가교 폴리에틸렌의 열노화에 따른 구조와 물성의 변화

이미영 · 김철환* · 구철수** · 김복렬** · 이영관†
성균관대학교 응용화학부, *전기전자컴퓨터 공학부, **원자력 안전기술원
(2003년 2월 21일 접수, 2003년 5월 13일 채택)

The Variation of Structure and Physical Properties of XLPE during Thermal Aging Process

Miyoung Lee, Cheol-Hwan Kim*, Cheol-Soo Koo, Bok-Ryul Kim**, and Youngkwan Lee†**

School of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Sung Kyun Kwan University, 300 Chunchun-Dong, Jangan-Gu, Suwon 440-746, Korea
**School of Information and Communications Engineering, Sung Kyun Kwan University, 300 Chunchun-Dong, Jangan-Gu, Suwon 440-746, Korea*
***Korea Institute of Nuclear Safety, 19 Gusong-Dong, Yoosung-Gu, Daejeon, Korea*
†e-mail : yklee@skku.ac.kr
(Received February 21, 2003;accepted May 13, 2003)

초록 : 가교 폴리에틸렌을 열을 가하여 노화시킨 후 구조 및 물성의 변화를 조사하였다. 가교 폴리에틸렌의 열적 산화 반응으로 카보닐 그룹이 형성됨을 X-선 광전자 분광법과 근적외선 분광법을 이용하여 확인하였다. 노화 시간이 길어질수록 1715 nm에서 관찰되는 카보닐 피이크가 정량적으로 증가하는 것을 근적외선 분광법을 이용하여 관찰하였다. 열화 시간에 따른 흡수 피이크의 선형적인 관계로부터 근적외선 분광법이 고분자 재료의 열화 과정을 감시하는데 적합한 방법임을 확인할 수 있었다. 또한 노화에 의한 가교 결합의 발생과 그에 따른 물리적 성질의 변화를 TMA, 응력-변형 시험, 쇼어 경도 측정 방법을 이용하여 관찰하였다. 노화가 진행됨에 따라 유리 전이 온도가 110에서 132 ℃로 증가함을 관찰하였으며, 인장률은 265에서 110%로 점차 감소하고 쇼어 D 경도는 32에서 50으로 크게 증가하는 것을 관찰할 수 있었다.

ABSTRACT : The variation of chemical structure and physical properties of crosslinked polyethylene (XLPE) during thermal aging process was investigated. The formation of carbonyl functional group resulting from thermal oxidation reaction of XLPE was monitored using X-ray photoelectron spectroscopy and near infrared (NIR) spectroscopy. It was observed that the intensity of carbonyl peak observed at 1715 nm linearly increased with aging time in NIR spectroscopy. The linear relationship between NIR peak absorbance and aging time confirmed that NIR spectroscopy might be used as a proper tool for monitoring the aging process of polymeric materials. Also the formation of crosslinks during the aging process was monitored using thermal mechanical analysis, stress-strain test, and Shore hardness test. The change in the physical properties, such as the increase in the glass transition temperature from 110 to 132 ℃, the decrease in the strain from 265 to 110%, as well as the increase in the shore D hardness from 32 to 50, was observed during the aging process.

***Keywords* :** *XLPE, thermal aging, NIR, XPS.*

1. 서론

유기고분자 재료가 시장에 처음 소개된 후로 고분자 관련 산업은 발전을 거듭하며 플라스틱, 고무, 섬유, 접착제 등의 다양한 용도에 이르기까지 광범위한 응용이 시도되고 있다.[1-4] 특히 폴리에틸렌은 현재 시장에서 가장 많이 생산되고 사용되는 플라스틱 재료 중의 하나로서 주로 미소 전자 구성 물질의 포장재료로 주로 사용되고 있다. 폴리에틸렌은 다른 고분자에 비해 가격이 저렴하고 전기적, 기계적 물성이 우수하며 화학적

