

티올초산에 의한 폴리비닐알코올 변성 계면활성제의 합성 : I

이 서 용[†] · 심 형 섭 · 신 영 조

부산대학교 고분자공학과

(1995년 6월 19일 접수)

Synthesis of Poly(vinyl alcohol) Surfactant Modified by Thioloacetic Acid : I

Se-Yong Lee[†], Hyung-Seop Sim, and Young-Jo Shin

Dept. of Polymer Sci. & Eng., Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

(Received June 19, 1995)

요 약 : 연쇄이동제로써 티올초산을 사용하여 말단에 티올기를 함유하는 저분자량의 폴리비닐알코올 변성 계면활성제 (poly vinyl alcohol mono thiol : PVALT)를 합성하고 합성치방과 반응조건에 따른 PVALT의 중합도 의존도를 규명하였다. 합성된 중합물(PVALT)의 구조는 적외선분광기로써 확인하였는데 관능기인 티올이 2550 cm^{-1} ($3.92\text{ }\mu\text{m}$)에서 관찰되었으며 그 수평균분자량은 점도법으로써 구하였다. 아울러 수평균중합도 98에서의 최대 티올함량은 iodometry 법으로 측정한 결과 0.147 m-equiv./g PVALT로 판명되었다.

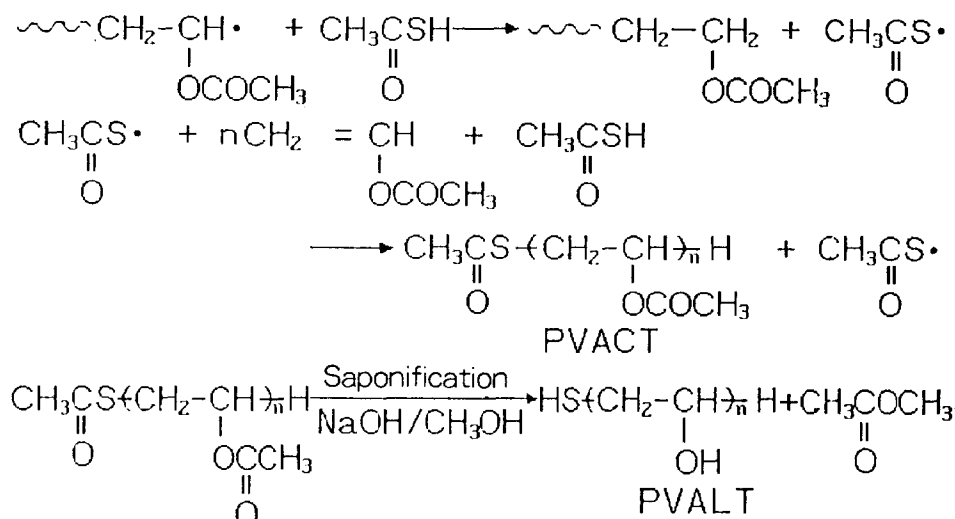
Abstract : Low molecular weight poly(vinyl alcohol) surfactant modified (poly vinyl alcohol mono thiol : PVALT) having a thiol group at one end were synthesized using thioloacetic acid as a chain transfer agent. The dependence of polymerization recipes and conditions of PVALT on the degree of polymerization was investigated. The structure of the synthesized polymeric surfactant(PVALT) was confirmed by FTIR. The strong characteristic absorption bands for thiol functional group appeared at 2550 cm^{-1} ($3.92\text{ }\mu\text{m}$). The number average degree of polymerization ($\overline{DP}_n$) were measured by viscometric method. In addition, the thiol contents was determined by means of the Wij's titration method. Maximum thiol contents was found to be 0.147 m-equiv./g PVALT at 98 of $\overline{DP}_n$.

keywords : surfactant, radical polymerization, chain transfer agent, poly(vinyl alcohol), poly(vinyl acetate).

