

고무상 복합물로 표면처리된 실리카를 충전한 에폭시수지의 점성에 관한 연구

洪錫杓·崔相久
全北大學校 工科學 工業化學科
(1991年 7月 22日 接受)

Viscous Properties of Epoxy Resin Filled with Rubber Complex-Treated Silica

Suk-Pyo Hong, Sang-Goo Choi

Dept. of Chemical Tech., College of Eng., Chonbuk National University, Chonju 560-756, Korea
(Received July, 22, 1991)

ABSTRACT

Surface of crystalline silica was sequentially reacted with silane(A 187), liquid rubber(CTBN×8), and vinyl monomer(GMA) in existence of TEA(triethylamine) or BPO(benzoyl peroxide). It was mixed with epoxy resin at a ratio 0~60% (vol. %) of total component. For mixtures, viscous properties were investigated experimentally.

- 1) Coating ratio depended on pH of mixture and quantity of catalyst.
- 2) Treated silica represented lower viscosity than untreated.
- 3) Thixotropic index represented best at silica content 15~23% and showed more large deviation over 120°C.
- 4) Relative viscosity followed kerner's at 0~10% of silica content and get out of Mooney's at more than 15%.

I. 서 론

에폭시 수지는 기계적 및 전기적 물성이 우수하므로 최근 전기 또는 전자분야의 재료로서 많이 사용되고 있다.^{1~5)} 충전재로는 전기적 성질이 좋은 결정성 실리카가 주로 사용되고 있다.^{6~8)} 그러나 여기에는 실용상 두가지 문제점을 가지고 있다. 한가지는 충전재와 수지의 섞임성이 좋지 않아 유동성이 나빠져 계면간에 불완전한 접착이

일어나는 것이고,^{9~10)} 다른 한가지는 사출품의 냉각시 내부와 외부의 온도차에 의하여 생기는 잔류열응력이 경화물 내에 미세한 크레이즈나 크랙을 형성시키는 것이다.^{11~12)}

이러한 문제를 해결하기 위하여 Gede¹³⁾ 및 Ballard¹⁴⁾는 충전재의 표면을 실란, 비닐, 알코올, 폴리에스테르수지 등의 유기물로 처리하는 방법을 연구하였고, Yokouchi,¹⁵⁾ Cunliffe,¹⁶⁾ Kunz,¹⁷⁾는 에폭시수지에 액상고무를 혼합하여 재료의 탄성

율을 낮추는 방법을 연구하였다. 그러나 어느 것도 두가지 문제를 한꺼번에 해결하지는 못하였다.

이와 같은 사실에 기초를 두고 본 연구팀은 결정성 실리카의 표면을 실란, 고무, 비닐 등으로 첨가반응 및 라디칼반응과 여러가지 복합적인 화학반응을 통해 처리하여 사용함으로써 계면접착 및 저탄성율화의 문제를 어느정도 해결할 수 있었다.^{18~19)} 본 연구에서는 고무상복합물로 표면 처리한 실리카를 에폭시수지와 혼합하고 가공상 필수적으로 관계되는 혼합물의 점성적 성질을 텍스트로피 지수 및 점성상수 등으로 조사하였다.

II. 점성상수

고분자 복합재료계에 있어서 입자현탁액의 유동특성은 원료수지의 용융 또는 이송, 용액상태에서 입자의 분산 등 일반적인 가공조건을 설계하는 것과 밀접한 관계를 갖는다.²⁰⁾ Mooney,²¹⁾ Kerner,²²⁾ Guth²³⁾는 구형입자의 충전시 혼합물의 종류 및 상태에 따라서 모재와 혼합물의 점성율(η_m , η_c) 및 전단탄성율(G_m , G_c)에 관계되는 점성상수(η_n/η_m , G_c/G_m)식을 발표하였다.

