

실리콘 변성 폴리아크릴계 Hybrid Elastomer의 제조와 그 특성

이병철 · 강두환[†]

고차구조형 유기산업재료 연구센터 및 Dankook대학교 고분자공학과
(2006년 10월 27일 접수, 2007년 1월 17일 채택)

Preparation and Characteristics of Silicone Modified Polyacrylic Hybrid Elastomer

Byoung Chul Lee and Doo Whan Kang[†]

*Hyperstructured Organic Materials Research Center,
Department of Polymer Science & Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea
(Received October 27, 2006; accepted January 17, 2007)*

초록 : Polydimethylsiloxane prepolymer와 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA)를 이용하여 polydimethylsiloxane을 도입한 HEMA(SH)를 제조하였다. 여기에 methacrylic acid (MA), allyl glycidyl ether(AGE) 및 aminopropyltrimethoxysilane(APTS)를 이용하여 실록산 변성 polyacrylate hybrid(SMPA)를 제조하고 이들의 구조를 FTIR 및 ¹H-NMR로 확인하였다. SMPA에 대한 내열특성을 TGA를 통해 측정한 결과 400 °C에서 무게 잔존율(*W_r*, %)은 APTS의 함량이 증가할수록 55에서 63%로 증가하여 나타났다. 제조한 SMPA에 증점제, 가교제 등의 각종 첨가제들을 가하여 SMPA 실란트를 제조하였다. 접착특성을 측정한 결과 SMPA-3를 이용하여 제조한 실란트의 경우 concrete와 금속사이의 최대 하중 신장률은 2.01%, 파괴 하중 신장률은 2.28%로 SMPA-1 및 SMPA-2를 이용하여 제조한 실란트의 1.07, 1.45%와 1.02, 1.35%인 경우보다 증가되었다.

Abstract : Polydimethylsiloxane branched HEMA (SH) was prepared by reacting polydimethylsiloxane prepolymer and 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA). Polyacrylate modified polyorganosiloxane (SMPA) was prepared by polymerization of methacrylic acid(MA), allyl glycidyl ether(AGE), aminopropyltrimethoxysilane(APTS), and SH. Their structures were confirmed by the measurement of FTIR and ¹H-NMR and thermal properties of SMPA were studied from TGA. Residual weight of SMPA at 400 °C increased according to increasing content of the APTS to 63 from 55%. SMPA sealant was prepared by adding additives, such as viscosity increasing agent, crosslinking agent, and fillers. Adhesion characteristics of SMPA-3 sealant was determined to be maximum load elongation, 2.01%, and break load elongation, 2.28%. Adhesion characteristics for SMPA sealant prepared from SMPA-3 were better than those for SMPA sealant prepared from SMPA-1 and SMPA-2.

Keywords : polydimethylsiloxane, polyacrylate modified polyorganosiloxane, aminopropyltrimethoxysilane, sealant.

서 론

최근 들어 유기화합물과 무기화합물간의 고유한 장점을 갖추고 있으며 동시에 이들 화합물의 단점을 상호 보완시킬 목적으로 새로운 기능성이 부여된 형태인 유·무기 혼성 하이브리드 고분자 화합물의 개발에 대한 연구가 많은 각광을 받고 있으며¹⁻⁶ 전기·전자산업, 화장품산업, 농업, 의·약업계 및 건축분야 등에서 그 응용범위가 날로 광범위해지고 있다.¹ 특히 급속한 건축산업의 발전 및 주거 환경의 개선으로 인하여 접착성이 우수하고 고탄성을 갖으며 경제적으로 저렴하면서도 새로운 고기능성이 부여된 hybrid

계 수지의 사용이 증가되고 있으며 이에 따른 우수한 특성을 갖는 실란트의 개발이 이루어져야 할 필요성이 커지고 있다.

