

친환경 가소제를 첨가한 에틸 셀룰로오스 나노복합체

최성현 · 조미숙 · 김덕준 · 김지흥 · 이동현 · 심상준 · 남재도* · 이영관†

성균관대학교 화학공학과, *성균관대학교 고분자공학과

(2005년 4월 13일 접수, 2005년 5월 19일 채택)

Nanocomposite of Ethyl Cellulose Using Environment-Friendly Plasticizer

Sung Heon Choi, Mi Suk Cho, Dukjoon Kim, Ji-Heung Kim, Dong Hyun Lee,

Sang Joon Shim, Jae-Do Nam*, and Youngkwan Lee†

Department of Chemical Engineering,

*Department of Polymer Science and Engineering, Sungkyunkwan University,

300 Chuncheon-dong, Jangsan-gu, Suwon, Gyeonggi-do 440-746, Korea

(Received April 13, 2005; accepted May 19, 2005)

초록 : 본 연구에서는 친환경 가소제(BET, EBN, ESO)를 첨가한 에틸 셀룰로오스 필름과 몬모릴로나이트(MMT) 나노입자를 이용한 생분해성 나노복합체료를 Hakke mixer를 이용하여 용융가공 공정으로 제조하였다. 제조한 에틸 셀룰로오스 필름의 유리전이온도는 BET의 함량을 30 wt%까지 증가시켰을 때 122 °C에서 71 °C로 감소하는 결과를 보였다. 여기에 2차 가소제로 에폭시화된 콩기름을 10 wt% 함량으로 첨가할 경우에 유리전이온도가 81 °C에서 61 °C로 감소하였다. 가소효과는 EBN보다 BET가 더 효과적이었다. 에틸 셀룰로오스 필름에 가소제를 첨가할수록 기계적인 물성은 감소하였으나, 몬모릴로나이트의 첨가와 ESO 가소제의 에폭시 개환중합을 통하여 기계적 물성을 증가시킬 수 있었다.

Abstract: In this study, ethyl cellulose (EC)/montmorillonite (MMT) nanocomposite films plasticized with environmental-friendly plasticizer (BET, EBN, ESO) were prepared by melt process using Hakke mixer. The T_g of plasticized EC films decreased from 122 to 71 °C with the increase in the BET content up to 30 wt%. The addition of 10 wt% epoxidized soybean oil (ESO) as the second plasticizer cause the further drop of T_g from 81 to 61 °C. The plasticizer-effect of BET was better than that of EBN. When the plasticizer was added into the EC films, the mechanical properties of EC films was decreased, however the addition of montmorillonite (MMT) into the EC films or the ring opening reaction of ESO plasticizer cause enhancement of mechanical properties.

Keywords: ethyl cellulose, environmental-friendly plasticizer, montmorillonite.

1. 서론

셀룰로오스는 지구상에 존재하는 가장 풍부한 천연고분자 물질로 주로 목재나 목화의 주성분을 이루고 있다. 재생성과 생분해성이 우수하기 때문에 텍스타일, 종이, 식품가공, 건축자재, 의학 등의 여러 분야에서 이용되고 있다.¹⁻⁸

일반적으로 셀룰로오스는 글루코오스($C_6H_{10}O_5$)를 반복 단위로 이루어진 결정성이 큰 선형의 축합 고분자로 말단의 O-H 그룹 사이의 수소결합으로 인한 단단한 고분자 사슬로 이루어져 있기 때문에 일반 유기용매에는 잘 녹지 않는다. 따라서 -OH 그룹을 아세틸화 또는 에테르화 반응에 의해 치환하면 다양한 유도체를 얻을 수 있다.^{9,12} 이와 같이 -OH기를 개질하면 분자간 수소결합을 억제할 수 있으므로 용해도의 증가를 기대할 수 있다. 이와 같은 방법으로 제조된 셀룰로오스 유도체에는 셀룰로오스 나이트레이트(CN), 셀룰로오스 아세테이트(CA), 셀룰로오스 디아세테이트(CDA), 셀룰로오스 프로피오네이트(CAP), 메틸 셀룰로오스(MC), 에틸 셀룰로오스(EC)

