

# Silane Coupling劑 複合化고무 (I)

柳 徐 善  
閔 丙 權\*\*  
\* 權

## 1. 概 要

Silane 化合物은 最初 室溫架橋型 silicone rubber의 三次元化 反應에 있어서 架橋劑 및 silanol 基를 갖는 無機物과 polymer와의 結合劑로서 開發되어졌다.<sup>1)</sup>

또한 많은 種類의 polymer에 補強充填劑로 使用되는 silanol基를 갖는 無機粉體와 polymer의 化學反應은 界面에서의 接着이 polymer에 대한 無機粉體의 補強效果를 結定하는 重要한 手段이며 이들 物質間의 結合劑로서 silane coupling劑가 一般化 되어 있다.

Silane coupling劑는  $X_3SiY$ 의 一般式을 갖으며 여기서 X는 alkoxy(methoxy, ethoxy) 또는 halogen (Cl)이며 이들은 물 存在下에서 silanol基로 變化하고 silica 또는 silica系 無機粉體 表面의 水酸基와 縮合에 依한 共有結合을 한다. Y는 有機 matrix와의 親和性을 고려해서 선택되는 作用基로서 amino, mercapto, epoxy, vinyl 및 methacryl基 등을 갖는다.<sup>2)</sup>

따라서 silane coupling劑는 2 種類 이상의 作用基를 갖으므로 해서 複合材料에 있어서 서로 反應性이 없는 材料間, 특히 有機物과 無機物間에 化學反應에 依한 다리역할을 하게 되고, 異種材料

間의 複合化에 따른 物理的 性質을 向上시킬 수 있으며 또한 使用樹脂의 量을 輕減시킬 수도 있다.<sup>3)</sup> 그리고 無機物의 有機樹脂에의 相容性을 增加시킬 뿐만 아니라 silane 處理된 無機物을 含有한 成形物의 高濕度下에 있어서의 物理強度 低下를 막을 수 있고, 有機樹脂의 無機物基材에 대한 接着性 向上도 기대할 수 있다.<sup>4)</sup>

그림1에는 silane coupling劑에 의한 異種素材間의 化學結合을 例로서 나타내었다.<sup>5)</sup>

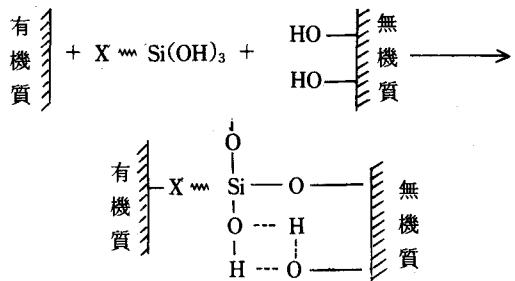
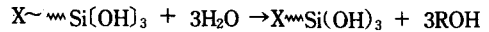


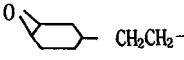
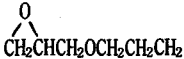
Fig. 1. Schematic chemical bonding between different two materials by silane coupling agent.

따라서 silane coupling劑는 異種素材 界面에서 일어나는 現象을 조절할 수 있어야 함으로 流動할 것, 各 素材와 親和性을 갖을 것, 極性基를 갖을 것을 3대 機能으로 하는 反應性 液體 低分子體로서 아직까지는 주로 纖維나 plastic에

