

## 전자선 가교된 유리섬유 강화 나일론 12의 열적 거동 및 내마모 특성

신범식 · 전준표 · 김현빈 · 강필현<sup>†</sup>

한국원자력연구원 방사선공업환경연구부

(2010년 7월 30일 접수, 2010년 10월 1일 수정, 2010년 10월 15일 채택)

### Thermal Behavior and Abrasion Properties of Glass Fiber Reinforced Nylon 12 Crosslinked by Electron Beam Irradiation

Bum-Sik Shin, Joon-Pyo Jeun, Hyun-Bin Kim, and Phil-Hyun Kang<sup>†</sup>

Radiation Research Division for Industry and Environment, Korea Atomic Energy Institute,

1266 Sinjeong-dong, Jeongeup-si, Jeollabuk-do 580-185, Korea

(Received July 30, 2010; Revised October 1, 2010; Accepted October 15, 2010)

**초록:** 나일론 12의 열적 거동 및 내마모 특성을 확인하기 위해서 100~600 kGy로 조사선량을 달리 하여 전자선 가교 반응을 진행하였다. 가교효과를 증대시키기 위해서 TAC, TAIC, TMPTMA의 가교제를 추가로 사용하였다. 나일론 12는 200 kGy 이상 전자선 가교가 진행되어야 높은 젤화율을 보이며, 조사선량이 증가할수록 결정성이 낮아져  $T_m$ 과 DSC 피크 면적이 서서히 감소되는 것을 확인하였고, 또한 열분해 온도가 상승하여 열적 안정성이 우수해짐을 확인하였다. 그리고 나일론 12의 내마모 특성도 향상되어 가교 전과 비교하였을 때 마모량, 마모계수가 감소하는 경향을 나타내었고, 마모 표면을 SEM 분석을 통해서 확인하였다. 나일론 12에 첨가된 가교제는 전자선 가교 시 우수한 가교 효과를 나타내며, 열적, 내마모 특성을 향상시키는 것으로 확인되었다.

**Abstract:** In this study, the effects of the electron beam irradiation on the thermal behavior and the abrasion properties of the glass fiber reinforced nylon 12 was investigated. The electron beam irradiation was carried out over a range of irradiation dose from 100 to 600 kGy with additive crosslinking agents such as triallyl cyanurate (TAC), triallyl isocyanurate (TAIC) and trimethylolpropane trimethacrylate (TMPTMA) for enhancing the crosslinking effects. The gel contents were increased dramatically above 200 kGy. It was verified that the degree of crosslinking depends on the radiation dose. The decreases of the melting temperature and the area of endothermic peak were observed as increasing the absorbed dose in the results of DSC analysis. The enhanced thermal stability was confirmed by the increases of decomposition temperature by electron beam irradiation. Furthermore, the negative deviations of the abrasion loss and the abrasion coefficients confirmed the improvement of the abrasion properties of irradiated nylon 12, as evidenced by SEM observation on the abrasion surfaces. The addition of the crosslinking agents to nylon 12 during effectively improved the thermal behavior and the abrasion properties of nylon 12 by the electron beam irradiation.

**Keywords:** Nylon 12, electron beam, thermal behavior, abrasion property.

## 서론

나일론(polyamide)은 대표적인 엔지니어링 플라스틱 소재로서 1940년 이후부터 높은 결정성과 기계적 강도, 열적 안정성, 우수한 내마모/내마찰 특성 등에 의해서 그 수요와 용도가 꾸준히 증가하고 있는 추세이다. 그래서 나일론의 열적, 기계적 성질을 향상시키기 위한 다양한 분야의 연구가 지속적으로 진행되어 왔다.<sup>1</sup> 그 중에서 나일론의 내마모성 향상을 위해서 왁스, 흑연을 함침시키는 연구가 있으며,<sup>2</sup> 이 외에도 고분자 가교에 의한 물성 향상 연구가 진행되고 있다.<sup>3,4</sup> 그 중에서

