

FT-IR을 이용한 고분자 분석

장 정 식 · 최 철 립

머 리 말

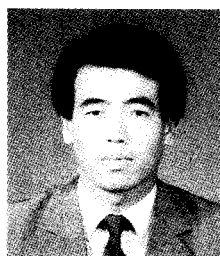
적외선 분광 장치는 그 응용 분야가 매우 다양하여 화학의 기초 및 응용분야, 시료의 정성 및 정량분석, 물질의 구조확인, 화학반응 kinetics 연구, 표면 화학 분석등에 이용되고 있으며, 특히 고분자 물질의 정량, 정성 분석 및 배향성 연구에 크게 각광을 받고 있다. 그 원리는 적외선이 시료를 통과할 때 에너지가 분자간 원자내의 진동에너지와 일치하여 시료의 분자구조에 따른 특성 흡수 영역을 형성함으로써 이를 통해 정보를 얻게 된다. 적외선 분광 장치의 역사는 1800년 영국의 F. W. Herschel에 의해 dispersive IR spectrometer가 개발되었으며, prism 대신 grating을 이용하게 되고 개량된 filter나 반도체등의 이용으로 점진적 발전을 가져왔다. 최근 computer의 발전에 힘입어 Fourier transform IR이 개발되었으며, 이는 적외선 분광 장치의 크나큰 변혁이 되었다. 1969년 미국에서 interferometer를 이용한 FT-IR (Digilab FTS-14)이 상품화 되었으며, 그후 software 및 data system의 개발과 high resolution, high sensitivity 연구를 통해 현재의 고성능 FT-IR spectrometer에 이르게 되었다.^{1~39}

Dispersive IR spectrometer는 광원, sample beam, monochromator, photometer, detector로 구성되어 있으며, slit, filter, collimator, grating의 작동을 통해 시료를 분석하게 된다.

이에 반해 FT-IR은 monochromator 대신에 Mi-

chelson interferometer를 사용하는 적외선 분광기이다. Interferometer는 고정, 유동의 두개 mirror와 beam splitter로 구성되어 있으며, 유동 mirror는 일정한 속도로 전면에 수직인 방향으로 움직이게 된다. Beam splitter 장치는 입사광의 50%는 투과시키고 50%는 반사시키는 역할을 하며, 이는 광학적으로 평평한 지지물위에 얇은 박막의 필름이 코팅되어져 있다.

Interferometer에 의해 얻어지는 interferogram은 스펙트럼상의 각 진동수의 intensity에 관한 정보를 포



장 정 식

1978 서울대학교 공업화학과 (공학사)
1983 서울대학교 공업화학과 (공학석사)
1988 미국 Case Western Reserve Univ. 고분자공학과 (공학박사)
1988~ 한국과학기술연구원
현재 고분자복합재료 연구실 선임연구원



최 철 립

1970 서울대학교 화학공학과 (공학사)
1976 한국과학원 화학공학과 (공학석사)
1982 서독 Karlsruhe 공과대학 화학공학과(공학박사)
1971~ 한국과학기술연구원
현재 고분자복합재료연구실장

FT-IR Application for Polymer Analysis

한국과학기술연구원 (Jyongsik Jang and Chul Rim Choe, Korea Institute of Science and Technology, Polymer Composites Laboratory, P. O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea)

합하게 된다. Detector로 부터의 출력 정보는 컴퓨터에서 digitalize되며 time domain에서 frequency domain로 변환되어진다.

Spectrometer는 재래식 적외선 분광장치의 경우 스펙트럼이 기록되기 위해서는 수분의 시간이 요하는데 반해, FT-IR은 모든 spectrum을 수초내에 기록, 녹음 및 전산환이 이루어진다.

본고에서는 위와 같은 장점을 지닌 FT-IR spectrometer를 이용하여, 고분자 물질을 분석하는 방법 및 그 원리를 개괄적으로 기술하고자 한다.

FT-IR의 분석방법 및 그 원리

Transmission Measurement

Transmission은 입사광이 시료를 투과시 적외선의 흡수 영역에 의해 정보를 얻어내는 방법으로 가장 재래적 방법이며서도 기본적인 테크닉이다.^{40~43} 필름 형태를 얻기 위해 solvent casting이나 compression molding이 사용되어지고 있으며, 시료 제조 과정에서 열적, 가공 조건에 의해 물성이 변형되는 수도 있다. 시료가 충분치 못할 경우, micro-sampling에 의하거나 KBr micro-disk를 이용할 수도 있다. 이렇게 하여 얻어진 spectrum의 흡수강도는 시료의 성분 농도에 의해 비례적 상관관계를 가지게 된다. 그러므로 transmission spectroscopy는 Beer-Lambert 법칙을 유지하는 범위에서 정량 분석이 가능하게 된다. 표면 분석에 있어서는 digital subtraction을 통해 연구가 가능하며, 초박편의 coating 물질도 충분히 분석할 수 있다.