\* (財)韓國신발研究所 所長

\*\* (財)韓國신발研究所 研究實長

Table 1. Typical commercial silane coupling agents

Silane identification			Name	Organofunctional group on silicon	End - use polymers
UCC	S.E.	D.C.			
-	-	z-6032	Vinylbenzyl cationic silane	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-$	Polyesters, DAP, alkyds, polyethylene, cross-linked polyethylene, thermoset polybutadiens, polypropylene, EPDM, EPM
A-172	KBC 1003	z-6082	Vinyl-tris(2-methoxyethoxy) silane	$\text{CH}_2=\text{CH}-$	Phenolic, epoxy, melamine, polyamide, polyimide, polycarbonate, polybenzimidazole, urethane, EPDM, polychloroprene, nitrile
A-174	KBM 503	z-6030	$\gamma$ -Methacryloxypropyltrimethoxy	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	
A-1100	KBE 903	z-6011	$\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilane	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	Epoxy, phenolic, polyvinylchloride, cycloaliphatic epoxy, urethane, epichlorohydrin
A-1120	KBM 602	z-6020	N- $\beta$ -(Aminoethyl)- $\gamma$ -aminopropyl trimethoxysilane	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2-$	
A-186	KBC 303		$\beta$ -(3,4-Epoxy cyclohexyl) ethyltri methoxysilane	 $\text{CH}_2\text{CH}_2-$	EPDM, SBR, NR, polychloroprene, polysulfides, polyvinylchloride, epichlorohydrin
A-187	KBE 402	z-6040	$\gamma$ -Glycidoxypropyltrimethoxysilane	 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	
A-189	KBM 803	z-6062	$\gamma$ -Mercaptopropyltrimethoxysilane	$\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	
A-143	KBN 703	z-6076	$\gamma$ -Chloropropyltrimethoxysilane	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	

blend하는 방법<sup>8-11)</sup>과 表面處理에 의한 纖維나 plastic의 補強性能 向上을 목적으로 使用되어 왔으며,<sup>11,12)</sup> 고무에 대해서는 部分的인 研究報告가 있을 뿐이다.<sup>13-15)</sup>

本報에서는 silane coupling劑의 고무에의 도입 반응에 대해서 주로 기술하고자 한다.

表1에는 시판 silane coupling劑의 organo functional group과 適用 polymer에 대해서 나타내었다.

## 2. Silane coupling劑 處理 無機物에 의한 고무의 補強

Silane coupling劑는 絶善한 바와 같이 當初 纖維나 plastic 등에 利用된 無機充填劑의 表面處理劑로서 使用되었다.<sup>16,17)</sup>

그러나 고무用 充填劑 分野에서도 1970年代 石油波動 以後\* 石油를 原料로 하고 많은 energy를 소비해서 生産되어지는 carbon black 대신에 地表에 無限하게 매장되어 있는 無機系 充填劑가 注目받게 되었으며 特히 代表的인 無機系 補強性 充填劑로 silica, calcium carbonate, glass fiber를 들 수 있다. 그러나 이들 充填劑는 carbon black에 비해서 補強性이 현저히 떨어지기 때문에 그대로 使用되었을 경우 충분한 力學的 性質을 기대할 수 없게 되고 그로인해 고무用 充填劑 分野에 있어서도 表面處理의 개념이 도입되었다 할 수 있다.

그러나 고무에 無機系 充填劑를 複合化시킨 複合材料를 만들 경우 素材의 性質, 狀態 및 形態에 의해서 또는 複合化 process에 의해서도 各種의 複

台構造가 形成되어지며<sup>18)</sup> 이 複合構造는 單純한 加工性에만 影響을 주는 것이 아니고 複合材料가 갖는 特異한 機能의 根源이 된다.

따라서 複合化 構造는 대단히 重要한 意味를 갖으며 2 成分系의 경우 다음과 같이 5가지로 分類할 수 있다.

1. 網 構造
2. 層 構造
3. 纖維 構造
4. 分散 構造
5. 모자이크 構造

이들 構造中 고무系 複合材料가 주로 갖는 構造는 分散 構造와 層 構造라 할 수 있으며 代表的인 고무 製品中의 하나인 tire의 예를 들면 tread 部分은 carbon black으로 補強되어진 分散 構造의 複合材料라 할 수 있고 carcass 部分은 nylon, polyester 또는 steel 등에 의해 補強되어진 層 構造로 볼 수 있다.

그러나 고무상의 複合材料에 있어서는 分散 構造가 더욱 一般的이며 粉體와 細片狀의 纖維를 混合했을 때 생기는 物理變化를 充填劑 效果라 말하고 특히 力學的 性質의 變化에 中心이 두어졌을 때 充填劑 補強效果라 말할 수 있다. 充填劑 補強理論에는 많은 研究가 이루어졌지만<sup>19)</sup> 補強 效果를 大別하면 容積效果, 表面效果 및 空隙效果의 3部分으로 나눌 수 있고 이중 容積效果는 物理量이 充填劑의 容積分率에 支配되는 效果이고 表面效果는 充填劑 表面의 幾何學的 狀態에 影響을 주는 效果이다. 이들 效果는 彈性率 등을 높이는 效果이지만 充填劑 配合고무에서는 伸張 등에 의해 變형이 주어지는 경우에는 一種의 不均質 領域으로서 空隙이 생기기도 하여 그때는 彈性率 등을 低下시키는 效果도 나타내기 때문에 空隙效果를 생각하지 않으면 안된다.