실란트는 각종 부재간의 접합부나 틈사이(혹은 이음매)에 충전하여 이음매에 방수 및 기밀성 등을 부여시켜 고정하는 기능을 수행하는 소재로서 물리·화학적 기능성의 향상에 관한 연구가 필요하다.⁷⁻⁹ 탄성체 쉐링제는 건축물들의 외장에 대한 새로운 공법들이 개발됨에 따라 더불어 발전하게 되었으며 1960년대에는 유성코킹이 쉐링제의 주류를 이룬 반면에 그 이후로는 폴리설퍼아이드계, 실리콘계, 아크릴계 및 폴리우레탄계 실란트 등 다양한 실란트재료가 개발되었다. 구조재료로 응용되고 있는 실란트는 높은 접착성, 고탄성을 및 기계적 특성이 우수하면서 경제성이 우수해야 한다.¹⁰ 이러한 관점에서 폴리아크릴계 실란트가 건축 구조재료의 접합에 많이 응

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kdoowh@dankook.ac.kr

용되어 왔으나 금속면, 알루미늄, FRP, 세라믹 및 석재의 접착 실란트로 응용하는 데는 내후성, 접착성 및 열·산화 안정성이 취약하여 그 사용이 제한되어 왔다. 반면에 polyorganosiloxane은 주사슬이 Si-O 결합으로 이루어진 화합물로서 사슬의 유연성, 내약품성, 내후성, 내수성, 고탄성 및 열·산화 안정성이 우수하여 석재나 세라믹, 금속면의 접착 실란트로 많이 이용되고 있으나 가격이 비싸고 다공성 소재의 부착력이 저조하여 도표를 유지하는데 문제점을 가지고 있다.¹¹

따라서 본 연구에서는 아크릴계와 실리콘계 실란트가 가지고 있는 단점을 서로 보완하여 구조재료용 접합에 응용하고자 polydimethylsiloxane prepolymer, 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA), methacrylic acid (MA), allyl glycidyl ether (AGE), 및 aminopropyltrimethoxysilane (APTS)를 이용하여 실리콘-폴리아크릴계 hybrid 수지인 실록산 변성 polyacrylate (SMPA)를 제조하고 여기에 각종 첨가제들을 가하여 SMPA 실란트를 제조한 다음 이들의 물리적, 기계적 및 접착 특성을 측정하였다.

실 험

재료. Methacrylic acid (MA), allyl glycidyl ether (AGE), 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA)는 Aldrich사의 특급 시약을 구입하여 정제하여 사용하였으며 aminopropyltrimethoxysilane (APTS) 및 촉매인 tetrapropyl orthotitanate (TPT)는 Aldrich사의 특급시약을, polydimethylsiloxane prepolymer ($M_w=1530$)는 해룡실리콘의 제품을 구입하여 그대로 사용하였다. 가소제로 사용한 dimethylsilicone oil은 ShinEtsu사의 KF-96을, 경화제로 사용한 methyltris(2-buthanone oxime)silane은 Honeywell사의 OS-1000을, fumed silica는 Tokuyama사의 MT-10을 구입하여 그대로 사용하였다. 또한 UV-5411 (2,2'-hydroxy-5'-octyl phenyl benzotriazole)를 UV 안정제로, 접착증진제인 KBM-603 (*N*- β -aminoethyl- γ -aminopropyltrimethoxysilane)은 ShinEtsu사의 시약급을 구입하여 그대로 사용하였다. 그리고 그 밖의 유기용매는 감압증류하여 사용하였다.

Siloxane Branched HEMA(SH)의 제조. Siloxane branched HEMA (SH)는 Kuo의¹² 방법을 참조하여 제조하였다. 이를테면 교반기, 환류냉각기, 온도계 및 질소유입구가 장착된 4구 플라스크에 polydimethylsiloxane prepolymer와 HEMA를 각각 1 : 1 몰비로 가해준 다음 여기에 촉매로 TPT를 10 wt%로 가해주고 질소기류 하 80 °C에서 5시간 동안 반응시켰다. 반응 종료는 측정반응으로 얻어진 메탄올의 양과 화학 양론적 계산량과 비교하여 정하였다. 반응 종료 후 메탄올로 수회 세척하였으며 미반응물을 제거하기 위하여 30 mmHg 고진공하에서 건조시켜 점조상의 siloxane branched HEMA (SH)를 제조하였다.