으로도 저항력이 강할 뿐 아니라 가공성이 뛰어난 장점을 보유하고 있다. 또한 고분자 재료는 전기적으로 부도체이므로 전선에 적용하는 방법이 널리 이용되고 있는데, 그 중에서도 가교된 폴리에틸렌 (crosslinked polyethylene, XLPE)은 높은 주파수에서 낮은 유전 손실률을 나타내고 매우 낮은 전기 전도도를 지닐 뿐 아니라 열에 대하여 강하고 기계적 물성이 좋아 주목받고 있다.[5] 또한 XLPE로 만든 전선은 90 ℃ 정도의 온도에서 장기적으로 이용 가능할 뿐 아니라 250 ℃ 정도에서 단시간 지속되는 긴급 상황에서도 사용이 가능하다는 장점을 가지고 있다. 그러나 이러한 장점들에도 불구하고 XLPE는 열이나 자외선에 의해 노화되어 결국 파손되는 경우가 잦아 XLPE 전선 사용의 가장 큰 결점으로 대두되었다.[6,7] 특히 XLPE 전선의 열적 노화로 인한 형태 변화는 재료의 최종 유전 특성을 결정짓는 가장 중요한 변수 중의 하나이다.[8,9] 그리하여 열에 의한 XLPE의 노화는 이들이 상업적으로 이용되기 시작하면서부터 광범위한 연구의 대상으로 지목되어, 지금까지 다양한 전기적, 열적 그리고 기계적 노화 메카니즘들이 제기되었다. 그러나 어느 한 가지 메카니즘만으로 파손 원인을 해석해 내긴 어려우며,[10] 최근 연구에 따르면 열화에 의해 파손으로까지 이르는 과정 중에 발생하는 주요 화학적 변화가 산화와 가교로 밝혀졌다.[11-13] XLPE는 매우 적은 양의 산소와도 결합하여 그 결과 카보닐기 (C=O)를 생성하고, 가교가 증가하므로 고분자의 인장 강도, 탄성률, 인장률 등의 물리적 특성에 큰 영향을 미칠 뿐 아니라, 경도와 같은 기계적 저항성을 증가시킨다.

본 연구에서는 열화에 따른 노화 메카니즘을 보다 잘 이해하고 노화에 따른 XLPE의 구조변화를 관찰하기 위하여 X-선 광전자 분광 분석법 (XPS), 근적외선 분광 분석법 (NIR), 열 기계적 분석법 (TMA), 인장률과 경도 변화 실험을 수행하였다. XPS는 표면에 형성된 화학종들을 밝히는데 이용되며, TMA는 시료의 온도를 변화시키면서 하중을 가해 시료의 팽창 길이나 수축 길이를 측정하여 물질의 구조변화를 관찰하는데 이용되고 가교 정도에 따라 유리 전이 온도의 변화를 알아낼 수 있다. 그리고 NIR은 고분자의 미세 구조 변화를 관찰할 수 있는 가장 유용한 방법 중의 하나로서, 열이나 자외선에 의한 노화에 따른 카보닐 작용기 흡수율이 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 인장률과 경도변화실험을 통하여 노화현상에 따른 가교결합의 증가를 측정하고자 하였다.

2. 실험

Table 1. The Accelerated Heating Time depending on Estimated Aging Years

aging years	10	20	30	40	50	60	70
accelerated heating time	1.146	2.292	3.438	4.584	5.730	6.876	8.022

재료. 본 연구에서는 REX Brand의 XLPE 전선 (두께 1 mm)을 이용하였으며, 이 전선을 130 ℃의 Tabai Oven에서 가속 열화시킴으로 인공적인 노화 과정을 수행하였다. 이때 고른 열화를 위해 챔버 6면에 각각 열전대를 설치하여 온도를 증가시켰다. 이때 다음식 (1), Arrhenius 식을 이용하여 노화 수명을 예측하였다. 여기에서 k_1은 가속 열화 시간, k_2는 등가 수명이며 E_a는 활성화 에너지 (1.30 eV/mol), R은 기체 상수이다. 그리고 T_1은 가속 열화 온도 (130 ℃)이고 T_2는 기준 온도 (40 ℃)이다. Table 1에 XLPE 전선의 가속 열화 시간에 따른 등가 수명을 나타내었다.

$$\ln(\frac{k_2}{k_1}) = -\frac{E_a}{R}(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}) \tag{1}$$

X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) 분석. X-선 광전자 분석을 위해 VG Micro Tech 사의 ESCA2000 spectrometer를 이용하였다. 이때 전하를 보충하기 위한 전자 방출을 하지 않았으며, 반구형 HAS analyzer를 사용하고, X-ray source angle은 50°로 고정하였다. XPS spectra는 source energy 1253.6 eV, irradiation Mg Kα에서 얻어졌으며, 샘플은 측정하기 전 표면의 오염물을 제거하기 위해 2시간 동안 진공 하 (10^{-10} Torr)에 두었다. 먼저 넓은 범위에서의 scan (pass energy 100 eV)을 통해 전체 구성 원자들을 확인하였고, C1s 피이크의 최대가 20-25 kilocount에 이르는 좁은 범위에서의 scan (pass energy 10 eV)을 측정하였다. 이와 같은 데이터들을 처리하기 위해 Gaussian function을 이용한 VGX 900' W software를 사용하여 peak-fitting을 하였고, XPS spectra 분석에 이를 이용하여 C-C bond에 대한 C=O bond의 상대적인 강도를 관찰하였다.