한편 無機系 充填劑 中에서 어떤 종류의 充填劑를 고무에 配合하더라도 이들 모두 carbon black 配合고무에 比하여 動的性質이 떨어지고, 耐摩耗性이 떨어지는 등 全般的으로 補強性이 열세이다.<sup>19)</sup>

이런 觀點에서 充填劑 表面과 補強性은 直關되어 있다고 할 수 있으며 고무分子와 充填劑 表面과의 化學結合의 形成이 架橋고무의 諸物性을 현저히 向上시키게 된다. carbon black의 경우는<sup>20)</sup> 各種 分析機器를 利用하여 表面層에서의 作用基를 分

析하면 aldehyde, carbonyl, carboxy, hydroxy, hydroquinone, ester, lactone 및 unsaturated bond 등이 확인되고 있으나 아직까지 어떠한 作用基에 의한 化學結合의 形成理論이나 物理結合의 生成에 대해서는 명확한 근거가 없는 實情이다. Silica의 경우는<sup>21)</sup> silanol, siloxane基와 같은 作用基가 확인되지만 기타의 無機系 充填劑에서는 고무分子와 化學結合에 관여할 수 있는 作用基는 확인되지 않으며 거의 化學的으로 不活性의 表面을 갖는다고 알려져 있다. 따라서 無機系 充填劑 中에서는 silica가 가장 補強性이 우수하다고 할 수 있다.

表2에는 silica 表面의 silanol기를 trimethylsiloxane으로 處理하여 表面을 methyl基로 被履한 경우 제반 物理特性을 나타내었다.

Table. 2. The effect of surface treated silica on the physical properties of SBR.<sup>22)</sup>

	Blank	表面處理	
		25% 反應	50% 反應
Mooney 粘度 MS-4	55	34	23
引張強度(kg/cm <sup>2</sup> )	246	268	225
300% Modulus(kg/cm <sup>2</sup> )	63	44	40
伸張率(%)	580	600	580
硬度(Shore A <sub>2</sub> )	70	65	60
引裂強度(kg/cm <sup>2</sup> )	44	41	34
Bound Rubber(%)	25.5	21.7	0

Curing condition: 145°C × 60min

表2에서 알 수 있는 것과 같이 表面을 methyl基로 被履하면 引張強度는 적정 表面處理 濃度까지 增加하나 引裂強度는 減少하며 또한 bound rubber의 量이 減少하는데 이 경우 表面處理에 의해서 silica 粒子和 고무 matrix에 대한 相容性이 改善되고 分散性도 向上되지만 silica 表面 silanol基와 고무 분자와의 相互作用은 저하하는 相反된 效果가 나타나기 때문이라 할 수 있다.<sup>22)</sup> 한편 表面處理劑로서 silane coupling劑를 利用하여 充填劑와 matrix간의 化學結合을 形成시키면 補強性을 보다 더 증가시키는 것이 가능하며 相反된 物性效果 또한

나타나지 않게 된다.<sup>23)</sup>

그러나 coupling劑에 의한 表面處理 効果도 polymer가 갖는 作用基에 따라 選定되어야 하며 一般的으로 고무에 대한 充填劑의 補強効率 最大化를 위해서는 sulfur 架橋體의 경우 mercapto, amino 基를 갖는 silane coupling劑가 有效하고 過酸化物 架橋體의 경우는 vinyl, mercapto基를 갖는 coupling劑가 有效하다.<sup>24)</sup>

表3에는 無機系充填劑로서 clay를 配合한 EPDM에 各各 다른 種類의 作用基를 갖는 silane coupling劑를 配合했을 때 物性變化를 나타내었다.

表4에는 各各 다른 種類의 silane coupling劑에 의해 silica를 表面處理해서 SBR에 配合했을 때의 物性變化를 나타내었다.