서 론

폴리비닐알코올 (PVA)은 낮은 표면장력 등의 제면특성과 우수한 내약품성과 기계적 성질 등으로 인해 에멀전이나 보호콜로이드 등의 유화제를 비롯하여 섬유가공제, 종이의 지력증강제, 사진감광제 및 도료 등 응용하고자 하는 기본 성질은 조금씩 다르지만 전 산업분야에서 널리 사용되고 있다.¹⁻⁶

또한 PVA는 반응성의 2급 hydroxyl기를 가지고 있는 수용성 고분자로서 그 특성을 이용하여 아세탈화, 에스테르화 등의 다양한 반응이 가능하며⁵⁻⁷ 중합도, 검화도에 따라 그 성질이 크게 좌우된다. 한편, 티올(-SH)기⁸⁻¹¹도 반응성이 풍부하여 그 라디칼을 이용하여 PVA를 1성분이라고 하면 AB형의 새로운 블록공중합체를 합성하는 것이 가능함이 예견되며, 아울러 티올초산은 저장중에 산화되



Scheme 1

기 위하나 고분자에 지지된 티올은 실온에서 장시간 동안 공기중에 노출되어도 안정하다.

본 연구에서는 계면활성제의 합성화학적 연구의 발달로 향후 요구성능의 고도화, 다양화를 충족시키기 위해서는 PVA 고유의 특성을 유지하면서 반응성을 가지는 새로운 반응성 PVA변성계면활성제를 제조하는 방법이 주목되고 있는데 착안하여 폴리초산비닐(PVAc)의 중합시에 반응성 관능기인 티올기를 도입변성하므로써 PVAc의 중합 및 PVA제조과정에서 중합반응이나 검화공정을 저해하거나, 관능기가 분해, 탈리하지 않는 유효한 반응성 PVA변성계면활성제(poly vinyl alcohol mono thiol : PVALT)를 합성하였다(Scheme 1). 합성방법은 고분자반응법, 공중합변성법, 그래프트반응법 및 말단기변성법¹¹⁻¹³ 등이 있으나 말단기변성법을 선택하여 용액중합을 행하므로써 기존의 PVA합성 설비를 사용하여 동일한 공정으로써 제조가 가능한 방법을 모색하고자 한다. 각 실험에 대한 합성처방전과 반응조건에 따른 전환율과 수평균중합도 및 중합속도를 측정하였으며, 각각의 중합생성물의 구조확인도 평균중합도의 측정은 적외선분광분석과 점도법으로써 확인하였다.

실 험

시약. Vinyl acetate (VAc ; Junsei Chem. Co., Japan)는 5% 탄산나트륨수용액으로 세척하여 히드로퀴논과 초산을 제거한 후 아황산나트륨의 포화수용액으로 세척하여 알데히드류를 제거하고 무수염화칼슘상에서 탈수한 다음 극미량의 중합개시제(AIBN)를 가하여 질소가스 분위기 하에서 감압증류(40℃/200 mmHg)하므로써 순수한 초산비닐을 얻었다. 증류물은 질소가스로써 충분히 purge시킨 후 밀전하여 0℃에서 냉장보관하였다.

Thiolacetic acid (TAA)는 Ellingboe¹⁴가 행한 방법으로 합성하였다.

2, 2'-Azobisisobutyronitrile (AIBN ; Junsei Chem. Co., Japan)은 정제 메틸알코올로써 2회 세척한 후 재결정하여 사용하였다. 메틸알코올(MeOH ; Tedia Co. Inc., U.S.A), acetone(Junsei Chem. Co., Japan), petroleum ether (Oriental Chem. Ind., Korea), acetic anhydride (Yakuri Prue Chem. Co., Japan)은 질소 기류하에서 증류하여 사용하였다. 그 밖에 Na₂CO₃, NaHSO₃, CaCl₂, FeS, H₂SO₄, ICl₃, HCl 등은 일본 Junsei

Chem. Co.제의 특급시약을 사용하였고 아올러 hydroquinone (Janssen Chimica, Belgium), NaOH (Katayama Chem. Co., Japan), CHCl_3 (Yakuri Pure Chem. Co., Japan), I_2 (Duksan Pharma. Co., Korea), CH_3COOH (Kanto Chem. Co., Japan), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Duksan Pharama. Co., Korea), KI (Mallinckrodt, U.S.A), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (Hayashi Pure Chem. Ind., Japan), soluble starch (Shimakyu's Pure Chem. Co., Japan) 등은 특급시약을 그대로 사용하였다.

