

# 플라즈마 표면처리에 의한 Silk/PLA 바이오복합재료의 계면접착

추보영·권미연·이승구<sup>†</sup>·조동환\*·박원호·한성옥\*\*

## Interfacial Adhesion of Silk/PLA Biocomposites by Plasma Surface Treatment

Bo Young Chu, Mi Yeon Kwon, Seung Goo Lee<sup>†</sup>, Donghwan Cho\*,  
Won Ho Park, and Seong Ok Han\*\*

### 요약

견섬유와 폴리아락산(PLA) 사이의 계면접착 특성을 향상시키기 위하여 천연섬유 표면을 아르곤과 에틸렌 플라즈마로 각각 처리하였다. 플라즈마 표면처리 후, 견섬유의 표면 모폴로지와 접착이 크게 변화하였다. 다음의 여러 플라즈마 처리조건이 본 연구에 사용되었다: 10, 25, 50 그리고 150 W의 전력, 1, 3, 5, 7 그리고 10분의 처리시간 및 10과 50 sccm의 가스흐름속도. 플라즈마 처리된 Silk/PLA 바이오복합재료의 계면전단강도는 단섬유 micro-droplet debonding 시험방법으로 측정하였다. 결과는 Silk/PLA 바이오복합재료의 계면접착을 향상시키기 위한 최적의 플라즈마 처리 조건을 제공하여 주었다.

### ABSTRACT

Silk fibers were subjected to argon and ethylene plasma treatments in order to improve the interfacial adhesion with polylactic acid (PLA). After the plasma surface treatments, the surface morphology and surface adhesion of silk fibers to the PLA resin were largely changed. Various plasma treatment conditions were used in this work: 10, 25, 50, 100, and 150 W of electric power, 1, 3, 5, 7 and 10 minutes of treatment time, and 10 and 50 sccm of a gas flow rate. The interfacial shear strength of plasma-treated Silk/PLA biocomposites was measured by a single fiber micro-droplet debonding test method. The result provided an optimal plasma treatment condition to obtain the improved interfacial adhesion in the Silk/PLA biocomposites.

**KEYWORDS : SILK/PLA BIOCOSMOSITES, INTERFACIAL ADHESION, PLASMA SURFACE TREATMENT**

• 2004년 11월 20일 접수(received), 2004년 12월 2일 채택(accepted)

• 충남대학교 섬유공학과

\*금오공과대학교 고분자공학과

\*\*한국에너지기술연구원 기능소재연구센터

<sup>†</sup>주저자(Corresponding author): e-mail: lsgoo@cnu.ac.kr

## 1. 서 론

섬유강화 복합재료에는 보강섬유로 유리섬유, 탄소섬유와 합성 고분자섬유가 사용되며, 매트릭스로는 열가소성 고분자수지가 널리 사용되고 있다. 이러한 재료는 환경에 대한 저항성이 매우 커서 폐기시 자연환경에 노출되었을 경우 거의 반영구적으로 분해가 일어나지 않는다. 따라서 분해되지 않는 복합재료 폐기물이 환경적, 사회적으로 큰 문제가 되고 있다. 특히, 자동차 부품, 건축자재 및 전기절연재 등으로 가장 많이 사용되는 유리섬유강화 고분자복합재료의 폐기물이 상당히 큰 부분을 차지하는 문제이다. 그러므로 이러한 기존의 소재를 대체할 수 있으며 자연환경에서 수년 내에 분해가 가능한 복합재료의 개발이 절실히 요구되고 있다.<sup>(1-4)</sup>

흔히 천연섬유 복합재료<sup>(5)</sup>라고 부르는 바이오 복합재료(Biocomposite)는 일반적으로 보강섬유로서 천연섬유 또는 바이오섬유와 매트릭스로서 생분해성 고분자 또는 비생분해성 고분자로 구성되어 있다.<sup>(6,7)</sup> 이를 구성하고 있는 두 성분 모두가 생분해성을 가져야 완전한 생분해성을 갖는 구조용 복합재료를 제조할 수 있다. 생분해가 가능하며 우수한 물성을 갖는 천연섬유로는 인성이 우수한 견(silk)을 비롯하여 아마(Flax), 대마(Hemp), 저마(Ramie), 황마(Jute) 등을 들 수 있다. 그리고 이에 적절한 매트릭스로는 기존의 열가소성 수지와 비교할 때 물질 면에서 안정적이고 견줄 만 하거나 우수하며, 수분이나 자연광 등의 환경에 노출되었을 때 일정시간 사용기간 동안 분해되지 않으면서도 폐기시에는 생분해성을 지니고 있어야 한다.