실록산 변성 Polyacrylate(SMPA)의 제조. 실록산 변성 polyacrylate (SMPA)는 교반기, 환류냉각기, 온도계 및 질소유입구가 장착된 4구 플라스크에 톨루엔 0.5 L SH와 MA를 가하여 충분히 용해시킨 후 90 °C까지 승온시킨 다음 AGE와 개시제로 AIBN을 10 wt% 가해주고 이 온도에서 4시간 동안 반응시켜 poly-

Table 1. Formulation for Preparation of SMPA

	SMPA-1	SMPA-2	SMPA-3
SH	12	12	12
MA	50	50	50
AGE	10	15	20
APTS	18	27	36

Table 2. Formulation for Preparation of SMPA Sealant

	Composition (wt%)
SMPA	40
Plasticizer	20
Crosslinking agent	5
Vis. increasing agent	4
Adhesion promotion agent	0.6
UV stabilizer	0.4
Inorganic filler	30

(MA-AGE-SH) 공중합체 (MAS)를 제조하였다. 반응생성물인 MAS에 실란커플링제인 APTS를 동일 조건하에서 가하여 4시간 동안 반응시켰다. 모든 반응은 질소기류 하에서 이루어졌으며 반응 종료 후 30 mmHg 고진공 하에서 미반응물 및 용매를 제거하여 실록산 변성 polyacrylate (SMPA)를 제조하였다. SMPA는 Table 1에 나타난 반응조건에 따라 SMPA-1, -2 및 -3으로 하였다.

SMPA 실란트의 제조. SMPA 실란트의 제조는 기계적 교반기, 진공게이지 및 진공펌프가 연결된 1 L의 반응기에 PAMS, 가소제로 KF-96, 경화제로 OS-1000을 가하고 상온에서 500 rpm으로 5분 동안 혼합하였다. 여기에 점도 조절을 위해 증점제로 MT-10, 접착증진제로 KBM-603 및 UV 안정제 UV-5411을 각각 순서대로 첨가하고 질소기류 및 진공 하에서 45분 동안 교반하였다. 사용한 SMPA는 앞서 제조한 SMPA-1, -2, -3를 사용하였으며 실란트를 제조하는데 있어서 각 화합물들의 배합비율을 Table 2에 나타내었다. 여기서 SMPA-1을 이용하여 제조한 것을 A, SMPA-2를 이용한 것을 B, SMPA-3을 이용하여 제조한 것을 C로 하였다.

구조 분석. FTIR은 Perkin-Elmer사의 Spectrum GX를 사용하여 측정하였으며 시료는 Nujol과 혼합한 다음 KBr window를 이용하여 측정하였다. ¹H-NMR은 Varian사 Gemini 2000-200 MHz를 사용하였고 기준물질인 TMS가 함유된 CDCl₃-d₆ 용액에 용해시켜 측정하였다.

열 중량분석. 열 중량분석은 Mettler사 TG 50를 사용하였다. 시료 6~8 mg을 알루미늄 용기에 넣고 질소 기류하 30~800 °C 위에서 10 °C/min의 승온속도로 측정하였다.

경화속도 측정. DSC는 Mettler사의 DSC-822^e를 사용하였으며 PXPA-1~3에 대하여 경화반응 시 발열피크를 얻기 위해 시료 4~6 mg을 알루미늄 팬에 넣고 질소기류 하, -40~300 °C 범위에서 비등온 속도로 5, 10, 15 및 20 °C/min으로 측정하였으며 기준 셀로는 빈 알루미늄 팬을 사용하였다. 경화속도를 구하는 방법 중 Ozawa 방법은¹³ DSC를 이용한 방법으로 가장 많이 활용되고 있는 방법으로 경화속도의 계산은 경화시의 발열 피크를 이

용하여 얻은 직선의 기울기를 구하였으며 다음의 식으로부터 활성화 에너지를 구하였다.

$$E_a = \left(-\frac{R}{1.052}\right) \left(\frac{\Delta \ln \phi}{\Delta (1/T_p)}\right)$$

여기서, E_a : Activation energy

R : Gas constant

T_p : Peak exothermic temperature

ϕ : Heating rate

접착력 측정. 접착력은 KS F 2621에 따라 측정하였다. 이를테면 콘크리트와 금속 사이에 시료를 충전하고 이를 15일간 상온에서 방치한 후 23 ± 2 °C에서 5~6 mm/min의 속도로 하중을 가하여 접착력을 측정하였다.

내알칼리성 측정. 내알칼리성은 KS F 3204에 따라 측정하였다. 시험관 바깥 면에 시료를 상·하층 2 mm 두께로 도포한 후 하층 부분을 수산화칼슘 포화용액에 침지시켜 15일간 방치한 후 상층 시료의 부착성과 하층시료의 부착성을 비교하여 내알칼리성을 측정하였다.