물은 고도정수처리 장치 (Elgastat ; Model UHQ-PS)에 통과시켜 탈이온수(DIW)로 정제하여 사용하였다.

중합제(PVACT)의 합성. 이것의 대표적인 합성법은 다음과 같다. 항온조내에 500 mL의 4구 플라스크를 설치하고, 교반속도를 조절할 수 있는 교반기, 질소가스 도입관, Dimroth 응축관, 그리고 dropping funnel을 장착한 후 VAc 3.485 mol과 MeOH 2.497 mol을 넣고 질소 기류하에 중합 온도 $60 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 에서 AIBN 1.827 mmol과 TAA 2.956 mmol을 각각 MeOH 0.312 mol과 0.156 mol에 용해시켜 가한 후 반응물이 점조액상이 되면 TAA 2.956 mmol을 MeOH 0.156 mol에 용해시켜서 70분 동안 적가하였다. 전 반응시간은 6시간을 유지하였으며 중합정지제로써 1 mL의 5% 히드로퀴논 메틸알코올용액을 첨가하였다.

중합제(PVACT)의 검화.⁶ 항온조내에 2,000 mL의 4구 플라스크를 설치하고, 교반속도를 조절할 수 있는 교반기, 질소가스 도입관, dropping funnel, 그리고 온도계를 장착한 후 소정량의 PVACT를 온도 40°C 에서 PVACT양의 10배의 MeOH에 용해시킨 후 교반속도 700 rpm으로 유지하여 NaOH의 양을 $[\text{NaOH}]/[\text{PVACT}] = 0.05$ (mol ratio)로 하여 10% NaOH의 MeOH용액을 40분 동안 적가한다. 이때 반응물이 유백색이 되면 PVACT양의 20배에 상응하는 MeOH를 가하고 교반속도를 1000 rpm으로 상승하여 분산

시킨다. 제조된 PVALT는 acetone/petroleum ether = 1/1로써 세척한 후 DIW로 재세척하여 감압하에서 동결건조하였다 (Fig. 1).

전환율의 측정. 중합수율은 Krieger 등¹⁵의 방법에 따라 측정하였다.

즉,

$$C = \frac{A \times S - 100B}{M} (\%)$$

여기서, C : 전환율 (conversion; %), A : 반응기에 주입된 모든 반응첨가물의 무게 합, S : 총 고형분 농도 (total solid contents; %), B : 반응기에 주입된 전체 반응첨가물의 건조후의 고형분 무게의 합, M : 반응기에 주입된 총단량체의 무게 합을 나타낸다.

중합속도의 측정. 중합속도를 측정하기 위해서는 단량체 농도의 감소량을 반응시간의 함수로써 측정하여야 하므로 본 실험에서는 dilatometry법¹⁶으로 중합속도를 구하였다. 즉, 단량체, 용매 그리고 개시제 등의 모든 반응첨가물을 장치에 투입하고 모세관에 잘 올라갈 때까지 채운 후 반응 온도를 $60 \pm 0.002^\circ\text{C}$ 로 유지하여, 반응이 진행됨에 따라 모세관 내의 액면 높이(Δh)가 변하는 것을 cathetometer에 장착된 수직이동렌즈로 측정하였다.

즉,

$$R_p = \frac{Y}{100} \frac{[M]_0}{t} = \frac{\Delta h(t)}{\Delta h(t=\infty)} \frac{[M]_0}{t}$$

여기서, R_p : 중합속도 ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), Y : 반응율, $[M]_0$: 초기단량체 농도, t : 반응시간, Δh : 모세관내의 액면 높이변화를 나타낸다.

합성물(PVALT)의 확인. 적외선분광분석은 캐나다 Bomem사의 FTIR(MB-100형)을 4 cm^{-1} 의 resolution을 유지하여 사용하였으며, 시료를 DIW에 10 wt.%로 희석하여 KBr 펠렛에 얇게 도포한 다음 감압진공건조기에서 24시간 건조시킨 후 분석하였다.