TMA 측정. 열 기계적 분석은 Seiko Inst. (Japan)의 Seiko Exstar 6000 (TMA6100)을 이용하였다. 이때 TMA range는 ±5 mm (0.02 μm)이었으며, load range는 ±5.8 N (9.8 micro-N)이었다. 약 100 mg의 샘플을 argon 하에서 10 ℃/min의 가열 속도로 20에서 500 ℃까지 가열하였다. 그 결과 얻어진 곡선에서 변곡점에서의 온도를 유리 전이 온도로 취하였다.

NIR Spectrometry. 근적외선 분광 분석은 Foss NIRS

Systems Inc. 의 Model 6500 Multi Mode Analyzer를 이용하여 측정하였다. 이때 광원은 텅스텐 할로겐 램프를 사용하였고 검출기는 Si detector (400-1100 nm)와 PbS detector (1100-2500 nm)를 사용하였다. 샘플은 1×1×0.1 cm의 크기로 이용하였으며, 샘플의 카보닐 흡수 피이크의 높이를 측정하여 비교하였다. 가동 및 통계 프로그램은 Foss NIR System의 VISION 2.22를 이용하였으며, 측정 후의 수학적인 처리는 2차 도함수 (segment size 10 nm, gap size 10 nm)를 행하였다. 그리고 검정선은 두 군데 이상의 파장 대에서 2차 미분값을 사용하여 다중 회귀 분석법 (multiple linear regression)으로 통계 처리함으로써 얻었다.

인장률/경도 측정. 기계적 물성을 알아내기 위해 인장률과 경도를 측정하였다. 인장률은 Instron Mechanical Tester (Model 4400R)을 이용하여 측정하였으며, 10×1×0.1 cm 크기의 샘플을 이용하였다. 이때 인장률 측정은 ASTM D638-99 방법을 따랐으며, crosshead speed는 10 mm/min로 고정하였다. 또한 경도는 두께가 1 mm인 샘플을 이용하여 상온에서 ASTM D2240-91 방법을 따라 Teclock Corp.의 Shore Type D Hardness Tester를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 토론

XLPE의 산화 반응에 따른 카보닐기의 생성. 노화현상에 따른 XLPE 필름의 표면 조성의 변화를 조사하기 위해 XPS 분석을 수행하였다. Figure 1은 노화된 XLPE 필름의 XPS spectra의 C_{1s} 피이크를 나타낸 것이다. C_{1s} 피이크의 꼬리 부분은 산소 원자에 결합된 탄소 원자로부터 발생한 것으로 3개의 구성 피이크로 나누어질 수 있다. 현재까지 많은 연구가에 의해 보다 정확한 XLPE의 분석을 위한 curve-fitting 방법이 다양하게 제기되어 왔으며 그 방법에 따라 피이크에 따른 작용기의 구별이 가능하게 된다.[14-18] 본 연구에서 XLPE 필름의 C_{1s} 피이크는 285.0 eV에서 C-C 피이크, 286.5 eV에서 C-O 피이크, 그리고 289.2 eV에서 O-C=O 피이크로 나누어진다.[18] 따라서 노화 시간이 증가함에 따라 XLPE 사슬이 산화되며 C-O 또는 O-C=O 함량이 증가하게 된다. Figure 2는 노화 시간에 따른 XLPE 필름 표면의 O-C=O/C-C의 변화를 보여준다. 여기에서 XLPE가 노화될수록 카보닐 그룹의 생성이 증가하는 것을 보여준다. 이 결과를 자세히 살펴보면, 노화된 지 50년까지는 서서히 카보닐의 함량이 증가하다가, 그 후부터는 카보닐 그룹의 함량이 급격하게 증가하며 70년 후에는 거의 7%에 달하는 것을 볼 수 있다. 이는 노화 시간이 증가함에 따라 XLPE의 산화 반응이 가속화되며 고분자 표면에 생성되는 카보닐기의 함량이 점점 증가하기 때문인 것으로 생각할 수 있다.

