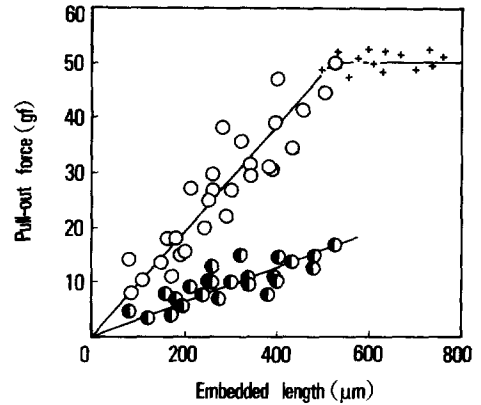


Fig. 4. Pull-out force vs. fiber embedded length. (glass fiber in epoxy resin droplet.)

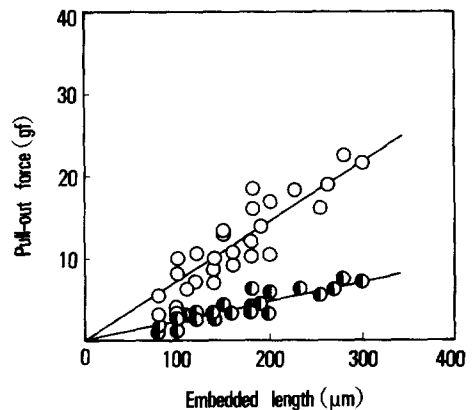


Fig. 5. Pull-out force vs. fiber embedded length. (glass fiber in polyethylene resin droplet.)

경우에는 임계섬유물힘길이가 그림에 나타나지 않는다. 하지만 기울기로 부터 구한 τ_d 를 이용하여 임계 섬유장과 임계섬유물힘길이를 계산할 수는 있다. Fig. 4와 Fig. 5에서 matrix수지가 열경화성인 epoxy 수지인 경우와 열가소성인 PE수지인 경우 모두 debonding force와 섬유물힘 길이는 비례관계를 나타내고 있는 것을 알 수 있다. 이것으로부터 τ_d 와 τ_s 는 섬유물힘길이에 관계없이 거의 일정하다는 것을 알 수 있다.

Table 2는 섬유표면상태와 섬유직경이 다른 유리 섬유와 epoxy 수지간의 τ_d , τ_s 및 임계섬유장(ℓ_c)을

Table 2. The Effect of Fiber Diameter and Surface Treatment on the Interfacial Strength for Glass Fiber /Epoxy Resin

$D_f(\mu\text{m})$		9.6	12.1	19.5
S.T	τ_d (kgf/mm ²) (std. dev.)	2.73± 0.47	2.02± 0.34	1.77± 0.22
	τ_s (kgf/mm ²) (std. dev.)	1.29± 0.21	0.70± 0.23	0.51± 0.13
	$\tau_d - \tau_s$ (kgf/mm ²)	1.44	1.32	1.26
	ℓ_c (μm)	394	606	926
A.W	τ_d (kgf/mm ²) (std. dev.)	2.40± 0.36	1.82± 0.33	1.59± 0.26
	τ_s (kgf/mm ²) (std. dev.)	1.08± 0.23	0.56± 0.19	0.41± 0.15
	$\tau_d - \tau_s$ (kgf/mm ²)	1.32	1.26	1.18
	ℓ_c (μm)	448	673	1030

S.T : Silane Treated. A.W : Acetone Washing.

나타낸 것이다. S.T는 유리섬유를 silane계 표면처리제로 처리한 것을, A.W는 silane계 표면처리제로 처리한 후 아세톤으로 세척한 것을 나타낸 것이다.

Table 2에서 보면 섬유직경이 클 수록 계면강도가 작아지며 임계섬유장이가 크게 나타나 있는 것을 알수가 있는데, 이것은 epoxy 수지의 경화시 수축을 하는데 섬유직경이 작을 수록 섬유표면에 작용하는 수축력이 크게 나타나기 때문이라고 사료된다. Fig. 2에서와 같이 섬유-matrix 수지의 결합력은 화살표의 상부와 하부하중의 합으로 나타낼 수 있다.