수평균중합도는 미국 Waters사의 gel-permea-

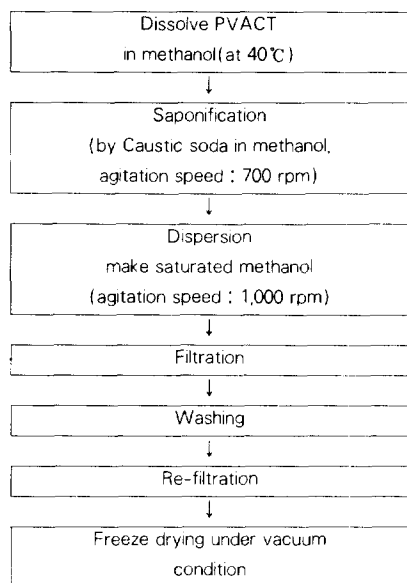


Fig. 1. Process of saponification.

tion chromatography (GPC-200형)와 ASTM D5225방법¹⁷으로 Mark-Houwink 상수¹⁸⁻²⁰를 구하여 점도법으로 측정하였다.

합성물중의 티올 함량 측정. 티올의 함량은 iodometry법 (Wij's titration)으로 microburet (DIN, NS12.5, $V \pm 0.02$ mL)을 사용하여 측정하였으며, Wij's 시약은 가급적 습기를 배제하여 제조·보관하였다. 특히 요오드는 승화성이 있으므로 적정공정에서 방치시 철저히 밀전하였다.

결과 및 고찰

교반속도의 영향. 중합체 PVACT의 중합속도에 영향을 미치는 각 반응물의 의존성을 고찰함에 있어 먼저 최적의 교반속도 범위를 설정하기 위하여 반응조건을 VAc 3.485 mol, MeOH 3.121 mol, AIBN 1.827 mmol, TAA 5.912 mmol 그리고 반응온도 $60 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 반응시간 6 hrs으로 하여 교반속도를 200부터 600 rpm까지 변화시키면서 측정한 VAc의 전환율, $X(\%)$ 를 교반속도 변화에 대하여 Fig. 2에 도시하였다.

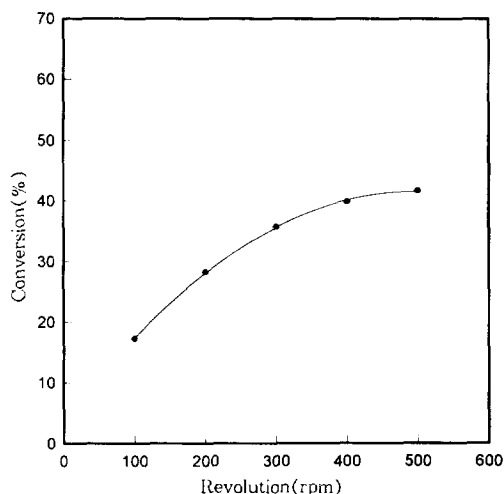


Fig. 2. Effect of revolution of stirrer on the conversion of VAc at 333 K.

이 그림에서 교반속도 300 rpm 이하에서의 전환율은 교반속도가 증가함에 따라 급격히 증가하였으나, 300 rpm 이상에서는 교반속도의 증가에 따른 전환율의 증가가 완만함을 알 수 있었다. 한편, Lee²¹에 의하면 300 rpm 이상의 교반속도에서는 물질전달저항이 무시될 수 있다고 판단되므로 교반속도 300 rpm에서 TAA를 연쇄이동제로 한 VAc의 중합반응속도는 액-액 균일 계면을 통한 연쇄이동제의 물질전달속도보다도 연쇄이동화학반응과정을 율속단계로 간주할 수 있으므로 본 실험에서는 교반속도를 300 rpm으로 고정하여 각 반응물 성분의 농도변화에 대한 중합속도, 전환율, 수평균 중합도를 측정하여 최적의 PVALT 중합반응기구를 규명하였다.