이러한 천연섬유와 생분해성 고분자를 복합하여 바이오복합재료를 제조할 경우, 기존의 유리섬유 복합재료에 비해 많은 장점을 갖는다. 우선 환경오염에 대한 문제가 없고, 폐기시간의 임의 조절이 가능하며, 유리섬유보다 경량의 소재이고, 원료인 천연섬유의 수급에 문제가 없다는 것이다. 또, 생산과정에서의 안정성 역시 기존의 소재에 비해 훨씬 환경과 인체에 안전하다는 장점 등을 고려할 때, 바이오섬유와 생분해성 고분자로 만들어진 바이오복합재료에 관한 연구의 필요성은 더욱 강조된다.

본 연구에서는 전통적인 천연섬유로 강도가 높은 장섬유이면서 방탄재료와 고성능 복합재료에

사용될 수 있는 견섬유를 보강재로 하고, 매트릭스로 생분해성 고분자인 PLA (polylactic acid)를 복합한 Silk/PLA 바이오 복합재료를 제조하였다. 바이오 복합재료를 구성하고 있는 견섬유와 PLA의 계면접착성을 향상시키기 위하여 플라즈마 표면개질법을 사용하였다.

플라즈마를 이용한 고분자의 처리 종류는 크게 두 가지로 나눌 수 있는데, 하나는 고분자형성공정이고 다른 하나는 비고분자형성공정이다. 고분자형성공정에서는 플라즈마 에너지로 단량체나 고분자에 반응성 라디칼을 생성시켜 중합반응시키거나 grafting 반응을 촉진시키고,<sup>(8,9)</sup> 비 고분자형성공정에서는 플라즈마 에너지로 표면을 에칭시킨다.<sup>(10,11)</sup> 본 연구에서는 이 두 가지 경우에 해당되는 아르곤(argon) 및 에틸렌(ethylene) 가스 플라즈마로 견섬유 표면을 개질하여 바이오 복합재료를 제조한 후, 이들의 계면접착 특성 향상에 적합한 플라즈마 방전처리 조건에 따른 섬유표면의 변화를 고찰하였다.

## 2. 실 험

### 2.1. 재료

본 연구에서 사용된 견섬유는 국내의 대전생사(주)의 *bombyx mori* 생사 21denier를 사용하였다. 생분해성 고분자매트릭스는 Cargil-Dow사에서 칩으로 제공된 PLA를 사용하였다. 사용 전에 견섬유를 아세톤과 벤젠으로 24시간 동안 Soxhlet 장치를 사용하여 불순물을 제거하고 24시간 동안 수세하여 충분히 건조시킨 후 시험에 사용하였다.

### 2.2. 견섬유의 플라즈마 처리

본 연구에서는 Silk/PLA 바이오복합재료의 계면접착력을 향상시키기 위한 플라즈마 표면처리는 Figure 1과 같은 형태의 평행전극판형 장치(Vacuum Science Co.)를 사용하였다. Chamber 내의 초기진공도는  $10^{-3}$  torr로, 가스 주입 후에는  $10^{-2}$  torr 범위가 되도록 유지하였다. 플라즈마 처리변수로 가스유속은 10과 50 sccm으로 변화시켰고, 처리전력(power)과 처리시간은 각각 10 W에서 150 W까지의 범위와 1분에서

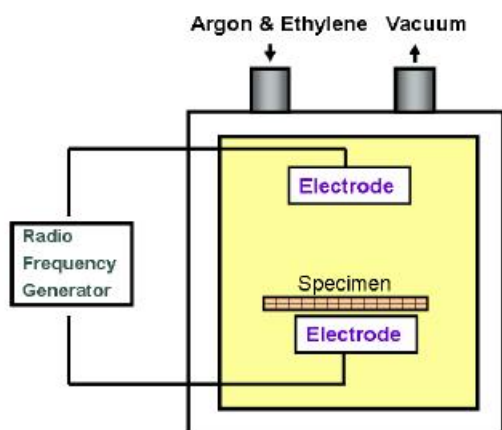


Figure 1. Schematic of a plasma treatment device using argon and ethylene gases.