Fig. 1은 실란 카플링제 수용액하에서 처리된 E-glass 섬유의 transmission spectrum으로써, digital subtraction 방법에 의해 유리섬유 표면과 실란 카플링제의 반응에 대한 효과적인 분석을 나타내는 그림이다.

Attenuated Total Reflectance Spectroscopy (ATR)

ATR은 internal reflection을 기초로한 분석방법이다.^{42~54} 입사광은 각도 θ 에서 refractive index n 인

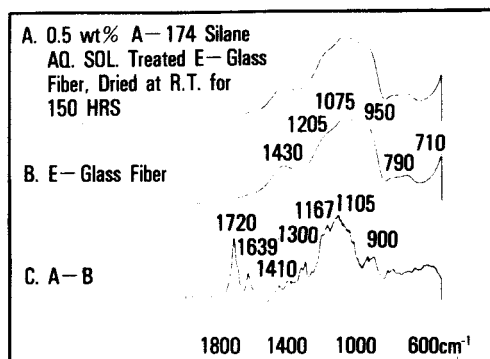


Fig. 1. E-glass fiber treated with aqueous solution of 0.5% by weight of γ -methacryloxypropyl trimethoxysilane. A : Silane-treated E-glass fiber. B : E-glass fiber control. C : Difference spectrum (B-A).

프리즘으로 들어오며, sample 표면위를 조금 정도 투과후 반사되어 진다. 여기서 sample의 굴절률 n_2 는 프리즘 굴절률 n_1 보다 낮다.

입사광을 선택적으로 흡수하는 sample이 반사표면과 접촉하는 부위에 위치하면, 입사 광선의 일부 진동수는 흡수되며 일부는 투과, 반사되게 된다. 이 감소된 광을 탐지하여 스펙트로미터에 의해 파장 흡수로 plot 되어지며, sample의 흡수 spectrum으로 주어지게 된다. 스펙트럼의 intensity가 약할 경우 반사수를 증가시키에 따라 흡수량을 증가시킬 수 있다. Internal reflector plate의 크기는 50mm×50mm×2mm 두께이며, 입사광의 각도가 45°의 경우 약 25번의 반사를 하게 된다.

ATR에 사용되는 Multiple Internal Reflection (MIR) Unit의 경우 two mirror optical system과 four-mirror optical system이 있다. Two-mirror optical system은 입사광이 45°의 경우 9번의 반사를 하며, 시료의 두께에 무관하므로 간편화된 디자인으로써 실험실적으로 가장 많이 사용되고 있다. Four-mirror optical system은 입사광이 30°, 45°, 60°각도를 가지며, 25번의 반사를 하게 된다. 이 system은 투과 깊이를 3단계로 변경시킬 수 있으며 low-absorption sample에 효과적이다.

Fig. 2는 Reaction Injection Molding(RIM) 방법

에 의한 Nylon 6의 반응 kinetics을 3차원적 plot을 이용하여 나타내고 있다. 분석방법은 single ATR 방법이 사용되었으며, 60초 이내의 빠른 반응에 대해서도 매우 효과적인 방법임을 보여주고 있다. 반응이 증가함에 따라 1540 cm^{-1} 의 amide II peak가 점진적으로 증가함을 확인할 수 있다.

Reflection-Absorption Infrared Spectroscopy (RAS)

R-A spectroscopy는 입사면에 평행으로 편광된 적외선광을 이용한 분석 기술이다.^{55~58} 입사광 각도 θ 가 90° 보다 약간 적을 경우, 반사광은 금속 mirror 표면에서 현저한 진폭을 가진 standing wave를 수립하게 된다. 이 wave는 흡착된 film 분자들과 상호작용을 하게 된다. 이 분석 기술은 평행 편광의 고 흡수 강도와 입사광의 높은 각도 때문에 재래식 적외선 분광 분석법과는 다르다. 반사체인 metal mirror 위의 sample film에 의해 reflectivity의 fractional change (ΔR)은

$$\Delta R = \frac{\epsilon c d}{n^3} \left(\frac{9.212 \sin^2 \theta}{\cos \theta} \right)$$

ϵ : molar absorptivity for sample

c : absorbing sample의 농도

d : film의 두께

n : absorbing sample의 refractive index

θ : 입사각도

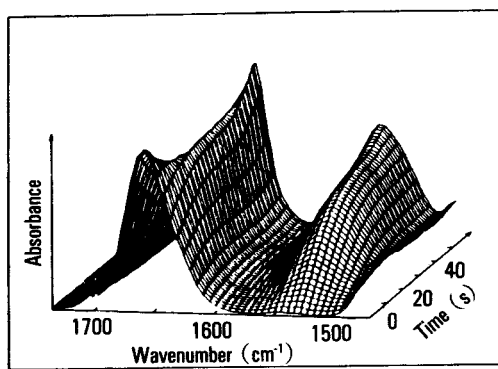


Fig. 2. Fast reaction kinetics of Nylon 6 reaction in injection molding (RIM).

