

<총설>

방사선 조사된 고분자물질의 화학유변학적 양상

박 종 신

서울대학교 천연섬유학과
(1990년 4월 6일 접수)

Chemorheological Aspects in Polymer Irradiation

Jong Shin Park

Department of Natural Fiber Science Seoul National University Suwon 440-744, Korea

(Received April 6, 1990)

1. 서 론

Chemorheology는 rheology의 새로운 한 분야로서 고분자 물질이 분해(degradation)될 때의 구조변화를 물리적, 화학적 측면에서 보는 것이다. Chemorheology를 정립한 Tobolsky는 탄성중합체(elastomer)의 응력완화를 시간과 온도의 함수로 측정하여 그 물질의 화학적 분해(chemical degradation) 과정을 설명하였다[1]. 이 응력완화 과정에 화학반응이 관계된다면 그 현상은 화학적 완화(chemical relaxation)라고 한다. 마찬가지로 크리이프(creep)에 다리결친 중합체(crosslinked polymer)의 제반 화학반응이 연루되면 화학적 크리이프(chemical creep)이라고 한다[1].

일반적으로 고분자 물질에 방사선을 조사하면 화학적 완화속도(chemical relaxation rate)와 화학적 크리이프 속도(chemical creep rate)가 증가하고 내구성(durability)이 감소한다[2]. 방사선에 의한 완화과정(relaxation process)을 설명하기 위한 기구(mechanism)는 크게 물리적 기구(physical mechanism)와 화학적 기구(chemical mechanism)로 나눌수 있다.

물리적 기구를 간단히 살펴보면[2] 방사선에 의해 상당량 기체(gas)가 발생하여 고분자 물질의 내부자유부피(internal free volume)를 증가시키게 되어 자유상태(free state)라면 시료의 선형크기(linear dimension)가 증가하겠고, 응력을 받고 있는 상태(stressed

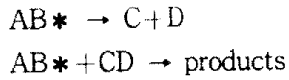
state)라면 크리이프속도(creep rate)가 증가할 것이다. 또 다른 각도의 견해를 보면 방사선에 의하여 시료의 미세부분(micro-region)에 '뜨거운' 분자들('hot' molecules)이 생긴다. 이들 분자들의 여기에너지(excitation energy)는 화학적 결합(chemical bond)을 깨기에는 부족하지만 완화과정(relaxation process)의 활성화 에너지(activation energy)를 극복하는데는 충분한 것이다. 따라서 이들 과열된 미소부분(superheated micro-region)들이 방사선 조사량(radiation-dose)의 증가와 함께 증가 하면서 고분자 물질의 완화 과정을 가속화(acceleration)시킨다는 것이다. 하지만 상기한 물리적 기구들은 실험적 증거가 부족하여 설득력이 없는게 사실이다. 따라서 본론에서는 방사선으로 인한 고분자 물질의 완화속도의 가속화, 즉 분해과정(degradation process)을 화학적 기구(chemical mechanism)의 측면에서 살펴본다.

2. 자유 라디칼(free radical)의 형성

방사선(radiation)에 의해서 생기는 주산물은 자유전자(freeelectron), 이온(ion), 또는 여기분자(excited molecule)들이다. free radical은 주로 여기분자의 분리반응(dissociation)에 의하여 형성된다[3].



이러한 여기분자들은 분리반응이나 혹은 다른 분자와의 결합으로 인하여 다른 물질로 전환될 수도 있다.



3. 자유 라디칼(free radical)의 안정성

Free radical 들은 비공유전자로 인하여 특성적으로 불안정하며 따라서 반응성이 매우 높다. 비공유전자는 다른 radical 의 비공유전자와 한 쌍을 이루든지 혹은 다른 분자와의 전자이동반응(electron transfer reaction)을 거쳐서 새롭고 안정된 radical 이 형성된다. 이러한 free radical 들의 안정성(반대로 말하면 반응성)은 그들의 화학적 구조와 밀접한 관계가 있다[4]. 만약 어떤 radical 의 비공유전자가 비편재화(delocalized)될 수 있다면 그 free radical 의 안정성은 그만큼 증가할 것이다. 예를 들면 방향족(aromatic) free radical 은 phenyl ring 에서의 공명(resonance) 때문에 지방족(aliphatic) free radical 보다 안정하다[5].

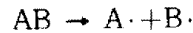
같은 이유로 allyl radical 의 경우에서 보면 비공유전자를 가진 탄소원자에 인접한 불포화 치환기는 이 radical 을 안정화 시켜준다. Radical 의 안정성에 기여하는 또다른 인자는 입체장애(steric hindrance)이다. 즉 입체장애 효과가 크면 클수록 radical 의 안정성은 증가한다. 예를 들면 phenolic antioxidant 들은 alkyl radical (R·)이나 alkoxy radical (RO·)이나 phenoxy radical (ROO·)같은 반응성이 높은 radical 들을 반응성이 낮은 aromatic radical (Ar·)이나 phenoxy radical (ArO·) 등으로 전환시킨다. 반응성이 낮은 aromatic 이나 phenoxy radical 들의 상대적 안정성은 ortho 나 para 위치에서의 입체장애가 커지면 증가한다. 비공유전자가 있는 탄소원자에 붙어 있는 치환기의 숫자가 많으면 많을수록 radical 의 안정도가 증가하는 사실은 바로 이 입체 장애효과에 기인하는 것으로 알려졌다.