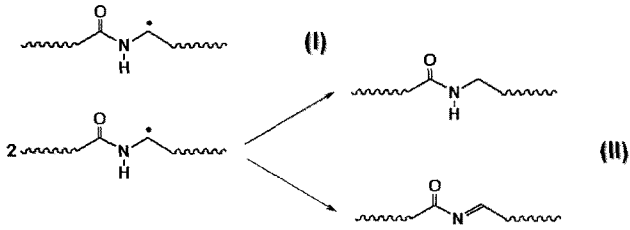
$\omega$ -aminododecanic acid의 축중합 방식으로 합성되는 나일론 12는 비중이 작고, 저온 특성 및 내마모성이 우수하고, 자외선의 영향이 적어 내후성이 강하며, 다른 나일론 수지(Nylon 6, 6/6)에 비하여  $-\text{CH}_2-$  사슬길이가 매우 길기 때문에 동일 질량에서 amide 관능기와  $\text{H}_2\text{O}$ 의 수소결합을 가지는 확률이 낮아 나일론 수지의 가장 큰 단점인 수분흡수에 의한 기계적 강도의 저하를 방지할 수 있기 때문에 자동차용 부품 재료, 항공기 재료, 내열성 특수 섬유 등에 다양하게 적용되고 있다.<sup>5</sup>

유리섬유는 복합재료 내에서 우수한 내열성 및 기계적 성질을 유도하는 불연속 섬유 보강재이다. 물성 및 경제적인 측면에서 매우 유리한 보강재로서 이미 많은 연구가 진행되어 사용되고 있는 실정이다.<sup>6</sup>

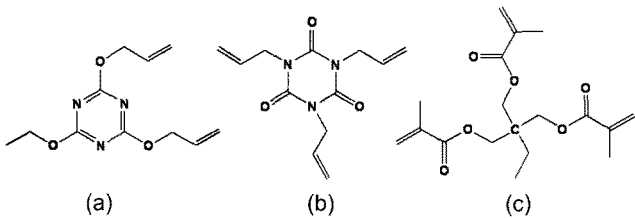
전자선은 다양한 고분자의 물성 향상을 위한 상업적으로 매우 효과

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: phkang@kaeri.re.kr



**Figure 1.** Two radical mechanisms of nylon (polyamide) to form crosslinks using electron beam: (I) main reaction at high energy radiation, (II) side reaction at low energy radiation.



**Figure 2.** Chemical structures of (a) TAC; (b) TAIC; (c) TMPPTMA.

적인 가공 방법으로 널리 알려져 있다.<sup>7</sup> 이 중에서 전자선에 의한 고분자 가교는 고분자 물질을 개질시키는 방법으로 전자선 가속기의 투자 설비의 가격이 매우 고가이나 공정시간이 짧고, 공간상 수분 침투가 적으며, 모든 반응이 상온에서 가능한 매우 친환경적인 공정으로 오래 전부터 연구되어 왔다.<sup>8</sup> 그리고 전자선 조사에 의해서 가교된 고분자는 기계적 특성, 내화확성, 내열성 등이 향상되기 때문에 현재 다양한 연구가 진행되고 있는 분야이다. 일반적으로 전자선은 고분자 사슬 내에 라디칼을 생성하고, 이러한 라디칼의 결합으로 인하여 망상구조를 가지게 된다고 알려져 있다. 이러한 전자선 가교 방식을 이용하여 나일론 수지를 가교시켜 내열 및 내마모 특성을 향상시키는 다양한 분야의 연구가 보고되고 있다.<sup>9,10</sup>

나일론의 전자선 가교는 2가지 메커니즘을 가지는 것으로 알려져 있다. 첫 번째로는 아마이드 관능기에 가장 인접한 탄소에서 Figure 1(I) 형태로 라디칼이 생성되는 반응이며, 두 번째로는 고분자의 불균등화 반응에 의해서 Figure 2(II) 형태로 사슬 절단 반응이 진행되는 반응으로 구분된다. 두 번째 메커니즘은 나일론 전자선 가교의 부분 반응으로써 감마선이나 200 kGy 이하의 낮은 선량에서 주로 일어나는 반응으로 일반적인 가교 반응인 첫 번째 메커니즘으로 진행되기 위해서 그 이상의 높은 에너지가 요구되는 것으로 알려져 있다.<sup>11,12</sup> 이 외에도 반응성이 높은 이중결합을 말단에 가지는 가교제를 첨가하여 낮은 에너지에서도 원활하게 가교 반응이 일어나도록 하는 다양한 연구가 진행되고 있다.<sup>13</sup>

따라서, 본 연구에서는 내열성 및 기계적 강도가 향상된 유리섬유 강화 나일론 12 수지를 전자선 가교를 이용하여 열적, 내마모 특성을 조사하여 그 변화를 알아보고, 가교 효과를 증대시키기 위하여 다양한 가교제를 첨가하여 그 효과를 확인해보고자 하였다.