상부하중은 물리화화적인 결합력에 기인한다고 볼 수 있고 하부하중은 섬유와 matrix의 마찰력에 기인하는 것이다.

비록 섬유직경이 다르더라도 섬유의 표면상태와 matrix수지가 같다면 물리화화적인 결합력은 일정하게 될 것이다.

그러므로 마찰력이 섬유직경에 의해서 영향을 받는다고 생각된다. 이것은 Table 2에서 $\tau_d - \tau_s$ 의 값이 섬유직경에 따라서 큰 차이가 없는 것으로 부터 물리화화적인 결합력은 섬유직경에 큰 영향을 받고 있지 않는 것을 알 수 있으며, 섬유직경에 따라 τ_s 의 차이가 $\tau_d - \tau_s$ 의 차이보다 크게 나타나 있는 것으로 부터 섬유직경이 마찰력에 큰 영향을 미치고 있다는 것을 알 수가 있다.

결국 마찰력은 수축력과 마찰계수의 곱으로 나타내어 지고, 마찰계수는 섬유표면상태와 matrix수지

가 같을 경우는 일정할 것이므로 섬유직경이 다르면 수축력이 다르게 된다고 볼 수 있다.

이것은 유체속에서 기포가 받는 압력에 관한 Laplace식으로 설명 가능하다. 즉 기포의 반경이 작을 수록 기포는 표면장력에 기인한 더 큰 압력을 받고 있다는 사실로 부터 섬유를 기포라 가정한다면 섬유직경이 작을 수록 섬유표면에 더 큰 압력을 받게 될 것이다.

특히 epoxy 수지와 같은 열경화성 수지는 경화할 때 섬유직경이 작을수록 더 큰 압력을 받으면서 경화한다면 섬유직경이 작을수록 수축력이 크게 되는 것이다. 그러므로 유리섬유와 epoxy 수지의 계면전단강도에 섬유직경이 미치는 영향은 물리화화적인 결합력보다는 마찰력에 의한 영향이 크다는 것을 알 수 있다.

그리고 아세톤으로 세척한 것보다 silane계로 표면처리한 섬유의 계면강도가 약간 높게 나타나 있는 것은 아세톤으로 1hr. 정도 세척을 하여도 silane계 표면처리제를 완전히 제거하지 못한 영향이라고 사료된다.

Table 3은 유리섬유와 PE수지간의 계면의 성질에 미치는 섬유의 표면상태와 섬유직경의 영향을 나타낸 것이다.

Table 3에서도 Table 2와 같은 경향을 보여 주고 있다. 즉 matrix수지가 열가소성인 PE수지인 경우에도 열경화성인 epoxy 수지와 같이 섬유직경이 클

Table 3. The Effect of Fiber Diameter and Surface Treatment on the Interfacial Strength for Glass Fiber /Polyethylene Resin

$D_f(\mu\text{m})$		9.6	12.1	19.5
S.T	τ_d (kgf/mm ²) (std. dev.)	1.54 ± 0.25	1.35 ± 0.22	1.23 ± 0.21
	τ_s (kgf/mm ²) (std. dev.)	0.58 ± 0.13	0.44 ± 0.11	0.35 ± 0.10
	$\tau_d - \tau_s$ (kgf/mm ²)	0.96	0.91	0.88
	ℓ_c (μm)	698	908	1332
A.W	τ_d (kgf/mm ²) (std. dev.)	1.19 ± 0.21	0.96 ± 0.19	0.86 ± 0.23
	τ_s (kgf/mm ²) (std. dev.)	0.49 ± 0.12	0.33 ± 0.10	0.28 ± 0.10
	$\tau_d - \tau_s$ (kgf/mm ²)	0.70	0.66	0.58
	ℓ_c (μm)	904	1276	1905
A.W (PE 0.5%)	τ_d (kgf/mm ²) (std. dev.)	1.40 ± 0.15	1.18 ± 0.12	1.02 ± 0.13
	τ_s (kgf/mm ²) (std. dev.)	0.52 ± 0.10	0.36 ± 0.10	0.30 ± 0.08
	$\tau_d - \tau_s$ (kgf/mm ²)	0.88	0.82	0.72
	ℓ_c (μm)	768	1038	1606

S.T : Silane Treated. A.W : Acetone Washing. PE 0.5% : 0.5wt% solution(PE + toluene)

수록 계면강도가 작아지는 경향이 있다.