表3, 4에서 알수 있는 바와 같이 各 反應 system에 適合한 coupling劑를 選擇하는 것이 重要하며 어떤 경우에도 control sample에 비해서 뛰어난 物性值가 얻어진다. 또한 耐摩耗性이 向上되고 發熱의

Table. 3. The effect of silane coupling agent on sulfur crosslinked EPDM<sup>25)</sup>

	Control	Vinyl-silane	Amino-silane	Mercapto-silane
硬度(Shore A)	64	66	69	67
伸張率(%)	480	460	300	360
引張強度(PSI)	440	620	1,150	963
300%引張應力(PSI)	325	530	1,150	914
Tension set(%)	20	16	5	10

Cure condition 320°F × 300min

Table. 4. The effect of Silica surface treated by silane coupling agents on the physical properties of SBR<sup>21)</sup>

	Control	Methyl-silane	Amino-silane	Vinyl-silane	Methacryl-silane	Glycid-silane
Mooney 粘度 (ML-4 : 100°C)	168	80	139	166	107	86
300%引張應力(MPa)	4.9	3.7	4.8	5.2	5.2	5.2
引張強度(MPa)	18.8	19.2	19.2	21.2	19.7	18.9
伸張率(%)	620	620	600	630	580	580
硬度(Shore A)	73	68	70	75	69	72
發熱上昇溫度(°C)	49	42	38	38	34	33

Cure condition 149°C × 45min

減少, tension set%가 低下한다. 그러나 이들의系에서 有機作用基가 고무 matrix와 化學結合을 한 것인가 또는 alkoxy-silyl基가 silica 表面과 反應한 것인가 하는 의문의 여지가 남아 있으나, 몇 가지 複合系에 대해서는 이미 확인 되어졌으며<sup>5,25)</sup> 여기서 나타나는 전반적인 物性의 向上으로부터도 充填劑와 고무 사이의 化學反應의 可能性을

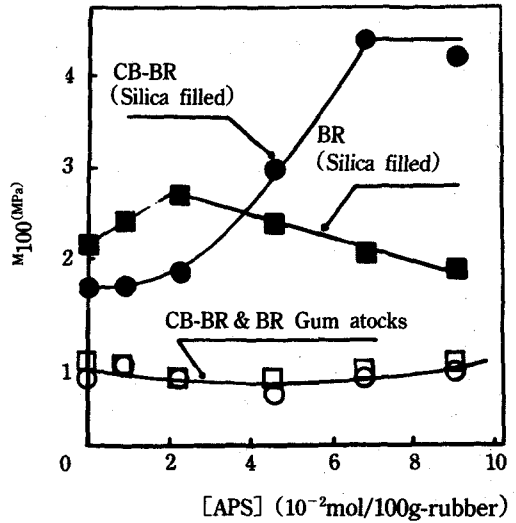


Fig. 2. Effect of [APS] on  $M_{100}$   
APS was compounded on a roll mill.

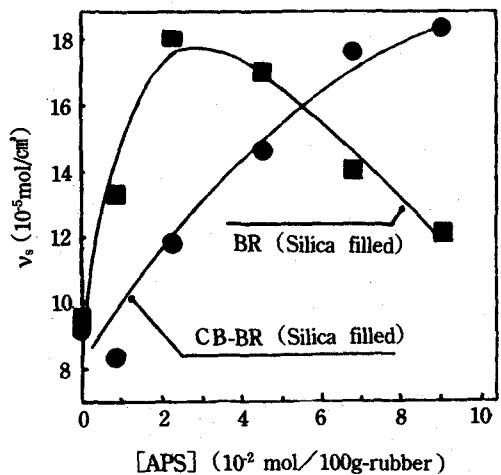


Fig. 3. Effect of [APS] on  $v_s$   
APS was compounded on a roll mill.