10분까지의 범위에서 변화를 주었다. Table 1은 이에 대한 세부적인 조건을 요약한 것이다.

### 2.3. 표면 분석

표면개질 전·후의 견섬유 표면의 미세구조를 관찰하기 위하여 금(Au)으로 코팅한 후, 주사전자현미경(SEM, Hitachi S-2350)을 사용하여, 2000배의 배율로 관찰하였다.

### 2.4. 계면전단강도 시험

아르곤과 에틸렌 플라즈마 처리를 각각 행하기 전과 후의 견섬유에 대한 계면전단강도(interfacial shear strength: IFSS)를 측정하기 위하여 단섬유 micro-droplet debonding 시험을 수행하였다. 시편 준비는 단섬유(single fiber) 형태의 견섬유에 PLA를 용융시켜 섬유에 미세 수지 방울(micro-droplet)을 형성시켰다. 완성된 시편은 광학현미경을 이용하여 수지속의 천연 견섬유의 묻힘길이(embedded length)를 측정하였다. 시험은 Istron 4467을 이용하여 인장모드에서 행하였고, 시험시 적용된 load cell은 50 N 이었고, crosshead speed는 1 mm/min로 고정시켰다. Debonding 시험 결과로부터 계면전단강도  $\tau$ 는 다음 (1)식을 사용하여 계산하였다.

$$\tau = \frac{F}{\pi D_f L_e} \quad (1)$$

Table 1. Experimental Conditions for Plasma Surface Treatment of Silk Fibers

Variables	Conditions
Carrier gas	Ar, Ethylene
Flow rate (sccm)	10, 50
Plasma power (W)	10, 25, 50, 100, 150
Treatment time (min)	1, 3, 5, 7, 10

여기서 F는 micro-droplet으로부터 섬유를 분리하는데 필요한 힘,  $D_f$ 는 섬유의 직경 그리고  $L_e$ 는 섬유의 묻힘길이이다.

### 2.5. 접촉각 측정

플라즈마 표면처리에 의한 견섬유의 표면특성 변화를 조사하기 위해 Cahn사의 DCA 322 접촉각 측정기를 사용하고 probe liquid로 증류수와 메틸렌요오드( $CH_2I_2$ )를 이용하여 동적접촉각을 측정하였다. 측정의 하강속도를 20  $\mu\text{m}/\text{min}$ 로 하여 섬유를 1 mm 정도의 깊이로 침지시켰다가 다시 꺼내는 과정을 반복하여 부력곡선을 얻었고, 이때 걸리는 하중(F)으로부터 다음 (2)식에 의해 접촉각( $\theta$ )을 얻었다.

$$F = P \nu \cos \theta \quad (2)$$

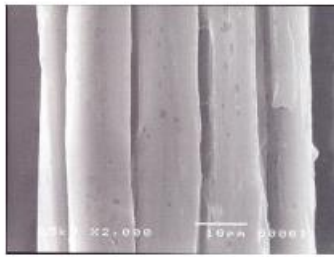
여기서 P는 견섬유 둘레에 대한 평균 근사치이며,  $\nu$ 는 액체의 표면장력이다.

## 3. 결과 및 고찰

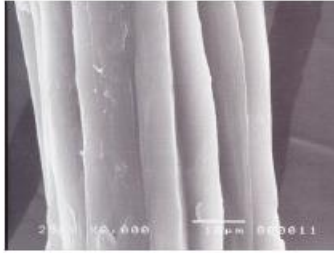
### 3.1. 표면개질에 의한 견섬유 표면구조의 변화

소수성인 PLA와 상대적으로 친수성인 견섬유간의 계면접착력을 높이기 위해 아르곤 및 에틸렌 플라즈마를 이용하여 표면을 개질한 후, 표면구조를 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 Figure 3과 Figure 4에 각각 나타내었다.