R-A unit는 어떤 적외선 분광장치에도 용이하게 결합 사용되어 질 수 있으며, 입사광은 monochromator의 입구 slit 전면에 polarizer를 놓으므로서, AgBr wire grid polarizer에 의해 편광되어지게 된다.

Fig. 3은 경화제가 없는 에폭시 수지와 copper 금속 표면과의 반응을 R-A 방법을 이용하여 분석한 spectrum이다. 150°C 의 반응온도하에서 초기에는 에폭시 수지의 경화 반응이 나타나지 않으며, 시간이 경과함에 따라 에폭시의 개환 반응이 진행됨을 추적할 수 있다.

Microspecular Reflectance Spectroscopy

보호 플라스틱 코팅, 에폭시 코팅, 금속 표면의 페인트와 같이 반사되어 질 수 있는 표면 film의 품질 관리를 위해 microspecular reflectance spectroscopy가 이용되어 진다. 입사광은 mirror에 반사되어 20° 의 입사각으로 sample에 도입되며, sample 표

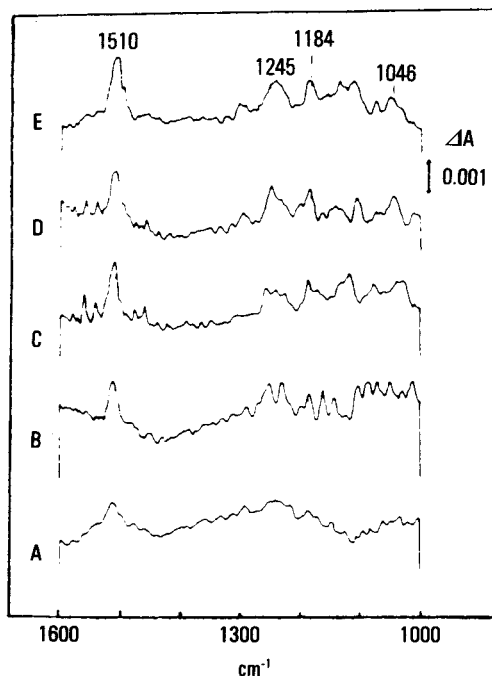


Fig. 3. The reflection-absorption infrared spectra of the polymerized epoxy resin on copper plate after immersion in an uncatalyzed epoxy resin at 150°C . A) 2 min B) 10min C) 30min D) 60min E) 120min.

면에서 반사되어 다시 mirror에서 반사, 탐지되게 된다. sample은 중력에 의해 고정되어지며, sample plate에 부착된 spring clip에 의해 유지되게 된다. Surface-aluminized mirror의 Aperture 변화에 따른 transmission 값은 다음과 같다.

2mm diameter : 28~30% transmission

5mm diameter : 68~70% transmission

10mm diameter : 80~81% transmission

Diffuse Reflectance Spectroscopy(DRIFT)

DRIFT 방법의 경우, IR 광은 시료에 수직 방향으로 도입되며, 시료에 의해 투과되거나 모든 방향으로 반사하게 된다. 빛의 일부는 흡수되고 나머지는 반사되기 때문에, diffuse reflected light는 spherical 또는 ellipsoidal mirror를 통해 수집되며, 이를 이용하여 흡수량을 측정할 수 있다.^{59~76} Diffuse reflectance 장치는 diffusely scattered된 빛과 reflected된 빛을 감지하게 된다.

DRIFT 이론들을 크게 대별하면 Continuum theory와 statistical theory가 있는데, Kubelka-Munk theory는 Continuum theory에 속한다. DRIFT의 원리는 보편적으로 Kubelka-Munk theory에 의해 설명되어진다. Continuum theory는 시료 분말을 homogeneous 물질로 취급하며, scattering property나 reflectivity는 분말의 값으로 보는 것이다. Kubelka-Munk theory에 의하면, 함수 $f(R_\infty)$ 는 흡수계수(k)와 분산계수(s)의 비로 주어진다.

$$F(R_\infty) = K/S = (1 - R_\infty)^2 / (2R_\infty)$$

R_∞ : 무한히 얇은층의 absolute reflectance

실제에는 표준 시료를 사용하며 reflectance는 다음의 관계가 주어진다.

$$R' = R'(\text{sample}) / R'(\text{standard})$$

DRIFT의 표준시료로는 미세한 KBr 분말이 이용되고 있다. DRIFT signal은 시료의 입자 크기, 시료의 형태, 회석제의 입자 크기에 의해 영향을 받는다. 일부 시료에 의해 overabsorption 현상이 야기되기도 하는데, 이는 입자크기에 의존하게 된다. 또

한 입자의 크기와 형태는 scattering property에도 영향을 준다. 결과적으로 입자 크기와 형태는 spectrum 형태에 영향을 주게 된다. 정량적 분석을 위해서는 모든 변수가 일정하게 유지되는 것이 바람직하다.