등이 있다.¹³⁻¹⁶ 이 가운데 EC는 무색, 무취의 필름을 제조할 수 있으며 용융 공정을 이용할 수 있는 장점이 있다. 그러나 유리전이온도(T_g)가 높기 때문에 가소제를 사용하여 가공하는 것이 용이하다.^{17,18} 일반적으로는 다이부틸 프탈레이트(DBP), 다이에틸 프탈레이트(DEP), 다이부틸 세바케이트(DBS) 등을 첨가하여 T_g 를 낮추는 연구가 많이 진행되고 있다. 이와 같은 가소제의 첨가는 이들이 환경호르몬으로 작용할 수 있기 때문에 환경친화성의 셀룰로오스 플라스틱을 제조하려는 의도와는 부합되지 않는다. 이에 본 연구에서는 식물성 원료를 바탕으로 LG 화학에서 새롭게 개발한 친환경적 가소제인 LGflex BET와 LGflex EBN을 1차 가소제로, 에폭시화된 콩기름(ESO)을 2차 가소제로 첨가하여 용융공정으로 에틸 셀룰로오스 필름을 제조하였고 그 가소효과를 관찰하였다. 다음으로 기계적 성질 개선을 위하여, 고분자 재료에 층상구조를 갖는 무기 나노입자를 박리, 분산시킴으로써 인성 및 투명성의 손상 없이 강도와 고온안정성이 향상된 셀룰로오스 나노복합필름을 제조하였다. 이로서 가소제의 첨가로 인해 저하된 기계적 물성이 부차적으로 보완되는 효과를 관찰하여 보았다.

†To whom correspondence should be addressed. E-mail: yklee@skku.edu

2. 실험

2.1 시약

에틸 셀룰로오스(Ethyl cellulose, EC, Mn ca. 50000 g · mol⁻¹, 49.2 wt% 에톡시 함량)는 Aldrich Chem.사로부터 구입했으며, 가스제로 사용한 LGflex BET(대표성분 : C₂₉H₄₆O₆)와 LGflex EBN(대표성분 : C₂₀H₃₀O₄)은 LG화학에서 제공받아 사용하였으며, 에폭시화된 콩기름(Epoxidized Soybean Oil, ESO, Mw. 1000)은 신동방사로부터 구입하였다. 특히 LGflex BET와 LGflex EBN은 LG화학에서 새롭게 개발한 것으로서 불포화 지방산과 글리콜 또는 글리세롤 계통의 다가 알코올의 축합 반응으로 제조한 신물질로서 비환경 호르몬 제품으로 알려져 있다. ESO의 에폭시기를 개환 중합시키기 위한 잠열촉매(latent heat catalyst)로는 tropylium tetrafluoroborate를 Tokyo Chemical Industry Co.사로부터 구입하였다. 몬모릴로나이트(MMT)는 Southern Clay Products사의 cloisite 25A를 사용하였으며 실험에 사용한 모든 시약들은 별도의 정제 없이 사용하였다. Cloisite 25A는 dimethyl, hydrogenated tallow, 2-ethylhexyl quaternary ammonium 염으로 개질된 MMT이다.

2.2 에틸 셀룰로오스 필름의 제조

각각의 시료를 각각의 실험 조건에 따라 에틸 셀룰로오스, 가스제, 촉매, MMT를 혼합한다. 단, MMT를 첨가할 경우에는 우선 MMT와 가스제를 혼합한 후 초음파기를 이용해 2시간 동안 분산시킨 후 사용하였다. 혼합한 각각의 시료를 용융 조건에 따라 Haake rheocord system에서 용융시켜 블렌드물을 제조하였다. 제조된 블렌드물을 온도 조절장치가 부착된 Carver laboratory press로 10분간 용융 압축시켜 최종적으로 에틸 셀룰로오스 필름을 제조하였다. 시편의 크기는 가로, 세로 각각 10 cm로 고정했으며, 제조된 필름의 평균두께는 200 μm이다.

2.3 X-ray 회절(XRD)

제조된 에틸 셀룰로오스 필름 내에서 MMT의 분산정도를 관찰해 보기 위해 XRD를 이용하였다. 측정기기로는 RIGAKU(JAPAN)사에서 제조한 Rigaku Rotaflex D/MAX System을 사용하였다. 회전 범위는 2°에서 30°로 2°/min의 scanning 속도로 측정하였다.