1) Mooney의 식

$$\ln(\eta_c/\eta_m) = \frac{2.5V_f}{1 - \frac{V_f}{\phi_m}} \dots\dots\dots (1)$$

- η_c : 복합재의 점성율
- η_m : 모재의 점성율
- V_f : 충전재(입자)의 체적분율
- ϕ_m : 겔보기체적에 대한 진체적의 비

2) Kerner의 식

$$G_c = G_m \left[1 + \frac{V_f}{V_m} \left\{ \frac{15(1 - v_m)}{8 - 10v_m} \right\} \right] \dots\dots (2)$$

- G_c : 복합재의 전단탄성율
- G_m : 모재의 전단탄성율
- V_f : 입자의 체적분율
- V_m : 모재의 체적분율
- ϕ_m : 모재의 프와송(poisson)의 비²⁴⁾

3) Guth의 식

$$\eta_c = \eta_m (1 + 0.67R V_f + 1.62 R^2 V_f^2) \dots\dots (3)$$

R : 입자의 단경에 대한 장경의 비

III. 실험

1. 재료 및 시약

실리카는 한국화인세라믹(주)의 silica filier 200 F(평균입자크기 : 8~9 μ m)을 사용하였고, 실란은 U.C.C.의 A 187 (γ -glycidoxy propyl trimethoxy silane)을 사용하였다. 고무로는 B. F Goodrich의 CTBN \times 8 (carboxyl terminated butadiene acrylonitrile rubber, 분자량 : 3500)을 사용하였고, 비닐단량체는 서울화성(주)의 GMA(glycidyl methacrylate)을 사용하였다. 에폭시수지는 고려화학(주)의 Korepoxy R-8828을 사용하였고, 소포제는 신월실리콘(주)의 KS 603을 사용하였다.

2. 실리카의 표면처리^{25~28)}

2.1 실리카의 실란처리

(1) 이소프로판올 100.0g, *p*-디옥산 35.0g, 증류수 15.0g, 실란(A-187) 1.0g을 4구플라스크에 차례대로 넣고 교반하여 혼합한 다음, 빙초산 5.7g으로 용액의 pH를 3~5로 조절하고, 65 \pm 5 $^{\circ}$ C에서 1시간, 75 \pm 5 $^{\circ}$ C에서 1시간 동안 실란을 가수분해시켰다. (2) 실리카 100.0g을 덩어리가 생기지 않도록 소량씩 교반시키면서 넣은 다음, 75 \pm 5 $^{\circ}$ C에서 30분 동안 실리카의 표면에 가수분해된 실란을 표면흡착시켰다. (3) 액상성분을 반응물의 윗면으로부터 분리시킨 후 젖은 실리카를 상온에서 1일 건조시킨 다음, 120 \pm 5 $^{\circ}$ C의 건조로에서 진공도 3~5torr로 3시간 동안 감압 건조시켰다. (4) 막자사발을 이용하여 분쇄하고 300 mesh 채로 걸러 통과분을 밀봉 포장하였다.

2.2 실란처리 실리카의 액상고무처리

(1) *m*-크실렌 50.0g, CTBN \times 8 4.0g, TEA (triethylamine) 0.5~2.0g을 차례대로 넣고 실란 처리된 실리카 100.0g을 덩어리가 생기지 않도록

소량씩 교반하면서 넣었다. (2) 140~150°C에서 3시간 동안 반응시켰다. (3) 과량의 *m*-크실렌으로 실리카의 표면에 묻어 있는 미반응물을 제거한 다음, 실란처리에서와 같은 방법으로 건조 및 분쇄하고 포장하였다.

2.3 실란/액상고무처리 실리카의 비닐단량체 처리

(1) *m*-크실렌 50.0g, GMA 3.0g, DMA(*N,N*-dimethyl aniline) 0.05g, BPO(benzoyl peroxide) 0.1~2.0g을 넣고 실란/고무처리된 실리카 100.0g을 덩어리가 생기지 않도록 소량씩 교반하면서 넣었다. (2) 125±5°C에서 3시간 동안 반응시켰다. (3) 과량의 *m*-크실렌으로 반응촉매 및 미반응물을 충분히 제거한 다음, 실란처리에서와 같은 방법으로 건조 및 분쇄하고 포장하였다.

3. 혼합물의 분산

표면처리한 실리카가 전체 혼합물중 0~60% (부피%)가 되도록 에폭시수지(R-8828)와 혼합하고 3000rpm에서 30분간 고속분산기로 균일하게 분산시킨 다음, 진공도 3~5torr로 25°C에서 30분간 감압 탈포시켰다.