비중과 수축률 측정. 비중과 수축률은 KS F 3204에 따라 측정하였다. 비중은 측정 장치의 링에 시료를 충전하기 전과 후의 무게 차이로 측정하였으며, 수축률은 링에 시료를 4 mm 두께로 충전한 후 나머지 부분을 물로 채우고 그 물은 뷰렛으로 용적을 구하였다. 또한 상온에서 15일 방치 후 다시 물의 용적을 측정하여 다음 식을 이용하여 수축률을 구하였다

$$S(\%) = \frac{V_2 - V_1}{V_c} \times 100$$

여기서, V_c : 시료의 용적(mL), $V_c = V_f - V_l$

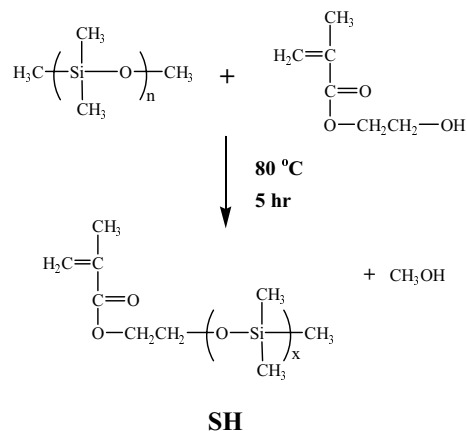
V_f : 물의 링 용적(mL)

V_l : 시료 4 mm 두께로 충전 후 물 용적(mL)

V_2 : V_l 을 15일 방치 후 물 용적(mL)

결과 및 토론

SH의 제조. Polydimethylsiloxane prepolymer와 2-hydroxyethyl methacrylate를 이용하여 SH를 제조하였으며 이에 대한 화학 반응식을 Scheme 1에 나타내었다. 제조된 SH의 구조 확인을 위하여 FTIR과 $^1\text{H-NMR}$ 을 측정하고 그 결과를 Figure 1에 각각 나타내었다. Figure 1(A)의 (a)에서 보면 SH의 경우, $1024 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 에서 Si-O-Si 결합에 기인한 흡수 피크, 1243 cm^{-1} 에서 Si-CH₃에 기인한 흡수 피크가 확인되었으며 3300 cm^{-1} 에서 부근에서 hydroxyl기에 기인한 흡수 피크가 나타나지 않음을 확인하였다. 또한 Figure 1(B)의 (a)에서 보면 Si-CH₃에 기인한 흡수 피크가 0.2 ppm, C=CH₂에 기인한 흡수 피크가 5.6 ppm에서 나타남을 확인하였다. 또한 SH의 분자량을 측정한 결과 1660 g/mol 이었으며 이들 결과로부터 SH의 합성이 잘 이루어졌음을 확인하였다.



Scheme 1. Synthesis of polydimethylsiloxane branched HEMA.