2.4 시차 주사 열분석(DSC)

제조된 필름의 유리전이온도(T_g)의 변화를 관찰하기 위해 Seiko사의 Exstar 6000(DSC 6100)을 사용하여 조사하였다. 질소분위기에서 상온에서 250 °C까지 10 °C/min의 승온 속도로 가열한 후 급랭시켜 비결정성의 시료를 만든 후 다시 250 °C까지 재차 승온하면서 DSC thermogram을 얻었다.

2.5 기계적 물성 측정 : 인장 강도, 인장 탄성을 측정

제조된 필름의 기계적인 물성을 측정하기 위하여 Universal Test Machine, LLOYD사의 LR30K-plus를 사용하였다. 제조한 각각의 필름을 1×4 cm의 크기로 잘라, 온도 25 °C, 습도 62%, gauge length 25 mm, elongation speed 2 mm/min 조건으로 인장 강도와 인장 탄성률을 측정하였다. 시편은 편당 각각 10개씩 제작하여 측정 결과치를 평균하였다.

3. 결과 및 토론

용융공정을 통해 에틸 셀룰로오스를 이용한 기존의 연구 사례를 살펴보면, 주로 제약에서 약물전달 시스템(drug delivery system)에 적용을 위한 연구가 수행되었다.^{19,20} Brabender 등은 에틸 셀룰로오

스와 이부프로펜(Ibuprofen, 소염진통제)을 twin-screw extruder를 이용한 용융공정을 통해 혼합물로 제조했으며, Crowley의 실험에서도 같은 방법으로 에틸 셀룰로오스와 구아이페네신(guaifenesin, 거담제)과의 혼합을 통한 블렌드물을 제조하는 실험을 수행한 바 있다.

본 연구에서는 Haake mixer를 이용하여 용융가공공정을 거쳐 투명하고 단단한 에틸 셀룰로오스 필름을 제조하였다. 가스제, 촉매, MMT를 첨가함에 따라 약간의 색상의 변화는 발생하였으나 비교적 투명한 필름을 얻었다.

Figure 1에서 나타나는 것과 같이 XRD를 통해 에틸 셀룰로오스 필름 내에서 MMT가 잘 분산되었음을 볼 수 있었다. 순수한 MMT의 경우 4.160°와 19.720°에서 각각 21.2 Å와 4.5 Å의 d-spacing을 갖는다. 에틸 셀룰로오스에 BET와 EBN을 각각 혼합한 상태에서 MMT를 첨가한 후 초음파로 2시간 동안 분산시켜 에틸 셀룰로오스 필름을 제조하였다. 제조한 각각의 에틸 셀룰로오스 나노복합체에서는 MMT 고유의 피크가 사라졌음을 관찰할 수 있었으며, 이는 MMT가 셀룰로오스 내에 잘 분산되었다는 것을 의미한다.

에틸 셀룰로오스에 BET와 EBN을 1차 가스제로 첨가한 후 DSC 분석으로 T_g의 변화를 관찰한 것을 Figure 2에 나타내었다. 순수한 에틸 셀룰로오스 필름의 경우 122 °C 부근에서 T_g를 갖는다. BET의

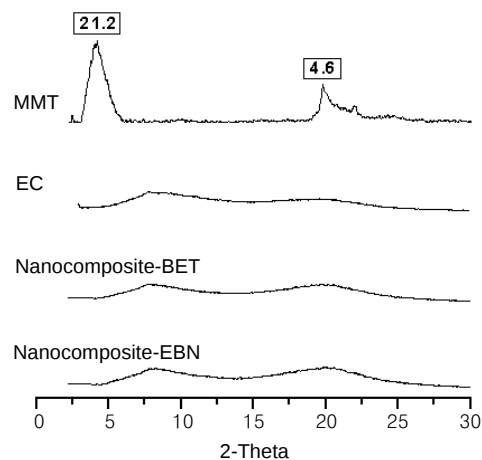


Figure 1. XRD-spectra of EC films and MMT.