4. 물성시험

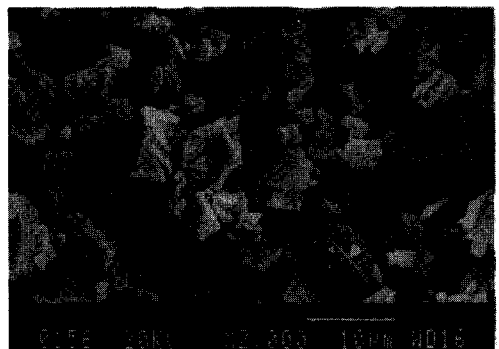
피복율은 표면처리된 실리카를 780±20°C의 연소에서 20분간 소결시킨 후 처음무게에 대한 감량분을 무게백분율로 구하였고, 반응물의 표면상태는 전자현미경(Hitachi S-510)을 사용하여 조사하였다. 점도는 Brookfield Enc. Inc.의 B형 회전점도계를 사용하여 측정하였다. 틱스트로피지수(thixotropic index)는 점도측정시 회전속도변화에 따른 점도변화값으로 측정하였는데, 본 시험에서는 점도계의 spindle No.를 2로 하고 12rpm에서 측정한 점도를 6rpm에서 측정한 점도로 나눈 값으로 구하였다. 점성상수는 실리카를 충전시킨 에폭시혼합물의 점도(η_c)와 충전시키지 않은 에폭시수지의 점도(η_m)를 50°C에서 측정하여 점도비 값(η_c/η_m)으로 구하였다.

IV. 결과 및 고찰

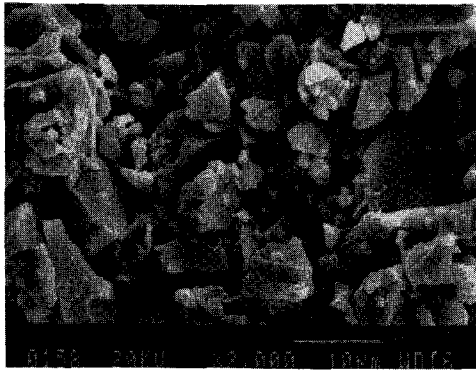
1. 피복율 및 표면처리 상태¹⁸⁾

실리카의 표면을 유기물로 표면처리 할 때에는 실리카의 표면적, 실리카 표면의 반응기의 수, 처리제의 양, 반응액의 pH, 반응촉매, 반응온도 등이 중요한 인자로 되어 있다.^{13~14)} 실란처리시 실란(A 187)의 피복율은 실리카 무게에 대하여 0.38~0.85%였으며, 혼합액의 pH가 4일 때 가장 높은 값을 나타내었다. 실란처리된 실리카에 대한 액상고무(CTBN×8)의 피복율은 1.05~2.51%였으며, TEA함량이 1.0phr이상 일 때 가장 높은 값을 나타내었다. 실란/고무처리된 실리카에 대한 비닐단량체(GMA)의 피복율은 1.05~1.75%였으며, BPO 함량 1.0phr에서 가장 높은 값을 나타내었다.

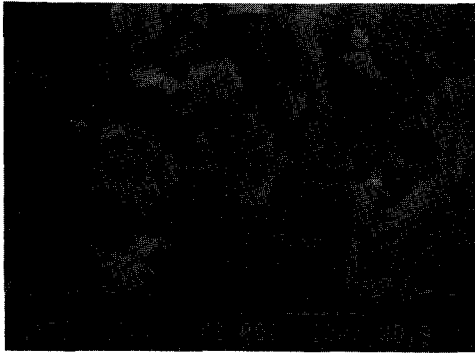
Fig. 1은 표면처리된 실리카의 전자현미경 사진이다. (B)는 A 187처리 실리카의 것인데 처리하지 않은 실리카(A)에 비하여 표면에 크기 0.3~0.5 μ m의 구형 반응물이 형성되었음을 알 수 있었다. (C)는 A 187처리된 실리카를 CTBN×8로 처리한 것인데 비교적 크기가 작은 실리카의 표면에 고무가 보다 양호하게 처리되어 있음을 볼 수 있었다. (D)는 A 187/CTBN×8 처리된 실리카를 GMA로 처리한 것인데 실리카의 표면에 1.0~2.5 μ m 정도의 구형 반응물이 반응되어 있음을 볼 수 있었다. 그러나 실리카입자의 크기가 큰



(A)



(B)



(C)



(D)

Fig. 1. Photomicrograph of surface-treated silica : (A) untreated : (B) A 187 treated : (C) A 187/CTBN×8 treated : (D) A 187/CTBN×8/GMA treated.