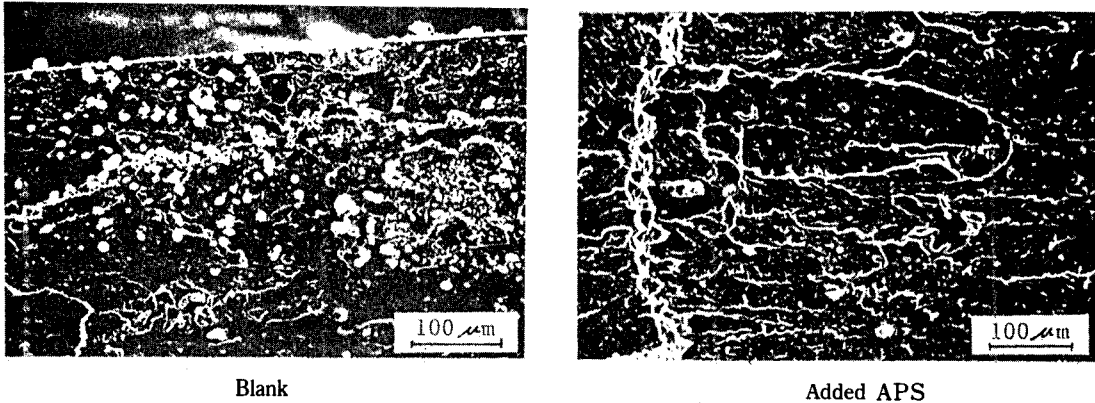


Fig. 4. SEM photographs of fracture surfaces.

추정할 수 있다.

그림2, 그림3에는 polymer 主鎖에 二重結合만을 作用基로 갖는 polybutadiene(BR)과 hydroxy, chlorine 및 二重結合과 같은 活性이 큰 作用基를 多數 갖는 1-chlorobutadiene-butadiene copolymer (CB-BR)에 silica를 配合하고 coupling劑로서  $\gamma$ -aminopropyltriethoxy silane(APS)의 添加에 따른 補強效果를 나타내었다.<sup>26)</sup>

Modulus는 gum stock의 경우 CB-BR의 主鎖에 붙은 鹽素와 APS의 amino基간 4級鹽化反應에 의해 主鎖에 APS pendant가 生成되며 BR은 어떠한 반응도 일어나지 않는다고 예측할 수 있다. 그러나 BR 및 CB-BR 共히 modulus의 變化가 전혀 觀측되지 않는 것은 pendant 自體는 高分子物의 modulus에 거의 影響을 주지 못한다고 볼수 있으며<sup>27)</sup> silica 配合架橋體에서의 APS 添加量 增加와 더불어 modulus가 현저히 增加하는 것은 silica 粒子 주변에 形成된 稠密構造에 의한 것으로 생각될 수 있다.<sup>28)</sup> 즉 APS와 silica 表面의 silanol基가 化學結合하고 또한 APS의 amino基와 CB-BR의 鹽素가 4級鹽化하는 것에 의해 架橋된다. 그리고 APS가 silica 粒子 주변에 局部的으로 存在하기 쉽기 때문에 silica 粒子 주변에서부터 架橋가 進行되어 稠密層이 形成된다.<sup>28)</sup>

이는 그림3의 APS量의 變化에 따른 綱目鎖濃度の 增加로부터도 확인할 수 있다.

또한 그림4에는 CB-BR, silica 配合物의 引張

試驗 後 試料의 破斷面에서의 SEM 寫眞을 나타내었다.

Coupling劑를 配合한 경우와 配合하지 않은 경우에 silica 分散狀態에 顯著한 差異를 확인할 수 있듯이 coupling劑 添加에 의해서 silica의 分散性이 向上되고 그를 基礎로 物理的 性質이 補強된다고 할 수 있다.

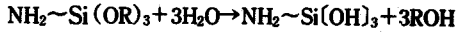
한편 유리纖維의 경우에는 현재 tire用 補強材로서 주로 使用되고 있는 steel 強線에 비해서 比重이 約 1/3(2.55g/cm<sup>3</sup>)으로 輕量이며 強度도 우수하다. 따라서 tire의 輕量化 추세에 맞추어 좋은 特性을 가지고 있다. 또한 유리纖維에 의한 補強效果는 다른 無機補強材에 비해 接着性, 彈性, 波勞抵抗, modulus, 強度, 化學 安定性에 效果가 있으며<sup>29,30)</sup> 특히 抵粘度 고무의 形狀維持에 必要한 接着性 強化에 適合하다.<sup>31)</sup>