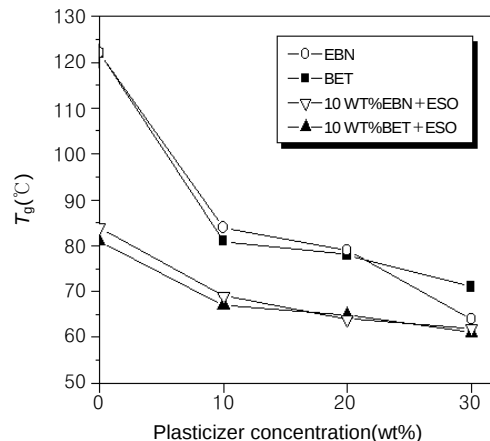


Figure 2. T_g of EC films as a function of plasticizer concentration using EBN, BET, and ESO.

함량을 10 wt%에서 30 wt%까지 증가시킬수록 T_g 가 122 °C에서 71 °C로 감소하였다. EBN을 첨가한 시료의 경우 가소제 함량을 증가시킬수록 T_g 는 122 °C에서 64 °C로 감소하였음을 알 수 있다. Beck 등은 Brabender kneader에서 용융과정을 통해 에틸 셀룰로오스에 triethyl citrate(TEC), 타르타르산 디에틸에스터(TADET) 등의 가소제를 10 wt%에서 40 wt%까지 함량을 증가시킬수록 T_g 가 182 °C에서 15 °C로 167 °C 만큼 감소하는 결과를 얻었다.¹⁹ DSC 결과 상으로 BET와 EBN 두 종류의 가소제 모두 가소효과가 뛰어나다는 결론을 얻었다. 또한, 가소제의 함량이 10 wt%를 넘게 되면 급격한 가소효과는 얻을 수 없다는 결론을 얻었다.

또한 에폭시화된 콩기름(ESO)을 2차 가소제로 사용했을 때의 효과를 나타내었다. 에틸 셀룰로오스에 ESO를 단독으로 첨가한 경우에는 T_g 의 변화를 얻을 수 없었다. 그러나 BET와 EBN을 첨가한 상태에서 2차 가소제로 ESO를 사용할 경우에는 더욱 효율적인 가소효과를 얻을 수 있었다. 10 wt%의 BET를 혼합한 상태에서 ESO를 10, 20, 30 wt%로 함량을 증가시켜 ESO의 첨가에 따른 T_g 의 변화를 관찰해보았다. ESO의 함량을 10 wt%에서 30 wt%로 증가시킬 경우에 81 °C에서 61 °C로 T_g 가 감소하는 결과를 얻었다. 10 wt%의 EBN을 혼합한 상태에서 ESO의 함량을 증가시켰을 경우에도 T_g 가 84 °C에서 62 °C로 감소하는 결과를 보였다. 이로서 ESO가 1차 가소제와의 상호보완에 의해 T_g 의 감소효과를 증대시킬 수 있는 2차 가소제로서의 역할을 수행할 수 있다는 결론을 얻을 수 있다. 최종적인 실험결과에서 가장 효율적인 가소효과를 얻기 위해서 1차 가소제로 각각 10 wt%의 BET와 EBN을 2차 가소제로 10 wt%의 ESO를 첨가하는 것으로 결론지을 수 있었다.

제조한 에틸 셀룰로오스 필름의 기계적 물성을 관찰해보기 위해 가소제 함량의 변화와, 촉매와 MMT의 첨가에 따른 인장 강도와 인장 탄성률을 UTM을 이용해 측정하였다. Figure 3에는 가소제 첨가에 따른 기계적 강도의 변화를 나타내었다. BET와 EBN의 1차 가소제의 종류 및 함량 변화에 따른 에틸 셀룰로오스 필름의 기계적 강도의 변화를 살펴보면, 가소제의 함량을 증가시킬수록 인장 강도, 인장 탄성률 등의 기계적 강도가 감소함을 관찰할 수 있었다. BET를 10 wt%에서 30 wt%까지 함량을 증가시키면 인장 강도는 30 MPa에서 6 MPa로 80% 감소하며, 인장 탄성률도 1041 MPa에서 245 MPa