경우에는 전체적으로 균일한 피복을 이루지 못하고 있음을 알 수 있었다.

2. 혼합점도

Fig. 2는 표면처리한 실리카의 함량에 따른 에폭시혼합물의 점도를 50°C에서 측정된 것이다. 혼합점도는 무처리>A 187/CTBN×8 처리>A 187 처리>A 187/CTBN×8/GMA 처리의 순으로 나타났다. 대체적으로 실리카함량 20%까지는 서서히 증가하였으나 그 이후에는 급격하게 증가하였다. 표면처리한 실리카가 저점도의 성질을 띠는 것은 실리카의 표면이 유기물로 처리되어 짐에 따라 에폭시수지와와의 섞임성이 좋아져 그만큼 수지액의 침투 확산이 원활하게 이루어져 분산상태가 양호해졌기 때문이라고 판단된다. 무처리물의 경우에 점도가 높은 것은 실리카 입자가 단위체로의 분산이 양호하게 이루어지지 않았기 때문이며, 또 한가지는 실리카 표면의

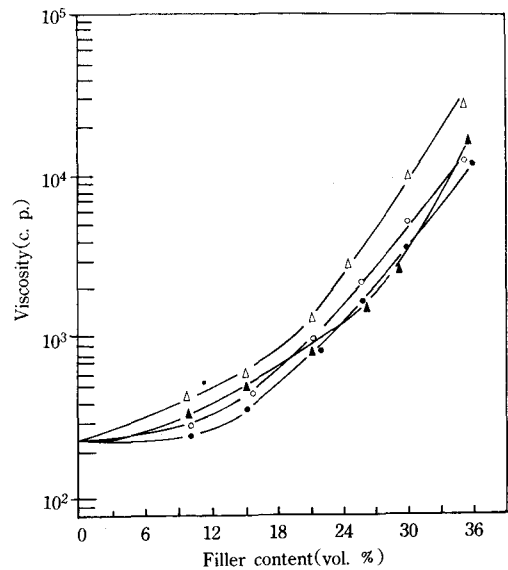


Fig. 2. Viscosity vs. filler content at 50°C : (Δ) untreated : (▲) A 187 treated : (○) A 187/CTBN×8 treated : (●) A 187/CTBN×8/GMA treated. Composition : epoxy resin/silica=100~64/0~36(volume). Test apparatus : Brookfield viscometer.

-OH에 의한 수소결합이 충전재 서로간에 작용하기 때문인 것으로 풀이된다. A 187/CTBN×8 처리물의 점도가 높은 것은 실리카 입자표면에 붙은 고무가 수지에 의하여 팽윤이 일어나 전체적으로 입자크기가 커져 충전재의 유동을 저해하기 때문인 것으로 판단된다. A 187/CTBN×8/GMA 처리물의 경우에는 실리카의 표면에 반응물들이 구형으로 단단하게 고착되어 있기 때문에 실리카의 극성이 저하되고 수지액이 침투되거나 유동할 때 적은 전단저항으로 인하여 점도증가가 가장 적었다고 생각된다.

3. 텍소트로피 지수

Fig. 3은 표면처리한 실리카의 함량(부피%)에 따른 에폭시 혼합액의 텍소트로피 지수를 측정한 것이다. 일반적으로 텍소트로피 현상은 비뉴턴 유체의 특성으로서 전단속도의 변화에 따라 점성율-외부응력의 곡선에 hysteresis가 생기는 원