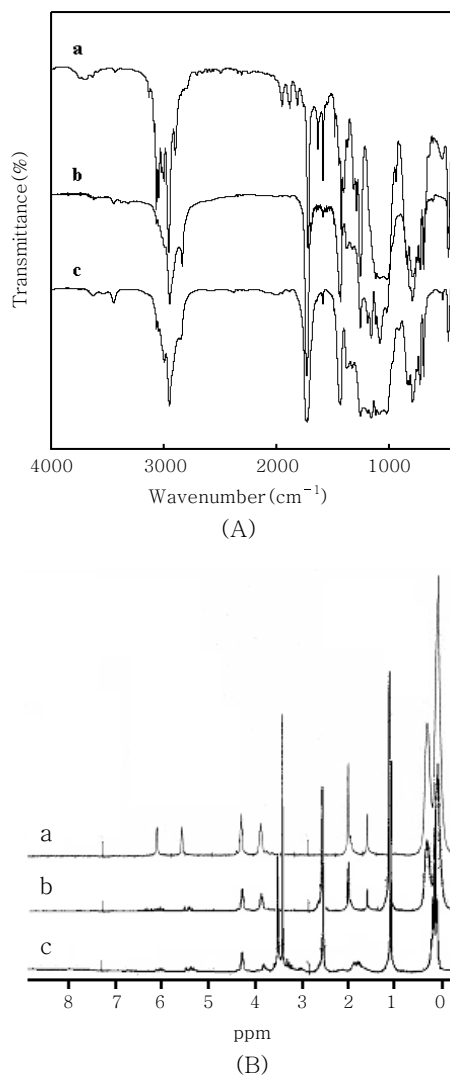
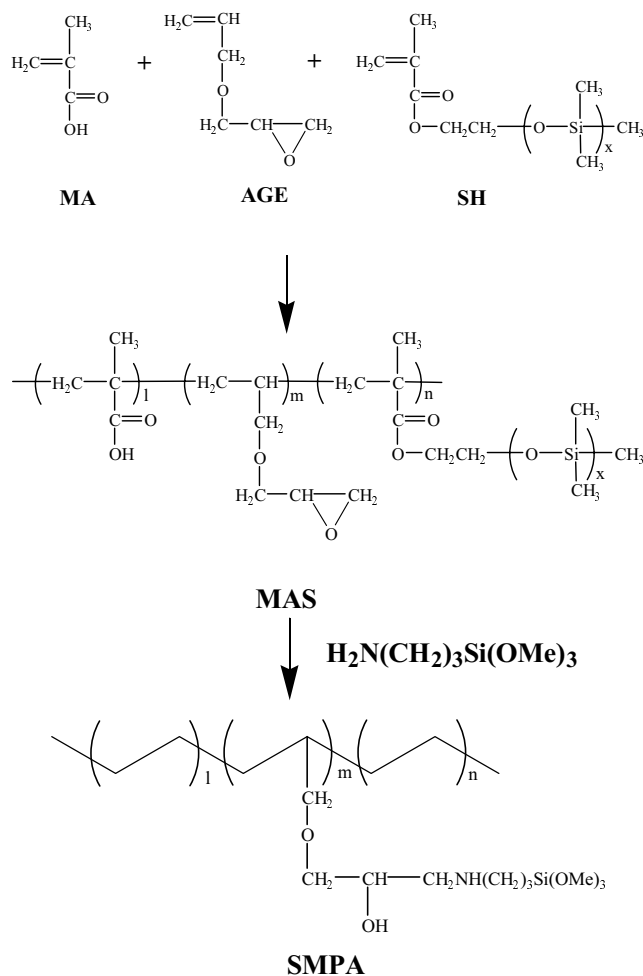


Figure 1. Spectra of SH(a), MAS(b), and SMPA(c) (A : FTIR, B : $^1\text{H-NMR}$).

SMPA의 제조. SH와 MA 및 AGE를 이용하여 poly(MMA-AGE-SHP) copolymer(MAS)를 제조하고 이를 APTS와 반응



Scheme 2. Synthesis of siloxane modified polyacrylate.

시커 SMPA를 제조하였으며 이에 대한 화학 반응식을 Scheme 2에 나타내었다. 제조된 MAS 및 SMPA의 구조확인을 위하여 FTIR과 ^1H -NMR을 측정하고 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. Figure 1(A)의 (b)는 MAS의 FTIR 측정 결과로 1021~1122 cm^{-1} 에서 Si-O 결합, 1243 cm^{-1} 에서 Si-CH₃에 기인한 흡수 피크, 1270 cm^{-1} 에서 glycidyl ether에 의한 흡수 피크가 각각 나타났다. 또한 Figure 1(B)의 (b)는 MAS의 ^1H -NMR을 측정 결과로 Si-CH₃에 기인한 흡수 피크가 0.2 ppm에서 나타나고 있었으며 1.1 ppm에서 MA의 C-CH₃에 기인한 흡수 피크가, glycidyl ether의 epoxy 고리에 의한 흡수 피크가 2.58 ppm에서 새롭게 나타났다. 또한 5.6 ppm에서 C=CH₂에 기인한 흡수 피크가 약화되었음을 확인하였다. Figure 1(A)의 (c)는 SMPA의 FTIR 측정 결과로 MAS에 의한 흡수 피크와 유사하게 나타났으며 3400 cm^{-1} 에서 NH에 의한 흡수 피크가 나타났다. Figure 1(B)의 (c)는 PAMS의 ^1H -NMR을 측정 결과로 Si-OCH₃에 기인한 흡수 피크가 3.4 ppm에서 그리고 -O-CH₂에 기인한 흡수 피크가 3.5 ppm에서 나타났으며 그 밖에 흡수 피크는 MAS와 유사하게 나타나 합성이 잘 이루어 졌음을 확인하였다.