로 76%가 감소하는 결과를 얻었다. 마찬가지로 같은 조건에서 EBN의 함량을 증가시킬 경우 인장 강도는 30 MPa에서 5 MPa로 인장 탄성률은 1041 MPa에서 178 MPa로 각각 83%씩 감소하는 결과를 보였다. 이러한 결과는 가소제의 첨가가 T_g 를 떨어뜨려 열적 성형에 있어서는 어느 정도의 효과를 기대할 수 있지만, 오히려 필름의 기계적 물성을 저하시킬 수 있다는 결과를 보여준다. 또한, 가소제 함량변화에 따른 인장 강도나 인장 탄성률의 경우 EBN을 첨가한 경우보다 BET를 첨가한 경우가 더 높은 값을 가지는 것으로 보아 기계적 강도를 고려하기 위해서는 1차 가소제로 BET를 첨가하는 것이 유리하다는 결론을 얻을 수 있었다. 효율적인 가소효과를 얻기 위한 1, 2차 가소제의 조합인 각각 10 wt%의 BET와 EBN, 10 wt%의 ESO를 첨가하여 제조한 에틸 셀룰로오스 필름의 기계적 물성을 같은 비율의 1차 가소제만을 첨가하여 제조한 필름과 결과값을 비교해보았다. 에틸 셀룰로오스에 20 wt%의 BET를 첨가한 필름의 경우 12 MPa의 인장 강도와 476 MPa의 인장 탄성률을 갖는다. 각각 10 wt%의 BET와 ESO를 첨가한 필름의 경우 12 MPa의 인장 강도와 516 MPa의 인장 탄성률을 갖게 되며, 인장 강도는 거의 변화가 없으며, 인장 탄성률은 8% 증가하게 된다. 같은 방법으로 EC에 20 wt%의 EBN을 첨가한 필름과 각각 10 wt%의 EBN과 ESO를 첨가한 필름의 기계적 물성을 비교해보면 인장 강도는 10 MPa에서 11 MPa로 증가하며, 인장 탄성률은 378 MPa에서 412 MPa로 증가하는 결과를 보였으며, 각각 10%, 9% 증가하게 된다. 이러한 결과에서 1, 2차 가소제를 각각 10 wt%씩 첨가하는 것이 효율적인 열적 성형뿐만 아니라 기계적 물성의 강화를 위해서도 필요하다는 결론을 도출할 수 있었다.

에틸 셀룰로오스 필름의 기계적 물성의 향상을 꾀하기 위해 ESO의 에폭시(epoxy)기를 개환시켜 가교를 일으키기 위한 촉매로 사용한 tropylum tetrafluoroborate의 효과와 MMT의 첨가로 인한 기계적 물성의 변화를 관찰해 보았으며 이를 Figures 4와 5에 나타내었다. 1차 가소제로 BET를 사용한 에틸 셀룰로오스 필름에 1 wt%의 촉매를 첨가할 경우에 인장 강도는 12에서 14 MPa로 17% 증가하며, 인장 탄성률은 516에서 649 MPa로 26% 증가하게 된다. 이는 미량의 촉매를 첨가했지만 내부 구조의 변화를 촉진시켜 더

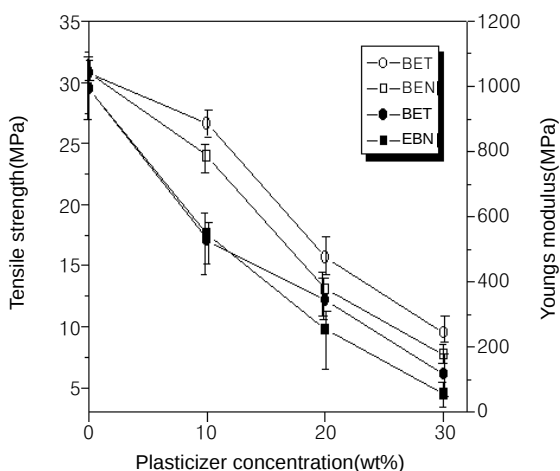


Figure 3. Tensile strength and Young's modulus of EC films with different plasticizer concentration as a function of the plasticizer.