중합시간의 영향. 중합반응시간과 전환율과의 관계를 고찰하기 위하여 반응조건을 VAc 3.485 mol, MeOH 3.121 mol, AIBN 1.827 mmol, TAA 5.912 mmol 그리고 반응온도 $60 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 교반속도 300 rpm으로 설정하여 반응 시간을 1시간부터 7시간까지의 단위시간당 전환율, $X(\%)/\text{hr}$ 에 대한 전환율-시간 곡선과 중합반응시간과 중합속도와와의 관계를 Fig. 3에 도시하였다. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 약 2시간에 걸친 유도기

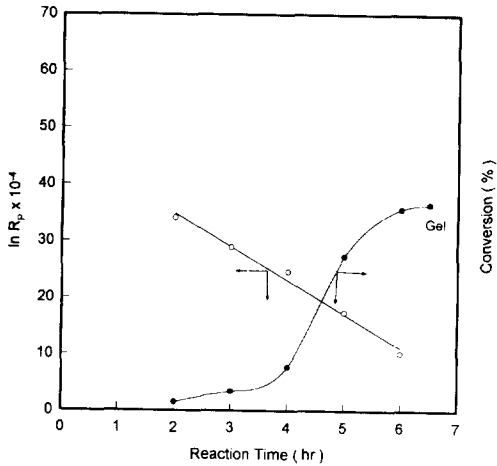


Fig. 3. Effect of reaction time on the conversion and the polymerization rate of VAc at 333 K; $\circ$: rate of polymerization and $\bullet$: conversion of polymerization.

간(induction period)이 지난 후에는 반응시간에 대한 전환율이 증가하였으나 반응시간이 6.5 hrs를 경과하면, 겔효과 즉, Trommsdorff 효과 현상이 일어났다.

아울러 중합반응시간과 중합속도와의 상관관계를 고찰하면 $\ln R_p$ 는 반응시간이 경과함에 따라 직선적으로 감소하고 있음을 알 수 있었는데 이것은 Bartlett 등²²이 행한 연구결과와 동일한 경향을 나타내고 있다.

중합온도의 영향. 중합반응온도와 전환율 및 수평균중합도와의 관계를 고찰하기 위해서 반응조건을 VAc 3.485 mol, MeOH 3.121 mol, AIBN 1.827 mmol, TAA 5.912 mmol 그리고 반응시간 6 hrs, 교반속도 300 rpm으로 설정하여 반응온도를 55에서 75℃까지 변화시키면서 측정한 결과를 Fig. 4에 도시하였다. 이 그림에서 중합반응온도가 상승함에 따라 전환율은 증가하였으나 반면에 수평균중합도는 감소함을 알 수 있었다. 이것은 자유라디칼 중합에서 온도가 상승하면 개시제의 분해속도 즉, 단위 시간당 생성되는 자유 라디칼의 수도 증가하므로 전체중합속도가 증가하게 되며, 동시에 정지반응은 자유라디칼 농도에 의존하므로 수평균

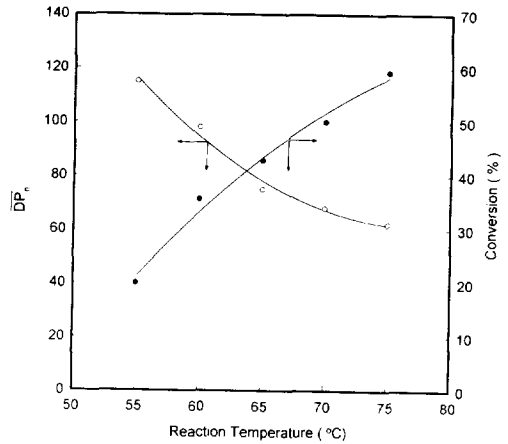


Fig. 4. Effect of reaction temperature on the conversion and the polymerization degree of VAc at 333 K; $\circ$: degree of polymerization and $\bullet$: conversion of polymerization.

중합도는 감소한다. 아울러, 높은 온도에서는 연쇄이동이나 가지화(branching)와 같은 부반응이 용이하게 생성되므로 본 실험에서는 중합온도를 60℃로 고정하여 실험하였다.

연쇄이동제의 영향. 연쇄이동제(TAA)의 농도와 수평균중합도 및 전환율 그리고 중합속도와의 관계를 고찰하기 위하여 반응조건을 VAc 3.485 mol, MeOH 3.121 mol, AIBN 1.827 mmol, 그리고 반응온도 60±0.5℃, 반응시간 6 hrs, 교반속도 300 rpm으로 설정하여 TAA의 양을 1.971부터 9.853 mmol까지 변화시키면서 측정한 결과를 Fig. 5와 Fig. 6에 각각 도시하였다. 이 그림들에서 연쇄이동제의 농도가 증가할수록 수평균중합도와 전환율은 감소하며 중합속도에는 영향을 주지 않음을 알 수 있었다.