리로 나타나며, 분산상에서는 입자의 크기, 표면상태, 분산매의 종류에 따라 다르게 나타나는 것으로 되어 있다.²⁹⁾ 전체적인 경향은 고무상복합물로 처리한 것이 처리하지 않은 것에 비하여 낮은 값을 나타내었으며, 처리하지 않은 실리카는 15%에서, A 187/CTBN×8/GMA 처리의 것은 23%에서 가장 높은 값을 나타내었다. 표면처리의 것이 낮은 값을 가지는 것은 에폭시수지와 극성 수소결합을 형성시키는 실라놀기(Si-OH)의 수가 반응에 의하여 감소되었기 때문인 것으로 생각된다. 15~23%에서 높은 값을 가지는 것은 실리카의 농도가 적당하여 실리카와 에폭시 사이에 양호한 수소결합이 형성되었기 때문이라고 생각된다.²⁶⁾ 충전량이 커짐에 따라 텍소트로피 지수가 감소하는 것은 점도가 점차 높아지는 관계로 유동성이 감소되고 기공이 많이 형성되어 결과적으로 수소결합이 떨어지기 때문이라고 볼

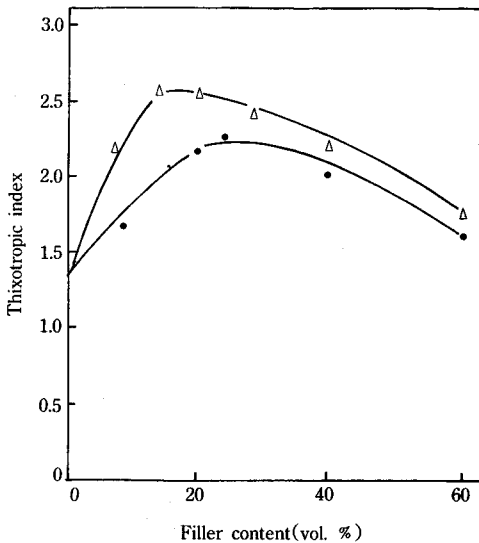


Fig. 3. Thixotropic index vs. filler content at 25°C : (△) untreated : (●) A 187/CTBN×8/GMA treated. Composition : epoxy resin/silica=100~40/0~60(volume). Test apparatus : Brookfield viscometer(spindle 2, 12 rpm/6rpm).

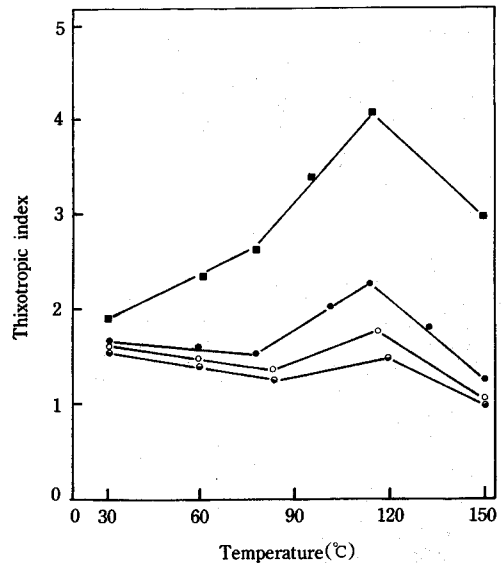


Fig. 4. Thixotropic index vs. temperature on various filler content (vol. %) : (■) unfilled epoxy : (●) untreated 15% : (○) untreated 30% : (◐) untreated 45%. Composition : epoxy resin/silica=55/10~45(volume). Test apparatus : Brookfield viscometer(spindle 2, 12rpm/6rpm).

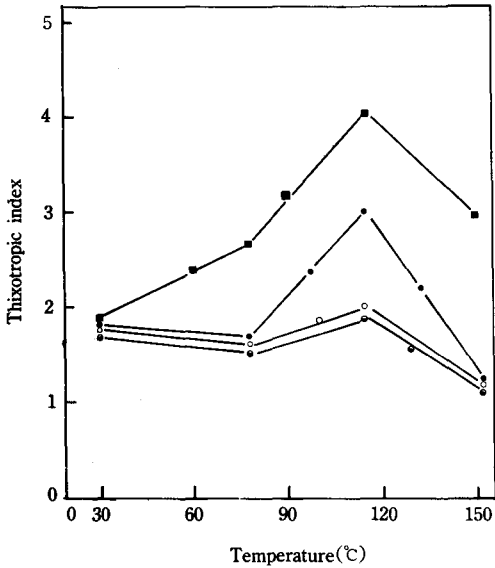


Fig. 5. Thixotropic index vs. temperature on various filler content(vol. %) : (■) unfilled epoxy : (●) A 187/CTBN×8/GMA treated 15% : (○) A 187/CTBN×8/GMA treated 30% : (◐) A 187/CTBN×8/GMA treated 45%. Composition : epoxy resin/silica=55/10~45 (volume). Test apparatus : Brookfield viscometer(spindle 2, 12rpm/6rpm).