XLPE의 노화에 따른 표면 산화 반응의 결과로 생성되는 카보닐기의 함량을 근적외선 분광 분석법을 이용하여 분석하였다. 근적외선 분광 광도법 (Near Infrared Spectroscopy, NIRS)은 유기물을 확인하는 분석 방법 중 하나로서, -C-N=, =N-H, -O-H, -S-H 등과 같은 작용기들의 신축, 굽힘, 배진동 등에 의해 780 2500 nm의 근적외선 영역에서 나타나는 흡수를 관찰함으로써 시료의 물리, 화학적 특성 등에 관한 다양한 정보를 얻을 수 있다. NIRS는 1800년 William Herschel에 의해 처음 발견되었으나, 많은 잡음과 약한 신호 때문에 활발하게 연

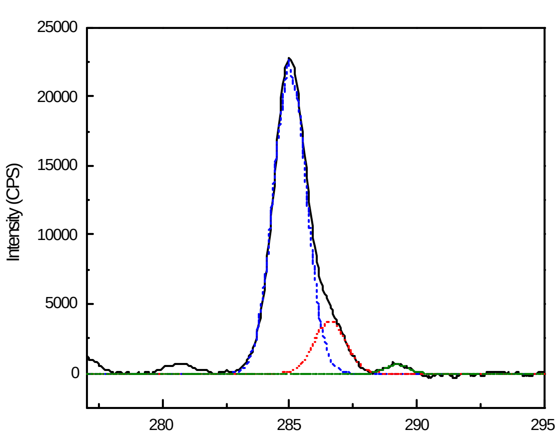

Figure 1. XPS C_{1s} spectra of XLPE film aged for 70 years.

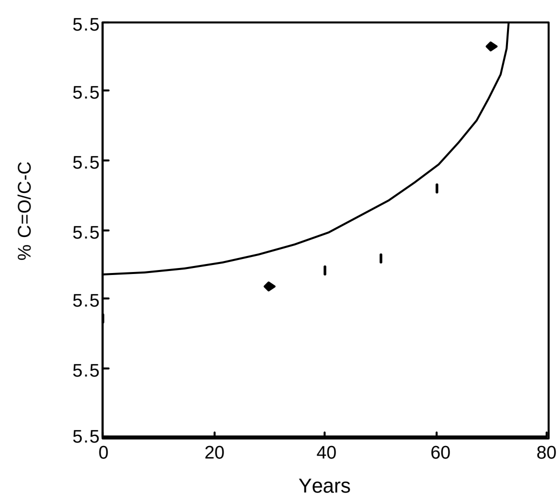

Figure 2. Relative intensity of C=O/C-C peaks in XPS depending on aging time.

구되지 못하였다. 그러나 1980년 이후 컴퓨터 및 계량분석화학 (chemometrics) 검정 기법과 광섬유 센서가 개발되어 정성, 정량 분석에 광범위하게 이용됨으로써 새로운 분광 광도법으로 주목받게 되었다.[19-27] 근적외선 영역에서 생기는 흡수의 대부분은 중적외선 영역에서 관측되는 분자의 기준 진동의 배음 (overtone), 결합 (combination)에 의한 것이다. 근적외선 대역에서는 중적외선 대역에 비해 분자진동에 의한 에너지가 10배에서 1000배까지 흡광도가 낮아지며 따라서 시료의 박편, 펠렛 같은 전처리 없이 측정이 가능하며 정량의 재현성 및 정확도의 증가, 공정 중의 직접분석, 분석시간의 절감 등 많은 장점을 제공한다.[25-27] 근적외선 스펙트럼을 이용한 정량분석은 계량분석화학 (chemmometrics)이란 방법을 이용하는데, 분석으로 얻은 데이터를 통계적으로 처리하면 그 물질과 상관관계가 있는 하나의 일정한 패턴이 나타나게 되며 이러한 다변수 데이터를 수학적 통계학적인 수단을 응용하여 해석하는 기법이다. 시료사이에 상관관계가 존재할 경우에 이들 사이에 검량선을 작성할 수 있으며 이를 이용하여 미지의 시료의 분석이 가능하게 된다. 근적외선에서는 흡광도의 변위가 화학적, 물리적 성질의 변위에 비해 극히 미약하기 때문에 다양한 다변량 (multi-variate) 회귀분석법이 사용되며, 다중선형 회귀분석법 (MLR, multiple linear regression), 주성분분석법 (PCR, principle component regression), 부분최소제곱법 (PLS, partial least square regression) 등의 방법이 사용된다.