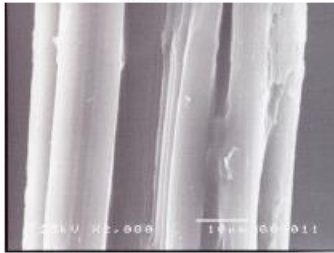
Figure 3은 견섬유를 아르곤 기체 하에서 플라즈마 표면처리한 후의 이미지를 처리전력에 따라 관찰한 결과이다. 미처리(a)의 경우는 피브로인과 세리신으로 구성되어 있는 여러 필라멘트들이 합쳐져 있으며 삼각의 단면을 갖게 되는 전형



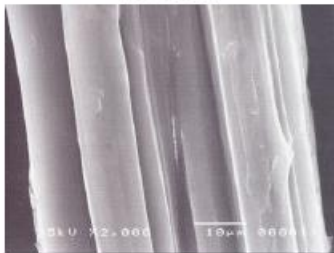
(a) Untreated



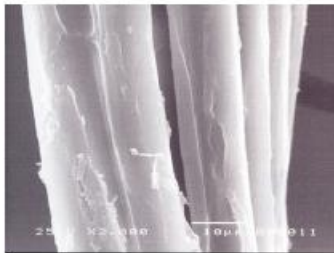
(b) 10 W



(c) 25 W

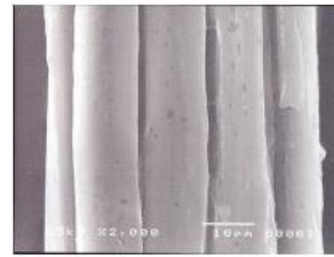


(d) 50 W

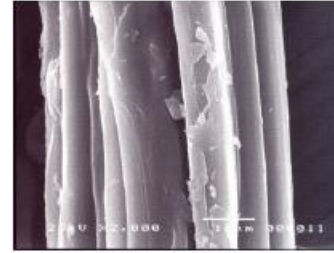


(e) 100 W

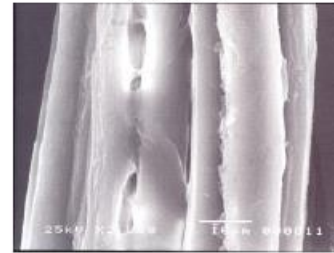
Figure 3. SEM micrographs of argon plasma treated silk fiber with plasma power (5 min, 50 sccm).



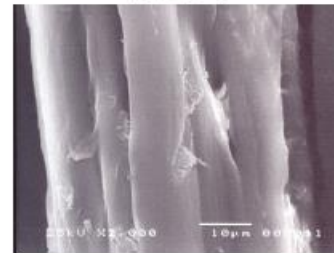
(a) Untreated



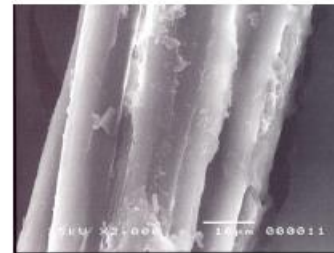
(b) 10 W



(c) 25 W



(d) 50 W



(e) 100 W

Figure 4. SEM micrographs of Ethylene plasma treated silk fiber with plasma power (5 min, 50 sccm).

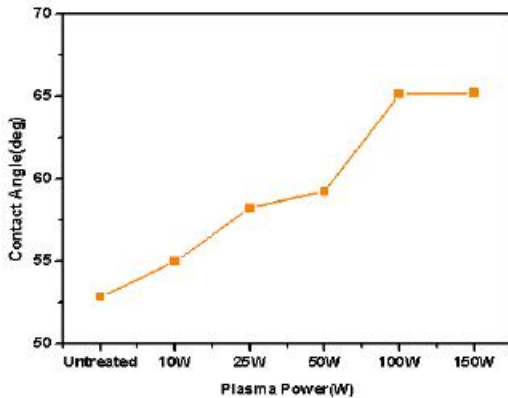


Figure 5. Variation of the dynamic contact angles of argon plasma-treated silk fiber with water.

적인 견섬유의 표면을 보여준다. 플라즈마 처리 전력이 10, 25, 50, 100 W로 증가함에 따라 견섬유 표면의 손상이 나타나며 플라즈마에 의한 에칭이 나타나는 것을 확인할 수 있다.

Figure 4는 견섬유를 에틸렌 기체를 사용하여 표면처리한 후의 처리전력에 따른 표면을 SEM으로 관찰한 결과이다. 에틸렌 플라즈마 처리에서는 플라즈마 그래프팅이 우세하게 나타나 견섬유의 표면이 코팅되어 각각의 섬유 가닥의 뚜렷한 구별이 어려운 형태를 보여주었다.