수 있다.

Fig. 4 및 Fig. 5는 온도변화에 따른 충전재 함량별 텍스트로피 지수를 측정한 것이다. 온도가 상승함에 따라 텍스트로피 지수는 점차 증가하다가 120°C 이후에는 감소하였으며, 표면처리실리카의 것이 처리하지 않은 것보다 낮은 값을 보여주었고 충전재의 함량이 증가할수록 점차 더 낮은 값을 나타내었다. 120°C의 경우 최대값을 가지는 것은 이 때의 상태가 충전재 입자와 수지간의 분자간 결합, 분산도, 수지 분자간의 거리, 충전재 표면의 활성 등이 최적의 상태에 있기 때문이다. 150°C에서 전단속도 변화에 따른 점도 변화가 적은 것은 고온에서 수지 분자간의 거리가 멀어져 수소결합력이 약하게 작용했기 때문인 것으로 풀이된다.

4. 점성상수

Fig. 6은 50°C에서 표면처리한 실리카를 충전시킨 에폭시혼합물의 점성상수(η_0/η_m)를 측정한 것으로서 무처리>A 187/CTBN×8처리>A 187처리>A 187/CTBN×8/GMA 처리의 순으로 높은 값을 나타내었다. 충전재의 함량이 늘어남에 따라 혼합물의 점도가 높아지는 것은 고충전으로 인하여 입자간 간섭현상이 점차 커지고 수지와 섞임성이 부족하여 불충분한 표면젖음이 일어나 기포가 많이 형성되어 유동저항을 크게 하였기 때문이라고 생각된다. 점성상수는 0~10%까지는 Kerner의 값과 유사하였고, 10~15%까지는 Kerner의 값과 Mooney의 값 사이에 존재하였으며, 15% 이상에서는 Mooney의 값 보다 크게 나타났다. 이것으로 보아 10% 이하의 저충전시에 Kerner의 값을 따르는 것은 혼합물속에 충전된 입

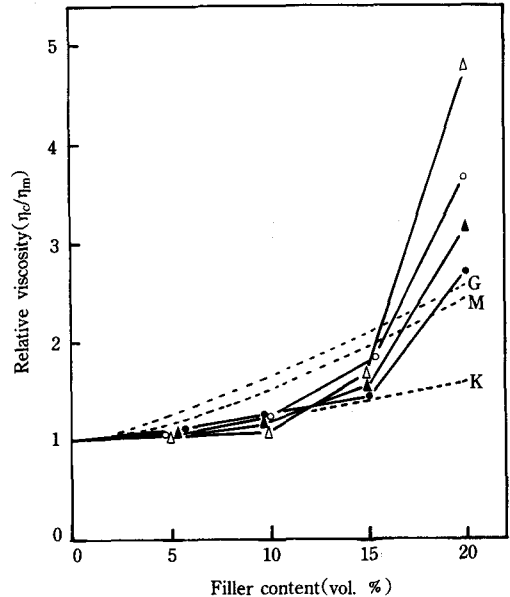


Fig. 6. Relative viscosity vs. filler content at 50°C : (△) ur-treated : (▲) A 187 treated (○) A 187/CTBN×8 treated : (●) A 187/CTBN×8/GMA treated : (M) Mooney's : (K) Ferner's : (G) Guth's. Composition : epoxy resin/silica=100~80/0~20(volume). Test apparatus : Brookfield viscometer.