그러나 유리纖維는 化學的으로 不活性이므로 고무에 配合했을 때 고무와의 化學結合을 기대하기 어려우며 이로 인해 고무용 補強材로서 그대로 使用하기는 어려운 實情이다. 따라서 現在 乘用車用 tire에 部分的으로 利用되는 유리纖維도 resorcine-formaldehyde 初期 縮合物과 고무 latex와 混合物(RFL)를 유리纖維 表面에 處理해서 고무와의 接着力을 向上시키고 있으나 아직까지 만족할만한 物性を 갖는 材料에 대해서는 報告되어 있지 않다.<sup>32,33)</sup>

最近에는 유리纖維와 고무간의 接着力을 向上

시켜 補強效率를 높이기 위하여 silane coupling劑로 유리纖維 表面을 處理하는 方法으로 유리纖維와 고무 matrix간의 化學結合을 유도하는 쪽으로 많은 研究結果가 報告되고 있으며<sup>34,35)</sup> 一般화된 理論은 다음의 두단계로 要約될 수 있다.<sup>36)</sup>

제1단계) Alkoxy基의 加水分解 反應에 의한 silanol基의 生成



제2단계) Silanol基의 脫水縮合에 의한 共有結合의 生成

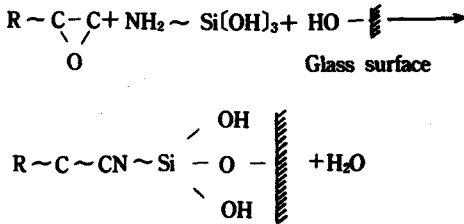


表5에는<sup>37)</sup> 유리纖維 織布를 5mm 角으로 切斷하여 洗淨 乾燥 後 silane coupling劑로 處理해서 RFL로 複合化 시킨후 SBR에 配合한 경우 T<sub>B</sub>의 變化를 나타내었다.

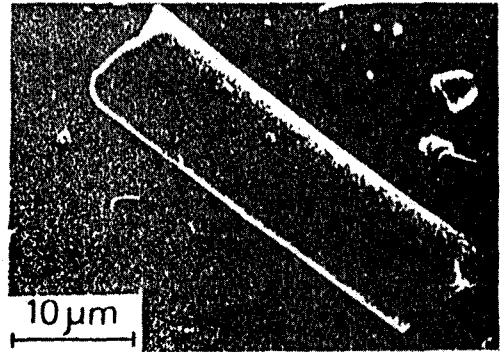
Stock C는 bonding agent를 配合하지 않은 系이며 R은 bonding agent로서 hexamethylenetetramine을 配合한 系를 나타내고, I는 coupling劑를

Table 5. Effect of treatments and procedures on T<sub>B</sub> (MPa)

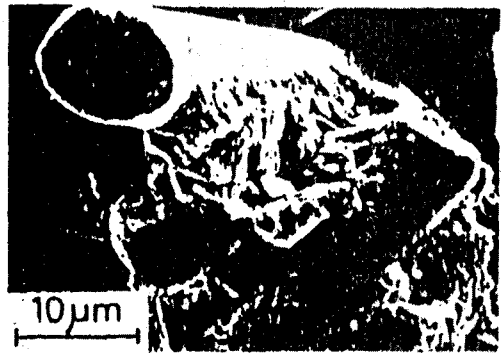
Coupling Agent	Stock C			Stock R		
	I	II	III	I	II	III
None	1.53	-	2.09	2.07	-	2.12
APS <sup>a)</sup>	1.71	1.94	2.59	2.23	2.26	2.51
GPS <sup>b)</sup>	1.70	1.95	2.66	2.18	2.29	2.66
MPS <sup>c)</sup>	1.58	1.77	2.36	2.30	2.08	2.31
MCC <sup>d)</sup>	1.50	1.45	1.89	1.86	1.83	2.00

Cure condition : 150°C × 40min

- a) γ-Aminopropyltriethoxysilane
- b) β-(3,4-Epoxy cyclohexyl) ethyltrimethoxysilane
- c) γ-(Methacryloxypropyltrimethoxysilane
- d) Methacrylate chromicchloride



Untreated MGF



Treated MGF

Fig. 5. SEM photographs of fracture surfaces.