그러나 PE수지인 경우에는 계면강도에 미치는 섬유직경의 영향이 epoxy수지와 비교해서 별로 크지 않은 것을 알 수 있다.

이것은 두 종류의 수지가 표면장력의 크기에 차이가 있으므로 그로 기인하는 수축력이 다르기 때문이라고 사료된다.

즉 epoxy수지와 PE수지가 섬유직경에 미치는 수축력의 영향이 다른 것이다.

그리고 PE와 같이 결정성 열가소성 수지인 경우에는 섬유축을 따라 관상모양의 분자쇄가 배향된 것인 transcrystallinity^{14~16}를 형성하므로 비정질보다는 체적수축이 크게 나타나 수축력이 크게 작용하리라 생각되며 섬유직경이 작을수록 기핵제의 효과가 더욱 크게 나타나 transcrystallinity가 잘 형성되어서 섬유직경의 효과가 나타난다고 사료된다.

Table 3에서 아세톤에 세척한 섬유를 PE와 toluene용액 (0.5wt%)에 표면처리한 섬유가 아세톤에 세척한 섬유보다 계면강도가 높게 나타나 있는 것을 알 수 있다. 이것은 표면장력의 관계로 물과 기름으로서 설명할 수 있을 것이다. 즉 물속에 있는 기름 한방울은 넓게 잘 퍼지지만 기름속에 있는 물

한방울은 퍼지지 않고 방울로 남아 있는 것이다. 즉 유리의 임계표면장력(72.8 dyne/cm)이 PE수지의 용융상태의 표면장력(150℃에서 27.3 dyne/cm)보다 크므로 PE수지가 얇은 층일 경우에는 젖음성이 좋아져 접착력이 커지지만 PE수지가 섬유보다 체적이 클 경우에는 젖음성이 떨어져서 접착력이 약해지는 것이다.

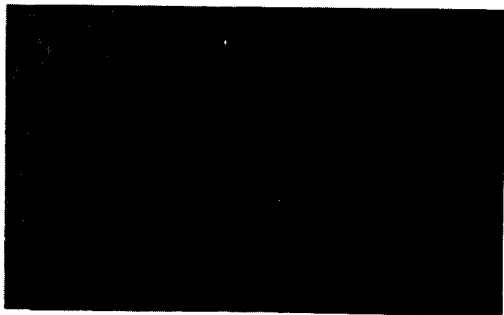
Table 2와 3에서 silane으로 표면처리한 것의 계면강도는 matrix가 epoxy 수지인 경우가 PE수지보다도 크게 나타나 있으며 물리화학적인 결합력을 나타내는 $\tau_d - \tau_s$ 와 마찰력을 나타내는 τ_s 에도 차이가 있는 것을 알 수 있다. Silane계 표면처리제는 한 분자에 유기, 무기의 두개의 반응기를 갖고 있는데 본 연구에서 사용한 silane의 유기반응기는 epoxy와 화학적 결합을 하도록 만들어져서 에폭시 수지의 경우가 PE수지보다 $\tau_d - \tau_s$ 값이 커진 것이며, 표면장력의 차이에 의한 수축력이 epoxy 수지가 PE수지보다 크므로 τ_s 도 차이가 있다고 생각된다.

Fig. 6은 열가소성인 PE수지와 silane계로 표면처리한 유리섬유와의 계면조직을 나타내는 편광현미경 사진이다.