한편, 전환율과 중합도는 직접적인 상관관계가 없음을 알 수 있었는데, 이것은 Wang 등¹⁰이 행한 연구결과와 동일한 경향으로 나타났다.

개시제의 영향. 개시제의 농도와 전환율 그리고 개시제 농도와 수평균중합도 및 중합속도와의 관계를 고찰하기 위해서 반응조건을 VAc 3.485 mol, MeOH 3.121 mol, TAA 5.912 mmol 그리고 반응온도 60±0.5℃, 반응시간 6 hrs, 교반속도

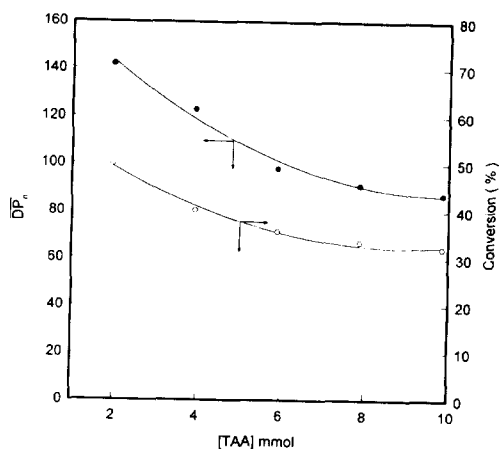


Fig. 5. Effect of TAA on the conversion and the polymerization degree of VAc at 333 K; $\circ$: degree of polymerization and $\bullet$: conversion of polymerization.

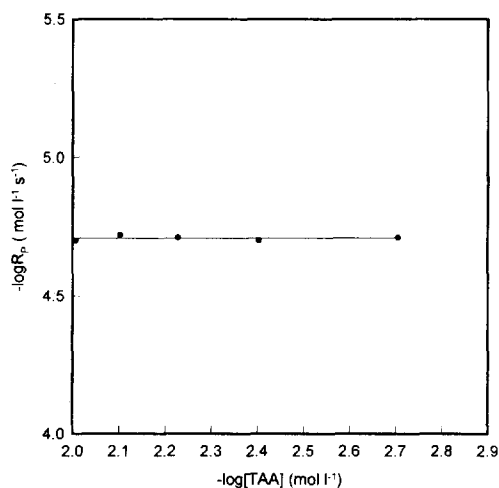


Fig. 6. Effect of TAA on the polymerization rate of VAc at 333 K.

300 rpm으로 설정하여 AIBN의 농도를 6.090×10^{-1} 에서부터 3.045 mmol까지 변화시키면서 측정한 결과를 Fig. 7에 도시하였다. 이 그림에서 개시제 농도가 증가함에 따라 중합속도는 개시제의 mol 농도의 1/2승에 비례하여 직선적으로 증가하였으므로 평방근의 법칙이 적용됨을 관찰할 수 있었으며 반면에 수평균중합도는 감소하였다.

합성물(PVALT)의 중합도에 따른 티올의 함량.

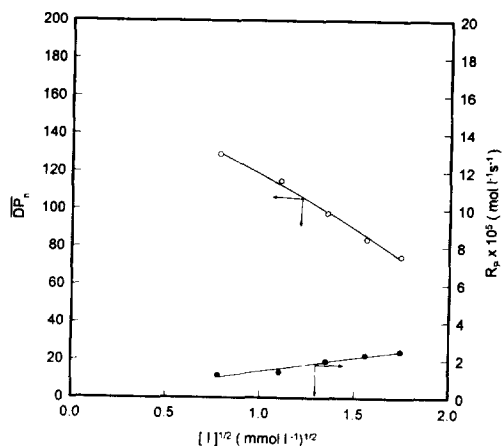


Fig. 7. Effect of AIBN on the polymerization rate and the polymerization degree of VAc and TAA; $\circ$: degree of polymerization and $\bullet$: contents of initiator.