경화 속도. Figure 2는 상기 식에서 $1/T_p$ vs $\ln \phi$ 에 대한 그

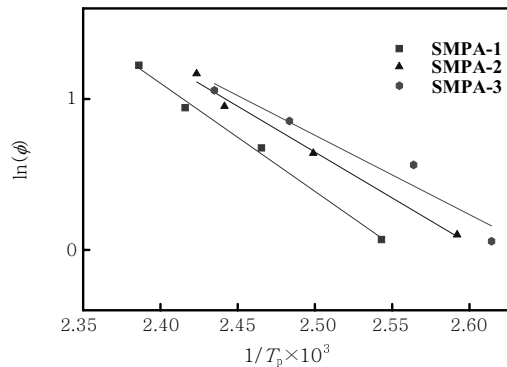


Figure 2. Activation energy of SMPA calculated from Ozawa equation.

Table 3. Activation Energy of SMPA Sealant Calculated from Ozawa Equation

Sample	Activation energy (KJ/mol)	Heating rate (°C/min)			
		5	10	15	20
SMPA-1	56.67	116.65	124.55	134.18	139.35
SMPA-2	48.01	111.31	125.57	134.92	137.94
SMPA-3	41.49	109.51	117.04	129.66	137.69

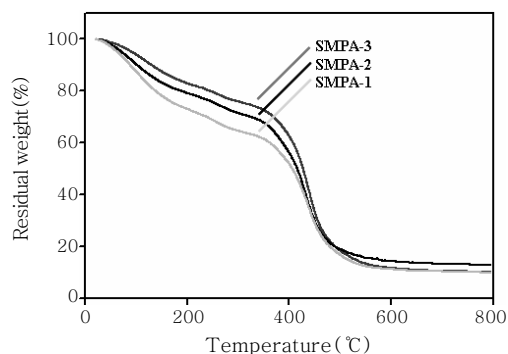


Figure 3. TGA results of SMPA.

래프이며 기온기로부터 활성화 에너지를 구하였다. 경화반응의 활성화 에너지와 승온속도에 따른 경화온도를 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보면 경화반응의 활성화 에너지는 SMPA-1의 경우 56.67 KJ/mol이고 SMPA-2, 3은 각각 48.01과 41.49 KJ/mol로 ATPS의 함량이 증가할수록 경화반응에 필요한 활성화 에너지는 감소하는 것으로 나타났으며 승온속도가 증가할수록 SMPA-1~3 모두 경화온도가 증가하여 나타났다. 경화반응은 ATPS의 methoxy기에 의하여 일어난다. 따라서 ATPS의 함량이 증가할수록 SMPA 내의 methoxy기는 증가되며 보다 쉽게 경화반응을 유발시키는 것으로 사료된다.

SMPA의 열적특성. SMPA의 열적특성을 TGA로 측정하고 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. Figure 3은 경화 후 SMPA의 TGA 측정 결과로 SMPA-1의 경우 400 °C에서 무게 잔존율 (W_r , %)이 55% 그리고 SMPA-2 및 SMPA-3의 경우 각각 58, 63%로 나타났으며 이들의 초기 분해온도로부터 400 °C 부근까지의 무게 잔존율은 SMPA-3의 경우 가장 우수한 열적 특성을

나타냈으며 이후의 무게 잔존율은 유사하게 나타났다. 또한 경화 전 무게 잔존율을 살펴본 결과 400 °C에서 대부분이 분해되었으며 이러한 결과로부터 APTS의 양이 증가할수록 열적 특성이 향상됨을 알 수 있었다.

접착력 측정. 제조한 SMPA를 석재물간의 실란트로 응용하기 위해서는 유기물과 무기물간의 강한 기계적 결합과 기밀성 및 내약품성 등의 물성이 요구된다. 따라서 SMPA의 경우 trimethoxy기는 공기 중의 수분 및 석재물 표면에 흡착된 수분에 의해 가수분해되어 실란올(Si-OH)을 생성하며 이때 생성된 실란올은 석재물 표면의 hydroxyl기와 반응하여 실옥산 결합(Si-O-Si)을 형성하게 된다. SMPA 실란트의 접착력을 측정하기 위하여 콘크리트와 금속판(4×4 cm) 사이에 SMPA 실란트를 충전시켜 이를 15일간 상온에서 방치한 후 접착특성을 측정하였으며 측정방법과 결과를 Figure 4 및 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 보면 SMPA-3를 이용하여 제조한 실란트의 경우 콘크리트와 금속판을 박리시키기 위한 최대하중 및 파단 시 하중이 53.15와 21.94 kg으로 최대값을 나타내어 SMPA-1 및 SMPA-2를 이용하여 제조한 실란트보다 접착 특성이 우수한 것으로 나타났으며 최대