4. 자유 라디칼(free radical)의 반응

자유 라디칼의 전형적인 반응기구는 개시반응(initiation), 성장반응(propagation), 그리고 정지반응(termination) 등 3 단계로 이루어지는 반응속도론적 사슬반응(kinetic chain reaction)이다.

4.1. 개시반응

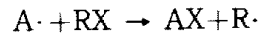
Free radical 이 형성되는 단계로서 그 방법은 많이 있다[4, 5].



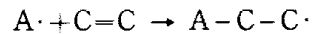
4.2. 성장반응

개시반응으로 생긴 free radical 들은 다음과 같이 네 가지 종류의 성장반응을 하게 된다.

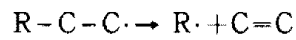
원자이동반응(Atomic transfer reaction): 수소나 halogen 등의 원자가 radical 로 이동하여 새 radical 을 형성한다[5].



첨가반응(Addition reaction): free radical 이 2중 결합에 붙어서 새 radical 을 형성한다.

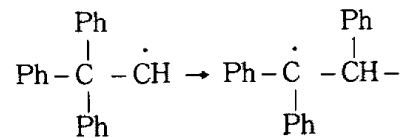


토막내기반응(Fragmentation): 베타절단(β -scission)이라고 불리는 이 반응은 비공유전자가 β 위치에 있는 결합을 깨므로써 새 radical 과 이중결합을 가진 분자가 형성된다.



충분한 활성화에너지를 가진 alkyl radical 의 분열은 이 반응에 속한다[6].

자리옮김반응(Rearrangement): 치환기가 이동함으로써 인접탄소원자에 붙어있는 free radical 의 비공유전자는 자리를 바꾸고 그리하여 보다 더 안정한 radical 이 되는 반응으로써 예를 들면

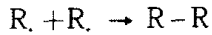


여기서 Ph는 Phenyl 기를 나타낸다. 이 때 이동하는 기로는 Phenyl, Halogen, Hydrogen, Methyl 기 등이 있다.

4.3. 정지반응

이 반응은 free radical 이 존재하고 있는 계(system)안에서는 언제나 일어날 수 있는 반응으로써 결합반응(Combination)과 불균제화반응(Disproportionation)의 두 가지가 있다[5].

결합반응(Combination) :



활성화 에너지가 매우 작기 때문에 이 반응은 매우 쉽게 일어난다. 이 간단한 결합반응으로 인하여 이합체화(dimerization), 가지치기(branching) 혹은 다리결침(crosslinking) 등이 야기된다[4].

불균제화반응(disproportionation) :



이 반응은 위의 결합반응보다는 적게 일어나며 특히 aromatic radical 의 경우는 거의 불균제화반응이 일어나지 않는다[4].

5. 가교결합(crosslinking)과 분해반응(degradation)

방사선에 의한 crosslinking 과 degradation 은 고분자 물질의 물리화학적 성질을 변화시키는 중요한 화학 작용이다[7]. 고분자 물질에 높은 에너지 방사선을 조사하면 그 화학적 특성에 따라 가교할 수도 있고 분해될 수도 있다[8]. 방사선에 의해서 3차 결합(≡C-R)이 2차 결합(=CH-R)보다, 또 2차 결합은 1차 결합(-CH-R)보다 쉽게 깨어진다. 왜냐하면 이들 결합의 해리 에너지(dissociation energy)는 1차 결합 > 2차 결합 > 3차 결합의 순서이기 때문이다[4].

같은 이유로 $\begin{matrix} R \\ | \\ -CH-CH- \end{matrix}$ 기를 가진 고분자 물질은 방사선에 의한 가교결합을 하는 경향이

있지만 $\begin{matrix} R \\ | \\ -CH-C- \\ | \\ R \end{matrix}$ 기를 가진 고분자는 방사선에 의해 분해

반응을 하는 경향이 있다[9].