## 실 험

**물질.** 유리섬유가 15% 강화된 나일론 12는 (주)만도에서 제공하였

다. 나일론 12는 흡습된 수분을 제거하기 위해서 60 °C 진공오븐에서 12시간 건조 후 사용하였다. 전자선 가교제로서 TAC(triallyl cyanurate, TCI Chem. Japan), TAIC(triallyl isocyanurate, TCI Chem. Japan), TMPPTMA(trimethylolpropane trimethacrylate, TCI Chem. Japan)를 정제과정을 거치지 않고 그대로 사용하였다. Figure 2에는 사용된 가교제의 화학구조를 도시하였다.

**전자선 가교.** 나일론 12는 Brabender mixer(USA)를 사용하여 250 °C에서 50 rpm의 속도로 가교제와 혼합하였다. 가교제는 각각 5 wt%를 첨가하였고, 혼합 시간은 10분으로 고정하였다. 가교제와 혼합된 나일론 12를 150×150×2 mm 크기의 분석용 시트를 제작하기 위해서 250 °C에서 5분간 압력 몰드판을 사용하였다. 제작된 나일론 12 시트를 전자선 가속기(EB-tech)를 사용하여 1.14 MeV, 7.46 mA으로 10 kGy/scan이 유지되도록 장비를 설정한 후 질소 분위기에서 전자선 가교 반응을 시행하였다. 이때 조사선량은 100 kGy를 시작으로 600 kGy까지 100 kGy씩 나누어 총 6차례 걸쳐서 연속적으로 조사하였다. 조사 후 생성되는 잔여 라디칼을 제거하기 위해서 120 °C 오븐에서 1시간 정도 열처리 과정을 거쳤다.

**분석.** 젤화율은 속슬렛(soxhlet) 추출기를 사용하여 m-cresol (108.14 g/mol, Aldrich Co. USA) 용매로 사용하여 반응을 진행하였다. 추출시간은 36시간 진행하였으며, 추출이 끝난 시료는 120 °C 진공 오븐에서 24시간 동안 건조한 후 건조 전 후의 무게를 기록하고 아래의 표준식에 대입하여 젤화율을 계산하였다.  $W$ 는 추출 후 건조가 완료된 시료의 무게이며,  $W_0$ 는 추출 전 무게 수치이다.

$$\text{젤화율}(\%) = W/W_0 \times 100$$

나일론 12의 용융거동은 DSC(DSC Q100, TA instrument, USA)를 사용하여 측정하였다. 10 °C/min 승온 속도로 40~250 °C 온도 범위에서 분석을 진행하였다. 열 분해온도는 TGA(SDT Q600, TA instrument, USA)를 사용하였다. 10 °C/min 승온 속도로 40~600 °C 온도 범위에서 분석을 진행하였다. 나일론 12의 내마모 특성은 ISO 5470, IEC 60068-2-70의 규격에 의거한 TABER 직선형 마모시험기(5750 Model, TABER ins., USA)를 사용하여 측정하였다. 시료는 30×30×2 mm 크기로 절단기를 이용하여 준비하였고, 마모료는 H-18로 사용하였다. 무게 하중은 9.8 N, 마모속도는 75 cycle/min을 유지하여 10000 cycle이 도달할 때까지 분석을 진행하였다. 내마모 분석 환경을 상온에서 공기 분위기에서 시행하였고, 상대습도는 50%를 유지하였다. 마모시험이 끝난 시료의 전 후 무게를 기록하고, 무게 차이를 이용하여 내마모 특성을 비교하였다.