고분자와 복합재료 영역에서 NIRS의 응용은 매우 다양하다.[22] 근적외선 스펙트럼으로부터 얻은 정보는 고분자의 축합이나 경화에 있어서의 반응 시간을 최적화하고 보다 균일한 생산물을 개발하는데 도움을 줄 뿐 아니라, 고분자의 열적, 기계적 성질, 구성성분, 구조, 결정성, 분자간 인력에 대한 정보를 제공한다. 그러나 현재 NIR-chemometrics 기술이 고분자 분석에 대해 활발한 적용이 시도되고 있는 것에 비해, 스펙트럼과 물성간의 관계에 대한 연구는 그에 미치지 못하고 있다. 그러므로 NIR 영역에서 스펙트럼의 변화에 따른 고분자의 화학적 물리적 특성들 사이의 관계들에 대한 기본적인 이해를 보다 심화시켜야 한다는 필요성이 부각되고 있다. Figure 3은 노화 시간에 따른 XLPE의 전형적인 NIR spectra를 보여준다. 그림에서 볼 수 있는 것과 같이 노화가 됨에 따라 일정 파장대에서 피이크의 흡수강도가 조금씩 변화하게 되는 데, 이와 같은 변화를 위에 언급한 다양한 방법으로 처리하게 되면 노화에 따른 흡광도가 변하게 되며 둘 사이에 일정한 상관관계를 유추할 수 있게 된다. NIR 흡수는 C-H, O-H, N-H, C=O, =C-H, COO 등의 작용기와 방향족 C-H 그룹에서 일어나는데, 이 중에서 C=O가 전선의 노화에 의해 형성된다. 즉

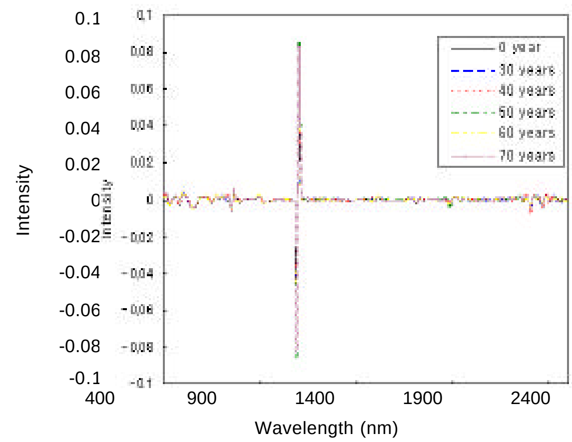

Figure 3. NIR spectra of XLPE film.

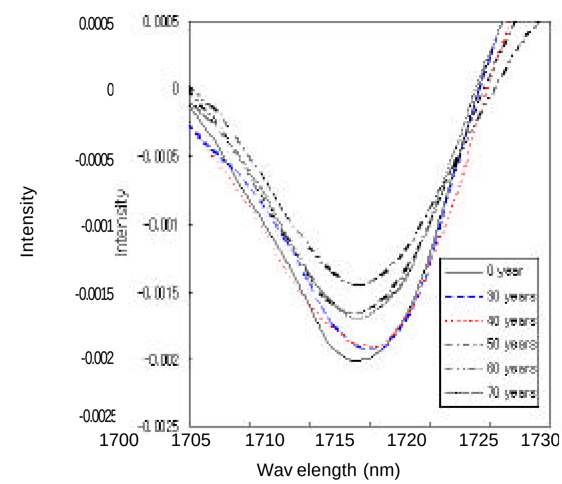

Figure 4. Absorption peak at 1715 nm depending on aging time.