처리전력이 높아질수록 이와 같은 경향성도 커져 10 W에서 100 W로 증가함에 따라 변화된 표면미세구조를 확인할 수 있다.

### 3.2. 표면개질에 의한 접촉각 변화

아르곤 및 에틸렌 가스 플라즈마로 처리된 견섬유에 대해 처리전력 변화에 따른 물과 메틸렌요오드 접촉각을 측정된 결과를 각각 Figure 5와 Figure 6에 나타내었다. Figure 5는 처리시간과 기체의 유속을 각각 5분과 50 sccm으로 고정시켜준 상태에서 견섬유와 물 사이의 접촉각을 나타낸 것이다. 전반적으로 처리전력이 증가함에 따라 아르곤 플라즈마로 처리된 섬유의 물 접촉각이 증가되는 것을 관찰할 수 있다. 이렇게 물 접촉각이 증가하는 것은 아르곤 플라즈마 처리에 의하여 견섬유 표면에 이중결합이 형성되고 표면의 에칭과 재결합이 크게 발생하여 표면수축과 표면의 소수화가 진행된 것에 기인한다. 미처리 시료에 비해 플라즈마 처리 시료의 접촉각이 증

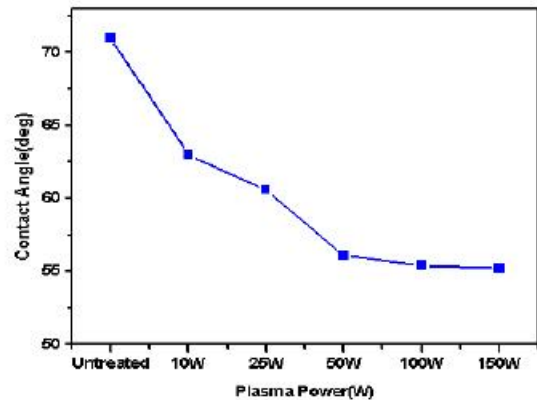


Figure 6. Variation of the dynamic contact angles of ethylene plasma-treated silk fiber with  $\text{CH}_2\text{I}_2$ .

가하였다. 특히 처리전력이 50 W 이상 100 W에서 접촉각이 뚜렷하게 커지며 150 W로 변화시켰을 때는 100 W 경우와 비교하여 큰 차이가 나타나지 않았다. 즉, 처리전력이 50 W 이상일 때 표면개질 효과가 더 크게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 아르곤 플라즈마 처리에서는 가스유속이 50 sccm인 조건에서, 5분의 처리시간과 처리전력을 100 W로 했을 때 최적 조건을 나타낸다고 할 수 있다.

에틸렌 플라즈마로 처리된 견섬유의 메틸렌요오드에 대한 접촉각의 경우에는 플라즈마 처리전력이 증가함에 따라 접촉각이 감소되어 소수화가 크게 진행된 것을 관찰할 수 있다. 처리전력이 25 W에서 50 W로 증가하면 접촉각의 변화가 크게 나타나며, 100 W 이상의 처리전력에서 더 큰 변화는 나타나지 않았다. 따라서 에틸렌 플라즈마 처리의 최적 조건은 에틸렌 가스의 유속이 50 sccm일 때, 처리시간은 5분, 처리전력은 100 W인 경우로 판단된다.

### 3.3. 견섬유/PLA 복합재료의 계면전단강도

Figure 7은 아르곤 플라즈마로 처리된 견섬유와 PLA 수지와와의 계면전단강도 측정 결과를 유속 50 sccm, 처리전력 100 W로 고정된 상태에서 표면개질 처리시간에 따라 나타낸 것이다. 미처리된 시편의 경우와 비교해 보면, 플라즈마 처리된 시편의 계면전단강도가 크게 증가되며, 1분간의 짧은 처리시간에서도 효과가 있음을 확인할 수 있다. 처리시간이 증가할수록 계면전단강도는

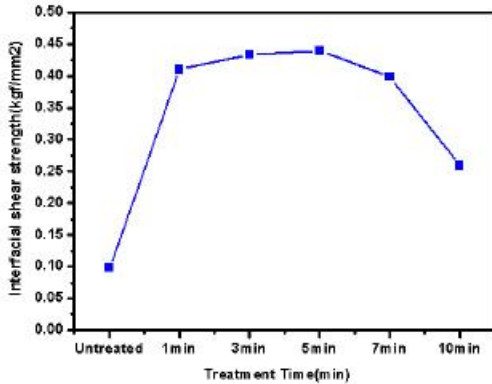


Figure 7. Effect of plasma treatment time on the Interfacial shear strength of argon plasma-treated Silk/PLA biocomposites.