자의 농도가 적기 때문에 입자 상호간에 간섭작용이 심하게 일어나지 않아 구형입자 처럼 행동하기 때문이라고 생각된다. 그리고 10% 이상의 경우에는 입자간 간섭이 심하게 일어나 부분적으로 이합체 또는 삼합체들이 생겨나 혼합물의 유동을 크게 방해하여 점도가 높아졌다고 판단된다. 비구형 입자를 충전했을 경우의 점성상수에 관한 Guth의 식의 R값(입자의 단경에 대한 장경의 비)에 본 실험에서 사용한 실리카의 값 4를 대입하여 얻은 값을 그려보면 Mooney의 값과 거의 같은 위치에 그려지게 된다. 그러나 실제로 실험값들은 실리카 함량 15% 이상의 경우에는 이론식으로부터 멀리 벗어났다. 이러한 현상이 생겨나는 이유는 첫째 실리카 입자 서로간에 미치는 간섭작용에 기인하는 것이며, 둘째 에폭시수지가 다른 유기용매에 비하여 흐름성이 부족하여 침투력이 떨어지기 때문에 수지와 입자의 경계면에 기공을 많이 형성하기 때문인 것으로 이해된다. 그러한 이유로 무처리실리카의 경우에는 더욱 멀리 벗어났다고 볼 수 있었다.

Fig. 7은 점성상수의 온도의존성을 실험한 것이다. 점성상수는 충전재의 함량이 증가함에 따라 커졌는데 15% 및 30%의 저충전시에 비하여 45%의 고충전시에 그 값이 월등하게 높아졌다. 실리카의 종류별로는 표면처리한 것이 무처리의 것보다 보다 낮은 값을 나타내었고, 온도별로는 120°C까지 온도가 올라감에 따라 증가하였지만 그 이후에는 감소하였다. 30°C의 저온에서 점성상수가 낮은 것은 Mooney식과 관련지어 해석하면 입자간에 공극이 많이 생겨 충전재 입자의 전체 적분율이 작아졌기 때문이라고 볼 수 있었다. 120°C에서 높은 값을 가지는 것은 저충전시에는 비균일계를 균일계로 볼 수 있다는 Kerner의 식에서 충전재 입자의 체적분율(V_f)이 커졌을 때와 관계가 있다고 생각할 수 있는데, 이러한 결과는 온도조건에 따라 충전재 입자의 젖음 및 분산성이 좋아졌을 때 가능하다.²²⁾ 150°C의 고온에서 낮은 값을 가지는 것은 수지 분자간 또는 충전재와 수지간의 거리가 멀어져서 두 상간의 접촉이 없는 경우에 해당되기 때문이라고 생각된다.

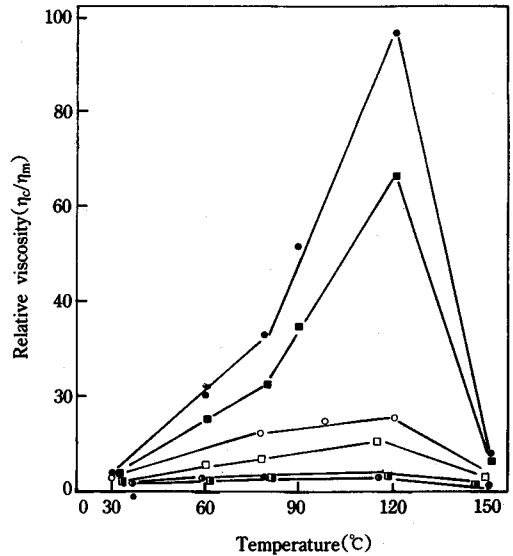


Fig. 7. Relative viscosity vs. temperature on various filler content (vol. %) : (●) untreated 15% : (○) untreated 30% : (■) untreated 45% : (□) A 187/CTBN×8/GMA treated 15% : (△) A 187/CTBN×8/GMA treated 30% : (▲) A 187/CTBN×8/GMA treated 45%. Composition : epoxy resin/silica=55/10~45(volume). Test apparatus : Brookfield viscometer.

V. 결 론

결정성 실리카의 표면을 아민(TEA) 및 과산화물(BPO) 촉매하에 실란(A 187), 액상고무(CTBN×8), 비닐모노머(GMA)로 복합처리하여 실리카의 함량에 따른 에폭시혼합물의 점성을 연구한 결론은 다음과 같다.