DRIFT spectra의 particle size 영향은 Fig. 4에 의해 나타나 있다. 작은 직경을 가지는 시료의 spectrum 강도가 약한 부분은 큰 직경의 시료에서는 상대적으로 강하게 나타나고 있다. 그러나 spectrum의 형태는 큰 직경의 시료의 경우 broad한 양상을 보여주고 있다. 이는 국부적으로 overabsorption 현상이 나타나기 때문이다. DRIFT는 surface sensitivity를 가지기 때문에 표면의 정량 분석에 매우 효과적 분석 방법이다. 시료 표면에 optical element의 접촉이 전혀 없어서, 분석중 입자의 크기 및 형태, packing의 변화가 전혀없는 장점을 가지고 있다.

DRIFT 방법에 의해 효과적으로 표면 분석이 가능하지 않는 시료의 경우, 새로운 방법으로 KBr overlay 방법이 제시되고 있다.⁷⁷ 이 방법은 시료의 상부에 미량의 KBr 분말을 도입함으로써 선택적으로 시

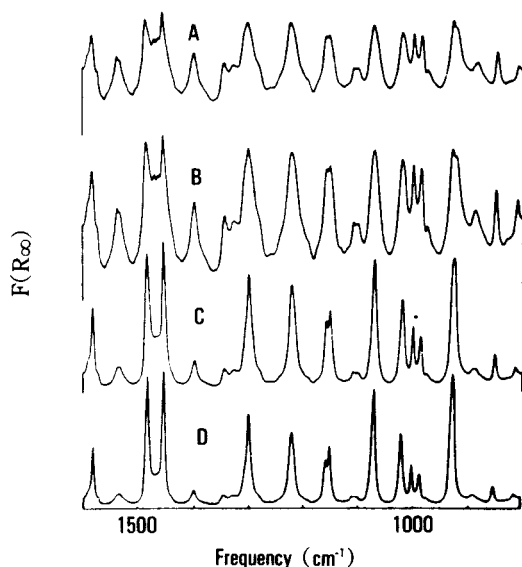


Fig. 4. Effect of particle size on the diffuse reflectance spectrum. A) $d > 90 \mu\text{m}$ B) $75 < d < 90 \mu\text{m}$ C) $10 < d < 75 \mu\text{m}$ D) $d < 10 \mu\text{m}$.

료 표면만을 분석하기 위해 고안되었다.

Fig. 5는 수용액하에서 처리된 Aramid 섬유 표면 분석을 DRIFT 방법과 KBr overlay 방법에 의해 분석한 spectrum이다. DRIFT 방법에 의하면 bulk fiber의 정보가 얻어지는 반면, KBr overlay방법을 사용함으로써 가수 분해된 Aramid 섬유 표면을 효과적으로 분석할 수 있다.

Surface Electromagnetic Wave Spectroscopy (SEW)

금속매체 표면의 경우, critical angle 부근에서 분석을 행하면 금속표면의 SEW의 exciting에 의해 surface species에 의한 spectrum의 intensity 증폭이 야기된다.⁷⁸⁻⁸⁴ SEW를 exciting시키는 방법으로는 prism, grating, edge coupling을 사용하는 방법등이 있다. SEW spectroscopy의 장점을 들면 감도 증폭 (sensitivity enhancement), 배향선택성(orientation selectivity), 계면선택성(interface selectivity) 등이다. SEW excitation 조건을 만족시키는 입사각은 Fig. 6에서 보듯이 매우 좁은 영역이며, SEW는 금속표면에 거의 평행으로 작용한다.

Fig. 7은 ODP Langmuir 필름을 Reflection Absorption, Transmission 방법과 SEW 방법을 이용하여 분석한 spectrum이다. Transmission 방법이나 R-A 방법에 의해 얻어지는 intensity가 매우 낮는데 반해,

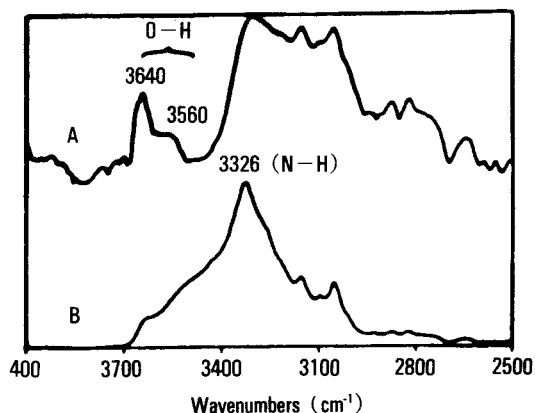


Fig. 5. Diffuse reflectance spectra of polyaramid fiber exposed to water. A) with 30mg KBr B) without KBr overlay.