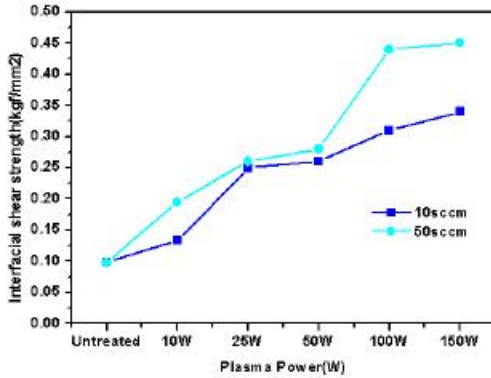


Figure 8. Effect of the plasma power and gas flow rate on the Interfacial shear strength of argon plasma-treated Silk/PLA biocomposites.

점차 증가하다가 7분 이상이 되면 오히려 감소하였다. 따라서 견섬유와 PLA의 접착계면강도 측면에서 5분 정도가 적절한 처리시간이라고 할 수 있다.

Figure 8은 아르곤 플라즈마 처리된 견섬유와 PLA의 계면전단강도 변화를 측정하기 위하여 처리시간을 5분으로 일정하게 하고 플라즈마 처리 전력과 기체의 유량을 변화시켜 실험한 결과이다. 기체의 유속에 따른 플라즈마 표면개질 효과는 유속이 클 때, 즉 10 sccm으로 처리한 것보다 50 sccm에서 처리했을 때가 모든 조건에서 더 높은 계면전단강도를 보였다. 이것은 플라즈마 장치 내에 존재하는 아르곤의 양이 많을수록 분자간 충돌, 확산, 전이 등의 현상이 많이 일어나므로 플라즈마 표면처리 효과가 커졌다고 판단

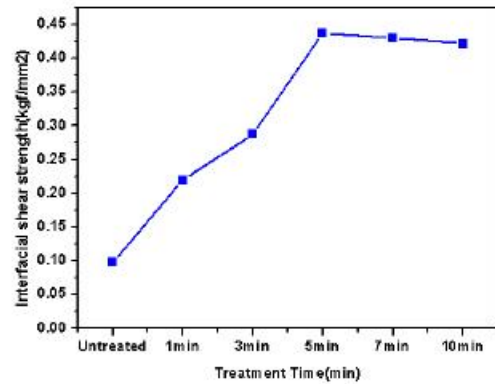


Figure 9. Effect of plasma treatment time on the Interfacial shear strength of ethylene plasma-treated Silk/PLA biocomposites.

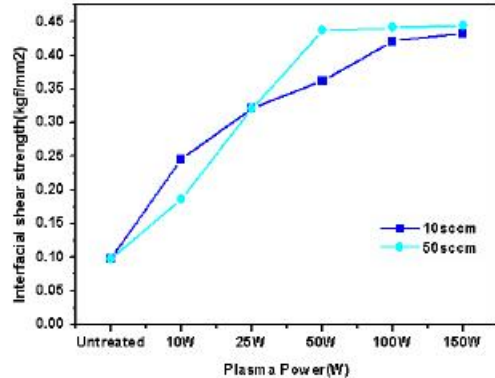


Figure 10. Effect of plasma power and gas flow rate on the Interfacial shear strength of ethylene plasma-treated Silk/PLA biocomposites.

할 수 있다. Silk/PLA 바이오복합재료의 계면전단강도는 플라즈마 표면처리가 이루어진 후 크게 증가하였다.

바이오복합재료의 계면접착특성은 플라즈마 가스의 유속에도 의존하였다. 10 sccm의 낮은 유속 하에서는 10 W에서 25 W로 처리전압이 변화할 때 계면전단강도가 크게 변화되는 반면, 50 sccm의 경우에는 50 W에서 100 W로 변화할 때 계면전단강도가 크게 증가하였다. 두 경우 모두 100 W 이상 전력에서는 유사한 값을 나타내므로, 아르곤 플라즈마로 표면처리한 견섬유는 유속 50 sccm과 100 W의 전력으로 5분간 처리한 것이 최적조건이라고 할 수 있다.