물론 이러한 규칙에도 예외는 있어서 Polyvinyl alcohol 은 방사선에 의해 분해반응을 일으킨다[10]. 일반적으로 말해서, 방사선에 의해서 가교결합(crosslinking)과 사슬절단(chain-scission)은 동시에 일어날 수 있다. 방사선 조사 후 고분자 물질의 성질은 이 두 가지 경합적인 반응의 순수효과(net effect)에 의해 좌우된다고 할 수 있다. 만약 무정형 고분자의 가교결합 밀도(crosslinking density)가 증가하면 그 고분자는 보다 더 stiff, strong, tough 해질 것이며 유리전이 온도는 증가하게 될 것이다. 하지만 지나친 가교화는 고분자 물질의 embrittlement 를 초래하며 기계적 물성의

열화(degradation)를 가져올 것이다[11]. 방사선에 의해 열화되는 고분자 물질은 고유점도의 감소[8] 또는 modulus 나 strength 등의 기계적 물성의 저하[12]로 확인된다.

6. 온도가 가교결합 또는 분해반응 속도에 미치는 영향

일반적으로 말해서 방사선 조사온도가 증가하면 고분자의 가교 또는 분해는 그만큼 가속화된다[7]. Chapiro[3]는 Arrhenius 식에 입각해서 polyethylene 의 가교화 속도를 온도의 함수로 설명하였다. 하지만 이 온도 의존성이라는 것이 고분자 물질 자체의 화학적 구조나 물리적 상태와 밀접한 관계에 있기 때문에 그렇게 간단한 식으로만 설명할 수는 없다. 실제로 Jenkins[13]는 고무혼합체(rubber mixture)의 가교화 속도는 Arrhenius 식을 따르지 않는다고 보고하였다. 방사선 조사온도가 고분자 물질의 가교나 분해속도에 미치는 영향을 크게 두 가지로 나누어 생각할 수 있다. 첫째는 radical 의 이동성(mobility)이고 둘째는 방사선에 의해 생기는 기체물질들의 확산성(diffusivity)이다.

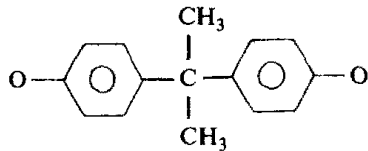
첫번째 요인을 생각해 보면 대부분의 고분자 물질에서 가교나 분해속도의 방사선 조사온도 의존성은 유리전이온도(T_g)나 용융점(T_m) 근처에서 급격히 변하고 있다. 즉 T_g 이하의 온도에서는 radical 들의 농도가 올라간다. 만약 T_g 이상의 온도에서 방사선을 조사시킨다면 가교화 속도는 급격히 증가할 것이고 심지어는 T_g 이하에서 분해가 우세하던 고분자조차 가교화쪽으로 기울어질 수 있는 조건을 제공할지도 모른다. 어떤 경우에는 이 급격한 변화가 T_g 이하에서 일어나기도 한다. 예를 들면 poly methyl methacrylate 의 분해속도는 -20°C 에서 급격히 변화하며 그 이상의 온도, 심지어는 $T_g (=100^\circ\text{C})$ 에서도 그 속도는 거의 변하지 않는다[7].

두번째 요인을 생각해 보면 방사선에 의해 생성되는 수소와 같은 기체산물들이 시료속에 축적되어 고분자의 radical 들과 역재결합(reverse recombination)을 할 가능성이 높다. 결과적으로 이러한 재결합은 가교화속도를 감소시킬 것이다. 하지만 온도가 상승하면 확산성이 커져서 기체들은 시료로부터 쉽게 빠져 나오게 될 것이고 결국 radical 과 기체가 재결합할 확률은 줄어들 것이므로 그리되면 radical 들끼리의 결합이 용이해져 가교화가 그만큼 잘 될 것이다[7].

7. 방사선분해(Radio-degradation)의 화학적 기구(chemical mechanism)

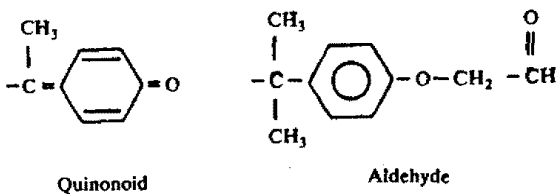
방사선이 조사된 일반 고분자의 분해(degradation) 현상은 많은 과학자들에 의해 연구되어 왔지만 아직도 분해작용(degradation)의 기구(mechanism)에 대해서는 명백치 않은 점이 많다. Burnay[14]에 의하면 ethylenediamine(EDA)으로 경화(cure)시킨 diglycidyl ether of bisphenol A(DGEBA)의 radio-degradation reaction은 그림 1과 같이 6종류가 있는데 그 중에서 (I)번과 (II)번 반응이 가장 우세하다(dominant).

Hikita 등[15]에 의하면 DGEBA의 광분해(photodegradation) 반응은 Phenoxy radical이 형성됨으로써 일어난다.



Phenoxy radical of DGEBA

그 후에는 CO, CO₂, CH₄, C₆H₆와 같은 저분자량 물질들이 빠져나가면서 quinonoid나 aldehyde 같은 산물이 생성된다.