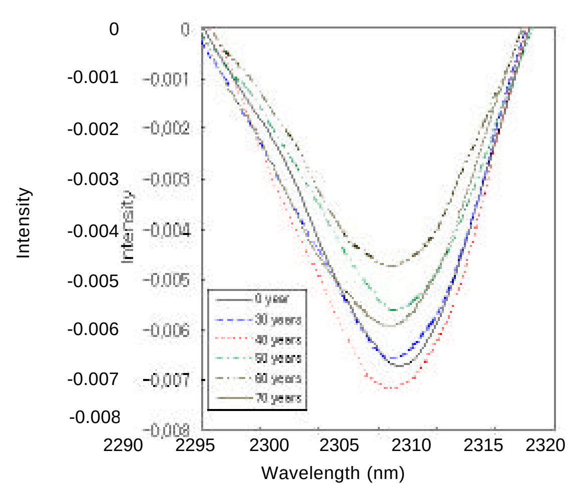

Figure 5. Absorption peak at 2305 nm depending on aging time.

노화가 될수록 가지와 가교에 의해 입체적으로 안정한 구조가 되고 카보닐 그룹이 나타나는 것이다. 그리하여 Figure 4, 5에서 볼 수 있는 것처럼 NIR 결과에서 주목할 점은 노화가 일어날수록 C=O와 C-C에 기인하는 1715 nm와 2305 nm에서 나타나는 흡수 밴드에서 주된 변화가 일어난다는 것이다. Figure 6에 노화에 따른 흡광도의 변화 데이터를 MLR을 이용하여 보정한 결과를 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 x 축은 실제 노화 년 수를 나타내며 y축은 각각의 노화 년 수를 갖는 실제 시료를 NIR 분광 분석으로 측정하여 얻어진 값을 chemometric 방법으로 얻은 값을 나타내고 있다. MLR 방법은 시료의 구성이 단순할 때 유용하며 측정성분이 독특한 흡수봉우리가 있을 때 장점이 있는 분석방법이다. 이때 여러 파장의 흡광도의 변위가 원하는 측정 성분의 변위에 비례하도록 검량선을 만든다. 검량선은 두 군데 이상의 파장 대에서 2차 미분값을 사용하며 다음과 같은 식을 이용하여 통계 처리함으로써 얻었다.

$$c = K(0) + K(1) \cdot R_i + K(2) \cdot R_{ii} \qquad (2)$$

여기에서 c는 constituent value로서 어떤 파장 λ_i, λ_{ii}에서의 반응값 R_i, R_{ii}에 대해 선형적인 값이며, 이때 $K(0)$와 $K(1)$, $K(2)$는 regression coefficient이다. 또한 분석에 이용한 파장들은 스펙트럼에서 해석 가능한 차이를 나타내는 곳으로 determination coefficient (R^2)과 sensitivity가 높고 validation이 정확한 곳을 선택하였다. 따라서 미지의 시료가 있을 경우에는 동일한 방법으로 근적외선 분광스펙트럼을 얻고 MLR을 이용하여 데이터를 도식하면 y값이 얻어지며 이를 x축에 대입하여 노화 년 수를 역으로 산출이 가능하다.

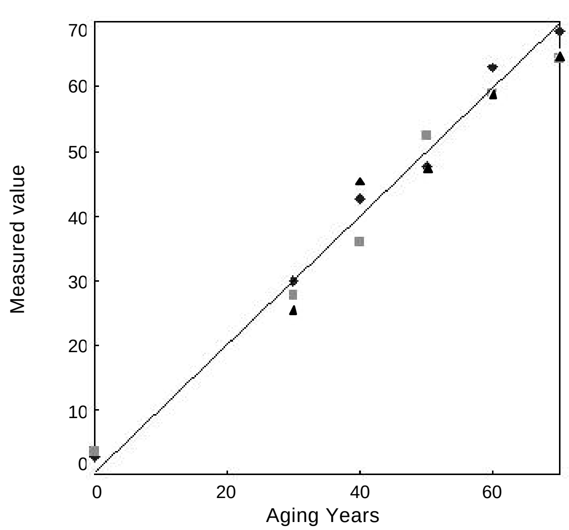

Figure 6. Scatter plot of NIR calibration set depending on aging time.