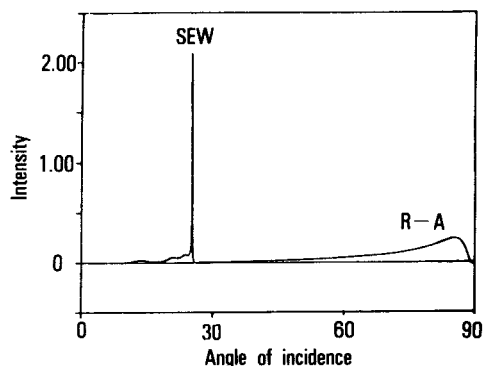


Fig. 6. Theoretical calculation of intensities of the SEW and RA spectra of polyvinylacetate on copper as a function of the angle of incidence.

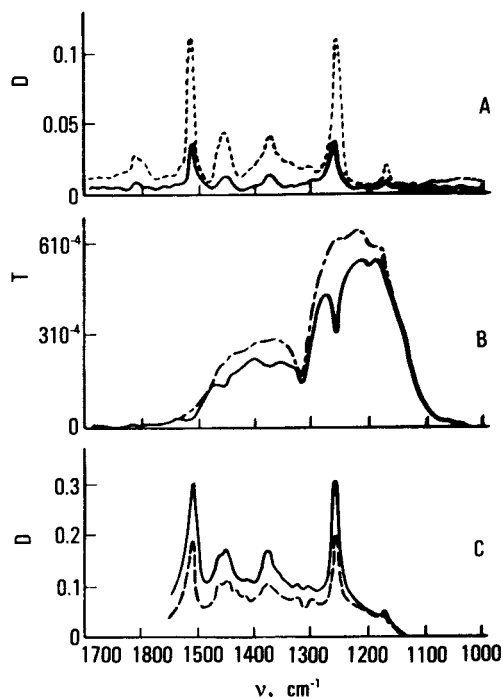


Fig. 7. (A) R-A spectra of ODP Langmuir films of 5 Monolayers (solid line) and 17 monolayers (dotted line), (B) Transmission spectra of 5 monolayer film (solid), (C) SEW spectra of a 5 monolayer film (solid line) and 3 monolayer film (dashed line) measured by SEW spectroscopy.

SEW 방법에서 3 monolayer 필름의 경우에도 크게 향상된 spectrum을 효과적으로 얻을 수 있다.

Emission Spectroscopy

Emission Spectroscopy의 경우 sample 자체가 에너지원으로써, 반사나 투과 된 에너지는 시료의 전체 에너지를 변화시키지 않는다.^{85~91} 그러나 주위와의 열적 평형을 이루기 위해 흡수 에너지는 반드시 방출되게 되며, 이는 kirchoff 법칙에 의해 설명되어진다.

$$\alpha + \tau + \rho = 1$$

α : absorptance (fractional absorption)

= emittance (fractional emission)

τ : transmittance (fractional transmission)

ρ : reflectance (fractional reflection)

Emission spectroscopy는 low-energy 테크닉으로, FT-IR의 출현되고 energy throughput 문제가 해결됨으로써 기술이 진보되었다. 이 테크닉의 장점은 시료의 optical contact이 없으며 고온에서 가열된 시료를 직접 분석할 수 있다. Scattering이나 reflection에 의해 spectral distortion 문제가 없으며, 금속 채워 박막의 경우 입체배향에 관한 정보를 얻을 수도 있다.

Fig. 8은 250°C의 고온하에서 Ag plate 위의 poly (vinyl acetate) 필름을 분석한 emission spectrum이다. 반응 시간이 증가됨에 따라 점진적으로 poly (vinyl acetate)가 열분해되어지는 현상을 추적할 수 있다. 이처럼 emission 방법은 고온하에서 고분자 재료를 직접적으로 분석하는데 매우 유용한 방법이다.

Photoacoustic Spectroscopy(PAS)

PAS는 일반적인 다른 분석 방법에서 사용하는 적외선 열 detector 대신에 고성능 microphone을 사용하여 감지하는 방법이다.^{92~99} IR광은 KBr window plate를 통해 입사되어지며, 시료에 의해 열 에너지로 변환되어 PAS chamber 내의 coupling gas의 압력 변환을 야기하게 된다. 이와 같은 미세 압력 변화는 microphone에 의해 감지되며, 증폭기를 통해 PAS

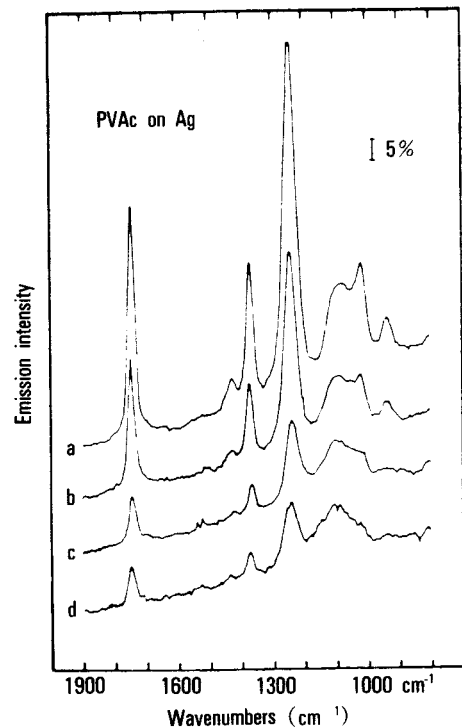


Fig. 8. Emission spectra of a poly (vinyl acetate) thin film on Ag (250°C) (a) 10 min (b) 180 min (c) 405 min (d) 520 min.