하중 시 신장률 및 파단 신장률은 2.01 및 2.28%로 나타났다. 이는 methoxy기가 증가할수록 동일한 면적에서 보다 많은 수의 실옥산 결합이 이루어지기 때문에 SMPA-3를 이용하여 제조한 실란트가 금속과의 접착력이 가장 우수한 것으로 사료된다.

비중과 수축률. Figure 5와 같이 비중과 수축률을 측정하고 결과를 Figure 6에 나타내었다. Figure 6(a)는 비중을 측정한 결과로 SMPA-1을 이용하여 제조한 실란트의 경우 1.21 그리고 SMPA-2 및 SMPA-3를 이용하여 제조한 실란트의 경우 1.29 및 1.22로 측정되었으며 (b)는 수축률을 측정한 결과로 SMPA-1을 이용하여 제조한 실란트는 6.87% 그리고 SMPA-2 및 SMPA-3를 이용하여 제조한 실란트는 6.57 및 6.23%로서 이는 일반적인 실란트에서 제시되고 있는(KS F 4910) $\pm 7.5\%$ 수축률 범위 내에서 수축현상이 일어나게 됨에 따라 각종 SMPA 실란트가 경화 후 기밀성이 요구되는 석재물 실란트로서 안정된 수축현상을 나타내었다.

내알칼리성. 내알칼리성을 측정하기 위하여 Figure 7과 같이 각종 SMPA 실란트를 시험관 벽면의 상·하층에 도포한 후 이를 수산화칼슘 포화용액에 15일간 침지시켜 SMPA 실란트의 부착성을 관찰하였으며 그 결과 15일 경과 후에도 물성이 유지되었으며 약산성 용매에 의한 내산성 결과 SMPA 실란트 모두 침지시간에 관계없이 시험관 벽면으로부터 탈착현상이 발생하지 않아 내알칼리성 및 내산성이 우수함을 알 수 있었다.

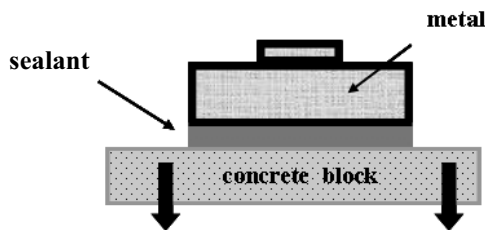


Figure 4. Specimen for adhesion test.

Table 4. Adhesion Properties of SMPA Sealant

	SMPA-1	SMPA-2	SMPA-3
Maximum elongation(%)	1.07	1.02	2.01
Break elongation(%)	1.45	1.35	2.28
Maximum load(Kg)	42.33	45.45	53.15
Break load(Kg)	12.90	14.86	21.94

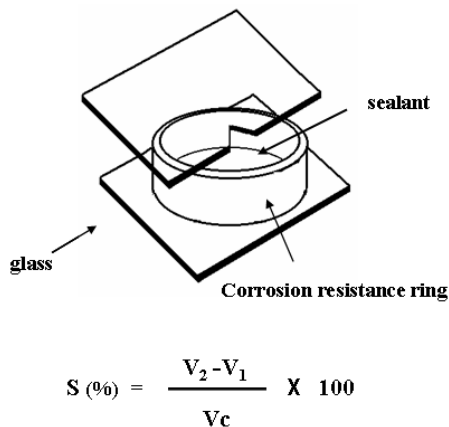


Figure 5. Specific gravity and shrinkage rate test specimen.