Figure 9는 에틸렌 플라즈마로 처리된 견섬유와 PLA의 계면전단강도 시험결과를 나타낸 것이

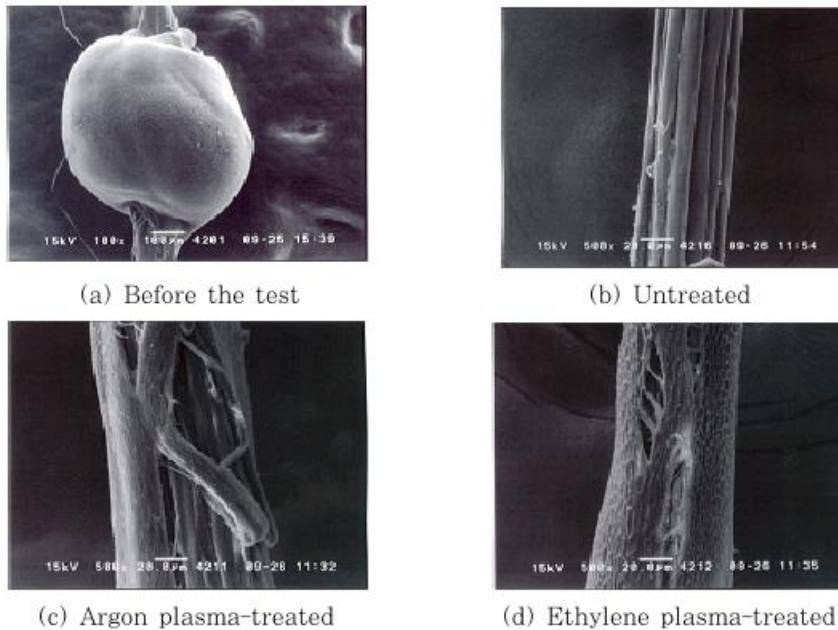


Figure 11. SEM micrographs of Silk/PLA biocomposites before and after the micro-debonding test.

다. 가스의 유속은 50 sccm, 처리전력은 100 W로 일정하게 유지시켜 주었다. 플라즈마 처리된 견섬유와 PLA의 계면전단강도는 아르곤의 경우와 마찬가지로 미처리 경우보다 크게 증가하였으며, 처리시간에 따라 증가하는 경향을 보이다가 5분 이후 점차 감소하였다.

Figure 10은 에틸렌 플라즈마로 처리된 견섬유와 PLA의 계면전단강도를 플라즈마 처리전력과 에틸렌기체의 유속의 변화에 대해 알아보기 위해 처리시간을 5분으로 일정하게 하여 얻은 결과이다. 먼저, 기체의 유속에 따른 계면전단강도는 10 sccm으로 처리했을 때 보다, 50 sccm으로 처리한 경우에서 높은 값을 나타내었다. 이는 앞서의 아르곤 기체 하에서와 비슷한 경향이지만 아르곤에서 같은 큰 차이는 나타나지 않았다. 그리고 처리전력에 따른 견섬유와 PLA의 계면전단강도는 플라즈마 표면처리 후 크게 증가하며, 처리전력이 커짐에 따라 계면전단강도가 증가하다가 100 W 이상에서는 큰 변화가 없는 것이 관찰되었다. 따라서 에틸렌을 사용하여 견섬유를 플라즈마 표면개질 했을 때의 최적 조건은 에틸렌 가스의 유속 50 sccm에서 처리전력을 100 W로 5분 동안 처리했을 때이며, 이것은 아르곤 기체를 사용했을 때와 동일한 조건이다. 아르곤과 에틸렌 플라즈마 표면처리에서 처리전압이 100 W

이상이 될 때 그리고 처리시간이 5분 이상으로 길어질 때 계면전단강도가 비슷한 값을 나타내거나 조금 감소하는 것은 높은 플라즈마 전력에서 장시간 처리하면 섬유표면의 분해(degradation)에 의해 섬유표면에 약한 경계층이 형성되어 전단응력을 받았을 때 파괴되기가 쉽기 때문이다.