配合한 系, II는 MGF에 coupling劑를 處理한 후 配合한 系, III는 coupling劑 處理 MGF에 RFL을 再處理해서 配合한 系를 나타내었다.

表5에서 알수 있는 것과 같이 유리纖維 織布를 粉碎해서 coupling劑를 處理한후 얻은 充鎮劑를 配合한 複合系에서도 無處理 充鎮劑를 配合한 複合系보다 모두 큰 引張強度를 나타내는 것으로 coupling劑에 의해서 MGF가 표면처리되고 그로부터 補強性이 向上되는 것을 알 수 있다. 또한 I<II<III의 순으로 補強效果가 向上되며 특히 SBR에 glass fiber를 補強할 경우 amino基를 갖는 APS와 epoxy基를 갖는 GPS가 뛰어난 物性を 나타내며 RFL을 利用한 表面處理系가 유용한 것을 알 수 있다.

그림5<sup>38)</sup>에는 SBR에 γ-aminopropyltriethoxysi-

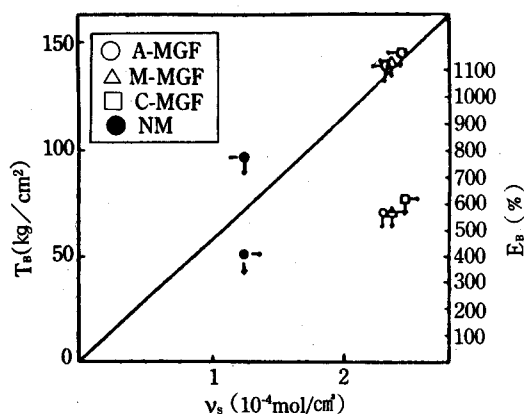


Fig. 6. Crosslinking density correlation with  $E_b$  and  $T_b$  for MGF treated with silane coupling agents vulcanizates.

lane에 의해서 表面處理를 한 MGF를 配合한 경우와 表面處理를 하지 않은 MGF로 配合한 경우의 glass 表面과 고무의 接着狀態를 比較하기 위해 引張試驗 後 試料의 破斷面을 電子顯微鏡으로 撮影하여 나타내었다.

그림에서 알수 있는 것과 같이 表面處理를 하지 않을 경우에는 고무와 MGF와의 接着이 전혀 觀察되지 않으나 coupling劑로서 表面處理를 한 경우는 MGF 表面과 고무와의 良好한 接着을 확인할 수 있다. 따라서 MGF를  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilane에 의해서 表面處理할 경우 고무 matrix와의 化學結合이 生成되고 그로부터 物性이 向上된다고 볼 수 있다.

그림6<sup>39)</sup>에는 Polychloroprene(CR)의 silane coupling劑에 의한 表面處理 MGF를 配合한 경우와, 表面處理를 하지 않고 직접 roll mill에 配合한 경우 架橋體의 物性을 나타내었다.

여기서 A-MGF는  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilane 處理한 MGF를, M-MGF는  $\gamma$ -Mercaptopropyltrimethoxysilane 處理 MGF, C-MGF는  $\gamma$ -Chloropropyltrimethoxysilane 處理 MGF, NM 는  $\gamma$ -Mercaptopropyltrimethoxysilane를 直接 roll mill에서 配合한 系를 나타낸다.

CR의 경우도 coupling agent를 roll mill에서 直接 配合한 경우보다 유리纖維에 表面處理해서 配合한

경우 뛰어난 補強效果를 나타내는 것을 알수 있는데 이는 直接配合 경우와, 表面處理 配合의 경우가 고무 彈性體와 反應하게 되는 反應의 차이에서 나타나는 結果로서 전자에서는 silane coupling劑의 無機側 作用基(methoxy, ethoxy)가 MGF와의 反應이 이루어 질 수 있는 용매가 存在하지 않기 때문에 不活性인 MGF와 CR과의 親和性이 向上되었다고 볼 수 없으며 후자의 경우에는 silane coupling劑의 表面處理에 의한 MGF 表面에 有機側作用基(-NH<sub>2</sub>, -SH 및 -Cl)가 도입되어 이들 作用基와 CR 主鎖와의 化學結合이 形成된다고 볼 수 있다.<sup>39)</sup>

그리고 그 결과로부터 고무와의 親和性이 增加되어 CR중 MGF의 分散性이 向上된다고 할 수 있다.