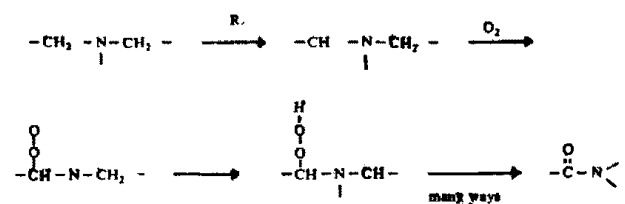


IR 결과에 의하면 1675cm⁻¹ peak의 증가는 quinonoid의 생성에, 1259cm⁻¹ peak의 감소는 phenol기의 C-O 결합에 각각 기인한다. 우리가 radio-degradation을 연구함에 있어 비산화 과정(non-oxidative process)만을 보기는 쉽지가 않다. 왜냐하면 시료내에 용해되어 있는 산소를 완전히 제거한다는 것이 불가능하기 때문이다. 결국 용해되어 있는 산소 때문에 산소화에 의한 분해(oxidative degradation)를 감안하지 않을 수 없다[7, 20]. 산소 존재하에서 고분자 물질은 열적산화(thermal oxidation)를 하여 ketone이나 aldehyde기처럼 hydroperoxide나 carbonyl기를 형성하게 된다[16]. 또한 이들 hydroperoxide나 carbonyl

기는 광산화과정(photo-oxidation)에서 효과적인 감광제(sensitizer)의 역할을 하며 광분해(photo-degradation)를 하는 매우 중요한 기구이다[16].

Tsuji 등[17]은 광분해(photo-degradation)에서의 산소의 역할에 대해 다른 견해를 피력하였다. 그들은 자외선의 전 파장 범위내에서 산소하에서의 radical 수율(yield)이 질소하에서의 radical 수율(yield)보다 훨씬 크게 나타나는 것을 발견하였다. 산소하에서의 높은 radical yield를 나타내는 이유는 산소분자와 고분자로 이루어진 전하이동 착물(charge-transfer complex)이 흡수제(UV absorber)로 작용하여 자외선을 많이 흡수하고 흡수된 많은 에너지는 고분자의 radical을 그만큼 많이 형성하기 때문이다.

방사선이 조사된 경화에폭시(cured epoxy)의 거동(behavior)은 epoxy 수지와 경화제(hardener)의 화학적구조에 의해 좌우된다. Bellenger 등이 epoxy 수지와 경화제의 구조가 경화된 epoxy 수지의 자외선 하에서의 광산화반응(photo-oxidation)에 미치는 영향에 대해 연구한 바 있다[18]. 그들이 사용한 epoxy와 경화제들은 표 1과 같다. 그들의 결과를 보면 적외선 흡광 봉우리(IR absorption peak)가 방향족의 amine으로 경화된 epoxy의 경우는 1735cm⁻¹(carbonyl기에 의한 peak)에서, 방향족이 아닌 amine으로 경화된 epoxy의 경우는 1670cm⁻¹(amine기에 의한 peak)에서 각각 나타났다. Carbonyl기가 형성되는 기구에는 여러 가지가 있겠지만(그림 2 참조), 대부분의 carbonyl기는 2차 히드록시(secondary hydroxyl)기로부터 형성된다[19]. 자외선 노출시간에 따른 적외선 흡광 봉우리(1670cm⁻¹ peak)의 증감을 측정함으로써 얻은 amide기의 성장률(growth rate)은 비방향족(non-aromatic) amine계 경화제의 α-methylene(α-CH₂)기의 수(number)와 밀접한 관계가 있다. 즉 amide기의 성장률의 제공근은 α-CH₂의 수와 비례한다. 이러한 관찰로부터 분자내 성장(intramolecular propagation)이나 3차(tertiary) amine 구조의 촉매 효과(catalytic effect)같은 amide 형성의 기구를 유추할 수 있다[18, 19].