## 결과 및 토론

**젤화율 분석.** 가교제의 종류와 전자선에 의한 경화시스템의 경화 거동을 확인하기 위해서 속슬렛 추출기를 이용하여 젤화율을 측정하였다. Figure 3은 조사선량에 따른 각각의 경화시스템의 젤화율을 측정된 그래프이다. Figure 3의 그래프를 보면 가교제가 첨가되지 않은 나일론 12의 경우에는 200 kGy 이하에서는 낮은 젤화율을 보이나 200 kGy 이상의 선량에서는 약 80% 이상의 높은 젤화율을 보임을 확인할 수 있었다. 이는 이전 연구에서 확인된 결과로 200 kGy 이하의 선량에

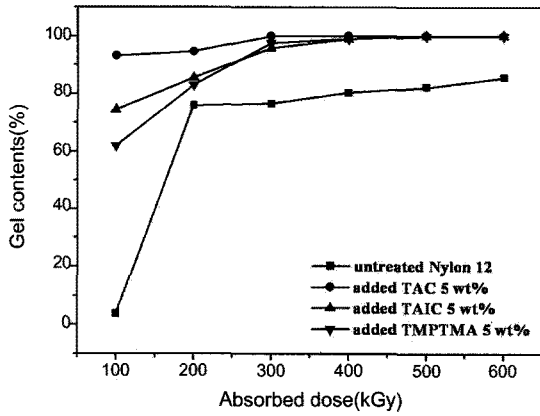


Figure 3. The effect of crosslinking agents on gel formation depending on the radiation dose.

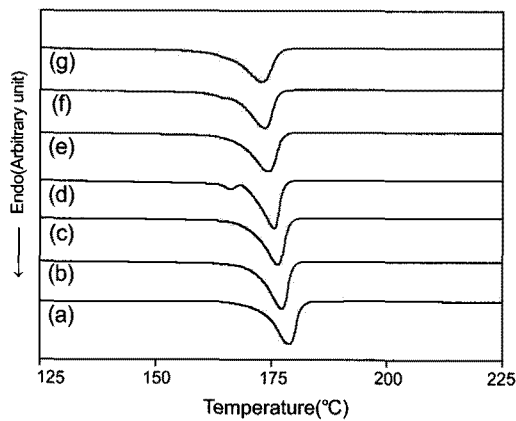


Figure 4. Melting behavior of nylon 12 depending on the radiation dose: (a) untreated nylon 12; (b) 100 kGy; (c) 200 kGy; (d) 300 kGy; (e) 400 kGy; (f) 500 kGy; (g) 600 kGy.

서는 아미이드 관능기의 불균등화 반응으로 인하여 사슬 절단 반응이 우세하게 진행된다고 Zimmerman에 의해서 보고되었다.<sup>10,11</sup> 하지만 가교제를 첨가한 나일론 12는 TAC, TAIC, TMPTMA의 가교제의 종류에 관계없이 비슷한 경향성을 나타냈으며, 가교제가 첨가되지 않은 나일론 12와는 달리 200 kGy 이하의 낮은 선량에서도 높은 젤화율을 유지하고 있음을 확인할 수 있었다.<sup>14,15</sup> 이는 가교제 말단의 이중 결합에서 생성되는 라디칼에 의해서 나일론 12의 가교 반응이 절단반응보다 더 우세하게 진행되는 것으로 판단된다.

용융 거동. Figure 4는 나일론 12의 전자선 조사선량에 따른 DSC 용융 거동을 나타내었다. 전자선 가교되지 않은 나일론 12의 DSC 흡열 피크는 178.9 °C에서 나타나며 조사선량이 증가할수록 흡열 피크가 왼쪽으로 이동하면서 그 면적이 점차 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 이는 나일론의 전자선 가교로 인해서 고분자의 결정성 부분이 감소하여 생기는 현상으로 판단된다.