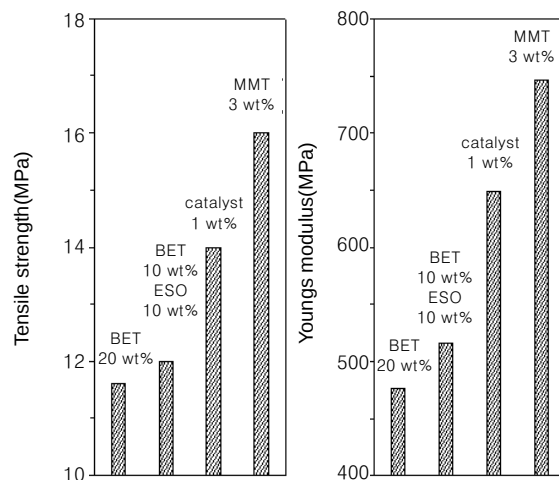


Figure 4. Comparison of tensile strength and Young's modulus of various types of ethyl cellulose films; BET; BET/ESO; BET/ESO/catalyst; BET/ESO/catalyst/MMT.

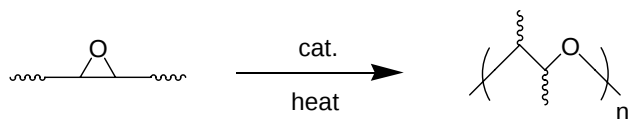


Figure 5. The mechanism for ring opening polymerization of ESO.

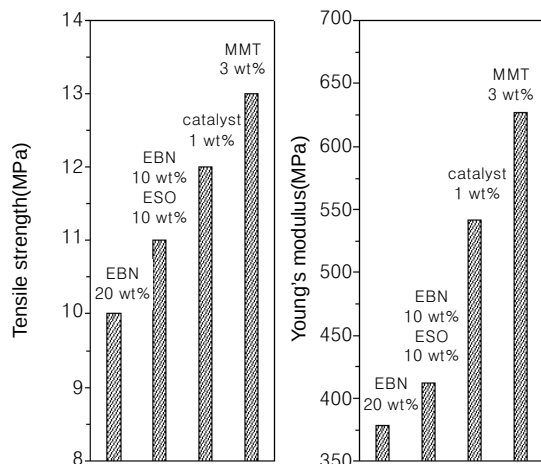


Figure 6. Comparison of tensile strength and Young's modulus of various types of ethyl cellulose film : EBN; EBN/ESO; EBN/ESO/catalyst; EBN/ESO/catalyst/MMT.

옥 향상된 기계적 물성을 보여주는 것으로 추정된다. Hino의 실험에서 tropylium tetrafluoroborate를 촉매로 사용하여 glycidyl phenyl ether의 에폭시기를 개환시키는 반응을 소개하고 있는데,²² 본 실험에서도 Figure 5에서와 같이 ESO 내에 존재하는 에폭시기를 개환시켜 양이온 중합에 의한 부분적인 가교를 일으켜 물성이 향상되는 것으로 추정된다. 마찬가지로, EBN을 1차 가소제로 사용한 필름에 촉매를 첨가할 경우 인장 강도는 11 MPa에서 12 MPa로 9%, 인장 탄성률은 412 MPa에서 542 MPa로 32% 각각 증가하는 결과를 보였다.

MMT를 첨가한 경우에도 위와 유사한 결과를 얻을 수 있었는데, Figure 6에 나타나 바와 같이 1차 가소제로 BET를 사용한 에틸 셀룰로오스 필름에 MMT를 3 wt% 첨가할 경우에 인장 강도는 14에서 16 MPa로, 인장 탄성률은 649에서 747 MPa로 각각 14%와 15%씩 증가했다. 마찬가지로, EBN을 1차 가소제로 사용한 경우에도 MMT의 첨가로 인해 인장 강도는 12에서 13 MPa로 인장 탄성률은 542에서 627 MPa로 각각 8%와 16%씩 증가하는 결과를 보였다. 따라서 MMT를 EBN이나 BET 가소제에 초음파를 이용하여 분산시킨 후 셀룰로오스에 용융 블렌드할 경우에는 에틸 셀룰로오스에 4차 암모늄염으로 개질된 MMT가 잘 분산되어 물성의 증가를 기인하는 것으로 예측할 수 있다.