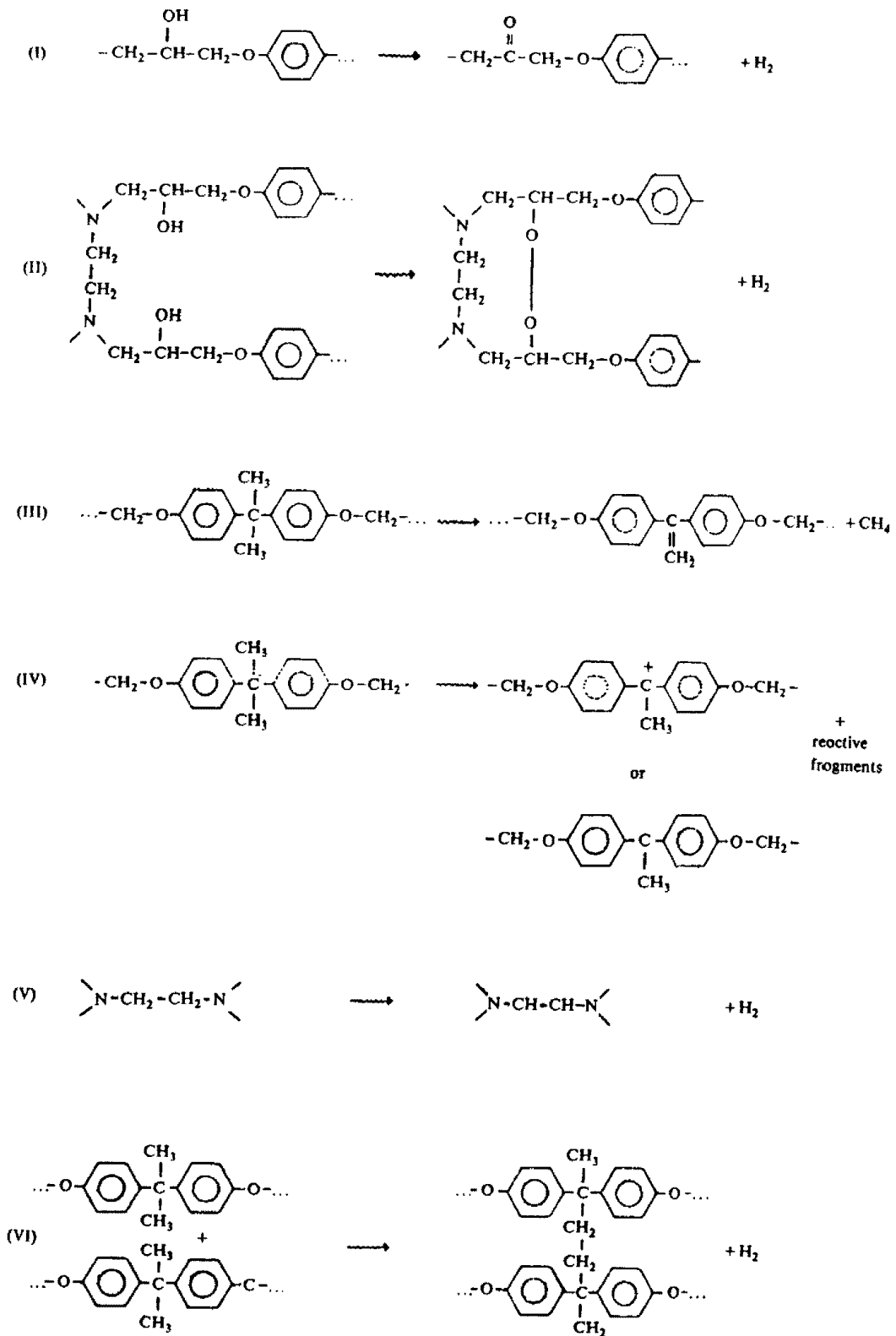
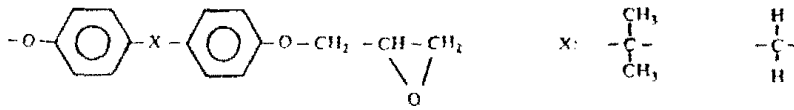


그림 1. DGEBA-EDA epoxy 의 radio-degradation 반응[14]

표 1. 여러 가지 에폭시와 경화제의 예[18, 19]

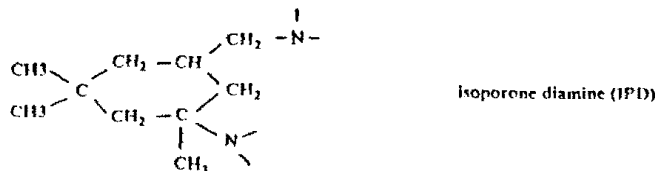
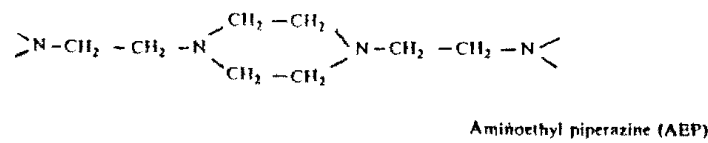
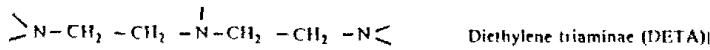
Resins



Hardeners (aromatic)



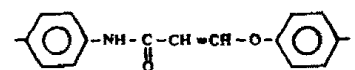
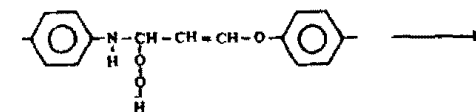
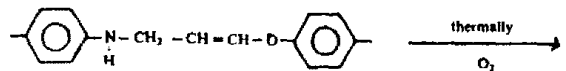
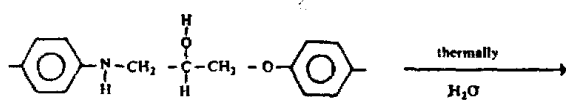
Hardeners (non-aromatic)



위와 비슷한 산화반응이 Keenan 등[20]에 의하면 P,P-diamino diphenyl methane (DDM)으로 경화시킨 열처리된 (thermally-treated) DGEBA 의 2차 amine 구조에서도 일어난다.