그래서 Table 1에서 나타났듯이 용융온도( $T_m$ )의 수치도 조사선량이 증가할수록 서서히 감소하는 경향성을 확인할 수 있었다. Figures 5와 6은 가교제 첨가에 의한 전자선 가교의 용융 거동을 비교한 것이다. 젤화율 자료에서 보듯이 가교제로 인해서 가교효율이 증대되어 더 높은 젤화율을 나타냈으며, 그로 인하여 고분자의 결정 부분이 크게 줄어

Table 1. Thermal Properties of Nylon 12 Using Electron Beam Crosslinking

Dose (kGy)	$T_m$ (°C)	$T_d$ (°C)	Residue (%)	Crosslinking agent
0	178.9	472.6	14.1	
100	177.6	-	-	
200	176.9	-	-	
300	175.8	473.4	16.8	-
400	174.5	-	-	
500	173.7	-	-	
600	173.0	-	-	
300	166.9	478.3	15.6	TAC
300	167.8	479.7	15.6	TAIC
300	173.2	478.7	15.6	TMPTMA

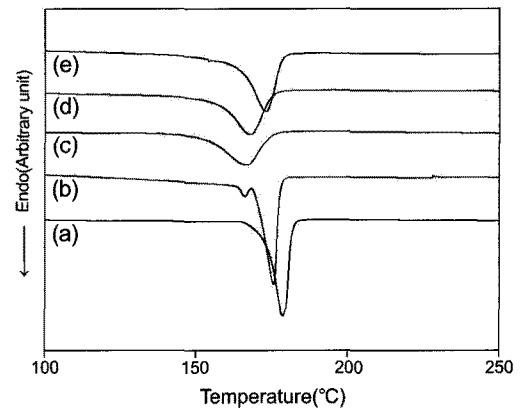


Figure 5. Melting behavior of irradiated nylon 12 at 300 kGy depending on the various crosslinking systems: (a) unirradiated nylon 12; (b) untreated nylon 12; (c) added TAC 5 wt%; (d) added TAIC 5 wt%; (e) added TMPTMA 5 wt%.

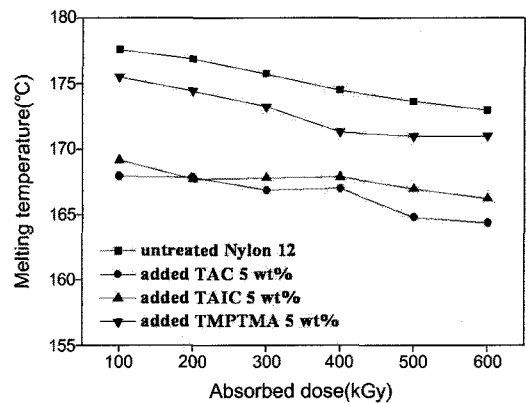
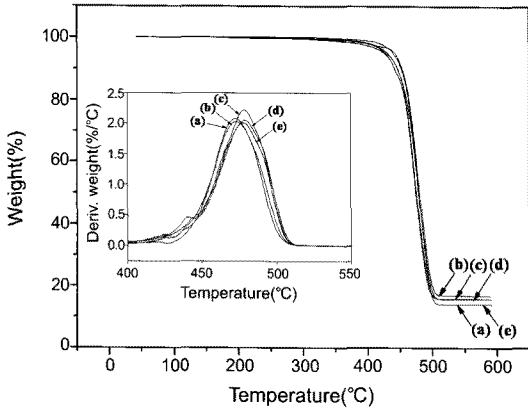


Figure 6. Effect of crosslinking agents on melting temperature depending on the radiation dose.

드는 것으로 예상할 수 있다. 또한, 가교제를 넣은 나일론 12의 경우 흡열 피크가 왼쪽으로 이동하며, 그 면적 또한 매우 감소하는 경향을 나타내었다. Figure 2에서 가교제의 구조에 따른 차이를 보았을 경우 일반적으로 알릴 관능기가 말단인 TAC, TAIC가 아크릴 관능기가 말단인 TMPTMA에 비해서 공명 현상에 의해서 라디칼 안정성이 우수하고 반응성이 높아 더 높은 가교 효과를 나타내는 것으로 판단