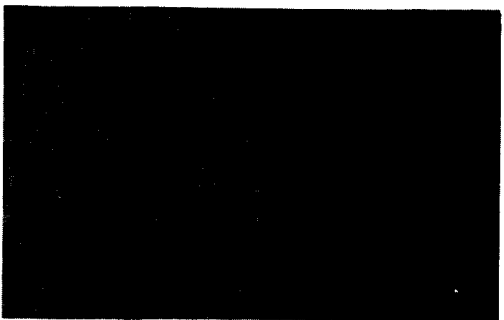
모두 섬유축 방향으로 transcrystallinity가 잘 형



(a) $D_f = 19.5 \mu\text{m}$



(b) $D_f = 12.1 \mu\text{m}$



(c) $D_f = 9.6 \mu\text{m}$

Fig. 6. Cross-polar optical microphotographs showing the interfacial microstructure for polyethylene with glass fiber.

성되어 있는 것을 알 수가 있으며 섬유직경이 작을수록 transcrystallinity가 형성된 영역이 섬유직경에 비해 크게 형성되어 있는 것을 알 수 있다.

이 결과 또한 전술한 바와 같이 열가소성인 PE수지가 matrix로 사용된 경우 섬유직경이 작을수록 계면강도가 크게 나타난 이유중의 하나라고 사료된다.

결 론

섬유직경과 섬유표면상태가 다른 유리섬유와 열경화성인 epoxy수지, 열가소성인 PE수지와 계면강도를 평가한 결과는 다음과 같다. Matrix가 epoxy수지인 경우와 PE수지인 경우 모두 섬유직경이 작을수록 계면강도가 크게 나타나고 있는 경향이 있는데 이는 주로 마찰력이 섬유직경에 영향을 받는데 큰 원인이 있다고 본다.

Epoxy수지인 경우의 마찰력에 미치는 섬유직경의 영향은 표면장력에 관계가 있다고 생각되며 표면장력이 작은 PE수지의 경우는 표면장력에도 다소 원인이 있겠지만 주로 transcrystallinity의 영향이라고 사료된다.

그리고 유리섬유에다 PE수지를 얇게 표면처리를 하여 그 위에 resin droplet을 형성시킨 것은 표면처리하지 않고 resin droplet을 형성시킨 것보다 계면강도는 크게 나타났다. 그것은 액체상태에서의 수지와 섬유와의 젖음성의 차이에 기인한다고 본다.

참 고 문 헌

1. J. Spandoukis and R. T. Young, *J. Mater. Sci.*, **19**, 487 (1984).
2. L. Dilandro and M. Pegoraro, *J. Mater. Sci.*, **22**, 1980 (1987).
3. P. Jervela, K. W. Laitinen, J. Purola, and P. Tormala, *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **3**, 141 (1983).
4. J. O. Outwater and M. C. Murphy, *Modern Plastics*, **47**, 160 (1970).
5. J. F. Mandrel, J. H. Chen, and F. J. McGarry, *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **40** (1980).
6. L. S. Penn and S. M. Lee, *Fiber Sci. and Tech.*, **17**, 91 (1982).
7. J. P. Favre and M. C. Meriene, *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **1**, 311 (1981).
8. B. Miller, P. Muri and L. Rebenfeld, *Comp. Sci. and Tech.*, **28**, 17 (1987).

9. P. B. Eagles, B. F. Blumentritt, and S. L. Cooper, *J. Appl. Polymer Sci.*, **20**, 435 (1976).
10. K. P. McAlea and G. J. Besio, ANTEC, 458 (1987).
11. C. K. Moon, H. H. Cho, J. O. Lee, and T. W. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, in press.
12. C. K. Moon, Y. S. Um, H. H. Cho, J. O. Lee, and T. W. Park, *Polymer(Korea)*, **14**, 630 (1990).
13. T. Y. Chung, C. K. Moon, H. H. Cho, J. K. Lee, and J. O. Lee, *Polymer(Korea)*, **14**, 203 (1990).
14. M. J. Folkes and S. T. Hardwick, *J. Mater. Sci. Lett.*, **3**, 1070 (1984).
15. Y. C. Lee and R. S. Porter, *Polymer Eng. Sci.*, **26**, 633 (1986).
16. J. K. Tan, T. Kitano, and T. Hatakeyama, *J. Mater. Sci.*, **25**, 3380 (1990).