이상의 실험결과에서 각각의 에틸 셀룰로오스 필름의 기계적 물성을 측정해 본 결과, MMT가 가소제를 첨가함에 따라 저하된 기계적인 물성을 보완해줄 수 있는 강화제로서 역할을 할 수 있다는 점과 2차 가소제로 사용한 ESO가 가소제의 역할뿐만 아니라 강화제로서의 역할도 동시에 수행할 수 있다는 결론을 얻었다.

4. 결론

용융 과정을 통해 투명한 에틸 셀룰로오스 필름을 제조할 수 있었으며, 가소제, 촉매, MMT를 첨가함에 따라 약간의 색깔의 차이는 존재하였으나 비교적 투명한 필름의 제조가 가능했다. BET와 EBN과 에폭시화된 공기름의 가소제 함량을 증가시킬수록 T_g 값이 감소하는 결과를 확인할 수 있었다. 하지만 가소제의 함량이 10 wt%를 넘어가면 효율적인 가소효과를 얻을 수 없었다. 또한 BET와 EBN을 단독으로 사용하기 보다는 2차 가소제로 사용한 ESO와 각각 10 wt%씩 첨가하는 것이 T_g 를 떨어뜨리는데 효율적임을 관찰할 수 있었다. UTM 결과에서 촉매와 MMT를 첨가하게 되면 인장 강도 및 인장 탄성률 등의 기계적 물성이 증대되는 사실을 확인할 수 있었다. 이는 가소제 사용에 따른 물성의 저하를 촉매와 MMT의 첨가로 일정 수준까지 보완할 수 있다는 것을 보여준다.

감사의 글 : 본 연구는 한국과학재단의 목적기초연구(과제번호 : R01-2002-000-00595-0) 지원에 의하여 이루어진 연구의 일부로서 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. C. R. Young, J. J. Koleng, and J. W. McGinity, *Int. J. Pharma.*, **242**, 87 (2002).
2. J. Liu, F. Zhang, and J. W. McGinity, *Euro. J. Pharma. Biopharma.*, **52**, 181 (2001).
3. O. L. Sprockel, M. Sen, P. Shivanand, and W. Prapaitrakul, *Int. J. Pharma.*, **155**, 191 (1997).
4. R. D. Gilbert, R. A. Venditti, C. Zhang, and K. W. Koelling, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 418 (2000).
5. W. Qiu, F. Zhang, T. Endo, and T. Hirotsu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 337 (2003).
6. W. Mornann and D. Spitzer, *Macromol. Symp.*, **176**, 279 (2001).
7. T. Schaubert, S. D. Vos, W. Huhn, B. Rieger, and M. Moller, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 574 (1999).
8. F. Zhang, W. Qiu, L. Yang, T. Endo, and T. Hirotsu, *J. Mater. Chem.*, **12**, 24 (2002).
9. L. Y. Mwaikambo and M. P. Ansell, *Angew. Makromol. Chem.*, **272**, 108 (1999).
10. X. Lu, M. Q. Zhang, M. Z. Rong, G. Shi, G. C. Y. ang and H. M. Zeng, *Adv. Compos. Lett.*, **8**, 231 (1999).
11. D. N. S. Hon and M. S. L. Josefina, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **27**, 4143 (1989).
12. D. N. S. Hon and N. J. Ou, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **27**, 2457 (1989).
13. A. Usuki, M. Kato, A. Okada, and T. Kurauchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 137 (1997).
14. M. Kato, A. Usuki, and A. Okada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1781 (1997).
15. X. Zheng and C. A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stab.*, **82**, 441 (2003).
16. P. Maiti, *Langmuir*, **19**, 5502 (2003).
17. R. Hyppola, I. Husson, and F. Sundholm, *Int. J. Pharm.*, **133**, 161 (1996).
18. D. Hutchings, S. Clarson, and A. Sake, *Int. J. Pharm.*, **104**, 203 (1994).
19. C. D. Brabender, C. Vervae, and J. P. Remon, *J. Control. Release*, **89**, 235 (2003).
20. M. M. Crowley, B. Schroeder, A. Fredersdorf, S. Obara, M. talarico, S. Kucera, and J. W. McGinity, *Int. J. Pharm.*, **269**, 509 (2004).
21. M. I. Beck, I. Tomka, and E. Waysek, *Int. J. Pharm.*, **141**, 137 (1996).
22. T. Hino and T. Endo, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **42**, 2166 (2004).