George 등[21]도 자외선에 의해서 1665 cm⁻¹ 적외선 흡광 봉우리가 증가하는 것을 관찰하였다. Bellen-ger와는 달리 George는 1665 cm⁻¹ peak가 methylene bridge의 extended oxidation에 의해 생성된 방향족 carbonyl기에 의한 peak라고 하였다. 또한 1735 cm⁻¹ peak는 경화된 novolac의 지방족(aliphatic) ether 결합 근처의 methylene기의 산화반응에 의해 생성되는 지방족 carbonyl기에 의한다고 하였다.

Conley[22]에 의하면 Polybenzyl의 methylene bridge가 열산화 반응(thermal oxidation)을 하면 방



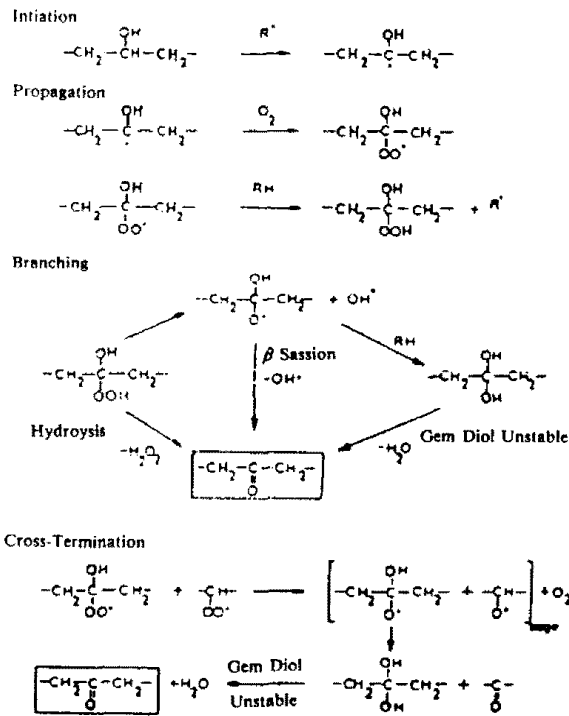


그림 2. Carbonyl 기의 형성과정 [19]

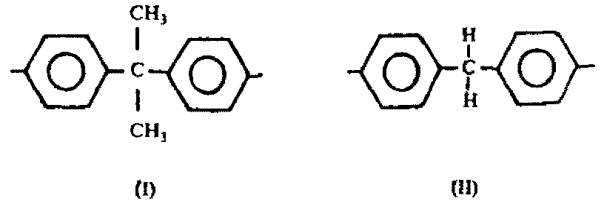
표 2. Carbonyl 과 amide 기의 초기 형성속도와 DGEBA epoxy 의 질소원자의 전자밀도 [18]

	Electron density	Growth Rates (cm ⁻¹ h ⁻¹)	
		Carbonyls	Amides
DGEBA-DDM	1.882	0.30	0.26
DGEBA-DDM	1.859	0.25	0.13
DGEBA-DDS	1.683	0.13	0.00

향측 carbonyl기가 형성될 수 있다. Bellenger 등[18]에 의하면 epoxy system은 phenyl ring 간의 다리(bridge)에 따라서 carbonyl이나 amide의 형성속도가 달라진다. 즉 amide나 carbonyl기의 초기 형성속도는 amine 경화제의 전자밀도(electron density)가 커지면 증가한다(표 2 참조). 이 때의 전자밀도는 양자역학에 기초를 둔 Eichler 등[23]의 이론식에 근거하여 계산된다.

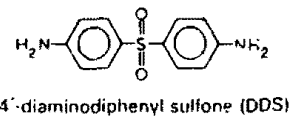
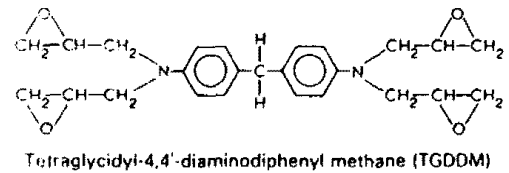
Bellenger 등[18]에 의하면 carbonyl이나 amide기의 성장속도가 인접 질소원자의 전자밀도에 의해 감소한다. 이는 표 1의 Z와 같은 bridge가 DGEBA의 ether 결합 옆의 methylene기나 2차 alcohol혹 α-methylene으로부터의 수소떼기반응(hydrogen abstraction)에 미치는 유발효과(inductive effect) 때문

이다. 만약 epoxy의 isopropylidene unit(I)를 methylene unit(II)로 대체하면 carbonyl과 amide기의 초기형성속도가 눈에 띄게 감소한다[18].