## 參 考 文 獻

1. 山下晋三, 全子東助, 「架橋劑 Hand Book」, 大成社, 東京, p68(1984)
2. E. P. Plueddemann, 「Silane Coupling Agents」 Plenum Press, New York, 21(1982)
3. 青木恂 次郎, 「ポリマーダイジェスト」, 17, 84 (1986)
4. 信越 シリコン編, 「シランカツプリング劑」, Product Data, 2(1980)
5. 松谷 守康 各務謙一 「プラスチック 技術」 416 (1987)
6. 青木恂 次郎, 「ポリマーダイジェスト」, 23, 13 (1987)
7. 石田初男, 日本 高分子學會誌, 35, 4(1986)
8. Eiji Ihara, Keisuke Suzuki, Yoshiki Chujo, 日本 高分子學會, Symp. on Macromol., 37, 2, E74 (1986)
9. I. CHIN, C. S. P., 日本 高分子學會, Symp. on Macromol., 37, 2, E310(1986)
10. S. Cartasegna, *Rubber Chem. Tech.*, 59, 722 (1986)
11. E. P. Plueddemann, 「Additives for Plastics」, 1, 123(1980)

12. Chwan-Hwa Chiang, Jackl Koenig *J. of Poly. Sci. Physics Edition*, **20**, 2135(1982)
13. M. P. Wagner, *Rubber Chem. Tech.*, **47**, 697 (1974)
14. Ryo Oono, *J. of Poly. Sci., Physics Edition*, **12**, 1383(1974)
15. M. Matzner et al. *Applied Polym. Symp.* **22**, 143(1973)
16. 日本化學會 編「化學總說8 複合材料」, 東京, 出版會, 東京, 140(1975)
17. B. Parkyn 「Glass Reinforced Plastics」 Buthworth Co. Ltd. 3(1970)
18. 森田 幹郎, 金原 勳, 福田 博一, 「複合材料」, 日刊工業新刊社, 47(1988)
19. 日本ゴム協會編, 「新ゴム技術入門」 日本ゴム協會刊(1975)
20. 山下 晋三「近代工業化學 21」 朝倉書店, 京都 (1975)
21. M. P. Wagner, *Rubber Chem. Tech.*, **49**, 703 (1976)
22. E. M. Dannenberg, *Rubber Chem. Tech.*, **48**, 410 (1975)
23. Pranab K. Pal, S. N. Chakravarty, S. K. De., *J. of Applied Polym. Sci.* **28**, 659(1983)
24. 織田 稔, 修士論文, 京都纖維大學, 京都(1972)
25. M. W. Ranney, C. A. Pagano, *Rubber Chem. Tech.*, **44**, 1080(1971)
26. 定佑和彦, 修士論文, 京都纖維大學, 京都(1978)
27. 柳徐善, 白南哲, 韓國고무學會誌, **22**, 4(1987)
28. 柳徐善, 崔世永, 産業科學研究誌(青州大學校), **6**, 191(1988)
29. A. Y. Coran, K. Boustany, P. Hamde : *Rubber Chem. Tech.*, **48**, 396(1975)
30. A. Y. Coran, K. Boustany, P. Hamde : *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 2471(1971)
31. 中尾一定外「化學總說」 **8**, 144(1975)
32. G. Gillberg, L. C. Sawyer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**.3723(1983)
33. M. P. Wanger, G. C. Derringer. *Rubber Chem. Tech.*, **45**. 1144(1972)
34. M. W. Ranney, C. A. Pagano, *Rubber Chem. Tech.*, **44**, 1080(1971)
35. C. H. Chiang, J. L. Koenig, *J. of Polym. Sci.*, **20**, 2135(1982)
36. 石田初男, 日本高分子學會誌, **30**, 3, 205(1981)
37. 大畑 正敏, 修士論文, 京都纖維大學, 京都 (1985)
38. 西川昭, 修士論文, 京都纖維大學, 京都(1986)
39. 柳徐善, 白南哲, 韓國고무學會誌, **22**, 3(1987)