Table 1. Characteristic FTIR Peaks for PVALT

Frequency (cm ⁻¹)	Vibration
3321.57	H-bonded OH stretching
2927.44	C-H stretching
2550.01	S-H stretching
1416.32	C-H in plane deformation
1097.10	C-H bending
844.56	Linkage vibration

PVALT의 중합도와 티올함량과의 관계를 iodometry법으로 측정하여 Fig. 8에 도시하였다. 이 그림에서와 같이 수평균중합도와 티올함량은 반비례관계가 있음을 알 수 있었다.

이것으로 PVACT을 PVALT로의 제조를 위해 비누화할 때 중합체의 분자량은 감소되지만 중합도는 그대로 유지되는 이른바 고분자 유사변환 (polymer analogous conversion)이 적용됨을 확인할 수 있었다.

합성물의 분광분석. 합성물 (PVALT)의 적외선 분광스펙트럼을 Fig. 9에 나타냈으며 그 결과를 Table 1에 요약하였다. 아울러 PVA의 스펙트럼²³과 비교하면 관능기인 티올이 2550 cm^{-1} (3.92μ)에서 관찰되었으며, Fig. 8에서 수평균중합도 98인 PVALT의 최대 티올함량은 0.147 m-equiv./g

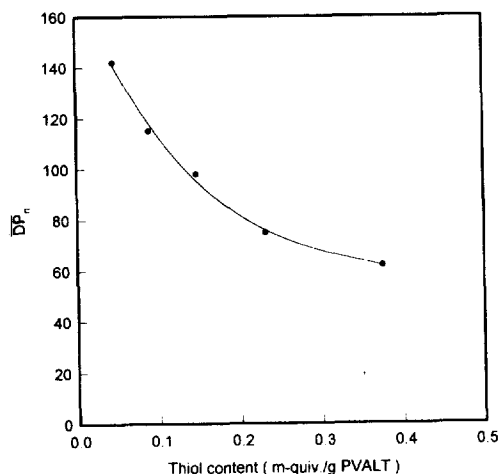


Fig. 8. Dependence of polymerization degree on the thiol contents for PVALT.

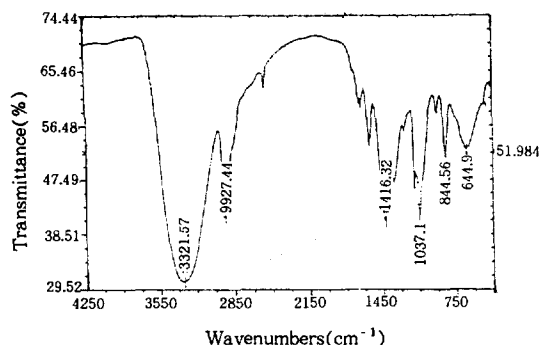


Fig. 9. IR spectra of PVALT.

PVALT이었다.

한편, Gavatt 등²⁴은 계면활성제나 보호콜로이드로서의 PVA농도가 증가함에 따라 중합속도는 감소하며, 입자의 수는 증가함을 알았다. 이 중합속도 감소 혹은 지연효과 (retarding effect)는 PVA 골격에서 반응성 라디칼이 적게 생성됨에 기인한다. 그러므로 티올 초산을 연쇄이동제로 이용하여 합성된 새로운 반응성 계면활성제 (PVALT)는 말단에 티올기를 함유하고 있으므로 반응을 효율적으로 진행시킬 수 있음을 시사하고 있다. 즉, 이 PVALT 수용액중에서 수용성의 단량체를 중합하면 황 (S)을 도입시켜서 수용성의 블록고분자를 생

성하며, 반면에 PVALT 수용액중에서 물에 불용인 단량체를 중합하면 생성하는 고분자는 황을 도입시켜서 PVA와 결합하여 안정한 에멀전을 형성하는 것으로 생각된다.

결 론

수용성고분자나 기능성 제지 제조 등에 응용하므로써 이들의 고성능화와 고기능화가 기대되는 새로운 반응성 PVA변성 계면활성제 (PVALT)를 methyl alcohol (MeOH)을 용매로 하고 2, 2'-azobisisobutyronitrile (AIBN)을 개시제로 하여 vinyl acetate (VAc)와 thiolacetic acid (TAA)를 사용하여 말단기변성법으로 합성한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 이상적인 전환율과 중합도를 얻기 위한 최적 중합조건은 교반속도 300 rpm, 중합반응시간 6 hrs 그리고 중합반응온도 60℃로 설정하는 것이 가장 적절함을 확인하였다.