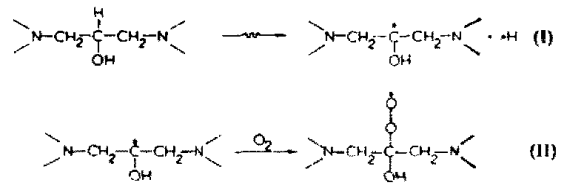


이 결과는 George 등[21]이 발표한 결과 즉 2개의 phenyl기가 methylene으로 연결되어 있는 novolac(DEN 438)의 산화속도가 DGEBA(Epon 828)의 그것보다 8배나 빠르다는 결과와 어긋난다.

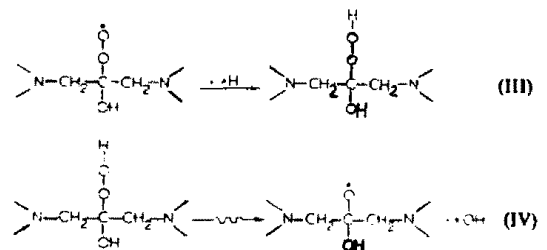
보다 최근에 Seo[27]와 Park[28] 등은 고에너지 방사선(high energy radiation)이 TGDDM/DDS epoxy system에 미치는 영향에 대해서 연구한 바 있다 [24-28].

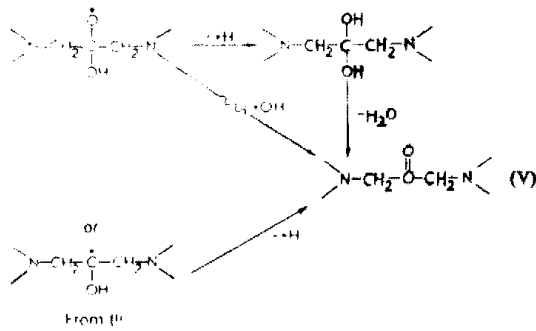


그들이 제시한 사슬절단(chain-scission)의 화학적 기구를 살펴보면 다음과 같다.

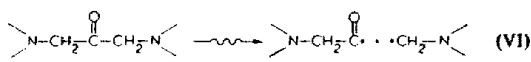


Peroxy radical은 다른 분자로 부터나 혹은 (I)반응으로부터 생긴 수소원자와 반응한다.

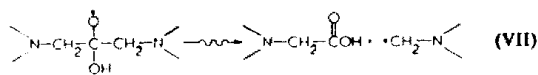




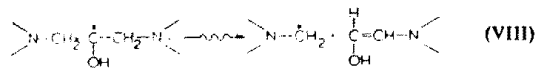
(V) 반응의 ketone 은 Norrish Type I 의 반응을 진행하여 사슬이 절단 된다.



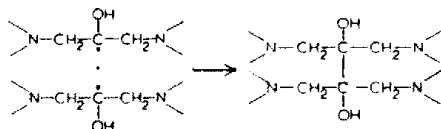
또한 (IV) 반응의 alkoxy radical로부터 사슬절단이 될 수도 있다.



또한 산소가 존재하지 않는 계(system)라면 (I) 반응의 alkyl radical도 절단된다.



물론 이 과정에 가교결합 반응도 일어날 수 있다.



상기한 반응에서 생긴 carbonyl기는 다음과 같은 실험결과와 직접적인 원인이 된다[27, 28].

(1) TGDDM/DDS epoxy의 적외선 스펙트럼을 보면 1000 Mrad의 방사선 조사량(radiation dose)에서 1720 cm^{-1} peak의 강도(intensity)가 100% 이상 증가하였다(그림 3 참조).

(2) epoxy 필름의 접촉각 측정(contact angle measurement)을 한 결과 표면 에너지(surface energy)가 상승하였는데 이는 주로 epoxy 필름표면의 극성기(polar group)가 방사선에 의해 증가한 결과로 판명되었다(그림 4 참조).

(3) X-ray photoelectron spectrometer(XPS)로 젠 epoxy 필름표면의 산소량이 방사선 조사 후 증가하였다(표 3 참조).

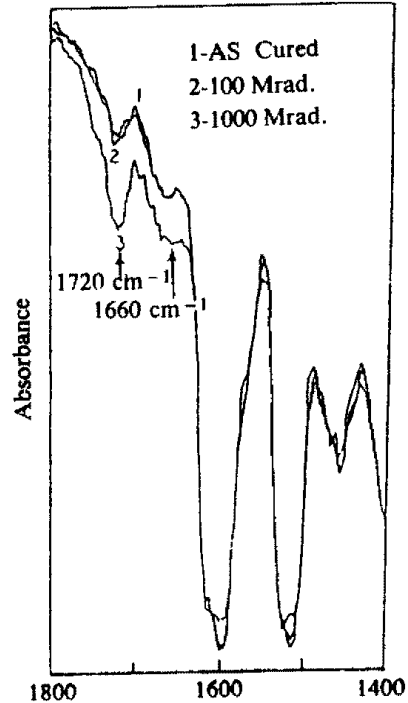


그림 3. 방사선에 의한 TGDDM/DDS epoxy의 1720 cm^{-1} IR peak 증가[28]