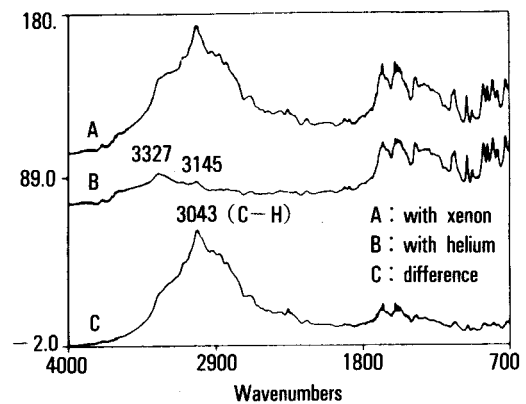


Fig. 9. Photoacoustic spectra of as-received polyaramid (Kevlar-49) fibers : (A) xenon coupling gas, (B) helium coupling gas, (C) the difference spectrum (A-B).

signal을 야기하게 된다. Coupling gas로는 He, Ne, Ar과 같은 비편광 가스나 Xenon과 같은 편광 가스가 사용되어진다. 특히 편광 가스인 Xenon은 시료 표면에 대해 수평적인 transition moment를 크게 증폭 시키므로, 이를 이용하여 분자 배향에 대한 연구가 가능하다.

Fig. 9는 이에 대한 활용예로서, Aramid fiber의 표면이 수평적인 배향을 하고 있음을 편광 coupling gas인 Xenon을 이용하여 용이하게 알수가 있다.

결 론

FT-IR spectroscopy를 이용한 고분자 물질의 여러가지 분석방법에 대해 개관하였다. 제한된 지면관계로 FT-IR을 이용한 분석 방법중 몇가지만 소개하였으며, 분석방법에 관한 광학적 이론은 생략하였음을 알려둔다. 최근들어 새로운 고분자 물질들이 많이 창출되고, 또한 그들의 물질 특성이 다양하여 이들에 대한 분석 테크닉이 절실히 요청되는 시점에서 우수한 장점을 지닌 FT-IR의 활용은 크게 기대되어지는 바이다. FT-IR의 경우 컴퓨터의 신기종 및 광학적 부분의 개발로 인해 그 분석 방법이 계속적으로 연구되고 있으며, 다른 표면 분석 방법에 비해, 비파괴 방법을 이용한 시료의 분석 차원에서 그 활용도가 증대될 추세이다.

참 고 문 헌

1. P. R. Griffiths and J. A. de Haseth, "Fourier Transform Infrared Spectrometry", John Wiley & Sons, New York, 1986.
2. J. L. Koeing, *Adv. Polym. Sci.*, **54**, 87 (1983).
3. M. M. Goleman and P. C. Painter, *J. Macro. Rev. Macromol. Chem.* **C16**, 197 (1978).
4. A. N. Terenin, *Zh. Fiz. Khim.*, **14**, 1362 (1940).
5. R. P. Eishens and W. A. Pliskin, "Advances in Catalysis", Academic Press, New York, 1957, Vol. IX, p. 662.
6. R. P. Eishens and W. A. Pliskin, *Adv. Catal.*, **10**, 1 (1958).
7. R. P. Eishens W. A. Pliskin, and S. A. Francis, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1786 (1954).
8. S. A. Grancis and A. H. Ellison, *J. Opt. Soc. Am.*, **49**, 131 (1958).
9. R. G. Greenler, *J. Chem. Phys.*, **44**, 310 (1966).
10. N. J. Harrick, *J. Phys. Chem.* **64**, 1110 (1960).
11. N. J. Harrick, *Phys. Rev. Lett.*, **4**, 224 (1960).
12. N. J. Harrick, "Internal Reflection Spectroscopy", Harrick Scientific, New York, 1967.
13. J. Fahrenfort, *Spectrochim. Acta.*, **17**, 698 (1961).
14. J. Fahrenfort and W. M. Visser, *Spectrochim. Acta.*, **18**, 1103 (1962).
15. A. M. Taylor and A. M. Glover, *J. Opt. Soc. Am.*, **23**, 202 (1933).
16. A. C. Hardy, "Handbook of Colorimetry", M. I. T. Press, Cambridge, Massachusetts, 1936.
17. G. Kortum, "Reflectance Spectroscopy", Springer-Verlag, New York, 1969.
18. R. W. Frei and J. M. MacNeil, "Diffuse Reflectance Spectroscopy in Environmental Problems Solving", CRC Press, Cleveland, Ohio, 1973.
19. M. P. Fuller and P. R. Griffiths, *Anal. Chem.*, **50**, 1906 (1978).
20. R. T. Fuller and P. R. Griffiths, *Anal. Chem.*, **56**, 773 (1984).
21. S. Naviroj, J. L. Koeing, and H. Ishida, *J. Adhes.*, **18**, 93 (1985).
22. S. R. Culler, M. T. McKenzie, L. J. Fina, H. Ishida, and J. L. Koeing, *Appl. Spectrosc.*, **38**, 791 (1984).
23. M. J. D. Low, L. Abrams, and I. Coleman, *Chem. Commun.*, **n16**, 389 (1966).
24. M. J. D. Low and I. Coleman, *Spectrochim. Acta.*, **22**, 369 (1966).
25. M. J. D. Low and I. Coleman, *Spectrochim. Acta.*, **22**, 1293 (1966).
26. M. J. D. Low, *J. Catal.*, **4**, 719 (1965).