2. 중합반응기구는 VAc 및 AIBN의 농도와 반응온도에 약간의 영향을 받으나, TAA에 절대적인 영향을 받고 있으므로 이상적인 전환율과 중합도를 얻기 위한 중합반응물의 최적조성비를 각각 VAc 3.485 mol, MeOH 3.121 mol, AIBN 1.827 mmol 그리고 TAA 5.912 mmol로 유지하여 반응기에 주입하므로써 중합반응을 가장 원활히 진행시킬 수 있었다.

3. PVA에 티올의 도입여부를 확인하기 위해서 적외선분광분석 결과 관능기인 티올이 2,550 cm⁻¹ (3.92μm)에서 관찰되었으며, 아울러 합성된 PVALT의 수평균중합도 98에서 티올의 최대 함량은 iodometry법으로 측정한 결과 0.147 m-equiv./g PVALT로 판명되었다.

참 고 문 헌

1. T. Fujimoto, "New Introduction to Surface Active Agents", p. 147, Sanyo Chemical Indus-

- tries, Ltd., Kyoto, 1985.
2. K. J. Saunders, "Organic Polymer Chemistry", p. 113, Chapman and Hall Ltd., London, 1977.
3. H. Warson, "The Applications of Synthetic Resin Emulsions", p. 770, Ernest Benn Ltd., London, 1978.
4. T. Moritani, J. Yamauchi, and M. Shiraishi, *Polymer Preprints(Japan)*, **31**, 127 (1982).
5. T. Moritani, K. kajitani, and M. Shiraishi, *Polymer Preprints(Japan)*, **31**, 126 (1982).
6. S. Y. Lee, H. S. Sim, B. K. Kim, and Y. J. Shin, Annual Spring Meeting of Polym. Soc. of Korea, 1995.
7. H. Maruyama, T. Moritani, T. Akazawa, and T. Sato, *Br. Polymer J.*, **20**, 245 (1988).
8. R. Büning, *Makromol. Chem.*, **81**, 137 (1979).
9. S. Maiti and S. R. Palit, *J. Polym. Sci.*, **9**, 253 (1971).
10. G. Wang, P. Xia, D. Yan, and K. Wang, *Macromolecular Report*, **A29**, 237 (1992).
11. C. Pichot, R. Pellicer, P. Grossetete, and J. Guillet, *Angew. Makromol. Chem.*, **185**, 113 (1984).
12. 佐藤壽昭, 山内淳之介, 岡谷卓司, 公開特許公報(日本), 昭 59-187005 (1984).
13. T. Okaya, *Polymer(Japan)*, **37**, 682 (1988).
14. E. K. Ellingboe, *Org. Syn.*, **31**, 105 (1951).
15. I. M. Krieger and M. S. Juang, *J. Appl. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 2089 (1976).
16. L. C. Rubens and R. E. Skochdopole, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 1487 (1965).
17. ASTM D5225-92, Standard Test Method for Measuring Solution Viscosity of Polymers with a Differential Viscometer.
18. S. Y. Lee, B. K. Kim, and Y. J. Shin, *J. Appl. Polym. Sci.*, to appear.
19. J. F. Rabek, "Experimental Methods in Polymer Chemistry", p.123, John Wiley and Sons, New York, 1980.
20. W. R. Moore and M. Murphy, *J. Polym. Sci.*, **56**, 519 (1962).
21. S. Y. Lee, M. D. Thesis, Kyungnam University, Masan, Korea, 1990.
22. P. D. Bartlett and H. Kwart, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1051 (1950).
23. J. M. Julian, D. G. Anderson, A. H. Brandau, J. R. McGinn, and A. M. Millon, "An Infrared Spectroscopy Atlas for the Coatings Industry," 4th ed., ed. by D. R. Brezinski, vol. I, p. 536, Federation of Societies for Coatings Technology, Pennsylvania, 1991.
24. I. Gavati, V. Dimonie, D. Donescu, C. Hagiopol, M. Munteanu, K. Gosa, and Th. Delanu, *J. Polym. Sci.*, **64**, 125 (1979).