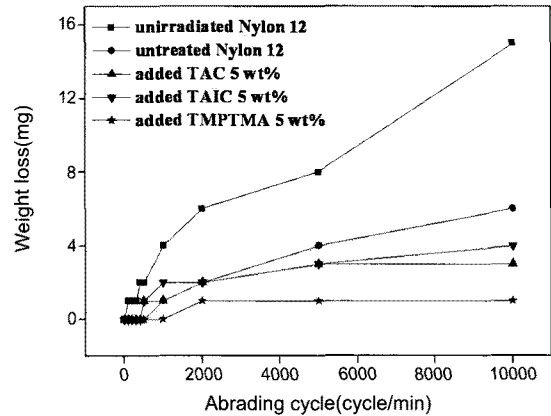


**Figure 7.** Thermal stability of irradiated nylon 12 at 300 kGy depending on the various crosslinking systems: (a) unirradiated nylon 12; (b) untreated nylon 12; (c) add TAC 5 wt%; (d) added TAIC 5 wt%; (e) added TMPTMA 5 wt%.

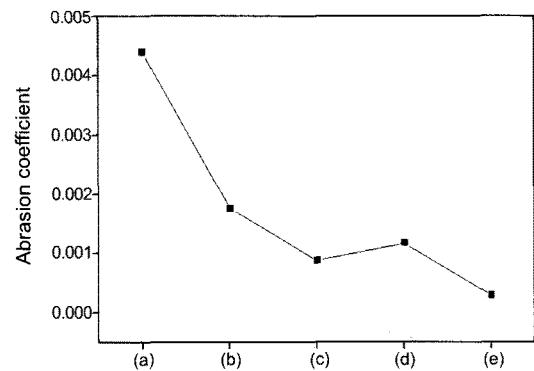
되었다. 이는 Figure 6의 용융온도의 변화에서도 나타나듯이 가교제 발달의 라디칼 반응성에 차이에 따른 가교효과가 TAC, TAIC가 더 우수한 것으로 판단된다.

**열 안정성.** 전자선 가교는 고분자 사슬의 화학적 결합을 유도하여 나일론 6의 열적인 변형을 줄여 열 안정성을 높여주는 것으로 알려져 있다.<sup>16</sup> 본 실험에서는 전자선 가교에 의한 나일론 12의 열 안정성을 TGA 분석을 통해서 확인하였다. 적분 열분해 온도의 면적비로 얻어지는 정량적인 열 안정성 수치를 비교하지는 않았으나 열분해 온도( $T_d$ )를 중심으로 다양한 가교 조건에 따라서 분해가 일어나는 온도 시점을 판단하여 나일론 12의 열적 안정성을 판단하고자 하였다. Figure 7의 그래프와 Table 1에서 확인해보면 전자선 가교된 나일론 12의 열분해 온도가 0.8 °C 정도 소폭으로 상승함을 확인할 수 있었고, 가교제 첨가를 통해서 가교효과를 높인 경우에는 5.7~7.1 °C 만큼 열분해 온도가 크게 높아짐을 확인할 수 있었다. 이는 전자선 조사와 가교제 첨가로 인해서 나일론 12가 더 치밀한 망상구조를 가지게 되어 고분자 사슬의 열에 의한 유동성을 저하시키므로 더 높은 열 안정성을 가지는 것으로 판단된다.

**내마모 특성.** 마모 거동은 상대적으로 움직이는 두 재료의 내부 성질, 표면 특성, 접촉 형태와 실험 환경 등의 여러 가지 요인에 의해서 발생하는 복합적인 현상이다. 마모계수는 재료 자체의 물성이 아닌 사용 환경과 마모 표면의 물리적 특성이 매우 높은 영향을 끼치는 것으로 알려져 있다. 그리고 마모 시험간 마찰 면의 온도 상승이 고분자의 화학적인 변화를 초래할 경우 마모율이 변하게 되므로 열적으로 안정된 물질을 사용해야 정확한 수치를 얻을 수 있을 것으로 예상된다.<sup>17-19</sup> 본 연구에서는 전자선 가교를 통한 고분자 재료의 마모 특성의 변화를 알아보고자 하였다. 고분자는 일반적으로 무정형 고분자와 결정성 고분자가 혼재되어 있는 형태를 이루고 있다. 하지만 고분자의 가교는 무정형 고분자에서만 일어나기 때문에 고분자의 결정성이 작아지며, 결정입자의 크기 또한 줄어드는 것으로 알려져 있다. Rice의 연구 결과에 의하면 결정 입자의 크기가 커짐에 따라 탄성 및 열적 팽창에 의한 mismatch가 커져서 마모량이 커지는 것으로 보고되고 있다.<sup>19</sup> Figures 8과 9는 전자선 가교에 의한 마모량의 변화와 10000 cycle 마모계수를 나타내는 것으로, 마모계수는 독일규격인 DIN 50321에