XLPE의 가교 반응. XLPE의 노화에 따른 열적/기계적 성질의 변화를 TMA를 이용하여 분석하였으며 그 결과를 Figure 7에 나타내었다. TMA는 온도를 변화시켜 가며 시편에 탐침을 대고 일정한 힘을 가하며 투과거리 (penetration distance)를 측정하는 것으로서 주로 가교결합의 생성 등으로 인한 경도의 변화를 관찰할 수 있는 방법이다. 여기에서 노화가 진행될수록 동일 온도에서 투과거리가 짧아지는 것을 볼 수 있다. 이는 노화가 이루어짐에 따라 가교가 증가하여 샘플의 표면경도가 증가하기 때문이다. 이때 온도변화에 따른 투과거리가 변화되는 점으로부터 유리 전이 온도를 인지할 수 있다. Figure 7의 결과로부터 노화 시간에 따른 유리 전이 온도의 변화를 예측할 수 있는데, 노화가 이루어질수록 유리 전이 온도가 110 ℃에서 점차로 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 위에서 밝혔듯이 노화가 가교 생성 과정을 수반한다는 사실을 뒷받침한다. 또한 노화에 따른 가교결합의 생성으로 기인하는 XLPE의 인장률과 경도의 변화를 측정함으로써 확인하였다. Figure 8에는 노화 시간에 따른 인장률의 감소를 나타낸다. 70년 노화된 XLPE 시편의 인장률은 265%에서 110%까지 감소함을 나타내고 있다. 또한 Figure 9에서 경도 변화를 확인할 수 있다. 인장률과 경도의 변화는 거의 유사한 원인에 의한 것이다. 130 ℃에서 노화가 진행됨에 따라 가교가 증가하므로 고분자가 더 딱딱한 구조로 변화하고 끊어지는 순간의 인장률은 감소하고 경도는 증가하게 된다. 이와 같이 노화는 인장률과 경도에도 심각한 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

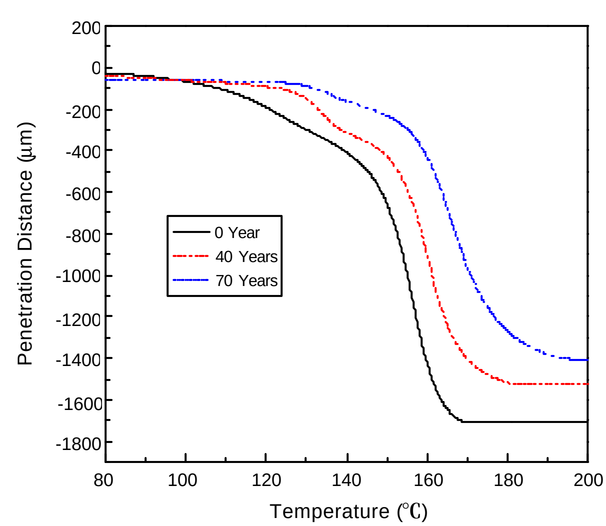

Figure 7. TMA heating scan of XLPE after aging.

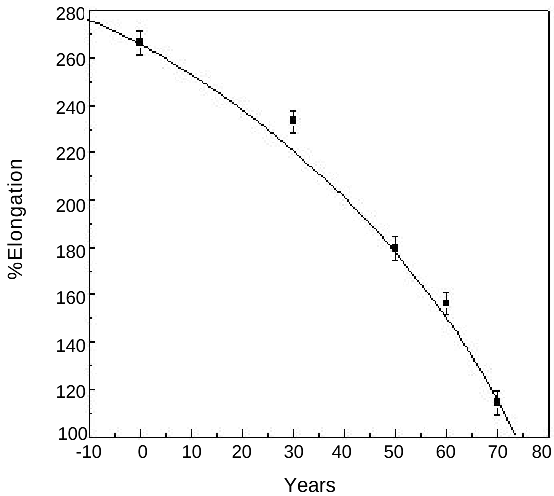

Figure 8. Elongation versus aging time.

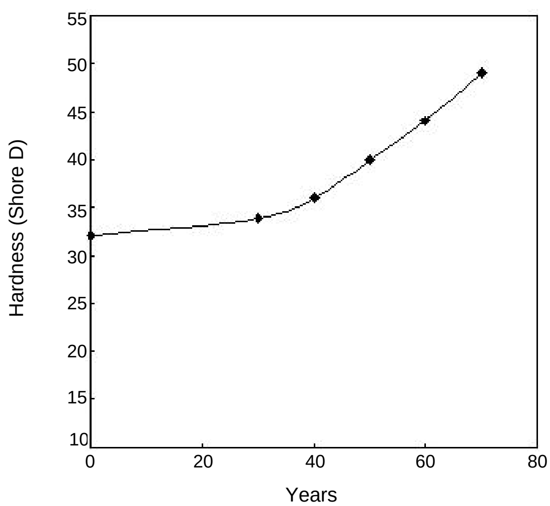

Figure 9. Hardness versus aging time.