계면전단강도는 미처리 견섬유/PLA 복합재료가 0.10 kgf/mm<sup>2</sup>의 값을 나타내었다. 50 sccm의 유속으로 100 W에서 5분간 처리한 조건에서 아르곤의 경우는 0.42 kgf/mm<sup>2</sup>, 에틸렌의 경우에는 0.45 kgf/mm<sup>2</sup>의 값을 나타내어, 에틸렌을 사용했을 때가 좀 더 높은 계면전단강도를 보였다. 따라서 아르곤보다 에틸렌 플라즈마 처리가 견섬유의 표면을 소수화시키는데 더 큰 효과가 있으며 견섬유와 PLA의 계면접착력을 향상에 효과적으로 기여하였다고 할 수 있다.

Figure 11은 micro-droplet 시편을 이용한 micro-debonding 시험 전·후의 양상을 나타낸 것이다. 미처리의 경우에는 하중을 받아 한번에 분리가 일어난 것처럼 깨끗하게 micro-droplet이 분리된 형상을 보여준다. 이에 반해, 아르곤 플라즈마 처리된 경우(c)는 섬유표면에 생긴 에칭과 복합적인 파단이 일어난 것을 확인할 수 있다. 에틸렌 플라즈마의 경우(d)도 표면이 손상되었는데, 이때는 계면 분리와 매트릭스 droplet의

파괴 등 비교적 복합적인 파괴 양상이 나타난 것을 알 수 있다. 이것은 플라즈마 표면처리에 의해 견섬유의 소수성이 증대되어 견섬유와 PLA의 계면접착력이 증대되었기 때문인 것으로 사료된다.

## 4. 결 론

천연섬유인 견섬유의 표면을 각각 아르곤과 에틸렌 플라즈마 처리를 통하여 개질하여 생분해성 고분자인 PLA 수지와 계면접착성을 개선하고 그 특성을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 아르곤과 에틸렌 플라즈마 처리한 견섬유 표면은 물과의 동적접촉각이 증가하고, 메틸렌요오드와의 동적접촉각이 감소되어 표면이 소수화되었음을 알 수 있었다.

2) 아르곤 가스로 견섬유를 플라즈마 처리할 때는 유속을 50 sccm으로 하여, 100 W의 처리 전력으로 5분간 처리했을 때 최적 조건을 나타내었으며, 에틸렌 가스의 경우도 동일한 조건에서 최적조건임을 알 수 있었다.

3) 아르곤 플라즈마 처리에 의하여 견섬유와 PLA 수지간의 계면전단강도는 미처리시보다 4.1배 증가하였고, 에틸렌 기체로 표면개질했을 때는 4.5배 증가하여 에틸렌 기체가 더 효과적임을 확인하였다.

4) 강한 플라즈마 조건에서 장시간(5분 이상) 처리된 경우 계면전단강도가 큰 변화가 없거나 감소된 것은 섬유표면의 degradation으로 인하여 계면파괴시 전단응력에 의한 섬유표면의 박리가 쉽게 일어나기 때문이다.

## 감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단의 과제지원(KRF-2001-042-E00082)에 의하여 진행되었으며 이에 대해 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. A. K. Mohanty, L. T. Drzal, D. Hokens, and M. Misra, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **85**, 594 (2001).
2. D. Hokens, A. K. Mohanty, M. Misra, and L. T. Drzal, *Polym. Preprints*, **42(2)**, 71 (2001).
3. J. Rout, M. Misra, S. S. Tripathy, S. K. Nayak, and A. K. Mohanty, *Polym. Comp.*, **22(6)**, 770 (2001).
4. O. Figovsky and M. Ioelovich, *Proc. 10th Eur. Conf. Comp. Mater.(ECCN-10)*, June 3-7, Brugge, Belgium (2002).
5. A. K. Bledzki and J. Gassan, *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 221 (1999).
6. A. K. Mohanty, M. Misra, and G. Hinrichsen, *Macromol. Mater. Eng.*, **276/277**, 1 (2000).
7. A. K. Mohanty, D. Hokens, M. Misra, and L. T. Drzal, *Proc. Am. Soc. Comp. 16th Tech. Conf.*, Blacksburg, VA, USA, Sept. 9-12 (2001).
8. Z. F. Li and A. N. Netravali, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 319 (1992).
9. Z. F. Li and A. N. Netravali, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 333 (1992).
10. M. S. Silverstein, O. Breuer, and H. Dodiuk, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 1785 (1994).
11. A. Y. Kuznetsov, V. A. Bagryansky, and A. K. Petrov, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1175 (1993).