**Figure 8.** Abrading resistance of irradiated nylon 12 at 300 kGy depending on the various crosslinking systems.

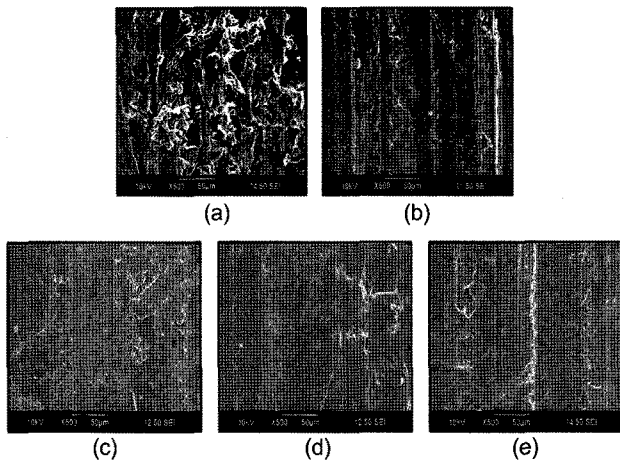


**Figure 9.** Abrasion coefficient of irradiated nylon 12 at 300 kGy depending on the various crosslinking systems: (a) unirradiated nylon 12; (b) untreated nylon 12; (c) added TAC 5 wt%; (d) added TAIC 5 wt%; (e) added TMPTMA 5 wt%.

다른 아래의 표준식에 대입하여 계산하였다.  $K$ 는 마모계수,  $V$ 는 마모된 부피,  $F$ 는 마모하중,  $S$ 는 마모거리이다.

$$K(\text{mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}) = V/(F \times S)$$

마모계수와 마모량은 전자선에 의해 가교 전·후를 비교하였을 경우 가교된 나일론 12의 마모계수와 마모량이 현저하게 감소되는 것을 확인할 수 있었다. Figure 8의 가교 전 나일론 12는 10000 cycle 기준으로 약 15 mg의 마모손실이 확인되었고, 전자선 가교된 나일론 12는 약 1~5 mg의 마모손실이 일어나는 것이 확인되었다. Figure 9의 마모계수는 전자선 조사 전의 나일론 12에 비하여 전자선 가교된 나일론 12의 마모계수가 현저하게 감소됨을 확인할 수 있었다. 전자선 가교에 의한 결정입자의 크기를 직접 확인할 수 없었으나 가교에 의해서 나일론 12의 내마모 특성이 향상되는 것을 확인할 수 있었다. Figure 10은 마모 표면의 SEM 사진을 나타낸 것으로, 가교 전 나일론 12의 표면은 마모에 의한 표면 박리가 크게 일어나는 것으로 확인할 수 있었다. 그에 비해 전자선 가교된 나일론 12는 표면 박리마모 현상이 매우 작게 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 가교제를 첨가하지 않은 나일론 12보다 가교제를 첨가한 나일론 12의 전체적인 내마모 특성(마



**Figure 10.** SEM images of irradiated nylon 12 at 300 kGy depending on the various crosslinking systems: (a) unirradiated nylon 12; (b) untreated nylon 12; (c) added TAC 5 wt%; (d) added TAIC 5 wt%; (e) added TMPTMA 5 wt%.

모양, 마모 계수, 마모 표면이 향상되는 것을 확인하였다. 이는 전자선에 의해서 나일론 12의  $-CH_2-$  라디칼 생성에 필요한 에너지보다<sup>11</sup> 가교제 사슬 말단 이중결합의 라디칼 생성에 필요한 에너지가 낮아서 가교 반응이 빠르게 진행되어 더 높은 가교효과를 나타내는 것으로 판단된다.