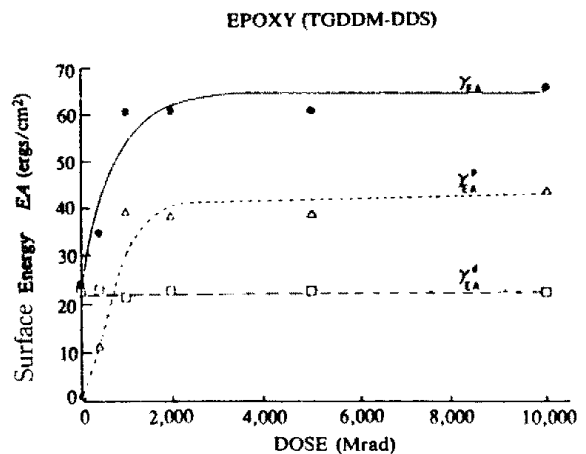


그림 4. 방사선 조사량에 의한 TGDDM/DDS epoxy의 표면 에너지 변화[28]

γ_{EA} = total surface energy
 γ_{EA}^p = polar component
 γ_{EA}^d = dispersion component

표 3. 탄소원 자에 대한 산소원 자의 상대 원자 농도 (relative atomic concentration) [28]

Sample	O/C %	Increase in oxygen compared to control
Epoxy		
As-cured	0.237	
10 000 Mrad	0.324	37%
Graphite fiber (T300)		
Control	0.191	
10 000 Mrad	0.494	159%
Composite (fracture surface)		
Control	0.237	
10 000 Mrad	0.358	51%

REFERENCES

1. Tobolsky, A.V., Properties and Structure of Polymers, New York, Wiley, 1960.
2. Bell, J.P., Irradiation of Polymers, Adv. Chem. Ser, NO. 66, p. 79, Washington, 1966.
3. Chapiro, A., Radiation Chemistry of Polymeric systems, Interscience Publidshers, New York, 1962.
4. Spinks, J.W.T. and Woods, R.J., An Introduction to Radiation Chemistry, John Wiley & Sons, New York, 1976.
5. Ranby, B. and Rabek, J.F., ESR Spectroscopy in Polymer Research, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1977.
6. Wilson, J., Radiation Chemistry of Monomers, Polymers and Plastics, Mercel-Dekker, Inc., New York, 1974.
7. Makhlis, F.A., Radiation Physics and Chemistry of Polymers, John Wiley & Sons, 1975.
8. Charlesby, A., Atomic Radiation and Polymers, Pergamon, Press, 1960.
9. Miller, J. *Polym. Sci.*, **14**, 503 (1954).
10. Danno, A., *J. Phys. Soc. Japan*, **13**, 722 (1958).
11. Billmeyer, F.W., Textbook of Polymer Sc., John Wiley & Sons, 1971.
12. Tobolsky, A.V., *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **15**, 380 (1944).
13. Jenkins, R.V., *Polymer Letters*, **2**, 1147 (1964).
14. Burnay, S.G., *Radiat. Phys. Chem.*, **16**, 389 (1980).
15. Hikita, K *et al.*, *Shikizai Kyokaishi*, **57**, 49 (1984).
16. Li, S.K.L *et al.*, *Macromolecules*, **17**, 14 (1984).
17. Tsuji, K *et al.*, *J. Polym. Sci., A1*, **9**, 3063 (1971).
18. Bellenger, V., *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2677 (1983).
19. Bellenger, V., *et al.*, *Polymer Photochemistry*, **1**, 69 (1981).
20. Keenan, M.A., *et al.*, *Appl. Polym. Sci.*, **11**, 1009 (1967).
21. George, G.A., *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 2241 (1977).
22. Conley, R.T., *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 1107 (1965).
23. Eichler, V.J., *et al.*, *Makromol. Chem.*, **19**, 31 (1971).
24. Fornes, R.E., *et al.*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 2061 (1981).
25. Wilson, T.W., *et al.*, *J. Polym. Sci., Polym. Physics*, **26**, 2029 (1988).
26. Wolfe, K.W., *et al.*, *J. Appl. Physics*, **54**, 5558 (1983).
27. Seo, K.S., *et al.*, *J. Polym. Sci., Polym. Physics*, **26**, 245 (1988).
28. Park, J.S., *et al.*, *Plastics & Rubber Processings & Applications*, **10**, 203 (1988).

저자약력

박 종 신

1979. 2. 28 서울대학교 섬유공학과 공학사
 1981. 2. 28 서울대학교 섬유공학과 공학석사
 1988. 5. 7 North Carolina State University
 Fiber & Polymer Science Ph.D
 1988. 6 현재 서울대학교 천연섬유학과 조교수