4. 결론

본 연구에서는 가교된 폴리에틸렌 (XLPE)을 열화시킨 후 화학적, 물리적 물성 변화를 조사하였다. XLPE를 온도를 130 ℃로 조절하면서 공기 중에서 가속 열화시켜 노화 과정을 거치면서 화학 구조 변화와 기계적 물성 변화가 일어난다. 이러한 노화 과정의 메카니즘은 다음의 두 가지로 크게 볼 수 있다. 첫번째는 산화에 의한 카보닐 그룹의 형성이다. XPS (289.2 eV)와 NIR (1715 nm) 분석을 통해 열화 시간이 길어질수록 카보닐 피이크가 증가하는 것을 확인하였으며, 이러한 분광 분석이 고분자 재료의 열화에 의한 산화를 감시하는데 적합한 방법임을 제시하였다. 두번째는 열화에 의한 가교 발생이다. 또한 노화가 진행됨에 따라 TMA 가열 스캔에서는 유리 전이 온도의 상승을 관찰하였으며, 인장률은 점차 감소하며, 경도는 크게 증가하는 것을 관찰할 수 있었다.

References

1. P. Chaudhari and S. M. Dresselhau, *Rev. Mod. Phys.*, **71**, 2 (1999).
2. C. Sun, D. Zhang, and L. C. Wadsworth, *Adv. Polym. Tech.*, **18**, 171 (1999).
3. E. M. Liston, L. Martinu, and M .R. Wertheimer, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **7**, 1091 (1993).
4. D. M. Choi and C. K. Park, *Polymer*, **38**, 6243 (1997).
5. Barlow, *IEEE Tans. Elec. Insul.*, **7**, 8 (1991).
6. P. J. Phillips, M. Karakelle, and A. Vatansever, *Polym. Comm.*, **25**, 204 (1984).
7. E. P. Steennis and F. K. Kreuger, *IEEE Trans. Elec. Insul.*, **25**, 989 (1990).
8. B. V. Ceres and K. M. Schults, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 4183 (1984).
9. Y. D. Lee and P. J. Phillips, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 263 (1990).
10. M. Ieda, *IEEE Trans. Elec. Insul.*, **15**, 206 (1980).
11. S. Rasikawan, H. Ishihara, and N. Shimizu, *IEEE Trans. Elec. Insul.*, **4**, 597 (1994).
12. Y. D. Lee and P. J. Phillips, *IEEE Trans. Elec. Insul.*, **26**, 171 (1991).
13. R. Buchalla, C. H. Schuttler, and K. W. Bogl, *J. Food Protection*, **56**, 991 (1993).
14. S. Gao and Y. Zeng, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 2093 (1993).
15. Z. F. Li and A. N. Netravali, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 319 (1992).
16. B. Gongjian, W. Yunxuan, and H. Xingzhou, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 2397 (1996).
17. B. Gongjian, W. Yunxuan, and H. Xingzhou, *Polym. Bull.*, **36**, 503 (1996).
18. C. Wanh and G. Hsiue, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Chem. Ed.*, **31**, 1309 (1993).
19. K. B. Whetsel, *Appl. Spectrosc. Rev.*, **21**, 1 (1986).
20. L. G. Weyer, *Appl. Spectrosc. Rev.*, **20**, 1 (1985).
21. E. Stark, K. Luchter, and M. Margoshes, *Appl. Spectrosc. Rev.*, **22**, 335 (1986).
22. C. E. Miller, *Appl. Spectrosc. Rev.*, **26**, 277 (1991).
23. H. W. Siesler, *Macromol. Chem. Macromol. Symp.*, **5**(2), 113 (1991).
24. K. A. B. Lee, *Appl. Spectrosc. Rev.*, **28**, 231 (1993).
25. J. W. Hall, D. E. Grzybowski, and S. L. Monfre, *J. NIR Spectrosc.*, **1**, 55 (1993).
26. M. P. B. van Uum, H. Lammers, and J. P. de Kleijin, *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 2023 (1995).
27. Khettry and M. G. Hansen, *Polym. Eng. Sci.*, **36**, 1232 (1996).
28. J. S. Church, J. A. O'Neill, and A. L. Woodhead, *Appl. Spectrosc.*, **52**, 1039 (1998).