1. 실리카의 표면피복율은 2.48~5.11%였으며 혼합물의 pH, 합성촉매(TEA 및 BPO)의 양 등에 영향을 받았다.

2. 혼합점도는 무처리 > A 187/CTBN×8 처리 > A 187 처리 > A 187/CTBN×8/GMA 처리의 순으로 높게 나타났다.

3. 텍스트로피 지수는 실리카를 표면처리함에

따라 더 낮은 값을 나타내었으며, 충전재함량 15~23%에서 가장 높은 값을 나타내었다. 온도의존성은 120°C를 전후로 하여 크게 나타났다.

4. 점성상수는 표면처리한 것이 처리하지 않은 것보다 더 낮은 값을 나타내었으며 실리카함량(부피%) 10% 이하의 저충전시에는 Kerner의 값과 유사하였다. 그러나 15% 이상의 고충전시에는 입자 상호간의 간섭작용과 기포의 발생으로 인하여 이론식으로부터 벗어남을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. JP Pat. 130, 625(1988).
2. R. C. Landis, *Mechanical Engrg.*, **65**, Oct, (1986).
3. S. Oizumi, "Stress Analysis of the Silicon Chip-Plastic Encapsulation Interface", Ref. 12537, 1987.
4. C. B. Bucknall and A. H. Gilbert, "Toughened Plastics", Applied Science Publishers LTD, 1977.
5. C. B. Bucknall and A. H. Gilbert, "Toughening Tetrafunctional Epoxy Resin Using Polyester Polyesterimide", *Polymer*, **30**, 213(1989).
6. J. E. Moreland, "Handbook of Filler and Reinforcements for Plastics", Van Nostrand, New York, Chap, **8**, 1978.
7. Korea Fine Ceramics, Technical Bulletin, 19 88.
8. D. H. Klein and E. D. Goldberg, "Mercury, Marin Environment", *Environ, Sci. Technol.*, **4**, 765(1970).
9. G. R. Dillimore, R. F. Stukki and D. Kasper, *J. SPE.*, **20**, 544(1964).
10. S. B. Jang, *Polymer(Korea)*, **4**, 115(1980).
11. S. S. Lee, K. S. Jung and J. K. Yee, *Polymer (Korea)*, **11**, 2(1987).
12. E. H. Merz, G. C. Glaver and M. Baer, *J. Polym. Sci.*, **22**, 325(1956).
13. J. Gede and V. Mueller, *Polym. Sci., USSR*, **A18**, 836(1976).
14. C. C. Ballard, E. C. Borage and D. H. Solomon, *J. Macromol. Sci.*, **A8**, 659(1974).
15. M. Yokouchi, H. Uchiyama and Y. Kobayashi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 1007(1980).
16. A. V. Cunliffe, M. B. Huglin and D. H. Richards, *Polymer*, **16**, 659(1975).
17. S. C. Kunz and R. A. Assink, *Polymer*, **23**, 1987 (1982).
18. S. P. Hong and S. G. Choi, *J. of Korean Indust. and Eng. Chem.*, **1**, 63(1990).
19. S. P. Hong and S. G. Choi, *J. of Korean Indust. and Eng. Chem.*, **1**, 232(1990).
20. L. Nielsen, *J. Compos. Mater.*, **1**, 100(1967).
21. M. Mooney, *J. Colloide Sci.*, **6**, 162(1951).
22. E. H. Kerner, *Proc. Phys. Soc.*, **69B**, 802(1956).
23. E. Guth, *J. Appl. Phys.*, **16**, 20(1945).
24. J. A. Manson and L. H. Spering, "Polymer and Composites", Plenum Press Chap. 1, New York, 1970.
25. S. J. Monte and G. Sugerman, 38th Ann. Tech. Conf., "Reinforced Plastics/Composite Inst.", SPI, Section 3-c, 1983.
26. L. Shechter and J. Wynstra, *Industrial and Engineering Chemistry*, **48**, 86(1956).
27. U. S. Pat. 4,163,113.
28. W. A. Zisman, "Contact Angle, and Adhesion", *Am. Chem. Soc.*, p. 1(1984).
29. A. A. Collyer and D. W. Clegg, "Rheological Measurement", 505,1988.