## 결 론

본 연구에서는 나일론 12 수지의 전자선 가교와 가교제 첨가를 통해서 다양한 조건에 따른 젤화율, 열적 특성, 내마모 특성에 대한 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- 1) 200 kGy 이하의 조사선량에서는 낮은 에너지로 인하여 가교 효과가 미흡하고, 그 이상의 조사선량에서는 가교 효과가 매우 높은 것으로 확인되었다.
- 2) 나일론 12는 조사선량이 증가할수록 결정성이 서서히 감소하며, 알릴 관능기를 가지는 TAC, TAIC 가교제가 아크릴 관능기를 가지는 TMPTMA보다 더 높은 가교효과를 나타내는 것으로 확인되었다.
- 3) 나일론 12는 전자선 가교에 의해서 고분자 사슬이 화학적인 결합을 하여 열적 변형이 줄어들어 열분해 온도가 상승하여 열 안정성을 가지는 것으로 TGA 분석을 통해서 확인하였다.
- 4) 전자선 가교에 의해서 치밀한 망상구조를 가지게 된 나일론 12는 고분자의 결정성이 감소되며 결정입자의 감소로 인해서 우수한 내마모 특성을 가지는 것으로 확인되었다.

5) 가교제 첨가로 인해서 가교효과가 증대된 나일론 12는 열적 거동과 내마모 특성이 첨가되지 않는 나일론 12에 비해서 우수한 특성을 가짐을 확인하였다.

**감사의 글:** 본 연구는 원자력 기술개발 사업의 고유강점기술 육성 분야의 방사선 융합 유기신재료 기술개발 사업의 과제 연구비 지원을 통하여 수행되었기에 이에 감사 드립니다.

## 참 고 문 헌

1. D. W. Chung and S. C. Kang, *Polymer(Korea)*, **29**, 14 (2005).
2. S. C. Kang and D. W. Chung, *Trans. Korean. Soc. Mech. Eng. A*, **10**, 142 (2002).
3. C. Pinto and L. G. Andrade e Silva, *Radit. Phys. Chem.*, **76**, 1708 (2007).
4. W. P. Ferro and L. G. Andrade e Silva, *Radit. Phys. Chem.*, **71**, 269 (2004).
5. N. L. A. McFerran, C. G. Armstrong, and T. McNally, *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 1043 (2008).
6. D. G. Fresko, *Polym. Eng. Sci.*, **17**, 242 (1977).
7. T. Glauser, M. Johansson, and A. Hult, *Polymer*, **40**, 5297 (2000).
8. J. V. Crivello, T. C. Walton, and R. Malik, *Chem. Mater.*, **9**, 1273 (1997).
9. C. Birkinshaw, M. Buggy, and S. Daly, *Mater. Chem. Phys.*, **17**, 239 (1987).
10. N. K. Pramanik, R. S. Haldar, Y. K. Bhardwaj, S. Sabharwal, U. K. Niyogi, and R. K. Khandal, *Radit. Phys. Chem.*, **78**, 199 (2009).
11. R. Sengupta, V. K. Tikku, A. K. Somani, T. K. Chaki, and A. K. Bhowmick, *Radit. Phys. Chem.*, **72**, 625 (2005).
12. C. T. Graves and M. G. Ormerod, *Polymer*, **4**, 81 (1963).
13. W. Feng, F. M. Hu, L. H. Yuan, Y. Zhou, and Y. Y. Zhou, *Radit. Phys. Chem.*, **63**, 493 (2002).
14. J. Zimmerman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2**, 181 (1959).
15. J. Zimmerman, *J. Polym. Sci.*, **46**, 151 (1960).
16. R. Sophiem, *Nucl. Instrum. Meth. B*, **236**, 68 (2005).
17. Y. H. Kim and K. H. Lee, *Korean J. Mater. Res.*, **9**, 392 (1999).
18. T. W. Lee, J. U. Choi, and K. M. Kang, *Korean J. Mater. Res.*, **15**, 824 (2005).
19. S. J. Park, S. H. Im, J. R. Lee, and J. M. Rhee, *Polymer (Korea)*, **30**, 385 (2006).