27. R. G. Greenier, *Surf. Sci.*, **69**, 649 (1977).
28. A. G. Bell, *Am. J. Sci.*, **20**, 305 (1980).
29. A. G. Bell, *Philos. Mag.*, **11**, 510 (1881).
30. A. Rosencwaig and A. Gersho, *Science*, **190**, 556 (1975).
31. J. G. Parker, *Appl.*, **12**, 2974 (1973).
32. M. G. Rockley and J. P. Devlin, *Appl. Spectrosc.*, **34**, 407 (1980).
33. B. S. H. Royce, Y. C. Teng, and J. B. Enns, *Ultrason, Symp. Proc.* 652 (1980).
34. M. J. D. Low and G. A. Parodi, *Appl. Spectrosc.*, **34**, 76 (1980).
35. R. J. Bell ; "Introductory Fourier Transform Spectroscopy," Academic Press, New York, 1972.
36. J. P. Hawranek, P. Neelakantan, R. P. Young and R. N. Jones, *Spectrochim. Acta, Part A*, **32A**, 85 (1976).
37. D. L. Allara, A. Baca, and C. A. Pryde, *Macromolecules*, **11**, 1215 (1978).
38. R. T. Graf, J. L. Koenig, and H. Ishida, *Appl. Spectrosc.*, **39**, 405 (1985).
39. R. T. Graf, J. L. Koenig, and H. Ishida, in "Fourier Transform Infrared Characterization of Polymers," H. Ishida, Ed. Plenum, New York, 1987, p. 387.
40. H. Ishida and J. L. Koenig, *Polym. Eng. Sci.*, **18**, 128 (1978).
41. H. Ishida, *Polym. Compos.*, **5**, 101 (1984).
42. J. Jang, H. Ishida, and E. P. Plueddemann, 41st Ann. Conf. Reinforced Plastics/Composite Inst., 2-C (1986).
43. J. Jang, H. Ishida, and E. P. Plueddemann, 42nd Ann. Conf. Reinforced Plastics/Composite Inst., 21-F (1987).
44. D. G. Cameron, D. Escolar, T. G. Goplen, A. Nadean, R. P. Young, and R. N. Jones, *Appl. Spectrosc.*, **34**, 646 (1980).
45. T. G. Goplen, D. G. Cameron, and R. N. Jones, *Appl. Spectrosc.*, **34**, 652 (1980).
46. T. G. Goplen, D. G. Cameron, and R. N. Jones, *Appl. Spectrosc.*, **34**, 657 (1980).
47. W. W. Hart, P. C. Painter, J. L. Koenig, and M. M. Coleman, *Appl. Spectrosc.*, **31**, 220 (1977).
48. J. P. Hobbs, C. S. P. Sung, K. Krisnnan, and S. Hill, *Macromolecules*, **16**, 183 (1983).
49. A. Garton, D. J. Carlsson, and D. M. Wiies, *Appl. Spectrosc.*, **35**, 432 (1981).
50. A. Garton, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 1495 (1984).
51. A. Garton, *Polym. Compos.*, **5**, 258 (1984).
52. A. Garton and J. H. Daly, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 1031 (1985).
53. R. M. Gendreau, S. Winters, R. I. Leininger, D. Fink, C. R. Hassler, and R. J. Jakobsen, *Appl. Spectrosc.*, **35**, 353 (1981).
54. S. Winters, R. M. Gendreau, R. I. Leininger, and R. J. Jakobsen, *Appl. Spectrosc.*, **36**, 404 (1982).
55. N. Sheppard and T. T. Nguyen, in "Advances in Raman and Infrared Spectroscopy, Vol. 5", R. J. H. Clark and R. E. Heyden & Sons, New York, 1978, p. 67.
56. J. F. Rabolt, F. C. Burns, N. E. Schlotter, and J. D. Swalen, *J. Chem. Phys.*, **78**, 946 (1983).
57. J. Jang and H. Ishida, *J. Corrosion Science*, 1991 (In Press).
58. J. Jang and H. Ishida, *J. Appl. Polym. Sci.*, (Submitted).
59. S. Yoshida and H. Ishida, *J. Adhes.*, **16**, 217 (1984).
60. J. D. E. McIntyre and P. E. Aspnes, *Surface Sci.*, **24**, 417 (1971).
61. M. J. Dignam, M. Moskovits, and R. W. Stobie, *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 3306 (1971).
62. M. K. Debe, *J. Vac. Sci. Technol.*, **21**, 74 (1982).
63. D. L. Allara and R. G. Nuzzo, *Langmuir*, **1**, 45 (1985).
64. W. B. Person and G. Zerbi, "Vibrational Intensities