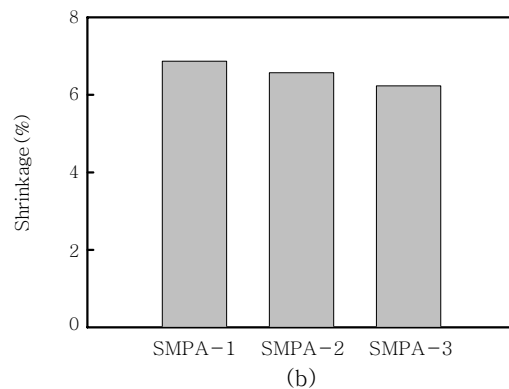
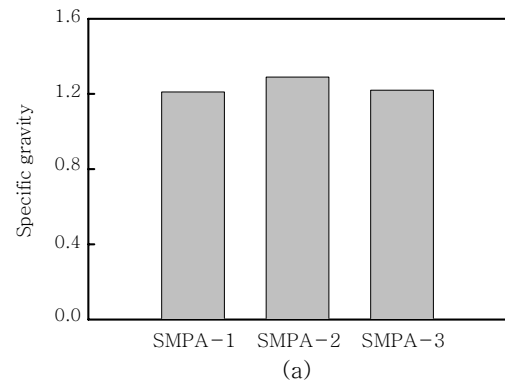


Figure 6. Specific gravity and shrinkage rate for SMPA sealant.

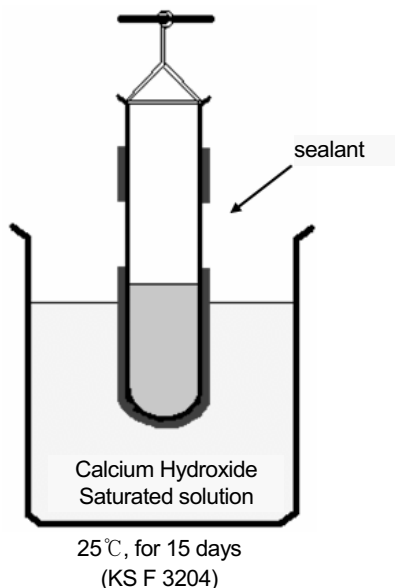


Figure 7. Alkali resistance test specimen.

결론

2-Hydroxyethyl methacrylate와 polydimethylsiloxane prepolymer를 이용하여 siloxane branched HEMA를 제조하고 이를 MA, AGE 및 APTS와 용액중합하여 실록산 변성 polyacrylate를 제조하였다 이들 생성물에 대한 내열특성을 TGA를 통해 측정한 결과 400 °C에서 무게잔존율(W_r , %)은 APTS의 함량이 증가할수록 55, 58 및 63%로 증가하여 나타났다. 또한 접착특성을 측정한 결과 무기물인 콘크리트와 금속 계면 사이에 우수한 접착특성을 나타내었으며 특히 SMPA-3를 이용하여 제조한 SMPA 실란트의 경우 콘크리트와 금속면 사이의 최대 하중 신장률은 2.01%, 파괴 하중 신장률은 2.28%로 SMPA-1 및 SMPA-2를 이용하여 제조한 실란트의 1.07, 1.45%와 1.02, 1.35%인 경우보다 증가되었다.

감사의 글 : 이 연구는 2006년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었음.

참고문헌

1. N. N. Lakovenko and O. S. Shevchuk, *Applied Chem.*, **71**, 1634 (1998).
2. I. Yigor, J. E. McGrath, J. S. Riffle, and L. L. Wickes, *Polym. Bull.*, **8**, 535 (1982).
3. K. F. Muller and P. Harisiades, EP 632145 (1995).
4. G. KoBmehl and W. Neumaun, *Makromol. Chem.*, **187**, 1381 (1986).
5. J. P. Pascault and Y. Camberlin, *Polym. Commun.*, **27**, 230 (1986).
6. J. E. McGrath, J. S. Riffle, and L. Yilgor, *ACS Symp. Ser.*, **211**, Chapter 2 (1983).
7. T. T. Hsieh, K. H. George, P. Simon, and C. Tiu, *Polymer*, **40**, 31539 (1999).
8. G. Scott, U. S. Pat. 5,618,967 (1997).
9. D. W. Kang, Y. M. Kim, and D. K. Kweon, *Polymer*, **22**, 4 (1998).
10. M. Y. L. Chew, X. Zhou, and Y. M. Tay, *Polym. Test.*, **20**, 87 (2001).
11. M. Y. L. Chew, *Polym. Test.*, **19**, 643 (2000).
12. P. L. Kuo, K. C. Chen, and T. L. Wang, *Polymer*, **38**, 5203 (1997).
13. T. Ozawa, *Bull Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 1965 (1981).