- in Infrared and Raman Spectroscopy," Elsevier Scientific Publishing, Amsterdam, 1982.
65. F. J. Boerio and S. Y. Cheng, *J. Colloid Interface Sci.*, **68**, 252 (1979).
 66. R. G. Messerschmidt, *Appl. Spectrosc.*, **39**, 737 (1985).
 67. H. G. Hecht, *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect.*, **A80**, 567 (1976).
 68. D. B. Judd and G. Wyszecski, "Color in Business, Science and Industry," John Wiley and Sons, New York, 1963.
 69. F. W. Billmeyer, Jr. and M. Saltzman, "Principles of Color Technology," John Wiley and Sons, New York, 1966.
 70. P. Kubelka and F. Munk, *Z. Tech. Phys.*, **12**, 593 (1931).
 71. P. Kubelka, *J. Opt. Soc. Am.*, **38**, 448 (1948).
 72. J. D. Miller and H. Ishida, *Surf. Sci.*, **148**, 601 (1984).
 73. G. Kortum and G. Schreyer, *Z. Naturforsch.*, **11A**, 1018 (1956).
 74. J. Jang, H. Ishida, and E. P. Plueddemann, *Composite Interface*, p. 374 (1988).
 75. J. Jang, H. Ishida, and E. P. Plueddemann, *SAMPE Quarterly*, July, 32 (1989).
 76. C. R. Choe and J. Jang, *Controlled Interphases in Composite Materials*, p. 97 (1990).
 77. E. G. Chatzi, H. Ishida, and J. L. Koenig, *Trans. Int. Soc. Opt. Eng.*, **553**, 470 (1985).
 78. A. Otto, *Z. Phys.*, **216**, 398 (1968).
 79. Y. Ishino and H. Ishida, *Anal. Chem.*, **58**, 2448 (1986).
 80. A. Hartstein, J. R. Kirtley, and J. C. Tsnag, *Phys. Lett.*, **45**, 201 (1980).
 81. A. Hatta, Y. Suzuki, and W. Suetaka, *Appl. Phys.*, **A35**, 135 (1984).
 82. E. Kretschmann, *Z. phys.*, **241**, 313 (1971).
 83. K. Kunitatsu, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.*, **30**, 215 (1983).
 84. M. A. Habib and J. O'M. Bockris, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 2510 (1983).
 85. W. Finkelburg, *J. Opt. Soc. Am.*, **39**, 185 (1949).
 86. K. Makinouchi, K. Wagatsuma, and W. Suetaka, *Bunko Kenkyu*, **29**, 23 (1980).
 87. T. Matsui, K. Tani, S. Ohashi, and S. Tanaka, *Bunko Kenkyu*, **31**, 360 (1982).
 88. J. F. Blanke, S. E. Vincent, and J. Overend, *Spectrochim. Acta, Part A*, **32A**, 162 (1976).
 89. D. Kember, D. H. Chenery, N. Sheppard, and J. Fell, *Spectrochim. Acta, Part A*, **35A**, 455 (1979).
 90. M. J. D. Low, *Appl. Spectrosc.*, **22**, 463 (1968).
 91. R. J. Brown and B. G. Young, *Appl. Opt.*, **14**, 2927 (1975).
 92. N. Teramae, *Nippon Gomu Kyokaishi*, **57**, 141 (1984).
 93. A. Rosencwaig and A. Gersho, *J. Appl. Phys.*, **47**, 64 (1976).
 94. R. W. Duerst, P. Mahmoodi, and M. D. Duerst, in "Fourier Transform Infrared Characterization of Polymers," H. Ishida, Ed., Plenum, New York, p. 113 (1987).
 95. J. B. Kinney, R. H. Staley, C. L. Reichel, and M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 4273 (1981).
 96. S. M. Riseman, F. E. Massoth, G. M. Dhar, and E. M. Eyring, *J. Phys. Chem.*, **86**, 1760 (1982).
 97. J. A. Gardella, Jr., E. M. Eyring, J. C. Klein, and M. B. Carvalho, *Appl. Spectrosc.*, **36**, 370 (1982).
 98. N. Teramae, T. Yamamoto, M. Hiroguchi, T. Matsui, and S. Tanaka, *Chem. Lett.*, 37 (1982).
 99. L. B. Lloyd, R. C. Yates, and E. M. Eyring, *Anal. Chem.*, **54**, 549 (1982).